

## 소나무 수피로부터 수증기 활성화에 의한 활성탄 제조<sup>1</sup> 문성필<sup>2</sup> · 황의도<sup>2</sup>

### Preparation of Activated Carbon from Pine Bark by Steam Activation<sup>1</sup>

Sung-Phil Mun<sup>2</sup> · Ui-Do Hwang<sup>2</sup>

#### 요 약

소나무 수피로부터 수증기 활성화에 의하여 활성탄을 제조하였으며, 제조된 활성탄은 세공 구조 및 표면적에 대한 검토를 행하였다. 활성화를 위하여 3종류의 서로 다른 형태의 로(정치식 수직, 수평로 및 회전식 수평로)가 본 실험에 사용되었다. 정치식 수직 및 수평로를 이용하여 수피를 탄화시키고 이를 수증기 활성화시키면, 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 높은 비표면적을 얻기는 어려웠다. 분말상태의 시료를 사용하면 비표면적이 약간 향상되었지만, 여전히 정치식 로의 경우 높은 비표면적의 결과를 얻기는 어려웠다. 로타리식 수평로에서 수피를 수증기 활성화시키면, 시판 1급 활성탄과 유사한 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 나타내는 활성탄을 제조할 수 있었다. 로타리식 수평로에서 제조된 활성탄은 미세공에서 중세공까지 다양한 공극 분포를 나타내었다.

#### ABSTRACT

Activated carbons were prepared from pine bark by steam activation, and pore structures and specific surface areas were then investigated. Three different types of kilns were used for the activation. When the stationary-vertical- or stationary-horizontal-type kiln was used for the steam activation to prepare an activated carbon from the bark, it was not possible to produce activated carbon having high specific surface areas exceeding 1,000 m<sup>2</sup>/g. Using bark powder improved the specific surface area, but it was still not high enough. When the rotary-horizontal-type kiln was used for the activation, the activated carbons prepared had high specific surface areas of more than 1,000 m<sup>2</sup>/g, which was similar to a commercial first-

1. 접수 2002. 7월 30일 Received on July 30, 2002

본 연구는 95년 농림수산기술개발사업(첨단기술개발과제)의 연구비지원에 의하여 수행되었음.

2. 전북대학교 농업과학 기술연구소 (농과대학 산림과학부), The Institute of Agricultural Science & Technology Center (Division of Forest Science, College of Agriculture), Chonbuk National University, Jeonju, 561-756, Korea

grade activated carbon. The activated carbon prepared by the rotary kiln had a wide distribution of pore size ranging from microporous to mesoporous.

*Keywords* : pine bark, steam activation, activated carbon, specific surface area, kiln, pore structure

## 서 론

활성탄은 공극이 잘 발달되어 흡착능력이 매우 뛰어나다. 따라서 이들 활성탄은 분리 공정, 정제, 촉매 또는 용매회수로의 이용, 나아가 지구환경오염 문제와 관련된 폐수처리용 또는 의료용 흡착제로서 폭넓은 분야에 사용되고 있다. 또한 최근에 대두되고 있는 숲의 여러 가지 효능과 함께 친 환경소재로서 재인식되고 있다<sup>(1-3)</sup>. 이러한 활성탄 제조를 위한 재료는 석탄, 목질 바이오매스, 농산 폐기물, 플라스틱 폐기물 등으로 매우 다양하다. 목질 바이오매스 자원은 재생산 가능한 자원으로써 활성탄 제조에 많이 사용되고 있다. 근래 문 등은 목재가공공장, 펄프제지공장 및 MDF (중밀도섬유판)공장 등에서 대량으로 배출되는 소나무 수피를 재료로 하여 탄화조건과 제조된 수피탄의 특성을 검토한 결과, 동일 탄화조건에서 목재의 경우보다 제탄수율이 16 - 18% 더 높고, 제조된 수피탄은 약 400 - 500m<sup>2</sup>/g의 높은 BET 비표면적을 가진다는 것을 보고<sup>(4)</sup>하였다. 또한 600℃에서 제조된 탄화물의 경우 미세공은 물론 중세공이 잘 발달되어 있었다. 즉, 소나무 수피가 탄화수율은 물론 흡착재료로서 유리한 비표면적이 높으므로 활성탄 제조에 있어서 좋은 재료로서의 이용 가능성이 높은 것을 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 소나무 수피에 대하여 일반적으로 많이 사용되고 있는 수증기 활성화를 이용하여 3종류의 활성화 장치에서 활성화하고 얻어진 활성화물에 대한 비표면적 및 세공특성 등을 검토하고자 하였다.

## 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

소나무 (*Pinus densiflora*) 수피는 한솔제지 (현 Pan Asia Paper Korea) 드럼 박피기에서 배출된 것을 풍건하고 목질부를 제거한 후 1 × 1 cm 체로 쳐서 체에 머무는 부분으로 사용하였다.

### 2.2 탄화

정선된 수피는 임업연구원 남부 임업시험장에서 개량 탄화로 (중온탄 제조용, 탄화온도 600 - 700℃) 및 기계식 전용 탄화로 (고온탄 제조용, 탄화온도 800 - 1,000℃)를 이용<sup>(5,6)</sup>하여 대량의 수피탄을 제조하였으며, 이들을 수증기 활성화에 의한 활성탄 제조용 시료로 사용하였다. 일부 시료는 실험실용 소형 탄화로에서 탄화를 실시하고 바로 활성화 공정에 도입하기도 하였다. 이 부분에 대해서는 각 장치에 따른 활성화 방법에서 상세히 설명하기로 한다.

### 2.3 수증기 활성화

#### 2.3.1 정치식 수직로를 이용한 탄화 및 수증기 활성화

수피 약 25 g (a.d.)을 120 ml 용량의 스테인레스 스틸제 소형 반응로에 채우고 Fig. 1에 나타난 전기로에 수직이 되도록 장착시켰다. 그 후 질소를 400 ml/min로 5분간 공급하여 반응로 내부의 공기를 제거하고, 이후 지

정 온도까지 질소를 200 ml/min로 공급하였다. 활성화 온도에 도달하면 질소공급을 멈추고 수증기를 공급하여 일정 시간 동안 활성화시켰다. 활성화 종료 후 계속 질소를 공급(400 ml/min)하면서 전기로를 열고 로내의 온도가 150℃가 되면 반응로를 열어 활성화 수율을 계산하였다. 활성화 온도는 800 - 900℃로 하였으며, 수증기는 세라믹 펌프(모델: VSP-2050, EYELA, Japan)에 의하여 공급된 물이 직화로 내부에서 1 m길이의 1/8인치 코일형 스테인레스 스틸관을 통과하면서 발생되도록 하였다 (Fig. 1 참조). 이하 활성화를 위한 수증기의 양은 활성화 시 사용된 물의 부피로 정의한다.

### 2.3.2 정치식 수평로를 이용한 수증기 활성화

상술한 남부 입업시험장의 개량탄화로 및 기계식 전용탄화로에서 제조한 중온탄 또는 고온탄 10 g(a.d.)을 정칭하여 소형 활성화로 (100 ml 용량)에 넣고 Fig. 2에 나타난 수평로에서 수증기에 의한 활성화를 실시하였다. 즉, 수평로는 미리 가열하여 지정한 활성화 온도보다 20℃높은 온도에 도달하면 시료를 넣은 활성화로를 장착하고 질소를 400 ml/min으로 공급하였다. 열 손실에 의하여 강하된 온도가 지정한 부활온도로 회복되면, 질소공급을 멈추고, 세라믹 펌프를 작동시켜 물을 공급하였다(약 100 ml/hr). 수증기 발생은 Fig. 2에 나타난 것처럼 수평로 내부에 길이 56 cm, 직경 1/8인치 코일형태의 스테인레스 스틸관을 통과하면서 발생되도록 하였다. 주어진 활성화 시간이 종료되면 세라믹 펌프를 멈추고 질소를 400 ml/min로 공급하면서 수평로 덮개를 열고 상온에서 약 45분간 냉각시킨 후, 질소가스 공급을 중지하고 약 1시간 정도 더 식힌 후 활성화 후의 수율을 측정하였다.

### 2.3.3 로타리식 수평로를 이용한 수증기 활성화

상술한 수피의 중온탄 또는 고온탄을 Fig.

3에 나타난 로타리식 수평로를 이용하여 90 0℃에서 30 - 60분간 수증기 부활시켰다. 이때 시료는 3 g (a.d.)을 사용하였으며, 수증기 공급량은 50 ml/hr 또는 100 ml/hr로 실시하였다. 수평로의 회전속도는 10 rpm으로 고정하였다.

## 2.4 활성화탄의 물성

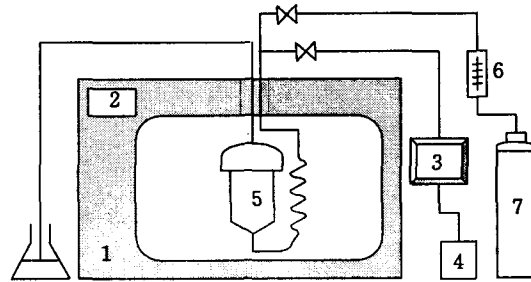
수피 활성화탄은 분말 활성화탄 시험방법(KSM 1210)에 준하여 건조감량, 회분, 휘발분, 고정탄소 등을 측정하였다. 단 이때 사용된 시료의 입도는 200 mesh 통과분으로 하였다.

## 2.5 비표면적, 세공 크기 및 용적 분포

제조된 수피 활성화탄의 비표면적, 세공크기 및 용적분포는 이전 수피탄 검토 시 사용한 자체 제작 비표면적 측정장치를 이용하여<sup>(4)</sup> 질소흡착법으로 측정하였다. 이때의 시료는 0.1 g (a.d.)으로 하였다. 제조된 수피탄과 수증기 처리후의 활성화탄을 300℃에서 30분 동안 탈기하여 수분이나 휘발성 불순물을 제거한 후 분석을 실시하였다. 이때의 분석온도는 77 K이며, 액체질소를 이용하여 그 온도를 유지하였다. 비표면적은 흡착가스 인 질소 한 분자의 단면적을 0.162 nm<sup>2</sup>로 하여 BET (Brunauer- Emmett-Teller)식으로 계산하였다<sup>(7,8)</sup>. 또한 세공의 크기 및 용적 분포측정은 Kelvin식을 응용하여 전개한 J. M. Thomas-W. J. Thomas 방법을 이용하여 측정하였다<sup>(9)</sup>.

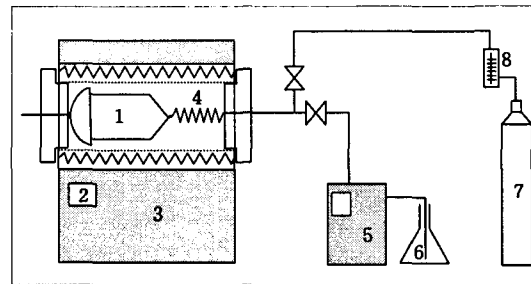
## 결과 및 고찰

활성탄 제조에는 가스활성화 및 약품활성화의 2가지 방법으로 크게 분류할 수 있다. 가스활성화중 수증기에 의한 활성화는 일반적으로 국내외 활성화탄 제조시 많이 사용되는 방법



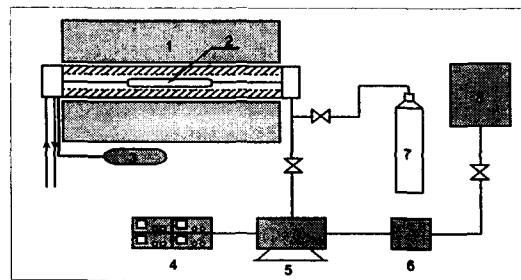
1. electric furnace, 2. temperature controller, 3. ceramic pump,  
4. water reservoir, 5. kiln, 6. flow meter, 7. nitrogen gas cylinder.

Fig. 1. Stationary-vertical-type kiln for activation of pine bark.



1. kiln, 2. temperature controller, 3. electric furnace, 4. steam generation coil,  
5. ceramic pump, 6. water reservoir, 7. nitrogen gas cylinder, flow meter.

Fig. 2. Stationary-horizontal-type kiln for activation of pine bark.



1. electric furnace, 2. kiln, 3. motor, 4. control box, 5. steam generator,  
6. precision pump, 7. nitrogen gas cylinder, 8. water reservoir.

Fig. 3. Rotary-horizontal-type kiln for activation of pine bark.

으로써 본 연구에서도 수증기에 의한 활성화 방법으로 수피 탄화물을 활성화시켜 그 특성을 검토하고자 하였다. 수증기에 의한 활성화는 흡열반응이므로 일반적으로 750℃ 이상에서 수행한다<sup>(10)</sup>. 따라서 수피탄의 수증기에 의한 활성화는 750℃ 이상의 온도조건에서 실시하였다. 시료는 전술한 소용량 탄화조건에서의 고온탄(800 - 900℃), 대용량 탄화로로부터 제조한 중온탄 (600 - 700℃) 및 고온탄 (800 - 1,000℃) 수피탄을 대상으로 하였다. 활성화는 탄화종료와 동시에 수증기를 도입하는 방법, 제탄 후 일단 냉각시킨 후 다시 수증기 활성화시키는 분리 활성화의 2가지를 사용하였다.

동시 활성화의 경우 수직 반응로를, 분리 활성화법의 경우, 로타리식 또는 정치식 수평 활성화로를 이용하여 이들 장치의 차이에 따른 차이점 및 수증기 양에 의한 활성화 효과를 검토하였다.

3.1 탄화 및 수증기 동시활성화

소나무 수피의 수증기 활성화에 있어서 온도, 활성화 시간, 수증기 공급량 등의 조건을 검토하였다. 일반적으로 수증기 활성화 온도 범위는 750 - 900℃이다. 수증기 활성화 온도는 수성가스와 고정탄소와의 반응속도와 관련되어있다. 본 실험에서는 800℃와 900℃에서 각각 실시하였다. 예비실험에서 활성화 시간에 대한 검토 결과 정치식 수직 활성화로에서는 활성화시간을 60분 이상 증가시키면 수율이 감소하나 BET 비표면적(이하 비표면적으로 표시함)은 증가하지 않았다. 따라서 본 실험에서는 활성화시간을 최대 60분을 넘지 않도록 하였다.

Fig. 4에 활성화 온도 800℃와 900℃에서 수증기량에 따른 활성화 수율과 비표면적과의 관계를 나타내었다. 예비실험에서는 수증기 발생장치를 이용하여 100 g/h의 수증기량으로 실시하였으나 지나친 수율 감소를 나타내었으므로 100 g/h이하의 수증기량에서 최적

조건을 검토하였다. 그 결과 수증기량이 감소함에 따라 수율은 높아지는 반면 비표면적이 감소하였다. 특히 수증기량 18 g/h조건에서 비표면적이 급격히 감소하는 변곡점이 나타났다. 이러한 경향은 800℃ 및 900℃의 활성화 온도 양자에서 관찰되었다. 그러나 활성화 온도 900℃의 경우가 언제나 높은 비표면적을 나타내었으며, 수증기량 100 g/h의 경우 활성화 전의 비표면적보다 약 2배 높은 값을 나타내었다. 한편, Fig. 4에 나타낸 것처럼 일부 실험은 분말상의 상태로 실시하였다. 그 결과 입상의 경우에 비하여 동일조건에서 수율과 대응하는 비표면적이 약간 양호하였다. 즉, 출력시료가 작은 것이 활성화탄 제조에 유리할 것으로 생각되었다. 이상의 결과로부터 탄화와 수증기 활성화를 동시에 행하여 제조된 수피 활성화물은 수피탄보다 최대 약 두배의 비표면적을 얻을 수 있었으나, 시판 활성화탄 1급 기준인 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 얻기에는 본 장치와 방법으로 무리가 있다고 생각되었다.

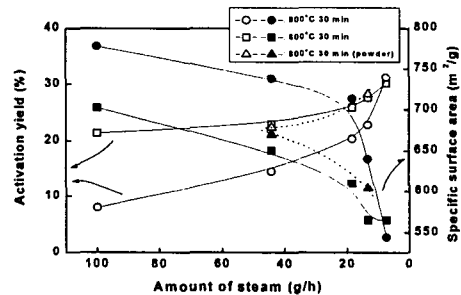


Fig. 4. Effect of amount of steam on activation yield and BET specific surface area during steam activation by stationary-vertical-type kiln.

이러한 원인은 활성화시 시료가 고정되어 있으므로 수성가스에 의한 활성화반응이 불균일하게 진행되기 때문으로 생각되었다. 또한 탄화와 활성화를 동시에 행함에 의하여 냉각조

작이 없으므로 세공발달이 충분하지 못함도 일부 원인으로 생각되었다. 따라서 이후 탄화와 활성화를 분리하거나 시료를 회전시켜 수증기가 균일하게 고정탄소와 반응할 수 있도록 로타리식 장치를 도입하여 실험을 실시하였다.

### 3.1.2 탄화 및 수증기 분리 부활

상술한 것처럼 수직로를 사용하여 수피탄을 수증기 활성화시킬 때 900°C의 활성화 온도 및 18 g/h 이상의 수증기량을 도입하는 것이 높은 비표면적의 활성화물을 얻을 있을 것이라고 기술하였다. 따라서 기 제조된 중온탄과 고온탄을 대상으로 분900°C의 활성화 온도와 수증기량 50 또는 100 g/h의 조건으로 활성화를 실시하였다. 장치에 따른 비표면적과 활성화 수율과의 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

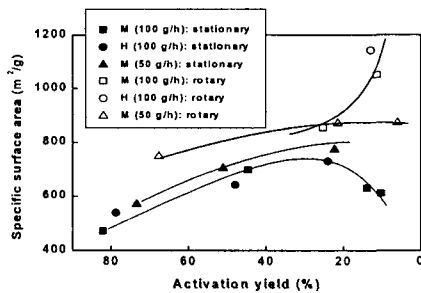


Fig. 5. Relationship between BET specific surface area and activation yield during steam activation by stationary- or rotary-horizontal-type kiln.

Activation temperature: 900°C, M: Charcoal prepared from the improved kiln (600 - 70 0°C), H: Charcoal prepared from the special kiln (800 - 1,000°C).

정치식 및 로타리 수평 활성화로의 경우 활성화 수율이 낮아질수록 비표면적은 급격하게 상승하였다. 정치식 수평 활성화로의 경우 제

조된 탄에 따른 영향 및 도입된 수증기량에 대한 영향이 적었으나, 로타리식 수평 활성화로의 경우 수증기량에 따른 차이가 관찰되었다. 즉, 50 g/h의 수증기량보다 100 g/h의 경우 활성화 수율 20%이하에서 큰 차이를 나타내었으며, 활성화 수율 11 - 13%에서 약 1,100 m<sup>2</sup>/g의 높은 비표면적 값을 나타내었다. 이러한 값은 시판 1급 활성탄보다 높으며, 따라서 소나무 수피의 경우 로타리식 활성화로와 적절한 수증기량의 도입에 의하여 높은 비표면적을 가지는 활성탄 제조가 가능할 것으로 생각되었다. 한편 정치식의 경우 활성화 수율 약 20%이하에서 급격한 비표면적의 감소가 관찰되었다. 이러한 결과는 로타리식의 경우 발생된 수증기가 고정탄소와 균일하게 반응할 수 있으나, 상술한 수직로에서 언급한 것처럼 정치식에서는 고정탄소와 부분적으로 과도하게 반응하거나 반응이 불충분하기 때문으로 생각되었다.

Fig. 6은 고정탄소 및 회분의 변화를 활성화 수율에 대하여 나타낸 것이다.

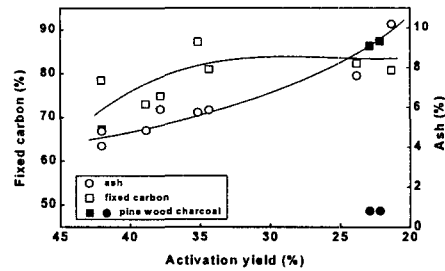


Fig. 6. Effect of activation yield on fixed carbon and ash content during steam activation by stationary- or rotary-horizontal-type kiln.

본 결과로부터 소나무 목부탄의 경우 활성화 수율 22 - 23%에서 고정탄소 함량이 약 85% 회분함량은 약 1%정도임에 비하여 수피

의 경우 회분함량이 약 8 - 10%로 매우 많이 존재하였다. 이러한 수피 활성화물의 높은 회분함량은 비표면적이 높은 고성능 활성탄 제조를 위해서 불리할 것으로 생각되었다. 즉, 고성능 활성탄 제조를 위해서는 이들 회분의 제거를 위하여 산처리를 통한 정제가 필요하게 될 것으로 예상되었다.

3.2 활성화물의 세공 크기 및 세공 용적 분포

Fig. 7에 중온탄과 이것의 로타리식 수평 활성화로부터 제조한 활성화물(900°C 1 h, 수증기 50 g/h)에 대한 질소흡착 등온선을 나타내었다.

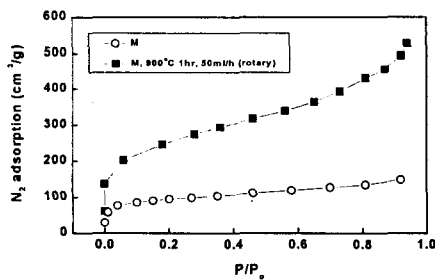


Fig. 7. Adsorption isotherm of N<sub>2</sub> at 77 K on activated carbon prepared from pine bark by steam activation.

본 결과에서 수증기 활성화물의 질소흡착량이 중온탄보다 현저하게 증가하였음을 알 수 있으며, 실제 비표면적은 중온탄과 활성화물이 각각 400 m<sup>2</sup>/g, 870 m<sup>2</sup>/g를 나타내었다. 한편 이들 두 시료는 흡·탈착에서의 히스테리시스가 거의 나타나지 않았으므로 원추형이나 슬릿(slit)형 세공이 분포할 것으로 생각되었다<sup>(8,9)</sup>. Fig. 8에는 이들 시료의 세공 크기 분포 및 부피를 나타내었다. 양 시료의 경우 평균 1.8nm 크기의 미세공이 많이 분포하였다. 활성화물은 비활성화 중온탄에 비하여 세공 분포량이 크게 증가하였음을 알 수 있다. 또

한 활성화물은 미세공도 많이 증가하였으나, 그림에 나타난 것처럼 중세공 (1nm<r<25nm)도 많이 발달한 것을 알 수 있었다.

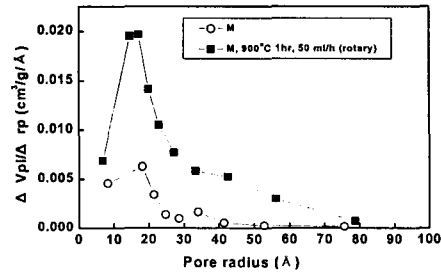


Fig. 8. Pore size distribution curve at 77 K on activated carbon prepared from pine bark by steam activation.

결론

소나무 수피를 탄화시키고 이를 시료로 하여 수증기 활성화를 행하였다. 정치식 수직로를 이용하여 수피를 탄화 및 수증기 동시 활성화시킨 결과, 1급 활성탄 기준인 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적은 얻기는 어려웠다. 분말상태의 시료를 사용하면 활성화 수율과 비표면적이 약간 향상되었지만, 여전히 정치식 장치에서는 높은 비표면적의 결과를 얻기는 어려웠다. 이러한 결과에 대한 가장 큰 원인은 정치에 의한 불균일한 활성화로 생각되어 대형 탄화로에서 제조한 중온탄 및 고온탄을 로타리식 및 정치식 수평로에서 활성화를 실시하였다. 그 결과 로타리식 수평로를 이용한 경우, 시판 1급 활성탄과 유사한 1,000 m<sup>2</sup>/g 이상의 비표면적을 나타내는 활성화물을 제조할 수 있었다. 따라서 수피로부터 고성능 활성탄 제조를 위해서는 시료 크기를 작게 하고 균일한 반응을 시킬 수 있는 로타리식 장치를 도입하면 될 것으로 생각되었다. 한편, 중온탄과 로타리식 수평로에서 제조한 이들의 활성화물에 대한 세공 특성을

검토한 결과, 원추형과 판상 슬릿 (slit)형태의 세공이 분포하는 것으로 생각되었다. 또한, 활성화물은 미세공은 물론 중세공이 많이 발달하여 비표면적의 향상에 기여한 것으로 생각되었다.

#### 사 사

본 연구에 있어서 개량 탄화로 및 기계식 전용 탄화로를 이용하여 대량의 수피탄을 제조할 수 있도록 도와주신 임업연구원 남부임업시험장의 박상범 박사님과 권수덕 연구원, 로타리식 수평로를 사용하게 해주신 전북대학교 공과대학 토목환경공학부 환경공학전공의 이영동 교수님 그리고 제조된 탄화물 및 활성탄의 세공특성 고찰에 있어서 많은 유익한 조언을 해주신 전남대학교 공과대학 응용화학공학부 응용화학전공의 서곤 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤原 薫 編 朴永泰 譯, 1997, “新版 活性炭 -基礎와 應用-”, 東和技術, p. 15.
2. 황병호의 11명 공저, 1998, “목질바이오매스”, 선진문화사.
3. 임업연구원, 1988, 목질탄화물의 농림업이용 특별세미나자료, p. 4-13.
4. 문성필, 황의도, 박상범, 권수덕, 2002, 소용량 및 대용량 탄화로에서 제조된 소나무 수피탄의 특성, 임산에너지 투고중.
5. 박상범, 1997, 대나무숯 제조기술개발(I), (II), 산림: p. 68-75, p. 96-104.
6. 박상범 외, 1997. 대나무 신용도 개발(I) - 대나무 숯 제조기술개발 -, 산림과학논문집. 56: 70-81.
7. 김규성, 1988, “질소흡착법에 의한 활성탄의 세공구조 측정”, 전남대학교 석사학위논문.
8. 전학제, 1992, “촉매개론”, 도서출판한림원, p. 14-56.
9. J. M. Thomas and W. J. Thomas, 1997, "Principles and practice of hetero-geneous catalysis", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim(Federal Republic of Germany), p. 21-56.
10. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤原 薫 編 朴永泰 譯, 1997, “新版 活性炭 -基礎와 應用-”, 東和技術, p. 73-74.