

왕겨로부터 제조한 활성탄의 입자표면특성과 흡착력

이동선 · 이명환 · 이윤중* · 안문규**

서울여자대학 화학과 · *성균관대학교 약학대학 · **경성대학교 약학과

(Received May 24, 1988)

Adsorptivities and Particle Surface Properties of the Activated Carbon Made from Rice-chaff

Dong-Sun Lee, Myung-Hwan Lee, Yoon-Joong Lee* and Moon-Gyu Ahn**

Department of Chemistry, Seoul Woman's University, Seoul 139-240

*College of Pharmacy, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746

**Department of Pharmacy, Kyungsoong University, Pusan 608-020, Korea

Abstract—An activated carbon which showed big adsorption capacities of iodine, potassium permanganate and phenol was prepared from the Korean ricechaff. By scanning electron micrographs and IR spectra, it was observed that the organic components in the rice-chaff were decomposed to carbon dioxide and vapor by the pyrolysis and the activation, that activated carbon particles had carbon-carbon structures with a lot of microporosity. The adsorption capacities of iodine, potassium permanganate and phenol were determined. The adsorption isotherm of phenol was well fitted in Freundlich's equation.

활성탄은 흡착, 탈취, 탈색 및 분리정제 등의 목적으로 광범한 분야에 이용되는 물질이다^{1~4)}. 특히 가속적인 산업화와 인구의 도시집중화에 수반된 환경과 생태계 파괴오염이 사회적 문제점으로 부각됨에 따라, 오염물질의 제거에 있어서 활성탄의 이용가치가 크게 주목을 받기에 이르렀다^{5~8)}.

이러한 활성탄의 제조원료로서 아자껍질, 톱밥, 목재, 펄프, 동물뼈, 혈액, 석탄, 석유, 폐고무, 합성수지 등 다양한 종류가 알려져 있다^{1~4)}. 우리나라에서도 해조류, 폐놀수지 폐기물, 폐고무와 석탄으로부터 제조방법이 보고된 바 있다^{9~12)}. 그러나 벼를 도정할 때 부산물로 얻어지는 왕겨로부터의 활성탄제조방법과 그 흡착력에 관한 연구는 전혀 보고된 바 없다. 또한 원료에 따라서 품질과 흡착특성이 현저히 다를 것으로 생각된다.

본 연구에서는 저렴한 값으로 손쉽게 구입할 수 있는 왕겨로부터 활성탄을 제조하는 방법을 확립하였다. 그리고 그 입자표면특성과 폐놀흡

착력을 실험하여 유익한 결과를 얻었기에 보고하는 바이다.

실험 방법

재료 및 기기—본 실험에 사용한 활성탄 제조 원료는 1986년 10월 경북 안동군 풍산평야지역에서 수확한 통일벼(*Oryza sativa* Tongil)를 도정하여 얻은 왕겨 5kg을 사용하였다. 대조실험용 시판 활성탄은 석탄으로부터 수증기부활법으로 제조된 Yakuri Pure Chemicals Co. (Japan) 제의 활성탄(GR)을 이용하였다.

시약으로는 4-aminoantipyrine (Janssen chemica, 98%), phenol (Mallinckrodt Chemical, USP crystals), chloroform (Tedia co., Inc., ACS)을 사용하였다.

주사형 전자현미경상은 SEM (ETEC)으로 촬영하였고, IR-spectrometer (Shimadzu-IR 435), spectrophotometer (Milton Roy Co. Spectronic 20), pH meter (Bantex-model 300A digital),

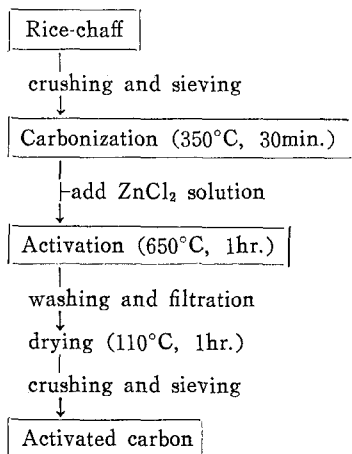


Fig. 1. Outline process for the production of activated carbons from rice-chaff.

electronic muffle furnace(제일과학), standard sieve(청계상공사), ball mill(Kikusui) 등의 기기와 장치를 이용했다.

활성탄의 제조—왕겨를 ball mill로 분쇄하여 분말입자의 크기 0.840–0.297mm인 것만을 표준망체로 선별한 다음, muffle furnace속에서 350°C, 30분간 열분해시켰다. 이 탄화물을 분쇄하여 ZnCl₂용액을 3배(무게비) 가해 잘 혼합한 후, muffle furnace 속에서 공기접촉을 피하여 650°C, 1시간 활성화시킨 것을 110°C, 1시간 건조시킨 후 분쇄하여 0.840–0.297mm크기의 입자만을 선별해서 활성탄 시료를 제조하였다.

요오드 흡착력 실험—활성탄 0.5g(건조무게로서)을 정확히 칭량하여 0.1N I₂용액 50ml를 정확히 가해 15분간 진탕후 원심분리하고, 상등액 10ml를 취하여 0.1N Na₂S₂O₃·5H₂O 표준용액으로 적정(녹말지시약)하여, 다음 계산식에 의해 흡착력을 구하였다.

요오드 흡착력(mg/g)

$$= \frac{(10 - V \cdot f) \times 12.69}{\text{활성탄 무게 (g)} \times (10/50)}$$

V: 가한 0.1N sod. thiosulfate pentahydrate용액의 부피(ml).

f: 0.1N sod. thiosulfate pentahydrate의 factor(보정계수).

KMnO₄ 흡착력 실험—활성탄 0.2g(건조무게로서)을 정확히 칭량하여 0.1N KMnO₄ 표준용

액 13ml를 가해 30초간 진탕하고 10분간 방치한 다음, 증류수 50ml로 세척하고 glass filter로 감압여과하였다. 여과액과 세척액을 합하고 6.7% KI용액 20ml와 묽은 황산 6ml를 가한후, 0.1N Na₂S₂O₃·5H₂O 표준용액으로 적정(녹말 지시약)하여 다음 계산식에 따라 흡착력을 구하였다.

KMnO₄ 흡착력(%)

$$= \frac{\text{최초용액중의 KMnO}_4\text{량(mg)} - \text{여액중의 KMnO}_4\text{량(mg)}}{\text{최초용액중의 KMnO}_4\text{량(mg)}/100}$$

페놀 흡착력 실험—Emersson의 페놀 정량법^{13,14}을 변형하여 10ppm 페놀표준원액을 일정량씩 정확히 취해 각각 물을 가해 전량 200ml로 만든 후, 인산염 완충용액 10ml를 가하여 혼합하고 NaOH로 pH9.50으로 조정한다. 분액깔대기에 옮기고 0.25% 4-aminoantipyrine용액 1ml를 가해 잘 혼합하여, 0.5% K₃Fe(CN)₆용액 2.5ml를 가해 10분간 정치한 다음, 클로로포름 25ml를 가해 진탕교반 후 5분간 정치한 다음, 적—황색의 클로로포름 층을 분리여과한 여과액의 파장 460nm에서의 흡광도를 spectrophotometer로 측정하여 검량선을 작성하였다.

마로 0.1ppm페놀과 0.5~30ppm활성탄을 함유한 용액 500ml를 만들어 1시간 교반 후 흡인 여과하여 흡착력 검사액으로 하였다. 이 검사액을 위의 페놀 정량법에 따라 흡광도를 측정한 후 검량선으로부터 페놀함량(mg)을 구하였다.

$$\text{페놀 농도(ppb)} = \frac{\text{페놀(mg)} \times 2 \times 1000}{200/500}$$

결과 및 고찰

주사형 전자현미경 관찰 및 IR spectra—본 실험에서 제조한 활성탄과 시판품의 주사형 전자현미경(SEM)상은 Fig. 2와 같이 micropore가 무수하게 존재함을 확인하였다. 이러한 micropore는 활성화 과정에서 미조직탄소나 탄소계 성분이 제거되어, 기본 결정자 사이에 생긴 공간이라고 알려져 있다¹⁶. 그 표면적이 크면 흡착용량도 커진다. 표면적이 동일한 활성탄도 micropore의 분포, 모양의 차이 및 표면의 화학적 성질이 다르면 흡착량은 현저하게 다르다고

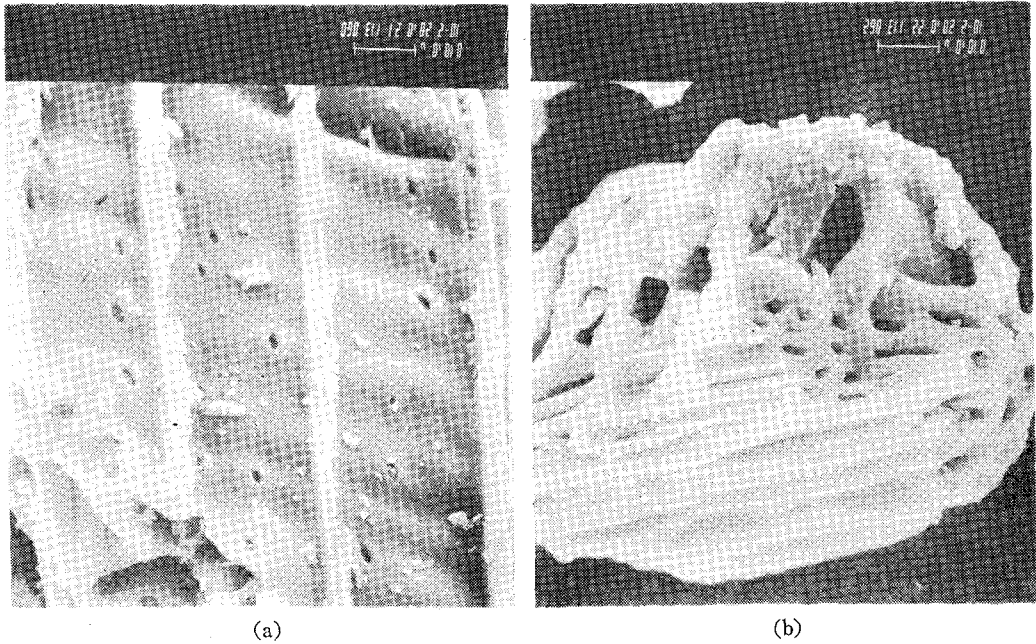


Fig. 2. Scanning electron micrographs (SETEC, $\times 1000$) of
 (a) activated carbon made from rice-chaff (350°C , 30min.) and
 (b) commercial activated carbon (Nippon Yakuri).

알려져 있다¹⁶⁾.

왕겨로부터 제조한 활성탄의 micropore모양은 지름 $1\sim 10\mu\text{m}$ 정도의 원통형인데 비해 대조용 시판품은 지름이 $25\mu\text{m}$ 정도의 직육면체로 확인되었다. 이러한 차이는 원료의 종류차이, 제조 방법 특히 활성화 방법의 차이에 기인하는 것으로 추정된다. 그리고 Dubinin에 따르면 반지름 $\sim 20\text{\AA}$ 의 micropore는 활성탄 외부표면에 극히 일부만 존재하고, 외부표면에는 주로 반지름 $1,000\sim 100,000\text{\AA}$ 의 macropore가 분포하며 이것으로부터 분지되어 반지름 $20\sim 1,000\text{\AA}$ 의 transitional pore가 있으며, 더욱 분지되어 micropore가 분포한다고 한다. 또한 피흡착제의 세공내 확산속도는 transitional pore의 영향을 많이 받으며, 크기가 30\AA 이상의 착색성분이 수용액으로부터 흡착될 때, 20\AA 이하의 micropore는 거의 흡착에 도움을 주지 못한다고 하였다^{2,16)}.

흡착은 고체의 표면력에 기인하여, 기체, 액체, 용질, 분산물질 혹은 콜로이드물질을 농축시키는 현상이라 할 수 있다. 그러나 이러한 표

면력의 성질은 분명하게 해명되어 있지 않다. 흡착제고체를 구성하고 있는 원자 또는 분자를 상호 결합시키는 여러가지 힘이 작용하고 있다고 한다. 그리고 지배적인 힘의 본질에 관계없이 고체내의 분자는 불균형의 힘을 받고 있으며, 바깥쪽으로의 힘보다 더 큰 힘으로 내부쪽으로 끌어 당기고 있으며, 이러한 힘의 불균형 때문 표면적을 감소시키려는 경향이 있다고 한다. 표면적과 표면장력의 함수인 표면에너지를 감소시키는 흡착과정은 자발적으로 일어나며 그 결과계의 자유에너지는 감소한다고 알려져 있다⁴⁾.

활성화시키지 않은 탄화물에는 micropore구조가 전혀 없는 것으로 보아, 활성탄의 흡착력을 지배하는 표면적의 확대는 micropore구조에 있으며 이것은 활성화방법에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

KBr disc법으로 IR스펙트럼을 측정된 결과는 Fig. 3과 같았다. 왕겨를 350°C , 30분간 탄화시킨 탄화물은 aliphatic C—H ($\lambda_{\text{max}} 3070$), C=C ($\lambda_{\text{max}} 1585$), C—O ($\lambda_{\text{max}} 1080$)의 특징적인 유

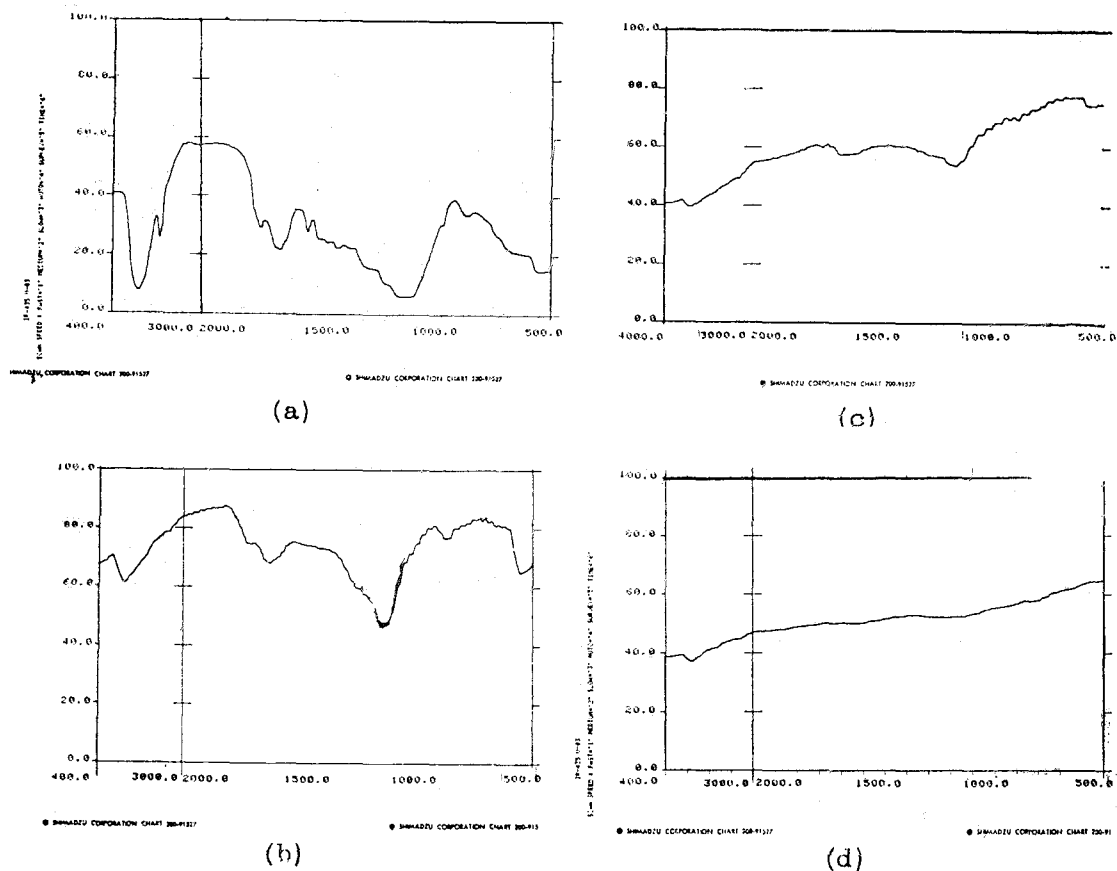


Fig. 3. IR spectra of (a) rice-chaff, (b) carbonization product of rice-chaff (350°C, 30min.), (c) activated carbon made from rice-chaff and (d) commercial activated carbon (Nippon Yakuri).

Table I—Relationship between temperature, time of carbonization and adsorptivity.

carbonization temperature(°C)	carbonization time(min.)	iodine adsorptivity (mean±SD mg/g)*	KMnO ₄ adsorptivity (mean±SD %)*
300	30	538.0±1.8	96.6±0.9
	60	433.7±12.7	96.3±1.0
	120	375.4±3.8	95.7±0.8
350	30	603.1±11.5	99.8±0.1
	60	429.8±11.4	98.7±0.8
	120	402.6±7.6	98.3±1.0
380	30	360.6±7.8	97.5±1.2
	60	299.3±10.6	94.7±0.7
	120	177.9±8.4	91.3±1.2
commercial activated carbon		933.8±4.4	99.5±0.3

*n=4

Table II—Relationship between amount of zinc chloride and adsorptivity.

ZnCl ₂ /raw material (Wt %)	iodine adsorptivity (mean±SD mg/g)*	KMnO ₄ adsorptivity (mean±SD %)*
2	429.8±6.4	98.7±0.6
3	603.1±11.5	99.8±0.1
4	404.8±7.2	99.2±0.1

*n=4

기 흡수머를 나타내었다. 그러나 활성화시킨 활성탄과 시판품은 이러한 유기흡수머를 나타내지 않았다. 활성탄의 원소조성은 C 약 92.2%, H 약 1.66%, S 약 1.21%, O 약 5.61%, 회분 약 0.04%, 기타 미량금속이라는 보고가 있다¹⁶⁾.

따라서 왕겨 탄화물에 존재하는 유기물질은 가열활성화에 의하여 CO₂와 H₂O 등 휘발성 물질로 분해 이탈되어 다공성의 C—C micropore 구조로 이행하므로써, 흡착력을 발휘할 수 있는 표면특성을 갖게됨을 알 수 있다.

탄화 온도 및 탄화 시간조건에 따른 흡착력의 변화—왕겨의 탄화 온도 및 탄화시간이 흡착력에 미치는 영향력을 실험한 결과는 Table I 과 같았다. 탄화온도 350°C 탄화시간 30분의 경우 요오드와 KMnO₄ 흡착력이 가장 우수하였다.

일반적으로 활성탄의 탈색력을 평가할 때, 메틸렌블루, 칼라멜, 요오드, 클로로피크린, KMnO₄, 당밀 등의 흡착력 실험을 ASTM, JIS 등에서 채택하고 있다^{1,2,17)}. 그중에서 요오드흡착력은 색소의 제거능력뿐만 아니라 탈취능력도 반영해주는 장점이 있고, 또한 KMnO₄는 콜로이드상 착색물질을 제거하는 능력을 반영하는 장점이 있어, 본 실험에서 임의로 선택하였다.

ZnCl₂ 첨가량이 흡착력에 미치는 영향—활성화제인 염화아연의 첨가량이 흡착력에 미치는 영향력을 실험한 결과 Table II와 같이 첨가량이 3배 무게 일 때 최대 흡착력을 나타내었다. 활성화제로서 염화아연의 효과는 촉매적 분해, 기체생성, 염의 생성 및 용해작용이 있으며 그중에서도 용해작용이 주된 역할을 하는 것으로 알려져 있으며^{4,16)}, 염화아연이 타르류를 선택적으로 용해하여 활성화가 일어나므로¹⁰⁾ 염화아연의 과량 첨가는 타르류의 과용출을 일으켜 비표면적의 감소와 흡착력의 감소를 나타내는 것으로 생각된다.

활성화 온도 및 활성화 시간에 따른 흡착력의 변화—요오드 흡착력은 650°C, 60분에서, KMnO₄ 흡착력은 650°C, 60~120분에서 각각 최대 흡착력을 나타내었다(Table III).

Table III—Relationship between temperature, time of activation and adsorptivity.

activation temperature(°C)	activation time (min.)	iodine adsorptivity (mean±SD mg/g)*	KMnO ₄ adsorptivity (mean±SD %)*
550	30	298.8±7.9	91.9±0.7
	60	532.9±17.9	99.5±0.1
	120	531.8±10.6	99.1±0.3
600	30	305.3±9.6	93.2±0.6
	60	354.3±6.5	99.2±0.2
	120	529.1±10.3	99.4±0.4
650	30	420.4±13.7	99.3±0.4
	60	603.1±11.5	99.8±0.1
	120	601.3±8.8	99.5±0.2
700	30	429.0±17.5	98.3±0.3
	60	523.5±9.9	99.5±0.2
	120	397.3±8.1	96.7±0.8
commercial activated carbon		933.8±4.4	99.5±0.3

*n=4

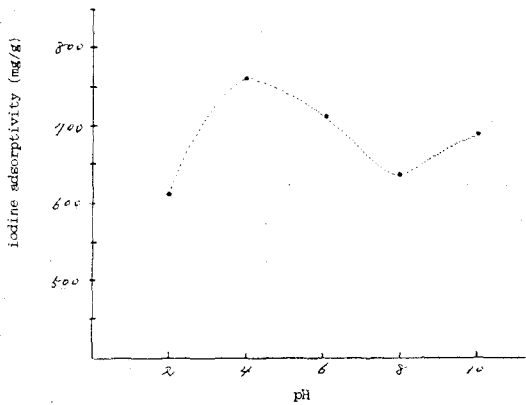


Fig. 4. Effect of pH on adsorption of iodine on activated carbon.

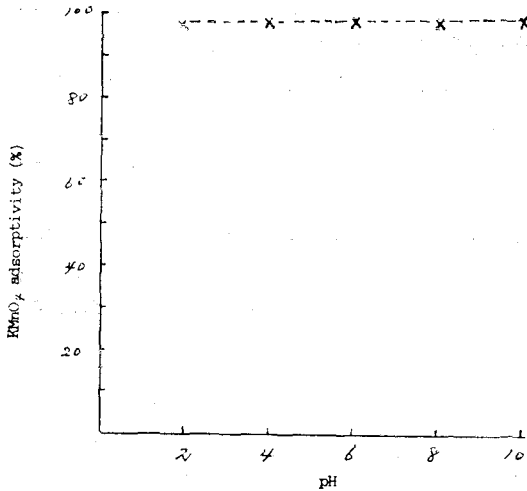


Fig. 5. Effect of pH on adsorption of potassium permanganate on activated carbon.

흡착력에 미치는 pH의 영향—왕겨로부터 제조한 활성탄의 흡착력에 미치는 pH의 영향을 조사할 때, 요오드 흡착력은 pH 4.16에서 최대흡착력을 나타내었으며, KMnO₄ 흡착력은 pH 2.00~10.00 범위에서 흡착력의 변화가 없었다(Fig. 4, 5).

페놀 흡착력과 Freundlich isotherm—왕겨로부터 제조한 활성탄의 0.1ppm 페놀용액에 대한 흡착력은 활성탄 첨가량에 따라 Fig. 6과 같은 결과를 얻었다. 페놀 흡착력은 pH 4.16~5.65 범위에서 가장 크며, 대조실험용의 시판폼에 비하

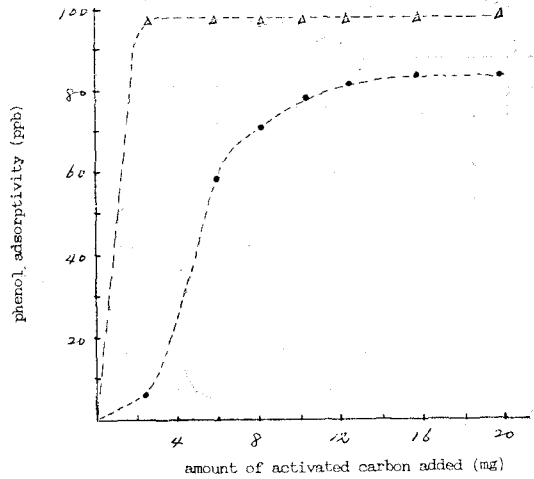


Fig. 6. The plot of phenol adsorptivity vs amount of activated carbon added.

△-△ : activated carbon made from rice-chaff.
○-○ : commercial activated carbon (Nippon Yakuri).

여 훨씬 우수하였다.

25°C에서 페놀용액의 농도와 흡착량 사이의 Freundlich isotherm을 계산한 결과 다음과 같은 흡착등온식을 구하였다.

$$\log x/m = 0.3911 \log C + \log 1.7029$$

x : 페놀 흡착량

m : 활성탄의 사용량

C : 페놀의 몰농도

페놀 흡착력실험은 American Water Works Association에서 수질오염물질 정제용탄의 흡착력 평가목적으로, Norit 비색정량법, Baylis-Gibbs 정량법 등을 일찍부터 채택하여 왔다¹³⁾. 본 연구에서는 비교적 조작이 간편하고 재현성이 뛰어난 Emersson변법을¹⁴⁾ 이용하여 정량한 결과 우수한 페놀 흡착력을 나타내었다.

결 론

저렴하고도 흡착력이 뛰어난 활성탄의 개발과 그 흡착특성을 파악하기 위해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 왕겨 탄화물에 존재하는 유기물질은 가열 활성화에 의하여 CO₂, H₂O 등으로 분해이탈되

어 지름이 1~10 μ m크기의 원통형 C—C micro-pore 다공성 구조로 이행하여 흡착력을 발휘함을 주사형 전자현미경과 IR스펙트럼으로 확인하였다.

2) 왕겨로부터 제조한 활성탄은 350°C, 30분간 탄화후 3배 무게비의 염화아연침가로 650°C, 60분간의 활성화 조건에서 최대흡착력을 나타내었다.

3) 요오드 및 KMnO₄ 흡착력은 시판품과 비슷하였으나, 페놀 흡착력은 시판품보다 훨씬 우수하였다. 25°C에서 페놀 농도와 흡착량 사이에는 $\log x/m = 0.3911 \log C + \log 1.7029$ 라는 Freundlich isotherm을 나타내었다.

문 헌

- 1) Hassler, John W.: *Purification with Activated Carbon*, p.48, Chemical Pub. (1974).
- 2) 炭素材料學會: 活性炭—基礎와 應用 6 ed. 講談社 (1986).
- 3) 柳井弘: 活性炭讀本, 日刊工業新聞社(1976).
- 4) Mantell, C.L.: *Adsorption*, McGraw-Hill(1951).
- 5) Austin, George T.: *Shreve's Chemical Process Industries*, 5 ed. p.136 McGraw-Hill (1984).
- 6) 경제기획원 편: 한국경제지표(1983).
- 7) 송병락: 경제와 환경, 서울대학교 환경대학원, 환경논총, 1, 1 (1984).
- 8) Turk, J., Turk, A.: *Environmental Science*, 3 ed. p.445, Saunders (1984).
- 9) 권속표, 이윤증: 활성탄 제조시험보고—잠해조를 원료로 하여, 국립화학연구소보고, 2, 39 (1949).
- 10) 최승재, 이병학: 플라스틱 폐기물로부터 농업용 흡착제 제조에 관한 연구, 단국대학교 논문집, 13, 481 (1979).
- 11) 김병규, 손백몽: 폐놀수지 폐기물로부터 활성탄 제조에 관한 연구, 성균관대학교, 과학기술연구, 9, (1981).
- 12) 김찬국, 민태원: 활성탄에 의한 니켈 및 아연이온의 흡착특성, 대한화학회지, 28 (2), 121 (1984).
- 13) Works Assoc. Water Pollution Control Federation: *Standard Methods for the Water and Waste Water*, 16 ed. p.556 (1985).
- 14) Emersson, E.: The Condensation of Aminoantipyrine. II. A New Color Test for Phenolic Compounds, *J. Org. Chem.*, 8, 417 (1943).
- 15) 김병욱, 장인용: 산성백토의 활성화에 관한 연구, 화학공학, 4 (2), 113, (1966).
- 16) 北川陸夫: 活性炭 水處理技術과 管理, 日刊工業新聞社(1978).
- 17) 日本分析化學會: 分析化學便覽, 3 ed. 丸善(1981).