

수증기 활성화법으로 제조된 활성탄의 탄화온도에 따른 세공구조 고찰

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

Characteristics of pore structure of steam activated carbon with carbonization temperature

Song-Woo Lee, Young-Soo Na, Do-Han Kim, Dong-Hoon Choi,
Dong-Chun Ryul 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 Korean coal by steam activation in this study. The variation of pore structure of the activated carbons were investigated according to different carbonization temperatures. Yield, surface area, pore volume and pore structure of this activated carbon were compared with those of activated carbon prepared without carbonization. The investigated carbonization temperature ranged from 700°C to 1,000°C. Carbonization was carried out in nitrogen atmosphere for 70 minutes and activation was performed by steam at 950°C for 210 minutes. Surface area and pore volume of the resulting activated carbons increased with carbonization temperature. Also pore volume increased by 20% compared to the activated carbon without carbonization. Especially, in mesopore region, the activated carbon carbonized at 900°C had more pores by 60% than that of activated carbon carbonized at other temperature.

Key words: activated carbon, Anthracite coal, carbonization, pore structure

1. 서 론

탄소성분을 함유한 물질이면 모두 활성탄으로 제조 가능하다고 하지만 지금까지 상업화에 응용된 원료는 무연탄, 역청탄, 갈탄, 목재, 야자각등으로 석탄계가 주종을 이루고 있다. 석탄은 저렴한 가격과 이용가능성 때문에 현재 활성탄의 원료로 가장 많이 사용되고 있다. 활성탄의 흡착특성은 원료의 구조나 제조공정인 탄화나 활성화 공정에 주로 의존되며, Teng 등¹⁾은 활성탄의 세공구조는 사용되는 원료에 의해 거의 결정된다고 하지만 활성화와 같은 제조조건에 의해서도 최종 세공분포가 형성될 수 있다. Lebeda 등²⁾은 활성화에 의한 수율의 정도가 세공발달의 주요 요인으로 보고 있다. 무연탄을 원료로 사용한 활성탄은 특히 미세기공이 주로 발달하여 미세기공을 이용한 흡착제로의 가능성이 있기 때문에 국내에서도 국내 무연탄을 이용한 연구가 진행되어 왔었다.³⁾ 최근 중국에서는 중국이 보유한 양질의 무연탄을 원료로 사용한 활성탄을 생산하고 있다.

표면적, 세공부피등의 세공구조는 활성탄과 같은 다공성 물질에 있어서 매우 중요한 특성이며 일반적으로 넓

은 표면적과 큰 세공부피를 가진 활성탄이 요구되고 있다. 석탄 중에서 무연탄은 탄화가 가장 많이 진행된 탄으로 역청탄(bituminous coal)이나 갈탄(lignite)에 비해 고정탄소 비율이 높고 휘발분이 적게 포함되어 있어 활성탄 제조시 별도의 특별한 탄화공정을 거치지 않고 활성화하여 활성탄을 제조하는 경우도 있다. 탄화공정은 원료 내부에 포함된 휘발성 유기물질을 제거시켜 기공(pore)을 생성하는 공정으로 활성화공정에서 수증기 등의 활성화제가 원료 내부로 잘 침투하여 산화반응 할 수 있는 공간을 만드는 공정이다. 수증기 활성화반응은 주로 탄화과정에서 생성된 기공이 관여하므로 탄화조건 변화는 제조된 활성탄의 특성에 영향을 미친다. 본 실험은 탄화온도의 변화에 따라 제조된 활성탄의 세공구조 변화를 고찰하기 위해 국내의 무연탄을 원료로 사용하여 탄화온도를 변화시켜 탄화한 후 같은 조건의 수증기 활성화법으로 활성탄을 제조하여 탄화 온도의 변화에 따른 수율변화와 세공의 발달구조, 비표면적, 세공부피등의 특성 변화를 고찰했다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 재료

본 실험에 사용된 재료는 영월 석탄 원탄을 원료로 사용했으며 성분분석 결과는 Table 1과 같다. 성분 분석 결과 입수한 석탄은 고정탄소가 비교적 높고 휘발분이 적은 무연탄(anthracite)이었다.

Table 1. Proximate and Ultimate Analysis of Korean anthracite coal(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

2.2. 실험장치 및 방법

탄화와 활성화를 하나의 반응기로 순차적으로 수행할 수 있는 실험실 규모의 로터리(rotary type) 반응기를 제작하여 실험을 수행하였으며 그 장치도는 Fig.1과 같다.

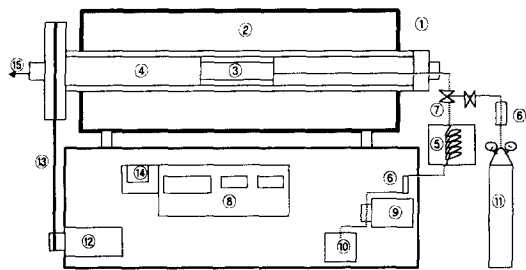


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus. 1. Furnance, 2. Adiabatic block, 3. Sample Basket, 4. Reactor, 5. Steam generator, 6. Flow meter, 7. 3Way-valve, 8. Temperature controller 9. Water pump, 10. Water tank, 11. N₂ Cylinder, 12. Geared motor, 13. Belt, 14. Motor controller, 15. Vent,

재질이 SUS310, 내경 60mm, 길이 800mm인 실린더형 반응기 중앙에 K-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였고, 비례식 미적분 제어기로 온도를 정확히 제어하였다. 노(furnance)의 반응기(reactor)내부에 sample basket을 설치하였고 반응기를 10rpm의 속도로 회전시켜 균일한 반응이 되게 했다.

2.2.1. 시료준비(Crushing, Drying)

석탄의 원탄을 0.6~3mm로 파쇄하여 건조기에서 건조시킨 후 지름 55mm, 길이 220mm 실린더형 그물망 통(basket)에 실험용 시료를 50g을 충전하여 반응기에 넣고 10rpm으로 회전시키며 탄화 및 활성화를 순차적으로 실행하였다.

2.2.2. 탄화(Carbonization)

탄화는 시료에 함유된 휘발성분이 제거되면서 활성화

에 필요한 기공을 생성시키는 열분해 과정으로 상온에서 10°C/min의 승온속도로 설정된 탄화온도(700~1,000°C)까지 온도를 상승시킨 후 70분간 유지시키며 수행되었다. 탄화과정 중 5ml/min·g의 질소를 반응기내에 주입하여 시료의 산화를 방지했다.

2.2.3. 활성화(Activation)

활성화는 활성탄 제조공정의 가장 중요한 공정으로 활성화제로 사용되는 수증기와 시료의 산화반응에 의해 시료의 입자 내에 팽방위한 세공을 형성한다. 설정된 각 탄화온도에서 활성화온도 950°C에 도달할 때까지 질소를 주입하여 시료의 산화를 방지하고 활성화 온도에 도달할 때 동시에 질소 주입을 중지하고 수증기를 공급하여 210분 동안 시료를 활성화반응 시켰다. 반응기로 공급되는 수증기가 연결 관에서 응축하는 것을 방지하기 위해 스팀 발생기에서 300°C로 가열된 일정량의 수증기(0.03ml/min·g coal)를 주입하였는데 공급되는 수증기의 양은 water pump(Fluid Metering Inc., QSY)의 속도로 조절하였다. 탄화에서 발생된 타르와 활성화시 미 반응된 수증기는 반응기의 vent를 통해 배출시켰다.

2.2.4. 냉각(Cooling)

설정된 활성화시간이 경과한 후 수증기와 열원공급을 중지하고, 산화방지를 위해 일정량의 질소를 공급하며 200°C이하로 자연냉각 시켜 desicator속에서 상온으로 냉각시킨 후 수율을 측정하고 특성을 분석했다.

2.3. 특성 분석

수분, 회분, 휘발분, 고정탄소는 활성탄 시험방법⁴⁾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 흡착 실험에 의해 비표면적(specific surface area), 세공부피(pore volume) 및 세공분포(pore size distribution)를 측정하였다. BET 측정 전 시료는 온도 350°C 질소 분위기에서 완전히 탈기시켰으며 총세공부피(V_T, single point total pore volume)는 포화압력에서 흡착된 총 질소의 부피로부터 계산되었고 BJH 누적세공부피(V_{BJH}, cumulative pore volume)는 BJH(Barrett, Joyner and Halendar) method^{5,6)}에 의해 계산되었다. 세공분포는 세공크기별 직경에 대한 부피값(dV/dlog(D_p))의 분포로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수율과 비표면적 및 총세공부피에 미치는 영향

활성탄의 흡착특성에 커다란 영향을 미치는 공극구조는 탄화온도와 함께 변화하므로 적합한 탄화온도를 설정하는 것은 매우 중요하다. Song 등⁷⁾은 탄화온도 600~800°C범위에서는 입자내 기공구조의 큰 변화가 없으며 700°C에서 최대의 미세 세공부피가 얻어진다고 했으며 송승구 등³⁾은 국내 무연탄을 원료로 한 활성탄 연구에서

탄화조건 700℃, 70분에서 비표면적이 많은 활성탄을 제조할 수 있다고 발표했다. 탄화온도의 변화에 의한 활성탄의 세공구조의 변화를 고찰하기 위해 탄화온도를 900℃, 1,000℃로 상승시켜 70분간 탄화한 후 950℃에서 210분간 활성화한 활성탄과 별도의 탄화과정을 거치지 않고 상온에서 일정한 승온속도로 활성화온도까지 상승시켜 같은 조건으로 제조한 활성탄의 특성을 Table 2에 나타내었다. 탄화과정 없이 제조한 활성탄(CT0)의 경우는 탄화과정이 없는 관계로 총 제조시간이 70분 정도 단축됨으로 인해 탄화온도 700℃에서 제조된 활성탄에 비해 수율은 약 4.7% 증가하였고, 비표면적(S_{BET})은 약 12%, 총 세공부피(V_T)는 약 15.7% 감소하였다. 이것은 탄화과정을 거치지 않으므로 인해 탄화물(char)의 내부에 세공이 잘 형성할 수 있는 구조로 만드는데 충분한 시간이 부족했던 것으로 사료되었다. 탄화온도를 700℃에서 900℃, 1,000℃로 상승시킴에 따라 제조된 활성탄의 수율은 조금씩 감소하였으나 총 세공부피는 조금씩 증가하였다.

Table 2. Characteristics of activated carbons produced from anthracite coal at different carbonization temperature

Sample	Carbonization temp. °C	Carbonization time min.	Yield %	S_{BET} m ² /g	V_T cm ³ /g	D_{av} Å
CT0	-	-	35.5	910	0.460	20.52
CT1	700	70	33.9	1,036	0.546	21.07
CT2	900	70	33.0	966	0.559	23.08
CT3	1,000	70	28.7	1,045	0.587	22.47

3.2. 세공구조에 미치는 영향

세공의 발달과정을 정확히 고찰하기 위해 세공직경의 크기를 micropore(20Å 이하), mesopore(20~500Å) 그리고 macropore(500Å 이상)로 분류하여 탄화온도에 따른 세공의 발달과정을 Table 3에 표시했다. 여기에 BJH method에 의해 계산된 누적세공부피(V_{BJH})를 앞에서 분류한 세공직경의 크기별로 나누어 표시하여 세공부피와 세공구조를 비교했다.

Table 3. Porosity development at different carbonization temperature of activated carbons

Sample	carbonization temp. °C	V_{BJH} cm ³ /g	V_{mic} cm ³ /g	V_{mes} cm ³ /g	V_{mac} cm ³ /g
Char	700	0.0126	0.0007	0.0024	0.0095
CT0	-	0.4519	0.3929	0.0413	0.0176
CT1	700	0.5375	0.4198	0.0988	0.0189
CT2	900	0.5601	0.3745	0.1618	0.0238
CT3	1,000	0.5777	0.4528	0.1046	0.0203

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

동일한 활성화 조건에서 탄화과정을 거치지 않은 활성탄(CT0)의 세공부피는 탄화과정을 거친 활성탄에 비해 약 15~20% 정도 적은 세공부피를 가지고 있었고 탄화온도 상승에 따라 약 3~4%씩 세공부피가 상승했다. 그리고 700℃에서 900℃로의 탄화온도 상승에 의해 micropore의 부피가 감소한 반면 mesopore의 부피가 증가함을 볼 수 있었다. 이것은 900℃의 고온탄화에서는 탄소구조(structure) 사이의 cross-link가 파괴되어 세공(pore)이 붕괴되고, 인접한 세공이 합쳐져 중간세공(mesopore)이 상대적으로 많이 생성된 것으로 판단되었다. 또한 1,000℃ 탄화로 제조된 활성탄의 특성은 700℃에서 탄화된 활성탄에 비해 전체적으로 세공부피가 7% 정도 증가했지만 700℃ 탄화 결과와 세공의 분포는 거의 비슷했다. 이것은 1,000℃의 탄화에서는 탄소구조(structure)가 다시 수축되어 700℃에서 탄화된 구조와 비슷한 구조로 변한 것으로 판단되었다. 900℃의 탄화조건에서 제조된 활성탄이 다른 온도에서 탄화된 활성탄의 중간세공보다 60%정도 중간세공이 더 발달해 있음을 알 수 있었다.

Fig.2는 탄화온도 상승에 따라 형성된 세공의 발달과정을 세공크기별로 도표화하여 비교한 것이다. 탄화온도 상승에 따라 세공부피는 점진적으로 증가함을 볼 수 있으며, 탄화온도에 관계없이 직경 500Å 이상이 차지하는 세공(macropore)의 부피는 거의 일정함을 알 수 있었다. 특히 900℃의 탄화조건에서 중간세공(mesopore)이 많이 형성됨을 확인 할 수 있었다.

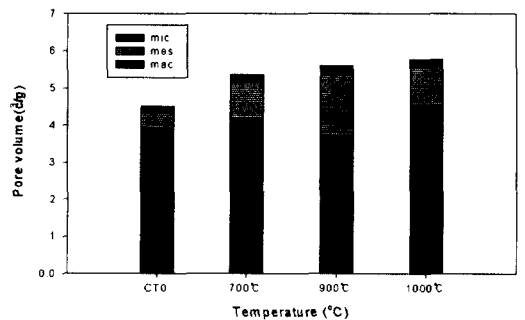


Fig. 2. Evolution of micro, meso, and macropores for the activated carbons with carbonization temperature.

3.3 세공분포 비교

탄화온도 변화에 의해 제조된 활성탄은 Fig.3과 같이 모두 비슷한 형태의 세공분포를 가지고 있었으며 특히 20Å 부근의 세공이 많이 발달한 세공분포를 가지고 있었다. 또한 탄화온도를 700℃에서 900℃, 1,000℃로 증가함에 따라 20~40Å 사이의 세공이 새로 형성되어 세공분포곡선이 큰 세공으로 조금 이동한 것을 볼 수 있었다.

탄화와 활성화를 거치면서 세공이 어떤 경로로 형성되었는지를 알아보기 위해 탄화된 Char와 활성탄의 세공분포를 Fig.4에 비교했다. 탄화과정에서 휘발성 유기물이

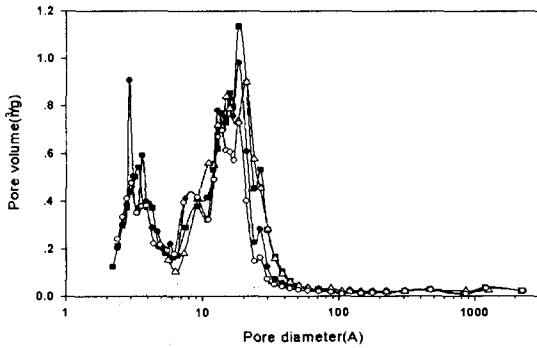


Fig. 3. Effect of carbonization temperature on pore size distribution: (○) without carbonization, (●) 700°C, (△) 900°C, (■) 1,000°C.

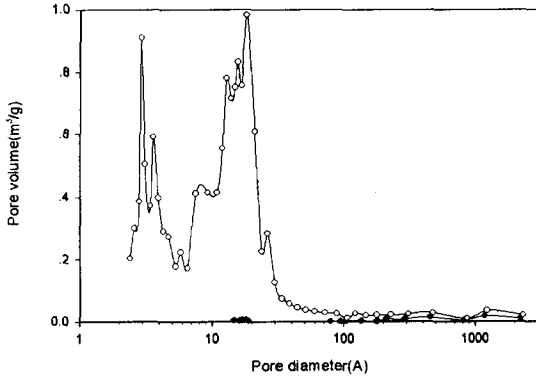


Fig. 4. Comparison of pore size distributions of Char and Activated carbon: (●) Char, (○) Activated carbon(700°C).

취발된 Char에는 미세세공이 주로 발달되어 있을 것으로 생각되었으나 측정결과 직경 10~3,000Å사이의 세공이 0.0126 cm³/g 정도로 아주 소량 형성되어 있었으며 이 값은 활성탄 세공부피의 약 2%에 해당하는 값이다. 탄화 후 형성된 세공들은 활성화제인 수증기와 Char의 탄소성분이 반응하는 통로가 되어 점차적으로 세공이 형성된 것으로 사료되었다.

3.4 질소 흡착특성

Fig. 5는 77K에서 질소가스의 흡착량 변화를 측정하여 등온선을 작성한 것으로 탄화온도 변화에 따라 제조된 활성탄의 흡착특성을 비교한 것이다.

낮은 상대압력에서의 흡착력 증가는 미세세공 채움(micropore filling)메커니즘에 의해서, 그리고 높은 상대압력에서 나타나는 평평한 부분의 기울기는 미세세공이 아닌 중간세공 또는 표면에서의 다층흡착에 기인하는 것으로 보고되고 있다.^{8,9)}

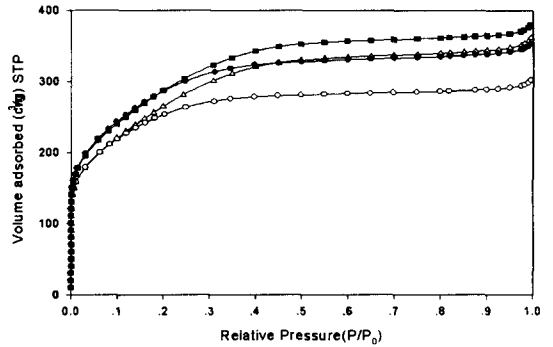


Fig. 5. Adsorption isotherms of nitrogen at 77K on activated carbons: (○) without carbonization, (●) 700°C, (△) 900°C, (■) 1,000°C.

따라서 탄화온도가 상승함에 따라 세공부피가 상승함으로 인해 전체적인 흡착량이 많아질 수 있음을 알 수 있었다. 탄화과정을 거치지 않은 활성탄은 탄화과정을 거친 다른 활성탄에 비해 비교적 낮은 상대압력(P/P₀) 0.2부근에서 대부분의 질소 흡착이 일어났고 압력의 증가에도 흡착량은 거의 일정함을 볼 수 있었다. 이것은 Fig.2의 결과와 같이 미세세공이 주로 발달해 있는 활성탄임을 확인할 수 있었다. 탄화과정을 거친 활성탄은 상대압력(P/P₀) 0.4부근에서 대부분의 질소 흡착이 일어났고 900°C에서 탄화한 활성탄은 다른 온도에서 탄화한 활성탄에 비해 중간세공이 많기 때문에 기울기가 조금 낮게 나타났다. 그리고 상대압력(P/P₀) 0.95의 변곡점은 약간의 거대세공(macropore)이 발달해 있음을 나타내는 것이다. 이 흡착등온 특성의 결과는 Fig.2와 Fig.3의 세공분포 비교와 일치한 결과이며 이 결과들의 종합에 의해 탄화온도 변화에 따른 세공구조를 추측할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 국내 무연탄을 원료로 한 활성탄 제조에서 탄화온도의 변화에 따른 세공구조의 변화를 고찰한 것이다.

700~1,000°C에서 70분간 탄화한 활성탄은 탄화과정을 거치지 않은 활성탄에 비해 총세공부피가 20%정도 증가했으며 탄화온도 상승에 따라 약 3~4%식의 세공부피가 상승했다.

탄화온도 900°C에서 제조된 활성탄의 중간세공(20~500Å)은 탄화온도 700°C, 1,000°C에서 제조된 활성탄의 중간세공에 비해 약 60% 더 발달되었다.

탄화과정을 거치지 않은 활성탄은 미세세공이 주로 발달해 있음으로 인해 낮은 상대압력(P/P₀) 0.2부근에서 대부분의 질소 흡착이 일어났고, 탄화과정을 거친 활성탄은 중간세공이 발달해 있음으로 인해 상대압력(P/P₀) 0.4부근에서 대부분의 질소 흡착이 일어났다.

감사의 글

본 논문은 부산시 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 [\AA]
 D_p : pore diameter [\AA]
 FC : fixed carbon [%]
 S_{HET} : BET surface area [m^2/g]
 TM : total moisture [%]
 V_{BJH} : BJH cumulative pore volume [cm^3/g]
 VM : volatile matter [%]
 V_T : Single point total pore volume [cm^3/g]

참 고 문 헌

- 1) Teng, H., T. S. Yeh, 1998, Preparation of activated carbon from bituminous coal with zinc chloride activation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 58.
- 2) Leboda, R., J. Kubiszewska-Zieba, V. I. Bogillo, 1997, Influence of gasification catalyzed by calcium and steam activation on the porous structure of activated carbon, *Langmuir*, 13, 1211.
- 3) 송승구, 이송우, 권태훈, 박영태, 1998, 입상활성탄 국산화 타당성조사, 부산광역시 용역보고서.
- 4) KS, 1993, Test methods for activated carbon, M 1802.
- 5) Micromeritics, 1997, ASAP 2010 Manual.
- 6) Barrett, E. P., L. S. Joyner, 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.
- 7) Song, B. H., S. K. Kang, S. D. Kim, 1992, Catalytic activity of K-Fe, Na-Fe, Na-Fe-Ca mixtures on char-steam gasification, *HWAHAK KONGHAK*, 30, 749.
- 8) Allen, T., 1990, Particle Size Measurement, 4th ed., Chapman & Hall.
- 9) 전학제, 1995, 촉매개론, 한림원, 22pp.