

木質 漁港 廢棄物을 原料로 한 黃酸에 의한 活性炭 製造†

金東秀 · 李靖彦

梨花女子大學校 環境學科, *釜山大學校 ILIC

Production of Activated Carbon from Woody Fishing Port Wastes Using Sulfuric Acid as Activating Agent†

Dong-Su Kim and Jung-Eun Lee

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

*ILIC, Pusan National University

요 약

해양에서 발생하는 목질 폐기물의 재활용 방안의 일환으로 폐 어류 상자를 원료로 활성탄을 제조하는 방안을 검토하였다. 폐 황산을 활성화제로 하여 온도에 따른 활성탄의 흡착능의 변화를 검토한 결과 실험조건에서 650°C 부근에서 최대의 흡착능이 관찰되었으며 이보다 온도가 상승할 경우 열적 분해로 인해 흡착능이 감소하는 것으로 나타났다. 활성화시간은 약 120분 정도가 적절한 것으로 파악되었으며 550°C 및 60분의 활성화 조건에서 원료 물질과 활성화제의 무게비가 1:3의 조건일 때 최대 흡착능이 관찰되었다. 활성화 조건은 황산의 농도가 1.2 M 일 때 최적인 것으로 조사되었으며 활성화제의 종류에 따른 활성능을 비교한 결과 황산은 질산에 비해 활성탄의 흡착능면에 있어서는 그 효과가 더욱 큰 것으로 파악되었으나 수율에 미치는 영향은 두 경우 뚜렷한 차이가 없는 것으로 나타났다. 제조된 활성탄은 중성 영역에서 분산도가 높은 것으로 관찰되었으며 전 pH 영역에 걸쳐 음의 전하를 띠는 것으로 파악되어 금속 이온 함유 폐수에 효과적인 흡착제로 사용될 수 있을 것으로 사료되었다.

주제어 : 목질 어항 폐기물, 활성탄, 황산, 활성화온도, 활성화시간

Abstract

Production of activated carbon from woody fish packing cases has been studied using waste sulfuric acid as an activating agent for the purpose of promoted recycling of woody fishing port wastes. The adsorption capacity of produced activated carbon was observed to increase with activation temperature and reached its maximum at ca. 650°C under the experimental conditions. However, the adsorption capacity of activated carbon became deteriorated above this temperature due to the thermal degeneration of its structure. Optimal activation time was found to be about 120 minutes and 1:3 weight ratio of raw material and activating agent was appropriate for increased adsorption capacity of activated carbon under the conditions of 550°C and 60 minutes of activation time. Regarding the effect of the concentration of activating agent on activation, ca. 1.2 M of sulfuric acid was observed to be proper for an optimal activation of raw material. Comparison of the activation power of sulfuric acid with nitric acid showed that sulfuric acid was superior to nitric acid, however, with regard to the yield of activated carbon there was no significant difference between the two activating agents. The degree of dispersion of carbon particles was shown to be relatively high in neutral condition and the produced activated carbon was considered to be effectively employed for the treatment of metal ions in wastewater due to its negative surface charge in aqueous condition.

Key words : Woody Wastes, Activated Carbon, Sulfuric Acid, Activation Temperature, Activation Time

† 2005년 10월 25일 접수, 2005년 12월 15일 수리

* E-mail: dongsu@ewha.ac.kr

1. 서 론

현재 국내 폐기물의 처리 및 재활용과 관련된 정책이나 연구, 그리고 사업 등은 주로 육상에서 발생하는 폐기물을 그 주 대상으로 하고 있다. 그러나, 삼면이 해양에 접해있는 국토의 특성상 국내에서 발생하는 해양 관련 폐기물의 종류 및 양이 적지 않은 실정이다.^{1,2)} 자료에 따라 다소 차이는 있으나 이러한 해양 폐기물의 양은 10 만 톤에서 약 30 만 톤에 이를 것으로 추산되고 있다.³⁾ 따라서, 향후 해양에 기인하는 폐기물의 적절한 처리 및 재사용에 대한 지속적인 관심과 투자가 이뤄지지 않을 경우 이들 폐기물에 의한 국토의 오염과 생태계의 교란, 그리고 나아가 해양자원에 대한 악영향 등으로 인해 경제적인 면에서도 심각한 국면을 맞을 수 있는 가능성이 대두되고 있다.^{4,5)}

해양 관련 폐기물은 여러 가지가 있을 수 있겠으나 대규모의 조선소에서 발생하는 금속류 스크랩 등은 거의 다 재활용되고 있음을 감안할 때 가장 시급히 그 처리와 활용 방안을 고려해야 하는 대상으로 어항 폐기물을 생각할 수 있다. 즉, 수산 자원을 채취하는 과정에서 발생하는 폐그물이나 폐스티로폼, 그리고 폐로프 등은 적절한 방법으로 회수되지 않을 경우 오랜 기간에 걸쳐 물리적, 혹은 화학적으로 생태계에 큰 영향을 미치게 된다.⁶⁾ 또한, 그물이나 낚시와 같은 용구에 결합되어 사용되는 낚이나 시멘트들도 이에 의한 오염을 간과할 수 없는 주요한 처리 대상물들이라고 할 수 있다.⁷⁾ 이들 어구와 관련된 폐기물들과 더불어 중량면에서 가장 큰 부분을 차지하고 있는 어항 폐기물로 폐기된 목선이나 목재 어류 상자 등에 기인하는 목질 폐기물을 고려할 수 있다. 특히, 폐목선은 이것이 차지하고 있는 부피가 클 뿐 아니라 그 표면이 페인트 등의 도료에 의해 피복되어 있는 관계로 현재 뚜렷한 처리 방안이 제시되어 있지 않아 대부분의 경우 어항에 그대로 방치되어 있는 상황이다. 따라서, 이들 폐목선은 어항의 조업에 영향을 줄 뿐 아니라 이에 부속되어 있는 폐어구류나 오일 등에 의한 지속적 오염원으로도 작용하고 있다.

일반적으로 목질 폐기물을 재활용하는 가장 직접적인 방안으로는 이를 적절한 크기로 분쇄하여 판재 등으로 성형한 다음 가구 및 구조물 제조용으로 사용하는 방법을 고려할 수 있다. 그러나, 상기 언급한 바와 같이 폐목선은 내수성을 향상시키기 위해 도료로 처리되어 있고 폐 어류 상자도 수산물 등으로 오염되어 있을 가능성이 있으므로 분쇄 후 성형과정에서 결합력이 저하되

는 관계로 이러한 용도에 적합하지 않다고 할 수 있다. 따라서, 현재로서 폐목선이나 폐기된 목재 어류 상자 등의 재활용을 위해서는 물리적 방법이 아닌 화학적 과정에 의한 처리법이 더욱 바람직할 것으로 생각되는 바, 이에 대한 방안으로 이들 폐기물에 기인하는 목질류를 원료로 한 활성탄 제조가 제시될 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 일반적으로 활성탄 제조에 사용되는 원료 물질은 목질류와 더불어 석유 피치나 아크릴 등과 같은 합성소재, 그리고 수처리 과정에서 발생하는 슬러지 등의 유기물류도 고려 대상이 되고 있음으로 인해⁸⁻¹¹⁾ 도료에 의해 피복되어 있는 폐목선이나 수산물들이 잔류되어 있을 가능성이 높은 폐 어류 상자와 같은 목재도 간단한 분쇄 과정을 거친 다음 별도의 전처리 없이 활성탄 제조 원료로 활용될 수 있을 것이다. 특히, 향후 고도 수처리의 필요성이 커지고 있는 상황에서 활성탄의 수요는 점차 증대될 것으로 예상되며 비단 환경오염물 처리 방면에 국한하지 않고 각종 산업 공정 및 생활 용도면에 있어서도 활성탄은 그 활용도가 증가할 것으로 생각된다.¹²⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 목질류 어항 폐기물들의 재활용 방안의 일환으로 현재 거의 처리되지 않고 방치되어 있는 폐목선과 더불어 상당량 폐기된 상태로 발생하는 폐 어류 상자를 원료로 하여 역시 여러 화학공정에서 부산물로 발생하는 저가의 화합물인 황산을 황산화제로 이용해 활성탄을 제조하는 방안에 대한 기초 연구를 수행하였다. 황산화 과정에서 주요 변수로 황산화 온도, 황산화 시간, 그리고 황산화제의 양 등을 고려하여 이들이 제조 활성탄의 성질에 미치는 영향을 검토하였으며 활성탄의 수율 변화를 관찰하여 적절한 황산 조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료 및 장치

본 실험에서 활성탄의 원료로 사용한 목재는 수산 시장에서 폐기되어 있는 어류 상자를 회수해 이로부터 채취하였다. 실험의 일반성을 향상시키기 위해 20 개 이상의 폐기 상자에서 채취된 목재들을 수세하여 건조시킨 후 이를 각각 분쇄 및 체질하여 14~60 Mesh 크기 범위의 입자를 분리한 다음 각 입자 100 g 씩을 혼합한 것을 원료 물질로 하였다. 황산화제로 사용한 황산은 제련 공정에서 부산물로 발생한 황산을 1.0 M 의 농도로 조절하여 사용하였다. 황산화 과정에서 원료의

열처리를 위해 Muffle 형의 전기로(Chang Shin Scientific Co., 2 kW)를 사용하였으며 시료와 활성화제의 혼합물을 담은 용기로 길이와 너비가 각각 12cm 및 4cm, 그리고 깊이가 약 1.2cm 인 도기를 이용하였다. 활성화 시 노 내부의 분위기를 일정한 조건으로 조절하기 위해 순도 99.999% 이상의 N₂ 가스를 분당 200 mL의 부피로 주입하였다. 전기로의 온도는 Pt-Pt/Rh 열전대로 측정되었으며 온도 조절은 0.1°C 단위로 가능하였다.

2.2. 활성화 과정

준비된 목질 입자를 정확히 1.5 g 취한 다음, 이를 증류수를 이용하여 농도를 조절한 황산과 잘 혼합해 도가니에 담아 목표로 하는 온도로 조절된 노에 넣어 정해진 시간 동안 열처리하였다. 황산의 양은 실험의 목적에 따라 변화시켰다. 열처리가 완료된 시료는 N₂ 가스가 주입된 데시케이터 내에서 상온으로 냉각시킨 후 탄소화가 이루어진 부분을 선택적으로 회수하여 수율을 측정하고 90°C로 가열된 증류수를 이용하여 수회 반복하여 세척하였다. 시료중 탄소화가 이루어진 부분은 원시료 및 열처리에 의해 원시료가 Ash화된 부분과 색 및 성상이 다르므로 육안으로 구분이 가능하였다. 그런 다음 활성화제로 사용된 잔류 황산을 중화시키기 위해 1.0 M KOH 용액을 사용하여 시료를 처리하고 이를 다시 가열된 증류수로 세척하였다. 이렇게 처리된 활성탄은 차후 실험을 위해 데시케이터 내에서 보관하였으며 흡착능 검사에 소요되는 활성탄의 양을 확보하기 위해 동일한 조건에서 반복하여 위의 과정을 거쳐 활성탄을 제조하였다.

2.3. 흡착능

제조된 활성탄의 흡착능을 검토하기 위해 이의 요오드가를 적정법으로 측정하였다. 우선 활성화된 시료 1.0 g을 취해 100 mL 삼각플라스크에 넣은 다음 0.05 M KI 용액 50 mL를 투입한 후 25°C로 조절된 교반기를 사용하여 200 rpm의 조건에서 20분간 교반시켰다. 교반이 끝난 시료는 원심분리하여 이의 상등수를 10 mL 취해 0.1% Starch 용액 1 mL를 지시약으로 투입한 다음, 0.1 M Sodium Thiosulfate 용액으로 적정하였다. 이러한 과정을 거쳐 종말점까지 소요된 적정액의 부피를 구한 후 다음 식에 의거하여 활성탄의 요오드가를 구하였다.

$$I = 12.69 \times (10 \times f' - f \times K) \times 5 / S \quad (1)$$

여기서, I는 제조된 활성탄에 흡착된 요오드의 양 즉, 요오드가 (mg/g)을 의미하며 f'와 f는 각각 KI 용액과 Sodium Thiosulfate의 농도인자를 의미한다. 또한, K는 적정의 종말점까지 소요된 적정액의 부피 (mL)를 나타내며 12.69는 0.1 M Sodium Thiosulfate 용액 1 mL의 요오드의 함량 (mg), 5는 화학반응비, 그리고 S는 흡착제의 양(g)을 의미한다.

흡착능과 더불어 수증 활성탄의 표면 전기적 성질을 검토하기 위해 -200 Mesh 크기로 활성탄을 분쇄한 다음 이를 0.5 g/L의 비율로 증류수에 분산시켜 약 3시간 이상 정치시킨 후 안정된 콜로이드 상을 대상으로 입자들의 pH에 따른 Electrokinetic Potential을 측정하였다. Potential의 측정에는 Electrophoresis Measurement Kit(Zeta Meter Co., Model 3.0+)을 이용하였으며 각각 0.1 M의 KOH와 HNO₃ 용액을 pH 조절제로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

Fig. 1은 시료와 활성화제의 무게비가 1:2.5, 그리고 60분의 활성화 시간 조건에서 활성화 온도에 따른 제조된 활성탄의 요오드가 및 수율의 변화를 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 활성탄의 요오드가

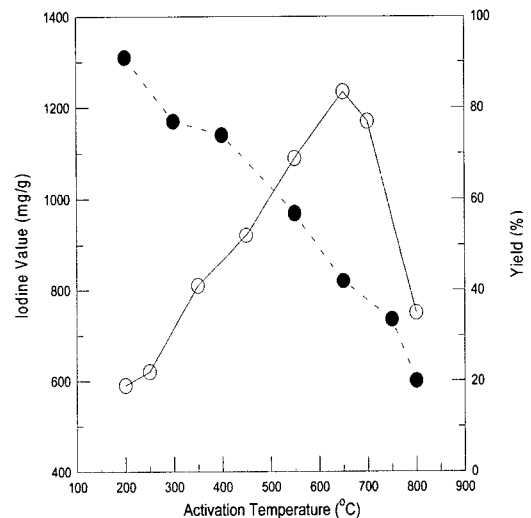
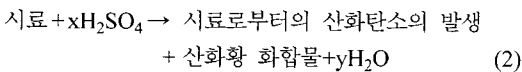


Fig. 1. Variations of the iodine value (○) and yield (●) of the produced activated carbon with activation temperature (wt. ratio of raw material to activating agent = 1:2.5, activation time; 60 min).

는 200°C의 온도에서 약 600 mg/g 정도의 값을 보이다 활성화 온도가 증가함에 따라 지속적으로 커져 650°C 부근에서 1200 mg/g 이상의 값을 나타내는 것으로 관찰되었다. 실제 활성화제를 사용하지 않은 상태에서 목질만을 이 온도에서 동일한 시간 동안 열처리하였을 경우 측정된 요오드가는 약 160 mg/g 정도였음을 감안할 때 활성화제의 존재로 인해 형성된 활성탄의 흡착능은 매우 크게 상승됨을 파악할 수 있었다. 이렇게 황산이 시료와 혼재하고 있을 때 시료의 흡착능이 증가하는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 즉, 황산과 같은 활성화제는 시료의 미세한 조직내에 존재하는 수분을 제거함으로써 활성화제의 비표면적을 증가시키고 조밀한 다공질의 형성을 촉진시킴으로 인해 그 흡착능은 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 제조된 흡착제의 성능을 평가하는 방안으로는 여러 방법이 제시될 수 있겠으나 흡착제의 물리적인 비표면적에 비해 실제 흡착능을 나타내는 요오드가를 측정하는 것이 실제적인 의미가 있다고 할 수 있다. 상황에 따라 다소 차이가 있을 수는 있겠으나 흡착공정에 사용되는 상용 활성탄의 사용 기준이 약 1000 mg/g 이상의 요오드가 임을 감안할 때 황산을 활성화제로 이용하여 본 연구에서 검토하고 있는 목질을 원료로 하여 적절한 조건에서 제조된 활성탄은 실제 공정에 적용될 수 있는 가능성을 보이고 있는 것으로 파악되었다.

황산이 활성화제로 사용된 활성 공정에서의 황산의 작용 메커니즘을 다음과 같은 화학반응식에 의거하여 생각해 볼 수 있다.



즉, 활성탄 제조시의 원료 물질 조직내에 함유되어 있는 탄소가 황산에 의해 산화반응을 거쳐 CO, 혹은 CO₂ 등의 산화탄소로 변환되고 이 과정에서 형성되는 산화황 화합물에 의해 원료 물질의 조직이 침해되어 미세한 다공질의 구조가 생성되는 것으로 볼 수 있다. 이와 더불어 조직내의 물분자가 이탈됨으로 인해 형성된 활성탄의 비표면적은 더욱 증가하게 된다. 이러한 반응 메커니즘을 고려할 때 활성화제로 사용될 수 있는 물질은 활성탄의 원료 물질을 화학적으로 산화시키고 동시에 탈수 작용이 있는 화합물들이 고려될 수 있겠으나 경제적인 면 등을 고려할 때 활성화 작용이 충분할 경우에는 본 연구에서와 같이 화학 공정의 부산물로 발생하는 황산과 같은 물질을 사용하는 것이 바람직할 것으

로 사료된다.

Fig. 1에 제시된 결과에서 활성화 온도가 650°C 보다 높은 조건에서 활성탄의 요오드가가 급격히 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 황산에 의한 원료 물질의 산화가 과도하게 진행됨으로 인한 것으로 생각할 수 있다. 즉, 온도가 높아짐에 따라 식 (2)의 반응에서 산화황 화합물의 발생이 촉진되고 이로 인해 원료 물질의 화학적 침해가 지나치게 일어나 활성탄의 미세 다공질 구조가 파괴됨으로써 그 표면적이 감소하고 결과적으로 이의 흡착능이 감소되는 것으로 사료된다. 따라서, 사용하는 활성화제 및 원료 물질의 종류에 따라 적절한 온도 조건을 부여하는 것이 활성탄 제조 공정에서 매우 중요하다고 할 수 있다.

Fig. 1에서 활성화 온도가 증가함에 따라 형성된 활성탄의 수율은 지속적으로 감소하는 것으로 관찰되었는 바, 이는 앞서 제시된 활성화 반응식으로부터 예상할 수 있는 것과 같이 온도 상승에 따라 원료 물질의 조직내에 존재하는 탄소가 산화되어 기상으로 전이되고 또한 탈수가 진행됨으로 인한 결과로 생각할 수 있다. 즉, 활성탄의 요오드가가 가장 높게 나타난 650°C 조건에서는 약 43% 정도의 수율을 보이고 있으나 활성화 온도가 800°C에 이르게 되면 그 값이 20%로 낮아지는 것으로 파악되었는데 이러한 현상은 열적 작용으로 인해 고정 탄소의 구조가 침해되고 이의 결과로 화학적 산화가 더욱 촉진됨으로 인한 것으로 파악할 수 있다.

3.2. 활성화 시간

활성탄의 제조 공정에서 온도와 함께 활성탄의 성질에 크게 영향을 미치는 요인 가운데 하나로 활성화 시간을 고려할 수 있다. Fig. 2는 시료에 대한 활성화제의 무게가 2.5배, 그리고 550°C의 일정한 활성화 온도 조건에서 시간에 따른 활성탄의 성질이 변화하는 양상을 검토한 결과이다. 이로부터 활성화 시간이 경과함에 따라 활성탄의 요오드가가도 계속 증가하여 120분 정도의 처리 시간에서 그 최대값을 보이고 있음을 알 수 있다. 이렇게 활성화가 진행됨에 따라 활성탄의 흡착능이 상승하는 것은 활성화 초기 원료 물질의 내부로부터 수분이 이탈됨과 동시에 조직내의 탄소 및 질소, 그리고 수소 등과 같은 원소의 산화로 인해 조직이 팽창되고 이 결과로 미세한 공극을 지닌 열린 구조체로 전환되기 때문이다. 특히, 활성화제인 황산에 기인하는 황의 산화물은 다시 조직을 침식하여 공극의 형성을 조장함으로써 흡착능을 향상시키게 된다. 이러한 활성화 반응

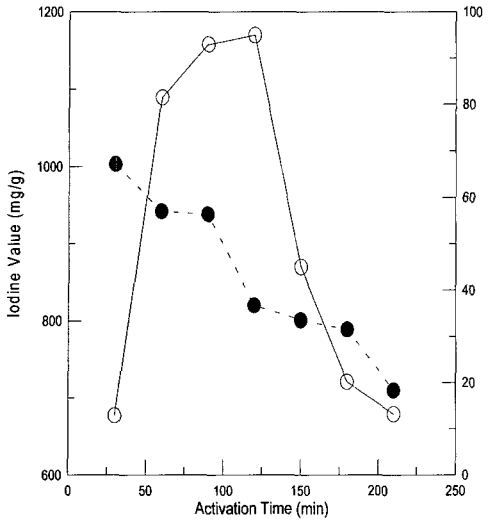


Fig. 2. Changes of the iodine value (○) and yield (●) of the produced activated carbon according to activation time (wt. ratio of raw material to activating agent = 1:2.5, activation temperature; 550°C).

이 지속적으로 진행될 경우 이미 형성된 활성탄의 미세 조직을 오히려 파괴시킴으로써 공극의 크기가 변화되어 흡착능이 감소될 것으로 예상할 수 있는 바, Fig. 2의 결과에서 150분 이상의 조건에서는 활성탄의 요오드가 급격히 작아지는 현상은 이러한 사실을 반영하는 것이라 할 수 있다. 그러므로, 원료 물질의 활성화 과정에서 높은 흡착능을 지닌 활성탄을 제조하기 위해서는 활성화 시간을 검토하여 형성된 고정 탄소의 과도한 침식을 방지하는 것이 필요하다.

적정 처리 시간을 경과한 상황에서 생성된 활성탄의 요오드가는 그 최대값에 비해 상당히 저하되기는 하였으나 그럼에도 불구하고 여전히 상당히 높은 절대적 수치를 보이고 있는 것은 어느 정도 활성탄의 미세 다공질 구조가 유지되고 있음을 의미한다고 할 수 있다. 과도한 활성 조건에서의 활성탄의 이러한 거동은 열역학적인 측면에서 다음과 같이 설명되어질 수 있다. 즉, 활성화 단계를 거치면서 원료 물질로부터 형성된 탄소 산화물은 궁극적으로 기체상의 CO₂로 전환되는 바, 이는 활성탄의 골격을 형성하는 고체상의 탄소와 반응하여 다음의 Boudouard Reaction 을 일으키게 된다.



여기서, C_(s), CO_{2(g)}, 그리고 CO_(g)의 ΔH_f⁰는 각각 0, -393.51, 그리고 -110.53 kJ/mol 이므로 식(3)은 흡

열반응의 특성을 지니게 된다. 이러한 반응상의 이유로 인해 기체 CO₂ 분자와 접촉하는 활성탄의 조직은 궁극적으로 ‘열적 보호’ 상태에 있는 것으로 생각할 수 있으며, 이의 결과로 활성 탄소의 구조가 전체적으로 유지되는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 2에서 활성화 시간이 경과함에 따른 활성탄의 수율은 감소되고 있음을 알 수 있는데, 이러한 수율의 감소는 활성화 초기 고정 탄소의 형태로 전환된 원료 물질로부터 열적 침해 및 화학적 산화에 의해 계속하여 탄소 분자들이 기상으로 이탈됨으로 인한 것이라 할 수 있다. 30분의 활성화 조건에서 약 70%이던 수율이 120분 및 210분이 경과한 후에는 각각 38% 및 20% 정도로 낮아지고 있다. 활성탄의 성질 가운데 가장 중요한 것이 흡착능이라고 할 수는 있겠으나 제조 과정에서 소요되는 비용을 감안할 때 이의 수율 또한 면밀히 검토되어야 한다. 실제로 수처리나 대기오염물 제거 공정에서 활성탄 흡착을 적용하는 방법이 효과적임은 충분히 인식되고 있으나 이 방법의 큰 단점으로 활성탄 제조에 따른 경제적 부담이 제시되고 있다. 따라서, 흡착처리가 적용되는 대상의 특징에 따라 흡착능과 수율을 복합적으로 고려한 활성탄 제조 공정의 운영이 요구된다고 할 수 있다.

3.3. 활성화제의 양

활성화 공정에서 활성화제의 양은 원료 물질로부터 생성된 활성탄의 미세 조직 구조를 결정짓는데 있어 중요한 변수로 작용할 뿐 아니라 약품을 사용한 활성법에 있어서는 공정의 경제성과도 관여되므로 이에 대해 유의하여 고찰하여야 한다. Fig. 3은 550°C의 활성화 온도에서 60 분간 처리하였을 시 원료 물질 대비 활성화제의 양이 달라짐에 따른 활성탄의 요오드가 및 수율의 변화 양상을 검토한 결과이다. 목질과 황산이 동일한 무게로 존재할 경우 약 740 mg/g 정도이던 요오드가는 황산의 양이 증가함에 따라 계속 상승하여 1:3의 무게 비에서 그 최대치에 이르는 것으로 파악되었다. 그 이후에 조건에서는 요오드가가 급격히 감소하는 것으로 나타났는데 이는 활성화제의 양이 과도하게 존재함으로 인한 원료 물질의 지나친 활성화에 따른 현상으로 사료된다. 즉, 이러한 조건에서는 생성된 고정 탄소의 구조가 파괴되고 이로 인해 미세 다공질 구조가 변형됨으로 인해 활성탄의 흡착능이 감소되는 것으로 볼 수 있다. 활성탄의 수율 또한 활성화제의 양이 상대적으로 적은 조건에서는 낮은 값을 보이다가 활성화제의 양에 따라

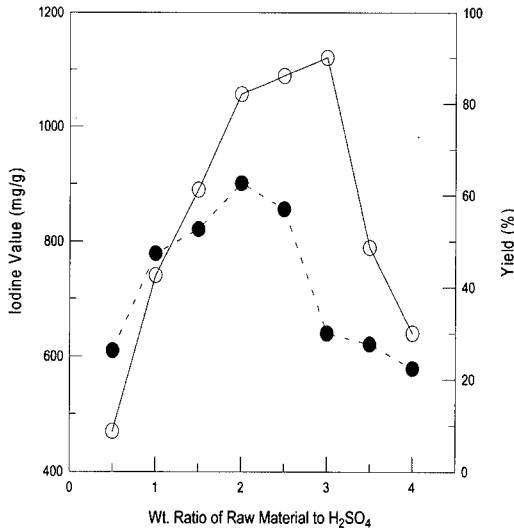


Fig. 3. Variations of the iodine value (○) and yield (●) of the produced activated carbon with the wt. ratio of raw material to activating agent (activation temperature; 550°C, activation time; 60 min).

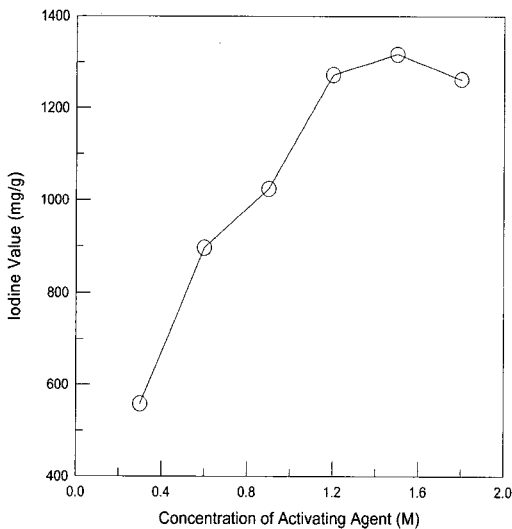


Fig. 4. Change of the iodine value of the produced activated carbon according to the concentration of activating agent (wt. ratio of raw material to activating agent = 1:2.5, activation temperature; 550°C, activation time; 60 min).

증가하여 1:2의 무게비에서 최대값을 보인 후 다시 감소하는 추세를 보였다. 이렇게 황산의 양이 적은 조건에서 활성탄의 수율이 낮은 것은 원료 물질이 화학적으로 활성화되기에 활성화제의 양이 충분하지 못함으로

인한 것으로 사료된다. 시험적으로 1:1의 무게비에서 활성화 시간을 30분간 증가시켜 활성탄을 생성시켰을 시 그 수율을 측정 한 결과 그 값은 크게 달라지지 않는 것으로 관찰되었다. 활성화제가 1:2의 무게비 이상 존재할 때 실험 조건에서 활성탄의 회수량이 감소하는 것은 활성탄의 흡착능의 감소의 경우와 유사한 원인에 기인하는 것으로 고려된다.

황산의 양이 달라짐에 따른 활성탄의 흡착능의 변화와 더불어 활성화제의 농도가 흡착능에 미치는 영향에 대해서 검토하였다. Fig. 4는 550°C, 60분의 활성화 조건에서 원료 물질과 황산의 무게비를 1:2.5로 유지시킨 상태에서 황산의 농도를 0.3~1.8 M의 범위로 조절함에 따른 활성탄의 요오드가의 변화를 관찰한 결과이다. 활성화제의 농도가 0.3 M 정도에서 약 560 mg/g 이던 요오드가는 황산의 농도가 증가함에 따라 지속적으로 커져 1.5 M 부근에서 최대값을 보인 후 그 이상의 농도에 대해 거의 일정한 수준의 값을 나타내는 것으로 파악되었다. 앞서 언급하였듯이 활성화제는 활성화 공정에서 원료 물질의 다공성 구조를 형성하고 흡착능을 향상시키는데 있어 필수적인 화합물로 활성탄의 품질과 공정의 경제성을 복합적으로 생각하여 그 양을 조절할 필요가 있다. Fig. 4의 결과에서 활성화제의 농도를 증가시키기에 따라 한정된 농도 구간에서 생성 활성탄의 흡착능은 증가함을 확인하였으나 황산은 부식성을 지닌 물질로서 활성화 장치의 보호 측면을 함께 고려하여 목표 흡착능을 형성시키는 범위내에서 활성화제의 농도를 저감시킬 필요성이 있을 것으로 사료된다.

3.4. 활성화제의 종류

본 연구에서 활성화제로 사용한 황산은 탈수성 및 화학적 산화 작용이 있을 뿐 아니라 화학공정 등에서 부산물로 회수될 수 있음으로 인해 경제성이 높은 활성화제라고 할 수 있다. 이러한 황산과 더불어 질산이나 염산, 그리고 인산 등의 무기산도 활성화 공정에서 활성화제로 사용될 수 있으며 염화아연이나 염화칼슘 등도 원료 물질에 따라 효과적인 활성력을 보이고 있다. 목질류의 원료라 할지라도 이의 구체적인 물리화학적 성질에 따라 동일한 활성화제에 대해 각기 다른 활성화 특성을 보일 수 있으며, 또한 활성화제의 종류가 달라질 경우에도 변화된 활성 과정이 나타날 수 있다. 본 연구에서는 황산과 함께 질산을 활성화제로 검토하여 황산과 질산의 혼합 비율에 따른 생성 활성탄의 흡착능 및 수율의 변화를 관찰하였다. Fig. 5는 활성화 온도와

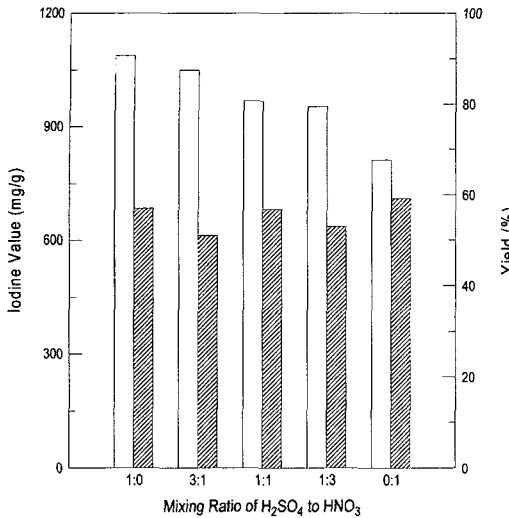


Fig. 5. Effect of the mixing ratio of H₂SO₄ to HNO₃ on the iodine value (□) and yield (▨) of the produced activated carbon (wt. ratio of raw material to activating agent = 1:2.5, activation temperature; 550°C, activation time; 60 min).

시간이 각각 550°C 및 60 분인 실험 조건에서 시료와 활성화제의 무게비를 1:2.5로 유지한 상태에서 각각 1.0 M의 황산과 질산의 무게 혼합비가 생성 활성탄의 흡착능과 수율에 미치는 영향을 검토한 결과이다. 이로 부터 혼합 활성화제에서 질산이 차지하는 비율이 증가할수록 활성화제의 효과는 지속적으로 감소함을 알 수 있었으며, 질산만으로 활성화된 활성탄의 요오드가는 황산의 경우에 비해 약 300 mg/g 정도 저하되는 것으로 파악되었다. 이러한 원료 물질에 대한 황산과 질산의 활성화 정도의 차이와는 달리 이들 활성화제의 혼합비의 변화가 활성탄의 수율에 미치는 영향은 뚜렷이 관찰되지 않았다. 따라서, 본 실험에서 활성화제로 사용한 황산은 활성탄의 흡착능이나 수율, 그리고 경제적인 면 등에서 폐 어류 상자의 활성화 공정에서 질산에 비해 효과적으로 사용 가능할 것으로 사료되었다.

3.5. 전기영동도

원료 물질로부터 제조된 활성탄이 특히 수처리 공정에 적용될 경우 이의 수중에서의 물리적 거동은 공정에 큰 영향을 미칠 수 있다. 즉, 회분식 흡착 단계에서는 활성탄 입자들이 수중에서 가급적 분산된 상태로 존재하는 것이 흡착의 효율을 높이는데 있어 유리한 반면,

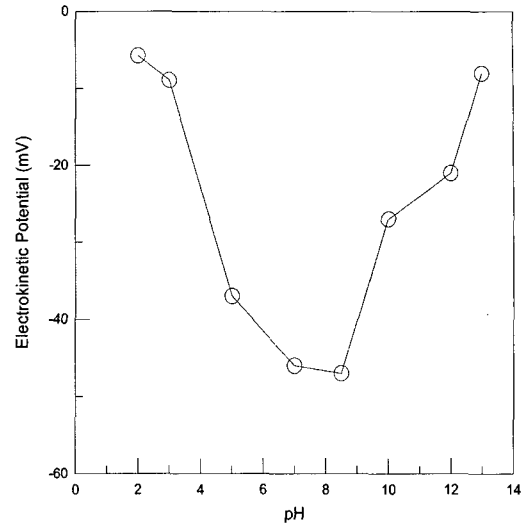


Fig. 6. Variation of the electrokinetic potential of activated carbon particles with pH.

흡착 후의 고액 분리 등과 같은 단계에서는 입자들의 응집이 도모되어야 한다. 이러한 입자들의 수중에서의 거동은 입자의 전기영동도와 직접적인 관계가 있는 바, 본 실험에서는 생성 활성탄의 pH에 따른 전기영동도의 변화를 관찰함으로써 수처리 적용시의 기초 자료로 활용하고자 하였다. Fig. 6은 시료와 활성화제의 무게비가 1:2.5, 그리고 활성화 온도 및 활성 시간이 각각 550°C와 60 분인 조건에서 생성된 활성탄 입자의 pH에 따른 전기영동도를 측정된 결과이다. 활성탄 입자는 전 pH 범위에 걸쳐 음의 전하를 띠고 있는 것으로 관찰되었으며, pH 6-9 영역에서 가장 높은 분산도를 나타내는 것으로 파악되었다. 이렇게 활성탄 입자가 수중에서 전반적으로 음의 전하를 띠는 것은 입자 주위에 존재하는 H⁺ 이온 및 OH⁻ 이온의 흡착도 차이에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 즉, OH⁻ 이온에 비해 상대적으로 크기가 작은 H⁺ 이온은 수화의 경향이 강하므로써 입자 표면에 대한 흡착도는 낮아지고 이의 결과로 OH⁻의 선택적 흡착에 따른 입자 표면의 전하 기여에 의한 현상으로 볼 수 있다. 활성탄 입자가 수중에서 음의 전하를 띠고 있음으로 인해 양의 전하를 지닌 금속 이온과 같은 흡착질의 처리에 유효할 것임을 예상할 수 있는 바, 본 연구에서 제조된 활성탄은 도금 공정에서 발생하는 폐액이나 제련 및 정련 과정에서 생성되는 금속 이온 등을 함유한 폐수 처리에 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

해양에서 발생하는 목질 폐기물의 재활용 방안으로 폐 어류 상자를 원료 물질로 하여 제련소에서 발생하는 부산물인 황산을 황산화제로 이용해 활성탄을 제조하는데 대한 기초 연구를 수행하여 다음의 결론을 도출하였다.

1. 활성탄 제조에 미치는 온도의 영향을 검토한 결과, 약 650°C 의 조건에서 활성탄의 흡착능이 최대인 것으로 관찰되어 황산화제를 사용하지 않은 경우에 비해 그 흡착능이 7 배 이상 향상되는 것으로 파악되었다.

2. 황산화 온도가 상승함에 따라 제조된 활성탄의 수율은 지속적으로 감소하는 것으로 나타났으며 실험조건에서 활성탄의 흡착능이 최대인 활성시간은 약 120 분 정도인 것으로 조사되었다.

3. 550°C 와 60 분의 황산화 조건에서 원료 물질과 황산의 무게비가 1:3 일 때 활성탄의 흡착능이 가장 높았으며 이 보다 황산화제의 양이 상승하게 될 경우 과도한 황산화로 인해 흡착능이 감소하는 것으로 관찰되었다.

4. 황산화제로 사용된 황산의 농도가 1.2 M 부근에서 황산화 조건이 최적인 것으로 검토되었으며 황산과 질산의 활성능을 비교한 결과 활성탄의 흡착능 면에 대해서는 황산이 더욱 효과적인 것으로 파악되었으나 수율에 미치는 영향에 대해서는 두 황산화제간에 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다.

5. 제조된 활성탄 입자는 수중에서 pH 6~9 영역에서 분산도가 가장 높았으며 전 pH 범위에 걸쳐 수중에서 음의 전하를 띠는 것으로 관찰되어 금속 이온을 함유하는 폐수 처리에 효과적으로 사용될 수 있을 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. 정해운, 김종균 1999: 복합 미생물에 의한 수산폐기물의

발효 사료화, 춘계수산관련학회 공동학술대회, 한국수산학회지, pp.214-215.

2. 유정석, 2003: 폐기물 관리 현안문제 및 대책: 해양폐기물 종합처리 시스템 개발현황, 한국폐기물 학회 심포지움, pp.7-39.
3. 조동오, 2003: 해양폐기물 수매제도의 경제학적 의의와 향후 정책방향, 한국해양수산개발원, 월간 해양수산, 226, pp.1-4.
4. 김석준, 심성훈, 길상인, 윤진한 1996: 해상에서의 폐기물 처리기술, 대한조선학회지, 33(4), pp.43-51.
5. 박용철, 최중기 1993: 폐기물 해양배출에 대한 해양환경적 고찰, 한국해양학회지, 28(2), pp.142-152.
6. 우종식, 2001: 한국 연근해 해양폐기물의 현주소, 대한조선학회지, 38(4), pp.50-56.
7. 이흥동, 2001: 해양 폐기물 종합처리 시스템의 경제적 분석, 한국해양수산개발원, 월간해양수산, pp.1-17.
8. Satya, P. M. and Krishnaiah, J. A. K., 1997: Production of activated carbon from coconut shell char in a fluidized bed reactor, Ind. Eng. Chem. Res. 36(9), pp.3625-3630.
9. Tancredi, N., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J. and Rodriguez, J. J., 1996: CO₂ gasification of eucalyptus wood chars, Fuel, 75, pp.1505-1508.
10. 이상봉, 김동운, 최정일, 2000: 참나무를 이용한 BAC (Biological Activated Carbon) Process 용 활성탄 제조에 관한 연구, 대한환경공학회지, 22(6), pp.1037-1044.
11. 이영동, 강화영, 2000: 물리적활성화법과 약품활성화법을 이용하여 폐슬러지로부터 활성탄 제조, 한국폐기물학회지, 17(5), pp.562-574.
12. 김중휘, 안계혁, 김태완, 1998: 활성탄/PVA binder를 이용한 supercapacitor용 전극의 비축전용량 특성, 한국공업화학학회지, 2(2), pp.905-908.
13. 김광호, 박종학, 2000: 공기정화용 활성탄 필터 제조에 관한 연구, 공업화학학회지, 11(8), pp.821-824.
14. 나춘기, 김상배, 2004: 활성탄으로서 석탄회 미연탄소분의 재활용성, 한국폐기물학회지, 21(4), pp.328-335.
15. 김병기, 김영직, 2005: 활성탄과 비타민 A의 급여가 거세 한우의 성장, 혈액성상 및 도체 특성에 미치는 영향, 동물자원지, 47(2), pp.233-242.

金 東 秀

- 현재 이화여자대학교 환경학과 교수
- 본 학회지 제8권 5호 참조



李 靖 彦

- 1999 부산대학교 분체공학과 공학박사
- 1998-2001 부산대학교 환경기술산업개발 연구소 연구원
- 2001-2004 삼진 EST(주)연구소장
- 현재 부산대학교 연구교수