Research Paper

Enhancement of the Congo Red Adsorption Capacity of Biochars by Surface Modification with MgCl_2 Pretreatment

Hee So Oh^{ID} · Jae-Soo Chang^{†ID}

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University

(Received September 2, 2020; Revised September 26, 2020; Accepted October 5, 2020)

Objectives : The physicochemical characteristics of Mg-biochar composites derived from kelp and pine after pretreatment with MgCl_2 were analyzed, and their adsorption capacities for an anionic dye, Congo red (CR), were evaluated.

Methods : After pretreating 60 g of kelp and pine sawdust in 1 L of 0.1 M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the raw materials were pyrolyzed at 500°C to produce Mg-biochar composites (kelp based KB-Mg and pine based PB-Mg). The fundamental physicochemical characteristics of the Mg-biochar composites were examined, and their adsorption capacities for CR were investigated using different initial pH values, adsorption kinetic models, and adsorption isotherm models.

Results and discussion : The Mg-biochar composites showed the development of uniform deposits of Mg minerals primarily as MgO crystal on the surface by the surface modification with MgCl_2 . When the pristine biochars were surface-modified with MgCl_2 , their adsorption capacities for CR were significantly increased over the entire pH range tested. The CR adsorption process by all biochars was best described with the pseudo-first order kinetics model, and the adsorption isotherm characteristics were better described with the Langmuir isotherm model for all biochars. The Langmuir maximum adsorption capacities for KB-Mg and PB-Mg were 423.0 mg/g and 394.7 mg/g, respectively. It is suggested that the main mechanism for CR adsorption on the Mg-biochars is electrostatic attraction between CR and the biochars.

Conclusions : The results showed that surface modification with MgCl_2 could greatly enhance the CR adsorption capacity of biochars, and the results demonstrated the great potential of KB-Mg and PB-Mg for CR removal.

Keywords : Biochar, Surface Modification, MgCl_2 , Congo Red, Adsorption

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

[†] Corresponding author E-mail: jschang@kmou.ac.kr Tel: 051-410-4753 Fax: 051-410-4415

연구논문

MgCl₂ 전처리를 이용한 표면개질을 통한 바이오차의 Congo red 흡착성능 향상

오희소[✉] · 장재수[✉]

한국해양대학교 환경공학과

목적: 본 연구에서는 다시마와 소나무를 MgCl₂로 전처리하여 제조한 Mg-바이오차 복합재(다시마기반 KB-Mg 및 소나무 기반 PB-Mg)의 기본적인 물리·화학적 특성을 분석하고 음이온 염료인 Congo red (CR)에 대한 흡착제거 성능을 평가하였다.

방법: 다시마 및 소나무 톱밥 60 g을 1 L의 0.1 M MgCl₂·6H₂O 용액에서 전처리하고 500℃에서 열분해하여 Mg-바이오차를 제조하였다. Mg-바이오차의 기본적인 물리·화학적 특성을 분석하였고, CR에 대한 흡착성능을 평가하기 위해 초기 pH에 따른 흡착성능, 흡착 동역학적 특성, 등온 흡착성능 등에 대한 실험을 수행하였다.

결과 및 토의: MgCl₂로 전처리하여 제조한 KB-Mg와 PB-Mg 표면에 Mg 화합물이 잘 분포되어 있었으며 주로 MgO 결정체로 존재하였다. Mg-바이오차 복합재는 일반 바이오차와 비교하여 모든 pH 영역(5 - 10)에서 CR에 대한 흡착 성능이 크게 증가하였다. 모든 바이오차의 CR에 대한 흡착 반응이 유사 2차 반응속도 모델에 가장 적합하였으며, 모든 바이오차의 등온 흡착성능 특성은 Langmuir 모델이 가장 적합하였고 KB-Mg와 PB-Mg의 CR에 대한 Langmuir 최대 흡착성능은 각각 423.0 mg/g, 394.7 mg/g이었다. Mg-바이오차의 CR 흡착에 대한 주요 기작은 CR과 바이오차 간의 정전기 인력으로 판단된다.

결론: 본 연구는 MgCl₂를 이용하여 바이오차의 CR에 대한 흡착 성능을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주었으며, 본 연구에서 제조한 KB-Mg 및 PB-Mg의 CR 흡착제거에 대한 높은 잠재력을 보여주었다.

주제어: 바이오차, 표면개질, 염화마그네슘, 콩고 레드, 흡착

1. 서론

바이오차는 바이오매스를 열분해한 후 발생하는 고체 부산물로서 효과적인 탄소 저장 매체로서 여겨지고 있으며 토양개량제로서 널리 사용되고 있다.¹⁾ 바이오차는 또한 하·폐수로부터 중금속이나 난분해성 유기물질 등을 포함하는 다양한 오염물질 등의 제거에 흡착제로서 활용할 수 있는 높은 가능성을 보여주고 있으며 이것과 관련하여 활발한 연구가 진행되고 있다.²⁾ 특정 오염물질에 대한 바이오차의 흡착성능을 향상시키기 위하여 공극구조, 비표면적, 표면 작용기 등 바이오차의 물리·화학적 성질을 개선하기 위한 다양한 연구들이 수행되어 왔으며, 이러한 바이오차의 성능 개선은 물리적, 화학적, 생물학적 방법 등의 다양한 기술을 적용하여 달성할 수 있다.³⁾

여러 가지 바이오차 성능개선 방법 중 열분해하기 전 바이오매스를 금속 염으로 전처리하여 바이오차의 특정 오염물질

에 대한 흡착 성능을 높일 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁾ 바이오매스를 금속 용액에 담그어서 금속 이온의 부착을 유도하고 열분해를 시키면 바이오매스에 부착되어 있는 금속 이온이 금속 수산화물 또는 금속 산화물로 변환이 되어 바이오차 기반 복합재를 제조할 수 있다.⁴⁾ 바이오차 표면에 존재하는 이러한 금속 수산화물 또는 금속 산화물은 바이오차의 표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 효과적인 오염물질의 흡착을 위한 반응 면적을 제공한다.⁴⁾ 이런 용도에 사용되는 금속 염으로는 AlCl₃⁵⁾, CaCl₂⁶⁾, CoCl₂⁷⁾, FeCl₃⁸⁾, KMnO₄, MgCl₂⁹⁾, MnCl₂, Zn(NO₃)₂와 ZnCl₂¹⁰⁾ 등이 보고되었다.

Congo red (CR)는 아조계열 음이온 염료로서 섬유, 인쇄, 염색 산업 등에서 주로 많이 사용되고 있으며 세계에서 가장 많이 사용되고 있는 염료 중의 하나로 알려져 있다.^{11,12)} CR은 복잡한 방향족 구조로 인해 물리적, 화학적 안정성이 높아 잘 분해되지 않고 발암물질에 속하며 많은 생물체에게 독성을 나타낸다.¹¹⁾ 이러한 특성을 가진 CR을 바이오차를

적용하여 흡착 제거하고자 하는 시도들이 이루어져 왔으며, 최근에 Oh and Chang¹³⁾은 바이오차의 CR에 대한 흡착성능을 높이기 위해 바이오매스를 FeCl_3 로 처리하여 제조한 자성 바이오차를 CR의 흡착에 적용한 연구를 보고하였다. 다시마를 FeCl_3 로 전처리하여 제조한 자성 바이오차는 일반 다시마 바이오차와 비교하여 3배 이상의 CR에 대한 흡착성능을 보여주었지만, 소나무 톱밥을 FeCl_3 로 전처리하여 제조한 자성 바이오차는 일반 소나무 바이오차와 비교하여 CR에 대한 흡착성능이 20% 정도 증가하는 데에 그쳐 CR에 대한 흡착성능 개선에 한계를 드러내었다.

바이오매스를 MgCl_2 로 전처리한 후 Mg-바이오차 복합재를 제조하여 인산염, 질산염, 부식산염 등과 같은 오염물질에 대한 흡착제거 성능을 향상시킨 몇몇 사례들이 보고되었지만, Mg-바이오차 복합재를 이용한 CR에 대한 흡착 제거에 관한 연구는 아직 보고되고 있지 않다.^{1,14-17)} 본 연구에서는 MgCl_2 로 전처리한 다시마와 소나무를 열분해하여 Mg-바이오차 복합재를 제조하고 이 복합재의 CR에 대한 흡착제거 성능에 대한 특성을 살펴보았다. 바이오차는 일반적으로 카복실 및 페놀 그룹의 존재로 인해 음전하를 띠고 음이온 물질의 흡착이 쉽지 않다고 알려져 있다.³⁾ 금속염, MgCl_2 로 바이오매스를 전처리하고 열분해하여 Mg를 바이오차에 부착시켜 표면에서 양전하를 띠게 하면 음전하를 띤 CR에 대한 흡착 성능을 증가시킬 수 있을 것이다.^{1,14)} 본 연구에서는 CR의 흡착 제거 향상을 위해 Mg-바이오차 복합재를 제조하여 그 기초적인 물리·화학적 특성을 분석하고 염료 CR에 대한 기본적인 흡착 제거 성능을 평가하고 그 작용 기작을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

실험에서 사용한 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 은 Junsei사(19275S0351, Tokyo, Japan)에서 구입하였고 CR은 Sigma-Aldrich사(C6767, Buchs, Switzerland)에서 구입하였다. Mg-바이오차 복합재의 재료로서 바이오매스는 다시마와 소나무 톱밥을 사용하였으며 다시마는 부산시에 위치해 있는 수산물 전문 시장에서 구입하였으며 비교로 사용한 목질 섬유소 물질로 이루어진 소나무 톱밥은 인근 지역 회사에서 제공 받았다.

2.2. Mg-바이오차 복합재 제조

바이오매스를 충분히 세척하여 불순물을 제거해서 3일 동안 건조시킨 후 분쇄기로 분쇄하였다. 체를 이용해서 크기가 180 μm 와 1.70 mm 사이에 있는 입자들을 수집하여 실험에 사용하였다. Mg-바이오차 복합재를 제조하기 위하여 바이오매스 30 g을 500 mL의 0.1 M $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액에 넣어서 2시간 동안 교반하였다. 80번 체를 이용하여 용액을

제거하고 건조 오븐(DO-81, (주)한양사이언스)에서 온도를 80℃로 고정하여 2시간 동안 숙성시킨 후, 표면처리한 바이오매스를 완전히 건조시켜 열분해를 진행하였다. 표면처리한 바이오매스 150 g을 열분해기에 넣고 질소가스를 2,500 cm^3/min 의 유량으로 주입하면서 열분해 온도 500℃까지 7℃/min의 온도 증가율로 온도를 증가시켜 2시간 동안 열분해하여 Mg-바이오차 복합재를 제조하였다. 대조구로서 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 용액으로 처리하지 않은 일반 바이오차도 위에서 기술한 Mg-바이오차 제조방법과 동일한 방법으로 바이오매스를 준비하고 동일한 조건으로 열분해하여 제조하였다. 편의를 위해 다시마 원재료를 Kelp-R이라고 표기하였고 제조된 바이오차를 KB라고 표기하였으며 다시마를 기반으로 한 Mg-바이오차 복합재는 KB-Mg라고 표기하였다.¹³⁾ 소나무 톱밥은 Pine-R이라고 표기하였고 소나무 톱밥으로 제조한 바이오차는 PB로 표기하였으며 소나무 톱밥을 기반으로 한 Mg-바이오차 복합재는 PB-Mg로 표기하였다.¹³⁾

2.3. 물리·화학적 특성 분석

각 재료들의 표면에서의 작용기를 파악하기 위해 FTIR (Thermo iS50, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하여 분석하였다. 바이오차의 표면 형태와 구조를 분석하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope: SUPRA™25, Carl Zeiss, Switzerland)을 사용하여 각 재료들의 표면을 배율을 변화해 가면서 촬영하였고, 바이오차 표면의 원소 구성을 분석하기 위해 EDS (energy-dispersive X-ray spectrometer, APOLLO XPP, AMETEK EDAX, Mahwah, New Jersey, USA)를 사용하여 측정하였다. 각 재료들의 BET 비표면적은 Micrometrics사(USA)에서 제작된 3Flex & TriStar 3020 모델을 사용하여 측정하였다. 바이오차에서의 금속 결정을 분석하기 위해 XRD (X-ray diffraction, X'Pert Pro, Philips, Netherland)를 사용하여 2 θ 각을 5°에서 80°까지 연속적으로 X선을 주사하면서 측정하였다. 바이오차의 등전점(pH_{pzc} : point of zero charge)은 Lakshmipathy and Sarada¹⁸⁾의 방법을 따라 다음과 같이 측정하였다. 30 mL의 0.1 M KCl 용액을 50 mL 실험용 유리병에 넣고 0.1 M HCl 또는 0.1 M NaOH 용액을 사용하여 초기 pH를 조정하였다. 위에서 기술한 대로 여러 개의 유리병을 준비하고 각 유리병마다 서로 다른 초기 pH를 가질 수 있도록 하여 초기 pH를 2에서부터 10까지 조정하였다. 바이오차 0.1 g을 투입하고 48시간 동안 교반한 후, 부유물을 여과 제거하여 용액의 최종 pH를 측정하였다. 초기 pH와 최종 pH의 차이를 구한 후 이 값의 초기 pH 값에 대한 그래프를 작성하여 등전점을 구하였다.

2.4. CR 흡착실험

용액의 초기 pH가 바이오차의 CR에 대한 흡착 성능에 미

치는 영향을 평가하기 위해 0.1 g의 바이오차를 농도 500 mg/L의 CR 용액 25 mL에 주입하여 흡착 실험을 진행하였다. 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 용액을 사용하여 pH를 5 - 11 범위에서 조정한 후 시료를 교반하였다. 실온(21 ± 1°C)에서 200 rpm으로 48시간 교반 후 주사기 필터(0.45 µm)를 이용하여 입자를 제거한 후 분광광도계(UV-2450, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 파장 497 nm에서 평형농도를 측정하여 CR의 흡착량을 계산하였다.

CR의 바이오차에 대한 등온 흡착 실험은 여러 농도의 CR 용액 25 mL를 주입한 실험용 유리병에 바이오차 0.1 g을 주입하여 200 rpm에서 48시간 교반한 후 위에서 기술한 방법을 따라 평형농도를 측정하고 그 흡착량을 계산하였다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 사용하여 등온 흡착 해석을 하였고, Langmuir 및 Freundlich 등온 흡착방정식은 다음과 같다.

$$\text{Langmuir 모델: } q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (1)$$

$$\text{Freundlich 모델: } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

등온 흡착방정식에서 q_e (mg/g)는 평형상태에서의 흡착제의 평형 흡착량, q_m (mg/g)는 흡착제의 최대 흡착량, C_e 는 평형상태에서의 염료의 농도, K_L (L/mg)은 Langmuir 상수를 나타내며, K_F (L/g)는 Freundlich 상수, $1/n$ 은 분리 계수를 나타낸다.^{13,19)}

2.5. 흡착 반응속도 실험

CR의 바이오차 흡착에 대한 흡착 반응속도 실험을 위해 CR 용액(500 mg/L) 25 mL와 바이오차 0.1 g을 실험용 유리병에 주입하고 21°C에서 200 rpm으로 교반하였다. 일정한 시간 간격을 두고 용액을 채취하여 0.45 µm 시린지 필터를 이용하여 입자를 제거한 후 흡광도를 측정하였다. 바이오차에 대한 CR 흡착의 동역학적 특성을 살펴보기 위해 아래와 같이 유사 1차 반응속도 모델(PFO: pseudo-first order kinetics model), 유사 2차 반응속도 모델(PSO: pseudo-second order kinetics model), 입자내 확산속도 모델(IPD: intra-particle diffusion rate model)을 적용하였다.

$$\text{PFO: } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{PSO: } q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (4)$$

$$\text{IPD: } q_t = k_p t^{0.5} + C \quad (5)$$

위의 식에서 q_t (mg/g)는 정해진 시간에 흡착된 흡착량, t (h)는 접촉 시간, q_e (mg/g)는 평형상태에서 흡착된 흡착량을 나타낸다. k_1 (1/min)은 유사 1차 반응속도 모델에서의 속도 상수를 나타내며, k_2 (g/mg·min)는 유사 2차 반응속도 모델에서의 속도 상수이다.¹³⁾ k_p 는 입자내 확산속도 모델의 상수이고 C 값은 경계층 효과를 나타내는 상수이다. C 값이

커질수록 경계층 효과가 크다는 것을 나타낸다.¹⁹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오차 특성

FTIR을 이용하여 분석한 바이오차 원재료, 일반 바이오차 및 Mg-바이오차 복합재의 표면 작용기 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 바이오차 표면에서의 작용기는 오염물질에 대한 그 흡착 특성을 결정하는 중요한 인자이며 주로 바이오차 원재료와 열분해 온도에 의해 결정된다고 알려져 있다.²⁰⁾ 다시마 기반 일반 바이오차 및 Mg-바이오차와 원재료의 FTIR 스펙트럼(Fig. 1(a))은 서로 약간의 차이가 있기는 하지만 모두 비슷한 형태의 피크를 보여주었다. FTIR 스펙트럼 분석결과 모든 시료에서 O-H stretching (3,451 cm⁻¹), C=C stretching (1,631 cm⁻¹), C-C stretching (1,401 cm⁻¹)이 관찰되었고, 원재료인 Kelp-R에서는 나타나지 않은 C-O stretching (1,114 cm⁻¹)이 KB와 KB-Mg에는 관찰되었다.²¹⁾ 방향성 또는 비닐 C-H stretching (867 cm⁻¹, 613 cm⁻¹)에 해당하는 피크들도 원재료인 Kelp-R에서는 나타나지 않고

Fig. 1. FTIR spectra of (a) kelp, kelp-based biochar and Mg-biochar composite, and (b) pine, pine-based biochar and Mg-biochar composite.

Fig. 2. SEM image and EDS spectrum pattern for each biochar sample. (a) KB, (b) KB-Mg, (c) PB, (d) PB-Mg. Magnification = 5,000 for (a), 10,000 for (b), (c), and (d).

KB와 KB-Mg에서만 관찰되었다.¹⁾ 다시마 바이오차의 FTIR 스펙트럼 결과는 기존의 연구결과²¹⁾와 유사한 형태를 나타내었으며, 다시마를 열분해하였을 경우 작용기의 종류가 원재료에 비해 조금 증가하였다. 소나무를 열분해하였을 경우 FTIR 스펙트럼의 피크 수가 감소하였으며 열분해하여 제조한 PB와 PB-Mg는 비슷한 형태의 스펙트럼을 나타내었다 (**Fig. 1(b)**). FTIR 스펙트럼 분석결과 모든 시료에서 O-H stretching ($3,450\text{ cm}^{-1}$), C=C stretching ($1,634\text{ cm}^{-1}$), C-C stretching ($1,405\text{ cm}^{-1}$)이 관찰되었으며 C-O stretching ($1,051\text{ cm}^{-1}$)은 단지 원재료인 Pine-R에서만 관찰되었다. 소나무 바이오차의 FTIR 스펙트럼 결과도 기존의 연구결과²¹⁾와 유사한 형태를 나타내었으며, 소나무는 열분해하였을 경우 작용기의 종류가 원재료에 비해 조금 감소하는 것을 확인할 수 있다. 위에서 살펴본 것처럼, 작용기를 더 많이 함유하고 있는 다시마 기반 바이오차인 KB와 KB-Mg가 소나무 기반 바이오차인 PB나 PB-Mg보다도 CR 흡착에 더 효과적인 것으로 판단된다.²²⁾

Fig. 2는 일반 바이오차 및 Mg-바이오차 복합재의 SEM 이미지 및 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. **Fig. 2(a)**, **Fig. 2(b)**, **Fig. 2(c)** 그리고 **Fig. 2(d)**는 각각 KB, KB-Mg, PB 그리고 PB-Mg를 나타낸다. SEM 이미지는 일반 바이오차 (KB, PB)가 Mg-바이오차(KB-Mg, PB-Mg)에 비해 표면의 거칠기가 작으며 일반 바이오차의 표면에서는 발견되지 않던 입자들이 Mg-바이오차의 표면에서는 발견된다는 것을 보여준다. 이러한 입자들은 EDS 분석과 XRD 분석을 통해

Table 1. EDS elemental content of the pristine biochars and Mg-biochars.

Element	KB	KB-Mg	PB	PB-Mg
C	18.89	11.56	66.76	29.36
O	24.47	25.85	3.98	11.90
Mg	2.08	11.75	nd	10.68
Na	5.32	2.44	nd	nd
S	3.64	1.96	0.1	0.15
Cl	0.14	13.47	0.31	3.41
K	10.20	3.26	0.24	nd
Ca	4.42	3.37	0.27	0.28

Values are weight %. nd: not detected.

마그네슘 화합물이라는 것을 확인할 수 있다. 다시마 기반 일반 바이오차인 KB의 EDS 스펙트럼에서 여러 가지 원소들이 감지가 되었는데 KB는 C, O, Na, K, Ca, S 등의 원소들 뿐만 아니라 Mg도 함유하고 있음을 알 수 있다(**Table 1**). 이 KB를 MgCl_2 로 표면개질한 KB-Mg는 원소구성에는 변화가 없었지만 Mg가 그 무게비율이 2.08%에서 11.75%로 크게 증가하는 것을 **Table 1**은 보여준다. 소나무 기반 일반 바이오차인 PB의 경우 구성 원소의 종류도 KB에 비해 제한적이었고 Mg를 함유하고 있지도 않았으나 이 PB를 표면개질한 PB-Mg는 10.68%의 Mg를 함유하고 있었다(**Table 1**). 이러한 결과는 KB-Mg와 PB-Mg 모두 표면개질을 통해 Mg 화합물이 바이오차 표면에 잘 분포되어 있다는 것을 보여준

Fig. 3. XRD patterns of pristine biochar and Mg-biochar samples.

다.

Li et al.¹⁵⁾은 수탕수수 폐기물을 기반으로 MgCl₂로 표면 개질하여 제조한 Mg-바이오차에서 MgO 결정체가 표면 전체에 균일하게 부착되어 있다고 보고 하였다. Shin et al.¹⁾ 또한 커피박을 기반으로 MgCl₂로 표면개질하여 제조한 Mg-바이오차 표면에서 주요 결정체가 MgO임을 발표하였다. Novais et al.¹⁶⁾은 가금류 분뇨와 사탕수수대를 MgCl₂로 표면개질하여 제조한 Mg-바이오차 표면에 Mg 결정체가 MgO뿐만 아니라 MgSiO도 형성되어 있다는 것을 보고하였다. Fig. 3은 본 연구에서 제조한 일반 바이오차 및 Mg-바이오차의 XRD 분석 회절도를 나타낸 것이다. XRD 회절도에서 2θ가 42.8, 62.2도에서의 회절 피크는 MgO 결정 구조를 가리킨다. XRD 회절도는 다시마 바이오차인 KB에 Mg 결정체가 MgO형태로 존재한다는 것을 보여주며 이 결정체의 Mg는 원재료인 다시마가 원래 함유하고 있던 것에서 기인한 것이다.²³⁾ Mg 결정체로서 MgO가 KB-Mg와 PB-Mg에서 모두 관찰되었는데, 이것은 열분해 공정 중 바이오매스가 탄화되는 동안 부착되어 있는 MgCl₂가 탈수화 반응을 통해 MgO를 형성한 것으로 사료된다.¹⁾ 수용액에서 MgO는 다음 반응식과 같이 반응하여 표면에 양전하를 띠게 되고 음전하 물질에 대해 인력이 발생한다고 알려져 있다.^{1,15)}

위에서 기술한 EDS와 XRD 분석결과는 본 연구에서 사용한 방법을 통해 바이오차에 성공적으로 Mg를 부착하여 Mg-바이오차 복합재를 제조할 수 있다는 것을 보여준다.

3.2. CR 흡착에 대한 pH의 영향

폐수로부터 염료를 흡착 제거할 경우에 일반적으로 pH가 그 제거율에 가장 큰 영향을 미치는 인자의 하나로 알려져 있다.²⁴⁾ Fig. 4는 초기 CR 용액의 pH가 바이오차 및 Mg-바

Fig. 4. Amount of CR adsorbed on the biochars at different initial pH values ($C_0 = 500$ mg/L; temperature = $21 \pm 1^\circ\text{C}$; shaking speed = 200 rpm; contact time = 48 h).¹³⁾

이오차 복합재의 CR에 대한 흡착에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 다시마 기반 바이오차인 KB는 CR에 대한 흡착량이 pH 6까지는 110 mg/g 정도에서 일정한 수준으로 유지되다가 pH가 증가하면서 그 흡착량이 조금씩 감소하고 pH 10부터는 CR에 대한 흡착량이 급격하게 감소하는 추세를 나타내었다. 소나무 기반 바이오차인 PB는 CR에 대한 흡착량이 pH 5에서 52 mg/g으로서 최고치를 나타내었으며 pH 6에서 급격하게 감소한 후, pH가 증가할수록 흡착량이 조금씩 감소하는 추세를 나타내었다. Fig. 4는 KB, PB 모두 MgCl₂로 표면개질을 하면 CR에 대한 흡착성능을 크게 증가시킬 수 있다는 것을 보여주는데, KB-Mg는 실험에서 사용한 전 pH영역에서 CR에 대한 최고의 흡착량(124.7 mg/g)을 나타내었으며 PB-Mg는 PB와 비교하여 CR에 대한 흡착성능이 실험에서 사용한 전 pH 영역에서 작게는 2.4배에서 크게는 292배까지 극적으로 증가하였다. 수용액에서 CR은 대부분의 pH영역(pH > 5)에서 음전하를 띠는 것으로 알려져 있다.²⁴⁾ 실험에서 사용한 4가지 바이오차, KB, KB-Mg, PB, PB-Mg의 등전점은 각각 10.63, 11.1, 6.67, 10.71이었다 (Table 2). CR 용액의 pH가 흡착제의 등전점보다도 작은 범위에서는 양전하를 띠는 흡착제의 표면과 음이온 CR 사이에 높은 정전기 인력이 작용한다.²⁴⁾ pH가 증가할수록 흡착제 표면에서 양이온으로 하전된 사이트 수는 감소하고 음이온으로 하전된 사이트 수는 증가한다고 알려져 있다.²⁴⁾ 이러한 흡착제 표면에서의 전하 특성이 Fig. 4에서 나타내는 것처럼 pH 변화에 따른 CR 흡착량 변화의 결과를 가져왔다고 판단된다.²⁴⁾ 특별히 PB의 경우 등전점은 6.67로서 4가지 흡착제 중에서 가장 낮은 값을 나타내었는데 CR에 대한 흡착성능도 모든 pH 영역에서 가장 낮은 수준을 나타내었다. 이 PB를 MgCl₂로 표면개질하면 등전점도 급격하게 증가하였으며 거의 모든 pH영역에서 KB-Mg와 비슷한 수준의 CR 흡착성능을 나타내었다.

Table 2. Physical and chemical properties of the pristine biochars and Mg-biochars.¹³⁾

	Yield (%)	Ash (%)	pH	pH _{pzc}	Surface area (m ² /g)
Kelp-R	-	11.7	6.83	5.64	0.167
KB	33.2	35.6	10.28	10.63	0.432
KB-Mg	38.7	36.2	10.60	11.12	2.801
Pine-R	-	0.34	4.59	3.38	0.308
PB	26.5	11.2	6.84	6.67	231.4
PB-Mg	37.4	14.3	9.98	10.71	186.8

Table 3. Parameter estimates and coefficients of determination of kinetic models for CR adsorption on the biochars.¹³⁾

Kinetic model		KB	KB-Mg	PB	PB-Mg
PFO	q _e	32.29	112.3	25.06	103.2
	k ₁	0.855	0.533	0.427	0.494
	R ²	0.8564	0.9436	0.8638	0.9414
PSO	q _e	35.85	126.15	29.18	117.23
	k ₂	0.030	0.006	0.016	0.005
	R ²	0.9064	0.9461	0.9208	0.9597
IPD	k _i	4.94	19.62	5.11	19.00
	C	14.91	37.52	5.79	30.07
	R ²	0.7509	0.7329	0.8164	0.6906

Fig. 5. CR adsorbed on the biochars according to contact time ($C_0 = 500$ mg/L; temperature = $21 \pm 1^\circ\text{C}$; shaking speed = 200 rpm; contact time = 48 h).¹³⁾

3.3. 흡착동력학적 특성

일반 바이오차 및 Mg-바이오차의 시간에 따른 CR 흡착량을 Fig. 5에 나타내었다. 바이오차 종류에 따른 CR의 흡착 동력학적 경향을 유사 1차 반응속도 모델, 유사 2차 반응속도 모델, 그리고 입자내 확산속도 모델을 이용하여 분석하였고, 그래프 피팅을 통해 얻은 반응속도 모델의 파라미터 값들 및 결정계수를 Table 3에 나타내었다. 일반 바이오차 KB, PB에 대한 CR의 흡착은 초기 2시간 정도까지는

흡착이 빠르게 증가하였지만 그 이후에는 흡착이 느리게 진행되어 16시간 정도 지났을 때 평형에 도달하였다. 두 바이오차에 대한 평형 흡착량은 PFO 모델에 따르면 각각 32.3 mg/g, 25.2 mg/g으로 추정되었다. Mg-바이오차인 KB-Mg, PB-Mg에 대한 CR의 흡착은 초기 3시간 정도까지는 급격하게 증가하였고 그 이후에는 흡착이 느리게 진행되어 16시간 정도 지났을 때 평형에 도달하였다. 두 바이오차에 대한 평형 흡착량 추정치는 PFO 모델에 따르면 각각 112.3 mg/g, 103.2 mg/g으로서 KB, PB와 비교하여 각각 3.5배, 4배 정도 증가하였다. 흡착 동력학 실험에서 KB-Mg, PB-Mg의 경우, CR에 대한 초기의 빠른 흡착 속도는 양전하로 하전된 Mg-바이오차의 표면과 음전하로 하전된 CR 이온과의 정전기적 인력으로부터 기인한 것이라고 판단된다.¹⁵⁾ 초기에 빠른 흡착 반응속도를 보이다가 반응속도가 느려지는 현상은 다른 연구에서 발표된 결과들과 비슷한 결과로서 흡착 시간이 경과하면서 흡착 표면의 활성 부위가 점점 포화되면서 흡착이 느리게 진행되기 때문인 것으로 알려져 있다.^{25,26)} Table 3에 나타난 흡착 반응속도 모델의 결정계수(R^2)는 모든 바이오차에서 CR에 대한 흡착이 유사 1차 반응속도 모델($R^2 = 0.8564 \sim 0.9436$)보다 유사 2차 반응속도 모델($R^2 = 0.9064 \sim 0.9597$)을 더 잘 따른다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 바이오차에 의한 CR의 흡착 기작이 전자의 공유나 교환을 포함하는 화학적 흡착을 주로 따른다는 것을 나타낸다.^{25,27)} 일반적으로 흡착은 용액에서의 흡착질의 이동, 흡착제 외부 표면에서의 확산 이동, 공극 이동, 흡착 등의 4단계를 거쳐

진행된다고 알려져 있으며 이 중에서 두 번째와 세 번째 단계가 흡착 반응속도를 결정짓는 단계로 알려져 있다.^{19,28)} 입자내 확산속도 모델은 흡착제 내에서의 오염물질의 흡착 공정을 기술하는 것으로서 실험에서 사용한 모든 바이오차의 입자내 확산속도 모델 상수, C값이 0보다 큰 값을 나타내었다.²⁶⁾ 이러한 결과는 경계층을 통과하는 CR의 질량 이전이 반응속도를 결정하는 요소임을 보여주는 것이다.¹⁹⁾ CR의 흡착에 대한 모든 바이오차의 입자내 확산속도 모델의 결정계수는 낮은 값($R^2 = 0.6906 - 0.8164$)을 보여주었는데, 이러한 결과는 공극 확산이 반응속도를 결정하는 단계가 아니라는 것을 나타낸다.¹⁹⁾

3.4. 등온 흡착

바이오차의 CR에 대한 등온흡착 그래프의 Langmuir, Freundlich 모델링 결과를 **Table 4**에 나타내었다. Langmuir 모델을 이용하여 CR에 대한 KB, KB-Mg, PB, PB-Mg의 최대 흡착량을 추정한 값은 145.6, 423.0, 25.4, 394.7 mg/g으로 나타났다. CR에 대한 최대 흡착량이 145.6 mg/g인 KB를 MgCl₂로 표면개질하였을 경우 그 흡착량이 3배 가까이 증가하였고, PB의 경우 CR에 대한 최대 흡착량이 25.4 mg/g 수준에서 MgCl₂ 표면개질을 통해 그 흡착량을 15배 이상 증가시켰다. KB와 PB가 CR의 흡착성능에 대해 차이를 나타내는 것은 두 바이오차의 등전점의 차이, 표면 작용기의 차이, 그리고 바이오차와 염료의 정전기적 상호작용의 차이 등에 따른 것으로 판단된다.^{13,29)} 연구에서 사용한 모든 바이오차의 CR에 대한 흡착성능 평가 실험에서 얻어진 데이터가 Freundlich 모델($R^2 = 0.8465 - 0.9667$)보다도 Langmuir 모델($R^2 = 0.9356 - 0.9724$)에 더 적합하다는 결과가 나왔다. 이러한 결과는 KB와 PB뿐만이 아니라 Mg-바이오차 복

합재에서도 CR의 흡착이 주로 단일층에 의해 이루어지며 CR이 바이오차 표면에 포화상태에 도달하는 동안 균일하게 분포되어진다는 것을 의미한다.^{30,31)} **Table 2**가 보여주는 것처럼 BET 비표면적은 KB (0.432 m²/g), KB-Mg (2.801 m²/g)보다도 PB (231.4 m²/g), PB-Mg (186.8 m²/g)가 훨씬 큰 값을 나타내었지만, 이러한 특성이 PB, PB-Mg의 CR에 대한 흡착성능의 증가로는 연결되지 않았다. 이러한 결과는 바이오차의 CR에 대한 흡착 기작으로서의 공극 채움은 무시할 수 있으며, CR 흡착 기작으로서 $\pi-\pi$ 상호작용이나 정전기 인력이 작용했을 것으로 사료된다.³²⁾ Wu et al.²⁶⁾은 리치 표피 바이오차를 이용한 양이온 음이온 염료에 대한 흡착 연구에서 염료의 흡착은 주로 염료 분자와 바이오차 표면의 정전기 상호작용에 의해 결정된다고 보고하였다. Sewu et al.¹⁹⁾과 Nautiyal et al.³³⁾도 바이오차를 이용한 염료의 흡착에 중요한 결정 인자로서 염료 분자와 바이오차 표면의 하전 특성이라는 것을 보고 하였다. 본 연구에서 **Fig. 4**가 보여주는 것처럼 pH에 따른 바이오차의 CR에 대한 흡착 성능의 변화는 바이오차의 CR에 대한 흡착의 주요 기작이 CR과 바이오차간의 정전기 인력이라는 것을 나타낸다.

KB-Mg와 PB-Mg의 CR에 대한 Langmuir 최대 흡착성능은 각각 423.0 mg/g, 394.7 mg/g이고 **Table 5**는 최근에 발표된 여러 가지 바이오차의 CR에 대한 최대 흡착성능을 정리하여 놓은 것이다. 본 연구에서 제조한 두 Mg-바이오차의 최대 흡착성능은 Dai et al.³²⁾이 보고한 게 껍질로 제조한 바이오차(20,317 mg/g)보다는 낮았지만, Chen et al.³⁴⁾의 녹조류 바이오차(345.2 mg/g), Sewu et al.¹⁹⁾의 벚짚 바이오차(190.8 mg/g), Yek et al.³⁵⁾의 증기로 표면개질한 오렌지 표피 바이오차(192.3 mg/g), Park et al.³⁶⁾의 지팡이 바이오차(22.6 mg/g)보다 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 MgCl₂를

Table 4. Parameters of isotherm models for CR adsorption on the biochars.¹³⁾

Adsorbent	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (L/g)	$1/n$	R^2
KB	145.61	0.0150	0.9504	20.65	0.2906	0.9497
KB-Mg	422.98	0.0342	0.9451	91.07	0.2445	0.9378
PB	25.39	0.3005	0.9356	11.88	0.1332	0.8465
PB-Mg	394.72	0.0170	0.9724	50.32	0.3175	0.9667

Table 5. Maximum CR adsorption capacity by various biochars.

Feedstock	Treatment	Max. adsorption capacity (mg/g)	References
Orange peel waste	Microwave heating and activation by steam	192.3	[35]
Litchi peel waste	Hydrothermal carbonization and subsequent activation	404.4	[26]
Macroalgae	Pyrolysis at 800°C	345.2	[34]
Switchgrass	Pyrolysis at 900°C	22.6	[36]
Rice straw	Pyrolysis at 500°C	190.8	[19]
Crab shell	Pyrolysis at 800°C	20,317	[32]

이용하여 바이오차의 CR에 대한 흡착 성능을 크게 증가시킬 수 있으며, 본 연구에서 제조한 KB-Mg 및 PB-Mg이 CR 흡착 제거를 위한 높은 잠재력을 가지고 있음을 보여주는 것이다.

4. 결론

다시마와 소나무를 $MgCl_2$ 로 전처리하여 제조한 Mg-바이오차 복합재의 기본적인 물리·화학적 특성을 분석하고 음이온 염료인 CR에 대한 흡착성능을 평가하였다. SEM, EDS 및 XRD를 이용한 분석은 KB-Mg와 PB-Mg 모두 표면개질을 통해 Mg 화합물이 표면에 잘 분포되어 있으며 주로 MgO 결정체로 존재한다는 것을 보여 주었다. 일반 바이오차를 $MgCl_2$ 로 표면개질을 하면 모든 pH 영역(5 - 10)에서 CR에 대한 흡착 성능이 크게 향상되었다. 흡착 동력학적 분석은 모든 바이오차에서 CR에 대한 흡착 반응이 유사 2차 반응 속도 모델을 가장 잘 따르며 경계층을 통과하는 CR의 질량 이전이 흡착 반응속도를 결정하는 요소임을 보여주었다. 모든 바이오차의 등온 흡착성능 특성은 Freundlich모델보다 Langmuir 모델이 더 적합하며 KB-Mg와 PB-Mg의 CR에 대한 Langmuir 최대 흡착성능은 각각 423.0 mg/g, 394.7 mg/g 이었다. Mg-바이오차의 CR 흡착에 대한 주요 기작은 CR과 바이오차 간의 정전기 인력으로 판단된다. 본 연구에서 얻은 결과는 $MgCl_2$ 를 이용하여 바이오차의 CR에 대한 흡착 성능을 크게 증가시킬 수 있음을 보여주었다.

Acknowledgement

본 결과물은 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

References

1. H. Shin, D. Tiwari, D.-J. Kim, Phosphate adsorption/desorption kinetics and P bioavailability of Mg-biochar from ground coffee waste, *J. Water Process Eng.*, 37, 101484 (2020).
2. M. Hassan, Y. Liu, R. Naidu, S. J. Parikh, J. Du, F. Qi, I. R. Willett, Influences of feedstock sources and pyrolysis temperature on the properties of biochar and functionality as adsorbents: a meta-analysis, *Sci. Total Environ.*, 744, 140714(2020).
3. H. K. S. Panahi, M. Dehghani, Y. S. Ok, A.-S. Nizami, B. Khoshnevisan, S. I. Mussatto, M. Aghbashlo, M. Tabatabaei, S. S. Lam, A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications, *J. Clean. Prod.*, 270, 122462(2020).
4. X.-f. Tan, Y.-g. Liu, Y.-l. Gu, Y. Xu, G.-m. Zeng, X.-j. Hu, S.-b. Liu, X. Wang, S.-m. Liu, J. Li, Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review, *Bioresour. Technol.*, 212, 318-333(2016).
5. M. Zhang, B. Gao, Removal of arsenic, methylene blue, and phosphate by biochar/AlOOH nanocomposite, *Chem. Eng. J.*, 226, 286-292(2013).
6. S.-b. Liu, X.-f. Tan, Y.-g. Liu, Y.-l. Gu, G.-m. Zeng, X.-j. Hu, H. Wang, L. Zhou, L.-h. Jiang, B.-b. Zhao, Production of biochars from Ca impregnated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and their phosphate removal potential, *RSC Adv.*, 6, 5871-5880(2016).
7. D.-W. Cho, G. Kwon, Y. S. Ok, E. E. Kwon, H. Song, Reduction of bromate by cobalt-impregnated biochar fabricated via pyrolysis of lignin using CO_2 as a reaction medium, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9, 13142-13150(2017).
8. R. He, Z. Peng, H. Lyu, H. Huang, Q. Nan, J. Tang, Synthesis and characterization of an iron-impregnated biochar for aqueous arsenic removal, *Sci. Total Environ.*, 612, 1177-1186(2018).
9. C. Fang, T. Zhang, P. Li, R. Jiang, S. Wu, H. Nie, Y. Wang, Phosphorus recovery from biogas fermentation liquid by Ca-Mg loaded biochar, *J. Environ. Sci.*, 29, 106-114(2015).
10. C. Gan, Y. Liu, X. Tan, S. Wang, G. Zeng, B. Zheng, T. Li, Z. Jiang, W. Liu, Effect of porous zinc-biochar nanocomposites on Cr(VI) adsorption from aqueous solution, *RSC Adv.*, 5, 35107-35115(2015).
11. H. Xia, L. Chen, Y. Fang, Highly efficient removal of Congo red from wastewater by nano-CaO, *Sep. Sci. Technol.*, 48(17), 2681-2687(2013).
12. J. Zolgharnein, S. D. Farahani, M. Bagtash, S. Amani, Application of a new metal-organic framework of $[Ni_2F_2(4,4'-bipy)_2(H_2O)_2](VO_3)_2 \cdot 8H_2O$ as an efficient adsorbent for removal of Congo red dye using experimental design optimization, *Environ. Res.*, 182, 109054(2020).
13. 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(6), 308-318(2020).
14. Y.-H. Jiang, A.-Y. Li, H. Deng, C.-H. Ye, Y.-Q. Wu, Y.-D. Linmu, H.-L. Hang, Characteristics of nitrogen and phosphorus adsorption by Mg-loaded biochar from different feedstocks, *Bioresour. Technol.*, 276, 183-189(2019).
15. R. Li, J. J. Wang, B. Zhou, Z. Zhang, S. Liu, S. Lei, R. Xiao, Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment, *J. Clean. Prod.*, 147, 96-107(2017).
16. S. V. Novais, M. D. O. Zenero, J. Tronto, R. F. Conz, C. E. P. Cerri, Poultry manure and sugarcane straw biochars modified with $MgCl_2$ for phosphorus adsorption, *J. Environ. Manage.*, 214, 36-44(2018).
17. Z. Shen, J. Zhang, D. Hou, D. C. Tsang, Y. S. Ok, D. S. Alessi, Synthesis of MgO-coated corncob biochar and its application in lead stabilization in a soil washing residue, *Environ. Int.*, 122, 357-362(2019).

18. R. Lakshmiathy, N. C. Sarada, Watermelon rind for sequestration of contaminants: A superior adsorbent for the removal of heavy metal ions and synthetic dyes from aqueous solution, Lap Lambert Academic Publishing, pp. 31-32(2014).
19. D. D. Sewu, P. Boakye, S. H. Woo, Highly efficient adsorption of cationic dye by biochar produced with korean cabbage waste, Bioresour. Technol., 224, 206-213(2017).
20. N. A. Qambrani, M. M. Rahman, S. Won, S. Shim, C. Ra, Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review, Renew. Sust. Energ. Rev., 79, 255-273 (2017).
21. E.-B. Son, K.-M. Poo, J.-S. Chang, K.-J. Chae, Heavy metal removal from aqueous solutions using engineered magnetic biochars derived from waste marine macro-algal biomass, Sci. Total Environ., 61515, 161-168(2018).
22. H.-L. Seo, T.-Y. Yin, O.-I. Kwon, K. Chon, Effects of oxidative and alkaline post-treatments on removal of trivalent iron and hexavalent chromium using peanut shell biochars, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42(2), 55-65(2020).
23. G.-Y. Kim, Y. H. Seo, I. Kim, J.-I. Han, Co-production of biodiesel and alginate from *Laminaria japonica*, Sci. Total Environ., 673, 750-755(2019).
24. I. D. Mall, V. C. Srivastava, N. K. Agarwal, I. M. Mishra, Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses, Chemosphere, 61(4), 492-501(2005).
25. J. Kwak, S. Park, J. Shin, K. Chon, Effects of the pyrolysis temperature on adsorption of carbamazepine and ibuprofen by NaOH pre-treated pine sawdust biochars, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42(2), 29-39(2020).
26. J. Wu, J. Yang, P. Feng, G. Huang, C. Xu, B. Lin, High-efficiency removal of dyes from wastewater by fully recycling litchi peel biochar, Chemosphere, 246, 125734 (2020).
27. R. Hasan, C. C. Chong, S. N. Bukhari, R. Jusoh, H. D. Setiabudi, Effective removal of Pb(II) by low-cost fibrous silica KCC-1 synthesized from silica-rich rice husk ash, J. Ind. Eng. Chem., 75, 262-270(2019).
28. F. Güzel, H. Saygılı, G. A. Saygılı, F. Koyuncu, Decolorisation of aqueous crystal violet solution by a new nanoporous carbon: Equilibrium and kinetic approach, J. Ind. Eng. Chem., 20, 3375-3386(2014).
29. S. Parvin, B. K. Biswas, A. Rahman, H. Rahman, S. Anik, R. Uddin, Study on adsorption of Congo red onto chemically modified egg shell membrane, Chemosphere, 236, 124326(2019).
30. H. Li, J. Hu, Y. Meng, J. Su, X. Wang, An investigation into the rapid removal of tetracycline using multilayered graphene-phase biochar derived from waste chicken feather, Sci. Total Environ., 603, 39-48(2017).
31. F. Reguyal, A. K. Sarmah, Site energy distribution analysis and influence of Fe₃O₄ nanoparticles on sulfamethoxazole sorption in aqueous solution by magnetic pine sawdust biochar, Environ. Pollut., 233, 510-519(2018).
32. L. Dai, W. Zhu, L. He, F. Tan, N. Zhu, Q. Zhou, M. He, G. Hu, Calcium-rich biochar from crab shell: An unexpected super adsorbent for dye removal, Bioresour. Technol., 267, 510-516(2018).
33. P. Nautiyal, K. A. Subramanian, M. G. Dastida, Adsorptive removal of dye using biochar derived from residual algae after in-situ transesterification: Alternate use of waste of biodiesel industry, J. Environ. Manage., 182, 187-197(2016).
34. Y.-d. Chen, Y.-C. Lin, S.-H. Ho, Y. Zhou, N.-q. Ren, Highly efficient adsorption of dyes by biochar derived from pigments-extracted macroalgae pyrolyzed at different temperature, Bioresour. Technol., 259, 104-110(2018).
35. P. N. Y. Yek, W. Peng, C. C. Wong, R. K. Liew, Y. L. Ho, W. A. W. Mahari, E. Azwar, T. Q. Yuan, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, C. Sonne, S. S. Lam, Engineered biochar via microwave CO₂ and steam pyrolysis to treat carcinogenic Congo red dye, J. Hazard. Mater., 395, 122636(2020).
36. J.-H. Park, J. J. Wang, Y. Meng, Z. Wei, R. D. DeLaune, D.-C. Seo, Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and high pyrolysis temperatures, Colloids Surf., A, 572, 274-282(2019).

Authors

Hee So Oh

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Master Graduate, ORCID® 0000-0001-8782-6187

Jae-Soo Chang

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Associate Professor, ORCID® 0000-0001-9258-9921