

활성탄소의 특성비교 및 사업장적용(4)

동양탄소산업(주) 대표 박영태

목 차

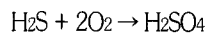
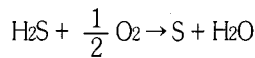
1. 서론
2. 활성탄의 흡착특성
 - 2.1 흡착제의 종류
 - 2.2 흡착특성
 - 2.3 흡착등온선(吸着等溫線)
 - 2.4 흡착질분자의 크기에 따른 흡착특성
 - 2.5 기상흡착과 액상흡착
 - 2.6 물리흡착과 화학흡착
 - 2.7 흡착열
3. 활성탄의 종류 및 제조
 - 3.1 원료 및 제품 종류
 - 3.2 활성탄의 제조공정
 - 3.3 활성화 제조장치
4. 활성탄의 응용
 - 4.1 개요
 - 4.2 액상에서의 흡착
 - 4.3 기상(氣相)에서의 흡착
 - 4.4 촉매 및 촉매담체
 - 4.5 분석 및 의학
 - 4.6 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 개공 구조 특성 시험방법
8. 결론 및 장래성
 - 8.1 결론
 - 8.2 장래성

4.6.2. 악취가스 제거

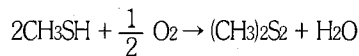
일반활성탄의 표면은 비극성이며 흡착력이 본질적으로 단순히 반델 발스힘에 의한 물리흡착이기 때문에 황화수소나 NH₃등 비점이 낮은 성분에 대해서는 충분한 흡착성을 갖지 못한다.

따라서 활성탄 표면을 화학적으로 개질하거나 화학약품을 첨착시켜 특정성분에 대해 선택적 흡착을 가진 악취가스제거용 활성탄이 많이 이용되고 있으며, 표 18에 악취성분의 성상 변화를, 표 19에 업종별 발생가스와 적용대상이 나타나 있다.

일반 활성탄에 비휘발성 무기물인 가성소다(NaOH)나 탄산나트륨(NaCO₃)을 첨착시킨 알칼리 첨착활성탄은 산성가스용 활성탄으로 불리며 황화수소(H₂S)나 메틸 메캅탄(CH₃SH)과 같은 산성가스와 접촉 산화하여 원소상 유황 또는 황산으로 흡착 보지한다.

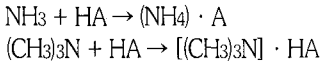


또 메틸메캅탄과 접촉산화하여 이황화 메틸로 변화 시킨다.



그런데 염기성 가스(주로 NH₃) 공존 하에서 H₂S나 메틸메캅탄을 제거시킬 때는 할로젠 화합물(주로 F)을 첨착시켜 촉매로 작용함으로써 산화·흡착시킨다.

비휘발성 무기산인 황산(H₂SO₄)이나 약산인 인산(H₃PO₄)을 첨착시켜 제조한 산첨착 활성탄 염기성 가스용 활성탄으로 불리며 암모니아 가스(NH₃)나 트리메틸아민[(CH₃)₃N]과 같은 악취성분을 암모늄염, 아민염으로 흡착 보지한다.



할로젠화합물(주류F)로 표면 처리한 중성가스용 활성탄은 황화메틸 $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ 이나 이황화 메틸 $[(\text{CH}_3)_2\text{S}]$ 또는 탄화수소류(CH_4)를 산화 흡착하여 슬포키프트나 슬폰산으로 변환시킨다.

표 18. 각종 침착 활성탄에 의한 악취성분의 성상 변화

침착 활성탄	악취성분의 성상			침착활성탄에 의해 변환된 악취성분의 성상		
	제거성분	비점(°C)	감지농도(ppm)	잔류성분	비점(°C)	성상
산성 가스용	H ₂ S	-61	0.002	S	445	담황색고체
	CH ₃ HC	6	0.003	(CH ₃) ₂ S	110	부추냄새액체
염기성 가스용	NH ₃	-33	0.3	NH ₄ · A	500	무색결정
	(CH ₃) ₃ N	3	0.004	(CH ₃) ₃ N · HA	500	무색결정
중성 가스용	(CH ₃) ₂ S	38	0.005	(CH ₃) ₂ SO	189	무색무취의 염기성액체
	(CH ₃) ₂ Se	110	0.0009	CH ₃ SO ₂ H	167	무색의 산성액체

각 침착 활성탄에 의한 악취가스 흡착특성은 표 20에 나타나 있는데 산성가스용 활성탄은 황화수소, 메틸 메캅탄을 선택적으로 흡착을 하며 염기성 가스용은 트리메틸아민, 모노메틸아민, 암모니아를 선택 흡착하는 반면에 중성가스용 활성탄은 주로 이황화메틸과 황화메틸을 흡착하는 화학특성을 가진다.

표 19. 업종별 발생가스 및 적용대상

업종	발생가스
쓰레기 처리장	단백질 분해물, 유지 분해물, 플라스틱 분해물
하수·분뇨처리장	단백질 분해물, 유지 분해물
도축장	단백질 분해물, 유지 분해물
육·피혁제조, 동물사육장	단백질 분해물, 유지 분해물
식품공장	단백질 분해물, 유지 분해물, 향료
유지공장	유지 분해물, 용매, 가스제
석유화학공장	석유성분, 탄화수소, 할로젠, 이황산가스, 황화수소, 메캅탄, 염산, 염소
고무공장	황화수소, 유기황산염, 용매
도료공장, 도장공장	도료용매, 가스제
인쇄공장	인쇄 잉크용매
화학섬유공장	화학섬유 용매
프라스틱공장	플라스틱 원료 용매, 가스제
종이, 펄프공장	황화수소, 이황산가스, 이황산탄소, 메캅탄
야플공장	용매, 단백질 분해물, 유지 분해물
금속공장	불화수소, 염산, 초산, 피크린
크리닝공장	피크린
병원	소독제, 부패이취, 체취

표 20. 침착활성탄에 의한 악취가스 흡착

적용가스	산성가스용 활성탄소	염기성가스용 활성탄소	중성가스용 활성탄소
벤젠	○	○	○
톨루엔	○	○	○
크실렌	○	○	○
스틸렌	○	○	○
이황화탄소	○	○	○
치오펜	○	○	○
아세톤	○	○	○
에탄올	○	○	○
초산	○	○	○
황화수소	●	-	○
메틸 메캅탄	●	-	○
황화메틸	○	-	●
이황화메틸	○	-	●
트리메틸아민	-	●	○
모노메틸아민	-	●	○
암모니아	-	●	○

4.6.3. 수처리 이용

수처리는 물리적, 화학적 처리, 생물학적 처리로 크게 구분할 수 있는데, 갈수록 강화 되어 가는 배출 허용 기준에 따라 방류수의 최종 처리를 위한 고도처리기술의 필요성이 대두되고 있다.

고도처리방법에는 무방류 즉 재이용을 위한 역삼투(REVERSE OSMOSIS) 처리기술 등이 있을 수 있으나 과다한 설비비 때문에 최소의 초기 투자비로 각종 유기물(V.O.C)과 독성물질을 효과적으로 제거할 수 있는 활성탄 흡착방법이 점차 주목을 끌기 시작하였다.

이러한 점에서 분해가 어렵거나 독성물질이 있는 폐수의 최종처리를 위해 사용기간이 1개월 이내로 짧아서 비경제적이지만 방류하기 전의 저농도 폐수처리에는 사용 기간이 설계치 대로 약 1년까지 길어져서 경제적이다.

뿐만 아니라 국내 제조업체에 신(新)탄 가격의 1/2 가격으로 위탁 재생하여 재사용 할 수 있기 때문에 유리하다.

수처리에서의 활성탄 이용 분야는 표21에 나타나 있다.

표 21. 수처리에서의 활성탄 이용

구분	이 용 목 적
상수도 저수지, 정수장	조류발생의 제어, 미생물 발생에 의한 이물질 냄새제거, 산업폐수 유입으로 인한 이물질 냄새제거, 기름의 제거, ABS, 농약의 제거, 아민질의 제거
하수도	BOD, COD, TOC, 색소 제거, 생물처리 방해물질 제거(농약, ABS등), 난분해성 물질제거(ABS, 농약, 프라스틱), 공업용수로 재이용, 골프장 용수, 집용수, 지하수로의 이용, 상수도로 재사용
산업용수 처리, 양조공업, 제빙업, 청량음료공업, 발전소, 화학공업, 의약품공업, 전자기기공업, 수족관, 해운업, 기타	지하수의 유기물(색, 냄새, COLLOID, 세제, 농약)제거, 상수종의 유리염소, 냄새제거, BOILER원수 정화, BOILER환류수의 탈유, 원수중 발열성물질 제거, 초순수의 제조, 수돗물중의 염소제거, 음료수처리, 이온교환수지 보호, 공업용수의 제조, 공장내 순환수의 제조
산업폐수처리	BOD, COD, TOC, 색소, 냄새, 기름, 석탄산 제거, 생물처리 방해물질 제거, 생물분해 곤란한 물질 제거, 수은 기타 금속의 제거, 기름 냄새 제거, 재순환 용수의 처리, 방사성 핵종의 제거(원자력발전소, X-Ray실)

5. 흡착조작의 설계

5.1. 개요

활성탄 흡착 장치를 설계할 경우를 생각하여야 할 것은
1) 어떤 활성탄을 선택할 것인가 2) 처리하고자 하는 물질
에 적합한 흡착방법 3) 전처리와 후처리 등 전체적인 처리
공정 4) 경제성(건설비, 운전 COST, 구입가격, 재생여부)등
이다.

일반적으로 흡착질이 저분자인 경우에는 MICRO PORE
가 잘 발달된 아자껍질 활성탄이 적합하고 고분자물질이
혼합되어 있는 수처리 등에는 석탄계 활성탄이 적합하다

고 볼 수 있으나 원료별로 제조 공정에 따라 다르다.

활성탄 제조업체에서 제시한 METHYLENE BLUE 탈색
력 이라든가 IODINE 흡착력, ABS價 또는 PORE SIZE 분
포나 비표면적(比表面積, SPECIFIC SURFACE AREA)등
일반적인 성능만으로는 처리하고자 하는 물질에 어떤 활
성탄이 적합하다고 판정하기 어렵다.

이와 같은 경우에는 몇 종의 활성탄을 선정한 다음, 대상
흡착질에 대한 기본 DATA를 가지고 소규모 흡착
COLUMN을 설치하여 실제 처리 대상물질로 시험한 결과
로부터 최적 흡착설비를 설계함이 가장 확실한 방법이다.

그러나 이 방법은 결과를 얻는데 장시간이 필요하다는 점
과 다량의 시험용액이 필요하다는 결점이 있어서 다음과
같은 실험적인 시험법이 이용된다.

5.1.1. FREUNDLIH식

분쇄한 활성탄(200mesh이하)을 가지고 시험용수에 대하
여 항은 진탕기에서 등온흡착실험을 행한 다음
FREUNDICH식을 써서 $1/n$ 을 0.1~0.5에 두고 K값이 비교
적 큰 값을 선정하는 방법이다.

이때 $1/n$ 이 2이상일 경우는 난 흡착성(難吸着性)이며 이
방법의 장점은 여러 종류 활성탄의 흡착성능을 비교할 수
있다는 장점은 있으나 활성탄의 입도와 형상에 의한 영향
이 무시되어 있으므로 실제 적용과는 차이가 있는 단점이
있다.

5.1.2. 흡착속도식

구입한 활성탄을 그 상태로 그 상태로 시험용수에 대하여
교반 시켜가며 흡착속도시험을 행하고 $\frac{dc}{dt} = K(C_0 - C_t)$ 식
을 써서 종축에 잔류농도의 대수(對數), 횡축에 시간을 놓
고 경사 K(흡착속도계수)값을 비교하는 방법이다.

이 방법의 장점은 활성탄의 입도나 형상에 의한 영향이
시험 결과에 직접 나타나므로 실제 적용에 유리하나 교반

시 분쇄된다거나 흡착량이 초과되는 수가 있어 시험에 상당한 주의가 필요하다.

5.2. 흡착장치

공업적으로 사용되고 있는 흡착 장치를 연속성과 조작 방법에 따라 분류하면 연속 접촉 조작법으로는 고정층 흡착장치, 이동층 흡착장치가 있고, 단계접촉 조작법으로는 접촉 여과장치와 유동층 흡착장치가 있다.

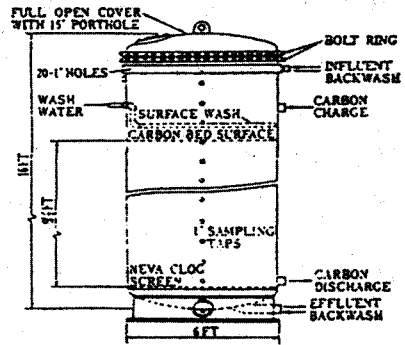


그림 12. 흡착탑 개략도

5.2.1. 고정층 흡착장치

연속적으로 고체입자를 이동하는 방법은 비교적 비용이 많이 들고 불편하기 때문에 처리하려는 혼합용매를 흡착제의 고정층에 통과시키는 것이 훨씬 경제적인 경우가 많다.

일정 시간이 지남에 따라 고체는 흡착질을 점점 흡착하며 비정상 상태로된다. 흡착방법으로 포화법과 용출분리법이 있으며 파과곡선(BREAK THROUGH CURVE)이 생긴다.

5.2.1.1. 포화법

액체 혹은 기체상에 포함된 용질은 활성탄에 의해 연속적으로 제거된다. 흡착량이 평형에 도달해서 유출되는 유체 중에 흡착질이 섞여 나올 때까지 계속 행해지다가 흡착이 포화에 도달하면 유체의 유입을 멈추고 과열 수증기 등을 통과시켜 활성탄을 재생하거나 새로운 활성탄으로 교체한다.

이 방법은 용매회수, 수처리 등에서 이용되며 기체인 경우 선속도를 0.3~1.5m/sec, 액체인 경우 급속여과장치에는 m/sec, 1.0 완성여과시에는 m/hr(0.33cm/sec)근방에서 운전한다. 그 대표적인 흡착탑 개략도가 그림 12에 나타나 있다.

5.2.1.2. 용출분리법(溶出分離法)

분리하고자하는 흡착질이 함유된 혼합용매를 흡착 COLUMN에 통과 시키면 활성탄에 의한 흡착력의 차에 의해 다른 속도로 이동하게 되는데 이 COLUMN이 충분히 길어지면 각 흡착질은 완전히 분리되어 흘러 나온다.

이 방식은 다성분이 혼합된 물질에서 각각의 유용한 물질을 회수할 때 공업적으로 이용되며 특히 가스 성분 분석기 기인 가스크로마토그래프에 이용된다.

5.2.1.3. 파과곡선(破過曲線, BREAK THROUGH CURVE)

흡착질이 함유된 유체를 고정흡착장치 상부에 유입시키면 초기에는 흡착이 층상부의 비교적 좁은 부분에서 일어나다가 시간이 지남에 따라 상부의 흡착량이 급속히 떨어져 흡착은 점차 하부쪽에서 일어나게 된다.

이와 같이 흡착이 일어나는 윗쪽 좁은 부분을 흡착대(吸着帶, ADSORPTION ZONE)라 하며 흡착대의 윗쪽은 흡착량이 초기농도(C₀)와 거의 평형이나 흡착대의 아랫쪽에서는 전혀 흡착이 이루어지지 않는다.

유체를 계속 공급하면 흡착대는 유체의 통과량에 비례해서 아랫쪽으로 이동하는데 흡착대의 하단이 흡착층 하부

에 달게되면 유출액층에 흡착질이 나타나기 시작하다가 급속히 흡착질 농도(C)가 상승하여 초기농도(C_0)와 같게 된다.

유출시간(또는 유출 액체량)을 가로축으로 하고 유체의 흡착질 농도(C)를 세로축으로 하여 시간별로 농도가 변화된 상태를 그림으로 나타낸 곡선을 파과곡선 이라하며 유출액 농도가 초기 농도의 10%에 달하는 점을 파과점(波過點, BREAK THROUGH POINT)이라 한다.

파과곡선은 일반적으로 그림 13과 같이 S자형으로 보이며 그 경사는 흡착제의 품질과 조업 조건에 따라 변화하게 된다.

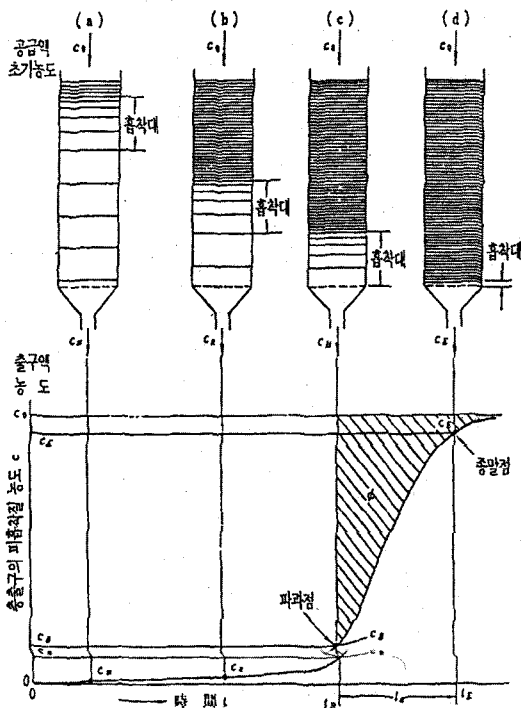


그림 13. 파과곡선

5.2.2. 이동층 흡착장치

이동층 흡착장치에서 유체는 흡착탑의 하부에서 상부쪽

으로, 흡착제는 상부에서 하부쪽으로 이동하는 향류(向流, COUNTERCURRENT FLOW)방식이 채택되고 있는데 연속 액상흡착과 건식 배연 탈황공정에 이용되고 있다.

예를 들어 당액공장에서 사용되고 있는 연속공정을 살펴 보면 당액은 흡착탑 하부에서 상부로 유입되고 흡착이 완료된 활성탄은 하부로 배출되어 탈수과정을 거친 다음 다 단식 재생로에서 재생된다.

이 재생탄은 물로 냉각된 다음 SLURRY 상태에서 PUMP로 다시 흡착탑으로 유입되는데 이때 재생 LOSS량 만큼의 新활성탄만 보충된다.

장점으로는 농도가 높은 원액을 대량 처리가능하고 층고(層高)를 높게하여 1탑으로 처리할 수 있으므로 설치 면적이 작고 원액과 접촉해서 최대 흡착량을 가지므로 활성탄의 흡착능력을 유효하게 이용할 수 있다는 장점이 있는 반면에 단점으로는 자동으로 일정량의 활성탄을 보충·배출할 때 층의 뒤섞임없이 이동시켜야 하므로 장치가 복잡하다는 점, 원액의 량과 농도의 변동에 따라 활성탄 이동량을 조절해야 되는 등 운전조업의 번잡성, 활성탄 이동 속도에 따라 재생량도 증가되므로 재생 손실과 흡착·재생의 반복에 의한 활성탄의 회분 증가와 물리화학적 성능 저하가 있다.

5.2.3. 접촉 여과장치

이 방법은 오로지 유체의 탈색·탈취에 이용되는데 분말 활성탄(또는 입도가 작은 입상활성탄)을 용액과 혼합하여 교반시키므로써 흡착한다.

이때 활성탄 첨가량은 0.1~2.0wt%이고 접촉시간은 대개 5~10분인데 점도가 클 경우에는 30분까지 처리하며 교반기가 부착된 혼합조를 가열하는 경우가 많다.

평형에 도달하면 흡착제를 FILTER PRESS나 원심 분리기를 이용하여 여과 시키는 방식을 접촉여과방법이라 한다.

이 방식은 액을 흡착제와 1회만 접촉시키는 단흡착, 및회

씩 새로운 흡착제와 접촉시키는 병류다회흡착, 액과 흡착제를 몇회씩 향류로 접촉시키는 향류다회흡착이 있다.

5.2.4. 유동층 흡착장치

기상흡착의 경우를 예를 들자면 기체가 흡착탑 하부에서 유입되며 그때 압력 손실은 단위 면적당 활성탄 중량과 관벽과의 마찰을 합한 것과 같다.

그리고 기체유속을 증가시키면 활성탄층은 팽창해서 고체입자가 움직이는데 그 상태를 정지 유동층(靜止流動層, QUIESCENT FLUIDIZED BED)상태라 하며 유속을 더 증가시키면 자유롭게 움직이며 마치 비등액 같이되나 압력 손실은 정지 유동층 때와 같다.

이때 압력 손실을 줄이기 위해 비교적 작은 입도 (약 20~80Mesh정도)의 활성탄이나 30~40Mesh의 구형(球形) 활성탄이 이용되며 기체의 선속도는 통상 0.6m/sec 이하이다.

장점으로는 활성탄 이용 효율을 높일 수 있는 반면에 단점으로는 활성탄이동시 고도의 기술을 필요로하며 장치가 복잡하다는 점이다.

액상에 적용시에는 수온이 저하되면 층고(層高)가 상승하는 등 수온에 크게 영향을 받는다는 점과 유속을 증가시켰을 때도 처리액에 활성탄과 함께 유출되지 않도록 안전장치가 있어야 한다는 점에 주의 해야 한다.

간이 실험장치에서 활성탄과 처리 물질을 접촉시켜 평형 상태에 도달 할때와 농도와 그때 활성탄에 흡착된 량의 관계를 나타낸 것이 흡착 등온선이다.

수처리에 활성탄 흡착을 이용할때는 경험적으로 구하여진 FREUNDLICH 식을 이용하는데 최근에 불균일 표면에 있어서 흡착 이론으로부터 얻어진 흡착량과 흡착열과의 관계에 이 식이 잘 일치 된다고 발표된 바 있다.

$$Q = KC \exp 1/n = V(C_0 - C)/W$$

-K와 1/n : 경험상수 또는 흡착지수, -V : 검수량(ℓ)

-C₀ : 액의 초기농도(mg/ℓ) -Q : 흡착량(mg/mg)

-C : 평형시의 농도(mg/ℓ) -exp : exponent(지수)

-W : 활성탄 첨가량(mg)

이 식의 양변에 대수를 취하면 $\log Q = \log K + \frac{1}{n} \log C$ 가 된다.

FREUNDLICH형의 평형이 알맞을 경우에 양 대수 그래프에 농도와 평형흡착량 관계를 나타내면 직선이 얻어진다. 이것이 흡착등온선이다.

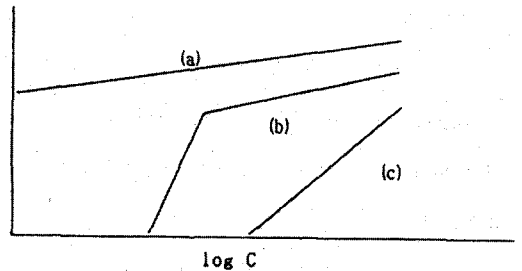


그림 13. 흡착등온선

C=1의 점에서는 Q값과 K값이 같아지므로 K값을 구할 수 있으며 직선의 기울기로 부터 정수 1/n이 구해진다.

그림 14 (a)와 같이 직선의 기울기가 작을 때는 저농도로 부터 고농도에 걸쳐 흡착된다.

(c)는 고농도에서 흡착량이 많아지는 반면에 저농도 범위에서 흡착량이 현저하게 적어지고 또 (b)와 같이 특수한 활성탄에 의해서는 중도에 꺾어질 수 있다.

다음호에 계속