

석탄을 이용하여 제조한 상수처리용 활성탄과 상업용 활성탄의 물성특성 분석

최동훈 · 김종수 · 안철우 · 이철승 · 박진식*
동아대학교 환경공학과 · 경운대학교 환경공학과*

Analysis of physical properties of activated carbon for water purification made by using coal and commercial activated carbon

Dong-Hoon, Choi · Jong-Soo, Kim · Chul-Woo, Ahn · Chul-Sung, Lee · Jin-Sick, Park*
Dept. of Environmental Engineering · Dong-A University
*Dept. of Environmental Engineering · Kyungwoon University**

Abstract

In this study, the physical properties of coal-based(bituminous, anthracite + bituminous) activated carbon were compared with those of four different commercial activated carbon used for water treatment. In case of bituminous coal and blend coal, the results of SEM analysis indicated that more pore was extended and shaped in activation process than carbonization process. The results of BET analysis indicated that specific surface area of P Co. activated carbon was larger than the others, and C Co. activated carbon, S Co. activated carbon and anthracite + bituminous was similar. Therefore, adsorption capacities and breakthrough time of anthracite + bituminous regarded similar to C Co. activated carbon

I. 서 론

일반적으로 활성탄의 특성은 원료나 활성화 조건에 따라 달라지는데 원료의 종류 및 제조방법에 따라 활성탄의 흡착특성이 다르고, 그 다양성에 따라 용도가 결정된다.^{1~3)}

그 중에서 현재 상업화된 활성탄의 원료물질로서는 야자각(coconut shell), 톱밥, 목탄, 석탄(char coal), 이탄(peat) 등이 있고 이러한 물질들은 탄소 함량이나 활성탄 골격을 이루는 탄소성분 및 회분, 세공구조에 영향을 미치는 휘발분의 함량에 따라 각각의 사용용도가 결정되어 진다.^{4),5)}

활성화정도에 따라 활성탄의 용도가 결정되어

질 수 있으며, 제조과정과 제조조건에 따라 조절될 수가 있다. 어느 정도의 활성정도를 갖게 할 것인가의 문제는 세공과 비표면적의 정도를 조절함으로써 가능하지만, 기계적인 강도(hardness)와 충전 밀도(packed density)를 동시에 고려해야한다. 세공분포도와 비표면적의 관계는 어느 정도 비례할 수 있지만 세공분포도와 경도 및 충전밀도와의 관계는 반비례 할 수 있기 때문이다. 그러므로 경도와 충전밀도를 만족하는 세공분포도와 비표면적의 조절이 필요하다고 볼 수 있다. 활성탄의 제조과정에서 언급한 물리적인 조건들을 충족시키는 데는 제조조건에 변화에 의해 가능하며, 여기에는 아직까지 특별한 이론이 체계화되어 있지 않고 제조자

의 경험에 의존하는 실정이다.

또한 국내에 유통되고 있는 정수용 활성탄의 대부분이 외국에서 수입되고 있는 실정이며, 선진국에서는 장기간의 기술 축적으로 다용도, 다기능의 다양한 제품이 개발되어 활용되고 있으나, 국내에서는 활성탄에 대한 연구 실적이 미흡하고 제조된 활성탄에 대한 기술 자료가 절대적으로 부족하여 현장에서 합리적으로 사용되지 못하고 있다.^{6,7)}

따라서 본 연구에서는 유연탄과 무연탄을 이용하여 제조한 활성탄과 현재 상업화된 활성탄의 물성을 비교·분석함으로써 활성탄의 합리적인 사용을 위한 기초자료를 제공하고자 한다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 이용된 활성탄의 재질은 국내외에서 시판되고 있는 제품을 대상으로 야자계(S사), 석탄계(C사, N사), 목탄계(P사) 4종류와 유연탄과 무연탄을 이용하여 제조된 활성탄 2종류를 포함하여 총 6종류에 대해서 물성특성을 분석하였다.

2. 물성특성분석

가. 전자 현미경 관찰

전자 현미경은 일반적으로 고체 입자 표면의 상태를 조사하기 위하여 널리 이용되며 scanning electron microscope 나 transmission electron microscope를 이용하여 원료, 탄화물 및 활성탄의 표면 구조를 관찰한다. 이때 사용된 시료는 10~30mesh 이며 Specimen에 Silver paste를 바르고 시료를 뿌린 후 금 또는 백금을 코팅해서 약 5,000~20,000배로 관찰한다.

나. 비표면적

비표면적 측정은 BET 비표면적 측정기를 사용하여 CO₂ 또는 N₂ 등 피흡착 가스로 일정온도(N₂: -196°C, CO₂: 0°C)에서 가스의 압력을 1~760mmHg의 범위로 변화시켜가며 흡착등온선을 측정하고 기체운동론과 흡착평형관계 및 고체 표면에 관한 몇 가지 가정으로부터 유도된 B.E.T 식

으로 구한다. 제조된 활성탄의 성능은 단위 체적당 활성점의 수가 많아야 우수하다고 말할 수 있는데 바꾸어 말하면 비표면적이 커야한다. 비표면적을 측정하는 가장 일반적인 방법은 BET(Brunauer, Emmet and Teller)법으로서 단층(monolayer) 흡착이론인 Langmuir이론을 다중(multilayer) 흡착형태로 확장 시킨 것이다. 즉 표면에 흡착된 첫 번째 층을 제외한 모든 층들의 흡착열은 흡착된 물질의 탈착열과 같다는 것이다. 제안된 식은 다음식과 같다.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

V : 압력 P에서 흡착된 기체의 체적

V_m : 흡착된 기체의 단층체적

P₀ : 일정온도에서 흡착가스의 포화압력

P : 흡착가스의 압력

C : 흡착가스의 흡착 및 탈착열에 관계하는 실험 상수

윗 식에서 흡착가스의 분압 P/P₀를 변화시키면서 비표면적을 측정하고자하는 물질에 대하여 흡착된 기체의 체적을 변화시키면 P/P₀에 대한 P/V (P₀-P)로 도시할 수 있다. 이 때의 절편은 1/V_mC 이 된다. 흡착물질의 분압에 의하여 결정되는 변수들을 선형 회귀 분석하면 절편과 기울기를 구할 수 있고 두 값을 합하면 흡착된 기체의 단층체적의 역수가 된다. 일반적으로 흡착가스는 질소를 사용하며 흡착 등온선은 액체 질소의 비점인 -196°C에서 얻어진 것을 사용한다. 또한 P/P₀의 값이 크면 절편의 값이 부정확해지므로 대부분 1이하의 분압에서 비표면적을 측정하게 된다.

다. 세공용적 및 분포

세공반경을 구하는 방법에는 2가지로 크게 나누어, 흡착등온선에 의한 방법과 mercury porosimetry에 의한 방법이 있는데 mercury porosimetry 방법은 수은압을 침투시켜 세공의 용적과 반경을 구하는 방법이다. 세공분포는 활성탄의 제조방법이나 용도의 연구에 있어 중요한 것이며, 세

공분포를 결정하는 방법에는 수은압입법과 모세관 응축이론을 기본으로 하여 Kelvin식을 이용하는 가스흡착법 등이 있으며, 수은압입법은 30~100,000Å의 세공분포 측정에 이용되고 있으나 Micro pore 영역의 측정에는 대단한 고압을 필요로 하므로 보통 100Å 이상의 비교적 큰 세공의 분포 측정에 적용된다. 이것에 비해 가스흡착법은 300Å 이하의 것에 쓰이고 있는데, 전세공분포의 측정에는 이 두가지 측정법의 조합에 의해서 측정하는 것이 바람직하다.

III. 결과 및 고찰

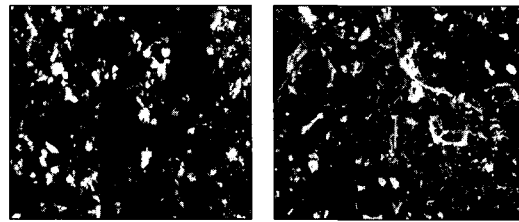
1. 표면관찰

실험에 사용된 유연탄과 혼합탄의 원료 및 상업화된 활성탄 및 제조한 활성탄의 표면을 관찰하기 위하여 HITACHI S-4200(SEM/ KEVEXEDX SPECTROMETER) 분석기를 사용하여 표면 사진을 찍어 관찰했다.

Fig. 1의 (a)에 유연탄 원료의 SEM사진을 확대하여 촬영하였고, (b)에 무연탄 원료의 SEM 사진을 각각 1,000배의 크기로 확대하여 나타내었다. 또한, 활성탄 제조과정에서 원료가 탄화과정과 활성화과정을 거침에 따라 나타내는 표면변화를 관찰하기 위하여 Fig. 2에는 활성화된 유연탄 및 혼합탄을 각각 3,000배 크기로 확대 촬영하여 표면 특성을 비교한 결과 1,000Å 이상의 세공영역이라 판단되었다.

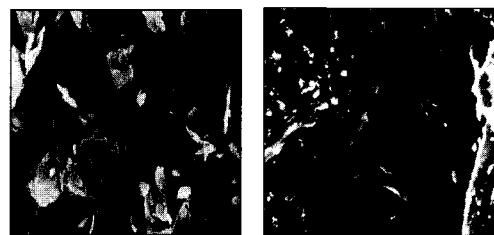
Fig. 1에서 유연탄의 원료는 표면이 평평하게 보였으나, 무연탄은 표면이 유연탄에 비하여 거칠어진 구조로 되어 있음을 확인하였다. Fig. 2에서 활성화를 거친 원탄과 혼합탄의 표면에서 세공을 발견할 수 있었고, 서로 나타나는 세공의 형태가 다른 것을 볼 수 있었다. 유연탄의 경우에는 탄화를 통하여 틈이 생기거나 기존의 틈이 확대되었다고 생각되고 혼합탄의 경우는 바인더의 휘발에 의한 세공이라 사료되었다.

석탄의 활성화 반응은 800~1,100°C 온도에서 일어나는 탄소의 산화반응을 말하며 탄화물의 표면과 내부를 침식시켜 세공을 발달시키는 과정이다.



(a) Bituminous (b) Anthracite

Fig. 1. SEM photograph of the surface of raw coals

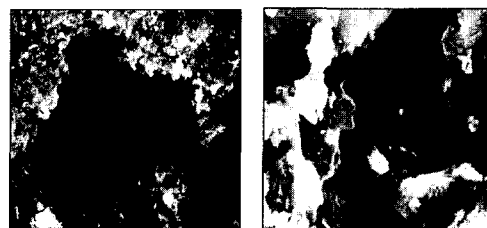


(a) Bituminous (b) Anthracite+Bituminous

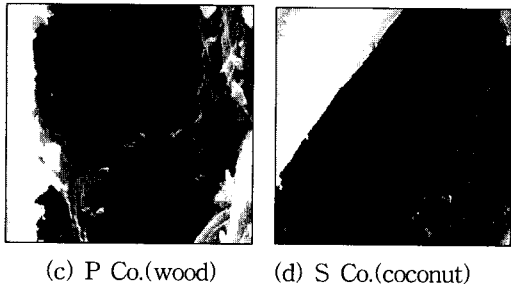
Fig. 2. SEM photograph of the surface of activated carbons

Fig. 3은 상대 비교를 위해 상업화된 활성탄인 석탄계(C사와 N사), 목탄계(P사), 야자계(S사) 제품과 활성화가 끝나고 활성탄으로 제조된 유연탄 및 혼합탄을 비교하였다.

유연탄 및 혼합탄의 경우 탄화과정에서 형성된 세공보다 수증기활성화에 의해 세공이 더욱 확대되고 세공이 새로 형성되었음을 확인 할 수 있었다. 활성화과정을 거쳐 제조된 활성탄에는 많은 세공이 형성됨을 주사전자현미경 표면사진으로 확인할 수 있었고, 이 결과는 세공분포 결과와도 일치하였다.



(a) C Co.(bituminous) (b) N Co.(lignite)



(c) P Co.(wood) (d) S Co.(coconut)
Fig. 3. SEM photograph of the surface of some activated carbons

2. 활성탄의 물리적 성질 비교

활성탄의 물리적 성질만으로 흡착질의 흡착능을 평가하기는 힘들다. 또한, 단분자가 아닌 다성분의 경우 더욱 그 흡착 양상과 흡착능 즉 제거능을 평가하기 힘들다. 그러나, 여러 가지 활성탄의 물리적 성질을 종합하여 흡착 형태를 예측해 볼 수는 있을 것이다. 먼저 활성탄의 저분자 흡착능을 평가하기 위해 요오드흡착능과 평균입경(Average diameter)을 이용 평가해 보면 요오드흡착능이 가장 큰 것은 C사와 S사의 활성탄이었으며, 각각 1,100, 1,200 mg/g 이었으며, P사와 Bituminous가 작은 값인 900, 932 mg/g였다. 또한, 세공의 크기를 알 수 있는 평균입경에서 4가지 모두 micropore(8~20Å)와 mesopore(20~500Å) 사이의 값을 나타내었다. 따라서, 위의 두가지 물성치로 부터 S사 활성탄이 저분자량의 유기물 흡착에 유리할 것으로 판단되며, P사 활성탄이 유기물 흡착에는 가장 불리할 것으로 판단된다. 그러나, 저분자 흡착이 용이한 활성탄의 경우 천연유기물(NOM), 총유기물(TOC), 및 용존유기물(DOC)등의 흡착제거에는 불리하여 파파가 다른 활성탄보다 빠를 것으로 예상된다. Fig. 4는 활성탄 별 요오드흡착력 및 평균입경을 서로 비교한 그림을 나타내었다.

Fig. 5와 6은 활성탄별 경도와 비표면적과 총세공부피의 비교를 각각 나타내고있다. BET 흡착등온선에서 구한 비표면적은 P사의 활성탄이 가장 크고, C사 활성탄, Anthracite+Bituminous, 및 S사 활성탄은 거의 비슷하였다. P사 활성탄의 경우 비표면적이 1,611m²/g이고, Total pore volume이 1.21 cm³/g으로 이 두가지 물성을 나머지 3가지 활

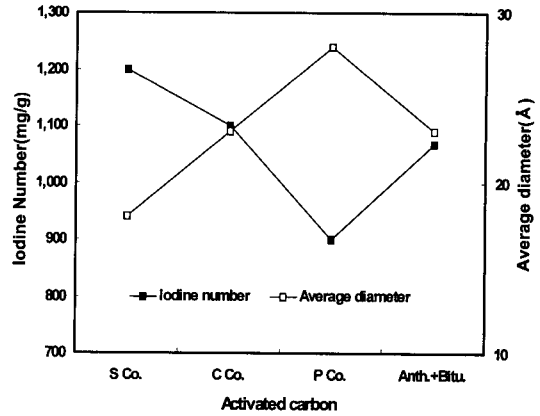


Fig. 4. Comparison of Iodine number and Average diameter by activated carbons

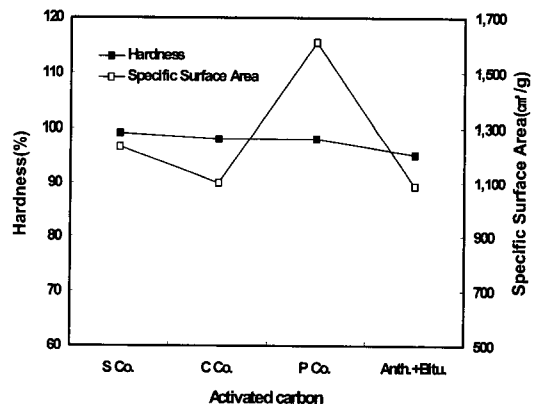


Fig. 5. Comparison of Hardness and Specific Surface Area by activated carbons

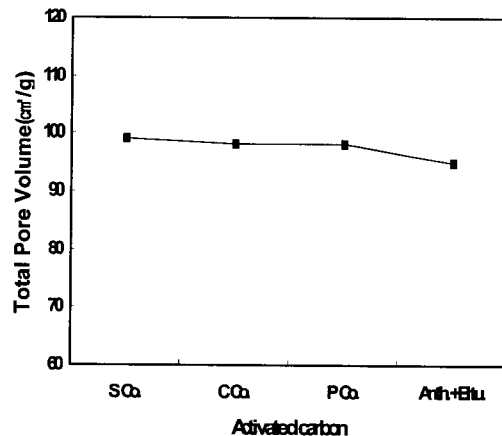


Fig. 6. Comparison of Total pore volume by activated carbons

성탄에 비해 월등히 우수하지만, 평균입경이 28Å으로 가장 크다. 따라서, 거대분자나 화합물(이온성 물질과 결합하고 있는 물질등)에는 우수한 흡착능을 나타낼 것으로 예상되나, 일반적인 유기물의 흡착제거에는 불리할 것으로 판단된다.

3. 세공분포 비교

활성탄내에 분포하고 있는 불규칙한 세공을 직접적으로 조사하여 분포도를 나타내는 것은 매우 어렵다. 세공분포는 세공의 크기에 따른 세공체적의 분포를 구하는 것으로 세공의 지름 혹은 반지름에 대해 단위 질량당 세공부피로 나타내는 누적 혹은 미분 형태의 분포곡선으로 불규칙한 세공의 분포도를 간접적으로 확인할 수 있다. 세공분포도를 측정하는 방법에는 기체흡착법, 수은침투법 그리고 광학 혹은 전자현미경을 이용하는 방법이 있으나, 광학 혹은 전자현미경을 이용하는 방법은 현재로는 세공분포도를 측정하는데 잘 이용되지 않고 있다. 기체흡착법은 분자크기가 다른 기체의 흡착여부로부터 세공크기의 범위를 결정하고, 흡착등온선에서 세공크기 분포를 유추하며, 흡착량으로부터 세공부피를 계산하는 방법으로 질소흡착법이 주로 사용된다.

정수용 활성탄을 제조할 때에는 흡착반응에 적합한 세공구조를 갖도록 제조조건에 의해 세공분포를 조절하는 것이 매우 중요하다. 중국산 유연탄 및 국산 무연탄을 이용하여 제조한 유연탄 및 혼합활성탄의 세공분포를 BET 분석에 의하여 Fig. 7에 비교하였다. Fig. 7에서 미세세공인 직경 20Å 이하의 세공분포는 유연탄으로 제조한 활성탄이 무연탄과 유연탄을 혼합한 활성탄보다 비교적 많이 발달하였으나, 중간세공 및 500Å 이상의 거대세공은 혼합하여 제조한 활성탄이 유연탄으로 제조한 활성탄보다 우수하게 발달하여 유기물 흡착 제거능력은 혼합탄이 우수할 것으로 사료되었다.

또한 상업화된 활성탄인 석탄계, 야자계, 목탄계 활성탄과 비교한 결과를 Fig. 8~10에 나타내었으며, 비교한 6가지 활성탄은 Diameter 3.5~1,000Å 사이의 세공분포를 나타내었다.

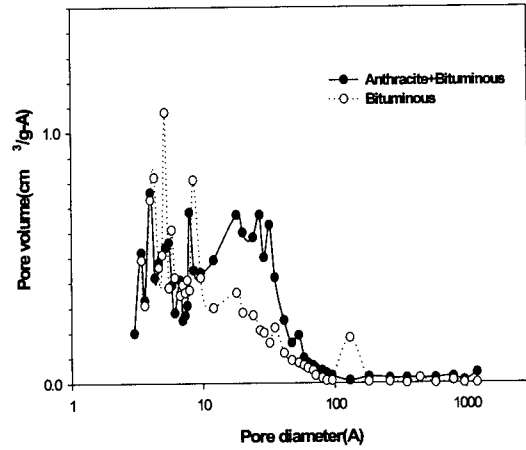


Fig. 7. Comparison pore distribution between Bituminous and Anthracite+Bituminous

Fig. 8에서는 석탄계 활성탄과의 세공분포도를 나타내었는데 C사 활성탄 및 N사 활성탄이 미세세공은 비슷하게 분포하였으나, 중간세공 및 거대세공이 제조된 활성탄보다 전체적으로 우수한 것으로 고찰되었으며, 이는 C사 활성탄 및 N사 활성탄이 모두 성형을 한 후 활성탄을 제조하고 또한 회분함량이 2%이하의 우수한 원료를 사용한 결과라고 생각되어진다.

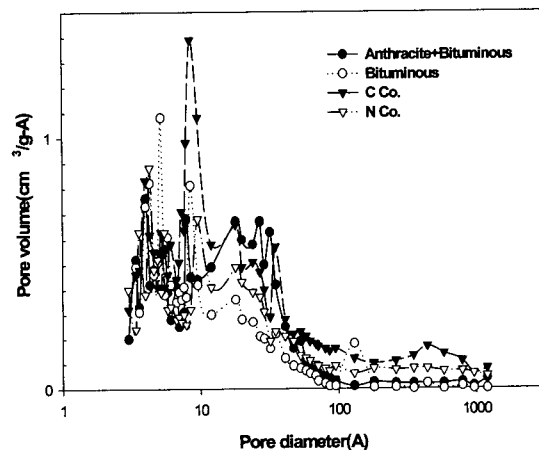


Fig. 8. Comparison pore distribution between made activated carbon and coal-based activated carbon

야자계 활성탄의 경우는 Fig. 9에 나타낸바와 같

이 제조된 활성탄보다 중간세공인 100Å 부근의 직경을 가진 세공이 대부분 발달한 것으로 조사되었는데 이는 다른 원료와 비교하여 아자겉질이 갖는 고밀도의 섬유질 때문에 미세세공이 주로 발달한 것으로 생각된다. Fig. 10에 나타낸 그림을 분석하여 보면 제조된 활성탄보다 목탄계 활성탄은 20~500Å사이의 중간세공범위에서 많은 세공이 발달한 것을 볼 수 있었다.

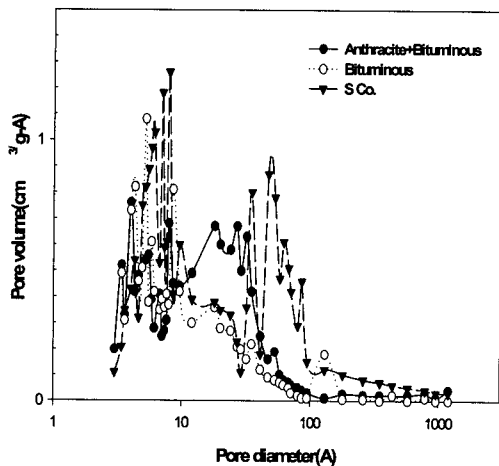


Fig. 9. Comparison pore distribution between made activated carbon and coconutbased activated carbon

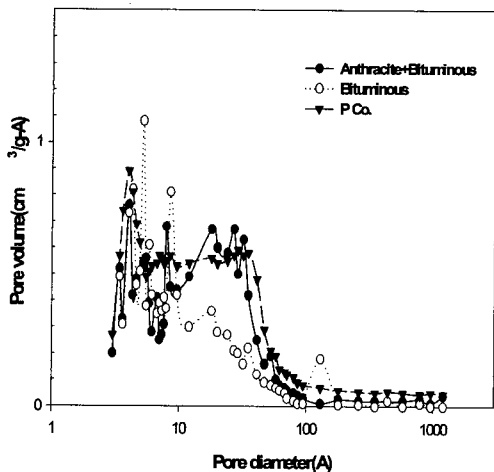


Fig. 10. Comparison pore distribution between made activated carbon and wood-based activated carbon

전체적으로 6가지 활성탄의 세공분포를 비교하면 무연탄 및 유연탄을 혼합하여 제조한 활성탄이 세계적으로 상업화된 활성탄에 비하여 흡착특성이 떨어지지 않을 것으로 판단되었다.

V. 결론

본 연구에서는 무연탄과 유연탄을 이용하여 제조한 활성탄과 현재 상업화된 활성탄의 물성을 조사·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

SEM 사진 분석결과 유연탄 및 혼합탄의 경우 탄화과정에서 형성된 세공보다 수증기활성화에 의해 세공이 더욱 확대되고 세공이 새로 형성되었으며, 활성화과정을 거쳐 제조된 활성탄에는 많은 세공이 형성됨을 확인할 수 있었다.

BET 흡착등온선에서 구한 비표면적은 P사의 활성탄이 가장 크고, Anthracite+Bituminous 및 C사 활성탄, S사 활성탄은 거의 비슷하였으며, 전체적으로 4가지 활성탄의 세공분포를 비교하면 무연탄 및 유연탄을 혼합하여 제조한 활성탄이 세계적으로 상업화된 활성탄에 비하여 흡착특성이 떨어지지 않을 것으로 판단되었다.

물성치에서 C사 활성탄과 유사하게 나타나는 Anthracite + Bituminous는 흡착양상 및 흡착제거능, 파과 도달시점도 유사할 것으로 판단되었다.

참고 문헌

1. 한국 에너지기술연구소, "중국석탄을 원료로 하는 고품질의 활성탄 제조연구(2차년도)", 과학기술처, 1996
2. Hassler, J. W., "Activated Carbon", Chem. Pub., 1963
3. 北川陸夫, 柳井 弘, 國部 進, "활성탄 공업의 효과적 응용과 경제성 연구", 중화학공업통신사출판부, 1974
4. A. Yehaskel, Activated carbon manufacture and regeneration, Noyes Data Corp., New Jersey, 1978
5. 박영태 역, "신판 활성탄 기초와 응용", 동화기술, 1996

54 최동훈·김종수·안철우·이철승·박진식

6. 김상철, 홍인권, “석탄을 원료로 하는 활성탄의 제조와 물성”, 대한환경공학회지 제20권 5호, pp 745~754, 1998
7. 백일현외 4인, “인도네시아 석탄을 이용한 활성탄 제조에 관한 연구” 공업화학 제9권 3호, pp.419~423, 1998