

# 망간산화물이 코팅된 활성탄의 납 흡착특성에 관한 칼럼 실험

## Adsorption Characteristics of Pb(II) by Manganese Oxide Coated Activated Carbon in Fixed Bed Column Study

이 명 은<sup>1)</sup> · 이 채 영<sup>2)</sup> · 정 재 우<sup>†</sup>

Myoung-eun Lee · Chaeyoung Lee · Jaewoo Chung

Received: April 28<sup>th</sup>, 2014; Revised: May 13<sup>th</sup>, 2014; Accepted: July 9<sup>th</sup>, 2014

**ABSTRACT** : Effects of operating parameters on the breakthrough properties of Pb(II) by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coated activated carbon prepared by supercritical technique were investigated through fixed-bed column experiments. The mass transfer zone and equilibrium adsorption capacity were enhanced about 2.8 times for Pb(II) by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> coating onto activated carbon. Increase of bed height enhanced the residence time of Pb(II) in adsorption zone, giving the higher breakthrough time, mass transfer zone and equilibrium adsorption capacity. Increase of flow rate reduced the residence time and diffusion of Pb(II) in adsorption zone, therefore decreased the equilibrium adsorption capacity. The higher inlet concentration of Pb(II) decreased the breakthrough time and mass transfer zone through the promotion of Pb(II) transfer onto adsorbent.

**Keywords** : Manganese oxide coated activated carbon (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC), Lead, Adsorption, Column test

**요 지** : 초임계 조건에서 제조된 망간산화물이 코팅된 활성탄(Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC)에 의한 납 흡착특성을 규명하기 위해 칼럼실험을 통해 파과특성에 미치는 운전변수의 영향에 관해 실험하였다. 활성탄에 망간산화물을 코팅시킴으로써 물질전달대와 평형흡착량은 대략 2.8배 증가하는 것으로 나타났다. 흡착층 높이의 증가는 수용액이 흡착대에 체류하는 시간을 증가시켜 파과시간, 물질전달대와 평형 흡착량을 증가시키는 것으로 나타났다. 칼럼으로 공급되는 유량이 증가함에 따라 수용액으로부터 흡착제로 납이 빠르게 전달되어 접촉되므로 파과시간과 물질전달대가 감소하였다. 유량 증가는 흡착대에서 납의 체류시간을 감소시켜 흡착경계면에서의 확산현상을 감소시키므로 평형흡착량을 감소시키는 것으로 나타났다. 칼럼으로 유입되는 납 농도가 증가하면 흡착제로 전달되는 납의 양이 증가하여 물질전달이 빠르게 완료되므로 파과시간과 물질전달대가 감소하는 것으로 나타났다.

**주요어** : 망간산화물-활성탄 흡착소재, 납, 흡착, 칼럼실험

## 1. 서 론

급속한 산업화로 인해 생태계로 유입되는 중금속의 양이 증가하는 추세이다. 토양의 중금속 오염현상은 폐광산이나 산업단지 지역 외에도 놀이터 등의 주거지역에서도 일부 조사된 바 있다. 중금속으로 유발된 환경오염은 주거환경을 악화시키고 있으며, 먹이사슬을 따라 생체에 축적되는 경향으로 인해 인간의 건강을 위협하고 있다(Zhao et al., 2011). 중금속은 낮은 농도에서도 높은 독성을 가지고 있는 유해물질로 유기오염물질과는 달리 분해되지 않고 생태환경에 잔류하며, 특히 토양 및 지하수 등으로 분산되어 생태계에 광역적이고 치명적인 문제를 일으킨다. 현재까지 토양 및 지하수 등 생태환경 내의 중금속을 제거하기 위해 화학침전, 이온교환, 역삼투, 전기투석, 흡착 등의 다양한 기술들이 적

용되어 왔으며 그 중에 흡착기술이 적용성과 효율성 측면에서 주목을 받고 있다.

중금속 및 유기오염물질의 제거를 위해 가장 널리 활용되고 있는 흡착소재는 활성탄이다. 활성탄은 다공성 구조와 넓은 표면적으로 인해 널리 활용되어온 대표적인 흡착제로 유기성 오염물질의 흡착에 뛰어난 성능을 발휘하지만, 일정한 시간이 경과하면 흡착용량의 한계로 더 이상 오염물질을 흡착할 수 없으며 재생이 필요하다는 단점이 있다. 특히 활성탄은 중금속과 같은 무기성 오염물질의 흡착용량이 상대적으로 낮다는 단점을 가지고 있다(Chingombe et al., 2005; Khodadoust et al., 2013; Mugisidi et al., 2007). 따라서 활성탄에 알루미늄, 망간, 철 등의 무기성 금속을 합성한 소재를 활용하여 흡착용량을 증가시키기 위한 노력들이 진행되어 왔으며 이 중에 망간산화물은 중금속 성분에 대한 친화성이

1) Gyeongnam National University of Science and Technology

2) Suwon University

† Gyeongnam National University of Science and Technology (Corresponding Author : jwchung@gntech.ac.kr)

높아 주목받고 있는 물질이다(Allen et al., 1991; Tiwari et al., 2011; Wang et al., 2007; Zou et al., 2006a; Zou et al., 2006b).

본 연구팀에 의해 수행된 사전연구에서 화학침전법(Chemical precipitation), 수열법(Hydrothermal method), 초임계법(Supercritical method)에 의해 제조된 망간산화물-활성탄 흡착소재( $Mn_3O_4/AC$ )의 중금속 흡착특성을 비교한 결과, 초임계법, 수열법, 화학침전법의 순으로 납과 구리의 흡착용량이 증가하는 것으로 나타났으며 이는 제조과정에서 사용된 열과 압력의 영향으로 나타났다(Lee et al., 2014b). 또한  $Mn_3O_4/AC$ 의 중금속 흡착특성을 회분식 실험으로 실험한 결과, 활성탄(AC)에 비해 망간산화물의 코팅으로 인해 비표면적이 크게 감소함에도 불구하고 납과 구리의 흡착용량이 각각 2.2배와 6.1배 증가하며 이는 개질된 표면의 음전하 증가와 입자 사이의 확산저항(resistance of intraparticle diffusion)의 감소로 인한 것으로 나타났다(Lee et al., 2014a).

본 연구에서는  $Mn_3O_4/AC$ 를 흡착제로 사용하는 공정의 현장 적용성을 탐색하기 위해 칼럼실험을 수행하였으며 납의 파과특성에 미치는 주요 운전변수의 영향을 규명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 흡착소재 및 물성

본 연구에서 사용된 흡착제는 입상활성탄(Norit GAC 1240)과 망간아세틸아세토네이트(manganese(III) acetylacetonate, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)를 280 °C, 13 MPa의 초임계조건에서 제조한 망간산화물-활성탄 흡착소재( $Mn_3O_4/AC$ )이다. 고온 및 고압 상태의 초임계 조건은 많은 양의 망간산화물이 균일하게 코팅된  $Mn_3O_4/AC$ 를 생성시키는 것으로 나타났다(Lee et al., 2014a; Lee et al., 2014b). 제조된  $Mn_3O_4/AC$ 의 표면적, 공극크기, 공극부피는 각각 457.63  $m^2/g$ , 0.57 nm, 0.30  $cm^3/g$ 로 나타나 AC의 1,069.3  $m^2/g$ , 0.41 nm, 0.58  $cm^3/g$ 임을 고려할 때, 활성탄에 망간산화물을 코팅함으로써 비표면적과 공극부피가 크게 감소하는 것으로 나타났다(Lee et al., 2014a).

### 2.2 칼럼 흡착실험

흡착실험에 사용된 칼럼 실험장치의 구성도를 Fig. 1에 나타내었다. 칼럼은 내경 2 cm의 유리관을 사용하여 흡착층의 높이를 조절할 수 있도록 제작하였다. 흡착제로  $Mn_3O_4/AC$ 를 사용하였으며 활성탄(AC)을 사용하여 비교실험을 수행하

였다. 칼럼의 높이는 18 cm이며 흡착층 높이( $h_B$ )를 6~12 cm의 범위로 조절하여 실험하였으며 이때 투입된 흡착제의 양은 12.3~25.1 g의 범위를 가진다. 중금속 이온용액은  $Pb(NO_3)_2$ 를 사용하여 1,000 mg/L의 용액을 제조한 후에 50~300 mg/L의 범위로 희석하여 사용하였다. 납의 침전현상을 방지하기 위해 용액의 pH는 0.1 mM NaOH와  $HNO_3$  용액을 이용하여 5로 조절하였다. 중금속 용액의 유량은 정량펌프를 사용하여 1~4  $cm^3/min$ 의 범위에서 상향류 조건으로 반응기로 주입하였다. 일정한 시간 간격으로 유출구로부터 5  $cm^3$ 의 시료용액을 채취하였으며 0.2  $\mu m$  필터(ADVANTEC, Japan)를 사용하여 여과시킨 후에 1% 질산용액으로 희석하여 분석용 시료로 이용하였다. 납 농도를 분석하기 위해 유도결합 플라즈마질량분석기(ICP-OES, Optima 8300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하였다.

납을 포함한 수용액이 칼럼을 통과함에 따라 흡착대(adsorption zone)는 칼럼의 상부로 이동하며 일정한 시간이 지나면 오염물질이 칼럼 바깥으로 유출된다. 일반적으로 유출되는 납 농도( $C_t$ )가 유입농도( $C_0$ )의 약 10% ( $C_t/C_0 \approx 0.1$ )에 도달하는

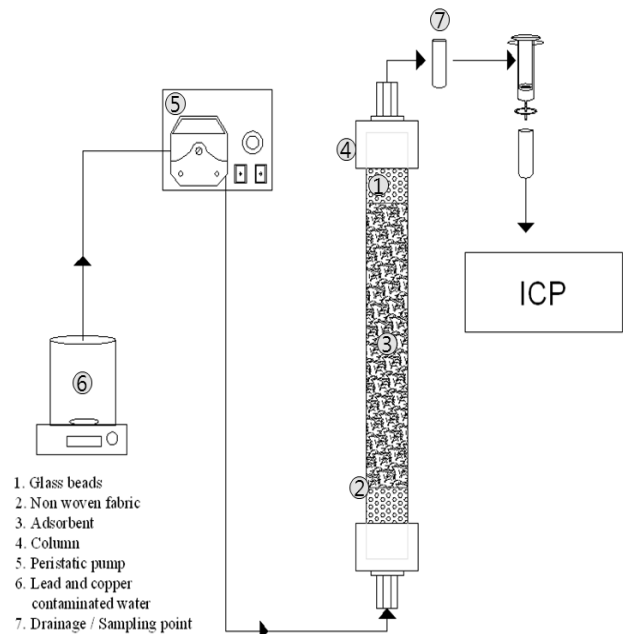


Fig. 1. Schematic flow diagram of fixed-bed column reactor

Table 1. Operating conditions of column experiment

Experimented parameter	Operating ranges
Adsorbent	Activated carbon (AC) $Mn_3O_4$ coated activated carbon ( $Mn_3O_4/AC$ )
Heavy metal	Pb(II)
Bed height, $h_B$ (cm)	6, 8, 10, 12
Pb concentration, $C_0$ (mg/L)	50, 100, 300
Flow rate, $Q$ ( $cm^3/min$ )	1, 2, 4

시간을 파과시간(breakthrough time,  $t_b$ )이라고 하고 유출수 농도가 유입수의 90 %가 초과하는 시간을 종말시간(exhaustion time,  $t_e$ )이라고 한다. 칼럼에서 오염물질의 전달이 이루어지는 시간인 물질전달대(mass transfer zone)는 종말시간과 파과시간의 차이( $\Delta t=t_e-t_b$ )가 된다(Kalavathy et al., 2010). 칼럼의 증금속 흡착량,  $q_{total}$ (mg)은 흡착시간( $t$ )에 따른 흡착농도  $C_{ad}$ ( $C_{ad}=C_0-C$ )를 합하여 얻어지며 이는 파과곡선 아래의 면적을 시간에 따라 적분하여 구할 수 있다(Eq. (1)).

$$q_{total} = \frac{QA}{1000} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (1)$$

여기서 Q와 A는 각각 흡착시간 동안의 유량을 나타내고 A는 파과곡선이 그리는 면적을 나타낸다. 흡착제의 평형흡착량( $q_{eq}$ )은 흡착시간 동안 흡착제의 단위 양에 흡착되는 증금속의 양을 나타내며 Eq. (2)에 의해 주어진다(Aksu & Gönen, 2004; Malkoc et al. 2006).

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{x} \quad (2)$$

여기서 x는 칼럼 내 흡착제의 양을 나타낸다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 칼럼실험 결과

흡착제로 AC와  $Mn_3O_4/AC$ 를 사용할 때, 흡착층 높이가 10 cm인 조건에서 납 농도가 100 mg/L인 수용액이 2 cm<sup>3</sup>/min의 속도로 칼럼으로 유입될 때 시간에 따른 유입농도에 대

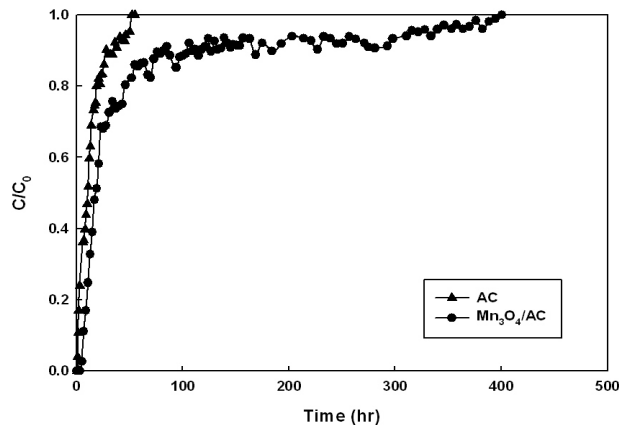


Fig. 2. Experimental breakthrough curves for the adsorption of Pb(II) onto AC and  $Mn_3O_4/AC$  ( $h_B=10$  cm,  $C_0=100$  mg/L,  $Q=2$  cm<sup>3</sup>/min, pH=5)

한 유출농도의 비( $C_t/C_0$ )를 Fig. 2에 나타내었다. 칼럼의 흡착제별 납의 파과시간( $t_B$ )은 AC가 1.5 h,  $Mn_3O_4/AC$ 가 7 h로 나타나 활성탄에 망간산화물을 코팅시킴으로써 파과현상이 상당히 지연되는 것으로 나타났다.

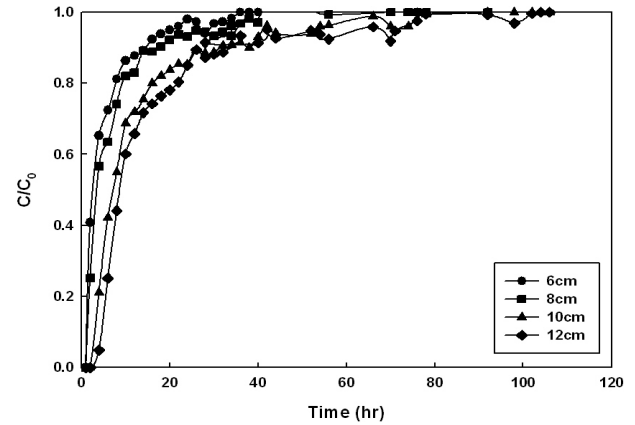


Fig. 3. Effect of bed height on breakthrough curves for the adsorption of Pb(II) onto  $Mn_3O_4/AC$  ( $C_0=300$  mg/L,  $Q=2$  cm<sup>3</sup>/min, pH=5)

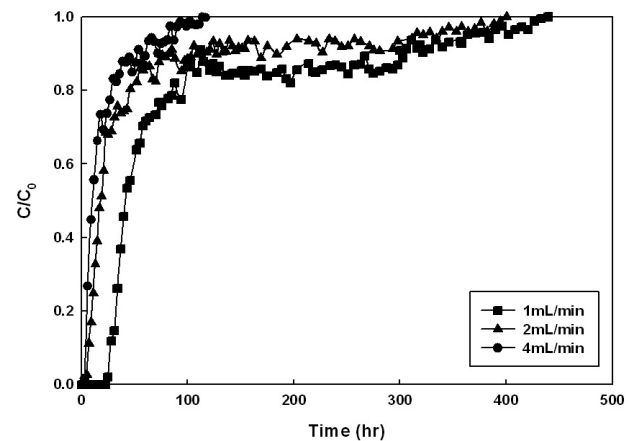


Fig. 4. Effect of flow rate on breakthrough curves for the adsorption of Pb(II) onto  $Mn_3O_4/AC$  ( $h_B=10$  cm,  $C_0=100$  mg/L, pH=5)

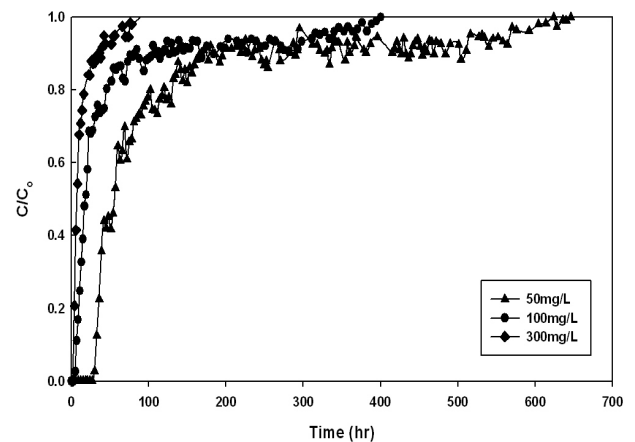


Fig. 5. Effect of inlet Pb concentration on breakthrough curves for the adsorption of Pb(II) onto  $Mn_3O_4/AC$  ( $h_B=10$  cm,  $Q=2$  cm<sup>3</sup>/min, pH=5)

Fig. 3은 납 농도가 300 mg/L인 수용액이 2 cm<sup>3</sup>/min의 속도로 공급되는 조건에서 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC를 흡착제로 사용할 때, 납의 흡착특성에 미치는 흡착층 높이(h<sub>B</sub>)의 영향을 나타내고 있다. 흡착층의 높이를 6, 8, 10, 12 cm로 증가시키기에 따라 파과시간이 0.49, 0.83, 2.00, 2.40 h로 증가하는 것으로 나타났다.

흡착층 높이가 10 cm인 조건에서 100 mg/L의 납 농도를 가진 수용액이 유입될 때, 칼럼의 파과특성에 미치는 유량의 영향을 Fig. 4에 나타내었으며, 유량이 2 cm<sup>3</sup>/min일 때 유입되는 납 농도의 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 유량이 1, 2, 4 cm<sup>3</sup>/min으로 증가함에 따라 파과시간은 28.0, 7.0, 2.3 h로 감소하고 유입농도가 50, 100, 300 mg/L로 증가함에 따라 파과시간은 32.0, 7.0, 2.0 h로 감소하였다.

### 3.2 파과특성에 미치는 운전변수의 영향

칼럼의 파과특성에 미치는 운전변수의 영향을 관찰하기 위해 위에서 실험조건별 물질전달대( $\Delta t$ )와 평형흡착량( $q_e$ )에 미치는 운전변수의 영향에 관해 고찰하였다. Table 2는 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC의 파과특성을 AC와 비교하여 나타난 결과이다. AC와 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC의  $\Delta t$ 는 각각 26.5 h와 75.0 h로 나타났으며 Eq. (1)과 Eq. (2)에 의해 계산된  $q_e$ 는 각각 10.47 mg/g과 29.33 mg/g으로 나타나 활성탄에 망간산화물을 코팅시킴에 의해  $\Delta t$ 와  $q_e$ 가 대략 2.8배 이상 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 6은 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC를 흡착제로 사용할 때  $\Delta t$ 와  $q_e$ 에 미치는 흡착층 높이의 영향을 보여주고 있다. 흡착층의 높이

를 6, 8, 10, 12 cm로 증가시키기에 따라  $\Delta t$ 는 14.51, 21.17, 33.00, 35.60 h로 증가하고  $q_e$ 는 16.31, 16.75, 24, 36, 23.40 mg/g으로 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착층의 높이가 증가하면 칼럼 내의 흡착제가 증가함으로써 수용액이 흡착대에 체류하는 시간이 증가하기 때문에 얻어진 결과이다(Baral et al. 2009).  $q_e$ 의 경우에는 흡착층 높이가 10 cm까지는 높이의 증가에 따라 증가하지만, 그 이상에서는 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타나 흡착제 활용의 효율성 측면에서 최적의 값이 존재함을 보여준다.

칼럼의 납 파과특성에 미치는 유량의 영향을 Fig. 7에 나타내었다. 칼럼으로 유입되는 유량이 1.0, 2.0, 4.0 cm<sup>3</sup>/min으로 증가함에 따라  $\Delta t$ 는 272.0, 75.0, 57.7 h로 감소하고  $q_e$ 는 52.22, 29.33, 13.23 mg/g으로 감소하는 것으로 나타났다. 유입수의 유량이 증가함에 따라  $\Delta t$ 가 감소하는 현상은 시간에 따른 흡착제와 납이 접촉하는 양이 유량과 함께 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 유량이 증가함에 따라  $q_e$ 가 감소하는 현상은 흡착대에서 납의 체류시간이 감소함으로써 흡착 경계면에서의 확산현상이 제한되기 때문인 것으로 판단된다(Ko et al., 2000; Padmesh et al., 2005).

Fig. 8은 칼럼으로 유입되는 수용액의 납 농도가  $\Delta t$ 와  $q_e$ 에 미치는 영향을 나타내고 있다. 유입되는 납 농도가 50, 100, 300 mg/L로 증가함에 따라  $\Delta t$ 는 각각 165.0, 75.0, 33.0 h로 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 유입농도가 높을수록 납이 흡착제로 빠르게 전달되어 물질전달이 완료되기 때문인 것으로 판단된다. 평형흡착량은 유입농도가 증가함에 따라 물질전달의 추진력인 농도차이가 증가함

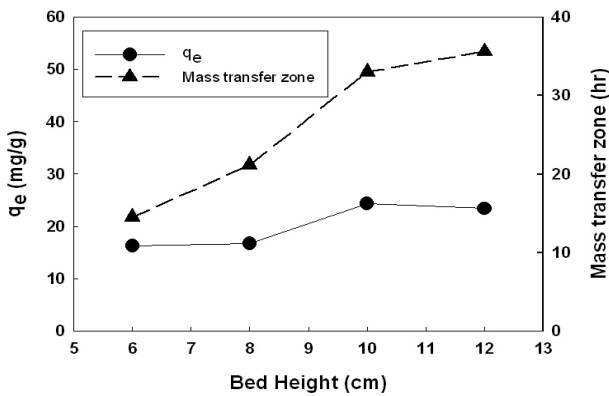


Fig. 6. Effects of bed height on uptake and mass transfer zone ( $C_0=300$  mg/L,  $Q=2$  cm<sup>3</sup>/min, pH=5)

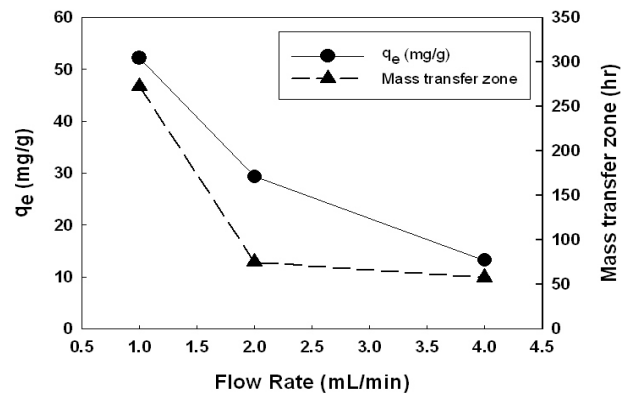


Fig. 7. Effect of flow rate on uptake and mass transfer zone ( $h_B=10$  cm,  $C_0=100$  mg/L, pH=5)

Table 2. Breakthrough properties of activated carbon (AC) and manganese oxide-coated AC for Pb(II) adsorption

Adsorbent	$h_B$ (cm)	$Q$ (cm <sup>3</sup> /min)	$C_0$ (mg/L)	$q_{eq}$ (mg/g)	$t_b$ (h)	$t_e$ (h)	$\Delta t$ (h)
AC	10	2	100	10.47	1.50	28.00	26.50
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /AC	10	2	100	29.33	7.00	82.00	75.00

$q_{eq}$  : equilibrium uptake,  $t_b$ : breakthrough time,  $t_e$ : exhaustion time,  $\Delta t$  : mass transfer zone ( $t_e-t_b$ )

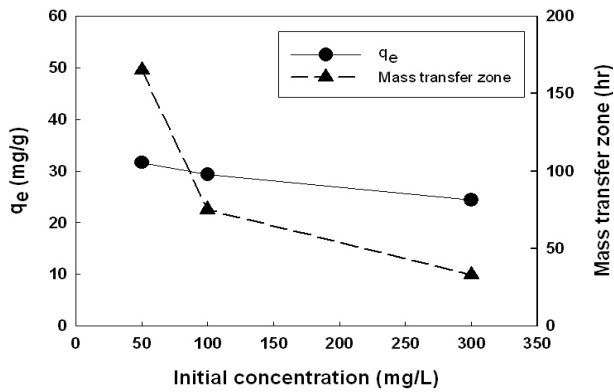


Fig. 8. Effects of initial concentration on uptake and mass transfer zone ( $h_B=10$  cm,  $Q=2$  cm<sup>3</sup>/min, pH=5)

에도 불구하고 감소하는 현상이 관찰되었다. 흡착반응의 추진력은 흡착제와 수용액 사이의 흡착질의 농도차이다(Aksu & Gönen, 2004; Padmesh et al., 2005). 본 연구에서 얻어진 결과의 원인은 명확하지 않으나 실험이 수행된 온도조건의 영향인 것으로 사료된다. 즉 칼럼실험은 낮은 농도조건부터 시작하여 가을부터 겨울까지 진행되었다. 현재까지 보고된 망간산화물이 코팅된 흡착제의 납 흡착반응은 흡열반응이므로 온도가 감소함에 따라 흡착반응이 억제된다(Zou et al., 2006a). 따라서 유입되는 납 농도가 증가하여 흡착반응의 추진력이 증가함에도 불구하고 흡착반응이 진행된 온도가 감소함으로써  $q_e$ 가 감소한 것으로 사료된다. 이러한 현상을 명확하게 규명하기 위해 열역학적 특성에 관한 추가의 연구가 필요할 것으로 판단된다. 이와 더불어 칼럼 흡착실험에서 오염물질의 파과특성은 물질전달 특성, 흡착, 침전 등의 물리·화학적 현상에 의해서 영향을 받게 되므로 다양한 요소의 영향을 받을 수 있으므로 흡착소재의 적용을 위해서는 보다 명확한 운전인자의 규명을 위한 노력이 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 초임계 조건에서 제조된  $Mn_3O_4/AC$ 에 의한 수용액 내의 납 흡착특성을 규명하기 위해 칼럼실험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) AC와  $Mn_3O_4/AC$ 의 칼럼 파과특성은 활성탄에 망간을 코팅시킴으로써 실험조건에서 파과시간( $t_b$ )이 1.5 h에서 7.0 h로 증가하였으며 물질전달대( $\Delta t$ )와 평형흡착량( $q_e$ )은 대략 2.8배 이상 증가하는 것으로 나타나  $Mn_3O_4/AC$ 가 수중의 납을 제거하기 위해 유용하게 활용될 수 있는 것으로 나타났다.

- (2) 흡착층 높이( $h_B$ )의 증가는 수용액이 흡착대에 체류하는 시간을 증가시켜  $t_b$ ,  $\Delta t$ 와  $q_e$ 를 증가시키는 것으로 나타났다. 6~12 cm의 범위에서  $h_B$ 가 증가함에 따라  $t_b$ 는 0.49~2.40 h,  $\Delta t$ 는 14.51~35.60 h,  $q_e$ 는 16.31~24.36 mg/g의 범위에서 증가하는 경향이 나타났다. 평형흡착량은  $h_B$ 가 일정한 값 이상에서는 큰 차이를 보이지 않으므로 흡착제 활용의 효율성 측면에서 최적의 값이 존재하는 것으로 나타났다.
- (3) 동일한 납 농도를 가진 수용액이 칼럼으로 유입될 때, 유량이 증가함에 따라 수용액으로부터 흡착제로 납이 빠르게 전달되어 접촉되므로  $t_b$ 와  $\Delta t$ 가 감소하는 것으로 나타났다. 유량의 증가는 흡착대에서 납의 체류시간을 감소시킴으로써 흡착경계면에서의 확산현상을 감소시키므로  $q_e$ 를 감소시키는 것으로 나타났다.
- (4) 칼럼으로 유입되는 유량이 일정할 때, 유입되는 납 농도( $C_0$ )가 증가하면 납이 흡착제로 전달되는 양이 증가하여 물질전달이 빠르게 완료되므로  $t_b$ 와  $\Delta t$ 가 감소하는 것으로 나타났다. 실험이 진행된 기간의 실험조건별 온도차이로 인해  $C_0$ 의 증가에 따라  $q_e$ 는 감소하는 것으로 나타났다.

#### 감사의 글

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

#### References

- Aksu Z. and Gönen F. (2004), Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed : prediction of breakthrough curves, *Process Biochemistry*, Vol. 39, No. 5, pp. 599~613.
- Allen E., Fu G. and Cowan C. (1991), Adsorption of cadmium and copper by manganese oxide, *Soil Science*, Vol. 152, No. 2, pp. 72~81.
- Baral S. S., Das N., Ramulu T. S., Sahoo S. K., Das S. N. and Chaudhury G. R. (2009), Removal of Cr(VI) by thermally activated weed *Salvinia cucullata* in a fixed-bed column, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 161, No. 2~3, pp. 1427~1435.
- Chingombe P., Saha B. and Wakeman R. J. (2005), Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon, *Carbon*, Vol. 43, No. 15, pp. 3132~3143.
- Kalavathy H., Karthik B. and Mirada L. R. (2010), Removal and recovery of Ni and Zn from aqueous solution using activated carbon from *hevea brasiliensis*: batch and column

- studies, *Colloids and Surface B; Biointerfaces*, Vol. 78, No. 1, pp. 291~302.
6. Khodadoust S., Ghaedi M., Sahraei R. and Daneshfar A. (2013), Application of experimental design for removal of sunset yellow by copper sulfide nanoparticles loaded on activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 20, No. 5, pp. 2663~2670.
  7. Ko D. C. K., Porter J. F. and McKay G. (2000), Optimised correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions on bone char, *Chemical Engineering Science*, Vol. 55, No. 23 pp. 5819~5829.
  8. Lee, M. E., Park, J. H., Chung, J. W., Lee C. Y. and Kang, S. (2014a), Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated activated carbon, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.03.006>.
  9. Lee, S. J., Lee, M. E. and Chung, J. W. (2014b), Comparison of heavy metal adsorption by manganese oxide-coated activated carbon according to manufacture method, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 36, No. 1, pp. 7~12. (in Korean).
  10. Malkoc E., Yasar N. and Murat D. (2006), Adsorption of chromium(VI) on pomace-an olive industry waste : batch and column studies, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 138, No. 1, pp. 142~151.
  11. Mugisidi D., Ranaldo A., Soedarsono W. J. and Hikam M. (2007), Modification of activated carbon using sodium acetate and its regeneration using sodium hydroxide for the adsorption of copper from aqueous solution, *Carbon*, Vol. 45, No. 5, pp. 1081~1084.
  12. Padmesh T. V. N., Vijayaraghavan K., Sekaran G. and Velan M. (2005), Batch and column studies on biosorption of acid dyes on fresh water macro alga *Azolla filiculoides*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 125, No. 1-3, pp. 121~129.
  13. Tiwari D., Laldanwngliana C., Choi C. H. and Lee S. M. (2011), Manganese-modified natural sand in the remediation of aquatic environment contaminated with heavy metal toxic ions, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, No. 3, pp. 958~966.
  14. Wang S. G., Gong W. X., Liu X. W., Yao Y. W., Gao B. Y. and Yanyue Q. (2007), Removal of lead (II) from aqueous solution by adsorption onto manganese oxide-coated carbon nanotubes, *Separation and Purification Technology*, Vol. 58, No. 1, pp. 17~23.
  15. Zhao, X., Zhang, G., Jia, Q., Zhao, C., Zhou, W. and Li, W. (2011), Adsorption of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Cd(II) from aqueous solution by poly(aryl ether ketone) containing pendant carboxyl groups(PPK-L): equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 171, No. 1, pp. 152~158.
  16. Zou W., Han R., Chen Z., Jinghua Z. and Shi J. (2006a), Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 279, No. 1~3, pp. 238~246.
  17. Zou W., Han R., Chen Z., Shi J. and Hongmin (2006b), Characterization and properties of manganese oxide coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) and lead(II) ions from solution, *Journal of Chemical Engineering Data*, Vol. 51, No. 2, pp. 534~541.