

커피 찌꺼기로 제조한 활성탄의 흡착특성

강화영[†]

한영대학 호텔조리영양과

Adsorption Properties of Activated Carbons Prepared from Used Coffee Grounds

Hwa-Young Kang[†]

Department of Hotel Culinary Arts and Nutrition, Hanyeong College

ABSTRACT

It was studied to utilize used coffee ground as a starting material to produce for activated carbon. Chemically activated with K_2S was used for preparation of activated carbon from used coffee ground. The influence of process variables such as impregnation ratio, activation temperatures and time on the adsorption properties of activated carbons was studied to optimize these parameters. The physical properties including the BET surface area, proximate analysis and yield as well as the chemical properties, namely iodine number and methylene blue number, were measured. Activated carbon prepared from used coffee ground by impregnation ratio of 1.0 of K_2S at 600°C for 90 min in a rotary kiln reactor was obtained iodine number of 1,230.0 mg/g, methylene blue number of 260.0 ml/g, BET surface area of $870\text{ m}^2/\text{g}$, respectively.

Keywords : Activated carbon, Used coffee ground, Chemical activation, Adsorption properties

[†]Corresponding author E-mail: khy9792@hanmail.net

1. 서론

활성탄은 주로 오염된 공기, 가스 그리고 물의 정화를 위해 사용될 뿐만 아니라 용매 증기의 회수, 촉매, 촉매 보조제로도 이용된다. 흡착은 용매와 고형상의 화학적 특성과 흡착질의 화학적 특성에 의해 좌우 된다⁵⁾. 활성탄은 입자크기에 따라 분말활성탄과 입상활성탄으로 구분 할 수 있는데, 오염된 공기와 기체의 정화를 위해서는 기체에 대해 높은 친화력과 흡착력을 가진 분말활성탄이 많이 이용되고 있다. 그러나 분말활성탄은 용액과 접촉효율이 좋지 않고, 열적재생이 불가능하다는 단점이 있기 때문에 최근의 수처리에는 흡착용량과 흡착효율이 좋은 입상활성탄을 많이 이용하고 있다.

활성탄은 다양한 재료에 의해 제조될 수 있는 것으로 잘 알려져 있는데, 특히 가장 자주 사용되는 재료는 무연탄, 갈탄, 나무, 야자가 등이다. 또한 과일 씨와 다양한 열매 껍질과 같은 일부 농업부산물^{3,4,9,10,11)}이 활성탄 제조를 위한 원료 물질로 사용되고 있다. 이러한 원료를 이용한 활성탄 제조 방법은 가스활성화법과 약품활성화법으로 나눌 수 있다. 가스활성화법은 탄화된 원료를 고온에서 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 산화성가스와 접촉 반응시켜 미세한 다공질의 흡착탄을 만드는 방법으로 주로 탄화는 700℃ 이하에서, 그리고 활성화는 800~1,000℃ 범위의 온도에서 실시된다¹²⁾. 반면 약품활성화법은 원료에 활성화 약품을 균등히 함유시켜 불활성 가스 분위기 속에서 가열해 약품의 탈수 및 산화반응에 의해 미세한 다공질의 흡착탄을 만드는 방법으로 이들 활성화 약품은 견고한 모체의 형성을 유도하는 교차결합의 형성을 촉진하여 높은 온도까지 가열할 때 일어나는 휘발분의 상실과 부피 수축의 경향을 줄여주는

것으로 알려졌다⁸⁾. 활성탄 제조에 사용되는 약품으로는 염화아연, 인산, 황화칼륨 그리고 수산화칼륨 등이 주로 사용되고 있다.

한편 국내 커피산업 동향을 보면 90년대 중반까지만 해도 인스턴트 커피가 국내 커피 소비량의 약 90%를 상회하였는데, 최근에는 고급 추출커피의 확산으로 2009년 기준 국내 커피 소비량의 약 30% 정도를 고급 추출커피가 점유하고 있으며, 이에 따른 연간 생두 소비량도 약 10만 톤으로 추정되고 있다. 그리고 이러한 고급 추출커피의 소비는 지속적으로 증가추세에 있으며 2012년에는 고급 추출커피의 시장 점유율이 약 50%까지 확대될 전망이다, 이에 따른 생두 소비량도 지속적으로 증가할 것이다. 이러한 생두를 이용한 커피를 추출하는 과정에서 커피 찌꺼기가 발생하게 되는데, 발생하는 커피 찌꺼기의 양은 생두의 약 70~80% 정도로 추정할 수 있다. 따라서 고급 추출커피 산업의 확산에 따라 생두 소비량이 지속적으로 증가함에 따라 커피 추출 후 발생하는 커피찌꺼기의 양도 지속적으로 증가할 것이다. 그러나 이러한 커피 찌꺼기는 현재 일부 가정에서 냉장고나 신발장의 탈취제로 활용되고 있을 뿐 체계적이고 효율적으로 재활용되지 못하고 있는 실정이다.

따라서 본 논문은 커피 추출 후 발생하는 커피찌꺼기를 유용한 흡착제로 재활용하기 위하여 황화칼륨을 이용한 화학적 활성화법을 이용하여 활성탄을 제조하였다. 그리고 제조한 활성탄의 흡착특성에 대한 활성화제 함침비율, 활성화 온도 그리고 활성화 시간의 영향을 체계적으로 관찰하였으며, 커피찌꺼기로 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가, 비표면적 그리고 수율의 측정을 통해 적정 활성화 조건을 도출하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

활성탄 제조를 위해 본 연구에 사용된 재료는 커피를 추출한 후 발생한 찌꺼기를 채취하여 자연 상태에서 충분히 건조한 후, 실험실 건조기에서 105℃로 24시간 건조하여 사용하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 커피찌꺼기의 공업분석 결과를 보여주고 있는 것으로, 커피 찌꺼기의 휘발분은 활성탄 제조시 가스화가 원활하게 이루어질 정도로 충분히 높은 함량을 보여주고 있으며, 고정탄소 함유량도 15.7%로 상당히 높아 활성탄 재료로 적합한 것으로 나타났다.

Table 1. Proximate analysis of used coffee ground

Raw material	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	Ash
Used coffee ground	1.3	80.6	15.7	2.4

2.2. 활성화 장치

활성탄 제조를 위해 본 연구에 사용된 실험 장치는 크게 불활성가스 유입장치, 반응로, 발생가스 응축장치 등의 3개 부분으로 구성되었으며, Fig. 1에서 보여주고 있다. 반응로의 재질은 인코넬을 사용하였고, 길이는 160 cm, 내경은 7 cm로 하였으며, 반응기의 중앙 및 좌·우측에 K-type 열전대를 이용하여 온도를 조정하였다. 반응로의 온도 상승은 1,200℃까지 가능하며, 온도 조절장치는 실험 수행조건에 따라 온도 상승속도 및 지속시간을 인위적으로 설정할 수 있다.

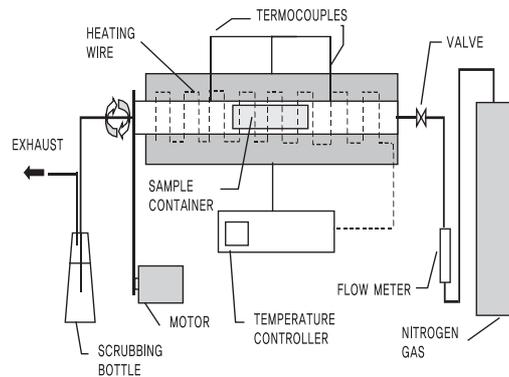


Fig 1. Schematic diagram of activation kiln.

2.3. 활성탄 제조

황화칼륨(K₂S)을 물과 혼합하여 100 ml 용액을 만들어 커피찌꺼기와 섞은 후 50℃에서 1시간 동안 혼합 한 다음 80℃에서 24시간 동안 건조하였다. 약품이 함침된 건조 시료를 Rotary kiln 반응로에 넣고 공기를 차단한 후 100 ml/min의 비율로 질소가스를 주입하면서 10℃/min 속도로 승온하여 목적하는 활성화 온도에 도달하면 활성화 시간을 변수로 하여 열분해하였다. 활성탄 제조를 위한 약품 함침비 및 활성화 온도와 시간 변화는 다음과 같다.

- 약품 함침비 : K₂S(wt %)/커피찌꺼기(wt %) = 0.5/1.0, 1.0/1.0, 1.5/1.0, 2.0/1.0
- 활성화 온도 : 400, 500, 600, 700, 800℃
- 활성화 시간 : 30, 60, 90, 120, 150분

활성화 반응 후 질소가스를 연속적으로 주입하면서 반응로를 상온까지 냉각한 후, 뜨거운 물과 찬물로 연속하여 수회 세척하여 활성화 약품과 다른 무기물 이온을 제거하였다. 세척 후 활성화된 시료는 110℃ 건조기에서 24시간 건조하여 활성탄 제조를 완료한 다음 분석용

시료로 사용하기 위해 시료보관함에 보관하였다.

2.4. 분석방법

시료의 공업분석은 ASTM D3173, 3174, 3175 방법에 의해 결정하였다⁶⁾. 요오드가 (흡착능) 및 메틸렌블루가 (탈색능)는 K_sM 1802시험법²⁾에 의해 결정하였다. 요오드가 및 메틸렌블루가는 커피찌꺼기로부터 제조한 활성탄 g당 흡착된 요오드의 mg 및 메틸렌블루의 ml로 정의한다. 커피찌꺼기로 제조한 활성탄의 비표면적은 ASAP 2010 Sorptometer (Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA)를 이용하여 77K에서 측정된 질소 흡착-탈착 가스를 Brunauer-Emmet -Teller(BET)식에 적용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착능에 대한 약품첨가비 및 온도의 영향

수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속은 500°C 이상의 활성화 온도에서 탄소질 원료를 강력히 침식하고, 일산화탄소 및 이산화탄소를 방출해서 복잡하게 발달된 다공질 구조의 탄화물을 생성하는데, 일반적으로 알칼리 금속을 함유하는 탄화물은 상당히 가연성이고 각종 공업재료에 대해 침식작용도 심해지므로 완화된 황화칼륨, 치오시안칼륨 등이 많이 쓰인다¹⁾.

약품활성화법에서 가장 중요하게 고려해야 할 사항은 탄소질 원료를 기준으로 하여 침적시킨 약품의 질량비와 활성화 온도로, 이들 조건에 따라 제조된 활성탄의 세공구조 및 흡착특성이 영향을 받는 것으로 잘 알려져 있다.

Fig. 2는 커피찌꺼기에 K_2S 를 0.5(wt %)~2.0(wt %)배 혼합한 후, 활성화 온도(400~800°C)를 다양하게 변화시켜 로터리킬른 반응로에서 60분 동안 활성화 한 다음, 제조한 활성화물을 수세하여 요오드가를 측정한 결과를 보여주고 있다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 제조한 활성탄의 요오드가는 K_2S 와 커피찌꺼기를 1.0(wt %)/1.0(wt %)로 혼합한 후, 활성화 온도 600°C에서 활성화하여 제조한 활성탄에서 높게 나타났으며, 이러한 조건에서 제조한 활성탄의

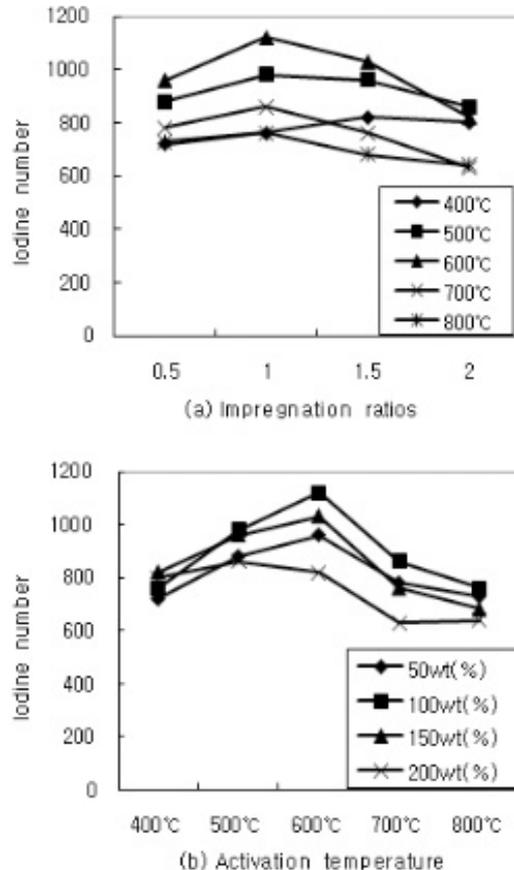


Fig. 2. Effect of impregnation ratio(a) of K_2S and activation temperature (b) on development of iodine number of activated carbon prepared from used coffee ground(activation time : 1 hr).

요오드가는 1,120 mg/g으로 나타났다. 커피찌꺼기 재료 대비 K_2S 첨가비를 1.0(wt %) 이상으로 초과하여 함침시켜 제조한 활성탄의 요오드가 감소는 지나친 약품첨가로 인한 과활성화로 인해 세공구조가 파괴 또는 확장되었기 때문으로 판단된다. 또한 활성화 온도 600°C에서 최대 요오드가를 나타낸 후 700°C와 800°C에서 요오드가는 감소하였는데 이는 700°C 이상에서는 지나친 고온으로 과활성화로 인한 차르의 세공구조가 수축되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 3은 커피찌꺼기로 제조한 활성탄의 메틸렌블루가에 대한 K_2S 함침비와 활성화 온도의 영향을 보여주는 것으로, 메틸렌블루가는 커피찌꺼기에 대한 K_2S 함침비를 1.0(wt %)으로 한 후 600°C로 활성화하여 제조한 활성탄에서 240 ml/g으로 가장 높게 나타났다. 커피찌꺼기로 제조한 활성탄의 메틸렌블루가의 경우도 요오드가와 마찬가지로 활성화 온도 600°C이상, 그리고 K_2S 첨가비 1.0(wt %)배 이상에서는 온도 및 약품함침비 증가에 따라 감소하기 시작하였다. 지금까지 실험 결과 커피찌꺼기를 K_2S 로 약품활성화하여 활성탄을 제조할 경우 활성화 온도 600°C와 약품함침비 1.0(wt %) 배가 가장 적정함을 알 수 있었으며, 이러한 조건에서 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가는 각각 1,120 mg/g과 240 ml/g으로 상당히 높은 흡착능을 가진 활성탄을 제조할 수 있었다.

3.2. 흡착능에 대한 활성화시간의 영향

커피찌꺼기로 제조한 활성탄의 흡착특성에 대한 K_2S 함침비와 활성화 온도의 영향에 대한 Fig. 2와 3의 연구에서, 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가는 커피찌꺼기에 대한

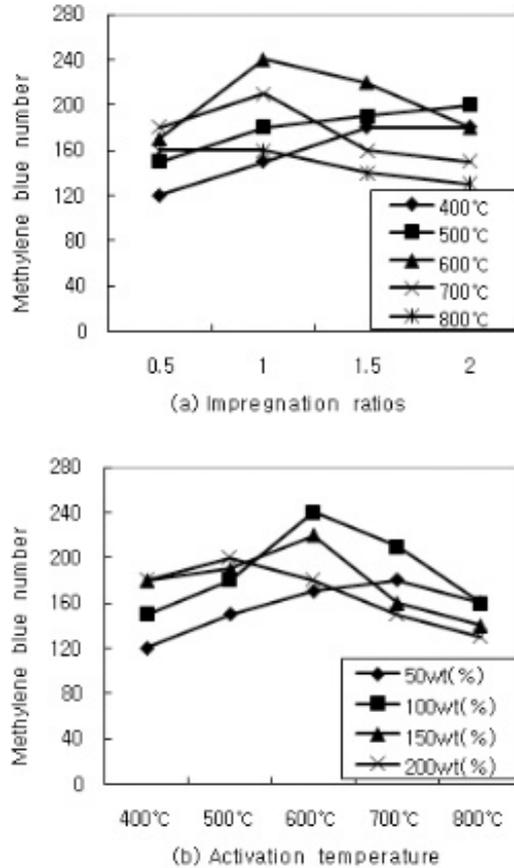


Fig. 3. Effect of impregnation ratio(a) of K_2S and activation temperature (b) on development of methylene blue number of activated carbon prepared from used coffee ground(activation time : 1 hr).

K_2S 함침비를 1.0(wt %)으로 한 후, 600°C에서 활성화하여 제조한 활성탄에서 높은 흡착능 값을 보여주었다. 따라서 본 연구에서는 커피찌꺼기에 K_2S 를 1.0(wt %)배 함침한 후 활성화 온도 600°C에서 요오드가 및 메틸렌블루가 그리고 수율에 대한 반응시간의 영향을 연구하였으며, 그 결과를 Fig. 4에서 보여주고 있다.

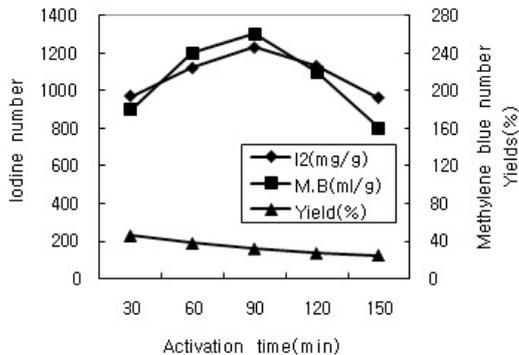


Fig. 4. Effect of activation time on development of iodine and methylene blue number and yield for activated carbon prepared from used coffee ground at 600°C (K_2S /used coffee ground = 1.0 : 1.0).

일반적으로 특정 온도에서 요오드 흡착능 값은 시간의 증가에 따라 최대값에 도달하며, 더욱더 반응을 진행시키면 세공이 합체 또는 확장되어 요오드가 감소하는 반면 메틸렌블루가는 증가하는 것으로 알려졌다. 그러나 본 연구에서 커피찌꺼기를 K_2S 로 약품활성화하여 제조한 활성탄의 경우 반응시간 90 분에서 요오드가 및 메틸렌블루가가 각각 1,230 mg/g과 260 ml/g으로 가장 높게 나타났으며, 이때 수율은 32.0%로 나타났다. 이러한 결과는 커피찌꺼기를 K_2S 로 약품활성화하여 활성탄을 제조할 경우 반응시간 90 분에서 미세공이 확대되어 중세공이 되고, 더 많은 미세공이 개방되어 요오드가 및 메틸렌블루가가 높게 나타난 것으로 판단된다. 그러나 반응 시간이 90 분을 초과할 경우부터는 시간이 연장됨에 따라 요오드가 및 메틸렌블루가가 모두 감소하기 시작하였는데, 이러한 결과는 체류시간이 너무 길어 시료의 과활성화가 발생하여 macro pore가 형성되었을 뿐만 아니라, 찌꺼기(char)의 수축과 압축으로 인해 세공구조가

케이킹화(caking) 되어 다공성이 감소하였기 때문으로 판단된다⁷⁾.

3.3. 커피찌꺼기 활성탄의 비표면적

커피찌꺼기를 K_2S 로 약품활성화하여 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가의 관점에서 볼 때 활성화 온도 600°C에서 90 분간 활성화하여 제조한 활성탄에서 가장 높은 흡착능을 보여주고 있음을 Fig. 2~4를 통해 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 활성화 온도 600°C에서 약품 함침비와 반응시간의 변화에 따른 비표면적과 수율의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 각각 Fig. 5와 Fig. 6에서 보여주고 있다.

Fig. 5에서 커피찌꺼기에 대한 K_2S 함침비가 0.5(wt %)에서 1.0(wt %)으로 증가함에 따라 제조한 활성탄의 비표면적도 증가하여 약품 함침비 1.0(wt %)에서 비표면적 값은 820 m^2/g 으로 가장 높게 나타났으며, K_2S 함침비가 1.0(wt %) 이상으로 증가할 경우 제조한 활성탄의 비표면적 값은 상당히 감소하였다. K_2S 함침비 1.0(wt %) 이상에서 제조한 활성탄의 비표면적 값의 감소는 높은 약품 함침비로 인해 일부 미세공이 합체 또는 확장되어 중세공 및 거대세공으로 전환되었을 뿐만 아니라 일부 미세공이 파괴되었기 때문으로 판단된다. 또한 약품 함침비 증가에 따라 제조한 활성탄의 수율은 감소하였는데, 이러한 결과는 약품 함침비가 증가함에 따라 찌꺼기의 가스화가 촉진되었기 때문이다.

Fig. 6은 커피찌꺼기에 대한 K_2S 함침비 1.0(wt %)과 활성화온도 600°C의 조건에서 반응시간 변화에 따른 비표면적과 수율의 변화를 보여주고 있다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 활성화 시간의 연장에 따라 수율은 지속적으로 감소하는

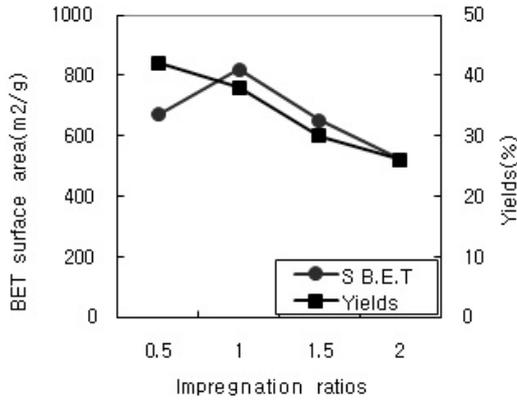


Fig. 5. Effect of impregnation ratio of K₂S on development of B.E.T surface area and yields of activated carbon prepared from used coffee ground at 600°C (activation time : 90 min).

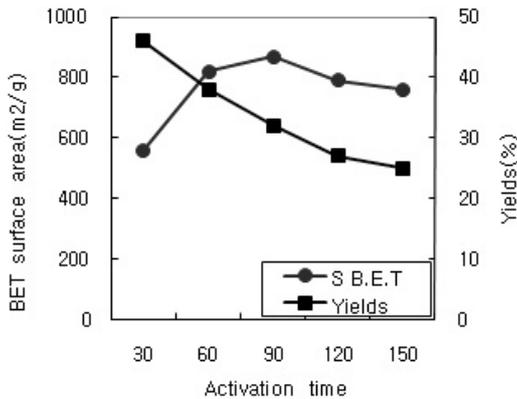


Fig. 6. Effect of activation time on development of B.E.T surface area and yields of activated carbon prepared from used coffee ground at 600°C for impregnation ratio of 1.0 of K₂S.

반면, 비표면적은 반응시간이 연장됨에 따라 증가하여 반응시간 90 분에서 870 m²/g으로 최대 값에 도달한 후 반응시간을 좀 더 연장할 경우 감소하고 있음을 보여주고 있다. 반응시간

90 분 이상에서 비표면적 값의 감소는 앞서서도 언급했듯이 차르의 수축과 압축으로 인해 세공 구조가 케이킹화(caking) 되었기 때문으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 커피찌꺼기를 재활용하고 기존의 활성탄을 대신할 수 있는 흡착제를 개발하기 위해 커피찌꺼기를 황화칼륨(K₂S)으로 약품활성화하여 활성탄을 제조하였으며, 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 커피찌꺼기를 이용하여 제조한 활성탄의 흡착능은 활성화 온도와 약품 함침비에 의해 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났으며, 반응시간의 연장도 활성화를 증가시켰다. 그러나 지나친 활성화약품의 첨가 및 활성화 온도의 증가 그리고 반응시간의 연장은 활성탄 재료의 과활성화를 일으켜 다공성을 감소시킴으로서 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가와 비표면적을 감소시키는 결과를 초래하였다.
- 2) 커피찌꺼기를 K₂S로 약품활성화하여 활성탄을 제조할 경우 커피찌꺼기에 대한 K₂S 함침비 1.0(wt %), 활성화 온도 600°C 그리고 반응시간 90분의 반응조건이 활성탄 제조를 위한 최적 조건임을 확인하였다. 그리고 이러한 조건에서 제조한 커피찌꺼기 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가 그리고 BET 표면적 값은 각각 1,230 mg/g, 260 ml/g 그리고 870 m²/g으로 상당히 높은 흡착능을 보여주었다. 따라서 커피찌꺼기를 적절한 조건에서 활성화하여 활성탄을 제조할 경우 유용한 흡착제로 재활용할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. 강화영 (2000), 유기성폐슬러지로 제조한 활성탄의 흡착특성. 박사학위논문. 전북대학교.
2. 한국공업규격(Korean Standard Methods, KSM) 1802. 1994.
3. Abdel-Nasser A. El-Hendawy, S.E. Samra, B.S. Girgis(2001). Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 180. pp.209~221.
4. Abdel-Nasser, A. and El-Hendawy (2005). Surface and adsorptive properties of carbons prepared from biomass. *Applied Surface Science*. 252. pp.287~295.
5. Akash, B. A. and Williams, O'Brien(1996). The production of activated carbon from a bituminous coal. *International J. of Energy Research*. 20(10). pp.913~922.
6. ASTM(American Standard Test Method) D 3173, D3174, D3175. 1989.
7. Guo, J. and Chong Lua A(1998). Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 46. pp.113~125.
8. Illn-Gmez, M. J. Garca-Garca, C. Salinas-Martnez de Lecea, C. and Linares-Solano, A(1996). Activated carbon from spanish coal, chemical activation. *Energy Fuels*. 10. 1108pp.
9. Kadirvelu, K. Thamaraiselve, K. and Namasivayam, C(2001). Removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*. 76. pp.63~65.
10. Olivares-Marin, M. Fernandez-Gonzalez, C. Macias-Garcaa, A. Gamez-Serrano, V(2007). Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy & Fuels*. 21(5). p.2942~2949.
11. Serkan Timur, I. Cem Kantarli, Erdinc Ikizoglu, and Jale Yanik(2006). Preparation of activated carbons from Oreganum stalks by chemical activation. *Energy & Fuels*. 20(6). pp.2636~2641.
12. 植田雄三, 鈴木基之, 藤元(1992). “活性炭基礎와 應用” 講談社. Ch. 2.