

Article

<https://doi.org/10.7745/KJSSF.2019.52.1.029>

pISSN : 0367-6315 eISSN : 2288-2162

## Zinc Adsorption Characteristics by Biochar Derived from Spent Coffee Grounds

Jong-Hwan Park<sup>†</sup>, Hong-Chul Kim<sup>1†</sup>, Seong-Heon Kim<sup>2</sup>, Young-Jin Kim<sup>3</sup>, Se-Won Kang<sup>4</sup>, Ju-Sik Cho<sup>5</sup>, and Dong-Cheol Seo<sup>\*</sup>  
 Division of Applied Life Science (BK21 Plus) & Institute of Agriculture and Life Science, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea  
<sup>1</sup>Department of Pharmaceutical Engineering, Gyeongnam National University of Science and Technology, Jinju 52725, Korea  
<sup>2</sup>Soil and Fertilizer division, National Institute of agricultural Sciences, Wanju 55365, Korea  
<sup>3</sup>Environmental Toxicology Research Center, Korea Institute of Toxicology, Jinju 52834, Korea  
<sup>4</sup>Red River Research Station, Louisiana State University Agricultural Center, Bossier City, LA 71112, USA  
<sup>5</sup>Department of Bio-Environmental Sciences, Suncheon National University, Suncheon 57922, Korea

\*Corresponding author: [dcseo@gnu.ac.kr](mailto:dcseo@gnu.ac.kr)

<sup>†</sup>Both authors contributed equally to this work and are considered as co-first authors.

### ABSTRACT

Received: February 12, 2019

Revised: February 27, 2019

Accepted: February 28, 2019

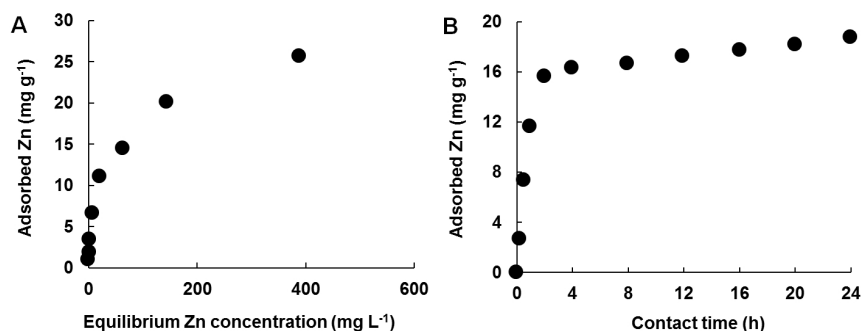
### ORCID

Dong-Cheol Seo

<https://orcid.org/0000-0001-8515-0670>

Zinc (Zn) adsorption characteristics of biochar derived from spent coffee grounds (SCGB) were evaluated under various conditions. Zinc adsorption was well described by pseudo-second order and Langmuir isotherm models with maximum adsorption capacity of 26.6 mg g<sup>-1</sup>. Additional fitting of intraparticle model showed that Zn in SCGB was controlled by both external surface adsorption and intraparticle diffusion. As a result of adsorption of Zn on SCGB according to the initial pH, the adsorption capacity of Zn increased as pH increased from 2 to 6, but decreased dramatically from pH 7. The adsorption capacity of Zn by SCGB in the presence of other metals was remarkably reduced. In particular, the adsorption amount of Zn in the Pb and Zn complex solution was reduced by 82.9% compared with that of the Zn single solution, which is considered to be closely related to the properties of the metal itself such as electronegativity and hydrate radius. The FTIR demonstrated that Zn in SCGB was related to carbon and oxygen functional groups. Overall, SCGB could be applied as an adsorbent for Zn removal from aqueous solution, and its direct production through pyrolysis of spent coffee grounds could make it an economic option as adsorbent for treating Zn-rich wastewater.

**Keywords:** Spent coffee grounds, Biochar, Zinc, Adsorption.



Adsorption characteristics of zinc by SCGB under different initial zinc concentration (A) and contact time (B).



## Introduction

지난 수십 년간 활발한 산업활동으로 인하여 다양한 폐수가 인근 수계나 토양으로 유입 및 축적되고 있으며, 그 중 중금속은 쉽게 분해되지 않고 토양 및 수계에 축적 및 분산되어 동물 및 식물로 흡수 및 흡착된 후 결국 인간에게 독성을 나타내게 된다 (Kim and Yang, 2014). 특히 중금속 중 아연은 야금, 운송, 전력 및 건설 사업에서 광범위하게 배출되어지는 오염원 중에 하나이며, 비록 아연이 인간에게 필수 미량원소로 구분되어지고 있으나, 과다 노출될 경우 위경련, 피부자극, 구토, 빈혈 및 면역기능 손상 등 인체에 악영향을 미치는 것으로 보고되어졌다 (Jain et al., 2015).

이러한 아연을 포함한 중금속을 제거하기 위하여 화학적 침전, 이온교환, 흡착 및 전기화학적 분리 등 다양한 기술이 개발 및 보급되고 있다 (Liu et al., 2018). 특히 흡착기술은 흡착제의 비용이 저렴하고, 다른 기계식 공법들에 비해 유지 관리비가 저렴할 뿐만 아니라 높은 처리효율로 인하여 많은 연구자들에게 여전히 많은 관심을 받고 있다. 많은 연구자들에 의해 제올라이트, 벤토나이트 및 몬트모릴로나이트와 같은 점토광물 (Sen and Gomez, 2011; Veli and Alyüz, 2007), 활성탄 및 탄소튜브와 같은 탄소기반 흡착제 (Bouhamed et al., 2016; Tofighy and Mohammadi, 2011) 및 농업부산물, 슬래그 및 슬러지와 같은 폐기물 기반된 흡착제 (Wong et al., 2007; Xue et al., 2009; Demirbas, 2008)에 의한 아연의 흡착특성이 보고되어졌다. 하지만 이러한 흡착제들은 낮은 흡착효율 및 고비용이라는 문제점과 동시에 흡착제 자체에서 용출되는 독성물질로 인하여 대규모/대용량 흡착제로서 활용은 제한적이라 보고되고 있다 (Devi and Saroha, 2014). 이에 흡착제의 제조가 용이하고, 비교적 저렴하며, 안정적인 biochar를 중금속 흡착제로 활용하기 위한 연구가 주목받기 시작하였다.

Biochar는 농업 및 산업으로 배출되는 유기성 폐자원을 무산소 조건에서 열분해하여 얻은 탄소기반물질로서, 이들은 온실가스 저감, 폐기물 감량, 식물생육 촉진 및 토양개량에 효과적이라 보고되어졌으며 (Ahmad et al., 2014; Kang et al., 2016), 그와 관련된 연구는 여전히 활발히 진행 중이다. 그러나 이러한 biochar 연구는 농업부산물에 초점이 맞추어 진행되었으며, 일부 연구자들에 의해 슬러지 및 분뇨와 같은 유기성 오염물질로부터 biochar 제조 및 활용에 관한 연구가 보고되고 있으나, 국내에서 커피부산물로 유래된 biochar의 특성과 그것의 아연에 대한 흡착특성 연구는 미비한 실정이다.

국내 커피 시장의 규모는 최근 5년간 매년 20%정도 증가되고 있는 추세이며, 커피원두의 10,000톤 기준으로 약 20톤의 원액만 추출되고 나머지는 커피부산물로 배출되게 되며, 연간 국내 커피전문점으로부터 배출되는 건조된 커피부산물의 발생량은 약 10만톤 정도로 추정된다. 하지만 이러한 커피부산물들은 별 다른 이용방안 및 처리대책 없이 대부분 버려지게 된다. 특히 이러한 부산물을 방치할 경우 환경오염뿐만 아니라 폐기물 관리에 있어 경제적인 손실 및 다양한 문제점을 야기시킨다. 이에 본 연구진은 커피부산물을 활용한 biochar 제조연구는 폐기물 감량에 효과적이라 판단하였으며, 또한 제조된 커피부산물 biochar는 일반 농업부산물 biochar와 유사하게 높은 표면적 (specific surface area)과 다양한 관능기 (functional groups)를 가지고 있기 때문에 중금속 제거에 효과적일 것이라 판단하였다.

이에 본 연구는 커피부산물의 재활용 방안을 마련함과 동시에 중금속 오염에 대비한 새로운 흡착제를 개발하기 위한 선행연구로서 커피부산물을 이용하여 biochar를 제조하고, 제조된 biochar를 이용하여 아연에 대한 흡착특성을 조사하였다.

## Materials and Methods

**Biochar제조 및 특성** 본 실험에 사용된 커피부산물물은 커피전문점으로부터 수거하였으며, 수거된 커피부산물물은 잔존하는 성분을 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 세척한 후 60°C에서 건조하였다. 건조된 시료는 내부 챔버에 넣고, biochar제조 장치(GK-1015model (주) STL KOREA)에 놓은 후 장치 내부로 질소가스(10 psi)를 주입하여 산소함량이 0.5%이하로 조절하여 혐기성 상태를 만든 후 600°C에서 4시간 동안 열분해하여 biochar를 제조하였다. 본 연구결과에서 커피부산물로 제조된 biochar는 SCGB (spent coffee grounds-derived biochar)로 명명하였다.

커피부산물로 제조된 SCGB의 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 습식 분해액 ( $H_2SO_4:HClO_4=1:1$ )으로 분해시킨 여액을 적당히 희석하여 Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA)로 각각 분석하였다. 또한 SCGB의 표면적은 ASAP-2020M (Micromeritics Instrument Corp., USA)를 이용하여 분석하였다.

**SCGB의 아연흡착 특성** 본 연구에서 SCGB의 아연흡착특성은 초기 아연농도, 반응시간 및 pH별로 구분하여 조사하였다. 또한 복합용액 (Pb+Zn, Cu+Zn 및 Cd+Zn) 내에서 SCGB의 아연흡착에 대한 효율성을 평가하였다.

초기 아연 주입농도에 따른 SCGB의 흡착특성은 SCGB를 0.05 g씩 polyethylene tube에 주입하고, 표준용액을 2.5-400 mg L<sup>-1</sup> (pH 5)되게 제조하여 각각 SCGB가 충전된 polyethylene tube에 25 mL 주입한 후 shaking incubator (KASI KSI-200L, Korea)에서 175 rpm으로 24시간 교반하였으며, 교반된 시료들은 centrifuge에서 원심분리시킨 뒤 상등액을 채취하여 Whatman GF/C filter로서 여과하였다. 여과된 샘플의 아연농도는 Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 4300 DV, USA)를 이용하여 측정하였고, 그 결과는 Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식에 적용하였다. Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식의 일반식은 Table 1에 나타내었다.

반응시간에 따른 아연의 흡착특성 실험의 경우, SCGB를 0.05 g씩 polyethylene tube 주입하고 100 mg L<sup>-1</sup> (pH 5)의 아연표준용액을 25 mL씩 주입하였으며, 모든 샘플은 shaking incubator에서 175 rpm으로 15분에서 24시간까지 구분하여 교반하였다. 교반된 샘플들의 전처리 방법과 분석방법은 앞서 언급된 초기아연농도 실험과 동일하게 수행되었다. 반응시간에 따른 SCGB의 아연흡착특성에 대한 결과는 유사일차모델 (Pseudo-first-order model)과 유사이차모델 (Pseudo-second-order model) 및 내부확산모델 (Intraparticle diffusion model)에 의해 평가되었다. 유사일차 반응, 유사이차반응 및 내부확산모델의 일반식은 Table 1에 나타내었다.

초기 pH에 따른 SCGB의 아연 흡착특성은 아연 표준용액 (100 mg L<sup>-1</sup>)의 초기 pH를 0.1 M NaOH와 HCl을 이용하여 2에서부터 7까지 조절한 후 아연의 흡착능을 평가하였다. 또한 흡착제에 대한 중금속의 흡착량은 단일 상태일 때 보다 복합상태일 때 현저하게 감소하게 된다고 보고하였다 (Park et al., 2016). 이에 본 연구에서는 복합용액 내에서 SCGB의 아연 흡착능을 평가하기 위하여 납, 카드뮴 및 구리를 각각 100 mg L<sup>-1</sup>로 아연농도와 동일하게 제조한 후 앞서 언급된 실험 및 분석방법과 동일하게 수행하여 아연의 흡착능을 평가하였다.

**Table 1.** Equations, plots, and constants for adsorption isotherm and kinetic models.

	Equation	Plot	Constant
<b>Adsorption isotherm</b>			
Freundlich	$q = KCe^{1/n}$	$\log(q)$ vs. $\log(C_e)$	$K$ : adsorption capacity $1/n$ : adsorption intensity
Langmuir	$q = \frac{abC_e}{1 + bC_e}$	$C_e/q$ vs. $C_e$	$a$ : adsorption capacity $b$ : binding strength
<b>Adsorption Kinetic</b>			
pseudo-first order	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}$	$\log(q_e - q_t)$ vs. time $t$	$k_1$ : rate constant (PFO) $k_2$ : rate constant (PSO)
pseudo-second order	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	$t/q_t$ vs. time $t$	$k_1$ : rate constant (IPD)
Intraparticle diffusion	$q_t = k_i t^{1/2} + C$	$q_t$ vs. time $t^{1/2}$	$C$ : intercept

**아연흡착 전/후 SCGB의 표면 관능기 변화** 아연 흡착실험 (400 mg L<sup>-1</sup>) 후 여과된 SCGB를 증류수로 세척한 다음 60°C 드라이오븐에서 24시간 동안 건조하였으며, 건조된 시료와 아연 흡착실험 이전의 SCGB를 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Nicolet 5700, USA)를 이용하여 표면 관능기 변화를 조사하였다.

## Results and Discussion

**SCGB의 이화학적 특성** 제조된 SCGB의 특성은 Table 2에서 보는 것과 같이 수율은 26.4%였으며, 탄소함량은 70%이상으로 이는 Chen et al. (2011)이 보고한 농업부산물로 제조된 biochar와 유사하였다. 특히 SCGB의 비표면적은 94.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>으로 Park et al. (2016)이 보고한 참깨대 biochar (289.2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)에 비해서는 낮았으며, Yuan et al. (2015)이 보고한 슬러지 biochar (26.7 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)에 비해서는 높은 경향이였다. Ahmad et al. (2014)은 biochar의 비표면적은 원재료의 특성과 열분해 온도와 밀접한 연관이 있다고 보고하였다.

**Table 2.** Physico-chemical properties of the SCG and SCGB used.

	pH	C	H	N	S	O	K	Ca	Mg	Na	Yield	SA <sup>†</sup>
	(1:25)	----- (%) -----									(%)	(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
SCG	7.21	45.6	8.1	2.9	0.1	44.3	0.2	0.08	0.10	0.01		
SCGB	8.92	71.2	2.2	2.8	0.2	23.2	0.3	0.10	0.12	0.02	26.4	94.1

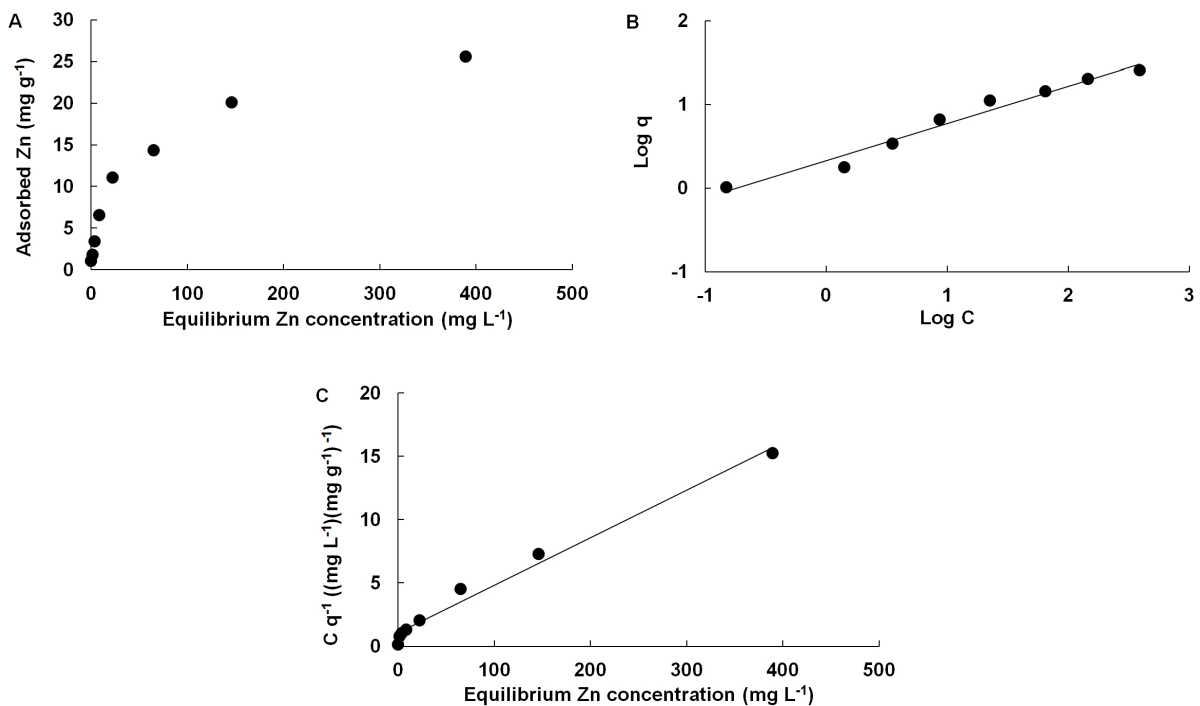
SCG: Spent coffee grounds, SCGB: Biochar derived from spent coffee grounds.

**SCGB에 의한 아연의 흡착특성** 초기농도에 따른 아연의 흡착특성은 Fig. 1A에 나타내었다. 초기 농도가 증가함에 따라 아연의 흡착량은 증가하는 경향이였으나, 초기 아연 농도 50 mg L<sup>-1</sup> 이상에서 아연 흡착량이 더 이상 증가되지 않고 평형에 도달되었다 (Fig. 1A). Freundlich 등온흡착식을 이용한 SCGB의 아연에 대한 흡착능 ( $K$ )은 2.13이었으며, 흡착강도 ( $1/n$ )는 0.446이었다 (Fig. 1B 및 Table 3). Seo et al. (2005)의 연구결과에 따르면,  $1/n$  값의 범위가  $0.1 < 1/n < 0.5$  이라면 흡착제로서 적합하다고 보고하였다. 본 연구결과에서 SCGB의 아연에 대한 흡착강도는 0.5 이

하로 아연에 대한 흡착제로 충분히 활용 가능할 것으로 판단된다. 또한 흡착강도 ( $1/n$ )값이  $>1$ ,  $1$ ,  $<1$  일 때 각각 S형, C형 및 L형 등온 흡착특성을 갖게 된다고 보고하였는데 (Na et al., 2011), 본 연구에서 SCGB에 의한 아연의 흡착은 L형 등온선과 일치하였다. L형 등온선은 흡착질이 흡착제의 표면에 단층 (monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다 (Na et al., 2011).

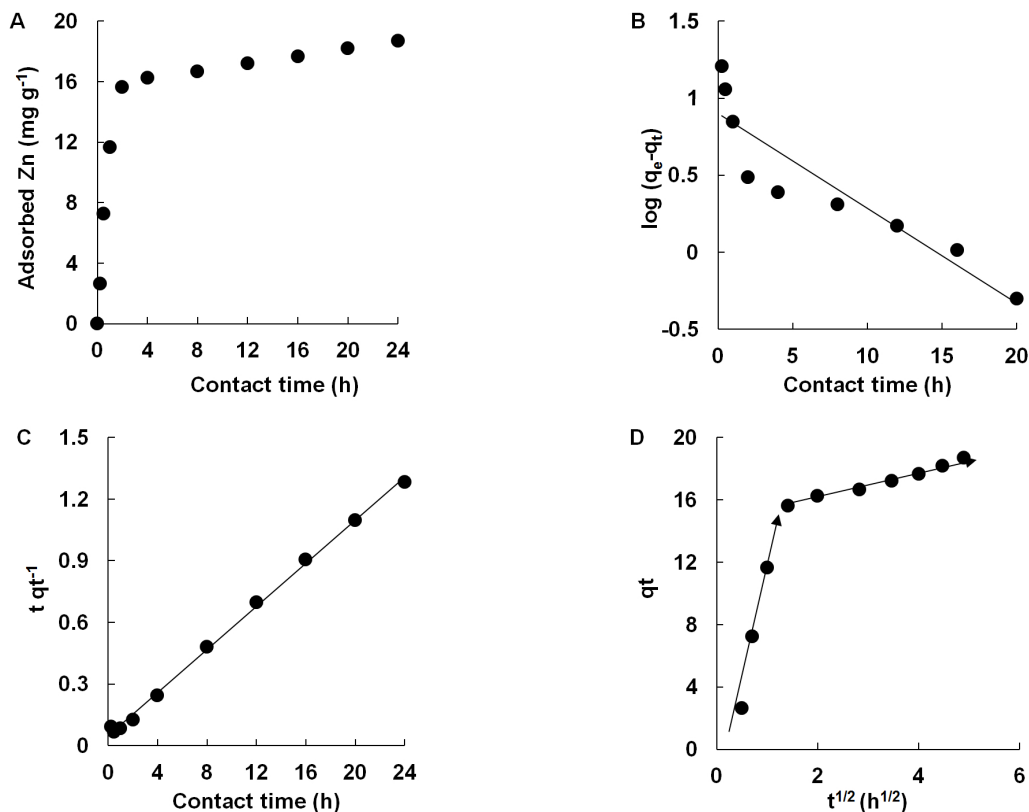
Langmuir 등온흡착식을 이용한 SCGB에 대한 아연의 최대흡착능 ( $a$ )은  $26.6 \text{ mg g}^{-1}$ 이었으며, 결합세기 ( $b$ )는  $0.036$ 이었다 (Fig. 1C and Table 3). Langmuir 등온흡착식에서  $b$ 값은 흡착친화도를 나타내며, 이 값이 클수록 흡착친화도가 크다는 것을 의미한다. SCGB에 의한 아연의 흡착량은 전반적으로 Langmuir 등온흡착식 ( $R^2=0.9848$ )이 Freundlich 등온흡착식 ( $R^2=0.9727$ )에 비해 잘 일치하였는데, 이는 SCGB에 대한 아연의 흡착은 단분자층에서 발생하는 화학흡착으로 판단할 수 있다 (Kołodziejńska et al., 2012).

기존 문헌에서 보고된 옥수수, 목재칩, 참나무 및 갈대로부터 제조된 biochar의 아연의 흡착능은 각각  $11.0$ ,  $4.5$ ,  $13.1$  및  $6.6 \text{ mg g}^{-1}$ 이었는데 (Chen et al., 2012; Mohan et al., 2014; Choi et al., 2016), 이는 본 실험에 사용된 SCGB에 의한 아연의 흡착능력에 비해 낮았다. 하지만 biochar에 대한 금속의 흡착특성은 biochar제조공정 (열분해 온도 및 시간), 흡착반응조건 (pH, 초기주입농도 및 biochar 주입량) 및 원재료의 특성에 따라 상이한 차이가 있기 때문에 SCGB와 다른 biochar의 아연 흡착능력을 객관적으로 비교하는 것은 어려움이 있다. 결론적으로 커피부산물로부터 유도된 biochar는 아연의 흡착제로 충분히 활용가능 할 수 있으며, 기존 농업부산물 biochar의 대체제로 활용이 가능할 것으로 판단된다.



**Fig. 1.** Zn adsorption isotherm by SCGB (A: Amounts of Zn adsorbed, B: Freundlich isotherm model, C: Langmuir isotherm model).

또한 SCGB의 아연흡착특성은 반응시간별로 조사되었으며, 그 결과는 Fig. 2A와 같다. 반응 시간 2시간까지 아연의 흡착능은 점진적으로 증가되는 경향이였으며, 반응 2시간 이후부터는 아연의 흡착량은 약간씩 증가되기는 하였으나, 증가폭은 크지 않았다. Aydin et al. (2008)의 연구결과에 따르면 초기 빠른 흡착은 biochar내에 금속을 흡착할 수 있는 활성자리가 많이 존재하기 때문에 biochar에 대한 금속의 흡착이 급격하게 증가되어지나, 일정시간이 경과한 후 biochar내에 금속을 흡착할 수 있는 활성자리가 점점 포화됨에 따라 금속의 흡착량은 더 이상 증가하지 않는다고 보고하였다. 이와 같은 결과는 Park et al. (2017)이 보고한 벚짚으로 유도된 biochar에 의한 구리와 아연의 흡착결과와 유사하였다. 이상의 결과를 유사 일차반응 및 이차반응 모델에 적용하였을 때, 반응시간에 따른 SCGB에 의한 아연의 흡착량은 유사 이차반응 모델에 더 적합하였는데 (Fig. 2B, 2C, Table 3), 이는 SCGB에 의한 아연의 흡착이 대부분 화학적 흡착에 의해 조절되어진다는 것을 나타낸다 (Kołodnyńska et al., 2012). 내부확산모델을 적용한 SCGB의 아연의 흡착결과는 반응 2시간을 기점으로 하여 초기의 빠른 흡착단계와 후기의 느린 흡착반응의 2단계로 구분되어졌다 (Fig. 2D and Table 3). Arias et al. (2017)은 금속에 대한 biochar의 빠른 흡착단계는 biochar 외부에 존재하는 양이온 및 특이적 관능기에 의해 일어나며, 느린 흡착단계는 biochar의 내부 확산에 의해 이루어진다고 보고하였다. 이와 같이 SCGB에 의한 아연의 흡착은 초기에 SCGB의 외부 흡착사이트에 의해 강력하게 일어나며, 2시간 이후부터는 내부확산에 의해 일어난다는 것을 확인할 수 있었다. 그래서 SCGB의 아연흡착에 대한 내부확산모델은 반응시간 2시간 부터 24시간까지만 적용되었으며,  $K_i$ 의 값은 0.844이었다.

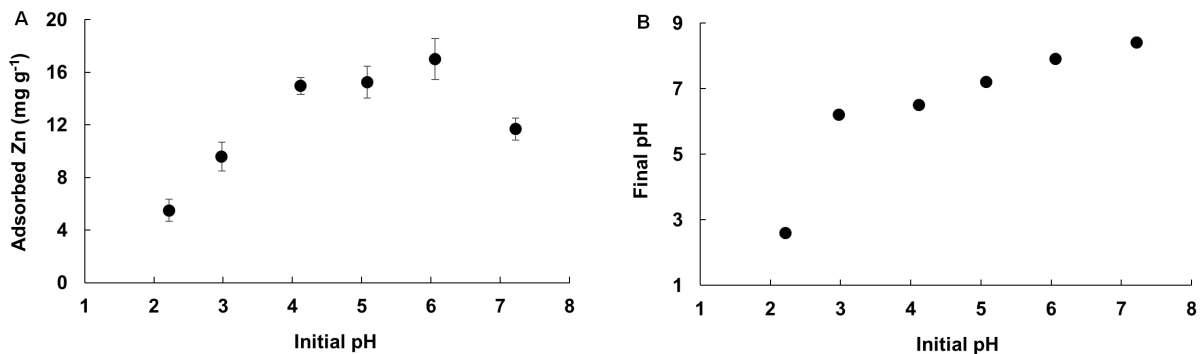


**Fig. 2.** Effects of contact time on Zn adsorption by SCGB (A: Amounts of Zn adsorbed, B: Pseudo-First-Order model, C: Pseudo-Second-Order model, D: Intraparticle diffusion model).

**Table 3.** Parameters for zinc adsorption kinetics and isotherms of SCGB.

Kinetics		
Pseudo first order	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	7.952
	$k_1$ ( $\text{h}^{-1}$ )	0.142
	$R^2$	0.840
Pseudo second order	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	19.1
	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	0.055
	$R^2$	0.998
Intraparticle diffusion	$k_i$ ( $\text{mg g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1/2}$ )	0.844
	$C$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	14.4
	$R^2$	0.987
Isotherms		
Freundlich	$K$	2.214
	$1/n$	0.446
	$R^2$	0.973
Langmuir	$a$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	26.6
	$b$ ( $\text{L mg}^{-1}$ )	0.035
	$R^2$	0.985

pH에 따른 SCGB에 의한 아연흡착특성은 Fig. 3에 나타내었다. 초기 pH 2에서 6까지 흡착량은 점점 증가하는 경향이었으나, 초기 pH 7에서 아연의 흡착능이 현저하게 감소하였다 (Fig. 3A). 이와 같은 결과는 biochar 표면의 전하와 아연이온의 전하상태에 따라 결정되어 질 수 있다 (Chen et al., 2011). 대부분의 아연이온은 pH 6까지 양이온의 형태로 존재하며, pH 6이상에서는  $\text{ZnOH}^+$  및  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 로 전환되게 된다 (Ramos et al., 2002). 일반적으로, biochar의 표면전하는 pH가 증가함에 따라 점점 더 음전하를 나타내게 된다. 이에 biochar표면이 음전하를 나타낼 때와 아연이온이 양성자를 나타낼 때, 즉 다시 말해 SCGB와 아연이온 사이의 정전기적 인력 (electrostatic attraction)이 최대가 될 때 아연의 흡착용량이 최대가 될 것이며, 본 연구에서 SCGB의 아연흡착을 위한 최적 pH는 4-6 범위인 것으로 판단되었다. 흡착반응 후 pH는 Fig. 3B와 같이 초기 pH 2에서는 반응후에도 여전히 산성상태를 나타내었으나, 초기 pH 3에서 7까지는 반응 후에 6.2-8.4로 중성 및 약알칼리성을 나타내었다. 이와 같이 SCGB가 강산인 용액 (pH 2)을 완충작용을 하기에는 제한적이거나, pH 3용액에서는 pH의 완충효과를 가지는 것으로 판단된다. 이에 SCGB를 이용한 아연함유 폐수 처리에 있어 pH 조절은 흡착능력을 결정하는 중요한 인자가 될 것으로 판단된다.

**Fig. 3.** pH effects on Zn adsorption of SCGB (A: Amounts of Zn adsorbed; B: Final pH).

다른 중금속이 함유된 용액에서 SCGB에 의한 아연의 흡착량에 대한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 아연만 존재하는 용액에서 SCGB에 의한 아연의 흡착량은  $15.6 \text{ mg g}^{-1}$ 이었는데, Pb, Cu 및 Cd이 함유된 용액 내에서 아연의 흡착량은 각각 2.7, 6.8 및  $11.3 \text{ mg g}^{-1}$ 로 감소되었다. Park et al. (2016)의 참깨대 biochar에 의한 다양한 중금속에 대한 경쟁 흡착결과 단일 금속에 비해 복합금속 용액에서 각 금속의 흡착량이 현저히 감소된다고 보고하였다. 특히 흡착제에 대한 금속의 경쟁관계는 각 금속의 전기음성도 및 수화반경과 같은 특성과 밀접한 연관이 있다. 전기음성도가 높을수록, 수화반경이 낮을수록 흡착제에 대한 금속의 흡착능은 증가한다고 보고하였는데, 본 연구에서 사용된 각 금속의 전기음성도는  $\text{Pb} (2.33) > \text{Cu} (1.90) > \text{Cd} (1.69) > \text{Zn} (1.65)$  순이었으며 (McBride, 1994), 수화반경은  $\text{Zn} (4.30) > \text{Cd} (4.26) > \text{Cu} (4.19) > \text{Pb} (4.01)$  순이었다 (Inyang et al., 2012). 이와 같이 복합용액 내에서 SCGB에 의한 아연의 흡착량은 각 금속의 전기음성도 및 수화반경 차이로 인하여 경쟁금속들이 흡착사이트를 우점함에 따라 현저하게 감소한 것으로 판단된다. 특히 우리나라 금속폐수는 단일 성분이 아닌 2종이상의 복합폐수 형태로 유입되기 때문에 향후 SCGB에 의한 아연의 흡착처리는 유입되는 폐수의 성상이 우선적으로 고려되어야 할 것으로 판단된다.

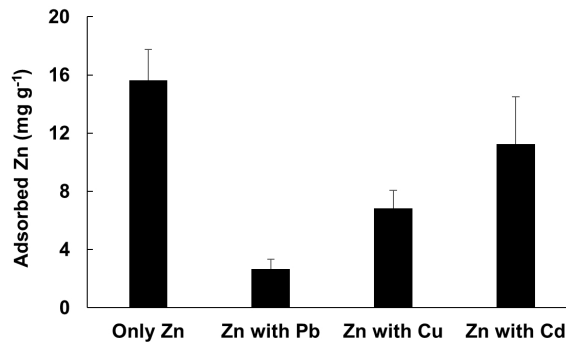


Fig. 4. Amounts of Zn adsorbed by SCGB in presence of other heavy metals.

**아연흡착 전/후 SCGB의 관능기 변화** 일반적으로 biochar에 대한 중금속의 흡착은 하이드록실기 및 카르복실기와 같은 biochar 표면작용기와 밀접한 관련이 있다고 보고하였다 (Yakkala et al., 2013). 그래서 아연 흡착 전/후 SCGB의 관능기 특성을 비교하였다 (Fig. 5). 흡착 전 SCGB의  $1050\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난 강력한 C-O stretching 피크는 흡착 후에 감소됨과 동시에 2개의 피크로 갈라짐 현상을 보였으며, 그 결과로  $930 \text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 피크가 생성되었다. 이는 아연이 SCGB표면에 C-O stretching에 강력하게 결합되었기 때문으로 판단된다. 또한  $3700 \text{ cm}^{-1}$ 과  $1635 \text{ cm}^{-1}$ 부근에 할당된 피크들은 biochar 표면의 O-H 피크들과 관련이 있다고 보고하였는데 (Keiluweit et al., 2010), 본 연구결과에서 아연 흡착 후 SCGB에서는  $3700 \text{ cm}^{-1}$ 의 피크는 흡착 전과 비교하여 별 다른 차이 없이 유사하였으나,  $1635 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타난 피크들은 약간 감소하였다. 이는 SCGB 표면에 O-H 그룹에 아연이 결합되었기 때문으로 판단된다. 특히 흡착 전의 SCGB는  $582 \text{ cm}^{-1}$ 의 부근에서 특이적인 피크는 나타나지 않았으나, 아연 흡착 후 SCGB에서는 동일한 파장에서 새로운 피크가 나타났는데, 이는 biochar에 결합된 아연과 같은 금속산화물과 관련이 있다고 보고하였다 (Wang et al., 2017). 이상의 결과를 미루어 볼 때, SCGB에 흡착된 아연은 표면의 관능기와 밀접한 관련이 있다는 것을 확인할 수 있었다.



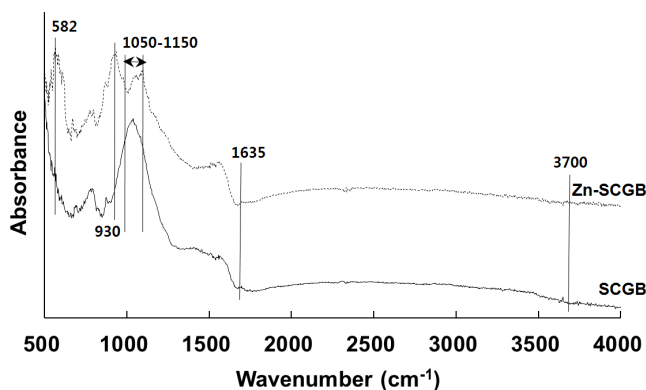


Fig. 5. Functional group change of SCGB before and after Zn adsorption through FTIR.

## Conclusions

커피부산물 biochar는 600°C의 열분해 온도에서 제조되었으며, 제조된 SCGB는 71.2% 탄소와 94.1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>의 비표면적을 가지고 있었다. SCGB에 의한 아연의 흡착특성은 유사 이차 모델과 Langmuir 흡착모델에 의해 잘 묘사되었으며, 최대흡착용량은 26.6 mg g<sup>-1</sup>으로서 이는 기존 보고된 biochar에 비해 높았다. pH에 따른 SCGB의 아연흡착은 pH 4-6까지는 비교적 안정적이었으나 pH 7에서는 급격히 감소되었다. 또한 2종 경쟁금속 용액 내에서 SCGB에 의한 아연의 흡착량은 현저하게 감소되었는데, 이는 각 금속의 특성 (전기음성도 및 수화반경)과 밀접한 연관이 있는 것으로 판단되었다. 또한 아연 흡착 전/후 SCGB의 FTIR결과 흡착 전의 O-H 피크는 아연의 흡착 후에 감소되었으며, 흡착 전의 C-O 피크는 흡착 후 갈라짐 현상을 보였고, 930 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족 그룹을 나타내는 새로운 피크들이 나타났으며, 동시에 582 cm<sup>-1</sup> 부근에 biochar에 결합된 아연과 같은 금속산화물을 나타내는 피크들이 생성되었다. 이와 같이 SCGB에 의한 아연의 흡착은 SCGB 표면의 관능기가 지배적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 이상의 결과를 미루어 볼 때, SCGB는 아연 제거를 위한 흡착제로 적용이 가능할 것으로 판단되며, 기존의 농업부산물로 유래된 biochar의 대체제로 충분히 활용이 가능할 것으로 판단된다.

## Acknowledgement

This work was supported by Gyeongnam National University of Science and Technology Grant 2018-2019.

## References

- Ahmad, M., A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Vithanage, S.S. Lee, and Y.S. Ok. 2014. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere*. 99:19-33.
- Arias, F.E.A., A. Beneduci, F. Chidichimo, E. Furia, and S. Straface. 2017. Study of the adsorption of mercury (II) on lignocellulosic materials under static and dynamic conditions. *Chemosphere*. 180:11-23.
- Aydin, H., Y. Bulut, and C. Yerlikaya. 2008. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *J. Environ. Manage.* 87:37-45.

- Bouhamed, F., Z. Elouear, J. Bouzid, and B. Ouddane. 2016. Multi-component adsorption of copper, nickel and zinc from aqueous solutions onto activated carbon prepared from date stones. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23:15801-15806.
- Chen, X., G. Chen, L. Chen, Y. Chen, J. Lehmann, M.B. McBride, and A.G. Hay. 2011. Adsorption of copper and zinc by biochars produced from pyrolysis of hardwood and corn straw in aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 102:8877-8884.
- Choi, I.W., J.H. Kim, S.Y. Lee, J.K. Lee, D.C. Seo, and J.S. Cho. 2016. Adsorption characteristics of Cd, Cu, Pb and Zn from Aqueous solutions onto reed biochar. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 49(5):489-494.
- Demirbas, A., 2008. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. *J. Hazard. Mater.* 157:220-229.
- Devi, P. and A.K. Saroha. 2014. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresour. Technol.* 162:308-315.
- Inyang, M., B. Gao, Y. Yao, Y. Xue, A.R. Zimmerman, P. Pullammanappallil, and X. Cao. 2012. Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived from anaerobically digested biomass. *Bioresour. Technol.* 110:50-56.
- Jain, R., N. Jordan, D. Schild, E.D. van Hullebusch, S. Weiss, C. Franzen, F. Farges, R. Hübner, and P.N.L. Lens. 2015. Adsorption of zinc by biogenic elemental selenium nanoparticles. *Chem. Eng. J.* 260:855-863.
- Kang, S.W., J.S. Cho, H.T. Kim, D.C. Seo, and S.D. Moon. 2016. Effect of sesame straw biochar application on soil physics and nitrous oxide emission in upland soil. *J. Soil Sci. Fert.* 49(3):259-264.
- Keiluweit, M., P.S. Nico, M.G. Johnson, and M. Kleber. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44:1247-1253.
- Keiluweit, M., P.S. Nico, M.G. Johnson, and M. Kleber. 2010. Dynamic molecular structure of plant biomass-derived black carbon (biochar). *Environ. Sci. Technol.* 44:1247-1253.
- Kim, R.Y. and J.E. Yang. 2014. Changes in phytoavailability of cadmium, copper, lead, and zinc after application with eggshell in contaminated agricultural soil. *J. Soil Sci. Fert.* 47(1):41-47.
- Kolodyńska, D., R. Wnętrzak, J.J. Leahy, M.H.B. Hayes, W. Kwapiński, and Z. Hubicki. 2012. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. *Chem. Eng. J.* 197:295-305.
- Liu, L., W. Tan, S.L. Suib, G. Qiu, L. Zheng, Q. Huang, and C. Liu. 2018. Effective zinc adsorption driven by electrochemical redox reactions of birnessite nanosheets generated by solar photochemistry. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6:13907-13914.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford Univ. Press, New York.
- Mohan, D., A. Sarswat, Y.S. Ok, and C.U. Pittman Jr. 2014. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent - A critical review. *Bioresour. Technol.* 160:191-202.
- Na, C.K., M.Y. Han, and H.J. Park. 2011. Applicability of theoretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbents[I]. *J. Korean Soc. Environ. Eng.* 33:606-616.
- Park, J.H., H.C. Kim, Y.J. Kim, S.H. Kim, and D.C. Seo. 2017. Adsorption characteristics of copper using biochar derived from exhausted coffee residue. *Korean J. Environ. Agric.* 36(1):22-28.
- Park, J.H., J.J. Wang, S.H. Kim, J.S. Cho, S.W. Kang, R.D. Delaune, K.J. Han, and D.C. Seo. 2017. Recycling of rice straw through pyrolysis and its adsorption behaviors for Cu and Zn ions in aqueous solution. *Colloids Surf. A* 533:330-337.
- Park, J.H., Y.S. Ok, S.H. Kim, J.S. Cho, J.S. Heo, R.D. Delaune, and D.C. Seo. 2016. Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solution. *Chemosphere.* 142:77-83.
- Ramos, R.L., L.A.B. Jacome, J.M. Barron, L.F. Rubio, and R.M.G. Coronado. 2002. Adsorption of zinc(II) from an aqueous solution onto activated carbon. *J. Hazard. Mater.* 90:27-38.

- Sen, T.K. and G. Dustin. 2011. Adsorption of zinc ( $Zn^{2+}$ ) from aqueous solution on natural bentonite. *Desalination* 267:286-294.
- Seo, D.C., J.S. Cho, H.J. Lee, and J.S. Heo. 2005. Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. *Water Res.* 39:2445-2457.
- Tofiqhy, M.A. and T. Mohammadi. 2011. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *J. Hazard. Mater.* 185:140-147.
- Veli, S. and B. Alyüz. 2007. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *J. Hazard. Mater.* 149:226-233.
- Wang, P., L. Tang, X. Wei, G. Zeng, Y. Zhou, Y. Deng, J. Wang, Z. Xie, and W. Fang. 2017. Synthesis and application of iron and zinc doped biochar for removal of p-nitrophenol in wastewater and assessment of the influence of co-existed Pb(II). *Appl. Surf. Sci.* 392:391-401.
- Wong, J.W.C., K.L. Li, L.X. Zhou, and A. Selvam. 2007. The sorption of Cd and Zn by different soils in the presence of dissolved organic matter from sludge. *Geoderma.* 137:310-317.
- Xue, Y., H. Hou, and S. Zhu. 2009. Competitive adsorption of copper(II), cadmium(II), lead(II) and zinc(II) onto basic oxygen furnace slag. *J. Hazard. Mater.* 162:391-401.
- Yakkala, K., M.R. Yu, H. Roh, J.K. Yang, and Y.Y. Chang. 2013. Buffalo weed (*Ambrosia trifida* L. var. *trifida*) biochar for cadmium (II) and lead (II) adsorption in single and mixed system. *Desalination Water Treat.* 51:7732-7745.
- Yuan, H., T. Lu, H. Huang, D. Zhao, N. Kobayashi, and Y. Chen. 2015. Influence of pyrolysis temperature on physical and chemical properties of biochar made from sewage sludge. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 112:284-289.