

## 메틸렌블루 제거 시 활성탄과 바이오차(대두줄기와 쌀겨)의 흡착성능 비교

이기봉 · 김현주 · 박수경 · 옥용식\* · 안종화†

강원대학교 환경공학과

\*강원대학교 바이오자원환경학과

### Adsorption of Methylene Blue by Soybean Stover and Rice Hull Derived Biochars Compared to that by Activated Carbon

Gi-Bong Lee · Hyeon-Joo Kim · Soo-Gyeong Park · Yong-Sik Ok\* · Johng-Hwa Ahn†

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University

\*Department of Biological Environment, Kangwon National University

(Received 11 January 2016, Revised 7 April 2016, Accepted 19 April 2016)

#### Abstract

This study investigated the potential use of soybean stover (SS) (0.1-0.5 g/100 mL) and rice hull (RH) (1.5-3.5 g/100 mL) derived biochars for removing methylene blue (100 mg/L) from wastewater compared to activated carbon (AC) (0.1-0.5 g/100 mL). The adsorption equilibrium data were best represented by Langmuir adsorption isotherm. The calculated maximum adsorption capacity was 71.42 mg/g for AC, 30.30 mg/g for SS, and 4.76 mg/g for RH. The adsorption kinetics was found to follow the pseudo-second order kinetics model. The rate constant was 0.0020-0.0065 g/mg.min for AC, 0.0069-0.5787 g/mg.min for SS, and 0.1370-0.3060 for RH. AC and SS biochars showed considerable potential for adsorption.

**Key words** : Activated carbon, Adsorption, Adsorption isotherm, Biochar, Kinetics, Methylene blue

## 1. Introduction

염색관련 국내 섬유산업의 업체 수는 2014년 1,634개소로 전체 폐수배출업소의 3.4%이지만, 폐수배출량은 404,000 m<sup>3</sup>/일로 전체 산업의 배출량의 7.1%를 차지하고 있다(MOE, 2014). 폐수발생량 및 폐수의 특성 면에서 대표적인 오염산업으로 분류되며, 일반적으로 난분해성 물질이 다량 함유되어 있고, 색도로 인한 불쾌감을 유발하고, 수중에 유입되는 빛을 차단시켜 수생 미생물의 성장에도 심각한 위험을 일으키기 때문에 염색폐수 처리의 경우 유기물의 처리와 함께 색도 제거가 큰문제로 대두되고 있다(Jeon, Yu et al., 2013).

염색폐수의 처리공정에는 전기화학적 산화, 응집, 광촉매 분해, 막분리, 용매추출 등 다양한 방법들이 존재하지만 일반적으로 운전비용이 높고 복잡한 설비를 갖추어야 한다는 단점이 있다(Lee et al., 2013). 이에 경제적 측면에서 유리하고 간단한 설비로 높은 효율을 나타내는 흡착처리공법을 많이 사용하고 있다. 현재 산업공정에서 흡착에 사용되는 흡착제로는 활성탄, 제올라이트, 플라이애쉬 등이 있으며, 이 중 비표면적이 크고 흡착능력이 뛰어난 활성탄을 많이

사용하고 있는 추세이다(Lee et al., 2013).

보편화되어 있는 활성탄의 종류에는 석탄계, 목탄계, 야자계 등이 존재하는데 이 중 활성탄은 수처리 효율이 상대적으로 높아 흡착공정에서 주로 사용되고 있다. 하지만 활성탄의 경우 원재료로 사용되는 석탄이나 목재의 가격이 비교적 비싸기 때문에 생산비용이 비싸다는 단점이 존재한다(Sun et al., 2013). 바이오차(biochar)는 바이오매스나 다양한 종류의 유기성폐기물(대두 줄기, 쌀겨, 하수슬러지, 폐목재 등)을 열분해했을 때 나오는 생산물이다. 바이오차는 폐기물을 사용하기 때문에 저렴하고, 생산비용을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 폐기물을 자원화할 수 있다는 장점이 가지고 있다(Sun et al., 2013).

본 연구에서 제거대상물질로 선택한 메틸렌블루는 페노티아진족에 속하는 녹색색의 유기염료로 주로 인피섬유에 사용되며, 종이, 가죽과 면의 매염에 사용되기도 한다. 생물학적 염색약으로 사용되며, 화학에서 산화-환원지시약으로 쓰이며, 방향족 고리를 가지고 있어서 생물학적 분해가 어렵고, 물리적 처리와 화학적 처리과정은 제거효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다(Jeon, Yu et al., 2013). 따라서 상용화되어 있는 활성탄과 국내에서 발생하는 다양한 폐자원을 재활용하여 생산한 바이오차(biochar)(대두 줄기, 쌀겨 등)를 이용하여 메틸렌블루의 색도 제거 및 특성을 흡착등온식(Langmuir, Freundlich)과 반응속도(kinetic)를 이용하여 비교, 분석하여 효율이나 비용적인 측면에서 바이오차가 활성탄을 대체가능한지를 알아보았다.

† To whom correspondence should be addressed.  
johngwa@kangwon.ac.kr

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.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. 실험 재료

본 실험에서 사용한 흡착질은 메틸렌블루(대정화금, Korea)를 사용하였고, 흡착제는 국내 A사의 활성탄(파쇄상)과 본 연구진에서 직접 제작한 대두줄기 바이오차 및 국내 B사의 찻겨 바이오차를 이용하였다. 입자크기는 20~80 mesh를 사용하였다. 사용된 흡착제의 비표면적(surface area)과 세공부피(pore volume)는 활성탄의 경우 A사에서 제공한 자료를 사용하였으며, 대두줄기 바이오차의 경우 본 연구진에서 발표한 논문(Ahmad et al., 2012)을 참고하였고, 찻겨 바이오차의 경우 B사에서 제공한 자료를 사용하였다(Table 1). 직접 제작한 대두줄기 바이오차를 제외하고, 상업적으로 판매하고 있는 활성탄(약 12,000 원/kg)과 찻겨 바이오차(약 1,300 원/kg)를 비교하였을 때 약 9배 정도 활성탄의 가격이 높은 것으로 나타났다.

**Table 1.** Physical parameters of activated carbon, and soybean stover- and rice hull-biochars

Adsorbent	Pyrolysis temperature (°C)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
Activated carbon	900	800	0.45
Soybean stover	700	420	0.19
Rice hull	500	300	-

### 2.2. 실험 방법

메틸렌블루 제거효율 알아보기 위한 실험은 회분식으로 진행하였다. 메틸렌블루 수용액의 초기농도(100 ppm)와 Jar-Tester(Velp-Scientifica FC6S, Italy) 교반속도(150 rpm)를 예비실험을 통해 고정시키고 흡착제의 종류와 흡착제의 투입량을 변화시키는 등농도 조건으로 진행하였다. 메틸렌블루의 최대 흡수파장인 664 nm에서 흡광도를 측정하여 메틸렌블루의 농도를 계산하였다. 메틸렌블루 수용액을 비이커 1 L에 400 mL를 담고 활성탄을 0.1~0.5 g/100 mL 씩 넣어 실험을 진행하였고, 바이오차는 대두줄기와 찻겨 두 종류로 실험하였다. 대두줄기 바이오차는 활성탄과 같이 0.1~0.5 g/100 mL 씩 투입하여 진행하였으며 찻겨 바이오차는 대두줄기 바이오차보다 많은 1.5~3.5 g/100 mL를 넣어 실험하였다. 흡착제 투입 후 20분까지는 1분~5분 간격으로 채취하였고, 20분 후로는 10분 간격으로 시료를 채취하였다. 이 때 시료량은 10~15 mL/회로 채취하였다. 채취한 시료는 GF/C여과지를 사용하여 진공여과를 거친 후, UV-Vis 분광광도계(Biochrom Libra S60, UK)를 사용하여 흡광도를 측정하였다.

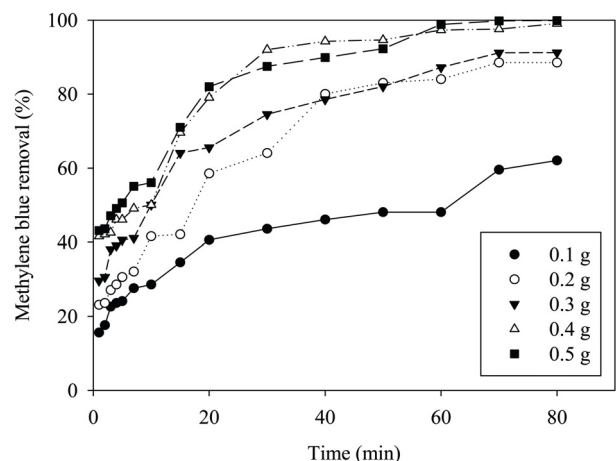
## 3. Results and Discussion

### 3.1. 흡착제에 따른 메틸렌블루 제거효율

#### 3.1.1. 활성탄

활성탄 양(0.1~0.5 g/100 mL)을 달리하여 시간에 따른 메

틸렌블루 제거효율을 살펴보면, 80분에서 62%의 제거율을 보인 0.1 g을 제외한 나머지 양(0.2~0.5 g)에서는 80%이상의 메틸렌블루 제거효율을 보였다(Fig. 1). 모든 시료에서 흡착제 투입 후 1분이 경과한 후의 제거율은 15~43%로 낮게 나타났으며 초기 20분 동안 빠르게 제거가 진행되어 최대 82%(0.5 g)의 제거효율을 나타내었다. 이는 흡착반응 초기 활성부위가 많아 반응이 빠르게 일어나지만 반응이 진행될수록 활성부위가 점차적으로 포화가 되면서 반응속도가 느려지기 때문으로 판단된다(Kim et al., 2013; Peller et al. 2012). 흡착제 투입무게별 안정화까지 걸리는 시간은 0.4~0.5 g이 60분으로 가장 빠르게 나타났고, 0.2~0.3 g은 70분으로 나타났다. 투입량이 감소할수록 안정화까지 걸리는 시간이 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 흡착제 투입량이 감소할수록 흡착제의 단위질량당 흡착량이 증가하여 활성부위의 포화가 빠르게 일어나 반응속도가 느려져 안정화까지 걸리는 시간이 증가하기 때문으로 판단된다(Kim et al., 2013; Peller et al. 2012). 초기 제거율은 0.4 g이 높게 나타났지만 반응시간이 지날수록 0.5 g이 제거율이 더 높게 나타났다. 활성탄의 최대 흡착 제거율은 0.5 g 일 때 반응시간 80분에서 99%로 나타났다(Fig. 1). 선행연구(Lee et al., 2013)에서는 메틸렌블루 150 ppm에 활성탄 0.5 g/L를 투입하였을 때 100분까지 흡착반응이 빠르게 진행되었으며, 200분 이후부터 안정화되어 제거율이 약 99%에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 이를 본 연구와 비교해보면 선행연구에서 사용한 메틸렌블루 농도에 비해 활성탄 양을 적게 사용하여 안정화까지 걸리는 시간이 2배 이상이였다. 다른 선행연구(Ghaedi et al., 2014)에서는 메틸렌블루 20 ppm에 활성탄 1.8 g/L를 투입하였을 때 45분에서 약 75%의 제거율을 보였다. 이 결과는 본 연구에서 사용한 유사한 활성탄 투입량과 반응시간에서의 메틸렌블루 제거효율과 비슷하였다.



**Fig. 1.** Removal efficiency of methylene blue with activated carbon dose.

#### 3.1.2. 대두줄기 바이오차

대두줄기 바이오차는 활성탄과 달리 0.4~0.5 g을 제외한 나머지 양에서는 제거효율이 80분이 경과한 후 70% 이하로

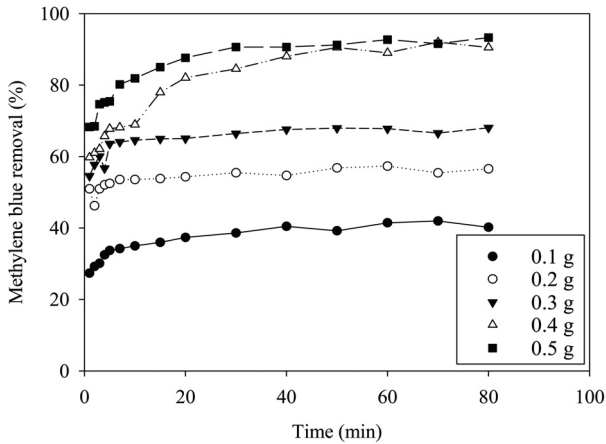


Fig. 2. Removal efficiency of methylene blue with soybean stover-biochar dose.

활성탄에 비해 낮은 것을 볼 수 있고, 0.5 g도 최대 93%의 제거효율로 상대적으로 낮았다(Fig. 2). 이는 활성탄에 비하여 비표면적 또는 세공부피가 좁기 때문인 것으로 판단된다(Table 1). 하지만 대두줄기 바이오차는 흡착제 투입 직후 1분 이내의 제거율이 0.5 g이 68%로 활성탄보다 높은 것으로 나타났고, 흡착제 투입 후 30분부터 흡착반응이 안정화되었다. 대두줄기 바이오차가 활성탄에 비해 제거효율의 안정화까지 소요되는 시간이 짧은 것으로 나타났으며, 이는 대두줄기 바이오차가 활성탄에 비해 수중의 메틸렌블루를 더 빠르게 제거시킴을 보여 주고 있다.

3.1.3. 쌀겨 바이오차

쌀겨 바이오차는 활성탄과 대두줄기 바이오차와 동일한 조건(0.1~0.5 g)에서 실험을 하였을 때 0.5 g이 27%로 낮은 제거율을 보였는데 이는 쌀겨 바이오차의 비표면적이 활성탄과 대두줄기 바이오차에 비하여 좁기 때문인 것으로 판단되어(Table 1), 양을 늘려(1.5~3.5 g) 실험하였다. 투입 후 1분 이내의 제거율이 36~62%로 비교적 높게 나타났다. 쌀겨 바이오차를 3.5 g을 투입하였을 때 40분 이후부터 흡착반응이 안정화되어 활성탄보다는 빠르게 안정화되었고,

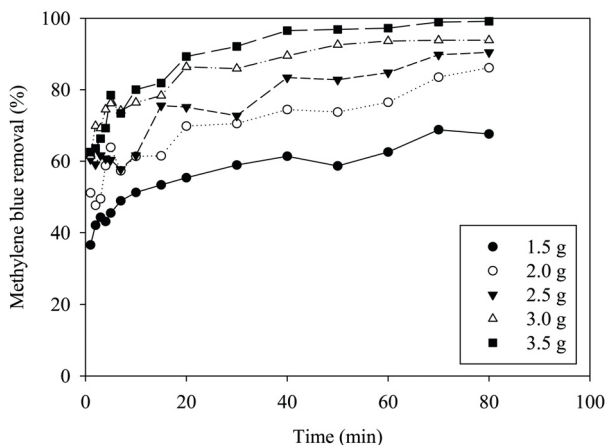


Fig. 3. Removal efficiency of methylene blue with rice hull-biochar dose.

투입량이 적을 때는 활성탄과 비슷한 시간에서 안정화가 되었다(Fig. 3). 반응시간 80분에서 67%의 제거효율을 보인 1.5 g을 제외한 다른 양에서 모두 80% 이상의 제거효율을 나타냈으며 쌀겨 바이오차의 최대 제거효율은 80분에서 3.5 g을 투입하였을 때 99%로 나타났다. 쌀겨 바이오차의 경우 투입량을 증가시켰을 때 활성탄과 비슷한 제거효율을 보였다. 선행연구에서 쌀겨 바이오차 3 g으로 메틸렌블루 수용액 500 ppm 처리 시 30분에서 100%에 가까운 제거효율을 보여, 본 연구에 사용한 쌀겨 바이오차보다 높은 효율을 보였다(Sharma et al., 2010). 이는 바이오차의 생산조건에 따라 성능의 차이가 발생할 수 있기 때문에, 생산조건 변화나 투입량을 늘릴 경우 활성탄을 대체할 수 있음을 보여준다.

3.2. 흡착등온식

일반적으로 흡착제의 성능은 흡착평형을 기반으로 하는 흡착등온식을 이용하여 평가하고 있다. 흡착등온식은 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위 g당 평형 흡착량의 관계를 나타내는 것으로 본 연구에서는 수중 오염물질의 흡착기작을 설명하기 위해 많이 사용되고 있는 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식을 적용하여 흡착제 종류에 따른 흡착성능을 알아보려고 하였다. 흡착등온식에 사용되는 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양( $q_e$ )은 식 (1)을 통해 나타낼 수 있다.

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

여기서,  $q_e$ 는 흡착평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $C_0$ 는 흡착질의 초기 농도(mg/L),  $C_e$ 는 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/L),  $V$ 는 용액의 부피(L),  $W$ 는 흡착제의 투입량(g)을 나타낸다.

3.2.1. Langmuir 흡착등온식

Langmuir 흡착등온식은 흡착제 표면의 흡착점에 1개의 분자만 흡착이 되며, 흡착된 분자간의 상호작용이 존재하지 않는다고 가정하였을 때, 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도입한 것이다(Jeon et al., 1998). Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고 한다. Langmuir 흡착등온식은 식 (2)와 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0} C_e + \frac{1}{Q_0 K_L} \tag{2}$$

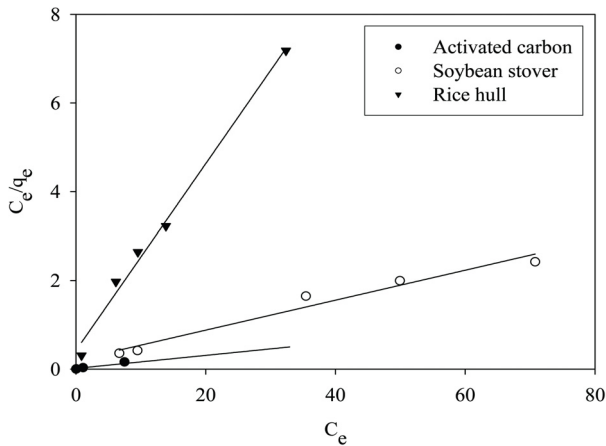
여기서,  $Q_0$ 는 흡착제의 최대 흡착량(mg/g),  $K_L$ 는 Langmuir 상수(흡착력 척도),  $C_e$ 는 평형에서의 흡착농도(mg/L)를 나타낸다. Langmuir 식의 최대흡착능( $Q_0$ )은 활성탄이 71.42 mg/g, 대두줄기 바이오차가 30.30 mg/g, 쌀겨 바이오차가 4.76 mg/g으로 산출되어, 활성탄이 바이오차보다 높은 흡

**Table 2.** Langmuir and Freundlich isotherm model constants and correlation coefficients for methylene blue adsorption onto activated carbon, and soybean stover- and rice hull-biochars

	Langmuir			Freundlich		
	<sup>a)</sup> $Q_0$ (mg/g)	<sup>b)</sup> $K_L$	$R^2$	<sup>c)</sup> $K_F$ (mg/g)	<sup>d)</sup> $n$	$R^2$
Activated carbon	71.42	0.93	0.990	90.05	6.58	0.973
Soybean stover	30.30	0.16	0.966	37.96	7.54	0.679
Rice hull	4.76	0.50	0.992	6.89	7.36	0.837

<sup>a)</sup> $Q_0$  : maximum adsorption capacity  
<sup>c)</sup> $K_F$  : maximum adsorption capacity

<sup>b)</sup> $K_L$  : Langmuir constant  
<sup>d)</sup> $n$  : adsorption intensity



**Fig. 4.** Langmuir isotherm of methylene blue onto activated carbon, and soybean stover- and rice hull-biochars.

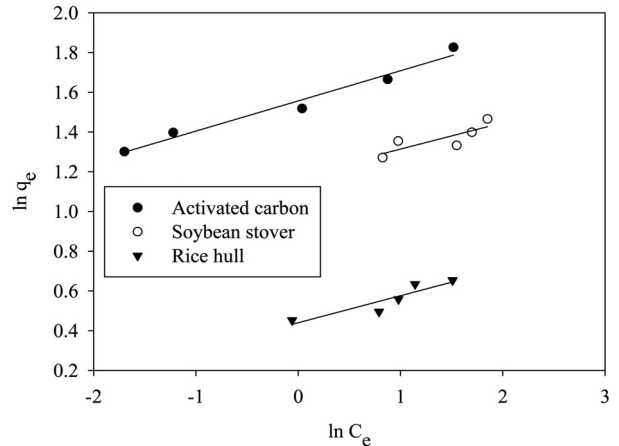
작용을 보여주었다(Fig. 4, Table 2).  $R^2$ 값은 0.966~0.992로 나타났다. Langmuir 식의 분석결과, 활성탄(Fig. 1)과 대두줄기 바이오차(Fig. 2)의 최대 제거효율의 차이가 최대흡착능의 차이에 의해서 나타났으며, 쌀겨 바이오차와 같이 최대흡착능이 낮은 경우(Fig. 3) 흡착제의 투입량을 증가시켜 제거효율을 높일 수 있었다.

**3.2.2. Freundlich 식**

Freundlich 흡착등온식은 다른 종류들로 이뤄진 표면이나 흡착제표면의 친화도가 다양한 물질의 흡착에 관한 경험식으로, 흡착강도가 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식(Na et al., 2011; Tan et al., 2009)이다. 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양과 용액의 농도의 관계는  $q_e = K_F C_e^{1/n}$  로 정의되며, 양변에 로그를 취하여 1차식으로 변형하여 식 (3)으로 나타낼 수 있다.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

여기서,  $K_F$ ,  $n$ 은 Freundlich 상수,  $C_e$ 는 용액 중 평형 농도 (mg/L)를 나타낸다. Freundlich 흡착등온식 상수( $K_F$ )는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하는 것으로, 실험결과 활성탄이 90.05 mg/g, 대두줄기 바이오차가 37.96 mg/g, 쌀겨 바이오차가 6.89 mg/g으로 활성탄의 흡착능이 가장 크다는 것을 알 수 있다(Fig. 5, Table 2).  $R^2$ 은 0.679~0.973으로 나타났다. Freundlich 식의  $R^2$ 보다 Langmuir 식의  $R^2$ 가 높은 수치로 나타났고, 이를



**Fig. 5.** Freundlich isotherm of methylene blue onto activated carbon, and soybean stover- and rice hull-biochars.

통해 Langmuir 식에 더 적합하다고 판단할 수 있다. 선행 연구 중 바이오차를 이용한 메틸렌블루 제거 연구(Sun et al., 2013)와 목질계 활성탄으로 수중의 메틸렌블루 제거 연구(Jeon, Yu et al., 2013)에서도 흡착실험의 분석에서 Langmuir 식이 더 적합한 것으로 보고되어 왔다. 이는 메틸렌블루 수용액이 활성탄과 바이오차(대두줄기, 쌀겨)에 단분자층 흡착이 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 상수 ( $n$ )은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 2이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며  $n$ 이 1 이하인 물질은 난흡착성을 나타내는데(Na et al., 2011), 활성탄은 6.58, 대두줄기 바이오차는 7.54, 쌀겨 바이오차는 7.36으로 모두 2보다 높은 값을 보였다. 따라서 활성탄 및 바이오차 모두 흡착이 쉽게 일어남을 알 수 있다.

**3.3. 흡착속도**

활성탄과 바이오차에 의한 메틸렌블루의 흡착속도를 알아보고, 흡착제에 대한 정량적인 정보를 분석하기 위해 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 검토하였다.

**3.3.1. 유사 1차 속도식**

유사 1차 속도는 Lagergren에 의해 경험적으로 제시되었고, 수용액상의 용매로부터 용질의 흡착과정을 알아보기 위해 보편적으로 사용되는 반응속도식 중 하나이다(Jeon, Kim et al., 2013). 유사 1차 속도식은  $\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$  정의되며, 식 (4)와 같이 직선식으로 정리하여 표현할 수 있다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

여기서,  $k_1$ 는 유사 1차 속도상수(1/min),  $q_t$ 는 시간  $t$ 에서의 흡착량(mg/g),  $q_e$ 는 평형에서의 흡착량(mg/g)을 나타낸다.  $R^2$ 는 활성탄이 0.844~0.983, 대두줄기 바이오차가 0.858~0.985, 쌀겨 바이오차가 0.892~0.955로 흡착제의 양에 따라 편차가 크고 일부는 낮아 유사 2차 속도식을 적용하였다 (Table 3).

3.3.2. 유사 2차 속도식

유사 2차 속도는 고체가 기체 또는 용액과 접촉할 때 일어나는 흡착평형을 바탕으로 하고 있으며,  $\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$  로 정의할 수 있다(Ho and McKay, 1999). 이 식을 직선식으로 변형시켜 적용하면, 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

Fig. 6은 식 (5)에 실험결과를 적용하여 나타낸 것이고, 파라미터는 Table 3에 나타났다. 여기서,  $k_2$ 는 유사 2차 속도상수(g/mg·min)로 활성탄이 0.0020~0.0065 g/mg·min, 대두줄기 바이오차가 0.0069~0.5787 g/mg·min, 쌀겨 바이오차가 0.1370~0.3060 g/mg·min으로 대두줄기 바이오차가 활성탄보다 빠른 반응속도를 보였고, 쌀겨 바이오차도 빠른 반응속도를 보였다.  $R^2$ 는 활성탄이 0.955~0.989, 대두줄기 바이오차가 0.988~0.998, 쌀겨 바이오차가 0.994~0.997로 나타났다(Fig. 6). 유사 1차 속도식과 비교하였을 때, 활성탄 및 바이오차가 유사 2차 속도식의  $R^2$ 가 높게 나타났다. 이는 활성탄 및 바이오차를 이용한 메틸렌블루 흡착에서는 유사 2차 속도식이 더 적합한 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과는 선행연구 중 바이오차를 이용한 메틸렌블루 흡착에 관한 연구(Sun et al., 2013)와 활성탄을 이용한 메틸렌블루 흡착에 관한 연구(Lee et al., 2013)에서도 유사 1차 속도식에 비해 유사 2차 속도식의 정확도가 더 높은 것으로 나타났다. 유사 2차 속도식의 결과 흡착제별 가장 빠른 반응속도는 대두줄기 바이오차, 쌀겨 바이오차, 활성탄 순으로 나타났으며 이는 Fig. 1~3에서 반응 안정화까지의 시간과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 쌀겨 바이오차의 반응속도가 빠른 이유는  $k^2$ 는 흡착제 단위질량당 흡착량과 관련이 있기 때문으로 보인다.

4. Conclusion

최대 메틸렌블루 제거율은 활성탄(0.5 g/100 mL)에서 99%, 대두줄기 바이오차(0.5 g/100 mL)에서 93%, 쌀겨 바이오차(3.5 g/100 mL)에서 99%로 나타났다. 흡착평형까지 걸리는 시간은 대두줄기 바이오차, 쌀겨 바이오차, 활성탄 순으로 대두줄기 바이오차가 가장 빠르게 나타났다. 유사 2차 반응식으로 분석해 본 결과 대두줄기 바이오차에서 반응속도

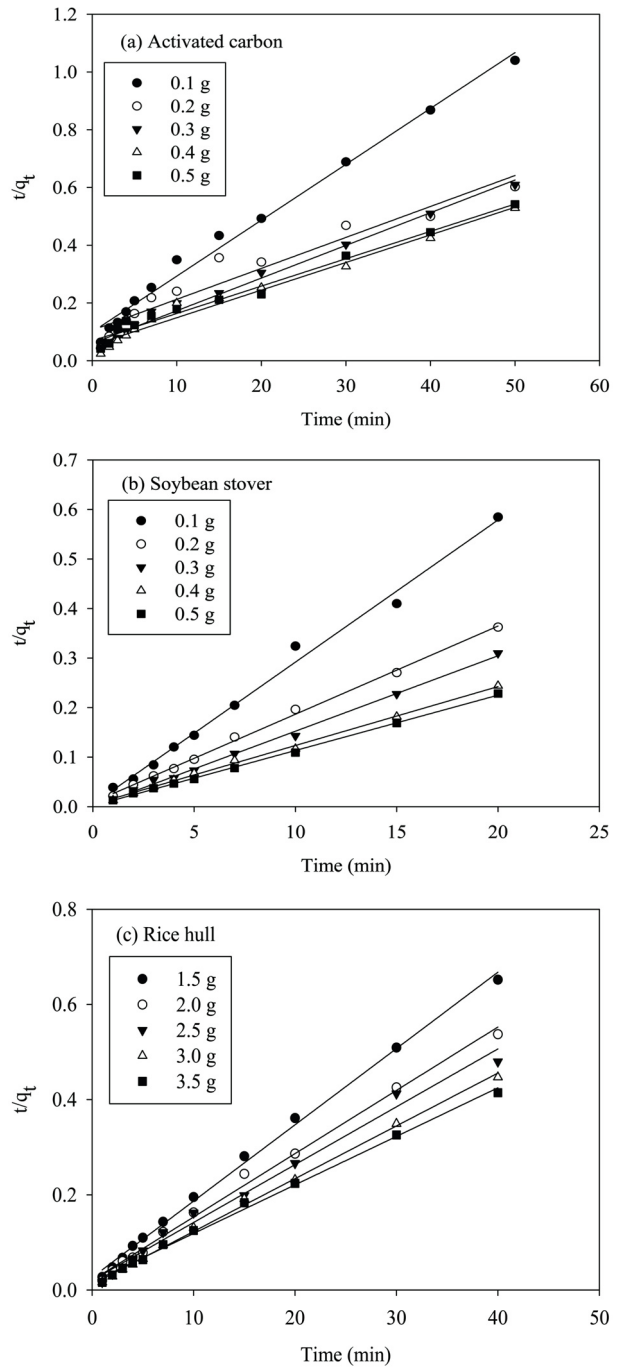


Fig. 6. Pseudo-second order kinetics of methylene blue onto (a) activated carbon, and (b) soybean stover- and (c) rice hull-biochars with adsorbent dose.

가 가장 빠름을 다시 확인할 수 있었다. 최대흡착능을 비교해 본 결과 Langmuir 식과 Freundlich 식 모두 활성탄, 대두줄기 바이오차, 쌀겨 바이오차 순으로 활성탄의 최대흡착능이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 또한 Freundlich식의 흡착동력크기를 보면 모두 2 이상으로, 세 흡착제 모두 흡착이 잘 일어나는 물질임을 알 수 있다. 흡착등온식 중 Langmuir 식이 더 적합한 것으로 나타났다. 따라서 대두줄기 및 쌀겨 바이오차가 흡착제로써 활성탄을 대체할 수 있는 물질임을 알 수 있다.

**Table 3.** Pseudo-first and pseudo-second order constants and correlation coefficients for methylene blue adsorption onto activated carbon, and soybean stover- and rice hull-biochars with adsorbent dose

	Adsorbent dose (g/100 mL)	Pseudo-first order			Pseudo-second order		
		<sup>a)</sup> $k_1$ (1/min)	<sup>b)</sup> $q_e$ (mg/g)	$R^2$	<sup>c)</sup> $k_2$ (g/mg·min)	$q_e$ (mg/g)	$R^2$
Activated carbon	0.1	0.0301	62.1	0.844	0.0025	57.5	0.974
	0.2	0.0487	44.3	0.974	0.0020	48.1	0.955
	0.3	0.0427	30.4	0.983	0.0055	30.7	0.989
	0.4	0.0718	24.3	0.964	0.0068	26.2	0.977
	0.5	0.0526	19.8	0.916	0.0065	21.1	0.981
Soybean stover	0.1	0.0371	47.9	0.889	0.0069	47.6	0.988
	0.2	0.0185	30.3	0.858	0.0358	29.4	0.997
	0.3	0.0235	23.6	0.967	0.0647	23.2	0.998
	0.4	0.0751	22.0	0.977	0.0277	22.4	0.996
	0.5	0.1027	18.1	0.985	0.5787	18.4	0.998
Rice hull	1.5	0.0249	4.6	0.892	0.1370	4.2	0.997
	2	0.0255	4.2	0.898	0.1410	3.9	0.997
	2.5	0.0325	3.6	0.916	0.1350	3.4	0.994
	3	0.0517	3.1	0.927	0.3060	3.0	0.997
	3.5	0.0703	2.8	0.955	0.2830	2.7	0.996

<sup>a)</sup> $k_1$  : pseudo-first order rate constant    <sup>b)</sup> $q_e$  : adsorption capacity    <sup>c)</sup> $k_2$  : pseudo-second order rate constant

## Acknowledgement

본 연구는 환경부의 환경정책기반공공기술개발사업에서 지원받았습니다.

## References

- Ahmad, M., Lee, S. S., Dou, X., Mohan, D., Sung, J. K., Yang, J. E., and Ok, Y. S. (2012). Effects of Pyrolysis Temperature on Soybean Stover-and Peanut Shell-Derived Biochar Properties and TCE Adsorption in Water, *Bioresource Technology*, 118, pp. 536-544.
- Ghaedi, M., Golestani, N. A., Khodadoust, S., Rajabi, M., and Azizian, S. (2014). Application of Activated Carbon as Adsorbents for Efficient Removal of Methylene Blue: Kinetics and Equilibrium Study, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, pp. 2317-2324.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes, *Process Biochemistry*, 34, pp. 451-465.
- Jeon, J. H., Kim, Y. H., Hwang, I. S., Lee, J. Y., Kim, J. S., and Han, C. (2013). Adsorption/Desorption Characteristics of Vanadium from Ammonium Metavanadate Using Anion Exchange Resin, *Journal of Korean Institute of Resources Recycling*, 22(1), pp. 55-63. [Korea Literature]
- Jeon, J. W., Yu, H. N., Kam, S. K., and Lee, M. G. (2013). Removal Characteristics of Crystal Violet and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Wood-Based Activated Carbon, *Journal of Environmental Science International*, 22(11), pp. 1433-1441. [Korea Literature]
- Jeon, Y. H., Cho, K. C., Jung, D. Y., and Oh, K. J. (1998). The Evaluation of Adsorption Isotherm of SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S Gas on Activated Carbon, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 20(12), pp. 1679-1687. [Korea Literature]
- Kim, H. I., Lee, M. E., Kang, S. T., and Chung, J. W. (2013). Thermodynamic Analysis of Phenol Adsorption by Powdered Activated Carbon, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 35(3), pp. 220-225. [Korea Literature]
- Lee, S. W., Kam, S. K., and Lee, M. G. (2013). Adsorption Characteristics of Methylene Blue and Phenol from Aqueous Solution Using Coal-Based Activated Carbon, *Journal of Environmental Science International*, 22(9), pp. 1161-1170. [Korea Literature]
- Ministry of Environment (MOE). (2014). Environmental Statistics Yearbook, 11-1480000-000081-10, *Ministry of Environment*, pp. 130-132. [Korea Literature]
- Na, C. K., Hna, M. Y., and Park, H. J. (2011). Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents(1), *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), pp. 606-616. [Korea Literature]
- Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., and Gidaracos, E. (2012). Adsorption of Cu(II) Ions from Aqueous Solutions on Biochars Prepared from Agricultural by-Products, *Journal of Environmental Management*, 96(1), pp. 35-42.
- Sharma, P., Kaur, R., Baskar, C., and Chung, W. J. (2010). Removal of Methylene Blue from Aqueous Waste Using Rice Husk and Rice Husk Ash, *Desalination*, 259, pp. 249-257.
- Sun, L., Wan, S., and Luo, W. (2013). Biochars Prepared from Anaerobic Digestion Residue, Palm Bark, and Eucalyptus for Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye: Characterization, Equilibrium, and Kinetic Studies, *Bioresource Technology*, 140, pp. 406-419.
- Tan, I. A. W., Ahmad, A. L., and Hameed, B. H. (2009). Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics and Desorption Studies of 2,4,6-Trichlorophenol on Oil Palm Empty Fruit Bunch-Based Activated Carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 164, pp. 473-482.