

# Adsorption Characteristics and Kinetic Models of Ammonium Nitrogen using Biochar from Rice Hull in Sandy Loam Soil

Yong-Su Choi, Sung-Chul Kim<sup>1</sup>, and Joung-Du Shin\*

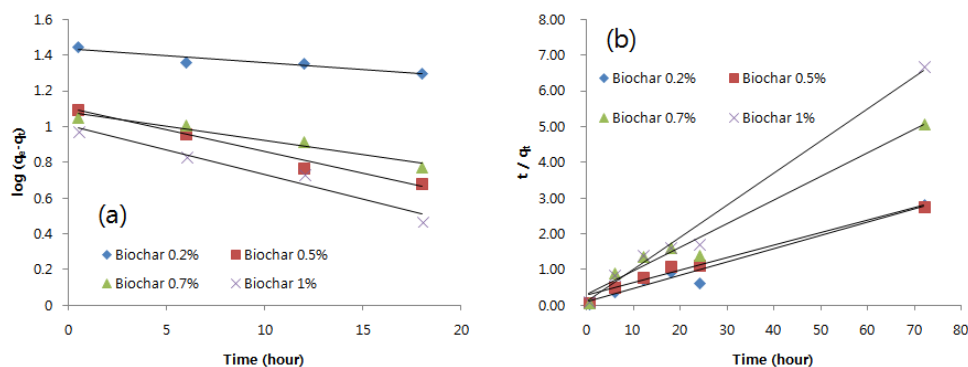
Department of Climate Change & Agroecology, National Institute of Agricultural Science, Wanju, 55365, Korea

<sup>1</sup>Bio Environmental Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, 34134, Korea

(Received: August 26 2015, Revised: October 7 2015, Accepted: October 7 2015)

**Objective of this study was to investigate adsorption characteristics and kinetic models of  $\text{NH}_4\text{-N}$  to biochar produced from rice hull in respective to mitigation of greenhouse gases.  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentration was analyzed by UV Spectrophotometer. For the experiment, the soil texture used in this study was sandy loam soil, and application rates of chemical fertilizer and pig compost were  $420\text{-}200\text{-}370 \text{ kg ha}^{-1}$  (N-P-K) and  $5,500 \text{ kg ha}^{-1}$  as recommended amount after soil test for corn cultivation. Biochar treatments were 0.2-5% to soil weight. Its adsorption characteristic was investigated with application of Langmuir isotherm, and pseudo-first order kinetic model and pseudo-second order kinetic model were used as kinetic models. Adsorption amount and removal rates of  $\text{NH}_4\text{-N}$  were  $39.3 \text{ mg g}^{-1}$  and 28.0% in 0.2% biochar treatment, respectively. The sorption of  $\text{NH}_4\text{-N}$  to biochar was fitted well by Langmuir model because it was observed that dimensionless constant ( $R_L$ ) was 0.48. The maximum adsorption amount ( $q_m$ ) and binding strength constant ( $b$ ) were calculated as  $4.1 \text{ mg g}^{-1}$  and  $0.01 \text{ L mg}^{-1}$  in Langmuir isotherm, respectively. The pseudo-second order kinetic model was more appropriate than pseudo-first order kinetic model for high correlation coefficient ( $r^2$ ) of pseudo-second order kinetic model. Therefore, biochar produced from rice hull could reduce  $\text{N}_2\text{O}$  by adsorbing  $\text{NH}_4\text{-N}$  to biochar cooperated in sandy loam soil.**

**Key words:** Adsorption, Ammonium nitrogen, Biochar, Langmuir isotherm, Kinetic model



**Pseudo-first order kinetic plots (a) and pseudo-second order kinetic plots (b) of  $\text{NH}_4\text{-N}$  on biochar from rice hull in sandy loam soil ( $q_e$  is adsorption amount at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ), and  $q_t$  is adsorption amount at time  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )).**

\*Corresponding author : Phone: +82632382494, Fax: +82632383823, E-mail: jdshin1@korea.kr

§Acknowledgement : This study was carried out with the support of "Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No. PJ010920)", National Institute of Agricultural Science, Rural Development Administration, Republic of Korea.

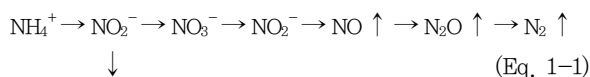
## Introduction

바이오차는 산소가 제한된 환경에서 바이오매스를 열분해하여 얻을 수 있는 탄소 함량이 높은 고체 물질로 (Sohi, 2012), 토양 내에서 탄소를 저장하고 토양 비옥도를 향상시킬 수 있으며, 바이오차를 생산하기 위한 열분해과정에서 생산된 바이오 에너지는 화석 연료를 대체할 수 있는 잠재성을 가지고 있다 (Lehmann, 2007). 또한, 바이오차의 화학 구조식은 일반적으로 aromatic compound와 carboxyl group으로 형성되어 있다 (Seredych and Bandosz, 2007). 바이오차의 특징으로 넓은 표면적, 다공성 구조, 표면 작용기 등이 있는데, 이러한 특성으로 인해 바이오차는 중금속이나 유기오염물질 등을 제거하기 위한 흡착제로서 역할을 수행할 수 있으며, 바이오차의 흡착 효율은 바이오차의 특성, pH, 투입량, 경쟁적 음이온, 온도 등에 의해 영향을 받는다 (Tan et al., 2015).

대기 중의 온실가스 (greenhouse gases, GHGs) 농도는 산업혁명이 시작된 이후로 계속해서 증가하고 있고, 중요한 온실가스로는 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>), 메탄 (CH<sub>4</sub>) 및 아산화질소 (N<sub>2</sub>O)가 있으며, 이 중 메탄과 아산화질소의 지구온난화지수 (global warming potential, GWP)는 이산화탄소보다 각각 25배, 298배 높은 것으로 알려져 있다 (Signor and Cerri, 2013). 농경지에서 발생하는 아산화질소는 총 아산화질소의 약 15.3%를 차지하고, 인간의 활동으로 발생하는 양의 약 41.8%를 차지하고 있으며 (Denman et al., 2007), 질소 비료 (N fertilizer)와 가축분뇨의 사용으로 발생한다 (Bouwman et al., 2002).

온실효과에 큰 영향을 미치는 아산화질소는 질소순환 과정에서 생성되는데, 주로 토양에서 생성되어 배출된다. 토양 내 질소순환은 질산화작용 (nitrification)과 탈질화작용 (denitrification)을 통하여 이루어지는데 대부분 탈질화작용 과정에서 아산화질소가 생성된다. 탈질화작용은 질산화작용으로 생성된 질산염 (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)이 아질산염 (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)를 거쳐 질소 (N<sub>2</sub>)로 환원되는 과정으로 Eq. 1-1의 반응경로를 거친다 (Kim et al., 2011).

토양에서 대부분의 아산화질소는 탈질화작용을 통해 생성되지만, 산소가 제한된 환경에서는 질산화작용에서 토양 내 아질산염의 농도가 증가하고 (Khalil et al., 2004), 질산화 미생물 (nitrifying microorganisms)은 산소 대신 아질산염을 최종 전자 수용체로 사용하여 N<sub>2</sub>O와 NO를 생성하며, 반응 경로는 Eq. 1-2에 나타내었다 (Snyder et al., 2009).



토양 내 질소순환을 통하여 발생하는 아산화질소의 배출을 완화하기 위한 방법으로 바이오차가 주목을 받고 있다. 바이오차는 토양에 첨가하여 토양 내 탄소를 격리시킴으로써 기후 변화를 완화시킬 수 있는 방법 중 하나이다 (Lehmann et al., 2008). 바이오차의 장기적인 안정성은 대기 중으로 배출되는 이산화탄소를 감소시키는 중요한 요소이다 (Singh et al., 2012). Shin et al. (2014)은 옥수수 재배시 왕겨 바이오차를 토양에 호기소화액, 우분 및 돈분과 함께 사용하여 20~80%의 탄소가 격리되었다고 보고하였다. 또한, 바이오차는 아산화질소 배출 완화에도 영향을 미치는 것으로 보고되었는데, Zhang et al. (2010)은 논토양에서 질소비료만 첨가한 처리구에 비하여 밀짚을 소재로 하여 제조된 바이오차를 함께 처리한 처리구에서 아산화질소 배출이 40~51% 감소하였다고 보고하였다. 그러나 앞서 선행된 연구들을 보면 농경지에 바이오차를 사용시 탄소 격리 및 아산화질소 배출 완화에 대해서 연구가 수행되고 있지만, 양분에 대한 바이오차의 흡착특성 및 반응속도에 관한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 지구온난화에 영향을 미치는 아산화질소 배출 완화를 위해 왕겨를 소재로 제조된 바이오차를 토양에 첨가하여 암모늄태 질소 (NH<sub>4</sub>-N)에 대한 바이오차의 흡착특성과 반응속도를 구명하고자 실시하였다.

## Materials and Methods

**실험재료** 본 실험에 사용한 토성은 사양토로써, 비료와 돈분퇴비 사용량은 옥수수 재배 추천시비량에 준하여 각각 420~200~370 kg ha<sup>-1</sup> (N-P-K)와 5,500 kg ha<sup>-1</sup> 를 사용하였고, 돈분퇴비는 dry oven (OF-11E, Jeio tech, Korea)에서 70°C로 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 바이오차는 지역 단위 협동조합에서 왕겨를 소재로 하여 만든 제품을 구매하여 이용하였으며, 입자크기는 체 (Sieve)를 이용하여 0.5~2 mm 로 걸러 사용하였다. 사양토, 돈분퇴비 및 바이오차의 화학적 특성은 Table 1과 2에 각각 나타내었다.

**흡착량 및 제거율 산정** 사양토에서 왕겨 바이오차의 처리수준에 따른 NH<sub>4</sub>-N의 흡착량 및 제거율을 산정하기 위해 사양토 10 g을 기준으로 바이오차 처리수준을 토양무게의 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1, 2, 5%로 하여 비료, 돈분퇴비 및 바이오차 투입량을 환산하여 각각의 플라스틱 병에 넣고 증류수 50 mL을 가한 후 왕복식 항온진탕기 (JP/NTS-3000, Eyela, Japan)를 이용하여 진탕하였다. 진탕 조건은 25°C에서 140 rpm으로 설정하였고, 진탕 시간은 0.5, 6, 12, 18, 24, 72, 120, 168 시간으로 하여 각 시간마다 시료를 수거하였고, Whatman No.2 여과지로 여과 후 다시 Whatman 0.2 μm Nyl w/GMF를 이용하여 여과하였다. 이 여과액의

**Table 1. Characteristics of sandy loam soil and pig compost used in this study.**

	pH	EC <sup>1)</sup>	TC <sup>2)</sup>	TOC <sup>3)</sup>	TIC <sup>4)</sup>	TN <sup>5)</sup>
	(1:5)	dS m <sup>-1</sup>	----- % -----			
Sandy loam	6.6	0.4	0.9	0.7	0.2	0.1
Pig compost	8.8	3.4	28.6	26.2	2.4	1.9

<sup>1)</sup>EC; Electrical conductivity, <sup>2)</sup>TC; Total carbon, <sup>3)</sup>TOC; Total organic carbon, <sup>4)</sup>TIC; Total inorganic carbon, and <sup>5)</sup>TN; Total nitrogen

**Table 2. Characteristics of biochar from rice hull used in this study.**

pH	EC <sup>1)</sup>	TC <sup>2)</sup>	TOC <sup>3)</sup>	TIC <sup>4)</sup>	TN <sup>5)</sup>
(1:20)	dS m <sup>-1</sup>	----- % -----			
10.7	13.3	44.3	38.9	5.4	0.1

<sup>1)</sup>EC; Electrical conductivity, <sup>2)</sup>TC; Total carbon, <sup>3)</sup>TOC; Total organic carbon, <sup>4)</sup>TIC; Total inorganic carbon, and <sup>5)</sup>TN; Total nitrogen

NH<sub>4</sub>-N 농도를 측정하여 왕겨 바이오차 처리수준에 따른 흡착량 및 제거율을 Eq. 2과 Eq. 3으로 산정하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{W} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\% \text{Removal} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 3})$$

Eq. 2와 Eq. 3에서  $q_t$ 는 시간당 바이오차에 흡착된 NH<sub>4</sub>-N 양 (mg g<sup>-1</sup>),  $C_0$ 는 바이오차를 투입하지 않은 처리구의 NH<sub>4</sub>-N 농도 (mg L<sup>-1</sup>),  $C_t$ 는 시간당 바이오차 처리구의 NH<sub>4</sub>-N 농도 (mg L<sup>-1</sup>),  $V$ 는 용액 부피 (L),  $W$ 는 바이오차 투입량 (g)으로 나타내었다.

**Langmuir 흡착등온식 적용** Langmuir 흡착등온식은 흡착제의 표면은 균일하며, 흡착질이 흡착제 표면에 있는 한정된 숫자의 흡착부위에 단분자층을 형성하는 것에 의해 흡착이 일어나는 것으로 (Lee, 2014), Langmuir 흡착등온식은 Eq. 4와 같이 나타내었다.

$$\frac{1}{C_e} = bq_m \frac{1}{q_e} - b \quad (\text{Eq. 4})$$

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

Eq. 4와 Eq. 5에서  $q_e$ 는 바이오차에 흡착된 NH<sub>4</sub>-N 흡착량 (mg g<sup>-1</sup>),  $q_m$ 는 바이오차의 최대 단분자층 흡착량 (mg g<sup>-1</sup>),  $b$ 는 결합세기,  $C_0$ 는 24시간 후 바이오차를 투입하지 않은 처리구의 NH<sub>4</sub>-N 농도,  $C_e$ 는 24시간 후 바이오차를 처리한 용액의 NH<sub>4</sub>-N 농도 (mg L<sup>-1</sup>)를 나타낸다. Eq. 4를  $1/C_e$ 대

$1/q_e$ 의 그래프로 나타내어 얻은 직선의 기울기와 절편을 이용하여  $q_m$ 값과  $b$ 값을 얻을 수 있다. 또한, Langmuir 흡착등온식의 특징인 무차원 상수 ( $R_L$ )는 분리계수 또는 평형계수라고도 부르며, Eq. 5와 같이 정의된다. 무차원 상수  $R_L$  값이 0~1 사이에 있으면 Langmuir 흡착등온식을 잘 표현하여 흡착에 용이하다고 할 수 있다 (Hamid et al., 2014).

**반응속도모델** 흡착량 및 제거율 산정을 위해 수행했던 실험을 바탕으로 반응속도모델을 적용하였다. 유사일차반응식 (pseudo-first order kinetic model)과 유사이차반응식 (pseudo-second order kinetic model)은 다음의 Eq. 6과 Eq. 7과 같이 나타내었다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{Eq. 6})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(K_2 q_e^2)} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{Eq. 7})$$

$$h = K_2 q_e^2 \quad (\text{Eq. 8})$$

Eq. 6, Eq. 7 및 Eq. 8에서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와  $t$  시간에서 흡착된 NH<sub>4</sub>-N 양 (mg g<sup>-1</sup>),  $K_1$ 은 유사일차반응속도상수 (h<sup>-1</sup>),  $K_2$ 는 유사이차반응속도상수 (g mg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)로 나타내며,  $q_t$ 는 Eq. 2를 이용하여 계산할 수 있다. Eq. 6을 그래프에 도시하여 얻은 직선의 기울기와 절편으로  $q_e$ 값과  $K_1$ 값을 구할 수 있으며, Eq. 7의 그래프에서 얻은 직선의 기울기와 절편에서는  $q_e$ ,  $K_2$ ,  $h$ 값을 구할 수 있으며,  $h$ 는 초기 흡착율 (mg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>)을 나타내며 Eq. 8을 이용하여 구할 수 있다 (Na and Park, 2011).

**분석방법** 사양토와 돈분퇴비의 pH와 EC (electrical

conductivity)는 각각 10 g씩 플라스틱 병에 넣은 후 증류수 50 mL (1:5)를 가하였고, 바이오차의 pH와 EC는 5 g을 플라스틱 병에 넣은 후 증류수 100 mL (1:20)를 가하여 왕복식 항온 진탕기 (JP/NTS-3000, Eyela, Japan)에서 140 rpm으로 30분간 진탕한 후, pH/EC meter (Orion 4 star, Thermo scientific, USA)로 측정하였다. TC (Total carbon), TOC (Total organic carbon) 및 TIC (Total inorganic carbon)는 950°C에서 WO<sub>3</sub>를 촉매로 사용하는 유기탄소분석기 (Vario EL II, Elementar, Germany)를 이용하여 분석하였고, 이 중 TOC는 2M HCl을 이용하여 inorganic carbon을 완전히 제거하고 건조 시킨 후 분석하였다. 여과액의 NH<sub>4</sub>-N 분석은 EPA Method 350.2에 따라 UV Spectrophotometer 측정용 키트 (ST-Ammonium, C-Mac, Korea)로 655 nm에서 측정하였다.

### Results and Discussion

**흡착량 및 제거율 산정** 사양토에 왕겨 바이오차의 처리수준에 따른 경시적인 효과를 분석한 결과, 왕겨 바이오

차 0.2~1% 처리수준은 돈분 처리구보다 NH<sub>4</sub>-N의 농도가 낮아 흡착이 잘 되었지만, 왕겨 바이오차 2~5% 처리수준의 경우는 오히려 돈분 처리구보다 많은 농도가 측정되어 흡착이 되지 않았음을 알 수 있었다 (Fig. 1). 이는 바이오차를 많이 투입할 경우 바이오차가 가지고 있는 질소 성분이 용출되는 것으로 판단된다 (Table 2). 따라서, NH<sub>4</sub>-N 흡착량과 제거율은 왕겨 바이오차 0.2~1% 처리수준을 이용하여 구하였다.

NH<sub>4</sub>-N의 흡착량과 제거율을 산정한 결과는 Fig. 2에 나타내었다. NH<sub>4</sub>-N 흡착량은 초기에 11.2~4.4 mg g<sup>-1</sup>에서 24시간 후 39.3~13.9 mg g<sup>-1</sup>로 증가하였고, 24시간 이후부터는 감소하는 경향을 보였으며, 24시간에서 왕겨 바이오차 0.2% 처리수준에서 39.3 mg g<sup>-1</sup>로 다른 처리 수준에 비해 가장 많은 흡착량을 보였다 (Fig. 2(a)).

반면에, NH<sub>4</sub>-N 제거율은 초기에 28.0~55.4%로 가장 많은 제거율을 나타내었다. 왕겨 바이오차 0.2와 0.7% 처리수준은 24시간에서의 제거율이 18시간보다 각각 37.9%와 5.4% 증가하였지만, 전체적으로 감소하는 경향을 보였다 (Fig. 2 (b)). 또한, 왕겨 바이오차 0.2% 처리수준에서 NH<sub>4</sub>-N 흡착

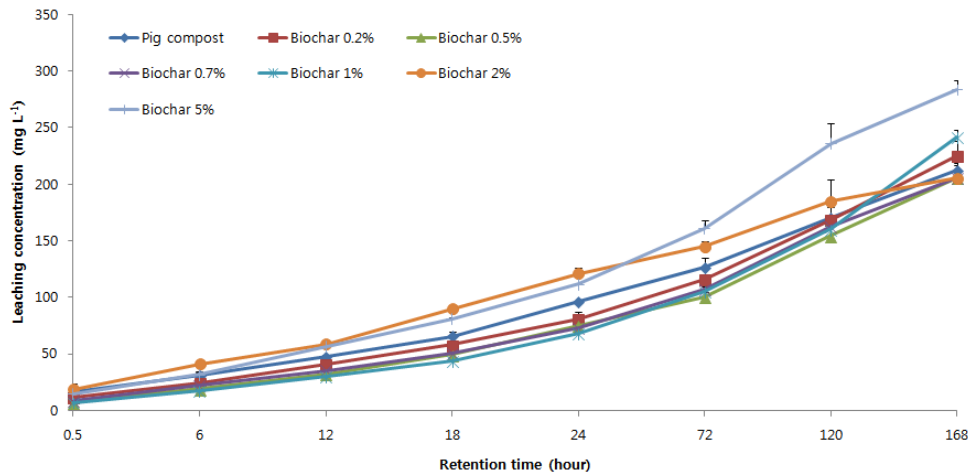


Fig. 1. Changes of NH<sub>4</sub>-N concentrations with retention times in the artificial solution with different rates of biochar application in sandy loam soil.

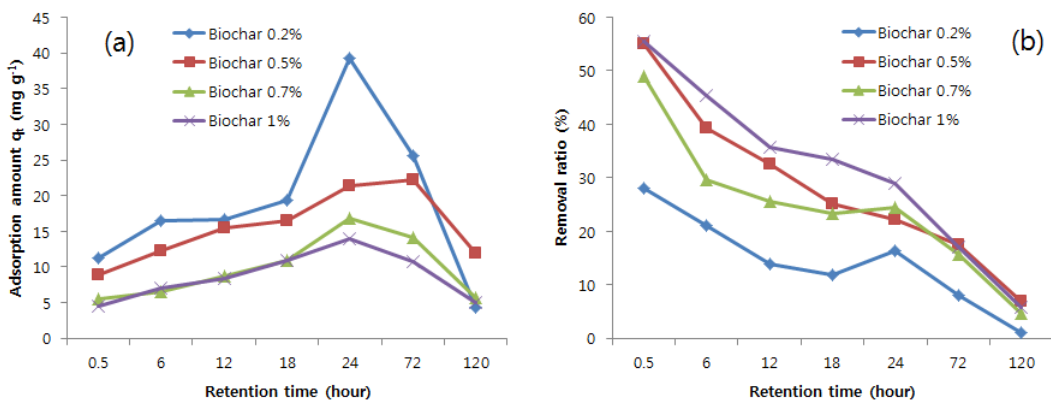
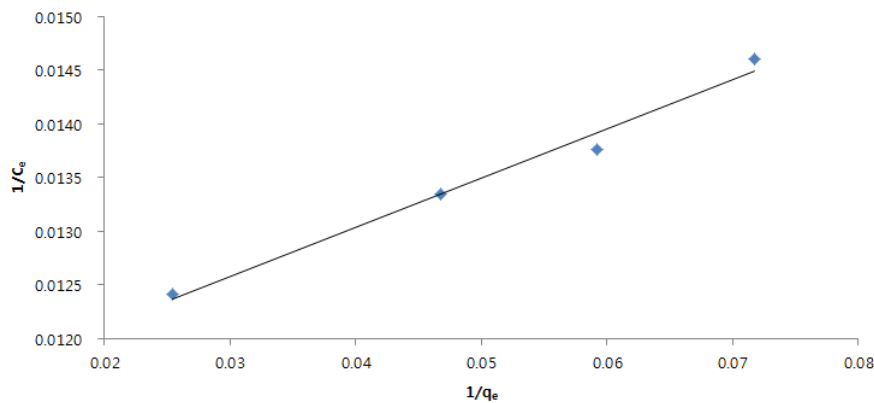


Fig. 2. Variation in adsorption amount (a) and removal ratio (b) of NH<sub>4</sub>-N with different retention times.



**Fig. 3.** Langmuir isotherm plot of  $1/C_e$  vs.  $1/q_e$  on  $\text{NH}_4\text{-N}$  ( $q_e$  is amount of  $\text{NH}_4\text{-N}$  adsorption to the biochar ( $\text{mg g}^{-1}$ ), and  $C_e$  is concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  in solution at equilibrium ( $\text{mg L}^{-1}$ )).

**Table 3.** Parameters calculated from Langmuir isotherm model.

$q_m^{1)}$	$b^{2)}$	$r^2$	$R_L^{3)}$
$\text{mg g}^{-1}$	$\text{L mg}^{-1}$		
4.1	0.01	0.984**	0.48

<sup>1)</sup>  $q_m$  : maximum adsorption amount of  $\text{NH}_4\text{-N}$

<sup>2)</sup>  $b$  : binding strength constant of  $\text{NH}_4\text{-N}$

<sup>3)</sup>  $R_L$  : dimensionless constant of Langmuir isotherm

(\*\* denote significance at 1.0% levels.)

량은 가장 많았고, 제거율은 가장 적었다. 이는 바이오차 처리수준이 높을수록 바이오차의 흡착할 수 있는 표면적이 증가하여 처리수준이 많은 처리구에서 제거율이 높게 나왔고, 초기에는 주로 바이오차와 용액 사이에  $\text{NH}_4\text{-N}$  농도 변화에 따른 물질 전달을 통한 물리적인 과정으로 제거율이 높게 나왔지만 (Kizito et al., 2015), 시간이 지날수록 바이오차에  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 흡착되어  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 농도가 감소하면서 바이오차에 흡착된  $\text{NH}_4\text{-N}$ 과 용액에 잔존하는  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 경쟁하면서 제거율이 감소하는 경향을 보였다 (Na et al., 2011).

**왕겨바이오차의  $\text{NH}_4\text{-N}$  흡착능력** 사양토에서 왕겨 바이오차 처리수준에 따른  $\text{NH}_4\text{-N}$  흡착특성을 Langmuir 흡착등온식에 적용하기 위해 흡착특성을 가장 잘 나타내는 24시간일 때인 바이오차 0.2~1% 처리수준을 이용하여 적용하였다. Langmuir 흡착등온식에 적용한 그래프는 Fig. 3에 나타내었으며, Langmuir 흡착등온식에서 도출된 직선식은  $y = 0.0459x + 0.0112$ 로, 이 직선식을 Eq. 4에 대입하여 기울기와 절편으로부터 바이오차의 최대 단분자층 흡착량 ( $q_m$ )과 결합세기 ( $b$ )를 구하였으며, Table 3에  $r^2$ 와 무차원상수  $R_L$ 도 함께 표시하였다.

최대 단분자층 흡착량 ( $q_m$ )과 결합세기 ( $b$ )는 각각  $4.1 \text{ mg g}^{-1}$ 와  $0.01 \text{ L mg}^{-1}$ 이 산출되었으며,  $r^2$ 값은 0.984로 고도의 유의성이 있는 것으로 나타났다. 무차원상수  $R_L$ 값은

0.48로 0~1사이에 포함되므로 Langmuir 흡착등온식을 잘 표현하여 흡착에 용이함을 알 수 있었다 (Table 3).

다른 소재로 제조된 바이오차로 수행된  $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 흡착특성의 결과를 보면, 사양토에서 브라질고추나무 (Brazilian pepperwood)와 땅콩 껍질 (peanut hull)을 소재로 제조된 바이오차 ( $300\sim 600^\circ\text{C}$ )의  $\text{NH}_4\text{-N}$  흡착능력을 칼럼 (column)을 이용하여 실험한 결과 브라질고추나무와 땅콩 껍질에서 각각 34.7%, 14%의  $\text{NH}_4\text{-N}$ 이 감소하였다고 보고하였다 (Yao et al., 2012). 또한, 식물환경복원식물 (phytoremediation plant)인 *Salix rosthornii* Seemen, *Thalia dealbata*, *Vetiveria zizanioides* 및 *Pharmites* sp.를 열분해하여 제조한 바이오차 ( $500\sim 700^\circ\text{C}$ , 2시간)를  $\text{NH}_4\text{-N}$  용액에 첨가한 후 최대 흡착량 ( $q_m$ )을 산출한 결과 *Thalia dealbata*에서  $7.5\sim 17.6 \text{ mg g}^{-1}$ 로 가장 많은 흡착량을 보였고, 온도가 증가할수록 흡착량이 증가한다고 보고하였다 (Zeng et al., 2013). 본 연구 결과와 비교하였을 때 최대 흡착량이 약 1.8~4.3배 차이가 나는 것으로 나타났다. 이는 바이오차의 소재와 바이오차 생성 온도 및 시간이 다르기 때문에 이와 같은 차이가 나타나는 것으로 판단된다.

**왕겨 바이오차의 반응속도식** 사양토에서 왕겨 바이오차의 처리수준에 따른 반응속도를 알아보기 위해 Fig. 2(a)의 데이터를 유사일차반응속도식 (pseudo-first order kinetic model)과 유사이차반응속도식 (pseudo-second order kinetic model)에 적용하여 그 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 이들 그래프로부터의 기울기와 절편으로부터 평형상태에서의 흡착량 ( $q_e$ ), 유사일차반응속도상수 ( $K_1$ ), 유사이차반응속도상수 ( $K_2$ ), 초기 흡착율 ( $h$ )을 산출하여 Table 4와 5에 나타내었다.

Table 4를 보면 유사일차반응속도상수 ( $K_1$ )와 평형상태에서의 흡착량 ( $q_e$ )값은 각각  $0.008\sim 0.028 \text{ h}^{-1}$ ,  $27.3\sim 10.2 \text{ mg g}^{-1}$ 로 산출되었고,  $r^2$ 값은  $0.879\sim 0.959$ 로 고도의 유의

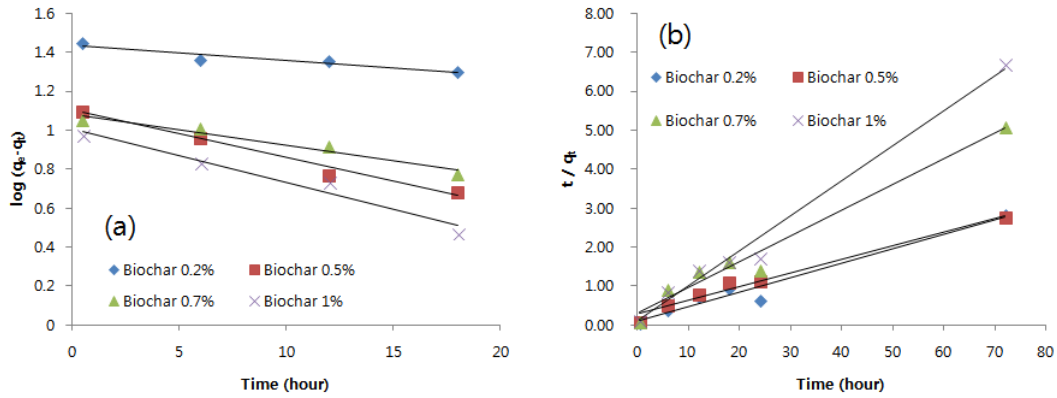


Fig. 4. Pseudo-first order kinetic plots (a) and pseudo-second order kinetic plots (b) of NH<sub>4</sub>-N on biochar from rice hull in sandy loam soil ( $q_e$  is adsorption amount at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ), and  $q_t$  is adsorption amount at time  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ )).

Table 4. Parameter calculated from pseudo-first order kinetic model.

Biochar treatment	$K_1$ <sup>1)</sup> $\text{h}^{-1}$	$q_e$ <sup>2)</sup> $\text{mg g}^{-1}$	$r^2$	$q_e$ (exp.) <sup>3)</sup>
Biochar 0.2%	0.008	27.3	0.879**	39.3
Biochar 0.5%	0.024	12.7	0.979**	21.4
Biochar 0.7%	0.016	12.1	0.956**	16.9
Biochar 1%	0.028	10.2	0.959**	13.9

<sup>1)</sup>  $K_1$  : Pseudo-first order kinetic constant of NH<sub>4</sub>-N

<sup>2)</sup>  $q_e$  : Adsorption amount from pseudo-first order equation

<sup>3)</sup>  $q_e$  (exp.) : Adsorption amount from experiment data

(\*\* denote significance at 1.0% levels.)

Table 5. Parameters calculated from pseudo-second order kinetic model.

Biochar treatment	$K_2$ <sup>1)</sup> $\text{h}^{-1}$	$q_e$ <sup>2)</sup> $\text{mg g}^{-1}$	$h$ <sup>3)</sup> $\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$	$r^2$	$q_e$ (exp.) <sup>4)</sup>
Biochar 0.2%	0.015	27.0	10.6	0.956**	39.3
Biochar 0.5%	0.005	23.4	5.4	0.991**	21.4
Biochar 0.7%	0.014	15.2	3.3	0.971**	16.9
Biochar 1%	0.096	11.1	11.9	0.985**	13.9

<sup>1)</sup>  $K_2$  : Pseudo-second order kinetic constant of NH<sub>4</sub>-N

<sup>2)</sup>  $q_e$  : Adsorption amount from pseudo-second order equation

<sup>3)</sup>  $h$  : Initial adsorption rate of NH<sub>4</sub>-N

<sup>4)</sup>  $q_e$  (exp.) : Adsorption amount from experiment data

(\*\* denote significance at 1.0% levels.)

성이 있는 것으로 나타났다. 왕겨 바이오차 1% 처리수준에서 NH<sub>4</sub>-N 흡착속도가 가장 빠른 것으로 나타났고, 왕겨 바이오차의 처리수준이 낮을수록  $q_e$ 값이 큰 것으로 나타났다.

Table 5에서와 같이 유사이차반응속도상수 ( $K_2$ )와 평형 상태에서의 흡착량 ( $q_e$ )값은 각각 0.015~0.096  $\text{h}^{-1}$ , 27.0~11.1  $\text{mg g}^{-1}$ 로 산출되었고, 초기 흡착율을 나타내는  $h$ 값은 3.3~11.9  $\text{mg g}^{-1}\text{h}^{-1}$ 로 왕겨 바이오차 0.2%와 1% 처리수준에서 높게 나타났다.  $r^2$ 은 0.956~0.985로 고도의 유의성이 있는 것으로 나타났으며, 유사이차반응속도의 결과와 마찬

가지로 왕겨 바이오차 1% 처리수준에서 NH<sub>4</sub>-N 흡착속도가 가장 빨랐으며, 처리수준이 낮을수록  $q_e$ 값이 큰 것으로 나타났다.

반응속도식에 대한 일치도를 나타내는  $r^2$ 값을 보면 유사이차반응속도식 (0.879~0.959)보다 유사이차반응속도식 (0.956~0.985)이 높게 나타나 유사이차반응속도식에 더 적합하였고, 반응속도식으로부터 구한  $q_e$ 값과 실험으로부터 얻은  $q_e$ 값을 비교하였을 때 유사이차반응속도식 보다 유사이차반응속도식이 더 일치하였다.

다른 소재를 이용하여 제조한 바이오차의 반응속도 결과와 비교해보면, 왕겨를 열분해하여 제조한 바이오차 (600°C, 10시간)를 NH<sub>4</sub>-N 용액에 첨가하여 반응속도모델 (kinetic model)에 적용한 결과, NH<sub>4</sub>-N 용액의 유사일차반응속도상수 (K<sub>1</sub>)와 유사이차반응속도상수 (K<sub>2</sub>)는 각각 4.6 min<sup>-1</sup> 10<sup>-3</sup>와 1.3 min<sup>-1</sup> 10<sup>-3</sup>로 나타났고 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식에서의 흡착량 (q<sub>e</sub>)은 각각 33.2 mg g<sup>-1</sup>와 42.0 mg g<sup>-1</sup>로 (Kizito et al., 2015), 본 연구 결과와 비교하였을 때 유사일차반응속도상수 (K<sub>1</sub>)와 유사이차반응속도상수 (K<sub>2</sub>)는 각각 1.7~6.1와 3.7~71.4배 높게 나타났고, 유사일차반응속도식과 유사이차반응속도식에서의 흡착량 (q<sub>e</sub>)은 각각 1.2~3.3와 1.6~3.8배 낮게 나타났다. 이는 다른 소재를 사용하여 바이오차를 제조하였고, 바이오차의 생성 온도 및 시간이 다르기 때문에 흡착속도와 흡착량이 차이는 것으로 판단되며, 또한 본 연구는 사양토, 비료 및 퇴비를 혼합하여 연구를 수행하였기 때문에 용액을 이용하여 수행한 연구와 차이가 보이는 것으로 판단된다.

## Conclusion

사양토에서 왕겨 바이오차를 사용하였을 시 NH<sub>4</sub>-N의 흡착 특성 및 반응속도에 대한 연구에 있어 NH<sub>4</sub>-N 흡착량은 시간이 지날수록 증가하여 24시간에서 가장 높은 흡착량을 보였고 24시간 이후에는 감소하는 경향을 보인 반면, NH<sub>4</sub>-N 제거율은 초기에 가장 높은 제거율을 보였고, 그 이후로 감소하는 경향을 보였다. 실험 결과를 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과 r<sup>2</sup>이 0.984로 고도의 유의성이 있는 것으로 나타났고, 무차원상수 R<sub>L</sub>값이 0~1사이에 있어 Langmuir 흡착등온식을 잘 표현하였다. 반응속도식에 적용한 결과는 유사이차반응속도식이 유사일차반응속도식에 비해 일치도 (r<sup>2</sup>)가 높게 나타났다. 반응속도식으로부터 구한 q<sub>e</sub>값과 실험으로부터 구한 q<sub>e</sub>값 역시 유사이차반응식이 더 일치하는 것으로 나타났으며, 유사일차반응식과 유사이차반응식 모두 왕겨 바이오차 1% 처리수준에서 흡착속도가 가장 빠른 것으로 나타났다. 따라서 왕겨를 소재로 제조된 바이오차는 토양 내 질소 순환에서 아산화질소 생성에 영향을 미치는 NH<sub>4</sub>-N을 흡착하여 토양에서 배출되는 아산화질소 배출을 완화하는데 용이하다고 판단된다.

## References

Bouwman, A. F., L. J. M. Boumans, and N. H. Batjes. 2002. Emissions of N<sub>2</sub>O and NO from fertilized fields: Summary of available measurement data. *Global Biogeochem Cycles*. 16(4):6-16-13.

Denman, K. L., G. Brasseur, P. Ciais, P. M. Cox, R. E. Dickinson, D. Hauglustaine, C. Heinze, E. Holland, D.

Jacob, U. Lohmann, S. Ramachandran, P.L. da Silva Dias, S.C. Wofsy, and X. Zhang. 2007. Couplings between changes in the climate system and biogeochemistry. p. 499-588. in Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marguis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (ed.), *Climate change 2007: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental panel on Climate Change*. Cambridge universal press. Cambridge. United Kingdom and New York. NY. USA.

Hamid, S. B. A., Z. Z. Chowdhury, and S. M. Zain. 2014. Base Catalytic Approach: A Promising Technique for the Activation of Biochar for Equilibrium Sorption Studies of Copper, Cu (II) Ions in Single Solute System. *Materials*. 7(4):2815-2832.

Khalil, K., B. Mary, and P. Renault. Nitrous oxide production by nitrification and denitrification in soil aggregates as affected by O<sub>2</sub> concentration. *Soil Biol. Biochem*. 36(4): 687-699.

Kim, D. J., H. K. Kim, and Y. R. Kim. 2011. Effect of nitrogen compounds and organic carbon concentrations on N<sub>2</sub>O emission during denitrification. *Clean Techn*. 17(2): 134-141.

Kizito, S., S. Wu, W. K. Kirui, M. Lei, Q. Lu, H. Bah, and R. Dong. 2015. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Sci Total Environ*. 505:102-112.

Lehmann, J. 2007. A handful of carbon. *Nature*. 447(7141): 143-144.

Lehmann, J., J. Skjemstad, S. Sohi, J. Carter, M. Barson, P. Falloon, K. Coleman, P. Woodbury, and E. Krull. 2008. Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon. *Nature Geosci*. 1(12):832-835.

Lee, J. J. 2014. Study on equilibrium, kinetic and thermodynamic for adsorption of quinoline yellow by granular activated carbon. *Clean Techn*. 20(1):35-41.

Na, C. K., J. H. Jeong, and H. J. Park. 2011. Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(I). *J. Korean Soc. Environ. Eng*. 34(4):260-269.

Na, C. K. and H. J. Park. 2011. Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents(II). *J. Korean Soc. Environ. Eng*. 33(11):804-811.

Raupach, M. R., G. Marland, P. Ciais, C. Le Quééré, J. G. Canadell, G. Klepper, and C. B. Field. 2007. Global and regional drivers of accelerating CO<sub>2</sub> emissions. *PNAS*. 104 (24):10288-10293.

Seredych, M. and T. J. Bandosz. 2007. Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: role of surface chemistry and structure, *J. Phys. Chem. C*. 111:15596-15604.

- Shin, J. D., S. I. Lee, W. K. Park, Y. S. Choi, S. G. Hong, and S. W. Park. 2014. Carbon Sequestration in Soil Cooperated with Organic Composts and Bio-Char during Corn (*Zea mays*) Cultivation. *J. Agric. Chem. Environ.* 3(4):151-155.
- Signor, D. and C. E. P. Cerri. 2013. Nitrous oxide emissions in agricultural soils: a review, *Pesq. Agropec. Trop.* 43(3): 322-338.
- Singh, B. P., A. L. Cowie, and R. J. Smernik. 2012. Biochar carbon stability in a clayey soil as a function of feedstock and pyrolysis temperature. *Environ. Sci. Technol.* 46(21): 11770-11778.
- Snyder, C. S., T. W. Bruulsema, T. L. Jensen, and P. E. Fixen. 2009. Review of greenhouse gas emissions from crop production systems and fertilizer management effects. *Agric. Ecosyst. Environ.* 133(3):247-266.
- Sohi, S. P. 2012. Carbon storage with benefits. *Science.* 338(6110):1034-1035.
- Tan, X., Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, and Z. Yang. 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere.* 125:70-85.
- Yao, Y., B. Gao, M. Zhang, M. Inyang, and A. R. Zimmerman. 2012. Effect of biochar amendment on sorption and leaching of nitrate, ammonium, and phosphate in a sandy soil. *Chemosphere.* 89:1467-1471.
- Zeng, Z., S. D. Zhang, T. Q. Li, F. L. Zhao, Z. L. He, H. P. Zhao, X. E. Yang, H. L. Wang, and M. T. Rafiq. 2013. Sorption of ammonium and phosphate from aqueous solution by biochar derived from phytoremediation plants. *J. Zhejiang Univ-Sci. B.* 14:1152-1161.
- Zhang, A., L. Cui, G. Pan, L. Li, Q. Hussain, X. Zhang, J. Zheng, and D. Crowley. 2010. Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain, China. *Agric. Ecosyst. Environ.* 139(4):469-475.