Korean Journal of Environmental Agriculture

Korean J Environ Agric. 2017;36(1):22-28. Korean
Published online 2017 February 28. https://doi.org/10.5338/KJEA.2017.36.1.02

Online ISSN: 2233-4173
Print ISSN: 1225-3537

Research Article

Open Access

# 커피찌꺼기 biochar를 활용한 구리의 흡착특성

박종환[1†], 김홍출[2†], 김영진[3], 김성헌[4], 서동철[4*]

[1]루이지애나주립대 식물환경토양과학부, [2]경남과학기술대학교 제약공학과, [3]안전성평가연구소 환경독성연구센터,
[4]경상대학교 응용생명과학부(BK21 농생명산업 글로벌 인재 육성 사업단) & 농업생명과학원

## Adsorption Characteristics of Copper using Biochar Derived from Exhausted Coffee Residue

Jong-Hwan Park[1†], Hong-Chul Kim[2†], Yeong-Jin Kim[3], Seong-Heon Kim[4] and Dong-Cheol Seo[4*] ([1]School of Plant, Environmental and Soil Sciences, Louisiana State University Agricultural Center, Baton Rouge, LA 70803, USA, [2]Department of Pharmaceutical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52725, Korea, [3]Environmental Toxicology Research Center, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Korea, [4]Division of Applied Life Science (BK21 plus) & Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea)

Received: 31 January 2017 / Revised: 8 February 2017 / Accepted: 21 February 2017


ORCID
Jong-Hwan Park
http://orcid.org/0000-0001-7296-0439

Hong-Chul Kim
http://orcid.org/0000-0002-7541-1483

Dong-Cheol Seo
http://orcid.org/0000-0001-8515-0670

## Abstract

**BACKGROUND:** There is very limited knowledge of the effects of biochar derived from exhausted coffee residue on metal adsorption processes. Furthermore, only limited information is available on the adsorption mechanism of copper. The aim of this study was to evaluate the absorption behaviors of copper by biochar derived from exhausted coffee residue.

**METHODS AND RESULTS:** Biochars produced by pyrolysis of exhausted coffee residue at 300℃ (CB300) and 600℃ (CB600) were characterized and investigated as adsorbents for the removal of copper from aqueous solution. The results indicated that the adsorption equilibrium was achieved around 2 h and the pseudo-second-order kinetic model fit the data better than the pseudo-first-order kinetic model. The maximum Cu adsorption capacities of CB600 by Freundlich and Langmuir isotherms were higher than those of CB300. The adsorption data were well described by a Langmuir isotherm compare to Freundlich isotherm.

**CONCLUSION:** Our results suggest that exhausted coffee residue can be used as feedstock materials to produce high quality biochar, which could be used as adsorbents to removal copper.

**Key words:** Biochar, Copper, Exhausted coffee residue, Kinetic models, Langmuir isotherm

## 서 론

커피는 세계적으로 가장 많이 음용하는 기호성 음료로 국내 커피 시장의 규모는 최근 5년간 매년 20% 정도 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. 그 중 커피원두 10,000톤을 기준으로 할 때 약 20톤의 원액만 추출되고 나머지는 커피찌꺼기로 배출되는 것을 감안할 때 국내 커피전문점으로부터 배출되는

†Theseauthors contributed equally this work
*Corresponding author: Dong-Cheol Seo
Phone: +82-55-772-1963; Fax: +82-55-772-1969;
E-mail: dcseo@gnu.ac.kr

커피찌꺼기의 발생량은 상당할 것으로 예상된다.

최근 이러한 커피찌꺼기를 재활용하기 위하여 동물 사료 및 토양개량제로 일부 사용되고 있으나, 이들 커피찌꺼기에 존재하는 카페인 성분에 의해 동물의 사료나 토양개량제로 이용시 각성효과로 인하여 동물 및 식물에게 해로운 영향을 미치는 것으로 보고 되고 있다(Silva *et al.*, 1998; Saenger *et al.*, 2001). 또한 일부 연구자들의 보고에 따르면, 버섯균에 의한 카페인의 분해효과를 이용하여 커피찌꺼기를 버섯배지로 활용이 가능하다고 보고된 바 있으나(Gume *et al.*, 2013; Yang *et al.*, 2016), 현재까지 기초실험수준으로만 연구가 진행되어졌을 뿐 대규모 활용연구는 부족한 실정이며, 더욱이 현재 커피찌꺼기 발생량을 고려할 때 매우 소량만 버섯배지로 활용되고 있다.

따라서 매년 증가하고 있는 커피시장에서 발생되는 대량의 커피찌꺼기를 효과적으로 재활용할 수 있으면서 카페인 등의 안정성 문제가 발생하지 않는 친환경 자원재활용 기술이 필요할 것으로 판단된다. 이에 몇몇 연구자들에 의해 커피찌꺼기를 이용하여 농업이나 환경에 적용할 수 있는 biochar 제조 연구가 시작되었으며, 현재 기술선진국을 중심으로 이들의 활용방안에 대한 연구가 주목 받기 시작하였다(Lehmann and Joseph, 2009).

Biochar는 산소가 없는 조건에서 유기물질을 가열하여 얻는 숯(charcoal)으로 '바이오숯'으로 불리며, 토양의 지력향상 뿐만 아니라 탄소를 수백년간 토양에 붙잡아 두는 좋은 친환경제제이기도 하며(Choi *et al.*, 2015), 지구온난화를 막아주는 이산화탄소를 흡수한다는 사실이 알려지면서 전 세계적으로 그 활용성에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다(Lehmann and Joseph, 2009; Zimmerman, 2010). 최근 많은 연구자들에 의해 농업 및 산림부산물로 제조된 biochar를 이용하여 중금속 흡착특성에 관한 연구가 보고되었으며(Chen *et al.*, 2011; Ahmad *et al.*, 2014; Park *et al.*, 2015), biochar의 물리화학적 특성이 중금속 흡착에 효과적인 영향을 미친다고 보고하였다(Chen *et al.*, 2011; Inyang *et al.*, 2012; Xu *et al.*, 2013). 하지만 국내에서는 일부 농업 및 산림부산물을 제외한 다른 부산물 및 폐기물들에 대한 연구는 아직도 부족한 실정이며, 특히 커피찌꺼기를 활용한 중금속 흡착특성 연구도 거의 없는 실정이다.

이에 본 연구는 대량으로 발생되고 있는 커피찌꺼기를 안정적이면서 환경친화적으로 재활용하기 위한 방안을 모색하기 위하여 커피찌꺼기를 biochar로 제조하였고, 제조된 biochar를 이용하여 중금속 흡착제로서의 활용가능성을 알아보기 위해 커피찌꺼기 biochar의 구리에 대한 흡착특성을 평가하였다.

## 재료 및 방법

### Biochar의 제조 및 이화학적 특성분석

본 실험에 사용된 커피찌꺼기는 커피전문점으로부터 수거하였으며, 수거된 커피찌꺼기는 증류수를 이용하여 세척한 후 dry oven (60℃)에서 건조한 다음 biochar를 제조하였다. Biochar 제조는 전기식 열분해 장치(GK-1015model (주) STL KOREA)를 이용하였으며, 내부 챔버에 커피찌꺼기를 넣고, 열분해 장치 내부로 질소가스(10 psi)를 주입하여 산소함량이 0.5% 이하로 조절해 혐기성 상태를 만든 후 4시간 동안 저속 열분해하여 biochar를 제조하였다. 본 실험에서 커피찌꺼기 biochar 제조에 사용된 열분해 온도는 300℃ (CB300) 및 600℃ (CB600)로 구분하였다.

커피찌꺼기 biochar 이화학적 특성조사는 pH의 경우 초자전극법으로 측정하였으며, C, H, N, O 및 S 함량분석은 원소분석기(LECO TruSpec CHN, USA)를 이용하여 측정하였다. 또한 K, Ca, Mg 및 Na 함량분석은 습식분해액($H_2SO_4$:$HClO_4$= 1:1)으로 분해시킨여액을 적당히 희석하여 Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA)로 각각 분석하였다. 또한 커피찌꺼기 biochar의 표면적은 ASAP-2020M (Micromeritics Instrument Corp., USA)를 이용하여 분석하였다.

### 커피찌꺼기 biochar를 이용한 구리의 흡착 특성

커피찌꺼기 biochar의 구리에 대한 흡착특성은 동적(kinetic) 및 등온(isotherm)흡착 실험으로 구분하여 조사하였다.

커피찌꺼기 biochar의 구리에 대한 동적 흡착 실험의 경우, 제조된 커피찌꺼기 biochar를 0.1g씩 삼각플라스크에 주입하고 100 mg/L ($Cu(SO_4)_2 \cdot 5H_2O$)으로 제조된 구리 표준용액을 50 mL씩 삼각플라스크에 주입하였으며, 실험에 사용된 표준용액의 pH는 0.1M HCl과 NaOH를 이용하여 5로 조절하였다. 커피찌꺼기 biochar가 주입된 삼각플라스크는 shacking incubator (KASI KSI-200L, Korea)에서 175 rpm으로 15분에서 24시간까지 구분하여 교반하였으며, 각 설정시간에 대한 시료들은 침전시킨 다음 Whatman GF/C filter로서 필터한 후 Standard Method에 의해 ICP-OES를 이용하여 구리의 농도를 측정하였다. 동적 흡착 실험의 결과는 일반적으로 가장 많이 이용되는 유사일차속도식(Pseudo-first-order, Eq. 1)과 유사이차속도식(Pseudo-second-order, Eq. 2)을 적용하였다. 유사일차반응 및 유사이차반응속도식의 일반식은 다음과 같다(Lagergren, 1898; Ho and McKay, 1998).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad \text{(Eq. 1)}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{(Eq. 2)}$$

여기서 $q_e$와 $q_t$는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 구리의 양(mg/g)이며, $k_1$은 유사일차반응속도상수(1/h), $k_2$는 유사이차반응속도상수(g/mg/h)이다.

커피찌꺼기 biochar의 구리에 대한 등온흡착 실험의 경우,

**Table 1. Physicochemical characteristics of exhausted coffee residue feedstock and biochar**

| | Feedstock | CB300 | CB600 |
|---|---|---|---|
| pH (1:25) | 7.2 | 8.2 | 8.9 |
| C (%) | 45.6 | 62.6 | 71.6 |
| H (%) | 8.1 | 5.6 | 2.2 |
| N (%) | 2.9 | 3.2 | 2.8 |
| S (%) | 0.1 | 0.2 | 0.2 |
| O (%) | 44.3 | 28.4 | 23.2 |
| K (%) | 0.221 | 0.267 | 0.311 |
| Ca (%) | 0.084 | 0.092 | 0.098 |
| Mg (%) | 0.101 | 0.117 | 0.122 |
| Na (%) | 0.014 | 0.016 | 0.021 |
| Yield (%) | | 41.3 | 26.4 |
| Surface area ($m^2/g$) | | 21.7 | 94.1 |

커피찌거기 biochar를 0.1 g 씩 삼각플라스크에 주입하고 표준용액을 2.5, 5, 10, 20, 40, 80, 160 및 320 mg/L 되게 제조하여 각각 biochar가 충진된 삼각플라스크에 각각 50 mL 되게 주입하여 shacking incubator (KASI KSI-200L, Korea)에서 175 rpm으로 24시간 교반하였다. 그리고 이후의 실험절차는 동적 흡착실험과 동일하게 수행하였으며, 등온흡착실험의 결과는 커피 biochar의 단위 g당 흡착된 구리의 양과 평형상태에서 용액 중 남아있는 구리의 농도를 구하여 이를 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하였다. Fruendlich (Eq. 3) 및 Langmuir (Eq. 4) 등온흡착식의 일반식은 다음과 같다(Bohn, 1979; Seo *et al.*, 2008).

$$q = KCe^{1/n} \quad \text{(Eq. 3)}$$

$$q = \frac{abCe}{1+bCe} \quad \text{(Eq. 4)}$$

여기서 $q$는 흡착제 단위 g당 오염물질의 흡착량(mg)이고, $Ce$는 평형상태에서 용액중에 남아 있는 오염물질의 농도이며, 그리고 $K$와 $1/n$은 Fruendlich상수로서 $K$는 오염물질의 흡착능을 나타내고 $1/n$은 흡착강도를 나타낸다. 그리고 a와 $b$는 경험적인 상수로서 $a$는 최대 흡착능을 나타내고 $b$는 흡착결합력을 나타낸다.

### 커피찌꺼기 biochar의 구리 흡착 전후 표면관찰

커피찌꺼기 biochar의 구리 흡착 전후의 표면관찰은 흡착특성 평가에서 흡착능이 높았던 CB600 시료만을 이용하여 분석하였다. 등온흡착실험 후 여과된(주입농도: 320 mg/L, 흡착된 구리의 양: 31.4 mg/g) CB600을 증류수로 3회 세척한 뒤 dry oven (60℃)에서 24시간 건조 시킨 뒤 Scanning Electron Microscope (SEM) 및 Energy Dispersive Spectrometer (EDS)를 이용하여 표면의 구조 및 무기성분 함량을 측정하였다.

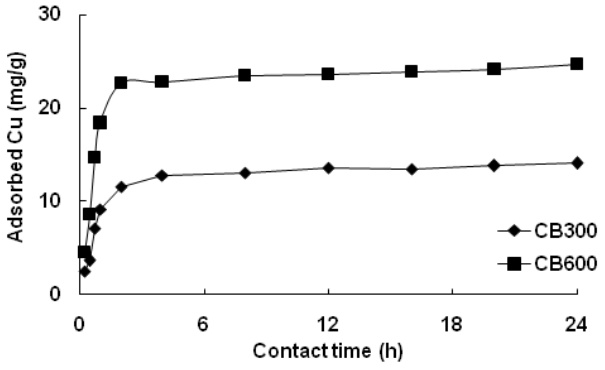


**Fig. 1. Effects of contact time on Cuadsorption by exhausted coffee residue derived biochar.**

## 결과 및 고찰

### 커피찌꺼기 biochar의 특성

커피찌거기 biochar의 물리화학적 특성은 Table 1에서 보는 바와 같다. 다른 열분해 온도로 제조된 커피찌꺼기 biochar인 CB300과 CB600의 수율은 각각 41.3 및 26.4%이었다. 일반적으로 biochar제조를 위한 열분해 과정 중 원재료의 탈수작용(dehydration)과 목질섬유소(ligno-cellulose)의 분해를 통해 휘발성물질이 제거되어 biochar의 수율이 감소하게 된다고 보고하였다(Novak *et al.*, 2009; Cantrell *et al.*, 2012). 또한 원재료에 비해 biochar제조를 위한 열분해 온도가 증가함에 따라 탄소의 함량은 증가되고, 산소 및 수소의 함량은 감소하였다. 이는 biochar제조시 열분해에 의해 원재료의 수산기(-OH)의 탈수작용으로 인하여 수소와 산소의 함량이 감소되며, 온도가 증가함에 따라 탈수작용은 더 많이 일어나게 된다(Novak *et al.*, 2009). 질소의 경우는 CB300의 경우 원재료에 비해 증가하였으나 CB600의 경우에는 원재료에 비해 감소되는 경향을 보였다. Chan과 Xu (2009)의 보고에 따르면 400℃ 이상의 온도에서는 biochar의 표면의 질소를 함유휘발성유기물의 휘발이 발생되기 때문에 질소의 함량은 감소한다고 보고 하였다. 그리고 biochar의 표면적의 경우 CB600이 CB300에 비해 매우 높은 값을 보였다. 이는 원재료의 포함하고 있는 aliphatic alkyl 및 ester group 등의 관능기들이 고온의 열분해에 의해 분해됨에 따라 biochar 표면적이 증가된다고 하였으며(Ahmad *et al.*, 2014). 또한 고온의 열분해를 통해 원재료의 탈수산작용(dehydroxylation)에 의해 물분자가 방출되고, 이것은 biochar의 표면적을 증가시키는 활성화제로 역할을 하게 된다고 보고되었다(Lim *et al.*, 2015).

### 커피찌꺼기 biochar의 동적 흡착특성

커피찌꺼기 biochar의 동적 흡착특성을 조사한 결과는 Fig. 1에서 보는 것과 같다. 시간에 따른 CB300과 CB600의 구리의 흡착은 반응시간 2시간까지 급격히 증가하는 경향이었으며, 2시간 이후부터는 별 다른 차이 없이 평형상태에 도달하는 것을 확인할 수 있었다. Chen 등(2011)의 목재 칩과

**Table 2. Adsorption kinetics parameters**

| Biochar | Pseudo-first order model | | | Pseudo-second order model | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $q_e$ | $k_1$ | $R^2$ | $q_e$ | $k_2$ | $R^2$ |
| CB300 | 1.03 | 2.83 | 0.5819 | 14.49 | 0.080 | 0.9987 |
| CB600 | 1.17 | 2.05 | 0.7300 | 25.06 | 0.061 | 0.9990 |

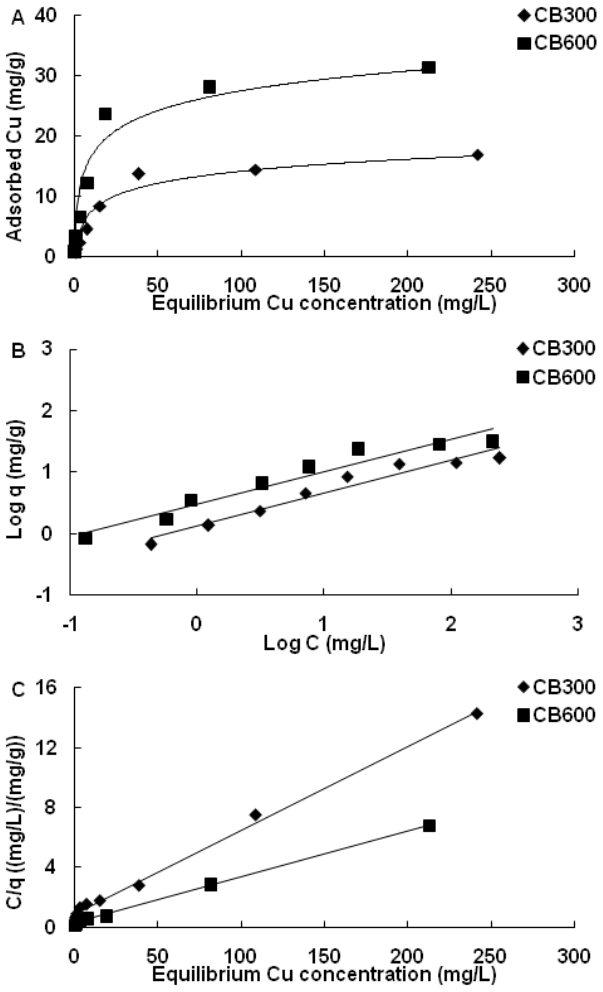


**Fig. 2. Adsorption isotherms for the Cu by biocharderived from exhausted coffee residue (A, Adsorption isotherm; B, Freundlich isotherm; C, Langmuir isotherm).**

옥수수 줄기로 제조된 biochar의 동적흡착 실험결과에서도 흡착된 농도의 77% 정도가 반응시간 2시간이내에 일어난다고 보고하였는데, 이는 본 연구결과와 유사하였다. 일반적으로 반응시간 초기에 빠른 흡착을 보이는 것은 biochar의 표면에 구리가 흡착할 수 있는 활성자리가 많이 존재하기 때문이며, 반응후기에 흡착이 평형에 도달하는 것은 biochar의 활성자리가 점점 포화되어 가고 있다는 것을 의미한다(Aydin *et al.*, 2008; Pellera *et al.*, 2012). 커피찌꺼기 biochar에 대한 구리의 동적 흡착실험 결과를 유사일차반응식과 유사이차반응식에 적용하였다. 두 반응식의 흡착상수인 $k_1$ 및 $k_2$ 그리고 각 반응식으로부터 계산된 $q_e$값 및 상관계수 $R^2$은 Table 2에서 보는 것과 같다. 본 연구결과에서 CB300 및 CB600 모두 구리의 동적흡착에 대해 유사이차반응식($R^2$=> 0.99)이 유사일차반응식($R^2$=0.58-0.73)에 비해 높은 상관계수를 보였다. 동적흡착이 유사이차반응식을 보인다는 것은 커피찌꺼기 biochar에 대한 구리의 흡착이 화학적 흡착에 의해서 이루어진다는 것을 의미하며(Chen *et al.*, 2011), 이러한 결과는 반응속도가 커피찌꺼기 biochar에 존재하는 활성 자리의 수에 비례함을 나타낸다. 이와 같이 커피찌꺼기 biochar는 구리에 대한 내부 확산 보다는 물리화학적 흡착반응을 통하여 일어나는 것으로 판단된다.

### 커피찌꺼기 biochar의 등온흡착특성

CB300 및 CB600 단위 g당 흡착된 구리의 흡착량과 평형상태에서 용액 중 남아있는 구리의 농도를 측정한 결과는 Fig. 2A와 같다. 구리의 농도가 증가함에 따라 CB300 및 CB600의 흡착량이 증가하다가 점차 증가율이 감소하여 일정한 평형에 도달하는 경향이었다. 이 결과를 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 Freundlich 등온흡착식으로부터 흡착능($K$) 및 흡착강도($1/n$)를 구하였고, Langmuir 등온흡착식으로부터 최대 흡착능($a$) 및 결합세기($b$)를 구하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

Freundlich 등온흡착식을 이용한 CB300 및 CB600의 구리에 대한 흡착능($K$)는 각각 2.21 및 2.56으로 CB600이 CB300에 비해 높은 흡착능을 보였다(Fig. 2B 및 Table 3). CB300 및 CB600의 구리에 대한 흡착강도($1/n$)는 각각 0.52-0.54의 범위였다. Seo 등(2008)의 연구결과에 따르면, $1/n$값의 범위가 $0<1/n<1$이라면 흡착제로서 적합하다는 것을 나타내며, $0.1<1/n<0.5$ 범위에 있으면 더욱 효과적이라고 보고하였다. 본 연구결과에서 CB300 및 CB600은 0.5와 유사한 값을 보이는 것으로 보아 커피찌꺼기 biochar는 구리에 대한 흡착제로 충분히 활용가능할 것으로 판단된다. 또한 흡착강도($1/n$)값이 >1, 1, <1일 때 각각 S형, C형 및 L형 등온흡착 특성을 갖게 된다고 보고하였다. L형 흡착 등온선은 일반적으로 흡착제의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질 간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다(Na *et al.*, 2011).

Langmuir 등온흡착식을 이용한 커피찌꺼기 biochar에 대한 구리의 최대흡착능(a)은 CB600 (32.7 mg/g)이 CB300 (17.9 mg/g)에 비해 높았으며, 결합세기(b)는 각각 0.059 및 0.103이었다(Fig. 2C 및 Table 3). Langmuir 등온흡착식에

**Table 3. Determination of the parameters for the Freundlichand Langmuir isotherm of Cu adsorption byexhausted coffee residue derived biochar**

| | Freundlich adsorption isotherm | | | Langmuir adsorptionisotherm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | *K* | *1/n* | $R^2$ | *a* | *b* | $R^2$ |
| CB300 | 1.34 | 0.5363 | 0.9448 | 17.9 | 0.059 | 0.9963 |
| CB600 | 3.06 | 0.5242 | 0.9379 | 32.7 | 0.103 | 0.9983 |

서 b값은 흡착 친화도를 나타내며, 이 값이 클수록 흡착친화도가 크다는 것을 의미한다. 그래서 CB600은 CB300에 비해 구리에 대한 흡착 친화도가 높다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 biochar에 대한 중금속의 흡착은 biochar의 표면적, 표면작용기 및 양이온 교환과 밀접한 관련이 있다고 보고하였다(Yakkala *et al.*, 2013). Mohan 등(2014)의 연구결과에 따르면, biochar제조시 400-600℃까지는 열분해 온도가 증가함에 따라 biochar의 표면적은 증가하는 반면, 700℃이상에서는 biochar의 표면구조의 손상으로 인하여 표면적이 감소한다고 보고하였다. 본 연구결과에서도 CB600이 CB300에 비해 표면적이 높은 것을 확인할 수 있었고(Table 1), 그에 따라 CB600이 CB300에 비해 높은 구리 흡착량과 친화도를 보이는 것으로 판단된다. 커피찌꺼기 biochar의 구리에 대한 흡착량은 전반적으로 Langmuir 등온흡착식($R^2$=0.99)이 Freundlich 등온흡착식($R^2$=0.94)에 비해 잘 일치하였는데, 이는 커피찌꺼기 biochar에 대한 구리의 흡착은 단분자층에서 발생하는 화학흡착으로 결론지을 수 있다.

Kim 등(2012)의 커피 슬러지 biochar의 구리 흡착능 평가에서도 열분해 온도가 증가함에 따라 구리의 흡착능은 증가한다고 보고하였으나, 구리의 최대흡착능은 본 연구결과에 비해 낮았다. 또한 Tong 등(2011)의 농업부산물(콩대, 카놀라 줄기, 땅콩껍데기)로 제조된 biochar의 구리흡착능은 37.5-89.0 mg/g 범위로 보고되었으며, 이는 본 연구결과와 유사하였다. 이와 같이 biochar에 대한 구리의 흡착능은 biochar의 제조방법, 물리화학적 특성 및 흡착실험 조건(초기 주입농도, pH)에 따라 상이한 차이가 있으므로 다른 연구결과와의 객관적인 비교는 불가능할 것으로 판단된다.

### 커피찌꺼기 biochar의 구리 흡착 전후의 표면 특성

커피찌꺼기 biochar의 구리 흡착 전후의 표면 특성을 조사한 결과는 Fig. 3에서 보는 것과 같다. CB600의 구리 흡착 전은 매끄러운 표면이 관찰이 되지만 흡착 후에는 표면에 결정형이 생긴 것을 확인할 수가 있다. 또한 CB600의 흡착 전후 EDS에 의한 무기성분 조사결과 흡착전의 표면에는 Mg, P, K 및 Ca가 관찰되었고, 이에 반해 흡착후의 표면에서 구리의 함량은 30.8%으로 높았으며, biochar표면에서 Mg는 사라졌고, Ca의 함량은 감소하였다. 또한 흡착 후에 CB600의 표면에서 S가 관찰되는데, 이는 표준용액내 $SO_4^{2-}$ 이온으로 인한 영향으로 판단된다. 일반적으로 biochar에 중금속의 흡착은 biochar의 카르복실기와 수산화기와 같은 biochar의 표면 작용기에 의한 영향과 Ca, Mg와 같은 양이온들의 교환에 의해서 흡착되게 되는데(Uchimiya *et al.*, 2011; Ahmad

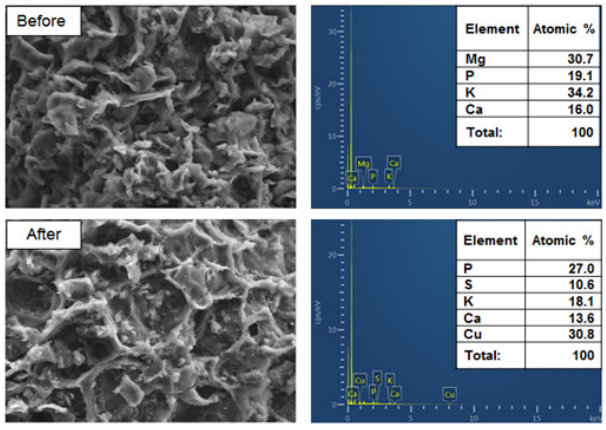


**Fig. 3. Surface characteristics of biochar derived from exhausted coffee residue before and after Cu adsorption.**

*et al.*, 2014), 본 연구결과에서 흡착 후에 CB600의 표면에서 K, Ca 및 Mg의 함량이 감소하는 것으로 보아 양이온 교환에 의한 영향이 높은 것으로 판단된다. 하지만 EDS의 경우 표면에 결합되어 있는 정량적인 원소분석이 불가능하다는 것과 표면 사이트마다 원소의 함량이 다르게 측정되기 때문에 상기 결과에 대해서 완벽하게 단정지을 수는 없을 것으로 판단된다. 따라서 명확한 흡착메커니즘을 제시하기 위해서는 향후 관능기와 양이온교환 등의 흡착메커니즘 규명 연구와 다른 중금속과의 경쟁흡착에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

## 요 약

본 연구는 커피찌꺼기의 환경친화적인 재활용 방안을 모색하기 위하여 커피찌꺼기 biochar를 제조하고, 제조된 biochar를 이용하여 구리에 대한 흡착특성을 평가하였다. 커피찌꺼기 biochar에 대한 구리의 흡착은 반응 2시간 이내에 급격하게 일어나는 것을 알 수 있었으며, 2시간 이후부터는 천천히 평형상태에 도달하는 것을 알 수 있었다. 등온흡착 실험의 결과 Langmuir 및 Freundlich 등온흡착식 모두에서 CB600이 CB300에 비해 높은 흡착능을 보였다. 커피찌꺼기 biochar에 대한 구리의 흡착능 예측을 위한 최적모델로는 동적흡착모델의 경우 유사이차속도반응식, 그리고 등온흡착모델의 경우 Langmuir 등온식이 더 적합하였다. 또한 SEM-EDS 분석결과 구리 흡착 후 biochar 표면에 구리가 매우 높은 농도로 흡착되어 있었으며, 이들의 흡착은 biochar

표면의 양이온 교환과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다. 이상의 결과를 미루어볼 때, 커피찌꺼기는 biochar 제조를 위한 재료로 충분히 활용이 가능하며, 구리 흡착제로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

## Acknowledgment

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2016.

## References

Ahmad, M., Rajapaksha, A. U., Lim, J. E., Zhang, M., Bolan, N., Mohan, D., Vithanage, M., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2014). Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. Chemosphere 99, 19–23.

Aydin, H., Bulut, Y., & Yerlikaya, C. (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. Journal of Environmental Management, 87(1), 37–45.

Bohn, H., McNeal, G., & O'connor, G. (1979). Soil Chemistry. p. 329. A Wiley-Interscience Publication, New York, USA.

Cantrell, K. B., Hunt, P. G., Uchimiya, M., Novak, J. M., & Ro, K. S. (2012). Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemicalcharacteristics of biochar. Bioresource Technology, 107, 419-428.

Chan, K. Y., & Xu, Z. (2009). Biochar: Nutrient properties and theirenhancement. In Biochar for environmental management science andtechnology, pp. 67-84, Earthscans, London, UK.

Chen, X., Chen, G., Chen, L., Chen, Y., Lehmann, J., McBride, M. B., & Hay, A. G. (2011). Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. BioresourceTechnology, 102(19), 8877-8884.

Choi, Y. S., Shin, J. D., Lee, S. I., & Kim, S. C. (2015). Adsorption characteristics of aqueous ammonium using rice hull-derived biochar. Korean Journal of Environmental Agriculture, 34(3), 155-160.

Gume, B., Muleta, D., & Abate, D. (2013). Evaluation of locally available substrates for cultivation ofoyster mushroom (*Pleurotusostreatus*) in Jimma, Ethiopia. African Journal of Microbiology Research, 7(20), 2228-2237.

Ho, Y. S., & McKay, G. (1998). Sorption of dye from aqueous solution by peat. Chemical Engineering Journal, 70(2), 115-124.

Inyang, M., Gao, B., Yao, Y., Xue, Y., Zimmerman, A. R., Pullammanappallil, P., & Cao, X. (2012). Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. Bioresource Technology, 110, 50-56.

Kim, B. M., Kang, C. H., Yang, J. K., Na, J. K., Jung, J. A., Jung, H. J., Lim, J. H., Ko, K. M., Kim, W. H., & Chang, Y. Y. (2012). Cu and Cd sorption of the biochar derived from coffee sludge. Journal of Soil and Groundwater Envrironemt, 17(2), 47-53.

Lagergren, S. (1898). Zur Theorie der sogenannten adsorption gelöster, Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar, 24(4), 1–39.

Lehmann, J., & Joseph, S. (2009). Biochar for Environmental Management-An Introduction. In Biochar for Environmental Management: Science and Technology, pp 1-12, Earthscan, London, UK.

Lim, J. E., Lee, S. S., & Ok, Y. S. (2015). Effeciency of poultry manure biochar for stablilization of metals in contaminated soil. Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry, 58(1), 39-50.

Mohan, D., Sarswat, A., Ok, Y. S., & Pittman Jr., C. U. (2014). Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent-A critical review. Bioresource Technology, 160, 191-202.

Na, C. K., Han, M. Y., & Park, H. J. (2011). Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents[I]. Journal of Korean Society of Environmental Engineers, 33, 606–616.

Novak, J. M., Lima, I., Xing, B., Gaskin, J. W., Steiner, C., Das, K. C., Ahmedna, M., Rehrah, D., Watts, D. W., Busscher, W. J., & Schomberg, H. (2009). Characterization of designer biochar produced at different temperaturesand their effects on a loamy sand. Annals of Environmental Science, 3, 195-206.

Park, J. H., Kim, S. H., Shin, J. H., Kim, H. C., & Seo, D. C. (2015). Competitive adsorption characteristic of cupper and cadmium using biochar derived from *phragmitescommunis*. Korean Journal of Environmental Agriculture, 34(1), 21-29.

Pellera, F. M., Giannis, A., Kalderis, D., Anastasiadou, K., Stegmann, R., Wang, J. Y., & Gidarakos, E. (2012). Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions on biochars prepared from agricultural by products. Journal of Environmental Management, 96(1), 35-42.

Saenger, M., Hartge, E., Werther, J., Ogada, T., & Siagi, Z. (2001). Combustion of coffeehusks. Renewable Energy, 23(1), 103-121.

Seo, D. C., Yu, K., & DeLaune, R. D. (2008). Comparison of monometal and multimetal adsorption in Mississippi River alluvial wetland sediment: Batch and column experiments. Chemosphere, 73(11), 1757–1764.

Silva, M. A., Nebra, S. A., Machado, M. J., & Sanchez, C. G. (1998). The use of biomass residuesin the Brazilian soluble coffee industry. Biomass & Bioenergy, 14(5–6), 457-467.

Tong, X. J., Li, J. Y., Yuan, J. H., & Xu, R. K. (2011). Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws. Chemical Engineering Journal, 172(2), 828-834.

Uchimiya, M., Chang, S., & Klasson, K. T., (2011). Screening biochars for heavy metal retention in soil: role of oxygen functional groups. Journal of Hazardous Materials, 190(1–3), 432-441.

Xu, X., Gao, X., Zhao, L., Wang, H., Yu, H., & Gao, B. (2013). Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar. Environmental Science and Pollution Research, 20(1), 358-368.

Yakkala, K., Yu, M. R., Roh, H., Yang, J. K., & Chang, Y. Y. (2013). Buffalo weed(Ambrosia trifida L. var. trifida) biochar for cadmium (II) and lead (II) adsorptionin single and mixed system. Desalination Water Treat. 51(40-42), 7732-7745.

Yang, D., Liang, J., Wang, Y., Sun, F., Tao, H., Zhang, L., Zhang, Z., & Ho, C. T. (2016). Tea waste: an effective and economic substrate for oyster mushroom cultivation. Journal of the Science of Food and Agriculture 96(2), 680-684.

Zimmerman, A. R. (2010). Abiotic and microbial oxidation of laboratory produced black carbon (biochar). Environmental Science & Technology, 44(4), 1295-1301.