

廢伐木을 利用한 活性炭 開發에 關한 研究[†]

金宗文 · [†]鄭燦教 · 閔丙勳*

水原大學校 環境工學科, *水原大學校 化學工學科

A Study on Development of Activated Carbons from Waste Timbers[†]

Jong-Moon Kim, [†]Chan-Kyo Chung and Byong-Hoon Min*

Department of Environmental Engineering, The University of Suwon

**Department of Chemical & Biochemical Engineering, The University of Suwon*

요 약

국내에서 대표적으로 버려지는 폐벌목인 잣나무와 리기다소나무를 이용하여 고부가가치 제품으로 활용할 수 있는 활성탄 개발을 위해 활성탄 제조의 최적조건을 측정하였다. 폐벌목 활성탄 제조에 관한 연구는 저온열분해 공정에 의한 폐벌목의 목탄 제조공정과 화학적 활성화 반응을 이용한 목탄의 활성탄 제조공정으로 나누어지며 본 논문은 화학적 활성화 반응을 이용한 목탄의 활성탄 제조공정을 다루고 있다. 일반적으로 활성화제는 알칼리 약품을 이용하고 있으며 본 연구에서는 탄소와 활성화 반응이 잘 이루어지는 KOH와 NaOH를 사용하였다. 실험결과, KOH로 제조된 활성탄이 NaOH로 제조된 활성탄 보다 요오드 흡착력과 비표면적(BET) 등 물성이 우수하였으며 이는 세정공정 후 활성탄의 잔류물이 KOH는 검출되지 않았으나 NaOH는 3~4%의 잔류물이 있는 것으로 보아 목탄과 KOH의 반응이 더 활발함을 알 수 있었다. 일반적으로 잣나무를 이용하여 제조된 활성탄의 물성치가 리기다소나무를 이용한 활성탄 보다 우수함을 알 수 있었다. 목탄과 활성화제의 최적 침적비율은 400 wt.%임을 알 수 있었다. 세정방법은 5M 염산용액으로 세척하여 중화시킨 후 증류수로 세정하는 방법이 활성탄의 물성을 높일 수 있었다. 본 연구의 최적 실험조건에서 잣나무를 이용하여 제조된 활성탄의 경우 BET 값이 약 2400 m²/g에 이르렀다.

주제어 : 폐벌목, 활성화제, 목탄, 활성탄, BET

Abstract

Using a *Pinus koraiensis* and *Pinus rigida* which are normally being discarded in South Korea, optimal conditions of producing activated carbons have been studied to recycle as a higher value-added product. This study consists of two processes, the production process of charcoals from waste timbers by low temperature pyrolysis and the production process of activated carbons from the charcoals by chemical activation reaction. This paper deals with the production process of activated carbons from the charcoals by chemical activation reaction. As an alkali has been generally used as an activating agent, KOH and NaOH which react well with a carbon were used in this study. As a result of the experiments, it is confirmed that activated carbons made with KOH treatment had superior values in physicochemical properties to NaOH, showing that there was no remain of KOH at the surface of the charcoals while there was 3~4% of NaOH remaining after the experiments. Thus, it is concluded that KOH reacted more actively with a charcoal than NaOH. Moreover, it was also found that values in physicochemical properties when using a *Pinus koraiensis* are superior to the ones when using a *Pinus rigida*. The optimal mixing ratio of an activating agent to a charcoal was 400 wt.%. To improve the physicochemical properties, activated carbons were washed out by distilled water after neutralization with 5M hydrochloric acid solution. When activated carbons were produced from a *Pinus koraiensis* in this optimal conditions, value of BET surface area was found to be approx. 2400 m²/g.

Key words : Waste Timber, Activating Agent, Charcoal, Activated Carbon, BET

[†] 2008년 8월 13일 접수, 2008년 11월 17일 수리

^{*} E-mail: ckchu@mail.suwon.ac.kr

1. 서 론

국내 활성탄 산업을 살펴보면, 원자재 및 인건비 상승으로 인하여 자체 생산은 하지 못하고 중국 등의 저가 활성탄을 생산하는 나라에서 원부자재를 전량 수입하여 용도에 맞게 후처리 공정만을 거쳐 판매하고 있는 실정이다. 국내의 경우 일부 업체에서 분말활성탄을 제조하고는 있으나 원료 또한 전량 수입에 의존하고 있으며, 조립활성탄의 경우는 대부분 완제품을 수입하고 있다. 결국 국내 활성탄 산업은 거의 수입에 의존하고 있기 때문에 선진국에 비해 기술력이 현저하게 떨어지고 있는 실정이며, 국제 원자재 가격 상승과 국제 환율의 변동은 향후 국내 산업 전반에 걸쳐 소비되는 활성탄의 원활한 공급에 나쁜 영향을 미치게 될 것으로 예상된다. 따라서, 국내 활성탄 제조기술에 대한 독자적인 기술의 확보는 매우 중요한 현안으로 떠오르고 있다.

Fig. 1과 Fig. 2를 살펴보면 2006년과 2007년을 기

준으로 국내 활성탄의 총 수입량은 거의 비슷하나 총 수입금액은 4천 3백만 달러(USD)에서 5천만 달러(USD)로 상승하였으며 그 주요한 원인은 활성탄의 수입단가가 증가하였기 때문이다.

예를 들어 Fig. 3을 살펴보면, 일본 활성탄 제품의 수입단가는 4,452달러/톤(USD)이며 중국산 활성탄 제품 수입단가는 751달러/톤(USD) 수준으로 고부가가치를 지닌 우수한 활성탄(일본) 제품의 경우 저질 활성탄(중국) 제품에 비해 가격이 6배 이상 높은 것으로 나타났다.

본 연구의 목적은 우리나라의 경우 국토의 약 64.1%(국내 산림면적 6,389천ha)에 해당하는 산지¹⁾에서 생산되는 다양한 종류의 임목 중 임지에 방치 또는 수집되어 이용되지 못하는 목재, 다시 말해 폐벌목을 이용하여 고부가가치재라 할 수 있는 활성탄으로써 활용하기 위함이다.

폐벌목 활성탄 개발에 관한 연구는 Fig. 4에 설명한 연구의 추진계획과 같이, 활성탄 제조는 중간과정이 될

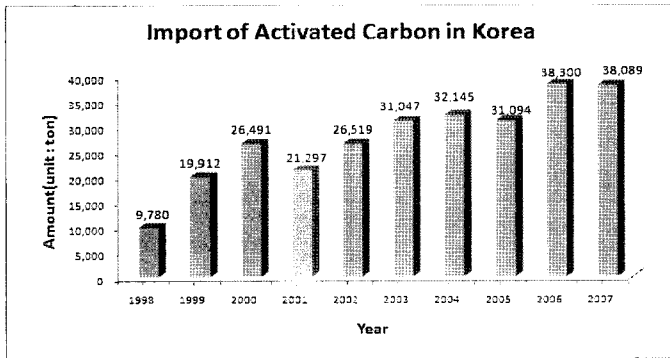


Fig. 1. Import of activated carbon in Korea. (Ton)

자료: 한국무역협회 (2008)

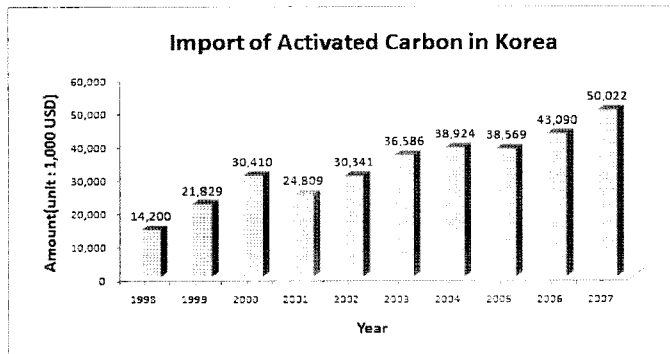


Fig. 2. Import of activated carbon in Korea. (USD)

자료: 한국무역협회 (2008)

수 있는 저온열분해 공정을 통한 목탄 제조의 최적화에 관한 연구와 이 최적화 된 목탄을 이용하여 고부가가치를 가진 활성탄을 생산하기 위한 화학적 활성화 공정 개발에 대한 연구로 이루어져 있으며, 본 연구는 저온 열분해 공정을 통해 최적조건에서 생산된 목탄을 이용하여 고부가가치를 가진 활성탄을 생산하기 위한 화학적 활성화 공정에 대한 내용이다.

본 연구를 통해 현재 대부분 방치되고 있는 폐목재를 고부가가치의 활성탄으로 제조할 수 있는 국내 기술을 확보하는 기초를 마련할 수 있을 것이며, 이를 통해 국내 활성탄 산업 전반에 걸친 활성탄 원부자재의 수입과 해외 의존도를 탈피할 수 있는 기회를 마련할 수 있을 것이라 판단된다.

2. 실험방법

2.1. 대표시료의 선정

본 연구에서는 산림청 2007년 통계연보를 기초로

2006년 말 기준, 우리나라의 임상에 따른 임목축적 면적의 42.9%에 해당하는 226백만m³를 구성하고 있는 침엽수림 중 대표수종이라 할 수 있는 잣나무와 리기다소나무를 대상목재로 선정하고 이를 150°C에서 6시간 건조하고, 500°C에서 60분간 저온열분해 하여 생산된 최적의 목탄을 이용하여 활성탄을 제조하였다.

활엽수림과 혼효림의 경우 수종구분이 세분화 되지 않은 관계로 수종별로 구성비를 정확하게 파악하기 곤란할 뿐만 아니라 임지에 방치 또는 수집되어 이용되지 못해 폐벌목으로 발생될 확률이 침엽수림에 비해 비교적 적다고 할 수 있다.

전국 산림의 지역별 분포를 살펴보면 경기도 지역은 잣나무, 충남지역에서는 리기다소나무가 가장 많이 분포하고 있다.¹⁾

본 연구에 있어 대상수종의 분포지역이 중요한 의미를 갖는 이유는 폐벌목을 고부가가치를 가진 활성탄으로 생산하고 이를 유통시키기 위한 물류비용 산정에 있어 본 연구에서 선택한 잣나무와 리기다소나무가 다른

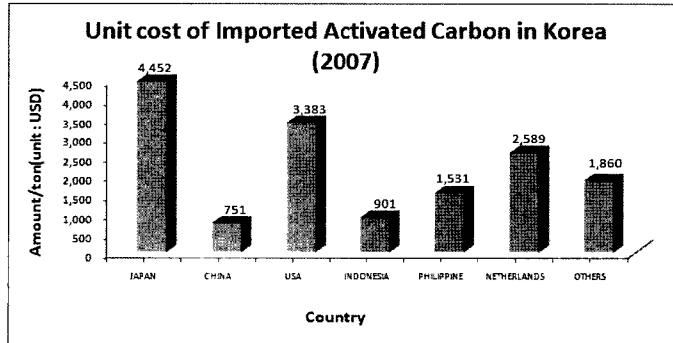


Fig. 3. Unit cost of imported activated carbon in Korea.

자료: 한국무역협회(2008)

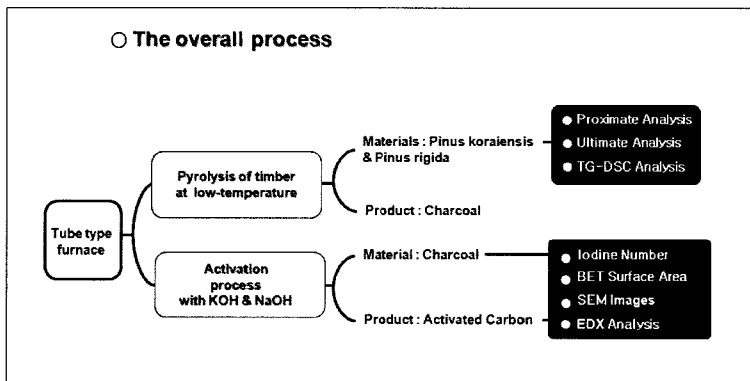


Fig. 4. Experiment and operation plan of the study.

Table 1. Charcoals from *Pinus koraiensis* and *Pinus rigida* for activation test

Carbonization condition	Iodine number	BET Surface Area
500°C, 60min	[Unit : mg/g]	[Unit : m ² /g]
<i>Pinus koraiensis</i>	340	638
<i>Pinus rigida</i>	303	478

수중에 비해 상대적으로 유리할 것으로 판단되기 때문이다. Table 1에 최적의 조건에서 생성된 목탄의 물성치를 나타내었다.

2.2. 활성화 실험장치 구성

본 연구의 활성화 실험에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 5에 나타내었다. 본 연구에서는 정확한 실험온도의 제어를 위해 전기로를 사용하였다. 전기로는 최고 1500°C까지 승온이 가능하며 발열체는 SiC로 구성되어 있다. 그리고 온도의 설정은 PID Controller에 의해서 설정온도의 ±5°C 이내로 조절이 가능하다.

본 전기로는 반응기의 길이가 100 mm이고, 내경이 45 mm, 외경이 50 mm인 알루미늄 반응관을 사용하였다. 반응기내의 반응온도는 K-type 열전대에 연결된 온도측정 장치를 사용하여 측정하였다. 목탄의 화학적 활성화 공정에서는 반응기 내부에서 화학적 활성화 반응 후 발생하는 gas와 금속원소(Na, K)를 급속히 반응기 외부로 배출시켜 활성화제와 목탄의 연속적 화학적 활성화 반응을 유도해야 한다.²⁾ 따라서, 지속적인 활성화 반응의 유도를 위해 활성화제와 탄소(C)의 활성화 반응

에 전혀 영향을 미치지 않는 질소(N₂)가스를 선택하였고 목탄의 탄화과정³⁾에 비해 2배 높은 100 ml/min의 유속으로 반응기 내부에 정량 공급하였다.

2.3. 활성화 실험방법의 선정

2.3.1. 화학적 활성화법

화학적 활성화는 물리적 활성화와 다르게 활성화탄으로 제조할 원료 및 탄화물에 화학약품인 활성화제를 침적시켜 가열하며, 약품의 탈수 및 산화반응에 의하여 미세한 세공을 갖는 다공성의 활성화탄을 제조하는 방법이다.⁴⁾

화학적 활성화법에 이용되는 활성화제의 종류로는 KOH, Na₂CO₃, K₂CO₃, NaOH, ZnCl₂, AlCl₃, MgCl₂, H₃PO₄ 등이 있으며 대부분 알칼리 또는 알칼리성의 약품이며 약간의 산성용액도 있다.⁴⁾

화학적 활성화법에 있어서 활성화의 주 메커니즘은 활성화제를 이용한 탈수와 산화, 그리고 침식현상이다. 즉, 탄소질 원료가 활성화제에 의해 탄소를 소비하여 다공성 탄소질을 형성하는 것이다. 알칼리 금속화합물에 의한 약품활성화에서는 500°C이상의 소성온도에서 탄소질을 강력히 침식하고 복잡하게 발달된 다공성 구조의 탄화물을 생성한다.⁵⁾

화학적 활성화 공정에서 가장 중요한 척도가 되는 것은 활성화제와 char를 혼합하는 침적비율이라 할 수 있으며 침적비율에 따라 활성화 공정 후 생성되는 활성화탄의 비표면적과 세공의 크기분포가 달라진다. 또한 화학적 활성화 반응시의 활성화 온도가 매우 중요한 요인으로 세공 구조의 형성 및 흡착성능에도 영향을 줄 수 있다.⁵⁾

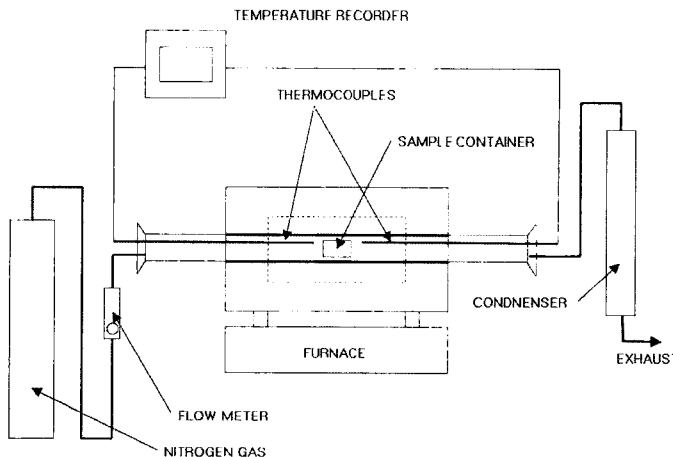


Fig. 5. Schematic diagram of activation apparatus.

본 연구에서는 최적의 탄화조건에서 얻은 목탄을 침적약품에 의한 화학적 활성화법을 이용하여 활성탄을 제조하였으며, 활성화제는 KOH와 NaOH를 사용하였다. 특히 본 연구에서 사용한 활성화제인 KOH는 높은 비표면적을 얻을 수 있는 활성화제로서 각광을 받고 있으며 그에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있다.

본 연구에서는 화학적 활성화 실험을 위해 활성화제와 목탄의 침적비율을 중량비율(activating agent/charcoal, [wt.%])로 환산하였다.

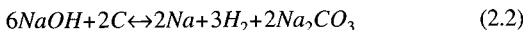
$$\frac{\text{activating agent [g]}}{\text{charcoal [g]}} \times 100 = \text{mixing ratio [wt.\%]} \quad (2.1)$$

입자크기를 1000 μm 미만으로 제어한 2g의 목탄을 활성화제 2g을 미온의 증류수 10 ml에 녹인 용액에 담침하여 60°C에서 1시간 동안 교반하였으며 이를 침적비율 100 wt.%로 하였다. 목탄의 양을 2g으로 고정하고 증류수 10 ml에 녹이는 활성화제의 양을 4g, 6g, 8g 또는 10g으로 늘려 침적비율을 100 wt.%씩 증가시켰다. 각각의 침적비율(100 wt.%~500 wt.%)로 1시간 동안 교반을 완료한 시료를 건조기에 넣고 105±5의 온도로 12시간 건조하여 수분을 제거하였으며 이를 전기로를 이용하여 정해진 활성화 온도에서 반응시켰다.

2.3.2. 활성화 온도의 선정

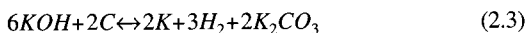
화학적 활성화 공정에 있어 활성화 온도는 매우 중요한 요인으로 세공구조의 형성 및 흡착성능에 영향을 줄 수 있다.

NaOH와 C의 반응에 있어 가장 활성화조건에 유리한 반응식은 다음과 같다 :



위의 반응식 (2.2)에서 Gibbs free energy 변화량(ΔG) 값은 730°C 이상에서 음의 값(G<0)을 가지므로 730°C를 반응온도로 설정하였다.⁶⁾

KOH와 C의 반응에 있어 가장 활성화 조건에 유리한 반응식은 다음과 같다 :



위의 반응식 (2.3)에서 Gibbs free energy 변화량(ΔG) 값은 630°C 이상에서 음의 값(G<0)을 가진다.⁶⁾ 그러나 본 연구에서는 동일한 활성화 온도조건과 동일한 활성화제의 침적비율을 적용하여 NaOH와 KOH에 의한 화학적 활성화 성능을 비교해야 하므로 KOH를 이용한

화학적 활성화 공정에서도 NaOH와 마찬가지로 730°C의 반응온도로 화학적 활성화 실험을 진행하였으며 반응시간은 60분으로 설정하였다.

2.3.3. 활성탄 세정방법의 선정

본 연구에서는 활성화 공정 후 활성화제 세정과정의 진행시 증류수 세정에 앞서 알칼리 중화과정의 필요 여부를 확인하기 위해 활성화 후 세정방법에 따른 활성탄 성능 비교평가를 시행하였다.

활성화 공정을 거친 목탄은 활성탄으로 최종 생산되기 위해 세정과 세정 후 건조과정을 필요로 한다.

세정은 활성탄의 세공내부와 표면에 잔류하는 활성화제와 가스, 금속원소(Na, K) 등을 제거하기 위한 공정이라 할 수 있다.

본 연구에서는 두 가지 방법으로 세정방법을 정하고 각각의 방법으로 세정과정을 거쳐 건조한 후 활성탄을 생산하여 각각의 성능을 비교 평가하였다.

첫 번째 세정방법은 증류수를 이용한 활성탄 세정방법을 선택하였다. 이 방법은 반응이 끝난 활성탄에 10배의 부피에 해당하는 증류수를 가하고 진탕 세척하는 방법으로, 5회에 걸쳐 동일하게 진행하였다.

두 번째 세정방법은 활성탄의 10배의 부피에 해당하는 5M 염산을 활성탄에 가해 1회 진탕하여 중화시키고 이 후 첫 번째 세정방법과 동일하게 증류수를 이용하여 5회에 걸쳐 진탕하여 세척하는 방법을 설정하였다.²⁾

위와 같은 방법으로 활성탄을 각각 세정한 후 세정한 시료를 동일하게 105±5의 온도로 약 12시간 건조하여 각각의 성능을 비교하였다.

2.4. 활성탄의 성능평가 방법

2.4.1. 요오드 흡착력(Iodine Number)

활성화 공정을 통해 생산된 활성탄의 요오드 흡착력 또는 요오드가(Iodine Number)평가를 위해 활성탄의 흡착성능 평가방법인 한국공업규격(KS M 1802:2003) 시험법을 이용하였다.

본 분석방법은 시료에 요오드 용액을 가하여 흡착시킨 후, 상층액을 분리하고, 지시약으로서 녹말 용액을 가하여 티오황산나트륨 용액으로 적정하여 잔류하고 있는 요오드 농도로부터 요오드 흡착량을 구하고, 흡착 등온선을 그려 그 흡착 등온선에서 요오드의 잔류 농도가 2.5 g/1000 ml일 때의 흡착량을 구하여 요오드 흡착성능으로 하였다.

2.4.2. 미세기공 및 비표면적 측정(Micro/Mesopore and BET Surface Area analysis)

활성화 공정을 통해 생산된 활성탄의 미세기공 및 비표면적측정을 위해 기상흡착장치(Volumetric Adsorption Analyzer)의 일종인 ASAP2010(Micromeritics Co., U.S.A)를 이용하여 N₂를 대상으로 미세기공 및 비표면적(BET)을 측정하였다.

분석에 앞서 시료를 파쇄하고 35 Mesh Testing Sieve를 통과시켜 500 μm 미만으로 제어 후에 전처리 과정이라 할 수 있는 탈기체 공정을 12시간에 걸쳐 2 단계로 나누어 시행하였다. 우선 1단계로 150°C에서 시료의 표면과 세공에 잔류할 수 있는 수분을 제거하였으며, 2단계로 300°C에서 시료의 세공에 잔류할 수 있는 불순물과 휘발성 물질 등을 제거하였다.

2.4.3. EDX장착 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer)

활성탄의 표면 이미지를 관찰하기 위해 JSM-5600 (JEOL, Japan) SEM을 이용하였으며 INCA Energy EDX(OXFORD, U.K)를 이용하여 관찰 중인 특정범위의 주성분을 정성적으로 분석하였다.

본 분석을 위해 Specimen에 Silver Paste를 바르고 시료를 뿌린 후 Gold Coating을 하였으며 전처리 완료된 시료를 500배의 배율로 관찰하였다. 그리고 부착된 INCA Energy EDX로 20kV의 주사에너지를 시료표면에 주사하여 특정범위의 성분을 정성분석 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성화제(KOH, NaOH)의 침적비율에 따른 활성탄의 요오드 흡착력(Iodine Number) 비교

본 연구에서는 탄소(C)와 활성화제(KOH, NaOH)가 가장 유리한 활성화 반응을 보이는 반응식에서 Gibbs free energy 변화량(ΔG) 값이 공통적으로 음의 값(ΔG<0)을 가지기 시작하는 730°C를 활성화 온도로 선택하였으며 반응시간은 60분으로 설정하였다.

500°C에서 60분 저온열분해 조건으로 생산된 최적화된 목탄을 화학적 활성화 공정의 중간 재료로 사용하였으며 목탄에 활성화제(KOH, NaOH)의 침적비율을 100 wt.%, 200 wt.%, 300 wt.%, 400 wt.%, 500 wt.%로 각각 달리하여 실험을 진행하였다.

활성화제(KOH, NaOH)의 침적비율에 따라 활성화

공정을 마친 목탄을 우선 5M 염산으로 세척하여 활성화제의 중화과정을 진행한 후 증류수로 5회 세척하고 건조하여 활성탄으로 최종 생산하였다.

위와 같이 활성화제(KOH, NaOH)의 침적비율에 따라 최종 생산된 활성탄을 대상으로 각각의 요오드 흡착 성능을 평가해 보았다.

Fig. 6과 Fig. 7을 통해 실험결과를 살펴보면 KOH, NaOH와 목탄의 침적비율이 400 wt.%일 때 다른 침적비율에 비해 잣나무 활성탄과 리기다소나무 활성탄 모두 가장 우수한 요오드 흡착력을 나타내었다.

KOH, NaOH와 목탄의 침적비율을 500 wt.%로 증가시키면 잣나무 활성탄과 리기다소나무 활성탄의 요오드 흡착력은 급격히 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 과

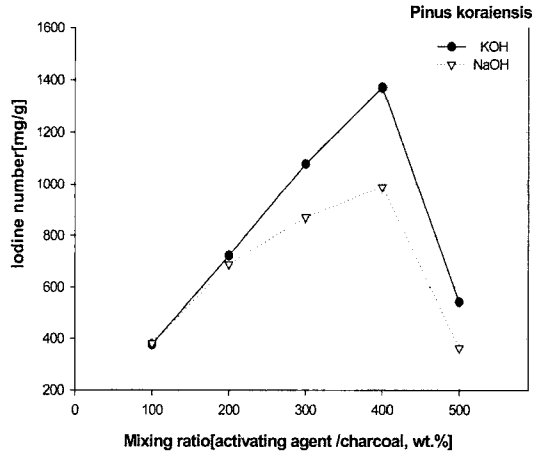


Fig. 6. Iodine number curves of activated carbon by the ratio of activating agent to charcoal from Pinus koraiensis.

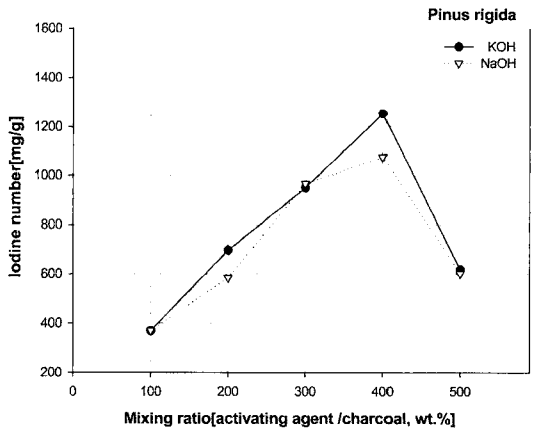


Fig. 7. Iodine number curves of activated carbon by the ratio of activating agent to charcoal from Pinus rigida.

량의 활성화제가 활성탄의 세공(pore)에 남아 있어서 BET 값을 낮추기 때문이다.

실험결과를 살펴보면 전반적으로 KOH와 반응한 활성탄이 NaOH와 반응한 활성탄과 비교하여 동일한 침적비율에서 목탄의 종류에 상관없이 대부분 우수한 요오드 흡착력을 나타내고 있다.

KOH와 목탄의 침적비율이 400 wt.%일 때 잣나무 활성탄의 경우 1372 mg/g, 리기다소나무 활성탄은 1251 mg/g의 요오드 흡착력을 나타내어 최고 정점에 도달하게 된다.

위의 실험결과를 통해 KOH가 NaOH에 비해 목탄과의 반응성이 우수하다 판단되며 최적의 화학적 활성화 공정을 위한 KOH의 침적비율은 400 wt.%라 판단된다.

3.2. 활성화제(KOH, NaOH)의 침적비율과 활성탄의 세정방법의 차이에 따른 활성탄의 비표면적(BET Surface Area) 비교

앞서 시행한 활성탄의 요오드 흡착력 비교테스트와 동일한 방법으로 활성화제(KOH, NaOH)의 침적비율에 따라 최적화된 목탄과 활성화 반응을 진행한 후에 각각 다른 세정방법을 거쳐 생성된 활성탄의 비표면적(BET)을 비교하였다.

증류수만으로 5회에 걸쳐 활성탄을 세척하는 방법과 활성탄을 5M 염산으로 세척하여 중화시키고 이후 증류수로 5회에 걸쳐 세척하는 방법에 대해 상호 비교실험을 진행하였다.

활성탄을 각각의 방법으로 세정한 후 세정한 시료를 동일하게 105±5°C의 온도로 약 12시간 건조하여 각각의 비표면적(BET) 측정결과를 Fig. 8~Fig. 11에 나타내었다.

KOH의 침적비율이 400 wt.%일 때 활성화 반응 후 최종 생산된 잣나무 활성탄은 세정방법의 차이에 따라 각각 2212 m²/g, 2447 m²/g의 BET 값을 나타냈고, 리기다소나무 활성탄 역시 동일 조건에서 세정방법의 차이에 따라 각각 1853 m²/g, 2251 m²/g의 BET 값을 나타내었다.

위의 실험결과를 통해 KOH의 침적비율 400 wt.%가 다른 모든 실험조건에 비해 잣나무 활성탄과 리기다소나무 활성탄에 있어 가장 우수한 성능을 제공할 수 있다는 결론을 도출하였다. 또한, KOH의 침적비율을 500 wt.%로 증가시킬 경우 리기다소나무 활성탄에 비해 잣나무 활성탄의 BET 값이 큰 폭으로 하락하는 것을 확인할 수 있었다.

활성탄의 세정방법에 따른 최종 활성탄의 BET 값의 변화를 살펴보면 NaOH와 반응시킨 활성탄에 비해 KOH와 반응시킨 활성탄이 세정방법의 차이에 의해 BET 값에 큰 차이를 보이므로 KOH를 사용하여 활성탄을 생산할 경우 활성탄의 세정방법의 선택에 있어 세심한 고려가 수반되어야 할 것이라 판단된다.

활성탄의 세정방법에 대해 정리하자면, 증류수로 활성탄을 세척하기에 앞서 5M 염산으로 활성탄 내 잔류물의 중화과정을 진행하게 되면 최종 활성탄의 물성이 향상되는 결과를 얻을 수 있으며, 이러한 결과는 NaOH를 사용한 활성탄 제조공정에서 보다 KOH를 사용한 활성탄 제조공정에서 더욱 효과적으로 나타날 수 있을

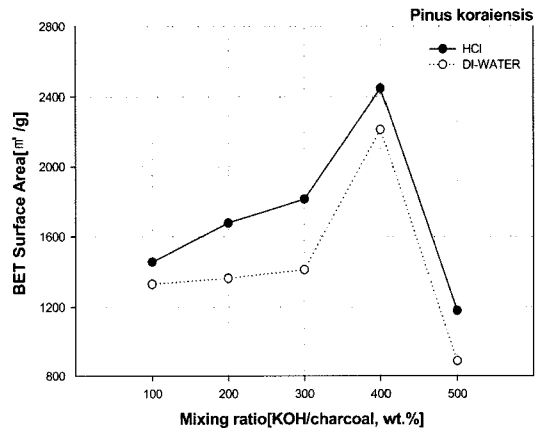


Fig. 8. BET surface area curves of activated carbon by the change of KOH ratio and washing method. (Pinus koraiensis)

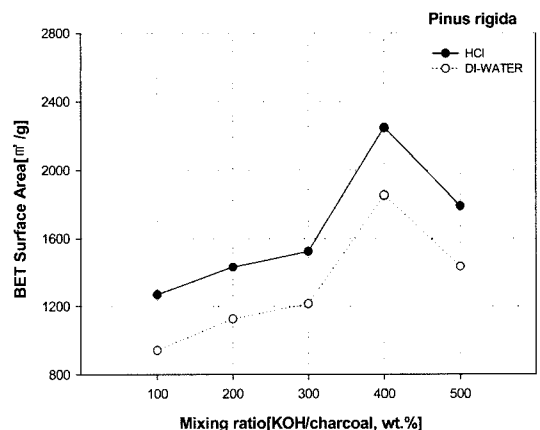


Fig. 9. BET surface area curves of activated carbon by the change of KOH ratio and washing method. (Pinus rigida)

것이라 판단된다. 이는 활성화 과정 후 반응성이 낮은 NaOH가 활성탄에 많이 잔류하기 때문에 KOH에 비하여 중화과정을 이용한 세정과정이 충분하지 않기 때문이다.

KOH와 마찬가지로 NaOH도 침적비율이 400 wt.%일 때 가장 우수한 BET 값을 나타냈다. NaOH의 침적비율이 400 wt.%일 때 최종 생산된 잣나무 활성탄은 세정방법의 차이에 따라 각각 924 m²/g, 1093 m²/g의 BET 값을 나타냈고, 리기다소나무 활성탄 역시 동일 조건에서 세정방법의 차이에 따라 각각 907 m²/g, 984 m²/g의 BET 값을 나타내었다.

NaOH 역시 침적비율을 500 wt.%로 증가시켰을 때

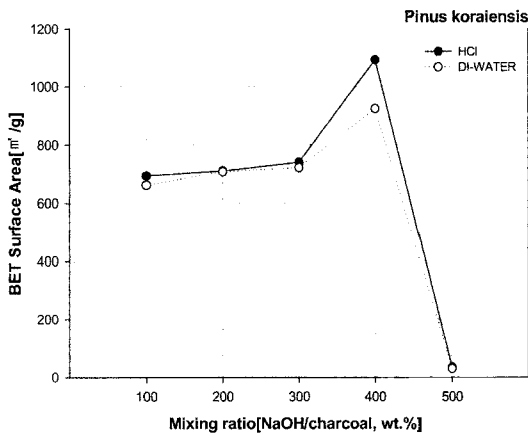


Fig. 10. BET surface area curves of activated carbon by the change of NaOH ratio and washing method. (Pinus koraiensis)

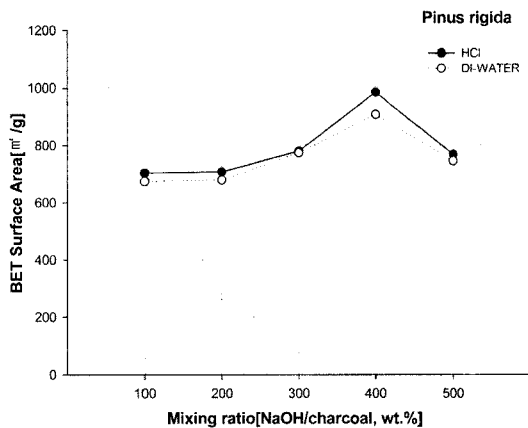


Fig. 11. BET surface area curves of activated carbon by the change of NaOH ratio and washing method. (Pinus rigida)

리기다소나무 활성탄에 비해 잣나무 활성탄의 BET 값이 큰 폭으로 하락하는 것을 확인할 수 있었다.

NaOH의 경우 KOH를 사용한 활성탄 제조공정에 비해 활성탄 세정방법의 차이에 따른 최종 활성탄의 성능 차이가 뚜렷하게 확인되지는 않았다.

최종 정리하면 KOH가 NaOH에 비해 목탄과의 반응성이 매우 우수하다 판단되며 최적의 화학적 활성화 공정을 위한 KOH의 침적비율은 400 wt.%라 판단된다.

3.3. 활성탄의 표면 이미지 (SEM images) 비교

활성화제(KOH, NaOH)의 선택에 따른 활성탄의 세공 발달 정도의 차이를 직접 확인하기 위해 SEM을 사용하였다. 5M 염산과 증류수로 중화와 세척을 완료한 활성탄을 사용하였으며 전처리 완료된 활성탄을 SEM에서 500배의 배율로 촬영하여 Fig. 12~Fig. 15와 같이 선명한 SEM 이미지를 확보하였다.

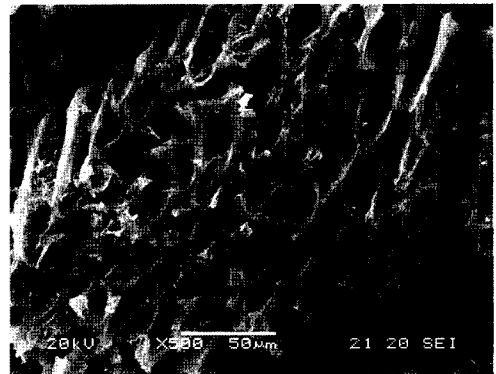


Fig. 12. SEM images of activated carbon from Pinus koraiensis. (mixing ratio:KOH 400 wt.%)

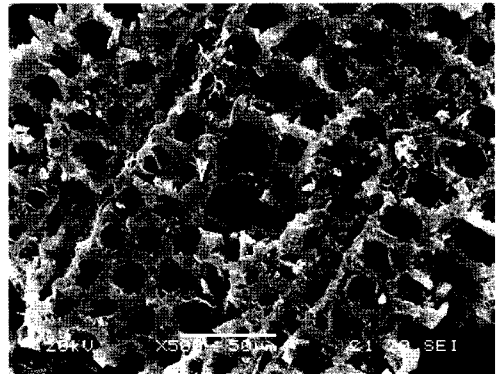


Fig. 13. SEM images of activated carbon from Pinus rigida. (mixing ratio:KOH 400 wt.%)

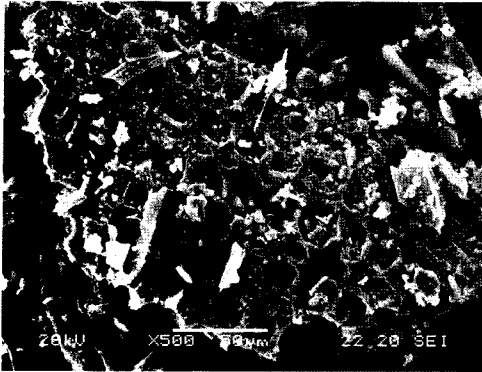


Fig. 14. SEM images of activated carbon from *Pinus koraiensis*. (mixing ratio: NaOH 400 wt.%)

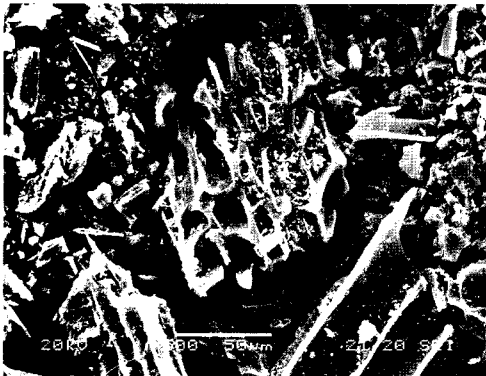


Fig. 15. SEM images of activated carbon from *Pinus rigida*. (mixing ratio: NaOH 400 wt.%)

KOH가 NaOH에 비해 목탄과의 반응성이 매우 우수한 이유가 SEM 이미지에 나타나 있다. 활성탄의 경우 목탄에 비해 세공발달 정도가 뚜렷하여 500배의 저배율에서도 선명한 이미지를 확보할 수 있었다. 500배의 저배율의 경우 1000배의 고배율에 비해 관찰 가능한 범위가 넓어 세공 분포를 보다 정확하게 확인할 수 있었다.

KOH의 침적비율이 400 wt.%인 잣나무 활성탄과 리기다소나무 활성탄은 세공(pore)이 매우 규칙적이다. 활성탄의 표면과 세공내부 역시 매우 깨끗하게 발달되어 있어 목탄에 비해 중간세공(mesopore) 내부에 미세세공(micropore)이 분포할 가능성 또한 높다.

NaOH의 침적비율이 400 wt.%인 잣나무 활성탄과 리기다소나무 활성탄은 목탄에 비해서는 세공의 발달 정도가 뛰어났으나 세공 전반에 깨짐 현상이 발생하고 있으며 활성탄의 표면과 세공내부가 깨끗하지 못하였다.

NaOH와 반응 후 활성탄의 거대세공(macropore) 안에 발달해야 할 중간세공(mesopore)과 미세세공(micropore)이 이와 같은 깨짐 현상으로 인해 제대로 발달하지 못할 가능성이 높으며 깨끗하지 못하고 불규칙적인 활성탄의 표면과 세공내부는 활성탄에 있어 선택적인 흡착을 방해하는 요소로서 작용할 가능성이 높다.

결국 NaOH의 긍정적이지 못한 작용으로 인해 활성화제(KOH, NaOH)의 선택에 따라 활성탄의 요오드 흡착력과 BET 값이 차이를 보이는 것이라 판단된다.

SEM 이미지에서 NaOH와 반응한 활성탄의 세공내부가 깨끗하지 못한 원인으로 중간세공과 미세세공의 깨짐 현상과 더불어 세정과정 후 활성탄 내 활성화제의 잔류 가능성을 검토 하였다. 그리고 NaOH와 반응한 활성탄이 세정방법의 변화에도 불구하고 활성탄의 성능에 거의 차이를 보이지 않았던 앞선 실험결과의 원인 또한 세정과정 이후 활성화제의 활성탄 내 잔류 가능성 때문이라 예상하였다.

3.4. 활성탄의 성분분석 (EDX analysis)

본 연구에서는 세정과정 이후 활성탄 내부의 활성화제 잔류여부를 확인하기 위해 SEM에 부착된 INCA Energy EDX로 20kV의 주사에너지를 활성탄 특정범위의 표면에 주사하여 정성적으로 분석 하였으며 Fig. 16과 Table 2는 각각 EDX 분석방법과 결과를 보여주고 있다.

EDX 분석결과, KOH와 반응한 활성탄에서는 세정과정 후에 K성분이 검출되지 않았으며 리기다소나무 활성탄의 경우에는 C와 O외에 미량의 Si가 검출되었다.

KOH와 반응한 활성탄에서 세정과정 후에 K성분이 전혀 검출되지 않았던 것과 달리, NaOH와 반응한 활성탄에서는 세정과정 후에 Na성분이 검출되었으며 이는 NaOH의 잔류물질이라 할 수 있다. NaOH와 반응한 활성탄에서는 Na외에도 미량의 Cl과 Si 등이 검출되었다. EDX 분석은 정성분석이기 때문에 분석결과에 있어 주사에너지의 크기와 각도 그리고 시료의 전기적 특성 등에 따라 성분함량에 차이를 나타내지만 특정원소의 존재의 유무는 비교적 정확하게 확인할 수 있다.

NaOH와 반응한 활성탄이 5M 염산과 증류수로 중화 및 세척을 완료한 후에도 SEM 이미지에서 활성탄의 표면과 세공내부가 깨끗하지 않은 상태로 존재하는 이유는 중간세공과 미세세공의 깨짐 현상과 세정과정 이후 활성탄 내 NaOH의 잔류 때문으로 설명할 수 있다.

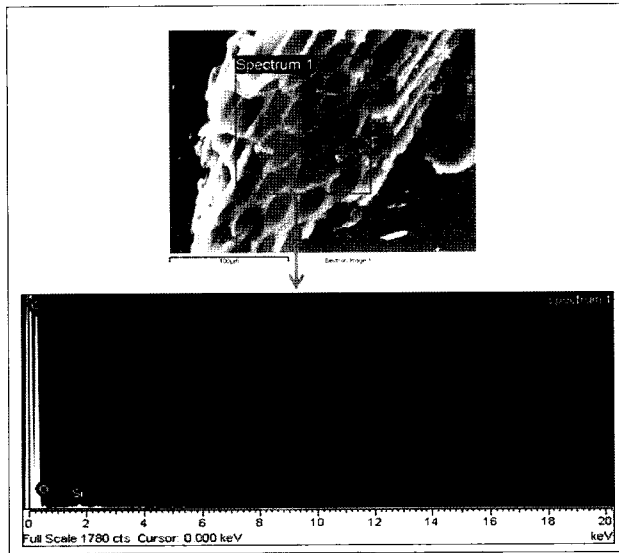


Fig 16. EDX analysis images of activated carbon from Pinus rigida. (mixing ratio: KOH 400 wt.%)

Table 2. EDX analysis results of activated carbons from Pinus koraiensis and Pinus rigida (mixing ratio: KOH & NaOH 400 wt.%) [Unit: wt.%, dry basis]

		C	O	Si	Cl	K	Na
KOH 400 wt.%	Pinus koraiensis	91.5	8.5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
	Pinus rigida	91.2	8.37	0.43	N.D.	N.D.	N.D.
NaOH 400 wt.%	Pinus koraiensis	82.2	13.2	N.D.	1.25	N.D.	3.35
	Pinus rigida	72.5	18.8	2.62	1.63	N.D.	4.45

*N.D.: Not Detected

4. 결 론

1. 탄소와 활성화 반응이 잘 이루어지는 KOH와 NaOH를 활성화제로 선택하여, 잣나무와 리기다소나무를 이용하여 제조된 목탄으로 각각의 활성화 반응을 수행하였으며 실험결과 얻어진 활성화탄 제조의 최적공정은 다음과 같다.

① 탄소(C)와 활성화제(KOH, NaOH)가 가장 유리한 활성화 반응을 보이는 반응식에서 Gibbs free energy 변화량(ΔG) 값이 공통적으로 음의 값($\Delta G < 0$)을 가지기 시작하는 730°C를 활성화 온도로 선택하여 목탄과 각각 60분간 반응시킨 결과 목탄과 활성화제의 침적비율이 400 wt.%일 때 요오드 흡착력이 가장 높음을 알 수 있었으며 KOH가 NaOH에 비하여 목탄과의 반응이 우수하였다. 또한 목탄과 마찬가지로 잣나무 활성화탄이 리기다소나무 활성화탄 보다 요오드 흡착력이 뛰어난을 알 수 있었다.

② 활성화 반응 후 증류수만을 이용한 세정방법 보다 5M 염산농도의 용액으로 세척하여 중화시킨 후 증류수로 세정하는 방법이 활성화탄의 비표면적(BET)을 더욱 높게 하였으며 SEM을 통하여 확인결과 화학적 활성화 반응을 거친 활성화탄이 목탄에 비해 세공발달이 뚜렷하였으며 미세세공분포가 우수함을 알 수 있었다. 또한 세정 후 활성화제의 잔류를 확인결과 KOH와 반응한 활성화탄은 K성분이 검출되지 않았으나 NaOH와 반응한 활성화탄에는 Na성분이 3~4% 잔류함을 알 수 있었다. 이로 인하여 KOH로 처리한 활성화탄의 BET 값이 NaOH로 처리한 활성화탄 보다 2배 이상 높음을 알 수 있었다.

본 연구에서 얻은 세공구조가 가장 발달하고 가장 높은 BET 값을 얻은 활성화 실험조건은 730°C에서 60분간, KOH를 활성화제로 선택하여 400 wt.% 침적비율로 활성화 반응을 진행하는 것이다. 5M 염산을 이용한 중화세정을 추가하면 활성화탄의 물성치를 향상시킬 수

있으며 잣나무(*Pinus koraiensis*)는 이와 같은 활성화탄 제조 조건에서 2447 m²/g의 BET 값을 나타내었다.

2. 화학적 활성화 공정에서는 반응기 내부에서 화학적 활성화 반응 후 발생하는 가스와 금속원소(Na, K)를 급속히 반응기 외부로 배출시켜 활성화제와 목탄의 연속적 화학적 활성화 반응을 유도해야 한다. 따라서, 지속적인 활성화 반응의 유도를 위해 정량 공급되는 질소(N₂)가스의 유속의 변화가 활성화탄의 물성치에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단되며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

3. 향후 활성화제와 탄소(C)의 반응온도와 반응시간을 변화시켜가면서 Arrhenius 형태의 반응속도 정수를 구하여 산업화에 필요한 최적의 조업 조건을 찾는 연구가 보완되어야 할 것이라 판단된다.

사 사

본 연구는 수원대학교 환경청정기술연구센터 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

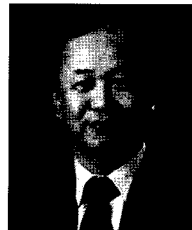
1. 산림청, 2008 : 산림자원, 산림청 2007년 통계연보.

2. A. Linares-Solano, *et al.*, 2001 : Preparation of Activated Carbons Spanish anthracite I. Activation by KOH, Carbon, **39**, pp. 741-749.
3. J. M. Kim, C. K. Chung, and B. H. Min, 2008 : A Study on the Optimal Condition of Producing Charcoals to Develop Activated Carbons from a Discarded Timber, J. of Korean Inst. of Resources Recycling, **17**(5), pp. 66-75.
4. W. T. Tsai, C. Y. Chang, and S. L. Lee, 1997 : Preparation and characterization of activated carbons from corn cob, pp. 1198.
5. H. H. Kim, J. M. Lee, and Y. J. Kim, 2000 : Preparation of Activated Carbons Pepper-seed by Chemical Activation, J. Korean Ind. Eng. Chem., **11**(8), pp. 883-889.
6. A. Linares-Solano, *et al.*, 2003 : Understanding chemical reaction between carbons and NaOH and KOH, Carbon, **41**, pp. 267-275.
7. A. Linares-Solano, *et al.*, 2004 : About reaction occurring during chemical activation with hydroxides, Carbon, **42**, pp. 1371-1375.
8. 박영배, 1998 : 신관 활성화탄-기초와 응용, 동화기술.
9. 정찬교, 2000 : 폐벌목을 이용한 활성화탄 생산의 산업화 기술개발, 농림부.
10. Deitz, V. R., 1944 : Bibliography of Solid Adsorbents, United States Cane Sugar Refiners Bone Char Manufacturers and National Bureau of Standards, pp. 689.



金 宗 文

- 2000. 2. 수원대학교 환경공학과 학사
- 2002. 2. 수원대학교 환경공학과 석사
- 현재 한국방송통신대학교 경영학과 석사과정, 수원대학교 환경공학과 박사과정 졸업예정



鄭 燦 教

- 1983. 2. 독일 베를린공과대학교 설비공학 공학사
- 1988. 2. 독일 베를린공과대학교 에너지공학 공학석사
- 1990. 11. 독일 베를린공과대학교 환경공학 공학박사
- 현재 수원대학교 교무처장, 수원대학교 환경청정기술연구센터 소장, 수원대학교 환경공학과 교수



閔 丙 勳

- 1978. 2. 서울대학교 화학공학과 학사
- 1980. 2. KAIST 화학공학과 석사
- 1986. 7. 프랑스 I.N.P.T 박사
- 현재 수원대학교 고온첨단과학기술원 원장, 수원대학교 화공생명공학과 교수