

PH4) KOH 활성화제를 이용하여 제조한 감귤박-활성탄의 세공구조 및 흡착특성

강경호*, 감상규, 고병철¹, 이민규²

제주대학교 토목환경공학전공, ¹환경관리공단 대기관제처 대기
총량관리팀, ²부경대학교 응용화학공학부

1. 서 론

활성탄은 기상이나 액상에서 유해한 유기 물질을 효과적으로 제거하는 흡착제로 지금까지 개발된 흡착제 중 가장 효율적인 흡착제로 알려져 있다. 이처럼 활성탄이 흡착능이 우수한 이유로는 다공성의 탄소질 구조를 가지고 있기 때문으로 활성탄의 흡착특성은 세공구조, 표면적, 밀도 그리고 표면화학과 같은 물리적 특성에 의해 좌우되며(Robert 등, 1996), 같은 재료를 가지고도 온도, 탄화 및 침적시간, 활성화제 그리고 활성화제 침적비율(chemical ratio)(Zhonghua과 Vansant, 1995)과 같은 다양한 제조변수에 따라 서로 다른 흡착특성을 가진 활성탄이 제조된다.

활성탄의 제조과정은 크게 열분해에 의한 탄화와 후속의 또는 병행의 활성화로 구분되는데, 탄화공정은 활성탄의 기본구조를 이루는 열분해단계(pyrolysis)로, 탄화온도 및 시간에 따라 탄화물의 세공구조 및 특성이 다르게 나타난다. 활성화공정은 미세 세공의 구조를 발달시키는 공정으로, 활성화제로 스팀이나 이산화탄소를 사용하는 가스활성화와 탈수, 산화, 침식성 약품을 사용하는 약품활성화로 분류된다. 약품활성화는 가스활성화에 비하여 약품의 사용에 따른 장치의 부식문제나 약품에 의한 2차 환경오염문제를 야기시키는 단점이 있으나, 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다(Ahmadpour와 DO, 1996). 약품활성화에 사용되는 활성화제로는 KOH, Na₂CO₃, NaOH, ZnCl₂, MgCl₂, H₃PO₄ 등의 알칼리성 약품과 산성약품이 사용되며, 특히 KOH는 높은 비표면적을 얻을 수 있는 활성화제로 각광 받고 있어 이를 이용한 약품활성화법에 대한 연구가 다수 보고 되고 있다(Ahmadpour와 DO, 1996; Tsai 등, 1997).

본 연구에서는 최근 다량 폐기되고 있는 감귤박을 원료로 하여 먼저 탄화공정을 수행하여 탄화시료를 제조하였고, 후속공정으로 활성화제인 KOH를 사용한 약품활성화공정을 수행하여 감귤박-활성탄을 제조하였다. 이에 제조한 감귤박-활성탄의 흡착능, 비표면적 및 세공분포 등을 분석함으로써 KOH를 이용한 약품활성화법의 효율성을 검토할 뿐 아니라 양질의 활성탄을 제조하여 이용하는 가능성에 대하여 조사하였다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 원료의 전처리 및 조성

본 연구에 사용된 감귤박 시료는 진공 동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72시간 처

리하여 수분을 완전히 제거한 후 일정한 크기로 분쇄하는 전처리 과정을 거쳐 사용되었으며, 건조한 감귤박 시료는 대부분이 탄수화물로 구성되어 있고 미생물, 농약 및 중금속에 오염되지 않은 재료이다.

2.2. 탄화공정 및 약품활성화공정

탄화공정에서는 전처리한 감귤박 시료를 사용하여 탄화온도 300°C에서 1.5 시간동안 탄화시켜 탄화시료를 제조하였으며, 이를 약품활성화공정에 사용하여 각 활성화 온도(400~900°C)에서 KOH 활성화제의 침적비율을 100~300%로 변화를 주면서 공정을 수행하였다.

2.3. 요오드 흡착능, 비표면적 및 세공특성 분석

시료의 흡착성능을 평가하기 위하여 KS 활성탄 시험방법에 따라 요오드 흡착능을 측정하였으며, 비표면적 및 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010) 및 Mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

약품활성화법은 화학약품 활성화제를 이용하여 침적시키고 가열하여 약품의 탈수 및 산화반응에 의해 미세한 세공을 갖게 하는 방법으로 특히 약품활성화에서는 탄화물에 대한 활성화 약품의 질량비, 즉 침적비율이 매우 중요한 것으로 알려져 있다(Tsai 등, 1997). Fig. 1은 KOH 활성화제의 침적비율을 각각 100%, 200%, 300%로 변화시켰을 때 감귤박-활성탄의 요오드 흡착능 변화를 나타낸 것으로, 활성화온도가 증가할수록, 침적비율이 증가할수록 흡착능이 높게 나타남을 알 수 있다.

Table 1은 활성화온도 900°C에서 제조된 감귤박-활성탄 시료의 비표면적을 나타낸 결과로, KOH 활성화제의 침적비율이 증가할수록 비표면적이 증가함을 볼 수 있는데, 이는 활성화제의 양을 증가하여도 그만큼의 세공을 충분히 채울 정도로 활성화 메커니즘이 유리하게 진행될 수 있다는 것을 보여주고 있다. 그러나 본 연구결과에서는 나타나지 않았지만, 일정한도 이상의 침적비율은 세공벽의 파괴가 진행되어 비표면적이 감소하는 것으로 알려져 있다(김영재 등, 2000).

Fig. 3은 활성화온도 900°C, KOH 활성화제의 침적비율을 300%로 하여 제조된 감귤박-활성탄 시료의 세공분포를 보여주는 것으로, 이는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값($dv/d\log(D_p)$)의 분포로 나타내었다. 일반적으로 세공들의 직경(D)에 따라서 거대세공(macropores : $D > 500 \text{ \AA}$), 중세공(mesopores : $20 \text{ \AA} < D < 500 \text{ \AA}$) 및 미세공(micropores : $D < 20 \text{ \AA}$)으로 세공의 크기를 분류하는데, 앞서 Table 1에서 평균세공직경을 살펴본 결과 21.2Å로 나타났고, 세공분포 결과에서도 20Å 이하의 세공들이 분포하여 미세세공이 많이 발달함을 볼 수 있다. 이러한 미세세공의 발달은 KOH가 탄소질 구조의 산화작용을 촉진하기 때문으로 알려졌다(Laine과 Calafat, 1991)

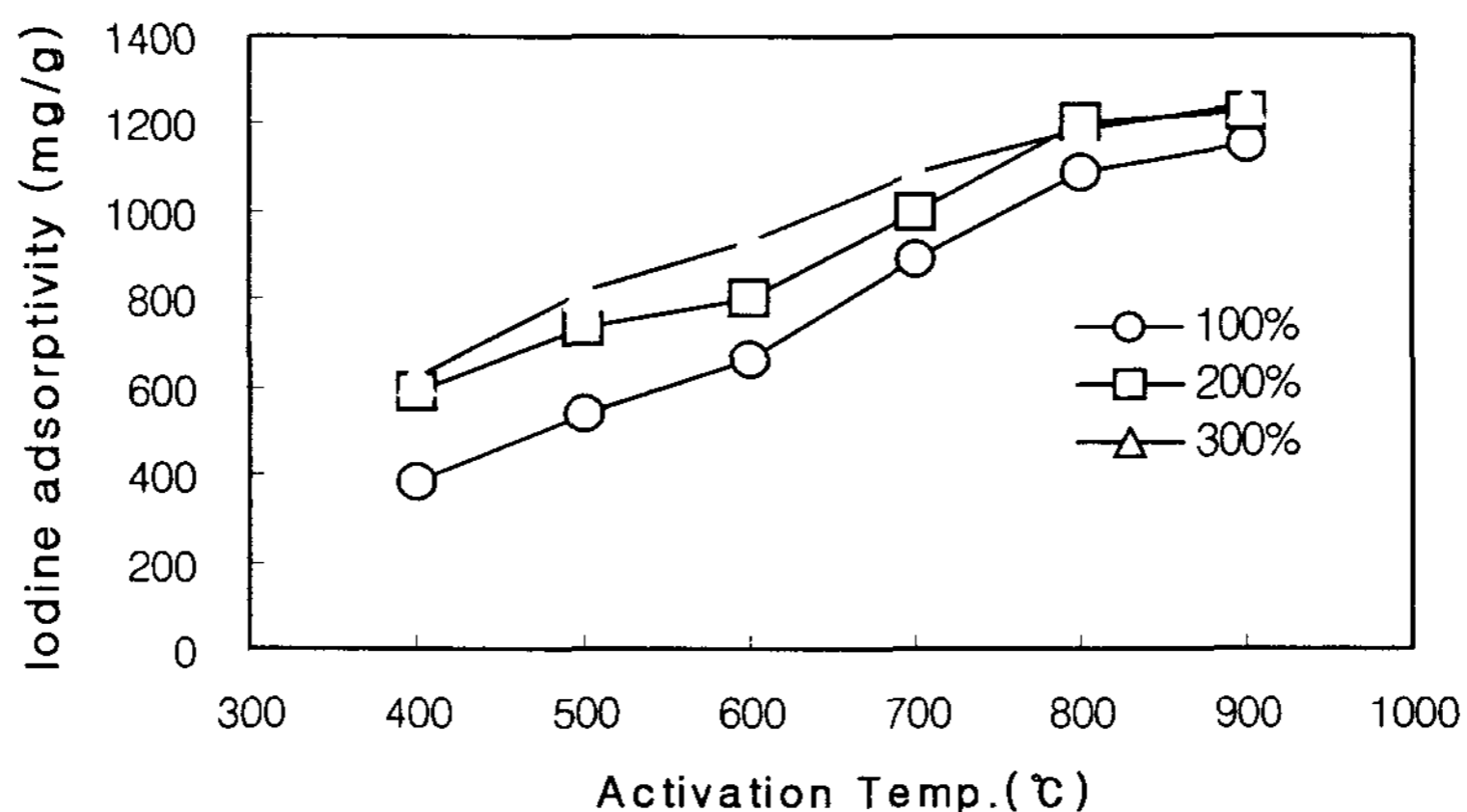


Fig. 1. Iodine adsorptivity of orange shell-activated carbon as a function of activation temperature at different chemical ratio.

Table 1. Characteristics of orange shell-activated carbon

Sample	Iodine adsorptivity (mg/g)	S_{BET} (m^2/g)	V_T (cm^3/g)	D_p (\AA)
KOH-100%	1152	1,123	0.692	25.7
KOH-200%	1227	1,584	0.935	23.9
KOH-300%	1246	1,675	1.004	21.2

S_{BET} : BET specific surface area
 V_T : single point total pore volume
 D_p : average pore diameter

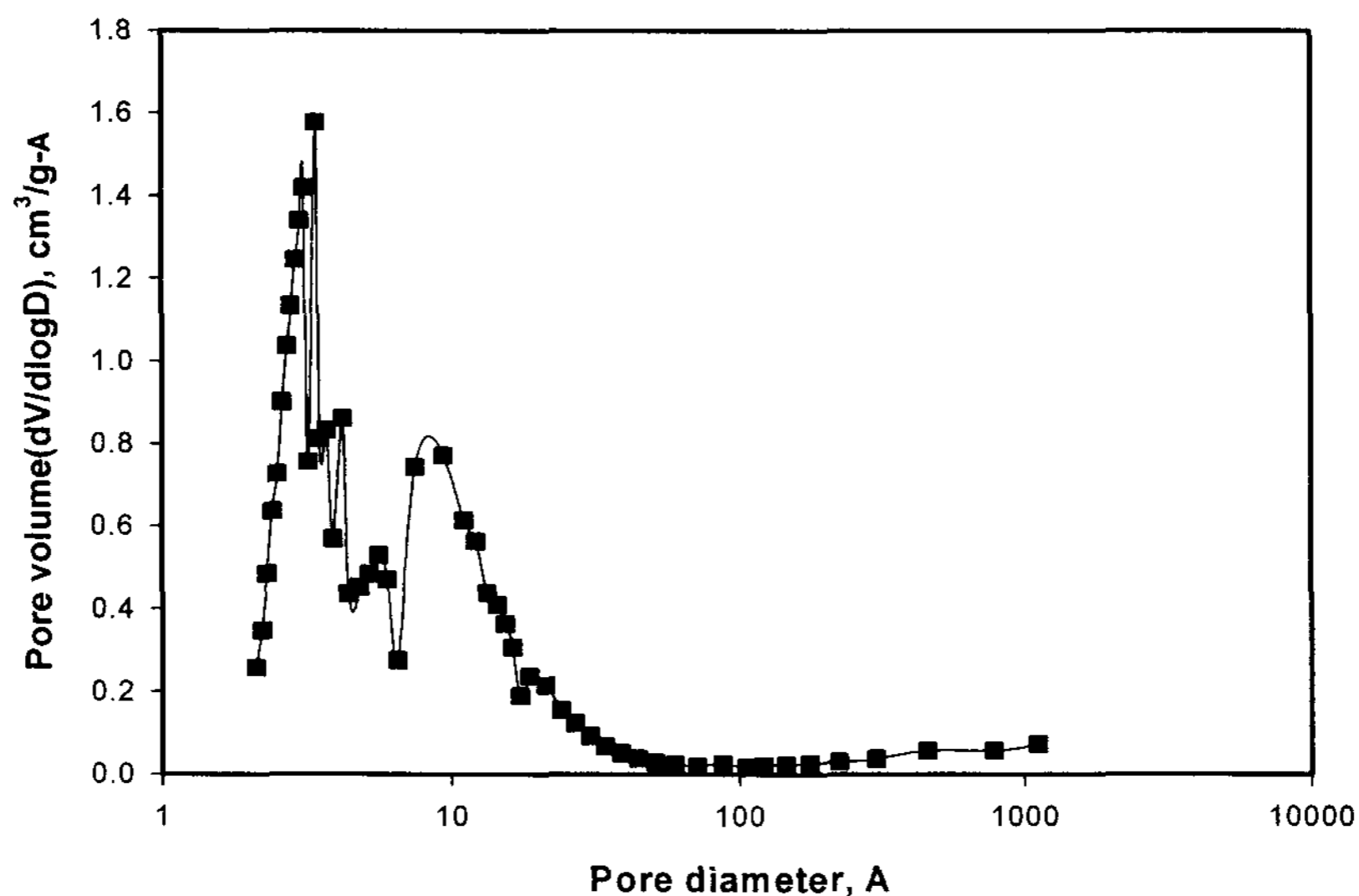


Fig. 3. Pore size distribution measured by BET analysis for orange shell-activated carbon.

4. 요 약

감귤박을 원료로 하여 활성화제인 KOH를 사용한 약품활성화공정을 수행하여 감귤박-활성탄을 제조하고, 흡착능 및 세공분포 등을 분석한 결과 요오드 흡착능이 KS 규격 중 1급 (활성탄 1,100 mg/g 이상)보다 높은 값으로 나타나 양질의 활성탄을 제조할 수 있음을 보였다. 또한 약품활성화법을 사용함으로써 탄화공정에서 제조된 탄화시료보다 월등히 높은 비표면적과 미세세공의 발달이 이루어져 KOH를 이용한 약품활성화법이 활성탄의 제조공정으로서 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Robert, D., N. D. Egiebor, 1996. Activated carbon production from synthetic crude coke, *Fuel Processing Technology*, 46, 157-169.
- Zhonghua H. and Vansant, E. F., 1995. A New Composite Adsorbent Produced by Chemical Activation of Elutrilithe with Zinc Chloride, *J. Colloid & Interface Sci.*, 176(2), 422-431.
- Ahmadpour, A. and D. D. Do, 1996. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, *Carbon*, 34(4), 471-479.
- Tsai, W. T., C. Y. Chang, and S. L. Lee, 1997. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob, *Carbon*, 35(8), 1198-1200.
- 김영재, 이주명, 김학희, 2000. 화학적 활성화에 의한 고추씨로부터 활성탄 제조, *공업화학*, 11(8), 883-889.
- Laine, B., Calafast, A., 1991. Factors Affecting the Preparation of Activated Carbons from Coconut Shell Catalized by Potassium, *Carbon*, 29(7), 949-953.