

《原著》

하수슬러지의 Biochar특성을 이용한 토양내 중금속 제거 연구

김혜원¹ · 배선영² · 이재영^{1*}

¹서울시립대학교 환경공학과

²서울여자대학교 화학과

A Study on the Removal of Heavy Metals in Soil by Sewage Sludge Biochar

Hye-Won Kim¹ · Sunyoung Bae² · Jai-Young Lee^{1*}

¹Department of Environmental Engineering, The University of Seoul, Korea

²Department of Chemistry, Seoul Women's University, Korea

ABSTRACT

This study proposed a low temperature hydrothermal carbonization to treat and recycle sewage sludge and determined the optimal conditions for the biochar production. The physical and chemical properties of biochar were analyzed and its sorption capacity for heavy metals was evaluated. To produce biochar, 50 g of sewage sludge was heated at 220, 230, and 240°C for 1, 2, 3, 5, 8, and 10 hours in a reactor. The optimal conditions to produce biochar was 230°C and 8 hours. Sorption capacity tests were conducted for arsenic (As), cadmium (Cd), copper (Cu), lead (Pb), zinc (Zn) and nickel (Ni). Among them, lead was shown the highest heavy metal adsorption efficiency of biochar, followed by copper, cadmium, zinc, and nickel, but arsenic was hardly adsorbed overall.

Key words : HTC (Hydrothermal Carbonization), Biochar, Sewage sludge, Heavy metal adsorption

1. 서 론

Biochar는 “Terra Preta”라고도 불리는데 아마존 인디언들이 이미 9000년 전에 숯과 유기물질을 혼합하여 토양에 공급함으로써 토양을 비옥하게 만드는데 이용되었다(Solomon et al., 2007). 또한 biochar는 토양중의 영양염류 유출의 감소, 탄소증가, 토양개량, 토양 경작성의 증가 등과 같은 이익 뿐만 아니라 탄소 격리, N₂O 방출저감, 메탄가스 방출저감, 악취저감과 같은 효과도 갖고 있는 것으로 알려져 있다(Girgis et al., 1994; Bae and Koh, 2011). 최근, 계분이나 폐목재를 이용하여 얻어진 biochar의 물과 토양에서 비소, 카드뮴, 아연 등을 포함한 중금속 흡착제거에 대한 연구결과가 보고되고 있다(Beesley and Marmiroli, 2011).

하수슬러지 처리 시 건조 및 파쇄의 전처리 과정을 거쳐 비교적 높은 온도(400~800°C)를 적용하는 고온 열분해 방법과는 달리, 본 연구에서 사용된 저온 열수가압탄화반응(LTHTC: Low temperature hydrothermal carboni-

zation)은 하수슬러지의 처리방법 중 저속 열분해에 속하는 열분해 방법으로(Mohan et al., 2007), 180~250°C 정도의 저온에서 반응하며(Lehmann and Joseph, 2009), 바이오매스 자체의 수분을 이용한 열적 처리방법으로 파쇄 이외의 건조 등의 전처리가 불필요하기 때문에 저에너지로 높은 효율을 낼 수 있는 장점이 있다(Berge et al., 2011). 또한 현재까지의 저온 열수가압탄화반응에 대한 연구는 대부분의 연구에서 수분을 이용하였지만 원료를 건조시켰다가 다시 더한 점에서 아직까지는 연구의 초기단계에 있다고 판단되며(Kumar et al., 2011; Liu et al., 2012; Zhang et al., 2012), 이에 본 연구에서는 원재료 자체의 수분을 이용하여 실험하였다는 점에서 차별을 두었다. 저온 열수가압탄화반응을 통해 바이오매스는 가수분해(hydrolysis), 응축반응(condensation), 탈카르복실화반응(decarboxylation), 탈수반응(dehydration)에 의해 biochar, bio-gas, bio-oil로 전환 된다(Titirici et al., 2007; Berge et al., 2011). 특히 biochar는 주로 지방족 화합물로 구성

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

원고접수일 : 2013. 2. 12 심사일 : 2013. 6. 13 게재승인일 : 2013. 6. 15
질의 및 토의 : 2013. 8. 31 까지

되며, 고온 열분해를 통해 생성되는 방향족 화합물을 주 성분으로 갖는 char와는 구분이 된다(Lehmann and Joseph, 2009; Guo and Lua, 1998).

본 연구는 발생량이 해마다 꾸준히 증가하는 하수슬러지를 저온 열수기압탄화반응으로 처리하여 biochar를 생성시키고, 얻어진 biochar의 특성을 이용한 토양 내 존재하는 중금속 흡착제로써 사용가능성을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 시료

본 연구의 실험에 이용한 하수슬러지는 서울시 소재 S 하수처리장에서 최종 처분되는 탈수슬러지를 선정하였다. 채취한 하수슬러지의 물리적 특성분석 및 중금속 용출특성은 Table 1과 Table 2와 같이 나타났다. 하수슬러지의 수분함량은 77.58%로 다량의 수분을 함유한 상태로 나타났다, 회분을 제외한 가연분의 함량 중 탄소가 31.69%로 가장 높은 비율로 나타났다. 또한 하수슬러지의 원소성분은 건조 고형물 기준으로 농도를 산출하였다.

하수슬러지의 중금속 용출특성은 KSLT(Korean Standard Leaching Test)방법으로 분석한 결과 「폐기물관리법」 시행규칙 [별표 1]에서 제시한 기준과 비교하였을 때 기준치를 초과하지 않았다(Ministry of Environment, 2011).

Table 1. Physical properties of sewage sludge

Compound		Sewage sludge
Three component (%)	Moisture	77.58
	Combustible	10.79
	Ash	11.63
Element analysis* (%)	C	31.69
	H	4.85
	O	6.33
	N	4.05
	S	1.15
	Ash	51.93

*Dry basis

Table 2. Heavy metal contents in sewage sludge analyzed by KSLT*¹

	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Standard* ²	1.50	0.30	3.00	3.00	-	-
Sewage sludge	N.D* ³	N.D	0.004	0.760	0.271	N.D

*¹ KSLT: Korean Standard Leaching Test

*² Wastes Control Act Enforcement regulations [별표 1]

*³ N.D: Not Detected

2.2. Biochar 생성실험

본 연구의 biochar는 스테인리스 재질의 반응기(8 × 8 × 26.5 cm, 특허-2012-0158154)를 이용하였으며 열원은 dry oven을 이용하여 저온 열수기압탄화반응에 의해 생성하였다. 위 반응기에 원재료인 하수슬러지 50 g을 반응기에 넣어 220, 230, 240°C의 반응온도에서 각각 1, 2, 3, 5, 8, 10시간 동안 반응시켰고, 반응 완료 후 반응기를 항온조에 넣어 수냉시킨 후 가스를 제거하고 감압 여과하여 bio-oil을 분리하였다. 분리된 biochar는 타르성분을 제거하기 위해 아세톤 50 mL을 넣어 20시간 진탕한 후 감압 여과하여 105°C에서 2시간 동안 건조하였다(Baek, 2012).

2.3. Biochar의 특성분석

BET(Brunauer, Emmett, Teller) 비표면적과 상관관계가 있는 실험인 요오드 흡착성능평가는 한국산업표준인 KS M 1802(Korean Industrial Standards, 2009)에서 규정하는 시험방법에 따라 실험하였으며, biochar의 최적조건 도출의 우선순위로 하였다. 높은 양이온 교환용량(Cation Exchange Capacity, CEC)을 가진 물질이 오염물질을 흡착하는 성질이 있다는 연구결과(Elliott et al., 1986)에 따라 Soil Society Science of America(SSSA) 실험방법으로 분석하였다. FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Perkin Elmer Spectrum 100, USA) 분석은 시료에 적외선을 조사하여 파장에 따른 흡수도를 측정하는 방법으로 생성된 biochar의 결합형태의 변화를 분석에 적용하였으며, 미세기공의 형성정도를 비교하기 위하여 사용되는 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-6490LV with Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Oxford Instrument Inca X-stream) 분석을 통해 저온 열수기압탄화반응으로 생성된 biochar의 표면특성을 관찰하였다.

2.4. Biochar의 중금속 흡착능력 실험

Biochar의 중금속 흡착성능 평가시험에 앞서 biochar : solution 비율 결정 실험을 수행하였다. 비율 결정 실험은

수용액 중의 중금속 농도에 대한 biochar의 양을 결정하는 실험으로써 수용액상의 중금속을 흡착시킬 때 필요한 최소의 biochar 양을 결정하기 위한 실험이다. 시험방법은 EPA 530, ASTM D-4646의 실험방법을 참고하였다(USEPA, 1992). 중금속은 비소(As), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn), 니켈(Ni) 성분 혼합용액으로, pH 3.9에서 10 mg/L, 100 mg/L로 조제하였으며, biochar : solution 비율을 각각 10 mg/L의 농도에서 1 : 100~1 : 1000, 100 mg/L의 농도에서 1 : 10~1 : 500의 범위에서 비율결정 실험을 하였다.

이후 결정된 비율을 바탕으로 하여 중금속 혼합용액을 5, 10, 20, 50 mg/L의 농도로 조제하여 중금속 흡착효율 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Biochar의 생성수율

하수슬러지를 이용하여 생성된 biochar의 생성수율(biochar yield (%))의 계산은 원재료의 고형성분이 변하여 biochar가 생성되는 것이므로 무게비율로 환산하여 식(1)과 같이 건조기준으로 계산하였다.

$$\text{Biochar Yield (\%)} = \frac{100}{100 - W(\%)} \times \frac{\text{Biochar(g)}}{\text{Feedstock(g)}} \times 100 \quad (1)$$

여기서 $W(\%)$ 는 원재료의 수분함량을 의미하며, Biochar는 생성된 biochar의 총무게, Feedstock은 반응기에 들어간 원재료인 하수슬러지의 무게를 의미한다. 전반적으로 biochar의 생성량은 반응온도가 높아지고, 반응시간이 지남에 따라 biochar의 생성수율(biochar yield (%))이 감소하는 경향을 보였고, 전체적으로 55% 이상의 수율을 보였다. 수율이 가장 높은 경우는 220°C, 1시간에서 74.29%를 보였으나 불완전 탄화가능성으로 반응시간 1시간 동안은 반응이 충분히 일어나지 않은 점을 고려하여 제외했을 때(Bae and Koh, 2011), 230°C, 3시간에서 65.81%로 가장 높은 생성수율을 보였다. 또한 수율이 가장 낮은 경우는 230°C, 10시간에서 55.35%의 수율을 보였다(Fig. 1).

3.2. Biochar의 요오드 흡착성능평가

생성된 biochar의 최적 조건을 결정하기 위한 요오드 흡착성능평가의 결과는 Fig. 2와 같으며, 모든 반응온도조건에서 반응시간 8시간까지 흡착성능이 증가하다가 8시간 이후의 반응시간에서는 감소하는 경향을 보였다. 이는 지속적인 반응시간에 따른 미세기공의 합체와 파괴로 인해

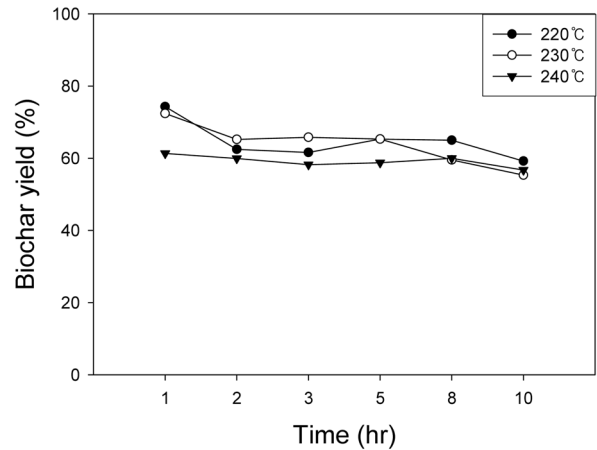


Fig. 1. Percentage of yield of sewage sludge biochar.

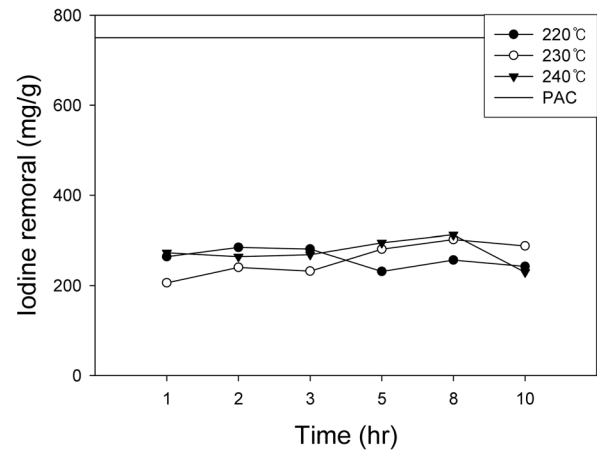


Fig. 2. Iodine removal test by biochar depending on temperature (control: powder activated carbon (PAC)).

흡착성능이 감소한 것으로 판단된다(Jung et al., 2008).

Biochar의 흡착성능을 비교 평가하기 위해 분말 활성탄(Charcoal Activated, Powder, PAC)을 같은 방법(Korean Industrial Standards, 2009)으로 요오드 흡착성능평가 시험방법을 수행하였다. 그 결과 활성탄은 약 750.18 mg/g의 흡착능력을 보였다. 가장 높은 흡착능력을 가진 biochar는 240°C 8시간과 230°C 8시간에서 반응시킨 것이며, 활성탄과 비교했을 때 각각 312 mg/g, 301 mg/g으로 약 41.64%, 40.25%의 흡착효율을 보였다. 여기서 낮은 온도에서 더 적은 에너지가 소모되므로 에너지적 효율성을 고려했을 때 230°C 8시간에서 얻은 biochar를 최적 생성조건으로 결정하였다.

3.3. Biochar의 양이온 교환수지 용량 평가

Biochar의 양이온 교환수지 용량 평가 결과는 Fig. 3과

같으며, 전체적으로 반응온도가 증가할수록, 반응시간이 길어질수록 양이온 교환용량이 감소하는 경향을 보였다. 생성된 biochar는 전반적으로 25 meq/100 g 이상의 양이온 교환용량을 유지하였으며, 활성탄의 양이온 교환수지용량 9.17 meq/100 g에 비하여 biochar의 양이온 교환용량이 훨씬 높게 측정되었다. 이러한 분석 결과는 Hossain et al.(2010)의 연구에서 생성된 하수슬러지 biochar의 결과와 비슷한 경향을 보인다. 가장 높게 측정된 경우는 220°C, 1시간에서 39.55 meq/100 g으로 나타났으나, 역시 반응시간 1시간동안은 불완전 탄화가능성으로 반응이 충분히 일어나지 않은 점을 고려하여 제외했을 때(Bae and Koh, 2011), 230°C, 2시간에서 38.71 meq/100 g으로 가장 높은 것으로 나타났다. 또한 가장 낮게 측정된 경우는 240°C, 10시간으로 25.07 meq/100 g의 양이온 교환능력을 보였다(Fig. 3).

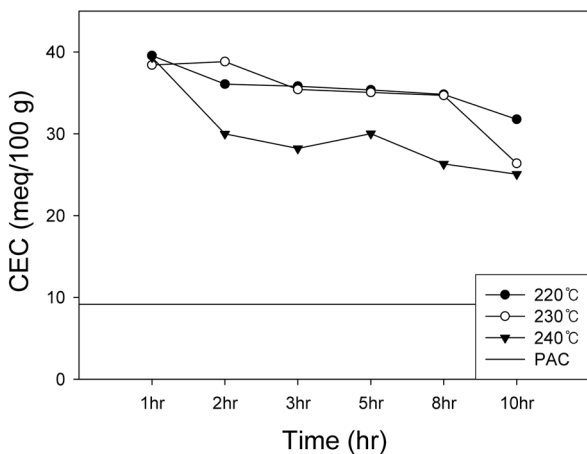


Fig. 3. Cation exchange capacity of biochar depending on temperature (control: powder activated carbon (PAC)).

3.4. Biochar의 표면분석

Biochar 생성시 미세기공의 발달을 분석하기 위한 SEM 분석은 하수슬러지와 최적조건에서 생성된 Biochar를 비교 분석하였다. 건조시킨 하수슬러지의 모습은 대체로 일정하지 않은 평평한 모습을 띠고 있는 반면 하수슬러지를 230°C 8시간에서 반응시켜 얻은 biochar의 표면은 처음 원재료인 하수슬러지보다 조밀한 구형 형태와 미세기공이 많이 생긴 것을 알 수 있었다. Bae and Koh(2011)가 발표하였듯이, biochar의 미세기공으로 인한 상대적으로 넓은 표면적으로 인해 중금속 흡착능력에 영향을 준 것으로 사료된다(Fig. 4).

3.5. Biochar의 작용기 분석

하수슬러지와 230°C 8시간에서 반응시킨 biochar의 FT-IR 분석결과는 Fig. 5와 같이 나타났다. 하수슬러지의 경우 3,698 cm⁻¹과 3,396 cm⁻¹에서 OH 작용기, 2,926 cm⁻¹과 2,855 cm⁻¹에서 NH₄⁺ 작용기, 1,658 cm⁻¹과 1,314 cm⁻¹에서 C=O 결합, 1,534 cm⁻¹에서 NO-R 작용기, 1,452 cm⁻¹에서 CH₂ 작용기, 1,385 cm⁻¹에서 CH₃ 작용기, 1,034 cm⁻¹에서 C-OH 결합, 797 cm⁻¹과 779 cm⁻¹에서 1,3-disubstituted benzene, 672 cm⁻¹에서 CH 작용기, 536 cm⁻¹에서 C-Br 결합, 472 cm⁻¹에서 C-I 결합이 분석되었다.

하수슬러지를 230°C 8시간에서 반응시킨 결과 3,699 cm⁻¹과 3,622 cm⁻¹과 3,418 cm⁻¹에서 OH 작용기, 2,926 cm⁻¹과 2,855 cm⁻¹에서 NH₄⁺ 작용기, 1,636 cm⁻¹에서 NH₂ 작용기, 1,448 cm⁻¹에서 CH₂ 작용기, 1,035 cm⁻¹에서 C-OH 결합, 797 cm⁻¹과 779 cm⁻¹에서 1,3-disubstituted benzene, 696 cm⁻¹에서 mono benzene, 535 cm⁻¹과 647 cm⁻¹에서 C-Cl 결합, 471 cm⁻¹에서 C-I 결합이 나타났다.

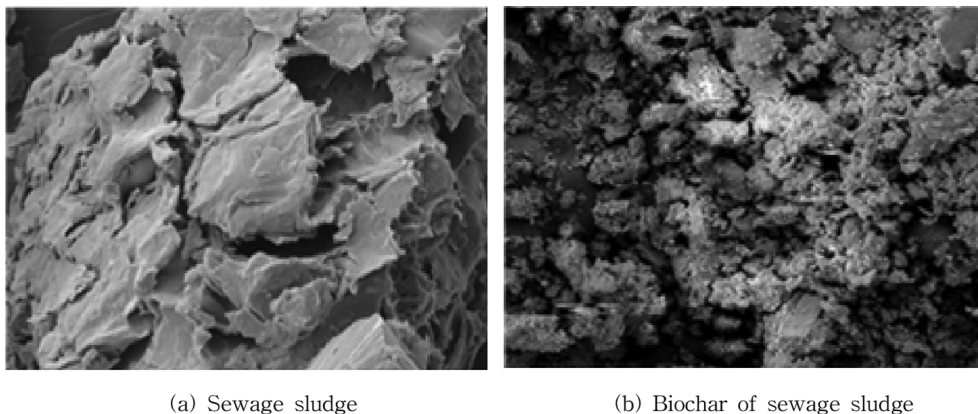


Fig. 4. Scanning electron microscope images of (a) sewage sludge and (b) biochar.

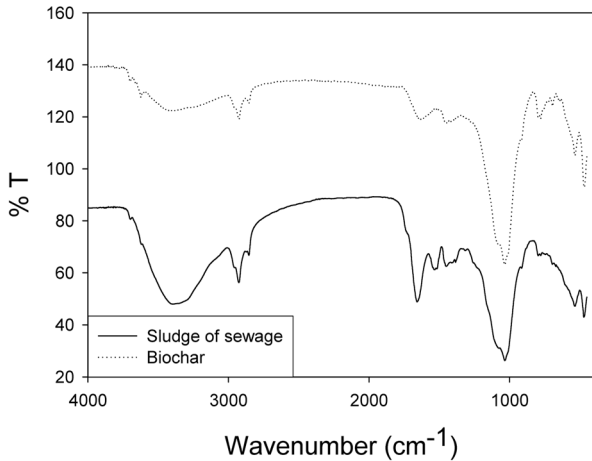


Fig. 5. FT-IR spectrum of sewage sludge and biochar.

Park et al.(2007)의 연구에 따르면 중금속 제거는 생물흡착체에 존재하는 carboxyl 작용기와 hydroxyl 작용기와의 착물 형성에 의해 제거되는 것으로 알려지고 있으며, biochar의 중금속 제거 역시 동일한 반응에 의한 결과로 사료된다(Kim et al., 2010).

3.6. Biochar의 중금속 흡착능력

Biochar : solution 비율 결정 실험에서 저농도(10 mg/L)와 고농도(100 mg/L) 모두를 고려하여 흡착효율이 약 10~30%를 나타낸 biochar : solution의 비율 중 1 : 500의 비율을 최적비율로 선정하였다. Biochar를 중금속 흡착제로 사용하기 위한 biochar의 중금속 흡착성능 평가시험은 이 비율을 바탕으로 하여 중금속 흡착효율실험을 수행하였다. 비소(As), 카드뮴(Cd), 구리(Cu), 납(Pb), 아연(Zn), 니켈(Ni) 성분의 제거효율을 Fig. 6에 나타냈다. Biochar의 중금속의 흡착효율은 납에서 가장 높게 측정되었으며, 다음으로 구리, 카드뮴, 아연, 니켈의 순서로 높은 흡착효율을 보인 반면, 비소는 3% 미만의 비교적 낮은 흡착효율을 나타냈으며, 이는 수용액 상태에서 양이온으로 존재하는 대부분의 중금속 원소와는 달리 비소는 산화음이온 또는 중성의 상태로 존재하기 때문에 비교적 낮은 흡착효율을 나타낸 것으로 판단된다(Kim et al., 2011). Biochar에 대한 납의 흡착효율이 가장 높은 경향은 선행연구((Lee et al., 2006)와 비슷한 결과를 보이고 있으며, 이는 biochar의 미세기공 존재로 흡착표면적을 증가시켰을 뿐만 아니라, 이 미세기공에 납이 확산되어 지속적으로 흡착이 이루어지기 때문이라고 분석되었다(Lee et al., 2006; Bae and Koh, 2011).

이러한 흡착효율의 결과를 바탕으로 Langmuir 등은 흡

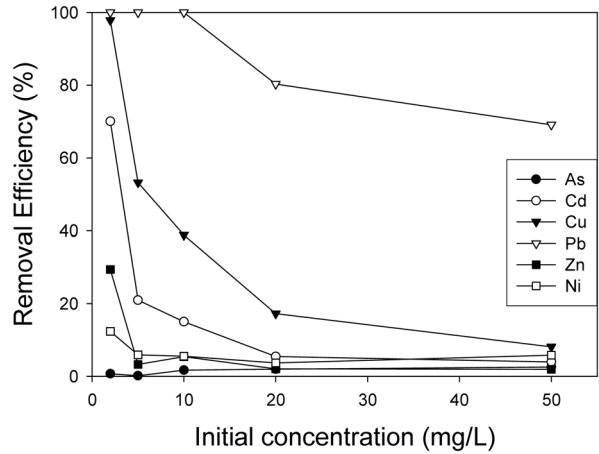


Fig. 6. Removal efficiency of biochar.

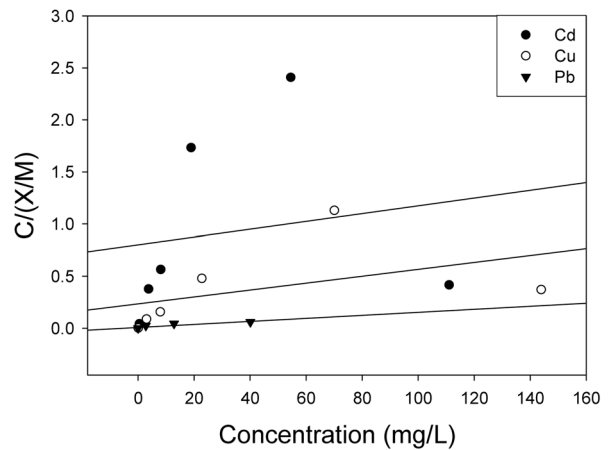


Fig. 7. Langmuir plots for heavy metal uptake by biochar.

착식과 Freundlich 등은 흡착식을 적용하였고 각각의 식은 (2), (3)과 같다.

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1+bC} \tag{2}$$

$$\frac{X}{M} = KC^n \tag{3}$$

여기서, X/M (mg/L)는 수착된 농도 또는 흡착밀도(피흡착제의 양/흡착제의 양)이고, C (mg/L)는 흡착 후 평형농도이다. a 와 b 는 실험적인 상수로 각각 최대 흡착량과 흡착으로 인한 자유도 감소와 에너지 상태의 차이를 반영하는 평형상수를 뜻한다. n 은 흡착강도와 연관된 Freundlich상수이다.

우선 Langmuir 등은 흡착식에 적용했을 때 흡착밀도에 대한 흡착후 평형농도($C/(X/M)$)와 흡착후 평형농도(C)의

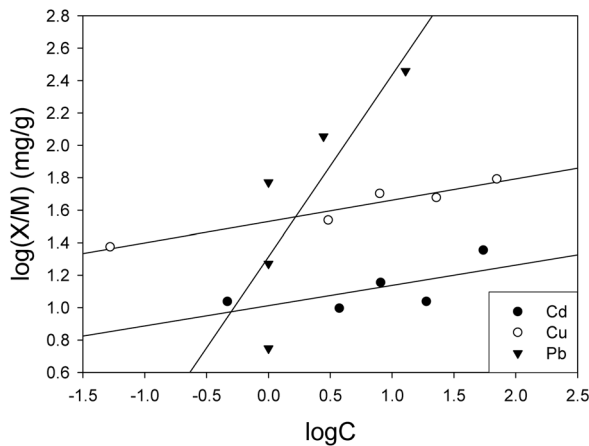


Fig. 8. Freundlich plots for heavy metal uptake by biochar.

Table 3. Langmuir model parameters for metal uptake by biochar

Heavy metal	a	b	R ²
Cd	270	0.005	0.030
Cu	303	0.014	0.207
Pb	714	0.175	0.787

Table 4. Freundlich model parameters for metal uptake by biochar

Heavy metal	K	1/n	R ²
Cd	10.3	0.125	0.451
Cu	33.9	0.131	0.930
Pb	20.5	1.122	0.665

상관계수(R²)가 Freundlich 등은 흡착식에 비해 전체적으로 상당히 낮게 계산되었다. Biochar의 Langmuir 등은 흡착식에서는 납의 흡착량을 나타내는 a가 714, 결합세기를 나타내는 b가 0.175로 가장 높게 나타났으며, Langmuir 등은 흡착식의 결과를 다음 Fig. 7과 Table 3에 나타냈다.

Freundlich 등은 흡착식의 결과를 Fig. 8과 Table 4에 나타냈으며, 흡착강도를 나타내는 1/n은 Cd, Cu, Pb 각각 0.125, 0.131, 1.122를 나타내고 있다. 또한 흡착능을 나타내는 K값은 구리에서 33.9로 가장 높은 결과를 나타냈다.

4. 결 론

본 연구의 토양내 중금속 제거를 위한 저온 열수기압탄화반응을 이용하여 생성된 biochar의 특성 및 흡착효율 평가는 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 하수슬러지 biochar의 수율은 전체적으로 55% 이상

이었으며(dry basis), 불완전 탄화가능성으로 반응이 충분히 일어나지 않은 점을 고려하여 반응시간 1시간은 제외했을 때(Bae and Koh, 2011), 230°C, 3시간에서 65.81%로 가장 높은 생성수율을 보였다.

2. 요오드 흡착성능평가의 결과와 에너지적 효율성을 고려하여 biochar의 최적 생성조건은 가장 많은 흡착능력을 보인 230°C 8시간에서 생성된 경우이며, 이때의 요오드 흡착능력은 301 mg/g으로 나타났다.

3. Biochar의 양이온 교환수지 용량 평가 결과는 전체적으로 반응온도가 증가할수록, 반응시간이 길어질수록 양이온 교환능력이 감소하는 경향을 보였다. 가장 높게 측정된 경우는, 반응시간 1시간을 제외했을 때, 230°C, 2시간에서 38.71 meq/100 g으로 가장 높게 나타났다.

4. 생성된 biochar의 표면미세기공의 발달을 분석한 결과 원재료인 하수슬러지의 모습과 대조적으로 하수슬러지 biochar의 표면은 조밀한 구형 형태와 미세기공이 많이 생긴 것을 알 수 있었다.

5. Biochar의 중금속 흡착효율은 납에서 가장 높게 측정되었으며, 다음으로 구리, 카드뮴, 아연, 니켈의 순서로 높은 흡착효율을 보였다. 그러나 비소는 다른 중금속의 흡착효율에 비하여 비교적 낮은 흡착효율을 보였다. 이를 Langmuir와 Freundlich의 등온흡착식에 적용해 본 결과 Freundlich 등온흡착식에 더 적합하였으며, 흡착능을 나타내는 K값은 구리에서 33.9로 가장 높은 결과를 나타냈다.

이상과 같은 연구결과 저온 열수기압탄화반응을 통하여 생성된 biochar는 중금속 흡착제로써 이용이 가능하다고 판단되며, 향후 실용화를 위한 실제적인 현장 적용화 및 경제성 평가에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

사 사

본 연구는 “2012년도 서울녹색환경지원센터 연구개발사업”으로 지원받은 과제입니다.

참 고 문 헌

Bae, S. and Koh, E., 2011, Lead and Zinc Sorption in Biochar of Cabbage using Hydrothermal Carbonization, *The Korea Society for Environmental Analysis*, **14**(4), 228-233.

Baek, Y.S., 2012, The characteristics of the Bio-char with the food and wood waste, Master's degree dissertation, Department of Environmental Engineering, University of Seoul.

Beesley, L. and Marmiroli, M., 2011, The immobilisation and

- retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar, *Environmental Pollution*, **159**(2), 474-480.
- Berge, N.D., Ro, K.S., Mao, J., Flora, J.R.V., Chappell, M.A., and Bae, S., 2011, Hydrothermal Carbonization of Municipal Waste Streams, *Env. Sci. Technol.*, **45**(13), 5696-5703.
- Elliott, H.A., Liberati, M.R., and Huang C.P., 1986, Competitive Adsorption of Heavy Metals by Soils, *J. Environ. Qual.*, **15**(3), 214-219.
- Girgis, B.S., Khalil, L.B., and Tawfik, T.A.M., 1994, Activated Carbon from Sugar Cane Bagasse by Carbonization in the Presence of Inorganic acids, *J. Chem. Technol. Biot.*, **61**(1), 87-92.
- Guo, J. and Lua, A.C., 1998, Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **46**(2), 113-125.
- Hossain, M.K., Strezov V., Chan, K.Y., and Nelson, P.F., 2010, Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bio-availability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*), *Chemosphere*, **78**(9), 1167-1171.
- Jung, D., Baek, W., Kim, S., and Chun, Y., 2008, Adsorption Characteristics of Sewage Sludge Prepared by Physical and Chemical Activation, *J. A.*, **1**(1), 91-97.
- Kim, M., Ham, K., Ok, Y., and Gang S., 2010, Adsorption Characteristics of Cadmium ions from Aqueous Solution using by-product of Brewing, *Korean Journal of Environmental Agriculture*, **29**(2), 152-158.
- Kim, H., Chon, H., Lee, J., and Roh, Y., 2011, Adsorptive removal of aqueous arsenic using nanoparticles of iron hydroxides, *J. KSGE*, **48**(4), 438-447.
- Korean Industrial Standards, 2009, Test methods for activated carbon, KS M 1802.
- Kumar, S., Loganathan, V.A., Gupta, R.B., and Barnett, M.O., 2011, An Assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization, *J. Environ Manage.*, **92**(10), 2504-2512.
- Lee, S., Dyer, J.A., Sparks, D.L., Scivner, N.C., and Elzinga, E.J., 2006, A multi-scale Assessment of Pb(II) Sorption on Dolomite, *J. Colloid. Interface Sci.*, **298**, 20-30.
- Lehmann, J. and Joseph, S., 2009, Biochar for Environmental Management (Science and Technology): Taylor & Francis, Sterling, VA, p. 127-143.
- Ministry of Environment, 2011, Census of sewerage 2011.
- Ministry of Environment, 2011, Wastes Control Act, Enforcement regulations.
- 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. Inter. Sci.*, **310**(1), 57-73.
- Nam, Y.W. and Han, K.S., 2011, A Study on the Present State and Improvement Plan of Domestic Sewage Sludge Treatment, *Korea society of waste management*, **28**(1), 103-109.
- Park, S.K., Kim, H.N., and Kim, Y.K., 2007, Efficacy of Cu(II) Adsorption by Chemical Modification of Pine Bark, *J. of KSEE*, **29**(8), 930-937.
- Solomon, D., Lehmann, J., Thies, J., Schäfer, T., Liang, B., Kinyangi, J., Neveās, E., Petersen J., Luiz, F., and Skjemstad, J., 2007, Molecular signature and sources of biochemical recalcitrance of organic C in Amazonian Dark Earths, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 2285-2298.
- Titirici, M.M., Thomas, A., Yu, S.-H., Muller, J.-O., and Antonietti, M., 2007, A Direct Synthesis of Mesoporous Carbons with Bicontinuous Pore Morphology from Crude Plant Material by Hydrothermal Carbonization, *Chemistry of materials*, **19**(17), 4205-4212.
- USEPA, 1992, Batch-type procedures for American Society for Testing and Materials (ASTM D-4646).