

참깨 부산물 Biochar의 중금속 흡착특성

최익원[†] · 서동철[†] · 강세원 · 이상규 · 서영진 · 임병진¹ · 허종수² · 조주식*

순천대학교 생물환경학과, ¹국립환경과학원 영산강 물환경연구소,
²경상대학교 응용생명과학부 (BK21 농업생명산업 글로벌 인재 육성 사업단) & 농업생명과학원

Adsorption Characteristics of Heavy Metals using Sesame Waste Biochar

Ik-Won Choi[†], Dong-Cheol Seo[†], Se-Won Kang, Sang-Gyu Lee, Young-Jin Seo,
Byung-Jin Lim¹, Jong-Soo Heo², and Ju-Sik Cho*

Department of Bio-Environmental Sciences, Suncheon National University

¹Yeongsan River Environmental Research Center

*²Division of Applied Life Science (BK21 program) & Institute of Agriculture and Life Science,
Gyeongsang National University*

Little research has been conducted to explore the heavy metal removal potential of biochar. The adsorption characteristics of heavy metals by sesame waste biochar (pyrolysis at 600 °C for 1 hour) as heavy metal adsorbent were investigated. The sesame waste biochar was characterized by SEM-EDS and FT-IR, and heavy metal removal was studied using Freundlich and Langmuir equations. The removal rates of heavy metals were higher in the order of Pb > Cu > Cd > Zn, showing that the adsorption efficiency of Pb was higher than those of any other heavy metals. Freundlich and Langmuir adsorption isotherms were used to model the equilibrium adsorption data obtained for adsorption of heavy metals on biochar produced from sesame waste. Pb, Cu, Cd and Zn equilibrium adsorption data were fitted well to the two models, but Pb gave a better fit to Langmuir model. Heavy metals were observed on the biochar surface after adsorption by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Main functional groups were aromatic C=O ring (at 1160 cm⁻¹, 1384 cm⁻¹ and 1621 cm⁻¹) by FT-IR analysis. Thus, biochar produced from sesame waste could be useful adsorbent for treating heavy metal wastewaters.

Key words: Biochar, Sesame waste, Heavy metals, Adsorption

서 언

현대의 활발한 산업 활동으로 인하여 발생하는 중금속을 함유한 폐수는 점차 증가하여 생태계에 유입되어 환경오염을 발생시키고 인간의 건강을 해치는 등 심각한 문제를 일으키고 있다. 이렇게 중금속에 오염된 폐수는 여러 처리방법으로 처리되고 있는데 일반적으로 가장 많이 이용되는 방법이 물리·화학적 방법이다.

물리적인 방법에는 침전법, 막분리법 등이 있고, 화학적인 방법에는 응집침전법, 이온교환법, 흡착법 등이 있다. 응집침전법은 가장 널리 이용되고 있는 중금속 제거 기술 중의 하나로 비교적 간단한 반응공정으로 안정적이고 높은 처리효율을 얻을 수 있다. 하지만 비교적 낮은 농도의 금속이

은 제거 시 낮은 처리효율을 보이며 (Say et al., 2001), 다량의 응집제 사용으로 인한 비경제성 및 폐수처리 후 발생하는 슬러지의 2차 오염 등의 단점을 가지고 있다 (Choi et al., 2005; Kim et al., 2005; Kim and Yim, 2012). 이온교환법은 이온교환수지가 고가이고 단일 이온성분만을 대상으로 할 경우 재이용이 가능하나 대부분의 중금속 폐수는 여러 종류의 양이온을 대상으로 하기 때문에 재이용이 힘들기 때문에 비경제적이다 (Say et al., 2001). 따라서 이러한 물리·화학적 방법의 문제점들을 보완하기 위해서는 중금속 제거효율이 우수하면서 경제성이 있어야 할 것이다.

최근 들어 탄소격리와 온실가스 저감효율이 뛰어난 biochar의 제조방법과 흡착특성이 알려지면서 biochar의 중금속 흡착에 관한 연구도 몇몇 연구자들에 의해 연구되고 있다 (Jiang et al., 2012; Kolodynska et al., 2012). 특히, Bae and Koh (2011), Lu et al. (2012) 및 Regmi et al. (2012)에 의해 biochar가 함유하고 있는 극성 관능기는 수중의 중금속 이온에 대한 흡착능력이 뛰어난 것으로 보고된

접수 : 2013. 1. 18 수리 : 2013. 2. 8

*연락처 : Phone: +82617503297

E-mail: chojs@sunchon.ac.kr

[†]공동 제1저자

바 있다. 또한 농업부산물을 이용하여 중금속 흡착능력이 뛰어난 biochar를 제조한다면 환경오염적인 측면뿐만 아니라 폐자원을 재활용하기 때문에 어떠한 중금속 흡착제보다 경제적인 것으로 판단된다. 2012년 국내 참깨 생산량은 약 9,700 ton으로 국내에서 많이 생산되는 작물이고, 수확물에 비해서 부산물의 비율이 상당히 많이 발생한다. 또한 biochar로 제조 되었을 때 다공성 육각구조를 형성하고 있어서 중금속 흡착에도 상당히 유리할 것으로 판단된다.

따라서 본 연구는 중금속 오염폐수의 효과적인 처리를 위하여 참깨 부산물로 제조한 biochar의 중금속 (Pb, Cu, Cd 및 Zn) 흡착특성 및 biochar의 중금속 흡착 전·후의 표면 변화를 조사하여 참깨 부산물로 제조한 biochar의 중금속 흡착제로서의 이용 가능성을 조사하였다.

재료 및 방법

공시재료 참깨를 수확하고 남은 참깨 부산물을 상온에서 건조시킨 후 산소가 없는 상태를 유지하며 600℃에서 1시간 동안 가열하여 biochar를 제조하였으며, 제조된 biochar를 1 ~ 2 mm 크기로 분쇄하여 공시재료로 사용하였다. 공시재료의 화학적 특성은 Table 1에서 보는 바와 같다. 공시폐수는 Pb(NO₃)₂, CuSO₄, CdSO₄ 및 ZnSO₄를 각각의 중금속 농도로서 1,000 mg L⁻¹되게 조제한 표준용액을 이용하여 증류수로 희석 조제하여 사용하였다.

중금속 제거효율 조사 Biochar의 중금속 (Pb, Cu, Cd 및 Zn) 제거효율을 조사하기 위하여 단일중금속 농도가 100 mg L⁻¹인 용액 100 mL에 biochar 0.05 g을 첨가하여 실온에서 24시간 160 rpm으로 교반 후 biochar의 각 중금속별 제거효율을 조사하였다. 각각의 중금속농도가 100 mg L⁻¹인 용액의 초기 pH는 Pb 용액은 pH 6.09, Cu 용액은 pH 6.19, Cd 용액은 pH 5.85, 그리고 Zn 용액은 pH 6.46인 조건에서 실험을 진행하였다.

중금속 등온흡착 실험 중금속 등온흡착식은 각각의 100 mg L⁻¹ 중금속 용액 100 mL에 biochar의 양을 달리 첨가한 후 24시간 160 rpm으로 교반시켜 흡착평형상태에서 중금속 잔존농도를 분석하여 중금속 흡착량을 산출하였다. 각각의 중금속 흡착량을 이용하여 Freundlich와 Langmuir

등온흡착식에 적용하여 각각의 인자를 계산하였다. Freundlich 등온흡착식은 다음과 같이 표현 된다 (Freundlich, 1906).

$$q = KC_{eq}^{1/n} \tag{1}$$

식 (1)에서 q는 흡착제 무게 당 흡착된 중금속 이온의 질량 (mg g⁻¹), C_{eq}는 잔류중금속 이온의 평형농도 (mg L⁻¹), K는 흡착능력, 1/n은 흡착강도를 나타낸다. 상기의 식 (1)의 양변에 log를 취하여 선형화시키면

$$\log q = \log K + 1/n \log C_{eq} \tag{2}$$

로 되며, 식 (2)에서 log q에 대하여 log C_{eq}를 plot해서 얻은 기울기로부터 K, 그리고 1/n값을 얻을 수 있다. 결과로부터 얻은 K값은 흡착능력과 관련한 함수로서 값이 클수록 흡착제의 흡착능력이 증가하는 것으로 알려져 있으며 (Choi, 2004; Choi et al, 2005), 1/n 값은 입자와 오염물질간의 흡착강도를 나타내며 일반적으로 그 값이 0.1~0.5의 범위에 존재할 때 피흡착제는 흡착이 용이하고, 2 이상이면 난흡착성 이라고 알려져 있다. 또한 흡착강도 (1/n)값이 1보다 적을 경우 Langmuir형의 흡착등온특성을 갖는 것으로 알려져 있다 (Weber and Miller, 1989; Na et al., 2011). Langmuir 등온흡착식은 다음과 같이 표현된다 (Langmuir, 1918).

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC_{eq}}{1 + bC_{eq}} \tag{3}$$

식 (3)에서, q는 중금속흡착량 (mg g⁻¹), q_m은 단분자층을 형성하는 포화흡착량 (mg g⁻¹), b는 결합세기, C_{eq}는 잔류 중금속 평형농도(mg L⁻¹)이다. 상기 식 (3)을 선형화시키면

$$\frac{C_{eq}}{q} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_{eq}}{q_m} \tag{4}$$

로 되며, 식 (4)에서 C_{eq}에 대하여 C/q를 plot해서 얻은 기울기로부터 q_m, 그리고 b값을 얻을 수 있다. 결과로부터 얻은 q_m이 클수록 최대 흡착량이 크다는 것을 나타내고 b 값이 클수록 흡착친화도가 크다는 것을 나타낸다 (Choi, 2004; Choi et al, 2005).

Table 1. Characteristics of sesame waste biochar used.

pH	EC	TC	Heavy metals			
			Pb	Cu	Cd	Zn
1:10	dS/m	%	----- mg kg ⁻¹ -----			
10.45	102.5	77.29	nd*	nd	nd	nd

*nd: not detectable

중금속 흡착 전후의 biochar 표면 변화 Biochar에 흡착된 중금속의 흡착형태를 관찰하기 위해서 전자현미경(SEM, Hitachi, Japan)으로 관찰하였으며, 흡착 전·후의 biochar 표면의 무기원소 분석은 Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS, Serial II, Noran, USA)로 분석하였다. Biochar의 중금속 흡착 유무에 따른 biochar 표면의 작용기 변화를 관찰하기 위하여 KBr 가압정제법을 이용하여 FT-IR (FTIR 8700, Shimadzu, Japan) 스펙트럼을 분석 하였다.

분석방법 pH와 EC측정은 시료 5 g에 증류수 50 mL를 가하여 160 rpm에서 30분간 진탕 (JEIO TECH SK-760M) 한 후 pH, EC meter (Seven Multi, METTLER TOLEDO)로 측정하였다 (NIAST, 2000). Total carbon 측정은 시료 0.03 g을 분석용 도가니에 취하여 900°C에서 산화시켜서 발생하는 CO₂ gas를 측정하는 방식의 Total organic carbon analyzer (TOC-V, SSM-5000A, Shimadzu, Japan)로 측정 하였다. 중금속함량 (Pb, Cu, Cd 및 Zn) 분석은 일정량의 시료를 습식분해 (황산+과염소산)한 후 일부를 취하여 ICP (ICPE-9000, Shimadzu)로 측정하였다 (NIAST, 1996).

결과 및 고찰

중금속 제거효율 참깨 부산물 biochar의 중금속 종류 별 제거효율을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 각 중금속의 농도가 100 mg L⁻¹인 용액 100 mL에 biochar 0.05 g을 첨가한 결과 전체적으로 중금속 제거효율은 Pb > Cu > Cd > Zn의 순으로 특히 Pb의 제거효율이 99%로 다른 중금속에 비해 높았다. 참깨 부산물 biochar에 의한 Cu의 제거효율은 67.2%이었고, Cd의 제거효율은 53.2%이었으며, Zn의 제거효율은 37.5%로 Zn의 제거효율이 다른 중금속에 비해 가장 낮았다. 이러한 결과는 배추 biochar (Bae and Koh, 2011),

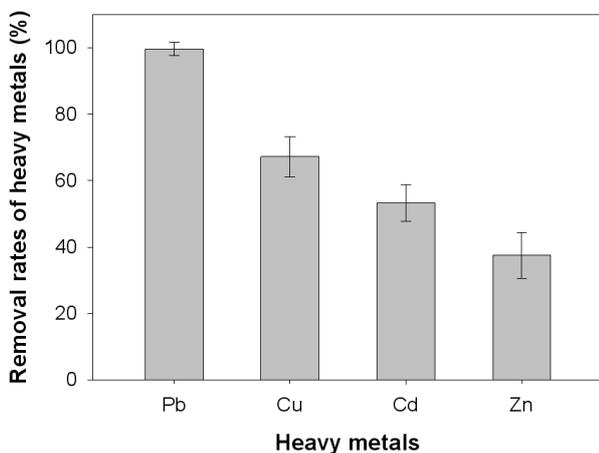


Fig. 1. Removal rates of heavy metals by sesame waste biochar.

천연제올라이트와 제강전로슬래그 (Kim and Yim, 2012), 미생물 (Kim et al., 2005) 및 해조류 (Choi et al., 2005)등을 이용한 Pb, Cu, Cd 및 Zn 흡착제거 실험에서도 본 연구와 유사한 경향이였다. 참깨 부산물 biochar의 중금속 제거 특성을 이해하기 위해 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 실험을 수행하였다.

중금속 흡착능력 참깨 부산물 biochar의 중금속 흡착능력을 조사하기 위해 100 mg L⁻¹ 농도의 중금속 (Pb, Cu, Cd 및 Zn) 용액 100 mL에 biochar의 주입량을 달리하여 흡착 후 Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 적용하였다 (Table 2, Fig. 2-4). 각각의 중금속별 Freundlich식 (2)에서 도출한 직선식은 Fig. 2에 나타내었으며, 직선식으로 부터 식 (1)을 이용하여 각각의 중금속의 K 값과 1/n 값을 구하여 Table 2에 나타내었다. Pb, Cu, Cd 및 Zn의 흡착능력 (K)은 각각 294.2, 47.1, 49.7 및 35.6으로 다른 중금속에 비해서 Pb가 흡착능력이 큰 것으로 나타났다. 본 연구에서 Pb, Cu, Cd 및 Zn의 흡착강도 (1/n)는 각각 0.08, 0.09, 0.02 및 0.03으로 모든 중금속의 흡착강도 (1/n) 값이 1 이하로 Langmuir 형의 흡착등온특성을 가지고 있는 것을 알 수 있었다.

참깨 부산물 biochar를 이용한 중금속 흡착실험 결과를 이용하여 Langmuir식 (4)에서 도출한 직선식은 Fig. 3에 나타내었으며, 직선식으로 부터 식 (3)을 이용하여 각각의 중금속의 최대흡착량 (q_m)값과 흡착친화도 (b)값을 구하여 Table 2에 나타내었다. Langmuir 등온흡착식에서 최대흡착량 (q_m)을 보면 Pb의 경우 415.9 mg g⁻¹으로 Cu 70.9 mg g⁻¹, Cd 57.0 mg g⁻¹ 및 Zn 43.6 mg g⁻¹에 비해서 상당히 높은 것을 알 수 있었다. 본 연구에서 사용된 참깨부산물 이외에 다른 부산물로 제조된 biochar의 중금속 흡착능력을 보면 하수슬러지 (sewage sludge) biochar를 이용한 Pb²⁺ 흡착효율은 17 mg g⁻¹~30 mg g⁻¹로 보고된 바 있고 (Lu et al., 2012), 큰개기장 (switchgrass) biochar를 이용한 Cd 흡착효율은 15.7 mg g⁻¹~34.0 mg g⁻¹, Cu 흡착효율은 19.4 mg g⁻¹~31.0 mg g⁻¹으로 보고된 바 있다 (Regmi et al., 2012). 이에 비해서 본 연구에서 사용된 참깨부산물 biochar는 다른 부산물 biochar에 비교하여 흡착효율이 상당히 높은 것으로 나타났다. 특히 Pb 흡착의 경우는 인공제올라이트에 의한 중금속 흡착효율 (Pb 350.6 mg g⁻¹, Cu 164.7 mg g⁻¹, Cd 184.4 mg g⁻¹, Zn 123.5 mg g⁻¹)과 비교해서도 비슷한 효율을 나타내었다 (Lee et al., 1998). 일반적으로 Pb는 수중에서 lead oxhydroxide형태로 pH 7.5정도부터 침전되기 시작되며, 대부분의 수산화납 침전물은 pH 9-11 범위에서 형성되는 것으로 알려져 있는데 (Gilbert, 1996), 본 실험에서 Pb용액의 초기 pH는 6.08이었고, 흡착 후의 pH가 7.21로 pH에 의존한 수산화물 침전은 낮은 것으로 판단된

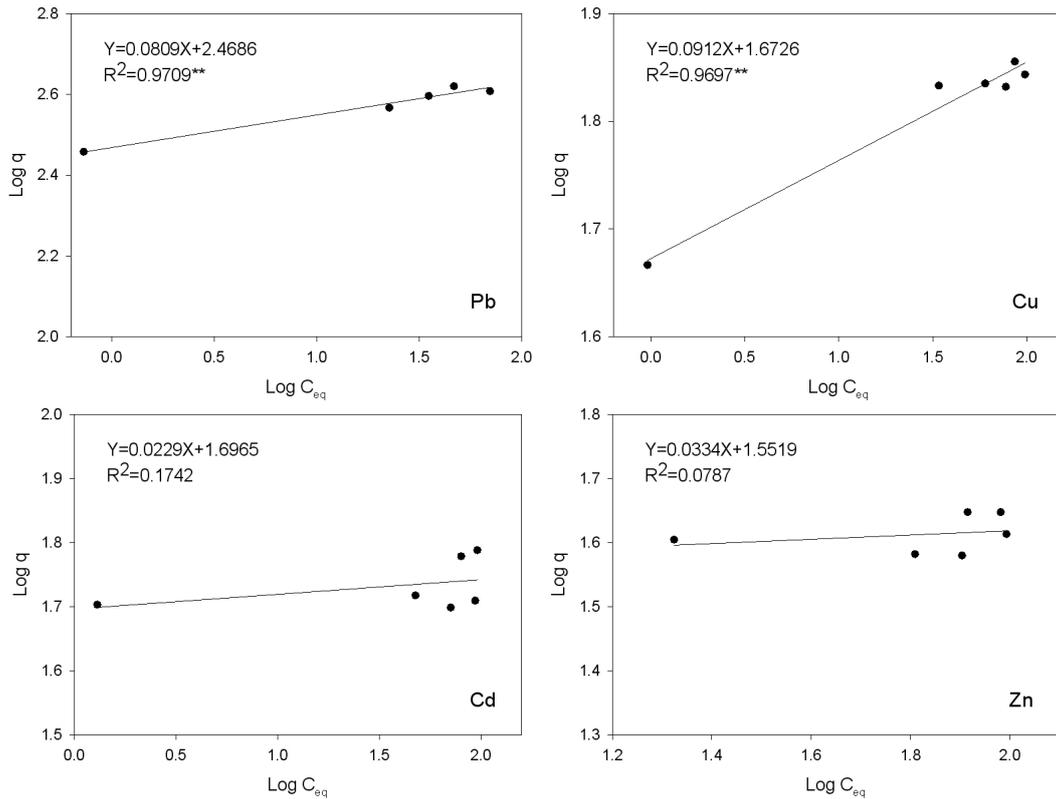


Fig. 2. Freundlich isotherm equations of heavy metals using sesame waste biochar.

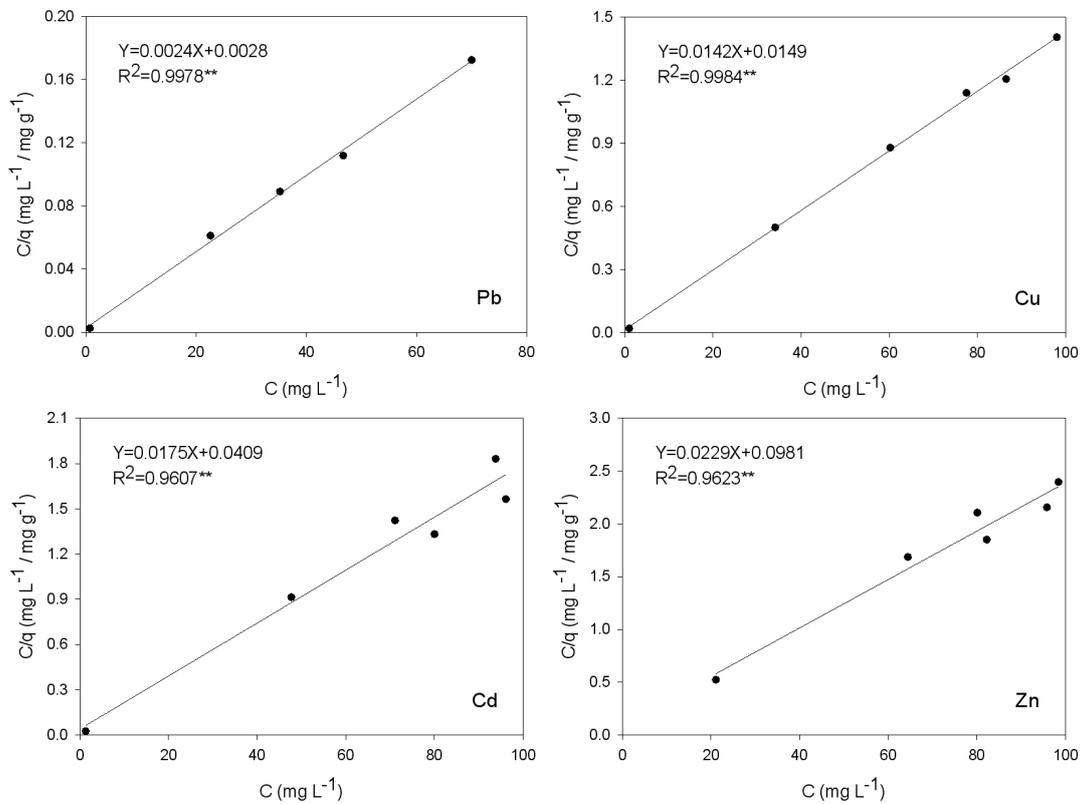


Fig. 3. Langmuir isotherm equations of heavy metals using sesame waste biochar.

다. 흡착친화도(b)는 Cu, Cd 및 Zn에 비해서 Pb가 상당히 높게 나타나서 참깨 부산물 biochar에 대한 Pb의 흡착친화

도가 높은 것을 알 수 있었다.

참깨 부산물 biochar의 중금속 흡착능력을 예측하기에

Table 2. Determination of the parameters for the Freundlich and Langmuir adsorption isotherm using sesame waste biochar.

Heavy metals	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	q_m	b	r^2	K	$1/n$	r^2
Pb	415.9	0.72	0.998**	294.2	0.08	0.971**
Cu	70.6	0.95	0.998**	47.1	0.09	0.970**
Cd	57.0	0.43	0.961**	49.7	0.02	0.174
Zn	43.6	0.23	0.962**	35.6	0.03	0.079

q_m : Amount of heavy metals adsorbed per unit weight of adsorbent, mg/g,

b : Constant related to the energy of net enthalpy of adsorption,

K : Indicator of sorption capacity,

$1/n$: Adsorption indensity.

**Denotes significance at 1.0% level.

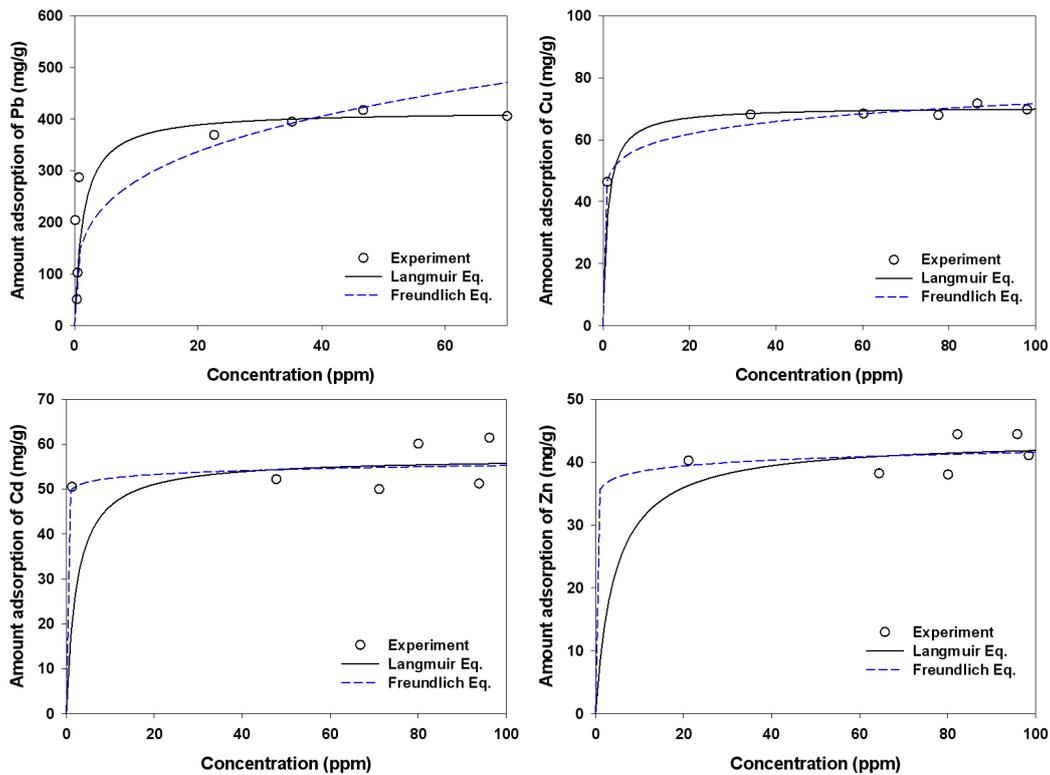


Fig. 4. Experimental and calculated values from the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms using sesame waste biochar.

적합한 최적 등온흡착식을 선정하기 위해 Table 2로부터 도출한 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 일반식을 실제 흡착 결과에 적용하였다. 참깨 부산물 biochar의 실제 흡착량과 Freundlich와 Langmuir 등온흡착 일반식을 Fig. 4에 나타내었다. 실제 Pb 흡착량은 전반적으로 Langmuir 등온흡착식이 Freundlich 등온흡착식에 비해서 잘 일치하였다. 실제 Cu, Cd 및 Zn의 흡착량은 40 mg L⁻¹이하의 낮은 농도에서 약간의 차이는 있었으나 전반적으로 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식 모두 적합하였다. 본 연구에서 참깨 부산물 biochar는 전반적으로 Langmuir 등온흡착식에 잘 일치하였다. 일반적으로 Langmuir 등온흡착식은 균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제와 비극성 흡착물질의 경우에 잘 적용되는 것으로 알려

져 있다 (Ruthven, 1984; Yang, 1987; Choi et al., 2005).

중금속 흡착 전·후의 biochar 표면 변화 Biochar의 외형적인 중금속 흡착형태를 확인하기 위하여 중금속 흡착 전·후의 biochar를 전자현미경 (SEM)으로 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. 전반적으로 중금속을 흡착하지 않은 biochar는 표면이 약간 울퉁불퉁하면서도 미끈한 형태를 가지고 있었으나, 각각의 중금속을 흡착한 biochar 표면에는 많은 electron dense particles들이 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 biochar 표면의 electron dense particles의 구성성분들을 정확하게 확인하기 위해서 전자현미경에 부착된 EDS를 통해서 electron dense particles를 확인한 결과 각각의

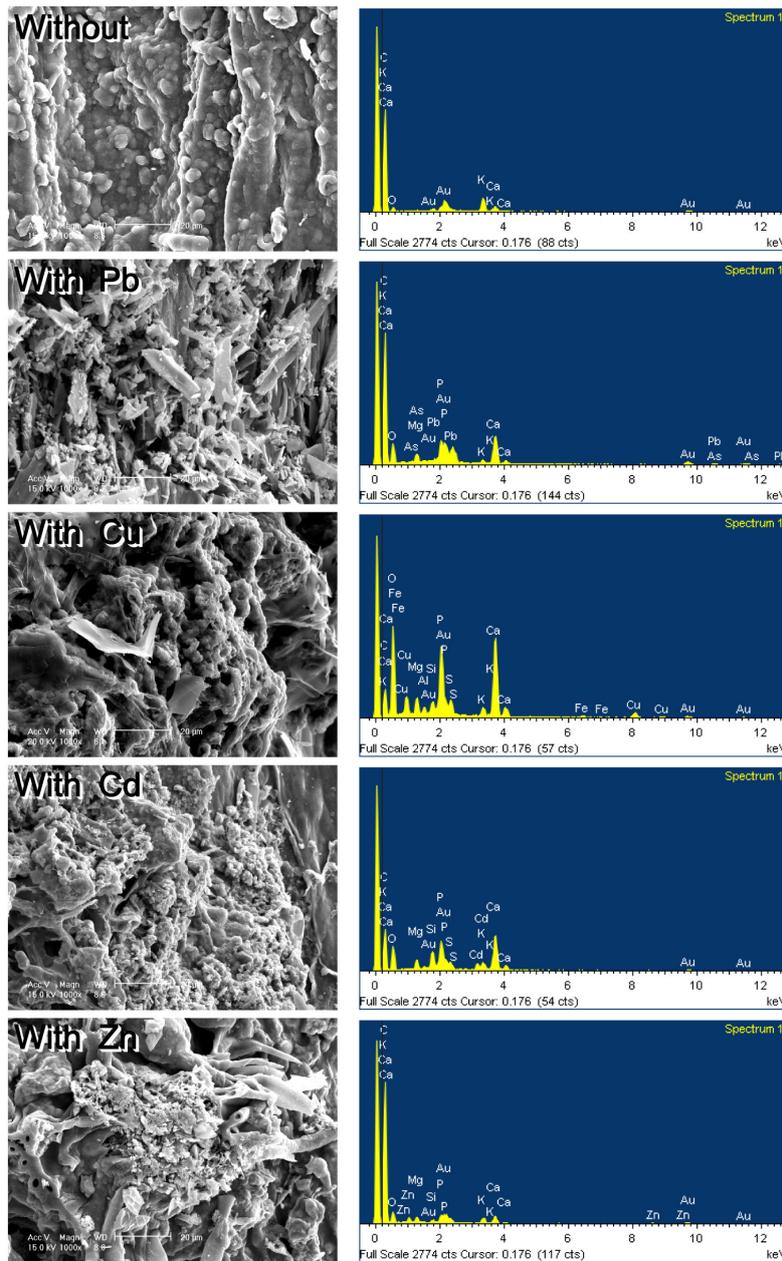


Fig. 5. Scanning electron microphotographs and X-ray energy dispersion spectra of biochar before and after heavy metals adsorption.

중금속인 Pb, Cu, Cd 및 Zn 등이 biochar 표면에 결합되어 있는 것을 알 수 있었다 (Say et al., 2001; KaduKová and Komorová, 2002; Kim et al., 2005).

Biochar의 중금속 흡착 작용기에 대한 연구를 위하여 중금속 흡착 전후의 biochar의 FT-IR을 찍은 결과 (Fig. 6) 제조된 참깨부산물 biochar는 IR 스펙트럼상에서 중금속 이온과 치환될 수 있을 것으로 예상되는 functional group을 확인 할 수 있었는데 730 cm^{-1} 에서의 -CH, 1050 cm^{-1} 에서의 C-OH (Lu et al., 2012), 1160 cm^{-1} 1384 cm^{-1} 및 1621 cm^{-1} 에서의 C=O stretching (Bae and Koh, 2011; Lu et al., 2012; Regmi et al., 2012), 3420 cm^{-1} 에서의 R-O-H

stretching (Lu et al., 2012) 등의 peak를 가지고 있었다. 참깨부산물 biochar에 각각의 중금속을 흡착시킨 후의 IR 스펙트럼을 확인한 결과 각각의 중금속별 특정 peak가 커지는 것이 확인되었다. Pb 흡착 후에는 730 cm^{-1} 에서의 -CH, 1160 cm^{-1} 1384 cm^{-1} 및 1621 cm^{-1} 에서의 C=O stretching이 변화가 큰 것으로 확인되었다. Cu 흡착 후에는 1160 cm^{-1} 에서의 C=O stretching이 변화가 큰 것으로 확인되었고, Cd와 Zn 흡착 후에는 1160 cm^{-1} 1384 cm^{-1} 및 1621 cm^{-1} 에서의 C=O stretching이 변화가 큰 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 바이오차 제조시 고온탄화반응에 해서 1160 cm^{-1} , 1384 cm^{-1} , 1621 cm^{-1} 에서의 방향족 C=O

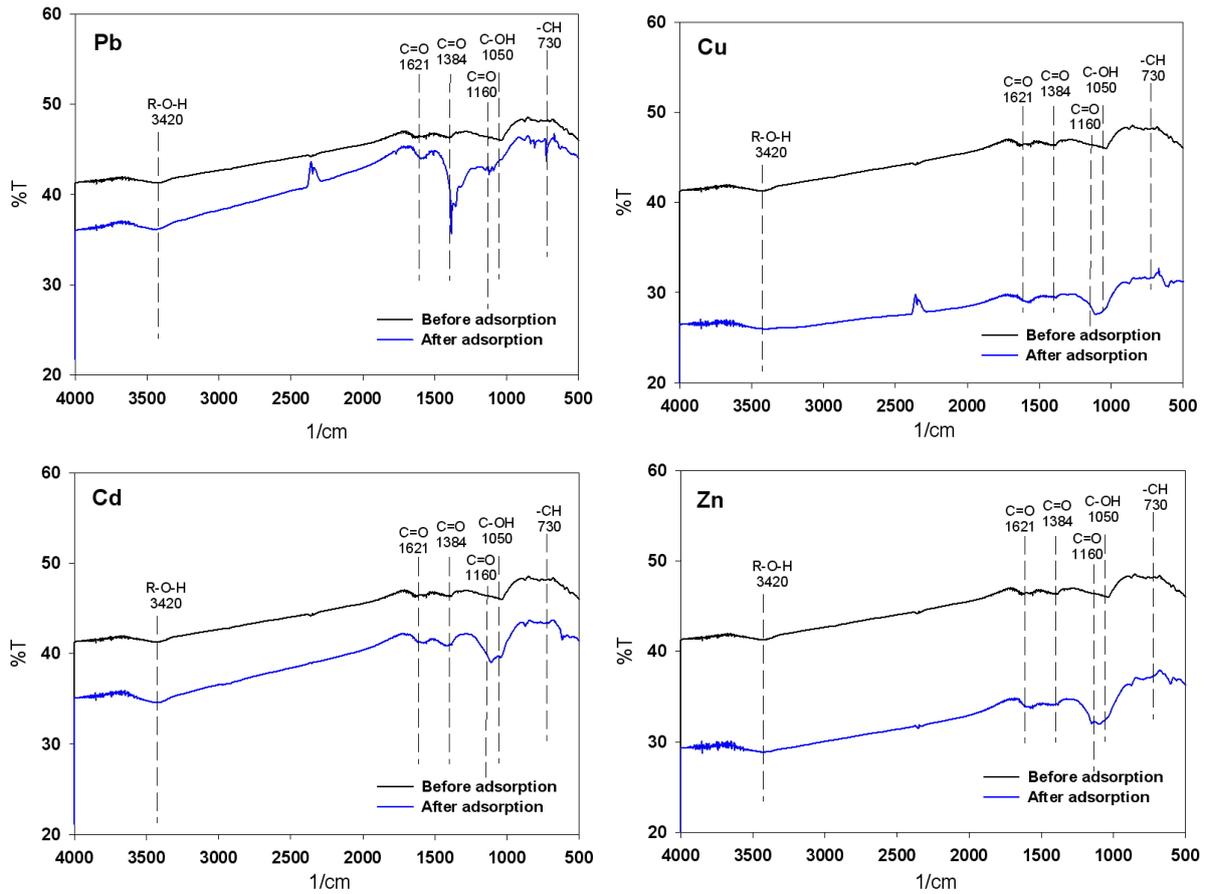


Fig. 6. FT-IR spectra of biochar before and after heavy metals adsorption.

ring stretching이 다량 생성되어 중금속 흡착에 관여한 것으로 판단된다 (Lehmann and Joseph, 2009; Bae and Koh, 2011).

요 약

참깨 부산물의 중금속 흡착제로서 가능성을 검토하기 위해 600°C에서 1시간동안 열분해 한 참깨 부산물 biochar를 이용하여 중금속 오염폐수 중의 중금속 흡착특성을 조사하였다. Biochar의 중금속 제거효율은 Pb>Cu>Cd>Zn 순으로 Pb의 흡착효율이 가장 높게 나타났다. 참깨 부산물 biochar를 이용한 흡착실험 결과를 Freundlich와 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 각각의 중금속 인자를 산출한 결과 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식 모두에서 Pb의 흡착능력이 Cu, Cd 및 Zn에 비해서 우수한 것으로 나타났다. Pb의 경우는 Langmuir 등온흡착식이 Freundlich 등온흡착식에 비해 더 적합하였으나 Cu, Cd 및 Zn의 경우 저농도에서 약간 차이는 있었으나 두 등온흡착식 모두 적합하였다. 전자현미경 (SEM)을 이용하여 중금속 흡착 전·후의 biochar 표면을 관찰한 결과 중금속 흡착 후에 각각의 중금속이 흡착되어 있는 것을 관찰 할 수 있었다. FT-IR 분석결과 중금

속은 주로 방향족 C=O ring stretching (1160 cm⁻¹ 1384 cm⁻¹ 및 1621 cm⁻¹)에서 흡착되는 것으로 관찰되었다. 이상의 결과를 미루어 볼 때 참깨 부산물로 제조한 biochar는 중금속 흡착제로서의 활용 가능성이 높을 것으로 판단된다.

사 사

이 논문은 2012년 정부 (교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단 (2012R1A2A2A01015706)의 지원으로 수행하였음. 또한 이 논문은 농림수산식품관리평가원 (112014-03-1-CG000)의 지원을 받아 수행하였음.

인 용 문 헌

Bae, S.Y. and E.S. Koh. 2011. Lead and zinc sorption on biochar of cabbage using hydrothermal carbonization. J. Kor. Soc. Environ. Analys. 14:228-233.
 Choi, I.W. 2004. Biosorption of heavy metals and development of biosorbent by using seaweeds. Master Science Thesis, Suncheon National University, Korea.
 Choi, I.W., S.U. Kim, D.C. Seo, B.H. Kang, B.K. Sohn, Y.S.

- Rim, J.S. Heo, and J.S. Cho. 2005. Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria species*, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*, Korean J. Environ. Agric. 24:370-378.
- Freundlich, H.M.F. 1906. Over the adsorption in solution. J. Phys. Chem. 57:385-470.
- Gilbert, M.M. 1996. Introduction to Environmental Engineering and Science. Prentice-Hall, New Jersey, USA.
- Jiang, T.Y., J. Jiang, R.K. Xu, and Z. Li. 2012. Adsorption of Pb(II) on variable charge soils amended with rice-straw derived biochar. Chemosphere 89:249-256.
- KaduKová, J. and T. Komorová. 2002. Bopakumulácia a biocoppcia striebra riasou Chlorella kessleriz modelových roztokov [Silcer bioaccumulation and biosorption by alga chlorella kessleri from model solutions]. Acta Metall Slovaca . 8(2):117-123.
- Kim, D.H. and S.B. Yim. 2012. Removal characteristics of heavy metals in acid wastewater by ceramics using natural zeolite and converter slag. J. KSEE. 34(4):239-246.
- Kim, S.U., I.W. Choi, D.C. Seo, M.H. Han, B.H. Kang, J.S. Heo, B.H. Sohn, and J.S. Cho. 2005. Biosorption of heavy metal in aqueous solution by heavy metal tolerant microorganism isolated from heavy metal contaminated soil. Korean J. Environ. Agric. 24:379-385.
- olodynska, D., R.Wnetrzak, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes, W. Kwapinski., and Z. Hubicki. 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. Chem. Eng. J. 197:295-305.
- Langmuir, I. 1918. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. J. Ame. Chem. Soc. 40:1361-1403.
- Lee, D.B., K.B. Lee, S.B. Lee, S.S. Han, and T. Henmi. 1998. Sorption of heavy metals from the wastewater by the artificial zeolite. Korean J. Soil Sci. Fert. 31:61-66.
- Lehmann, J. and S. Joseph. 2009. Biochar for environmental management: science and technology, Earth-scan, USA.
- Lu, H., W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu. 2012. Relative distribution of Pb²⁺ sorption mechanisms by sludge-derived biochar. Water research 46:854-862.
- Na, C.K., M.Y. Han, and H.J. Park. 2011. Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents[I], Kor. Soc. Environ. Eng. 33(8):606-616.
- NIAST. 1996. The official test methods for the fertilizer quality and sampling guideline, National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA, Suwon, Korea.
- NIAST. 2000. Methods of soil and plant analysis. National Institute of Agricultural Science and Technology, RDA.
- Regmi, P., J.L.G. Moscoso, S. Kumar, X. Cao, J. Mao, and G. Schafran. 2012. Removal of copper and cadmium from aqueous solution using switchgrass biochar produced via hydrothermal carbonization process. J. Environ. Manage. 109:61-69.
- Ruthven, D.W. 1984. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons. U.S.A.
- Say, R., A. Denizli, and M.Y. Arica. 2001. Biosorption of cadmium(II), lead(II), and copper(II) with the filamentous fungus Phanerochaete chrysosporium. Bioresour. Technol. 76:67-70.
- Weber, J., and C.T. Miller. 1989. Organic chemical movement over and through soil. p. 305-334. In B.L., Sawhney, and K. Brown. (ed.) Reactions and movement of organic chemical, Soil Sci., Am. Madison., WI.
- Yang, R.T. 1987. Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths.