

One-pot 합성 방법을 이용한 나노 철입자가 담지된 폐목재 기반 하이드로차의 제조 및 특성 평가

최유림¹ · 김동수¹ · Ganesh Kumar Reddy Angaru¹ · 안혜영¹ · 박광진² · 양재규¹ · 장윤영^{1*}

¹광운대학교 환경공학과

²Daeil Engineering & Consulting Co., LTD

Preparation of Iron Nanoparticles Impregnated Hydrochar from Lignocellulosic Waste using One-pot Synthetic Method and Its Characteristics

Yu-Lim Choi¹ · Dong-Su Kim¹ · Ganesh Kumar Reddy Angaru¹ · Hye-Young Ahn¹
Kwang-Jin Park² · Jae-Kyu Yang¹ · Yoon-Young Chang^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Daeil Engineering & Consulting CO., LTD

ABSTRACT

In this study, iron nanoparticles impregnated hydrochar (FeNPs@HC) was synthesized using lignocellulosic waste and simple one-pot synthetic method. During hydrothermal carbonization (HTC) process, the mixture of lignocellulosic waste and ferric nitrate (0.1~0.5 M) as a precursor of iron nanoparticles was added and heated to 220°C for 3 h in a teflon sealed autoclave, followed by calcination at 600°C in N₂ atmosphere for 1 h. For the characterization of the as-prepared materials, X-ray diffraction (XRD), cation exchange capacity (CEC), fourier transform infrared spectrometer (FT-IR), Brunauer-Emmett-Teller (BET), transmission electron microscope (TEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) were used. The change of Fe(III) concentration in the feedstock influenced characteristics of produced FeNPs@HC and removal efficiency towards As(V) and Pb(II). According to the Langmuir isotherm test, maximum As(V) and Pb(II) adsorption capacity of Fe_{0.25}NPs@HC were found to be 11.81 and 116.28 mg/g respectively. The results of this study suggest that FeNPs@HC can be potentially used as an adsorbent or soil amendment for remediation of groundwater or soil contaminated with arsenic and cation heavy metals.

Key words : Lignocellulosic waste, Biochar, Hydrochar, Iron Nanoparticles, One-pot synthesis

1. 서 론

한국환경공단의 전국폐기물 발생 및 처리현황자료에 따르면 2016년 기준 폐목재는 약 194만 톤/년이 발생하였고 발생원별 발생량은 생활계가 56만 톤/년, 사업장 생활계가 22만 톤/년, 사업장배출시설계가 87만 톤/년, 건설폐

목재가 29만 톤/년으로 나타났다(KECO, 2017). 이 중 생활계 폐기물은 발생량이 두 번째로 많은 비율을 차지하고 있으나 재활용률은 32%로 재활용률이 90%인 다른 발생원별에 비해 매우 낮은 재활용률을 보이고 있다. 산림청의 폐목재의 분류 및 재활용기준에 따르면 생활계 폐목재는 전정가지를 포함하는 임목폐목재(5톤 미만 발생)와 폐가구류 등을 포함한다. 전정가지는 가로수 및 정원수 등의 가지치기를 통해 발생된 부산물을 의미하며 전국적인 집계는 이뤄지지 않고 있으나 통계를 집계하는 전국의 102개 (44) 지자체에서 2009년 총 20,721톤이 발생한 것으로 보고되었으며, 서울시에는 2개의 지자체를 제외한 23개 지자체에서 총 5,073톤이 발생한 것으로 보고되었다(KZWMN, 2010). 전정가지와 같은 목질계 바이오매스 중 일부는 목재펠릿, 퇴비 및 톱밥 등으로 재활용되지만

주저자: 최유림, 박사과정

공동저자: 김동수, 박사과정; Ganesh Kumar Reddy Angaru, 박사과정; 박광진, 이사; 양재규, 교수

*교신저자: 장윤영, 교수

E-mail: yychang@kw.ac.kr

Received : 2020. 03. 10 Reviewed : 2020. 03. 17

Accepted : 2020. 03. 26 Discussion until : 2020. 06. 30

소각되거나 적치되는 경우가 많아 경제성과 효율적인 측면에서 한계점을 드러내고 있어 적극적으로 재활용될 수 있는 기술의 마련이 필요한 실정이다(Lee, 2019).

최근 HTC(hydrothermal carbonization)는 바이오매스로부터 고부가가치의 물질을 얻을 수 있는 방법으로써 주목을 받고 있다(Zhu et al., 2015; Gamgoum et al., 2016). HTC는 일반적으로 180~300°C 부근에서 수행되는데, 이때 바이오매스는 완전히 밀폐된 용기 내에서 물에 잠겨진 상태이며 온도 상승과 그로 인해 발생하는 압력(2~6 Mpa) 조건에서 생성되는 아임계수(subcritical water)에 의해 탄화된다(Hoekman et al., 2013; Kambo et al., 2015; Marcus, 1999). 이러한 HTC를 통해 제조되는 고상의 물질을 일반적인 바이오매스의 고온 열분해(400~800°C)를 통해 제조되는 바이오차(biochar)와 구별하기 위해 하이드로차(hydrochar)라고 한다(Fang et al., 2018). HTC는 바이오매스를 물과 함께 반응시키기 때문에 고온 열분해에서 에너지 손실을 유발하는 함수율이 높은 바이오매스를 건조과정 없이 처리할 수 있으며 고온 열분해 보다 낮은 온도를 사용하기 때문에 경제적인 공정이 될 수 있다(Kambo et al., 2015; Libra et al., 2011).

나노 금속 물질을 담지한 탄소 기반 물질 개발은 나노 금속 물질이 뭉쳐짐으로써 반응이 저감되거나 수중에서 손실되는 것을 방지할 수 있으며 뛰어난 촉매역할과 오염 물질에 대한 반응성을 가지고 있어 여러 분야에서 응용되고 있다(Perez-Mayoral et al., 2016; Santhosh et al., 2016). 특히 철 나노입자가 담지된 탄소 소재는 비소 및 양이온 중금속으로 오염된 토양 또는 지하수 복원에 뛰어난 물질로 알려져 있다(Qiao et al., 2018; Cui et al., 2019; Zhu et al., 2017; Wang et al., 2014). 한편 목질계 바이오매스의 HTC는 소재 개발 관련 연구 분야에서 나노 금속물 담지 탄소 기반 소재를 제조할 수 있는 효과적인 one-pot 합성 방법으로 알려져 있다(Siddiqui et al., 2018; Gai et al., 2017). 기존의 나노 금속이 담지된 탄소 기반 물질의 제조를 위해서는 (i) 나노 금속물을 지지할 수 있는 탄소 기반 물질의 제조, (ii) 탄소기반 물질과 철 용액과의 혼합, (iii) 침전 등을 통해 표면의 금속을 고착화하는 과정을 통해 제조되었는데 이러한 과정은 여러 단계를 포함하고 시간이 오래 걸리는 단점을 가지고 있다(Gai et al., 2017).

본 연구에서는 과정이 단순하고 경제적인 one-pot 합성 방법과 폐목재를 이용하여 나노 철 입자가 담지된 하이드로차(FeNPs@HC)를 제조하였다. 제조 과정에서 철 용액의 농도에 따라 제조 되는 하이드로차의 물리화학적 특

성과 As(V)와 Pb(II)에 대한 제거 성능을 확인하고자 하였다. 본 소재의 개발 목적은 비소 및 중금속 오염 토양 복원용 안정화제 개발이나 본 연구에서는 안정화 적용의 전단계 실험으로서 특성평가 및 반응성을 평가하여 활용 가능성을 확인하는데 목적을 두었다. 이와 더불어 비소 및 중금속 오염 지하수 복원용 소재로서의 활용 가능성 또한 확인하는 목적을 가지고 있다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

재료 합성에 사용된 폐목재는 경기도 고양시 일산구에 위치한 폐목재 처리업체로부터 전정가지를 제공 받아 사용하였다. 나노영가철 담지 하이드로차 제조에서 사용된 Ferric nitrate($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)는 Daejung chemicals에서 구입하였다. 흡착 성능 평가 실험에서 사용된 lead(II) nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), Sodium arsenate(NaHAsO_4), Sodium chloride (NaCl), Sodium hydroxide(NaOH), nitric acid(HNO_3)는 Daejung Chemicals와 Samchun Chemicals에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 나노 철입자가 담지된 하이드로차(FeNPs@HC)의 합성

본 연구에서 사용된 FeNPs@HC 의 합성 방법을 Fig. 1에 나타내었다. 분쇄된 폐목재를 Fe(III) 용액과 1:10(w/w) 비율로 하여 1시간 동안 혼합하였다. 이 때 Fe(III)의 용액의 농도에 따른 특성 변화를 확인하기 위해 0.1, 0.25, 0.5 M로 조절하였다. 혼합물을 teflon-sealed stainless steal autoclave 안에 담고 강열기에 넣은 후 220°C에서 3시간 동안 수열반응 진행하였다. 수열반응의 적정 온도와 시간은 선행연구 결과를 통해 선정하였다(Choi et al., 2019). 수열반응 이후의 반응기는 상온까지 냉각 시켰다. 수열반응의 결과물은 여과 세척을 거친 후 드라이 오븐을 통해 105°C에서 12시간 동안 건조 되었다. 건조된 혼합물을 튜브형 강열기 내에 넣은 후 600°C, N_2 분위기에서 1시간 동안 소성하였다(Gai et al., 2017). 소성 단계에서 온도 상승 속도는 10°C/min으로 조절하였으며 산소의 차단을 위해서 30분 동안 N_2 가스를 주입한 후 소성을 시작하였으며 소성 후 상온으로 냉각될 때 까지 N_2 분위기를 유지하였다. 제조된 FeNPs@HC 는 분쇄를 거친 후 보관되었으며 수열반응 단계에서 사용된 Fe(III)의 농도(0.1, 0.25, 0.5 M)에 따라 합성된 결과물을 각각 $\text{Fe}_{0.1}\text{NPs@HC}$, $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$, $\text{Fe}_{0.5}\text{NPs@HC}$ 로 하였다.

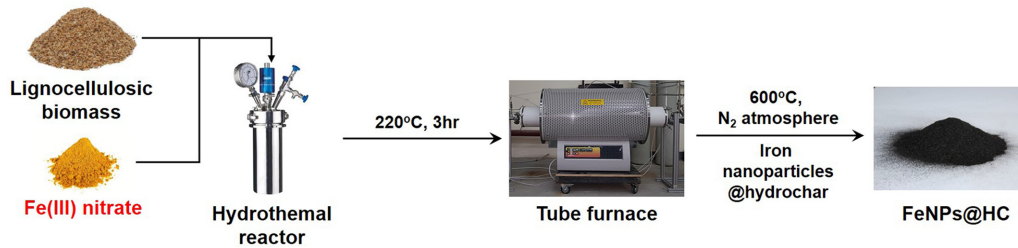


Fig. 1. Schematic diagram of preparation of FeNPs@HC from lignocellulosic waste using one-pot synthesis.

Table 1. pH and CEC of HC and FeNPs@HC

	HC	Fe _{0.1} NPs@HC	Fe _{0.25} NPs@HC	Fe _{0.5} NPs@HC
pH	12.85	12.11	11.79	11.66
CEC	126.95	107.6	83.07	65.4

2.3. FeNPs@HC의 특성평가

합성된 FeNPs@HC의 pH와 CEC(cation exchange capacity) 측정은 농촌진흥청에서 고시한 방법을 사용하였다. 표면의 관능기 분석을 위해 FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer)(Cary 610, Agilent)을 사용하였다. 결정성 분석에는 XRD(X-ray Diffractometer)(D8 Discover, Bruker AXS)가 사용되었다. BET(Brunauer Emmett Teller) 비표면적 및 기공크기 분석을 위해 ASAP 2420(Micromeritics)을 사용하였다. 하이드로차와 표면에 담지된 철 나노입자의 크기 및 철 성분의 비율을 확인하기 위해 TEM(transmission electron microscope) 분석과 TEM-EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 JEM-4010(JEOL)을 이용하여 실행하였다.

2.4. As(V)와 Pb(II) 제거 성능 평가

FeNPs@HC의 As(V)와 Pb(II)에 대한 제거 성능을 평가하기 위해 회분식 실험을 실시하였다. 실험을 위해 NaHAsO₄와 Pb(NO₃)₂를 용해하여 1,000 ppm의 As(V) 및 Pb(II) stock solution을 제조하고 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 제거 실험 중 배경 이온강도는 0.01 M NaCl이 되도록 조절하였으며 pH는 0.1 M의 HNO₃ 또는 NaOH를 사용하여 조절 하였다. 용액의 As(V)와 Pb(II)의 농도는 ICP-OES(Optima 2000 DV, PerkinElmer)를 이용하여 측정하였다.

FeNPs@HC의 As(V)와 Pb(II)에 대한 제거량 q_e (mg/g)은 식 (1)에 의해 계산 되었다.

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

여기서, C_0 (mg/g)와 C_e (mg/L)는 각각 As(V)와 Pb(II)의

초기농도와 흡착 후 평형농도를 나타내며, V는 용액의 부피(L), W는 사용된 흡착제의 양(g)을 나타낸다.

흡착반응속도 시험은 24 h 동안 반응시간에 따른 흡착량을 측정하여 결과 값을 pseudo-first-order 및 pseudo-second-order model에 대입하여 적절히 묘사되는 반응식을 선정하였다. pseudo-first-order 및 pseudo-second-order model의 식은 다음과 같다.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (3)$$

여기서, k_1 (min⁻¹)은 pseudo-first-order model의 상수이며 k_2 (g/mg·min)은 pseudo-second-order model의 상수이다.

등온흡착시험은 As(V)와 Pb(II)의 초기 농도를 각각 10~100, 20~200 mg/L으로 조절하였고 평형상태에서의 흡착 결과를 Langmuir 및 Freundlich isotherm model에 대입하여 최대 흡착량 및 적절히 묘사되는 등온흡착평형식을 선정하였다. Langmuir isotherm model 식은 다음과 같다.

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (4)$$

여기서, q_{\max} (mg/g)는 단위 질량당 최대흡착량을 의미하며 K_L (L/mg)는 Langmuir isotherm model의 상수이며 흡착 결합 에너지와 관련되어 있다. Freundlich isotherm model은 다음과 같다.

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

여기서, K_F ([(mg/g)/(L/mg)^{1/n}])는 Freundlich isotherm model

Table 2. BET surface area, t-plot pore volume and average pore width of HC and FeNPs@HC

	BET surface area (m ² /g)	t-plot pore volume (cm ³ /g)	Average pore width (nm)
HC	395.33	0.14	1.97
Fe _{0.1} NPs@HC	359.85	0.13	3.08
Fe _{0.25} NPs@HC	322.38	0.11	3.33
Fe _{0.5} NPs@HC	167.03	0.04	6.17

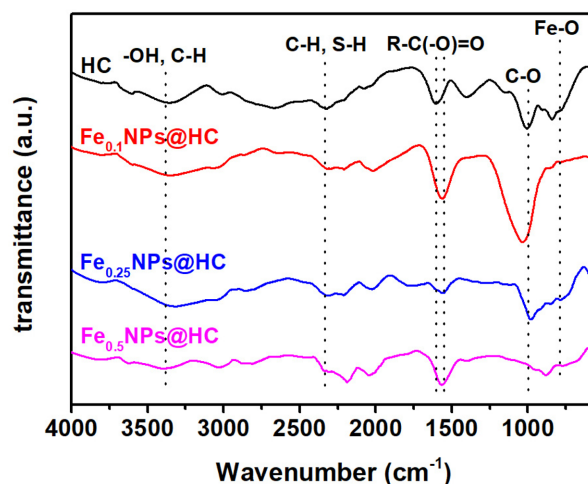
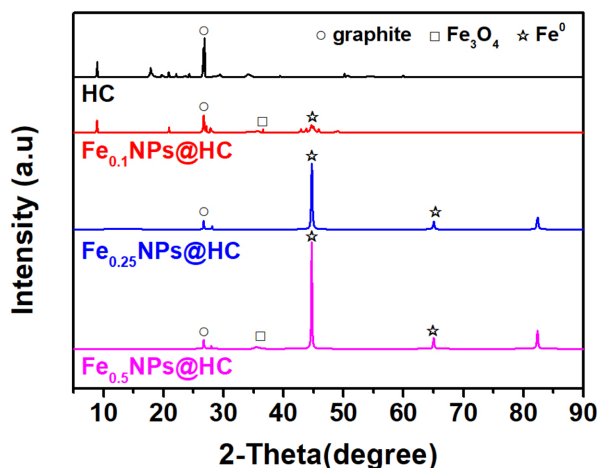
의 상수이며 흡착제의 흡착 능력과 관련되어 있으며 n 은 흡착 강도와 관련된 상수로 값이 클수록 흡착효율이 높다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FeNPs@HC의 특성평가

Table 2는 철이 담지되지 않은 하이드로차(HC로 표기)와 수열 반응 중 Fe(III) 농도에 따른 FeNPs@HC의 pH와 CEC를 나타낸다. 합성된 소재와 증류수를 1:5(w/w) 비율로 2시간 혼합 후 용액의 pH를 측정하였다. HC와 FeNPs@HC는 목질계 바이오매스의 수열반응과 소성으로 인해서 높은 알칼리성을 가지는 것으로 확인되었으며 합성에 사용된 Fe(III) 용액의 농도가 높을수록 pH는 조금씩 저감되는 것으로 나타났다. 바이오매스를 사용하지 않고 0.25 M Fe(III)을 수열 반응 및 소성하여 제조한 철 입자의 pH는 5.44로 확인되었다. 따라서 수열 반응 중 Fe(III) 용액의 농도가 증가할수록 소재의 pH가 낮아지는 것은 비교적 pH가 높은 HC(pH=12.85)의 단위 질량당 비율은 저감되고 pH가 비교적 낮은 철 입자(pH=5.44)의 비율이 높아지기 때문인 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 Sun et al.(2019)의 연구에서도 확인되었다. 이와 비슷한 경향은 HC와 FeNPs@HC의 CEC 분석결과에서도 확인이 가능하며 Ca, Mg 등과 같은 교환성 양이온의 보유량이 낮은 철 입자의 비율이 증가할수록 CEC는 낮아지는 결과를 보였다.

HC와 FeNPs@HC의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Wavenumber 3435 cm⁻¹ 부근의 폭이 넓은 피크는 carboxyl acid O-H와 phenolic -OH 그룹, aromatic C-H 그룹을 나타낸다(Mandal et al., 2019). 또한 ~2382 cm⁻¹ 부근은 피크는 alkyl C-H 그룹과 S-H 그룹을 나타내며 ~1600과 1525 cm⁻¹에 형성된 피크는 carboxyl group을 나타낸다(Lyu et al., 2017). 1000 cm⁻¹ 부근에서 형성된 피크는 C-O ester를 나타내며 FeNPs@HC에서 나타난 800 cm⁻¹ 이하의 피크는 Fe-O 또는 Fe₃O₄의 진동에 의한 것이다(Mandal et al., 2019). 이와 같은 결과를 볼 때 FeNPs@HC은 비소와 양이온 중금속에 반응성

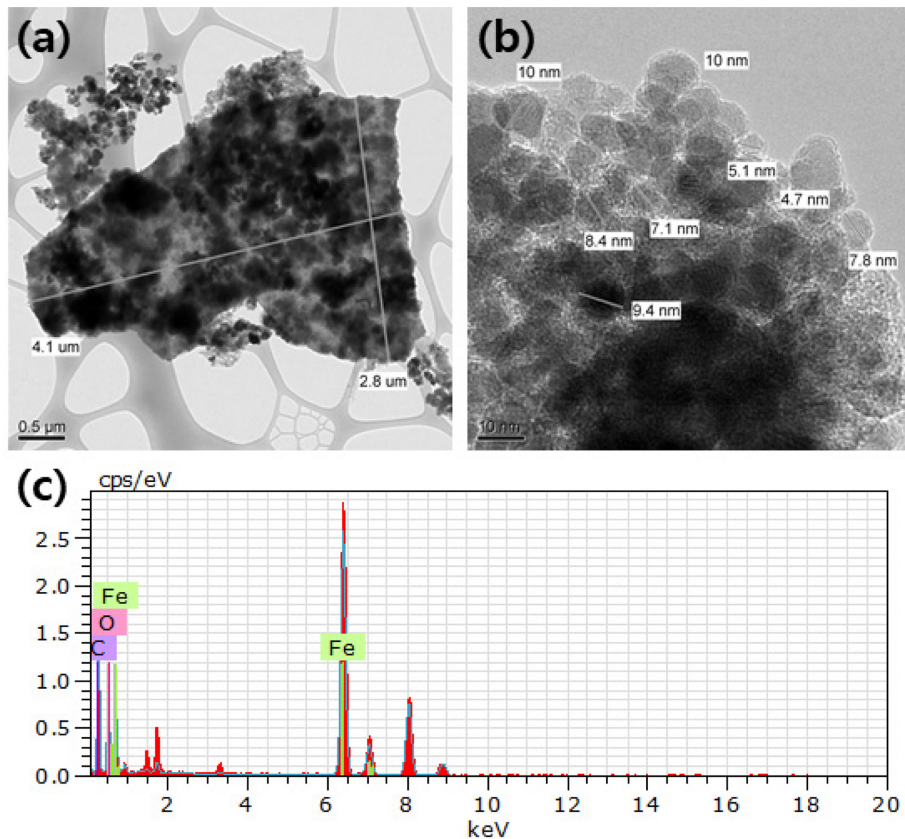
**Fig. 2.** FT-IR spectral analysis of HC and FeNPs@HC.**Fig. 3.** XRD patterns of HC and FeNPs@HC.

을 가지는 관능기가 표면에 형성된 것으로 확인 되었다.

Fig. 3은 HC와 FeNPs@HC의 XRD 패턴 분석결과이다. 모든 샘플에서 2-Theta 26.6°에서 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 나타내며 목질계 바이오매스가 수열 반응과 소성을 거치면서 표면의 탄소 구조가 graphite plane으로 변환되었기 때문이다(Neeli and Ramsum, 2018). 이 피크는 HC 샘플에서 가장 크게 형성되

Table 3. Parameters of pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetics models for As(V) and Pb(II) onto Fe_{0.25}NPs@HC

Elements	q _e (observed) (mg/g)	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
		k ₁ (min ⁻¹)	q _e (calculated) (mg/g)	R ²	k ₂ (g/mg·min)	q _e (calculated) (mg/g)	R ²
As(V)	8.06	5.99.E-03	3.20	0.705	7.19.E-03	8.02	0.999
Pb(II)	86.02	6.91.E-04	12.10	0.502	9.19.E-04	86.95	0.999

**Fig. 4.** TEM images ((a), (b)) and EDS spectrum (c) of Fe_{0.25}NPs@HC.

있으며 철의 함량이 늘어날수록 낮아지는 경향을 보였다. 하이드로차 표면의 철의 함량이 늘어날수록 Fe⁰의 결정성을 의미하는 44.6와 65.0°에서 형성된 피크가 강해지는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 Fe(III)이 수열반응과 소성을 거쳐 나노 영가철로 변환된 것을 의미하며 합성에 사용된 용액의 농도가 높을수록 형성되는 나노 영가철의 양 또한 증가되는 것을 의미한다(Lawrinenko et al., 2017). 수열 반응 중 Fe(III) 용액의 농도는 BET 비표면적에 영향을 끼치는 것으로 나타났다(Table 3). 표면에 철을 담지 하지 않은 HC의 경우 BET 비표면적이 395.33 m²/g으로 가장 높게 나타났으나 합성 중 Fe(III) 용액의 농도가 높아질수록 BET 비표면적은 낮아지는 경향을 보였다. 특히 Fe_{0.5}NPs@HC의 경우 Fe_{0.25}NPs@HC에 약 2배 낮

은 비표면적을 보였는데 이는 과도한 철 입자의 생성으로 인해 표면의 공극이 막혀지는 현상이 발생한 것으로 판단된다. 이와 같은 경향은 t-plot 공극률 분석결과에서도 확인이 가능하다. 한편 평균 공극 크기 분석 결과에 따르면 Fe(III) 용액 농도의 증가는 평균 공극 크기를 증가시키는 것으로 나타났는데 이는 수열 반응과 소성 과정에서 철 성분이 흑연화(graphitization)의 촉매역할을 하여 하이드로차의 microporous 구조를 붕괴했기 때문인 것으로 판단된다(Gai et al., 2017).

Fig. 4는 Fe_{0.25}NPs@HC에 대한 TEM과 EDS 분석결과이다. Fig. 4(a) 및 (b)에서 볼 수 있듯이 Fe_{0.25}NPs@HC는 약 5 μm 크기의 하이드로차 표면에 약 10 nm의 철 나노입자가 균질하게 코팅된 형태인 것으로 확인되었다.

Fig. 4(c)는 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 의 TEM-EDS spectrum을 나타내고 있다. $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 입자를 구성하는 원소의 대부분은 C, Fe, O인 것으로 확인되었으며 원소별 무게 비율은 C, Fe, O가 각각 59.43, 33.74, 6.83% 인 것으로 나타나 입자 표면에 철 입자를 매우 풍부하게 가지고 있는 것으로 확인 되었다.

3.2. Fe(III) 농도에 따른 FeNPs@HC의 As(V) 및 Pb(II) 제거 성능 변화

Fe(III) 농도에 따른 FeNPs@HC의 이용한 수중 As(V) 및 Pb(II) 제거 성능 변화를 알아보기 위해 실시한 회분식 실험의 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5와 같이 Fe(III) 농도와 그에 따른 철 함량 변화는 As(V)와 Pb(II)의 제거 성능 변화에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 철의 함량이 높아질수록 As(V)에 대한 제거 성능은 높아지는 것으로 나타났는데 HC의 경우 As(V)에 대한 흡착량이 1.37 mg/g으로 낮은 반면 $\text{Fe}_{0.5}\text{NPs@HC}$ 의 경우 18.67 mg/g으로 As(V)에 대한 반응성이 가장 높은 것으로 나타났다. As(V)는 철 함량이 없는 하이드로차(HC) 보다는 표면의 As(V) 흡착에 유리한 철 나노입자를 보유한 FeNPs@HC에 의해 surface complexation 형성을 통해 제거될 수 있으며 표면의 철 함량이 늘어날수록 단위 질량당 제거 가능한 비소의 양은 커지는 것으로 판단된다(Hu et al., 2014). 한편 철 함량이 없는 흡착제에서도 비소 흡착이 발생하였는데, Li et al.(2017)의 연구 결과에 따르면 이러한 현상은 하이드로차 표면의 carboxyl과 hydroxyl group과 같은 산소 함유 관능기와 As(V)의 complexation 형성을 통해 흡착되었기 때문이다.

그에 반해 하이드로차 표면의 철 함량이 높아질수록 Pb(II)에 대한 흡착 성능은 점차 떨어지는 것으로 나타났는데 특히 $\text{Fe}_{0.5}\text{NPs@HC}$ 의 경우 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 에 비해 Pb(II)에 대한 제거 성능이 급격히 떨어지는 것으로 나타났다. 이러한 경향은 Pb(II)는 표면의 철 나노 입자에 의해 제거되기 보다는 하이드로차의 양이온 교환 능력, 표면 관능기에 의한 화학적 흡착에 기인하기 때문인 것으로 판단된다(Wang et al., 2018(b)). 또한 앞선 특성평가 결과와 같이 $\text{Fe}_{0.5}\text{NPs@HC}$ 의 다른 제조 조건에 비해 낮은 비표면적과 CEC 값이 낮은 Pb(II) 제거 성능에 영향을 미친 것으로 판단된다. 실험 결과 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 는 다른 제조 조건에 비해 As(V)와 Pb(II)에 대한 양호한 제거 성능을 가진 것으로 판단되며 특성 평가 결과와 같이 높은 BET 비표면적과 공극률을 유지하고 있기 때문에 가장 적합한 제조 조건인 것으로 판단된다. 따라서 이후의 등

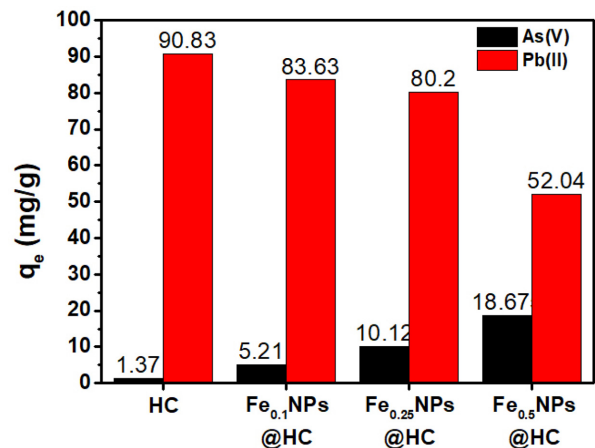


Fig. 5. Removal of As(V) and Pb(II) in aqueous solution using HC and FeNPs@HC (initial As(V) and Pb(II)=20, 100 ppm, initial pH=4, dosage=1 g/L, adsorption time=24 h, ionic strength=0.01 M NaCl).

온흡착 실험에는 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 를 사용하였다.

3.3. pH 변화에 따른 As(V) 및 Pb(II) 제거 성능 변화

Fig. 6(a)와 (b)는 pH 변화에 따른 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 의 As(V) 및 Pb(II)에 대한 제거 성능 변화를 나타내고 있다. Pb(II)의 경우 초기 pH가 증가할수록 Pb(II)의 제거량 또한 높아지는 것으로 나타났는데, pH 4까지 제거량이 급격히 증가하였으며 이후 pH 5까지 큰 변화를 보이지 않았으며 pH 6이후에는 대부분의 Pb(II)가 제거되는 것으로 나타났다. Fig. 6(c)에서 볼 수 있듯이 Pb(II)는 pH 6.5 이하에서 대부분 Pb^{2+} , PbCl^+ 등의 양이온으로 존재하며 pH 6.5 부터 침전되는 화학종인 Pb(OH)_2 와 $\text{Pb(CO}_3\text{)}$ 가 형성된다. 따라서 최종 pH가 6.5 이하인 초기 pH 2~5 조건에서 Pb(II)가 제거되는 주요 기작은 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 이 가지는 교환성 양이온에 의한 이온 교환 또는 $\text{Fe}_{0.25}\text{NPs@HC}$ 표면의 hydroxyl 또는 carboxyl group과 같은 산소를 함유하는 관능기와 complexation 형성에 기인하는 것으로 판단된다(Wu et al., 2019, Zhu et al., 2017). 또한 최종 pH가 6.5을 초과하는 초기 pH 6~7 조건에서 Pb(II)가 제거되는 주요 기작은 Pb(OH)_2 또는 $\text{Pb(CO}_3\text{)}$ 형태로의 침전에 기인하는 것으로 판단된다(Wu et al., 2019). Fig. 7(b)와 같이 As(V)는 pH가 증가할수록 제거량이 서서히 감소되는 경향을 보였다. 이와 유사한 경향은 Bakshi et al.(2018)와 Zhu et al.(2009)의 연구에서도 나타났다. Zhu et al.(2009)의 연구에 따르면 As(V)가 영가철 또는 철산화물에 흡착되는 (1) As(V)가 흡착제 표면으로 이동되는 단계; (2) As(V)가 해리 또는

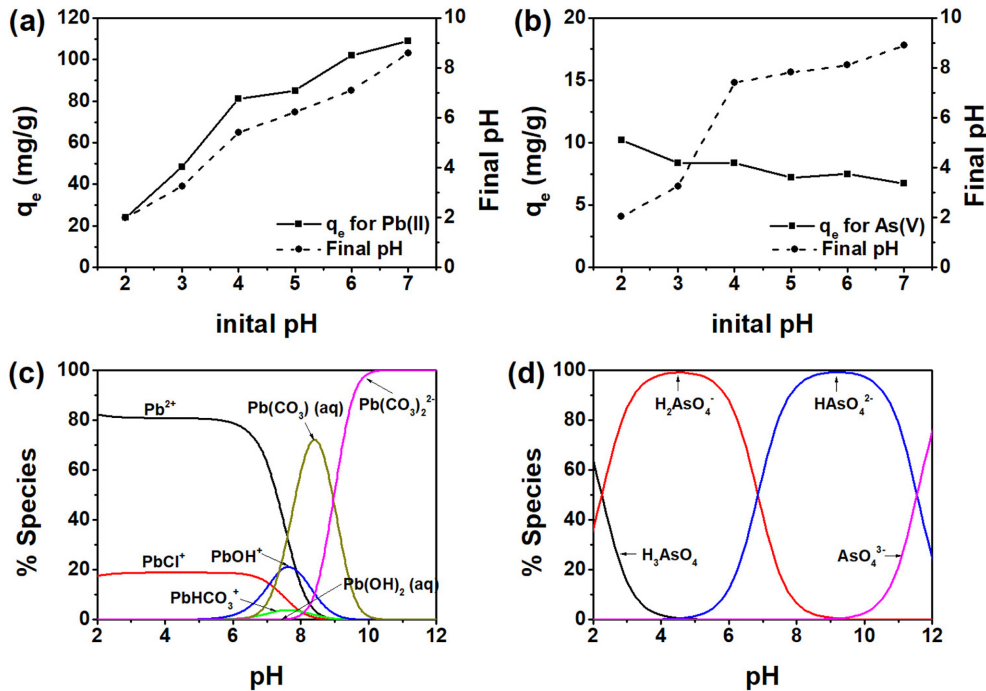


Fig. 6. pH effect on removal of Pb(II)(a) and As(V)(b) (initial As(V) and Pb(II)=20, 100 ppm, dosage=1 g/L, adsorption time=24 h, ionic strength=0.01 M NaCl); The speciation distribution of Pb(II)(c) and As(V)(d) species in aqueous solution simulated by Visual MINTEQ 3.1.

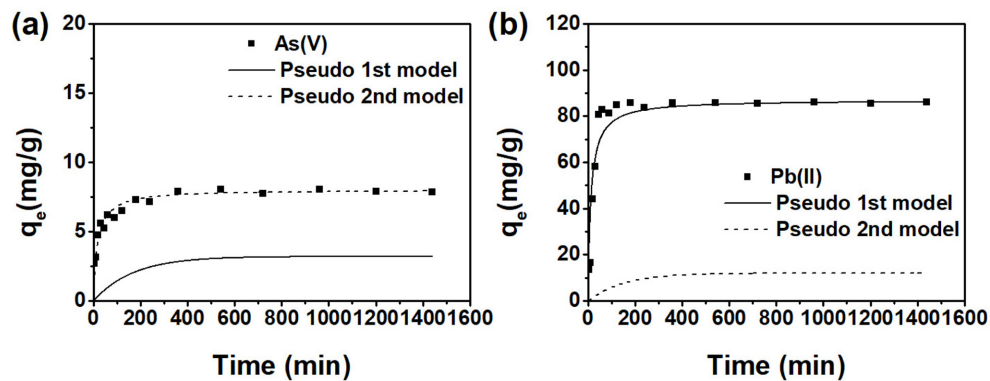


Fig. 7. Adsorption kinetics for the removal of As(V) and Pb(II) onto $Fe_{0.25}NPs@HC$ (initial As(V) and Pb(II)=20, 100 ppm, dosage=1 g/L, pH=4, reaction time=5~1440 min, ionic strength=0.01 M NaCl).

탈양성자화 되는 단계; (3) 표면에서 complexation을 형성하는 단계로 나눌 수 있다. 이때 As(V)가 흡착제 표면에 이동되는 단계에서는 흡착제의 pH_{PZC} (point of zero charge)와 As(V) 화학종 사이의 정전기적 인력 또는 반발력의 영향을 받게된다. Fig. 7(d)와 같이 As(V)는 pH가 2.3~6.8 일 때 주로 $H_2AsO_4^-$ 형태로 존재하며 pH가 6.8~11.6 일때는 주로 $HAsO_4^{2-}$ 형태로 존재하는 것을 알 수 있다. 따라서 pH가 증가할수록 pH_{PZC} 가 9.63인 $Fe_{0.25}NPs@HC$ 의 표면과의 As(V) 화학종의 정전기적 인

력은 줄어들고 반발력은 커지며 이로 인해 제거량이 저감되는 것으로 판단된다.

3.4. 흡착반응속도 실험 결과

$Fe_{0.25}NPs@HC$ 의 As(V)와 Pb(II)에 대한 흡착반응속도 실험결과를 Fig. 7에 나타내었다. As(V)는 반응 시작 후 180분 까지 제거량이 급격히 증가되었고 이후 서서히 증가하여 반응 시간 360분에 흡착 평형에 도달하였다. Pb(II)의 경우 As(V) 보다 빠른 흡착반응속도를 보였는데,

반응 시작 후 45분까지 제거량이 급격히 증가되었고 반응 시간 120분에 흡착 평형에 도달하였다. As(V)의 경우 Fig. 7(a)에서 확인할 수 있듯이 Fe_{0.25}NPs@HC를 이용한 제거는 pseudo-first-order model 보다는 pseudo-second-order model에서 더 잘 묘사되는 것으로 나타났으며 pseudo-second-order model의 결정계수(R²)가 pseudo-first-order model 보다 더 높은 것으로 확인되었다. Pb(II)의 경우에도 Fig. 7(b)와 같이 pseudo-second-order model 보다는 pseudo-second-order model에 적합한 형태를 보였고 결정계수(R²) 또한 더 높은 것으로 확인되었다.

이러한 현상을 볼 때 Fe_{0.25}NPs@HC에 의한 As(V)와 Pb(II) 제거는 물리적 흡착 보다는 화학적 흡착에 기인하는 것으로 판단된다.

3.5. 등온흡착 실험 결과

Fe_{0.25}NPs@HC를 이용한 As(V)와 Pb(II) 등온흡착 실험을 실시한 결과를 Table 4에 나타내었다. Langmuir isotherm model로 Fe_{0.25}NPs@HC의 As(V)와 Pb(II)에 대한 최대 흡착량을 계산한 결과 각각 18.11, 116.28 mg/g으로 나타났다. Fig. 8과 같이 Fe_{0.25}NPs@HC을 이

Table 4. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm parameters for As(V) and Pb(II) onto Fe_{0.25}NPs@HC

Elements	Langmuir			Freundlich		
	q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	K _F [(mg/g)(L/mg) ^{1/n}]	n	R ²
As(V)	18.11	0.063	0.971	3.65	3.08	0.815
Pb(II)	116.28	0.095	0.992	17.78	1.25	0.968

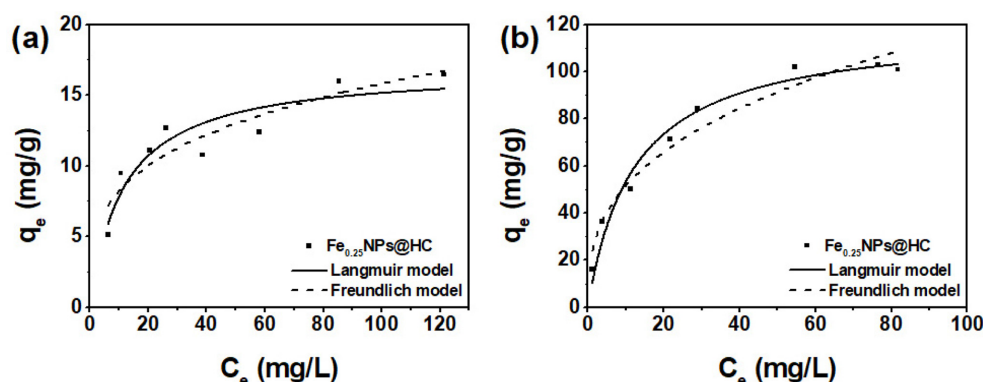


Fig. 8. Adsorption isotherm of As(V)((a)) and Pb(II)((b)) onto Fe_{0.25}NPs@HC(As(V)=10~100 mg/L, Pb(II)=20~200 mg/L, pH=4, reaction time=24 h, dosage=1 g/L, ionic strength=0.01 M NaCl).

Table 5. Comparison of removal capacity(q_{max}) of As(V) and Pb(II) by various materials.

Elements	Materials	q _{max} (mg/g)	References
As(V)	Iron-impregnated biochar	2.16	Hu et al., 2014
	Magnetic gelatin-modified biochar	45.8	Zhou et al., 2017
	Iron-modified biochar	28.49	Nguyen et al., 2019
	nZVI/Biochar	15.66	Bakshi et al., 2018
	nZVI	33.5	Yuan et al., 2006
	Fe _{0.25} NPs@HC	18.11	This study
Pb(II)	Magnetic eucalyptus leaf residue biochar	52.4	Wang et al., 2015
	Fe ⁰ -HCS(hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero valent iron composites)	195.1	Yang et al., 2018
	Zero valent iron magnetic biochar	60.8	Chandraiah, 2016
	Magnetic biochar	129	Wang et al., 2018(a)
	nZVI	50.31	Arancibia-Miranda et al., 2014
	Fe _{0.25} NPs@HC	116.28	This study

용한 As(V) 및 Pb(II)의 흡착 결과는 Langmuir isotherm model에서 더 잘 묘사되는 것으로 나타났으며 이러한 결과는 Fe_{0.25}NPs@HC가 수중 As(V) 및 Pb(II)를 제거하는 것은 화학적 흡착에 기인하기 때문인 것으로 판단된다.

Fe_{0.25}NPs@HC의 As(V)와 Pb(II)에 대한 제거 성능을 다른 소재와 비교한 결과를 Table 5에 나타내었다. Fe_{0.25}NPs@HC의 As(V) 제거 성능(18.11 mg/g)은 iron-impregnated biochar(2.16 mg/g) 또는 nZVI/Biochar(15.66 mg/g)와 보다는 높으며 iron-modified biochar(28.48 mg/g)와 magnetic gelatin-modified biochar(45.8 mg/g) 보다는 낮은 것으로 확인되었다.

Pb(II)의 경우 Fe_{0.25}NPs@HC의 제거 성능(116.28 mg/g)은 magnetic eucalyptus leaf residue biochar(52.4 mg/g)과 zero valent iron magnetic biochar(60.8 mg/g) 보다는 높은 성능을 가지며 magnetic biochar(129 mg/g)와 Fe⁰-HCS(195.1 mg/g)에 비해서는 낮은 성능을 가지는 것으로 확인 되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 생활계 폐기물인 전정가지와 단순하고 경제적인 one-pot 합성법을 이용하여 하이드로차 표면에 철 나노입자가 담지된 FeNPs@HC를 제조하였다. 또한 제조된 FeNPs@HC의 비소 및 양이온 중금속으로 오염된 토양 및 지하수 복원용 소재로서의 적용 가능성을 확인하기 위해 특성 평가 및 As(V)와 Pb(II) 제거 성능평가를 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다. FT-IR과 XRD 분석 결과 FeNPs@HC의 표면에는 산소 함유 관능기가 풍부하며 magnetite, ZVI 결정이 형성된 것으로 확인되었다. 수열 반응 단계에서 Fe(III) 용액의 사용 및 용액의 농도는 BET 비표면적, 공극률 등 합성 결과물의 구조와 CEC, As(V) 및 Pb(II) 제거 성능 등 여러 특성에 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 수열 반응 중 Fe(III)의 용액을 0.25 M로 하여 제조한 Fe_{0.25}NPs@HC는 다른 Fe(III) 농도 조건으로 합성한 결과물에 비해 높은 BET 비표면적과 As(V)와 Pb(II)에 대한 성능을 보유하고 있기 때문에 철 나노입자의 담지를 위한 one-pot 합성에서 적절한 Fe(III) 용액의 농도는 0.25 M 인 것으로 판단된다. TEM-EDS 분석결과 Fe_{0.25}NPs@HC는 약 5 µm 크기의 하이드로차 표면에 약 10 nm의 철 나노입자가 균질하게 코팅된 형태를 가지는 것으로 확인되었으며 표면의 Fe의 성분 비율은 33.74%로 확인되었다.

Fe_{0.25}NPs@HC를 이용한 As(V)와 Pb(II)에 대한 흡착

속도 실험 결과 As(V)와 Pb(II)의 흡착은 pseudo-second-order model에서 더 잘 묘사되는 것으로 확인되었으며 흡착 기작은 물리적인 흡착보다는 이온 교환(Pb(II)와 surface complexation 형성과 같은 화학적 흡착에 기인하는 것으로 판단된다. Langmuir isotherm model을 이용하여 계산한 Fe_{0.25}NPs@HC의 As(V)와 Pb(II)에 대한 최대 흡착량은 각각 18.11, 116.28 mg/g으로 확인되어 비소 및 양이온 중금속에 반응성을 모두 가지는 것으로 나타났다.

본 연구 결과는 전정가지와 같은 생활계 폐목재를 적극적으로 재활용할 수 있는 수단이 될 수 있을 것으로 판단되며 Fe_{0.25}NPs@HC는 비소와 양이온 중금속 복합오염으로 오염된 토양 및 지하수 복원에 사용될 수 있는 흡착제 또는 토양 안정화제로 사용될 수 있는 가능성이 충분한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 중소기업기술정보진흥원의 산학연 Collabo R&D사업인 “양이온 및 음이온계 복합 오염 토양의 위해성 확산 방지를 위한 IOHC(iron oxide nanoparticles impregnated HydroChar) 기반 조기 안정화 기술 개발(기관과제번호:S2735664)” 연구의 지원으로 작성되었습니다.

References

- Arancibia-Miranda, N., Baltazar, S.E., Garcia, A., Romero, A.H., Rubio, M.A., and Altbir, D., 2014, Lead removal by nano-scale zero valent iron: Surface analysis and pH effect, *Materials Research Bulletin*, **59**, 341-348.
- Bakshi, S., Banik, C., Rathke, S.J., and Laird, D.A., 2018, Arsenic sorption on zero-valent iron/biochar complexes, *Water Res.*, **137**, 153-163.
- Chandraiah, M.R., 2016, Facile synthesis of zero valent iron magnetic biochar composites for Pb(II) removal from the aqueous medium, *Alexandria Engineering Journal*, **55**(1), 619-625.
- Choi, Y.L., Kim, D.S., Park, K.W., Yang, J.K., and Chang, Y.Y., 2019, Preparation of Hydrochar from Roadside Tree and Sewage Sludge and Effects of Reaction Conditions, *Proceedings of Biochar World Congress 2019*, International Biochar Initiative, Seoul, South Korea, 158.
- Cui, J., Jin, Q., Li, Y., and Li, F., 2019, Oxidation and removal of As(III) from soil using novel magnetic nanocomposite derived from biomass waste, *Environ. Sci.: Nano*, **6**(2), 478-488.
- Fang, J., Zhan, L., OK, Y.S., and Gao, B., 2018, Minireview of potential applications of hydrochar derived from hydrothermal

- carbonization of biomass, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **57**, 15-21
- Gai, C., Zhang, F., Lang, Q., Liu, T., and Peng, N., and Liu, Z., 2017, Facile one-pot synthesis of iron nanoparticles immobilized into the porous hydrochar for catalytic decomposition of phenol, *Applied Catalysis B: Environmental*, **204**, 566-576
- Hoekam, S.K., Broch, A., Robbins, C., Zielinska, B., and Felix, L., 2013, Hydrothermal carbonization(HTC) of selected woody and herbaceous biomass feedstocks, *Biomass Conversion and Biorefinery*, **3**(2), 113-126.
- Hu, X., Ding, Z., Zimmerman, A.R., Wang, S., and Gao, B., 2015, Batch and column sorption of arsenic onto iron-impregnated biochar synthesized through hydrolysis, *Water Research*, **68**, 206-216.
- Gamgoun, R., Dutta, A., Santos, R.M., and Chiang, Y.M., 2016, Hydrothermal Conversion of Neutral Sulfite Semi-Chemical Red Liquor into Hydrochar, *Energies*, **9**(6), 435.
- Kambo, H.S. and Dutta, A., 2015, A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **45**, 359-378.
- KECO, 2017, Statistics of nationwide waste emission and disposal 2016, Korea Environment Corporation.
- KZWMN, 2010, A study on estimation of wood circular resources emissions, Korea Zero Waste Movement Network.
- Lee, S.J., 2019, A Study on Hydrochar Reforming by Recirculation of Bio-liquid through Hydrothermal Carbonization of Wood Waste, Final thesis, University of Seoul.
- Li, H., Dong, X., Silva, E.B., Oliveria, L.M., Chen, Y., and Ma, L.Q., 2017, Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications, *Chemosphere*, **178**, 466-478.
- Libra, J.A., Ro, K.S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N.D., Neubauer, Y., Titirici, M.M., Fühner, C., Bens, O., Kern, J., and Emmerich, K. H., 2011, Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis, *Biofuels*, **2**(1), 71-106.
- Lyu, H., Tang, J., Huang, Y., Gai, L., Zeng, E.Y., Liber, K., and Gong, Y., 2017, Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by a novel biochar supported nanoscale iron sulfide composite. *Chem. Eng. J.*, **322**, 516-524.
- Mandal, S., Pu, S., Wang, X., Ma, H., and Bai, Y., 2019, Hierarchical porous structured polysulfide supported nZVI/biochar and efficient immobilization of selenium in the soil. *Science of the Total Environment*, DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134831
- Marcus, Y., 1999, On transport properties of hot liquid and supercritical water and their relationship to the hydrogen bonding, *Fluid Phase Equilibria*, **164**(1), 131-142.
- Neeli, S.T. and Ramsurn, H., 2018, Synthesis and formation mechanism of iron nanoparticles in graphitized carbon matrices using biochar from biomass model compounds as a support, *Carbon*, **134**, 480-490.
- Nguyen, T.H., Pham, T.H., Thi, H.T.N., Nguyen, T.N., Nguyen, M.V., Dinh, T.T., Nguyen, M.P., Do, T.Q., Phuong, T., Hoang, T.T., Huang, T.T.M., and Thi, V.H.T., 2019, Synthesis of Iron-Modified Biochar Derived from Rice Straw and Its Application to Arsenic Removal, *Journal of Chemistry*, **2019**, 1-8.
- Pérez-Mayoral, E., Calvino-Casilda, V., and Soriano, E., 2016, Metal-supported carbon-based materials: opportunities and challenges in the synthesis of valuable products, *Catal. Sci. Technol.*, **6**(5), 1265-1291.
- Qiao, J.T., Liu, T.X., Wang, X.Q., Li, F.B., Lv, Y.H., Cui, J.H., Zeng, X.D., Yuan, Y.Z., and Liu, C.P., 2018, Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils, *Chemosphere*, **195**, 260-271.
- Santhosh, C., Velmurugan, V., Jacon, G., Jeong, S.K., Grace, A.N., and Bhatnager, A., 2016, Role of nanomaterials in water treatment applications: A review, *Chemical Engineering Journal*, **306**, 1116-1137.
- Siddiqui, M.T.H., Nizamuddin, S., Baloch, H.A., Mubarak, N.M., Dumbre, D.K., Asiri, A.M., Bhutto, A.W., Srinivasan M., and Griffin, G.J., 2018, Synthesis of magnetic carbon nanocomposites by hydrothermal carbonization and pyrolysis, *Environmental Chemistry Letters*, **16**(3), 821-844.
- Sun, Y., Yu, I.K.M., Tsang, D.C.W., Cao, X., Lin, D., Wang, L., Graham, N.J.D., Alessi, D.S., Kmarek, M., Ok, Y.S., Feng, Y., and Li, X.D., 2019, Multifunctional iron-biochar composites for the removal of potentially toxic elements, inherent cations, and hetero-chloride from hydraulic fracturing wastewater, *Environment International*, **124**, 521-532.
- Wang, S., Gao, B., Zimmerman, A.R., Li, Y., Ma, L., Harris, W.G., and Migliaccio, K.W., 2015, Removal of arsenic by magnetic biochar prepared from pinewood and natural hematite, *Bioresource Technology*, **175**, 391-395.
- Wang, S., Guo, W., Gao, F., Wang, Y., and Gao, Y., 2018(a), Lead and uranium sorptive removal from aqueous solution using magnetic and nonmagnetic fast pyrolysis rice husk biochars, *RSC Adv.*, **8**(24), 13205-13217.
- Wang, S., Xu, Y., Norbu, N., and Wang, Z., 2018(b), Remediation of biochar on heavy metal polluted soils, *Earth and Environmental Science*, **108**(4), doi :10.1088/1755-1315/108/4/042113
- Wang, S.Y., Tang, Y.K., Chen, C., Wu, J.T., Huang, Z., Mo, Y.Y., Zhang, K.X., and Chen, J.B., 2015, Regeneration of magnetic

- biochar derived from eucalyptus leaf residue for lead(II) removal, *Bioresource Technology*, **186**, 360-364.
- Wu, J., Wang, T., Zhang, Y., and Pan, W.P., 2019, The distribution of Pb(II)/Cd(II) adsorption mechanisms on biochars from aqueous solution: Considering the increased oxygen functional groups by HCl treatment, *Bioresource Technology*, **291**, 121859.
- Yang, F., Zhang, S., Sun, Y., Cheng, K., Li, J., and Tsang, D.C.W., 2018, Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal, *Bioresource Technology*, **265**, 490-497.
- Yuan C. and Lien, H.L., 2006, Removal of Arsenate from Aqueous Solution Using Nanoscale Iron Particles, *Water Qual. Res. J.*, **41**(2), 210-215.
- Zhou, Z., Liu, Y.G., Liu, S.B., Liu, H.Y., Zeng, G.M., Tan, X.F., Yang, C.P., Ding, Y., Yan, Z.L., and Cai, X.X., 2017, Sorption performance and mechanisms of arsenic(V) removal by magnetic gelatin-modified biochar, *Chem. Eng. J.*, **314**, 223-231.
- Zhu, H., Jia, Y., Wu, X., and Wang, H., 2009, Removal of arsenic from water by supported nano zero-valent iron on activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, **172**(2-3), 1591-1596.
- Zhu, S., Ho, S.H., Huang, X., Wang, D., Yang, F., Wang, L., Wang, C., Cao, X., and Ma, F., 2017, Magnetic Nanoscale Zerovalent Iron Assisted Biochar: Interfacial Chemical Behaviors and Heavy Metals Remediation Performance, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **5**(11), 9673-9682.
- Zhu, X., Liu, Y., Qian, F., Zhou, C., Zhang, S., and Chen, J., 2015, Role of Hydrochar Properties on the Porosity of Hydrochar-based Porous Carbon for Their Sustainable Application, *ACS sustain. Chem. Eng.*, **3**(5), 833-840.