

## 수증기 활성화법으로 제조된 영월 석탄계 활성탄의 특성 연구

이 송 우 · 권 태 훈 · 나 영 수 · 최 동 훈 · 류 동 춘 · 송 승 구  
부산대학교 화학공학과, 부산광역시 상수도 사업본부  
(2000년 5월 18일 접수)

### Characteristics of steam activated carbon made from Youngwall coal

Song-Woo Lee, Tae-Hun Kwon, Young-Soo Na, Dong-Hoon Choi,  
Dong-Chun Ryu and Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea  
Water Works H.Q. Pusan Metropolitan City, 611-085, Korea  
(Manuscript received 18 May, 2000)

Activated carbons were prepared from Youngwall coal by steam activation in this study. The feasibility of the Youngwall coal to commercial activated carbon was examined. The variation of pore structures and the development of porosity in activated carbons were investigated by changing activation conditions in batch type apparatus. The values of BET surface area and adsorption capacity of iodine and methylene blue of the resulting activated carbons were obtained as high as  $1,000\text{m}^2/\text{g}$ ,  $900\text{mg}/\text{g}$ ,  $150\text{ml}/\text{g}$ , respectively. Youngwall activated carbon prepared in this study showed much higher pore volume in pore diameter over  $10\text{\AA}$  than that of commercial reference activated carbon(Ningxia Taihua ZJ-15C) produced from China anthracite.

Key words : activated carbon, Anthracite coal, activation, pore size distribution

#### 1. 서 론

활성탄은 지금까지 개발된 흡착제 중에서 가장 효율적인 흡착제로 알려져 있다. 또한 환경오염으로 인해 더욱 엄격해지는 환경 법규와 깨끗한 물을 갈구하는 시민의 욕구에 따라 정수처리용 활성탄의 소비는 점점 증가되고 있다. 국내의 활성탄 시장은 2,000년에 44,000톤을 예상하고 있으며 매년 10%이상 성장이 예상되고, 정수장의 고도 정수처리용으로 사용되는 정수용 활성탄이 2,000년에는 17,000톤에 이를 것으로 전망하고 있어 국내 활성탄 시장은 더욱 증가할 것으로 예상된다.<sup>1,2)</sup> 국내는 80년 이후 석유와 천연가스의 소비가 증가하여 석탄사용량이 감소되고 있어 국내에 누적된 석탄(무연탄)은 현재 약900만 톤으로 추산되며 매년 재고 탄 관리비용만 1백억원 가량 투입되는 것으로 알려져 있다.<sup>3)</sup> 세계적으로 무연탄(anthracite)을 보유하고 있는 국가는 미국, 중국, 스페인, 한국 등으로 무연탄을 원료로 사용한 활성탄을 상업화한 예는 거의 없으며, 일반적으로 상업용 활성탄은 그 지역에서 생산되는 양질의 석탄을 원료로 사용하여 생산되고 있다.

활성탄의 세공구조는 원료물질과 활성화 방법에 의해 주로 결정되어진다. 활성화 방법은 수증기와 이산화탄소 등에 의한 가스활성화법과 염화아연과 인산 등에 의한 약품활성화법으로 구분되지만 대부분의 활성탄은 장치

부식, 환경오염의 문제로 수증기 활성화법으로 제조되고 있다.

본 연구는 국내에 많이 분포되어 있는 석탄자원인 무연탄을 사용한 활성탄의 제조가능성을 검토할 목적으로 영월지역 석탄을 원료로 사용하여 수증기 활성화법으로 활성탄을 제조하여 활성화 조건에 따른 세공의 발달구조와 요오드 흡착력, 비표면적, 세공부피등의 특성을 고찰했다.

#### 2. 실험재료 및 방법

##### 2.1. 재료

본 실험에는 강원도 영월지역에서 입수한 석탄 원탄을 원료로 사용했으며 성분분석 결과를 Table1에 나타내었다. 성분 분석결과 영월 석탄 원탄은 고정탄소가 비교적 높고 휘발분이 적으며 상대적으로 회분함량이 높은 무연탄(anthracite)임을 알 수 있었다.

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Youngwall coal(wt%)

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

무연탄을 원료로 수증기 활성화법에 의해 제조된 중국의 Ningxia Taihua ZJ-15C를 특성비교 활성탄으로 선정하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

탄화와 활성화를 하나의 반응기에서 순차적으로 수행할 수 있는 실험실규모의 회분식 고정층 반응기를 제작하여 실험을 수행하였으며 그 장치도는 Fig. 1과 같다. 실험장치는 반응기 영역, 스팀공급 영역, 가스 공급영역으로 구성되어 있다. 반응기는 SUS400의 재질로 내경 70mm, 길이 440mm 실린더형으로 제작되었으며 정확한 온도제어를 위해 비례식 미적분 온도 제어가 부착되었다. 반응기 중앙에 K-type 열전대가 설치되어 온도가 측정되었다.

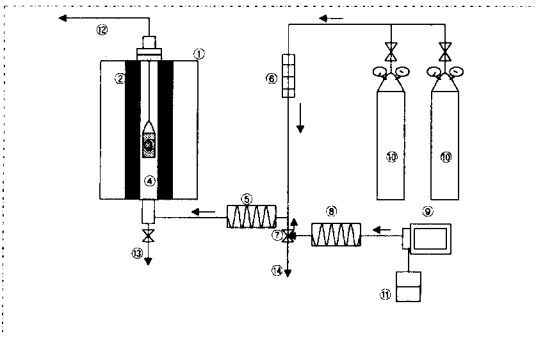


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1. Furnace, 2. Adiabatic block, 3. Sample Basket, 4. Reactor, 5. Super Heater, 6. Flow meter, 7. 3Way-valve, 8. Steam generator, 9. Peristaltic pump 10. N<sub>2</sub> Cylinder, 11. Water tank, 12,13,14. Vent.

2.2.1. 시료준비(Crushing, Drying)

석탄의 원탄을 일정크기(6×30 mesh)로 파쇄하여 일정시간 건조기에서 건조시킨 후 지름 60mm, 길이 100mm 실린더형 그물망(40mesh) 통(basket)에 50g을 충전하여 탄화 및 활성화를 순차적으로 실행하였다.

2.2.2. 탄화(Carbonization)

활성탄의 흡착특성에 큰 영향을 미치는 공극구조는 탄화온도에 민감하게 반응하므로 적합한 탄화온도를 설정하는 것은 매우 중요하다. 석탄은 탄화온도 600~800℃ 범위에서는 입자내 기공구조의 변화가 없으며 700℃에서 최대의 미세 기공체적이 얻어진다고 보고되고 있다.<sup>4,5)</sup> 석탄의 활성화반응은 주로 미세기공이 관여하므로 본 실험에서는 최적의 미세기공을 얻기 위하여 탄화조건을 700℃에서 70분으로 설정하였다.

탄화는 시료에 함유된 휘발성분이 제거되면서 활성화에 필요한 기공을 생성시키는 과정이므로 10℃/min의 승온속도로 700℃ 탄화온도까지 온도를 상승시킨 후 70

분간 유지시키는 탄화조건에서 실험을 행하였다. 탄화과정 중 시료의 산화를 방지하기 위해 5ml/min·g의 질소를 반응기내에 주입하였다.

2.2.3. 활성화(Activation)

활성화는 활성탄 제조공정의 가장 중요한 공정으로 활성화제와 시료와의 산화반응에 의해 시료의 입자 내에 광범위한 세공이 형성된다. 본 실험에서는 탄화온도에서 10℃/min의 승온속도로 활성화온도(800~950℃)에 도달할 때까지 질소를 주입하여 시료의 산화를 방지하고 활성화 온도에 도달함과 동시에 질소 주입을 중지하고 수증기를 공급하여 시료를 활성화시켰다. 반응기로 공급되는 수증기가 연결 관에서 응축하는 것을 방지하기 위해 스팀 발생기에서 300℃로 가열된 일정량의 수증기(1~5 ml/min·100g coal)를 주입하였는데 공급되는 수증기의 양은 water펌프(Master Flex, 7518-10)의 속도를 조절하여 제어하였다. 탄화에서 발생한 타르와 활성화시 미 반응된 수증기는 반응기의 vent를 통해 배출되었다.

2.2.4. 냉각(Cooling)

설정된 활성화시간이 경과한 후 수증기와 열원공급을 중지하고, 산화방지를 위해 일정량의 질소를 공급하면서 200℃이하로 자연냉각 시켜 활성탄을 제조했으며 제조된 활성탄을 desiccator속에서 상온으로 냉각한 후 수율을 측정하고 특성을 분석했다.

2.3. 특성 분석

수분, 회분, 휘발분, 고정탄소, 요오드흡착력, 메틸렌블루탈색력은 활성탄 시험방법<sup>6)</sup>으로 분석하였고, 재료의 원소분석은 원소분석기(HAERAUS GMBH, Elementar Vario El)를 이용하여 C,H,O,N,S의 함량을 측정하였다. 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용한 77K에서 질소 흡착에 의해 비표면적(specific surface area), 세공부피(pore volume) 및 세공분포(pore size distribution)를 측정하였다. BET 측정 전 시료는 온도 350℃ 질소 분위기에서 완전히 탈기시켰으며 총세공부피(V<sub>T</sub>, single point total pore volume)는 포화압력에서 흡착된 총 질소의 부피로부터 계산되었고 BJH 누적세공부피(V<sub>BJH</sub>, cumulative pore volume)는 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) method<sup>7,8)</sup>에 의해 계산되었다. 세공분포는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값(dV/dlog(D<sub>p</sub>))의 분포로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성화온도의 영향

석탄을 원료로 하여 활성탄을 제조할 때 가장 적합한 활성화 온도 범위는 800~1,000℃로 알려져 있다.<sup>9)</sup> 영월 무연탄을 700℃에서 70분 탄화시킨 후 최적의 활성화 온도를 고찰하기 위해 850℃에서 980℃까지 온도를 변화시키며 210분간 활성화 반응시켰으며, 이때의 수율과 요오드 흡착력과의 관계를 Fig. 2에 표시했다. 수율은 탄화 전 건조된 석탄원료의 무게에 대한 제조된 활성탄의 무

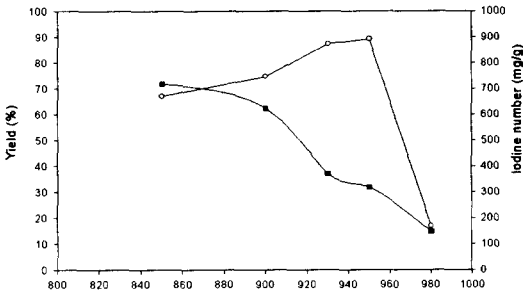


Fig. 2. Effects of activation temperature on Iodine number and Yield: (■) Yield, (○) Iodine number.

계 비를 백분율로 나타낸 것이다.

$$\text{수율 (Yield)(\%)} = \frac{W_f}{W_0} \times 100$$

$W_0$  : 건조된 석탄원료의 무게  
 $W_f$  : 제조된 활성탄의 무게

영월무연탄은 활성화 온도를 850°C에서 950°C까지 상승시킴에 따라 요오드 흡착력이 서서히 증가하나 950°C 이상에서는 요오드흡착력이 급격히 감소하는 것을 알 수 있었으며 활성화 온도가 상승함에 따라 무연탄의 탄소성분과 수증기의 반응속도가 증가되어 수율은 점점 감소되었다. 온도 950°C 이상에서는 수증기와 반응이 급격히 일어나 무연탄 내부에서의 세공형성보다는 표면에서의 반응이 주로 일어나 수율과 요오드흡착력이 감소된 것으로 사료된다. 이 실험에서 영월무연탄의 최적의 활성화 온도는 950°C부근이며 수율은 30%정도임을 알 수 있었다.

### 3.2. 활성화시간의 영향

영월무연탄의 최적 활성화온도 950°C에서 활성화 시간변화에 따른 특성변화를 고찰하기 위해 활성화 시간을 130분에서 300분까지 증가시켜 수율과 요오드흡착력의

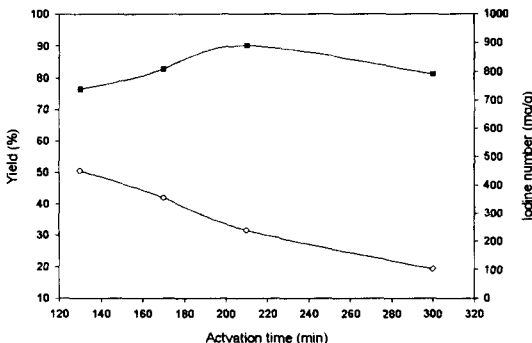


Fig. 3. Effects of activation time on Iodine number and Yield: (○) Yield, (■) Iodine number.

변화를 고찰했다. Fig. 3과 같이 활성화시간을 130분에서 300분까지 증가시킴에 따라 요오드흡착력이 서서히 증가하다 210분에서 최대의 요오드 흡착력을 나타내고 그 이후는 감소하였다. 활성화시간이 증가함에 따라 무연탄의 탄소성분과 수증기와 반응이 계속 진행되므로 인해 수율은 점차 감소되었고 활성화시간 210분 이상에서는 수율이 30%이하로 감소하고 이로 인해 원료에 포함된 회분의 양이 상대적으로 증가하여 요오드흡착력이 감소하였다.

회분의 무기물 성분은 활성탄 제조과정에서 반응하지 않고 활성탄 내부에 남아있으며 흡착력에는 관여하지 않음을 알 수 있었다.

### 3.3. 활성화온도 변화가 세공특성에 미치는 영향

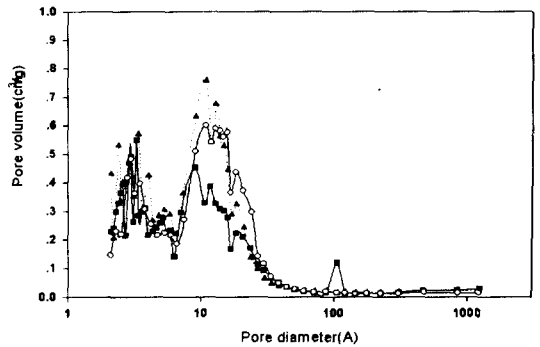


Fig. 4. Effect of activation temperature on pore size distribution: (▲) 800°C, (○) 900°C, (■) 950°C.

Fig. 4는 활성화온도 변화에 따른 세공의 변화를 고찰한 세공분포곡선이다. 수증기와 반응하여 소실된 물질에 의하여 형성된 세공의 구조를 고찰하기 위해 활성화 온도를 800°C, 900°C, 950°C로 변화시켜 같은 수율(35%)의 활성탄으로 제조하여 활성탄에 형성된 평균세공 직경에 따른 세공부피를 도시하였다. 각 온도에서 제조된 활성탄에는 직경 2~3,000 Å 범위의 세공이 형성되어 있고 주로 100 Å 이하의 세공이 발달해 있었다. 특히 활성화온도 800°C에서 제조된 활성탄은 직경 20 Å 이하의 발달된 미세세공을 주로 가지고 있었고, 활성화 온도 900°C에서는 20~50 Å 범위의 세공이 다른 활성화온도 조건에 비해 발달했으며 활성화 온도 950°C에서는 500 Å 이상에서 상대적으로 조금 발달된 세공구조를 볼 수 있었다. 이것은

Table 2. Characteristics of activated carbons produced from Youngwall coal at different conditions

Sample	Activation Temp. °C	Activation Time min.	Yield %	S <sub>BET</sub> m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> cm <sup>3</sup> /g	D <sub>p</sub> Å
Y01	800	540	35	1,001	0.51	20.3
Y02	900	450	35	894	0.46	20.8
Y03	950	180	35	804	0.44	22.0

Table 2의 결과에서와 같이 비교적 낮은 온도에서의 활성화는 미세세공(micropore)을 많이 발달시켜 비표면적과 총세공부피를 증가시키고 활성화 온도가 800°C에서 950°C로 증가함에 따라 평균세공직경이 확대 증가하여 비표면적과 총세공부피는 감소함을 알 수 있었다

주로 세공크기를 분류할 때 20Å이하는 micropore라고 하고 1,000Å또는 2,000Å 이상을 macropore, 그 중간을 mesopore로 분류하고 있고 macropore는 흡착에 직접 관여하기보다는 실질적으로 작은 세공으로 가는 통로 역할을 하고 있다고 보고되어 있으므로<sup>10)</sup> 앞에서 제조된 활성탄의 세공의 발달과정을 정확히 고찰하기 위해 micropore(20Å이하), mesopore(20~500Å), macropore(500Å이상)로 분류하여 세공의 발달과정을 Table 3과 Fig. 5에 표시했다. 이 결과에서 높은 온도에서 활성화한 활성탄은 초기에 생성된 미세세공이 계속 발달되어 중간세공으로 확대되거나 주변 미세세공이 하나의 세공으로 합체되어 중간이상의 세공이 됨을 알 수 있으며 이들 중간이상의 세공 증가로 총세공부피는 상대적으로 감소된다고 사료된다. 이것은 Park 등<sup>11)</sup>의 활성탄소섬유 실험결과와도 같은 경향을 보여주는 것이며 같은 수율로 제조된 활성탄도 활성화온도와 시간을 변화시켰을 때는 발달하는 세공의 구조나 크기가 달랐으며 상대적으로 낮은 온도에서 오랜 시간동안 활성화한 활성탄의 비표면적이 크다는 것을 알 수 있었고 활성화온도가 증가함에 따라 미세세공이 계속 발달되어 중간세공이상으로 발달됨으로 인해 총세공부피가 상대적으로 감소됨을 Table 3과 Fig. 5의 결과에서 확인 할 수 있었다.

Table 3. Porosity development at different activation temperature of Youngwall activated carbons

Sample	Activation	$V_T$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{BJH}$ cm <sup>3</sup> /g	$V_{mic}$	$V_{mes}$	$V_{mac}$
	Temp. °C					
Y01	800	0.51	0.4779	0.4052	0.0572	0.0154
Y02	900	0.46	0.4451	0.3561	0.0786	0.0103
Y03	950	0.44	0.3768	0.2822	0.0731	0.0215

$V_{mic}$  :  $D_p < 20 \text{Å}$ ,  $V_{mes}$  :  $20 < D_p < 500 \text{Å}$ ,  $V_{mac}$  :  $500 \text{Å} < D_p$

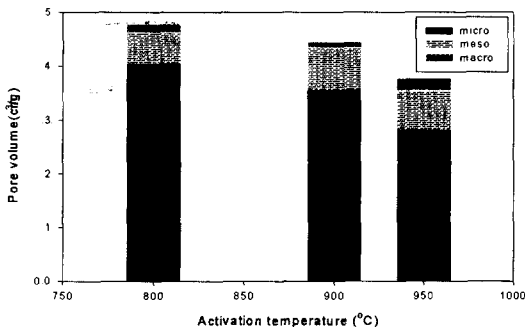


Fig. 5. Evolution of micro, meso, and macropores for the activated carbons with activation temperature.

3.4. 상업화된 정수용 활성탄과의 비교

상업화되어 정수처리에 사용되는 활성탄과의 비교를 위해 영월무연탄으로 제조한 활성탄과 중국의 무연탄으로 제조된 Ningxia Taihua 활성탄의 세공분포를 Fig. 6에 비교했다. 비교한 2가지 활성탄은 모두 직경 2~3,000Å사이의 세공을 가지고 있었으며 세공직경 10Å이하의 미세세공은 Ningxia Taihua 활성탄이 좀더 발달한 세공구조를 가지고 있음을 볼 수 있었고 세공직경 10Å이상은 영월무연탄으로 제조한 활성탄이 전 범위에서 더 발달한 세공구조를 하고 있었다. Table 3의 특성치 비교와 같이 Ningxia Taihua 활성탄은 영월활성탄보다 미세세공이 비교적 많이 발달해 있음으로 인해 비표면적과 세공부피는 큰 반면 평균세공직경은 적었다.

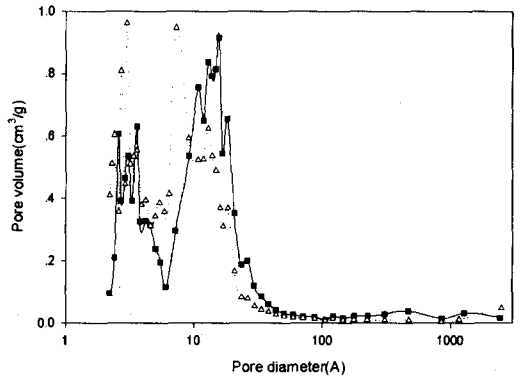


Fig. 6. Pore size distributions of Youngwall activated carbon with commercial Chinese activated carbon: (■) Youngwall, (△) Ningxia Taihua.

활성탄을 정수의 목적에 사용한다면, 원수에는 다양한 종류와 크기의 유기물 등의 불순물이 함유되어 있으므로 효과적으로 이물질들을 흡착제거하기 위해서는 mesopore 이상의 세공범위에서 발달된 세공구조를 가진 활성탄이 요구되고 있다. 이와 같은 활성탄의 세공구조 차이는 제조방법에 따른 연유도 있지만 사용한 원료의 특성에 의한 영향도 큰 것으로 사료되었다.

Table 4. Characteristic comparison between Youngwall and commercial Chinese activated carbon (Ningxia Taihua)

Sample	$S_{BET}$ m <sup>2</sup> /g	$I_2$ mg/g	MB ml/g	$V_T$ cm <sup>3</sup> /g	$D_p$ Å
Youngwall	1,008	903	150	0.51	21.06
Ningxia Taihua	1,207	1,022	200	0.59	19.70

4. 결 론

본 연구는 국내에 많이 분포되어 있고 쉽게 구할 수

있는 석탄자원인 무연탄을 원료로 제조한 활성탄의 특성을 고찰한 것이다.

국내 영월지역의 무연탄은 낮은 활성화온도에서 미세 세공이 많이 형성되었고 활성화온도가 높아질수록 미세 세공이 중간세공으로 점차 확대되어 총세공부피와 비표면적은 상대적으로 감소했다.

영월무연탄을 원료로 사용한 실험실 규모의 활성탄 제조장치에서 탄화는 700℃에서 70분, 활성화는 950℃에서 210분의 조건에서 요오드흡착력 900mg/g, 메틸렌블루탈색력 150ml/g, BET비표면적 1,000m<sup>2</sup>/g이상인 파쇄형 입상 활성탄을 제조할 수 있었다.

본 연구 제조조건에서 제조한 활성탄은 직경 2~3,000 Å 범위에서 세공(pore)을 가지고 있었고 중국 무연탄을 원료로 하여 상업화된 중국 활성탄에 비해 10Å 이하의 미세세공은 적은 반면 10Å 이상범위의 세공은 더 발달한 구조를 하고 있었다.

#### 감사의 글

본 논문은 부산시 상수도 사업본부와 한국과학재단 지정 환경기술·산업개발연구센터(RRC-IETI)의 지원(과제번호 : 97-10-20-99-B-1)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 사용기호

$D_p$  : average pore diameter [Å]  
 FC : fixed carbon [%]  
 $I_2$  : iodine adsorption capability [mg/g]  
 MB : methylene blue adsorption capability [ml/g]  
 $S_{BET}$  : BET specific surface area [m<sup>2</sup>/g]  
 TM : total moisture [%]  
 $V_T$  : total pore volume [cm<sup>3</sup>/g]

$V_{BJH}$  : BJH adsorption cumulative pore volume [cm<sup>3</sup>/g]  
 VM : volatile matter [%]

#### 참고 문헌

- 1) 화학연보, 1996.
- 2) 송승구, 이송우, 권태훈, 박영태, 1998, 입상활성탄 국산화 타당성조사, 부산광역시 용역보고서.
- 3) 이시훈, 1998, 화학적처리에 의한 국내무연탄의 개질과 활용, 한국에너지기술연구소 보고서.
- 4) Toda, Y., 1973, A study by density measurement of changes in pore structures of coals with heat treatment : Part2. Micropore structure, Fuel, 52, 99.
- 5) Song, B. H., S. K. Kang and S. D. Kim, 1992, Catalytic activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca mixtures on char-steam gasification, HWAHAK KONGHAK, 30, 749.
- 6) KS, 1993, Test methods for activated carbon, M 1802.
- 7) Micromeritics, 1997, ASAP 2010 Manual.
- 8) Barrett, E. P., L. S. Joyner and P. P. Halenda, 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computation from nitrogen isotherm, J. Am. Chem. Soc. 73, 373.
- 9) 박영태, 1996, 활성탄의 기초와 응용, 동화기술.
- 10) Allen, T., 1990, Particle Size Measurement, 4th ed., Chapman & Hall, 633pp.
- 11) Park, B. B., S. K. Ryu and B. S. Rhee, 1998, Effects on activating aget (CO<sup>2</sup>, steam) as preparing of activated carbon fibers, HWAHAK KONGHAK, 36, 491.