Research Paper

Effects of Oxidative and Alkaline Post-treatments on Removal of Trivalent Iron and Hexavalent Chromium Using Peanut Shell Biochars

Hye-Lin Seo^{ID} · Tae-Yeon Yin^{ID} · Oh-In Kwon^{ID} · Kangmin Chon^{†ID}

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

(Received December 6, 2019; Revised January 29, 2020; Accepted February 6, 2020)

Objectives : The main goal of this study was to compare the removal efficiency of trivalent iron and hexavalent chromium by peanut shell biochars (i.e., PB), post-treated peanut shell biochars using KMnO_4 (i.e., PB-Ox), and secondary post-treated peanut shell biochars using KOH (i.e., PB-Ox-A).

Methods : The adsorption mechanisms of trivalent iron and hexavalent chromium by PB, PB-Ox, and PB-Ox-A were investigated using two types of adsorption kinetic and isotherm models. Furthermore, the adsorption experiments were performed under different adsorbent dosages (0.8 - 2.4 g/L), temperatures (15 - 35°C) and ion strengths (0.05 - 0.2 M NaNO_3) to identify their effects on the adsorption of trivalent iron and hexavalent chromium by PB, PB-Ox, and PB-Ox-A.

Results and Discussion : Trivalent iron and hexavalent chromium could be more effectively removed by PB-Ox-A than PB and PB-Ox because of its higher contents of oxygen containing functional groups (O/C of PB = 0.064; O/C of PB-Ox = 0.058; O/C of PB-Ox-A = 0.188), higher surface area (PB = 351.5 m^2/g ; PB-Ox = 344.0 m^2/g ; PB-Ox-A = 2121.5 m^2/g), and greater pore volume (PB = 0.15 cm^3/g ; PB-Ox = 0.15 cm^3/g ; PB-Ox-A = 0.96 cm^3/g). The removal efficiencies of trivalent iron and hexavalent chromium by PB, PB-Ox and PB-Ox-A were increased with increasing the adsorbent dosages (PB-Ox-A > PB-Ox > PB). The adsorption kinetic experiments demonstrated that the pseudo second order rate model was suitable for the removal of trivalent iron and hexavalent chromium by PB (R^2 of Fe^{3+} = 0.99; R^2 of Cr^{6+} = 0.99), PB-Ox (R^2 of Fe^{3+} = 0.98; R^2 of Cr^{6+} = 0.98), PB-Ox-A (R^2 of Fe^{3+} = 0.99; R^2 of Cr^{6+} = 0.99). Furthermore, the removal of trivalent iron and hexavalent chromium using PB, PB-Ox and PB-Ox-A was well fitted to the Freundlich isotherm absorption model (R^2 of Fe^{3+} = 0.997 - 0.999; R^2 of Cr^{6+} = 0.995 - 0.998). The changes of temperature did not show significant effects on the removal of trivalent iron and hexavalent chromium by PB, PB-Ox, and PB-Ox-A. The removal efficiency of trivalent iron by PB, PB-Ox and PB-Ox-A was not influenced by the ionic strength whereas the removal efficiency of hexavalent chromium by PB, PB-Ox and PB-Ox-A was considerably decreased with increasing the ionic strength. These observations are evident that PB-Ox-A is the most effective adsorbent for the removal of trivalent iron and hexavalent chromium.

Conclusions : The proposed post-treatment procedures might improve the surface properties of peanut shell biochars intimately associated with the removal of trivalent iron and hexavalent chromium. The physicochemical properties of the heavy metals and the biochars were found to be key factors governing the adsorption mechanisms of trivalent iron and hexavalent chromium by PB, PB-Ox and PB-Ox-A.

Key Words : Adsorption, Biochar, Trivalent Iron, Hexavalent Chromium, Peanut Shell, Post-treatments

[†] Corresponding author E-mail: kmchon@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6351 Fax: 033-259-5550

연구논문

산화 및 알칼리 후처리의 땅콩 껍질 바이오차를 이용한 철과 크롬 제거에 미치는 영향

서혜린[✉] · 인태연[✉] · 권오인[✉] · 전강민[✉]

강원대학교 공과대학 환경공학과

목적: 본 연구의 주요 목적은 단순 열분해를 통해 생산된 땅콩 껍질 바이오차(PB), KMnO_4 후처리를 한 바이오차(PB-Ox), KMnO_4 와 KOH 후처리를 한 바이오차(PB-Ox-A)에 의한 3가 철과 6가 크롬의 제거효율을 비교하는 것이다.

방법: PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 제거기작을 알아보기 위하여 반응 동역학 모델과 흡착 등온식 모델을 적용하였다. 또한, 다양한 변수들이 3가 철과 6가 크롬 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 투입량(0.8 - 2.4 g/L), 온도(15 - 35°C) 및 이온강도(0.05 - 0.2 M NaNO_3) 조건을 변화시키면서 흡착실험을 수행하였다.

결과 및 토의: PB-Ox-A는 PB와 PB-Ox보다 중금속 흡착에 연관된 표면 작용기(O/C of PB = 0.064; O/C of PB-Ox = 0.058; O/C of PB-Ox-A = 0.188)가 잘 발달되었고, 더 넓은 표면적(PB = 351.5 m^2/g ; PB-Ox = 344.0 m^2/g ; PB-Ox-A = 2121.5 m^2/g)과 공극(PB = 0.15 cm^3/g ; PB-Ox = 0.15 cm^3/g ; PB-Ox-A = 0.96 cm^3/g)으로 인해 3가 철과 6가 크롬의 제거율이 높았다. PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 투입량이 증가할수록 대상 중금속들에 대한 높은 제거율을 나타냈고, PB-Ox-A가 PB와 PB-Ox보다 높은 제거율을 나타내었다. PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬 제거는 유사 1차 속도모델보다 유사 2차 속도모델에 적합한 것으로 보아 화학적 흡착에 대한 특성을 따르는 것으로 나타났으며, PB, PB-Ox, PB-Ox-A를 이용한 3가 철과 6가 크롬의 제거는 모두 Freundlich 등온흡착모델에 적합한 것으로 보아 다층 흡착을 따르는 것으로 판단된다. 온도변화에 따른 PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 제거율의 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 바이오차에 의한 3가 철의 제거는 이온강도 변화에 크게 영향을 받지 않았지만, 6가 크롬의 경우 이온강도가 증가할수록 제거율이 감소하였다. PB, PB-Ox, PB-Ox-A를 비교하였을 때 3가 철과 6가 크롬의 제거에 대해 PB-Ox-A가 가장 좋은 흡착제라는 것을 확인할 수 있었다.

결론: 본 연구는 KMnO_4 (산화) 및 KOH (알칼리) 후처리가 표면특성 개선을 통하여 땅콩 껍질 바이오차의 중금속 흡착효율을 향상시킬 수 있다는 것을 입증하였다. 또한, 다양한 조건에서 PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 중금속 흡착 메커니즘을 조사한 결과 중금속의 물리화학적 특성과 흡착제의 표면 특징들이 PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 흡착에 중요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

주제어: 흡착, 바이오차, 3가 철, 6가 크롬, 땅콩껍질, 후처리

1. 서론

산업혁명 이후 급속한 도시화, 산업화, 인구증가가 일어나면서 수계(강, 호수 및 바다)로 배출되는 오염물질(유기물질, 중금속 및 영양염류)의 양이 크게 증가하고 있다. 수계로 배출된 유기물질, 중금속 및 영양염류는 수질오염을 일으켜 수자원의 이용도를 저해하고, 물의 순환에 의해서 비 또는 눈의 형태로 토양에까지 유입되어 지하수를 오염시킬 수 있다.¹⁾ 다양한 오염물질 중에서, 중금속은 수 생태계(표층수, 지하수 및 해수)에 유출 시 자연적으로 생분해

되어 제거되는 것이 아니라 지속적으로 잔류하거나, 먹이사슬을 통해 계속 축적되어 어류 및 사람에게 독성을 일으키게 되어 큰 문제가 되고 있다. 따라서, 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 다양한 방법에 대한 연구들이 활발하게 수행되고 있다.²⁻⁴⁾

산업폐수를 통해 수계로 유입되는 대표적인 중금속으로는 카드뮴, 수은, 비소, 철, 크롬 등이 있다. 다양한 중금속들 중에서 철과 크롬은 필수 미량 원소의 역할을 하며 다른 중금속보다도 인간 활동과 더 밀접한 관련성을 가지고 있다. 철은 지구에 풍부하게 존재하는 중금속 중 하나로서,

산업폐수(광업, 금속가공업, 제조업 등)에서 황에 의해 물로 용해되어 수계로 배출된다.⁵⁾ 고농도의 철을 함유한 물은 독을 생성하며, 악취와 불쾌한 맛을 유발할 수 있어 문제가 되고 있다.⁶⁾ 또한, 철이 포함된 식수를 사람이 섭취하게 되면 인체에 축적되어 조혈 기능의 손상을 초래할 수 있고, 혈액소증, 안과 질환(망막염, 결막염, 맥락막염) 및 심장 질환과 같은 질병을 발병시킬 수 있다.^{5,7)} 크롬은 철과 달리 희소 금속 중 하나이며, 주로 가죽가공 및 도금처리 시 발생하는 폐수를 통해 수계로 배출된다.⁸⁾ 크롬은 일반적으로 산화 형태인 6가 크롬(Cr^{6+})으로 존재하며, 물에 잘 용해되고, 쉽게 기화되어 사람이 흡입 시 기관지 질환을 유발하는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 또한, 각종 암을 유발시키는 주요 발암 물질 중 하나로 널리 알려져 있다.¹⁰⁾

하수 및 폐수로부터 중금속을 제거하기 위해서는 막분리법, 이온교환법 및 흡착법과 같은 물리화학적 처리방법들이 널리 이용되고 있다.¹¹⁾ 그러나 막분리법의 경우 시설비 및 운전비용이 높아 실제 적용성이 낮고, 응집침전법의 경우 다량의 응집제 사용으로 인하여 폐수처리 후 다량의 슬러지가 생성되어 2차 오염이 발생하는 문제점을 가지고 있다.¹²⁾ 또한, 이온교환법은 고가의 이온교환수지가 필요하고, 대부분의 중금속 폐수에는 여러 종류의 중금속이 포함되어 있기 때문에 재이용이 어려워 경제성이 낮은 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 반면에, 흡착법은 상대적으로 운전이 간단하고, 적절한 탈착공정을 사용하여 쉽게 재생할 수 있는 장점이 있어 중금속 제거에 효과적인 방법으로 주목을 받고 있다.¹¹⁾

기존에 중금속을 제거하기 위한 흡착공정에는 활성탄이 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 활성탄의 경우 주기적으로 교체가 필요하기 때문에 실제 수처리에 적용 시 한계가 있어 이를 보완하기 위한 연구의 중요성이 증가하고 있다.^{11,14)} 이에 따라, 최근에는 농업 및 산업에서 발생하는 폐기물을 재활용하여 친환경적인 흡착제를 제조할 수 있는 바이오차에 대한 연구가 활발하게 수행 중이다.^{15,16)} 산소 제한 조건에서 바이오매스의 열분해에 의해 생성된 바이오차들은 넓은 비표면적, 우수한 공극구조 및 큰 양이온 교환용량을 가지고 있어 다양한 중금속을 효과적으로 흡착할 수 있다고 알려져 있다.^{17,18)} 기존의 바이오차에 대한 연구는 단순히 열분해 과정을 통하여 만든 부산물을 이용하여 중금속을 제거하는 연구들에 집중되어 있으며, 아직까지 바이오차의 흡착효율을 높이기 위한 후처리에 대한 연구는 부족한 편이다.¹⁹⁾

본 연구의 주요 목적은 산화 및 알칼리 후처리가 땅콩 껍질로 제조한 바이오차의 3가 철과 6가 크롬의 제거에 미치는 영향을 평가하는 것이다. 이에 따라, 단순 열분해를 통해 생산된 바이오차, KMnO_4 후처리를 한 바이오차, KMnO_4 와 KOH 후처리를 한 바이오차를 제조하였고, 제조

한 바이오차들을 이용하여 투입량, 온도 및 이온강도와 같은 실험 조건들이 3가 철과 6가 크롬의 흡착에 미치는 영향을 비교하였다. 또한, 바이오차 후처리에 따른 흡착기작의 변화를 알아보기 위하여 흡착 동역학 및 등온 흡착특성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 바이오차 제조

바이오차 제조방법은 이전에 기술되었으며¹¹⁾, 수집한 땅콩 껍질은 Deionized (DI) water를 이용하여 수차례 씻어낸 후 105℃에서 오븐 건조하였다. 건조된 땅콩 껍질은 KOH 활성화가 발생하는 온도조건인 700℃에서 2시간 동안 느린 열분해하였고²⁰⁾, 이를 통하여 생성된 바이오차를 PB라 명명하였다. PB 5 g을 0.5%의 KMnO_4 10 mL에 넣어 섞어주고 상온에서 4시간 방치 후 60℃에서 다시 4시간 동안 방치한 후 700℃에서 2시간 동안 열분해하여 생성된 바이오차를 PB-Ox라 명명하였고, 다시 PB-Ox에 KOH 15 g을 첨가하고 700℃에서 1시간 동안 열분해하여 개질된 땅콩 껍질 바이오차를 PB-Ox-A로 명명하였다. 이렇게 제조된 세 개의 바이오차를 DI water로 반복하여 씻어내고 60℃에서 건조시킨 후, 100 mesh 체에 통과시켜 균일한 크기로 고른 후 흡착실험에 사용하였다. 바이오차 제조 과정에서 사용된 KMnO_4 와 KOH 는 바이오차의 중금속 흡착 능력을 향상시키기 위해 활성제로 사용되었고^{21,22)}, 특히 KOH 는 미세다공성 구조를 얻기 위해 사용되었다.²³⁾

2.2. 흡착제 특성분석

PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 표면 구조를 분석하기 위해 Ultra High Resolution-Scanning Electron Microscopy (UHR-SEM, Hitachi S-4800, Tokyo, Japan)를 이용하였다. 비표면적과 총 공극 부피, 평균 공극 직경은 Bronauer-Emmett-Teller (BET) Analyzer (ASAP 2020, Micromeritics, Atlanta, GA, USA)를 이용해 측정하였다. 흡착제의 표면 작용기는 Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR, Frontier, Perkin Elmer, Waltham, MA, USA)를 사용하여 분석하였다. 흡착제의 주요 원소들(C, H, O, N)의 함량은 Elemental Analyzer (EA3000, Euro Vector, Kyoto, Japan)를 사용하여 분석하였다.

2.3. 흡착 실험 조건

2.3.1. 흡착제 최적 투입량

흡착 속도 동역학 실험에 앞서 PB, PB-Ox, PB-Ox-A 투입량의 변화가 각 중금속의 흡착에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 3가 철 용액의 초기농도를 10 mg/L, 6가 크롬 용액의 초기 농도를 2 mg/L로 하고, 삼각플라스크에 각 중

금속 용액이 25 mL가 되도록 분취하여 흡착제의 투입량(0.8 - 2.4 g/L)을 각각 첨가해 수행하였다. 흡착제를 투입한 용액은 25℃에서 160 rpm으로 Shaking Incubator (VS-8480SF, Vision Scientific, Daejeon, Republic of Korea)를 이용해 24 시간 교반하였다.

2.3.2. 흡착 속도 동역학

흡착 속도 동역학을 알아보기 위하여 3가 철 용액의 초기농도를 10 mg/L, 6가 크롬 용액의 초기농도를 2 mg/L로 하고 삼각 플라스크에 각 중금속 용액이 25 mL가 되도록 분취하여 흡착제 투입량을 1.6 g/L로 첨가한 후 25℃ 조건에서 Shaking Incubator를 이용해 160 rpm으로 교반하면서, 흡착 시간(0 - 960분)을 다양하게 변화시킴으로써 흡착량의 변화를 관찰하였다.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{W} \quad (1)$$

$$Removal(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

평형에서의 3가 철과 6가 크롬의 흡착제 질량 단위당 흡착된 각 중금속의 양과 제거율은 각각 Eq. 1과 Eq. 2를 이용하여 계산하였다.

여기서, C_0 과 C_e 는 각각 용액의 초기 농도와 평형 농도 (mg/L)이다. V 는 용액의 부피(L)이고, W 는 사용된 흡착제의 중량(g)이다.

3가 철과 6가 크롬의 흡착능력과 역학적 특성은 다음의 유사 1차 속도 모델 Eq. 3과 유사 2차 속도 모델 Eq. 4를 이용하여 조사하였다.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} - \frac{t}{q_e} \quad (4)$$

여기서, k_1 (1/min)은 1차 속도 상수이고, k_2 (g/mg·min)는 2차 속도 상수이다. q_e 는 평형일 때의 흡착능이며 q_t (mg/g)는 t 에서 흡착된 중금속의 양이다.

2.3.3. 등온 흡착 실험

등온 흡착실험은 3가 철 용액의 초기 농도를 10, 25, 50, 100, 150 mg/L로, 6가 크롬 용액의 초기농도를 2, 10, 25, 50, 100, 150 mg/L로 제조하여 수행하였다. 다양한 농도의 3가 철 용액과 6가 크롬 용액을 삼각 플라스크에 25 mL를 주입한 후, PB, PB-Ox, PB-Ox-A를 각각 1.6 g/L씩 투입하였다. 흡착제를 넣은 용액을 25℃, 160 rpm에서 Shaking Incubator를 이용해 24시간 교반하였다.

PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 흡착특성

을 알아보기 위하여 Freundlich Isotherm 모델과 Langmuir Isotherm 모델을 이용하여 분석하였다. Freundlich Isotherm 모델은 Eq. 5와 같다.

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

여기서, q_e 는 흡착제 단위 중량 당 중금속 이온의 흡착 중량이고, K_F 는 Freundlich 실험 상수이다. C_e 는 이온 평형 농도(mg/L)이며 n 은 표면 이질성에 따라 달라지는 흡착 강도와 관련된 경험적 매개변수이다.

Langmuir Isotherm 모델은 Eq. 6과 같다.

$$q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

여기서, $Q_{\max}$ 는 흡착제의 단위 중량 당 중금속 이온의 최대 흡착능(mg/g)이다. K_L (mg/L)은 흡착 부위에서의 결합에 대한 중금속의 친화성을 나타낸다.

또한, 흡착에 대한 선호도를 판별하기 위해 Langmuir Isotherm 모델로부터 무차원 상수 R_L 을 Eq. 7를 이용해 계산하였다.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

여기서, C_0 (mg/L)는 초기의 가장 높은 중금속의 농도이다. R_L 로서의 흡착 공정은 다음과 같다. $R_L > 1$ 의 흡착은 비선형 호적이다. $R_L = 1$ 이면 선형이고, $0 < R_L < 1$ 의 흡착은 선형 호적이다. $R_L = 0$ 의 흡착은 비가역적이다.²⁴⁾

2.3.4. 온도와 이온강도의 영향

흡착제에 의한 온도와 수용액의 이온강도에 따른 중금속 흡착에 미치는 영향을 알아보기로 다양한 온도(15 - 35℃) 및 이온강도(0.05 - 0.2 M NaNO₃) 조건에서 흡착실험을 수행하였다. 3가 철 용액의 초기 농도를 10 mg/L, 6가 크롬 용액의 초기 농도를 2 mg/L로 하였고, 삼각 플라스크에 중금속 용액을 25 mL씩 주입한 후 PB, PB-Ox, PB-Ox-A를 각각 1.6 g/L로 투입하였다. 흡착제를 투입한 삼각 플라스크들을 밀봉하여 24시간 동안 Shaking Incubator를 통해 25℃, 160 rpm으로 교반하였다.

2.3.5. 중금속 농도 분석 방법

원수와 흡착이 완료된 시료들을 Glass Microfiber Filters (GF/F, 0.7 μm, Whatman, Maidstone, UK)를 사용해 여과하였고, UV-Visible Spectroscopy (UV-1280, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 이용하여 3가 철은 UV Absorbance (UVA) = 510 nm, 6가 크롬은 UVA = 540 nm에서 흡광도를 측정하였다.

Table 1. Elemental composition, surface area, pore volume, and average pore diameter of the three different biochars.

Biochar	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	D (Å)	Elemental composition						
				C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	Ash (%)	H/C	O/C
PB	351.5	0.15	1.75	82.74	1.78	5.35	-	10.13	0.022	0.064
PB-Ox	344.0	0.15	1.75	84.19	2.42	4.80	-	8.59	0.029	0.058
PB-Ox-A	2121.5	0.96	1.81	53.65	4.45	10.12	-	31.78	0.082	0.188

모든 실험은 오차를 줄이기 위해 3회 이상 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 특성분석

3.1.1. 원소함량 및 비표면적 특성

PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 원소 분석 결과는 Table 1에 나타내었다. PB와 PB-Ox의 탄소(C contents of PB = 82.74%; C contents of PB-Ox = 84.19%)의 원소비율이 유사하였고, PB-Ox-A의 탄소 함량은 53.65%으로 PB와 PB-Ox에 비해 상대적으로 적은 것으로 나타났다. 이는 PB-Ox-A가 무기 미네랄의 함량이 높은 Ash를 많이 포함하고 있기 때문으로 판단된다.²⁵⁾ 탄화정도를 나타내는 H/C의 비율(H/C ratio of PB = 0.022; H/C ratio of PB-Ox = 0.029; H/C ratio of PB-Ox-A = 0.082)은 PB와 PB-Ox보다 PB-Ox-A의 값이 훨씬 높은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 PB-Ox-A가 PB와 PB-Ox에 비해 상대적으로 방향족 작용기를 적게 포함하고 있다는 것을 나타내고 있다.²⁶⁾ 이와 유사하게, O/C의 비율은 PB-Ox-A (O/C ratio of PB = 0.064; O/C ratio of PB-Ox = 0.058; O/C ratio of PB-Ox-A = 0.188)가 가장 큰 값을 가지고 있었다. O/C의 값이 높다는 것은 산소를 포함하고 있는 친수성 작용기를 더 많이 포함하고 있음을 의미한다.²²⁾ 이에 따라, 극성 및 친수성이 높은 PB-Ox-A가 가장 중금속 흡착에 유리할 것으로 사료된다.²⁷⁾ 또한, PB-Ox-A가 PB와 PB-Ox보다 비표면적(PB = 351.5 m²/g; PB-Ox = 344.0 m²/g; PB-Ox-A = 2121.5 m²/g) 및 공극부피(PB = 0.15 cm³/g; PB-Ox = 0.15 cm³/g; PB-Ox-A = 0.96 cm³/g)가 모두 큰 것으로 보아 중금속이 더 잘 흡착될 수 있는 부위가 더 많을 것으로 판단된다.

3.1.2. ATR-FTIR 분석

Fig. 1은 PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 표면 작용기 구성을 나타내고 있다. 본 연구에 이용된 바이오차들의 ATR-FTIR Spectra를 비교한 결과, 세 바이오차의 작용기 구성과 강도의 차이가 있다는 것을 확인할 수 있었다. PB, PB-Ox, PB-Ox-A는 공통적으로 Alkynes의 C≡C band와 Carbonyls의 C=O band에 연관된 IR peaks를 2260-2110 cm⁻¹와 1820-1670 cm⁻¹에서 나타내었다.^{28,29)} 그리고, PB-Ox-A는 추가적으로 Alcohols의 O-H stretching과 연관된 IR peak를

Fig. 1. ATR-FTIR spectra of the (a) PB, (b) PB-Ox, and (c) PB-Ox-A.

3700-3500 cm⁻¹에서, Carboxyl Acids의 C=O band와 C-O stretching에 해당하는 IR peaks를 각각 1730-1700 cm⁻¹와 1320-1210 cm⁻¹에서 나타내었다.^{28,29)} 이에 따라, 산소를 포함한 기능족들을 많이 함유하고 있는 PB-Ox-A가 PB 및 PB-Ox보다 중금속 흡착에 더 효과적일 것으로 판단된다.^{30,31)}

3.1.3. 바이오차 표면특성

Fig. 2는 PB, PB-Ox, PB-Ox-A 표면의 UHR-SEM 이미지들을 보여주고 있다. PB (Fig. 2(a)-(b))와 PB-Ox (Fig. 2(c)-(d))의 이미지는 유사한 모습을 보이며 형태가 불규칙하고 크기가 작은 공극을 관찰할 수 있었다.¹⁹⁾ 이와 달리, PB-Ox-A (Fig. 2(e)-(f))는 원통형 모양의 다공성 구조를 나타내었고, 크기가 큰 공극들의 수가 더 많은 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 원통형의 다공성 구조를 가지고 있는 PB-Ox-A가 PB 및 PB-Ox보다 중금속 흡착에 효율적일 것으로 사료된다.³²⁾

3.2. 흡착제 최적 투입량

Fig. 3은 PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 투입량이 중금속 흡착에 미치는 영향을 나타내고 있다. 3가 철과 6가 크롬은 PB, PB-Ox, PB-Ox-A 투입량이 증가함에 따라 제거율이 높아졌다. 이는 흡착제 투입량이 증가함에 따라 흡착이 가능한 활성부위 수가 많아져 더 많은 흡착이 이루어지기 때문으로 사료된다.⁸⁾ PB, PB-Ox, PB-Ox-A 모두 6가 크롬의 제거

Fig. 2. UHR-SEM images of PB, PB-Ox and PB-Ox-A: (a) - (b) PB, (c) - (d) PB-Ox, and (e) - (f) PB-Ox-A.

율이 3가 철에 비해 낮은 것으로 나타났는데, 이는 6가 크롬의 전기음성도가 낮아 바이오차 공극에 침투하는 비율이 작기 때문으로 사료된다.³³⁾ 3가 철의 제거율(Removal efficiency of Fe^{3+} by PB = 14%; Removal efficiency of Fe^{3+} by PB-Ox = 22%; Removal efficiency of Fe^{3+} by PB-Ox-A = 98%)은 PB와 PB-Ox에 비해 PB-Ox-A가 높았고, 6가 크롬의 제거율(Removal efficiency of Cr^{6+} by PB = 22%; Removal efficiency of Cr^{6+} by PB-Ox = 70%; Removal efficiency of Cr^{6+} by PB-Ox-A = 94%)도 PB와 PB-Ox에 비해 PB-Ox-A가 가장 높은 것으로 나타났다. 이는 알칼리 후처리가 바이오차의 표면에 중금속을 잘 흡착할 수 있는 표면 작용기들의 형성을 촉진했기 때문으로 판단된다.¹¹⁾ 투

입량 실험결과에 따라, 3가 철에 대한 평형 기준인 1.6 g/L를 최적 투입량으로 하여 나머지 흡착실험을 진행하였다.

3.3. 흡착 동역학

Fig. 4는 시간에 따른 PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 대한 3가 철과 6가 크롬의 흡착 특성을 보여주고 있다. 두 중금속 모두 반응 초기에는 흡착제 표면에 흡착 부위가 많아 빠르게 흡착이 진행되었으며, 일정 시간이 지난 후($\text{Fe}^{3+} \geq 30$ 분; $\text{Cr}^{6+} \geq 180$ 분)에는 흡착 부위가 포화되면서 느린 반응속도로 진행되다가 모두 평형에 도달하였다.^{34,35)} **Table 2**는 유사 1차 모델과 유사 2차 모델을 이용한 분석 결과를 나타내고 있다. PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가

Table 2. Kinetic parameters of the pseudo-first-order and pseudo-second-order models for the adsorption of Fe^{3+} and Cr^{6+} by PB, PB-Ox, and PB-Ox-A.

Compound	Biochar	Concentrations of each metal species (mg/L)	q_e (mg/g)	Pseudo-first-order parameters		Pseudo-second-order parameters	
				k_1	R^2	k_2	R^2
Fe^{3+}	PB	10	0.165	0.088	0.96	0.036	0.99
	PB-Ox	10	0.28	0.094	0.95	0.018	0.98
	PB-Ox-A	10	1.42	0.062	0.94	0.016	0.99
Cr^{6+}	PB	10	0.997	0.072	0.95	0.019	0.99
	PB-Ox	10	0.367	0.071	0.93	0.018	0.98
	PB-Ox-A	10	1.2	0.067	0.97	0.025	0.99

Fig. 3. Effects of the doses on the removal efficiency of the heavy metals by the biochars: (a) Fe^{3+} and (b) Cr^{6+} (temperature = 25°C; agitation speed = 160 rpm; contact time = 24 h).

크롬의 흡착은 유사 1차 속도 모델(R^2 of Fe^{3+} by PB = 0.96; R^2 of Fe^{3+} by PB-Ox = 0.95; R^2 of Fe^{3+} by PB-Ox-A = 0.94; R^2 of Cr^{6+} by PB = 0.95; R^2 of Cr^{6+} by PB-Ox = 0.93; R^2 of Cr^{6+} by PB-Ox-A = 0.97)보다 유사 2차 속도 모델(R^2 of Fe^{3+} by PB = 0.99; R^2 of Fe^{3+} by PB-Ox = 0.98; R^2 of Fe^{3+} by PB-Ox-A = 0.99; R^2 of Cr^{6+} by PB = 0.99; R^2 of Cr^{6+} by PB-Ox = 0.98; R^2 of Cr^{6+} by PB-Ox-A

Fig. 4. The kinetics for the adsorption of heavy metals onto PB, PB-Ox and PB-Ox-A: (a) the linear pseudo-first-order kinetic model of Fe^{3+} , (b) the linear pseudo-second-order kinetic model of Fe^{3+} , (c) the linear pseudo-first-order kinetic model of Cr^{6+} , and (d) the linear pseudo-second-order kinetic model of Cr^{6+} (temperature = 25°C; agitation speed = 160 rpm; adsorbent dose = 1.6 g/L).

= 0.99)에 적합한 것으로 나타났다. 이는 바이오차에 대한 3가 철과 6가 크롬의 흡착이 화학적 흡착(i.e., 흡착반응의 공유나 이온/전자 교환)에 의해서 이루어지며, 반응속도가 흡착제에 존재하는 활성 부위의 수에 비례함을 나타낸다.^{36,37)}

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm constants for the adsorption of Fe^{3+} and Cr^{6+} onto PB, PB-Ox, and PB-Ox-A.

Compound	Biochar	Langmuir constants			Freundlich constants		
		$Q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2	K_F (mg/g)	n	R^2
Fe^{3+}	PB	900	0.127	0.987	7.03	1.04	0.998
	PB-Ox	1000	0.113	0.988	7.27	1.07	0.999
	PB-Ox-A	1250	0.012	0.898	12.99	1.95	0.997
Cr^{6+}	PB	555	1.11	0.848	9.09	1.91	0.997
	PB-Ox	520	1.2	0.829	9.61	1.77	0.998
	PB-Ox-A	625	1.45	0.892	10.6	1.69	0.995

3.4. 등온흡착

바이오차에 의한 3가 철과 6가 크롬의 등온 흡착 특성을 Table 3에 나타내었다. PB, PB-Ox, PB-Ox-A는 단층 흡착의 특성을 가진 Langmuir 등온선 모델 식(R^2 of Fe^{3+} = 0.898 - 0.987; R^2 of Cr^{6+} = 0.829 - 0.892)보다 다층 흡착의 특성을 가진 Freundlich 등온선 모델 식(R^2 of Fe^{3+} = 0.997 - 0.999; R^2 of Cr^{6+} = 0.995 - 0.998)에 더 적합하였다. Freundlich 등온선 모델 식의 흡착 선호도는 $n > 1$ 이면 선호적이고 $n < 1$ 이면 흡착공정이 일반적으로 화학적 흡착성향을 가진다.²⁴⁾ 따라서, PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 흡착은 $n > 1$ (n of Fe^{3+} by PB = 1.04; n of Fe^{3+} by PB-Ox = 1.07; n of Fe^{3+} by PB-Ox-A = 1.95; n of Cr^{6+} by PB = 1.91; n of Cr^{6+} by PB = 1.77; n of Cr^{6+} by PB = 1.69)이므로 흡착에 선호적인 것으로 판단된다.²⁴⁾

3.5 온도의 영향

Fig. 5는 온도변화에 따른 PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 3가 철과 6가 크롬에 대한 제거율을 보여주고 있다. 온도변화와 무관하게 PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 제거율은 일정한 것으로 확인되었다(Removal efficiency of Fe^{3+} by PB = 13% at 15°C; Removal efficiency of Cr^{6+} by PB = 67% at 15°C; Removal efficiency of Fe^{3+} by PB-Ox = 23% at 25°C; Removal efficiency of Cr^{6+} by PB-Ox = 22% at 25°C; Removal efficiency of Fe^{3+} by PB-Ox-A = 97% at 35°C; Removal efficiency of Cr^{6+} by PB-Ox-A = 90% at 35°C). 이러한 결과는 PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 의한 3가 철과 6가 크롬 흡착이 흡열반응이 아니기 때문에 온도변화에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 의미한다.³⁸⁾

3.6 이온강도의 영향

Fig. 6은 이온강도에 변화에 따른 PB, PB-Ox, PB-Ox-A의 3가 철과 6가 크롬에 대한 제거율을 보여주고 있다. 3가 철의 경우 적용된 이온강도 범위(0.05 - 0.20 M)에서 흡착제에 대한 제거율 변화는 큰 차이가 없는 것으로 확인되었다.

Fig. 5. Effects of temperature on the removal efficiency of the heavy metals by the biochars: (a) Fe^{3+} and (b) Cr^{6+} (adsorbent dose = 1.6 g/L; agitation speed = 160 rpm; contact time = 24 h).

이와는 달리, 6가 크롬의 경우 이온강도를 증가시키기에 따라 흡착제에 대한 제거율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 수용액에 존재하는 다른 이온의 수화 반지름과 밀접한 연관이 있다. 각 이온의 수화 반지름의 크기는 3가 철(0.064 nm), 나트륨(0.097 nm), 6가 크롬(0.375 nm)의 순으로 크다.^{39,40)} 3가 철은 나트륨보다 수화 반지름이 작기 때문에 제거율이 이온강도에 영향을 받지 않았지만, 6가 크

Fig. 6. Effects of ionic strength on the removal efficiency of the heavy metals by the biochars: (a) Fe^{3+} and (b) Cr^{6+} (adsorbent dose = 1.6 g/L; temperature = 25°C; agitation speed = 160 rpm; contact time = 24 h).

롬은 수화 반지름이 크기 때문에 이온강도가 증가할수록 제거율이 감소하였다. 또한, 3가 철과 6가 크롬의 제거율은 PB-Ox-A (Removal efficiency of Fe^{3+} = 99.2 - 99.8%; Removal efficiency of Cr^{6+} = 69.4 - 81.6%)가 PB (Removal efficiency of Fe^{3+} = 12.9 - 13.8%; Removal efficiency of Cr^{6+} = 47.1 - 66.7%)와 PB-Ox (Removal efficiency of Fe^{3+} = 22.9 - 23.8%; Removal efficiency of Cr^{6+} = 7.7 - 21.5%) 보다 높은 것으로 나타났는데, 이는 PB-Ox-A가 알칼리 후처리를 통해 PB와 PB-Ox보다 많은 친수성 작용기를 포함하고 있어 중금속 흡착에 유리하기 때문으로 판단된다.²⁷⁾

4. 결론

본 연구는 땅콩껍질의 KMnO_4 (산화) 및 KOH (알칼리) 후처리를 통하여 우수한 표면 특성을 갖는 바이오차를 제조할 수 있다는 것을 입증하였다. 또한, PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 중금속 흡착 메커니즘을 다양한 조건에서 알아본

결과 제조된 바이오차에 의한 중금속의 흡착은 중금속의 물리화학적 특성과 흡착제의 표면 특징에 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 본 연구의 주요 결론은 다음과 같다.

- 1) PB-Ox-A의 비표면적($\text{PB} = 351.5 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{PB-Ox} = 344.0 \text{ m}^2/\text{g}$; $\text{PB-Ox-A} = 2121.5 \text{ m}^2/\text{g}$)과 공극부피($\text{PB} = 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\text{PB-Ox} = 0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\text{PB-Ox-A} = 0.96 \text{ cm}^3/\text{g}$)가 PB와 PB-Ox보다 크기 때문에 중금속들(i.e., Fe^{3+} , Cr^{6+})이 흡착할 수 있는 부위가 더 많은 것으로 나타났다.
- 2) 알칼리 후처리된 바이오차 표면에 중금속 흡착과 밀접한 관계를 가지고 있는 산소를 포함하고 있는 작용기의 형성을 유도하기 때문에 PB-Ox-A가 PB 및 PB-Ox보다 Fe^{3+} 및 Cr^{6+} 의 제거에 더 효과적인 것을 확인할 수 있었다.
- 3) PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 흡착은 모두 유사 2차 방정식에 적합하였고, Freundlich 등온식 흡착 특성을 나타내었다.
- 4) PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철과 6가 크롬의 흡착은 온도변화에 크게 영향을 받지 않는 것을 알 수 있었다.
- 5) PB, PB-Ox, PB-Ox-A에 의한 3가 철의 흡착은 이온강도에 의해 영향을 받지 않았지만, 6가 크롬의 경우 수화 반지름 크기에 따라 흡착량이 달라짐을 알 수 있었다.

Acknowledgements

본 연구는 한국연구재단의 이공학 개인기초연구 연구지원사업(NRF-2018R1D1A1B07044718)과 강원대학교 공동실험실습관의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. D. Y. Lee, C. G. Lee, D. W. Kim, S. H. Park, J. H. Kweon, S. H. Lee, Study on heavy metal desorption and recovery of the carbon foam used in industrial plating wastewater treatment as adsorbent, J. Korean Soc. Environ. Eng., 38(11), 627-634(2016).
2. Y. Han, X. Ouyang, S. P. Sohu, J. Chen, Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr(VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size, Chemosphere, 145, 336-341(2016).
3. J. Kumpiene, A. Lagerkvist, C. Maurice, Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - A review, Waste Manage., 28(1), 215-225(2008).
4. Y. Almaroai, A. Usman, M. Ahmad, D. H. Moon, J.-S. Cho, Y. K. Joo, C. Jeon, S. S. Lee, Y. S. Ok, Effects of biochar, cow bone, and eggshell on Pb availability to maize in contaminated soil irrigated with saline water, Environ. Earth

- Sci., 71, 1289-1296(2014).
5. N. Khatri, S. Tyagi, D. Rawtani, Recent strategies for the removal of iron from water: A review, *J. Water Process Eng.*, 19, 291-304(2017).
 6. C. Hahn, M. J. Yi, H. J. Jang, Application of reactive transport modeling to an in-situ test for the removal of groundwater iron and manganese in aquifer, *J. Geol. Soc. Korea*, 52(3), 275-289(2016).
 7. S. Chaturvedi, P. N. Dave, Removal of iron for safe drinking water, *Desalination*, 303, 1-11(2012).
 8. B. Choudhary, D. Paul, Isotherms, kinetics and thermodynamics of hexavalent chromium removal using biochar, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6(2), 2335-2343(2018).
 9. A. A. Al-Homaidan, H. S. Al-Qahtani, A. A. Al-Ghanayem, F. Ameen, I. B. M. Ibraheem, Potential use of green algae as a biosorbent for hexavalent chromium removal from aqueous solutions, *Saudi J. Biol. Sci.*, 25(8), 1733-1738(2018).
 10. B. Saha, C. Orvig, Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents, *Coord. Chem. Rev.*, 254(23-24), 2959-2972(2010).
 11. Q. An, Y.-Q. Jiang, H.-Y. Nan, Y. Yu, J.-N. Jiang, Unraveling sorption of nickel from aqueous solution by KMnO_4 and KOH -modified peanut shell biochar: Implicit mechanism, *Chemosphere*, 214, 846-854(2019).
 12. M. Kılıç, Ç. Kırbıyık, Ö. Çepeliogullar, A. E. Pütün, Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by bio-char, a by-product of pyrolysis, *Appl. Surf. Sci.*, 283, 856-862(2013).
 13. X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride, A. G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 102(19), 8877-8884(2011).
 14. F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.*, 92(3), 407-418(2011).
 15. M. A. Zazycki, P. A. Borba, R. N. F. Silva, E. C. Peres, D. Perondi, G. C. Collazzo, G. L. Dotto, Chitin derived biochar as an alternative adsorbent to treat colored effluents containing methyl violet dye, *Adv. Powder Technol.*, 30(8), 1494-1503(2019).
 16. M. Kim, G. Kim, Analysis of environmental impacts for the biochar production and soil application, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 36(7), 461-468(2014).
 17. M. O. Fagbohunbe, B. M. J. Herbert, L. Hurst, H. Li, S. Q. Usmani, K. T. Semple, Impact of biochar on the anaerobic digestion of citrus peel waste, *Bioresour. Technol.*, 216, 142-149(2016).
 18. H. Li, X. Dong, E. B. da Silva, L. M. de Oliveira, Y. Chen, L. Q. Ma, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, 178, 466-478(2017).
 19. N. Liu, Y. Liu, G. Zeng, J. Gong, X. Tan, J. Wen, S. Liu, L. Jiang, M. Li, Z. Yin, Adsorption of 17β -estradiol from aqueous solution by raw and direct/pre/post- KOH treated lotus seedpod biochar, *J. Environ. Sci.*, 87, 10-23(2020).
 20. Y. Fu, Y. Shen, Z. Zhang, X. Ge, M. Chen, Activated bio-chars derived from rice husk via one- and two-step KOH -catalyzed pyrolysis for phenol adsorption, *Sci. Total Environ.*, 646, 1567-1577(2019).
 21. N. Feng, W. Fan, M. Zhu, X. Guo, Adsorption of Cd^{2+} in aqueous solutions using KMnO_4 -modified activated carbon derived from *Astragalus* residue, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 28(4), 794-801(2018).
 22. G. Tan, W. Sun, Y. Xu, H. Wang, N. Xu, Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, 211, 727-735(2016).
 23. S. Wang, H. Nam, H. Nam, Preparation of activated carbon from peanut shell with KOH activation and its application for H_2S adsorption in confined space, *J. Environ. Chem. Eng.*, 8(2), 103683(2020).
 24. M. Gorgievski, D. Božić, V. Stanković, N. Štrbac, S. Šerbulu, Kinetics, equilibrium and mechanism of Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions biosorption using wheat straw, *Ecol. Eng.*, 58, 113-122(2013).
 25. E. N. Yargicoglu, B. Y. Sadasivam, K. R. Reddy, K. Spokas, Physical and chemical characterization of waste wood derived biochars, *Waste Manage.*, 36, 256-268(2015).
 26. L. Luo, G. Wang, G. Shi, M. Zhang, J. Zhang, J. He, Y. Xiao, D. Tian, Y. Zhang, S. Deng, W. Zhou, T. Lan, O. Deng, The characterization of biochars derived from rice straw and swine manure, and their potential and risk in N and P removal from water, *J. Environ. Manage.*, 245, 1-7(2019).
 27. X. Cui, H. Hao, C. Zhang, Z. He, X. Yang, Capacity and mechanisms of ammonium and cadmium sorption on different wetland-plant derived biochars, *Sci. Total Environ.*, 539, 566-575(2016).
 28. H. S. Kim, H. W. Cho, J. Jay. Liu, Analysis of biodiesel quality based on infrared spectroscopy and multivariate statistics, *Anal. Sci. Technol.*, 25(4), 214-222(2012).
 29. N. F. Jamahseri, M. N. M. Rodhi, N. H. Zulkarnain, N. C. Husain, A. F. S. Masruddin, FTIR analysis of phenolic compound as pancreatic lipase inhibitor from inoculated *Aquilaria malaccensis*, *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 18(3), 683-689(2014).
 30. J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Robert A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons Ltd, 10815-10837(2006).
 31. D. W. O'Connell, C. Birkinshaw, T. F. O'Dwyer, Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresour. Technol.*, 99(15), 6709-6724(2008).
 32. R. He, X. Yuan, Z. Huang, H. Wang, L. Jiang, J. Huang, M. Tan, H. Li, Activated biochar with iron-loading and its application in removing Cr (VI) from aqueous solution, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 579, 123642(2019).
 33. S. A. Dastgheib, D. A. Rockstraw, A model for the adsorption of single metal ion solutes in aqueous solution

- onto activated carbon produced from pecan shells, Carbon, 40(11), 1843-1851(2002).
34. H. I. Kim, M. E. Lee, S. T. Kang, J. W. Chung, Thermodynamic analysis of phenol adsorption by powdered activated carbon, J. Korean Soc. Environ. Eng., 35(3), 220-225(2013).
35. F. M. Pelleri, A. Giannis, D. Kalderis, K. Anastasiadou, R. Stegmann, J. Y. Wang, E. Gidarakos, Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products, J. Environ. Manage., 96(1), 35-42(2012).
36. N. Zhou, H. Chen, J. Xi, D. Yao, Z. Zhou, Y. Tian, X. Lu, Biochars with excellent Pb (II) adsorption property produced from fresh and dehydrated banana peels via hydrothermal carbonization, Bioresour. Technol., 232, 204-210(2017).
37. X. C. Chen, G. C. Chen, L. G. Chen, Y. X. Chen, J. Lehmann, M. B. McBride, A. G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, Bioresour. Technol., 102(19), 8877-8884(2011).
38. C. I. Jung, J. Y. Son, Y. M. Yoon, J. I. Oh, Adsorption of selected endocrine disrupting compounds (EDCs)/ pharmaceutical active compounds (PhACs) onto granular activated carbon (GAC): Effect of single and multiple solutes, J. Korean Soc. Water Wastewater, 28(2), 235-248(2014).
39. S. G. Mahendra, C. Balomajumder, Tea waste biomass activated carbon electrode for simultaneous removal of Cr (VI) and fluoride by capacitive deionization, Chemosphere, 184, 1141-1149(2017).
40. Y. Marcus, Ionic radii in aqueous solutions, Chem. Rev., 88, 1475-1498(1988).

Authors

Hye-Lin Seo

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Undergraduate Student, ORCID[®] 0000-0002-8585-2784

Tae-Yeon Yin

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Undergraduate Student, ORCID[®] 0000-0003-4809-4950

Oh-In Kwon

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Undergraduate Student, ORCID[®] 0000-0003-3573-0380

Kangmin Chon

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Assistant Professor, ORCID[®] 0000-0003-2151-5209