

수증기 활성화법으로 제조된 석탄계 활성탄의 Burn-off에 따른 세공구조의 변화

이송우 · 문장천 · 이창한 · 최동훈* · 류동춘* · 송승구

부산대학교 화학공학과
*부산광역시 상수도 사업본부

(2000년 7월 12일 접수, 2000년 10월 12일 채택)

Variation of Pore Structure of Coal-based Activated Carbon with Burn-off of Steam Activation

Song-Woo Lee · Jang-Cheon Moon · Chang-Han Lee · Dong-Hoon Choi* ·
Dong-Chun Ryu* · Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University
**Water Works H.Q. Pusan Metropolitan City*

ABSTRACT

This study is to investigate changes of pore structure with different burn-off degree of steam activated carbons manufactured from domestic anthracite. The activated carbons were characterized by adsorption of nitrogen at 77 K. Steam activation substantially enhanced the porosity of the activated carbons. Burn-off increased linearly according to increasing activation time, and total pore volume and BET surface area increased with burn-off. Activation at 800°C increased more micropore volume than that at 950°C. Activated carbons manufactured at high temperature had less microporosity than that at lower temperature, but had more developed macroporosity. The steam activation produced an enlargement of pore below 100 Å diameter in the activated carbons. Furthermore, the porosity in the 6~40 Å pore diameters range increased considerably with the degree of burn-off.

Key Words : Activated Carbon, Anthracite Coal, Burn-off, Pore Structure

요 약 문

본 연구는 무연탄을 원료로 제조한 활성탄의 활성화 시간과 burn-off에 따른 세공구조의 변화를 고찰한 것으로 77K에서 질소 흡착실험에 의해 특성을 분석했다. 활성화 시간의 증가에 따라 burn-off는 거의 선형적으로 증가하며, burn-off를 증가시키에 따라 제조된 활성탄의 총세공부피와 BET 비표면적은 증가했다. 800℃의 활성화는 950℃의 활성화에 비해 미세세공(micropore)을 많이 생성시켰고, 동일한 burn-off에서는 저온에서 활성화시킨 활성탄에 미세세공이 발달하고 고온에서 활성화시킨 활성탄에 중간이상의 세공이 더 발달해 있었다. 수증기 활성화에 의해서는 직경 100 Å 이하의 세공이 주로 발달되었으며 특히 6~40 Å 범위의 세공은 burn-off의 정도에 따라 상당히 발달됨을 알 수 있었다.

주제어 : 활성탄, 무연탄, burn-off, 세공구조

1. 서 론

석탄계 활성탄은 전 세계 활성탄 생산량의 60%를 차지하고 있으며 원료로 사용되는 석탄만 고려해도 연간 20만톤 정도가 된다. 또한 값싼 석탄은 중요한 양질의 활성탄 원료로서 이용될 수 있으므로, 앞으로 석탄의 사용량은 더욱 증가될 것으로 전망된다. 무연탄(anthracite)은 역청탄(bituminous coal)에 비해 매장량과 생산량이 매우 적고 일부 지역에 편중되어 있기 때문에 무연탄을 활성탄과 같은 고부가가치 상품의 원료로 사용하는 연구는 다른 종류의 석탄인 역청탄과 갈탄(lignite)에 비해 적다. 무연탄은 골격구조가 graphite-like 구조이므로 반응성(reactivity)이 낮아 탄화와 활성화와 같은 반응조건에서 세공의 생성과 세공의 확대가 다른 원료에 비해 어려운 것으로 알려져 있지만, 유연탄이 생산되지 않는 우리 나라에서는 무연탄을 원료로 사용하는 활성탄 연구가 필연적으로 요구되고 있다. 송승구 등¹⁾은 무연탄을 이용한 활성탄 연구에서 1,000 m²/g 이상의 BET 비표면적을 가지고 있고, 직경 100 Å 이하의 세공이 주로 발달한 활성탄을 제조했다고 보고한 바 있다.

활성탄은 주로 액상과 기상물질의 흡착제로 사용되므로 높은 흡착력을 가지기 위해서는 넓은 표면적과 잘 발달된 세공부피가 요구된다. 또한 흡착물질의 크기에 적합한 세공구조를 갖는 활성탄이 사용용도에 따라 다양하게 요구되므로 원하는 세공구조를

가진 활성탄을 제조하기 위한 적절한 제조조건을 구하는 것은 매우 중요하다. Cazola-Amoros 등²⁾은 활성탄의 세공구조는 여러 가지 변수에 의해 결정되며, 그 중에서 사용된 원료, 제조조건, 활성화제, 그리고 촉매의 사용은 기공도의 변화에 많은 영향을 미친다고 했으며, Leboda 등³⁾은 기공도는 기존 세공(pore)의 확대와 새로운 세공의 생성에 의해 증가되며, burn-off에 의한 char의 활성화 정도는 기공 발달의 중요한 요소라고 하였다.

본 연구에서는 무연탄을 원료로 한 활성탄의 burn-off의 정도와 세공발달 과정과의 상관관계를 고찰하기 위해 국내 무연탄을 원료로 하여 활성화 온도와 시간에 따른 burn-off와 이에 따른 비표면적, 세공부피 등의 특성을 비교하여 이들의 상관관계를 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

강원도 영월지역에서 입수한 석탄 원탄을 원료로 사용했으며 성분분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 원료로 사용된 석탄 원탄은 고정탄소의 비율이 82.9%로 비교적 높고 휘발분은 2.3%로 비교적 적은 무연탄(anthracite)이었다.

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

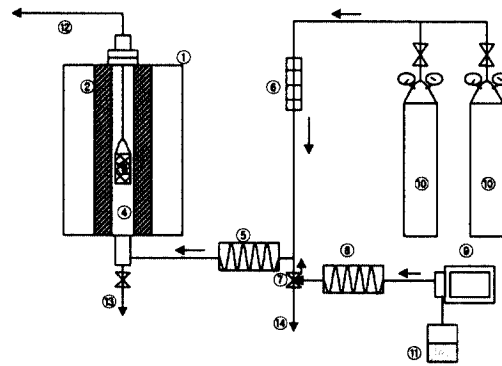
| Proximate Analysis | | | | Ultimate Analysis | | | | | |
|--------------------|------|-------|------|-------------------|-------|------|-------|------|------|
| TM | Ash | VM | FC | C | H | O | N | S | |
| Coal | 4.00 | 10.86 | 2.25 | 82.89 | 83.21 | 2.23 | 0.402 | 1.35 | 12.8 |

2.2. 실험장치 및 방법

탄화와 활성화를 하나의 반응기로 순차적으로 수행할 수 있는 실험실 규모의 batch type 고정층 반응기를 제작하여 실험을 수행하였으며 그 장치도는 Fig. 1과 같다. 반응기의 재질은 SUS400, 내경 70 mm, 길이 440 mm 실린더형이며 반응기 중앙에 K-type 열전대를 설치하여 온도를 측정하였고, 정확한 온도제어를 위해 비례식 미적분 제어기로 온도를 제어하였다. 석탄의 원탄을 0.6~3 mm로 파쇄하여 건조기에서 건조시킨 시료를 지름 60 mm, 길이 100 mm 실린더형 그물망(40 mesh) basket에 50 g을 충전하여 탄화 및 활성화를 순차적으로 실행하였다.

활성탄의 흡착특성에 커다란 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 세공구조는 탄화온도와 함께 변화하므로 적합한 탄화온도를 설정하는 것은 매우 중요하다. Toda⁴⁾는 석탄은 탄화온도 600~800°C 범위에서는 입자내 세공구조의 변화가 거의 없으며, 700°C에서 최대의 미세세공이 얻어진다고 보고하고 있으므로, 본 실험에서는 탄화온도를 700°C로 설정하고 상온에서 10°C/min의 승온속도로 700°C 탄화온도까지 온도를 상승시킨 후 70분간 유지시키면서 탄화시켰다. 탄화과정 중 시료의 산화를 방지하기 위해 5 mL/min·g의 질소를 반응기내에 주입하였다.

활성화는 활성탄 제조공정의 가장 중요한 공정으로 활성화제로 사용되는 수증기와 시료의 산화반응에 의해 시료의 입자 내에 광범위한 세공이 형성되는 과정을 의미한다. 본 실험에서는 탄화온도에서 일정한 승온속도(10°C/min)로 활성화온도(800~950°C)에 도달할 때까지 질소를 주입하여 시료의 산화를 방지하였고, 활성화 온도에 도달함과 동시에 질소 주입을 중지하고 수증기를 공급하여 시료를 활성화반응 시켰다. 반응기로 공급되는 수증기가 연결관에서 응축하는 것을 방지하기 위해 가열기(steam



1. Furnance 2. Adiabatic block 3. Sample basket
4. Reactor 5. Super heater 6. Flow meter
7. 3way-valve 8. Steam generator 9. Peristaltic pump
10. N₂ cylinder 11. Water tank 12,13,14. Vent

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

generator)에서 300°C로 가열된 일정량의 수증기 (0.03 mL/min·g coal)를 주입하였는데, 공급되는 수증기의 양은 water펌프(Master Flex, 7518-10)의 속도를 조절하여 제어하였다. 탄화에서 발생된 타르와 활성화시 생성된 가스 및 미반응된 수증기는 반응기의 vent를 통해 배출시켰다. 설정된 활성화 시간이 경과한 후 수증기와 열원공급을 중지하고, 산화방지를 위해 일정량의 질소를 공급하면서 200°C 이하로 자연 냉각시켜 활성탄을 제조했다. 반응기에서 냉각된 활성탄을 desicator속에서 상온으로 냉각한 후 burn-off를 측정하고 특성을 분석했다.

2.3. 특성 분석

수분, 회분, 휘발분, 고정탄소는 활성탄 시험방법⁵⁾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 이용하여 77 K에서 질소 흡착실험에 의해 비표면적(specific surface area), 세공부피(pore volume) 및 세공분포(pore size distribution)를 측정하였다. BET 측정전 시료는 온도 350°C 질소 분위기에서 완전히 탈기시켰으며 총세공부피(V_T, single point total pore volume)는 포화압력에서 흡착된 총 질소의 부피로부터 계산되었고 BJH 누적

세공부피 (V_{BJH} , cumulative pore volume)는 BJH (Barrett, Joyner and Halendar) method^{6,7)}에 의해 계산되었다. 세공분포는 세공크기별 평균직경에 대한 부피값($dV/d\log(D_p)$)의 분포로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성화 시간에 따른 Burn-off의 변화

Burn-off란 활성화전 탄화된 탄화물(char)의 무게에 대한 활성화에 의해 감소된 무게 비율 백분율로 나타낸 것이다.

$$\text{Burn-off}(\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \quad (1)$$

W_i : 활성화전 탄화물(char)의 무게

W_f : 제조된 활성탄의 무게

Fig. 2는 영월지역의 무연탄을 700℃에서 70분간 탄화시킨 후 활성화 온도 800℃, 950℃에서 활성화 시간에 따른 burn-off의 변화를 나타낸 것이다. 활성화 시간이 증가함에 따라 burn-off는 거의 선형적으로 증가함을 볼 수 있으며 높은 활성화 온도에서 burn-off의 양은 시간에 따라 급격히 증가함을 알 수 있었다. 시료의 고정탄소 성분과 수증기와의 가스화 반응으로 burn-off가 증가됨에 따라 시료내부에 세공이 생성되어 시료 단위무게당 차지하는 비표면적은 증가하지만, 반응에 따른 시료의 양은 점점 감소되고 일정값 이상의 burn-off부터는 반응할 수 있는 총 시료의 표면적은 감소된다. 그러므로 활성화 초기(약 25% burn-off)에는 burn-off가 급격히 증가하며, 활성화 시간이 증가함에 따라 burn-off가 50% 이상이 되면 시료의 반응 면적이 감소되어 반응성이 점차 줄어들음을 알 수 있다. 특히 800℃에서는 기울기의 감소를 확연히 감지할 수 있었다.

3.2. Burn-off에 따른 총세공부피와 비표면적의 변화

Fig. 3은 burn-off에 따른 총세공부피의 변화를

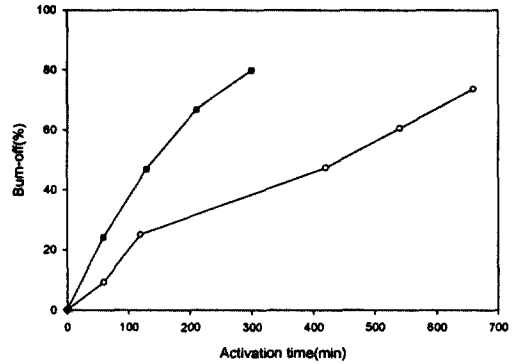


Fig. 2. Evolution of burn-off as a function of activation time at different activation temperature: (○) 800℃, (■) 950℃.

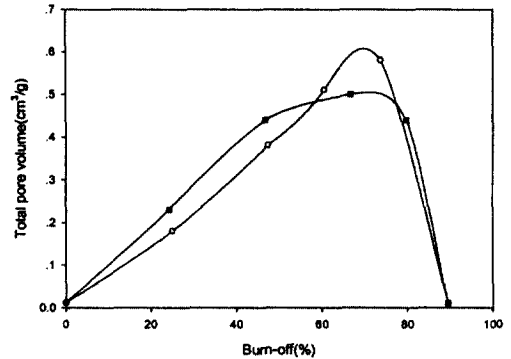


Fig. 3. Evolution of pore volume as a function of burn-off at different activation temperature: (○) 800℃, (■) 950℃.

표시한 것이다. 약 70%의 burn-off까지는 burn-off가 상승함에 따라 총세공부피는 점진적으로 상승하여 burn-off 70%일 때 800℃에서는 0.58 cm³/g, 950℃에서는 0.5 cm³/g에 도달하지만, burn-off가 70%를 넘어서면서부터 총세공부피는 급격히 감소하여 burn-off 90%가 되면 0.012 cm³/g이 되었다. Burn-off 60%까지는 800℃에 비해 950℃에서 활성화한 활성탄의 총세공부피가 크게 나타났지만 60~70% 범위에서는 800℃에서 활성화한 활성탄의 값이 더 높았다. 이러한 현상은 활성화제인 수증기가 고온에서는 char의 내부로 잘 침투하므로 상대적으로 많은 양의 세공을 생성시키나, 시간이 경과함에 따라 생성된 미세세공이 중간세공이상이므로 확대됨으로 burn-off 60~80% 범위에서 실질적인 총세공부피는 감소한 것으로 설명된다. 반면 800℃ 활성화 온도에서는 950℃에서 보다 반응성이 낮아 char

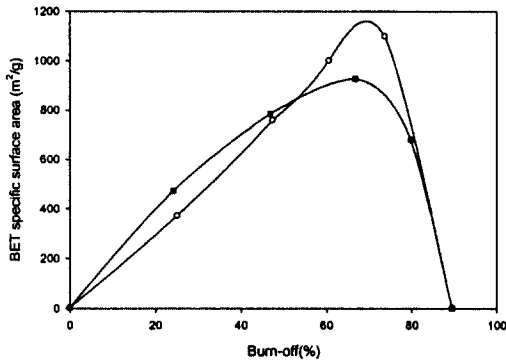


Fig. 4. Evolution of specific surface area as a function of burn-off at different activation temperature: (○) 800°C, (■) 950°C.

의 내부로 미세세공이 서서히 점진적으로 생성되어 burn-off 70%까지 총세공부피가 증가하였다. Burn-off 70% 이후의 급속한 감소는 대부분의 탄소 성분이 burn-off됨으로 인해 확대된 세공이 붕괴되고, 인접한 세공과 합쳐지는 결과로 생각된다. 90% burn-off는 반응이 끝나고 남은 ash를 표시한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 burn-off에 따른 BET 비표면적의 변화를 표시한 것으로서 70% burn-off 부근까지는 수증기에 의하여 미세세공이 형성되고 발달하는 과정에 있으므로 800°C에서는 비표면적 1,100 m²/g까지와 세공부피 0.58 cm³/g까지, 950°C에서는 비표면적 927 m²/g까지와 세공부피 0.5 cm³/g까지는 서로 비례관계에 있는 경향을 보여주었다. 그러나 burn-off가 더 많이 되면 높은 온도에서 세공 확대 현상이 비교적 더 빨리 진행되는 것을 알 수 있었다.

3.3. Burn-off에 따른 세공구조의 변화

Fig. 5와 6은 활성화온도 800°C와 950°C에서 burn-off에 따른 세공구조의 발달과정을 나타낸 것이다. 세공의 발달과정을 명확하게 고찰하기 위해 BJH method에 의해 계산된 누적세공부피(V_{BJH})를 세공직경의 크기에 따라 미세세공(micropore, 20 Å이하), 중간세공(mesopore, 20~500 Å), 그리고 거대세공(macropore, 500 Å이상)으로 분류하여 세공의 발달과정을 표시했다. Burn-off 0%는 시료 내의 고정탄소가 수증기와 반응하여 세공을 형성시



Fig. 5. Evolution of micro-, meso- and macropores with burn-off for activated carbons activated at 800°C.

Fig. 6. Evolution of micro-, meso- and macropores with burn-off for activated carbons activated at 950°C.

키는 활성화반응 전 char의 세공구조를 표시한 것으로, 일정값의 burn-off로 제조된 활성탄에 비해 세공은 적게 발달되어 있음을 알 수 있었다. 800°C 활성화는 미세세공을 주로 생성시켰고 950°C 활성화는 800°C 활성화에 비해 상대적으로 많은 중간세공 이상의 세공을 가지고 있음을 알 수 있었다. 800°C에서는 미세세공, 중간세공, 그리고 거대세공의 부피가 burn-off의 증가에 따라 거의 선형적으로 증가했으나 950°C에서는 47% burn-off에서 생성된 거대세공이 66% burn-off에서 생성된 거대세공보다 큰 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 800°C에서 세공이 생성되는 경향과 다른 것으로 사료되며, 47% burn-off의 거대세공 표면에 있는 활성점이 burn-off가 진행되면서 활성화제와 반응하여 여기에 미세세공과 중간세공이 다시 생성되고 표면과 가까운 거대세공이 소멸하여 burn-off가 66%로 증가함에 따

라 거대세공이 감소한 결과로 사료되었다. Burn-off 80%에서는 전체적으로 세공이 확대된 결과로서 미세세공이 중간세공으로, 중간세공이 거대세공으로 발달하여 거대세공의 비율이 많아져서 총세공부피가 감소한 것으로 판단되었다.

Pis 등⁸⁾은 무연탄(anthracite)과 같은 고등급 석탄(high rank coal)은 수증기 활성화법으로 거대세공의 생성이 어렵고, 준 무연탄(semi-anthracite)을 사용한 850°C 활성화에서 burn-off의 증가에 따라 거대세공(macropore)이 상당히 증가한 결과를 얻었으며, 이 결과는 무연탄(anthracite)과 역청탄(bituminous coal)의 중간 형태의 결과라고 했다. Burn-off에 따라 미세세공이 차지하는 비중이 비교적 큰 본 실험의 결과는 원료의 특성에 기인하는 결과라고 사료되었다.

3.4. Burn-off에 따른 세공분포 비교

Fig. 7과 8은 800°C와 950°C에서 활성화된 활성탄의 burn-off에 따른 세공분포곡선이다. Fig. 7은 800°C에서 burn-off를 25~74%까지 변화시켜 제조한 활성탄의 세공분포 비교로서 burn-off가 증가함에 따라 세공부피가 점진적으로 증가하여 800°C에서는 0.58 cm³/g까지, 950°C에서는 0.5 cm³/g까지 증가함을 확인할 수 있으며 특히 직경 6~40 Å 범위의 세공변화가 주로 일어났고 100 Å 이상에서는 큰 변화가 없었다.

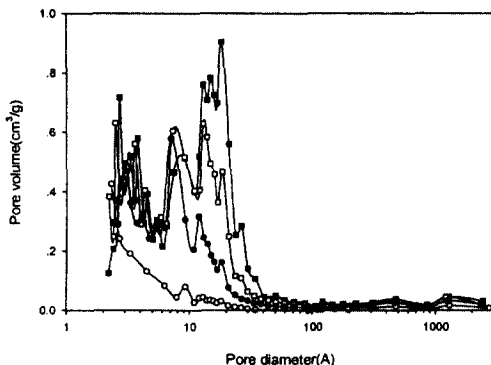


Fig. 7. Effect of burn-off on pore size distribution for activated carbons activated at 800°C: (○) 25%, (●) 47%, (□) 60%, (■) 74%.

Fig. 8은 950°C에서 burn-off 25~80% 범위의 결과로서 burn-off 66%까지는 6 Å 이상의 범위의 세공이 전체적으로 증가하였다. Burn-off 80%는 20 Å 이하의 세공은 감소한 반면 20 Å 이상의 세공은 증가했다. 이것은 Fig. 6의 결과에서와 같이 burn-off 증가로 미세세공이 중간세공이상으로 증가한 것을 보여 주는 것으로 세공분포에서도 세공구조의 변화를 확인할 수 있었다.

활성화 온도와 burn-off에 따른 세공의 발달을 비교하기 위해 800°C와 950°C의 활성화온도에서 같은 47% burn-off로 제조된 활성탄의 평균세공크기에 따른 세공부피의 분포를 Fig. 9에 도시했다. 같은 burn-off에서도 직경 10 Å 이하의 미세세공은 800°C에서 제조된 활성탄의 세공이 조금 더 발달해 있

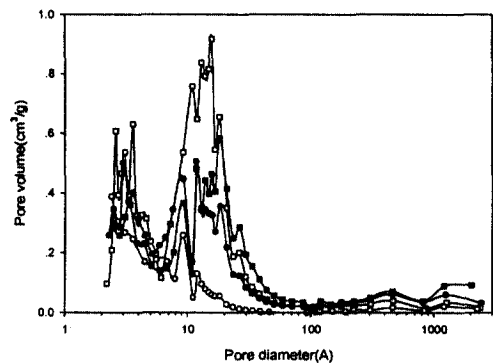


Fig. 8. Effect of burn-off on pore size distribution for activated carbons activated at 950°C: (○) 25%, (●) 47%, (□) 66%, (■) 80%.

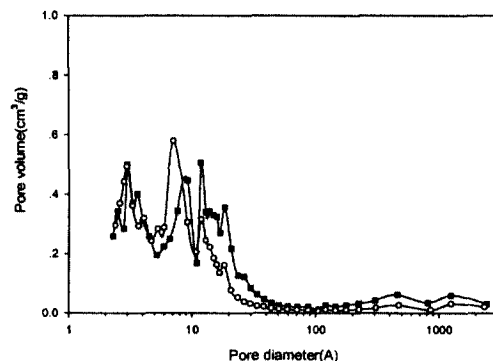


Fig. 9. Comparison of pore size distribution for activated carbons with 47% burn-off between activation temperatures: (○) 800°C, (■) 950°C.

으나 10 A 이상의 세공을 고려하면, 전체적으로 950°C에서 제조된 활성탄의 세공이 더 발달해 있었다. 이 결과는 같은 burn-off를 가진 활성탄도 높은 활성화 온도에서는 처음 반응이 시작된 점에서 격렬한 반응으로 기공이 비교적 크게 형성되나 낮은 활성화 온도에서는 여러 활성점에서 미세한 세공이 형성되고 시간에 따라 점진적으로 세공이 증가하는 것으로 사료되었다.

3.5. Burn-off에 따른 질소흡착등온 비교

Fig. 10과 11은 800°C와 950°C에서 활성화된 활성탄의 burn-off에 따른 질소흡착등온선 비교이다. Brunauer, Deming, Deming, 그리고 Teller (BDDT)의 분류⁹⁾에 의하면 얻어진 흡착등온선들은 type1과 type2의 복합 형태를 하고 있었다. Type1은 Langmuir type라고 하는데 주로 미세공만이 주로 발달된 다공성 흡착제에서 주로 나타나며 type2는 세공이 없거나 거대세공이 있는 흡착제의 흡착등온곡선으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 작성된 흡착등온선에서 발달된 세공들은 burn-off에 관계없이 대부분 미세공임을 알 수 있었다. 미세세공을 많이 가지고 있는 활성탄은 질소 흡착실험에서 평형에 도달하는데 비교적 많은 시간이 걸린다. 이 흡착등온선에서 burn-off가 증가함에 따라 흡착력이 증가됨을 알 수 있으며, burn-off 47%까지는 미세세공이 주로 발달된 type1의 형태이나 burn-off가 증가할수록 type2 형태로 변함을 볼 수 있었다. Fig. 10의 800°C에서는 burn-off가 47%를 넘으면 평평한 부분의 기울기가 약간 상승함으로서 약간의 중간세공(mesopore)들이 발달되어 있고 상대압력(p/p_0) 0.95 이상에서 변곡점이 있는 것은 거대세공이 조금 발달해 있음을 표시하는 것이다. Burn-off 60% 이상에서 상대압력(p/p_0) 0.2 부근에서 굴곡이 생성되었다. 이것은 미세세공이 중간세공으로 확대된 것을 반영하는 것이다. Fig. 11의 950°C에서는 800°C에서와 같이 burn-off 47%까지는 미세세공이 주로 발달된 type1의 형태를 하고 있었고, burn-off가 계속 증가함에 따라 type2의 형태로 변화함을 알 수 있었다. burn-off 80%일 때는 type2의 형태와 일치함을 볼 수 있으며 이것은 중간과 거대세공이 발달해 있는

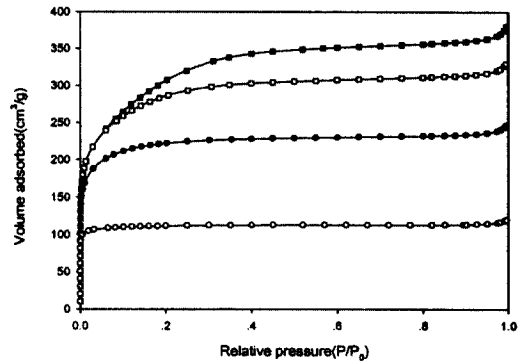


Fig. 10. Adsorption isotherms of nitrogen at 77 K with burn-off for activated carbons activated at 800°C: (○) 25%, (●) 47%, (□) 60%, (■) 74%.

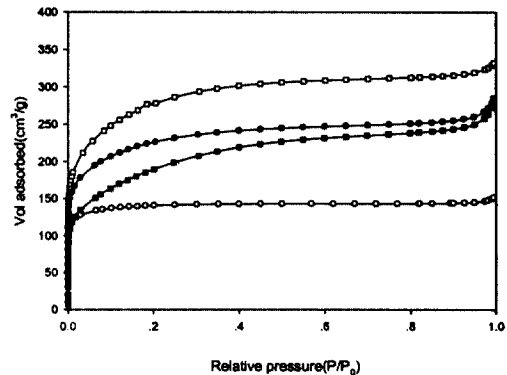


Fig. 11. Adsorption isotherms of nitrogen at 77 K with burn-off for activated carbons activated at 950°C: (○) 25%, (●) 47%, (□) 66%, (■) 80%.

결과로 앞의 세공구조의 고찰에서도 확인할 수 있었다.

4. 결 론

국내 무연탄을 원료로 하여 제조된 활성탄의 burn-off에 따른 세공구조의 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

제조된 활성탄은 세공의 대부분을 미세세공(micropore)이 차지하고 있었고 활성화 시간의 증가에 따라 burn-off는 거의 선형적으로 증가하였다. Burn-off 약 70%에서 큰 세공부피와 높은 BET 비표면적 값을 얻을 수 있었으며, 70% 이후부터는 세

공부피와 BET 비표면적이 급격히 감소했다.

800°C에서의 활성화는 950°C에서의 활성화에 비해 미세세공을 주로 생성하였고, 다른 활성화온도에서 동일한 burn-off로 제조된 활성탄을 비교해 보면, 고온에서 활성화시킨 활성탄이 저온에서 활성화시킨 것보다 미세세공은 적은 반면 중간이상의 세공이 발달하였다. Burn-off의 변화에 따른 세공분포의 변화는 지름 100 Å 이하의 범위에서 주로 일어났으며, 특히 지름 6~40 Å 사이의 좁은 범위에서 많은 세공분포의 변화가 있었다.

800°C와 950°C에서 활성화된 활성탄의 질소흡착 등온선은 burn-off 47%까지는 미세세공이 주로 발달된 Langmuir 형태(type1)였고, 그 이상의 burn-off에서는 중간세공과 거대세공이 혼재하고 있는 type2의 형태로 변화하였다.

사 사

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.

참 고 문 헌

1. 송승구, 이송우, 권태훈, 문장천, 입상활성탄 국산화 타당성조사, 부산광역시 연구보고서(1999).
2. Cazola-Amoros, D., Riebes-Perez, D., Roman-Martinez, M. C., and Linares-Solano, A.,

"Selective Porosity Development by Calcium-Catalyzed Carbon Gasification," *Carbon*, **34**, 869~878(1996).

3. Leboda, R., Skubiszewska-Zieba, J., and Bogillo, V. I., "Influence of Gasification Catalyzed by Calcium and Steam Activation on the Porous Structure of Activated Carbons," *Langmuir*, **13**, 1211~1217(1997).
4. Toda, Y., "A Study by Density Measurement of Changes in Pore Structures of Coals with Heat Treatment: Part2. Micropore Structure," *Fuel*, **52**, 99~104(1973).
5. KS, Test Methods for Activated Carbon, M 1802(1993).
6. Micromeritics, ASAP 2010 Manual(1997).
7. Barrett, E. P., Joyner, L. S., and Halenda P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computation from Nitrogen Isotherm," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 373~380 (1951).
8. Pis, J. J., Parra, J. B., Puente, G., Rubiera, F., and Pajares, J. A., "Development of Macroporosity in Activated Carbon by Effect of Coal Preoxidation and Burn-off," *Fuel*, **77**, 625~ 630(1998).
9. Brunauer, S., Deming, L. S., Deming W. E., and Teller, E., "On a Theory of the van der waals Adsorption of Gases," *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723~1732(1940).
10. 전학제, 촉매개론, 한림원, 서울, p. 23(1995).