(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0132873
(43) 공개일자 2012년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/10 (2006.01) *B01J 20/34* (2006.01)
B01J 20/20 (2006.01) *B09B 3/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0051257
(22) 출원일자 2011년05월30일
심사청구일자 2011년05월30일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)
(72) 발명자
박수진
대전광역시 유성구 대덕대로 617, 로덴하우스 102동 301호 (도룡동)
이슬이
인천광역시 계양구 계산시장길 7-12, A동 402호 (계산동, 행복아파트)
(74) 대리인
이은철

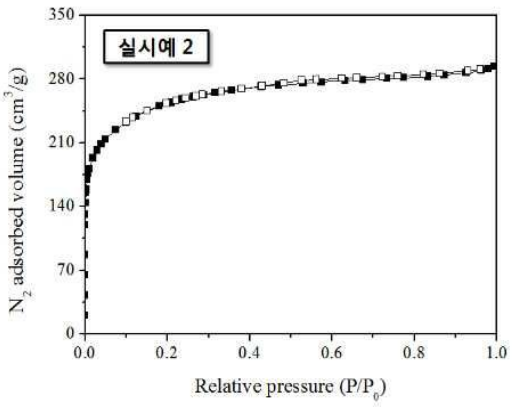
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **화학적 첨착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법**

(57) 요 약

본 발명은 화학적 첨착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 정수로 오염된 비표면적이 큰 펠렛상 또는 분말상의 폐활성탄을 산 및 산화제의 비율별 혼합 용액을 이용한 첨착을 통해 표면이 기공화된 폐활성탄의 미세기공에 침입함으로써 일차적으로 표백 및 살균 작용시키고, 상기 첨착된 폐활성탄을 건조하여 가열로 내에 진공 상태에서 온도별 및 시간별로 기공활성화 함으로써 폐활성탄의 미세기공의 오염물질을 제거하고 큰 비표면적 및 큰 기공부피를 가지는 본래의 활성탄으로 재생하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

(1) 오염된 폐활성탄을 상온에서 산 및 산화제의 비율별 혼합용액에 침착하는 화학적 전처리 단계; 및

(2) 상기 침착된 폐활성탄을 건조하여 진공 가열로 내에서 열처리 하는 재생단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 (1) 단계에서 화학적 침착과정은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl) 중에서 선택되는 1 이상의 산 및 과산화수소수($H_2O_2?nH_2O$), 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4?nH_2O$), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8?nH_2O$), 이산화염소수($Cl_2O?nH_2O$), 하이포염소산 나트륨 수용액(NaClO (aq)) 중에서 선택되는 1 이상의 산화제로 혼합한 혼합용액인 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 혼합용액은 산과 산화제의 비율이 9 : 1 내지 5 : 5 (v/v)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 침착된 폐활성탄의 건조는 80℃ 이상에서 6 내지 24 시간 건조시키는 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 건조된 폐활성탄은 진공 가열로 내에서 진공 압력이 10^{-6} 내지 10 torr 사이에서 열처리 하는 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 폐활성탄의 열처리는 80 내지 1000℃로 2 내지 20℃/min의 승온 속도로 승온 시키는 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 폐활성탄의 열처리 시간은 5 내지 120분인 것을 특징으로 하는 화학적 침착 및 진공 열처리에 의한 폐활성

탄의 재생방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중에서 선택되는 어느 하나의 방법에 따라 제조된 폐활성탄의 화학적 첨착 및 진공 열처리에 의해 재생된 활성탄.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 재생된 활성탄은 비표면적이 중량비에 대하여 400 내지 900㎡/g 인 것을 특징으로 하는 활성탄.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 재생된 활성탄은 기공부피가 중량비에 대하여 0.25 내지 0.60㎤/g을 가지는 것을 특징으로 하는 활성탄.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 화학적 첨착 및 진공 열처리에 의한 폐활성탄의 재생방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 정수로 오염된 비표면적이 큰 펠렛상 또는 분말상의 폐활성탄을 산 및 산화제의 비율별 혼합 용액을 이용한 첨착을 통해 표면이 기공화된 폐활성탄의 미세기공에 침입함으로써 일차적으로 표백 및 살균 작용시키고, 상기 첨착된 폐활성탄을 건조하여 가열로 내에 진공 상태에서 온도별 및 시간별로 기공활성화 함으로써 폐활성탄의 미세기공의 오염물질을 제거하고 큰 비표면적 및 큰 기공부피를 가지는 본래의 활성탄으로 재생하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 활성탄은 주로 탄소로 구성된 무정형의 물질로 큰 비표면적과 큰 기공부피를 가지는 것을 특징으로 흡착능력이 우수하여 다양한 목적을 위해 흡착제로서 이용되는 다공성 탄소질 물질이다. 구체적으로, 활성탄은 정제, 유해물질 제거, 탈색, 추출 분리 등 화학공업 분야에서 이용될 뿐 만 아니라, 대기오염, 폐기물처리, 수질 오염 등의 환경공해 바이용인 상수처리, 폐수처리, 배기가스 흡착 및 용제회수 등에 중요하게 이용되고 있는 실정이다.

[0003] 하지만 활성탄을 이용한 흡착제는 일정기간 사용 후 흡착 능력의 회복을 위한 재생이 필수적으로 뒤따르는데, 이러한 활성탄의 재생과정에는 많은 비용이 소요되며, 실제로 이러한 고가성이 활성탄 흡착제의 운용비용에도 큰 영향을 주며 유지 및 관리에 있어서도 많은 제한을 받고 있다.

[0004] 현재 가장 많이 사용되는 재생방법 기술로는 가열로 내에서 상당한 열처리 시간을 주어, 1000℃ 정도의 높은 온도에서 가열소성하고 강력한 바람 또는 수증기를 불어넣어 활성탄의 미세기공의 오염 물질을 제거하는 방법 또는 강한 염산 속에 오염된 폐활성탄을 첨착시켜 대량의 증류수로 수십 차례 세척하는 방법 등이 있다.

[0005] 그러나, 상기와 같은 방법은 강력한 바람 및 수증기를 투입해야하므로 복잡한 특수가열로 제작해야하고 고온에서 활성화가 이루어짐에 따라 연료의 사용량이 많아 재생비용이 높을 뿐 만 아니라, 활성탄에 흡착된 물질이 비가역적 흡착일 경우 물질의 분해나 탈착이 어려운 단점이 있어 실용성이 낮은 것으로 보고되고 있다. 또한, 강한 염산을 이용한 폐활성탄 재생방법은 재생 효율이 낮고, 다량의 산을 이용함에 따라 재생비용 뿐 만 아니라 환경오염의 문제가 있다.

[0006] 따라서, 이에 본 발명자들은 정수로 오염된 비표면적이 큰 펠렛상 또는 분말상의 폐활성탄을 간단하면서도 비용이 저렴하게 재생하는 방법을 개발하기 위해 예의 노력한 결과, 산 및 산화제의 혼합 용액을 이용하여 화학적 첨착 시키고, 상기 첨착 과정 후 건조된 폐활성탄을 진공 가열로 내에서 기공활성화 함으로써 폐활성탄이 새 활

성탄 대비 100% 가까운 재생성을 나타내는 것을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 산 및 산화제 의 비율별 혼합 용액을 이용한 폐활성탄의 최적의 화학적 표면처리방법을 통해 폐활성탄의 표면 및 구조를 기능화하고, 상기 첨착된 폐활성탄을 건조하여 진공 가열로에서 온도별 및 시간별로 기공 활성화하는 폐활성탄의 재생 방법 및 상기 방법으로 재생된 큰 비표면적 및 큰 기공부피를 가지는 활성탄을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 정수로 오염된 펠렛상 또는 분말상의 폐활성탄을 미세기공의 오염물질을 제거하여 본래의 활성탄으로 재생시키는 재생방법을 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 재생된 큰 비표면적 및 큰 기공부피를 가지는 활성탄을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 산 및 산화제의 비율별 혼합 용액을 사용함에 따라 산의 사용량을 감소시키고, 표면이 기능화된 폐활성탄의 미세기공에 상기의 혼산 화합물이 침투되어 일차적으로 표백 및 살균 작용을 하는 효과가 있다.

[0011] 또한, 첨착된 폐활성탄을 건조하여 진공 가열로에서 짧은 시간 내에 비교적 낮은 온도로 열처리함으로써, 폐활성탄의 미세기공의 오염물질이 제거되고 큰 비표면적 및 큰 기공부피를 가지는 본래의 활성탄으로 재생되는 효과가 있다.

[0012] 본 발명은 또한, 상기 방법에 따라 재생된 폐활성탄의 비표면적 및 기공 부피는 새 활성탄과 성능에 차이가 나지 않는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명에서 제조한 오염된 폐활성탄의 화학적 첨착 및 진공 열처리에 의한 재활성탄의 질소흡착등온선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0015] 본 발명은 정수로 오염된 펠렛상 또는 분말상의 폐활성탄 미세기공 오염물질을 제거하여 본래의 활성탄으로 재생시키는 재생방법을 제공한다.

[0016] 구체적으로, 본 발명은 (1) 오염된 폐활성탄을 상온에서 산 및 산화제의 비율별 혼합용액에 첨착하는 화학적 전처리 단계; 및 (2) 상기 첨착된 폐활성탄을 건조하여 진공 가열로 내에서 열처리 하는 재생단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0017] 본 발명에 있어서, 상기 (1) 단계에서 화학적 첨착과정은 황산(H_2SO_4), 질산(HNO_3), 염산(HCl) 중에서 선택되는 1 이상의 산 및 과산화수소수($H_2O_2?nH_2O$), 과망간산칼륨 수용액($KMnO_4?nH_2O$), 싸이오황산칼륨수용액($K_2S_2O_8?nH_2O$), 이산화염소수($Cl_2O?nH_2O$), 하이포염소산 나트륨 수용액(NaClO (aq)) 중에서 선택되는 1 이상의 산화제로 혼합하는 혼합용액에서 1 내지 12 시간 첨착하는 것이 바람직하다. 이 때, 산과 산화제의 비율은 99 : 1 내지 1 : 99인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 9 : 1 내지 5 : 5(v/v)로 혼합하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 산 용액의 양이 많으면 발생하는 산소가 너무 적어서 표백 및 살균 작용의 효과가 미미하고 산화제의 양이 너무 많으면 고가의 제조비용에 따른 결점이 있으므로 바람직하지 않다.

[0019] 상기 혼합 용액의 화학종들은 폐활성탄의 표면과 구조를 기능화할 뿐만 아니라 폐활성탄의 미세기공에 침입하여 일차적으로 표백 및 살균작용을 하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 첨착하는 화학적 전처리 단계는 오염된 폐활성탄의 미세기공 속에 잔존하는 오염물질 뿐만 아니라, 폐활성탄의 외부표면에 존재하는 미세입자 유기금속물질 또는 미세 유기입자 및 비정질 탄소 등을 완전히 제거할 뿐만 아니라, 폐활성탄의 표면 및 구조를 기능화하여 진공 열처리 시 폐활성탄의 활성화를 돕기 위한 것이다. 그러나, 과다한 화학적 첨착처리는 폐활성탄의 미세기공구조를 붕괴시키므로 바람직하지 않다.

[0021] 또한, 오염된 폐활성탄의 화학적 첨착과정을 통해 폐활성탄의 표면 및 구조를 기능화하는 상기 (1) 단계는 상온에서 교반상태에서 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 첨착된 폐활성탄은 화학종과 오염된 용액으로부터 분리하고 80℃ 이상에서 6 내지 24 시간, 바람직하게는 12 시간 동안 완전히 건조시키는 것을 특징으로 한다.

[0023] 또한, 상기 (2) 단계의 건조된 폐활성탄은 진공 가열로에서 진공 압력이 10^{-6} 내지 10 torr 사이에서 열처리 하는 것을 특징으로 한다. 이 때 열처리는 80 내지 1000℃로 2 내지 20℃/min의 승온 속도로 승온 시키는 것이 바람직하고 처리시간은 5 내지 120분인 것이 바람직하다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 방법에 따라 재생된 큰 비표면적 및 큰 기공부피를 가지는 활성탄을 제공한다.

[0025] 상기 방법에 따라 재생된 활성탄은 재생처리 조건에 따라 비표면적 및 총 기공부피가 중량비에 대하여 각각 400 내지 900m^2/g 및 0.25 내지 0.60cm^3/g을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0026] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0027] **측정예 1. 재생된 활성탄의 기공구조 특성**

[0028] 재생된 활성탄의 기공 구조는 77K 액체 질소 분위기 하에서 시료 약 0.2g을 채취하여 질소 기체를 흡착질로 하여 흡착량을 측정하였다. 시료의 전처리는 573K에서 시료 내 잔류 압력이 10^{-3} torr 이하로 될 때까지 약 12시간 동안 탈기시키고, 질소 등온흡착시험 후에는 P/Po (P: 부분압력; Po: 포화 증기압)이 약 0.1에서 0.3까지의 범위의 흡착량에 대해서 BET 파라미터 변환 후, 직선의 기울기를 이용하여, BET 비표면적을 구하였다. 또한 전체 기공부피는 P/Po가 0.98인 점에서 흡착된 양을 기초로 하여 구하였으며, 미세기공 부피는 Dubinin-Radushkevitch 식을 이용하여 구하였다.

[0029] **실시예 1.**

[0030] 오염된 폐활성탄 5g을 상온에서 염산 및 과산화수소를 9:1 (v/v)로 혼합한 용액에 5 시간 교반한 후, 여과하여 80℃에서 12시간 완전 진공 건조하였다. 상기 혼합용액으로 첨착하여 제조된 폐활성탄을 진공가열로에 놓고 진공압력을 10torr 미만으로 조절한 다음, 2℃/min 승온속도로 700℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하였다. 열처리된 폐활성탄은 실온까지 냉각시킨 후 증류수에서 1 내지 2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켜 제조하였다.

[0031] **실시예 2.**

[0032] 오염된 폐활성탄 5g을 상온에서 염산 및 과산화수소를 8:2 (v/v)로 혼합한 용액에 5시간 교반한 후, 여과하여 80℃에서 12시간 완전 진공 건조하였다. 상기 혼합용액으로 첨착하여 제조된 폐활성탄을 진공가열로에 놓고 진공압력을 10torr 미만으로 조절한 다음, 2℃/min 승온속도로 700℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하였다. 열처리된 폐활성탄은 실온까지 냉각시킨 후 증류수에서 1 내지 2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켜 제조하였다.

[0033] **실시예 3.**

[0034] 오염된 폐활성탄 5g을 상온에서 염산 및 과산화수소를 5:5 (v/v)로 혼합한 용액에 5시간 교반한 후, 여과하여

80℃에서 12시간 완전 진공 건조하였다. 상기 혼합용액으로 첨착하여 제조된 폐활성탄을 진공가열로에 놓고 진공압력을 10torr 미만으로 조절한 다음, 2℃/min 승온속도로 700℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하였다. 열처리된 폐활성탄은 실온까지 냉각시킨 후 증류수에서 1 내지 2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켜 제조하였다.

[0035] **실시예 4.**

[0036] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 2℃/min 승온속도로 100℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하여 재생활성탄을 얻었다.

[0037] **실시예 5.**

[0038] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 10℃/min 승온속도로 300℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하여 재생활성탄을 얻었다.

[0039] **실시예 6.**

[0040] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 5℃/min 승온속도로 500℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하여 재생활성탄을 얻었다.

[0041] **실시예 7.**

[0042] 상기 실시예 2와 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 2℃/min 승온속도로 900℃까지 승온시킨 다음 30분간 유지하여 재생활성탄을 얻었다.

[0043] **실시예 8.**

[0044] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 2℃/min 승온속도로 700℃까지 승온시킨 다음 10분간 유지하여 재생활성탄을 얻었다.

[0045] **실시예 9.**

[0046] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화온도를 2℃/min 승온속도로 700℃까지 승온시킨 다음 90분간 유지하여 재생활성탄을 얻었다.

[0047] **실시예 10.**

[0048] 상기 실시예 7과 동일하게 과정을 실시하되, 활성화 과정을 진공처리 과정 없이 전 과정을 상압에서 실시하여 재생활성탄을 얻었다.

[0049] **비교예 1.**

[0050] 오염된 폐활성탄 5g을 상온에서 증류수에 5시간 교반한 후, 여과하여 80℃에서 12시간 완전 진공 건조하였다. 상기와 같은 과정을 3회 반복하여 제조하였다. 상기 증류수로 처리된 폐활성탄을 진공가열로에 놓고 진공압력을 10torr 미만으로 조절한 다음, 2℃/min 승온속도로 1050℃까지 승온시킨 다음 2분간 유지하였다. 열처리된 폐활성탄은 실온까지 냉각시킨 후 증류수에서 1 내지 2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켜 제조하였다.

[0051] **비교예 2.**

[0052] 오염된 폐활성탄 5g을 상온에서 염산 및 과산화수소를 10:1 (v/v)로 혼합한 용액에 5시간 교반한 후, 여과하여 80℃에서 12시간 완전 진공 건조하였다. 그리고 증류수에서 1 내지 2회 세척하여 120℃에서 12시간 이상 완전 건조시켜 제조하였다.

[0053] 하기의 표1과 표 2는 본 발명에 따라 제조된 재생활성탄의 화학적 첨착 및 진공 열처리 조건 및 기공특성을 나타낸 결과이다.

표 1

재생활성탄의 화학적 첨착 및 진공 열처리 조건

[0054]

	화학적 첨착조건 ($HCl:H_2O_2$)	활성화온도 (℃)	활성화시간 (min)	진공유무	승온속도 (℃/min)
실시예 1	9:1	700	30	○	2
실시예 2	8:2	700	30	○	2
실시예 3	5:5	700	30	○	2
실시예 4	8:2	100	30	○	2
실시예 5	8:2	300	30	○	10
실시예 6	8:2	500	30	○	5
실시예 7	8:2	900	30	○	2
실시예 8	8:2	700	30	×	2
실시예 9	8:2	700	90	○	2
실시예 10	8:2	700	30	○	2
비교예 1	-	700	30	○	2
비교예 2	10:1	-	-	-	-

표 2

재생활성탄의 기공특성

[0055]

	비표면적 (m^2/g)	총 기공부피(cm^3/g)
실시예 1	835	0.52
실시예 2	850	0.55
실시예 3	798	0.48
실시예 4	505	0.31
실시예 5	660	0.39
실시예 6	810	0.51
실시예 7	800	0.51
실시예 8	580	0.32
실시예 9	700	0.40
실시예 10	720	0.42
비교예 1	210	0.11
비교예 2	370	0.20

[0056] 표 2의 폐활성탄의 다양한 변수에 의해 처리된 재생활성탄의 기공특성에서 보듯이, 화학적 첨착 조건만을 변화시킨 실시예 1~3의 경우 비교예 1에 비해 비표면적이 3.8 내지 4 배 이상 향상됨을 확인할 수 있으며, 이 중에서도 가장 최적화된 화학적 비율($HCl:H_2O_2$ = 8:2)이 존재함을 알 수 있었다.

[0057] 또한, 실시예 4와 실시예 7을 통해 활성화 온도가 높을 때, 재생활성탄의 높은 비표면적 및 총 기공부피를 가짐을 확인하였다. 더불어, 실시예 8과 실시예 10를 통해 재생활성탄의 활성화 과정이 진공 상태에서 이루어질 경우, 기공특성이 더욱 잘 발달된 재생활성탄을 얻을 수 있었으며, 실시예 9와 실시예 10을 통해 재생활성탄의 활

성화 과정에서 활성화 시간 역시 중요한 변수임을 알 수 있었다.

[0058] 이상, 본 발명의 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의해 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

