

서울시립대학교 도시과학연구원
도시과학논총 제26권 2000년 12월
The Journal of Urban Sciences
The University of Seoul
Vol. 26, No. 1, December 2000

폐기 동물뼈로부터 활성탄의 제조

유 만 형

(서울시립대학교 화학공학과 교수)

The Production of Active Carbon from Waste Animal Bone

Yoo, Man Hyong

ABSTRACT

This research was carried out to study the adsorptivities of active carbon manufactured from waste animal bone. The adsorptivities of the active carbon produced was investigated by iodine, methylene blue and molasses tests.

The results are as follows :

1. The adsorptivities of the active carbon are increased with the addition of activating agent and activating aid in digestion process.
2. The adsorptivities of the active carbon show a maximum at the activation time of 120 minutes.
3. The adsorptivities of the active carbon show a maximum at the activation temperature of 800 °C, and no increase of adsorptivities is observed at higher temperatures because of over-activation.
4. The activation is most effective when ZnCl_2 and 30% HCl aqueous solution are added by 100 and 20% of the waste animal bone, respectively.

24 유만형

I. 서론

활성탄은 탈색 및 흡착제로 널리 사용되며, 액상 탈색용과 기상 흡착용으로 이용되고 있다. 액상 탈색용으로 사용되는 활성탄은 100~200 Mesh 크기의 분말이고, 기상 흡착용으로 사용되는 활성탄은 평균직경이 0.5~2 mm, 길이가 5~10 mm 크기의 입상이다. 활성탄의 본질은 다공성의 탄소로 비표면적이 커야 흡착능이 우수하다.⁽¹⁾ 1777년에 Schele가 목탄의 기체흡착에 관하여 기술한 바 있고, 1785년에 Lowitz가 용액 중에서 흡착능에 관하여 기술한 바 있다. 세계 제1차 대전 중에는 독가스의 흡착제로 활성탄을 입상화하여 이용하였다. 그 후 활성탄은 산업용으로 널리 이용되고 있다. 즉 유지의 탈색, 설탕의 탈색용으로 사용되고 있으며, 유해물질의 흡착제로 이용되고 있다.⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾

활성탄의 제조방법에는 기체활성화법과 약품활성화법이 있으며, 전자는 기상 흡착용 활성탄의 제조에 이용되며, 후자는 액상 탈색용 활성탄을 제조함에 이용되고 있다. 활성탄의 제조원료로 사용되는 재료로는 목재분, 석탄, 코크스, 목탄, 코코넛 껍질등을 예로 들 수 있다. 이 연구에서는 주로 도시에서 폐기되고 있는 동물의 뼈, 특히 돼지나 소의 뼈를 이용하여 액상 탈색용 활성탄을 제조하고, 흡착능을 시험하여 활성탄 제조의 최적조건을 규명하였다. 즉 활성탄 제조의 여러 가지 조건 중에서 가장 중요하다고 생각되는 활성화 시간, 활성화 온도, 활성화제의 첨가량 및 활성화조제의 첨가량 등을 변화시키면서 활성탄을 제조하고, Iodine, Methylene Blue 및 Molasses에 대한 흡착능을 측정하여 최적 제조조건을 규명하였다.

II. 실험

1. 원료조제

돼지 및 소의 뼈를 건조기에서 105 ℃로 1 시간동안 건조시킨 후 분쇄하고, 이것을 다시 건조기에서 105 ℃로 1 시간동안 건조시킨 후 Ball Mill로 분쇄하여 10 Mesh체를 통과한 것을 원료로 사용하였다.

2. 활성화제

활성화제로는 순도가 95%인 $ZnCl_2$ 분말을 사용하였고, 활성화조제로는 30% HCl 수용액을 사용하였다.

3. 활성화

일정량의 시료를 평량하고, 활성화제와 활성화조제의 양을 변화시키면서 첨가한 후 1 l 용량의 Digester에서 가열교반하여 2 시간동안 Digestion하였다. 페이스트 상태의 Digestion된 것을 흑연도가니에 장입하고, 공기를 차단한 상태로 전기로에서 700~1000 ℃범위에서 일정한 시간동안 탄화 및 활성화를 동시에 행하여 조활성탄을 제조하였다. 조활성탄을 냉각시킨 후 분쇄기로 1차 분쇄하여 60 Mesh로 Screening하였다. 다음에 조활성탄중에 잔류된 활성화제를 5% HCl수용액으로 5회 세척하였다. 또한 이것을 온수로 3회이상 다시 세척하여 pH가 6.0이 되도록 하였고, 건조기에서 105±5 ℃로 2 시간동안 건조시킨 후 2차 분쇄하여 다시 105±5 ℃의 건조기에서 1 시간동안 건조하여 최종 분말 활성탄을 제조하고 흡착능 시험을 행하였다.

4. 흡착능 시험

4-1. Iodine 흡착능 시험

충분히 건조된 활성탄 시료 0.25 g을 정확히 평량하여 삼각 플라스크에 넣고, 5% HCl수용액 10 cc를 가하여 시료용액을 약산성으로 조절한 후 1 분간 끓인다.

이와 같이 처리한 활성탄 시료용액에 물 1 l 중에 2.7 g의 Iodine을 함유한 Iodine 수용액 50 cc를 정확하게 주입하고, 3 분간 흔들어서 활성탄 시료에 Iodine이 충분히 흡착 제거되어 탈색 되도록 하였다. 흡착이 끝나면 Glass Filter로 여과한 후 여액 중 Iodine을 전분을 지시약으로 하여 청색이 없어질 때까지 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 수용액으로 적정하여 그 소비량(ml)을 구하여 다음의 식에 의하여 흡착능을 계산하였다.⁽⁵⁾⁽⁶⁾

$$Q = \frac{W - 1.2692(A \cdot F)}{S}$$

여기서

Q = 활성탄시료 1 g당 흡착된 Iodine의 mg.

S = 정적시험에 사용된 활성탄 시료의 g.

W = 시료에 가한 Iodine수용액에 함유된 Iodine의 mg.

A = 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 적정소비량, cc.

F = 0.01N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 Factor.

4-2. Methylene Blue 흡착능 시험

0.04 wt.%의 Methylene Blue(이하 M.B.이라 칭한다) 용액 100 ml에 활성탄 시료 0.05 g을 투입하고, 30 분동안 환류냉각기가 설치된 장치에서 끓인 후 Glass filter로 여과하고, 여액에 잔존한 M.B.의 농도를 Klett Summerson 비색계로 측정하여 활성탄 1 g당 흡착된 M.B.의 mg수로 흡착능을 표기하였다.

4-3. Molasses 흡착능 시험

2 wt.%의 Molasses용액 100 ml에 활성탄 시료 0.05 g을 투입하고, 30 분동안 환류냉각기가 설치된 장치에서 끓인 후 Glass filter로 여과하고, 여액에 잔존한 M.B.의 농도를 Klett Summerson 비색계로 측정하여 활성탄 1 g당 흡착된 Molasses의 mg수로 흡착능을 표기하였다.

이와 같이 3가지 방법에 의하여 활성탄의 제조 조건에 따라 활성탄의 흡착능을 측정하였다.⁽⁵⁾⁽⁶⁾

III. 결과 및 고찰

1. 활성화 시간과 흡착능

시료 50 g에 활성화제 ZnCl_2 50 g과 활성화 조제 30%의 HCl 수용액을, 시료에 대하여 질량 비로 20%를 첨가하고, Digester 내에서 교반하면서 2 시간동안 숙성시킨다. Digestion이 끝나면 페이스트 상태의 반고체 상태의 물질을 흑연 도가니에 장입하고, 뚜껑을 덮어 전기로에서 공기를 차단하여 연소를 방지하면서 800 °C로 활성화 시간에 따라 탄화와 활성화를 동시에 행하였다. 활성화된 활성탄을 분쇄하고 세척하여 활성탄을 제조하였다. 제조한 활성탄의 흡착능을 시험하기 위한 분말의 크기는 120 Mesh Screen을 통과한 것을 사용하였고, Iodine, Methylene Blue 및 Molasses등 3가지 흡착능 시험을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 도시하였다.

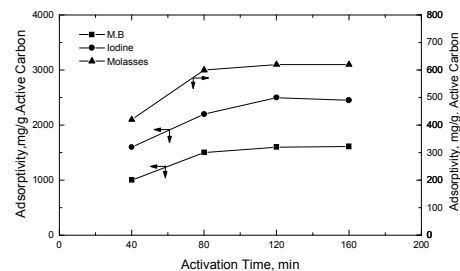


Fig.1. Relationship between activation time and adsorption.

Fig.1을 살펴보면 Iodine, M.B. 및 Molasses에 대한 활성탄의 흡착능이 유사한 경향으로 탄화 및 활성화의 시간이 길어짐에 따라 증가하여, 120 분에서부터 거의 일정한 값을 갖는다. 그 이후부터 흡착능은 약간 감소하는 경향이 있다. 이러한 현상은 장시간동안 활성화하면 과활성화가 일어나서 활성탄의 다공성이 파괴되어

26 유만형

활성탄의 비표면적이 감소하는 것으로 생각된다. 따라서 활성화의 최적 시간은 120 분이라고 사료된다.

한편 과활성화의 경우 활성탄의 비표면적이 감소하여 흡착능이 감소되는 현상을 알아보기 위하여 활성화 시간에 따른 비표면적을 측정한 결과를 Fig.2에 도시하였다.

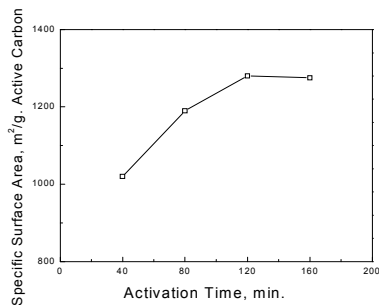


Fig.2. Relationship between activation time and specific surface area of the active carbon.

활성탄의 비표면적은 Submicron Particle Sizer (Autodilute Model 370, U.S.A.) 장치에 의하여 측정하였다.

Fig.2에서 활성화 시간이 길어짐에 따라 과활성화가 일어나면 활성탄의 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 따라서 과활성화가 일어나면 활성탄의 흡착능이 떨어짐을 알 수 있다.

2. 활성화 온도와 흡착능

활성화 시간을 120 분, 시료에 대하여 활성화제와 활성화조제의 첨가량을 질량비로 각각 100 wt.%, 20 wt.%로 일정하게 고정시키고, 활성화 온도를 500, 600, 700 800 및 900 °C로 변화시키면서 제조한 활성탄의 흡착능을 측정하고, 그 결과를 Fig. 3에 도시하였다.

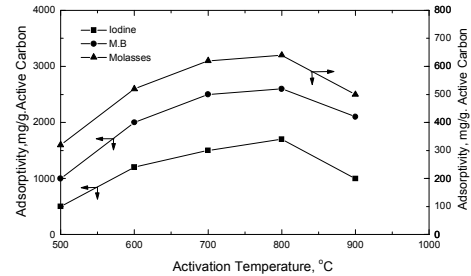


Fig.3. Relationship between activation temperature and adsorptivity.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 활성화 온도가 800 °C일 때 활성탄의 Iodine, M.B. 및 Molasses에 대한 흡착능이 최대가 되며, 그 전후의 활성화 온도에서는 흡착능이 떨어진다. 활성화 온도가 낮을 때에는 불완전한 활성화가 일어나고, 활성화 온도가 높을 때에는 과활성화가 일어나서 활성탄의 다공성이 파괴되어 비표면적이 감소되어 흡착능이 떨어지는 것으로 생각된다. 따라서 활성화 온도는 800 °C가 최적 온도라고 판단된다. 이 때의 활성탄의 수율은 35%이다.

한편 활성화 온도가 800 °C이상에서 활성탄의 흡착능이 감소하는 것을 알아보기 위하여 활성화 온도에 따른 활성탄의 비표면적을 측정한 결과를 Fig.4에 도시하였다.

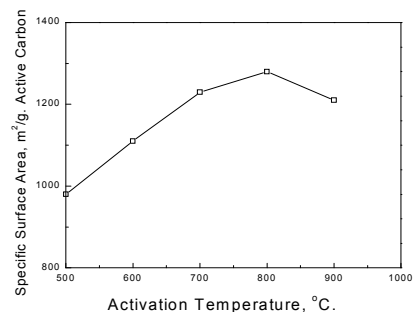


Fig.4. Relationship between activation temperature and specific surface area of the active carbon.

Fig.4에서 보면, 활성화 온도가 증가함에 따라 활성탄의 다공성이 파괴되어 활성탄의 비표면적이 감소되고, 따라서 활성탄의 흡착능이 감소함을 알 수 있다.

3. 활성화제의 첨가량과 흡착능

활성화 시간 120 분과 활성화 온도 800 °C에 서 활성화조제인 30% HCl 수용액을, 시료에 대하여 20 wt.%를 첨가하여 활성화제인 $ZnCl_2$ 의 첨가량을 변화시키면서 제조한 활성탄의 흡착능을 시험한 결과를 Fig.5에 도시하였다.

Fig.5에서 보는 바와 같이 활성화제인 $ZnCl_2$ 와 시료의 질량비가 100 wt.%일 때 제조한 활성탄의 흡착능이 최대가 되며, 그 이상에서는 약간씩 흡착능이 떨어진다. 이로부터 활성화제를 첨가함으로 활성탄의 흡착능이 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 활성화제가 시료의 표면을 침출시켜서 다공성을 많이 생성시키기 때문이다. 그러나 과다한 활성화제의 첨가는 오히려 흡착능을 증가시키지 못한다. 따라서 시료에 대하여 활성화제의 첨가량이 질량비로 100 wt.%일 때 흡착능이 가장 좋다고 생각된다.

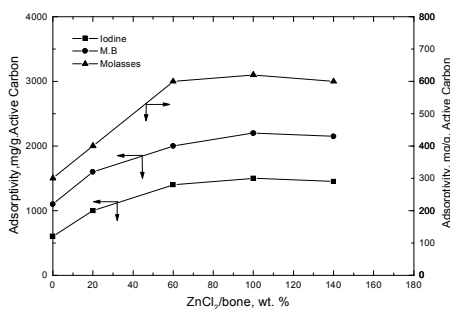


Fig.5. Relationship between amount of $ZnCl_2$ and adsorptivity.

한편 활성화제의 첨가량을 적게 하거나 과다할 경우 활성탄의 흡착능이 감소하는 현상을 알아보기 위하여 활성화제의 첨가량에 따라 활성

탄의 비표면적을 측정한 결과를 Fig.6에 도시하였다.

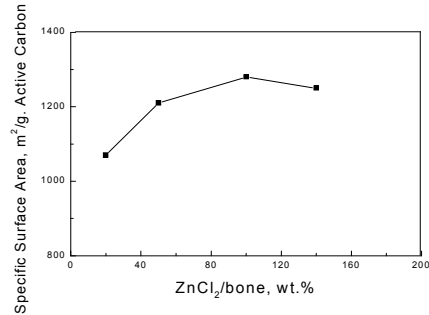


Fig.6. Relationship between amount of $ZnCl_2$ and specific surface area of the active carbon.

Fig.6을 살펴보면, 활성화제의 첨가량이 적은 경우 활성탄의 다공성이 줄어드는 것으로 생각된다. 이것은 비표면적의 측정결과로부터 간접적으로 이해할 수 있다.

한편 활성화제를 과량으로 첨가할 경우 제조되는 활성탄의 구조에 있어서 과다한 침출에 의한 다공성의 감소에 기인된 것으로 생각된다. 이러한 현상은 Fig.6에서 보는 바와 같이 비표면적의 감소로부터 이해할 수 있다.

4. 활성화조제의 첨가량과 흡착능

활성화 시간 120 분, 활성화 온도 800 °C, 활성화제인 $ZnCl_2$ 의 첨가량을 시료에 대하여 100 wt.%로 일정하게 고정시키고, 활성화조제인 30% HCl 수용액의 첨가량을 변화시키면서 제조한 활성탄의 흡착능을 시험한 결과를 Fig.7에 도시하였다.

28 유만형

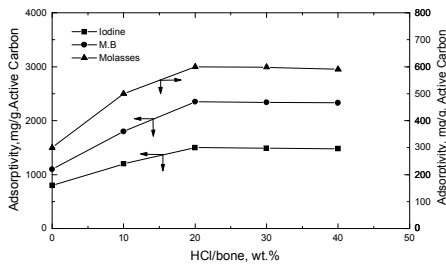


Fig. 7. Relationship between amount of 30% HCl solution and adsorptivity.

Fig.7을 살펴보면 활성화조제인 30% HCl수용액의 첨가량이 활성탄의 제조에 미치는 영향은 시료에 대하여 질량비로 20 wt.%일 때 활성탄의 흡착능이 최대가 된다. 그 이상의 질량비의 경우에는 흡착능이 점차적으로 떨어진다. 이로부터 HCl의 첨가량이 과다하면 기공의 파괴에 의해 제조되는 활성탄의 다공성이 감소되어 활성탄의 비표면적이 감소되기 때문인 것으로 생각된다.

한편 시료에 대하여 활성화조제의 질량비가 20 wt.%이하에서 활성탄의 흡착능이 감소하는 현상은 활성탄의 다공성을 제공하는 부분이 적게 침출되어 역시 활성탄의 비표면적이 감소되기 때문인 것으로 생각된다.

이러한 흡착능의 감소현상은 활성화조제의 첨가량에 따라 제조되는 활성탄의 비표면적을 측정함으로써 간접적으로 이해할 수 있다. 따라서 활성화조제의 첨가량에 따라 제조되는 활성탄의 비표면적을 측정한 결과를 Fig.8에 도시하였다.

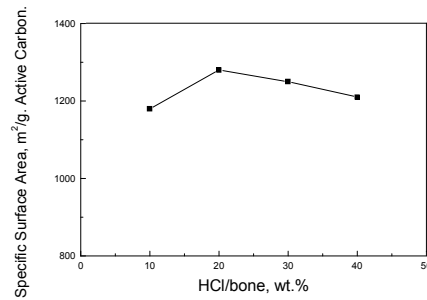


Fig.8. Relationship between amount of 30% HCl solution and specific surface area of the active carbon.

Fig.8에서 보는 바와 같이 활성화조제의 첨가량이 적정량보다 적거나 많을 경우 활성탄의 비표면적이 약간씩 감소한다. 따라서 활성탄의 흡착능도 이에 따라 감소하는 것으로 사료된다.

V. 결론

도시에서 폐기되는 동물의 뼈로부터 활성탄을 제조하고, Iodine, Methylene Blue 및 Molasses에 대한 흡착능을 시험한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. Digestion 공정에 있어서 활성화제와 활성화조제를 첨가함으로써 활성탄의 흡착능이 증가한다.
2. Digestion된 물질을 120 분동안 탄화 및 활성화시킬 때 활성탄의 흡착능이 최대가 된다.
3. 탄화 및 활성화 온도는 800 °C가 가장 좋고, 그 이상의 온도에서는 과활성화가 일어나서 오히려 흡착능이 감소한다.
4. 활성화제와 활성화조제의 첨가량은 시료에 대하여 질량비로 각각 100 wt.% 및 20 wt.%일 때 활성탄의 흡착능이 최대가 된다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었고, 이에 감사드립니다.

<참고문헌>

- [1] 유만형, 김병욱, “액상용 활성탄의 제조”, 과학기술연구소보, 성균관대학교, 제1집, pp. 1-8, 1970.
- [2] S.J. Broderick, “The Preparation of Active Carbon”, Ind & Eng. Chem. Vol. 34, pp. 1192-1198, 1942.
- [3] S. Brunnauer and P.M. Emmett, “The Properties of Active Carbon”, J. Am. Chem. Soc., Vol.60, pp. 309-314, 1938.
- [4] L.J.Burrage, “The Adsorptivity of the Active Carbon”, Trans. Faraday Soc., Vol. 20, pp. 445-449, 1933.
- [5] “활성탄의 흡착능에 관한 연구”, J. Korean Chem. Eng., Vol. 5, pp. 163-170, 1966.
- [6] 柳萬馨, “플라스틱 폐기물로부터 활성탄의 제조”, 수도권개발연구소 논총, 서울시립대학교, 제15집, pp. 50-60, 1989.
- [7] 柳萬馨, “글썽질로부터 활성탄의 제조”, 서울시립대학교 산업기술연구소 논문집, 제6집, 2호, pp. 143-147, 1998.