

가로수 전정가지 및 생활계 폐목재를 이용하여 제조한 바이오차의 Methylene Blue 흡착특성

도지영^a, 김동수^b, 박경철^a, 박삼배^a, 장윤영^c, 양재규[†]

Removal Properties of Methylene Blue using Biochar Prepared from Street Tree Pruning Branches and Household Wood Waste

Ji-Young Do^a, Dong-Su Kim^b, Kyung-Chul Park^a, Sam-Bae Park^a, Yoon-Young Chang^c, Jae-Kyu Yang[†]

(Received: Aug. 23, 2022 / Revised: Sep. 07, 2022 / Accepted: Sep. 14, 2022)

ABSTRACT: In order to improve water quality of the water system contaminated with dyes, biochars prepared using discarded waste resources were applied in this study. Biochars with a large specific surface area were manufactured using street tree pruning products or waste wood, and were applied to remove an organic dye in synthetic water. Biochars were made by pyrolysis of typical street tree porch products (Platanas, Ginkgo, Aak) and waste wood under air-controlled conditions. Methylene blue (MB), which is widely used in phosphofibers, paper, leather, and cotton media, was selected in this study. The adsorption capacity of Platanas for MB was the highest and the q_{max} value obtained using the Langmuir model equation was 78.47 mg/g. In addition, the adsorption energy (E) (kJ/mol) of MB using the Dubinin-Radushkevich (D-R) model equation was 4.891 kJ/mol which was less than 8 kJ/mol (a criteria distinguishing physical adsorption from chemical adsorption). This result suggests a physical adsorption with weak interactions such as van der Waals force between the biochar and MB. In addition, the physical adsorption may resulted from that Platanas-based biochar has the largest specific surface area and pore volume. The ΔG value obtained through the adsorption experiment according to temperature variation was -3.67 to -7.68, which also suggests a physical adsorption. Considering these adsorption results, the adsorption of MB onto Platanas-based biochar seems to occur through physical adsorption. Overall, it was possible to suggest that adsorption capacity of the biochar prepared from this study was equal to or greater than that of commercial activated carbon reported in other studies.

Keywords: Adsorption, Biochar, Methylene blue, Pyrolysis

초 록: 수계에 오염된 색도 물질을 더욱 효율적으로 처리하고자 버려지는 폐자원을 이용하여 흡착제인 바이오차를 제조하고 적용하는 방안을 모색하고자 하였다. 이에 가로수 전정부산물이나 폐목재를 활용하여 넓은 비표면적을 가지고 있는 바이오차를 제조하고 이를 이용하여 색도물질 제거에 적용하였다. 대표적인 가로수 전정부산물(플라타너스, 은행나무, 참나무)과 폐목재를 산소가 없는 조건에서 열분해하여 바이오차를 제조하였으며, 제거대상 물질로는 방향족 고리를 가지고 있어서 생물학적 분해가 어렵고, 물리적 처리와 화학적 처리시 제거효율이 떨어지는 것으로 알려져 있는 녹청색의 유기염료로 주로 인피섬유에 사용되며, 종이, 가죽과 면의 매염에 사용되기도 하는 메틸렌블루(MB)를 선정하였다. 실험결과 플라타너스 기반 바이오차가 제일 높은 흡착능을 보였으며, Langmuir 모델식을 이용하여

^a 광운대학교 환경공학과 박사과정(Ph.D. Candidate, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

^b 광운대학교 환경공학과 선임연구원(Senior Researcher, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

^c 광운대학교 환경공학과 교수(Professor, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

† Corresponding author(e-mail: jkyang@kw.ac.kr)

구한 q_{max} 값은 78.47 mg/g으로 나타났다. 또한 물리적 흡착과 화학적 흡착을 구별하는데 사용되는 Dubinin-Radushkevich (D-R) 모델식을 이용하여 흡착에너지(E) (kJ/mol)를 구한 결과 MB에 대한 흡착에너지(E) 값은 4.891 kJ/mol로 8 kJ/mol (물리흡착과 화학흡착의 기준 값) 보다 작았으며, 이는 바이오차와 MB 염료 사이에 van der Waals와 같은 약한 결합이 존재하는 물리흡착임을 알 수 있었다. 반응온도 변화에 따른 흡착실험을 통해 얻은 ΔG 의 값은 -3.67~7.68 kJ/mol로서 물리적 흡착반응 영역에 해당함을 확인하여, 본 연구에서 제조된 플라타너스 기반 바이오차의 MB 흡착메커니즘은 넓은 비표면적을 이용한 물리적 흡착임을 제시할 수 있었다. 또한 타 연구에서 제시된 상업용 활성탄과 비교하여도 동등 이상의 흡착능력을 보였다.

주제어: 흡착, 바이오차, 메틸렌 블루, 열분해

1. 서론

최근 들어 경기도가 유네스코 세계 지질공원으로 지정된 ‘한탄강’의 색도 문제를 근본적으로 개선하기 위해, 경기 북부지역의 한탄강 유역 4개 시군(양주·포천·동두천·연천)과 한탄강 수계 색도 개선 대책을 위해 다양한 노력을 기울여 오고 있다. 그 예로 폐수 다량 배출업체 20개소에 오염도를 자동으로 빠르게 측정할 수 있는 ‘색도자동측정기기’를¹⁾ 설치하고, 많은 사업비를 들여 동두천, 연천, 포천 일대 공공 하·폐수처리시설을 대상으로 색도 저감 약품비를 지원하고 있다. 그러나 이런 노력에도 불구하고 한탄강 색도 개선 관련 대책이 부족하다는 지적이 나오고 있으며 한탄강의 지류는 수십년째 ‘죽음의 하천’²⁾으로 알려져 이에 대한 실효성 있는 정책 마련이 절실한 편이다³⁾. 한탄강 유역의 수질 오염은 1988년 서울 올림픽을 앞두고 정부가 전국적으로 진행한 수질검사서에서 양주시 신천에 100 mg/L에 달하는 BOD(생물화학적산소요구량)가 측정되면서 처음 알려졌다. 현재 환경부에서 정한 1급수 하천 BOD 기준(2 mg/L)의 50배를 넘는 수치이다²⁾. 이에 본 연구에서는 버려지는 폐자원의 재활용을 통해 색도 물질을 효과적으로 처리하는 방안을 모색하고자 하였다.

전 세계 도심층에는 가로수 등 많은 양의 나무들을 심고 있다. 녹지 조성은 이제 어느 곳이던 필수적인 요소가 되었다. 우리나라 가로수 조성 현황만 보아도 전국적으로 340,521본(산림청, 2019)이 식재되어있다⁴⁾. 이중 은행나무가 12.5%로 가장 많은 비중을 차지하고 있다. 가로수뿐만 아니라 지자체 등에서는 매년 관할에 있는 나무들을 관리 규정에 따

라 가지치기를 통해 관리하고 있다. 아울러 기후온난화로 인해 사시사철 가지치기 등을 시행하여 그 발생량은 점차 늘어나는 추세이다. 따라서 전정부산물 목질계 바이오매스의 재활용화는 매우 많은 관심을 갖는 분야가 되고 있는데, 여러 재활용 방법 중 바이오차를 제조하는 방법은 경제성과 재활용률 면에서 많은 장점이 있을 것으로 판단된다⁵⁾.

한국환경공단의 전국폐기물 발생 및 처리현황자료에 따르면, 2019년 기준 폐목재는 약 274만 톤/년이 발생하여 2011년 191만 톤/년에 비해 약 70% 가까이 증가하였고, 발생원별 발생량은 생활계가 77만 톤/년, 사업장 생활계가 33만 톤/년, 사업장배출시설계가 132만 톤/년, 건설폐목재가 31만 톤/년으로 나타났다(전국폐기물 발생 및 처리현황, 한국환경공단, 2020). 이들 중 생활계 폐기물 발생량은 두 번째로 많은 비율을 차지하고 있으나 재활용률은 53.5%로 재활용률이 평균 90% 이상인 다른 발생원별에 비해 매우 낮은 편이다⁵⁾. 이처럼 많은 양의 전정부산물과 폐목재를 경제적이고 친환경적으로 활용하는 방법 중 하나가 이들을 바이오차로 제조하는 것이다. 바이오차는 전정가지와 같은 유기성 폐자원 등을 활용하여 만든 물질로써 환경 순화에 있어 매우 합리적이면서 오염물질 흡착, 온실가스 저감 등 다양한 방면에 대한 연구가 이루어지고 그 효과가 입증되었다.

환경에 매우 부정적인 영향을 미치는 염료폐수를 발생원 및 오염지로부터 제거하는 것은 매우 중요하다. 염료는 복잡한 방향성 구조를 가지고 있는 합성 물질이다. 염색 산업체에서 효율적인 염색을 위해 여러 첨가제들을 사용하기 때문에 염료폐수는 매우 안정적이고 분해가 힘들다. 시중에는 약 만여가지가 넘

는 상업적 염료가 사용되고 있는 실정이고 염료폐수의 부적절한 처리는 인체에 장기적인 건강의 위험을 초래할 수 있다. 염료는 생태학적으로는 독성 및 TOC(total organic carbon)의 증가, 햇빛 투과율 감소로 광합성을 방해하여 생태계 혼란을 야기하기 때문에 적절한 처리가 필요하다⁶⁾. 많은 연구자들에 의해 염료의 전화 혹은 제거를 위한 연구가 진행되고 있다. 폐수에서 염료를 제거하기 위한 공정은 광촉매 분해, 초음파 분해, 이온 교환, 전기화학 분해, 흡착 및 침전, 활성슬러지, 응집침전 등이 있다. 화학적 처리방법은 높은 제거율과 안정성을 보이지만 처리비용이 높은 편이다. 활성슬러지법과 응집침전법은 제거 속도는 빠르지만 처리효율이 낮은 편이다. 이 중 흡착법은 효율성이 크고 처리 비용이 낮은 편이어서 가장 각광받고 있다⁷⁾.

흡착제로는 활성탄을 일반적으로 이용하는데, 생산 비용과 재생 비용이 높은 단점이 있다. 따라서 염료폐수를 흡착 방법으로 처리할 경우 보다 경제적인 흡착제를 개발하거나 찾는 것이 필요한 실정이다⁸⁾. 전정가지 및 폐목재 등의 바이오매스를 이용하여 제조한 바이오차 흡착제가 여러 면에서 효율적인 흡착제로 여겨지고 있다. 이들 바이오매스들은 자연에 풍부하고 염료를 포함한 다양한 오염물질을 제거하는데 효과적이어서 영세사업장 등에서 쉽게 적용 가능한 경제적이면서 친환경적인 흡착제이다. 따라서 본 연구에서는 가로수 전정가지 중 대부분을 차지하고 있는 플라타너스, 참나무, 은행나무와 생활계 목재폐기물(5톤 이하의 임목 폐목재 및 폐가구)을 바이오매스로 사용하여 바이오차 흡착제를 제조한 후 이를 Methylene blue(MB, C₁₆H₁₈ClN₃S) 함유 오염수 처리에 적용하였으며 온도 및 pH 변화에 따른 흡착경향과, 반응속도실험, 등온흡착실험 그리고 등온흡착 모델식을 이용하여 흡착제의 MB 제거 특성 및 제거기작에 관한 연구를 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 바이오매스 종류별 바이오차 제조 및 물성분석

바이오매스는 가로수 및 전국 지자체에서 가지치기 후 남은 전정부산물 중 가장 많이 수거되는 플라타너스, 참나무, 은행나무와 재활용하지 않는 생활계 목재폐기물(5톤 이하의 임목 폐목재 및 폐가구) 등 총 4가지를 활용하였으며, 이를 3회 세척하고 풍건한 뒤 2 cm 이하로 파쇄하였다. 바이오차 제조를 위한 열분해 온도는 500, 600, 700, 800°C(5°C/min)로 구분하였고 튜브형 강열기(Tube Furnaces)를 활용하여 무산소 조건에서(N₂ purging) 열분해 시간은 2시간 및 3시간으로 나누어서 총 32개 바이오차 시료를 제조하였다. 열분해 이후 증류수를 이용해 pH가 변하지 않을 때 까지 세척하고 이를 Dry oven에 넣고 80°C에서 12시간 이상 건조하였으며, 분석용 밀(IKA A11 basic)을 이용해 분쇄하였고, 200 mesh(75 μm)로 체거름 하여 빛이 통과하지 못하게 갈색 광구병에 보관하였다. 바이오매스별 바이오차의 비표면적은 BET (Brunauer Emmett Teller)법 (Micrometrics, ASAP 2010)으로 분석하였다.

2.2. Methylene Blue 흡착특성 평가

4가지 바이오매스로부터 제조한 총 32개 바이오차의 MB 흡착능력을 비교하기 위하여 상온에서 회분식 흡착실험(batch test)을 pH 5 및 50 ppm MB 그리고 0.5 g/L 바이오차 주입농도에서 24시간 동안 진행하였고, MB 분석은 UV-vis spectrophotometry (Shimazu UV-2600)를 이용하여 최대 흡수 파장(λ_{max}) 664 nm에서 실시하였다. MB 제거성능 결과를 토대로 최적 바이오매스기반-바이오차를 선정하고 이를 다음 단계의 실험에 사용하였다.

최적으로 선정된 바이오차에 의한 MB 흡착에서 최적 pH 조건을 결정하기 위하여, 25°C, 0.5 g/L, 30 ppm의 MB 용액, pH 3~11의 조건에서 24시간 동안 흡착실험을 진행하였다.

최적으로 선정된 바이오차의 최적 주입량을 확인하기 위하여 pH 7에서 30 ppm MB에 바이오차의 양

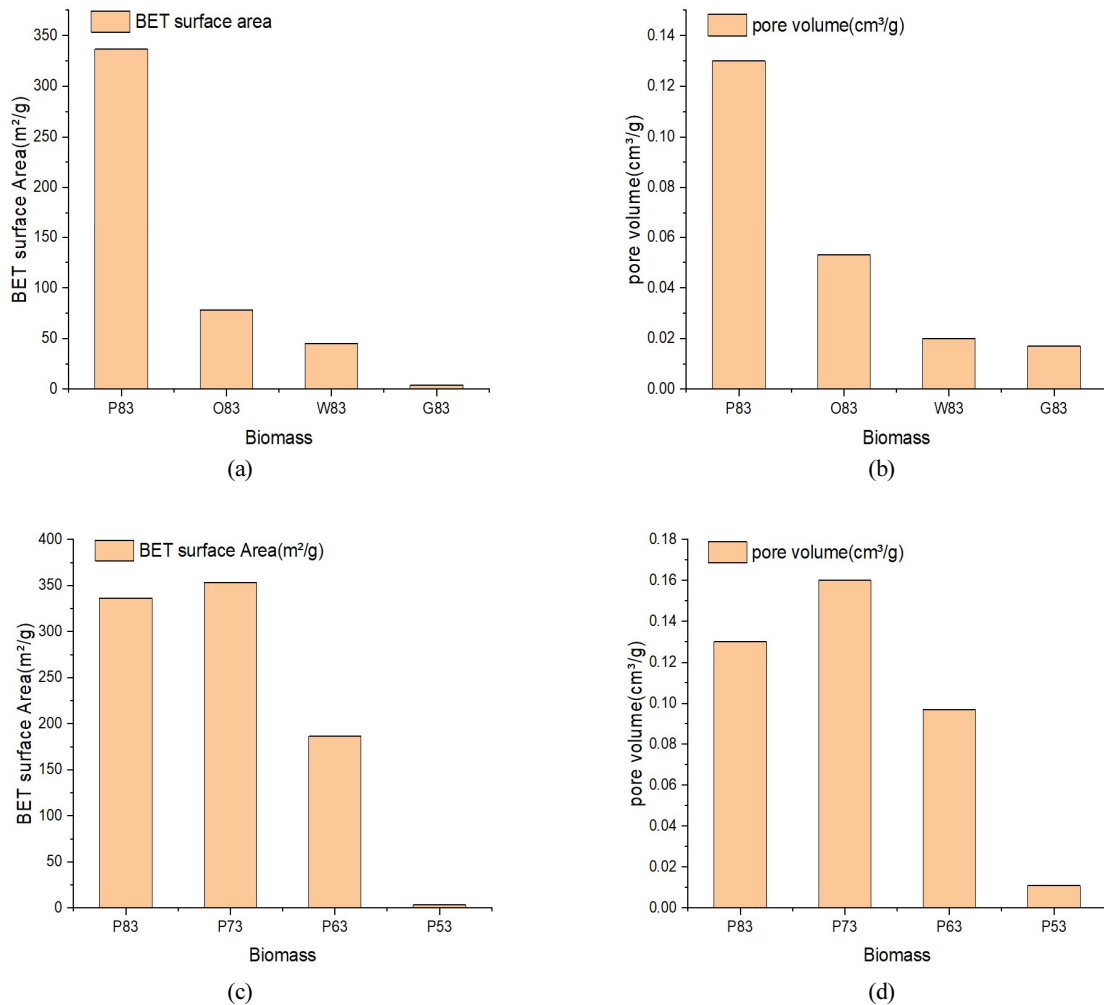


Fig. 2. The BET surface area(a), (c) and Pore volume (b), (d) of biochar prepared at different pyrolysis conditions using four different biomass.

3.3. 최적 흡착 pH 선정

Fig. 3은 pH별 플라타너스 기반 바이오차에 의한 MB 흡착결과이다. pH 3-11 범위에서 MB 제거효율 (온도 25°C, 초기농도 30 mg/L, 흡착제 0.5 g/L, 24 hr)은 pH가 커질수록 증가하였다(Fig. 3). pH 3-4에서 제거효율은 32.3~41.5%로 상대적으로 낮았다. 이는 pH가 감소함에 따라 바이오차 흡착제 표면이 보다 양하전을 띄게 되어 양이온성 색도물질인 MB와의 정전기적인 반발력에 의해 흡착친화성이 감소하여 나타난 현상으로 여겨진다. pH 5-11에서는 pH 3-4에 비해 더 높은 54.9%~66.8% 제거효율을 보였다. 반응용액의 pH가 점차 높아지게 되면 바이오차 입

자 표면은 점차 음전하의 분율이 증가하게 되어 양이온성 MB와의 정전기적 인력으로 흡착능이 증가하는 것으로 여겨진다. pH 변화에 따른 MB 흡착 연구를 실시한 선행논문에서도 바이오차는 pH가 낮을 때보다 높을 경우 MB에 흡착능력이 우수한 것으로 보고되어 있으며¹²⁾ 본 연구에서 얻어진 플라타너스 기반 바이오차에 의한 양이온성 색도물질인 MB의 pH-edge 흡착실험 결과는 타 연구와 같은 경향을 나타내었다. 그리고 본 연구에서 최적 pH는 방류수 수질기준에 적합할 수 있도록 pH를 7로 선정하였다.

3.4. 바이오차 최적주입량 선정

가장 효율적인 플라타너스 기반 바이오차 주입량을 결정하기 위하여, 30 ppm의 MB가 함유된 각 반응용액 1 L당 0.05 g, 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g, 1.0 g, 1.5 g, 2.0 g, 3.0 g을 주입하고 pH 7 조건에서 24시간 동안 흡착실험을 진행하였다. Fig. 4에 나타난 것과 같이 바이오차 주입량 0.5 g/L부터 MB 99%이상이 제거되었는데, 이는 흡착제의 양이 증가할수록 흡착할 수 있는 비표면적이 증가하기 때문인 것으로 판단되었다. 본 실험 조건에서는 0.5 g/L 이상에서는 MB 제거율이 모두 100%에 도달하여 이후 모든 실험에서는 최적 주입량을 0.5 g/L로 하였다.

3.5. 흡착반응속도

흡착반응의 속도론적인 해석을 위해 흡착실험 결과를 두 가지 속도모델식인 pseudo-first-order (PFO) 및 pseudo-second-order(PSO) model식에 대입하여 비교한 후 적절히 묘사되는 반응식을 선정하였다^{9,10}. PFO model 식은 다음과 같다.

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

여기서, $k_1(\text{min}^{-1})$ 은 PFO의 반응속도 상수를 의미한다. 그리고 q_e 와 q_t 는 각각 평형시간 및 반응경과 시간 t 에서 흡착제 단위 g당 흡착된 MB의 양(mg/g)이다. PSO model 식은 다음과 같다.

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

여기서, $k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ 는 PSO의 반응속도 상수를 의미한다.

Fig. 5에 나타난 것과 같이 반응이 시작된 뒤 800분까지 흡착량이 증가하며 흡착평형에 도달하였다. Table 1에는 두 흡착속도 모델식을 실험결과와 묘사하여 얻어진 결정계수(R^2) 값을 제시하였다. 두 반응속도식의 결정계수 값은 아주 유사하여 바이오차에 의한 MB의 흡착반응은 한 개의 특정 반응속도식으로 명확히 구분짓는 것은 어려웠다¹⁰.

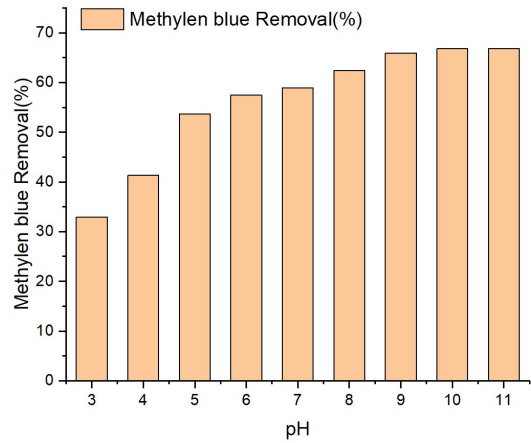


Fig. 3. pH-edge adsorption results.

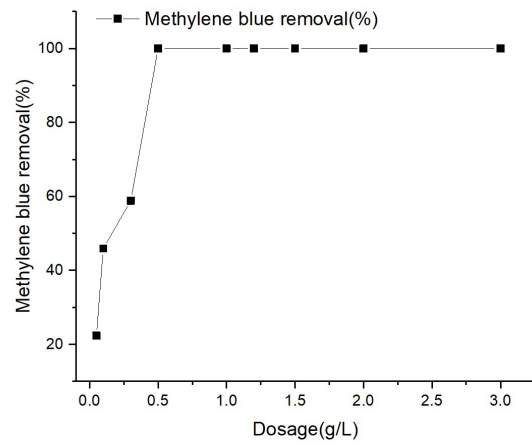


Fig. 4. Removal of MB at different dosage of biochar (pH 7, 30 ppm MB).

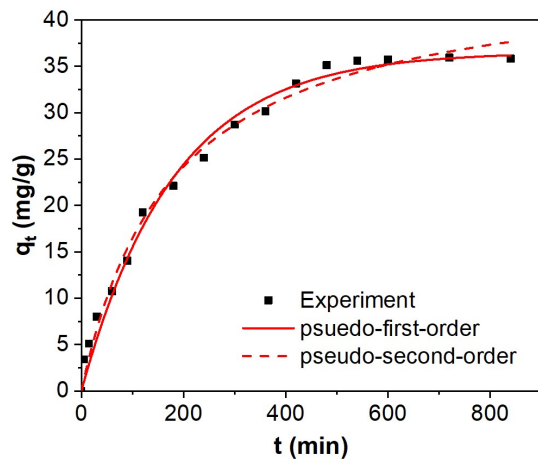


Fig. 5. Adsorption kinetics and model prediction for the adsorption of 20 ppm MB by biochar (dosage of biochar: 0.5 g/L, pH 7, 25°C).

Table 1. Kinetic Parameters for the Removal of MB by Biochar

Dye	$q_{e,exp}$ (mg/g)	pseudo-first-order			pseudo-second-order		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R ²	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg · min)	R ²
MB	35.94	36.54	0.006	0.990	45.54	0.00013	0.991

3.6. 등온흡착실험

등온흡착성능 평가를 위해 플라타너스 기반 바이오차의 주입농도는 0.5 g/L, MB의 초기 농도를 5~100 mg/L로 조절하여 pH 7, 25°C 조건에서 흡착 실험을 진행하였다. 평형상태에서의 흡착결과를 Langmuir, Freundlich 그리고 D-R model 반응식에 대입하여 모사하였고 이러한 결과를 통하여 흡착제와 흡착질 사이의 반응기작을 파악하였다. Langmuir model은 균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제 표면에서 흡착질 간의 상호작용 없이 단분자층으로 흡착이 이루어진다고 가정한 식으로 다음과 같이 표현한다¹³⁾.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (식 3)$$

여기서, q_{max} (mg/g)는 흡착제 단위질량당 흡착된 최대 흡착질의 양이고 K_L (L/mg)은 흡착속도와 관련된 Langmuir 상수이다.

Freundlich model은 불균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제 표면에 다분자층으로 흡착이 형성된다는 것을 고려한 경험적인 식으로 다음과 같이 표현한다¹³⁾.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (식 4)$$

여기서, K_F (mg/g)(L/mg)^{1/n}는 흡착용량과 관련있는 Freundlich 상수이고 n 은 흡착강도와 관련된 상수이다. D-R model은 흡착제의 불균일한 표면에 Gaussian 에너지의 분포와 함께 나타낸 반 경험식으로 다음과 같이 표현한다.

$$q_e = q_D e^{-K_D \epsilon^2} \quad (식 5)$$

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (식 6)$$

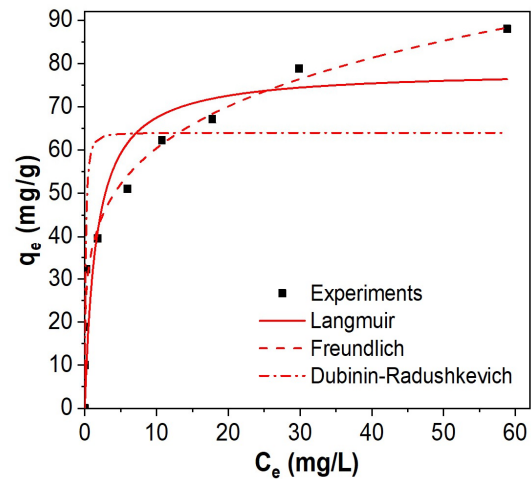


Fig. 6. Adsorption isotherms and model prediction for the adsorption of MB by biochar (C_0 of MB: 5~100 mg/L pH 7, dosage of biochar 0.5 g/L, 25°C, 24 hr).

여기서, q_D (mg/g)는 이론포화흡착용량이며 K_{DR} (mol²/J²)은 흡착질 1몰 당 평균 흡착 자유에너지이다. R과 T는 이상기체 상수 (8.314 J/mol · K), 절대온도 (K)를 나타낸다. 그리고 흡착에너지 E (kJ/mol)는 8 kJ/mol을 기준으로 그 이하이면 물리적 흡착 그리고 그 이상이면 화학적 흡착 구별에 사용되는데 다음 식으로 계산한다¹⁴⁾.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (식 7)$$

Fig. 6은 등온흡착 실험결과를 Langmuir, Freundlich, 그리고 D-R 모델에 적용하여 모사한 그래프이다. Table 2에 제시된 각 모델식의 결정계수(R²)를 비교한 결과, 등온흡착 실험결과를 Freundlich 모델에 의해 더 잘 모사되는 것으로 나타났다. 즉 플라타너스 기반 바이오차에 의한 MB 염료의 흡착은 화학흡착 보다는 물리흡착의 형태로 이루어진다는 것을 의미

Table 2. Langmuir, Freundlich, and Dubinin-Radushkevich Adsorption Isotherm Parameters for MB

Dye	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_{\max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	n	R^2	q_p (mg/g)	K_{DR} (mol ² /J ²)	R^2
MB	78.47	0.614	0.839	36.97	4.68	0.988	63.99	0.0209	0.784

한다. Langmuir 모델식을 이용하여 구한 q_{\max} 값은 78.47 mg/g으로 나타났다. 이는 바이오차를 이용한 타 연구자들의 선행 연구에서 나타난 활성탄 71.42 mg/g, 대두줄기 30.3 mg/g, 쌀겨 4.76 mg/g에 비해 더 큰 값을 나타냈고, K_L 경우 1.7586으로 활성탄 0.93, 대두줄기 0.16, 쌀겨 0.5로 조사되었다. 이러한 것을 토대로 할 때, 본 연구에서 제조한 플라타너스 기반 바이오차는 비교우위의 흡착능력이 있음을 알 수 있다⁸⁾. 또한 D-R 모델식을 이용하여 구한 흡착에너지 (E) (kJ/mol)는 물리적 흡착과 화학적 흡착을 판별하는데 사용되는데, 계산 결과 MB의 흡착에너지(E) 값은 4.891 kJ/mol로 기준 값인 8 kJ/mol 보다 작았다. 이는 바이오차와 MB 염료 사이에 van der Waals와 같은 약한 결합이 존재하는 물리흡착임을 의미하며¹⁵⁾, 결과적으로 플라타너스 기반 바이오차 흡착제의 비표면적의 증가가 MB 흡착량의 증가로 이어지는 것으로 판단된다.

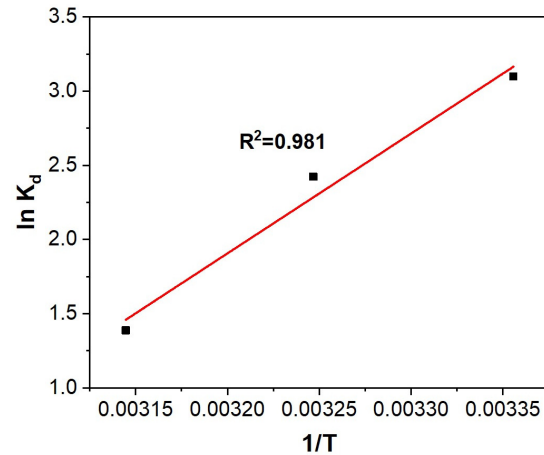
3.7. 반응온도 변화별 흡착경향

염료 흡착에 대한 온도의 영향을 평가하기 위해 온도를 25°C, 35°C, 45°C로 변화시켜 흡착 실험을 진행하였다. 열역학적 해석을 위해 온도변화에 따른 흡착량 변화를 이용하여 엔탈피 변화(ΔH), 엔트로피 변화(ΔS) 그리고 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG)를 계산하였고 이를 통해 흡착 메커니즘을 파악하였으며, Gibbs 자유에너지 변화는 다음 식으로 구할 수 있다¹¹⁾.

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{식 } 8)$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{식 } 9)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{식 } 10)$$

Fig. 7. Plots of $\ln K_d$ against $1/T$ for adsorption of MB.

K_d 는 분배계수이고 R은 이상기체상수 (8.314 J/mol · K), T는 절대온도 (K)이다. ΔG (kJ/mol)은 반응에서의 Gibbs 자유에너지 변화, ΔS (J/mol · K)는 엔트로피 변화 그리고 ΔH (kJ/mol)은 엔탈피 변화를 나타낸다. 온도변화에 따른 흡착실험을 통해 계산한 Gibbs 자유 에너지 변화(ΔG), 엔트로피 변화(ΔS), 엔탈피 변화(ΔH)를 Fig. 7에 나타내었다. ΔG 는 모두 음의 값을 나타내어 흡착이 자발적으로 일어남을 알 수 있었다. 흡착온도가 높아질수록 두 염료 모두 ΔG 의 값이 커지는 경향을 나타냈는데, 온도가 올라갈수록 흡착 반응의 자발성이 작아지는 것을 알 수 있다. 일반적으로 ΔG 값이 -20과 0 kJ/mol 사이일 때 물리적 흡착 반응이 일어나고, -80과 -400 kJ/mol 사이일 때 화학적 흡착이 일어난다고 알려져 있다. Table 3의 ΔG 값을 보면 -3.67 ~ -7.68 kJ/mol로 -20과 0 kJ/mol 범위 내에 있어 물리적 흡착반응이 일어난다는 것을 알 수 있다¹⁶⁾. 이 결과는 등온흡착실험에서 얻어진 결과와도 일치한다. ΔH 값은 모두 음의 값을 나타내었다. 이것은 플라타너스 기반 바이오차의 염료 흡착은 발열반응으로 진행되어 반응온도가 올라감에 따라 흡

Table 3. Thermodynamic Parameters for Adsorption of MB by Biochar

Dye	T (K)	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)	R^2
MB	298	-7.68	-67.19	-199.162	0.981
	308	-6.21			
	318	-3.67			

착성능이 떨어짐을 의미한다. ΔS 는 무질서도를 나타내는 값으로 ΔS 이 0보다 작은 것으로 보아 흡착제에 흡착질이 흡착됨으로서 무질서도가 감소한다는 것을 나타낸다¹⁷⁾. 이와 같은 결과는 앞선 등온흡착 결과와 같은 경향으로 본 연구에서 얻어진 플라타너스 기반 바이오차에 의한 MB 제거는 물리흡착에 의한 것을 확인해주는 것이다.

4. 결론

폐목재, 플라타너스, 은행나무, 참나무의 4가지 다른 바이오매스를 사용하여 최적 열분해 조건을 결정하기 위해 온도 500~800°C 및 시간 2~3시간의 조건에서 열분해 실험을 진행한 결과 700°C에서 3시간 동안 열분해한 바이오차의 비표면적이 가장 큰 것을 알 수 있었다. 그리고 제조한 모든 바이오차를 이용하여 MB에 대한 비교 흡착실험을 진행한 결과, 플라타너스 700°C 3시간 조건에서 제조된 바이오차가 가장 큰 흡착능을 보였고 또한 비표면적 353.17 m²/g, 전체 기공부피 0.16 cm³/g으로 가장 큰 값을 나타내어 최적의 바이오매스임을 알 수 있었다. 플라타너스 기반 바이오차의 MB에 대한 흡착은 반응이 시작된 후 500분까지 흡착량이 급격히 증가하였고, 800분에 흡착평형에 도달하였다. 속도론적인 해석을 위해 Pseudo-first-order(PFO)와 Pseudo-second-order(PSO) 모델을 적용하여 평가한 결과 두 모델의 결정계수(R^2) 값은 매우 유사하여 특정한 반응차수를 결정하기는 어려웠다. 다만 실험으로 구한 흡착 평형 농도인 $q_{e,exp}$ 와 모델식을 이용하여 구한 $q_{e,cal}$ 을 비교하였을 때에는 PSO 모델식으로 구한 값이 더 비슷하였다. 등온흡착 실험 결과는 Langmuir보다는 Freundlich 모델에 의해 더 잘 묘사되는 것으로 나타났다. 이는 MB 염료 흡착이 화학적 흡착보다는 물리적 흡착으로 이루어진다는 것

을 제시한다. Langmuir 모델식을 이용하여 구한 q_{max} 값은 78.47 mg/g으로 나타났으며, 물리적 흡착과 화학적 흡착 구별에 사용되는 D-R 모델식을 이용하여 구한 흡착에너지(E) (kJ/mol)은 4.891 kJ/mol로 기준 값인 8 kJ/mol 보다 적었다. 이는 플라타너스 기반 바이오차와 MB염료 사이에 van der Waals와 같은 약한 결합이 존재하는 물리흡착임을 알 수 있었다. 이를 뒷받침하기 위해 온도변화에 따른 흡착실험을 통해 계산한 Gibbs 자유 에너지 변화(ΔG), 엔트로피 변화(ΔS), 엔탈피 변화(ΔH) 값도 물리적 흡착반응이 일어난다는 것을 제시하였다. 이러한 결과들을 종합적으로 고려할 때 본 연구에서 제조한 플라타너스 기반 바이오차의 MB 흡착은 물리흡착으로 이루어지며 흡착제의 비표면적 증가가 흡착능력과 상관관계가 있음을 알 수 있었다. 다른 종류의 바이오매스를 사용하여 제조한 바이오차와 비교시에도 플라타너스 기반 바이오차는 비교 우위의 흡착능을 보였다. 마지막으로 본 연구 결과, 가로수 및 전국 지자체에서 가지치기 후 남는 전정부산물 중 가장 많이 수거되는 플라타너스를 이용한 바이오차 흡착제는 폐기되는 전정부산물을 재활용하여 수중염색물질 제거에 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있고, 상업용으로 사용되는 흡착제인 활성탄에 비해서도 흡착성능이 높은 것으로 나타났으며 제조과정도 매우 간단하여, 추후 한탄강 수계 등 색도 개선이 필요한 분야에 이들이 매우 유용하게 적용할 수 있을 것으로 기대한다.

사 사

이 논문은 과학기술정보통신부의 재원으로 한국연구재단(과제번호NRF-2021R1F1A1046647)의 일부 지원을 받아 수행되었으며, 일부 2021년도 광운대학교 우수연구자 지원 사업에 의해 연구되었음

References

1. The Munhwa Ilbo, Gyeonggi Provincial Government installs color measuring instruments to improve water quality in the Hantan River and monitors pollutant emissions, <http://www.munhwa.com/news> (Accession date: February 23, 2022)
2. The Kyeongin Ilbo, The lamentation of Hantan River colored with dark red. The challenge of more than 15 years is improving color, <http://www.kyeongin.com/main> (Accession date: July 25, 2022)
3. The Kyeongin Ilbo, Gyeonggi Provincial Government continued efforts to improve the color of the Hantan River and to implement effective policies and projects, <http://www.kyeongin.com/main> (Accession date: July 31, 2022)
4. Korea Forest Service, Forest Service_Status of Street Tree Creation (as of 2019, by city and province), (2020). [https://www.data.go.kr/data/15068333/file Data.do](https://www.data.go.kr/data/15068333/file>Data.do)
5. Kim, D. S., "A study on the stabilization effect of soil contaminated with arsenic and heavy metals by different types of iron oxide-biochar (IOBC)", Ph.D. dissertation, Kwangwoon University. (2021).
6. Gil, T. H., Lee, W. H. and Ahn, J. H., "Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solution by Pumpkin-Seed Residue", *Journal of Korean Soc Environ Eng*, 42(1), pp. 10~18. (2020).
7. Oh, H. S. and Chang, J. S., "Comparison of Cation Anion Dye Removal Characteristics between Kelp-based Magnetic Biochar and Pine-based Magnetic Biochar", *Journal of Korean Soc Environ Eng*, 42(6), pp. 308~318. (2020).
8. Lee, G. B., Kim, H. J., Park, S. G. and Ok, Y. S., "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, pp. 291~296. (2016).
9. Simonin, J.-P., "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics", *Chemical Engineering Journal*, 300, pp. 254~263. (2016).
10. Ho, Y. S. and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34, pp. 451~465. (1999).
11. Tu, Y.-J., You, C.-F., Zhang, Z., Duan, Y., Fu, J. and Xu, D., "Strontium Removal in Seawater by Means of Composite Magnetic Nanoparticles Derived from Industrial Sludge", *Water*, 8, p. 357. (2016).
12. Pavan, F. A., Mazzocato, A. C. and Gushikem, Y., "Removal of methylene blue dye from aqueous solutions by adsorption using yellow passion fruit peel as adsorbent", *Bioresource Technology*, 99(8), pp. 3162~3165. (2008).
13. Yi, X., Xu, Z., Liu, Y., Guo, X., Ou, M. and Xu, X., "Highly efficient removal of uranium(vi) from wastewater by polyacrylic acid hydrogels", *RSC Advances*, 7, pp. 6278~6287. (2017).
14. Dada, A.O., "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk", *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3, pp. 38~45. (2012).
15. Zhong, Z., Yu, G., Mo, W., Zhang, C., Huang, H., Li, S., Gao, M., Lu, X., Zhang, B. and Zhu, H., "Enhanced phosphate sequestration by Fe(III) modified biochar derived from coconut shell", *RSC Advances*, 9, pp. 10425~10436. (2019).
16. Doğan, M., Alkan, M., Demirbaş, Ö., Özdemir, Y. and Özmetin, C., "Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutions", *Chemical Engineering Journal*, 124, pp. 89~101. (2006).
17. Singh, T. S. and Pant, K. K., "Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina", *Separation and Purification Technology*, 36, pp. 139~147. (2004).