

커피 찌꺼기를 흡착제로 한 니켈 폐수 처리 특성

서명순 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

Treatment Features of Ni Wastewater by using Coffee Grounds as the Adsorbent

Myung-Soon Seo · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 10 August 2004, Accepted 1 November 2004)

Abstract : A feasibility study has been conducted regarding the application of waste coffee grounds as an adsorbent for the treatment of nickel ion containing wastewater. The major variables which considered to influence the adsorbability of nickel ion were its initial concentration, reaction temperature, pH, and coexisting ion. The specific surface area of coffee grounds used in the experiment was found to be ca. 39.67 m²/g, which suggesting its potential applicability as an adsorbent due to its relatively high surface area. In the experimental conditions, more than 90% of the initial amount of nickel ion was shown to adsorb within 15 minutes and equilibrium in adsorption was attained after 3 hours. The adsorption behavior of nickel ion was well explained by Freundlich model and kinetics study showed that the adsorption reaction was second-order. Adsorption was reduced with temperature and its change of enthalpy in standard state was estimated to be -807.05 kJ/mol. Arrhenius equation was employed for the calculation of the activation energy of adsorption and nickel ion was observed to adsorb on coffee grounds exoentropically based on thermodynamic estimations. As pH rose, the adsorption of nickel ion was diminished presumably due to the formation of cuboidal complex with hydroxide ion and the coexistence of cadmium ion was found to decrease the amount of nickel ion adsorption, which was proportional to the concentration of cadmium ion.

keywords : Adsorption, Coffee grounds, Ni wastewater, Kinetics, Coexisting ion

1. 서론

산업이 급속히 발전함에 따라 자연환경 문제가 심각하게 대두되고 있는 가운데 특히 수질오염은 전반적인 생태계를 위협하는 중요한 문제라 할 수 있다. 이 중 공장폐수나 생활하수 속에 존재하는 중금속은 먹이 사슬을 거치면서 축적되어 인간에게 심각한 문제를 야기하고 있다. 또한 일부 중금속은 내분비 교란이라는 새로운 관점에서 연구되어 내분비계 장애물질로 인식되기에 이르렀다. 중금속 이온의 독성에 의한 일반적인 증상으로는 중추신경마비, 근 무력, 그리고 발암 등 급성 또는 만성 중독을 일으키며, 돌연변이성 기형유발과 같이 후대에까지 영향을 끼치고 내분비계 장애물질로 작용하면 조직의 분화와 성장, 생식기능의 변화와 생체의 항상성 등을 조절하는 문제점을 제기한다(Udom et al., 2004; Leblond et al., 1999).

이러한 중금속 중 니켈은 치과에서 교정장치와 보철물로 쓰이며 대부분 합금형태로 개발되어 왔다. 또한, 크롬 및 구리와 함께 도금분야에서 널리 사용되고 있는 니켈 도금은 자동차, 음향, 전자제품 등의 장신구나 잡화 등에 정밀

성, 광택성, 금속표면성, 청결성, 그리고 내부식성 등을 부여할 목적으로 사용되고 있다. 그리고, 전자부품 분야에서는 커넥터용 금도금 확산 방지막으로도 중요한 역할을 하고 있다(Huang et al., 2004; Muller et al., 2001). 니켈은 특히 인체에서 금속에 의해 야기되는 알레르기성 접촉성 피부부의 가장 흔한 원인이며 다른 금속보다 더욱 빈번히 과민반응을 유발하는 것으로 알려져 있다(Zoroddu et al., 2004).

중금속은 수중에서 용해 상태 또는 불용해 상태, 그리고 유기금속 상태나 침전 또는 흡착된 형태로 존재하며(Bradl, 2004; Sheng et al., 2004) 폐수 중의 중금속을 제거하기 위한 방법으로는 대부분 물리화학적 방법으로 화학적 침전, 화학적 산화/환원법, 전기 분해법, 용매 추출법, 이온 교환법, 그리고 막 분리법 등이 보편적으로 널리 이용되고 있다. 그러나, 이러한 기존의 기술은 비효율적이거나 비용이 많이 소요되는 경우가 있고 특히 수용액 중의 중금속 농도가 1~100 mg/L 정도로 낮을 경우에는 제거 효율이 떨어지는 문제점을 안고 있다(An et al., 2004). 또한, 화학 약품의 사용과 중금속을 포함한 슬러지는 2차 오염 문제의 원인으로 대두되기도 한다. 이 같은 문제점을 보완하기 위한 또 다른 방법으로 중금속 이온을 다양한 흡착제, 즉 활

[†] To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

성탄, 실리카겔, 석영, 혹은 수화된 금속 산화물 등을 이용한 금속 이온의 흡착제에 대한 연구들이 수행되고 있다. 이 중 활성탄 흡착법은 제거 효율 뿐 아니라 경제적인 면에서도 가장 타당한 방법으로 적용되어 왔다. 그러나, 이 방법은 활성탄의 형태가 입상이나 분말상으로 제한되어 있으며 넓은 세공분포로 인해 미량의 흡착 분리나 다성분 혼합물의 선택 흡착에 한계가 있을 뿐만 아니라 흡착설비의 운전시 편류 현상과 급격한 압력 손실이 발생하는 단점이 있다. 따라서, 이러한 단점들을 보완하는 대체 흡착제의 개발이 요구되고 있으며, 이와 관련하여 국내외에서는 녹차잎(황 등, 2001), 왕겨(Feng et al., 2004), 호도껍질(이 등, 2003), 땅콩껍질(Kannan et al., 2001), 그리고 수산폐기물(서 등, 2004) 등을 폐수처리에 흡착제로 응용하는 연구가 진행된 바 있다.

본 연구에서는 대체 흡착제의 개발과 관련하여 폐기물 재활용의 일환으로 커피 추출 후 잔재하는 찌꺼기를 니켈 폐수의 처리에 흡착제로 이용하는 방안에 대한 기초 연구를 수행하였다. 커피는 대표적 기호식품으로 전세계적으로 매년 약 600 만 톤이 생산되며 우리나라에서도 매년 약 10 % 내외의 소비 신장률을 보이고 있다. 현재 국내의 커피 시장의 규모는 연간 약 1 조원 정도로 그 판매량은 약 63,800 톤에 이르고 있다. 커피 찌꺼기는 커피전문점이나 가정에서 일반적인 원두커피의 추출과정이나 음료제조 공장에서의 인스턴트 커피 제조과정에서 발생하며 현재 별다른 효용없이 폐기되고 있다. 이러한 커피 찌꺼기는 점차 그 배출량이 증가할 것으로 예측되며, 따라서 이의 적절한 처리 및 활용 방안이 강구될 필요성이 커지고 있다. 기존에 커피 찌꺼기를 흡착제로 활용하는데 대한 연구(Hirata et al., 2002)가 시도된 바가 있으나 한정된 변수들의 영향만을 검토하여 보다 체계적인 연구가 요구되고 있다. 본 연구에서는 커피 찌꺼기를 폐수 중의 니켈 이온을 제거하는데 이용하여 농도, 온도, pH, 그리고 공존 이온 등이 흡착 반응에 미치는 영향을 검토하여 흡착제로서의 특성을 규명하고자 하였으며 이의 결과로 폐기물의 재활용성의 증대 및 환경오염물질의 경제적 처리를 도모하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

현재 커피 전문점에서 사용하고 걸러진 원두 찌꺼기를 수집한 다음, 증류수로 수 회 세척하여 잔존하는 커피 추출물을 없애고 수분을 제거하기 위해 110°C로 조절된 오븐에서 24 시간 건조시켰다. 이를 Porcelain Ball이 장입된 Jar Mill로 분쇄한 후 Sieving하여 그 크기가 100~300 μm 범위의 것을 회수하여 흡착제로 사용하였다.

2.2. 비표면적

일반적으로 흡착제의 흡착능은 그 표면에 크게 영향을 받으므로 흡착제의 비표면적을 Ethylene Glycol Monoethyl Ether($\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$, 99% Pure, Junsei Chemical Co.)를

이용하여 측정하였다. 준비된 시료를 약 0.5 g 정도 준비한 다음, 이를 P_2O_5 를 흡습제로 한 Vacuum Desiccator 내에서 4시간 이상 진공펌프로 공기를 뽑아내어 건조시켰다. 이렇게 처리된 시료의 무게를 측정 후, P_2O_5 를 CaCl_2 로 대체한 진공데시케이터 내에서 흡착제의 무게 변화가 더 이상 관찰되지 않을 때까지 진공 건조시켰다. 이 상태의 시료의 무게를 측정하여 다음의 식에 의거해 흡착제의 비표면적을 산정하였다.

$$A = 3496.5035 \times (W_g / W_s) \quad (1)$$

여기서, A는 흡착제의 비표면적(m^2/g), 그리고 W_g 와 W_s 는 각각 흡착제의 표면에 잔류하는 Ethylene Glycol Monoethyl Ether의 무게(g)와 P_2O_5 로 건조된 시료의 무게(g)를 나타낸다. 또한, 산처리 후 흡착제의 표면적 변화를 검토하기 위해 0.1 M의 HCl을 사용하여 30 g/L의 비로 처리된 흡착제의 표면적을 동일한 방법으로 조사하였다.

2.3. 흡착실험

흡착 실험에 사용된 니켈 폐수는 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Yakuri Co.)를 사용하여 3 차 증류수(>18 M Ω)를 이용해 인공적으로 제조하였다. 니켈의 초기 농도가 흡착에 미치는 영향을 관찰하고자, 1000 mg/L의 Stock Solution을 적절한 농도범위로(50~300 mg/L) 희석하여 실험하였으며 pH에 따른 니켈 이온의 안정성을 고려하여 pH에 따른 흡착능을 제외한 모든 실험은 pH 4의 조건에서 수행하였다. 또한, 흡착제의 흡착능의 온도의 영향을 받으므로 온도에 따른 흡착능을 제외한 모든 실험은 25°C에서 실행하였다. 각 흡착실험은 100 mL의 Erlenmeyer Flask에 폐수 50 mL를 채운 다음, 준비된 흡착제를 0.1 g 투입한 후 일정한 온도로 조절된 Shaking Incubator(Vision Scientific Co., Model K.M.C. 8480s)에서 150 rpm의 속도로 교반하여 수행하였다. 그리고, 니켈 이온의 흡착에 대한 공존 이온의 영향을 알아보기 위해 니켈-카드뮴 배터리 제조시 발생할 수 있는 혼합폐수를 상정해 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (>99.9% Purity, Fisher Co.)를 이용하여 Cd^{2+} 가 공존하는 니켈 폐수(200 mg/L)를 조제하여 실험하였다.

2.4. 분석

흡착제로 사용된 커피 찌꺼기의 성분을 조사하기 위해 Elemental Analyzer(FLASH, EA 1110)를 이용하여 그 성분 원소들의 함량을 분석하였다. 그리고, 흡착에 따른 폐수 중 니켈 이온의 농도 변화를 측정하기 위해 각 실험 조건에서 흡착 반응 후 용액을 여과한 다음, 필요에 따라 적절한 농도범위로 희석하여 이를 Atomic Absorption Spectroscopy(Perkin Elmer Co., ANALYST 100)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 물성

본 연구에서 흡착제로 사용한 커피 찌꺼기의 구성 성분을 알아보기 위해 Elemental Analyzer를 이용하여 그 성분을 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 흡착제의 구성 성분 가운데 약 50% 이상은 Carbon으로 이루어져 있으며 Hydrogen 및 Nitrogen이 각각 7%와 2% 정도 함유되어 있는 것으로 파악되었다. 그리고, Sulfur는 분석 감도의 범위내에서 존재하지 않는 것으로 조사되었다. 이외의 기타 성분들 가운데 가장 많은 부분을 차지하는 것으로 Oxygen이 예상되는 바, 이와 같이 커피 찌꺼기는 그 구성 성분의 상당 부분이 탄수화물 계통의 물질로 이루어져 있으며 이들 성분에 포함되어 있는 다양한 유기 작용기들이 흡착에 관여할 것으로 사료된다. 실제 Lenhart 등(1997)은 키틴과 같은 생물학적 흡착제에 금속 이온이 흡착되는 과정에서 흡착제 표면의 유기 작용기가 금속 이온과 착화합물 반응을 하여 흡착이 형성되는 것으로 설명하고 있다.

Table 1. Elemental assay of coffee grounds used as an adsorbent in the experiment

Element	Nitrogen	Carbon	Hydrogen	Sulphur
Wt.%	2.2	51.1	7.1	-

(Limit of Error: N; $\pm 0.2\%$, C; $\pm 0.3\%$, H; $\pm 0.1\%$)

어느 물질이 흡착제로서 활용되기 위해서는 이의 여러 물리화학적 성질이 흡착제로서의 특징을 가져야 하는데, 이러한 성질들 중 중요한 것 가운데 하나가 비표면적이라고 할 수 있다. 일반적으로 비표면적이 클수록 흡착제의 흡착능은 향상되고 따라서 폐수처리 등의 실제 공정에서의 응용성이 커지게 된다. EGME 흡착법에 의해 측정된 커피 찌꺼기의 비표면적은 약 $39.67 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도인 것으로 나타났다. 이는 점토광물들에 비해 큰 값은 아니지만 Quarts나 Rutile, 그리고 Garnet 등의 일반적인 광물들의 비표면적이 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하이며 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 보다 낮게 관찰되는 경우도 적지 않은 것을 감안할 때 본 연구에서 흡착제로 검토한 커피 찌꺼기의 비표면적은 상당히 높으며 흡착제로서의 활용 가능성을 보여주는 것으로 생각된다. 실험적으로 0.1 N의 HCl로 처리한 커피 찌꺼기의 비표면적을 검토하였을 시 처리하지 않은 경우에 비해 수 배 이상 증가하는 것으로 관찰되었는 바, 따라서 이와 함께 적절한 활성화 처리를 병행할 경우 흡착제로서의 활용성은 더욱 커질 것으로 사료된다.

3.2. 초기 농도에 따른 흡착 양상

Fig. 1은 니켈 폐수의 초기 농도를 각각 50, 100, 200, 그리고 300 mg/L로 조절하여 시간에 따른 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 각 초기 농도 조건에서의 흡착제에 의한 Ni^{2+} 의 제거는 반응 초기 약 15분 이내에 초기량의 90% 이상이 흡착되는 양상을 보여 Ni^{2+} 의 흡착이 초기에 상당히 신속하게 이루어지는 것을 알 수 있으며 그 이상의 시간에서는 흡착 반응이 매우 느리게 진행되는 것으로 파악되었다. 그리고, 반응이 개시된 후 약 3시간이 경과되었

을 시 더 이상의 농도 변화가 관찰되지 않아 흡착이 평형에 이르는 것으로 조사되었다. 실험에서 검토된 각 초기 농도 조건에서 평형상태에서의 흡착질의 흡착량은 그 초기 농도에 비례하여 증가하는 것으로 조사되었는데 이는 흡착질의 초기 농도가 증가함에 따라 한정된 흡착제의 표면에 대한 Mass Transfer가 상승함으로 인한 결과라고 해석할 수 있다. 따라서, 이러한 점을 고려하여 커피 찌꺼기를 실제 공정에 적용할 경우 흡착질의 초기 농도를 적절히 조절하여 공정의 효율을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

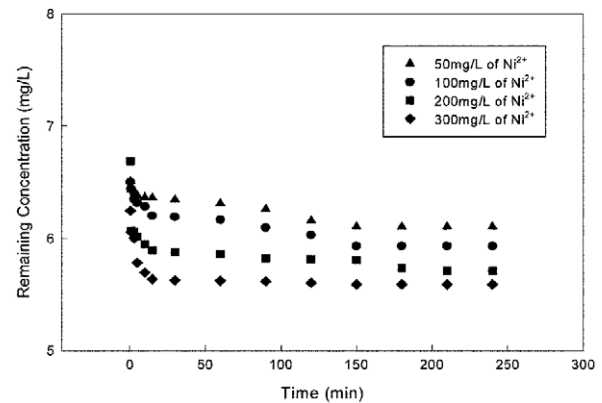


Fig. 1. Variations of the remaining concentration of Ni^{2+} with adsorption time for its different initial concentrations.

일반적으로 흡착반응의 메커니즘을 조사하는 방법 가운데 하나로 평형 흡착에 대한 Adsorption Isotherm을 검토하는 방안을 생각할 수 있다. Fig. 1의 각 초기 농도별 평형 흡착량에 근거해 이를 Adsorption Model에 적용하여 커피 찌꺼기에 대한 Ni^{2+} 의 흡착 메커니즘을 규명하고자 하였다. 흡착에 대한 Adsorption Model 중 Freundlich Adsorption Isotherm은 다음의 식으로 표현된다.

$$x/m = q = kC_e^{1/n} \quad (2)$$

여기서 x 와 m 은 각각 평형상태에서 제거된 흡착질의 양 및 투입된 흡착제의 양, q 는 평형상태에서의 단위 흡착제당 흡착된 흡착질의 양, C_e 는 평형상태에서의 흡착질의 농도, 그리고 k 와 n 은 각각 실험상수를 의미한다. 이 식의 양변에 로그를 취하여 $\ln q$ 와 $\ln C_e$ 의 관계를 직선 회귀식으로 나타낸 것이 Fig. 2이며 상당히 높은 직선성을 가지는 것으로 파악되었다.

즉, Ni^{2+} 의 흡착에 대한 Freundlich Isotherm의 회귀직선의 결정계수는 약 0.9918 정도로 이는 평형흡착에 대해 Langmuir Model을 적용하여 구성된 직선회귀식(not shown here)의 결정계수($r^2 = 0.9047$)에 비해 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 따라서, 흡착제 표면에 대한 Ni^{2+} 의 흡착은 흡착질의 단일층 형성에 의한 것이 아니라 흡착제의 표면에서 전기적으로 활성화되어 있는 부분에 선택적으로 흡착질이 착화됨에 따라 이루어지는 것으로 생각할 수 있다.

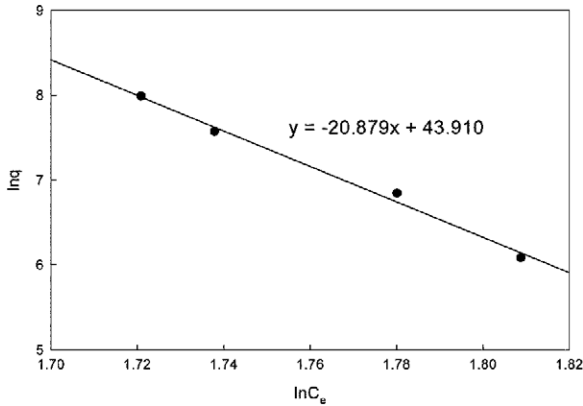


Fig. 2. Freundlich isotherm for the equilibrium adsorption of Ni²⁺ on waste coffee grounds.

그런데, 비록 Langmuir Model의 결정계수가 Freundlich Model에 비해 낮음에도 불구하고 그 절대값이 적지 않음은 Ni²⁺의 흡착이 부분적으로 단일 흡착성을 보이고도 있음을 의미하는 것이라고 할 수 있다. 즉, 흡착제의 표면에 국부적으로 화학적 활성 부분이 형성되어 이에 대한 흡착질의 반응도 동시에 일어나는 것으로 사료된다. 이러한 복합적인 흡착 양상에 의거하여 Fig. 1의 결과에서와 같이 그 차이가 크지는 않지만 흡착질의 평형 농도와 그 흡착량이 실험 조건 범위내에서 비례하는 현상이 나타난 것으로 보인다.

3.3. 흡착 반응 속도

Fig. 1에 제시된 Ni²⁺ 폐수의 각 초기 농도별 반응 시간에 따른 흡착량의 변화를 반응 속도론적으로 해석하기 위해 다음의 0차, 1차, 그리고 2차 반응 속도식을 적용하여 검토하였다(Atkins, 1990).

$$C_e - C_0 = -kt \tag{3}$$

$$\ln [(C_i - C_0)/(C_0 - C_0)] = -kt \tag{4}$$

$$[1/C_0][(C_0 - C_i)/(C_i - C_0)] = kt \tag{5}$$

여기서, k는 반응 속도 상수, t는 반응시간을 나타내며 C_e, C₀, 그리고 C_i는 각각 흡착질의 평형농도, 초기농도, 그리고 임의의 시간에서의 농도를 의미한다. Ni²⁺ 각 초기 농도에서의 0~15분 사이에서의 시간별 농도 변화 및 평형농도 등을 위의 반응속도식에 적용하여 도출한 직선식으로부터 결정 계수를 구하여 Table 2에 정리하였다. 이의 결과를 살펴보면 흡착제로 사용된 커피 찌꺼기에 대한 Ni²⁺의 흡착은 실험에서 검토한 초기 농도 범위에서 2차 반응의 형태의 반응속도 특성을 가지는 것으로 파악되었다. 즉, Ni²⁺의 시간에 따른 흡착 양상은 잔존하는 흡착질의 농도에 상대적으로 큰 영향을 받는 것으로 관찰되었으며 이러한 현상은 흡착반응의 초기일수록 더욱 현저히 나타날 것이라 예상할 수 있다.

Table 2. Coefficients of determination for each kinetic equation for the adsorption of Ni²⁺ on waste coffee grounds

Initial Conc. of Ni ²⁺ (mg/L)	r ² for Each Kinetic Equations		
	Zero Order	1st Order	2nd Order
50	0.9173	0.9204	0.9234
100	0.8324	0.8413	0.8499
200	0.8659	0.8797	0.8927
300	0.3937	0.4010	0.4083

3.4. 온도의 영향

커피 찌꺼기에 대한 Ni²⁺의 흡착에 미치는 온도의 영향을 조사하기 위해 온도 조건을 변화시키면서 시간에 따른 Ni²⁺의 흡착량의 변화를 검토하였다. 흡착질의 초기 농도는 200 mg/L, 그리고 pH는 4로 조절하였다. Fig. 3은 각 온도 조건에서 시간별 흡착질의 잔존 농도의 변화를 나타내고 있는 바, 이에 따르면 실험에서 검토한 온도 범위내에서 반응 초기 약 10분 이내에 Ni²⁺ 초기량의 대부분이 흡착되는 것으로 파악되었다. 또한, 각 반응온도에서의 평형 흡착량을 비교해 볼 때 15.5°C에서 26.5°C로 온도가 상승할 경우의 흡착질의 평형 흡착량 감소 경향이 26.5°C에서 44°C로 온도가 상승함에 따른 평형 흡착량의 감소 경향보다 큰 것으로 조사되었다. 즉, 반응온도가 높아짐에 따라 Ni²⁺의 흡착성은 점차적으로 저하되는 것으로 보여졌으며 이러한 특성은 낮은 온도 조건에서 상대적으로 강하게 나타나는 것으로 관찰되었다.

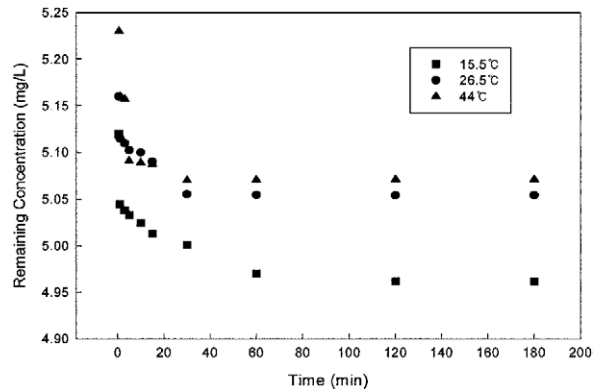


Fig. 3. Time courses of the remaining concentration of Ni²⁺ for different temperatures.

Fig. 3에 제시된 실험 결과를 토대로 Ni²⁺의 흡착에 미치는 반응온도의 영향을 열역학적으로 검토하기 위해 평형상수와 온도와의 관계를 설명하는 van't Hoff Equation을 각 온도에서의 Ni²⁺의 평형흡착에 적용하였다. 반응의 평형상수의 로그값과 반응온도의 역수의 비와 표준상태에서의 반응의 엔탈피 변화와의 관계를 나타내는 van't Hoff Equation은 다음의 형태로 표현되어진다(Faure, 1998).

$$d \ln K / d (1/T) = -\Delta H^0 / R \tag{6}$$

여기서, K : Equilibrium Constant

T : Absolute Temperature

R : Universal Gas Constant

ΔH° : The Change of Enthalpy at Standard State

그리고, 흡착제에 대한 Ni^{2+} 의 흡착반응의 평형상수 K는 C_{ad}/C_e 로 생각할 수 있는 바, C_{ad} 은 C_o-C_e 와 같으므로 흡착질의 초기농도와 반응이 평형에 도달했을 때의 흡착질의 잔존농도를 측정하면 각 온도에서의 평형상수를 도출할 수 있다. Fig. 4는 이렇게 산정한 각 온도에서의 평형상수와 온도와의 관계를 직선식으로 표현한 것으로 이의 기울기로부터 구한 Ni^{2+} 의 흡착반응의 ΔH° 는 약 -807.05 kJ/mol인 것으로 나타났다. 즉, 커피 찌꺼기에 대한 Ni^{2+} 의 흡착은 발열반응으로 반응온도가 상승함에 따라 흡착성이 감소함을 열역학적으로 파악할 수 있었다.

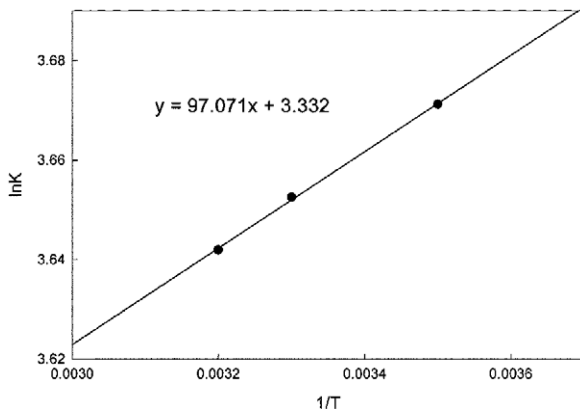


Fig. 4. Plot of van't Hoff equation for the estimation of the enthalpy of reaction.

이와 함께 일련의 열역학적 관계식을 이용하여 본 연구에서 검토하고 있는 흡착반응에 대한 표준상태에서의 엔트로피의 변화를 산정할 수 있었다. 즉, 반응의 평형상수와 표준상태에서의 Gibbs Free Energy의 변화는 다음의 (7) 식으로 나타낼 수 있으며 또한, 표준상태에서의 ΔG° 와 ΔS° 및 ΔH° 는 (8) 식으로 표현되어지는 바, Fig. 3의 결과와 이들 식으로부터 도출한 실험온도 조건 범위에서의 평균 ΔS° 는 약 -2.7 kJ/K · mol인 것으로 조사되었다. 이렇게 반응에 따른 엔트로피의 변화가 음의 값을 보이고 있음은 Ni^{2+} 가 흡착됨에 따라 수중에서의 Mobility가 저하되어 전체 System의 자유도가 감소함에 따른 결과로 사료된다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (7)$$

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ \quad (8)$$

전술한 바와 같이 커피 찌꺼기에 대한 Ni^{2+} 의 흡착은 2차 반응을 따르는 것으로 조사되었다. 이에 근거해 Fig. 3의 각 온도별 반응 초기 시간에 따른 흡착질의 농도 변화를 이 관계식에 대입하여 온도에 따른 반응 속도 상수의

변화를 검토함으로써 Ni^{2+} 의 흡착반응에 대한 Activation Energy를 도출하고자 하였다. 일반적으로 반응 속도 상수의 온도 함수적인 Arrhenius Equation은 다음의 식 (9)의 형태로 표현되어진다. 여기서 k와 T는 반응 속도 상수 및 절대온도, A는 실험상수, 그리고 E_a 는 반응의 Activation Energy를 의미한다.

$$\ln k = -E_a / RT + \ln A \quad (9)$$

15.5, 26.5, 그리고 44.0°C에서의 반응 속도 상수는 각각 6×10^{-5} , 5×10^{-5} , 그리고 7×10^{-5} 정도인 것으로 파악되었으며 이들 값을 이용하여 식 (9)에 의거하여 산출된 Ni^{2+} 흡착에 대한 Activation Energy는 약 -2.58 kJ/mol인 것으로 조사되었다(Fig. 5). 즉, 본 연구에서 흡착제로 검토하고 있는 커피 찌꺼기에 대한 Ni^{2+} 의 흡착은 자발적 반응인 것으로 파악되었으며 온도에 따른 반응 속도 상수의 변화는 상당히 작은 것으로 관찰되었다.

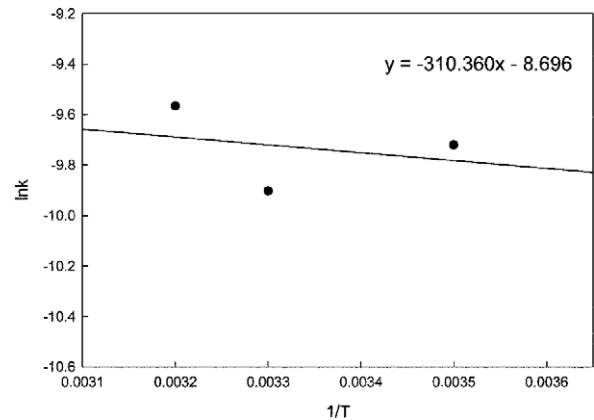


Fig. 5. $\ln k$ vs. $1/T$ for the calculation of the activation energy of Ni^{2+} adsorption.

3.5. pH에 따른 흡착 양상

수중에서 중금속 이온은 pH에 따라 다양한 형태로 존재하기 때문에 이의 흡착에 의한 제거 시 pH는 흡착효율에 영향을 미치는 중요한 변수라 할 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 초기 농도 200 mg/L인 Ni^{2+} 폐수에 대해 pH를 2~5 범위로 변화시키면서 이에 따른 흡착질의 평형흡착량의 변화를 관찰하였다. Fig. 6은 각 pH에서의 Ni^{2+} 의 평형 잔존 농도를 나타낸 것으로서 전반적으로 그 차이가 크지는 않으나 pH가 상승할수록 흡착질의 흡착성이 감소하는 것으로 나타났다.

이는 Ni^{2+} 와 OH^- 와의 Complex 형성에 의한 현상으로 사료되는 바, 즉 pH가 상승함에 따라 수중의 OH^- 의 농도는 증가하고 이의 결과로 $Ni_4(OH)_4^{4+}$ 형태의 Cuboidal Complex가 생성됨으로써 니켈 이온의 Solubility가 증대되어 그 흡착성이 감소하는 것으로 생각할 수 있다(Richens, 1997). 따라서, 이러한 점을 고려하여 실제 흡착 공정의 설계 및 운영시 Ni^{2+} 폐수의 pH를 적절히 조절할 필요가 있을 것으로 사료된다.

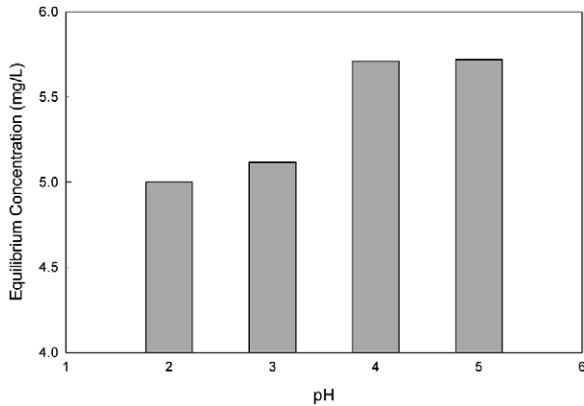


Fig. 6. Effect of pH on the equilibrium adsorption of Ni²⁺ on waste coffee grounds.

3.6. 공존 물질 영향

일반적으로 폐수 중 제거 대상 흡착질 이외에 다른 용해성 성분들이 공존할 경우 흡착질의 흡착반응에 영향을 미칠 수 있을 것으로 고려할 수 있는 바, 본 연구에서는 Ni²⁺ 함유 폐수에 대하여 공존물질로서 Cd²⁺를 상정하여 이의 농도에 따른 Ni²⁺의 평형흡착량의 변화를 관찰하였다. Fig. 7은 Cd²⁺의 농도가 100~200 mg/L 범위에서 변화함에 따른 Ni²⁺의 잔존 농도를 관찰한 결과로 Cd²⁺가 공존함으로써 Ni²⁺의 평형흡착량이 미미하나 감소하였음을 알 수 있으며 그 경향은 Cd²⁺의 농도가 상승함에 따라 커지는 것으로 파악되었다.

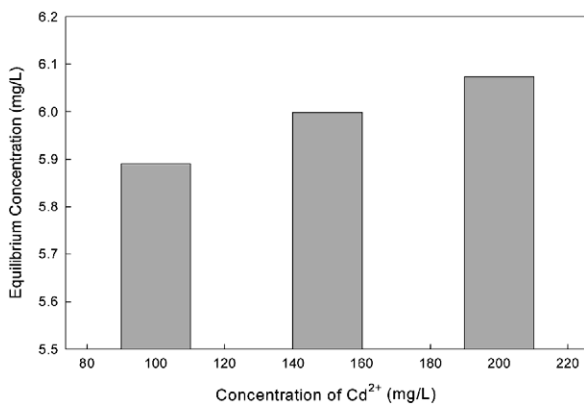


Fig. 7. Influence of the initial concentration of coexisting Cd²⁺ on the equilibrium adsorption of Ni²⁺.

이는 한정된 흡착제의 표면에 흡착질의 양이 증가함으로써 흡착제들이 경쟁적으로 흡착함으로써 나타난 현상이라고 할 수 있다. 즉, 제거 대상 흡착질과 함께 폐수 중에 다른 공존 물질들이 존재할 경우 흡착의 효율이 저하될 수 있으므로 폐수의 성상에 따른 전처리의 적용 및 흡착공정 변수들의 조절 등이 요구되어진다.

4. 결론

본 연구에서는 니켈 폐수를 대상으로 중금속 함유 폐수

를 흡착 처리하는 과정에서 커피 찌꺼기의 흡착제로서의 활용 가능성을 검토하기 위해 흡착질의 초기 농도, 온도, pH, 그리고 공존 이온 등이 흡착반응에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론들을 도출하였다.

1. 흡착제의 성분을 분석한 결과 주로 탄수화물 계통의 물질로 형성되어 있는 것으로 파악되었으며 비표면적이 39.67 m²/g 정도로 비교적 높게 나타나 흡착제로서의 잠재적 활용성이 있는 것으로 관찰되었다.
2. 실험 조건의 범위내에서 Ni²⁺는 반응 초기 약 15분 이내에 초기량의 90% 이상이 흡착되고 약 3시간 후에는 평형에 도달하는 것으로 나타났으며 Ni²⁺의 평형흡착은 Freundlich Model을 따르는 것으로 파악되었다.
3. 반응 초기 시간에 따른 흡착질의 흡착양상은 2차 반응의 형태를 띠는 것으로 관찰되었으며 반응온도가 상승함에 따라 Ni²⁺의 평형 흡착량은 감소하는 경향을 보여 발열반응의 특성을 나타내었다.
4. 표준상태에서 흡착에 따른 엔트로피의 변화는 약 -2.7 kJ/K · mol 정도인 것으로 조사되었으며 Arrhenius Equation에 의거한 흡착반응의 Activation Energy는 약 -2.58 kJ/mol인 것으로 산정되었다.
5. pH가 상승함에 따라 흡착질의 흡착성이 감소하는 것으로 관찰되어 Ni²⁺와 OH⁻와의 Cuboidal Complex 생성 가능성이 제시되었으며 Cd²⁺가 공존할 경우 Ni²⁺의 흡착성은 감소되고 그 정도는 공존 이온의 양에 비례하는 것으로 파악되었다.

참고문헌

- 서명순, 김동수, 폐기된 해조류를 이용한 납 이온의 흡착 특성, *자원리사이클링학회지*, **13**(4), pp. 23-31 (2004).
- 이교은, 안주현, 김동수, 인산활성화제에 의한 폐호도검질을 원료로 한 활성탄 제조 및 이의 중금속 이온 흡착특성, *자원리사이클링학회지*, **12**(3), pp. 13-24 (2003).
- 황경진, 유희정, 오경선, 김동수, 폐녹차잎의 중금속 이온 흡착특성에 대한 연구, *대한환경공학회지*, **23**(9), pp. 1477-1489 (2001).
- An, Y. J., Kim, Y. M., Kwon, T. I., and Jeong, S. W., Combined Effect of Copper, Cadmium, and Lead upon Cucumis Sativus Growth and Bioaccumulation, *Science of the Total Environment*, **326**, pp. 850-893 (2004).
- Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, 4th Ed., W. H., Freeman and Company, New York, U. S. A., pp. 780-789 (1990).
- Bradl, H. B., Adsorption of Heavy Metal Ions on Soils and Soils Constituents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **277**(1), pp. 1-18 (2004).
- Faure, G., *Principles and Applications of Geochemistry*, 2nd Ed., Prentice Hall, Upper Saddle River, U. S. A., p. 168 (1998).
- Feng, Q., Lin, Q., Gong, F., Sugita, S. and Shoya, M., Adsorption of Lead and Mercury by Rice Husk Ash, *Journal of Colloid and Interface Science*, **278**, pp. 1-8 (2004).
- Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K.,

- Kabayama, M., Tamura, T. and Tanada, S., Adsorption of Dyes onto Carbonaceous Materials Produced from Coffee Grounds by Microwave Treatment, *Journal of Colloid and Interface Science*, **254**, pp. 17-22 (2002).
- Huang, Y. S., Zeng, X. T., Hu, X. F. and Liu, F. M., Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings, *Electrochimica Acta*, **49**, pp. 4313-4319 (2004).
- Kannan, N. and Sundaram, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons-a Comparative Study, *Dyes and Pigments*, **51**, pp. 25-40 (2001).
- Leblond, V. S. and Hontela, A., Effect of in Vitro Exposures to Cadmium, Mercury, Zinc, and 1-(2-Chlorophenyl)-1-(4-chlorophenyl)-2,2-dichloroethane on Steroidogenesis by Dispersed Interrenal Cells of Rainbow Trout(*Oncorhynchus mykiss*), *Toxicology and Applied Pharmacology*, **157**, pp. 16-22 (1999).
- Lenhart, J. J., Figueroa, L. A., Honeyman, B. D. and Kaneko, D., Modeling the Adsorption of U(VI) onto Animal Chitin Using Coupled Mass Transfer and Surface Complexation, *Colloids and Surfaces*, **120**, pp. 243-254 (1997).
- Muller, C., Sarret, M. and Benballa, M., Some Peculiarities in the Codeposition of Zinc-Nickel Alloys, *Electrochimica Acta*, **46**(18), pp. 2811-2817 (2001).
- Richens, D. T., *The Chemistry of Aqua Ions*, John Wiley & Sons, Chichester, England, pp. 491-508 (1997).
- Sheng, P., Ting, Y., Chen, P. and Hong, J. L., Sorption of Lead, Copper, Cadmium, Zinc, and Nickel by Marine Algal Biomass : Characterization of Biosorptive Capacity and Investigation of Mechanism, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, pp. 131-141 (2004).
- Udom, B. E., Mbagwu, J. S. C. J., Adesodun, K. and Agbim, N. N., Distribution of Zinc, Copper, Cadmium and Lead in a Tropical Ultisol after Long-term Disposal of Sewage Sludge, *Environment International*, **30**, pp. 467-470 (2004).
- Zoroddu, M. A., Peana, M., Kowalik-Jankowska, T., Hozlowski, H. and Costa, M., Nickel(II) Binding to Cap43 Protein Fragments, *Journal of Inorganic Biochemistry*, **98**, pp. 931-939 (2004).