

## 메틸렌 블루 흡착능 향상을 위한 할로이사이트 기반 튜브형 담체 연구

전준영<sup>1</sup>, 조예빈<sup>2</sup>, 김종욱<sup>2</sup>, 신승구<sup>3</sup>, 전종록<sup>4</sup>, 이윤기<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>경상국립대학교 공과대학 나노·신소재공학부  
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

<sup>2</sup>경상국립대학교 공과대학 나노신소재융합공학과  
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

<sup>3</sup>경상국립대학교 융합기술공과대학 에너지공학과  
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

<sup>4</sup>경상국립대학교 농업생명과학대학 환경생명화학과  
52828 경상남도 진주시 진주대로 501

(2021년 11월 22일 접수; 2021년 11월 29일 수정본 접수; 2021년 12월 8일 채택)

## Preparation of Halloysite-Based Tubular Media for Enhanced Methylene Blue Adsorption

Junyeong Jeon<sup>1</sup>, Yebin Cho<sup>2</sup>, Jongwook Kim<sup>2</sup>, Seung Gu Shin<sup>3</sup>, Jong-Rok Jeon<sup>4</sup>, and Younki Lee<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>School of Materials Science and Engineering, Gyeongsang National University  
501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam 52828, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Gyeongsang National University  
501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam 52828, Republic of Korea

<sup>3</sup>Department of Energy Engineering, Gyeongsang National University  
501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam 52828, Republic of Korea

<sup>4</sup>Department of Agricultural Chemistry and Food Science & Technology, Gyeongsang National University  
501 Jinju-daero, Jinju, Gyeongnam 52828, Republic of Korea

(Received for review 11월 22, 2021; Revision received November 29, 2021; Accepted December 8, 2021)

### 요 약

할로이사이트( $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ )는 다층벽 나노 튜브 구조의 저단가 천연 점토 분말로, 상대적으로 우수한 비표면적으로 인해 수처리용 염료 흡착 소재로 연구되어왔다. 분말형 점토 소재는 수처리 시 응집으로 인한 관막음 현상을 억제하기 위해서 흡착 담체로의 사용이 검토되나, 강도 확보를 위한 높은 소성 온도 및 분말 대비 낮은 소재 활용률로 인해 흡착능 구현에 난점이 있다. 본 연구에서는 750 °C에서 대기 소성에 따른 할로이사이트의 메틸렌블루(MB) 흡착능 유지율을 평가하였으며, 소재 활용을 향상을 위한 관형의 할로이사이트 담체를 제조하였다. 할로이사이트의 높은 열적 구조 안정성은 투과전자현미경 이미지를 통해 평가되었으며, 할로이사이트는 각각 22% ( $7.65 \text{ mg g}^{-1}$ ), 6% ( $11.7 \text{ mg g}^{-1}$ )의 유지율을 보인 구조도 및 마그네슘<sup>®</sup>XL 대비 우수한 MB 흡착능 유지율 및 흡착능(93%,  $18.5 \text{ mg g}^{-1}$ ) 나타내었다. 또한, 성형 시 리그닌과의 복합화는 기존 소성체 대비 흡착능이 향상되었으며, 수소 분위기 하 소성 시 초기 MB 흡착을 촉진했다. 관형의 할로이사이트 담체는 접촉면적의 증가를 통해 막대형 담체 대비 빠른 초기 흡착량의 증가 및 우수한 질량 당 흡착능( $7.36 \text{ mg g}^{-1}$ )을 구현하였다.

주제어 : 할로이사이트, 관형 담체, 흡착, 메틸렌블루, 소성

**Abstract :** Halloysite nanotubes (HNTs), the multiwalled clay mineral with the composition of  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ , have been highlighted as a low-cost adsorbent for the removal of dyes from wastewater. Although a powder of halloysite presents a high specific surface area, forming media are significantly considered due to sludge-clogging induced by the water-bound agglomeration. However, higher firing temperature to achieve the structural durability of the media and lower utilization rate due to longer penetration depth into the media act as hurdles to increase the dye-adsorption capacity. In this work, the retention of the

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ylee@gnu.ac.kr; Tel: +82-55-772-1688; Fax: +82-55-772-1689

doi: 10.7464/ksct.2021.27.4.359 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

adsorption capacity of halloysite was evaluated with methylene blue solution after the heat treatment at 750 °C. In order to improve the utilization rate, tubular media were fabricated by extrusion. The images taken by transmission electron microscopy show that HNTs present excellent structural stability under heat treatment. The HNTs also provide superb capacity retention for MB adsorption (93%, 18.5 mg g<sup>-1</sup>), while the diatomite and Magnesol® XL show 22% (7.65 mg g<sup>-1</sup>) and 6% (11.7 mg g<sup>-1</sup>), respectively. Additionally, compositing with lignin enhances adsorption capacity, and the heat treatment under the hydrogen atmosphere accelerates the adsorption in the early stage. Compared to the rod-type, the tubular halloysite media rapidly increases methylene blue adsorption capacity.

**Keywords :** Halloysite, Tubular media, Adsorption, Methylene blue, Thermal stability

## 1. 서 론

할로이사이트( $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ )는 카올린 그룹의 천연 점토 소재 중 하나로, 할로이사이트 결정은 음으로 대전된 실록세인(Si-O-Si) 외층과 양으로 대전된 알루미늄(OH) 내층이 동일 비율로 존재하나, 산소를 공유한 Si-O 사면체와 Al-O 팔면체층의 불일치로 인해 다층벽 나노 튜브 형상으로 말린 구조를 나타낸다[1-3]. 결정 구조에 기인한 자연적으로 형성된 나노 튜브 형상으로 인해 할로이사이트는 할로이사이트 나노튜브(halloysite nanotubes, HNT)로도 언급되며, 탄소 나노튜브(carbon nanotubes, CNT)의 저단가 대체재로도 검토되고 있다[1,4,5]. 할로이사이트는 일반적으로 제조기공 영역의 내부의 비어있는 공간(inner cavity)을 갖고 튜브의 길이는 수 수십 마이크로미터 범위로, 알루미늄실리케이트 계의 점토 광물 중 상대적으로 넓은 비표면적을 갖고 있기에 수처리용 염료 및 중금속 흡착 소재로 연구되어왔으며[1,5-13], 높은 열안정성 및 화학적 안정성으로 인해 활성탄 등 기존 흡착 소재 대비 높은 재생성을 기대할 수 있다[14].

하지만 할로이사이트와 같은 점토 분말 소재는 일반적으로 수중에서 높지 않은 제타 포텐셜(zeta potential)을 나타내는데, 즉, 소재의 등전위점(isoelectric point)이 수중 pH에 가까운 값을 갖기 때문에 응집이 발생하며, 이로 인해 슬러지가 형성된다[3,15-17]. 형성되는 슬러지는 폐수의 1~2 wt%에 불과하지만 처리비용은 전체 폐수처리비용의 50%에 달하며[16] 관막음(clogging)을 유발할 수 있기 때문에 주로 구형으로 성형 또는 성형 및 소성하여 거름 담체(filtering media)로 사용하는 방안이 검토되었다[1,18,19]. 하지만 수중에서의 담체 내구성 확보를 위해서는 고온에서의 소성이 요구되며, 수중에서 기존의 세라믹 담체는 분말 대비 유체와의 접촉면이 좁고 내부로의 유체 침투가 쉽지 않아 근본적으로 분말 대비 질량 당 낮은 흡착량을 나타낼 수 있다.

본 연구에서는 염료 흡착 담체 소재로서의 할로이사이트의 활용 가능성을 탐구하고자 750 °C 소성 하 할로이사이트 분말의 결정구조 및 비표면적 변화를 분석하였으며, 메틸렌 블루(methylene blue, MB) 흡착능 및 열처리에 따른 흡착능 유지율을 대안 물질인 구조토 및 마그네솔® XL과 비교하였다. 또한, 기존 세라믹 담체의 제한된 사용률을 개선하기 위해 튜브형의 할로이사이트 기반 담체를 성형, 소성하여 원기둥형 담체 대비 흡착능을 평가하였다. 또한, 소성 온도, 리그닌과의 복합화 및

소성 분위기에 따른 할로이사이트 담체의 MB 흡착 거동을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 실험 소재 및 구조 분석

할로이사이트는 경상남도 산청 소재 풍산광업(주)의 PB급 분말을 사용하였으며, 할로이사이트의 결정상, 미세구조/조성, 및 비표면적은 각각 X-선 회절계(X-ray diffractometer, XRD, D2 Phaser, Bruker AXS, Germany), 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM, Themis Z, FEI, Thermo Fisher Scientific, USA), 및 비표면적/세공크기 분포 측정장치(ASAP2020, Micromeritics, USA)를 사용하여 분석하였다. 할로이사이트의 열적 안정성을 평가하고자 전기로를 활용, 750 °C, 3 h (승온 및 강온 속도: 3 °C min<sup>-1</sup>) 대기 분위기 하에서 열처리를 수행하였다. 대조군으로 구조토(diatomaceous earth, food grade, JJS Minerals Co. Ltd., UK) 및 마그네솔® XL (Magnesol® XL, - 2MgO ~ 5SiO<sub>2</sub>, Dallas group, USA)을 사용하였으며, 할로이사이트와 동일 조건에서 열처리하였다.

### 2.2. 담체 성형 및 소성

염료흡착용 할로이사이트 담체는 압출 공정을 통해 제조되었다. 압출기의 오리피스에 표면적 증대를 위해 요철구조로 설계하였으며, 오리피스 중앙부의 심 유무에 따라서 관형(macaroni, M형) 및 막대형(rod, R형)의 담체를 성형하였다. 압출용 소지(dough)는 할로이사이트 또는 15 wt% 리그닌(lignin alkali, CAS No. 8068-05-1, Shanghai Ruizheng Chemical Technology, China)-할로이사이트를 필요한 양의 증류수와 균일 혼합하여 준비하였으며, 압출 후 와이어커터를 통해 압출체를 절단하여 길이방향의 성형을 완료하였다. 성형체는 응달에서 1차 건조 후 60 °C의 열풍식 오븐에서 2차 건조하였으며, 750 °C 또는 800 °C에서 3시간(승온 및 강온 속도: 3 °C min<sup>-1</sup>) 소성하였다. 소성은 대기(ambient air), 밀폐 챔버(sealed chamber), 또는 수소(hydrogen, 99.99%, 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) 분위기 하에서 진행되었다. 제조된 담체의 미세구조는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, XL30S FEG, Philips Electron optics B.V., Netherlands)을 활용하여 촬영하였다. 담체의 상대 밀도는 아르키메데스법을 통해 분석하였다. 증류수가 담긴 비커에 건조 질량( $m_{dry}$ )이 측정된 담체 20개를 투입한

후 비커를 진공 용기에 담아 오일리스 펌프로 진공을 형성, 기포 발생이 추가적으로 발생하지 않을 때까지 유지한 이후 포수 (water-saturated) 시료의 질량( $m_{sat}$ ) 및 포수 시료의 수중 질량 ( $m_{sub}$ )들을 측정하였다.

### 2.3. 메틸렌 블루 흡착능 평가

메틸렌 블루(Methylene blue trihydrate, >97.0%, Samchun pure chemical, Republic of Korea)는 전처리 없이 1500 mg L<sup>-1</sup> (1500 ppm) 수용액을 조제하여 유리병에 보관하였으며, 염료의 광분해를 억제하기 위해 알루미늄 호일로 유리병을 감싸 빛을 차단하였다. MB 수용액을 목표 농도로 희석하여 흡착 실험을 진행하였으며, 담체는 50 ppm, 분말은 150 ppm 농도에서 소재 질량 당 흡착능(mg g<sup>-1</sup>)을 평가하였다. 열처리 전 구조토 및 마그네솔® XL 분말의 경우, 각각 500 ppm, 1500 ppm 용액으로 흡착능을 평가하였다. MB 수용액의 농도는 UV-vis 흡수 분광계(Ubi-490, Microdigital, Republic of Korea)를 사용하여 670 nm에서 흡광도를 측정하였다. 목표 농도의 MB 수용액은 흡광도가 0~1 범위에서 측정될 수 있도록 증류수를 활용, 추가 희석하였다. 측정값과 희석 배율을 곱한 환산흡광도와 농도의 선형 관계식을 산출하여 실험으로 얻은 측정 흡광도를 소재 흡착량으로 환산하였다. 시간에 따른 소재 질량 당 흡착능을 평가하기 위해 물질 1 g 당 MB 수용액의 부피는 150 ml로 설정, 삼각플라스크 및 교반기(MaXshake OB2, Daehan Scientific, Republic of Korea)를 활용, 100 RPM으로 실온(21~23 °C) 교반 하였다. 분말 소재의 흡착능은 6 h 교반한 결과를 평가하였으며, 담체의 경우 최대 168 h까지 흡착 시간에 따른 MB 흡착능을 평가하였다. 분말 흡착의 경우 13500 RPM (1.4 g, 10 min)의 원심 분리를 통해, 담체 흡착의 경우 피펫을 사용하여 잔류 용액을 수득하여 염료 농도를 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흡착 소재의 열적 구조 안정성 평가

대기 분위기 하 750 °C 3 h 열처리 여부에 따른 할로사이트의 X선 회절 패턴을 Figure 1에 나타내었다. 준비된(as-prepared) 할로사이트의 X선 회절 피크들은 기존 보고된 결정수 유무에 따른 할로사이트 패턴들(JCPDF No. 09-0453 for Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>, JCPDF No. 09-0451 for Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(OH)<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O)과 높은 일치도를 나타내었다. 대표적으로 26.4°, 20.7°, 59.9°에서 관찰되는 피크는 실리카(SiO<sub>2</sub>)의 주 피크와 일치하며, 할로사이트 분말 내 불순물로 존재하는 실리카에 기인한다고 판단된다. 반면, 열처리된 할로사이트는 실리카의 피크를 제외, 관찰되었던 대부분의 결정 피크들이 소실됨을 알 수 있다. 이 결과는 X선 회절이 야기하는 할로사이트 결정 내 원자배열 면간거리를 열처리 과정을 통해 상실하였다고 판단할 수 있으며, 기존의 보고 결과에 부합한다[14,20-22].

Figure 2는 대기 분위기 하 750 °C, 3 h 열처리에 따른 할로사이트의 질소 흡/탈착 등온곡선(isotherm)이다. 해당 곡선은 포화압력 대비 낮은 상대분압에서의 초기 흡착 거동, 상대분

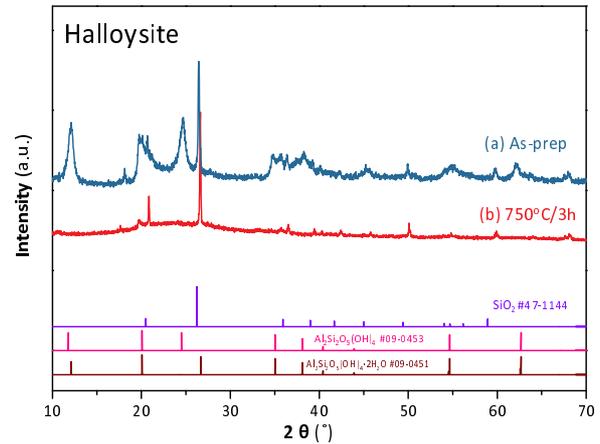


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the halloysite powders (a) as prepared and (b) fired at 750 °C for 3 h, air.

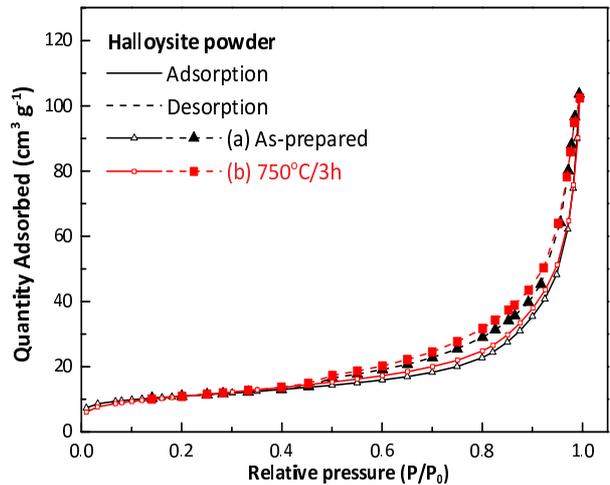
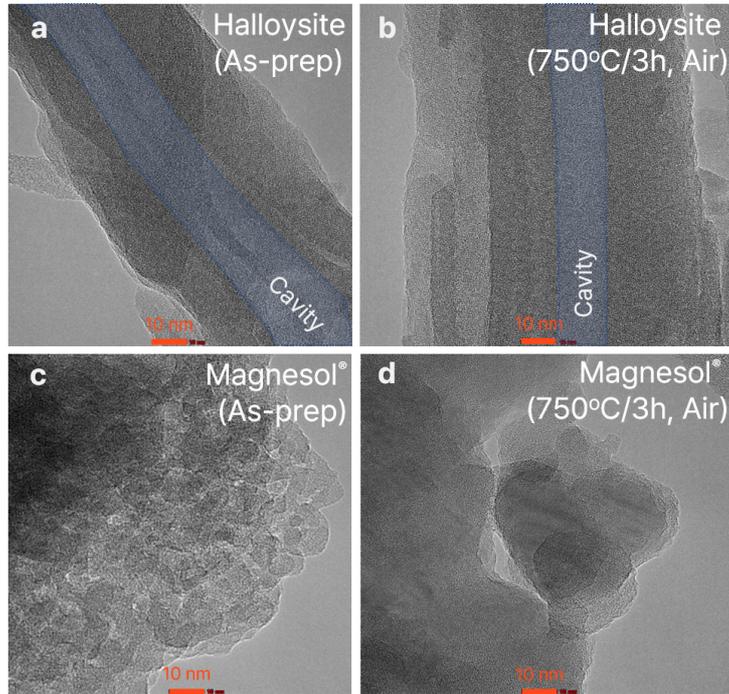


Figure 2. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of the halloysite powders (a) as prepared and (b) fired at 750 °C for 3 h, air.

압 0.8 이상에서의 급격한 흡착량 증가, 흡/탈착 이력 곡선의 존재 등을 통하여 IUPAC 기준 Type IV로 분류될 수 있으며, H3의 이력 곡선 타입으로 추정할 수 있다[23]. 이는 할로사이트가 단층흡착 및 다층흡착이 발생하며, 메조기공(2~50 nm)에 해당하는 슬릿 형상의 기공을 가지고 있다고 판단될 수 있으며, 보고된 결과에 부합한다[24]. 다층 흡착 상황에 기반한 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 방식의 비표면적 분석 결과는 열처리 전과 후로 각 38.2 및 38.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>로, 열처리에 따른 유의미한 비표면적의 감소는 관찰되지 않았다. 이 결과는 X선 회절로 관찰된 결정구조의 붕괴가 소재의 비표면적 감소로 이어지지 않았음을 나타내며, 열처리에 따른 염료 흡착능의 유지를 기대할 수 있다. 또한, 해당 비표면적은 기존에 보고된 할로사이트의 산지에 따른 비표면적 값 범위 내에 해당한다[1].

### 3.2. 흡착 소재의 소성에 따른 염료 흡착능 평가

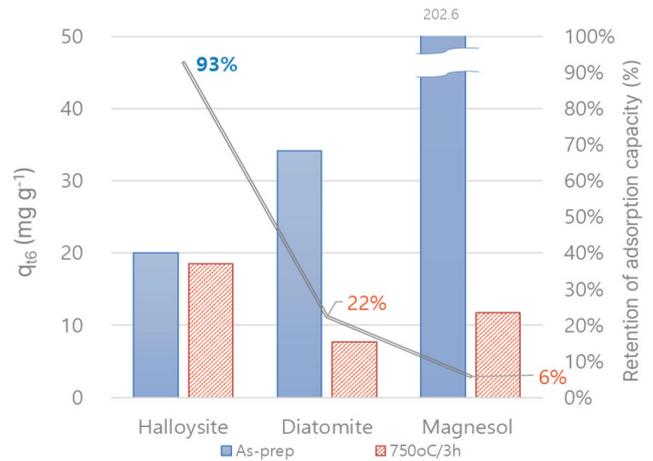
대기 분위기 하 750 °C, 3 h 열처리에 따른 할로사이트 및



**Figure 3.** TEM images of the halloysite (a, b) and the Magnesol<sup>®</sup> XL (c, d): the powders were (a, c) as prepared and (b, d) fired at 750 °C for 3 h, air, respectively. (bar=10 nm)

마그네솔<sup>®</sup> XL의 미세구조 변화를 TEM을 활용하여 분석하였다(Figure 3). 할로이사이트는 나노튜브 모양의 미세구조를 나타내며, 약 10 ~ 15 nm 지름의 내강(inner cavity)을 관찰할 수 있다. 열처리 전(Figure 3(a))과 비교하여, 열처리 후 10 nm 이상의 내강 지름을 유지하고 있음이 확인되었다(Figure 3(b)). EDS (energy-dispersive X-ray spectrometry) 분석을 통해 할로이사이트는 열처리와 무관하게 Al/Si 원자비(atomic ratio)가 약 1.0으로 나타났으며, 화학식에서 예측한 결과에 부합한다. 할로이사이트 분말의 적색은 Fe 산화물에 기인한다고 판단되며, Fe는 약 1.0 at%가 검출되었다. 마그네솔<sup>®</sup> XL은 열처리 전 10 nm급의 일차 입자(primary particle)를 통해 높은 비표면적 및 염료 흡착능이 기대되나, 750 °C, 3 h 열처리를 통해 수십 nm 급으로 입성장이 발생하여 구조가 열화됨을 확인하였다(Figure 3(c) 및 (d)).

Figure 4는 대기 분위기 하 750 °C, 3 h 소성 여부에 따른 할로이사이트, 규조토 및 마그네솔<sup>®</sup> XL의 6 h MB 흡착능( $q_{16}$ )을 평가, 흡착능 유지율을 분석한 그래프다. 소성 전 할로이사이트의 MB 흡착능은 20.0 mg g<sup>-1</sup>으로, 규조토의 34.1 mg g<sup>-1</sup>, 마그네솔<sup>®</sup> XL의 203 mg g<sup>-1</sup>에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 소성 후 할로이사이트의 MB 흡착능은 18.5 mg g<sup>-1</sup>으로, 93%의 흡착능 유지율을 나타내었다. 해당 흡착능 유지율은 규조토의 22% (7.65 mg g<sup>-1</sup>) 마그네솔<sup>®</sup> XL의 6% (11.7 mg g<sup>-1</sup>)에 비해 최소 4배 이상의 매우 우수한 결과이며, 마그네솔<sup>®</sup> XL의 1.6배에 해당하는 우수한 흡착능이다. 이 결과는 Figure 3에서 관찰된 소재 미세구조의 열적 안정성과 부합하며, Figure 1에서 관찰된 결정구조의 붕괴가 흡착능에 심각한 열화를 초래하지 않음을 알 수 있다. 본 연구에서 보고한 흡착능은 기존 보

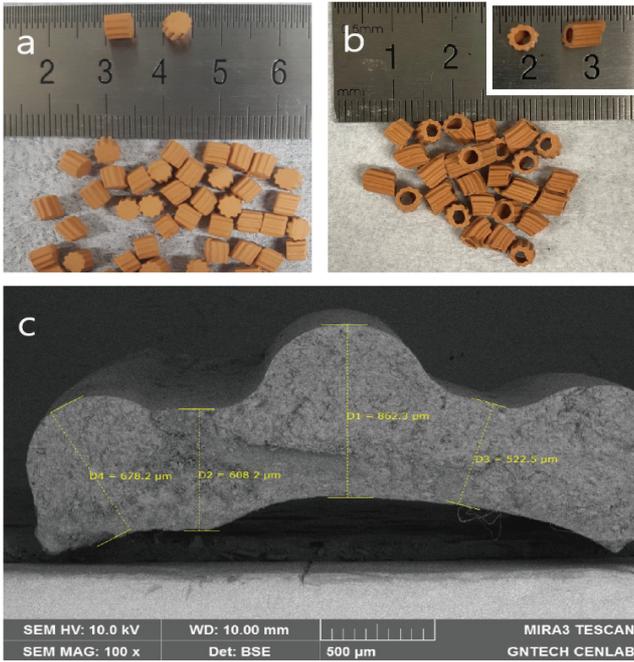


**Figure 4.** 6 h-adsorption capacity of MB for halloysite, diatomite, and Magnesol<sup>®</sup> XL powders as a function of firing temperature: as-prepared (blue) and fired at 750 °C for 3 h, air.

고값 대비 유사하거나 다소 낮은 값을 나타내나[6,7,12], 이는 할로이사이트 산지에 따른 조성 및 미세구조 차이에 기인할 수 있으며, 추후 산처리 공정을 통해 향상시킬 수 있다[11,25]. 따라서, 담체 내구성 확보를 위해 소성 공정이 전제되는 상황에서는 할로이사이트가 흡착능 구현에서 가장 유리한 소재임을 확인할 수 있다.

### 3.3. 할로이사이트 담체 제조 및 염료 흡착능 평가

담체 형상에 따른 흡착능 향상을 평가하고자, 막대형 및 관형 할로이사이트 담체를 각각 성형하여, 대기 분위기 하 750 °C

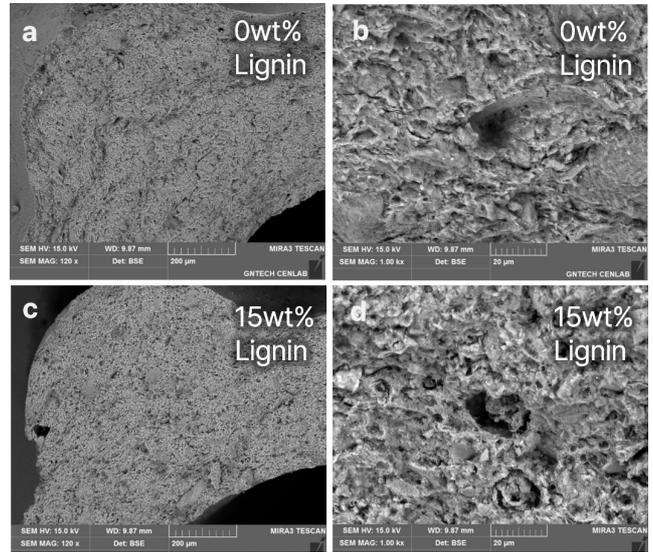


**Figure 5.** Photo images of (a) rod and (b) tubular types of halloysite media fired at 750 °C for 3 h, air and (c) a SEM image of the tubular halloysite media.

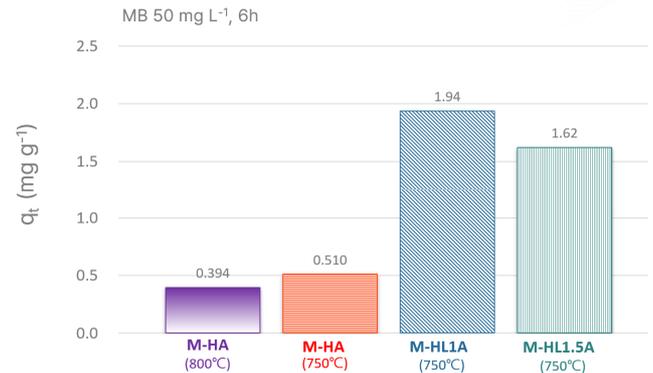
3 h 소성하였다(Figure 5(a) 및 (b), 각각 R-HA, M-HA). 유체와의 접촉 면적을 향상하고자 설계한 요철구조가 두 담체 형상 모두 구현되었으며, 소성 담체의 압출 방향에 수직 방향인 지름 및 압출 방향과 동일한 길이는 형태와 무관하게 각각 약 0.5 cm, M-HA 담체의 벽 두께는 약 0.5 mm, 돌출부의 두께는 약 0.9 mm이다(Figure 5(c)).

리그닌은 셀룰로오스 다음으로 식물 목질부와 단단함을 구성하는 유기 고분자 중 하나로, 제지 공정 등에서 부산물로 발생하기에 저단가 탄소 원료로 활용 가능하다. 본 연구에서는 담체 내부로의 유체 확산을 촉진하고자 압출 소지 제조 시 기공형성제로서 리그닌을 10 wt% 및 15 wt% 비율로 혼합하였다. Figure 6는 할로이사이트(M-HA) 및 할로이사이트-15 wt% 리그닌 복합 관형 성형체(M-HL1.5A)를 대기 분위기 소성(750 °C/3 h) 후 관찰한 미세구조이다. SEM 이미지 상으로는 15 wt% 리그닌 사용에 따른 기공도 향상이 명확하게 관찰되지는 않으며, 이는 리그닌의 일부가 수계에 용해되는 특징에 기인한다고 추정된다.

Figure 7은 소성 온도 및 리그닌 복합화에 의한 할로이사이트 소성 담체의 6 h MB 흡착( $q_6$ ) 거동을 나타낸다. 800 °C에서 소성한 관형 할로이사이트 담체(M-HA)는 750 °C 대비 우세한 기계적 내구성을 제공할 수 있겠으나, 약 20%의 흡착능 저하를 나타내었다. 이와 같은 결과는 800 °C 소성 시 비표면적이 감소하는 결과를 고려하면(Figure A1) 고온 열처리를 통한 기공 폐쇄/수축 등에 의한 결과로 추정되며, 따라서 추후 소성 온도의 상향은 재고할 필요가 있다. 또한, 10 wt% 및 15 wt% 리그닌 복합화 후 750 °C 소성한 관형 담체(각 M-HL1A 및 M-HL1.5A)의 경우  $q_6$  값이 1.94 및 1.62 mg g<sup>-1</sup>으로, 동일 온



**Figure 6.** SEM images of (a, b) halloysite and (c, d) halloysite-15 wt% lignin tubular media fired at 750 °C for 3 h, air.



**Figure 7.** 6 h-adsorption capacity of MB for the halloysite-based media as functions of firing temperature and lignin content.

도에서 소성한 M-HA 담체의 흡착능(0.510 mg g<sup>-1</sup>) 대비 3배 이상의 흡착능을 나타내었다. M-HA 및 M-HL1A의 상대밀도는 각각 61.98%, 60.90%로(Table 1) 리그닌의 복합화를 통해 상대밀도가 다소 감소하였으나, Figure 6에서 분석한 결과와 같이 명확한 미세구조의 개선을 이끌어내지 못하였다. 하지만, 리그닌의 활용으로 흡착능 증가에는 유의미한 결과를 나타냈기 때문에, 추가적인 분석이 요구된다.

담체 형상에 따른 흡착능 거동을 평가하기 위해 할로이사이트-10 wt% 리그닌 혼합 소지를 막대형 및 관형으로 성형한 후, 대기 하 750 °C, 3 h 소성하여 MB 50 ppm 수용액을 활용, 시간에 따른 염료흡착능을 평가하였다(Figure 8). 관형 시편(M-HL1A)의 24 h 흡착능은 3.74 mg g<sup>-1</sup>로, 막대형 시편(R-HL1A)의 흡착능 1.09 mg g<sup>-1</sup> 대비 약 3배 이상의 흡착능을 나타내었으며, 168 h 흡착능은 7.26 mg g<sup>-1</sup>으로, 동일 조건 분말 기준 39.2%의 활용율 및 97%의 제거율을 보였다. 이는 막대형 시편의 34.3%의 활용율 및 86% 제거율 대비 각각 약 5%p 및 11%p 우수한 결과를 나타낸다. 빠른 흡착능 증가 및

Table 1. Relative Archimedean densities of the tubular halloysite media with or without 10 wt% lignin

20 samples for a type	Type	
	M-HA	M-HL1A
$m_{dry}$ (g)	1.2099	1.1434
$m_{sub}$ (g)	0.7370	0.6971
$m_{sat}$ (g)	1.4999	1.4299
Relative density* (%)	61.98	60.90

\*Relative density =  $1 - (m_{sat} - m_{dry}) \times (m_{sat} - m_{sub})^{-1}$

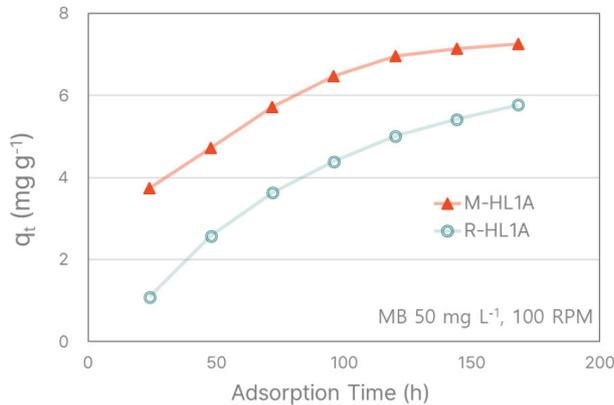


Figure 8. Adsorption capacity of MB for the halloysite-10 wt% lignin media fired at 750 °C for 3 h, air, as functions of adsorption time and their shape: (a) tubular (M-HL1A, red solid triangle) and (b) rod (R-HL1A, green open circle).

높은 염료 흡착능 및 활용율은 관형을 통한 흡착면적의 증대로 인한 결과로 판단할 수 있다.

Figure 9는 할로이사이트 - 10 wt% 기반 관형 담체를 밀폐 챔버(M-HL1V) 및 수소 분위기(M-HL1H)에서 750 °C, 3 h 소성한 결과를 나타낸다. 두 시편 모두 흑색을 나타내는데, 이 결과는 사용된 리그닌이 산소 결핍 분위기에서 탄화가 진행되었기 때문으로 판단할 수 있다. 소성 분위기 및 흡착 시간에 따른 담체의 MB 흡착 거동을 Figure 10에 나타내었다. 168 h 흡착능은 분위기에 따라서 중대한 차이를 나타내고 있지 않으나, 48 h에서의 흡착능은 수소분위기에서 소성한 담체(M-HL1V)가 상대적으로 우수하였다(6.43 mg g<sup>-1</sup>). 이 값은 대기 분위기(M-HL1A) 및 밀폐 챔버(M-HL1V)에서 소성한 결과에 비해 각각 1.3, 1.4배에 해당하는 값으로 수소분위기 소성 담체가 빠른 흡착 거동을 유도하였는데, 이는 고 수소분위기에서의 열처리 가 할로이사이트의 제타 포텐셜 값을 증가시킨다는 기존의 연구와 부합하는 경향이다[20]. 또한, 리그닌의 탄화도 및 존재하는 작용기(functional group)의 종류 및 양에 의해 영향을 받을 수 있으며, 이는 추후 연구에서 FT-IR 및 Raman 분석을 통해 검토될 수 있다.

#### 4. 결론

분말 흡착 소재 활용 시 발생하는 관막음 현상을 억제 가능

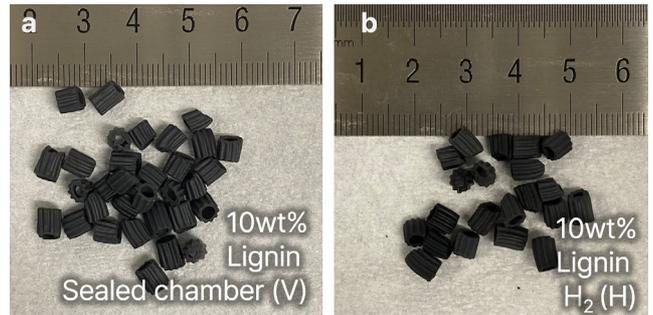


Figure 9. Photo images of the halloysite-10wt% lignin media fired at 750 °C for 3 h (a) with sealed chamber and (b) under a flow of hydrogen.

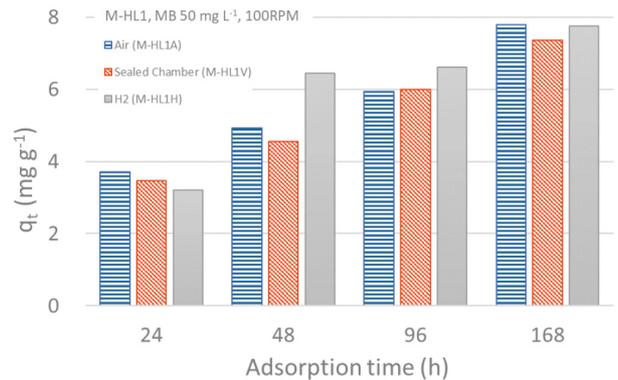


Figure 10. Adsorption capacity of MB for the halloysite-10wt% lignin tubular media fired at 750 °C for 3 h, air, as functions of adsorption time and their firing atmosphere: under (a) air (M-HL1A, blue horizontal stripes), (b) sealed chamber (M-HL1V, red oblique stripes), and (c) hydrogen (M-HL1H, gray solid)

한, 높은 내화학성, 내열성 및 비표면적을 지닌 세라믹 담체를 제조하여 담체의 메틸렌 블루 흡착능 향상을 위한 연구를 수행하였다. 할로이사이트는 750 °C, 3 h의 소성 하에서 구조도 및 마그네솔® XL 대비 우수한 메틸렌 블루 흡착능(18.5 mg g<sup>-1</sup>) 및 최소 4배 이상 월등히 우수한 메틸렌 블루 흡착능 유지율(93%)을 나타냈기에 소성 담체의 소재로 활용되었다. 이러한 결과는 타 소재와 달리, 750 °C에서 3 h 열처리를 통해 결정구조의 붕괴는 관찰되었으나 나노튜브 형태의 미세구조 및 비표면적(38.9 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)이 유지되었기 때문으로 판단한다. 지름 및 길이가 모두 0.5 cm 급의 원기둥형 및 관형의 할로이사이트 담체가 압출 공정을 통해 성공적으로 제작되었으며, 관형의 경우

벽 두께는 약 0.5 mm다. 리그닌과의 복합화를 통한 미세구조의 변화는 명확하지 않으나, 10 wt% 리그닌을 첨가한 대기 하 750 °C에서 소성한 관형 할로사이트 담체의 상대밀도는 약 1%가량 낮았으며 흡착능은 1.94 mg g<sup>-1</sup>로 미첨가 담체 대비 3배 이상의 흡착능을 나타내었다. 또한, 24 h 흡착능은 3.74 mg g<sup>-1</sup>로, 동일 조건으로 제조된 원기둥형 담체(1.09 mg g<sup>-1</sup>) 대비 3배 이상이며 168 h 흡착능은 7.26 mg g<sup>-1</sup>으로, 동일 조건 분말 기준 39.2%의 활용을 및 97%의 제거율을 나타내어 원기둥형 담체 대비 각각 약 5%p 및 11%p 향상한 결과를 나타냈다. 또한, 수소분위기에서의 담체 소성은 대기 및 밀폐 분위기 대비 48 h 부터 1.3배 이상의 흡착능을 나타내었으며, 이는 제타 포텐셜의 증가로 인한 결과 또는 탄화리그닌에 기인한다고 추정된다.

### 감사

본 연구는 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 생태모방 기반 환경오염관리 기술개발사업의 지원을 받아 연구되었습니다(2019002790004).

### Nomenclature

흡착 담체들은 다음의 규칙을 따라 명명되었다.

A-BCND

A: 흡착 담체의 형상 - M: 관형(마카로니형), R: 원기둥형

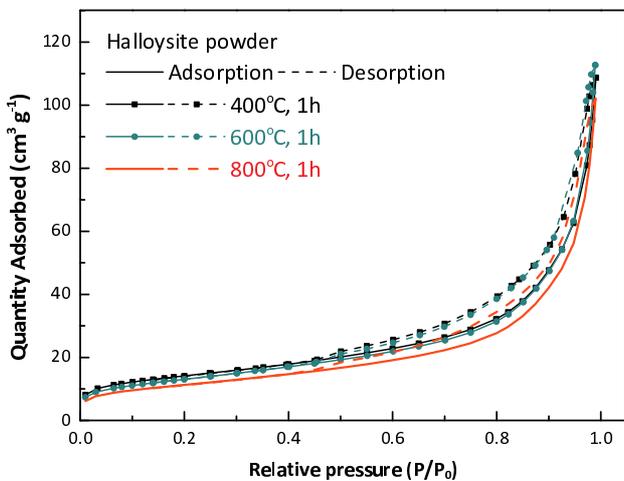
B: 담체 소재 - H: 할로사이트

C: 첨가 소재 - L: 리그닌

N: 첨가 소재 비율 - 1: 10%, 1.5: 15%

D: 소성 분위기 - A: Ambient air, V: Sealed chamber, H: Hydrogen

### Appendix



**Figure A1.** N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherm of the halloysite powders fired at the range of 400 °C ~ 800 °C for 1 h, air.

### References

1. Yuan, P., Tan, D., and Annabi-Bergaya, F., "Properties and Applications of Halloysite Nanotubes: Recent Research Advances and Future Prospects," *Appl. Clay Sci.*, **112-113**, 75-93 (2015).
2. Singh, B., "Why does Halloysite Roll? - A New Model," *Clays Clay Miner.*, **44**(2), 191-196 (1996).
3. Zhang, Y., Tang, A., Yang, H., and Ouyang, J., "Applications and Interfaces of Halloysite Nanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, **119**, 8-17 (2016).
4. Szczepanik, B., Słomkiewicz, P., Garnuszek, M., Czech, K., Banaś, D., Kubala-Kukuś, A., and Stabrawa, I., "The Effect of Chemical Modification on the Physico-Chemical Characteristics of Halloysite: FTIR, XRF, and XRD Studies," *J. Mol. Struct.*, **1084**, 16-22 (2015).
5. Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z. i. H., Bhatti, H. N., and Nouren, S., "Dyes Adsorption Using Clay and Modified Clay: A Review," *J. Mol. Liq.*, **256**, 395-407 (2018).
6. Zhao, M., and Liu, P., "Adsorption Behavior of Methylene Blue on Halloysite Nanotubes," *Microporous Mesoporous Mater.*, **112** (1-3), 419-424 (2008).
7. Luo, P., Zhang, B., Zhao, Y., Wang, J., Zhang, H., and Liu, J., "Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Adsorption Onto Chemically Activated Halloysite Nanotubes," *Korean J. Chem. Eng.*, **28**(3), 800-807 (2011).
8. Zhao, Y., Abdullayev, E., Vasiliev, A., and Lvov, Y., "Halloysite Nanotubule Clay for Efficient Water Purification," *J. Colloid Interface Sci.*, **406**, 121-129 (2013).
9. Liu, L., Wan, Y., Xie, Y., Zhai, R., Zhang, B., and Liu, J., "The Removal of Dye from Aqueous Solution Using Alginate-halloysite Nanotube Beads," *Chem. Eng. J.*, **187**, 210-216 (2012).
10. Tian, X., Wang, W., Wang, Y., Komarneni, S., and Yang, C., "Polyethylenimine Functionalized Halloysite Nanotubes for Efficient Removal and Fixation of Cr(VI)," *Microporous Mesoporous Mater.*, **207**, 46-52 (2015).
11. Shu, Z., Chen Y., Zhou, J., Li, T., Yu, D., and Wang, Y., "Nanoporous-walled Silica and Alumina Nanotubes Derived from Halloysite: Controllable Preparation and their Dye Adsorption Applications," *Appl. Clay Sci.*, **112-113**, 17-24 (2015).
12. Xie, Y., Qian, D., Wu, D., and Ma, X., "Magnetic Halloysite Nanotubes/iron Oxide Composites for the Adsorption of Dyes," *Chem. Eng. J.*, **168**(2), 959-963 (2011).
13. Wang, P., Tang, Y., Liu, Y., Wang, T., Wu, P., and Lu, X. Y., "Halloysite Nanotube@carbon with Rich Carboxyl Groups as a Multifunctional Adsorbent for the Efficient Removal of Cationic Pb(II), Anionic Cr(VI) and Methylene Blue (MB)," *Environ. Sci. Nano*, **5**(10), 2257-2268 (2018).
14. Kadi, S., Lellou, S., Marouf-khelifa, K., Schott, J.,

- Gener-batonneau, I., and Khelifa, A., "Preparation, Characterisation and Application of Thermally Treated Algerian Halloysite," *Microporous Mesoporous Mater.*, **158**, 47-54 (2012).
15. Molaie, A., Amadeh, A., Yari, M., and Afshar, M. R., "Structure, Apatite Inducing Ability, and Corrosion Behavior of Chitosan/Halloysite Nanotube Coatings Prepared by Electrophoretic Deposition on Titanium Substrate," *Mater. Sci. Eng. C*, **59**, 740-747 (2016).
  16. O, S., and Kim, D.-S., "Characteristics of the Turbidity Change of Clay Particulate Matter According to Its Surface Electrokinetic Behavior," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **26**(2), 326-331 (2010).
  17. Cavallaro, G., Milioto, S., Konnova, S., Fakhrullina, G., Akhatova, F., Lazzara, G., Fakhrullin, R., and Lvov, Y., "Halloysite/Keratin Nanocomposite for Human Hair Photoprotection Coating," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**(21), 24348-24362 (2020).
  18. Rawtani, D., and Agrawal, Y. K., "Multifarious Applications of Halloysite Nanotubes: A Review," *Rev. Adv. Mater. Sci.*, **30**, 282-295 (2012).
  19. Radoor, S., Karayil, J., Parameswaranpillai, J., and Siengchin, S., "Adsorption of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution by a Novel PVA/CMC/halloysite nanoclay Bio Composite: Characterization, Kinetics, Isotherm and Antibacterial Properties," *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, **18**(2), 1311-1327 (2020).
  20. Park, K., Lee, J., Chang, J. H., Hwang, K. H., and Lee, Y., "Characterization of Surface-Modified Halloysite Nanotubes by Thermal Treatment Under Reducing Atmosphere," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **20**(7), 4221-4226 (2020).
  21. Yuan, P., Tan, D., Aannanbi-Bergaya, F., Yan, W., Fan, M., Liu, D., and He, H., "Changes in Structure, Morphology, Porosity, and Surface Activity of Mesoporous Halloysite Nanotubes Under Heating," *Clays Clay Miner.*, **60**(6), 561-573 (2012).
  22. Wang, Q., Zhang, J., Zheng, Y., and Wang, A., "Adsorption and Release of Ofloxacin from Acid- and Heat-treated Halloysite," *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **113**, 51-58 (2014).
  23. Sing, K. S. W., "Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984)," *Pure Appl. Chem.*, **57**(4), 603-619 (1985).
  24. Sing, K. S. W., and Williams, R. T., "Physisorption Hysteresis Loops and the Characterization of Nanoporous Materials," *Adsorpt. Sci. Technol.*, **22**(10), 773-782 (2004).
  25. Zhang, A. B., Pan, L., Zhang, H. Y., Liu, S. T., Ye, Y., Xia, M. S., and Chen, X. G., "Effects of Acid Treatment on the Physico-chemical and Pore Characteristics of Halloysite," *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **396**, 182-188 (2012).