

## NoMix toilet 에서 발생하는 부산물을 이용한 수용액내 (준)중금속 제거 특성 및 가능성 연구

심재홍<sup>1</sup> · 임정묵<sup>2</sup> · 김진원<sup>2</sup> · 김해원<sup>2</sup> · 오병택<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>네브라스카 주립대학 천연자원학부

<sup>2</sup>전북대학교 생명공학부

### A Study of the Removal Characteristics of Heavy Metal(loid)s using by Product from NoMix Toilet and its Characterization

Jaehong Shim<sup>1</sup> · Jeong-Muk Lim<sup>2</sup> · Jin-Won Kim<sup>2</sup> · Hae-Won Kim<sup>2</sup> · Byung-Taek Oh<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>School of Natural Resources, University of Nebraska-Lincoln, USA

<sup>2</sup>Division of Biotechnology, Collage of Environmental and Bioresource Science, Chonbuk National University, Iksan, South Korea

#### ABSTRACT

Struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) and hydroxyapatite ( $HAP, Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ ) precipitation in urine-separating toilets (NoMix toilets) causes severe maintenance problems and also reduce the phosphate and calcium content. Application of urine separating technique and extraction of by-products from human urine is a cost effective technique in waste water treatment. In this study, we extract urine calcite from human urine by batch scale method, using urease producing microbes to trigger the precipitation and calcite formation process. Extracted urine calcite (calcining at 800°C) is a potential adsorbent for removal of heavy metal(loid)s like ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  and  $As^{3+}$ ) along with additional leaching analysis of total nitrogen (T-N), phosphate (T-P) and chemical oxygen demand (COD). The transformations of calcite during synthesis were confirm by characterization using XRD, SEM-EDAX and FT-IR techniques. In additional, the phosphate leaching potential and adsorbate (nitrate) efficiency in aqueous solution was investigated using the calcined-urine calcite. The results indicate that the calcite was effectively remove heavy metal(loid)s lead up to 96.8%. In addition, the adsorption capacity ( $q_e$ ) of calcite was calculated and it was found to be 203.64 Pb, 110.96 Cd, 96.02 Zn, 104.2 As, 149.54 Cu and 162.68 Ni mg/g, respectively. Hence, we suggest that the calcite obtain from the human urine will be a suitable absorbent for heavy metal(loid)s removal from aqueous solution.

**Key words :** NoMix toilet, Heavy metal(loid)s, Urine calcite (UC), Precipitation, Complexation

#### 1. 서 론

산업폐수 및 광산 주변에서 발생하는 중금속으로 인한 환경 오염 문제가 심각하게 대두 되고 있으며, 독성으로 인한 생태계, 동물, 식물 및 인간에게 미치는 영향의 심각성은 이미 많은 연구를 통해 보고된 바 있다. 특히, 문제가 되는 것은 인간에게 미치는 영향으로 중금속의 축적은 이따이따이병, 미나마타병, 피부암 등과 같은 만성질환 등을 야기할 수 있다(Sud et al., 2008). 중금속을 포함한 금속 화합물들은 유기오염 물질들과는 다르게 자연환경에

서 분해가 일어나지 않고 먹이사슬을 통해 인간의 체내에 고농도로 축적될 수 있다. 또한 체내 밖으로 배출되는 것이 어렵기 때문에 여러 지방 자치 단체들에서는 중금속 노출환경 최소화 및 배출원의 관리를 통한 중금속 피해를 효과적으로 관리하고자 노력하고 있다.

토양 및 수계에서 중금속오염 문제 해결을 위한 이전 연구들에서 보고된 처리 기술들로는, 물리화학적 처리방법; 침전, 용매추출, 이온 교환체, 역삼투, 산화환원, 침강, 여과, 전기화학 기술 및 양이온 계면 활성제 이용 등이 있으나 이러한 처리 기술들은 고비용, 높은 에너지 사용

\*Corresponding author : btoh@jbnu.ac.kr

Received : 2015. 7. 14 Reviewed : 2015. 8. 5 Accepted : 2015. 10. 30

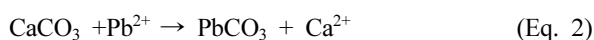
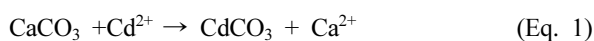
Discussion until : 2016. 4. 30

량 및 전문화된 장비의 사용이 요구되는 단점을 가진다 (Colin et al., 2012). 최근에는 이러한 기존 처리기술의 단점을 효과적으로 보완할 수 있는 다양한 흡착제 소재 개발에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다. 흡착 소재의 이용은 2차오염 물질의 발생 및 폐자원의 흡착소재 개발에 따른 경제적 측면의 많은 이점을 가질 수 있다(Sud et al., 2008). 따라서 본 연구에서는 수계환경에서 중금속 제거에 사용 가능한 흡착 소재개발 방안으로 인노 유래의 urine calcite 매질을 선택하였으며, 이것은 폐기물을 재활용 측면에서 경제적이고 자원의 재순환 가치를 상승시킬 수 있다는 점에서 높은 중요성을 갖는다.

환경부 전국오염조사 보고서(ME., 2010)에 따르면 2010년도 국내 분뇨 발생량은 46,189 m<sup>3</sup>/일로 전체 하수 발생량의 약 0.4%에 해당한다. 인노(Human urine)의 가능성 있는 처리 방안으로 urine-separating toilet(NoMix toilet) system의 중요성이 대두되고 있다. 인노의 특성상 많은 양을 차지하는 질소(N), 인(P) 및 영양물질들로 인해 하수처리장으로 유입 시 상당한 에너지가 요구된다. 또한, 2012년도 이후 해양투기 금지에 따른 하수처리장의 부하량 증가 및 세계적인 인구 증가 결과로 하수 처리에 중요성이 점차 증가하는 추세이다(Kim, 2007). 따라서 본 연구에서는 NoMix toilet system을 통해 회수한 인노를 이용하여 하수처리 부하량 감소 및 효율적인 폐기물 자원화를 위한 가능성 있는 대안에 관한 연구를 진행하였다.

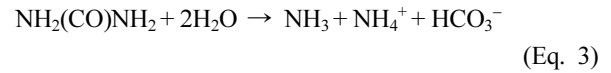
이전에 보고된 연구에서 인노에서 분리된 침전물질의 구성 물질을 분석한 결과 주된 구성물질로는 struvite, calcite, hydroxyapatite(HAP) 등이 알려져 있다(Udert et al., 2003). 또한 이러한 침전물들을 이용한 금속 오염물질 및 잔류 의약 물질의 제거에 관한 연구가 다수 보고된 바 있다(Escher et al., 2006; Pronk et al., 2006).

Calcite의 주요 중금속 제거 메커니즘은, Cd(II), Pb(II)와 같은 2가 양이온 제거에 효율적임이 보고되었으며(Yavuz et al., 2007), 중금속 제거 주요 메커니즘은 다음과 같다(Eq. 1, 2).



또한 미생물들에 의한 enzymatic urea hydrolysis (ureolysis) 생성은 인노에 포함된 urea를 암모니아와 중탄산염으로 분해시키고 pH증가를 야기하며, 침전을 가속화하여 침전물의 생성을 증가시킬 수 있다(Mobley and

Hausinger, 1989). 반응은 다음 아래에 제시된 공식(Eq. 3)과 같다(Udert et al., 2003).



Urine calcite의 활용 방안으로 고분자, 도료 및 의약품의 원료 등 광범한 사용이 가능하며, 건축 폐기물, 갑각류 등 다양한 분리원으로부터 calcite 합성이 이전의 연구들에서 보고된 바 있다(Cölfen and Antonietti, 1998; Lu et al., 2005). 특히 다공성 calcite의 중금속 제거 매질로 이용할 경우 단위면적당 부피증가에 따른 오염물질의 흡착효율 증가를 기대할 수 있다.

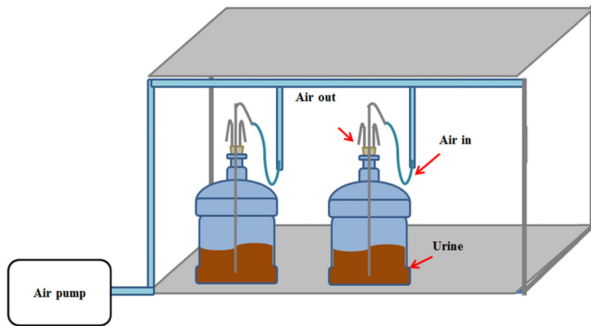
본 연구에서는 인노의 자원화 방안으로써 인노로부터 urine calcite의 회수 및 회수된 매질의 물리화학적 특성 분석, 환경적 영향(T-N, T-P 및 COD)과 중금속 제거 효과 등의 특성을 분석하였다. 전기로를 사용해 고온에서 소성 과정을 거친 다공성의 calcined-urine calcite를 이용하여 다양한 종류의 중금속 제거 가능성과 제거 효율 및 물리화학적 특성 등을 연구하였다. 이러한 연구결과들은 생활 폐기물의 재활용을 통한 자원 순환가치의 상승 및 처리비용의 감소를 유도하고 고효율, 저가의 중금속 제거 매질로 활용할 수 있는 가능성을 제시한다.

최종적으로 본 연구는 고농도 중금속 오염수에 대한 경제성이며 자원 순환형 매질의 개발 및 평가를 목적으로 하고 있다. 이러한 연구를 통하여 자원재순환 가치를 상승시키고 기존 중금속 흡착제의 대안 매질로써 urine calcite의 가능성을 확인하고자 하였다. 또한 추후 지속적인 연구를 통해서 인노를 이용한 새로운 폐기물 자원순환 기술개발을 기대하고 있다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. Urine calcite 합성 및 회수

본 연구에서 urine calcite의 분리원으로 사용된 인노는 연구실에서 자체적으로 제작한 NoMix toilet에서 채취하였으며, 채취된 시료는 최대 10 L 고정식 폭기조(반응기)에 5 L를 투입한 후 상온에서 3주간 연속 폭기 시켰다(Scheme 1). 폭기 과정에서 urine calcite 회수율을 높이기 위해 calcite 생성 촉진 유도효과를 가진 균주를 광산토양으로부터 분리하였다. Urease 활성을 확인하기 위하여 분리된 미생물을 10 mg/L의 phenol red가 첨가된 stuart's urea broth에 배양하고 밝은 분홍색으로 변하는 정도에 따라 미생물을 분리하였고, 최종적으로 *Pseudomonas*



**Scheme. 1.** Schematics of microcosm of batch experiment for synthesization calcite induced by *Pseudomonas* sp. CN1.

sp. CN1 균주를 선별하여 실험에 사용하였다. 본 논문에서 사용한 *Pseudomonas* sp. 균주는 이전 연구에서 urease를 생성하는 것으로 보고된바 있다(Stuart et al., 1945). *Pseudomonas* sp. CN1을 Luria Bertani(LB) broth medium에 24시간 동안 30°C, 180 rpm 조건에서 배양한 후 배양액 5 mL을 접종하였으며, 폭기를 완료한 인노로부터 urine calcite를 회수하기 위하여 원심분리기를 이용하여 6,000 rpm에서 20분간 원심분리하여 탈수시키고 증류수(deionized water)로 3회 세척 후 -80°C에서 동결 건조하여 실험에 사용하였다.

## 2.2. 소성 전후에 따른 T-N, P 용출 및 COD 변화분석

인노에서 추출한 urine calcite의 특성상 수용액내에 노출되었을 때, 높은 농도의 질소(T-N; total nitrogen)와 인(T-P; total phosphorus)이 용출될 수 있어 그 농도를 확인하였다. 매질로부터 용출되는 T-N, T-P의 실험 조건은 다양한 pH 조건(1-9 범위)에서 실시 하였다. 실험 전에 1 M HCl과 1 M NaOH를 사용하여 각각의 pH를 조절하였다. Urine calcite에 흡착되어 있는 질소와 인은 특정 조건이 되었을 때 쉽게 용출되어 나올 수 있기에 urine calcite 1 g을 200 mL의 0.1 M NaOH 용액에 투여 한 후 24시간 동안 반응시키며 질소와 인의 용출을 유도하였다. 반응이 끝난 뒤 용액의 상등액 취하여 0.45 µm 필터로 여과한 후에 다음과 같은 방법으로 정량하였다(Taleb et al., 2008). T-N는 과황산법 분해법을 이용하였으며, T-P는 과황산칼륨 분해법을 이용하여 정량하였다. Urine calcite의 첨가가 수용액의 Total COD(mg/L) 농도 변화에 미치는 영향을 분석을 위해서 commercial calcite와 urine calcite를 deionized water에 각각 50과 200 mg/L 농도로 조절하고 알칼리성 100°C에서 potassium permanganate (KMnO<sub>4</sub>)을 이용한 COD 분석을 실시하였다.

## 2.3. 중금속 제거 효율 평가

본 연구에서 urine calcite와 (준)중금속 제거효율 비교를 위해 사용된 commercial calcite는 Sigma Aldrich korea(Molumod ®Crystal Structures Pre-Assembled model set)로부터 구매하여 사용하였다. 소성 전·후의 urine calcite의 결정학적, 형태학적 특성 및 (준)중금속 흡착에 따른 구성원소의 변화를 확인하기 위하여 scanning electron microscope image와 energy dispersive X-ray spectroscopy(SEM-EDAX, SM-6400, JEOL, Tokyo, Japan) 분석과 X-ray diffractometer(XRD, X'pert Powder, PANalytical, Netherlands) 분석을 실시하였다.

앞서 언급한 다양한 방법으로 urine calcite 특성을 분석한 후, 매질의 수용액 내 (준)중금속 제거능을 평가하기 위해 실험을 진행하였다. 실험에 사용된 오염물질은 비소(As), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb), 아연(Zn)으로 총 6개 (준)중금속 항목에 대하여 제거실험을 실시하였으며, 각각 NaAsO<sub>2</sub>, Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, CuCl<sub>2</sub>, NiSO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>를 사용하여 10,000 mg metal (loid)s/L의 저장 용액(stock solution)을 제조한 후, 모든 실험은 3반복으로 실험을 실시하였다.

Urine calcite의 (준)중금속 제거를 확인하기 위하여 6항목(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)에 대한 실험을 진행하였다. (준)중금속의 농도는 각각 100 mg metal(loid)s/L 조건에서 실험을 진행하였으며, urine calcite는 1 g/L를 기준으로 Erlenmeyer flask에 실험용액 100 mL과 0.1 g씩을 투여하여 실험을 실시하였다. (준)중금속 제거 실험은 상온(25 ± 2°C)에서 교반기를 사용하여 180 rpm 조건에서 진행되었으며, 시료 채취는 12시간 후 1.5 mL을 취하고 원심분리기를 통해 13,000 rpm에서 5분간 원심 분리한 뒤 1 mL의 상등액과 2.5% 질산용액을 1:4로 희석한 후 inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES; Leeman Labs, Inc., Hudson, NH, USA)를 사용하여 (중)중금속의 농도를 분석하였다.

또한, urine calcite의 제거 효율을 평가하기 위하여 commercial calcite를 위와 같은 방법으로 실험을 진행하였다. 본 연구에서 사용한 urine calcite를 800°C에서 6시간 소성시켜 소성 전·후의 urine calcite와 commercial calcite의 (준)중금속 제거경향을 비교하였다. 본 실험에서 사용된 3가지 종류의 calcite는 사진을 통해 형태학적으로 관찰되었다(Fig. 1). 3가지 종류의 calcite의 (준)중금속 제거량을 아래와 같은 식 (Eq. 4)으로 계산하여 비교하였다.

$$q_e = (C_0 - C_e) / mV \quad (\text{Eq. 4})$$

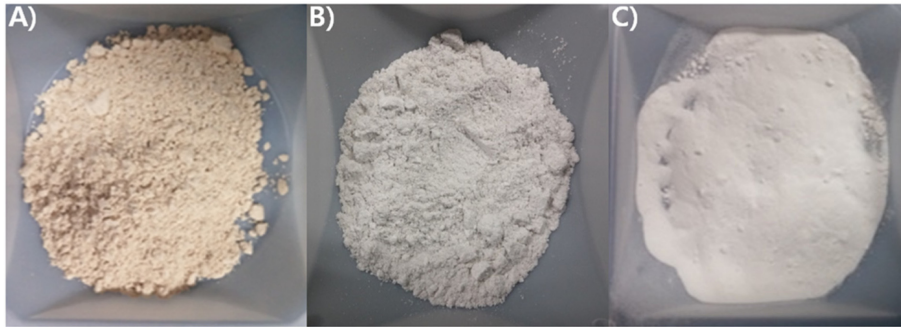


Fig. 1. (A) urine calcite, (B) calcined-urine calcite and (C) chemical calcite.

위의 식에서  $q_e$ (sorption capacity)는 calcite g당 (준)중금속 제거량(mg/g),  $C_0$ 와  $C_e$ 는 각각 반응용액의 초기 중금속 농도 및 처리 후 잔여 중금속 농도(mg/L),  $m$ 은 투여된 calcite의 질량(g),  $V$ 는 반응용액의 부피(L)를 나타낸다.

Urine calcite의 복합 중금속 제거능을 알아보기 위하여 중금속 4개 항목(Cd, Cu, Pb, Zn)에 대한 제거 실험을 진행하였다. 니켈 저장용액( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )을 함께 혼합 시 metal sulfate( $\text{MeSO}_4$ )의 침전반응이 일어남에 따라 복합 실험에서는 니켈을 제외하고 실험을 실시 하였다. 복합 제거실험은 각각의 중금속 농도를 50 mg/L씩 혼합한 실험용액을 사용하였으며, urine calcite를 100 mL당 1 g/L씩 투여하였다. 복합 중금속 제거 실험은 단일실험과 같이 상온( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ )에서 교반기를 사용하여 180 rpm 조건으로 12시간 반응 시킨 후 시료를 분석하였다. 중금속의 분석은 각각의 시료에서 1.5 mL를 채취한 후 원심분리기를 사용하여 13,000 rpm으로 5분간 원심분리 한 후 1 mL의 상등액과 2.5%  $\text{HNO}_3$ 용액을 사용하여 각각 1:4 희석한 후 ICP-AES를 통해 분석하였다.

#### 2.4. Urine calcite 특성분석

중금속 제거 후 매질을 회수하여 urine calcite에 주로 존재하는 관능기 및 중금속 흡착에 관여하는 관능기를 확인하기 위해서 fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR, Spectrum GX, Perkin Elmer, California, USA) 분석을 실시 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Urine내 calcite 생성 메커니즘

Urine을 사용한 calcite의 생성의 메커니즘은 urine에서 urea의 hydrolysis 과정에서 발생하는 ammonium과 bicarbonate에 의해 유도되며, 생성된 ammonium 이온에

의하여 pH가 증가하게 되고 hydrolysis가 끝난 후 urine 내 이온농도의 평형을 이루게 된다. 이러한 반응은 주로 urease enzyme에 의해 촉진되며 enzyme이 아닌 urea hydrolysis는 매우 미미한 정도의 반응성을 보인다고 보고 되었다(Andrews et al., 1984). 더 나아가 urease positive bacteria는 toilet system에 항상 존재하며 토양과 수질 내에 흔하게 존재하고 사람의 장 내부와 요료에서도 쉽게 찾아볼 수 있다(Mobley and Hausinger, 1989).

본 연구에서는 폐광산 주변 토양에서 분리한 미생물 중, urease의 activity가 우수한 *Pseudomonas* sp. CN1 균주를 선발하여 폭기과정에 추가로 접종하고 urine의 hydrolysis의 생성을 통해 calcite의 형성을 촉진시킨 후 매질을 회수하여 실험을 실시 하였다. 생성된 bicarbonate가 urine 내 함유된 calcium 이온과 반응하여  $\text{CaCO}_3$ 형태인 calcite를 형성하여 침전하게 된다. 본 연구에서는 이러한 메커니즘을 통하여 생성된 calcite를 사용하여 실험을 진행하였다.

#### 3.2. 물리적 안정화를 통한 T-N, T-P 및 COD 용출 저감 유도

인노 유래 매질, 화합물 및 부산물질들로부터 수계 내에 유출 가능성이 있는 T-N, T-P 및 COD 등의 2차 오염물질 농도분석, 800°C 소성에 따른 오염 저감효과 분석을 실시하였으며, 결과를 Fig. 2(A)와 Fig. 2(B)에 각각 나타내었다. T-N, T-P는 수계 부영양화의 대표적인 영향 인자로 여겨지며, 비료, 분뇨 및 인노 등의 오염원으로부터 유래됨이 이전의 연구 결과들에서 다수 보고된 바 있다(Logan and Taffs, 2013).

본 연구에서 서로 다른 pH 범위(1-9)에서 인노 유래 매질로부터 용출되는 T-N, T-P의 농도를 각각 분석하였다. 일정시간 동안 urine calcite를 교반 한 후 용액 내 T-N 농도를 분석한 결과, 소성 전 raw urine calcite의 T-N

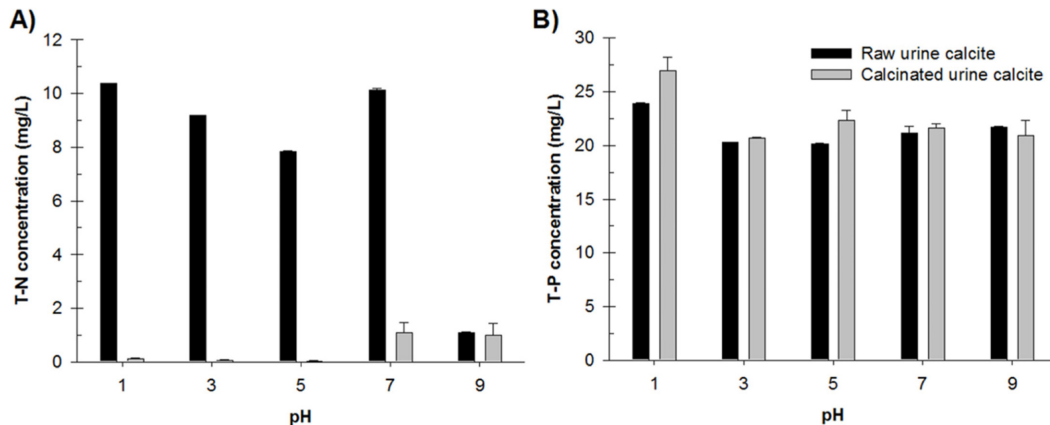


Fig. 2. Releasing of the (A) T-N and (B) T-P from the raw urine calcite and calcined urine calcite at different pH.

농도는 pH 1, 3, 5, 7, 9에서 각각 10.37, 9.18, 7.84, 10.12 mg/L가 용출되는 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 urine calcite의 소성 시 pH 9를 제외한 모든 pH 범위에서 T-N이 검출되지 않거나 상당히 낮은 농도(<0.5 mg/L)로 분석되었다(Fig. 2(A)). 이전에 보고된 연구결과들에 따르면 pyrrolic, pyridinic 등과 같은 질소화합물들의 경우 소성에 의해 화합물의 질소함량이 감소하고 비교적 안정한 형태의 화합물로 전환될 수 있음을 보고한 바 있다 (Stańczyk et al., 1995). Latifian et al.(2014)는 urine calcite에 잔류한 urea, enzymatic hydrolysis 과정에서 발생한 ammonium 및 carbamate 등의 질소화합물들이 200°C 이상에서 소성시 효과적으로 제거될 수 있음을 보고하였다.

pH 9 조건에서는 raw urine calcite로부터 용출된 T-N의 농도가 다른 pH조건에 비해 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 주요 원인으로 외부 환경의 pH 변화에 따른 urine calcite 표면 전하의 변화로 매질에 흡착되어 있던 질소의 용출 혹은 pH 변화로 calcite 생성 과정에서 발생한 주 생성물인 ammonium( $\text{NH}_4^+$ )가 ammonia( $\text{NH}_3$ ) 형태로 변화됨에 따른 영향 등으로 판단된다. 추후 관련 연구를 통하여 pH 변화에 따른 매질로부터 질소 및 영양염 용출에 관한 연구가 필요하다고 사료된다. 반면 T-P에 경우 용출되는 농도는 pH 1에서 소성 전에 비해 증가한 것을 제외하고 모든 범위의 pH에서 비교적 유사한 농도로 확인되었다(Fig. 2(B)). 이를 통해 raw urine calcite의 소성은 T-N의 용출량을 줄여 그 안정성을 증대시키는데 반하여 T-P의 용출에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 추후 urine calcite의 현장 적용 시 용출되는 T-P의 농도를 충분히 고려하여 적용할 필요가 있음을 보여준다.

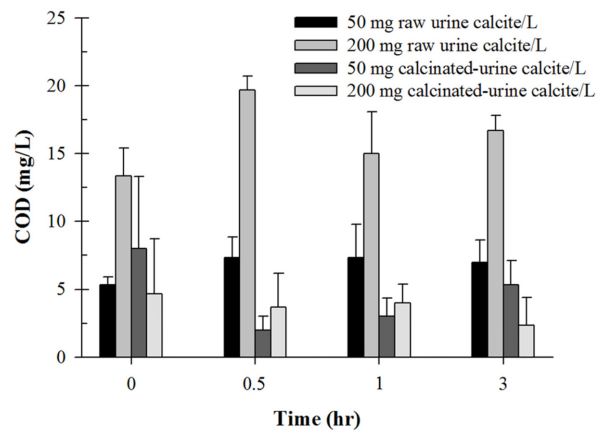


Fig. 3. Effect of COD on the various concentration urine calcite and calcined-urine calcite in aqueous solution.

또한, 소성 전·후에 따른 urine calcite의 수계 내 산화성 물질의 용출 농도를 확인하기 위해 urine calcite의 양을 50과 200 mg/L로 각각 조절하고 시간에 따른 COD 농도 변화를 분석하였다(Fig. 3). 실험결과는 소성에 따른 urine calcite의 COD 농도 감소효과를 분명하게 보여준다. 특히 200 mg/L로 투입된 실험결과에서 최종 반응시간인 3시간때의 농도와 초기 0시간때의 농도를 비교 했을 때 최종적으로 약 50.1% 이상의 감소 효과를 확인 할 수 있었다. 이러한 COD의 감소를 통하여 수계 내 urine calcite의 처리시 소성처리를 사용하여 매질사용 중 발생할 수 있는 2차 오염에 대한 안정성을 높일 수 있을 것으로 예상된다. 이러한 결과는 이전에 Sasaki et al. (2013)에서 보고한 고온에서의 decarbonation 및 Alidoust et al.(2015)에서 보고한 고온에서의 비표면적 증가 현상에 따른 수계 내 산화성 물질의 용출농도 감소로 사료된다.

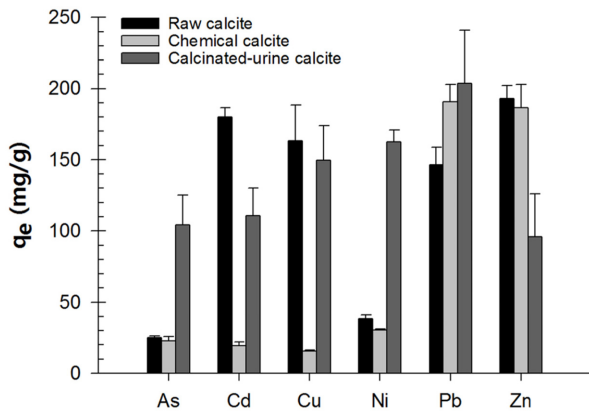


Fig. 4. Maximum heavy metals adsorption capacity of raw urine calcite, chemical calcite and calcinated urine calcite.

### 3.3. 중금속 제거

Urine calcite를 사용하여 (준)중금속(As, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn)에 대하여 제거실험을 진행한 결과, 비소(As), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 니켈(Ni), 납(Pb), 아연(Zn) 에서 각각 25.14, 180.26, 163.38, 38.62, 146.50, 192.89 mg metal(loid)s/g의 제거량을 나타내었다(Fig. 4). 그 중 아연에서 가장 많이 제거되는 것으로 확인되었으며 카드뮴, 구리, 납, 니켈, 비소 순으로 높은 제거량을 나타내었다. 또한 urine calcite의 제거효율을 비교하기 위한 commercial calcite를 사용한 (준)중금속 제거실험 결과 비소, 카드뮴, 구리, 니켈, 납, 아연에서 각각 22.9, 19.6, 15.68, 30.36, 190.73, 186.59 mg metals/g의 제거량을 나타내었다.

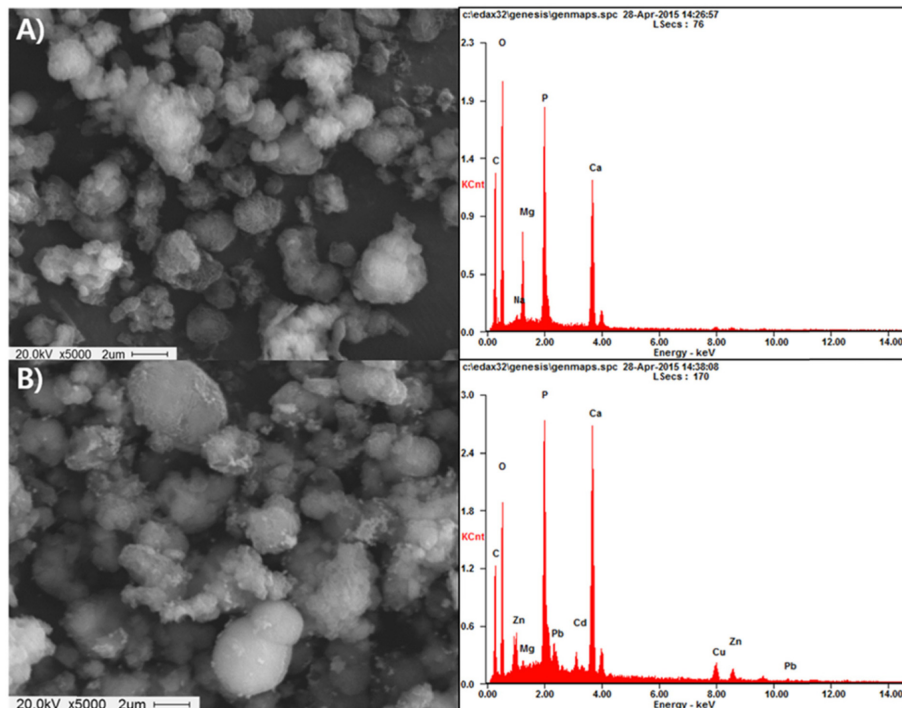
Commercial calcite의 (준)중금속 제거경향은 urine calcite와 다르게 납에서 190 mg Pb/g의 제거량으로 가장 높은 제거량을 나타냈고 아연, 니켈, 비소, 카드뮴, 구리 순으로 높은 제거량을 보였다. 이러한 결과는 납을 제외한 5개 (준)중금속 항목에서 urine calcite가 commercial calcite보다 높은 제거효율을 보여준다. 특히 urine calcite가 commercial calcite에 비하여 구리와 카드뮴에서 약 9 배 정도 높은 제거량을 가진다. 이를 통해 urine calcite가 commercial calcite에 비하여 좀 더 다양한 (준)중금속 처리가 가능함과 더불어 카드뮴과 구리를 제거하는데 좋은 효율을 가질 것으로 예상된다.

또한 urine calcite처리 시 발생하는 2차 오염을 방지하기 위해서 소성을 시킨 urine calcite를 사용하여 (준)중금속들의 제거량을 확인한 결과 비소, 카드뮴, 구리, 니켈, 납, 아연에서 각각 104.2, 110.96, 149.54, 162.68, 203.64, 96.02 mg metal/g을 나타내었다. 소성된 urine calcite의 (준)중금속 제거 경향은 납, 니켈, 구리, 카드뮴,

비소, 아연 순으로 높은 제거량을 나타냈다. 이는 소성시 키기 전의 urine calcite와 상당히 다른 제거 경향을 확인할 수 있는데, urine calcite에서 가장 높은 제거량을 나타내는 아연과 높은 제거량인 카드뮴의 제거량이 크게 감소하는데 반하여 제거가 잘 일어나지 않던 비소, 니켈, 납의 제거량이 증가하는 것으로 확인되었다. 이를 통해 소성시킨 urine calcite의 사용은 urine calcite 처리 시 발생할 수 있는 2차 오염을 줄임은 물론 비소, 니켈, 납의 처리에 좀 더 효율적일 것으로 예상된다. 이러한 소성에 의한 중금속 제거량의 증가는 Wang et al.(2013)에 의하면 dolomite와 calcite의 혼합물을 대기 조성조건에서 800°C로 소성한 결과 mesopores(20 - 40 nm)가 증가하는 것을 확인하였다. 소성시 온도가 공극생성에 중요한 영향을 미치며, 공극 크기(pore size) 및 표면적(BET)이 증가하는 결과를 확인하였다. Calcite와 dolomite 혼합물의 비표면적이 0.9 m<sup>2</sup>/g 인 것에 비해 800°C에서 소성 후 비표면적이 4.6 m<sup>2</sup>/g으로 증가하였다(Sasaki et al., 2013). 이러한 결과는 소성에 따른 매질이 중금속 흡착능을 효과적으로 증가시킬 수 있음을 보여준다. 본 연구에서도 소성 후 urine calcite의 흡착능의 증가됨에 따라 중금속의 제거량이 증가하였을 것으로 사료된다.

Calcite는 기본적으로 CaCO<sub>3</sub>를 기반하는 광물로서 이미 많은 연구에서 이를 사용한 중금속 제거 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 양이온 중금속뿐만 아니라 음이온성 비소인 arsenate(AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)와 arsenite(AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>)까지 그 처리 범위가 넓게 사용되고 있다. Calcite가 이러한 중금속을 제거하는 메커니즘으로는 calcite 표면에 있는 Ca<sup>2+</sup>와 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 전위 결정 이온(potential determining ions)으로 고려되며(Zachara et al., 1993; Madsen, 2001), 2가 양이온인 중금속들은 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 반응하여 결합하게 되고 음이온인 중금속들은 Ca<sup>2+</sup>와 복합물을 형성하여 침전을 통해 제거되게 된다(Sø et al., 2008).

더 나아가, 여러 중금속이 동시에 노출되어 있는 복합 오염수의 처리가능성을 확인하기 위한 카드뮴, 구리, 납, 아연이 혼합된 복합 오염수에 urine calcite, commercial calcite, 소성시킨 urine calcite를 처리한 결과, 다른 종류의 calcite에 비하여 소성을 시키지 않은 urine calcite에서 4가지 중금속 모두 가장 높은 제거량을 나타냈다. 그 중 구리와 납의 제거량이 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다(data not shown). 이러한 결과는 SEM-EDAX (Fig. 5)를 통해 4가지 중금속의 제거가 잘 이루어 지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 앞서 기술한 urine calcite의 T-N, T-P 용출 실험결과에서 nitrate와 phosphate의 용



**Fig. 5.** SEM and EDAX images of (A) unexposed and (B) exposed calcined urine calcite to different type of heavy metal(oids) (As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) in aqueous solution.

출량이 urine calcite의 소성처리에 의해서 현저히 감소되는 것을 확인 할 수 있었다.

이러한 결과는 본 연구에서 사용한 urine calcite의 수계 내 현장 처리 시 nitrate와 phosphate의 용출에 의하여 부영양화와 같은 2차 오염의 원인이 될 수 있지만, 고온 소성 처리를 통한 매질 안정화 유도시 2차 오염을 최소화 함과 동시에 높은 중금속 제거 효율을 기대할 수 있다. 뿐만 아니라 nitrate, phosphate 용출이 일어나는 urine calcite와 식물정화기법(Phytoremediation)을 중금속 오염토양에 복합 처리할 경우, urine calcite의 중금속 제거와 동시에 용출되는 nitrate나 phosphate가 식물의 생장을 촉진시켜 오염토양의 정화 효율을 증대 시킬 수 있을 것으로 사료된다(Wei et al., 2010).

### 3.4. 중금속 제거 효율

본 연구에서 urine calcite에 의한 중금속 제거효율을 평가하기 위하여 이전에 보고된 연구에서 보고된 limestone, amorphous calcium carbonate 및 aragonite 등의 흡착제와 비교한 결과를 Table 1에 나타내었다. 분석결과 urine calcite의 경우 단위질량의 흡착제당 흡착된 중금속의 양(mg/g)이 비교적 높은 것을 확인할 수 있었다. 특히, calcite(García-Sánchez and Alvarez-Ayuso, 2002)

보다 상당히 높은 양의 카드뮴 제거량을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, 아연의 경우에도 비슷하지만 보다 많은 양을 제거할 수 있는 것을 확인 할 수 있었다. aragonite의 경우 urine calcite에 비하여 카드뮴, 납에서 urine calcite에 비하여 상당히 높은 제거량을 나타내었다. 그러나 아연의 제거량은 urine calcite에서 높게 나타났는데 이는  $\text{CaCO}_3$ 의 함량 및 calcite의 원료(source)에 따라 제거 경향이 다르게 나타나는 것으로 보인다. 이에 반하여 amorphous calcium carbonate(Cai et al., 2010)의 납, 니켈의 제거량보다는 상당히 낮은 제거량을 확인할 수 있는데, 이는 amorphous 형태에 의한 영향 및 calcium carbonate의 순도에 따른 영향으로 판단된다. 또한, palygorskite와 sepiolite에 비하여 본 실험에서 사용한 urine calcite의 카드뮴 제거량이 월등히 높게 확인되었다.

이러한 결과를 통해 같은  $\text{CaCO}_3$  광물이라 하더라도 그 원료(source)와 구조 및  $\text{CaCO}_3$  함량에 따라 중금속들에 대한 제거경향이 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 사용한 urine calcite는 사전 연구에서 사용한 limestone이나 calcite에 비하여 높은 효율을 보였으며 광물인 palygorskite, sepiolite보다 중금속 제거에 좀더 효율적인 것을 알 수 있었으나 같은  $\text{CaCO}_3$  광물인 aragonite에 비하여 아연을 제외한 카드뮴과 납에서 낮은

**Table 1.** Comparison of heavy metals adsorption capacity of urine calcite and with that of different calcium carbonate

Reference	Materials	Heavy metal (loid)s	Adsorption capacity (mg/g)
This study	Urine calcite	As	25.14
		Cd	180.26
		Cu	163.38
		Ni	38.62
		Pb	146.50
		Zn	192.89
Aziz et al. (2008)	Limestone	Cd	0.0155
		Cu	0.0126
		Ni	0.0165
		Pb	0.0128
		Zn	0.0130
García-Sánchez and Alvarez-Ayuso. (2002)	Calcite	Cd	16.3
		Zn	185
Cai et al. (2010)	Amorphous calcium carbonate	Pb	1028.21
		Ni	537.2
Shirvani et al. (2006)	Palygorskite		1.0954
	Sepiolite	Cd	5.1797
	Calcite		0.2631
Du et al. (2011)	Aragonite	Cd	501.304
		Pb	656.824
		Zn	0.5533
	Calcite mollusk shells	Cd	118.02
		Pb	1591.296
		Zn	0.5644

효율을 가짐을 알 수 있다. 이는 calcite를 중금속 처리에 적용하고자 할 때, 처리하고자 하는 중금속의 종류와 농도에 따라 적절한 종류의 calcite의 적용이 필요하며 다양한 중금속들이 제거 가능한 urine calcite는 넓은 범위의 중금속 제거에 적용이 가능할 것으로 사료된다. 또한, 단일 중금속 처리뿐만 아니라 복합 중금속 오염수를 동시에 처리하기 위한 흡착제로써의 그 사용가치가 높은 것을 확인하였다.

### 3.5. SEM-EDAX

SEM image와 EDAX 분석을 통해 확인된 urine calcite의 형태 및 구성원소의 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다. SEM image 분석결과 본 연구에서 사용된 urine calcite의 형태는 비결정형의 calcite 즉, 구형의 amorphous calcium carbonate(ACC)가 형성되었음을 보여준다(Fig. 5A). 구형의 비결정형 calcite의 생성은 이전의 연구에서 유기물에 의해 일반적으로 형성된다고 알려져 있다. Wei et al.(2003)에 따르면 magnesium, glutamic acid 및 phosphate와 같은 물질 함유량이 urine calcite 형성에 영

향을 미친다고 보고한 바 있다.

매질에 의한 중금속(카드뮴, 구리, 납, 아연) 흡착 전후에 따른 원소종류 및 함량을 확인하기 위하여 EDAX 분석을 실시한 결과 urine calcite의 주요 성분이 C, O, P, Mg 및 Ca이며, 이러한 원소들은 이전에 보고된 연구결과들에 따르면 일반적으로 urine의 잔류물에서 상당량 존재하고 있음이 확인된 바 있다(Udert et al., 2003). 중금속 흡착에 따른 매질의 SEM image 및 EDAX 결과를 비교하였을 때, 중금속 제거 후 회수된 calcite의 표면에서 납, 카드뮴, 구리 및 아연 등 실험에 사용된 중금속의 존재를 확인하였으며, 이러한 결과는 소성된 urine calcite를 혼합 중금속의 흡착에 효과적으로 적용할 수 있음을 보여준다(Fig. 5B).

### 3.6. XRD 분석

인노에서 분리된 urine calcite를 이용하여 (준)중금속 제거 실험 전, 후 시료의 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 6a는 raw urine calcite의 XRD 분석결과를 보여주며, Fig. 6b는 (준)중금속 반응 전과 후의 calcined urine calcite



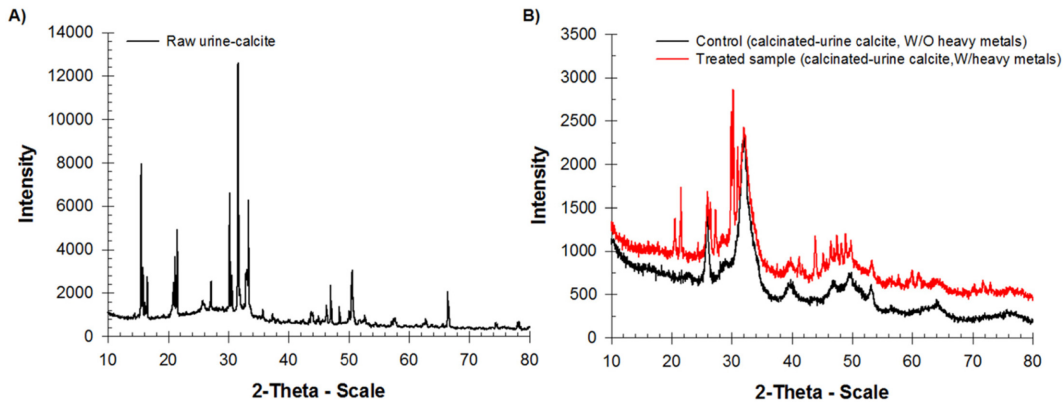


Fig. 6. XRD patterns of (A) raw urine calcite, (B) heavy metal(loid)s (As, Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn) unloaded and loaded calcined urine calcite samples.

에 대한 XRD 결과를 보여준다. Raw urine calcite와 반응 전의 calcined urine calcite를 나타낸 control peak에서 2 theta의 25.8°, 32.2°, 36.9°에서 이전에 Yoshimura et al.(2004)와 Wei et al.(2003)에서 보고 하였던 (012), (104), (110)의 CaCO<sub>3</sub>에 해당하는 것과 유사하였으며, (준)중금속 제거 실험 후 calcined urine calcite에서 21.4°, 30.3°, 31.2°, 43.9° 피크가 확인되었다.

(준)중금속 제거 후 결과에서는 30.3°와 30.3°, 31.2°, 43.9°에서 좁고 뚜렷한 피크를 확인 할 수 있었으며, 이전의 연구 결과들에 따르면 수용액상에 존재하던 Zn<sup>2+</sup>와 Pb<sup>2+</sup>가 calcite와 반응하면서 ZnCO<sub>3</sub>와 PbCO<sub>3</sub>인 결정형태인 침전물을 형성할 수 있음이 알려진 바 있다(Ao et al., 2006; Corbeil, 2004). 또한 Nassrallah-Aboukais et al.(1998)에 따르면 calcite와 용액 내 Cu<sup>2+</sup>가 반응하면 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>이 생성될 수 있으며, XRD 결과는 24.4°에서 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>이 생성되었음을 보여준다. 그러나 Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)(OH)<sub>2</sub>은 피크가 넓고 작은 것으로 보아 결정화가 잘 일어나지 않았음을 확인할 수 있다. Calcite가 용액 내 존재하는 Cd<sup>2+</sup>와 반응할 경우 CdCO<sub>3</sub>이 생성될 수 있으며, 본 연구에서 CdCO<sub>3</sub>의 생성을 보여주는 21.4°(012), 30.3° (104), 43.9°(012), (104), (202) 피크를 확인할 수 있었다(Askarinejad and Morsali, 2008).

Roman-Ross et al.(2006)의 연구에 따르면 수용액상의 비소는 매질 내 Ca<sup>2+</sup>와 반응하여 Ca<sub>3</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>나 CaHAsO<sub>3</sub> 형태로 침전이 일어나게 되며, 일부 비소는 calcite의 크리스탈 구조 안에 갇혀 침전이 일어난다. 위와 같은 메커니즘으로 인해 XRD 결과 상에서, 21.4°와 24.4°에서 Ca-As-O 형태의 뚜렷한 피크를 확인할 수 있었다(Moon et al., 2004). 이러한 결과들을 종합해 보면, 양이온 (준)중금속 들은 대부분 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 결합하여 복합물을 형성하여 제

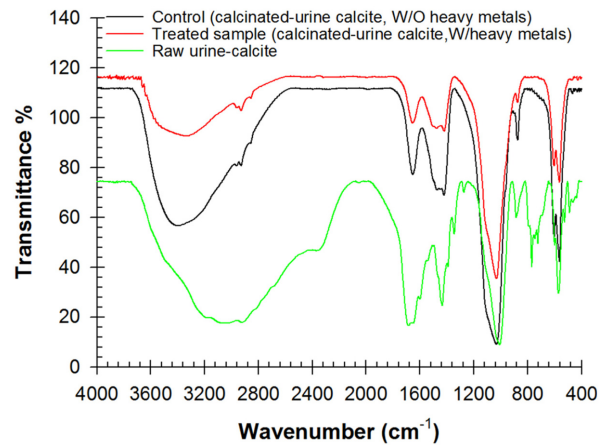


Fig. 7. Influence of calcinations and heavy metals on the FT-IR spectra of urine calcite.

거되는 메커니즘을 가짐을 확인하였으며, 비소(As)의 경우에도 Ca<sup>2+</sup>와 복합물을 형성하는 메커니즘을 통해 제거 되는 것을 확인 하였다.

3.7. FT-IR 분석

FT-IR 분석을 이용하여 raw urine calcite 및 중금속 흡착 전, 후 urine calcite의 표면에 존재하는 관능기의 정성적, 정량적 차이의 변화를 확인하였다(Fig. 7). 분석결과 두 매질 모두 3,396과 3,358 cm<sup>-1</sup> 사이에서 hydroxide (-OH), 2,927 cm<sup>-1</sup>에서 C-H stretch 피크를 확인 하였다 (Tarley and Arruda, 2004). 또한 -COO<sup>-</sup> or C=O(1,655 cm<sup>-1</sup>), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(1,037 cm<sup>-1</sup>), -SH<sub>2</sub> or -PO<sub>4</sub>(563 cm<sup>-1</sup>) 등 calcite 존재하는 관능기를 확인할 수 있었다. Wilson et al.(2010)의 보고에 따르면 human urinary stones, human urine 유래 carbonate mineral 등에서 유사한 관능기가 확인되었다. 특히 이전에 연구들에서 이러한 관능기들이 As,

Ur, Cd 및 Pb와 같은 준(중)금속, 방사성 금속 등의 흡착에 관여함이 보고된 바 있다(Hong et al., 2002; Alexandratos et al., 2007; Marsili et al., 2007). 반면에 control 시료에 비하여 test urine calcite 시료의 transmittance(%) 수치가 상대적으로 낮은 것으로 확인되었는데, Argun and Dursun(2008)에 따르면 FT-IR 분석의 transmittance(%) 수치 차이는 관능기의 정량적인 차이를 보여준다. 이러한 결과는 test 시료 표면에 존재하는 관능기의 수가 control 시료에 비해서 상대적으로 낮으며, 이것은 urine calcite 표면에 존재하는 관능기들에 의해서 중금속이 효과적으로 흡착되었음을 보여준다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 NoMix toilet system으로부터 urine calcite의 회수 및 회수된 매질의 소성을 통한 물리적 안정화처리를 통하여 수용액에서 T-N, T-P, COD 등의 2차 오염물질의 발생 저감을 유도하였다. 또한, 매질을 이용한 중금속 제거율 평가 및 특성 분석을 분석한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. SEM, XRD, FT-IR 등과 같은 기기적 분석 방법과 urine calcite를 이용한 중금속 제거연구를 통하여 고온 소성과정을 통한 매질의 안정화, 흡착 사이트 증가, T-N, COD 등과 같은 2차 오염물질의 농도 저감 및 넓은 pH 범위 적용 가능성 등을 확인하였으며, 추후 urine calcite 합성에 있어서 소성과정이 매질의 가치를 효과적으로 증가시킬 수 있음을 확인하였다.

2. 소성전 urine calcite는 카드뮴, 아연, 구리, 납에서 각각 180.26, 192.89, 163.38, 146.50 mg metal/g의 높은 제거능을 확인할 수 있었다. Commercial calcite에 비하여 구리(Cu)와 카드뮴(Cd)에서 월등히 높은 제거 효율을 보였으며, 소성 후 As 제거에 대한 제거 효율 증가를 확인하였다. 이러한 결과들은 urine calcites는 다양한 중금속 제거가 가능하며, 동시 제거(복합 오염수 처리)에 효율적일 수 있음을 보여준다.

3. 이외에도 인노의 자원화는 다음과 같은 부가적인 효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다. 인노를 이용한 액비화 공정에서 urease 활성 및 식물성장촉진 활성 균주 적용시킴으로써 최종 생성 액비의 기능성 확대할 수 있고, 이후 발생하는 부산물을 오염물질제거 매질로 사용함으로써 인노의 재사용을 증가유도를 통한 폐기물 감소효과와 자원 재순환 이용 효율을 극대화 할 수 있을 것으로 사료된다.

이러한 결과들은 NoMix toilet system에서 발생하는 부산물을 이용하여 수용액 내에 중금속 제거를 효과적으로 제거 할 수 있음을 보여주며, 중금속 흡착제로써 urine calcite의 강점을 확인 할 수 있었다. 또한, 폐기물 재이용을 증가 측면에서 큰 이점을 통한 높은 경제적 효과가 있는 매질임을 확인 하였다. 따라서 추후 urine calcite 매질의 적용 범위를 중금속 오염토양 복원과 표면 개질을 통한 선택적 오염물질 제거에 대한 연구까지 확대함으로써 매질의 가치를 상승시킬 수 있을 것으로 판단된다.

#### References

- Alexandratos, V.G., Elzinga, E.J., and Reeder, R.J., 2007, Arsenate uptake by calcite: macroscopic and spectroscopic characterization of adsorption and incorporation mechanisms, *Geochim. Cos. Ac.*, **71**(17), 4172-4187.
- Alidoust, D., Kawahigashi, M., Yoshizawa, S., Sumida, H., and Watanabe, M., 2015, Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells, *J. Environ. Manage.*, **150**, 103-110.
- Andrews, R.K., Blakeley, R.L., and Zerner, B.U.R.T., 1984, Urea and urease, *Adv. Inorg. Biochem.*, **6**, 245.
- Ao, W., Li, J., Yang, H., Zeng, X., and Ma, X., 2006, Mechanochemical synthesis of zinc oxide nanocrystalline, *Powd. Tech.*, **168**(3), 148-151.
- Argun, M.E. and Dursun, S., 2008, A new approach to modification of natural adsorbent for heavy metal adsorption, *Biore-sour. Technol.*, **99**(7), 2516-2527.
- Askarnejad, A. and Morsali, A., 2008, Syntheses and characterization of CdCO<sub>3</sub> and CdO nanoparticles by using a sonochemical method, *Mater. Lett.*, **62**(3), 478-482.
- Aziz, H.A., Adlan, M.N., and Ariffin, K.S., 2008, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr (III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Biore-sour. Technol.*, **99**(6), 1578-1583.
- Cai, G.B., Zhao, G.X., Wang, X.K., and Yu, S.H., 2010, Synthesis of polyacrylic acid stabilized amorphous calcium carbonate nanoparticles and their application for removal of toxic heavy metal ions in water, *J. Phys. Chem. C.*, **114**(30), 12948-12954.
- Cölfen, H. and Antonietti, M., 1998, Crystal design of calcium carbonate microparticles using double-hydrophilic block copolymers, *Langmuir*, **14**(3), 582-589.
- Colin, V.L., Villegas, L.B., and Abate, C.M., 2012, Indigenous microorganisms as potential bioremediators for environments contaminated with heavy metals, *Inter. Biodeter. Biodegrad.*, **69**, 28-37.

- Corbeil, M.C., 2004, Applications of X-ray diffraction in conservation science and Archaeometry, *Adv. X-ray Anal.*, **47**, 18-29.
- Du, Y., Lian, F., and Zhu, L., 2011, Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells, *Environ. Pollut.*, **159**(7), 1763-1768.
- Escher, B.I., Pronk, W., Suter, M.J.F., and Maurer, M., 2006, Monitoring the removal efficiency of pharmaceuticals and hormones in different treatment processes of source-separated urine with bioassays, *Environ. Sci. Technol.*, **40**(16), 5095-5101.
- García-Sánchez, A. and Alvarez-Ayuso, E., 2002, Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, *Miner. Eng.*, **15**(7), 539-547.
- Hong, S.C., Kim, M.S., and Chung, J.G., 2002, Adsorption characteristics of Pb (II) on calcite-type calcium carbonate by batch and continuous reactors, *J. Ind. Eng. Chem.*, **8**(4), 305-312.
- Kim, K.S., 2007, The present conditions and measures for ocean dumping of livestock excreta wastes in Korea, *J. Kor. Soc. Mar. Environ. Saf.*, **13**(4), 27-35.
- Latifian, M., Holst, O., and Liu, J., 2014, Nitrogen and phosphorus removal from urine by sequential struvite formation and recycling process, *CLEAN-Soil Air Water*, **42**(8), 1157-1161.
- Logan, B. and Taffs, K.H., 2013, Relationship between diatoms and water quality (TN, TP) in sub-tropical east Australian estuaries, *J. Paleolimnol.*, **50**(1), 123-137.
- Lu, C., Qi, L., Cong, H., Wang, X., Yang, J., Yang, L., Zhang, D., Ma, J., and Cao, W., 2005, Synthesis of calcite single crystals with porous surface by templating of polymer latex particles, *Chem. Mater.*, **17**(20), 5218-5224.
- Madsen, L., 2001, Surface charge of calcite, In Encyclopedia of surface and colloid science (ed. P. Somasundaran), MarcelDekker Inc., 4982-4995.
- Marsili, E., Beyenal, H., Palma, L.D., Merli, C., Dohnalkova, A., Amonette, J.E., and Lewandowski, Z., 2007, Uranium immobilization by sulfate-reducing biofilms grown on hematite, dolomite, and calcite, *Environ. Sci. Technol.*, **41**(24), 8349-8354.
- Ministry of Environment (ME), Korea, 2010 Management manual of septic tank for sewage and human feces, *Korea Environ., Clean Assoc.*, 19-422.
- Mobley, H.L.T. and Hausinger, R.P., 1989, Microbial ureases: Significance, regulation, and molecular characterization, *Microbiol. Rev.*, **53**(1), 85-108.
- Moon, D.H., Dermatas, D., and Menounou, N., 2004, Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils, *Sci. Total Environ.*, **330**(1), 171-185.
- Nassrallah-Aboukais, N., Boughriet, A., Laureyns, J., Aboukais, A., Fischer, J.C., Langelin, H.R., and Wartel, M., 1998, Transformation of vaterite into cubic calcite in the presence of copper (II) species, *Chem. Mater.*, **10**(1), 238-243.
- Pronk, W., Palmquist, H., Biebow, M., and Boller, M., 2006, Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine, *Water Res.*, **40**(7), 1405-1412.
- Roman-Ross, G., Cuello, G.J., Turrillas, X., Fernandez-Martinez, A., and Charlet, L., 2006, Arsenite sorption and co-precipitation with calcite, *Chem. Geol.*, **233**(3), 328-336.
- Sasaki, K., Qiu, X., Hosomomi, Y., Moriyama, S., and Hirajima, T., 2013, Effect of natural dolomite calcination temperature on sorption of borate onto calcined products, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **171**, 1-8.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H., Kalbasi, M., Nourbakhsh, F., and Najafi, B., 2006, Sorption of cadmium on palygorskite, sepiolite and calcite: equilibria and organic ligand affected kinetics, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **287**(1), 182-190.
- Sø, H.U., Postma, D., Jakobsen, R., and Larsen, F., 2008, Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite, *Geochim. Cos. Ac.*, **72**(24), 5871-5884.
- Stańczyk, K., Dziembaj, R., Piwowska, Z., and Witkowski, S., 1995, Transformation of nitrogen structures in carbonization of model compounds determined by XPS, *Carbon*, **33**(10), 1383-1392.
- Stuart, C.A., Van Stratum, E., and Rustigian, R., 1945, Further studies on urease production by *Proteus* and related organisms, *J. Bacteriol.*, **49**(5), 437.
- Sud, D., Mahajan, G., and Kaur, M.P., 2008, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions-A review, *Bioresour. Technol.*, **99**(14), 6017-6027.
- Tarley, C.R.T. and Arruda, M.A.Z., 2004, Biosorption of heavy metals using rice milling by-products. Characterisation and application for removal of metals from aqueous effluents, *Chemosphere*, **54**(7), 987-995.
- Taleb, M.F.A., Mahmoud, G.A., Elsigeny, S.M., and Hegazy, E.S.A., 2008, Adsorption and desorption of phosphate and nitrate ions using quaternary (polypropylene-g-N, N-dimethylamino ethylmethacrylate) graft copolymer, *J. Hazard. Mater.*, **159**(2), 372-379.
- Udert, K.M., Larsen, T.A., and Gujer, W., 2003, Biologically induced precipitation in urine-collecting systems, *Water Sci. Technol. Water Supply*, **3**(3), 71-78.
- Wang, R., Li, H., Chang, F., Luo, J., Hanna, M.A., Tan, D., Hu, D., Zhang, Y., Song, B., and Yang, S., 2013, A facile, low-cost route for the preparation of calcined porous calcite and dolomite and their application as heterogeneous catalysts in biodiesel production, *Catal. Sci. Technol.*, **3**(9), 2244-2251.
- Wei, H., Shen, Q., Zhao, Y., Wang, D.J., and Xu, D.F., 2003,

Influence of polyvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite, *J. Cryst. Gr.*, **250**(3), 516-524.

Wei, S., Li, Y., Zhou, Q., Srivastava, M., Chiu, S., Zhan, J., and Sun, T., 2010, Effect of fertilizer amendments on phytoremediation of Cd-contaminated soil by a newly discovered hyperaccumulator *Solanum nigrum* L., *J. Hazard. Mater.*, **176**(1), 269-273

Wilson, E.V., Bushiri, M.J., and Vaidyan, V.K., 2010, Characterization and FTIR spectral studies of human urinary stones from Southern India, *Spectrochim. Acta Pt. A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **77**(2), 442-445.

Yavuz, Ö., Guzel, R., Aydin, F., Tegin, I., and Ziyadanogullari, R., 2007, Removal of cadmium and lead from aqueous solution by calcite, *Pol. J. Environ. Stud.*, **16**, 467.

Yoshimura, M., Sujaridworakun, P., Koh, F., Fujiwara, T., Pongkao, D., and Ahniyaz, A., 2004, Hydrothermal conversion of calcite crystals to hydroxyapatite, *Mater. Sci. Eng. C.*, **24**(4), 521-525.

Zachara, J.M., Cowan, C.E., and Resch, C.T., 1993, Implications to Metal Ion Concentrations in Groundwater, *Metals Groundw.*, 37.