

활성탄 제조시 유·무연탄 혼합에 따른 화학적 활성화 및 휘발성유기화합물 흡착 특성

조준형¹, 강성규², 강민경³, 조국³, 오광중^{3,*}

¹부산대학교 창의적 해양항만도시 인프라 저영향개발 및 관리체계 구축사업단
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2
²부산대학교 사회환경시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2
³한국폴리텍VIII대학 에너지환경과
51518 경상남도 창원시 성산구 외동반림로 51-88

(2017년 10월 25일 접수; 2017년 11월 5일 수정본 접수; 2017년 11월 5일 채택)

Characteristics on Chemical Activation and VOCs Adsorption of Activated Carbon according to Mixing Ratio of Anthracite and Lignite

Joon-Hyung Cho¹, Sung-Kyu Kang², Min-Kyoung Kang³, Kuk Cho³, and Kwang-Joong Oh^{3,*}

¹Division of Creative Low Impact Development and Management for Ocean Port City Infrastructures, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Republic of Korea
²Department of Civil and Environmental Engineering, Pusan National University
2, Busandaehak-ro 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Republic of Korea
³Department of Environmental Chemistry, Korea Polytechnic VII Collage
51-88, Oedongballim-ro, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, 51518, Republic of Korea

(Received for review October 25, 2017; Revision received November 5, 2017; Accepted November 5, 2017)

요 약

본 연구에서는 활성탄 원료로서 국내산 무연탄의 낮은 비표면적을 향상시키기 위해 유·무연탄 혼합에 따른 화학적 활성화 및 휘발성유기화합물 흡착특성 연구를 수행하였으며, 이를 위해 원료 물성, 활성탄 제조공정별 특성, 제조 활성탄의 휘발성 유기화합물 흡착성능이 분석되었다. 실험결과, 삼성분 항목 중 높은 회분함량과 기준을 초과한 납, 비소 중금속이 국내산 원료의 단점으로 나타났다. 단점 개선을 위해 유·무연탄을 혼합하고, 전처리, 활성화, 세척, 조립 공정의 최적 조건을 도출하여 비표면적 1,154 ~ 1,420 m² g⁻¹의 중간세공이 발달한 소수성의 활성탄을 제조할 수 있었으며, 모든 품질규격기준을 만족하였고, 상용활성탄과 유사한 물리화학적 특성을 나타내었다. 벤젠, 자일렌, 톨루엔 흡착에 상용 성능을 위한 원료 혼합조건은 최소 5,640 kcal kg⁻¹ 이상의 발열량이 필요하며, 자일렌 > 톨루엔 > 벤젠의 순서로 흡착성능이 우수한 것으로 보아 상대적으로 분자량이 크고 소수성이 강한 휘발성 유기화합물에 대하여 우수한 흡착성능을 가지는 것으로 나타났다.

주제어 : 활성탄, 화학적 활성화, 무연탄, 유연탄, 휘발성 유기화합물

Abstract : In this study, to improve the low surface area of domestic anthracite as raw materials of activated carbon, characteristics on chemical activation and VOCs adsorption of activated carbon according to mixing ratio of anthracite and lignite. For these, properties of raw materials, parameter characteristics of preparation processes for activated carbon, and VOCs adsorption characteristic of the prepared activated carbon are analyzed. The experimental results showed that, the domestic anthracite had disadvantages of high contents for ash and lead, arsenic, which were exceeded for the heavy metal limits, in the properties of raw materials. To improve these disadvantages, using the mixing ratio of anthracite and lignite, and the optimum conditions for pretreatment, activation, washing, and pelletization process, the activated carbon had a range of BET (Brunauer-Emmett-Teller) surface area of 1,154 ~ 1,420 m² g⁻¹ with mesopore development and hydrophobic surface property. The carbons were satisfied

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kjoh@pusan.ac.kr; Tel: +82 51 510 2417; Fax: +82 51 583 0559

doi: 10.7464/ksct.2017.23.4.364 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

with the quality standard for granular activated carbon, and had similar physicochemical properties with the commercial activated carbon. The minimum mixing condition for commercial VOCs activated carbon performance must have the caloric value of above 5,640 kcal kg⁻¹, and the carbon had higher adsorption capacity with order of xylene > toluene > benzene according to more higher molecular weight and hydrophobic property.

Keywords : Activated carbon, Chemical activation, Anthracite, Lignite, Volatile organic compounds

1. 서론

전세계적으로 급속한 산업화로 인해 도시 및 공업단지의 비약적인 발전이 이루어졌으나, 이 과정에서 배출되는 대기 오염물질이 환경오염의 원인이 되고, 근로자 및 인근 거주자의 인명사고가 발생됨에 따라 산업활동의 장애요인으로 부각되고 있다. 특히, 산업재해로서 화학사고는 화재, 폭발, 누출과 같은 중대 산업사고로 이어질 경우 한 번의 사고만으로도 막대한 인적 및 물적 손실을 초래하고, 인명피해뿐만 아니라 지역주민에게 피해와 불안을 야기하는 등 사회적 파장이 매우 크다[1]. 화학사고 방지를 위해 2015년 대응 환경기술 개발사업이 추진되어 환경위험지도 기술, 휴대용 측정장치, 이동식 응급 배기기술, 최적방제 기술개발이 진행 중에 있으나[2], 실제 화학사고 발생시 인명사고를 최소화하기 위한 방법은 시·공간적 제약이 거의 없는 방독면 착용이 유일하며, 산업현장의 유해화학물질 취급자가 작업 중 안전하게 보호를 받고 화학사고가 발생한 경우에도 피해를 최소화하기 위해 화학물질관리법을 제정하여 사업장 내 개인보호구 비치 및 착용을 의무화하였고, 이에 따라 화학사고 대비를 위한 최소한의 보호구인 방독면의 중요성이 부각되고 있다.

국내 산업현장의 최근 현황을 살펴보면, 공단이 가동을 시작한 이래로 약 50년이 지난 현재, 설비 노후화에 따른 정비보수의 필요해지면서 지난 10여년간 1,000여건 이상의 화재·폭발·누출사고가 꾸준히 발생하고 있으며, 이 중 누출사고의 비중은 19~36%로 증가하는 추세이다[1]. 화학물질 배출량(대기, 수계, 토양) 중 대기배출이 50,767톤으로 전체 배출량의 99.6%를 차지함에 따라 대기 부문의 배출량이 가장 심각한 것으로 나타났으며, 대기 배출량 중 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 휘발성유기화합물이 전체 대기배출량의 79.8%를 차지하는 것으로 나타남에 따라 관련 법규로 인해 사업장 내 유기화합물용 방독면의 수요가 가장 높은 것으로 나타났다[3]. 국내 유해화학물질을 제조, 수입, 판매, 보관, 저장, 운반, 사용하는 관련 근무자 약 4만명, 약 5,000여개소로 관련 사업장 내 방독면의 비치가 시급한 실정이므로 방독면 시장 규모는 더욱 증대될 것으로 전망되고 있다[4].

그러나 방독면 제품의 대부분이 3 M, DuPont 등 고가의 해외 브랜드가 독점하고 있으며, 방독마스크 정화통에 충전되는 활성탄 완제품은 대부분 미국 Calgon사, 네덜란드 Norit사 등의 고가 해외브랜드가 선점하고 있어 산업체의 경제적 부담과 막대한 국부 유출을 초래하고 있다[5]. 국내에서도 활성탄 제조업체로 (주)신기화학공업, (주)삼천리활성탄소 등의 15여개사가 존재하나[6], 그 원료인 야자각, 무연탄은 미국, 네덜란드, 필리핀 등 20여개국에서 전량 수입에 의존하고 있다. 또

한, 국내 활성탄 총 생산능력은 약 24,300톤/년으로 국내 활성탄 수입량의 38%를 차지함에 따라 부족한 공급량으로 인해 수입이 불가피한 실정이며, 활성탄 수입액은 2014년 115,429천불로 2006년부터 평균 약 13%의 지속적인 증가율을 기록하고 있다[7]. 이러한 활성탄 산업의 높은 수입의존도는 국제 원자재 가격 상승 및 국제 환율 변동시 국내 산업 전반에 걸쳐 소비되는 활성탄의 원활한 공급에 부적절한 영향을 끼칠 것으로 예상됨에 따라 활성탄의 국내산 대체원료 발굴의 필요성이 대두되고 있다.

활성탄의 대체원료 발굴을 위한 연구현황을 살펴보면, 바이오매스, 폐기물, 무연탄 등으로 다양하며, 이 중 바이오매스는 원료 수급에 대한 경제성은 높으나, 낮은 고정탄소로 인해 활성탄 수율이 떨어지기 때문에 생산과정의 에너지 소모가 과도한 것으로 알려져 있다. 페타이어와 같은 폐기물의 경우 그 심미적 특성 및 2차 오염물질 발생의 문제점이 있다. 반면, 무연탄의 경우 높은 고정탄소 함량으로 인해 활성탄 원료로서 유리하며, 국내 휴·폐광은 약 936개로 무연탄 재고량 2,381천톤의 풍부한 부존량과 무연탄 등급에 따라 94,600~197,490원의 저렴한 수급비용을 가지고 있어 활성탄 대체원료 발굴에 유리한 이점이 있다[8,9]. 그러나 활성탄의 특성은 주로 활성화 공정과 원료의 특성에 주로 의존하기 때문에 상대적으로 낮은 탄소함량(62~70%)과 높은 회분함량(33~35%)을 가지는 국내 무연탄의 경우 활성탄 제조시 큰 단점으로 작용하고 있다.

국내산 무연탄에 적용할 수 있는 활성탄 제조방법은 물리적 방법과 화학적 활성화로 구분된다. 물리적 활성화는 탄화와 활성화의 2가지 공정으로 구성되며, 탄화공정에서는 탄소성 원료를 탄화물로 전환시키고, 활성화 공정에서 탄화물의 가스화를 위해 이산화탄소 또는 스팀과 같은 산화제의 존재 하에 탄소 원자를 선택적으로 제거하여 원료의 공극을 생성시키는 공법이다. 반면, 화학적 활성화는 탄소성 원료에 화학제를 혼합시켜 단일 단계의 탄화공정만을 필요로 하며, 인산(phosphoric acid), 염화아연(zinc chloride), 탄산칼륨(potassium carbonate), 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화칼륨(potassium hydroxide) 등이 활성화제로 적용되는 공법이다[12-14]. 이러한 화학적 활성화는 제조공정에서 발생하는 불순물 제거를 위한 세척공정이 필요하고, 장치 부식과 같은 단점이 있지만, 물리적 활성화에 비해 낮은 온도, 단일 공정, 높은 수율, 매우 높은 비표면적 및 미세세공 발달의 장점이 보고되고 있다[10-12].

국내산 무연탄을 이용한 활성탄 제조의 연구동향을 살펴보면, 물리적 활성화법을 이용한 활성탄 제조연구가 대부분이며, 화학적 활성화의 경우 Kong et al. [13]은 비중분리 무연탄 및 석탄 피치 혼합탄의 수산화나트륨 화학적 활성화 연구를 수행하였으며, 최대 920 m² g⁻¹의 활성탄을 제조하였다. Kim,

et al. [14]은 2단 활성화 연구를 수행하였으며, 이를 통해 900 ~ 1,000 m² g⁻¹의 활성탄을 제조하였다. 이처럼 활성탄의 특성은 주로 활성화 공정과 원료의 특성에 주로 의존하기 때문에 낮은 고정탄소와 높은 회분함량을 가진 국내 무연탄을 이용한 활성탄 제조시 그 비표면적은 1,000 m² g⁻¹을 넘지 못하는 문제가 있는 것으로 나타났다. 활성탄 제조시 이러한 국내산 무연탄의 단점으로 인해 발열량이 높은 유연탄 혼합에 관한 연구가 이루어졌으며, Yoon et al. [15]은 스팀을 이용하여 유·무연탄 혼합비에 따라 1,014 ~ 1,093 m² g⁻¹의 활성탄을 제조하였고, Kim et al. [16]은 스팀을 이용한 활성탄 제조시 유·무연탄 혼합비에 따라 1,039 ~ 1,232 m² g⁻¹의 활성탄을 제조하였고, Choi et al. [17]은 유·무연탄 혼합원료와 스팀 활성화를 이용하여 1,084 m² g⁻¹의 활성탄을 제조하였다. 이처럼 물리적 활성화법인 스팀 활성화를 이용하여 유·무연탄 혼합에 따른 활성탄 제조연구는 이루어졌지만, 비표면적은 상용활성탄에 비해 매우 낮은 성능을 가지고 있으며, 화학적 활성화를 이용한 유·무연탄 혼합 연구 또한 매우 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 활성탄 원료로서 국내산 무연탄의 단점을 개선하기 위한 목적으로 유·무연탄 혼합에 따른 화학적 활성화 및 휘발성유기화합물의 흡착특성 연구를 수행하고자 하였으며, 이를 위해 저품위무연탄, 무연탄, 유연탄의 원료 물성과 활성탄 제조공정으로서 전처리, 혼합, 세척, 조립 공정별 특성을 분석하였고, 제조 활성탄의 물리화학적 특성 파악을 위해 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석, 품질규격 분석, FTIR (Fourier Transform Infrared) 분석을 수행하였다. 최종적으로 방독면 활성탄으로의 적용 가능성을 파악하기 위해서 법규 및 산업적 측면에서 수요가 높은 휘발성유기화합물을 대상으로 제조 활성탄의 흡착성능을 파악하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료

활성탄 원료는 저품위 무연탄, 무연탄, 유연탄을 사용하였으며, 저품위 무연탄과 무연탄은 국내산 영월탄을 이용하였고, 유연탄은 인도네시아산 갈탄을 이용하였다. 각 원료는 일반적으로 상용 방독면 활성탄의 입경을 고려하여 8 ~ 35 mesh를 대상으로 하였다. 그 외 활성탄 제조시 사용한 전처리 약품은 질산(Nitric acid, Samchun, KOR, purity 60%), 염산(Hydrochloric acid, Samchun, KOR, purity 35 ~ 37%), 인산(Phosphoric acid, Samchun, KOR, purity 85%), 황산(Sulfuric acid, Junsei, JPN, purity 95%)이 사용되었고, 활성화 약품은 선행연구를 통해 수산화칼륨(Potassium hydroxide, Samchun, KOR, purity 85%)을 사용하였다. 조립활성탄의 바인더 종류는 CMC (Carboxymethyl cellulose sodium salt, Samchun, KOR), PVA (Polyvinyl alcohol, Samchun, KOR), 전분(Starch, Samchun, KOR), 구아검(Gum arabic, Samchun, KOR)이 사용되었다.

2.2. 실험장치 및 방법

화학적 활성화를 이용한 활성탄 제조공정은 건조, 전처리, 혼합, 활성화, 세척, 조립공정으로 구분된다. 건조 공정에서는 감압건조기(OV-11/CTB-10, Jelo Tech, KOR)를 이용하여 -0.1 MPa, 90 °C, 24 h 조건에서 시료가 향량이 될 때까지 건조되었으며, 원료의 회분 저감을 위한 전처리 공정에서는 진탕기(SH-820F, Seyoung Scientific, KOR)를 이용하여 건조 시료를 비커에 넣고, 각 전처리제를 일정 농도(0.5 ~ 16 M) 및 주입량(1 ~ 5 mL g⁻¹), 시간(6 ~ 48 h)의 조건에서 주입하여 교반시켰다. 원료로의 활성화제를 원활히 침투시키기 위한 혼합공정에서

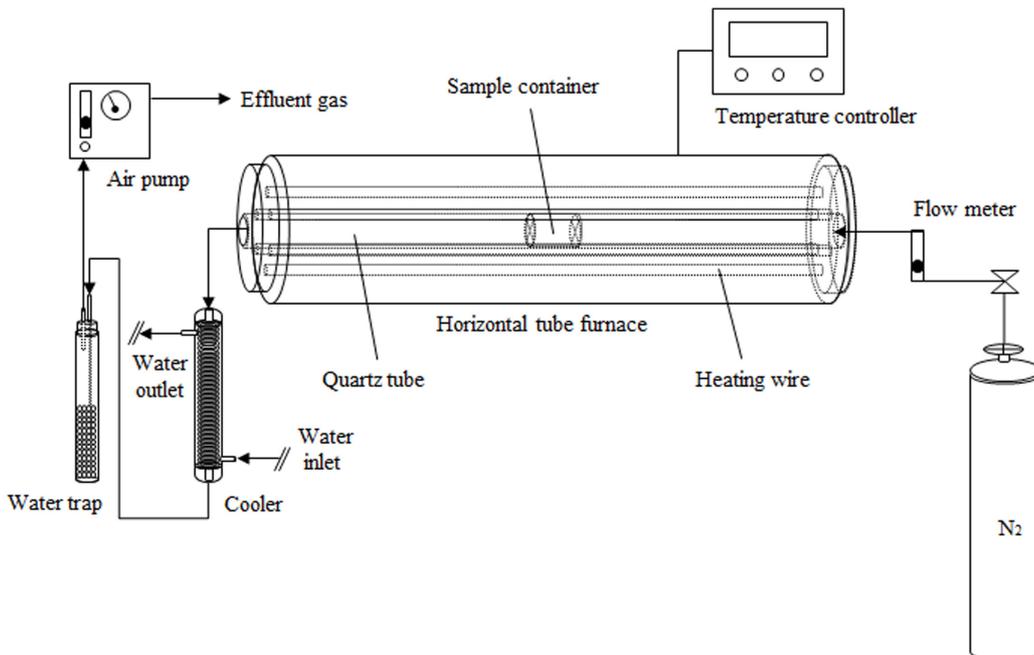


Figure 1. Schematic diagram of activation process reactor.

는 전처리가 완료된 시료를 여과하여 수산화칼륨과 일정 온도(25 ~ 90 °C) 및 시간(6 ~ 48 h) 조건에서 교반시켰으며, 혼합이 완료된 시료는 115 °C, 24 h 조건에서 건조되었다.

활성화 공정에서는 Figure 1의 수평로 활성화 장치(STF-15/75/610, Carbolite Ltd., UK)를 이용하였으며, 프로그래머(Eurotherm 2408CP, Carbolite Ltd., UK)로 최고 1,500 °C까지 조절 가능하고, 단순 가열설정 이외 최대 16개의 단편 프로그램을 설정할 수 있어 온도와 시간을 조절함으로써 승온율과 냉각율을 조절할 수 있고, 각 온도와 시간에 따라 등온 기능이 가능하다. 수평로의 제원은 전체 가로 1,000 mm, 직경 500 mm으로 되어 있으며, 로 내부는 석영튜브와 그 주위로 6개의 전열선과 단열재로 구성되어 있다. 튜브의 제원은 길이 1,000 mm, 직경 50 mm, 두께 5 mm이며, 알루미늄이나 보트를 이용하여 시료를 담을 수 있도록 제작하였고, 그 외 유량계의 경우, 0.5 ~ 5.0 L min⁻¹의 조절범위를 가진 수동식 유량계를 이용하였다. 냉각기는 수냉식으로 가열된 공기를 나선형 튜브에 통과시켜 20 °C 내외로 냉각하였고, 후단에 수트랩을 통과시켜 펌프와 유량계를 통해 배출하게 함으로써 열 손상, 수분에 의한 영향을 최소화시켜 배출가스의 흐름을 원활하게 하였다. 활성화 방법으로는 건조, 전처리, 혼합이 완료된 시료를 알루미늄이나 보트에 약 30 g 투입하고 수평로 활성화 장치의 석영튜브 중앙에 위치시켰으며, 반응로의 환원분위기를 유지하기 위해 순도 99.9%의 질소가스(0.5 ~ 2 L min⁻¹)을 주입하면서 10 °C min⁻¹로 활성화에 필요한 온도(700 ~ 900 °C)까지 승온시켰으며, 이후 등온 조건으로 일정한 체류시간(2 ~ 5 h)을 가지게 하였다. 활성화가 완료된 후, 시료는 배출구를 통해 데시케이터로 이동시켰으며, 시료의 산화를 막기 위해 데시케이터에 질소가스를 이용하여 방냉하였다.

세척 공정에서는 방냉한 시료를 비커에 넣고 세척제를 일정 농도(0.1 ~ 5 M) 및 주입량(1 ~ 4 mL g⁻¹), 시간(0.5 ~ 4 h)의 조건에서 주입하여 교반시켰으며, 온수로 pH가 중성이 될 때까지 세척하고, 냉수로 세척하였으며, 확보된 시료는 감압건조기를 이용하여 -0.1 MPa, 90 °C, 24 h 조건에서 건조하였다. 수산화칼륨을 이용한 활성화 공정에서 제조된 활성탄의 분말의 형태로 방독면 활성탄으로의 적용을 위해 조립 공정이 적용되었으며, 활성탄 시료에 바인더 종류 및 함량(5 ~ 15%)에 따라 바인더를 혼합한 후 펠릿으로 제조하여 -0.1 MPa, 90 °C, 24 h 조건에서 건조하여 최종 시료를 확보하였다.

제조된 활성탄의 물리화학적 특성 파악을 위해 BET 분석, 품질규격 분석, FTIR 분석을 수행하였다. BET 분석은 비표면적 분석기(Micromeritics ASAP 2020, USA)를 이용하여 초기 온도 90 °C, 승온율 10 °C min⁻¹, 350 °C, 4 h 조건에서 전처리한 후 -196 °C 조건에서 질소를 흡착시켰으며, 흡착 데이터 처리는 상대압력 0.05 ~ 0.15 P/P₀ 구간에서 최소 5포인트를 이용하여 상관계수 0.9999 이상, C 값은 양의 값을 갖도록 하였다. 활성탄의 품질규격 분석은 KSM 1802 방법에 따라 건조감량, 입도, 경도, 충전밀도가 측정되었고, FTIT 분석은 적외선분광 분석기(IRAffinity-1 Shimadzu, Japan)를 이용하여 수행되었다.

최종 활성탄의 휘발성유기화합물의 흡착성능을 파악하기

위한 국내의 시험기준이 없기에 따라 미국재료시험협회의 표준규격(ASTM D6646-03)과 방독면 정화용 인증기관인 산업안전보건연구원의 자문을 통해 실험장치를 제작하고, 흡착능 실험을 진행하였으며, 시료 일정량을 흡착탑에 충전하여 각 단일가스 벤젠(50 ppm), 단일가스 자일렌(5,000 ppm), 혼합가스 벤젠, 톨루엔, 자일렌(10,050 ppm)을 흡착탑 하단부로 유입시키고, 시간에 따른 각 가스 농도를 펌프형 광이온화 검출기(ppbRAE 3000, REA systems, Inc., USA)를 이용하여 측정함으로써 휘발성유기화합물용 상업활성탄과 파과곡선을 비교분석하였다. 모든 분석은 재현성을 갖추기 위해 최소 3회 이상 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료 특성

Table 1은 활성탄 원료로서 저품위 무연탄, 무연탄, 유연탄의

Table 1. Proximate, element, caloric value, heavy metal analysis for low-grade anthracite, anthracite, and ligniet as raw material of activated carbon

Items	Analyzed items	Unit	Low-grade anthracite	Anthracite	Lignite	Standard (KSM 18002)
Proximate	Moisture	%	1.85	1.80	0.26	-
	Volatile	%	6.05	6.07	8.91	-
	Ash	%	43.0	31.13	14.55	-
	Fixed carbon	%	49.10	60.99	76.28	-
Element	C	%	26.20	62.50	80.1	-
	H	%	1.10	0.80	3.00	-
	O	%	1.10	2.00	4.30	-
	N	%	0.40	0.40	1.70	-
	S	%	0.08	0.24	0.43	-
	Cl	%	0.08	0.01	0.00	-
Caloric value	Higher heating value	kcal kg ⁻¹	2,431	5,216	7,250	-
	Lower heating value	kcal kg ⁻¹	2,360	5,162	7,086	-
Heavy metal	Hg	mg kg ⁻¹	0.00	0.04	0.00	-
	Cd	mg kg ⁻¹	0.00	0.61	1.62	1
	Pb	mg kg ⁻¹	39.90	33.90	9.00	10
	As	mg kg ⁻¹	2.20	7.60	0.00	2
	Cr	mg kg ⁻¹	33.20	57.80	47.3	-
	Co	mg kg ⁻¹	5.50	8.20	12.9	-
	Cu	mg kg ⁻¹	5.20	28.60	0.0	-
	Mn	mg kg ⁻¹	24.50	74.50	693	-
	Ni	mg kg ⁻¹	11.40	45.30	31.70	-
	Tl	mg kg ⁻¹	0.00	0.00	0.00	-
V	mg kg ⁻¹	47.80	20.10	7.40	-	

삼성분, 원소, 발열량, 중금속 분석결과를 나타낸 것으로 이를 통해 활성탄 대체원료로서의 단점을 파악하고, 이를 개선하기 위한 방법을 모색하고자 하였다.

삼성분 분석결과, 휘발분(%)은 유연탄(8.9) > 무연탄(6.1) < 저품위 무연탄(6.1)으로 상대적으로 유연탄의 휘발분이 다소 높으나 유사한 값을 나타내었으며, 회분(%)은 저품위 무연탄(43.0) > 무연탄(31.1) > 유연탄(14.6)으로 가장 낮은 회분함량 대비 11.9~28.4%의 차이를 보였고, 고정탄소(%)는 유연탄(76.3) > 무연탄(61.0) > 저품위 무연탄(49.1)으로 회분함량과 반비례적 경향을 가졌다. 일반적으로 활성탄 원료는 고정탄소와 휘발분이 높을수록, 회분이 낮을수록 유리한 특성을 가지고 있으며, 분석된 삼성분 항목 중에는 높은 회분함량이 국내산 원료의 단점으로 나타남에 따라 유·무연탄의 혼합 또는 회분 처리를 위한 전처리 공정이 필요할 것으로 판단된다.

원소 분석결과, C 함량(%)은 유연탄(80.1) > 무연탄(62.5) > 저품위 무연탄(26.2)로 앞서 분석한 고정탄소와 유사한 경향을 나타냈으며, H 함량(%)은 모두 3% 미만의 결과를 가짐에 따라 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. O 함량(%)의 5% 미만, 그 외 N, S, Cl 대부분 0.5% 미만을 결과를 가지는 것으로 나타났다. 저위발열량(kcal kg⁻¹) 분석결과, 유연탄(7,086) > 무연탄(5,162) > 저품위 무연탄(2,360)로 나타났다. 상용 활성탄의 원료로 사용되는 야자각 탄화물의 발열량은 약 7,400 kcal kg⁻¹으로 국내산 원료에 비해 30.2~68.1% 높은 것으로 나타났으며, 이는 C 함량의 차이에 의한 결과로 고정탄소와 유사한

경향을 보임에 따라 회분의 영향이 큰 것으로 판단된다.

중금속 분석결과, 총 중금속 함량(mg kg⁻¹)은 유연탄(802.9) > 무연탄(276.7) > 저품위 무연탄(169.7)로 나타났으며, Pb 함량(mg kg⁻¹)은 저품위 무연탄(39.9) > 무연탄(33.9) > 유연탄(9.0)로 유연탄을 제외하고 입상활성탄의 중금속 기준 10 mg kg⁻¹ 이하를 초과하였고, As 함량(mg kg⁻¹)은 무연탄(7.6) > 저품위 무연탄(2.2) > 유연탄(0.0)로 유연탄을 제외하고 중금속 기준 2 mg kg⁻¹ 이하를 초과하였고, Cd 함량(mg kg⁻¹)은 유연탄(1.62) > 무연탄(0.61) > 저품위 무연탄(0.0)로 유연탄만 중금속 기준 1 mg kg⁻¹ 이하의 기준을 만족하지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 입상 활성탄의 중금속 기준을 초과하는 문제와 그 외 다수의 중금속이 존재함에 따라 중금속 저감방안이 필요하며, 유·무연탄 혼합시에도 Cd, Pb, As의 3가지 중금속 저감에는 한계가 있음에 따라 중금속 저감에 일반적으로 적용되는 산성 용액을 이용한 전처리 공정이 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 활성탄 제조공정 특성

활성탄 제조공정은 전처리, 혼합, 활성화, 세척 등으로 구분된다. 본 절에서는 각 제조공정별 최적조건을 도출하고자 하였으며, 이를 위해 각 공정변수에 따른 활성탄의 성능지표인 비표면적을 분석하였다.

3.2.1. 전처리 공정

Figure 2는 전처리 공정에서 (a) 전처리제 종류, (b) 질산 농

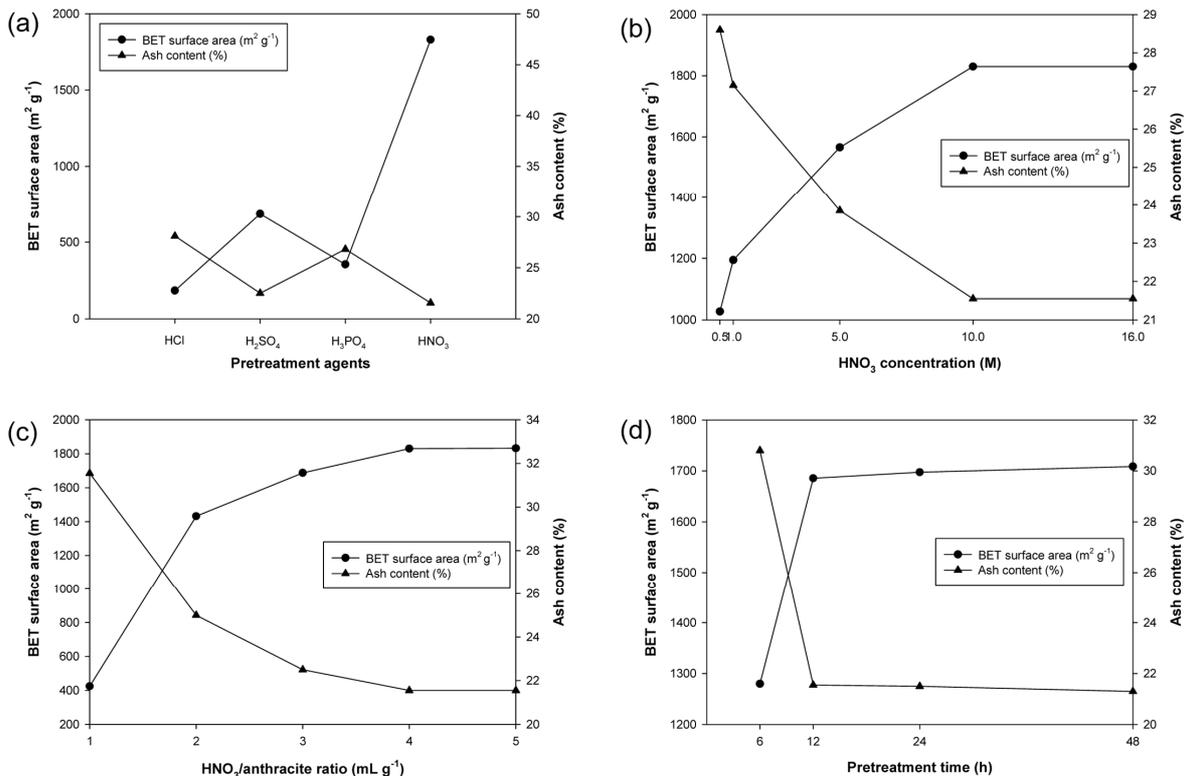


Figure 2. BET surface area and ash content of activated carbon according to (a) pretreatment agents, (b) HNO₃/anthracite ratio, and (d) pretreatment time in pretreatment process.

도, (c) 질산 주입량, (d) 전처리 시간에 따른 활성탄의 비표면적 및 회분함량을 분석한 결과로 혼합 공정에서는 온도 및 시간은 25 °C 와 24 h, 활성화 공정에서는 온도 및 시간, 질소 유량을 각각 900 °C, 4 h, 1 L min⁻¹, 수산화칼륨 주입량(KOH/anthracite, wt% wt%⁻¹) 4를 적용하였고, 세척 공정에서는 0.5 M 염산, 온수, 냉수를 이용하여 4 mL g⁻¹, 2 h 조건을 모두 동일하게 적용하였다.

Figure 2(a)의 실험결과, 전처리제 종류에 따른 비표면적(m² g⁻¹)은 질산(1685.4) > 황산(539.9) > 인산(210.4) > 염산(39.7)으로 질산 적용시 가장 높은 비표면적을 나타내었다. 일반적으로 석탄계 원료의 회분에 존재하는 물질은 이산화규소(SiO₂) 49 ~ 57%, 산화알루미늄(Al₂O₃) 27 ~ 31%, 산화철(Fe₂O₃) 4 ~ 10%, 산화칼슘(CaO) 2 ~ 6%, 산화마그네슘(MgO) 0.4 ~ 1.3%가 존재한다[18]. 이는 전처리제와 반응하여 Equation (1)~(13)에 따라 질산, 염산을 제외하고 황산, 인산 모두 원료 내 회분성분과 반응하여 불용성의 응집물을 형성하는 것을 볼 수 있으며[19-23], 이 외 Table 2와 같이 전처리제와 중금속과의 반응특성[24,25]을 고려하면 질산의 경우 대부분의 금속과 응집반응이 일어나지 않는 것을 알 수 있고, 염산의 경우 은, 수은, 납과 응집반응이 일어남을 알 수 있다. 황산의 경우 바륨, 칼

슘, 납, 스트론튬과 응집반응이 일어나며, 인산의 경우 거의 대부분의 금속과 반응하여 응집반응이 일어남을 알 수 있다. 이러한 불용성 응집물은 원료 내외부 또는 표면에 존재하기 때문에 활성탄 제조시 세공막힘과 같은 악영향을 끼친 것으로 판단된다.

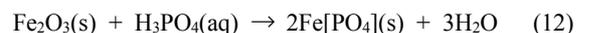
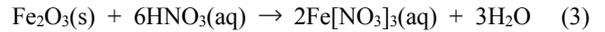
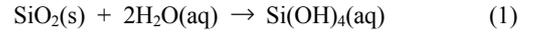


Table 2. Coagulation properties of anion and cation in aqueous solution

Anion→	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Cation ↓				
Ag ⁺	I	S	S	I
Hg ⁺	I	S	VSS	I
Ba ²⁺	S	S	I	I
Ca ²⁺	S	S	VSS	I
Cu ²⁺	S	S	S	I
Cd ²⁺	S	S	S	I
Co ²⁺	S	S	S	I
Fe ²⁺	S	S	S	I
Hg ²⁺	S	S	VSS	I
Mg ²⁺	S	S	S	I
Mn ²⁺	S	S	S	I
Ni ²⁺	S	S	S	I
Pb ²⁺	I	S	I	I
Sr ²⁺	S	S	VSS	I
Zn ²⁺	S	S	S	I
Al ³⁺	S	S	S	I
As ³⁺	S	X	X	X
Cr ³⁺	S	S	S	I
Fe ³⁺	S	S	S	I
V ³⁺	S	S	S	I

Note : S = soluble (>5000 mg L⁻¹), SS = slightly soluble (2000-5000 mg L⁻¹), VSS = very slightly soluble (20-2000 mg L⁻¹), I = insoluble (<20 mg L⁻¹), X = not compound.

전처리 후 회분(%) 분석결과에 따르면, 염산(28.1) > 인산(26.8) > 황산(22.5) > 질산(21.6)으로 3가지 전처리제에 비해 질산의 회분함량이 가장 낮을 것을 알 수 있다. 이는 질산이 전처리공정 중 불용성 물질을 형성하지 않기 때문이다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 전처리 공정 시 가장 적절한 전처리제는 질산으로 선정되었다.

Figure 2(b)의 실험결과, 전처리제 농도에 따른 비표면적(m² g⁻¹)은 16 M (1830.0) > 10 M (1829.9) > 5 M (1565.4) > 1 M (1194.5) > 0.1 M (1027.0)으로 농도가 증가함에 따라 비표면적이 증가하며, 10 M일 때 최대 비표면적을 보였다. 이는 질산 농도구배에 따른 회분 저감효과가 증가하기 때문이며, 회분 감소로 인한 탄소함량의 증가로 인해 활성탄 제조시 그 비표면적이 증가한 것으로 판단된다. 전처리 공정 후 회분 분석결과, 또한 0.5 M (28.6) > 1 M (27.2) > 5 M (23.8) > 10 M (21.6) ≃ 16 M (21.6)로 비표면적 결과와 반비례적 경향을 보였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 전처리제 질산의 적절한 농도는 10 M로 선정되었다.

Figure 2(c)의 실험결과, 질산 주입량에 따른 비표면적($m^2 g^{-1}$)은 $5 mL g^{-1}$ (1832.1) > $4 mL g^{-1}$ (1829.9) > $3 mL g^{-1}$ (1687.3) > $2 mL g^{-1}$ (1431.8) > $1 mL g^{-1}$ (423.8)으로 주입량이 증가함에 따라 비표면적이 증가하며, $4 mL g^{-1}$ 조건에서 최대 비표면적이 생성되었다. 이는 질산 사용량 증가에 따라 회분의 포화용출량이 증가하기 때문이며, 회분감소로 인한 탄소함량의 증가로 인해 활성탄 제조시 그 비표면적이 증가한 것으로 판단된다. 전처리 후 원료의 회분(%) 분석결과, $1 mL g^{-1}$ (31.55) > $2 mL g^{-1}$ (25.0) > $3 mL g^{-1}$ (22.5) > $4 mL g^{-1}$ (21.6) \approx $5 mL g^{-1}$ (21.6)로 비표면적 결과와 반비례적 경향을 보였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 전처리제 질산의 적절한 주입량은 $4 mL g^{-1}$ 로 선정되었다.

Figure 2(d)의 실험결과, 전처리 시간에 따른 비표면적($m^2 g^{-1}$)은 48 h (1708.7) \approx 24 h (1685.4) \approx 12 h (1685.4) > 6 h (1156.5)으로 6 h 이후에 비표면적이 급격히 증가하다가 12 h 이후 구간에서부터 거의 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 12 h부터 회분 용출이 평형에 도달하기 때문이며, 회분감소로 인한 탄소함량의 증가로 인해 활성탄 제조시 그 비표면적이 증가한 것으로 판단된다. 전처리 공정 후 원료의 회분(%) 분석결과인 6 h (30.8) > 12 h (21.6) \approx 24 h (21.5) \approx 48 h (21.3)으로 비표면적과 반비례적인 경향을 보였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 전처리제 질산의 적절한 시간은 12 h로 선정되었다.

3.2.2. 혼합 공정

Figure 3은 혼합 공정에서 (a) 혼합 온도, (b) 혼합 시간에 따른 활성탄의 비표면적을 분석한 결과로 전처리 공정에서는 10 M 질산, 주입량 $4 mL g^{-1}$, 전처리 시간 12 h, 활성화 공정에서는 온도 및 시간, 질소 유량을 각각 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h, $1 L min^{-1}$, 수산화칼륨 주입량(KOH/anthracite, wt% wt $^{-1}$) 4를 적용하였고, 세척 공정에서는 0.5 M 염산, 온수, 냉수를 이용하여 $4 mL g^{-1}$, 2 h 조건을 모두 동일하게 적용하였다.

Figure 3(a)의 실험결과, 혼합 온도에 따른 비표면적($m^2 g^{-1}$)은 $90\text{ }^\circ\text{C}$ (1685.4) > $55\text{ }^\circ\text{C}$ (1675.2) > $25\text{ }^\circ\text{C}$ (1662.8)으로 온도가 증가함에 따라 비표면적이 다소 증가하는 경향을 나타냈

다. 이는 온도가 높을수록 활성화제의 원료 입자 내부로의 확산 증가에 의한 결과로 판단되나, 온도 구간에 따른 결과 차이는 약 1.4%로 나타남에 따라 혼합온도에 따른 영향은 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 온도 감소에 의한 공정 경제성을 고려할 때 적절한 혼합온도는 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 로 선정되었다.

Figure 3(b)의 실험결과, 혼합 시간에 따른 비표면적($m^2 g^{-1}$)은 48 h (1686.2) > 24 h (1685.4) > 12 h (1495.4) > 6 h (1256.5)으로 혼합 시간이 증가함에 따라 비표면적이 증가하며, 24 h 이후 조건에서부터 거의 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 이는 수산화칼륨 활성화제가 원료 입자 내부로 확산하기 위해서는 최소 24 h 이상의 충분한 혼합 시간이 필요하는 것으로 의미하며, 이러한 결과를 바탕으로 적절한 혼합 시간은 24 h로 선정되었다.

3.2.3. 활성화 공정

Figure 4는 활성화 공정에서 (a) 수산화칼륨 주입량, (b) 활성화 온도 및 시간, (c) 질소 유량, (d) 원료 발열량에 따른 활성탄의 비표면적을 분석한 결과로 Figure 4(d)의 경우 유 · 무 연탄을 혼합비율에 따라 원료 발열량을 조절하였다. 전처리 공정에서는 10 M 질산, 주입량 $4 mL g^{-1}$, 전처리 시간 12 h, 혼합 공정에서는 온도 및 시간은 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 와 24 h, 세척 공정에서는 0.5 M 염산, 온수, 냉수를 이용하여 $4 mL g^{-1}$, 2 h 조건을 모두 동일하게 적용하였다.

Figure 4(a)의 실험결과, 활성화제 주입량(KOH/anthracite, wt% wt $^{-1}$)에 따른 비표면적($m^2 g^{-1}$)은 4 (1829.9) > 5 (1435.5) > 3 (1329.3) > 2 (791.1)로 활성화제 주입량이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보이다가 4 지점에서 최대 비표면적이 생성되었으며, 이후 구간에서 감소하는 경향을 보였다. 이는 Equation (14)에 따라 C와 KOH의 활성화 반응 비는 1 : 3으로 나타나 있지만[11,26,27], 회분 등의 방해물질로 인해 그 이상의 조건인 인 1 : 4에서 비표면적이 가장 발달하는 것으로 판단되며, 그 이상의 과도한 주입량에서는 세공구조의 붕괴로 인해 비표면적인 감소한 것으로 판단된다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 활성화제 최적 주입비는 4로 선정되었다.

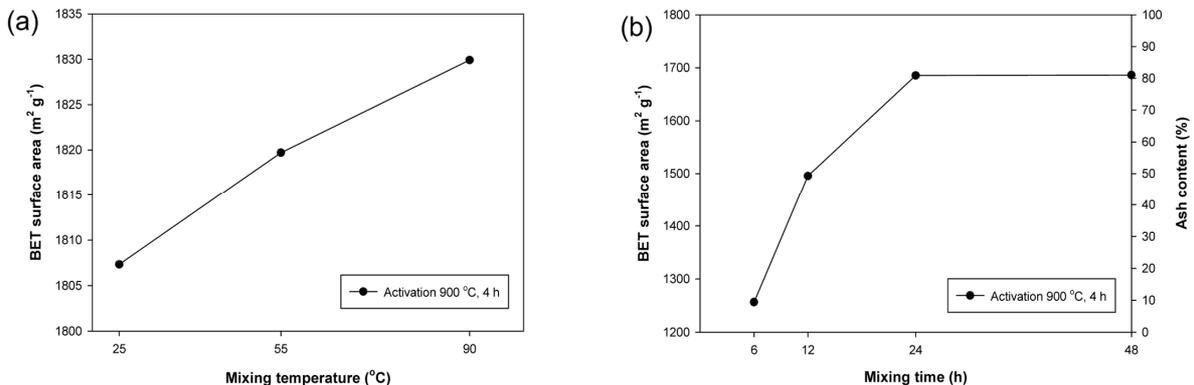


Figure 3. BET surface area of activated carbon according to (a) mixing temperature, and (b) mixing time in mixing process.

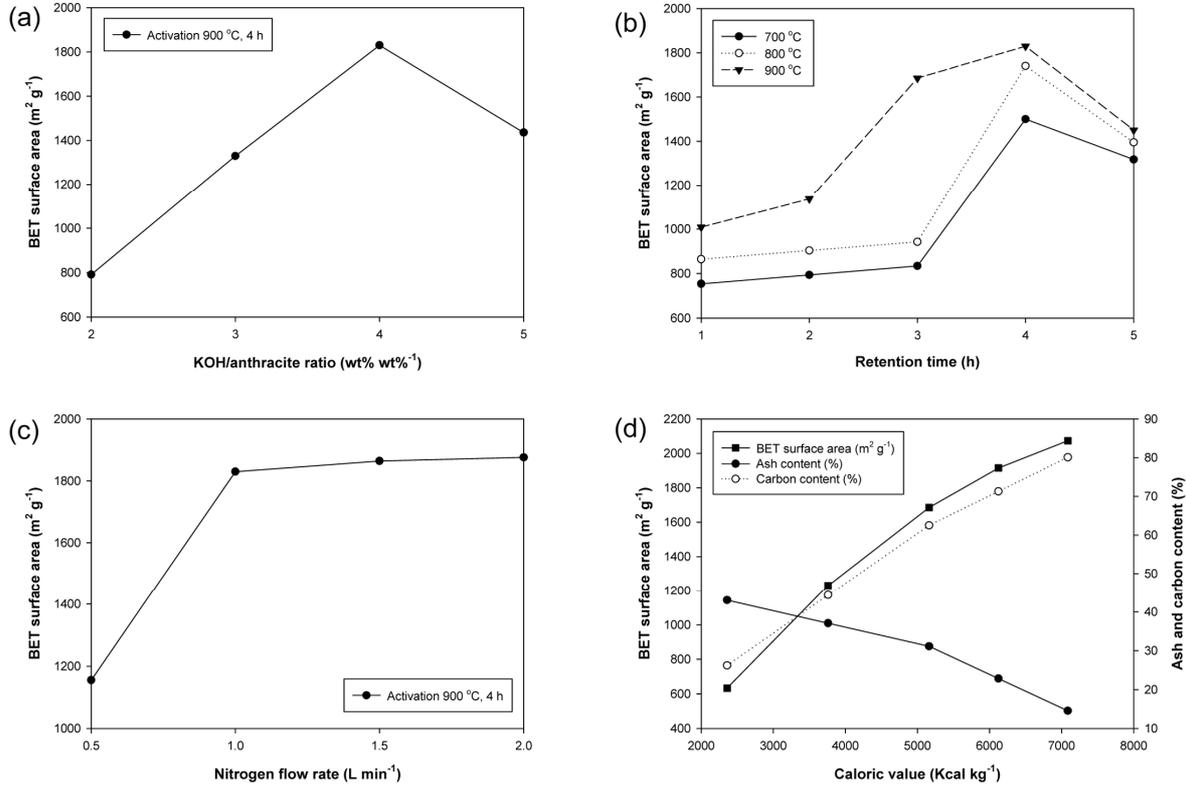


Figure 4. BET surface area of activated carbon according to (a) KOH/anthracite ratio, (b) activation temperature and time, (c) nitrone flow rate, and (d) caloric value in activation process [note : the analysis results for ash and carbon content were included in Figure 4(d)].

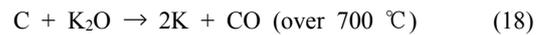


Figure 4(b)의 실험결과, 4 h 조건에서 온도별 비표면적($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)은 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ (1829.9) > $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (1740.5) > $700 \text{ }^\circ\text{C}$ (1500.5)로 활성화 온도가 증가함에 따라 비표면적은 증가하였으며, $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 최대 비표면적이 생성되었다. 이는 Equation (14)에서 생성된 수산화칼륨의 전환물질인 탄산칼륨이 Equation (15)~(18)의 반응에 따라 약 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 산화칼륨으로 전환되며[27], 이러한 탄산칼륨 및 산화칼륨이 추가적으로 탄소와 반응하여 비표면적 생성에 관여하기 때문이다. 온도 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 조건에서 비표면적($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)은 4 h (1829.9) > 3 h (1685.4) > 5 h (1450.5) > 2 h (1136.4) > 1 h (1025.4)로 시간이 증가함에 따라 비표면적이 증가하다가 4 h에서 최대가 되었고, 이후 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 4 h 이후에 과도한 활성화 시간으로 인해 활성탄 세공이 붕괴되었다는 것을 의미한다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 활성화 공정의 적절한 온도 및 시간은 각각 $900 \text{ }^\circ\text{C}$, 4 h으로 선정되었다.

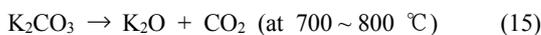


Figure 4(c)의 실험결과, 질소 유량에 따른 활성탄의 비표면적($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)은 2.0 L min^{-1} (1875.9) \approx 1.5 L min^{-1} (1864.5) \approx 1.0 L min^{-1} (1829.9) > 0.5 L min^{-1} (1155.4)으로 0.5 L min^{-1} 에서 1.0 L min^{-1} 까지 급격히 증가하다가 이후 구간에서 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 질소 유량은 활성화 반응시 환원 분위기를 조성하여 공기 또는 수증기와 탄소의 산화반응을 방지하고, 미세세공의 생성에 기여한다고 알려져 있으며, 반응기의 제원과 관련이 있다고 보고되고 있다. 따라서 이러한 결과를 볼 때 최적 질소 유량은 1.0 L min^{-1} 로 선정되었다.

Figure 4(d)의 실험결과, 유·무연탄을 혼합하여 원료 발열량에 따른 비표면적($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)은 $7,086 \text{ kcal kg}^{-1}$ (2073.1) > $6,124 \text{ kcal kg}^{-1}$ (1915.0) > $5,162 \text{ kcal kg}^{-1}$ (1,685.4) > $3,761 \text{ kcal kg}^{-1}$ (1,230.6) > $2,360 \text{ kcal kg}^{-1}$ (633.5)로 탄소함량 증가에 따라 비례적으로 증가하고, 회분함량과 반비례적인 경향을 보였다. 상용활성탄의 비표면적은 약 $1,000 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ 임을 고려할 때 원료의 발열량은 약 $3,300 \text{ kcal kg}^{-1}$ 이상, 회분함량은 약 39% 이하일 때 활성탄 성능을 가질 수 있는 것으로 판단된다.

3.2.4. 세척 공정

Figure 5는 세척 공정에서 (a) 세척제 종류, (b) 염산 농도, (c) 염산 주입량, (d) 세척 시간에 따른 활성탄의 비표면적을 분

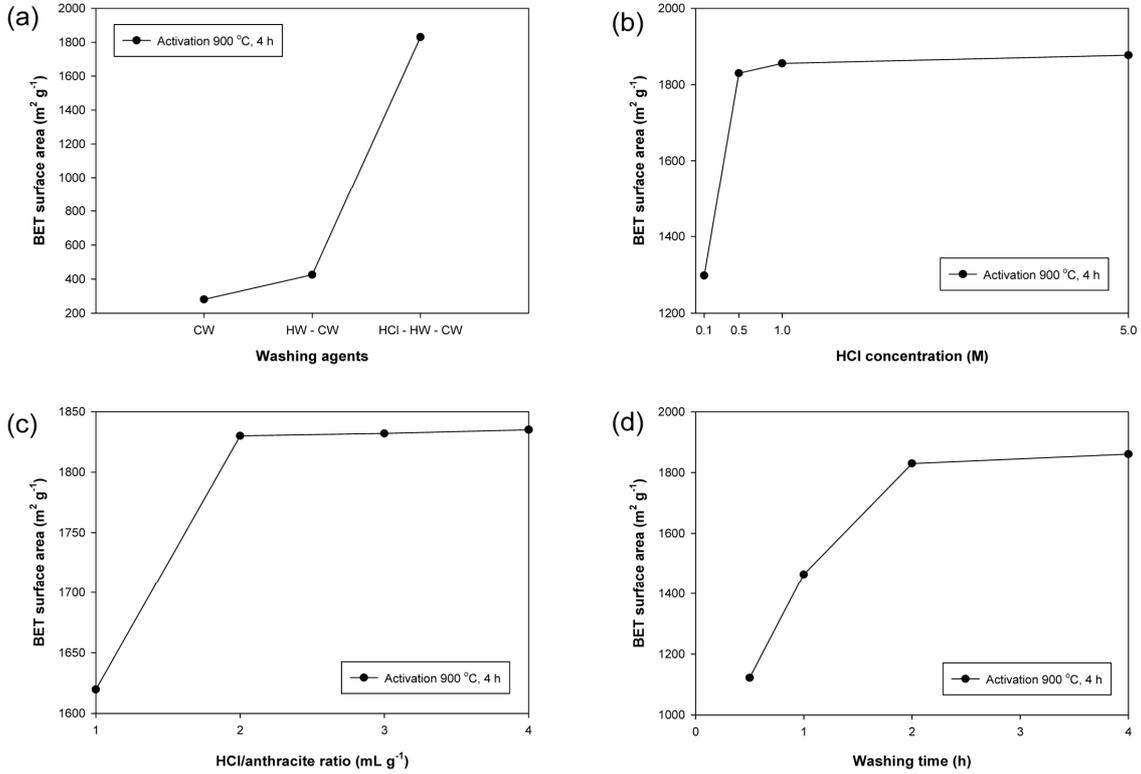


Figure 5. BET surface area of activated carbon according to (a) washing agents, (b) HCl concentration, (c) HCl/anthracite ratio, and (d) washing time in washing process.

석한 결과로 적용된 세척제 종류는 HW (hot water), CW (cold water) 약어로 표시하였다. 전처리 공정에서는 10 M 질산, 주입량 4 mL g⁻¹, 전처리 시간 12 h, 혼합 공정에서는 온도 및 시간은 25 °C와 24 h, 활성화 공정에서는 온도 및 시간, 질소 유량을 각각 900 °C, 4 h, 1 L min⁻¹, 수산화칼륨 주입량(KOH/anthracite, wt% wt%⁻¹) 4 조건을 모두 동일하게 적용하였다.

Figure 5(a)의 실험결과, 세척 종류에 따른 비표면적(m² g⁻¹)은 HCl-HW-CW (1829.9) ≫ HW-CW (425.3) > CW (280.8)로 염산 세척제의 유무에 따라 약 1,400 m² g⁻¹의 큰 비표면적 차이가 나타났다. 이는 Equation (14)~(18)에 따라 세공에 잔류할 수 있는 물질은 수산화칼륨, 탄산칼륨, 산화칼륨의 염기

성 물질로 온수 및 냉수를 이용한 세척만으로는 이를 완전히 제거할 수 없으며, 염산의 중화반응을 이용하여 세척하는 것이 매우 효과적이라는 것을 의미한다. 또한, 염산 세척공정 후 기공에 염산이 잔류하여 활성탄 흡착성능 저하문제를 가질 수 있으므로 염산 비점 85 °C를 고려하면 온수 세척은 반드시 필요한 것으로 판단된다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 세척공정에서 적절한 세척제 종류는 염산-온수-냉수로 선정되었다.

3.2.5. 조립 공정

Figure 6은 조립 공정에서 (a) 바인더 종류, (b) 바인더 함량

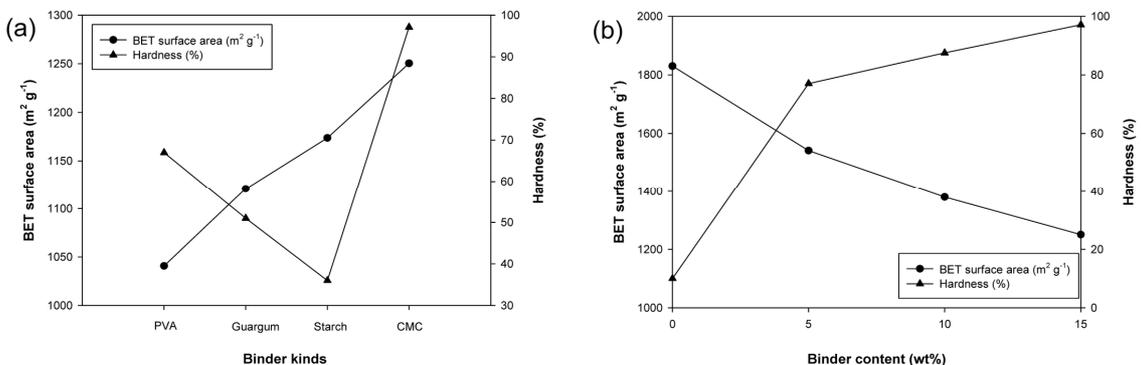


Figure 6. BET surface area and hardness of activated carbon according to (a) binder kinds, and (b) binder content in pelletization process.

에 따른 활성탄의 비표면적 및 경도를 분석한 결과로 전처리 공정에서는 10 M 질산, 주입량 4 mL g⁻¹, 전처리 시간 12 h, 혼합 공정에서는 온도 및 시간은 25 °C와 24 h, 활성화 공정에서는 온도 및 시간, 질소 유량을 각각 900 °C, 4 h, 1 L min⁻¹, 수산화칼륨 주입량(KOH/anthracite, wt% wt%⁻¹) 4, 세척 공정에서는 0.5 M 염산, 온수, 냉수를 이용하여 4 mL g⁻¹, 2 h 조건을 모두 동일하게 적용하였다.

Figure 6(a)의 실험결과, 바인더 종류에 따른 활성탄의 비표면적(m² g⁻¹)은 CMC (1250.4) > Starch (1173.6) > Guar gum (1120.9) > PVA (1040.7)로 나타났다. Lozano-Castello et al. [28]의 연구결과에 따르면 CMC와 같은 셀룰로스 계열의 바인더는 기공의 막힘정도가 상대적으로 낮다고 알려져 있으며, PVA와 같은 플라스틱 계열은 기공 막힘정도가 가장 강한 것으로 보고되고 있다. 바인더의 또 다른 역할은 활성탄의 딱딱한 정도는 나타내는 경도를 향상시키기 위한 것으로 바인더 함량에 따른 경도를 또한 나타내었다. 경도(%) 분석결과, CMC (94) > PVA (67) > Guar gum (51) > Starch (36)으로 나타났으며, KSM 1802의 활성탄 경도 규격에 따르면 최소 90% 이상을 만족해야 하므로 바인더에 의한 비표면적 감소가 약 -25.8%로 가장 낮고, 경도 기준치를 만족하는 CMC가 가장 적절한 것으로 나타났다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 조립공정에서 가장 적절한 바인더 종류는 세공막힘 정도가 가장 낮고 경도가 가장 높은 CMC로 선정되었으며, CMC는 아이스크림과 같은 식품 첨가제로 활용되기 때문에 방독면 활성탄의 바인더로 적용해도 안정성 측면에서의 문제는 없는 것으로 판단된다.

Figure 6(b)의 실험결과, 바인더 함량에 따른 비표면적(m² g⁻¹)은 0% (1685.5) > 5% (1541.1) > 10% (1379.9) > 15% (1250.4)로 바인더 함량이 증가함에 따라 비표면적은 선형적으로 감소하는 경향을 보였다. 바인더 함량에 따른 경도(%) 분석결과, 15% (94) > 10% (84) > 5% (77) > 0% (10)로 함량 5% 추가시 경도가 급격히 증가하였으며, 이후 5%부터 15%까지 선형적으로 증가하였다. KSM 1802의 활성탄 경도 규격에 따르면 최소 90% 이상을 만족해야 하므로 이를 위한 적절한 바인더 함량은 15%로 선정되었다.

3.4. 활성탄의 물리화학적 특성

앞서 각 제조공정의 최적조건을 바탕으로 유·무연탄 혼합에 따른 활성탄을 제조하였으며, 물리화학적 특성을 분석하기 위해 BET 분석, 품질규격 분석, FTIR 분석을 수행하였다.

3.4.1. BET 분석

Table 3은 각 저품위무연탄, 무연탄, 유연탄의 혼합에 따른 조립활성탄의 BET 분석결과를 나타낸 것으로 전체 비표면적(m² g⁻¹) 분석결과, Commercial AC (1522.3) > Lignite (1419.7) > Anthracite + Lignite (1191.9) > Anthracite (1154.2) > Low-grade anthracite + Lignite (885.1) > Low-grade anthracite + Anthracite (842.7) > Low-grade anthracite (433.8)로 상용 활성탄의 전체 비표면적이 가장 우수한 것으로 나타났다. 이는 바인더의 세공막힘에 의해 전체 비표면적의 평균이 약 31.5%, 중간세공 비표면적은 약 33.1%, 미세세공 비표면적은 약 30.6% 감소하였기 때문이다. 미세세공 비표면적(m² g⁻¹)은 Commercial AC (1314.2) > Lignite (827.5) > Anthracite (758.8) > Anthracite + Lignite (598.6) > Low-grade anthracite + Anthracite (453.3) > Low-grade anthracite + Lignite (453.3) > Low-grade anthracite (367.4)로 상용 활성탄이 약 1.5~3.5배 더 우세한 것으로 나타난 반면, 중간세공 비표면적(m² g⁻¹)은 조립 공정 후에도 Anthracite + Lignite (592.2) > Lignite (593.3) > Low-grade anthracite + Lignite (447.4) > Anthracite (395.4) > Low-grade anthracite + Anthracite (389.4) > Commercial AC (208.1) > Low-grade anthracite (66.5)로 저품위 무연탄을 제외하고 상용 활성탄에 비해 중간세공이 1.8~2.9배 우세한 것으로 나타났다.

세공구조 분석결과, 전체 세공용적(cm³ g⁻¹)은 Lignite (0.753) > Commercial AC (0.692) > Anthracite + Lignite (0.654) > Anthracite (0.608) > Low-grade anthracite + Lignite (0.593) > Low-grade anthracite + Anthracite (0.523) > Low-grade anthracite (0.242)으로 유연탄을 제외하고 상용 활성탄에 비해 낮은 결과를 보였다. 미세세공 용적(cm³ g⁻¹)은 모두 낮은 값을 가지고 있었던 반면, 중간세공 용적(cm³/g)은 Lignite (0.392) > Low-grade anthracite + Lignite (0.388) > Anthracite + Lignite (0.383) > Low-grade anthracite + Anthracite (0.314) > Anthracite

Table 3. BET surface area, pore volume, and average pore width of pelletized activated carbons

Sample	Low-grade anthracite	Low-grade anthracite + Anthracite	Low-grade anthracite + Lignite	Anthracite	Anthracite + Lignite	Lignite	Commercial activated carbon
BET surface area (m ² g ⁻¹)	433.8	842.7	885.1	1154.2	1191.9	1419.7	1522.3
Micropore area (m ² g ⁻¹)	367.4	453.3	437.7	758.8	598.6	827.5	1314.2
External area (m ² g ⁻¹)	66.5	389.4	447.4	395.4	593.3	592.2	208.1
Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	0.242	0.523	0.593	0.608	0.654	0.753	0.692
Micropore volume (cm ³ g ⁻¹)	0.158	0.208	0.205	0.326	0.271	0.361	0.55
Mesopore volume (cm ³ g ⁻¹)	0.084	0.314	0.388	0.282	0.383	0.392	0.142
Average pore width (Å)	22.3	24.8	26.7	21.0	21.9	21.2	18.2

(0.282) > Commercial AC (0.142) > Low-grade anthracite (0.084)으로 바인더에 의해 약 34.1% 감소하였지만, 조립 후에도 저품위 무연탄을 제외하고 모두 상용 활성탄에 비해 중간세공이 2.0~2.8배 더 우세한 것으로 나타났다.

평균 세공직경(Å) 분석결과, Low-grade anthracite + Lignite (26.7) > Low-grade anthracite + Anthracite (24.8) > Low-grade anthracite (22.3) > Anthracite + Lignite (21.9) > Lignite (21.2) > Anthracite (21.0) > Commercial AC (18.2)로 바인더에 의해 약 1.8% 감소하였으며, 일반적인 활성탄의 세공직경은 20 Å 내외로 알려져 있고, 본 연구 결과도 이와 유사한 결과를 보였다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 본 연구에서 제조된 조립활성탄은 중간세공이 우세한 특성을 가지고 있으며, 이는 휘발성유기화합물 중 분자량 및 분자직경이 큰 물질의 흡착에 유리할 것으로 판단된다.

3.4.2. 품질규격 분석

Table 4는 조립활성탄의 품질규격 항목 분석결과를 나타낸 것으로 상용활성탄과 비교분석하였다. 분석결과, 모든 항목에 대하여 품질기준을 만족하였으며, 건조감량의 경우 1.4~1.8%

Table 4. Physical property of pelletized activated carbons

Physical property	Dry loss (%)	Particle size (%)	Hardness (%)	Density (g mL ⁻¹)
Sample				
Low-grade Anthracite	1.5	99.2	98.2	0.55
Low-grade Anthracite + Anthracite	1.8	99.5	97.9	0.40
Low-grade Anthracite + Lignite	1.6	99.2	97.9	0.39
Anthracite	1.7	99.6	97.7	0.38
Anthracite + Lignite	1.6	99.1	97.5	0.36
Lignite	1.4	99.4	97.0	0.33
Commercial AC	2.0	95.8	97.1	0.41
Standard (KSM 1802)	under 10	above 90	above 90	under 0.56

로 대체로 유사한 결과를 가졌고, 상용활성탄의 결과와도 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 입도의 경우 모두 99% 이상으로 상용활성탄에 비해 보다 높은 결과를 나타내었다. 경도의 경우 대체로 발열량이 높은 원료일수록 경도가 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 세공용적이 높을수록 정도에는 악영향을 미치는 것으로 판단되나, 상용활성탄과 유사하거나 더 높은 결과를 가졌다. 충전밀도의 경우 정도와 마찬가지로 발열량이 높을수록 밀도는 감소하는 것으로 나타났으며, 이는 세공용적이 높을수록 밀도가 감소함에 따른 결과이고, 저품위 무연탄을 제외하고 상용활성탄에 비해 더 우수한 결과를 나타내었다.

3.4.3. FTIR 분석

Figure 7은 (a) 분말활성탄, (b) 조립활성탄의 FTIR 분석결과를 나타낸 것으로 상용활성탄과 비교분석하였다. Figure 7(a)의 분석결과, 모든 활성탄에서 매우 낮은 강도를 가진 O-H (3,700~3,800 cm⁻¹), C=O (1,550 cm⁻¹), C-H (1,430 cm⁻¹), C-O (978 cm⁻¹)의 동일한 작용기가 분석되었으며[29], 이러한 결과는 물리적 활성화를 이용한 상용활성탄에도 피크 종류 및 강도 측면에서 동일하게 나타났다. 따라서 이러한 결과를 바탕으로 질산을 이용한 전처리 공정, 수산화칼륨을 이용한 활성화 공정, 염산을 이용한 세척 공정 후에는 활성탄에 잔류하고 있는 화학물질은 없는 것으로 나타났다.

Figure 7(b)의 분석결과, CMC 바인더에는 매우 강한 강도의 O-H (3,000~3,500 cm⁻¹), -COOH (1,600 cm⁻¹), C-H (1,430 cm⁻¹), -CH₂ (1,320 cm⁻¹), C-O (1,000 cm⁻¹)를 함유하고 있지만[29], 조립활성탄의 경우 분말활성탄과 동일한 피크 강도를 가지는 것으로 나타났다. 이는 바인더의 함량이 15%로 비교적 낮기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 제조한 조립활성탄의 피크 강도는 매우 낮은 것으로 보아 소수성의 표면특성을 가진 것으로 나타났으며, 소수성을 가지는 휘발성유기화합물은 소수성 표면을 가진 활성탄에 더 쉽게 흡착하기 때문에 이러한 흡착에 유리하며, 화학적 흡착에 악영향은 없는 것으로 판단된다.

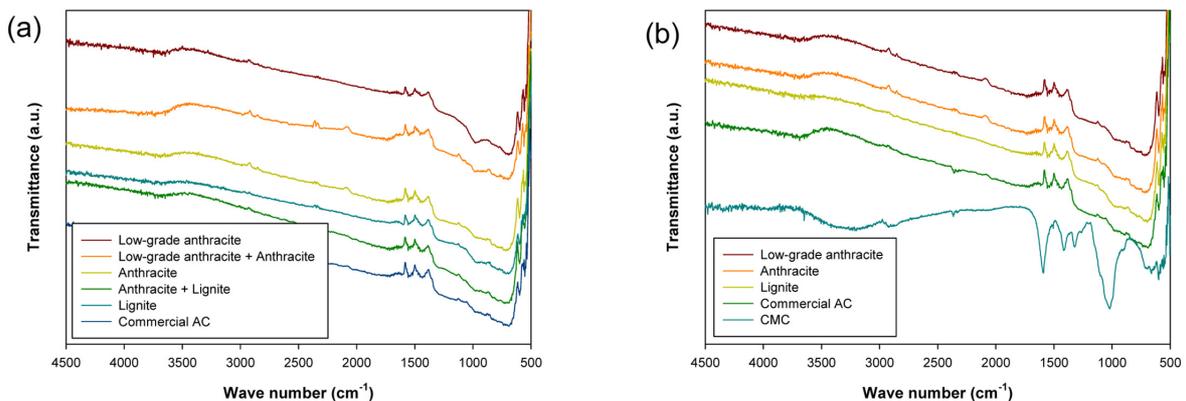


Figure 7. Fourier-transform infrared spectra of (a) powdered activated carbons, and (b) pelletized activated carbons.

3.5. 활성탄의 휘발성유기화합물 흡착특성

Figure 8은 유·무연탄 혼합에 따라 제조된 각 조립활성탄의 (a) 단일가스 벤젠, (b) 단일가스 자일렌, (c) 혼합가스 벤젠, 톨루엔, 자일렌

파과곡선을 분석한 결과로 각 가스의 단시간 노출기준인 short term exposure limit (STEL)을 적용하였고, 이는 활성탄 인증시험시 파과시간 기준과 동일하다. 또한, 각 가스의 초기농도는 물질안전보건자료의 전면형 방독면 적용 기준 농도를 이용하였다.

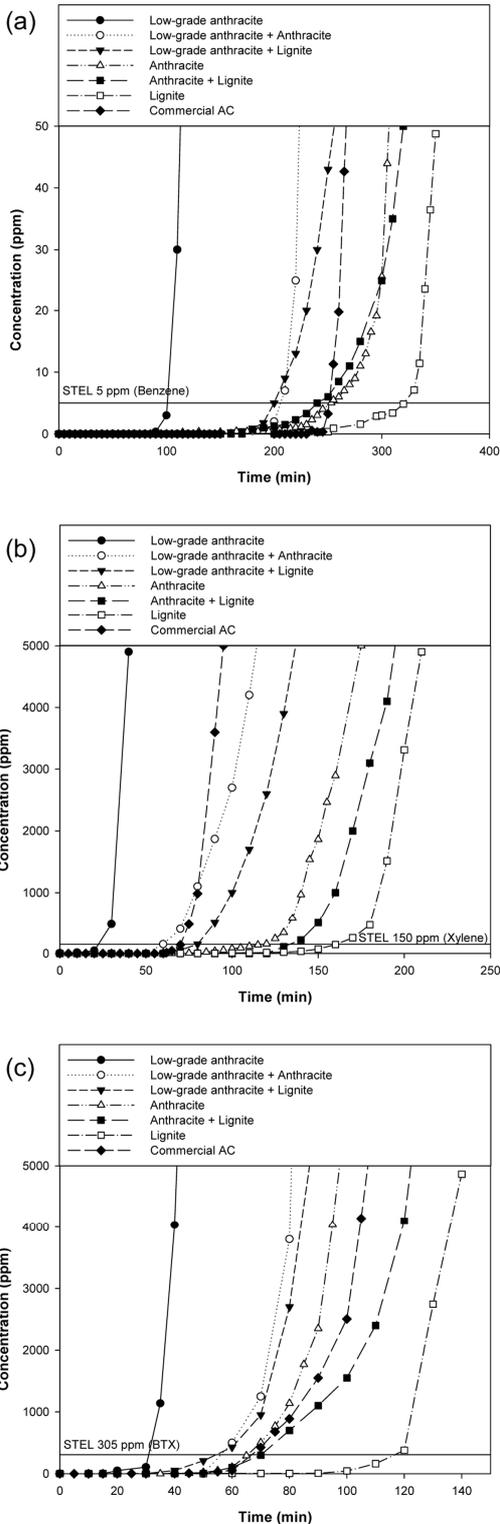


Figure 8. Breakthrough curve of activated carbon for (a) single benzene, (b) single xylene, and (c) combined benzene, toluene, and xylene.

Figure 8(a)의 실험결과, 벤젠 파과점(STEL 5 ppm)에 해당하는 파과시간(min)은 Lignite (320) > Anthracite (254) ≃ Commercial AC (252) > Anthracite + Lignite (240) > Low-grade anthracite + Anthracite (207) > Low-grade anthracite + Lignite (207) > Low-grade Anthracite (100)으로 무연탄, 유연탄으로 제조된 활성탄의 파과시간이 상용활성탄에 비해 유사하거나 1.3배 더 높은 것으로 나타났다. 이는 Table 3에서 볼 수 있듯이 미세세공의 경향과 유사한 결과로 벤젠은 자일렌에 비해 상대적으로 낮은 분자량을 가져 미세세공에 흡착이 더 잘 일어나기 때문이다. 또한, 그림에서 볼 수 있듯이 STEL 5 ppm 이하에서 무연탄, 유연탄 활성탄의 벤젠농도가 상용활성탄에 비해 더 높은 것을 볼 수 있다. 이는 미세세공이 상용활성탄에 비해 더 낮은 값을 가지기 때문이며, 상대적으로 중간세공이 우세한 특성을 가지기 때문에 포화용량은 더 이후에 도달하는 것을 알 수 있다.

Figure 8(b)의 실험결과, 자일렌 파과점(STEL 150 ppm)에 해당하는 파과시간은 Lignite (160) > Anthracite + Lignite (133) > Anthracite (120) > Low-grade anthracite + Lignite (79) > Commercial AC (70) > Low-grade anthracite + Anthracite (60) > Low-grade Anthracite (22)로 저품위 무연탄, 저품위 무연탄 및 무연탄 혼합탄을 제외하고 모두 상용 활성탄에 비해 약 1.1~2.3배 더 높은 것으로 나타났다. 이는 앞서 분석한 Table 3에서 조립활성탄의 중간세공 경향과 유사한 것으로 휘발성유기화합물의 흡착은 반데르발스 인력에 의해 분자량이 클수록, 소수성이 클수록 더 잘 일어나며(자일렌 > 톨루엔 > 벤젠), 분자량이 큰 자일렌의 경우 중간세공에 더 잘 흡착하기 때문인 것으로 판단된다.

Figure 8(c)의 실험결과, 자일렌, 벤젠, 톨루엔 혼합가스 파과점(STEL 305 ppm)에 해당하는 파과시간(min)은 Lignite (115) > Anthracite + Lignite (70) > Commercial AC (67) > Anthracite (65) > Low-grade anthracite + Anthracite (56) > Low-grade anthracite + Lignite (55) > Low-grade Anthracite (31)으로 유·무연탄, 무연탄, 유연탄으로 제조된 활성탄의 파과시간이 상용활성탄에 비해 유사하거나 1.7배 더 높은 것으로 나타났다. 자일렌의 경우 중간세공이 상대적으로 우세한 활성탄에 잘 흡착되며, 벤젠의 경우 미세세공에 의한 흡착이 우세하였고, 혼합 자일렌, 벤젠, 톨루엔의 경우 미세세공과 중간세공이 복합적으로 작용함에 따라 총 세공용적이 우세할수록 유리한 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 활성탄 원료로서 국내산 무연탄의 단점을 개선하기 위해 유·무연탄 혼합에 따른 화학적 활성화 특성과 관련 법규 및 산업적 측면에서 수요가 높은 휘발성유기화합물

의 흡착특성 연구를 수행하였으며, 이를 위해 원료 물성과 활성탄 제조공정별 특성, 활성탄의 물리화학적 특성 활성탄의 흡착성능을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

원료의 물성 분석결과, 회분(%)은 저품위 무연탄(43.0) > 무연탄(31.1) > 유연탄(14.6)으로 삼성분 항목 중 높은 회분함량이 국내산 원료의 가장 큰 단점으로 나타났으며, 이로 인해 발열량(kcal kg⁻¹)은 유연탄(7,086) > 무연탄(5,162) > 저품위 무연탄(2,360)으로 야자각에 비해 약 30.2~68.1% 낮은 발열량을 나타냈다. 국내산 원료의 카드뮴은 활성탄 중금속 기준을 만족하였으나, 납 3.3~3.9배, 비소 1.1~3.8배 초과하였다. 따라서 유·무연탄을 혼합하면 회분함량을 낮춰 발열량 개선이 가능하나, 중금속 개선에는 한계가 있음에 따라 국내산 원료의 단점 개선을 위해서는 산을 이용한 전처리 및 세척공정과, 회분저감효과를 가진 수산화칼륨 화학적 활성화를 적용해야 한다.

활성탄 제조공정별 특성 분석결과, 전처리 공정에서는 10 M 질산, 주입량 4 mL g⁻¹, 전처리 시간 12 h, 혼합 공정에서는 온도 및 시간은 25 °C와 24 h, 활성화 공정에서는 수산화칼륨 주입량 4, 온도 및 시간 900 °C, 4 h, 질소 유량 1 L min⁻¹, 세척 공정에서는 0.5 M 염산-온수-냉수, 4 mL g⁻¹, 2 h, 조립 공정에서는 CMC 15%가 최적조건으로 나타났다. 최적조건에서 조립활성탄이 상용활성탄과 유사한 성능을 위한 유·무연탄 혼합조건은 발열량 약 4,290 kcal kg⁻¹ 이상, 회분 약 35% 이하로 나타났으며, 조립활성탄의 비표면적 1,154~1,420 m² g⁻¹로 나타났다. 이러한 결과는 기존 연구(약 1,000 m² g⁻¹)보다 약 15~42% 향상된 결과를 보였다.

활성탄의 물리화학적 특성 분석결과, BET 분석의 경우 바인더로 인해 상용활성탄 대비 전체 비표면적이 약 0.8~0.9 배, 미세세공 비표면적이 약 0.6배 낮았으나, 중간세공 비표면적은 약 1.9~2.8배로 높은 것으로 나타났으며, 모든 품질규격기준을 만족하였다. FTIR 분석결과, 상용활성탄과 유사한 소수성을 가지며, 화학적 활성화로 인한 활성탄 기공 내 잔류 화학물질은 존재하지 않는 것으로 나타났다. 따라서 상용활성탄과 유사한 물리화학적 특성을 가짐에 따라 방독면 활성탄으로서 적용이 가능한 것으로 판단된다.

유·무연탄 혼합에 따른 휘발성유기화합물의 흡착특성 분석결과, 상용 활성탄 대비 파과시간은 벤젠은 최소 무연탄이 약 1.0~1.3배, 자일렌의 경우 최소 저품위·유연탄이 약 1.1~2.3배, 혼합가스는 최소 무연탄이 약 1.0~1.7배 더 우수하였고, 무연탄의 각 가스별 상용 대비 흡착용량 차이는 자일렌(87.5%) > 벤젠(11.2%) > 혼합가스(-9.3%)로 나타났다. 따라서 벤젠, 자일렌, 톨루엔 흡착에 상용 성능을 위한 원료 혼합조건으로는 최소 5,640 kcal kg⁻¹ 이상의 발열량이 필요하며, 자일렌 > 톨루엔 > 벤젠의 순서로 흡착성능이 우수한 것으로 보아 상대적으로 분자량이 크고 소수성이 강한 휘발성유기화합물에 대하여 우수한 흡착성능을 가진다.

감사

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. Korea Labor Institute, "Problem and Preventative Control for Recent Chemical Accident Occurrence," Report No. 7 (2013).
2. Ministry of Environment, "Environment Description Development for Maneuver of Chemical Accident," Press release (2015).
3. National Institute of Chemical Safety, "Pollutant Release and Transfer Register (PRTR) Information System," Statistical data (2016).
4. Ministry of Environment, "Preparation Personal Protective Equipment Standard for Accident of Harmful Chemical Substance," Press Release (2014).
5. Ministry of Knowledge Economy, "Research of Present Condition and Raising Plan in C-industry," Report (2012).
6. Statistics Korea, "Number of Businesses for Item Categorization in Mining Industry," Statistical Data (2014).
7. Statistics Korea, "Results of Import and Export for Item Categorization," Statistical Data (2016).
8. Ministry of Trade, Industry and Energy, "Production of Mineral Resources," Report (2016).
9. Korea Coal Corporation, "Anthracite Sale Price List," Press Release (2016).
10. Lozano-Castello, D., Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A., "Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite I. Activation by KOH," *Carbon*, **39**(5), 751-759 (2001).
11. Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A., "Understanding Chemical Reactions between Carbons and NaOH and KOH An Insight into the Chemical Activation Mechanism," *Carbon*, **41**(2), 267-275 (2003).
12. Lozano-Castello, D., Calo, J. M., Cazorla-Amoros, D., and Linares-Solano, A., "Carbon Activation with KOH as Explored by Temperature Programmed Techniques, and the Effects of Hydrogen," *Carbon*, **45**(13), 2529-2536 (2007).
13. Kong, S.-H., and Kim, J.-H., "Adsorption Characteristics of Activated Carbons Made from Domestic Coals," *B. Environ. Sic.*, **22**, 39-52 (2001).
14. Kim, J.-H., "Improvement of Physical Properties of Domestic Anthracite using two Step Activation by Chemical Treatment," Ph.D. Dissertation, Hanyang University, Seoul (2002).
15. Yoon, H.-S., Sung, J.-S., and Park, J.-H., "The Effect of Properties of China Coals on the Activated Carbon Characteristics," *J. Korea Inst., Chem. Eng.*, **34**, 263-269 (1996).
16. Kim, S.-C., Park, K.-A., Lee, S. B., and Hong, I. K., "Physical Properties of Activated Carbon with Coal Blend Ratios and Manufacturing Conditions," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 835-841 (1998).
17. Choi, D. H., "A Study on Manufacture of Activated Carbon and Adsorption Characteristics of Organic Matter Based Coal," Ph.D. Dissertation, Donga University, Busan (2001).
18. Saha, B., "Removal of Ash Content from Indian Coal by

- using Solvents,” *Int. J. Mod. Eng. Res.*, **3**, 133-138 (2013).
19. Ahn, J.-W., Chung, D.-W., Lee, K.-W., Ahn, J.-G., and Sohn, H.-Y., “Nitric Acid Leaching of base Metals from Waste PDP Electrode Scrap and Recovery of Ruthenium Content from Leached Residues,” *Mater. Trans.*, **52**(5), 1063-1069 (2011).
 20. Ajemba, R. O., and Onukwuli, O. D., “Dissolution Kinetics and Mechanisms of Reaction of Udi Clay in Nitric Acid Solution,” *Am. J. Sci. Ind. Res.*, **3**(3), 115-121 (2012).
 21. Khamhom, P., “Reduction of Impurities in Lignite from Mae Moh Mine using Chemical Cleaning,” Master Dissertation, Suranaree University of Technology, Nakhon Ratchasima (2013).
 22. Gulfen, G., Gulfen, M., and Aydin, A. O., “Dissolution Kinetics of Iron from Diasporic Bauxite in Hydrochloric Acid Solution,” *Indian J. Chem. Technol.*, **13**(4), 386-390 (2006).
 23. Havlik, T., Friedrich, B., and Stopić, S., “Pressure Leaching of EAF Dust with Sulphuric Acid,” *Erzmetall*, **57**(2), 83-90 (2004).
 24. Kermmer, F. N., *The Nalco Water Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill Book Company, New York (1988).
 25. <https://en.wikipedia.org>. (Accessed Jan. 2016).
 26. Lillo-Rodenas, M. A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amorós, D., and Linares-Solano, A., “About Reactions Occurring during Chemical Activation with Hydroxides,” *Carbon.*, **42**(7), 1371-1375 (2004).
 27. Wangm, J., and Kaskel, S., “KOH Activation of Carbon-Based Materials for Energy Storage,” *J. Mater. Chem.*, **22**, 23710-23725 (2012).
 28. Lozano-Castello, D., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., and Quinn, D. F., “A Ctivated Carbon Monoliths for Methane Storage: Influence of Binder,” *Carbon.*, **40**(15), 2817-2825 (2002).
 29. Kang S.-K., “Characteristics on Chemical Activation and VOCs Adsorption of Activated Carbon according to Mixing Ratio of Anthracite and Lignite,” Ph.D. Dissertation, Pusan National University, Busan (2016).