

도시쓰레기를 이용한 활성탄의 제조 Manufacturing of active carbon used citywaste

상희선*, 田門肇**
Hie-sun Sang*, Hajime Tamon**

<Abstract>

This research exposes the process of carbonization of solid waste from the city and the method of activated, as well as the process of meso-porous under several test conditions. In addition, it is expected that the active carbon obtained through this process can be used as filter for air and sewage treatment, and can absorb dioxin(as almost 60-80% of meso-porous and porous properties area) unlike the existing active carbon.

Key Words : active carbon, carbonization, solid waste

I. 서론

도시 폐기물은 플라스틱, 종이 및 무기물 등이 많이 포함되어 있기 때문에 활성탄 제조는 어렵다고 판단되어 이에 관한 연구는 적다. 본 연구에서는 도시 폐기물을 건조, 탄화, 부활처리를 수행하여 비표면적이 크고, 세공성이 높은 활성탄화와 실험조건에 따른 메소공의 형성과정을 연구하였다. 메소공의 유용성과 조성 및 메소공기구를 해명하고 메소공 탄소의 제조 및 제어방법을 확립함과 동시에 제조한 활성탄의 용도개발을 통해 실용화의 가능성도 검토하였다.

II. 수증기 부활법에 의한 활성탄의 제조

1. 활성탄의 원료

1) 쓰레기고형원료(RDF)

사용한 쓰레기고형원료(RDF)는 가정쓰레기를 적용하였다. 가연쓰레기이고 폐플라스틱을 포함하며 악취제거와 부패방지를 위해 소석회를 넣었다. 쓰레기에는 미량의 중금속 등이 포함되어 있다. RDF의 구성은 Plastics 12.3wt(%), Paper, cloth and woods 54.6wt(%), Garbages 32.0wt(%), Incombustibles 1.1wt(%) 등이다.

2) PET 폐재

약 2~3mm각의 팔레트로 재생된 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트)를 이용하였다. PET는 유리전이온도가 약 70℃, 결정성, 연화점 약 260℃의 선상폴리에스테르이며 테레프탈산과 에틸렌글리콜과의 중합에 의해 얻어졌다.

* 정희원, 경일대학교 소방방재정보학과 교수, 工博
** 京都大學 工學研究科

* Kyungil University School of Fire-Protecting Technology
** Kyoto University Faculty of Engineering

2. 활성탄의 제조

1) 탄화조작

활성탄원료를 세라믹보드위에 얹어서 반응관 내의 중앙에 두고, 석영관양단을 바이톤제의 뚜껑으로 막았다. 중심에 유리관을 취부하고 이 한쪽에서 고 순도 질소를 흘려보내고 다른 한쪽에 실리콘 튜브를 넣어 실외로 배기하였다. 석영관 내를 질소가스로 충분히 치환한 후, 전기로를 이용하여 가열하여 활성탄원료를 탄화시켰다.

2) 부활조작

부활장치는 주로 수증기 발생장치와 전기로로 되어있다. 석영재료 포트의 주위에 히터를 감고, 온도제어장치를 이용하여 약 140℃로 유지하고 포트의 하부에서, 펌프를 이용하여 일정량의 증류수를 공급하였다. 포트내부에 든 증류수는 바로 증발하고 포트상부에서 배기된다. 포트상부에서 리본히터를 외부에 말아서 스틸제관을 넣어 바이톤제의 마개를 통하여 반응 관으로 도입하였다. 이 때의 스틸관의 온도에서 질소가스의 도입 관과 합류시켜 질소가스와 수증기를 혼합시켰다. 탄화실험에 의해 얻어진 탄화물을 부활장치를 이용하여 850℃의 수증기분위기하에서 부활처리를 행하여 활성탄을 제조하였다.

III. 부활전처리에 의한 활성탄의 제조

1. 부활 전처리법에 의한 활성탄의 제조

원료에 대하여 약 5wt%의 금속염(수산화칼

슘 또는 질산칼슘4수화물)을 혼합하였다. 혼합시에 금속염과 원료가 잘 혼합할 수 있도록 소량의 증류수를 넣었다.

다음에 혼합조작 후에는 탄화조작을 수행하였다. 얻어진 탄화물은 파쇄기로 파쇄 하여 입경을 고르게 하였다. 탄화물을 플라스크에 넣어 HCl 또는 HNO₃을 가하여 각반하고 상온에서 방치 후에 종이필터를 이용하여 용액을 여과하여 여액의 pH가 5~6부근이 되기까지 탄화물을 증류수로 잘 씻은 다음 건조기로 건조시켰다. 얻어진 탄화물을 수증기부활을 수행하여 활성탄을 제조하였다.

2. RDF원료탄

1) 산처리에 의한 회분함유율의 변화

Table 1에 각 조건마다 제조한 탄화물의 회분함유율을 나타낸다. 이 표에서 산처리에 의해 회분의 용출이 일어나고 있는 것이 확인되고 용출의 비율이 다를 수 있다. 즉 염산처리를 수행한 경우보다도 질산처리 쪽이 많은 회분이 용출되고 있음을 알 수 있다.

산처리 시의 산의 종류에 의한 회분함유율의 차이는 용출하는 회분의 량의 차이이다. 염산으로 처리를 행한 것이 보다 많은 회분이 용출되고 있다고 할 수 있지만 질산처리로 행한 것과의 차이는 아주 작다. 초산처리에 의한 탄화물표면에 관능기 등의 생성이 일어나고 있다면 회분의 용출 만에 의한 차이라고는 말할 수 없다.

2) 번오프와 세공특성

Table 1 Ash content of char from RDF

Heating rate [K/min]	Ash Contents* ¹		
	(char)	(HCl treat.)	(HNO ₃ treat.)
0.2	0.35, 0.33(0.35)	0.17, 0.22(0.23)	0.17, 0.17(0.21)
2	0.34, 0.34(0.37)	0.30, 0.20(0.23)	0.28, 0.18(0.21)
20	0.41, 0.40(0.42)	0.34, 0.28(0.31)	0.33, 0.21(0.24)

*¹up; measured by pot[kg-ash/kg-dry char],

below; measured by TG analysis[kg-ash/kg-dry char], (kg-ash/kg-kg-char)

*heating rate and carbonization

Table 2 Porous properties of activated carbons from RDF with HCL treatment

heating rate [K/min]	burnoff [%]	S_{BET} [m^2/g]	V_{meso} [cm^3/g]	S_{meso} [m^2/g]	V_{micro} [cm^3/g]	S_{micro} [m^2/g]
0.2	75	540	0.39	310	0.10	220
2	70	560	0.35	270	0.13	300
20	60	440	0.24	120	0.14	50

Table 3 Porous properties of activated carbons from RDF with HNO_3 treatment

heating rate [K/min]	burnoff [%]	S_{BET} [m^2/g]	V_{meso} [cm^3/g]	S_{meso} [m^2/g]	V_{micro} [cm^3/g]	S_{micro} [m^2/g]
0.2	69	650	0.37	290	0.19	500
2	70	620	0.34	260	0.18	470
20	68	310	0.22	180	0.07	140
*10.5	78	530	0.47	300	0.11	250

염산과 질산처리로 제조한 활성탄의 번오프에 대해 BET표면적, 마이크로공용적, 메소공용적을 Table 2와 3에 나타낸다. 염산처리를 수행한 것과 질산처리를 수행한 것과 비교하면 산종류의 차이에 의한 세공특성에 주는 효과의 차이는 거의 없다. 이것은 산처리에 의해 세공특성의 향상이 일어날 때에 탄화물중의 회분용출이 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

3) 메소영역세공분포

염산 및 질산처리로 제조한 번오프 약 80%의 활성탄의 메소영역세공분포를 그림 1과 2에 나타낸다.

4) 수증기흡착등온선

제조한 활성탄 표면의 화학적 성질을 아는 것은 활성탄의 실용 면을 생각할 때 아주 중요한 정보이다. 활성탄을 흡착제로 이용할 때, 그 흡착질은 공존수증기의 영향을 강하게 받는 것은 알려져 있고, 활성탄의 수증기흡착성은 중요하다. 활성탄의 수증기흡착에 관한 연구결과는 많다. 활성탄표면은 소수(疏水)적이며, 물분자의 흡착은 일어나기 어렵다. 그러나 활성탄표면에 표면산소관능기가 있으면 일정한 상대압에 달한 곳에서 처음의 물분자가 표

면산소관능기에 흡착하여 그 물분자를 핵으로 제2, 제3의 물분자가 흡착하여간다고 생각된다.

본 연구에서는 RDF를 원료로 하여 활성탄을 제조하였는데 산처리를 거친 것이나 회분함유율이 높은 것을 고려하면 실용적인 활성탄으로서의 표면의 소수(疏水)성이 충분이 유지되고 있는지를 확인하여 두는 것이 중요하다. 298K에 있어서 수증기흡착등온선을 측정하고 제조한 활성탄표면의 화학적 성질을 알 수 있었다. 흡착등온선의 측정에는 일본 경도대학 소유의 벨사제품인 Belsorp18을 이용하였다. 측정결과를 그림 3에 나타낸다.

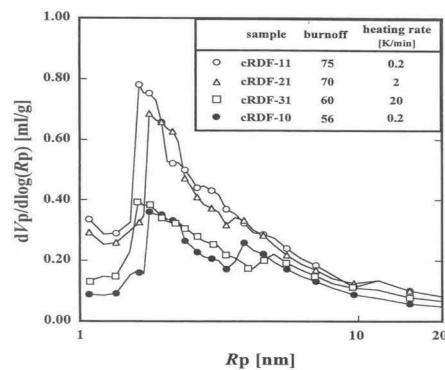


Fig. 1 Pore size distribution of activated carbons from RDF with HCl treatment

Table 4 Porous properties of activated carbons from PET

mixed compound	acid treatment	burn off [%]	S_{BET} [m^2/g]	V_{meso} [cm^3/g]	S_{meso} [m^2/g]	V_{micro} [cm^3/g]	S_{micro} [m^2/g]
non	non	78	1700	0.15	210	0.93	2100
$Ca(NO_3)_2$	HCl	86	2200	0.90	820	0.81	1700
$Ca(NO_3)_2$	HNO_3	81	1800	0.46	450	0.80	1800
$Ca(NO_3)_2$	HNO_3	81	1600	0.33	390	0.68	1600

* HNO_3 treated at 353K.

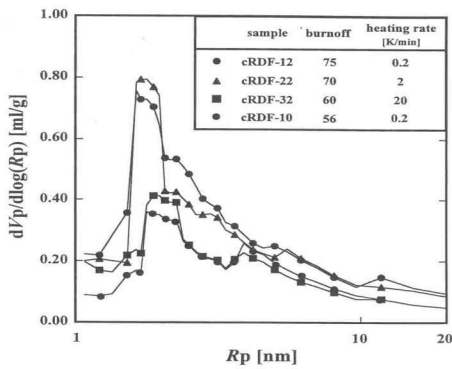


Fig. 2 Pore size distribution of activated carbons from RDF with HNO_3 treatment

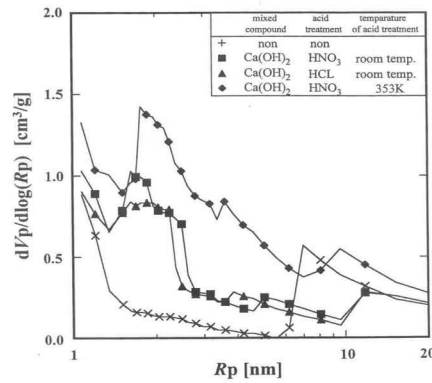


Fig. 4 Pore size distribution of activated carbons from PET via pre-treatment

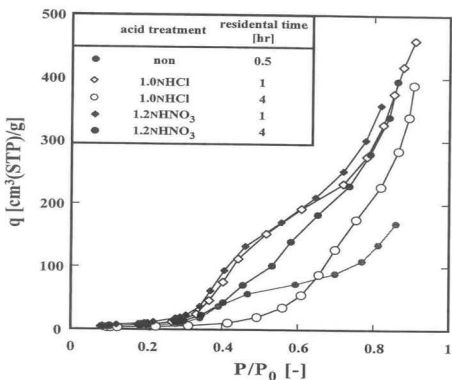


Fig. 3 Adsorption isotherms of water vapor on activated carbons at 298K

RDF를 원료로 하여 부활이 충분히 진행된 조건에서 제조한 활성탄은 일반적인 활성탄과 비교하여 그 표면의 성상은 충분히 소수성이 유지되고 있다고 할 수 있고, 실용 활성탄으로서 사용가능성을 기대할 수 있다고 본다.

3. PET 폐재원료탄

1) 탄화수율

금속염(수산화칼슘 및 질산칼슘)을 혼합하여 탄화하면 탄소질의 수율이 향상된다. 수산화칼슘을 혼합한 경우와 질산칼슘을 혼합한 경우에 수율에 따라 약간의 차이가 있지만 확실한 결론은 나오지 않았으나 금속염의 혼합에 따라 탄화반응이 생긴다는 것을 알 수 있으며, 세공형성에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

2) 먼오프와 세공특성

질산칼슘을 혼합하여 제조한 BET표면적, 마이크로공용적, 메소공용적등 세공특성을 Table 4에 나타낸다.

BET표면적, 마이크로공용적, 메소공용적에 관하여 혼합한 금속염 및 산처리 시의 산중에 의해 약간의 차이는 보였지만 계통적인 경향을 볼 수는 없다.

3) 메소영역세공분포

수산화칼슘을 혼합하여 제조한 먼오프 약80%의 활성탄의 메소영역세공분포를 그림 4에 나타낸다. 산처리를 하면 큰 세공의 발달이 주로 세공경이 약 3~5nm의 영역에서 일어나고 있다는 것을 확인할 수 있었다.

III. 결론

본 연구에서는 도시 폐기물을 건조, 탄화, 부활처리를 수행하여 비표면적이 크고, 세공성이 높은 활성탄을 제조하여 실험결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 폐기물을 탄화한 후 탄화물을 액상산화 한 다음 수증기 부활하여 시판 품과 동등 또는 그이상의 세공특성을 가진 활성탄의 제조가 가능하다.
- 2) 액상산화처리에 의해 탄화물 구조의 연화, 팽창 및 표면산소관능기의 생성에 의해 수증기 부활 반응이 촉진된다.

- 3) PET 폐기물에 염산을 혼합하여 액상질산 산화를 수행하면 메소영역의 세공이 발달한 활성탄을 제조할 수 있다.

참고문헌

- 1) B.C.Lippens and J.H. Boer. Pore system in catalysts, v. the t-method. J. Catal., 4,1965
- 2) D.Dollimore and GR.Heal. An improved method for the calculation of pore-size distribution from adsorption data. J. Appl. Chem., 14, 1964
- 3) 정성원, 폐기물로부터 기능성활성탄 제조 및 제조시스템 개발에 관한 연구, 경일대학교 석사논문, 2004
- 4) Harbonneau, J, J. Gosselin and M, J. Trudel :1988, Influence de la conductit de la croissande et le d'veloppement de la de servecultiv e avec ou sans clairage d'appoint can, J., Plant sci, 68, 267~276
- 5) Clack, R, B. :1982, Effects of various factors on nutrient composition on plant, Handbook of nutrient and food, CRC Press, Florida.
- 6) Cooper A, J. : 1976, Crop production with nutrient film technique, IWOSC, 4, 121~136

(2005년 10월 20일 접수, 2006년 2월 10일 채택)