

목질계 바이오매스 유래 바이오차의 특성과 메틸렌블루 흡착 효과

신윤정^{*,**} · 송대연^{*,**} · 이은주^{*,**} · 이재원^{*,**},[†]

*전남대학교 임산공학과, **IT-Bio 융합시스템전공
(2022년 12월 22일 접수, 2023년 1월 30일 수정, 2023년 2월 21일 채택)

Characteristics of Biochar Derived from Lignocellulosic Biomass and Effect of Adsorption of Methylene Blue

Yoon-Jung Shin^{*,**}, Dae-Yeon Song^{*,**}, Eun-Ju Lee^{*,**} and Jae-Won Lee^{*,**},[†]

**Department of Wood Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea*
***Interdisciplinary Program in IT-Bio Convergence System, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea*
(Received December 22, 2022; Revised January 30, 2023; Accepted February 21, 2023)

초 록

본 논문에서는 미이용 바이오매스로부터 바이오차를 생산하고 메틸렌블루 흡착 특성을 평가하였다. 바이오매스는 주로 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성되어 있으며 회분의 함량은 벌채부산물에서 가장 높았다. 탄화 온도가 증가할수록 탄화 수율은 감소하였으며, 수소와 산소 함량도 감소하였다. 반면, 탄소 함량은 증가하였다. 탄화 온도가 증가할수록 바이오차의 비표면적과 미세기공은 증가하였다. 바이오차 비표면적은 탄화 온도 600 °C에서 가장 높았다(216.15~301.80 m²/g). 600 °C에서 탄화한 바이오차를 이용하여 메틸렌블루 흡착 실험을 수행한 결과, 참나무, 벌채부산물, 사과 전정가지의 흡착 거동은 Freundlich model, 복숭아 전정가지는 Langmuir model에 적합하였다. 흡착 동역학에서 참나무와 복숭아 전정가지는 pseudo-first-order model, 벌채부산물과 사과 전정가지는 pseudo-second-order model에 적합하였다.

Abstract

In this study, biochar was produced from biomass waste, and its methylene blue adsorption capacity was evaluated. The major components of the biomass were cellulose, hemicellulose, and lignin. Ash content was high in waste wood. Carbonization yield decreased as carbonization temperature increased, as did hydrogen and oxygen content, but carbon content increased. Increased carbonization temperature also increased the specific surface area and micropores of biochar. At 600 °C, biochar had the highest specific surface area (216.15~301.80 m²/g). As a result of methylene blue adsorption on biochar carbonized at 600 °C, oak, waste wood, and pruned apple tree branches fit the Freundlich model, while pruned peach tree branches fit the Langmuir model. In the adsorption kinetics of methylene blue on biochar, oak and pruned peach tree branches fit a pseudo-first-order model, while waste wood and pruned apple tree branches fit a pseudo-second-order model.

Keywords: Lignocellulosic biomass, Biochar, Adsorption, Methylene blue

1. 서 론

세계 인구의 급격한 증가와 산업 발전으로 에너지 수요는 증가하고 이에 따른 화석연료의 고갈과 지구온난화가 국제적인 문제로 대두되고 있다. 이러한 문제의 해결 방안으로 열, 풍력 및 바이오매스와 같은 재생 가능한 에너지 및 대체 연료 개발이 필요하다[1,2]. 목질계 바이오매스는 지구상에서 가장 풍부한 유기물이며 연료, 에너지 및 화

학소재 개발의 원료로 잠재력이 있다. 또한, 탄소 중립적인 특성을 가지며, 재생 가능하고 친환경적인 에너지 자원이다. 특히, 미이용 바이오매스는 생산량이 풍부하여 기존의 목질계 바이오매스를 대체하는 자원이 될 수 있다. 하지만, 미이용 바이오매스는 버려지거나 소각되는 경우가 많아 자원을 낭비하거나 환경을 오염시키기도 한다[3]. 따라서, 미이용 바이오매스를 활용한 가치 있는 용도 개발이 필요하다. 바이오매스의 고부가가치 활용을 위해 사용되는 주요 변환 기술은 생물학적 변환과 열화학적 변환이 있다. 생물학적 공정과 비교했을 때 열화학적 변환은 수율이 높고, 처리 시간이 짧다는 장점이 있다[4]. 바이오매스의 열화학적 변환에는 연소, 가스화, 액화, 탄화 등이 있다. 그중 탄화는 산소가 제한된 조건에서 열분해하는 공정으로 바이오차를 생산하는 효율적인 방법이다. 바이오차는 다공성 구조로 비표면적이 크고 풍부한 표면 작용기를 갖는 탄소 소재이다[5]. 이것은 낮은

[†] Corresponding Author: Chonnam National University
Department of Wood Science and Engineering (Interdisciplinary Program in IT-Bio Convergence System), Gwangju 61186, Korea
Tel: +82-62-530-2098 e-mail: ljw43376@jnu.ac.kr

생산 비용과 우수한 흡착 성능으로 인해 환경 개선 분야에서 주목받고 있으며, 다양한 종류의 바이오매스로부터 생산된다[6]. 바이오차는 열분해 조건과 원료에 따라 수율, 비표면적, 작용기 및 공극 특성이 달라진다. 특히, 바이오차의 특성은 열분해 온도에 크게 영향을 받는다. 선행연구에 따르면, 탄화 온도의 증가로 표면의 산소를 포함한 작용기, -CH, C=C를 감소시키고 비표면적은 증가하는 것으로 나타났다[7,8]. 바이오차는 높은 흡착 능력, 미세기공 등의 특성으로 다양한 활용 분야를 가지고 있다. 이것은 주로 농약, 항생제, 휘발성 유기화합물, 염료, 중금속 등의 오염물질 흡착에 이용된다[9,10].

여러 산업에서 염료의 사용량이 증가하여 염색 폐수의 배출량도 증가하고 있다. 낮은 농도의 염료도 수중 생물의 광합성을 억제하고, 생태계에 독성을 유발한다[11]. 염료를 제거하는 방법으로 흡착법은 비용이 적게 들고 간단한 공정이다. 흡착제 소재로 미이용 바이오매스를 이용하면 생산 비용을 줄일 수 있고, 폐기물을 자원화 할 수 있다는 장점이 있다. 본 연구에서는 미이용 바이오매스로 별채부산물을 과수 전정가지(사과, 복숭아)를 사용하여 바이오차를 생산하고 특성을 분석하였으며, 메틸렌블루에 대한 흡착 능력을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 공시재료

본 연구에서는 별채부산물, 과수 전정가지(사과, 복숭아), 참나무를 공시재료로 사용하였다. 별채부산물은 전남대학교 수목원(2021년), 과수 전정가지는 국내 과수원(경상북도 포항시, 경상북도 경산시)에서 제공받았으며, 참나무는 구입(경상북도 구미시도량동 산 39)하여 사용하였다. 바이오매스는 20~80 mesh 크기로 분쇄한 후 실험에 사용하였다. 바이오차 흡착 실험에 사용한 염료는 메틸렌블루로, 삼전 순약 공업에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 바이오차 제조

바이오차 제조를 위해 시료는 105 °C에서 12시간 이상 건조한 후 사용하였다. 시료 30 g을 탄화로(HTF-Q100, Hantech Corp, Korea)에 넣고 열분해 온도(400, 500, 600 °C)에 따라 1시간 탄화하여 바이오차를 생산하였다. 승온 속도 3 °C/min, 질소는 300 cc/min로 탄화를 수행하였다. 탄화 시료는 냉각한 후 회수하여 물리, 화학적 특성을 분석하였다. 바이오차의 수율은 식(1)에 의해 탄화 전 시료의 건조 중량과 열분해 후 바이오차의 건조 중량으로 계산하였다[12].

$$\text{탄화 수율 (\%)} = \frac{\text{탄화 후 전건무게}(g)}{\text{탄화 전 전건무게}(g)} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 바이오매스와 바이오차의 특성 분석

바이오매스와 바이오차의 구성 원소는 원소분석기(Vario MACRO cube, Elemental Analyzer, UK Ltd, Germany 및 Flash 2000, Thermo Fisher, Italy)를 이용하여 분석하였다. 무기원소는 유도결합 플라즈마 분광광도계(inductively coupled plasma-optical emission spectrometer: ICP-OES, Avio 300, PerkinElmer, USA)로 분석하였다. 바이오매스와 바이오차의 구조적 특성은 푸리에 변환 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectrometer: FTIR, Spectrum 400, PerkinElmer, USA)를 이용해 4000~500 cm⁻¹ 범위에서 분석하였다. 결정화도는 X선 회절 분석기(X-Ray diffractometer, Empyrean Malvern Panalytical, Netherlands)를 이용하여 분석하였으며, 측정 범위는 2θ = 5~50°, 결정화 지수

(CrI)는 Segal 법[13]을 이용하여 식(2)에 의해 계산하였다.

$$\text{Crystallization}(CrI, \%) = \frac{(I_{002} - I_{am})}{I_{002}} \times 100 \quad (2)$$

* I₀₀₂: peak intensity of 2θ = 18°, I_{am}: peak intensity of 2θ = 22°

비표면적은 가스분석기(BELSORP-Mini II, BEL, Japan)를 이용하여 측정했다. 흡착제로 질소 가스(N₂)를 사용하였으며, 온도는 77 K로 유지하였다. 비표면적은 Brunauer-Emmett-Teller (BET), 기공 분포는 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법으로 분석하였다[14,15].

2.4. 메틸렌블루 흡착

바이오차 1 g에 1, 2, 5, 10 ppm 메틸렌블루 용액 10 mL를 넣고 진탕 배양기에서 30 °C, 150 rpm 조건으로 3시간 동안 반응하여 흡착 등온선을 Langmuir와 Freundlich model로 평가하였다. 흡착 동역학은 pseudo-first-order과 pseudo-second-order model로 분석하였고, 바이오차 1 g에 10 ppm 메틸렌블루 용액 10 mL를 넣고 진탕 배양기에서 30 °C, 150 rpm 조건으로 3시간 동안 반응했으며 30분 간격으로 샘플링을 진행하였다[16]. 반응 후 액상은 0.45 μm 실린지 필터로 여과하여 자외선-가시광분광광도계(UV/VIS spectrophotometer, JP/UV-1800, Shimadzu, Japan)를 이용하여 664 nm에서 흡광도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오매스 구성성분

바이오매스 구성성분은 Table 1에 나타났다. 회분 함량은 별채부산물(4.12%)에서 가장 높았으며, 참나무가 0.60%로 상대적으로 낮은 함량을 나타냈다. 이것은 무기물 함량 분석 결과와 일치하며(Table 3), 탄화 수율에 영향을 줄 것으로 판단된다. 추출물 함량은 과수 전정가지에서 높게 나타났으며, 리그닌의 함량은 28.91~30.21%로 나타났다. 글루칸의 함량은 참나무(45.85%)와 별채부산물(46.06%)에서 높게 나타났는데, 별채부산물과 과수 전정가지는 수피를 포함하고 있어 상대적으로 글루칸 함량이 낮은 것으로 판단된다. 모든 바이오매스에서 헤미셀룰로오스의 주요 구성성분은 자일란으로 나타났다.

3.2. 바이오매스 탄화 특성

탄화 온도에 따른 바이오매스 탄화 수율을 Figure 1에 나타났다. 탄화 수율은 26.82~44.33%로 나타났으며, 탄화 온도가 증가함에 따라 탄화 수율이 감소하였다. 이것은 온도가 증가함에 따라 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌과 같은 구성 성분의 점진적인 분해에 의한

Table 1. Chemical Compositions of Biomass

	Oak	Waste wood	Pruned apple tree branches	Pruned peach tree branches
Ash	0.60 ± 0.14	4.12 ± 0.39	3.81 ± 0.16	1.87 ± 0.05
Extractives	1.03 ± 0.25	2.10 ± 0.01	4.97 ± 0.24	4.60 ± 0.31
Lignin	28.91 ± 1.52	33.51 ± 0.18	33.00 ± 0.74	30.21 ± 1.54
Glucan	45.85 ± 2.49	46.06 ± 0.75	42.52 ± 1.74	40.71 ± 2.57
Xylan	12.51 ± 0.32	10.02 ± 0.11	8.14 ± 0.06	9.41 ± 0.44
Arabinan	0.39 ± 0.55	0.68 ± 0.08	3.75 ± 0.08	2.42 ± 0.41
Mannan	1.03 ± 0.15	0.35 ± 0.09	0.27 ± 0.10	1.13 ± 0.42

Unit: %

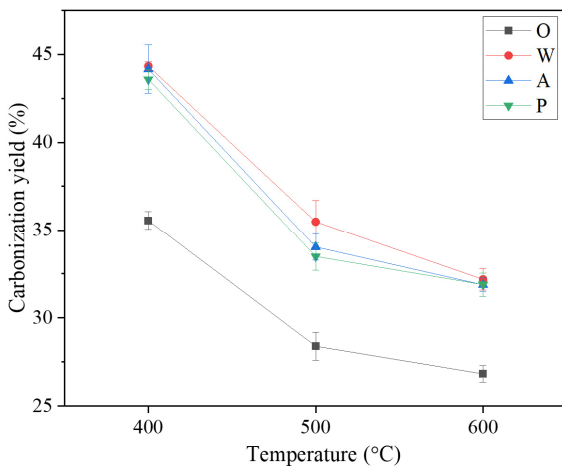


Figure 1. Carbonization yield of biomass depending on temperature (O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches).

결과이다[17]. 바이오매스의 주요 구성성분인 헤미셀룰로오스의 열분해는 200~300 °C, 셀룰로오스는 300~400 °C, 리그닌은 160~900 °C의 넓은 범위에서 천천히 열분해된다[18]. 따라서 구성성분에 따른 열분해 특성이 바이오차의 탄화 수율에 영향을 주었다. 상대적으로 낮은 온도인 400 °C에서는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스가 일부 분해되고 대부분의 리그닌은 분해되지 않아 탄화 수율이 상대적으로 높게 나타났다. 하지만 탄화 온도가 높아질수록 잔류 리그닌이 분해되어 탄화 수율이 감소한 것으로 판단된다. 탄화 온도가 600 °C일 때, 탄화 수율이 26.82~32.18%로 상대적으로 낮았다. 탄화 수율에 영향을 미치는 인자는 탄화 온도, 승온 속도, 반응 시간과 같은 탄화 조건과 바이오매스의 입자크기, 구성성분 등 다양하다. 탄화 수율이 가장 높은 수종은 벌채부산물로 나타났고, 이것은 회분을 구성하는 무기물 함량이 영향을 주었을 것으로 판단된다[19].

바이오매스와 바이오차의 원소분석 결과는 Table 2와 같다. 탄화 온도가 증가함에 따라 탄소의 함량이 증가하였으며, 원시료와 비교하여 최대 40%까지 증가하였다. 반면에 수소와 산소의 함량이 감소하였으며, 질소 함량의 변화는 큰 차이를 나타내지 않았다. 탄화 과정에서 바이오매스 열분해가 일어나 탈카르복실화 및 탈수 반응으로 인해 수소와 산소의 함량이 감소한 것으로 판단된다[20]. 탄화 온도가 400 °C에서 600 °C로 증가함에 따라 H/C 및 O/C 비율이 감소하였다. 이것은 휘발성 물질과 쉽게 분해되는 헤미셀룰로오스의 분해에 의한 것이다. 탄화 온도가 증가함에 따라 H/C 비율이 감소한 것은 방향족 구조가 형성되었음을 의미한다[21]. 탄화 온도의 증가에 따른 O/C 비율의 감소는 안정성이 높은 흑연과 같은 구조를 형성하고, 극성 작용기 감소 및 소수성의 특성을 나타내고 있음을 의미한다[22,23]. 또한, 열분해 온도가 600 °C에서, H/C 및 O/C 비율이 0.4 미만으로 나타난 것은, 열분해 과정에서 탄소 원소의 비율이 증가하여 바이오차의 안정성이 향상된 것을 의미한다[24].

바이오매스와 바이오차의 무기 원소 분석 결과는 Table 3에 나타났다. 바이오매스는 알칼리 금속(K, Na) 및 알칼리 토금속(Mg, Ca) 등의 무기 원소를 포함하고 있다. 다른 바이오매스와 비교하여 참나무가 전체적인 무기 원소의 함량은 낮았으며 이것은 회분 분석 결과와 일치하였다. 탄화 온도가 증가할수록 대부분의 무기 원소의 함량이 증

Table 2. Elemental Compositions and pH of Biomass and Biochar

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	H/C	O/C	pH
O	49.28	5.07	23.56	0.24	1.23	0.36	5.20
OC-400	75.90	4.59	8.42	0.29	0.73	0.08	5.52
OC-500	81.95	3.65	5.23	0.33	0.53	0.05	8.21
OC-600	89.00	1.91	3.30	0.45	0.26	0.03	8.23
W	47.75	6.53	24.73	0.70	1.64	0.39	5.77
WC-400	64.88	4.31	12.09	1.02	0.80	0.14	8.08
WC-500	71.14	3.44	8.19	1.00	0.58	0.09	8.74
WC-600	73.81	2.42	5.34	0.78	0.39	0.05	9.78
A	45.57	5.34	23.95	0.95	1.41	0.39	5.47
AC-400	67.45	4.51	11.10	1.11	0.80	0.12	8.81
AC-500	72.65	3.38	6.90	1.02	0.56	0.07	8.93
AC-600	74.65	2.50	5.65	0.92	0.40	0.06	9.40
P	43.94	5.57	24.40	1.33	1.52	0.42	5.52
PC-400	67.93	1.73	11.14	1.38	0.31	0.12	7.27
PC-500	78.40	1.13	5.70	1.31	0.17	0.05	9.28
PC-600	79.32	0.80	4.53	1.36	0.12	0.04	9.78

*O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization.

Table 3. Inorganic Compounds of Biomass and Biochar

	Ca	K	Mg	Mn	Na	P
O	11,865	2,094	2,138	79	1,319	90
OC-400	14,154	5,305	2,644	213	1,379	254
OC-500	20,677	10,831	3,323	446	1,271	545
OC-600	16,161	6,297	2,882	251	1,461	296
W	39,040	3,732	2,955	44	1,456	1,277
WC-400	52,927	7,141	3,851	55	1,586	1,814
WC-500	57,594	8,262	4,176	61	1,647	2,045
WC-600	64,093	10,810	5,433	97	2,084	2,949
A	33,099	4,704	3,123	41	1,518	891
AC-400	50,727	10,461	4,638	55	1,571	1,711
AC-500	64,424	14,992	5,527	79	1,581	2,397
AC-600	67,676	14,338	5,574	77	1,841	2,271
P	21,968	7,908	3,645	24	1,841	1,736
PC-400	21,123	17,724	4,732	37	1,951	3,320
PC-500	18,968	19,808	4,358	37	1,565	3,691
PC-600	24,338	21,752	5,337	51	2,005	4,300

*O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization.

가하였다. 이는 탄화 과정에서 바이오매스 구성성분의 분해에 의한 회분 함량 비율이 상대적으로 증가했기 때문이다[25].

바이오매스와 바이오차의 구조적 변화를 FTIR 분석으로 확인하였으며, 결과는 Figure 2와 같다. 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 -OH (3600~3000 cm⁻¹), 지방족 화합물의 C-H (2950~2850 cm⁻¹)가 관찰되었다. 리그닌의 방향족 C-H (900~750 cm⁻¹)도 확인되었다. 바이오매스 주성분과 관련된 주요 피크가 모든 수종에서 관찰되었다. 탄화 온

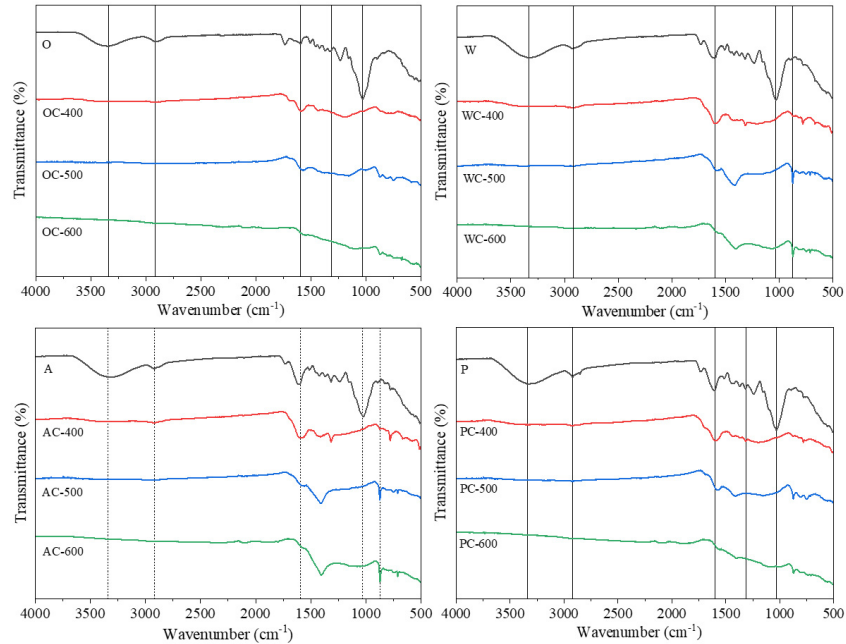


Figure 2. FTIR spectra of biomass and biochar (O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization).

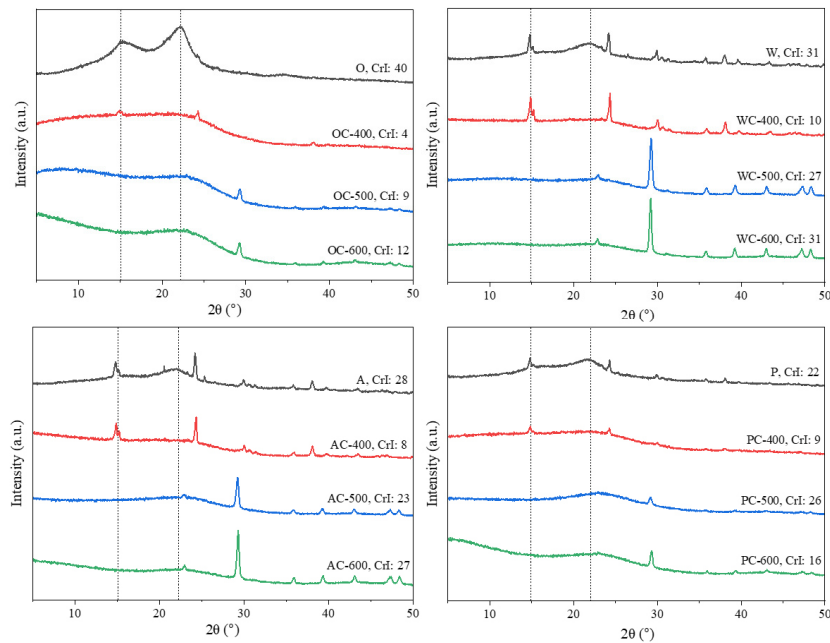


Figure 3. Crystallinity index of biomass and biochar (O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization).

도가 증가함에 따른 스펙트럼의 변화는 뚜렷하게 나타났다. 특히, OH 진동(3600-3000 cm^{-1}), C-O-C 스트레칭(1030 cm^{-1})의 강도가 감소하였고, C-H (2920 cm^{-1})가 제거되었다. 이것은 탄화 과정에서 바이오매스 내의 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스 분해에 의한 것으로 판단된다[26]. 탄화 온도가 증가함에 따라 지방족 화합물(2950~2850 cm^{-1})이 감소하였다. 이것은 탄화 온도가 증가하면서 탈메틸화, 탈테틸화 및 탈수에 의한 것으로 판단된다[27]. 높은 탄화 온도에서 -OH 및 지방족 그룹의 제거는 기공 형성에 기여한다. 또한, 탄화 온도가 증가함에 따라

방향족 구조(885 cm^{-1})가 증가하였다. 이것은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 분해로 인한 방향족 성분의 상대적인 증가를 의미한다[28].

바이오매스와 바이오차의 X선 회절 분석 결과는 Figure 3과 같다. $2\theta = 15.3^\circ$ 및 22.4° 의 피크는 셀룰로오스 결정성 영역을 나타내며, 열분해 후 피크의 손실과 $2\theta = 24.5^\circ$ 로 피크의 이동이 관찰되었다 [29]. 원시료 바이오매스는 결정성 셀룰로오스 구조가 나타났으나, 바이오차에서는 셀룰로오스의 분해로 결정성 영역에 해당하는 피크가 관찰되지 않았다[30]. 탄화 온도가 증가할수록 탄산칼슘을 나타내는

Table 4. Specific Surface Area (SSA), Total Pore Volume (TPV), and Average Pore Size (APS) of Biomass and Biochar

	SSA (m ² /g)	TPV (cm ³ /g)	APS (nm)
O	0.94	0.007	30.461
OC-400	5.87	0.011	7.183
OC-500	195.32	0.097	1.978
OC-600	274.16	0.134	1.948
W	1.28	0.008	24.126
WC-400	4.73	0.011	9.146
WC-500	127.85	0.097	3.046
WC-600	216.15	0.130	2.404
A	1.17	0.008	25.829
AC-400	2.26	0.010	16.956
AC-500	145.38	0.097	2.673
AC-600	301.80	0.162	2.142
P	0.99	0.011	45.438
PC-400	1.87	0.017	38.064
PC-500	229.31	0.114	1.984
PC-600	288.42	0.140	1.945

* O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization

$2\theta = 29.5^\circ$ 의 강도가 증가하였다. 회분을 구성하는 탄산칼슘은 높은 탄화 온도 (500 °C 이상)에서 결정을 형성하여 이와 관련된 피크의 강도가 증가하였다[31].

탄화 온도에 따른 바이오차의 비표면적 측정 결과를 Table 4에 나타냈다. 바이오차의 비표면적은 탄화 온도가 증가함에 따라 증가하였는데, 이것은 탄화 온도가 바이오차의 비표면적에 영향을 미친다는 이전의 연구 결과와 일치한다[32]. 탄화 온도 400 °C에서 비표면적은 소폭 증가하였고 500 °C부터 급격히 증가하였다. 400~500 °C 온도에서는 탄화 과정에서 생성된 타르가 기공을 막고 있어, 다량의 탄화되지 않은 물질로 인해 비표면적이 낮게 나타난다[33]. 열분해 온도 600 °C일 때 비표면적은 216.15~301.80 m²/g으로 나타났으며, 사과 전정가지 바이오차에서 가장 높게 나타났다. 바이오차 비표면적에 영향을 미치는 인자는 탄화 조건뿐만 아니라 바이오매스의 물리, 화학적 특성에 의해 복합적인 영향을 받는다[33,34]. 탄화 온도는 비표면적에 영향을 미치는 인자로 최대 비표면적은 일반적으로 탄화 온도 500~900 °C에서 나타난다[35]. 비표면적은 바이오차에 다공성 구조 형성과 직접적인 관련이 있어 물질의 흡착에 중요한 역할을 한다[36]. 따라서, 600 °C에서 생산된 바이오차가 물질 흡착에 적합할 것으로 판단된다. 탄화 온도가 증가할수록 총 기공부피는 증가하고, 기공크기는 감소하였다. 고온에서 (500 °C와 600 °C)에서 탄화한 참나무와 복숭아 전정가지 바이오차에서 평균 기공크기 2 nm 이하인 미세 기공이 확인되었다. 높은 온도에서 바이오매스 주요 구성성분의 분해로 미세 기공을 생성하고 비표면적을 증가시킨 것으로 판단된다.

3.3. 메틸렌블루 흡착

바이오차의 메틸렌블루 제거율을 Figure 4에 나타냈다. 메틸렌블루 농도가 높아질수록 바이오차의 제거율은 감소하였다. 다른 수종과 비교했을 때 벌채부산물의 바이오차에서 메틸렌블루 제거율이 가장 높

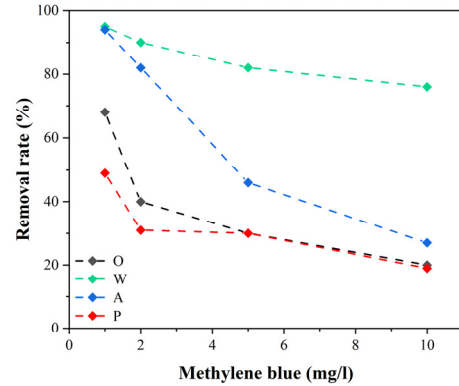


Figure 4. Removal rate of methylene blue on biochar (O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches).

게 나타났다. 메틸렌블루 흡착에 영향을 미치는 인자는 물리, 화학적 요인 등 다양하다. 본 연구에서는 낮은 비표면적에서도 높은 제거율을 나타냈기 때문에 기공크기가 영향을 주었을 것으로 판단된다[37]. 사과 전정가지는 낮은 메틸렌블루의 농도에서는 제거율이 높게 나타났지만 농도가 높아질수록 감소하는 경향을 나타냈다. 참나무 바이오차 비표면적, 공극 부피, 공극 크기에 있어서 높은 제거율을 나타낼 것으로 보였지만 흡착 실험 결과 낮은 제거율이 나타났다. 참나무 바이오차의 pH는 다른 수종에 비해 낮게 나타났는데 이것이 흡착 결과에 영향을 미친 것으로 판단된다(Table 2)[38]. 회분 함량은 pH에 영향을 주며, 참나무 회분 함량이 다른 수종에 비해 낮아 pH에 영향을 준 것으로 판단된다[39]. 낮은 pH를 갖는 바이오차 표면은 양이온에 대한 흡착 용량을 감소시켜 메틸렌블루에 대한 제거율이 낮게 나타났다[40].

바이오차의 메틸렌블루 흡착 거동은 Langmuir와 Freundlich model로 분석하였다(Figure 5와 Table 5). 참나무, 벌채부산물 및 사과 전정가지의 R² 값이 각각 0.8974, 0.9903, 0.9577으로 다층 흡착인 Freundlich model에 적합하고, 복숭아 전정가지는 단층 흡착인 Langmuir model에 더 적합하였다. Langmuir 등은 흡착은 주로 단층 흡착과 불균일 표면 흡착을 의미한다[41]. Langmuir model에서 R_L의 값이 0 < R_L < 1이면 흡착 공정이 적합하다는 것을 의미한다[42]. 본 연구에서 모든 수종의 R_L 값은 0 < R_L < 1을 나타내고 있어 모든 수종에 대한 메틸렌블루 흡착은 적합한 것으로 판단된다. 또한, K_L 값은 메틸렌블루와 바이오차의 상호작용 정도를 나타내는 것으로, 사과 전정가지와 벌채부산물 물리 각각 9.91, 4.81로 높은 값을 나타내고 있어 메틸렌블루와 바이오차의 상호작용이 강하다는 것을 의미한다[43]. Freundlich model의 상수(n)는 0 < n < 1이면 흡착이 적합하며, 네 수종 모두 0과 1 사이의 값을 나타내 흡착이 적합하다고 판단된다[16]. Freundlich model의 K_F 값은 복숭아 전정가지와 참나무가 높았으며, 이는 다층 흡착을 나타낸다[44].

바이오차에 대한 메틸렌블루 흡착 동역학 결과는 Figure 6와 Table 6에 나타냈다. q_e는 평형시간에서의 흡착 용량, K₁과 K₂는 각각 pseudo-first-order model 및 pseudo-second-order model의 속도상수를 나타낸다. 참나무와 복숭아 전정가지는 pseudo-first-order model(참나무: R² = 0.9443, 복숭아 전정가지: R² = 0.9612), 벌채부산물과 사과 전정가지는 pseudo-second-order model(벌채부산물: R² = 0.9999, 사과 전정가지: R² = 0.9999)에 적합하였다. pseudo-first-order model은 매우

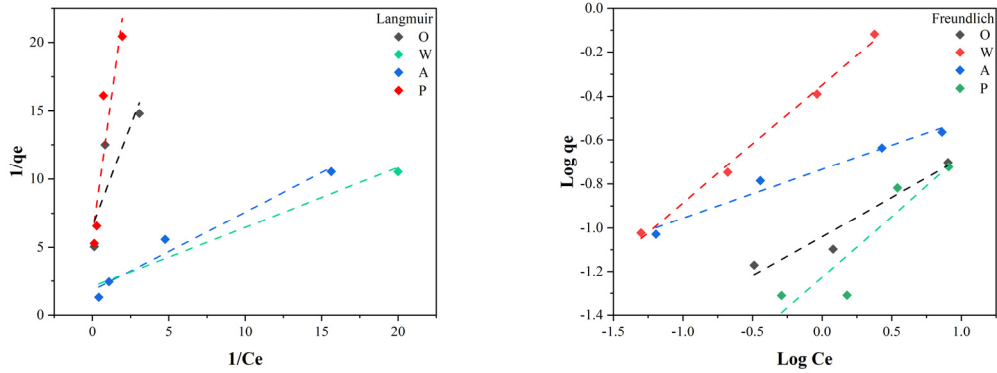


Figure 5. Adsorption isotherms of methylene blue on biochar (O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches).

Table 5. Langmuir and Freundlich Adsorption Isotherm Parameter of Methylene Blue on Biochar

	Langmuir model				Freundlich model		
	q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n	R^2
OC-600	0.15	2.23	0.11	0.6096	10.96	0.36	0.8974
WC-600	0.48	4.81	0.23	0.9104	2.23	0.22	0.9903
AC-600	0.24	9.91	0.47	0.9550	5.43	0.54	0.9577
PC-600	0.17	0.71	0.03	0.9242	16.85	0.56	0.7411

* O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization

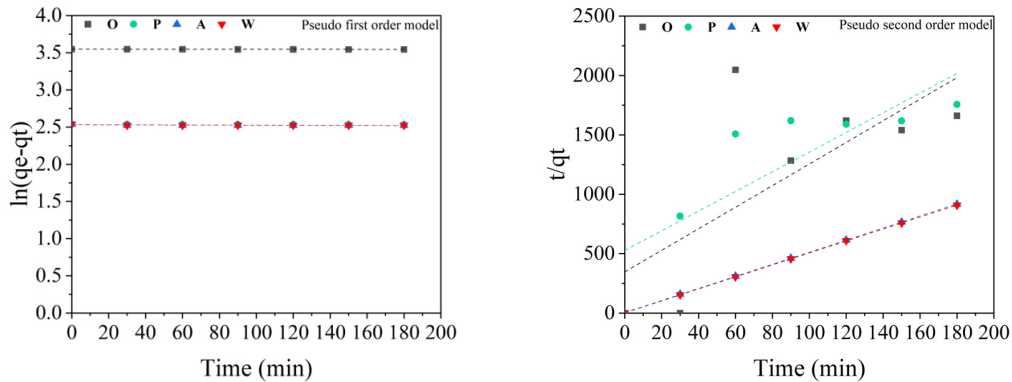


Figure 6. Adsorption kinetics of methylene blue on biochar (O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches).

Table 6. Adsorption Kinetics of Methylene Blue on Biochar

	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
	K_1	q_e	R_2	K_2	q_e	R_2
OC-600	0.0108	34.72	0.9443	0.0011	0.11	0.4049
WC-600	0.0316	12.56	0.2640	0.1134	0.20	0.9999
AC-600	0.0320	12.57	0.2920	0.0483	0.20	0.9999
PC-600	0.0239	12.66	0.9612	0.0007	0.01	0.6435

* O: oak, W: waste wood, A: pruned apple tree branches, P: pruned peach tree branches, C: carbonization

느리고 미량의 흡착인 물리적 흡착을 나타낸다[45]. 반면, pseudo-second-order model은 화학적 흡착을 나타낸다. 이러한 결과는 흡착제와 양전하를 띤 메틸렌블루 이온 사이에서 전자가 공유되거나 교환됨을

나타낸다. 또한, 바이오차 표면의 작용기(-OH, -NH, N-O)는 메틸렌블루 염료의 화학적 결합을 촉진할 수 있다[46].

4. 결 론

여러 산업에서 염료 사용의 증가로 환경문제가 발생하고 있다. 이에 따른 염료 제거 방법 개발에 대한 필요성이 증가하고 있다. 염료 제거 방법으로 흡착법은 비용이 적게 들고 간단한 공정으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 흡착제 원료로 미이용 바이오매스를 사용하면 생산 비용 감소와 폐기물 자원화의 장점이 있다. 따라서, 본 연구에서는 미이용 바이오매스를 이용하여 바이오차를 생산하고 특성분석을 진행하였으며 메틸렌블루 흡착 실험을 통해 바이오차의 흡착능력을 평가하였다. 흡착 실험 결과, 네 수종 중 벌채 부산물 흡착률이 가장 높게 나타났다. 이를 통해 미이용 바이오매스에 의해 생산된 바이오차를 메틸렌블루 흡착제로서의 가능성을 확인하였다.

감 사

This work was funded by the Rural Development Administration (Grants PJ015053) of Republic of Korea.

References

1. F. Wang, D. Ouyang, Z. Zhou, S. J. Page, D. Liu, and X. Zhao, Lignocellulosic biomass as sustainable feedstock and materials for power generation and energy storage, *J. Energy Chem.*, **57**, 247-280 (2021).
2. Y. H. Chan, S. K. Loh, B. L. F. Chin, C. L. Yiin, B. S. How, K. W. Cheah, and S. S. Lam, Fractionation and extraction of bio-oil for production of greener fuel and value-added chemicals: Recent advances and future prospects, *Chem. Eng. J.*, **397**, 125406 (2020).
3. X. Yang, K. Kang, L. Qiu, L. Zhao, and R. Sun, Effects of carbonization conditions on the yield and fixed carbon content of biochar from pruned apple tree branches, *Renew. Energ.*, **146**, 1691-1699 (2020).
4. Z. Liu, A. Quek, S. K. Hoekman, and R. Balasubramanian, Production of solid biochar fuel from waste biomass by hydrothermal carbonization, *Fuel*, **103**, 943-949 (2013).
5. O. Oginni, and K. Singh, Influence of high carbonization temperatures on microstructural and physicochemical characteristics of herbaceous biomass derived biochars, *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**, 104169 (2020).
6. X. Cui, S. Fang, Y. Yao, T. Li, Q. Ni, X. Yang, and Z. He, Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by *Canna indica* derived biochar, *Sci. Total Environ.*, **562**, 517-525 (2016).
7. C. Setter, F. T. M. Silva, M. R. Assis, C. H. Ataíde, P. F. Trugilho, and T. J. P. Oliveira, Slow pyrolysis of coffee husk briquettes: Characterization of the solid and liquid fractions, *Fuel*, **261**, 116420 (2020).
8. J. Cheng, S. C. Hu, G. T. Sun, Z. C. Geng, and M. Q. Zhu, The effect of pyrolysis temperature on the characteristics of biochar, pyrolytic acids, and gas prepared from cotton stalk through a polygeneration process, *Ind. Crops Prod.*, **170**, 113690 (2021).
9. M. Ahmad, A. U. Rajapaksha, J. E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, and Y. S. Ok, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*, **99**, 19-33 (2014).
10. F. R. Oliveira, A. K. Patel, D. P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, and S. K. Khanal, Environmental application of biochar: Current status and perspectives, *Bioresour. Technol.*, **246**, 110-122 (2017).
11. H. S. Oh, J. S. Chang, Comparison of cation anion dye removal characteristics between kelp-based magnetic biochar and pine-based magnetic biochar, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **42**, 308-318 (2020).
12. O. Üner, and Y. Bayrak, The effect of carbonization temperature, carbonization time and impregnation ratio on the properties of activated carbon produced from *Arundo donax*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **268**, 225-234 (2018).
13. L. G. J. M. A. Segal, J. J. Creely, A. E. Martin Jr, and C. M. Conrad, An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Text. Res. J.*, **29**, 786-794 (1959).
14. E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373-380 (1951).
15. N. R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, and J. Golaś, Production of micro-and mesoporous activated carbon from paper mill sludge: I. Effect of zinc chloride activation, *Carbon*, **38**, 1905-1915 (2000).
16. D. Pandey, A. Daverey, K. Dutta, V. K. Yata, K. Arunachalam, Valorization of waste pine needle biomass into biosorbents for the removal of methylene blue dye from water: Kinetics, equilibrium and thermodynamics study, *Environ. Technol. Innov.*, **25**, 102200 (2022).
17. Y. Xue, C. Wang, Z. Hu, Y. Zhou, Y. Xiao, and T. Wang, Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: Biochar properties and application in adsorption removal of Pb (II), Cd (II) from aqueous solution, *Waste Manage.*, **89**, 48-56 (2019).
18. H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, and C. Zheng, Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis, *Fuel*, **86**, 1781-1788 (2007).
19. K. Wang, J. Zhang, B. H. Shanks, and R. C. Brown, The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation, *Appl. Energy*, **148**, 115-120 (2015).
20. H. H. Muigai, U. Bordoloi, R. Hussain, K. Ravi, V. S. Moholkar, and P. Kalita, A comparative study on synthesis and characterization of biochars derived from lignocellulosic biomass for their candidacy in agronomy and energy applications, *Int. J. Energy Res.*, **45**, 4765-4781 (2021).
21. X. Cao, K. S. Ro, J. A. Libra, C. I. Kammann, I. Lima, N. Berge, and J. Mao, Effects of biomass types and carbonization conditions on the chemical characteristics of hydrochars, *J. Agric. Food Chem.*, **61**, 9401-9411 (2013).
22. T. Wang, H. Liu, C. Duan, R. Xu, Z. Zhang, D. She, and J. Zheng, The eco-friendly biochar and valuable bio-oil from *Caragana korshinskii*: Pyrolysis preparation, characterization, and adsorption applications, *Materials*, **13**, 3391 (2020).
23. Z. Wang, L. Han, K. Sun, J. Jin, K. S. Ro, J. A. Libra, and B. Xing, Sorption of four hydrophobic organic contaminants by biochars derived from maize straw, wood dust and swine manure at different pyrolytic temperatures, *Chemosphere*, **144**, 285-291 (2016).
24. M. Hassan, Y. Liu, R. Naidu, S. J. Parikh, J. Du, F. Qi, and I. R. Willett, Influences of feedstock sources and pyrolysis temper-

- ature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: A meta-analysis, *Sci. Total Environ.*, **744**, 140714 (2020).
25. S. E. Ban, E. J. Lee, D. J. Lim, I. S. Kim, and J. W. Lee, Evaluation of sulfuric acid-pretreated biomass-derived biochar characteristics and its diazinon adsorption mechanism, *Bioresour. Technol.*, **348**, 126828 (2022).
 26. B. C. Chaves Fernandes, K. Ferreira Mendes, A. F. Dias Júnior, V. P. da Silva Caldeira, T. M. da Silva Teófilo, T. Severo Silva, and D. Valadão Silva, Impact of pyrolysis temperature on the properties of eucalyptus wood-derived biochar, *Materials*, **13**, 5841 (2020).
 27. Y. Wang, T. Hu, X. Zhao, S. Wang, and G. Xing, Comparisons of biochar properties from wood material and crop residues at different temperatures and residence times, *Energy Fuels*, **27**, 5890-5899 (2013).
 28. M. Keiluweit, P. S. Nico, M. G. Johnson, and M. Kleber, Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar), *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 1247-1253 (2010).
 29. P. Kim, A. Johnson, C. W. Edmunds, M. Radosevich, F. Vogt, T. G. Rials, and N. Labbé, Surface functionality and carbon structures in lignocellulosic-derived biochars produced by fast pyrolysis, *Energy Fuels*, **25**, 4693-4703 (2011).
 30. P. Pariyar, K. Kumari, M. K. Jain, and P. S. Jadhao, Evaluation of change in biochar properties derived from different feedstock and pyrolysis temperature for environmental and agricultural application, *Sci. Total Environ.*, **713**, 136433 (2020).
 31. T. Wang, H. Liu, C. Duan, R. Xu, Z. Zhang, D. She, and J. Zheng, The eco-friendly biochar and valuable bio-oil from *Caragana korshinskii*: Pyrolysis preparation, characterization, and adsorption applications, *Materials*, **13**, 3391 (2020).
 32. Y. Sun, B. Gao, Y. Yao, J. Fang, M. Zhang, Y. Zhou, and L. Yang, Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties, *Chem. Eng. J.*, **240**, 574-578 (2014).
 33. T. S. Jo, J. W. Choi, and O. K. Lee, Physicochemical changes of woody charcoals prepared by different carbonizing temperature, *J. Korean Wood Sci. Technol.*, **34**, 53-60 (2007).
 34. S. K. Das, G. K. Ghosh, R. K. Avasthe, and K. Sinha, Compositional heterogeneity of different biochar: Effect of pyrolysis temperature and feedstocks, *J. Environ. Manage.*, **278**, 111501 (2021).
 35. M. J. Antal and M. Grønli, The art, science, and technology of charcoal production, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 1619-1640 (2003).
 36. Y. Yao, B. Gao, M. Inyang, A. R. Zimmerman, X. Cao, P. Pullammanappallil, and L. Yang, Biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings: Characterization and phosphate removal potential, *Bioresour. Technol.*, **102**, 6273-6278 (2011).
 37. H. Lyu, B. Gao, F. He, A. R. Zimmerman, C. Ding, J. Tang, and J. C. Crittenden, Experimental and modeling investigations of ball-milled biochar for the removal of aqueous methylene blue, *Chem. Eng. J.*, **335**, 110-119 (2018).
 38. S. Karagöz, T. Tay, S. Ucar, and M. Erdem, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.*, **99**, 6214-6222 (2008).
 39. H. Li, X. Dong, E. B. da Silva, L. M. de Oliveira, Y. Chen, and L. Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, **178**, 466-478 (2017).
 40. B. Qiu, X. Tao, H. Wang, W. Li, X. Ding, and H. Chu, Biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal: A review, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **155**, 105081 (2021).
 41. H. Zhang, B. Peng, Q. Liu, C. Wu, and Z. Li, Preparation of porous biochar from heavy bio-oil for adsorption of methylene blue in wastewater, *Fuel Process. Technol.*, **238**, 107485 (2022).
 42. S. W. Won, G. Wu, H. Ma, Q. Liu, Y. Yan, L. Cui, and Y. S. Yun, Adsorption performance and mechanism in binding of Reactive Red 4 by coke waste, *J. Hazard. Mater.*, **138**, 370-377 (2006).
 43. H. Nath, A. Saikia, P. J. Goutam, B. K. Saikia, and N. Saikia, Removal of methylene blue from water using okra (*Abelmoschus esculentus* L.) mucilage modified biochar, *Bioresour. Technol. Reports*, **14**, 100689 (2021).
 44. Y. Wang, Y. Zhang, S. Li, W. Zhong, and W. Wei, Enhanced methylene blue adsorption onto activated reed-derived biochar by tannic acid, *J. Mol. Liq.*, **268**, 658-666 (2018).
 45. D. A. G. Sumalinog, S. C. Capareda, and M. D. G. de Luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *J. Environ. Manage.*, **210**, 255-262 (2018).
 46. X. Yao, L. Ji, J. Guo, S. Ge, W. Lu, L. Cai, and H. Zhang, Magnetic activated biochar nanocomposites derived from wakame and its application in methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.*, **302**, 122842 (2020).

Authors

Yoon-Jung Shin; M.Sc., Graduate Student, Department of Wood Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; yoonjung0223@naver.com

Dae-Yeon Song; M.Sc., Graduate student, Department of Wood Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; donng12@naver.com

Eun-Ju Lee; M.Sc., Graduate student, Department of Wood Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; lej8509@naver.com

Jae-Won Lee; Ph.D, Professor, Department of Wood Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea; ljw43376@jnu.ac.kr