

《原著》

인공 음식물 혼합 폐기물 바이오차의 토양 중금속 흡착 가능성을 위한 특성 분석

백예슬¹ · 이재영¹ · 박성규² · 배선영^{3*}

¹서울시립대학교

²(주)케이에프이앤이 코퍼스트R&D센터

³서울여자대학교

The Characteristics of the Biochar with the Synthetic Food Waste and Wood Waste for Soil Contaminated with Heavy Metals

Ye-seul Baek¹ · Jai-young Lee¹ · Seong-Kyu Park² · Sunyoung Bae^{3*}

¹Department of Environmental Engineering, The University of Seoul

²KOFIRST R&D Center

³Department of Chemistry, Seoul Women's University

ABSTRACT

When processing the biomass by Hydrothermal carbonization (HTC), a slow pyrolysis process, it produces bio-gas, bio-oil, and biochar. Among these end products, biochar is known for isolating or storing carbon and being used as a soil amendment. In this study, the characteristics of biochar generated by HTC at 250°C for 1 hour, 2 hours, 3 hours, and 20 hours with synthetic food wastes and wood wastes were analyzed for potential uses in soil contaminated with heavy metals. The yield of biochar (weight %) increased when the ratio of wood wastes increased and showed a decreasing tendency as reaction time increased. Elemental analysis of biochar based on various conditions showed a maximum of 70% carbon (C) content. The carbon content showed an increasing tendency with the increase of wood wastes. Iodine adsorption test was performed to determine the optimum reaction condition, which was 15% wood waste for mixing ratio and 2 hours for reaction time. Using biochar generated at the optimum condition, its capability of adsorbing heavy metals (Cd, Cu, Pb, Zn, Ni) was evaluated. It was concluded that lead (Pb) was removed efficiently while zinc (Zn) and nickel (Ni) were hardly adsorbed by biochar.

Key words : Heavy metal adsorption, Hydrothermal carbonization, Biochar, Synthetic food waste, Wood waste

1. 서 론

토양에 존재하는 중금속은 토양에 축적되고 잔류시간이 오래 걸려 식물에 직접적인 영향을 줄 뿐 아니라 여러 경로를 통해 인체에 흡수되었을 때에는 그 영향이 치명적일 수가 있다. 토양에 존재하는 중금속을 제거하기 위해서는 다양한 물리, 화학, 생물학적 공법이 시행되고 있다. 흡착을 이용한 중금속 제거 물질 중 탄화물질이나 활성탄이 토양에서 중금속 성분을 격리할 뿐 아니라 중금속의 이동 속도를 감소한다는 결과가 발표되어 주목받고 있다

(Uchimiya et al., 2010; Ro et al., 2010).

음식물 쓰레기 같은 수분 함량이 많은 폐기물을 저온 습식 탄화(HTC: hydrothermal carbonization) 반응을 통하여 생성되는 바이오차(biochar)는 탄소격리의 효과가 있어 해마다 인간 활동에 의해 배출되는 온실가스 배출량의 12%에 해당하는 154억 미터톤(metric ton)을 잠재적으로 상쇄할 수 있다는 결과를 얻은 바 있다(Day et al., 2005; Lehmann, 2007). 이러한 바이오차 관련 연구 중 토양개량제의 효과를 보기 위한 연구가 많이 수행되었다(Ro et al., 2010; Zwieten et al., 2010). Oen et al.(2006)은

*Corresponding author : sbae@swu.ac.kr

Received : 2013. 2. 6 Reviewed : 2013. 12. 20 Accepted : 2013. 12. 20

Discussion until : 2014. 4. 30 까지

바이오차를 이용하여 유기성 물질을 흡착하는 연구를 수행하였고, Oen et al.(2006)은 바이오차를 이용하여 유기성 물질을 흡착하는 연구를 수행하였고, 다수의 연구자들이 바이오차를 이용하여 폐수에 존재하는 중금속이나 비소를 제거할 수 있다는 결과를 발표하였다(Mohan et al., 2007; Beesley and Marmirolib, 2011).

지금까지 바이오차 연구에 사용된 폐기물의 종류가 글루코스(glucose), 우드칩(wood chip), 당류(saccharide), 셀룰로오스(cellulose)와 같은 단일물질을 원료로 연구되었으나(Özçimen and Ersoy-Meriçboyu, 2010; Mochidzuki et al., 2005; Sevilla and Fuertes 2009a; Sevilla and Fuertes, 2009b), 점차 혼합물질을 사용하여 그 효능을 연구하는 사례가 증가하고 있다(Berge et al., 2011; Roberts et al., 2010; Bae and Koh, 2011; Kim et al., 2013). 특히, 우리나라에서 폐기물 발생량이 높은 폐목재를 혼합하여 저온 반응조건에서 바이오차를 생성하는 연구는 아직까지 이루어지지 않았다. 혼합물의 바이오차 생성은 단일물질의 바이오차보다 바이오차 생성수율이나 중금속 흡착에 영향을 주는 등 단일물질의 한계점을 보완할 것이라 예상된다.

바이오차가 토양에 적용된 후 장기 존재할 경우, 산소와의 접촉에 의해 산소를 포함한 작용기의 함량이 늘어나며, 표면적의 상태가 변화하여 표면적이 줄어들고, 공극부피(pore volume), 흡착능에 변화가 생긴다고 발표되었다(Liu et al., 2013). 장기간 바이오차가 공기중에 노출될 때 고온(> 400°C)에서 생성된 바이오차는 저온의 바이오차보다 산소를 포함하는 작용기의 함량의 변화가 없었는데 이는 고온의 바이오차가 저온(< 300°C)의 바이오차보다 비교적 안정하기 때문이다(Ascough et al., 2011). 산소를 포함하는 작용기는 양이온 교환능력을 증가시켜 토양을 비옥하게 하고, 수분흡수를 증가시켜 극성 물질의 흡착능이 감소하는 역할을 한다(Foley et al., 1997; Glaser et al., 2001; Liang et al., 2006; Cheng et al., 2008).

이에 본 연구에서는 음식물 폐기물의 조성을 일정하게 구성한 인공 음식물 폐기물에 폐목재를 혼합하여 저온습식 탄화반응을 통해 생성된 바이오차의 물리 화학적 특성을 분석하고 토양에 존재하는 중금속(Cd, Cu, Pb, Ni, Zn) 흡착제료써의 사용 가능성을 평가하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

음식폐기물은 배출지역, 계절 등에 따라 그 성상이 매

Table 1. Mixing ratio of food waste and wood waste

Case	Food waste	Wood waste
1	100% (40 g)	0% (0 g)
2	95% (38 g)	5% (2 g)
3	90% (36 g)	10% (4 g)
4	85% (34 g)	15% (6 g)

우 다양하기 때문에 실제 음식폐기물을 연구에 적용하기에는 어려움이 있다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 음식폐기물의 균질성을 위하여 대표적인 음식폐기물을 선택, 혼합하여 인공음식폐기물로 사용하였다. 우리나라 음식물 배출 현황을 참고하여(Bae and Koh, 2011) 선정된 인공 음식폐기물의 성상 및 비율은 곡류(밥) 22%, 채소류(김치) 46%, 과일(사과껍질) 16%, 육류(뼈를 제외한 고등어) 16%를 혼합하였다. 음식폐기물과 혼합하여 사용한 폐목재는 가구에 많이 사용하는 중밀도 섬유판(Medium density fiberboard, MDF)이며, 폐목재는 세척한 후 건조 및 파쇄하여 사용하였다.

2.2. 바이오차 생성

원통형 반응기를 이용하여 HTC(Hydrothermal carbonization) 반응에 의한 바이오차를 생성하였다(Bae and Koh, 2011). 인공 음식폐기물과 폐목재를 다양한 비율로 혼합 후 40 g을 반응기에 넣어 250°C에서 반응시켜 바이오차를 생성하였다. 반응시간은 3시간 이내의 짧은 시간 동안 반응하여 생성된 바이오차의 특성을 보기 위해 1시간, 2시간, 3시간으로 하였으며, 장기간 반응을 평가하기 위하여 20시간을 반응시간으로 하여 실험하였다.

인공 음식폐기물과 폐목재의 혼합비율은 반응기의 안정성을 고려하여 두 재료의 혼합 시 폐목재의 비율을 15% 미만으로 결정하였다. 두 실험재료의 혼합비율을 Table 1에 나타냈다.

반응이 끝난 후 반응기는 수조에 넣어 수냉 시켰으며, 가스를 제거하고 반응기를 열어 생성된 bio-oil(바이오오일)과 바이오차를 뷰흐너 깔때기(Büchner funnel)와 No. 53 여과지(Hyundai Micro)를 이용하여 분리하였다. 이후 바이오차의 타르성분을 제거하기 위해 아세톤으로 세척하여 여과하고, 바이오오일과 분리된 바이오차는 105 ± 5°C에서 2시간 동안 건조하여 사용하였다.

2.3. 물리 화학적 특성 분석 및 중금속 흡착 실험

생성된 바이오차의 물리 화학적 특성을 평가하기 위하여 ASTM(American Society for Testing and Materials)을 준

용하여 원소분석기(Thermo electron corporation, CHNS-O Analyzer)를 사용하여 원소분석을 하였다.

생성된 바이오차의 최적 생성 조건을 도출하기 위해 KS M 1802에서 규정하는 활성탄 시험 방법에 따라 요오드 흡착 성능 평가를 실험하여 요오드값을 계산하였다.

도출된 최적 생성 조건에서 생성된 바이오차의 중금속 흡착능을 실험하기 위하여 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn), 니켈(Ni)을 혼합하여 1 mg/L, 2 mg/L, 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 50 mg/L로 조제하여 사용하였다. 실험에 사용한 시약은 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Pb(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 이었다. 조제한 용액은 바이오차와 1 : 50의 비율로 혼합하여 상온에서 100 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 용액의 pH는 0.1 M HCl과 0.1 M NaOH를 이용하여 pH 5.5로 조절하여 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오차, 바이오오일, 바이오가스의 생성 수율

인공음식폐기물과 폐목재를 혼합하여 생성된 바이오차의 수율은

$$Bio - char \ Yield (\%) = \frac{Bio - char (g)}{Feedstock (g)} \times 100 \quad (1)$$

바이오차의 생성량은 원재료의 함수율이 높기 때문에 20% 미만(wet basis)으로 생성되었다. 반응시간이 지남에 따라 바이오차의 생성수율이 감소하였으며 3시간 이상 반응 시킬 경우에는 큰 증감을 보이지 않았다. 다양한 폐목재의 혼합비율에 따른 바이오차 생성수율을 나타낸 Fig. 1을 보면, 폐목재의 혼합비율이 증가할수록 바이오차의 생성수율은 증가하고 있으며, 이러한 경향은 시간에 관계없이 뚜렷하게 나타났다. 바이오차는 원재료의 고형성분이 변하여 생성되는 것이므로 dry basis로 환산하면 바이오차 생성수율이 반응시간 1시간일 때 60% 정도로 관찰되었다.

생성된 바이오오일의 수율(wet basis)은 무게비율로 계산하였으며, 계산식은 다음과 같다.

$$Bio - oil \ Yield (\%) = \frac{Bio - oil (g)}{Feedstock (g)} \times 100 \quad (2)$$

Fig. 2에 나타낸 것과 같이 인공음식폐기물과 폐목재를 혼합하여 생성된 바이오오일은 반응시간이 지남에 따라 그 생성수율이 증가하고 있으며, 폐목재의 혼합비율이 증가할수록 양이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 반응 초

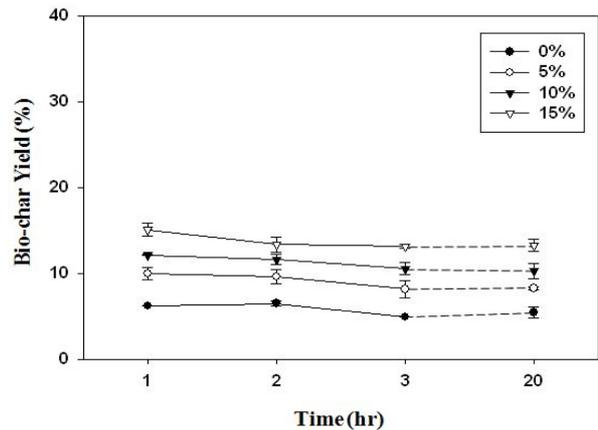


Fig. 1. The yield of bio-char with several mixing ratios of wood waste in wet basis as a function of reaction time.

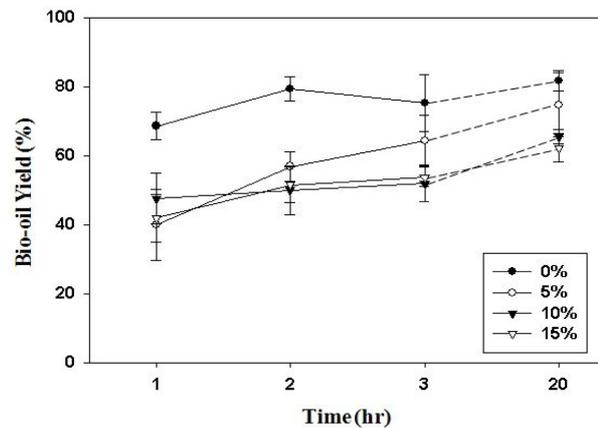


Fig. 2. The yield of bio-oil with several mixing ratios of wood waste in wet basis as a function of reaction time.

반에는 폐목재를 0% 혼합한 음식폐기물이 100%인 시료를 제외하고는 뚜렷한 경향을 보이지 않았지만 반응 시간이 증가할수록 뚜렷한 결과를 보였다. 이는 바이오오일의 생성이 폐기물의 유기성 물질의 결합이 끊어져 생성되는 것으로 본 연구에서 최적생성조건인 반응온도에서는 폐목재를 구성하고 있는 리그닌과 같은 비교적 강한 결합을 끊지 못하여 나타나는 결과라 사료된다(Akhtar and Amin, 2011).

인공음식폐기물과 폐목재를 혼합하여 생성된 바이오가스의 수율(wet basis)은 무게로 계산할 수 없어 전체 질량에서 바이오오일과 바이오차를 제외한 나머지로 식 (3)을 이용하여 계산하였다.

$$Bio - gas + loss \ Yield (\%) = 100 - (Bio - oil (\%)) - (Bio - char (\%)) \quad (3)$$

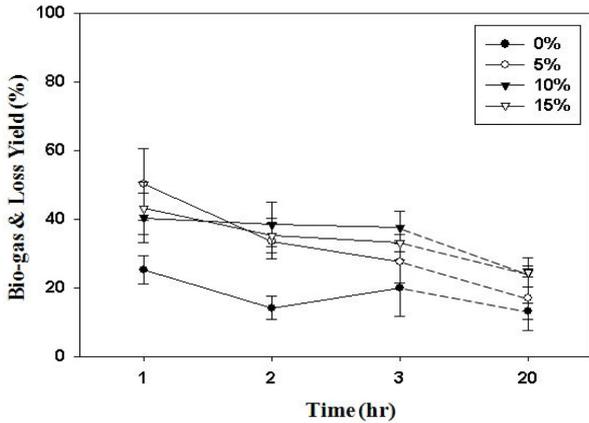


Fig. 3. The yield of bio-gas & loss with several mixing ratios of wood waste in wet basis as a function of reaction time.

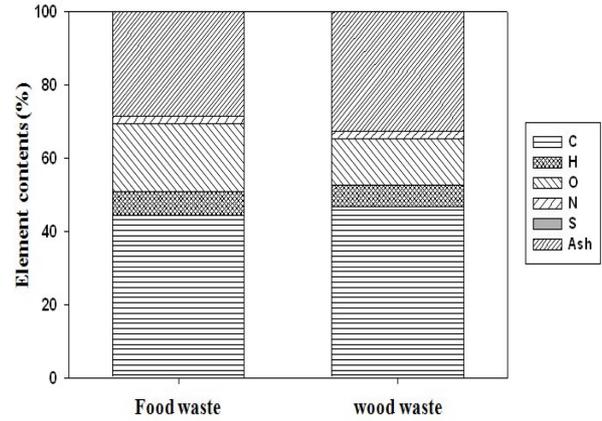


Fig. 4. The result of ultimate analysis of food waste and wood waste.

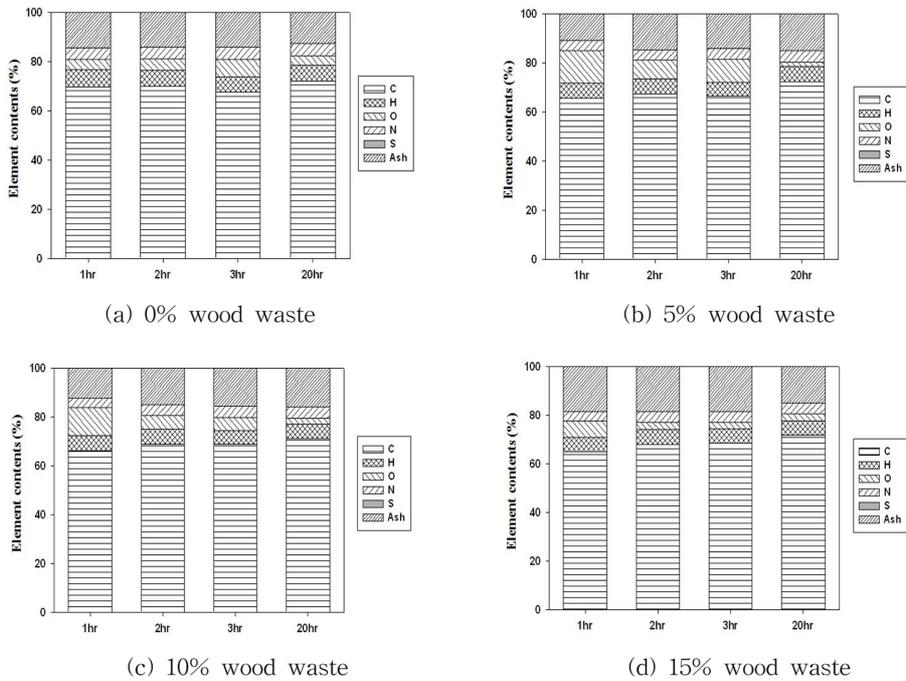


Fig. 5. The effect of various mixing ratios of wood waste on ultimate analysis.

바이오가스의 생성은 시간이 지남에 따라 감소하고 있으며, 폐목재의 혼합비율이 증가할수록 증가하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 목재의 혼합비율을 기준으로 Fig. 3에 나타냈다.

3.2. 원소분석

바이오차를 증금속 흡착제로 사용하기 위해서 고려해야 할 점 중 원재료와 탄화반응조건이 흡착능에 많은 영향을 미친다고 보고되었다(Melo et al., 2013). 따라서 원재료의 구성성분을 파악하기 위해 원소분석을 시행한 결과를

Fig. 4에서 나타낸 것과 같이 탄소(C)성분이 인공음식폐기물에서 약 44%, 폐목재에서 약 46%로 주된 성분으로 분석되었으며, 폐목재의 탄소(C)함량이 음식폐기물보다 조금 높은 것으로 분석되었다. 산소(O)의 함량은 인공음식폐기물과 폐목재에서 각각 약 18%, 약 12%, 수소(H)의 함량은 약 6.6%, 5.9%였으며, 미량원소인 질소(N)는 약 1.9%, 약 2.3%였으며, 황(S)은 모두 0.1% 미만으로 분석되었다.

Fig. 5에 나타난 바이오차의 원소분석 결과에서 반응시간이나 폐목재의 혼합에 따라 탄소(C) 성분의 차이는 크

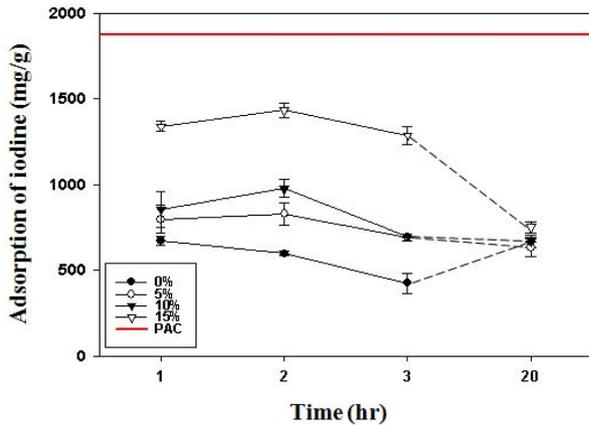


Fig. 6. The result of iodine adsorption test as a function of reaction time.

지 않았으나 폐목재가 0% 함유된 인공음식폐기물을 3시간 반응시켰을 때를 제외하고는 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 이러한 탄소(C) 성분은 최대 70%로 분석되었으며 원재료에 비해 약 20% 가량 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 HTC 반응의 특성으로 바이오차의 생성수율은 반응시간이 지남에 따라 감소하지만 탄소의 축적량은 커지기 때문이라 사료된다(Ro et al., 2010; Bae and Koh, 2011). 산소(O)함량은 반응 시간이 증가할수록 감소하는 경향을 보였으며 다른 미량원소의 성분은 시간에 관계없이 비슷한 경향을 보였다.

3.3. 요오드 흡착 성능

중금속 등 다른 물질의 흡착력에 매우 밀접한 관계를 가지는 요오드 흡착 실험 결과를 바탕으로 바이오차 최적 생성 조건을 도출하였다. Fig. 6에 나타낸 것과 같이 요오드 흡착력은 반응시간이 증가함에 따라 증가하다 감소하는 경향을 보였다. 폐목재의 혼합비율이 증가할수록 증가하는 경향을 보였으며, 20시간 반응시킨 바이오차는 폐목재를 0% 혼합한 바이오차를 제외하고는 짧은 시간 반응시켰을 경우와 유사하거나 감소하는 경향을 보였다.

바이오차의 성능을 비교 평가하기 위해 시판되는 활성탄 (Samchun Chemicals, Charcoal Activated)의 요오드 흡착 성능 결과를 기준선으로 추가하였다. 바이오차는 활성화를 시키지 않아 시판 활성탄보다는 낮은 요오드 흡착 성능을 보였으며, 가장 많은 흡착 결과를 보인 바이오차(폐목재를 15% 혼합하여 2 hr 반응시킨 바이오차)를 활성탄과 비교했을 때 약 76%의 효율을 보였다. 생성된 바이오차를 알칼리 용액(KOH)과 혼합하여 활성화한 활성바이오차가 활성화하지 않은 바이오차보다 중금속 흡착력이 1.8

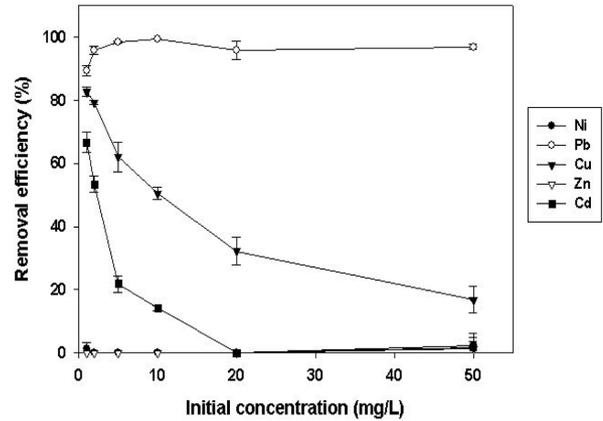


Fig. 7. Effect of initial concentration on removal efficiency of biochar generated at the optimum condition.

배 증가한다는 연구결과가 발표되었다(Bae and Koh, 2011). 따라서 음식물 폐기물을 활용한 바이오차의 중금속 흡착력을 증가시키는 방법으로 약품에 의한 활성화방법도 고려되어야 할 것이다.

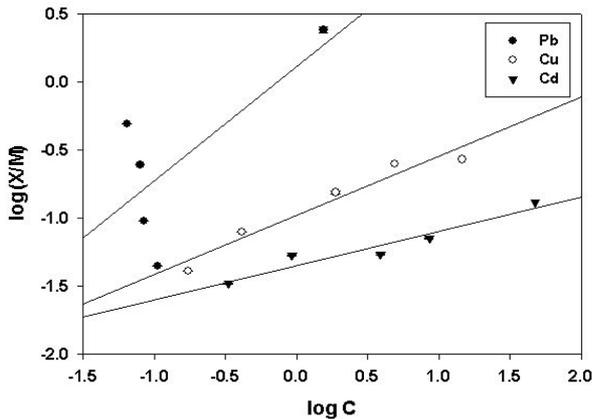
3.4. 바이오차의 중금속 흡착능

요오드 흡착성능 평가 결과 가장 높은 흡착률을 보인 인공음식폐기물에 폐목재를 15% 혼합하여 250°C에서 2시간 반응시킨 바이오차를 이용하여 중금속 흡착 실험을 진행하였다. 바이오차를 토양에 존재하는 중금속을 대상으로 한 흡착제로 사용하기 위해 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn), 니켈(Ni)의 중금속 혼합용액에 흡착시킨 결과를 중금속의 초기 농도에 대하여 Fig. 7에 나타내었다. 중금속의 제거효율은 납(Pb)이 가장 높았으며 저농도에서 구리(Cu), 카드뮴(Cd)의 일부가 제거되었고, 아연(Zn)과 니켈(Ni)은 흡착이 거의 되지 않았다. Bae and Koh(2011)에 의하면 배추를 재료로 HTC 반응을 통해 생성된 바이오차에 대한 납(Pb)의 흡착률이 매우 높은 편이며 중금속 용액의 pH 변화에 따른 흡착량은 변화를 보이지 않았다고 보고하였다. 또한 카드뮴, 구리, 납, 아연의 혼합 용액에 대한 바이오차의 흡착은 단일 중금속 용액의 흡착에 비해 그 흡착량이 감소하며 혼합 중금속 중 납의 흡착이 단연 우세하고(Trakal et al., 2011), 납 흡착의 기작은 바이오차의 표면의 물리적 흡착이나 카르복시기(-COOH)나 하이드록시기(-OH)와 같은 작용기에 의한 이온교환 반응을 통하여 흡착이 일어난다고 보고되었다(Mohan et al., 2007; Trakal et al., 2011; Uchimiya et al., 2012).

흡착 결과를 이용하여 수학적 계산인 Langmuir 흡착등

Table 2. Freundlich model parameters on uptake capacity of Pb, Cu, and Cd by biochar

Heavy metal	K	1/n	R ²
Pb	107	0.708	0.909
Cu	1.27	0.056	0.969
Cd	1.11	0.018	0.853

**Fig. 8.** Freundlich isotherm for Pb, Cu, and Cd.

온식과 Freundlich 등은 흡착식의 상관계수 값으로 비교하여 Freundlich 흡착 등온식이 더 적합한 것으로 판단되었다. 납(Pb), 구리(Cu), 카드뮴(Cd)의 등은 흡착식을 통해 중금속 흡착에 대한 계수를 산출할 수 있었으며, 바이오차에 거의 흡착되지 않은 아연(Zn)과 니켈(Ni)은 수학적 계산으로 나타낼 수 없었다. Freundlich 등온흡착식의 결과를 Table 2와 Fig. 8에 나타냈다. 흡착강도를 나타내는 1/n은 납(Pb)에서 0.708을 가지며 구리(Cu)와 카드뮴(Cd)은 0.1 미만의 값을 나타내어 혼합 중금속 용액에서 Pb의 흡착력이 우세하다는 것을 다시 한번 확인하였다. 또한 흡착능을 나타내는 K값은 납(Pb)에서 107로 가장 높은 결과를 나타내었다.

Freundlich 등은 흡착식이 본 실험 결과에 잘 적용되는 것은 바이오차와 같이 불균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제에 더 잘 적용이 되기 때문일 것이며(Ruthven, 1984; Yang, 1987), 중금속 고유의 이온반경이나 확산 이중층의 두께, 반발력 등에 따라 흡착 능력이 다르기 때문인 것으로 사료된다(Kim, 1991; Kim, 2002; Youm et al., 2002).

IV. 결 론

본 연구는 인공음식폐기물에 폐목재를 비율별로 혼합하여 저온 습식 탄화 방법인 HTC(Hydrothermal carbonization) 반응을 통해 반응시간에 따라 생성된 바이오차의

특성을 평가하고, 중금속 흡착제로써의 사용가능성을 평가하기 위한 것이며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 인공음식폐기물과 폐목재를 혼합하여 바이오차를 생성한 결과 반응시간이 지남에 따라 바이오차와 bio-gas의 발생량은 감소하였으며 바이오차의 생성물은 폐목재의 혼합비율이 증가할수록 증가하였다.

2. 바이오차의 원소분석결과 반응시간이나 폐목재의 혼합비율이 증가할 때 바이오차의 탄소(C) 함량은 최대 70% 정도로 분석되었다. 또한, 폐목재의 혼합비율이 증가할수록 바이오차에서의 탄소(C) 성분이 증가하는 경향을 보였다. 이것은 HTC 반응의 특성으로 바이오차의 생성수율은 반응시간이 지남에 따라 감소하지만 탄소의 축적량은 커지기 때문이라 사료된다.

3. 바이오차를 중금속 흡착제로써 사용하기 위한 최적 생성조건을 도출하기 위하여 요오드 흡착 성능을 평가한 결과 폐목재를 15% 혼합하여 250°C에서 2시간 반응시킨 바이오차에서 가장 높은 요오드 흡착 성능을 보여 최적 생성조건으로 도출되었다.

4. 최적 생성조건에서 생성된 바이오차를 이용하여 중금속 혼합용액을 이용한(Cd, Cu, Pb, Zn, Ni) 흡착실험을 진행한 결과 모든 농도에서 납(Pb)의 제거율이 가장 높았으며 아연(Zn)과 니켈(Ni)은 거의 제거되지 않았다. 이는 혼합된 중금속 중에서 납(Pb)의 흡착이 경쟁반응중에서 가장 우세하였다는 것을 알 수 있다. 따라서 중금속 종류에 따른 최대 한계범위를 설정한다면 중금속의 제거에 효과가 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 환경부 차세대 에코이노베이션사업(2013-000150004)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Akhtar, J. and Amin, N.A.S., 2011, A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **15**, 1615-1624.
- Ascough, P.L., Bird, M.I., Francis, S.M., Thornton, B., Midwood, A.J., Scott, A.C., and Apperley, D., 2011, Variability in oxidative degradation of charcoal: influence of production conditions and environmental exposure, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **75**, 2361-2378.
- Bae, S. and Koh, E., 2011, Lead and Zinc sorption on Biochar of Cabbage using Hydrothermal Carbonization, *J. Korea Soc.*

- Environ. Anal.*, **14**, 228-233.
- Beesley, L. and Marmiroli, M., 2011, The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environ. Pollut.*, **159**, 474-480.
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R., Chappell, M.A., and Bae, S., 2011, Hydrothermal carbonization of municipal waste streams, *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 5696-5703.
- Cheng, C.H., Lehmann, J., and Engelhard, M.H., 2008, Natural oxidation of black carbon in soils: changes in molecular form and surface charge along a climosequence, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **72**, 1598-1610.
- Day, D., Evans, R.J., Lee, J.W., and Reicosky, D., 2005, Economical CO₂, SO_x, and NO_x capture from fossil-fuel utilization with combined renewable hydrogen production and large-scale carbon sequestration, *Energy*, **30**, 2558-2579.
- Foley, N.J., Thomas, K.M., Forshaw, P.L., Stanton, D., and Norman, P.R., 1997, Kinetics of water vapor adsorption on activated carbon, *Langmuir*, **13**, 2083-2089.
- Glaser, B., Haumaier, L., Guggenberger, G., and Zech, W., 2001, The "Terra Preta" phenomenon: a model for sustainable agriculture in the humid tropics, *Naturwissen.*, **88**, 37-41.
- Kim, H.-W., Bae, S., and Lee, J.-Y., 2013, A study on the removal of heavy metals in soil by sewage sludge biochar, *J. Soil Groundw. Environ.*, **18**, 58-64.
- Kim, S.S., 1991, Development of Heavy Metal Adsorbent Utilising Natural Zeolite, M. S. Thesis, Kyungpook National University, Daegu, Korea.
- Kim, Y.K., 2002, A preparation of adsorbent from incinerator fly ash and adsorption characteristics of heavy metal, M. S. Thesis, Kangwon National University, Chuncheon, Korea.
- Lehmann, J., 2007, Bioenergy in the black, *Front. Ecol. Environ.*, **5**, 381-387.
- Liang, B., Lehmann, J., Solomon, D., Kinyangi, J., Grossman, J., O'Neill, B., Skjemstad, J.O., Thies, J., Luizão, F.J., Petersen, J., and Neves, E.G., 2006, Black carbon increases cation exchange capacity in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 1719-1730.
- Liu, Z., Demisie, W., and Zhang, M., 2013, Simulated degradation of biochar and its potential environmental implications, *Environ. Pollut.*, **179**, 146-152.
- Melo, L.C.A., Coscione, A.R., Abreu, C.A., Puga, A.P., and Camargo, O.A., 2013, Influence of pyrolysis temperature on cadmium and zinc sorption capacity of sugar cane straw-derived biochar, *Bioresources*, **8**, 4992-5004.
- Mochizuki, K., Sato, N., and Sakoda, A., 2005, Production and characterization of carbonaceous adsorbents from biomass wastes by aqueous phase carbonization, *Adsorption*, **11**, 669-673.
- Mohan, D., Pittman C.U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P.H., Alexandre-Franco, M.F., Gomez-Serrano, V., and Gong, H., 2007, Sorption of arsenic, cadmium and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interface Sci.*, **310**, 57-73.
- Oen, A.M.P., Cornelissen, G., and Breedveld, G.D., 2006, Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments, *Environ. Pollut.*, **141**, 370-380.
- Özçimen, D. and Ersoy-Meriçboyu, A., 2010, Characterization of biochar and bio-oil samples obtained from carbonization of various biomass materials, *Renewable energy*.
- Ro, K.S., Cantrell, K.B., and Hunt, P.G., 2010, High-Temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 10125-10131.
- Roberts, K.G., Gloy, B.A., Joseph, S., Scott, N.R., and Lehmann, J., 2010, Life cycle assessment of biochar systems: estimating the energetic, economic, and climate change potential, *Environ. Sci. Technol.*, **44**, 827-833.
- Ruthven, D.W., 1984, Principles of adsorption and adsorption process, John Wiley & Sons., U.S.A.
- Sevilla, M. and Fuertes, A.B., 2009a, The production of carbon materials by hydrothermal carbonization of cellulose, *Carbon*, **47**, 2281-2289.
- Sevilla, M. and Fuertes, A.B., 2009b, Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides, *Chemistry*, **15**, 4195-4203.
- Trakal, L., Komárek, M., Száková, J., Zemanová, V., and Tlustoš, P., 2011, Biochar application to metal-contaminated soil: evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment, *Plant Soil Environ.*, **57**, 372-380.
- Uchimiya, M., Lima, I.M., Klasson, K.T., and Wartelle, L.H., 2010, Contaminant immobilization and nutrient release by biochar soil amendment: Roles of natural organic matter, *Chemosphere*, **80**, 935-940.
- Uchimiya, M., Bnon, D.I., and Wartelle, L.H., 2012, Retention of heavy metals by carboxyl functional groups of biochars in small arms ranges soil, *J. Agric. Food Chem.*, **60**, 1798-1809.
- Yang, R.T., 1987, Gas separation by adsorption process, Imperial College Press, London.
- Youm, S.-J., Yun, S.-T., Kim, J.-H., and Park, M.-E., 2002, Neutralization of acid rock drainage from the Dongrae pyrophyllite deposit: A study on behavior of heavy metals, *J. Soil Groundw. Environ.*, **7**, 68-76.
- Zwieter, L.V., Kimber, S., Morris, S., Chan, K.Y., Downie, A., Rust, J., Joseph, S., and Cowie, A., 2010, Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility, *Plant Soil*, **327**, 235-246.