

Research Article



CrossMark

Open Access

바이오차 비드를 이용한 수용액에서 Pb의 효율적인 처리효율 평가

박유진¹, 이재훈¹, 노준석¹, 최아영¹, 김신실¹, 이슬린¹, 박종환^{2**}, 서동철^{1*}

¹경상국립대학교 응용생명과학부(BK21 Four) & 농업생명과학연구원, ²동아대학교 생명자원산업학과

Evaluation of Efficient Pb Removal from Aqueous Solutions using Biochar Beads

Yu-Jin Park¹, Jae-Hoon Lee¹, Jun-Suk Rho¹, Ah-Young Choi¹, Sin-Sil Kim¹, Seul-Rin Lee¹, Jong-Hwan Park^{2**} and Dong-Cheol Seo^{1*} (¹Division of Applied Life Science(BK21 Four) & Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea, ²Department of Life Resources Industry, Dong-A University, Busan 49315, Korea)

Received: 13 March 2023/ Revised: 22 March 2023/ Accepted: 24 March 2023

Copyright © 2023 The Korean Society of Environmental Agriculture

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

ORCID

Yu-Jin Park

<https://orcid.org/0000-0001-8841-4504>

Jae-Hoon Lee

<https://orcid.org/0000-0002-5517-8987>

Jun-Suk Rho

<https://orcid.org/0000-0003-2100-5903>

Ah-Young Choi

<https://orcid.org/0000-0002-5811-2051>

Sin-Sil Kim

<https://orcid.org/0000-0003-2427-4164>

Seul-Rin Lee

<https://orcid.org/0000-0003-4674-1974>

Jong-Hwan Park

<https://orcid.org/0000-0001-7296-0439>

Dong-Cheol Seo

<https://orcid.org/0000-0001-8515-0670>

Abstract

The fine particulate structure of biochar limits its use as a heavy metal adsorbent, and makes separation of the biochar from the solution technically challenging, thereby reducing recovery of the heavy metals. To address this issue, this study prepared biochar beads under various mixing conditions and investigated their efficiency in removing Pb from aqueous solutions using adsorption models.

The biochar beads were produced by mixing alginate and biochar at different ratios: alginate bead (AB), 1% biochar + bead (1-BB), 2.5% biochar + bead (2.5-BB), and 5% biochar + bead (5-BB). The results revealed that the Freund-

lich isothermal adsorption pattern of the biochar beads to Pb was of the L-type. The highest Langmuir isothermal adsorption capacity (28.736 mg/g) was observed in the 2.5-BB treatment. The dominant mechanism among the kinetic adsorption characteristics of biochar beads for Pb was chemical adsorption. Additionally, the optimal pH range for Pb adsorption was found to be between 4 and 5.5. The highest Pb removal efficiency (97.9%) was achieved when 26.6 g/L of biochar beads were used. These findings suggest that biochar beads are an economical and highly efficient adsorbent that enables separation and recovery of fine biochar particles.

Key words: Adsorbent, Alginate, Biochar, Biochar bead, Pb removal

* Corresponding author: Dong-Cheol Seo
Phone: +82-55-772-1963; Fax: +82-55-772-1969;
E-mail: dcseo@gnu.ac.kr

* Co-Corresponding author: Jong-Hwan Park
Phone: +82-51-200-7512; Fax: +82-51-200-7505;
E-mail: zoqlspkr@dau.ac.kr

서론

배터리, 전기 도금, 염료 및 안료 등의 산업체로부터 배출되는 폐수 내 중금속은 인간에게 생물농축에 의해 급성 및 만성중독을 포함한 빈혈, 피부질환 및 간손상과 같은 각종 질병을 유발할 수 있다[1]. 특히 Pb는 폐기물 소각, 석탄연소[2] 및 금속 제련업[3] 등 배출원이 매우 다양하고, 낮은 생분해성으로 인해 환경과 생물체에 쉽게 축적될 수 있으며, 저농도에서도 생물들에게 Pb 중독 등의 치명적인 영향을 미친다[4]. Pb 등의 중금속을 제거하기 위해 물리화학적 공정(흡착, 이온 교환, 화학적 침전 및 막 여과), 전기화학적 공정(전기응집 및 전기부유) 및 고급 산화공정(광촉매) 등이 연구되어져 왔다[5]. 이 중 중금속 흡착 공정은 비용이 저렴하고, 현장 적용을 위한 공정이 간단하기 때문에 널리 사용되고 있다[6].

중금속 흡착제로 사용되는 것은 활성탄, 점토광물 및 해조류 등이 주로 사용되고 있으며, 경제성과 활용성 때문에 최근 탄소소재 중 바이오차의 활용연구가 연구자들에 의해 활발하게 진행되고 있다[7,8]. 일반적으로 바이오매스를 열분해하여 만든 바이오차는 넓은 비표면적, 다공성 구조 및 풍부한 관능기로 인해 환경 및 농업 분야의 중금속 제거가 탁월한 것으로 알려져 있다[9]. 목재 기반 바이오차의 경우 Pb 흡착량은 원료와 제조 공정에 따라 다소 차이가 있지만 평균적으로 13.1-43.3 mg/g 정도 범위이었다[10-12]. 하지만 바이오차는 이러한 장점에도 불구하고, 대부분 입자크기가 미세한 분말형태로 인해 수용액 중 중금속 흡착 후 중금속 분리나 흡착제 회수가 어려워 실제 중금속 처리공정으로 활용이 쉽지 않아 그 동안 환경분야 활용보다 농업에 주로 활용되어오고 있다[13].

이에 비산 문제가 있는 분말형태 바이오차를 펠릿 등으로 제형화하여 환경적 활용을 시도하는 연구가 일부 진행되고 있지만, 이 방법도 농경지 내 바이오차 투입 중 비산을 억제하는 용도로 주로 이용되고 있으며[14], 폐수처리 과정 중 바이오차 펠릿을 사용할 경우 물에 의한 분산으로 구조가 허물어지고 입자들이 분산되어 사용이 힘든 문제가 발생되고 있다.

탄소소재 기반의 바이오차와 같이 분말형태의 입자를 가교화하는 가교제로 alginate와 agarose 등이 광범위하게 사용되고 있다[15]. 특히 alginate 중합체는 guluronate기의 carboxylate기를 중합체 골격에 가교시켜 2가 양이온(Ca^{2+} , Mg^{2+})이 존재할 때 겔을 형성하고[16], carboxylate로 인한 풍부한 결합 부위와 같은 장점을 가지고 있기 때문에 가교성 외에도 자체 중금속 흡착능력을 보유하고 있어 가교제와 생물 흡착제로 동시에 활용할 수 있다[17]. Biswas 등[18] 및 Kuha 등[19]의 연구에 의하면 alginate 비드의 경우 Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} 와 같은 중금속 이온을 71% 이상 효과적으로 제거할 수 있다고

보고된 바 있으며, Pb 흡착량은 alginate 농도와 흡착 조건에 따라 차이가 있었으며 평균적으로 29.02-264 mg/g 범위였다[20-23]. 하지만 alginate는 우수한 가교능력과 흡착능력을 가지고 있으나 다른 흡착제들에 비해 상대적으로 고가로 경제성이 떨어지는 것으로 알려져 있다[24].

최근 들어 저비용 고효율 흡착제의 개발 연구가 진행되고 있으며, 특히 탄소 소재인 바이오차를 alginate 기반의 생물 흡착(bioadsorption)에 다양하게 적용하고 있다[9,25].

따라서 본 연구에서는 저비용 고효율 중금속 흡착제를 개발하기 위해 바이오매스 전소발전소에서 배출된 바이오차를 이용하여 바이오차 비드를 다양한 혼합조건으로 제조하고, 바이오차 비드를 이용하여 Pb 흡착 제거를 위한 등온흡착 모델, 동적흡착 모델 등을 적용하여 흡착경향과 최대 흡착량 등으로 바이오차 비드의 흡착특성을 규명하였고, 수계 내에서 활용성을 위한 pH별 및 투입량별 Pb 처리 효율을 각각 조사하였다.

재료 및 방법

공시 재료

본 연구에 사용된 바이오차는 한국남동발전(주) 영동예코발전본부의 우드펠릿 전소발전소에서 전기생산 후 발생하는 폐기물이며, 비드를 제조하기 위해 1.0 mm 체를 통과한 것을 사용하였다. 실험에 사용된 바이오차의 물리화학적 특성은 Table 1에서 보는 바와 같다.

바이오차 비드는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 2% sodium alginate와 0, 1, 2.5 및 5% biochar를 혼합한 용액을 1.47% $CaCl_2$ 용액에 일정한 속도로 떨어뜨려 직경이 약 3 mm인 원형의 비드를 제조하였으며, alginate에 바이오차가 0, 1, 2.5 및 5% 함유된 비드를 각각 AB(alginate bead; Control), 1-BB(1% 바이오차 비드), 2.5-BB(2.5% 바이오차 비드) 및 5-BB(5% 바이오차 비드)로 명명하였다. $CaCl_2$ 용액은 magnetic bar로 교반하고 있었으며, Sodium alginate와 바이오차 혼합 용액은 peristaltic pump(EYELA MP-2000, Japan)에 의해 Silicone Tubing(직경 4.5 mm)을 통과하여 $CaCl_2$ 용액에 떨어지도록 하였다. 제조된 바이오차 비드는 $CaCl_2$ 용액에서 4시간의 경화 시간(hardening time)을 가진 후 증류수로 수차례 세척하여 흡착 실험에 사용하였으며, 제조된 비드는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 검정색의 구형이었다.

바이오차와 바이오차 비드 및 alginate 비드의 작용기는 Fig. 3에 제시된 바와 같다. Fig. 3에 나타난 FTIR 결과에서 대략 3430 cm^{-1} 부근에서 O-H stretching에 해당하는 peak이 나타났다[26]. 2920 cm^{-1} 및 2848 cm^{-1} 부근에서 C-H에 해당하는 peak이 나타났는데, 이는 지방족 사슬에서 비대칭

Table 1. Physicochemical properties of biochar

	pH	EC	C	H	O	N	H/C	O/C	P	Na	K	Ca	Mg
	(1:10)	(dS m^{-1})	------(wt %)				------(%)						
Biochar	9.49	0.18	66.5	1.1	16.49	0.51	0.197	0.186	0.002	0.28	0.38	0.98	0.29

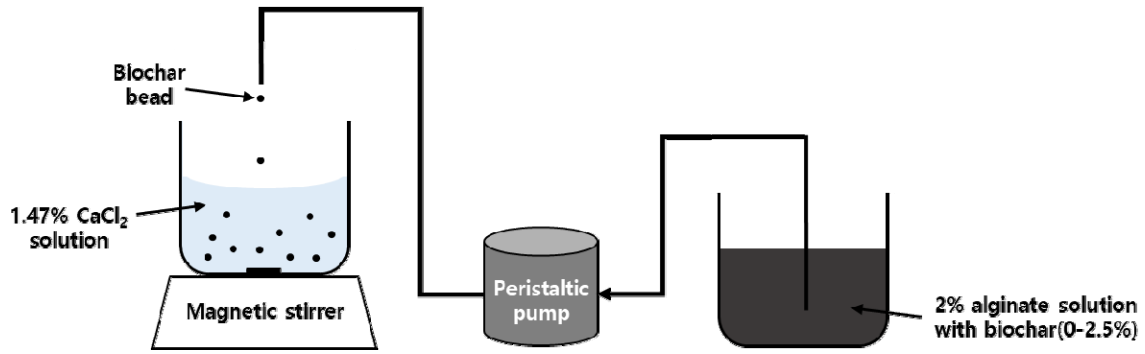


Fig. 1. Simple schematic diagram of biochar bead preparation.

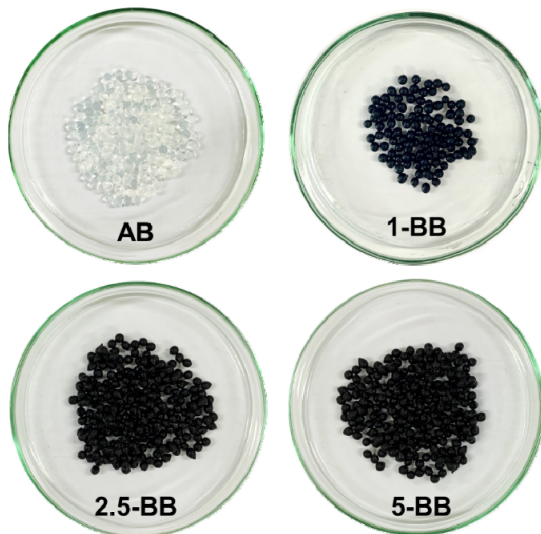


Fig. 2. Biochar bead used at different biochar levels in this study.

및 대칭 stretching을 말한다[26]. Alginate 비드와 바이오차 비드의 1025 cm^{-1} peak은 C-O-C (stretching) vibrations이며, 특히 alginate 비드에서 두드러지게 나타났다[26]. 788 cm^{-1} 부근의 peak인 C=C aromatic rings[27]은 바이오차와 바이오차 비드에서만 나타난 것을 보아 바이오차에서 비롯된 관능기라고 볼 수 있다. 이외에도 C=O, C-H와 같은 다양한 작용기들이 존재하고 있음을 확인하였다.

실험방법

바이오차 비드의 Pb 흡착효율을 조사하기 위한 등온흡착실험은 제조조건별 바이오차 비드와 PbCl₂를 사용하여 수행하였다. 사용한 Pb 용액의 농도는 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80, 160, 320, 640, 960 및 1280 mg/L로 제조하여 사용하였다. 삼각플라스크에 동일한 입경을 가진 바이오차 비드를 일정량 투입한 후 각 Pb 용액을 각각 50 mL씩 주입하고 shaking incubator에서 25°C, 175 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 등온흡착실험 결과는 바이오차 비드의 단위 g당 흡착된 Pb의

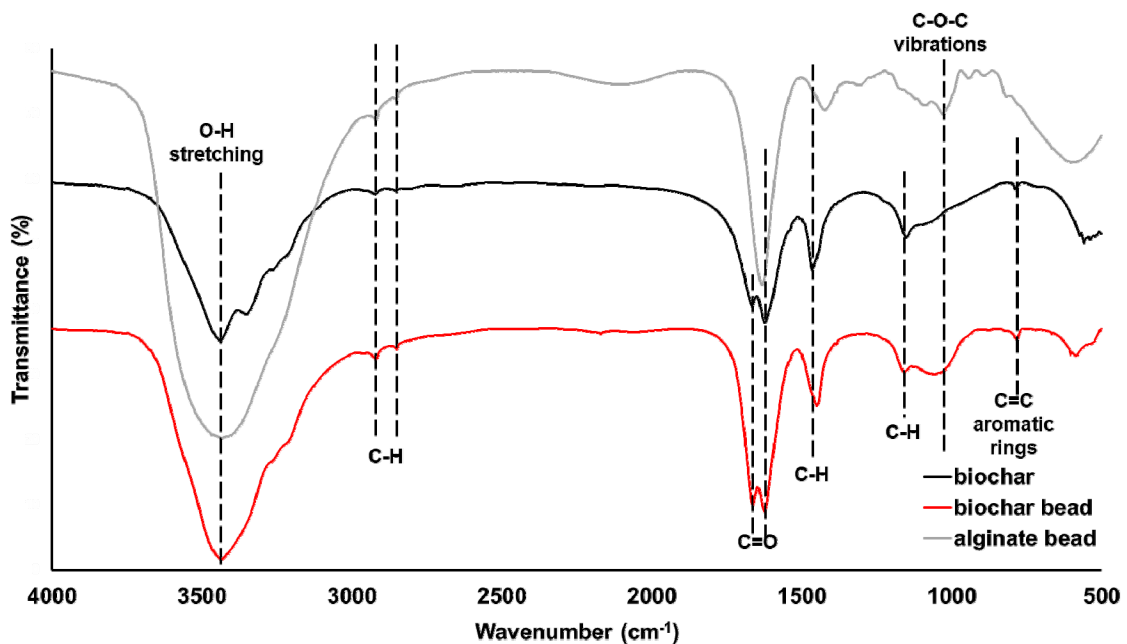


Fig. 3. FTIR spectrum of biochar, biochar bead and alginate bead.

양과 평형상태의 용액 중 남아있는 Pb의 농도를 구하여 2가지 등온흡착 모델식(Langmuir, Freundlich)에 흡착실험 데이터를 적용하였다[4]. 이때 Langmuir(Eq. 1)[8,28] 및 Freundlich(Eq. 2)[8,28] 모델식은 다음 식 Eq. 1 및 Eq. 2와 같다.

$$q = \frac{abCe}{1 + bCe} \tag{Eq. 1}$$

q : 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)
 a : 최대 흡착능
 b : 흡착결합력
 C_e : 평형상태에서 용액 중 남아있는 오염물질농도(mg/L)

$$q = KCe^{1/n} \tag{Eq. 2}$$

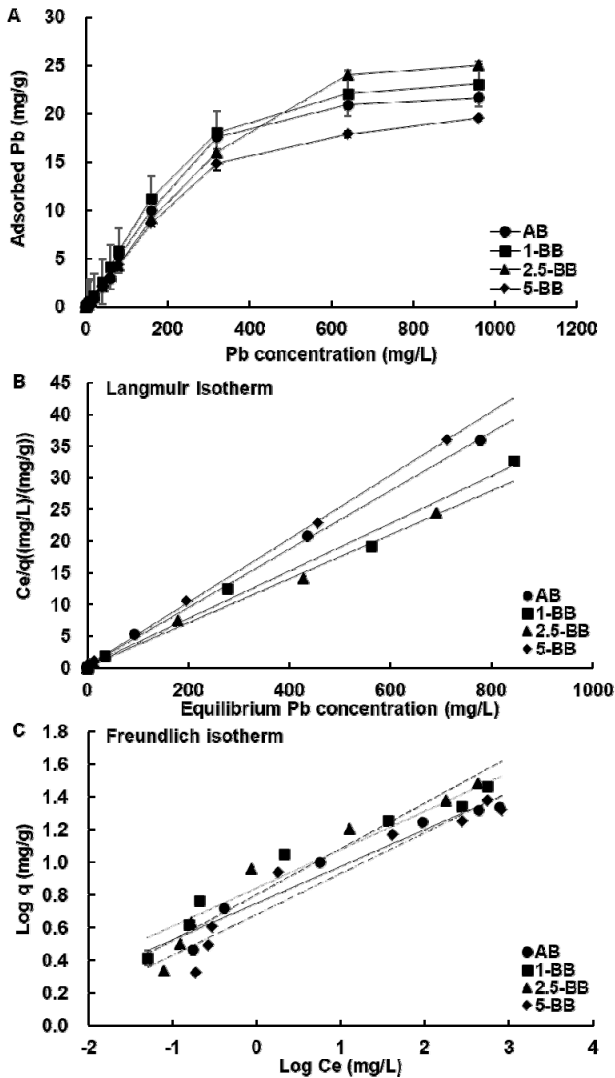


Fig. 4. Adsorption isotherm of Pb by AB(alginate bead), 1-BB(1% biochar + bead), 2.5-BB(2.5% biochar + bead) and 5-BB(5% biochar + bead).

q : 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)
 C_e : 평형상태에서 용액 중 남아있는 오염물질농도(mg/L)
 K : 오염물질의 흡착능력
 $1/n$: 오염물질의 흡착강도

등온흡착 결과를 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식에 적용하여 Langmuir 등온흡착식으로부터 최대 흡착능(a)과 결합세기(b)를 구하였고, Freundlich 등온흡착식으로부터 흡착능(K)과 흡착 강도($1/n$)를 구하였다(Fig. 4B-C 및 Table 2). 바이오차 비드의 Pb에 대한 동적흡착실험은 2.5-BB 처리구와 320 mg/L인 Pb 용액을 사용하여 수행하였다. 제조된 2.5-BB 처리구 일정량과 320 mg/L인 Pb 용액 50 mL를 삼각 플라스크에 투입한 뒤 상기 교반 방법과 동일하게 교반하였으며, 교반 후 0.5, 1, 2, 4, 8, 12 및 24시간에 시료를 채취하였다. 동적흡착실험 결과는 유사일차반응식(Pseudo-first order)과 유사이차반응식(Pseudo-second order)에 흡착실험 데이터를 적용시켰다. 이때 Pseudo-first order(Eq. 3) 및 Pseudo-second order(Eq. 4) 모델식은 다음과 같이 표현할 수 있다 [29].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{Eq. 3}$$

q_e, q_t : 평형상태와 t 시간에서 흡착된 Pb의 양(mg/g)
 k_1 : Pseudo-first order 반응속도상수(1/h)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \tag{Eq. 4}$$

Table 2. Determination of the parameters of the Langmuir and Freundlich model of Pb adsorption by AB, 1-BB, 2.5-BB and 5-BB

	Langmuir adsorption isotherm		
	$a^1)$	$b^2)$	Equation ($y=ax+b$)
AB	21.692	0.147	$y=0.0461x+0.3134(R^2=0.9992)$
1-BB	26.667	0.137	$y=0.0375x+0.2745(R^2=0.9914)$
2.5-BB	28.736	0.243	$y=0.0348x+0.1435(R^2=0.9964)$
5-BB	19.920	0.207	$y=0.0502x+0.2425(R^2=0.9996)$
Freundlich adsorption isotherm			
	$K^3)$	$1/n^4)$	Equation ($y=ax+b$)
AB	5.618	0.224	$y=0.2241x+0.7496(R^2=0.9536)$
1-BB	6.990	0.235	$y=0.2348x+0.8445(R^2=0.9488)$
2.5-BB	6.375	0.279	$y=0.2793x+0.8045(R^2=0.9381)$
5-BB	4.811	0.249	$y=0.249x+0.6822(R^2=0.9219)$

$a^1)$: maximum adsorption capacity, $b^2)$: adsorption binding force, $K^3)$: Freundlich constant related to pollutant adsorption capacity, $1/n^4)$: Freundlich constant related to adsorption strength.

q_e, q_t : 평형상태와 t 시간에서 흡착된 Pb의 양(mg/g)
 k_2 : Pseudo-second order 반응속도상수(g/mg/h)

pH별 Pb의 흡착 실험은 2.5-BB 처리구와 320 mg/L인 pH별 Pb 용액을 사용하여 수행하였다. 320 mg/L인 Pb 용액의 pH를 각각 3, 4, 4.5, 5 및 5.5로 조절하였으며, 삼각플라스크에 2.5-BB 처리구를 일정량 투입한 후 pH별 Pb 용액을 각각 50 mL씩 주입하였다. Shaking incubator에서 20°C, 175 rpm으로 24시간 동안 교반하였고, pH별 흡착 결과는 흡착제 단위 g당 흡착된 오염물질의 양(mg/g)으로 나타내었다.

바이오차 비드의 투입량에 따른 Pb 흡착 특성을 확인하기 위하여 2.5-BB 처리구와 320 mg/L인 Pb 용액을 사용하여 수행하였다. 2.5-BB 처리구를 각각 2.6, 12.8 및 26.6 g/L씩 삼각플라스크에 투입하고 320 mg/L인 Pb 용액을 50 mL씩 삼각플라스크에 주입한 후 Pb 제거효율을 평가하였으며, 실험 방법은 상기 pH별 실험과 동일하게 하였다.

분석 방법

시료의 pH는 시료와 증류수를 1:10 (W/V)로 혼합하고 30분간 교반한 뒤 pH meter(Orion 2 star, Thermo, Singapore)로 측정하였고, EC는 pH를 측정한 용액을 filter paper (No. 6, Advantec, Japan)로 여과하여 EC meter(COM-100, HM digital, USA)로 측정하였다. C, H, O 및 N의 함량은 원소분석기(LECO TruSpec CHN, USA)로 분석하였고, 무기성분과 중금속 함량은 ICP-OES(ICAP PRO×DUO, Thermo Scientific, USA)로 분석하였다. 시료의 FTIR(FT-IR Spectrum two, PerkinElmer, USA) 분석을 통해 작용기를 확인하고자 하였다.

통계처리

모든 실험은 3반복으로 수행되었으며, 각 결과에 대한 통계 분석은 Excel 프로그램의 ANOVA procedure를 사용하였다. 처리구간 유의성은 5% 이내($p=0.05$)의 범위에서 분석하였다.

결과 및 고찰

바이오차 비드의 등온흡착특성

Pb 용액을 농도별로 주입하여 흡착 실험한 후 용액 중 남아있는 Pb의 농도를 측정한 결과는 Fig. 4A에 나타내었다. 바이오차 비드에 의한 Pb 흡착량은 Pb 용액의 농도가 증가함에 따라 증가하다가 Pb 용액의 농도가 320 mg/L 이후부터는 점차 증가율이 감소하여 평형에 도달하는 경향을 보였다.

Freundlich 등온흡착식에서 흡착강도($1/n$)를 나타내는 값이 $0.1 < 1/n < 0.5$ 범위에 있다면 흡착이 잘 일어나고, 또한 흡착강도($1/n$) 값이 $>1, 1, <1$ 인 경우에 각각 S형, C형 및 L형의 등온흡착특성을 갖는 것으로 알려져 있다[28]. 본 연구 결과에서 흡착강도($1/n$)는 0.224-0.249로 흡착이 잘 일어나며, L형의 등온흡착특성을 가진다. L형의 등온흡착특성은 흡

착 부위에 대해 용매와 흡착질 간 경쟁이 강하지 않으며 흡착질이 흡착제 표면에 단층으로 흡착하는 경우를 말한다[8,28]. Freundlich 등온흡착 모델에서 흡착능(K)은 1-BB (6.990) > 2.5-BB (6.375) > AB (5.618) > 5-BB (4.811) 순으로 높았다.

바이오차 비드의 혼합비율별 Langmuir 등온흡착 모델에서 최대 흡착능(a)은 2.5-BB (28.736 mg/g) > 1-BB(26.667 mg/g) >> AB(21.692 mg/g) > 5-BB (19.920 mg/g) 순으로 높았다. 5-BB 처리구의 최대 흡착능(a)은 다른 혼합비율과 단순 alginate 비드보다도 낮았는데, 이는 다량의 바이오차가 투입되면 바이오차 비드의 표면에 존재하는 흡착 부위가 겹치거나 응집되어 Pb가 흡착될 수 있는 총 흡착 표면적이 감소되어 일어난 현상으로 판단되며[25,30], Boahen 등[25]과 Wang 등[9]의 연구에서도 본 연구결과와 유사한 결과를 보고하였다.

바이오차 비드의 Pb흡착량(19.9-28.7 mg/g)은 전반적으로 목재 기반 바이오차(13.1-43.3 mg/g)의 범위 내에 존재할 정도로 우수한 Pb 흡착능력을 보였다[10-12].

Langmuir 등온흡착 모델에서 결합세기(b)값은 흡착 친화도를 의미하며, 이 값이 클수록 흡착 친화도가 큰 것이다[8]. 2.5-BB 처리구의 결합세기(b)값이 0.243으로 가장 높기 때문에 Pb에 대한 흡착 친화도가 높다는 것을 알 수 있다. Langmuir와 Freundlich 등온흡착식에 적용했을 때의 R^2 값을 비교한 결과, 모두 0.9219-0.9996 정도로 고도의 유의성이 있음을 확인하였다.

바이오차 비드의 동적흡착특성

바이오차 비드에 의한 Pb의 동적흡착특성을 알아보기 위해 바이오차 비드 중 가장 흡착능(a)이 높았던 2.5-BB 처리구 조건하에서 동적흡착실험을 수행하였다. 반응시간에 따른 2.5-BB 처리구의 Pb 흡착량이 반응시간 8시간까지 급격히 증가하였으며, 8시간 이후부터는 큰 차이 없이 평형상태에 도달하는 것을 알 수 있었다(Fig. 5A). 반응시간 초기에 빠른 흡착을 보이는 경향은 바이오차 비드의 표면에 Pb가 흡착할 수 있는 활성자리가 많이 존재하기 때문이며, 반응시간 후기에 흡착이 평형에 도달하는 경향은 바이오차 비드의 활성자리가 포화되어 가는 것으로 판단된다[29]. 바이오차 비드에 대한 Pb의 동적흡착실험 결과를 Pseudo-first 및 Pseudo-second order 반응식에 적용하였으며, 두 반응식의 흡착 상수인 k_1 및 k_2 , 각 반응식으로부터 계산된 q_e 값을 구하였다(Fig. 5B-C 및 Table 3). 본 연구결과에서 2.5-BB 처리구의 Pb 동적흡착에 대해 유사일차반응식과 유사이차반응식에 적용했을 때의 R^2 값을 비교한 결과, 유사이차반응식($R^2=0.998$)이 유사일차반응식($R^2=0.894$)에 비해 더 높은 상관계수를 보였다. 이를 통해 바이오차 비드에 대한 Pb의 흡착은 화학적 흡착이 물리적 흡착보다 우세한 것으로 판단되었다[29,32].

pH에 따른 Pb 흡착 특성

Pb 용액의 초기 pH에 따른 2.5-BB 처리구에 의한 Pb 흡착량을 Fig. 6에 나타내었다. Pb 용액의 pH가 3에서 5.5로 증가함에 따라 12.82 mg/g에서 16.66 mg/g으로 증가하는

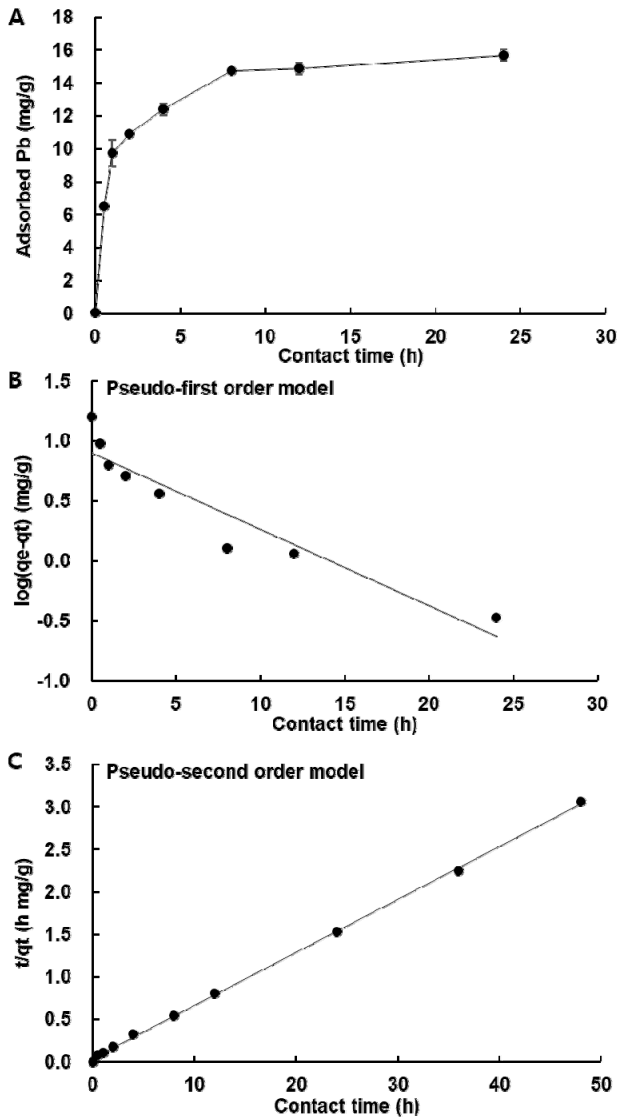


Fig. 5. Adsorption kinetic data of Pb by 2.5-BB.

경향을 보였다. pH 4-5.5에서는 Pb 흡착량이 16.44-16.76 mg/g으로 유사하였으며, pH 5에서 가장 높은 흡착량(16.76 mg/g)을 보였다. Wang 등[9]과 Shin 등[33]의 연구 결과에서도 생물 흡착제로 중금속과 같은 양이온을 흡착할 경우, pH가 감소할수록 중금속 이온의 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 Pb 용액의 pH가 낮으면 Pb 용액에 H⁺가 많이 존재하여, 양이온인 중금속 이온은 H⁺와 바이오차 비드의 표면에 존재하는 흡착 부위를 경쟁하여 중금속 흡착량이 감소하기 때문이다[34,35]. Kolodynska 등[36]과 Taty-Costodes 등[31]

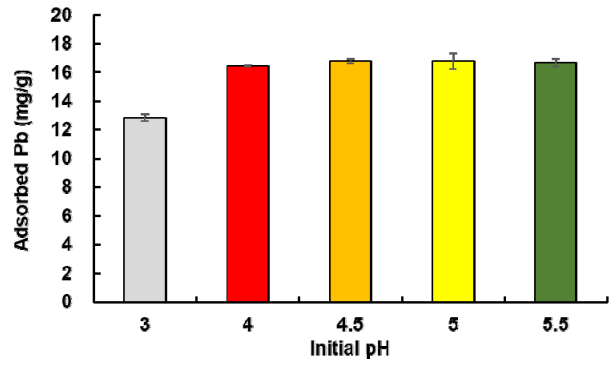


Fig. 6. Adsorbed Pb of biochar bead(2.5% biochar + bead) treatment under different pH.

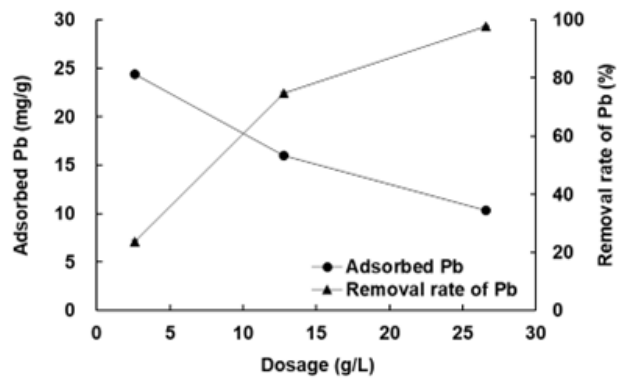


Fig. 7. Adsorbed Pb of biochar bead(2.5% biochar + bead) under different bead dosage.

의 연구에서 용액의 pH가 5.0-6.0일 때 중금속 흡착에 최적임을 보고하였으며 본 연구결과와 유사하였다.

바이오차 비드 투입량에 따른 Pb 제거 효율

2.5-BB 처리구의 투입량에 따른 Pb 제거 효과를 Pb 제거율과 흡착제 단위 질량당 흡착량으로 평가하였다. 2.5-BB 처리구 투입량은 2.6-26.6 g/L 범위로 하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 결과는 2.5-BB 처리구의 투입량이 증가함에 따라 Pb 제거율이 23.6%에서 97.9%로 증가하는 것을 보여준다. 하지만 흡착제 단위 질량당 Pb 흡착량은 투입량이 증가함에 따라 24.38 mg/g에서 10.30 mg/g으로 감소하였다. 투입량 증가에 따른 Pb 흡착량의 감소는 흡착된 양과 흡착제 질량 사이의 반비례 관계에 의한 것이다[37]. 따라서 흡착제인 2.5-BB 처리구의 투입량이 증가함에 따라 Pb의 총 제거량은 증가하였지만, 흡착제 단위 질량당 Pb 제거량은 감소하는 경

Table 3. Adsorption kinetics parameters

	Pseudo-first order model			Pseudo-second order model		
	$q_e^{(1)}$	$k_1^{(2)}$	R^2	$q_e^{(1)}$	$k_2^{(3)}$	R^2
2.5-BB	7.993	0.147	0.894	16	0.090	0.998

$q_e^{(1)}$: Pb adsorbed at equilibrium (mg/g), $k_1^{(2)}$: Pseudo-first order reaction rate constant, $k_2^{(3)}$: Pseudo-second order reaction rate constant.

향을 보였다. 이러한 경향은 일반적이며 Yasir 등[37]의 결과와 유사한 경향을 보인다.

이상의 결과에서 바이오차 비드는 기존의 경제성이 확보된 바이오차와 고가의 알긴산의 결합을 통해 높은 Pb 흡착능력을 가져 흡착제로 활용 가능성이 높은 것으로 판단된다. 하지만 본 실험은 바이오차 비드의 효율성중심의 연구결과로 이들의 실제현장 적용을 위해서는 바이오차 비드의 경제성과 효율성을 같이 놓고 검토할 필요가 있는 것으로 판단된다.

요약

본 연구는 저비용 고효율 중금속 흡착제를 개발하기 위해 바이오매스 전소발전소에서 배출된 바이오차를 이용하여 바이오차 비드를 다양한 혼합조건으로 제조하고, 등온흡착과 동적 흡착 모델을 활용하여 Pb 처리 효율을 조사하였다. 바이오차 비드의 Pb 흡착 효과를 확인하기 위해 다양한 조건에서 흡착 실험을 수행하였다. Freundlich 등온흡착 모델로 흡착특성을 분석해 본 결과 Pb에 대한 바이오차 비드의 흡착패턴은 L형이었다. Langmuir 등온흡착 모델을 통한 바이오차 비드의 최대 흡착량(a)은 2.5% 바이오차 비드(2.5-BB) 처리구에서 28.736 mg/g로 가장 많았다. Pb에 대한 바이오차 비드의 동적흡착 특성을 조사한 결과 반응 8시간에 포화에 도달하였고, 화학적 흡착이 우세하였다. Pb 흡착량은 Pb 용액의 pH가 3일 때 가장 낮았으며, pH 4-5.5에서는 유사한 Pb 흡착량을 보였다. 2.5% 바이오차 비드(2.5-BB) 처리구의 투입량이 26.6 g/L일 때 Pb 제거 효율이 97.9%로 가장 높았다. 이상의 결과를 미루어 볼 때, 바이오차 비드는 바이오차의 장점을 살린 저비용 고효율 흡착제로서 활용이 가능할 것으로 판단된다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgement

This work was support by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture and Forestry (IPET) through Livestock Industrialization Technology Development Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (Project No. 121034-3).

References

- Ren H, Gao Z, Wu D, Jiang J, Sun Y, Luo C (2016) Efficient Pb(II) removal using sodium alginate-carboxymethyl cellulose gel beads: Preparation, characterization, and adsorption mechanism. *Carbohydrate Polymers*, 137, 402-409. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.002>.
- Cheng H, Hu Y (2010) Lead(Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environmental Pollution*, 158, 1134-1146. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.12.028>.
- Park JJ, Kim KJ, Park JS, Yoo SM, Park KS, Seok KS, Shin HS, Song GJ, Kim YH (2013) Characterization of lead isotope emission profiles in non-ferrous smelters in South Korea. *Analytical Science and Technology*, 26(5), 333-339. <https://doi.org/10.5806/AST.2013.26.5.333>.
- Choi JW, Kim YK, Kim MG (2020) Synthesis of graphene oxide/polyacrylic acid/alginate beads for Pb²⁺ removal in aqueous solution. *Korea Society of Environmental Administration*, 26(1), 17-24.
- Azimi A, Azari A, Rezakazemi M, Ansarpour M (2016) Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review. *ChemBioEng Reviews*, 4(1), 37-59. <https://doi.org/10.1002/cben.201600010>.
- Lakherwal D (2014) Adsorption of heavy metals: a review. *International Journal of Environmental Research and Development*, 4(1), 41-48.
- Lin Y, Sohi SP, Liu S, Guan J, Zhou J, Chen J (2019) Adsorption and reductive degradation of Cr(VI) and TCE by a simply synthesized zero valent iron magnetic biochar. *Journal of Environmental Management*, 235, 276-281. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.01.045>.
- Eom JH, Park JH, Kim SH, Kim YJ, Ryu SK, Seo DC (2019) Evaluation of Cd adsorption characteristics by microplastic polypropylene in aqueous solution. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 38(2), 83-88. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2019.38.2.16>.
- Wang B, Gao B, Wan Y (2018) Entrapment of ball-milled biochar in Ca-alginate beads for the removal of aqueous Cd(II). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61, 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.013>.
- Wang Q, Wang B, Lee X, Lehmann J, Gao B (2018) Sorption and desorption of Pb(II) to biochar as affected by oxidation and pH. *Science of the Total Environment*, 634, 188-194. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.189>.
- Ye Q, Li Q, Li X (2022) Removal of heavy metals from wastewater using biochars: adsorption and mechanisms. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 34(1), 385-394. <https://doi.org/10.1080/26395940.2022.2120542>.
- Mohan D, Jr CUP, Bricka M, Smith F, Yancey B,

- Mohammad J, Steele PH, Alexandre-Franco MF, Gomex-Serrano V, Gong H (2007) Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 57-73. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.020>.
13. Yan L, Kong L, Qu Z, Li L, Shen G (2014) Magnetic biochar decorated with ZnS nanocrystals for Pb(II) removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(1), 125-132. <https://doi.org/10.1021/sc500619r>.
 14. Ogura AP, Lima JZ, Marques JP, Sousa LM, Rodrigues VGS, Espindola ELG (2021) A review of pesticides sorption in biochar from maize, rice, and wheat residues: Current status and challenges for soil application. *Journal of Environmental Management*, 300, 113753. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113753>.
 15. Yu T, Wang L, Ma F, Wang Y, Bai S (2020) A bio-functions integration microcosm: Self-immobilized biochar-pellets combined with two strains of bacteria to remove atrazine in water and mechanisms. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121326. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121326>.
 16. Burdick JA, Stevens MM (2005) Biomedical hydrogels, in: Hench L, Jones J, *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*. pp. 107-115, Woodhead Publishing, UK.
 17. Ngomsik AF, Bee A, Siaugue JM, Talbot D, Cabuil V, Cote G (2009) Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272[®]. *Journal of Hazardous Materials*, 166(2-3), 1043-1049. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.109>.
 18. Biswas S, Sen TK, Yeneneh AM, Meikap BC (2018) Synthesis and characterization of a novel Ca-alginate-biochar composite as efficient zinc (Zn²⁺) adsorbent: Thermodynamics, process design, mass transfer and isotherm modeling. *Separation Science and Technology*, 54(7), 1106-1124. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1527353>.
 19. Kuha SP, Pfister RM (1989) Adsorption of mixed metals and cadmium by calcium-alginate immobilized *Zoogloea ramigera*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 31, 613-618. <https://doi.org/10.1007/BF00270805>.
 20. Abas SNA, Ismail MHS, Siajam SI, Kamal ML (2015) Comparative study on adsorption of Pb(II) ions by alginate beads and mangrove-alginate composite beads. *Advanced Materials Research*, 1113, 248-254. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1113.248>.
 21. Mata YN, Blazquez ML, Ballester A, Gonzalez F, Munox JA (2008) Biosorption of cadmium, lead and copper with calcium alginate xerogels and immobilized *Fucus vesiculosus*. *Journal of Hazardous Materials*, 163(2-3), 555-562. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.015>.
 22. Kumari S, Mahapatra S, Das S (2017) Ca-alginate as a support matrix for Pb(II) biosorption with immobilized biofilm associated extracellular polymeric substances of *Pseudomonas aeruginosa* N6P6. *Chemical Engineering Journal*, 328, 556-566. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.102>.
 23. Arica MY, Arpa C, Ergene A, Bayramoglu G, Genc O (2003) Ca-alginate as a support for Pb(II) and Zn(II) biosorption with immobilized *Phanerochaete chrysosporium*. *Carbohydrate Polymers*, 52, 167-174. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00307-7](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00307-7).
 24. Qu P, Li Y, Huang H, Chen J, Yu Z, Huang J, Gao B (2020) Urea formaldehyde modified alginate beads with improved stability and enhanced removal of Pb²⁺, Cd²⁺, and Cu²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 396, 122664. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122664>.
 25. Boahen G, Sewu DD, Woo SH (2019) Preparation and characterization of alginate-kelp biochar composite hydrogel bead for dye removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(32), 33030-33042. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06421-2>.
 26. Caban RT, Olivencia CAV, Camilde NM (2019) Adsorption of Ni²⁺ and Cd²⁺ from water by calcium alginate/spent coffee grounds composite beds. *Applied Sciences*, 9(21), 4531. <https://doi.org/10.3390/app9214531>.
 27. Sarfaraz Q, Silva LSD, Drescher GL, Zafar M, Severo FF, Kokkonen A, Molin GD, Shafi MI, Shafique Q, Solaiman ZM (2020) Characterization and carbon mineralization of biochars produced from different animal manures and plant residues. *Scientific Reports*, 10(1), 955. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c07954>.
 28. Na CK, Han MY, Park HJ (2011) Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(I). *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), 606-616. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2011.33.8.606>.
 29. Na CK, Park HJ (2011) Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(II). *Journal of Korean Society of*

- Environmental Engineers, 33(11), 804-811. <https://doi.org/10.4491/KSEE.2011.33.11.804>.
30. Crini G, Badot PM (2007) Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33(4), 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
 31. Taty-Costodes VC, Fauduet H, Porte C, Delacroix (2003) Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 105(1-3), 121-142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.07.009>.
 32. Yoon HS, Kang IJ (2021) Fabrication of chitosan nanoparticles with lactococcus lactis for the removal of phthalate endocrine hormone. *Korean Chemical Engineering Research*, 59(1), 21-34. <https://doi.org/10.9713/kcer.2021.59.1.21>.
 33. Shin EW, Rowell RM (2005) Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. *Chemosphere*, 60(8), 1054-1061. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.01.017>.
 34. Shin EW, Thuong NTL, Yoo IK (2006) Adsorption behavior of Pb²⁺ ions on alginate beads and capsules. *Korean Chemical Engineering Research*, 45(2), 166-171.
 35. Um BH, Jo SW, Park SJ (2014) Pb(II) Removal from aqueous solutions using pinewood and oakwood. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 42(4), 450-459. <https://doi.org/10.5658/WOOD.2014.42.4.450>.
 36. Kolodynska D, Wnetrzak R, Leahy JJ, Hayes MHB, Kwapinski W, Hubicki Z (2012) Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chemical Engineering Journal*, 197, 295-305. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.025>.
 37. Yasir N, Khan AS, Hassan MF, Ibrahim TH, Khamis MI, Nancarrow P (2022) Ionic liquid agar-alginate beads as a sustainable phenol adsorbent. *Polymers*, 14(5), 984. <https://doi.org/10.3390/polym14050984>.