한국환경위생학회지, 제24권 제2호 (1998)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 24, No. 2, pp 20~31 (1998)

커피찌꺼기를 이용한 흡착제 제조 및 수중 Trichloroethylene(TCE) 흡착제거에 관한 연구

이향숙 · 강주원 · 양원호 · 정문식
서울대학교 保健大學院 環境保健學科

A Study on Preparation of Adsorbent from Coffee Grounds and Removal of Trichloroethylene in Water Treatment

Hyang-Sook Lee, Ju-Won Kang, Won-Ho Yang and Moon-Shik Zong
Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

There is a need for waste recycling. This study was carried out to investigate removal efficiency of TCE in water treatment with adsorbent made from coffee grounds which obtained after extraction of coffee through hot water. The removal of TCE in synthetic waste water using adsorbents was examined varying dose, concentration and temperature on a laboratory scale. The results were as followed; 1. As much as 95% TCE removal was possible with adsorbent made from coffee grounds at an adsorbent dose over 2.5 g/*l* under the test conditions. 2. The removal rate of TCE was propotional to weight of adsorbent made from coffee grounds (0.025, 0.1, 0.3, 0.5 g). 3. In the effect of temperature, as temperature of wastewater was high, the rate of removal was increased. 4. Iodine number (865 mg/g) of adsorbent made from coffee grounds was not higher than that (1123 mg/g) of adsorbent made from coconut. But, in considering adsorption capacity, Iodine number was inapplicable to adsorbent made from coffee grounds. 5. Generally, Freundlich's equation applies to adsorption in wastewater. In case of TCE, slope (1/n) was 0.83, 1.06 and intercept (k) was 456.18, 405.19 at 150, 300 ppb respectively (average r=0.904, 0.933).

Keywords : Coffee grounds, Activated carbon, TCE, Adsorbent

I. 서 론

산업이 고도화됨에 따라 매년 많은 양의 휘발성 유기화학물질(VOCs)이 생산되고 있으며, 그 종류와 사용량은 점차 증가하고 있는 추세이다.[1] 그러나 부적절한 저장이나 처리 등으로 인하여 지하수나 하천에 심각한 오염을 유발하고 있다. 산업장과 가정에서 도금공정의 탈지제, 의복의 드라이크리닝용매, 염료나 인쇄잉크의 유기용제 등의 용도로 사용되어지는[2] 휘발성 유기화학물질인 Trichloroethylene (TCE)은 인체에서 중추신경계의 기능을 억제하고, 안면감각기능을 손상시키며, 간 및 신장에 손상을 주게 된다. 인체에서의 발암성은 아직 증명되지 않았으나 동물실험 결과 간, 폐, 신장에 발암성이 있는 물질임이 판명되었다.[5,6]

미국의 EPA에서 시행한 지표수 오염도 조사에 따르면 식수계의 1/5이 휘발성 유기화학물질에 의해 오염된 것으로 추정하고 있다.[5] 일본 환경청에서 실시한 지하수 오염실태조사에서 TCE에 오염된 수는 전체 검체수 1,360개의 3%로 오염범위는 0.5~4800 μg/*l*로 보고되었다.[6] 그러나 우리나라의 경우 TCE의 오염실태 파악이 미비한 상태이며, 1993년부터 폐수중 TCE의 허용기준을 0.3 ppm, 음용수 수질기준을 0.03 ppm으로 설정하여 시행하고 있다.

TCE는 자연적으로 생성되지 않으며 인공적으로 합성된 물질로서 인간활동에 의한 인위적인 물질이라는 점에 주의하지 않으면 안된다. 또한 TCE는 EPA에서 지목한 중요한 오염물질로서 환경에서 보

편적으로 발견되는 mobile halogenated synthetic organic chemical을 대표하는 물질이며, 지하수와 지표수에서 자주 오염물질로 검출되고 있다.[7,8] TCE는 용제로서의 장점 때문에 다량으로 제조되어 여러 용도로 사용되고 있으며, 우리나라의 경우 1991년 현재 TCE 수입량은 14,650톤으로, 그 양은 계속 증가하고 있는 추세이다. 따라서 비록 미량 오염물질이라도 TCE는 일년에 다량 생산, 소비되고 있으므로 제조 - 사용 - 처리 - 처분의 과정에서 물질수지적으로는 무시할 수 있는 정도의 양이라도 중대한 오염을 유발할 가능성이 있다.[9]

TCE와 같은 휘발성 유기화학물질을 제거하는 방법으로는 활성탄에 의한 흡착이 최적 처리기술이라고 알려져 있다.[10-13] 그러나 활성탄의 원료로 주로 사용하는 야자의 경우 전량 수입에 의존해야 하며 그 단가가 kg당 600원으로 생산단가의 절반을 차지한다. 따라서 우리 주변에서 쉽게 구할 수 있는 물질로 원료를 대체하여 활성탄을 제조함으로써 흡착능력을 높일 수 있다면 경제적 기술개발 측면에서 바람직하다 할 수 있다.

한편 우리나라에서 커피는 우리의 일상생활에서 빼놓을 수 없는 기호품으로서 매년 10% 내외의 신장률을 보이고 있다. 전량을 수입에 의존하고있는 커피원두는 1994년 현재 68,447톤을 수입하였으며 가격으로는 1억 5,836만달러를 나타냈다.[14] 커피찌꺼기는 가정이나 커피전문점 등에서 원두커피를 추출할때 발생하고, 각종 인스턴트 커피를 제조하는 과정에서도 발생하는데 이런 과정에서 발생하는 커피찌꺼기는 별다른 효용없이 버려지고 있다. 국내외에서는 이미 녹차잎, 보리차, 왕겨, 호두껍질, 땅콩껍질, 수산폐기물 등을 퇴비생산이나 폐수처리에 응용하는 연구가 진행된 바 있다.[15,16] 커피찌꺼기는 점차 많은 양이 배출되고 있어 그 처리방법 및 효용성을 강구해야 하며 최근 수행된 연구에 의하면 폐수 중의 중금속과 유기오염물질의 제거에서 일정정도의 효율을 보이는 것으로 보고되었다.[17,18] 따라서 본 연구에서는 커피찌꺼기를 보다 부가가치가 높은 고품위의 제품으로 재사용하기 위하여 흡착제로서, 커피찌꺼기와 탄화시킨 커피찌꺼기(커피찌꺼기탄), 산처리한 후 탄화시킨 커피찌꺼기(산처리 커피찌꺼기탄), 커피찌꺼기활성탄을 제조하고, 이를 이용하여 폐수 중의 TCE 제거능력을 살펴보며, 이들 제거능력을 시판 야자활성탄과 비교하여 실용화를 위한 적절한 공정 및 적용가능성을 검토하고, 결과적으로 폐기물 재활용과 환경보존 및 폐수처리비용 절감을 위한 공정개발에 대한 기초자료를 제공하는데 연구의 목적이 있다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

(1) 흡착제

본 실험에서 사용된 흡착제의 원료인 커피찌꺼기는 시판 중인 분쇄 원두커피에서 커피액을 추출하고 남은 찌꺼기를 사용하였으며 다음과 같은 전처리 과정을 거친후 사용하였다. 커피찌꺼기를 증류수로 여러번 깨끗이 씻고, 24시간 동안 증류수에 담가두어 커피찌꺼기에 남아있는 커피의 수용성 성분과 불순물을 완전히 제거한 다음 건조시킨 후 사용하였다. 또한 모든 흡착제의 입도 분리는 U.S. Standard Sieve 표준체를 사용하여 20~40 mesh로 선별하여 사용하였으며, 보관은 데시케이터에서 하였다.

1) 커피찌꺼기

전처리 과정을 거친 커피찌꺼기를 110℃의 건조기에서 5시간 건조시킨후 흡착제로 사용하였다.

2) 커피찌꺼기탄

커피찌꺼기를 자연 건조 시켜 Solid Vapour Reaction Tester인 실험로에서 700℃로 2시간 탄화시켰다. 탄화시킨 커피찌꺼기탄을 110℃의 건조기에서 5시간 건조시킨 후 흡착제로 사용하였다.

3) 산처리 커피찌꺼기탄

커피찌꺼기를 자연 건조 시킨후 0.1 M의 HCl에 3시간 동안 담그고, 자연 건조시켜 Solid Vapour Reaction Tester인 실험로에서 700℃로 2시간 탄화시켰다. 탄화시킨 커피찌꺼기탄을 0.1 M의 NaOH로 중화시키고 증류수로 세척한 후 110℃의 건조기에서 5시간 건조시킨후 흡착제로 사용하였다.

4) 커피찌꺼기활성탄

커피찌꺼기를 자연 건조 시킨후 탄화과정을 거친 후 활성화하였다. 활성화 과정은 Solid Vapour Reaction Tester인 실험로에서 수증기 부활법으로 행해졌으며 850℃에서 2시간, 수증기양은 100 g/h의 조건으로 수행되었다. 활성화된 커피찌꺼기활성탄을 110℃의 건조기에서 5시간 건조시킨후 흡착제로 사용하였다.

5) 시판 야자활성탄

야자껍질탄을 수증기 부활법으로 제조한 S회사의 야자껍질 활성탄을 증류수로 3회 깨끗이 씻고 110

℃의 건조기에서 5시간 건조시킨후 흡착제로 사용하였다.

(2) 실험수

Methanol 40 m*l*에 TCE 시약을 일정량 넣고 흔들어 잘 섞은 다음 증류수에 넣어 150 μg/*l*, 300 μg/*l*가 되도록 실험용액을 만들어 사용하였다.

2. 실험방법

(1) 농도별, 흡착제량별 TCE 제거실험

50 m*l* vial에 흡착제를 각각 0.025 g, 0.1 g, 0.3 g, 0.5 g을 넣은후 농도가 150 μg/*l*, 300 μg/*l*인 TCE용액을 각각 40 m*l*씩 넣고 20℃의 항온교반기에서 12시간 교반한 후 1시간 정치하였다. 여액 20 m*l*를 여과한 후 핵산 추출법으로 TCE농도를 GC로 분석하였다.

(2) 온도별 TCE 제거실험

50 m*l* vial에 커피찌꺼기를 제외한 위의 4가지 흡착제를 각각 0.025 g을 넣은후 농도가 300 μg/*l*인 TCE 용액을 40 m*l*씩 넣고 각각 10℃, 20℃, 30℃의 항온교반기에서 12시간 교반한 후 1시간 정치하였다. 여액 20 m*l*를 여과한 후 핵산추출법으로 TCE농도를 GC로 분석하였다.

(3) 실험 분석방법

1) pH 측정

건조된 흡착제 3.0 g을 200 m*l* 삼각플라스크에 넣고 증류수 100 m*l*를 가하여 5분간 끓인후 실온에서 냉각한 다음 물을 가하여 100 m*l*가 되게 하고, 잘 흔들어 섞어 현탁액의 pH를 Expandable Ion Analyzer(model EA 940, Orion Research Inc.)를 이용하여 측정하였다.

2) 회분 함량측정

흡착제 1 g을 미리 항량으로한 도가니에 넣은후 전기로에 넣어 처음은 약하게 가열하고 서서히 온도를 올려 완전히 재로 만든후 800~900℃에서 1시간 강열한다. 그후 데시케이터 안에서 방랭한 후, 무게를 측정하고 계산에 의해 회분함량을 측정하였다.

3) 휘발분 측정

흡착제 1 g을 정량하여 전기로에서 900℃로 7분간 가열한후 데시케이터에서 20분간 냉각하여 감량의 백분율을 구하고 이 백분율에서 건조감량의 값을 뺀 값으로 측정하였다.

4) 고정탄소 함량측정

백분율에서 수분과 회분, 휘발분의 함량을 뺀값으로 계산하였다.

5) 요오드 흡착능 시험

흡착제 0.25 g을 정확히 채취하여 마개 달린 갈색 플라스크(100 m*l*)에 옮겨넣고 0.05 M 요오드용액 50 m*l*를 정확히 취하여 가한다. 마개를 닫고 진탕기로 15분간 상온에서 진탕시킨 다음 침전관에 옮겨서 원심분리기로 시료를 침전시킨다. 상층액 10 m*l*를 정확히 취하여 0.1 M 티오황산나트륨 $Na_2S_2O_3$용액으로 적정하되 요오드의 갈색이 연황색으로 되면 녹말용액(1%) 1 m*l*를 지시약으로 가하고, 요오드 녹말의 청색이 소멸되는 점을 종말점으로 하여 적정하고 다음 식에 따라 요오드흡착능을 시료 1 g당에 흡착된 요오드의 mg수로 나타내었다.

$$A = \frac{W - 61.2692(B \times F)}{S}$$

A : 시료 1 g당 흡착된 요오드의 mg수(mg/g)

W : 시료에 가한 요오드의 mg수

B : 적정시 소비된 0.1 M-$Na_2S_2O_3$용액의 부피(m*l*)

F : 0.1 M-$Na_2S_2O_3$용액의 농도계수

S : 시험에 사용한 시료의 g수

6) 세공구조 측정

흡착제의 비표면적 및 세공분포의 특성은 질소가스를 흡착시켜 구하는 BET식에 의해 구하였다. 이때 표면적 분석기(ASAP 2000, Micrometrics)를 사용하였으며 이는 4가지 부분으로 구성된다.

(i) 시료를 건조하는 부분

(ii) 시료를 측정하는 부분

(iii) 기기의 진행상태를 표시하는 부분(컴퓨터)

(iv) Gas 부분

7) 표면조사

주사전자현미경을 사용하여 흡착제의 표면을 각각 500, 1000배로 촬영하여 비교、관찰하였다.

8) TCE 측정방법

실험용액을 핵산추출법으로 추출한후 GC로 농도를 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 흡착제의 종류별 특성

흡착제의 종류별 특성을 Table 1~3에 나타내었다.

본 실험의 원재료인 커피찌꺼기와 산처리 커피찌꺼기의 특성을 살펴보면 고정탄소 백분율은 커피찌꺼기에서 11.8%, 산처리 커피찌꺼기에서 64.2%로 산처리 커피찌꺼기가 높게 나타났으며, 각각의 회분

Table 1. Properties of coffee grounds and coffee grounds treated with 0.1 M HCl

Properties\ Adsorbent	Coffee grounds	Coffee grounds treated with 0.1 M HCl
Fixed Carbon (%)	11.8	64.2
TM (%)	10.9	11.5
VM (%)	77.1	24.2
Ash (%)	0.2	0.1
Iodine numbe (mg/g)	331	293
pH	5.9	2.6

Table 2. Properties of coffee grounds carbon and coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl (Properties of the type of carbon)

Properties\ Adsorbent	Coffee grounds	Coffee grounds treated with 0.1 M HCl
Fixed Carbon (%)	87.1	89.6
TM (%)	1.9	0.9
VM (%)	7.1	8.2
Ash (%)	3.9	1.3
Iodine number (mg/g)	191	216
pH	8.9	8.0

Table 3. Properties of the type of activated carbon

Properties\ Adsorbent	Coffee grounds	Coffee grounds treated with 0.1 M HCl
Fixed Carbon (%)	83.3	90.7
TM (%)	5.0	4.0
VM (%)	7.9	3.4
Ash (%)	3.8	1.9
Iodine number (mg/g)	865	1123
pH	10.2	9.5

은 0.2%, 0.1%로 적으나 휘발분과 건조감량이 높아 고정탄소 백분율이 낮게 나타났음을 알수 있다. 한국 공업규격에 따르면 입상 활성탄의 건조감량을 5% 이하로 규정하고 있으며, 공업규격이나 수처리제 기준에는 없는 항목이지만 품질기준으로 회분함량을 들수 있는데, 회분함량은 5% 이하가 바람직하며 회분함량이 증가하면 무기물들의 유출우려가 있고 회분함량만큼 흡착량이 저하된다.[20] 요오드 흡착력을 살펴보면 커피찌꺼기가 331 mg/g, 산처리 커피찌꺼기가 293 mg/g으로 나타나 산처리하지않은 커피찌꺼기가 더 높게 나타났다.

탄화공정에서는 탈수, 탈산 등의 분해가 일어나서 산소결합이 끊어지며 O_2가 H_2O, CO, CO_2의 형태로 방출되고 휘발분은 거의 제거되는 공정으로 고정탄소가 많이 남게된다. 따라서 원재료 보다 탄화시킨 탄화물의 고정탄소 백분율이 더 증가된것을 볼 수 있으며, 동시에 건조감량과 휘발분의 현저한 감소를 관찰할 수 있었다. 커피찌꺼기탄과 산처리 커피찌꺼기탄의 고정탄소 백분율은 87.1%, 89.6%로 산처리 커피찌꺼기탄에서 약간 더 높게 나타났다. 이는 김의[19] 연구와도 일치한다. 요오드 흡착력을 살펴보면 탄화시키기 전보다 오히려 감소하였으며, 산처리 커피찌꺼기탄이 216 mg/g으로 커피찌꺼기탄의 191 mg/g보다 더 높게 나타났으나 거의 차이는 없었다.

커피찌꺼기활성탄과 야자활성탄의 특성을 살펴보면 고정탄소 백분율은 야자활성탄이 90.7%로 더 높게 나타났으며, 건조감량과 회분함량은 각각 5%이하로 품질 기준에 적합하였다. 요오드흡착력은 865 mg/g, 1123 mg/g로 야자활성탄이 더 높게 나타났다. 일반적으로 국내 KS 공업규격 및 보건복지부 수처리 규격에서 흡착력을 평가하는 기준은 요오드흡착력으로 기준되고 있으나 고도 처리에 있어서의 흡착력에 대한 기준은 비표면적과 세공분포도에 의한 평가가 우선되어야 한다. 일반적으로 야자계의 경우 요오드흡착력이 높으면 비표면적과 총세공의 분포가 커지게 된다.[21] 따라서 요오드흡착력과 수처리에서의 흡착력은 반드시 일치하지 않을 수도 있으며 이는 흡착제의 원료와 특성에 따라 다르게 평가되어야 한다.

2. 흡착제의 종류별 세공구조

흡착제의 종류별 세공구조를 Table 4에 나타내었다.

비표면적과 세공용적은 고도정수처리용 활성탄 선정시 매우 중요한 기준이면서도 공업규격이나 보건복지부 수처리제 기준에서 고려되지 않고있는 항목이다. 활성탄의 품질기준에 의한 비표면적의 기준은 800~1100 m^2/g의 범위이며, 세공용적의 기준은 야자계의 경우 0.48 cc/g 이상으로 되어있다. 세공분포는 활성탄내의 세공경의 분포를 표시한 것으로 제거대상 물질의 분자량에 따라 흡착량에 큰 영향을 미친다.[22] 커피찌꺼기 자체의 비표면적은 25 m^2/g이나, 탄화시킨 커피찌꺼기탄의 경우는 198 m^2/g으로 비표면적이 증가하였다. 그러나 본 연구에서는 0.1 M의 HCl로 산처리하여 탄화시킨 산처리 커피찌꺼기탄의 비표면적은 41 m^2/g으로 커피찌꺼기탄 보다 오히려 더 작게 나타났다. 이는 산처리 커피찌꺼기탄

Table 4. Pore structure of adsorbents

Item\Adsorbent	Coffee grounds	Coffee grounds carbon	Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl	Coffee grounds activated carbon	Cocconut activated carbon
BET surface area (m^2/g)	25	198	41	677	1111
Micropore area (m^2/g)		102		296.5	951.0
Total pore volume (cc/g)		0.09		0.47	0.55
Micropore volume (cc/g)		0.04		0.12	0.45
Average pore diameter (Å)		17.8		27.49	14.8

의 세공구조를 전자현미경 사진으로 관찰한 결과 산처리와 0.1 M NaOH로 중화시 유기물질이 과량 용출되어 세공반경이 커져 오히려 비표면적이 감소한 것으로 생각된다. 커피찌꺼기와 산처리 커피찌꺼기탄의 세공용적은 비표면적이 너무 작고 흡착, 탈착 과정에서 흡탈착량이 너무 작아 측정이 불가능하여 다른 흡착제와 세공용적을 비교할 수 없었다. 활성탄을 세공반경으로 분류하면 1000 Å 이상의 macro pore, 20~1000 Å의 transitional pore, 20 Å 이하의 micro pore로 구분할 수 있다. Micro pore가 주로 발달한 활성탄은 기상물질의 흡착에 용이하고 transitional pore가 주로 발달한 활성탄은 액상물질의 흡착에 용이하며 macro pore가 주로 발달한 활성탄은 촉매 및 촉매담체용으로 사용된다. 커피찌꺼기탄은 비표면적이 198 m^2/g으로 Micropore area가 차지하는 백분율은 51.5%이며 세공용적은 0.09 cc/g, 평균세공지름은 17.8 Å로 나타났다. 커피찌꺼기활성탄은 비표면적이 677 m^2/g으로 증가하였으며, Micropore area가 차지하는 백분율이 43.8%이며 세공용적은 0.47 cc/g, 평균세공지름은 27.49 Å로 나타나 액상물질의 흡착에 용이할 것으로 보인다. 야자활성탄은 비표면적이 1111 m^2/g으로 다른 흡착제에 비해 가장 크고 Micropore area가 차지하는 백분율도 85.6%로 가장 크게 나타났다. 세공용적은 0.55 cc/g이며, 평균세공지름은 14.8 Å로 Micropore가 발달된 것으로 보아 분자크기가 작은 기체상태의 물질을 흡착하는데 용이할 것으로 보인다.

3. 표면조사

흡착제의 종류별 주사전자현미경 사진을 Fig. 1~3에 나타내었다. 표면사진만으로는 흡착능에 대해 언급할 수는 없으나 커피찌꺼기 보다는 커피찌꺼기탄에서 세공이 발달하기 시작하며, 따라서 비표면적의 증가도 시사하고 있다. 산처리 커피찌꺼기탄은

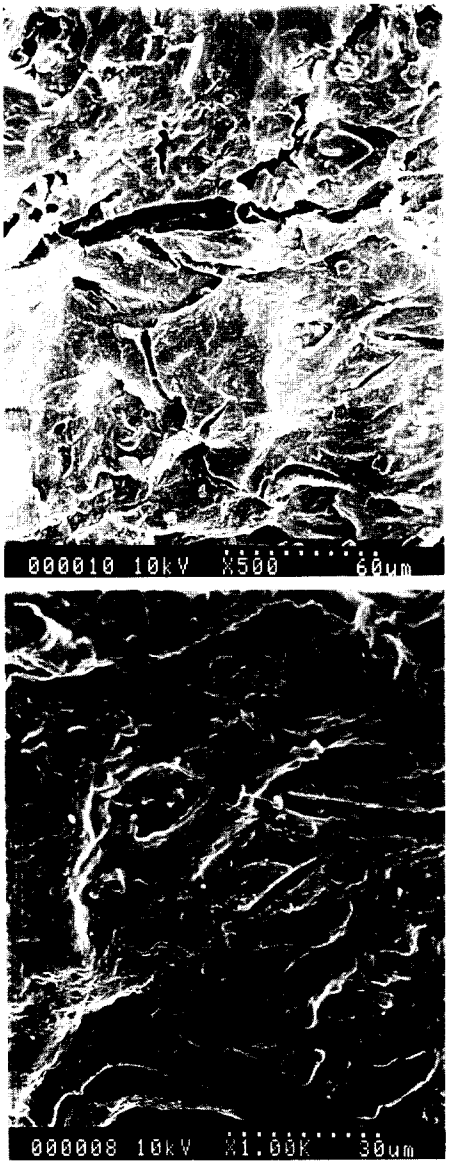

Fig. 1. Scanning electron micrographs of coffee grounds.

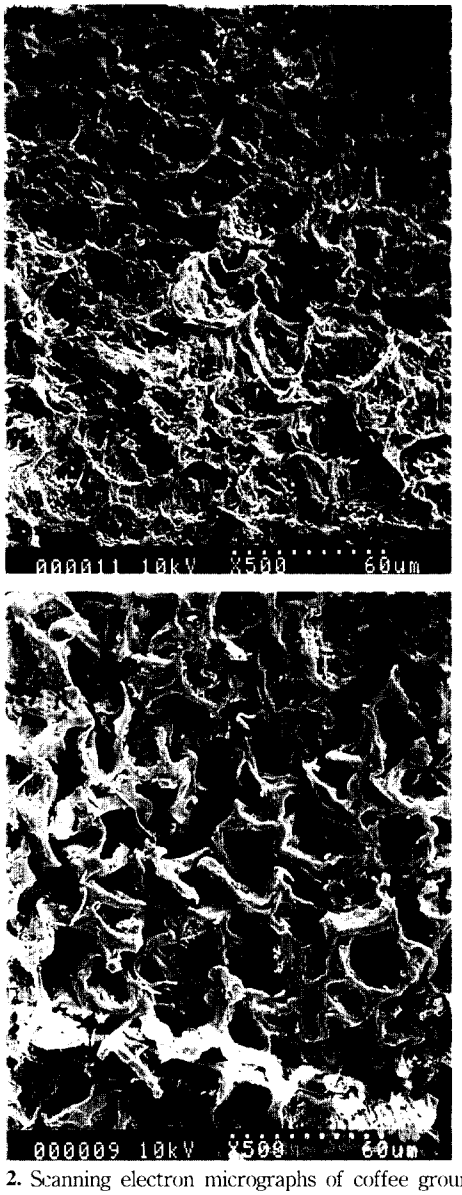

Fig. 2. Scanning electron micrographs of coffee grounds carbon.

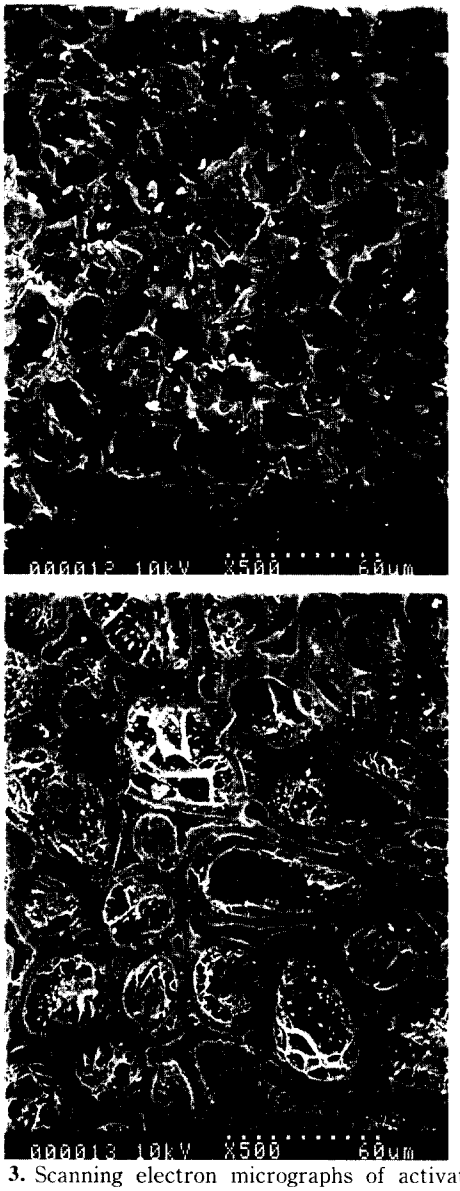

Fig. 3. Scanning electron micrographs of activated carbon.

커피찌꺼기탄에 비해 세공반경이 커진 것을 관찰할 수 있으며 이는 비표면적의 감소와 일치하며 흡착능에 영향을 줄 것으로 생각된다. 커피찌꺼기활성탄은 탄화만 시켰을 때보다 미세한 세공구조가 더 발달된 것을 관찰할 수 있었으며, 이는 비표면적의 증가와도 일치한다. 야자활성탄은 커피찌꺼기활성탄에 비해 세공반경이 작은 세공구조가 더욱 발달된 것을 관찰할 수 있으며 이는 큰 비표면적과도 일치한다.

4. 농도별, 흡착제량별 TCE 제거율

종류별 흡착제에 대해 농도별, 흡착제량에 따른 TCE제거율을 Table 5에 나타내었다. 이를 비교한 것은 Fig. 4~10에 나타내었다.

농도별 제거율에서는 150 ppb와 300 ppb에서 거의 차이가 없었으며, 커피찌꺼기와 산처리 커피찌꺼기탄, 야자활성탄의 경우 각각의 흡착제량 0.025 g과 0.1 g 주입시에 약간의 차이를 보였다. 모든 흡착

Table 5. Removal rate of TCE by concentration of adsorbents and TCE

Ads. types & TCE Con. (ppb) / Adsorbent (g)	Coffee grounds		Coffee grounds carbon		Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl		Coffee grounds activated carbon		Cocconut activated carbon	
	150	300	150	300	150	300	150	300	150	300
0.025	10.0	14.0	75.3	76.2	13.3	24.7	92.3	91.8	65.0	36.0
0.1	50.0	33.8	98.0	97.5	52.7	30.7	95.0	98.7	91.0	78.0
0.3	54.6	51.3	99.0	99.0	68.7	65.8	99.3	99.3	96.7	93.8
0.5	63.3	63.0	99.0	99.5	82.0	72.8	100	99.2	99.0	96.7

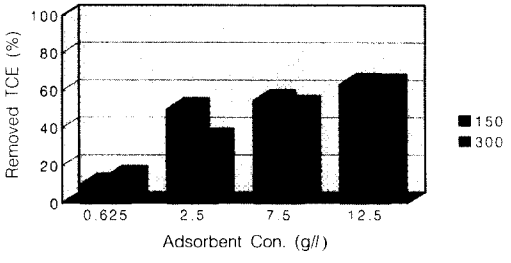

Fig. 4. Removal rate of TCE by concentration of coffee grounds.

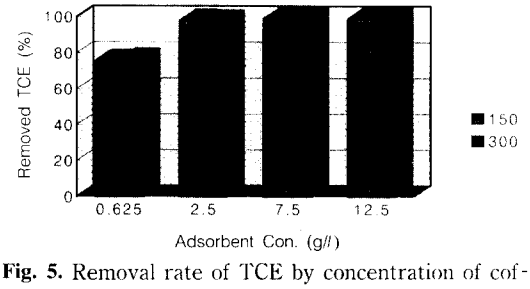

Fig. 5. Removal rate of TCE by concentration of coffee grounds carbon.

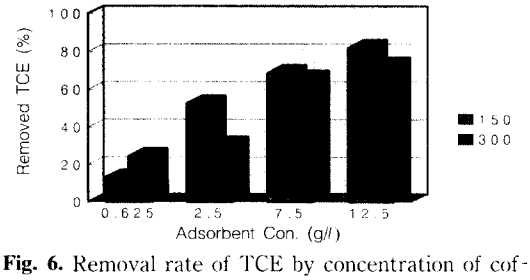

Fig. 6. Removal rate of TCE by concentration of coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl.

제의 경우는 흡착제량이 증가함에 따라 TCE 제거율이 증가하는 것으로 나타났으며, 흡착제의 주입량에 따라 커피찌꺼기는 각각 10.0~63.3%, 14.0~63.0%,

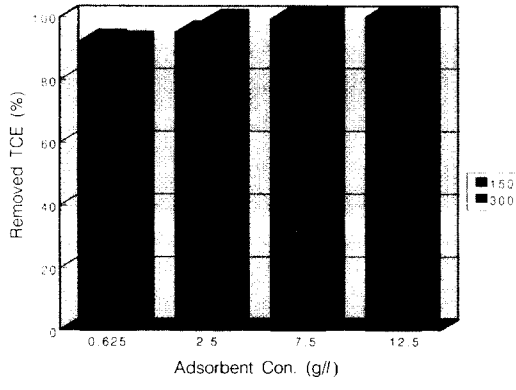

Fig. 7. Removal rate of TCE by concentration of coffee grounds activated carbon.

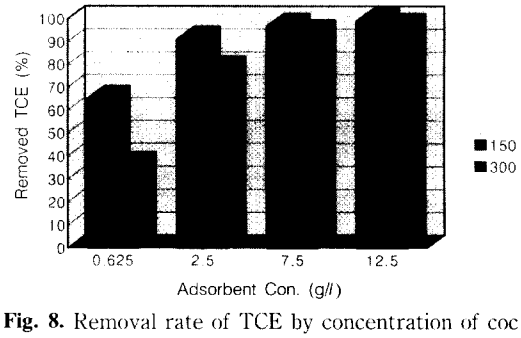

Fig. 8. Removal rate of TCE by concentration of coconut activated carbon.

산처리 커피찌꺼기탄은 13.3~82.0%, 24.7~72.8% 야자활성탄은 65.0~99.0%, 36.0~96.7%, 커피찌꺼기탄은 75.3~99.0%, 76.2~99.5%, 커피찌꺼기활성탄은 92.3~100%, 91.8~99.2%의 순으로 증가하는 양상을 나타내었다. 커피찌꺼기탄과 커피찌꺼기활성탄의 경우는 0.1 g 주입시 95% 이상의 높은 제거율을 보이며 0.3g이상 주입시에는 거의 포화상태에 도달했음을 알 수 있었다. 또한 커피찌꺼기활성탄과 야

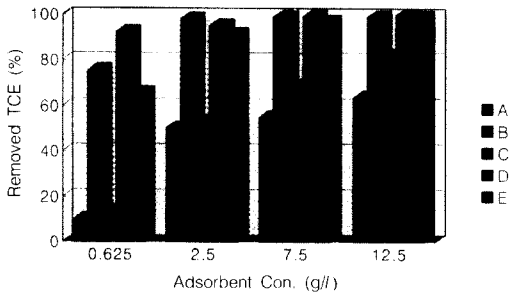

Fig. 9. Comparison of TCE Removal rate among adsorbents at 150 ppb. A : Coffee grounds, B : Coffee grounds carbon, C : Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl, D : Coffee grounds activated carbon, E : Cocconut activated carbon.

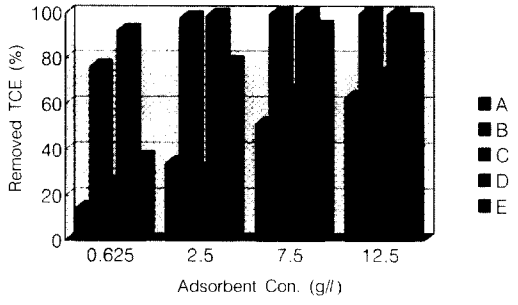

Fig. 10. Comparison of TCE Removal rate among adsorbents at 300 ppb. A : Coffee grounds, B : Coffee grounds carbon, C : Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl, D : Coffee grounds activated carbon, E : Cocconut activated carbon.

자활성탄의 경우 0.025 g 주입시 커피찌꺼기활성탄은 각각 92.3%, 91.8%의 높은 제거율을 보인 반면 야자활성탄은 각각 65%, 36%의 제거율을 보였다. 야자활성탄의 비표면적은 1111 m^2/g으로 커피찌꺼기활성탄보다 크나 제거율이 커피찌꺼기활성탄에 비해 작게 나타난 이유는 앞에서 언급한 세공구조와 관련하여 생각할 수 있으며, 표면적이 넓을수록 피흡착물질에 의한 흡착면이 많아져 흡착능이 증가하나 세공크기가 작아짐으로 인해 Molecular Sieve Effect에 의해 흡착능 증가에는 한계가 있기 때문이다. 커피찌꺼기는 전반적으로 가장 낮은 제거율을 보이며, 반응후 색도가 나타나 탄화나 활성화 시키지 않고 커피찌꺼기 자체를 흡착제로 사용하기에는 부적합할 것으로 보인다. 산처리 커피찌꺼기탄의 경우는 기대수준에 비해 낮은 제거율을 보였는데 이는 산처리 커피찌꺼기탄을 산처리와 중화하는 과정에서 HCl과 NaOH에 의해 유기물질이 과량 용출되어 세공반경이 커지면서 비표면적이 작아지고 결과적으로는 흡착능에 영향을 미쳤을 것으로 여겨진다.

5. 온도별 TCE 제거율

TCE 농도가 300 ppb이고 각각의 흡착제량이 0.025 g일 때 종류별 흡착제에 대한 온도별 제거율을 Table 6, Fig. 11에 나타내었다.

온도에 따른 TCE 제거율은 전반적으로 온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보이며 이는 강의[23] 연구와 일치한다. 반면, 커피찌꺼기활성탄과 야자활성탄의 경우는 10℃에서 보다 20℃에서 제거율이 약간 감소하는 양상을 보였는데 이는 실험 과정상의 오차 또는 활성탄의 특성에 의한 것으로 생각된다. 흡착제 종류별로 제거율을 비교해보면 커피찌꺼기활성탄이 가장 높게 나타났다.

6. 등온흡착식

등온흡착실험에서 활성탄의 무게당 흡착된 피흡착질의 무게와 흡착되지 않고 남은 평형농도 사이의

Table 6. Removal rate of TCE by temperature using adsorbents

Temperature (℃)	Coffee grounds carbon	Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl	Coffee grounds activated carbon	Cocconut activated carbon
10	72.2	10.8	94.8	47.0
20	76.2	24.7	91.8	36.0
30	86.3	38.2	97.3	71.7

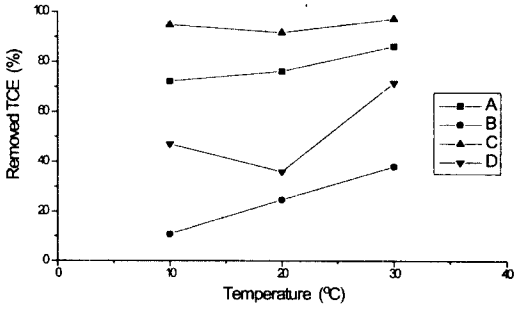

Fig. 11. Comparison of TCE removal rate by temperature using adsorbents (%, 300 ppb). A : Coffee grounds carbon, B : Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl, C : Coffee grounds activated carbon, D : Cocconut activated carbon.

Table 7. Parameters for Freundlich isotherm equation (20℃, 150 ppb/300 ppb)

Ads. types & TCE Con. (ppb)	Coffee grounds		Coffee grounds carbon		Coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl		Coffee grounds activated carbon		Cocconut activated carbon	
Adsorbent (g)	150	300	150	300	150	300	150	300	150	300
k	2.43	0.07	352.82	502.20	16.60	1.05	456.18	405.19	184.64	125.71
1/n	1.27	1.82	0.75	0.71	0.83	1.37	0.83	1.06	0.75	0.68
r	0.676	0.992	0.929	0.983	0.921	0.85	0.904	0.933	0.987	0.998

흡착 평형 방정식은 Freundlich의 방정식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.[23,24]

$$Q = kC_k^{1/n}$$

$$\log Q = \log k + \frac{1}{n}\log C_e$$

Q : Amount of TCE adsorbed per unit weight of adsobent (μg/g)

k : Measure of adsorption capacity

1/n : Adsorption intensity

C_e : Equilibrium concentration remaining in solution (μg/*l*)

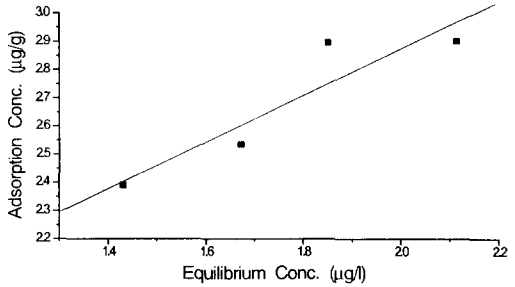

Fig. 14. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl (20℃, 150 ppb).

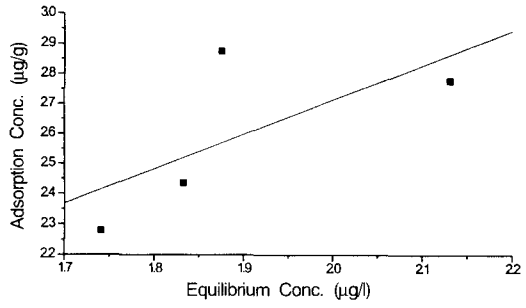

Fig. 12. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds (20℃, 150 ppb).

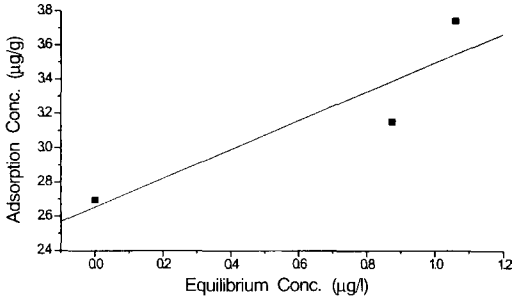

Fig. 15. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds activated carbon (20℃, 150 ppb).

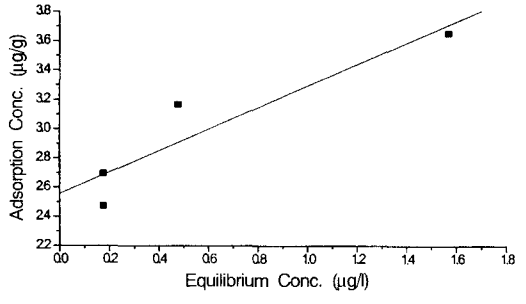

Fig. 13. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds carbon (20℃, 150 ppb).

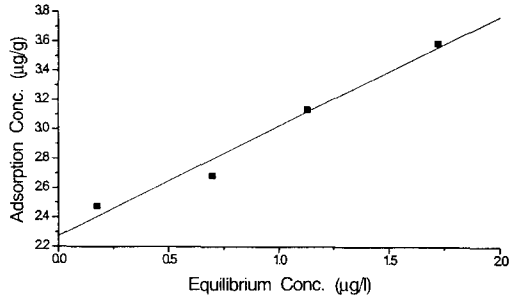

Fig. 16. Freundlich adsorption isotherms of TCE by cocconut carbon (20℃, 150 ppb).

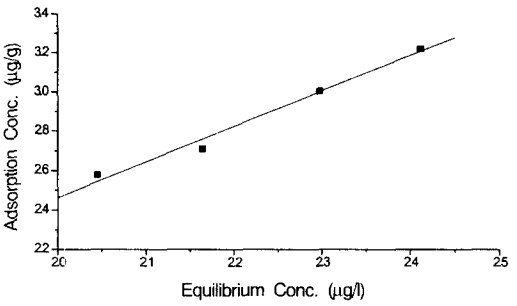

Fig. 17. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds (20℃, 300 ppb).

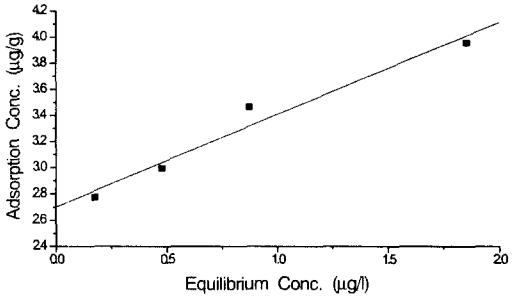

Fig. 18. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds carbon (20℃, 300 ppb).

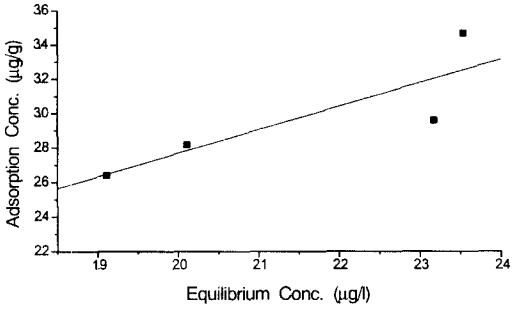

Fig. 19. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds carbon treated with 0.1 M HCl (20℃, 300 ppb).

실험결과를 Freundlich식에 적용하여 logQ와 log C의 관계로 나타내어 직선으로 표현할 수 있으며 상수 k, n값을 구하였다. 결과는 Table 7, Fig. 12~21에 나타내었다.

Freundlich식에 의한 결과를 보면 커피찌꺼기 자체의 k값은 각각 2.43, 0.07, 1/n값은 각각 1.27, 1.82이었으나, 탄화시킨 커피찌꺼기탄의 k값은 각각 352.82, 502.22, 1/n값은 각각 0.75, 0.71로 증가 하

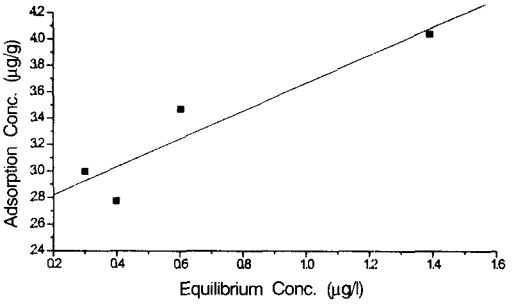

Fig. 20. Freundlich adsorption isotherms of TCE by coffee grounds activated carbon (20℃, 300 ppb).

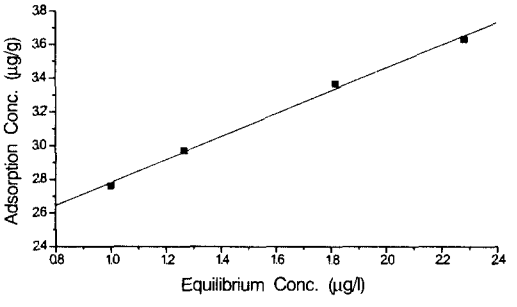

Fig. 21. Freundlich adsorption isotherms of TCE by cocconut activated carbon (20℃, 300 ppb).

였으며, 산처리 커피찌꺼기탄의 k값은 각각 16.60, 1.05, 1/n값은 각각 0.83, 1.37로, 활성화시키기 전의 흡착능은 커피찌꺼기탄이 가장 큰 것으로 나타났다. 커피찌꺼기활성탄의 k값은 각각 456.18, 405.19, 1/n값은 각각 0.83, 1.06이며, 야자활성탄의 k값은 각각 184.64, 125.71, 1/n값은 각각 0.75, 0.68로 커피찌꺼기활성탄의 흡착능이 야자활성탄에 비해 우수하게 나타났다. 또한 커피찌꺼기탄과 커피찌꺼기활성탄의 흡착능을 살펴보면, 커피찌꺼기탄의 k값은 각각 352.82, 502.22, 1/n값은 각각 0.75, 0.71이며, 커피찌꺼기활성탄의 k값은 각각 456.18, 405.19, 1/n값은 각각 0.75, 1.06으로 나타났으나, 그 차이는 크다고 볼 수는 없으며 탄화과정만 거친 커피찌꺼기탄도 흡착능이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 따라서 흡착능을 순서대로 정리하면 커피찌꺼기, 산처리 커피찌꺼기탄, 야자활성탄, 커피찌꺼기탄, 커피찌꺼기활성탄 순으로 증가하며 이는 원재료 보다는 탄화 및 활성화한 시료가 흡착능이 더 증가하였다고 보고한 이,[15] 고[25]의 연구와도 일치한다. 이는 또한 TCE 제거율과도 일치하며, 야자활성탄을 제외하고는 비표면적의 크기 순과도 일치한다. 반면 요오드 흡착

력의 증가와는 일치하지 않았으며, 커피찌꺼기로 제조한 흡착제의 흡착능을 평가하는 기준으로 요오드 흡착력을 적용하기에는 부적합할 것으로 보이며 흡착제의 세공구조, 세공용적, 비표면적, 원료의 특성 등에 대한 평가가 우선적으로 고려되어야할 것으로 보인다. 결과적으로 커피찌꺼기활성탄의 흡착능이 큰 것은 큰 비표면적과 액상흡착에 용이한 평균세공지름에 기인 한 것으로 생각된다.

V. 요약 및 결론

커피액을 추출한후 발생하는 폐기물인 커피찌꺼기를 이용하여 적절한 전처리 후 탄화 및 활성화 과정을 거쳐 제조된 흡착제와 시판되는 야자활성탄을 사용하여 TCE의 농도, 흡착제의 양, 수온의 변화에 따른 수중 TCE 제거를 위한 흡착실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TCE의 농도가 150 ppb와 300 ppb일 때의 농도별 제거율을 비교해 보면 거의 차이가 없었으나 커피찌꺼기, 산처리 커피찌꺼기탄, 야자활성탄의 경우에서는 각각의 흡착제량 0.025 g과 0.1 g 주입시에 약간의 차이를 보였다.

2. 흡착제량에 따른 TCE 제거율은 흡착제 주입량의 증가에 따라 제거율도 증가하였다. 커피찌꺼기탄과 커피찌꺼기활성탄의 경우 0.1 g 이상 주입시95% 이상의 높은 제거율을 보였으며, 0.3 g 이상 주입시에는 거의 포화상태에 도달했음을 알 수 있었다. 흡착제 주입량에 따라 커피찌꺼기는 각각 10.0~63.3%, 14.0~63.0%, 커피찌꺼기탄은 각각 75.3~99.0%, 76.2~99.5%, 산처리 커피찌꺼기탄은 각각 13.3~82.0%, 24.7~72.8%, 커피찌꺼기활성탄은 각각 92.3~100%, 91.8~99.2%, 야자활성탄은 각각 65.0~99.0%, 36.0~96.7%의 제거율을 보였다.

3. 커피찌꺼기는 전반적으로 가장 낮은 제거율을 보이며, 반응후 색도가 나타나 탄화나 활성화과정을 거치지 않고 커피찌꺼기 자체를 흡착제로 사용하기에는 부적합할 것으로 보인다.

4. TCE 농도가 300 ppb이고 흡착제량이 0.025 g일 때 종류별 흡착제에 대한 온도별 제거율은 전반적으로 온도가 증가함에 따라 증가하는 양상을 보인다. 흡착제 종류별로 제거율을 비교해보면 커피찌꺼기활성탄이 가장 높게 나타났다.

5. 요오드흡착력을 살펴 보면 커피찌꺼기 자체는 331 mg/g, 커피찌꺼기탄은 191 mg/g, 산처리 커피찌꺼기탄은 216 mg/g, 커피찌꺼기활성탄은 865 mg/g, 야자활성탄은 1123 mg/g으로 나타났으나 실제 등온흡착효과와는 차이가 있었다. 일반적으로 야자계의 경우 요오드흡착력이 높으면 비표면적과 총세공의 분포가 커지게 되나 커피찌꺼기를 원료로 제조한 흡착제의 경우는 이와 일치하지 않으며 요오드 흡착력을 흡착력에 대한 평가기준으로 적용하기에는 부적합할 것으로 보인다. 따라서 흡착력에 대한 기준은 비표면적과 세공분포도, 표면구조, 원료의 특성 등에 대한 평가가 우선되어야 할 것으로 보인다.

6. 주사전자현미경을 이용한 표면사진의 관찰 결과 세공구조가 커피찌꺼기, 산처리커피찌꺼기탄, 커피찌꺼기탄, 커피찌꺼기활성탄, 야자활성탄 순으로 미세 기공이 점차 발달하는 것을 관찰할 수 있으며 야자활성탄의 경우는 평균세공지름이 14.8 Å으로 Micropore가 발달된 것으로 보아 기체의 흡착에 더 용이할 것으로 보인다. 이는 등온흡착효과와도 일치한다.

7. 흡착제의 종류에 따른 등온흡착효과를 보면 커피찌꺼기 자체의 k값은 각각 2.43, 0.07, 1/n값은 각각 1.27, 1.82이었으나 탄화시킨 커피찌꺼기탄의 k값은 352.82, 502.22, 1/n값은 각각 0.75, 0.71로 나타났으며, 산처리 커피찌꺼기탄의 k값은 각각 16.60, 1.05, 1/n값은 각각 0.83, 1.37로 산처리 커피찌꺼기탄에 비해 커피찌꺼기탄의 흡착능이 우수하게 나타났다. 산처리 커피찌꺼기탄의 흡착능이 커피찌꺼기탄에 비해 감소한 것은 전자현미경 사진의 관찰결과 산처리와 중화과정에서 유기물질이 과량 용출되어 세공이 커지면서 비표면적이 감소되었기 때문인 것으로 생각된다.

8. 커피찌꺼기활성탄의 k값은 각각 456.18, 405.19, 1/n값은 각각 0.83, 1.06이며 야자활성탄의 k값은 각각 184.64, 125.71, 1/n값은 각각0.75, 0.68로 커피찌꺼기활성탄의 흡착능이 우수하였다. 또한 커피찌꺼기탄과 커피찌꺼기활성탄의 흡착능을 비교해 보면 그 차이는 크다고 볼수는 없으며 탄화과정만 거친 커피찌꺼기탄도 흡착능이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1) 권은미 : 음용수 중 Trichloroethylene의 위해성 조사 연구, 연세대학교 석사학위논문, 1992.
2) ATSDR, Div. Of Toxicology, APR. 1993.
3) Baker, E. L. : A Review of Recent Research on

Health Effects of Occupational Exposure to Organic Solvents; a critical review, JOM., **36**(10), 1079-92, 1994.
4) Baker, E. L. and Smith, T. J.: Evaluation of Exposure to Organic Solvents in Recent Advances in Occupational Health 2. Ed Harrington JM. Churchill Livingstone, 89-105, 1984.
5) Jennings, G. D. *et al*: Volatile Organic Compounds in Drinking Water, North Carolina Cooperative Extension Service AG 473-5, Mar. 1996.
6) 김학명, 이상호, 탁성제, 한재석 공역 : 지하수 오염론, 동화기술, 1996.
7) Carter, M. C., Weber, W. J. and Olmstead, K. P.: Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, JOURNAL AWWA., **84**(5-8), 81-92, 1992.
8) Oldenhuis, R., Oedzes, J. Y., Jacob, J. and Janssen, D. B.: Kinetics of Chlorinated Hydrocarbon Degradation by Methylosinus tricosporium OB3b and Toxicity of Trichloroethylene, Applied and Env. Microbiology, Jan., 7-14, 1991.
9) Kong, E. J. and DiGiano, F. A.: Competitive Adsorption among VOCs on Activated Carbon and Carbonaceous Resin, JOURNAL AWWA., **78**(1-6), 181-188, 1986.
10) 허숙경 : 야자활성탄에 의한 수중 Trichloroethylene의 제거효과에 관한 연구, 서울대학교 석사학위논문, 1993.
11) 왕창근 : 활성탄을 이용한 상수의 고도처리 기술, 첨단 환경 기술, 1994.
12) 왕창근 : 고도정수처리를 위한 GAC 공정 설계 기술, 제2회 활성탄소 기술세미나, (주)삼천리.
13) 이상은 : 상수고도처리의 현황과 전망, 첨단 환경 기술, 1994.
14) 전국 경제인 연합회: 한국경제연감, 308-310, 1995.
15) 이승목, 최봉종, 김근한, 이의상 : 수산폐기물을 이용한 흡착제 제조 및 인 흡착연구, 한국폐기물학회지, **14**(5), 421-428, 1997.
16) 김선하 : 보리차 제조중 중금속 제거에 관한 연구, 동덕여자대학교 석사학위논문, 1991.
17) 임성훈 : 커피찌꺼기를 이용한 폐수 중의 Pb, Cr, Cd의 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, **21**(1), 21-28, 1995.
18) 강주원 : 커피찌꺼기를 이용한 수중 Trichloroethylene 제거에 관한 연구, 서울대학교석사학위 논문, 1996.
19) 현치웅 : 고도정수처리용 활성탄 선정 및 품질기준, 제2회 활성탄소 기술 세미나, (주)삼천리.
20) 김영규 : 활성탄의 특성에 따른 수중 유기화학물질의 흡착 및 제거에 관한 연구, 서울대학교 박사학위논문, 1993.
21) Onodera, S., Nagatsuka, A., Rokuhara, T., Asakura, T., Hirayama ,N. and Suzuki, S.: Re-evaluation of solid-phase adsorption and desorption techniques for isolation of trace organic pollutants from chlorinated water, Journal of Chromatography, **42**(2), 185-194, 1993.
22) Randtke, S. J. and Snoeyink, V. L.: Evaluating GAC adsorptive capacity, JOURNAL AWWA., **75**(7), 406-413, 1983.
23) 강준원 : 고급산화법을 이용한 상수처리기술, 제2회 활성탄소 기술세미나, (주)삼천리.
24) 박종학 : 활성탄의 흡착특성 및 재생, 제2회 활성탄소 기술세미나, (주)삼천리.
25) 고용식 : 국산 왕겨를 이용한 활성탄 제조 및 흡착 특성에 관한 연구, 인하대학교 석사학위논문, 1993.