



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

석사학위 논문

별 불가사리(*Asterina Pectinifera*)
바이오차를 이용한 수용액 내
중금속(Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) 이온
흡착 능력 평가

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

장 하 린

별 불가사리(*Asterina Pectinifera*)
바이오چار를 이용한 수용액 내
중금속(Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+})이온
흡착 능력 평가

Adsorption capacity evaluation
for heavy metal (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) ions
in an aqueous solution using
biochar derived from starfish (*Asterina Pectinifera*)

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

장 하 린

별 불가사리(*Asterina Pectinifera*)
바이오차를 이용한 수용액 내
중금속(Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+})이온
흡착 능력 평가

지도교수 문 덕 현

이 논문을 공학석사 학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

장 하 린

장하린의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 김 태 영 (인)

위 원 조선대학교 교 수 이 인 화 (인)

위 원 조선대학교 교 수 문 덕 현 (인)

2021년 12월

조선대학교 대학원

Contents

List of Tables	v
List of Figures	vi
Abstract	viii
제1장 서론	1
제2장 이론적 배경	4
제1절 중금속	4
1. 중금속의 거동 및 영향	4
가. 납(Pb)	5
나. 아연(Zn)	5
다. 구리(Cu)	6
라. 카드뮴(Cd)	6
제2절 흡착	7
1. 흡착모델	10
가. 반응속도모델	10
나. 등온흡착모델	11
2. 바이오차를 활용한 중금속 처리	13
3. 불가사리	14
4. 개질 처리	15
제3장 실험재료 및 방법	16

제1절 실험재료	16
제2절 흡착제 특성평가	18
제3절 실험방법	19
1. 열분해를 통한 별 불가사리 바이오차 제조	19
2. NaOH, KOH, Oxalic acid를 사용한 별 불가사리 바이오차 의 표면 개질 처리	20
3. 별 불가사리 바이오차를 활용한 흡착 실험	21
가. 별 불가사리 바이오차의 접촉 시간에 따른 실험	21
나. 별 불가사리 바이오차의 중금속 농도별에 따른 실험	21
다. 산성광산배수를 이용한 별 불가사리 바이오차 투여량에 따른 실험	22
라. 별 불가사리 바이오차와 개질된 별 불가사리 바이오차의 제거 효율 비교 실험	22
제4장 결과 및 고찰	23
제1절 별 불가사리와 별 불가사리 바이오차의 특성평가	23
1. 표면 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 공극의 비표면적 파악을 위한 BET 분석	23
2. 열적 특성 파악을 위한 TGA 분석	25
3. 표면의 결정 구조 확인을 위한 XRD 분석	26
4. 표면의 산화물 형태 관찰을 위한 XRF 분석	27
5. 표면의 유기 원소를 정량화하기 위한 원소 분석	28
6. 표면의 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석	30
제2절 개질된 별 불가사리 바이오차의 특성평가	32

1. 표면 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 공극의 비표면적 파악을 위한 BET 분석	32
2. 표면의 결정 구조 확인을 위한 XRD 분석	34
3. 표면의 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석	35
제3절 흡착 실험 결과	36
1. 별 불가사리 바이오차의 접촉 시간에 따른 제거효율 관찰	36
가. 반응속도모델	38
2. 별 불가사리 바이오차의 중금속 농도별에 따른 흡착량 관찰	39
가. 등온흡착모델	42
3. 산성광산배수를 이용한 별 불가사리 바이오차 투여량에 따 른 제거효율 관찰	44
4. 별 불가사리 바이오차와 개질된 별 불가사리 바이오차의 제 거 효율 비교 관찰	46
제4절 흡착 실험 후 표면 분석	49
1. 별 불가사리 바이오차의 표면 분석	49
가. 실험 후 표면의 변화된 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석	49
나. 실험 후 표면의 중금속 존재 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 원소 구성 파악을 위한 EDX 분석	51
다. 실험 후 표면의 중금속 결정 구조 확인을 위한 XRD 분석	53
2. 개질된 별 불가사리 바이오차의 표면 분석	54
가. 실험 후 표면의 변화된 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석	54
나. 실험 후 표면의 중금속 존재 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 원소 구성 파악을 위한 EDX 분석	58

제5장 결론	67
References	69

List of Tables

Table 1. Water pollutant emission standards for heavy metals	5
Table 2. Natural waste resource adsorbents and adsorption capacities reported in different literatures	8
Table 3. Characteristics of physical adsorption and chemical adsorption ..	9
Table 4. BET analysis results for AP and APB500	24
Table 5. Major chemical composition of AP and APB500	27
Table 6. Physicochemical properties of AP and APB500	29
Table 7. BET analysis results for APB500, NAPB500, KAPB500 and OAPB500 ..	33
Table 8. The pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic model parameters for heavy metals by APB500	38
Table 9. Parameters and Freundlich and Langmuir adsorption isotherm equation of for heavy metals.	42
Table 10. Pyrolysis temperature conditions and maximum adsorption amount for different biochars reported in this study and other literature	43
Table 11. Evaluation for the characteristics of AMD	44
Table 12. Heavy metal removal rates for ‘A’ AMD using APB500	45
Table 13. Heavy metal removal rates for ‘B’ AMD using APB500	45
Table 14. Removal rate, adsorption capacity and pH change for APB500, KAPB500 and OAPB500	48

List of Figures

Fig. 1. A each adsorption characteristics for physical adsorption and chemical adsorption	9
Fig. 2. A starfish abandoned near the sea	14
Fig. 3. Acid mine drainage from the area around a coal mine(AMD: Acid Mine Drainage)	14
Fig. 4. The starfish (<i>Asterina pectinifera</i>) and AMD used in the experiment	16
Fig. 5. AP of the 10 mesh and the APB500 manufactured at 500°C	19
Fig. 6. Diagram of the chemical modification process	20
Fig. 7. Heavy metal removal rates according to contact time	21
Fig. 8. SEM image of AP (A) and APB500 (B)	24
Fig. 9. TGA analytical results for AP	25
Fig. 10. XRD patterns for AP and APB500	26
Fig. 11. FT-IR spectrums for AP and APB500	31
Fig. 12. SEM images of APB500(A), NAPB500(B), KAPB500(C) and OAPB500(D)	33
Fig. 13. XRD patterns for APB500, NAPB500, KAPB500 and OAPB500	34
Fig. 14. FT-IR spectrums for APB500, NAPB500, KAPB500 and OAPB500	35
Fig. 15. Heavy metal removal rates according to contact time	37
Fig. 16. pH changes according to contact time	37
Fig. 17. Variation in the amount adsorbed according to heavy metal concentrations and the calculated value from the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms	40
Fig. 18. pH variation according to heavy metal concentrations	40
Fig. 19. Heavy metal removal rates of 'A' AMD using APB500	44

Fig. 20. Heavy metal removal rates of ‘B’ AMD using APB500	45
Fig. 21. Chemical modification performance evaluation for APB500, KAPB500 and OAPB500	47
Fig. 22. FT-IR spectrums of APB500 after heavy metals adsorption	50
Fig. 23. SEM - ED of APB500 after heavy metals adsorption	52
Fig. 24. XRD patterns of APB500 after heavy metals adsorption	53
Fig. 25. FT-IR spectrums of NAPB500	55
Fig. 26. FT-IR spectrums of KAPB500	56
Fig. 27. FT-IR spectrums of OAPB500	57
Fig. 28. SEM - EDX analysis of Cu adsorbed on NAPB500	59
Fig. 29. SEM - EDX analysis of Cd adsorbed on NAPB500	60
Fig. 30. SEM - EDX analysis of Pb adsorbed on NAPB500	61
Fig. 31. SEM - EDX analysis of Zn adsorbed on NAPB500	62
Fig. 32. SEM - EDX analysis of Cu adsorbed on KAPB500	63
Fig. 33. SEM - EDX analysis of Cd adsorbed on KAPB500	64
Fig. 34. SEM - EDX analysis of Pb adsorbed on KAPB500	65
Fig. 35. SEM - EDX analysis of Zn adsorbed on KAPB500	66

Abstract

Adsorption capacity evaluation for heavy metal (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) ions in an aqueous solution using biochar derived from starfish (*Asterina Pectinifera*)

Ha Rin Jang

Advisor: Prof. Deok Hyun Moon, Ph.D

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Heavy metal pollution is a major environmental problem facing modern times which could cause potential ecosystem imbalances and health threats. Heavy metals show acute toxicity to aquatic and terrestrial organisms and can accumulate without decomposition, especially when entering the human body, causing a variety of diseases and disorders, which require appropriate treatment. Adsorption is the most commonly known remediation technique from an economic standpoint, and researchers are working hard to find cost-effective and readily available adsorbents. In this study, starfish (*Asterina Pectinifera*, AP), a natural waste resource, was prepared to produce a biochar through the pyrolysis process (APB500), and chemical modification treatment was also implemented to improve the biochar's adsorption ability (NAPB500, KAPB500, OAPB500). Subsequently, physical properties and surface properties were evaluated through SEM, BET, TGA, XRD, FT-IR analysis, and elemental analysis. In addition, batch experiments were

conducted to evaluate optimal biochar adsorption conditions, models and adsorption ability. The APB500 has been confirmed by XRD analysis to be in the form of CaCO_3 , Ca(OH)_2 , and CaO . Additionally, NAPB500, KAPB500, and OAPB500 were observed and identified as Dolomite ($\text{CaMg(CO}_3)_2$), Portlandite (Ca(OH)_2), Whewellite ($\text{C}_2\text{CaO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), respectively. In addition, FT-IR, SEM, and BET analysis on the samples confirmed increased surface area with various functional groups and pores affecting adsorption on the surface. The batch experiment results indicated that the maximum adsorption of APB500 was 434.8, 270.3, 153.8 and 147.1 mg/g (for Pb, Zn, Cu and Cd, respectively), and each heavy metal was confirmed to conform to similar secondary equations and Langmuir models. Next, batch tests for NAPB500, KAPB500 and OAPB500 were conducted to evaluate chemical modification performance. As a results, the removal rate and adsorption amount of NAPB500 increased 1.2 times for Cu, 1.5 times for Cd, and 1.2 times for Zn as compared to APB500. In addition, the removal rate and adsorption amount of KAPB500 increased 1.8 times for Cu, 1.2 times for Cd, and 1.2 times for Zn, and the removal rate and adsorption amount of OAPB500 increased 5.3 times for Cu. After adsorption of the heavy metals, XRD and SEM analyses were performed on residues of APB500. Each heavy metal was confirmed to have been precipitated on the surface of APB500, NAPB500, KAPB500, OAPB500 in the form of $\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, CuO , Cu(OH)_2 , Cd(OH)_2 and CdCO_3 . In this study, it was confirmed that heavy metal removal follows a complex mechanism of adsorption through the precipitation of surface complex formation such as electrostatic interaction and ion exchange. APB500 is likely to be available as an eco-friendly adsorbent as a natural waste resource. However, further research on APB500 will be needed in the future, such as continuous extraction methods to determine the impact of various variables (adsorbent amount, pH, temperature, etc.) and the certainty of heavy metal removal mechanisms.

제1장 서론

현대에 직면하고 있는 주요 환경문제인 수질 오염은 생태계 불균형과 건강 위협을 초래한다. 특히, 중금속은 산업고도화로 인해 금속 가공, 광업, 농업 및 화학 산업 등 다양한 분야에서 광범위하게 사용되어 그 오염이 더욱 증가하고 있다.¹⁾ 또한 가행광산이나 폐광산에서 방출되는 산성광산배수(AMD; Acid Mine Drainage)는 6.0 미만의 낮은 pH로 고농도의 중금속을 함유하고있는 것으로 알려져있다.²⁾ 이러한 중금속은 수생 및 육상 생물에 급성 독성을 나타내며, 특히 인체로 유입 시 분해되지 않고 축적되어 다양한 질병과 장애를 일으킬 수 있어,^{1,2)} 적절한 처리가 필요하다.

이러한 중금속 처리 기술로 화학적 침전(Chemical precipitation), 역삼투(Reverse osmosis), 이온 교환(Ion exchange), 식물 추출(Phytoextraction), 증발(Evaporation), 전기 도금(Electroplating) 등이 존재하나 이들은 처리 기술을 선택하는데 비용, 효율성, 주변 환경 영향, 실용성 및 운영상의 어려움 등의 조건에 기술적, 경제적인 제약으로 인해 적용이 제한되고 있다.^{1,3,4)}

흡착(Adsorption)은 타기술과 달리 가장 보편적이고, 높은 처리 효과를 보이며 저비용, 저에너지 요구, 운영 시 유지 및 관리가 수월한 장점이 있어 유망한 기술 중 하나이다.^{5,6)} 또한 흡착은 흡착제의 표면 특성을 개선시켜 처리 효과를 높이기 위한 수단으로 개질을 하거나, 탄소가 풍부한 바이오차로 제조하는 등의 많은 연구가 이루어지고 있다.⁷⁻⁹⁾

흡착에서 중요한 고려 사항 중 하나는 적절한 흡착제를 선택하는 것으로, 흡착제의 흡착에 영향을 줄 수 있는 다양한 표면 특성, 흡착 능력, 비용 등을 고려해볼 수 있다. 현재 흡착제로 많이 활용되고 있는 활성탄은 고비용 문제로 인해 대규모 적용에 제한적인 단점이 있어,^{10,11)} 대체할 만한 흡착제 개발이 필요한 실정이며, 이에 최근 저비용의 농업, 산업 및 어업 폐자원에 대한 연구자들의 관심이 증가하고 있다.^{1,2,9,12)}

천연폐자원은 경제적으로 가치가 매우 낮으며, 지속적으로 발생량이 증가하고 있어, 대량으로 쉽게 활용 가능하다.^{2,9,13)} 천연폐자원은 다공성 구조이며, 흡착에 영향을 주는 Carboxyl, Hydroxyl 등 여러 작용기를 포함하고 있어 흡착제로써 중금속 처리에 활용 가능하며, 비용 절약 뿐만 아니라 폐기물 처리 측면에서도 환경

부담을 줄일 수 있다.¹⁴⁾ 현재 천연폐자원을 흡착제로 활용한 연구가 활발히 진행되고 있으나, wood bark, hard wood, rice husk, corn straw와 같은 농업부산물로 편향됨을 보여 다양한 재료 개발이 필요할 것으로 보인다.¹³⁾

탄산칼슘(CaCO_3)이 주성분인 석회석(limestone)은 수용액 내 중금속과 반응 시 흡착 및 침전의 복합적인 메커니즘을 따른다. 특히, 중금속이 탄산염(CO_3^{2-})과의 반응으로 표면에 비용해성의 안정적인 광물(mineral)로 생성됨으로써, 금속 보유(retention) 메커니즘 또한 제공하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 이와 같이, 이온교환 등의 흡착, 침전 및 복합체 형성 등 수용액 상에서 고체상으로 금속 이온이 전달되는 전 과정을 수착(sorption)이라고 한다.¹⁶⁾ 이에 석회석은 폐수 내 중금속과의 우수한 반응으로 높은 처리 능력을 가지는 것으로 보고되었으나,¹⁷⁾ 석회석 자체를 수처리에 사용하는 것은 천연자원인 석회석의 재생 불가능성에 따라 환경지속가능성의 원칙에 모순되며,^{4,18)} 이에 따라, 적절한 대체 자원을 찾는 연구가 필요하다. 이에, 현재 대체 자원으로 탄산칼슘(CaCO_3) 성분인 굴껍질, 달걀껍질, 불가사리 등을 흡착제로 활용한 연구들이 게재된 바 있다.^{4,19,20)} 그 중 불가사리는 해양 저서생물로, 국내 약 200여종이 서식하고 있다. 불가사리는 포식성으로 인하여 양식장에 피해를 줄 뿐만 아니라 해양 생태계 파괴에도 위험을 줄 수 있으며 번식량이 막대하여 처리에 많은 어려움을 겪고 있다.^{21,22)} 이에 따라, 불가사리를 재활용하기 위한 다양한 연구가 필요할 것으로 보이며, 현재 불가사리를 활용한 것으로 오염 토양 안정화제²³⁾, 산성토양개선²⁴⁾ 및 불가사리 소재의 세라믹 흡착제²²⁾ 등으로 활용한 연구들이 존재하며, 불가사리 추출물로 제조한 제설제⁴⁴⁾로도 사용되고 있다.

그러나 불가사리 자체를 흡착제로 활용한 연구는 미비한 실정이며, 그 중 본 연구에서 사용된 별 불가사리(*Asterina pectinifera*)를 활용한 선행 연구로 Jeon 등²⁰⁾의 300℃의 열분해 온도 조건으로 제조한 바이오차를 활용하여 중금속에 대한 흡착을 평가한 연구가 게재된 바 있다.

그러나 이는 흡착 능력의 한계를 보여, 다양한 조건에서의 연구가 필요하다고 보고하였다. 이에 Hongbo 등¹³⁾의 열분해 온도는 바이오차 표면의 다공성, 표면적, pH 등에 크게 기여한다는 보고에 따라, 본 연구에서는 천연폐자원인 별 불가사리(*Asterina pectinifera*, AP)를 흡착제로 선정하여 이를 500℃에서 바이오차(*Asterina pectinifera* biochar pyrolyzed at 500℃, APB500)로 제조하였다. 이후 여러 장비 분석을 통하여 AP와 APB500의 표면을 특성평가하였으며, batch test를 통해 AP

B500의 중금속에 대한 흡착 메커니즘을 판단하였다. 다음으로 APB500의 중금속 처리 능력을 개선시키기 위해 1M의 NaOH, KOH, Oxalic acid 용액을 선정하여 화학적 방법을 통해 개질하였으며, 이에 따라 APB500과의 표면 및 흡착 능력 개선 유무와 흡착 메커니즘 등에 대해 비교 평가하였다.

제2장 이론적 배경

제1절 중금속

1. 중금속의 거동 및 영향

중금속은 존재하는 금속들 중 비중이 4.0 이상인 금속을 의미하며, 대표적으로 Cu(구리), Zn(아연), Cr(크롬), Co(코발트), Mn(망간), Ni(니켈), Cd(카드뮴), Sn(주석), Hg(수은), Pb(납) 등이 있다. 이러한 중금속은 수용액 내에서 중금속은 자연적으로 발생하기도 하지만 대부분의 환경 오염과 인간의 피해는 금속 가공, 채굴 및 제련 작업, 광업, 화학 산업 등 인간의 인위적인 활동에서 비롯된다.²⁵⁾

이러한 인위적인 활동에서의 중금속 배출은 수질 오염을 급격히 증가시키며,⁵⁾ 용해성이 높아 수중에 배출되면 생태계를 순환하며 먹이사슬을 따라 생물농축 현상을 일으킨다.^{25,26)} 또한 체내 축적성이 높아 인간의 몸에 유입되면 배출되지 않고 지방세포 및 단백질 세포와 결합한다. 이에 지속적으로 축적되어 심혈관 질환, 신경 및 신경 행동 장애, 발달 이상 등 인간 건강에 악영향을 끼칠 수 있다.²⁵⁾

현재 국내 수질오염물질의 중금속 배출허용기준에 따르면, (Table 1) ‘가’ 지역 기준 Cu는 3 mg/L, Cd은 0.1 mg/L, Pb은 0.5 mg/L, Zn 5 mg/L 이하로,²⁷⁾ 엄격한 규제 수치임에도 불구하고 여전히 중금속은 여러 산업 공정에서 광범위하게 사용 및 배출되고 있다. 따라서, 중금속 오염 폐수가 환경으로 배출 전에 적절한 처리가 필요하다. 수용액 내 중금속은 다양한 종 형태로 존재할 수 있는데 특히 수용액의 pH에 크게 영향을 받으며 자유이온이나 착화합물 등으로 존재한다.

Table 1. Water pollutant emission standards for heavy metals²⁷⁾

항목	청정지역	‘가’ 지역	‘나’ 지역	특례 지역
크롬 (Cr ⁶⁺)	0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
아연 (Zn)	1 이하	5 이하	5 이하	5 이하
구리 (Cu)	1 이하	3 이하	3 이하	3 이하
카드뮴 (Cd)	0.02 이하	0.1 이하	0.1 이하	0.1 이하
수은 (Hg)	0.001 이하	0.005 이하	0.005 이하	0.005 이하
납 (Pb)	0.1 이하	0.5 이하	0.5 이하	0.5 이하
니켈 (Ni)	0.1 이하	3.0 이하	3.0 이하	3.0 이하

가. 납(Pb)

납(Pb)은 푸르스름한 회색 금속으로, 환경에서 자연적으로 발생하지만 광업, 산업 공정에서의 인위적인 활동으로 인해 대기 중으로 고농도의 방출이 일어난다.²⁸⁾ 납은 다양한 분야에서 사용되고 있는데 특히 납산 배터리 생산으로 80% 이상 사용되고 있으며 이외에는 탄약, 금속 제품, X선 차폐 장치 등으로 이에 납의 주 오염원은 철·비철 금속 제련소, 배터리 제조 공장이 있다.²⁹⁾ 납은 0가와 2가로 존재하며 이에 토양 및 수용액 내 존재하는 무기물(Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 등)이나 유기물(휴믹산, EDTA 등)과의 반응으로 탄산납($PbCO_3$), 황화납(PbS), 황산납($PbSO_4$), 인산납($Pb_3(PO_4)_2$) 등의 저용해성 착화합물을 형성한다.^{28,29)} 이러한 형태로 지하수 및 지표수 내에 침전되며, 광물의 표면에 흡착되기 쉽다. 납은 인체로 유입 시 골격, 간, 중추신경, 혈액 등에 축적되어 행동 장애, 심장질환, 사망 등을 유발할 수 있으며, 임산부가 노출되었을 시 태아에게 해를 끼치므로 조산 및 저체중의 아이를 낳거나 유산할 수 있다.³⁰⁾

나. 아연(Zn)

아연(Zn)은 철, 구리, 알루미늄 다음으로 가장 많이 생산 및 사용되고 있는 금속으로, 청백색을 띠며 주로 2가 이온으로 존재한다.³¹⁾ 아연은 철 내부식성 도금을

하는데에 약 50%로 주 사용되고 있으며 아연-탄소 건전지의 음극으로도 사용되고 있다. 또한 아연 화합물 중에서 산화아연(ZnO)은 복사기, 안료 및 자외선 차단제로 사용되며 ZnS는 페인트, 탈취제, 식품 보존제 등으로 사용되고 있다.^{25,31)} 이외에도 농약, 고무제조, 건전지, 잉크 등 다양하게 사용되고 있다. 이러한 아연은 급성 섭취 시 복통, 무기력, 빈혈, 어지러움 등이 나타날 수 있으며 호흡으로 유입 시 목 건조, 기침, 구토, 고열 등이 일어날 수 있다.³¹⁾

다. 구리(Cu)

구리(Cu)는 적갈색을 띠는 금속으로, 1가, 2가 중 주로 2가로 존재하며 2가로 존재할 경우 푸른색이나 녹색을 띤다. 2가 구리는 배위 착화합물을 잘 형성하여 수용액 내에서 주로 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O}_6)^{2+}$ 로 존재하며 염기성 및 산성의 수용액에서는 주로 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 형태로 침전된다.³²⁾ 구리는 건조한 공기 중에서는 안정적인 원소 상태로 존재하며 뛰어난 전기와 열 전도체로 연성 및 전성이 크기 때문에 다양한 목적으로 사용되고 있다. 이에 주로 전선으로 60%의 사용량을 차지하고 있고 이외에 송수관, 지붕 재료 및 전기 도금에 사용되며 이에 주 오염원은 제련과정, 합금 등의 가공 공정, 화합물 제조 공정이 있다.^{25,32)} 이에 구리는 급성 섭취 시 복부통증, 오심, 경련, 설사 및 구토 등의 증상이 있으며 만성 섭취 시 혈색증, 피부 궤양, 간경변, 만성위장염, 간 손상 등을 초래한다.²⁵⁾

라. 카드뮴(Cd)

카드뮴(Cd)은 흰색의 금속으로, 2가로 존재하며 약 0.1 mg/kg의 농도로 지구의 지각에 흔히 분포되어 있다.²⁵⁾ 다양한 산업 활동에서 사용되고 있으며 주로 합금 채광, 색소, 배터리 생산 등이 있다. 이러한 카드뮴은 자연환경에서 대체로 안정적인 화합물 형태로 존재하나 화석 연료의 연소나 쓰레기 소각을 통해 공기 중으로 방출되는 일부 산화카드뮴이 존재하게 된다.³⁰⁾ 이에 카드뮴의 주요 노출 경로는 호흡, 음식 섭취이며 급성 섭취 시 복통, 메스꺼움, 구토, 의식 상실 및 경련 등과 같은 증상이 나타날 수 있다.³³⁾ 또한 음식 섭취로 인한 만성 유입 시에는 위 및 폐에 심각한 손상을 줄 뿐만 아니라 신장기능 장애 및 골연화증 있으며, 마지

막으로 카드뮴의 가장 대표적인 피해 사례인 “이따이이따이” 병은 칼슘 대사의 장애를 일으켜 뼈 손상 및 이로 인한 심장파열이 있다.³⁰⁾

제2절 흡착

폐수 내 중금속 처리 기술을 선택하는데 접근 방식으로는 처리 효과, 비용, 주변 환경 영향, 실용성 및 운영 용이성 등의 조건이 있다. 현재 폐수 내 중금속 처리 기술로, 화학적 침전(Chemical precipitation), 막 여과(Membrane filtration), 전기 도금(Electroplating), 응집(Coagulation), 역삼투(Reverse osmosis), 이온 교환(Ion exchange) 등이 존재하나, 낮은 처리 효율과, 민감한 운영 조건, 높은 에너지 요구 등의 단점을 가지고 있다.^{3,4)}

이와 달리 흡착은 저비용, 높은 처리 효율, 운영 시 유지 및 관리가 수월하고 오염물질에 민감하지 않는 등 가장 효율적인 기술 중 하나로 간주되고 있다.³⁹⁾

흡착은 흡착제(Adsorbents)의 표면에 흡착질(Adsorbate)이 물리 및 화학적 상호작용에 의해 접촉하여 부착되는 현상을 말한다. 이 과정에서 흡착제에 흡착질의 이동은 또한 흡착 뿐만 아니라 침전 및 복합체 형성 등 오염물질이 수용액상에서 고체상으로 전달되는 전 과정을 수착(Sorption)이라고 칭한다.³⁹⁾ 흡착은 대표적으로 물리적 흡착(Physical adsorption)과 화학적 흡착(Chemical adsorption)으로 나눌 수 있다. 물리적 흡착은 흡착제와 흡착질 사이의 결합이 Van der Waals 힘의 상호작용에 의하며, 흡착질이 흡착제의 표면에 다층으로 흡착하거나 기공으로 확산되는 것이 특징이다. 또한 주로 분자간의 힘에 의해 발생하기 때문에 흡착 친화력이 약한 경향이 있어 쉽게 탈착 및 재생이 가능하여 가역적이다.

이에 반해 화학적 흡착은 흡착질과 흡착제의 결합이 이온결합 또는 공유결합의 상호작용에 의한다. 흡착제의 표면에 흡착질이 강한 에너지로 흡착되며, 화학 결합을 형성한다. 또한 물리적 흡착과 달리 흡착질은 단층 흡착을 하며, 다른 부위의 이동이 자유롭지 못하는 것이 특징이다.⁴⁰⁾ 현재 활성탄은 비표면적이 큰 것으로 특징으로, 처리 효율이 높아 중금속 처리 흡착제로 많은 연구가 이루어지고 있으나, 비용이 높아 이로 인한 대규모 적용에 어려운 문제가 있어 대체할 만한 경제성과 이용성이 용이한 흡착제가 필요한 실정이다.⁴⁰⁾

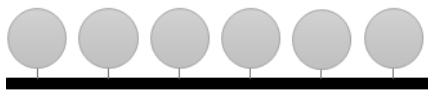
이에 많은 연구자들은 저렴하고, 친환경적인 흡착제를 찾기 위한 많은 노력을 하

고 있으며, 그 중 농업, 어업, 산업에서 나오는 폐자원 및 폐기물을 흡착제로 활용한 많은 문헌들이 보고되고 있다.³⁹⁾ 이러한 폐자원 및 폐기물의 활용은 경제성과 다양한 분야에서 발생하는 폐기물 처리에 효과적일 것으로 보인다.³⁹⁾ Table 2에 다양한 오염 폐수처리에 폐자원을 활용한 여러 문헌을 제시하였다.

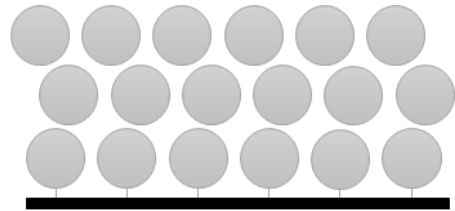
Fig. 1은 두 흡착의 특징을 그림으로 나타낸 것이며, Table 3에는 물리적 흡착과 화학적 흡착의 차이를 표로 간단하게 제시하였다. 또한, 흡착은 흡착 후의 값을 흡착반응속도모형모델에 적용하여 흡착제에 대한 흡착질의 흡착속도와 흡착메커니즘을 설명할 수 있으며, 흡착제와 흡착질의 사이의 상호작용을 설명하기 위한 등온흡착곡선모형 모델에 적용하여 평가할 수 있다.⁴¹⁾ 이는 2.1에 자세히 제시하였다.

Table 2. Natural waste resource adsorbents and adsorption capacities reported in different literatures

Adsorbents	Pollutants	q_m (mg/g)	Reference
Hickory	Pb	3.32	[8]
	Cu	2.64	
	Cd	0.20	
	Zn	0.71	
Soybean Straw	Ni	0.24	[12]
	Cu	171.9	
Orange Peel	Pb	476.1	[1]
	Cd	293.3	
Oyster Shell	Ni	162.6	[19]
	Cu	8.9	
Coconut Shell	Pb	14.7	[36]
	Cd	7.0	
Cactus leaves	Cr	8.5	[37]
Egg Shell	P	39.9	[38]



화학 흡착



물리 흡착

Fig. 1. A each adsorption characteristics for physical adsorption and chemical adsorption

Table 3. Characteristics of physical adsorption and chemical adsorption

특징	물리적 흡착	화학적 흡착
결합	Van der Waals 인력 (약한 결합)	이온결합 또는 공유결합 (강한 결합)
흡착열	작음 (10kcal/gmol)	큼 (30kcal/gmol)
흡착속도	빠름	느림
흡착질	다층 흡착	단층 흡착
가역성	가역성	비가역성
온도 의존성	온도가 높을수록 흡착량 감소	온도가 높을수록 흡착량 증가

1. 흡착모델

가. 반응속도모델

APB500에 대한 각 중금속의 흡착반응속도 확인을 위해 실험 후 결과 데이터를 1차 반응속도 모델(Pesudo-first-order kinetic model) 및 2차 반응속도 모델(Pesudo-second-order kinetic model)에 적용하였으며, 식은 각 (1), (2)에 제시하였다.

1차 반응속도 모델은 흡착제의 흡착질 점유율은 흡착제 표면의 빈 흡착 부위의 수에 비례한다고 가정하며, 흡착제의 표면과 흡착질이 1:1로 대응하여 흡착되는 경우에 부합한다.¹⁰⁾ 다음으로 2차 반응 속도 모델은 흡착제의 흡착질 점유율은 흡착제 표면의 빈 흡착 부위의 수에 제곱에 비례한다고 가정하며, 흡착 과정이 화학적 흡착일 경우 부합한다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \dots\dots\dots (2)$$

여기서, q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), t 는 시간(min), q_t 는 반응시간 t 에서의 흡착량(mg/g), k_1 , k_2 는 1차, 2차 반응속도 상수(min^{-1})를 의미한다.

나. 등온흡착모델

평형상태에서 APB500에 대한 각 중금속의 농도 변화에 따른 흡착량 관찰을 위해 등온흡착식 모델 중 가장 대표적인 Langmuir, Freundlich 모델에 실험 후 결과 데이터를 적용하였다.³⁹⁾ 이 중 Langmuir 등온흡착식은 한 층에서만 흡착이 이루어지는 단분자층 흡착을 가정한다. 또한 흡착질은 서로 상호작용하는 것이 아닌 흡착제와만 상호작용을 하며, 흡착 부위(site)의 흡착 에너지는 동일하고 같은 부위에 흡착된 흡착질과 무관하다는 가정을 전제로 하며,^{10,42)} 식(3)로 표현된다.

또한 Langmuir 등온흡착식은 식(4)의 R_L (무차원 상수) 값을 통해 흡착제의 표면이 흡착질에 대해 R_L 값이 $R_L > 1$ 이면 비호의적, $R_L = 1$ 이면 선형, $0 < R_L < 1$ 이면 호의적, $R_L = 0$ 이면 비가역적으로 표현함으로서 흡착에 대해 적합성을 평가할 수 있다.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_o} \dots\dots\dots (4)$$

여기서 q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), q_m 은 최대 흡착량(mg/g)을 나타내며, b 는 흡착 상수(L/mg)를 나타낸다.

Freundlich 등온흡착식은 Langmuir 모델과 반대로 다분자층 흡착을 가정하며, 불균일한 표면과 다양한 친화성의 흡착 부위를 제공하는 유기물 흡착제에 대해 잘 설명하는 것으로 알려져있다.⁴²⁾ 또한 Langmuir 모델과 달리 흡착 부위(Site)의 포화가 없으며, 표면에 강한 결합 부위의 점유 정도가 증가함에 따라 결합 강도가 감소한다고 가정하며, 식 (5)으로 표현된다.

$$q_e = K C_e^{1/n} \dots\dots\dots (5)$$

여기서 q_e 는 평형상태에서의 흡착량(mg/g), K 는 흡착능, C_e 는 평형 흡착 농도

(mg/L), $1/n$ 은 흡착 강도를 나타내는 함수이다. K 는 값이 증가할수록 흡착 능력이 좋은 것을 나타내며, $1/n$ 은 값이 낮을수록 흡착질과 흡착제의 흡착 강도가 강함을 의미한다.

2. 바이오차를 활용한 중금속 처리

바이오차는 바이오매스를 900℃ 이하의 무산소 조건에서 열분해하여 합성시킨 탄소가 풍부한 부산물로, 다른 유기물질에 비해 탄소(C) 함량이 높은 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 바이오차는 대기 중 탄소 저감, 탄소를 고정하여 온실가스 배출 저감, 토지 복원, 오염물질의 고정 및 토양 비료 등의 다기능 소재로 주목받고 있다.^{7,51)} 특히 높은 탄소 함량과 다공성 및 다양한 작용기 존재로 인해 중금속에 대해 큰 친화력을 보여준다.^{51,13)}

이러한 바이오차 표면의 화학적 및 물리적 특성은 주로 원재료와 열분해 조건(체류시간, 온도, 가열속도 및 반응기 유형)에 의해 의존한다.⁹⁾ 최근 몇 년간 원재료로, 접근성과 비용 면에서 용이한 농업, 어업 및 산업에서 발생하는 폐기물이 활용되고 있으며, 다양한 열분해 온도 조건에서 바이오차로 제조하여 중금속 흡착 연구가 이루어지고 있다.^{8,51)}

Xu 등⁵²⁾은 농업 부산물인 dairy manure를 200℃, 350℃에서 바이오차로 제조하였으며, 열분해 온도에 따라 표면적은 1.90, 5.61 m²/g, 탄소함량은 31.1, 25.2%로 변화됨을 확인하였다. 또한 폐수 내 Cu, Zn, Cd 처리 결과, 200℃에서 각 48.4, 31.6, 31.9 mg/g, 350℃에서 각 54.4, 32.8, 51.4 mg/g으로 열분해 온도에 따른 각 다른 표면 특성과 흡착량을 보여주었다.

또한 Lee 등⁵³⁾은 900℃에서 바이오차로 제조한 왕벚나무 잎의 탄소함량이 47.34%에서 51.43%로 증가한 것을 확인하였고, Pb에 대한 흡착량은 37.31 mg/g에서 94.34 mg/g으로 증가하였다고 보고하였다.

중금속 처리 능력에 있어서 바이오차의 물리화학적 특성은 중요한 영향을 끼친다. 이에 적절한 원재료 및 열분해 조건 선정이 필요할 것으로 보이며, 그에 따른 제조된 바이오차의 표면적, 다공성, 작용기, 등의 특징을 특정 지을 필요가 있다.

3. 불가사리



Fig. 2. A starfish abandoned near the sea^{60,61)}

현재 다분야에서 발생하는 폐자원 및 부산물을 흡착제로 활용한 연구가 많이 진행되고 있는 실정이나, 그 중 농업부산물로 편향된 경향을 보인다. 어업에서 발생하는 불가사리는 국내에 별불가사리(*Asterina pectinifera*), 아무르불가사리(*Asterias amurensis*), 거미불가사리(*Ophioplocus japonicus*) 등 약 200여종이 서식하는 것으로 보고된다.²⁰⁾ 불가사리는 매우 뛰어난 번식력으로 하루 500만 개의 알을 낳으며 전국적으로 6,600톤이 존재하는 것으로 알려져있으며, 포식성으로 인해 조개, 전복, 소라 등 주변 패류를 포식하여 큰 피해 규모와 피해액으로 해양생태계에 상당한 피해를 주는 것으로 알려져있다.⁴³⁾ 이로 인해 정부는 매년 수십억원의 예산으로 1300 ~ 4000 t의 불가사리를 사들여 소각 폐기 처리하는데에 사용하고 있다.⁴⁴⁾

한편 불가사리는 주성분이 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어져 있는데,^{20,24,45)} 이러한 탄산칼슘(CaCO_3)으로 이루어진 egg shell,⁴⁶⁾ oyster shell,⁴⁸⁾ lime stone,⁴⁹⁾ crab shell⁵⁰⁾ 등을 흡착제로 활용한 문헌에서는 흡착제의 탄산칼슘(CaCO_3) 성분으로 인해 오염물질이 표면에 이온 교환이나 광물 형태로의 흡착, 침전 및 복합체 형성 등 복합적인 메커니즘을 통해 상당한 처리 효과를 보인다고 보고하였다.

현재 불가사리를 흡착제로 활용한 연구로는 불가사리 소재의 세라믹 흡착제²²⁾, 불가사리에서 추출한 탄산칼슘(CaCO_3) 파우더 흡착제⁹⁸⁾, 불가사리 바이오차 흡착제²⁰⁾가 존재하며, 이에 흡착제를 활용한 연구는 미비한 실정이다.

4. 개질 처리

개질은 기존 흡착제의 흡착 능력을 향상시키기 위한 시도로, 흡착제의 표면을 물리적, 화학적 및 생물학적으로 처리하는 방법이 있다. 그 중 물리적 처리는 어떠한 화학 물질 첨가 없이 표면을 개선시킬 수 있는 방법으로, 볼 밀링, 가스 및 증기 활성화, 마이크로웨이브 등의 방법이 있으며, 경제적인 것이 장점이다. 화학적 방법은 산·염기 처리를 이용하여 표면을 산화시키거나 또는 함침 처리를 통해 표면의 공극, 표면적, 작용기, 양이온 교환 능력을 향상시킬 수 있는 방법이다.⁹⁾

이러한 개질을 통해 흡착제의 표면에 다양한 영향을 줄 수 있는데, 그 중 산·염기 처리는 가장 흔하게 사용되는 화학적 방법 중 하나로, 표면의 공극과 표면적, 작용기 및 CEC 등 증가에 효과적인 것으로 알려져있다.^{7,9)} 특히 산 처리는 흡착제의 표면에 다공성 및 Carboxyl group 증가로 표면에 음전하를 증가시켜 양전하 금속 처리에 효과적이며, 알칼리 처리는 graphite C, aromatic (hydroxyl group) 작용기 증가로 인해 표면 정전기력, $\pi-\pi$ 상호작용, 표면 침전 또는 표면 복합화를 증가시켜 오염물질 처리에 효과적인 것으로 알려져있다.^{7,9)}

최근 문헌에서는 산 처리로 H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl, HNO_3 및 Citric acid^{12,54)}, 알칼리 처리로 KOH와 NaOH 등이 사용되고 있으며,^{8,55,56)} $KMnO_4$, 염화철과 같은 금속염을 활용한 개질 연구 또한 진행되고 있다.^{54,55)} Wang 등⁵⁷⁾ 및 Zhu 등¹²⁾은 산처리 후 FT-IR 분석을 통해 Carboxyl group이 증가하였고, 이에 흡착 능력 또한 증가하였다고 보고하였으며, Li 등⁵⁶⁾은 알칼리 처리 후 Hydroxyl group 증가와 meso/micropore 부피가 증가하여 표면 정전기력 및 $\pi-\pi$ 상호작용 등을 흡착 메커니즘으로 보고한 바 있다. 이에 따라 적절한 개질제를 사용함으로써 흡착제의 흡착 능력 및 중금속 처리를 효율적으로 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

제3장 실험재료 및 방법

제1절 실험재료

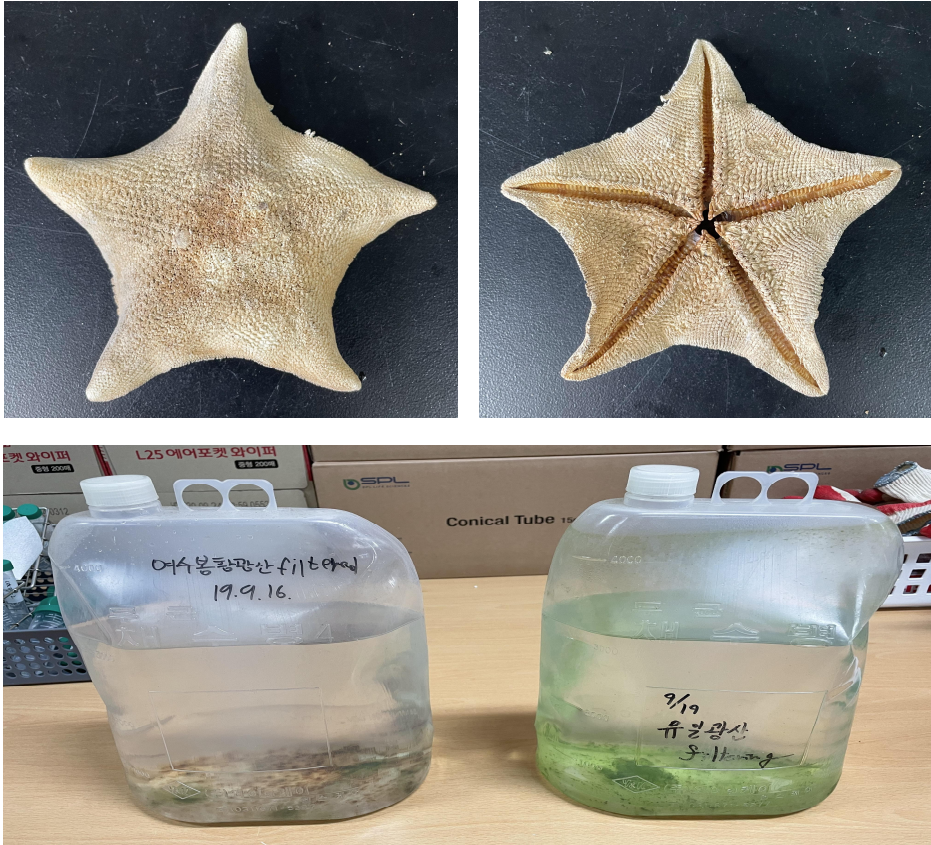


Fig. 4. The starfish (*Asterina pectinifera*) and AMD used in the experiment

본 실험에서 사용된 불가사리는 전라남도 여수시 인근 바닷가의 별 불가사리(*Asterina pectinifera*, AP)로, 채집하여 3일 동안 물에 담가 놓은 후 증류수로 세척하여 건조시켰다. 이후, 믹서기로 분쇄 후 10 mesh 체(Sieve)를 이용하여 통과한 것을 실험에 사용하였으며, 통에 담아 데시게이터에 보관하였다. 실험에 사용된 인공폐수 내 중금속은 산성광산배수, 도금 폐수 등 내에 주로 오염되어있는 Cu, Cd,

Pb, Zn으로 선정하였으며 각각 $Pb(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, (EP, DAE GUNG, Korea), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (GR, KANTO, Japan)의 시약을 사용하여 제조하였다. 용액의 pH는 0.1N의 NaOH와 HNO_3 를 사용하여 3.00 ± 0.05 로 조절하였다. 다음으로 개질에 사용된 시약은 1M의 NaOH (EP, OCI, Korea), KOH (EP, DUKSAN, Korea), Oxalic acid (GR, SAMCHUN, Korea) 시약을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 산성광산배수는 전라남도 순천시 월동면에 위치한 A 광산과, 여주시 돌산읍에 위치한 B 광산의 갭구 근처에서 채수하였다.

제2절 흡착제 특성평가

흡착제 표면의 물리·화학적 특성 및 공극 구조는 중금속 흡착에 중요한 역할을 하며, 특히 바이오차는 열분해 온도와 제조과정, 원재료 등의 차이로 인해, 표면 구조, 기공 분포, 원소 조성, pH, 비표면적, CEC, 작용기 등 서로 다른 특징을 보인다. AP의 열적 특성 파악을 위해 TGA (TA Instruments, TGA2050)를 분석하였으며, XRF (Thermo Fisher, ZSX Primus) 분석을 통해 표면의 산화물 형태를 확인하였다. 이후 AP, APB500, NAPB500, KAPB500, OAPB500의 표면 형태를 관찰을 위해 FE-SEM (HITACHI, S-4800)분석 후 그 표면의 원소 구성 분석 확인을 위해 EDX (HORIBA, ISIS310) 분석을 실시하였다. 다음으로 FT-IR (Thermo Fisher, Nicolet 6700) 분석을 통해 표면에 존재하는 작용기를 확인하였으며, 표면의 결정 구조 확인을 위한 XRD (Malvern panalytical, X'pert3 MRD) 분석과, 원소분석기(ThermoFinnigan, FlashEA112)의 분석을 통해 C, H, O, N, S의 함량을 확인하였으며, 표면 공극의 비표면적 측정은 BET 분석기(MicrotracBEL corp, BELSORP-mini II)로 분석하였다.

제3절 실험방법

1. 열분해를 통한 별 불가사리 바이오차 제조

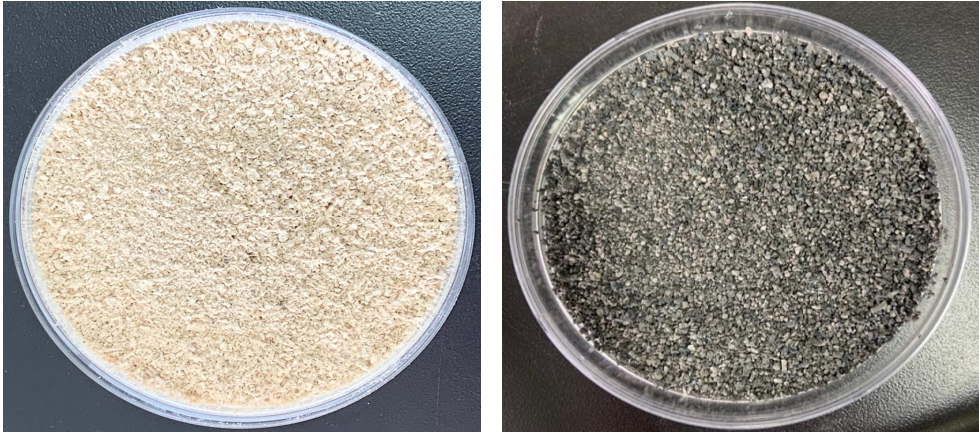


Fig. 5. AP of the -10 mesh and the APB500 manufactured at 500°C

불가사리 바이오차 제조는 밀폐 전기로(Furnace, Scien Tec Co.)를 사용하였다. 10 mesh 이하의 AP가 담긴 도가니를 석영관 내에 집어넣은 후, 무산소 조건을 조성하기 위해 내부 압력을 1×10^2 torr 이하로 조정하였다. 이후 100 cc/min의 유량으로 아르곤 가스를 흘려보내면서 AP를 7°C/min의 승온 온도에서 500°C까지 도달시켜 2시간 동안 유지하면서 열분해시켰다. 이후 석영관 내 온도가 상온으로 떨어질 때까지 기다린 후 꺼내었다. 이를 APB500 (*Asterina pectinifera* Biochar pyrolyzed at 500°C)으로 명명하였으며, 플라스틱 통에 담아 데시게이터에 보관하여 실험 때마다 꺼내 사용하였다.

2. NaOH, KOH, Oxalic acid를 사용한 별 불가사리 바이오차의 표면 개질 처리

본 연구에서의 개질 방법은 화학적 방법의 산·염기 처리를 선택하였으며, 개질용액은 문헌을 참고하여 NaOH, KOH, Oxalic acid로 선정하였다. 실험은 1M의 NaOH, KOH, Oxalic acid 용액을 제조하여 3개의 300mL 삼각플라스크에 APB500 10g과 각 개질 용액의 100mL를 첨가하였다. 이후 파라필름으로 밀봉하여 Incubator에 20°C에서 150 rpm으로 2시간 교반하였다.

교반 후 여과기를 사용하여 여과하였으며, 50mL Conical tube에 옮겨 담아 표면에 붙은 과도한 개질 용액을 처리하기 위하여 증류수로 3번 세척하였다. 이후 건조기에 75°C로 3일 이상 건조시켰으며 각각 NAPB500 (APB500 modified by NaOH), KAPB500 (APB500 modified by KOH), OAPB500 (APB500 modified by Oxalic acid)으로 명명하였다. Fig. 6에 개질 과정을 모식도로 나타내었다.

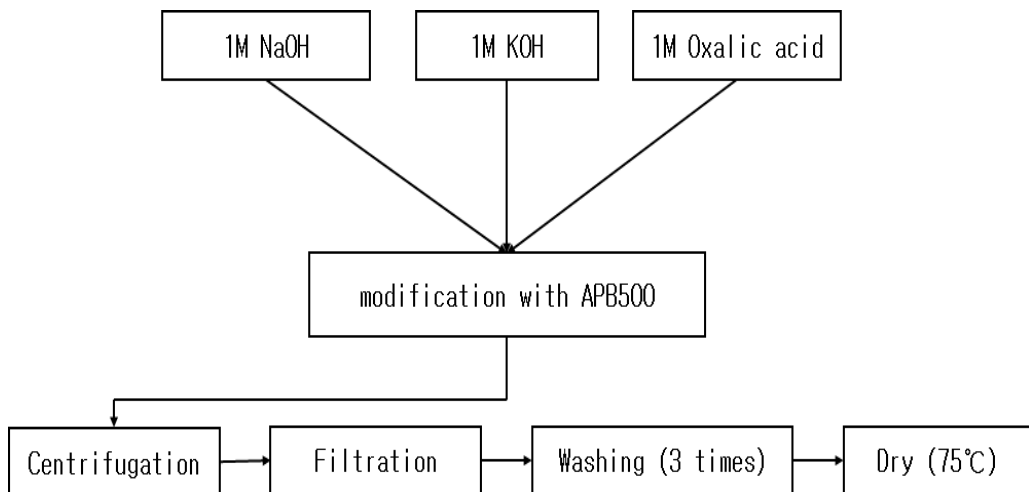


Fig. 6. Diagram of the chemical modification process

3. 별 불가사리 바이오차를 활용한 흡착 실험

가. 별 불가사리 바이오차의 접촉 시간에 따른 실험



Fig. 7. Heavy metal removal rates according to contact time

최적 교반 시간 도출을 위해 시간에 따른 제거량 실험을 진행하였다. 각각의 중금속 농도는 100 mg/L 으로 하였고, pH는 3.00 ± 0.05 으로 조절하여 단일의 2 L의 인공폐수로 제조하였다. 이후, 제조한 각 인공폐수에 APB500을 2 g씩 투입하여(고액비 1g/L), 교반기로 150 rpm에서 교반시켰다. 실험은 24시간 동안 일정 시간 간격으로 실린지로 상등액을 채취하였으며, 0.45 μm 의 실린지 필터로 필터링하여 ICP-OES (Pekin Elmer, DV-5700)로 분석하였다.

나. 별 불가사리 바이오차의 중금속 농도별에 따른 실험

중금속의 농도 변화에 따른 흡착량을 관찰하기 위해 실험을 진행하였다. 각각의 중금속 농도는 10 ~ 500 mg/L의 범위로 달리하였고, pH는 3.00 ± 0.05 으로 조절하여 제조하였다. 300 mL 삼각 플라스크에 제조한 중금속 용액 100 mL와 APB500을 0.1 g씩 투입한 후 파라필름으로 밀봉하여 incubator에 20°C에서 150 rpm으로 24 시간 동안 교반시켰다. 실험은 3회 반복하였으며, 교반 후 0.45 μm 의 실린지 필터로 필터링하여 ICP-OES (Pekin Elmer, DV-5700)로 분석하였다.

다. 산성광산배수를 이용한 별 불가사리 바이오차 투여량에 따른 실험

본 연구에서의 모든 실험은 인공폐수를 제조하여 진행하였다. 이에 산성광산배수의 처리를 위한 APB500의 적합성을 판단하기 위해 실제 산성광산배수를 이용하여 실험을 진행하였다. 300mL 삼각플라스크에 A, B 광산 근처에서 채수한 산성광산배수 100mL를 각각 주입하였고 APB500의 투여량은 0.01 ~ 0.1 g으로 달리하여 투입하였다. 이후 파라필름으로 막은 후 incubator에 20°C에서 150 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 다음으로 원심분리 후 0.45 μm 의 실린지 필터로 필터링하여 ICP-OES (Pekin Elmer, DV-5700)로 분석하였다.

라. 별 불가사리 바이오차와 개질된 별 불가사리 바이오차의 제거 효율 비교 실험

개질 전과 후의 흡착 능력을 비교하기 위한 각각의 중금속 농도는 100 mg/L로 설정하였으며, pH는 3.00 ± 0.05 으로 조절하여 제조하였다. 300mL 삼각플라스크에 AP, APB500, NAPB500, KAPB500, OAPB500과 중금속 용액의 고액비를 1 g/L로 하여 첨가하였다. 이후 파라필름으로 막은 후 incubator에 20°C에서 150 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 이후 원심분리 후 여과하였다. 이후, 0.45 μm 의 실린지 필터로 필터링 후 ICP-OES (Pekin Elmer, DV-5700)으로 분석하였다.

제4장 결과 및 고찰

제1절 별 불가사리와 별 불가사리 바이오차의 특성평가

1. 표면 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 공극의 비표면적 파악을 위한 BET 분석

다공성과 표면적은 중금속 처리 능력에 영향을 미치는 주요 물리적 특성 중 하나이며, 이에 흡착제의 다공성과 표면적은 열분해 온도에 따라 다르며, 보통 온도가 상승할수록 증가하는 것으로 알려져있다.²³⁾ Fig. 8은 (A) AP, (B) APB500의 표면을 관찰한 모습이다. AP의 표면은 본래 붙어있던 불순물에 의해 공극이 막혀있는 것을 확인할 수 있다. 이와 달리 APB500은 AP와 비교 시 상당한 공극이 관찰되었다.

다음으로 Table 4는 AP와 APB500의 비표면적, 공극부피 및 평균 공극 직경을 BET로 분석한 결과로, AP에서 APB500으로 열분해 시 각각 10.3배, 17배, 2.1배 증가된 것을 확인하였다. 이러한 증가는 바이오차의 공극과 표면적은 열분해 온도에 따라 영향을 받는다는 보고에 따라, 500℃의 고온의 열분해 과정 시 탈수산 작용(Dehydroxylation)으로 인한 수분 손실 및 휘발성 물질 제거로 인해 막혀있던 기공이 생성된 것으로 보인다.^{13,59)}

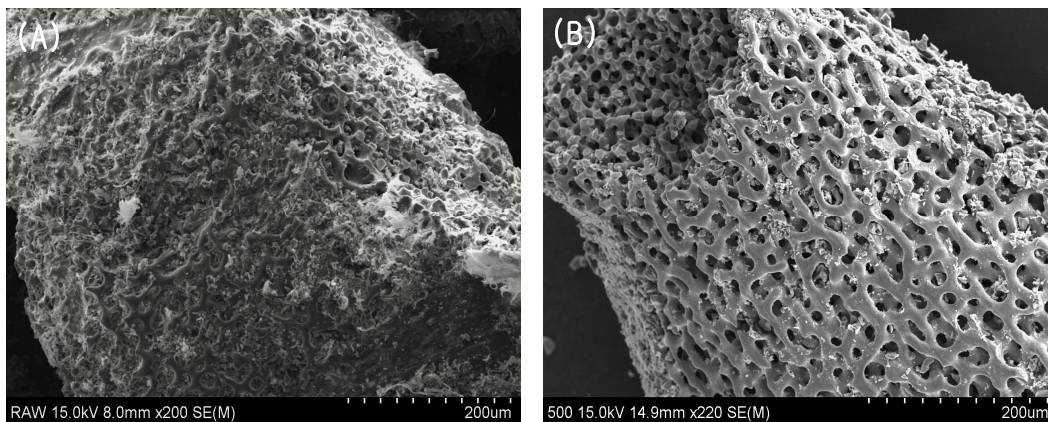


Fig. 8. SEM image of AP (A) and APB500 (B)

Table 4. BET analysis results for AP and APB500

	Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
AP	0.33	0.002	19.5
APB500	3.4	0.034	39.9

2. 열적 특성 파악을 위한 TGA 분석

Fig. 9는 AP의 열적 특성을 파악하기 위해 TGA 분석을 한 결과이다. AP는 처음 열을 가하는 순간부터 질량 감소 경향을 보이다가 700℃ 이후부터는 유지되는 경향을 보였다. Lee 등⁶²⁾은 이러한 질량 감소를 유기물 연소와 관련된 것으로 판단하였으며, 특히 500℃의 온도 구간에서 약 17%의 감소율 보임에 따라, 이는 AP에 열이 가해지면서 표면의 CaCO₃에서 CO₂의 탈기로 인해 일부 CaCO₃가 CaO로 전환된 것으로 보이며(식 (9)), 이는 XRD 분석을 통해서도 확인할 수 있었다.

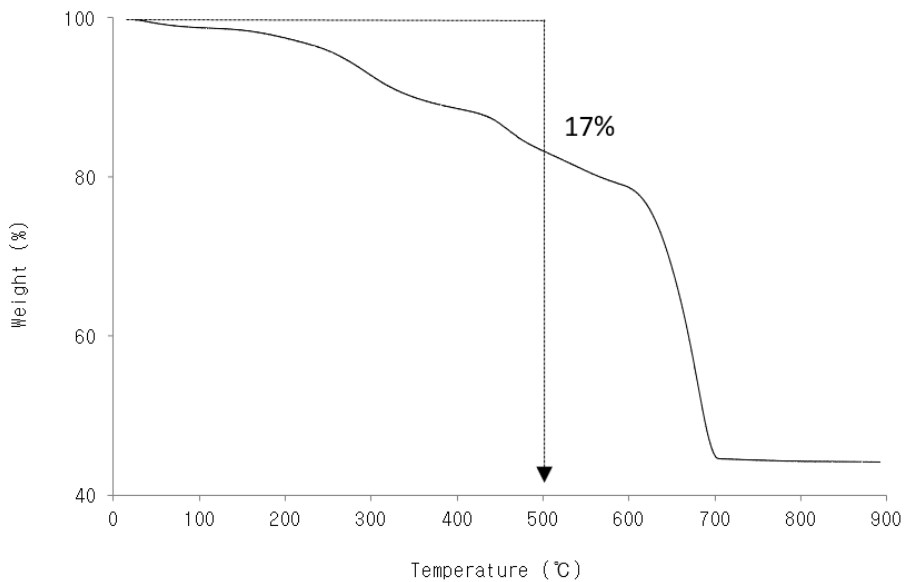
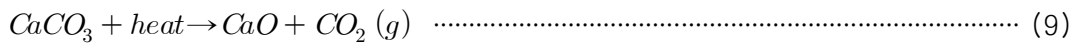


Fig. 9. TGA analytical results for AP

3. 표면의 결정 구조 확인을 위한 XRD 분석

XRD 분석 결과(Fig. 10), AP는 2θ 값인 29.7, 39.8, 43.6, 48.1, 49.1에서 CaCO₃ peak를 확인하였으며, APB500에서는 AP와 동일한 CaCO₃ peak 이외에 18, 34.1, 50.8의 Ca(OH)₂ peak와 37.3에서의 CaO peak가 열분해 과정 중 추가적으로 생성되었다. Qiu 등⁶³⁾은 흡착제에 존재하는 광물 성분(Mineral component)들은 중금속과의 착물화(Complexation) 또는 공동 침전(Co-precipitation)을 이뤄 처리 능력을 더욱 향상시킨다고 보고하였다. 이에, APB500의 추가된 광물 성분의 확인을 통해 AP보다 중금속 처리 능력이 더욱 개선될 것으로 보인다.

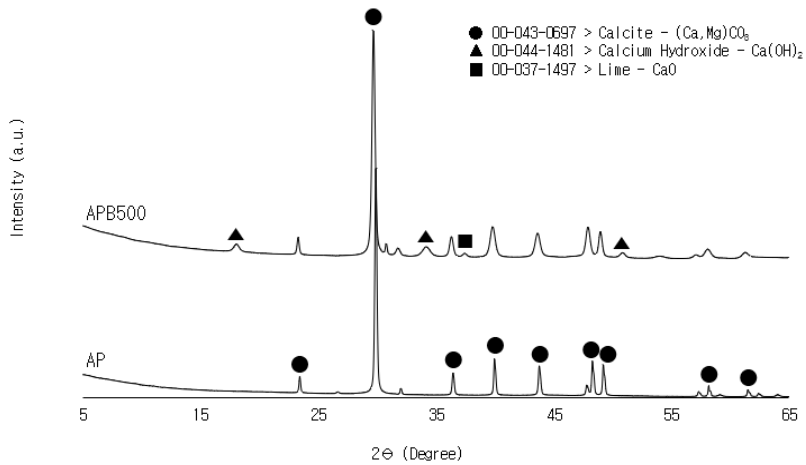


Fig. 10. XRD patterns for AP and APB500

4. 표면의 산화물 형태 관찰을 위한 XRF 분석

Table 5는 AP와 APB500의 무기산화물 형태 파악을 위한 XRF 분석 결과이다. 그림과 같이, AP와 APB500은 CaO가 주 형태임을 확인하였으며, AP의 86%에서 APB500이 87.2%로 증가한 것으로 보아 열분해 과정 중 다른 산화물의 손실로 인해 CaO의 함량이 증가한 것으로 판단된다.

Table 5. Major chemical composition of AP and APB500

Compound	Proportion (%)	
	AP	APB500
CaO	86.0	87.2
MgO	7.24	8.50
SO ₃	2.68	0.21
Na ₂ O	1.37	0.42
Cl	0.84	0.39
P ₂ O ₅	0.58	1.30
SrO	0.43	0.40
SiO ₂	0.31	0.16
K ₂ O	0.17	0.88
Al ₂ O ₃	0.14	0.05
WO ₃	0.03	0.12
MnO	0.02	0.02

5. 표면의 유기 원소를 정량화하기 위한 원소 분석

Table 6은 AP와 APB500의 원소분석 결과이다. AP에서 열분해 후 APB500의 수득률은 66.5%로 감소하는 경향을 보였고 수분함량은 2%에서 0.4%로 감소하였다. 또한 휘발분 함량은 수득률 감소의 원인 중 하나로 23.03%에서 0.47%로 감소하는 경향을 보였으며, 회분함량은 40.37%에서 15.8%로 감소하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 열분해 과정 중 수산기의 탈수작용과, 지방족 화합물의 축합반응 및 AP의 휘발성 물질의 손실에 의한 것으로 알려져있다.^{20,47,64)}

다음으로 pH는 7.41에서 12.6으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 아래 식 (10 ~ 12)과 같이, 열분해 후 APB500 표면의 $CaCO_3$ 가 CaO 와 $Ca(OH)_2$ 로 부분 변환됨에 따라 더욱 알칼리화된 것으로 판단된다. 이러한 표면의 강알칼리화로 인해 APB500의 표면에 음전하는 증가하였을 것으로 보이며, Qui 등⁶³⁾은 표면의 음전하는 양전하인 중금속 이온과 정전기적 인력으로 인한 이온 교환 능력 증가로 처리 능력을 개선 시킬 수 있다고 보고하였다.

다음으로 탄소보유능인 바이오차는 열분해 온도가 증가할수록 탄소함량 또한 증가하는 것으로 보고되는데, 본 연구에서는 AP에서 APB500으로의 탄소함량은 18.1%에서 14.4%로 감소하였다. 이는 유기 및 무기물의 복합물로 이루어진 AP가 열분해 시 무기탄소의 감소와 달리 유기탄소의 감소는 이루어지지 않은 것으로 판단되며, 이는 산소(O) 함량의 증가에서 확인할 수 있다.

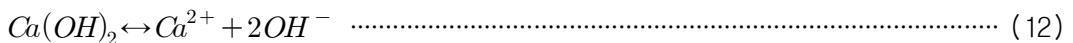
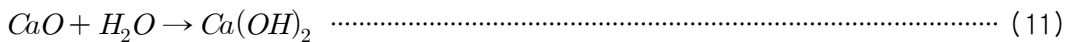
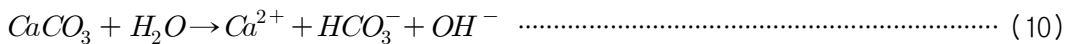


Table 6. Physicochemical properties of AP and APB500

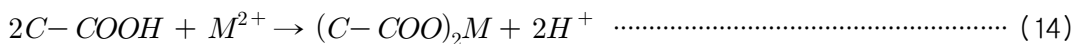
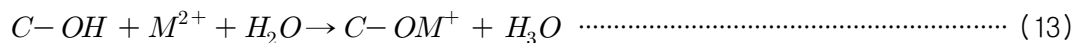
Parameters	Unit	AP	APB500
Yield	wt (%)	-	66.46
Moisture	"	2	0.4
Mobile matter	"	23.03	0.47
Ash	"	40.37	15.8
pH (1:10)	"	7.41	12.6
C	wt (%)	18.07	14.38
H	"	1.76	0.43
O	"	77.94	84.27
N	"	2.23	0.91
S	"	-	-
H/C	"	0.1	0.03
O/C	"	4.31	5.86
N/C	"	0.12	0.06

6. 표면의 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석

Fig. 11은 AP와 APB500의 FT-IR 분석 결과이다. 흡착제에 흡착질이 흡착되는 메커니즘 중 하나는 작용기와의 결합에 기인할 수 있다.¹⁾ AP와 APB500의 작용기 스펙트럼은 비슷한 경향을 보이거나, APB500은 AP보다 전반적으로 감소 및 완만해지는 것을 확인하였다. 일반적으로 작용기는 바이오차로 제조 시 표면적, 다공성, pH 등의 증가와 달리 감소하는 경향을 보이는데, 이는 열분해 과정 중 휘발성 물질 감소로 판단되며,^{47,65)} Table 6의 H/C, N/C 원자비의 감소를 볼 수 있듯이 이는 hydroxyl, amino group의 작용기가 감소했음을 시사한다.

공통적으로 AP와 APB500은 1,805 cm⁻¹과 1,416 cm⁻¹에서 C=O stretching과 C-O stretching, 874 cm⁻¹ 및 715 cm⁻¹에서 C-O stretching이 관찰되었다. 이러한 작용기는 주로 CaCO₃에서 나타나는 특징적인 작용기들로, 특히 위의 작용기 모두 탄산염(CO₃²⁻) 광물의 존재를 암시하는 것으로 알려져있으며,^{4,19,66,71)} 또한 Cai 등⁶⁸⁾은 CaCO₃의 표면에는 약 1080 cm⁻¹, 870 cm⁻¹, 1400 cm⁻¹, 700 cm⁻¹ 부근에서 특징적인 탄산염(CO₃²⁻) 흡착 band를 가지고 있다고 보고하였다. 추가적으로 AP는 3,369 cm⁻¹에서 물 분자 사이의 수소 가교(Hydrogen-bridging)로 인한 넓은 O-H stretching이 나타났으며⁶⁹⁾, 2,854 ~ 2,956 cm⁻¹에서는 aliphatic C-H stretching, 1,651 cm⁻¹에서는 amide C=O stretching, 1,084 cm⁻¹에서는 탄산염(CO₃²⁻)의 존재를 나타내는 aryl carbonate, APB500은 3,643 cm⁻¹에서 carboxyl group의 O-H stretching이 나타났다.^{20,70)}

이러한 작용기들은 중금속과의 표면 복합체를 형성할 수 있는 주요 메커니즘이 될 수 있으며, 특히 hydroxyl, caboxylic group의 작용기들은 아래 식과 같은 반응으로 이루어질 수 있다.⁷¹⁾



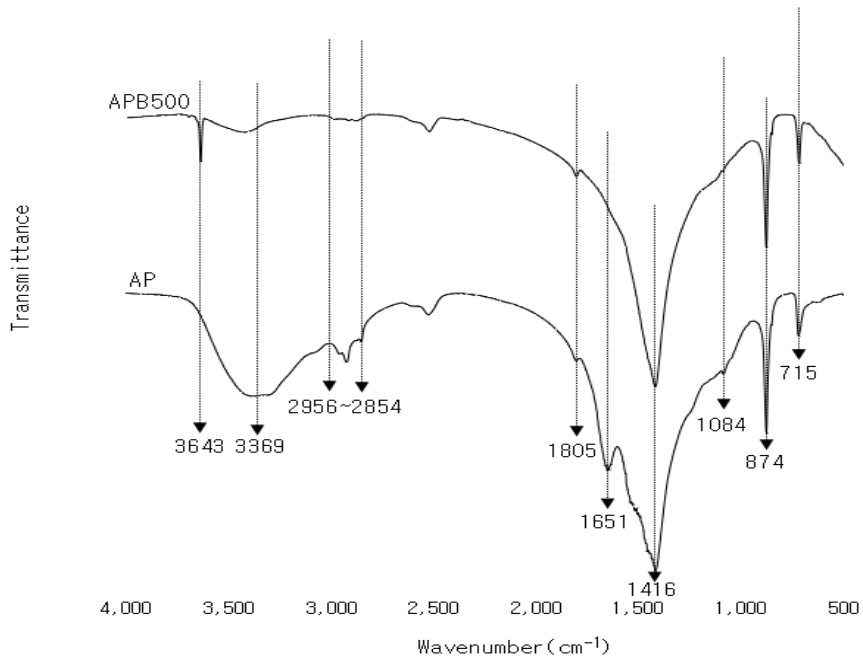


Fig. 11. FT-IR spectrums for AP and APB500

제2절 개질된 별 불가사리 바이오차의 특성평가

1. 표면 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 공극의 비표면적 파악을 위한 BET 분석

Fig. 12은 개질 전과 후의 표면 변화 확인을 위한 SEM 분석 결과로, 각 (A)APB500, (B)NAPB500, (C)KAPB500, (D)OAPB500 순으로 제시하였다. 몇몇 문헌에서는 개질 용액의 침착 및 부식으로 인한 공극 막힘 현상이나 개질 과정에서 약간의 표면 깨짐 현상 등으로 인한 표면 변화가 보고되었지만,^{56,72,73)} 본 연구에서는 육안으로 봤을 시 큰 변화가 없는 것으로 관찰되었다. 다음으로 Table 7은 개질 전과 후의 비표면적, 공극부피 및 평균 공극 직경 변화를 확인하기 위한 BET 분석 결과이다. AP보다 NAPB500은 1.2배, 15.9배, 1.1배, KAPB500은 1.7배, 22.7배, OAPB500은 1.4배, 11.5배, 1.2배 증가된 것을 확인하였다. Ding 등⁸⁾은 이러한 다공성 증가는 개질 용액과 흡착제 사이의 상호작용에 기인한다고 하였으며, 또한 Peng 등⁷¹⁾은 개질 용액의 부식성 또는 산화 능력에 의해 개질 과정 중 생성되는 작용기의 기공으로의 고정으로 인해 기공 크기가 감소하나, 이 과정에서 일부 중간 기공이 미세 기공으로 변환됨으로써 표면의 공극 구조를 더욱 풍부하게 하여 비표면적이 증가한다고 보고하였다.

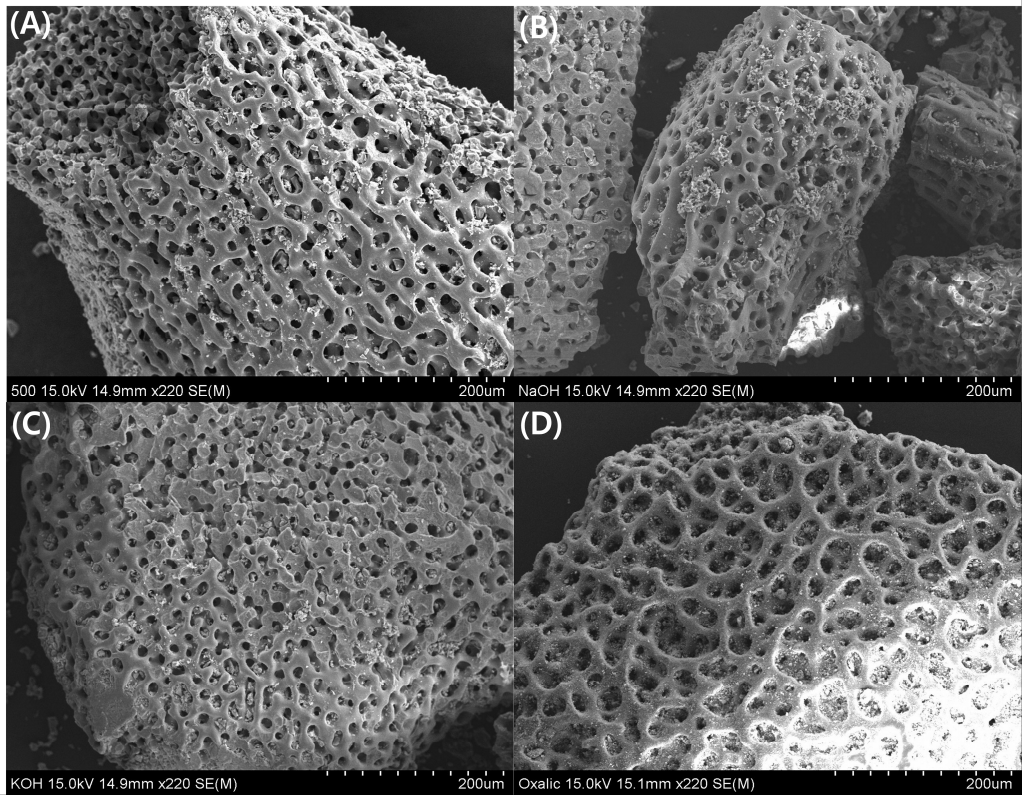


Fig. 12. SEM images of APB500(A), NAPB500(B), KAPB500(C), OAPB500(D)

Table. 7 BET analysis results of APB500, NAPB500, KAPB500 and OAPB500

	Specific surface area (m ² /g)	Total Pore Volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
APB500	3.40	0.034	39.9
NAPB500	4.09	0.54	45.6
KAPB500	5.74	0.77	39.3
OAPB500	4.74	0.39	49.2

2. 표면의 결정 구조 확인을 위한 XRD 분석

Fig. 13은 개질 전과 후의 peak 변화 확인을 위한 XRD 분석 결과이다. 분석 결과 NAPB500, KAPB500, OAPB500 모두 APB500의 CaCO_3 와 CaO peak 이외에 추가적인 peak가 관찰되었다. NAPB500은 2θ 값 31.1에서 Dolomite peak가 관찰되었으며, KAPB500은 2θ 값 18.3, 34.2에서 Portlandite와, 30.9에서 Dolomite peak가 관찰되었다. 또한 OAPB500은 2θ 값인 14.9, 24.3, 35.9, 38.1에서 Whewellite peak가 관찰되었다.

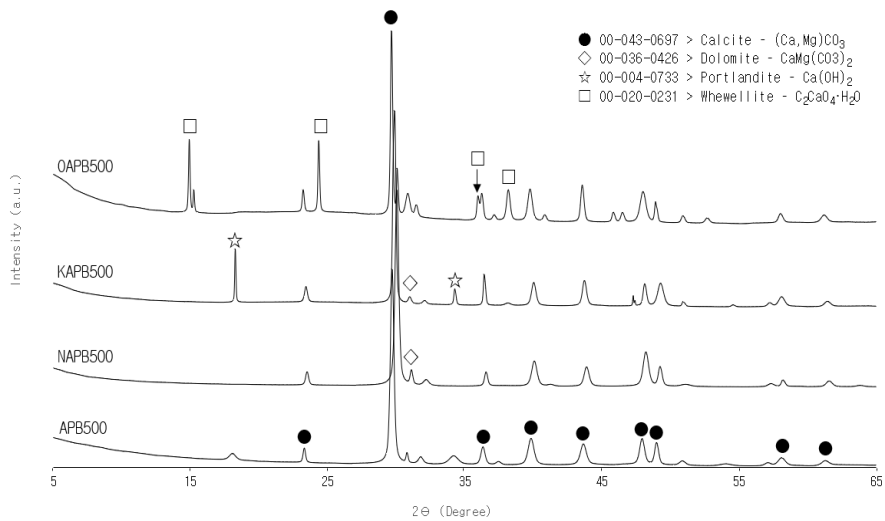


Fig. 13. XRD patterns for APB500, NAPB500, KAPB500 and OAPB500

3. 표면의 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석

Fig. 14는 개질 전과 후 표면의 작용기 관찰을 위해 분석한 FT-IR 결과이다. APB500에서 각 개질된 NAPB500, KAPB500, OAPB500에서는 공통적으로 3699 cm^{-1} 에서 Hydroxyl group의 O-H stretching이 추가적으로 나타났다. 또한 NAPB500과 KAPB500에서 $874, 714\text{ cm}^{-1}$ 의 C-O stretching 강도의 강화를 확인하였으며 OAPB500에서 1614 cm^{-1} 의 C=C stretching, 1315 cm^{-1} 에서 C-H stretching, 781 cm^{-1} 에서 C-H stretching, 661 cm^{-1} 에서 C-O stretching이 추가적으로 나타났다.

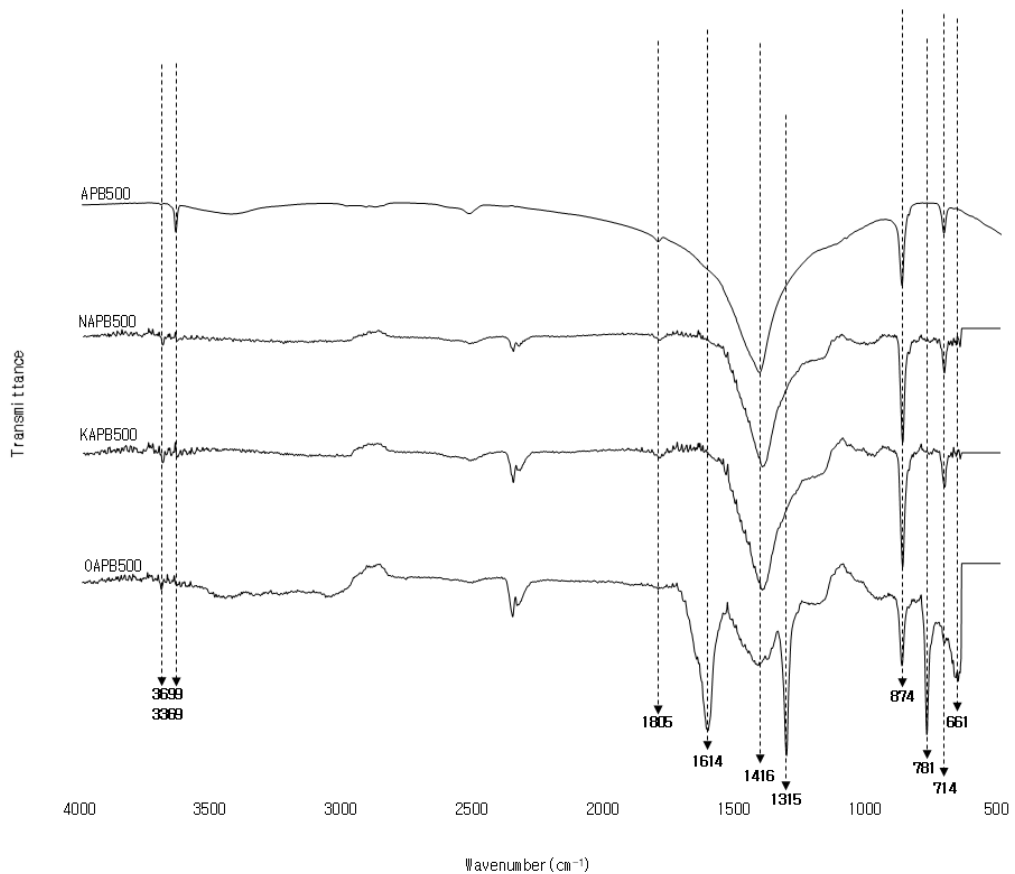


Fig. 14. FT-IR spectrums for APB500, NAPB500, KAPB500 and OAPB500

제3절 흡착 실험 결과

1. 별 불가사리 바이오차의 접촉 시간에 따른 제거효율 관찰

Fig. 15는 각 중금속의 접촉 시간에 따른 제거량을 나타낸 그래프이다. 그래프와 같이, 초기에 빠른 속도로 반응이 이루어지다가 점차 느린 속도로 Pb는 360분부터 99.3%로, Zn은 120분부터 99.8%, Cd은 30분부터 99.8%로 평형에 도달하는 경향을 보였으며 Cu는 1440분에서 96.5%에 도달하였다. 이는 각 중금속이 APB500 표면의 흡착 부위(Site)와의 강한 상호작용에 의해 초기에 빠른 반응이 진행되다가, 일정 접촉 시간이 지남에 따라 흡착 부위(Site)의 포화에 의해 반응이 느리게 진행되는 것으로 보인다. 이후 각 중금속마다 상이한 반응 속도에 의해, 이후 흡착 실험은 1440분으로 진행하였다.

추가적으로 Fig. 16에 접촉 시간에 따른 각 중금속의 pH 변화를 나타내었다. 각 중금속은 모두 APB500과의 반응 이후 상승하는 경향을 보였으며, 이는 식 (2 ~ 4) 과 같은 반응에 의한 것으로 보인다. Cu, Zn, Cd는 초기 3.00 ± 0.05에서 5.75 ~ 7.56까지 상승하였으며, Pb는 10.9로, Cu, Zn, Cd 보다 유독 높게 나타났다. Wen 등⁷⁴⁾은 중금속 흡착에 대한 CaCO₃는, 용액 내 방출되는 CaCO₃에서의 Ca²⁺ 와 상관관계를 가진다고 보고하였으며, 각각 다른 가수분해를 가지는 중금속은 서로 다른 산도를 나타냄에 따라 반응 용액 내에서 Ca²⁺ 뿐만 아니라 CO₃²⁻, OH⁻ 또한 방출되는 양이 모두 다르다고 보고하였다.

이에 본 연구에서의 Pb는 초기에 반응하자마자 Zn, Cu, Cd보다 약간의 높은 pH를 보임에 따라, CaCO₃와의 반응이 더 강했을 것으로 보이며 Ca²⁺ 뿐만 아니라 CO₃²⁻, OH⁻의 방출량이 컸을 것으로 판단된다. 그러나 Pb과 CaCO₃의 pH에 대한 관계는 추가적인 규명을 위한 연구가 필요할 것으로 보인다. 한편, 중금속은 산성광산배수, 도금폐수와 같은 산도의 폐수에서 농도가 더욱 증가하며, 그에 따른 주변환경 문제를 일으킨다.⁵⁸⁾ Fig. 16과 같이, APB500은 용액 내 pH를 조절하며, 이후 안정화시키는 것으로 보아, 폐수 내 중금속 처리 뿐만 아니라 pH 중화 및 완충작용의 기능에도 효과적일 것으로 보인다.

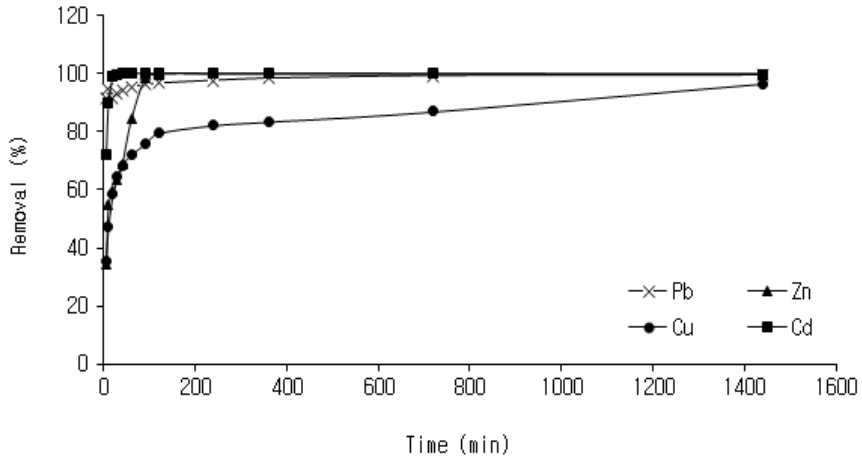


Fig. 15. Heavy metal removal rates according to contact time

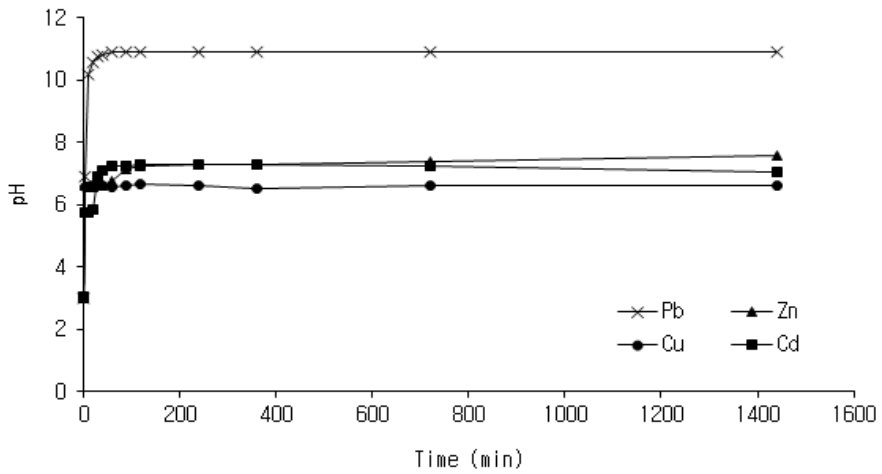


Fig. 16. pH changes according to contact time

가. 반응속도모델

접촉 시간에 따른 제거량의 실험 결과 값을 이용하여 각 중금속의 시간에 따른 제거량을 유사1차반응속도식과 유사2차반응속도식에 적용하였다.(Table 8) 유사1차반응속도는 흡착제의 흡착 부위(Site)에 흡착질과의 1:1 대응으로 흡착이 이루어지는 경우에 부합하는 모형이며, 유사2차반응속도는 화학적 흡착이 이루어질 경우에 부합하는 모형이다.¹⁰⁾ Table 9와 같이, 각 중금속 모두 r^2 값이 0.99 이상으로 유사2차반응속도에 부합하였다. 이러한 유사2차반응식은 무기 오염물질 분석에 가장 적합한 모델이며, 흡착이 주로 전자 공유 및 교환으로 이루어지는 화학적 흡착을 따른다.⁶⁾

다음으로 k_2 값을 통해 흡착 속도는 $Cd \gg Pb > Zn > Cu$ 순으로 이루어짐을 알 수 있었으며, 이에 같은 실험 조건 속에서, 중금속마다 상이한 제거능력 및 흡착 속도를 확인하였다. 이는 APB500의 표면에서의 중금속마다 가지는 전기음성도, 친화력, 용해성 및 이온교환능력 등의 서로 다른 기본 특성의 차이에 기인한다.^{75,76)} 이에 Ma 등⁷⁵⁾은 중금속이 $CaCO_3$ 의 Ca^{2+} 과의 이온반경이 비슷할수록, MCO_3 , $M(OH)_2$ 로 생성된 생성물이 저용해성일수록, 전기음성도가 클수록 제거 능력이 높다고 보고하였으며, 흡착 과정에 있어서 이러한 인자들은 하나로만 결정되지 않고 모두 상관관계가 있다고 보고하였다.

Table 8. The pseudo-first-order kinetic and pseudo-second-order kinetic model parameters for heavy metals by APB500

	Pseudo-first-kinetic model		Pseudo-second-order kinetic model	
	k_1	r^2	k_2	r^2
Pb	0.0060	0.9868	0.0043	0.9999
Zn	0.0035	0.3512	0.0012	0.9998
Cu	0.0025	0.9258	0.0006	0.9979
Cd	0.0007	0.0753	0.0141	0.9999

2. 별 불가사리 바이오차의 중금속 농도별에 따른 흡착량 관찰

Fig. 17은 각 중금속의 농도에 따른 흡착량 변화와 그 값을 이용하여 Freundlich 및 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 나타난 그래프이다. 각 중금속의 흡착량은 농도에 따라 Cu는 10.9 ~ 194.7 mg/g, Zn은 9.8 ~ 258.4 mg/g, Pb는 9.2 ~ 420.3 mg/g, Cd는 9.5 ~ 132.4 mg/g의 결과를 확인하였다. Fig. 18은 농도에 따른 각 중금속의 pH 변화를 나타낸 것이다. 중금속 모두 낮은 농도에서의 pH는 기존 3.00 ± 0.05에서 10.8 ~ 11.3까지 상승하였다가 농도가 증가하면서 5.7 ~ 7.5 사이로 감소하여 평형에 도달하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 앞서 서술한 바와 같이 CaCO₃는 중금속과의 반응 시 흡착, 복합체 형성 및 침전 등의 복합적인 메커니즘을 따른다. 특히 낮은 농도에서 주로 흡착이 발생하며, 높은 농도에서는 중금속의 표면 침전 및 결정 구조와의 결합이 주로 일어나는 것으로 알려져있다.^{15,17,67,74)}

이에 따라 낮은 농도에서의 중금속은 APB500과의 반응으로 식 (10 ~ 12) (p28)과 같은 반응이 일어나 용액 내 pH가 급격히 증가하였다가⁷⁷⁾, 식 (15 ~ 18)과 같이⁷⁸⁻⁸⁰⁾ 높은 농도에서는 APB500과 각 중금속과의 복합체 형성으로 인한 생성물과 함께 분리된 H⁺로 인해, 용액의 pH가 점차 감소하는 경향을 보인 것으로 판단되며⁷⁸⁾, 이후 지속적인 반응으로 인한 APB500의 표면에 덮힌 생성물들에 의해 점차 포화되어 평형에 도달한 것으로 판단된다. 이러한 반응식의 근거는 실험 후 잔여물을 이용하여 XRD와 SEM 분석을 통해 추가적으로 확인하였다.

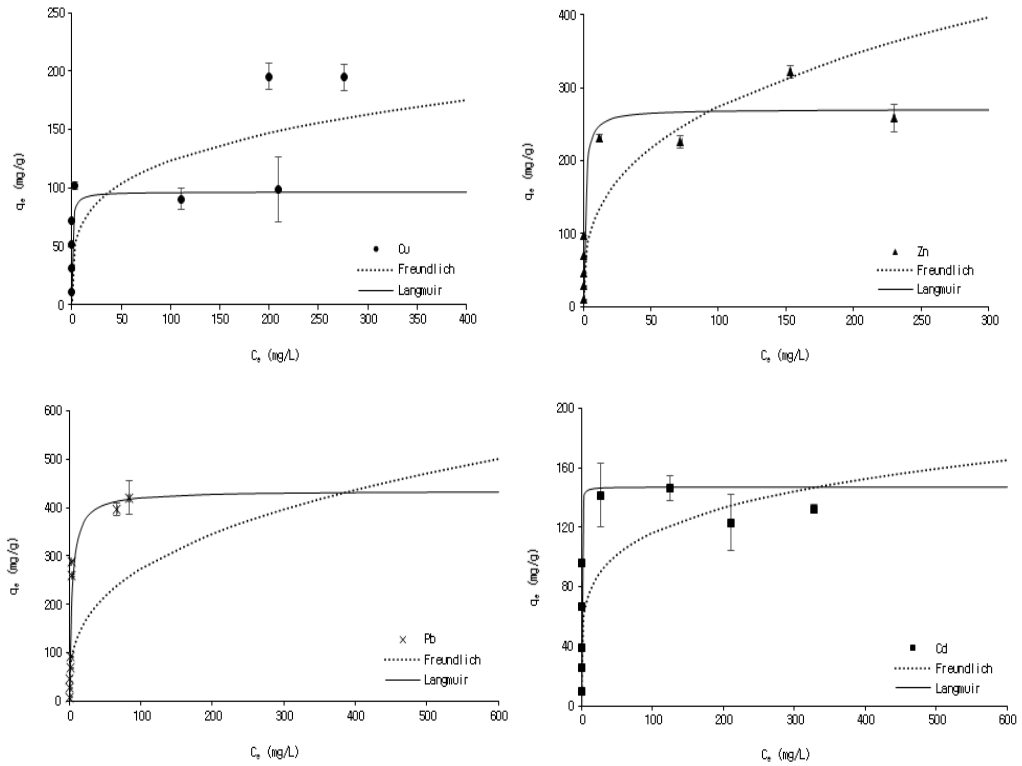


Fig. 17. Variation in the amount adsorbed according to heavy metal concentrations and the calculated value from the Freundlich and Langmuir adsorption isotherm

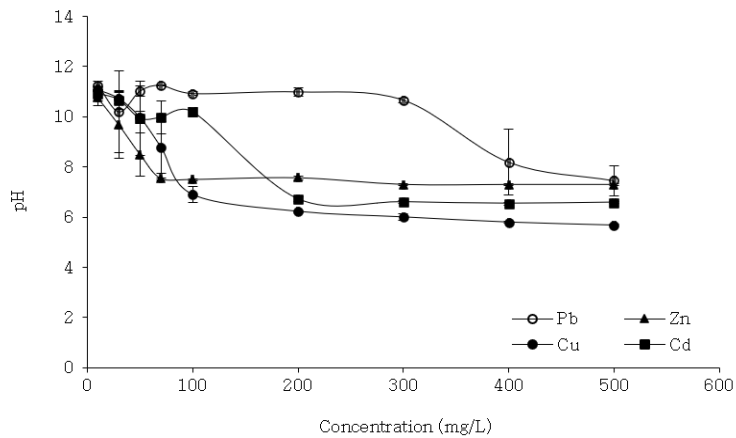
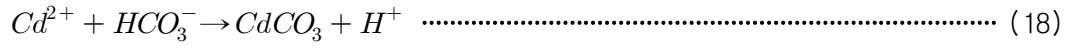
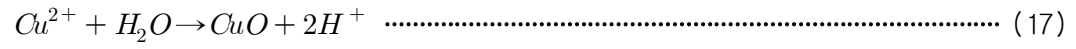
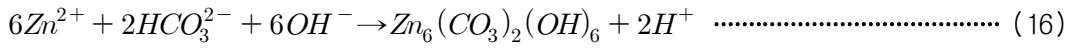
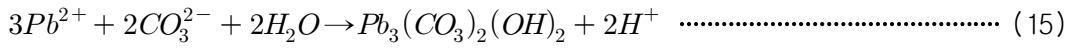


Fig. 18. pH variation according to heavy metal concentrations



가. 등온흡착모델

Langmuir 및 Freundlich 흡착등온식의 적용 결과는 Fig. 17의 그래프와 Table 9에 나타내었다. 각 중금속 모두 r^2 값이 0.81, 0.98, 0.99, 0.99 (Cu, Zn, Pb, Cd 순)으로, Langmuir 모델에 부합하는 것을 확인하였으며, Langmuir 모델은 단층 흡착을 한다는 가정에 따라, Fig. 17의 평형에 도달하는 각 중금속의 흡착량 경향이 뒷받침되었다. 각 중금속의 최대흡착량은(q_m) 153.8, 270.3, 434.8, 147.1 mg/g이었으며, 분리계수 R_L 값이 모두 $0 < R_L < 1$ 로, APB500에 대한 각 중금속의 흡착은 호의적인 것을 확인하였다.

Table 9. Parameters and Freundlich and Langmuir adsorption isotherm equation for heavy metals

Freundlich				
	K	1/n	r^2	
Pb	52.5	0.5723	0.7062	
Zn	58.2	0.3364	0.824	
Cu	38.2	0.2463	0.5323	
Cd	47.2	0.1960	0.5007	
Langmuir				
	q_e (mg/g)	b (L/mg)	R_L	r^2
Pb	434.8	0.1329	0.4293	0.9970
Zn	270.3	0.9487	0.0954	0.9842
Cu	153.8	0.0950	0.5127	0.8101
Cd	147.1	6.1818	0.0159	0.9999

한편, Table 10은 여러 문헌에서 제시한 다양한 열분해 온도에서 제조된 바이오차와 APB500의 흡착 능력을 제시한 표이다. 타 바이오차와 비교 시, APB500의 우수한 흡착량을 확인할 수 있으며, 특히 Jeon 등²⁰⁾의 선행 게재된 별 불가사리 바이오차 연구와의 비교 시 열분해 온도의 변경만으로 흡착량이 현저히 개선됨을 확인하였다.

Table 10. Pyrolysis temperature conditions and maximum adsorption amount for different biochars reported in this study and other literature

Adsorbent	Heavy metals	Treatment temperature (°C)	Maximum adsorption capacity (q _m , mg/g)	References
Starfish	Pb ²⁺	500	434.8	This study
	Zn ²⁺		270.3	
	Cu ²⁺		153.8	
	Cd ²⁺		147.1	
Starfish	Pb ²⁺	300	11.14	[20]
	Zn ²⁺		1.65	
	Cu ²⁺		2.77	
	Cd ²⁺		1.59	
Banana peels	Pb ²⁺	230	359	[81]
	Cu ²⁺	600	76.0	
Peanut shell	Cd ²⁺	400	10	[82]
Hard wood	Zn ²⁺	600	6.4	[83]
Corn straw	Cu ²⁺	600	11.8	[84]
	Zn ²⁺	600	7.48	
Wheat straw	Cd ²⁺	500	52.1	[85]
	Pb ²⁺	500	76.9	[86]

3. 산성광산배수를 이용한 별 불가사리 바이오차 투여량에 따른 제거효율 관찰

Table 11은 채수한 두 산성광산배수의 pH 분석과 중금속 농도를 분석한 결과이다. A광산과 B광산의 pH는 각각 6.3, 6.2 이었으며, 중금속의 농도는 모두 높은 농도를 보이진 않았지만 환경부의 특정수질유해물질배출 기준에 근거하여 A광산은 Pb, Cu, Cd이 기준치를 상회하였으며, B광산은 Cd만이 기준치를 상회함을 보였다.

Table 11. Evaluation for the characteristics of AMD

	(mg/L)										
	pH	Fe	Mn	Al	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Hg
A 광산	6.3	0.02	0.25	0.21	N.D	0.03	N.D	1.11	0.24	6.59	N.D
B 광산	6.2	0.03	0.02	N.D	N.D	0.06	N.D	0.01	N.D	2.62	N.D

실제 산성광산배수를 이용한 흡착 실험 결과, APB500의 0.01g의 적은 투여량에도 A광산은 77.8, 89.2, 49.6, 100% (Pb, Zn, Cu, Cd 순) (Fig. 19, Table 12), B광산은 94.9, 100, 93.0, 100%의 제거 능력을 보여주었다.(Fig. 20, Table 13) 이후 0.1g 에서는 두 광산 모두 71 ~ 100%로 우수한 제거 능력을 보여주었다.

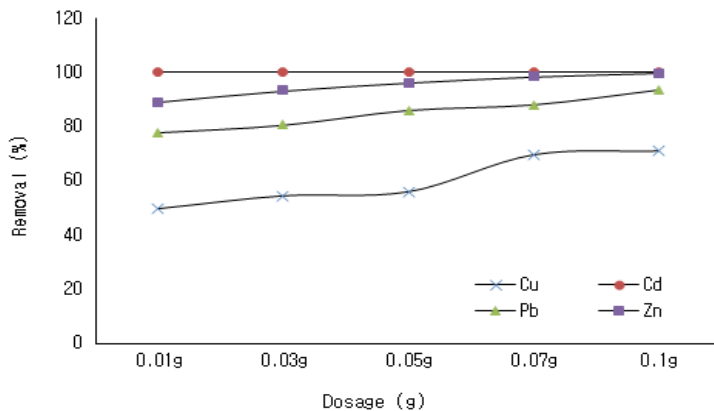


Fig. 19. Heavy metal removal rates of 'A' AMD using APB500

Table 12. Heavy metal removal rates of 'A' AMD using APB500

	Removal (%)			
	Pb	Zn	Cu	Cd
0.01g	77.8	89.2	49.6	100
0.03g	80.6	93.3	54.3	100
0.05g	86.1	96.3	55.9	100
0.07g	88.2	98.5	69.5	100
0.1g	93.8	99.9	71.0	100

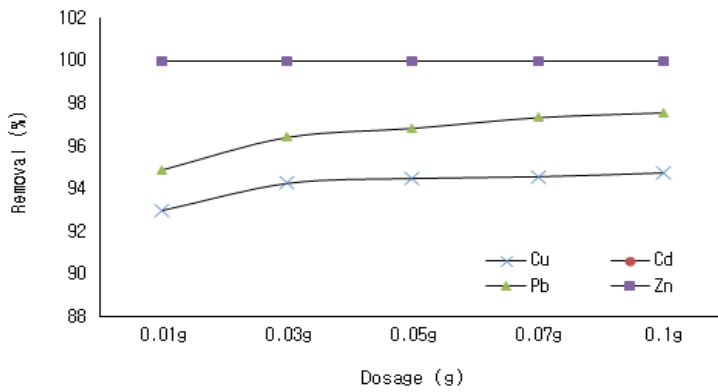


Fig. 20. Heavy metal removal rates of 'B' AMD using APB500

Table 13. Heavy metal removal rates of 'B' AMD using APB500

	Removal (%)			
	Pb	Zn	Cu	Cd
0.01g	94.9	100	93.0	100
0.03g	96.4	100	94.3	100
0.05g	96.9	100	94.5	100
0.07g	97.4	100	94.6	100
0.1g	97.6	100	94.8	100

라. 별 불가사리 바이오차와 개질된 별 불가사리 바이오차의 제거 효율 비교 관찰

Fig. 21은 APB500과, 각 개질 후 NAPB500, KAPB500, OAPB500의 흡착 능력 비교를 위해 제거량으로 나타내었으며, Table 14에는 상세한 제거량, 흡착량 및 pH 변화를 제시하였다. 실험 결과, 흡착량과 제거량은 APB500와 비교했을 시, NAPB500에서 Cu는 1.2배, Cd는 1.5배, Zn은 1.2배로 제거량이 증가하였으며, KAPB500에서 Cu는 1.8배, Cd는 1.8배, Zn은 1.2배로, OAPB500에서 Cu는 5.3배로 제거량이 증가하였다. pH는 모두 초기 3.00 ± 0.05 에서 6.2 ~ 7.8로 증가함을 보였다. 이에 APB500의 처리 능력을 개선시키기 위한 NAPB500, KAPB500, OAPB500의 개질은 효과적임을 확인하였다. Feng 등¹⁾은 개질한 orange peel 흡착제를 활용한 중금속 처리 결과, 개질 후 흡착 능력이 증가함을 확인하였으며 이는 개질 후 카르복실 작용기의 증가로 인해 이온교환능력 증가와 중금속과 카르복실 작용기와의 킬레이트 작용에 의해 흡착능력이 증가한 것으로 보고하였다. 또한 Zhu 등¹²⁾은 citric acid으로 개질한 soy bean 흡착제를 활용한 중금속 처리를 통해 개질 후 흡착 능력 증가를 확인하였으며, 이는 개질 후 개선된 다공성 구조 및 카르복실 작용기의 증가에 기인함을 보고하였다. Li 등⁵⁶⁾은 KOH로 개질한 potato stems와 leaves를 이용한 중금속 흡착 실험 결과, 개질 후 흡착 능력의 증가를 확인하였으며, 이는 개질 후 공극부피 증가와 O-H 및 C=O 작용기의 강도 강화가 흡착 능력 증가에 기여함을 보고하였다. 이에 따라 흡착 능력 증가의 요인 중 하나로, 개질 후 흡착제의 표면 변화에 의할 수 있으며, 본 연구에서의 흡착 능력 증가 또한 NAPB500, KAPB500, OAPB500 표면에서 확인하였던 비표면적, 작용기, 광물 성분 등의 증가로 인한 것으로 판단된다.

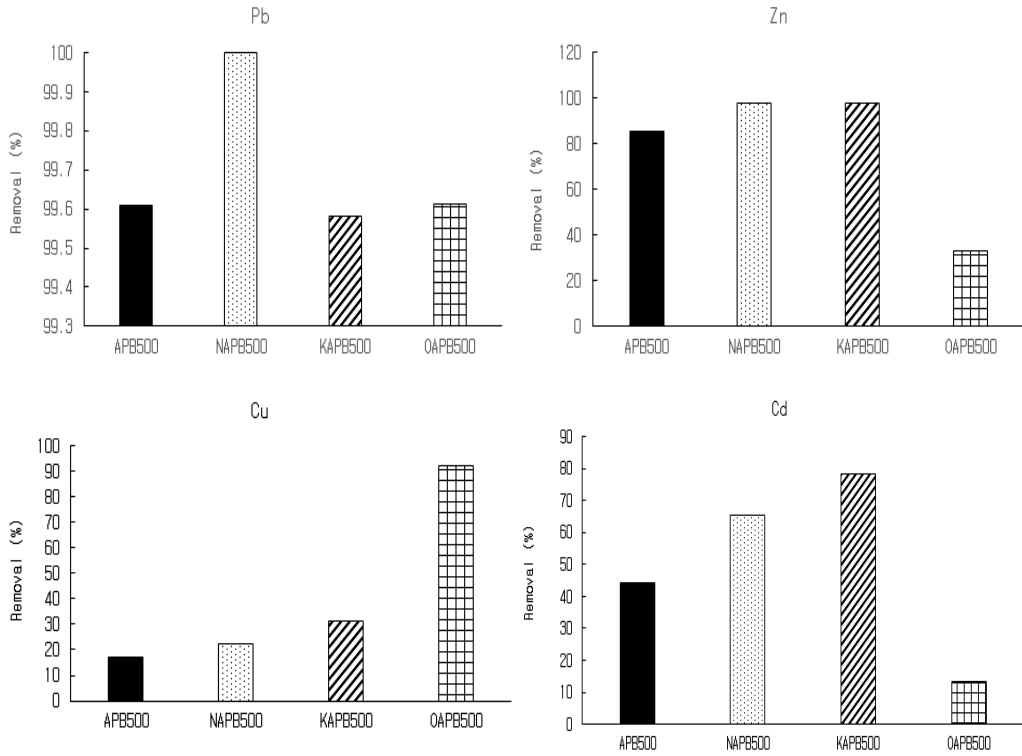


Fig. 21. Chemical modification performance evaluation for APB500, KAPB500 and OAPB500

Table 14. Removal rate, adsorption capacity and pH change for APB500, KAPB500 and OAPB500

	Removal rate (%)			
	Cu	Cd	Pb	Zn
APB500	17.2	44.4	99.6	85.2
NAPB500	22.2	65.3	100.0	97.7
KAPB500	31.2	78.5	99.6	97.8
OAPB500	92.1	13.2	99.6	33.1

	q_e (mg/g)			
	Cu	Cd	Pb	Zn
APB500	15.8	42.9	88.6	81.2
NAPB500	84.2	12.8	88.6	31.5
KAPB500	28.5	75.9	88.6	93.3
OAPB500	20.3	63.2	89.0	93.2

	pH			
	Cu	Cd	Pb	Zn
APB500	6.2	6.2	6.2	7.5
NAPB500	7.0	6.9	6.6	7.0
KAPB500	7.7	7.6	7.6	7.8
OAPB500	7.5	7.8	7.8	7.0

제4절 흡착 실험 후 표면 분석

1. 벌 불가사리 바이오차의 표면 분석

가. 실험 후 표면의 변화된 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석

흡착 실험 후, APB500의 잔여물을 여과하여 작용기 변화의 관찰을 위한 FT-IR 분석을 진행하였다. 또한 표면에 흡착된 중금속의 광물학적 및 형태학적 관찰을 위해 XRD 및 SEM을 분석을 진행하였다. 우선 Fig. 22의 FT-IR 분석 결과, 중금속 흡착 이후 기존의 APB500의 스펙트럼에서 약간의 변화가 관찰되었다. 각각의 흡착된 Cu, Cd, Pb, Zn의 스펙트럼에서는 모두 3699 cm^{-1} 에서 Hydroxyl group의 O-H stretching이 관찰되었으며, APB500에서의 2524 cm^{-1} 은 C-H symmetric stretching으로^{a)}, 흡착 후 $2517, 2513, 2511, 2517\text{ cm}^{-1}$ 로 약간의 이동이 관찰되었다. 또한 1805 cm^{-1} 에서 C=O stretching은 모두 1797 cm^{-1} 로의 이동이 관찰되었으며, 1620 cm^{-1} 에서는 C=C stretching의 생성이 관찰되었다. 1416 cm^{-1} 에서의 C-O stretching은 각 $1408, 1408, 1410, 1408\text{ cm}^{-1}$ 로 이동이 관찰되었으며, 마지막으로 $874\text{ cm}^{-1}, 715\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O stretching의 강도가 강화된 것을 관찰하였다. 여러 문헌에서 이러한 흡착 후의 작용기 생성 및 변화는 흡착 과정에서 작용기와 중금속과의 강한 상호작용에 의한 것으로 보고하였다.^{1,56,87)} 이에 Li 등¹³⁾은 흡착 후 C=C, C=O stretching의 변화를 통해, 이러한 작용기에 의한 흡착제와 중금속과의 $\pi-\pi$ 상호작용에 의한 것으로 판단하였다. 또한 hydroxyl, carboxyl, carbonyl group과 같은 산소를 포함하는 작용기는 중금속과의 배위결합을 형성하여 표면에 안정적인 복합체를 형성한다는 보고에 따라, Xu 등⁵²⁾은 흡착 후 표면의 CO_3^{2-} 와 PO_4^{3-} peak의 변화를 통해 CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 이 중금속과의 복합체 형성 또는 침전에 기여할 것이라고 판단하였다. 이에 본 연구의 결과에서도, 변화된 작용기들이 중금속 흡착에 중요한 역할을 했을 것으로 판단되며, 특히 제시한 탄산염(CO_3^{2-})의 존재를 나타내는 작용기 변화의 관찰을 통해, 중금속이 표면에 안정적인 복합체 형태로 침전되었을 거라고 판단된다.

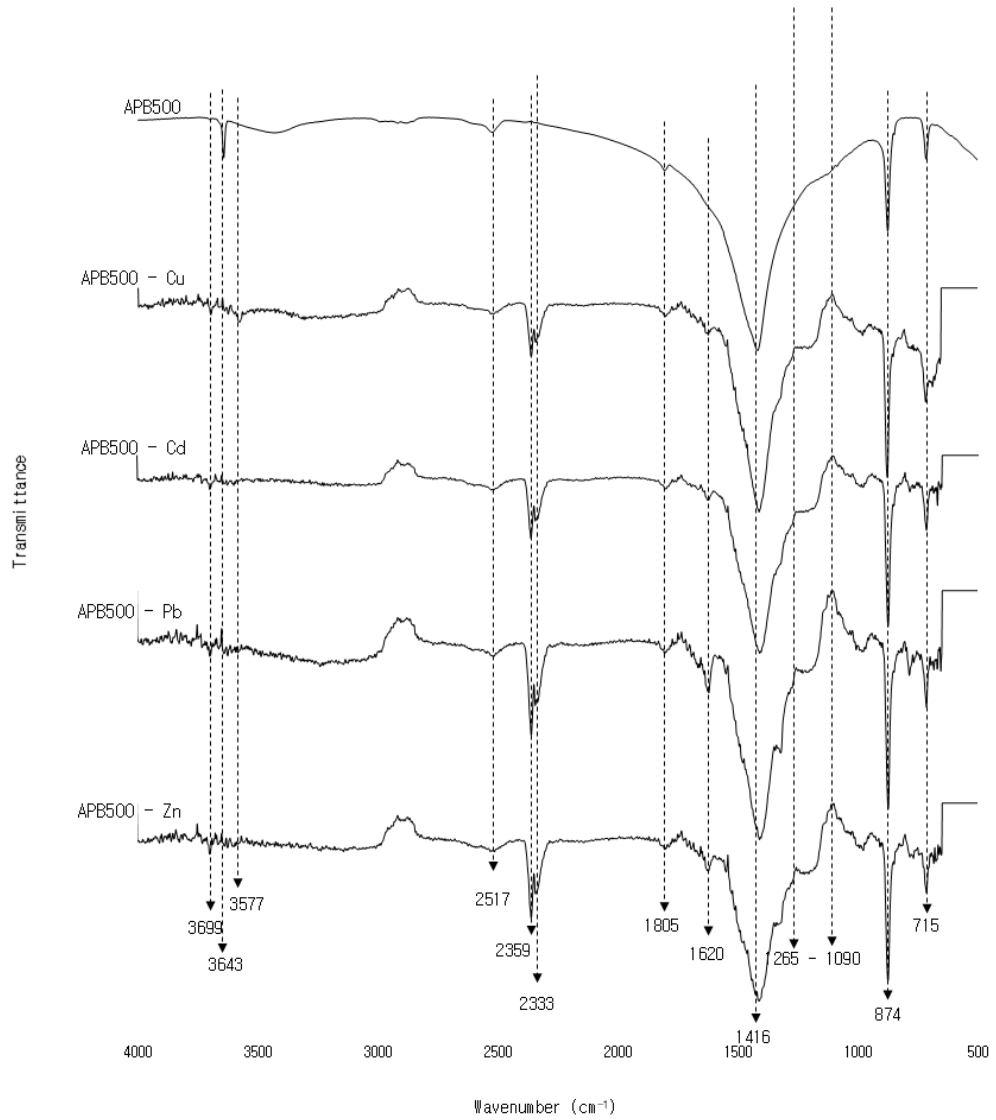
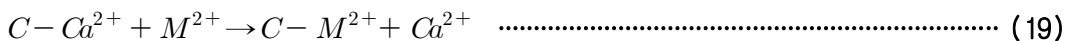


Fig. 22. FT-IR spectrums of APB500 after heavy metals adsorption

나. 실험 후 표면의 중금속 존재 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 원소 구성 파악을 위한 EDX 분석

Fig. 23은 실험 후 APB500의 표면에 흡착된 중금속 관찰을 위한 FE-SEM과 EDX 분석 결과이다. Pb는 $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, Zn은 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, Cu는 CuO, Cd은 $Cd(OH)_2$ 및 $CdCO_3$ 의 형태로, Dey 등⁸⁸⁾, Giri 등⁸⁹⁾, Cunha 등⁹⁰⁾, Khairy 등⁹¹⁾, Shinde 등⁹²⁾의 문헌에서 제시한 SEM Image와 유사함을 보였다. 이와 같이 흡착 후 표면에 Pb와 Zn의 각 $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 의 관찰을 통해 -OH peak 및 탄산염(CO_3^{2-})과의 복합체 형성이 이루어졌을 것으로 판단되며, Cd은 Ca^{2+} 과 이온반경이 비슷하다는 보고에 따라($Cd^{2+} : 0.095nm$, $Ca^{2+} : 0.100nm$) 식 (19)과 같은 이온교환에 의한 흡착이 이루어졌을 것으로 판단된다.

이러한 결과의(Fig. 23) 근거로 APB500과 같은 $CaCO_3$ 를 주성분으로 한 흡착제에서도 비슷한 결과를 확인할 수 있었다. Du 등¹⁷⁾의 aragonite와 mollusk shell를 흡착제로 활용한 연구에서 두 흡착제는 Cd, Pb, Zn을 처리 시 각 $CdCO_3$, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 등을 형성하는 것으로 판단하였으며, 이는 이온교환 및 흡착제로 방출된 탄산염(CO_3^{2-})에 의한 금속-탄산염 침전에 기인하는 것으로 보고하였다. 또한 Aziz 등⁵⁾의 limestone을 흡착제로 활용한 연구에서 Cd, Zn을 처리 시 이온교환을 통한 $CdCO_3$ 및 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 으로 침전된다고 보고하였으며, Lee 등⁵⁰⁾의 Crab shell을 흡착제로 활용한 연구에서도 Pb의 처리는 주로 용액 내 $CaCO_3$ 의 용해에 의한 탄산염(CO_3^{2-})에 의하는 것으로, SEM을 통한 표면 관찰을 통해 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ 으로 침전됨을 확인하였다. 마지막으로 Alidoust 등⁴⁸⁾의 Oyster shell을 흡착제로 활용한 연구에서 Cd가 $Cd(OH)_2$ 로, Garc ía-Sánchez 등¹⁵⁾의 Calcite를 활용한 연구에서 Zn과 Cd가 $CdCO_3$, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ 으로 침전된 것으로 보고하였다. 이에 이전 연구들에서 주 메커니즘으로 표면의 Ca^{2+} 과의 이온교환이나 용해성이 낮은 금속-탄산염 복합체로의 표면 침전을 보고한 것을 확인하였으며, Al-Degs 등⁶⁷⁾은 Ca^{2+} 과의 이온교환에 의한 흡착이나 탄산염(CO_3^{2-}) 복합체를 형성하는 금속은 불용성의 광물로 형성되어 표면에 강하게 흡착된다고 보고하였으며, 여러 문헌에서는 이를 표면에 중금속을 보유(Retention)한다고 보고하였다.^{15, 67, 96, 97)}



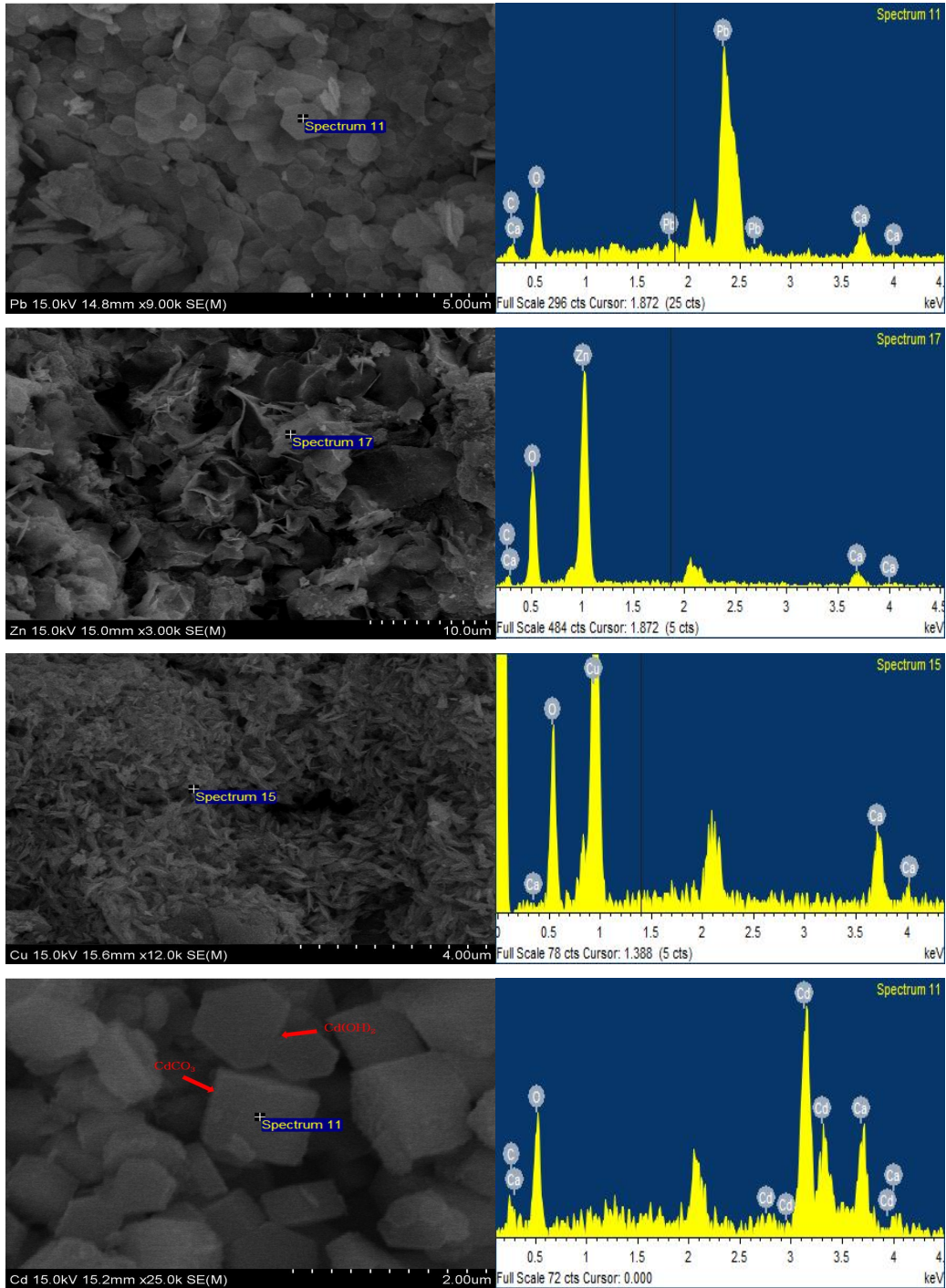


Fig. 23. SEM - EDX images of APB500 after heavy metals adsorption

다. 실험 후 표면의 중금속 결정 구조 확인을 위한 XRD 분석

Fig. 24는 실험 후 APB500의 XRD 결과이며, SEM Image에서 확인한 바와 같이 Pb는 $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ peak, Cd는 $Cd(OH)_2$ peak를 확인할 수 있었다. 이와 달리 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, CuO , $CdCO_3$ peak는 확인할 수 없었다. 이는 Du 등¹⁷⁾의 문헌에 따르면, 20°C의 실험 조건에서 생성된 생성물의 결정도가 낮은 특성 때문인 것으로 판단된다.

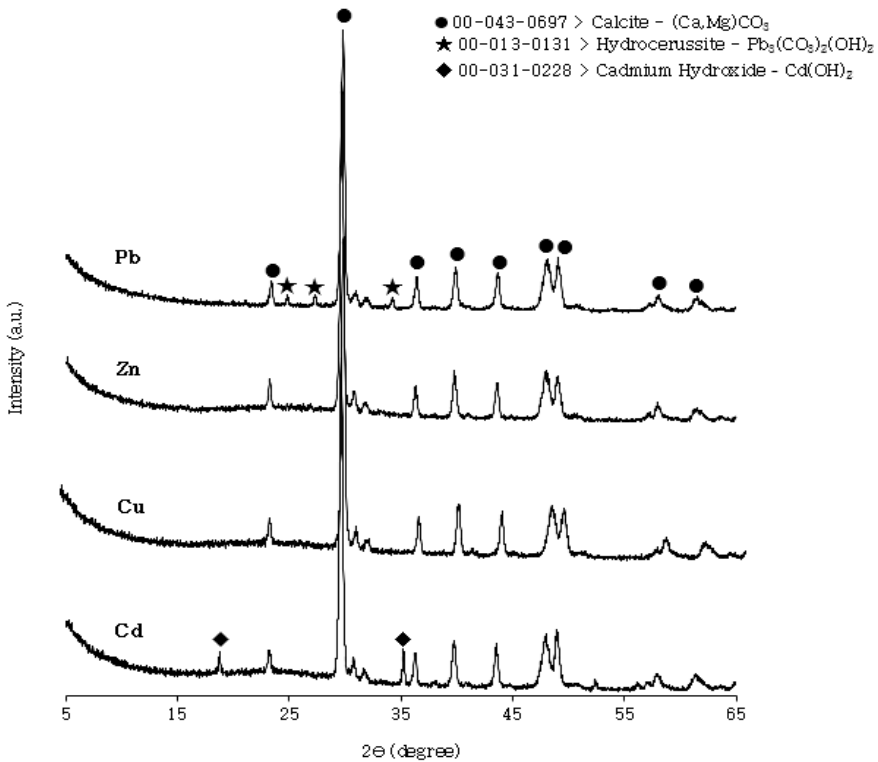


Fig. 24. XRD patterns of APB500 after heavy metals adsorption

2. 개질된 별 불가사리 바이오차의 표면 분석

가. 실험 후 표면의 변화된 작용기 파악을 위한 FT-IR 분석

Fig. 25 ~ 27은 흡착 후 작용기 변화 관찰을 위한 각 NAPB500, KAPB500, OAPB500의 FT-IR 분석 결과이다. 우선 NAPB500은 1408 cm^{-1} 의 C-O stretching에서 Cu, Cd, Pb, Zn 순으로 1414, 1402, 1402, 1403 cm^{-1} 로 이동을 확인하였으며, 874 cm^{-1} 의 C-O stretching의 강도 강화를 확인하였다. KAPB500에서도 1408 cm^{-1} 의 C-O stretching가 1409, 1402, 1413, 1409 cm^{-1} 로의 이동이 관찰되었다. 다음으로 OAPB500에서의 Cu는 3467 cm^{-1} , 3450 cm^{-1} 의 O-H stretching, 1664 cm^{-1} 의 C=O stretching, 1422 cm^{-1} 의 1416 cm^{-1} 으로 이동, 1315가 1318로 이동, 875 cm^{-1} 의 873 cm^{-1} 로의 이동 및 강도 강화, 780 cm^{-1} 의 782 cm^{-1} 로 이동, 661 cm^{-1} 이 667 cm^{-1} 로 이동, 714 cm^{-1} 의 C-O stretching의 강도 강화를 확인하였다. 이러한 경향은 위에서 언급한 바와 같이, 작용기와 중금속과의 강한 상호작용에 의한 것으로 판단되며, 특히 제시한 탄산염(CO_3^{2-})의 존재를 나타내는 작용기 변화의 관찰을 통해, 중금속이 표면에 안정적인 복합체 형태로 침전되었을 거라고 판단된다.

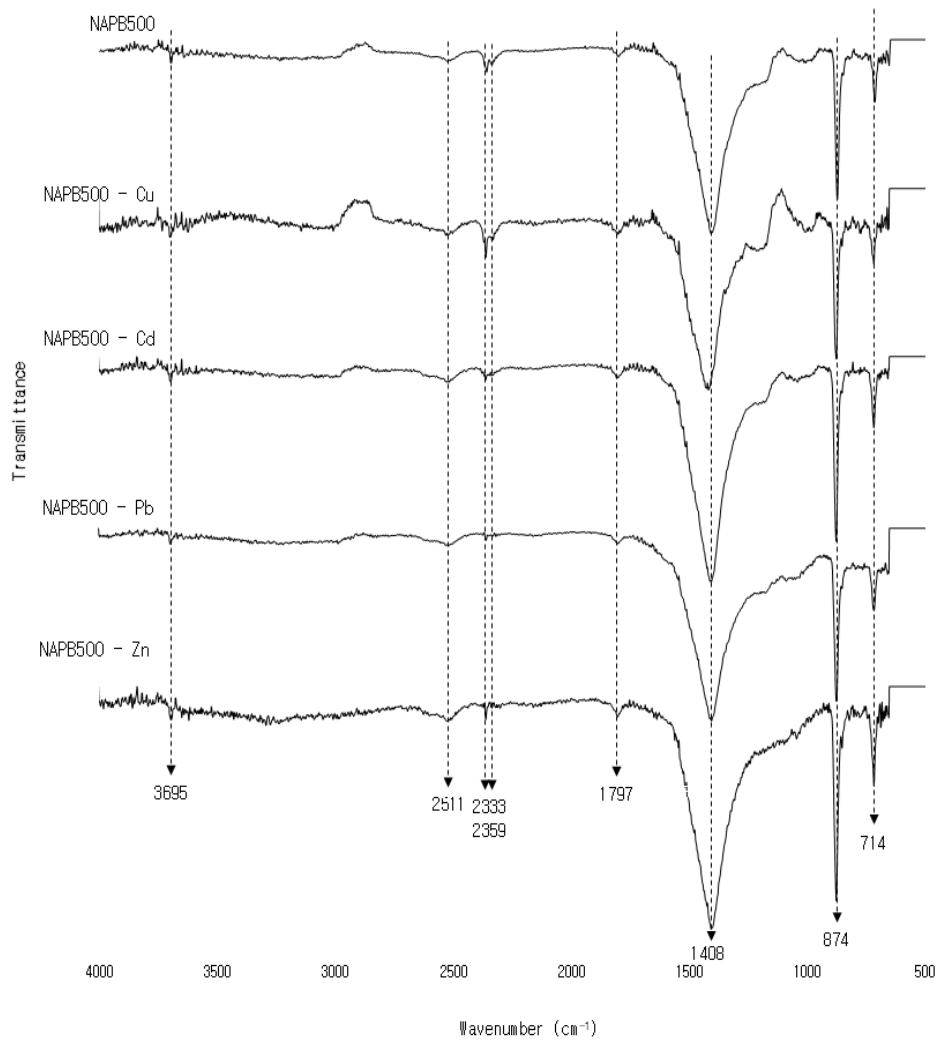


Fig. 25. FT-IR spectrums of NAPB500

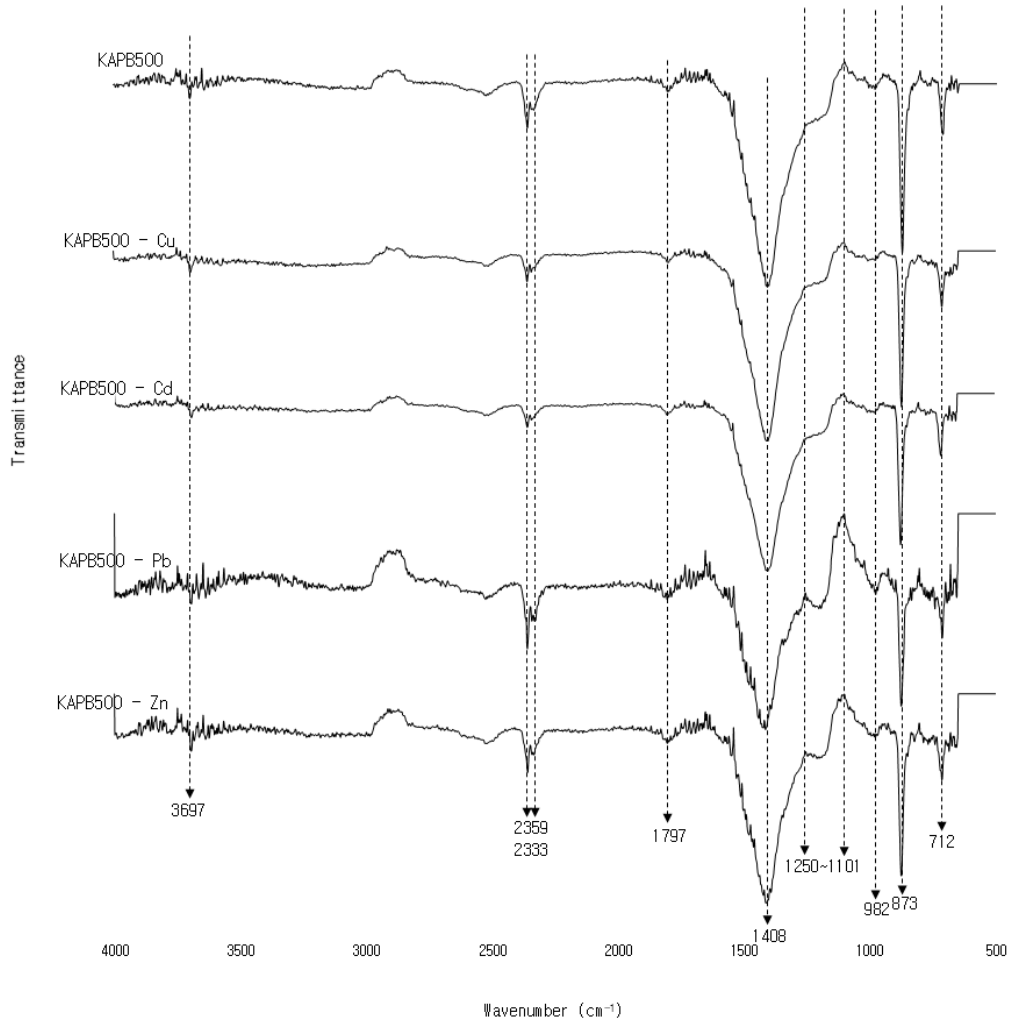


Fig. 26. FT-IR spectrums of KAPB500

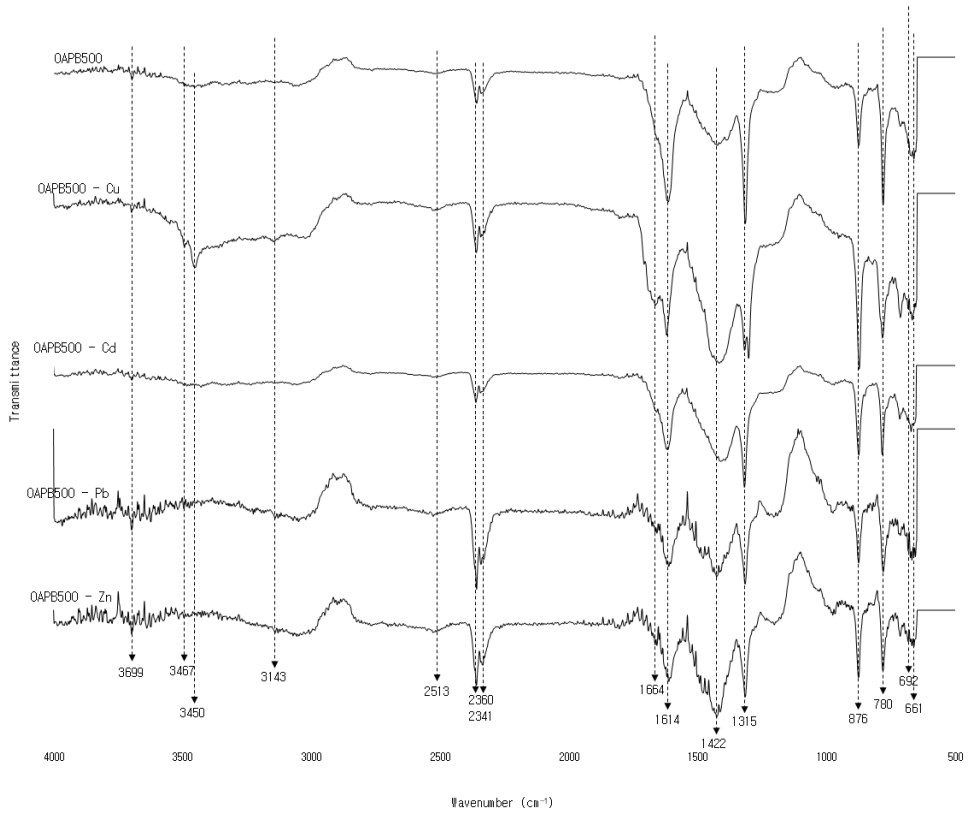
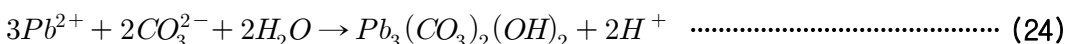
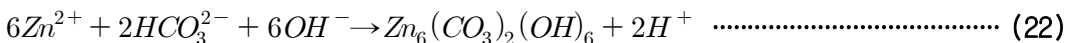
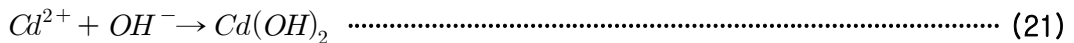
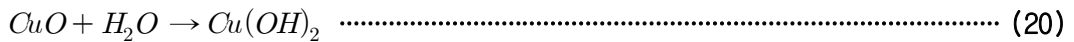


Fig. 27. FT-IR spectrums of OAPB500

나. 실험 후 표면의 중금속 존재 형태 관찰을 위한 FE-SEM 분석 및 원소 구성 파악을 위한 EDX 분석

Fig. 28 ~ 35는 각각 NAPB500과 KAPB500의 표면에 흡착된 중금속의 존재 형태 관찰을 위한 SEM 분석 결과이다. 그림과 같이, NAPB500에서의 Cu는 $Cu(OH)_2$ (Fig. 28), Cd는 $Cd(OH)_2$ (Fig. 29), Pb는 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (Fig. 30), Zn은 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ (Fig. 31)의 형태로, KAPB500에서의 Cu는 $Cu(OH)_2$ (Fig. 32), Cd는 $Cd(OH)_2$ (Fig. 33), Pb는 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (Fig. 34), Zn은 $ZnCO_3$ (Fig. 35)의 형태로 표면에 넓게 흡착되어있는 것을 확인하였으며 이는 Ma 등⁹³⁾, Sagharforoush 등⁹⁴⁾, Cunha 등⁹⁰⁾, Giri 등⁸⁹⁾, Alhawi 등⁹⁵⁾의 문헌에서의 images와 유사함을 통해 확인 및 판단하였다. 이러한 광물은 식 10 ~ 12와 같이 수용액 내에 존재하는 OH^- , HCO_3^{2-} , CO_3^{2-} 과 중금속과의 식 20 ~ 24 과 같은 반응으로 생성되었을 것으로 판단된다.



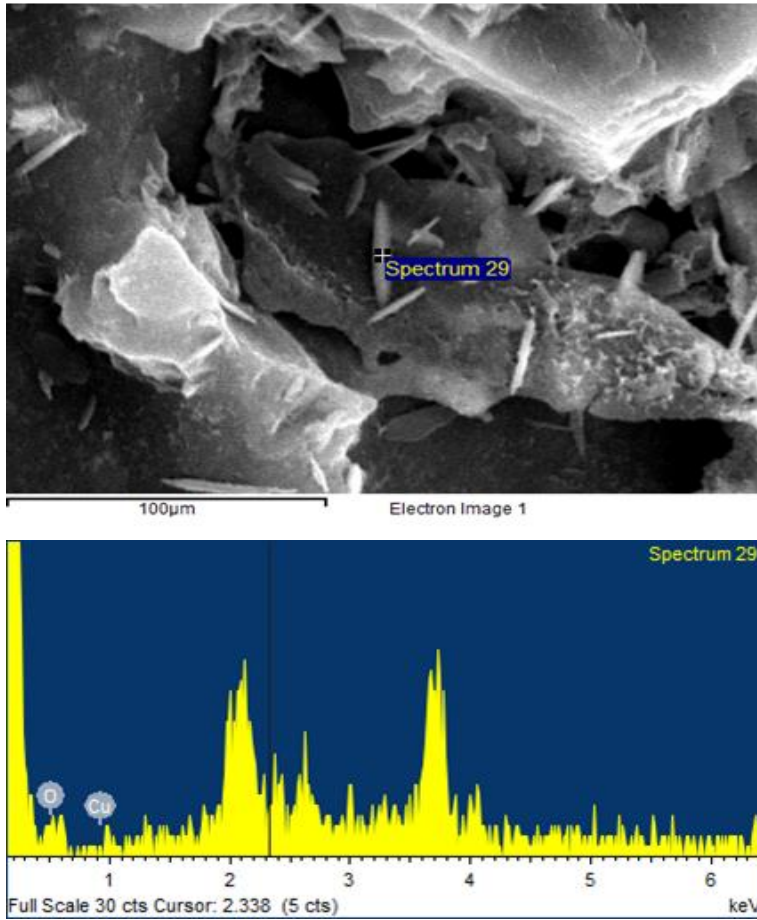


Fig. 28. SEM - EDX analysis of Cu adsorbed on NAPB500

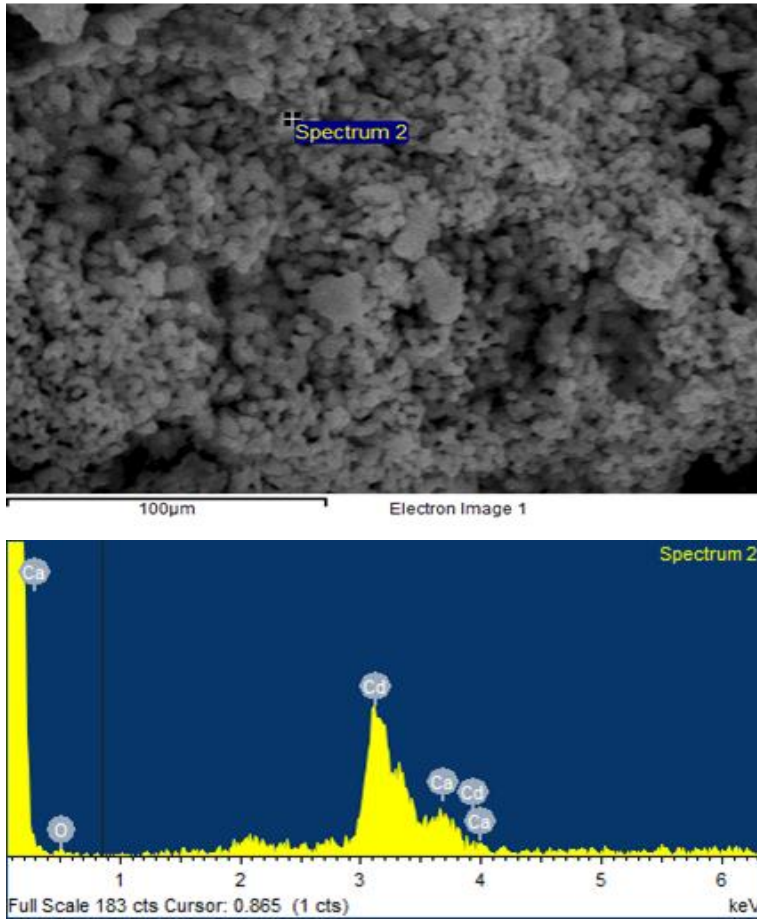


Fig. 29. SEM - EDX analysis of Cd adsorbed on NAPB500

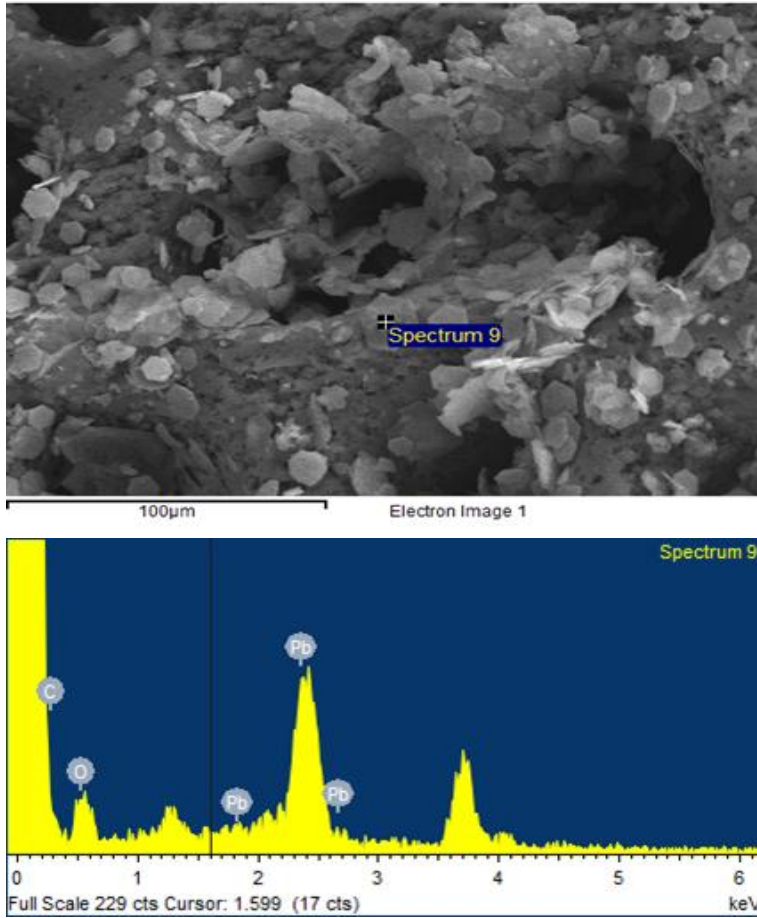
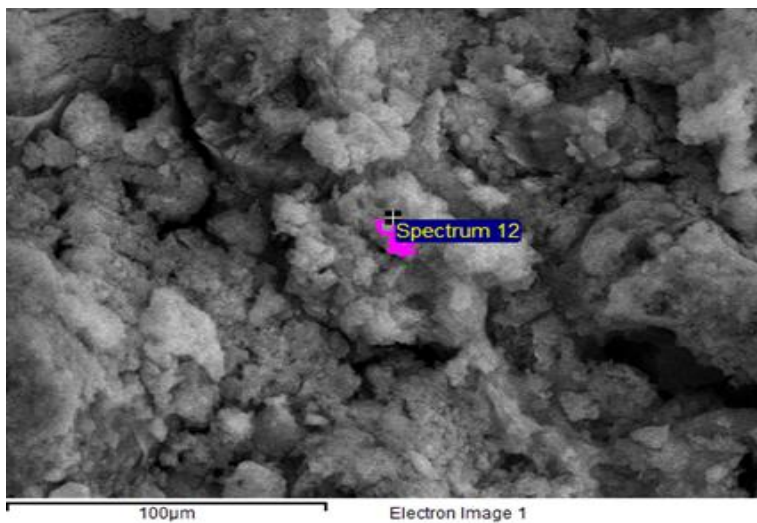
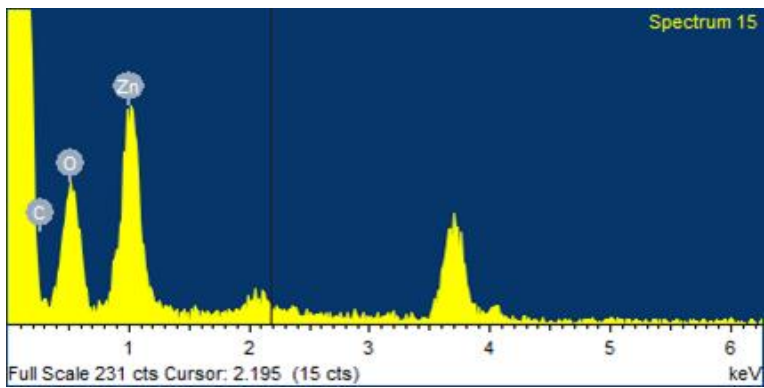
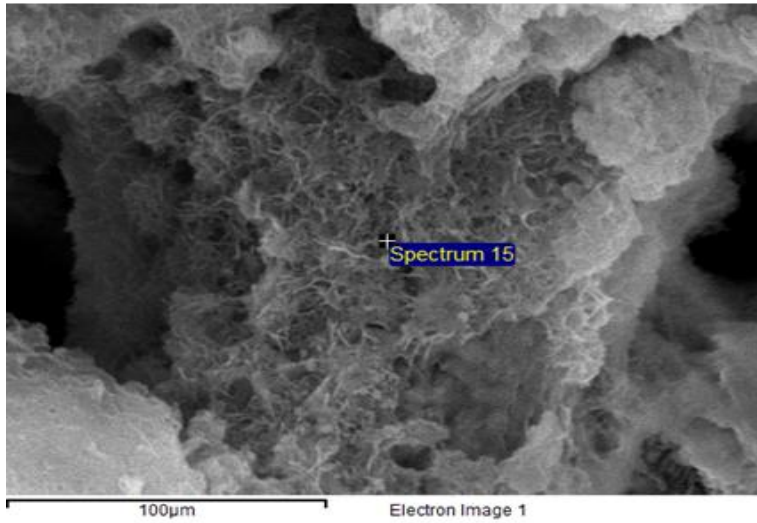


Fig. 30. SEM - EDX analysis of Pb adsorbed on NAPB500



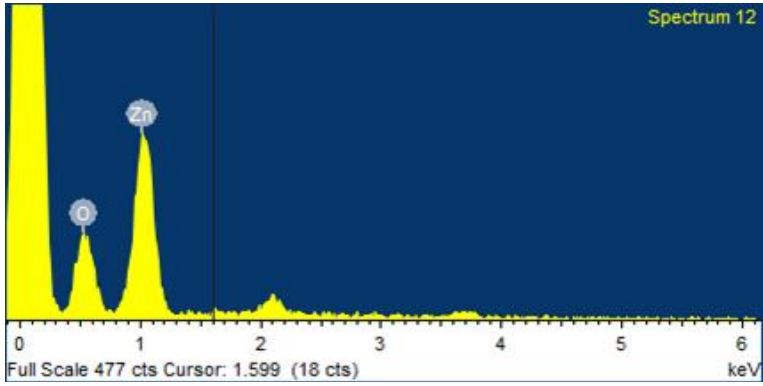


Fig. 31. SEM - EDX analysis of Zn adsorbed on NAPB500

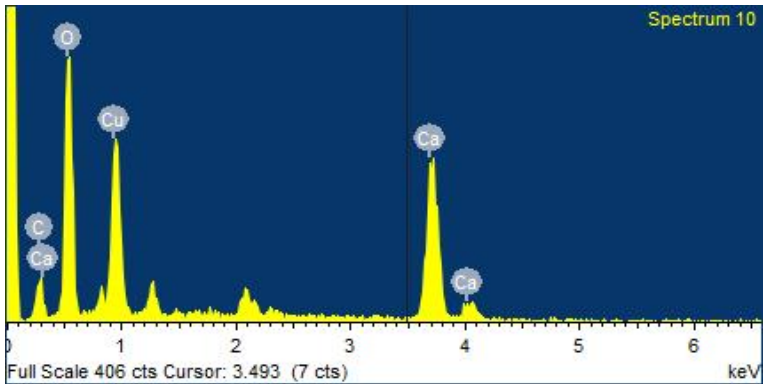
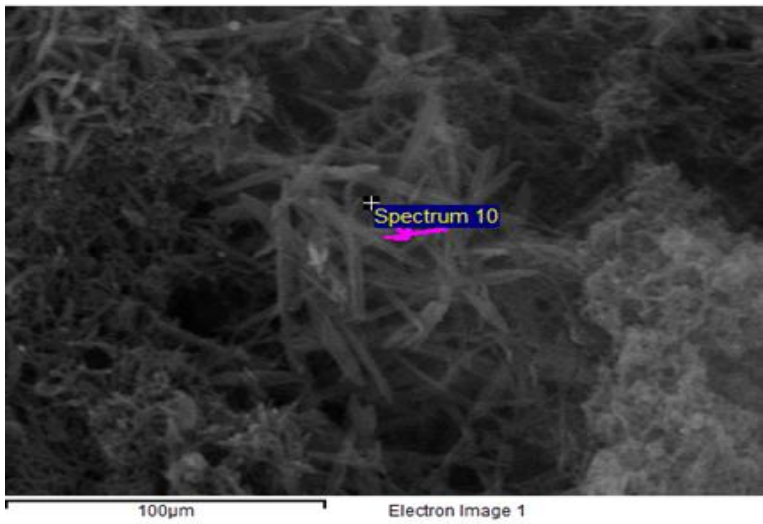


Fig. 32. SEM - EDX analysis of Cu adsorbed on KAPB500

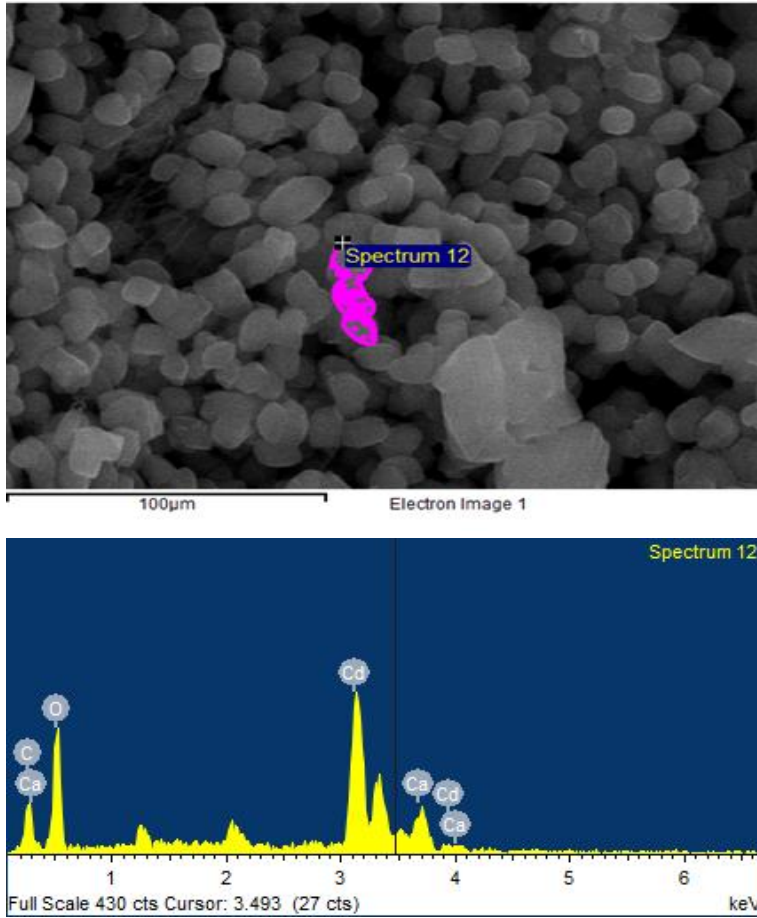


Fig. 33. SEM - EDX analysis of Cd adsorbed on KAPB500

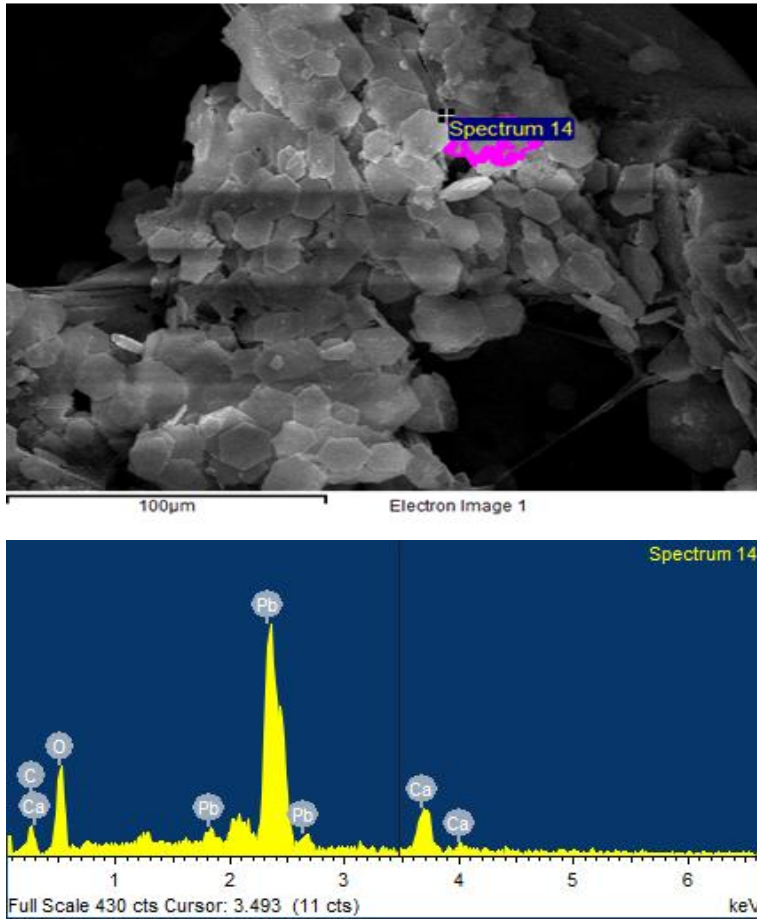


Fig. 34. SEM - EDX analysis of Pb adsorbed on KAPB500

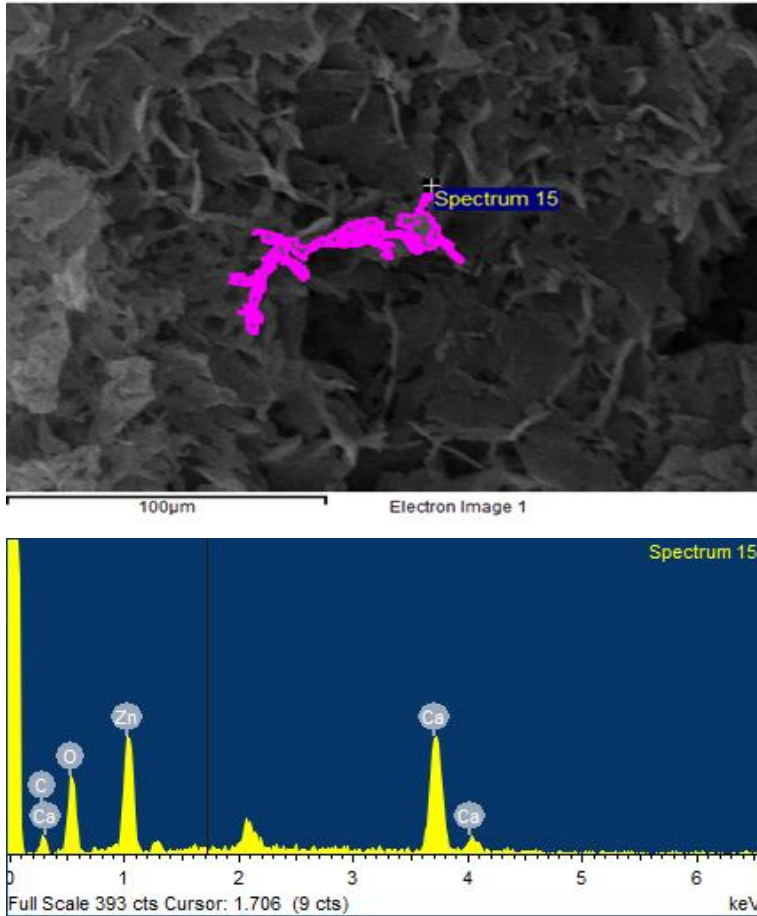


Fig. 35. SEM - EDX analysis of Zn adsorbed on KAPB500

중금속에 대한 흡착은 흡착제 표면의 비표면적, 다공성, 작용기, 이온 교환 능력 등의 특징에 따라 달라진다. 이러한 여러 요인들은 중금속 처리에 다양한 영향을 미치며, 작용되는 메커니즘 또한 복잡하기 때문에 주어진 중금속에 따라 다른 메커니즘이 나타날 수 있다.⁶³⁾ 이에 본 연구에서는 흡착 후 기기 분석을 통해 중금속 흡착이 단일의 메커니즘에 기인하는 것이 아닌 복합적인 메커니즘을 수반하는 것으로 판단하였다.

제5장 결론

별 불가사리(*Asterina pectinifera*, AP)와 바이오차로 제조한 APB500 (*Asterina pectinifera* biochar pyrolyzed at 500°C)의 표면 비교를 위해 여러 기기 분석을 통하여 특성평가를 진행하였다. TGA와 XRD 분석 결과, AP는 주성분으로 CaCO₃의 형태를 띄었으며, APB500은 CaCO₃ 이외에도 열분해 과정 중 CO₂ 탈기로 인한 CaO, Ca(OH)₂ peak도 함께 관찰되었다. SEM과 BET 분석을 통해 APB500의 표면의 공극과 비표면적이 증가됨을 확인하였으며, FT-IR 분석을 통해 여러 작용기도 확인할 수 있었다. 이에 AP보다 APB500의 개선된 면을 확인하였으며, 중금속 흡착 처리에 있어서 더 우수한 반응으로 상당한 흡착 능력을 보일 것으로 판단하였다.

이후 Pb, Zn, Cu, Cd로 오염된 단일 인공 폐수를 이용하여 Batch test를 진행하였으며, 반응속도모델과 등온흡착모델에 적용하였다. 이에, APB500은 유사2차방정식 및 Langmuir 모델에 부합하였으며, 최대흡착량(a, mg/g)은 Pb, Zn, Cu, Cd 순으로 434.8, 270.3, 153.8, 147.1 mg/g임을 확인하였다. 이후 APB500의 잔여물을 이용하여 흡착 후의 작용기 변화 관찰을 위한 FT-IR 분석 및 표면에 흡착된 중금속의 존재 형태를 관찰하기 위한 XRD, SEM 분석을 진행하였다. 이에 각 중금속은 초기 빠른 흡착 이후, 탄산염 복합체의 광물(Pb₃(OH)₂(CO₃)₂, Zn₅(CO₃)₂(OH)₆, CuO, Cd(OH)₂, CdCO₃)로 흡착된 것을 확인하였다. 다음으로 APB500의 흡착 능력을 더욱 개선시키기 위해 1M의 NaOH, KOH, Oxalic acid를 이용하여 화학적 방법으로 개질하였다.

개질 후 각 NAPB500 (APB500 modified by NaOH), KAPB500 (APB500 modified by KOH), OAPB500 (APB500 modified by Oxalic acid)의 FT-IR 분석을 통해 작용기 증가를 확인하였으며, BET 분석을 통해 비표면적 증가를 확인하였다. 또한 XRD 분석을 통해, 기존 CaCO₃ peak 이외에 NAPB500은 Dolomite (CaMg(CO₃)₂) peak, KAPB500은 Dolomite (CaMg(CO₃)₂) peak, Portlandite (Ca(OH)₂) peak, OAPB500은 Whewellite (C₂CaO₄ · H₂O) peak가 추가로 관찰되었다. 이후 batch test를 통해 APB500과 비교했을 시 NAPB500은 Cu에서 1.2배, Cd에서 1.5배, Zn에서 1.2배, KAPB500은 Cu에서 1.8배, Cd에서 1.8배, Zn에서 1.2배, OAPB500은 Cu에서 5.3배 제거량 및 흡착량이 증가한 것을 확인하였다.

이후 NAPB500, KAPB500, OAPB500의 잔여물을 이용하여 NAPB500에서의 Pb는 Pb₃(CO

$3)_2(OH)_2$, Zn은 $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$, Cu는 $Cu(OH)_2$, Cd은 $Cd(OH)_2$, KAPB500에서의 Pb은 $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$, Zn은 $ZnCO_3$, Cu는 $Cu(OH)_2$, Cd은 $Cd(OH)_2$ 형태로 표면에 흡착되어 있는 것을 확인하였다. 이에 따라 APB500은 표면의 음전하와 양전하인 중금속과의 정전기적 상호작용 및 Ca^{2+} 와의 이온교환, 작용기 및 탄산염(CO_3^{2-})과의 복합체 형성 등 흡착과 침전의 복합적인 메커니즘을 따르는 것으로 판단된다.

따라서 AP는 $CaCO_3$ 를 주성분으로 한 천연폐자원로서 바이오차로 제조한 APB500을 실험을 통해 여러 문헌에서 보고된 석회석($CaCO_3$)의 중금속 처리 메커니즘과 유사함을 보여주었다. 이에, AP는 석회석의 대체제 및 경제적이고 친환경적인 흡착제로써 활용 가능할 것으로 판단되며, 향후 여러 실험 조건(흡착제량, pH, 온도 등)에 따른 영향 및 표면 보유 메커니즘의 확실성 파악을 위한 연속추출법 등의 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

References

- 1) N. Feng, X. Guo, S. Liang, Y. Zhu, J. Liu, Biosorption of heavy metals from aqueous solutions by chemically modified orange peel, *J. Hazard. Mater.*, 185, 49–65(2011).
- 2) W. S. W. Ngah, M. A. K. M. Hanafiah, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review, *Bioresour. Technol.*, 99, 3935–3948(2008).
- 3) M. Danish, R. Hashim, M. N. M. Ibrahim, M. Rafatullah, O. Sulaiman, T. Ahmad, M. Shamuzzoha, A. Ahmad, Sorption of copper(II) and nickel(II) ions from aqueous solutions using calcium oxide activated date (phoenix dactylifera) stone carbon: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies, *J. Chem. Eng. Data.*, 56, 3607–3619(2011).
- 4) M. S. Tizo, L. A. V. Blanco, A. C. Q. Cagas, B. R. V. D. Cruz, J. C. Encoy, J. V. Gunting, R. O. Arazo, V. I. F. Mabayo, Efficiency of calcium carbonate from eggshells as an adsorbent for cadmium removal in aqueous solution, *Sustain. Environ. Res.*, 28, 326–332(2018).
- 5) H. A. Aziz, M. N. Adlan, K. S. Ariffin, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: Post treatment by high quality limestone, *Bioresour. Technol.*, 99, 1578–1583(2008).
- 6) H. J. Choi, Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Hybrid Adsorbent of Sericite and Spent Coffee Grounds, *Appl. Chem. Eng.*, 29(5), 571–580(2018).
- 7) N. Cheng, B. Wang, P. Wu, X. Lee, Y. Xing, M. Chen, B. Gao, Adsorption of emerging contaminants from water and wastewater by modified biochar: A review, *Environ. Pollut.*, 273, 116448(2021).
- 8) Z. Ding, X. Hu, Y. Wan, S. Wang, B. Gao, Removal of lead, copper, cadmium, zinc, and nickel from aqueous solutions by alkali-modified biochar: Batch and column tests, *J. Indust. Engineer. Chem.*, 33, 239–245(2016).
- 9) H. K. S. Panahi, M. Dehghani, Y. S. Ok, A. S. Nizami, B. Khoshnevisan, S. I. Mussatto, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S. S. Lam, A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications, *J. Clean. Product.*, 270, 122462(2020).
- 10) M. H. Park, G. Y. Lee, H. S. Park, S. J. Jeong, J. Y. Kim, Adsorption of

lead and cadmium from wastewater utilizing nano zero valent iron supported by coffee ground, J. Korean Soc. Environ. Eng., 40(2), 82-90(2018).

11) T. H. Gil, W. H. Lee, J. H. Ahn, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by pumpkin-seed residue, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42(1), 10-18(2020).

12) B. Zhu, T. Fan, D. Zhang, Adsorption of copper ions from aqueous solution by citric acid modified soybean straw, J. Hazard. Mater., 153, 300-308(2008).

13) H. Li, X. Dong, E. B. da Silva, L. N. de Oliveira, Y. Chen, L. Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, Chemosphere, 178, 466-478(2017).

14) Y. Dao, Q. Sun, W. Wang, L. Lu, M. Liu, J. Li, S. Yang, Y. Sun, K. Zhang, J. Xu, W. Zheng, Z. Hu, Y. Yang, Y. Gao, Y. Chen, X. Zhang, F. Gao, Y. Zhang, Utilizations of agricultural waste as adsorbent for the removal of contaminants: A review, Chemosphere, 211, 235-253(2018).

15) A. García-Sánchez, E. Alvarez-Ayuso, Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. Application to purification of industrial wastewaters, Miner. Eng., 15(7), 539-547(2002).

16) H. A. Aziz, M. N. Adlan, K. S. Ariffin, Heavy metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu and Cr(III)) removal from water in Malaysia: post treatment by high quality limestone, Bioresour. Technol., 99(6), 1578-1583(2008).

17) Y. Du, F. Lian, L. Zhu, Biosorption of divalent Pb, Cd and Zn on aragonite and calcite mollusk shells, Environ. Pollut., 159(7), 1763-1768(2011).

18) E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dunder, Adsorption of chromium(VI) on pomace-A waste from olive oil industry: batch and column studies, J. Hazard. Mater., 138(1,2), 142-151(2006).

19) Q. Wu, J. Chen, M. Clark, Y. Yu, Adsorption of copper to different biogenic oyster shell structures, Appl. surf. sci., 311, 264-272(2014).

20) H. G. Jeon, K. H. Cheong, J. W. Lee, J. S. Lee, D. H. Moon, Adsorption of Heavy Metals in an Aqueous Solution Using Starfish(*Asterina Pectinifera*) Biochar, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42(5), 267-279(2020).

21) H. Y. Park, Development of Industrialization Technology with Starfish, Food Indu. Nutr., 8(3), 18-25(2003).

22) Y. H. Lee, S. B. Yim, Removal Characteristics of Heavy Metals in Acid Mi

- ne Drainage (AMD) Using Porous Starfish Ceramics (I) – Treatment of AMD in a Batch Reactor System, Korean Geo. Environ. Socie., 15(12), 15–24(2014).
- 23) D. H. Moon, I. S. Hwang, A. Koutsopyros, K. H. Cheong, Y. S. Ok, W. H. Ji, J. H. Park, Stabilization of lead (Pb) and zinc (Zn) in contaminated rice paddy soil using starfish: a preliminary study, Chemosphere, 199, 459–467(2018).
- 24) D. H. Moon, J. E. Yang, K. H. Cheong, A. Koutsopyros, J. H. Park, K. J. Lim, S. C. Kim, R. Y> Kim, Y. S. Ok, Assessment of natural and calcined starfish for the amelioration of acidic soil, Environ. Sci. Pollut. Res., 21(16), 9931–9938(2014).
- 25) P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla, D. J. Sutton, Heavy Metals Toxicity and the Environment, J. Pharmacogn. Phytochem., SP1, 247–249(2019).
- 26) M. A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater, Arabian J. Chemi., 4, 361–377(2011).
- 27) 국내 수질오염물질의 중금속 배출허용기준, <https://www.easylaw.go.kr/CSP/CnpCIsMain.laf?popMenu=ov&csmSeq=191&ccfNo=1&cciNo=4&cnpCIsNo=2>
- 28) 한국과학기술정보연구원, 2005, 중금속 제거 기술
- 29) Jeong S.W., Ahn Y.J., Lee B.J. 2012, 토양복원공학, 동화기술
- 30) 한국대기환경학회, 2011, 중금속 오염
- 31) AMINOSIKI, 아연(Zn), 철 부식 방지와 생명체에 아주 중요한 금속원소, 2013. 12.11, <https://m.blog.naver.com/kenjedai/130181522094>
- 32) AMINOSIKI, 구리(Cu), 전기와 열이 잘 통하는 금속, 2013.12.11, <https://m.blog.naver.com/kenjedai/130181521581>
- 33) M. JAISHANKAR, T. TSETEN, N. ANBALAGAN, B. B. MATHEW, K. N. BEEREGOWDA, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals, Interdiscip. Toxicol., 7(2), 60–72(2014).
- 34) R. Rashid, I. Shafiq, P. Akhter, M. J. Iabal, M. Hussain, A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques:the effectiveness of adsorption method, Environ. Sci. Pollut. Res., 28, 9050–9066(2021).
- 35) W. S. Chai, J. Y. Cheun, P. S. Kumar, M. Mubashir, Z. Majeed, F. Banat, S. H. Ho, P. L. Show, A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application, J. Clean. produ., 296, 126589(2021).

- 36) G. N. Paranthan, K. Kawamoto, Y. Inoue, T. Saito, M. Vithanage, C. S. Kalpage, G. B. B. Herath, Adsorption of Cd²⁺ and Pb²⁺ onto coconut shell biochar and biochar-mixed soil, *Environ. Earth Sci.*, 75(6), 484(2016).
- 37) M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mereb, Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents, *Advance. Environ. Res.*, 6(4), 533-540(2002).
- 38) A. F. Santos, A. L. Arim, D. V. Lopes, L. M. Gando-Ferreira, M. J. Quina, Recovery of phosphate from aqueous solutions using calcined eggshell as an eco-friendly adsorbent, *J. Environ. Manage.*, 238, 451-459(2019).
- 39) H. R. Jang, H. G. Jeon, D. H. Moon, Sorption of Cu, Zn, Pb and Cd from a Contaminated Aqueous Solution Using Starfish (*Asterina pectinifera*) Derived Biochar, *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, 43(4), 274-285(2021).
- 40) C. K. Na, H. J. Park, Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents(1), *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, 33(11) 804-811(2011).
- 41) S. H. Yu, H. J. Choi, Use of Hybrid Bead, Tannin and Chitosan, for Treatment of Pb(II) from Aqueous Solution, *KSWST jour. Wat. Treat.*, 26(2), 53-64, (2018).
- 42) S. K. Mehta, J. P. Gaur, Use of Algae for Removing Heavy Metal Ions From Wastewater: Progress and Prospects, *Crit. Rev. Biotechnol.*, 25, 113-152(2005).
- 43) W. H. Im, Y. S. Kim, P. J. Park, H. J. Kim, Study of Fermentation Condition of Anti-oxidant and Anti-inflammatory effects of Starfish Extract Fermented by *Cordyceps militaris*, *K. immuno-yakchim soci.*, 4(2), 27-36(2015)
- 44) 남혜정, “제설제로 변신한 불가사리... 경제·환경 ‘두 토끼’ 잡았다 [연중 기획 - 지구의 미래]”, 2020.10.29, <https://www.segye.com/newsView/20201028522618>
- 45) D. H. Moon, Y. K. Cheong, A. Koutsopyros, J. H. Park, K. J. Lim, S. C. Kim, R. Y. Kim, Y. S. Ok, Assessment of natural and calcined starfish for the amelioration of acidic soil, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(6), 9931-9938(2014).
- 46) T. E. Kose, B. Kivanc Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell, *Chemi. Engineer. J.*, 178, 34-39(2011).
- 47) J. E. Lim, H. W. Kim, S. H. Jeong, S. S. Lee, J. E. Yang, K. H. Kim, Y.

- S. Ok, Characterization of Burcucumber Biochar and its Potential as an Adsorbent for Veterinary Antibiotics in Water, *J. Appl. Biol. Chem.*, 57(1), 65-72(2014).
- 48) D. Alidoust, M. Kawahigashi, S. Yoshizawa, H. Sumida, M. Watanabe, Mechanism of cadmium biosorption from aqueous solutions using calcined oyster shells, *J. Environ. Manage.*, 150, 103-110(2015).
- 49) M. H. Lee, I. S. Paik, I. S. Kim, H. M. Kang, S. H. Lee, Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate, *J. Hazard. Mater.*, 144, 208-214(2007).
- 50) M. Y. Lee, J. M. Park, J. W. Yang, Micro precipitation of lead on the surface of crab shell particles, *Process. Biochem.*, 32(8), 671-677(2017).
- 51) M. B. Shakoor, S. Ali, M. Rizwan, F. Abbas, I. Babi, M. Riaz, U. Khalil, N. K. Niazi, J. Rinklebe, A review of biochar-based sorbents for separation of heavy metals from water, *Int. J. phytoremediation.*, 22(2), 111-126(2020).
- 52) X. Xu, X. Cao, L. Zhao, H. Wang, H. Yu, B. Gao, Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar, *Environ. Sci. and Pollut. Res.*, 20, 358-368(2013).
- 53) M. E. Lee, K. T. Hwang, J. W. Chung, Adsorption of Pb(II) by Cherry (*Prunus x yedoensis*) Leaf-Derived Biochar, *J. KORRA.*, 26(2), 33-41(2018).
- 54) J. P. Chen, S. Wu, K. H. Chong, Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption, *Carbon.*, 41, 1979-1986(2003).
- 55) Q. An, Y. Q. Jiang, H. Y. Nan, Y. Yu, J. N. Jiang, Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by KMnO₄ and KOH-modified peanut shell biochar: Implicit mechanism, *Chemosphere*, 214, 846-854(2019).
- 56) R. Li, Z. Wang, J. Guo, Y. Li, H. Zhang, J. Zhu, X. Xie, Enhanced adsorption of ciprofloxacin by KOH modified biochar derived from potato stems and leaves, *Water. sci. Technol.*, 77(4), 1127-1136(2018).
- 57) H. Wang, X. Yuan, G. Zeng, L. Leng, X. Peng, K. Liao, L. Peng, Z. Xiao, Removal of malachite green dye from wastewater by different organic acid-modified natural adsorbent: kinetics, equilibriums, mechanisms, practical application, and disposal of dye-loaded adsorbent, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21(19), 11552-11564(2014).
- 58) Y. H. Lee, S. B. Yim, Removal Characteristics of Heavy Metals in Acid

- Mine Drainage (AMD) Using Porous Starfish Ceramics (I) – Treatment of AMD in a Batch Reactor System, *K. Geo. Environ. Soc.*, 15(12), 15–24(2014).
- 59) J. E. Lim, S. S. Lee, Y. S. Ok, Efficiency of poultry manure biochar for stabilization of metals in contaminated soil, *J Appl Chem.*, 58(1), 39–50(2015).
- 60) 정상휘, “포스코 포항클린오션봉사단, 해양폐기물 수거”, 2014.6.7, <https://www.kyongbuk.co.kr/news/articleView.html?idxno=658267>
- 61) 이승아, “'바닷속 쓰레기' 불가사리로 30억 법니다”, 2020.11.12, <https://content.v.daum.net/v/5faa40b3a437ca6e4f205ee9>
- 62) J. W. Lee, S. H. Choi, S. H. Kim, W. S. Cha, K. J Kim, B. K. Moon, Mineralogical changes of oyster shells by calcination: a comparative study with limestone, *Econ. Environ. Geol.*, 51(6), 485–492(2018).
- 63) B. Qiu, X. Tao, G. Wang, W. Li, X. Ding, H. Chu, Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal : A review, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.*, 155, 105081(2021).
- 64) J. M. Novak, I. Lima, B. Xing, J. W. Gaskin, C. Steiner, K. C. Das, M. Admedna, D. Rehrah, D. W. Watts, W. J. Busscher, H. Schomberg, CHARACTERIZATION OF DESIGNER BIOCHAR PRODUCED AT DIFFERENT TEMPERATURES AND THEIR EFFECTS ON A LOAMY SAND, *Ann. Environ. Sci.*, 3, 195–206(2009).
- 65) H. S. Oh, J. S. Chang, Enhancement of the congo red adsorption capacity of biochars by surface modification with MgCl₂ pretreatment, *J.Korean Soc. Environ. Eng.*, 42(10), 472–481(2020).
- 66) T. Witton, Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent, *Ceram. Int.*, 37, 3291–3298(2011).
- 67) Y. S. Al-Degs, M. I. El-Barghouthi, A. A. Issa, M. A. Khraisheh, G. M. Walker, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *WATER RES.*, 40, 2645–2658(2006).
- 68) G. B. Cai, S. F. Chen, L. L. Jun, H. B. Yao, A. W. Xu, S. H. Yu, 1,3-Diamino-2-hydroxypropane-N,N,N',N'-tetraacetic acid stabilized amorphous calcium carbonate: nucleation, transformation and crystal growth, *CrystEngComm.*, 12(1), 234–241(2009).
- 69) B. L. Mojet, S. D. Ebbesent, L. Lefferts, ChemInform abstract light at the interface: the potential of attenuated total reflection, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 4643–4655(2010).

- infrared spectroscopy for understanding heterogeneous catalysis in water
- 70) X. Inthapanya, S. Wu, Z. Han, G. Zeng, M. Wu, C. Yang, Adsorptive removal of anionic dye using calcined oyster shells: isotherms, kinetics, and thermodynamics, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 26, 5944–5954(2019).
- 71) H. Peng, P. Gao, G. Chu, B. Pan, J. Peng, B. Xing, Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars, *Environ. Pollut.*, 229, 846–853(2017).
- 72) S. K. An, W. J. Song, Y. M. Park, H. A. Yang, J. H. Kweon, Effects of chemical modification on surface characteristics and 2,4-dichlorophenol adsorption on activated carbon, *J.KSWW.*, 34(6), 425–435(2020).
- 73) W. S. Shin, G. R. Na, K. Y. Kim, Characteristics of Stabilization and Adsorption of Heavy Metal (As^{3+} , Cr^{6+}) by Modified Activated Carbon, *J. Navig. Port Res.*, 39(3), 185–192(2015)
- 74) T. Wen, Y. Zhao, T. Zhang, B. Xiong, H. Hu, Q. Zhang, S. Song, Selective recovery of heavy metals from wastewater by mechanically activated calcium carbonate : inspiration from nature, *Chemosphere*, 246, 125842(2020).
- 75) X. Ma, L. Li, L. Yang, C. Su, K. Wang, S. Yuan, J. Zhou, Adsorption of heavy metal ions using hierarchical $CaCO_3$ -maltose meso/macroporous hybrid materials: adsorption isotherms and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, 209–210, 467–477(2012).
- 76) K. Ahmad, I. A. Bhatti, M. Muneer, M. Iqbal, Z. Iqbal, Removal of heavy metals (Zn, Cr, Pb, Cd, Cu and Fe) in aqueous media by calcium carbonate as an adsorbent, *Int. J. Bio. Chem. Sci.*, 2, 48–53(2012).
- 77) J. Zhang, X. Wang, Y. Zhu, Z. Huang, Z. Yu, Y. Bai, G. Fan, P. Wang, H. Chen, Y. Su, U. M. Trujillo-Gonzalez, B.X. Hu, P. Krebs, P. Hua, The influence of heavy metals in road dust on the surface runoff quality: kinetic, isotherm, and sequential extraction investigations, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 176, 270–278(2019).
- 78) P. Papadopoulos, D. L. Rowell, The reactions of cadmium with calcium carbonate surfaces, *Eur. J. Soil Sci.*, 39, 23–36(1988).
- 79) P. Papadopoulos, D. L. Rowell, The reactions of copper and zinc with calcium carbonate surfaces, *Eur. J. Soil Sci.*, 40, 39–48(1989)
- 80) M. Bucca, M. Dietzel, J. Tang, A. Leis, S. J. Köler, Nucleation and crystallization of otavite, witherite, calcite, strontianite, hydrozincite,

- and hydrocerussite by CO₂ membrane diffusion technique, *Chem. Geol.*, 266(3-4), 143-156(2009).
- 81) Z. Ahmad, B. Gao, A. Mosa, H. Yu, X. Yin, A. Bashir, H. Ghozeisi, S. Wang, Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass, *J. Clean. Prod.*, 180, 437-449(2018).
- 82) S. Wan, J. Wu, S. Zhou, R. Wang, B. Gao, F. He, Enhanced lead and cadmium removal using biochar-supported hydrated manganese oxide (HMO) nanoparticles: behavior and mechanism, *Sci. Total. Environ.*, 616-617, 1298-1306(2018).
- 83) Z. Shen, E. Jin, F. Wang, O. McMillan, A. Al-Tabbaa, Sorption of lead by salisbury biochar produced from british broadleaf hardwood, *Bioresour. Technol.*, 193, 553-556(2015).
- 84) X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride, A. G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 102(19), 8877-8884(2011).
- 85) L. Liu, S. Fan, Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 25(9), 8688-8700(2018).
- 86) J. H. Kwak, M. S. Islam, S. Wang, S. A. Messele, M. A. Naeth, M. G. Ei-Din, S. X. Chang, Biochar properties and lead(II) adsorption capacity depend on feedstock type, pyrolysis temperature, and steam activation, *Chemosphere*, 231, 393-404(2019).
- 87) 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, 19-33(2014).
- 88) K. K Dey, A. Kumar, R. Shanker, A. Dhawan, M. Wan, R. R. Yadav, A. K. Srivastava, Growth morphologies, phase formation, optical & biological responses of nanostructures of CuO and their application as cooling fluid in high energy density devices, *RSC Adv.*, 2(4), 1387-1403(2012).
- 89) A. K. Giri, A. Sinhamahapatra, S. Prakash, J. Chaudhari, V. K. Shahi, A. B. Panda, Porous ZnO microtubes with excellent cholesterol sensing and catalytic properties, *J. Mater. Chem. A*, 1(3), 814-822(2013).

- 90) D. L. Cunha, G. F. C. Pereira, J. F. Felix, J. A. Aguiar, W. M. De Azevedo, Nanostructured hydrocerussite compound ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) prepared by laser ablation technique in liquid environment, *Mater. Res. Bull.*, 49, 172-175(2014).
- 91) M. Khairy, H. A. Ayoub, C. E. Banks, Large-scale production of CdO/Cd(OH)₂ nanocomposites for non-enzyme sensing and supercapacitor applications, *RSC Adv.*, 8(2), 921-930(2018).
- 92) D. V. Shinde, I. S. Lim, J. K. Lee, M. M. Sung, R. S. Mane, S. H. Han, Photoelectrochemical cells by design: 3D nanoporous CdO-CdSe architectures on IT0, *J. Mater. Chem. A*, 1(35), 10436-10441(2013).
- 93) M. Ma, K. Djanashvili, W. A. Smith, Controllable Hydrocarbon Formation from the Electrochemical Reduction of CO₂ over Cu Nanowire Arrays, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 6680 -6684(2016).
- 94) L. Saghatforoush, S. Sanati, R. Mehdizadeh, M. Hasanzadeh, Solvothermal synthesis of Cd(OH)₂ and CdO nanocrystals and application as a new electrochemical sensor for simultaneous determination of norfloxacin and lomefloxacin, *Superlattices. Microstruct.*, 52 885-893(2012).
- 95) T. Alhawi, M. Rehan, D. York, X. Lai, Synthesis of Zinc Carbonate Hydroxide Nanoparticles Using Microemulsion Process, *Procedia. Eng.*, 102, 346 - 355(2015).
- 96) A. Godelitsas, J. M. Astilleros, K. Hallam, S. Harissopoulos, A. A. Putnis, Interaction of calcium carbonates with lead in aqueous solutions, *Environ. Sci. Technol.*, 37(15), 3351-3360.
- 97) J. A. Góez del Rí, P. J. Morandoa, D. S. Cicerone, Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments, *J. Environ. Manage.*, 71(2), 169-177(2004).
- 98) K. S. Hong, H. M. Lee, J. S. Bae, M. G. Ha, J. S. Jin, T. E. Hong, J. P. Kim, E. D. Jeong, Removal of Heavy Metal Ions by using Calcium Carbonate Extracted from Starfish Treated by Protease and Amylase, *Anal. Sci. Technol.*, 2 (2), 75-82(2011).