

Research Article

Open Access

왕겨 바이오차의 암모늄태 질소(NH₄-N) 흡착 특성

최용수^{1,2}, 신중두¹, 이선일¹, 김성철^{2*}

¹국립농업과학원 농업환경부 기후변화생태과, ²충남대학교 농업생명과학대학 생물환경화학과

Adsorption Characteristics of Aqueous Ammonium Using Rice hull-Derived Biochar

Yong-Su Choi^{1,2}, Jounng-Du Shin¹, Sun-Il Lee¹ and Sung-Chul Kim^{2*} (¹Climate Change & Agroecology Division, Department of Agricultural Environment, National Academy of Agricultural Science, Wanju 55365, Korea, ²Bio Environmental Chemistry, College of Agriculture & Life sciences, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea)

Received: 8 June 2015 / Revised: 13 July 2015 / Accepted: 10 August 2015

Copyright © 2015 The Korean Society of Environmental Agriculture

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.

Abstract

BACKGROUND: Objective of this study was to investigate adsorption characteristics of NH₄-N to biochar produced from rice hull in respective to mitigation of greenhouse gases.

METHODS AND RESULTS: NH₄-N concentration was analyzed by UV spectrophotometer. For adsorption experiment of NH₄-N to biochar, input amount of biochar was varied from 0.4 to 10 g/L with 30 mg/L NH₄-N solution. Its adsorption characteristic was investigated with application of Langmuir isotherm. Adsorption amount and removal rates of NH₄-N were decreased at 53.9% and increased at 20.2% with 10 g/L compared to 0.4 g/L, respectively. The sorption of NH₄-N to biochar produced from rice hull was fitted well by a Langmuir model. The largest adsorption amount of NH₄-N (q_m) and binding strength constant (b) were calculated as 0.4980 mg/g, and 0.0249 L/mg, respectively. It was observed that dimensionless constant (R_L) was 0.58.

CONCLUSION: It was indicated that biochar produced from rice hull is favorably absorbed NH₄-N, because this

value lie within $0 < R_L < 1$.

Key words: Adsorption, Ammonium nitrogen, Biochar, Langmuir isotherm, Rice hull

서론

석탄, 석유, 천연가스 등의 연료로부터 발생하는 온실 가스(greenhouse gases, GHG)는 온실 효과(greenhouse effect)에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다(Lehmann, 2007). 농업 및 토지 이용에서 발생하는 온실 가스, 특히 이산화탄소(CO₂)는 총 발생하는 온실 가스의 20% 정도 차지하고 있다고 추정되고 있고 또한, 기후 변화에 따른 작물 생산성에 대한 직·간접적인 효과에 관한 연구도 발표되었다(Koocheki and Nassiri, 2008).

아산화질소(N₂O)는 지구온난화지수(global warming potential, GWP)가 이산화탄소보다 298배 더 크며(IPCC, 2007), 대기 중의 아산화질소 농도는 매년 0.8% 증가하고 있다(IPCC, 1994). 지구 온난화에 큰 영향을 미치고 있는 아산화질소는 질소 순환 과정 중 탈질화작용(denitrification) 과정에서 생성되고(Davidson *et al.*, 1986), 탈질화작용은 pH(Law *et al.*, 2011), 토양 수분, 탄소와 질소의 기질에 의해 영향을 받는다(Beare *et al.*, 2009). 질소 비료(N fertilizer)와 유기 토양 개량제(organic soil amendment)의 사용은 유기물의 분해를 촉진시켜(Wang *et al.* 2011) 분해되기 쉬

*Corresponding author: Sung-chul Kim
Phone: +82-10-5035-0627; Fax: +82-42-821-6731;
E-mail: sckim@cnu.ac.kr

Table 1. Characteristics of biochar from rice hull used in this study

pH	EC ¹⁾	TC ²⁾	TOC ³⁾	TIC ⁴⁾	TN ⁵⁾
(1:20)	(dS/m)	----- % -----			
10.74	13.31	44.32±2.44	38.90±0.97	5.42±2.77	0.065±0.06

¹⁾EC; Electrical conductivity, ²⁾TC; Total carbon, ³⁾TOC; Total organic carbon,

⁴⁾TIC; Total inorganic carbon and ⁵⁾TN; Total nitrogen

운 탄소 화합물을 생성하여(Chatterjee *et al.*, 2008) 토양에서 탈질화작용의 속도를 증가시켜 아산화질소의 배출을 촉진시킨다고 보고하였다(Pérez *et al.*, 2010).

이러한 아산화질소의 배출을 억제하기 위한 방법으로 바이오차(biochar)가 주목을 받고 있다. 바이오차는 열분해(pyrolysis) 및 액화 공정(liquefaction technology)을 통하여 바이오 오일을 만드는 과정에서 발생하는 부산물로서, 흡착제로 사용되고 있다(Arami-Niya *et al.*, 2011). 바이오차는 산소가 제한된 환경에서 바이오매스를 열분해하여 얻을 수 있는 탄소 함량이 높은 고체 물질로, 바이오차를 토양 개량제로써 토양에 첨가하면 pH의 증가, 보수력 증가 및 이온교환 능력이 증가하고 미생물의 주거지를 제공하는 등 다양한 특성에 의해 농업 생산성을 향상시킬 수 있다(Woo, 2013). 또한, 바이오차가 아산화질소 배출량 저감을 설명할 수 있는 mechanism을 규명하기 위해 2007년부터 2013년까지 발행된 문헌을 이용하여 메타분석(meta-analysis)한 결과 바이오차를 토양에 첨가하였을 때, 아산화질소 배출량이 54%까지 감소하였고, 바이오차의 소재, 열분해 조건 및 C/N ratio 등의 특성이 아산화질소 배출량 저감에 영향을 미치는 것으로 보고되었다(Cayuela *et al.*, 2014).

바이오차의 흡착 특성을 설명하기 위해 많은 실험이 수행되었으며, 바이오차의 소재로 밀짚, 옥수수대, 땅콩 껍질을 온도별로 제조하여 NH₄-N와 NO₃-N의 흡착 특성을 알아보는 연구 결과, NH₄-N 흡착량은 높은 온도(700°C)에서 생성된 바이오차보다 낮은 온도(400°C) 일 때 밀짚, 옥수수대, 땅콩 껍질에서 각각 36%, 46%, 38% 정도 흡착량이 더 높게 나타났지만, NO₃-N에 대해서는 오히려 용출되는 현상이 일어났다고 보고한 바 있다(Gai *et al.*, 2014). 참깨 부산물로 제조한 바이오차를 이용하여 중금속 흡착 실험을 한 결과, 제거 효율은 Pb>Cu>Cd>Zn 순으로 나타났고, Freundlich와 Langmuir 흡착등온식 모두 Pb의 흡착능력이 가장 우수하게 나타났다고 하였다(Choi *et al.*, 2013). 또한, 토양 산성도에 따른 바이오차의 인(phosphorus)의 흡착 실험 결과, 인(P)에 대한 바이오차 적용 효과는 산성도에 의해서 큰 영향을 받는다고 하였고, 인(P)의 흡착은 바이오차를 많이 첨가함에 따라 산성 토양에서 50%-60% 증가하였으나, 알칼리 토양에서는 7% 감소한다고 보고하였다(Xu *et al.*, 2014).

따라서 본 연구는 기후 변화에 영향을 미치는 온실가스인 아산화질소 배출을 감소시키기 위한 방법으로 왕겨를 소재로 하여 제조한 바이오차의 NH₄-N의 흡착 특성을 규명하는 것이었다.

재료 및 방법

실험재료 및 분석방법

실험재료로 사용한 바이오차는 지역 단위 협동조합에서 왕겨를 소재로 하여 만든 제품을 구매하여 이용하였다. 바이오차의 입자크기는 체(sieve)를 이용하여 0.5 mm에서 2 mm 사이로 걸러 사용하였으며, 왕겨 바이오차의 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

pH와 EC(electrical conductivity)는 바이오차 5 g을 플라스틱 병에 넣은 후 증류수 100 mL(1:20)를 가하여 회전식 진탕기(SJ-801S, Neuronfit, Seoul, Korea)에서 160 rpm으로 30분간 진탕한 후, pH/EC meter(Orion 4 star, Thermo scientific, Waltham, USA)로 측정하였다. TC(total carbon), TOC(total organic carbon) 및 TIC(total inorganic carbon)는 950°C에서 WO₃를 촉매로 사용하는 유기탄소분석기(Elementar Vario EL II, Hanau, Germany)를 이용하여 분석하였다. TOC 분석은 2 M HCl을 이용하여 inorganic carbon을 완전히 제거하고 건조시킨 후 유기탄소 분석기를 이용하여 측정하였다. NH₄-N 용액은 (NH₄)₂SO₄ (Guaranteed Reagent, Junsei, Tokyo, Japan)로 제조하였고, NH₄-N 분석은 EPA Method 350.2에 따라 UV spectrophotometer 측정용 키트(ST-Ammonium, C-Mac, Deajeon, Korea)로 655 nm에서 측정하였다.

왕겨 바이오차 투입량 변화에 따른 NH₄-N의 흡착량 및 제거율 선정

왕겨 바이오차의 NH₄-N의 흡착량과 제거율을 산정하기 위하여 NH₄-N 농도를 30 mg/L으로 고정시키고 바이오차를 0.4-10 g/L의 범위로 변화시키는 조건으로 실험을 수행하였다. 각각의 플라스틱 병에 바이오차 투입량을 넣고 30 mg/L NH₄-N 용액을 주입한 후 왕복식 항온 진탕기(JP/NTS-3000, Eyela, Tokyo, Japan)를 이용하여 25°C에서 140 rpm으로 24시간 교반 후 여과하였다. 이때, 바이오차의 입자크기를 0.5 mm-2 mm로 하였기 때문에 Whatman No.2를 이용하여 여과하였다. 이 침출액의 NH₄-N 성분을 분석하여 왕겨 바이오차에 대한 NH₄-N의 흡착량 및 제거율을 산정하였다.

NH₄-N의 흡착량과 제거율은 교반이 완료된 후 용액 중에 잔류하는 NH₄-N의 농도를 측정하고 Eq. 1와 Eq. 2를 이용하여 구했다.

Table 2. Type of langmuir isotherm based on dimensionless constant (R_L)

Value of R_L	Magnitude	Type of Langmuir isotherm
$R_L > 1$	Greater than one	Unfavorable
$R_L = 1$	Equal to one	Linear
$0 < R_L < 1$	Between zero to one	Favorable
$R_L = 0$	Zero	Irreversible

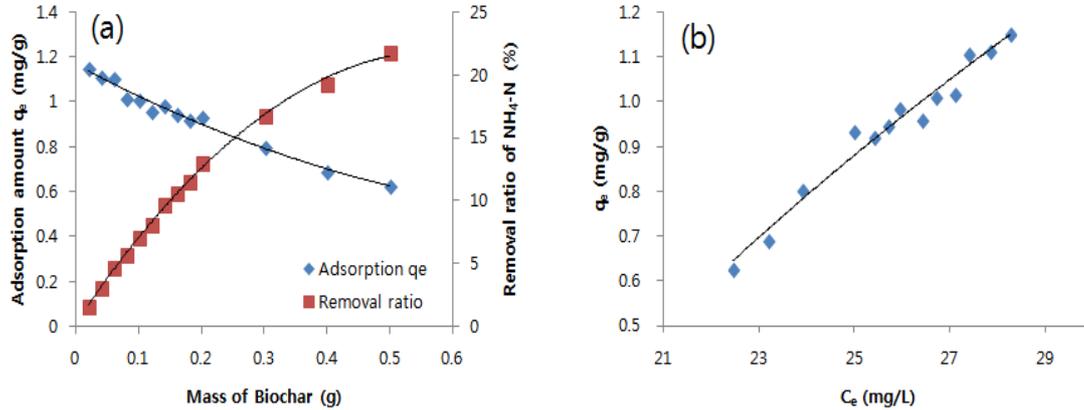


Fig. 1. Variation in adsorption amount and removal ratio of NH_4-N (a) and plot of q_e vs. C_e in NH_4-N (b) adsorption on different mass of biochar (q_e is amount of NH_4-N adsorption to the biochar (mg/g), and C_e is concentration of NH_4-N in solution at equilibrium (mg/L)).

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

$$\frac{1}{C_e} = b q_m \frac{1}{q_e} - b \tag{Eq. 4}$$

$$\% Removal = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{Eq. 2}$$

Eq. 1와 Eq. 2에서 q_e 는 바이오차 무게(g) 당 흡착된 NH_4-N 의 양(mg/g), C_0 는 NH_4-N 용액의 초기 농도(mg/L), C_e 는 흡착 후 NH_4-N 용액의 평형 농도(mg/L), V 는 용액의 부피(L), W 는 바이오차 투입량(g)으로 나타내었다.

Eq. 4에서 $1/C_e$ 대 $1/q_e$ 를 그래프에 도시하여 얻은 직선식의 기울기와 절편을 이용해 q_m 과 b 값을 얻을 수 있다. q_m 값은 값이 클수록 최대 단분자층 흡착량이 크다는 것을 나타내고, b 값은 그 값이 클수록 흡착 친화도가 크다는 것을 나타낸다 (Choi *et al.*, 2005).

NH_4-N 의 Langmuir 흡착등온식 적용

Langmuir 흡착등온식은 Eq. 1을 이용하여 계산한 NH_4-N 흡착량(q_e)을 이용하여 Langmuir 흡착등온식에 적용하였다. Langmuir 흡착등온식은 일반적으로 흡착제의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것(Na *et al.*, 2012)으로, Eq. 3과 같이 표현된다.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \tag{Eq. 5}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{bC_e}{1 + bC_e} \tag{Eq. 3}$$

Eq. 3에서 q_e 는 NH_4-N 흡착량(mg/g), q_m 은 바이오차의 최대 단분자층 흡착량(mg/g), b 는 결합 세기(L/mg), C_e 는 NH_4-N 용액에 잔류하는 NH_4-N 농도(mg/L)이다. q_m 과 b 값을 산출하기 위하여 Eq. 3을 선형화하여 Eq. 4를 얻었다.

Langmuir 흡착등온식의 특징은 Eq. 5로 정의되는 무차원 상수 R_L 로, 분리계수 또는 평형계수라고 부른다(Lee, 2014). Table 2에서 요약된 바와 같이 무차원 상수 R_L 값에 따라 Langmuir 흡착등온식의 유형을 나눌 수 있다(Hamid *et al.*, 2014).

결과 및 고찰

NH_4-N 의 흡착량 및 제거율

왕겨 바이오차 투입량에 따른 NH_4-N 의 흡착량 및 제거율을 조사한 결과는 Fig. 1(A)로 나타냈다. NH_4-N 용액의 농도를 30 mg/L으로 고정시키고 바이오차를 0.4-10 g/L 수준으로 나누어 실험한 결과 NH_4-N 흡착량은 1.15-0.62

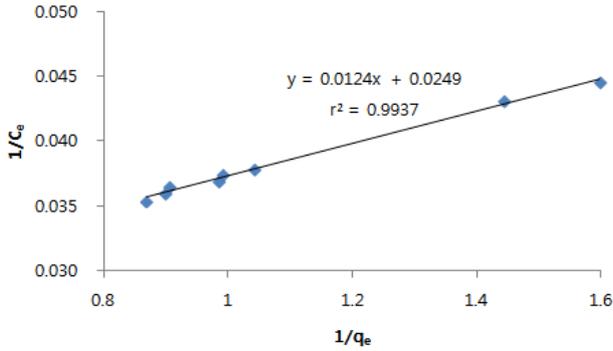


Fig. 2. Langmuir isotherm plot of $1/C_e$ vs. $1/q_e$ on NH_4-N (q_e is amount of NH_4-N adsorption to the biochar (mg/g), and C_e is concentration of NH_4-N in solution at equilibrium (mg/L)).

mg/g 로 지수 함수적으로 감소하는 경향을 보였다.

반면에, NH_4-N 제거율은 1.6-21.8%로, 0.2 g까지는 직선에 가까운 선형적 관계를 보였지만 0.3 g 이상부터는 바이오차 투입량에 따른 흡착 제거율이 곡선의 형태를 보여줌으로써 전체적으로 로그 함수적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 바이오차 투입량이 증가함에 따라 흡착층의 중첩현상 때문에 바이오차의 활성 사이트를 보호하는 현상이 일어나고 (Kizito et al., 2015), NH_4-N 용액 중에 잔존하는 NH_4-N 의 농도가 감소하면서 바이오차의 흡착사이트에 대해 탈이온 교대 성분과 흡착질 사이의 경쟁이 급격히 증가하기 때문에 나타나는 현상이다 (Na et al., 2012). NH_4-N 제거율에 관한 연구는 바이오차뿐만 아니라 제올라이트 (Huang et al., 2010), 활성탄소 (Halim et al., 2013), 이온교환수지 (Sica et al., 2014) 등 다른 흡착제를 이용하여 진행한 실험에도 비슷한 경향이 나타나고 있다. Fig. 1(B)는 흡착 후 NH_4-N 의 평형농도(C_e)에 대한 NH_4-N 흡착량(q_e)을 그래프를 나타낸 것으로, $Y=2.1976\ln(x)-6.1939$ 식의 로그 곡선의 형태를 보였으며, 바이오차를 적게 투여할수록 포화되는 형태의 곡선을 보였다.

NH_4-N 흡착능력

왕겨 바이오차의 NH_4-N 흡착능력을 조사하기 위해

Table 3. Parameters calculated from langmuir isotherm model

q_m ¹⁾ (mg/g)	b ²⁾ (L/mg)	r^2	R_L ³⁾
0.4980	0.0249	0.9937**	0.58

¹⁾ q_m : maximum adsorption capacities of NH_4-N .

²⁾ b : binding strength constant of NH_4-N .

³⁾ R_L : dimensionless constant of Langmuir isotherm.

(**denote significance at 1.0% levels.)

Langmuir 흡착등온식에 적용하였으며, Langmuir 흡착등온식에서 도출된 직선식은 Fig. 2에 함께 표시하였다. 이 직선식을 Eq. 4에 대입하여 기울기와 절편으로부터 q_m 과 b 값을 구하였으며 Table 3에 r^2 와 무차원상수 R_L 도 함께 표시하였다. 최대 단분자층 흡착량을 나타내는 q_m 값은 0.4980 mg/g으로 산출되었으며, 흡착 친화도를 나타내는 b 값은 0.0249 L/mg로 산출되었다. r^2 값은 0.9937**로 고도의 유의성이 있는 것으로 나타났다.

무차원 상수 R_L 값은 0.58로 Table 2에서 나타난 바와 같이 0과 1 사이에 포함되므로 Langmuir 흡착등온식에 잘 맞는 것으로 나타나 흡착에 용이함을 알 수 있었다 (Table 3).

다른 소재를 이용하여 제조된 바이오차로 수행된 연구를 보면, 견목을 소재로 하여 300°C에서 8-12시간 열분해한 바이오차를 NH_4-N 용액과 낙농 분뇨 폐수에 첨가한 후 최대 흡착량을 산출한 결과 NH_4-N 용액과 낙농 분뇨 폐수에서 각각 2.8 mg/g, 8.3 mg/g을 흡착하였으며 (Sarkhot et al., 2013), 목재와 왕겨를 소재로 하여 600°C에서 10시간 열분해한 바이오차를 NH_4-N 용액과 돈분 혐기 소화 슬러리에 첨가하여 최대 흡착량을 산출한 결과 목재와 왕겨 바이오차의 최대 흡착량은 NH_4-N 용액에서 각각 133.33, 71.94 mg/g, 돈분 혐기 소화 슬러리에서 최대 흡착량은 78.06, 59.56 mg/g으로 목재와 왕겨 바이오차 흡착량은 돈분 혐기 소화 슬러리보다 NH_4-N 용액에서 각각 70.8%, 20.8% 더 많이 흡착된다고 보고하였다 (Kizito et al., 2015).

바이오차의 흡착 mechanism을 보면 Fig. 3에서 보는 바와 같이 바이오차에 흡착된 암모니아 (Ammonia)는 다양한 형태로 존재하며 (Boehm, 1994), 암모니아는 바이오차 표면에 존재하는 산소 그룹과 반응하여 아민 (Amines) 또는 아미

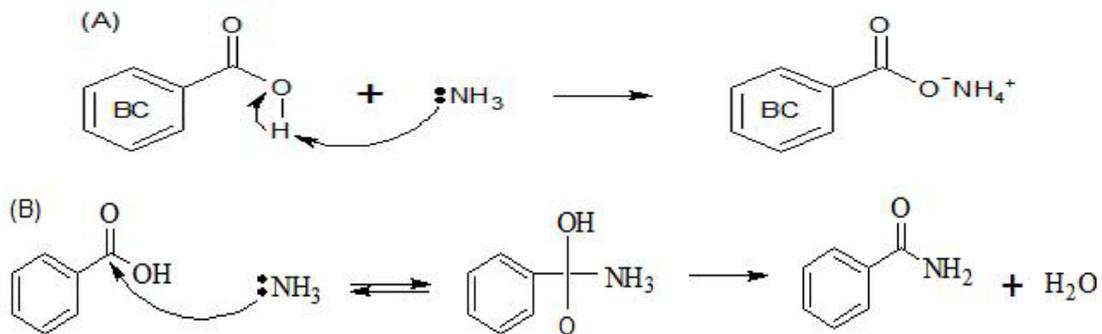


Fig. 3. Reaction of biochar carboxyl surface group reacting with ammonia, with ammonia acting as (A) Bronsted or (B) Lewis acid (Jansen and van Bekkum, 1994; Seredych and Bandosz, 2007).

드(Amides)를 형성한다고 알려져 있다(Seredych and Bandosz, 2007). 암모니아는 Brownsted and/or Lewis acid로써 반응하여 바이오차 표면에 존재하는 카르복실기(Carboxyl group)와 반응한 다음, 암모늄염(Ammonium salt) 또는 아미드(Amide)를 형성한다(Fig. 3).

본 연구의 결과는 앞서 선행된 연구와 비교하였을 때 보다 낮은 흡착량이 산출되었다. 이는 앞서 선행된 연구와 다른 바이오차 소재를 사용하였고, 바이오차를 생성하기 위한 온도와 시간이 다르기 때문에 바이오차의 흡착 능력에 차이가 나는 것으로 판단된다. 또한, 교반 시 교반 조건으로 설정한 온도, 속도, 시간 역시 바이오차 흡착 능력에 영향을 미칠 것이라고 판단된다. 선행 연구에서는 바이오차의 투입량을 고정시키고 $\text{NH}_4\text{-N}$ 용액의 농도를 변화시키는 조건에서 실행되었지만 본 연구는 농경지에 바이오차를 시용한다는 전제 조건하에 바이오차의 투입량을 변화시키고 $\text{NH}_4\text{-N}$ 용액의 농도를 고정시키는 조건에서 수행하였다. 따라서 앞서 선행된 연구 결과와 본 연구의 연구 결과를 상호 비교하는 것은 바람직하지 않다고 판단된다.

요 약

왕겨 바이오차의 N_2O 의 배출을 감소하기 위한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 흡착제로서 가능성을 연구하기 위해 $\text{NH}_4\text{-N}$ 용액을 이용하여 왕겨 바이오차의 흡착 특성을 조사하였다. $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거율은 왕겨 바이오차를 많이 첨가할수록 $\text{NH}_4\text{-N}$ 제거율이 증가하는 경향을 보이는 반면에, 바이오차 무게(g) 당 $\text{NH}_4\text{-N}$ 흡착량은 감소하는 경향을 보였다. 왕겨 바이오차를 이용한 흡착 실험 결과를 Langmuir 흡착등온식에 적용하여 최대 단분자층 흡착량(q_m), 흡착 친화도(b), 무차원 상수 R_L 를 산출하였다. 그 결과 무차원 상수 R_L 값이 0-1사이에 있어 Langmuir 흡착등온식을 잘 표현하였다. 따라서 왕겨를 소재로 제조한 바이오차는 흡착에 용이한 것으로 나타났다. 향후 이를 바탕으로 온실가스를 제어하기 위해 왕겨를 소재로 한 바이오차를 토양에 시용하였을 시 N_2O 배출 감소를 위한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 흡착 특성에 대한 연구가 필요한 것으로 판단된다.

Acknowledgment

We thank National Academy of Agricultural Science, Rural Development Administration beyond Research Program of Agricultural Science & Technology Development for funding the study (Project No. PJ 010920).

References

Arami-Niya, A., Abnisa, F., Sahfeeyan, M. S., Daud, W. W., & Sahu, J. N. (2011). Optimization of synthesis and characterization of palm shell-based bio-char

- as a by-product of bio-oil production process, *BioResources*, 7(1), 246-264.
- Bailey, V. L., Fansler, S. J., Smith, J. L., & Bolton, H. (2011). Reconciling apparent variability in effects of biochar amendment on soil enzyme activities by assay optimization. *Soil Biology and Biochemistry*, 43(2), 296-301.
- Beare, M. H., Gregorich, E. G., & St-Georges, P. (2009). Compaction effects on CO_2 and N_2O production during drying and rewetting of soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 41(3), 611-621.
- Boehm, H. P. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*, 32(5), 759-769.
- Cayuela, M. L., Van Zwieten, L., Singh, B. P., Jeffery, S., Roig, A., & Sánchez-Monedero, M. A. (2014). Biochar's role in mitigating soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 191, 5-16.
- Chatterjee, A., Vance, G. F., Pendall, E., & Stahl, P. D. (2008). Timber harvesting alters soil carbon mineralization and microbial community structure in coniferous forests. *Soil Biology and Biochemistry*, 40(7), 1901-1907.
- Choi, I. W., Kim, S. U., Seo, D. C., Kang, B. H., Sohn, B. K., Rim, Y. S., Heo, J. S., & Cho, J. S. (2005). Biosorption of heavy metals by biomass of seaweeds, *Laminaria* species, *Ecklonia stolonifera*, *Gelidium amansii* and *undaria pinnatifida*. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 24(4), 370-378.
- Choi, I. W., Seo, D. C., Kang, S. W., Lee, S. G., Seo, Y. J., Lim, B. J., Heo, J. S., & Cho, J. S. (2013). Adsorption characteristics of heavy metals using sesame waste biochar. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 46(1), 8-15.
- Davidson, E. A., Swank, W. T., & Perry, T. O. (1986). Distinguishing between nitrification and denitrification as sources of gaseous nitrogen production in soil. *Applied and Environmental Microbiology*, 52(6), 1280-1286.
- Gai, X., Wang, H., Liu, J., Zhai, L., Liu, S., Ren, T., & Liu, H. (2014). Effects of Feedstock and Pyrolysis Temperature on Biochar Adsorption of Ammonium and Nitrate. *PloS one*, 9(12), e113888.
- Halim, A. A., Latif, M. T., & Ithnin, A. (2013). Ammonia removal from aqueous solution using organic acid modified activated carbon. *World Applied Sciences Journal*, 24(1), 01-06.
- Hamid, S. B. A., Chowdhury, Z. Z., & Zain, S. M. (2014). Base Catalytic Approach: A Promising Technique for

- the Activation of Biochar for Equilibrium Sorption Studies of Copper, Cu (II) Ions in Single Solute System. *Materials*, 7(4), 2815-2832.
- Huang, H., Xiao, X., Yan, B., & Yang, L. (2010). Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 247-252.
- Jansen, R. J. J., & Van Bekkum, H. (1994). Amination and ammoxidation of activated carbons. *Carbon*, 32(8), 1507-1516.
- Kouchaki, A. R., & Nasiri, M. M. (2008). Impacts of climate change and CO₂ concentration on wheat yield in Iran and adaptation strategies. *Iranian Journal of Field Crops Research*, 6, 139-153.
- Kizito, S., Wu, S., Kirui, W. K., Lei, M., Lu, Q., Bah, H., & Dong, R. (2015). Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggery manure anaerobic digestate slurry. *Science of The Total Environment*, 505, 102-112.
- Law, Y., Lant, P., & Yuan, Z. (2011). The effect of pH on N₂O production under aerobic conditions in a partial nitrification system. *Water Research*, 45(18), 5934-5944.
- Lee, J. J. (2014). Study on Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic for Adsorption of Quinoline Yellow by Granular Activated Carbon. *Clean Technology* 20(1), 35-41.
- Lehmann, J. (2007). A handful of carbon. *Nature*, 447 (7141), 143-144.
- Na, C. K., Jeong, J. H., & Park, H. J. (2012). Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbents (III). *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 34(4), 260-269.
- Pérez, C. A., Carmona, M. R., Fariña, J. M., & Armesto, J. J. (2010). Effects of nitrate and labile carbon on denitrification of southern temperate forest soils. *Chilean Journal of Agricultural Research*, 70(2), 251-258.
- Sarkhot, D. V., Ghezzehei, T. A., & Berhe, A. A. (2013). Effectiveness of biochar for sorption of ammonium and phosphate from dairy effluent. *Journal of Environmental Quality*, 42(5), 1545-1554.
- Seredych, M., & Bandosz, T. J. (2007). Mechanism of ammonia retention on graphite oxides: role of surface chemistry and structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(43), 15596-15604.
- Sica, M., Duta, A., Teodosiu, C., & Draghici, C. (2014). Thermodynamic and kinetic study on ammonium removal from a synthetic water solution using ion exchange resin. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 16(2), 351-359.
- Spokas, K. A., Novak, J. M., Stewart, C. E., Cantrell, K. B., Uchimiya, M., DuSaire, M. G., & Ro, K. S. (2011). Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere*, 85(5), 869-882.
- Xu, G., Sun, J., Shao, H., & Chang, S. X. (2014). Biochar had effects on phosphorus sorption and desorption in three soils with differing acidity. *Ecological Engineering*, 62, 54-60.
- Wang, J., Zhang, M., Xiong, Z., Liu, P., & Pan, G. (2011). Effects of biochar addition on N₂O and CO₂ emissions from two paddy soils. *Biology and Fertility of Soils*, 47(8), 887-896.
- Woo, S. H. (2013). Biochar for soil carbon sequestration. *Clean Technology*, 19(3), 201-211.