

## 성형조건에 따른 무연탄계 활성탄의 세공특성

이승우<sup>†</sup> · 나영수 · 김도한 · 류동춘\* · 최동훈\* · 류병순\* · 송승규

부산대학교 화학공학과

\*부산광역시 상수도 사업본부

(2001년 9월 6일 접수, 2001년 10월 25일 채택)

## Pore Characteristics of Anthracite-based Activated Carbon According to Granulation Process

Song-Woo Lee<sup>†</sup>, Young-Soo Na, Do-Han Kim, Dong-Chun Ryu\*, Dong-Hoon Choi\*,  
Byung-Soon Ryu\* and Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*Water Works H.Q. Busan Metropolitan City, Busan 611-735, Korea

(Received 6 September 2001; accepted 25 October 2001)

### 요 약

본 연구는 무연탄으로 활성탄을 제조할 경우 성형이 세공특성에 미치는 효과를 고찰한 것이다. 3가지 다른 방법으로 활성탄(파쇄형 활성탄, 압축성형 활성탄, 압출성형 활성탄)을 제조하여 특성을 비교했다. 이 중에서 25%의 콜타르와 7%의 물을 혼합하여 압출 성형한 활성탄이 비표면적, 세공부피, 그리고 경도에서 가장 좋은 물성을 나타내었다. 압축 및 압출 성형체의 표면은 무연탄 원탄과는 달리 무연탄 분말이 바인더와 혼합되어 있으므로 매우 거친 상태를 나타내었고, 활성화시 거칠게 형성되어 있는 입자사이로 활성화제인 수증기가 쉽게 침투하여 많은 세공을 형성시킴을 알 수 있었다. 이렇게 형성된 세공을 통해 수증기 활성화반응이 잘 일어나 직경 3,000-50,000 Å 범위의 거대세공이 발달하였다. 파쇄형 활성탄에 비해 약 2배의 거대세공(macropore)부피를 가지고 있었으며 경도도 30%에서 95% 이상으로 상승되었다.

**Abstract** – This study was to investigate the effect of granulation process on pore characteristics in manufacturing anthracite-based activated carbons. The activated carbons were made by three different methods to compare characteristics: the crushed activated carbon, the compressed activated carbon, and the extruded activated carbon. Among these activated carbons, the extruded activated carbon using a binder that consists of 25% coal tar and 7% water showed the best characteristics in specific surface area, pore volume, and hardness. Since the compressed and the extruded substances had coarser surfaces than a raw material, steam could penetrate easily through particles and produce macropores especially in the diameter ranges of 3,000-50,000 Å during activation process. The extruded activated carbon showed about twice more macropore volumes than the crushed activated carbon and the hardness was increased from 30% up to 95%.

Key words: Granular Activated Carbon, Anthracite, Pore Size Distribution

### 1. 서 론

활성탄은 고가의 흡착제이므로 흡착력이 떨어져 수명이 다하면 재생하여 다시 사용되며 보통 3-5회 재생하여 사용되고 있다[1]. 여러 번 재생하여 사용하기 위해서는 높은 경도(hardness)가 필요하며, 경도가 약할 경우 사용중에 마찰과 역세척 등의 공정에서 파쇄된 입자가 처리수와 함께 배출되어 활성탄의 양을 감소시킬 뿐만 아니라 오염원이 되기도 한다. 정수처리에 적합한 특성[2]을 가지고 세공이 잘 발달된 구조를 갖는 활성탄을 제조하기 위해, 여러 가지 혼합 원료를 분말로 분쇄한 후

일정한 조건에서 성형하여 활성탄을 제조하는 방법이 있으며, 성형방법으로는 압축성형법과 압출성형법이 있다[3-5]. 압축성형법은 원료를 분말로 분쇄하여 점결제(binder)와 혼합한 후 프레스(press)를 사용해서 briquette 형태로 성형하는 것을 말하며, 압출성형법은 점결제와 혼합한 원료를 압출 성형기로 성형하는 것을 말한다. 점결제는 조립 형성과정에서 강도를 유지할 목적으로 사용되는 전분, 폐당밀 등의 친수성 점결제와 탄화과정에서 소결작용으로 인해 강도를 증가시킬 목적으로 사용되는 타르(tar), 피치(pitch) 등으로 구분된다. 점결제로 가장 많이 사용되는 피치는 석탄계 피치(coal tar pitch)와 석유계 피치(petroleum pitch)가 있으며 이것은 원류나 석탄을 열분해 또는 증류시킨 뒤 남은 잔류물로서, 실온에서 고체이며 방향족(aromatic) 또는 헤테로고리(heterocyclic) 탄화수소의 복잡한 혼합물이기 때문에 뚜렷한 융점대신에 넓은 범위에

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: lswoo@hanmail.net

**Table 1. Proximate and ultimate analysis of Youngwall anthracite(wt%)**

	Proximate analysis				Ultimate analysis				
	TM	Ash	VM	FC	C	H	O	N	S
Coal	4.00	10.86	2.25	82.89	83.21	2.23	0.402	1.35	12.8

걸친 연화점으로 물성을 나타낸다.

탄화와 활성화조건 등이 세공의 형성에 영향을 미치지만[6, 7] 성형과정의 성형압력, 입자크기, 바인더 첨가량, 원료자체의 특성 등이 또한 세공구조 형성에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.

기상 중의 휘발성 유기물에 비해 분자크기가 다양한 수증기의 유기물을 효과적으로 잘 흡착하기 위해서는 전 세공영역에서 세공분포가 잘 발달된 활성탄이 정수공정에서 요구되고 있다. 잘 발달된 거대세공(macropore)은 흡착질이 중간세공(mesopore)과 미세세공(micropore)으로 이동하는 통로 역할을 하여 흡착속도를 빠르게 할 뿐 아니라[8] 거대구조가 미생물의 안식처 역할을 담당하므로 미생물의 부착과 성장을 촉진하여 흡착된 유기물질이 잘 분해되게한다[9].

본 연구에서는 성형이 세공특성에 미치는 효과를 고찰하기 위해 무연탄을 파쇄하여 제조한 파쇄형 활성탄과 무연탄을 분말로 분쇄한 후 바인더로 압축 또는 압출 성형하여 제조한 성형 활성탄과의 세공구조 차이를 표면 및 세공특성을 측정하여 비교 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 재 료

국내 영월지역의 무연탄을 원료로 사용했으며 성분분석 결과는 Table 1과 같다. 파쇄형 활성탄은 원탄을 6-30 mesh 크기로 분쇄하여 활성탄 제조용 시료로 사용했고 성형 활성탄은 원탄을 200 mesh 이하로 분쇄하여 사용했다. 점결제는 제철화합물의 콜타르 피치와 콜타르를 사용했으며 성분분석 결과는 Table 2와 같다.

### 2-2. 성형방법 및 제조

#### 2-2-1. 압축성형

200 °C로 조절된 오일배스(oil bath)속에 혼합용 스텐 용기를 고정시키고 용기 속에서 일정량의 고상 콜타르 피치를 완전히 녹인 다음 일정 비율의 분쇄된 석탄을 넣고 충분히 혼합했다. 혼합된 원료를 100×40×20 mm 크기의 성형 틀(die)에 넣고 온도 100 °C로 조절된 프레스(press)에서 약 100 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 10분간 압축성형하고 건조한 후 6-30 mesh 크기로 파쇄하여 활성탄 제조용 시료로 사용했다.

#### 2-2-2. 압출성형

상온에서 점성이 강한 액상 콜타르에 일정비율의 분쇄된 석탄과 물을 혼합용 스텐 용기에서 충분히 혼합한 후 지름 5.5 mm 성형 치구가 장착된 압출기에 넣어 압출성형했다. 압출된 지름 5.5 mm 원통형 성형체를 길이 10 mm씩 절단하여 건조시킨 후 활성탄 제조용 시료로 사용했다.

#### 2-2-3. 활성탄 제조

압축 및 압출성형한 성형체를 전보[10]에서 영월무연탄을 원료로 파쇄형 활성탄을 제조한 조건인 탄화온도 700 °C에서 70분, 활성화온도 950 °C에서 210분의 조건으로 압축성형 활성탄과 압출성형 활성탄을 제조했다.

**Table 2. Ultimate analysis of coal tar and coal tar pitch**

	Ultimate analysis				
	C	H	O	N	S
Coal tar	74.58	5.48	19.94	-	-
Coal tar pitch	92.60	4.27	3.13	-	-

### 2-3. 특성분석

경도(hardness)는 ball pan을 사용한 KS 활성탄 시험방법[11]으로 분석하였고 표면특성은 scanning electron microscope(SEM, HITACHI S-4200)를 사용하여 측정하였다. 직경 3.5-3,000 Å 사이의 세공특성은 BET 비표면 측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77 K에서의 질소 흡착 실험에 의해 비표면적(specific surface area)과 세공부피(pore volume) 및 세공분포(pore size distribution)를 측정하였고[12], 직경 85-1,000,000 Å 사이의 세공특성은 mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 사용한 수은 압입법에 의해 세공부피와 비표면적 및 세공분포를 구해 특성을 비교 분석했다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 성형방법에 따른 특성 변화

성형에 의한 특성 변화를 고찰하기 위해 원탄을 파쇄하여 제조한 파쇄형 활성탄(crushed activated carbon)과 압축성형 활성탄(compressed activated carbon) 및 압출성형 활성탄(extruded activated carbon)의 특성을 Table 2에 나타내었다. 원탄으로 직접 제조한 파쇄형 활성탄보다 압축 및 압출 성형한 활성탄이 BET로 측정한 비표면적과 총 세공부피가 각각 1.072-1.124배, 1.092-1.166배 정도 크며, 경도는 30%에서 90% 이상으로 높아짐을 알 수 있었다. 특히 mercury porosimeter로 측정한 85 Å 이상의 범위에서는 파쇄형 활성탄보다 압축 및 압출성형한 활성탄의 세공부피가 1.58에서 1.75배 더 발달했음을 알 수 있었다. 이것은 파쇄형 시료에 비해 성형체 시료에는 피치와 타르가 바인더로 사용됨으로 인해, 활성화시 수증기에 의해 바인더로 연결된 석탄입자들 사이로 세공이 쉽게 생성된 결과로 사료되었다. 본 실험의 압출성형 방법으로 제조한 활성탄이 파쇄형 활성탄의 경도 30%에 비해 매우 높은 95% 이상의 경도를 가지고 있는 것은 탄화와 활성화 과정을 거치면서 바인더와 석탄의 교차결합(cross-linking)으로 높은 경도를 갖게 된 것으로 사료되었다.

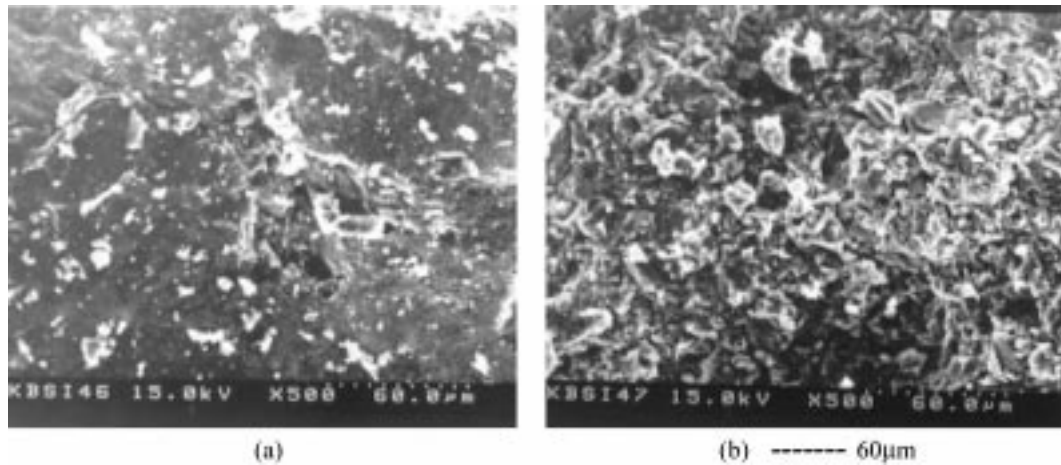
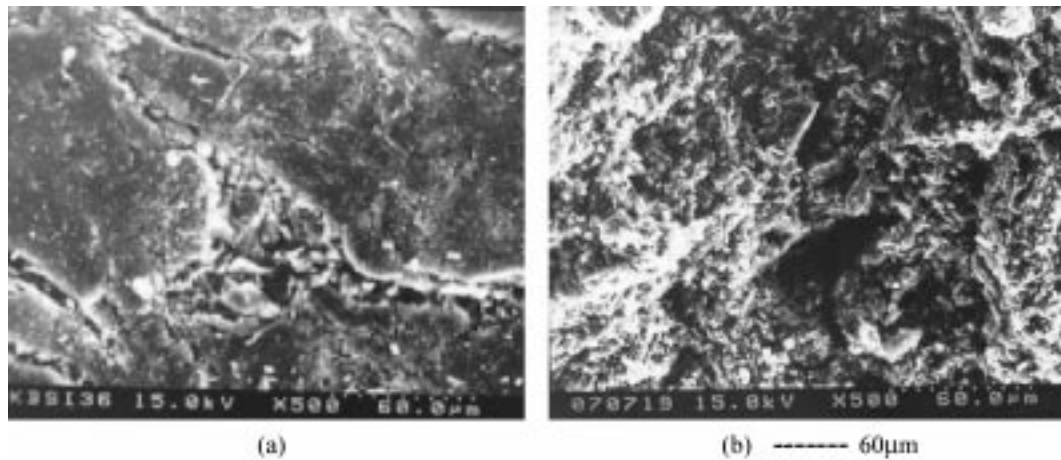
### 3-2. 바인더 함량변화에 의한 성형 특성

석탄과 바인더의 혼합 비율에 의한 성형영향을 고찰하기 위해 바인더 비율을 10-35%까지 변화시켰다. 압축성형 조건에서 콜타르를 바인더로 사용한 실험에서는 압축시 액상의 콜타르가 성형 틀 밖으로 누출되어 성형이 잘 되지 않는 문제점이 있었다. 그리고 콜타르피치를 바인더로 사용한 실험에서는 콜타르피치의 함량이 20% 이하에서는 미분쇄된 석탄입자들이 briquette 형태로 잘 성형되지 않았고, 25% 이상에서는 성형은 되었으나 바인더가 과량으로 함유됨으로 인해 탄화시 시료들이 상호융착되는 문제점이 있었다. 이로 인해 제조된 활성탄도 충분히 활성화되지 못하여 특성이 좋지 않았고, 콜타르피치의 함량이 23%일 때 활성탄 제조시 가장 좋은 압축성형 활성탄의 특성을 Table 3에 나타내었다.

압출성형 조건에서 콜타르의 함량이 25% 이하에서는 실험에 사용한 압출기에서 압출이 잘 되지 않았고, 30% 이상에서는 압출은 잘 되었으나 성형체의 응집력이 약해져 압출시 늘어지는 문제점이 있었다. 압출을 원활히 하기 위해 25% 콜타르에 7% 정도의 물을 첨가하여 압출성형하는 방법에서 가장 좋은 상태의 압출물을 얻을 수 있었고 활성탄 제조시 가장 좋은 압출성형 활성탄의 특성을 Table 3에 나타내었다.

**Table 3. Characteristics of granular activated carbons made from domestic anthracite**

Activated carbon	BET analysis			Mercury porosimetry			Hardness %
	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$V_T$ cm <sup>3</sup> /g	$D_{av}$ Å	$s_{mp}$ m <sup>2</sup> /g	$v_t$ cm <sup>3</sup> /g	Porosity %	
Crushed	1,036	0.54	21.07	19.33	0.24	13.81	30
Compressed	1,111	0.59	21.38	27.05	0.38	26.71	90
Extruded	1,165	0.63	21.65	24.93	0.42	30.40	>95

**Fig. 1. SEM photographs of the surface of raw materials: (a) crushed, (b) extruded.****Fig. 2. SEM photographs of the surface of granular activated carbons: (a) crushed, (b) extruded.**

### 3-3. 성형에 의한 표면 특성 변화

탄화 및 활성화 과정을 거치면서 원료의 표면과 내부에 세공이 형성된다. Fig. 1과 2는 성형에 의해 나타나는 원료와 제조된 활성탄의 표면 변화를 SEM으로 500배 확대해 관찰한 결과이다. Fig. 1에서 원탄 표면 (a)는 평평하고 단순한 형태를 나타내고 있는 것에 반해 성형체 표면 (b)는 석탄분말을 바인더로 성형함에 의해 매우 거친 상태를 하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 2의 파쇄형 활성탄 (a)는 활성화에 의해 표면이 더욱 거칠어지고 표면이 갈라진 상태를 나타내고 있으며, 성형 활성탄 (b)는 입자사이로 수증기가 잘 침투하여 표면에 많은 세공이 형성된 것을 볼 수 있고, 일정한 크기는 아니지만 다양한 형태의 세공이 생성된 것을 볼 수 있었다.

### 3-4. 성형에 의한 세공분포 비교

Fig. 3은 평균 세공직경 3.5-3,000 Å 범위에서 BET 분석에 의해 측정

된 활성탄의 세공 분포곡선을 성형조건에 따라 표시한 것이다. Table 3의 결과와 같이 파쇄형 활성탄보다 압축 및 압출성형한 활성탄의 비표면적과 총 세공부피가 약간 증가하고 평균 세공직경이 조금 커짐을 알 수 있으나, 세공직경 50 Å 이상의 범위에서는 뚜렷한 차이점이 나타나지 않았다.

Fig. 4는 평균 세공직경 85-1,000,000 Å 범위에서 mercury porosimeter에 의해 측정된 활성탄의 세공 분포곡선을 성형조건에 따라 표시한 것이다. 주로 3,000-50,000 Å 범위에서 성형활성탄의 세공부피가 파쇄형 활성탄의 것보다 크게 증가된 것을 알 수 있었다. 이 범위는 거대세공 영역이며 성형에 의해서 생성되는 세공으로 사료되었다. 파쇄형 활성탄에는 이 범위의 세공이 소량 분포되어 있는 것을 알 수 있으며, 주로 표면 부근의 결정들이 활성화반응에 의해 떨어져 생성된 세공으로 Fig. 2의 표면사진 (a)와 같은 상태임을 확인할 수 있었다. 성형활성탄에서는 결합제로 사용된 바인더가 활성탄 표면 및 내부에서 탄화 및 활성화과

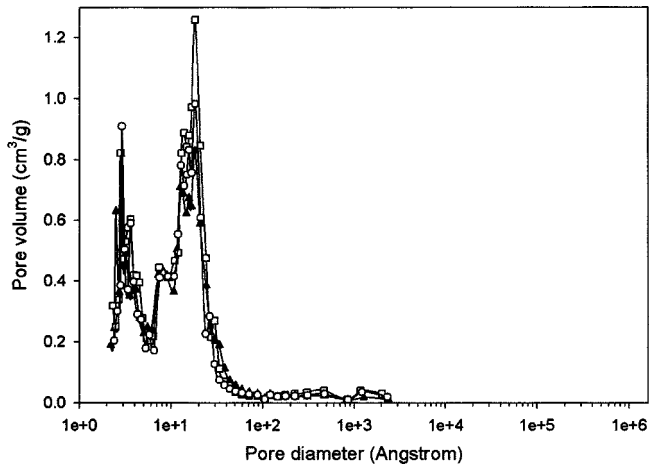


Fig. 3. Pore size distribution measured by BET analysis for granular activated carbons made from domestic anthracite: (○) crushed, (▲) compressed, (□) extruded.

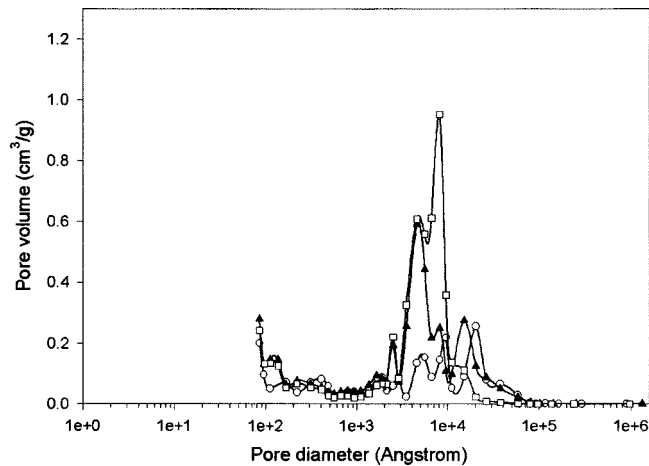


Fig. 4. Pore size distribution measured by Mercury porosimetry for granular activated carbons made from domestic anthracite: (○) crushed, (▲) compressed, (□) extruded.

정을 거치면서 휘발되고 수증기와 반응하여 없어진 부분으로 Fig. 2의 표면사진 (b)와 같이 표면에서 내부로 형성된 세공의 크기가 이 범위임을 확인할 수 있었다. 특히 미세하게 분쇄한 후 압축 및 압출하여 성형함으로써 활성화시 입자사이로 활성화제가 잘 침투하여 파쇄형 활성탄에 비해 거대세공이 많이 발달해 있음을 알 수 있었다.

### 3.5. 성형에 의한 세공구조 비교

세공구조를 정확히 고찰하기 위해 BET 비표면 측정기로 BJH method [12]에 의해 계산된 누적세공부피( $V_{BJH}$ )와 mercury Porosimeter로 측정된 총세공부피를 세공직경의 크기에 따라 미세세공(20 Å이하), 중간세공(20-500 Å) 그리고 거대세공(500 Å이상)으로 분류하여 Fig. 5와 6에 비교하였다. 세공 직경 3.5-3,000 Å 범위에서 측정된 Fig. 3과 5의 세공구조 비교에서 파쇄형과 압축성형과의 차이점은 거의 없지만, 압출성형은 각 영역에서 세공이 조금씩 증가했음을 알 수 있었다. 세공 직경 85-1,000,000 Å 범위에서 측정된 Fig. 4와 6의 세공구조 비교에서 파쇄형 활성탄에 비해 성형 활성탄이 거대세공의 부피가 매우 크게 나타났으며, 특히 압출성형 활성탄은 파쇄형 활성탄에 비해 약 2배의 거대세공 부피를 가지고 있음을 알 수 있었다.

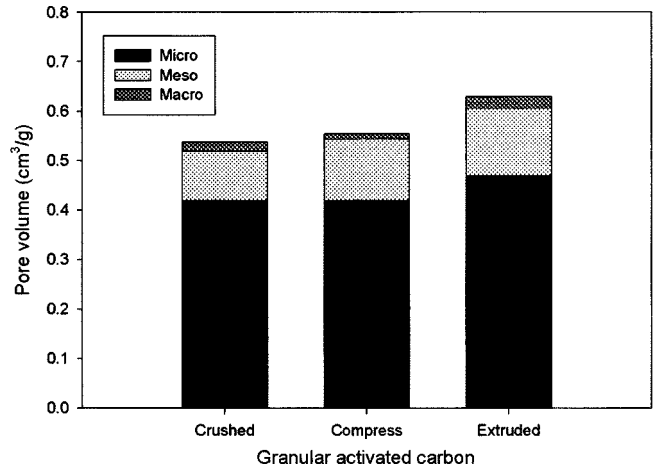


Fig. 5. Comparison of micro, meso, macropores measured by BET analysis for granular activated carbons made from domestic anthracite.

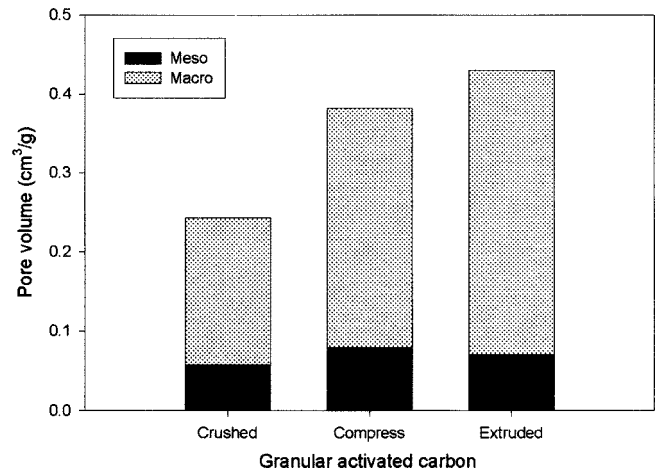


Fig. 6. Comparison of micro, meso, macropores measured by mercury porosimetry for granular activated carbons made from domestic anthracite.

## 4. 결 론

성형공정에 의한 활성탄의 세공특성 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

압축 또는 압출성형으로 제조된 활성탄은 파쇄형 활성탄보다 총 세공 부피가 증가하고 세공구조도 거대세공쪽으로 이동하였음을 확인할 수 있었다. 25%의 콜타르와 7%의 물을 바인더로 사용하여 압출성형한 것이 성형에 가장 적합한 성질을 나타내었으며 압출성형에 의해 입상 활성탄의 경도는 30%에서 95% 이상으로 상승되었다.

무연탄 분말을 바인더로 혼합하여 성형한 성형체의 표면은 무연탄 원탄과는 달리 매우 거친 상태를 나타내었고, 활성화시 거칠게 형성되어 있는 입자사이로 활성화제인 수증기가 잘 침투하여 표면에 많은 세공이 형성되고 거대세공이 많이 발달함을 알 수 있었다.

특히 성형에 의해 3,000-50,000 Å 범위의 거대세공이 주로 발달했으며 압출성형 활성탄은 파쇄형 활성탄에 비해 약 2배의 거대세공부피를 가지고 있었다.

## 감 사

본 논문은 부산광역시 상수도 사업본부와 한국과학재단 지정 환경기술 · 산업개발연구센터(RRC-IETI)의 지원(과제번호: 97-10-20-99-B-2)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 사용기호

$D_{av}$	: average pore diameter [Å]
FC	: fixed carbon
$S_{BET}$	: BET specific surface area [ $m^2/g$ ]
$s_{mp}$	: total pore area [ $m^2/g$ ]
TM	: total moisture
$V_{BJH}$	: BJH adsorption cumulative pore volume [ $cm^3/g$ ]
VM	: volatile matter
$V_T$	: total pore volume [ $cm^3/g$ ]
$v_t$	: total intrusion volume [ $cm^3/g$ ]

## 참고문헌

1. Moore, B. C., Cannon, F. S., Westrick, J. A., Metz, D. H., Shrive, C. A., DeMarco, J. and Hartman, D. J.: *Carbon*, **39**, 789(2001).
2. Lee, S. W., Moon, J. C., Lee, C. H., Ryu, D. C., Choi, D. H. and Song, S. K.: *J. of KSEE*, **23**, 1211(2001).
3. Song, S. K., Lee, S. W., Kwon, T. H. and Moon, J. C.: "Feasibility Study of Commercializing a Localized Granular Activated Carbon" Busan Metropolitan City Technical Report(1999).
4. Lee, S. W.: Ph.D. Dissertation, Pusan National University, Busan, Korea(2001).
5. Lee, S. W., Moon, J. C., Kim, D. H., Lee, C. H., Choi, D. H., Ryu, D. C. and Song, S.K.: *Journal of Environmental Studies*, **18**, 55(2000).
6. Lee, S. W., Na, Y. S., Kim, D. H., Choi, D. H., Ryu, D. C. and Song, S. K.: *J. of the Korean Environmental Science Society*, **9**, 345(2000).
7. Lee, S. W., Moon, J. C., Lee, C. H., Choi, D. H., Ryu, D. C. and Song, S. K.: *J. of KSEE*, **22**, 2141(2000).
8. Allen, T.: "Particle Size Measurement," 4th ed., Chapman & Hall, 633(1990).
9. Choi, J. I., Lee, S. B. and Kim, D. Y.: *J. of KSEE*, **22**, 1037(2000).
10. Lee, S. W., Kwon, T. H., Na, Y. S., Choi, D. H., Ryu, D. C. and Song, S. K.: *J. of the Korean Environmental Science Society*, **9**, 339(2000).
11. KS, Test Methods for Activated Carbon, M 1802(1993).
12. Micromeritics, ASAP 2010 Manual, Appendix C(1997).