

## 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온의 탈착 및 재생 특성

전 총<sup>†</sup>

강릉원주대학교 생명화학공학과

### Characteristics of Desorption and Recycling Capacity for Previously Adsorbed Silver into Waste Coffee Grounds

Choong Jeon<sup>†</sup>

Department of Biochemical Engineering, Gangneung-Wonju National University

(Received: Jun. 28, 2016 / Revised: Jul. 12, 2016 / Accepted: Jul. 13, 2016)

**ABSTRACT:** This experiment was conducted to test desorption and recycling characteristics for silver ion adsorbed into waste coffee grounds by using various desorbing agents such as nitric acid, ethylene diamine triacetic acid (EDTA) and nitrilo triacetic acid (NTA). It is appeared that the highest desorption efficiency for silver ions was obtained as about 97.8 % by 1.0 M of nitric acid solution. Also, in the case of less than 1.0 of the ratio of solid and liquid (S/L) (g/L), silver ions adsorbed onto coffee grounds was desorbed as about 98~100 %, and most of desorption process was completed within 60min. In addition, adsorption capacity of reused waste coffee grounds for silver ions was highly maintained as about 43.9 mg/g until the 2<sup>nd</sup> cycle, as compared with the adsorption capacity with 45.9 mg/g of the adsorption capacity for virgin waste coffee grounds.

**Keywords:** Desorption, Silver ion, Nitric acid, Coffee grounds, Regeneration

**초 록:** 질산, ethylene diamine triacetic acid (EDTA) 그리고 nitrilo triacetic acid (NTA)을 이용하여 폐기물인 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온에 대한 탈착 특성을 조사하였다. 1.0 M의 질산용액을 이용하였을 때 가장 높은 97.8 %의 탈착율을 얻을 수 있었다. 또한, S/L 비가 1.0 이하일 경우, 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온은 약 98~100 % 탈착되어졌으며 약 60분의 시간 내에 대부분의 탈착이 일어났다. 게다가 2번의 반복된 흡착 및 탈착 공정을 거친 후의 재사용된 커피찌꺼기의 은 이온에 대한 흡착능은 약 43.9 mg/g으로서 재사용전의 커피찌꺼기의 흡착능인 45.9 mg/g에 비해서 약 4.4%의 감소율을 보였다.

**주제어:** 탈착, 은 이온, 질산, 커피찌꺼기, 재생

<sup>†</sup>Corresponding Author (e-mail: metaljeon@gwnu.ac.kr)

## 1. 서론

여러 가지 공정 중에서 물리, 화학적 흡착공정은 적절한 흡착제를 이용할 경우, 산업폐수내의 여러 가지 금속들을 선택적이고 효율적으로 흡착할 수 있게 해주며 또한, 적절한 탈착제를 이용하면 흡착제의 표면에 존재하는 금속들을 쉽게 탈착할 수 있게 함으로써 전체적으로 경제적인 공정 설계를 하는데 매우 유용한 정보를 제공한다. 최근에는 여러 가지 귀금속이나 희귀금속의 선택적인 회수에 대한 관심이 증가하면서 흡착뿐만 아니라 효율적인 탈착 및 회수 기술에 대한 연구의 필요성이 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 일반적으로 양이온 금속이온의 탈착기작은 염산, 황산, 질산용액과 같은 강산용액의 수소이온에 의한 이온교환에 의해서 이루어지고, 또한, ethylene diamine triacetic acid (EDTA), nitrilotriacetic acid (NTA)와 같은 킬레이팅제들에 의해서 수행되어지기도 하며 NaOH와 CaCl<sub>2</sub> 용액내의 Na<sup>+</sup>나 Ca<sup>2+</sup>와 같은 양이온들의 이온교환에 의해서 이루어지기도 한다.<sup>2,3,4)</sup> 최적의 탈착제는 사용되어진 흡착제와 흡착된 금속의 물성이나 특성에 의해서 정해져야 하며 흡착제의 물성이나 구조의 변화 없이 흡착제의 표면에 존재하는 금속이온을 완전히 탈착시킬 수 있어야 하며 탈착 후 농축된 금속이온들은 다양한 회수방법에 의해서 쉽게 회수 될 수 있어야 한다.<sup>5)</sup>

사용되어진 흡착제의 재생은 회분식이나 연속공정에서 경제성을 고려할 때 반드시 필요하며 특히, 금이나 은과 같은 귀금속이나 인듐, 팔라듐과 같은 희귀금속에 대해서 선택성이 높은 흡착제가 사용되어졌을 때는 반드시 필요하다<sup>6,7)</sup>. 우수한 재생특성을 가지는 흡착제는 여러 번의 흡/탈착 공정 후에도 흡착제의 흡착능 손실이 적어야 하며 탈착제에 대한 흡착제의 물성변화도 적어야 한다.

본 연구진은 커피찌꺼기를 이용하여 산업폐수 내에 포함되어 있는 은 이온을 효율적으로 흡착할 수 있음을 보고하였다<sup>8)</sup>. 그러나 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온을 효율적으로 탈착시켜 회수하는 연구는 거의 없다. 그래서 본 연구에서는 다양한 탈착제들을 이용하여 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온을 효율적이고 경제적으로 회수할 수 있는 최적의 탈착제

를 선정한 후, 최적의 탈착조건 및 그에 따른 은 이온의 탈착특성을 조사하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 커피찌꺼기를 이용한 은 이온의 흡착 실험

본 연구에서는 약 45.89 mg/g의 은 이온을 흡착한 커피찌꺼기가 탈착실험에 이용되어졌으며 은 이온의 흡착에 이용된 최적의 커피찌꺼기 선정과 전처리 과정 및 물리적 특성은 앞선 선행연구의 결과에 잘 나타나 있다.<sup>8)</sup>

### 2.2. 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온의 탈착 실험

본 실험에 사용되어진 모든 시약은 분석용 등급 (Sigma Aldrich, U.S.A)이며 Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, U.S.A)로부터 나오는 3차 증류수를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 탈착실험의 구체적인 과정은 다음과 같다. 먼저, 은 이온이 흡착된 커피찌꺼기를 250mL 용량의 삼각 플라스크에 투입한 후, 일정한 농도를 가진 100 mL의 탈착용액을 삼각 플라스크에 투입하였다. 최적의 탈착제를 선정하기 위하여 질산, ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA) 그리고 nitrilo triacetic acid (NTA) 용액이 이용되어졌다. 염산은 커피찌꺼기에 흡착되어 있는 은 이온과의 침전반응 때문에 제외하였다. 은 이온이 흡착된 일정량의 커피찌꺼기와 100mL의 탈착용매 혼합물은 250 rpm의 속도와 25 °C의 온도로 유지된 회전교반 인큐베이터 (Rotary shaking incubator, JEIO TECH, SI-600R, Korea)내에서 24시간동안 반응되어졌으며 이 시간은 탈착반응의 평형에 도달하는데 충분한 시간으로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 탈착공정이 평형에 이르렀을 때 4000 rpm의 속도를 가지는 원심분리기 (Gyrozen, Gyro 1236 MG, Korea)를 이용하여 커피찌꺼기를 분리한 후, 상등액에 남아있는 은 이온의 농도를 원소흡수 분광기 (Atomic Absorption Spectroscopy, Perkin-Elmer A Analyst 100/A Analyst 700, U.S.A)를 이용하여 분석하였고 아래의 식을 이용하여 은 이온에 대한 탈착율(%)을 계산하였다.<sup>9)</sup>

$$\text{Desorption ratio} = \frac{\text{Amount of silver ions desorbed (mg)}}{\text{Amount of silver ions adsorbed (mg)}} \quad (1)$$

최적의 탈착제인 질산 용액에 대한 최적의 농도를 찾기 위하여 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 그리고 1.0 M의 농도에 대한 은 이온의 탈착율이 조사되어졌다. 그리고 투입된 흡착제의 양(g)에 대한 탈착제의 부피(L)를 나눈 값으로 정의되는 S/L비에 대한 은 이온의 탈착율을 알아보기 위하여 0.01, 0.1, 1.0, 3.0, 5.0 그리고 10.0의 다양한 S/L비가 실험에 이용되어졌다. 또한, 탈착시간에 따른 은 이온의 탈착율 영향을 조사하기 위하여 탈착 후, 10, 30, 60, 120 그리고 150분 각각에서 은 이온의 탈착율이 조사되어졌다.

### 2.3. 커피찌꺼기를 이용한 은 이온의 재생 실험

커피찌꺼기를 이용한 은 이온의 재생실험은 탈착되어진 커피찌꺼기를 증류수로 3번 세척한 후, 50 mg/L의 농도를 가지는 은 이온 용액에 재투입 하였으며 모든 흡착실험은 이전의 연구에서 수행되어진 방법과 동일한 조건하에서 이루어졌다.<sup>8)</sup> 커피찌꺼기를 이용한 은 이온에 대한 재생실험은 4번 연속으로 수행되어졌으며, 각각의 단계에서 흡착이 평형에

도달하였을 때 아래의 식에 의하여 재사용된 커피찌꺼기에 대한 은 이온의 흡착능을 계산하였다.

$$Q = [(C_i \times V_i) - (C_f \times V_f)] \div (1000 \times M) \quad (2)$$

이 식에서 Q는 은 이온의 흡착능 (mg/g), C<sub>i</sub>는 은 이온의 초기농도 (mg/L), V<sub>i</sub>는 은 이온을 함유한 폐수의 초기부피 (mL), C<sub>f</sub>는 은 이온의 평형농도 (mg/L), V<sub>f</sub>는 은 이온을 함유한 폐수의 최종부피 (mL) 그리고 M은 커피찌꺼기의 투입량 (g) 이다. 본 연구에서의 모든 실험들은 3번 반복하여 수행되어졌으며 제시된 실험결과들은 평균값이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온의 탈착특성

앞의 실험방법에서 언급한 것처럼, 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온에 대한 최적의 탈착제를 선정하기 위하여 질산, ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), nitrilo triacetic acid (NTA) 등이 이용되어졌으며 모든 탈착제의 농도는 1.0 M로 동일하게 하고 S/L (Ratio of Solid and Liquid) 비는 1.0으로

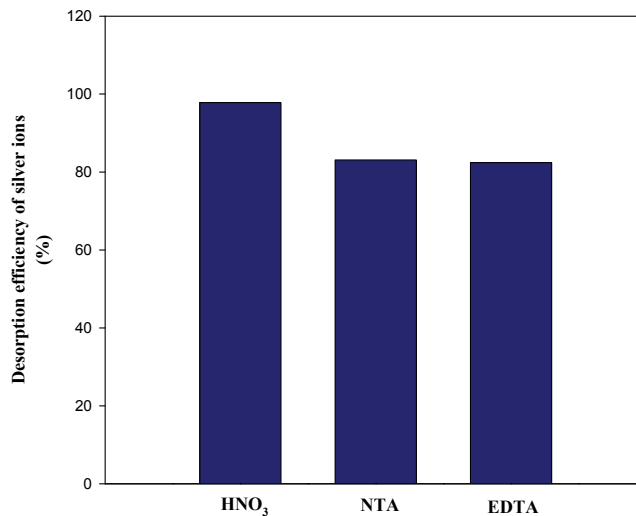


Fig. 1. Desorption efficiency for silver ions of various desorbing agents

(Volume : 100mL, S/L ratio : 1.0mg/mL, Concentration of desorbing agents : 1.0M, Amount of Ag<sup>+</sup> adsorbed : 45.89mg/g)

로 하였다. Fig.1에 나타난 것처럼, 질산용액을 사용하였을 때 은 이온에 대한 탈착율이 약 97.8 %로서 NTA와 EDTA를 이용하였을 때의 각각의 탈착율인 83.1 과 82.4 %와 비교하여 상대적으로 높은 탈착율을 보여주었다. Yurtsever 등(2012)은 valonia tannin resin에 흡착된 은 이온을 1.0 M의 질산용액을 이용하여 약 99.6 % 탈착시킬 수 있음을 보고하였으며 Jeon 또한, 계집질에 흡착된 은 이온을 1.0 M의 질산용액을 이용하여 약 96 % 탈착시킬 수 있음을 보고한 바 있다.<sup>8,9)</sup> 그래서 본 연구에서는 가장 높은 탈착율을 보인 질산용액을 최적의 탈착제로 선정하였으며 향후 모든 탈착실험에 사용하였다.

한편, 경제성 있는 탈착공정을 위하여 최적 탈착제인 질산용액의 최적농도를 결정하는 것은 매우 중요하다. Fig.2는 최적 탈착제인 질산의 농도에 따른 은 이온의 탈착율을 보여주고 있으며 1.0 M 보다 농도가 작을 때에는 은 이온에 대한 탈착율이 감소하였으며 0.8 M의 농도에서도 약 87.3 %의 낮은 탈착율을 보여 주었으며 Yurtsever 등(2012)이 사용한 valonia tannin resin에 흡착된 은 이온을 1.0M의 질산용액을 이용하였을 때 가장 효과적이었다는 결과와 일치한다.<sup>9)</sup> 실험결과로부터, 질산용액의 최적농도는 경제성과 효율성면에서 97.8 %의 은

이온 탈착율을 보이는 1.0 M로 정하였으며 S/L 비와 시간에 대한 은 이온의 탈착율 실험에서도 이 농도를 적용하였다. S/L비는 앞에서 언급한 것처럼, 은 이온이 흡착된 커피찌꺼기의 양 (g)을 탈착에 이용한 탈착제의 부피 (L)로 나눈 값으로 정의되며 회분식 공정에서 매우 중요한 공정인자이다. 일반적으로 S/L비의 값이 작아질수록 탈착율은 증가하는 것으로 보고되어지고 있으며 그 이유는 상대적으로 탈착시키고자 하는 흡착제의 양에 비해서 많은 양의 탈착제가 이용되어지기 때문이다.<sup>10)</sup> Fig.3은 S/L비가 증가할수록 은 이온의 탈착율이 감소함을 보여주고 있으며 특히, S/L비가 1.0 이하일 때는 약 98~100%의 탈착율을 보여주었다. 그러나 S/L 비가 3.0일 때는 약 84 %의 비교적 낮은 탈착율을 보여주었으며 5.0과 10.0의 S/L비에서는 각각 약 70 과 55 %의 낮은탈착율을 보여주었다. 실험결과로부터 1.0의 S/L비 내에서는 커피찌꺼기가 흡착된 은 이온을 1.0 M의 질산용액을 이용하여 효율적으로 탈착시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

1.0M의 질산용액을 이용하여 시간에 다른 은 이온의 탈착율을 조사하였으며 결과는 Fig.4에 나타내었다. 실험결과로부터 시간이 증가함에 따라서 탈착율 또한 증가함을 확인할 수 있었으며 60분이

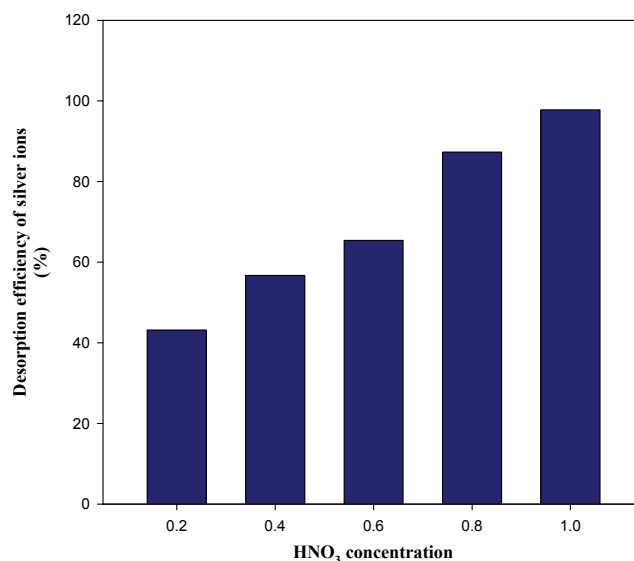


Fig. 2. Effect of HNO<sub>3</sub> concentration on desorption efficiency of silver ions dsorbed onto coffee grounds

(S/L ratio : 1.0mg/mL, Adsorbed amount of silver ions : 45.89mg/g)

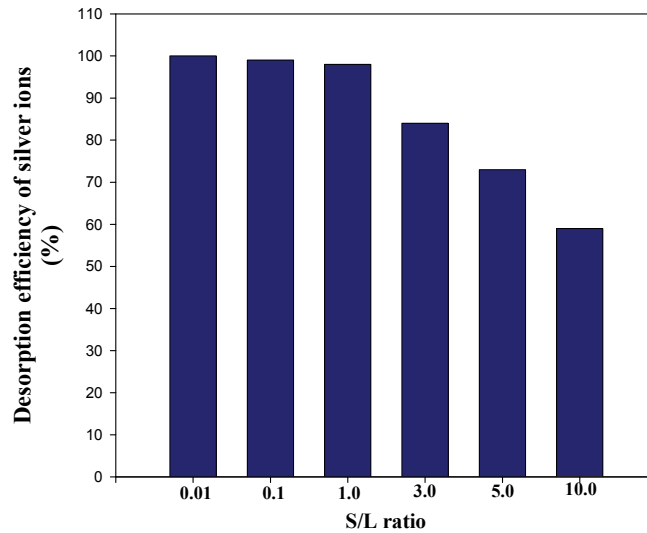


Fig. 3. Effect of S/L ratio on desorption efficiency of silver ions using 1.0M HNO<sub>3</sub>

(Loaded amount of silver ions onto coffee grounds : 45.89 mg/g)

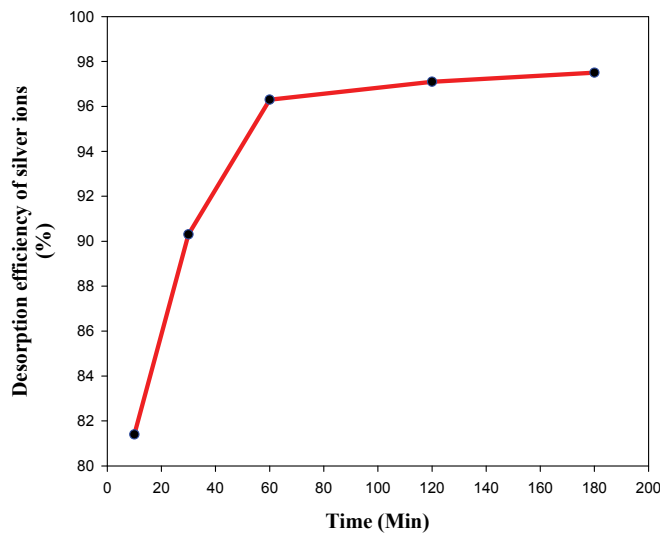


Fig. 4. Desorption efficiency of silver ions with time using 1.0M HNO<sub>3</sub>

(S/L ratio : 1.0mg/mL, Working volume : 100mL)

지난 후부터는 은 이온의 제거율이 거의 변함이 없었다. 이 결과는 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온의 대부분은 1.0 M의 질산용액에 의해서 60분 내에 탈착이 이루어지고 있음을 보여주고 있으며, 일반적인 탈착공정의 시간인 120분과 비교하였을 때에도 약 60분 정도 더 빨리 은 이온이 빠르게 탈착됨을 보여 준다.<sup>11)</sup>

지금까지의 모든 결과를 종합하여 볼 때, Table 1에서 나타낸 것처럼, 은 이온을 함유한 실제폐수로부터 은 이온을 회수하기 위하여 커피찌꺼기에 의한 은 이온의 흡착과 1.0 M의 질산용액을 이용하면 AgNO<sub>3</sub> 형태의 질산은 용액을 약 90%정도 회수할 수 있다.

Table 1. Desorption and recovery efficiency of silver ions

(Initial concentration of silver ions : 50 mg/L)				
Desorbed ion	Adsorption capacity of silver ions (mg/g)	Desorbing agents	Desorption efficiency (%)	Recovery efficiency (%)
Ag <sup>+</sup>	44.89	1.0M HNO <sub>3</sub> 용액	97.8	90.0

### 3.2. 커피찌꺼기를 이용한 은 이온의 재생특성

회분식과 연속공정에서 귀금속이나 희귀금속을 흡착/회수하기 위한 기술은 경제성을 고려하여 흡착제의 재생 흡착능력에 대한 가능성이 반드시 고려되어야 한다. 본 연구에서도 동일한 커피찌꺼기를 이용하여 은 이온에 대한 4번의 재생 흡착능력을 실험하였으며 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 재생전의 커피찌꺼기를 이용하였을 때의 은 이온에 대한 흡착능은 앞선 연구에서 제시하였듯이 약 45.9 mg/g 이었으며 2번의 흡착 및 탈착을 반복한 후 다시 재사용된 커피찌꺼기의 은 이온에 대한 흡착능은 43.9 mg/g로서 재생전의 흡착능에 비해서 감소율이 4.4 %로 비교적 낮아 여전히 높은 흡착능을 유지하였다. 그러나 3번의 흡착 및 탈착을 반복한 후의 커피찌꺼기를 사용한 경우에는 은 이온에 대한 흡착능이 34.2 mg/g으로서 약 25.5 %의 큰 감소율을 보여주었다. 그 이유는 3번째 재생에 사용되어진 커피찌꺼기의 은 이온에 대한 탈착율이 감소와 여러번의 탈착제 사용으로 인한 커피찌꺼기의 물성이나 구조가 손상되거나 변형되었기 때문인 것으로 판단된다. 실험결과로부터 폐기물인 커피찌꺼기를 흡착제로 사용하여 은 이온을 흡착/회수 할 때, 원료 자체만으로도 다른 흡착제에 비해서 경제성면에서 우수한 장점을 가질 뿐만 아니라 우수한 재생 능력까지 있어 향후 은 이온 함유 산업폐수에서 은 이온만을 선택적으로 회수할 수 있는 흡착제

로서 충분히 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

## 4. 결론

폐기물인 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온은 질산용액을 이용하여 효과적으로 탈착시킬 수 있었다. 질산용액의 농도를 1.0 M로 하였을 때 은 이온은 약 97.8 %까지 탈착되었으며 S/L비가 1.0 이하일 경우에는 약 98~100%의 은 이온 탈착율을 보여주었으나 3.0 이상부터는 탈착율이 급격히 감소하였다. 그리고 커피찌꺼기에 흡착된 은 이온의 대부분은 1.0 M의 질산용액에 의해서 60분 내에 빠르게 탈착이 이루어졌다. 특히, 2번의 흡착 및 탈착을 반복한 후 다시 재사용된 커피찌꺼기의 은 이온에 대한 흡착능은 43.9 mg/g로서 재생전의 흡착능에 비해서 감소율이 4.4 %로 비교적 낮아 여전히 높은 흡착능을 유지하였다. 결론적으로 폐기물인 커피찌꺼기를 흡착제로 사용할 때 다른 흡착제와 비교하여 폐기물을 흡착제로 재활용한다는 측면에서 볼 때 경제성 측면에서 우수한 장점을 가지며 또한, 흡착된 은 이온은 질산을 이용하여 효과적으로 탈착시킬 수 있으므로 향후, 실제적으로 은 이온 폐수처리공정의 흡착/회수에 충분히 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Table 2. Regeneration on silver ions for waste coffee grounds

(Initial concentration of silver ions : 50 mg/L, Concentration of waste coffee grounds : 10 g/L, Initial pH of wastewater : 6.0, Desorbing agent : 1.0 M of nitric acid solution, Adsorption capacity of silver ions for virgin waste coffee grounds : 45.9 mg/g)

Cycle No.	Adsorption capacity (mg/g)	Reduction ratio for adsorption capacity (%)
1	45.3	1.3
2	43.9	4.4
3	34.2	25.5
4	22.4	51.2

## 사 사

본 연구는 2016년도 강원녹색환경지원센터의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

## References

1. Yan, L. and Zheming, X., "Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective", *Reso. Conserv. Recycl.*, 113, pp. 28–39. (2016).
2. Kovo, G. A., Folasegun, A. D. and Kayode, O. A., "Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a low cost montmorillonite and its desorption potential", *Alexandria Eng. J.*, 54(3), pp. 757–767. (2015).
3. Sekhar, K. C., Kamala, C. T., Chary, N. S., Sastry, A. R. K., Rao, T. N. and Vairamani, M., "Removal of lead from aqueous solutions using an immobilized biomaterial derived from a plant biomass", *J. Hazard. Mater.*, 108, pp. 111–117. (2004).
4. Njikam, E. and Schiewer, S., "Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration", *J. Hazard. Mater.*, 213–214(1), pp. 242–248. (2012).
5. Mata, Y. N., Blazquez, M. L., Ballester, A., Gonzalez, F. and Munoz, J. A., "Studies on sorption, desorption, regeneration and reuse of sugar-beet pectin gels for heavy metal removal", *J. Hazard. Mater.*, 178(1–3), pp. 243–248. (2010).
6. Jeon, C. and Kwon, T. N., "Desorption and regeneration characteristics for previously adsorbed indium ions to phosphorylated sawdust," *Environ. Eng. Res.*, 17(2), pp. 65–67. (2012).
7. Jeon, C., "Desorption and regeneration characteristics for previously adsorbed silver ions onto crab shells using nitric acid," *J. of KORRA*, 21(4), pp. 82–87. (2013).
8. Jeon, C., "Adsorption of silver ions from industrial wastewater using waste coffee grounds," *Korean J. Chem. Eng.*, in press (2016).
9. Yurtsever, M. and Sengil, A., "Adsorption and desorption behavior of silver ions onto valonia tannin resin," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22, pp. 2846–2854. (2012).
10. Mustafa, G., Singh, B. and Kookana, R. S., "Cadmium adsorption and desorption behavior on goethite at low equilibrium concentration", *Chemosphere.*, 57(10), pp. 1325–1333. (2004).
11. Volesky, B., : *Biosorption of heavy metals: Environmental impact of heavy metals* (1st ed.) CRC Press, Boca Raton, FL (1990).