

## 왕겨 및 톱밥을 이용한 활성탄 제조 및 계면활성제 흡착성능

김태영 · 백일현\* · 윤영균\*\* · 정노희\*\* · 남기대\*\*

옥천전문대학 환경공업과  
\*한국에너지기술연구소 에너지환경연구부  
\*\*충북대학교 공과대학 공업화학과

### Manufacturing Activated Carbon from Rice Shell or Saw Dust and Their Adsorption Performance for the Surfactants

T. Y. Kim · I. H. Baek\* · Y. G. Yun\*\* · N. H. Jeong\*\* · K. D. Nam\*\*

*Dept. of Environ. Ind., Okchon College, 373-890, Okchon,  
Chungbuk, Korea*

*\*Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang dong, Yoosung-gu, Taejon,  
305-343, Korea*

*\*\*Dept. of Ind. and Eng. Chem., College of Eng., Chungbuk Nat. Univ., 360-763,  
Cheongju, Chungbuk, Korea*

(Received Feb., 20, 1998)

#### ABSTRACT

One of the objectives of this study were to develop a process for manufacturing activated carbons from agricultural by-products (rice shells and saw dust) and another is to measure the iodine number, ash content and removal ratio of COD. The other is to compare those values with those of commercialized activated carbons.

Agricultural by-products based activated carbons were manufactured through the steam-reaction method. A rotary kiln type furnace was used for both carbonization and activation. The optimum operating temperatures for carbonization and activation were 650°C and 900°C, respectively. For the activated carbons produced under these conditions, the iodine number was 1,127mg/g. Especially, removal efficiency of COD was 61.5% for 40mg/L of wastewater and 30% for 150mg/L of SLS (Sodium Lauryl Sulfate).

#### I. 서 론

산업의 발달은 인류에게 보다 윤택하고 편리한 생활을 제공하였지만, 인구의 증가와 산업폐기물의 급격한 증가는 자연의 자정능력의 한계를 넘어 축적되기에 이르렀고, 이로부터 발생한 환경오염은 생태계

의 질서와 체계를 혼란시키고 인류에게는 각종 질병을 일으키는 원인이 되고 있다. 따라서 이를 해결하기 위해 선진국들은 오래 전부터 환경오염에 철저히 대처해 오고 있으며, 우리 나라도 환경부의 주도하에 환경보존의 노력을 해오고 있다<sup>1-3)</sup>.

이러한 환경오염 중 수질오염의 주원인은 산업의 발달에 따른 산업폐수, 사회 주거생활에 기인한 생

활폐수 그리고 비료와 살충제 및 축산오물 등을 포함하는 농업폐수로 대별되며, 이들 폐수로 인해 산업용수 및 상수도원의 오염과 부영양화에 의한 하천이나 호수의 오염 그리고 수질오염에 따른 수자원의 고갈 등, 심각한 문제가 발생되고 있다. 이들 폐수처리의 방법을 살펴 보면 크게 물리적 처리, 생물학적 처리, 화학적 처리의 세 가지로 대별된다. 흡착에 의한 폐수처리는 물리적 처리방법으로서, 피흡착질(오염물질)을 포함하는 액체상 용액과 고체상 흡착제의 계면에 피흡착 물질을 농축시켜 제거하는 방법이며, 이 처리법은 이온교환수지에 의한 처리법과 막분리법에 의한 처리법 등과 같이 물리적, 생물학적 처리 후 폐수내에 잔존하는 오염물질을 처리하는데 이용된다.

주로 사용되는 흡착제로는 zeolite, activated alumina<sup>4)</sup>, molecular sieve, 활성탄 등 여러 가지가 있으며, 특히 활성탄은 고도로 발달한 세공구조와 내부표면적, 다양한 흡착부위와 뛰어난 흡착력 등의 특성을 지니고 있어 수용액에 용해되어 있는 미량의 유기물 제거에 효과적이다. 한편 국내 수처리용 활성탄 사용량은 96년 약 7,000톤에서 98년 15,000톤 이상으로 수요가 급증할 예정이며 따라서 올바른 성능의 고품위 활성탄을 개발·사용함으로써 정수 및 폐수처리 능력을 향상시킬 필요가 있다. 그러나 국내에서는 수처리용 활성탄 제조기술이 확립되어 있지 않고 있어 수입에 의존하거나 기상용을 수처리용 활성탄으로 사용하고 있는 것이 우리의 실정이다. 또한 정수용이나 폐수처리용으로 수입되고 있는 활성탄은 대부분 저가의 저급활성탄으로 처리능력이 부족하며 더욱이 국내 정수장에 사용되고 있는 활성탄은 대부분 수처리 용도의 활성탄이 아니라 기상용(담배필터용, 공기정화용 등)으로써 코코넛 껍질을 원료로 만든 활성탄이 공급되고 있어 정수 처

리능력이 매우 부족한 실정이다.

계면활성제는 친수기와 소수기를 공유한 물질로써 소량( $10^{-4} \sim 10^{-5}$  mol/L) 투입으로도 계면에서의 물리화학적 변화를 유발하는 특성을 갖고 있는 양친매성(amphipathic structure) 구조이고 수중에서 나타내는 이온의 종류에 따라서 음이온성 계면활성제(anionic surfactants), 양이온성 계면활성제(cationic surfactants), 양쪽성 계면활성제(amphoteric surfactants) 그리고 비이온성 계면활성제(nonionic surfactants)로 구별되고, 그 중 음이온성 계면활성제가 규제 대상이고 그 값은 0.5ppm이다.

따라서 본 연구에서는 활성탄의 원료로써 손쉽게 주위에서 구할 수 있는 농산부 산물인 왕겨 및 임산부 산물인 톱밥을 원료로 선택하여 수처리용 활성탄을 제조함을 목적으로 하고 있으며, 정수처리시 국내에 종합 수처리 활성탄 제조기술 보급, 올바른 성능을 갖는 활성탄을 이용할 수 있게 되어 정수 및 폐수처리 능력 향상을 도모하여 정수처리장에 종합 수처리제로 활용, 유기물 및 계면활성제 흡착에 활성탄을 이용, 폐수처리 최종처리 과정에 이용하고, 또한 새로이 규제 대상이 되고 있는 계면활성제 중 SLS(sodium lauryl sulfate)를 선택하여 처리효율을 상용화 되어있는 활성탄인 Calgon F-400과 Kuraray와 비교 실험을 수행하여 농·임산물을 원료로 하는 활성탄의 처리특성을 파악하여 국민들이 안심하고 마실 수 있는 수도물 공급과 폐수처리 능력 향상으로 인한 수질오염 방지에 이용하고자 한다.

## II. 실험방법

### 1. 시 료

Table 1. The proximate analysis of rice shell, RSB & saw dust

Sample	Proximate analysis(wt%)			
	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon
Feed rice shell	7.81	12.91	64.51	14.71
Rice shell bar(RSB)	6.25	12.71	64.00	17.04
Saw dust	10.44	1.00	65.61	22.95

실험에 원료로 사용한 왕겨(rice shell) 및 톱밥(saw dust)에 대한 공업분석 자료를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 왕겨에 대한 휘발성 성분의 함량과 회분함량이 각각 64.51%, 12.91%로서 상당히 높은 것을 알 수 있다. 그리고 겉보기 밀도가 0.1 g/cm<sup>3</sup>이기 때문에 압착성형기(screwing machine)를 이용해 외경이 55cm, 내경이 15cm인 원통형 실린더에 넣어서 왕겨봉(Rice shell bar; 이하 RSB라 약함)을 제조하여 실험을 행하였다. 이때 사용된 압축기는 길이 1,550mm, 폭 1,550mm, 높이 1,500mm, 중량 1,100kg 그리고 용량이 200kg/hr의 (주)창신 제품인 FR-200을 사용하였다. RSB에 대한 공업분석 결과 역시 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 볼 수 있듯이 RSB가 왕겨보다 수분함량이 약간 적고 다른 성분들을 거의 비슷한 값을 갖는다. Fig. 1에 RSB의 TGA 분석 결과를 나타냈다. Fig. 1로부터 200℃ 온도에서부터 휘발성 물질이 제거되

기 시작되었고, 200~325℃의 온도범위에서 많은 양의 휘발성 물질들이 급격히 제거되었음을 알 수 있었다. 한편 325~600℃의 온도범위에서는 휘발성 물질들이 완만하게 제거되었고, 600℃ 이상의 온도에서는 작은 양의 휘발성 물질들이 제거되었다. 본 연구에서는 왕겨를 고온, 분쇄, 압축, 성형한 왕겨봉(RSB), 왕겨를 톱밥과 혼합한 혼합왕겨봉을 원료로 활성탄을 제조하였다.

2. 탄화실험

본 연구에서는 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 Rotary Kiln Type의 로(D:70mm, L:1,600mm)를 제작하여 탄화실험을 수행하였다. 정확한 온도조절을 위하여 세라믹으로 전열된 칸탈전열선을 사용하여 비례식 미적분 제어기(REX-P100)로 온도를 제어하였다. Rotary kiln을 600℃에서 700℃의 온도범위에서 승온속도를 4.5℃/min로 유지하였고, 승온탄화과정 중 반응기내 산화를 방지하고 환원분위기를 유지하기 위하여 질소를 주입하면서 탄화실험을 행하였다. 그리고 탄화시간을 변화시키면서 탄화시간이 탄화수율에 미치는 영향을 검토하였고, 탄화온도를 600℃, 탄화시간을 30min.으로 고정시키고 RSB의 크기를 변화시키면서 탄화 후 RSB와의 무게 및 부피를 비교하였다.

3. 회분제거 실험

Table 2에 탄화왕겨가 함유하고 있는 회분의 성분조성을 나타내었다.

Table 2에서 볼 수 있듯이 회분의 주성분은 SiO<sub>2</sub>이고, SiO<sub>2</sub>와 NaOH의 반응은 다음과 같다<sup>5,6)</sup>

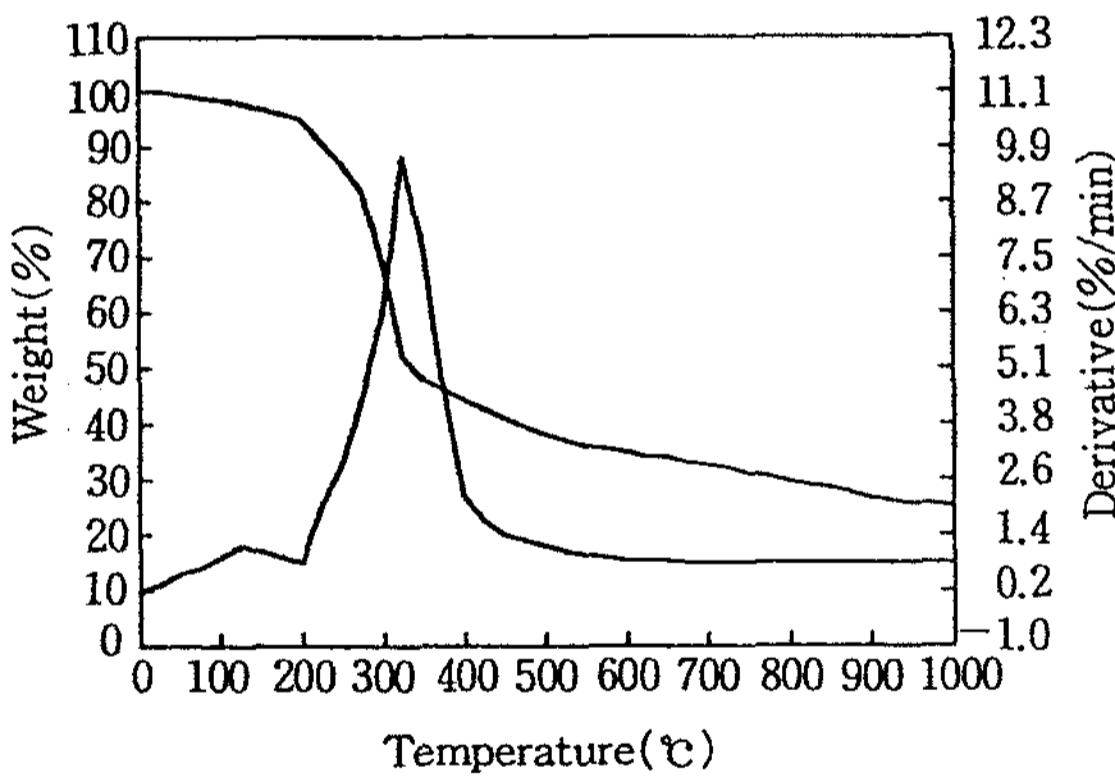


Fig. 1. TGA of rice shell bar(RSB).

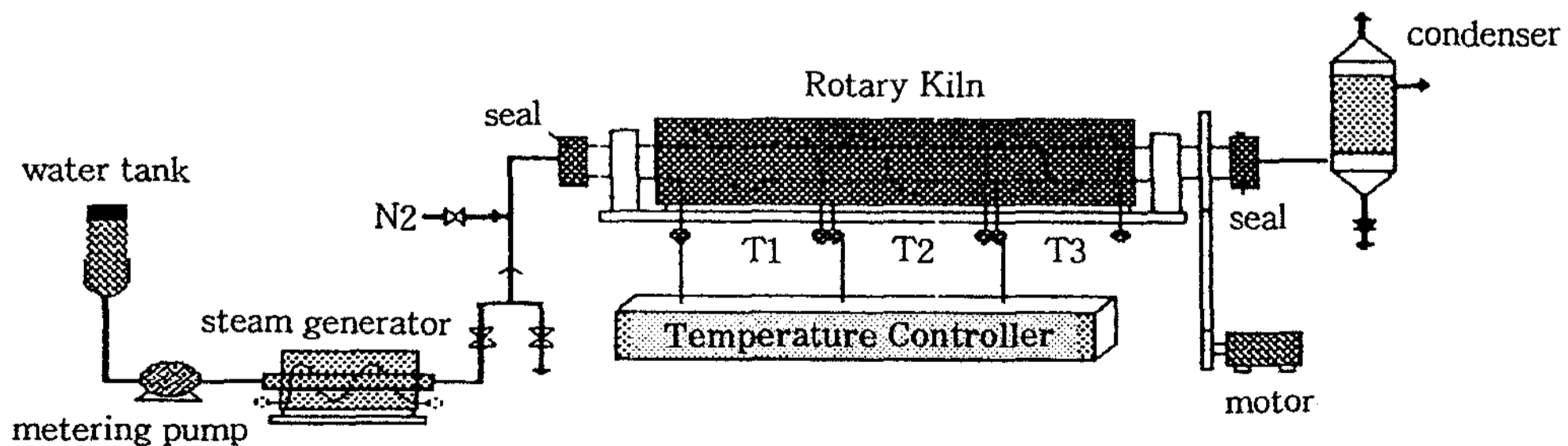
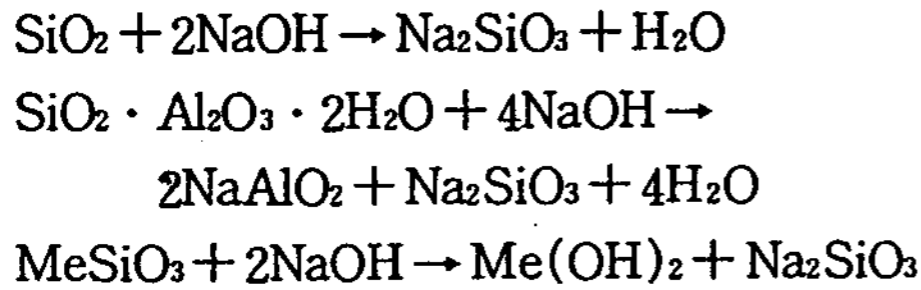


Fig. 2. Experimental apparatus for carbonization and activation.



왕겨로부터 회분 제거 및 활성탄 제조 절차는 다음과 같다. 우선 왕겨봉을 분쇄한 후 탄화시켜 char (carbonization of RSB)를 제조한다. 그리고 char를 분쇄(8~15mesh)하고 분쇄된 char의 일정량을 NaOH 수용액에 넣어서 반응(1g의 char : 20mL NaOH 수용액)시킨다. NaOH 수용액의 농도 및 온도 그리고 NaOH 용액내 함침시간 등이 회분제거에 미치는 영향을 검토하고, 탄화왕겨(carbonization of RSB)의 수율 및 회분함량을 측정하였다.

#### 4. 활성화 실험

Fig. 2에서 제시한 것처럼 rotary kiln을 사용하여 탄화왕겨를 원료로 활성화 온도가 800℃ 및 900℃, 시간이 60min.인 조건하에 활성화 실험을 행하였다. 본 연구에서 활성탄 제조를 위해 사용된 탄화왕겨는 회분을 제거하지 않은 상태의 탄화왕겨(raw char, ash content : 37.3%), 회분을 제거한 탄화왕겨 A(clean char A, ash content : 17.4%) 및 탄화왕겨 B(clean char B, ash content : 5.63%)이다. 또한 회분함량이 활성탄 흡착능에 미치는 효과를 검토할 목적으로 요오드흡착력<sup>7,8)</sup>을 측정하였다.

#### 5. 적외선 스펙트럼(infrared spectroscopy) 분석

실험에 사용한 왕겨를 원통형 실린더에 넣어서 제조한 RSB 및 RSB를 원료로 탄화실험을 행하여 제조된 탄화왕겨 그리고 탄화왕겨를 원료로 활성화 온도가 800℃ 및 900℃, 시간이 60min.인 조건하에 활성화 실험을 행하여 제조한 활성탄에 대한 적외선 스펙트럼은 Jasco-IR-report-100을 이용해서 분석하여 각각 공정별 변화를 관찰하였다.

#### 6. 제조된 활성탄의 흡착능 실험

왕겨 및 톱밥을 이용하여 만든 활성탄을 수처리제로 적용하기 위해 흡착실험을 수행한 후 화학적 산소요구량(COD)을 측정하여 제거율을 평가하였다. 흡착실험은 200mesh 이상 분쇄한 활성탄을 100℃

에서 2시간 이상 건조 후, 100mL의 폐수에 100mg의 활성탄을 첨가하여 120min. 동안 일정속도로 교반하였다. 교반 후, 진공여과기를 이용하여 활성탄을 제거한 여액으로 COD를 측정하였다. COD의 측정은 시료를 황산 산성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 30분간 수욕상에서 가열반응시킨 다음 소비된 과망간산칼륨량으로부터 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다. 시험방법은 시료를 적당량 취하여 증류수로 100mL로 채우고, 황산(1+2) 10mL, 황산은 분말 약 1g을 넣어 세계 흔들어 준 다음 수분간 방치하고, 0.025N-과망간산칼륨 10mL를 정확히 넣고 끓는 수욕 중에서 30분간 가열한 후, 수산나트륨용액(0.025N) 10mL를 정확하게 넣고 60~80℃를 유지하면서 0.025N-과망간산칼륨 용액을 사용하여 용액의 색이 옅은 홍색을 나타낼 때까지 적정하였으며, COD와 COD 제거율은 다음과 같이 계산되었다<sup>9)</sup>.

본 실험에 사용된 시료는 하천수 및 유기물폐수에 각각 적용하기 위해 하천수로서는 폐수 1[대전 대화공단 폐수, COD(39.4ppm)]을 사용하였고, 유기물폐수로서는 폐수 2[음이온성 계면활성제인 Sodium Lauryl Sulfate 이하 SLS라 약함, COD(146.6 ppm)]를 사용하였고, 비교자료로 기존 상품화 되어 있는 Calgon F-400, Kuraray(GW)를 사용하였다.

$$\text{COD}(\text{mgO}_2/\text{L}) = (B-A) \times f \times \frac{1,000}{V} \times 0.2$$

A = 바탕시험 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨용액(mL)

B = 시료의 적정에 소비된 0.025N-과망간산칼륨용액(mL)

f = 0.025N-과망간산칼륨용액 역가(factor)

V = 시료의 량(mL)

$$\text{COD 제거율}(\%) = \frac{(\text{원폐수의 COD} - \text{처리수의 COD})}{(\text{원폐수의 COD})} \times 100$$

### III. 실험 결과 및 고찰

#### 1. 제조된 활성탄에 대한 적외선 스펙트럼(infrared spectroscopy) 결과

실험에 사용한 왕겨봉(RSB) 및 탄화왕겨 그리고 활성탄에 대해서 KBR pellet법으로 측정된 적외선 스펙트럼을 Fig. 3~5에 각각 나타냈다. Fig. 3은 RSB의 IR spectra인데 기존의 왕겨에서 나타나는 -OH group이 왕겨가 압축성형이 되면서 거의 사라졌기 때문에  $3,400\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나지 않았고, long-chain aliphatic의 methylene group stretching이  $2,900\sim 3,000\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타났고, C=C 결합 band가  $1,580\text{cm}^{-1}$ 에서,  $1,700\text{cm}^{-1}$  부근에서는 ester나 carboxylic acid의 carbonyl group의 vibrational stretching이 미약하게 나타났다. 그리고  $1,300\sim 1,500\text{cm}^{-1}$  부근에서는 C-O 및 C-H deformation mode로 지적된다. -OH deformation이나 -COH stretching vibration이  $800\sim 900\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타난 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 4는 탄화왕겨에 대한 IR spectra인데 RSB와의 차이점은 long-chain aliphatic의 methylene group stretching이  $2,900\sim 3,000\text{cm}^{-1}$  부근에서 사라졌고,  $1,580\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났던 C=C 결합 band가 거의 사라졌으며, -OH deformation이나 -COH

stretching vibration이  $800\sim 900\text{cm}^{-1}$  부근에서 잔유하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 5는 활성탄에 대한 IR spectra인데 어떠한 적외선 흡수 peak도 찾아볼 수가 없었다. 이것은 존재하던 유기물질들이 가열활성화에 의해서 휘발성 물질로 분해 이탈되어 C-C구조를 형성하기 때문이다.

2. 탄화실험 결과

탄화온도  $600\text{C}$ 와  $700\text{C}$ 의 경우 탄화결과를 Table 3에 나타냈고, 온도가  $600\text{C}$ 에서  $700\text{C}$ 로 승온될 때 수율은 약 2% 감소한 것으로 보아 탄화시간은 탄화수율에 영향이 거의 없는 것을 알 수 있었다.

한편 탄화온도  $600\text{C}$ , 탄화시간 30min.의 조건에서 RSB의 크기를 변화시키며 실험한 결과를 Table 4에 나타내었다. Table 4으로부터 탄화 후에 RSB와 비교해 볼 때 무게와 부피가 각각 64.5%, 47.5% 정도 감소하였다. 실험에서 얻어진 char에 대한 공업분석(proximate analysis) 및 원소분석(ultimate analysis)자료를 Table 5에 나타냈다.

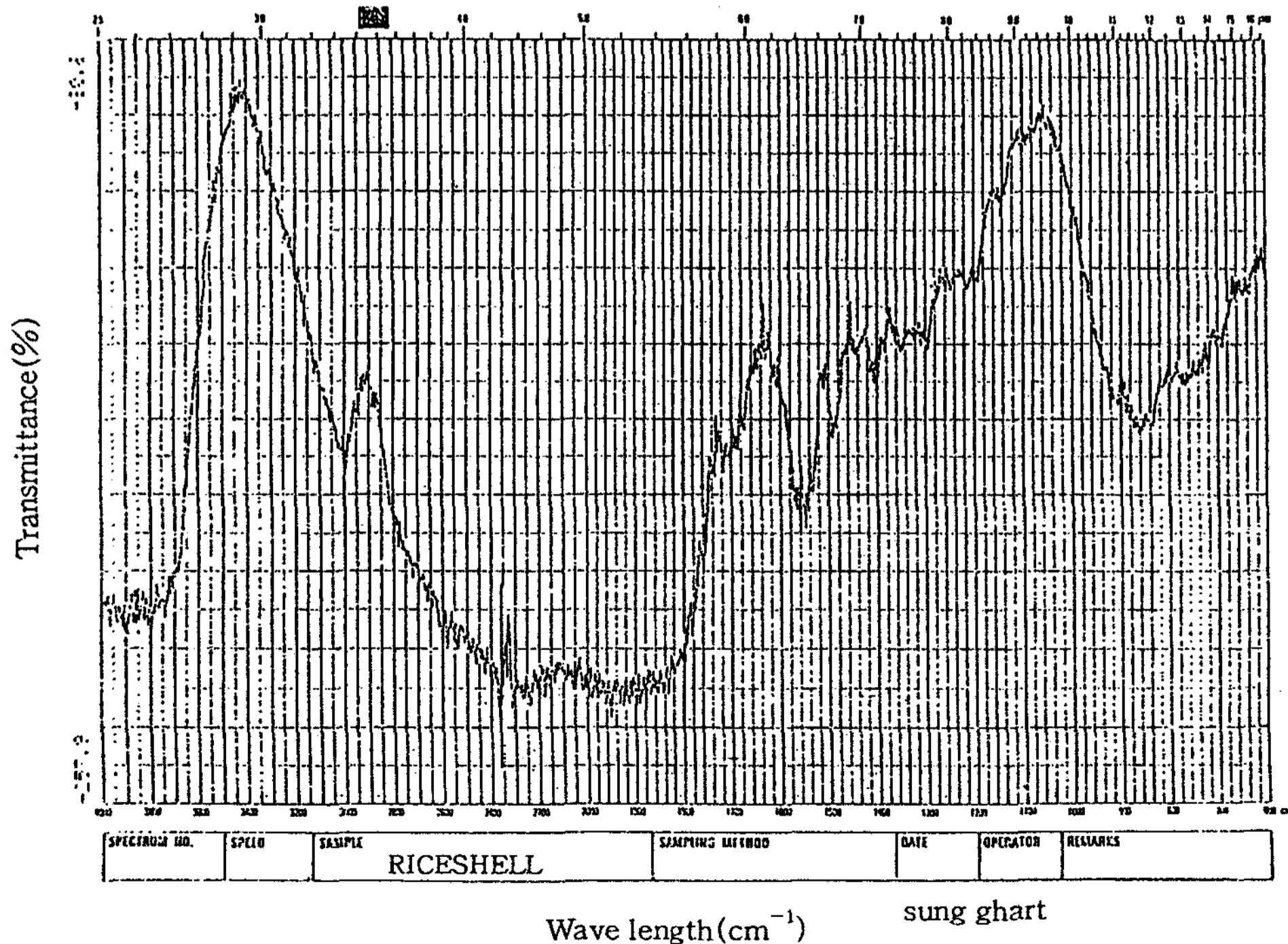


Fig. 3. Infrared spectra of rice shell bar(RSB).

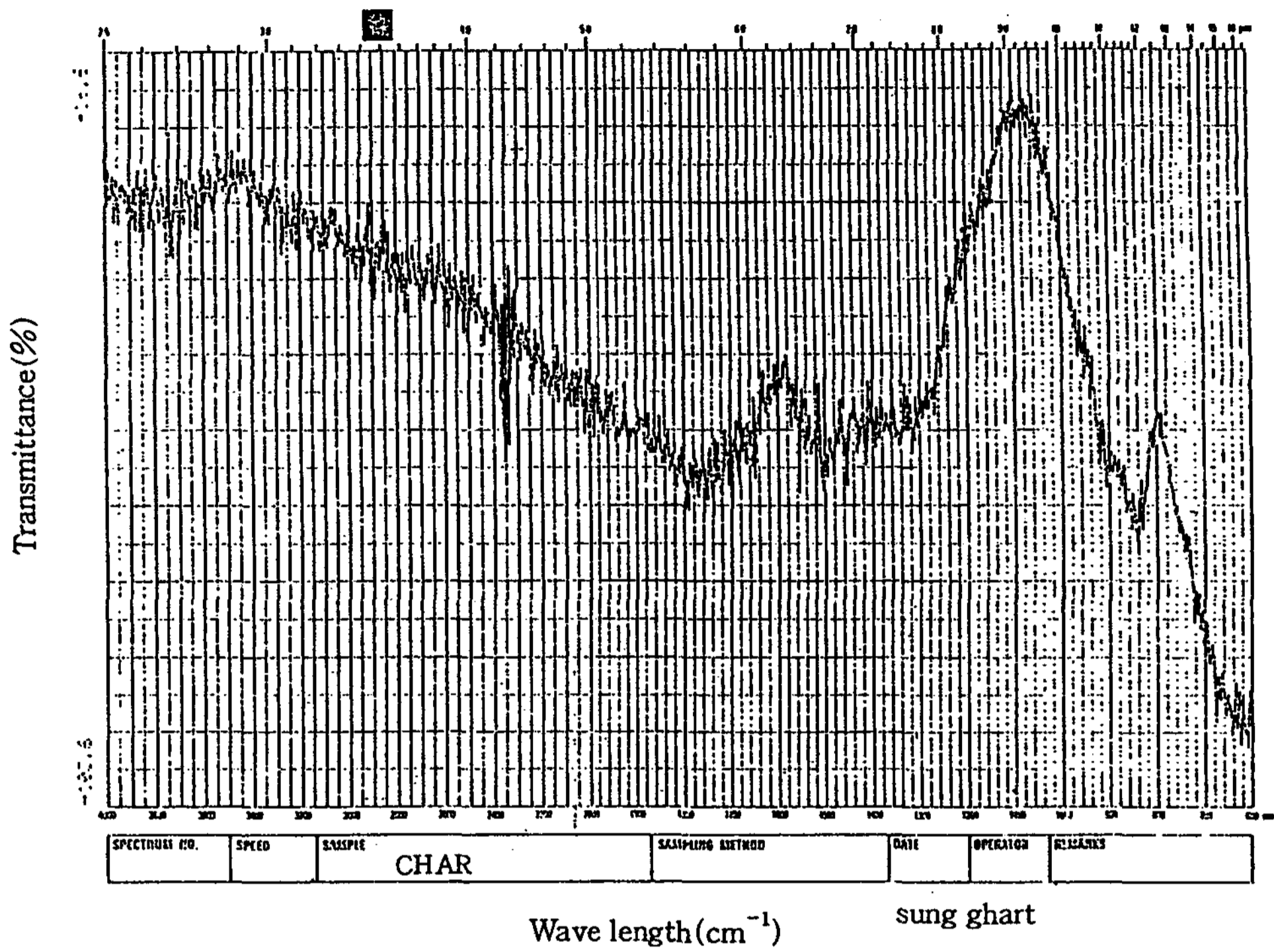


Fig. 4. Infrared spectra of carbonization char.

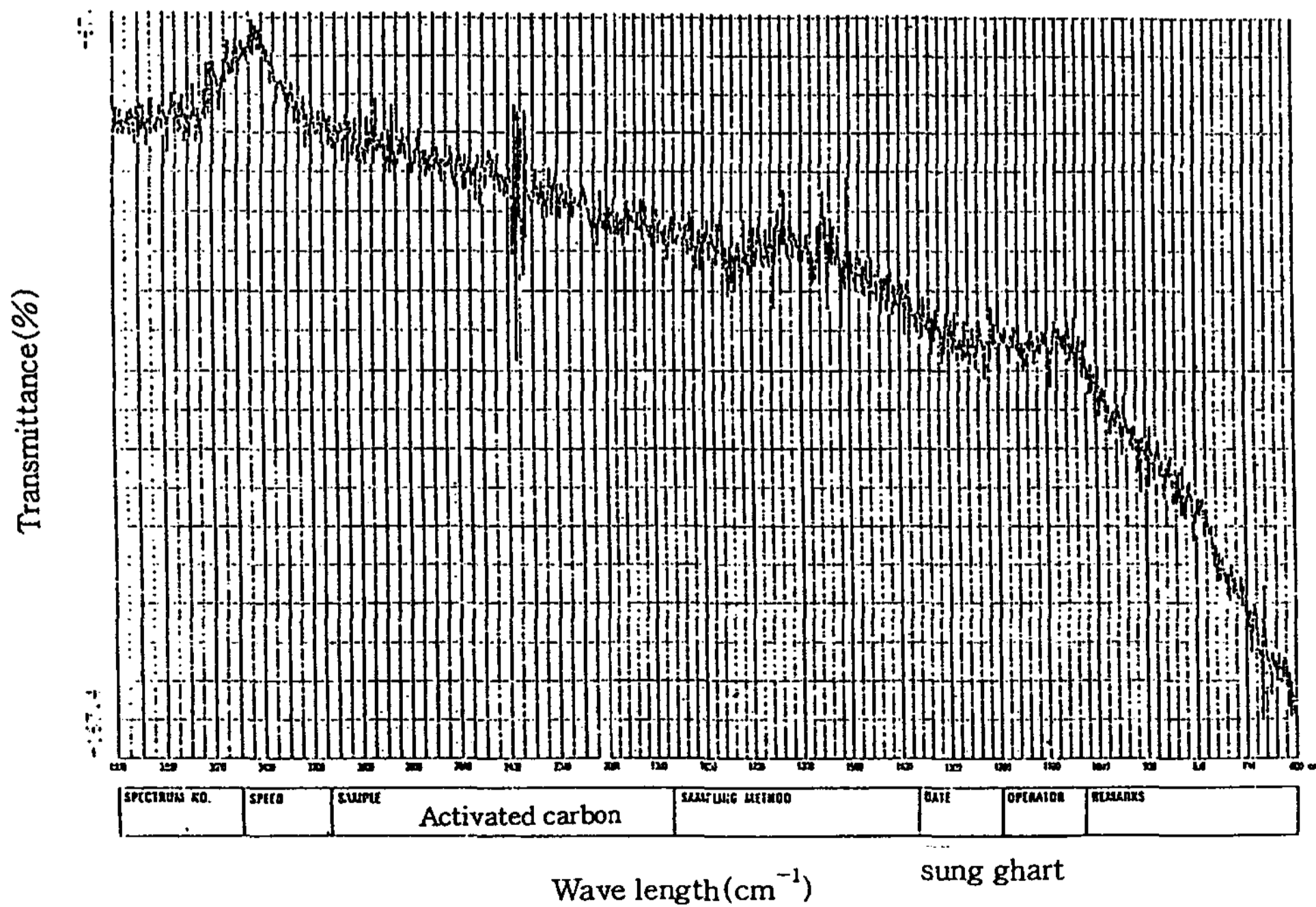


Fig. 5. Infrared spectra of activated carbon.

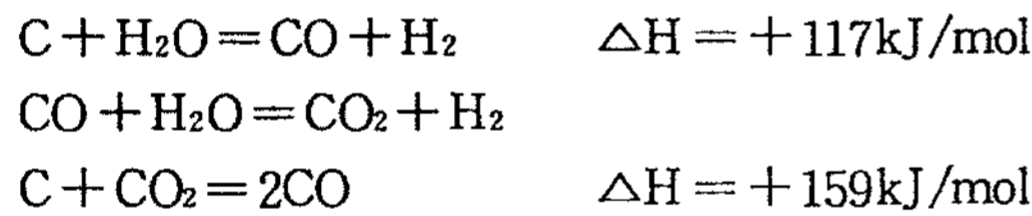
Table 2. The composition of ash of rice shell char

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	NaO
(%)	83.7	0.18	-	0.17	3.10	-	-	0.28

Table 3. Carbonization test results

Carbonization temp. 600°C			Carbonization temp. 700°C		
Time (min.)	Yield (%)	B. D. (g/cm <sup>3</sup> )	Time (min.)	Yield (%)	B. D. (g/cm <sup>3</sup> )
0	35.1	0.45	0	32.9	0.48
30	34.6	0.45	30	32.3	0.47
60	34.3	0.47	60	32.6	0.48
120	34.2	0.47	120	32.1	0.46

Table 5로부터 제조된 char가 회분함량이 37.3%로 높음을 알 수 있었다. 800~1,000°C의 온도 범위에서 일어나는 탄소의 산화반응으로 탄화물의 미세공 구조를 발달시키는 공정인 활성화공정 중 수증기 활성화법에서의 활성화기체로 사용되는 탄소의 반응메카니즘<sup>10)</sup>은 다음과 같다.



활성탄을 제조하는 활성화공정에서 회분은 전혀

역할이 없고, 원료물질이 함유하고 있던 회분은 반응을 하지 않기 때문에 반응 후에도 전체가 그대로 제거되지 않은 상태로 잔유<sup>11)</sup>하게 된다. 그리고 활성탄 g당 고정탄소는 반응을 하기 때문에 급격하게 감소한다는 것을 알 수 있다. 따라서 흡착능이 큰 고품위활성탄을 제조하기 위해서는 회분제거가 필수적인 것이다.

### 3. 회분제거 실험결과

#### 1) NaOH 수용액 농도의 영향

NaOH 용액의 온도 80°C, 용액내 함침시간이 60 min.일 때 수용액 농도에 따른 RSB로부터 제조된 탄화왕겨의 회분함량 및 수율의 변화를 Table 6에 나타내었다. Table 6에서 수용액의 농도가 0.5에서 2N로 증가될 때 탄화왕겨의 회분함량은 26.19%에서 22.01%로, 수율은 86.3%에서 81.7%로 감소함을 알 수 있지만 수용액의 농도가 2~10N의 범위에서는 오히려 탄화왕겨의 회분함량 및 수율이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에 의해서 최적농도는 2N이고 이때 회분함량은 22.01%, 수율은 81.7%인

Table 4. The change of size and weight of rice shell bar

No. of samples	Wc(g)	Size of RSB and char			$\gamma_b$	$\gamma_p$	Yield(%)
		Dia.(in) (cm)	Dia.(out) (cm)	Length (cm)			
Rice shell bar A	732	15	55	275	1.12	1.20	
Char A	261	12	44	225	0.76	0.82	35.7
Rice shell bar B	900	15	55	350	1.08	1.17	
Char B	319	12	44	290	0.72	0.82	35.4

where :  $\gamma_b = \frac{4W_c}{[Dia.(outside)]^2 \cdot \pi \cdot L}$ ,  $\gamma_p = \frac{4W_c}{[Dia.(outside) - Dia.(inside)]^2 \cdot \pi \cdot L}$

Table 5. The proximate analysis and ultimate analysis of the char

Sample	Proximate analysis(wt%)			Ultimate analysis(wt%)					
	Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	C	H	N	S	O
Char	0.45	37.31	2.62	59.62	57.88	1.40			40.72

Table 6. Effect of concentration for removing ash

No. of sample 6	Concentration NaOH(N)	Time(Min.)	Wo(g)	Wc(g)	Temp.(℃)	Yield(%)	Ash(%)
1	0.5	60	5.08	4.36	80	86.3	26.19
2	1.0	60	5.08	4.07	80	84.0	26.3
3	2.0	60	5.11	3.75	80	81.7	22.0
4	4.0	60	5.11	3.60	80	85.2	24.1
5	6.0	60	5.13	3.56	80	89.2	27.3
6	8.0	60	5.12	3.42	80	91.4	28.4
7	10.0	60	5.10	3.41	80	96.0	30.9

\*Wo : Weight of rice shell char

Wc : Weight of rice shell char after removing ash

\*\* Ash content of original rice shell char : 37.3%

Table 7. Effect of temperature on the removal of ash

No. of sample 6	Concentration NaOH(N)	Time(Min.)	Wo(g)	Wc(g)	Temp.(℃)	Yield(%)	Ash(%)
1	2.0	120	5.01	4.94	20	98.6	36.24
2	2.0	120	5.01	4.53	40	90.4	30.17
3	2.0	120	5.07	4.11	60	81.0	22.34
4	2.0	120	5.05	3.71	80	73.4	14.03
5	2.0	120	5.08	3.94	98	77.5	17.35

\*Wo : Weight of rice shell char

Wc : Weight of rice shell char after removing ash

Table 8. Effect of immersing time on the removal of ash

No. of sample 6	Concentration NaOH(N)	Time(Min.)	Wo(g)	Wc(g)	Temp.(℃)	Yield(%)	Ash(%)
1	2.0	30	5.08	4.36	80	85.8	25.97
2	2.0	60	5.08	4.07	80	80.1	21.00
3	2.0	120	5.11	3.75	80	73.4	15.18
4	2.0	240	5.11	3.60	80	70.5	11.49
5	2.0	480	5.13	3.56	80	69.6	10.39
6	2.0	960	5.12	3.42	80	66.8	5.63
7	2.0	1,440	5.10	3.41	80	66.9	6.41

\*Wo : Weight of rice shell char

Wc : Weight of rice shell char after removing ash

탄화왕겨를 제조할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 2) NaOH 수용액 온도의 영향

2N-NaOH 용액에 함침시간을 2hr.로 고정시켰을 때 온도변화에 따른 탄화왕겨의 회분함량 및 수

율의 변화를 Table 7에 나타내었다. Table 7에서 알 수 있듯이 수용액의 온도가 증가할수록 회분함량이 작아진다. 온도가 20에서 80℃로 증가될 때 탄화왕겨의 회분함량은 36.24에서 14.03%로 감소함을 알



수 있지만 수용액의 온도가 80℃ 이상이 되면 탄화 왕겨의 회분함량 및 수율이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에 의해서 최적온도는 80℃임을 알 수 있었다.

3) 탄화왕겨의 함침효과

2N-NaOH 용액의 온도를 80℃로 할 때 용액내 함침시간 변화에 따른 탄화왕겨의 회분함량 및 수율의 변화를 Table 8에 나타내었다. Table 8로부터 함침시간을 길게 할수록 탄화왕겨의 회분제거가 잘 됨을 알 수 있다. 함침시간을 0.5hr에서 16hr로 증가시킬수록 탄화왕겨의 회분함량은 25.97%에서 5.63%로 명백하게 감소함을 알 수 있지만 함침시간이 16hr 이상이 되면 탄화왕겨의 회분함량 및 수율이 거의 일정함을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에 의해서 최적 함침시간은 16hr임을 알 수 있었다.

4) 활성화 실험결과

Fig. 2에서 볼 수 있는 rotary kiln을 이용해 탄화 왕겨를 원료로 제조된 활성탄의 종류에 따른 특성을 Table 9에 나타내었다. Table 9에서 볼 수 있는 것처럼 탄화왕겨를 원료로 수증기활성화법을 이용하여 활성탄을 제조하여 회분함량이 활성탄 흡착능에 미치는 영향을 검토한 결과 활성화온도가 800℃에서 회분함량이 37.3%, 17.35% 그리고 5.63%일 때 활성탄의 요오드흡착력은 각각 730mg/g, 892mg/g, 1009mg/g이었고, 활성화온도 900℃일 때 요오드흡착력은 각각 749mg/g, 997mg/g, 1,127mg/g이었다. 즉, 탄화왕겨의 회분함량이 활성탄의 흡착능에 상당히 큰 영향을 끼치는 것을 알았고, 회분제거에 의해서 활성탄의 질을 향상시킬 수 있음도 역시 알 수 있었다.

Table 9. Properties of activated carbon manufactured from rice shells

Activation temperature(℃)	Properties	Raw char	Clean char A	Clean char B
800	Iodine number(mg/g)	730.3	892.2	1009.6
	Yield(%)	82.0	78.2	71.7
900	Iodine number(mg/g)	749	997	1,127
	Yield(%)	68.7	63.4	58.0

where :

- Raw char : carbonization of RSB without removing ash. (ash content : 37.3%)
- Clean charA : carbonization of RSB with removing ash. (ash content : 17.4%)
- Clean charB : carbonization of RSB with removing ash. (ash content : 5.6%)

Table 10. Results of manufacturing activated carbon from rice shells + saw dust

Mixing ratio(wt%)		Carbonization		Activation		Steam amount (g steam/g char)	Total yield(%)	Iodine number (mg/g)
Rice shell	Saw dust	Temp. (℃)	Time (min.)	Temp. (℃)	Time (min.)			
100	0	600	60	800	102	1.50	26.4	660
100	20	600	60	800	102	1.50	24.7	730
100	40	600	60	800	102	1.50	22.9	787
100	0	600	60	750	85	1.25	29.2	571
100	20	600	60	750	85	1.25	27.3	635
100	40	600	60	750	85	1.25	25.9	692
100	0	600	60	900	60	1.45	24.5	654
100	20	600	60	900	60	1.45	22.4	756
100	40	600	60	900	60	1.45	21.4	838

한편 왕겨에 대한 톱밥의 혼합량을 20%씩 증가시킨 상태의 혼합원료를 가지고, 탄화온도를 600℃, 탄화시간을 60min.으로 고정하고, 750℃, 800℃, 900℃의 온도에서 각각 활성화 실험을 행하여 활성탄을 제조한 실험결과를 Table 10에 나타내었다. Table 10으로부터 톱밥 함량이 20%씩 증가할수록 요오드 흡착력은 약 10% 정도 증가함을 알 수 있었다. 이것은 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 톱밥의 회분함량이 약 1%로서, 약 13%인 왕겨보다는 훨씬 적기 때문에 흡착능이 향상 되는 것으로 판단된다. 또한 총수율은 톱밥의 양 증가에 따라서 약 2% 정도 감소하는 것을 알았다.

왕겨 및 왕겨+톱밥을 원료로 한 활성탄 제조실험 결과를 검토해 보면 왕겨에 톱밥의 함량을 증가할수록 총수율은 감소하나, 요오드가는 증가함을 알 수 있었다. 그리고 탄화온도를 600~900℃의 범위 내에서 실험한 결과 수율은 1.5%, 요오드가는 40mg/g 정도 차이를 보이고 있고, 큰 차이를 나타내지 않음을 알 수 있었다. 또한 활성화 온도가 증가함에 따라 요오드가는 증가 하나 수율이 감소되고, 왕겨와 톱밥을 원료로 하여 요오드 흡착력 1,000mg/g 이상의 활성탄을 제조할 수 없었다. 따라서 흡착력 감소의 원인이 되는 회분제거 실험의 수행이 필요하다고 사료된다. 또한 회분이 제거된 Char를 이용한 활성탄

제조 실험결과를 Table 11에 나타내었다.

Table 11로부터 회분을 제거한 상태의 활성탄이 수율 및 hardness<sup>9)</sup>는 감소하지만 요오드 흡착력 및 B.E. T. 값이 월등히 커진 것을 알 수 있었다. 이로써 고품위 활성탄을 제조하기 위해서는 회분제거에 대한 연구가 필수적임을 확인하였다.

결론적으로 왕겨를 고온, 분쇄, 압축, 성형한 왕겨 봉을 분쇄한 후 이것을 원료로 탄화왕겨를 제조할 때 RSB의 최적 탄화온도는 600℃~700℃의 온도범위이고, 이때 탄화시간은 탄화수율에 별 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 탄화 후 탄화왕겨의 무게 및 부피는 RSB와 비교해 볼 때 각각 약 65%, 50% 정도 감소하였다. 그리고 탄화왕겨의 회분함량 및 수율은 NaOH용액의 농도 및 온도 그리고 용액내 함침 시간 등에 영향을 받는 것을 알 수 있었고, RSB를 원료로 탄화왕겨를 제조할 때 2N-NaOH 용액을 80℃로 유지하면서 16hr 동안 함침시켰을 경우가 최적 조건임을 알 수 있었다. 고품질 활성탄을 제조할 수 있었다. 그리고 2N-NaOH 용액을 80℃로 유지하면서 2hr 동안 함침시켰을 때 탄화왕겨의 회분함량은 15.2%, 수율은 73.4%를 얻었다. 한편 2N-NaOH 용액을 80℃로 유지하면서 16hr 동안 함침시켰을 때 탄화왕겨의 회분함량은 5.63%, 수율은 66.8%를 얻었다. 또한 회분제거시간

Table 11. The properties of manufacturing activated carbon from char with and without removal of ash

Sample No.	Activation temp(℃)	Activation yield(%)	Steam amount (g steam /g char)	Iodine number (mg/g)	B.E. T. (m <sup>2</sup> /g)	H.D.(%)
(1)	900	58.0	1.33	1127	1551	91
(2)	900	68.7	1.33	749	962	94

\* (1) : Removing ash

\* (2) : Without removing ash

Table 12. The proximate analysis of activated carbon manufactured in the study

	Moisrure(wt%)	V.M.(wt%)	Ash(wt%)	F.C.(wt%)
Calgon F-400	7.22	3.68	6.49	82.61
Kurarey	2.84	3.71	3.39	90.05
Riceshell 1	3.02	8.12	19.46	69.40
Riceshell 3	1.96	2.77	47.18	48.10

\*Riceshell 1 : Removing ash

\*Riceshell 3 : Without removing ash

을 30분에서 1,440분으로 증가시키에 따라 26%에서 6%, 온도를 20°C에서 98°C로 증가함에 따라 36%에서 17%로 회분을 제거할 수 있었다.

5. 화학적 산소요구량(COD) 제거율 결과

시료 활성탄인 Calgon F-400, Kurarey, Riceshell 1, Riceshell 2, Riceshell 3 각각을 20mg, 60mg, 100mg씩 100mL의 폐수에 첨가하여 COD Batch-Test를 행한 결과를 Fig. 6, 7에 나타냈다. 또한 이들 5종의 활성탄을 TGA-501 Proximeter를 사용하여 공업분석한 결과를 Table 12에 나타내었다. Table 12로부터 Calgon F-400, Kurarey와 Riceshell 1을 비교해 볼 때 Riceshell 1이 ash 함유량이 약 3배 정도 많았고, 고정탄소 양은 적은 것을 알 수 있었다.

Fig. 6에서는 39.4ppm의 COD값을 갖고 있는 대전 대화공단 폐수를 실험한 결과로서 제거율 즉, 흡착능의 크기는 활성탄 흡착능 실험 부분에서 제시한 것처럼 실험에 사용한 활성탄, 즉 Calgon F-400, Kurarey, Rice shell 1(왕겨 100%, 회분제거를 한 경우), Rice shell 2(왕겨(60wt%) + 톱밥(40wt%)), Rice shell 3(왕겨 100%, 회분제거를 하지 않은 경우) 각각에 대하여 Kurarey > Riceshell 1 > Calgon F-400 > Riceshell 3 > Riceshell 2 순이었다. Fig. 6으로부터 현재 상품화되어 많은 양이 수입되어지고 있는 Kurarey 및 Calgon F-400과 Rice shell 1의 경우 제거율이 60% 이상으로 비슷함을 알 수 있었고, 또한 Fig. 7에서는 146.6ppm의 COD 값을 갖고 있는 음이온성 계면활성제인 SLS를 실험한

결과로서 제거율 즉, 흡착능의 크기는 Riceshell 1 > Riceshell, 3 > Calgon, F-400 > Riceshell, 2 > Kurarey 순이었다. 이런 두 가지 결과로부터 왕겨를 원료로 하고 회분제거를 행한 왕겨활성탄(Riceshell 1)이 하수처리에서도 우수한 활성탄의 기준인 Calgon과 비슷한 성능을 나타내었고, 특히 유기물 처리능력이 다른 활성탄에 비해 탁월함을 Fig. 7에서 알 수 있었다. 또한 Rice shell 2는 하수의 경우나 유기물 폐수의 경우에 별다른 흡착능을 나타내지 못하기 때문에 활성탄 제조시 왕겨에 대한 톱밥의 첨가효과는 지극히 적은 것으로 판단된다. 이것은 왕겨의 경우에 비해서 톱밥이 Micro pore가 발달된 것으로 예측되어, Meso 및 Macro pore가 필요한 수처리에서는 흡착능이 감소하는 것이라고 사료된다. 그러나 Rice shell 1은 흡착성능이 좋은 반면에 회분제거 공정의 추가와 공정의 장치부식이라는 문제점들이 발생하고, 상업화하는데 있어서 불리하다는 문제점이 있어서 효과적이고 경제성이 있는 회분제거 및 실험방법의 변화에 따른 Riceshell 3의 흡착능 향상에 관심을 두고 추가 연구를 할 필요가 있다고 본다.

IV. 결 론

본 연구에서는 Lab. Scale Kiln을 이용한 활성탄 제조실험, 제조된 활성탄을 이용한 폐수처리 실험 그리고 공정별 최적 조업조건을 검토하였고, 연구결과는 다음과 같다.

1. 탄화왕겨를 제조할 때 최적 탄화온도는 600°C

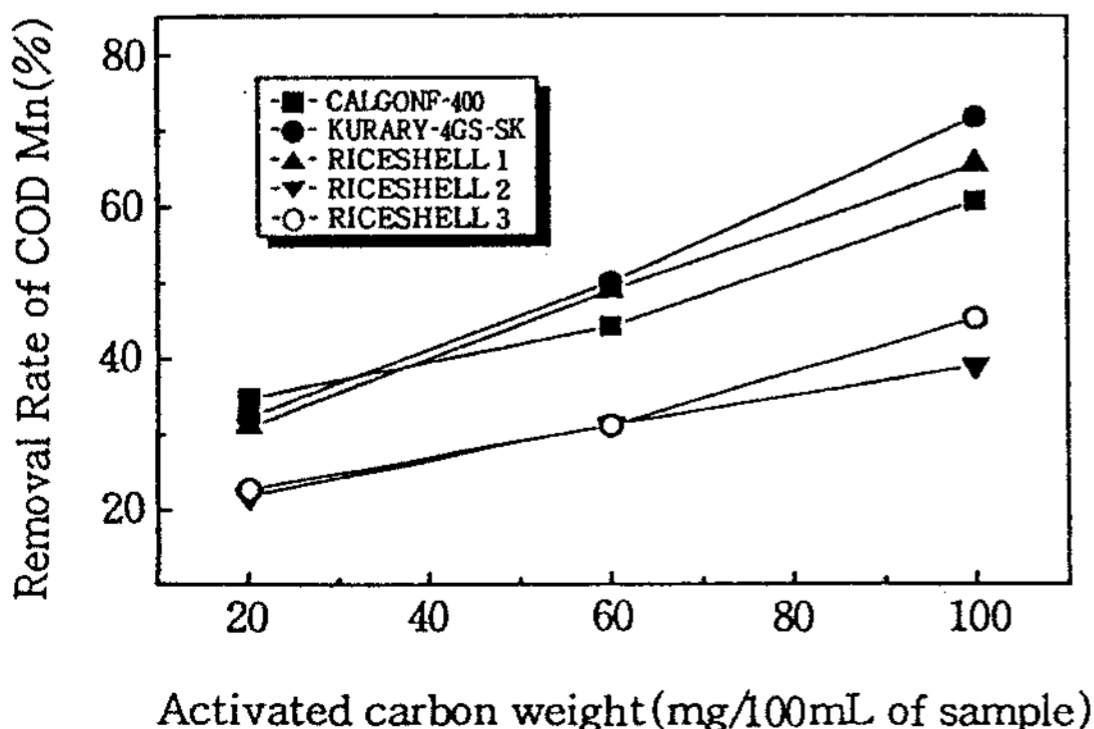


Fig. 6. Removal efficiency of COD in wastewater.

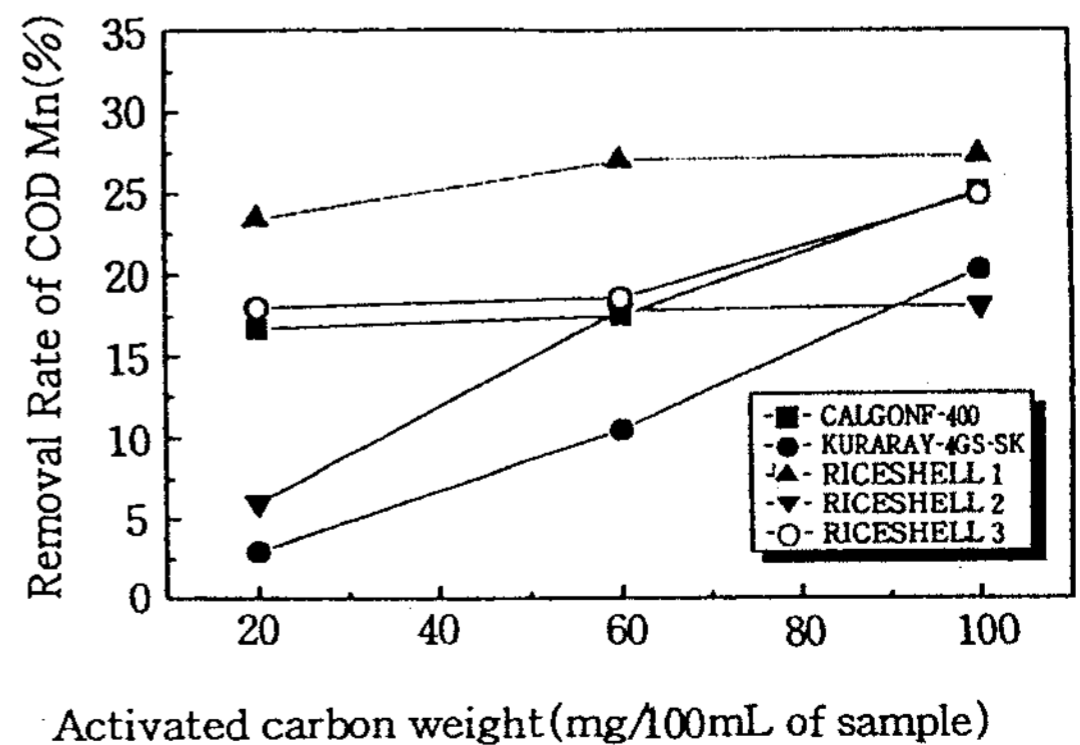


Fig. 7. Removal efficiency of COD in SLS.

~700℃의 온도범위이고, 이때 탄화시간은 탄화수율에 별 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있었다. 또한 탄화 후 탄화왕겨의 무게 및 부피는 각각 약 65%, 50% 정도 감소하였다.

2. 탄화왕겨를 제조할 때 회분제거는 2N-NaOH 용액을 80℃로 유지하면서 16hr 동안 함침시켰을 경우가 최적 조건이었고, 이때 탄화왕겨의 회분함량은 5.63%, 수율은 66.8%를 얻었다.

3. 활성화 온도가 800℃에서 탄화왕겨의 회분함량이 37.3%, 17.4% 그리고 5.63%일 때 제조된 활성탄의 요오드 흡착력은 각각 730mg/g, 892mg/g, 1,009mg/g이었고, 활성화온도 900℃일 때 요오드 흡착력은 각각 749mg/g, 997mg/g, 1,127mg/g이었다.

4. 왕겨에 대한 톱밥의 혼합량을 20%씩 증가시킨 상태의 혼합원료를 가지고, 탄화온도를 600℃, 탄화시간을 60min으로 고정하고, 750℃, 800℃, 900℃의 온도에서 각각 활성화 실험을 행하여 활성탄을 제조한 실험결과 톱밥 함량이 20%씩 증가할수록 요오드 흡착력은 약 10% 정도 증가하고, 총수율은 약 2% 정도 감소하는 것을 알았다. 이것은 톱밥의 회분함량이 약 1%로서 약 13%인 왕겨보다는 훨씬 적기 때문에 흡착능이 향상되는 것으로 판단된다. 또한 왕겨와 톱밥을 원료로 하여서는 요오드 흡착력 1,000mg/g 이상의 활성탄을 제조할 수 없었고 회분이 제거된 Char를 이용한 활성탄 제조실험 결과 1,127mg/g인 활성탄을 제조하였다.

5. 왕겨를 원료로 하고 회분제거를 행한 왕겨활성탄(Rice shell 1)의 COD 제거율이 61.5%이었다. 특히 유기물인 음이온성 계면활성제(sodium lauryl sulfate)에 대한 처리능력이 다른 활성탄에 비해 탁월한 것을 확인하였다. 또한 왕겨와 톱밥을 혼합하여 제조한 활성탄(Rice shell 2)은 하수의 경우나 유기물 폐수의 경우에 별다른 흡착능을 나타내지 못하기 때문에 활성탄 제조시 왕겨에 대한 톱밥의 첨가효과는 지극히 적은 것으로 나타났다.

사사: 본 논문은 G-7 환경공학기술개발사업으로 환경부에서 연구비를 지원하여 수행된 연구결과의 일부이며 이에 감사드립니다.

## 문헌

1. Chermisinoff, P. N. and Ellerbusch, F., "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Science Publisher, Inc., Michigan(1978).
2. AL-Bahrani, K. S. and Martin, R. J., *Water Research*, 10, 731(1976).
3. 이용철, "활성탄 고정층에 의한 저농도 유기물의 다성분계 액상흡착", 성균관대학교 박사학위논문(1988).
4. 김병욱 · 장인용, "산성백토의 활성화에 관한 연구", *화학공학*, 4, 113(1966).
5. Beijing Institute of Coal Chemistry: "Handbook of Coal Analysis", 1983(Chinese).
6. H. H. Lowry: "Coal Analysis and Mineral Matter", *Chemistry of Coal Utilization*, (1991).
7. 한국공업규격, "분말 활성탄 품질 규격", KSM 1423, 1210(1994).
8. 한국공업규격, "입상 활성탄 품질 규격", KSM 1421(1994).
9. 수질오염, "폐기물 공해공정시험법", 수질편 제6항, 동화기술(1995).
10. T. Wigmans, "Industrial aspects of production and use of activated carbons", *Carbon*, 27(1), pp. 13~22(1989).
11. Choon-Ho Kim, Chen Aiguo, Jee-Mi Suh: "The effect of coal ash content on activated carbon performance", *Korea Chemical Engineers Scientific Conference*, Oct. 1996, Korea(1994).
12. 한국공업규격, "화학분석 및 실험방법", KSM-0001(1994).