

활성탄소의 특성비교 및 사업장적용(1)

동양탄소산업(주) 대표 김종규

목차

- 1. 서론
- 2. 활성탄의 흡착특성
 - 2.1 흡착제의 종류
 - 2.2 흡착특성
 - 2.3 흡착등온선(吸着等溫線)
 - 2.4 흡착질문자의 크기에 따른 흡착특성
 - 2.5 기상흡착과 액상흡착
 - 2.6 물리흡착과 화학흡착
 - 2.7 흡착열
- 3. 활성탄의 종류 및 제조
 - 3.1 원료 및 제품 종류
 - 3.2 활성탄의 제조공정
 - 3.3 활성화 제조장치
- 4. 활성탄의 응용
 - 4.1 개요
 - 4.2 액상에서의 흡착
 - 4.3 기상(氣相)에서의 흡착
 - 4.4 측매 및 측매담재
 - 4.5 분석 및 의약
 - 4.6 환경오염방지
- 5. 흡착조작의 설계
 - 5.1 개요
 - 5.2 흡착장치
- 6. 재생(再生)
 - 6.1 필요성
 - 6.2 재생 효과
 - 6.3 재생 방법
- 7. 활성탄 품질규격 및 분석방법
 - 7.1 공업 규격
 - 7.2 물리적 특성 시험방법 (KSM 1802-1993)
 - 7.3 흡착 특성 시험방법 (KSM 1802-1985)
 - 7.4 세공 구조 특성 시험방법
- 8. 결론 및 장래성
 - 8.1 결론
 - 8.2 장래성

1. 서론

활성탄소(活性炭素, ACTIVATED CARBON) : 활성탄 소라고 명명함이 원칙이지만 편의상 활성탄이라 칭함. 미국에서는 ACTIVE CARBON 또는 CHAR COAL이라고 칭함)는 어떻게, 누가 발견해서 인류의 생활에 필수 불가결하게 되었는가에 대한 답은 오로지 자연 발생적이었다고 밖에 말할 수 없다.

우리나라에서는 선조들의 장을 담글 때 메주에서 풍기는 나쁜 냄새와 나쁜 맛을 없애기 위해 몇 조각의 숯을 띠어 놓았으며 토속적이지만 실내공기정화 측면에서 출산시에 산모와 유아의 세균감염을 방지하기 위하여 방안에 숯을 걸어 놓았다. (물론 근대에는 시골 일부에서 상징적으로 방문이나 대문에 걸어 놓고 있음) 그리고 의약적인 측면에서 배탈, 설사, 구토시 식물성인 종이 또는 낙엽을 태워 만든 가루나 시골에서 취사용 솔 밑에 붙어있는 검은 그름을 복용하는 등 (현재도 야외에서 응급처치 구급약으로 사용중임) 우리 생활과 밀접한 관계를 이루며 발전해 온 것이다.

이와 같이 숯(木炭, CHAR)도 소량의 흡착능력은 있지만 탄화(炭火)만 되었을 뿐 활성화가 되지 않은 상태이므로 분명히 활성탄과 구분하여야 함에도 외관상 흡사하기 때문에 현재까지 일부 현장에서 활성탄 원료인 CHAR(야자껍질 숯, 갈탄 숯 등)를 활성탄으로 혼용하는 사례가 있는데 흡착능력이나 사용수명 등에 큰 차이가 있으므로 미리 엄격한 품질시험을 통해 구입할 도리밖에 없다. 외국에서는 기원전(BC 1550년) 히포크라테스 시대에 의약용

으로 사용된 적이 있으나 과학적 이용은 18세기 말 쉴레(SCHEELE)가 목탄이 흡착력을 가진다는 흡착현상을 발견하면서부터였다.

이것을 공업적으로 생활필수품인 정당(精糖), 조미료 등에 사용되기 시작한 것은 19세기 초 이었으며 제1차, 제2차 세계대전을 계기로 해서 가스마스크용 활성탄의 중요성이 인정되어 여러방면으로 활발히 응용되었다.

“흡착 및 흡착제”의 저자 MANTELL은 활성탄을 BLACK ART(검은 예술)라고 했으며 “활성탄”的 저자 HASSSLER는 활성탄을 BLACK MAGIC(검은 마술)이라고 하는 등 아직도 학문적으로 흡착현상이 뚜렷이 규명되어 있지는 않으나 현재 각 대학에서 주로 읽혀지고 있는 교재 UNIT OPERATION OF CHEMICAL ENGINEERING (McCABE, SMITH : 4판)에 “흡착(吸着, ADSORPTION) PART가 새로 삽입되는 등 독자적인 학문으로 정립되어 가는 과정이다.

국내도 근년에 하천, 호소(湖沼)등의 부영양화가 여러 가지로 문제가 되고 있으며 그것들을 수원(水源)으로 하고 있는 정수장의 활성탄 사용량은 해마다 증가 추세에 있고 특히 생물활성탄(BAC, BIOLOGICAL ACTIVATED CARBON)에 의한 고도정수처리 기술이 도입되면서 17개 정수장의 활성탄 사용량은 급격히 증가되고 있다.

또한 배출시설 규제 강화와 더불어 종래의 응집침전 방법이나 생물학적 방법으로 처리하던 공장 폐수에 대해서도 BOD, COD를 제거하는 고도처리 방법으로 활성탄이 널리 이용되고 있다.

뿐만 아니라 VOC와 같은 유기물과 질소 산화물의 결합에 의해 대기중 오존 농도가 허용치 이상으로 증가함에 따라 점차 활성탄에 의한 VOC제거 장치도 널리 사용되고 있다.

2. 활성탄의 흡착 특성

2.1 흡착제의 종류

활성탄의 흡착특성을 알기 위해서 여러 종류의 흡착제를 비교하여 표 1과 표 2에 각각 나타내었다.

표 1. 각종 흡착제의 선택성

구 분	비극성 (포화결합) : 유기질	극성 (불포화결합) : 무기질
분자의 크기 ↑ ↓ 小	탄소질 흡착제 (활성탄, 골탄 등)	실리카, 알루미나계 흡착제 (실리카겔, 알루미나겔)
	분자체 탄소 MOLECULAR SIEVING CARBON	합성 제오라이트 MOLECULAR SIEVE ZEOLITE

표 2. 각종 공업용 흡착제의 물성

구 분	비극성 (포화결합) : 유기질	극성 (불포화결합) : 무기질
분자의 크기 ↑ ↓ 小	탄소질 흡착제 (활성탄, 골탄 등)	실리카, 알루미나계 흡착제 (실리카겔, 알루미나겔)
	분자체 탄소 MOLECULAR SIEVING CARBON	합성 제오라이트 MOLECULAR SIEVE ZEOLITE

2.2 흡착특성

흡착현상을 잘 이해하기 위해서는 세공구조(細孔構造, PORE STRUCTURE)와 세공분포(細孔分布, PORE DISTRIBUTION)를 알아 둘 필요가 있는데 그림 1과 그림 2와 같다.

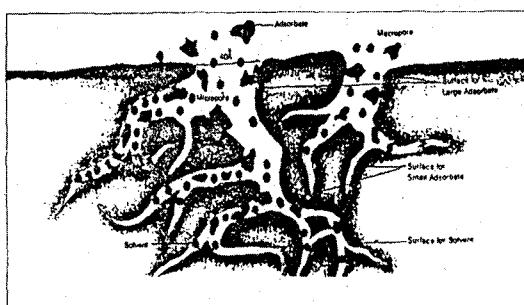


그림 1. 세공구조

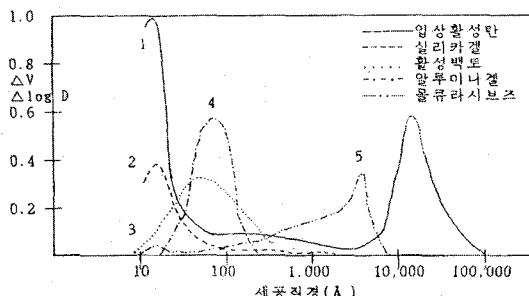


그림 2 세공분포

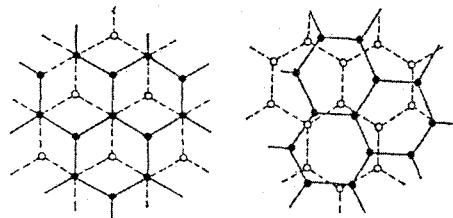
먼저 세공직경(PORE DIAMETER) 분류를 살펴보면 DUBININ은 20Å 이하를 MICRO PORE, 20~200Å 은 TRANSITIONAL PORE(또는 MESO PORE), 200Å 이상을 MACRO PORE라고 제안했지만 IUPAC (INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY)에서는 세공직경 20Å 이하를 MICRO PORE, 20~500Å 을 MESO PORE, 500Å 이상을 MACRO PORE로 분류하므로 학술적으로도 이에 따름이 타당할 것으로 본다.

그리고 흡착 현상에 있어 용어 해석을 예를 들어 설명하면 합성세제로 오염된 물을 활성탄으로 정수시킬 때 활성탄을 흡착제(吸着劑, ADSORBENT), 합성세제가 녹아 있는 물을 혼합용매(混合溶媒, ADSORPTIVE), 합성세제를 흡착질(吸着質, ADSORBATE)이라 한다.

이때 흡착 공정은 다음과 같이 3단계로 구분할 수 있다.

- 1) 흡착질이 액경막(液境幕) 즉 흡착제 외부 표면으로 이동.
 - 2) 흡착질이 흡착제의 대세공(大細孔), 중간세공(中間細孔)을 통해 확산
 - 3) 확산된 흡착질의 미세공 내부표면과의 화학적결합 또는 미세공에 물리적으로 채워짐
- 1단계와 2단계는 일반적으로 속도가 늦은 반면 3단계는 매우 빠르다고 간주된다.

다음으로 그림 3과 같이 활성탄의 결정구조를 살펴보면 망평면(網平面)이 평행한 등간격(等間隔)으로 되어 있어 흑연 결정과 구조상 유사하나 그 층평면(層平面)은 이간격(異間隔)으로 되어 있다.



a) 흑연의 정형구조

b) 활성탄의 무정형구조

그림 3. 흑연의 정형구조와 활성탄의 무정형구조

즉 층이 불규칙적으로 쌓여있는 불완전한 상태에 있는데 이 러한 배열을 난층구조(TURBOSTRATIC STRUCTURE) 또는 무정형 구조라고 하며 이렇게 기존 결정구조가 불규칙적으로 배열되는 것에 의하여 생긴 세공과 비결정(非結晶)부분이 흡착에 관여한다고 생각된다. 또 세공을 좀더 상세히 관찰될 수 있도록 활성탄섬유를 주사식 전자현미경인 SEM(SCANNING ELECTRON MICROSCOPE)보다도 더 발달된 투과식 전자현미경 TEM(TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPE)으로 활용하여 보면 그림 4와 같이 별집 같은 망상(網狀)으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

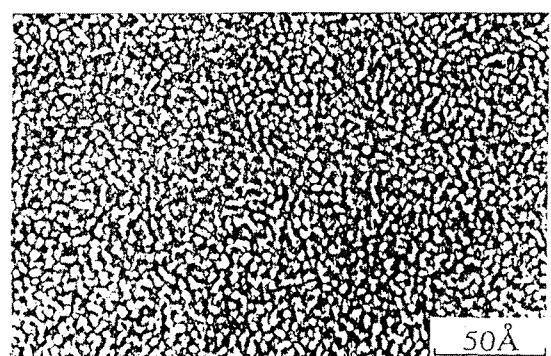


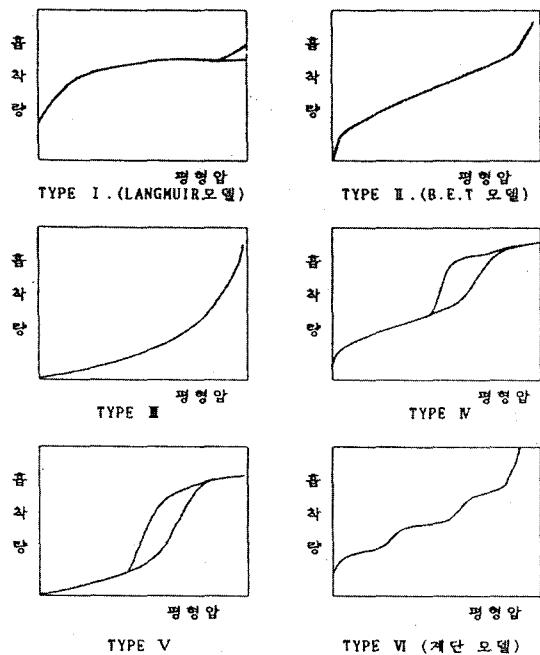
그림 4. 활성탄의 세공

2.3 흡착등온선(吸着等溫線)

기체나 액체가 고체에 흡착될 때 흡착량은 시간이 지남에 따라 증가하다가 평행에 도달하는데, 이때의 흡착량을 평행 흡착량이라하고 이때의 압력을 평행압이라고 한다.

이러한 관계를 흡착제의 종류에 따라 각각 특이한 현상을 보이는데 이를 GRAPH로 나타낸 것이 바로 흡착 등온선이며, BRUNAUER, EMMIT, TELLER가 5개의 형식으로 분류하였으며 계단식 등온선을 추가하여 그림 5와 같이 6개의 TYPE으로 분류된다.

그림 5. 흡착등온선의 6가지 TYPE



여기서 I 형은 MICRO PORE를 가진 고체에서 나타나는 등온선으로 LANGMUIR모델이라고도 불려지며 II 형과 III 형은 무세공(無細孔, NON PORE) 또는 대세공(大細孔, MACRO PORE)에서 나타나는데 II 형은 고체의 단층 용량(MONOLATER CAPACITY)의 값을 유도 할 수 있기 때문에 비표면적을 계산할 때 이용된다. IV 형과 V 형은 중간세공이나 미세공 고체에서 나타나며 호리병 모양의 세공 때문에 이력현상(HYSTERESIS LOOP)이 생긴다. VI 형은 이론적으로만 존재할 뿐 실제로는 거의 나타나지 않는다.

2.4 흡착질 분자의 크기에 따른 흡착특성

활성탄은 각종 흡착제 중에서 최대의 비표면적을 갖고 거의 MICRO PORE로 되어 있으며 분자량이 작은 흡착질을 흡착했다가도 더 큰 분자량의 흡착질과 접촉하면 먼저 흡착하였던 흡착질을 탈착하고 더 큰 분자량의 흡착질을 흡착하는 선택성을 가진다.

분자량이 클수록 인체에 나쁜 영향을 끼치기 때문에 살신성인(殺身成仁)의 역할을 하고 있으며 이로부터 각종 응용이 시작된 것이다.

TRAUBE의 규칙이 성립할 때는 당연히 분자량의 증가와 더불어 흡착량도 증가하지만 분자량이 커질수록 활성탄 입자내의 확산속도가 느려져서 흡착력이 감소하게 된다. 물론 분자의 형상에 따라 다르지만 분자량이 500까지는 분자량이 클수록 흡착이 잘되나 그 이상이 되면 흡착속도가 크게 저하되고 흡착량도 적어진다.

흡착에 유효한 미세공의 크기는 흡착질 분자의 3~6배이다. 왜냐하면 이차가 줄어들면 분자체작용에 의해 확산 저항이 증가하기 때문이다.

따라서 고분자 물질은 생물분해 혹은 오존산화 등 전처리 단계에서 어느정도 저분자화 한 후 흡착시키면 흡착탑의 부하도 적어지고 장치를 소형화 할 수 있는 잇점이 있다.

단, 이때 전처리에 의해서 난흡착성(難吸着性) 물질로 변화할 경우에는 전처리를 그만두고 직접 활성탄 흡착방법

을 검토해야 한다.

2.5 기상흡착과 액상흡착

기상흡착과 액상흡착은 흡착질의 종류, 크기 및 구조 등이 본질적으로 다르므로 사용되는 흡착제의 종류도 다르다.

액상흡착의 경우 흡착질의 확산속도가 기상흡착의 경우

적합한 흡착장치를 선정하는 것 외에도 입자가 작은 입상 활성탄 또는 분말활성탄을 사용하게 된다.

또 흡착질 분자가 비교적 크고 복잡하여 극성인 경우가 많고 응용대상 오염물의 종류도 다양하기 때문에 그림 6 과 같이 액상용 활성탄의 세공구조는 기상용 활성탄과는 달리 넓게 분포되어 있다.

2.5.1 기상흡착의 특성

- (1) 온도가 상승할수록 흡착량은 감소하는데 이는 고온에서 분자의 확산 속도가 크게되고 충돌의 횟수는 감소하기 때문이다.
- (2) 흡착질의 농도 및 상대증기압이 높을수록 흡착량은 증가한다.
- (3) 비점 또는 임계온도가 높을수록 물질이 흡착되기 쉽다.
- (4) 두 성분의 혼합가스 경쟁 흡착에 있어서는 단독 흡착 시 강하게 흡착되는 성분쪽이 더욱 강하게 흡착된다. 그러나 이때 각 기체의 흡착량은 혼합가스 내와 같은 분압에서 단독으로 흡착시켰을 때 보다도 적다.
- (5) 저압(1mmHg이하)에서는 동족열(同族列)화합물의 분자 크기에 따라 흡착량이 증가한다.

2.5.2 액상흡착의 특성

활성탄은 본질적으로 소수성(疏水性) 물질이므로 흡착질이 소수성일수록 흡착이 용이하다는 원리는 유유상종(類類相從) 즉 끼리끼리 어울리는 것과 같다.

그리고 일반적으로 물에 대한 용해도가 작은 물질이 잘 흡착되는 경향이 있으며 용해도가 큰 물질은 물과 강하게 소수결합을 하여 물에 대한 친화력이 강하므로 그만큼 흡착이 어려워진다.

또한 약전해질의 유기물은 이온화되고 있을 때보다도 작은 해리(解離)의 분자 상태에 있을 때 일반적으로 흡착량은 크다.

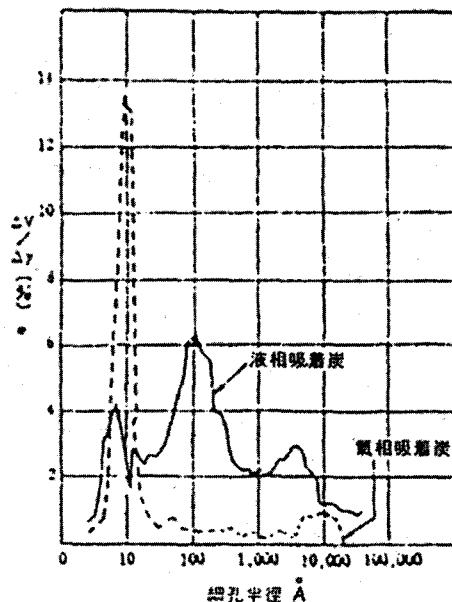


그림 6. 기상용과 액상용 활성탄의 세공분포

에 비교하여 매우 느리기 때문에 흡착을 촉진할 목적으로

폐수의 pH를 2~3까지 내리고 흡착시키면 유기물 제거율이 증가하는 경우가 많은데 이는 폐수 중의 유기산(有機酸)이 pH가 낮은 영역에서 이온화하는 비율이 낮기 때문이다.

그리고 일반적으로 방향족 화합물은 지방족 화합물에 비교하면 잘 흡착되는 성질이 있으며 액체에 용해할 때 용액의 표면장력을 현저하게 감소시키는 물질(예 : 합성세제)이 GIBBS의 흡착이론에 의하면 잘 흡착된다.

ABS와 같이 액 농도를 바꾸어도 흡착량이 거의 일정한 값을 나타내는 물질도 있지만 많은 유기물은 농도가 증가하면 흡착량도 지수함수(指數函數)적으로 증가하는 보통이다. 액상에서의 흡착은 온도를 상승시켜 확산 속도를 크게하는 쪽이 흡착 속도가 크다.

특히 상온에서 고점도 때문에 통수저항(通水抵抗)이 큰 액체는 가능한 범도가 크다.

이밖에도 액상흡착에 영향을 주는 요인은

- (1) 흡착질과 혼합용액에 대한 흡착제의 인력(引力)
- (2) 회합(會合)
- (3) 각종 흡착질간의 상호경쟁 흡착작용
- (4) 공흡착(共吸着) 등이다.

2.6 물리흡착과 화학흡착

흡착은 표 3과 같은 흡착력에 따라 물리흡착(PHYSICAL ADSORPTION, PHYSORPTION)과 화학흡착(CHEMICAL ADSORPTION, CHEMISORPTION)으로 분류되는데 물리흡착을 지배하는 힘은 비교적 약한 VAN DER WAALS힘이고 화학흡착을 지배하는 것은 강한 이온결합 또는 공유 결합 등의 화학결합이다.

물리흡착일 경우는 흡착제 표면과 흡착질간에 전자(電子)이 공유(共有)를 갖지 않기 때문에 흡착질은 소위 분자간 인력 즉 LONDON의 분산력(分散力)에 의해 흡착제의 표면 가까이에 일시적으로 붙잡힌 상태이다.

이렇게 약하게 흡착된 분자는 농도와 압력 변화(PSA : PRESSURE SWING ADSORPTION)나 그다지 높지 않은 온도(약 150°C)에서 수증기(2~3kg/cm²)등으로 쉽게 짧은 시간에 탈착, 재생될 수 있기 때문에 가역적이라고 보면 대부분의 기상흡착이 이에 해당된다.

반면에 화학흡착은 흡착제와 흡착질간에 전자(電子)의 이동이 일어나며 그 결과 화학적 화합물이 형성되기 때문에 비 가역적이라고 보는데 탈착시키기 위해서는 고온(약 850°C)에서 장시간 수성가스 등과 접촉(TSA : TEMPERATURE SWING ADSORPTION)시켜야 하며 대부분의 액상흡착이 이에 해당한다.

그러나 유기물 흡착은 물리흡착과 화학흡착이 동시에 일어나는 일이 많고 첨착활성탄에 의한 흡착은 여기에 해당되기 때문에 유기용매 회수나 악취가스 제거용으로 사용되며 흡착용량도 일반 활성탄보다 7~20배 만큼 크며, 흡착된 물질의 탈착이 난이하다.

2.7 흡착열

활성탄이 어떤 액체나 기체와 접촉할 때 뜨거워지는 성질을 이용해 분말 활성탄과 산화철을 혼합하여 만든 휴대용 난로가 시판되고 있다.

이와 같이 흡착열이 발열반응이며 이때 발생한 열량은 흡착질과 흡착제 표면흡착을 즉 상호작용에 따라 증가하며 또한 흡착제 세공표면의 불균일성에 따라 변한다.

흡착될 때 열역학적 관계식 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 로서 GIBBS FREE ENERGE ΔG 는 부(-)이다.

흡착과정은 흡착질이 세공내에서 더 질서있게 안정된 배열을 갖추려고 하기 때문에 계의 ENTROPY 변화 ΔS 와 ENTHALPY변화 ΔH 는 부(-)이다.



표 3. 물리적 흡착과 화학적 흡착의 비교

구 분	물 리 적 흡착	화 학 적 흡착
결 합	Vander walls 인력에 의한 약한 결합	자유전자의 재배열에 의한 강한 이온결합 또는 공유결합
흡착 열	적음($2\sim 10 \text{ kcal/gmol}$) 등축열과 같은 정도	큼($10\sim 30 \text{ kcal/gmol}$) 반응열과 같은 정도
흡착 속도	Activation이 존재하지 않으므로 빠름	활성화에너지가 필요하며 느림
흡착 질	임계온도 이하의 모든 기체를 흡착하는 비 선택성(다중흡착)	화학 반응성이 있는 피흡착질만 선택성(단일흡착)
가 역 성	항상 가역적 (약 150°C 에서도 탈착 용이)	가역 또는 비가역적 (800°C 이상에서 탈착 용이)
온 도 의 존 성	온도가 높을수록 흡착량 감소	온도상승에 따라 흡착량이 증가하다가 감소

3. 활성탄 종류 및 제조

3.1. 원료 및 제품 종류

3.1.1 제품의 종류

활성탄을 분류하면 물리적 형상에 따라 분말 활성탄(수처리 규격 : -200mesh, 90%이상), 입상 활성탄, 섬유상 활성탄, 허니컴상 활성탄으로 구분될 수 있는데, 입상 활성탄은 다시 모양이 각각 다른 파쇄 활성탄과 일정한 모양을 가진 원주형 조립(造粒) 활성탄, 구형(球形) 조립 활성탄으로 나누어진다.

그리고 출발 원료에 따라 식물질(목재, 텁밥, 야자각), 석탄질(갈탄, 유연탄, 무연탄), 석유질(석유 COKES, OIL CARBON), 폐기물질(합성수지, PULP, 유기질), 동물질(骨炭, 血炭)로 나누어지고, 활성화 방법에 따라 가스 활성화탄(수증기, 이산화탄소, AIR), 약품 활성화탄(염화아연, 인산, 황산) 등으로 나누어진다. 또 용도에 따라 기상 흡착용(특별히 MICRO 세공이 잘 발달됨), 액상 흡착용, 촉매용, 등으로 구분되고, 흡착 방법에 따라 침착탄(添着炭, IMPREGNATED ACTIVATED CARBON)과 미침착탄으로 구분될 수 있다.

다음호에 계속…