

국내산 갈탄을 이용한 기상흡착용 활성탄 제조 (II)

이 희 철 · 장 인 용

인하대학교 공과대학교 화학공학과

(접수 74. 8. 20)

Manufacture of Active Carbons From Domestic Lignite (II)*

Hee-Chul Lee · In-Yong Chang

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea

요 약

국내산 갈탄은 산용액에 용해 될수 있는 회분을 많이 함유하고 있기 때문에 보편적인 수증기 활성화법과 다른 산처리 방법(침출활성화)으로 활성화하였다.

국내산 갈탄을 사용하여 기상흡착용 활성탄을 제조할 때 수증기 활성화법 보다 산처리 활성화 방법이 적합함을 알았으며 이때의 최적조건들과 선택성을 밝혔다.

Abstract

Since the Korean lignite contains large amount of ashes that are soluble in acid solution, the activated carbon was manufactured by an acid treatment method (leaching activation) which is different from the conventional steam activation method.

It is found that the acid-treatment method is better method than the steam activation method for manufacturing gas-adsorbent carbons from domestic lignite.

In this experiment, the optimum conditions of this process and preferential adsorptivities are determined.

* 편집주 : 제10권 제 5 호 225페이지에서

“국내산 갈탄을 이용한 기상흡착용 활성탄 제조에 관한 연구(I)”의 제목을 수정한 속보임

1. 서 론

전보¹⁾에서 기상흡착용 활성탄을 제조하기 위하여 국내에 있는 저질 갈탄을 원료로 하여 탄화후 수증기활성화 할때 최적조건과 제조가능성을 일차 검토하였다. 그러나 이와같은 방법은 실지 외국에서 갈탄의 고정탄소 함유량이 80% 이상일 때 보통 사용된다.

본보에서는 국내 원료 갈탄이 많은 회분을 함유하고 있으므로 이 과정을 개량하여 탄화후 수세를 목적으로 한 산처리라 아니라 시료의 구성성분의 일부를 충분히 침출시키려는 목적하에 산처리 활성화법을 택하였다. 이때 모든 최적조건을 구하였으며 수증기활성화법과 비교하여 국내산 갈탄에 맞는 방법을 선정하였다. 또한 이 산처리 활성화법을 이용 활성탄을 제조시 이 활성탄의 선택성도 규명하였다.

현재 일반적으로 사용되는 공업용흡착제는 탄소질 흡착제인 활성탄과 silica alumina계 흡착제인 silica gel, alumina gel, 활성 alumina, 활성백토 등이 있는데, 탄소질 흡착제는 비극성 물질, 포화물질을 선택 흡착하는 반면에 silica alumina계는 극성물질, 불포화탄화수소를 선택 흡착한다²⁾. 그런데 본 실험은 갈탄속의 탄소와 silica alumina계를 동시에 활성화하였으므로 이에 대한 선택성을 밝힐 필요가 있다.

흡착능의 판단은 전보에서 옥소, 석탄산, 사염화탄소 흡착능으로 행하였으나 사염화탄소 흡착능의 경향이 거의 옥소, 석탄산 흡착능의 경향과 같으므로 본보에서는 CCl_4 흡착능 만으로 기체 흡착능을 판정하였다. 동시에 강도 실험은 전보와 같은 방법으로 행하였다.

2. 실험

(1) 시료제조

전보에서 얻은 활성화 전까지의 최적조건인 염화아연 120%, 핏치 30%, 탄화온도 700°C, 탄화시간 90분을 고정하여 탄화시킨후 산의 종류는 염화아연 회수문제를 고려하여 염산으로 정하고 그 양은 충분히 시료를 침출시킬 수 있는 양인 시료의 6배(중량)로 하고 온도는 산성백토를 활성화 할 때의 최적온도인 비점을 택하였다³⁾. 즉 일정 농도의 염산 6배량을 환류냉각기가 달린 후라스크에 넣어 비점에서 일정시간 침출시킨다. 그후 여과하여 물로 30분 끓여 완전 수세한

후 건조하여 시료로 택하였다.

(2) 침출후 알루미늄 및 산화철의 정량

원료를 탄화후 침출할 때 알루미늄(Al_2O_3), 산화철(Fe_2O_3)이 침출물질의 대부분이므로 이를 정량하기 위해 산처리후 여액을 중량법으로 재침전시켜 정량하였다. 재침전시킨 이유는 여액에 염화아연이 녹아 있어 알루미늄 산화철을 침전시킬때 공침하기 때문이다.

(3) 원료의 분쇄도

원료의 분쇄도에 따른 흡착능을 알기 위해 원료를 여러 입도로 분쇄하여 최적조건하에 탄화 및 활성화시킨 시료들의 흡착능을 검토하였다.

(4) 원료의 탄소 함유량에 따른 흡착능

경북 동해산 갈탄은 탄소 함유량이 최소 20%부터 최고 41%까지 큰 차이를 갖고 있으므로 이를 적당히 혼합하여 앞에서 구한 최적조건하에서 제조할때 탄소 함유량에 따른 흡착능을 검토하였다.

(5) 선택성

선택성을 밝히기 위해 극성물질로 H_2O , 비극성 물질로 사염화탄소, 포화물질은 *n*-heptane, 불포화탄화수소는 1-heptene을 사용하여 전보 Fig. 2의 흡착능 실험장치를 이용하였다.

즉 본 실험에서 나온 시료의 선택성을 알기 위해 0°C에서 공기에 포화된 각 피흡착제를 25°C에서 30분간 여러속도로 변화시켜 흡착시킬 때 등온흡착곡선을 구해 판별하였다. 또한 탄소질 흡착제인 외제 활성탄과 silica-alumina계 흡착제인 외제 silica gel도 같은 방법으로 흡착시켜 비교하였으며 사용된 외제 활성탄은 일제 Tsurumi 2GS형이고 silica gel은 일제 Wako Pure Chemical Industries LTD제인 소임자였다.

3. 실험결과 및 고찰

(1) 활성화

전보의 조건으로 탄화된 시료를 염산의 농도 1%에서 20%까지, 시간을 30분에서 300분까지 변화시켜 만든 시료의 흡착능과 알루미늄, 산화철의 침출량을 Fig. 1, 2에 표시하였다.

Fig. 1, 2에서 보면 외국갈탄에 비해탄소 함유량이

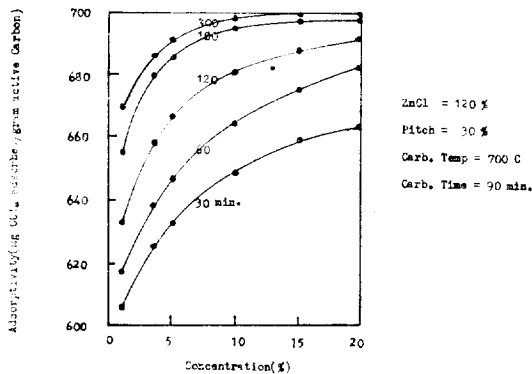
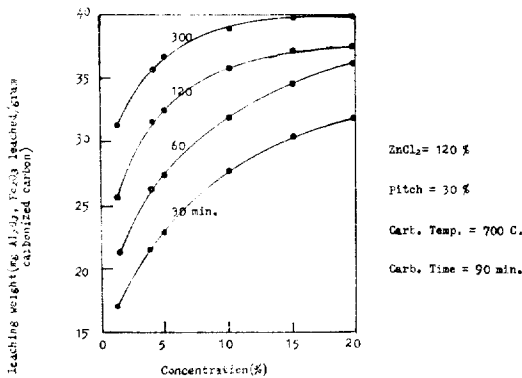


Fig. 1. Acid concentration vs. adsorptivity

Fig. 2. Acid concentration vs. leaching weight Al_2O_3 , Fe_2O_3

극히 적은 국내산 갈탄의 경우 알루미늄, 산화철의 침출량과 흡착능은 비례함을 알 수 있다. 즉 알루미늄, 산화철의 추출이 흡착능을 좌우함을 알 수 있다. 그림에서 반응시간이 길어지면 알루미늄, 산화철의 침출량이 많아지고 동시에 흡착능도 증가했다. 그러나 300분 이상 반응을 시켜도 흡착능은 증가되지 않았으며 알루미늄, 산화철의 침출량도 증가하지 않았다. 이와 같은 이유는 가용성 물질이 거의 나온 것으로 생각된다. 한편 시료 중에는 갈탄 원료로부터 온 가용성 황분을 함유하고 있기 때문에 이 산처리 과정에서 동시에 제거하여야 한다. 실험과정에서 가용성 황분이 유화수소로 제거될 수 있는 시간은 180분 이후였다. 즉 가용성 황분을 침출하기 위해서는 용매인 염산이 시료의 기공 속으로 깊이 들어갈 수 있는 시간적 여유가 산의 농도보다 절대적임을 알 수 있다. 이와같은 점을 고려하여 시료에 가용성 황분을 제거하며 동시에 높은 흡착능을 가질 수 있는 시간은 적어도 180분 이후이고 염

산 농도 5% 이하에서는 흡착능이 거의 일정하였으며 약간 증가하더라도 산의 경제성을 고려할때 5%가 적당하다고 생각된다.

(2) 탄화온도

전보에 보고한 바와 같이 탄화온도가 $700^{\circ}C$ 이하에서는 시료의 강도가 급격히 감소하고 다음 단계인 수증기 활성화를 하면 더욱 강도가 떨어진다. 이런 이유 때문에 탄화온도를 $700^{\circ}C$ 로 고정하고 탄화시간을 변화시킨 결과 90분이 가장 좋았다. 그러나 산처리 활성화에서는 강도가 그다지 저하하지 않으므로 탄화온도를 제검토할 필요가 있다. 즉 탄화시간은 90분으로 고정하고 탄화온도를 $500^{\circ}C$ 로부터 $900^{\circ}C$ 까지 변화시키며 탄화후 최적조건이라 생각되는 산의 농도 5%, 침출시간 180분으로 하여 활성화하였을 때 시료의 흡착능과 강도의 관계를 Fig. 3에 표시하였다.

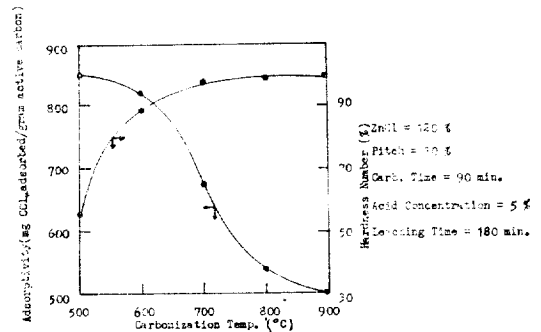


Fig. 3. Adsorptivity and hardness number of sample carbonized at various temp.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 탄화온도가 높을수록 binder의 유동성이 증가하여 강도가 증가하는 것으로 보이며 $750^{\circ}C$ 이상일 때는 binder의 유동이 충분하여 더 이상 강도가 변하지 않는다고 생각된다. 그러나 탄화온도가 어느정도 높아지면 고정탄소가 필요 이상 활발히 연소하여 형성된 기공이 파괴되기 때문에 흡착능은 반대로 감소한다고 생각된다. 그림에서 이 두곡선의 교점은 흡착능과 강도를 감안한 최적탄화온도($600^{\circ}C$)라 할 수 있다.

(3) 활성화제와 점결제

먼저 점결제로는 널리 알려진 pitch, methyl cellulose, polystyrene, sugar, dextrin, sodium silicate, lignin 등을 사용하여 윗조건하에서 시료를 제조하고

각각의 흡착능과 강도를 측정하여 Table. 1에 표시하였다.

Table. 1 Effects of binders

No.	Binder added	Adsorptivity (CCl ₄)	Hardness No.
1	Pitch	830	90
2	Lignin	700	60
3	Methlycellulose	650	30
4	Polystyrene	—*	—*
5	Sugar	700	40
6	Dextrin	670	20
7	Sodium Silicate	—*	—*

〈*은 탄화후 성형이 안되어 흡착능실험불가〉

또한 활성화제로 널리 쓰이는 $ZnCl_2$, K_2SO_4 , K_2CO_3 , $CaCO_3$, Na_2CO_3 , $CaCl_2$ 를 사용했을 때 흡착능과 강도를 Table. 2에 표시하였다.

Table. 2 Effects of active agent

No.	Agent added	Adsorptivity (CCl ₄)	Hardness No.
8	$ZnCl_2$	830	90
9	K_2SO_4	600	20
10	K_2CO_3	650	15
11	$CaCO_3$	500	10
12	$CaCl_2$	—*	—*

〈*은 탄화후 성형이 안되어 흡착능 실험 불가〉

Table. 1, 2에서 보면 국내산 갈탄을 이용하여 산처리 활성화할 때 가장 좋은 점결제와 활성화제는 pitch와 염화아연임을 알 수 있다. 특히 Table. 2에서 보면 기상흡착제는 강도가 중요하므로 염화아연 외 다른 활성화제는 사용하기 곤란하다. 강도가 좋지 않은 이유는 염화아연은 탄화시 용융되어 점결제와 같이 강도를 증가시키나 염화아연 외 다른 물질은 용융 및 비점이 높아 탄화온도 600°C에서는 용융되지 않아 점결제인 pitch 만으로는 역할을 다하지 못하기 때문인 것으로 생각되며 또한 그로인한 흡착능도 떨어진다고 생각된다.

(4) 원료의 분쇄도

원료를 -8/+35, -35/+60, -60/+80, -80/+115, -115/+150, -150/+200, -200/+270, -270 mesh로 분쇄, 분리하여 앞에서 구한 최적조건하에서

만든 시료의 흡착능을 Fig. 4에 표시하였다.

Fig. 4에서 보면 갈탄원광을 산처리 활성화시 -115 mesh 정도로 분쇄하면 흡착능은 거의 최대가 되며 더 이상 분쇄할 필요가 없다. 그 이유는 시료가 먼저 탄화에 의하여 활성화되고 다음 다시 산처리에 의하여 활성화되기 때문에 입도가 극히 작은 경우는 탄화에서 생긴 기공이 도리어 파괴되는 것으로 생각된다.

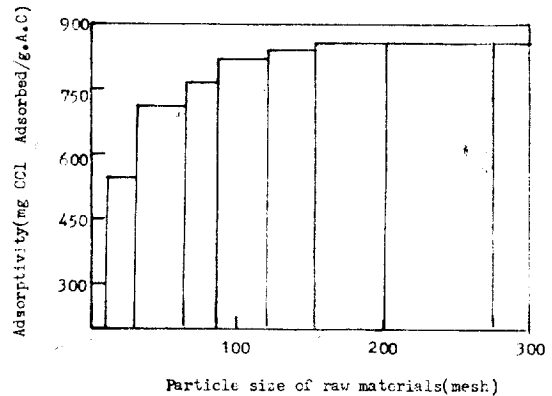


Fig. 4. Particle size vs. adsorptivity

(5) 원료의 탄소 함유량에 따른 흡착능

2-(4)의 실험결과는 Fig. 5와 같다.

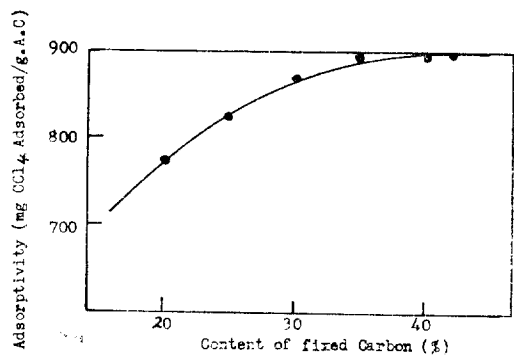


Fig. 5. Content of fixed carbon vs. adsorptivity

Fig. 5에서 보면 탄화후 침출 활성화를 시킬 때 탄소 함유량이 커질수록 흡착능의 증가율이 감소하는 이유는 탄소 함유량이 증가함에 따라 산처리 활성화의 효과가 적기 때문인 것으로 생각된다.

(6) 선택성

탄소질과 silica-alumina 계를 동시에 공유하고 있는 본시료의 선택성을 밝히기 위해 상대속도(v/v_0)에 대한 여러 물질의 25°C 등온흡착능을 본시료 및 외제 활성탄, silica gel에 대하여 행하였다. 이때 v_0 는 최고유속이며 그 결과는 Fig. 6, 7과 같다.

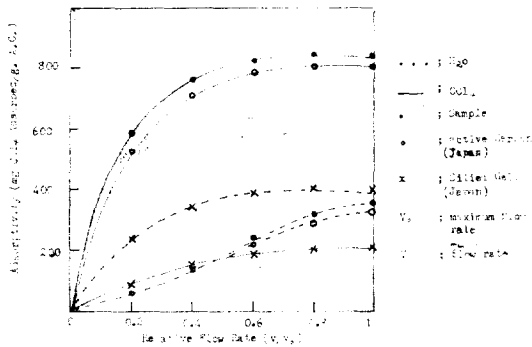


Fig. 6. Relative flow rate vs. adsorptivity(25°C)

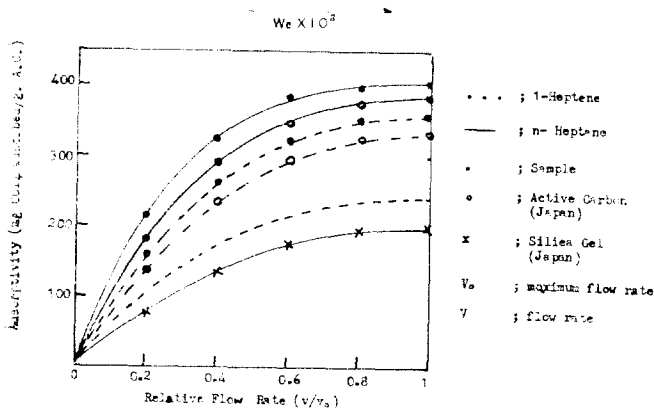


Fig. 7. Relative flow rate vs. adsorptivity(25°C)

Fig. 6에서 보면 본 실험에서 제조된 시료는 외제 활성탄과 같이 H_2O 보다 CCl_4 를 선택흡착하며 반대로 silica gel은 물을 선택흡착한다. 즉 본 시료 및 외제 활성탄은 실선이 점선보다 위에 있으며 반대로 silica gel은 점선이 실선보다 위에 있다. 그러므로 외제 활성탄과 본 시료는 비극성물질을 선택흡착하며 silica gel은 극성물질을 선택흡착함을 알 수 있다. 또한 Fig. 7에서는 포화물질인 *n*-heptane과 불포화물질인 1-heptene의 등온흡착능을 표시한 것이다. 이 Fig. 7

에서 시료와 활성탄은 포화물질을, silica gel은 불포화물질을 선택흡착함을 알 수 있다.

(7) 수증기 활성화법과 산처리 활성화법의 비교

이상의 실험으로 저질갈탄을 사용시 산처리 활성법으로 제조된 활성탄의 사염화탄소 흡착능은 830 mg CCl_4 adsorbed/g·A.C.이고 수증기 활성화법으로 제조된 활성탄의 흡착능은 560mg CCl_4 adsorbed/g·A.C.이다. 즉 산처리 활성화가 흡착능도 크며 경제적이다. 이는 탄화후 함량이 적은 고정탄소를 다시 고온수증기로 처리하여 활성화시킨 것 보다 탄화후 고정탄소는 그대로 두고 알루미늄, 산화철등을 침출시켜 활성화시키는 것이 흡착능을 더욱 증가시키며 또한 강도도 저하시키지 않는 방법이다.

4. 결 론

이상의 실험을 종합하면

1) 국내산 저질갈탄을 원료로 기상흡착용 활성탄을 제조시 수증기 활성화 보다 침출활성화(산처리활성화)가 적합하다.

2) 산처리 활성화법을 사용시 최적조건은

원료의 분쇄도 ; 115 mesh 정도

탄화 ; 600°C, 90분

활성화 ; 5% 염산, 180 분

점결제 ; pitch 30%

활성화제 ; 염화아연 120%

2) 국내산 갈탄을 원료로 하여 산처리 활성화할 때알루미늄, 산화철의 침출량과 흡착능은 비례한다.

4) 이상과 같은 조건하에서 제조된 활성탄은 비극성 물질과 포화물질을 선택흡착하는 다른 탄소계 활성탄과 같은 선택성을 갖는다.

끝으로 이 연구를 위하여 조성비를 제공해 주신 인화산업과학기술연구소에 감사하는 바이다.

Reference

1. 이회철, 장인용 ; 화학공학, 10, 225(1972)
2. 江口良友 ; 化学工場, 13, (9) 49(1969)
3. 김병욱, 장인용 ; 화학공학, 4, 113(1966)
4. J. Morgan Jerome & C.E. Fink I.E.C., 37, 645(1945)
5. Hassler; "Active Carbon", Chem. Publishing Co., Inc. (1951)

6. "Encyclopedia of Chem. Tech.", 4 149-157, (1960)
7. C. L. Mantell: "Industrial Carbon", D. Van. Nostrand Co., 2nd ed. (1951)
8. G. S. Scott; *I. E. C.*, 33, 1279 (1941)
9. W. K. Lewis & A. B. Metzner; *I. E. C.* 46, 849 (1954)
10. 大野 ; 化學工場, 12, 49 (1968)