

쌀겨 바이오차와 분말 활성탄을 이용한 메틸렌 블루와 휴믹산 제거 효율 비교

이주원^{1a,2} · 정은주^{1b} · 이정민^{1c} · 이용구^{1d†} · 전강민^{1e,3†}

¹강원대학교 환경공학과 · ²한국건설기술연구원 · ³강원대학교 신산업개발 T-EMS 융합학과

Comparative Evaluation of Methylene Blue and Humic Acids Removal Efficiency Using Rice Husk Derived Biochars and Powdered Activated Carbon

Lee Juwon^{1a,2} · Jeong Eunju^{1b} · Lee Jungmin^{1c} · Lee Yong-Gu^{1d†} · Chon Kangmin^{1e,3†}

¹Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

²Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

³Department of Integrated Energy and Infra system, Kangwon National University

(Received 6 October 2021, Revised 28 November 2021, Accepted 29 November 2021)

Abstract

This study evaluated the removal efficiencies of methylene blue (MB) and humic acids (HA) using a rice husk (RH) biochar and powdered activated carbon (PAC). The pseudo-second-order model better presented the adsorption of MB and HA onto a RH biochar than the pseudo-first-order model. Furthermore, better description of the adsorption behavior of MB and HA by the Langmuir isotherm model (R^2 of the RH biochar: MB = 0.986 and HA = 0.984; R^2 of PAC: MB = 0.997 and HA = 0.989) than the Freundlich isotherm model (R^2 of the RH biochar: MB = 0.955 and HA = 0.965; R^2 of PAC: MB = 0.982 and HA = 0.973) supports the assumption that monolayer adsorption played key roles in the removal of MB and HA using the RH biochar and PAC. Batch experiments were performed on the effects of dosage, temperature, and pH. For all experiments, PAC showed higher efficiencies than RH biochar and MB adsorption efficiencies were higher than those of HA. Adsorption efficiencies increased with increasing amounts of adsorbents and temperature. As the pH increased, adsorption efficiencies of MB were increased while adsorption efficiencies of HA were decreased.

Key words : Adsorption, Humic acids, Methylene blue, Powdered activated carbon, Rice husk biochar

^{1a,2} 학부생(Undergraduate), UST학생연구원(UST Student Researcher), leejw0410@kict.re.kr, https://orcid.org/0000-0002-5372-9685

^{1b} 학부생(Undergraduate), opal6is586@kangwon.ac.kr, https://orcid.org/0000-0003-2623-3200

^{1c} 학부생(Undergraduate), tommy05007@naver.com, https://orcid.org/0000-0003-3909-8415

^{1d} Co-corresponding author, 연구교수(Research Professor), yglee19@kangwon.ac.kr, https://orcid.org/0000-0002-1519-6136

^{1e,3} Corresponding author, 조교수(Assistant Professor), kmchon@kangwon.ac.kr, https://orcid.org/0000-0003-2151-5209

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

1. Introduction

염료에 의한 수질 오염은 섬유나 제지, 플라스틱, 가죽 공장에서 발생하며 그 중 메틸렌블루(Methylene blue, MB)는 산업 공장에서 발생하는 염료들 중에서 가장 대표적인 물질 중 하나이다. MB는 Phenothiazine이 결합되어 있는 유기염료로 분석 화학의 지표로 사용된다. 상온에서 짙은 푸른 녹색을 띠며 인피섬유, 제지, 가죽, 면 등의 염료로 사용된다(Chaukura et al., 2017). 또한 방향족 고리를 가지고 있어 생물학적 분해가 어렵고, 물리적 처리와 화학적 처리 시 제거효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다(Jeon et al., 2013). MB는 섬유공장에서 기본적으로 가장 널리 사용하고 있는 물질이다(He et al., 2018). 대한민국의 섬유 제조업체의 수는 2019년 기준 440,766개로 국내 산업의 10.2%를 차지하고 있다(Korea Federation of Textile Industries, 2020). 미처리된 염색 폐수는 높은 색도와 탁도로 인해 불쾌감을 유발하고 난분해성 물질, 무기염류, 총용존 고형분 등이 다량 함유되어 있어 수중 생물체와 인간에게 암, 돌연변이, 호흡계 독성 등을 야기한다(Chen et al., 2018; Lafi et al., 2018). 따라서 염색 폐수로 인한 수질 오염은 문제가 되고 있으며 반드시 처리공정을 거친 후 배출해야 한다.

휴믹산(Humic acids, HA)는 부식물질의 대표 구성 물질 중 하나로 화학적 구성이 복잡한 용존 물질로서 수계에서 흔하게 존재한다(Lian et al., 2015). 또한 HA는 정수 처리 공정의 염소 처리 단계에서 소독부산물물을 생성하는데, 이는 돌연변이와 발암성을 유발하며 수계에서 다양한 오염물질과 결합해 복합체를 형성하여 지표수와 지하수로의 오염을 유발한다. HA는 Carboxyl group과 Phenol group, Aromatic group이 Aryl rings와 Alkyl chains에 연결되어 여러 화학 조건에서 다양한 형태를 형성하여 수중 내에서 작용기로 존재한다. 이러한 HA의 특성은 다양한 상호작용을 통해 다른 종류의 물질과 결합할 수 있다(Wang et al., 2017).

일반적으로 염료나 유기물질 제거 방법에는 물리적 처리방법(침전·부상·여과 등), 화학적 처리방법(응집·흡착·산화/환원·이온교환 등)이 널리 이용된다(Güzel et al., 2014). 그 중 흡착 처리 공법은 설비가 간단하고 조작성이 용이하여 널리 이용된다(Chatterjee et al., 2009). 현재 수처리 공정에서는 활성탄(Powdered activated carbon, PAC)을 주로 사용한다. 그러나 시중 활성탄의 가격은 약 12000원/kg으로 비싼 가격으로 인해 이를 대체하기 위한 효과적이며 저렴한 흡착제의 필요성이 대두되고 있다(Lee et al., 2016). 이에 따라 활성탄을 대체할 수 있는 물질로 Biochar가 최근 주목 받고 있다. Biochar는 폐 목재·농업 부산물 등 버려지는 Biomass를 무산소 조건에서 열분해한 물질로 폐기물을 이용해 제조하기 때문에 비용이 저렴하고 폐기물을 자원화 할 수 있어 친환경적이라는 장점이 있다(Mohan et al., 2014). 다양한 Biomass 중에서 쌀겨(Rice husk, RH)는 현미를 정백미로 도정할 때 생기는 부산물이다. 연간 약 50만 톤의 쌀겨가 발생하는데, 이 중 30% 정도는 쌀겨유나 식용 효소·화장품 원료·사료로 이용되고 70%는 농산 폐기물로 처리돼 쌀겨의 가치화와 폭넓은 산업적 이용에 대한 연구가 요구된다.

본 연구의 목적은 쌀겨로 만든 Biochar (RH biochar)와 PAC를 이용한 MB와 HA의 제거효율을 Kinetics와 Adsorption isotherm (Langmuir, Freundlich)을 이용하여 분석하고 흡착제 첨가량, 온도, pH가 제거효율에 미치는 영향을 분석하여 RH biochar가 시중에 판매되는 PAC와 비교하였을 때 경쟁력을 가지고 있는지 평가하는 것이다.

2. Materials and Methods

2.1 Production of RH biochar

수집한 RH(경상남도, 두곡리)를 Deionized(DI) water (resistivity > 18.2 MΩ cm⁻¹, Barnstead Nanopure Water System, Lake Balboa, CA, USA)로 수회 세척하여 불순물을 제거하고 105°C 오븐에서 24시간 건조 후 분쇄하였다. 분쇄한 RH 10 g를 Alumina boat에 담아 Tube furnace에 넣고 0.5 L/min N₂의 무산소 조건에서 10°C/min으로 600°C까지 온도를 상승시킨 후 2시간 탄화시켰다(Yi et al., 2016). 상온에 도달할 때까지 Tube furnace 내에서 방냉한 후 1 M의 H₂PO₄ (85%, Extra Pure grade, 대정화금, 경기도, 대한민국)에 2:1 (w/v)의 비율로 3시간 동안 침지시키고 80°C 오븐에서 12시간 건조하였다. 그 다음 200°C 오븐에 3시간 동안 보관 후 2시간 동안 상온에 방냉하였다. 건조한 RH biochar를 100-mesh (≤0.149 mm)의 체로 걸러준 후 DI water로 세척하였다. 남아있는 산 제거를 위해 2% (w/v)의 NaHCO₃ (99~100.5%, Extra Pure grade, 대정화금, 경기도, 대한민국)로 세척한 후 다시 DI water로 세척하여 밤새 오븐 건조하였다(Alade et al., 2012).

2.2 Characterization of adsorbents

RH biochar와 PAC (Activated charcoal, -100 mesh particle size, powder, Sigma Aldrich, St. Louis, Missouri, USA)의 원소함량을 분석하기 위해 Elemental Analyzer (EA3000, Euro Vector, Milan, Italy) 장비를 이용하였다. RH biochar와 PAC의 표면특성은 Field-emission-scanning electron microscopy (FE-SEM, S-4300, HITACHI, Tokyo, Japan) 장비를 이용하여 분석하였다. RH biochar와 PAC의 표면 작용기를 분석하기 위해 FTIR (Frontier, PerkinElmer, UK) 장비를 이용하였고, 비표면적은 Surface area analyzer (BEL SORP-mini II, BEL, Osaka, Japan) 장비를 이용하여 분석하였다.

2.3 Batch adsorption experiments

RH biochar와 PAC의 흡착효율을 첨가량, 온도, pH를 변화시키면서 비교하였다. 실험에 사용된 MB (97%, Guaranteed Reagent grade, 대정화금, 경기도, 대한민국) 액과 HA (Pure grade, 대정화금, 경기도, 대한민국) 용액은 DI water 기반의 농도는 5 mg/L(용액부피: 20 mL), 흡착제 첨가량은 4 g/L, 교반 온도는 30°C로 하였다. 흡착제 첨가량에 관한 실험은 RH biochar와 PAC의 농도를 1~4 g/L로 하여 MB 용액과 HA 용액에 첨가하였다. 온도에 관한 실험은 교반 온도를 20~40°C로 하여 교반하였다. pH에 관한 실험은 MB 용액과 HA 용액

에 0.1 M NaOH (97%, Extra Pure grade, 대정화금, 경기도, 대한민국)와 0.1 M HCl (35~37%, Extra Pure grade, 대정화금, 경기도, 대한민국)를 이용해 pH를 3~9로 조절한 후 RH biochar와 PAC를 첨가하였다. 온도와 pH 실험은 MB용액과 HA 용액의 농도 5 mg/L, 흡착제 첨가량 4 g/L으로 첨가 후 180 rpm으로 2시간 교반하였다. 교반이 끝난 샘플들은 GF/F 여과지(pore size = 0.7 μm; Whatman, Maidstone, UK)를 사용해 여과한 후, UV-Vis spectrophotometer (UV-1280, Shimadzu, Kyoto, Japan)을 이용하여 MB용액의 흡광도(665 nm)와 HA 용액의 흡광도(254 nm)를 측정하였다.

2.3.1 Kinetic experiments

Kinetics 실험을 위해 5~15 mg/L의 MB 용액과 HA 용액에 4 g/L의 RH biochar와 PAC를 각각 첨가하였다. RH biochar와 PAC를 첨가한 각각의 샘플들을 150분 동안 교반(30°C, 180 rpm)하며 30분 간격으로 여과하여 흡광도를 측정하였다. 평형 상태에서의 MB와 HA의 포화흡착량(Qe, mg/g)을 알기 위해 다음 식 (1)을 이용하였다.

$$Q_e = V(C_0 - C_e) / W \tag{1}$$

C₀와 C_e는 용액의 초기 농도와 평형 후 농도(mg/L), V는 사용된 용액의 양(L), W는 첨가된 흡착제의 양(g)이다.

시간(t)별 MB와 HA의 흡착량(Q_t, mg/g)은 다음 식 (2)를 이용하였다.

$$Q_t = V(C_0 - C_t) / W \tag{2}$$

C_t (mg/L)는 시간 (t)당 용액의 농도이다.

시간과 농도에 따른 MB와 HA 흡착은 Pseudo-first-order kinetic model, Pseudo-second-order kinetic model을 적용하였다(Ho and Macky, 1999). 각각의 식은 (3), (4)와 같다.

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{3}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{4}$$

k₁은 유사 1차 속도상수(1/min), k₂는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)이다.

2.3.2 Isotherm experiments

Isotherm 실험을 위해 25~250 mg/L의 MB용액과 HA용액

에 6 g/L의 RH biochar와 PAC를 각각 첨가하였다. RH biochar와 PAC를 첨가한 각각의 샘플들을 교반(30°C, 180 rpm, 24시간)한 후 여과하여 흡광도를 측정하였다. 평형상태에서 흡착제에 흡착된 물질의 양과 용액에 남아있는 물질의 농도와의 관계를 알기 위해 Freundlich와 Langmuir 등온식을 사용하였다.

직선화한 방정식은 각각 다음 식 (5), (6)와 같다.

$$\log Q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{5}$$

$$Q_e = Q_{\max} \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{6}$$

여기서 C_e는 흡착질의 평형농도(mg/L), Q_e는 평형상태의 흡착제의 포화흡착량(mg/g), Freundlich 상수인 k_F는 흡착제의 흡착량, n은 흡착 강도, Langmuir 상수인 Q_{max}(mg/g)와 K_L (L/mg)은 각각 이론 최대 흡착량과 흡착 속도를 나타낸다.

3. Results and Discussion

3.1 Characterization of RH biochar and PAC

Table 1은 RH biochar와 PAC의 성분분석 결과이다. RH biochar (71.1 wt%)는 PAC (85.0 wt%)보다 탄소 함량이 적게 나타났다. H/C 비율은 RH biochar(0.12)가 PAC(0.08)보다 높은 것으로 보아 PAC가 더 탄화된 것으로 판단된다(Sun et al., 2013). O/C 비율이 RH biochar (0.07)가 PAC (0.003)보다 높은 것으로 보아 RH biochar가 더 높은 극성을 보일 것으로 판단된다(Uchimiya et al., 2011). RH biochar의 표면적(207.7 m²/g)은 PAC(957.6 m²/g) 대비 21.7% 낮게 나타났으나, 공극 폭은 RH biochar(1.638 nm)가 PAC(0.676 nm) 대비 41.3% 높게 나타났다.

Fig. 1은 RH biochar와 PAC의 표면작용기를 나타내는 FTIR 스펙트럼을 나타내고 있다. RH biochar는 791 cm⁻¹에서의 C-N stretching vibration, 1051 cm⁻¹에서의 C-O alcohols, 1573 cm⁻¹에서의 C=C aromatics, 그리고 2162 cm⁻¹에서의 -C≡C- peak가 관찰되었다. PAC는 805 cm⁻¹에서의 C=C aromatics, 1048 cm⁻¹에서의 C-N amines, 1568 cm⁻¹에서의 C=C aromatics, 1742 cm⁻¹에서의 C=O carbonyl compounds, 그리고 3406 cm⁻¹에서의 O-H alcohols peak가 관찰되었다(Hamzaoui et al., 2016; Nhan and Tuan, 2013; Singh et al., 2014).

Fig. 2는 RH biochar와 PAC의 표면을 FE-SEM으로 측정한

Table 1. Physicochemical properties of a RH biochar and PAC

	Specific surface area (m ² /g)	Average pore width (nm)	Average particle size (mm)	Elemental compositions					
				C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	H/C	O/C
RH biochar	207.7	1.638	≤0.149	71.1	6.7	11.8	10.4	0.12	0.07
PAC	957.6	0.676		85.0	0.8	3.9	0.3	0.08	0.003

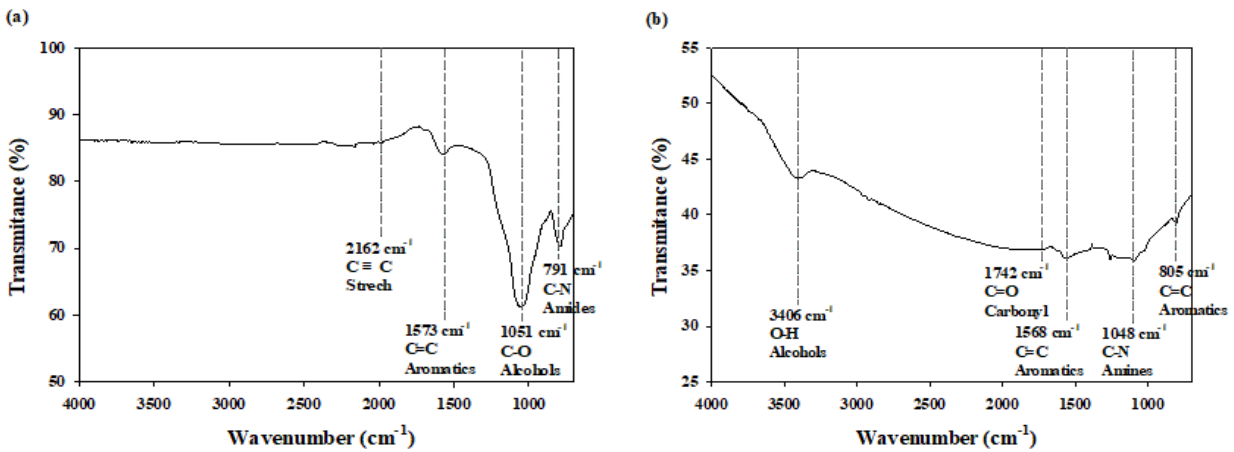


Fig. 1. The FTIR spectra of the (a) RH biochar and (b) PAC.

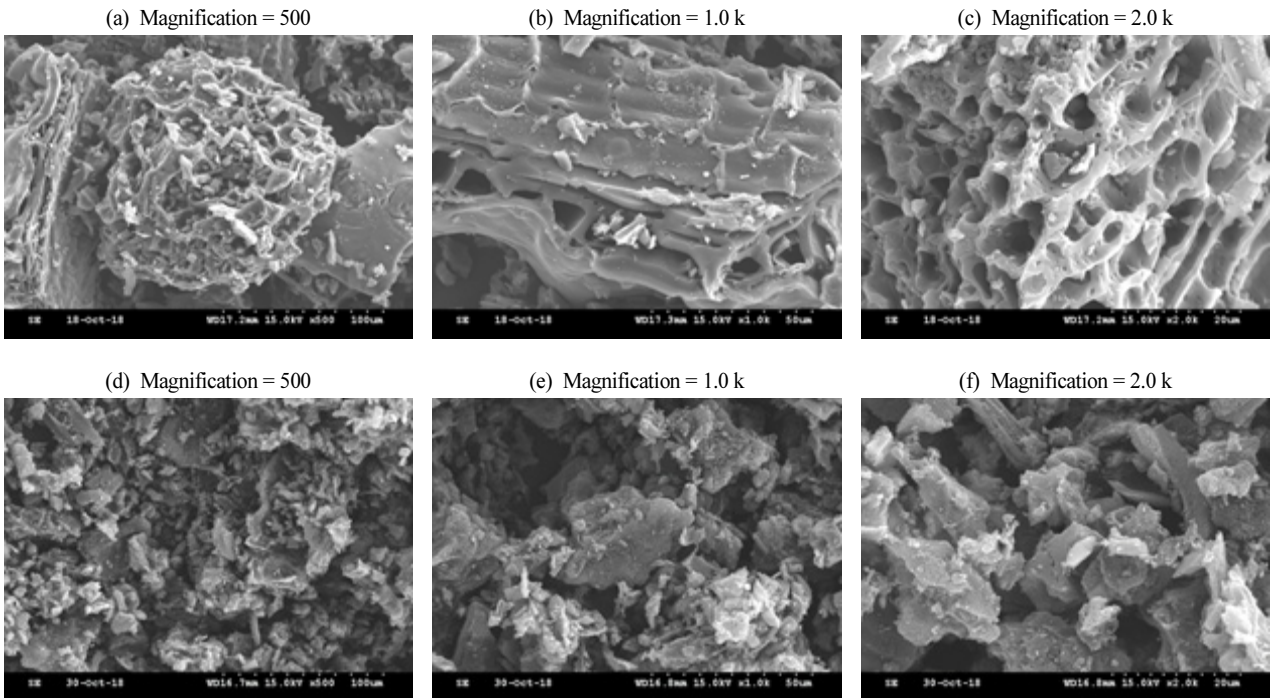


Fig. 2. FE-SEM images of (a)-(c) the RH biochar and (d)-(f) PAC.

이미지이다. RH biochar는 PAC와 비교하여 비교적 균일한 벌집모양의 기공분포와 비결정 구조로 공극이 잘 형성된 것을 확인할 수 있었다(Kizito et al., 2015). PAC 또한 비균일한 기공분포를 보였으며, 결정구조 역시 매우 불규칙하고 거친 형태인 것으로 확인되었다. 일반적으로 셀룰로오스의 탈수가 일어나면 결정구조가 나타난다(Keiluweit et al., 2010). RH biochar는 PAC보다 공극 크기가 큰 것을 확인할 수 있었다.

3.2. Kinetic study

RH biochar와 PAC를 이용한 MB와 HA 흡착동역학 실험 결과는 Table 2와 Fig. 3에 나타내었다. 초기 용액의 농도가 5 mg/L에서 15 mg/L로 증가함에 따라 평형 상태에서의 MB와 HA의 포화흡착량($Q_{e,exp}$, mg/g)은 RH biochar (MB: 1.246

mg/g → 3.733 mg/g; HA: 0.573 mg/g → 1.452 mg/g)와 PAC (MB: 1.254 mg/g → 3.751 mg/g; HA: 1.233 mg/g → 3.591 mg/g) 모두 증가하였다. RH biochar와 PAC를 이용한 MB와 HA 흡착동역학 실험은 모두 Pseudo-first-order kinetics 모델 (RH biochar: $R^2=0.56-0.98$; PAC: $R^2=0.94-0.98$)보다 Pseudo-second-order kinetics 모델(RH biochar: $R^2=0.98-1.00$; PAC: $R^2=0.99-1.00$)에 더 적합하였다. Pseudo-second-order kinetics 모델의 k_2 값 비교 결과, RH biochar의 MB 흡착은 0.058~0.570 g/mg·min, PAC를 이용한 MB 흡착은 0.001~0.008 g/mg·min, RH biochar를 이용한 HA 흡착은 0.009~0.043 g/mg·min, PAC를 이용한 HA 흡착은 0.004~0.012 g/mg·min으로 나타났다. 이러한 관찰은 MB와 HA의 흡착동역학이 RH biochar와 PAC의 물리화학적 특성 차이(Specific surface area,

Table 2. Kinetic parameters of the pseudo-first- and pseudo-second-order models for adsorption of MB and HA by a RH biochar and PAC

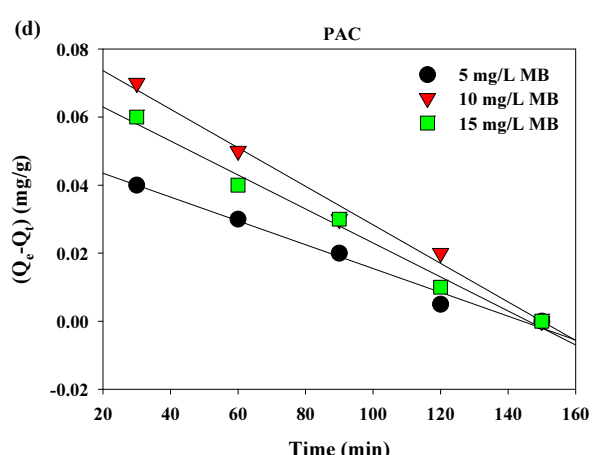
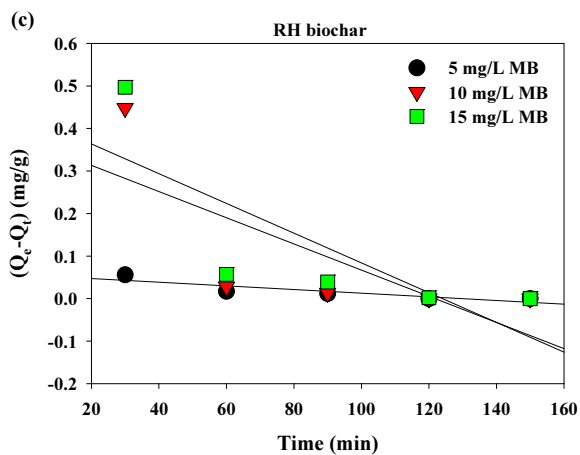
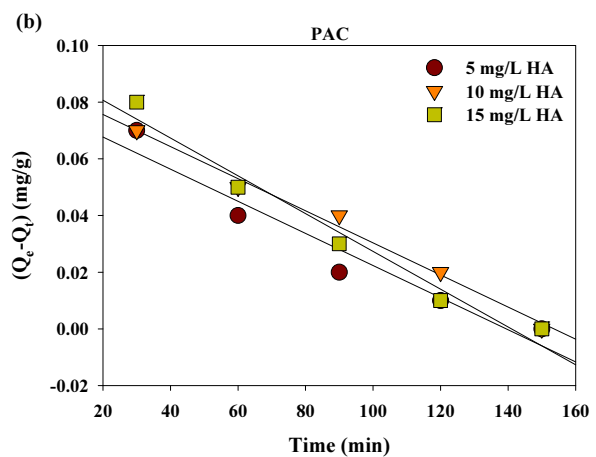
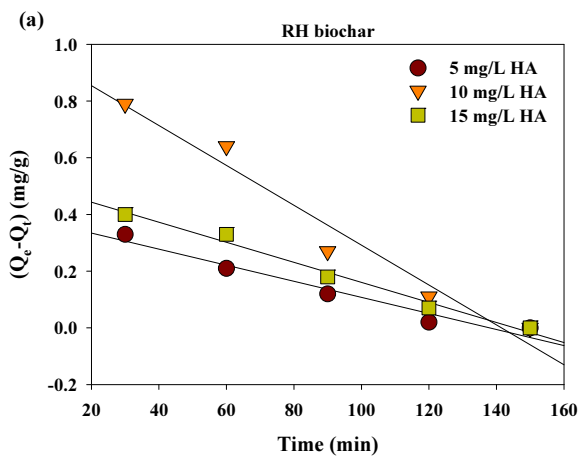
		Concentration (mg/L)	Q _{e,exp} (mg/g)	Pseudo-first order parameters		Pseudo-second order parameters	
				k ₁ (g/mg·min)	R ²	k ₂ (g/mg·min)	R ²
RH biochar	MB	5	1.246	0.049	0.78	0.570	1.00
		10	2.496	0.057	0.56	0.061	0.99
		15	3.733	0.066	0.61	0.058	0.99
	HA	5	0.573	0.183	0.95	0.043	0.98
		10	1.164	0.038	0.96	0.013	0.98
		15	1.452	0.018	0.98	0.009	0.99
PAC	MB	5	1.254	0.061	0.94	0.008	0.99
		10	2.452	0.059	0.98	0.004	0.99
		15	3.751	0.032	0.97	0.001	1.00
	HA	5	1.233	0.082	0.94	0.012	0.99
		10	2.412	0.059	0.98	0.009	0.99
		15	3.591	0.042	0.97	0.004	1.00

Average pore width, H/C, O/C molar ratio)에 의해 크게 영향을 받을 수 있다는 가정을 뒷받침한다(Shin et al., 2020).

3.3 Isotherm study

RH biochar와 PAC를 이용한 MB와 HA의 흡착 거동을

Langmuir 및 Freundlich 등온선 모델로 분석한 결과는 Table 3과 Fig. 4에 나타내었다. RH biochar와 PAC를 이용한 MB와 HA 흡착거동은 다층 흡착인 Freundlich 등온선 모델보다 Langmuir 등온선 모델의 단층 흡착 특성에 더 적합하였다. 이는 RH biochar와 PAC에 의한 MB와 HA 흡착이 물리적, 화



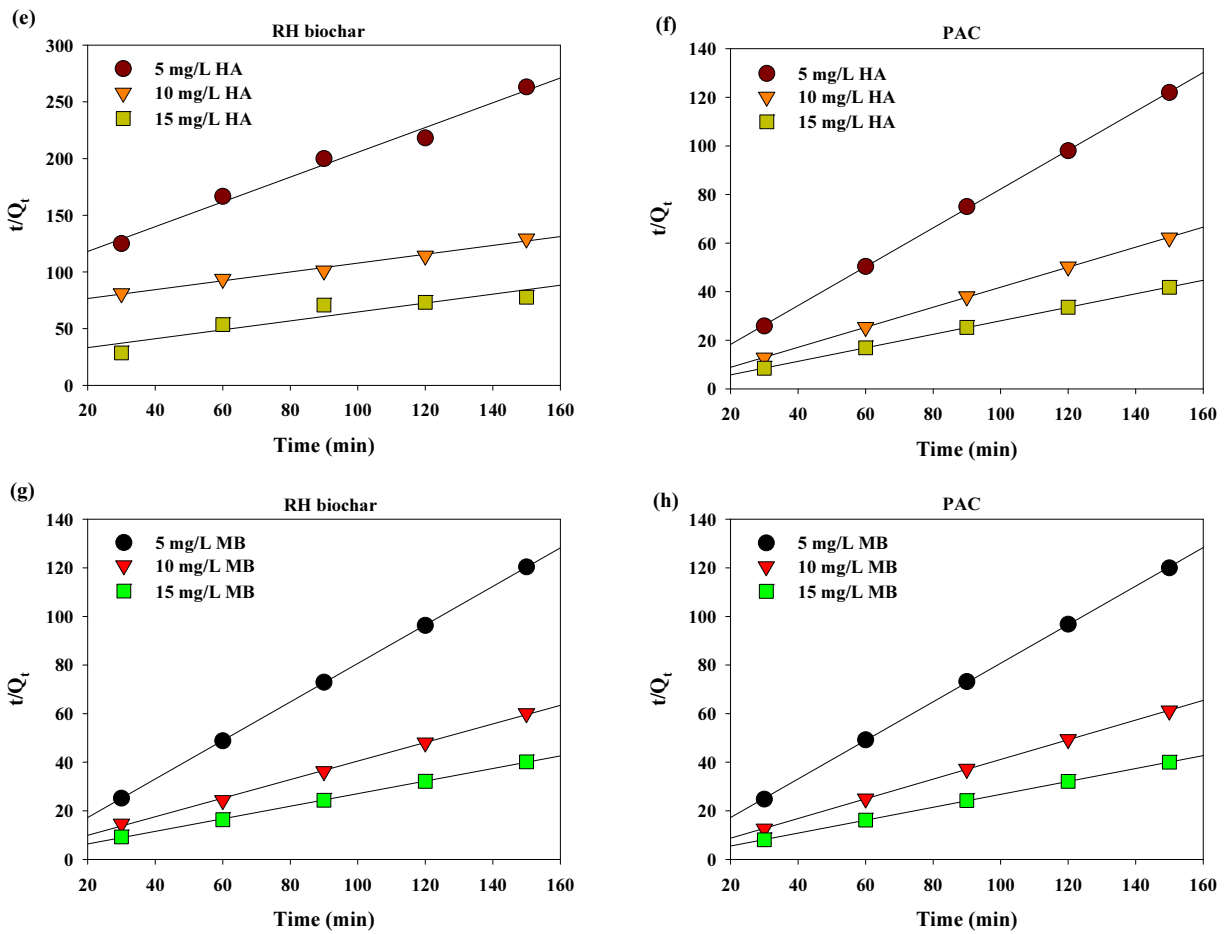


Fig. 3. Adsorption kinetics of HA and MB using the RH biochar and PAC: (a)~(d) Pseudo-first order kinetics and (e)~(h) Pseudo-second order kinetics (temperature=30°C; agitation speed=180 rpm; adsorbent dosage=4 g/L).

학적 흡착을 포함한 균일한 단분자층 흡착이라는 것을 나타낸다(Tan et al., 2009). Freundlich의 상수(n)는 흡착 친화도를 나타내는 것으로, n값이 1 이상이면 흡착 친화도가 높으며 (favorable), n값이 1 이하이면 흡착 친화도가 낮다는 것 (unfavorable)을 의미한다(Shin et al., 2020). RH biochar (n=1.447)와 PAC (n=1.191)를 이용한 HA 흡착과 PAC에 의한 MB 흡착(n=1.262)은 잘 일어났으나, RH biochar를 이용한 MB 흡착은(n=0.334) 흡착 친화도가 낮았다.

3.4 Effects of dosage

Fig. 5는 RH biochar와 PAC의 첨가량에 따른 MB와 HA의 흡착효율 실험 결과이다. RH biochar를 이용한 MB 흡착효율

은 91~95%, PAC를 이용한 MB 흡착효율은 94~99%였으며 RH biochar를 이용한 HA 흡착효율은 13~44%, PAC를 이용한 HA 흡착효율은 44~79%로 MB와 HA용액 모두 RH biochar보다 PAC를 첨가하였을 때 흡착이 더 잘 일어났다. MB용액과 HA용액 모두 RH biochar와 PAC의 첨가량을 증가시킬수록 흡착효율이 증가하였다. 이는 흡착제 첨가량이 증가할수록 흡착질이 흡착제와 접촉할 기회가 많아지기 때문으로 판단된다(Park et al., 2021).

3.5 Effects of temperature

Fig. 6는 교반 온도변화에 따른 흡착효율 실험 결과이다. 온도가 상승할수록 PAC와 RH biochar를 이용한 HA 흡착(RH

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm constants for the adsorption of HA and MB onto a RH biochar and PAC

		Langmuir isotherm constants			Freudlich isotherm constants		
		Q _{0,cal} (mg/g)	K _L	R ²	K _F (mg/g)	n	R ²
RH biochar	MB	188.68	0.056	0.986	0.576	0.334	0.955
	HA	588.23	0.012	0.984	3.118	1.447	0.965
PAC	MB	2000	0.058	0.997	7.950	1.262	0.982
	HA	1250	0.007	0.989	2.490	1.191	0.973

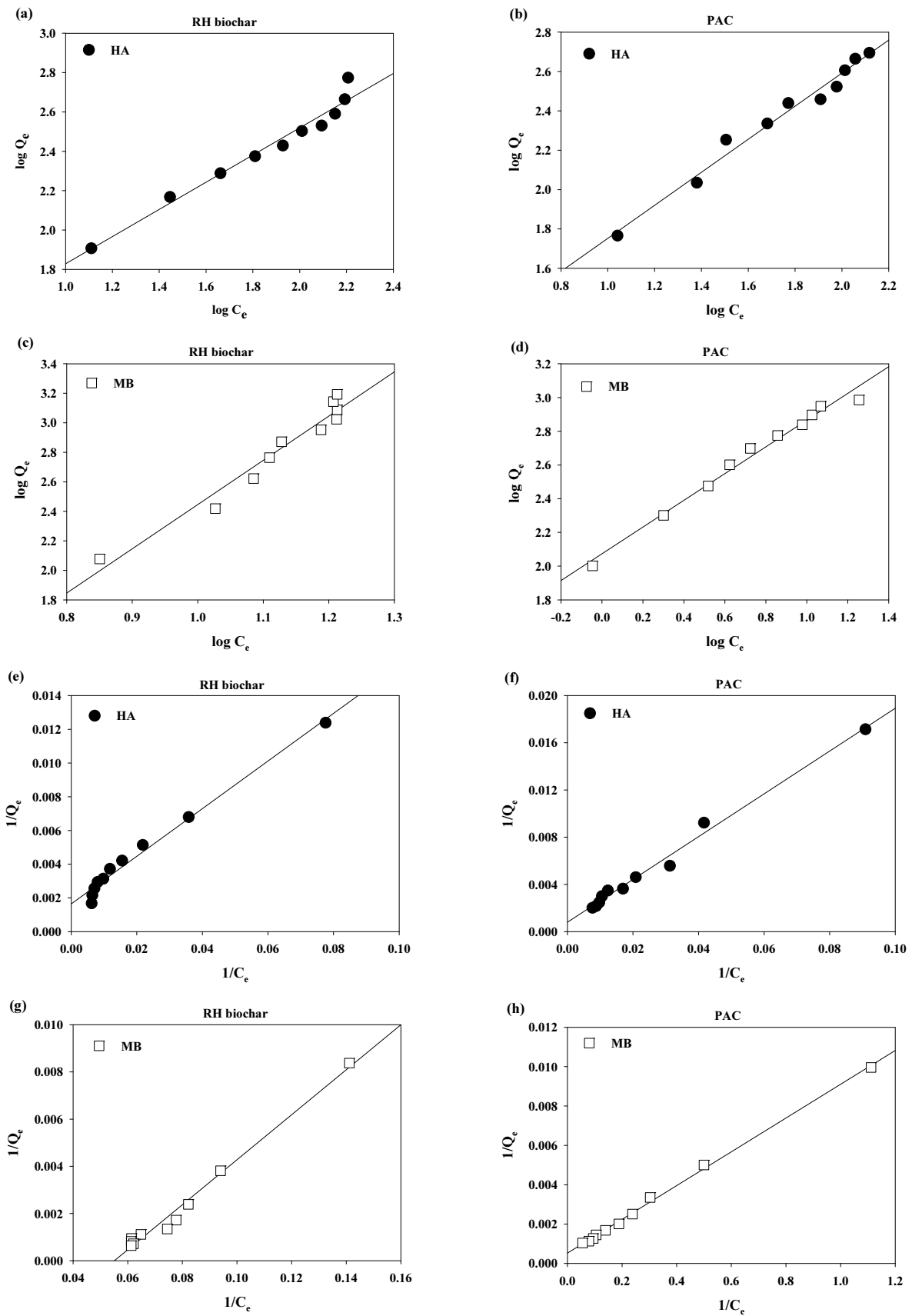


Fig. 4. Adsorption isotherms of HA and MB using RH biochar and PAC: (a)~(d) Freundlich and (e)~(h) Langmuir (temperature =30°C; agitation speed=180 rpm; equilibrium time=24 hr; adsorbent dosage=4 g/L; solution concentration=25~250 mg/L).

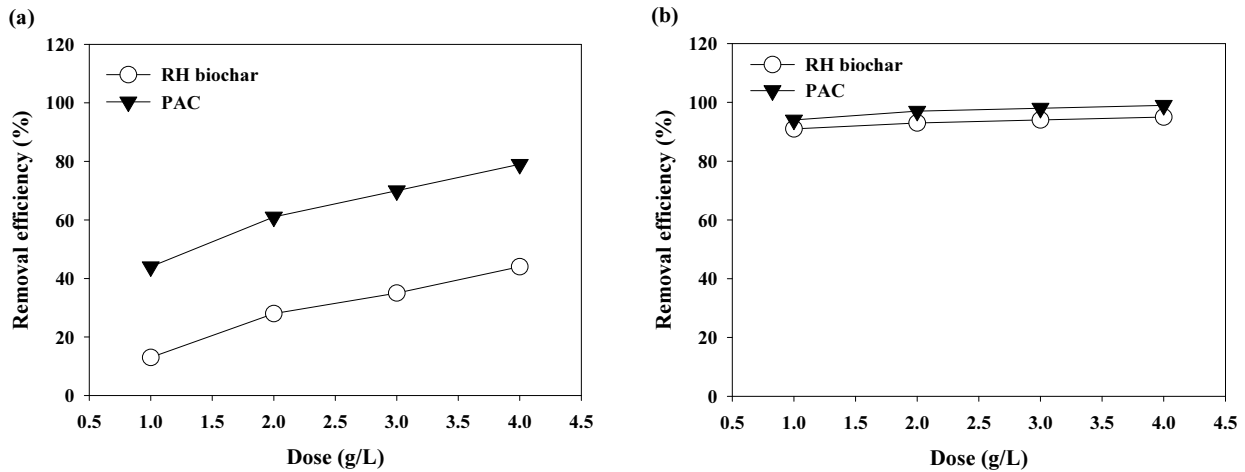


Fig. 5. Effects of dosage on the removal efficiency of (a) HA and (b) MB using the RH biochar and PAC (agitation speed=180 rpm; equilibrium time=120 min; temperature=30°C).

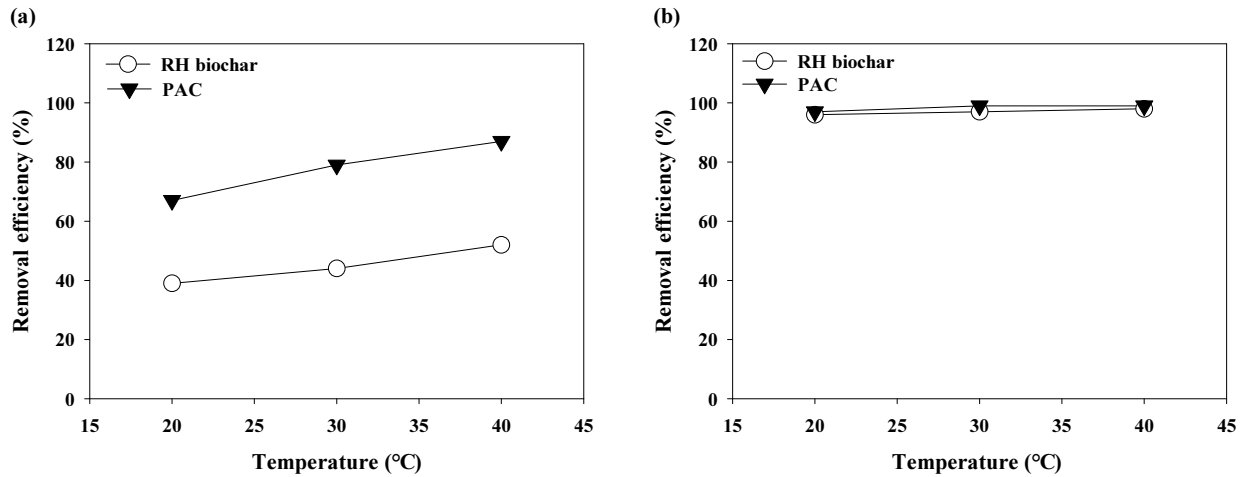


Fig. 6. Effects of temperature on the removal efficiency of (a) HA and (b) MB using the RH biochar and PAC (agitation speed=180 rpm; equilibrium time=120 min; adsorbent dosage=4 g/L).

biochar: 39%(20°C) → 44%(30°C) → 52%(40°C); PAC: 67% (20°C) → 79%(30°C) → 87%(40°C))과 MB 흡착(RH biochar: 96%(20°C) → 97%(30°C) → 98%(40°C); PAC: 97%(20°C) → 99%(30°C) → 99%(40°C)) 모두 흡착효율이 증가하였다. 일반적으로 주변 온도가 높을수록 흡착이 잘 일어나는데, 이는 온도 상승에 따른 흡착질의 활발한 분자 운동으로 인한 흡착질과 흡착제간의 접촉 기회 증가와 흡착제 내의 활성면 증가로 인해 더 넓은 흡착면을 흡착질에 제공하기 때문이다 (Park et al., 2021).

3.6 Effects of solution pH

Fig. 7는 MB용액과 HA 용액의 pH에 따른 흡착효율 실험 결과이다. pH가 3에서 9로 증가함에 따라 RH biochar를 이용한 MB 흡착은 96%에서 99%로, PAC를 이용한 MB 흡착은 98%에서 99%로 흡착효율이 증가하였으며, RH biochar를 이

용한 HA 흡착은 50%에서 22%, PAC를 이용한 HA 흡착은 94%에서 71%로 흡착효율이 감소하였다. MB용액의 경우, pH가 증가함에 따라 흡착제가 더욱 음전하를 띄게 되어 MB 용액의 강력한 분자 양이온(C⁺)과 환원이온(CH⁺)과의 흡착이 촉진되었기 때문에 효율이 증가한 것으로 판단된다(Kavitha and Namasivayam, 2007). HA용액의 경우, Carboxyl groups와 Phenol groups를 주요 작용기로 가지는 HA는 용액의 pH가 증가하면서 H⁺이온을 방출해 음이온 특성을 나타내게 된다. 따라서 높은 pH에서 HA의 음이온이 흡착제의 Active sites를 차지하기 위해 용액 내의 OH-와 경쟁하게 되어 HA의 흡착 효율을 감소시킨 것으로 판단된다(Wang and Zhu, 2007). 또한 모든 실험에서 HA의 흡착효율은 RH biochar가 PAC보다 현저히 낮았다. 이는 RH biochar가 PAC보다 더 높은 극성을 띄어 HA와 RH biochar간의 정전기적 반발작용이 PAC보다 크게 작용했기 때문으로 판단된다.

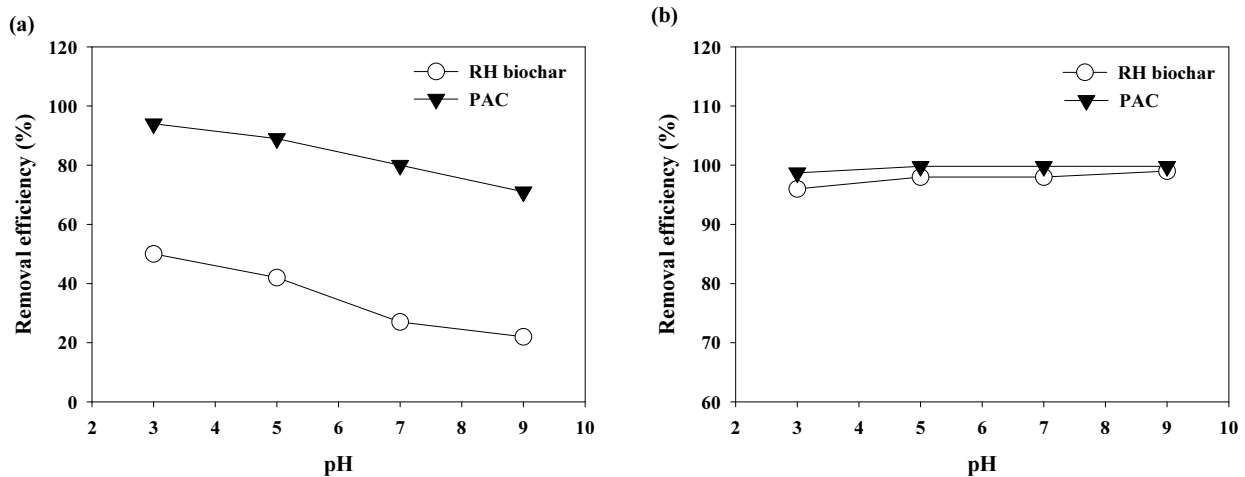


Fig. 7. Effects of solution pH on the removal efficiency of (a) HA and (b) MB using the RH biochar and PAC (agitation speed=180 rpm; equilibrium time=120 min; temperature=30°C; adsorbent dosage=4 g/L).

4. Conclusion

본 연구에서는 다양한 조건(첨가량, 온도, pH)에서 RH biochar와 PAC를 이용하여 MB와 HA 흡착 효율 비교를 하여 RH biochar의 이용 가능성을 알아보았다. MB 흡착 실험의 경우 흡착제 첨가량과 온도, pH가 증가할수록 높은 효율을 보였으며, HA 흡착의 경우 첨가량과 온도가 증가할수록, pH가 낮을수록 높은 흡착효율을 보였다. RH biochar를 이용한 HA 흡착 실험의 효율은 PAC보다 다소 낮았다. 이는 RH biochar가 PAC보다 작은 표면적을 갖고 있기 때문이다. 그러나 RH biochar는 높은 극성을 나타내었고 PAC와 비슷한 흡착제 크기에 비하여 상대적으로 넓은 공극(1.638(RH biochar) > 0.676(PAC))을 가지고 있기 때문에 MB 제거 시 첨가량(4 g/L), 온도(40°C), 그리고 pH(pH ≥ 7) 조절을 통해 PAC와 비슷한 효율을 보일 수 있을 것으로 판단된다. HA 제거는 RH biochar의 극성으로 인한 반발작용 때문에 효율이 낮은 것으로 판단된다. 따라서 RH biochar를 이용한 MB제거는 긍정적이며, HA 제거는 적절하지 않은 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 논문은 2021년도 강원녹색환경지원센터의 지원에 의해 수행된 “폐광산 배수 내 유해 중금속 흡착을 위한 기능성 바이오차 개발”로, 연구비 지원에 감사를 드립니다.

References

Alade, A. O., Amuda, O. S., Afolabi, A. O., and Adelowo, F. E. (2012). Adsorption of acenaphthene unto activated carbon produced from agricultural wastes, *Journal of Environmental Science and Technology*, 5, 192-209.

Chatterjee, S., Lee, D. S., Lee, M. W., and Woo, S. H. (2009). Congo red adsorption from aqueous solutions by using

chitosan hydrogel beads impregnated with nonionic or anionic surfactant, *Bioresource Technology*, 100, 3862-3868.

Chaukura, N., Murimba, Edna C., and Gwenzi, W. (2017). Sorptive removal of methylene blue from simulated wastewater using biochars derived from pulp and paper sludge, *Environmental Technology and Innovation*, 8, 132-140.

Chen, Y. D., Lin, Y. C., Ho, S. H., Zhou, Y., and Ren, N. Q. (2018). Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments extracted macroalage pyrolyzed at different temperature, *Bioresource Technology*, 259, 104-110.

Güzel, F., Saygılı, H., Saygılı, G. A., and Koyuncu, F. (2014). Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 203, 375-3386.

Hamzaoui, R., Bouchenafa, O., Guessasma, S., Leklou, N., and Bouaziz, A. (2016). The sequel of modified fly ashes using high energy ball milling on mechanical performance of substituted past cement, *Materials and Design*, 90, 29-37.

He, J., Cui, A., Deng, S., and Chen, J. P. (2018). Treatment of methylene blue containing wastewater by a cost-effective micro-scale biochar/polysulfone mixed matrix hollow fiber membrane: Performance and mechanism studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 512, 190-197.

Ho, Y. S. and Macky, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochemistry*, 34, 451-465.

Jeon, J. H., Kim, Y. H., Hwang, I. S., Lee, J. Y., Kim, J. S., and Han, C. (2013). Adsorption/desorption characteristics of vanadium from ammonium metavanadate using anion exchange resin, *Journal of Korean Institute of resources recycling*, 22, 55-63.

Kavitha, D. and Namasivayam, C. (2007). Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98, 14-21.

Keiluweit, M., Nico, P., Johnson, M., and Kleber, M. (2010). Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon, *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247-

- 1253.
- Kizito, S., Wu, S., Kirui, K., Lei, M., Lu, Q., Bah, H., and Dong, R. (2015). Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry, *Science of The Total Environment*, 505, 102-112.
- Korea Federation of Textile Industries. (2020). *Korea Textile Industry*, <http://www.kofoti.or.kr/textile/indstrPresent.do>. (accessed Jan. 2020).
- Lafi, R., Gzara, L., Lajimi, R. H., and Hafiane, A. (2018). Treatment of textile wastewater by a hybrid ultrafiltration/ electrodialysis process, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 132, 105-113.
- Lee, G. B., Kim, H. J., Park, S. G., Ok, O. K., and Ahn, J. H. (2016). Adsorption of methylene blue by soybean stover and rice hull derived biochars compared to that by activated carbon, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 32, 291-296.
- Lian, F., Sun, B., Chen, X., Zhu, L., Liu, Z., and Xing, B. (2015). Effect of humic acid (HA) on sulfonamide sorption by biochars, *Environmental Pollution*, 204, 306-312.
- Mohan, D., Saswat, A., Ok, Y. S., and Pittman Jr., C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-a critical review, *Bioresource Technology*, 160, 191-202.
- Nhan, B. D. and Tuan, M. A. (2013). Electrochemical synthesis of polypyrrole for biosensor application, *International Journal of Nanotechnology*, 10, 154-165.
- Park, H., Kim, J., Lee, Y. G., and Chon, K. (2021). Enhanced adsorptive removal of dyes using mandarin peel biochars via chemical activation with NH_4Cl and ZnCl_2 , *Water*, 13(11), 1495.
- Shin, J., Lee, Y. G., Lee, S. H., Kim, S., Ochir, D., Park, Y., Kim, J., and Chon, K. (2020). Single and competitive adsorption of micropollutants using pristine and alkali-modified biochars from spent coffee grounds, *Journal of Hazardous Materials*, 400, 123102.
- Singh, P., Singh, S. K., Bajpai, J., Bajpai, A. K., and Shrivastava, R. B. (2014). Iron crosslinked alginate as novel nanosorbents for removal of arsenic ions and bacteriological contamination from water, *Journal of Materials Research and Technology*, 3, 195-202.
- Sun, L., Wan, S., and Luo, W. (2013). Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies, *Bioresource Technology*, 140, 406-413.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H. (2009). Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 164, 473-482.
- Uchimiya, M., Chang, S., and Klasson, K. T. (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: Role of oxygen functional groups, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 432-441.
- Wang, F., Sun, H., Ren, X., Liu, Y., Zhu, H., Zhang, P., and Ren, C. (2017). Effects of humic acid and heavy metals on the sorption of polar and apolar organic pollutants onto biochars, *Environmental Pollution*, 231, 229-236.
- Wang, S. and Zhu, Z. H. (2007). Humic acid adsorption on fly ash and its derived unburned carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 315, 41-46.
- Yi, S., Gao, B., Sun, Y., Wu, J., Shi, X., Wu, B., and Hu, X. (2016). Removal of levofloxacin from aqueous solution using rice-husk and wood-chip biochars, *Chemosphere*, 150, 694-701.