

소나무 수피 바이오차를 이용한 수중에서 망간의 제거능력 향상

김민지 · 최정훈* · 최태령** · 최석순***,† · 이정협**** · 이영석*****,†

충남대학교 탄소융복합기술연구소, *에이치플러스에코, **세명대학교 환경안전시스템공학과,
세명대학교 바이오환경공학과, *평택대학교 환경융합시스템학과, *****충남대학교 응용화학공학과
(2020년 8월 15일 접수, 2020년 8월 26일 수정, 2020년 9월 1일 채택)

Enhancement of Manganese Removal Ability from Water Phase Using Biochar of *Prinus densiflora* Bark

Min-Ji Kim, Jung Hoon Choi*, Tae Ryeong Choi**, Suk Soon Choi***,†,
Jeong Hyub Ha****, and Young-Seak Lee*****,†

Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

*H-Pluseco Co., Ltd, Seoul 05610, Korea

**Department of Environment Safety System Engineering, Semyung University, Jecheon 27236, Korea

***Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27236, Korea

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

*****Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received August 15, 2020; Revised August 26, 2020; Accepted September 1, 2020)

초 록

수중에 함유된 망간 이온은 인체에 독성 물질로 작용하며, 또한 신경계에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 망간은 넓은 pH 영역에서 높은 용해성으로 인하여, 망간 제거가 어렵기 때문에 이를 효과적으로 처리하는 연구가 필요하다. 본 연구에서 소나무 수피 바이오차를 과산화수소로 화학적으로 개질하였고, 개질된 흡착제는 수중에서의 망간 이온 제거에 사용되었다. 개질된 흡착제는 망간이온 5, 10 mg/L 조건에서 각각 82.1, 56.2%의 높은 제거능력을 나타내었다. 또한 망간 농도 변화에 의한 흡착 데이터로부터 이론식에 적용하여 분석하였다. 그 결과 망간 이온의 흡착 거동은 Freundlich 보다는 Langmuir 모델에 잘 부합하였으며 또한, 동력학적 고찰에 의하면 유사 2차 반응식 (pseudo-second order kinetic model)이 더욱 적합함을 알 수 있었다. 그리고 Gibbs 자유에너지 변화에서는 흡착 반응의 온도가 증가할수록 자발성이 보다 더 잘 이루어진다는 것을 도출하였다. 결과적으로 이러한 실험 결과들은 수중에 함유된 망간 이온을 효과적으로 제거하는 수처리 기술로 사용될 수 있을 것이다.

Abstract

Manganese ions contained in water phase are acting as a toxic substance in the human body and also known to affect the nervous system. In particular, effective treatment technology is required since manganese removal is difficult due to its high solubility in a wide pH range. In this study, *Prinus densiflora* bark was chemically modified with hydrogen peroxide, and the modified adsorbent was used for removing manganese ions in an aqueous solution. The modified adsorbent showed high removal capacity of 82.1 and 56.2%, respectively, at conditions of 5 and 10 mg/L manganese ions. Also, the adsorption isotherm from the data was applied to the theoretical equation. As a result, the adsorption behavior of manganese ions was better suited to the Langmuir than Freundlich model, and it was also found from kinematics that the pseudo-second order kinetic model was more suitable. In addition, the changes of Gibbs free energy indicated that the adsorption reaction became more spontaneously with increasing temperature. Consequently, these experimental results may be used as a water treatment technology which can efficiently treat manganese ions contained in water.

Keywords: Manganese removal, Biochar of *Prinus densiflora* bark

† Corresponding Author: S. S. Choi: Semyung University, Department of Biological and Environmental Engineering, Jecheon 27136, Republic of Korea; Y.-S. Lee: Chungnam National University, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: S. S. Choi: +82-43-649-1337; Y.-S. Lee: +82-42-821-7007
e-mail: S. S. Choi: sschoi@semyung.ac.kr; Y.-S. Lee: youngslee@cnu.ac.kr

1. 서 론

최근 급속한 산업발달로 인해 수환경으로 유입되는 중금속의 양이 증가하는 추세에 있어 중금속 처리기술에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다[1-3]. 환경 중에서 중금속은 생물권을 순환하며 먹이연쇄를

통해 인간에게 이동하는 것으로 알려져 있다[4,5]. 중금속은 유기오염 물질과 달리 생분해성이 없어 인체에 미량이라도 축적되는 경우에는 장기간에 걸쳐 부작용을 유발하게 된다[6]. 체내에 들어온 중금속은 쉽게 배설되지 않으며 생물학적 반감기도 매우 길기 때문에 축적량은 점차 증가하게 된다. 망간 독성의 주된 표적은 신경계이며, 독성 노출의 일반적인 증상은 운동장애, 치매, 불안장애, 가면양얼굴, 망간중독, 파킨슨 병과 유사한 증후군을 포함한다[7].

그리고 망간은 광산배수에서 주로 배출되며, 배출되는 망간 농도는 2.6~3 mg/L에 이른다고 알려졌다[8]. 지금까지 이온 교환, 흡착, 역삼투, 화학 침전, 초미세 여과 및 산화 등 지하수에서 망간 및 중금속을 제거하기 위한 여러 가지 처리 방법이 개발되어 왔으나[9,10], 이러한 기존의 방법은 일반적으로 비용이 많이 들고 대규모이며 복잡하고 유해한 부산물을 생성할 수 있다는 단점이 있다. 이 중에서 흡착법은 수용액에서 중금속을 제거하기 위한 효율적이고 환경 친화적인 기술로 밝혀졌다[10]. 최근 오염물질 제거를 위한 연구에 바이오차를 흡착제로 사용한 연구가 이루어졌으나, 현재까지는 소나무 수피 기반 바이오차를 활용하여, 수중에 함유된 망간을 제거하는 연구는 이루어지지 않았다. 특히, 소나무 수피는 현재 강원도 북부의 산림지역에서 다량의 임목폐기물로 방치되기 때문에 이를 효과적으로 처리하는 기술이 시급히 요구되고 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 폐기물을 재활용하여 소나무 수피 기반의 바이오차를 제조하였으며, 이를 사용하여 수중에 존재하는 망간 이온에 대한 흡착 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구는 강원도 지역에서 발생하는 목질계 바이오매스인 소나무 수피를 사용하였다. 망간 수용액을 제조하기 위하여 $MnSO_4 \cdot H_2O$ (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였으며, 흡착제 표면개질용 시약으로는 H_2O_2 (Junsei Chemical Co., Japan)를 이용하여 화학적 개질을 실시하였다.

2.2. 바이오차 제조 및 화학적 개질

건조된 소나무 수피를 500 °C에서 1 h 동안(승온조건: 5 °C/min) 질소 분위기에서 열처리하여 바이오차를 제조하였다. 제조된 소나무 수피 바이오차는 상온까지 냉각하고 체진동기를 이용하여 20 min 동안 45~63 µm 입자 크기로 분리하였다. 최종적으로 분리된 소나무 수피 바이오차는 건조기(J-DSA1, Jisico Co., Korea)를 이용하여 45 °C을 24 h 동안 건조하여 실험에 사용하였다. 또한, 소나무 수피 바이오차와 동일한 크기로 분리 및 건조된 활성탄(Handa Carbon Co., Korea)을 사용하여 수중에 함유된 망간 이온의 제거 능력을 비교하였다.

망간 이온의 흡착효율을 향상시키기 위하여 30% 과산화수소를 사용하여 60 °C의 진탕반응조에서 150 rpm으로 6 h 교반하여 화학적 개질반응을 수행하였다. 개질된 바이오차는 여과공정을 수행하고 105 °C에서 24 h 동안 충분히 건조한 후 실험에 사용하였다.

2.3. 미처리 및 개질된 바이오차의 망간 흡착 평가

본 실험에서는 회분식 실험에 의하여 수중에 함유된 망간의 흡착 반응이 이루어진 시료를 일정한 시간 간격으로 시료를 채취한 후, 원심분리기(Micro-12 Hanil Co., Korea)를 사용하여 5000 rpm에서 15 min 조건으로 고액분리 공정을 수행하였다. 이때 얻어진 상등액은

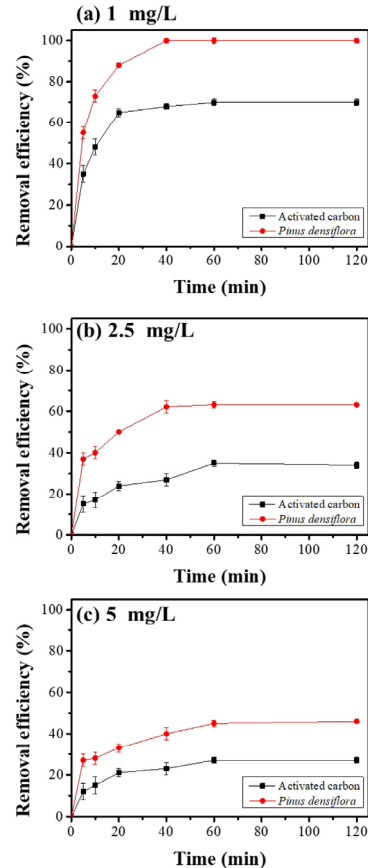


Figure 1. Comparisons of manganese ion removal by using activated carbon and *Pinus densiflora* biochar.

0.45 µm micro filter (ADVANTEC, Japan)를 사용하여 여과한 후 Automatic Adsorption Spectrophotometer (AA-7000, Shimadzu, Japan)을 이용하여 279.5 nm의 파장에서 망간 이온 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소나무 수피 바이오차와 활성탄을 이용한 망간 이온의 제거

수중에 함유된 망간 이온의 농도(2.5~5.0 mg/L)에 따른 소나무 수피 바이오차와 활성탄과의 제거효율을 비교한 실험한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 소나무 수피 바이오차를 이용한 흡착 반응에서는 1 mg/L 망간 이온은 40 min에 흡착 평형상태에 도달하였으며, 0.41 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 그러나 활성탄을 이용한 반응에서는 40 min에 동일하게 흡착 평형상태에 도달하였지만 0.29 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 이 실험 결과, 소나무 수피 바이오차가 활성탄과 비교하여 1.4배의 높은 흡착량을 나타내면서, 망간 이온이 100% 제거됨을 알 수 있었다. 또한, 2.5 mg/L 망간 이온을 흡착 처리하였을 때 소나무 수피 바이오차는 60 min에서 흡착 평형상태에 도달하였으며 0.65 mg/g의 흡착량을 나타내었으며, 활성탄을 사용한 경우에서도 60 min 경과하였을 때 흡착 평형상태에 도달하였으며, 흡착량 0.36 mg/g을 도출하였다. 이 결과를 통하여 소나무 수피 바이오차가 활성탄과 비교하여 1.8배 높은 흡착량을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 5 mg/L 망간 이온의 흡착 실험에서 소나무 수피 바이오차는 60 min 경과하였을 때 흡착 평형상태에 도달하였으며 0.94 mg/g의 흡착량을 나

Table 1. Pseudo First order and Pseudo Second Order Kinetic Model Parameters of Adsorption of Manganese ion by *Pinus densiflora* Biochar and Modified *Pinus densiflora* Biochar

Conc. (mg/L)	Adsorbent	Pseudo-first order			Pseudo-second order			q _e exp (mg/g)
		q _e (mg/g)	k ₁ (1/min)	r ²	q _e (mg/g)	k ₅ (g/mg · min)	r ²	
2.5	<i>Pinus densiflora</i> biochar	0.418	0.054	0.977	0.700	0.225	0.993	0.659
	Modified <i>Pinus densiflora</i> biochar	0.573	0.090	0.959	1.068	0.272	0.995	1.006
5	<i>Pinus densiflora</i> biochar	0.649	0.046	0.965	1.007	0.125	0.990	0.948
	Modified <i>Pinus densiflora</i> biochar	1.042	0.088	0.962	1.783	0.132	0.993	1.650

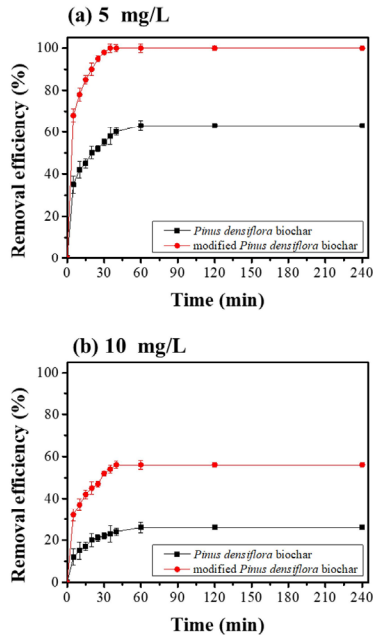


Figure 2. Removal of manganese using *Pinus densiflora* biochar and modified *Pinus densiflora* biochar.

타내었지만, 활성탄을 이용한 경우에는 0.61 mg/g의 흡착량을 나타내었다. 결과적으로 소나무 수피 바이오차가 활성탄과 비교하여 망간 이온의 흡착능력이 우수함을 알 수 있었다.

그리고 소나무 수피 바이오차의 망간 이온 제거효율을 보다 향상시키고자 과산화수소를 사용하여 소나무 수피 바이오차 표면에 화학적 개질을 실시하였고, 개질된 소나무 수피에 망간 이온의 흡착 특성을 고찰하였다. 개질된 소나무 수피 바이오차를 이용하여 수중에 함유된 5, 10 mg/L 망간 이온 제거효율을 Figure 2에 나타내었다. 이 실험의 분석 결과, 5 mg/L 망간 이온의 제거의 경우 미처리 소나무 수피 바이오차는 60 min에 흡착 평형을 이루었으며 제거 효율은 45.8%를 나타내었으나, 개질된 소나무 수피 바이오차는 35 min에 흡착 평형에 도달하였으며, 82.13%의 제거효율을 나타내었다. 개질된 소나무 수피 바이오차는 미처리 소나무 수피 바이오차와 비교하여 망간 이온 제거 효율이 1.8배 증가함을 알 수 있었다. 또한 10 mg/L 망간 이온의 제거의 경우 미처리 소나무 수피 바이오차는 120 min에 흡착 평형을 이루었으며, 제거 효율은 28.17%의 제거 효율을 나타내었고, 개질된 소나무 수피 바이오차는 40 min에 흡착 평형에 도달하였고 제거 효율은 56.2%를 나타내어 미처리 바이오차와 비교하여 약 2.0배 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 과산화수소를 이용한 표면 개질 반응에서 소나무 수피 바이오차 표면에 산소 함유 관능기를 증가시키고, 특히

수중 중금속 제거에 영향을 미친다고 알려져 있는 카르복실기 증가로 인하여 망간 이온 제거 능력이 향상된 것으로 판단되었다[11-13].

3.2. 망간 흡착에 관한 동역학적 특성 및 내부확산 모델

유사 1차 반응속도식은 1898년 Lagergren에 의해 흡착제와 피흡착제 간에 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었으며, 흡착제와 피흡착제의 흡착 속도에 관한 것이다. 또한, 수용액상의 용해제로부터 용질의 흡착과정을 파악하기 위하여 가장 널리 사용되는 속도식 중 하나이며[14], 이것은 Lagergren의 유사 1차 반응속도식으로 아래와 같다[15].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_{ad}}{2.303}t \tag{1}$$

식 (1)에서 q_e는 흡착제에 흡착된 흡착질의 평형 흡착량(mg/g), q_t는 반응시간 t에서 흡착제에 흡착된 흡착질의 흡착량(mg/g), K_{ad}는 1차 반응속도 상수(1/min), t는 반응시간(min)이다.

유사 2차 반응 속도식은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며, Ho와 McKay (1998)에 의해 제안되었다. 이 모델은 흡착이 2차 화학 흡착을 따르고 전체 농도 범위에서의 작용을 예측한다는 가정에 기초하며[16], 평형 흡착량, 반응 상수 및 초기 흡착속도를 구할 수 있는 장점이 있어 실험결과 해석에 많이 이용되고 있다[17]. 이 모델은 다음 식과 같이 표현되며, 식 (2)에서 k₂는 2차 반응속도 상수(g/mg · min)를 나타내었다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \tag{2}$$

개질하지 않은 소나무 수피 바이오차와 개질된 바이오차의 흡착 반응 기작(mechanism)을 조사하기 위하여 유사 1차 반응속도식과 유사 2차 반응속도식에 적용하여 고찰하였다. 망간 이온의 농도 변화 2.5, 5 mg/L 조건에서 실험한 결과를 각각 (1), (2)식에 대입하여 Table 1에 나타내었다. 이때 망간 이온의 농도가 2.5 mg/L일 경우 미처리 소나무 수피 바이오차와 개질된 바이오차의 대하여 유사 2차 반응식의 상관 계수(r²)을 비교하면 각각 0.993과 0.995를 나타내었다. 그리고 미처리 소나무 수피 바이오차 및 개질된 바이오차의 대하여 유사 1차 반응속도식 상관계수(r²)을 비교하면 각각 0.977과 0.959를 도출하였다. 그리고 망간 이온의 농도가 5 mg/L일 경우에서도 미처리 소나무 수피 바이오차와 개질된 바이오차의 대하여 상관계수(r²)를 비교 고찰한 결과, 본 실험 결과는 유사 2차 반응속도식에서 보다 높은 적합도를 나타내었다. 따라서 미처리 및 개질된 바이오차의 망간 이온(2.5, 5 mg/L) 흡착공정은 모두 유사 2차 반응 속도식에 잘 부합됨을 알 수 있었다.

Table 2. Intraparticle Diffusion Parameters for Adsorption of Manganese Ions by *Pinus densiflora* Biochar and Modified *Pinus densiflora* Biochar

Conc. (mg/L)	Adsorbent	k_{id} (mg/g · min)	R^2
2.5	<i>Pinus densiflora</i> biochar	0.066	0.993
	Modified <i>Pinus densiflora</i> biochar	0.099	0.998
5	<i>Pinus densiflora</i> biochar	0.080	0.989
	Modified <i>Pinus densiflora</i> biochar	0.158	0.994

또한, 본 연구에서는 흡착 매질과 피흡착제의 관계를 살펴보고자, 내부 확산 모델(Intraparticle Diffusion model)을 적용하였다. 이 내부 확산 모델은 세공을 갖는 다공성 흡착제의 흡착 속도를 규명하는데 사용된다[18]. 이때 흡착매질에 의한 용액으로부터 용질의 흡착과 관련하여 세 가지 연속적 물질전달 단계가 있는 것으로 알려져 있는데 [18], 이 세 가지 단계는 (1) 막 분산(film diffusion), (2) 입자내 또는 공극확산(intraparticle or pore diffusion), 그리고 (3) 내부 위치로의 수착(sorption into interior sites)으로 구성된다. 이 중 마지막 단계의 반응은 매우 빠르게 일어나기 때문에 흡착 비율을 조절하는 주요단계는 입자내 확산 단계로 알려져 있다. 이러한 흡착 속도에 관한 데이터를 이용하여 입자내 확산은 식 (3)을 사용하였다[19,20]. 여기서 k_{id} 는 입자내 확산의 속도상수(mg/g · min)이며, C는 절편이다. 식 (3)에 따라서 흡착 메커니즘이 입자내 확산과정을 따를 때, t의 제곱근(SQRT; $t^{1/2}$)에 대한 Q_t 는 선형관계가 된다.

$$q_t = k_{id}t^{1/2} + C \quad (3)$$

그리고 Table 2에 나타난 것과 같이, 망간 이온 농도(2.5, 5 mg/L)에서 실험한 결과, 두 농도 모두 개질된 바이오차의 내부로 망간 이온이 미처리된 바이오차 보다 빠르게 확산이 이루어졌다. 또한, 개질된 소나무 수피 바이오차를 사용하여 5 mg/L 망간 이온을 처리하였을 때, 반응 5 min 경과하였을 때 1.59 mg/g의 최대 흡착량과 0.1583 mg/g min의 가장 높은 내부확산속도 상수를 도출하였다. 그리고 이러한 실험 결과를 Figure 3에 비교하여 나타내었다. 개질된 바이오차를 흡착제로 실험하였을 때, 2.5, 5 mg/L 망간 이온은 미처리된 바이오차 보다 흡착제 내부로 빠르게 확산 현상을 나타내었으며, 흡착 반응 시간이 증가할수록 망간 이온의 흡착량이 향상됨을 알 수 있었다.

3.3. 망간 이온의 흡착공정에서 열역학적 특성

흡착 공정의 열역학적 파라미터 값들은 그 공정의 자발성을 평가하여 실제적인 공정운전에 필요한 중요한 지표로 사용될 수 있다[21]. Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 엔트로피 변화(ΔS), 엔탈피 변화(ΔH) 등의 열역학적 변수는 아래의 식을 사용하여 결정되었으며, 식 (4)에서 K_c 는 평형 상수, C_{ac} 및 C_e 는 각각 흡착제 및 용액 중의 중금속 이온의 평형 농도(mg/L)이다. Gibbs의 자유에너지 변화(ΔG)는 다음의 관계식으로부터 계산되었다[14].

$$K_c = \frac{C_{ac}}{C_e} \quad (4)$$

$$\Delta G = -RTK_c \quad (5)$$

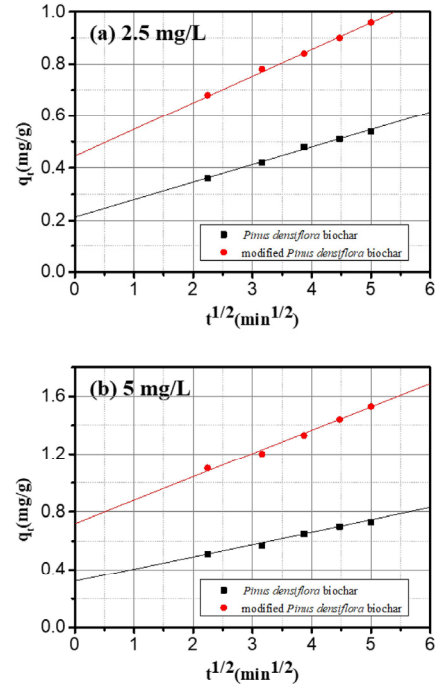


Figure 3. Manganese ion adsorption behavior using *Pinus densiflora* biochar and modified *Pinus densiflora* for weber and morris model.

이 식 (5)에서 T는 켈빈 온도(K)이고 R은 기체 상수(8.314×10^{-3} kJ/mol K)이며, Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 엔트로피 변화(ΔS), 엔탈피 변화(ΔH)는 다음과 같은 식에 의하여 나타낼 수 있다[14].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

반응 온도가 망간 이온의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 유사 이차속도상수(k_2)를 이용하여 식 (7)과 같은 Arrhenius형 관계식에서 흡착반응의 활성화 에너지를 구하였다[22].

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

여기서 E_a 는 흡착 반응의 Arrhenius 활성화 에너지(kJ/mol), A는 Arrhenius 인자, R은 기체상수 (8.314×10^{-3} kJ/mol K), T는 켈빈 온도 (K)이다. 망간 이온의 농도를 5 mg/L로 하고 298, 308, 318 K 조건에서 각각 흡착 실험을 진행하였고, 열역학적 파라미터 값들과 활성화 에너지 값을 Table 3에 종합하여 나타내었다. 이러한 결과들은 반응 온도가 높아질수록 소나무 수피 바이오차에 의한 망간 이온 흡착은 더욱 자발성이 높아진다는 것을 알 수 있었다. 또한, 소나무 수피 바이오차에 대한 망간의 흡착 공정에 대한 엔탈피 변화(ΔH)는 각각 51.4 kJ/mol인 양의 값으로 도출되어 흡열 반응임을 알 수 있었으며, 그리고 엔트로피 변화 값(ΔS)은 양의 값을 도출하여 시스템의 무질서도가 크게 증가함을 나타내었으며, 결과적으로 소나무 수피 바이오차에 대한 수중에 존재하는 망간이온의 친화력이 좋다는 것을 알 수 있었다. 10 mg/L 망간 이온 흡착에서도 유사한 경향을 나타냈었다. 또한 Gibbs 자유에너지변화(ΔG)에서도 온도가 증가할수록 이 흡착 반응은 보다 더 자발성이 잘 나타남을 알 수 있었다. 그리고 10 mg/L

Table 3. Thermodynamic Parameters for Adsorption of Manganese Ions by Modified *Pinus densiflora* Biochar at the Different Temperatures

Conc. (mg/L)	Temperature (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (KJ/mol · k)	ΔH (kJ/mol)	E_a (kJ/mol)
5	298	-3.71	0.186	51.4	10.4
	308	-6.20			
	318	-7.40			
10	298	-0.56	0.106	30.8	7.56
	308	-1.93			
	318	-2.66			

Table 4. Adsorption Isotherm Parameters of Manganese Ions by *Pinus densiflora* Biochar and Modified *Pinus densiflora* Biochar for Langmuir and Freundlich Equation

Adsorbent	Freundlich constants			Langmuir constants		
	K_F ($\text{mg}^{1-(1/n)}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1}$)	n	r	b (L/mg)	Q_m (mg/g)	r
<i>Pinus densiflora</i> biochar	0.76	2.88	0.979	1.32	1.53	0.997
Modified <i>Pinus densiflora</i> biochar	1.58	4.38	0.987	4.54	2.32	0.992

망간 농도에서도 엔탈피 값(ΔH)은 30.8 kJ/mol인를 나타내면서 흡열 반응임을 확인할 수 있었다. 그리고 엔트로피 변화 값은 양의 값을 도출하여, 개질된 소나무 수피 바이오차에 대한 망간이온의 친화력이 우수함을 알 수 있었다. 한편, Arrhenius형 관계식으로부터 기울기 (E_a/R)로 활성화 에너지를 계산하였을 때, 5과 10 mg/L 망간 이온 활성화 에너지는 각각 10.44, 7.56 kJ/mol로 평가되었으며, 이 실험의 결과는 물리흡착 공정의 영역(5~40 kJ/mol)에서 이루어짐을 확인할 수 있었다[23].

3.4. 망간 이온의 흡착 등온식

망간 이온의 농도 5 mg/L의 조건에서 미처리 바이오차와 개질된 바이오차의 주입농도를 각각 0.1~0.5 g/100mL 범위의 조건에서 흡착 등온실험을 수행하였으며, 그 결과들을 Freundlich와 Langmuir 흡착 등온식에 적용하여 각각의 파라미터를 도출하였다. 이때, Langmuir 흡착 등온식이 단분자층에서 이루어지는 식 (8)에 적용하였다[24].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (8)$$

여기서, q_e 는 흡착제에 흡착된 흡착질의 평형 흡착량(mg/g), C_e 는 용액중의 흡착평형 농도(mg/L), b 는 Langmuir 상수, Q_m 은 Langmuir 흡착량으로 최대흡착량(mg/g)이다. 그리고 아래 (9)식과 같은 Freundlich 흡착 등온식은 에 이용하여 본 실험 결과를 적용하였다[25].

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (9)$$

이때 q_e 는 흡착제에 흡착된 흡착질의 평형 흡착량(mg/g), C_e 는 용액중의 흡착평형 농도(mg/L), K_f 는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n 은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 $n = 2$ 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 $n = 1$ 이하인 물질은 흡착이 어려움을 나타낸다고 알려졌다[26].

이상의 실험의 결과들을 Langmuir식과 Freundlich식에 적용하였을 때, Langmuir식의 경우 미처리 및 과산화수소로 개질된 바이오차의

상관관계를 보면 각각 0.998, 0.997이며, Freundlich식의 경우에는 0.964, 0.904로써 Langmuir식을 적용시켰을 때 상관관계가 높음을 알 수 있었다. 또한 최대흡착량(Q_m)이 각각 1.09, 1.96 mg/g으로 도출됨으로써 개질된 바이오차의 값이 더 높음을 알 수 있었다. 따라서 본 흡착실험 결과는 단분자층의 흡착임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 소나무 수피 기반의 바이오차를 제조하고, 과산화수소를 이용하여 소나무 수피의 화학적 개질을 실시하였다. 또한 개질된 소나무수피를 사용하여 수중에 함유된 망간 이온의 제거효율을 향상시키고, 흡착 특성을 고찰하였다. 소나무 수피 바이오차는 활성탄과 비교하여 망간이온 제거효율이 1.5 배 높게 나타났다. 그리고 과산화수소로 개질 처리된 바이오차는 미처리 바이오차와 비교하여 망간이온 제거효율이 2 배 향상되었으며, 흡착제 내부로 망간 이온의 확산 속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 또한, Gibbs 자유에너지 변화에서는 흡착 반응의 온도가 높아질수록 자발성이 더욱 잘 이루어짐을 알 수 있었다. 그리고 망간 이온의 흡착실험을 수행하였을 때, Langmuir 흡착등온식이 Freundlich 흡착등온식과 비교하여 더 높은 상관계수(r^2)를 도출하면서 본 흡착 실험이 단분자 층에서 이루어짐을 확인할 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부 폐자원에너지화·재활용전문인력 양성사업으로부터 지원을 받았습니다.

References

1. Y. S. Ok, J. E. Yang, Y. S. Zhang, S. J. Kim, and D. Y. Chung, Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 91-96 (2007).
2. J. M. Yeon, T. W. Jeon, Y. Y. Kang, M. J. Jeong, S. K. Shin, Y. J. Kim, and M. J. Jang, Study on heavy metals characteristics

- for recycling of wastewater treatment sludge, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **33**, 338-346 (2016).
3. J. Liang, B. R. Lim, and S. K. Lee, Biosorption characteristics of heavy metals using enteromorpha prolifera, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **33**, 85-91 (2016).
 4. S. U. Kim, Y. G. Kim, S. M. Lee, H. C. Park, K. K. Kim, H. J. Son, S. W. Yun, S. Y. Kim, and C. O. Hong, The effect of bottom ash in reducing cadmium phytoavailability in cadmium-contaminated soil, *Korean J. Environ. Agric.*, **35**, 152-157 (2016).
 5. R. Y. Shin, H. S. Ryu, and J. H. Lee, Influence of heavy metal (Zn) inflow on species composition and morphological abnormalities of epilithic diatom in the river, *J. Korean Soc. Water Environ.*, **33**, 424-433 (2017).
 6. H. Y. Lee, K. C. Hong, J. E. Lim, J. H. Joo, J. E. Yang, and Y. S. Ok, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by chestnut shell, *Korean J. Environ. Agric.*, **28**, 69-74 (2009).
 7. M. Aschner, T. R. Guilarte, J. S. Schneider, and W. Zheng, Manganese: Recent advances in understanding its transport and neurotoxicity, *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **221**, 131-147 (2007).
 8. S. M. Bamforth, D. A. C. Manning, I. Singleton, P. L. Younger, and K. L. Johnson, Manganese removal from mine waters-investigating the occurrence and importance of manganese carbonates, *Appl. Geochem.*, **21**, 1274-1287 (2006).
 9. M. K. Doula, Removal of Mn²⁺ ions from drinking water by using Clinoptilolite and a Clinoptilolite-Fe oxide system, *Water Res.*, **40**, 3167-3176 (2006).
 10. E. Khoramzadeh, B. Nasernejad, and R. Halladj, Mercury biosorption from aqueous solutions by *Sugarcane bagasse*, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **44**, 266-269 (2013).
 11. M. Ahmad, S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J. K. Sung, J. E. Yang, and Y. S. Ok, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover-and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, *Bioresour. Technol.*, **118**, 536-544 (2012).
 12. W. B. Bae, G. R. Park, D. Y. Jung, and J. H. Ahn, Adsorption characteristics of zinc ion in synthetic wastewater by carbonaceous material prepared from oriental cherry, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **35**, 236-242 (2018).
 13. J. H. Park, H. C. Kim, Y. J. Kim, S. H. Kim, and D. C. Seo, Adsorption characteristics of copper using biochar derived from exhausted coffee residue, *Korean J. Environ. Agric.*, **36**, 22-28 (2017).
 14. I. Ghodbane, L. Nouri, O. Hamdaoui, and M. Chiha, Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 148-158 (2008).
 15. M. Ozacar, Adsorption of phosphate from aqueous solution onto alunite, *Chemosphere*, **51**, 321-327 (2003).
 16. H. A. Hasan, S. R. S. Abdullah, N. T. Kofli, and S. K. Kamarudin, Isotherm equilibria of Mn²⁺ biosorption in drinking water treatment by locally isolated Bacillus species and sewage activated sludge, *J. Environ. Manag.*, **111**, 34-43 (2012).
 17. Y. S. Ho and G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822-827 (1998).
 18. S. An, J. Choi, and J. Park, Kinetics and equilibrium adsorption studies of Cd adsorption by the activated carbon containing hydroxyapatite, *J. Korea Geo-Environ. Soc.*, **11**, 45-51 (2010).
 19. S. J. Allen, G. McKay, and K. Y. H. Khader, Intraparticle diffusion of basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environ. Pollut.*, **56**, 39-50 (1989).
 20. W. J. Weber and J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, **89**, 31-60 (1963).
 21. J. J. Lee, Equilibrium, kinetics and thermodynamic parameters studies on Metanil Yellow dye adsorption by granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 96-102 (2014).
 22. J. J. Lee, Isotherms, kinetics and thermodynamic parameters studies of New Fuchsin dye adsorption on Granular activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 632-638 (2014).
 23. H. Nollet, M. Roels, P. Lutgen, P. V. Meeren, and W. Verstraete, Removal of PCBs from wastewater using fly ash, *Chemosphere*, **53**, 655-665 (2003).
 24. J. J. Lee, Study on isotherm, kinetic and thermodynamic parameters for adsorption of methyl green using activated carbon, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 190-197 (2019).
 25. J. J. Lee, Characteristics of isotherm, kinetic, and thermodynamic parameters for reactive blue 4 dye adsorption by activated carbon, *Clean Technol.*, **26**, 122-130 (2020).
 26. C. K. Na, M. Han, and H. J. Park, Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**, 606-616 (2011).

Authors

Min-Ji Kim; Ph.D., Researcher, Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; mangji1228@cnu.ac.kr

Jung Hoon Choi; M.Sc., Researcher, H-Pluseco Co., Ltd, Seoul 05610, Korea; jhchoi@hpluseco.co.kr

Tae Ryeong Choi; B.Sc., Master Course, Department of Environment Safety System Engineering, Semyung University, Jecheon 27236, Korea; xofud218@naver.com

Suk Soon Choi; Ph.D., Professor, Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27236, Korea; sschoi@semyung.ac.kr

Jeong Hyub Ha; Ph.D., Assistant Professor, Department of Integrated Environmental Systems, Pyeongtaek University, Pyeongtaek 17869, Korea; jhha@ptu.ac.kr

Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea; youngslee@cnu.ac.kr