

신평 장림공단 皮革廢棄物을 이용한 活性炭 製造 및 特性†

‡朴勝祚 · 南正光 · 金定燮

東亞大學校 環境工學科

Preparation and Characterization of Activated Carbon Derived from Leather Waste Discharged from Shinpyung Changrim Industrial Complex‡

‡Seung-Cho Park, Jeong-Kwang Nam and Jung-Sup Kim

Faculty of Environmental Engineering, University of Dong-A 840, Hadan2-dong, Saha-Gu, Busan 604-714, Korea

요 약

신평장림 공단에서 배출되는 피혁폐기물은 46.3%의 탄소를 함유하고 있으며 열중량분석에 의하면 500°C에서 중량손실이 약 50%이었다. K₂CO₃을 이용한 화학적 활성화법으로 800°C에서 약 30 분간 질소분위기 중에서 피혁폐기물을 원료로 한 피혁폐기물 활성화탄[leather waste chemically activated carbon, LW4AC]을 제조하였다. 피혁폐기물 활성화탄의 요오드 값, 메틸렌블루 탈색력은 각각 968 mg/g, 158 mL/g이었다. K₂CO₃와 피혁폐기물 혼합비[K₂CO₃/LW]가 증가할수록 세공부피가 발달함을 알 수 있었다.

주제어 : 열중량분석, 피혁폐기물, 화학적 활성화법, 요오드 값, 메틸렌블루 탈색력, 비표면적

Abstract

Leather waste discharged from Shinpyung Changrim Industrial Complex contained 46.3 percent of carbon, and weight loss of leather waste about 50 percent was observed at 500°C by thermogravimetric analysis. Chemically activated carbon [LW4AC] was made at activation temperature of 800°C during 30 minutes in electric furnace. Iodine value and decoloration of methylene blue was 968 mg/g and 158 mL/g, respectively. We found that pore volume was more developed according to the increase in the ratio of K₂CO₃/LW.

Key words : Thermogravimetric Analysis, Leather Waste, Chemical Activation, Iodine Value, Methylene Blue, Specific Surface Area

1. 서 론

현재 국내 피혁공장에서 배출되는 고평폐기물은 대부분 산업폐기물로 분류하여 소각하거나 단순매립 처리하고 있어서 고평폐기물에 대한 재활용률이 낮은 편이므로 고평폐기물에 의한 환경오염 문제가 날로 심각해져 가고 있으며 중요한 환경문제로 거론되고 있다. 고¹⁾,이²⁾ 등은 고평폐기물을 원료로 하여 화학적 활성화법으로 활성화탄을 제조하였고 Hayashi 등³⁾은 ZnCl₂과 K₂CO₃를 이용하여 리그닌을 화학적 활성화법으로 활성화탄을 제조한 보고가 있다. 그러나 재활용률이 낮은 피혁 폐기물

을 화학적 활성화 공법으로 활성화탄을 제조한 연구는 국내에서는 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 피혁 폐기물을 재활용할 목적으로 화학활성제 첨가후 활성화 온도를 500~800°C로 변화하면서 제조한 활성화탄의 요오드 값 변화, 요오드 흡착능에 미치는 영향, 피혁폐기물/K₂CO₃ 혼합을 별로 제조한 활성화탄의 메틸렌블루 탈색력 변화, 시간별 활성화탄 수율변화, 비표면적과 세공분포 및 활성화제 첨가량에 따른 피혁폐기물 활성화탄 표면세 공변화 등을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 장치

본 연구는 피혁폐기물 활성화탄을 제조하기 위하여 탄

† 2007년 6월 7일 접수, 2007년 11월 30일 수리

‡ E-mail: sjpark@dau.ac.kr

화와 활성화과정을 하나의 반응기내에서 이루어 질 수 있도록 제작한 장치를 사용하였으며 실험장치의 개략도는 Fig. 1에 제시하였다.

Fig. 1에 제시한 장치는 1200°C까지 승온할 수 있도록 제작된 전기로이다. 이 전기로에 내경 5cm, 길이 120cm인 석영관을 삽입하여 활성탄 제조 반응기로 사용하였다.

2.2. 시료

시료로 사용한 피혁 폐기물은 공장에서 배출된 폐 피혁 폐기물을 105°C에서 24시간 건조하여 사용하였다. 피혁 폐기물 원소분석 결과 구성 원소는 C[46.3%], H [6.53%], O[36.5], N[8.45%], S[1.53%]이었다. 활성화제와 피혁 폐기물[leather waste, LW] 혼합비율[K₂CO₃/LW] 별로 LW0[0.0], LW1[0.25], LW2[0.50], LW3 [0.75], LW4[1.00]로 명명하였다.

2.3. 방법

피혁폐기물로 활성탄을 제조하는 중요한 공정도를

Fig. 2에 제시하였다.

피혁폐기물은 증류수로 세척하여 105±5°C로 24시간 건조하여 매 실험마다 시료 20 g을 세라믹 보트에 투입 후 내경 5cm인 관형 석영관내에서 탄화시켰다. 시료 투입 후 반응조내로 공기 유입을 차단하고 질소를 100 mL/min로 유입하면서 질소분위기 중에서 승온속도를 20°C/min로 조절후 500-800°C에서 15, 30, 45, 60 분간 활성화하였다. 활성화한 시료는 1N HCl과 증류수로 세척하여 잔류하는 K₂CO₃을 제거후 110°C에서 24 시간 건조하였다. 건조감량(total moisture content)과 강열잔분(total ash content), 휘발분(volatiles matter) 분석은 환경오염물 공정시험법에 준하였다⁴⁾. 요오드 값은 AWWA B 600-78 방법을 이용하였고 메틸렌 블루우값 DAB7 방법을 적용하였다⁵⁾. 활성탄의 구조적 특성을 파악하기 위하여 ASAP 2010(Micrometrics Instrument Co.,USA)을 사용하여 질소를 흡착시켜 비표면적, 세공용적 및 분포도를 측정하였고 열중량분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)과 미분열중량 분석(Derivative Thermogravimetry, DTG)은 열중량분석기(Rigaku,

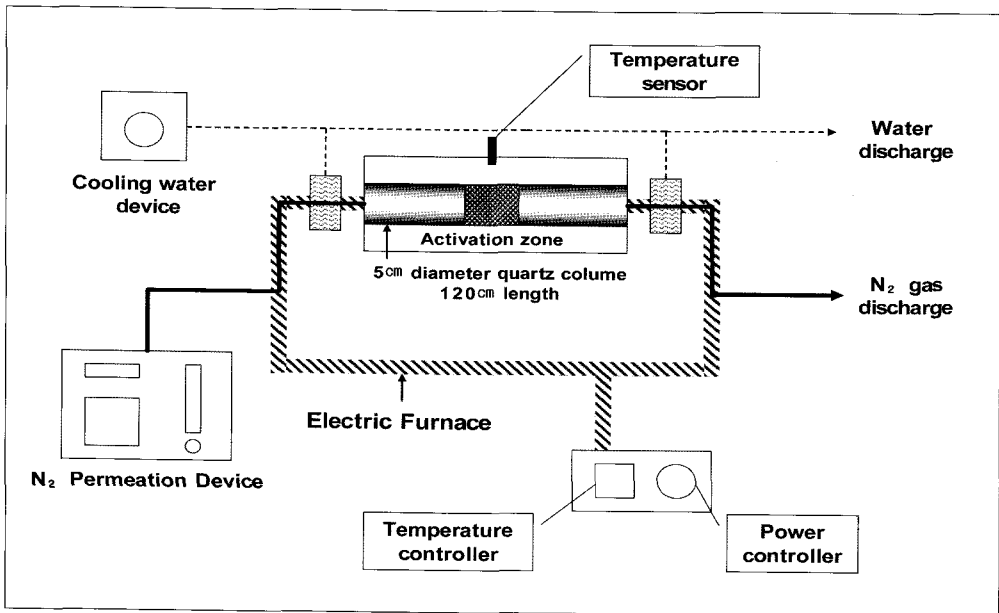


Fig. 1. Schematic diagram of the electric furnace used in the study.

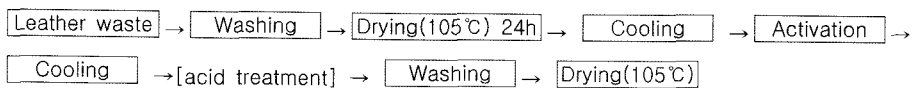


Fig. 2. Process for preparation of activated carbon from leather waste.

PTC-10A)를 사용하여 질소분위기에서 승온속도 20°C/min에서 500-800°C 까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피혁 폐기물의 열중량 분석

증류수로 세척후 110°C로 24시간 건조한 피혁 폐기물 시료와 K₂CO₃를 첨가한 LW4[K₂CO₃/LW=1.0] 시료를 질소 분위기에서 20°C/min의 승온속도로 500-800°C 까지 승온한 후 열중량분석 결과를 Fig. 3에 제시하였다.

Fig. 3을 보면 K₂CO₃을 혼합한 LW4 시료는 110°C에서 수분이 증발되어 피혁 폐기물은 10% 중량 감소를 나타냈고 350°C 근처까지는 완만한 중량감소가 있었으며 500°C까지 60%의 중량 감소율을 보였고 800°C에

도달할 때까지 완만한 중량감소가 있었다. 이것은 피혁 폐기물을 구성하는 물질이 열분해되어 중량이 감소하는 것으로 생각된다. 한편 Mckee⁶⁾는 600°C이상에서 K₂CO₃가 분해되어 아래와 같이 칼륨과 일산화탄소로

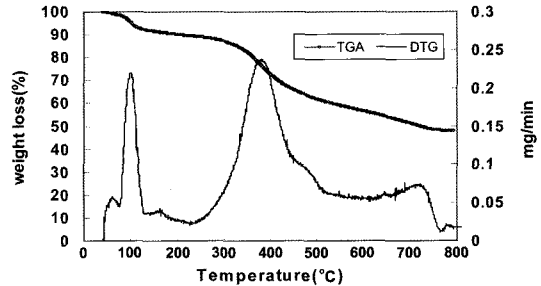


Fig. 3. Thermogravimetry[TG] and derivative thermogravimetry[DTG] curves of LW4.

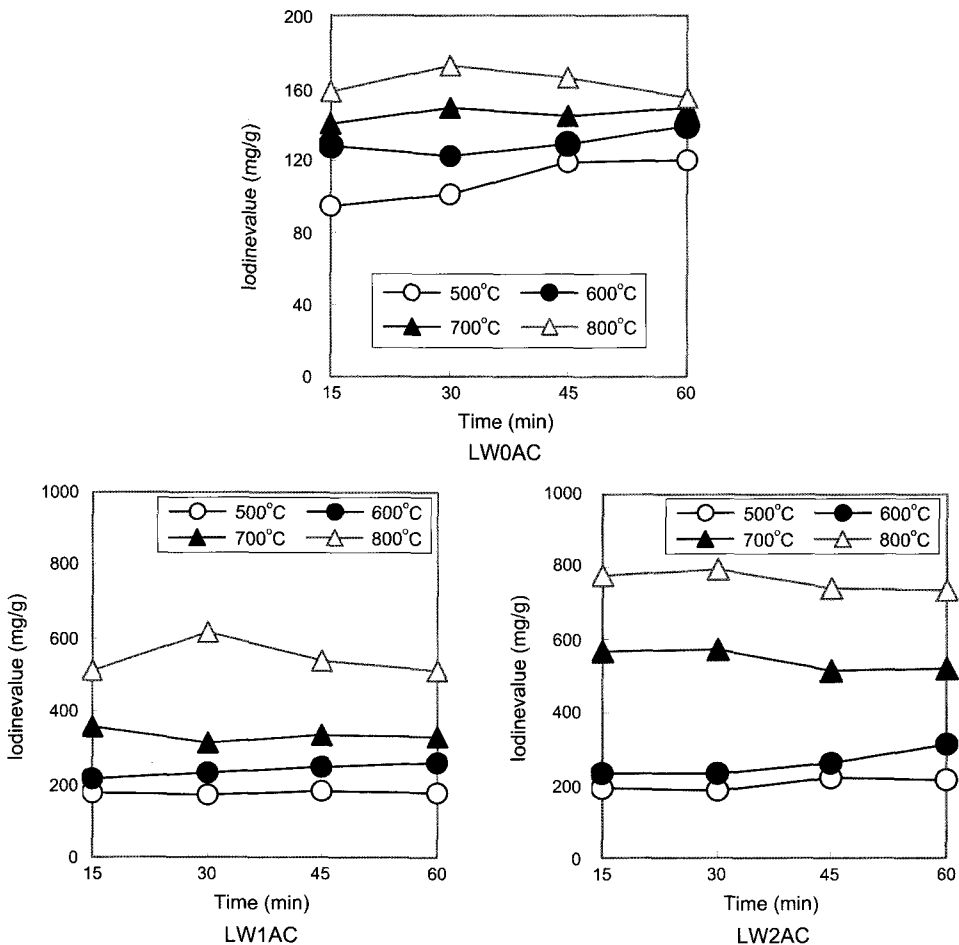


Fig. 4. Iodine number of LW0AC, LW1AC, LW2AC, LW3AC, LW4AC to temperature at 500~800°C.

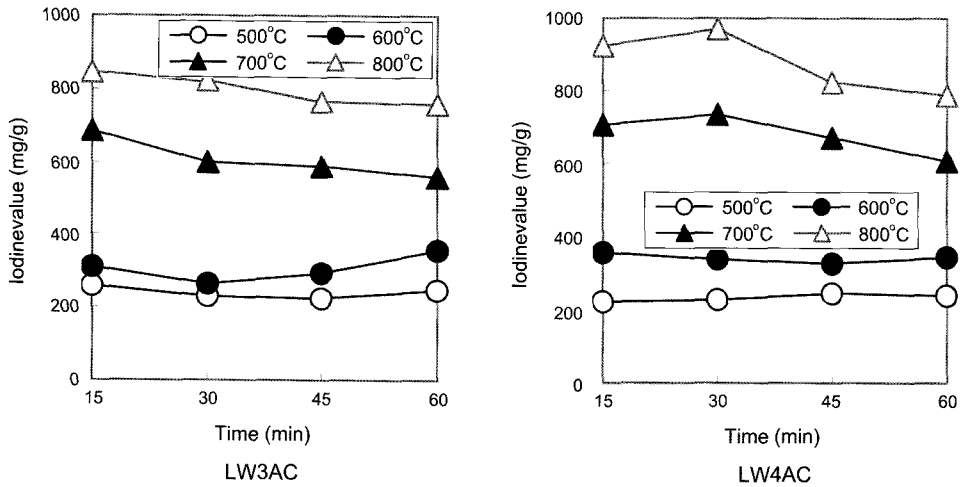


Fig. 4. Continued.

전환되어 중량은 감소하고 비표면적과 세공이 발달한다고 주장하였고 화학식으로 다음과 같이 표현한 바 있다.



(1)을 보면 화학활성화제와 탄소가 반응시 일산화탄소가 발생하여 시료의 중량이 감소하는 것으로 알려져 있다.

3.2. 피혁 폐기물 활성화제 첨가율에 따른 요오드 값 변화

피혁폐기물과 K_2CO_3 혼합비율별 시료인 LW0, LW1, LW2, LW3, LW4를 500~800°C로 가열하여 반응시간에 따른 피혁 활성탄 LW0AC, LW1AC, LW2AC, LW3AC 및 LW4AC의 요오드값 변화를 Fig. 4에 제시하였다.

Fig. 4를 보면 반응온도와 혼합비율이 증가함에 따라 요오드값은 LW0AC 90~150 mg/g, LW1AC 168~614 mg/g, LW2AC 187~792 mg/g, LW3AC 226~843 mg/g, LW4AC 220~968 mg/g 이었다. 그리고 활성화 시작 30분 후에 요오드 값은 증가하였으나 30분 후에는 서서히 감소하므로 활성화시간은 30분이 적합하였다. 이 결과는 온도와 활성화제 혼합비율이 증가함에 따라 요오드 흡착능이 324~1024 mg/g의 농도로 증가한다는 고¹⁾, 이²⁾ 등의 연구결과와 본 실험에서도 얻은 실험 결과는 유사한 부분이 많았다.

3.3. 화학 활성화제가 요오드 흡착능에 미치는 영향

전술한 실험 결과에서 결정된 반응온도 800°C, 반응

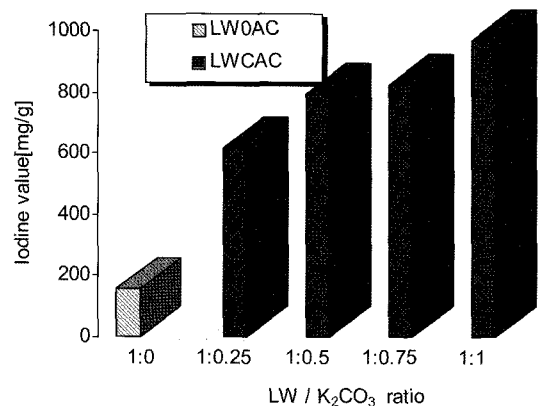


Fig. 5. Changes of iodine number of LW0AC and LWCAC to ratio of K_2CO_3/LW .

시간 30분, K_2CO_3/LW 비율 별로 제조한 피혁 활성탄 [LW0AC, LWCAC]의 요오드 값 변화를 Fig. 5에 도시하였다.

Fig. 5를 보면 활성화제를 혼합하지 않은 피혁슬러지로 제조한 활성탄 LW0AC의 요오드값은 158.8 mg/g이었다. 그러나 피혁슬러지 시료와 탄산칼륨 혼합비율인 1:0.25인 시료로 제조한 활성탄의 요오드값은 614 mg/g, 1:0.5인 시료로 제조한 활성탄은 792 mg/g, 1:0.75인 시료로 제조한 활성탄은 843 mg/g, 1:1인 시료로 제조한 활성탄의 요오드값은 968 mg/g이었다. 위의 결과를 보면 피혁슬러지와 탄산칼륨 혼합비율이 1:1인 경우 가장 높은 요오드 값을 나타내었다.

3.4. 피혁폐기물/K₂CO₃ 혼합물별로 제조한 활성탄의 메틸렌블루 탈색력 변화

피혁폐기물과 K₂CO₃의 혼합비율별 시료를 500~800°C

에서 반응시간에 따라 제조한 피혁 활성탄의 메틸렌블루 탈색력 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

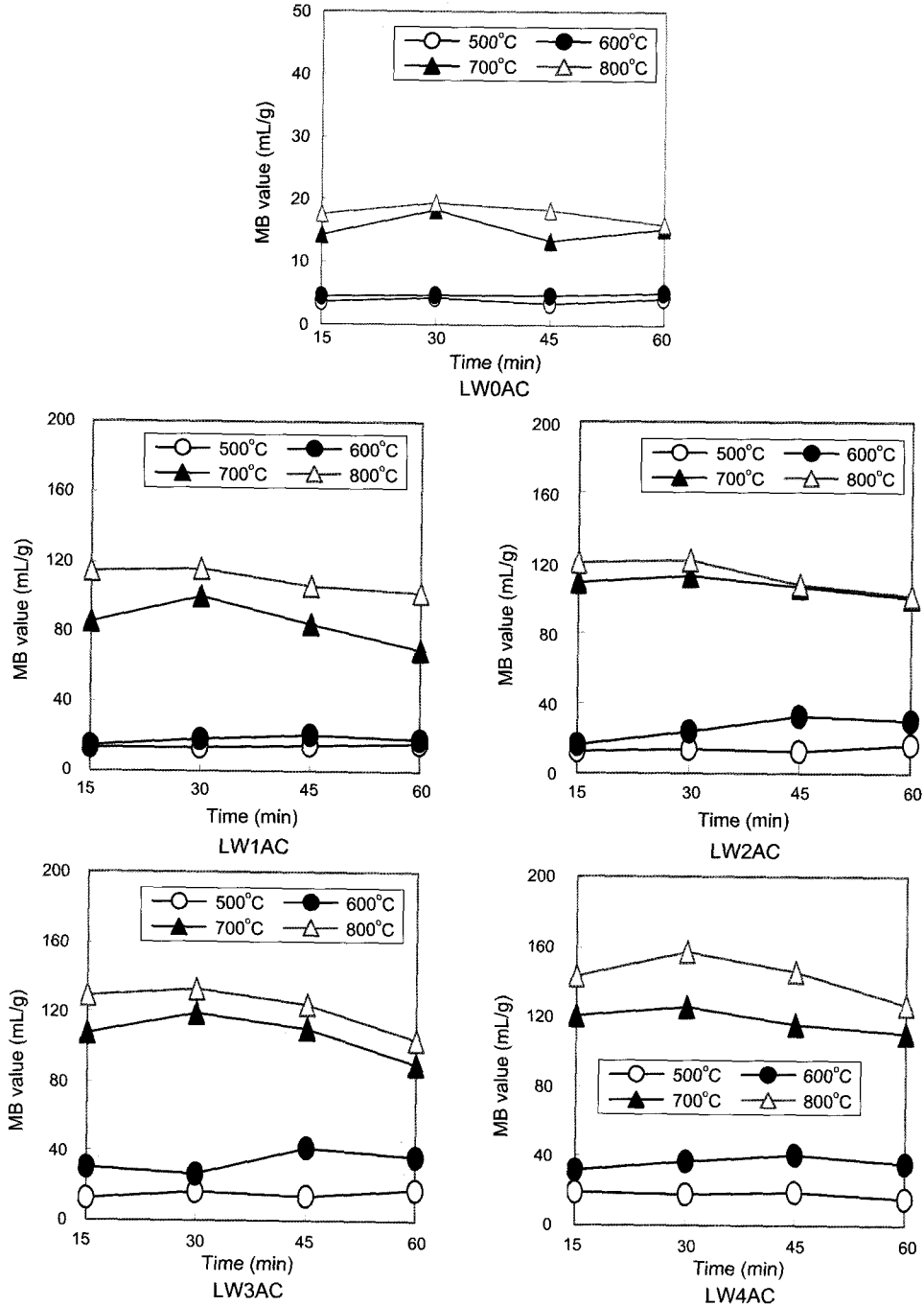


Fig. 6. Methylene blue number of LW0AC, LW1AC, LW2AC, LW3AC, LW4AC to temperature.

Fig. 6에서 보듯이 반응온도와 혼합비율이 증가함에 따라 제조한 활성탄의 메틸렌블루 탈색력은 LW0AC 4-19 mL/g, LW1AC 13~115 mL/g, LW2AC 13~121 mL/g, LW3AC 13~132 mL/g, LW4AC 15~156 mL/g이었다. 피혁 폐기물을 질소분위기 중에서 800°C로 2시간 반응시켜 제조한 활성탄의 질소의 상대압력의 변화 LW0AC와 LW4AC의 부피 변화 즉 질소의 상대압력 당 활성탄 중량당 부피를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7을 보면 상대압력 [p/p₀]이 증가함에 따른 부피의 증가가 LW0AC보다 LW4AC의 부피가 현저하게 증가하였다. IUPAC에서 제안한 기체흡착등온식 분류를 보면 Fig. 7의 LW4AC 곡선은 제1형에 속한다. 제1형은 micro pore를 가지고 있는 고체가 나타내는 등온선으로 Langmuir 형이라고 부른다. 그러므로 LW4AC 활성탄은 micro pore를 가지고 있음을 알 수 있다. 한편 LW0AC가 나타내는 곡선은 IUPAC 흡착등온식 분류에서 제3형으로 분류되어 있으며 제3형은 비다공성 고체에서 나타나는 곡선의 전형적인 형태를 가지고 있다⁷⁾.

3.5. 시간별 활성탄 수율변화

LW4를 20°C/min 속도로 승온 후 800°C로 유지하면서 피혁 폐기물 활성탄(LW4AC)을 제조하였을 경우 시간별 활성탄 수율변화를 식(2)로 산출한 결과를 Fig. 8

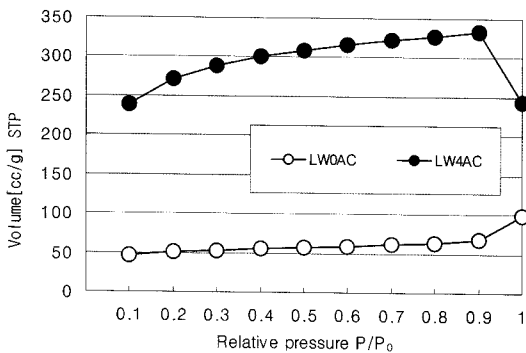


Fig. 7. Adsorption isotherms of nitrogen on LW0AC and LW4AC.

에 제시하였다.

$$\text{ield (\%)} = [W_i / W_0] \times 100 \tag{2}$$

여기서 W₀: 활성화전 중량 W_i: 활성화후 중량

Fig. 8을 보면 활성화 시작 30분까지는 약 25%의 수율을 유지하였으나 60분 경과후 수율은 약 20%이었고 120분 경과후 수율은 약 15%에 달하였다. 이러한 현상은 활성탄 제조과정에서 시료에 함유된 물질이 열분해 과정에서 제거되는 것이 원인인 것으로 생각된다.

3.6. 비표면적과 세공분포

800°C로 30분간 반응후 활성화제 유무별로 제조한 활성탄의 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공직경을 측정하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1를 살펴보면 비표면적(specific surface area)은 특정 조건에서 결정된 유효면적이라는 개념으로 볼 수 있다. 비표면적 산출은 다분자층 흡착을 고려하고 있는 흡착식인 Brunauer - Emmett - Teller, BET 식과 단분자층의 국재화 흡착을 가전하고 있는 Langmuir 식이 있다.

본 연구에서 제조한 활성탄인 LWOAC와 LW4AC의 비표면적을 BET 식으로 산출한 결과 152.90과 866.50 m₂/g이고 Langmuir 식으로 산출한 결과는 각각 243.2, 1401.0 m₂/g이었다. 특히 비표면적을 BET 식으로 해석

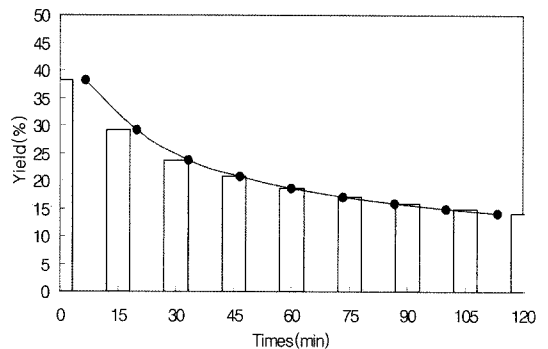


Fig. 8. The yield changes of LW4AC at 800°C.

Table 1. Specific surface area, pore volume, and average pore diameter of LW0AC and LW4AC

Item Sample	Specific Surface Area(m ² /g)		Pore Volume (cc/g)			Average Pore diameter (Å)	Remark
	BET	Langmuir	t-method	DR method	HK method		
LW0AC	152.90	243.2	0.0489	0.031	0.075	39.90	-
LW4AC	866.50	1401.0	0.1656	0.082	0.398	27.27	-

하면 높은 비표면적 값이 나온다고 알려져 있다⁸⁾. 또한 세공구조 해석방법으로 de Boer⁹⁾은 흡착층 두께를 이용해 비다공성 표준 표면과 미지의 표면에 관한 2개의 흡착등온선 형상을 정량적으로 비교하여 고체의 비표면적을 해석하는 t-method을 제시하였다. Dubinin-Radu-

shkevich(DR) method은 미세세공을 가지고 있는 고체 표면에 기체나 증기가 물리적으로 흡착된다는 생각에 근거한 흡착이론이다. Horvath - Kawazoe(HK) method은 미세세공을 가지고 있으며 탄소를 함유한 물질의 구조적인 비균질성을 정량적으로 측정하는 방법이다⁷⁾. t-method, Dubinin-Radushkevich(DR) method, Horvath-Kawazoe(HK) method으로 측정한 결과를 보면 LWOAC 보다 LW4AC이 세공용적 값이 증가하였다. 이것은 LWOAC 보다 LW4AC 활성탄이 세공용적이 발달한 활성탄이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Tay 등¹⁰⁾의 연구보고와도 유사하다. 한편 IUPAC의 세공분류 규정에 의하면 세공은 미세세공 [micropore(<20Å)], 중간세공 [mesopore(20-500Å)], 거대세공 [macropore(>500Å)]으로 분류하였다. 활성화제 첨가 유무에 따른 세공 용적 분포를 알아보기 위해 미세세공, 중간세공, 거대세공을 측정하여 세공크기별 분포도를 Fig. 9에 나타내었다.

Fig. 9를 보면 반응온도 800°C에서 활성화제를 첨가

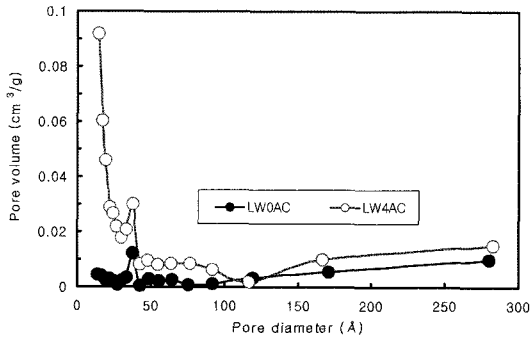


Fig. 9. Pore volume and pore diameter of LW0AC and LW4AC activated at 800°C for 30 minutes.

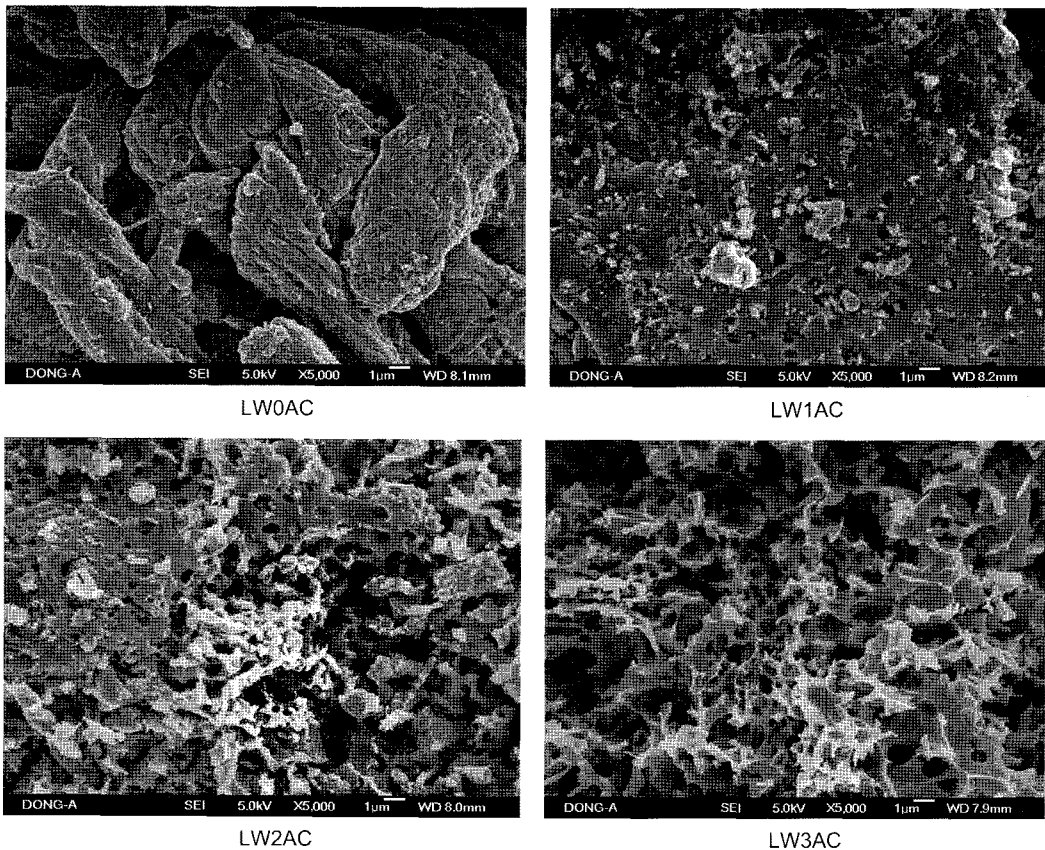


Photo 1. SEM image of the WLW0AC, LW1AC, LW2AC and LW4AC surface.

하지 않고 제조한 활성탄인 LW0AC와 활성화제를 1:1로 첨가하여 제조한 활성탄인 LW4AC 간의 세공직경 (pore diameter)과 세공용적(pore volume) 간의 관계를 보면 LW4AC와 LW0AC은 중간세공이 발달하였고 LW0AC에 비하여 LW4AC이 세공직경이 50Å이하의 영역에서 세공용적이 증가하였다. 또한 전술한 t-method, Dubinin-Radushkevich(DR) method, Horvath-Kawazoe (HK) method으로 측정된 결과와도 일치한다. 이러한 결과는 아마도 활성탄 제조시 첨가한 활성화제 양과 온도의 영향인 것으로 생각되나 완전한 메카니즘은 알 수 없다. 이러한 결과는 Zhu 등¹¹⁾이 divinylbenzene 을 염화이온으로 활성화하여 활성탄을 제조한 실험 결과와도 유사하였다.

3.7. 활성화제 첨가량에 따른 피혁 폐기물 활성탄 표면 세공변화

LW0, LW1, LW2, LW4를 원료로 하여 800°C에서 제조한 피혁폐기물 활성탄인 LW0AC, LW1AC, LW2AC, LW4AC의 표면을 주사전자현미경으로 500배로 촬영한 사진은 Photo 1과 같다.

Photo 1을 보면 활성화제를 첨가하지 않은 LW0AC는 세공이 거의 발달하지 않았으나 화학활성제 첨가 비율을 증가하여 제조한 LWCAC인 LW1AC, LW2AC, LW4AC 등의 세공구조는 점진적으로 발달되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 화학 활성화제인 K₂CO₃가 활성탄 제조과정에서 탄소질 원료를 강력히 침식하고 일산화탄소와 이산화탄소를 방출해서 복잡하게 발달한 다공질 구조의 탄화물을 생성하는 것을 알 수 있었다⁸⁾.

4. 결 론

피혁폐기물 시료 (피혁폐기물/K₂CO₃)를 질소분위기에서 500~800°C로 탄화 및 활성화하여 제조한 활성탄의 요오드 값 변화, 피혁폐기물/K₂CO₃ 혼합물 비율별로 제조한 활성탄의 메틸렌블루탈색력 변화, 시간별 활성탄 수율변화, 비표면적 및 세공분포 등을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 신평장림 공단에서 배출되는 피혁 폐기물의 원소분석결과 탄소함량은 46.3%이었고 피혁폐기물/K₂CO₃(1:1)인 시료를 질소분위기에서 800°C로 30분간 탄화 및 활성화하여 얻은 피혁폐기물 활성탄(LW4AC)의 요오드 값은 968 mg/g이고 메틸렌블루 탈색력은 158 mL/g이었다. LW4AC의 기체흡착등온식 IUPAC 분류에 의하면 LW4AC 곡선은 제1형에 속한다.

그리고 활성화시작 30분까지는 약 25%의 수율을 유지하였으나 60분 경과후 수율은 약 20%이었고 120분 경과후 수율은 약 15%에 달하였다. t-method, Dubinin-Radushkevich(DR) method, Horvath-Kawazoe(HK) method으로 측정된 결과 LWOAC 보다 LW4AC이 세공용적이 증가하였다. 반응기 온도 800°C에서 피혁폐기물/K₂CO₃ 혼합물 비율이 1:1로 제조한 LW4AC 활성탄이 세공구조가 비교적 잘 발달하였다.

사 사

이 논문은 2006년도 부산지역환경기술개발센터의 연구사업비 지원을 받아 연구되었음 (06-4-50-54).

참고문헌

1. 고용식, 안화승, 1993 : 국산 왕겨를 이용한 활성탄 제조 및 흡착 특성, 화학공학회지, **31**(6), pp.707-714.
2. 이영동, 강화영, 김충천, 1999 : 로터리 킬른 반응로와 약품활성화를 이용한 폐 슬러지 활성탄 제조, 대한폐기물학회지, **16**(2), pp.173-180.
3. Hayashi, J., Yamamoto, N., Horikawa, T., Muroyama, K., and Gomes, V. G. 2005: Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃ treated waste polyurethane. *J. Colloid Interface Sci.* **281**, pp. 437-443.
4. APHA, AWWA, and WEF. 1995 : Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. Washington D.C.
5. Jankowska, Helena. 1991 : Active Carbon, Poland press.
6. Mckee, D. W. 1983 : Mechanisms of the alkali metal catalyzed gasification of carbon, *Fuel.* **62**(2), pp.170-175.
7. Bandosz, T. J. 2006 : Activated carbon surfaces in environmental remediation, p.57.
8. 박영태 역, 2001 : 신판 활성탄, 기초와 응용, 도서출판 동화기술, p.45.
9. de Boer, J. H., Linsren, B. G., van der Plass, Th., Zondervan, G. J. 1965 : *J. Catalysis*, **4**, p. 649.
10. Tay, J. H., Chen, X. G., Jeyaseelan, S., and Graham, N. 2001 : A comparative study of anaerobically digested and undigested sewage sludges in preparation of activated carbon, *chemosphere*, **44**, 53-57.
11. Zhu, Z., Li, A, Yan, L., Liu F., and Zhang, Q. 2007 : Preparation and characterization of highly mesoporous spherical activated carbons from divinylbenzene-derived polymer by ZnCl₂ activation. *Colloid and Interface Science*, **164**, 628-634.

