

커피폐기물을 이용한 활성탄의 제조: $ZnCl_2$ -활성화

유 상 희 · 김 학 희[†]

선문대학교 공과대학 화학공학부
(1997년 12월 24일 접수, 1998년 5월 18일 채택)

The Preparation of Activated Carbon from Coffee Waste: $ZnCl_2$ -Activation

S. H. You and H. H. Kim[†]

Division of Chemical Engineering, Sunmoon University, Asan 336-840, Korea
(Received December 24, 1997; accepted May 18, 1998)

요약: 커피폐기물을 원료로 하여 열화아연으로 화학적 활성화시켜 커피활성탄(activated coffee char)을 제조하였다. 이 연구는 roasting 과정, 탄화과정, 활성화, 그리고 수세 및 건조의 공정으로 수행되었다. Roasting 과정은 300~400 °C에서 10분간 수행되었다. 탄화과정의 적절한 조건은 650 °C에서 1시간인 것으로 나타났다. 화학적 활성화에 있어서 가장 중요한 parameter는 활성화제와 coffee char의 화학비인 것을 알 수 있었다. N_2 gas를 이용하여 77 K에서 제조된 커피활성탄의 BET 비표면적과 BJH 세공용적을 측정하였다. 열화아연에 의해 활성화되어 제조된 coffee char의 비표면적이 1110~1580 m^2/g 로 분석되었으며 세공용적은 0.51~0.81 cm^3/g 로 각각 분석되었다. SEM은 세공과 coffee char의 표면관찰에 이용되었다. 분석결과, 활성화 표면과 많은 세공이 형성되어 있는 것을 보였다. 커피폐기물을 이용한 activated coffee char의 제조가 성공적으로 수행되었으며, 이는 폐기물을 이용한 자원 개발의 가능성을 보여주었다.

Abstract: Activated coffee chars were prepared from coffee waste by chemical activation with zinc chloride. In this study, the following processes were carried out: roasting step, carbonization step, chemical activation step, and washing and drying step. The roasting step of coffee waste was carried out at 300~400 °C for 10 minutes. The optimum condition of carbonization was at 650 °C for 1 hour. The most important parameter in chemical activation of coffee char was found to be the chemical ratio of activation agents. Activated coffee chars prepared by various activation methods were characterized in terms of the nitrogen BET surface area, the BJH pore volume and pore size distribution at 77 K. The N_2 -BET surface areas and total pore volume of coffee chars prepared by the chemical activation with $ZnCl_2$ were determined as about 1110~1580 m^2/g and 0.51~0.81 cm^3/g , respectively. Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to observe the porosity and surface of activated coffee chars. From the results of SEM analysis, it was shown that active surface and many pores were formed after the chemical activation. The preparation of the activated coffee char from coffee waste was successfully carried out, which previews a possibility for exploitation of resources by recycling the waste.

Key words: Activated Coffee Char, Chemical Activation, BET Surface Area, Chemical Ratio, Pore

1. 서 론

바이오매스 자원은 에너지로 전환시킬 수 있는 식물계 자원을 가리키며, 매장량에 한계성을 갖는 화석자원과는 달리 재생과 회수 등의 용이한 장점이 있다. 또한, 매장량의 한계성이 없고 매년 식물 자원은 발생하므로 화석자원보다 원료공급이 원활하다고 할 수 있다. 이러한 바이오매스를 이용한 에너지 및 신소재 연구가 활발히 진행되어 왔는데, 그중 이것을 원료로 이용한 활성탄 제조의 연구도 여러 연구자에 의해 주목을 받아 왔다.

주로 농산물 폐기물에서 얻은 물질들을 활성탄 제조에 이용하였고, 그 원료로는 야자각, 땅콩껍질, 아몬드껍질, 살구씨, 포도씨 및 올리브씨 등을 이용한 것으로 보고되었다[1-5]. 특히 Gergova 등은 활성탄의 원료를 살구씨, 포도씨 및 체리씨 등을 이용하였고, Iley 등은 올리브 씨를 이용하였으며, Avom 등은 야자열매를 이용하여 활성탄으로 제조한 바 있다. Khalil 등에 의하여 왕겨를 활성탄 원료로 이용하였고, 사탕수수를 이용한 활성탄 제조가 Girgis 등에 의

해 수행되었다. 또한, Reinoso 등에 의해서 복숭아씨를 이용한 활성탄이 제조되기도 하였다[6-10].

최근에 바이오매스자원은 아니지만 원료가 풍부한 페타이어를 이용하여 활성탄을 제조한 연구가 활발히 진행되었다. 하지만 페타이어의 성분 중에는 산화아연과 카본블랙의 성분이 다량 함유되어 있어, 이를 제거시키는 공정이 필요하며, 이것이 제조공정 중에 가장 큰 난점으로 분석되고 있다. 또한 결정적으로, 흡착성능으로 평가되는 비표면적이 높지 않은 것으로 보고되고 있다[32].

국내에서도 농산물 폐기물을 이용한 활성탄제조 연구가 1980년대에 활발히 진행되었다. 녹차잎, 수수겨, 볏짚, 호도껍질과 왕겨 등을 이용한 활성탄 제조연구가 수행되었다고 보고된 바 있다[11,33,34].

활성탄의 원료로 이용하려면 기본적으로 원료가 풍부해야 하지만, 농산물폐기물을 원료로 이용할 경우 원료의 공급에 계절적으로 영향을 받는 단점이 있다. 따라서 계절적으로도 공급이 원활한 농산물폐기물을 이용하려면 열대지역의 식물자원을 이용하는 방안을 생각할 수 있다.

석탄 계통의 활성탄 원료들은 고정탄소가 40~50 wt % 정도이며 휘발분이 낮은 반면에 바이오매스의 대부분 물질이 고정탄소의 함

[†] 주 저자 (e-mail: hkim@omega.sunmoon.ac.kr)

유량이 7~18 wt %로 낮고 휘발분이 많은 양을 차지하기 때문에 [11,15], 비교적 고온에서의 제조 공정을 갖는 활성탄 제조에는 많은 원료의 공급이 필요로 한다. 이런 원료공급의 문제점은 국내의적으로 마찬가지이다.

이런 이유로 바이오매스의 일종인 커피폐기물을 이용하여 활성탄을 제조하는 연구를 수행하였다. 커피는 전 세계인들이 선호하는 기호식품이며 주로 열대지역에서 생산되고 있으며, 열대기후의 식물로서 4계절 동안 많은 양의 생산성을 갖는 장점이 있다. 따라서, 본 연구는 커피액을 추출하고 버려지는 많은 양의 커피폐기물을 재활용 차원에서 활성탄으로 제조하고자 하였으며, 환경적으로 문제되는 폐기물 문제도 함께 해결하고자 하였다.

본 연구의 커피폐기물을 이용한 활성탄의 제조방법은 화학적 활성화법을 이용하였으며, 화학적 활성화제로는 널리 이용되는 $ZnCl_2$ 를 이용하여 활성탄을 제조하였고, 높은 비표면적을 갖는 활성탄을 제조할 수 있었다.

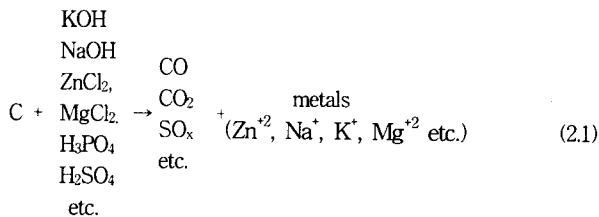
2. 이 론

물리적 활성화법은 탄화된 char를 활성화 가스를 이용하여 고온의 분위기에서 활성화시키는 방법을 말한다[13,14]. 물리적 활성화는 가스활성법이라고도 하며, CO , CO_2 , 수증기 등의 활성화 가스를 이용하여 활성화 온도, 활성화 가스 및 활성화 시간 등을 고려하여 탄화물을 활성화시킨다[3,13,14-16].

화학적 활성화법 (chemical activation)은 물리적 활성화와 다르게 활성탄으로 제조될 원료 또는 탄화물에 활성화제를 침적시켜 가열하는데, 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공질의 활성탄을 제조하는 방법으로 약품 활성화법이라고도 한다 [4,13,15,17]. 약품활성화제의 종류는 고체상의 KOH , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $NaOH$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $MgCl_2$ 와 액체상의 H_3PO_4 등이 사용되며, 주로 알칼리나 알칼리성의 약품이며 약간의 산성용액도 있다[4,13,18].

약품활성화법에 있어서의 활성화의 주 반응기구는 약품을 이용한 탈수와 산화현상이며, 약품에 의한 탄소질 원료의 탄소 소비에 의하여 다공성을 갖는 탄소질을 형성하는 것이다. 알칼리 금속화합물에 의한 약품활성화에서는 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 소성 온도에서 탄소질을 강력히 침식하고 CO 및 CO_2 를 방출하여 복잡하게 발달된 다공질 구조의 탄화물을 생성한다[15].

탄화물에 KOH 또는, $NaOH$, $ZnCl_2$ 등을 각각 반응시키면 약품이 탄소를 소비시키고 가스가 발생하는 반응으로 추약되는데, 탄화물과 각각의 약품에서 일어나는 반응을 총괄하여 살펴보면 식 (2.1)과 같은 반응식으로 표시할 수 있다.



약품활성화법에서 가장 중요하게 고려해야할 사항은 탄소질 원료를 기준으로 하여 침적시킨 약품의 질량비가 활성화에 있어서 가장 중요한 척도이며, 약품의 침적 질량비에 따라서 세공의 크기분포가 달라진다[13,19]. 또한 약품활성화 반응시에 활성화 온도도 중요한 요인이 되며, 역시 세공구조의 형성 및 흡착성능에도 관계되어 있다[13].

Table 1. Chemical Composition of Coffee Waste [20]

Component	g/kg	wt %
Crude fiber	460 ~ 510	46 ~ 51
Crude proteins	102 ~ 130	10.2 ~ 13
Ether extract	225 ~ 283	22.5 ~ 28.03
Ash	7 ~ 8	0.7 ~ 0.8
Nitrogen free extract	143 ~ 168	14.3 ~ 16.8
Calcium, Phosphorus, Magnesium, Sodium, Potassium	1.45 ~ 2.65	0.14 ~ 0.27
Zinc, Copper, Manganese	0.063 ~ 0.077	0.0063 ~ 0.0077

3. 실 험

3.1. 시료 및 시약

3.1.1. 원료의 성분분석

활성탄의 성능은 원료의 특성에 따라 크게 좌우되며, 커피폐기물은 바이오매스 원료로 분류될 수 있다. 커피폐기물의 성분에는 섬유성분이 50 wt % 이상 차지하는 것으로 알려졌으며, Table 1에 나타내었다[20]. 50 wt % 이상이 섬유성분인 것을 감안하여 탄화시켜 활성탄으로 제조하였을 때, 비표면적이 넓은 것으로 예상되었다.

3.1.2. 원 료

커피는 아라비카 (Arabicas), 로부스타 (Robustas), 리베리카 (Liberica)의 3종으로 분류되며, 로부스타는 인스턴트 커피의 원료이며 원두커피는 아라비카종이 주류를 이룬다[21]. 산업체에서 인스턴트 커피를 추출하고 남은 찌꺼기로도 연구가 가능하다고 생각되며, 본 연구에서는 커피전문점이나 가정에서 손쉽게 많은 양을 구할 수 있는 아라비카 종의 커피폐기물을 원료로 선정하였다.

원료로 사용되는 커피폐기물은 증류수로 끓여 1회 수세하고 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 로 20시간 정도 건조된 것을 입자크기 $0.15\sim 1.7\text{ mm}$ ($100\sim 12\text{ mesh}$)로 분류하여 사용하였다.

3.1.3. 시 약

본 연구에서 활성화제는 염화아연 ($ZnCl_2$)을 이용하였고 활성화가 끝난 후 세척과정에서 중화수세를 위하여 묽은 염산 3% (v/v)을 이용하였다.

3.2. 기기 및 분석

3.2.1. 원료의 열중량 분석

활성탄제조 원료인 커피폐기물의 열중량 분석을 통하여 수분이 제거되는 단계 및 휘발성 물질이 제거되는 단계 등의 커피폐기물이 갖는 열적단계의 성질을 조사하여 탄화 및 활성화의 기본 자료로 이용하고자 하였다. 열중량 분석은 TGA1500 (Rheometric Scientific Co., U.K.)을 이용하였다. 열분해시 승온속도는 일반적으로 $5\sim 10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 을 많이 이용한다[24,25]. 커피폐기물의 세밀한 열중량 분석을 위하여 승온속도를 $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 설정하였으며, 분석 온도의 범위는 $25\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 로 하였다. 커피폐기물 시료를 TGA의 시료 pan위에 $15\pm 2\text{ mg}$ 정도로 올려놓고 N_2 를 흘려주어 시료의 연소와 산화를 방지하였다.

3.2.2. 비표면적 및 세공용적의 분석

커피폐기물을 이용한 활성탄제조 과정 중에 탄화과정과 화학적활성화 후에 제조된 물질의 물리적 흡착특성을 연구하기 위하여 비표면적 및 세공용적, 세공크기 및 세공크기분포를 측정하였다. 물리적 흡착특성을 측정하기 위하여 자동기상흡착장치 (automatic volume-

tric adsorption analyzer)의 일종인 ASAP2010 (Micromeritics Co., U.S.A.)을 사용하였다.

분석에 앞서서 시료의 탈기체 (outgassing) 과정이 필요하다. 탈기체는 시료마다 다른 온도에서 실시되며, 주로 수분이나 불순물 등을 제거하는 것인데, 300 °C 이상에서 탈기체를 하는 경우에는 휘발성물질도 함께 제거되는 전처리 과정이다. 제조된 탄화물과 활성화 후의 coffee char를 350 °C의 온도에서 탈기체 하였다. 탈기체 과정이 끝나면 분석을 실시하는데, 분석 온도는 77 K이며, 액체질소를 이용하여 그 온도를 유지하였다. 흡착가스는 N₂를 사용하는데, 한 분자의 단면적은 0.162 nm²로 하여 계산하였다[6,15].

비표면적의 계산은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식을 이용하여, 기상흡착장치에서 상대압력에 따른 흡착량을 측정하여 흡착등온선을 구하였고, BET plot을 통해 기울기와 Y절편 값을 얻었다. 기울기와 Y절편을 이용하여 V_m을 구하고 비표면적을 산출하였다. 자동흡착장치 (automatic adsorption apparatus)를 이용하여 식 (3.1)의 BET식에 V_m 값을 넣어 비표면적을 산출하였다. BET plot은 BET range (p/p⁰)가 0.2 미만이 되도록 하였다[22]. 또한 본 연구에서의 총세공용적 및 세공의 크기측정은 Kelvin식을 응용하여 전개한 BJH (Barrett-Jonhner-Halenda)법을 이용하여 측정하였다[31]. 분석 기기는 비표면적 분석과 같은 ASAP2010으로 실시하였다.

$$\text{BET Surface Area (m}^2\text{/g)} = \frac{V_m \times \text{CSA} \times (6.023 \times 10^{23})}{(22414 \text{ cm}^3 \text{ STP}) \times (10^{18} \text{ nm}^3\text{/m}^3)} \quad (3.1)$$

V_m : adsorption capacity of monolayer (cm³/g S.T.P.)

CSA : cross-sectional area (nm²) of adsorptive (N₂)

3.2.3. 주사전자현미경 분석

coffee char의 활성화 정도를 관찰하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscopy)사진으로 분석하였다. 기기는 JSM6400 (JEOL Co., Japan)을 이용하였으며, 8000배의 배율로 관찰하였다.

본 연구에서 제조된 활성탄의 탄소성분을 분석하기 위하여 SEM에 장착된 SEM-EDX (Energy Dispersive X-ray)를 이용하였다. 주사에너지는 20 kV였으며, 분석영역은 500배의 배율로 관찰되는 부분을 설정하였다.

3.3. 활성탄의 제조

본 연구에서 활성탄 제조는 원료에서 roasting 과정, 탄화, 화학적 활성화 및 수세 건조의 과정을 거친다. 이때 탄화물과 활성화제의 침적비율 (chemical ratio) 등을 중점적으로 고려하여 시행되었다.

3.3.1. roasting 및 탄화과정

Roasting 과정은 원료인 커피폐기물의 섬유구조의 내부 및 표면에 존재하는 수분 및 휘발성 물질들을 제거하여, 원료의 탄화시에 커피폐기물이 갖는 섬유구조의 열분해가 잘 이루어 질 수 있도록 전처리 하는 과정이라고 할 수 있겠다.

Roasting의 온도는 일반적인 휘발성 물질 및 불순물을 제거할 수 있는 300~400 °C가 유지되는 hot plate에서 충분히 실시하였다[22, 26].

Roasting과정 후에 얻은 물질을 탄화시키는데, 이 탄화 (carbonization)과정은 활성탄 제조에 있어서 활성탄의 기본구조를 이루는 열분해단계 (pyrolysis)이며, 탄화온도 및 시간에 따라서 탄화물 (coffee char)의 구조 및 특성이 다르게 나타난다. 일반적으로 탄화온도는 500~800 °C 정도에서 실시되는데[13,15], 커피폐기물은 휘발성분이 다량 함유되어 있으므로, 일반적인 탄화온도보다 조금 낮은 400~700 °C의 온도영역에서 100 °C 간격으로 탄화시켰다. 탄화시간은 원료에 따라 각각 달라질 수 있으므로, 커피폐기물의 탄화

시간은 30 min과 60 min의 두 가지로 하여 탄화를 실시하였으며, 탄화과정의 분위기는 공기를 억제한 조건에서 탄화를 실시하였다. 탄화과정에는 전기로 (Lindberg Co. Germany)가 사용되었다. 탄화할 때의 승온속도는 일반적인 10 °C/min으로 하였다[25]. 탄화과정을 거쳐 얻은 탄화물을 coffee char라 하고, 적절한 탄화조건의 설정은, 각각의 탄화온도와 시간에서 얻은 coffee char의 탄화수율 (yield)과 비표면적을 측정·비교하여 알맞은 탄화조건을 설정하였다.

3.3.2. 화학적활성화

적절한 탄화조건에서 얻은 coffee char를 ZnCl₂를 이용하여 화학적 활성화시켰다. 이때 coffee char와 활성화제를 침적시키는 침적비율 (chemical ratio)이 가장 중요하므로[13], 본 연구에서는 그 질량 비율은 100~300 wt % (ZnCl₂/coffee char)로 하였다. 활성화제와 coffee char를 비율에 맞게 혼합하고 수분을 첨가시킨 후, digestion하여 활성화로에서 소성 시킨다. 여기서, 활성화 시간과 온도는 예비실험을 통하여 설정하였으며, 그 조건은 800 °C에서 2시간이었다.약품활성화에 의해 제조된 activated coffee char를 수세하는 과정에서 3% (v/v)의 묽은 염산을 가하여 활성탄에 잔존하는 아연이온을 ZnCl₂로 회수하고, 끓는 물로 여러 차례 수세한 후 110 °C로 10시간 정도 건조하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 커피폐기물의 공업분석

커피폐기물을 이용한 활성탄 제조과정에 있어서 고정탄소가 어떻게 변화하는가를 알아보기 위하여 공업별로 공업분석 (chemical analysis)을 수행하였다. 공업분석을 실시한 공정은 원료와 roasting 과정, 그리고 탄화 후 얻은 coffee char의 공업분석을 실시하였다.

Table 2에는 단계별 공업 분석치를 나타내었으며, 분석치를 용이하게 비교하기 위하여 800 °C에서 탄화한 야자각 탄의 분석치를 제시하였다[15]. 원료인 커피폐기물의 고정탄소값은 7.5 wt %로 비교적 낮은 값을 갖고, 휘발성분은 83.1 wt %의 값으로 분석되었다. 고정탄소치는 roasting과정 및 탄화과정을 거치며 증가하는 것을 볼 수 있는데, 야자각탄과 coffee char의 값을 비교하여 보면 낮은 휘발분 및 높은 비율의 고정탄소, 비교적 낮은 회분 등이 거의 비슷한 분석치를 갖는 것을 볼 수 있다. 단계별 공업 분석치를 통하여 알 수 있는 것은 바이오매스 물질은 대부분 7~18 wt % 정도로 고정탄소가 낮게 나타난다. 석탄의 경우에는, 고정탄소의 함유량이 약 50 wt % 이상으로 알려져 있으며, 이를 이용하여 활성탄을 제조한다. 따라서, 고정탄소의 함유량은 활성탄제조에 있어서 매우 중요한 인자이므로 바이오매스 물질의 고정탄소 함유량을 50 wt % 이상으로 증가시키는 공정의 연구는 매우 중요한 것으로 사료된다.

4.2. Roasting의 중요성 고찰

일반적인 활성탄제조의 공정은 원료로부터의 탄화 및 활성화 과정의 순서를 갖는 반면에, 본 연구에서는 탄화과정 전에 roasting 과정을 수행하였다. 이 과정은 불순물 및 휘발성물질 등이 제거되는 과정이며, Table 2에 제시하였듯이 고정탄소의 함유량이 증가되는 과정임을 알 수 있었다.

활성탄 제조공정에 있어서 roasting과정의 중요성을 제시하기 위하여, 원료로부터 roasting 과정을 생략하고 탄화하여 얻은 탄화물과 roasting과정을 거쳐 탄화하여 얻은 탄화물의 비표면적 (BET)을 비교하여 보았다. 탄화는 동일하게 650 °C로 1시간 동안 실시하였고, 전자의 경우 탄화물의 비표면적이 100 m²/g 미만의 값을 보였으며 후자의 경우에는 비표면적이 350 m²/g 정도로 전자보다 약 3.5배의 높게 나타나는 것으로 분석되었다. 따라서 roasting과정

Table 2. Chemical Analysis of Raw Material, Roasted Coffee, Coffee Char and Coconut Shell Char

Constituent	raw material (wt %)	roasted coffee (wt %)	coffee char (wt %)	coconut shell char (wt %)
Total Moisture	8.5	1.5	-	-
Volatile matter	83.1	44.0	13.6	14
Ash	0.9	1.4	3.0	4
Fixed Carbon	7.5	53.1	83.4	82

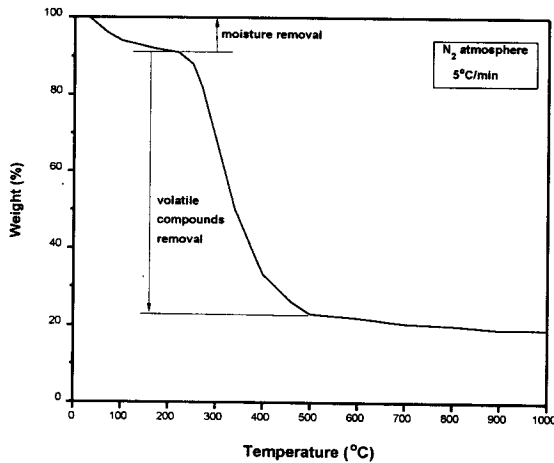


Figure 1. Thermogravimetric analysis of coffee waste under nitrogen atmosphere.

탄화물 구조의 형성에 큰 영향을 주고 있는 것으로 분석되었다. 결과적으로 roasting 과정을 거친 탄화물의 비표면적이, roasting 을 생략한 탄화물보다 비표면적이 넓게 나타나는 것을 볼 때, roasting 과정은 탄화과정과 활성화 과정에 영향을 미칠 수 있는 공정으로 생각되며, 이 과정은 본 연구의 활성화 제조에 있어서는 매우 중요한 공정이라 할 수 있겠다.

4.3. TGA를 통한 열중량 분석

커피폐기물이 어떠한 열분해 성질을 보유하고 있는지 관찰하기 위하여 TGA 분석을 실시하였다. 25~1000 °C까지 열중량 분석을 실시하였고, 질소 분위기를 유지하였다. 열중량 분석에 의한 결과는 Figure 1에 나타내었다.

Savador는 탄소물질에서 수분과 휘발성물질 등이 열분해 되는 온도를 구분하였는데, 100~260 °C에서는 수분과 약간의 휘발성물질이 제거되며, 260~650 °C까지는 휘발성과 비휘발성 물질이 제거되며, 그 이상의 온도에서는 가스화 반응이 일어나 탄소도 소비되는 것으로 밝혔다[22]. 이와 같은 열분해의 성질을 이용하여 커피폐기물의 온도에 대한 중량의 변화를 살펴보았다. 커피폐기물의 열분해과정은 두 단계로 나눌 수 있다. Figure 1에서 나타났듯이, 1단계는 220 °C까지였으며, 원료내의 수분이 증발하는 단계로 사료된다. 2단계는 약 500 °C까지이며 주로 원료에 존재하는 휘발성 물질의 제거와 약간의 탄화가 일어나는 단계로 사료된다.

4.4. 탄화조건의 설정

적절한 탄화온도와 시간을 설정하기 위하여 400~700 °C에서 30 min과 60 min 동안 공기가 억제된 상태에서 탄화를 실시하였고, 탄화 후에 얻은 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2는 각각 다른

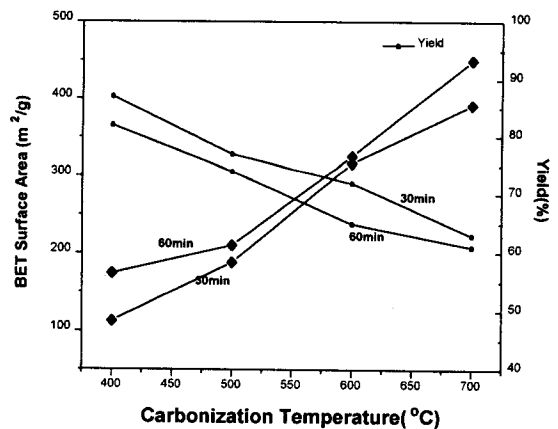


Figure 2. BET surface area and yield for carbonization temperature and time.

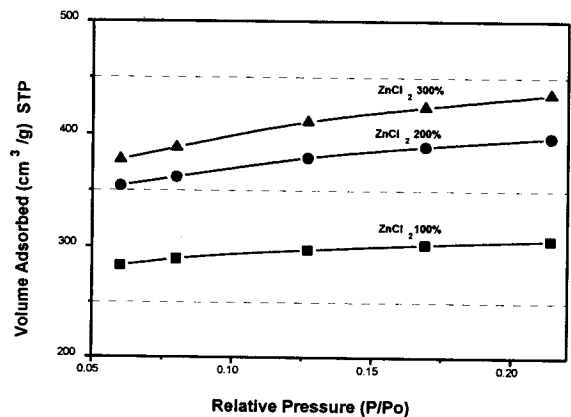


Figure 3. Adsorption of nitrogen at 77K on activated coffee char.

탄화온도와 시간에서 얻은 char의 비표면적 (BET)과 탄화수율을 비교하여 나타냈다. 탄화온도와 시간이 증가할수록 탄화 후의 비표면적은 증가하였고, 반면에 탄화수율은 온도와 시간이 증가할수록 낮아지는 경향을 보였다. roasting된 물질의 중량기준으로 탄화수율이 60~70% 정도 되는 조건을 탄화조건으로 설정하고자 하였다. 따라서, 탄화조건은 600~700 °C가 적절한 범위였으며, 30 min보다 60 min이 적절한 것으로 판단되었다. 탄화온도를 650 °C로 설정하고, 60 min 동안 탄화를 실시한 결과, 약 360 m²/g의 비표면적의 값을 갖는 coffee char를 얻을 수 있었다.

4.5. 물리적 흡착특성

4.5.1. 비표면적 측정

위의 탄화조건에서 얻은 coffee char를 중량비율로 염화아연 (100~300 wt %)을 침적시켰으며, 800 °C에서 2시간 동안 소성하였다. 소성 후, 수세와 건조과정을 거친 activated coffee char를 시료로 하여 BET 분석을 실시하였다.

Figure 3은 흡착등온선을 염화아연의 침적비율에 따라 질소의 흡착량을 나타내었는데, 300 wt %의 침적율로 제조된 활성탄이 상대 압력 0.2에서 435 cm³/g (S.T.P)으로 비교적 높은 질소 흡착량을 보였다. Figure 4에는 BET 직선을 plot하였는데, 이 직선을 이용하여 제조된 활성탄의 Y절편 값과 기울기를 측정하여 V_m 값을 구할 수 있었다. 각각의 BET plot에서 얻은 V_m 값은 260, 341, 362 cm³/g이었다. 이때 얻은 V_m 값을 식 (3.1)의 BET식을 이용하여 계산하면,

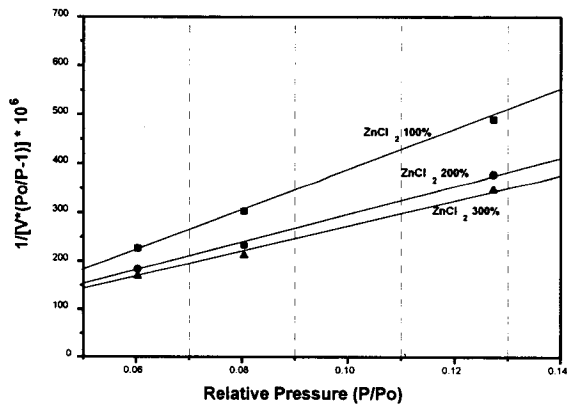


Figure 4. BET plot for nitrogen on activated coffee char at 77K.

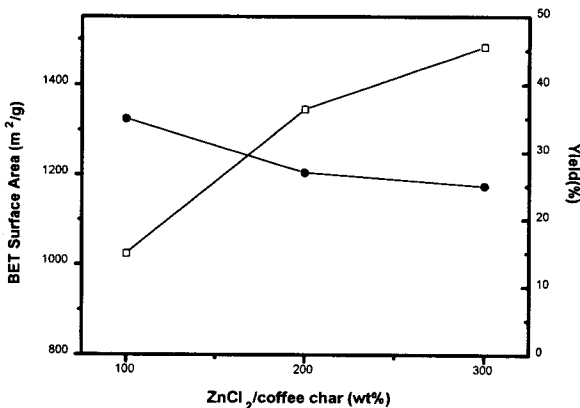


Figure 5. Comparison of BET surface areas and activation yield for chemical ratio of ZnCl₂/coffee char.

순서대로 1100, 1486, 1580 m²/g의 BET 비표면적을 얻을 수 있었다. 이 결과를 활성화 수율과 함께 Figure 5에 나타내었다. 침적비율이 증가할수록 비표면적이 높게 나타났으며, 활성화의 수율은 감소하는 경향으로 나타났다. 용도에 따라서 비표면적과 활성화수율을 고려하여 활성탄을 제조할 수 있을 것으로 판단되었다.

전체적인 활성탄 제조의 수율을 고려하여 보면, 원료를 전처리하는 과정에서 불순물과 휘발성 물질이 다량 제거되어 중량의 50% 정도 감소율을 보였고, 이것을 위의 탄화조건으로 탄화시킬 때 Figure 2와 같이 70% 정도의 탄화수율을 보였다. 그 탄화물이 활성화과정에서 약품첨가비율에 따라 Figure 5와 같이 25~35%의 활성화 수율을 얻을 수 있다. 따라서 전처리 과정후의 전체적인 제조 수율을 살펴보면 17.5~24.5% 정도로 볼 수 있다.

4.5.2. 세공용적 및 세공크기

ZnCl₂를 활성화제로 이용하여 각각 침적비율을 다르게 조성하여 activated coffee char를 제조하였고, 제조된 활성탄들의 세공크기와 세공용적을 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 비교하여 나타냈다. 화학적활성화로 제조한 activated coffee char의 세공용적이 0.51~0.81 cm³/g로 나타났다. 또한 세공크기분포도는 Figure 6에 나타내었다.

여러 가지 활성화방법으로 제조된 activated coffee char의 평균 세공크기의 영역은 14~17Å으로 나타났다. 또한 상용화되어 있는 활성탄 (Aldrich chemical Co. U.S.A.)과 비교해 볼 때 Aldrich 활성탄의 세공크기가 21Å이고 세공용적이 0.79 cm³/g였으며, ZnCl₂를

Table 3. Comparison of Average Pore Radius, Total Pore Volume and BET Surface Areas by Chemical Activation

Activation method	Average pore radius (Å)	Total pore volume (cm ³ /g)	BET Surface area by N ₂ (m ² /g)
ZnCl ₂ /coffee char	100%	0.51	1100
	200%	0.71	1486
	300%	0.81	1580
Activated carbon	21	0.79	1088

*Aldrich chemical Co., U.S.A., powder type

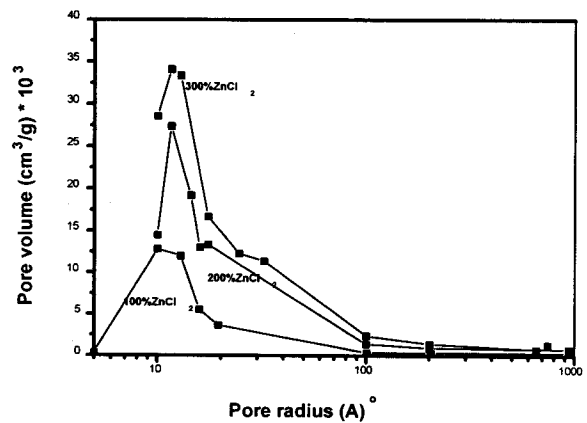


Figure 6. Pore size distribution of activated coffee chars.

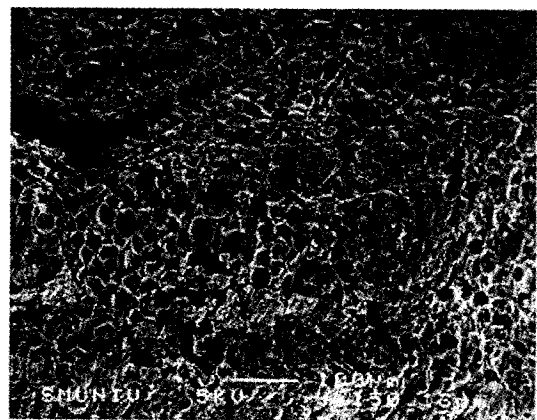


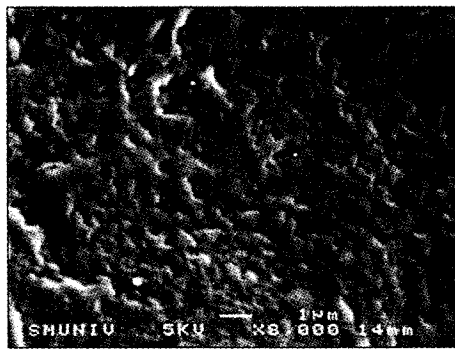
Figure 7. SEM Photograph after carbonization at 650 °C for 1 hour.

100 wt %, 200 wt % 및 300 wt %로 침적시켜 제조한 activated coffee char는 이보다 우수한 물리적 흡착성능을 갖고 있는 것으로 판단되었다.

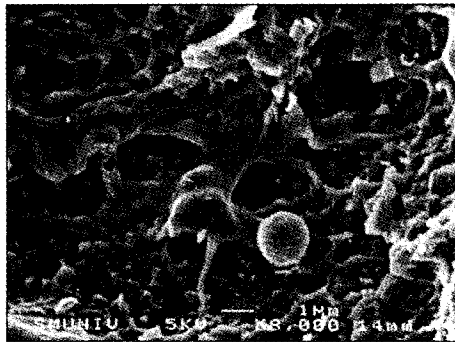
4.6. SEM (Scanning Electron Microscopy)분석

탄화과정을 마친 후의 SEM 분석에 의하면, 섬유구조를 유지하면서 세공이 형성되고 있음을 Figure 7을 통하여 관찰할 수 있었다.

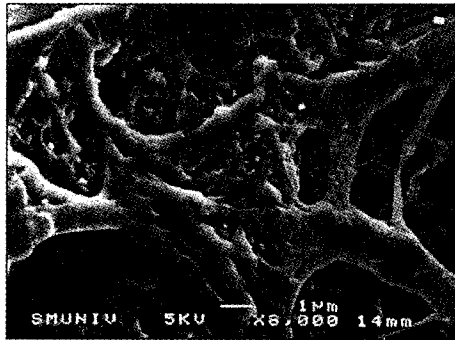
화학적활성화법 중에 염화아연을 이용한 activated coffee char의 SEM 분석은 Figure 8에 침적비율에 따라 나타내었다. 8000배의 배율로 SEM 분석을 실시하였으며, 제조된 coffee char의 표면은 100 wt %의 침적비율로 활성화시킨 coffee char의 표면보다 200, 300 wt %의 침적비율로 활성화시킨 coffee char의 표면이 활성화 되어



(a) 100 wt % chemical ratio



(b) 200 wt % chemical ratio



(c) 300 wt % chemical ratio

Figure 8. SEM Photograph of activated coffee char by activation with $ZnCl_2$.

있는 것을 관찰할 수 있었다. 낮은 침적비율에서 높은 비율로 갈수록 활성탄 표면이 거칠고, 불균일하게 구조가 생성되어 있는 것을 관찰할 수 있었고, 활성화된 표면은 흡착 site로 제공되는 것으로 사료된다. 또한 표면상태가 활성화되어 있을수록 비표면적이 넓은 것으로 관찰되었다[29,30]. SEM 분석결과, 약품에 의하여 coffee char가 침식 및 산화된 것으로 사료되며[15], 이는 비표면적과 세공 용적의 크기와 관련있다고 판단되었다[29,30].

약품활성화법에 의해 제조된 activated coffee char의 탄소성분 함량의 분석을 위하여 SEM에 장착된 EDX를 이용하였고, 제조된 활성탄 성분의 80% 이상이 탄소로 분석되었다. 또한 약품활성화법은 metal이 포함된 활성화제를 많이 이용하므로 metal의 잔류량과 활성탄의 품질과 관계가 있다. 분석은 약품 침적비율이 200 wt %로 활성화된 coffee char를 이용하였다. 활성탄의 아연 잔류기준치는 0.1% 이하이며, EDX분석에 의한 아연의 잔류량은 기준치 이하인 0.09%로 분석되어 환경에 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

아연이온은 수세 시에 HCl에 의하여 환원된 것으로 사료된다.

5. 결 론

커피폐기물 (coffee waste)을 원료로 하여 화학적활성화법을 이용하여 활성화된 coffee char를 제조하였으며, 물리적 흡착의 분석 결과를 통하여 몇 가지의 결론을 얻을 수 있었다.

Roasting은 세공구조와 표면활성을 용이하게 하는 과정으로 보이며, 구조적으로 비표면적을 넓게 하는 중요한 공정이라고 할 수 있다. 또한, 커피폐기물에 대한 적합한 탄화조건은 약 650 °C에서 60 min으로 나타났으며, 이 때 얻을 수 있는 coffee char의 비표면적은 360 m^2/g 이었다.

약품활성화법 ($ZnCl_2$)에 의하여 얻은 활성화된 coffee char의 비표면적은 1100~1580 m^2/g 로 비교적 우수한 활성탄이 제조되었다. 약품활성화제와 coffee char의 침적비율에 따라 활성화 정도가 다르게 나타나며, 침적비율이 높을수록 비표면적은 높게 나타나는 반면에, 수율은 감소하였다. 수율과 비표면적을 고려하여 용도에 맞는 coffee char를 제조하여 이용할 수 있을 것으로 판단되었다.

본 연구에서 제조된 활성화된 coffee char와 상용화된 활성탄의 평균 세공경을 비교하여 보면 전자의 평균세공경은 14~17Å였으며, 후자는 21Å으로 활성화된 coffee char가 작은 범위의 세공영역을 갖는다는 것을 알 수 있다. 또한 커피폐기물로부터 얻은 coffee char에 활성표면과 세공구조가 형성되어 있는 것을 SEM 사진을 통하여 관찰할 수 있었다.

본 연구에서 커피폐기물은 원료 및 성분 등이 활성탄을 제조할 수 있는 우수한 재활용 자원으로 평가되었으며, 이를 이용하여 높은 비표면적을 갖는 활성화된 coffee char를 제조할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. K. Gergova, N. Petrov and V. Minkova, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **56**, 77(1993).
4. K. Gergova, N. Petrov, L. Butuzova, V. Minkova & L. Isaeva, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **58**, 321(1993).
5. K. Gergova and S. Eser, *Carbon*, **34**, 879(1996).
6. W. T. Tsai, C. Y. Chang and S. L. Lee, *Carbon*, **35**, 1198 (1997).
7. M. A. Ferro-Gracia et. al., *Carbon*, **26**, 363(1988).
8. M. Iley, H. Marsh and F. R. Reinoso, *Carbon*, **11**, 633(1973).
9. J. Avom, J. K. Mbadcam, C. Noubactep and P. Germain, *Carbon*, **35**, 365(1997).
10. F. R. Reinoso, M. Molina-Sabio, *Carbon*, **30**, 1111(1992).
11. 高容植, 碩士學位論文, 仁荷大學校 (1993).
12. 金侑權 譯, 活性炭 水處理 技術과 管理, 信光文化社 (1991).
13. A. Ahmadpour and D. D. Do, *Carbon*, **34**, 471(1996).
14. I. Martin-Gullon, M. Asensio, R. Font and Marcilla, *Carbon*, **34**, 1515(1996).
15. 眞田雄三, 鈴木基之 共著, “新版 活性炭 - 基礎+應用”, 25 講談社 (1996).
16. J. S. Mattson, H. B. Mark, *Activated Carbon*, Marcel Dekker, Inc., New York (1971).
17. O. Kdlec, A. Varhanivova and A. Zukal, *Carbon*, **8**, 321(1970).
18. Badie S. Girgis, Laila B.Khalil, and Tarek A. M. Tawfik, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **61**, 87(1994).
19. P. L. Walker, Jr., F. Rusinko, Jr., and E. Raats, *J. Phys. Chem.*, **59**, 245(1955).

20. M. Bewick, Handbook of organic waste conversion, VNR, company (1980).
21. Jung. H. S., The World of Coffee, B&C World Co. (1990).
22. F. Salvador and C. Sanchez Jimenez, *Carbon*, **34**, 511(1996).
23. J. Fraissard and C. W. Conner, *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Application*, Kluwer Academic Publisher (1997).
24. D. Pan, M. Jaroniec, and J. Klinik, *Carbon*, **34**, 1109(1996).
25. C. E. Byrne and D. C. Nagle, *Carbon*, **35**, 259(1997).
26. S. H. You, H. H. Kim, *J. of The Korean Ind. and Eng. Chem.*, **8**, 631(1997).
27. J. K. Floess, H. H. Kim, G. Edens, S. A. Oleksy, and J. Kwak, *Carbon*, **30**, 1025(1992).
28. H. H. Kim, S. J. Park, *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **5**, 105(1994).
29. H. Teng, J. A. Ho and Y. F. Hsu, *Carbon*, **35**, 275(1997).
30. U. Zielke, K. J. Huttinger and W. P. Hoffman, *Carbon*, **34**, 1015(1996).
31. Barret E. P., Joyner L. S., and Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373(1951).
32. 中野重和, 月刊化工技術, Vol. 1, No. 6, 41(1997).
33. 김건, 碩士學位論文, 서울여자대학교 (1990).
34. 김춘호, 농산물을 이용한 활성탄, G7-1차년도 보고서, 한국에너지기술연구소 (1997).