

Research Article



CrossMark

Open Access

KOH 농도 및 탄화온도가 왕겨 활성 바이오차의 NH₄-N 흡착능 향상에 미치는 영향

김희선^{1,3}, 윤석인¹, 안난희², 신중두^{3*}

¹원광대학교 농식품융합대학 생물환경화학과, ²농촌진흥청 국립농업과학원 농업환경부 유기농업과,
³농촌진흥청 국립농업과학원 농업환경부 기후변화생태과

Effect of KOH Concentrations and Pyrolysis Temperatures for Enhancing NH₄-N Adsorption Capacity of Rice Hull Activated Biochar

HuiSeon Kim^{1,3}, Seok-In Yun¹, NanHee An² and JoungDu Shin^{3*} (¹Department of Bio-Environmental Chemistry, College of Agriculture and Food Sciences, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea, ²Organic Agriculture Division, Department of Agricultural Environment, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea, ³Climate Change & Agroecology Division, Department of Agricultural Environment, National Institute of Agricultural Sciences, Rural Development Administration, Wanju 55365, Korea)

Received: 8 June 2020/ Revised: 6 July 2020/ Accepted: 11 July 2020

Copyright © 2020 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.

ORCID

JoungDu Shin

<https://orcid.org/0000-0002-5941-3438>

Abstract

BACKGROUND: Recently, biomass conversion from agricultural wastes to carbon-rich materials such as biochar has been recognized as a promising option to maintain or increase soil productivity, reduce nutrient losses, and mitigate greenhouse gas emissions from the agro-ecosystem. This experiment was conducted to select an optimum conditions for enhancing the NH₄-N adsorption capacity of rice hull activated biochar.

METHODS AND RESULTS: For deciding the proper molarity of KOH for enhancing its porosity, biochars treated with different molarity of KOH (0, 1, 2, 4, 6, 8) were carbonized at 600°C in the reactor. The maximum adsorption capacity was 1.464 mg g⁻¹, and an optimum molarity was selected to be 6 M KOH. For the effect of adsorption capacity to different carbonized temperatures, 6 M KOH-treated biochar was carbonized at 600°C and 800°C under the

pyrolysis system. The result has shown that the maximum adsorption capacity was 1.76 mg g⁻¹ in the rice hull activated biochar treated with 6 M KOH at 600°C of pyrolysis temperature, while its non-treated biochar was 1.17 mg g⁻¹. The adsorption rate in the rice hull activated biochar treated with 6 M KOH at 600°C was increased at 62.18% compared to that of the control. Adsorption of NH₄-N in the rice hull activated biochar was well suited for the Langmuir model because it was observed that dimensionless constant (R_L) was 0.97 and 0.66 at 600°C and 800°C of pyrolysis temperatures, respectively. The maximum adsorption amount (q_m) and the bond strength constants (b) were 0.092 mg g⁻¹ and 0.001 mg L⁻¹, respectively, for the rice hull activated biochar treated with 6 M KOH at 600°C of pyrolysis.

CONCLUSION: Optimum condition of rice hull activated biochar was 6M KOH at 600°C of pyrolysis temperature.

Key words: Absorption capacity, Rice hull activated biochar

*Corresponding author: JoungDu Shin

Phone: +82-63-238-2494; Fax: +82-63-238-3823;

E-mail: jdshin1@korea.kr

서론

바이오차란 Biomass와 char의 합성어로 산소가 제한된 환경에서 바이오매스를 이용한 열분해를 통해 얻어지는 물질을 의미한다. 바이오차는 친환경 유기 농자재로 왕겨, 볏짚, 참나무, 배 전정 가지 등 다양한 농업부산물을 소재로 활용할 수 있다[1, 2]. 최근 바이오매스의 자원화로 바이오차가 연구가 진행되고 있다[3, 4]. 토양에 바이오차를 처리할 경우, 물리적, 화학적, 생물학적 환경에 영향을 미치며, 농업 생산성을 향상하게 하며, 농업환경에서도 긍정적인 영향을 미친다는 결과가 발표되었다[5]. 이는 바이오차가 높은 비표면적과 공극을 가지고 있어 이온이 표면에 흡착되어 비점오염원 감소에 이바지하기 때문이다. 바이오차를 토양에 혼용하였을 때, N_2O 배출량이 54%까지 감소하였고, 바이오차의 소재, 열분해 조건, C/N율 등의 특성이 N_2O 배출 저감에 영향을 미친다[6]. 장 등[7]은 논 토양에 질소 비료만 사용한 처리구와 비교했을 때 바이오차를 함께 처리한 처리구에서 아산화질소 배출이 40~51% 감소한다고 보고하였다. 선행된 연구에 따르면 NH_4-N 을 흡착하여 온실가스를 저감 시킬 수 있다는 결과들이 발표되었다[8, 9]. 바이오차의 장기적인 안정성은 대기 중으로 배출되는 이산화탄소를 감소시키는 것을 알 수 있다. 공극을 넓히는 방법 중 화학적 활성 방법은 활성화제를 이용하여 탈수 및 산화에 의하여 미세한 세공을 증대시키는 방법이 있다. 활성화제의 종류는 KOH, NaOH, Na_2CO_3 등이 있으며 산성 용액도 있지만 대부분 알칼리성의 화학물질이다[10]. 그중 KOH는 높은 비표면적을 얻을 수 있는 활성화제로서 주목을 받고 있으며, 그에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. IAE-AC에 KOH를 처리하여, 높은 표면적을 가진 활성탄이 황 화합물에 대하여 높은 흡착량과 흡착 속도를 가진다고 보고하였다[11]. 활성탄에 KOH 처리 시 공극의 발달이 두드러져 비표면적이 증가하였으며, 활성화 온도 조건에 따라 공극의 특성도 다르게 나타났다고 발표하였다[12]. 위 연구 결과에 따르면 활성탄에 KOH 처리할 경우 높은 표면적을 가지게 되며, 높은 흡착량이 나타났으며, 활성 온도 또한 세공구조의 형성 및 흡착 성능에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 활성 온도가 증가할수록 미세공극의 형성으로 부피가 증가하지만, 평균 세공 크기는 일정 수준을 유지하다가 감소하는 결과가 나타나, 활성화 온도 조건에 따라 공극의 특성이 변화하는 것으로 판단하였다[13, 14]. 반면에 바이오차의 재

료나 열분해 조건에 상관없이 바이오차를 시용할 경우 N_2O 발생량이 약 52~84% 감소하였다고 보고하였고[15], 활성 온도가 증가할수록 비표면적과 공극의 부피가 급격하게 감소하며[16], 평균 공극의 크기는 다소 증가하는 결과를 발표했다. 그러므로 높거나 낮은 탄화온도로 인한 물성의 저하를 방지하기 위해서는 제조공정에 영향을 미치지 않는 최적 온도를 결정하는 것이 중요하다. 화학적 활성 시 활성화 온도, 시간, KOH의 처리농도가 매우 중요한 요인으로 세공구조의 형성 및 흡착 성능에도 영향을 줄 수 있다고 판단된다. 이에 따라 KOH를 몰 농도별로 바이오차에 처리하여, 열처리 온도에 따른 NH_4-N 의 흡착 특성을 조사하고자 한다. 그러므로 본 연구는 왕겨 바이오차에 적정 KOH 처리농도 및 탄화온도에 따른 NH_4-N 의 최대 흡착량을 구명하고자 수행하였다.

재료 및 방법

KOH 농도 별 처리

본 연구에 시험재료로 사용한 바이오차는 왕겨를 원료로 하여 만든 제품(유기산업(주), 전북)을 구매하여 이용하였다. 바이오차 입자의 균질화를 위하여 1 mm 이하로 분쇄한 왕겨 바이오차 100g에 농도별 KOH 용액(1, 2, 4, 6, 8 M KOH)을 50 ml을 처리하여 600°C에서 탄화시켜 최대 NH_4-N 흡착 농도를 구하였다. 본 실험에 사용된 왕겨 바이오차, 600°C에서 탄화시킨 활성 바이오차, 850°C에서 탄화시킨 활성 바이오차에 대한 화학 성분은 Table 1에 나타내었다. 850°C에서 탄화시킨 활성 바이오차의 EC 농도는 600°C 활성 바이오차 보다 2.6배 높았으며, TC함량은 1.46배 낮게 나타났다. pH와 EC는 시료와 증류수의 비율을 1:20으로 하여 교반 후 pH/EC meter (Orion 4 star, Thermo scientific)을 이용하여 측정하였다. TC와 TN은 Vario MAX CN (Elimantar Analysen systeme, Hanau, Germany)을 이용하여 분석하였다.

왕겨 활성 바이오차 제조 조건

최대 NH_4-N 흡착 농도인 6 M KOH를 처리한 왕겨 바이오차는 열분해 온도 600°C와 850°C에서 열분해하여 왕겨 활성 바이오차를 제조하였다. 이러한 왕겨 활성 바이오차는 증류수를 이용하여 세척 후 0.5 mm에서 2 mm체 사이로 걸리주어 80°C에서 48시간 동안 건조하였다.

Table 1. Chemical properties of rice hull biochar and different activated biochars with different pyrolysis temperatures in this experiment^{a)}

Materials used	pH (1:20)	EC (dS m ⁻¹)	TN (g kg ⁻¹)	TC (g kg ⁻¹)
Rice hull biochar	9.2±0.07	240.3±5.3	0.32±0.02	14.26±0.15
Rice hull activated biochar at 600°C	9.9±0.08	207.3±16.13	2.91±0.27	226.35±8.05
Rice hull activated biochar at 850°C	10.6±0.30	544.0±31.82	3.90±0.06	154.97±2.45

^{a)} EC; Electric conductivity, TC; Total carbon, and TN; Total nitrogen.

Table 2. Changes of pH and EC to activated rice hull biochar treated with different molarity of KOH

Treatments	pH (1:20)	EC (dS m ⁻¹)
1M	9.6±0.10	84.0±6.04
2M	9.8±0.14	120.6±6.40
4M	9.9±0.13	199.1±22.15
6M	9.9±0.08	207.3±16.13
8M	9.4±0.14	88.6±10.31

The values were average of three replications, and stand deviations displayed standard deviation(p<0.05).

왕겨 활성 바이오차의 화학적 성분 분석

pH와 EC는 시료와 증류수를 1:20 비율로 혼합하여 교반 후 pH/EC meter (Orion 4 star, Thermo scientific)을 이용하여 측정하였다. 왕겨 활성 바이오차의 pH 변화가 나타나지 않았지만, EC는 KOH 처리농도가 증가할수록 높아지는 것으로 나타났으며, 6 M KOH를 처리한 활성 왕겨 바이오차가 207.3±16.13 dS m⁻¹로 가장 높게 측정되었다(Table 2).

흡착량 및 제거율 산정

KOH 농도에 따른 바이오차의 NH₄-N의 흡착량과 제거율을 산정하기 위해, KOH 농도 별로 왕겨 활성 바이오차(5 g L⁻¹)에 (NH₄)₂HPO₄ 시약을 사용하여 NH₄-N 용액(30 mg L⁻¹)을 각각 넣었다. 또한, 활성 온도에 따른 흡착제거율 산정하기 영향을 알아보기 위하여 600°C와 850°C로 열분해시킨 왕겨 활성 바이오차를 각각의 플라스틱병에 NH₄-N 용액 30 mg L⁻¹을 넣고, 흡착제를 5~20 g L⁻¹의 범위로 변화시키는 조건으로 흡착실험을 수행하였다. 이때 왕복식 항온 진탕기를 이용하여 25°C에서 24시간 진탕(140 rpm) 후 여과지(Whatman No.2)를 이용하여 여과하였다. 여액은 UV Spectrophotometer 측정용 키트(ST- Ammonium, C-Mac, Korea)로 NH₄-N의 농도를 측정하고[17], 이를 초기농도와 비교하여 흡착량을 구하였다. NH₄-N 흡착량 및 제거율은 수식 1과 2를 이용하여 산정하였다.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) V}{W} \quad (1)$$

$$\text{Removal rate (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

q_e : 왕겨 활성 바이오차 단위 g당 흡착된 NH₄-N의 양 (mg g⁻¹)

C₀ : NH₄-N의 초기 농도(mg L⁻¹)

C_e : (NH₄)₂HPO₄ 용액 중의 NH₄-N의 평형 농도(mg L⁻¹)

V : (NH₄)₂HPO₄의 부피(L)

W : 왕겨 활성 바이오차의 투입량(g)

Langmuir 흡착등온식 적용

Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고도 하며 흡착 질

이 흡착제의 표면에 단층으로 흡착하는 경우에 나타난다[18]. Langmuir 흡착 등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께에 흡착이 일어나며 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다고 가정하였다[19].

본 연구의 흡착 데이터를 Langmuir 흡착 등온 수식 3에 적용하였다. Langmuir 흡착 등온식은 수식 1을 이용하여 계산한 NH₄-N 흡착량(q_e)과 용액 중의 흡착질 평형 농도(C_e)를 Langmuir 흡착등온식에 적용하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (3)$$

q_e : 왕겨 활성 바이오차 단위 g당 흡착된 NH₄-N의 양 (mg g⁻¹)

q_m : NH₄-N 최대 단분자층 흡착능(mg g⁻¹)

b : 결합 세기(L mg⁻¹)

C_e : (NH₄)₂HPO₄ 용액 중의 NH₄-N의 평형 농도(mg L⁻¹)

Langmuir 흡착등온식의 특징은 수식 4를 이용한 무차원 상수 R_L의 값을 구하였다. 분리계수 또는 평형 계수라고 하며 0<R_L<1이면 흡착공정이 적합하다는 것을 의미한다[20].

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (4)$$

결과 및 고찰

KOH 농도별 처리에 따른 활성 왕겨 바이오차의 흡착량 및 제거율

왕겨 활성 바이오차에 KOH의 처리농도별 NH₄-N 흡착량 및 제거율은 Fig. 1에 나타내었다. KOH를 처리하지 않은 일반 바이오차의 NH₄-N 최대 흡착량과 제거율은 각각 1.12 mg g⁻¹, 20.1%지만, 6 M KOH를 처리한 바이오차는 각각 1.46 mg g⁻¹, 28.6%로 가장 높게 나왔다. 본 연구의 결과는 KOH를 처리한 왕겨 바이오차는 탄소 표면과 내부에 깊게 침투되어 탄소층과 층 사이의 미세공극들을 형성하여 비표면적이 증가했기 때문에 일반 바이오차 보다 NH₄-N 최대 흡착량과 제거율이 높게 나타나는 연구 결과와 일치한다고 판

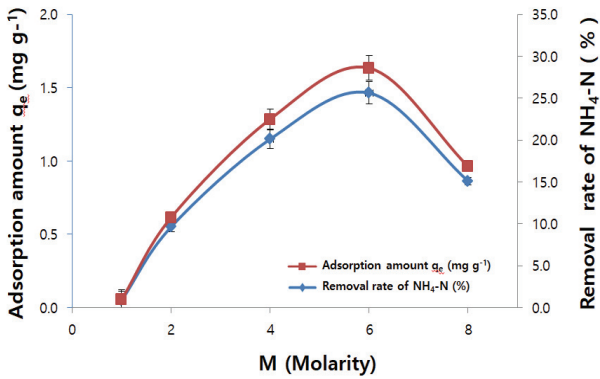


Fig. 1. Variation adsorption amount and removal rate of NH₄-N on activated biochar treated with different molarity KOH through carbonization of rice hull biochar. The values were average of three replications, and error bars displayed standard deviation ($p < 0.05$).

단된다[21]. 반면, 일반 바이오차와 비교하면 1, 2, 8 M KOH를 처리한 왕겨 바이오차는 오히려 낮은 최대 흡착량과 제거율을 보였다(Fig. 1). KOH 농도가 증가함에 따라 바이오차 표면에 피흡착 물질로 채워져 흡착할 수 있는 표면적이 줄어들고[22-24], 과량의 KOH가 왕겨 활성 바이오차의 세공에 남아 있어서 NH₄-N 흡착량과 제거율이 감소하기 때문에 왕겨 활성 바이오차에 적절한 농도의 KOH 처리가 필요하다고 생각된다. 그러므로 본 연구의 결과에 따라 (NH₄)₂HPO₄ 용액 중의 NH₄-N를 제거를 위한 KOH의 적정 농도는 6 M KOH로 판단되었으며, 후속 실험은 이 농도를 기본으로 하여 평가하였다.

바이오차 열분해 온도 변화에 따른 NH₄-N의 흡착능 평가

6 M KOH를 처리한 왕겨 바이오차의 온도별로 활성 바이오차를 제조하여 투입량을 변화시키는 조건에서 NH₄-N의 흡착량을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다. 활성화하지 않은 왕겨 바이오차(Control)는 1.5 ~ 2 g에서 평형상태에 도달했다. 600°C의 왕겨 활성 바이오차는 Control보다는 높은 최대 흡착율을 보였지만, 1.5 g 기준으로 급격하게 감소하였다. 850°C에서 활성화한 왕겨 바이오차는 Control과 비교하였을 때 더 낮은 최대 흡착율로 1.5 ~ 2 g에서 서서히 감소하면서 평형상태에 도달하였다. 3가지 유형의 바이오차를 비교하였을 때, 600°C에서 활성화한 왕겨 바이오차 > Control > 850°C에서 활성화한 왕겨 바이오차 순으로 높은 NH₄-N의 최대 흡착량을 보였다. 따라서, KOH를 처리한 바이오차의 활성화 온도가 증가할수록 공극 부피가 증가하여, 900°C 이상의 활성화 온도에서 감소하는 경향이 나타남으로 미세공극의 활발한 형성 때문에 결정구조가 완전히 파괴되었는 연구 결과[16]에 기인하는 것으로 생각된다. 또한, 고온에서 활성화한 활성탄소는 중세공극을 형성시키고 수율 또한 감소하였다고 제시한 바 있다[25]. 850°C 이상의 활성화 온도는 KOH의 활발한 작용으로

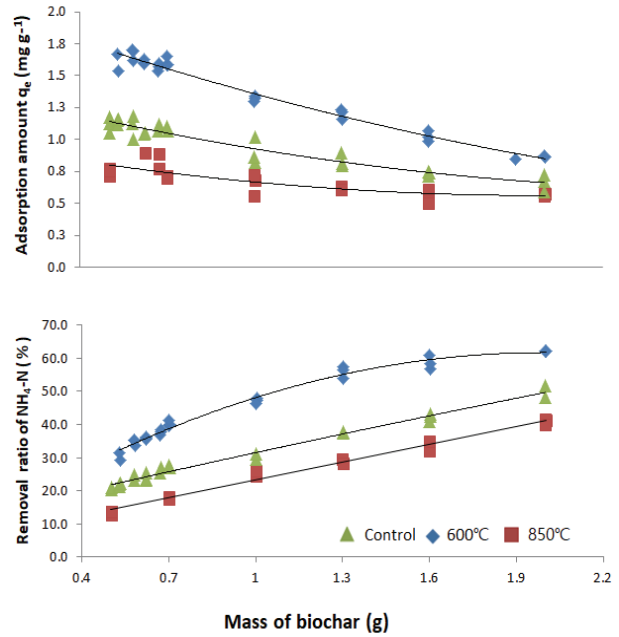


Fig. 2. Variation adsorption amount and removal rate of NH₄-N on a different mass of activated rice hull biochar. The values were average of three replications.

미세공의 벽들을 파괴하면서 흡착율 및 제거율이 감소하는 것으로 판단된다. 또한, Table 1에서 보는 바와 같이 TC의 함량도 600°C에서 활성화한 왕겨 바이오차가 226.35±8.05 g kg⁻¹으로 가장 높았으며, 850°C의 왕겨 활성 바이오차 보다 1.46배 높게 나타났다.

6 M KOH 처리한 왕겨 활성 바이오차를 무게별로 NH₄-N의 흡착량의 차이는 Fig. 2에 제시하였다. 왕겨 활성 바이오차의 투입량이 증가할수록 평형상태에 도달하는 경향을 보였지만, 이는 NH₄-N의 흡착이 진행되면서 바이오차의 활성 부위는 점차 증가하지만, 확산 저항성도 증가하기 때문에 평형상태에 도달한다는 연구 결과[26]와 일치한다고 판단된다. 왕겨 활성 바이오차의 무게가 증가함에 따라 평형 흡착량의 지수가 감소하는 반면 흡착량과 제거율은 증가하는 형태를 나타냈다. 6 M KOH를 처리한 왕겨 활성 바이오차의 투입량이 증가함에 따라 (NH₄)₂HPO₄ 용액 중의 NH₄-N의 농도가 감소하면서 왕겨 활성 바이오차에 흡착된 NH₄-N의 농도가 높아지면서 제거율이 감소하는 것으로 판단된다.

Langmuir 흡착 등온식 적용

흡착 후 NH₄-N의 평형농도(C_e)에 대한 NH₄-N 흡착량을(q_e) Fig. 3에 나타낸 것이다. Control과 600°C로 탄화시킨 왕겨 활성 바이오차를 많이 투입할수록 포화하는 형태의 직선을 보였다.

Langmuir 흡착 등온식에 적용하여 Langmuir 흡착등온식에서 도출된 직선식은 Fig. 4에 나타내었다. 흡착실험 결과를 Langmuir 흡착 등온식에 적용했을 때 직선 관계를 이루어 흡착 실험은 Langmuir 흡착 등온식에 적합하였다(Fig. 3, 4). 이러한

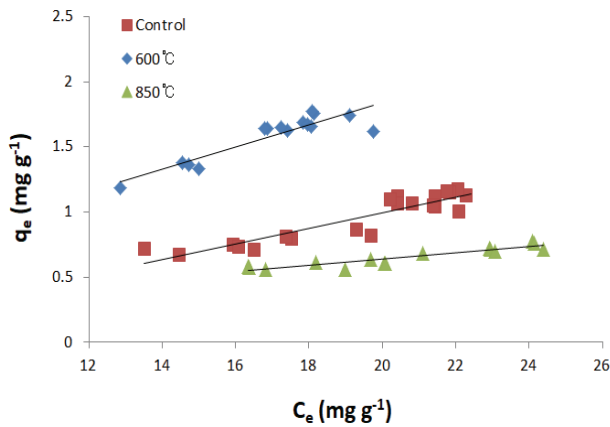


Fig. 3. Equilibrium adsorption isotherm at different temperature for adsorption of $\text{NH}_4\text{-N}$ to activated rice hull biochar. The values were average of three replications.

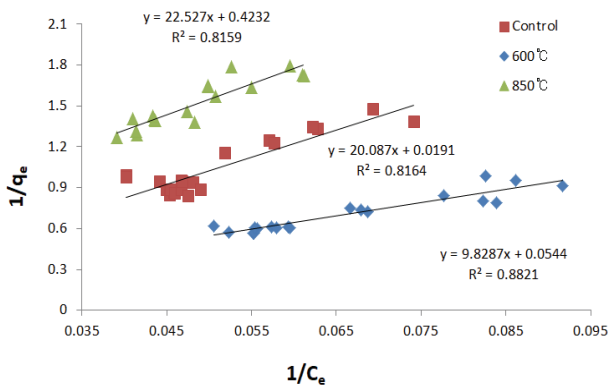


Fig. 4. Langmuir isothermal plots of $\text{NH}_4\text{-N}$ by different mass of activated rice hull biochar. The values were average of three replications.

현상은 왕겨 활성화 바이오차는 피흡착제와 이온교환 및 단층 흡착 한다는 연구 결과[26]에 기인함을 알 수 있었다. Control과 60°C의 왕겨 활성화 바이오차, 850°C의 왕겨 활성화 바이오차에서 Langmuir 흡착등온식에서 도출된 직선 식은 각각 $y = 20.087x + 0.019$, $y = 9.829x + 0.054$, $y = 22.527x + 0.423$ 로 이 직선 식을 수식4에 대입하여 기울기와 절편으로부터 q_m , r^2 , R_L , b 값을 산출하였다(Table 3).

처리 온도에 따라 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 흡착량을 비교하였을 때, 60°C의 왕겨 활성화 바이오차의 최대 단분자층 흡착량(q_m)이 0.102 mg g^{-1} 으로 가장 높게 산출되었지만, 결합 세기(b)는 850°C에서 왕겨 활성화 바이오차가 0.019 L mg^{-1} 으로 가장 높게 산출되었다. 왕겨 활성화 바이오차에 대한 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 흡착 특성을 구명하기 위해 무차원 상수 R_L 값을 구하였다. 무차원 상수 R_L 의 값이 비교적 작은 차이가 있지만, 0~1 사이에 포함되므로 Langmuir 흡착 등온식에 적합하다는 것을 알 수 있다. Control과 600°C의 왕겨 활성화 바이오차, 그리고 850°C의 왕겨 활성화 바이오차의 r^2 값은 각각 0.82*, 0.88**, 0.82*로 유의성($p < 0.05$)이 있는 것으로 나타났다.

결과 및 고찰

왕겨 활성화 바이오차의 $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 최대 흡착량을 산정하기 위해 적정 KOH처리 농도 및 열분해 온도를 구명하였다. 6M KOH를 처리한 왕겨 바이오차가 가장 높은 흡착량과 제거율을 나타냄으로, 왕겨 활성화 바이오차의 열분해 온도 600°C 및 800°C에서 무차원 상수(R_L)가 각각 0.86 및 0.65로 r^2 값은 각각 0.88**과 0.82*로 유의성($p < 0.05$)이 있는 것으로 나타나 Langmuir 모델에 적합한 것으로 나타났다. 모든 처리 중에서, 6 M KOH과 600°C의 열분해 온도 조건에서 처리된 왕겨 활성화 바이오차의 최대 흡착량(q_m) 및 결합 강도 상수(b)가 각각 0.092 mg g^{-1} , 0.001 L mg^{-1} 으로 가장 높게 산정됨에 따라, $\text{NH}_4\text{-N}$ 의 최대 흡착을 위한 왕겨 활성화 바이오차의 최적 조건은 600°C의 열분해 온도에서 6 M KOH 처리인 것으로 판단되었다.

Note

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgment

This work was performed with the support of the "Cooperative Research Program for Agricultural Science & Technology Development (Project No.(PJ01381401)", Rural Development Administration, Republic of Korea.

Table 3. Parameters calculated from Langmuir isothermal model to different temperatures of pyrolysis

Treatment	$q_m^a)$ (mg g^{-1})	$b^b)$ (L mg^{-1})	$r^{2c)}$	$R_L^d)$
Control	0.05	0.001	0.82*	0.97
600°C	0.102	0.006	0.88**	0.86
850°C	0.045	0.019	0.82*	0.65

^{a)} q_m : maximum adsorption capacities of $\text{NH}_4\text{-N}$, ^{b)} b : binding strength constant of $\text{NH}_4\text{-N}$, ^{c)} *significant at 5%, **significant at 1%, and ^{d)} R_L : dimensionless constant of Langmuir isotherm.

The values were average of three replications, and error bars displayed standard deviation ($p < 0.05$).

References

1. Kim MY, Kim GH (2014) Analysis of environmental impacts for the biochar production and soil application. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 36(7), 461-468. <http://doi.org/10.4491/KSEE.2014.36.7.461>.
2. Lee HY, Jeon C, Lim KJ, Hong KC, Lim JE, Choi BS, Kim NW, Yang JE, Ok YS (2009) Adsorption characteristics of heavy metal ions onto chemically modified rice husk and sawdust from aqueous solutions. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 28(2), 158-164. <http://doi.org/10.5338/KJEA.2009.28.2.158>.
3. Park WK, Park BN, Shin JD, Hong SG, Kwon SI (2011) Estimation of biomass resource conversion factor and potential production in agricultural sector. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 30(3), 252-260. <http://doi.org/10.5338/KJEA.2011.30.3.252>.
4. Lee CG, Lee SL, Joo SY, Cho LH, Park SY, Lee SH, Oh KC, Kim DH (2017) A Study on agricultural by-products for biomass-to-energy conversion and Korean collecting model. *New & Renewable Energy*, 13(1), 27-35. <http://doi.org/10.7849/ksnre.2017.3.13.1.027>.
5. Kim YS, Kim CA, Hyun SH (2016) Biochar research trends and perspectives in South Korea based on a bibliometric analysis. *Journal of Korea Society of Waste Management*, 33(3), 207-223. <http://doi.org/10.9786/kswm.2016.33.3.207>.
6. Cayuela ML, van Zwieten L, Singh BP, Jeffery S, Roig A, Sanchez-Monedero MA (2014) Biochar's role in mitigating Soil nitrous oxide emissions: A review and meta-analysis. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 191, 5-16. <http://doi.org/10.1016/j.agee.2013.10.009>.
7. Zang A, Cui L, Pan G, Li L, Hussain Q, Zhang X, Zheng J, Crowley D (2010) Effect of biochar amendment on yield and methane and nitrous oxide emissions from a rice paddy from Tai Lake plain. *China. Agriculture, Ecosystems & Environment*, 139(4), 469-475. <http://doi.org/10.1016/j.agee.2010.09.003>.
8. Yoo GY, Son YG, Lee SH, Lee Y, Lee SH (2013) Greenhouse gas emissions from soils amended with biochar. *Korean Journal of Environmental Biology*, 31(4), 471-477. <http://doi.org/10.11626/KJEB.2013.31.4.471>.
9. Choi YS, Shin JD, Lee SI, Kim SC (2015) Adsorption characteristics of aqueous ammonium using rice hull-derived biochar. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34(3), 155-160. <http://doi.org/10.5338/KJEA.2015.34.3.25>.
10. Tsai WT, Chang CY, Lee SL (1997) Preparation and Characterization of Activated carbons from Corn Cob. *Carbon*, 35(8), 1198-2000. [http://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)84654-4](http://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)84654-4).
11. Lee YJ, Park NK, Lee TJ (2007) The Adsorption of COS with a Modified-activated Carbon for Ultra-Cleanup of Coal Gas. *Clean Technology*, 13(4), 266-273.
12. Seo IH, Kim SG, Jung JC, Kim, MS (2016) Preparation and characterization of carbon aero-gel activated with KOH and CO₂: Effect of pore size distribution on electrochemical properties as EDLC electrodes. *Polymer-Korea*, 40(4), 577-586. <http://doi.org/10.7317/pk.2016.40.4.577>.
13. Kim HM, Sung YJ, Park YS, Shin JC, Seo YK (2016) Changes in rice husk by heat treatment. *Journal of Korea TAPPI*, 48(6), 263-270. <http://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2016.12.48.6.263>.
14. Lee TR, Chung CK, Joe YC (2009) A study on the development of activated carbons from sewage sludge. *Clean Technology*, 15(1), 31-37.
15. Nelissen, V, Saha BK, Ruyschaert G, Boeckx P (2014) Effect of different biochar and fertilizer types on N₂O and NO emissions. *Soil Biology and Biochemistry*, 70, 244-255. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.12.026>.
16. Lee EJ, Kwon SH, Choi PR, Jung JC, Kim MS (2014) Preparation and characterization of high-quality activated carbon by KOH activation of pitch precursors. *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, 31(3), 408-415. <https://doi.org/10.12925/jkocs.2014.31.3.408>.
17. Reardon J, Foreman JA, Searcy RL (1996) New reactants for the colorimetric determination of ammonia. *Clinica Chimica Acta*, 14(3), 403-405. [https://doi.org/10.1016/0009-8981\(66\)90120-3](https://doi.org/10.1016/0009-8981(66)90120-3).
18. Na CK, Han MY, Park HJ (2011) Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents (1). *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 33(8), 606-616. <http://doi.org/10.4491/KSEE.2011.33.8.606>.
19. Lee JJ (2019) Analysis for adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of aniline blue using activated carbon. *Korean Chemical Engineering Research*. 57(5), 679-686. <https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.5.679>.
20. Choi YS, Shin JD, Lee SI, Kim SC (2015) Adsorption characteristics of aqueous ammonium using rice hull-derived biochar. *Korean Journal of Environmental Agriculture*, 34(3), 155-160. <https://doi.org/10.5338/KJEA.2015.34.3.25>.
21. Kim KW, Jung SH, Lim YS, Chung YJ (1999) The preparation of PAN-based activated carbon fiber by

- KOH. Journal of the Korean Ceramic Society. 36(6), 577-582.
22. Lee Sk, Yim CS, Park YS (2010) H₂S adsorption characteristics and property analyses of activated carbon adsorbent impregnated with basic solutions. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 32(11), 1011-1016.
23. Moon SY, Han DY, Lee BH, Lim YS (2005) Preparation and characterization of OXI-PAN based carbon fibers activated by hydroxides. Journal of the Korean Ceramic Society, 42(7), 469-474.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2005.42.7.469>.
24. Shin EC, Park JJ, Jeong CG, Kim SH (2014) Adsorption characteristics evaluation of natural zeolite for heavy-metal contaminated material remediation. Journal of the Korean Geosynthetics Society, 13(2), 59-67.
<https://doi.org/10.12814/jkgss.2014.13.2.059>.
25. Gong YP, Ni ZY, Xiong ZZ, Cheng LH, Xu XH (2017) Phosphate and ammonium adsorption of the modified biochar based on *Phragmites australis* after phytoremediation. Environmental Science and Pollution Research, 24(9), 8326-8335.
<https://doi.org/10.1007/s11356-017-8499-2>.
26. Hall KR, Eagleton LC, Acrivos A, Vermeulen T (1966) Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 5(2), 212-223.
<https://doi.org/10.1021/i160018a011>.