

견운모와 커피찌꺼기 복합 흡착제를 이용한 수용액의 Pb(II) 제거

최희정

가톨릭 관동대학교 보건환경학과
(2018년 6월 1일 접수, 2018년 6월 27일 심사, 2018년 7월 6일 채택)

Removal of Pb(II) from Aqueous Solution Using Hybrid Adsorbent of Sericite and Spent Coffee Grounds

Hee-Jeong Choi

Department of Health and Environment, Catholic Kwandong University, 24, Beomil-ro 579beon-gil, Gangneung-Si, Gangwon-do 25601, Republic of Korea

(Received June 1, 2018; Revised June 27, 2018; Accepted July 6, 2018)

초 록

본 연구에서는 수용액에서 Pb(II)를 흡착 제거하기 위하여 커피찌꺼기(spent coffee grounds; SCG)와 점토광물인 견운모(sericite)를 혼합하여 복합흡착제(SS)를 제조하였다. FT-IR 분석결과 SS의 주요 관능기는 O-H, C=O와 C-N 그룹이었다. SS의 비표면적, 기공직경 그리고 양이온 치환 용량은 SCG와 sericite보다 크고, 높았다. SS 흡착제 제조를 위한 최적의 조건은 소성온도 300 °C, SCG : sericite 비율 8 : 2, 입자의 크기는 0.3 mm이었다. SS 흡착제를 이용하여 Pb(II)를 제거하기 위한 실험에서는 Langmuir 흡착식이 Freundlich보다 적합하였으며, Langmuir 등온흡착식에 의한 Pb(II)의 최대 흡착용량은 44.42 mg/g이었다. 또한, 열역학 분석에 의하면 SS 흡착제를 이용한 Pb(II)의 흡착 공정은 물리적인 흡착이었으며, 자연적인 발열반응이었다. SS 흡착제의 흡착-탈착 실험에서는 88-92%를 회수할 수 있었으나, 탈착 횟수가 증가할수록 SS 흡착제의 활성사이트는 감소하였다. 위의 실험결과 SS 흡착제는 전처리 없이 저렴하고, 효율적으로 Pb(II)를 수용액에서 흡착 제거할 수 있다.

Abstract

In this study, hybrid adsorbents (SS) were prepared by mixing spent coffee grounds (SCG) and sericite, a kind of clay minerals, to adsorb Pb(II) from an aqueous solution. In FT-IR analyses, the main functional groups of SS adsorbents were O-H, C=O and C-N groups. The specific surface area, cation exchange capacity and the pore diameter of SS were larger than those of using SCG and sericite. Formation conditions of the SS adsorbent were the optimum pyrolysis temperature of 300 °C, SCG : sericite ratio of 8 : 2, and particle size of 0.3 mm. Langmuir adsorption isotherm was more suitable than Freundlich one, and the maximum adsorption capacity was reached 44.42 mg/g. As a result of the adsorption thermodynamic analysis, the adsorption of Pb(II) onto SS was the physical adsorption and exothermic process in nature. The regeneration of SS adsorbent using distilled water showed 88~92% recovery and the active site of SS adsorbent decreased with increasing the reuse cycle time. As a result, SS adsorbent showed that it can be used to remove Pb(II) easily, inexpensively and efficiently without any pre-treatment from aqueous solutions.

Keywords: adsorption, heavy metal removal, hybrid materials, spent coffee grounds, sericite

1. 서 론

인간의 산업활동은 인간에게 안락하고, 편안함과 풍요로움을 주었지만, 다른 한편으로는 산업활동으로 인하여 많은 유해물질과 중금속이 배출되고 있으며, 이는 인간과 생태계에 악영향을 미치고 있다. Pb(II)은 Cd, Cr 또는 As보다는 독성이 낮지만, 산업공정에서 광범위

하게 사용되고 있기 때문에 배출량이 가장 많은 중금속이다[1]. Pb(II)은 유기물들에 의하여 생분해 되지 않으며 유기체에 축적되는 독성물질이다[2]. 따라서 Pb(II)가 처리되지 않고 수환경에 노출될 경우 수환경의 물리적 또는 화학적 변화를 일으켜 수환경의 질을 변화시키며, 농도에 따라 살아있는 유기체에 치명적인 악영향을 미칠 수 있다[3]. 이에 따라 국제 암 연구소(IARC, International Agency for Research on Cancer)와 세계보건기구(WHO, World Health Organization)는 Pb(II)를 발암 물질로 분류하고 있으며, 배출농도를 0.01 mg/L 이하로 규제하고 있다[1,2].

폐수에서 중금속을 제거하는 가장 일반적인 방법으로는 이온 교환, 여과, 화학 침전, 전기 화학적 처리, 화학 침전 및 흡착이 있다[4]. 위

Author: Catholic Kwandong University,
Department of Health and Environment, 24, Beomil-ro 579beon-gil,
Gangneung-Si, Gangwon-do 25601, Republic of Korea
Tel: +82-33-649-7297 e-mail: hjchoi@cku.ac.kr

에서 언급한 여러 가지 방법 중에서 이온교환과 흡착법 등은 방법이 간단하고 제거 효율이 우수하기 때문에 중금속 제거에 많이 사용되고 있다. 특히, 활성탄은 흡착력과 효율성이 높기 때문에 가장 많이 사용되고 있는 흡착제 중 하나이다[5]. 또한 활성 알루미늄, 실리카겔 및 제올라이트와 같은 흡착제를 이용하여 중금속을 흡착 제거하는 연구들이 진행되고 있다[6]. 그러나 만족스러운 흡착결과에도 불구하고, 산업계는 상당히 높은 흡착제의 비용 때문에 이들 흡착제를 광범위하게 사용할 수 없었다. 이러한 이유로 연구자들은 효율적이고 환경 친화적이며, 저비용의 새로운 흡착재료를 찾기 위해 끊임없이 연구하고 있다. 최근에는 저렴한 제거효율이 높은 농업부산물이나 생물소재를 이용하여 중금속 등을 흡착 제거하는 연구가 많이 진행되고 있다[7]. 그러나 농업부산물을 이용한 흡착제는 확산제한이나 표면 활성점의 감소로 인하여 중금속의 제거율이 낮고, 폐수 분리 문제 및 2차 폐기물 발생과 같은 문제점을 가지고 있다[8]. 따라서 이러한 단점을 보완할 수 있고 효율적이며, 환경 친화적인 저렴한 흡착제의 개발을 위한 연구가 필요하다. 이러한 문제를 해결할 수 있는 대안은 저렴한 비용으로 고성능의 흡착제를 사용하는 것이다. 따라서 본 연구에서는 커피 찌꺼기(spent coffee grounds: SCG)와 점토광물을 이용하여 Pb(II)를 흡착 제거할 수 있는 새로운 흡착제의 대안을 제시하고자 한다.

커피는 세계에서 가장 사랑받는 음료이며, 개발도상국 국가들의 주요 농업 수출품 중의 하나이다. 커피 수요량이 증가함에 따라 지난 수십 년간 커피의 생산량은 두 배로 증가했고, 이러한 커피 산업의 확장에 따라 커피 폐기물의 양도 급증하였다[9]. SCG는 원두커피의 분말을 뜨거운 물 또는 증기로 처리하여 커피를 제조할 때 발생하는 찌꺼기로서, 미세한 크기의 입자와 고습도(80~85% 범위), 유기물 부하 및 산도를 지닌 잔유물이다[10]. 전 세계 커피 생산량의 거의 50%가 가공성 커피로 가공되기 때문에 SCG는 전 세계에서 연간 6백만 톤 이상 대량 생산된다[11]. 이러한 엄청난 양의 SCG는 거의 대부분 음식물 쓰레기로 버려지고 있다. 따라서 버려지는 폐기물의 재활용과 저렴한 환경친화적인 흡착제 개발을 위하여 SCG를 이용하여 다양한 연구들을 하고 있으며, 몇몇 연구자들은 개질하거나 개질되지 않은 자연적인 커피 폐기물이 유, 무기물을 흡착 제거할 수 있다고 보고하였다[9-11]. Oliveira 등[12]은 개질하지 않은 커피 껍질을 이용하여 Cu, Cd, Cr 및 Zn 흡착 실험하여, Cu (7.5 mg/g)의 최대 흡착량을 보고하였다. Gomez-Gonzalez 등[13]은 coffee grounds를 이용하여 Pb(II)를 흡착 제거한 결과 22.9 mg/g의 최대 흡착량을 얻었으며, Jeon[14]은 coffee grounds를 polyvinyl alcohol과 boric acid로 개질하여 bead를 만들어 산업폐수에서 Ag를 흡착하여 36.3 mg/g의 최대 흡착량을 보고하였다. 이러한 결과들은 커피 껍질 또는 커피 찌꺼기들이 중금속들을 흡착 제거할 수 있다는 가능성을 입증했다. 그러나 다른 재료와 합성하지 않고 커피 찌꺼기 단독으로 또는 개질하지 않고 중금속을 흡착할 경우 흡착량이 낮은 단점이 있다[13]. 더불어 SCG를 이용하거나 점토광물을 이용하여 중금속을 제거한 논문은 많으나 아직까지 건운모와 SCG를 혼합하여 수용액의 Pb(II)를 제거한 연구는 미미하다. 따라서 본 연구는 SCG와 점토광물의 일종인 sericite (건운모)를 혼합하여 복합비드를 만들어 수용액에서 Pb(II)를 흡착 제거하기 위해 조성하였다. 도양 속에 풍부하고 광범위하게 분포되어 있는 점토광물 중의 하나인 sericite는 가격이 저렴하며, 표면에 수산기들이 (hydroxyl groups) 많이 분포되어 있어 유, 무기물을 용이하게 흡착, 제거할 수 있다[1]. 또한, 표면에 음전하를 띠고 있는 sericite는 Pb(II)의 흡착력을 상승시키고, 점토광물의 특성인 결합력을 이용하여 복합 흡착제를 제조하는 바인더 역할을 할 수 있기 때문에 SCG와의 결합제로 사용

되었다. 본 실험은 SCG와 sericite를 혼합한 SCG+sericite (SS)를 복합 흡착제를 제조하기 위한 최적 조건과 최적화되어 제조한 SS를 이용하여 수용액에서 Pb(II) 제거 가능성을 실험하였다. 각각의 매개변수를 실험한 결과는 흡착동역학, 등온흡착식 그리고 열역학적인 분석을 하였고, SS의 제사용 여부와 경제성을 확인하기 위하여 흡착-탈착 실험을 하였다.

2. 재료 및 연구방법

2.1. 실험재료

점토광물로 사용한 sericite는 325 mesh (Ohken, Ltd, Japan)의 분말을 사용하였다. Sericite 분말은 수차례 증류수에 세척하여 오염물질을 제거하였고, 세척한 sericite는 수분을 제거하기 위해 오븐을 이용하여 24 h 동안 80 °C에서 건조하였다. 커피를 추출하고 남은 찌꺼기인 SCG는 G시의 여러 커피숍에서 수집하였다. SCG의 색과 이물질 제거하기 위하여 증류수를 이용하여 수차례 세척하였고, 오븐을 이용하여 80 °C에서 24 h 동안 건조하여 수분을 제거하였다. 건조한 SCG는 실험에 사용할 흡착제를 제조하기 위해 데시케이터에 보관하였다. SS 흡착제는 아래와 같이 제조하였다. 건조한 sericite와 SCG 10/0, 9/1, 8/2, 7/3, 6/4, 5/5, 4/6, 3/7, 2/8, 1/9 그리고 0/10의 중량 비율로 혼합한 후 소량의 증류수를 첨가하여 혼합물 paste를 만들었다. 혼합물 반죽을 압출하여 직경 0.1-1 mm의 과립을 만들었으며, 과립형 흡착제를 300-800 °C의 다양한 온도에서 3 h 동안 열처리하였다. 제조된 흡착제는 향후 실험에 사용하기 위하여 데시케이터에 보관하였다.

2.2. 실험 및 분석방법

실험은 batch-test의 형식으로 실행하였으며 Pb(II)가 함유된 1 L에 SS를 실험계획에 따라 넣고, pH는 2-8, Pb(II)의 초기농도는 20-250 mg/L, 접촉시간은 0-2 h 그리고 온도는 15-55 °C로 실험계획에 따라 조절한 후 shaking incubator에 120 rpm으로 교반하면서 정해진 시간에 샘플링을 하였다. 채취한 샘플은 0.45 µm (Whatman filter)를 이용하여 필터링한 후 AAS (atomic absorption spectrometry, Perkin Elmer, AAS 3300)를 이용하여 중금속의 양을 측정하였다. pH는 NaOH와 HCl을 이용하여 조정하였으며, 온도는 shaking incubator의 Thermostat를 이용하여 조절하였다. 모든 실험은 다섯 번 반복하여 평균치를 실험결과로 사용하였으며 하나의 매개변수를 실험하기 위하여 다른 매개변수는 고정하였다. Sericite, SCG 그리고 SS에 함유되어 있는 성분 분석은 X-ray fluorescence (XRF-1500, Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석하였으며, SCG, sericite 그리고 SS의 양은 전자저울 (XP26, Mettler Toledo, Switzerland)로 측정하였다. 흡착제의 FT-IR은 적외선 분광광도계 infrared spectroscopy (Perkin-Elmer FT-IR 1760X)를 이용하여 측정하였고, 흡착제의 입자의 크기와 제타 전위는 Zeta-Sizer Nano ZS (Malvern Panalytical), 흡착제의 비표면적 및 세공크기는 BET 비표면 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 측정하였다. SS에 흡착된 중금속의 흡착량과 제거율은 식 (1)과 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

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

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

Table 1. Functional Groups of SCG, Sericite and SS Adsorbent from FT-IR Analysis

Functional groups	Transmittance (%)		
	SCG	Sericite	SS adsorbent
bonded -OH (3,000-3,500 cm ⁻¹)	28.35	81.26	28.21
CH stretching (2,800-2,900 cm ⁻¹)	68.16	-	80.18
C=O carbonyl groups (1,680-1,740 cm ⁻¹)	68.19	-	60.15
Carboxyl groups and N-H bending (1,640-1,670 cm ⁻¹)	65.18	-	64.24
Carboxylic groups and N-H bending (1,500-1,600 cm ⁻¹)	66.06	-	56.23
C-O stretch (1,300-1,470 cm ⁻¹)	55.08	41.24	45.16
PO ₄ ³⁻ stretching (950-1,150 cm ⁻¹)	80.68	18.06	80.61
N-containing bioligands (480-650 cm ⁻¹)	54.93	73.01	52.62

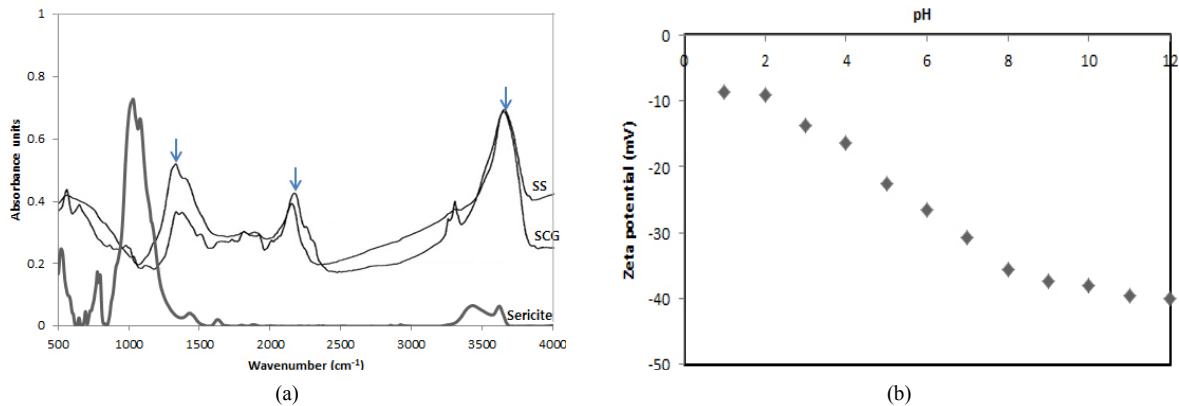


Figure 1 (a) FT-IR spectra of Sericite, SCG and SS. (b) Zeta-potential of SS adsorbent.

흡착제의 양이다.

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

여기서 R (%)은 제거율, C₀ (mg/L)는 초기농도, C_e (mg/L)는 수용액의 Pb(II)의 잔류농도이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합흡착제의 특징

3.1.1. Functional groups

SS는 SCG와 sericite가 혼합된 복합 흡착제이다. 점토광물의 일종인 sericite의 주요 성분은 산소(O), 실리콘(Si), 알루미늄(Al), 칼륨(K) 및 미량 원소이며, 지역에 따라 주요성분의 함량이 다르다. 표면에 음전하를 띠고 있는 sericite는 양전하를 띠고 있는 Pb(II)의 흡착에 매우 용이하며, 표면에 hydroxyl과 carboxyl groups을 많이 가지고 있는 SCG는 양이온성 금속이온에 대한 정전기적 상호 작용을 할 수 있기 때문에 양이온성 무기물질의 흡착에 매우 용이하다[9]. FT-IR 분석에 따른 SCG, sericite 그리고 SS의 기능성 그룹의 최대 투과율을 Table 1에 나타내었다. 투과율의 비율이 높을수록 작용기의 양이 적다. FT-IR 분석에 의하면 SCG와 SS는 bonded -OH groups, CH stretching, C=O carbonyl groups, Carboxylic groups, Carboxylic groups and N-H groups, C-O stretch, -PO₄³⁻ stretching 그리고 N-containing bioligands

가 주요 작용기였으나, sericite는 -PO₄³⁻ stretching와 C-O stretch가 주요 작용기였으며, bonded -OH와 N-containing bioligands의 함유량은 적었다(Figure 1(a)).

Table 1에 SCG, sericite 그리고 SS 흡착제의 functional groups의 변화를 비교해 놓았다. Sericite는 -PO₄³⁻ stretching > C-O stretch > N-containing bioligands > bonded -OH groups의 순서로 함유량이 많았다. SCG는 bonded -OH > N-containing bioligands > C-O stretch > carboxylic groups, carboxylic groups and N-H groups, CH stretching, C=O carbonyl groups의 순서로 함유량이 많았으며, -PO₄³⁻ stretching의 함유량은 적었다. SS는 SCG와 비교하여 CH stretching은 감소하였으나 bonded -OH는 변화가 거의 없었다. 또한 carboxyl groups and N-H bending, PO₄³⁻ stretching, N-containing bioligands는 약간 증가하였고, C=O carbonyl groups, carboxylic groups and N-H bending, C-O stretch는 크게 증가하였다. 여러 관능기 중에서 SCG와 SS 둘 다 bonded -OH의 함유량이 가장 많았다. 선행연구에 의하면 bonded -OH groups, C=O carbonyl groups, carboxylic groups은 중금속 흡착에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다[1,5,8,11]. FT-IR의 성분분석에 의하면 SS는 sericite 보다 SCG의 성분에 많은 영향을 받았다. 이는 SS 복합 흡착제의 비율이 8 : 2로 SCG가 전체 함량 중에서 80%로 주요 함량을 차지하고 있기 때문이다. 즉, sericite는 전체의 20%의 적은 함량을 차지하고 있으며 SS 흡착제 제조를 위한 바인더 역할에 지나지 않기 때문에 복합흡착제의 작용기에 미치는 영향이 낮았을 것으로 사료된다.

Table 2. Surface Element Analysis of Sericite, SCG and SS

Elements	BET specific surface area (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (m ³ /g)	CEC (meq/100 g)
Sericite	4.86	1.87	3.13	3.25
SCG	3.05	3.68	4.94	9.41
SS adsorbent	6.95	5.28	8.92	15.32

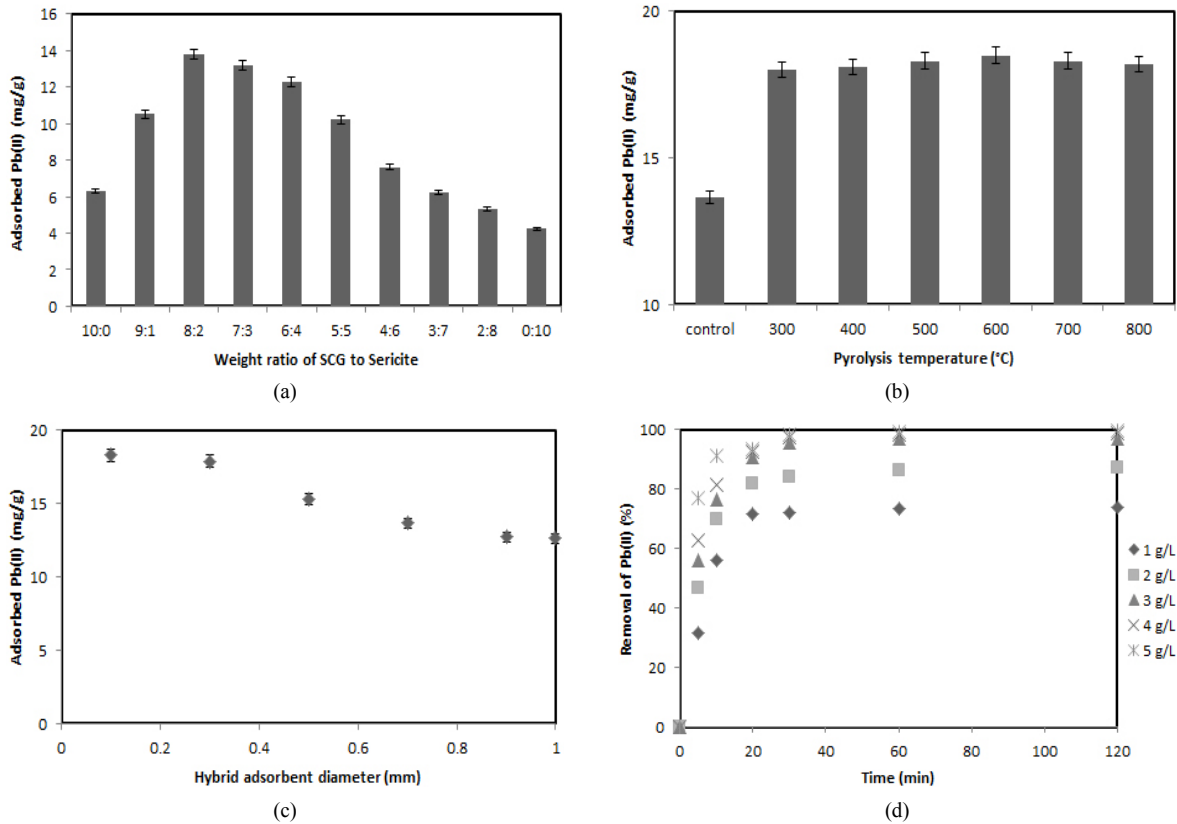


Figure 2. Adsorption of Pb(II) onto SS adsorbent at various (a) weight ratio of SCG to sericite (b) pyrolysis temperature (c) diameters, and (d) amount.

3.1.2. 제타전위

흡착제 입자 표면의 전기 전위를 나타내는 하나의 매개 변수는 제타 전위이며, 이는 전기장에서 입자의 속도를 측정하여 결정할 수 있다[15]. SS의 pH에 따른 제타전위를 측정하여 Figure 1(b)에 나타내었다. 측정된 제타전위는 SCG와 sericite를 8 : 2의 비율로 혼합하여 300 °C에서 소성한 것이다. SS의 제타전위는 pH가 상승할수록 음전하가 강해졌다. 이는 낮은 pH에서는 하이드로늄이온(H₃O⁺)의 상호작용으로 인하여 제타전위가 -10 이하였지만, pH가 증가할수록 수용액에 동일한 음전하를 띠고 있는 하이드록시 이온(-OH)이 많아지면서 SS의 음전하가 강해졌다. 이로 인하여 pH 12에서 가장 큰 음의 값을 나타내었다. 그러나 SS는 pH 1-12 전 범위에서 음전하 값을 나타내어 양전하의 금속이온을 흡착 제거할 수 있는 정전기적인 상호작용을 가지고 있으며, 특히, pH 7에서 -30.62 (mV), pH 12에서는 -39.92를 나타내어 중성의 pH에서도 양이온을 흡착할 수 있는 높은 정전기적인 힘을 가지고 있다.

3.1.3. 비표면적

Table 2에 sericite, SCG 그리고 SS의 비표면적, 기공직경 및 양이온 교환용량(CEC)을 나타내었다. 비 표면적은 SCG < sericite < SS 순서로 증가하였다. 반면 기공의 직경과 양이온교환용량은 sericite < SCG < SS 순서로 높았다. 이러한 결과는 비표면적과 기공 직경의 증가가 열분해에 의해 야기된다는 것을 나타낸다. 일반적으로 흡착제의 비표면적은 흡착 용량과 관련이 있지만 흡착물질을 선택적으로 흡착하기 위해서는 특정 기공 크기에서 사용할 수 있어야 한다[16]. 따라서 SS의 면적당 더 다양한 세공 직경은 더 많은 흡착을 야기할 수 있고, 이는 미세한 기공과 중형 세공의 혼합에서 야기 될 수 있다. 흡착제의 열분해 온도 및 공급 원료 유형에 의해 좌우되는 특성은 종종 오염물질 제거에 중요한 역할을 한다[17]. 예를 들어 높은 열분해 온도 (> 500 °C)에서 완전 탄화되어 생성되는 biochar는 표면적, 미세기공도, 소수성, C/N 비가 높아 낮은 온도에서 부분 탄화된 biochar보다 유기오염물질에 대한 친화성이 더 높다[9,17]. 반면, 낮은 열분해 온도 (< 500 °C)에서 부분 탄화되어 생성된 biochar는 유기 탄소 및 산소 함유 관능 그룹의 함량이 높고, 상대적으로 낮은 다공성 및 C/N 비를

포함하므로 무기 오염물 제거에 더 적합하다[15,17]. Biochar의 재료 유형과 관련하여, 목재 바이오 매스 및 작물 잔여물에서 유래된 biochar는 더 높은 열분해 온도에서 생성된 고흥 지방을 함유하고 있는 동물 폐기물 바이오 차의 표면적보다 높은 표면적을 갖는다[5,17]. 더불어 biochar는 열분해 조건으로 인한 pH, biochar residence time, biochar 적용 비율 및 오염물 유형과 같은 다른 요소도 biochar의 제거 효율에 영향을 미친다[7,17,18]. 따라서, biochar의 선택은 선택된 오염물을 효과적으로 제거하기 위한 중요한 요소가 될 수 있다.

3.2. SS 흡착제의 매개변수 실험

3.2.1. Sericite와 SCG 비율이 Pb(II) 제거에 미치는 영향

SCG와 sericite의 비율에 따른 Pb(II)의 흡착량을 비교하여 Figure 2(a)에 나타내었다. Sericite만을 이용하여 Pb(II)를 흡착할 경우 4.23 mg/g의 낮은 흡착량을 나타내었다. SCG와 sericite 비율의 중량비가 8 : 2로 증가할 때, 흡착 용량은 13.82 mg/g으로 증가하여 가장 많은 흡착량을 나타내었다. 그러나 SCG의 함유량이 낮고, 점토 함량이 높을수록 흡착 용량이 낮아졌다. 이는 SCG의 활성 사이트 또는 공극이 점토광물인 sericite로 덮여 있기 때문에 흡착력이 낮아졌을 것으로 사료된다. 또한, SCG와 sericite의 중량비가 10 : 0과 9 : 1에서는 sericite의 함량이 너무 적어 결합력이 약해 과립을 형성하기 어려웠고, 실험 후에도 필터링하여 제거하기가 쉽지 않았다. Sericite는 음전하를 띠는 점토광물로서 결합력과 흡착력을 가지고 있으며 흡착제의 흡착력을 보강시킬 수 있기 때문에 본 실험에서 sericite는 결합제로 사용되었다. 따라서, SCG와 sericite에 대한 중량비는 8 : 2가 최적이었다.

3.2.2. 소성온도에 따른 Pb(II) 제거율

소성온도가 Pb(II) 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위하여 SCG : sericite의 비율 8 : 2의 복합흡착제를 소성온도 300~800 °C로 조절하여 소성하였다. 실험에서 흡착평형은 30 min 이내에 도달하였으며, 그 결과를 Figure 2(b)에 나타내었다. 소성한 샘플은 18.0-18.5 mg Pb(II)/g을 흡착하여 소성하지 않고 건조한 샘플의 흡착제(13.65 mg Pb(II)/g)보다 1.36배(73.8-75.8%) 높은 흡착량을 나타내었다. 이는 유기물의 분해와 열분해 과정에서 기공크기와 표면적의 증가로 인한 것으로 사료된다. 실험결과 SS의 소성온도가 증가할수록 Pb(II)의 흡착량은 조금씩 증가하였다. 그러나 300~800 °C 범위의 온도에서 Pb(II) 흡착량은 크게 변화가 없었다. 열분해과정에서 리그닌, 셀룰로오스, 지방 및 전분은 열분해 되기 때문에 biochar에서 O/C 및 H/C 비율이 달라진다[17,20]. Biochar의 O/C와 H/C의 비율은 유기 오염 물질 제거에 매우 큰 영향을 미친다[7,12]. 예를 들어, 고온에서 제조된 biochar는 낮은 온도에서보다 H/C 및 O/C 비율이 낮아 방향성이 점진적으로 증가하고 온도가 증가함에 따라 극성이 감소한다. 즉, 열분해 온도(> 500 °C)가 높으면 더 큰 소수성과 방향성, 더 높은 표면적을 가져오기 때문에, 높은 온도에서 형성된 biochar는 유기 오염 물질 제거에 매우 적합하다[5,12]. Biochar의 표면은 양전하 또는 음전하를 띠게 되는데, 음전하 표면으로 구성된 biochar의 음으로 하전된 작용기는 양이온성 유기 오염물질을 끌어 당기기 때문에 양이온 교환 용량(CEC) 증가에 기여하며, 음이온 교환 용량(AEC)은 pH에 따라 달라지는 biochar의 O-함유 작용기(옥소 늑 헤테로 사이클)에 의해 나타난다[12,17]. 반면, 열분해 온도가 낮으면(< 500 °C) 부분 탄화가 촉진되어 작은 세공 크기의 bio-carboxyl (-C=O)가 생성되며, 낮은 표면적 및 높은 O-함유 작용기를 포함한다[12]. 이로 인해 O-함유 작용기와 상호 작용을 통해 증가된 이온 상호 작용으로 인해 무기 오염 물질의 제거에 매우

유리한 biochar을 만든다[5,12,17]. 그러나 흡착제의 열분해 온도에 영향을 많이 받는 유기오염물질 제거율과 달리 무기오염물질 제거율은 열분해 온도에 크게 영향을 받지 않고 300 °C 이상의 열분해 온도에서 높은 흡착률을 나타낸다[12,17]. 다른 한편으로 선행연구에 의하면 biochar의 수확량은 열분해 온도에 영향을 받는다[5]. 긴 체류시간과 산소가 없는 조건 그리고 300-550 °C의 온도에서의 저온 열분해는 높은 온도(600 °C 이상)의 열분해보다 30% 이상의 높은 biochar 수율을 나타낸다[19]. 위의 실험결과와 선행연구 및 biochar의 수율과 전형적인 열분해 온도를 고려하여 이 연구에서 300 °C가 SS의 적절한 열분해 온도로 선택되었다.

3.2.3. SS 흡착제의 입자크기에 따른 Pb(II) 제거

일반적으로 입자의 크기가 감소하면 흡착제의 비표면적은 증가한다[12,21]. 0.1-1 mm 범위의 SS 입자 크기가 Pb(II) 흡착에 미치는 영향을 Figure 2(c)에 나타내었다. 0.1 mm의 흡착제는 18.31 mg/g 그리고 0.3 mm의 흡착제는 18.13 mg/g의 흡착량을 나타내어 0.1 mm의 흡착제가 가장 많은 Pb(II) 흡착량을 나타내었으며, 흡착제의 입자가 커질수록 흡착량이 감소하였다. 이는 SS의 입자가 커질수록 흡착제의 비표면적이 감소하기 때문이다. 실험결과 0.1-0.3 mm 입자의 흡착량은 크게 차이가 없었고, 비표면적이 넓어서 흡착량은 높았다. 그러나 0.1 mm 흡착제는 너무 미세하고 점토광물이 함유되어 있어 서로서로 엉겨붙어 5 min 이상 흔들어도 흡착제의 분리가 어려웠다. 따라서 흡착량은 0.1 mm와 비교하여 낮지만 흡착제의 분리가 쉬운 직경 0.3 mm의 입자크기를 선택하였다.

3.2.4. SS 흡착제의 양에 따른 제거율

흡착제의 양이 Pb(II)의 흡착량에 미치는 영향은 흡착제의 경제성을 평가할 수 있는 중요한 매개변수이다. 흡착제의 흡착력이 뛰어나더라도 흡착제의 경제성이 낮으면 시장에서 선택받기가 어렵기 때문이다. Pb(II) 20 mg/L의 농도로 SS 흡착제의 양을 1-5 g/L로 조정하여 실험하였다. 실험결과 SS 흡착제의 양에 관계없이 반응시간 30 min 내에 흡착평형에 도달하였다(Figure 2(d)). 반응 30 min에 1 g/L의 흡착제의 양은 72.3%, 2 g/L는 84.2%의 Pb(II)제거율을 나타내었지만, 3 g/L 이상의 양에서는 95% 이상의 높은 Pb(II) 제거율을 나타내었다. 일반적으로 흡착제의 양이 증가할수록 흡착될 수 있는 표면적이 많아지기 때문에 흡착반응이 빠르게 일어나며, 흡착제의 활성 부위가 증가하여 금속 이온이 흡착 부위로 쉽게 침투하게 된다[12]. 본 실험에서도 선행연구와 비슷한 흡착과정이 진행되었다. 그러나 30 min의 반응시간 후에는 흡착량이 증가하여도 Pb(II) 흡착량은 95% 이상으로 큰 차이가 없어 본 연구에서는 3 g/L의 흡착제의 양을 선택하였다. 이러한 연구결과는 커피를 이용하여 금속이온을 흡착한 다른 실험결과와 비교할 수 있는데, Azoaou 등[19]은 개질하지 않은 coffee grounds를 Cd(II)을 흡착한 결과 9 g/L에서 15.65 mg/g의 최대 흡착량을 보고하였다. 본 실험결과 SS 흡착제는 저용량으로 많은 양의 Pb(II)이온을 흡착할 수 있었다. 이는 표면에 음전하를 띠고 있는 점토광물이 SCG와 혼합되면서 시너지 효과를 일으킨 것으로 사료된다. 위의 SS 흡착제의 Pb(II) 흡착에 관한 매개변수의 실험결과를 종합하여 흡착제의 SCG : sericite비율은 8 : 2, 흡착제의 소성온도는 300 °C, 흡착제의 직경은 0.3 mm 그리고 흡착제의 양은 3 g/L로 선택하였다.

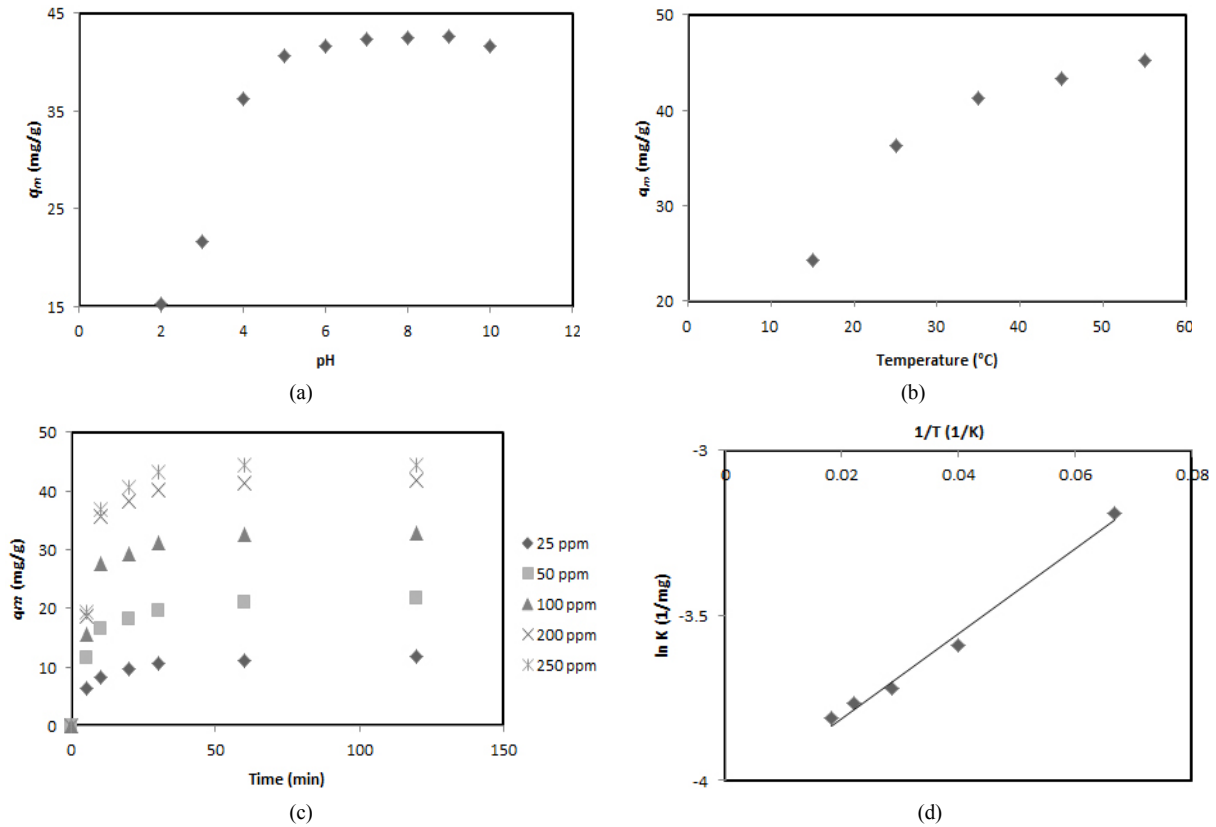


Figure 3. Effect of (a) pH, (b) temperature (c) initial concentration (C_0) on the q_m for Pb(II), and (d) A plot of $\ln K$ against $1/T$.

3.3. 흡착 매커니즘

3.3.1. pH에 따른 Pb(II) 제거율

pH에 따른 Pb(II)의 제거율을 Figure 3(a)에 나타내었다. Pb(II)에 대한 최대 흡착량(q_m)은 Figure 3(a)에서 보듯이 pH가 증가함에 따라 증가하였고 pH 5-9에서 최고치에 도달하였다. 이러한 흡착 경향은 활성탄에 의한 금속 이온의 흡착과 일치하고[6], 활성화된 슬러지를 이용하여 Pb(II)를 흡착한 것[17]과도 일치한다. 이는 낮은 pH에서 높은 농도의 하이드로늄이온(H_3O^+)이 Pb(II)이온과 서로 경쟁함으로 인하여 SS 흡착제 표면에 Pb(II)의 흡착이 억제된다. 그러나 pH가 2에서 5로 증가함에 따라 H_3O^+ 이온이 감소하여 SS 흡착제 표면이 더욱 더 음으로 하전되었고, 이에 따라 SS 흡착제와 Pb(II) 사이의 정전기적 상호작용이 증가했기 때문에 q_m 도 증가하였다. pH 2에서 얻어진 q_m 은 pH 5에서 얻어진 q_m 보다 2.7배 낮았다. 낮은 pH에서의 흡착 용량의 감소는 동일한 활성 흡착 부위에 대한 H^+ 와 양이온 금속 간의 경쟁에 의해 설명될 수 있다[15]. 또한 Figure 2에 나타난 제타 전위 연구의 결과는 pH가 2에서 5로 증가할 때 SS 흡착제의 표면이 음으로 강하게 대전되는 증거를 보여 주었다. 따라서 흡착제와 흡착물질의 정전기력은 흡착 매커니즘에 깊은 관련이 있음을 알 수 있다. 또 다른 한편으로는 pH가 상승함에 따른 금속이온의 침전도 같이 작용했을 것으로 사료된다. 높은 pH가 Pb(II)의 침전에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 7-12까지 흡착제를 투입하지 않고 단지 침전에 의해서만 제거되는 Pb(II)의 제거량을 실험하였다. 실험결과 pH 8까지는 0.23 mg/g을 나타내어 침전에 의한 제거율이 크지 않았으나, pH가 상승함에 따라 침전율도 증가하여 pH 9 이상에서는 0.82 mg/g 그리고 pH 12에서는 1.56 mg/g을 Pb(II) 제거율을 나타내었다. 그러나 산업폐수의 처리시

경제성과 후처리의 문제로 인하여 일반적으로 중성의 pH 범위에서 공정이 이루어지므로 높은 pH에 따른 침전의 영향은 본 논문에서 사용한 SS 흡착제의 흡착능을 평가하는데 영향을 미치지 않을 것으로 사료된다. 본 실험결과와 유사한 결과는 커피를 이용하여 Pb(II)를 흡착한 다른 연구에서도 찾아볼 수 있다. Alemayehu 등[11], Cerino-Córdova 등[10] 그리고 Wu 등[22]은 각각 coffee husk, spent coffee grains 그리고 coffee residues를 이용하여 pH 5 이상에서 높은 Pb(II) 흡착량을 보고하였다. 따라서 중금속을 함유하고 있는 전형적인 산업폐수의 pH가 5-8의 범위인 것을 감안한다면 SS 흡착제를 이용하여 Pb(II)를 실 폐수에 적용할 경우 pH의 조절없이 적용이 가능하다는 커다란 장점이 있다.

3.3.2. 온도에 따른 Pb(II) 제거율

흡착공정은 pH, 흡착물질의 초기 농도 및 온도 등에 영향을 받는다. Figure 3(b)에 도식된 그래프는 SS에 Pb(II)가 흡착될 때 온도에 영향을 받는다는 것을 보여준다. q_m 은 55 °C에서 15 °C보다 1.86배 많은 양이 흡착되어 온도가 증가함에 따라 q_m 은 증가하였음을 알 수 있다. 이는 높은 온도에서 SS의 활성사이트가 낮은 온도에서 보다 활성화되었다는 것을 의미한다[8]. 반면에 온도가 상승함에 따라 K 는 감소하였는데, K 의 감소는 높은 탈착 속도에 기인한다[19]. 이러한 흡착 매커니즘은 활성탄을 이용하여 금속이온을 흡착할 때 나타나는 일반적인 경향이다.

흡착 매커니즘을 나타내는 흡착열(ΔH)은 van't Hoff 방정식(식 (3))에 의해 계산하여 Table 4에 나타내었다.

Table 3. Parameters of Kinetic, Isotherm and Thermodynamic for Adsorption of Pb(II) onto SS Adsorbent

C ₀ (mg/L)	q ₀ (mg/g)	Pseudo-first-order		Pseudo-second-order		Intra-particle diffusion			
		k ₁ (1/min)	R ²	k ₂ (g/mg · min)	R ²	k _{id} (mg/g · h ^{0.5})	R ²		
25	11.68	0.0278	0.895	0.4785	1.000	0.046	0.885		
50	21.67	0.0242	0.872	0.3362	1.000	0.109	0.869		
100	32.89	0.0182	0.942	0.2695	0.998	0.246	0.795		
200	41.85	0.0147	0.847	0.1152	0.999	0.405	0.785		
250	44.42	0.0118	0.827	0.0423	0.997	0.681	0.797		
		Temperature (K)							
		288	298	308	318	328			
ΔG (kJ/mol)		-9.03	-8.89	-8.76	-8.63	-8.49			
ΔH (kJ/mol)		-12.89							
ΔS (J/mol · K)		-13.41							
Isotherm models	Langmuir			Freundlich			Tempkin		
	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L}$			$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e$			$q_e = B \ln A + B \ln C_e$		
Pb(II)	q _m (mg/g)	K _L (L/g)	R ²	K _F (L/g)	n	R ²	B (J/mol)	A (L/g)	R ²
	44.42	0.17	0.9986	5.659	2.681	0.9587	14.364	2.012	0.998

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. A plot of q_e versus lnC_e enables the determination of the constant A and B. The constant B is related to the heat of adsorption.

$$\ln K = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

여기서 R (8.31 J/mol · K)은 일반적인 기체 상수, T(K)는 절대 온도, ΔS (J/mol · K)는 엔트로피의 변화이다. 열역학 파라미터는 온도에 의존하는 평형 상수 K (q_e/C_e)를 사용하여 결정될 수 있다. 1/T에 대한 lnK의 plot은 Figure 3(c)에 도시된 바와 같이 기울기 ΔH (흡착열)를 갖는 직선을 산출한다. ΔH 값은 발열 반응을 나타내는 -12.89 kcal/mol인 것으로 밝혀져 SS 흡착제에 대한 Pb(II)의 흡착은 낮은 활성화 에너지를 기반으로 하는 물리적 흡착이었다. 일반적으로 흡착공정에서 ΔG 값이 0에서 -20 (kJ/mol) 사이이면 물리적 흡착, -80에서 -400 (kJ/mol) 사이이면 화학적 흡착을 나타낸다[3,4]. SS를 이용한 Pb(II) 흡착공정은 -8.46에서 -9.03 (kJ/mol)를 나타내어 화학적 흡착보다는 물리적 흡착공정이었음을 알 수 있다.

흡착과정의 열역학적인 해석을 통하여 SS에 의한 Pb(II)의 흡착과정인 흡열 또는 발열반응인지, 피흡착질은 선택적으로 흡착하는지 아니면 비선택적으로 흡착하는지 또는 흡착공정이 자발적인지 비자발적인지 등을 알 수 있다. 또한, 흡착 과정에서 온도 의존성에 대한 연구는 흡착 과정에 수반되는 엔탈피와 엔트로피 변화에 대한 중요한 정보를 제공한다. 온도가 증가함에 따라 ΔG 값이 증가하여 높은 온도에서 Pb(II)는 SS 흡착제에 흡착이 용이하였으며, 음의 값을 나타내어 SS 흡착제에 대한 Pb(II)의 흡착은 자발적인 반응이었다(Table 3). 또한 엔탈피의 변화(ΔH)와 엔트로피의 변화(ΔS)는 음의 값을 나타내어 복합흡착제에 의한 Pb(II)의 흡착은 발열반응(exothermic process)이었다.

$$\Delta G = -RT \ln K = \Delta H - T \Delta S \quad (4)$$

3.3.3. Pb(II)의 초기농도와 혼합시간에 따른 제거율

초기농도와 혼합시간에 따른 Pb(II)의 제거율을 알아보려고 Pb(II)의 농도를 0-250 mg/L 그리고 접촉시간을 120 min으로 조절하여 실험하였으며, 그 결과를 Figure 3(c)에 나타내었다. 반응시작 20 min까지 SS 흡착제에 대한 Pb(II)의 흡착은 빠른 속도로 진행이 되었으며, 그 이후 반응시작 30 min 후부터는 흡착속도가 일정하여 거의 흡착평형에 도달하였음을 알 수 있다. 이러한 흡착속도의 변화는 처음에는 흡착제 표면의 모든 부위가 비어 있고 용질의 농도가 상대적으로 높기 때문이다. 결과적으로, Pb(II) 흡착 정도는 반응 시간의 증가에 따라 감소하는데, 이는 SS 흡착제의 표면의 공극수의 감소에 영향을 받기 때문이다. 일반적으로 흡착공정이 흡착제의 표면 반응 과정을 포함할 때, 초기 흡착은 빠르게 진행되며, 그 다음 이용 가능한 흡착 자리가 점차적으로 감소함에 따라 더 느린 흡착이 진행된다.

Pb(II)의 초기농도 25 mg/L에서는 46.72%의 제거율을 나타내었지만, 250 mg/L에서는 17.77%의 Pb(II)제거율을 나타내었다. 즉, 초기 Pb(II)의 농도가 증가할수록 Pb(II)의 흡착량은 증가하였지만 제거율은 감소하였다(Figure 3(c)). 고농도에서의 제거율이 낮은 이유는 흡착제 표면의 사용 가능한 표면에 대한 Pb(II)의 초기 몰수의 증가에 기인한다. 따라서 SS 흡착제에 Pb(II)의 흡착은 초기 농도에 의존하게 된다. 이는 주어진 흡착제 투여량에 대하여, 이용 가능한 흡착 부위의 총 수가 고정되어 거의 동일한 양의 흡착물질을 흡착하므로 초기 흡착 물질 농도(흡착제의 포화)의 증가에 대응하는 흡착 물질의 제거가 감소되기 때문이다[5,12].

흡착 동역학 분석을 위하여 실험결과를 pseudo-first-order, pseudo-second-order 그리고 intra-particle diffusion 이용하여 분석하였다. 상관계수(R²)의 분석에 따라 SS에 의한 Pb(II)의 흡착과정은 pseudo-second-order에 가장 적합하였다. 이는 흡착 과정이 주로 오염 물질 농도 대신 흡착제 표면의 흡착 영역(site)에 의해 지배됨을 의미한다[23]. pseudo-second-order은 대부분의 유기 및 무기 오염 물질 분석에 대한

Table 4. Comparison of Adsorption Capacity of SS Adsorbent with Various Adsorbents

Adsorbent	q_m (mg/g)	pH	Reference
Banana peels	2.18	5	[24]
Palm fibers	2.29	-	[25]
Coconut shell activated carbon	21.88	5	[5]
Spent coffee ground	22.9	5	[20]
Rice husk	31.13	5	[26]
Exhausted coffee grounds	3.83	-	[27]
Coffee husks	7.2	4	[11]
Coffee residues	9.7	5	[22]
Spent coffee ground+Serците	44.42	5	This study

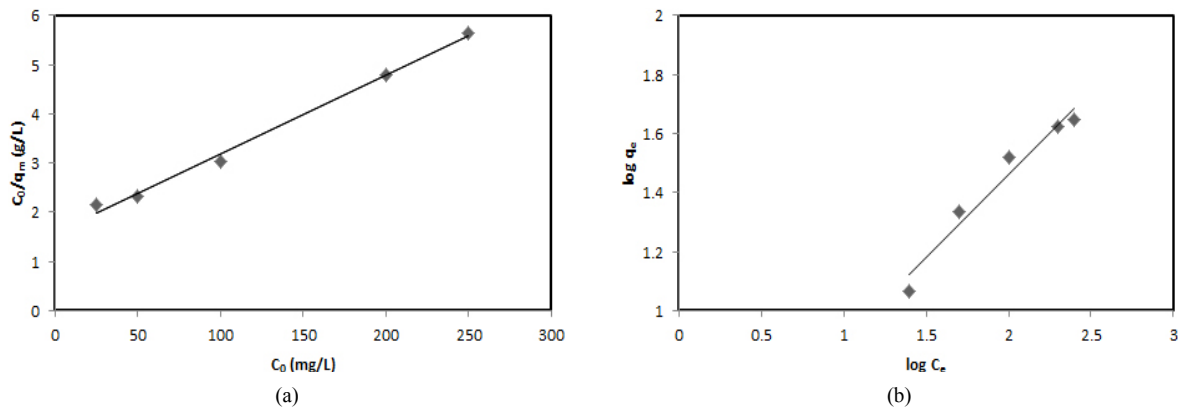


Figure 4. (a) The Langmuir adsorption isotherm, (b) Freundlich adsorption isotherm of SS adsorbent.

가장 적합한 흡착 동역학 모델이다[19]. 화학적 흡착은 탄소 표면에서 느리게 일어나는 속도 제한 단계인 반면 물리적 흡착은 신속하고 탄소의 내부 공극에서 일반적으로 발생한다[13,20]. 본 연구는 화학적 흡착보다는 물리적 흡착에 가까워 SS 흡착제에 대한 Pb(II)의 흡착은 매우 신속하게 일어났음을 알 수 있다. 또한, pseudo-first-order, pseudo-second-order의 k_1 과 k_2 는 농도가 증가할수록 감소하여 Pb(II)의 초기 농도가 증가할수록 흡착 속도는 감소하였음을 알 수 있다(Table 3). 그러나 k_{ad} 는 농도가 증가할수록 증가하여 SS 흡착제 표면의 흡착속도는 농도가 증가할수록 감소하였으나 입자 내부의 확산속도는 증가하였음을 알 수 있다.

3.4. 등온흡착식

SS 흡착제에 의한 Pb(II) 흡착을 설명하기 위하여, 실험 데이터를 Langmuir, Freundlich 및 Tempkin 3가지 모델의 흡착 등온선을 사용하여 분석하였다. 3가지 모델의 다양한 상수를 계산하여 Table 3에 나타내었다. Langmuir 및 Freundlich 흡착 등온선은 평형 상태에서 흡착제에 대한 흡착 물의 흡착량과 흡착물의 농도 사이의 관계를 정의하기 위해 사용되었다[19]. Freundlich 모델이 흡착제의 이질적인 표면에서 흡착 과정을 입증하는 반면 Langmuir 모델은 흡착된 분자 사이의 상호작용없이 단일층 흡착을 가정한다[2]. Freundlich 등온선은 유기 오염 물질 제거에 가장 적합하며, 유기오염물질 제거를 위한 열분해 온도의 영향을 더 잘 이해할 수 있다[24]. 그러나 Langmuir 모델은 중금속 제거 메커니즘에 흡착제의 pH, 용량 및 초기 이온 농도의 영향을 연구하기 위해 무기 오염 물질 제거에 가장 적합하다[8]. 상관계수

의 분석에 따라 SS에 의한 Pb(II)의 흡착은 Freundlich 보다 Langmuir에 더 적합하였으며, Langmuir 최대 흡착량은 44.42 mg/g을 나타내었다. Freundlich 등온흡착식의 직선식에 의한 기울기인 $1/n$ 은 흡착강도를 나타내는 척도이다. Figure 4(a)와 (b)에 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식의 직선식을 나타내었다. $1/n$ 가 1보다 작은 값은 흡착강도가 좋은 보통의 Langmuir 등온식을 나타내며, $1/n$ 가 1보다 크면 협동 흡착(cooperative adsorption)을 나타낸다[20]. $1/n$ 은 0.373을 나타내어 복합흡착제에 대한 Pb(II)의 흡착강도는 매우 좋았으며, 흡착제 표면의 균질한 성질을 뒷받침하고 있다. 또한 Tempkin 등온흡착식에서 0.998의 높은 상관계수를 나타내어 Langmuir 등온흡착식과 같이 SS 흡착제를 이용한 Pb(II)의 흡착과정에 잘 어울렸다. Temkin의 등온흡착식의 흡착열 관련 상수인 B의 값은 14.36 J/mol이 측정되었고, B의 값이 20 J/mol 이하를 나타내어 SS에 대한 Pb(II)의 흡착은 화학적 흡착보다는 물리적 흡착에 가까웠다. 이는 위의 온도에 다른 ΔG 의 분석결과와도 일치함을 나타낸다.

Table 4에 다양한 흡착제를 이용한 Pb(II) 최대 흡착량을 본 연구와 비교하여 나타내었다. SCG와 sercite를 혼합한 SS 흡착제는 SCG 단독으로 사용한 것보다 Pb(II)의 흡착량이 더 많았다. 커피 소재를 비롯하여 다양한 생물소재를 이용한 Pb(II)의 흡착은 Langmuir와 pseudo-second-order에 적합하였다. 버려지는 커피 폐기물과 저렴한 점토광물을 혼합하여 만든 SS는 폐수 중 Pb(II) 제거를 위한 환경친화적인 저비용 흡착제이며, 대체 흡착제로 충분히 사용할 수 있다고 사료된다.

Table 5. Adsorption and Desorption of Pb(II) Onto SS Adsorbent at Each Cycle of Regeneration

Cycle number	Adsorbed Pb(II) (mg/g)	Leached Pb(II) (mg/g)
1	21.8 (87.2%)	19.4 (86.9%)
2	20.1 (80.4%)	17.6 (85.6%)
3	19.2 (76.8%)	16.3 (84.9%)
4	15.3 (61.2%)	12.7 (83.0%)
5	12.1 (48.4%)	9.89 (81.7%)

Intact SS adsorbent was used in cycle number 1 whereas regenerated SS adsorbent was used in cycle number 2, 3, 4, and 5 consecutively. Values in bracket are the percentage of adsorption of desorption.

3.5. 흡착-탈착 실험

25 mg/L의 Pb(II)의 농도와 3 g/L의 SS 양을 이용하여 흡착과 탈착 실험을 하였다. 흡착제의 흡착과 탈착실험은 흡착제의 재사용과 연관이 있으며, 이는 흡착제의 경제성과 깊은 관련이 있다. Pb(II)가 함유된 SS 흡착제의 탈착은 먼저 증류수로 세척한 후 산성 용액(H₂SO₄)으로 세척하였다[28]. 금속 용액은 산 용액에서 검출되는 것이 아니라 증류수에서만 검출되기 때문에 증류수로 탈착을 추가 실험하여 조사하였다. Pb(II)는 재사용 횟수에 따라 87.2%에서 48.4%로 흡착률이 감소하였다. 즉, 재생 SS의 흡착 능력은 사용 횟수와 사용 시간이 증가함에 따라 감소했다. 이는 금속 이온과 활성점 사이의 강한 흡착으로 인해 발생할 수 있는데, 흡착제의 제조 기공은 Pb(II)가 탈착 과정을 방해하여 활성 부위의 수와 흡착 능력을 감소시키며, 사용 사이클 시간이 증가함에 따라 활성 부위에 있어야 하는 O-H, C=O 및 C-N의 관능기가 감소하기 때문이다[12,29]. 이와 반대로 탈착률의 경우, 침출된 Pb(II)의 비율은 재사용 횟수에 비해 큰 차이가 없이 상당히 일정했다(Table 5).

SCG를 이용한 biochar는 독창적인 재생 가능한 자원이며 토양, 물 및 가스 매체의 오염 물질을 수정하는 등 최근 몇 년간 겪어 온 여러 환경 문제를 해결할 중요한 잠재력이 있으며, 시너지 효과로 토양, 수질 및 대기의 질, 탄소 격리 및 온실 가스 배출 저감을 향상시킬 수 있다[12]. Biochar의 품질과 성능은 원료의 유형과 열분해 조건에 따라 크게 달라지기 때문에 향후 biochar 개발은 제거하고자 하는 유, 무기물질의 종류에 따라 맞춤형 적용 특성을 ‘조정’하는 데 중점을 둘 것으로 예상된다. 최근에는 다양한 biochar에 키토산 또는 점토광물을 혼합하거나, 화학물질로 개질하여 유, 무기물질의 제거율을 높이는 연구가 진행되고 있으며[12,29], 다양한 biochar을 응용 적용하여 다양한 산업폐수에 함유되어 있는 중금속의 흡착 제거에 관심이 증가하고 있다[17,18]. 왜냐하면 biochar는 하·폐수의 생물학적 처리를 위하여 독성물질을 제거하는 전처리 역할을 할 수 있기 때문이다. 그러나 다양한 활성화 방법과 다양한 오염 물질의 흡착 및 탈착 메커니즘을 확인하기 위해서는 더 많은 연구가 필요하다. 위의 실험 결과에 의하면, SCG와 sericite를 혼합하여 만든 SS 흡착제는 수용액으로부터 Pb(II)를 제거하기 위한 어떠한 전처리도 없이 저렴하고 효과적이며, 간단하게 적용 가능한 흡착제로서 사용될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

SS 흡착제를 이용하여 수용액에서 Pb(II) 이온을 제거하고자 한 본 연구의 결과는 아래와 같다. FT-IR 분석에서, SS 흡착제의 주요 작용기는 O-H, C=O 및 C-N 그룹이었다. 제타 전위 측정은 활성점과 금속 이온 사이의 정전기적인 상호 작용을 일으키는 SS 흡착제에 음전하가

존재함을 나타냈다. 비 표면적과 세공 직경 측정을 통해 SS의 비표면적과 기공의 직경은 SCG와 sericite보다 컸으며, 양이온 흡착 능력을 나타내는 CEC 또한 가장 SS가 컸다. 또한 SS 흡착제의 면적당 흡착 능력은 SCG와 sericite의 흡착 용량보다 높았다. SS 흡착제의 형성 조건은 300 °C의 열분해 온도, SCG : sericite의 비율은 8 : 2, 입경은 0.3 mm가 최적이었다. 흡착 등온선은 Langmuir 등온선에 더 적합하였으며, q_m은 pH와 온도가 증가함에 따라 증가하였다. Temkin의 흡착 열의 관련 상수 B와 ΔG의 값을 분석한 결과 SS에 Pb(II)의 흡착 방식은 물리적 흡착 및 발열 반응이었다. 증류수를 이용한 SS 흡착제의 재생은 88~92%의 회수율을 나타내었고, SS 흡착제의 활성 부위는 재사용 사이클 시간이 증가함에 따라 감소했다. 위의 실험 결과, SCG와 sericite를 혼합하여 만든 SS 흡착제는 수용액으로부터 어떠한 전처리 없이 저렴하고 효과적으로 쉽게 Pb(II)를 제거하기 위해 사용될 수 있음을 나타낸다.

감 사

본 과제는 한국연구재단의 여성과학자 후속연구지원사업(NRF-2016005271)으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

References

- H. J. Choi, Behavior of Pb(II) and Cd(II) Removal from aqueous solution by adsorption onto methyl-esterified sericite, *KSWST J. Water Treat.*, **24**(4), 87-100 (2016).
- S. W. Yu and H. J. Choi, Use of hybrid bead, tannin and chitosan, for treatment of Pb(II) from aqueous solution, *KSWST J. Water Treat.*, **26**(2), 53-64 (2018).
- H. J. Choi, S. W. Yu, and K. H. Kim, Efficient use of Mg-modified zeolite in the treatment of aqueous solution contaminated with heavy metal toxic ions, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **63**, 482-489 (2016).
- H. J. Choi and S. M. Lee, Heavy metal removal in the acid mine drainage using calcined eggshells and microalgae hybrid system, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**(17), 13404-13411 (2015).
- J. Goel, K. Kadirvelu, C. Rajagopal, Kumar, and V. Garg, Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: batch and column studies, *J. Hazard. Mater.*, **125**(1), 211-220 (2005).
- Z. Guo, J. Zhang, Y. Kang, and H. Liu, Rapid and efficient removal of Pb(II) from aqueous solutions using biomass-derived activated carbon with humic acid in-situ modification, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **145**, 442-448 (2017).

7. B. G. Alhogbi, Potential of coffee husk biomass waste for the adsorption of Pb(II) ion from aqueous solutions, *Sustain Chem. Pharm.*, **6**, 21-25 (2017).
8. S. Y. Lee and H. J. Choi, Persimmon leaf bio-waste for adsorptive removal of heavy metals from aqueous solution, *J. Environ. Manag.*, **209**, 382-392 (2018).
9. G. Z. Kyzas, Commercial coffee wastes as materials for adsorption of heavy metals from aqueous solutions, *Materials*, **5**, 1826-1840 (2012).
10. F. J. Cerino-Córdova, P. E. Díaz-Flores, R. B. García-Reyes, E. Soto-Regalado, R. Gómez-González, M. T. Garza-González, and E. Bustamante-Alcántara, Biosorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions by chemically modified spent coffee grains, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, **10**, 611-622 (2013).
11. H. G. Alemayehu, A. K. Burkute, and A. G. Ede, Adsorptive removal of Pb(II) and Cr(VI) from wastewater using acid untreated coffee husk, *Interlink Cont. J. Environ. Sci. Toxicol.*, **1**, 9-16 (2014).
12. F. R. Oliveira, A. K. Patel, D. P. Jaisi, S. Adhikari, H. Lu, and S. K. Khanal, Environmental application of biochar: Current status and perspectives, *Bioresour. Technol.*, **246**, 110-122 (2017).
13. R. Gomez-Gonzalez, F. J. Cerino-Córdova, A. M. Garcia-León, E. Soto-Regalado, N. E. Davila-Guzman, and J. J. Salazar-Rabago, Lead biosorption onto coffee grounds: Comparative analysis of several optimization techniques using equilibrium adsorption models and ANN, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **68**, 201-210 (2016).
14. C. Jeon, Adsorption and recovery of immobilized coffee ground beads for silver ions from industrial wastewater, *J. Ind. Eng. Chem.*, **53**, 261-267 (2017).
15. S. Berhe, D. Ayele, A. Tadesse, and A. Mulu, Adsorption efficiency of coffee husk for removal of lead(II) from industrial effluents: equilibrium and kinetic study, *Int. J. Sci. Res. Publ.*, **5**, 1-8 (2015).
16. H. J. Choi and K. H. Kim, Parametric study a dyeing wastewater treatment by modified sericite, *Environm. Technol.*, **37**(20), 2572-2579 (2016).
17. I. Anastopoulos, M. Karamesouti, A. C. Mitropoulos, and G. Z. Kyzas, A review for coffee adsorbents, *J. Mol. Liq.*, **229**, 555-565 (2017).
18. F. Fu and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manag.*, **92**(3), 407-418 (2011).
19. N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, and H. Mokaddem, Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.*, **184**(1-3), 126-134 (2010).
20. A. S. Franca, L. S. Oliveira, and M. E. Ferreira, Kinetics and equilibrium studies of methylene blue adsorption by spent coffee grounds, *Desalination*, **249**(1), 267-272 (2009).
21. H. J. Choi, Biosorption of heavy metals from acid mine drainage by modified sericite and microalgae hybrid system, *Water Air Soil Pollut.*, **226**(6), 1-8 (2015).
22. C. H. Wu, C. Y. Kuo, and S. S. Guan, Adsorption kinetics of lead and zinc ions by coffee residues, *Pol. J. Environ. Stud.*, **24**, 761-767 (2015).
23. M. Ghasemi, M. Naushad, N. Ghasemi, and Y. Khosravi-fard, Adsorption of Pb(II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: Adsorption isotherm and kinetic studies, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(4), 2193-2199 (2014).
24. J. Anwar, U. Shafique, W. Zaman, M. Salman, A. Dar, and A. Shafique, Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana, *Bioresour. Technol.*, **101**, 1752-1755 (2010).
25. A. A. Alghamdi, An investigation on the use of date palm fibers and coir pith as adsorbents for Pb(II) ions from its aqueous solution, *Desalination Water Treat.*, **57**(25), 12216-12226 (2015).
26. S. Gupta, D. Kumar, and J. P. Gaur, Kinetic and isotherm modeling of Pb(II) sorption onto some waste plant materials, *Chem. Eng. J.*, **148**, 226-233 (2009).
27. H. D. Utomo, Lead adsorption onto various solid surfaces, *Nat. Resour.*, **6**, 152 (2015).
28. R. Lafi, A. B. Fradj, A. Hafiane, and B. H. Hameed, Coffee waste as potential adsorbent for the removal of basic dyes from aqueous solution, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 2198-2206 (2014).
29. V. Boonamnuayvitaya, C. Chaiya, W. Tanthapanichakoon, and S. Jarudilokkul, Removal of heavy metals by adsorbent prepared from pyrolyzed coffee residues and clay, *Sep. Purif. Technol.*, **35**, 11-22 (2004).