

ORIGINAL ARTICLE

생물소재인 땅콩껍질 바이오 차를 이용한 수용액의 Cd(II) 제거

최희정*

가톨릭 관동대학교 보건환경학과

Adsorption of Cd(II) in Aqueous Solution by Peanut Husk Biochar

Hee-Jeong Choi*

Department of Health and Environment, Catholic Kwandong University, Gangneung 25601, Korea

Abstract

The present study set out to investigate the adsorption of Cd(II) ions in an aqueous solution by using Peanut Husk Biochar (PHB). An FT-IR analysis revealed that the PHB contained carboxylic and carbonyl groups, O-H carboxylic acids, and bonded-OH groups, such that it could easily adsorb heavy metals. The adsorption of Cd(II) using PHB proved to be a better fit to the Langmuir isotherm than to the Freundlich isotherm. The maximum Langmuir adsorption capacity was 33.89 mg/g for Cd(II). The negative value of ΔG° confirm that the process whereby Cd(II) is adsorbed onto PHB is feasible and spontaneous in nature. In addition, the value of ΔG° increase with the temperature, suggesting that a lower temperature is more favorable to the adsorption process. The negative value of ΔH° indicates that the adsorption phenomenon is exothermic while the negative value of ΔS° suggests that the process is enthalpy-driven. As an alternative to commercial activated carbon, PHB could be used as a low-cost and environmentally friendly adsorbent for removing Cd(II) from aqueous solutions.

Key words : Adsorption, Biochar, Cadmium, Heavy metal, Peanut husk

1. 서론

산업공정에서 사용되는 중금속은 필요에 의하여 사용되지만 처리되지 않고 유출될 경우 생물체에게 많은 악영향을 끼치기 때문에 반드시 제거해야 한다. 여러 중금속 중에서 카드뮴은 다양한 산업공정에서 일반적으로 많이 사용되고 있다. 카드뮴(Cd(II))은 식물, 동물, 인간 등 모든 살아있는 유기체에 필수적이지 않은 중금속이며 매우 독성이 강하다 (Choi, 2016). 환경 매트릭스에서 Cd(II) 농축은 자연 과정과 인간의 활동을 통해 발생하지

만, 자연발생량보다 인위적인 발생량이 훨씬 많다(Choi, 2014). Cd(II)는 오염된 물과 음식 사슬을 통해 사람과 다른 생물체에 흡수가 되면 돌이킬 수 없는 손상을 일으킬 수 있으며, 특히 장기 노출을 할 경우 뼈 및 신장 손상에 영향을 미친다 (Choi and Yu, 2015).

수용액으로부터 중금속 이온을 제거하는 통상적인 방법은 환원, 침전, 이온 교환, 여과, 전기 화학적 처리, 막 기술 및 응집 등 다양한 방법이 있다. 이러한 방법은 불완전한 금속 제거, 많은 양의 화학약품사용과 높은 에너지 비용 및 낮은 처리효율 등의 단점을 가지고 있다 (Garg

Received 16 April, 2018; Revised 18 June, 2018;

Accepted 25 June, 2018

*Corresponding author: Hee-Jeong Choi, Department of Health and Environment, Catholic Kwandong University, Gangneung 25601, Korea
Phone : +82-33-649-7297
E-mail : hjechoi@cku.ac.kr

The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

et al., 2008). 더불어 2차 오염과 같은 다양한 문제를 발생시켜 폐기 및 추가 처리가 필요한 유독성 슬러지 또는 기타 폐기물 생성과 같은 단점도 가지고 있다 (Wan and Hanafiah, 2008). 이러한 다양한 중금속 제거 방법 중에서 흡착법은 공정이 간단하고, 효율이 높아 산업폐수 제거 공정에 다양하게 적용되고 있으며, 저렴하며 효율이 높고 안정적으로 처리할 수 있는 흡착제에 대한 연구가 지속되고 있다 (Choi, 2014). 여러 가지 흡착제 중에서 활성탄은 가장 광범위하게 적용되는 흡착제이지만, 높은 운전비용과 재생에 어려움이 있어 적용이 제한적이다 (Wan and Hanafiah, 2008). 따라서 효율적이고, 경제적인 타당성을 지니며 환경 친화적인 방법의 새로운 흡착제의 개발을 위한 시도가 필요하다.

새로운 흡착제 개발에 대한 여러 가지 연구 중에서 최근에는 바이오 매스 기반의 고성능 흡착제 기술이 크게 주목을 받고 있는데, 이는 흡착제의 비용이 저렴하며, 개질이 용이하고, 자원의 재활용이라는 측면에서 큰 의미가 있기 때문이다. 또한, 바이오매스 기반의 흡착기술은 사용하기 쉽고 독성 중금속에 대한 흡착능이 높다 (Ahmad et al., 2018). 특히 중금속의 농도가 저농도일 때 흡착효율이 매우 높은 것으로 보고되고 있다 (Mondal et al., 2016). 현재까지 다양한 바이오매스 기반의 흡착제에 대한 연구가 보고되고 있으나, 필요이상으로 긴 흡착시간 또는 확산점의 감소로 인한 흡착효율의 감소 (Peng et al., 2017) 등으로 인하여 여전히 새롭고, 경제적이며, 지역적으로 이용 가능하고, 환경 친화적이며, 매우 효과적인 중금속 흡착제에 대한 연구가 여전히 필요하다. 기존의 바이오매스 소재 흡착제와 비교해 보면, 땅콩 껍질(peanut husk)은 농업 부산물로 매우 값싼 흡착제이다.

땅콩(*Arachis hypogaea*)는 전 세계적으로 생산되는 견과류로서 현재 약 70여종이 알려져 있으며, 전체 견과류의 75%를 차지하고 있다 (Cheng et al., 2016). 전 세계 땅콩 생산량은 2016년 기준 약 4,530 만톤/년이며 그 중 나이지리아가 전체 생산량의 57%, 인도네시아가 21%를 차지하고 있다 (FAO, 2016). 우리나라의 땅콩생산량은 2016년 기준 약 1만톤/년이며 80년대에 비하여 생산량이 감소하였다 (Statistics Korea, 2016). 땅콩에서 생산되는 땅콩껍질은 기공이 많아 중금속을 함유한 폐수를 흡착 처리하는 흡착제로 사용할 수 있다. 최근 여

러 연구자들이 환경 매트릭스에 존재하는 독성 중금속을 제거하기 위해 서로 다른 바이오 매스의 혼합 또는 바이오매스를 화학약품을 이용하여 개질 및 바이오 차 물질을 적용 해왔다. Biochar는 산소가 제한된 조건에서 바이오매스를 열분해하여 얻는 탄소함량이 높은 고체 물질로 토양개량제 또는 중금속 흡착제 등 여러 가지 용도로 많이 사용되고 있다. 그러나 이러한 흡착제의 폐수 처리 및 그 메커니즘에 대한 장기간의 응용은 더 많은 조사가 필요하다. 본 연구는 수용액에서 땅콩껍질 바이오 차 (PHB: Peanuts Husk Biochar)를 이용하여 Cd(II) 제거 가능성과 효율을 알아보고자 하였다. 더불어 pH, Cd(II) 농도, 흡착제 투약량 및 접촉 시간과 같은 다양한 매개 변수의 영향을 모니터링하고 최적의 실험 조건을 찾고자 하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 흡착제와 흡착물질

땅콩은 A 농기에서 구입하여 오염물질 제거를 위하여 증류수에 수차례 세척하였다. 세척한 땅콩은 알맹이를 제거한 후 300 °C에서 3시간 동안 산소를 제한하는 조건에서 열분해(pyrolysis)하여 땅콩껍질 바이오 차 (PHB: Peanuts Husk Biochar)를 얻었다. 열분해 과정에서 원료의 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 지방 및 전분은 열분해되어 biochar (고형분), bio-oil (부분적으로 응축된 휘발성 물질), non-condensable gases 등 (예: CO, CO₂, CH₄ 및 H₂) 3가지 주요 부분을 생산하게 된다 (Cheng et al., 2016; Doumet et al., 2016). 또한 가스 및 다른 휘발성 화합물로 다양한 원소 (C, H, O)를 선택적으로 제거하면 biochar에서 O/C 및 H/C 비율이 달라진다. Biochar의 O/C와 H/C의 비율은 방향족성, 생분해성 및 극성과 직접적으로 관련이 있으며, 이는 유기 오염물질 제거에 매우 큰 영향을 미친다 (Fristak et al., 2015). 선행연구에 의하면 고온에서 제조된 바이오차는 낮은 온도에서 제조된 바이오 차 보다 H/C 및 O/C 비율 낮으며, 열분해 온도가 증가함에 따라 극성이 점차 감소한다고 보고하였다 (Cheng et al., 2016). 따라서 최적의 온도에서 단시간에 열분해를 하는 것이 H/C 및 O/C 비율과 극성을 증가시키는 요인이 될 수 있다 (Cheng et al., 2016; Li et al., 2017). 중금속 용액으로 선정된 Cd(II)는 GR grade의 Cd(NO₃)₂ (Duksan Pure Chem.,

Table 1. A Characteristics of peanut husk biochar

Adsorbent	Temperature (°C)	Heating rate (°C/min)	Residence time (h)	Biochar size (mm)	BET surface area (m ² /g)	pHpzc
Peanut husk	300°C	7.0	3.0	1.0	3.1	5.8
Elemental compound						
C	H	O	N	Ash content (wt%)	Yield (%)	
68.3	3.9	25.9	1.9	1.2	36.9	

Co. Ltd. Korea, purity ≥99%)를 사용하였다. Cd(II)는 1000 mg/L의 농도를 각각 제조하여 증류수로 희석한 후 필요한 농도의 용액을 만들어 사용하였다.

2.2. 실험 및 분석 방법

실험은 batch-test의 형식으로 수행하였으며 Cd(II)가 함유된 1 L에 PHB를 실험계획에 따라 넣고, pH는 2-8, Cd(II)의 초기농도는 0.5-600 mg/L, 접촉시간은 0~2시간 그리고 온도는 25-55°C로 실험계획에 따라 조절한 후 Shaking incubator에 120 rpm 으로 교반하면서 정해진 시간에 샘플링을 하였다. 채취한 샘플은 2500 rpm으로 20분간 원심분리한 후 0.45 µm (Whatman filter)를 이용하여 필터링한 후 AAS (Atom Absorption Spectrometry, Perkin Elmer, AAS 3300)를 이용하여 중금속의 양을 측정하였다. pH는 NaOH와 HCl을 이용하여 조절하였으며, 온도는 Shaking incubator의 thermostat를 이용하여 조절하였다. 모든 실험은 다섯 번 반복하여 평균치를 실험결과로 사용하였으며 하나의 매개변수를 실험하기 위하여 다른 매개변수는 고정하였다. PHB의 양은 전자저울 (XP26, Mettler Toledo, Swiss)로 측정하였으며, pH는 pH meter (SevenGO pro, Mettler Toledo)를 이용하여 측정하였다. PHB의 FT-IR 흡수 스펙트럼은 Jasco-FTIR-Spectroscopy (Japan)를 사용하여 500- 4000 cm⁻¹ 범위에서 측정하였다. PHB의 성분분석은 유도로 분석기가 장착된 Carlo Erba Micro 분석 장치를 이용하여 분석하였으며, PHB의 제타 전위는 제타 전위 및 이동성 측정 시스템 (MALVERN Nano ZS90)으로 측정 하였다.

PHB 에 흡착된 Cd(II)의 흡착량과 제거율은 식 1과 식 2를 이용하여 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{M} \tag{1}$$

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{2}$$

여기서 q_t (mg/g)는 시간 t 에서의 흡착량, C_0 (mg/L)는 초기농도, C_t (mg/L)는 시간 t 에서 용액중의 농도, V (L)는 용액의 부피, M (mg)은 흡착제의 양이다. R (%)은 제거율, C_e (mg/L)는 수용액의 Cd(II) 잔류농도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PHB의 성분 분석 및 FT-IR spectra 분석

땅콩껍질을 300 °C에서 3시간동안 biochar로 만들어 수용액에서 Cd(II)를 흡착제거하는 흡착제로 사용하고 자, PHB의 성분을 분석하여 Table 1에 나타내었다. 성분 분석에 의하면 C가 68.3%로 가장 많았고, 그 다음은 O가 25.9%를 나타내었고, H와 N은 소량의 함유량을 나타내었다. 회분의 함유량은 1.2% 그리고 biochar의 수확량은 36.9%였다.

PHB의 FT-IR spectra분석을 Fig.1에 나타내었다. PHB는 기본적으로 620에서 730 cm⁻¹는 C=C amino, aromatic compound, 750-900 cm⁻¹는 O-H aromatics, 1000-1300 cm⁻¹까지의 진동은 C-O ester를 나타낸다. 1400-1500 cm⁻¹은 C-H alkane, 1500-1600 cm⁻¹은 carboxylic groups과 N-H binding, 1630-1670 cm⁻¹은 carboxylic groups, 1700-1740 cm⁻¹은 C=O carbonyl groups, 2800-2900 cm⁻¹은 C-H stretching, 3200-3600 cm⁻¹은 O-H 카르복실산을 나타낸다. 특히 3000-3600 cm⁻¹의 피크는 매우 크게 나타났는데 이는 중금속 흡착에 영향을 미치는 수산기를 많이 함유하고 있기 때문이다. 선행연구에 의하면 중금속 흡착능이 가장 뛰어난 관능기는 carboxyl group 이라고 알려져 있다. 이는 carboxyl group은 수용액 속에서 -COO-와 H⁺로 해리

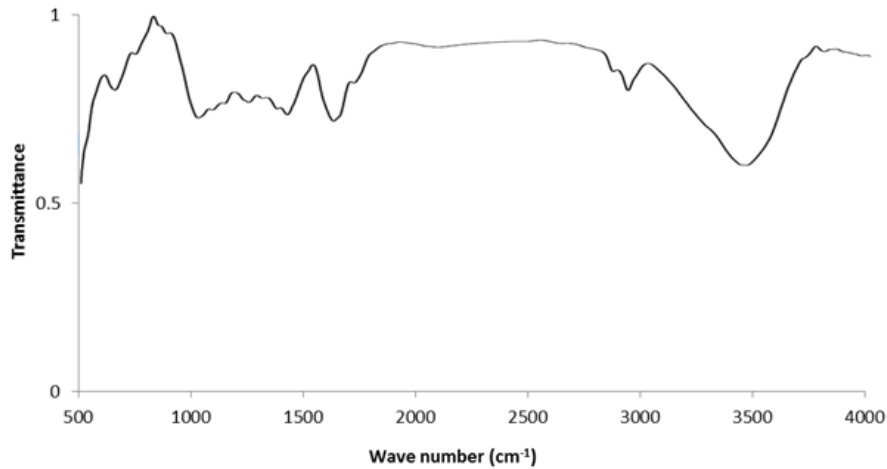


Fig. 1. FT-IR spectra of peanut husk biochar.

되며, 일정 pK 값 이상에서 대부분 $-COO^-$ 형태가 되어 양이온성 중금속을 효율적으로 흡착할 수 있기 때문이다 (Shen et al., 2004). 더불어 다양한 생물 재료에 의한 중금속 흡착 메커니즘이 정확히 밝혀진 문헌은 없지만 흡착이 일어나는 이유는 세포 조직내의 고분자 물질에 있는 작용기들이 중금속과 배위 결합을 하기 때문이다 (Garg et al., 2008). 이러한 작용기에는 $-COOH$, NH_2^- , $-PO_4$, $-SO_4$, $C_6H_5^-$, $>CO$, $(NH_2)_3C-NH^+$, $-OH$ 가 있다 (Wan and Hanafiah, 2008). 따라서 PHB에 포함되어 있는 중금속과의 배위결합에 관여하는 $-OH$, $-CH_2OSO_3^-$ 와 $-COOH$, $-OH$ 등과 다량의 carboxyl group과 carbonyl group은 Cd(II)의 흡착에 많은 영향을 미칠 것으로 사료된다.

3.2. 다양한 매개변수 실험

3.2.1. pH가 Cd(II) 제거에 미치는 영향

pH가 PHB에 대한 Cd(II)의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 25°C, 1 g/L PHB 그리고 50 mg/L Cd(II)를 pH 1-10까지 다양하게 조절하여 각각 1시간동안 반응시켰다. pH 1-2에서는 낮은 Cd(II)의 흡착량을 나타내어 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착이 큰 영향을 미치지 않았지만, pH 3-4에서는 흡착량이 빠르게 증가하여 pH 5 이상에서는 높은 Cd(II) 흡착량을 나타내었다 (Fig. 2a). pH 5 이상에서는 흡착량의 증가와 변화율이 미미하여, PHB에 대한 Cd(II)의 흡착이 평형에 도달하였음을 알 수 있다. 이러한 biochar에 대한 Cd(II)의 흡착은 biochar의

종류에 따라 미치는 영향이 다양하다. 선행연구에 의하면 biochar를 이용하여 Cd(II)를 흡착제거한 결과 pH 4-5에서 최고의 흡착량을 나타내었으며, 그 이상의 pH에서는 흡착 평형을 이루었다 (Sun et al., 2014). Biochar는 재료의 종류와 처리 온도에 따라 흡착 특성이 달라지기 때문에 폐수의 특성에 따라 다양한 biochar를 선택적으로 이용하여 중금속을 흡착제거할 수 있다 (Cheng et al., 2016). PHB는 리그닌, 셀룰로오스, 펜토산, 유기산 및 금속과 결합할 수 있는 다양한 화합물을 포함하고 있으며, 특히 표면에 COOH 및 OH 등의 활성작용기를 포함하고 있다 (Zhou et al., 2018). 낮은 pH에서 PHB에 Cd(II)의 흡착률이 낮게 나타나는 이유는 낮은 pH에서 높은 농도의 H^+ 가 PHB 표면의 작용기를 양성자화하여 양성자화된 관능기와 양전하를 띠는 Cd(II) 사이에 정전기적 반발을 일으키기 때문이다. 즉, 고농도의 H^+ 는 PHB 표면에 존재하는 흡착 부위를 놓고 Cd(II)와 경쟁하기 때문에 Cd(II) 흡착능력이 감소될 수 있다 (Cheng et al., 2016). 그러나 pH 6 이상에서 OH 작용기는 침전되는 $Cd(OH)_2$ 및 $Cd(OH)_3$ 와 같은 하이드록실 복합체의 형성을 유도한다 (Houben et al., 2013). 본 실험에서는 pH 6 이상에서 OH 작용기에 의해 유도되어 침전된 Cd(II)와 PHB에 의해 흡착제거되는 Cd(II)의 양을 구분하기 위해 흡착제인 PHB를 추가하지 않은 상태에서 pH를 6-10까지 조절하여 pH의 변화에 따른 Cd(II)의 제거량을 측정하였다. pH가 상승함에 따라 침전된

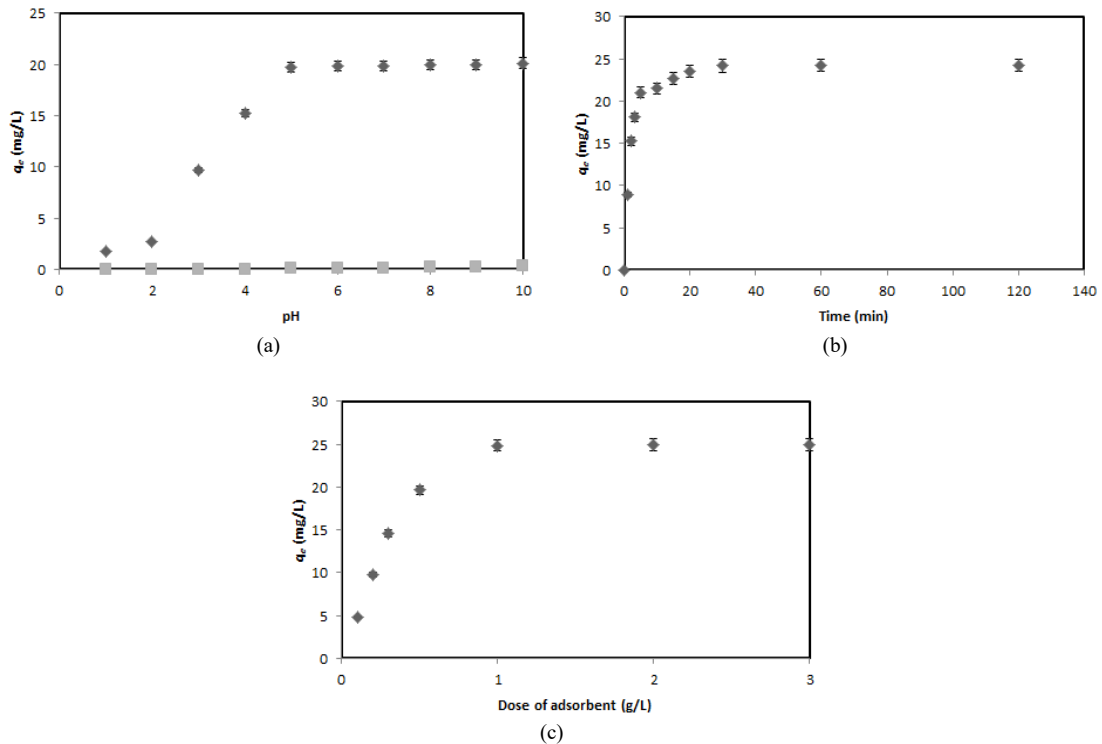


Fig. 2. Effect of (a) different pH (b) contact time (c) adsorbent dose on Cd(II) adsorption using PHB.

Cd(II)의 양은 증가하였으며, pH 6에서는 0.1 ± 0.02 mg/g를 나타내었으나, pH 10에서는 1.53 ± 0.25 mg/g를 나타내어 pH가 증가할수록 OH 작용기에 의해 침전되는 Cd(II)의 양도 증가하였다.

FT-IR 스펙트럼은 PHB 표면에 상이한 작용기를 보여 주었는데, OH는 수용액에서 Cd(II)를 감소시키는 것을 도와주는 역할을 한다. 즉, PHB의 등전점보다 높고 8보다 낮은 pH는 음으로 하전된 작용기를 생성할 수 있으며, 양전하를 띠는 Cd(II)와 음이온 작용기 사이의 높은 흡인력을 통해 Cd(II) 흡착을 촉진 시키는데 도움을 준다 (Fristak et al., 2015). 따라서 PHB에 의한 중금속 흡착이 가능한 메커니즘은 용액의 pH에 크게 좌우되는 중금속 이온과 바이오 카르복실 작용기 사이의 배위에 따라 결정되며, 또한 biochar의 다공성 및 표면의 특성에 따라 달라진다.

3.2.2. 반응시간이 제거율에 미치는 영향

흡착제와 흡착물질간의 반응시간에 따른 흡착량은 흡착제의 질을 평가할 수 있으며, 흡착제의 경제성평가에

도 영향을 미친다. 좋은 흡착제는 흡착물질을 짧은 시간 내에 많은 양을 흡착할 수 있어야하며, 사업화를 위해서는 여기에 흡착제의 저렴한 가격까지 추가되어야 한다. PHB에 의한 Cd(II) 흡착에 반응시간이 미치는 영향을 알아보기 위해 25°C, 1 g/L PHB, 50 mg/L Cd(II) 그리고 pH 5로 고정하여 정해진 시간에 샘플링을 하면서 2시간 동안 반응시켰으며, 그 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. Cd(II) 이온 흡착은 30분에 (24.18 mg/g) 흡착평형 수준에 도달했다. 반응 5분후에 흡착량은 20.98 mg/g에 도달하였는데, 이때 Cd(II)의 흡착량은 최대 흡착량의 86.77%였다. 또한 반응 20분에는 23.52 mg/g의 흡착량을 나타내어 최대흡착량의 97.27%의 흡착량을 나타내어 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착과정이 매우 빠르게 진행되었음을 알 수 있다. 이는 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착은 PHB의 미세한 기공으로 Cd(II)가 빠르게 이동하였고 그에 따라 짧은 시간안에 흡착량이 증가하였기 때문이다. 이를 바탕으로 30분 후에는 포화상태에 이르러 흡착평형에 도달했음을 알 수 있다. 생물소재 흡착제는

환경친화적이며 폐기물의 재사용이라는 장점을 가지고 있음에도 불구하고 흡착평형에 도달하는 시간이 매우 길다는 단점을 가지고 있다(Wan and Hanafiah, 2008). Ahmad et al.(2018) 은 banana peels를 이용하여 Cd(II)를 흡착제거한 결과 5시간 이후에 흡착평형에 도달하였으며, Peng et al.(2018)은 Pine sawdust biochar를 이용하여 Cd(II)를 흡착제거한 결과 2시간 후에 흡착평형에 도달하였다. 반면 Lee and Choi (2018)은 감잎을 이용하여 Cd(II)를 흡착제거한 결과 1시간안에 흡착평형에 도달하였다고 보고하였다. 바이오매스소재의 흡착제는 미세기공, 확산점 그리고 pH가 흡착제의 종류에 따라 다르기 때문에 흡착평형에 도달하는 시간도 다르다. PHB는 30분안에 흡착평형에 도달함으로써 다른 바이오매스 소재 흡착제와 비교하여 흡착속도가 매우 빠름을 알 수 있다.

3.2.3. PHB의 양이 Cd(II) 흡착량에 미치는 영향

PHB의 양이 Cd(II)의 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 25 °C, 50 mg/L Cd(II) 그리고 pH 5로 고정하고 0.1-3 g/L PHB의 양을 이용하여 1 시간동안 반응시켰으며, Fig. 2(c)에 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착량을 나타내었다. PHB에 의한 Cd(II)의 최대 흡착량은 PHB의 양이 1 g/L까지는 증가하였으나 1 g/L 이상에서는 흡착량에 변화가 없었다. 1 g/L까지의 PHB 양과 Cd(II)의 흡착량과의 상관계수는 0.877로 높은 상관계수를 나타내었다. 이러한 흡착제의 양과 흡착량과의 비례관계는 중금속의 흡착에 적용되는 음전하 부위의 수와 PHB의 투여량 사이에 존재한다. 따라서 PHB의 양이 증가함에 따라 흡착량도 증가하였다. 그러나 2 g/L 이상에서는 Cd(II)의 흡착량이 PHB의 양과 비례하여 증가하지 않았다. 그 이유는 이들 다량의 PHB는 많은 흡착표면을 제공하지만 용액 내의 Cd(II) 이온의 총 농도가 고정되어있을 때 포화 될 수 없는 흡착 표면이 더 많기 때문이다 (Inyang et al., 2012). PHB의 양이 1.0 g/L을 초과할 경우 Cd(II)의 흡착량에는 큰 변화가 없어 PHB 흡착부위와 Cd(II)이온 사이에 흡착 평형에 도달했음을 알 수 있었다. 임계값이 도달하면 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양의 변화는 거의 없다. 따라서 경제성을 생각한다면 PHB를 이용하여 Cd(II)를 흡착할 경우 1 g/L의 PHB를 추천한다.

3.3. 초기농도와 등온 흡착식

Cd(II)의 초기 농도가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 25 °C, pH 5, 1 g/L PHB 그리고 0.5-600 mg/L Cd(II)를 이용하여 1 시간동안 반응시켰으며, q_e 를 Fig. 3에 나타내었다. PHB에 흡착된 Cd(II)의 양은 수용액에서 Cd(II)의 농도가 증가함에 따라 증가하였으나, 300 mg/L이상의 농도에서는 흡착제의 표면상의 제한된 흡착 부위 때문에 흡착 한계 상한선에 이르러 흡착 평형에 도달하였다. 즉, 수용액의 Cd(II)의 농도가 낮으면 이용할 수 있는 흡착표면이 많아 흡착량이 높다. 그러나 수용액에 Cd(II)의 이온이 증가할수록 흡착제에 흡착될 수 있는 표면이 포화되기 때문에 흡착량은 감소한다. 선행 연구에 의하면 수용액에서 Cd(II)의 수화 이온 반경은 0.275 nm이며, 이는 흡착제의 이용 가능한 흡착 부위에 매우 빠르게 포화될 수 있다는 것을 알 수 있다 (Abdelfattah et al., 2016).

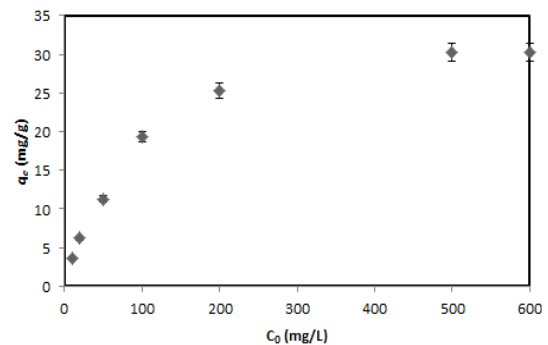


Fig. 3. Effect of various initial concentration on adsorption of Cd(II) by PHB.

일반적으로 흡착제의 성능은 흡착평형을 기반으로 하는 흡착 등온식을 이용하여 평가하고 있다. 흡착 등온식은 일정한 온도에서 흡착질의 평형농도와 흡착제의 단위그램당 평형 흡착량의 관계를 나타내는 것으로 이를 이용하여 흡착메커니즘을 규명하기 위하여 많은 모델들이 개발되었다 (Kologynska et al., 2012; Mondal et al., 2016). 다양한 흡착 등온식 모델 중에서 Langmuir와 Freundlich는 가장 광범위하게 적용되고 있으며, 이들 모델들은 흡착제 또는 흡착질의 흡착성능과 흡착메커니즘을 규명하는데 활용되고 있다. 본 연구에서는 Cd(II)이온의 수착 거동을 정량적으로 평가하기 위해 Langmuir와

Table 2. Langmuir and Freundlich isotherm constants for adsorption of Cd(II) onto PHB

Models	Parameters	Cd(II)
Langmuir isotherm	q_m (mg/g)	33.89
$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$	K_L (L/mg)	0.01637
	R^2	0.9835
	Freundlich isotherm	K_F (L/g)
$\log q_e = \log K_F + (\frac{1}{n}) \log C_e$	n	1.91
	R^2	0.948

Where q_e is amount of solute adsorbed in mg/g, C_e is the equilibrium concentration of the adsorbate in mg/L and K_F (L/g) and n Freundlich constants denoting adsorption capacity and intensity of adsorption, respectively. q_m (mg/g) and K_L (L/g) Langmuir constants related to adsorption capacity and energy of adsorption.

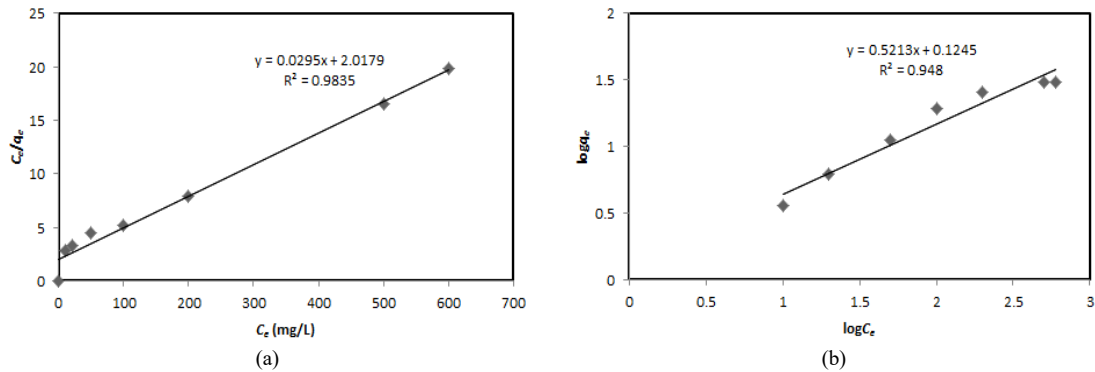


Fig. 4. Plot of the (a) Langmuir isotherm (b) Freundlich isotherm for Cd(II) adsorption on PHB.

Freundlich를 이용하여 실험결과를 분석하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었으며, Fig. 4 (a) 와 (b)는 PHB의 수착 능력과 평형 농도 사이의 관계를 설명하는 흡착 등온선 모델 (Langmuir and Freundlich)을 선형그래프로 나타낸 것이다. PHB를 이용하여 Cd(II)를 흡착한 결과 Langmuir 등온선 모델의 상관계수 (R^2)값은 0.9835, Freundlich 등온선 모델의 값은 0.948을 나타내어 Cd(II)의 흡착공정은 Freundlich 모델보다 Langmuir 모델에 더 적합하였다. Langmuir 등온식에 의한 Cd(II)의 최대 흡착량은 33.89 mg/g을 나타내었다. Langmuir 무차원 분리 상수 계수 또는 평형 매개 변수 R_L ($=1/(1+K_L \cdot C_0)$)를 사용하여 흡착공정의 성질을 알 수 있다. R_L 이 1 보다 클 경우에는 흡착에 불리하며, 1일 경우에는 선형을 나타내고, 0과 1사이를 나타낼 경우에는 흡착이 양호하며, 0일 경우에는 비가역적이다 (Dada et al., 2012). 본 실험에서 R_L 을 계산한 결과 0.1109를 나타내

어 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착이 용이함을 알 수 있다. Freundlich 모델은 반 경험적 방정식이며, 다양한 비 이상적 조건 하에서 표면 흡착 및 다층 흡착을 설명한다. Freundlich 흡착등온식의 K_F 값은 흡착능과 관련된 함수이고 $1/n$ 은 흡착제와 흡착물질간의 흡착강도를 나타낸다 (Li et al., 2017). 본 시험에서 $1/n$ 은 0.5213를 나타내어 PHB에 대한 Cd(II)의 흡착은 흡착강도가 강하며, L형의 등온 흡착 특성 가지고 있는 것을 알 수 있다.

Table 3에 다양한 저비용 생물소재를 이용하여 Cd(II)를 흡착 제거한 결과를 본 논문의 실험결과와 비교하여 나타내었다. 개질하지 않고 자연적인 생물소재를 사용하여 중금속을 제거할 경우 낮은 Cd(II) 흡착량을 나타내었고, 개질하거나, biochar를 이용할 경우 개질하지 않은 생물소재보다 높은 Cd(II) 흡착량을 나타내었다. PHB를 이용하여 Cd(II)를 제거한 본 실험은 다른 생물소재와 비교하여 높은 Cd(II)흡착량을 나타내었다. 이는

Table 3. Cd(II) removal with various low cost biomaterials

Adsorbent	q_m (mg/g)	Reference
Rice husk	8.58	Kumar and Bandyopadhyay, 2006
Sawdust	4.51	Bulut and Tez 2007
Sesame straw biochar	6.85	Park et al., 2015
Ferromanganese binary oxide-biochar	28.0	Zhou et al., 2018
Maize stalk	5.5	El-sayed et al., 2011
Corn cob	24	Abdelfattah et al., 2016
Zea maize waste	25	Jamil and Minwar, 2009
Maize cob	20	Ibrahim, 2013
Peanuts husk biochar	30.27	This study

Table 4. Thermodynamic parameters of the Cd(II) adsorption by PHB

	Temperature			
	298 K	308 K	318 K	328 K
Kc	80.62	42.62	30.15	21.32
ΔG° (kJ/mol)	-10.88	-9.61	-9.01	-8.34
ΔH° (kJ/mol)	-40.18			
ΔS° (J/mol·K)	-101.53			

ΔG° , ΔH° and ΔS° are Gibbs free energy, enthalpy and entropy, respectively. R is the ideal gas constant (J/mol·K), and T is the absolute temperature (K).

버려지는 농업부산물인 땅콩껍질을 이용하여 친환경적으로 중금속을 제거할 수 있어 경제적이며, 자원의 재활용이라는 측면에서 의미가 있다.

3.4. 열역학적 해석

Cd(II)가 PHB에 흡착되는 과정에서 온도가 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위해 온도를 25-55°C까지 조절하여 실험하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. ΔG° (Gibb's 자유에너지 변화량 = $-RT \ln Kc$)의 에너지변화를 통하여 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착과정이 자발적인지 아닌지를 알 수 있다. 실험결과 ΔG° 의 값은 수용액의 온도가 상승함에 따라 증가하여 PHB에 대한 Cd(II)의 흡착은 낮은 온도에서 더 유리하였으며, 음의 값을 나타내어 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착과정은 자발적인 공정이었음을 알 수 있다. 또한 ΔH° 와 ΔS° (J/mol·K)는 음의 값을 나타내어 PHB에 의한 Cd(II)의 흡착은 발열반응(exothermic process)이었으며, 흡착공정이 엔탈피에 기반하여 진행되었음을 알 수 있다.

PHB의 가격은 10 kg 당 약 0.3 USD이며, biochar를 제조하는데 필요한 비용을 다 합하여도 10 kg당 0.5 USD를 넘지 않는다. 이는 활성탄(1.5-150 USD/kg) 또는 코코넛 활성탄(6-250 USD/kg)과 비교하여 매우 저렴한 가격이다. 또한 PHB 흡착제 1 g/L당 30.27 mg/g의 최대 흡착량을 나타내어 Table 3에 제시한 개질하지 않은 생물소재보다 높은 Cd(II) 흡착량을 나타내었다. 따라서, 위의 실험 결과 분석에 따른 경제성과 효율성을 비교한다면 PHB를 이용한 중금속제거는 매우 효율적이라 할 수 있다.

4. 결론

저비용 땅콩 껍질 바이오차 (PHB)는 수용액에서 Cd(II) 이온을 흡착 제거할 수 있는 효과적인 환경 친화적인 바이오 흡착제이다. PHB에 의한 Cd(II)의 제거 효율은 PHB 용량의 증가에 따라 증가하였으나, 흡착 용량(q_e)은 PHB의 증가에 따라 감소하였다. Cd(II)의 최대

흡착에 따른 최적의 pH는 6, 흡착제의 용량은 1 g/L이었으며, Cd(II)의 흡착효율은 반응 30분까지는 매우 빠르게 진행되었고, 그 후에는 흡착 평형에 도달할 때까지 느리게 진행되었다. 흡착등온선 모델은 Langmuir에 더 적합하였으며, 최대 흡착용량은 33.89 mg/g을 나타내었다. 열역학적 분석에 따라 PHB에 Cd(II)의 흡착은 자발적이었으며, 흡착 과정은 발열반응이었다. FT-IR 스펙트럼 분석은 Cd(II)의 흡착이 부분적으로 PHB에 의한 표면 흡착과 관련이 있음을 보여 주었지만 착물 형성은 수용액으로부터 금속 이온의 흡착을 지배하는 다양한 작용기를 포함하는 또 다른 복잡한 반응 메커니즘임을 알 수 있었다. 버려지는 농업부산물인 땅콩껍질을 이용하여 친환경적으로 중금속을 제거할 수 있어 경제적이며, 자원의 재활용이라는 측면에서 의미가 있다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 여성과학자 지원사업(NRF-2016005271)으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Abdelfattah, I., Ismail, A. A., Al Sayed, F., Almedolab, A., Aboelghait, K. M., 2016, Biosorption of heavy metal ions in real industrial wastewater using peanut husk as efficient and cost effective adsorbent, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, 6, 176-183.
- Ahmad, Z., Gao, B., Mosa, A., Yu, H., Yin, X., Bashir, A., Ghozeisi, H., Wang, S., 2018, Removal of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions from aqueous solutions by biochars derived from potassium-rich biomass, *J. Clean. Prod.*, 180, 437-449.
- Bulut, Y., Tez, Z., 2007, Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *J. Environ. Sci.*, 19(2), 160-166.
- Cheng, Q., Huang, Q., Khan, S., Liu, Y., Liao, Z., Li, G., Ok, Y. S., 2016, Adsorption of Cd(II) by peanut husks and peanut husk biochar from aqueous solutions, *Ecol. Eng.*, 87, 240-245.
- Choi, H. J., 2014, Effect of Pb and Cd removal by various calcined eggshells, *KSWST J. Water Treat.*, 22(6), 111-120.
- Choi, H. J., 2016, Behavior of Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solution by adsorption onto methyl-esterified sericite, *KSWT J. Water Treat.*, 24(4), 87-100.
- Choi, H. J., Yu, S. W., 2015, Heavy metal removal using modified zeolite, *KSWST J. Water Treat.*, 23(4), 15-22.
- Dada, A. O., Olalekan, A. P., Olatunya, A. M., Dada, O., 2012, Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn²⁺ unto phosphoric acid modified rice husk, *IOSR J. Appl. Chem.*, 3(1), 38-45.
- Doumer, M. E., Rigol, A., Vidal, M., Mangrich, A. S., 2016, Removal of Cd, Cu, Pb, and Zn from aqueous solutions by biochars, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 2684-2692.
- El-sayed, G. O., Dessouki, H. A., Ibrahim, S. S., 2011, Removal of Zn(II), Cd(II) and Mn(II) from aqueous solution by adsorption on maize stalks, *Malay. J. Anal. Sci.*, 15, 8-20.
- FAO statistical yearbook, 2016, FAO Korea.
- Fristak, V., Pipiska, M., Lesný, J., Soja, G., Wolfgang Friesl-Hanl, W., Packova, A., 2015, Utilization of biochar sorbents for Cd²⁺, Zn²⁺, and Cu²⁺ ions separation from aqueous solutions: comparative study, *Enviro. Monit. Assess.*, 187, 2-16.
- Garg, U., Kaur, M. P., Jawa, G. K., Sud, D., Garg, V. K., 2008, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by adsorption on agricultural waste biomass, *J. Hazard. Mater.*, 154, 1149-1157.
- Houben, D., Evrard, L., Sonnet, P., 2013, Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar, *Chemosphere*, 92, 1450-1457.
- Ibrahim, M. B., 2013, Thermodynamics and adsorption efficiencies of maize cob and sawdust for the remediation of toxic metals from wastewater, *J. Geosci. Environ. Protect.*, 1, 18-21.
- 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, *Bioresour. Technol.*, 110, 50-56.
- Jamil, N., Minwar, M. A., 2009, Biosorption of Hg(II) and Cd(II) from waste water by using *Zea Mays* Waste, *J.*

- Chem. Soc. Pak., 31, 3.
- Kolodynska, D., Wnetrzak, R., Leahy, J. J., Hayes, M. H. B., Kwapinski, W., Hubicki, Z., 2012, Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal, *Chem. Eng. J.*, 197, 295-305.
- Kumar, U., Bandyopadhyay, M., 2006, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresour. Technol.*, 97(1), 104-109.
- Lee, S. Y., Choi, H. J., 2018, Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution, *J. Environ. Manag.*, 209, 382-392.
- Li, B., Yang, L., Wang, C. W., Zhang, Q. P., Liu, Q. C., Li, Y. D., Xiao, R., 2017, Adsorption of Cd(II) from aqueous solutions by rape straw biochar derived from different modification processes, *Chemosphere*, 175, 332-340.
- Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., Halder, G., 2016, Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies, *J. Environ. Manag.*, 182, 581-594.
- Park, J. H., Ok, Y. S., Kim, S. H., Cho, J. S., Heo, J. S., Delaune, R. D., Seo, D. C., 2015, Competitive adsorption of heavy metals onto sesame straw biochar in aqueous solutions, *Chemosphere*, 142, 77-83.
- Peng, H., Gao, P., Chu, G., Pan, B., Peng, J., Xing, B., 2017, Enhanced adsorption of Cu(II) and Cd(II) by phosphoric acid-modified biochars, *Environ. Pollut.*, 229, 846-853.
- Shen, Q., Ding, H. G., Zhong, L., 2004, Characterization of the surface properties of persimmon leaves by FT-IR-Raman spectroscopy and wicking technique, *Colloid. Surf. B: Biointerfaces*, 37(3-4), 133-136.
- Statistics Korea 2016, Special crop production, Statistical yearbook 2016.
- Sun, J., Lian, F., Liu, Z., Zhu, L., Song, Z., 2014, Biochars derived from various crop straws: characterization and Cd(II) removal potential, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 106, 226-231.
- Wan, N. W. S., Hanafiah, M. A. K. M., 2008, Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review, *Bioresour. Technol.*, 99, 3935-3948.
- Zhou, Q., Liao, B., Lin, L., Qiu, W., Song, Z., 2018, Adsorption of Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by ferromanganese binary oxide - biochar composites, *Sci. Total Environ.*, 615, 115-122.