

중국 석탄의 성질이 제조된 활성탄 특성에 미치는 영향

윤호성^{*} · 성준식 · 박종학

(주)삼천리 기술연구소

(1995년 2월 8일 접수, 1995년 12월 2일 채택)

The Effect of Properties of China Coals on the Activated Carbon Characteristics

Ho-Sung Yoon^{*}, Jun-Sik Sung and Jong-Hak Park

Technical Research Institute, Samchully Co., Ltd.

(Received 8 February 1995; accepted 2 December 1995)

요 약

본 연구에서는 BATCH TYPE 소용량의 ROTARY KILN을 이용하여, 중국 무연탄과 유연탄 혼합물의 탄화 및 활성화 조건을 설정하고 원료의 입도와 배합비가 활성탄의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 비등온 kinetic model을 이용한 무연탄과 유연탄 char의 활성화반응에 대한 활성화 에너지는 무연탄 char가 6.25 그리고 유연탄 char가 15.57 kcal/mol이었으며, 탄화온도의 변화는 활성탄의 요오드 흡착능, MB 탈색력 그리고 세공구조에 큰 영향을 주지 못하며, 반면에 탄화시간의 증가는 활성탄의 흡착능을 증가시키며, 따라서 탄화과정에서 서서히 열을 공급하는 분위기가 세공발달에 큰 영향을 미친다. 일정 활성화온도에서 활성화시간이 증가함에 따라 점차적으로 micro 세공 영역이 발달하며, 일정 활성화시간에서 온도가 증가함에 따라 흡착능과 세공률은 증가하나 평균세공지름은 감소한다. 무연탄 함량의 증가에 따라 요오드 흡착능과 MB 탈색력은 큰 영향을 받지 않으며, 단지 미세세공의 발달을 결과로 한다. 원료의 입도가 0.1 mm일 때는 이보다 작은 입도인 경우와 비교하여, 탄화과정을 거치는 동안에 기본 입자 내부에서의 휘발성 물질의 방출이 더욱 폭발적으로 일어나며 이로 인하여 불균일한 세공골격이 형성되기 때문에 활성탄의 세공분포가 0.075 mm 이하에서의 세공분포와 큰 차이를 보인다. 그러나 입도가 0.075 mm 이하에서는 활성탄의 세공에 거의 영향을 미치지 못한다.

Abstract—Activated carbon was manufactured from the mixture of anthracite and bituminous coals from China under various experimental conditions using steam as the activation agent in a batch type rotary kiln. The effects of coal size and the weight ratio of anthracite and bituminous coals on the properties of activated carbon have been determined. The non-isothermal kinetic model was employed to determine the activation energy of the steam-anthracite and bituminous chars and the resulting values are 6.25 and 15.57 kcal/mol, respectively. The carbonization temperature do not produce any significant effect on the properties of activated carbon, whereas carbonization time affects the pore structure of activated carbon due to the mild gasification. The range of micro pores increases with increasing reaction time at a given temperature, but the adsorption capacity, porosity of activated carbon decrease and the average pore diameter decrease with increasing reaction temperature at a given reaction time. The content of anthracite do not affect the adsorption capacity of iodine(I₂) and methylene blue(MB), but it increased micro pores. With the coal size of 0.1 mm, volatile material in the coal was evaporated explosively in the carbonization process so that non-uniform pore were produced. However, the effect of coal size less than 0.075 mm on the pore structure is founded to be marginal.

Key words: Activated Carbon, Carbonization, Activation

1. 서 론

활성탄은 탄소계 흡착제의 대표적인 물질로서 공업촉매, 담체 및 활성탄의 고유 흡착기능을 이용한 분리공정 등 많은 분야에서 적절하게 이용되며 그 역할이 날로 증대되고 있다[1]. 특히 최근들어 대기 및 수질 오염 등의 환경문제가 심각하게 대두됨에 따라 정 폐수 처리, 배가스 흡착 그리고 용제회수 등에 많은 수요가 기대되고 있다[2].

일반적으로 활성탄은 사용용도에 따라 기상용과 액상용으로 분리

되는데[3], 기상용 활성탄은 미세세공이 발달되어 있으며 셀룰로오스 성분으로 이루어진 식물질이 주원료로 사용된다. 반면에 액상용 활성탄은 일반적으로 석탄을 원료로 하여 제조되는데 기상용에 비해 중간과 거대 세공이 더욱 발달되어 있는 것이 특징이다. 그러나 활성탄의 특성 및 분리기술의 발달에 힘입어 현재는 기상용과 액상용의 구분이 애매하며, 흡착대상 물질의 분자 크기 및 특성에 따라 활성탄의 세공크기 및 분포를 설계하여 흡착대상 물질의 특성에 맞춰 활성탄을 제조하는 실정이다. 이와 같은 관점에서 세공크기 및 분포 설계가 용이한 석탄계 활성탄의 시장이 점차 확대될 것으로 예

Table 1. Specification of commercial activated carbon

Use	Trade name	Shape	I ₂	MB	S _{BET}
Pure & waste	Calgon-F400	Crush	1032	220	1003
water treatment	Norit PK-3	Crush	837	120	899
Car canister	Kuraray	Crush	1164	270	1185
	Mitsubishi	Crush	1124	290	1280
Solvent recovery	Kuraray	Pellet	1002	220	1060
	Westvaco	Pellet	1049	270	1234
Decolorization of	Calgon CPG	Crush	1040	150	1016
sugar solution	Atochemical	Crush	1075	280	1083

상되고 있다. 현재 석탄계 활성탄의 용도는 크게 정·폐수용, 자동차 Canister용, 용제회수용, 그리고 당액탈색용 등으로 이들의 특성은 Table 1과 같다. 이 결과에 의하면, 일반적으로 용도에 따라 차이는 있지만, 상품화된 활성탄의 기준은 요오드 흡착능(I₂)이 1000 이상, MB(methylene blue) 탈색력은 200 이상 그리고 비표면적은 1000 이상이 되어야 한다고 사료된다.

활성탄은 원료의 탄화 및 활성화 과정을 통하여 제조되는데, 탄화는 유기질 원료를 약 500-800°C 정도로 가열하면 탈수, 탈수소 등의 분해가 일어나서 산소 결합이 끊어지며 산소가 물, 이산화탄소 등의 형태로 방출되고 휘발분이 제거되는 과정으로 고정탄소가 남게 된다[4]. 활성화는 800-1100°C 온도의 범위에서 일어나는 탄소의 산화 반응으로 탄화물의 표면을 침식시켜 미세세공 구조를 발달시키는 과정으로 크게 두 가지로 분류된다[5]. 첫째는 가스활성화방법으로 각종의 산화성 기체(수증기, 이산화탄소, 공기 등)에 의한 고온 가스화 반응에 의하여 활성화되며, 흡착성능은 산화성 기체의 화학적 성질과 농도, 반응온도와 시간, char에 포함되어 있는 무기 성분의 양과 종류에 의하여 결정된다. 둘째는 약품활성화방법으로 출발 원료 또는 탄화물을 약품 처리하는 방법으로 탈수성의 염류 및 산(염화칼슘, 염화마그네슘, 염화아연, 인산, 황산 등)이 사용되고 있다. 일반적으로 약품활성화방법은 제조공정의 복잡성, 장치 부식관계, 2차 환경오염 그리고 경제성 등의 문제가 야기되기 때문에 수증기 활성화(steam activation) 방법이 널리 이용되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 활성탄 제조에 적합한 여러 탄종 중에서 중국 지역의 탄을 원료로 BATCH TYPE 소용량의 ROTARY KILN에서 출발원료의 탄화 및 활성화 조건을 설정하고 원료의 입도와 배합비가 활성탄의 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 원료의 물성

본 연구에서는 활성탄 제조를 위하여 중국산 무연탄과 유연탄을 원료로 사용하였으며 공업분석 결과를 Table 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면, 무연탄은 유연탄에 비하여 수분(TM)이 적고, 회분(ash)이 많으며 고정탄소(FC)가 81.2%로서 ASTM coal 분류(ASTM D388)에 따라 semi-anthracite 중이며, 유연탄은 휘발성 물질(VM)이 약 39.2%로서 high volatile A군에 속하는 중임을 알 수 있다.

2-2. 실험장치 및 방법

본 연구에서는 탄화와 활성화를 하나의 반응기로 순차적으로 수행할 수 있는 ROTARY KILN TYPE의 로를 제작하여 실험을 수행하였으며 그 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 반응기의 재질은 인코넬로 내경은 50 mm, 길이는 900 mm로 하였다. 정확한 온도 조절을 위하여 세 영역에서 세라믹으로 절연된 칸탈 절연선을 사용하여 미적분 제어기(REX-P100)로 온도를 제어하였다.

Table 2. Analysis of anthracite and bituminous coal used

Raw material	TM	VM	ASH	FC
Anthracite	0.8	9.8	8.2	81.2
Bituminous coal	4.1	39.2	1.6	55.1

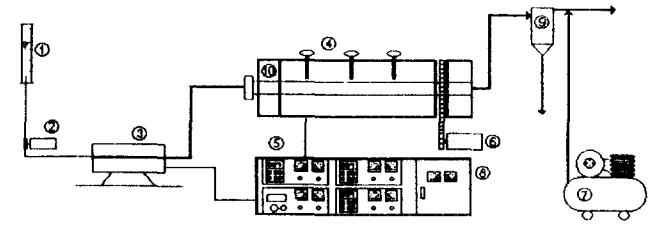


Fig. 1. Experimental apparatus.

1. Water tank
2. Metering pump
3. Steam generator
4. Thermocouple
5. Temp. controller
6. Motor
7. Compressor
8. Main power supply
9. Condenser
10. Rotary kiln

무연탄과 유연탄의 원탄을 적정 입도로 미분쇄한 후, 일정 배합비로 배합, 조립하여 일정 크기로 파쇄(6×16 mesh)하였다. 이 파쇄탄을 사용하여 최적 탄화 및 활성화 조건을 선정하였다.

탄화과정은 일정 승온속도로 설정 탄화온도까지 온도를 증가시켰으며 설정온도에 도달하면 탄화가 끝난다. 탄화과정이 끝난 후에 생성된 char를 반응기의 온도가 상온 근처로 유지된 후에 kiln에서 제거하여 물성을 측정하였다. 탄화과정 중 반응기 내 환원 분위기를 유지하기 위하여 20 cc/g of coal·min 정도의 질소를 주입하면서 탄화실험을 수행하였다. 활성화 과정은 설정온도에 도달할 때까지 일정 승온속도하에서 질소를 주입하여 환원 분위기를 유지하였으며, 설정 활성화온도에 도달함과 동시에 질소 주입을 막고 가열기를 통하여 수증기를 주입하였는데, 이 때 가열기의 온도는 200°C로 유지시켰다. 주입되는 수증기량은 공급펌프(Cole Palmer No. 7553-20)의 속도와 유량계를 사용하여 조절하였다. 질소와 수증기는 반응기의 좌측부에서 주입되어 우측부로 방출되었으며, 탄화과정에서 방출되는 tar와 활성화시 사용되고 나온 수증기는 trap 장치를 통하여 제거하였다.

제조된 활성탄의 물성분석[6]은 활성탄의 요오드 흡착능(KS-M1802), MB(methylene blue) 탈색력(KS-M1802)을 측정하였으며, 비표면적 측정기(美 MICROMETRICS社, ASAP-2000)를 이용하여 비표면적 및 세공분포의 측정을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 원료의 열적 거동

Fig. 2는 본 연구에서 원료로 사용한 무연탄과 유연탄의 TGA를 이용한 열적 거동 곡선이다. 이 결과에 따르면, 150°C 이하에서의 무게 감소는 표면에 약하게 붙어있는 불안정한 물의 제거에 기인하는데[7], 무연탄과 비교하여 유연탄의 경우에 수분이 더욱 많은 것을 알 수 있다. 일반적으로 250°C 이상에서는 휘발성 물질이 제거되는데[7], 본 연구에서 사용한 유연탄은 약 280°C 그리고 무연탄은 350°C 정도에서 휘발성 물질의 제거가 시작된다. 따라서 무연탄이 유연탄보다 초기 열적 안정성이 더 큰 것을 알 수 있다.

3-2. 비등은 Kinetic model[8]

비등은 조작에서 일정 승온속도 ϕ (°C/min)로 온도가 상승하면 일

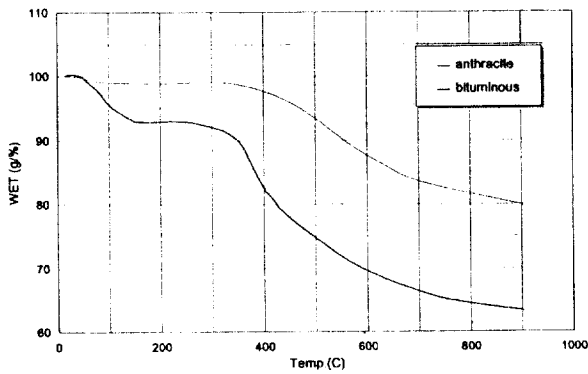


Fig. 2. Thermal gravimetric analysis diagram of anthracite and bituminous coal.

정 시점(time=t)에서 온도 T는 다음과 같이 표현된다.

$$T = T_0 + \phi t \quad (1)$$

여기서 $T(^{\circ}\text{C})$ 는 시간 t에서의 온도, $T_0(^{\circ}\text{C})$ 는 시간 t=0에서의 온도이다.

$$d\Delta T = \phi dt \quad (2)$$

여기서 $\Delta T = T - T_0$ 이다.

Char의 활성화반응속도는 다음과 같다.

$$-dW/dt = KW^n \quad (3)$$

n=1일 경우에는 다음과 같다.

$$dW/dt = \phi dW/d\Delta T = -KW \quad (4)$$

전환(conversion)은 다음과 같다.

$$f = 1 - W/W_0 \quad (5)$$

여기서 W는 온도 T에서의 시료무게이며, W_0 는 온도 T_0 에서의 시료무게이다.

식 (4)를 식 (5)에 적용하면, 전환(conversion)은 다음과 같이 표현된다.

$$f = 1 - \exp(-K\Delta T/\phi) \quad (6)$$

실제 활성화과정에서 활성화반응은 엄밀하게 1차 반응에 속하지 않으므로 식 (6)을 매개변수 a, b가 포함되는 경험식으로 표현하면 다음과 같다.

$$f = 1 - \exp(-a\Delta T^b) \quad (7)$$

K에 관해서는 식 (4)를 식 (6)에 적용하면 다음과 같은 관계식을 얻는다.

$$K = -\phi/W \cdot dW/d\Delta T = \phi/(1-f)df/d\Delta T \quad (8)$$

따라서 비등온과정의 온도 T에 대한 활성화반응속도상수 K는 식 (7)과 (8)로부터 다음과 같이 구해진다.

$$K = \phi a(\Delta T)^{b-1} \quad (9)$$

Kasaoka[9]의 연구결과에 의하면, 석탄-H₂O와 석탄-CO₂계를 비등온 활성화반응으로 구한 활성화에너지는 등온에서 구한 활성화에너지와 잘 일치하며 또한 PAN계 활성화반응[8]에서도 같은 결과를 얻었으므로, 위의 비등온 모델에 의하여 본 연구 조건에서의 무연탄과

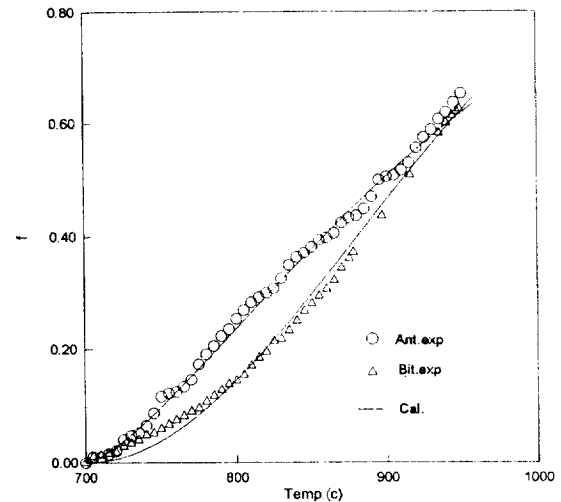


Fig. 3. Comparison of TGA thermograms obtained from the calculations and experiments.

Table 3. Estimated value of a and b for anthracite and bituminous char

Sample	a	b
Anthracite char	4.48E-4	1.39
Bituminous char	1.65E-5	1.99

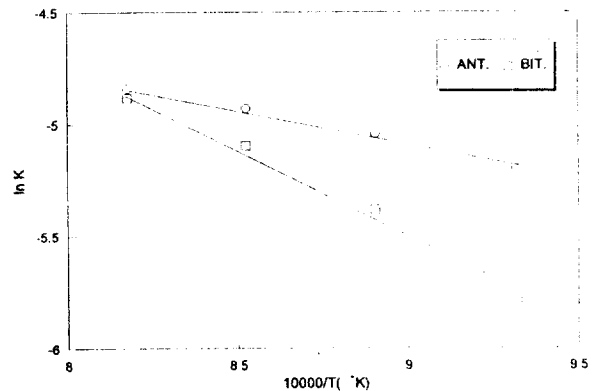


Fig. 4. Arrhenius plot for activation of anthracite and bituminous chars.

유연탄 char의 활성화 반응에 대한 활성화에너지를 구하였다.

Fig. 3은 수증기를 이용한 무연탄과 유연탄의 char를 비등온 과정으로 각각 활성화시켜 얻은 conversion 곡선이다. 이 실험치를 식 (7)로 표현되는 비등온 kinetic model에 적용시켜, 최소자승법으로 구한 매개변수 a, b를 Table 3에 나타내었다. Fig. 3에 의하면, a와 b값을 이용하여 얻은 계산치와 실험치가 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 식 (9)로부터 계산된 활성화반응속도상수 K의 Arrhenius plot이다. 이 직선으로부터 구한 무연탄과 유연탄 char의 활성화에너지는 각각 6.25, 15.57 kcal/mol이다. 무연탄의 경우 탄화과정을 거친 후에 휘발성 물질이 약 6.7% 정도 포함되어 있으며, 유연탄 char는 약 29.0%의 휘발성 물질이 포함되어 있다. 따라서 활성화반응시 유연탄 char는 무연탄 char에 비하여, 휘발성 물질의 방출로 인하여 char 내부로의 수증기 침투가 용이하지 않기 때문에 활성화 반응이

Table 4. Effects of carbonization temperature on the characteristics of activated carbon

Carb. temp.	Carb. time	I ₂	Act. cond.	I ₂	MB	S _{BET}	D _p	V _{TP}	V _{MP}
600°C	60 min	197	900°C	923	150	806	21.2	0.43	0.26
700°C		153	130 min	923	150	765	21.5	0.41	0.25
800°C		108		910	150	814	21.8	0.44	0.25

Table 5. Effects of carbonization time on the characteristics of activated carbon

Carb. temp.	Carb. time	I ₂	Act. cond.	I ₂	MB	S _{BET}	D _p	V _{TP}	V _{MP}
700°C	50 min	115	900°C	917	150	773	20.9	0.40	0.25
	60 min	153	130 min	923	150	765	21.5	0.41	0.25
	70 min	185		938	200	1049	21.2	0.56	0.32

Table 6. Effects of temperature on the characteristics of activated carbon

Carb. cond.	Act. temp.	Act. time	I ₂	MB	S _{BET}	D _p	V _{TP}	V _{MP}
700°C	850°C	130 min	764	50	660	24.0	0.40	0.20
70 min	900°C		938	200	1049	21.2	0.56	0.32
	930°C		1061	230	1168	22.4	0.65	0.26

Table 7. Effects of activation time on the characteristics of activated carbon

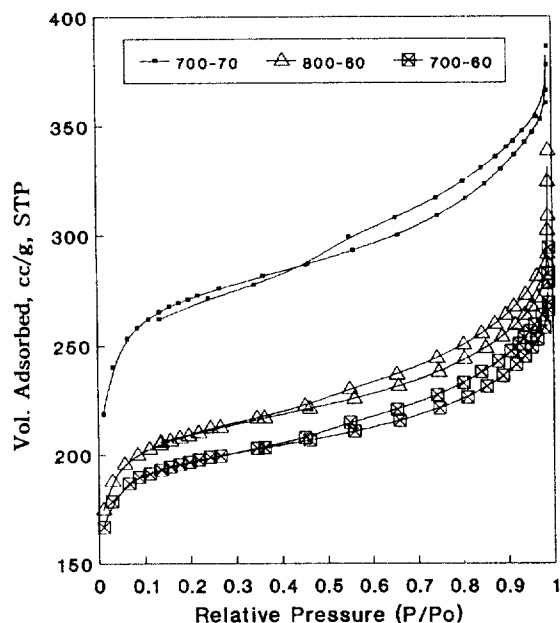
Carb. cond.	Act. temp.	Act. time	I ₂	MB	S _{BET}	D _p	V _{TP}	V _{MP}
700°C	930°C	90 min	830	160	760	19.9	0.38	0.25
70 min		110 min	930	170	1017	21.3	0.54	0.28
		130 min	1061	230	1168	22.4	0.65	0.26
		150 min	1083	260	1207	25.0	0.75	0.22

잘 일어나지 않으며, 따라서 유연탄 char의 활성화에너지가 큰 값을 갖는다고 사료된다.

3.3. 탄화 및 활성화

본 연구에서는 적정 탄화조건을 선정하기 위하여, 325 mesh(0.045 mm)로 미분쇄한 원료를 무연탄/유연탄 무게비를 30/70으로 하여 적정량의 물과 혼합하여 5φ로 조립후 6×16 mesh로 파쇄하여 활성화탄의 원료로 사용하였다. 이 시료를 사용하여 탄화온도와 승온속도의 변화에 따른 char와 일정 활성화 조건에서 활성화시켜 얻은 활성화탄의 특성을 관찰하되로서 탄화조건이 활성화탄에 미치는 영향을 고찰하였다. Table 4는 설정 탄화온도를 변화시키면서 탄화시간 60분에서 얻은 char의 요오드 흡착능과, 활성화탄의 요오드 흡착능, MB 탈색력 그리고 세공특성을 나타내고 있는데, 설정 탄화온도의 증가는 char의 요오드 흡착능을 감소시키며, 생성된 활성화탄의 흡착능과 세공특성에는 큰 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있다. Table 5는 700°C로 설정 탄화온도를 고정하고 탄화시간을 변화시키면서 얻은 결과인데, 탄화시간이 증가할수록 char의 요오드 흡착능이 증가하며, 이에 따른 활성화탄의 요오드 흡착능과 MB 탈색력이 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 탄화시간이 70분에서는 전체 세공과 미세세공의 부피가 증가함을 알 수 있다. 따라서 위의 결과로부터 탄화과정시 원료에 대한 열의 제공을 천천히 할수록 미세세공의 발달이 증가함을 알 수 있다.

일정 탄화조건(700°C, 70 min)에서 제조된 char를 활성화시간과 온도의 변화에 따라 활성화시켜 얻은 활성화탄의 특성치를 Table 6과 7에 나타내었다. Table 6에 의하면, 일정 활성화시간에서 온도가 증가함에 따라 활성화탄의 흡착능과 비표면적, 그리고 전체 세공부피가 증가하는 것을 알 수 있다. 활성화온도 850°C에서 활성화탄의 흡착능과 비표면적이 작은 이유는 활성화가 불완전하게 진행되었기 때문이라 사료된다. 또한 Table 7의 결과로부터 일정 활성화온도(930°C)

Fig. 5. Typical N₂-adsorption and desorption isothermal plot.

에서 시간이 증가함에 따라 활성화탄의 흡착능(I₂, MB)과 비표면적 그리고 전체 세공부피는 증가한다. 따라서 일정 이상의 특성을 갖는 활성화탄(Table 1 참조)을 제조하는 활성화 조건은 온도 900°C 이상 그리고 시간은 110분 이상이 되어야 한다고 사료된다.

Fig. 5는 본 연구에서 제조된 활성화탄의 질소-흡탈착 등온곡선을 나타내고 있는데, 'hysteresis'에 대한 de Boer's의 5가지 형태 분류[10] 중에서 본 활성화탄의 세공형태는 tapered 또는 wedge-shaped 세공형

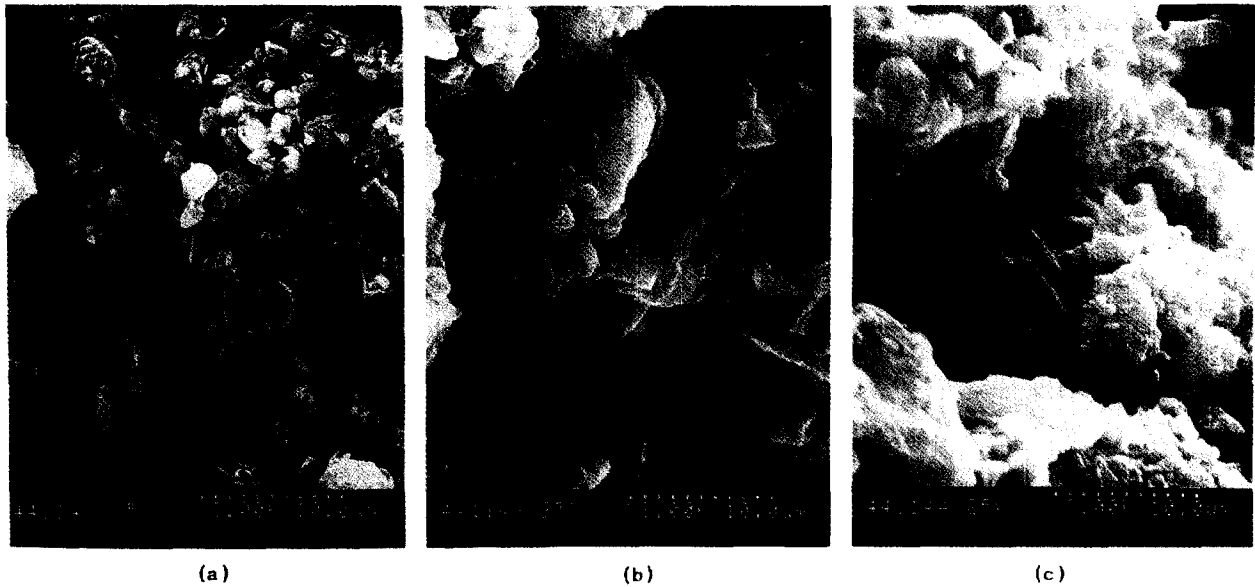


Fig. 6. Electron microscope of raw material(a), char(b) and activated carbon(c).

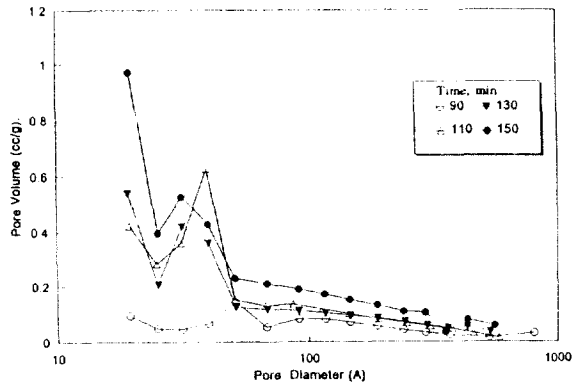


Fig. 7. Effects of activation times on the pore size distributions of activated carbons.

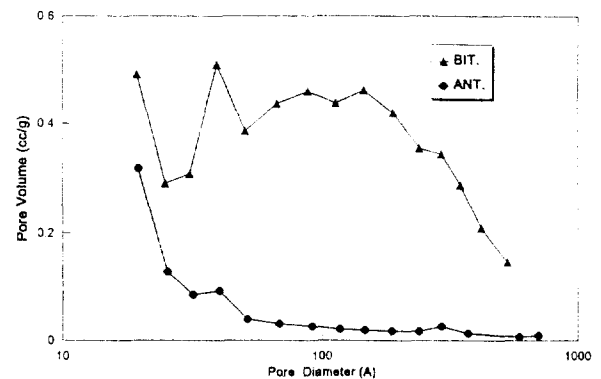


Fig. 8. Pore size distributions of activated carbons prepared from anthracite and bituminous char.

태라 사료된다.

Fig. 6은 무연탄/유연탄 무게비를 30/70으로 하여 적정량의 물과 혼합하여 50로 조립 후 6×16 mesh로 파쇄한 원료, 일정 탄화조건 (700°C , 70 min)에서 형성된 char 그리고 일정 활성화 조건(930°C , 110 min)에서 제조된 활성탄을 SEM을 이용하여 촬영한 사진이다. 단계별 촬영 결과, 원료의 탄화과정을 거치면서 입자들이 서로간에 융합되면서 거대 세공을 형성하며, 이후 활성화 과정에서 수증기와 반응에 의하여 표면이 더욱 완만해지면서 내부에서 세공이 형성되는 것으로 사료된다.

Fig. 7은 일정 활성화온도에서 활성화시간 변화에 따른 세공분포도인데, 활성화시간 90분에서는 활성탄 세공구조의 형성이 아직은 미비한 상태이며, 활성화 시간 110분 이상에서는 활성탄의 중간과 미세 세공구조가 발달한다. 활성화시간이 130, 150분 순으로 더욱 진행됨에 따라 세공구조는 중간세공에서 점차적으로 미세세공쪽으로

로 발달하며, 활성화 시간 150분에서는 미세세공의 발달이 아주 두드러짐을 알 수 있다.

3-4. 무연탄과 유연탄의 함량이 활성화에 미치는 영향

Table 8은 무연탄과 유연탄을 원료로 하여 각각 일정 조건하에서 탄화와 활성화 과정을 거쳐 얻은 활성탄의 특성을 나타내고 있으며, Fig. 8은 이에 대한 세공분포도이다. 무연탄을 원료로 한 활성탄은 유연탄의 경우와 비교하여 흡착능이 약간 열세이며, 미세세공이 많은 부분을 차지하고 있다. 유연탄의 경우에는 무연탄보다 전체 세공량은 우세하나 미세세공량은 상대적으로 작음을 알 수 있다. 따라서 원료의 무, 유연탄 함량 변화에 따른 활성탄의 흡착능과 세공특성에 관하여 고찰하였다.

Table 9는 일정 입도(325 mesh, 0.045 mm)의 원료를 이용하여 무연탄과 유연탄의 함량 변화에 따라 제조된 활성탄의 흡착능과 세공

Table 8. Effects of raw materials on the characteristics of activated carbon

Raw material	Carb. cond.	Act. cond.	I_2	MB	S_{BET}	D_p	V_{TP}	V_{MP}
Anthracite	700°C	930°C	1031	230	1034	17.9	0.46	0.29
Bituminous	70 min	150 min	1063	260	1049	24.8	0.89	0.22

Table 9. Effects of anthracite/bituminous coal weight ratio on the characteristics of activated carbon

Ant./Bit. ratio	Carb. cond	Act. cond.	I ₂	MB	S _{BET}	D _p	V _{TP}	V _{MP}
30/70	700°C	930°C	1061	230	1168	22.4	0.65	0.26
40/60	70 min	130 min	1014	200	1219	23.5	0.71	0.19
50/50			1093	230	1203	22.8	0.69	0.23
60/40			1074	230	1153	21.4	0.62	0.23

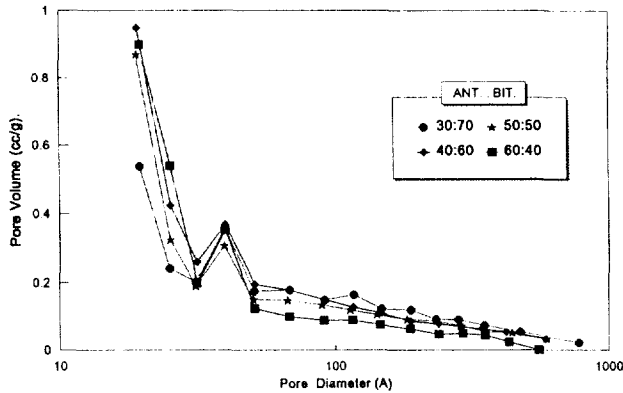


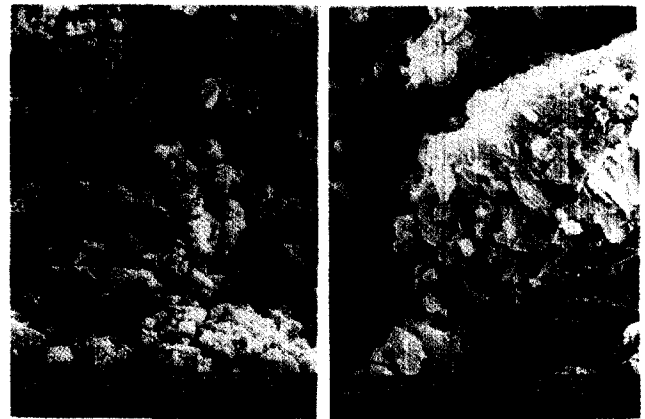
Fig. 9. Effects of anthracite/bituminous coal weight ratios on the pore size distributions of activated carbons.

특성에 관한 결과를 나타내고 있다. 일반적으로 일정 조건하에서 무연탄은 유연탄보다 열적 안정성이 크기 때문에 활성화 수율이 높으며, 따라서 흡착 성능이나 세공 발달은 유연탄에 비하여 작으나 미세세공의 발달은 상대적으로 우세하다. 그러나 본 연구조건에서의 무연탄과 유연탄의 함량 변화에 따라 활성탄의 흡착능, 전체 세공분포 그리고 미세세공은 거의 큰 영향을 받지 못하며, 따라서 무연탄과 유연탄 각각의 세공특성에 따라 혼합원료는 일정한 세공분포 형태를 유지하며, 이것은 배합비에 따라 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 9는 무연탄과 유연탄의 함량 변화에 따른 세공분포도인데, 무연탄의 함량이 증가함에 따라 미세세공이 발달하며, 세공분포의 형태는 유사함을 알 수 있다.

Fig. 10은 무연탄의 함량이 30%와 60%일 때 활성탄의 SEM 사진인데, 무연탄의 함량이 많은 경우에는 미세입자의 형상이 적어지며, 따라서 유연탄의 함량이 많은 경우에는 미세 입자들로 이루어진 공극 사이에서 활성화가 일어나며, 반면에 무연탄의 함량이 많은 경우에는 거대 입자들 표면에서의 활성화에 따라 미세세공의 형성이 지배적이라 사료된다.

3-5. 원료의 입도가 활성화에 미치는 영향

원료의 입도를 0.1, 0.075, 0.063, 0.045 mm로 미분쇄하여 무연탄과 유연탄의 무게비를 30/70으로 조립 후 파쇄된(6×16 mesh) 원료를 이용하여 일정한 탄화, 활성화 조건에서 활성탄을 제조하였으며 이들의 특성을 Table 10에 나타내었다. 이 결과에 따르면, 입도가 0.1 mm와 비교하여 0.075 mm 이하에서는 생성된 char의 요오드 흡착능 그리고 활성탄의 요오드 흡착능과 MB 탈색력이 거의 유사하다. 그러나 입도 0.1 mm에서는 활성탄의 흡착능이 열세를 보이는데, 이러



(a) (b)

Fig. 10. Electron microscope of activated carbon for anthracite/bituminous coal weight ratios.
(a) 30/70, (b) 60/40.

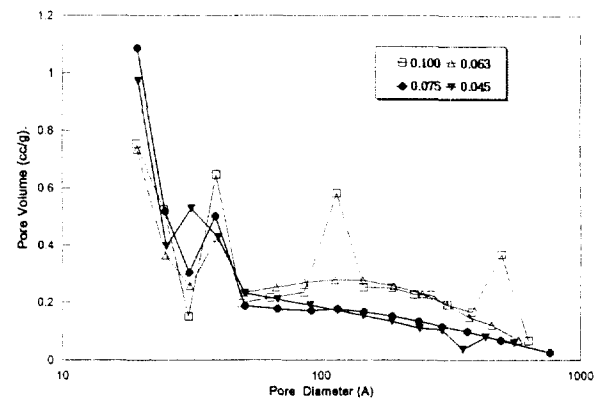


Fig. 11. Effects of particle size distributions of raw material on the pore size distributions of activated carbons.

한 이유는 탄화과정을 거치는 동안에 원료의 입도가 작아짐에 따라 원료의 비표면적이 증가되며, 따라서 더욱 균일한 탄화과정을 거쳐 char 내부의 세공 골격을 균일하게 형성시키기 때문이라 사료되며, 또한 이러한 영향은 활성화 과정에서도 작용하는데, 원료 입도의 감소로 인한 char 내부의 균일한 세공골격은 균질한 수증기 반응을 결과로 하며, 따라서 활성탄의 특성치가 증가한다. 그리고 원료의 입도 0.075 mm 이하에서는 활성탄의 특성에 영향이 거의 없음을 알 수 있다.

Table 10. Effects of particle size distribution on the characteristics of activated carbon

Particle size(mm)	Carb. cond	Act. cond.	I ₂	MB	S _{BET}	D _p	V _{TP}	V _{MP}
0.100	700°C	930°C	1019	230	1073	25.4	0.68	0.29
0.075	70 min	150 min	1057	250	1168	25.7	0.75	0.15
0.063			1076	260	1169	27.0	0.79	0.16
0.045			1083	260	1207	25.0	0.75	0.22

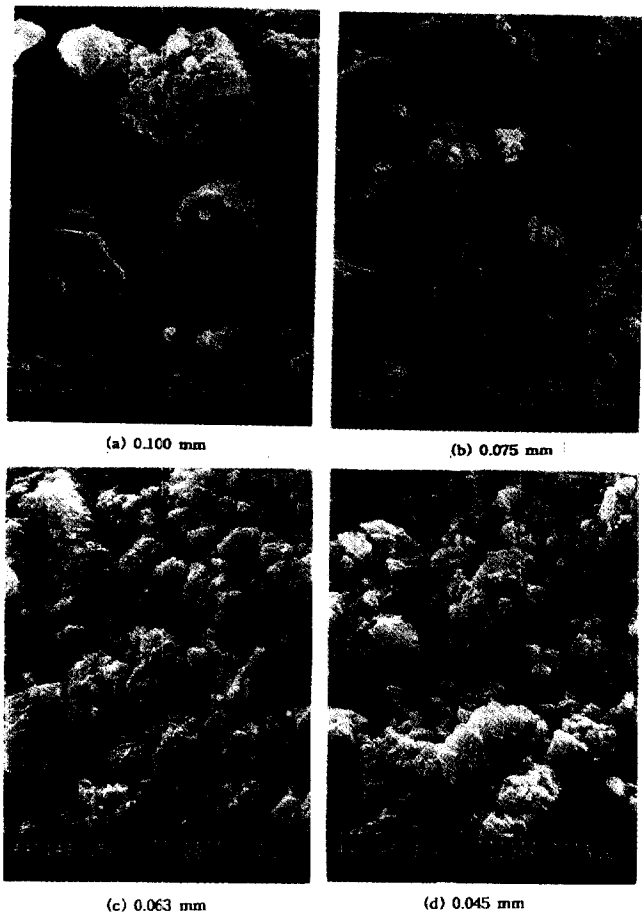


Fig. 12. Electron microscope of activated carbon for particle sizes.

Fig. 11은 원료의 입도에 따른 활성화탄의 세공분포도이다. 이 결과에 따르면, 입도가 0.1 mm일 경우에 평균세공지름이 20-100 Å인 구간에서 3개의 극대치를 나타내고 있는데, 이러한 이유는 앞에서 설명한대로 입도가 작은 원료와 비교하여, 입도가 큰 원료는 비표면적이 상대적으로 작으며 따라서 탄화과정을 거치는 동안에 원료의 기본 입자 내부에 대한 열의 불균일한 분배로 인하여 휘발성 물질의 방출이 원료의 기본 입자 내부에서 균일하게 일어나지 못하며, 이로 인하여 불균일한 세공의 형성에 기인한다고 사료된다.

Fig. 12는 입도 변화에 따른 활성화탄의 SEM 촬영 사진인데, 이 결과에서도 역시 입도 0.1 mm와 비교하여 0.075 mm 이하에서는 세공 크기가 줄어들며 거의 유사한 구조를 보여주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 BATCH TYPE 소용량의 ROTARY KILN을 이용하여, 선정된 출발원료에 대한 탄화 및 활성화조건에 대하여 그리고 원료의 입도와 배합비가 활성화탄의 물성에 미치는 영향을 고찰함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 탄화온도 보다는 탄화시간이 활성화탄 특성에 더 큰 영향을 미치며, 'mild pyrolysis' 분위기가 균일한 세공구조 형성에 큰 영향을 미

친다.

(2) 일정 활성화조건에서 활성화가 진행됨에 따라 micro 세공영역이 발달하며, 무연탄 함량의 증가는 micro 세공영역을 발달시킨다.

(3) 비등온 kinetic model을 이용한 무연탄과 유연탄의 char에 대한 활성화반응의 활성화에너지는 6.25, 15.57 kcal/mol이다.

(4) 입도가 0.1 mm에서는 탄화과정 동안에 불균일한 휘발성 성분의 방출로 인한 불균일한 세공골격을 형성하며, 입도가 0.075 mm 이하에서는 활성화탄의 특성에 거의 영향을 주지 못한다.

사용기호

I_2 : iodine adsorption capability [mg/g of activated carbon]

MB : methylene blue adsorption capability [ml/g of activated carbon]

S_{BET} : BET surface area [m^2/g]

TM : total moisture [%]

VM : volatile material [%]

FC : fixed carbon [%]

ϕ : increasing rate of temperature [$^{\circ}C/min$]

T : temperature at reaction time t [$^{\circ}C$]

T_0 : temperature at reaction time t=0 [$^{\circ}C$]

t : reaction time [min]

W : weight of char at T [g]

W_0 : weight of char at T_0 [g]

f : fraction of conversion

K : activation reaction rate constant [min^{-1}]

a, b : parameter of Eq. (7) for Eq. (6)

D_p : average pore diameter [Å]

V_{TP} : total pore volume [cc/g]

V_{MP} : micro pore volume [cc/g]

참고문헌

1. 加藤勝久: "活性炭-基礎와 應用", 炭素材料學會, (株)講談社(1984).
2. Soffel, R. W.: "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons, New York, Vol. 4(1980).
3. 北川陸夫, 柳井 弘, 國部 進: "活性炭 工業-效果의 應用과 經劑性 研究", 重化學工業通信社出版部(1974).
4. Hassler, J. W.: "Activated Carbon", Chemical Publishing Co. Inc., New York(1974).
5. 北川陸夫: "活性炭 水處理 技術管理", 日刊工業新聞社(1978).
6. 한국공업규격: "임상 활성화탄 분석방법 KSM-1802", 1985.
7. Isaccs, L. L., Abhari, R. and Tsafantalis, E.: *Energy & Fuels*, **6**, 242(1992).
8. Park, J. H. and Cho, B. R.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4**(1), 113(1993).
9. Kasaoka, S., Sakada, Y. and Shimach, M.: *J. Chem. Eng. Jap.*, **18**, 426(1985).
10. Lowell, S. and Shields, J. E.: "Powder Surface Area and Porosity", 2nd Edition, Chapman and Hall, New York(1984).