한국환경과학회지 제9권(제1호), 81~88, 2000
J. of the Korean Environmental Sciences Society

왕겨를 이용한 활성탄 개발에 관한 연구(Ⅰ)

이 희 자 · 조 양 석* · 조 광 명
인하대학교 환경공학과 · *서울시립대학교 환경공학과
(*1999*년 *6*월 *21*일 접수)

A Study on the Development of Activated Carbon from Rice-Hull

Hee-Ja Lee, Yang-Seok Cho*, and Kwang-Myung Cho
Dept. of Environmental Eng., Inha University
**Dept. of Environmental Eng., The University of Seoul*
(Manuscript received 21 June, 1999)

Every year, 1.1 million tons of rice-hull are produced in South Korea by the by-product in pounding rice. But they has mainly been utilized as a fuel, agricultural compost and moisture proofs. So, it's very valuable to use waste rice-hull for activated carbon manufacture.

SiO_2 content was the highest among inorganics in rice-hull. Therefore, the SiO_2 extraction experiments were carried out under the various conditions of pH 9 to 14, reaction time from 2 to 24 hrs and various temperature of 20 to 100℃.

The results showed that increase in pH and temperature enhanced SiO_2 extraction from the carbonized rice-hull. The surface area of the carbonized rice-hull indicating activated carbon adsorption capacity was very small as 178~191 m^2/g at first. However, it was increased to 610~675 m^2/g when extracted in alkali solution at 100℃. When the mixing rate of carbonized rice-hull and NaOH was 1:1.5, iodine No. and surface area of activated rice-hull during 10 min at 700℃ were 1,650 mg/g and 1837 m^2/g, respectively. Subsequently, an activated carbon with specific surface area of 1,300~1,900m^2/g was manufactured in a short contact time of 10~30 min with a mixing rate of 1:1.5 in carbonized rice-hull and NaOH, and iodine No. and specific surface area increased as the amount of SiO_2 removal increased.

Key words : rice-hull, activated carbon, silicate, surface area, iodine No.

1. 서 론

활성탄은 넓은 흡착표면적을 가지며 세공분포의 특성으로 인해 수중에 존재하는 다양한 유기물질을 단시간에 흡착 제거할 수 있다. 따라서 상수처리시설의 일부에 설치되어 유효하게 활용되고 있는데, 특히 최근 수도물의 수원에서 조류가 대량으로 발생하고 있어 이에 따른 불쾌한 맛과 냄새의 발생, 유기염소화합물의 생성에 관여하는 전구물질의 증가 및 독성물질의 생성 등 많은 문제가 자주 발생하므로 활성탄처리에 대한 관심이 증가하고 있다.

활성탄의 제조원료는 매우 다양한데, 분말활성탄의 제조에는 식물질원료가 주로 사용되고 있으며 입상활성탄의 제조원료로는 목탄, 야자껍질, 석탄 등이 많이 사용된다. 일반적으로 알려진 제조원료로는 식물질, 동물질, 광물질, 폐기물 등으로 대별할 수 있으며, 주로 많이 사용되는 원료로는 야자열매껍질 및 석탄계열이다. 최근에는 폐기물로 인한 환경오염방지 및 폐자원의 재활용을 위해서 산업폐기물로부터 활성탄을 제조하는 방안이 연구되고 있다.

예로부터 농업을 중시하는 우리나라는 쌀을 주식으로 생활하여 왔으며, 벼도정시 발생되는 왕겨는 연료 및 농업용 퇴비로 주로 사용되어 왔다. 퇴비 외에 돈사의 방습제, 용광로 응고방지제, 연료용 왕겨탄 제조에 이용되어 왔으나 이러한 사용용도는 부가가치가 낮다고 할 수 있다. 왕겨는 그 조성에 있어서 탄소성분이 약 30~40%이고, SiO_2 함량이 20~30%로서 SiO_2 성분을 이용하여 고품질의 원료로 전환시키기 위한 많은 연구가 수행되어 왔다.

근래 인도에서는 왕겨를 완전 연소하여 carbon-free ash를 얻어 NaOH와 같은 알카리성 용매제로 분리해서 zeolites 합성에 이용하고 있으며,[1] 미국에서는 Opal Black이라는 제품명으로 carbon black 대체제로 활용되고 있고 최근에는 식용유 등의 흡착제로도 사용되고 있다.

국내의 한국과학기술원 재료과학 연구실에서는 왕겨를 공기가 없는 상태에서 건류시켜 carbon과 silica가 잘 섞여진 혼합물을 얻은 후 이 혼합물에 아르곤 가스를 흘

려주면서 약 1,300℃이상의 고온에서 가열하여 SiC를 제조하였으며, 왕겨를 이용해서 Si_3N_4도 제조한 바 있다.[2] 한국동력자원연구소에서는 1980년부터 1982년까지 왕겨, 벼짚 등을 비롯한 농산폐기물로부터 가연성 가스를 생산하여 농촌 및 소규모 공장의 에너지원으로 활용하고자 가스화 적정개발을 수행한 바 있으며, 화학연구소에서는 왕겨의 가스화로 생성된 가스를 에너지원으로 이용하는 한편, 이 때 부수적으로 생성되는 13% 내외의 재에 함유된 무정형 규사를 고무와 충진제간의 계면 상호작용에 의한 결합에너지, 즉 물리적 흡착력을 증가시켜 탄성보강재로 사용하는 연구를 수행한 바 있다.[3] 이와같이 왕겨의 재활용에 대하여 다양한 연구가 끊임없이 진행되어 왔다.

본 연구에서는 벼도정시 발생되는 왕겨를 원료로 하여 고성능 활성탄을 제조하기 위하여 먼저 왕겨의 화학적 특성을 조사하고 탄화 및 활성화 공정에 있어 주요 운전 변수인 온도, 체류시간 등의 조건을 파악하였다. 또한 탄화왕겨로부터 효과적인 규소의 회수방법과 왕겨활성탄의 최적 활성화방안을 강구하였다.

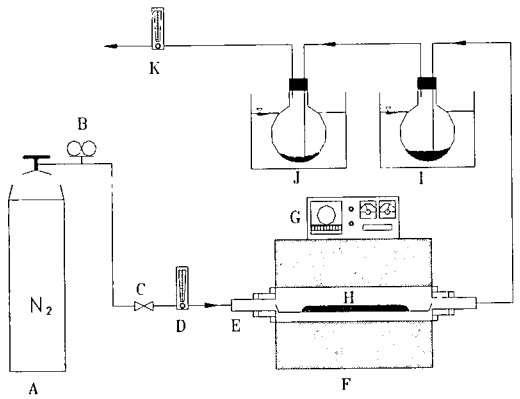
2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험시료

왕겨 자체를 압축 · 성형해서 시판하는 연료용 왕겨탄을 분쇄한 후 20~30 mesh로 여과하여 크기가 0.8~2 mm 사이인 semi-granule 왕겨를 실험시료로 사용하였다.

2.2. 실험장치

원료왕겨의 탄화 및 활성화를 위하여 본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같으며, 실험장치는 크게 불활성가스 유입장치, 반응로, 발생가스 응축장치 등의 3개 부분으로 구성되어 있다.



A : N_2 Gas Bomb
B : Regulator
C : Valve
D : Influent Gas Flow Meter
E : SUS Reactor
F : Electric Muffle Furnace
G : Control Pannel
H : Sample
I : First Cooling Chamber
J : Second Cooling Chamber
K : Effluent Gas Flow Meter

Fig. 1. Experimental apparatus for activated carbon manufacture from rice-hulls.

유입장치로는 질소(N_2)가스가 약 20 kg/cm^{2}으로 충진된 봄베(bombe)와 봄베에서 나온 가스의 압력조절장치 그리고 주입되는 질소가스의 유량을 측정할 수 있는 100~200 mℓ/min 범위의 유량계를 설치하였다.

반응로는 내화벽돌을, 전열선으로는 siliconit를 사용하였으며, 전기로 내에는 SUS 316 재질의 원통형반응기(60×420 mm)를 장입 및 인출이 가능하도록 하였다. 원통형 반응기에는 평판의 시료받침대를 설치하여 탄화 및 활성화시 시료의 반응이 평판에서 이루어지도록 하였다. 반응로의 온도상승은 1,600℃까지 가능하며, 온도조절장치를 이용하여 실험수행조건에 따라 온도상승 속도 및 지속시간을 인위적으로 설정할 수 있다. 반응로를 거친 고온의 가스는 유출부의 2단계 수욕조를 통과하여 냉각되며 발생된 가스의 유속을 알 수 있도록 200~500mℓ/min 범위의 유량계를 설치하였다.

2.3. 실험내용 및 방법

본 연구에서는 왕겨의 활성탄화 및 왕겨로부터 SiO_2 성분의 회수 가능성을 알아보기 위하여 먼저 왕겨의 물리적 · 화학적 성상을 조사하였으며, SiO_2 회수방안을 위해 탄화왕겨와 용출 수용액의 pH, 온도 및 용출수와의 함량비에 따른 용출수 상등액의 SiO_2농도를 측정하여 최적 용출조건을 조사하였다. 또한 활성탄 제조의 최적조건을 조사하기 위하여 탄화시에는 탄화온도에 따른 왕겨의 회수율 및 가스발생량을 조사하였으며, 활성화시에는 탄화왕겨와 NaOH와의 함량비 및 활성화 온도에 따른 요오드 값(iodine No.)과 활성 비표면적(specific surface area)을 측정하여 최적 활성화조건을 도출하였다.

2.4. 분석방법

탄화왕겨의 수용액에서 반응조건에 따른 상등액의 SiO_2 농도 변화를 측정하기 위하여 Standard Methods[4]의 Molybdo silicate method에 의하여 수행하였고, 측정장비는 DR/3000 spectrophotometer를 사용하였다. 주사전자현미경을 사용하여 왕겨의 외피, 내피 그리고 활성화 시킨 왕겨활성탄의 세공 구조를 관찰하였다. 활성탄의 흡착능력 평가지수인 요오드 흡착능은 한국공업규격(KS)[5]에 의하여 측정하였다. 비표면적의 측정은 BET (Brunauer-Emmett-Teller)식[6]을 적용하여 산출하는 자동표면적 측정장치를 사용하였으며, 측정방법은 약 200℃에서 시료를 건조시킨 후 진공상태에서 세공내의 수분 및 미소량의 공기를 제거한 후 질소가스를 충진시켜 흡착된 질소가스양으로부터 비표면적을 구하였다. 수분, 휘발분, 고정탄소를 측정하기 위하여 수분은 105℃에서 1시간, 휘발분은 950℃에서 공기 주입없이 7분간 반응시킨 후 소실된 무게로부터 산출하였으며, 고정탄소는 휘발분 측정 후 725℃에서 공기를 주입하면서 2시간 반응시킨 후 소실된 무게로부터 산출하였다.[7]

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 원료왕겨의 관찰

Fig. 2와 Fig. 3은 전자현미경(×300)을 이용하여 원료

왕겨의 내피 및 외피를 관찰한 결과로서 원료왕겨의 외피는 격자형태의 규소(Si)가 여러층으로 겹겹이 쌓여 있는 반면, 내피는 표면에 얇게 전면에 고르게 분포되어 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 원료왕겨의 외피와 내피의 규소함량을 분석한 결과 규소는 왕겨의 내피보다는 외피에 집중적으로 분포하고 있음을 알 수 있었다.[8]

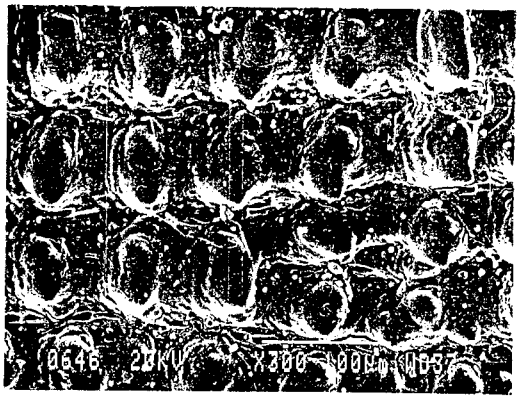


Fig. 2. The outer surface of raw rice-hull observed by scanning electron microscope(×300).

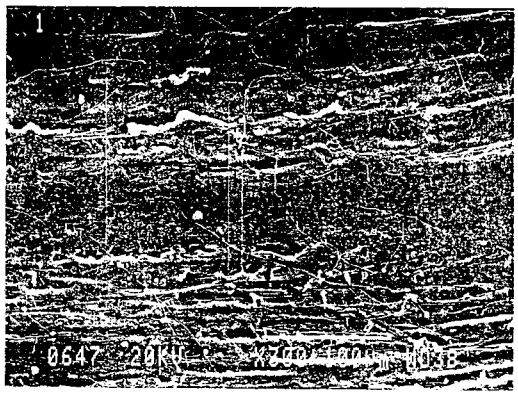


Fig. 3. The inner surface of raw rice-hull observed by scanning electron microscope(×300).

3.2. 왕겨의 화학적 성상

Table 1은 왕겨의 화학적 성상자료로서 원료왕겨의 무기물 성분을 측정한 후 다시 600℃에서 회화시켜 감량된 양은 수분 및 유기물 성분으로 간주하였다. 무기물 중 대부분의 금속화합물은 0.1% 이하였으나 SiO_2 함량은 약 25%로서 왕겨의 무기물중 규소성분이 가장 많았다. 또한 동일한 원료왕겨를 600℃에서 약 1시간동안 회화시켜 얻은 탄화왕겨의 무기물 함량을 측정한 결과 규소 성분이 약 94%로 가장 높았다. 따라서 왕겨내의 무기물 성분 중 규소성분이 가장 많음을 알 수 있었다. 활성탄의 주성분은 고정탄소이지만 왕겨를 이용하여 활성탄을 제조할 경우 활성탄 내에는 고정탄소 이외에 무기물인 규소함량이 높기 때문에 활성표면이 감소될 것이다. 따라서 왕겨내의 규소를 제거하기 위한 방안이 필요하다고 사료되었다.

Table 1. Chemical composition of rice-hull

Raw rice-hull		Rice-hull after ignition at 600℃	
Composition	Wt(%)	Composition	Wt(%)
SiO_2	24.78	SiO_2	93.9
CaO	0.08	Al_2O_3	0.13
MgO	0.07	Fe_2O_3	0.07
Al_2O_3	-	CaO	1.24
Fe_2O_3	0.10	MgO	0.25
K_2O	0.11	K_2O	0.74
Na_2O	0.06	Na_2O	0.10
H_2O + Organic materials	74.8	TiO_2	0.006
		MnO	0.33
		P_2Os	0.13
Total	100%	ignition loss	2.93

3.3. 왕겨의 탄화

Table 2는 원료 왕겨 5g을 취하여 400℃~800℃까지 100℃ 간격으로 각각의 온도에 50분간 승온시킨 후 등온으로 40분간 반응시킨 다음, 탄화된 시료의 무게를 재어 각 온도에서 얻어진 왕겨의 회수율을 나타낸 것이다. 400℃에서는 회수율이 38%, 600℃에서는 32%, 800℃에서는 25%로 반응온도가 높아질수록 왕겨의 회수율은 감소하였다.

Table 2. The effect of carbonation temperature on rice-hull recovery

Carbonation temp	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
Initial weight(g)	5	5	5	5	5
Weight after carbonization(g)	1.88	1.72	1.62	1.44	1.27
Recovery ratio(%)	38	34	32	29	25

* Operation : time to raise the temperature, 50 min ; isothermal time, 40 min.

Table 2의 회수율 자료만으로는 탄화완료 온도를 정확하게 파악할 수 없었기 때문에 각각의 온도에서 탄화된 시료를 다시 pH 14의 알칼리 용액에 혼합하여 100℃에서 끓인 후 상등액의 색도를 관찰하였다. 그 결과 400℃에서 탄화된 시료는 왕겨 특유의 진한 노란색을 나타내었는데, 이것은 미탄화된 왕겨의 유기물이 알칼리 용액에서 용해되어 왕겨 특유의 색깔을 나타낸 것으로 판단되었다.[8] 500℃에서 탄화된 시료는 400℃에서 탄화된 왕겨보다 엷은 노란색을 나타내었고, 600℃ 및 700℃에서 탄화된 시료는 무색을 나타냄으로써 왕겨의 탄화가 완결되는 온도는 600℃임을 알 수 있었다.

3.4. 탄화왕겨로부터 규소의 회수

Table 1에서와 같이 왕겨에는 규소함량이 매우 높으므로 규소를 제거하여 탄화왕겨의 고정탄소함량을 높이고 제거된 규소는 실리카겔, zeolite 합성 그리고 전자,

전기, 고무 등 각종 공업에서의 기초원료가 되므로 왕겨로부터 규소를 효과적으로 제거하여 회수하는 실험을 수행하였다. 온도 및 pH 변화에 따른 탄화왕겨의 SiO_2 용출가능성을 알아보기 위하여 산성에서 알칼리성까지 pH를 조정한 증류수 100㎖에 600℃에서 탄화한 왕겨를 1.5g씩 넣고 상온에서 끓는 온도까지 각 온도별로 2시간 끓인 후 냉각시켜 상등액의 SiO_2 농도를 측정하였다.

Fig. 4는 온도 및 pH변화에 따른 상등액의 SiO_2농도를 측정한 결과로서 pH 4~11.5 까지는 모든 온도구간에서 SiO_2의 용출량이 적었으나, pH 13 이상의 강 알칼리 조건에서는 100℃로 2시간 가열하였을 때 3,600mg/ℓ 이상의 SiO_2가 용출되었다. 따라서 수용액의 온도가 높을수록, 또한 pH가 높을수록 탄화왕겨로부터의 SiO_2 용출이 증가함을 알 수 있었다. 실제로 김[9]의 유연탄 fly ash로부터 zeolite 합성 연구에서도 1N~4N까지의 알칼리도 변화에 따른 SiO_2 용출농도는 알칼리도가 증가할수록 증가하며 4N에서 최대농도를 나타내었다고 한다. Shin[10]의 연구에 의하면 약 60%의 SiO_2를 함유한 fly ash로부터 SiO_2를 제거하기 위하여 1~5N까지 NaOH 농도를 변화시키고, 60~100℃까지 온도를 변화시켜 본 결과 100℃와 4N NaOH 조건에서 가장 좋은 흡착특성을 얻었다고 하였다. 조[11]와 황[12]도 SiO_2가 다량 함유된 fly ash에 수산화나트륨 수용액을 넣고 온도변화에 따른 SiO_2의 용출량을 측정한 결과 100℃ 조건에서 수산화나트륨의 농도가 높을수록 SiO_2가 많이 용출되었으며, 이 때 fly ash의 표면적이 가장 증가하였다고 하였다.

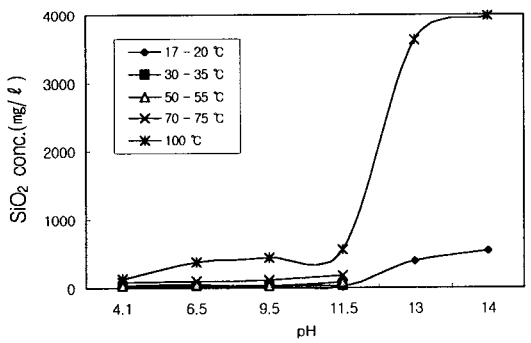


Fig. 4. The effect of temperature and pH on SiO_2 extraction from carbonized rice-hull.

100℃의 끓는 조건에서는 pH가 높을수록 탄화왕겨로부터의 SiO_2 용출이 최대로 증가하였으므로 본 실험에서는 이 조건에서 각 pH별로 2시간 마다 상등액의 SiO_2 농도를 측정하였다. 측정한 상등액은 버리고 다시 pH를 조정한 증류수를 넣고 2시간 끓인 후 상등액의 SiO_2 농도를 측정하여 각 pH별로 용출회수에 따른 상등액의 SiO_2 용출농도를 측정하였다(Fig. 5).

Fig. 5에서와 같이, pH 7에서 2시간 용출시킨 후의 상등액 SiO_2 농도는 372mg/ℓ였으며, 용출회수를 10회 수행한 누적시간 20시간 후에 상등액의 SiO_2 농도는 45.8mg/ℓ로서 용출회수가 증가할수록 상등액의 SiO_2 농도는 점차 감소하였다. 또한 pH 11에서는 초기의 SiO_2 농도가 pH 7에서보다 다소 높았으나 용출회수를 반복할수록 점차 감소하였다. 그러나 pH 13 및 pH 14의 경우 초기의 상등액 SiO_2 농도는 2,495mg/ℓ 및 2,535mg/ℓ로서 급격히 용출되었으며, 상등액의 색깔은 pH 7 및 pH 11의 용출상등액과 유사한 진한 노란색을 띄고 있었는데, 이는 미탄화된 왕겨가 알칼리 용액에서 용융되었기 때문인 것으로 판단되었다. 그러나 용출회수가 증가할수록 상등액은 연한 노란색을 띄다가 4~6회의 용출조작에서는 무색으로 바뀌었으며, 동시에 상등액의 SiO_2 농도는 5.2~8.8 mg/ℓ로 급격히 감소하면서 회색의 미세한 플록이 발생하였다. 이 플록은 SiO_2와 알칼리 용액과의 반응시 생성되는 water glass 또는 무정형의 sodium silicate[13]로서, 상업적으로 중요한 원료인 sodium silicate를 왕겨로부터 회수하기 위해서는 완전히 탄화된 왕겨를 사용해야 한다는 사실을 알 수 있다. 왜냐하면 미탄화된 왕겨에서 유기물이 분해되어 용액에 함유될 경우에 SiO_2는 안정한 상태로 있으나, 완전히 탄화되어 왕겨특유의 노란색 유기물이 없을 경우에는 수용액속에서 sodium과 SiO_2가 결합하여 $Na_2O \cdot \chi SiO_2$를 형성한다고 판단되기 때문이다.[14]

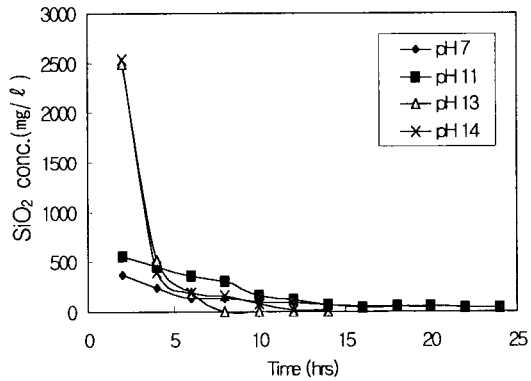


Fig. 5. The effect of pH on SiO_2 recovery in boiling condition.

Table 3은 용출시간을 1시간으로 했을 때의 실험결과로서 pH가 높을수록 상등액의 SiO_2 농도는 증가하였으며, 특히 pH 12에서 SiO_2 농도는 급격히 증가하였다. pH 13에서는 탄화왕겨와 용출수용액 용량과 관계없이 플록이 형성되면서 상등액의 SiO_2 농도는 급격히 감소하였다. 한편 400℃에서 탄화시킨 시료를 pH 12 및 13에서 동일한 조건으로 용출시킨 결과, 미탄화된 왕겨로부터 유기물이 분해되어 수용액에 함유될 경우에는 비록 상등액내의 SiO_2 농도가 높더라도 플록이 형성되지 않았음을 확인하였다. 따라서 왕겨로부터 SiO_2를 회수하기 위해서는 600℃에서 탄화시킨 시료를 사용하고 용출수용액의 pH는 13 이상을 유지하여야 한다고 판단되었다.

왕겨로부터 SiO_2의 회수율을 구하기 위해서 600℃에서 탄화시킨 왕겨와 600℃에 탄화시킨 후 pH 13에서 1

시간 반응시켜 SiO_2를 용출한 왕겨와의 SiO_2 함량을 비교한 결과 600℃ 탄화왕겨내의 SiO_2 함량은 약 34%였으며, pH 13에서 1시간 반응시켜 SiO_2를 용출한 후의 SiO_2 함량은 10.4%로 감소하였다. 따라서 탄화왕겨로부터 회수가능한 SiO_2량은 23.6%이었는데, 이를 탄화왕겨 단위 g당으로 환산하면 0.236g SiO_2/g 이었다.

Table 3. The effect of pH on SiO_2 extraction of carbonized rice-hull at 600℃

pH		SiO_2 conc.(mg/ℓ)			
		1.5g/200mℓ	1.5g/400mℓ	1.5g/1000ℓ	1.5g/2000mℓ
pH 9	1st extr.	50	20.0	9.6	-
	2nd extr.	90	23.4	16.5	-
pH 10	1st extr.	120	31.5	19.6	-
	2nd extr.	190	95.0	25.1	-
pH 11	1st extr.	320	120	25.9	27.5
	2nd extr.	360	230	80	13.3
pH 12	1st extr.	1140	580	650	275
	2nd extr.	1230	575	180	90
pH 13	1st extr.	1.3	0.6	0.4	0.5
	2nd extr.	0.4	0.3	0.4	0.4

3.5. 왕겨활성탄의 제조

각 온도별로 왕겨를 탄화시킨 후 왕겨의 표면적을 BET surface area analyzer로 측정한 결과 400℃, 600℃, 800℃에서 각각 178m^2/g, 185.4m^2/g, 190.5m^2/g이었다. 탄화온도가 증가함에 따라 표면적은 다소 증가하였으나 상업적으로 시판되는 활성탄(1,000m^2/g이상)과 비교해 볼 때 그 값이 매우 낮았다.

왕겨로부터의 SiO_2 용출이 pH의 증가 및 반응온도가 높아짐에 따라 증가할 때 SiO_2와 탄소성분이 안정한 구조를 하고 있던 왕겨표면은 SiO_2가 용출됨에 따라 활성표면을 형성할 것으로 생각되었다. 따라서 Fig. 6에서와 같이 탄화과정이 완료되었다고 판단되었던 600℃에서 탄화한 시료와 SiO_2가 가장 많이 용출되었던 400℃ 탄화시료를 pH 12 및 13의 알칼리성 용액과 혼합해서 약 1시간 끓인 후 세척하고 다시 동일한 방법으로 끓인 후 세척 건조하는 과정을 반복하여 왕겨활성탄을 제조하였다.

Fig. 6에서와 같은 실험절차에서 얻어진 왕겨활성탄의 표면적 측정결과는 Fig. 7과 같다. 600℃ 탄화시료의 경우 표면적은 pH 12에서는 610m^2/g, pH 13에서는 675m^2/g으로서 pH가 높을수록 표면적은 증가하였으며, 400℃ 탄화시료의 경우는 각 pH별로 324m^2/g, 381m^2/g을 나타내었다. 따라서 탄화온도가 높을수록 표면적은 증가함을 알 수 있었다.

그러나 비록 활성표면은 증가되었다 하더라도 시판되는 활성탄보다 활성 비표면적이 적었는데, 그 원인은 boiling 과정만으로 SiO_2 용출은 쉽게 되지만 탄화왕겨의 탄소성분까지는 산화시키지 못한 것으로 사료되어 활성화로에서 직접 활성화시키는 방안을 채택하였다.

Fig. 8에서와 같이 600℃의 탄화왕겨 1.3g을 취하여 pH 12~13 사이의 알칼리성 용액에서 SiO_2를 추출하여 회수하고 탈수시킨 후 탄화왕겨와 NaOH와의 혼합무게 비율을 각각 1:1.5, 1:0.7, 1:0.3으로 다르게 하여 활성화 시료를 조제하였으며, 이 때 탄화왕겨와 NaOH의 비율이 1:1.5인 경우에는 10N NaOH 5mℓ를 탄화왕겨에 주입하였으며, 1:0.7인 경우에는 5N NaOH 5mℓ를, 1:0.3인 경우에는 2.5N NaOH 5mℓ를 주입하여 탄화왕겨에 NaOH가 충분히 흡수 침적되도록 하였다.

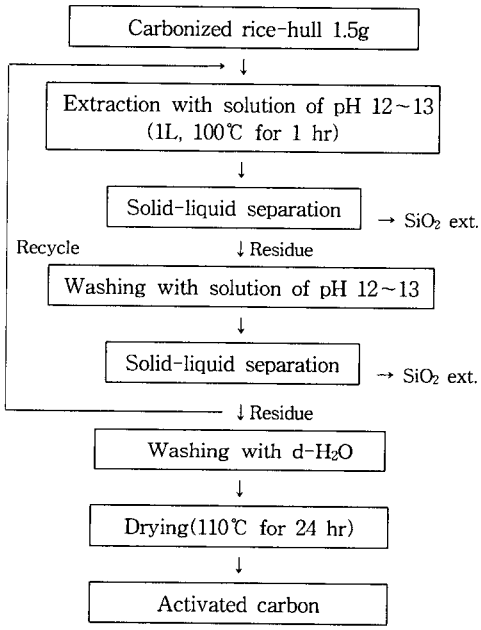


Fig. 6. The flow chart of activated carbon manufacture and SiO_2 recovery at alkaline solution at 100℃.

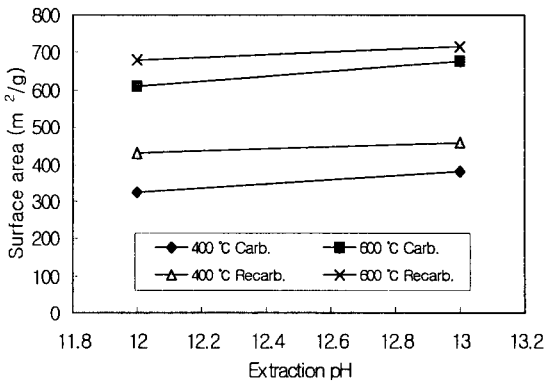


Fig. 7. Effect of extraction pH on surface area of rice-hull.

이상에서와 같이 조제된 활성화 시료는 로에서 500℃, 600℃, 700℃, 800℃의 각 온도별로 10분, 30분, 60분 등으로 활성화 시간을 다르게 하여 반응시켰으며, 반응이

완료된 시료는 NaOH를 회수하기 위하여 증류수로 세정, 건조하여 제품을 생산하였다. 800℃에서 탄화시킨 왕겨 시료에 대해서도 위와 같은 절차를 따라 수행하였다.

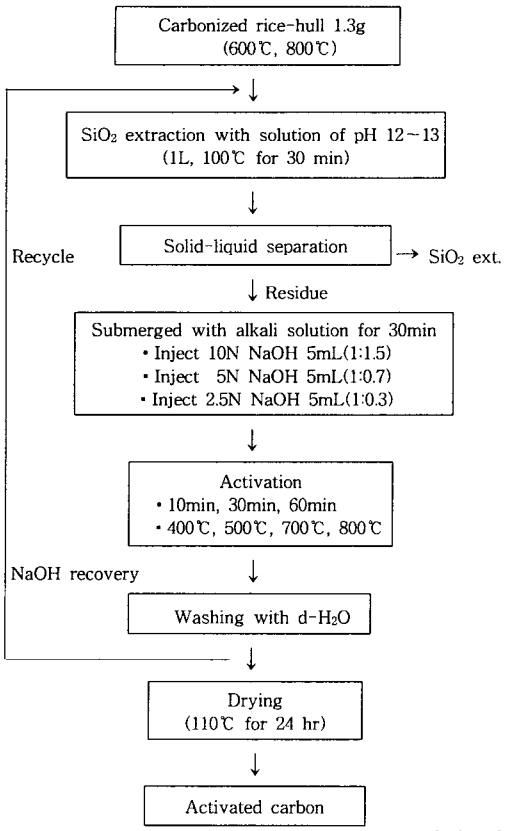


Fig. 8. The flow chart of activated carbon of rice-hull by NaOH solution.

3.6. 왕겨활성탄의 성능 평가

Fig. 9~11은 600℃에서 탄화시킨 왕겨를 Fig. 8에서와 같은 실험절차에 따라 생산된 제품의 요오드 흡착능과 비표면적을 측정한 값으로서 측정값은 각 조건별로 3~5회 생산된 왕겨활성탄을 각 조건별로 2~3회 측정한 결과를 요약하여 나타낸 것이다. 탄화왕겨와 NaOH의 비율 1:0.3에서 1시간 활성화시킨 경우 활성화온도 500℃, 700℃, 800℃에서의 요오드값 및 비표면적은 각각 800mg/g 이하, 900m^2/g 이하를 보였다(Fig. 9). 활성화온도 600℃에서는 요오드값 및 비표면적은 983mg/g과 950m^2/g 으로서 상업적으로 시판되는 활성탄과 유사한 값을 보여 100℃의 수용액 상태에서 활성화시키는 것보다 로에서 활성화시키는 방안이 흡착능력의 지수가 높게 나타남을 알 수 있었다.

또한 탄화왕겨와 NaOH와의 비율을 1:0.7로 하고 NaOH의 첨가비율을 높이는 대신 활성화 반응시간을 10분으로 하였을 때 요오드값은 반응시간이 매우 짧음에도 불구하고 활성화 온도가 600℃ 이상에서는 1015mg/g 이상이었다(Fig. 9). 이 값은 시판되는 활성탄과 유사하거나 높은 값이었으며, 비표면적은 800℃의 활성화 온도에서만 상업적으로 시판되는 활성탄과 유사한 값을 보였다. 탄화왕겨와 NaOH와의 비율을 1:1.5로 증가시키고 반응시간을 10분으로 하였을 때 활성화온도 600℃ 이상에서의 요오드값은 1,374~1,904 mg/g 이고, 비표면적은 1,453~1,837 m^2/g이었다. 따라서 상업적으로 시판되는 활성탄보다 1.3~1.9배의 탁월한 흡착능 및 표면적 지수를 나타내었으며 탄화왕겨와 NaOH와의 혼합비율을 높일수록 흡착능력이 우수한 활성탄이 제조됨을 알 수 있었다.

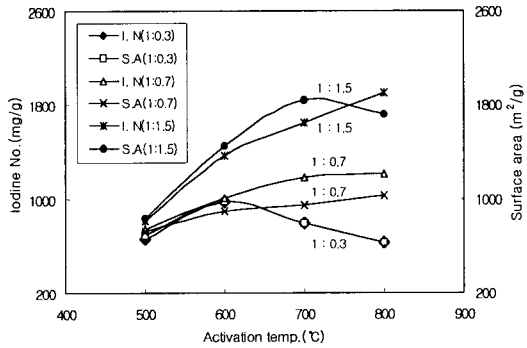


Fig. 9. Efficiency of activated carbon on carbonated rice hull/NaOH ratio(carbonization at 600℃).

탄화왕겨와 NaOH와의 비율은 1:1.5로 유지하고 활성화 반응시간을 10분으로 하였을 때 생산된 활성탄의 요오드값 및 비표면적은 600℃ 이상의 온도에서만 탁월한 흡착능 및 비표면적 지수를 나타내었는데, 특히 700℃의 활성화 온도에서는 요오드흡착능 1,650mg/g, 비표면적은 1,837m^2/g을 나타내었다(Fig. 10). 또한 반응시간을 30분으로 연장하였을 때, 500℃ 이상의 반응온도에서는 시판되는 활성탄보다 1.5~1.9배의 탁월한 흡착능 및 비표면적 지수를 나타냄으로써 활성화 반응시간이 길수록 흡착능력이 우수한 활성탄이 제조됨을 알 수 있었다.

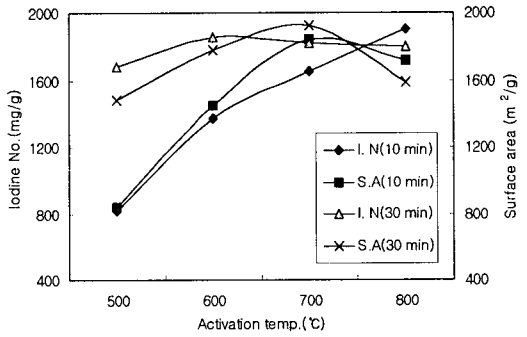


Fig. 10. Efficiency of activated carbon on carbonated rice hull and NaOH weight ratio with 1:1.5 (carbonization at 600℃).

800℃에서 탄화된 왕겨와 NaOH와의 비율을 1:0.7로 하고 반응시간을 10분으로 하였을 경우 요오드값은 730

~1,079mg/g, 비표면적은 710~945m^2/g 으로서 600℃ 탄화왕겨의 경우와 유사하거나 낮았다(Fig. 11). 또한 800℃ 탄화왕겨와 NaOH와의 비율이 1:1.5, 활성화시간 10분에서의 요오드값은 952~1,428 mg/ℓ, 비표면적은 891~1,277m^2/g 으로서 시판되는 활성탄과 흡착능 및 비표면적 지수는 유사하나 600℃ 탄화왕겨보다는 그 값이 낮았다.

이상의 결과에서 왕겨로부터 활성탄 제조시 탄화온도는 600℃가 최적이며, 활성화시 탄화왕겨와 NaOH와 혼합무게 비율은 1:0.7 또는 1:1.5로 하고 활성화 반응시간을 10분만 유지하여도 상업적으로 시판되는 활성탄보다 흡착능 및 비표면적 지수가 1.3~1.9배 높은 초특급 활성탄 제조가 가능하다는 사실을 알 수 있었다.

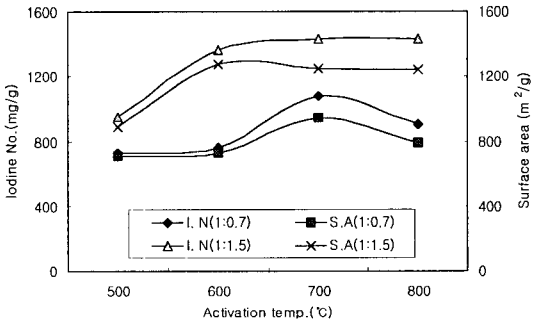


Fig. 11. Efficiency of activated carbon on carbonized rice-hull and NaOH weight ratio(activation for 10 min, carbonization at 800℃).

3.7. 왕겨의 활성탄화 메카니즘

Fig. 12는 여러 온도에서 왕겨를 1시간 동안 완전 연소하여 얻은 carbon-free ash의 X선 회절 분석결과로서, 500℃와 600℃에서 회화할 경우 ash의 SiO_2는 무정형을 나타내나 700℃ 이상에서는 결정화도가 점차 커짐을 보여주고 있다. 이러한 경향때문에 활성탄제조시 600℃에서 탄화한 왕겨와 800℃ 탄화왕겨에 활성화조건을 동일하게 적용하여 활성탄을 제조하였을 경우, 800℃ 탄화왕겨보다 600℃ 탄화왕겨가 요오드의 흡착능력 및 비표면적 지수가 높게 나타났다. 이와 같은 사실은 SiO_2를 침식시키기 위해 주입된 NaOH가 무정형 SiO_2 에서는 쉽게 반응하나 결정형 상태에서는 반응하기 어렵기 때문에 600℃ 탄화왕겨보다는 800℃에서 탄화시킨 왕겨의 활성화도가 낮게 나타난 결과에 기인되는 것으로 사료되며, 왕겨의 탄화최적온도는 600℃임을 다시 한번 확인할 수 있었다.

Fig. 13은 700℃에서 탄화시킨 왕겨(A), 탄화 후 100℃ 알칼리수용액에서 SiO_2를 용출시킨 왕겨(B), 700℃에서 탄화시킨 후 용출과정은 생략하고 NaOH와 혼합하여 활성화시킨 왕겨(C) 그리고 700℃에서 탄화시킨 후 SiO_2를 용출하고 NaOH와 혼합하여 활성화시킨 왕겨(D) 등 시료의 요오드 흡착능을 조사한 다음 각 시료를 600℃에서 1시간 회화시킨 후 ash의 SiO_2 함량을 조사한 결과이다. 탄화왕겨의 SiO_2 함량은 약 34%, 요오드흡착능은 178 mg/ℓ 였으며, 탄화 및 SiO_2 용출후에 SiO_2 함량은 10.4%, 요오드흡착능 610 mg/ℓ 그리고 NaOH로 활성화시킨 활성탄의 경우 SiO_2 함량은 1.59%, 요오드흡착능은 1,649 mg/g 이었다. 따라서 왕겨내의 SiO_2 함량이 낮을수록 요오드흡착능은 현저하게 증가함을 알 수 있었으며, 왕겨의 활성화능력을 향상시키기 위해서는 SiO_2가 효과적으로 제거되어야 한다고 사료되었다.

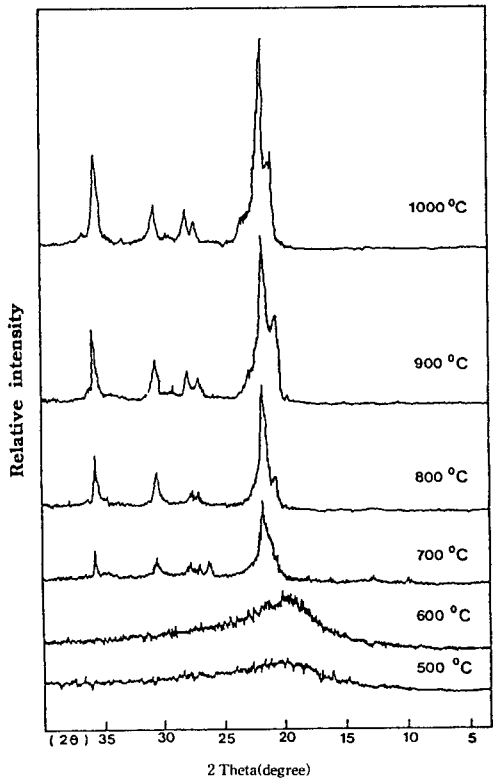
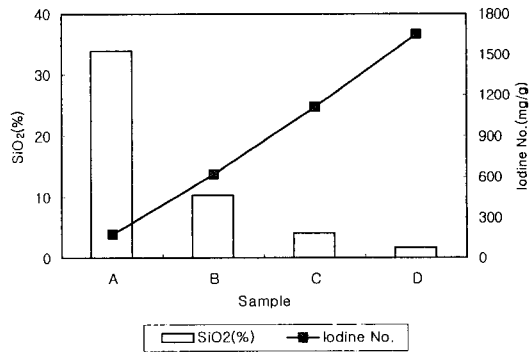


Fig. 12. XRD result on carbonation temperature of rice-hull.



A : Carbonized rice hull(700℃)
B : Carbonized rice hull+SiO_2 extraction
C : Carbonized rice hull+NaOH activation
D : Carbonized rice hull+SiO_2 extraction+NaOH activation

Fig. 13. Interrelation between SiO_2 content of carbonized rice-hull and iodine No.

4. 결 론

벼도정시 발생되는 왕겨를 이용한 활성탄을 제조하기 위하여 왕겨의 화학적 특성과 탄화 및 활성화방안을 조사해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 주사전자현미경 관찰 및 XRD에 의한 정성분석 결과 왕겨에는 규소(Si) 성분이 가장 많았으며 규소는 왕겨의 내피보다는 외피에 집중적으로 많이 분포되어 있었다.

2) 원료왕겨의 화학적 성상조사에서 규소성분은 약 25%였으며, 원료왕겨를 600℃에서 약 1시간 동안 회화시켜 조제한 탄화왕겨의 분석결과 규소가 94%로서 왕겨의 무기물 중 주성분은 규소임을 알 수 있었다.

3) 탄화왕겨로부터 SiO_2를 회수하기 위해 온도 및 pH를 변화시켜 용출된 상등액의 SiO_2농도를 측정한 결과, 온도가 상승할수록 또한 pH가 증가할수록 SiO_2가 많이 용출되었다.

4) 탄화왕겨의 비표면적은 178~191 m^2/g으로 낮았으며, 탄화온도의 변화에 따라 큰 차이를 보여주지 않았다. 그러나 100℃ 알칼리수용액에서 SiO_2를 용출시켰을 때의 비표면적은 400℃ 탄화시료에서는 324~381 m^2/g, 600℃ 탄화시료에서는 610~675 m^2/g 으로 증가하였다.

5) 600℃ 탄화왕겨와 NaOH와의 혼합비율을 1:1.5, 반응시간을 10분으로 하였을 때, 활성화온도 600℃ 이상에서의 요오드값은 1,374~1,904 mg/g, 비표면적은 1,453~1,837 m^2/g으로 높은 흡착능 및 표면적 지수를 나타내었다.

6) 600℃ 탄화왕겨와 NaOH와의 무게비율을 1:1.5로 하고 700℃의 온도에서 10분간 활성화시켰을 때 요오드 흡착능 및 비표면적은 각각 1,650 mg/g 및 1,837 m^2/g을 나타내었다.

7) 왕겨로부터 활성탄 제조시 최적의 탄화온도는 600℃였으며, 활성화시 탄화왕겨와 NaOH와 혼합무게 비율을 1:0.7 또는 1:1.5로 하고 활성화 반응시간을 10분만 유지하여도 흡착능 및 비표면적 지수가 시판되는 활성탄보다 1.3~1.9배 높은 왕겨활성탄이 제조됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1) Pramod, K. B. and M. S. Rao, 1978, Synthesis of modernite type zeolite, American Chemical Society, 1217.
2) 이재성, 1975, 국산왕겨로부터 silicon carbide 제조, 한국과학기술연구원 재료연구실.
3) 최인호, 1981, 고무 충진재에 관한 연구, 한국화학연구소.
4) Andrew, D. E., 1995, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition. American Public Health Association.
5) 한국공업표준협회, 1985, 분말활성탄 시험방법, 1~7.
6) 北川 浩, 1994, 가스흡착용 활성탄소섬유의 제조와 성상에 관한 연구, 자원환경대책, 30, 13, 1222~1226.
7) American Water Works Association, 1978, AWWA Standard for Powdered Activated Carbon, ANSI/AWWA, 1~17.
8) 한국건설기술연구원, 1994, 처리수의 재이용 방안에 관한 연구, 50~53
9) 김재환, 1996, 유연탄 fly ash로부터 zeolite 합성, 충북대학교 석사학위논문, 16.
10) Shin, B. S., 1995, Preparation of zeolite adsorbents from waste coal fly ash, Korean J. of Chem. Eng., 12, 3, 352~357.
11) 조영욱, 1989, Zeolite Y의 합성과 특성 연구, 한양대학교 석사학위논문.
12) 황인희, 1999, 제당산업 폐기물의 활성탄으로의 재활용에 관한 기초 연구, 서울시립대학교 석사학위논문.
13) 김시중, 1993, 기초무기화학, 자유아카데미, 150,
14) 이현호, 1993, 무기화학합성실험, 동화기술, 323~334.