

커피찌꺼기를 利用한 廢水 中の Pb, Cr, Cd의 除去에 關한 研究

임성훈 · 정문식 · 박석환*

서울대학교 보건대학원 환경보건학과, *서원대학교 환경과학과

A Study on Removal of Pb, Cr, Cd in Wastewater Using Exhausted Coffee

Sung Hoon Rim, Moonshik Zong, Suak Hwan Park*

School of Public Health Seoul National University

*Department of Environmental Science, Seowon University

ABSTRACT

The removal of heavy metals from synthetic wastewater containing Pb, Cr, Cd using previously washed and dried exhausted coffee was studied varying concentration, pH and temperature. All the heavy metals were removed in 30 minutes and the removal efficiency was maximum 80~90% with different pH and temperature conditions. The differences in removal efficiency between exhausted coffee and activated carbon under the same conditions were not seen. The removal efficiency was slightly increased with increasing pH in Cd and increasing temperature in Cr, respectively. The batch adsorption kinetics and adsorption equilibrium were examined and described by a first order reversible reaction and Freundlich isotherm, respectively. And the removal of Pb was found to have the best removal efficiency.

Keywords : Wastewater, heavy metal, coffee, Pb, Cr, Cd.

I. 서 론

중금속은 소량으로 인체에 치명적인 해를 입힐 수 있고 환경 내에 잔류하여 농축된다는 사실이 알려지면서 커다란 문제로 부각되기 시작하였다. 이러한 중금속은 주로 각종 공장의 폐수로부터 환경에 유입되는데 산업화의 진행과 더불어 폐수배출량도 해마다 증가하고 있는 실정이다.¹⁾

이에 우리 나라에서도 폐수배출기준을 마련하여 수은, 납, 구리, 니켈, 크롬 등 대부분의 중금속이 환경중으로 유입되는 것을 규제하고 있으며 따라서 이러한 규제대상물질을 배출하는 기업에서는 폐수 처리시설에 많은 비용을 투자하게 되었고, 이에 따라 기업에서는 이러한 폐수처리시설 설비에 따른 경제적인 부담을 갖게 되어 보다 경제적이고 효율적인 처리방법이 요구되게 되었다.^{2,3)}

커피는 1970년대 이후 널리 대중화되어 해마다 약 15%의 성장을 보여 왔으며⁴⁾ 이에 따라 커피원

두의 수입량은 1988년에 34,875 M/T에서 1992년에 56,262 M/T으로 해마다 증가하였고 커피원두 수입에 드는 비용도 점차로 증가하여 1993년 한해에 커피원두 수입에 사용된 금액은 총 82,728,000 불이나 되었다.⁵⁾ 커피찌꺼기는 가정이나 원두커피 전문점에서의 일반적인 원두커피의 추출과정이나 냉동건조커피, 분무건조커피, 과립커피와 같은 인스턴트커피의 제조과정에서 발생하게 되는데 이렇게 발생되어 버려지는 커피찌꺼기는 쓰레기 량의 증가라는 차원에서 뿐만 아니라 커피 전량을 수입에 의존해야하는 우리의 실정에서는 경제적으로도 커다란 손실이 아닐 수 없다.

국내외에서는 이미 녹차잎, 볶짚, 코코넛, 땅콩껍질, 기타 폐기처분되는 농산 쓰레기를 퇴비 생산이나 폐수처리 등에 응용하는 연구가 진행되어 상당한 효과를 거둔 것으로 보고된 바 있는데^{6,9)} 따라서 본 연구에서는 커피찌꺼기를 폐수 중의 중금속처리에 응용하는 방법을 연구하고자 한다.

우선 커피찌꺼기를 이용한 Pb, Cr, Cd 세가지 중금속의 제거효율을 흡착에 영향을 주는 인자들을 중심으로 살펴본다 흡착기전을 구명하고 여기서 얻은 처리효율을 기준에 사용되는 흡착제중의 하나인 활성탄과 비교해보도록 하겠다.

앞으로의 연구를 통해 커피찌꺼기를 폐수중의 중금속처리에 응용할 수 있는 처리기구가 개발된다면 해마다 대규모로 발생하는 커피찌꺼기의 양과 커피 원두 수입에 드는 막대한 비용 등을 고려할 때 이를 통해 쓰레기 재활용과 환경오염방지의 효과를 얻을 수 있을 것이다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

(1) 커피찌꺼기

시판 중인 모회사의 분쇄 원두커피에서 커피액을 추출하고 남은 찌꺼기를 증류수로 3회 정도 씻어 내고 하루정도 증류수에 담가두어 커피찌꺼기에 남아있는 커피 성분과 불순물을 제거시키고 110°C 오븐에서 하루정도 향량이 되도록 건조시킨 후에 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

여기서 사용된 커피찌꺼기의 성분 조성은 Table

Table 1. Chemical composition of dried coffee residue

Component	Range, g/kg dry matter
Crude proteins(N×6.25)	102~130
Ether extract	225~283
Crude fiber	466~510
Ash	7~8
Nitrogen free extract	143~168
Calcium	0.05~0.065
Phosphorus	0.50~0.70
Magnesium	0.15~0.25
Sodium	0.40~0.60
Potassium	0.35~0.45
Zinc	9~12(mg/kg)
Copper	25~29(mg/kg)
Manganese	29~36(mg/kg)

Table 2. Characteristics of activated carbon

전밀도 g/cm ³	겉보기밀도 g/cm ³	충전밀도 g/cm ³	공간율	세공용적 m ³ /g	비표면적 Å	평균세공직경	열전도도 Cal/m·hr·°C	비열 cal/g·°C
2.1	0.8	0.48	0.39	0.75	1100	21	0.15	0.23

1¹⁰과 같다.

추출하기 전의 원두커피는 카페인, 커피오일, 기타 단백질, 당분이 주요성분이지만 추출 후에는 섬유 성분이 50% 이상을 차지하게 되는데 중금속은 이 섬유구조 표면에 흡착되어 제거되는 것으로 생각된다.

(2) 활성탄

시판중인 J회사의 입상활성탄을 사용하였다. 여기에서 사용된 활성탄의 기본 성분은 Table 2와 같다.

(3) 인공폐수

순정화학사의 Pb, Cr, Cd 1000 ppm 원액을 혼합한 후 각 중금속의 농도가 0.5, 1, 5, 10 ppm이 되도록 희석하여 사용하였다.

2. 실험방법

(1) 농도별, 시간별 중금속 제거율

Pb, Cr, Cd 혼합액의 농도를 각 중금속의 농도가 10, 5, 1, 0.5 ppm이 되도록 희석한 후에 이 용액 40 ml를 100 ml 폴리에틸렌 병에 담고 커피찌꺼기 0.3 g을 넣고 실온에서 일정 속도로 항온교반기(D7-SK 1740S, 동양기계)에서 2시간동안 반응시키면서 10분마다 AA(Spectra AA-30, Varian)를 이용하여 각 Pb, Cr, Cd 농도를 측정하였고 흡착이 모두 끝난 후에 pH meter(Expandable ion analyzer EA940, Orion Research)를 이용하여 상등액의 pH를 측정하였다.

(2) pH별 중금속 제거율

먼저 5 ppm으로 희석시킨 Pb, Cr, Cd 혼합액을 1 N NaOH와 HCl을 이용하여 pH를 각각 0.7, 1.5, 3, 6, 9가 되도록 조절하고 이 용액 40 ml를 100 ml 폴리에틸렌 병에 담고 커피찌꺼기 0.3 g을 넣은 후 실온에서 일정 속도로 항온교반기에서 2시간 동안 반응시킨 후에 Pb, Cr, Cd 농도와 pH를 측정하였다.

(3) 온도별 중금속 제거율

5 ppm으로 희석시킨 Pb, Cr, Cd 혼합액 40 ml를 100 ml 폴리에틸렌 병에 담고 커피찌꺼기 0.3 g을 넣은 후에 온도를 10, 20, 30, 40°C와 같이 변화시키면서 일정 속도로 항온교반기에서 2시간 동안 반응시킨 후에 Pb, Cr, Cd 농도와 pH를 측정하였다.

(4) 활성탄 비교실험

Pb, Cr, Cd 혼합액의 농도가 각각 10, 5, 1, 0.5 ppm이 되도록 희석한 후에 이 용액 40 ml를 100 ml 폴리에틸렌 병에 담고 입상활성탄 0.3 g을 넣고 실온에서 일정 속도로 항온교반기에서 2시간 동안 반응시키면서 10분마다 각 Pb, Cr, Cd 농도를 측정하였고 흡착이 모두 끝난 후에 상등액의 pH를 측정하였다.

흡착에 관여한다고 알려진 요인으로는 여러가지가 있는데 두가지 이상의 물질이 동시에 흡착이 되는 경우에는 용해도가 낮을수록 흡착이 잘되는 것으로 알려져 있다. 이밖에도 이온가가 높을수록 그리고 등가일 때는 분자의 크기가 작은 쪽이, 수화된 이온반경이 작을수록 흡착이 잘된다는 것이 일반적인

III. 실험결과 및 고찰

1. 농도별 제거율

커피찌꺼기와 활성탄을 사용하였을 때의 Pb, Cr, Cd의 농도에 따른 제거율은 Table 3과 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다.

커피찌꺼기와 활성탄 간의 제거율은 ANOVA test 결과 유의수준 $\alpha=0.01$ 에서 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났으며 커피찌꺼기를 이용한 Pb, Cr, Cd 제거율은 Pb은 저농도에서 Cr은 고농도에서 활성탄보다 두배 정도 높게 나타났다.

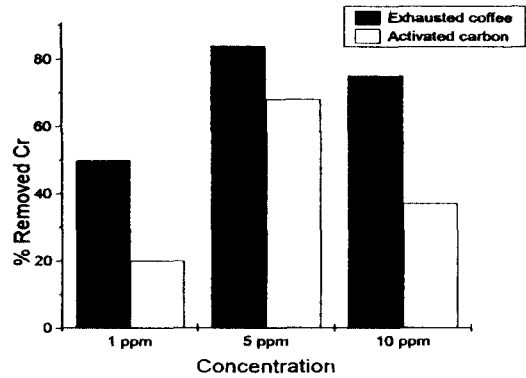


Fig. 2. Removal rate of Cr by concentration using exhausted coffee and activated carbon (25°C).

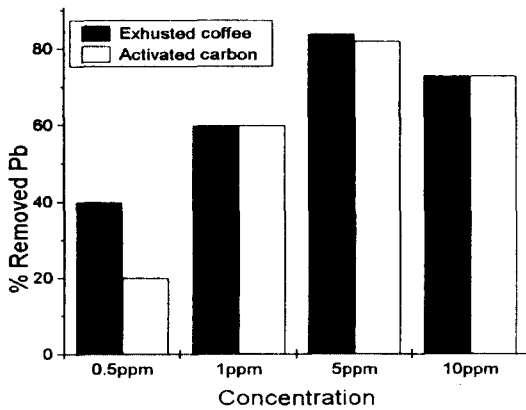


Fig. 1. Removal rate of Pb by concentration using exhausted coffee and activated carbon (25°C).

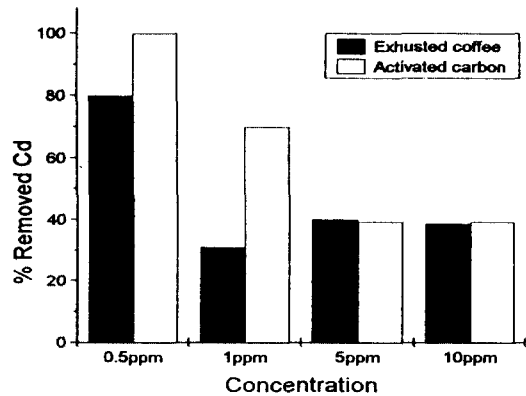


Fig. 3. Removal rate of Cd by concentration using exhausted coffee and activated carbon (25°C).

Table 3. Removal rate of Pb, Cr, Cd by concentration using exhausted coffee and activated carbon (% , 25°C)

pH	Pb		Cr		Cd	
	Exhausted coffee	Activated carbon	Exhausted coffee	Activated carbon	Exhausted coffee	Activated carbon
0.5 ppm	40	20	0	0	80	100
1 ppm	60	60	50	20	31	70
5 ppm	84	82	84	68	40	39.3
10 ppm	73	73	75	37	38.7	39.3

사실이지만¹¹⁾ 실제적으로는 흡착제와 흡착물질간의 특이성이나 pH, 온도, 농도 등의 여러가지 요인이 동시에 작용하기 때문에 몇가지 요인만을 들어 흡착기전을 설명하는 것은 쉽지 않다.

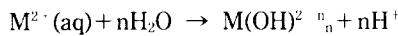
2. 시간별 제거율

시간에 따른 Pb, Cr, Cd의 제거율은 Fig. 4에서와 같이 30분 이내에 대부분이 제거되었다. 여러가지 물질이 혼합된 혼합용액의 흡착에서는 전반적인 흡착량은 떨어지지만 흡착시간은 감소하는 것으로 알려져 있다.

3. pH별 제거율

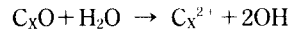
pH에 따른 Pb, Cr, Cd의 제거율은 Table 4와 같으며 이를 Fig. 5에 나타내었다.

중금속은 용액에서 수화된 뒤 pH_{zpc} (Zero Point of Charge) 이하의 산성 상태에서 M^{2+} 형태를 취하게 되어 흡착제 표면의 양전하와의 전기적 반발력을 일으키고 용액중의 H^+ 이온이 중금속과 경쟁적으로 흡착제에 작용하기 때문에 흡착율이 떨어지는 것으로 알려져 있다.^{12,13)} Pb와 Cd의 경우에는 pH 3~5 사이에서 흡착율이 증가하는 것을 볼 수 있는데 따라서 커피찌꺼기는 이 사이의 범위에서 pH_{zpc} 를 갖는 것으로 보인다. 한편 일반적으로 사용되는 침전법의 원리에서 볼 수 있듯이 염기성 상태에서는 용액중의 OH^- 이온이 다음과 같이 양전하를 띤 중금속과 결합하여 침전하기 때문에 중금속의 침전에 의한 제거가 일어나게 되기도 한다.

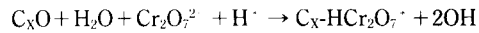


활성탄이 pH 5~7 사이에서 흡착의 특이성을

보이는 것과 달리,^{14,15)} 커피찌꺼기는 3~9까지의 pH에서 모두 흡착이 일어났으며 Cr의 경우에는 pH가 낮을수록 높은 흡착율을 보였다. 흡착제는 수중에서 주로



와 같이 반응하여 C_X^{2+} , $C_XO_2^+$ 의 형태를 띠게 되고 Cr은 산성상태에서 $Cr_2O_7^{2-} + H^+$, $CrO_4^{2-} + H^+$, $Cr_2O_7^{2-} + H^+$ 등의 형태로 존재하다가



등의 반응을 통해 흡착제 표면에 흡착되는데 반응을 오른쪽으로 진행시키기 위해서는 H^+ 를 많이 공급하여 OH^- 를 제거해야 하므로 Cr의 흡착에서는 pH가 낮을 때 흡착이 더 잘 일어나게 되는 것으로 보인다.

4. 온도별 제거율

온도에 따른 Pb, Cr, Cd의 제거율은 Table 5와

Table 4. Removal rate of Pb, Cr, Cd by pH using exhausted coffee (%)

pH	Pb	Cr	Cd
0.7	4	52	2
1.5	80	84	40
3	100	42	62
6	86	32	90
9	68	20	84

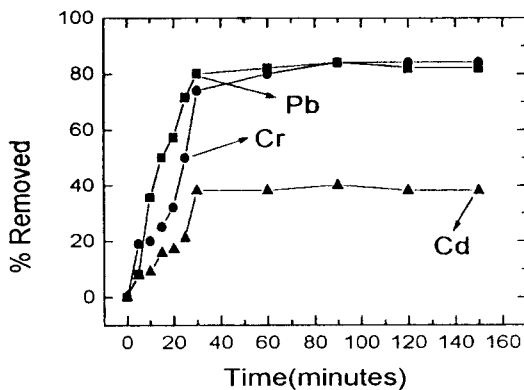


Fig. 4. Sorption kinetics of Pb, Cr, Cd on exhausted coffee (5 ppm, 25°C, pH 5).

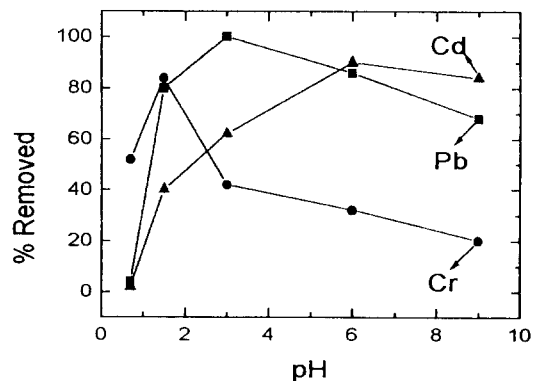


Fig. 5. Removal rate of Pb, Cr, Cd by pH using exhausted coffee (5 ppm, 25°C).

Table 5. Removal rate of Pb, Cr, Cd by temperature using exhausted coffee (%)

	Pb	Cr	Cd
10°C	82	58	40
20°C	84	70	42
30°C	87	84	42
40°C	84	90	43

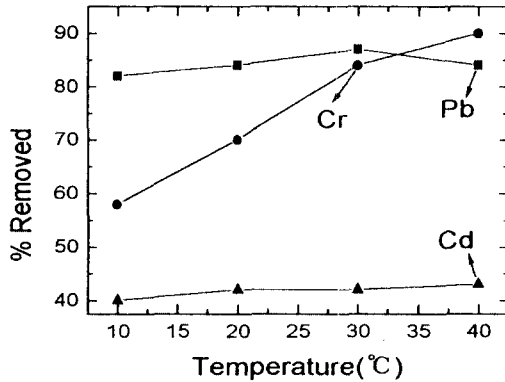


Fig. 6. Removal rate of Pb, Cr, Cd by temperature using exhausted coffee (5 ppm, pH 6).

같으며 이를 Fig. 6에 나타내었다.

일반적으로 물리적 흡착의 경우에는 낮은 온도에서 흡착이 잘 일어나지만 온도의 변화가 크지 않으면 그 차이는 적은 것으로 알려져 있다. 커피찌꺼기에 의한 Pb, Cr, Cd의 흡착도 온도에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나 Cr의 경우에는 온도가 증가함에 따라 흡착율이 약간씩 증가하였는데 이는 Cr의 흡착과정이 흡열반응으로 온도가 올라가면서 활성화에너지가 증가하기 때문인 것으로 생각된다.

5. 등온흡착식

Freundlich의 등온흡착식은 다음과 같이 나타내지며 이를 Pb, Cr, Cd의 흡착에 적용하였을 때의 결과를 Table 6, Fig. 7, 8, 9에 각각 나타내었다.

$$\log Q_E = \log k + \frac{1}{n} \log C_E$$

Q_E : Amount of heavy metal absorbed per unit weight of adsorbent(mg/g)

k : Measure of adsorption capacity

$\frac{1}{n}$: Adsorption intensity

Table 6. Parameters for Freundlich isotherm equation

	Pb	Cr	Cd
k	1.653	0.944	1.081
1/n	0.370	0.428	0.070
r	0.930	0.933	0.979

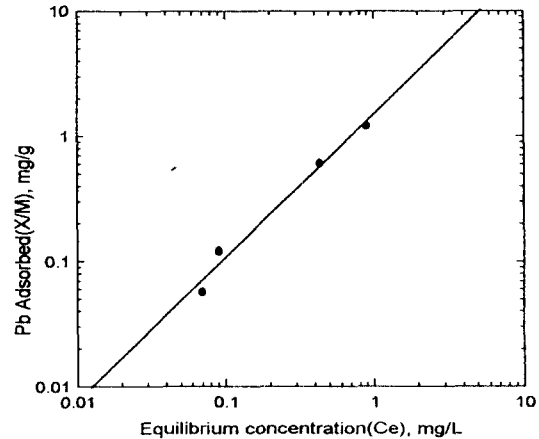


Fig. 7. Linearized Freundlich isotherm for Pb on exhausted coffee (25°C).

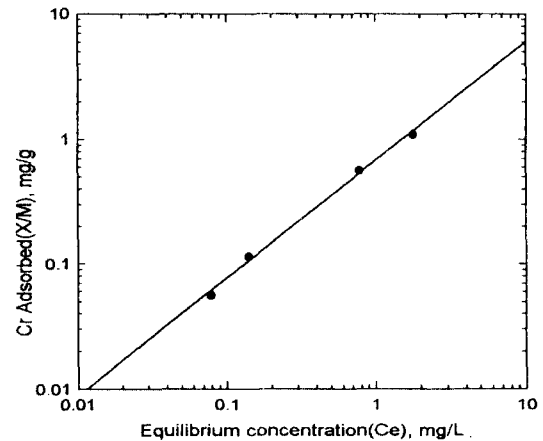


Fig. 8. Linearized Freundlich isotherm for Cr on exhausted coffee (25°C).

C_E : Equilibrium concentration remaining in solution(mg/l)

일반적으로 Freundlich 식에서 등온흡착선의 기울기를 나타내주는 1/n이 2보다 크면 흡착제의 양을

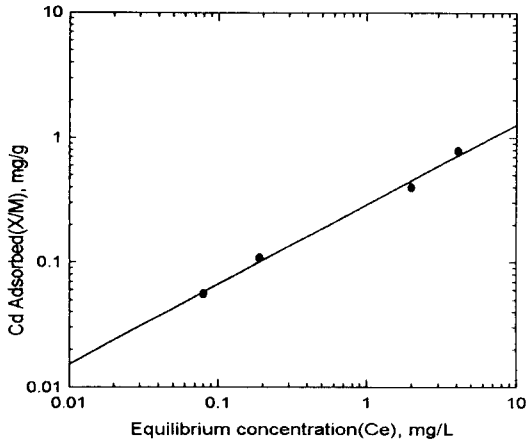
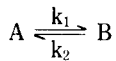


Fig. 9. Linearized Freundlich isotherm for Cd on exhausted coffee (25°C).

증가시켜도 피흡착제의 농도가 별로 줄어들지 않아 흡착효율이 더이상 증가하지 않기 때문에 1/n이 0.1~0.5 범위일 때 k값이 클수록 수처리에 효과적이라고 알려져 있다.^{15,17)} 위의 결과를 보면 Pb과 Cr의 1/n의 값은 이 범위에 들며 단위 흡착제당 흡착용량을 나타내주는 k값은 Pb의 흡착에서 가장 높게 나타났다.

6. Kinetics

Orhan⁶⁾ 등에 따르면 용액상의 중금속이 고체상으로 흡착되는 과정은 다음과 같은 가역반응으로 표시될 수 있다.



이때 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= - \frac{dC_A}{dt} = C_{A_0} \frac{dX_A}{dt} = k_1 C_A k_2 C_B \\ &= k_1 (C_{A_0} - C_{A_0} X_A) - k_2 (C_{B_0} + C_{A_0} X_A) \end{aligned}$$

C_B: Concentration of heavy metal on the adsorbent

C_A: Concentration of heavy metal in solution

C_{A0}, C_{B0}: Initial concentration of heavy metal respectively

X_A: Fractional conversion of heavy metal

평형상태에서는 $\frac{dC_B}{dt} = \frac{dC_A}{dt} = 0$ 이 되며 이때

Table 7. The value of first order reaction rate constants for Pb, Cr, Cd

	k'	k ₁	k ₂
Pb	0.0762	0.0640	0.0123
Cr	0.0585	0.0491	0.0094
Cd	0.0490	0.0342	0.0150

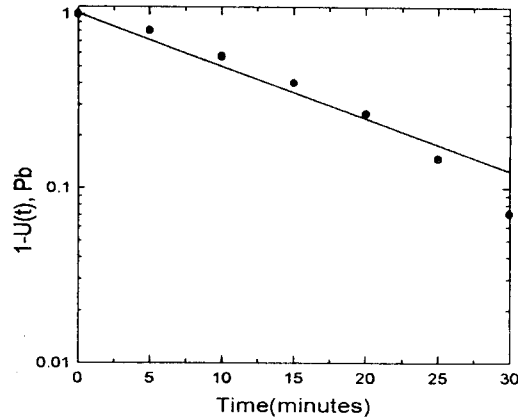


Fig. 10. First order reversible kinetic fit of Pb on exhausted coffee (5 ppm, 25°C, pH 6).

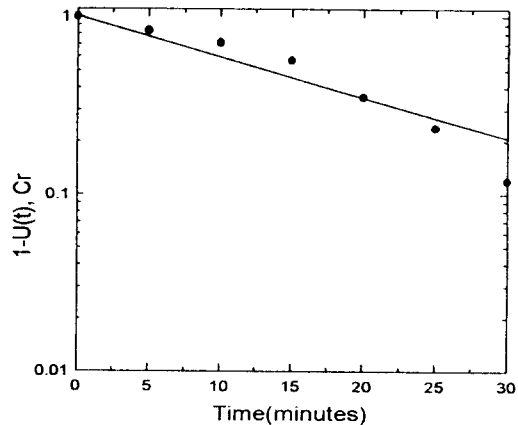


Fig. 11. First order reversible kinetic fit of Cr on exhausted coffee (5 ppm, 25°C, pH 6).

X_{Ae}를 평형상태에서의 중금속의 fractional conversion이라 하면

$$X_{Ae} = \frac{K_C - \frac{C_{B_0}}{C_{A_0}}}{K_C + 1} \text{의 식이 성립한다.}$$

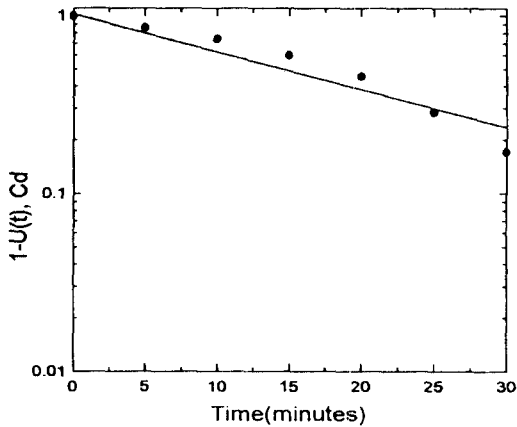


Fig. 12. First order reversible kinetic fit of Cd on exhausted coffee (5 ppm, 25°C, pH 6).

여기서 K_C 를 평형상수라고 정의하고 C_{Be} , C_{Ae} 를 평형상태에의 흡착제와 용액에서의 중금속 농도라고 하면 K_C 는

$$K_C = \frac{C_{Be}}{C_{Ae}} = \frac{C_{Bo} + C_{Ao}X_{Ae}}{C_{Ao} - C_{Ao}X_{Ae}} = \frac{k_1}{k_2}$$

로 표현할 수 있다. 위의 식에서

$$\frac{dX_A}{dt} = (k_1 + k_2)(X_{Ae} - X_A)$$

의 식을 얻을 수 있으며 다시 이를 적분하여

$$-\ln\left(1 - \frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = k_1\left(1 + \frac{1}{K_C}\right)t$$

의 식을 유도해 낼 수 있다. 여기서

$$k' = k_1\left(1 + \frac{1}{K_C}\right) = k_1, \quad k_2 + U(t) = \frac{C_{Ao} - C_A}{C_{Ao} - C_{Ae}} = \frac{X_A}{X_{Ae}}$$

라고 한다면 위 식은

$$\ln(1-U(t)) = -k't$$

로 표현되는데 이때 $U(t)$ 를 평형상태에서의 fractional attainment라고 부른다. 시간에 따른 커피찌꺼기를 이용한 Pb, Cr, Cd 흡착을 이 식에 적용하여 얻은 k' 값과 k_1 , k_2 값을 Table 7에 나타내었으며 이를 그래프로 그린 것을 Fig. 10, 11, 12에 각각 나타내었다.

Pb, Cr, Cd 모두의 경우에서 용액에서 흡착제로의 중금속의 이동을 나타내는 상수 k_1 이 흡착제에서

용액으로의 중금속의 이동을 나타내는 상수 k_2 보다 큰 것을 볼 수 있으며 Pb가 가장 큰 k_1 값을 갖는 것으로 보아 흡착이 가장 빠르게 일어남을 알 수 있다.

IV. 요약 및 결론

커피액을 추출하고 남은 커피찌꺼기를 증류수로 세척, 건조한 후 이를 농도, 온도, pH 등을 변화시키면서 Pb, Cd, Cr의 흡착에 적용하고, 활성탄을 이용하여 같은 조건에서 그 제거율을 비교하여 본 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 농도에 따라 Pb는 40~84%, Cr은 0~84%, Cd은 31~80%의 제거율을 보였다.

(2) 활성탄을 이용하여 같은 조건에서 실험을 하여 처리효율을 비교해 본 결과 제거율은 통계적으로 차이가 없는 것으로 나타났다.

(3) Pb, Cr, Cd 모두는 30분 후에 대부분이 흡착되었고 2시간 후에 평형농도에 도달하였다.

(4) Pb과 Cr은 3~5의 pH에서 최적의 제거율을 보였고 Cd은 pH가 증가할수록 제거율이 증가되었다.

(5) Cr은 온도가 증가할수록 제거율이 약간 증가 되었으며 Pb과 Cd의 제거율은 온도에 영향을 받지 않았다.

(6) Pb, Cr, Cd 흡착은 Freundlich 등온흡착식을 적용하여 잘 설명될 수 있었고 단위 흡착제당 흡착량을 나타내는 k 값은 Pb, Cd, Cr의 순으로 높게 나타났다.

(7) Pb, Cr, Cd의 흡착을 통해 속도방정식을 구하여 Pb, Cr, Cd의 순으로 제거가 빨리 일어남을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) 환경처 : 환경백서, 1993.
- 2) 과학기술처 : 산업폐수중 중금속처리기술에 관한 연구, pp. 191-201, 1990.
- 3) 김동인, 김수생 : 폐수처리, 산업공해연구소, pp. 322-324, 1980.
- 4) 전국경제인연합회 : 한국경제연감, pp. 295-297, 1993.
- 5) 관세청 : 무역통계연보, p. 17, 1993.
- 6) Y. Orhan and H. Büyükgüngör : The removal of heavy metals by using agricultural wastes, Water Science and Technology, 28(2), pp. 247-255, 1993.
- 7) K. Bhattacharya and C. Venkobachar : Removal

- of cadmium(II) by low cost adsorbents, *Journal of Environmental Engineering*, **110**(1), pp. 110-122, 1984.
- 8) 김정수 : 벚짚을 이용한 납함유폐수처리에 관한 연구, 연세대학교 석사학위논문, 1983.
 - 9) 김혜옥 : 수중에서 녹차잎의 Cd, Cu, Pb 이온들에 대한 흡착능, 한양대학교 석사학위논문, 1991.
 - 10) M. Bewick : Handbook of organic waste conversion, VNR Company, 1980.
 - 11) W.J. Weber : Physicochemical Process for Water Quality Control, John Wiley & Sons Inc., pp. 204-211, 1972.
 - 12) C. Narayan and M. Bandyopadhyay : Removal of copper(II) using vermiculite, *Water Environment Research*, **64**(7), pp. 852-857, 1992.
 - 13) M. A. Ferro-Garcia *et al.* : Adsorption of zinc, cadmium and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, *Carbon*, **26**(3), pp. 363-373, 1988.
 - 14) 이현자 : 활성탄에 의한 중금속 이온의 흡착에 관한 조사연구, 한양대학교 석사학위논문, 1983.
 - 15) 조달운 : 활성탄에 의한 중금속 제거에 관한 연구, 숭실대학교 석사학위논문, 1992.
 - 16) 北川睦夫 : 活性炭水處理技術と處理, 日刊新聞工業社, 1978.
 - 17) 井出哲夫 : 水處理工學, 工學圖書株式會社版, 1981.