

國內產 갈탄을 이용한 기상흡착용 活性炭 製造에 관한 研究 (I)

李 熙 哲* · 張 仁 鏞* · 李 俊 雄**

A Study for Manufacture of Gas-adsorbent Carbons used Domestic lignite (I)

*Hee Chul Lee · *In Yong Chang · **Jun Wung Lee

*Dept. of Chem. Eng., Inha Univ.

**Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.

Abstract

Domestic lignite was mixed with the pitch and zinc chloride (as binder and active agent) and molded it into the pallet form. And then, the carbonization and steam activation were carried out through two separate processes.

In order to obtain optimum conditions in this process, the adsorptivities of the pallet carbons which were made in the various conditions (the time and temperature of carbonization and activation, the quantities of pitch and zinc chloride) were measured by CCl_4 , I_2 and phenol adsorption test.

The resulting conditions are as follows;

- (1) Carbonization=700°C, 90 min
- (2) Activation=800°C, 60 min
- (3) Zinc chloride quantity=120 % (on the basis of the lignite)
- (4) Pitch quantity=30 % (on the basis of the lignite)

1. 緒 論

活性炭을 大別하면 氣相흡착용 활성탄과 液相흡착용 활성탄으로 區別되며 外國에서는 이들에 대한 제조 연구가 활발하나 우리 나라에서는 氣相흡착용 활성탄의 연구는 전무하며 년간 수십만톤에 해당하는 全需要量을 수입에 의존하고 있는 실정이다.

따라서 본 연구는 이에 대한 제조 연구로서 國內에 방치된 갈탄을 원료로 하여 炭化후 수증기 活性化시키는 2 단계법으로 試料를 제조한후 그 흡착능을 CCl_4 ,

I_2 및 phenol adsorption test 로 측정하여 최적조건을 검토하였다.

2 단계법 활성탄 제조의 가장 중요한 因子로는 原料 선택, 점결제와 활성화제의 선택과 量, 탄화온도와 시간, 활성화 온도와 시간 등 이다. 이중 원료는 갈탄, 점결제와 활성화제로는 널리 사용되는 pitch와 ZnCl_2 를 택하여^{1,2,3)} 탄화온도와 시간, 활성화온도와 시간 및 활성화제와 점결제의 양을 변화시켜 이들에 대한 최적 조건을 구하였다.

2. 실험

2-1. 실험장치

활성화는 Fig. 1 과 같은 steam activator 에서 행 하였

* Dept. of Chem. Eng., Inha Univ.

** Dept. of Chem. Eng., Hongik Univ.

다. 이 장치에서 반응관은 직경 1 inch, 길이 2 feet 의 silica tube이며 爐는 Yamato Electric Furnace를 사용했으며 온도는 Pt-Rh thermocouple 을 이용하여 측정했으며 steam flow rate 는 28 l/min. 이었다.

또한 CCl_4 흡착능 측정장치는 Fig. 2 와 같으며 air flow rate 는 650 ml/min. 로 하였다.

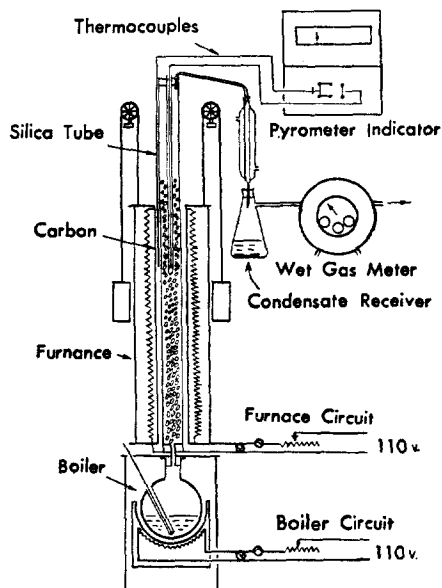


Fig. 1. Steam Activator

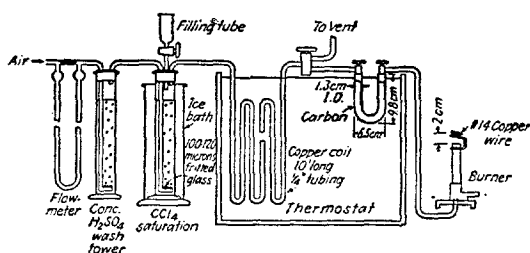


Fig. 2. CCl_4 Adsorption Test Apparatus

2-2 시험방법

1. 시료제조

원료는 경복 동해산 갈탄을 사용했으며 이를 110°C 에서 3 시간 건조하여 수분을 제거한 후 100 mesh 以上으로 분쇄하여 일정량의 ZnCl_2 와 benzene 에 녹힌 pitch를 혼합한 후 서서히 건조하여 pallet형 성형기 (Koidgumi Kyoto) 로 지름 1/4 in. 길이 3/8 in.의 pallet로 성형한 다음 이를 흑연 도가니에 넣어 Thermolyne Electric Muffle Furnace 에서 탄화시킨후 Fig. 1 과 같

은 장치에서 활성화 시켰다. 이를 3 % -HCl 용액으로 30 분 끓여준후 수세, 건조하여 시료로 택 하였다. 이 때 원료로 사용한 갈탄의 분석치는 다음 表 1 과 같다.

Component	moisture	Ash	Volatile Matter	Fixed Carbon
Sample				
Lignite	12.67	23.54	39.21	24.58

Table 1. Composition of Domestic Lignite (%w)

2. 흡착능

A. CCl_4 Adsorption Test.⁴⁾

기체흡착능은 Fig. 2 와 같이 Mantell 의 CCl_4 adsorption test 를 택하였다. 즉 試料 일정량을 흡착관에 넣고 0°C 에서 CCl_4 로 포화된 공기를 25°C 항온조 에서 2 시간 통과시켜 흡착관의 증량을 평량하여 흡착된 양을 mg CCl_4 adsorbed/gram active carbon 으로 표시하였다.

B. Phenol Test⁴⁾

Glass percolator tube 에 일정량의 시료를 넣고 0.013 mole 용액 1/을 70 분간 통과시켜 통과된 용액에서 phenol 을 적정하여 흡착된 phenol 의 양을 mg phenol adsorbed/gr. active carbon 으로 표시 하였다.

C. I_2 Test⁴⁾

0.02 N I_2 용액 200 ml 에 일정량의 시료를 가하여 2 시간 방치한후 용액을 분리하여 이중 남아 있는 I_2 를 적정하여 흡착된 I_2 양을 mg I_2 adsorbed/gr. active carbon 으로 표시 하였다.

D. Hardness Test⁴⁾

시료 10 gram 와 지름 1/4 in. 인 steel ball 10 개를 지름 7 in 인 pan 에 넣어 20 분간 진탕 한후 20 mesh 체에 통과되지 않은 시료를 평량하여 다음과 같이 hardness number 를 정 하였다.

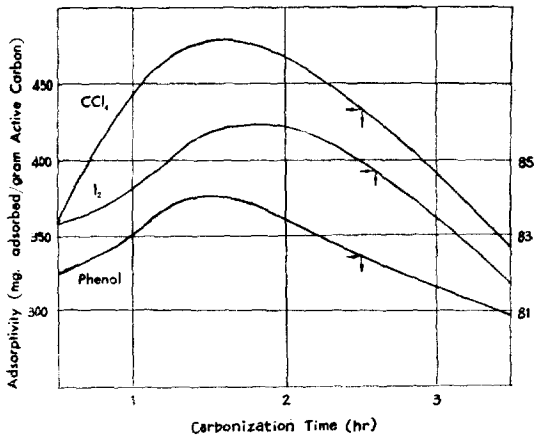
Hardness Number = wt. of carbon remaining on sieve $\times 10$

3. 실험결과 및 고찰

1. 탄화

우선 pitch 20 % (lignite basis), ZnCl_2 100 %로 고정하고 또한 탄화온도를 700°C 로 고정하여⁵⁾ 탄화 시간을 변화한 후 이를 900°C 30 분⁶⁾ 수증기 활성화 시킨 시료의 흡착능과 탄화 시간과의 관계를 Fig. 3 에 표시하였다.

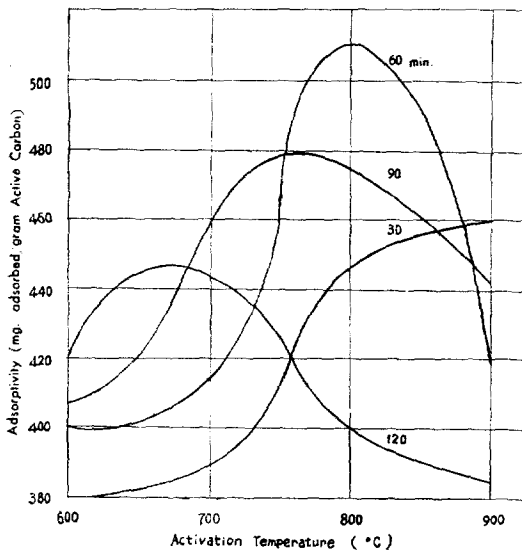
이 그림으로 부터 60분 이하에서는 ZnCl_2 , free car-



ZnCl₂ : 100 %
 Pitch : 20 %
 Carb. Temp. : 700°C
 Act. Temp. : 900°C
 Act. Time : 30 min.

Fig. 3. carbonization time vs. Adsorptivity

bon 및 휘발분이 충분히 없어지지 않아 기공형성이 불충분한 것으로 생각되며 120 분 이상에서는 고정탄소가 연소하여 형성된 기공이 파괴되어 흡착능이 저하 되는 것으로 보여진다. 이때 탄화온도를 700°C로 고정한 이유는 이 온도 이하에서는 시료의 강도가 급격히 감소하며 또한 ZnCl₂의 비점이 725°C 임으로 ZnCl₂를



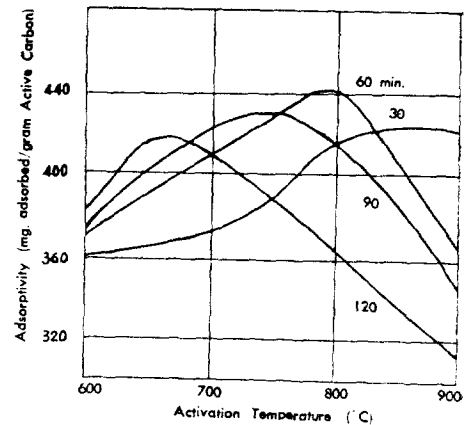
ZnCl₂ : 100 %
 Pitch : 20 %
 Carb. Temp. : 700°C
 Carb. Time : 1.5 hr.

Fig. 4. Activation temp. vs. Adsorptivity (CCl₄)

휘발시키는데는 이 온도로서 충분하기 때문이다. 따라서 탄화최적조건은 700°C 90 분 이다.

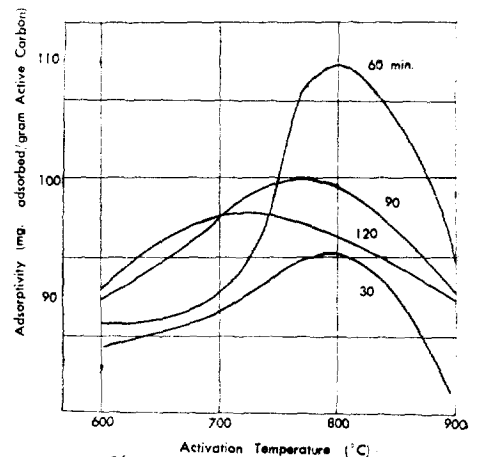
2. 활성화

활성화는 흡착능을 좌우하는 가장 중요한 과정이다.⁷⁾ 700°C 90 분에서 탄화한후 온도와 시간을 변화시켜 활성화시킨 시료의 흡착능을 Fig. 4. 5. 6. 에 표시 하였다.



ZnCl₂ : 100 %
 Pitch : 20 %
 Carb. Temp. : 700°C
 Carb. Time : 1.5 hr.

Fig. 5. Activation Temp. vs. Adsorptivity (CCl₄)



ZnCl₂ : 100 %
 Pitch : 20 %
 Carb. Temp. : 700°C
 Carb. Time : 1.5 hr.

Fig. 6. Activation Temp. vs. Adsorptivity (phenol)

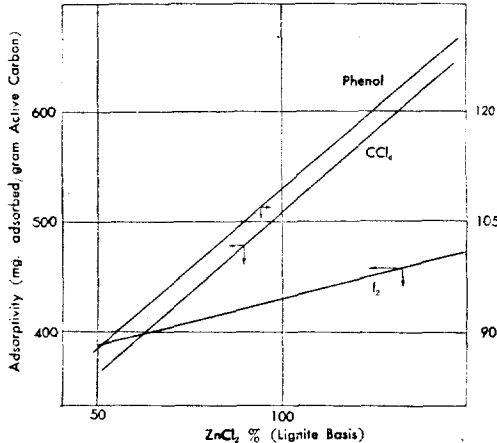
이 그림에서 보면 700°C 이하에서는 활성화시간이 길수록 모든 흡착능이 상승하나 800°C 이상에서는 고정탄소와 수증기의 반응이 활발하여⁸⁾ 형성된 기공이

파괴되며 900°C, 60 분 이상 일때는 거의 회분 만이 남는다. 고로 활성화시 최적조건은 800°C 60 분 이다.

3. $ZnCl_2$ 첨가량과 흡착능

활성탄 제조시 활성화제를 사용하는 이유는 원료가 상당량의 carbohydrate를 포함하고 있는 경우에 original carbon 구조를 유지한채 산소와 수소만을 선택적으로 제거할 수 있기 때문이다.⁹⁾ 비록 활성화제가 탄소 이외의 물질을 선택적으로 제거시킬수 있다는 장점이 있다 하더라도 carbon-carbon 결합을 깨트릴 수는 없다. 따라서 steam을 소위 corrosive oxidizing agent로 하여 $ZnCl_2$ 와 함께 활성화시킨다. 그 이유는 이때 반응은 흡열반응이며 어느표면에서 반응이 일어나면 그 지점이 자동적으로 냉각되며 따라서 그 인접한 지점에서의 반응의 경향이 증가하게되어 전표면의 활성화와 경향을 증가 시키기 때문이다.⁶⁾

위 실험에서 구한 최적조건하에서 탄화와 활성화를 시킬때 $ZnCl_2$ 양이 흡착능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 $ZnCl_2$ 양을 변화시켜 이에 대한 흡착능을 측정하여 Fig. 7에 나타내었다.



Pitch : 20 %
Carb. Temp. : 700°C
Carb. Time : 1.5 hr.
Act. Temp. : 800°C
Act. Time : 1 hr.

Fig. 7. $ZnCl_2$ added vs. Adsorptivity

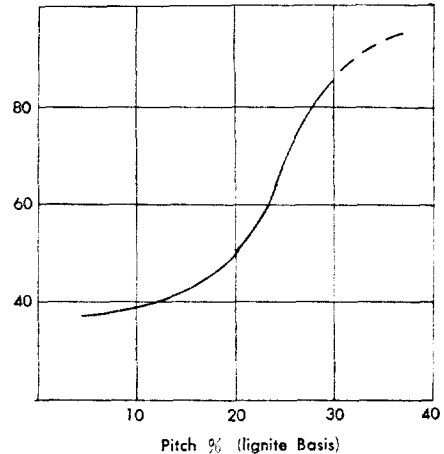
이 그림에서 보면 흡착능은 $ZnCl_2$ 양에 비례하나 $ZnCl_2$ 의 흡수성으로 120 % 이상에서는 성형이 거의 불가능하다.

4. Pitch 첨가량과 강도

Pallet 형 활성탄에서 가장 중요한 물리적 특성중 하

나는 이의 강도이다. 이의 강도를 증가 시키기 위하여 원료혼합시 pitch, sodium silicate, sugar 등을 binder로 사용하는데 이들은 비교적 분자가 적으며 열을 받으면 이중 휘발분이 날아가고 유동성을 나타낸다. 따라서 binder의 분자가 적고 열을 받아 유동성이 증가하며 비교적 고온에서 탄화하면 강도는 증가하게 된다. 그 이유는 탄화가 일어나는 동안에 binder 중 휘발분의 손실로 불완전한 결합이 생겨 그 주변물질에 달라붙게 되어 탄화가 끝날때는 상당히 견고한 구조가 남게 된다. 그러나 전술한 바와 같이 활성화 과정에서 steam에 의한 carbon-carbon 결합이 파괴됨으로 탄화과정만을 거친 pallet 보다 탄화후 활성화한 pallet가 흡착능은 크나 강도는 감소하게 된다.⁶⁾

본 실험에서는 binder로 pitch를 사용하였으며 위에서 구한 최적 조건 하에서 pitch의 양을 변화시켜 만든 시료의 강도를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다.



$ZnCl_2$: 120 %
Carb. Temp. : 700°C
Carb. Time : 1.5 hr.
Act. Temp. : 800°C
Act. Time : 1 hr.

Fig. 8. Pitch added vs. Hardness number

여기서 pitch 첨가량이 증가하면 강도 역시 증가함을 알수 있다. 그러나 pitch가 30 % 이상에서는 원료혼합시 점성이 커져서 성형이 어려워져 pitch 30 %가 최적 첨가량임을 알 수 있다.

5. X-Ray Diffraction

이상 최적조건들에서 제조된 시료의 X-ray diffraction을 Fig. 9에 나타내었다.

이 분석에서 보면 갈탄을 고온처리한 시료가 무정형의 흡착제임을 알 수 있다.

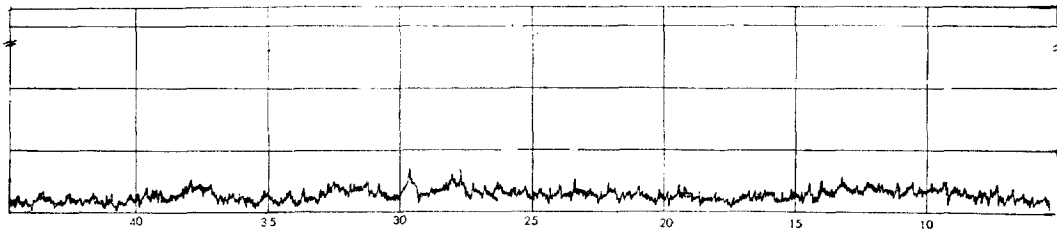


Fig. 9. X-ray diffraction

4. 결 론

1. 국산 갈탄을 원료로한 기상흡착용 활성탄 제조가 가능하다.
2. 최적조건(온도, 시간)
(A) 탄화 : 700°C, 90 분
(B) 활성화 : 800°C 60 분
3. 활성탄 흡착능은 활성화제인 $ZnCl_2$ 양에 비례하나 성형용이성을 고려할 때 120 %가 최적이다.
4. Pallet 형 활성탄의 강도는 binder 인 pitch 양에 비례하나 성형용이성을 고려할때 pitch 30 %가 최적이다.
5. 최적조건 하 에서 제조된 시료의 흡착능은 다음과 같다.
(A) CCl_4 : 560 mg adsorbed/gr. active carbon
(B) I_2 : 450 "
(C) Phenol: 115 "

끝으로 이 연구를 위하여 조성비를 지급해 주신
인하산업과학기술연구소에 감사하는 바이다.

References

1. Hassler; Active Carbon, Chem. Publishing Co., Inc., (1951).
2. Encyclopeida of Chem. Tech., 149-157, Vol. 4, (1960).
3. B. W. Kim & I. Y. Chang; Report on the Manufacture of Active Carbon, Eng. Research Center. (Yonsei Univ.) (1966).
4. C. L. Mantell; Adsorption, McGraw-Hill Book Co., 2nd ed., (1951).
5. C. L. Mantell; Industrial Carbon, D. van. Nost-rand Co., 2nd ed., (1947).
6. J. W. Hassler & W. E. McMinn; I. E. C., 37, 645 (1945).
7. J. J. Morgan & C. E. Fink; I. E. C., 38, 219(1946).
8. G. S. Scott; I. E. C. 33, 1279(1941).
9. W. K. Lewis & A. B. Metzner; I. E. C., 46, 849 (1954).

