



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](#)

공학석사 학위논문

해조류 바이오차 기반 나노 복합재의 양이온 음이온 염료 제거 특성

Differential adsorption of cationic and anionic dyes by
nano-composites based on marine macroalgae biochar

지도교수 장재수

2020년 2월

한국해양대학교 대학원

토목환경공학과

오 희 소

본 논문을 오희소의 공학석사 학위논문으로 인준함

위원장 : 고성철 인

위원 : 장재수 인

위원 : 채규정 인



2019년 12월

한국해양대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 문헌 고찰	3
2.1 염료	3
2.1.1 염료의 특성	3
2.1.2 염료의 제거	5
2.2 바이오차	7
2.2.1 바이오차의 물리화학적 특성	7
2.2.2 바이오차의 유기오염물질 제거	7
2.2.3 바이오차 기반 나노 복합재	9
3. 실험재료 및 방법	11
3.1 실험재료	11
3.2 바이오차 및 바이오차 기반 나노 복합재 제작	11
3.3 바이오차의 특성	13
3.4 흡착 실험	14
3.5 흡착등온선 모델	15
3.6 동역학 모델	16

4. 실험결과 및 고찰	17
4.1 바이오차의 특성	17
4.2 흡착 실험	
4.2.1 농도에 따른 염료 흡착	30
4.2.2 pH에 따른 염료 흡착	32
3.4 흡착등온선 모델	34
3.5 동역학 모델	37
5. 결론	39
6. 참고문헌	40



List of Tables

Table 1 Zone classification	4
Table 2 Advantages and disadvantages of dye removal methods	6
Table 3 Elemental analysis of the adsorbents (wt%)	18
Table 4 Physical and chemical properties of the adsorbents	18
Table 5 Adsorption isotherm parameters for CR and CV adsorption onto the adsorbents	36
Table 6 Adsorption Kinetic parameters of CR and CV adsorption onto the adsorbents	36



List of Figures

Fig. 1 Postulated mechanisms of the interactions of biochar with organic contaminants.	8
Fig. 2 Pheschematic diagram of synthesizing biochar-based nano composites.	9
Fig. 3 The effects and mechanisms of different nano-materials on the removal of organic contaminants	10
Fig. 4 Manufacturing process for the marine macro-algae based magnetic biochar and pristine biochar	12
Fig. 5 SEM images of kelp-R	20
Fig. 6 EDS of Kelp-R	20
Fig. 7 SEM images of KB	21
Fig. 8 EDS of KB.	21
Fig. 9 SEM images of KB-Mg	22
Fig. 10 EDS of KB-Mg	22
Fig. 11 SEM images of KB-Fe	23
Fig. 12 EDS of KB-Fe	23
Fig. 15 SEM images of Pine-R	24
Fig. 14 EDS of Pine R	24
Fig. 15 SEM images of PB.	25
Fig. 16 EDS of PB	25
Fig. 17 SEM images of PB-Mg	26
Fig. 18 EDS of PB-Mg	26
Fig. 19 SEM images of PB-Fe	27
Fig. 20 EDS of PB-Fe	27
Fig. 21 FT-IR spectra of feedstocks and their biochars (kelp)	29
Fig. 22 FT-IR spectra of feedstocks and their biochars (Pine sawdust)	29

Fig. 23 Effect of initial concentration on the adsorption of Congo red onto the adsorbents 31

Fig. 24 Effect of initial concentration on the adsorption of Crystal violet onto the adsorbents 31

Fig. 25 Effect of initial solution pH on the adsorption of Congo red onto the adsorbents. 33

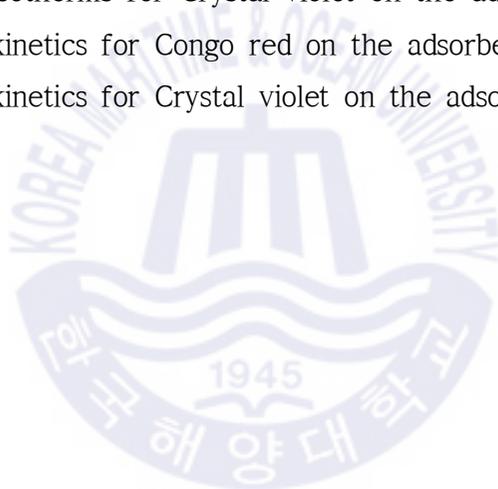
Fig. 26 Effect of initial solution pH on the adsorption of Crystal violet onto the adsorbents. 33

Fig. 27 Adsorption isotherms for Congo red on the adsorbents 35

Fig. 28 Adsorption isotherms for Crystal violet on the adsorbents 35

Fig. 29 Adsorption kinetics for Congo red on the adsorbents 38

Fig. 30 Adsorption kinetics for Crystal violet on the adsorbents 38



Differential adsorption of cationic and anionic dyes by nano-composites based on marine macroalgae biochar

Hee So Oh

*Department of Civil & Environmental Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University*

Abstract

Dyes contained in wastewater are one type of the organic pollutants that adversely affects the environment. Biochar is known for effectively removing dyes from dye-containing wastewater. Biochar has been widely researched as environmentally friendly and inexpensive technology to remove dyes from wastewater. Biomass, which is used as a raw material for making biochar is very diverse, including natural materials, industrial wastes, and agricultural by-products. It also has different properties, and biomass type is a parameter to determine adsorption capabilities of biochars for the organic contaminant. This study used kelp to make biochar among marine macroalgae generated in large quantities around coastal areas, and developed biochar-based nano-composites using Mg and Fe oxides. The characteristics of the manufactured biochars were investigated using FTIR, SEM, and BET surface area analyzer. The value of pH and initial dye concentration

were used as experimental variables for the evaluation of biochar adsorption capacities for dyes. In addition, various adsorption kinetics and isothermal models were used to evaluate the dye removal capabilities of biochars. The nano-composites showed a huge difference in ash content and pH compared to the conventional biochars. The nano-composites which had chemically-modified surface affected the adsorption of dyes. In particular, the maximum adsorption capacity of KB-Mg for congo red (CR) was 1003.464 mg/g. For crystal violet (CV), KB which was not pre-treated showed the highest adsorption capacity. These results demonstrated that the nano-composite with Mg was effective in removing the anionic dye, and the cationic dye was well adsorbed to pristine biochar which was not specifically treated. It is considered that the main mechanism for the adsorption of both CR and CV to the biochars is an electrostatic interaction.

KEY WORDS: marine macroalgae 해조류, biochar 바이오차, dye 염료, adsorption 흡착, nano-composite 나노 복합재.

제 1 장 서 론

염료는 복잡한 유기분자이다. 합성염료는 섬유, 종이, 가죽, 식품 가공, 플라스틱, 화장품, 인쇄 및 염색 제조 산업에서 널리 사용되고 있다. 염료가 함유된 폐수는 심각한 수질오염 문제 중 하나이다. 염료는 매우 낮은 농도에서도 착색효과가 강해 쉽게 볼 수 있다 (Oladipo and Gazi, 2014). 또한 대부분의 염료는 수중생물에 영향을 끼칠 뿐만 아니라 돌연변이 및 기형을 유발하고 독성이 있어 인간에게도 해를 끼친다. 염료는 복잡한 구조 및 난분해성을 지니며 음이온성, 양이온성, 비이온성 염료로 분류할 수 있다. CR은 음이온성 염료로 복잡한 구조의 벤진계 아조 염료로 염색 작업 후 폐수로 방출된다 (Chatterjee et al., 2010). CV는 트라이 페닐 메탄 그룹에 속하며 생물학적 염색 및 염색 용 섬유 작업에 사용된다. 또한 높은 용해도와 비분해성, 다양성 등 수중에서 변화하는 특성으로 인해 기존의 처리 시스템을 통해 염료를 제거하는데 어려움이 따른다 (Yagub et al., 2014). 이에 따라 CR 및 CV이 배출되기 전에 염료가 용해된 폐수를 효과적으로 제거해야 할 필요성이 높아졌다. 염료제거에 사용되는 기술로는 퇴적, 여과 및 막 여과, 광분해 및 침전, 이온교환과 같은 물리 화학적 방법이었다. 이러한 기술들의 한계는 이온교환, 광분해, 막 여과방법은 비용이 많이 들고 공정이 복잡하다. 또한 광분해는 염료를 광물화할 수 있는 능력이 제한적이며 독성 잔류물을 생성한다. 흡착은 폐수에서 염료를 제거하는데 일반적으로 사용되는 방법이다. 흡착은 부산물을 남기지 않으며 흡착제는 물과 쉽게 분리 할 수 있고 염료제거에도 매우 효과적이다. 하지만 주로 사용되는 흡착제는 비용이 많이 들고 pH와 방해물질에 의한 영향이 커서 제거효율이 낮다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 연구들이 이루어지고 있다. 최근 여러 연구자들이 폐기되는 바이오매스를 활용한 바이오차 및 바이오차의 응용에 주목하고 있다. 바이오차는 다공성의 넓은 표면적을 가지고 있으며 다양한 표면 작용기로 인해 유기오염물질을 처리하는 흡착제로서의 큰 잠재력을 가지고 있다. 염료는 야자껍데기(Saleh, S. et al. 2016) 소나무톱밥 (Ates and Un, 2013), 목화나무 (Zhang and Gao. 2013)로 생산 된 바이오차로

제가가 이루어졌다. 그러나 흡착제로 해조류 바이오차를 사용하는 것에 관한 연구는 없다. 따라서 본 연구에서는 해조류를 이용한 바이오차를 제작하고 기존의 바이오차가 가지는 한계점을 극복하기 위해 바이오차에 금속산화물을 결합시키는 나노 복합재를 제작하여 CR과 CV 제거의 효율을 높이고자한다.



제 2 장 문헌 고찰

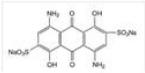
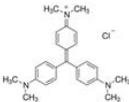
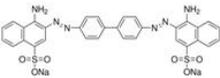
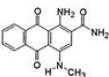
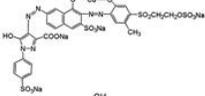
2.1 염료

2.1.1 염료의 특성

염료는 복잡한 유기분자이다. 염료는 섬유, 종이, 가죽, 식품 가공, 플라스틱, 화장품, 인쇄 및 염색 제조 산업에서 널리 사용되고 있다. 염료가 함유된 폐수는 심각한 수질오염 문제 중 하나이다. 대부분의 염료는 수중생물에 영향을 끼칠 뿐만 아니라 돌연변이 및 기형을 유발하고 독성이 있어 인간에게도 해를 끼친다. 산업용 염료는 복잡한 구조 및 난분해성을 지니며 양이온성(모든 염기성염료), 음이온성(산성, 반응성, 직접염료), 비이온성(비 반응성 염료) 염료로 분류할 수 있다 (Yagub et al., 2014).

염료는 물에 녹아있으면서 물을 통과하는 빛의 양을 감소시켜 수생식물의 광합성을 방해하고, 금속, 방향제 등의 영향으로 독성을 띄기도 한다. 또한 암을 유발하고, 돌연변이를 유발하기도 한다. 그 외에도 신장 장애, 간, 중추신경계 등의 심각한 손상을 일으킬 수 있다. 반응성 염료는 수용성이며 염료 중 5~10%가 염료 육조에 들어가 고농도의 유출물이 환경에 심각한 문제를 일으킨다. 또한 안정적이고 생분해성이 거의 없기 때문에 기존의 처리 공장을 거치지 않고 통과하기 쉽다. 따라서 폐수에서 염료를 제거하는 효과적인 방법을 찾아야 할 필요가 있다.

Table 1 Classification of dye

Class	Chemical types	Example
Acid	Anthraquinone, Xanthene, azo (including, nitroso, permethylated), nitro and triphenylmethane	
Basic	Hemicyanine, azo, cyanine, diazahemicyanine, azine diphenylmethane, xanthene, triarylmethane, acridine, anthraquinone and oxazine.	
Direct	Phthalocyanine, azo, oxazine, and stilbene	
Disperse	Benzodifuranone, azo, anthraquinone, nitro, and styryl.	
Reactive	Anthraquinone, formazan, phthalocyanine, azo, oxazine and basic.	
Sulphur	Indeterminate structures	
Vat	Indigoids and anthraquinone	

2.1.2 염료의 제거

염료제거에 사용되는 기술로는 퇴적, 여과 및 막여과, 광분해 및 침전, 이온교환과 같은 물리 화학적 방법이었다. 이러한 기술들의 한계는 이온교환, 광분해, 막 여과방법은 비용이 많이 들고 공정이 복잡하다. 또한 광분해는 염료를 광물화할 수 있는 능력이 제한적이며 독성 잔류물을 생성한다. 흡착은 폐수에서 염료를 제거하는데 일반적으로 사용되는 방법이다. 흡착은 부산물을 남기지 않으며 흡착제는 물과 쉽게 분리 할 수 있고 염료제거에도 매우 효과적이다. 하지만 주로 사용되는 흡착제는 비용이 많이 들고 pH와 방해물질에 의한 영향이 커서 제거효율이 낮다. 이러한 문제점들을 해결하기 위해서 바이오차에 대한 연구가 이루어지고 있다. 바이오차는 활성탄보다 저렴하고 보다 짧은 시간 내에 폐수 속 염료제거가 가능하다 (Yagub et al., 2014).



Table 2 Advantages and disadvantages of dye removal methods

Methods	Advantages	Disadvantages
Chemical treatments		
Oxidative process	Simplicity of application	(H ₂ O ₂) agent needs to be activated by some means
H ₂ O ₂ + Fe(II) salts (Fenton's reagent)	Fenton's reagent is a suitable chemical means	Sludge generation
Ozonation	Ozone can be applied in its gaseous state and does not increase the volume of wastewater and sludge	Short half-life (20 min)
Photochemical	No sludge is produced and foul odours are greatly reduced	Formation of by-products
Sodium hypochlorite (NaOCl)	Initiates and accelerates azo-bond cleavage	Release of aromatic amines
Electrochemical destruction	No consumption of chemicals and no sludge buildup	Relatively high flow rates cause a direct decrease in dye removal
Biological treatments		
Decolourisation by white-rot fungi	White-rot fungi are able to degrade dyes using enzymes	Enzyme production has also been shown to be unreliable
Other microbial cultures (mixed bacterial)	Decolorised in 24–30 h	Under aerobic conditions azo dyes are not readily metabolised
Adsorption by living/dead microbial biomass	Certain dyes have a particular affinity for binding with microbial species	Not effective for all dyes
Anaerobic textile-dye bioremediation systems	Allows azo and other water-soluble dyes to be decolorised	Anaerobic breakdown yields methane and hydrogen sulphide
Physical treatments		
Adsorption by activated carbon	Good removal of wide variety of dyes	Very expensive
Membrane filtration	Removes all dye types	Concentrated sludge production
Ion exchange	Regeneration: no adsorbent loss	Not effective for all dyes
Irradiation	Effective oxidation at lab scale	Requires a lot of dissolved O ₂
Electrokinetic coagulation	Economically feasible	High sludge production

2.2 바이오차

2.2.1 바이오차의 물리화학적 특성

바이오차는 농업부산물, 산업폐기물, 천연자원 등 바이오매스를 산소가 없는 환경에서 열분해 시켜 얻을 수 있다. 바이오차는 구성성분의 40%이상이 탄소이고, 다공성구조로서 넓은 표면적을 가지고 있으며 표면에는 다양한 작용기가 존재한다. 바이오차는 제작에 사용되는 바이오매스, 열분해하는 온도 등에 따라 구성성분, 회수율, pH, 표면적 등과 같은 물리화학적 특성이 달라진다.

바이오매스에 따라 구성성분들의 조성이 달라 열분해하여 만들어진 바이오차의 구성성분과 회수율에도 차이를 보이는데 이는 바이오차의 표면에 존재하는 작용기에도 영향을 준다. 열분해온도는 바이오차의 물리화학적 특성에서 큰 영향을 끼친다. Keiluweit et al.(2010)은 소나무 대패 톱밥을 원료로 100-700도의 온도에서 열분해를 진행하였다. 다양한 온도에서 열분해하여 얻어진 바이오차는 온도가 높아질수록 C함량의 확연히 증가하였고, H와 O함량은 감소하였다.

열분해온도의 차이는 표면적에도 차이를 보였다. 일반적으로 열분해온도가 높아질수록 표면적이 증가한다. 하지만 열분해온도가 너무 높아지게 되면 기공에 균열이 일어나거나 막힘 현상으로 인해 표면적이 감소하기도 한다.

2.2.2 바이오차의 유기오염물질 제거

바이오차는 다공성의 넓은 표면적을 가지고 있으며 표면에 다양한 작용기를 가지고 있다. 바이오차의 오염물질 제거의 주된 방법은 흡착이다. 오염물질은 바이오차의 표면에 물리적으로 흡착하거나 표면 작용기들에 의해 화학 결합을 통해 제거된다.

Chen et al. (2008)은 열분해온도가 낮을 때는 바이오차의 비탄화 부분에서의 partitioning이 주요 흡착반응이고, 열분해온도가 높을 경우는 다공성 탄화 부분에서의 partitioning이 주요 흡착반응임을 밝혔다. 바이오차의 표면 극성과 방향족성은 수중의 유기 오염물질 흡착에서 아주 중요하다. 열분해온도가 높게 되

면 바이오차의 표면에 존재하는 O H가 함유된 작용기가 사라짐에 따라 비극성, 방향족성을 띠게 되면서 오염물질의 흡착에 영향을 끼친다. 이러한 차이는 오염물질의 특성에 따라 큰 흡착에 영향을 끼치는데 극성을 띠는 오염물질은 바이오차의 표면에 존재하는 O H 작용기에 결합하여 흡착이 일어나고, 비극성 오염물질은 바이오차의 소수성 부분에서 흡착이 일어난다 (Zhang, Y. et al., 2019). 그리고 바이오차와 오염물질 사이의 정전기적 인력 또한 흡착에 포함된다. 대부분의 바이오차는 표면이 음전하를 띠고 이는 양전하를 띠는 오염물질이 효과적으로 흡착된다(Ahmad, M. et al., 2014).

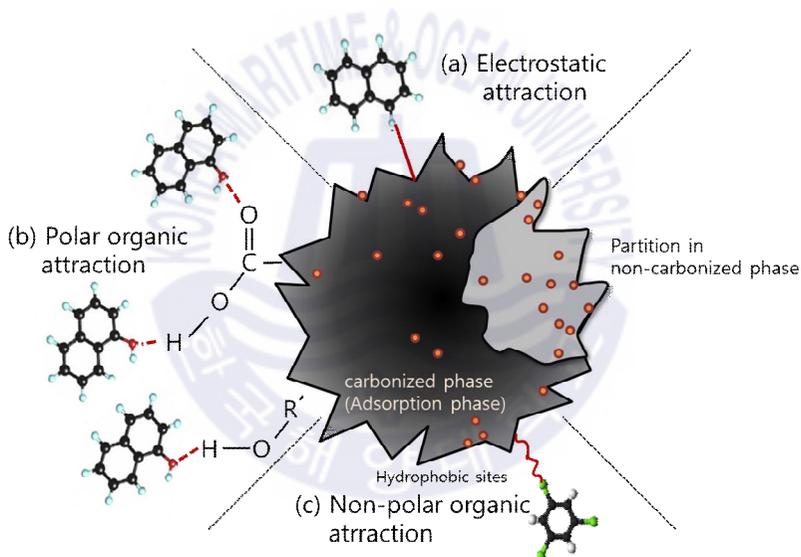


Fig. 1 Postulated mechanisms of the interactions of biochar with organic contaminants.

2.2.3 바이오차 기반 나노 복합재

바이오차 기반의 나노 복합재는 기존 바이오차의 한계점을 극복하기 위해 연구되었다. 바이오차는 오염물질을 흡착하는 능력이 제한적이고, 입자 크기가 작아 분리가 어렵다. 많은 연구자들은 이를 해결하기 위해 바이오차에 다양한 나노물질을 합성해 연구를 진행하였다. 바이오차에 합성되는 물질로는 주로 금속 산화물, 수산화물, 산화철, 키토산 등이 있다. 이러한 물질들이 합성된 복합재는 표면적과 기공, 표면 작용기에 영향을 주어 오염물질의 제거에 차이가 난다. 바이오차 기반 나노 복합재를 제작하기 위해서는 바이오매스를 열분해하기 전에 시약을 이용한 바이오매스의 전처리가 필요하다. 전처리 된 바이오매스는 건조 과정을 거친 후 열분해를 통해 바이오차의 표면에 나노 물질이 결합된다. 이렇게 생산된 바이오차 기반 나노 복합재는 유기오염물질에 대해 높은 흡착을 보였다 (Tan, X. et al., 2016). 바이오차 기반 나노 복합재의 흡착반응은 물리적 흡착, $\pi-\pi$ 상호작용, 수소결합, 정전기적 인력이 있다.

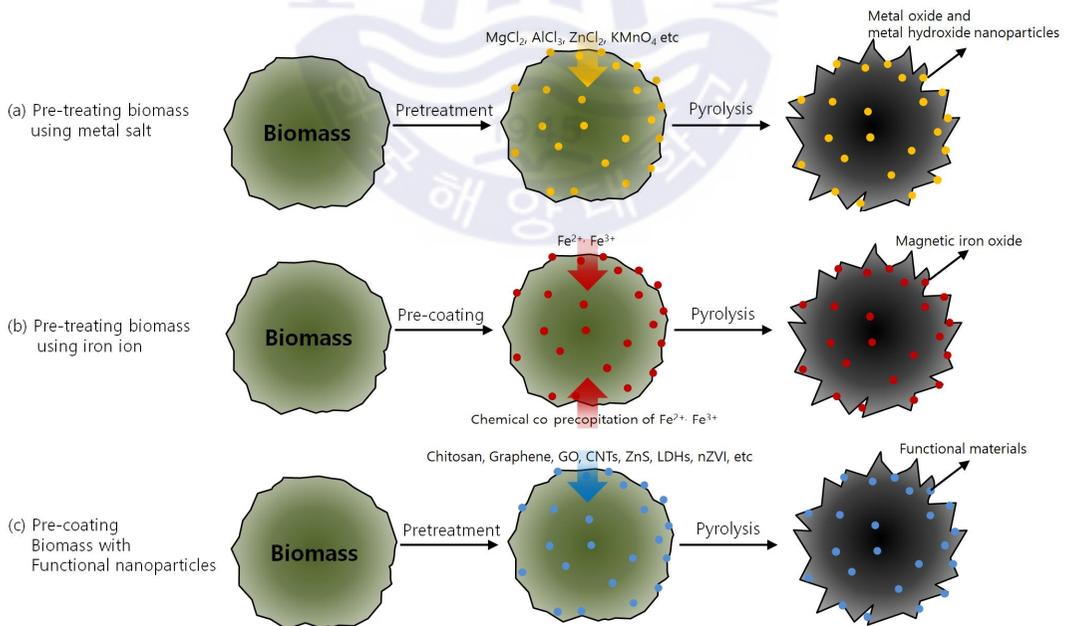


Fig. 2 The schematic diagram of synthesizing biochar-based nano-composites.

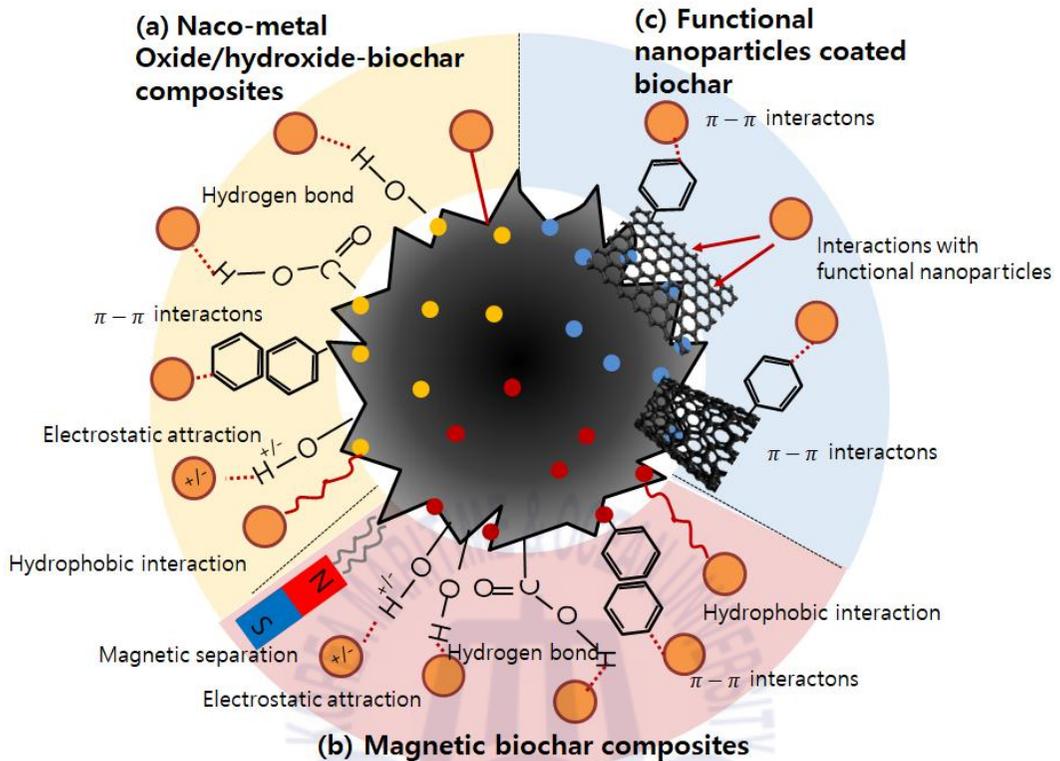


Fig. 3 The effects and mechanisms of different nano-materials on the removal of organic contaminants,

Chen, B. et al. (2011)은 산화철을 결합한 자성체바이오차를 제작하여 나프탈렌에 대한 흡착을 연구하였다. 이 자성체 바이오차는 기존의 바이오차보다 표면적은 작았고 기공의 부피는 더 컸다. 이는 자성체 바이오차가 산화철을 함유함에 따라 표면적이 작아진 것으로 보인다. 그리고 자성체 바이오차는 자석에 의해 쉽게 분리가 가능하다. 자성체바이오차($q_{\max}=23\text{mg/g}$)는 기존의 바이오차($q_{\max}=2.99\text{mg/g}$)보다 7배 높은 나프탈렌의 제거효율을 나타내었다.

제 3 장 실험재료 및 방법

3.1 실험재료

바이오차의 재료로 쓰인 다시마는 수산물 도매시장에서 구입하였고, 세척하여 염분을 모두 제거하였다. 소나무 톱밥도 구입 후 세척 및 건조과정을 거쳐 보관하였다. Congo red (CR)은 sigma에서 구입하였고, Cryetal violet (CV) 그리고 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 은 Junsei에서 구입하였다. HCl과 NaOH는 YAKURI에서 구입하였다.

3.2 바이오차 및 바이오차 기반 나노 복합재 제작

실험에 사용된 다시마와 소나무톱밥은 세척 후 상온에서 하루 동안 건조시켰고, 70°C에서 완전히 건조되었다. 건조된 바이오매스는 분쇄기로 분쇄하였고, 체에 걸러 18 μm ~1.70mm 직경의 입자만 실험에 사용하였다. 각각의 바이오매스는 전기로(독일, navartherm)에서 열분해 되었다 (Poo, K. M. et al., 2018). 열분해는 내부로 질소가스를 유입하여 외기의 유입을 차단하면서 온도는 7°C/min으로 천천히 증가시켰고, 500°C에서 2시간동안 열분해하여 바이오차를 제작하였다.

바이오차 기반 나노 복합재는 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 13.515g을 증류수 500mL에 용해시킨 후 바이오매스 30g을 함께 2시간 동안 교반시켜 전처리하였다. 전처리한 나노 복합재는 위의 열분해과정을 따라 500°C에서 제작되었다. 이는 바이오차의 표면에 Fe를 부착시킬 수 있다. 또한 $\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 31.0845g을 위와 같은 과정으로 바이오매스를 전처리한 후 열분해하여 Mg이 부착된 바이오차 기반 나노 복합재를 제작하였다 (Novais, S. V. et al., 2018).

제작된 바이오차와 바이오차 기반 나노 복합재는 밀봉하여 저온에서 보관하였다. 본 논문에서는 편의상 다시마를 Kelp-R, 다시마 바이오차를 KB, Mg이 함유된 다시마 바이오차를 KB-Mg, Fe이 함유된 다시마 바이오차를 KB-Fe로 표

기하였고, 톱밥은 Pine-R, 톱밥 바이오차는 PB, Mg이 함유된 톱밥 바이오차를 PB-Mg, Fe이 함유된 톱밥 바이오차를 PB-Fe로 표기하였다.

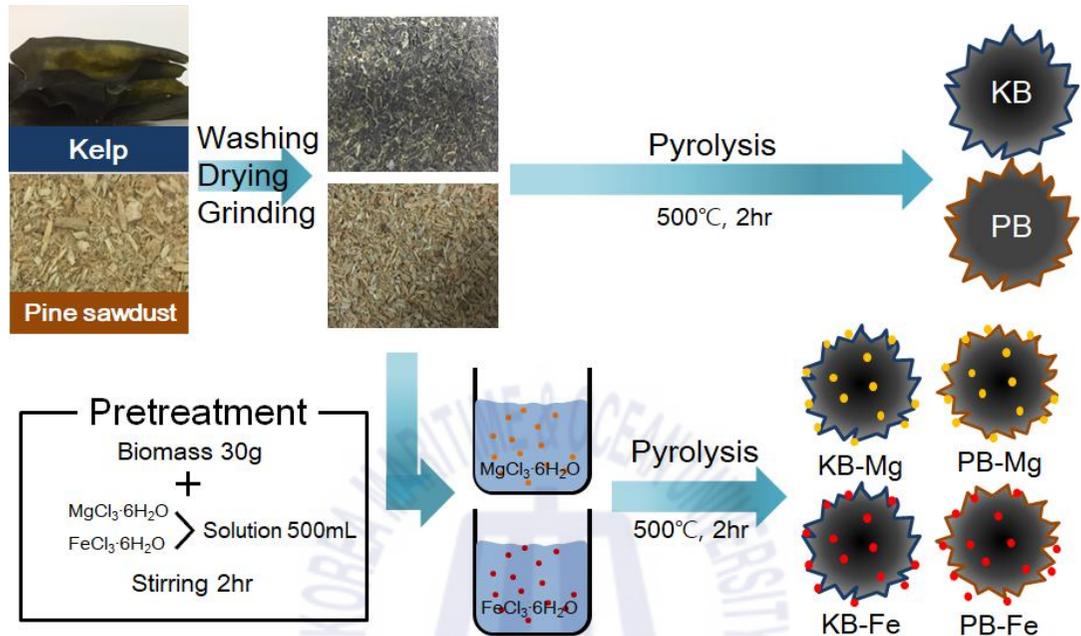


Fig. 4 Manufacturing process for the marine macro-algae based magnetic biochar and pristine biochar

3.3 바이오차의 특성

제작된 바이오차와 바이오차 기반 나노 복합재의 구성원소를 분석하기 위해 원소분석기(Vario-Micro Cube, Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)를 사용하였고 BET 비표면적은 Micrometrics사(USA)의 3Flex&TriStar 3020 모델로 질소가스를 사용하여 측정하였다. 바이오차의 표면 작용기를 분석하기 위해서 퓨리에 변환 적외선 분광광도계(iN10 & Is50, Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Thermo Fisher, USA)를 사용하였다. 그리고 표면의 형태를 확인하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(MIRA-3, Field Emission Scanning Electron Microscope, Tescan, USA)이 사용되었고, EDS를 통해 표면 분석을 진행하였다.

바이오차의 수율은 다음의 식(1)을 통해 결정되었다.

$$Yield = (m_{biochar} / m_{feedstock}) \quad (1)$$

바이오차의 ash 함량을 분석하기 위하여 각각의 시료의 무게를 측정 후 전기로에 넣어 6시간 동안 750° C로 유지했다. 이후 냉각하여 시료의 무게를 측정하였고 다음의 식(2)에 따라 ash 함량을 계산하였다.

$$ash(\%) = \frac{weight_{residue\ after\ 750^{\circ}C}}{weight_{105^{\circ}C\ dried}} 100 \quad (2)$$

pH를 측정하기 위해서 증류수 20mL에 0.5g의 바이오차[1:20 (w/v)]를 넣고 90분간 150rpm으로 교반 시킨 후 pH미터를 이용하여 분석을 진행하였다.(IBI Biochar Standards Version 2.1. 2015) 그리고 각각 바이오차의 제로전하(pH_{zpc})가 결정되었다. 이는 0.1M KCl 용액 30mL에 바이오차 0.1g을 주입하고, 0.1M의 HCl과 NaOH용액으로 pH범위 2-12를 조절하였다. 이어 48시간 교반후 최종 pH를 측정하여 초기pH와 최종pH값의 차를 이용하여 분석하였다 (Abia, A. A. & Asuquo, E. D., 2007). 또한 바이오차의 표면적과 공극을 분석하기 위해 BET가 측정되었다.

3.4 흡착 실험

흡착 실험은 수용액으로부터 염료를 제거하기 위해 다양하게 제작된 바이오차와 바이오차 기반 나노 복합재를 사용하여 진행되었다. 정해진 농도의 염료 CR과 CV 용액 25mL와 시료를 넣고 흡착시켰다 (Sewu, D. D et al., 2017). 그리고 용액의 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 pH 3-11 범위에서 실험하였다. 조절된 pH는 0.1M HCl과 0.1M NaOH 용액을 사용하여 조정 하였다. 흡착은 25°C, 200rpm에서 교반이 이루어졌고 교반이 끝난 후 실린지 필터 (0.45 μm)를 이용하여 여과하였다. 여과 된 용액은 분광광도계의 흡광도 측정 범위에 들 수 있도록 희석해 주었다 (Wang, S. et al., 2014). 흡광도는 분광광도계 (UV-2450, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 측정되었고 CR은 497nm, CV는 590nm에서 측정하였다. 흡착 후 바이오차의 평형 흡착량은 질량 평형 방정식으로부터 계산되었다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W} \quad (3)$$

여기서, $q_e(\text{mg/g})$ 는 흡착제의 평형 흡착량이고 $C_0(\text{mg/L})$ 은 염료의 초기 농도이다. $C_e(\text{mg/L})$ 는 용액 중의 염료의 최종 또는 평형 농도이다. $V(\text{L})$ 은 용액의 부피이고 $W(\text{g})$ 는 흡착제의 중량이다.

3.5 흡착등온선 모델

흡착물질이 흡착제에 어떻게 흡착되어 있는지 이해하기 위해 흡착등온선 모델 연구가 진행된다. 본 연구에서는 바이오차를 이용한 CR과 CV의 흡착 등온선 연구를 위해 Langmuir와 Freundlich 모델을 사용하였다.

Langmuir모델은 흡착된 표면이 흡착 부위의 한계 수와 동일하며, 단층이 형성된 후에는 더 이상 흡착이 발생하지 않는다고 가정한다. Freundlich모델은 이질적인 표면을 가정하고 흡착제 농도는 흡착 용량에 영향을 미친다고 가정한다. Langmuir 방정식(4)은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

여기서 q_e (mg/g)는 흡착제의 평형 흡착용량이고 q_m (mg/g)은 흡착제의 최대 흡착용량이고 K_L (L/mg)은 흡착 에너지와 관련된 Langmuir 상수이다.

Freundlich 방정식(5)도 다음과 같이 표현되었다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

여기서 q_e (mg/g)는 흡착제의 평형 흡착용량이고 K_F (L/g)는 흡착 용량과 관련된 Freundlich 상수를 나타내고 C_e (mg/L)는 흡착 후 평형 농도이고 $1/n$ 은 표면 이질성을 나타낸다.

3.6 동역학 모델

본 연구에서는 바이오차를 이용한 CR과 CV의 동역학 연구가 진행되었다. 이는 접촉시간이 흡착에 미치는 영향을 이해하기 위해 진행되었다. 500mg/L 농도의 CR과 CV 용액 25mL를 플라스틱 튜브에 채우고 바이오차 0.1g을 첨가하여 25° C, 200rpm으로 교반하였다. 교반이 끝난 후 0.45μm 실린지 필터로 여과하였고 흡광도를 측정하였다. pseudo-first order kinetics 모델(6)은 다음과 같이 표현된다.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (6)$$

여기서 q_t (mg/g)는 정해진 시간에 흡착된 흡착용량을 나타내며, t (hour)은 접촉 시간, q_e (mg/g)는 평형에서 흡착된 흡착용량이고 k_1 (1/min)은 속도 상수이다.

적용된 두 번째 모델은 pseudo-second order kinetics 모델(7)이다.

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad \text{and} \quad h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

여기서 k_2 (g/mg.min)는 pseudo-second order의 속도 상수이고 h (mg / g min)는 초기 흡착 속도이다.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 바이오차의 특성

바이오차의 흡착 성질을 이해하기 위한 물리화학적 특성에 대한 분석이 진행되었다. 원소분석 결과는 표3에 나타내었다. 다시마를 이용하여 만든 바이오차의 C 비율은 36.74~53.90%이고, O는 40.93~55.88%이다. 소나무톱밥을 이용한 바이오차를 살펴보면 C는 47.35~84.59%, O는 12.13~46.59%이다. H / C 몰비는 탄화의 파라미터로서 사용될 수 있고, 낮은 H / C 비율은 높은 방향성을 나타낸다. 본 연구에서 H / C 비는 다시마 원료가 가장 높았고, 열분해가 되면서 감소하였다. O / C 비는 바이오차의 극성 및 표면 산소 작용기에 대한 지표로 이해할 수 있다. 이는 낮은 O / C 비율을 가질수록 적은 산소 작용기를 가진다는 것을 확인할 수 있다.

대체적으로 다시마 바이오차에 비해 소나무톱밥 바이오차의 탄소함량이 높았고 산소함량은 낮았다. 그리고 다시마 바이오차 중 KB가 KB-Mg, KB-Fe보다 탄소함량이 높았으며 표 4에서 볼 수 있듯이 바이오차의 수율과 재 함량은 그 반대로 분석되었다. 이는 바이오차의 표면에 결합된 무기질이 원인으로 보이고, 그에 따라 KB보다 KB-Mg와 KB-Fe가 흡착물질과의 이온교환에 의한 흡착에서 차이를 보일 수 있다. 이러한 결과는 소나무톱밥에서도 확인 할 수 있다.

소나무톱밥을 이용한 바이오차는 다시마를 이용한 바이오차에 비해 수율과 재 함량이 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 소나무톱밥의 주성분이 미셀룰로오스, 셀룰로오스, 리그닌등으로 이루어 짐에 따라 열분해동안 휘발이 많이 일어난다. 따라서 다시마를 이용한 바이오차가 경제성이 더 높다고 할 수 있다.

바이오차의 pH는 염료의 흡착에 큰 영향을 끼친다. 일반적으로 바이오차는 음의 전하는 띄고 있으며 높은 pH를 가진다. 따라서 양이온성 염료 CV의 흡착에 더 효과적이다 (Park, J.-H. et al., 2019). 연구에 사용된 KB는 10.28로 높은 pH를 띄었고, KB-Mg는 10.02, KB-Fe는 2.38을 나타내었다. 이는 각각 양이온성

염료와 음이온성 염료에 유의미한 영향을 줄 수 있다.

비표면적은 비극성 물질의 흡착에 영향을 준다. Zhu et al. (2014)은 총 기공 부피와 표면적이 더 큰 물질이 기공 충전 효과 때문에 더 강한 유기 오염 물질 흡착 능력을 가지고 있다고 보고했다. 하지만 본 연구에서 사용된 흡착제들은 조금 달랐다. 톱밥바이오차의 비표면적은 다시마바이오차의 비표면적보다 훨씬 컸지만 이후 진행된 흡착실험에서 비표면적이 더 작은 다시마바이오차의 흡착 성능이 더 좋았다. 이는 흡착이 비표면적에 의존적이지 않다는 것을 알 수 있다.

Table3 Elemental analysis of the adsorbents (wt%)

Adsorbent	C	H	N	S	O
Kelp-R	36.74	5.344	1.50	0.531	55.885
KB	53.90	2.334	1.66	1.174	40.932
KB-Mg	46.46	2.351	1.20	0.496	49.493
KB-Fe	50.35	1.788	1.92	0.706	45.236
Pine-R	47.35	5.974	0.08	0.0024	46.593
PB	84.59	3.107	0.17	0.0017	12.131
PB-Mg	77.56	3.009	0.14	0.009	19.282
PB-Fe	82.53	2.696	0.13	0.013	14.631

Table4 Physical and chemical properties of the adsorbents

Adsorbent	Yield (wt%)	Ash(%)	pH	pH _{zpc}	BET(m ² /g)
Kelp-R	-	-	6.83	5.64	0.167
KB	33.2	35.6587	10.28	10.93	0.432
KB-Mg	38.7	36.1644	10.60	10.97	2.801
KB-Fe	43.2	41.8301	2.38	2.12	0.936
Pine-R	-	-	4.59	3.38	0.308
PB	26.5	11.2275	6.84	6.68	231.4
PB-Mg	37.4	14.2549	9.98	10.65	186.8
					193.1
PB-Fe	39.8	40.0	3.97	5.27	(ref. Wang, S.et al, 2015)

주사전자현미경(SEM)을 이용하여 각각의 바이오차의 표면 형태와 구조를 확인하였다. 배율이 낮은 것부터 높은 것까지 변화를 주면서 촬영하였고, 고배율 이미지에서 다시마 바이오차의 구조가 열분해 과정을 통해 변한 것을 볼 수 있다. 기존의 바이오매스보다 더 다공성인 구조가 형성되면서 표면적이 넓어졌고, 넓어진 표면적이 염료의 흡착에 영향을 준다 (Harikishore, D., 2014). 나노 복합재의 표면 구조와 형태 또한 분석되었다. 그림 10은 그림8의 바이오차에서는 볼 수 없는 결정을 확인할 수 있는데 이는 그림11 EDS분석에 의해 Mg이 결합되어있는 것을 알 수 있다 (Son, E. B. et al., 2018), 그림 12에서도 결정이 확인되는데 이도 EDS분석에 의해 Fe가 증가한 것을 볼 수 있다.

소나무톱밥 바이오차는 다시마 바이오차의 표면보다 덜 거칠다. 이는 톱밥바이오차의 표면적이 넓지 않고, 공극이 크지 않다는 것을 알 수 있다. 따라서 소나무톱밥 바이오차는 공극의 수가 적어 흡착이 잘 일어나지 않는다. EDS분석에서 소나무톱밥 바이오차는 탄소와 산소만 확인되었고 소나무톱밥이 화학적으로도 거칠지 않은 표면을 가진다. 그리고 소나무톱밥 바이오차 기반 나노 복합재의 표면에서 Mg와 Fe가 확인되었다.

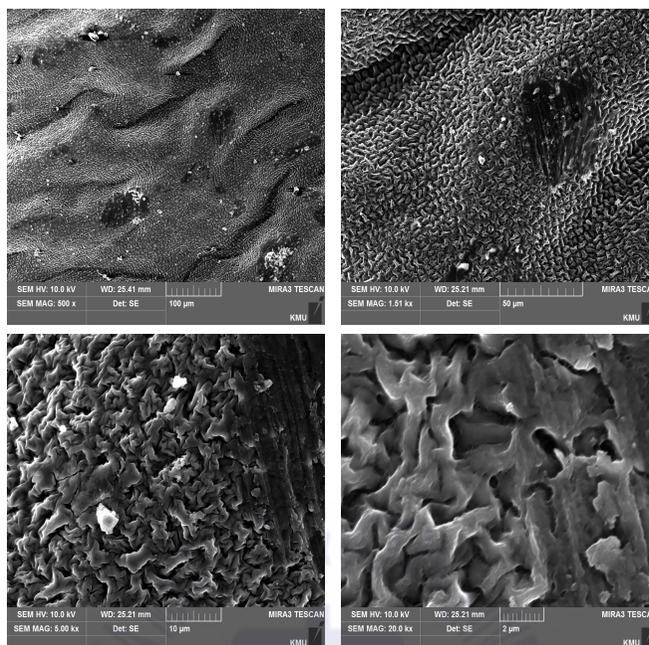


Fig. 5 SEM images of kelp-R

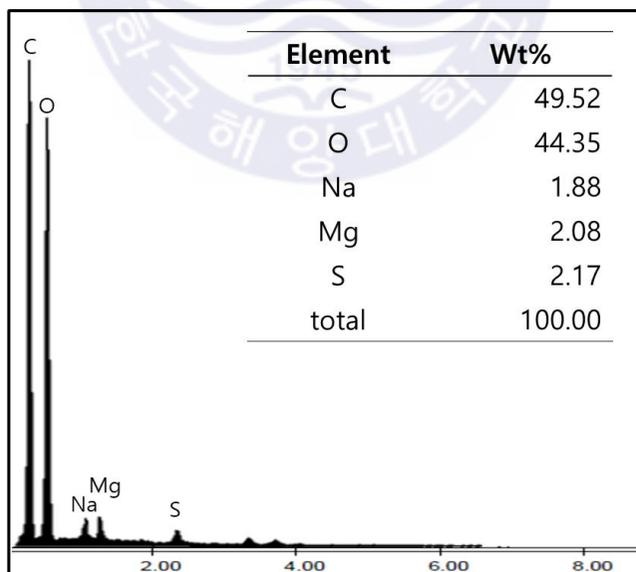


Fig. 6 EDS of Kelp-R

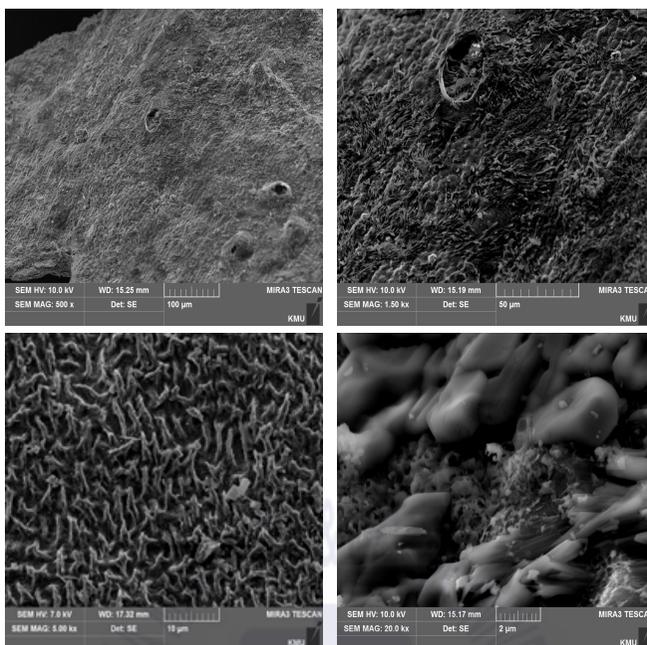


Fig. 7 SEM images of KB

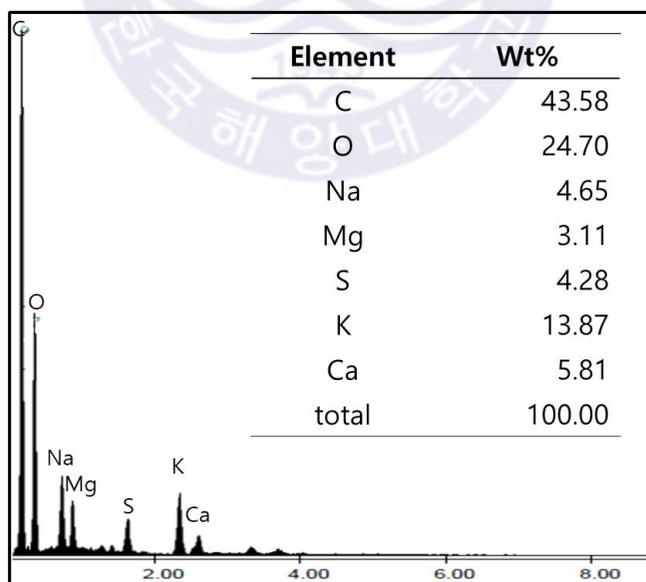


Fig. 8 EDS of KB

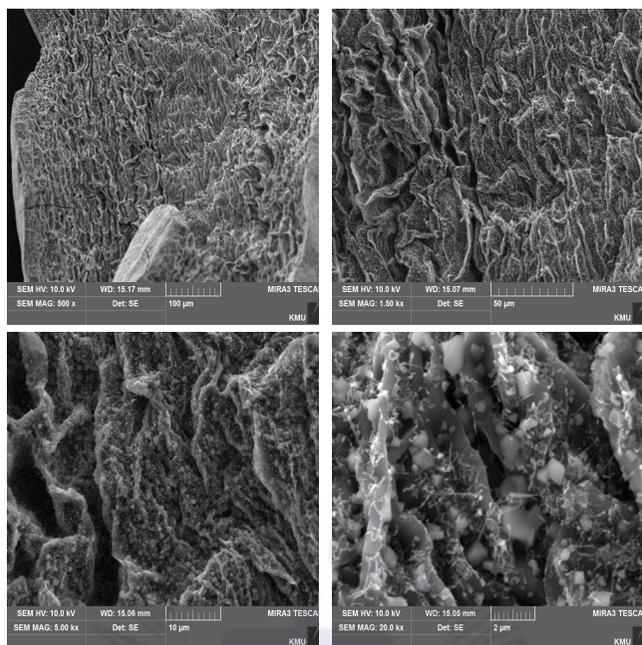


Fig. 9 SEM images of KB-Mg

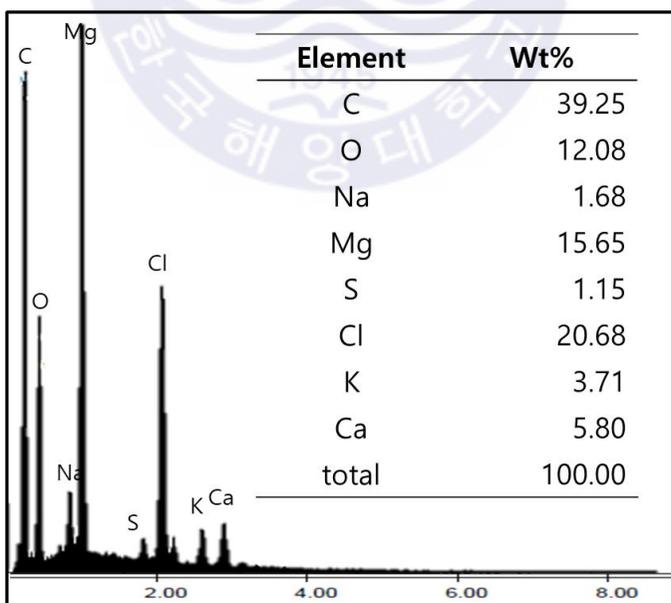


Fig. 10 EDS of KB-Mg

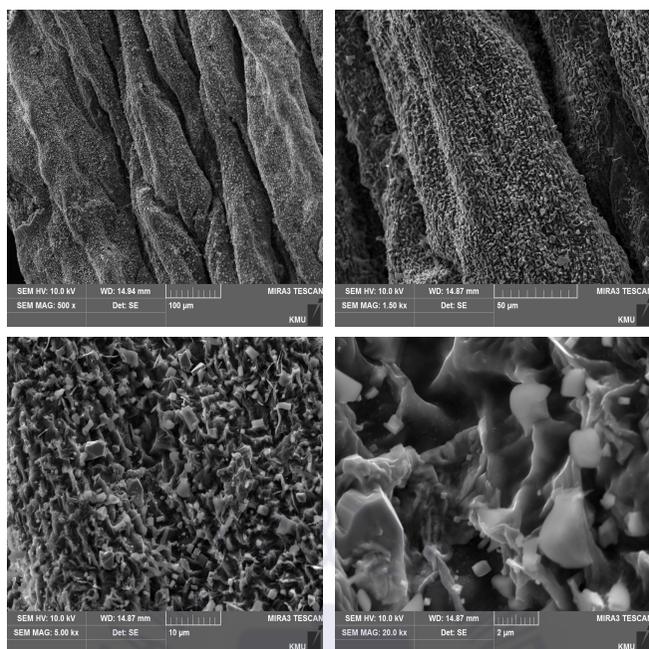


Fig. 11 SEM images of KB-Fe

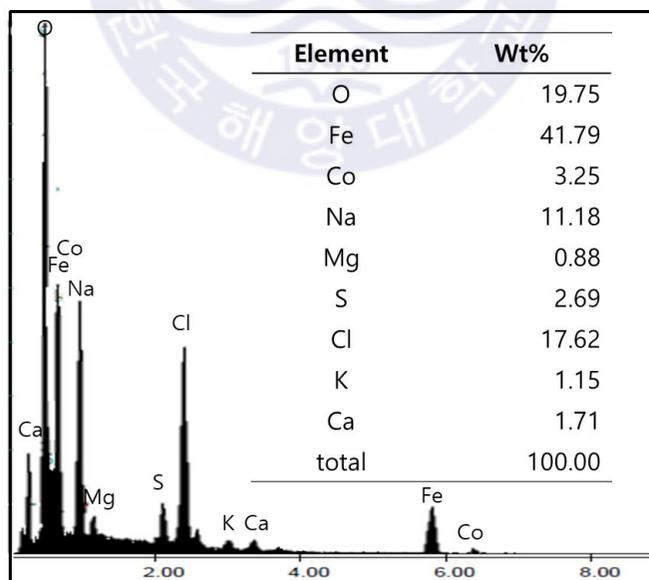


Fig. 12 EDS of KB-Fe

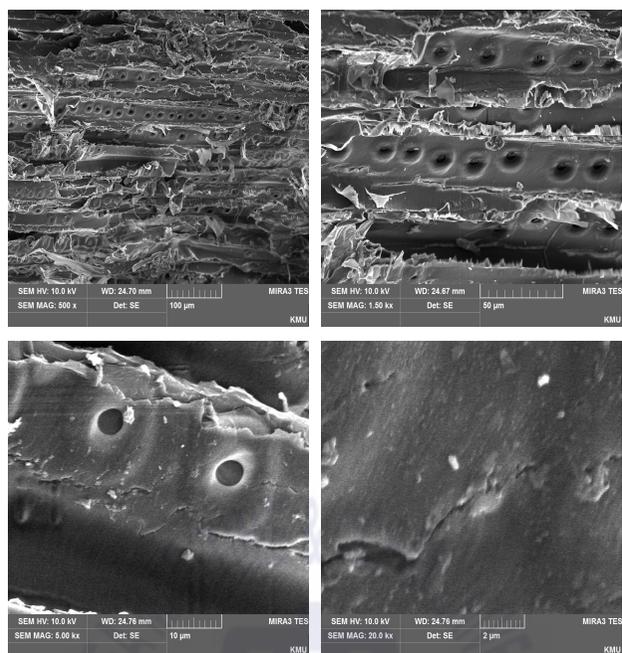


Fig. 14 SEM images of Pine-R

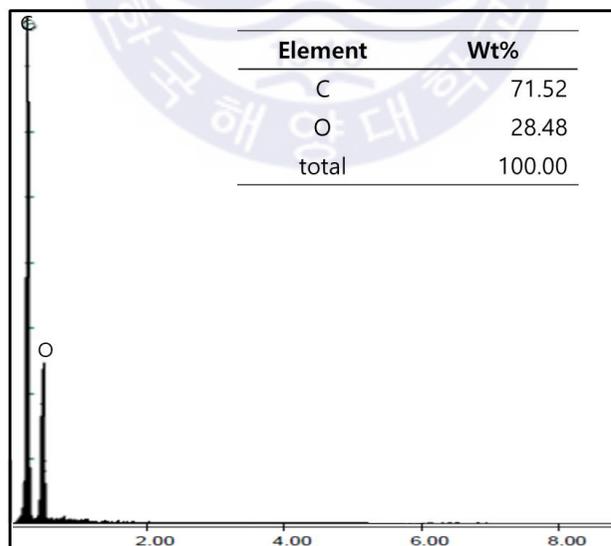


Fig. 14 EDS of Pine R

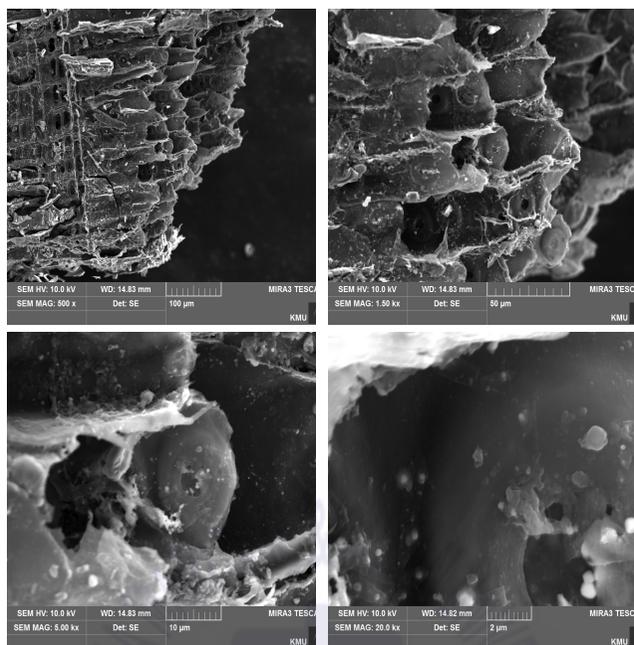


Fig. 15 SEM images of PB

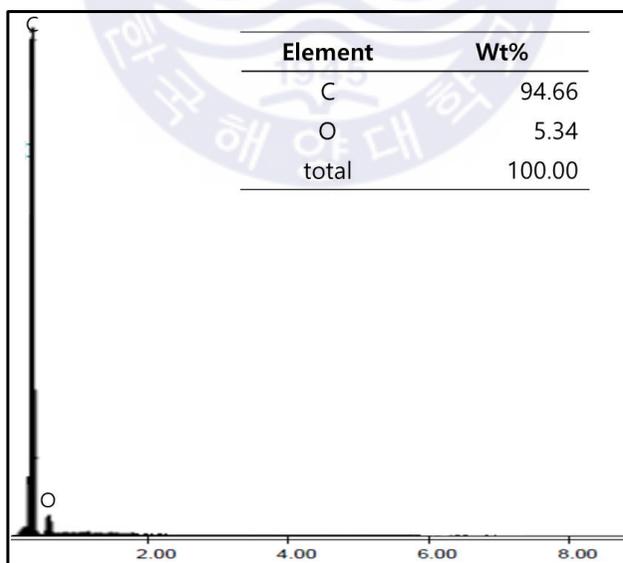


Fig. 16 EDS of PB

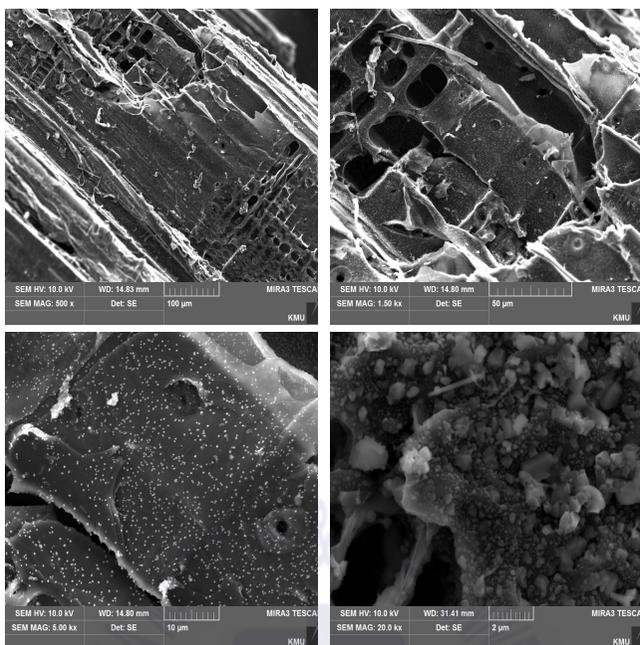


Fig. 17 SEM images of PB-Mg

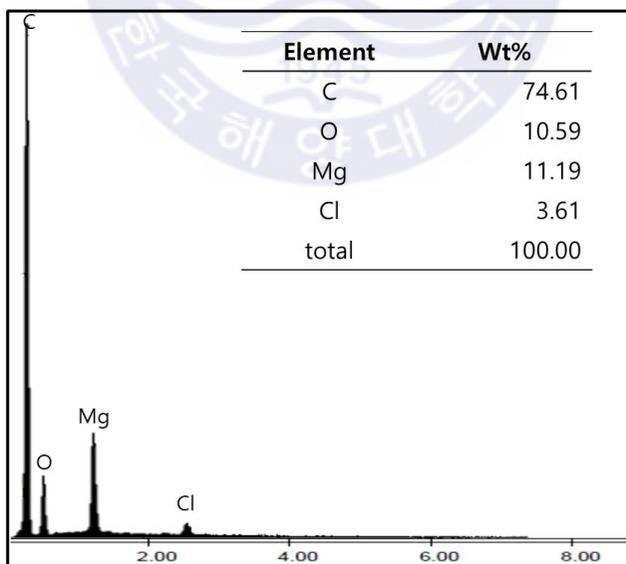


Fig. 18 EDS of PB-Mg

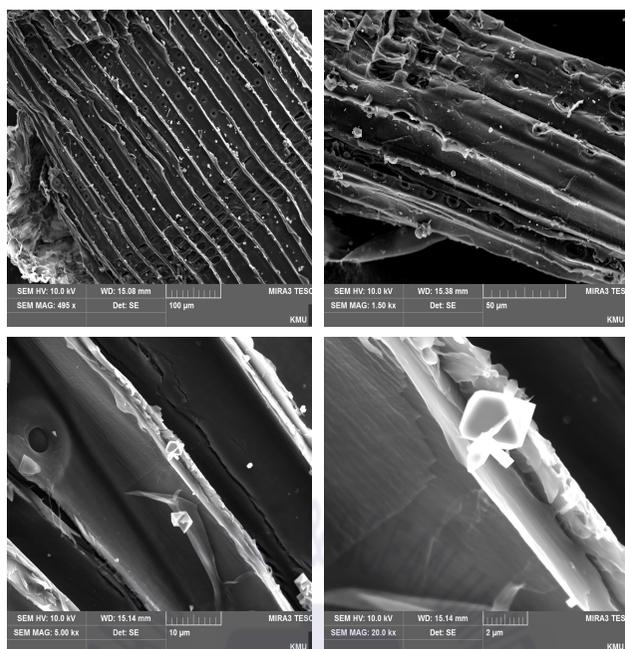


Fig. 19 SEM images of PB-Fe

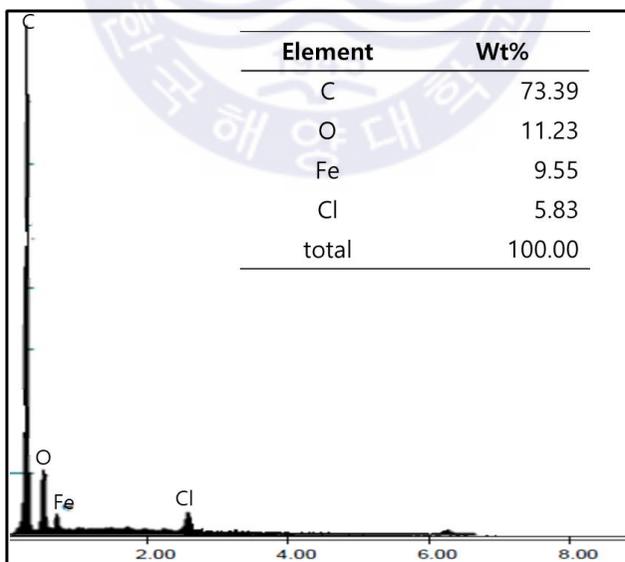


Fig. 20 EDS of PB-Fe

흡착제의 FTIR 스펙트럼은 그림 15, 16에 나타내었다. FTIR은 흡착제 표면의 작용기를 분석한다. 표면 작용기의 차이는 바이오매스와 열분해 온도에 따라 차이가 난다고 알려졌다 (Qambrani et al., 2017). 최근의 연구는 산소를 함유하는 카복실기가 흡착에 중요한 영향이라고 한다 (Yu et al, 2017). 이 COOH기의 피크는 3300-3500cm⁻¹ 범위이고, C-C의 피크는 약 1600cm⁻¹ 파장에서 나타난다. C-O 피크는 1000-1250cm⁻¹ 범위에서 보인다. 방향족 C-H 작용기는 780-800cm⁻¹에서 피크가 나타 난다 (Yao et al., 2011). 방향족 구조는 오염 물질을 강하게 결합 할 수 있는 π 전자를 제공 한다 (Tan et al., 2014).

모든 흡착제에서 카복실기를 확인할 수 있다. KB는 3600cm⁻¹, 3400cm⁻¹, 2410cm⁻¹, 1700cm⁻¹, 1500cm⁻¹, 1300cm⁻¹ 근처에서 피크가 관찰됐다. 각각의 피크는 알콜 O-H, 카복실 O-H, C \equiv N, C=C, C-O 작용기를 나타낸다 (Chaukura, N, 2017). 이러한 피크는 대부분의 흡착제에서 확인되었지만 O-H피크는 KB-Fe와 PB-Fe 스펙트럼에서는 거의 확인할 수 없었다. C-O기도 마찬가지이다. 하지만 C \equiv N기의 피크는 더 확연히 확인할 수 있었다. NH₂, -OH, 카복실기, 카보닐 및 알킬기는 화학적 흡착 과정에 관여한다. 다른 연구에 따르면, 위에서 언급한 작용기들은 1) 염료 및 바이오차가 포함하는 질소와 산소 사이의 수소 결합 형성 2) 염료 및 바이오차 내 π - π 분산 상호작용, 3) 카보닐기의 산소가 전자 수용체로 작용하고 염료의 공유 전자, 4) 염료와 바이오 차 사이의 정전기 상호 작용으로 pH가 흡착에 미치는 영향에 대한 설명이 가능해질 수 있다 (Chen, Y. D. et al., 2018; Song, J. et al., 2019),

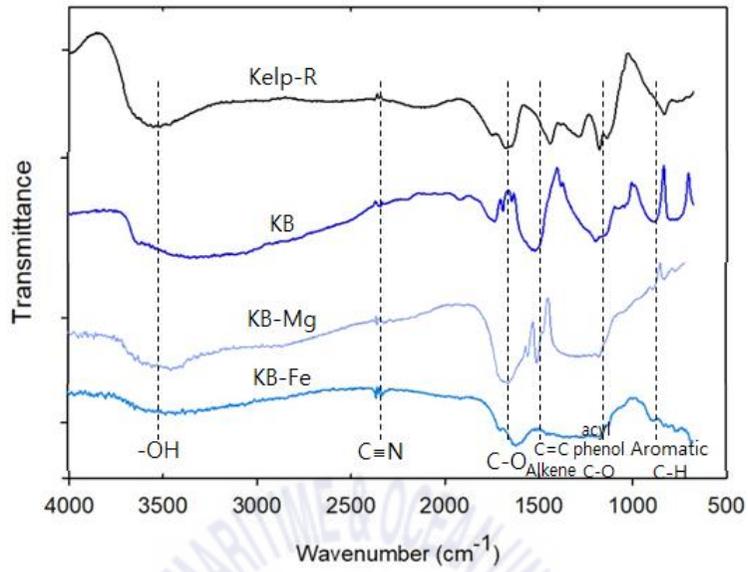


Fig. 21 FT-IR spectra of feedstocks and their biochars (kelp)

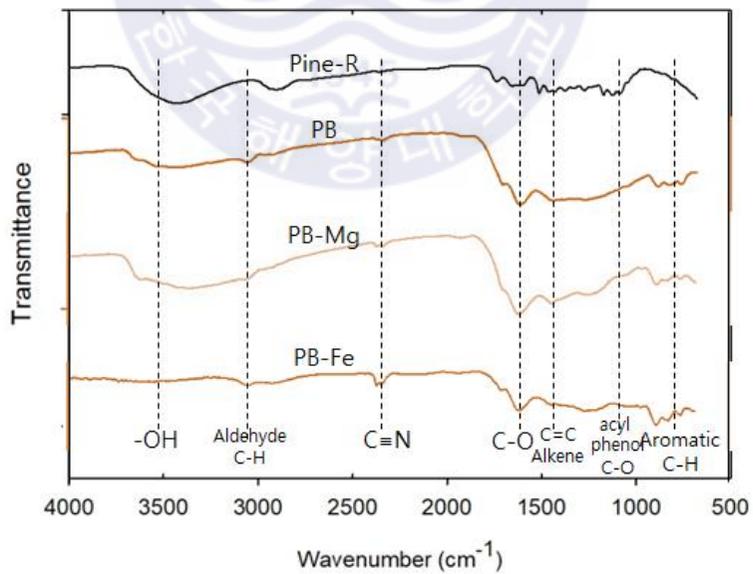


Fig. 22 FT-IR spectra of feedstocks and their biochars (Pine sawdust)

4.2 흡착 실험

4.2.1 농도에 따른 염료흡착

염료의 초기 농도에 따른 흡착용량의 차이는 그림 17. 18에 나타내었다. 염료의 초기농도는 CR과 CV 모두 50, 150, 500 mg/L에서 진행되었고, 바이오차는 0.2g 주입하였다. 다시마 바이오차는 CR과 CV에서 염료의 흡착용량이 모든 농도에서 높았다. 톱밥 바이오차는 염료의 농도가 높아질수록 흡착용량이 확연히 줄어들었으며 다시마 바이오차가 흡착용량이 톱밥 바이오차보다 더 높다는 것을 알 수 있다. 특히 CR 500mg/L 농도에서 KB는 61.262mg/g, PB는 24.129mg/g 흡착되었고, KB-Mg는 62.412mg/g PB-Mg는 62.308mg/g KB-Fe는 62.285mg/g PB-Fe는 31.690mg/g 이 흡착되었다. 이는 초기 농도의 증가는 흡착제와 염료 사이의 상호작용을 증진시켜 초기 염료 농도의 증가는 흡착용량 증가시켰고, BET와 SEM이미지에서 알 수 있듯이 다시마바이오차가 염료를 흡착 시킬 수 있는 면적이 넓어서 흡착된 염료의 양이 더 많았고, 다시마 바이오차의 표면에 C와 O이외에 다른 원소들이 존재함에 따라 화학적인 흡착도 일어나면서 흡착용량이 높았다 (Jung, K. W. et al., 2016).

CR은 음전하를 띠는 염료이고, CV는 양전하를 띠는 염료이기 때문에 CR은 전처리된 흡착제에 CV는 전처리되지 않은 흡착제에 흡착이 더 잘 이루어진다 (Mall. I. D et al., 2005; Namasivayam, C et al., 2002). 흡착 된 염료와 흡착제 사이에 정전기적 인력이 흡착에 기여한 것으로 보인다(Jiang, Y. H. et al., 2019). 또한 전처리된 흡착제의 표면에 결합되어있던 금속산화물이 용해되어 나오면서 용액 내 금속이온들이 염료와 결합하여 응집이 일어나 흡착이 효과적으로 이뤄졌다. (Yao et al., 2013). 이는 CR의 흡착에서 KB와 PB보다 Mg와 Fe로 전처리된 흡착제가 흡착용량이 더 높았던 이유이다. 바이오차는 일반적으로 음전하를 띠고, 전처리 된 흡착제는 표면이 양전하를 띤다. 이는 염료의 흡착에 큰 영향을 끼친다 (Zhang, M. et al., 2012).

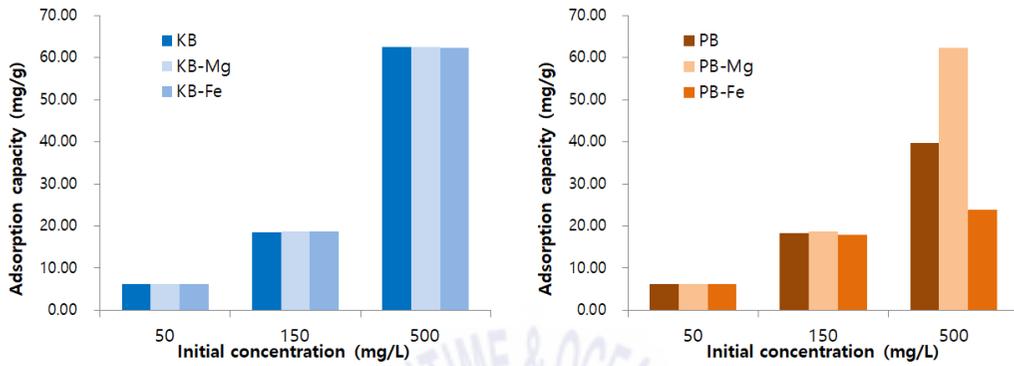


Fig. 23 Effect of initial concentration on the adsorption of Congo red onto the adsorbents

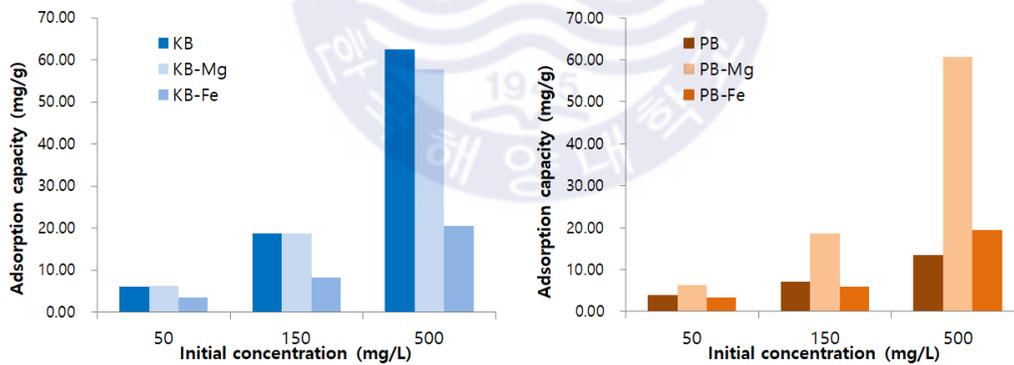


Fig. 24 Effect of initial concentration on the adsorption of Crystal violet onto the adsorbents

4.2.2 pH에 따른 염료흡착

pH는 흡착제의 흡착 능력 및 염료 용해도에 영향을 준다. 그림 19, 20은 용액의 초기 pH가 흡착에 미치는 영향을 나타낸다. pH영향에 대한 실험은 3-11의 범위에서 진행되었고 용액의 농도는 500mg/L, 흡착제의 질량은 0.1g 이다.

CR은 pH가 증가 할수록 대체적으로 제거율이 낮았고, CV는 pH가 증가 할수록 제거율이 높았다. CR은 6이하의 pH에서 쌍극자성을 띠고, 크기가 불균일하게 응집이 일어나 작은 집합체가 형성된다. 이러한 현상은 흡착제들의 흡착에 영향을 주고 제거율에도 영향을 주었다. KB-Fe의 흡착은 앞서 이야기한 CR의 특성에 큰 영향을 받았다 (Yang, G. et al., 2016). 초기 pH 3-10범위의 용액의 최종 pH가 2.78-4.67까지 떨어졌고 초기 pH 11은 10.29로 약간 떨어진 것으로 보아 KB-Fe에 결합되어있던 산화철에 의해 용액의 pH가 떨어진 것으로 생각된다. 따라서 낮은 pH의 CR이 응집이 일어나 제거율이 높게 분석되었다 (Senthil, K, P. et al., 2010). KB의 CR 흡착은 pH가 11일 때 제거율이 19%까지 급격히 떨어졌는데 이는 용액 속에 OH-가 많아지면서 양전하를 띠는 흡착제의 표면에 흡착이 일어나 염료의 흡착이 불리해진 것으로 보인다 (Pinto, M. C. E., et al., 2019). KB-Mg와 PB-Mg의 제거율은 모든 pH의 범위에서 99%를 웃돌았으며 흡착제의 표면이 양전하를 띠면서 음이온성 염료인 CR의 흡착이 효과적으로 이루어졌다(Sewu, D. D et al., 2017).

그림 20은 CV의 흡착에 대한 pH의 영향을 나타낸다. CV의 흡착은 pH가 증가할수록 제거율이 증가하였다. 양이온성 염료인 CV는 용액의 pH가 증가하면서 OH-가 늘어나고 흡착제의 표면이 음전하를 띠게 된다 (Zhou, J et al., 2011). 이에 따라 CV의 제거율이 증가한다. KB를 이용한 흡착에서는 pH 변화에 따른 영향이 나타나지 않았다. 하지만 pH가 3보다 더 낮은 경우 양이온성 염료의 흡착이 효과적이지 않은 연구 결과가 있었다 (Chen, Y. D. et al., 2018). Chen, Y. D.(2018)은 낮은 pH에서 흡착제의 표면과 양이온성 염료의 정전기적 반발로 인해 염료의 흡착이 감소한다는 것을 알았다. 또한 용액 내에 H+에 의해 흡착면적이 제한된 것을 관찰하였다. KB-Mg와 PB-Mg의 제거율 경향을 살

펴보았을 때 흡착제로부터 알칼리 금속이 pH를 증가시켜 양이온 성 염료의 제거를 효과적으로 이루었다. 이는 높은 pH에서 정전기적 인력에 의해 양으로 하전된 CV의 흡착을 촉진할 수 있는 OH⁻의 양 때문에 흡착제 표면이 음전하를 나타냄을 보여 주었다.

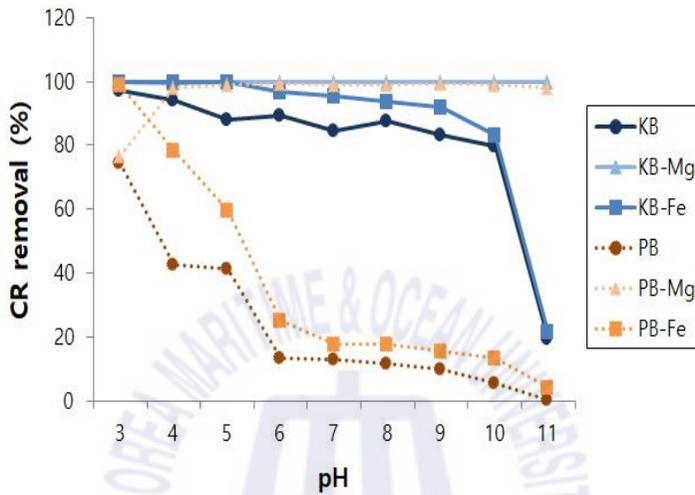


Fig. 25 Effect of initial solution pH on the adsorption of Congo red onto the adsorbents

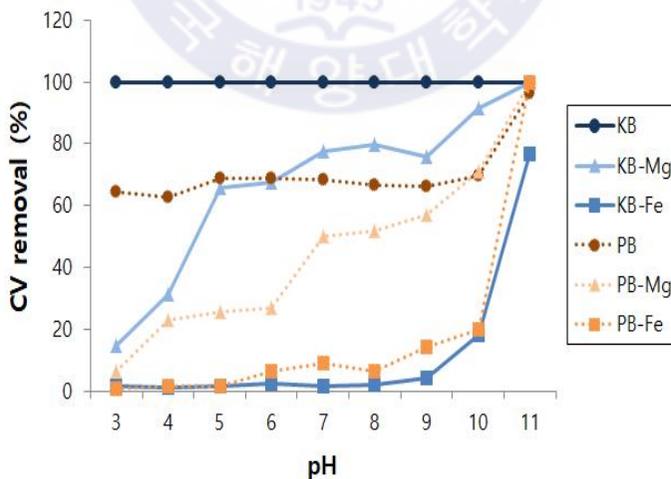


Fig. 26 Effect of initial solution pH on the adsorption of Crystal violet onto the adsorbents

4.3 흡착등온선 모델

그림 21, 22는 CR과 CV의 흡착에 대한 평형 흡착 등온선을 보여준다. 모든 흡착제에 대한 CR, CV 흡착은 염료의 농도가 평형을 이룰 때 까지 증가한다. 이 연구에서 흡착 농도 와 흡착 용량의 관계는 Langmuir 모델과 Freundlich 모델에 의해 분석되었다. Langmuir 모델은 균일한 단층 흡착을 의미하고, 무차원 분리계수인 R_L 을 사용하며 $0 < R_L < 1$ 이면 흡착이 적합하다는 것을 의미한다. Freundlich 모델은 불균일한 다층 흡착을 설명한다. Freundlich 모델에서는 이론적으로는 무한한 양의 흡착이 이루어진다고 가정한다. Freundlich 모델에서 K_F 가 흡착제의 흡착용량, n 은 흡착강도를 나타낸다. 무차원 분리계수가 $0 < 1/n < 1$ 이면 흡착이 효과적이라고 보고, $0.1 < 1/n < 0.5$ 이면 더욱 효과적이다 (Wang, Z. 2016).

그림 21은 CR에 대한 흡착제의 흡착등온선을 나타냈다. 각 모델의 자세한 수치는 표5에 나타났다. CR의 흡착에서 흡착제 KB, KB-Fe은 Freundlich 모델이 더 적합했고, 그 외의 흡착제는 Langmuir 모델이 적합했다. 이는 KB와 KB-Fe가 염료와 $\pi-\pi$ 상호 작용, 표면적 흡착, 및 표면 전하 그리고 다층 흡착이 일어났다고 볼 수 있다. 높은 비표면적은 염료의 흡착에 우수한 이점을 갖는데 정전기적 인력도 무시할 수 없다. Langmuir 모델에 더 적합했던 KB-Mg, PB, PB-Mg, PB-Fe는 단일 층 흡착이 일어나고 이 과정에서 화학 흡착이 우세 할 가능성이 높다는 것을 의미한다. KB-Mg는 Langmuir 모델에서 최대 흡착 용량 값 ($q_m = 1003.464 \text{ mg / g}$)을 가지므로, CR 제거를 위한 최상의 흡착제임이 입증되었다. Langmuir 모델에서 R_L 값을 살펴보면 0.0471~0.6870으로 CR의 흡착이 적합하다는 것을 알았다. 또한 Freundlich 모델의 $1/n$ 값이 0.0605~0.3306으로 모든 흡착제가 CR흡착에 적합하다.

CV 흡착의 경우 PB만 Freundlich 모델이 더 적합했고, 그 외의 흡착제는 Langmuir 모델이 적합했다. 그리고 KB가 650.464 mg / g 으로 KB-Mg, KB-Fe보다 더 높은 최대흡착용량을 나타내었다. 높은 q_m 값은 양이온성 염료 CV와 KB 표면의 전하 차이로 설명된다. Langmuir 모델에서 R_L 값을 살펴보면

0.0003~0.1042으로 CV의 흡착이 적합하다는 것을 알았다. 또한 Freundlich 모델의 $1/n$ 값이 0.1041~0.6559으로 대부분이 CV흡착에 적합하다.

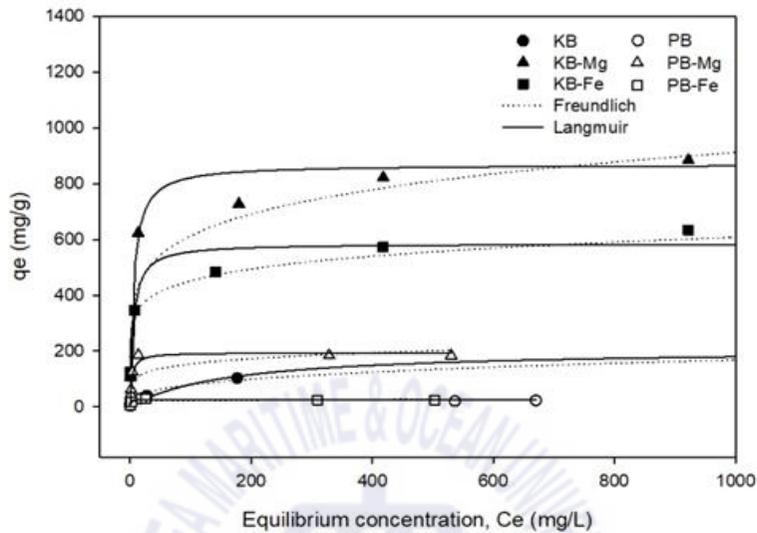


Fig. 27 Adsorption isotherms for Congo red on the adsorbents

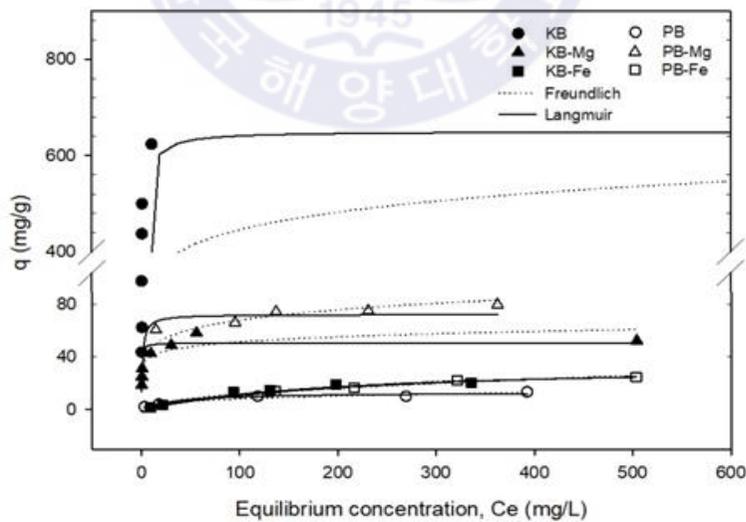


Fig. 28 Adsorption isotherms for Crystal violet on the adsorbents

Table. 5 Adsorption isotherm parameters for CR and CV adsorption onto the adsorbents

Dye	Adsorbent	Langmuir isotherm				Freundlich isotherm			
		q_e (mg/g)	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R_L	R^2	K_F (L/mg)	1/n	R^2
CR	KB	95.5825	134.5966	0.0176	0.2430	0.9538	17.1273	0.3306	0.9827
	KB-Mg	455.063	1003.464	0.0009	0.6870	0.9866	278.0027	0.1720	0.8748
	KB-Fe	357.498	585.5814	0.0017	0.5405	0.8758	274.6884	0.1801	0.9044
	PB	23.8359	24.7144	0.0405	0.0471	0.8976	16.8847	0.0605	0.3003
	PB-Mg	141.951	194.4680	0.0051	0.2817	0.9505	70.7302	0.1680	0.7133
	PB-Fe	24.4453	25.6915	0.0390	0.0488	0.9505	14.6072	0.0979	0.5752
CV	KB	649.537	650.464	0.6653	0.0003	0.8085	264.267	0.1136	0.5507
	KB-Mg	45.9621	50.5679	0.0198	0.0917	0.8675	31.8169	0.1041	0.8214
	KB-Fe	33.0803	36.7108	0.0272	0.1042	0.9829	1.0962	0.5203	0.9395
	PB	12.6415	13.0625	0.0766	0.0254	0.9409	1.8184	0.3214	0.9444
	PB-Mg	48.5311	56.0628	0.0178	0.1010	0.9762	30.2673	0.1739	0.8936
	PB-Fe	37.7087	40.7687	0.0245	0.0755	0.9297	0.4454	0.6559	0.9259

Table. 6 Adsorption Kinetic parameters of CR and CV adsorption onto the adsorbents

Dye	Adsorbent	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
			$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_1 (h ⁻¹)	R^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	K_2 (g/mg.h)	R^2
CR	KB	32.2400	31.4654	1.0877	0.8354	32.6985	0.0640	0.7870
	KB-Mg	124.662	125.147	0.8555	0.9681	130.895	0.0117	0.8266
	KB-Fe	124.991	127.008	0.4306	0.8048	139.954	0.0034	0.7114
	PB	22.7450	21.3414	0.7149	0.9599	22.3667	0.0500	0.9479
	PB-Mg	121.078	123.813	0.2512	0.9842	138.871	0.0023	0.9416
	PB-Fe	26.3525	24.7195	0.1385	0.9286	28.8202	0.0060	0.9579
CV	KB	124.627	125.550	3.2382	0.9741	129.234	0.0504	0.8583
	KB-Mg	115.212	113.005	0.0955	0.8644	134.851	0.0008	0.8997
	KB-Fe	35.0500	30.5945	1.9359	0.1754	31.9701	0.0990	0.4279
	PB	29.3250	29.4097	3.7229	0.4308	29.5643	0.0011	0.6494
	PB-Mg	88.4750	84.3833	0.2321	0.8919	31.8027	0.0928	0.9585
	PB-Fe	31.5500	30.4969	2.6239	0.3717	48.0891	0.0025	0.6773

4.4 동역학 모델

pseudo-first order kinetics 모델과 pseudo-second order kinetics 모델에 대한 결과는 그림 23, 24와 표 6에 나타내었다. CR흡착에 대한 흡착제들의 흡착결과를 분석했을 때 PB-Mg는 6시간, 그 외에는 3시간이내에 흡착평형을 이루었다. pseudo-first order kinetics 모델의 R_2 값은 KB, KB-Mg, KB-Fe, PB, PB-Mg에서 pseudo-second order kinetics 모델의 R_2 값보다 높았다. 따라서 PB-Fe를 제외한 흡착제들의 흡착공정은 pseudo-first order kinetics 모델을 잘 따른다는 것을 알 수 있다.

CV흡착에서는 KB는 40분이내에 흡착평형을 이루었고, KB-Mg는 36시간이 걸렸다. KB, KB-Fe에서 pseudo-second order kinetics 모델의 R_2 값이 높았고, KB-Mg, KB-Fe, PB, PB-Mg, PB-Fe는 pseudo-second order kinetics 모델의 R_2 값 높았다.

이 두 염료의 흡착 동역학에 따르면 흡착은 3시간 이내에 빠르게 평형화될 수 있으며, 이는 화학적 흡착이 지배적인 메커니즘일 수 있음을 의미한다 (Cho, D, W, et al., 2011).

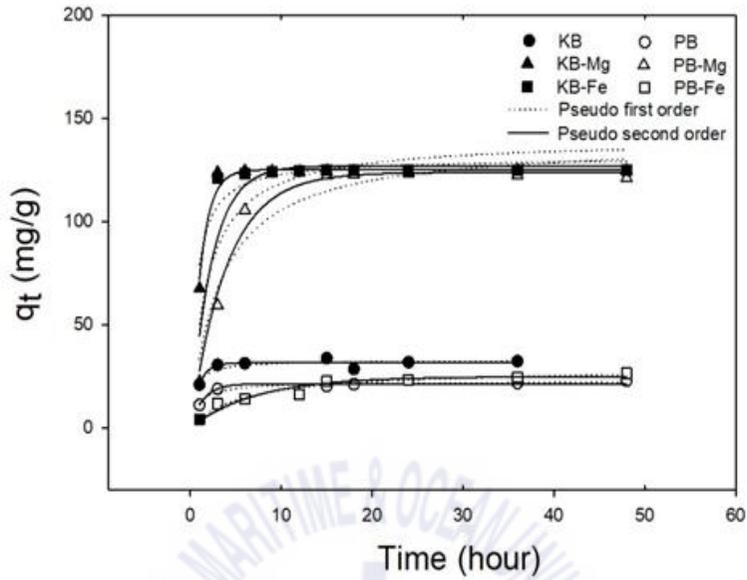


Fig. 29 Adsorption kinetics for Congo red on the adsorbents

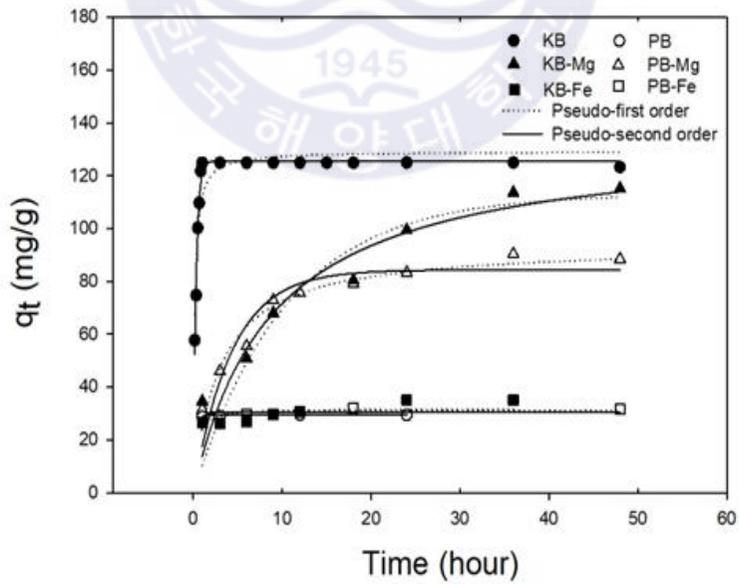


Fig. 30 Adsorption kinetics for Crystal violet on the adsorbents

제 5 장 결론

본 연구에서는 다시마와 소나무톱밥을 바이오매스로 이용하여 바이오차와 바이오차 기반 나노 복합재를 제작하고 제작한 흡착제를 활용하여 CR과 CV를 흡착 실험을 진행한다. 제작한 흡착제들은 물리화학적 특성을 파악하기 위해 SEM, EDS, FTIR등이 분석되었고, 오염물질의 초기 농도와 pH의 영향을 살펴볼 수 있는 실험이 진행되었다. 또한 각각의 흡착제들이 염료를 흡착하는 과정과 메커니즘이 분석되어 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 다시마를 원료로 제작된 바이오차는 소나무톱밥으로 제작된 바이오차보다 탄소함량은 작았지만 재 함량은 높았다. 또한 바이오차의 표면에 다양한 원소들이 결합되어 있으면서 작용기의 피크도 더 강하게 나타났다. 이는 염료의 흡착에 비표면적과 공극보다 다른 인자들이 더 중요하다는 것으로 나타났다.

2) 다시마에 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 전처리한 나노 복합재는 기존의 바이오차와 비교했을 때 재 함량과 pH에서 큰 차이를 보였다. 이는 바이오차의 표면을 화학적으로 변형시켰고 염료의 흡착에서 영향을 끼친 것으로 나타났다.

3) 음이온성 염료 CR은 KB-Mg에서 Langmuir 최대 흡착량을 나타냈고, 양이온성 염료 CV 흡착은 K>가 Langmuir 최대 흡착량이 가장 높았다. KB-Mg는 알칼리토금속이 용해되면서 표면이 양전하를 띠게 되었고, 이에 따라 양이온성 염료인 CR이 흡착제와의 정전기적 인력에 의해 흡착이 효과적으로 이루어 졌다. KB 는 용액의 pH를 높여 OH^- 의 양이 늘어나면서 표면이 음전하를 띠게 되어 CV의 흡착을 효과적으로 할 수 있었다. 따라서 정전기적 인력은 CR과 CV 모두 주된 메커니즘으로 보인다.

4) 바이오차 기반 나노 복합재는 오염물질의 특성에 따라 흡착제거의 성능에 한계가 있다. 이는 바이오차의 표면에 결합되는 물질과 오염물질 사이에서 일어나는 화학적 메커니즘에 대한 이해가 필요하며, 주요 인자들의 최적화가 필요하다. 날이 갈수록 복잡하고 다양해지는 오염물질에 따라 이를 제거하기 위한 추가 연구가 필요하다.

참고 문헌

- Abia, A. A. & Asuquo, E. D., 2007, Kinetics of Cd²⁺ and Cr³⁺ Sorption from Aqueous Solutions Using Mercaptoacetic Acid Modified and Unmodified Oil Palm Fruit Fibre(*Elaeis guineensis*) Adsorbents, *Tsinghua Science and Technology*, 12, 485-492.
- Ahmad, M. et al., 2014, Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review, *Chemosphere*, 99, 19-33.
- Ates, F. & Un, U. T., 2013, Production of char from hornbeam sawdust and its performance evaluation in the dye removal, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 103, 159-166
- Chatterjee, C. et al., 2010, Triazole derived azo-azomethine dye as a new colorimetric anion chemosensor, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 226, 1175-66.
- Chaukura, N., Murimba, E. C. & Gwenzi, W., 2017, Sorptive removal of methylene blue from simulated wastewater using biochars derived from pulp and paper sludge, *Environmental Technology & Innovation*, 8, 132-140.
- Chen, B. Chen, Z. & Lv, S., 2011, A novel magnetic biochar efficiently sorbs organic pollutants and phosphate, *Bioresource Technology*, 102, 716-723.
- Chen, Y. D. et al., 2018, Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigment-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature, *Bioresource Technology*, 259, 104-110.
- Chen, Y. N., Chai, L. Y. & Shu, Y. D., 2008, Study of arsenic(V) adsorption on bone char from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 160, 168-172.

Cho, D. W., et al., 2015, Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* , 28, 60–66.

Harikishore, D., Reddy, K. & Lee, S. M., 2014, Magnetic biochar composite: Facile synthesis, characterization and application for heavy metal removal, *Colloids and Surfaces A*, 454, 96–103.

International Biochar Initiative, 2015, Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil (IBI-STD-2.1.)

Jiang, Y. H. et al., 2019, Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks, *Bioresource Technology*, 276, 183–189.

Jung, K. W., Choi, B. H., Jeong, T. U. & Ahn, K. H., 2016, Facile synthesis of magnetic biochar/Fe₃O₄ nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media, *Bioresource Technology*, 220, 672–676.

Jung, K. W., Kim, K., Jeong, T. U. & Ahn, K. H., 2016, Influence of pyrolysis temperature on characteristics and phosphate adsorption capability of biochar derived from waste-marine macroalgae (*Undaria pinnatifida* roots), *Bioresource Technology*, 200, 1024–1028.

Mall. I. D., Srivastava, V. C., Agarwal, N. K. & Mishra, I. M., 2005, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses, *Chemosphere*, 61, 492–501.

Namasivayam, C. & Kavitha, D., 2002, Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste, *Dyes and Pigments*, 54, 47–58.

Novais, S. V. et al., 2018, Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with MgCl₂ for phosphorus adsorption, *Journal of Environmental Management*, 214, 36-44.

Park, J.-H. et al., 2019, Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures, *Colloids and Surfaces A*, 572, 274-282.

Pinto, M. C. E., et al., 2019, Biochar from carrot residues chemically modified with magnesium for removing phosphorus from aqueous solution, *Journal of Cleaner Production*, 222, 36-46.

Poo, K. M. et al., 2018, Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution, *Journal of Environmental Management*, 206, 364-372.

Saleh, S., Kamarudina, K. B., Ghania, W. A. W. A. K. & Kheang, L. S., 2016, Removal of Organic Contaminant from Aqueous Solution Using Magnetic Biochar, *Procedia Engineering*, 148, 228 - 235.

Senthil, K, P. et al., 2010, Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Desalination*, 261, 52-60.

Sewu, D. D., Boakye, P. & Woo, S. H., 2017, Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with Korean cabbage waste, *Bioresource Technology*, 224, 206-213.

Son, E. B. et al., 2018, A novel approach to developing a reusable marine macro-algae adsorbent with chitosan and ferric oxide for simultaneous efficient heavy metal removal and easy magnetic separation, *Bioresource Technology*, 259, 381-387.

Son, E. B., Poo, K. M., Chang, J. S. & Chae, K. J., 2018, Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass, *Science of the Total Environment*, 615, 161-168

Song, J. et al., 2019, Preparation of montmorillonite modified biochar with various temperatures and their mechanism for Zn ion removal, *Journal of Hazardous Materials*, 121692.

Oladipo, A. A. & Gazi, M., 2014, Enhanced removal of crystal violet by low cost alginate/acid activated bentonite composite beads: Optimization and modelling using non-linear regression technique, *Journal of Water Process Engineering*, 2, 43-52

Qambrani, N. A. et al., 2017, Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 255-273

Tan, X. et al., 2016, Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review, *Bioresource Technology*, 212, 318-333.

Wang, S. et al., 2014, Combined performance of biochar sorption and magnetic separation processes for treatment of chromium-contained electroplating wastewater, *Bioresource Technology*, 174, 67-73.

Wang, Z., Shen, D., Shen, F. & Li, T., 2016, Phosphate adsorption on lanthanum loaded biochar, *Chemosphere*, 150, 1-7.

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S. & Ang, H. M., 2014, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172-184.

Yang, G. et al., 2016, Removal of Congo Red and Methylene Blue from Aqueous Solutions by Vermicompost-Derived Biochars, *PLoS ONE*, 11(5).

Yao, Y. et al., 2011, Removal of phosphate from aqueous solution by biochar derived from anaerobically digested sugar beet tailings, *Journal of Hazardous Materials*, 190, 501-507

Yao, Y. et al., 2013, Engineered carbon (biochar) prepared by direct pyrolysis of Mg-accumulated tomato tissues: Characterization and phosphate removal potential, *Bioresource Technology*, 138, 8-13

Yu, K. L. et al, 2017, Recent developments on algal biochar production and characterization, *Bioresource Technology*. 246. 2-11

Zhang, M. et al., 2012, Synthesis of porous MgO-biochar nanocomposites for removal of phosphate and nitrate from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*, 210, 26-32.

Zhang, Y. et al., 2019, Synthesis of CaWO₄-biochar nanocomposites for organic dye removal, *Materials Research Bulletin*, 110, 169-173.

Zhou, J., Yang, S. & Yu, J., 2011, Facile fabrication of mesoporous MgO microspheres and their enhanced adsorption performance for phosphate from aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A*, 379, 102-108.