

서천화력발전소 매립 석탄재에서 분리한 미연탄소의 재활용 방안

이수정 · 조세호 · 이영석* · 안응모 · 조성백

한국지질자원연구원 광물자원연구본부, *충남대학교 바이오응용화학과

Application of Unburned Carbon Produced from Seochun Power Plant

Sujeong Lee, Seho Cho, Young-Seak Lee*, Eung-Mo An and Sung-Baek Cho

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 305-350, Korea
*University of Science & Technology, Daejeon 305-350, Korea

요 약

폐자원으로 분류되는 석탄재의 미연탄소를 경제적으로 재활용하기 위한 방안을 모색하기 위하여, 서천화력발전소 매립 석탄재로부터 미연탄소를 분리한 후 활성화탄소 제조가능성을 평가하였다. 정선부선을 4단계 실시하여 얻어진 미연탄소 정광의 고정탄소 함량은 87%로 얻어졌다. 미연탄소 정광에 포함된 결정질 불순물로는 주로 석영과 물라이트가 존재하였다. 화학적 활성화 전 미연탄소의 비표면적은 10 m²/g로 매우 낮았으며, 이는 국내 무연탄의 높은 탄화도와 관련되는 것으로 추측되었다. 또한 미연탄소는 대체로 다공성이며 결정학적으로는 터보스트래틱 구조를 갖고 있었다. 미연탄소 1g과 KOH 6g을 혼합하여 활성화시킨 경우 얻어진 비표면적값이 670 m²/g로 가장 높았으며 미세공이 발달된 것을 확인하였다. KOH 용액을 사용한 경우 질소흡착량이 분말상 활성화탄소 시료보다 낮게 나타난 것은 탄소입자의 젖음성 및 함침성이 낮은 때문으로 추측되었다. 본 실험에서 제조한 활성화탄소는 미세공 분포가 높은 기능성 활성화탄소의 세공특성을 보이며, 범용의 활성화탄소에 준하는 비표면적값을 나타내 기존의 석탄계 활성화탄소보다 우수하며 회분 함량도 적정 수준이었다. 따라서 공정의 경제성과 미연탄소 자체의 특성을 고려하여, 정수용 활성화탄소 대체재나 혹은 카본블랙 대체용으로 재활용하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 매립 석탄재, 분리, 미연탄소, 재활용, 방안

Abstract

Feasibility of utilizing unburned carbon residue in coal ash as a potential precursor for the production of activated carbon was assessed to seek for solution to recycle unburned carbon residue. The unburned carbon concentrate generated from the 4 stages of cleaner flotation has a grade of 87% carbon. The crystalline impurities in the concentrate included quartz and mullite. Unburned carbon had a low specific surface area of 10m²/g, which might be related to a high degree of coalification of domestic anthracite coal. Carbon particles were mostly porous and have a turbostratic structure. When 1g of carbon was activated with 6g of KOH powder, the highest specific surface area value of 670m²/g was achieved. Low wettability of unburned carbon particles, which was resulted from high temperature combustion in a boiler, might cause poor pore formation when they were activated by KOH solution. The activated carbon produced in this study developed micropores, with an equivalent quality of

* Received : November 5, 2013 · Revised : December 12, 2013 · Accepted : December 24, 2013

*Corresponding Author : Sujeong Lee (E-mail : crystal2@kigam.re.kr)

Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 124 Gwahang-no, Yuseong-gu, Daejeon, 305-350 Korea

Tel : +82-42-868-3125 / Fax : +82-42-868-3418

©The Korean Institute of Resources Recycling. All rights reserved. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>), which permits unrestricted non-commercial use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

general-purpose activated carbon made from coal. Hence, it is concluded that chemically treated unburned carbon can be used for water purification or an alternative to carbon black as it is.

Key words : Pond ash, separation, unburned carbon residue, recycling, application

1. 서 론

화력발전소에서 전력을 생산하기 위해 석탄을 연소시키면 석탄재가 남게 된다. 석탄재 발생량은 석탄의 종류에 따라 달라지는데, 유연탄을 사용하는 경우 석탄 사용량의 10-15%, 무연탄의 경우 40% 내외이다. 석탄재는 석탄의 탄화과정 동안 유입된 쇄설물질이 보일러 안에서 석탄과 함께 고온에서 연소되어 용융된 후 급냉된 유리질과 결정질 광물의 혼합물이다. 이상적으로 유기질 석탄은 완전 연소되어야하지만 석탄재에는 보일러 안에서 미처 다 타지 못한 미연탄소가 반드시 함유되어 있다. 최근 대기 중 NOx 배출을 감소시키기 위해 연소 온도를 낮추는 연소로가 늘고 있는데, 이렇게 배출되는 석탄재에서는 미연탄소의 함량이 더욱 높아지고 있는 추세이다.^{1,2)} 석탄입자는 표면반응에 의해 천천히 연소되기 때문에, 입자가 크거나 열이 전달되는 속도가 빠르면 탄소는 완전히 연소되지 못하고 석탄재에 남게 된다.³⁾ 미연탄소는 넓은 입자크기 분포를 보이지만, 일반적으로 큰 입자크기의 입단에서 우세하게 나타난다.⁴⁾ 즉 굵은 입자의 입단에서 미연탄소의 양이 상대적으로 높기 때문에 시멘트 업체에서는 미연탄소 함량을 낮추기 위하여 비산재 중 미분만을 선별하여 시멘트 혼합재 등으로 재활용하고 있다. ASTM C618-00에 따르면 작열감량(loss-on-ignition, LOI) 이 6% 이상인 석탄재는 시멘트와 콘크리트 산업에서 활용하기에 부적합하다. 시멘트에서 미연탄소의 함량이 증가하면 시멘트의 전기전도도가 증가되고, 시멘트의 고액비가 달라질 뿐만 아니라 무엇보다도 심미적으로 색이 어두워져 좋지 않기 때문이다.⁵⁾ 일반적으로 바닥재(bottom ash)는 비산재에 비해 미연탄소 함유량이 높아 골재로 재활용되는 일부를 제외한 대부분이 굵은 비산재와 함께 회처리장에 매립되고 있다.

미분탄 연소(Pulverized coal combustion, PCC) 방식의 경우 석탄은 질량중양지름(mass median diameter) 이 40~80 μm 범위인 분탄의 형태로 공기에 실려 500°C 이상의 보일러 안에서 연소된다.³⁾ 석탄 입자가 연소되면 열응력(thermal stress)에 의해 작은 조각으로 분해되고 휘발성분은 열분해되어 기화된다.³⁾ 결과적으

로 석탄입자는 부풀어 오르면서 세공이 매우 증가하게 되고 궁극적으로 주로 광물 입자성분인 더 작은 입자로 분해된다.³⁾ 이러한 미분탄 연소과정을 거친 석탄재의 미연탄소는 자연상태의 탄소와는 매우 다른 특성을 갖게 된다. 즉 세공이 매우 발달하여 비표면적이 증가하고 탄소입자의 결정도가 증가하기 때문에, 흑연보다는 불규칙한 규칙성을 보이는 터보스트라틱(turbostratic) 구조⁶⁾나 파라결정질 탄소(paracrystalline carbon)인 카본블랙과 유사한 구조적 특성을 나타낸다¹⁾고 알려져 있다. Hower 등은 미연탄소의 조직을 광학현미경으로 관찰한 결과 미연탄소가 상대적으로 덜 연소된 이너티나이트(inertinite)와, 용융단계를 지난 등방성 코크스(isotropic coke), 비등방성 코크스(anisotropic coke)의 세 종류로 구분된다고 보고하였다.⁷⁾ 결정 구조적으로 규칙성이 다소 낮은 탄소를 등방성 탄소라고 하고, 상대적으로 높은 것을 비등방성이라 한다.⁸⁾

앞에서 설명한 바와 같이 미연탄소 함량이 높은 석탄재는 재활용이 어렵기 때문에 석탄재로부터 미연탄소를 분리하기 위한 다양한 공정이 개발되어 있다. 크게 건식공정과 습식공정으로 나눌 수 있는데, 건식공정으로서는 체가름(sieving), 마찰정전 선별법(triboelectrostatic separation)을 들 수 있다. 습식공정으로서는 부유선별(froth flotation)과 응집법(agglomeration)을 꼽을 수 있다. 이러한 공정으로 분리된 미연탄소를 활성탄이나 촉매, 필터, 흡착제 등으로 활용하는 방안이 연구된 바 있다.^{1-2,9)} 특히 활성탄소는 흡착능력이 우수하여 주로 휘발성 유기화합물 등의 기체나 폐수 정제용으로 활용되는 흡착제나 가스의 정제용 또는 탈색제로 사용된다.¹⁰⁾ 석탄재에 함유된 미연탄소를 다공성의 활성탄소로 제조하기 위해서는 세공을 도입시키기 위한 활성화 처리과정이 필요하다.¹⁰⁾ 활성화 방법은 크게 물리적 활성화와 화학적 활성화로 분류된다. 화학적 활성화는 물리적 활성화에 비하여 높은 비표면적과 기공제어가 보다 수월한 것으로 알려져 있다. 물리적 활성화에 비하여 낮은 온도에서 KOH, Na₂CO₃, NaOH, H₃PO₄ 등의 산성 또는 염기성 약품을 사용하여 침식 및 산화반응에 의한 탄소의 소비로 세공을 생성시키게 된다.¹⁰⁾ KOH는 특히 높은 비표면적을 만들어 PAN 섬유 등의 특별한 용

도의 흡착제를 제조하는 경우에 사용된다.¹¹⁾ 특히 KOH 등의 알칼리화합물을 이용하면 나노탄소섬유의 경우 2000 m²/g 이상의 비표면적을 갖는 활성탄소 제조가 가능한 것으로 알려져 효과적인 활성화 방법으로 활용되어 왔다.¹²⁾

본 연구에서는 폐자원으로 분류되는 미연탄소분의 경제적인 재활용 방안을 모색하기 위하여, 서천 화력발전소의 회처리장에 매립된 매립 석탄재로부터 미연탄소를 분리하고, 분리된 미연탄소 정광의 활성탄소 제조 가능성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 미연탄소를 화학적으로 활성화시킬 질소 흡탈착 특성, 비표면적 및 세공의 크기 분포를 평가하였다.

2. 실험방법

서천 화력발전소 회처리장에서 채집한 매립 석탄재를 조크러셔(jaw crusher), 콘크러셔(cone crusher), 펄버라이저(pulverizer)로 분쇄한 후 로드밀(rod mill)로 10분간 마광하여 부유선별에 사용하였다. 부유선별을 위한 포집제로는 등유(kerosene)를, 기포제로는 송유(pine oil)를 사용하였다. 조선부선(rougher flotation) 후 조선정광을 로드밀에서 1시간 동안 재마광한 후 4단계의 정선부선(cleaner flotation)을 실시한 후 최종 정광을 활성탄소 제조를 위한 원료로 사용하였다(Fig. 1). 미연탄소 정광의 탄소함량은 공업분석기(TGA 601, Leco, US)로, 결정구조는 X선회절 분석기(X'pert MPD, Philips, Netherlands)와 라만분광기(모델 P1SR 532, Lambda solutions, Inc., Canada)로 분석하였다. SBA로 명명한

미연탄소 정광의 입자크기 분포는 입도분석기(Mattersizer 2000, Malvern Co., UK)로 분석하였다. 미연탄소 정광 및 각 조건별로 활성화시킨 시료의 비표면적과 기공특성은 TriStar3000(Micromeritics Co., US)으로 분석하였다.

미연탄소로부터 활성탄소를 제조하기 위하여 미연탄소 정광 1g을 일정량의 KOH(95%, 삼전순약공업, 대한민국)와 혼합하고 승온속도 3.5°C/분으로 750°C까지 올린 전기로 안에서 3시간 동안 질소분위기로 화학적 활성화를 수행하였다. 또한 6 M, 8 M의 농도를 갖는 KOH 용액을 이용하여 미연탄소 1g에 각각 5 ml와 10 ml씩 첨가하여 활성화시켰으며 이렇게 활성화시킨 시료는 SBA-6M5, SBA-6M10, SBA-8M5, 및 SBA-8M10으로 각각 명명하였다. 또한 고상의 KOH를 사용하여 미연탄소 1g에 각각 4 g과 6 g씩 혼합하여 활성화 하였으며, 이는 SBA-4P, SBA-6P로 명명하였다. 활성화시킨 시료는 60~70°C 온도의 증류수로 3~4회, 상온의 증류수로 4~5회 세척한 후 100°C에서 2일간 건조시켜 비표면적과 기공크기 및 분포를 측정하였다. 또한 탄소입자의 표면 형상은 주사전자현미경(JSM 6380, Jeol Ltd., Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 미연탄소 정광의 특성

Table 1에 매립 석탄재와 부유선별 정선정광의 공업 분석 결과를 나타내었다. 매립 석탄재의 고정탄소 함량은 약 14%, 회분 약 85%, 휘발분 약 1%로 나타

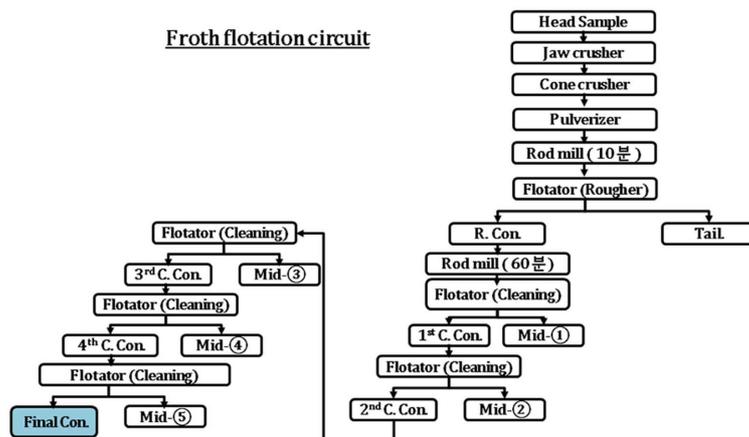


Fig. 1. Froth flotation of pond ash preceded by grinding of the rougher concentrate.

Table 1. Proximate analysis results of samples

Sample	Fixed carbon	Ash	Volatile matter
As-collected ash	13.94	85.01	1.09
Carbon concentrate	86.87	9.45	3.68

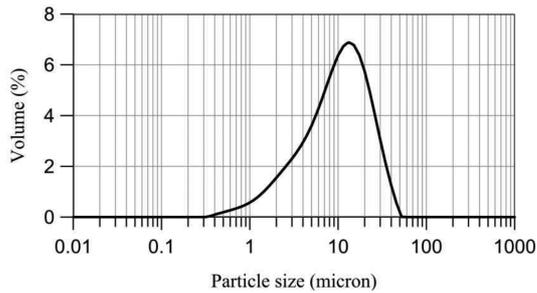


Fig. 2. Particle size distribution in reground carbon concentrate obtained by roughing.

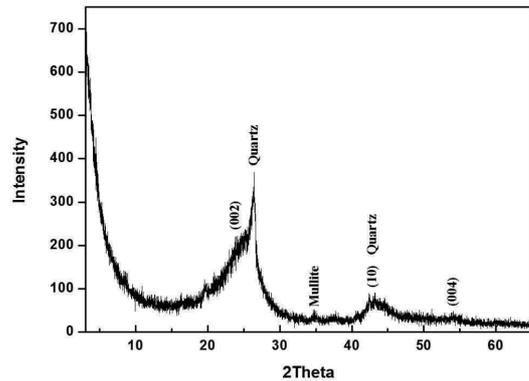


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of carbon concentrate sample, SBA.

났다. 4회의 정선부선을 거쳐 얻은 탄소 정광의 품위는 약 87%였으며, 약 9%의 회분을 포함하고 있었다. 조선부선 후 재마광한 탄소정광의 입자크기를 분석한 결과 D_{97} 은 $40 \mu\text{m}$ 였으며 D_{50} 는 $11 \mu\text{m}$ 으로 측정되었다(Fig. 2). 탄소정광의 X-선회절 분석결과는 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 탄소결정의 전형적인 피크인 (002) 회절선이 26° (2θ)에서 뚜렷이 나타나고 있으며, 비정질에 의한 높은 배경강도와 넓은 반치폭의 회절선들이 관찰되었다. 정선정광의 불순물인 약 9%의 회분 중 결정질은 주로 석영과 물라이트인 것으로 나타났다. 또한 탄소 적층체(결정자)의 (002) 회절선 외에 (10) 및 (004) 면에 해당하는 넓은 회절선들이 관찰되어, 본 실험에 사용한 미연탄소가 Hurt 등의 연구

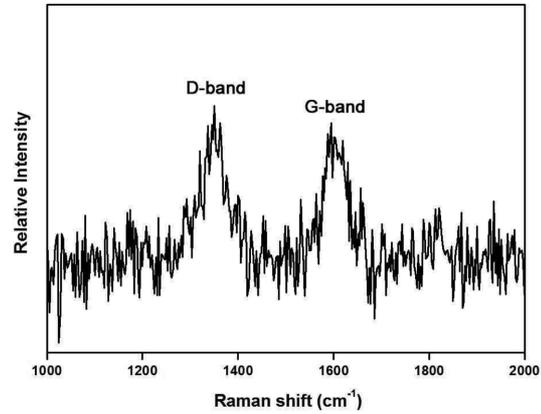


Fig. 4. Raman spectrum of the carbon concentrate sample, SBA.

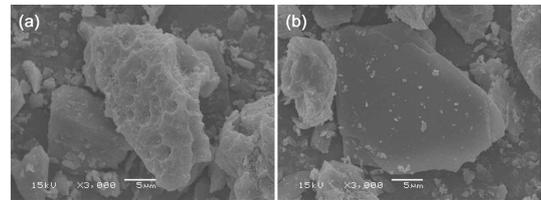


Fig. 5. SEM microphotos of (a) porous and (b) compact carbon particles in SBA sample.

결과⁶⁾에서와 유사한 터보스트라틱 구조를 갖고 있음을 보여주고 있다. 라만분광 분석 결과, 1348 cm^{-1} 과 1594 cm^{-1} 에서 반치폭이 넓은 피크가 관찰되었다(Fig. 4). Gruber 등¹³⁾의 연구에 의하면 이 두 피크는 일반적으로 비결정성 특성을 나타내는 d 밴드(1345 cm^{-1})와 결정성 구조를 나타내는 g 밴드(1600 cm^{-1})에 해당하며, 이 밴드의 넓은 반치폭은 비정질 탄소성분과 회분에 의한 것으로 알려져 있다.^{1,14)} 카본블랙을 가열하면 규칙성이 증가하여 흑연과 매우 유사한 패턴, 즉 1600 cm^{-1} 피크가 1575 cm^{-1} 로 이동하고 반치폭이 좁아지며, d 밴드의 강도가 크게 감소하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서 X-선회절 분석과 라만분광 분석 결과는 공통적으로 미연탄소가 흑연보다는 규칙성이 낮지만 결정질 성분이 상당부분 존재하는 구조를 갖는 물질임을 나타내고 있다. 주사전자현미경으로 탄소정광의 탄소입자를 관찰한 결과 대부분의 탄소 입자는 다공성이었으며 Fig. 5(a)에서와 같이 큰 세공이 불규칙하게 발달되어 있었다. 반면에 Fig. 5(b)에서와 같이 세공이 거의 발달되지 않은 입자도 다수 존재하였다. 비산재에 존재하는 미연탄소 입자의 기원에 관한 연구¹⁵⁾에 따르면 Fig. 5(a)의 탄소

Table 2. Textural properties of the unactivated and activated samples

Sample	S_s (m^2/g)	V_t (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)
SBA	10	0.02	-	0.02
SBA-6M5	224	0.16	0.09	0.07
SBA-8M5	179	0.15	0.09	0.06
SBA-6M10	275	0.26	0.18	0.08
SBA-8M10	231	0.21	0.11	0.1
SBA-4P	580	0.34	0.24	0.09
SBA-6P	670	0.46	0.32	0.14

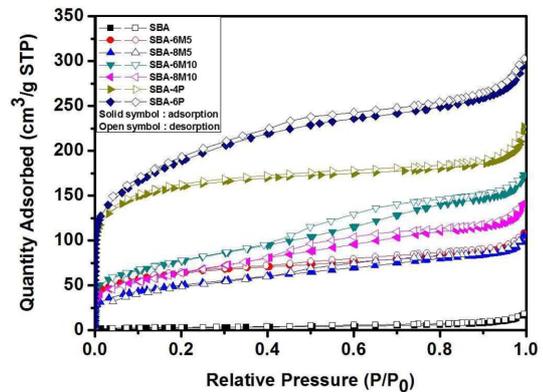
S_s : BET Specific surface area; V_t : Total pore volume; V_{mic} : Micropore volume; V_{mes} : Mesopore volume.

입자는 이너티나이트에서 유래되었고 Fig. 5(b)의 탄소 입자는 치밀한 석탄 입자의 연소결과 생성된 것으로 추측된다.

한편, 비표면적 분석 결과 미연탄소 정광시료의 비표면적은 $10 m^2/g$ 으로 매우 작았으며, 총세공 부피는 $0.02 cm^3/g$ 로 세공의 크기는 대부분 중간공(mesopore)에 해당되었다(Table 2). 이는 Maroto-Vaier 등¹⁶⁾이 분류한 이너티나이트에 해당한다고 보여진다. 미연탄소 정광에는 약 9%의 회분이, 즉 광물 등이 포함되고 이러한 광물 등의 회분은 미연탄소의 낮은 비표면적과 연관된다고 알려져 있다.¹⁷⁾ 이렇게 미연탄소의 비표면적이 작은 만큼 질소 흡착도 거의 일어나지 않았다(Fig. 3). Kulaots 등¹⁸⁾에 의하면 미연탄소의 공극량은 석탄의 성분과 등급, 마세랄(maceral) 성분, 축매의 사용 유무, 연소 및 냉각과정에 따라 달라지고, 특히 등급이 높은 석탄의 미연탄소일수록 공극 생성이 미약하고 비표면적이 작았다. 서천화력발전소는 국내 무연탄을 주로 사용하고 있는데, 국내 무연탄은 세계적으로도 석탄의 탄화도가 매우 높은 것으로 알려져 있다. 미연탄소 정광시료의 비표면적이 $10 m^2/g$ 으로 매우 작았던 것은 서천화력발전소에서 탄화도가 높은 국내 무연탄을 원료로 사용한 것이 원인의 하나로 판단되었다.

3.2. 활성화 시료의 세공특성

KOH의 농도 조건별로 활성화된 탄소정광의 질소 흡착등온곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 활성화 되지 않은 탄소정광의 경우 P/P_0 (상대압력)가 1.0일 때까지 질소가 거의 흡착되지 않는 것으로 나타났으며, 이는 석탄제로

**Fig. 6.** N_2 adsorption-desorption isotherms of KOH activated carbon materials at 77K.

부터 분리된 미분탄의 비표면적 ($10 m^2/g$, Table 2)이 매우 낮다는 것을 알 수 있다. 4, 6g KOH 분말 활성화된 탄소정광 시료인 SBA-4P, SBA-6P의 흡착 등온곡선은 $0.03 P/P_0$ 미만에서 질소 흡착이 크게 증가하는 형태를 보여 미세공이 발달됨을 알 수 있다. 그러나 SBA-4P의 경우 $0.03 P/P_0$ 이상의 경우 질소 흡착량 변화가 크지 않아 기공이 대부분 미세기공으로 형성되었음을 확인하였고, SBA-6P의 경우 질소 흡착이 $0.03 P/P_0$ 이후부터 점차적으로 증가하는 양상을 보여 미세공과 중간세공이 같이 발달되었음을 알 수 있다. 액상의 KOH로 활성화된 SBA-6M5, SBA-8M5, SBA-6M10, SBA-8M10 시료의 경우 질소 흡착량이 분말상 활성화 시료보다 2~6배가량 낮은 것으로 나타났다. 이는 탄소정광의 경우 야자각과 같은 일반 탄소체 제조 환경보다 더 높은 열 환경으로 인하여 형성된 결정질의 구성분이 높아 KOH 용액에 대한 젖음성 및 함침성이 낮기 때문일 것으로 추측되었다. 또한 KOH 용액량과 농도가 증가함에 따라 질소 흡착량이 증가함을 알 수 있으며, 특히 SBA-8M10에서 질소 흡착과 탈착의 등온선이 일치하지 않는 이력현상(hysteresis)이 관찰되었다. 이는 병목 또는 쇄기 형태의 기공을 가지는 흡착제에서 주로 보이는 형상이며, 미분탄의 경우 결정질 특성이 강하기 때문에 특정 부분(결정질이 약하거나 폐기공을 가지고 있는 부분)의 과도한 산화에서 나타난 현상으로 판단되었다.

측정된 비표면적(S_s), 총 세공 용적(V_t), 미세공(V_{mic}) 및 중간세공(V_{mes})을 값을 Table 2에 정리하여 나타내었다. 비표면적이 증가할수록 총세공이 증가하였고, 중간세공보다 미세공이 잘 발달되는 것을 알 수 있다. 이

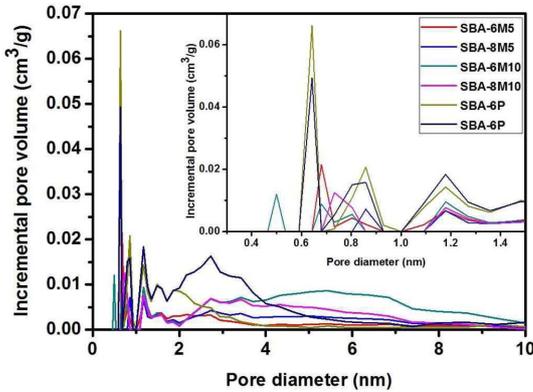


Fig. 7. DFT pore size distribution of KOH activated carbon particles in the range of less than pore diameter 15 nm.

는 다른 식물계 활성탄과 달리 결정화도가 높은 미연탄소의 특성 때문인 것으로 보인다. KOH 용액을 이용하여 활성화한 경우 비표면적과 총세공 용적이 275 m²/g 와 0.26 cm³/g 으로 활성화제의 농도에 비하여 매우 낮은 것을 알 수 있으며, 원인은 앞서 말한 낮은 젖음성과 함침성에 기인한 것이다. KOH 용액을 이용한 활성화의 경우 같은 용액량 하에서 농도가 증가 할수록 비표면적이 224 m²/g에서 179 m²/g, 275 m²/g에서 231 m²/g로 낮아지는 것으로 나타났다. 탄화물과 활성화제의 질량비는 활성화 공정에서 매우 중요한데, 일반적으로 질량비가 커지면 비표면적도 증가하는 경향을 나타낸다.¹⁰⁾ 그러나 질량비가 특정 이상이 되면 활성화제의 과도한 침식작용으로 세공의 붕괴가 일어나 비표면적이 오히려 감소할 수 있다.¹⁰⁾ 분말 KOH를 이용하여 활성화시킨 경우 4 g에서 6 g으로 활성화제의 중량이 증가함에 따라 비표면적이 580 m²/g에서 670 m²/g 으로 증가하였다. 이는 아직 활성화 가능성의 여지가 남아 있지만, 활성화제 사용량의 증가는 비용 증가를 야기시키므로 효율(경제성) 측면에서 또 다른 접근 및 고찰이 필요하며, 이후 연구에서 다루어질 예정이다.

KOH 활성화 공정에 따른 기공 분포 특성을 상세하게 알아보기 위하여 Fig. 7에 밀도함수이론(density functional theory, DFT)를 이용한 세공 분포도를 나타내었다. 질소 흡·탈착 등온선에서 초기 흡착량이 가장 높은 SBA-4P 경우 3 nm 이하의 세공이 가장 많았으며, 비표면적이 가장 높은 SBA-6P 경우 2.5~3.0 nm 크기의 세공이 SBA-4P 보다 많이 생성된 것으로 나타났다. 4~8nm 범위의 세공용적은 SBA-6M10, SBA-8M10,

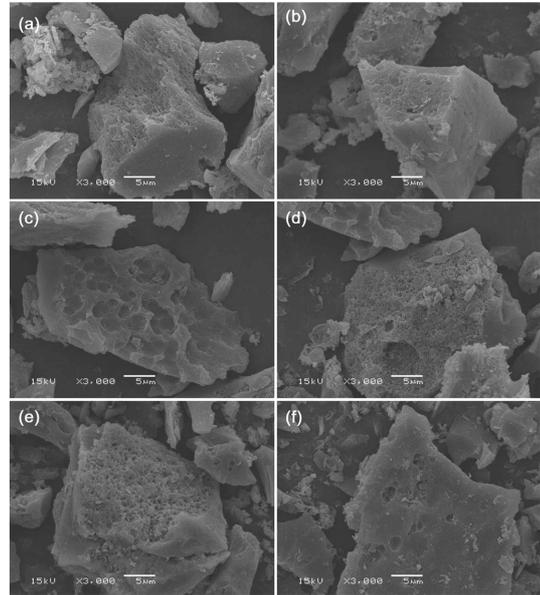


Fig. 8. SEM microphotos of the activated carbon with solid KOH of 6 g (a), (b), 8M KOH of 10 ml. (c), (d), and 8M KOH of 5 ml (e), (f).

SAB-8M5의 순서로 나타났다. 주사전자현미경으로 활성화 시료를 관찰한 결과 비표면적이 가장 높은 SBA-6P 경우 Fig. 8(a), (b)와 같이 미세공이 발달되어 있음을 확인할 수 있었다. 세공이 상대적으로 커서 이력현상을 보인 것으로 판단되었던 SBA-8M10 시료는 Fig. 8(c)과 같이 큰 세공이 발달된 입자들이 존재하였으나 동시에 세공 크기 분포도(Fig. 7)에서 알 수 있듯이 미세공이 발달된 입자도 관찰되었다(Fig. 8(d)). 8M 5 ml의 KOH로 활성화시킨 SAB-8M5 시료의 경우 미세공(Fig. 8(e))과 다소 큰 세공(Fig. 8(f))이 발달되었음을 알 수 있었다.

석탄에서 제조되는 활성탄소의 세공은 주로 중간공과 거대공 (> 50 nm)에 해당하여 가스나 폐수의 정제용으로 널리 사용되며, 야자각에서 제조되는 활성탄소보다 회분함량이 높아 10% 내외 정도이다. 따라서 본 실험에서 제조한 활성탄소는 미세공 분포가 높은 기능성 활성탄소의 세공특성을 지니는 동시에 범용 활성탄소에 준하는 비표면적을 가지는 것으로 나타나 기존 석탄계 활성탄소 보다 우수한 특성을 가지며, 회분함량 역시 적정수준을 유지하고 있는 것으로 확인되었다. 따라서 서천화력발전소 매립재에서 분리한 미연탄소를 적정 활성화 공정을 거치게 되면 가스나 폐수 정제용 필터로 재활용할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로 활

성화가 쉽게 이루어지지 않았고, 본 실험에서 얻어진 비표면적 값이 일반적인 활성탄소의 비표면적인 800 ~ 1500 m²/g 보다 다소 낮기 때문에 비용대비 효율성의 검토가 필요하다고 판단된다. 또는 이미 카본블랙과 유사한 결정구조적 특성을 갖고 있으므로, 카본블랙의 용도와 적합성을 고려하여 카본블랙 대체품으로 사용하는 경우도 가능하리라 본다. 한 예로 미연탄소의 다공성 구조와 높은 산화 저항성에 근거하여 자동차 브레이크 패드에 사용되는 첨가제로서의 가능성이 제안된 경우를 들 수 있다.¹⁹⁾ 즉 불순물이 다소 들어있더라도 문제되지 않는 타이어용 카본블랙 컴파운드로의 활용은 가능하리라고 판단된다.

4. 결 론

화학발전소 석탄재로부터 회수한 미연탄소를 화학적 활성화를 통해 활성탄소로 제조할 수 있고, 그 특성에 적합한 용도로 재활용할 수 있음이 확인되었다. 서천화학발전소 매립 석탄재에서 정선부선을 4단계 실시하여 얻어진 미연탄소 정광은 고정탄소 품위가 87%로 회수되었다. 미연탄소 정광에 포함된 결정질 불순물로는 석영과 몰라이트가 존재하였다. 화학적 활성화 처리를 하지 않은 미연탄소의 비표면적은 10 m²/g로 낮았으며, 이는 국내 무연탄의 높은 탄화도와 관련되는 것으로 추측된다. 화학적 활성화 전 미연탄소는 대체로 다공성이며 결정학적으로는 터보스트레틱 구조를 갖고 있었다. 분말상 KOH 6 g과 미연탄소 1 g을 혼합하여 활성화시킨 경우 최대 비표면적값인 670 m²/g이 얻어졌으며 미세공이 발달된 것을 확인하였다. KOH 용액을 사용한 경우 질소흡착량이 분말상 활성화시료보다 2~6배까지 낮게 나타난 것은 미연탄소의 결정질 구성분이 높아 탄소입자의 젖음성 및 함침성이 낮은 때문으로 추측되었다. 질소 흡착과 탈착의 등온선이 일치하지 않는 이력현상(hysteresis)도 관찰되었는데, 이는 병목 또는 쇄기 형태의 기공을 가지는 흡착제에서 주로 보이는 형상이며, 미분탄의 경우 결정질 특성이 강하기 때문에 특정 부분(결정질이 약하거나 폐기공을 가지고 있는 부분)의 과도한 산화에서 나타난 현상으로 판단되었다. 본 실험에서 제조한 활성탄소는 미세공 분포가 높은 기능성 활성탄소의 세공특성을 보이며, 범용의 활성탄소에 준하는 비표면적값을 나타내 기존의 석탄계 활성탄소보다 우수하며 회분 함량도 적정 수준이었다. 따라서 공정의 경제성과 미연탄소 자체의 특성을 고려하여, 정수용 활성탄소 대

체재나 혹은 카본블랙 대체용으로 재활용하는 것이 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 본 논문은 환경부 글로벌담 환경기술개발 사업 중 폐금속·유용자원재활용기술개발 사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다(과제번호 : GT-11-C-01-280-0).

참고문헌

- Baltrus, J.P., Wells, A.W., Fauth, D.J., Diehl, J.R., and White, C.M., 2001 : Characterization of carbon concentrates from coal-combustion fly ash, *Energ. Fuels*, 15, pp. 455-462.
- Wang, S., Ma, Q., and Zhu, Z.H., 2009 : Characteristics of unburned carbons and their application for humic acid removal from water, *Fuel Process. Technol.*, 90, pp. 375-380.
- Flagan, R.C. and Seinfeld, J.H., 1988 : Chap. 6 Particle formation in combustion. in *Fundamentals of air pollution engineering*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, US.
- Külaots, I., Hurt, R.H., and Suuberg, E.M., 2004 : Size distribution of unburned carbon in coal fly ash and its implications, *Fuel*, 83, pp. 223-230.
- Ha, T-H, Muralidharan, S., Bae, J-H, Ha, Y-C, Lee, H-G, Park, K-W, and Kim, D-K, 2005 : Effect of unburnt carbon on the corrosion performance of fly ash cement mortar, *Constr. Build. Mater.*, 19(7), pp. 509-515.
- Hurt, R.H., Davis, K.A., Yang, N. Y. C., Headley, T.J., and Mitchell, G.D., 1995 : Residual carbon from pulverized-coal-fired boilers 2. Morphology and physicochemical properties, *Fuel* 74(9), pp. 1297-1306.
- Hower, J.C., Graham, U.M., Wild, G.D., 1995 : Petrographic characterization of high-carbon fly ash samples from Kentucky power stations, *Proc. of the 11th International Symposium on Use and Management of Coal Combustion Byproducts*, 15-19 January 1995, Orlando, FL, published by Electric Power Research Institute, EPRI TR-10467-V2, pp. 62-1-62-12.
- Maybury, J.J. 2007 : Investigation of the stress induced properties of coke during carbonization, MSc Thesis, West Virginia University, pp. 95.
- Baek, I-H, Bin, H-S, Roo, W-H, Kim, T-Y, and Kim, B-M, 1999 : Manufacture of adsorbent from fly-ash and anthracite, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 10(4), pp. 543-547.
- Lee, Y-S, 2004 : Porous carbon, *Physics & High*

- Technology, July/August, pp. 18-23.
11. Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonal, J.A.F., 1999 : The production of chemically-activated carbon, Carbon, 37, pp. 269-274.
 12. Kijm, J-H, Bae, T-S, and Lee, Y-S, 2013 : Biosensor electrode manufacturing technology using nano-carbon materials,, Appl. Chem. Eng., 24(2) pp. 113-120.
 13. Gruber, T., Zerda, T.W., and Gerspacher, M., 1994 : Raman studies of heat-treated carbon blacks, Carbon, 32, pp. 1377-1382.
 14. Ungár, T., Gubicza, J., Ribárik, G., Pantea, C., and Zerda, T.W., 2002 : Microstructure of carbon blacks determined by X-ray diffraction profile analysis, Carbon, 40, pp. 929-937.
 15. Milenkova, K.S., Borrego, A.G., Alvarez, D., Xiberta, J., and Menéndez, R., 2003 : Tracing the origin of unburned carbon in fly ashes from coal blends, Energ. Fuels, 17, pp. 1222-1232.
 16. Maroto-Valer, M., Taulbee, D.N., Schobert, H.H., Hower J.C., and Andrésen, J.M., 1999: Use of unburned carbon in fly ash precursor for the development of activated carbons, Proc. of International Ash Utilization Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper#19, 18-20 Oct 1999, Printed in the US.
 17. Hill, R.L., Sarkar, S.L., Rathbone, R.F., and Hower, J.C., 1997 : An examination of fly ash carbon and its interactions with air entraining agent, Cem. Concr. Res., 27, pp. 193-204.
 18. Kūlaots, I., Aarna, I., Callejo, M., Hurt, R.H., and Suuberg, E.M., 2002 : Development of porosity during coal char combustion, Proceedings of the Combustion Institute, 29, pp. 495-501.
 19. Malhotra, V.M., Valimbe, P.S., and Wright, M.A., 2000 : Fabrication of automotive brake composites from unburned carbon, ACS Division of Fuel Chemistry Preprints, 45, pp. 504-508.

이 수 정



- 연세대학교 지구시스템과학과 박사
- 현재 한국지질자원연구원 선광연구실 책임연구원

조 세 호



- 충남대학교 바이오응용화학학과 박사
- 현재 충남대학교 바이오응용화학학과 연구원

이 영 석



- 충남대학교 화학공학과 박사
- 충남대학교 바이오응용화학학과 교수

안 응 모



- 충남대학교 건축공학과 재료전공 석사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 석사후연구원

조 성 백



- 교토대학교 공업화학 박사
- 현재 한국지질자원연구원 광물자원연구본부 선광연구실 책임연구원