

# Preparation and Properties of Pelletized Activated Carbons Using Coconut Char and Coal-Tar Pitch

Seung-Chun Yang, Young-Seak Lee<sup>◆</sup>, Jun-Ho Kim, Chul-Kyu Lim\* and Young-Tae Park\*

Nanotechnology Center, & Dept. of Chemical Eng., Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea

\*Dong Yang Carbon Co., LTD.

◆e-mail: leeys@sunchon.ac.kr

(Received November 7, 2001; accepted December 27, 2001)

## Abstract

A series of activated carbons were prepared from coconut shells and coal-tar pitch binder by physical activation with steam in this study. The effect of variable processes such as activation temperature, activation time and ratio of mixing was investigated for optimizing those preparation parameters. The activation processes were carried out continuously. The nitrogen adsorption isotherms at 77 K on pellet-shaped activated carbons show the same trend of Type I by IUPAC classification. The average pore sizes were about 19-21 Å. The specific surface areas ( $S_{BET}$ ) of pellet typed ACs increased with increasing the activation temperature and time. Specific surface area of AC treated for 90 min at temperature 900°C was 1082 m<sup>2</sup>/g. The methylene blue numbers continuously increased with increasing the activation temperature and time. On the other hand, iodine numbers highly increased till activation time of 60 min, but the rate of increase of iodine numbers decreased after that time. This indicates that new micropores were created and the existing micropores turned into mesopores and macropores because of increased reactivity of carbon surface and H<sub>2</sub>O.

**Keywords :** Activated Carbon, Pitch, Activation, BET Surface Area, Microporosity.

## 1. 서 론

활성탄은 유기성 탄소물질을 탄화시켜 생성된 기공이 활성화된 다공성 고정탄소로 그 특성은 원료의 종류 및 제조 공정 조건에 따라 활성탄의 흡착특성이 다르게 나타난다[1, 2]. 최근 여러 가지 공해 방지면에서 배연탈황, 용제회수 및 탈취 등에 이용되고 있으며 수질 처리면에서도 여러 방면으로 활용되고 있다. 이와 같이 활성탄의 용도는 크게 기상용과 액상용으로 구분될 수 있으며, 그 사용 목적으로 정제와 분별 및 포집 또는 회수를 위한 것과 촉매 및 촉매 담체로서의 용도 등과 같이 다양한 용도로 사용되고 있다[2, 3, 4].

활성탄 제조기술의 발달로 현재는 흡착대상물질의 분자크기와 물리적 특성에 따라 활성탄의 기공특성을 예측한 후 기능에 맞는 활성탄을 설계하여 흡착대상 물질을 분리할 수 있도록 제조하고 있다. 흡착제 또는 촉매담체로 이용되는 활성탄의 성능을 결정하는 주요 인자가 기공분포인데, 현재 사용되고 있는 활성탄의 기공분포는 광범위한 분포를 가지고 있다. 따라서 기공분포를 제어할 수 있다면 활성탄의 최적설계가 가능하므로, 활성탄의 기공분포를 제어하는 방법으로 활성화 공정과 원료 선택에 의한 방법이 제시될 수 있다[5].

선진국들의 경우 상업적 이용 및 손쉬운 재료 구입에 맞추어 목재를 원료로 한 기상용 조립활성탄 제조가 이루어졌으며 사업화 역시 이루어진 상태이다. 또한 고품위 액상용 활성탄

을 제조하기 위하여 석탄계 원료를 사용하고 있으나, 국내에서는 석탄계 활성탄 제조에 대한 적정원료 확보의 어려움, 제조 Know-How 미확보, 복잡한 생산설비 등의 이유로 석탄을 원료로 하는 활성탄 개발에 관한 연구가 매우 미진하다. 따라서, 석탄을 원료로 제조되는 액상용 활성탄은 전적으로 수입에 의존하고 있으며, 활용면에서 정·폐수 처리능력이 부족한 목질계 기상용 활성탄이 사용되고 있는 실정이다[6]. 그러므로 정·폐수 처리능력이 우수한 조립활성탄을 제조함으로써 제조기술 축적 및 경쟁력을 강화하고 이를 상업화로 이룩한다면 상당한 의미가 있다고 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 미세공의 발달이 쉬운 야자각 원료와 콜타르 피치로부터 조립탄을 성형하고, 수증기 활성화법을 이용하여 조립활성탄의 제조 및 활성화 온도 및 활성화 시간에 따른 수증기 활성화된 조립활성탄의 세공특성 및 액상 흡착특성을 조사하고자 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 원료물질 및 원료물질의 전처리

본 실험에서는 조립상 활성탄소 제조를 위해 ash 함량이 낮은 야자각을 주원료로 사용하였으며, (주)동양제철화학에서 생산되는 콜타르 피치를 점결제로 사용하여 조립탄의 기계적 강

Table 1. Chemical analysis of raw materials

Raw material	T.M (wt%)	V.M (wt%)	Ash (wt%)	B.D (g/cm <sup>3</sup> )	F.C (wt%)
Coconut shells	7.9	23.1	3.0	0.450	66.0
Coal tar pitch	0.4	54.1	0.3	0.610	45.2
Bunker-C Oil	-	99.9	0.1	0.907	-
Lignin SO <sub>4</sub> -Ca	0.1	60.8	38.7	0.460	-
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.9	-	-	1.370	-
H <sub>2</sub> O	0.01	-	-	1.000	-

T.M : Total Moisture

V.M : Volatile Matter

B.D : Bulk Density

F.C : Fixed Carbon

Table 2. Properties of coal-tar pitch

code	SP <sup>a</sup> (°C)	Viscosity (Pa·s)				Solubility (wt%)	
		140°C	150°C	160°C	170°C	QI <sup>b</sup>	TI <sup>c</sup>
CTP	112	12,000	4,300	1,700	850	11.0	32.0

<sup>a</sup> Mettler cup method<sup>b</sup> ASTM quinoline insoluble<sup>c</sup> ASTM toluene insoluble

도 및 활성탄의 강도를 증가시키고자 하였다. 야자각 및 콜타르 피치를 150 μm(100 mesh) 이하로 충분히 미분쇄함으로써 점결제 및 수분의 존재하에서 원료물질간의 계면화학적 응집을 용이하게 하였다.

부재료로는 산화제 역할을 하는 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 콜타르 피치 용매제인 Bunker-C Oil, Lignin SO<sub>4</sub>-Ca 및 조립수를 사용하였다. 본 실험에 사용된 원료물질의 공업분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 콜타르 피치는 타르를 증류시켰을 때 발생하는 잔류물로 연화점에 따라 연질 피치(70°C 이하), 중질 피치(70~85°C), 경질 피치(85°C 이상)로 분류된다. 본 실험에서는 결합제로 사용하기 위하여 연화점 112°C의 경질 피치를 사용하였다. 결합제로 쓰인 콜타르 피치의 물성을 조사하여 그 결

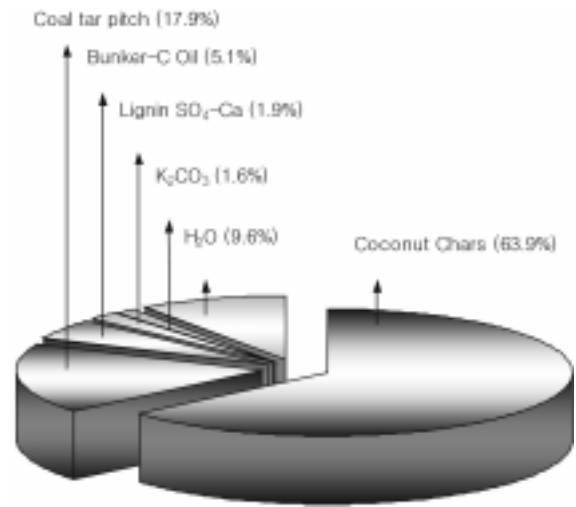


Fig. 1. Mixing ratio of raw materials for pelletized activated carbon.

과를 Table 2에 나타내었다.

## 2.2. 조립탄의 성형

100 mesh 이하로 미분쇄된 야자각 및 점결제인 콜타르 피치, 그리고 기타 부재료를 Fig. 1과 같은 배합비로 혼합하였다. 이때 혼합기의 온도는 120°C로 유지하였으며, Double Mixer에서 일정한 교반속도로 20분 동안 혼합함으로써 원료물질의 균일한 혼합을 꾀 하였다. 그 후 실린더형 펠릿제조기(cylinder-shaped pelletizer)를 이용하여 직경 4 mm, 길이 10 mm로 제조하였다. 제조된 펠릿은 115±5°C에서 수분이 완전히 제거될 때까지 건조시켰다.

## 2.3. 활성탄 제조장치 및 제조방법

탄화와 활성화를 위하여 본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 2와 같으며, 실험장치는 크게 불활성가스 유입장치, 탄화 및 활성화 반응기, 발생가스 응축장치 등의 3개 부분으로 구성되었다. 또한, 활성화 과정 동안 수증기의 주입을 위해 물탱크와 정량펌프(SMP-21, EYELA)로 구성된 수증기 주입장치를 부

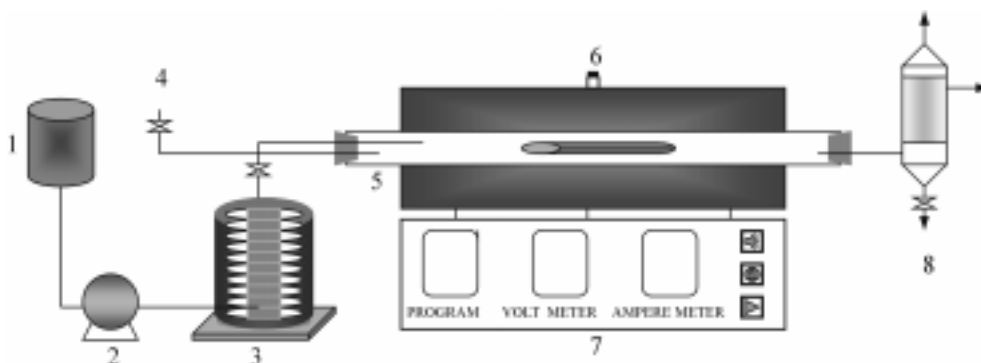


Fig. 2. Experimental apparatus for carbonization and activation.

1. Water tank, 2. Metering pump, 3. Steam generator, 4. N<sub>2</sub> gas, 5. Quartz reactor, 6. Thermocouple, 7. Temperature controller, 8. Condenser

착하였다. 반응기의 관상로의 재질은 석영을 사용하였으며 내경 60 mm, 길이는 100 mm로 하였다. 반응기의 중앙에 K-type 열전대를 장치하여 온도를 측정하였으며 미적분 제어기(HY-P100)로 온도를 제어하였다.

건조된 펠릿을 반응기의 중앙부분에 넣고 온도를 상승시켜 산화, 탄화 및 활성화 과정을 연속적으로 수행하였다. 폴타르 피치의 안정화를 위하여 1.5°C/min의 승온속도로 200°C까지 온도를 올리고 200°C에서 1 hr 동안 안정화 한 후 별도의 탄화공정 없이 4°C/min의 승온속도로 활성화 온도까지 승온하였다. 활성화는 750~900°C 범위에서 수행되었다. 활성화는 수증기활성화를 기본으로 하였으며, 0.5 ml/min으로 공급되는 물을 250°C의 과열수증기로 전환하여 반응기에 주입하였고 활성화 온도 및 시간을 달리하면서 활성화하였다. 활성화 후 질소가스를 2 l/min로 넣으면서 200°C까지 냉각하였으며 테시계 이터에서 실온까지 냉각 후 제조된 조립활성탄의 물성분석 및 흡착실험을 하였다.

제조된 조립활성탄의 물성분석은 한국공업규격에 제시된 시험방법을 기준으로 활성탄의 경도, 흡착력, 요오드흡착력, M.B. 흡착력, B.E.T. 측정과 공업분석을 행하였다[7, 8].

2.4. 세공특성 분석

흡착등온곡선은 비표면적 측정장치(ASPA 2010, USA)를 이용하여, 200°C에서 18시간 이상 고진공상태(10<sup>4</sup> Pa)에서 시료의 세공에 들어있는 모든 물질들을 제거하는 탈기과정을 거친 후 77 K에서 질소를 소량씩 주입하면서 각 상대압력에서 평형에 도달되었을 때의 질소흡착량을 측정하였다. 그런 다음 BET 식을 이용해 비표면적, 기공크기, 평균 기공직경 및 총기공 부피 등을 측정하고 t-plot method에 의해 미세공부피, 미세공면적을 구하였다. Scanning Electron Microscope(S-3500N, Hitachi)으로 제조된 활성탄의 표면기공의 발달을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

활성화온도(750, 800, 850, 900°C) 및 시간(30, 60, 90 min)을 달리하면서 제조된 조립활성탄소의 77 K에서 질소흡착에 의한 흡착등온선을 Fig. 3에 나타내었다. 제조된 조립활성탄은 모두 낮은 상대압력에서 상당량의 질소를 신속하게 흡착하고 곧 이어서 상대압력을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않고 흡착평형에 도달함으로써 type I 등온선을 보이고 있다. 따라서, 제조된 조립활성탄은 대부분 미세공들이 발달되어 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서 모든 조립활성탄에 대한 질소 흡착량은 활성화온도 및 시간이 증가함에 따라 증가함을 볼 수 있었다. 한편, 900°C에서 활성화된 조립활성탄의 경우 질소 흡착량이 크게 증가하고 활성화 시간이 30 min에서 90 min으로 증가할수록 knee의 굽음 정도가 완만해지고 압력이 증가함에 따라 고압부의 기울기가 다소 증가함을 볼 수 있다. Rodriguez-Reinoso 등은[9] 탄소물질의 활성화에서 처음에는 narrow

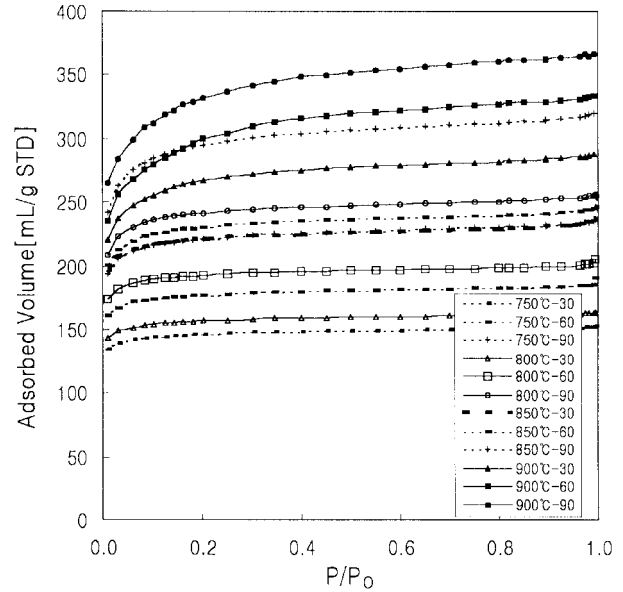


Fig. 3. The adsorption isotherms of nitrogen on pelletized ACs at 77 K.

micropore가 발달하여 흡착 포텐셜이 강화되므로 높은 상대압에서는 흡착량이 증가하지 않고, 그 후 wider micropore가 발달되면 미세공의 크기 분포가 넓어져서 knee가 둥근 모양을 보이게 되며, mesopore가 발달하게 되면 기울기가 증가하게 된다고 보고한 바 있다. 따라서 900°C에서 활성화되었을 때 burn-off가 증가함에 따라 narrow micropore의 일부가 wider micropore나 mesopore로 확장되었기 때문이라 생각된다.

Fig. 4에 일정한 활성화온도(750, 800, 850, 900)에서 30 min에서 90 min 동안 수증기 활성화 했을 때 그 수율변화를 나타

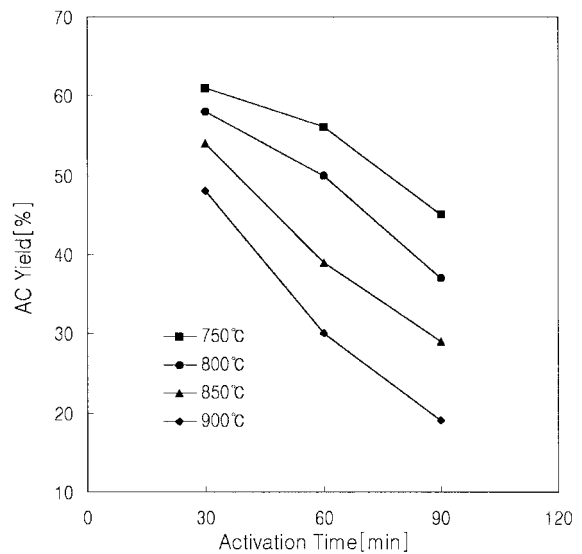


Fig. 4. Variation of AC yield with the activation temperature and time.

Table 3. Characteristics of the pelletized ACs prepared at various activation temperatures and times

Sample	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	VTP ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ ( $\text{\AA}$ )	VMP ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	VMP ratio (%)	$I_2$ ( $\text{mg}/\text{g}$ )	MB ( $\text{mg}/\text{g}$ )
AC 750-30	489	0.2346	19.17	0.2019	86.1	602.2	34.60
AC 750-60	590	0.2856	19.34	0.2434	85.2	789.1	70.1
AC 750-90	742	0.3620	19.50	0.2934	81.0	875.6	160.0
AC 800-30	525	0.2513	19.14	0.2162	86.0	765.7	40.40
AC 800-60	643	0.3111	19.33	0.2656	85.4	894.5	132.0
AC 800-90	811	0.3935	19.39	0.3232	82.1	969.1	187.0
AC 850-30	744	0.3631	19.52	0.3011	82.9	876.3	62.20
AC 850-60	794	0.4071	19.58	0.3041	74.7	962.2	170.0
AC 850-90	1004	0.4915	19.71	0.3577	72.7	997.5	190.0
AC 900-30	768	0.3971	20.42	0.3044	76.6	911.4	72.10
AC 900-60	899	0.5248	20.87	0.3211	61.2	978.0	190.0
AC 900-90	1082	0.6000	21.98	0.3300	55.0	1001	240.0

VTP : total pore volume

 $D_p$  : pore diameter

VMP : micro pore volume

내었다. 제조된 활성탄의 수율은 61%에서 19%까지 감소함을 볼 수 있다. 그러나 본 실험에서 활성탄의 수율은 탄화되지 않은 조립탄에 대한 무게비로서 그 수율은 아주 높다고 할 수 있다.

Table 3에 위와 같은 실험조건에서 수증기 활성화시켜 얻은 조립활성탄의 흡착 특성치를 나타내었다. IUPAC 정의에 따라 분류되었을 때 평균세공직경은 19~21  $\text{\AA}$ 으로 미세공이 발달했음을 볼 수 있었다. 일정 활성화온도에서 시간이 증가함에 따라, 일정 활성화시간에서 온도가 증가함에 따라 활성탄의 비표면적( $S_{\text{BET}}$ ), 전체 세공 부피(total pore volume, VTP), 평균 세공직경(avg. pore diameter,  $D_p$ ), 미세공부피(micro-pore volume, VMP)가 증가하는 것을 알 수 있다. 반면 전체세공에 대한 미세공의 부피비는 활성화 온도 및 시간이 증가함에 따라 감소함을 볼 수 있다. 모든 활성화 온도에서 비표면적은 활성화 시간이 증가할수록 일정한 기울기를 가지고 증가함을 볼 수 있다. 반면 전체세공부피에 대한 미세공의 부피비는 활성화 시간에 따라 감소하고 활성화 온도가 증가할수록 그 감소 기울기가 커짐을 볼 수 있다. 이는 활성화 온도가 높아지고 활성화 시간이 길어짐에 따라 조립활성탄에 생성된 narrow micropore의 일부가 wider micropore나 mesopore 또는 macropore로 확장되었기 때문이라 사료된다. Fig. 5에 활성화 온도와 시간에 따른 비표면적의 변화를 나타내었다. 모든 활성화 온도 및 시간이 증가할수록 비표면적은 일정한 기울기로 증가하고 있다. 특히 활성화온도 850, 900°C의 높은 활성화 온도에서 비표면적은 크게 증가하고 있음을 볼 수 있다. 또한 활성화 시간이 60 min 이상이 되었을 때 그 비표면적의 증가 기울기가 커짐을 알 수 있었다. 900°C의 활성화 온도에서 90 min 동안 활성화시켜 만든 조립활성탄의 비표면적은 1082  $\text{m}^2/\text{g}$ 으로 상당히 높음을 볼 수 있다. 이는 고품위 활성탄 제조를 위

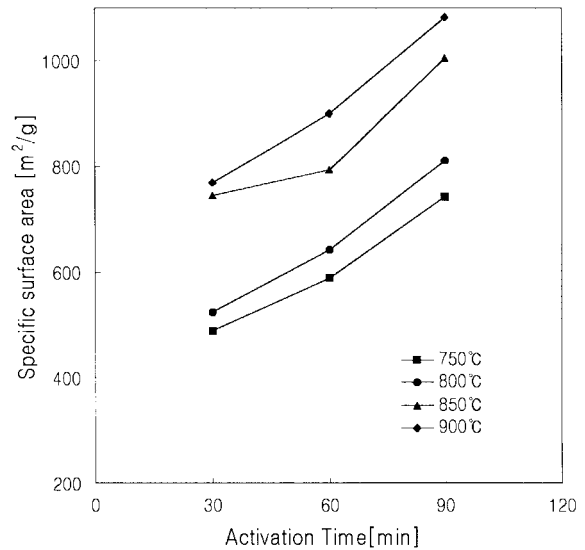


Fig. 5. Variation of specific surface area with the activation temperature and time.

하여 아역청탄 계통의 석탄을 원료로 수증기 활성화 방법으로 만든 조립탄과 비교할 때 우수한 결과를 나타내었다[10].

Figs. 6, 7에 활성화온도와 활성화시간에 따른 메틸렌블루 탈색력과 요오드 흡착량의 변화를 각각 나타내었다. 메틸렌블루 탈색력의 경우, 모든 활성화 온도에서 활성화시간을 30 min에서 90 min으로 증가시킬 때 흡착량이 계속해서 증가함을 볼 수 있다. 즉, 조립탄의 요오드가는 388  $\text{mg}/\text{g}$ 으로 흡착력이 거의 없으나 활성화 시간이 증가함에 따라 요오드가는 876.3  $\text{mg}/\text{g}$ , 962.2  $\text{mg}/\text{g}$ , 997.5  $\text{mg}/\text{g}$ 으로 흡착력이 크게 증가함을 볼 수 있

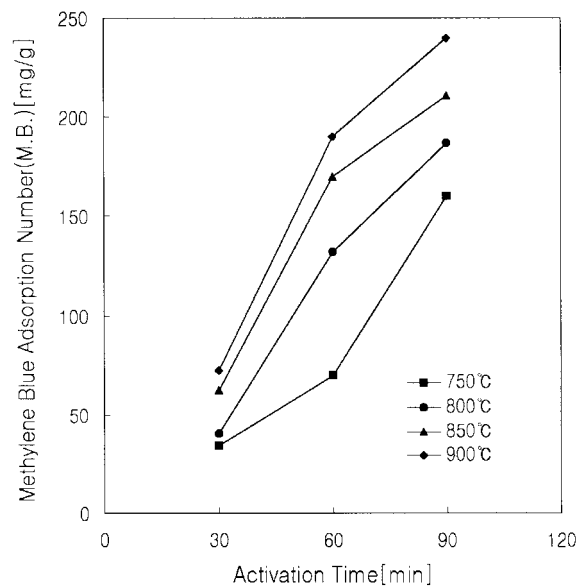


Fig. 6. Variation of methylene blue-number with the activation temperature and time.

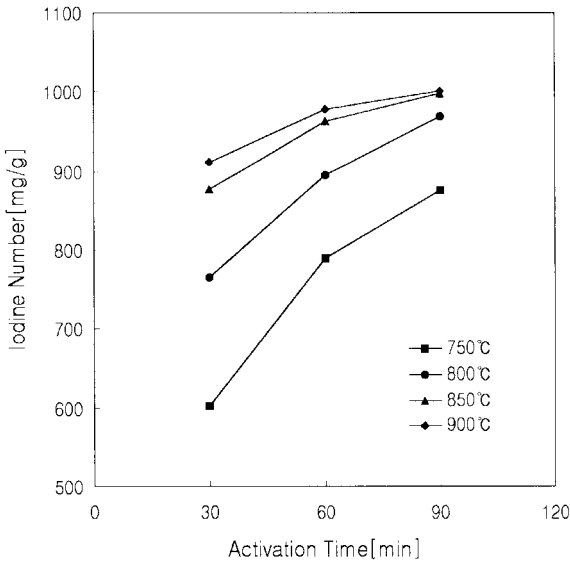


Fig. 7. Variation of iodine number with the activation temperature and time.

다. 이는 무연탄이나 유연탄 및 폐벌목을 이용하여 만든 활성탄의 그것과 비교할 때 동일조건에서 동등하거나 그 이상의 결과를 나타내었다[11, 12, 13]. 반면, 요오드 흡착량은 활성화 시간 60 min까지는 크게 증가하나 그 이후로는 그 증가율이 낮아짐을 알 수 있다. 이것으로 일정한 활성화 시간(60 min)이

지나면 탄소표면에 새로운 micropore가 생성됨과 동시에 높은 반응성으로 이미 생성된 micropore가 mesopore나 macropore로 됨을 알 수 있었다. 활성화 과정에서 활성화 시간에 따라 형태가 어떻게 변하는가를 관찰하기 위하여 850°C에서 활성화된 조립활성탄의 시간에 따른 외부표면과 파단면에 대한 SEM사진을 Figs. 8, 9에 각각 나타내었다. 원료물질을 혼합성형하여 만든 조립탄은 기공이 거의 없었으나 활성화 시간이 증가함에 따라 생성된 활성탄에는 macropore가 많이 형성되었음을 나타내고 있다. 그러나 이 macropore는 Fig. 3에 포함되지 않는 것으로 판단되며, 이는 활성탄에 대한 흡착력을 나타내는 요오드기에서도 예측할 수 있다. SEM 사진을 통해서 활성화 시간이 증가함에 따라 조립탄의 공극의 입구를 넓혀 내부 표면적의 증가와 탄소가 반응 소모되면서 탄소구조에 따라 큰 공극이 복잡하게 조직적으로 형성됨 볼 수 있다.

4. 결 론

미세공의 발달이 쉬운 야자각 원료 및 콜타르 피치로부터 조립탄을 성형하고, 일반적으로 활성탄 제조에 사용되어지는 수증기 활성화법을 이용하여 액상용 조립활성탄의 제조하였다. 활성화 온도 및 활성화 시간에 따른 수증기 활성화된 조립활성탄의 세공특성 및 액상 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

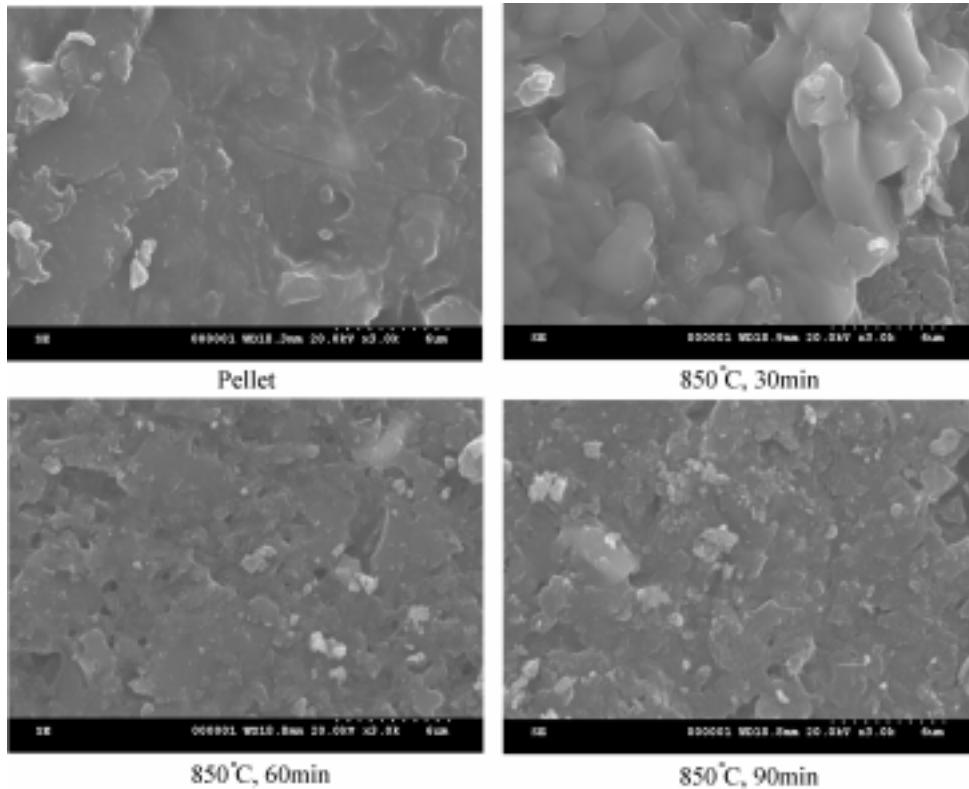


Fig. 8. SEM images of pellet and pellet-typed activated carbons for external surface (×3 K).

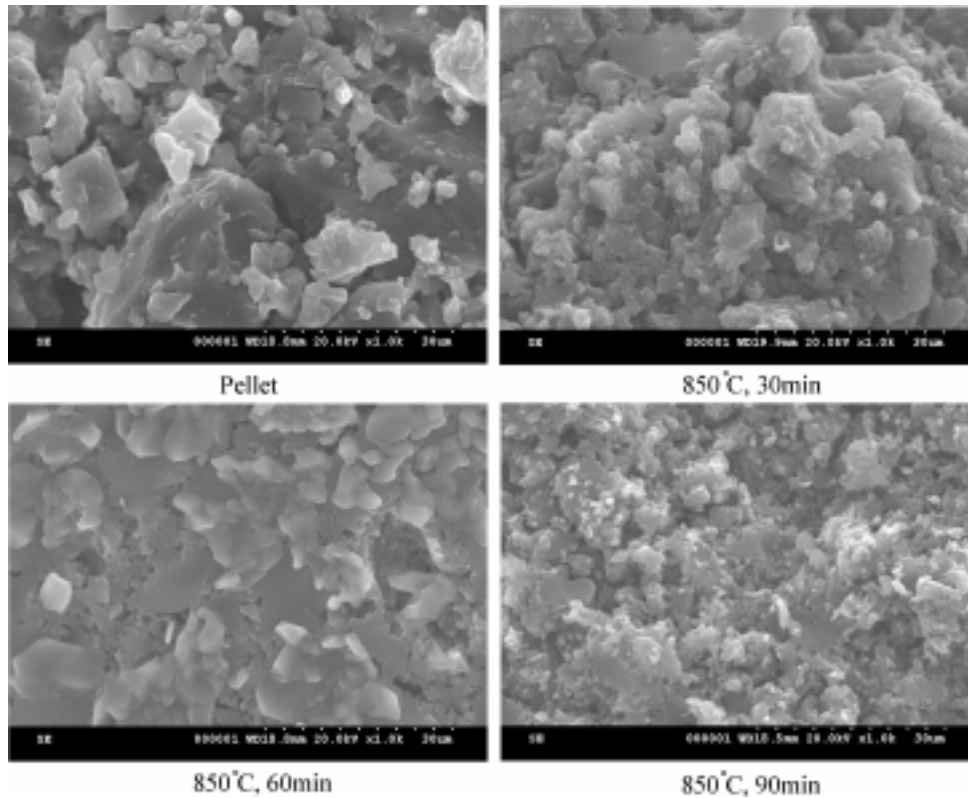


Fig. 9. SEM images of pellet and pellet-typed activated carbons for cross-section surface ( $\times 1$  K).

1. 조립활성탄은 19-21 Å의 평균세공직경(average pore diameter)을 갖는 type I의 질소흡착등온곡선을 보였다. 900°C에서 활성화된 조립활성탄의 경우 활성화 시간이 30 min에서 90 min으로 증가할수록 knee의 굽음 정도가 완만해지고 압력이 증가함에 따라 고압부의 기울기가 다소 증가함으로써 mesopore 혹은 macropore의 존재를 확인할 수 있었다.

2. 비표면적은 활성화온도 및 시간이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였고 900°C에서 90 min 활성화했을 때 1082 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적을 가졌다.

3. 메틸렌블루 탈색력의 경우, 모든 활성화 온도에서 활성화 시간을 30 min에서 90 min으로 증가시킬 때 흡착량이 계속해서 증가함을 볼 수 있었다. 반면, 요오드 흡착량은 모든 활성화 온도에서 활성화시간 60 min까지는 크게 증가하나 그 이후로는 그 증가율이 낮아짐을 알 수 있었다. 이는 고온에서 활성화 될 경우 일정한 활성화 시간(60 min)이 지나면 탄소표면에 새로운 미세공이 생성됨과 동시에 탄소표면과 steam의 증가된 반응성으로 인하여 기 생성된 미세공이 중간세공으로 확대되는 것으로 여겨진다. 900°C에서 90 min 활성화했을 때 요오드 흡착량은 1001 mg/g으로 아주 높은 값을 가졌다.

## References

[1] Kim, C. H.; Kim, J. K.; Choi, I. S. Technical Report,

“Activated Carbon Manufacturing from Indonesian Kideco Coal”, KIER, 1993.

- [2] March, H.; Heintz, E. A.; Rodriguez-Reinoso, F. “Introduction to Carbon Technologies”, University of Alicante Secretariado de Publicaciones, **1997**, 35.
- [3] Bansal, R. C.; Donnet, J.; Stoeckli, F. “Active carbon”, Marcel Dekker, New York, **1988**, 335.
- [4] Chakma, A.; Meisen, A. *Carbon* **1989**, 27, 573.
- [5] Kim, S. C.; Park, K. A.; Lee, S. B.; Hong, I. K. *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **1998**, 9, 835.
- [6] Arthur, B. R. *Chem. Met. Eng.* **1923**, 28, 22.
- [7] KS M 1210.
- [8] KS M 1802.
- [9] Reinso, F. R. “Carbon and Gasification”, J.L. Figureido and J.A. Moulin, ed., Nartinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherland, **1986**.
- [10] Back, I. H.; Bin, H. S.; Roo, W. H.; Kim, T. Y.; Min, B. *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **1999**, 10, 543.
- [11] Back, I. H.; Kim, T. Y.; Yeon, I. J.; Lee, J. S.; Lee, D. K. *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **1998**, 9, 419.
- [12] Yoon, H. S.; Sung, J. S.; Park, J. H. *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.* **1995**, 6, 1012.
- [13] Kim, J. R.; Kim, H. C.; Kim, H. J.; Kim, T. J.; Lee, C. T. *Applied Chemistry* **1999**, 3, 68.