



# 활성탄 입자 크기가 카페인 흡착에 미치는 영향

## Effects of Activated Carbon Particle Sizes on Caffeine Adsorptions

김태양·도시현·홍성호\*

Tae-Yang Kim·Si-Hyun Do·Seong-Ho Hong\*

승실대학교  
Soongsil University

### ABSTRACT

The effect of activated carbon particle diameter (i.e. US sieve No. 8×10 ( $d_p \approx 2.19$  mm), 18×20 ( $d_p \approx 0.92$  mm), 50×60 ( $d_p \approx 0.27$  mm) and 170×200 ( $d_p \approx 0.081$  mm)) on caffeine adsorption is investigated. BET surface area was increased with decreasing particle diameter ( $d_p$ ), and caffeine adsorption rates increased with decreasing  $d_p$ . Moreover, pseudo-second order model is predicted the experimental data more accurately than pseudo-first order model, and the fastest rate constant ( $k_2$ ) was  $1.7 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  when  $d_p$  was 0.081 mm. Surface diffusion coefficient ( $D_s$ ) was decreased with decreasing  $d_p$  based on the minimum sum of square error (SSE). Practically, certain ranges of  $D_s$  are acceptable with high reliability ( $R^2$ ) and it is determined that the effect of  $d_p$  on  $D_s$  is unclear. The effect of pH on caffeine adsorption indicated the dependency of m/L ratio (mass liquid ratio) and  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . The  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  (i.e.  $7.9 \pm 0.2$ ) was not affected by  $d_p$ . The higher caffeine adsorption at pH 4 and pH 7 than at pH 10 is due to  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , not  $\text{pK}_a$  of caffeine.

**Key words:** caffeine, activated carbon, adsorption, pseudo-second-order reaction, surface diffusion coefficient( $D_s$ )

**주제어:** 카페인, 활성탄, 흡착, 유사 2차 반응, 표면 확산 계수( $D_s$ )

## 1. 서 론

최근 국내의 수질 검사 결과에서 나타나듯이 다양한 종류의 의약품 및 미량유해물질이 수계로 유출되어, 미량이지만 검출 빈도가 꾸준히 증가하고 있음을 알려주고 있다(Kuster et al., 2008; Snyder, 2008). 수계를 통한 의약품의 유출로 생태계 교란, 상수원 오염 가능성(Ternes, 1998), 생물 축적이나 독성유발의 문제(Fent et al., 2006)가 제시되고 있기 때문에 하수처리와 정수처리에 의한 의약품 제거의 중요성이 강조되고 있다.

국내 지표수에서 흔하게 검출되는 의약품 중 한 가지인 카페인(Kim et al., 2007) 지표수와 지하수에서 인간 활동에 의한 대표적인 지표로 사용되고(Sotelo,

2014)있으며, 약물 뿐 만 아니라 커피, 홍차, 초콜릿, 에너지 음료 등 여러 가지 식품에 다량 포함되어 있어 생활하수가 유입되는 하천에서의 검출농도와 그 빈도가 높은 수준이다. 2010년 기준 카페인은 낙동강에서 최대  $0.26 \pm 0.22 \mu\text{g L}^{-1}$ , 대학 병원 하수처리장의 유입수에서 최대  $56.1 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 검출되었다(Sim et al., 2010). 카페인을 과잉섭취하거나 장기간 복용했을 때, 신경계에 영향을 미쳐 신경과민, 불면증, 불안 등을 일으키고 중독을 야기하는 부작용을 가지고 있기 때문에 수처리를 통한 카페인의 제거는 상당히 중요할 수 있다. 특히 카페인의 제거는 표준정수처리공정에서 제거가 거의 되지 않아 국내에 도입되어 있는 고도처리공정 중에 하나인 흡착 제거와 그 흡착 메커니즘에 대한 규명이 필요하다.

기존 하수처리 공정은 의약품에 대해  $\text{ng L}^{-1} - \mu\text{g L}^{-1}$  농도 범위에서는 그 제거가 완전히 이루어질 수

Received 20 March 2015; Revised 13 June 2015; Accepted 15 June 2015

\*Corresponding author: Seong-Ho Hong (E-mail: shong@ssu.ac.kr)

pp. 293-303
pp. 305-317
pp. 319-323
pp. 325-335
pp. 337-345
pp. 347-357
pp. 359-370
pp. 371-380
pp. 381-393
pp. 395-406
pp. 407-414
pp. 415-425
pp. 427-436

없고(Bueno, 2007), 신중 오염물질의 대부분이 극미량이지만 인체에 유해하고 전통적인 수처리 공정으로 효과적인 처리가 어렵다(Ternes, 2002). 수계에 존재하는 의약품물질의 제거 방법 및 영향에 대한 연구와 보고가 계속적으로 이루어지고 있고, 오염물질의 처리 효율을 높이기 위해서 제어하려는 오염물질에 맞게 활성탄, 오존, 막 여과 등의 고도정수 처리가 도입되고 있는 추세이다. 그 중 활성탄은 다공성구조로 이루어져 있고 넓은 표면적을 가지기 때문에 다양한 유기물질을 제거할 수 있다고 알려져 있고(Snyder et al., 2007), 활성탄 흡착이 가장 효과적인 물리화학적 처리 방법 중 하나로 증명되어졌다(McKay, 1996; Karthikeyan, 1988).

활성탄은 일반적으로 피흡착제가 액상에서 활성탄 외부 표면을 거쳐 내부 표면으로 확산되고, 내부전달(internal transfer)은 공극 확산(pore diffusion)과 표면 확산(surface diffusion)으로 나뉠 수 있다. 표면확산계수(surface diffusion coefficient,  $D_s$ )는 흡착제의 사이즈의 영향을 받는다고 보고되어 왔고(Sontheimer et al., 1998), 피흡착제의 입자내의 물질전달(intraparticle mass transfer)을 설명할 수 있다(Snyder, 2007).

흡착의 동적(kinetic) 해석은 흡착 과정의 역학적인 부분을 이해하는 것이고, kinetic data는 pseudo-first, pseudo-second order kinetic model로 이루어진다(Malik, 2004). kinetic은 solid와 solution의 계면에서 피흡착제의 흡착 속도를 설명하고, 수처리에서 흡착 kinetic은 내부의 반응 경로와 흡착 반응의 메커니즘을 제공하기 때문에 중요하다(Ho and McKay, 1999). 따라서 보다 효율적인 흡착 처리과정을 적용하기 위해서 물질의 kinetic 흡착 반응을 이해하고 예측하는 것이 중요하다.

pH에 따른 흡착 영향은 용액의 pH와 흡착제 표면 전하( $pH_{PZC}$ , point of zero charge) 또는 피흡착제의 이온화 경향( $pka$ , acid dissociation constant)으로 해석될 수 있다(Malik, 2004).

본 연구에서는 활성탄의 입자 크기에 따른 카페인의 흡착 특성을 kinetic을 수행하였다. kinetic 흡착의 실험 결과를 pseudo-first, pseudo-second order model에 적용하여 속도상수를 도출하였고, 카페인의  $D_s$ 를 활성탄 입자 크기에 따라 비교하였다. 또한, 용액의 pH에 따른 카페인 흡착 영향을 확인하기 위해 다양한 pH 조건에서 등온흡착 실험을 진행하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 실험 재료

본 연구에 사용된 카페인( $C_8H_{10}N_4O_2$ )은 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, stock solution을 만들어 희석하여 사용하였다. pH를 조절하기 위해 35~37% HCl (Samchun, Korea)과 NaOH (Duksan, Korea)를 사용하였다. 활성탄은 Calgon사의 F-400을 분쇄하여 이용하였다. 용액 제조에 사용된 distilled water(초순수)는 Millipore system (Barnstead, U.S.A)의 18 MΩ 이상을 사용하였다.

### 2.2 활성탄 입자 크기에 따른 kinetic 흡착 실험

활성탄 입자 크기에 따른 카페인 흡착 특성을 비교하기 위해서 평균 체의 공극크기로 4가지 입자 크기( $d_p$ )의 활성탄을 선정하고 준비하였다. Calgon F-400을 막자사발을 이용하여 분쇄한 후(Han et al., 2013), US sieve No. 8×10, 18×20, 50×60, 170×200 사이즈의 체를 opening size가 작은 체부터 큰 순서대로 쌓아올려 Row tap(Inter lab Korea, Korea)을 이용하여 20분 동안 체가름하였다. 체가름 한 활성탄을 distilled water로 10회 세척한 후, 95°C의 dry oven(WiseVen, Korea)에서 24시간 건조하고 실온에서 방냉하여 실험에 사용하였다.

카페인 용액을 제조하기 위해서 0.01 g의 카페인을 1 L 부피플라스크에 넣은 후 distilled water를 표선까지 채워 10000  $\mu\text{g L}^{-1}$ 의 stock solution을 만들고,  $440 \pm 50 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 희석하여 사용하였다. 희석한 카페인 용액의 활성탄 흡착경향을 시간에 따라 채취, 분석하기 위해서 7.5 × 2.5 cm의 직사각형의 교반 붓이 장착된 Jar-tester(Sam woo science, Korea)를 이용하였다. 카페인 용액 1 L에 4가지 입자 크기의 활성탄을 각각 투입하고 일정시간 동안 약 45 rpm으로 교반한 후, 5 mL 마이크로피펫(Biohit, Finland)을 이용하여 40 mL 샘플을 채취하였다. 용액 1 L 당 2개의 샘플을 채취하여 50 mL syringe (SGE, Australia)와 filter holder (Millipore, Germany) 그리고 0.45  $\mu\text{m}$  여과지(Millipore, Germany)를 이용하여 여과한 후, 잔류 카페인을 분석하였다.

### 2.3 속도상수 및 표면확산계수 계산

pseudo-first, pseudo-second order kinetic model의 미분방정식은 각각 식 (1), (3)과 같다(Malik, 2004).  $q$ 와



$q_e$ 는 단위시간과 평형에서의 흡착제 질량 당 흡착된 피 흡착제의 양( $\text{mg g}^{-1}$ )을 의미하며,  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ )과  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )는 pseudo-first, pseudo-second order kinetic의 속도 상수이다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303}t \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4)$$

식 (2)와 (4)는 각각 식 (1)과 (3)의 적분식이고, 식 (2)의  $\log(q_e - q_t)$  vs  $t$  선형식을 이용해서  $k_1$ 을, 식 (4)의  $\frac{t}{q_t}$  vs  $t$  선형식을 이용해서  $k_2$ 를 도출하였다. pseudo-first와 pseudo-second order kinetic model의 적합성을 판단하기 위해서 식 (5)를 사용하여 sum of squares error %(SSE)를 도출하였다(Hameed et al., 2007).

$$SSE(\%) = \sqrt{\frac{\sum (q_{e,\text{exp}} - q_{e,\text{cal}})^2}{N}} \quad (5)$$

활성탄 입자 크기에 따른 표면화산계수( $D_s$ )를 도출하기 위해서  $D_s$ 의 초기값을  $1.0 \times 10^{-3}$ 부터  $1.0 \times 10^{-20} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 까지 변화시켜 식 (6)에 대입하여 무차원 시간을 나타내는  $T_B$ 를 얻고, 식(7)을 통해 data  $\Delta X$ 를 계산하였다(Sontheimer et al., 1998).  $\ln T_B$  vs  $\Delta X$  그래프의 3 차식을 이용하여 model  $\Delta X$ 를 계산하였고, 결과적으로  $\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$ 가 최소를 나타낼 때, 가

장 적합한  $D_s$ 라고 판단하였다.

$$T_B = \frac{4D_s}{d_p^2}t \quad (6)$$

$$\Delta X = \frac{c(t) - c_\infty}{c_0 - c_\infty} \quad (7)$$

## 2.4 pH 변화에 따른 등온흡착 실험

Calgon F-400을 막자사발로 분쇄하여 US sieve No. 325를 90% 이상 통과한 활성탄을 세척 과정 없이 이용하였다.  $555 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$ 로 희석한 카페인 용액에 3N - HCl과 1N - NaOH를 주입하여 pH meter(Thermo scientific, U.S.A.)를 이용하여 초기 pH를 4, 7, 10  $\pm 0.5$ 로 조절하였다. 300 mL 갈색병에 체가름 한 활성탄을 각각 3, 6, 12, 30, 60 mg씩 넣고, 초기 pH가 조절된 카페인 용액( $555 \pm 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) 300 mL를 채워 텀블러에 고정시켜 약 30 rpm으로 5일 동안 교반하였다. 5일 후, 50 mL syringe와 filter holder 그리고 0.45  $\mu\text{m}$  여과지를 이용하여 여과한 후 잔류 카페인을 분석하였다. Table 1은 입자 크기 및 pH 변화에 따른 카페인 흡착 실험과 조건을 정리한 것이다.

## 2.5 분석 방법

카페인을 5cm quartz cell(Aanalytik jena, Germany)에 20 mL의 샘플을 담아 270 nm에서 uv spectrometer (Analytik jena, Germany)를 이용하여 흡광도를 측정하였다(Rodrigues, 2007). standard curve는 카페인 농도 10~800  $\mu\text{g L}^{-1}$  범위에서 작성하였고( $r^2 = 0.9999$ ), 이를 통해 잔류 카페인 농도를 예측하였으며, 카페인의 Method Detection Limit(MDL)은 2.3  $\mu\text{g L}^{-1}$ 로 계산되었다.

$d_p$ 에 따른 활성탄 특성을 파악하기 위해서 Brunauer-Emmett-Teller (BET)와 point of zero charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )을

**Table 1.** Conditions of adsorption experiments

Source water	Initial conc. of caffeine (CO, $\mu\text{g L}^{-1}$ )	AC (mg $\text{L}^{-1}$ )	AC particle size (US sieve No.)	Initial pH	time
AC particle size test					
Distilled water	$440 \pm 50$	500	8×10, 18×20, 50×60, 170×200	not adjusted	5 - 1527 min
pH test					
Tap water	$555 \pm 5$	10, 20, 40, 100, 200	under 325	4, 7, 10 $\pm 0.5$	5 days

분석하였다. BET analyzer (BEL Inc., Japan)는 순도 99.999% N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 77 K에서 0-1 bar까지 압력을 변화시켜 상대압력에 따른 흡착량을 계산하였다. pH<sub>PZC</sub>를 측정하기 위해서 0.01 M - NaCl 용액에 0.1 M - HCl과 0.1 M - NaOH를 주입하여 pH<sub>initial</sub>를 3-12으로 조절하였다. pH<sub>initial</sub>를 조절한 0.01 M-NaCl 용액 50 mL와 활성탄 0.15 g을 100 mL 갈색 메디아 병에 담아 텀블러에서 교반하였다. 48시간 동안 교반 한 후, pH<sub>final</sub>를 측정하고 pH<sub>final</sub> vs pH<sub>initial</sub> 그래프를 통하여 pH<sub>initial</sub>와 pH<sub>final</sub>가 같아지는 지점을 pH<sub>PZC</sub>로 확인하였다(Utrilla et al., 2001).

### 3. 결과 및 고찰

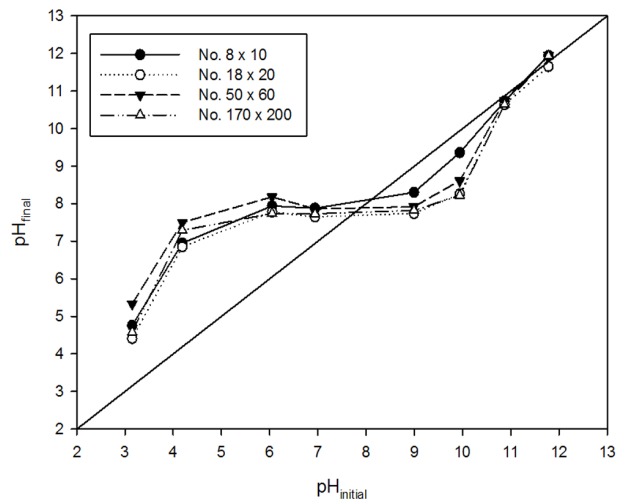
#### 3.1 입자 크기에 따른 활성탄 특성

활성탄의 원료나 입자 크기, 공극의 크기 등 물리화학적 특성이 그 흡착능에 영향을 미치기 때문에 입자 크기에 따른 BET specific surface area와 pore volume 그리고 pH<sub>PZC</sub>를 분석하였다. 활성탄 입자를 구형으로 가정하고, d<sub>p</sub>는 두 개의 US Sieve opening size의 평균값으로 정의하였다. 보다 간편한 표기를 위하여 US Sieve No. 8×10, 18×20, 50×60, 170×200를 순서대로 No. 8×10, 18×20, 50×60, 170×200으로 명명하였다. BET 분석 결과를 나타낸 Table 2와 같이 total surface area와 total pore volume 모두 d<sub>p</sub>가 작아질수록 그 값이 증가했고, micro와 meso pore 사이즈에서도 d<sub>p</sub>에 따라 값이 증가하는 결과를 보였다. 이러한 활성탄 d<sub>p</sub> 감소에 따른 비표면적 증가 결과는 기 발표된 다른 참고문헌의 결과와 일치하였다.(Chung and Choi, 1984; You et al., 2014)

활성탄 표면전하를 확인하기 위해 측정한 pH<sub>PZC</sub>는 Fig. 1과 같은 결과를 보였다. pH<sub>PZC</sub>는 활성탄 d<sub>p</sub>에 따라 7.9 ± 0.2 범위를 나타내었고, 같은 F-400을 사용한 활성탄의 d<sub>p</sub>에 따른 표면의 pH<sub>PZC</sub>는 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다.

**Table 2.** Results of BET as activated carbon different d<sub>p</sub>

	dp (mm)	BET Surface area (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )		
		Total	Total	Meso	Micro
No. 8×10	2.19	814.7	0.3967	0.09539	0.3528
No. 18×20	0.92	1028	0.5018	0.1237	0.4474
No. 50×60	0.27	1088	0.5513	0.1522	0.4762
No. 170×200	0.081	1109	0.5709	0.1652	0.4958



**Fig. 1.** pH<sub>PZC</sub> of activated carbon as different d<sub>p</sub>.

#### 3.2 활성탄 입자 크기에 따른 카페인의 흡착 kinetic

활성탄 d<sub>p</sub>와 시간에 따른 카페인의 흡착 경향은 Fig. 2와 같이 네 가지 d<sub>p</sub> 모두 카페인의 초기 흡착이 빠르게 이루어졌으며, 카페인의 제거속도는 d<sub>p</sub>가 작을수록 뚜렷하게 빨랐다. 0.081~2.19 mm 범위의 d<sub>p</sub>에서 평형에 도달하는 시간은 d<sub>p</sub>에 따라 다르게 나타났고, d<sub>p</sub>가 작아짐에 따라 카페인이 50 %이상 제거되는 소요 시간은 약 120, 60, 15, 2 min으로 감소하였고, 98 % 이상 제거되는 소요 시간은 약 25, 10, 5, 3 hr이었다.

일반적으로 활성탄의 d<sub>p</sub>가 작을수록 흡착하고자 하는 물질을 보다 빠르게 흡착한다고 보고되었다(Kim and Uk, 2006). 또한, d<sub>p</sub>의 범위가 0.413 - 1.05 mm인 F-400을 이용하여 초기 농도(C<sub>0</sub>)가 각각 88 mg L<sup>-1</sup>와 98 mg L<sup>-1</sup>인 reactive red와 reactive yellow의 흡착실험 결과(Xiao and Bushra, 2001)와 다공성 물질인 shale oil ash를 d<sub>p</sub>의 범위 0.1~0.3 mm에서 drim yellow-K4G(C<sub>0</sub> = 200 mg L<sup>-1</sup>)의 흡착 실험에 이용한 결과(Al-Qodah, 2000)는 카페인의 흡착 실험결과와 동일하게 d<sub>p</sub>가 작



을수록 피흡착제의 흡착 속도가 빠르게 나타났다. 따라서 활성탄 흡착에서 시간에 따른 피흡착제의 흡착 속도는  $d_p$ 가 작을수록 빠르게 나타나며, 활성탄 뿐 만 아니라 shale oil ash와 같은 다공성 물질을 흡착제로 사용할 때에도 같은 결과가 나타나는 것으로 확인되었다.

Table 3에 pseudo-first와 pseudo-second order kinetic model의  $q_e$ , cal, 속도상수 ( $k_1$ ,  $k_2$ ),  $R^2$ , SSE를 나타내었다.

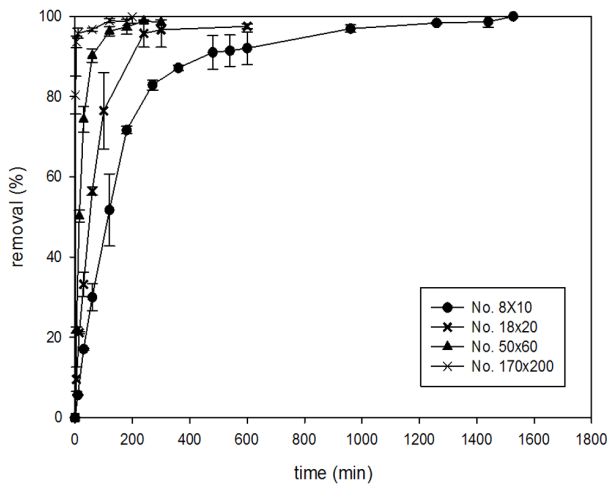


Fig. 2. Removal(%) of caffeine as time advanced.

두 모델의  $q_e$ , cal를 비교해 보았을 때, pseudo-first order 보다 pseudo-second order kinetic model의  $q_e$ , cal가 실험값을 더 잘 묘사하였다. 뿐만 아니라, pseudo-first order보다 pseudo-second order kinetic model의  $R^2$ 가 더 높았으며, SSE는 더 낮은 결과를 보였다. 따라서 카페인 흡착 kinetic에 pseudo-first order 보다 pseudo-second order model이 더 적합함을 알 수 있었고, Fig. 3에 pseudo-second order model 결과를 나타내었다.

### 3.3 활성탄 입자 크기에 따른 표면확산계수

활성탄  $d_p$ 에 따른  $D_s$ 를 통해서 카페인의 입자내 물질전달을 확인하기 위해  $d_p$ 에 따른  $D_s$ 를 계산하였고, Table 4와 같은 결과를 얻었다.

$\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$ 가 최소값을 나타낼 때를 이론적인 값으로 판단하였고, 그 때  $D_s$ 는  $d_p(0.081 - 2.19 \text{ mm})$ 가 작아짐에 따라 감소하였다. 그러나 실질적으로,  $d_p$ 에 따라  $\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$  차이가 크지 않은  $D_s$  구간을 보였고, 이는  $d_p$ 에 따른  $D_s$  변화를 해석하는 것이 어려움을 나타낸다. 기 발표된 참고 문헌에 의하면, p-Nitrophenol( $C_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) 흡착에 활성탄 F-300( $d_p = 0.1 - 0.01 \text{ mm}$ )을 이용한 Sontheimer (1998)는  $d_p$ 가 작아짐에 따라  $D_s$ 는 감소한다고 판단하였고, Joël and Odendaal(1996)은 diffusion coefficient가

Table 3. pseudo first and second-order adsorption rate constant (k) and adsorption capacity ( $q_e$ ) according to  $d_p$

	$q_{e,exp}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	First-order kinetic model				Second-order kinetic model			
		$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	SSE (%)	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ )	$q_{e,cal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$	SSE (%)
No. 8×10	0.77	$3.0 \times 10^{-3}$	0.50	0.88	7.3	$9.0 \times 10^{-3}$	0.87	0.98	2.8
No. 18×20	0.82	$1.5 \times 10^{-2}$	0.96	0.98	5.5	$2.0 \times 10^{-2}$	0.91	0.99	3.7
No. 50×60	0.89	$2.7 \times 10^{-2}$	0.65	0.94	9.0	$7.9 \times 10^{-2}$	0.93	0.97	1.5
No. 170×200	0.79	$1.9 \times 10^{-2}$	0.11	0.55	26	1.7	0.79	0.99	0.11

Table 4. Surface diffusion coefficient( $D_s$ ) for different  $d_p$

	Theoretical			Practical		
	$D_s^a$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$ ( $10^{-3}$ )	$R^2$	$D_s^b$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$ ( $10^{-3}$ )	$R^2$
No. 8×10	$5.0 \times 10^{-10}$	7.04	0.99	$1.0 \times 10^{-11} - 1.0 \times 10^{-9}$	$7.04 \pm 0.704$	0.99
No. 18×20	$1.0 \times 10^{-10}$	2.93	0.99	$1.0 \times 10^{-12} - 1.0 \times 10^{-9}$	$2.93 \pm 0.293$	0.99
No. 50×60	$2.0 \times 10^{-11}$	0.914	0.99	$2.0 \times 10^{-11}$	$0.914 \pm 0.0914$	0.99
No. 170×200	$1.0 \times 10^{-12}$	0.277	0.98	$1.0 \times 10^{-13} - 1.0 \times 10^{-10}$	$0.277 \pm 0.0277$	0.98

<sup>a</sup> values from minimum  $\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$ .

<sup>b</sup> values from  $\pm 10\%$  ranges of  $\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2$ .

pp. 293-303  
pp. 305-317  
pp. 319-323  
pp. 325-335  
pp. 337-345  
pp. 347-357  
pp. 359-370  
pp. 371-380  
pp. 381-393  
pp. 395-406  
pp. 395-406  
pp. 407-414  
pp. 415-425  
pp. 427-436

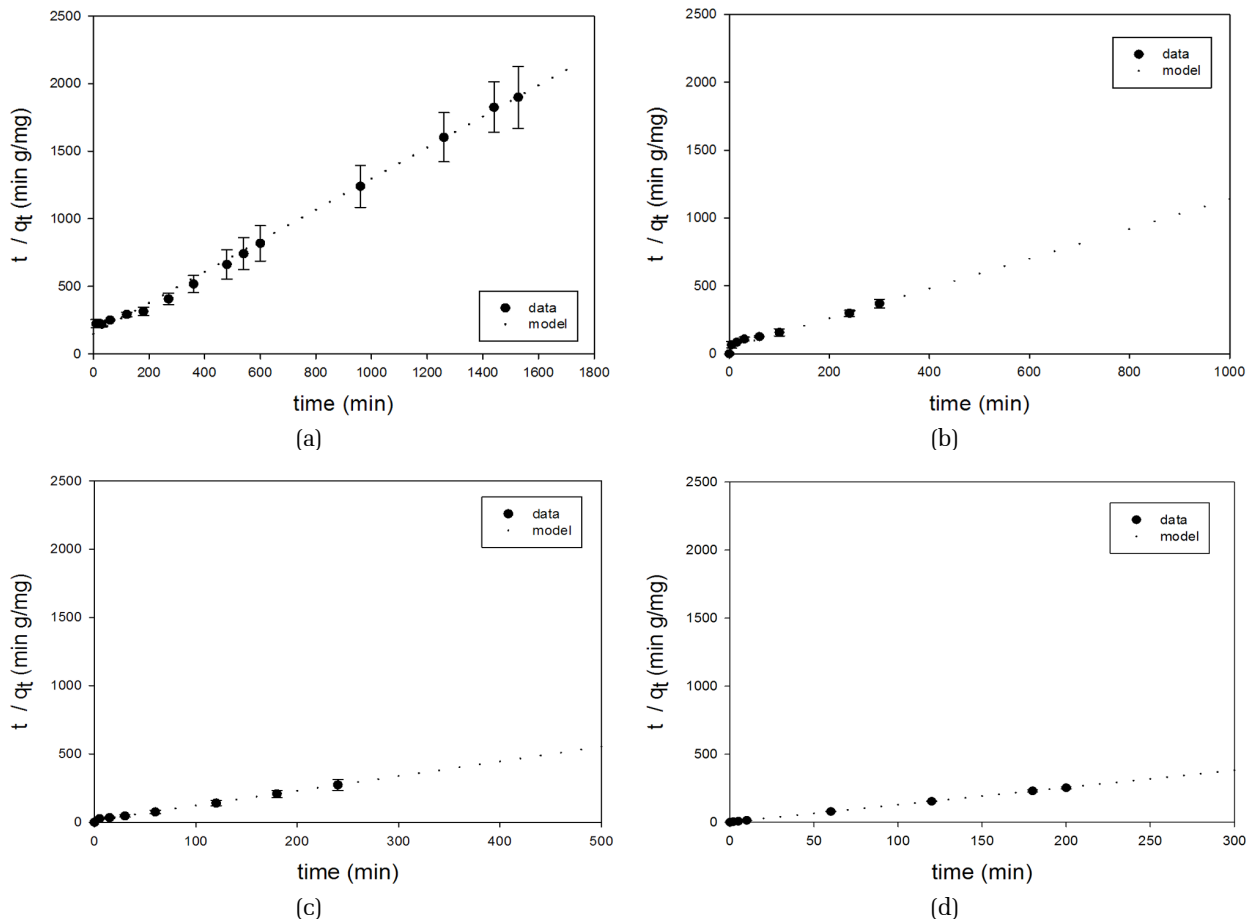


Fig. 3. pseudo-second order model for caffeine adsorption on different activated carbon  $d_p$ .

흡착제의 종류와  $d_p$  또는, 피흡착제의 종류나 온도에 따라 달라질 수 있고,  $d_p$ 가 작아짐에 따라 증가한다고 판단하였다. 또한, Mathews(1989)는 활성탄( $d_p = 0.5 - 1.68 \text{ mm}$ )을 사용한 phenol( $C_0 C_0 = 23 \text{ mg L}^{-1}$ ) 흡착에서  $d_p$ 에 따른  $D_s$ 의 변화가 없다고 나타냈다. 즉,  $d_p$ 와  $D_s$ 의 관계는 입자 크기의 범위, 피흡착제와 흡착제 종류 등 다양한 인자에 의해 영향을 받아 일반화 하는 것이 어렵다는 것을 알 수 있다.

본 연구결과는 최소  $\sum(\text{data} \Delta X - \text{model} \Delta X)^2$ 를 고려한다면  $d_p$ 가 감소함에 따라  $D_s$ 가 감소함을 보여주지만, 실질적으로  $\sum(\text{data} \Delta X - \text{model} \Delta X)^2 \pm 10\%$ 의 신뢰도를 가지는  $D_s$  구간이 나타나기 때문에  $d_p$ 에 따른  $D_s$ 의 영향은 판단하기 어렵다는 것을 알려 주었다.

### 3.4 pH에 따른 isotherm 흡착의 영향

일정 농도의 카페인을 용해시킨 Tap water의 초기

pH를 4, 7,  $10 \pm 0.5$ 로 조절하여 5일 동안 등은 흡착 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 활성탄 농도가 증가할수록 카페인의 흡착량은 증가하였고, 용액의 pH 변화에 대한 흡착량은 m/L ratio(활성탄/용액 부피 비)와  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 의 영향을 받음을 알 수 있었다.

활성탄 농도가  $100 \text{ mg L}^{-1}$  이상일 때, 즉 m/L ratio가  $100 \text{ mg L}^{-1}$  이상일 때, 카페인 흡착에 pH가 미치는 영향이 나타나지 않았다. 그 이유는 m/L ratio가  $100 \text{ mg L}^{-1}$  이상인 경우 대부분의 카페인이 제거될 수 있는 충분한 활성탄이 존재하기 때문에 카페인 잔존량의 변화가 보이지 않는 것으로 판단된다. m/L ratio가  $100 \text{ mg L}^{-1}$  이하인 경우에는 pH가 낮을수록 더 많은 카페인이 제거되었다. 카페인의  $\text{pka}$ 는 14.0으로(Sotelo, 2014; Nam et al., 2014), 용액의 pH에 대한 이온화 정도가 흡착에 미치는 영향은 없는 것으로 판단된다.  $\text{pH}_{\text{PZC}}(7.9 \pm 0.2)$ 보다 낮은 pH에서는 용액 상의  $\text{H}^+$ 이온이 증가하기 때문에 활성탄 표면이 양전하를 띠고,

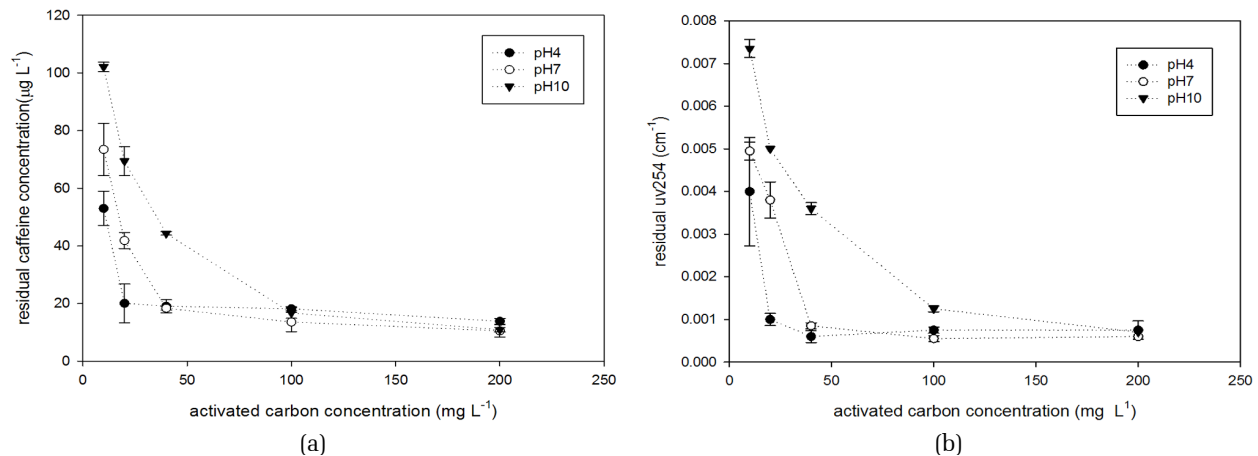


Fig. 4. Residual (a) caffeine, (b) uv254 after 5 days isotherm adsorption.

음전하로 이온화된 물질과의 전기적 인력이 상승하기 때문에(Malik, 2004) 활성탄의  $pH_{PZC}$ 보다 낮은 pH 4에서 가장 큰 제거율을 보였을 것으로 사료된다. Nam(2014)은 카페인의 경우 heterocyclic-N group이 활성탄 표면의 carboxyl group과 강한 친밀감을 가지고 있고, electrostatic interaction보다 hydrogen bonding을 통해 더 많은 흡착이 이루어진다고 발표하였다. 카페인의 hydrogen bonding은 활성탄의  $pH_{PZC}$ 보다 낮은 pH에서 선호되기 때문에(Sotelo, 2012)  $pH_{PZC}$ 보다 높은 pH에서 흡착률이 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 m/L ratio가 100 mg L<sup>-1</sup> 이하일 때,  $pH_{PZC}$ 보다 낮은 pH에서 카페인의 흡착이 더 잘 이루어진 이유는 활성탄 표면의  $pH_{PZC}$  영향으로 판단된다.

## 4. 결론

본 연구에서는 카페인의 kinetic 흡착에 활성탄의 입자 크기가 미치는 영향과 등온 흡착에 pH가 미치는 영향을 파악하였고, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1)  $d_p$ 가 작을수록 BET specific surface area와 pore volume이 증가하였고, 시간에 따른 카페인 제거속도가 빨랐다. kinetic model에 적용해본 결과, pseudo-first 보다 pseudo-second order model에 더 적합하였고,  $k_2$ 는  $d_p$ 가 감소할수록 증가하였다.

2) 이론적으로,  $d_p$ 가 작을수록  $D_s$ 가 감소하였다. 그러나 실질적으로,  $\sum(\text{data } \Delta X - \text{model } \Delta X)^2 \pm 10\%$ 의 신뢰도를 가지는  $D_s$  구간이 나타나므로, 0.081 - 2.19 mm 범위에서  $d_p$ 에 따른  $D_s$ 의 영향은 불명확하다.

3) 활성탄 농도가 증가함에 따라 더 많은 카페인이 흡착 제거되었다. m/L ratio가 100 mg L<sup>-1</sup> 이상에서 충분한 활성탄이 존재하여 카페인의 흡착에 pH가 미치는 영향은 나타나지 않았다. 그러나 m/L ratio가 100 mg L<sup>-1</sup> 이하에서는  $pH_{PZC}$ 보다 낮은 pH에서 흡착 효율이 증가하였다.

## 사 사

본 논문은 2015년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단(2010-0024107)의 지원을 받아 수행된 기초 연구 사업입니다.

## Reference

- Al-Qodah, Z., (2000), Adsorption of dyes using shale oil ash, *Water Res.*, 34, 4295-4303.
- Bueno, M., M.J., Agü era, A., Gomez, M.J., Hernando, M.D., García-Reyes, J.F. and Fernandez-Alba, A.R., (2007). Application of liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry and time-of-flight mass spectrometry to the determination of pharmaceuticals and related contaminants in wastewater. *J. Anal. Chem.*, 79, 9372-9384.
- Chung, T.H. and Choi, S.I., (1984), Effects of particle size on adsorption of trihalomethane by activated carbon, *J. of Korean Society of Civil Engineers*, 4, 25-33.
- Fent, K., Weston, A.A. and Caminada, D., (2006), Ecotoxicology of human pharmaceuticals, *Aquat. Toxicol.*, 76, 122~159.
- Hameed, B.H., Din, A.T.M. and Ahmad, A.L., (2007), Adsorption

- of methylene onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 141, 819-825.
- Han, S.J., Hong, S.H. and Lee, S.H., (2013), Effect of characteristics of activated carbon particles on organic removal and membrane permeability in activated carbon - membrane process, *J. of KSWW*, 27, 363-371.
- You, H.N., Kam, S.K. and Lee, M.G., (2014), Analysis of Breakthrough Curves and Mass Transfer Resistance for Phenol Adsorption in a Fixed-bed Process Packed with Activated Carbon, *J. of Environmental Science International*, 23, 53-60.
- Ho, Y.S. and McKay, G., (1999), Pseudo-second order model for sorption processes, *Proc. Biochem.*, 34, 451-465.
- Kim, S.D., Cho, J.W., Kim, I.S., Vanderford, B.J. and Snyder, S.A., (2007), Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters, *Water Res.*, 41, 1013-1021.
- Kim, Y.I. and Uk, B.B., (2006), Effect on particle size of activated carbons for coagulation and adsorption, *J. of KSWW*, 20, 719-726.
- Kuster, M., Alda, M.J.L., Hernando, M.D., Petrović, M., Martín-Alonso, J. and Barceló, D., (2008), Analysis an occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain), *J. Hydrol.*, 358, 112-123.
- Malik, P.K., (2004), Dye removal of wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.*, B113, 81-88.
- Mathews, A.P., and Zayas, I., (1989), Particle size and shape effects on adsorption rate parameters, *J. Environ. Eng.*, 115, 41-55.
- Nam, S.W., Choi, D.J., Kim, S.K., Her, N. and Zoh, K.D., (2014), Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 270, 144-152.
- Rodrigues, C.I., Marta, L., Maia, R., Miranda, M., Ribeirinho, M. and Máguas, C., (2007), Application of solid-phase extraction to brewed coffee caffeine and organic acid determination by UV/HPLC, *J. Food Compos. Anal.*, 20, 440-448.
- Sim, W.J., Lee, J.W. and Oh, J.E., (2010), Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea, *Environ. Pollut.*, 158, 1938-1947.
- Snyder, S.A., Adham, S., Redding, A.M., Cannon, F.S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E.C. and Yoon, Y.M., (2007), Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals, *Desalination*, 202, 156-181.
- Snyder, S. A., (2008), Occurrence, treatment and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water, *J. of international ozone association*, 30, 65-69.
- Ternes, T.A. (1998) Occurrence of drugs in Ger-man sewage treatment plants and rivers, *Water Res*, 32(11), pp.3245-3260.
- Ternes, T.A., Meisenheimer, M., McDowell, D., Sacher, F., Brauch, H.J., Gulde, B.H., Preuss, G., Wilme, U. and Seibert, N.Z., (2002) Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.*, 36(17), pp.3855-3863.
- Utrilla, J.R., Toledo, I.B., García, M.F. and Castilla C.M., (2001), Activated carbon surface modifications by adsorption of bacteria and their effect on aqueous lead adsorption, *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, 76, 1209 - 1215.
- Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galan, J. and García, J., (2014), Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 240, 443-453.
- Xiao, Y.Y. and Bushra, A.D., (2001), Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon, *Chem. Eng. J.*, 83, 15-23.
- Joël Mallevialle, P.E., (1996), *Water Treatment Membrane Processes*, Awwa Research Foundation, 15.3, South Africa.
- Karthikeyan, J., in: R.K. Trivedy (1988), *Pollution Management in Industries*, Environmental Publication, p. 189, Karad.
- McKay G., (1996), *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters*, CRC Press, Boca Raton.
- Sontheimer, H., Crittenden, J.C. and Summer, R. Scott (1998), *Activated Carbon for Water Treatment*, p.110, 292, 324, 325, USA.
- Snyder, S.A., Knappe, D.R.U. and Rossner, A., (2007), *Alternative adsorbents for the removal of polar organic contaminants*, Awwa Research Foundation, USA.