**Appl. Chem. Eng.,** Vol. 28, No. 5, October 2017, 529-533
https://doi.org/10.14478/ace.2017.1061

Article

# 백합나무 유래 biochar를 이용한 수중에서 니켈 이온의 처리

**최석순† · 최정훈 · 김승수***

세명대학교 바이오환경공학과, *강원대학교 삼척캠퍼스 화학공학과
(2017년 7월 3일 접수, 2017년 7월 9일 심사, 2017년 7월 10일 채택)

# Treatment of Nickel Ions in Water Phase Using Biochar Prepared from *Liriodendron tulipifera* L.

**Suk Soon Choi†, Jung Hoon Choi, and Seung-Soo Kim***

*Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 27136, Korea*
**Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Samcheok 25913, Korea*
*(Received July 3, 2017; Revised July 9, 2017; Accepted July 10, 2017)*

초 록

본 연구에서는 백합나무 biochar에 수증기를 사용하여 활성화 공정이 첨가된 새로운 형태의 생물흡착제를 제조하였다. 이 생물흡착제를 이용하여, 수중에서 니켈 이온의 제거 특성을 고찰하였다. 5와 10 mg/L 니켈 이온을 제거하기 위하여 흡착 평형 실험이 이루어졌을 때, 니켈 이온의 흡착량은 각각 4.2 mg/g과 5.4 mg/g을 나타내었다. 또한 두 가지 니켈 농도(5, 10 mg/L)의 제거 효율을 증가시키기 위한 최적의 초기 pH가 6임을 알 수 있었다. 그리고 수중에 함유된 10 mg/L 니켈이온 제거능력을 향상시키기 위하여 생물흡착제에 구연산을 이용한 화학적 처리가 이루어졌다. 또한, 4 M 구연산으로 개질된 흡착제를 사용하여 2 h 반응시켰을 때, 10 mg/L 니켈 이온은 100% 제거 효율을 나타내었다. 그리고 니켈 이온 회수를 위한 탈착 실험한 결과, 0.1 M Nitrilotriacetic acid (NTA)가 최적의 탈착제로 선정하였다. 따라서 이러한 실험 결과들은 경제적이고 친환경적인 기술로서 니켈 처리 공정 개발에 활용될 수 있을 것이다.

**Abstract**

In this work, a new type of biosorbent was prepared from the biochar of *Liriodendron tulipifera* L. by adding an activation process using water vapor. By using the biosorbent, the removal characteristics of nikel ions in the water phase were investigated. When the equilibrium experiments to remove both 5 and 10 mg/L of nikel ions were performed, the adsorption amount of nickel ions was 4.2 and 5.4 mg/g, respectively. Also, the optimal initial pH was 6 to increase the removal efficiency with respect to two different nickel concentrations of 5 and 10 mg/L. To enhance the removal efficiency of 10 mg/L of nikel ions, a chemical treatment using critic acid was applied for the biosorbent. In addition, 100% removal efficiency was observed for 10 mg/L of nikel ions when the experiment was conducted for 2 h using the modified biosorbent treated by 4 M of critic acid. The results of desorption experiment to recover nikel ions indicated that 0.1 M of nitrilotriacetic acid (NTA) was selected as the optimal desorption agent. Consequently, these experimental results could be employed as an economical and environmentally friendly technology for the development of nickel removal processes.

***Keywords**: Liriodendron tulipifera L., biochar, nickel ion*

## 1. 서 론

물과 폐수에서 허용치 이상 중금속 이온들의 존재는 환경과 공중보건에 심각한 위험을 준다고 알려졌으며, 특히 독성의 관점으로부터 먹이 사슬에서 점진적인 축적과 생태계에 지속성으로 인하여 중금속이 함유된 폐수는 수역에 배출되기 전에 적절한 처리가 요구되고 있다[1]. 또한, 유해중금속이 생체 내로 흡수되면 생체에서 물질과 결합하여 잘 분해되지 않는 유기복합체를 형성하기 때문에 몸 밖으로 빨리 배출되지 않고 간장, 신장 또는 뼈에 축적되는 성질이 강하다고 밝혀졌다[2].

수중으로부터 중금속을 제거하는 방법들에는 이온교환, 용매추출, 역삼투압, 침전, 흡착 등이 알려졌으나[3-7], 이러한 방법들은 고가 설치비가 요구되며[8], 높은 에너지 소비와 처리공정에서 복잡한 과정이 포함된다고 보고되었다[1,9]. 따라서 이러한 문제점들을 극복하는 새로운 중금속 제거 방법의 개발이 요구되고 있다.

다양한 중금속들 중에서 니켈은 수용액에서 Ni(II)로 존재하며 심각한 신경독성과 발암성 영향들로 인하여 생물체에 위험을 준다고 보고되었다[10]. 또한, 니켈(II)은 폐, 코, 뼈의 암이 원인이 된다고 알려졌다[11-13]. 그리고, 고농도의 니켈을 배출하는 오염원은 스테인리스

† Corresponding Author: Semyung University,
Department of Biological and Environmental Engineering, Jecheon 27136, Korea
Tel: +82-43-649-1337 e-mail: sschoi@semyung.ac.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2017 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

강, 전기도금, 귀금속, 주화, 촉매제와 배터리에 관련된 산업으로 알려졌다[10].

최근 수용액에서 오염물질을 제거하기 위하여 biochar 적용에 대한 많은 관심이 이루지고 있다. Biochar는 원료의 폭넓은 이용성과 저렴한 비용 및 물리적/화학적 표면 특성을 고려할 때 물에 함유된 오염물질 제거에 큰 잠재력을 나타낸다고 보고되었다[14]. 특히, biochar는 활성탄과 비교하여 낮은 에너지 설비에 의하여 경제적이라고 밝혀졌으며[15,16], 이러한 biochar 생산 원료들은 농업에서 biomass와 고형폐기물로부터 얻을 수 있기에 풍부하고 저비용의 장점들을 가지고 있다고 알려졌다[17-20]. 그리고 기존의 biochar를 활용한 연구들은 옥수수 짚, 쌀 껍질 등의 농업부산물을 이용하여 구리, 아연, 알루미늄, 납의 흡착에 관한 연구가 발표되었지만[19,21,22], 백합나무를 사용하여 수중에 존재하는 니켈 이온 제거에 관한 연구는 아직까지 이루어지 않았다.

본 연구에서는 기존의 목질계 바이오매스로에서 탄화 공정으로만 제조된 biochar 달리, 백합나무 유래 biochar에 수증기를 사용하여 활성화 공정이 추가적으로 수행된 새로운 형태의 생물흡착제를 제조하였다. 이 생물 흡착제를 사용하여 수중에 함유된 니켈 이온을 효과적으로 처리하는 기술을 개발하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 재료 및 실험방법

본 연구에서는 목질계 바이오매스로서 강원지역에서 생산되는 백합나무를 이용하였다. 이 백합나무를 600 ℃ 온도에서 2 h 동안 200 mL/min의 질소 공급에 의한 탄화 공정으로부터 biochar를 제조하였다. 이 탄화 공정에서 얻어진 백합나무 유래 biochar를 800 ℃까지 온도를 상승시키고 2 h 동안 등온을 유지하였으며, 이때 300 mL/min의 속도로 질소를 공급하였다. 또한 800 ℃에서 제조된 biochar를 사용하여 2.2 mL (g-char・hr) 속도로 증류수를 공급하여 수증기를 이용한 biochar 활성화 공정이 이루어졌다. 또한 활성화 공정에서 얻어진 biochar는 200 mL/min의 속도로 질소를 공급하여 냉각 공정 완료 후 새로운 형태의 biochar를 제조하였다. 또한, 여기서 생산된 biochar 흡착제는 체진동기(Analysette 3, Fritsch Co., Germany)를 이용하여 20 min 동안 45-63 μm 입자 크기로 분리하였다. 이때 분리된 흡착제는 건조기(J-DSA1, Jisico Co., Korea)를 사용하여 45 ℃에서 24 h 동안 건조시켜 수분을 제거한 후 실험에 사용하였다.

시료인 니켈 수용액을 제조하기 위하여 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei Chemical Co., Japan)를 사용하였으며, 니켈 수용액은 농도별로 희석 제조하여 실험에 사용하였다. 그리고 0.1 g/100 mL 생물흡착제를 250 mL 삼각플라스크에 첨가하고 25 ℃에서 130 rpm 교반 속도로 운전이 이루지는 shaking incubator (IS-971R, Jeiotech Co. Korea)를 이용하여 수중에 함유된 니켈 이온의 제거 실험을 수행하였다. 또한, 위의 실험과 동일한 방법에 의하여 분리 및 건조 공정이 이루어진 활성탄 (Handa Carbon Co. Korea)을 사용하여 백합나무 유래 biochar과 흡착능력에 관한 비교 실험을 수행하였다.

수중에 함유된 10 mg/L 니켈 이온의 제거효율을 향상시키고자 3종류의 산(인산, 포름산, 구연산)을 사용하여 shaking incubator에서 60 ℃, 6 h, 160 rpm 교반속도에 의한 생물흡착제의 개질반응을 수행하였다. 이때 개질된 흡착제는 필터를 사용하여 여과공정을 수행한 후 얻어진 시료는 105 ℃에서 24 h 동안 충분히 건조한 후 실험에 사용하였다. 또한, 탈착 실험은 4종류(수산화나트륨, 황산, nitrilotriacetic acid (NTA), 염산)를 사용하여 shaking incubator에서 30 ℃, 2 h, 160 rpm 교반속도에 의하여 탈착 반응이 이루어졌다. 이 탈착 반응에서 얻어진 시료를 분석에 사용하였다.

그리고, 백합나무 유래 biochar 흡착제를 사용하여 수중에 함유된 5, 10 mg/L 니켈 이온의 제거 효율은 아래와 같은 식(1)으로부터 계산하였다[11].

$$\text{Removal efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, $C_0$는 초기 니켈 이온 농도(mg/L), C는 흡착이 이루어진 일정한 시간 경과 후 수용액에 함유된 니켈 이온 농도(mg/L)이다.

또한, 이 실험에서 biochar에 흡착된 니켈 이온의 흡착양은 다음과 같은 식 (2)으로부터 계산하였다[10].

$$Q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (2)$$

여기서, $Q_t$는 시간 t에서 합나무 biochar 단위질량당 니켈 이온 흡착양(mg/g), $C_0$는 초기 니켈 이온 농도(mg/L), $C_t$는 흡착이 진행된 일정한 시간 경과 후 수용액에 잔존하는 니켈 이온 농도(mg/L), V는 실험에 이용된 수용액의 부피(L)이고 M은 biochar 질량(g)이다.

### 2.2. 분석방법

본 실험은 shaking incubator를 사용하였으며, 생물흡착 반응이 진행된 후 시료를 채취하였다. 그리고 흡착진행 후 일정한 흡착시간에 맞추어서 시료를 채취하였으며, 채취가 이루어진 시료는 원심분리기 (Micro-12 Hanil, Korea)를 이용하여 5000 rpm에서 15 min 동안 고액분리 공정을 수행하였다. 이 분리 공정에서 얻어진 상등액은 0.45 μm micro filter (MFS, Japan)를 사용하여 여과하였으며, 여과액은 시료분석에 사용하였다. 또한 232.2 nm 파장에서 atomic absorption spectrometer (AAS-6200, Shimadzu, Japan)를 사용하여 니켈 이온 농도 분석이 이루어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 바이오매스를 이용한 기존의 biochar와 차별화하여 백합나무 biochar에 수증기를 활용한 생물흡착제로 제조하였으며, 이를 사용하여 수중에 함유된 니켈 이온의 처리에 관한 실험적 고찰이 이루어졌다.

수중에서 비교적 저농도로 존재하는 5와 10 mg/L 니켈 이온의 흡착능력을 알아보고자 백합나무 biochar와 활성탄과 비교 분석하였다. Figure 1(a)에 나타낸 것과 같이, 백합나무 biochar는 반응 1 h에 도달하였을 때 흡착 평형이 이루어졌으며, 이때 4.2 mg/g의 니켈 이온 흡착량을 얻을 수 있었다. 그 결과 활성탄과 비교하여 니켈 이온의 흡착능력이 3.5배가 향상됨을 알 수 있었다. 또한 10 mg/L 니켈 이온을 처리하고자 백합나무 biochar를 이용하여 흡착시킨 결과, 반응 2 h에서 흡착 평형을 나타내었으며 활성탄과 비교하여 니켈 이온의 흡착능이 2.7배 향상된 5.4 mg/g의 매우 높은 니켈 이온 흡착량을 도출하였다. 위의 실험결과, 수중에 함유된 5와 10 mg/L 니켈 이온을 처리하기 위해서는 활성탄 보다는 백합나무 biochar가 높은 흡착량을 지닌 우수한 흡착제임을 알 수 있었다. 그리고 백합나무 biochar를 사용하여 5와 10 mg/L 니켈 이온을 6 h 동안 반응하여 처리가 이루어졌을 때, 각각

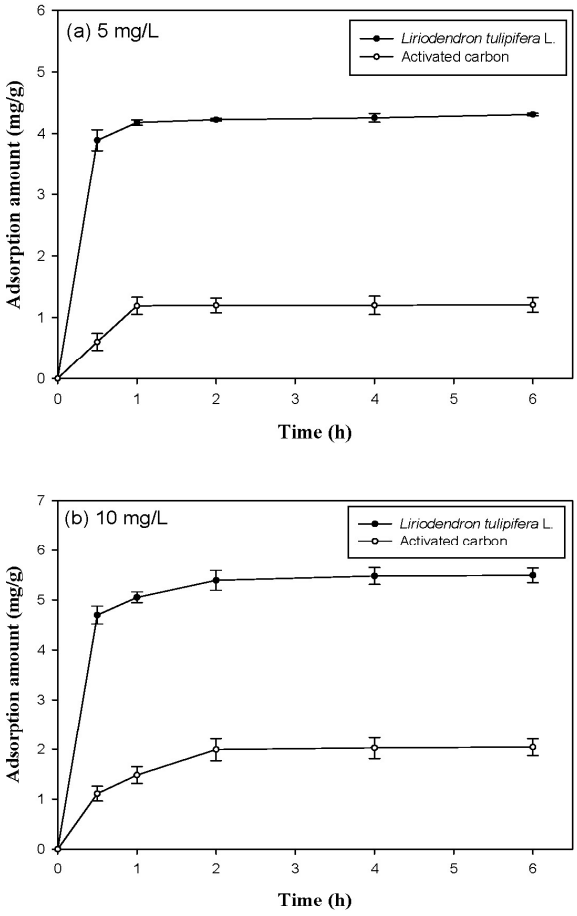


**Figure 1. Comparisons of nickel removal using biochar prepared from *Liriodendron tulipifera* L. and activated carbon.**

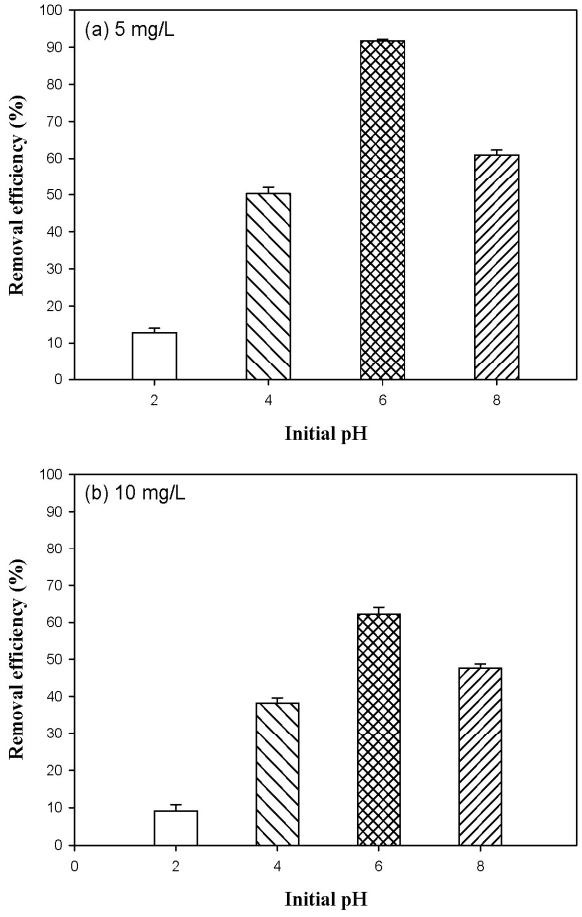


**Figure 2. Effect of initial pH on removal of 5 and 10 mg/L nickel ions.**

86, 55%의 제거 효율을 구할 수 있었다. 따라서, 5와 10 mg/L 니켈의 제거 효율을 증가시키기 위하여 니켈 이온 흡착에 미치는 영향 인자인 수용액의 pH 조절에 관한 실험을 수행하였다.

일반적으로 수용액의 pH는 흡착제의 표면 전하에 영향을 미치고, 수소 이온과 수산 이온은 흡착제에 강하게 흡착 현상을 나타낸다고 알려졌으며[23,24], 또한 수용액의 pH는 다른 이온들의 흡착에 영향을 준다고 밝혀졌다[24]. 이러한 영향 인자들을 고려하여, 본 실험에서는 수용액의 초기 pH 조절에 의한 니켈 이온의 제거 효율을 살려보았다. Figure 2(a)에서 보여진 것과 같이, 5 mg/L 니켈 이온을 초기 pH 2, 4, 6, 8로 조절하여 2 h 흡착반응이 이루어졌을 때, 니켈 이온의 제거 효율은 각각 12.8, 50.3, 91.7, 60.9%를 나타냈다. 따라서 초기 pH가 2.0의 강산성 영역에서는 매우 낮은 제거 효율을 도출하였으며, 초기 pH가 높아질수록 니켈 이온의 제거능력이 향상되었으며 초기 pH 6으로 조절하였을 경우, 가장 높은 제거 효율을 구할 수 있었으며, 4.63 mg/g 니켈 이온 흡착량을 구할 수 있었다. 이러한 실험 결과들은 니켈 이온과 흡착할 수 있는 흡착제 자리(site)는 한정되었는데 낮은 pH 영역에서는 $H^+$과 니켈 이온과 경쟁반응으로 니켈 이온의 제거 효율이 감소하였으며, 높은 pH 영역에서는 $H^+$ 이온 감소로 니켈 이온의 제거 효율이 증가하는 것으로 판단되었다. 그러나 초기 pH 8 이상의 알칼리성 영역에서는 니켈 이온 침전으로 인하여 실험을 수행하지 않았다. 그리고 10 mg/L 니켈 이온 흡착을 위하여 수용액 초기 pH를 2, 4, 6, 8로 조절하여 같은 반응조건에서 운전하였을 때 니켈 이온의 제거 효율은 각각 9.20, 38.2, 62.2, 47.6%의 제거 효율을 구할 수 있었으며, 초기 6으로 조절하였을 때, 6.20 mg/g의 최대 니켈 이온 흡착량을 도출하였다. 이러한 실험결과들은 5 mg/L 니켈 이온을 처리한 경우와 거의 유사한 경향을 나타내었다. 따라서, 수중에 함유된 5와 10 mg/L 니켈 이온의 제거 효율 향상을 위한 최적의 초기 pH가 6임을 알 수 있었다.

또한, 수용액의 초기 pH를 6으로 조절한 최적의 실험 조건에서 10 mg/L 니켈 이온의 제거 효율 향상을 위하여, 3종류 산(인산, 포름산, 구연산)을 사용하여 생물흡착제의 산 처리를 수행한 후 니켈 이온의 제거효율에 대하여 비교・분석하였다. Figure 3에 나타낸 것과 같이, 1 M 구연산으로 개질된 흡착제는 반응 초기 시간인 30 min 반응이 이루어졌을 때 가장 높은 니켈의 제거 효율을 보였으며, 반응 2 h에 도달하면서 흡착평형에 도달하면서 81%의 최대 제거 효율을 나타내었다. 그리고 포름산을 이용하여 개질된 흡착제를 사용하였을 경우, 반응 전체 시간에 높은 제거 효율을 보였으며 반응 2 h 경과 후 70%의 비교적 높은 제거능력을 나타내었다. 이러한 현상은 biochar 표면에 carboxylate와 같은 관능기가 정전기적 인력에 의한 중금속들과의 강한 상호작용을 나타낸다고 기존의 연구발표[14]와, 구연산에 존재하는 3개의 carboxylate과 포름산에 함유된 1개의 carboxylate가 니켈 이온의 흡착능 향상에 작용된 결과로 판단되었다. 그러나, 인산을 사용하여 개질된 흡착제는 전체 반응시간 동안에 산 처리가 이루어지지 않은 백합나무 biochar (control)와 보다 낮은 제거 효율을 나타냄으로

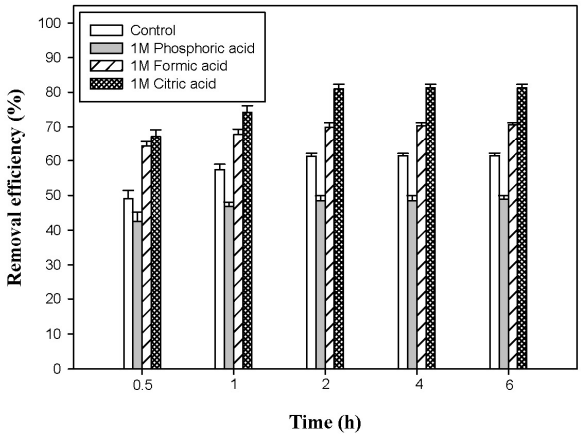


**Figure 3. Effect of acid treatment on removal of 10 mg/L nickel ions.**

써 니켈 이온의 제거에 효과적이지 못함을 알 수 있었다. 따라서, 본 실험으로부터 수중에 함유된 니켈의 흡착 기작은 biochar 표면에 있는 carboxylate 관능기와 니켈 이온의 정전기적 인력에 의하여 나타나는 결과로 판단되었다.

그리고, 구연산 농도 변화(2, 3, 4, 5 M)에 의한 개질된 흡착제를 이용하여 반응 시간 변화(30 min, 1, 2 h)에 따른 10 mg/L 니켈 이온의 제거 효율에 대하여 살펴보았다. Figure 3에 보인 것과 같이, 흡착 시간이 경과할수록 니켈 이온의 제거 효율이 점차 증가하는 현상을 나타내었으며, 구연산의 농도가 높아질수록 니켈 이온의 제거능력이 향상됨을 알 수 있었다. 또한 4 M 구연산을 사용하여 개질된 biochar는 2 h 흡착이 이루어졌을 때 100% 제거 효율을 나타내었다. 따라서 수중에 함유된 니켈 이온의 제거효율 향상을 위하여 5 M 농도까지 구연산 농도를 증가시킬 필요가 없음을 알 수 있었다.

한편 생물흡착제인 개질된 백합나무 biochar를 실제적으로 수처리 공정에 적용할 경우 사용된 생물흡착제의 환경적 측면에서 2차 오염을 유발시키지 않으며, 흡착제 재활용을 위한 니켈 이온의 회수가 이루어져야 한다. 이를 위하여 본 실험에서는 4 M 구연산을 사용하여 10 mg/L 니켈 이온 흡착된 백합나무 biochar를 이용하여 탈착제로서 4종류 0.1 M (수산화나트륨, 황산, Nitrilotriacetic acid(NTA), 염산)을 사용한 니켈 이온의 탈착 실험이 수행되었다. Figure 5에 나타낸 것과 같이, NTA가 100%의 최대 탈착 효율을 나타내었으며, 염산, 황산, 수산화나트륨은 각각 73.6, 64.2, 33.6%의 탈착 효율을 얻을 수 있었다. 따라서, 10 mg/L 니켈 이온을 회수를 위한 최적의 탈착제로서 0.1 M NTA임을 구할 수 있었다. 그리고 탈착된 백합나무 biochar를 사용하여 연속식 반응 장치인 충진층 반응기에서 니켈 이온의 재생능력에 관한 각종 운전 인자를 고려한 최적의 실험조건을 도출하고, 이를 이용한 파이롯트규모의 실증화 실험이 보완된다면 실제적으로 니켈이 함유의 폐수처리 공정에 매우 유용한 공학적 자료로 충분히 활용될 수 있을 것이다.

## 4. 결 론

본 실험에서는 백합나무 biochar에 수증기를 사용하여 활성화 공정이 첨가된 새로운 형태의 생물흡착제를 제조하였다. 이 생물흡착제를 이용하여, 수중에 존재하는 5와 10 mg/L 니켈 이온을 처리하기 위하여 흡착평형 실험이 이루어졌을 때, 니켈 이온 흡착량은 각각 4.2 mg/g과 5.4 mg/g을 구할 수 있었다. 또한 5, 10 mg/L 니켈 수용액의 제거능력 향상을 위한 최적의 초기 pH가 6임을 알 수 있었다. 그리고 10 mg/L 니켈 이온의 제거 효율을 향상시키고자 biochar에 구연산을 이용한 화학적 처리가 효과적임을 알 수 있었다. 또한, 4 M 구연산으로 개질된 흡착제를 사용하였을 때, 10 mg/L 니켈 이온의 제거 효율은 100%를 나타내었다. 그리고 니켈 이온 회수를 위한 탈착 실험으로부터 0.1 M nitrilotriacetic acid (NTA)가 최적의 탈착제임을 알 수 있었다. 따라서, 이러한 실험 결과들은 수중에 함유된 니켈 이온을 경제적이고 친환경적으로 제거할 수 있는 중금속 처리 공정 개발에 충분히 적용될 수 있을 것이다.

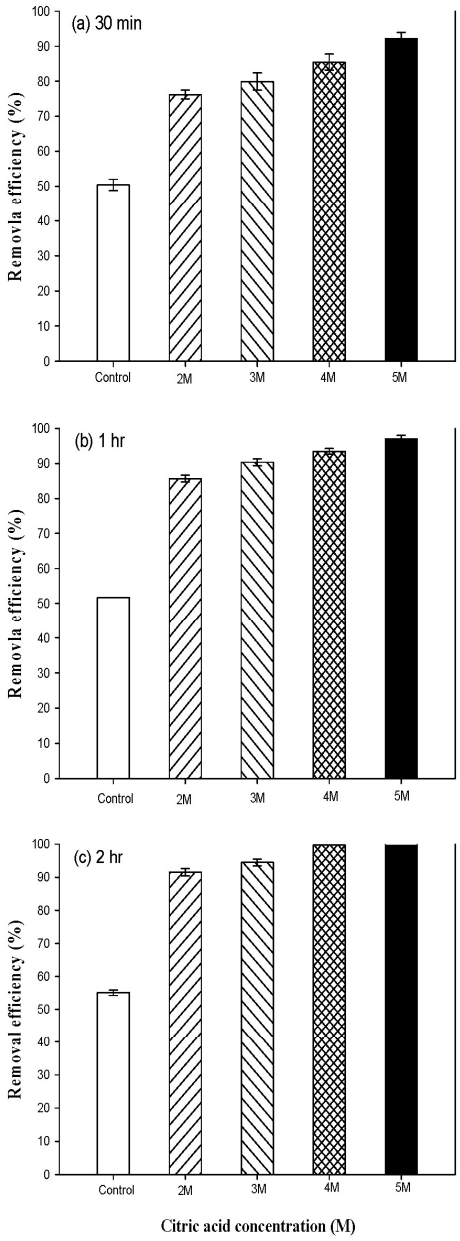


**Figure 4. Effect of critic acid concentration for enhanced removal of 10 mg/L nickel ions.**

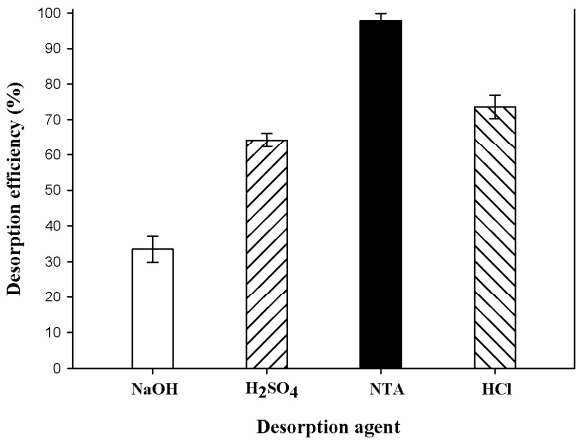


**Figure 5. Effect of various desorption agents on nickel desorption efficiency.**

## 감 사

이 논문은 2016년도 세명대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행된 연구임.

## References

1. A. Bhatnagar and A. K. Minocha, Biosorption optimization of nickel removal from water using *Punica granatum* peel waste, *Colloids Surf. B*, **76**, 544-548 (2010).
2. T.-S. Shin, I.-J. Yeon, S.-W. Lee, B.-S. Lim, S.-C. Park, and K.-Y. Kim, Biosorption characteristics of cadmium by algae, *J. Korean Soc. Waste Manag.*, **24**(6), 539-545 (2007).
3. V. K. Gupta, C. K. Jain, I. Ali, M. Sharma, and V. K. Saini, Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash-a sugar industry waste, *Water Res.*, **37**, 4038-4044 (2003).
4. X. Xiao, S. Luo, G. Zeng, W. Wei, Y. Wan, L. Chen, H. Guo, Z. Cao, L. Yang, J. Chen, and Q. Xi, Biosorption of cadmium by endophytic fungus (EF) *Microsphaeropsis* sp. LSE10 isolated from cadmium hyperaccumulator *Solanum nigrum* L., *Bioresour. Technol.*, **101**, 1668-1674 (2010).
5. H.-S. Shin, C.-H. Lee, Y.-S. Lee, and K.-H. Kang, Removal of Heavy Metal from aqueous solution by a column packed with peat-humin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**(5), 535-541 (2005).
6. S.-K. Park, H.-N. Kim, and Y.-K. Kim, Adsorption of Cu(II) from aqueous solutions using *Pinus densiflora* wood, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, **21**(1), 27-36 (2007).
7. E. Demibas, M. Kobya, and S. Öncel and S. Sencan, Removal of Ni(II) from aqueous solution onto hazelnut shell activated carbon: equilibrium studies, *Bioresour. Technol.*, **84**, 291-293 (2002).
8. S. S. Choi, Biosorption of copper ions by recycling of *Castanea crenata, Appl. Chem. Eng.*, **25**(3), 307-311 (2014).
9. S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian, A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals, *Water Res.*, **33**(11), 2469-2479 (1999).
10. K. A. Krishnan, K. G. Sreejalekshmi, and R. S. Baiju, Nickel(II) adsorption on to biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith, *Bioresour. Technol.*, **102**, 10239-10247 (2011).
11. T.-N. Kwon and C. Jeon, Adsorption Characteristics of sericite for nickel ions from industrial waste water, *J. Ind. Eng. Chem.*, **19**, 68-72 (2013).
12. N. Boujelben, J. Bouzid, and Z. Elouear, Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, *J. Hazard. Mater.*, **163**, 376-382 (2009).
13. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, and C. Namasivayam, Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith, *Sep. Purif. Technol.*, **24**, 497-505 (2001).
14. X. Tan, Y. Liu, G. Zeng, X. Wang, X. Hu, Y. Gu, and Z. Yang, Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions, *Chemosphere*, **125**, 70-85 (2015).
15. W. Zheng, M. Guo, T. Chow, D. N. Bennett, and N. Rajagopalan, Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides, *J. Hazard. Mater.*, **181**, 121-126 (2010).
16. M. Ahmad, S. S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J.-K. Sung, J. E. Yang, and Y. S. Ok, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell derived biochar properties and TCE adsorption in water, *Bioresour. Technol.*, **118**, 536-544 (2012).
17. X. Xu, X. Cao, and L. Zhao, Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars, *Chemosphere*, **92**, 955-961 (2013).
18. H. Lu, W. Zhang, Y. Yang, X. Huang, S. Wang, and R. Qiu, Relative distribution of $Pb^{2+}$ sorption mechanism by sludge-derived biochar, *Water Res.*, **46**, 854-862 (2012).
19. L. Qian and B. Chen, Dual role of biochars as adsorbents for aluminum: The effects of oxygen-containing organic components and the scattering of silicate particles, *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 8759-8768 (2013).
20. D. Mohan, A. Sarswat, Y. S. Ok, and C. U. J. Pittman, Organic and inorganic contaminants from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review, *Bioresour. Technol.*, **160**, 191-202 (2014).
21. X. Chen, G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M. B. Mcbride, and A. G. Hay, Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution, *Bioresour. Technol.*, **102**, 8877-8884 (2011).
22. Z. Liu and F.-S. Zhang, Removal of lead from water using biochar from hyrrothermal liquefaction of biomass, *J. Hazard. Mater.*, **167**, 933-939 (2009).
23. S. S. Choi, Removal of lead ions from aqueous solution using *Juniper chinensis* waste, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(4), 428-432 (2013).
24. M. N. Mohamad Ibrahim, W. S. Wan Ngah, M. S. Norliyana, W. R. Wan Daud, M. Rafatullah, O. Sulaiman, and R. Haqshim, A novel agricultural waste adsorbent for the removal of lead(II) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, **182**, 377-385 (2010).