

대나무 활성화탄의 산 개질이 납과 구리 이온의 흡착에 미치는 영향

이명은, 정재우*†

경남과학기술대학교 도시시스템공학과
경남과학기술대학교 환경공학과*

Effects of Acid Modification on Pb(II) and Cu(II) Adsorption of Bamboo-based Activated Carbon

Myoung-Eun Lee, Jae-Woo Chung*†

Department of Urban System Engineering
Department of Environmental Engineering, GNTECH*

(Received: Nov. 26, 2015 / Revised: Dec. 12, 2015 / Accepted: Dec. 14, 2015)

ABSTRACT: Effects of acid (HNO₃ and HCl) modification on the adsorption properties of Pb(II) and Cu(II) onto bamboo-based activated carbon (BAC) were investigated through a series of batch experiments. The carbon content increased and oxygen content decreased with acid treatment. HNO₃ induced carboxylic acids and hydroxyl functional groups while HCl added no functional group onto BAC. The pseudo-second order model better described the kinetics of Pb(II) and Cu(II) adsorption onto experimented adsorbents, indicating that the rate-limiting step of the heavy metal sorption is chemical sorption involving valency forces through sharing or exchange of electrons between the adsorbate and the adsorbent. The equilibrium sorption data followed both Langmuir and Freundlich isotherm models. The adsorption capacities of BAC were affected by the surface functional groups added by acid modification. The adsorption capacities were enhanced up to 36.0% and 27.3% for Pb(II) and Cu(II), respectively by the HNO₃ modification, however, negligibly affected by HCl.

Keywords: Bamboo-based activated carbon(BAC), Acid modification, Heavy metals, Kinetics, Isotherm

초 록: 질산과 염산에 의한 대나무활성탄(bamboo-based activated carbon, BAC)의 개질이 Pb(II)와 Cu(II)의 흡착특성에 미치는 영향을 규명하기 위해 회분식 흡착실험을 수행하였다. 산 개질에 의해 BAC의 탄소함량은 감소하고 산소함량은 증가하며 pH는 감소하는 것으로 나타났다. 염산에 의한 개질은 BAC에 뚜렷한 표면 작용기를 첨가시키지 않았으나 질산에 의한 개질은 카르복실기와 OH 작용기를 첨가시키는 것으로 나타났다. BAC와 산으로 개질된 BAC의 중금속 이온 흡착속도는 2차 속도모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타나 흡착반응의 속도가 물리적 흡착보다는 흡착제와 금속이온들 사이의 전자들의 공유나 교환을 포함하는 화학적 흡착에 의해 결정되는 것으로 나타났다. 실험에 사용된 모든 흡착소재의 등온흡착특성은 Langmuir와 Freundlich 모델에 의해 적절하게 설명될 수 있으며 BAC의 염산에 의한 개질은 중금속 이온의 흡착용량에 큰 영향을 미치지 않으나 표면작용기를 첨가시킨 질산에 의한 개질은 Pb(II)와 Cu(II)의 흡착용량을 각각 36.0%와 27.3% 증가시키는 것으로 나타났다.

† Corresponding Author (e-mail: jwchung@gntech.ac.kr)

주제어: 대나무활성탄, 개질, 중금속, 동력학, 등온흡착

1. 서론

수계, 대기 및 토양을 포함한 오염된 환경으로부터 중금속 및 유해오염물질의 제거를 위해 가장 널리 활용되고 있는 흡착소재는 활성탄이다. 활성탄은 다공성 구조, 넓은 표면적과 표면 작용기의 존재로 인해 널리 활용되어온 대표적인 흡착제이지만 상업적으로 판매되는 활성탄은 가격이 다소 비싸다는 단점을 가지고 있다^{1),2)}. 이와 더불어 활성탄은 일정한 시간이 경과하면 흡착용량의 한계로 인해 더 이상 오염물질을 흡착할 수 없으며 재생과정이 필요하다.³⁾ 이러한 단점을 해결하기 위해 저비용 재료로부터 활성탄을 생산하거나 활성탄의 흡착용량을 증가시키는 방법이 시도되어 왔다^{3),4)}. 저비용 재료로서 무연탄, 왕겨, 야자열매껍질, 대나무 등의 재료를 이용하여 제조된 활성탄을 제조하는 연구가 활발하게 이루어져 왔다⁵⁾. 그 중 대나무는 목재에 비하여 생산속도가 높고 석탄계에 비해 매년 생산이 가능한 바이오매스 자원이며 국내에서도 생산량이 풍부하므로 활성탄 원료로서의 관심이 증가하고 있다^{2),5),6)}. 이와 더불어 활성탄의 표면을 개질하여 오염물질과의 결합력이 강한 작용기나 물질을 첨가시킴으로써 오염물질의 흡착용량을 증가시키기 위한 연구들도 강도높게 이루어져 왔다⁶⁾⁻⁹⁾. 활성탄 표면의 물리화학적 특성은 흡착성능에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 오염물질과의 친화성을 증가시키기 위해 활성탄을 개질시키는 방법으로 화학적이거나 열적인 방법이 널리 활용되고 있다²⁾.

본 연구는 저비용 재료인 대나무를 원료로 제조된 활성탄의 중금속 흡착특성과 그에 미치는 표면 개질의 영향을 관찰하기 위해 수행되었다. 이를 위해 대나무 활성탄(bamboo-based activated carbon, BAC)을 대상으로 질산과 염산에 의한 산 개질이 원소조성, pH, 표면형상, 작용기 등의 물리화학적 특성과 Pb(II) 및 Cu(II) 흡착특성에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 흡착소재 및 물성분석

본 연구에서는 흡착소재로 B업체에서 제공받은 표면적이 대략 1300 m²/g인 BAC를 270~100 mesh의 크기로 분쇄하여 미세분말과 이물질을 제거하기 위해 충분히 세척하여 105°C에서 4시간 이상 건조시켜 사용하였다. BAC의 표면을 개질하기 위해 60% 질산(HNO₃)과 36% 염산(HCl)을 각각 이용하여 50°C에서 6시간동안 혼합시킨 후에 증류수로 충분히 세척하여 105°C에서 2 시간동안 건조시켰다. 여기서는 질산 및 염산으로 개질된 BAC를 각각 HNO₃/BAC와 HCl/BAC로 표기하였으며 비교실험을 위해 증류수로 세척한 BAC를 DW/BAC로 표기하였다.

실험에 사용된 흡착소재의 기본적인 물성을 관찰하기 위해 원소조성, pH, 표면형상 및 작용기를 분석하였다. 원소조성을 분석하기 위해 원소분석기(vario MACRO cube, Germany)를 사용하였다. 흡착소재의 pH를 측정하기 위해 1g의 흡착제를 5 mL의 증류수에 넣어 1시간동안 추출한 후에 용액의 pH를 측정하였다. 흡착제의 표면 형상과 작용기를 관찰하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-6701F, JEOL)과 FTIR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Bruker, IFC 28CS)를 각각 사용하였다.

2.2 흡착실험

개질된 흡착소재의 Pb(II)와 Cu(II) 흡착특성을 비교하기 위해 회분식 흡착실험을 수행하였다. 중금속 용액을 제조하기 위해 Pb(NO₃)₂와 Cu(NO₃)₂를 사용하였으며 흡착소재로 인한 pH 변화가 중금속 흡착에 미치는 효과를 차단하기 위해 0.07M sodium acetate와 0.03M acetic acid를 이용하여 pH 5의 완충용액을 제조하여 실험에 사용하였다.

중금속 흡착의 동역학적 특성을 규명하기 위해

각각 초기농도 50 mg/L의 Pb(II)와 Cu(II) 용액에 10 g/L의 흡착소재를 투입하여 30°C로 유지되는 회전식 진탕기(KSI-200FL, KOENCON, Korea)에 넣어 200 rpm으로 교반되는 조건에서 흡착실험을 진행하면서 일정한 시간간격으로 분석용 시료를 채취하였다. 중금속 성분 흡착의 속도론적 특성을 규명하기 위해 Lagergren에 의해 제안된 1차 속도(pseudo-first-order) 모델과 2차 속도(pseudo-second-order) 모델을 사용하였다¹⁰⁾.

흡착소재의 등온흡착특성을 규명하기 위해 20~600 mg/L의 중금속 이온용액에 흡착제를 투입하여 48시간동안 흡착시켜 평형이 이루어진 후에 용액의 중금속 농도를 분석하였으며 얻어진 결과를 Langmuir 모델 및 Freundlich 모델을 활용하여 분석하였다^{11),12)}.

중금속 성분의 농도를 분석하기 위해 약 2 cm³의 시료를 채취하였으며 0.2 μm 필터(ADVANTEC, Japan)를 사용하여 여과시킨 후에 1% 질산용액으로 희석하여 분석용 시료로 이용하였다. 중금속 성분의 농도를 분석하기 위해 ICP-OES(Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, Optima 8300DV, Perkin Elmer, USA)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착소재의 물성비교

실험에 사용된 흡착소재의 원소분석 및 pH 측정 결과를 [Table 1]에 나타내었다. 증류수로 처리한 BAC(DW/BAC)는 탄소 82.38%, 산소 14.76%, 수소 1.59%, 황 0.68%, 질소 0.60%의 원소조성을 가지는 것으로 나타났다. BAC의 산처리에 의해서 얻

어진 HNO₃/BAC와 HCl/BAC는 산 개질로 인한 탄소의 산화에 의해서 탄소함량이 다소 감소하고 산소함량이 증가하는 것으로 나타났다. 특히 HNO₃/BAC의 경우에는 DW/BAC에 비해 탄소함량이 5.67% 감소하였으며 산소함량이 5.47% 증가하는 것으로 나타났다. 흡착소재의 pH는 DW/BAC가 7.36의 중성을 나타내었으며 산 개질에 의해 pH가 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 산으로 개질된 BAC의 표면에 산성 작용기가 증가하여 중금속 흡착특성에 영향을 미칠 수 있음을 보여준다.

FE-SEM에 의해 흡착소재의 표면형상을 관찰한 결과를 [Fig. 1]에 나타내었다. HNO₃/BAC의 경우에는 DW/BAC와 큰 차이를 보이지 않았으나 HCl/BAC는 표면이 부서지는 현상이 관찰되었다.

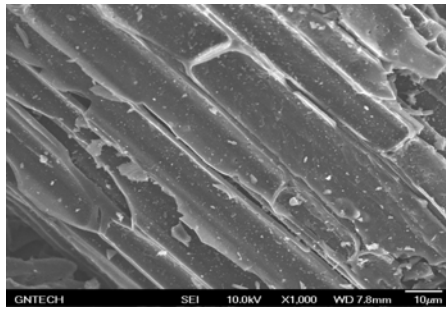
[Fig. 2]는 FTIR을 사용하여 흡착소재의 작용기 분석을 수행한 결과를 나타내고 있다. BAC의 경우, 1568 cm⁻¹의 작은 밴드가 관찰되는 것으로 나타났다. 이 밴드는 대나무의 탄화 및 활성화 과정에서 셀룰로오스가 열적으로 파괴되고 방향족 중심부들이 노출되어 나타나게 된다¹⁴⁾. HCl/BAC의 경우, DW/BAC와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. HNO₃/BAC의 경우에는 1055 cm⁻¹와 3400 cm⁻¹의 밴드들이 관찰되었다. 1055 cm⁻¹의 밴드는 카르복실산들의 C-OH 진동을 나타내며 3400 cm⁻¹의 밴드는 OH 작용기들을 나타낸다¹³⁾.

3.2 흡착소재의 중금속 흡착특성

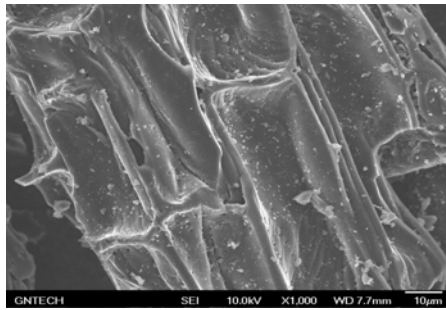
흡착소재의 투입량이 10 g/L이고 Pb(II)와 Cu(II)의 초기농도가 약 50 mg/L인 조건에서 흡착시간이 진행됨에 따라 용액의 중금속 농도를 측정하는 결과를 [Fig. 3]에 나타내었다. 대부분의 중금속 흡착연구들에서 나타난 바와 같이 흡착소재로의 중금속 성분의 흡착은 빠르게 이루어지는 초기 단계와

Table 1. Elemental Composition and pH of Activated Carbons Tested in This Experiment

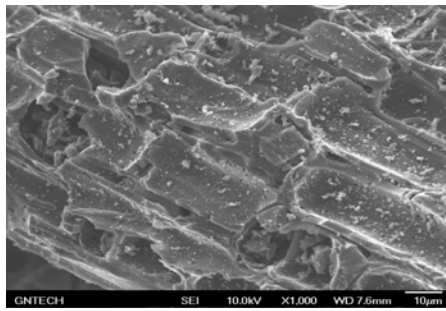
Adsorbent	Elemental composition					pH
	C	N	H	S	O	
DW/BAC	82.38	0.60	1.59	0.68	14.76	7.36
HNO ₃ /BAC	76.71	0.95	1.82	0.30	20.23	5.87
HCl/BAC	78.86	0.53	1.60	1.48	17.54	6.26



(a) DW/BAC



(b) HNO₃/BAC



(c) HCl/BAC

Fig. 1. SEM images of bamboo-based activated carbon (BAC) and modified BACs.

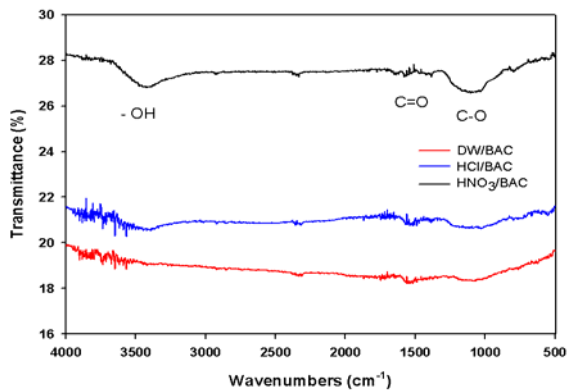
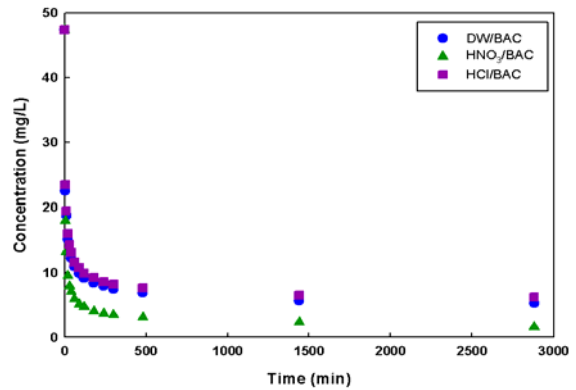
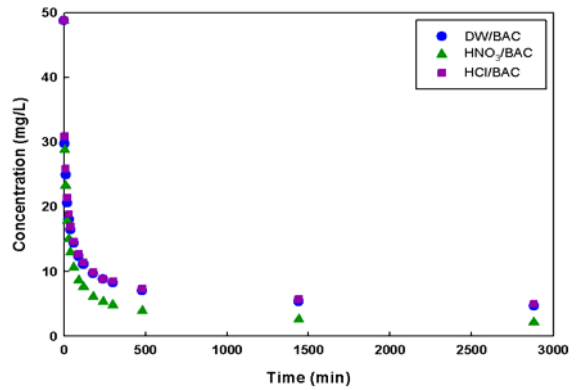


Fig. 2. FTIR spectra of bamboo-based activated carbon (BAC) and modified BACs.



(a)



(b)

Fig. 3. Adsorption kinetics of Pb(II) and Cu(II) onto bamboo-based activated carbon (BAC) and modified BACs.

느리게 진행되는 두 번째 단계로 이루어져 있는 것으로 관찰되었다. 48시간의 시간이 경과한 후의 흡착소재별 Pb(II)와 Cu(II)의 평형흡착량은 HNO₃/BAC가 각각 4.724 mg/g과 4.669 mg/g으로 가장 높았으며 DW/BAC(4.355 mg/g, 4.412 mg/g), HCl/BAC(4.122 mg/g, 4.380 mg/g)의 순이었다.

[Table 2]는 흡착소재에 따른 중금속 흡착특성을 1차 속도 모델과 2차 속도 모델을 적용하여 얻어진 결과를 나타내고 있다. 1차 속도 모델을 적용할 때, 결정계수(R²) 값이 Pb(II)의 경우 0.592~0.812, Cu(II)의 경우 0.754~0.790의 범위를 가지며 2차 속도 모델을 적용할 때는 결정계수의 값이 0.999~1.000의 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 평형 흡착량의 실험값과 모델 적용시의 이론값 사이의 차이를 나타내는 오차율은 1차 속도 모델을 적용할

Table 2. First-order and Second-order Kinetic Parameters for Pb(II) and Cu(II) Adsorption onto Bamboo-based Activated Carbon (BAC) and Modified BACs

Heavy metal	Adsorbent	$q_e(\text{exp.})$ (mg/g)	First-order rate constants			Second-order rate constants		
			k_1 (1/min)	$q_e(\text{theor.})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_e(\text{theor.})$ (mg/g)	R^2
Pb	DW/BAC	4.355	0.0023	1.360	0.810	0.0216	4.363	1.000
	HNO ₃ /BAC	4.724	0.0016	1.797	0.592	0.0262	4.721	0.999
	HCl/BAC	4.122	0.0025	1.398	0.812	0.0230	4.131	1.000
Cu	DW/BAC	4.412	0.0023	1.155	0.790	0.0123	4.425	0.999
	HNO ₃ /BAC	4.669	0.0025	1.057	0.754	0.0149	4.684	1.000
	HCl/BAC	4.380	0.0023	1.157	0.764	0.0123	4.396	0.999

때 62.0~77.4%의 범위를 가지며 2차 속도 모델을 적용할 때 0.06~0.37%의 범위를 가지는 것으로 나타났다. 즉 실험에서 사용된 모든 흡착소재로의 Pb(II)과 Cu(II)의 흡착특성은 1차 속도 모델보다 2차 속도 모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타났으며 이는 흡착반응의 속도가 물리적 흡착보다는 흡착제와 금속이온들 사이의 전자들의 공유나 교환을 포함하는 화학적 흡착에 의해 결정됨을 나타낸다^{14),15)}. 따라서 흡착소재의 작용기는 중금속 이온의 흡착특성에 중요한 역할을 할 수 있다. 2차 속도상수(k_2)의 값은 Pb(II)의 흡착에 대해 HNO₃/BAC가 0.0262, HCl/BAC가 0.0230, DW/BAC가 0.0216으로 나타났으며 Cu(II)의 흡착에 대해 HNO₃/BAC가 0.0262, HCl/BAC가 0.0230, DW/BAC가 0.0216으로 나타나 중금속 이온과의 흡착속도는 DW/BAC, HCl/BAC, HNO₃/BAC의 순으로 나타났다.

흡착소재의 등온흡착특성을 규명하기 위해 중금

속의 농도변화에 따른 단위 흡착량을 관찰한 결과를 [Fig. 4]에 나타내었다. 흡착량은 중금속 이온의 농도가 증가함에 따라 증가하지만 일정한 농도 이상에서는 흡착제의 흡착지점이 포화되는 경향을 보이는 것으로 나타났다. [Table 3]은 Langmuir와 Freundlich 모델을 적용하여 얻어진 특성값들을 흡착소재별로 구분하여 나타낸 결과이다. 실험에 사용된 흡착소재의 흡착특성에 Langmuir 모델을 적용할 때는 Pb(II)의 경우에 0.948~0.974, Cu(II)의 경우에 0.976~0.991의 결정계수 값을 가지며 Freundlich 모델을 적용할 때는 Pb(II)의 경우에 0.992~0.996, Cu(II)의 경우에 0.984~0.994의 결정계수 값을 가지는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 두 개의 등온흡착 모델 모두가 실험된 흡착소재로의 중금속 이온성분의 흡착현상을 적절하게 설명할 수 있음을 보여준다. Langmuir 모델을 적용하여 얻어진 Pb(II)의 최대흡착량은 HNO₃/BAC가 42.91 mg/g로 가장 높았고 DW/BAC(31.54 mg/g),

Table 3. Langmuir and Freundlich isotherm parameters for the adsorption of Pb(II) and Cu(II) onto bamboo-based activated carbon (BAC) and modified BACs

Heavy metal	Adsorbent	Langmuir isotherm parameters			Freundlich isotherm parameters		
		Q^0	b	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Pb	DW/BAC	31.54	0.028	0.948	3.103	0.396	0.994
	HNO ₃ /BAC	42.91	0.042	0.974	5.523	0.372	0.992
	HCl/BAC	29.94	0.025	0.958	2.690	0.406	0.996
Cu	DW/BAC	14.70	0.052	0.991	3.221	0.256	0.987
	HNO ₃ /BAC	18.72	0.097	0.984	5.050	0.235	0.984
	HCl/BAC	15.89	0.036	0.976	3.112	0.266	0.994

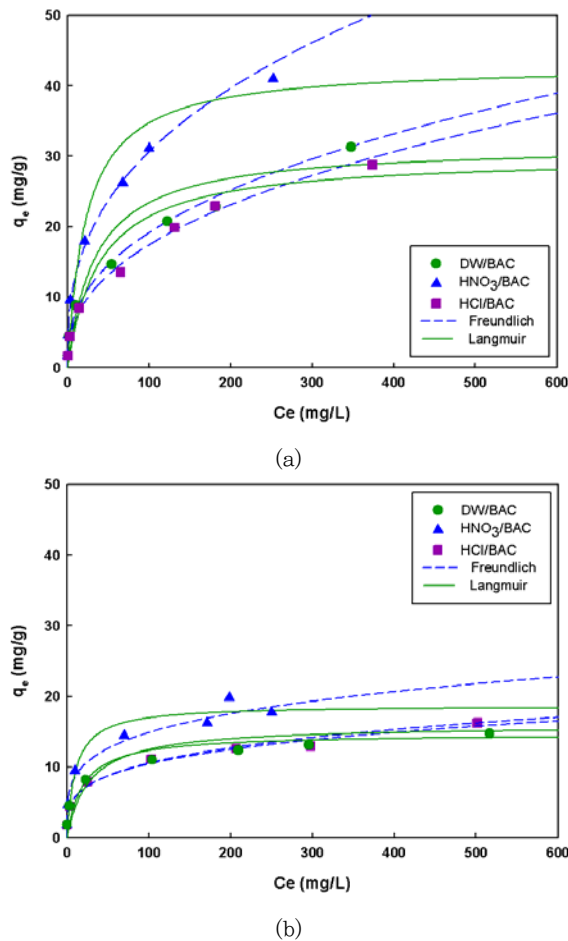


Fig. 4. Adsorption isotherms of Pb(II) and Cu(II) onto bamboo-based activated carbon (BAC) and modified BACs.

HCl/BAC(29.94 mg/g)의 순이었으며 Cu(II)의 최대흡착량은 HNO₃/BAC(18.72 mg/g), HCl/BAC(15.89 mg/g), DW/BAC(14.70 mg/g)의 순이었다. 흡착소재로 Pb(II)와 Cu(II) 흡착의 친화성을 나타내는 b 의 값은 HNO₃/BAC(0.042, 0.097), DW/BAC(0.028, 0.052), HCl/BAC(0.025, 0.036)의 순이었다. Freundlich 상수인 K_F 와 $1/n$ 은 각각 흡착제의 흡착능과 흡착강도에 대한 척도로서 K_F 값이 클수록 흡착능이 좋으며 $1/n$ 의 값이 낮을수록 흡착강도가 높음을 의미한다. Pb(II)와 Cu(II)의 K_F 값은 HNO₃/BAC를 사용할 때 5.523과 5.050이었으며 DW/BAC는 3.103과 3.221, HCl/BAC는 2.690과 3.112이었다. 흡착소재의 중금속 이온 흡착에 대한 $1/n$ 값은 Pb(II)에 대해 0.372~0.406의 값을 가지

며 Cu(II)에 대해 0.235~0.266의 값을 가져 수월한 흡착이 일어나는 것으로 나타났다^{16,17}. Goel 등은 코코넛 껍질로부터 제조된 활성탄 및 황화물로 개질된 활성탄에 의한 Pb(II) 흡착특성을 관찰하였으며 각각 21.88 mg/g과 29.44 mg/g의 최대흡착량을 가지는 것으로 보고하였다¹⁸. Imamoglu와 Tekir에 의해 개암껍질로 제조한 활성탄에 의한 Cu(II) 흡착실험에서 얻어진 최대흡착량은 5.7 mg/g이었다¹⁹. Lee 등에 의해 수행된 실험에서 상업용 활성탄(Norit GAC 1240)의 Pb(II)과 Cu(II)의 최대흡착량은 각각 27.17 mg/g과 6.09 mg/g이었으며 망간으로 표면을 개질시켜 59.52 mg/g과 37.04 mg/g으로 증가시킬 수 있는 것으로 나타났다⁸. 본 연구에서 얻어진 BAC와 HNO₃/BAC의 중금속 이온 흡착량을 고려할 때, 대나무활성탄이 매우 경쟁력있는 중금속 흡착소재임을 보여준다.

요약하면, Pb(II)와 Cu(II)의 흡착속도는 질산 및 염산에 의한 BAC의 개질에 의해 큰 영향을 받지 않으나 흡착용량은 개질된 산의 종류에 따라 영향을 받는 것으로 나타났다. HNO₃/BAC는 DW/BAC에 비해 높은 중금속 이온 흡착량을 보여주는 것으로 나타났으나 HCl/BAC는 DW/BAC에 비해 뚜렷한 흡착량의 증가를 보여주지 않는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 산의 종류에 따른 BAC 표면의 작용기의 차이로 얻어진 것으로 판단된다(Fig. 2). 즉, DW/BAC에 비해 뚜렷한 작용기를 가지지 않는 HCl/BAC는 중금속 이온의 흡착특성에 큰 영향을 미치지 않으나 카르복실기와 OH 작용기를 가지는 것으로 나타난 HNO₃/HCl은 작용기 첨가의 영향으로 Pb(II)와 Cu(II) 흡착용량을 각각 36.0%와 27.3% 증가시키는 것으로 나타났다.

4. 결론

BAC의 산 개질에 의해 탄소함량은 감소하고 산소함량은 증가하며 pH가 감소하는 것으로 나타났다. BAC의 표면형상은 질산 개질에 의해서는 큰 영향을 받지 않았으나 염산 개질에 의해서는 부서지는 것으로 나타났다. HCl/BAC는 DW/BAC에 비해 뚜렷한 작용기를 가지지 않았으나 HNO₃/HCl은 카

르복실기와 OH 작용기가 첨가되는 것으로 나타났다. BAC와 산으로 개질된 BAC의 Pb(II)와 Cu(II) 흡착 속도는 2차 속도 모델에 의해 적절하게 설명될 수 있는 것으로 나타났다. 이는 흡착반응의 속도가 물리적 흡착보다는 흡착제와 금속이온들 사이의 전자들의 공유나 교환을 포함하는 화학적 흡착에 의해 결정되며 흡착소재 표면의 작용기가 흡착에 중요한 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 카르복실기와 OH 작용기를 가지는 것으로 나타난 HNO₃/HCl의 Pb(II)와 Cu(II) 최대 흡착용량은 42.91 mg/g과 18.72 mg/g으로 나타나 DW/BAC의 흡착량을 36.0%와 27.3% 증가시켰다. 또한, 뚜렷한 작용기를 가지지 않는 HCl/BAC는 흡착용량에 큰 변화가 없는 것으로 나타나 산 개질에 의한 표면 작용기의 첨가가 BAC의 중금속 이온 흡착용량에 중요한 영향을 미치는 것으로 나타났다.

References

1. Lee, M., Lee, C. and Chung, J., "Adsorption characteristics of Pb(II) by manganese oxide coated activated carbon in fixed bed column study", *Journal of the Korean Geo-Environmental Society*, 15(8), pp. 39~44. (2014).
2. Liu, Q.-S., Zheng, T., Li, N., Wang, P. and Abulikemu G., "Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue", *Applied Surface Science*, 256(10), pp. 3309~3315. (2010).
3. Lee, S. J., Lee, M. and Chung, J.-W., "Comparison of heavy metal adsorption by manganese oxide-coated activated carbon according to manufacture method", *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 36(1), pp. 7~12. (2014).
4. Ioannidou, O. and Zabaniotou, A., "Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), pp. 1966~2005. (2007).
5. Bak, Y.-C., Cho, K.-J. and Choi, J.-H., "Production and CO₂ adsorption characteristics of activated carbon from bamboo by CO₂ activation method", *Korean Chemical Engineering Research*, 43(1), pp. 146~152. (2005).
6. Mui, E. L. K., Cheung, W. H., Valix M. and McKay G., "Activated carbon from bamboo scaffolding using acid activation", *Separation and Purification Technology*, Vol. 74, No. 2, pp. 213~218. (2010).
7. Ghaedi, M., Ansari, A., Habibi, M. H. and Asghari, A. R., "Removal of malachite green from aqueous solution by zinc oxide nanoparticle loaded on activated carbon: Kinetics and isotherm study", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(1), pp. 17~28. (2014).
8. Lee, M.-E., Park, J. H., Chung, J. W., Lee C.-Y. and Kang S., "Removal of Pb and Cu ions from aqueous solution by Mn₃O₄-coated activated carbon", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, pp. 470~475. (2015).
9. Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Alvarez, P. M., Alvim-Ferraz, M. C. M. and Dias, J. M., "Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. An overview", *Journal of Hazardous Materials*, 187(1~3), pp. 1~23. (2011).
10. Ho, Y. S., "Review of second-order models for adsorption systems", *Journal of Hazardous Materials*, B136, pp. 681~689. (2006).
11. Liu, Z. and Zhang, F. S., "Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass", *Journal of Hazardous Materials*, 167(1~3), pp. 933~939. (2009).
12. Pellerá, F.-M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J.-Y. and Gidarakos, E., "Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by-products", *Journal of Environmental Management*, 96(1), pp. 35~42. (2012).
13. Chen, B., Zhou, D. and Zhu, L., "Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochars of pine needles

- with different pyrolytic temperature”, *Environmental Science and Technology*, 42(14), pp. 5137~5143. (2008).
14. Aksu, Z., “Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead(II) ions onto *Chlorella vulgaris*”, *Process Biochemistry*, 38(1), pp. 89~99. (2002).
15. Ho, Y. S. and McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochemistry*, 34(5), pp. 451~465. (1999).
16. Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S. and Cho J. S., “Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria* species, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *Undaria pinnatifida*”, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24(4), pp. 370~378. (2005).
17. Weber, J. and Miller, C. T., Organic chemical movement over and through soil, In Sawhney, B. L. and Brown, K.(ed)., *Reactions and movement of organic chemical*, Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, pp. 305~334. (1989).
18. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C. and Garg V. K., “Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies”, *Journal of Hazardous Materials*, 125(1~3), pp. 211~220. (2005).
19. Imamoglu, M. and Tekir, O., “Removal of copper(II) and lead(II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks”, *Desalination*, 228(1~3), pp. 108~113. (2008).