

황기 줄기 바이오차를 활용한 카드뮴과 망간 이온의 제거

최석순[†] · 하정협* · 김승수**

세명대학교 바이오환경공학과, *평택대학교 환경융합시스템학과, **강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과
(2019년 10월 24일 접수, 2019년 11월 6일 심사, 2019년 11월 7일 채택)

Removal of Cadmium and Manganese Ions Utilizing *Astragalus uliginosus* L.-Stem Biochar

Suk Soon Choi[†], Jeong Hyub Ha*, and Seung-Soo Kim**

Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea

*Department of Integrated Environmental Systems, Pyeongtaek University, Pyeongtaek 17869, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea

(Received October 24, 2019; Revised November 6, 2019; Accepted November 7, 2019)

초 록

충북의 북부지역에서 한약재 부산물로서 황기 줄기가 대량 생산되고 있으나, 이러한 부산물들은 특별한 수요처가 없이 밭에 폐기물로 버려지고 있다. 본 연구에서는 이 폐기물을 재활용하고자, 황기 줄기를 사용하여 바이오차를 제조하였다. 이 바이오차를 사용하여 물속에 용해된 카드뮴과 망간 이온의 제거특성을 고찰하였다. 50과 100 mg/L 카드뮴 이온을 처리하기 위하여 흡착 평형 실험이 이루어졌을 때, 카드뮴의 제거효율은 각각 100과 95%를 나타내었다. 또한, 50과 100 mg/L 망간 이온을 제거하기 위하여 5 h의 반응이 이루어졌을 때, 각각 36.1과 37.9 mg/g 최대 흡착량을 얻을 수 있었다. 위의 실험 결과, 카드뮴과 망간 이온의 제거공정에서 황기 줄기 바이오차는 활성탄보다 4배 이상의 흡착량을 나타내었다. 그리고 황기 줄기 바이오차와 활성탄 표면의 화학 구조를 관찰하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 분석한 결과, 황기 줄기 바이오차는 활성탄과 비교하여 산소 함량과 O/C의 비율이 각각 2.1과 2.4배 증가함을 알 수 있었다. 또한, 망간 이온의 제거능력을 향상시키기 위하여 온도 변화에 의한 운전이 이루어졌으며, 45 °C로 4 h에서 흡착 평형에 도달하였으며 50과 100 mg/L 망간 이온은 각각 92, 53%의 제거효율을 나타내었다. 결과적으로 이러한 실험 결과들은 물속에 용해된 카드뮴과 망간 이온을 친환경적이며 경제적으로 처리하는 새로운 제거 기술에 유용하게 사용될 수 있을 것이다.

Abstract

Astragalus uliginosus L.-stems as a by-product of oriental medicine are produced largely in a northern area of Chungbuk province. These by-products do not have any demand and thus usually discarded into the fields as a waste. In this work, a biochar was prepared from the *Astragalus uliginosus* L.-stem waste for recycling. The biochar was used to investigate the removal characteristics of cadmium and manganese ions dissolved in water. When adsorption equilibrium experiments were performed to treat 50 and 100 mg/L of cadmium ions, the removal efficiencies of cadmium were 100 and 95%, respectively. In addition, the maximum of adsorption amount for manganese ions in 5 h at an initial concentration of 50 and 100 mg/L was found to be as 36.1 and 37.9 mg/g, respectively. Based on the experimental results, it was found that the adsorption amount of *Astragalus uliginosus* L.-stem biochar for the removal of both cadmium and manganese ions was four times higher than that of the activated carbon. The surface analysis of both biochar and activated carbon samples using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis showed that the oxygen content and O/C ratio of biochar was 2.1 and 2.4 times higher than that of the activated carbon, respectively. In order to enhance the removal capability of manganese, 50 and 100 mg/L of manganese ions were operated at different temperatures. It was observed that these equilibrium was attained in 4 h under 45 °C and removal efficiencies were 92 and 53%, respectively. Consequently, the experimental results can be utilized as a new removal technology for eco-friendly and economically treating cadmium and manganese ions dissolved in water.

Keywords: *Astragalus uliginosus* L.-Stem, Removal of cadmium and manganese

1. 서 론

중금속은 유기오염 물질과는 달리 생물학적으로 분해가 되지 않고, 안전한 물질로 먹이 사슬을 통하여 축적이 되기 때문에 인간의 건강이나 생태계 위협요인으로 간주되고 있다[1]. 특히 중금속 중에서 카

[†] Corresponding Author: Semyung University,
Department of Biological and Environmental Engineering, Jecheon 27136, Korea
Tel: +82-43-649-1337 e-mail: ssochoi@semyung.ac.kr

드름은 다양한 산업 활동을 통하여 강이나 호수와 같은 수중 시스템에 배출되며, 또한 카드뮴은 높은 이동성과 분해가 어렵기 때문에 잠재적 독성 금속으로 알려졌다[2]. 그리고 카드뮴의 주요 오염은 전기 도금, 제련, 합금제조, 도료, 태양전지 제조 등의 산업 공정에서 배출된다고 알려졌다[3]. 또한 사람들에게 카드뮴의 만성적 노출은 신장 기능 장애를 유발시키며, 긴 반감기를 갖는다고 보고되었다[4,5].

망간은 지구 표면의 금속 원소들 중의 하나이며, 가사와 산업 활동에 사용될 때 문제를 유발시킨다[6]. 또한 망간은 지표수와 지하수에서 모두 발생되지만, 지하수에서 보다 많이 유출된다고 알려졌다[7]. 특히 저농도 망간이 존재할 경우, 물의 변색(갈색 또는 적색), 탁도, 악취, 맛, 수도관에서 침전물 생성 등의 문제가 발생된다[8-10]. 그리고 망간 독성은 주로 신경계이며, 또한 망간 독성 노출 일반적인 증상은 운동 장애, 치매, 불안 장애, 파킨슨병과 유사한 증후군을 포함한다고 알려졌다[11]. 또한, 망간은 주로 철 야금 산업에서 사용되며, 화학, 전기화학, 식품, 제약 분야에서도 이용되며, 망간은 넓은 pH 영역에서 높은 용해성 때문에 오염된 물에서 제거가 어렵다고 알려졌다[11,12].

물속에 용해된 카드뮴과 망간 등의 중금속을 효과적으로 처리하는 방법들에는 역삼투압, 화학적 침전, 이온교환, 전기화학적 처리 등이 알려졌다[13-17]. 이러한 방법들은 높은 에너지 소비와 처리 공정에서 복잡한 과정 및 고가의 설비비와 운전비가 요구된다고 알려졌다[17-19]. 따라서 이러한 단점들을 해결하는 새로운 중금속 제거 처리 방법이 요구되고 있다.

최근에, 다양한 산업과 농업의 폐기물에서 유래 바이오차는 친환경적인 물질로서 많은 연구자들의 관심을 받고 있으며, 온실가스 관리, 폐수 처리, 토양 개선과 폐기물 감축에서와 같은 다양한 환경 분야에서 효과들을 입증되었다[2,20]. 특히, 바이오차는 폐수에서 중금속 제거를 위한 흡착제로서 기존에 일반적으로 사용된 활성탄의 대체제로서 사용될 수 있을 것이기 때문에 폐수처리 분야의 응용에서 뛰어나다고 평가되었다[21,22]. 또한, 바이오차 원료들은 농업에서 유래된 바이오매스와 슬러지 및 고형폐기물로부터 얻을 수 있기에 풍부하고 저비용의 장점들을 가지고 있다고 알려졌다[23-26]. 그리고 최근까지 바이오차를 사용한 연구에서는 소나무 잔유물(껍질, 바늘, 솔방울), 참깨 짚, 쌀 껍질 등의 바이오매스를 이용하여 카드뮴, 구리, 아연, 납, 아연 제거에 관한 연구가 발표되었지만[2,27,28], 아직까지 한약재 부산물에서 유래된 황기 줄기 바이오차를 사용하여, 수중에 존재하는 중금속 제거에 관한 연구는 이루어지지 않았다. 특히, 충북의 북부 지역에서 다량으로 생산과 유통이 이루어지는 황기는 한약재로서 황기 뿌리만 사용되고 있으며, 황기 줄기는 소 사료로 매우 일부만 이용되며, 특별한 수요처가 없이 대부분 밭에 폐기물로 방치되고 있다. 따라서 이러한 한약재 폐기물을 재활용하기 위하여 황기 줄기 바이오차를 새롭게 제조하였으며, 황기 줄기 바이오차와 기존의 활성탄과의 비교 및 수중에 용해된 카드뮴과 망간의 제거효율을 향상시키는 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 실험방법

본 실험에서는 한약재 부산물로서 충북의 제천 지역에서 다량으로 생산되는 황기 줄기를 사용하였다. 이 황기 줄기는 600 °C 온도 조건에서 2 h 동안 750 mL/min 질소 공급 속도로 탄화 공정이 이루어졌다. 또한 탄화 공정에서 얻어진 황기 줄기-바이오차를 800 °C까지 온도를 증가시키고, 2 h 동안 등온의 조건에서 200 mL/min로 질소를 유

입하였다. 그리고 800 °C에서 제조된 황기 줄기-바이오차를 이용하여 1.4 mL/g-char · hr의 증류수를 공급하여 수증기로 활성화 공정을 수행하였다. 또한 활성화 공정에서 제조된 바이오차는 200 mL/min 질소 공급 속도 의하여 냉각 공정이 이루어졌다. 이 냉각 공정 완료 후, 황기 줄기 바이오차를 생산하였다. 또한, 여기서 생산된 biochar 흡착제는 체진동기(Analysette 3, Fritsch Co., Germany)를 사용하여 30 min 동안 45~63 μm 입자 크기로 분리하였다. 이때 분리된 흡착제는 건조기(J-DSA1, Jisico Co., Korea)를 이용하여 45 °C에서 24 h 건조 공정을 수행한 후, 흡착 실험에 사용하였다.

수중에 용해된 카드뮴 수용액을 제조하기 위하여, Cd(NO₃)₂ · 4H₂O (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였다. 카드뮴 수용액은 100 mg/L 표준용액을 제조하였으며, 농도별로 희석하여 실험에 사용하였다. 그리고 망간 수용액은 MnSO₄ · H₂O (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였으며, 이를 증류수로 용해시켜서 농도별로 제조하였다. 또한 일정한 농도로 생물흡착제를 주입하여 250 mL 삼각플라스크에 첨가하였으며, 25 °C와 120 rpm 교반 속도가 이루어지는 shaking incubator (IS-971R, Jeitech Co., Korea)를 사용하여 회분식 공정이 이루어졌다. 이 회분식 공정에 의하여 수중에 용해된 카드뮴과 망간 이온의 제거 실험을 수행하였다. 또한, 위의 실험과 동일한 조건에 의하여 분리 및 건조 공정이 이루어진 활성탄(Handa Carbon Co., Korea)과 황기 줄기 바이오차를 사용하여 수중에 함유된 카드뮴과 망간 이온의 제거효율에 관한 비교 실험을 하였다.

그리고 활성탄과 황기 줄기 바이오차를 사용하여, 수중에 함유된 카드뮴과 망간 이온의 제거효율은 아래 식 (1)로부터 산출하였다[29].

$$(\text{Cd or Mn}) \text{ Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, C₀는 초기 카드뮴 또는 망간 이온 농도(mg/L), C는 흡착이 이루어진 일정한 시간 경과 후 수용액에 함유된 카드뮴 또는 망간 이온 농도(mg/L)이다.

또한, 이 실험에서 황기 줄기 바이오차에 흡착된 카드뮴 또는 망간 이온의 흡착량은 아래와 같은 식 (2)으로부터 계산하였다[30].

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (2)$$

여기서, Q_t는 시간 t에서 황기 줄기 바이오차 또는 활성탄의 단위질량에서 카드뮴 이온 또는 망간 이온의 흡착량(mg/g), C₀는 초기 카드뮴 또는 망간 이온 농도(mg/L), C_t는 흡착 반응이 이루어진 일정한 시간에서 수용액에 남아있는 카드뮴 또는 망간 이온 농도(mg/L), V는 실험에 사용된 수용액 부피(L)이며, M은 황기 줄기 바이오차 또는 활성탄의 질량(g)이다.

2.2. 분석방법

본 실험에서는 진탕반응기를 사용하였으며, 회분식 흡착 반응을 수행하였다. 그리고 일정한 흡착 시간에 맞추어서 시료를 채취하였으며, 채취된 시료는 원심분리기(Micro-12 Hanil, Korea)를 사용하여 4,000 rpm에서 20 min 동안 흡착제와 수용액을 분리하였다. 또한, 분리공정 얻어진 상등액은 0.45 μm micro filter (MFS, Japan)를 사용하여 여과하였으며, 여과액을 사용하여 시료 분석에 사용하였다. 그리고 atomic absorption spectrometer (AAS-6200, Shimadzu, Japan)를 사용하여 시

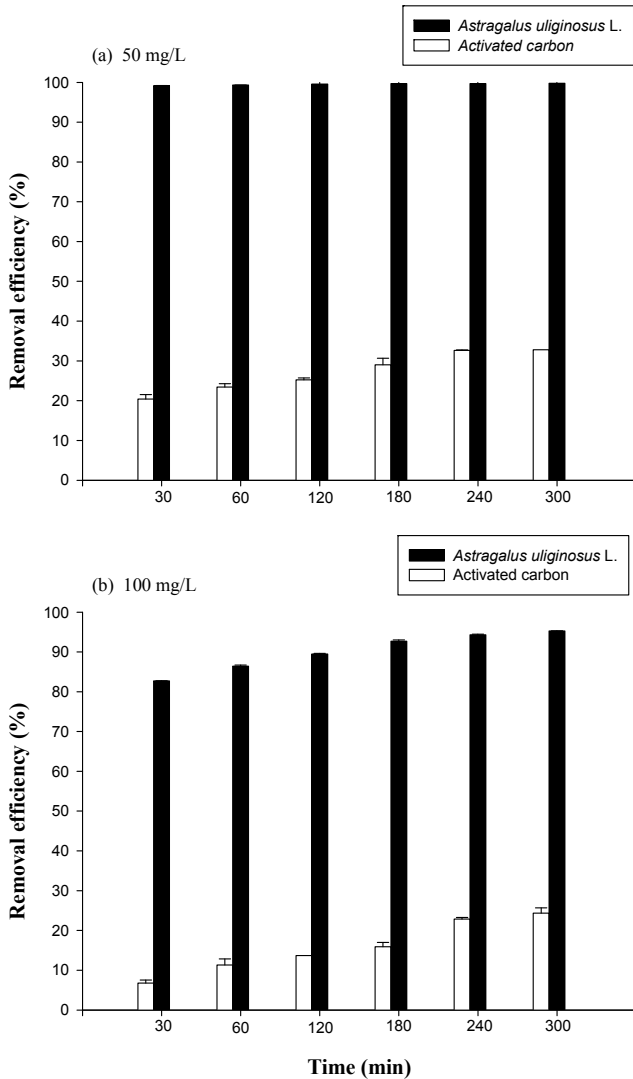


Figure 1. Comparisons of cadmium removal utilizing *Astragalus uliginosus* L.-stem biochar and activated carbon.

료에 용해된 카드뮴과 망간 이온의 농도는 각각 228.8, 279.5 nm 파장에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 충청의 북부지역에서 다량으로 발생하는 한약재 폐기물인 황기 줄기를 재활용하고자 황기 줄기 바이오차를 제조하였으며, 황기 줄기 바이오차와 활성탄을 사용하여 수중에 용해된 카드뮴과 망간 이온의 제거특성에 대하여 살펴보았으며, 이들 중금속의 제거효율 향상에 관한 실험적 고찰이 이루어졌다.

Figure 1에 나타난 것과 같이, 수중에 용해된 50과 100 mg/L 카드뮴 이온을 처리하고자 황기 줄기 바이오차와 활성탄과 비교하여 카드뮴 이온의 제거효율을 살펴보았다. 50 mg/L 카드뮴 이온을 처리하고자 황기 줄기 바이오차를 흡착제를 사용하였을 경우 반응 2 h 흡착 평형에 도달하였으며 100% 제거효율을 나타내었다. 또한 이때 50.0 mg/g의 카드뮴 이온 흡착량을 구할 수 있었으며, 활성탄과 비교하여 카드뮴 이온의 흡착 능력이 4배 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 활성탄

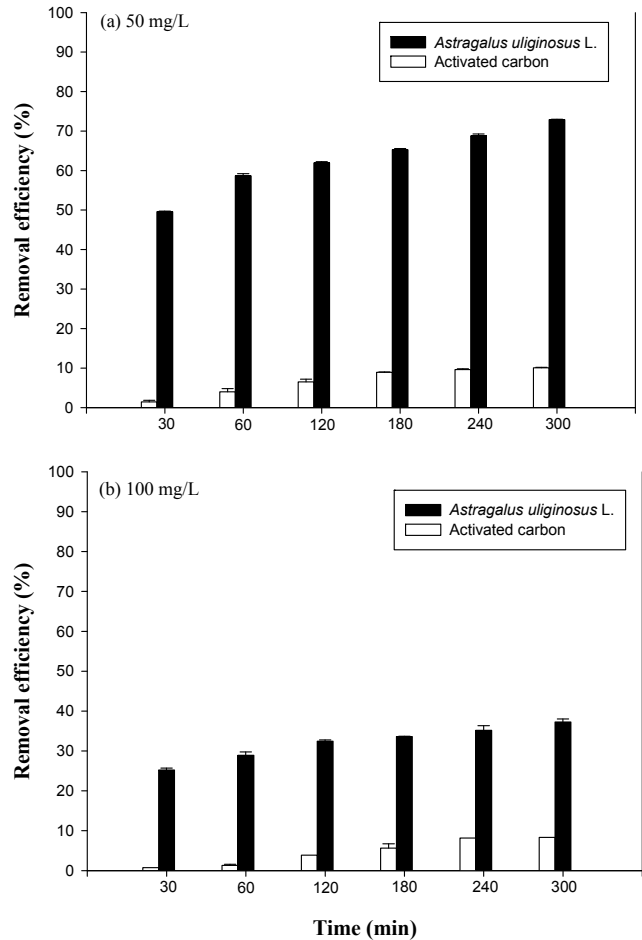


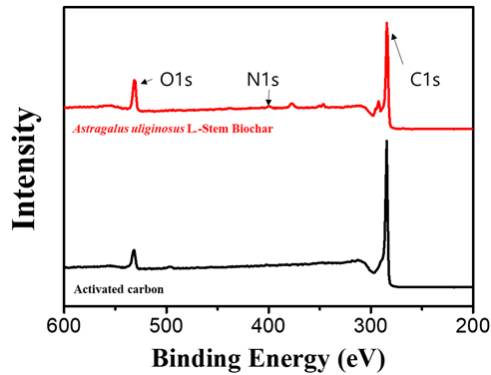
Figure 2. Comparisons of manganese removal utilizing *Astragalus uliginosus* L.-stem biochar and activated carbon.

의 경우 반응 4 h에 흡착 평형을 나타내었으며, 33%의 낮은 제거효율을 도출하였다. 그리고 황기 줄기 바이오차를 이용하여 100 mg/L 카드뮴 이온을 흡착하였을 때, 반응 4 h에서 흡착 평형이 이루어졌으며, 활성탄과 비교하여 카드뮴 이온의 흡착 능력이 4.1배 증가된 96.0 mg/g의 높은 카드뮴 이온 흡착량과 95%의 제거효율을 도출하였다. 따라서 물속에 함유된 50과 100 mg/L 카드뮴 이온을 처리하기 위해서는 기존의 활성탄을 보다는 황기 줄기 바이오차가 매우 높은 제거능력을 나타내는 생물흡착제로 판단되었다.

물속에 함유된 50과 100 mg/L 망간 이온의 제거효율을 파악하고자 황기 줄기 바이오차와 활성탄과의 비교한 실험 결과를 분석하였다. Figure 2(a)에 나타난 것과 같이, 황기 줄기 바이오차는 흡착 시간이 증가할수록 50 mg/L의 망간 제거효율이 높아졌으며, 반응 5 h에 도달하였을 때 73%의 최대 제거효율을 도출하였다. 또한 이때 36.1 mg/g 최대 흡착량이 산출되었으며, 활성탄과 비교하여 망간 이온 흡착 능력이 7.1배 향상됨을 알 수 있었다. 또한 100 mg/L 망간 이온을 제거하기 위하여 황기 줄기 바이오차를 사용하였을 경우, 50 mg/L 망간 흡착 반응과 유사하게 반응시간이 증가할수록 망간 제거효율이 향상되었으며, 반응 5 h에서 37.9 mg/g의 최대 흡착량을 나타내었으며 활성탄과 비교하였을 때 망간 이온의 흡착 능력이 4.5배 향상됨을 나타내었다. 위의 실험 결과들로부터, 수중에 함유된 50와 100 mg/L 망간 이온을 흡착 처리할 경우, 황기 줄기 바이오차가 활성탄과 비교하여

Table 1. XPS Surface Element Analysis of *Astragalus uliginosus* L.-Stem Biochar and Activated Carbon

Samples	C1s	O1s	N1s	O1s/C1s
	Atomic percent (%)	Atomic percent (%)	Atomic percent (%)	(Atomic ratio/%)
Activated carbon	93.0	6.7	0.3	7.2
<i>Astragalus uliginosus</i> L.-stem biochar	84.7	13.8	1.5	16.3

Figure 3. XPS wide scan spectra of activated carbon and *Astragalus uliginosus* L.-stem biochar.

매우 높은 흡착량과 제거효율을 갖는 중금속 제거의 수처리제임을 알 수 있었다.

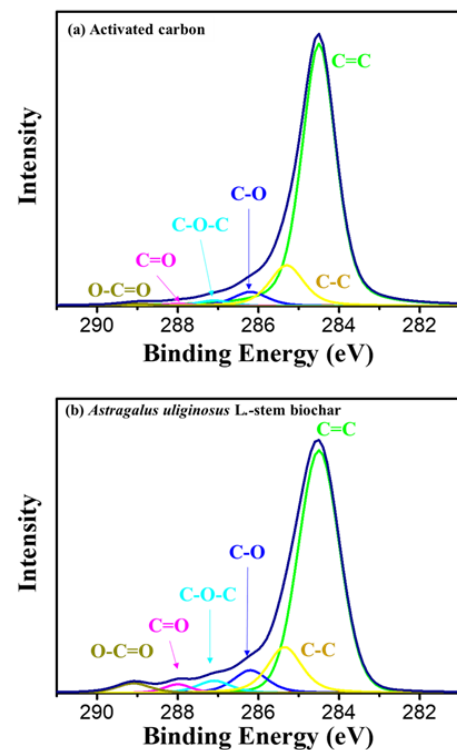
위의 실험 결과로부터, 황기 줄기 바이오차와 활성탄의 표면에서 화학 구조를 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 3과 Table 1에 나타내었다. 수증기로 활성화된 황기 줄기 바이오차와 활성탄 모두 결합에너지 284.5 eV 부근에서 탄소피크가 532 eV 부근에서 산소피크가 그리고 400 eV 부근에서 약한 질소피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Figure 3 참조). 또한, 활성탄의 C1s, O1s 및 N1s 함량은 각각 93, 6.7, 0.3%으로 나타났으며, 황기 줄기 바이오차의 경우에는 C1s, O1s, N1s 함량이 각각 84.7, 13.8, 1.5%으로 도출됨을 알 수 있었다. 이러한 결과로써 황기 줄기 바이오차는 활성탄과 비교하여 산소 함량 함량과 O/C (원소비율)이 각각 2와 2.4배 증가함이 확인되었고, 이러한 산소관능기가 수중에 존재하는 카드뮴과 망간 이온의 흡착능 향상에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 그리고 황기 줄기 바이오차와 활성탄 표면의 화학구조의 변화를 더 상세하게 알아보기 위하여 XPS C1s 피크를 각각의 결합구조를 의미하는 세부 피크별로 분할하여 Figure 4에 나타내었고, Table 2에 결합에너지 및 함량을 나타내었다. 피크의 분할은 아래와 같은 pseudo-Voigt식 (3)에 의해 구해졌으며 F(E)는 에너지 E에서 강도, H는 피크 높이, FWHM은 피크의 반폭값, E₀는 피크의 중심값, S는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율에 관련된 형상 인자를 의미한다[31].

$$F(E) = H \left[(1-S) \exp\left(-\ln(2) \left(\frac{E-E_0}{FWHM}\right)^2\right) + \frac{S}{1 + \left(\frac{E-E_0}{FWHM}\right)^2} \right] \quad (3)$$

황기 줄기 바이오차와 활성탄의 C1s 피크의 결합에너지에 의한 표면 구조는 다음과 같이, C=C (284.5 eV), C-C (285.3 eV), C-O (286.2 eV), C-O-C (287.1 eV), C=O (288.0 eV) 및 O-C=O (289.1 eV)로 나누어서 각각의 함량비를 나타내었다. 그 결과 황기 줄기 바이오차의

Table 2. C1s Peak Parameters of *Astragalus uliginosus* L.-Stem Biochar and Activated Carbon

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)		
		Activated carbon	<i>Astragalus uliginosus</i> L.-stem biochar	
C(1)	C=C	284.5	79.5	71.5
C(2)	C-C	285.3	12.9	13.4
C(3)	C-O	286.2	4.4	6.5
C(4)	C-O-C	287.1	1.7	3.6
C(5)	C=O	288.0	0.7	2.1
C(6)	O-C=O	289.1	0.8	2.9

Figure 4. C1s core level spectra of activated carbon and *Astragalus uliginosus* L.-stem biochar.

C-O-C, C=O, O-C=O 농도(함량)가 활성탄과 비교하였을 때 각각 5.1, 3.0, 3.6배 증가함을 알 수 있었다. 또한, 이와 관련된 carboxyl group, carbonyl group과 같은 관능기가 존재하면 수중에서 중금속의 제거능이 향상된다고 알려져 있다[32,33]. 따라서 본 실험에서 사용된 황기 줄기 바이오차는 활성탄과 비교하여 흡착제 표면에 높은 산소 관능기 함량으로 인하여 수중에 용해된 카드뮴과 망간의 흡착 능력 및 제거효

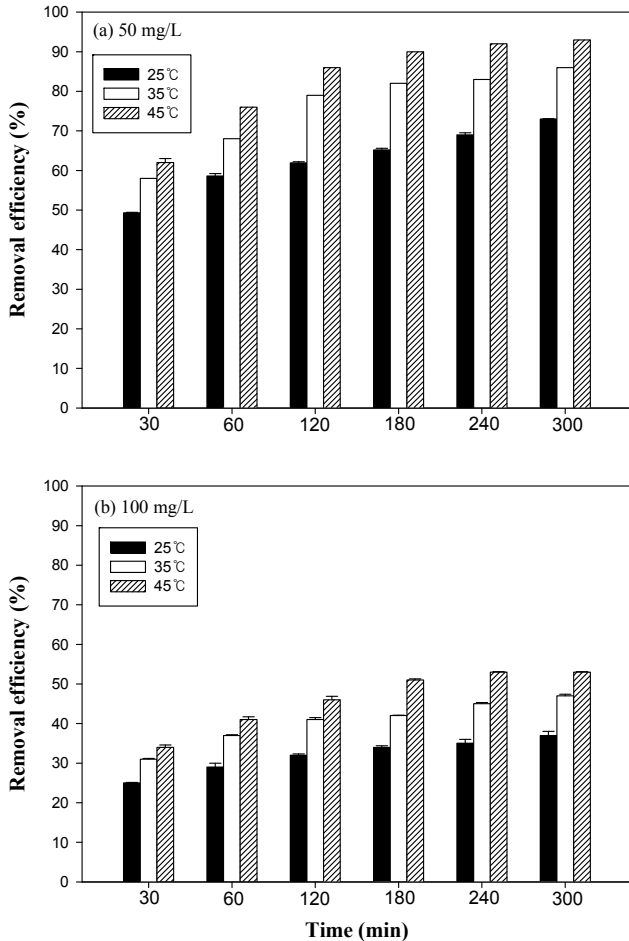


Figure 5. Effect of temperature change on manganese removal utilizing *Astragalus uliginosus* L.-stem biochar.

율을 크게 향상시키는 결과를 나타낸 것으로 판단되었다.

그리고 수중에 함유된 망간 이온의 제거효율을 향상시키고자, 반응조의 온도 변화(25, 35, 45 °C)에 의한 실험 결과를 Figure 5에 나타내었다. 망간 농도(50, 100 mg/L)에 대하여 모두 온도가 높아질수록 점차적으로 흡착 능력이 향상되어 결과적으로 망간의 제거효율이 증가됨을 알 수 있었다. 따라서 온도가 증가할수록 망간의 제거능력이 향상되는 흡착 공정으로부터 본 실험에서는 흡열 반응이 이루어짐을 알 수 있었다. 또한, 50과 100 mg/L의 망간 이온은 흡착 4 h에서 평형에 도달하였으며, 각각 92, 53%의 제거효율을 나타내었다. 따라서 망간의 제거능력을 향상을 위해서는 흡착제 표면에 산 또는 염기의 화학약품 처리에 의한 추가적 공정이 필요함을 알 수 있었다. 이를 위해서는 향후, 황기 줄기 바이오차에 화학적인 개질 실험에 의하여 100 mg/L와 같은 고농도 망간 이온은 흡착제 표면에 화학적인 결합 증가에 의하여 망간 이온의 효율을 향상시키는 보완이 필요하다고 판단되었다.

본 연구의 실험 결과들은 황기 줄기 생산 과정에서 발생하는 한약재 부산물인 황기 줄기를 재활용 기술로 활용하여 새로운 한약재 폐기물 처리 시스템으로 발전시킬 수 있으며, 특히 수중에 용해된 카드뮴과 망간 이온을 매우 경제적이고 친환경적으로 처리하는 중금속 흡착 기술로 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

충북의 북부지역에서 한약재 부산물로서 황기 줄기가 다량으로 생산되고 있으나, 이러한 한약재 폐기물은 특별한 수요처가 없어서 밭에 버려지고 있다. 본 연구에서는 한약재 폐기물을 황기 줄기를 활용하여 바이오차를 제조하였다. 이 바이오차를 사용하여 수중에 용해된 카드뮴과 망간 이온의 제거효율 향상에 대하여 고찰하였다. 50과 100 mg/L 카드뮴 이온을 제거하고자 흡착 평형 실험이 이루어졌을 때, 카드뮴 이온 제거효율은 각각 100과 95%를 나타내었다. 또한, 50과 100 mg/L 망간 이온을 제거하기 위하여 5 h의 반응이 이루어졌을 때, 각각 36.1과 31.1 mg/g 최대 흡착량을 산출하였다. 그리고 위의 실험 결과에서 황기 줄기 바이오차는 활성탄과 비교하여 카드뮴과 망간 이온을 처리하였을 때, 4배 이상의 높은 흡착량을 가지는 생물흡착제임을 알 수 있었다. 또한 황기 줄기 바이오차와 활성탄 표면의 화학 구조를 살펴보고자, XPS를 활용하여 분석한 결과 황기 줄기 바이오차는 활성탄과 비교하여 산소 함량 함량과 O/C의 비율이 각각 2와 2.4배 증가함을 알 수 있었다. 또한 망간 이온의 제거능력을 증가시키고자 온도 변화에 의하여 실험한 결과, 45 °C로 운전하였을 때 50과 100 mg/L의 망간 이온은 흡착 4 h에서 평형에 도달하였으며, 각각 92, 53%의 제거효율을 나타내었다. 그리고 망간의 흡착 능력은 반응조의 온도가 높아질수록 망간의 제거효율이 향상되는 현상을 나타내었으며, 이 온도 실험은 흡열 반응으로 진행됨을 알 수 있었다. 따라서 이러한 실험 결과들은 물속에 용해된 카드뮴과 망간 이온을 친환경적이고 경제적으로 처리하는 중금속 제거 공정 개발에 충분히 적용될 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2019년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

References

1. K.-H. Kim, N.-H. Lee, I.-K. Paik, J.-H. Park, and J.-K. Yang, Characteristics of heavy metal removal from aqueous solution using leather industry by-products, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**(5), 417-426 (2010).
2. J.-H. Park, J. J. Wang, S.-H. Kim, S.-W. Kang, C. Y. Jeong, J.-R. Jeon, K. H. Park, J.-S. Cho, R. D. Delaune, D.-C. Seo, Cadmium adsorption characteristics of biochars derived using various pine tree residues and pyrolysis temperatures, *J. Colloid and Interface Sci.*, **553**, 298-307 (2019).
3. U. Kumar and M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresour. Tech.*, **97**, 104-109 (2006).
4. Y.-H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu, and D. Wu, Adsorption of cadmium(II) from aqueous solution, *Carbon*, **41**, 1057-1062 (2003).
5. F. Fu and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewater: A review, *J. Environ. Manage.*, **92**, 407-418 (2011).
6. N. Esfandiari, B. Nasernejad, and T. Ebai, Removal of Mn(II) from ground water by sugarcane bagasse and activated carbon (a comparative study): Application of response surface methodology (RSM), *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3726-3736 (2014).
7. S. Kouzbou, N. E. Azher, B. Gourich, F. Gros, and C. Vial, and

- Y. Stiriba, Removal of manganese(II) from drinking water by aeration process using airlift reactor, *J. Water Process Eng.*, **16**, 233-239 (2017).
8. J. M. Cerrato, L. P. Reyes, C. N. Alvarado, and A. M. Dietrich, Effect of PVC and iron materials on Mn(II) deposition in drinking water distribution systems, *Water Res.*, **40**, 2720-2726 (2006).
 9. I. Douterelo, R. L. Sharpe, and J. B. Boxall, Influence of hydraulic regimes on bacterial community structure and composition in an experimental drinking water distribution system, *Water Res.*, **47**, 503-516 (2013).
 10. T. L. Gerke, B. J. Little, and J. B. Maynard, Manganese deposition in drinking water distribution systems, *Sci. Total Environ.*, **541**, 184-193 (2016).
 11. D. S. Patil, S. M. Chavan, J. U. K. Oubagaranadin, A review of technologies for manganese removal from wastewaters, *J. Environ. Chem. Eng.*, **4**, 468-487 (2016).
 12. S. M. Bamforth, D. A. C. Manning, I. Singleton, P. L. Younger, and K. L. Johnson, Manganese removal from mie waters-investigating the occurrence and importance of manganese carbonates, *Appl. Geochem.*, **21**, 1274-1287 (2006).
 13. V. K. Gupta, C.K. Jain, I. Ali, M. Sharma, and V. K. Saini, Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *Water Res.*, **37**, 4038-4044 (2003).
 14. X. Xiao, S. Luo, G. Zeng, W. Wei, Y. Wan, L. Chen, H. Guo, Z. Cao, L. Yang, J. Chen, and Q. Xi, Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L., *Bioresour. Technol.*, **101**, 1668-1674 (2010).
 15. H.-S. Shin, C.-H. Lee, Y.-S. Lee, and K.-H. Kang, Removal of Heavy Metal from aqueous solution by a column packed with peat-humin, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **27**(5), 535-541 (2005).
 16. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals, *Water Res.*, **33**(11), 2469-2479 (1999).
 17. F. Fu and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, **52**, 407-418 (2011).
 18. A. Bhatnagar and A. K. Minocha, Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, **76**, 544-548 (2010).
 19. S. S. Choi, Biosorption of copper ions by cycling of *Castanea crenata*, *Appl. Chem. Eng.*, **25**(3), 307-311 (2014).
 20. M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S. S. Lee, Y. S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*, **99**, 19-23 (2014).
 21. J. H. Park, Y. S. Oak, S. H. kim, S. W. Kang, J. S. Cho, J. Heo, R. D. Delaune, and D. C. Seo, Characteristics of biochars derived from fruit tree pruning wastes and their effects on lead adsorption, *Appl. Biol. Chem.*, **58**, 751-760 (2015).
 22. D. kolodynska, J. krukowska, P. Thomas, Comparison of sorption and desorption studies of heavy metal ions from biochar and commercial active carbon, *Chem. Eng. J.*, **307**, 353-363 (2017).
 23. X. Xu, X. Cao, and L. Zhao, Comparison of rice husk and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars, *Chemosphere*, **92**, 955-961 (2013).
 24. H. Lu, W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu, Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanism by sludge-derived biochar, *Water Res.*, **46**, 854-862 (2012).
 25. L. Qian and B. Chen, Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: The effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8759-8768 (2013).
 26. D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, and C. U. J. Pittman, Organic and inorganic contaminants from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review, *Bioresour. Technol.*, **160**, 191-202 (2014).
 27. J.-H. Park, Y. S. Ok, S.-H. Kim, J.-S. Heo, R. D. Delaune, and D.-C. Seo, Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar un aqueous solutions, *Chemosphere*, **142**, 77-83 (2016).
 28. X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, and Z. Yang, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*, **125**, 70-85 (2015).
 29. T. G. Ammari, Utilization of a natural ecosystem bio-waste; levees of *Arundo donax* reed, as a raw material of low-cost eco-bio-sorbent for cadmium removal from aqueous phase, *Ecol. Eng.*, **71**, 466-473 (2014).
 30. Y. H. Kim, J. Y. Park, Y. J. Yoo, and J. W. Kwak, Removal of lead using xanthated marine brown alga, *Undaria pinnatifida*, *Process Biochem.*, **34**, 647-652 (1999).
 31. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Adsorption characteristics of chromium Ion at Low concentration using oxygen-fluorinated activated carbon fibers, *Appl. Chem. Eng.*, **26**(4) (2015).
 32. M. Uchimiya, S. Chang, and K. T. Klasson, Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional group, *J. Hazard. Mater.*, **190**, 432-441 (2011).
 33. H. Li, X. Dong, E. B. D. Silva, L. M. D. Oliveira, Y. Chen, and L. Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, **178**, 466-478 (2017).