

Research Article

Open Access

## 갈대 biochar의 구리 및 카드뮴 경쟁흡착특성

박종환<sup>1</sup>, 김성현<sup>1</sup>, 신지현<sup>1</sup>, 김홍출<sup>2\*\*</sup>, 서동철<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 응용생명과학부(BK21 플러스농생명산업차세대인재육성사업단) & 농업생명과학원, <sup>2</sup>경남과학기술대학교 제약공학과, <sup>3</sup>순천대학교 생물환경학과

### Competitive Adsorption Characteristics of Copper and Cadmium Using Biochar Derived from *Phragmites communis*

Jong-Hwan Park<sup>1</sup>, Seong-Heon Kim<sup>1</sup>, Ji-Hyun Shin<sup>1</sup>, Hong Chul Kim<sup>2\*\*</sup> and Dong Cheol Seo<sup>3\*</sup> (<sup>1</sup>Division of Applied Life Science (BK21 plus) & Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea, <sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju, 660-758, Korea, <sup>3</sup>Department of Bio-Environmental Sciences, Suncheon National University, Suncheon, 540-950, Korea.)

Received: 29 January 2015 / Revised: 24 March 2015/ Accepted: 26 March 2015

Copyright © 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

#### Abstract

**BACKGROUND:** Heavy metal adsorption not only depends on biochar characteristics but also on the nature of the metals involved and on their competitive behavior for biochar adsorption sites. The goal of this study was to investigate the competitive adsorption characteristics of Cu and Cd in mono-metal and binary-metal forms by biochar derived from *Phragmites communis*.

**METHODS AND RESULTS:** Batch and column experiments were conducted to evaluate the competitive adsorption characteristics of the biochar for Cu and Cd. In the batch experiments, the maximum adsorption capacity of Cd (63 mg/g) by biochar was higher than that for Cu (55 mg/g) in the mono-metal adsorption isotherm. On the other hand, the maximum Cu adsorption capacity (40 mg/g) by biochar was

higher than that for Cd (25 mg/g) in the binary-metal adsorption isotherm. Cu was the most retained cations. Cd could be easily exchanged and substituted by Cu. The amounts of adsorbed metals in the column experiments were in the order of Cd (121 mg/g) > Cu (96 mg/g) in mono-metal conditions, and Cu (72 mg/g) > Cd (29 mg/g) in binary-metal conditions.

**CONCLUSION:** Overall, the results demonstrated that competitive adsorption among metals increased the mobility of these metals. Particularly, Cd in binary-metal conditions lost its adsorption capacity most significantly.

**Key words:** Binary-metal, Biochar, Competitive adsorption, Mono-metal, *Phragmites communis*

#### 서론

현대 사회의 활발한 광산개발 및 산업 활동 등의 다양한 경로를 통하여 중금속들이 인근 토양 및 수계로 유출되면서 생태계에 악영향을 미친다(Inyanget *et al.*, 2012; Kwon *et al.*, 2012). 특히, 토양 및 수계로 유입되는 중금속들은 자연적으로 생분해(biodegradation)되어 소멸되는 것이 아니라

\*Corresponding author: Dong Cheol Seo  
Phone: +82-61-750-3297; Fax: +82-61-752-8011;  
E-mail: drseodc@gmail.com

\*\*Co-corresponding author: Hong Chul Kim  
Phone: +82-55-751-3392; Fax: +82-55-751-3399;  
E-mail: hckim@gntech.ac.kr

생태계에 지속적으로 잔류하는 특성들을 가지고 있어 심각한 사회경제적 문제를 야기시킬 수 있다.

중금속폐수에 관한 다양한 처리방법이 개발되었으나 일반적으로 물리화학적 처리 방법이 가장 많이 이용되고 있다. 물리적인 방법에는 침전법 및 막분리법 등이 있고, 화학적인 방법에는 응집침전법, 이온교환법 및 흡착법 등이 있다. 응집침전법은 중금속 폐수처리를 위해 가장 널리 이용되고 있는 방법 중 하나로 비교적 간단한 반응공정으로 고농도의 금속이온에 대해 높은 처리효율을 얻을 수 있으나, 낮은 농도의 금속이온에서 처리효율이 낮은 단점이 있다(Say et al., 2001). 또한 이 공법은 다량의 응집제 사용으로 인한 비경제성 및 폐수처리 후 발생하는 슬러지로 인하여 2차 오염 등의 문제점을 가지고 있다(Kim et al., 2005; Kim and Yim, 2012; Choi et al., 2013). 이온교환법은 고가의 이온교환수지가 필요하고, 단일 이온성분만을 대상으로 할 경우 재이용이 가능하나 대부분의 중금속 폐수는 여러 종류의 중금속이 포함되어 있어 재이용이 어려워 경제성이 낮다(Say et al., 2001). 이러한 문제점을 고려하여 운전 및 유지관리비용이 적고, 중금속 폐수를 효율적으로 제거할 수 있는 흡착제에 대해 다양한 연구가 진행되고 있으며, 특히 농업 및 산업에서 발생하는 폐기물을 재활용한 biochar의 중금속 흡착에 관한 연구가 다양한 방면에서 시작되었다(Chen et al., 2011; Inyanget et al., 2012; Xu et al., 2013). 하지만 이러한 중금속 흡착 연구는 단일 중금속 이온에 대한 흡착 연구가 주로 이루어졌으며, 복합 중금속 상태에서의 각각의 중금속의 처리 경향이나 흡착특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

일반적으로 중금속 폐수는 단일 오염물질에 의한 오염보다는 2종 이상의 복합 오염물질로 오염되어 있으며, 복합중금속 용액에서의 각 중금속의 흡착은 흡착제의 흡착점을 두고 경쟁하기 때문에 단일 상태에서 각 중금속의 흡착 특성 결과만으로 복합상태의 흡착특성을 예측하는데 한계가 있다. 특히, 중금속 간의 흡착 경쟁을 체계적으로 이해하기 위해서는 중금속간의 경쟁흡착 연구가 필요할 것으로 판단된다. 지금까지 토양, 퇴적층 및 일부 흡착제(Zeolite 등)에서 경쟁 흡착연구가 수행되었으나(Seo et al., 2008), biochar의 중금속별 경쟁흡착 연구는 거의 이루어지지 않았다.

일반적으로 인공 및 자연습지에서 수생식물의 역할은 여재층의 유기물 함량을 증가시켜 여재표면의 미생물 생육을 촉진시키며, 여재의 입단 형성을 촉진시켜 폐수의 투수속도를 증가시킬뿐 아니라 질소 인 그리고 각종 무기성분 등의 오염물질들을 흡수하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다(Seo et al., 2006a). 하지만 이러한 수생식물들은 겨울철에 고사된 후 분해되면서 대기 및 수질에 2차오염을 유발하는 것으로 알려져 있다. 현재 많은 연구진에 의해 고사되는 수생식물을 절취하여 재활용하는 연구가 활발하게 이루어지고 있으나, 발생하는 양에 비해 재활용되는 양은 극히 일부분으로 아직도 대부분의 수생식물은 절취되어 습지 주변에 방치되거나 소각되고 있는 실정이다(Seo et al., 2006b; Kang et al., 2011).

이에 본 연구는 인공습지에서 고사된 갈대를 열분해하여

**Table 1. Physico-chemical properties of biochar derived from *Phragmites communis***

	Content	Biochar
	pH (1:25)	9.84
	C (%)	80.2
	H (%)	1.6
	N (%)	2.4
	S (%)	0.29
Chemical property	O (%)	14.2
	H/C	0.239
	O/C	0.133
	(O+N)/C	0.158
	(O+N+S)/C	0.159
	Cd (mg/kg)	ND
	Cu (mg/kg)	48.6
Physical property	Yield (%)	21.6
	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	148.9
	Total pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.0652

The yield of biochar was calculated as the mass of biochar generated from a unit dry mass of *Phragmites communis*.

biochar를 제조하고, 제조된 biochar를 batch 및 column 실험에 적용하여 Cu 및 Cd의 단일 및 이성분용액에서 두 금속 이온간의 경쟁흡착 특성을 조사하였다.

## 재료 및 방법

### 시험재료

본 실험에 사용된 갈대 biochar는 전남 보성군 북내면에 소재한 북내 bio-park에서 고사된 갈대를 수거하여 biochar를 제조하였다.

Biochar 제조는 전기로(GK-1015model (주) STL KOREA)를 사용하였으며, 내부 챔버에 고사된 갈대를 넣고, biochar 제조 이전에 질소가스(10 psi)를 주입하여 산소함량이 0.5% 이하로 조절하여 혐기성 상태를 만든 후 600°C에서 4시간 동안 저속 열분해하여 biochar를 제조하였다.

제조된 biochar의 이화학적 특성은 Table 1에서 보는 것과 같다. Biochar의 pH는 9.84로 염기성을 나타냈으며, C, H, N, S 및 O의 함량은 각각 80.2, 1.6, 2.4, 0.3 및 14.2%이었다. 갈대 biochar의 수율은 21.6%이었으며, 표면적은 148.9 m<sup>2</sup>/g이었다. 본 실험에 사용된 갈대 biochar의 특성은 옥수수대, 콩대, 폐목재 등의 식물 바이오매스로 제조된 biochar와 큰 차이 없이 유사한 경향이었다(Chen et al., 2008; Keiluweit et al., 2010; Uchimiya et al., 2011; Ahmad et al., 2012).

Scanning Electron Microscope (SEM) 및 Energy Dispersive Spectrometer (EDS)를 이용하여 표면의 구조 및 원소함량을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 표면의 구조는

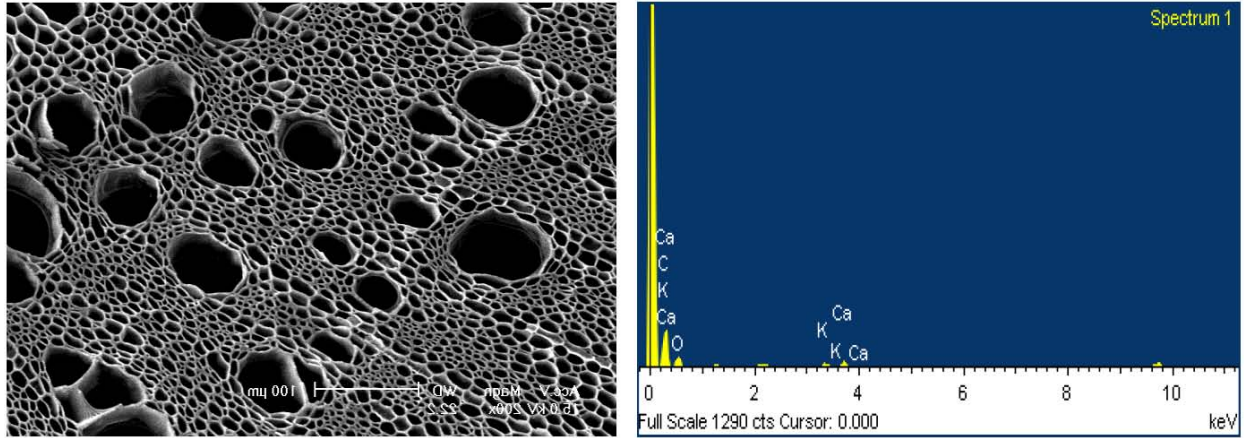


Fig. 1. Surface structure and element composition of biochar derived from *Phragmites communis* using Scanning Electron Microscope and Energy Dispersive Spectrometer.

다공성 구조인 것을 확인할 수 있었고, 표면은 대부분 탄소로 구성된 것을 확인할 수 있었다.

갈대 biochar의 중금속 용액에 대한 흡착특성 조사에 사용한 중금속은 Cu 및 Cd로 총 2종이며, 중금속 시약은  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  및  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$  (GR grade, Fisher Scientific, USA)를 사용하였다. 실험에 사용된 중금속 용액은 Cu와 Cd가 단일로 존재하는 경우(단일용액)와 두 이온이 서로 동일한 비율로 혼합된 경우(이성분 용액)로 구분하여 제조하였다.

#### 실험장치

Cu 및 Cd 단일 및 이성분 용액에서 biochar의 Cu 및 Cd처리경향 조사를 위한 column 실험 장치는 직경이 25 mm이고, 높이가 15 cm인 PVC로 제작하여 column 내부에 갈대 biochar를 각각 7 g씩 충전 하였다. 중금속 표준용액을 각각 50 mg/L되게 조제하여 정량펌프를 이용하여 column에 30 mL/day되게 column 상부에 연속적으로 28일 동안 주입하였다.

#### 실험방법 및 분석방법

##### Batch 실험을 통한 갈대 biochar의 Cu 및 Cd 경쟁흡착특성

갈대 biochar의 단일 및 이성분용액에 대한 Cu 및 Cd의 경쟁흡착특성 조사는 갈대 biochar를 0.1 g씩 삼각플라스크에 주입하고 단일 및 이성분 표준용액을 2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 160 및 320 mg/L되게 조제하여 각각 biochar가 충전된 삼각플라스크에 각각 50 mL되게 주입하여 밀봉한 후 삼각플라스크를 shaking incubator (KASI KSI-200L, Korea)에서 175 rpm으로 24시간 20°C 조건하에 항온시켜 침전시킨 후 Whatman GF/C filter로서 필터한 후 Standard Method에 의해 Inductively coupled plasmaoptical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA)를 이용하여 Cu 및 Cd농도를 측정하여 각 biochar의 단위 g당 흡착된 Cu 및 Cd의 양과 평형상태에서 용액 중

남아있는 Cu 및 Cd의 농도를 구하여 이를 Freundlich 및 Langmuir 등은 흡착식에 적용하였다. Freundlich 등은 흡착식의 일반식은 다음(Eq. 1)과 같다(Bohnet *et al.*, 1979; Seo *et al.*, 2008).

$$q = KCe^{1/n} \quad (\text{Eq. 1})$$

$q$  : 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)

$C_e$  : 평형상태에서 용액중 남아 있는 오염물질농도 (mg/L)

$K$  : 오염물질의 흡착능력

$1/n$  : 오염물질의 흡착강도

여기서  $q$ 는 흡착제 단위 g당 오염물질의 흡착량(mg)이고,  $C_e$ 는 평형상태에서 용액중에 남아있는 오염물질의 농도이며, 그리고  $K$ 와  $1/n$ 은 Freundlich상수로서  $K$ 는 오염물질의 흡착능을 나타내고  $1/n$ 은 흡착강도를 나타낸다. (Eq. 1)식의 양변에 log를 취하면 아래(Eq. 2)식과 같이 되고, 이것을 정리하여  $Y=AX \pm B$ 의 1차방정식으로 나타내어  $K$ 와  $1/n$ 값을 구한다.

$$\log q = \log k + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq. 2})$$

갈대 biochar의 중금속에 대한 흡착특성 조사를 위한 Langmuir 등은 흡착식의 일반식은 다음 (Eq. 3)식과 같다 (Seo *et al.*, 2008).

$$q = \frac{abCe}{1+bCe} \quad (\text{Eq. 3})$$

$q$  : 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)

$C_e$  : 평형상태에서 용액중 남아 있는 오염물질농도 (mg/L)

- $a$  : 최대흡착량에 관한 상수 혹은 최대흡착능력 (mg/g)
- $b$  : 흡착에너지에 관한 상수

여기서  $q$ 는 단위 g당 중금속의 흡착량(mg)을 나타내며,  $C_e$ 는 평형상태에서 용액중에 남아있는 중금속의 농도, 그리고  $a$ 와  $b$ 는 경험적인 상수로서  $a$ 는 최대 흡착능을 나타내고  $b$ 는 흡착결합력을 나타낸다. (Eq. 3)식을 다시 정리하면 다음 (Eq. 4)식과 같이 되고 이것을 정리하여  $Y=AX\pm B$ 의 1차 방정식으로 나타내어  $a$ 와  $b$ 값을 구한다.

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{a} C_e + \frac{1}{ab} \quad (\text{Eq. 4})$$

**Column 실험을 통한 갈대 biochar의 Cu 및 Cd 처리경향**

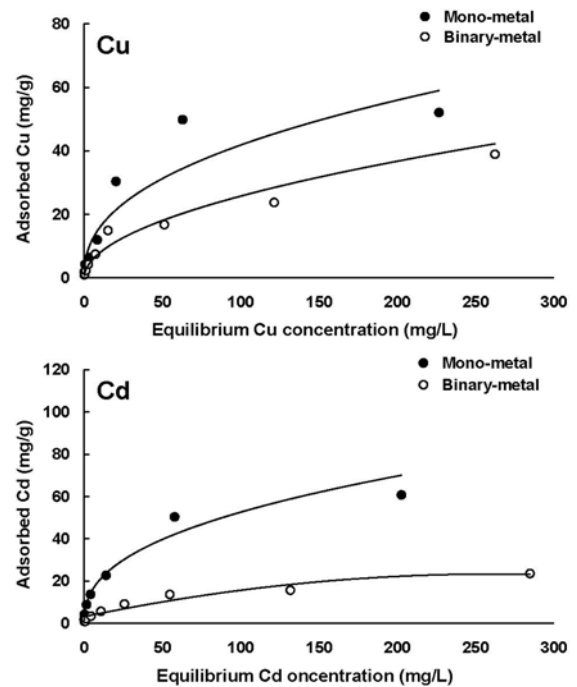
Column 실험에서 biochar의 단일 및 이성분 용액에 대한 Cu 및 Cd 처리경향 조사는 처리시일에 따라 조사하였고, 50 mg/L되게 제조한 단일 및 이성분 표준용액을 정량펌프를 이용하여 column에 30 mL/day씩 하향류로 연속적으로 28일 동안 주입하여, 처리 1일부터 28일까지 매일 1회씩 유출수를 채취하여 중금속 함량을 조사하였다. Column 실험에서의 Cu 및 Cd의 총 처리량은 처리 28일 동안 유입된 Cu 및 Cd의 총 유입량에서 총 유출량을 제외한 양으로 계산하였다. Cu 및 Cd의 총 유입량은 유입된 Cu 및 Cd 농도(mg/L) × 유입 Cu 및 Cd 용액량(L/28day)으로 산출하였고, 총 유출량은 유출된 Cu 및 Cd 농도(mg/L) × 유출 Cu 및 Cd 용액량(L/28day)으로 산출하였다. 각 유출된 용액은 Whatman GF/C filter로서 필터한 후 ICP-OES (Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA)를 이용하여 Cu 및 Cd의 농도를 측정하였다.

처리시기별 측정된 Cu 및 Cd의 농도를 이용하여 단일 및 이성분 용액에 대한 biochar의 파과곡선을 그리고, Yan과 Viraraghavan (2001) 및 Seo 등(2008)의 보고된 논문의 실험방법과 동일한 실험방법으로 각 중금속 용액에 대한 biochar의 파과점과 포화점을 조사하였다. 파과곡선에서 파과점은 유출되는 중금속 농도가 급격히 증가하는 점으로 초기 농도의 5%( $C=0.05 C_0$ )로 증가되는 지점이며, 포화점은 초기농도의 95%( $C=0.95 C_0$ )가 되는 지점으로 조사하였다.

**결과 및 고찰**

**Batch 실험을 통한 갈대 biochar의 Cu 및 Cd 경쟁흡착특성**

갈대 biochar의 Cu 및 Cd 경쟁흡착특성을 조사하기 위해 Cu 및 Cd 용액을 단일 및 이성분으로 구분하여 조제한 후 농도별로 주입하여 흡착실험 한 후 용액 중 남아있는 Cu 및 Cd의 농도를 측정하여 biochar(흡착제)의 단위 g당 흡착된 Cu 및 Cd의 흡착량과 평형상태에서 용액 중 남아있는 Cu 및 Cd의 농도를 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. Cu 및 Cd 모두 단일 상태의 흡착량이 이성분 상태일 때의 흡착량에 비해 높았다. 단일 및 이성분용액에서의 Cu 및 Cd의 흡착량



**Fig. 2. Mono-metal and binary-metal adsorption isotherms for the Cu and Cd by biochar derived from *Phragmites communis* in the batch experiment.**

은 단일 용액에서는 Cd가 Cu에 비해 높았으나, 이성분용액에서는 Cu가 Cd에 비해 높았다.

위의 그래프를 이용하여 Freundlich 및 Langmuir 등은 흡착식에 적용하여 Freundlich 등은 흡착식에서는 흡착능 ( $K$ ) 및 흡착강도( $1/n$ )를 구하였고, Langmuir 등은 흡착식에서는 최대흡착능( $a$ ) 및 결합세기( $b$ )를 구하였다.

Freundlich 등은 흡착식을 이용한 Cu 및 Cd의 흡착능( $K$ )는 단일 용액일 때 각각 6.04 및 8.13이었으며, 이성분 용액일 때는 각각 2.41 및 1.63로 단일 용액에서는 Cd의 흡착능이 Cu의 흡착능에 비해 높았으나, 이성분 용액에서는 Cu 흡착능이 Cd 흡착능에 비해 높은 경향으로 단일과 이성분 용액에서의 상대적인 흡착능은 상반되는 결과를 보였다(Fig. 3 및 Table 2).

갈대 biochar의 중금속에 대한 흡착강도( $1/n$ )는 0.4055-0.5137의 범위였다. 흡착강도( $1/n$ )값이 1 보다 클 경우에는 S형 등은 흡착특성을 갖게 되며, 1보다 적을 경우 L형의 등은 흡착특성을 갖게 되고 1 일 경우에는 C형의 등은 흡착특성을 갖는 것으로 알려져 있다(Weber and Miller, 1989). 본 연구결과에서 biochar의 단일 및 이성분 용액에 대한 biochar의 흡착강도는 1이하로 모두 L형의 등은 흡착식으로 판단 할 수 있었다. L형 흡착등온선은 일반적으로 흡착제의 흡착지점에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다(Na et al., 2011; Park et al., 2014).

**Table 2.** Determination of the parameters for the Freundlich and Langmuir adsorption isotherm by test fit approach in batch experiment of mono-metal and binary-metal adsorption to biochar derived from *Phragmites communis*

Metals	Condition	Freundlich adsorption isotherm			Langmuir adsorption isotherm		
		Equation	K <sup>1)</sup>	1/n <sup>2)</sup>	Equation	a <sup>3)</sup>	b <sup>4)</sup>
Cu	Mono-metal	$y = 0.4202x+0.7812(r=0.9791^{**})$	6.0423	0.4202	$y = 0.0182x+0.2250(r=0.9909^{**})$	54.9	0.0809
	Binary-metal	$y = 0.5137x+0.3832(r=0.9851^{**})$	2.4166	0.5137	$y = 0.0253x+0.8224(r=0.9579^*)$	39.5	0.0307
Cd	Mono-metal	$y = 0.4055x+0.9101(r=0.9884^{**})$	8.1302	0.4055	$y = 0.0160x+0.1413(r=0.9929^{**})$	62.6	0.1132
	Binary-metal	$y = 0.4940x+0.2130(r=0.9833^{**})$	1.6330	0.4940	$y = 0.0408x+1.3300(r=0.9786^{**})$	24.3	0.0306

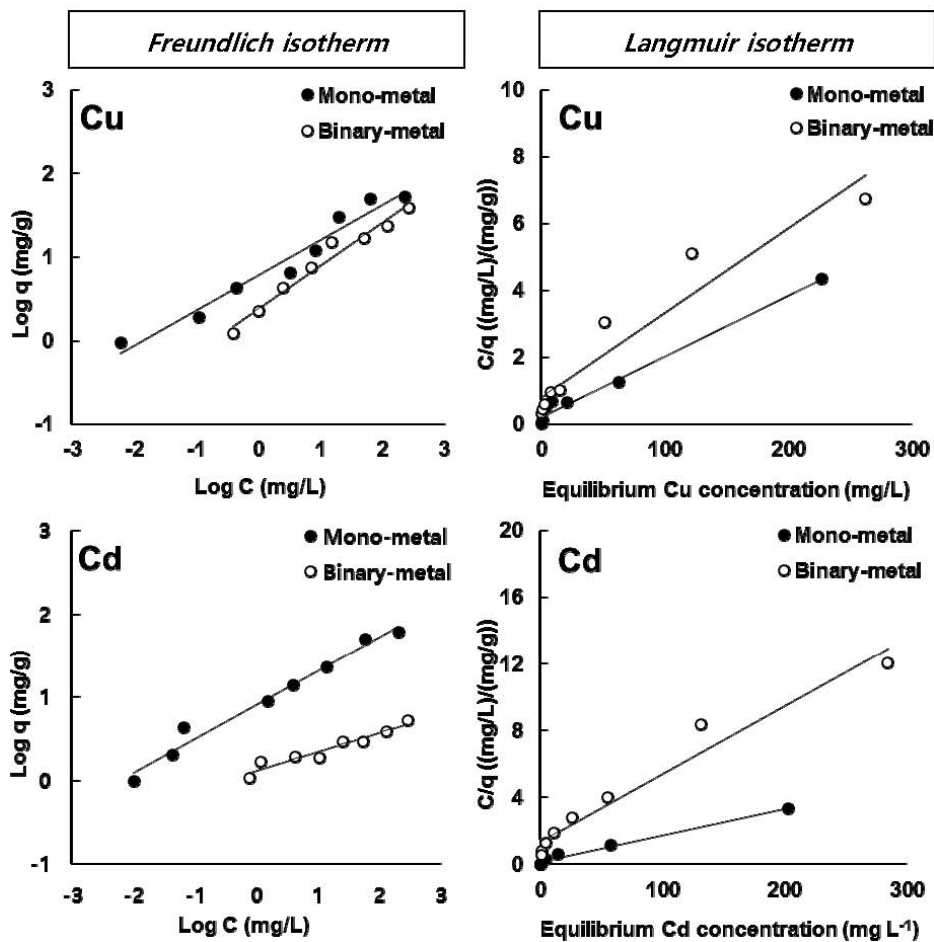
<sup>1)</sup> K : adsorption capacity of heavy metal.

<sup>2)</sup> 1/n : an empirical parameter related to the intensity of sorption.

<sup>3)</sup> a : maximum adsorption capacities of heavy metal (mg/g).

<sup>4)</sup> b : binding strength constant of heavy metal.

(\*,\*\* denote significance at 5.0 and 1.0% levels).



**Fig. 3.** Freundlich and Langmuir isotherm plots in mono-metal and binary-metal adsorption isotherms for the Cu and Cd by biochar derived from *Phragmites communis* in the batch experiment (C is the concentration of heavy metal in solution at equilibrium (mg/L), q is the mass of heavy metal adsorbed to the biochar (mg/g)).

Langmuir 등 온흡착식을 이용한 Cu 및 Cd의 최대흡착능(a)은 단일 용액일 때 Cd (63 mg/g)가 Cu (55 mg/g)에 비해 높은 반면, 이성분 용액일 때 Cu (40 mg/g)가 Cd (25 mg/g)에 비해 높았다(Fig. 3 및 Table 2).

Batch실험에서 Cu 및 Cd의 단일 용액에 대한 최대 흡착

능과 이성분 용액일 때의 최대 흡착능의 결과를 이용하여 이성분 용액에서의 구리 및 카드뮴의 저감효율을 비교한 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 Cd는 61% 감소하였고, Cu는 28% 감소하였다.

Freundlich와 Langmuir 등은 흡착식은 모두 동일한 경

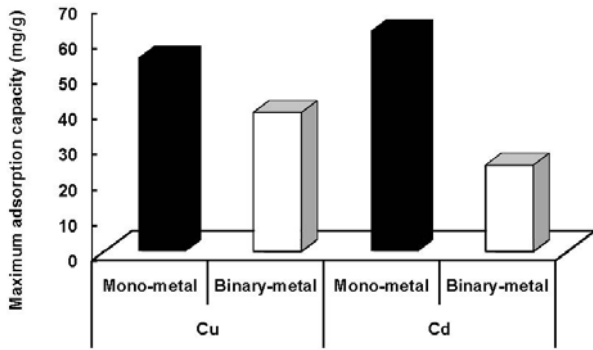


Fig. 4. Maximum metal (Cu and Cd) adsorption capacities in mono-metal and binary-metal adsorption isotherms by biochar derived from *Phragmites communis* in the batch experiment.

향으로 단일 용액에서는 Cd의 흡착능이 Cu의 흡착능에 비해 높았으나, 이성분 용액에서는 Cu의 흡착능이 Cd의 흡착능에 비해 높았다. 이상의 결과를 미루어 볼 때, Cd는 경쟁이온이 없는 단일 용액에서는 흡착제에 대해 높은 흡착능을 보였으나, 이성분용액에서는 경쟁관계인 Cu에 의해 상대적으로 흡착능이 감소한 것으로 판단된다.

Mohapatra와 Anand (2010) 및 McBride 등(2000)은 흡착제의 중금속에 대한 선택성은 몇 가지 요소에 의해 결정된다고 보고하였다. 흡착물질로의 흡착에 있어 중금속성분의 상대적인 선택성은 이온반경, 원자량, 전기음성도, 가수분해상수, softness 등의 중금속 특성과 흡착물질의 물리·화학적 특성에 영향을 받는 것으로 보고하였다. 중금속 흡착실험에서 Pb와 Cu에 대한 흡착의 선택성은 Cd, Ni 및 Zn에 비해 뚜렷하게 높은 것으로 보고 하였으며(Covelo et al., 2007; Usman, 2008), Veeresh 등 (2003)은 토양으로 중금속 흡착의 선택성은 중금속 성분의 가수분해상수(hydrolysis constant)와 밀접하게 관련되어 있는 것으로 보고 하였다. 즉, 중금속의 흡착특성은 중금속의 가수분해 생성물(MOH<sup>+</sup>)의 흡착에 영향을 받으며 이러한 착화합물은 금속 양이온들보다 더 강하게 흡착되므로 가수분해가 잘 일어나는 중금속 일수록 흡착의 선택성이 커지게 된다(Usman, 2008). 본 연구에 사용된 중금속인 Cu 및 Cd의 pKa 값은 각각 7.7 및 9.0이었으며, 전기음성도의 경우, Cu (2.00)가 Cd (1.69)에 비해 높았다(Covelo et al., 2007). Saha 등(2002) 연구결과에 따르면, 복합 중금속 용액에서 각 중금속의 농도가 낮을 때에는 흡착제에 대해 복합용액내의 중금속 모두가 흡착능이 높으나, 각 중금속의 농도가 높을 때에는 흡착제에 대한 각 중금속의 흡착능은 경쟁관계에 의해 중금속이 흡착능이 떨어진다고 보고 하였다. Fontes와 Comes (2003)의 연구결과에 따르면 중금속 복합용액내에 Cu와 Cd가 공존할 경우 Cd의 흡착능은 단일 용액에서의 흡착능에 비해 떨어진다고 보고하였는데, 본 연구결과와 동일한 경향이였다.

또한 Xu 등(2013)의 보고에 따르면 다양한 biocmass(분뇨, 쌀겨, 조류, 떡갈나무 껍질, 소나무 껍질)로 제조된 biochar의

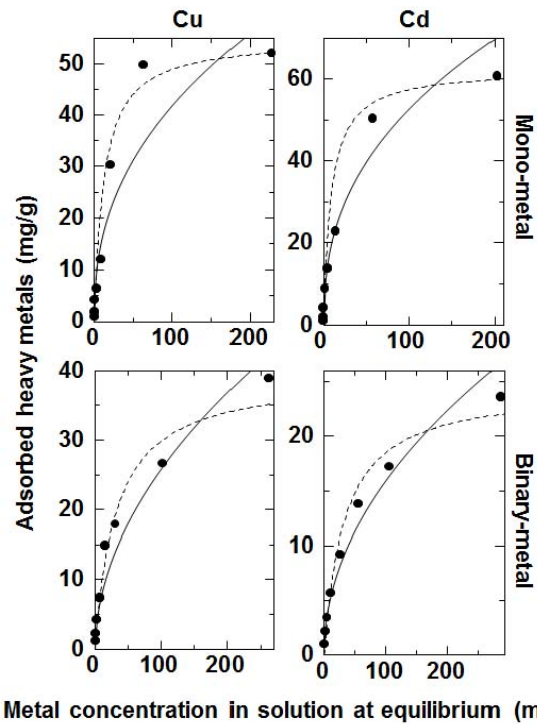


Fig. 5. Experimental and calculated values from the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms for the mono-metal and binary-metal conditions. (●: Experimental data; —: Freundlich equation [equation (2)]; ---: Langmuir equation [equation (3)]).

구리 및 카드뮴 흡착능은 각각 2.48-54.4 mg/g 및 0.34-51.4 mg/g 범위로 분뇨로 제조한 biochar가 가장 높았으며, biochar의 제조원료에 따라 흡착능은 차이가 있었다. 본 시험 재료인 갈대 biochar와 다른 부산물로 제조된 biochar의 구리 및 카드뮴 흡착능을 비교한 결과 갈대 biochar가 다른 부산물 biochar에 비해 높은 흡착능을 보였다.

갈대 biochar에 대한 중금속 흡착능력을 예측하기에 적합한 최적 등온 흡착식을 선정하기 위해 Table 2로부터 도출한 Freundlich와 Langmuir 등온 흡착 일반식을 실제 흡착결과에 적용하였다. 갈대 biochar의 실제 흡착량과 Freundlich와 Langmuir 등온 흡착 일반식을 Fig. 5에 나타내었다. 갈대 biochar의 Cu 및 Cd흡착량은 전반적으로 Langmuir 등온 흡착식이 Freundlich 등온 흡착식에 비해 잘 일치하였다. Lee와 Jang (2004) 및 Choi 등 (2013)의 연구결과에 따르면, 두 등온 흡착식을 비교하면 Langmuir 등온 흡착식의 경우는 표면전하의 영향을 고려하지 못할 뿐만 아니라 그 복잡성으로 인하여 Freundlich 등온 흡착식에 비하여 선호성이 떨어진다. 하지만 Langmuir 등온식은 흡착제의 물리·화학적 특성, 흡착능 및 적용성 등의 인자 등을 포함하고 있다는 이론적인 면에서는 Freundlich 등온 흡착식 보다 더 선호된다고 보고하였다. 몇몇 연구자들의 연구결과도 본 연구결과와 동일한 경향으로 biochar의 중금속에 대한 흡착모델은 Langmuir 등온 흡착식이 Freundlich 등온 흡착식에 비해

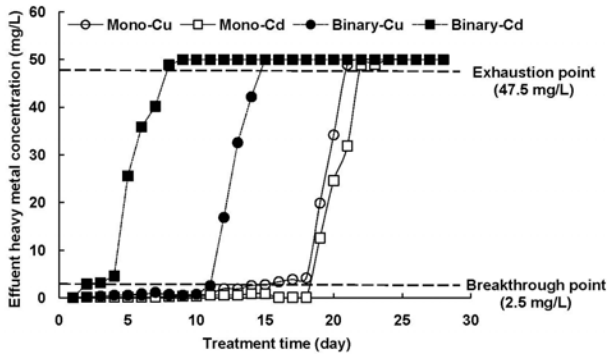


Fig. 6. The breakthrough curves in the mono-metal and binary-metal columns.

일치한다고 보고된 바 있다(Chen *et al.*, 2011; Ding *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2014).

#### Column 실험을 통한 갈대 biochar의 Cu 및 Cd처리경향

Column 실험에서 단일 및 이성분 용액에 대한 biochar의 Cu 및 Cd 처리경향을 조사한 결과는 Fig. 6에서 보는 것과 같다. Column 내에서 Cu 및 Cd의 통과점은 단일 용액에서 각각 14일 및 19일이었으며, 이성분 용액에서는 각각 11일 및 2일이었다. 단일 용액의 경우 Cu 및 Cd 모두 초기에는 안정적인 농도를 보였으나, 이성분 용액에서는 Cu는 초기 10일까지는 안정적인 농도를 보였으나, Cd의 경우는 주입 초기부터 유출되는 농도가 급격하게 증가하였다. Column 내에서 Cu 및 Cd의 포화점은 단일 용액에서 각각 21일 및 22일이었으며, 이성분 용액에서는 각각 15일 및 8일이었다.

이상의 결과를 미루어볼 때, column 실험에서 갈대 biochar의 단일 및 이성분용액에 대한 Cu 및 Cd 처리경향은 단일용액일 때가 이성분 용액일 때 보다 효과적인 처리를 보였으며, 단일용액일 때는 Cd의 제거량이 Cu의 제거량에 비해 높았으나, 이성분 용액일 때는 Cu의 제거량이 Cd의 제거량에 비해 높았다. Xue 등(2012)의 땅콩 껍질을 이용한 biochar의 경쟁흡착에 대한 연구 결과에서도 본 연구결과와 동일한 경향으로 Cu 및 Cd 이성분용액에서 Cu의 제거량이 Cd의 제거량에 비해 높다고 보고된 바 있다.

Column 실험에서 갈대 biochar의 단일 및 이성분용액에 대한 Cu 및 Cd의 최대 흡착능의 결과를 이용하여 이성분 용액에서의 Cu 및 Cd의 저감효율을 비교한 결과 Fig. 7에서 보는 바와 같이 Cd는 77% 감소하였고, Cu는 25% 감소하였다. Cu의 중금속 흡착능력은 batch와 column 실험 모두에서 경쟁흡착시 비슷한 수준으로 흡착능력이 감소되었으나, Cd는 column 실험에서 경쟁흡착시 흡착능력의 감소율이 batch 실험보다 높았다. 이는 column 실험은 batch 실험에 비해 체류시간이 짧아 Cd의 흡착능력이 더 낮아지는 것으로 판단된다. Antoniadis 등(2007)의 연구에서도 경쟁관계의 중금속 용액에서 상대적으로 쉽게 교환되는 중금속은 체류시간이 짧아짐에 흡착능이 감소한다고 보고하였다.

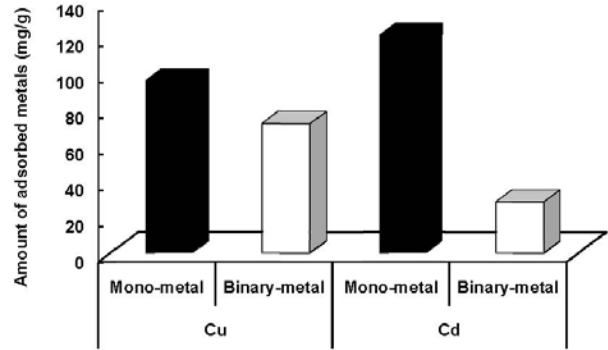


Fig. 7. The amount of adsorbed metals in mono-metal and binary-metal adsorption isotherms for the Cu and Cd by biochar derived from *Phragmites communis* in the column experiment.

## 요약

갈대 biochar의 구리 및 카드뮴에 대한 경쟁흡착특성을 조사하기 위해 인공습지에서 고사된 갈대를 열분해하여 biochar를 제조하고, 제조된 biochar를 batch 및 column 실험에 적용하여 Cu 및 Cd의 단일 및 이성분 용액에서 두 금속 이온간의 경쟁흡착 특성을 조사하였다. Freundlich와 Langmuir 등은 흡착식을 이용하여 갈대 biochar의 단일 및 이성분 용액에 대한 Cu 및 Cd의 흡착능을 조사한 결과 단일 용액에서는 Cd가 Cu에 비해 높았으나, 이성분 용액에서는 Cu가 Cd에 비해 높았다. Batch 및 column 실험에서 갈대 biochar의 단일 및 이성분 용액에서의 Cu 및 Cd의 흡착능의 결과를 이용하여 Cu 및 Cd의 이성분 용액에서의 저감효율을 비교한 결과 batch 실험의 경우 Cd는 61% 감소하였고, Cu는 28% 감소하였으며, column 실험의 경우 Cd는 77% 감소하였고, Cu는 25% 감소하였다. 이상의 결과를 미루어볼 때, Cd는 경쟁 이온이 없는 단일 용액에서는 biochar에 높은 흡착능을 보였으나, 이성분용액에서는 경쟁관계인 Cu에 의해 상대적으로 흡착능이 감소한 것으로 판단된다. 이와 같이 중금속은 경쟁관계인 다른 중금속의 영향으로 인하여 흡착능이 저하되므로, 자연 및 산업으로 배출되는 이성분 이상의 복합중금속 폐수를 처리하기 위한 흡착제에 관한 연구는 각각의 중금속간의 경쟁관계를 우선적으로 검토해야 할 것으로 판단된다.

## Acknowledgment

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2014.

## References

Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., & Ok, Y. S. (2012). Effects of pyrolysis

- temperature on soybean stover and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. *Bioresource Technology*, 118, 536-544.
- Antoniadis, V., McKinley, J. D., & Zuhairi, W. Y. (2007). Single-element and competitive metal mobility measured with column infiltration and batch tests. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 53-60.
- Bohn, H. L., McNeal, B. L., & O'Connor, G. A. (1979). *Soil Chemistry*. John Wiley and Sons, New York.
- Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. (2008). Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5137-5143.
- Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M. B., & Hay, A. G. (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 102(19), 8877-8884.
- Choi, I. W., Seo, D. C., Kang, S. W., Lee, S. G., Seo, Y. J., Lim, B. J., Heo, J. S., & Cho, J. S. (2013). Adsorption characteristics of heavy metals using sesame waste biochar. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 48(1), 8-15.
- Covelo, E. F., Vega, F. A., & Andrade, M. L. (2007). Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials*, 147(3), 852-861.
- Ding, W., Dong, X., Ime, I. M., Gao, B., & Ma, L. Q. (2014). Pyrolytic temperatures impact lead sorption mechanisms by bagasse biochars. *Chemosphere*, 105, 68-74.
- Fontes, M. P. F., & Gomes, P. C. (2003). Simultaneous competitive adsorption of heavy metals by the mineral matrix of tropical soils. *Applied Geochemistry*, 18(6), 795-804.
- Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresource Technology*, 110, 50-56.
- Kang, S. W., Seo, D. C., Choi, I. W., Lee, J. B., Lim, B. J., Park, J. H., Kim, K. S., Kim, S. D., Heo, J. S., & Cho, J. S. (2011). Characteristics of nutrient uptake by water plants in free water surface constructed wetlands for treating non-point source pollution. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(3), 304-309.
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247-1253.
- Kim, D. H., & Yim, S. B. (2012). Removal characteristics of heavy metals in acid wastewater by ceramics using natural zeolite and converter slag. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 34(4), 239-246.
- Kim, S. U., Choi, I. W., Seo, D. C., Han, M. H., Kang, B. H., Heo, J. S., Sohn, B. K., & Cho, J. S. (2005). Biosorption of heavy metal in aqueous solution by heavy metal tolerant microorganism isolated from heavy metal contaminated soil. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24(4), 379-385.
- Kwon, S. I., Hong, S. C., Kim, M. K., Chae, M. J., Kim, W. I., Lee, J. S., & Kang, K. K. (2012). Contamination assessment of water quality and stream sediments affected by mine drainage in the Sambo mine creek. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 31(2), 122-128.
- Lee, S. H., & Jang, J. H. (2004). Preliminary study on the development of phosphorus removal process by converter and furnace slags. *Journal of the Korean Society of Water and Wastewater*, 18(2), 137-144.
- Li, Y., Shao, J., Wang, X., Deng, Y., Yang, H., & Chen, H. (2014). Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption. *Energy & Fuels*, 28(8), 5119-5127.
- McBride, M. B., Martinez, C. E., Topp, E., & Evans, L. (2000). Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application. *Soil Science*, 165(8), 646-656.
- Mohapatra, M., & Anand, S. (2010). Synthesis and applications of nano-structure iron oxides/hydroxides- a review. *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2(8), 127-146.
- Na, C. K., Han, M. Y., & Park, H. J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents [I]. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), 606-616.
- Park, J. H., Seo, D. C., Kim, S. H., Park, M. G., Kang, B. H., Lee, S. W., Lee, S. T., Choi, I. W., & Cho, J. S. (2014). Phosphorus adsorption characteristic of ferronickel and rapid cooling slags. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 33(3), 176-184.
- Saha, U. K., Taniguchi, S., & Sakurai, K. (2002). Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Science Society of*



- America Journal, 66(1), 117-128.
- Say, R., Denizli, A., & Arca, M. Y. (2001). Biosorption of cadmium (II), lead (II) and copper (II) with the filamentous fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Bioresource Technology*, 76(1), 67-70.
- Seo, D. C., Jang, B. I., Jo, I. S., Lim, S. C., Lee, H. J., Cho, J. S., Kim, H. C., & Heo, J. S. (2006a). Selection of optimum water plant in constructed wetland by natural purification method for municipal sewage treatment. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 25(1), 25-33.
- Seo, D. C., Park, M. R., Kwak, N. W., Hwang, H. N., Lee, H. J., Cho, J. S., & Heo, J. S. (2006b). Optimum depth and volume ratio of aerobic to anaerobic bed for development of small-scale sewage treatment apparatus by natural purification method. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 25(1), 14-24.
- Seo, D. C., Yu, K., & DeLaune, R. D. (2008). Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: batch and column experiments. *Chemosphere*, 73(11), 1757-1764.
- Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. *Journal of Hazardous Materials*, 190(1), 432-441.
- Usman, A. R. A. (2008). The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 144(1), 334-343.
- Veeresh, H., Tripathy, S., Chaudhuri, D., Hart, B. R., & Powell, M. A. (2003). Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three soil types of India amended with fly ash and sewage sludge. *Environmental Geology*, 44(3), 363-370.
- Weber, J., & Miller, C. T. (1989). Organic chemical movement over and through soil. Reactions and movement of organic chemical (ed. Sawhney, B. L., Brown, K.), pp. 305-334. Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Xu, X., Cao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., & Gao, B. (2013). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 358-368.
- Xue, Y., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M., Zhang, M., Zimmerman, A. R., & Ro, K. S. (2012). Hydrogen peroxide modification enhances the ability of biochar (hydrochar) produced from hydrothermal carbonization of peanut hull to remove aqueous heavy metals: Batch and column tests. *Chemical Engineering Journal*, 200202, 673-680.
- Yan, G., & Viraraghavan, T. (2001). Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technology*, 78(3), 243-249.