한국에너지공학회(2003년도)
추계 학술발표회 논문집 P127-130

기상 활성화법에 의한 대나무 활성탄 제조

조광주, 박영철
경상대학교 화학공학과

Production of Activated Carbon from Bamboo by gas activation method

Kwang-ju Cho, Young-Cheol Bak
Department of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

1. 서론

활성탄은 유기성 탄소물질을 탄화하여 생성된 기공을 활성화시켜 얻은 다공성 고정탄소로 사용용도에 따라 수처리, 액체의 탈색 및 정제를 위한 액상용과 기체의 흡착에 적합한 기상용으로 분류될 수 있고, 입자의 크기 및 성상에 따라 입상, 분말, 성형, 활성섬유등으로 구분할 수 있다.[1] 활성탄이 높은 흡착력을 가지기 위해서는 넓은 표면적과 잘 발달된 세공부피가 요구된다. 일반적으로 기상용활성탄은 미세세공이 발달되어 있으며, 셀룰로오즈 성분으로 이루어진 식물질이 주 원료로 사용된다. 반면에 액상용 활성탄은 일반적으로 석탄이나 식물체를 원료로 하여 제조한 촤를 분쇄한후 점결제와 혼합성형후 다시 활성화 공정을 거치므로 기상용에 비해 중간과 거대세공이 더욱 발달되어 있는 것이 특징이다. 송 등[2]은 무연탄을 원료로 활성탄을 제조하였고, 홍 등[3]은 왕겨를 이용하여 활성탄을 제조하였다. 또한 참나무[4], 야자열매껍질[5][8]을 이용하는 등 표면적이 넓은 활성탄 제조를 위해 여러 가지 원료를 사용한 연구가 계속 진행되고 있다. 활성탄은 원료의 탄화 및 활성화 과정을 통하여 제조되는데, 탄화는 불활성 분위기에서 유기질 원료를 약 500~900 ℃로 가열하는 것으로 먼저 수분이 제거 되는 건조 과정과 휘발분의 열분해가 일어난 뒤 내부 탄소가 일부 생성기체와 반응하고 고정탄소만 남는 과정이며, 활성화는 800~1100 ℃ 온도에서 일어나는 탄소의 산화반응으로, 탄화물의 표면을 침식시켜 미세기공 구조를 발달시키는 과정이다. 활성화방법으로는 산화성 기체인 수증기[7]와 이산화탄소[7][9]등을 이용하는 가스활성화법과 KOH, $ZnCl_2$, H_3PO_4등을 사용하는 약품활성화법이 있는데, 약품활성화법은 제조공정의 복잡성과 장치부식, 2차오염 및 경제성등이 문제점으로 나타난다. 가스활성화 과정은 기공 크기를 손쉽게 바꿀 수 있으므로, 다양한 목적에 적합한 활성탄을 생산해 낼 수 있다. 본 연구에서는 국내산 자원의 활용 측면에서 국내산 대나무를 사용하여 기상 활성화제(수증기, 이산화탄소)에 의하여 활성탄을 제조하기 위한 기초실험을 하였다.

2. 실험

2-1. 원료의 물성

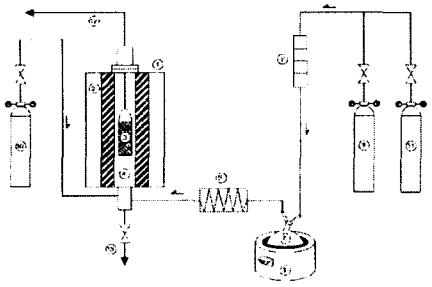
본 연구에서는 활성탄 제조를 위하여 국내에서 자생하는 대나무를 원료로 사용하였으며, 공업분석 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 이 결과에 의하면 대나무의 탄소 함량은 50% 이하로서 석탄계 활성탄 원료(무연탄이나 유연탄, 역청탄 등)의 탄소 함량(70% 이상)보다 더 적다는 것을 알 수 있다. 하지만 대나무 촤는 세포의 크기가 크고 간격이 넓어 더 많은 공극을 가질 수 있고, 회분을 아주 적게 포함하고 있어 활성탄을 제조하기에 적합한 원료로 볼 수 있다.

Table 1. Analysis of raw material.

Proximate analysis (%)				Ultimate analysis (%)			
Moisture	VM	Ash	FC	C	H	O	N
14.00	46.12	1.15	38.73	45.50	6.91	47.16	0.43

2-2. 실험장치 및 실험방법

본 연구에서는 대나무 촤를 활성화 시키는 장치로 회분식 고정층 반응기를 사용하였으며, 그 장치도를 Fig.1에 나타내었다.



1. Furnance
2. Adiabatic block
3. Sample Basket
4. Reactor
5. Heating tape
6. Flow meter
7. Water bottle
8. Heating mantle oil bath
9. N_2 Cylinder
10. CO_2 Cylinder
11. N_2 Cylinder
12, 13. Vent

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

활성탄 제조반응기는 내경 43mm, 길이 1100mm STS 304 재질의 금속관을 사용하여 제작하였다. 튜브 외부는 3kw Lindberg 튜브형 전기로(LHTF322C)가 설치되어 온도가 조절되었고, 유입수증기 양은 항온조내에 기포병을 설치하여 유입가스와 함께 포화되는 수증기 양을 검량하여 사용하였다. 라인 히터(340w)를 사용하여 로 입구 부분까지 가열하여 수증기의 응축을 방지하였다. 촤를 0.5mm~3mm로 파쇄하여 지름 30mm, 길이 160mm인 실린더형 그물망(60mesh)에 30g을 충진시켜 활성화 반응을 수행하였다. 고정층 반응기에서 대나무를 탄화 시키면 대나무의 타르가 장치에 손상을 주고, 탄화조건의 변화에 영향을 받으므로 활성탄 제조 실험에서는 900°C, 2hr 조건에서 대량으로 탄화시킨 대나무 촤를 이용하였다. 촤가 담긴 그물망을 로에 주입하고, 가열하는 동안 불활성분위기를 만들기 위해 3ml/g-char.min의

질소를 흘려주어 설정된 활성화 온도에 도달 할 때까지 가열하였다. 활성화 온도에 도달하면, 활성화 가스를 공급하여 시료를 활성화 시켰다. 활성화 유지 시간이 경과한 후 활성화 가스와 열원 공급을 중단하고, 산화 방지를 위해 질소를 주입하면서 200 ℃ 이하로 냉각시켜 활성탄을 제조하였다. 냉각된 활성탄을 데시케이트속에서 상온으로 냉각시킨후 활성탄 성능검사[6] 및 특성분석을 실시하였다. Table 2는 활성화 가스에 따른 활성탄 제조 조건을 나타낸 것이다.

Table 2. Activated carbon production conditions.

Activation gas	H_2O	CO_2
Activation temperature	750℃ ~ 900℃	750℃ ~ 900℃
Gas feeding rate	0.5g-H_2O/g-char.hr ~ 2g-H_2O/g-char.hr	5ml-CO_2/g-char.min ~ 27ml-CO_2/g-char.min
Activation time	1hr ~ 4hr	2hr ~ 5hr

2-3. 활성탄 분석

시료 촤 주입 무게와 활성화후 시료 무게를 이용하여 활성탄의 수율을 계산하였다. 미세세공의 발달 경향을 알아보기 위해 제조된 활성탄에 대하여 한국 산업 규격의 요드 흡착력 실험[6]을 실시했고, 거대 세공의 발달 경향을 알아보기 위하여 메틸렌블루 탈색력 실험[6]을 실시하였다. 수분, 회분, 휘발분, 고정탄소는 활성탄 시험[6]으로 분석 하였다. 재료의 원소분석은 원소분석기(FISONS, EA 110)를 이용하여 C, H, O, N, S의 함량을 측정하였다. 세공특성은 비표면적 측정기[10](Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소 흡착실험에 의해 비표면적, 미세 세공부피 및 세공분포를 측정하였다. 거대 세공부피는 Mercury porosimeter를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

수증기 주입량 1g-H_2O/g-char.hr과 반응시간 2시간을 고정한 조건에서 활성화 온도를750℃ ~ 900℃로 변화시킨 결과 활성화 온도가 증가할수록 수율은 감소하고, 요드 흡착력과 메틸렌 블루 탈색력이 증가함을 보였다. 수증기 활성화의 경우 요드 흡착력 값은 800.5(750℃), 985.3(800℃), 1217.5(850℃), 1244.5(900℃)이었고, 이산화탄소 활성화의 경우 680.8(750℃), 915.6(800℃), 1135.1(850℃), 1183.87(900℃)로 나타나 이산화탄소 활성화에 비하여 수증기 활성화가 높은 활성화 특성을 나타내었다.

활성화 가스 공급량이 활성탄 제조에 미치는 영향을 알아보기 위하여 850℃에서 수증기와 이산화 탄소 공급 조건에서 각각 2시간, 3시간 동안 활성화시킨 결과 활성화 가스 공급량이 증가할수록 활성탄 수율은 감소하고 요드 흡착력과 메틸렌 블루 탈색력은 어느 정도 상승한 후 다시 감소하였다. 이는 과도한 반응으로 Pore들의 확대와 Pore들이 붕괴되면서 병합현상이 이루어져 세공이 중간 세공이나 거대 세공으로 발달하여, 비표면적이 오히려 감소했기 때문으로 사료된다. 이들에 대한 SEM 사진 Fig.2와 Fig.3에서 이를 확인할 수 있었다.

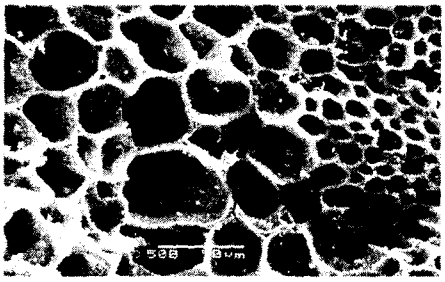


Fig.2. The photograph of activated carbon surface. (850℃, 2hr, 1.5g-H_2O/g-char.hr)

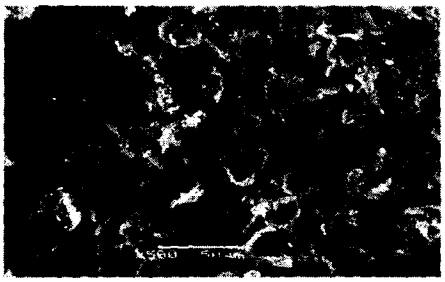


Fig.3. The photograph of activated carbon surface. (850℃, 2hr, 2g-H_2O/g-char.hr)

참고문헌

1. Hassler, J.W.: "Activated Carbon". chem. pub. (1963)
2. 송승구, 이송구, 권태훈, 문장천.: "입상활성탄 국산화 타당성 조사", 부산 광역시 연구보고서. (1999)
3. 홍종철, 이민형, 김명수.: "왕겨로부터 활성탄 제조" Theories and Applications of chem, Eng., 2, No.2, 2691 (1996)
4. 최정일, 이상봉, 김동윤.: "참나무를 이용한 BAC(Biological Activated Carbon) Process용 활성탄 제조에 관한 연구", J. of KSEE., 22, No.6, 1037-1044 (2000)
5. 백일현, 빈현숙.: "석탄회와 탄화 야자열매껍질을 이용한 성형 활성탄 제조와 흡착특성" J. of KSEE., 21, No.10, 1959-1965, (1999)
6. 한국 산업 규격 "활성탄 시험 방법 KS M-1802" (1993)
7. Vicente Go'mez-Serrano, Francisco Sa'nchez-Iniguez and Cristobal Valenzuela-Calahorro.: "Penetration of sodium catalysts in activated carbon : effect on the porous structure and reactivity in air, carbon dioxide and steam" FUEL., 70, 1083-1090, (1991)
8. P. M. Satya Sai and Jeleel Ahmed, K. Krishnaiah.: "Production of Activated Carbon from Coconut Shell Char in a Fluidized Bed Reactor" Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3625-3630 (1997)
9. 이선희, 장윤호, 조병린, 김광호.: "CO_2에 의한 Char의 가스화반응시 세공구조 변화" HWAHAK KONGHAK., 25, No.6, 539-545 (1987)
10. Micromeritics, ASAP 2010 Manual (1997)