

활성탄-망간 산화물 합성소재의 제조방법에 따른 중금속 흡착특성 비교 Comparison of Heavy Metal Adsorption by Manganese Oxide-Coated Activated Carbon according to Manufacture Method

이슬지 · 이명은 · 정재우[†]

Seul ji Lee · Myoung-Eun Lee · Jae-Woo Chung[†]

경남과학기술대학교 환경공학과·녹색기술연구소

Department of Environmental Engineering, Green Technology Institute·

Gyeongnam National University of Science and Technology

(2013년 11월 18일 접수, 2013년 12월 11일 채택)

Abstract : The adsorption characteristics of Pb(II) and Cu(II) by the manganese oxide-coated activated carbon (MOAC) were investigated by series of batch experiments. MOAC was prepared by three types of manufacturing methods such as chemical precipitation method (CP), hydrothermal method (HT) and supercritical method (SC). Pseudo-second-order and Langmuir models adequately described kinetics and isotherm of Pb(II) and Cu(II) adsorption on the experimented adsorbents. These results indicated that heavy metal ions were chemically adsorbed onto uniform monolayered adsorption sites. The coating of manganese oxide enhanced the adsorption capacities of AC. And adsorption capacities of Pb(II) and Cu(II) were significantly affected by the manufacturing method of MOAC. The highest adsorption performance was obtained by using SC, followed by HT and CP, which is caused from high uniformity and amount of manganese oxide coated onto AC induced by high temperature and pressure. These results show that MOAC can be used as an effective adsorbent to remediate heavy metal contaminated environment.

Key Words : Heavy Metal, Adsorption, Manganese Oxide Coated Activated (MOAC), Kinetics, Isotherm

요약 : 망간산화물이 코팅된 활성탄(MOAC)에 의한 Pb와 Cu 흡착의 동역학적 특성과 등온흡착 특성을 규명하기 위해 회분식 실험을 수행하였다. MOAC는 화학적 침전법(CP), 수열법(HT)과 초임계법(SC)으로 제조하였으며 제조방법별 중금속 흡착특성을 비교하였다. 실험된 흡착소재에 의한 Pb와 Cu의 흡착은 2차 반응속도 모델과 Langmuir 모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타나 흡착소재의 단분자층에서 이루어지는 균일한 흡착임을 알 수 있었다. Pb와 Cu 흡착용량은 활성탄(AC)에 망간산화물을 코팅시킴으로써 크게 증가하는 것으로 나타났으며 MOAC의 제조방법에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다. CP, HT, SC의 순으로 활성탄 표면에 코팅된 망간산화물의 양과 균일성이 증가하며 그로인해 흡착용량이 증가하는 것으로 나타났다. 본 연구의 결과는 MOAC가 중금속으로 오염된 환경을 정화시키기 위해 적절하게 활용될 수 있음을 보여준다.

주제어 : 중금속, 흡착, 망간산화물, 활성탄, 흡착속도, 등온흡착

1. 서론

도시주변의 산업활동, 광산, 군부대 등에서 지속적으로 배출되고 있는 중금속은 낮은 농도에서도 높은 독성을 가지고 있는 유해물질로 유기오염물질과는 달리 분해되지 않고 생태 환경에 잔류하며, 특히 토양·지하수 등으로 이동 및 분산되어 주변 생태계에 광역적이고 치명적인 환경문제를 일으킨다.¹⁾ 최근 급속한 산업발달로 인해 생태계로 유입되는 중금속의 양이 증가하는 추세이며 이에 따라 중금속 처리기술에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다.²⁾ 현재 토양 및 지하수로부터 중금속을 제거하기 위한 방법으로는 화학침전, 이온교환, 역삼투, 전기분해, 전기투석 등이 활용되고 있으나 대부분의 공정이 비경제적이고 처리과정에서 각종 폐기물 또는 슬러지와 같은 2차 오염을 발생시키는 문제점을 지니고 있다.³⁾ 중금속 제거기술의 다양한 방법 중 흡착 기술은 적용성과 효율 측면에서 주목받아왔다.

활성탄은 다공성 구조와 넓은 표면적으로 인해 유기성 또

는 무기성 오염물질 제거에 널리 활용되어온 대표적인 흡착소재이다. 하지만 일정한 시간이 경과하면 흡착용량(adsorption capacity)의 한계로 인하여 더 이상 오염물질을 흡착할 수 없으며 재생과정이 필요하다. 따라서 흡착제에 알루미눔, 망간, 철 등을 이용하여 흡착용량을 증가시키는 표면개질에 관한 연구가 다양하게 이루어져 왔으며 이중 망간은 다른 금속에 비하여 중금속에 대한 친화성이 높아 제올라이트, 탄소나노튜브(CNT), 모래, 활성탄 등 다양한 흡착소재에 적용되어져 왔다.⁴⁻⁷⁾ Zou⁵⁾는 제올라이트와 MnO₂가 코팅된 제올라이트의 Pb 및 Cu의 흡착특성을 비교하였으며 MnO₂를 코팅함으로써 Pb의 흡착용량은 27.76 mg/g에서 60.08 mg/g으로 Cu의 흡착용량은 3.88 mg/g에서 8.20 mg/g으로 증가함을 보여주었다. Wang^{6,7)}에 의해 이루어진 연구에서 MnO₂가 코팅된 CNT를 흡착제로 사용할 때 얻어진 Pb의 최대흡착용량은 78.74 mg/g으로 나타났으며 이는 Li 등의 실험에서 얻어진 CNT의 흡착용량이 17.44 mg/g임을 고려할 때 망간산화물 코팅에 의해 흡착용량이 크게 증가함을

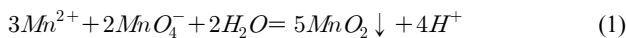
[†] Corresponding author E-mail: jwchung@gntech.ac.kr Tel: 055-751-3348 Fax: 055-751-3484

알 수 있다. 흡착소재에 망간을 코팅시키기 위해서 화학적 침전법과 수열법이 주로 활용되어 왔으며 최근에는 초임계 조건을 활용하는 연구들도 수행되고 있다. 망간산화물이 코팅된 흡착소재의 중금속 흡착성은 소재의 제조방법에 의해 영향을 받을 수 있다. 그럼에도 불구하고 현재까지 흡착소재의 제조방법에 따른 중금속 흡착특성에 관한 연구결과는 발표되지 않은 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 활성탄-망간 산화물 합성소재(manganese oxide-coated activated carbon, MOAC)의 제조방법에 따른 중금속 제거특성을 규명하여 효율적인 제조방법을 도출하기 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 망간산화물 제조 및 특성 분석

본 연구에서 활성탄에 망간산화물을 코팅시키기 위해 화학적 침전법(Chemical precipitation, CP), 수열법(Hydrothermal method, HT), 초임계법(supercritical method, SC)의 3가지 방법을 사용하였다. MOAC의 흡착모체로 입상활성탄(Norit GAC 1240, Netherlands)을 사용하였으며 망간 산화물을 코팅시키기 위하여 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 $KMnO_4$ 를 이용하였다. CP에 의해 활성탄에 망간을 코팅시키기 위해 비이커에 5 g의 활성탄, 50 mL의 증류수, 2.87 g의 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 넣고 일정한 속도(300 rpm)를 유지시키면서 3시간 동안 교반하여 활성탄과 망간이 충분히 접촉할 수 있도록 한 후에 0.13 M의 $KMnO_4$ 용액을 50 mL 주입하여 용액의 색깔이 어두운 갈색(dark brown)으로 변하면 상등액을 버린 후 증류수로 세척하였다. 망간산화물은 식 (1)에 의해 활성탄 표면에 침전하여 코팅되게 된다. 망간이 코팅된 활성탄은 105°C에서 건조시킨 후에 보관용기에 보관하여 실험에 사용하였다.⁸⁻¹¹⁾



HT에 의한 MOAC 제조는 두 단계에 걸쳐 이루어졌다. 먼저 비이커에 5 g의 활성탄, 50 mL의 증류수와 2.87 g의 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 넣고 130°C의 온도에서 일정한속도(300 rpm)로 교반하면서 약 3시간 동안 가열하였다. 두 번째 단계에는 활성탄과 용액이 혼합된 비이커를 Dry oven에 넣고 150°C에서 2시간 동안 가열시켜 활성탄 표면에 망간의 코팅이 완전히 이루어질 수 있도록 유도하였다. 가열시킨 활성탄을 증류수를 이용하여 세척한 후에 105°C에서 건조시켜 보관용기에 보관하여 실험에 사용하였다.¹²⁻¹⁵⁾

SC에 의해 활성탄에 망간산화물을 코팅시키기 위하여 5 g의 입상활성탄과 2.87 g의 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 메틸알코올과 혼합하여 280°C, 13 MPa 조건에서 제조하였다. 초임계조건을 만들기 위해 bomb (Parr Instrument Company, USA)를 사용하였으며 제조된 MOAC는 증류수로 세척하여 105°C에서 건조시킨 후 보관용기에 보관하여 실험에 사용하였다.

MOAC 제조방법에 따른 흡착소재의 표면을 관찰하고 원소 조성을 분석하기 위해서 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6701F, JEOL)과 EDS (Energy Dispersive X-ray spectrometer)를 사용하였다.

2.2. 회분식 흡착실험 및 분석방법

흡착실험에 사용된 중금속 용액을 제조하기 위해 $Pb(NO_3)_2$ 와 $Cu(NO_3)_2$ 를 사용하여 1,000 mg/L의 용액을 제조한 후에 실험에 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 실험에 사용된 흡착소재에 의한 중금속 흡착의 동역학적 특성을 규명하기 위해 50 mg/L의 중금속 이온용액에 1 g/L의 흡착소재를 투입하여 흡착실험을 수행하면서 일정한 시간간격으로 시료용액을 채취하였다. 용액의 초기 pH는 0.1 mM NaOH와 HNO_3 용액을 이용하여 5 ± 1 로 조절하였으며 회분식 진탕기에 넣어 30°C로 유지시키면서 200 rpm으로 교반시켰다. 등온흡착실험은 10~400 mg/L의 농도의 중금속 이온용액에 흡착제 1 g/L를 투입하고 48시간 동안 흡착반응을 진행한 후에 용액내의 중금속 농도를 분석하였다.

중금속 농도 분석을 위해서 약 2 mL의 시료를 채취하였으며 0.2 μm 필터(ADVANTEC, Japan)로 여과시킨 후에 1% HNO_3 용액으로 희석하여 분석용 시료로 사용하였다. 중금속 농도는 유도결합 플라즈마 질량분석법(ICP-OES, 8300DV, Perkin Elmer, USA)을 이용하여 분석하였다.

흡착시간별 흡착제에 흡착된 중금속의 양(q_t)은 식 (2)를 이용하여 계산하였다. 흡착제의 평형흡착량(q_e)은 48시간이 경과한 후 흡착평형에 도달한 후의 조건으로부터 구할 수 있다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{W} \quad (2)$$

여기서, q_t 는 시간 t에서 흡착제에 흡착된 금속이온의 양(mg/g), C_0 와 C_t 는 시료의 금속이온의 초기농도 및 시간 t에서의 농도(mg/L), V는 용액 부피(L)이고 W는 흡착제의 건조 질량(g)이다.

흡착제의 중금속 흡착의 동역학적 특성을 규명하기 위해 Lagergren에 의해 제안된 pseudo-first-order 속도모델(식 (3))과 pseudo-second-order 속도모델(식 (4))을 사용하였다.¹⁶⁾

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_{ad}}{2.303} \times t \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \times t \quad (4)$$

여기서, k_{ad} (1/min)와 k_2 (g/mg min)는 각각 1차 및 2차 흡착반응의 속도상수이다.

흡착공정의 등온흡착 특성을 규명하기 위해 Langmuir 모델(식 (5)) 및 Freundlich 모델(식 (6))을 사용하였다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

여기서, C_e 는 평형상태에서 용액속의 금속이온 농도(mg/L), q_e 는 평형상태에서 흡착제에 흡착된 금속이온의 양(mg/g)이다. Q_0 와 b 는 각각 흡착제의 단위질량당 금속이온의 최대 흡착용량과 흡착의 친화도를 나타내는 Langmuir 상수이며 K_F 와 n 은 각각 흡착용량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 제조 방법별 특성

SEM을 이용하여 제조방법에 따른 MOAC의 표면특성을 관찰한 결과를 AC와 비교하여 Fig. 1에 나타내었다. 활성탄(a)은 매끄러운 표면을 가지고 있으며 Mn 시약의 화학적 침전방법(CP)에 제조된 MOAC(b) 표면은 활성탄에 비해 표면의 변화가 크지 않은 것으로 나타나 효과적인 Mn의 코팅이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 수열법(HT)에 의해 제조된 MOAC(c)는 열을 가하여 코팅을 유도함으로써 망간산화물이 코팅된 거친 표면이 뚜렷하게 관찰되었으며 초임계법(SC)에 의해 제조된 MOAC(d)는 고온, 고압의 조건에서 코팅이 이루어짐으로써 Mn 결정이 발달된 표면이 뚜렷하게 관찰되었다.

Table 1은 EDS에 의해 분석된 흡착소재의 원소조성을 나

Table 1. Physicochemical properties of experimented adsorbents

Adsorbent	Elements composition (%)								
	C	O	Al	Si	S	Mn	Fe	Cu	Totals
^{a)} GAC	94.97	4.21	0.17	0.25	0.24	-	0.12	0.04	100
^{b)} CP	86.20	11.95	0.34	0.49	0.51	0.40	0.12	-	100
^{c)} HT	83.09	14.39	0.32	0.38	0.21	1.51	0.10	-	100
^{d)} SC	79.38	17.47	0.22	0.31	0.15	2.33	0.12	-	100

^{a)}GAC : granular activated carbon
^{b)}CP : chemical precipitation method
^{c)}HT : hydrothermal method
^{d)}SC : supercritical method

타내고 있다. AC의 주성분은 C (94.97%)와 O (4.21%)이며 미량의 Si, Al, Fe 등이 포함되어 있는 것으로 나타났다. 활성탄 표면에 망간산화물을 코팅시킨 MOAC는 C의 함량이 감소하고 O의 함량이 증가하는 것으로 나타났으며 일정량의 Mn이 관찰되었다. 이러한 결과는 활성탄 표면에 망간산화물이 코팅됨으로써 얻어진 결과이다. 제조방법별 MOAC의 C, O와 Mn의 함량은 CP의 경우에 86.20, 11.95, 0.40%, HT의 경우에 83.09, 14.39, 1.51%, SC의 경우에 79.38, 17.47, 2.33%로 나타났다. SEM에 의한 표면관찰 결과에서 얻어진 결과에 같이 MOAC의 원소조성은 CP, HT, SC의 순으로 O와 Mn의 함량이 증가하는 것으로 관찰되어 MOAC의 제조방법에 따라 표면특성 및 원소조성이 뚜렷한 차이를 가지는 것으로 나타났다.

3.2. 제조방법별 MOAC의 중금속 흡착특성

중금속의 초기농도가 50 mg/L 인 조건에서 MOAC의 제조방법에 따른 중금속 흡착특성을 pseudo-first-order 속도론 모

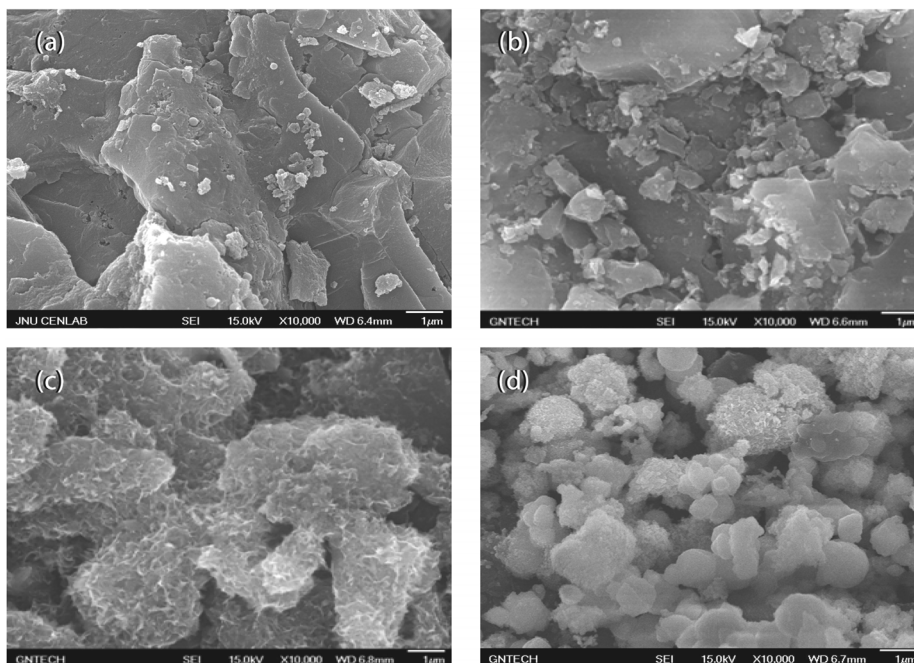


Fig. 1. SEM images of MOAC prepared by different manufacture methods ((a) AC, (b) CP, (c) HT, (d) SC).

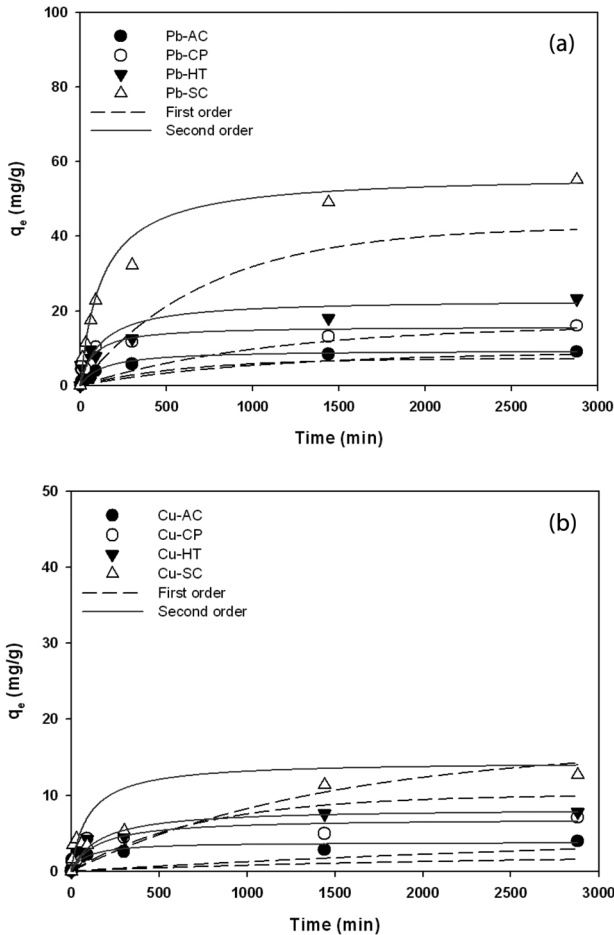


Fig. 2. First and second order plots for Pb(II) and Cu(II) adsorption onto MOAC ((a) Pb, (b) Cu).

델(식 (2))과 pseudo-second-order 속도론 모델(식 (3))을 적용하여 얻어진 결과를 AC와 비교하여 Fig. 2에 나타내었다. 중금속 흡착반응은 두 단계로 일어나는 것으로 관찰되었다. 즉, Pb와 Cu 모두 약 90분까지는 빠르게 흡착되고 그 이후에는 느린 흡착반응이 진행되는 것으로 나타났다. 실험에서 얻어진 Pb와 Cu의 평형흡착량은 AC를 사용한 경우에 9.1 mg/g과 3.97 mg/g이었으며 CP, HT, SC에 의해 제조된 MOAC의 경우에 각각 16.05 mg/g과 7.06 mg/g, 23.2 mg/g과 7.78 mg/g 그리고 55.07 mg/g과 12.67 mg/g으로 나타나 활성탄에

망간산화물을 코팅시킴으로써 중금속 흡착량이 크게 증가하는 것으로 나타났다.

흡착제별 중금속 흡착특성을 속도론적 모델을 적용하여 얻어진 특성 값을 비교하여 Table 2에 나타내었다. 1차 속도 모델을 적용할 때, 실험에 사용된 모든 흡착제의 결정계수 (R^2)값이 Pb의 경우 0.653~0.971, Cu의 경우 0.408~0.985로 나타났으며 이론적인 q_e 값과 실험에서 얻은 q_e 값의 차이가 큰 것으로 나타났다. 2차 속도모형을 적용할 때는 결정계수 (R^2)의 값이 Pb의 경우에 0.982~0.997, Cu경우에 0.968~0.995의 높은 값을 가지며 이론적 q_e 값과 실험에서 얻은 q_e 값이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 즉 실험에 사용된 모든 흡착제의 중금속 흡착특성은 1차 속도모델보다 2차 속도모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타났다. 이는 흡착반응의 속도가 물리적 흡착보다는 화학적 흡착에 의해 결정됨을 나타낸다.¹⁷⁾

실험에 사용된 흡착소재의 등온흡착 특성을 규명하기 위해 중금속의 농도변화에 따라 흡착량을 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Pb와 Cu 모두 초기농도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하지만 이후 일정한 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착제의 흡착지점 공급이 제한되어 있기 때문에 중금속 흡착이 진행됨에 따라 유효 흡착영역이 감소하기 때문인 것으로 판단된다.¹⁸⁾

Fig. 3에서 얻어진 결과를 Langmuir와 Freundlich 모델을 적용하여 얻어진 특성값들을 Table 3에 나타내었다. 실험에 사용된 흡착소재의 등온흡착 특성에 Langmuir 모델을 적용할 때, Pb의 경우에 0.982~0.998, Cu의 경우에 0.962~0.996의 R^2 (상관계수) 값을 가져 Freundlich 모델을 적용할 때의 Pb와 Cu의 R^2 값인 0.899~0.958과 0.827~0.943보다 높은 것으로 나타났다. 즉, 흡착제로의 중금속 흡착특성은 Langmuir 모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타났다. 따라서 실험에 사용된 흡착소재로의 중금속 흡착은 흡착제 표면의 흡착결합력의 에너지 분포가 균일한 단분자층에서 일어나는 화학적 흡착인 것으로 해석할 수 있다.¹⁹⁾ 흡착제로 AC를 사용할 때, Langmuir 모델을 적용하여 얻어진 Pb와 Cu의 최대흡착용량은 각각 19.6 mg/g과 6.43 mg/g으로 나타났다. 제조방법별 MOAC의 Pb와 Cu의 최대흡착용량은 CP의 경우에 27.85 mg/g과 9.09 mg/g, HT의 경우에는 41.84

Table 2. Interpretation of experimental results into first-order and second-order kinetic models

Adsorbent	Heavy metal	$q_{e,exp}$ (mg/g)	First-order rate constants			Second-order rate constants		
			k_{ad} (min^{-1})	$q_{e,theo.}$ (mgg^{-1})	R^2	k^2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	$q_{e,theo.}$ (mgg^{-1})	R^2
AC	Pb	9.1	0.0016	7.21	0.971	0.0008	9.43	0.997
CP		16.05	0.0009	8.90	0.653	0.0009	15.80	0.991
HT		23.2	0.0009	16.11	0.944	0.0004	22.99	0.982
SC		55.07	0.0014	42.54	0.967	0.0001	56.50	0.996
AC	Cu	3.97	0.0005	2.10	0.716	0.0031	3.81	0.972
CP		7.06	0.0007	16.49	0.408	0.0010	6.92	0.968
HT		7.78	0.0002	6.01	0.971	0.0008	8.24	0.995
SC		12.67	0.0014	10.05	0.985	0.0005	13.33	0.983

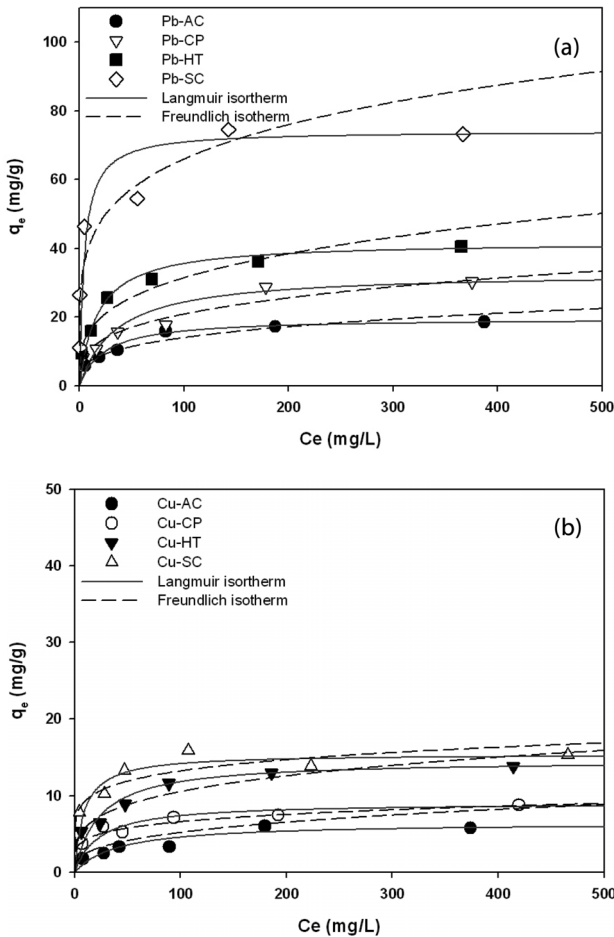


Fig. 3. Adsorption isotherms of Pb(II) and Cu(II) onto MOAC ((a) Pb, (b) Cu).

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto experimented adsorbents

Adsorbent	Heavy metal	Langmuir isotherm parameters			Freundlich isotherm parameters		
		Q ⁰	b	R ²	K _F	1/n	R ²
AC	Pb	19.6	0.043	0.998	3,624	0.293	0.954
CP		27.85	0.056	0.982	5,962	0.259	0.919
HT		41.84	0.057	0.997	8,329	0.288	0.958
SC		74.07	0.219	0.997	25.91	0.203	0.899
AC	Cu	6.43	0.024	0.969	1,132	0.33	0.927
CP		9.09	0.037	0.990	2,707	0.192	0.924
HT		14.57	0.042	0.962	3,244	0.255	0.943
SC		15.4	0.115	0.996	6,584	0.151	0.827

mg/g과 14.57 mg/g, SC의 경우에는 74.07 mg/g과 15.4 mg/g으로 관찰되어 CP, HT, SC의 순으로 중금속 흡착용량이 증가하는 것으로 나타났다.

흡착반응의 친화성을 나타내는 b의 값은 AC의 경우에 Pb와 Cu가 각각 0.043과 0.024이었으며 MOAC의 경우에는 그보다 높은 값을 가지는 것으로 나타나 AC에 망간산화물을 코팅시킴으로써 흡착반응의 친화성이 증가하는 것으로 나

타났다. MOAC 제조방법별 b의 값은 CP, HT, SC의 경우에 Pb는 0.056, 0.057, 0.219로 나타났으며 Cu는 0.037, 0.042, 0.115로 나타났다. 즉, MOAC의 제조방법별 흡착반응의 친화성은 CP, HT, SC의 순으로 나타나 앞에서 설명한 흡착소재별 중금속 흡착용량의 값과 일치하는 경향을 나타내었다.

Freundlich 상수인 K_F는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 그 값이 클수록 흡착능이 양호함을 의미한다. 또한 1/n은 흡착제와 오염물질간의 흡착강도를 의미하고 1/n값이 낮을수록 흡착강도가 높은 것을 의미하며 0.1~0.5 범위이면 흡착이 잘 일어나고 2보다 크면 흡착이 잘 일어나지 않는 것으로 알려져 있다.^{20,21)} Pb와 Cu의 K_F의 값은 흡착제로 AC를 사용할 때, 3.624와 1.132였으며 MOAC를 사용할 때 5.962~25.910과 2.707~6.584로 증가하는 것으로 나타났다. MOAC의 제조방법별 K_F 값은 CP, HT, SC의 순으로 나타났다. Pb와 Cu의 1/n의 값은 흡착제로 AC를 사용할 때, 각각 0.293과 0.330이었으며 MOAC를 사용할 때 0.203~0.288과 0.151~0.255로 감소하는 것으로 나타나 망간산화물을 코팅함으로써 흡착강도가 증가하는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 망간 산화물이 코팅된 활성탄(MOAC)을 제조하기 위해 화학적 침전법(CP), 수열법(HT), 초임계법(SC)을 사용하였고 제조방법에 따른 납과 구리의 흡착특성을 실험하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) SEM-EDS를 활용하여 제조방법별 MOAC의 표면을 관찰한 결과, CP, HT, SC의 순으로 활성탄 표면에 코팅된 망간산화물의 양과 균일성이 증가하는 것으로 나타났으며 이는 고온 및 고압 조건을 활용함으로써 중금속 흡착성능이 좋은 흡착소재를 제조할 수 있음을 보여준다.

2) AC 및 MOAC의 Pb와 Cu 흡착특성은 2차 흡착반응속도 모델과 Langmuir 등온흡착 모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타나 흡착제로의 중금속 흡착이 흡착소재의 단분자층에서 이루어지는 균일한 흡착임을 알 수 있었다.

3) 모든 흡착소재로의 중금속 흡착반응은 빠르게 일어나는 첫 번째 단계와 느리게 일어나는 두 번째 단계의 2가지 단계로 이루어지는 것으로 나타났으며 평형 흡착량은 AC에 망간산화물을 코팅시킴으로써 크게 증가하는 것으로 나타났다.

4) Pb와 Cu의 최대흡착용량은 AC의 경우에 19.6 mg/g과 6.43 mg/g이었으며 제조방법별 MOAC의 경우에 CP는 27.85 mg/g과 9.09 mg/g, HT는 41.84 mg/g과 14.57 mg/g, SC는 74.07 mg/g과 15.4 mg/g으로 나타났다. 이러한 결과는 AC에 망간산화물을 코팅함으로써 Pb와 Cu의 흡착성능이 향상되며 MOAC 제조시에 고온 및 고압 조건을 이용함으로써 흡착성능이 좋은 흡착제를 제조할 수 있음을 보여준다.

사사

본 연구는 환경부 “토양·지하수오염방지기술개발사업 (G111-17003-0043-0)”의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

KSEE

Reference

1. Department of Environment (DOE), Soil monitoring network and results(2006).
2. Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang., Y. S., Kim, S. J. and Chung, D. Y., “Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture,” *J. Hazard. Mater.*, **147**(1-2), 91~96(2007).
3. Seo, Y. C., Lee, H. J. and Kim, D. W., “Characteristics of heavy metals biosorption by penicillium biomass,” *J. Kor. Soc. Environ. Anal.*, **9**, 49~54(2006).
4. Han, R., Lu, Z., Zou, W., Daotong, W., Shi, J. and JiuJun, Y., “Removal of copper(II) and lead(II) from aqueous solution by manganese oxide coated sand II. Equilibrium study and competitive adsorption,” *J. Hazard. Mater.*, **B137**, 480~488(2006).
5. Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z. and Shi, J., “Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode,” *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **279**, 238~246 (2006).
6. Wang, S., Gong, W., Liu, X., Yao, Y., Gao, B. and Yue, Q., “Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes,” *Sep. Purific. Technol.*, **58**, 17~23(2007).
7. Li, Y. H., Wang, S. G., Wei, J. Q., Zhang, X. F., Xu, C. L., Luan, Z. K., Wu, D. H. and Wei, B. Q., “Lead adsorption on carbon nanotubes,” *Chem. Phys. Lett.*, **357**, 263~266(2002).
8. Ma, Y., Wang, S., Fan, M., Gong, W. and Gao, B., “Characteristics and defluoridation performance of granular activated carbons coated with manganese oxides,” *J. Hazard. Mater.*, **168**, 1140~1146(2009).
9. Richter, M., Berndt, H., Eckelt, R., Schneider M. and Fricke, R., “Zeolite-mediated removal of NO_x by NH₃ from exhaust streams at low temperatures,” *Catal. Today*, **54**, 531~545(1999).
10. Teng, S., Wang, S., Gong, W., Liu, X. and Gao, B., “Removal of fluoride by hydrous manganese oxide-coated alumina: performance and mechanism,” *J. Hazard. Mater.*, **168**, 1004~1011(2009).
11. Wang, S., Gong, W., Liu, X., Yao, Y., Gao, B. and Yue, Q., “Removal of lead(II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes,” *Sep. Purific. Technol.*, **58**, 17~23(2007).
12. Kim, B. K., Lim, J. W., Chang, Y. Y. and Yang, J. K., “Comparison of the As(III) Oxidation Efficiency of the Manganese-coated Sand Prepared With Different Methods,” *Kor. J. Soil Groundwater Environ.*, **13**(2), 62~69(2008).
13. Liang, S., Teng F., Bulgan, G., Zong, R. and Zhu, Y., “Effect of Phase Structure of MnO₂ Nanorod Catalyst on the Activity for CO Oxidation,” *J. Phys. Chem.*, **112**, 5307~5315 (2008).
14. Teng, F., Santhanagopalan S. and Meng, D. D., “Microstructure control of MnO₂/CNT hybrids under in-situ hydrothermal conditions,” *Solid State Sci.*, **12**, 1677~1682(2010).
15. Zhang, Y., Hu, Y., Li, S., Sun, J. and Hou, B., “Manganese dioxide-coated carbon nanotubes as an improved cathodic catalyst for oxygen reduction in a microbial fuel cell,” *J. Power Sources*, **196**, 9284~9289(2011).
16. Ho. Y. S., “Review of second-order models for adsorption systems,” *J. Hazard. Mater.*, **B136**, 681~689(2006).
17. Aksu, Z., “Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead (II) ions onto *Chlorella vulgaris*,” *Proc. Biochem.*, **38**, 89~99(2002).
18. Jeon, D. Y., Lee, K. S., Shin, H. H. and Oh, K. J., “Adsorption characteristics of heavy metals for waste sludge and oyster shell,” *J. Environ. Sci. Soc.*, **15**, 1053~1059(2006).
19. Ruthven, D. M., “Principle of adsorption and adsorption process,” John Wiley & Sons, U.S.A.(1984).
20. Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S. and Cho, J. S., “Biosorption of Heavy Metals by Biomass of Seaweeds, *Laminaria* species, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*,” *Kor. J. Environ. Agric.*, **24**(4), 370~378(2005).
21. Weber, J. and Miller, C. T., “Organic chemical movement over and through soil,” In Sawhney, B. L., Brown, K.(ed). Reactions and movement of organic chemical, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, pp. 305~334(1989).