

석탄배합비율과 제조공정조건에 따른 활성탄의 물성변화

김상철* · 박경애** · 이승범 · 홍인권†

단국대학교 화학공학과, *한국건설자재시험연구원, **서울특별시 보건환경연구원
(1998년 4월 7일 접수, 1998년 7월 8일 채택)

Physical Properties of Activated Carbon with Coal Blend Ratios and Manufacturing Conditions

Sang Cheol Kim*, Kyung Ai Park**, Seung Bum Lee, and In Kwon Hong†

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Technology Evaluation & Research Department, Korea Institute of Construction Materials

**Seoul Metropolitan Government of Health and Environment, Seoul 137-130, Korea

(Received April 7, 1998; accepted July 8, 1998)

요약: 활성탄제조에 적합한 유연탄과 무연탄을 선정하여 활성탄을 제조하고, 유연탄과 무연탄의 혼합비율을 달리하였을 때 나타나는 물리적 특성을 규명하였다. 유연탄에 무연탄인 Dandong탄을 25, 50, 75 wt. %로 혼합하여 활성탄을 제조할 경우 활성탄 수율은 Dandong탄의 함량 증가에 따라 증가되었으나 겉보기 밀도는 유연탄의 성상에 관계없이 일정하게 나타났고, 흡착력을 나타내는 요오드가는 반대로 감소되었다. Fushun탄과 Dandong탄을 75:25 wt. %로 혼합한 후 활성화조건에 따른 기공특성을 관찰한 결과 기공분포는 활성화온도 850~900 °C에서 20 Å 이하의 미세기공이 발달되었고, 830 °C와 950 °C에서는 중간기공이 발달되었다. 또한 제조된 석탄혼합 활성탄의 성능을 고찰하기 위해 상용화된 제품과 실험을 통해 흡착성능을 비교하였는데 경쟁력있는 흡착력을 갖는 것으로 확인되었다. 따라서 활성탄 제조시 탄화 및 활성화 과정에서 여러 가지 조업변수와 원료탄 혼합효과에 의해 그 특성이 달라짐이 확인되었다.

Abstract: This study was devoted to the manufacturing process of activated carbon(AC) using an anthracite and bituminous coals which were regarded as appropriate for AC manufacturing, and the physical properties of AC prepared with coal blends were characterized by the ultimate and proximate analysis. Generally, as the fraction of anthracite in AC from anthracite and bituminous coal blends was increased, AC yield was increased whereas iodine value(I₂) was decreased. Being not related to mixing ratio of coal blends, the apparent density of AC remained constant. Pore development and iodine value of AC based on coal blends(Fushun and Dandong, 75:25 wt. %) were examined, varying carbonization and steam activation conditions. These results showed that the average pore diameter of AC was below 20 Å in the activation temperature range of 850 to 900 °C and the iodine value was above 1000 m²/g. When the adsorption capacity of manufactured AC was compared with commercial AC, it is found that the AC from coal blends was comparable to the commercial AC. Therefore, it was confirmed that the characteristics of manufactured AC were changed with manufacturing conditions and the ratios and types of coal blends.

Key words: Activated Carbon(AC), Coal Blend Ratios, Steam Activation, Adsorption Capacity, Pore Size Distribution

1. 서론

다양한 산업이 급속하게 발달하면서 활성탄의 이용범위가 넓어지고 성능이 우수한 특정기능의 활성탄이 요구되었다. 활성탄은 유기성 탄소물질을 탄화시켜 생성된 기공이 활성화된 다공성 고정탄소로 그 특성은 원료의 종류 및 제조 공정조건에 따라 활성탄의 흡착특성이 다르게 되어 용도별 활성탄의 선택성을 알 수 있었다 [1]. 활성탄 제조기술의 발달로 현재는 흡착대상물질의 분자크기와 물리적 특성에 따라 활성탄의 기공특성을 예측한 후 기능에 맞는 활성탄을 설계하여 흡착대상 물질을 분리할 수 있도록 제조하고 있다. 이러한 기술은 석탄원료를 이용하여 기공크기와 기공분포가 다른 활성탄 제조에 주력하고 있으나 국내의 연구개발은 아직까지 초보적인 수준이다. 흡착제 또는 촉매체로 이용되는 활성탄의 성

능을 결정하는 주요 인자가 기공분포인데, 현재 사용되고 있는 활성탄의 기공분포는 광범위한 분포를 가지고 있는 것이 일반적이다. 따라서 기공분포를 제어할 수 있다면 활성탄의 최적설계도 가능하므로, 활성탄의 기공분포를 제어하는 방법으로 활성화 공정과 원료 선택에 의한 방법이 제시될 수 있다. 100 Å 이하의 기공에 대해서는 활성화에 의한 방법이 이용되고 있지만, 100 Å 이상의 기공은 활성화 방법으로는 강도와 충전비중이 내려가고 탄소함량의 증가로 비용이 증가되므로 원료를 혼합하는 방법이 이용될 수 있다. 일반적으로 수처리용 활성탄에 있어 흡착에 필요한 기공반경은 100~1000 Å으로 추천되고 있는데 현재 사용되고 있는 단일자의 활성탄은 수처리용으로 불필요한 1000 Å 이상의 기공이 많은 분포를 나타내기도 하고, 원료에 따라 20 Å 이하의 기공이 90% 이상인 경우도 많다. 이러한 결점을 개선하기 위하여 원료별 특성을 고려하여 적절한 혼합을 통해 기공분포의 특성을 개선할 필요가 있다. 이런 두가지 이상의 탄소질 혼합은 원료 확보면에서도 유용한 방법이고, 활성탄 수율을 증가시키는 면에서도 유용하다고 할 수 있다 [2-3].

† 주 저자 (e-mail: khong@ns.dankook.ac.kr)

Table 1. Ultimate and Proximate Analysis of Raw Materials

Coal	Proximate Analysis [wt. %]				Ultimate Analysis [wt. %]*				
	Moisture	Ash	Volatile	Fixed carbon	C	H	N	S	O
Dandong	1.2	7.5	10.5	80.8	83.1	3.2	1.2	0.6	4.5
Fushun	4.2	6.1	42.0	47.7	73.8	5.3	1.3	0.5	12.9
Kideco	12.4	2.0	47.4	38.2	67.9	5.0	1.2	0.1	23.5
Oxidized-New Zealand	1.2	1.9	27.4	69.5	73.7	3.4	0.8	0.7	18.4
New Zealand	3.8	2.1	33.2	60.9	82.1	5.0	1.5	0.9	8.4

* Other fraction is ash contents.

석탄을 원료로 한 활성탄이 여러 가지 장점으로 인하여 많이 사용되고 있으나 석탄혼합에서 제조되는 활성탄에 대한 연구는 미진한 상태인데, 이는 석탄고유의 물성으로 인해 혼합특성을 예측하기 힘들고 석탄혼합의 결과가 평균치로 나타나지 않기 때문이다[4]. 현재까지 석탄혼합에 관한 연구는 유동성에 관한 것과 서로 다른 품질의 석탄을 혼합하였을 때 나타나는 특성 고찰[5-7] 정도이며, 석탄고유의 특성이 혼합시에 변화되는 성질과 성능평가를 나타낸 연구는 거의 없었다. 따라서 본 연구에서는 무연탄과 유연탄을 원료로하여 혼합비율에 따른 활성탄 제조시 공정특성과 제조된 활성탄의 기공특성을 규명하고, 흡착성능을 상용화된 활성탄과 비교·평가하였다.

2. 실 험

2.1. 원료탄의 특성분석

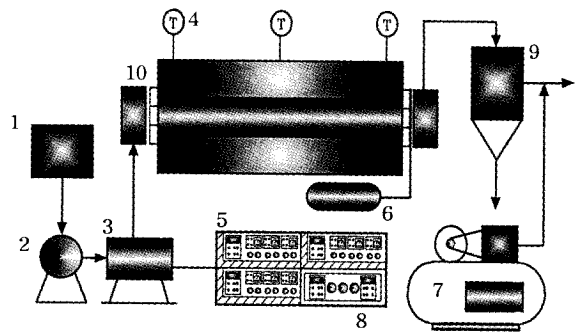
활성탄을 제조하기 위해 원료물질로 무연탄 (Dandong산)과 유연탄 (Fushun, Kideco, New Zealand, Oxidized New Zealand산)을 선정하였다. 유연탄은 짐결탄, 비짐결탄으로 구분하여 선정하였는데, 특히 New Zealand탄은 짐결탄으로 탄화과정에 앞서 풍화과정을 거치므로 석탄의 성상이 변화하여 활성탄의 성능을 증가시킬 수 있을 것으로 예상되어 선정하였고, 짐결성을 제거하므로써 기공의 형성을 촉진시키기 위해 탄화과정 전에 산화를 수행하였다. 각 원료탄의 원소 및 공업분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 원료탄의 공업분석 결과 수분은 Kideco탄이 가장 많고, Dandong탄과 Oxidized New Zealand탄이 가장 적으며, 특히 짐결탄인 New Zealand탄은 산화과정을 거침에 따라 감소하였다. 회분은 Dandong탄, Fushun탄이 6 wt. % 이상으로 높은 함량을 가지고 있으나 New Zealand탄은 3.8 wt. %로 낮은 함량을 나타내었다. 휘발분은 탄화과정에 직접적인 영향을 주어 활성탄 수율과 관계가 있는데, Kideco탄의 경우 가장 높았고, Dandong탄의 경우 고정탄소 함량이 높게 나타났다. 석탄의 성상을 연료비(고정탄소/휘발분)를 기준으로 하여 분류할 때 Dandong탄은 7.64로 무연탄 범위인 4.5 이상을 나타내었으며, Fushun탄, Oxidized New Zealand탄, New Zealand탄은 각각 1.13, 2.55, 1.83으로 역청탄(1~4.5) 범위에 포함되었으며, Kideco탄은 0.80으로 갈탄 범위에 속하고 있다.

석탄혼합비에 따른 물리적 특성을 고찰하기 위해 유연탄에 무연탄인 Dandong탄의 비율을 각각 25, 50, 75 wt. %로 혼합한 후 공업분석을 수행하여 Table 2에 나타내었다. 수분과 휘발분의 함량은 Dandong탄의 양이 증가할수록 일정한 비율로 감소되었는데, 무연탄과 비슷한 수분함량을 갖는 Oxidized New Zealand탄은 큰 변화를 보이지 않았고, Kideco탄은 Dandong탄 25 wt. % 혼합시에 높은 휘발분 함량과 낮은 고정탄소 함량을 나타내고 있다. 회분과 고정탄소의 함량은 Dandong탄의 양이 증가함에 따라 일정한 비율로 증가되었다.

Table 2. Proximate Analysis of Coal Blends

Mixed Coal	Ratio [wt. %]	Moisture [wt. %]	Ash [wt. %]	Volatile matter [wt. %]	Fixed Carbon [wt. %]
DA + FU	25 : 75	2.67	6.53	34.02	56.78
DA + FU	50 : 50	2.10	6.78	25.73	65.39
DA + FU	75 : 25	1.38	7.32	19.07	72.23
DA + KI	25 : 75	11.22	3.66	45.89	39.23
DA + KI	50 : 50	7.82	4.93	33.49	53.76
DA + KI	75 : 25	3.84	6.42	22.46	67.28
DA + ONZ	25 : 75	1.48	3.60	23.99	70.93
DA + ONZ	50 : 50	1.31	4.83	20.29	73.57
DA + ONZ	75 : 25	1.06	6.21	15.79	76.94

* DA : Dandong, FU : Fushun, KI : Kideco, ONZ : Oxidized New Zealand



- 1 Water tank
- 2 Metering pump
- 3 Steam generator
- 4 Thermocouple
- 5 Temperature controller
- 6 Rotating drive motor
- 7 Compressor
- 8 Main power supply
- 9 Condenser
- 10 Rotary kiln reactor

Figure 1. Rotary kiln reactor for carbonization-activation process.

2.2. 실험장치 및 운전조건

본 연구에서는 탄화와 활성화 과정이 동시에 일어나도록 회전로 (rotary kiln)를 이용하여 실험을 수행하였고, 장치도는 Figure 1에 나타내었다. 반응기의 재질은 스테인레스를 사용하였고 길이는 160 cm, 내경은 7 cm로 하였다. 반응기의 중앙 및 좌·우측에 k-type 열전대를 사용하여 온도를 측정하였는데, 반응기의 좌·우측에서는 대기상태의 열손실로 발생하는 온도차가 있어 중앙과는 약간의 차이가 있었다. 탄화과정중 반응기내 환원분위기를 유지하기 위하여 20 mL/min의 질소를 주입하면서 실험을 수행하였고, 활성화실험을

Table 3. Proximate Analysis of Raw Materials after Carbonization

Coal	Proximate Analysis [wt. %]				Carbonized ratio[%]	Iodine Value [mg/g]
	Moisture	Ash	Volatile	Fixed Carbon		
Dandong	1.31	7.65	4.58	86.46	82.0	120.6
Fushun	1.39	9.42	3.72	85.47	59.7	107.0
Kideco	1.52	4.24	3.83	90.41	43.9	161.8
Oxidized-New Zealand	1.22	2.60	4.16	92.02	67.5	139.7
New Zealand	1.10	2.73	2.87	93.30	62.2	133.4

위해 활성화 온도에 도달할 때까지 질소를 주입하여 환원 분위기를 유지해 주었다. 실험온도에 도달하면 가열기를 통해 수증기를 주입하였는데, 이때 가열기의 온도는 200 ℃로 유지하였고 공급되는 수증기량은 미량펌프와 유량계를 사용하여 제어 및 측정하였다. 성형된 시료를 약 40 g씩 회전로에 충전하여 건조 및 탄화실험을 동시에 수행하였다. 탄화온도는 2.9 ℃/min의 속도로 700 ℃까지 승온하여 1시간 유지한 후 활성화온도 850~900 ℃까지 승온하였고, 수증기 주입속도는 char g당 1 g steam/hr로 조절하였다[8-9]. 제조된 활성탄의 물성분석은 요오드가 (iodine value, KS-M 1802)를 측정하였고, BET 비표면적 측정기 (BET specific surface area analyzer, ASAP 2000, Micromeritics co.)를 이용하여 BET 비표면적을 측정하였다. 제조된 활성탄의 성능을 알아보기 위하여 상용화된 석탄계 활성탄과 비교하여 기상 및 액상흡착실험을 실시하였다. 기상흡착 성능을 측정하기 위해 흡착질로 benzene을 사용하였으며, 액상흡착은 일정한 양의 폐수에 활성탄 양에 따른 불순물의 제거율로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄화공정의 영향

원료석탄의 탄화과정 후 char의 물리적 특성을 Table 3에 나타내었다. 탄화과정에서 대부분의 휘발분은 기화되어 5 wt. % 이하의 함량을 나타내고 있다. 물, 이산화탄소, 경질탄화수소가 휘발되면서 동시에 액상 타르가 유출되는데 이와 같은 과정은 활성화 과정 중 작은 기공을 형성하여 기공구조를 잘 발달시키기 위한 전단계로 큰 기공을 형성하는데 기여한다. 탄화과정에서 반응하지 않는 회분은 약간 증가하였으며 고정탄소는 80 wt. %이상의 높은 함량을 나타내고 있다. 이는 탄화공정이 진행되면서 연화, 탈휘발분화, 팽창 그리고 재고형화에 따른 상대적으로 탄소의 함량이 증가되기 때문이다.

탄화수율은 Dandong탄이 82 wt. %로 가장 높으며, 다른 유연탄들은 50~70 wt. %이나 Kideco탄은 43.9 wt. %로 낮은 수율을 보이고 있다. 이는 Kideco탄은 원료석탄 중 휘발분의 함량이 47.5 wt. %로 다른 유연탄에 비해 많기 때문이다. 또한 혼합탄을 탄화한 후 생성된 char의 공업분석 결과를 Table 4에 나타내었다. Dandong탄의 함량이 증가함에 따라 수분은 전반적으로 감소되었고, 휘발분, 회분 그리고 고정탄소는 조금씩 증가되었다. 이는 탄화 후 Dandong탄의 공업분석 결과와도 일치하는 것으로 나타났다.

Figure 2는 탄화공정후 Fushun, Kideco, Oxidized New Zealand 탄에 Dandong탄을 25, 50, 75 wt. %로 각각 혼합한 후 탄화과정으로 생성된 char의 수율 및 요오드가를 나타낸 그림이다. Fushun탄의 경우 탄화수율은 Dandong탄의 함량증가에 따라 증가되는데, 이는 Dandong탄이 고정탄소 함량을 많이 포함하고 있기 때문이다.

Table 4. Proximate Analysis of Mixed Coal after Carbonization

Coal	Ratio [wt. %]	Proximate Analysis [wt. %]			
		Moisture	Ash	Volatile	Fixed Carbon
DA + FU	25:75	2.0	6.6	4.7	82.4
DA + FU	50:50	2.0	8.3	6.2	82.5
DA + FU	75:25	1.5	8.8	6.7	82.8
DA + KI	25:75	3.6	6.3	9.4	75.7
DA + KI	50:50	3.1	7.1	10.5	77.4
DA + KI	75:25	3.2	7.6	10.7	78.3
DA + ONZ	25:75	2.2	4.6	4.4	83.9
DA + ONZ	50:50	1.0	5.3	4.8	85.8
DA + ONZ	75:25	1.6	6.3	5.8	86.2

* DA : Dandong, FU : Fushun, KI : Kideco, ONZ : Oxidized New Zealand

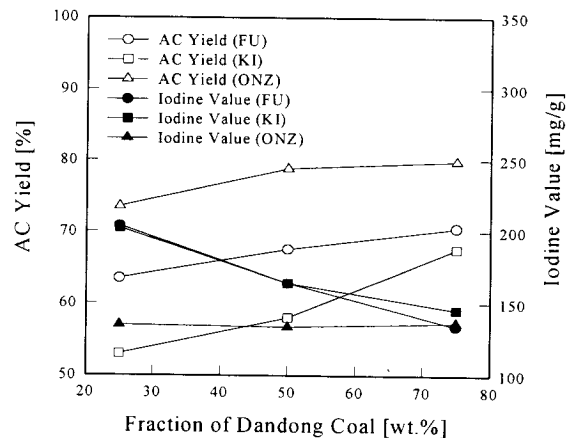


Figure 2. Variation of AC yield and iodine value with mixing ratio of Dandong coal after carbonization process.

그러나 흡착특성을 나타내는 요오드가는 탄화수율과 반대 현상을 보이고 있는데, 석탄중의 휘발분이 많으면 휘발분이 기화하면서 기공의 형성을 촉진함에 따라 이와 같은 현상을 보이고 있다. Dandong탄에 Kideco탄을 혼합한 경우 Kideco탄이 휘발분이 많기 때문에 낮은 수율을 보이고 있다. 또한 Oxidized New Zealand탄을 혼합한 경우에도 탄화공정 후 Dandong탄의 함량이 증가할수록 수율은 증가하고, 요오드가는 감소하는 경향을 알 수 있었다.

3.2. 활성화 공정요소 특성

석탄 배합후 제조된 활성탄의 특성을 고찰하기 위해 활성탄 제조시 최적 활성화온도를 제시하기 위해 원료로 사용된 석탄을 이용하여 활성화 온도에 따른 활성탄의 특성을 고찰하였다. 실험은 활성화시간의 영향을 고려하기 위해 먼저 원료탄인 Fushun탄을 이용하여 120분과 240분으로 결과를 고찰한 후, Dandong, Kideco, Oxidized New Zealand탄과 혼합탄(Fushun : Dandong = 75 : 25)으로 수행하였다. 활성탄 제조조건으로 탄화온도는 700 ℃(탄화 1시간)로 하였고 승온속도는 탄화조건과 같은 2.9 ℃/min으로 서서히 가열하였으며 수증기량은 1 g/hr·g coal로 유지하였다[10]. Fushun탄을 원료로 활성화시간을 120~240분으로 하였을 때 활성화온도에 따른 활성탄 수율과 요오드가를 Figure 3에 나타내었다. 실험결과 활성화시간 240분의 경우 850~900 ℃에서 요오드가는 1000 mg/g 이상을 나타내어 120분의 경우보다 좋았지만 활성탄 수율은

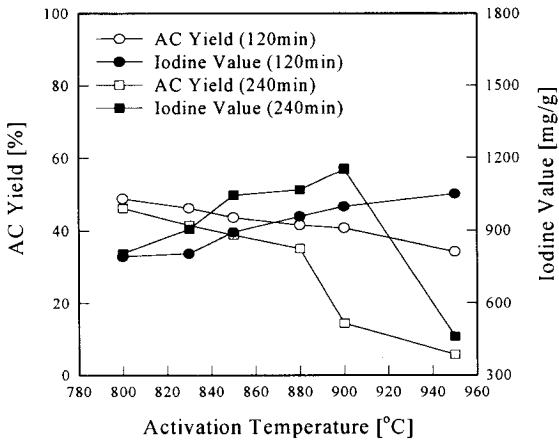


Figure 3. Variation of AC yield and iodine value with activation temperature (Fushun coal).

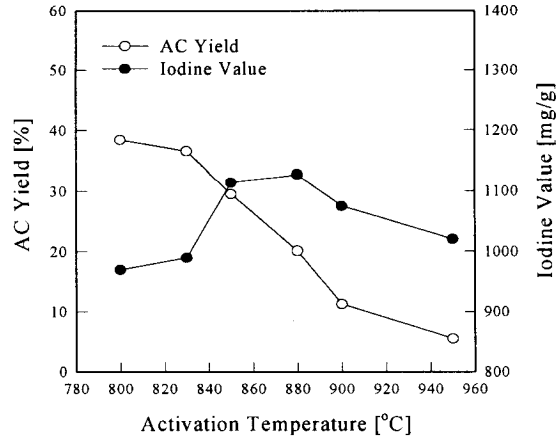


Figure 5. Variation of AC yield and iodine value with activation temperature (Kideco coal).

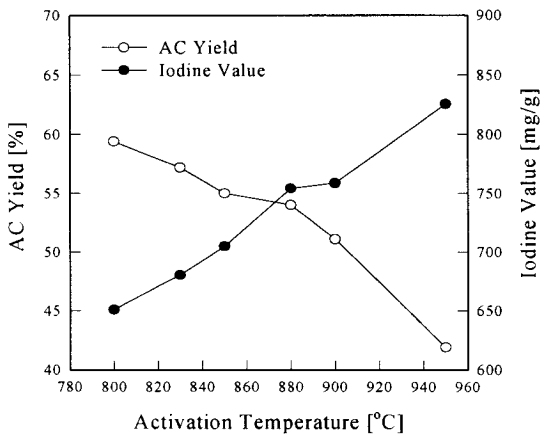


Figure 4. Variation of AC yield and iodine value with activation temperature (Dandong coal).

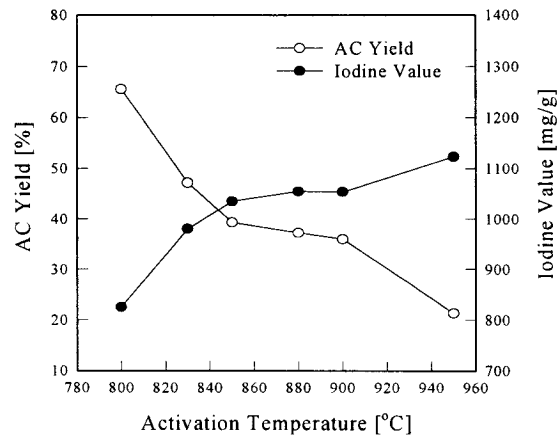


Figure 6. Variation of AC yield and iodine value with activation temperature (Oxidized New Zealand coal).

전범위에서 낮게 나타났다. 따라서 활성화시간은 120~240분에서 유지되어야 하지만, 활성탄의 상용화된 품질규격에서 요오드가는 1000 mg/g 이상을 나타내어야 하므로 240분을 활성화 시간으로 선정하는 것이 타당한 것으로 판단되었다.

무연탄인 Dandong탄과 유연탄의 Kideco탄, Oxidized New Zealand탄을 원료로한 활성탄의 수율과 요오드가를 Figure 4~6에 나타내었다. 모든 시료는 800 °C에서 높은 활성탄 수율을 나타내었고 활성화온도를 상승시킬수록 수율은 일정하게 감소되었다. 제조된 활성탄의 흡착력을 조사하기 위하여 요오드가를 측정하였는데 Fushun탄인 경우 880 °C에서 1069 mg/g로 수율과 흡착력을 고려할 때 최고치를 나타내다 감소하였는데, 이는 880 °C까지 발달된 기공이 회분함량의 증가로 흡착력의 감소를 가져오기 때문이다. 따라서 Fushun탄의 경우 요오드가 1000 mg/g이상의 흡착력을 얻기 위해서는 활성화온도는 850~900 °C에서 활성화시간은 240분이 되어야 함을 알 수 있다. 무연탄인 Dandong탄의 경우 활성탄 수율은 유연탄보다 높았으나 요오드가는 900 mg/g이하로 낮은 값을 나타내어 흡착력의 증가를 위해서는 유연탄과의 혼합이 이루어져야 함을 알 수 있었다. Kideco탄과 Oxidized New Zealand탄의 경우 온도가 증가함에 따라 수율은 감소하지만 요오드가의 경우 Kideco탄은 증감을 Oxidized New Zealand탄은 온도와 비례하여

증가되었다. 활성화온도 850~880 °C에서 Kideco탄은 낮은 활성탄 수율(20~30%)을 얻었지만 요오드가는 1100 mg/g 이상을 나타내었고, Oxidized New Zealand탄은 활성탄 수율은 35~40%, 요오드가는 1000 mg/g 이상을 나타내었다. 따라서 활성탄 수율은 온도가 증가함에 따라 감소하며 요오드가는 석탄원료에 따라 차이가 있지만 전반적으로 회분의 형성에 따라 또는 온도의 영향으로 입자의 극부 과열로 인한 기공의 폐쇄로 인해 방해를 받는 정도에 따라 차이를 나타내는 것으로 사료된다.

3.3. 원료탄 배합비율에 따른 활성탄의 물리적 특성

무연탄인 Dandong탄에 유연탄인 Fushun, Kideco, Oxidized New Zealand탄을 각각 25, 50, 75 wt. %비율로 혼합한 후, 활성화 공정요소에서 분석된 최적 온도조건인 880 °C, 활성화시간은 240분, 수증기량은 시간당 1g조건으로 활성탄이 제조되었다. 활성탄 제조후 공업분석 결과를 Table 5에 나타내었다.

활성탄 품질에 많은 영향을 미치는 요소는 회분의 함량으로, Dandong탄에 Fushun탄을 혼합시 21~22 wt. %로 다른 원료탄에 비하여 회분의 함량이 매우 높게 나타났으며, Kideco탄과 Oxidized New Zealand탄도 10 wt. % 이상의 회분을 함유하고 있다.

혼합탄에 기초하는 활성탄의 품질은 원료탄의 혼합비에 따른 결

Table 5. Proximate Analysis of Activated Carbon Prepared with Mixed Coal

Coal	Ratio [wt. %]	Proximate Analysis [wt. %]			
		Moisture	Ash	Volatile	Fixed Carbon
DA + FU	25 : 75	0.94	22.37	4.23	72.45
DA + FU	50 : 50	1.88	22.95	2.00	73.15
DA + FU	75 : 25	1.55	23.53	1.37	73.52
DA + KI	25 : 75	1.95	15.17	7.40	73.22
DA + KI	50 : 50	1.84	16.56	5.19	76.31
DA + KI	75 : 25	1.82	17.37	3.79	76.98
DA + ONZ	25 : 75	0.88	11.01	4.83	79.23
DA + ONZ	50 : 50	2.04	11.38	3.73	82.15
DA + ONZ	75 : 25	1.83	12.21	2.51	83.30

* DA : Dandong, FU : Fushun, KI : Kideco, ONZ : Oxidized New Zealand

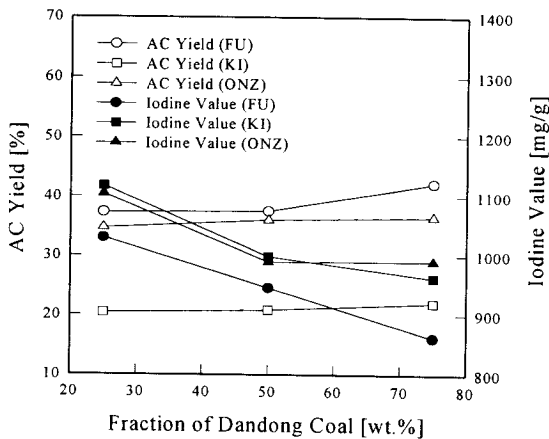


Figure 7. Variation of AC yield and iodine value with mixing ratio of Dandong coal after activation process.

보기 밀도와 요오드가로부터 평가되었다. Fushun탄, Kideco탄, Oxidized New Zealand탄에 Dandong탄을 25, 50, 75 wt.%로 혼합할 때 활성탄 수율 및 요오드가를 Figure 7에 나타내었는데, Fushun탄에 Dandong탄의 혼합량 증가에 따라 활성탄 수율은 37.3%에서 42.2%로 증가되었으나 요오드가는 반대로 감소되었다. 이는 Dandong탄이 Fushun탄에 비해 고정탄소의 함량은 많으나 휘발분은 적기 때문으로 사료된다. 탄화과정 중 석탄내 휘발분의 감소는 제조활성탄에 있어 초기 거대기공의 형성에 기여를 하지만 무연탄과 같이 석탄내 휘발분이 적을 경우에는 활성탄 수율은 증가되나 흡착력은 감소하는 경향을 나타낸다. 겉보기 밀도는 석탄 혼합에 관계없이 0.47 g/cm³으로 일정하였다. 이는 활성탄 제조에서 얻어지는 생산량에 관계없이 석탄혼합이 석탄입자 내부의 팽창을 유도하거나 눈에 띄는 물리적 변화를 나타내지는 않는다는 것을 의미한다.

Kideco탄과 Oxidized New Zealand탄에 Dandong탄을 혼합한 경우 Dandong탄의 함량 증가에 따라 활성탄 수율은 증가되었으나 Dandong탄의 비율이 50 wt. % 이상일 경우 요오드가는 1000 mg/g 이하를 나타내어 상용화를 위해서는 Dandong탄의 혼합비율을 50 wt. % 이하로 유지하여야 한다. 또한 Kideco탄의 경우 Dandong탄의 비율이 25 wt. %일 때는 활성탄 수율이 20.4%로 낮은 값을 나타내고 있으나 요오드가는 1117.4 mg/g으로 매우 높은

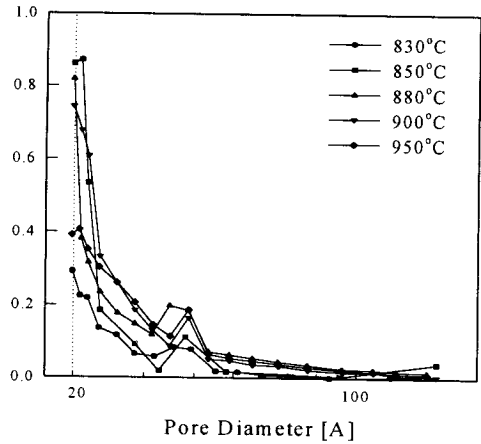


Figure 8. Pore size distribution of activated carbon prepared with mixed coal (FU : DA = 75 : 25 wt. %).

흡착력을 보이고 있다. 이는 Kideco탄의 경우 다른 무연탄보다 많은 휘발분을 포함하므로 탄화 및 활성화시 휘발분의 회분전환율이 높아 수율이 낮게 나타나지만 반면에 휘발분의 감소는 기공의 발달을 유도하여 흡착력이 높아지기 때문이다. 따라서 Kideco탄과 같이 휘발분이 많고 흡착능이 우수한 경우에는 무연탄의 적절한 혼합비로 강도를 유지하여야 하며 용제회수 등의 소량 고품질의 흡착제로 활용되는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 탄화과정중에 산화를 수행하여 기공의 생성을 촉진시킨 Oxidized New Zealand탄의 경우 Dandong탄의 함량이 증가함에 따라 활성탄 수율은 36.5 wt. %이었으며, 요오드가는 감소되었다. 겉보기 밀도는 혼합비에 따라 거의 일정한 값을 나타내었는데 역시 혼합 후 온도 등과 같은 변수가 부피팽창과 같은 물리적 변화로 나타내지는 않는다는 것을 의미한다.

3.4. 활성화 조건에 따른 기공구조의 변화

탄화와 활성화 공정에서 기공의 분포에 대한 연구로 Kawahata와 Walker[11]는 CO₂를 이용하여 활성탄제조시 기공의 특성변화를 연구하였다. 일반적으로 수증기 활성화법을 이용할 경우 기공분포 특성인 활성탄의 기공용적과 비표면적이 micropore에서는 0.25~0.6 mL/g, 700~1400 m²/g을 mesopore는 0.02~0.2 mL/g, 1~200 m²/g을 macropore는 0.2~0.5 mL/g, 0.5~2 m²/g을 각각 나타낸다. Figure 8은 활성화조건에 따른 기공변화를 고찰하기 위하여 Fushun탄과 Dandong탄을 75 : 25로 혼합한 후 활성화온도 변화에 따른 기공분포와 기공용적 BET 비표면적 측정기를 이용한 질소흡착법에 의해 측정된 그림이다.

Dubinin은 활성탄의 기공분포를 3분산으로 정의하여 20 Å이하를 micropore, 20~1000 Å를 mesopore, 1000 Å 이상을 macropore로 정의하였다[12]. 그림에서 알 수 있듯이 기공분포는 전형적인 입상활성탄의 형태를 나타내고 있으며[13], 실험결과 활성탄 제조 조건 실험에서 최적조건으로 제시된 850~900 °C에서는 20 Å이하의 기공분포가 대부분 발달하였는데, 이는 BET 표면적에 대한 기여가 micropore에 의존하고 있음을 나타내는 것이다. 830 °C에서는 낮은 온도로 인해 기공이 미발달하였고, 950 °C에서는 형성되어 있던 기공의 병합확대와 회분의 증가로 인해 mesopore 크기이상의 기공이 분포되어 있는데 이는 흡착력이 저조한 결과와 연계하여 해석할 수 있다. Figure 9는 활성화온도에 따른 평균기공 크기와 BET 비표면적과의 관계를 나타내는데 30 Å이하의 기공분포는 850~900 °C에서 발달됨을 알 수 있고, 이때 BET 표면적은 1000

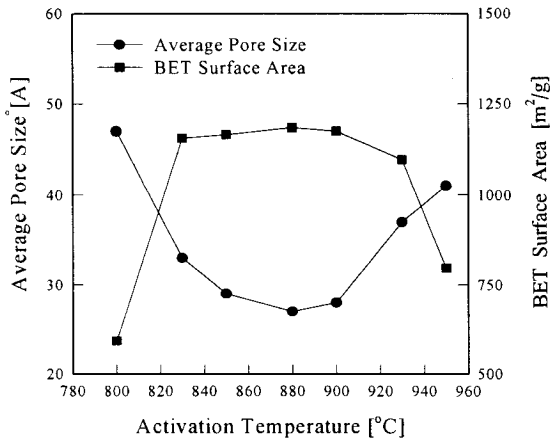


Figure 9. Variation of average pore size and BET surface area with activation temperature (FU : DA = 75 : 25 wt. %).

Table 6. Physical Properties of Various Activated Carbon

Activated Carbon	Ash [wt %]	AC Yield [%]	Apparent Density [g/cm ³]	Iodine Value [mg/g]	MB [ml/g]	BET [m ² /g]
Dandong (DA)	19.11	54.0	0.51	754.2	245	930.3
Fushun (FU)	24.79	35.1	0.46	1069.0	243	1223.4
Kideco (KI)	13.96	20.1	0.45	1127.0	246	1383.5
Oxidized New Zealand (ONZ)	5.08	37.3	0.41	1055.1	249	1216.6
DA : FU (25 : 75)	22.37	37.3	0.47	1030.2	214	1184.4
DA : FU (50 : 50)	22.95	37.5	0.47	945.6	236	1232.2
DA : FU (75 : 25)	23.53	42.2	0.46	862.0	240	-
DA : KI (25 : 75)	15.17	20.4	0.47	1117.4	242	1214.3
DA : KI (50 : 50)	16.56	20.8	0.43	998.0	243	-
DA : KI (75 : 25)	17.37	22.0	0.45	962.0	246	-
DA : ONZ (25 : 75)	11.01	34.7	0.47	1004.3	224	1123.2
DA : ONZ (50 : 50)	11.38	36.0	0.45	989.0	240	1038.6
DA : ONZ (75 : 25)	12.21	36.5	0.46	990.0	246	-
Calgon (GAS-A)	-	-	-	1142.9	249.7	959.3
Calgon (GAS-B)	-	-	-	1092.6	249.3	1317.0
Kuraray (LIQ-A)	-	-	-	869.1	203.6	625.1

m²/g 이상을 나타내었으며, 활성화온도가 800 °C와 950 °C에서는 30 Å 이상의 평균기공 크기를 발달시켰으며 이때 비표면적은 1000 m²/g 이하를 나타내었다.

3.5. 흡착특성을 통한 활성탄의 성능평가

3.5.1. 기상흡착

제조된 활성탄의 성능평가를 위해 기상 흡착특성을 규명하였는 바, 상용화된 흡착제 (Calgon, Kuraray)와 benzene의 흡착능을 동시에 실험 비교하였다. Table 6은 성능평가 전 특성을 비교하기 위해 각 활성탄의 수율과 겉보기 밀도, 요오드가, MB(methylene blue)가, BET 비표면적을 나타내었다.

Figure 10은 원료탄을 이용하여 제조된 석탄원료 활성탄과 상용화된 활성탄의 기상 흡착능을 비교한 결과이다. 여기서 활성탄에 기체가 흡착될 때 흡착량 (adsorption amount, M_{AA})은 다음과 같

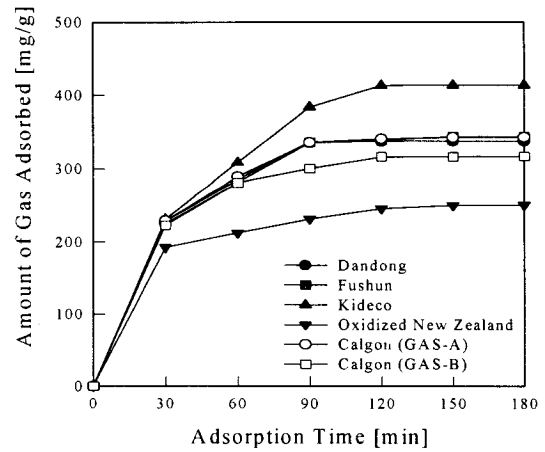


Figure 10. Amount of gas adsorbed for benzene with various AC.

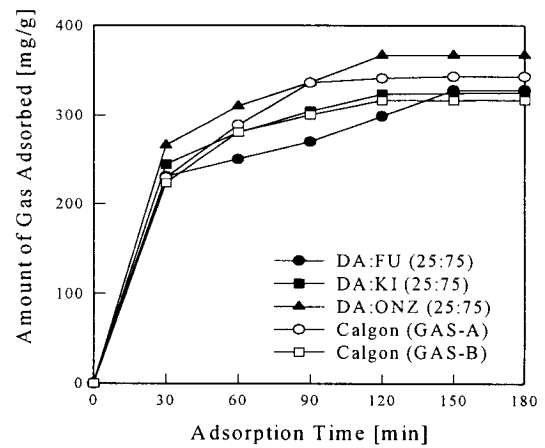


Figure 11. Amount of gas adsorbed for benzene with coal blend based AC.

이 활성탄의 질량 (amount of activated carbon, M_{AC})에 대한 흡착된 기체 질량 (amount of gas adsorbed, M_{AG})비로 정의하였다.

$$M_{AA} = \frac{M_{AG}}{M_{AC}}$$

그림에서 알 수 있듯이 제조된 활성탄은 Calgon사의 GAS-A가 GAS-B와 거의 대등한 흡착력을 가지고 있으며, Kideco 활성탄의 경우 매우 높은 흡착력을 나타내고 있다. 또한 Dandong 및 Fushun 활성탄은 GAS-A와 유사한 성능을 가지고 있지만 Oxidized New Zealand 활성탄은 낮은 흡착력을 보이고 있다.

Figure 11은 Dandong탄 25 wt. %에 Fushun, Kideco, Oxidized New Zealand탄을 75 wt. % 혼합하여 제조된 활성탄에 대한 benzene 흡착량을 나타내고 있다. 각 혼합 활성탄의 요오드가와 BET 비표면적은 혼합비 중 가장 높은 것을 선택하였고, 상용화된 활성탄과 비슷한 값을 나타내었다. Kideco탄을 혼합한 경우 가장 높은 흡착력을 나타내었으며, Oxidized New Zealand탄의 경우 Dandong탄과의 혼합후 흡착력이 크게 향상되었다. 따라서 석탄을 혼합할 경우 석탄 혼합비와 제조된 활성탄의 성질은 비례하지 않고 원료석탄에 비해 더 좋은 물성이 나타날 수도 있을 것으로 사료된다[4].

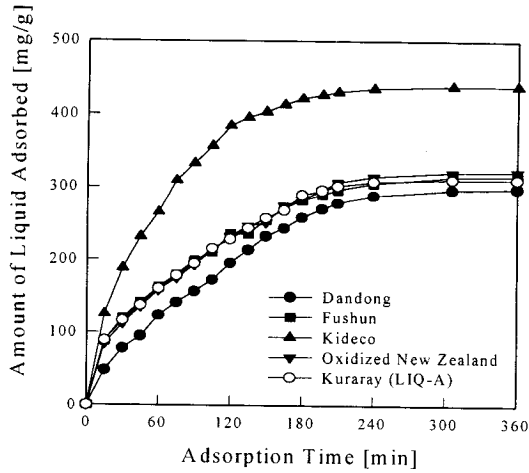


Figure 12. Amount of liquid adsorbed for benzene with various AC.

3.5.2. 액상흡착

제조된 활성탄의 액상흡착성능을 고찰하기 위하여 비교 활성탄으로 Kuraray사 LIQ-A를 사용하여 성능을 비교하였다. Figure 12는 제조된 활성탄과 상용화 활성탄의 성능을 비교하기 위하여 시간에 따른 제조 활성탄의 benzene 흡착 결과를 나타내고 있다. 그림에서 보면 Dandong을 제외한 Fushun, Kideco, Oxidized New Zealand탄을 원료로한 활성탄은 상용화 제품인 LIQ-A보다 높거나 비슷한 흡착성능을 나타내고 있다. Kideco탄을 원료로한 활성탄은 다른 Oxidized New Zealand, Fushun, Dandong탄을 원료로한 활성탄보다 높은 흡착력을 가지고 있는데, 이는 Kideco탄을 원료로한 활성탄은 BET 비표면적이 1383 m²/g으로 다른 활성탄보다 높은 BET 비표면적을 가지고 있기 때문이다. 그러나 Kideco탄을 원료로한 활성탄은 수율이 8.8%로 매우 낮은 값을 가지고 있기 때문에 경제적인 면에서 특수한 용도의 활성탄에 이용되어야 한다. Figure 13은 Dandong탄에 유연탄을 혼합하였을 때 시간에 따른 benzene 흡착성능을 나타내고 있다. 상용화 제품과 비교하여 Dandong탄에 Fushun탄을 75 wt. %를 혼합하였을 경우 LIQ-A보다 높거나 비슷한 성능을 가지고 있고, Kideco탄을 75 wt. % 혼합할 경우 상용화 제품과 비교할 때 매우 높은 흡착성능을 가지고 있다. 이는 Kideco탄이 가지고 있는 높은 흡착성능으로 인하여 Dandong탄을 혼합하였을 경우라도 높은 흡착력을 가지고 있다. Dandong탄에 Oxidized New Zealand탄을 혼합하였을 경우 낮은 흡착성능을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 원료탄을 이용한 활성탄에 있어 높은 흡착력을 가지고 있다고 할지라도 여러 가지 탄을 혼합함에 따라 흡착력이 떨어지는 경향도 보이고 있다. 따라서 활성탄의 흡착성능은 활성탄 제조시 탄화 및 활성화 과정에서 여러 가지 조업변수에 따라 그 특성이 달라짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 석탄원료를 혼합하여 활성탄을 제조하였을 때 나타나는 제조공정 및 성능을 평가하기 위해 활성탄의 공정요소를 분석하고 제조된 활성탄의 기상 및 액상 흡착실험을 수행하였다.

유연탄에 Dandong탄을 혼합하여 활성탄을 제조할 경우 Dandong탄의 함량 증가에 따라 활성탄 수율은 증가되었으나 겉보기 밀도는 석탄의 성상에 상관없이 일정하였고, 흡착력을 나타내는 요오드가는 반대로 감소되었다. Oxidized New Zealand탄에 Dandong탄을 혼합할 경우에는 다른 유연탄에서 나타난 부피팽창과 같은 물

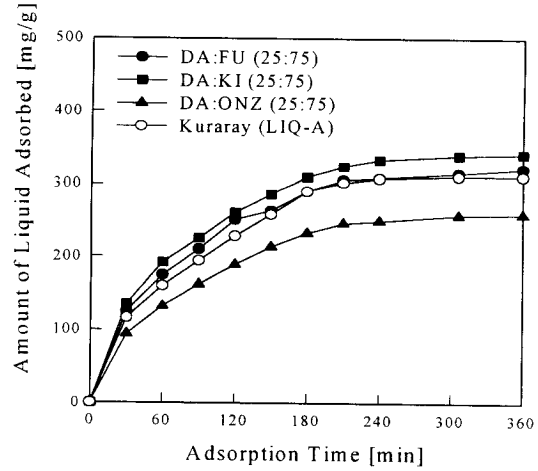


Figure 13. Amount of liquid adsorbed for benzene with coal blend based AC.

리적 변화는 나타나지 않으므로 비점결성으로 변하면서 얻어지는 특별한 장점은 발견되지 않았다. Fushun탄과 Dandong탄을 75:25로 혼합한 후 활성화조건에 따른 기공변화를 관찰한 결과 기공분포와 용적율은 활성화온도 850~900 °C에서는 20 Å이하의 micropore가 발달되었고, 830 °C와 950 °C에서는 mesopore가 발달되었다. 제조된 활성탄의 성능을 분석하기 위해 측정된 benzene의 기상흡착력은 Kideco탄을 혼합한 경우 가장 높은 흡착력을 나타내었으며, Oxidized New Zealand탄의 경우 Dandong탄과 혼합후 흡착력이 크게 향상되었다. 액상흡착의 경우 Dandong탄에 Fushun탄을 혼합하였을 때 LIQ-A보다 높은 성능을 보였고, Kideco탄을 혼합하였을 경우에도 매우 높은 흡착성능을 나타내었다. 이러한 결과는 원료탄으로 제조된 활성탄이 높은 흡착력을 가지고 있어도 다른 석탄을 혼합함에 따라 흡착력이 떨어지기도 하는데, 따라서 활성탄의 흡착성능은 활성탄 제조시 탄화 및 활성화 과정에서 여러 가지 조업변수에 따라 그 특성이 달라짐을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 한국 에너지기술연구소, "중국석탄을 원료로 하는 고품위 활성탄 제조연구(2차년도)", (1996).
2. 江口良友, "활성탄공업", 重化學工業 通信社, (1974).
3. 田中榮治, "Fine Chemical", pp. 5-17(1983).
4. Richard Sakurovs, "The Blend does not Justify the Mean", AIE 7th Austrian Coal Science Conference, December (1996).
5. H. H. Horowitz and G. Mertzger, *Analy. Chem.*, 35, 1464(1963).
6. R. M. Foss, I. O. Salyer, and H. S. Wilson, *J. Poly. Sci., Part A*, 2, 3147(1964).
7. K. Hashimoto, *Kagaku Sosetsu*, 9, 209(1975).
8. S. C. Kim, I. K. Hong, I. S. Choi, and C. H. Kim, *JIEC*, 2, 116(1996).
9. Hari N. Murty, *U.S. Patent*. 4,149,994(1979).
10. S. C. Kim, I. K. Hong, and K. A. Park, *JIEC*, 3, 218(1997).
11. M. Kawahata, P. L. Walker, Jr., "Proceedings 5th Carbon Conference", Pergamon Press, London, p. 251(1962).
12. Dubinin, M. M., *Quart Rev.*, 9, 101(1955).
13. 北川睦夫, "활성탄 수처리 기술과 관리", 신광문화사(1995).