

## 인산으로 약품활성화하여 음식물쓰레기로부터 활성탄 제조

강희영 · 박선희

한영대학 호텔조리영양과

### Preparation of Activated Carbons from Wasted Foods by Chemical Activation with phosphoric acid

Hwa-Young Kang · Sun-Hum Park

*Department of Hotel Culinary Arts and Nutrition, Hanyeong College*

#### ABSTRACT

It was studied to utilize wasted food as a starting material to produce for activated carbon. Chemically activated with phosphoric acid was used for preparation of activated carbon from wasted food. Pure nitrogen with a flow rate of 100 ml/min was used as the inert gas flushing through the reactor right from the beginning of the carbonization and activation process. Experiments were carried out at different activating ratios, activation temperatures, and activation time. The activated products were characterized by measuring the iodine and methylene blue number, the BET surface area, the yields, and the scanning electron microscope(SEM). Activated carbon prepared from wasted foods by impregnation ratio of 1.0 of  $H_3PO_4$  at 500 °C for 90 min in a rotary kiln reactor had iodine number of 432.0 mg/g, methylene blue number of 85.0 ml/g, BET surface area of 385  $m^2/g$ , respectively.

Key words : *Activated carbon, Chemical activation, Iodine/methylene blue number, BET surface area*

## 1. 서론

활성탄은 주로 오염된 공기, 가스 그리고 물의 정화를 위해 사용될 뿐만 아니라 용매 증기의 회수, 촉매, 촉매 보조제로도 이용된다. 흡착은 용매와 고형상의 화학적 특성과 흡착질의 화학적 특성에 의해 좌우 된다<sup>1)</sup>. 활성탄 제조에 사용되는 원료 물질로는 이탄, 석탄, 코크스, 나무 그리고 야작각 등 다양한 물질이 이용되고 있다. 뿐만 아니라 과일 씨와 다양한 열매 껍질과 같은 농업부산물<sup>2,3)</sup>과 폐기물<sup>4,5)</sup> 등이 활성탄 제조를 위한 원료 물질로 사용되고 있다.

활성탄의 흡착능과 적용 형태는 세공구조, 표면적, 밀도 그리고 표면화학과 같은 그것의 물리적 특성에 의해 좌우 된다<sup>6),7),8)</sup>. 같은 재료를 이용할 지라도 활성화 온도와 침적시간, 활성화제 첨가비율과 산화제 유량 비율과 같은 다양한 변수에 의해 서로 다른 흡착능을 가진 활성탄이 제조될 수 있다<sup>4),9)</sup>

활성탄 제조 공정은 활성화 방법에 따라 물리적 활성화법과 화학적 활성화법으로 나눌 수 있다<sup>10)</sup>. 물리적 활성화법은 원료물질의 탄화와 탄화물의 가스화로 구성되는 반면, 화학적 활성화법은 원료에 약품을 침적시킨 후 상대적으로 낮은 온도(400–700 °C)에서 탄화하는 공정으로 이루어진다. 이들 활성화 약품은 견고한 모체의 형성을 유도하는 교차결합의 형성을 촉진하여 높은 온도까지 가열할 때 일어나는 휘발분의 상실과 부피 수축의 경향을 줄여주는 것으로 알려졌다<sup>11)</sup>. 활성탄 제조에 사용되는 약품으로는 염화아연<sup>12),13),14)</sup>, 인산<sup>15),16)</sup> 그리고 수산화칼륨<sup>17),18),19),20)</sup> 등이 주로 사용되고 있다.

일반적으로 활성탄의 흡착능은 비표면적에 비례한다. 그러나 활성탄의 흡착능이 단지 표면적에 의해 좌우되는 것만은 아니라는 것은 중요한 사실이다. 즉 잘 발달된 중세공을 가진

활성탄은 폐수의 정화 또는 폐수에 함유된 색도 물질의 정화에 중요한 역할을 담당 한다<sup>5)</sup>.

한편 국내에서 발생하는 음식물 쓰레기는 2004년 기준 연간 418 만톤의 음식물쓰레기가 발생하여 340 만톤은 사료 및 퇴비로 재활용되고, 나머지 78 만톤은 매립 및 소각처리 되고 있는 실정이다. 국내의 경우 음식물쓰레기의 사료 및 퇴비화를 통해 거의 부가가치를 창출하지 못하고 있는 실정이며, 음식물쓰레기의 매립 및 소각 처리를 위해 막대한 비용이 소요되고 있는 실정이다.

따라서 본 논문은 음식물쓰레기를 유용한 흡착제로 재활용하기 위하여 인산을 이용한 화학적 활성화법을 이용하여 활성탄을 제조하였다. 그리고 제조한 활성탄의 특성에 대한 활성화제 첨가비율, 활성화 온도 그리고 활성화 시간의 영향을 체계적으로 관찰하였으며, 음식물쓰레기로 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가, 비표면적 그리고 수율의 측정을 통해 음식물쓰레기의 적정 활성화 조건을 도출하였다.

## 2. 연구방법

### 2.1. 실험재료

활성탄 제조를 위해 본 연구에 사용된 재료는 아파트에서 분리수거한 음식물쓰레기를 4월에 채취하여 자연 상태에서 충분히 건조한 후, 실험실 건조기에서 105 °C로 24시간 건조하여 사용하였다. Table 1은 본 연구에 사용된 음식물쓰레기의 공업분석 결과를 보여주고 있는 것으로, 음식물쓰레기의 휘발분은 활성탄 제조시 가스화가 원활하게 이루어질 정도로 충분히 높은 함량을 보여주고 있으며, 회분 함량은 17.2%로 다소 높은 것으로 나타났다.

Table 1. Proximate analysis of coconut shell and wasted foods

Raw material	Moisture	Volatile matter	Fixed carbon	ash
Coconut shell	4.5	74.9	18.9	1.7
Wasted foods	1.8	68.3	12.7	17.2

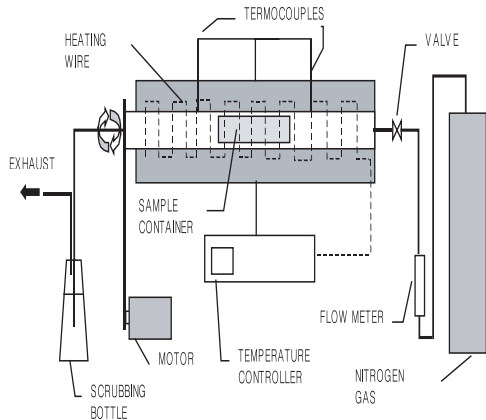


Fig 1. Schematic diagram of activation kiln.

## 2.2. 활성화장치

활성탄 제조를 위해 본 연구에 사용된 실험 장치는 크게 불활성가스 유입장치, 반응로, 발생가스 응축장치 등의 3개 부분으로 구성되었으며, Fig 1에서 보여주고 있다. 반응로의 재질은 인코넬을 사용하였고 길이는 160 cm, 내경은 7 cm로 하였으며, 반응기의 중앙 및 좌·우 측에 K-type 열전대를 이용하여 온도를 조정하였다. 반응로의 온도 상승은 1,200 °C까지 가능하며, 온도 조절장치는 실험 수행조건에 따라 온도 상승속도 및 지속시간을 인위적으로 설정할 수 있다.

## 2.3. 활성탄제조

인산( $H_3PO_4$ )을 물과 혼합하여 100 ml 용액을 만들어 음식물쓰레기와 섞은 후 50 °C에서

1시간 동안 혼합 한 다음 80 °C에서 24시간 동안 건조하였다. 약품이 함침된 건조 시료를 Rotary kiln 반응로에 넣고 공기를 차단한 후 100 ml/min의 비율로 질소가스를 주입하면서 10 °C/min 속도로 승온하여 목적하는 활성화 온도에 도달하면 활성화 시간을 변수로 하여 열분해하였다. 활성탄 제조를 위한 약품 함침비 및 활성화 온도와 시간 변화는 다음과 같다.

- 약품 함침비 :  $H_3PO_4$ (wt %)/음식물쓰레기 (wt %) = 0.5/1.0, 1.0/1.0, 1.5/1.0, 2.0/1.0
- 활성화 온도 : 400, 500, 600, 700 °C
- 활성화 시간 : 30, 60, 90, 120, 150, 180 분

활성화 반응 후 질소가스를 연속적으로 주입하면서 반응로를 상온까지 냉각한 후, 뜨거운 물과 찬물로 연속하여 수회 세척하여 활성화 약품과 다른 무기물 이온을 제거하였다. 세척 후 활성화된 시료는 110 °C 건조기에서 24시간 건조하여 활성탄 제조를 완료한 다음 분석용 시료로 사용하기 위해 시료보관함에 보관하였다.

## 2.4. 분석방법

시료의 공업분석은 ASTM D3173, 3174, 3175 방법에 의해 결정하였다. 요오드가(흡착능) 및 메틸렌블루가(탈색능)는 KSM1802 시험법에 의해 결정하였다. 요오드 흡착능 및 메틸렌블루 탈색능은 음식물쓰레기로부터 제조한 활성탄 g당 흡착된 요오드의 mg 및 메틸렌블루의 ml로 정의한다. 음식물쓰레기로 제조한

활성탄의 비표면적은 ASAP 2010 Sorptometer (Micromeritics Instrument Corp. Norcross, GA)로 액체질소온도( $-196^{\circ}\text{C}$ )에서 측정된 질소 흡착-탈착 등온선을 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 약품첨가비 및 활성화온도의 영향

약품활성화법에서 가장 중요하게 고려해야 할 사항은 탄소질 원료를 기준으로 하여 침적시킨 약품의 질량비로, 약품의 침적 질량비에 따라 세공의 크기 분포가 달라지는 것으로 알려져 있다. 또한 약품활성화 반응시에 활성화 온도도 중요한 요인으로, 역시 세공구조의 형성 및 흡착특성에 영향을 준다.

음식물 쓰레기에 인산( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )을 질량비로 0.5~2.0배 함침시킨 다음, 반응로에 질소 가스를 100 ml/min으로 흘려주면서  $400^{\circ}\text{C}$ ~ $700^{\circ}\text{C}$  범위에서 1시간 동안 활성화 반응시켰다. 활성화를 완료한 후, 수회 수세를 반복하여 인산염을 추출한 다음 건조하여 요오드가 및 메틸렌블루가를 측정하여 활성탄의 특성에 대한 인산 혼합비와 활성화 온도의 영향을 Fig 2와 Fig 3에 나타냈다.

Fig 2에서 볼 수 있듯이 음식물 쓰레기에 인산을 1.0배 함침시킨 후  $500^{\circ}\text{C}$ 에서 활성화하여 제조한 활성탄의 요오드가는  $420\text{ mg/g}$ 으로 가장 높게 나타났음을 알 수 있다. 활성화 온도  $600^{\circ}\text{C}$ 부터는 요오드가가 감소하였으며, 또한 인산 함침비 1.5배 이상에서는 모든 활성화 온도( $300^{\circ}\text{C}$ ~ $700^{\circ}\text{C}$ )에서 요오드가는 감소하기 시작하였다.

Fig 3은 메틸렌블루가에 대한 인산 함침비와 활성화 온도의 영향을 보여주는 것으로 메틸렌블루가는 음식물쓰레기에 인산 함침비가 1.0배에서  $500^{\circ}\text{C}$ 로 활성화 할 경우  $83\text{ ml/g}$ 으로 가장 높게 나타났다. 음식물쓰레기로 제조한 활성탄의 메틸렌블루가의 경우도 요오드가와 마찬가지로 활성화 온도  $600^{\circ}\text{C}$ 이상, 그리고 인산 첨가비 1.5배 이상에서는 온도 및 약품첨가비 증가에 따라 감소하기 시작하였다.

지금까지 실험 결과 인산을 이용하여 음식물쓰레기를 약품활성화하여 활성탄을 제조할 경우 활성화 온도  $500^{\circ}\text{C}$ 와 약품첨가비 1.0배가 가장 적정함을 알 수 있었으며, 이러한 조건에서 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가는 각각  $420\text{ mg/g}$ 과  $83\text{ ml/g}$ 으로 어느 정도 흡착능을 가진 활성탄을 제조할 수 있었다.

$400^{\circ}\text{C}$ 에서  $500^{\circ}\text{C}$ 로 활성화 온도 증가에 따른 요오드가 및 메틸렌블루가의 증가는 활성화 온도가 증가함에 따라 좀 더 많은 휘발성 물질과 타르가 지속적으로 방출됨으로서 일부 새로운 세공이 형성되었기 때문이다.  $600^{\circ}\text{C}$ 와  $700^{\circ}\text{C}$ 의 활성화 온도에서는 온도가 증가할수록 요오드가 및 메틸렌블루가가 감소하였는데, 이러한 감소는  $600^{\circ}\text{C}$ 와  $700^{\circ}\text{C}$ 의 상대적으로 높은 온도에서는 차르의 소결로 인해 탄소구조의 수축과 재배열이 일어나고, 그로 인해 세공용적과 세공면적이 감소되었기 때문으로 판단된다. 또한 인산 함침비 1.5 이상일 때 요오드가 및 메틸렌블루가가 감소하였는데, 이는 인산이 Tar류의 과용출을 일으켜 과활성화로 인해 요오드가 및 메틸렌블루가가 감소한 것으로 판단된다.

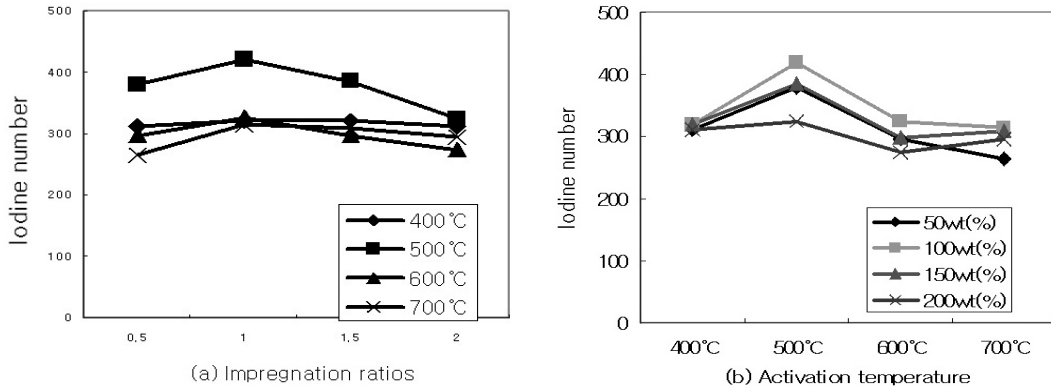


Fig 2. Effect of activation temperature and impregnation ratio of  $H_3PO_4$  on development of iodine number for wasted foods(activation time : 1hr).

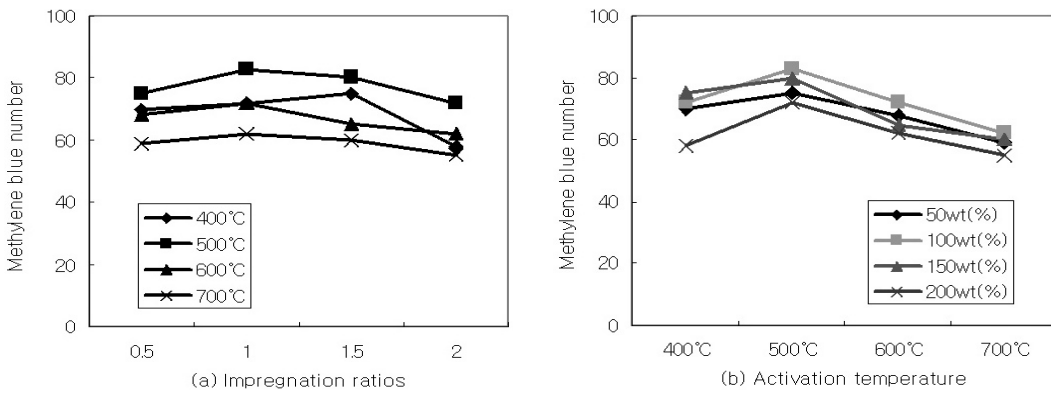


Fig 3. Effect of activation temperature and impregnation ratio of  $H_3PO_4$  on development of methylene blue number for wasted foods(activation time : 1hr).

### 3.2. 활성화시간의 영향

Fig 2와 3의 실험결과를 통해 약품 함침비와 활성화 온도 변화에 따라 제조한 활성탄의 요오드가와 메틸렌블루가가 상대적으로 높은 조건, 즉 음식물쓰레기에 대한 인산 함침비 1.0 배, 그리고 활성화 온도 500 °C에서 반응시간 변화에 따른 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가 그리고 수율의 변화를 연구하였으며, 그 결

과를 Fig 4에서 보여주고 있다.

Fig 4에서 볼 수 있듯이 반응시간 변화에 따라 음식물쓰레기로 제조한 활성탄의 요오드가와 메틸렌블루가는 반응시간 90 분에서 432 mg/g과 85 ml/g으로 가장 높게 나타났으며, 이때 수율은 27.0%로 나타났다. 본 연구결과를 통해 음식물 쓰레기를 인산으로 약품활성화 할 경우 반응시간 90 분까지는 미세공이 합체 또

는 확장되어 증세공이 되고, 동시에 더 많은 미세공이 개방되어 요오드가 및 메틸렌블루가 높게 나타난 것으로 판단된다. 그러나 반응 시간이 90분을 초과할 경우 시간이 연장됨에 따라 요오드가 및 메틸렌블루가 감소하기 시작하였는데, 이러한 결과는 체류시간이 너무 길어 시료의 회분 함량이 증가할 뿐만 아니라 과활성화로 인하여 입자내부의 모세관이 파괴됨에 따라 활성탄의 흡착능을 지배하는 micro pore 보다는 macro pore가 형성되기 때문으로 판단된다. 그리고 반응시간이 연장됨에 따라 가스화가 지속적으로 진행되어 수율이 감소하고 있음을 알 수 있었다.

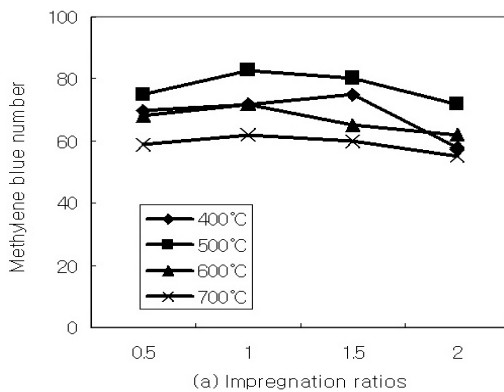


Fig 4. Iodine and methylene blue number and yield as a function of activation time at 500°C for wasted foods ( $H_3PO_4$ /wasted foods=1.0 : 1.0).

### 3.3. 음식물쓰레기 활성탄의 비표면적

음식물쓰레기를 인산으로 활성화하여 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가의 관점에서 볼 때 활성화 온도 500 °C에서 90 분간 활성화가 가장 적정함을 Fig 2~4을 통해 알 수 있었다. 따라서 활성화 온도 500 °C와 활성화

시간 90 분에서 약품 함침비 변화에 따른 비표면적과 수율의 변화를 측정하였으며, Fig 5는 그 결과를 보여주고 있다.

인산 함침비가 0.5배에서 1.0배로 증가함에 따라 제조한 활성탄의 비표면적도 증가하여 약품 함침비 1.0배에서 비표면적 값은  $385 m^2/g$ 으로 가장 높게 나타났으며, 인산 함침비 1.5배와 2.0배에서 제조한 활성탄의 비표면적 값은 상당히 감소하였다. 인산 함침비 1.5배와 2.0배에서 제조한 활성탄의 비표면적 값의 감소는 높은 약품비의 첨가로 인해 일부 미세공이 합체 또는 확장되어 증세공 및 거대세공으로 전환되었을 뿐만 아니라 일부 미세공이 파괴되었기 때문으로 판단된다. 또한 약품 함침비 증가에 따라 제조한 활성탄의 수율은 감소하였는데, 이러한 결과는 약품 함침비가 증가함에 따라 차르의 가스화가 촉진되었기 때문이다.

Fig 2~5의 결과를 통해 음식물쓰레기를 인산으로 약품활성화하여 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가 그리고 비표면적 값이 높은 활성화 조건, 즉 반응온도 500 °C와 인산 함침비 1.0배의 조건에서 반응시간 변화에 따른 비표면적과 수율의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig 6에서 보여주고 있다. Fig 6에서 볼 수 있듯이 활성화 시간의 연장에 따라 수율은 지속적으로 감소하는 반면, 비표면적은 반응시간이 연장됨에 따라 증가하여 반응시간 90 분에서  $385 m^2/g$ 으로 최대 값에 도달한 후 반응시간을 좀 더 연장할 경우 감소하고 있음을 보여주고 있다. 반응시간 90 분 이상에서 비표면적 값의 감소는 앞서서도 언급했듯이 차르의 수축과 압축으로 인해 세공구조가 케이킹화(caking) 되었기 때문으로 판단된다.

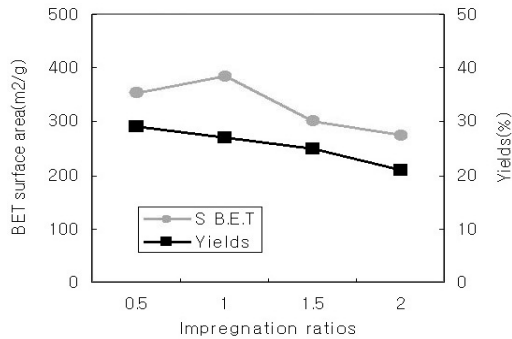


Fig 5. Effect of impregnation ratio of  $H_3PO_4$  on development of B.E.T surface area and yields at 5000°C (activation time: 90 Min).

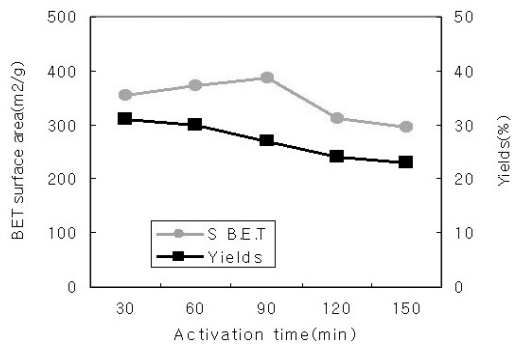


Fig 6. Effect of activation time on development of B.E.T surface area and yields at 500 °C for impregnation ratio of 1.0 of  $H_3PO_4$

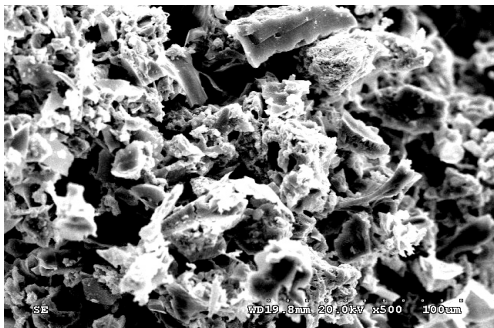


Fig 7. Scanning electron micrographs of the activated carbon produced from wasted foods by activation at 500 °C for 90 min using  $H_3PO_4$  impregnation ratio of 1.0.

### 3.4. 음식물쓰레기 활성탄의 SEM

인산을 이용하여 약품활성화할 경우, 염화아연과 마찬가지로 탄소질 원료에 약품을 함유시킨 후 가열하여 소성하면 약품의 강력한 탈수 작용에 의해 매우 발달된 다공질 소성탄이 얻어지는 것으로 알려졌다. Fig 7은 음식물쓰레기에 인산을 1.0배 함침시킨 후 500 °C에서 90 분간 약품활성화하여 제조한 활성탄의 표면구조를 보여주고 있다.

Fig 7에서 볼 수 있듯이 음식물쓰레기를 인산으로 약품활성화하여 제조한 활성탄에는 활성화 약품의 탈수 및 산화반응에 의해 서로 다른 크기의 세공과 형태가 잘 발달하였음을 보여주고 있다. 결국 이러한 세공의 발달은 비표면적과 세공용적을 증가시킬 뿐만 아니라 요오드가 및 메틸렌블루가를 증가시키는 원인이 된다.

## 4. 결론

1) 음식물쓰레기를 인산으로 약품활성화하여 활성탄을 제조할 경우 인산 함침비 1.0배, 활성화 온도 500 °C 그리고 반응시간 90 분이 활성탄 제조를 위한 최적 조건임을 확인하였다. 그리고 이러한 조건에서 제조한 음식물쓰레기 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가 그리고 BET 표면적 값은 각각 432 mg/g, 85 ml/g 그리고 385 m²/g으로 나타났다.

2) 음식물쓰레기를 이용하여 활성탄을 제조할 경우 세공 발달은 활성화 온도와 약품 함침비 그리고 활성화 시간 모두 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다. 활성화제의 과량 첨가 그리고 필요 이상의 반응 온도 및 반응 시간은 과활성화를 일으켜 세공을 파괴하고, 또한 탄소

구조의 수축을 일으켜 다공성을 감소시킴으로써 제조한 활성탄의 요오드가 및 메틸렌블루가와 비표면적을 감소시키는 결과를 초래하였다.

## 참고문헌

1. Akash, B. A. and Williams, O'Brien. The production of activated carbon from a bituminous coal. *International J. of Energy Research*. 20(10), 913-922(1996).
2. Kadirvelu, K. Thamaraiselve, K. and Nanasivayam, C. Removal of heavy metals from industrial wastewater by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste. *Bioresource Technology*. 76, 63-65(2001).
3. Wolfgang, H. and Erhard K. On the suitability of agricultural by-products for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*. 74(12), 1786-1791(1995).
4. Zhonghua, H. and Vansant, E. F. A new composite adsorbent produced by chemical activation of elutrilite with zinc chloride. *J. Colloid & Interface Sci.* 176(2), 422-431(1995).
5. Kenneth, C. L. Nasrin, R. K. Marta, C. Giselle, S. and Thiyagarajan, P. Microstructural analysis of activated carbons prepared from paper mill sludge by SANS and BET. *Chem. mater.* 14(1), 327-333(2002).
6. Robert, D. and Nosa, O. E. Activated carbon production from synthetic crude coke. *Fuel Processing Technology*. 46, 157-169(1996).
7. Bota, A. Laszlo, K. Nagy L. G. and Copitzky, T. Comparative study of active carbons from different precursors. *Langmuir*. 13(24), 6502-6509(1997).
8. Pastor-Villegas, J, Gomez-Serrano, V. Duran-Valle, C. J. and Higes-Rolando, F. J. Chemical study of extracted rockrose and of chars and activated carbons prepared at different temperature. *J. Anal. Pyrolysis*. 50, 1-16(1999).
9. Wang K. and DO D. D. Characterizing the micropore size distribution of activated carbon using equilibrium data of many adsorbates at various temperatures. *Langmuir*. 13(23), 6226-6233(1997).
10. Hsisheng, T. and Tien-Sheng, Y. Preparation of activated carbons from bituminous coals with zinc chloride activation. *Ind. Eng Chem. Res.* 37(1), 58-65(1998).
11. Illn-Gmez, M. J. Garca-Garca, C. Salinas-Martnez de Lecea, C. and Linares-Solano, A. Activated carbon from spanish coal, chemical activation. *Energy Fuels*. 10, 1108(1996).
12. Sai, W. T. T. Chang, C. Y. Lin, M. C. Chien, S. F. Sun, H. F. and Hsieh, M. F. Characterization of activated carbons prepared from sugarcane bagass by ZnCl<sub>2</sub> activation. *J. Env. Sci. Health*. B36(3): 365-378(2001).
13. Valds-Sols, T. Marbn, G. and Fuertes, A. B. Preparation of microporous



- carbon-ceramic cellular monoliths. *Microporous and Mesoporous Materials*. 43, 113-126(2001).
14. Zhonghua, H. and Srinivasan, M. P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Microporous and Mesoporous Materials*. 43, 267-275(2001).
15. Li-Yeh, H. and Hsisheng, T. Influence of different chemical reagents on the preparation of activated carbons from bituminous coal. *Fuel Processing Technology*. 64, 154-166(2000).
16. Chi-Chin, W. Walawender, W. P. and Fan, L. T. Chemical agents for production of activated carbons from extrusion cooked grain products. *Proceeding of the Carbon*. 2, 116-117(1997).
17. Jia, G. and Aik, C. L. Textural and chemical characterizations of adsorbent prepared from palm shell by potassium hydroxide impregnation at different stages. *J. Colloid and Interface Science*. 254, 227-233(2002).
18. Tsai, W. T. Chang, C. Y. Wang, S. Y. Chang, C. F. Chien, S. F. and Sun, H. F. Utilization of agricultural waste corn cob for the preparation of carbon adsorbent. *J. Env. Sci. Health*. B36(5), 677-686(2001).
19. Lozano-Castell, D. Cazorla-Amor, S. and Linares-Solano, A. Can highly activated carbons be prepared with a homogeneous micropore size distribution. *Fuel Processing Technology* 77, 325-330(2002).
20. Zhenyu, R., Jingtang, Z. Maozhang, W. and Bijiang, Z. Nitrogen adsorption studies of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *J. Colloid and Interface Science*. 230, 312-319(2000).