Research Paper

Comparison of Cation Anion Dye Removal Characteristics between Kelp-based Magnetic Biochar and Pine-based Magnetic Biochar

Hee So Oh^{ID} · Jae-Soo Chang^{†ID}

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University

(Received May 14, 2020; Revised June 21, 2020; Accepted June 23, 2020)

Objectives : This study investigates the adsorption capacity of magnetic biochar (KB-Fe) derived from kelp for two dyes, Congo red (CR) and crystal violet (CV), which have different charge characteristics. The adsorption capacities were compared to magnetic biochar (PB-Fe) derived from pine.

Methods : Pristine biochars (KB, PB) were produced through the pyrolysis of kelp and pine sawdust at 500°C. Magnetic biochars (KB-Fe, PB-Fe) were produced by treatment of 60 g of biomass in 1 L of 0.1 M FeCl₃·6H₂O and pyrolysis of the raw materials at 500°C. The fundamental characteristics of the biochars were analyzed, and the adsorption capacities of the biochars for the CR and CV dyes were evaluated based on two adsorption isotherm models, two adsorption kinetics models, and adsorption characteristics based on changes to the pH between 5 and 11.

Results and discussion : CR adsorption by all biochars decreased with an increase in pH. When KB and PB were surface-modified with magnetic iron oxides, their adsorption capacity for CR increased. CV adsorption by all biochars increased with pH. When KB and PB were surface-modified with magnetic iron oxides, their adsorption capacity for CV considerably decreased. According to the Langmuir isotherm model, the adsorption capacity for CR was in the order of KB-Fe, KB, PB-Fe, and PB, and the adsorption capacity for CV was in the order of KB, PB, PB-Fe, and KB-Fe. The CR adsorption was better described by the pseudo-second order kinetics model for all biochars, with the exception of KB-Fe. CV adsorption was also better described by the pseudo-second order kinetics model for all biochars, with the exception of KB.

Conclusions : The results show that kelp biochar has great potential for the adsorptive removal of CR and CV compared to pine-based biochar. In addition, it was demonstrated that surface modification of kelp biochar with magnetic iron oxides can significantly improve its adsorptive capacity for anionic dyes; however, its adsorptive capacity for cationic dyes decreases.

Key Words : Kelp, Magnetic Biochar, Congo Red, Crystal Violet, Adsorption

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

연구논문

다시마 기반 자성 바이오차와 소나무 기반 자성 바이오차에 의한 양이온 음이온 염료 제거특성 비교

오희소[✉] · 장재수[✉]

한국해양대학교 환경공학과

목적: 본 연구에서는 다시마를 기반으로 한 자성 바이오차(KB-Fe)가 서로 다른 전하 특성을 가진 염료, Congo red (CR)와 crystal violet (CV)에 대한 흡착 제거 성능을 소나무 기반 자성 바이오차(PB-Fe)와 비교하여 평가하였다.

방법: 다시마 및 소나무 톱밥을 500℃에서 열분해하여 제조한 순수 바이오차(KB, PB)와 원재료 60 g을 1 L의 0.1 M FeCl₃·6H₂O 용액에서 처리하고 500℃에서 열분해하여 제조한 자성 바이오차(KB-Fe, PB-Fe)의 기본적인 물리·화학적 분석을 진행하였다. CR과 CV에 대한 흡착 성능 평가는 pH(5-11)에 따른 흡착 성능, 그리고 2가지 흡착 등온식 모델 및 2가지 동역학 모델을 이용하여 이루어졌다.

결과 및 토의: CR에 대한 흡착은 모든 바이오차에서 pH가 증가할수록 감소하였으며, KB와 PB 모두 자성체로 표면 개질을 하였을 경우 CR에 대한 흡착량이 증가하였다. CV에 대한 흡착은 모든 바이오차에서 pH가 증가할수록 증가하였으며, KB와 PB 모두 자성체로 표면 개질을 하였을 경우 CV에 대한 흡착량이 감소하였다. Langmuir 등은 흡착모델에 따른 CR에 대한 흡착성능은 KB-Fe, KB, PB-Fe, PB의 순서대로 흡착성능을 나타내었으며, CV에 대한 흡착 성능은 KB, PB, PB-Fe, KB-Fe의 순서대로 흡착성능을 나타내었다. 동력학적 반응식은 CR 흡착반응의 경우 KB-Fe를 제외한 모든 바이오차에서 유사 2차 반응속도 모델에 더 적합하였고, CV 흡착반응의 경우는 KB를 제외한 모든 바이오차에서 유사 2차 반응속도 모델에 더 적합하였다.

결론: 본 연구는 다시마 바이오차가 목질류 기반 바이오차와 비교하여 염료 CR 및 CV의 흡착 제거를 위한 우수한 잠재력이 있다는 것을 보여 주었다. 또한, 다시마 바이오차를 자성체로 표면 개질하면 음이온 염료에 대해서는 그 흡착성능을 획기적으로 향상시킬 수 있지만 양이온 염료에 대해서는 오히려 그 흡착성능을 감소시킨다는 것을 보여 주었다.

주제어: 다시마, 자성 바이오차, 콩고 레드, 크리스탈 바이올렛, 흡착

1. 서론

산업의 발달로 인해 여러 산업 분야에서 염료의 사용량은 점점 증가하고 있으며 거기에 따른 염색 폐수의 배출량도 점점 증가하고 있다.¹⁾ 염료를 많이 사용하는 산업은 주로 섬유, 제지, 플라스틱, 고무, 인쇄산업 등으로 알려져 있으며 그 중에서도 염색과 관련된 섬유산업에서 발생하는 폐수는 국내 전체 폐수 배출 업소에서 발생하는 배출량의 23-30%에 해당할 정도로 많은 양을 차지한다.²⁾

염색 폐수에 포함된 염료는 아주 작은 농도에서도 강한 색도로 인해 사람들에게 불쾌감을 유발할 수 있을 뿐만 아니라 광투과를 감소시켜 수중 생물의 광합성을 방해하고, 포함되어 있는 방향족 화합물이나 중금속 등으로 인하여 생

태계에 독성을 유발한다.³⁾ 폐수로부터 염료를 제거하기 위해 다양한 방법들이 사용되어 왔고 또 연구되어지고 있는데, 일반적으로 염료의 제거를 위해 활용되고 있는 방법으로는 응집, 화학적 산화, 막여과, 흡착, 생물학적 분해, 전기화학적 처리 등이 있다.⁴⁾ 이러한 염료 처리 방법 중에서도 흡착법은 처리 공정이 간단하고 효과적으로 염료처리가 가능하여 가장 많이 사용되어지고 있는 방법으로 알려져 있다.⁵⁾ 그러나 현재 대부분의 상용 시스템에서 흡착제로 사용되는 활성탄은 높은 흡착효율은 가지고 있지만 비용이 많이 든다는 단점이 있다.⁴⁾ 따라서 오염물질의 흡착제거를 위해 활성탄을 대체할 수 있으면서 비용이 경제적인 흡착제의 개발을 위해 다양한 연구들이 진행되어 왔으며 그 중에서도

바이오차를 이용한 오염 물질의 제거에 대한 연구가 근래에 와서 많은 주목을 받고 있다.⁶⁾

바이오차는 산소의 공급을 차단한 조건에서 유기물질의 열분해를 통해 얻어지는 다공성의 탄화물질로서 주로 토양 개량, 폐기물 관리, 기후변화 저감, 에너지 생산 등의 분야에서 활용되고 있으며 그 원료로서 농업부산물이나 여러가지 폐기 바이오매스를 이용하여 비교적 저렴하게 제조할 수 있다.⁷⁾ 바이오차의 경우, 일반적으로 활성탄을 제조할 때와 같은 활성화 과정을 거치지 않고 바이오매스를 비교적 저온에서 열분해하여 탄화공정만을 거쳐 활용하는 것이다.⁸⁾ 바이오차를 이용한 오염물질의 제거는 대기 중에서의 탄소 격리와 오염물질 제어라는 장점이 있지만 바이오차 그 자체로는 오염물질의 제거에 한계가 있으며 파우더 형태의 바이오차는 하폐수 중에서의 오염물질 흡착 후 분리하기가 용이하지 않다는 단점이 있다. 이러한 바이오차의 한계를 개선하기 위해 최근 전이금속 산화물을 바이오차에 도입하고 자성을 이용하여 바이오차의 분리·회수를 쉽게 하고 수중에서의 오염물질 제거를 향상한 연구들이 보고되고 있다.^{9,10)} 하지만, 자성 바이오차를 이용하여 서로 다른 전하 특성을 가진 두 염료의 제거 특성에 대한 직접적인 비교 연구는 아직 보고되고 있지 않다.

본 연구에서는 갈색 해조류 중의 하나인 다시마를 기반으로 하여 산화철로 표면 처리한 바이오차를 제조하여 특성이 서로 다른 두가지 염료의 흡착 제거 성능을 평가하였다. Congo red (CR)는 azo dye에 속하는 염료로서 주로 섬유산업에서 많이 배출되고 있으며 물속에서 용해하면 음이온의 특성을 나타내며, crystal violet (CV)은 tryphenylmethane 그룹에 속하는 염료로서 주로 미생물 관찰을 위한 착색에 많이 사용되어지고 있으며 물속에서 용해하면 양이온의 특성을 나타낸다.^{4,11)} 이러한 서로 다른 성질을 가진 두 염료의 흡착 특성은 흡착제의 특성에 따라 서로 다르게 나타날 것이다. 본 연구에서는 다시마를 기반으로 하는 자성 바이오차를 제조하여 그 기초적인 물리·화학적 성질을 분석하고 양이온, 음이온 염료에 대한 기본적인 흡착 제거 성능을 소나무기반 자성 바이오차와 비교하여 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

실험에서 사용한 CR은 다환방향족 화합물로서 azo dye에 속하며 분자량은 696.7이고 IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)에 따른 명칭은 disodium 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphthalen-2-yl)diazenylphenyl]phenyl]diazenyl-naphthalene-1-sulfonate이다. 실험에서 사용한 CV는 tryphenylmethane 그룹에 속하는 염료로서 분자량은 408.0이고 IUPAC에 따른 명칭은 tris(4-(dimethylamino)phenyl)

methylium chloride이다. CR, CV 모두 Sigma-Aldrich사(C6767, Buchs, Switzerland; C6158, Milwaukee, WI, US) 제품으로서 500 mg/L의 저장액을 준비하여 필요한 농도의 용액을 준비하는데 사용하였다. 실험에 사용한 다시마는 수산물 전문 시장에서 구입하였으며 비교로 사용한 목질 섬유소 물질로 이루어진 소나무 톱밥은 지역 회사에서 구입하였다.

2.2. 바이오차 제작

다시마에 포함된 불순물을 제거하기 위해 다시마를 2시간 이상 물 속에서 불린 후 여러 번 세척하였다. 세척한 다시마를 바람이 잘 드는 실내에서 3일 동안 건조 시킨 후 분쇄기로 분쇄하여 No. 12 (1.70 mm) 체에는 통과하고 No. 80 (180 μ m) 체에는 걸리지 않는 크기의 입자들을 실험에 사용하였다. 파쇄한 다시마를 건조기(DO-81, (주)한양사이언스)를 사용하여 80℃에서 다시 6시간 동안 건조 시킨 후 열분해기에서 열분해하여 바이오차를 제조하였다. 준비한 다시마 150 g을 열분해기에 넣고 질소가스를 2,500 cm³/min의 유량으로 주입하여 기기내부에 공기의 유입을 차단하면서 열분해를 진행하였다. 열분해 목표 온도까지 7℃/min의 온도 증가율로 온도를 증가시켰다. 열분해 온도 500℃에서 2시간 동안 열분해하여 실험에서 필요한 바이오차를 제조하였다. 바이오차 제조에 사용된 모든 실험조건 수치들은 이미 이루어진 선행연구의 결과를 바탕으로 수율 및 흡착성능을 고려하여 가장 적합한 실험조건으로 선정한 것들이다. 소나무 톱밥을 기반으로 한 바이오차를 제조하여 다시마를 기반으로 한 바이오차의 특성과 비교 분석하였다. 소나무 톱밥을 기반으로 한 바이오차는 위에서 기술한 다시마 바이오차의 제조방법과 동일한 방법을 사용하여 제조하였다.

2.3. 자성 바이오차 제작

바이오매스를 표면 개질한 자성을 가진 바이오차를 만들기 위해 먼저 건조, 분쇄한 바이오매스 60 g을 1 L의 0.1 M FeCl₃·6H₂O 용액에 넣어서 2시간 동안 교반하였다.¹²⁾ 용액을 제거하여 온도 80℃의 오븐에서 2시간 동안 숙성시킨 후, 표면처리한 바이오매스를 완전히 건조시켰다. 수분을 완전히 건조시킨 바이오매스를 앞절에 기술한 방법을 따라 열분해기에 주입하여 500℃에서 열분해를 진행하였다. 편의상 다시마 원재료를 Kelp-R이라고 표기하고 제조된 바이오차를 KB라고 표기하였으며 다시마를 기반으로 한 자성 바이오차는 KB-Fe라고 표기하였다. 소나무 톱밥은 Pine-R이라고 표기하였고 소나무 톱밥으로 제조한 바이오차는 PB로 표기하였으며 소나무 톱밥을 기반으로 한 자성 바이오차는 PB-Fe로 표기하였다.

2.4. 바이오차의 물리·화학적 특성 분석

바이오차 원재료, 제작된 바이오차와 자성 바이오차의 구성 원소를 분석하기 위하여 원소분석기(Vario-Micro Cube,

Elementar Analysensysteme GmbH, Germany)를 사용하여 각각의 재료들에 포함되어 있는 C, H, N, S, O의 비율을 측정하였다. 각 재료들의 표면 구성은 FTIR (Thermo iS50, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용하여 분석하였다. 바이오차 원재료와 자성체가 바이오차의 형태와 구조에 미치는 영향을 분석하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope: SUPRA 40VP, Carl Zeiss, Switzerland)을 사용하여 각 재료들의 형태와 구조를 배울을 변화해 가면서 촬영하였고 EDS (energy-dispersive X-ray spectrometer, APOLLO XPP, AMETEK EDAX, Mahwah, New Jersey, USA)를 이용하여 표면의 원소 구성을 분석하였다. 연구에 사용한 바이오매스와 바이오차의 BET 비표면적은 Micrometrics 사(USA)에서 제작된 3Flex & TriStar 3020 모델을 사용하여 측정하였다.

2.5. 염료 흡착실험

농도 500 mg/L의 CR과 CV 용액 25 mL과 0.1 g의 바이오차를 주입하여 흡착실험을 진행하였다. 용액의 초기 pH가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH 용액을 이용하여 pH 범위를 5-11에서 조정하여 실험을 진행하였다. 흡착량은 실내온도(21 ± 1 °C)에서 교반기(OS-7100, (주)제이오텍)를 이용하여 200 rpm으로 48시간 교반 후 주사기 필터(0.45 µm)를 이용하여 입자를 제거한 후 분광광도계(UV-2450, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 측정하였다. 입자를 제거한 샘플 용액을 분광광도계의 흡광도 측정 범위에 들 수 있도록 희석하여 CR은 파장 497 nm에서, 그리고 CV는 파장 590 nm에서 흡광도를 측정하였다. 흡착 후 바이오차의 평형 흡착량은 질량 평형 방정식을 이용하여 계산하였다.

$$q_e = ((C_0 - C_e) \times V)/W \quad (1)$$

위의 식에서, q_e (mg/g)는 흡착제의 평형 흡착량이고 C_0 (mg/L)은 염료의 초기 농도이며 C_e (mg/L)는 용액 중의 염료의 최종 또는 평형 농도이고 V (L)는 용액의 부피이고 W (g)는 바이오차의 중량이다.

바이오차에 대한 CR과 CV의 등온흡착 실험은 여러 농도의 CR 또는 CV 용액 25 mL를 주입한 실험용 유리병에 바이오차 0.1 g을 주입하여 200 rpm에서 48시간 교반 후 위에서 기술한 방법을 따라 그 흡착량을 계산하였다. 등온흡착 해석을 위해 Langmuir와 Freundlich 모델을 사용하였다.¹³⁾ Langmuir 등은 흡착방정식은 다음의 식과 같다.

$$q_e = q_m K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

위의 식에서 q_e (mg/g)는 평형상태에서의 흡착제의 평형 흡착량이고 q_m (mg/g)는 흡착제의 최대 흡착량이며 C_e 는 평형상태에서의 염료의 농도이고 K_L (L/mg)은 Langmuir 상수

이다.

Freundlich 등은 흡착방정식은 다음의 식과 같이 나타낸다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

위의 식에서 q_e (mg/g)는 흡착제의 평형 흡착량이고 K_F (L/g)는 Freundlich 상수를 나타내며 C_e (mg/L)는 평형상태에서의 염료의 농도이며 $1/n$ 은 분리 계수이다.¹³⁾

2.6. 흡착속도 실험

CR과 CV의 바이오차 흡착에 대한 흡착속도 연구는 다음과 같이 진행되었다. 500 mg/L 농도의 CR과 CV 용액 25 mL를 실험용 유리병에 채우고 바이오차 0.1 g을 첨가하여 21 °C에서 200 rpm으로 교반하였다. 일정한 시간을 따라서 용액을 샘플링하여 0.45 µm 시린지 필터를 사용하여 여과하고 용액의 흡광도를 측정하였다. 각 바이오차에 대한 CR과 CV의 흡착반응을 속도론적으로 알아보기 위해 유사 1차 반응속도 모델(PFO: pseudo-first order kinetics model)과 유사 2차 반응속도 모델(PSO: pseudo-second order kinetics model)을 적용하여 보았다.¹³⁾ PFO 모델은 다음의 식과 같이 나타낸다.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

위의 식에서 q_t (mg/g)는 정해진 시간에 흡착된 흡착량을 나타내며, t (h)는 접촉 시간, q_e (mg/g)는 평형상태에서 흡착된 흡착량이고 k_1 (1/min)은 속도 상수를 나타낸다. PSO 모델은 다음의 식과 같이 나타낸다.

$$q_t = q_e^2 k_2 t / (1 + q_e k_2 t) \quad (5)$$

위의 식에서 k_2 (g/mg·min)는 유사 2차 반응속도 모델의 속도 상수이다.

2.7. 자성 바이오차 회수율

자성 바이오차의 회수율은 다음과 같은 절차를 따라 결정되었다. 0.1 g의 자성 바이오차와 25 mL의 초순수를 40 mL 실험용 유리병에 투입한 후 교반기(OS-7100, (주)제이오텍)를 이용하여 200 rpm에서 2시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 영구 자석을 유리병에 붙여 자성 바이오차를 고정 한 후 용액을 제거하고 유리병 속의 자성 바이오차를 완전히 건조시켰다. 건조한 바이오차의 무게를 측정하여 회수율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오차 특성

원소분석기를 이용하여 측정한 각각의 시료들에 대한 C, H, N, O, S의 질량비율을 Table 1에 나타내었다. 바이오차

Table 1. Element components of the biochars.

	C	H	N	S	O	H/C	O/C
Kelp-R	36.7	5.3	1.5	0.5	55.9	1.7	1.1
KB	53.9	2.3	1.7	1.2	40.9	0.5	0.6
KB-Fe	50.4	1.8	1.9	0.7	45.2	0.4	0.7
Pine-R	47.4	6.0	0.1	0.0	46.6	1.5	0.7
PB	84.6	3.1	0.2	0.0	12.1	0.4	0.1
PB-Fe	82.5	2.7	0.1	0.0	14.6	0.4	0.1

* C, H, N, S, and O values are wt. % on a dry basis. H/C and O/C are the molar ratio.

제조에 사용된 다시마(Kelp-R)는 36.7%의 C를 함유하고 있고 다른 원소의 함유량은 H 5.3%, N 1.5%, S 0.6%, O 55.9% 등으로 나타났다. 이 다시마를 구성하고 있는 원소의 비율이 온도 500°C에서의 열분해를 통해 급격하게 변화하였는데, C의 비율은 53.9%로 증가하였고 O의 경우는 40.9%로 감소하였다. H의 비율은 2.3%로 감소하였고 S의 함유량은 1.2%로 조금 증가하였지만 N의 함유량은 바이오차에서 1.7%를 나타내며 원재료와 비슷한 수준의 함유량을 보여 주었다. 바이오차에 자성체로 표면 개질한 KB-Fe의 경우, KB에 비해서 C의 함유량은 조금 적은 50.4%를 나타냈으며 H와 S의 함유량도 조금 줄어든 1.8%와 0.7%를 나타냈지만 O의 함유량은 KB에 비해 조금 증가한 45.2%를 나타내었다.

소나무 톱밥(Pine-R)은 47.4%의 C를 함유하고 있으며 다른 원소의 함유량은 H 6.0%, N 0.1%, S 0.0%, O 46.6% 등으로 나타났다. 소나무 톱밥은 다시마와 비교해 확실하게 대비되는 원소구성 비율을 나타내었는데 C의 함량은 다시마보다 높은 비율을 나타내었지만 O의 함량은 다시마보다 낮은 비율을 나타내었다. 소나무 톱밥을 500°C에서 열분해를 통해 얻어진 바이오차는 C의 함유량이 47.4%에서 84.6%로 거의 두배 가까이 급격하게 증가하였고 O의 함유량은 반대로 원재료에서의 O 함유량과 비교해 거의 4분의 1 수준으로 그 함유량이 감소하였다. 소나무 바이오차에서의 H의 함유량은 3.1%로서 원재료에 비해 그 양이 절반 가까이 감소하였다. 다시마를 기반으로 제조된 KB와 KB-Fe의 경우에서처럼 소나무 톱밥을 기반으로 제조한 PB와 PB-Fe의 구성 원소 함유량의 차이는 미미하였다. KB-Fe의 C 함유량은 50.4%로서 PB-Fe와 비교하여 훨씬 적은 C 함유량을 나타냈지만 N 및 S는 PB-Fe보다 더 많은 함유량을 보여 주었다. 또한, KB-Fe는 PB-Fe와 비교하여 훨씬 많은 O 함유량을 보여 주었다. 이러한 KB-Fe와 PB-Fe의 구성 성분의 함유량 차이는 다시마와 소나무의 화학 구조 성분의 차이에서 기인하는 것으로 사료된다.¹⁴⁾ 다시마는 조류 바이오매스로서 그 화학 구조에 지질과 단백질을 포함하고 있지만 소나무는 목질류 바이오매스로서 주로 섬유소 및 리그닌 등으로 구성되어 있다.¹⁴⁾

다시마 및 소나무 톱밥을 열분해하여 제조한 바이오차에

서 H 및 O의 함량이 감소하는 것은 원재료에서의 산화 결합의 분해와, H와 O를 함유하고 있는 저분자량 부산물 때문인 것으로 사료된다.¹⁵⁾ 방향성의 정도를 나타내는 인자인 H/C 몰비와 극성의 정도를 나타내는 O/C 몰비가 원재료에 비교해서 모든 바이오차에서 감소하였다. 이러한 특성은 열분해 동안의 탈수 반응에 따른 것이라고 사료되며 바이오차에 높은 탄화 반응과 O 및 H를 포함하는 작용기의 손실이 일어났다는 것을 가리킨다.¹⁶⁾ H/C 및 O/C 값은 바이오차 및 자성 바이오차에서 거의 비슷한 수준을 보였으며 낮은 H/C 및 O/C 값은 바이오차와 자성 바이오차의 표면이 열분해를 통해 방향성이 증가하였고 친수성이 감소하였다는 것을 나타낸다.¹⁶⁾ 다시마 기반 바이오차는 소나무 기반 바이오차와 비교해 수율이 더 높고 회분 함량도 더 높은 것을 볼 수 있는데, 이러한 결과는 다시마와 비교해 소나무에 더 많이 포함되어 있는 휘발성 성분이 열분해 동안 분해 및 휘발 등으로 인해 더 많은 손실이 발생한 것 때문으로 사료된다.¹⁴⁾

표면적은 바이오차의 특성을 나타내는 중요한 인자 중의 하나이다. KB와 KB-Fe의 BET 비표면적은 각각 0.432 m²/g, 0.936 m²/g으로서 PB와 PB-Fe의 BET 비표면적(231.4 m²/g, 198.7 m²/g)보다도 훨씬 작은 수치를 나타내었다. 이러한 비표면적의 차이는 배율 5000에서 촬영한 Fig. 1(a)와 (e)의 SEM 이미지가 나타내는 것처럼 표면의 형태와 공극 구조의 차이에서 기인하는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 1(c)와 (g)의 SEM 이미지에서 자성 바이오차인 KB-Fe와 PB-Fe의 표면에 분포되어 있는 결정체들을 확인할 수 있는데 이러한 입자들은 자성을 띠게 하는 magnetite (Fe₃O₄)와 maghemite (Fe₂O₃ 또는 γ-Fe₂O₃) 입자들일 것으로 사료된다.¹²⁾ Fig. 1(b), (d), (f), 그리고 (h)에서의 EDS 분석 결과는 바이오차에 자성체로 표면 개질하였을 경우 바이오차 표면에 철 화합물이 검출되는 것을 보여 주는 것으로서 위에서 언급한 자성물질에 의한 것으로 사료된다. 두 자성 바이오차, KB-Fe와 PB-Fe의 자석을 이용한 회수율은 각각 99.1%, 97.7%로 나타났으며 회수율에 대한 차이는 미미하였다.

3.2. 염료 흡착에 대한 pH의 영향

초기 염료 용액의 pH가 각 바이오차에 대한 CR 및 CV의 흡착에 미치는 영향을 Fig. 2에 나타내었다. 다시마 기반 바

Fig. 1. SEM images (a, c, e, g) and EDS (b, d, f, h) for each biochar sample. (a) and (b) for KB; (c) and (d) for KB-Fe; (e) and (f) for PB; (g) and (h) for PB-Fe. Magnification = 5,000 for (a) and (e), 20,000 for (c) and (g).

이오차인 KB와 KB-Fe에 대한 CR의 흡착은 pH 5에서 가장 높은 흡착량을 나타내었으며 pH가 점점 증가할수록 그 흡착량이 조금씩 감소하다가 pH 10부터는 급격하게 감소하는 패턴을 보였다. pH 변화에 따른 CR 흡착량의 변화패턴은 KB, KB-Fe 모두 비슷한 경향을 나타내었지만 흡착량은 자성체로 표면 개질한 KB-Fe에서 더 높게 나타났다. 다시마 기반 바이오차와 마찬가지로 소나무 기반 바이오차인 PB, PB-Fe에 대한 CR의 흡착량도 pH 5에서 가장 높은 값을 나타내었으며 pH 6에서 그 흡착량이 급격하게 감소하였고 pH가 증가하면서 다시 조금씩 감소하는 경향을 보여 주었다. pH 변화에 따른 CR 흡착량의 변화패턴은 PB, PB-Fe 모두 비슷한 경향을 나타내었지만 흡착량은 자성체로 표면 개질한 PB-Fe에서 조금 더 높게 나타났다. 일반적으로 바이오차에 의한 염료의 흡착에는 염료의 분자량과 전하, 작용기를 포함하는 바이오차의 전하가 중요한 인자로 작용한다고 알려져 있다.¹⁷⁾ 술폰산염을 포함하고 있는 CR은 pH가 4를 초과하면 음전하를 띠며,¹⁸⁾ 바이오차는 일반적으로 음전하를 띠며 pH가 증

Fig. 2. Effects of initial solution pH on CR adsorption (a) and CV adsorption (b) by the biochars ($C_0 = 500$ mg/L; temperature = $21 \pm 1^\circ\text{C}$; shaking speed = 200 rpm; contact time = 48 h).

가할수록 zeta potential이 감소한다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 이러한 CR과 바이오차의 전하 특성이 pH가 증가할수록 모든 바이오차에서 흡착량이 감소하는 현상의 주요한 요인 중의 하나라고 사료된다.^{18,19)} 다시마 기반 바이오차와 소나무 기반 바이오차 모두 자성체로 표면 개질을 하였을 경우 CR의 흡착량이 증가하는 효과를 볼 수 있었으며, 다시마 기반 바이오차(KB, KB-Fe)가 소나무 기반 바이오차(PB, PB-Fe)보다도 CR에 대한 흡착량이 훨씬 크게 나타났다. 흡착제의 특성을 나타내는 중요한 인자 중의 하나인 표면적은 Table 2에 나타난 것처럼 소나무 기반 바이오차인 PB ($198.1 \text{ m}^2/\text{g}$)와 PB-Fe ($185.4 \text{ m}^2/\text{g}$)가 다시마 기반 바이오차인 KB ($0.432 \text{ m}^2/\text{g}$)와 KB-Fe ($0.936 \text{ m}^2/\text{g}$)보다 훨씬 큰 값을 나타내었다. KB, KB-Fe는 PB, PB-Fe와 비교하여 아주 낮은 비표면적을 가지고 있음에도 불구하고 CR에 대하여 높은 흡착량을 보여 주었다. KB의 회분 함량은 35.6%로서 PB의 회분 함량(11.2%)보다도 아주 큰 값을 보여 주었다. PB-Fe의 회분 함량이 높게 나오는 것은 바이오차에 포함된 철 산화물에 의한 것으로 보여진다.¹²⁾ 일반적으로 회분 함량이 높은 바이오차가 더 많

Table 2. Physical and chemical properties of the biochars.

	Yield (%)	Ash (%)	pH	Surface area (m ² /g)
Kelp-R	-	11.7	6.83	0.167
KB	33.2	35.6	10.28	0.432
KB-Fe	43.2	41.8	2.38	0.936
Pine-R	-	0.34	4.59	0.308
PB	26.5	11.2	6.84	231.4
PB-Fe	39.8	40.0	3.97	198.7

은 알칼리 무기물질을 함유하고 있는 것으로 알려져 있으며 이러한 알칼리 금속에 의해 KB에 대한 CR의 흡착량이 높게 나타난 것으로 사료된다.²⁰⁾

다시마 기반 바이오차인 KB에 대한 양이온 염료 CV의 흡착은 모든 pH 구간에서 최고의 흡착량을 나타내었다. 이 KB를 자성체로 표면 개질한 KB-Fe의 경우 pH가 낮은 구간에서는 아주 미미한 양의 CV 흡착이 일어나다가 pH가 9를 지나면서 흡착이 조금 증가하였고 pH 11에서 CV의 흡착량이 급격하게 증가하였다. 소나무 기반 바이오차인 PB의 CV에 대한 흡착은 KB보다는 많이 차이가 나는 85 mg/g 수준에서 pH 9가 될 때까지 일정하게 유지하다가 pH 11에서 급격하게 증가하였다. 이 PB를 자성체로 표면 개질한 PB-Fe는 KB-Fe와 마찬가지로 pH 9까지는 미미한 양의 CV 흡착이 일어나다가 pH 10부터 그 흡착량이 증가하여 pH 11에서는 PB의 흡착량과 비슷한 수준으로 회복하였다. CV 흡착 실험에서는 다시마 기반 바이오차와 소나무 기반 바이오차 모두 자성체로 표면 개질을 한 경우 오히려 역효과를 나타내었다. 이러한 결과는 음전하를 띠고 있는 바이오차에 양이온 염료인 CV의 흡착이 잘 일어나고 있다는 것을 나타내는 것이며 이 바이오차를 자성체로 표면 개질하면 바이오차가 원래 가지고 있던 전하 특성이 변화하면서 CV에 대한 흡착 특성에 영향을 준 것으로 여겨진다.¹⁹⁾ 모든 바이오차에서 CV에 대한 흡착량이 pH 11에서 최대치를 보여 주었는데, 이러한 결과는 높은 pH에서 풍부한 수산화기(OH⁻)의 영향에 의해 바이오차 표면에 음전위가 형성이 되고 양전하를

Fig. 3. Adsorption isotherms for dyes (a: CR, b: CV) by the biochars (temperature = 21 ± 1°C; shaking speed = 200 rpm; contact time = 48 h).

핀 CV의 흡착을 용이하게 하기 때문인 것으로 사료된다.¹³⁾

3.3. 등온 흡착

염료 CR과 CV에 대한 바이오차 KB, KB-Fe, PB, PB-Fe의 등온흡착 그래프를 Fig. 3에 나타내었고 등온흡착 그래프에 대한 Langmuir, Freundlich 모델링 결과를 Table 3에 나타내었다. CR에 대한 KB, KB-Fe, PB, PB-Fe의 최대 흡착 성능은 Langmuir 모델에 따르면 145.6, 551.9, 25.4, 30.5

Table 3. Parameters for adsorption isotherms of the dyes by the biochars.

Dye	Adsorbent	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
		q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F (L/g)	1/n	R ²
CR	KB	145.61	0.0150	0.9504	20.65	0.2906	0.9497
	KB-Fe	551.85	0.0987	0.8740	203.70	0.1676	0.9775
	PB	25.39	0.3005	0.9356	11.88	0.1332	0.8465
	PB-Fe	30.47	0.1781	0.9013	12.46	0.1525	0.9243
CV	KB	584.05	0.4515	0.9371	210.90	0.1538	0.8170
	KB-Fe	55.78	0.0033	0.9771	2.78	0.3847	0.9685
	PB	97.30	0.0039	0.9877	6.11	0.3559	0.9333
	PB-Fe	82.36	0.0021	0.9689	2.33	0.4484	0.9773

Table 4. Parameter estimates for fit of the kinetic models.

Kinetic model		CR			
		KB	KB-Fe	PB	PB-Fe
PFO	q_e	31.52	126.60	20.77	22.43
	k_1	0.96	0.73	0.75	0.33
	R^2	0.8564	0.9266	0.8638	0.9596
PSO	q_e	35.85	148.01	29.18	29.15
	k_2	0.03	0.004	0.02	0.01
	R^2	0.9064	0.8717	0.9350	0.9605
Kinetic model		CV			
		KB	KB-Fe	PB	PB-Fe
PFO	q_e	129.40	33.42	43.16	31.07
	k_1	2.37	1.19	1.02	1.76
	R^2	0.9335	0.8106	0.8916	0.8376
PSO	q_e	135.52	36.99	47.77	33.01
	k_2	0.03	0.04	0.02	0.08
	R^2	0.8945	0.8995	0.8995	0.8401

mg/g으로 추정되었다. 다시마 기반 바이오차인 KB는 소나무 기반 바이오차인 PB보다도 CR에 대해 5배 이상의 흡착성능을 보여 주었으며 이 KB를 자성체로 표면 개질한 KB-Fe는 KB보다도 3배 이상의 CR 흡착성능을 보여 주었다. PB의 CR에 대한 최대 흡착성능은 25.4 mg/g을 나타내었으며 이 PB를 자성체로 표면 개질한 PB-Fe의 CR에 대한 최대 흡착성능은 30.5 mg/g로서 PB보다도 그 흡착성능이 20% 정도 증가하는 데에 그쳤다.

CV에 대한 KB, KB-Fe, PB, PB-Fe의 최대 흡착 성능은 Langmuir 모델에 따르면 584.1, 55.8, 97.3, 82.4 mg/g으로 추정되었다. 다시마 기반 바이오차인 KB는 소나무 기반 바이오차인 PB보다도 CV에 대해 6배 정도의 높은 흡착성능을 보여 주었으며 이 KB를 자성체로 표면 개질한 KB-Fe는 KB의 CV에 대한 최대 흡착성능과 비교해 단지 10% 정도의 아주 낮은 CV 흡착성능을 보여 주었다. PB의 CV에 대한 최대 흡착성능은 97.3 mg/g을 나타내었으며 이 PB를 자성체로 표면 개질한 PB-Fe의 CV에 대한 최대 흡착성능은 82.4 mg/g로서 PB보다도 그 흡착성능이 15.3% 정도 감소한 것을 알 수 있다. KB-Fe를 제외한 모든 바이오차의 흡착성능이 CR보다도 CV에 대해 그 흡착성능이 높게 나타났는데 이러한 결과는 일반적으로 CR은 용해하면 음이온을 띠고 CV는 용해하면 양이온을 띠는 두 염료의 특성, 바이오차의 전위 특성, 그리고 바이오차와 염료의 정전기적 상호작용의 차이에 기인하는 것으로 사료된다.⁴⁾

일반 바이오차인 KB와 PB 모두 두 특성이 다른 염료 CR과 CV에 대한 흡착성능 평가에서 Langmuir 모델에 의한 결과($R^2 = 0.9356 - 0.9877$)가 Freundlich 모델에 의한 결과($R^2 = 0.8170 - 0.9497$)보다도 더 적합하게 나왔다. 이러한 결과

는 KB와 PB의 두 염료에 대한 흡착이 주로 단일층에 의해 이루어진다는 것을 나타낸다.¹⁸⁾ 자성 바이오차인 KB-Fe와 PB-Fe의 염료 CR과 CV에 대한 흡착성능 평가에서 KB-Fe의 CV에 대한 흡착을 제외하고 모든 경우에서 Freundlich 모델에 의한 결과($R^2 = 0.9243 - 0.9775$)가 Langmuir 모델에 의한 결과($R^2 = 0.8740 - 0.9689$)보다도 더 적합하게 나왔다. 이러한 결과를 통해 자성 바이오차인 KB-Fe와 PB-Fe의 두 염료에 대한 흡착 특성이 주로 불균일 표면에 의해 지배된다는 것을 유추할 수 있다.²¹⁾ 다시마 자성 바이오차, KB-Fe의 CR에 대한 Langmuir 최대 흡착능은 551.9 mg/g로서 Yek et al.²²⁾이 보고한 증기로 표면 개질한 오렌지 표피 바이오차(192.3 mg/g)나 Park et al.¹⁸⁾이 보고한 지팡이 바이오차(22.6 mg/g)보다는 훨씬 높게 나타났으며, Sewu et al.¹³⁾이 보고한 활성탄의 최대 흡착능(449.1 mg/g)보다도 높게 나타났다. 이런 결과는 CR 제거를 위한 다시마 기반 자성 바이오차의 높은 잠재력을 나타낸다. CV에 대한 Langmuir 최대 흡착능은 다시마 기반 일반 바이오차인 KB가 가장 높은 흡착능(584.1 mg/g)을 보여 주었으며, 이러한 흡착성능은 Sewu et al.¹³⁾이 보고한 양배추 바이오차의 최대 흡착능(1304 mg/g)보다는 낮게 나타났지만, Du et al.²³⁾이 보고한 Fe₃O₄-그래핀-바이오차 복합재의 최대 흡착능(436.7 mg/g)보다 높게 나타났으며 Tan et al.²⁴⁾이 보고한 MgAl-바이오차 복합재의 최대 흡착능(374.7 mg/g)보다도 높게 나타났다. 다시마 바이오차는 CV를 제거하는 데에 높은 성능을 보여 주었으며 폐수에서 CV를 제거하기 위해서는 다시마 바이오차를 자성체로 표면 개질하지 않고 그대로 사용하는 것이 더 효율적인 것이다.

Fig. 4. Effects of contact time on CR adsorption (a) and CV adsorption (b) by the biochars ($C_0 = 500$ mg/L; temperature = $21 \pm 1^\circ\text{C}$; shaking speed = 200 rpm).

3.4. 흡착동력학적 특성

바이오차 종류에 따른 각 염료의 흡착속도를 Fig. 4에 나타내었고 이 그래프로부터 계산한 흡착속도방정식의 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. CR의 경우 KB에 대한 흡착은 초기 2시간 정도까지는 흡착이 급격하게 증가하였지만 그 이후에는 시간에 따른 흡착의 증가는 아주 미미하게 나타났다. 다시마 바이오차를 표면 개질한 자성 바이오차인 KB-Fe는 초기 3시간여 동안 CR의 흡착이 급격하게 증가하였지만 그 이후에는 흡착의 증가는 미미하여 거의 일정한 수준의 흡착량을 유지하였다. 그러나, 자성 바이오차 KB-Fe에 의한 CR의 평형 흡착량 추정치는 PFO 모델의 경우 126.6 mg/g으로서 KB에 비하여 4배 이상 크게 나타났다. 소나무 바이오차인 PB와 소나무 자성 바이오차인 PB-Fe의 CR에 대한 흡착은 초기 약 3시간 정도까지는 급격하게 증가하였지만 그 이후에는 시간에 따른 변화량은 미미하였다. PB의 CR에 대한 평형 흡착량은 KB보다 작게 나타났으며 PB를 자성체로 표면 개질한 PB-Fe의 CR에 대한 평형 흡착량도 KB보다도 작게 나타났으며 자성체로 표면 개질한 효과가 미미하였다. CV의 경우 모든 바이오차에서 초기 약 2시간 정도까지는 흡

착이 급격하게 증가하였지만 그 이후에는 시간에 따른 흡착의 증가는 아주 미미하게 나타났다. 다시마 바이오차인 KB의 평형 흡착량 추정치는 PFO 모델의 경우 129.4 mg/g으로서 그 흡착량이 다른 바이오차에 비해 가장 크게 나타났으며 이것을 자성체로 표면 개질하였을 경우 그 흡착량이 급격하게 감소하였다. PB에 의한 흡착량은 약 43 mg/g 정도에서 평형을 이루었고 KB-Fe와 PB-Fe에 의한 평형 흡착량은 각각 33.4 mg/g, 31.1 mg/g으로서 비슷한 수준을 나타내었다. 흡착속도방정식에 대한 일치도를 나타내는 결정계수(R^2) 값을 비교해 보면, CR 흡착반응의 경우 KB-Fe를 제외한 모든 바이오차에서 유사 2차 반응속도 모델을 더 잘 따른다는 것을 알 수 있고, CV 흡착반응의 경우는 KB를 제외한 모든 바이오차에서 유사 2차 반응속도 모델을 더 잘 따른다는 것을 알 수 있다. CR, CV의 흡착반응이 유사 2차 반응속도 모델을 더 잘 따른다는 것은 염료의 바이오차 표면에서의 흡착 기작이 주로 화학적 흡착을 따른다는 것을 나타낸다.²⁵⁾

4. 결론

다시마 기반 바이오차(KB) 및 자성 바이오차(KB-Fe)의 기본적인 물리·화학적 특성을 살펴보고 서로 다른 전하 특성을 가진 염료 CR, CV에 대한 흡착 성능을 소나무 기반 바이오차(PB) 및 자성 바이오차(PB-Fe)와 비교 평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) KB와 KB-Fe의 BET 비표면적은 각각 0.432 m^2/g , 0.936 m^2/g 이었으며 PB와 PB-Fe의 BET 비표면적은 각각 231.4 m^2/g , 198.7 m^2/g 이었고, EDS 분석결과 KB-Fe와 PB-Fe 표면에 자성물질의 성분인 Fe가 검출되었다. KB의 회분 함량은 35.6%이었고 PB의 회분 함량은 11.2%이었다.
- 2) KB와 KB-Fe의 CR에 대한 흡착량은 PB, PB-Fe보다도 높게 나타났으며 KB와 PB 모두 자성체로 표면 개질을 하였을 경우 CR에 대한 흡착량이 증가하였고, KB-Fe가 PB-Fe보다도 훨씬 높은 CR 흡착 성능을 보여 주었다. CV에 대한 흡착은 KB가 가장 높은 흡착 성능을 보여 주었으며 자성을 가진 KB-Fe와 PB-Fe 모두 pH 10 이하에서 아주 낮은 흡착 성능을 보여 주었다. KB-Fe와 PB-Fe의 pH 변화에 따른 CV 흡착은 비슷한 경향을 보여 주었다.
- 3) Langmuir 모델에 따른 CR에 대한 KB-Fe의 최대 흡착량은 551.9 mg/g으로서 4가지 바이오차 중에서 가장 큰 흡착 성능을 보여 주었으며, KB, PB-Fe, PB의 순서대로 흡착성능을 나타내었다. Langmuir 모델에 따른 CV에 대한 최대 흡착량은 KB가 가장 큰 값(584.1 mg/g)을 보여 주었으며, PB, PB-Fe, KB-Fe의 순서대로 흡착성능을 나타내었다.

4) 동력학적 반응식은 CR 흡착반응의 경우 KB-Fe를 제외한 모든 바이오차에서 유사 2차 반응속도 모델에 더 적합하였고, CV 흡착반응의 경우는 KB를 제외한 모든 바이오차에서 유사 2차 반응속도 모델에 더 적합하였다.

Acknowledgement

이 연구는 2018학년도 한국해양대학교 학술연구지원사업 교내연구비의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, H. M. Ang, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, 172-184(2014).
2. H. J. Choi, Application of modified sericite for dyeing wastewater treatment, *J. Environ. Sci. Int.*, 24(9), 1189-1197 (2015).
3. M. Kadhom, N. Albayati, H. Alalwan, M. Al-Furaiji, Removal of dyes by agricultural waste, *Sustainable Chem. Pharm.*, 16, 100259(2020).
4. S. Parvin, B. K. Biswas, M. A. Rahman, M. H. Rahman, M. S. Anik, M. R. Uddin, Study on adsorption of Congo red onto chemically modified egg shell membrane, *Chemosphere*, 236, 124326(2019).
5. M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination*, 280(1-3), 1-13(2011).
6. K.-M. Poo, E. B. Son, J.-S. Chang, X. Ren, Y.-J. Choi, K.-J. Chae, Biochars derived from wasted marine macro-algae (*Saccharina japonica* and *Sargassum fusiforme*) and their potential for heavy metal removal in aqueous solution, *J. Environ. Manage.*, 206, 364-372(2018).
7. X. Tan, Y. Liu, Y. Gu, Y. Xu, G. Zeng, X. Hu, S. Liu, X. Wang, S. Liu, J. Li, Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: a review, *Bioresour. Technol.*, 212, 318-333(2016).
8. J. G. Shepherd, S. Joseph, S. P. Sohi, K. V. Heal, Biochar and enhanced phosphate capture: mapping mechanisms to functional properties, *Chemosphere*, 179, 57-74(2017).
9. Y. Yi, Z. Huang, B. Lu, J. Xian, E. P. Tsang, W. Cheng, J. Fang, Z. Fang, Magnetic biochar for environmental remediation: a review, *Bioresour. Technol.*, 298, 122468(2020).
10. Z. Yin, S. Xu, S. Liu, S. Xu, J. Li, Y. Zhang, A novel magnetic biochar prepared by K₂FeO₄-promoted oxidative pyrolysis of pomelo peel for adsorption of hexavalent chromium, *Bioresour. Technol.*, 300, 122680(2020).
11. G. K. Cheruiyot, W. C. Wanyonyi, J. J. Kiplimo, E. N. Maina, Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: equilibrium, kinetics and thermodynamics study, *Sci. Afr.*, 5, e00116(2019).
12. 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.*, 615, 161-168(2018).
13. 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).
14. T. U. Han, Y.-M. Kim, M. Z. Siddiqui, T. Lee, A. Watanabe, N. Teramae, S. Kim, Y.-K. Park, Non-isothermal pyrolysis properties of *Laminaria japonica*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 130, 277-284(2018).
15. S.-X. Zhao, N. Ta, X.-D. Wang, Effect of temperature on the structural and physicochemical properties of biochar with apple tree branches as feedstock material, *Energies*, 10(9), 1293(2017).
16. A. T. Tag, G. Duman, S. Ucar, J. Yanik, Effects of feedstock type and pyrolysis temperature on potential applications of biochar, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 120, 200-206(2016).
17. Y. Liu, X. Zhao, J. Li, D. Ma, R. Han, Characterization of bio-char from pyrolysis of wheat straw and its evaluation on methylene blue adsorption, *Desalin. Water Treat.*, 46(1-3), 115-123(2012).
18. 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).
19. J. R. Kim, B. Santiano, H. Kim, E. Kan, Heterogeneous oxidation of methylene blue with surface-modified iron-amended activated carbon, *Am. J. Anal. Chem.*, 4(7A), 115-122(2013).
20. K. Diouri, A. Kherbeche, A. Chaqroune, Kinetics of Congo red dye adsorption onto marble powder sorbents, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.*, 4(2), 267-274(2015).
21. L. Sun, S. Wan, W. Luo, Biochars prepared from anaerobic digestion residue, palm bark, and eucalyptus for adsorption of cationic methylene blue dye: characterization, equilibrium, and kinetic studies, *Bioresour. Technol.*, 140, 406-413(2013).
22. 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).
23. C. Du, Y. Song, S. Shi, B. Jiang, J. Yang, S. Xiao, Preparation and characterization of a novel Fe₃O₄-graphene-biochar composite for crystal violet adsorption, *Sci. Total Environ.*, 711, 134662(2020).
24. X. Tan, Y. Liu, Y. Gu, S. Liu, G. Zeng, X. Cai, X. Hu, H. Wang, S. Liu, L. Jiang, Biochar pyrolyzed from MgAl-layered double hydroxides pre-coated ramie biomass (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.): characterization and application for crystal violet removal, *J. Environ. Manage.*, 184(1), 85-93(2016).
25. 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).

Authors

Hee So Oh

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Master Course Degree, [ORCID](#) 0000-0001-8782-6187

Jae-Soo Chang

Department of Environmental Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Associate Professor, [ORCID](#) 0000-0001-9258-9921