

# 활성화 공정을 경유한 폐각의 흡착특성

이승범 · 홍인권<sup>†</sup>

단국대학교 공학부 화학공학전공  
(2008년 6월 5일 접수, 2008년 7월 8일 채택)

## Adsorption Characteristics of Oyster Shell using Activation Process

Seung-Bum Lee and In-Kwon Hong<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Gyeonggi 448-701, Korea  
(Received June 5, 2008; accepted July 8, 2008)

폐각 원료를 수증기 활성화 공정을 거쳐 다공성 흡착제로 제조하여 흡착성능을 평가하였다. 세척·파쇄한 폐각원료를 600~1000 °C로 탄화시킨 후 700~800 °C의 회전로에 주입하는 수증기 활성화법에 의해 활성화공정을 수행하였다. 다양한 조건으로 제조된 폐각흡착제 중 1000 °C로 탄화시켜 제조된 흡착제가 다른 공정으로 제조된 흡착제에 비해 흡착능이 높게 나타났다. 또한 기상흡착과 액상흡착실험을 통해 흡착제로서의 활용가능성을 확인한 결과 기상흡착의 경우에는 기존 흡착제에 비해 현저히 떨어진 성능을 나타내었으며, 액상흡착의 경우에는 흡착질로 benzene을 선정한 경우 다른 상용 흡착제와 비교하여 거의 유사한 흡착특성을 나타내어 흡착제로서의 활용가능성을 확인할 수 있었다.

The oyster shell adsorbents were prepared by steam activation method to evaluate their adsorption characteristics. Washed and pulverized waste oyster shells were prepared by steam activated process in converter at the temperature range of about 700~800 °C after carbonized at the range of 600~1000 °C. The shell carbonized at 1000 °C showed the best performance among those of other temperature ranges. Also, comparison between gas and liquid phase adsorption was performed to verify adsorbent possibility of waste shell. In case of gas phase, the adsorbent showed lower performance than existing commercial adsorbents. On the other hand, the liquid phase, they showed similar adsorption performance to commercial adsorbents when benzene was used.

**Keywords:** oyster shell adsorbent, carbonization, activation, adsorption characteristics

### 1. 서 론

폐각은 94% 정도가 탄산칼슘으로 구성되어 있으며 얇은 막으로 여러 겹 둘러싸여 있다. 이를 활용하기 위한 방안으로는 폐각 중 주성분인 탄산칼슘을 활용하거나 그 형태를 변형시켜 이용하는 등 다양한 형태의 활용방법이 시도되었다. 또한 폐각은 다공질체로서 비표면적이 넓어 중금속이나 유기물 등에 대한 높은 흡착성 및 미생물이 쉽게 부착하여 성장할 가능성이 클 것으로 기대된다. 이런 특성을 이용한 다면 수 처리나 탈황처리 공정 등에서 흡착제로 활용이 가능할 것으로 예측된다[1-5].

폐각에 포함된 금속성분의 조성을 Table 1에 나타내었다. 표에 의하면 주성분은 96.7%의 칼슘으로 거의 대부분이 탄산칼슘으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 폐각의 원료를 수증기 활성화법을 이용하여 제조한 폐각 흡착제와 환원분위기 하에서 600~1000 °C로 탄화하여 제조한 흡착제의 물성을 알아보기 위해 한국공업규격에 의해 BET 비표면적, 요오드가, 메틸렌블루가, 건조감량, pH를 측정하였다. 실험에 앞서 폐각의 주성분인 CaCO<sub>3</sub>와 탄화 시 생성되는 CaO, 수증기와의 반응에 의해 생성될 것으로 예상되는 Ca(OH)<sub>2</sub>의 물성을 각각 테스트하

여 제조한 폐각 흡착제와의 상관정도를 비교하고자 하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1. 폐각 흡착제의 제조

본 연구에 사용된 폐각 흡착제는 Figure 1과 같이 활성탄 제조 방법과 동일한 방법으로 회전로를 이용하는 공정이 적용되었다. 세척·파쇄한 폐각 류 껍질을 600~700 °C로 탄화시킨 후 700~800 °C로 회전로에 주입하는 수증기 활성화공정이 적용되었다. 이때 공급되는 수증기 압력은 2.0~2.5 kg/cm<sup>2</sup>이고, 로의 회전은 500 rpm으로 유지하여 환원분위기에서 2 h 동안 활성화시켰다. 제조된 폐각 흡착제는 냉각기로 급냉시킨 후 분쇄기로 200~300 mesh로 미세하게 분쇄하였다. 또한 수증기 주입효과를 알아보기 위해 수증기가 주입되지 않은 상태로 600~1000 °C에서 열분해 된 시료를 제조하여 물성을 비교하였다.

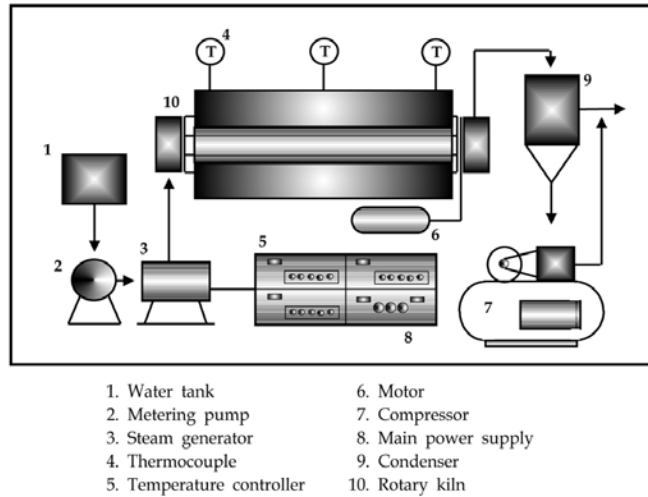
#### 2.2. 원료의 물성분석

실험에 사용된 폐각은 경상남도 통영 산을 사용하였다. 수용액상에서 모든 시료는 알칼리성을 나타내었으며, 요오드가의 경우 CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>가 다른 시료에 비해 현격하게 큰 값을 나타내었으나 메틸렌

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: khong@dankook.ac.kr)

**Table 1. Metal Composition of Waste Oyster Shell**

Metal	Composition (%)	Metal	Composition (%)
Ca	96.7	K	0.11
Na	2.03	Si	0.04
Mg	0.57	Mn	0.01
Sr	0.20	Zn	0.01
Fe	0.16	Cu	trace
Al	0.15		



- 1. Water tank
- 2. Metering pump
- 3. Steam generator
- 4. Thermocouple
- 5. Temperature controller
- 6. Motor
- 7. Compressor
- 8. Main power supply
- 9. Condenser
- 10. Rotary kiln

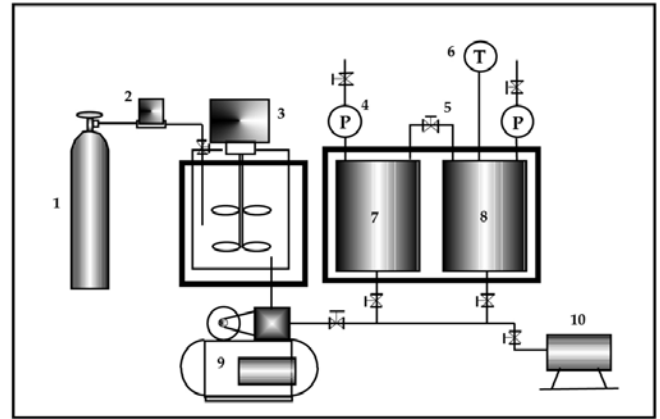
**Figure 1. Rotary kiln type carbonization-activation reactor.**

블루 흡착의 경우 흡착성능을 나타내지 않는 것으로 나타났다. 또한 기공특성을 나타내는 BET 비표면적 측정 결과 3.04 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 갖는 것을 확인하였다. 주사전자현미경(SEM)에 의해 폐각의 표면 형태특성과 기공특성을 관측하였다.

**2.3. 흡착실험**

**2.3.1. 기상흡착**

이산화탄소와 benzene을 흡착질로 흡착실험이 수행되었으며, 그 외 VOCs 등의 흡착실험도 확장가능하다. 기상흡착장치의 조작은 loading cell 및 흡착 cell을 진공상태로 만든 다음 흡착질인 이산화탄소를 loading cell에 충분히 가압한다. Loading cell에 고압으로 채워진 흡착질을 다시 흡착제가 채워진 흡착 cell에 일정한 압력이 되도록 가압한다. 이때 흡착제의 기준량은 10 g으로 정하고, 25 °C의 등온조건에서 흡착 cell에 가하는 압력은 1~4 atm으로 변화를 주었다. 또한 흡착제가 활성탄인 경우에는 5 g의 흡착제를 25 °C, 2 atm의 조건으로 흡착 실험이 수행되었다. 흡착질이 흡착제에 흡착됨에 따른 압력의 감소, 평형압력 및 평형 흡착량을 측정하여 폐각 흡착제의 흡착성능을 평가하였다. VOCs 흡착 시에는 교반기에 benzene 500 mL를 채운 후, benzene이 충분히 포함된 air를 loading cell에 가압하고 다시 흡착제가 채워진 흡착 cell에 일정한 압력으로 가압하였다. 흡착조건은 40 °C, 2 atm이며, 사용된 폐각 흡착제와 상용화된 활성탄의 양은 각각 10 g과 5 g으로 하였다. 전체적인 기상흡착 장치를 Figure 2에 나타내었다.



- 1. Cylinder
- 2. Analogue flow meter controller
- 3. Mixer
- 4. Pressure gauge
- 5. Needle valve
- 6. Thermocouple
- 7. Loading cell
- 8. Adsorption cell
- 9. Compressor
- 10. Vacuum pump

**Figure 2. Schematic diagram of adsorption equilibrium system.**

**2.3.2. 액상흡착**

폐각 흡착제와 상용 활성탄의 액상 흡착성능은 benzene의 흡착량에 의해 비교되었다. 실험을 위해 benzene을 1000 ppmv 수용액을 500 mL 제조하여 사용하였으며, 흡착질은 모두 특급시약(special grade, Duksan Pure Chemical Co. Ltd.)을 사용하였다. 흡착제의 평형 흡착량을 알아보기 위해 간단한 회분식 실험 장치를 구성하였다. 삼각 플라스크에 3 g의 흡착제를 넣고 1000 ppmv의 benzene과 MEK 수용액을 흡착시켰다. 흡착성능에서 온도효과를 방지하기 위해 25 °C로 고정된 항온조를 사용하였고 흡착제 표면에서의 막 현상 방지와 물질전달 효과를 높이기 위하여 80 rpm으로 교반하였다. 여액을 15 min마다 채취하여 HPLC (Waters 600E series, Waters Co.)로 분석하여 흡착량의 변화를 확인하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 폐각 흡착제 및 활성탄의 물성 비교**

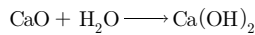
공정조건에 따른 폐각 흡착제의 물성변화를 확인하기 위하여 탄화 온도를 변화시켜 실험하였다. 환원분위기를 유지하기 위하여 N<sub>2</sub> 가스를 150 mL/min의 유량으로 흘려주었으며, 10 °C/min의 승온 속도로 온도를 상승시킨 후 각각 600~1000 °C를 유지하여 1 h 동안 탄화시켜 폐각 흡착제를 제조하였다. 활성화공정에 의해 제조된 폐각 흡착제와 각 온도별로 탄화하여 제조된 폐각 흡착제의 물성의 비교 및 분석을 위하여 건조감량, pH, 요오드가, MB가, BET를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 1000 °C에서 탄화된 폐각 흡착제의 요오드가가 가장 높게 나타났으며, 모든 시료의 MB가는 0을 나타내고 있다. 또한 탄화 온도가 증가할수록 요오드가와 pH가 증가하는 경향을 보이고 있다. 수증기가 주입된 활성화공정에 의해 제조한 폐각 흡착제에 비해 900 °C 이상에서 탄화공정만 수행하여 제조한 폐각 흡착제의 요오드가와 pH값이 더 높았다. 이러한 경향은 폐각원료의 탄화과정에서 폐각의 주성분인 CaCO<sub>3</sub>는 650 °C 이상에서 소성반응이 일어나 CaO와 CO<sub>2</sub>로 분해되기 때문으로 사료된다[6-8].

한국산업규격(KS)의 pH 측정방법에 의하면 물에 시료를 넣어 끓인 후 pH를 측정한다. 이 과정에서 소성반응으로 생성된 CaO는 물과 반응하여 Ca(OH)<sub>2</sub>를 생성하게 되며, 이 OH기에 의하여 pH가 증

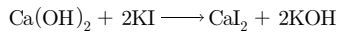
**Table 2. The Physical Properties of Prepared Adsorbent**

Adsorbent	Moisture content	pH	Iodine Value [mg/g]	MB Value [mg/L]	BET [m <sup>2</sup> /g]	
Carbonization	600 °C	3.18	10.61	0.003	0	1.5132
	700 °C	0.10	11.63	2.42	0	0.1156
	800 °C	0.12	12.65	172.53	0	1.4306
	900 °C	0.30	12.74	6643.63	0	1.0010
	1000 °C	0.18	12.77	15905.93	0	2.2088
Activation	0.28	12.62	1442.09	0	1.0860	

가하게 된다.



또한 생성된 Ca(OH)<sub>2</sub>는 요오드를 흡착하는 것이 아니라 요오드 용액과 반응하여 CaI<sub>2</sub>라는 새로운 물질을 생성하여 요오드가의 결과가 매우 높게 나타난 것으로 사료된다. 따라서 요오드가가 큰 것은 요오드의 흡착에 의해 나타나는 값이라고 보기에는 문제가 있을 것으로 사료된다.

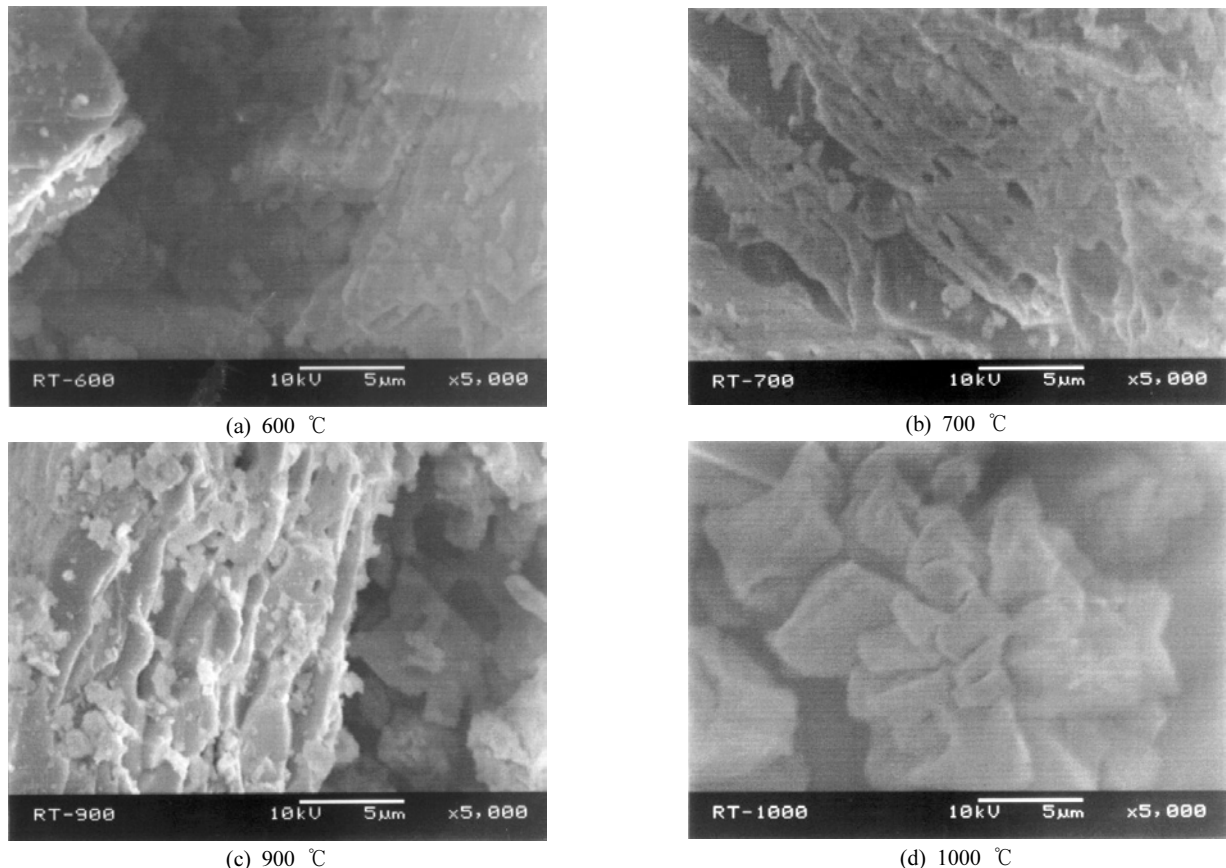


그리고 Ca(OH)<sub>2</sub>는 요오드가를 측정하는데 사용되는 KI 시약과 다

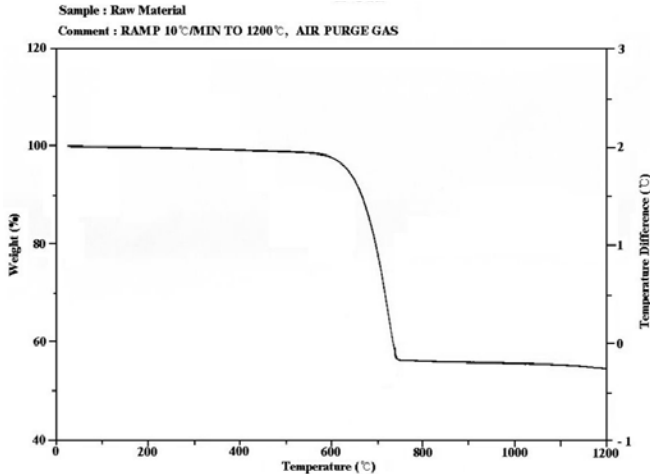
음과 같은 반응을 함으로써 요오드가 측정에 큰 오차를 나타내는 것으로 사료된다. 그러나 폐각의 대부분은 CaCO<sub>3</sub>로 구성되어 있으며 다공질체로 중금속과 유기물에 대한 높은 흡착성이 기대할 수 있다. 폐각의 이러한 구조 및 조성 특성을 알아보기 위하여 SEM, TA, BET의 기기를 이용하여 분석하였다. Figure 3은 각 탄화 온도별 폐각 흡착제의 SEM 사진이다. 각 온도별 표면은 크게 변화되지 않았으며, 이에 따른 기공의 생성 및 변화도 크지 않았다. Figure 4는 원료 폐각과 700 및 800 °C에서 탄화시킨 폐각 흡착제의 TG 곡선이다. 이를 통하여 약 565~800 °C에서 CO<sub>2</sub>가 제거되는 소성반응이 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 700 및 800 °C의 탄화공정에서 완전히 CaO로 변환되지 않았음을 알 수 있었다.

Figure 5는 활성화 공정을 통하여 제조된 폐각 흡착제의 SEM 사진 및 TG 곡선이다. SEM 사진을 통한 표면분석 결과 각각의 탄화 공정을 거친 폐각 흡착제와 유사하였다. 그러므로 일반적인 탄화공정과 활성화공정은 표면의 변화에 큰 차이점이 없음을 알 수 있었다. 또한 TG 곡선의 분석 역시 500~720 °C 범위에서 소성반응을 확인할 수 있었다.

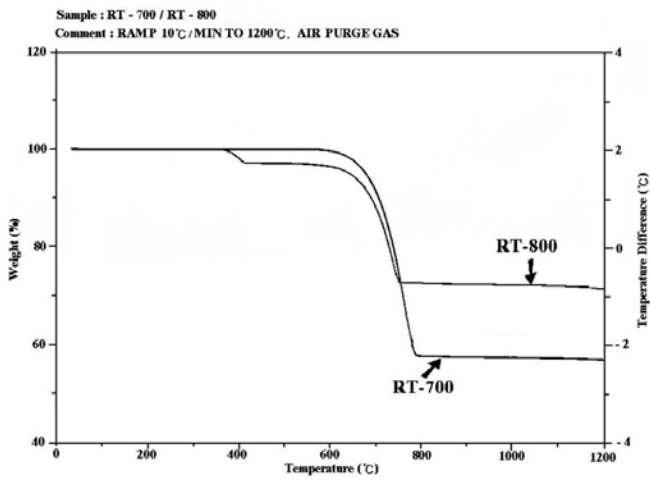
탄화공정 및 활성화공정에 의하여 제조된 폐각 흡착제의 TG 곡선에서 특이한 점은 800 °C 이상의 공정, 즉 800 °C 탄화공정과 활성화 공정에서 제조된 흡착제는 400 °C 근처에서 질량감소가 나타났는데, 이는 800 °C 이상의 공정조건 또는 냉각과정에서 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 생성되어 TG 분석에서 CO의 질량감소가 나타나는 것으로 예상되나 이에 관해서는 더 많은 연구 및 분석이 필요할 것으로 사료된다. CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 CaCO<sub>3</sub>로 변환되는 소성반응을 아래에 나타내었다[9,10].



**Figure 3. SEM micrograph of adsorbent after carbonization process.**

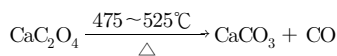


(a) raw material



(b) after carbonization

Figure 4. TG curve of raw material and its adsorbents after carbonization.



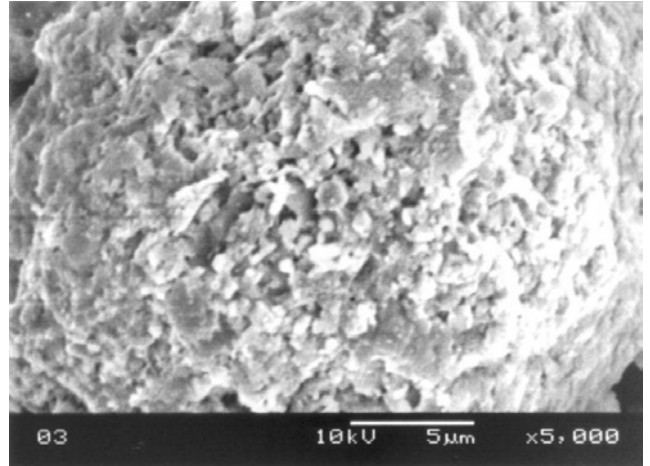
### 3.2. 흡착 성능평가

#### 3.2.1. 기상흡착

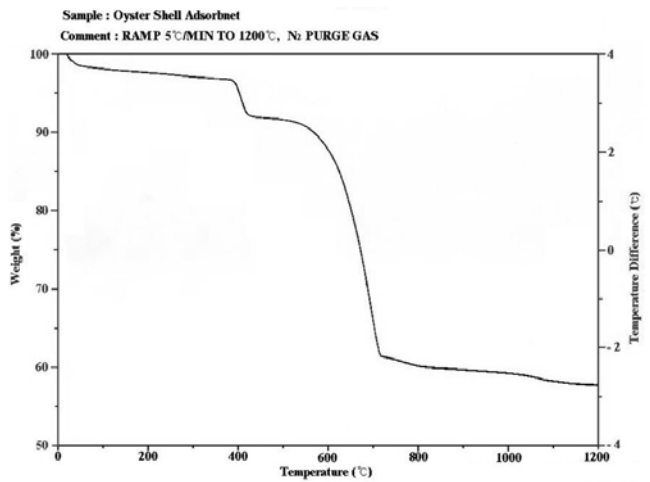
Figure 6은 폐각 흡착제와 다른 상용 활성탄의 기상흡착 특성을 나타낸 그림이다. 1000°C에서 탄화시킨 폐각흡착제를 사용하였으며, 흡착질로는 이산화탄소와 benzene이 선정되었다. 활성탄에 가스가 흡착될 때 흡착량(adsorption amount)은 다음과 같이 정의되었다.

$$\text{Adsorption Amount} = \frac{\text{Adsorbed Amount of Adsorbate [mg]}}{\text{Amount of Adsorbent [g]}}$$

이산화탄소를 흡착질로 사용한 경우 상온에서 흡착 cell에는 2 atm의 압력을 가하여 흡착시켰다. 탄화시킨 폐각 흡착제를 제외한 나머지 활성탄은 유사한 성능을 나타내며, 상용 활성탄은 폐각 흡착제보다 높은 성능을 나타내고 있다. 또한 활성탄 중에서 석탄 활성탄의 높은 흡착능력을 알 수 있었다. 또한 흡착질로 benzene을 사용한 경우에는 실험온도를 40°C로 설정하여 동일하게 실험을 수행하였다. 이 경



(a) SEM micrograph



(b) TG thermogram

Figure 5. SEM micrograph and TG curve of adsorbent after activation process.

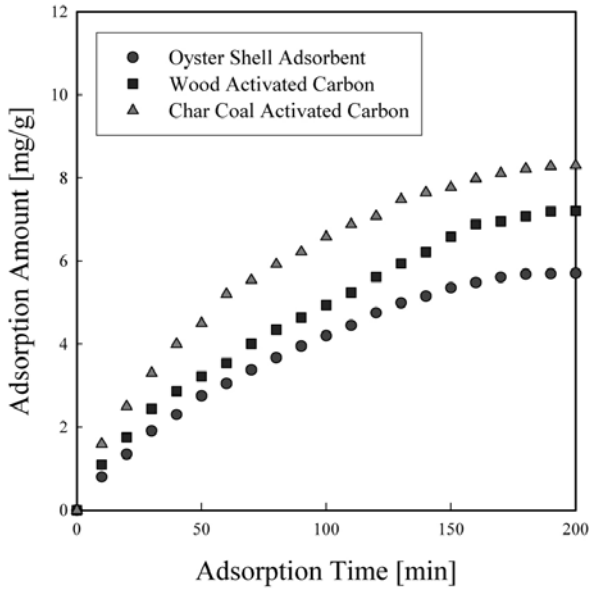
우 폐각 흡착제의 흡착량은 이산화탄소에 비해 현저히 떨어졌으며, 다른 상용 활성탄의 흡착량은 이산화탄소와 유사하게 나타났다.

#### 3.2.2. 액상흡착

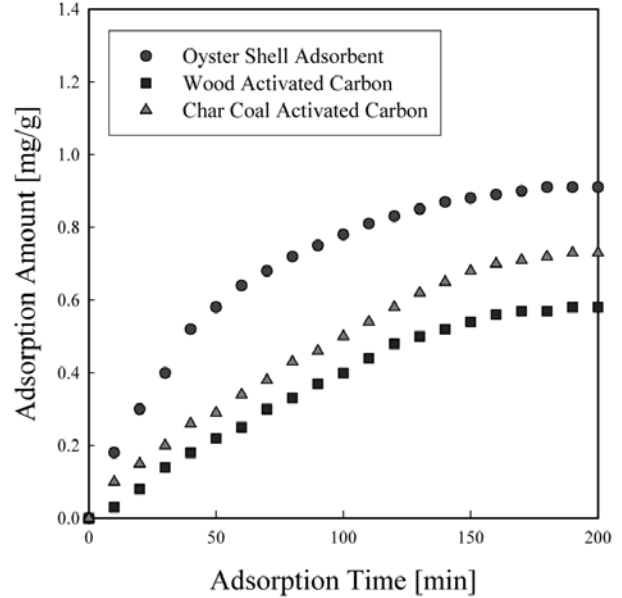
1000°C에서 탄화시켜 제조한 폐각흡착제와 상용 활성탄을 이용하여 액상 흡착성을 평가하였다. 상용 활성탄 중 석탄 활성탄은 목탄, 톱밥을 원료로 한 다른 활성탄보다 높은 흡착력을 나타내는데, 이는 BET 비표면적이 870.20 m<sup>2</sup>/g으로 다른 활성탄보다 비교적 낮은 BET 비표면적을 갖는 특성과는 다른 결과를 나타낸다. Figure 7은 폐각 흡착제와 상용 활성탄의 시간에 따른 benzene과 MEK의 액상 흡착성을 나타내고 있다. Benzene의 경우에는 폐각 흡착제가 다른 상용 활성탄보다 높은 흡착력을 확인할 수 있었으나 MEK의 경우에는 석탄 활성탄에 비해 폐각 흡착제의 흡착능력이 떨어지는 것으로 확인되었다.

## 4. 결 론

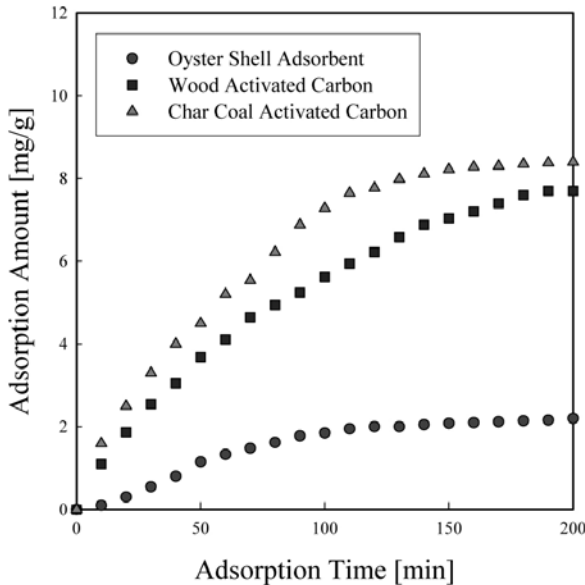
수증기 활성화법을 이용하여 폐각원료를 다공성 흡착제로 제조하여 흡착제로서 사용가능성을 평가하였다. 세척·파쇄한 폐각원료를 600~700°C로 탄화시킨 후 700~800°C로 회전로에 주입하는 수증



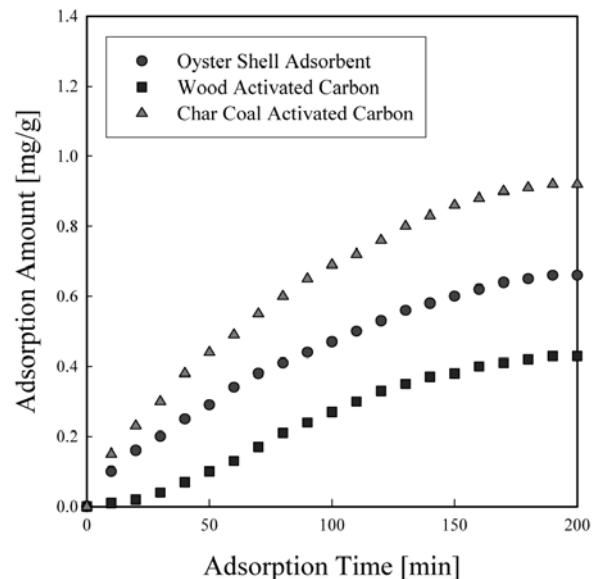
(a) adsorbate : carbon dioxide



(a) adsorbate : benzene



(b) adsorbate : benzene



(b) adsorbate : MEK

Figure 6. Amount of gas adsorbed for CO<sub>2</sub> and benzene with various adsorbents.

Figure 7. Amount of liquid adsorbed for benzene and MEK with various adsorbents.

기 활성화 공정이 적용되었다. 탄화온도와 활성화 공정의 추가 후 제조된 여러 폐각흡착제 중 1000 °C에서 탄화된 폐각 흡착제의 요오드가가 가장 높게 나타났으며, 탄화온도의 증가에 따라 요오드가와 pH가 증가하는 경향을 나타내었다. 수증기가 주입된 활성화공정에 의해 제조된 폐각 흡착제에 비해 900 °C 이상에서 열분해 공정만 수행하여 제조된 폐각 흡착제의 요오드가와 pH값이 더 높았다. 이러한 경향은 폐각원료의 열분해 시 폐각의 주성분인 CaCO<sub>3</sub>는 650 °C 이상에서 소성반응이 일어나 CaO와 CO<sub>2</sub>로 분해되는 결과로 사료된다. 또한 benzene의 액상흡착 경우 1000 °C로 탄화된 폐각 흡착제가 다른 상용 활성탄과 비교하여 거의 유사한 흡착특성을 나타내어 흡착제로서 활용가능성을 확인할 수 있었다.

### 참고 문헌

1. M. P. Kim and J. D. Han, *J. of KSEE*, **19**, 97 (1997).
2. J. Agnew, E. Hampartsoumian, J. M. Jones, and W. Nimmo, *Fuel*, **79**, 1515 (2000).
3. P. Staszczuk, E. Stefaniak, B. Blilinski, E. Szymanski, R. Dobrowolski, and S. A. A. Jayaweera, *Powder Technol.*, **92**, 253 (1997).
4. S. H. Lee, S. O. Park, and S. W. Park, *J. Korean Solid Wastes Eng. Soc.*, **10**, 379 (1993).
5. K. Boki, S. Tananda, O. Nobuhiro, S. Tsutsui, R. Yamasaki, and M. Nakama, *J. Colloid Int. Sci.*, **120**, 286 (1987).
6. S. L. Kuo, E. O. Pedram, and A. L. Hines, *J. Chem. Eng. Data*,

- 30**, 330 (1985).
7. V. P. Shiralkar and S. B. Kulkarni, *J. Coll. Int. Sci.*, **108**, 1 (1985).
8. K. Morishige, S. Kittaka, and S. Ihara, *J. Chem. Soc., Trans. Faraday*, **81**, 2525 (1985).
9. J. A. Ritter and R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1697 (1987).
10. O. Talu and I. Zwiebel, *AIChE*, **32**, 1263 (1986).