

Research Article



CrossMark

Open Access

## 철 함침 낙엽 Biochar에 의한 음이온성 염료의 흡착특성

박종환<sup>1†</sup>, 김흥출<sup>2†</sup>, 김영진<sup>3</sup>, 서동철<sup>\*</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 농업생명과학대학 농화학식품공학과(농업생명과학연구원), <sup>2</sup>경남과학기술대학교 생명과학대학 제약공학과,  
<sup>3</sup>안전성평가연구소 환경독성연구센터

### Adsorption Characteristics of Anionic Dye by Fe-Decorated Biochar Derived from Fallen Leaves

Jong-Hwan Park<sup>1†</sup>, Hong-Chul Kim<sup>2†</sup>, Yeong-Jin Kim<sup>3</sup> and Dong-Cheol Seo<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup>Department of Agricultural Chemistry and Food Science & Technology (Institute of Agriculture and Life Science), College of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea, <sup>2</sup>Department of Pharmaceutical Engineering, College of Life Science, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52725, Korea, <sup>3</sup>Environmental Toxicology Research Center, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Korea)

Received: 8 September 2020/ Revised: 12 September 2020/ Accepted: 24 September 2020

Copyright © 2020 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

Dong-Cheol Seo

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

#### Abstract

**BACKGROUND:** There is a need for a revolutionary method to overcome the problem of biochar, which has relatively low adsorption capacity for existing anion pollutants, along with collectively recycling fallen leaves, a kind of forest by-product. Therefore, the objective of this study was to prepare iron-decorated biochar derived from fallen leaves (Fe-FLB), and to evaluate their adsorption properties to Congo red (CR) as anionic dye.

**METHODS AND RESULTS:** The adsorption properties of CR by fallen leaves biochar (FLB) and Fe-FLB were performed under various conditions such as initial CR concentration, reaction time, pH and dosage with isotherm and kinetic models. In this study, Fe-FLB prepared through iron impregnation and pyrolysis of fallen leaves contained 56.9% carbon and 6.3% iron. Congo red adsorption by FLB and Fe-FLB was well described by Langmuir model and pseudo second order model and the maximum adsorption

capacities of FLB and Fe-FLB were 1.1 mg/g and 25.6 mg/g, respectively. In particular, it was found that the adsorption of CR was occurred by chemical adsorption process by the outer boundary layer of Fe-FLB.

**CONCLUSION:** Overall, the production of Fe-FLB using fallen leaves and using it as an anion adsorbent is considered to be a way to overcome the problem of biochar with relatively low anion adsorption in addition to the reduction effect of waste.

**Key words:** Adsorption, Biochar, Congo red, Fallen leaves, Iron

#### 서론

최근 경제발전과 생활수준 향상으로 인하여 야기되는 환경문제는 전세계적으로 첨예의 관심사가 되고 있다. 특히 다양한 생산활동 중에 배출되어지는 많은 양의 폐기물 및 쓰레기로 인한 환경오염은 심각한 수준으로 이들을 재활용할 수 있는 기술개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다[1]. 그 중 도시내에서 발생하는 폐기물 중 재활용율이 낮은 유기성 폐기물로 낙엽이 대표적이다. 낙엽은 도시내 공원, 아파트 단지 등 다양한 곳에서 배출되며, 2018년 기준 서울시의 경우 매년

<sup>†</sup>These two authors contributed equally to this work.

\*Corresponding author: Dong-Cheol Seo

Phone: +82-55-772-1963; Fax: +82-55-772-1969;

E-mail: dcseo@gnu.ac.kr

약 3-4 만 톤 가량이 배출되어 짐에도 불구하고[2], 이들을 재활용하는 방안은 퇴비로 활용이 50% 정도이고, 이외에 모든 낙엽은 대부분은 소각되고 있는 실정이다. 특히 낙엽으로 제조된 퇴비는 장시간 부숙기간이 소요될 뿐만 아니라 낙엽의 종류, 수분함량 및 성분 함량 등에 따라 상이한 차이를 보이므로 균질화된 고품질의 퇴비를 생산하기에는 제한적이고, 소각은 일시적 폐기물의 감축효과가 있을지는 모르나 소각 중에 발생하는 가스상 및 입자상 물질로 인하여 대기오염을 유발할 수 있다[3,4]. 이러한 이유에서 저비용으로 모든 낙엽을 수집하여 일괄적으로 재활용할 수 있는 방안이 필요하다.

Biochar는 유기성 biomass를 혐기성 조건에서 열 분해하여 얻어진 생물 숯으로 불리워지며, 그들이 가진 특성으로 인하여 온실가스 감축, 폐기물 감량, 작물생육 증진 및 토양 개량에 효과적인 물질로 많은 연구자들로부터 주목받아왔다 [5,6]. 특히 폐수처리 부분에서 biochar는 중금속, 염료 및 농약과 같은 다양한 무기 및 유기성 오염물질에 대한 흡착제로서 활용이 우수하다고 보고되었다[7]. 하지만 이들 biochar는 표면 functional group에 의한 전하의 영향으로 인하여 음이온성 오염물질에 의한 흡착량이 양이온성 오염물질에 비해 상대적으로 매우 낮다는 단점을 가지고 있다. 현재 이러한 문제점을 극복하기 위하여, biochar내에 음이온을 흡착할 수 있는 활성부위를 부여하기 위한 표면작용기 변화 및 금속 함침 등과 같은 다양한 활성화 방법들이 보고되어지고 있다 [8]. 특히 금속 함침된 biochar의 제조는 구리, 코발트, 철 및 티타늄 등과 같은 금속류가 주로 이용되고 있으며, 이들은 다양한 음이온성 오염물질 제거를 위한 흡착제로 활용이 가능하다고 보고되어졌다[9,10]. 이들 중 철이 함침된 biochar는 자성을 띄기 때문에 흡착이나 폐수처리 후 쉽게 분리된다는 장점으로 인하여 많은 연구자들로부터 흥미로운 탄소 소재로 각광받고 있다. 하지만 기존의 철 함침 biochar를 제조하기 위한 공정이 매우 복잡하여 누구나 쉽게 제조할 수가 없으며, 여러가지 시약의 사용으로 인한 많은 경제적인 비용이 소요된다. 특히, 낙엽을 이용하여 철 함침 biochar를 제조하고, 이들을 음이온성 오염물질인 CR의 흡착제로 활용한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 비교적 쉽고 복잡하지 않은 철 함침과 열분해 과정으로 철 함침 낙엽 biochar를 제조하고, 이들의 음이온성 염료인 CR에 대한 흡착특성을 평가하고자 한다.

## 재료 및 방법

### 낙엽 biochar 및 철 함침 낙엽 biochar의 제조 및 이화학적 특성

본 실험에 주원료로 사용된 낙엽은 가을철에 자연적으로 떨어진 낙엽을 수거하여 사용하였으며, 낙엽 biochar 및 철 함침 낙엽 biochar를 제조하기 이전에 낙엽에 존재하는 수분을 제거하기 위하여 60°C에서 24시간 건조하였으며, 건조된 낙엽은 분쇄하여 0.5 mm 이하로 체 거름 하였다. 낙엽 biochar의 제조는 전기식 biochar 제조장치(Nabertherm, Germany)를 이

용하였으며, 내부 챔버에 낙엽을 넣고, biochar 제조장치 내부로 질소가스(10 psi)를 주입하여 산소함량이 0.5%이하로 조절하여 혐기성 상태를 만든 후 600°C에서 2시간 동안 저속 열분해하여 낙엽 biochar를 제조하였다. 철 함침 낙엽 biochar의 경우는 biochar를 제조하기 이전에 0.25 M로 제조된 철 용액(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O) 250 mL에 30 g의 낙엽을 주입하여 24시간 교반하였으며, 교반된 시료는 여과하여 80°C에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료는 앞서 언급된 낙엽 biochar와 동일한 조건으로 철 함침 낙엽 biochar를 제조하였다. 제조된 철 함침 낙엽 biochar는 pH가 7이 될 때까지 증류수로 여러 번 세척한 후 건조하여 본 실험에 사용하였다. 본 실험에서 용어의 편의를 위하여 낙엽 biochar와 철 함침 낙엽 biochar는 각각 FLB 및 Fe-FLB로 명명하였다.

본 실험에 사용된 FLB 및 Fe-FLB의 수율 및 ash 함량은 각각 Eq. (1) 및 Eq. (2)에 의해 계산되어졌다.

$$\text{Yield (\%)} = \left( \frac{W_{\text{FLB or Fe-FLB}}}{W_{\text{Feedstock or Fe-decorated feedstock}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Ash content (\%)} = \left( \frac{W_{\text{ash}}}{W_{\text{FLB or Fe-FLB}}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

여기에서  $W_{\text{Feedstock}}$  및  $W_{\text{Fe-decorated feedstock}}$ 은 각각 낙엽 및 철 함침된 낙엽의 중량을 나타내며,  $W_{\text{FLB}}$  및  $W_{\text{Fe-FLB}}$ 는 각각 열분해 후 제조된 FLB 및 Fe-FLB의 중량을 나타낸다. 또한  $W_{\text{ash}}$ 는 750°C의 열분해 조건에서 완전 탄화되고 남은 FLB 및 Fe-FLB의 재의 중량을 나타낸다. 또한 FLB 및 Fe-FLB의 C, N 및 S의 함량은 원소분석기(LECO TruSpec CHN, USA)를 이용하여 측정하였으며, Fe의 함량은 습식분해액(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:HClO<sub>4</sub>=1:1)으로 분해시킨 여액을 적당히 희석하여 Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA)로 분석하였다. FLB 및 Fe-FLB의 비표면적은 N<sub>2</sub> 흡착을 기반으로 결정되었으며, Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방정식에 의하여 계산되어졌다(ASAP-2020M analyzer, Micromeritics Instrument Corp., USA). 철 함침 전후 FLB의 표면구조 및 원소분석은 SEM-EDS (JSM-7610F, JEOL, Japan)에 의해 결정되었으며, 표면작용기 분석은 FTIR (PerkinElmer, USA)에 의해 분석되어졌다.

### FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착특성

일반적으로 흡착제에 의한 오염물질의 흡착 특성은 흡착제 투입량, pH, 초기 염료 농도 및 반응 시간 등 다양한 조건에 의해 다르게 나타난다고 보고되었다[11]. 이에 본 연구에서 FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착특성 또한 상기 언급된 조건에 따라 수행되어졌다. 본 실험에서 CR 표준용액은 100 mg/L (GR grade, Fisher Scientific, USA)를 제조하였으며, 각 실험조건에 따라 표준 CR 용액은 희석되어 사용되었다. 초기 CR 농도에 따른 FLB 및 Fe-FLB의 CR 흡착특성

은 CR 표준용액을 단계적으로 희석하여 10-90 mg/L으로 제조한 후 pH를 0.1 M HCl과 NaOH를 이용하여 7로 조절하였다. pH가 보정된 CR 용액은 0.05 g의 FLB 및 Fe-FLB가 들어있는 삼각 플라스크 내에 25 mL을 주입하고 항온배양기에서 24시간 동안 교반하였다. 교반 된 시료는 원심분리기(4000 rpm, 10분)에 의해 고액을 분리하고 상등액을 일정량 채취하여 초기 CR농도와 반응 후 잔존하는 CR의 농도를 UV-VIS spectrometer (499 nm)에 의해 조사되어졌다. 또한 FLB 및 Fe-FLB의 CR에 대한 최대 흡착용량을 결정하기 위하여, 초기 CR농도에 따른 FLB 및 Fe-FLB의 CR의 흡착 특성 결과를 Freundlich (Eq. (3)) 및 Langmuir (Eq. (4)) 등온흡착 모델에 적용하였다.

$$q = KCe^{1/n} \quad (3)$$

$$q = \frac{abCe}{1+bCe} \quad (4)$$

$q$  : 흡착제 단위 g당 오염물질의 흡착량

$Ce$  : 평형상태에서 용액 중에 남아있는 오염물질의 농도

$K$  : Freundlich 오염물질의 흡착능

$1/n$  : 흡착강도

$a$  : Langmuir 오염물질 최대 흡착능

$b$  : 흡착결합력

FLB와 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착특성에 반응시간이 미치는 영향을 평가하기 위하여 50 mg/L의 CR(25 mL)과 0.05 g의 FLB 및 Fe-FLB를 삼각 플라스크에 주입한 후 항온배양시간을 15분에서 24시간까지 정해진 시간간격으로 샘플을 채취하여 초기 CR 및 잔여 된 CR 농도를 각각 측정하였으며, 이외의 모든 실험 방법과 분석방법은 앞서 언급된 초기 CR 농도에 따른 흡착 특성 방법과 동일하게 수행되었다. 또한 반응시간에 따른 FLB 및 Fe-FLB의 CR 흡착특성을 보다 명확하게 관찰하기 위하여 일반적인 동적 흡착모델인 유사 1차(pseudo-first order; Eq. (5)) 및 유사 2차(pseudo-second order; Eq. (6)) 모델에 적용하였다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와  $t$  시간에서 흡착된 CR의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 은 유사1차반응속도상수(1/h),  $k_2$ 는 유사2차반응속도상수(g/mg·h)이다.

초기 CR용액의 pH에 따른 FLB 및 Fe-FLB의 CR 흡착 특성은 CR의 초기 pH를 0.1 M HCl과 NaOH를 이용하여 5에서부터 11까지 조절하여 수행하였으며, 초기 FLB 및

Fe-FLB의 주입량에 따른 CR의 흡착특성은 FLB 및 Fe-FLB 양을 0.4-2.8 g/L로 구분하여 조사되었으며, 이외의 모든 실험방법 및 분석방법은 앞서 언급된 초기 CR 농도에 따른 흡착특성 방법과 동일하게 수행되어졌다.

## 결과 및 고찰

### FLB 및 Fe-FLB의 이화학적 특성

FLB 및 Fe-FLB의 이화학적 특성은 Table 1에서 보는 것과 같다. FLB의 수율과 ash 함량은 각각 23.4% 및 12.7%인 것에 비해 Fe-FLB의 수율과 ash 함량은 각각 29.8% 및 18.2%으로 Fe-FLB의 수율 및 ash의 함량은 FLB에 비해 높았는데, 이는 철 함침과정에서 철 이온이 낙엽에 흡수되고, 열분해 과정을 통하여 흡수된 철 이온이 철산화물로 전환되었기 때문으로 판단된다. 최근 보고된 연구결과에서 사탕수수 biochar내에 철이 함침되었을 경우 수율과 ash의 함량은 증가한다고 보고하였다[12]. 특히 Fe-FLB의 철의 함량은 6.25%으로 FLB에 비해 높았으며, 함침된 철의 함량은 수율 및 ash의 증가된 중량과 비교적 잘 일치하였다. FLB 및 Fe-FLB의 비표면적은 각각 84.6 및 92.5 m<sup>2</sup>/g으로 Fe-FLB가 FLB에 비해 약간 높았다. 이와 같은 결과는 낙엽에 흡수된 철이온과 황산이온이 열분해과정을 거치면서 용해 및 휘발됨에 따라 FLB내에 공극을 더 증가시켰기 때문으로 판단된다. [13]에 따르면, 철이 함침된 활성탄은 철산화물이 공극을 막음에 따라 비표면적이 감소한다고 보고하였는데, 이는 본 연구결과와 대조적이었다. 활성탄의 경우 이미 공극이 잘 발달되어 있는 상태에서 철을 함침할 경우 일부 철 산화물에 의해 공극이 일부 폐쇄됨에 따라 비표면적이 감소될 수 있으나, 본 실험의 Fe-FLB의 경우는 공극이 잘 형성되지 않은 낙엽에 철을 함침 시키고, 이를 다시 열분해 하였기 때문에 FLB에 비해 공극이 더 증가한 것으로 판단된다. FLB 및 Fe-FLB의 탄소함량은 각각 72.1% 및 56.9%으로 철 함침에 의해 Fe-FLB의 탄소함량은 FLB에 비해 감소하였는데, 이는 상대적인 철과 황이 함량이 증가됨에 따라 감소한 것으로 판단된다. FLB 및 Fe-FLB의 질소함량은 유의적인 차이를 나타내지 않았다.

Table 1. Physicochemical characteristics of FLB and Fe-FLB

Content	FLB	Fe-FLB
Yield (%)	23.4	29.8
Ash (%)	12.7	18.2
<sup>s</sup> SA (m <sup>2</sup> /g)	84.6	92.5
C (%)	72.1	56.9
N (%)	1.2	1.1
S (%)	0.09	2.74
Fe (%)	0.12	6.25

<sup>s</sup>SA: Surface area

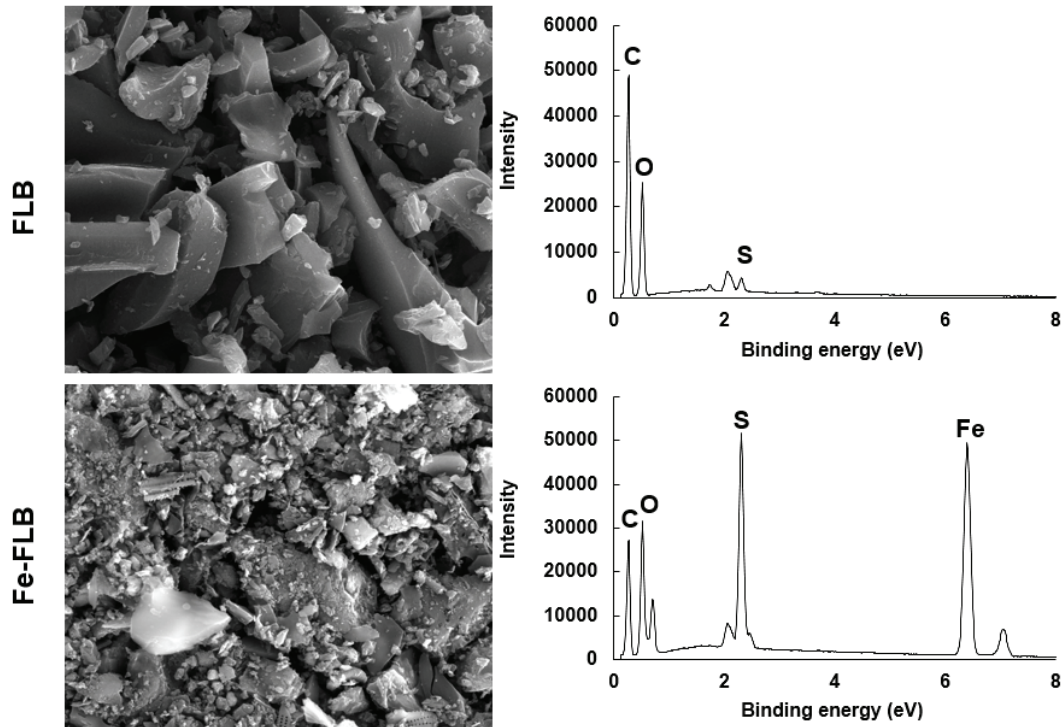


Fig. 1. Micrographs and element composition of FLB and Fe-FLB using SEM-EDS.

SEM-EDS을 이용하여 FLB와 Fe-FLB의 표면구조 및 원소분포 특성을 관찰한 결과는 Fig. 1에서 보는 것과 같다. Fe-FLB의 표면은 FLB에 비해 미세한 입자들이 더 많이 분포되어 있으며, 이들은 대부분 biochar의 표면 및 내부에 잘 함침 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. FLB의 표면원소는 대부분 탄소와 산소 그리고 약간의 황이 포함되어 있으나, Fe-FLB의 표면에서는 철 분포를 명확하게 관찰할 수 있었다.

FTIR을 이용하여 FLB 및 Fe-FLB의 표면 관능기를 관찰한 결과는 Fig. 2에서 보는 것과 같다. FLB 및 Fe-FLB내  $1600\text{ cm}^{-1}$ 의 파장에서 관찰된 peak는 aromatic C=C를  $1044\text{ cm}^{-1}$ 에서 관찰된 광범위한 symmetric and asymmetric C-O와 관련 있다고 보고된 바 있으며, 이들은 전형적인 활성탄이나 biochar와 같은 탄소기반 흡착제에서 쉽게 관찰된다고 보고하였다[14,15]. 특히 Fe-FLB 내에서는  $545$ ,  $633$  및  $670\text{ cm}^{-1}$ 에서 peak가 발견되었는데, 이는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  및 FeO와 같은 철산화물과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되어졌다[16-18].

이상의 결과를 미루어 볼 때, 철 함침 과정과 열분해과정을 통해 biochar내에 철 산화물이 명확하게 함침 되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

#### FLB 및 Fe-FLB에 의한 Congo red의 흡착특성

초기 CR 주입량에 따른 FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착특성은 Fig. 3에서 보는 것과 같다. Fe-FLB에 의한 CR의 흡착은 비교적 낮은 CR의 농도에서는 비교적 흡착이 잘되어 초기 CR의 농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하는 경향이었으나, 초기 CR의 농도가  $60\text{ mg/L}$  이상에서는 Fe-FLB내

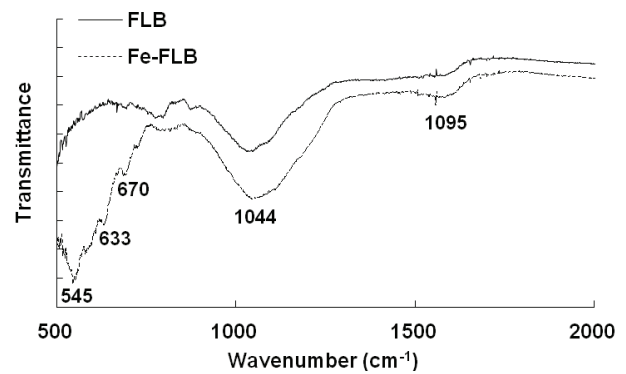


Fig. 2. Relative change in FTIR wave number identification of FLB and Fe-FLB.

에 CR을 흡착할 수 있는 흡착 부위가 포화 되기 시작하여 흡착량 비교적 일정하게 유지되었다. 반면에 철을 함침 하지 않은 FLB의 경우 초기 CR 농도가 증가함에 따라 흡착량은 증가하는 경향이었으나, 실험에 수행된  $10\text{-}90\text{ mg/L}$ 의 초기 CR농도에서 흡착량은  $0.65\text{-}1.1\text{ mg/g}$ 의 범위로 큰 차이를 나타내지 않았다. FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 최대흡착능을 결정하기 위하여 실제 흡착된 값을 Freundlich 및 Langmuir 등 온흡착식에 적용하였다.

FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 실제 흡착량은 Langmuir 모델( $R=0.9475\text{-}0.9807$ )이 Freundlich 모델( $R=0.5645\text{-}0.9630$ )에 비해 더 잘 일치하였다(Fig. 3 및 Table 2). 일반적으로 흡착제에 의한 오염물질의 흡착이 Freundlich 모델에 일치한다는 것은 이중이상의 복합 흡착활성부위를 가진 흡착제

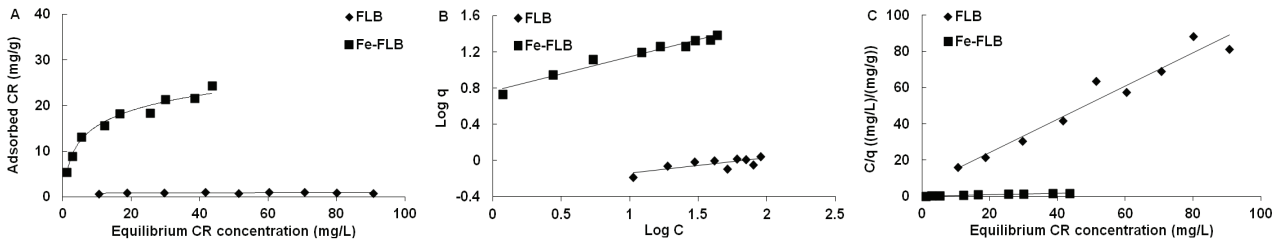


Fig. 3. Adsorption isotherms for the CR by FLB and Fe-FLB (A, Adsorbed CR; B, Freundlich isotherm; C, Langmuir isotherm).

Table 2. The isotherm parameters of CR adsorption by FLB and Fe-FLB

Biochar	Freundlich adsorption isotherm			Langmuir adsorption isotherm		
	<i>K</i>	<i>1/n</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>R</i> <sup>2</sup>
FLB	0.49	0.17	0.5645	1.1	0.158	0.9475
Fe-FLB	5.83	0.38	0.9630	25.6	0.163	0.9807

표면에 오염물질이 다분자층으로 흡착되어지는 전형적인 물리적인 흡착을 나타내는 반면에 Langmuir 모델에 일치한다는 것은 균질화된 흡착활성부위를 가진 흡착제 표면 위에 오염물질이 단분자 층으로 흡착되어 지는 화학적인 흡착을 나타낸다[19]. 이상의 결과를 미루어 볼 때, FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착은 화학적인 반응에 의해 조절되어진다는 것을 알 수 있었다. 특히 Langmuir 등온흡착식으로부터 도출된 CR의 최대흡착능(*a*)는 Fe-FLB가 FLB에 비해 25배 정도 높았다. 일반적으로 biochar의 표면 작용기는 비교적 중성 pH에서 음하전을 나타내며, CR 또한 대표적인 음이온 염료이기 때문에 이들 사이의 정전기적 반발력으로 인하여 흡착이 제한적이다. 또한 CR은 비교적 크기가 큰 염료 중의 하나로 biochar내 공극 내부 확산에 의한 흡착 또한 제한적이라 보고되어졌다[20]. 하지만 biochar 내부에 철 산화물이 존재할 경우 이들은 음이온인 CR을 흡착할 수 있는 활성부위로 작용하게 되고, 이로 인하여 CR의 흡착량은 증가한다고 보고하였다[21]. 이와 같이 CR의 흡착은 Fe-FLB 내에 존재하는 철 산화물에 지배적인 영향을 받는 것으로 판단되었다.

FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착특성에 반응시간이 미치는 영향은 Fig. 4에서 보는 것과 같이 FLB의 경우는 반응시간에 따른 CR의 흡착량은 큰 차이 없이 일정하게 유지된 반

면에 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착은 반응 후 15분 내에 급격히 증가하기 시작하여 4시간까지 일정 수준으로 증가되다 4 시간 이후부터는 흡착량은 더 이상 증가되지 않았다. 이와 같이 Fe-FLB내에 CR을 흡착할 수 있는 활성부위는 반응 후 4시간에 대부분 포화된다는 것을 확인할 수 있었다.

반응시간에 따른 FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR을 흡착특성을 보다 명확히 관찰하기 위하여 실제 흡착된 값을 유사 1차 및 유사 2차 동적흡착모델에 적용하였으며, 두 동적흡착 모델식으로부터 도출된 상수 *k*<sub>1</sub> 및 *k*<sub>2</sub> 그리고 각 반응식으로부터 계산된 *q*<sub>e</sub> 및 상관계수 *R*<sup>2</sup>은 Table 3에 나타내었다. 본 연구결과에서 FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 실제 흡착량은 유사1차반응식 (*R*<sup>2</sup>=0.9948-0.9999)이 유사일차반응식(*R*<sup>2</sup>=0.9019-0.9240)에 비해 높은 상관계수를 보였는데(Fig. 4 및 Table 3), 이는 FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착속도가 화학적인 반응에 의해 조절되어지고 있다는 것을 나타낸다[22]. 특히 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착은 초기에 빠르게 일어난 후 더 이상 흡착량이 증가되지 않는 것을 고려하였을 때, Fe-FLB에 의한 CR의 흡착은 대부분 외부경계에 의해 일어나는 것을 알 수 있었다.

FLB 및 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착특성에 초기 CR용액의 pH가 미치는 영향은 Fig. 5에 나타내었다. FLB 및 Fe-FLB 모두 초기 CR 용액의 pH와 관계없이 각각 0.7-1.2 mg/g 및 15.4-16.5 mg/g의 흡착량을 보였으며, 특히 Fe-FLB는 수평

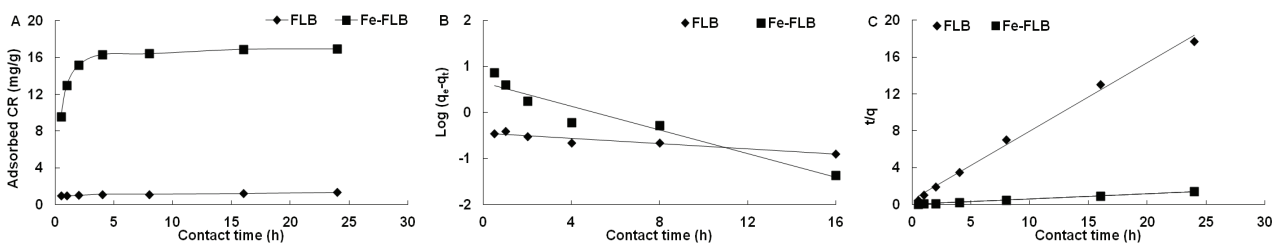


Fig. 4. Kinetics of CR by FLB and Fe-FLB (A; Adsorbed CR, B; Pseudo first order model, C; Pseudo second order model).

Table 3. The parameter estimates and coefficients ( $R^2$ ) of determination for fit of the kinetic equation to experimental data of CR adsorption by FLB and Fe-FLB

Kinetic model		FLB	Fe-FLB
PFO	$q_1$	0.36	4.49
	$k_1$	0.07	0.30
	$R_2$	0.9019	0.9240
PSO	$q_2$	1.34	17.2
	$k_2$	1.09	0.19
	$R_2$	0.9948	0.9999

(PFO: Pseudo-first order, PSO: Pseudo-second order)

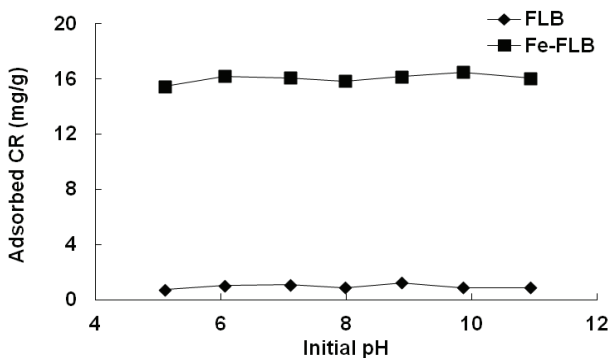


Fig. 5. Effect of initial pH on CR adsorption of FLB and Fe-FLB.

된 모든 pH에서 비교적 일정한 흡착량을 유지하였다. 특히 sulfonate group을 포함한 CR의 경우 pH 4이상에서부터 수용액 상에서 해리되어 음하전[Dye (D)-SO<sub>3</sub>Na + H<sub>2</sub>O → D-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> + Na<sup>+</sup>]을 나타내는데[23], 그럼에도 불구하고 Fe-FLB에 의한 CR의 흡착이 일정하다는 것은 Fe-FLB내에 철 산화물은 pH에 대한 대응성이 우수한 것으로 판단된다. Jung 등[24]의 연구에서 또한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 함침된 biochar에 의한 음이온 염료 acid orange 7의 처리효율은 pH와 관계없이 일정하게 유지된다고 보고하였는데, 이는 본 연구결과와 유사하였다.

CR의 흡착특성에 FLB 및 Fe-FLB의 주입량이 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 6에서 보는 것과 같다. FLB의 주입량이 0.4 g/L에서 2.8 g/L로 증가함에 따라 CR의 처리효율은 0.9%에서 5.2%으로 증가되어지나 단위 g당 흡착량은 1.15 mg/g에서 0.99 mg/g으로 감소된다. Fe-FLB 또한 FLB와 동일한 경향으로 주입량이 증가함에 따라 처리효율은 18.5%에서 89.3%으로 증가되어지는 반면에 흡착량은 24.5 mg/g에서 16.9 mg/g으로 주입량이 증가함에 따라 감소되어진다. 일반적으로 흡착제의 주입량이 증가함에 따라 오염물질을 흡착할 수 있는 활성부위가 증가되어진다는 것을 의미하지만[25], 본 연구 결과와 같이 흡착제의 양이 증가함에 따라 단위 g당 오염물질의 흡착량이 감소한다는 것은 주입된 흡착제의 활성부위가 오염물질의 제거에 활용되지 못했다는 것을 나타낸다.

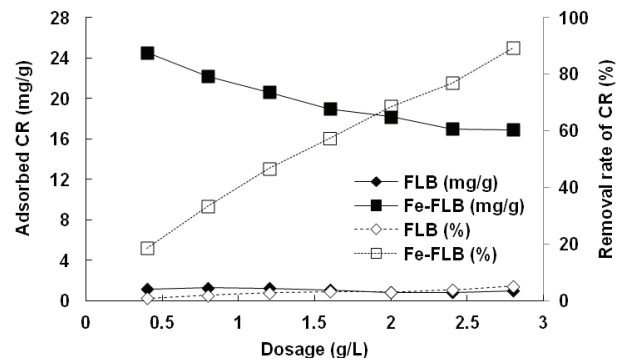


Fig. 6. Effect of FLB and Fe-FLB dosage on CR adsorption.

이상의 결과를 바탕으로 낙엽을 이용하여 철 함침 낙엽 biochar를 제조하여 음이온 흡착제로 활용한다는 것은 폐기물의 감축효과 더불어 음이온 흡착이 상대적으로 낮은 biochar의 문제점을 극복할 수 있는 방안이라 판단된다.

## Note

The authors declare no conflict of interest.

## Acknowledgment

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2020.

## References

- Khandelwal H, Dhar H, Thalla AK, Kumar S (2019) Application of life cycle assessment in municipal solid waste management: A worldwide critical review. *Journal of Cleaner Production*, 209, 630-654. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.233>.
- Kim DS, Kim DS, Sung YJ (2018) Modification of the functional properties of the pellet made with fallen

- leaves. *Journal of Korean TAPPI*, 5, 12-18.  
<https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2018.06.50.3.12>.
3. Cu L, Li B, Wen H, Zhang X, Wang L, Ye J (2018) Co-hydrothermal treatment of fallen leaves with iron sludge to prepare magnetic iron product and solid fuel. *Bioresource Technology*, 257, 229-237.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.02.113>.
  4. Katami T, Yasuhara A, Shibamoto T (2004) Formation of dioxins from incineration of fallen leaf. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 72, 114-118. <https://doi.org/10.1007/s00128-003-0248-1>.
  5. Agegnehu G, Bass AM, Nelson PN, Bird MI (2016) Benefits of biochar, compost and biochar-compost for soil quality, maize yield, and greenhouse gas emission in a tropical agricultural soil. *Science of The Total Environment*, 543, 295-306.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.054>.
  6. Tan G, Sun W, Xu Y, Wang H, Xu N (2016) Sorption of mercury (II) and atrazine by biochar, modified biochars and biochar based activated carbon in aqueous solution. *Bioresource Technology*, 211, 727-735.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.03.147>.
  7. Ahmad M, Rajapaksha AU, Lim JE, Zhang M, Bolan N, Mohan D, Vithanage M, Lee SS, Ok YS (2014) Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, 99, 19-23.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.10.071>.
  8. Yang Y, Chen N, Feng C, Li M, Gao Y (2018) Chromium removal using a magnetic corncob biochar/polypyrrole composite by adsorption combined with reduction: Reaction pathway and contribution degree. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 556, 201-209.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.035>.
  9. Li H, Wang JJ, Zhou B, Awasthi MK, Ali A, Zhang Z, Gaston LA, Lahori AH, Mahar A (2016) Enhancing phosphate adsorption by Mg/Al layered double hydroxide functionalized biochar with different Mg/Al ratios. *Science of The Total Environment*, 559, 121-129.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.151>.
  10. Rechberger MV, Kloss S, Rennhofer H, Tintner J, Watzinger A, Soja G, Lichtenegger H, Zehetner F (2017) Change in biochar physical and chemical properties: Accelerated biochar aging in an acidic soil. *Carbon*, 115, 209-219.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.096>.
  11. Uddin MK (2017) A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438-462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>.
  12. Park JH, Wang JJ, Xiao R, Tafti N, DeLaune RD, Seo DC (2018) Degradation of Orange G by Fenton-like reaction with Fe-impregnated biochar catalyst. *Bioresource Technology*, 249, 368-376.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.10.030>.
  13. Dantas TLP, Mendonça VP, José AE, Rodrigues AE, Moreira RFPM (2006) Treatment of textile wastewater by heterogeneous Fenton process using a new composite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon. *Chemical Engineering Journal*, 118, 77-82.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.016>.
  14. Kyzas GZ, Deliyanni EA, Matis KA (2016) Activated carbons produced by pyrolysis of waste potato peels: Cobalt ions removal by adsorption. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 490, 74-83.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.11.038>.
  15. Keiluweit M, Nico PS, Johnson MG, Kleber M (2010) Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environmental Science and Technology*, 44, 1247-1253.  
<https://doi.org/10.1021/es9031419>.
  16. Yan J, Han L, Gao W, Xue S, Chen M (2015) Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for trichloroethylene. *Bioresource Technology*, 15, 269-274.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.10.103>.
  17. Kumar A, Shalini, Sharma G, Naushad M, Kumar A, Kalia S, Guo C, Mola GT (2017) Facile hetero-assembly of superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/BiVO<sub>4</sub> stacked on biochar for solar photo-degradation of methyl paraben and pesticide removal from soil. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 337, 118-131.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.01.010>.
  18. Ifthikar J, Wang J, Wang Q, Wang T, Wang H, Khan A, Jawad A, Sun T, Jiao X, Chen Z (2017) Highly efficient lead distribution by magnetic sewage sludge biochar: Sorption mechanisms and bench applications. *Bioresource Technology*, 238, 399-406.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.133>.
  19. Sun L, Wan S, Luo W (2013) Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: Characterization, equilibrium, and kinetic studies. *Bioresource Technology*, 140, 406-413.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.04.116>.
  20. Park JH, Wang JJ, Meng Y, Wei Z, DeLaune RD, Seo DC (2019) Adsorption/desorption behavior of cationic and anionic dyes by biochars prepared at normal and

- high pyrolysis temperatures. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 572, 274-282. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.029>.
21. Zhu Y, Yi B, Hu H, Zong Z, Chen M, Yuan Q (2020) The relationship of structure and organic matter adsorption characteristics by magnetic cattle manure biochar prepared at different pyrolysis temperatures. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 104112. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104112>.
22. Inyang M, Gao B, Zimmerman A, Zhang M, Chen H (2014) Synthesis, characterization, and dye sorption ability of carbon nanotube-biochar nanocomposites. *Chemical Engineering Journal*, 236, 39-46. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.09.074>.
23. Mall ID, Srivastava VC, Agarwal NK (2006) Removal of Orange G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 69, 210-223. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.03.013>.
24. Jung KW, Choi BH, Jeong TU, Ahn KH (2016) Facile synthesis of magnetic biochar/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites using electro-magnetization technique and its application on the removal of acid orange 7 from aqueous media. *Bioresource Technology*, 220, 672-676. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.035>.
25. Rao MM, Reddy DHKK, Venkateswarlu P, Seshiah K (2009) Removal of mercury from aqueous solutions using activated carbon prepared from agricultural by-product/waste. *Journal of Environmental Management*, 90, 634-643. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.019>.