

활성탄 제조에 관한 연구

A Study on Manufacture of Activated Carbon

연구 기관
한국화학연구소

과학기술처

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 “활성탄 제조에 관한 연구” 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1983년 4월 일

주관연구기관명 : 한국화학연구소

총괄연구책임자 : 이 정 민

연구 원 : 김 경 호

“ : 권 태 완

“ : 한 능 원 (전 남 대)

“ : 오 재 규 (“)

“ : 최 덕 열 (삼천리산업)

“ : 박 영 태 (“)

“ : 김 회 찬 (“)

“ : 전 봉 열 (“)

“ : 이 기 남 (“)

요 약 문

I. 제 목

활성탄 제조에 관한 연구

II. 연구개발의 목적 및 중요성

활성탄은 입자내 공극이 잘 발달된 무정형 탄소로서 흡착성 및 촉매성이 뛰어나 식품공업을 비롯한 광범위한 산업영역에서 사용되고 있으며, 특히 최근들어 대기 및 수질오염 등의 환경공해 문제가 심각해짐에 따라 폐수, 정수처리 및 배기가스 흡착 등에의 수요가 증대되고 있다. 현재 국내의 활성탄 수요량은 입상 및 분말탄을 합하여 연간 약 7천톤에 달하고, 국내의 생산규모는 보잘 것 없으며, 단위 kg 당 가격이 1,000~3,500 원에 달하는 수입품에 의존하고 있는 실정이다.

또한 본 연구의 수탁업체인 삼천리산업주식회사에서 1980년 이후 호주로부터 성형갈탄을 매년 15,000톤 이상 수입하여 공간난방연료로 시판중에 있는데, 그중 부산물로 회수되는 분말을 부가가치가 높은 유용한 산업원료로 재활용 할 수 있는 방안이 요구되고 있다.

한편 미국이나 일본을 비롯한 외국의 경우 각종 석탄 및 산업폐기물 등을 원료로 한 활성탄의 제조와 응용에 관한 연구가 비교적 활발한 편이나, 국내에서는 학계에서 단편적으로 수행되어 왔을 뿐, 종합적이고도 체계적인 연구가 되지 못하여 이에 대한 기초 자료가 정립되어 있지 못한 실정이다. 따라서 본 연구를 통하여 연료산업에서 회수된 부산물로 부터 고품질의 활성탄을 제조하고, 원가절감 및 수입대체 효과를 거둌으로써 국내 활성탄 공업을 육성하고, 제조 활

성탄의 응용분야의 개발로 관련산업을 육성하고자 한다.

Ⅲ. 연구개발의 내용 및 범위

광범위한 문헌조사를 바탕으로 본 연구의 수행을 위한 기초자료를 정리하고 이로부터 소규모의 기존 실험장치를 이용하여 예비실험을 행한 후, Bench-Scale 규모의 실험장치 및 소요기기를 설계·제작하여 설치하였다. 설치된 실험장치의 시운전을 거쳐 원료의 전처리방법 및 활성화에서의 조업조건을 다양하게 변화시켜가며 상품화가 가능한 활성탄을 제조하고 각 단계에서의 최적조업조건을 구하였다. 제조된 활성탄의 물성은 표준화된 공업시험규격을 따라 측정하고 국내 기존 제품 및 외국수입제품의 물성치와 비교 분석하였다. 실험결과를 토대로 하여 제조 공정도를 작성하고 기초 공장설계를 거쳐 본 공정의 경제성을 검토하였다.

Ⅳ. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

본 연구로 부터 결정된 최적조건하에서 제조된 활성탄은 국내 기존 제품에 비해 입자성과 기상·액상 흡착력 등 제반 물성면에서 전반적으로 월등하였으며, 외국수입품과 비교해서도 모든 물성이 전혀 뒤지지 않음으로써 상품화의 가능성이 충분하며, 경제성 검토 결과 본 제조공정의 경제성은 매우 높은 것으로 나타났다.

또한 반응장치의 설계에 있어서 중요한 매개변수가 되는 활성화반응속도 상수값을 구하고 갈탄의 수증기에 대한 반응성이 다른 종류의 석탄에 비해 우월하다는 것을 확인하였으며, 수율과 제조활성탄의 물성치간의 상관관계를 구하였다.

앞으로 수율 및 제품의 경도를 높이는 방안을 찾기 위한 연구와

원료의 산처리 과정에서 발생하는 반응기구 (Mechanism) 및 이동현상 등을 이론적으로 해석하기 위한 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

한편 국내의 활성탄공업을 육성하려면, 우선 활성탄 사용이 필수적인 정수 및 폐수처리에서의 3 단계 과정을 법제화하여 수처리 분야로의 활성탄 수요를 확대하는 것이 바람직하다 하겠다.

S U M M A R Y

This report summarizes the investigation of manufacturing activated carbon from fragment refuse of the Australian brown coal briquette imported by Samchully Ind.. Activated carbon is amorphous and its intraparticle pores are well developed. Thus it has high adsorption capabilities and catalytic effect, and is utilized in many areas of industries such as food processing. In recent years, demand of activated carbon has been increasing steadily as the environmental problems grow. Among them are waste and water treatment and poisonous off-gas removal. Fragment refuse is produced during shipment of the Australian brown coal briquette which is commonly used as commercial fuel for space heating. Recovery and utilization of the refuse is the main objective of this investigation.

The investigation includes lab-scale preliminary experiments and bench-scale studies. In the lab-scale experiments the feasibility of producing activated carbon from the refuse was studied using a quartz reactor. In the bench-scale studies attempts were made to make activated carbon of high quality using a fixed-bed reactor of stainless steel and necessary accessories designed and constructed by the investigator and his colleague. Optimum operating conditions in each step of the whole production procedure were obtained from a number of test-runs by varying the operation parameters such as temperature, reaction time, acid concentration and quantity of the

oxidizing reagent.

Physical properties and other characteristics of activated carbon produced were measured according to the standardized test methods and compared with those of other domestic and imported products. The rate constant of activation reaction, an important parameter in the design of reaction system, and correlation between yield and the properties of activated carbon were obtained. The conversion rate of brown coal to activated carbon was also found to be higher than that of other kinds of coal.

Activated carbon produced under the optimum conditions obtained in this research was found to have better qualities than other products based on the particle characteristics and gas and/or liquid phase adsorptivity. Economic aspects evaluated from the schematic process diagrams and the drawing of basic plant design were found to be very bright.

C O N T E N T S

CHAPTER 1. Introduction.....	13
Section 1. Raw Material of Activated Carbon	
Manufacturing	14
Section 2. Methods of Activated Carbon Manufacturing.....	16
1. Carbonization	16
2. Activation	16
Section 3. Equipment of Activated Carbon	
Manufacturing	19
Section 4. Analyses of Activated Carbon	23
Section 5. Regeneration and Application of Activated	
Carbon	25
1. Regeneration of Activated Carbon	25
2. Application of Activated Carbon	26
CHAPTER 2. Experiment	29
Section 1. Preliminary Experiment	29
Section 2. Bench Scale Experiment	31
1. Pretreatment of Raw Material.....	35
2. Carbonization	35
3. Activation	36
Section 3. Analyses of Properties of Activated Carbon.....	39
1. General Properties	39
2. Liquid Phase Adsorption Properties	46
3. Characteristics of Pore Structure.....	52

CHAPTER 3. Results and Discussion	63
Section 1. Influences of Operating Condition on Production	63
1. Phosphoric Acid Treatment.....	63
2. Sulfuric Acid Treatment	71
Section 2. Calculation of Reaction Rate Constant From Yield Data vs. Activation Time	74
Section 3. Correlation Between Yield Data and Characteristics of Active Carbon	76
Section 4. Analyses of Product	78
1. Mercury Porosimetry	80
2. X-Ray Diffraction	83
3. Electron Microscope	84
4. ABS Adsorptivity	86
CHAPTER 4. Economic Evaluation	90
Section 1. Domestic Production and Demand of Active Carbon	90
Section 2. Abstract of Process	93
CHAPTER 5. Conclusion	96
CHAPTER 6. References	98
APPENDICES	103
1. Experimental Data.....	103
2. Equipment Sizing and Cost Estimation	115
3. Pilot-Scale Research Plan	121

목 차

제 1 장.	서 론	13
	제 1 절. 활성탄 제조원료	14
	제 2 절. 활성탄 제조방법	16
	1. 탄 화	16
	2. 활성화	16
	제 3 절. 활성탄 제조장치	19
	제 4 절. 활성탄의 물성분석	23
	제 5 절. 활성탄의 재생 및 활용분야	25
	1. 활성탄의 재생	25
	2. 활성탄의 활용분야	26
제 2 장.	실 험	29
	제 1 절. 예비실험	29
	제 2 절. 활성탄 제조실험	31
	1. 원료 전처리	35
	2. 탄 화	35
	3. 활성화	36
	제 3 절. 분석실험	39
	1. 일반적인 특성	39
	2. 액상 흡착 특성	46
	3. 세공구조의 특성	52

제 3 장.	결과 및 고찰	63
제 1 절.	조업조건에 따른 제품의 영향	63
1.	인산법의 경우	63
2.	황산법의 경우	71
제 2 절.	활성화 시간에 따른 수율변화치로부터 반응속도 상수계산	74
제 3 절.	수율변화량과 비표면적 및 Methylene Blue 흡착력과의 관계식	76
제 4 절.	제품의 물성분석	78
1.	Mercury Porosimetry	80
2.	X선 회절분석	83
3.	전자현미경 관찰	84
4.	ABS 흡착력	86
제 4 장.	경제성 검토	90
제 1 절.	국내 활성탄 시장 조사	90
제 2 절.	공정개요	93
제 5 장.	결 론	96
제 6 장.	참고문헌	98
부	록	103
1.	실험 Data	103
2.	장치설계	115
3.	중간시험단계 (Pilot Plant) 연구계획	121

제 1 장 서 론

활성탄은 흡착에 필요한 입자내 공극들의 그물구조로 된 탄소로서, 액체의 탈색 및 정제를 위한 액상탄과 기체의 흡착에 적합한 기상탄의 두 종류가 있고, 이것은 구조가 서로 다르며 제품의 형태는 분말상과 입상으로 되어 있다. 또한 활성탄의 구조는 탄화공정이나 활성화 온도, 시간, 방법 등에 따라 매우 다르나 일반적으로 비표면적은 $500 \sim 1,700 \text{ m}^2/\text{g}$ 에 달하며 다른 흡착제에 비해 직경 20 \AA 이하의 미소공극 (micro pore)이 잘 발달된 것이 특징이다.⁽¹⁻⁴⁾

활성탄이 실용화되기 시작한 것은 1770년대로서 설탕 정제 공정에 목탄이나 갈탄을 탈색에 이용한 것이 그 시초였으며, 이후 식수 및 공업용수의 처리, 유독가스의 분리 정제, 촉매 및 담체 등으로 널리 사용되었다.^(1,2) 이러한 활성탄의 물성은 주로 원료에 의해 결정되는데, 탄소를 함유하고 있는 물질이면 모두 가능하므로 거의 모든 동·식물체 및 광물질들이 포함된다.

현재 국내의 활성탄 수요량은 입상 및 분말탄을 합하여 연간 약 7,000 톤에 달하며 주로 식품·의약공업 및 수처리에 사용되고 있는 것으로 알려져 있으나, 국내의 생산규모는 보잘 것 없어 부족량을 수입에 의존하고 있으므로 고품위 활성탄의 국산화가 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 갈탄을 원료로 하여 높은 흡착성능을 갖는 양질의 활성탄 제조공정을 개발하고 각 단계의 최적 조건을 구함으로써, 공업화를 위한 기술자료를 얻고자 한다.

다음에 활성탄의 제조원료, 제조 및 분석방법과 장치, 제조활성탄의 활용분야 등에 대하여 서술하였다.

제 1 절 . 활 성 탄 제 조 원 료

활성탄의 제조원료는 다음의 표 1.1에 나타나 있듯이 매우 다양하나, 분말 활성탄의 제조에는 식물질 원료가 주로 사용되고 있다. 이에 비해 입상활성탄의 제조원료는 목탄을 비롯하여 야자껍질들이 사용되고 있으나 이들의 가격 상승 및 원료 확보의 난점 때문에 미국, 호주 및 Canada 등지의 석탄을 이용하는 방안이 모색되고 있다.⁽⁵⁻⁷⁾ 또한 최근에 산업폐기물로 인한 환경오염 방지 및 폐자원의 재활용을 위한 산업폐기물로 부터의 활성탄 제조에 관한 연구가 일본을 중심으로 활발히 행해지고 있다.⁽⁸⁻³⁵⁾

표 1.1. 활 성 탄 제 조 원 료

식 물 질	동물질	광 물 질	산 업 폐 기 물
목재 (톱밥)	생선뼈	석 탄 석 유	합 성 수 지
목재건류물 (목탄)	동 물 뼈	이 탄 Oil shale	Pulp 폐 액
과일껍질 (호도껍질)	혈 액	초 탄 석유 Tar	Alcohol 폐 액
야자껍질		아 탄 석유 Pitch	폐 당 밀
Lignin		갈 탄 황산 Sludge	Bagasse
해조류		역청탄 석유 Cokes	고 무 폐 기 물
왕 겨		무연탄	피 력 폐 기 물
곡물류		석 탄 Tar	연소배기개스
농산물찌꺼기		석 탄 Pitch 석 탄 Cokes	기 타

보고에 의하면 Hashimoto⁽³⁶⁾ 등은 호주산 Victoria Coal을 이용하여 양질의 활성탄을 제조하고 반응기구를 이론적으로 해석하였으며, Kitagawa⁽³⁷⁾는 갈탄을 이용하여 여러가지 조건을 변화시켜가며 500~900 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄을 제조하고 갈탄의 수증기에 대한 반응성이 역청탄의 경우보다 우월하다고 보고 하였다. 또한 Kitagawa⁽³⁸⁾는 호주산 역청탄을 아황산펄프폐액(Sulfite pulp waste)을 이용하여 조립하고 이를 탄화 및 활성화시켜 비표면적이 700~950 m²/g 되는 활성탄을 얻어내었으며, Urano⁽³⁹⁾ 등은 같은 방법으로 회전로에서 반응시켜 기존제품 보다 높은 흡착능을 갖는 활성탄을 제조하였다. 또한 Boyk⁽⁴⁰⁾ 등은 역청탄을 염산으로 전처리하여 높은 수율로 활성탄을 제조하였다. 이밖에도 외국의 경우 갈탄 및 역청탄을 이용한 활성탄의 제조에 관한 연구는 비교적 활발한 편이며,⁽⁴¹⁻⁴⁴⁾ 그 원료인 갈탄과 역청탄의 일반적인 제반 특성비교는 다음의 표 1.2에 나타나 있다.

표 1.2. 일반적인 갈탄과 역청탄의 제반특성 비교

특 성 구 분		갈 탄	역 청 탄
고 정 탄 소* (%)		25 ~ 40	69 ~ 86
휘 발 분** (%)		45 ~ 60	11 ~ 50
수 분* (%)		30 ~ 50	1.0 ~ 20
열 량** (Btu/lb)		12,000 ~ 13,000	12,600 ~ 16,000
함유원소(%)	C	60 ~ 75	75 ~ 92
	H	4.5 ~ 5.5	4.0 ~ 5.6
	O	17 ~ 35	3.0 ~ 20
	N	0.75 ~ 2.1	0.75 ~ 2.0
Agglomerating	특성	Nonagglomerating	Agglomerating

* Ash-Free Basis

** Dry, Mineral Matter-Free Basis

제 2 절 . 활성탄 제조방법

1. 탄 화

본 공정은 유기질 원료탄을 가열하여 산소·수소·질소 및 유황 등의 비탄소 성분을 감소시켜 활성화에 필요한 탄소질 재료를 얻어내기 위한 공정으로서 다음과 같은 세단계로 나누어진다.

가. 제 1 단계

상온에서 400℃까지의 온도범위내에서는 탈수·탈산 등의 1차 분해가 일어나고 -O-결합은 잔존하게 된다.

나. 제 2 단계

400~700℃까지의 온도범위내에서는 산소결합이 끊어지며 산소가 물·일산화탄소·이산화탄소 등의 형태로 방출되고, 방향족 핵간의 결합이 생기게 된다. 700℃의 온도에서 휘발분은 거의 제거된다.

다. 제 3 단계

700~1,000℃까지의 온도범위내에서는 탈수소반응으로 방향족 핵사이의 직접결합이 활발하여 2차 평면구조가 발달하게 되며, -CH₂-결합에 의하여 3차원적 입체구조를 갖게 되어 결국 긴 사슬형 분자와 방향족 분자 및 축합 芳香 고리평면 형태의 분자로 교차 연결되는 구조를 갖게 된다.

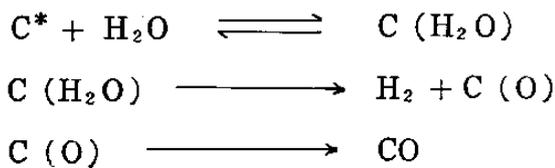
2. 활성화

본 공정은 800~1,000℃의 온도범위에서 일어나는 탄소의 산화반응으로 탄화물의 표면을 침식시켜 탄화물의 미세공구조를 보다 발달시키는 공정으로서 약품 활성화법과 개스활성화법의 두가지가 있는데, 다음의 표 1-3에 각각의 특성 및 장단점이 나타나 있다.⁽⁴⁶⁾ 일반적으로 개스활성화법이 약품활성화법에 비해 널리 사용되고 있는데, 그 이유는 장치부식·환경오염 및 제조공정의 복잡성 등의 약품활성화법이 지닌 단점때문이다.

표 1.3. 활성화법의 비교

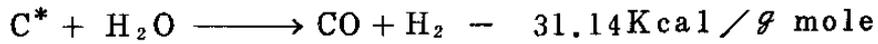
활 성 화 법	Gas 활 성 화 법	약 품 활 성 화 법
활성화제	수증기, 이산화탄소, 공기 등의 산화성 Gas	염화아연, 인산 등의 각종 탈수성 무기약품
활성화온도	750~1,000 ℃	750 ℃이하
장치공학적	비교적 용이	문제점 많음
재료부식	작 다	크 다,
공해문제	작 다	크 다
경제성(생산성)	문제점 적음	문제점 많음
원 료	탄소질 재료의 미탄 화물 및 탄화물	목질계 미탄화물
형태 및 성질	고순도	탈색력 크고, 저순도 활성 화 약품 함유

가스 활성화법의 활성화 기체로는 수증기, 이산화탄소 및 산소 등이 사용되는데, 산소의 경우는 발열반응을 일으키며 반응속도가 빨라 제어가 곤란하다는 단점을 지니고 있으며, 보통 공기와 수증기의 혼합기체를 이용하여 연소열을 얻고자 할 때 사용된다. 탄소의 개스화 및 연소반응에 대한 800 ℃, 0.1기압에서의 상대속도 및 반응열은 표 1.4에 나타나 있으며, 일반적인 활성화 기체로 사용되는 수증기와 탄소의 반응 기구는 다음과 같다.

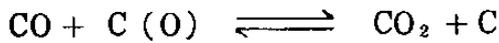
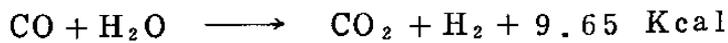


이때 알칼리 금속·철·구리의 금속산화물 및 탄산염이 촉매로 작

용하며, Tuddenham⁽⁴⁷⁾ 등은 금속 산화물이 반응속도에 미치는 영향에 대하여 보고 하였다. 총괄 반응식은 다음과 같이 표시되며,



여기서 C^* 는 활성점의 탄소원자를 나타내고 ()는 화학 흡착된 상태를 나타낸다. 또한 예상되는 부반응은 다음과 같다.



결국 반응속도식은 다음과 같이 정리된다.

$$R = \frac{K_1 P_{H_2O}}{1 + K_2 P_{H_2} + K_3 P_{H_2O}}$$

표 1.4. 탄소의 개스화 반응의 반응속도 및 반응열⁽⁴⁸⁾

반응	상대속도	반응열 (Kcal)
C + CO ₂	1	-40.79
C + O ₂	1 × 10 ⁵	+94.03
C + H ₂ O	3	-31.14
C + H ₂	3 × 10 ⁻³	-

한편 Kitagawa⁽⁴⁹⁾는 탄소의 겉보기 중량 감소속도를 탄소중량에 대해 다음과 같이 나타내고, 반응차수 n 은 0 또는 1로 보았다.

$$-\frac{dw}{dt} = KW^n$$

또한 1차 반응인 경우 수증기 농도 C 를 체적백분율로 하여 고려하면 다음과 같이 나타나고 흑연, 갈탄의 탄화물인 경우 n 은 0.7 정도라고 보고 하였다.

$$-\frac{dw}{dt} = KC^nW$$

제 3 절 . 활 성 탄 제 조 장 치

활성탄의 제조에 있어서 가장 중요한 장치인 활성화 장치를 가열 방식, 장치형상 및 조업조건 등에 따라 형식분류하면 다음의 표 1.5 와 같고, 각각의 장치 형태에 따른 특성 및 장단점에 대한 비교는 표 1.6 에 요약되어 있다.

표 1.5. 개스 활성화 장치의 형식분류

가 열 방 식	장 치 형 상	조업의 연속성	상 형 태
외 열 형 내 열 형 { 자기연소 타물질연소 연소실유 연소실무 내외병열형	관형 또는 탑형 { 고정층 (충전층) 유동층 수송층 이동층 선회유동층 { 중형 횡형 { 일단 다단 기타	비정상 조업 { 회분조작 반회분조작 정상 조업 연속조작	기체, 고체의 2 상류 { 향류 병류 십자류

이들 장치중에서 실제 공업화에 널리 사용되고 있는 간접가열형 회전로와 Herreshoff 형 다단상로 (Multiple Hearth) 에 대한 장치도는 다음의 그림 1.1 과 1.2 에 각각 나타나 있다. 유동층을 이용한 활성탄의 제조는 아직 연구단계에 있으며, 소규모의 활성탄 재생공정에 사용되고 있는 정도이다.⁽⁵⁰⁾

표 I.1.6. 활성탄 제조장치 형태에 따른 장단점 비교

장 치 형 태	특 징	장 점	단 점	용 용
고정층 (층진층) 유동층 및 수송층	<ul style="list-style-type: none"> 내열식 연속활성화 장치 일단 및 다단 중형, 대형 및 심자류 연속장치 	<ul style="list-style-type: none"> 활성화가 균일 반응기내의 온도균일 기. 고체입자의 열전달 및 물질 전달 속도가 크다. 대규모 운전에 적합 발생된 열량의 수송이 용이 작은 탑경에서 큰처리량이 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 불연속 조작으로 실용화 불가능 기체유동방식의 해석이 곤란 급속한 고체입자의 혼합으로 반응기내의 고체 체류시간이 불균일하며 계통의 불균일 및 낮은 전환율 강도가 낮은 고체입자간의 마찰로 인한 미분화로 유동화 기체에 의한 비말등반 입자와의 마찰에 의한 장치의 erosion 높은 압력손실로 요구되는 높은 동력 및 막대한 양의 유동화 기체 처리원료의 입도 범위가 제한을 받으며, 운전관리 기술면에서 숙련을 요함. 단위생산량에 대한 전설비 및 운전비가 크다 	<ul style="list-style-type: none"> 분말탄 및 입상탄 이 작은 입상탄 제조
이동층 및 유동이동층	<ul style="list-style-type: none"> 중형 - 다단상로 (미국) 황형 - Rotary Kilo (일본, 유럽) 연속활성화 장치 	<ul style="list-style-type: none"> 장치의 회전운동에 의하여 입자를 교반, 기체와의 접촉을 균일하게 하여 균일한 반응을 행할 수 있다. 고체입자의 크기 및 형상에 대한 제한이 없고 조절조건을 용이하게 변화시킬 수 있는 운전 관리상의 잇점 비교적 입경이 큰 원료를 장시간 반응시킬 경우 열피로(Thermal Fatigue)가 적게 되어 기계적 강도가 큰입상탄을 얻는데 유리 		<ul style="list-style-type: none"> 분말탄 및 입상탄 제조
선회유동층		<ul style="list-style-type: none"> 활성화 기체로 고체입자를 선회 유동시켜 반응을 행하므로 고체입자가 장치내에 장시간 체류하게 되어 기체와의 경막 저항 (Interfacial Boundary Resistance)이 작아 반응속도 촉진 원로입자의 기체화 반응으로 세립화 및 다공질화 가능 		<ul style="list-style-type: none"> 분말탄 제조

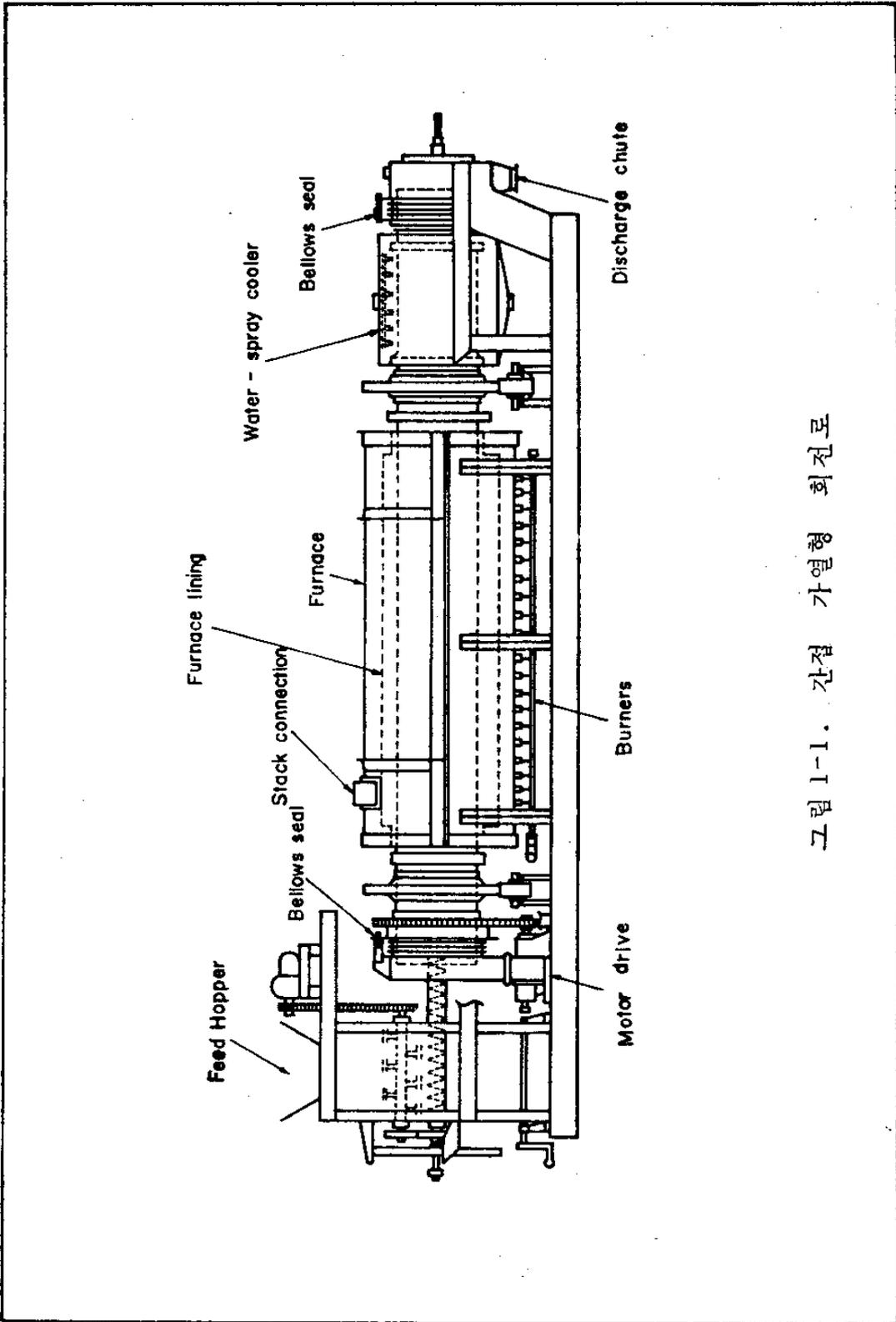


그림 1-1. 간접 가열형 회전로

그림 1-1. 간접 가열형 회전로

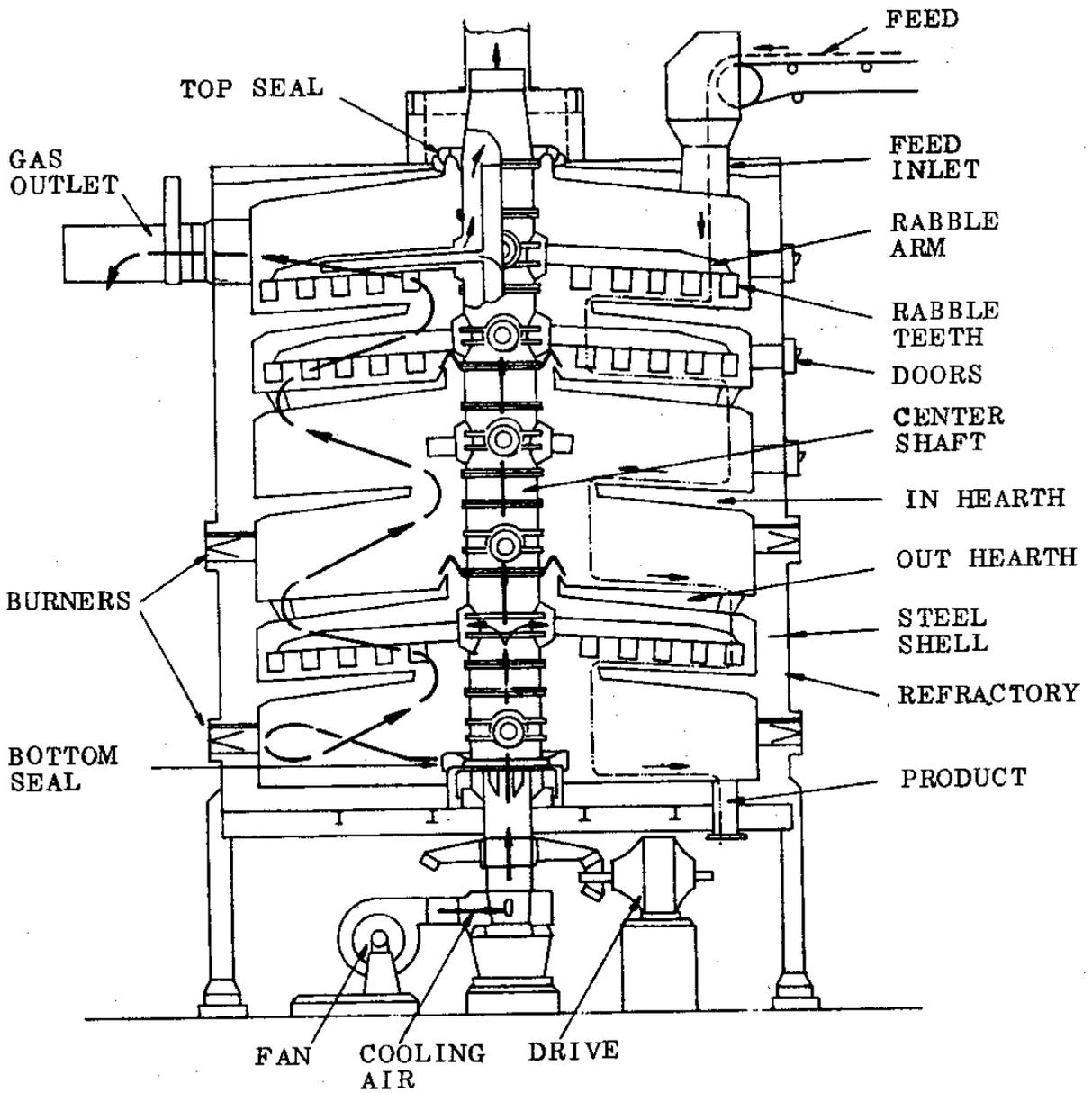


그림 1-2. HERRESHOFF MULTIPLE HEARTH

제 4 절 활성탄의 물성분석 (51-54)

활성탄은 넓은 영역에서 다양한 목적을 갖고 사용되어진다. 따라서 활성탄에 요구되어지는 특성은 사용하는 영역, 목적, 사용법 등에 따라 크게 달라지게 된다.

어떤 용도에 대해 적절한 활성탄의 종류를 선정하기 위해서는 어떠한 시험법을 사용해 어떠한 특성을 측정할 것인가 또는 이미 얻어진 각각의 특성치에 대해 어떠한 비중을 둘 것인가 하는 것이 중요하며 사용하고자 하는 용도에 신중을 기하지 않으면 안된다.

활성탄의 특성을 표시하기 위해 사용되는 시험항목을 일괄해서 살펴보면 표 1-7 과 같다.

표 1-7. 활성탄의 물성분석에 사용되는 시험항목

일반적물성	표면구조 및 특성	흡착성	입자성	기 타
진 밀 도	비표면적 (BET법)	Iodine No.	건조감량	착화점 접열열
입 밀 도	세공용적 및 세공 경분포	Methylene Blue Test	강열잔분 (회분)	흡수 윤열
충전 밀도 pH	(Mercury Porosimetry)	흡착등온선	입도분포	전도율 함유원소
수은치 환용적 헬륨치 환용적 공극율	전자현미경 X-Ray 회절	평형 흡착력	경 도	여과저항 재생수율 등

이들 시험항목중 흡착성에 관한 것은 거의 대부분의 용도에 중요하게 취급되어지고 있다. 본래 흡착은 계면현상이기 때문에 흡착력은 활성탄 표면과 이에 접하는 기상 또는 액상이 하나의 계를 이룸으로써 구체적인 의미를 갖게된다.

이러한 각 시험항목에 대한 시험방법은 일본공업규격 (JIS) K1470 (분말활성탄 시험방법), K 1474 (입상활성탄 시험방법)에 자세히 나타나 있다.

한편 ASTM에도 이에 대한 규정이 잘 나타나 있으며 국내의 KS 규격에는 분말활성탄에 관한것 (KSM 1413, KSM 1210 ; JIS 규격과 동일함)만 있을뿐 입상활성탄에 관해서는 아직 규격화 되어 있지 못한 실정이다. 따라서 여기에는 JIS 규격에 따라 일반적인 활성탄의 품질규격에 대하여 알아보면 표 1-8, 표 1-9 와 같다.

표 1-8. JISK 1470 에 따른 분말활성탄의 품질규격

		1 종						2 종			
		1 급		2 급		3 급		1 급		2 급	
		A 호	B 호	A 호	B 호	A 호	B 호	A 호	B 호	A 호	B 호
카 라 멜	94 % 이상	-	90 % 이상	-	85 % 이상	-	94 % 이상	-	92 % 이상	-	
	-	12 ml 이상	-	10 ml 이상	-	8 ml 이상	-	13 ml 이상	-	11 ml 이상	
건조감량 *		15 %이하		15 %이하		15 %이하		5.0 %이하		10.0 %이하	
염화물 (Cl)		-		-		-		0.05 %이하		0.07 %이하	
철 (Fe ³⁺)		-		-		-		0.02 %이하		0.04 %이하	
강 열 잔 분		-		-		-		2 %이하		4 %이하	
pH		-		-		-		5.0 ~ 8.5		5.0 ~ 8.5	

* 건조감량의 백분율은 제조공장 포장시의 수치로 한다. 단 제조공장 포장시 이외에서의 건조감량 백분율은 당사자간의 협정에 의한다.

표 1-9. JIS K 1412 에 따른 입상활성탄의 품질규격

		1 종	2 종
흡착력	벤젠 (%)	38.0 이상	33.0 이상
	클로로피크린(分)	100 이상	80 이상
	포스젠 (分)	30 이상	25 이상
입도 (%)		95 이상	90 이상
경도 (%)		90 이상	90 이상
착화점 (°C)		300 이상	300 이상
건조감량 (%)		5 이하	5 이하

단 흡착력은 벤젠, 클로로피크린, 포스젠 중 어느 한편에 적합하면 좋다.

제 5 절 활성탄의 재생 및 활용분야

1. 활성탄의 재생

재생이란 흡착제로 사용된 노폐활성탄의 물성을 회복시켜 흡착공정에 재사용하기 위한 방법을 말하는데, 활성탄은 특히 높은 가격을 갖는 물질이므로 외국의 경우 이의 재생 기술 개발을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁽⁵⁶⁾

흡착은 일종의 발열과정으로서 흡착물질, 활성탄, 용제간의 친화력의 차이에 따라 흡착평형 관계가 생기게 되는데, 흡착된 물질의 분리를 위해서는 다음과 같은 방법이 사용된다.

가. 흡착물질 (Adsorbate) 의 화학적 성질을 변화시킨다.

나. 흡착물질 (Adsorbate) 에 대하여 친화력이 강한 용제를 사용하여 추출 해낸다.

다. 활성탄에 대하여 흡착물질보다 친화력이 강한 물질로 치환한다.

라. 외부에서의 가열로 인한 온도상승으로 평형관계를 변화시킨다.

마. 용제중의 용질농도 또는 압력을 낮추어 분리해 낸다.

바. 유기물과 같은 흡착물질 (Adsorbate) 을 분해 또는 산화시켜 제거한다. 이때 산소·수증기, 이산화탄소와 같은 고온의 산화성 기체를 사용하거나 미생물을 이용한 산화분해 및 과산화수소등을 사용한 고온액상 산화를 거쳐 분리를 행한다.

위의 방법 중에서 가장 널리 사용되는 방법은 열재생 (Thermal Regeneration) 으로서 재생공정은 건조, 탄화 및 탄화물의 개스화 등으로 구분되며, 각 단계의 원리는 활성탄 제조의 경우와 매우 유사하다. 또한 사용되는 반응기의 형태도 입상탄의 경우는 Herreshoff 형 다단상로 및 회전로를 비롯한 이동층 형태가 주종을 이루며, 분말탄의 경우 불활성입자를 열매체로하는 유동층 및 수송층 형태의 장치사용이 시도되고 있다.

이밖에 열재생 공정에서 고려되는 점은 재생후의 급냉, 배출 개스의 처리, 활성탄의 수송 및 조업상의 안전성, 안정성, 용이성 등으로 이에 대한 기술 개발의 여지가 많이 있다.

2. 활성탄의 활용 분야

20세기초부터 공업용 흡착제로 사용되기 시작한 활성탄은 흡착성 및 촉매성을 이용하여 광범위한 산업영역에서 사용되고 있으며, 특히 대기 및 수질오염 등의 환경오염방지 분야에서는 중요한 위치를 차지하고 있다.⁽⁵⁵⁻⁵⁷⁾ 분말 및 입상활성탄의 제반용도는 다음의 표1-10에 나타나 있으며, 일본의 연간분말 및 입상활성탄 출하량은 그림 1-3에 나타나 있다.⁽⁵⁸⁾

표 1-10. 활성탄의 용도

분 말 탄	입 상 탄
설탕정제, 전분당, 공업약품, 의약, Glue, 양조, 유지, 정수	개스흡착, 정수, 공업약품, 용제회수, 촉매

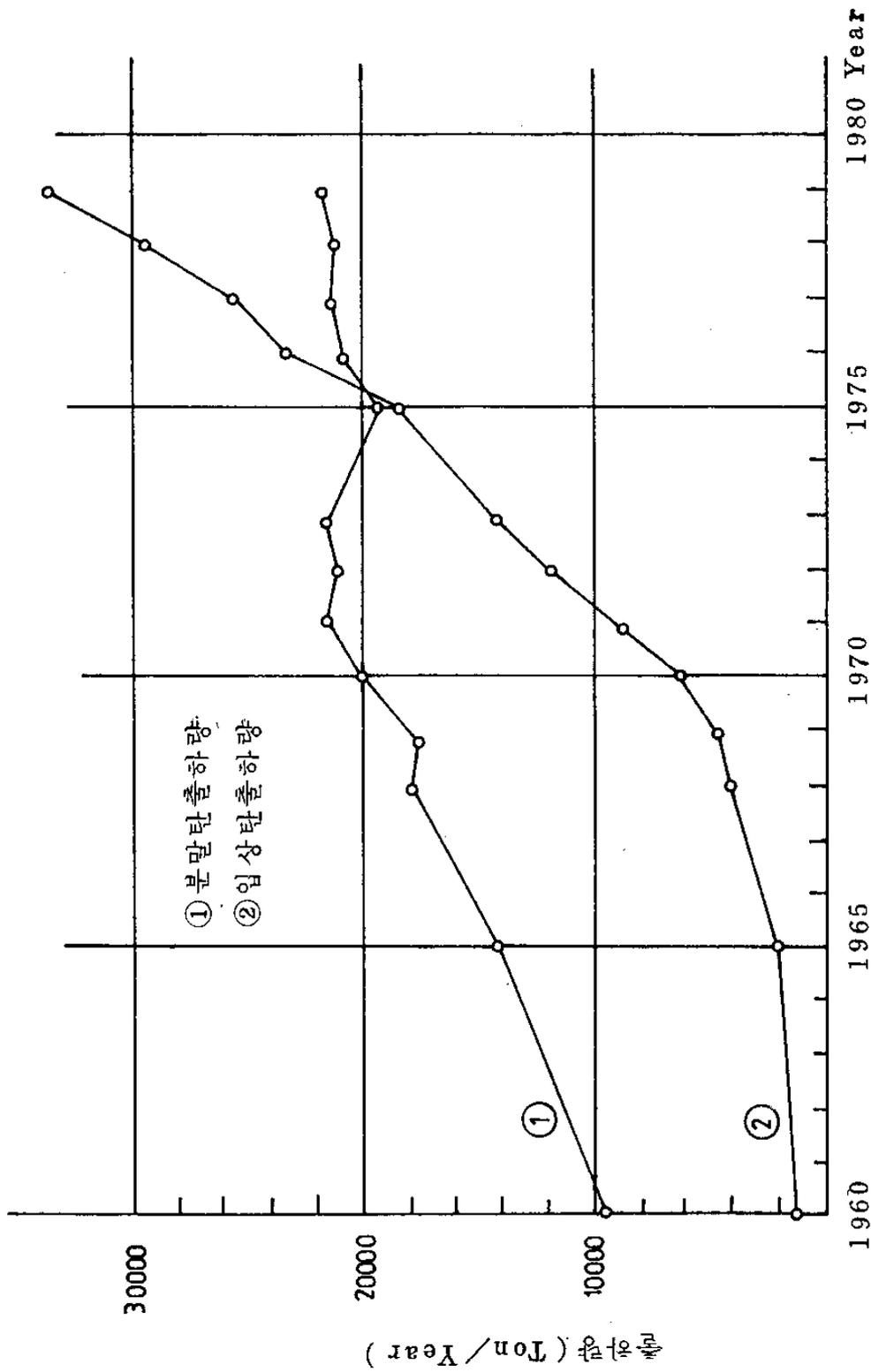


그림 1-3. 일본의 활성탄 출하량

앞의 그림 1-3 에서와 같이 일본의 경우는 입상 활성탄의 생산량이 분말활성탄에 비해 현저한 추세로 증가하는 것을 알 수 있고, 그 용도도 다양하게 확장되며, 특히 용제회수, 개스흡착, 수처리 및 공업약품 등으로의 용도별 출하량이 급증하고 있다. 또한 앞으로의 입상탄 평균 수요증가량은 연간 20~25%에 달할 것으로 예측되며, 개스흡착용 및 수처리용 대형 Plant가 각지에 건설되어 입상탄의 수요가 급증하게 되면, 그 신장율은 30%이상이 될 것이라고 보고 되었다.⁽⁵⁾

미국의 경우 1980년의 입상탄 수요량은 연간 약 6만톤에 달했다. 그러나, 폐수처리에의 광범위한 이용으로 1990년에 이르면 연간 약 14만톤에 달하게 됨으로써 연간 약 9%의 수요증가량이 예측되며, 현재 미국에서의 분말탄 대 입상탄의 생산량비가 약 1:1이지만 1990년에 이르면 그 비가 1:3으로 변화하여 입상탄의 수요가 급증할 것으로 보고 되었다.⁽⁵⁹⁾

이와 같이 입상탄의 수요가 증가하는 것은 다음의 표 1-11에 나타나 있는 입상탄의 장점 때문인 것으로 추측된다.

표 1-11. 분말, 입상탄의 비교

	분 말 탄	입 상 탄
작 업	비 연 속	연 속
조 작 법	접 촉 여 과	충 전 충 여 과
활 용 탄 사 용	1 회	재 생 가 능
작 업 환 경	미 분 탄 분 산	청 결
폐 기 물 처 리	필 요	불 필 요
운 전 관 리	복 잡	간 단

제 2 장 실험

제 1 절 예비 실험

Bench Scale 활성탄 제조실험을 행하기 앞서 활성탄의 제조가능성 검토 및 기초적인 조업조건을 구하기 위하여 소규모의 실험장치를 이용하여 예비실험을 행하였는데, 사용한 제조장치는 그림 2-1과 같다.

반응기는 내경 25 mm, 길이 300 mm인 석영관으로 제작되었으며, 내부 Support는 다공성 Ceramic Distributor를 부착하여 사용하였고 전기로는 온도조절기가 부착된 Crucible Furnace를 개조하여 사용하였다. 활성화 반응시는 시료와 수증기와 접촉을 좋게하기 위하여 30 ~ 50 mesh Ceramic Chip을 충전 사용하였다.

수증기는 Aspirator Flask에 증류수를 넣고 YSI 온도조절계가 부착된 자석식 교반기를 사용하여 발생시켰다. 수증기의 응축을 막고 개스를 예열하기 위하여 유리관에 Nichrome 선을 감아 Variac으로 온도를 조절하였다.

탄화 및 활성시에 발생하는 기체는 Scrubbing Bottle을 통하여 배기되도록 하였다. 실험방법은 다음과 같다. 8 ~ 30 mesh 크기의 잘탄원료 50 g을 체적백분을 5%인 인산용액과 혼합한 후 온도 80 ~ 100°C로 가열하면서 2 ~ 5 시간동안 가열한다. 이때 묽은 산과 원료 잘탄의 혼합비는 5 ~ 10 ml Acid/g coal이며, 진한황산(95 wt%)으로 처리할 경우는 0.05 g Acid/g coal의 혼합비로 분사 혼합하여 직접 탄화에 이용한다.

산처리가 끝난후 모액의 pH가 7이 될때까지 물로 충분히 세척하고 100 ~ 110°C의 온도에서 장시간 건조시킨다. 전처리가 끝난 원료

탄을 석영관 반응기에 넣고 450 °C에서 1 시간동안 탄화시킨후 냉각시키고 탄화물의 무게를 달아 탄화수율을 구한다.

제조된 탄화물은 800 ~ 900 °C의 온도로 유지되는 반응기내에서 발생된 유량 1.54 g/hr의 수증기와 접촉시켜 2 ~ 4 시간 활성화시킨다. 활성화가 끝난후 제조활성탄을 냉각시키고 무게를 달아 수율을 계산하고 물성분석을 행한다.

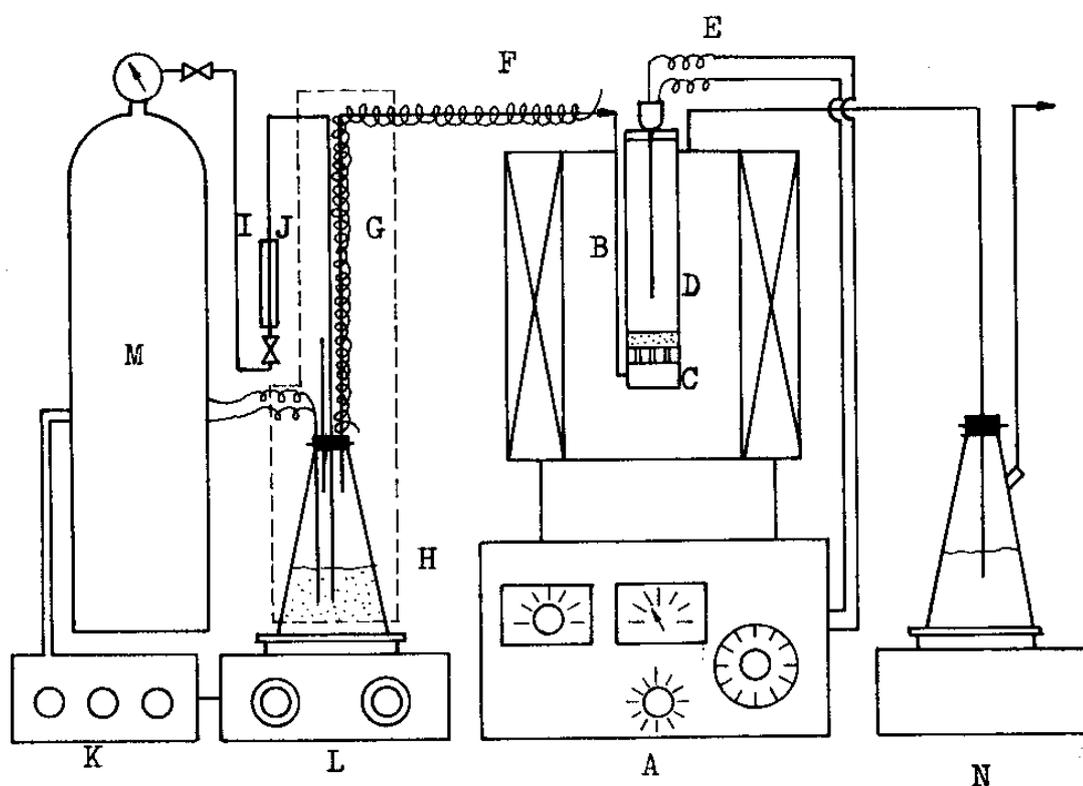


그림 2-1 LAB - SCALE 활성화탄 제조 실험장치

- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| A : Electric furnace set | B : Quartz reactor |
| C : Ceramic filter | D : Ceramic scraps |
| E : Thermocouple | F : Preheater |
| G : Insulation part | H : Steam generator |
| I : Flowmeter | J : Thermometer |
| K : Temperature controller | L : Heating Mag. Stirrer |
| M : Gas bombé | N : Scrubbing bottle |

제 2 절 활성탄 제조 실험

공간 난방용 원료로 사용되는 호주산 수입 성형갈탄의 수송 및 저장과정에서 나오는 부스러기들로부터 입상활성탄을 제조하기 위한 공정은 다음 그림 2-2 에 나타나 있으며, 제조실험장치는 그림 2-4 에 나타나있다. 또한 갈탄으로부터 제조한 활성탄과의 제반특성을 비교하기 위하여 Newzealand 산 역청탄 (Stockton Coal) 을 이용하여 입상활성탄을 제조하였는데, 이때의 실험공정은 Repik⁽⁶⁰⁾ 등의 제조방법을 변형한 것으로 그림 2-3 에 나타나있고, 사용한 갈탄과 역청탄의 공업분석치는 다음의 표 2-1 과 같다.

표 2-1 갈탄 Briquette 및 역청탄 (Stockton Coal) 의 공업분석치

구분 특성	구분			고정탄소	유 황 함유량	열 량 (KCal / kg)	FSI
	수 분	휘발분	회 분				
갈 탄 Briquette	8.1	48.9	1.7	41.3	0.3	5,750	0
Stockton Coal	6.4	32.9	0.9	64.8	0.6	8,506	9

* FSI : Free Swelling Index

갈탄 Briquette 로부터 입상활성탄을 제조하기 위해서는 원료의 전처리, 탄화 및 활성화 공정의 세단계를 거치게 되는데, 이들 각 단계에서의 실험장치 및 방법은 다음과 같으며, 분말활성탄의 제조방법은 전처리공정이 입상활성탄 제조의 경우와 약간 다를뿐 큰 차이는 없다.

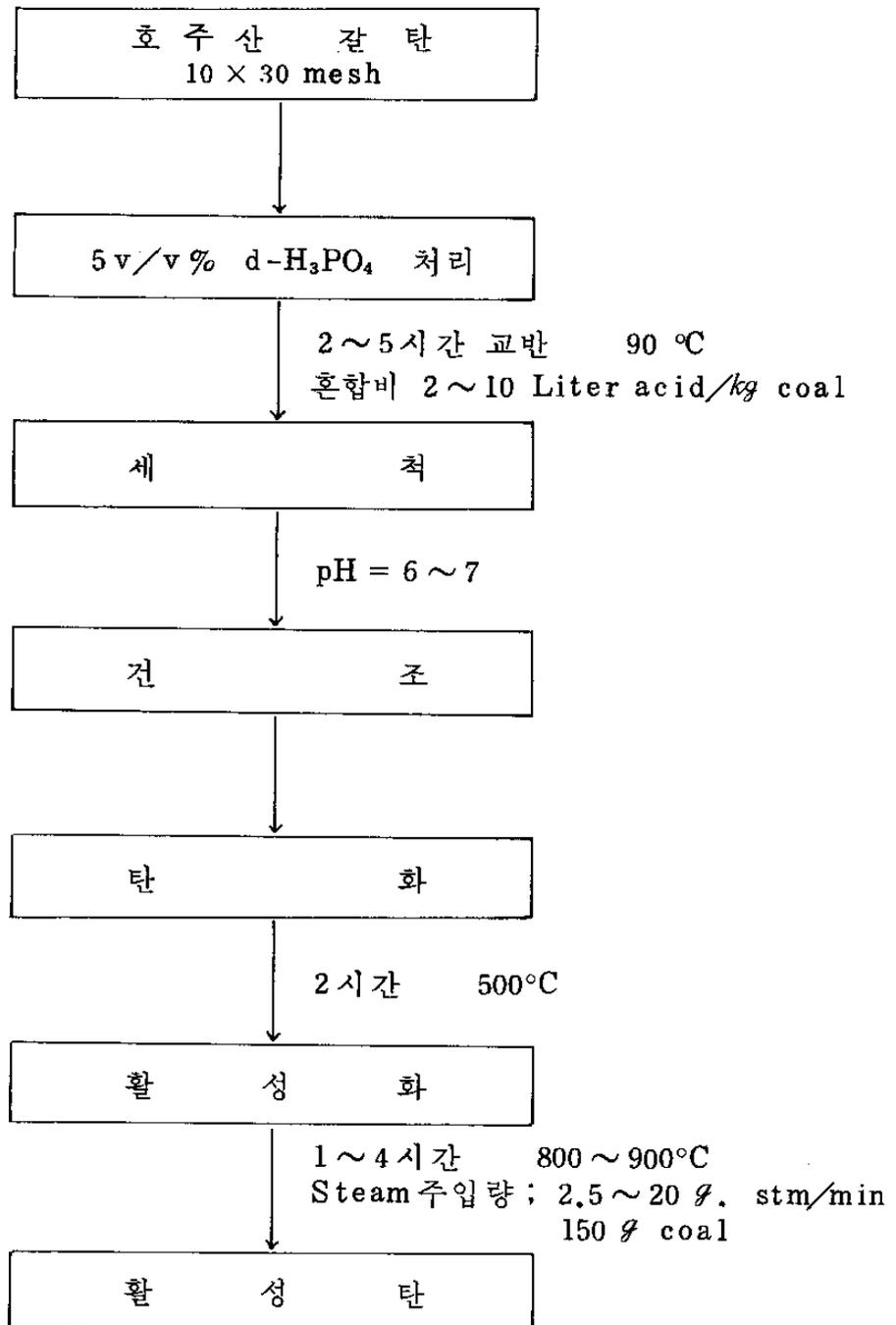


그림 2-2 갈탄을 이용한 활성탄 제조실험 공정도

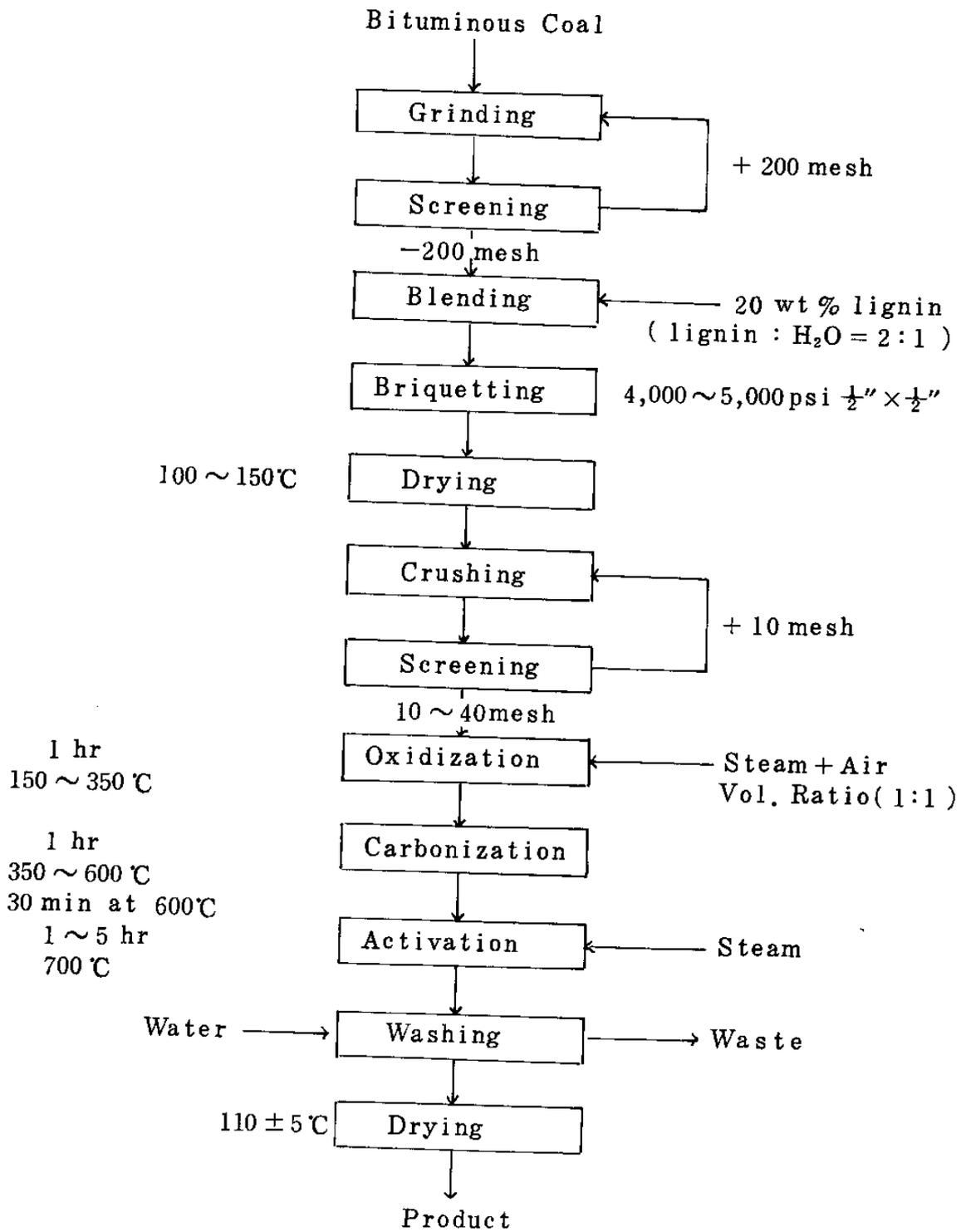


그림 2-3 역청탄을 이용한 활성탄 제조실험공정도

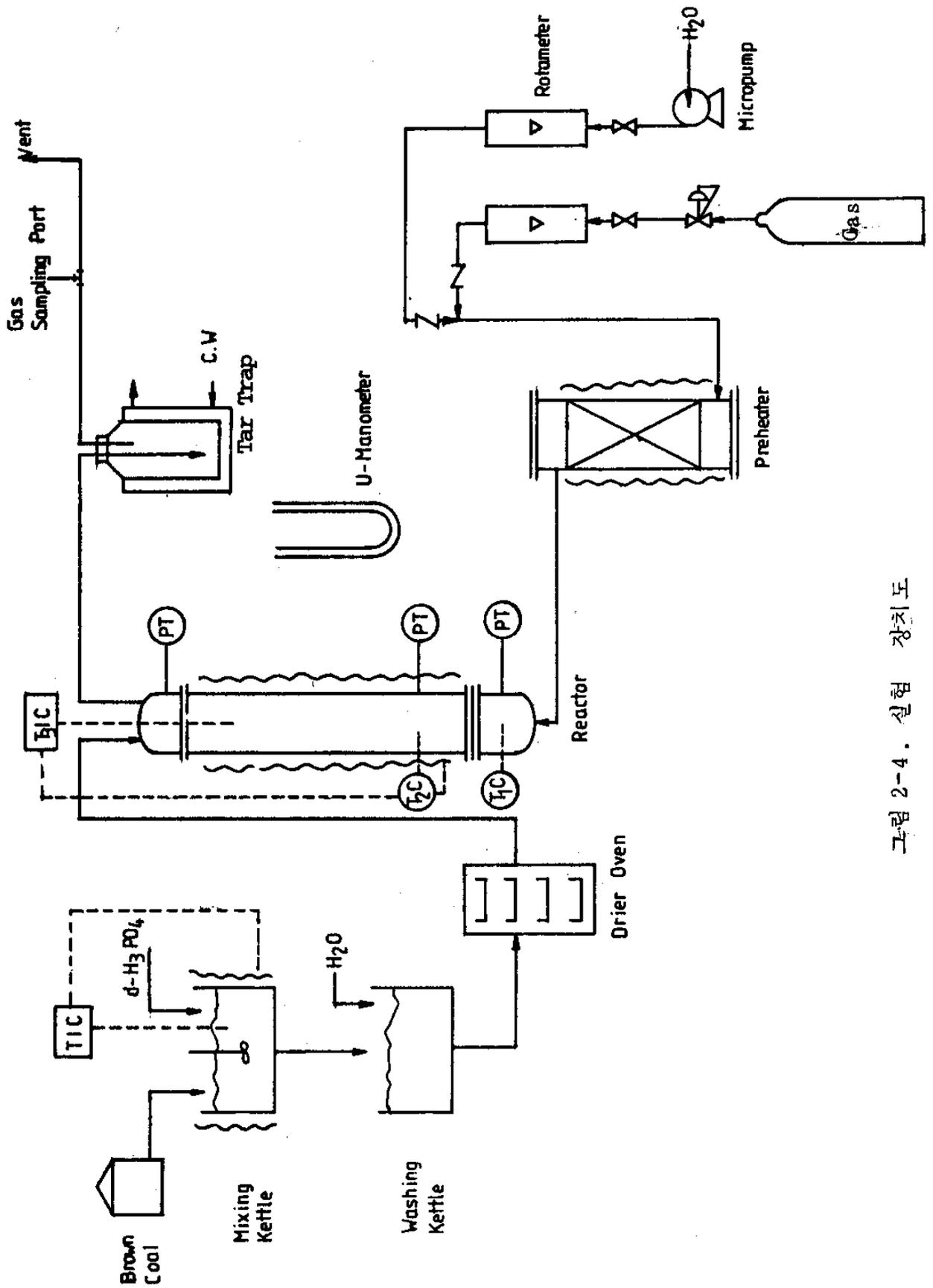


그림 2-4. 실험 장치도

1. 원료 전처리

본 공정은 약품활성화제로 사용되는 인산, 황산 및 염산과 같은 산류 (Acid)를 원료탄과 접촉시켜 탄화 및 활성화시 반응성을 향상시키기 위한 공정이다. 건조 원료탄을 표준망체와 Ro-Tap Sieve Shaker 를 이용하여 10~30 mesh 크기의 입자들로 체분한후 17Liter 용량을 갖는 Stainless Steel 재질의 혼합조에 넣고 체적백분율 5%인 묽은산을 투입한후 열선으로 반응기를 가열하여 온도를 90℃로 유지시키면서 일정시간 교반한다. 이때 내부온도는 Braun Mercury Thermoregulator 와 Magnetic Relay 를 이용하여 제어하며, 그밖의 실험변수는 다음과 같다.

가. 산의종류 : 인산, 황산

나. 교반시간 : 2, 3, 5 시간

다. 원료탄과 묽은산과의 혼합비 : 0, 2, 5, 10 Liter Acid/kg coal
교반이 끝난후 물로 충분히 세척하고 Blue-M Tray Drier 에서 150℃의 온도로 2시간 건조한다. 한편 Murty⁽⁶¹⁾는 건조후 제품의 경도를 높이기 위하여 Pitch 등의 접결제를 처리탄과 혼합하여 이를 분쇄기에서 325 mesh 이하의 미세분말로 분쇄하고 40,000~80,000Psi의 고압으로 성형압축기에서 ½ in. 크기의 원통형입자로 성형한후 분쇄기에서 6~20 mesh 크기의 입자로 재분쇄하였다.

2. 탄 화

본 공정은 석탄의 열분해가 일어나는 온도범위에서 원료탄을 가열하여 탄소질 재료를 제조하는 공정인데, 이때 원료탄내에 존재하는 Tar 등의 휘발분이 대부분 제거되며, 기화된 휘발분은 냉각 Trap 에서 응축되어 부산물로서 얻어지게 된다. 본 실험에서는 전처리공정을

거친 처리탄 150 ϕ 을 직경 4 in., 두께 8.6 mm의 SUS 304 Pipe로 제작된 높이 1 m의 전기로내에 60 mesh Stainless Steel 철망으로 제작된 원통형 용기에 넣고 탄화온도를 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지시키며 2 시간동안 가열한다. 이때 반응기의 승온속도는 시간당 500 ~ 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

3. 활성화

본 공정은 활성탄제조중의 가장 주된 공정으로 활성화 온도범위에서 원료탄소와 산화성 기체와의 산화반응으로 탄화물의 미세공구조가 점차 발달된다. 본 실험에서는 탄화를 거친 탄화물을 동일 반응기에서 일정온도를 유지하면서, 일정유량의 물을 Micropump와 Ace Glass 유량계를 이용하여 흘려보내면서 Heating Tape와 예열기를 거쳐 발생된 수증기를 반응기하부로 불어넣고 활성화시킨다. 이때의 승온속도는 시간당 350 ~ 840 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 활성화가 끝난후 공기를 차단하여 냉각시키고 반응기하부의 Flange를 풀어 제품을 얻어낸다.

실험변수는 다음과 같다.

가. 반응 온도 : 800, 850, 900 $^{\circ}\text{C}$

나. 반응 시간 : 1, 1.5, 2, 3, 4 시간

다. 수증기공급량 : 1, 2, 4, 8 $\phi/\text{hr}\cdot\phi\text{ coal}$

예열기는 4 in. 직경의 Schedule 80 SUS 304 Pipe를 사용하여 제작하였으며, 그 전체길이는 60 cm이다. 예열기 외부에는 2 KW 용량의 Kanthal 선을 감고 Kaowool로 단열하였으며, 예열기 내부에는 Ceramic Ring을 채워 열전달 면적을 증가시킴으로써 기체의 예열효과를 높였다. 반응기는 직경 4 in. Schedule 80 SUS 304 Pipe를 사용하여 제작하였으며, Distributor 하부의 길이 10 cm를 포함하여 전

체질이는 1 m인데, Distributor는 10 mesh Stainless Steel 철망을 포개어 만든 Sieve Plate를 사용하였다. 반응기는 외부에 2 KW용량의 Kanthal 선을 반응기 상, 하부에 병렬로 연결하여 가열하였으며, Kao Wool를 사용하여 단열하였다.

반응기 내부온도는 Distributor 하부와 중간부분 및 반응부분의 세 지점에서 K-Type (Chromel-Alumel) 열전대로 측정하여 Leeds & Northrup Multipoint Recorder에 기록하고 On-Off Controller로 제어하였다. 또한 Distributor 양단 및 반응기 상단에 압력 Tap을 내고 Manometer와 연결하여 유동층의 특성을 알 수 있게 하였다. 반응시 생성된 휘발분 및 기체혼합물은 반응기 상부와 연결된 냉각 Trap에서 수증기 및 Tar 성분이 응축, 분리된 후 Gas Sampling Port에서 일부 채취되어 Gas Chromatograph에서 그 조성을 분석할 수 있게 하였다. 반응기의 상세 제작도면은 다음 그림 2-5에 나타나있다.

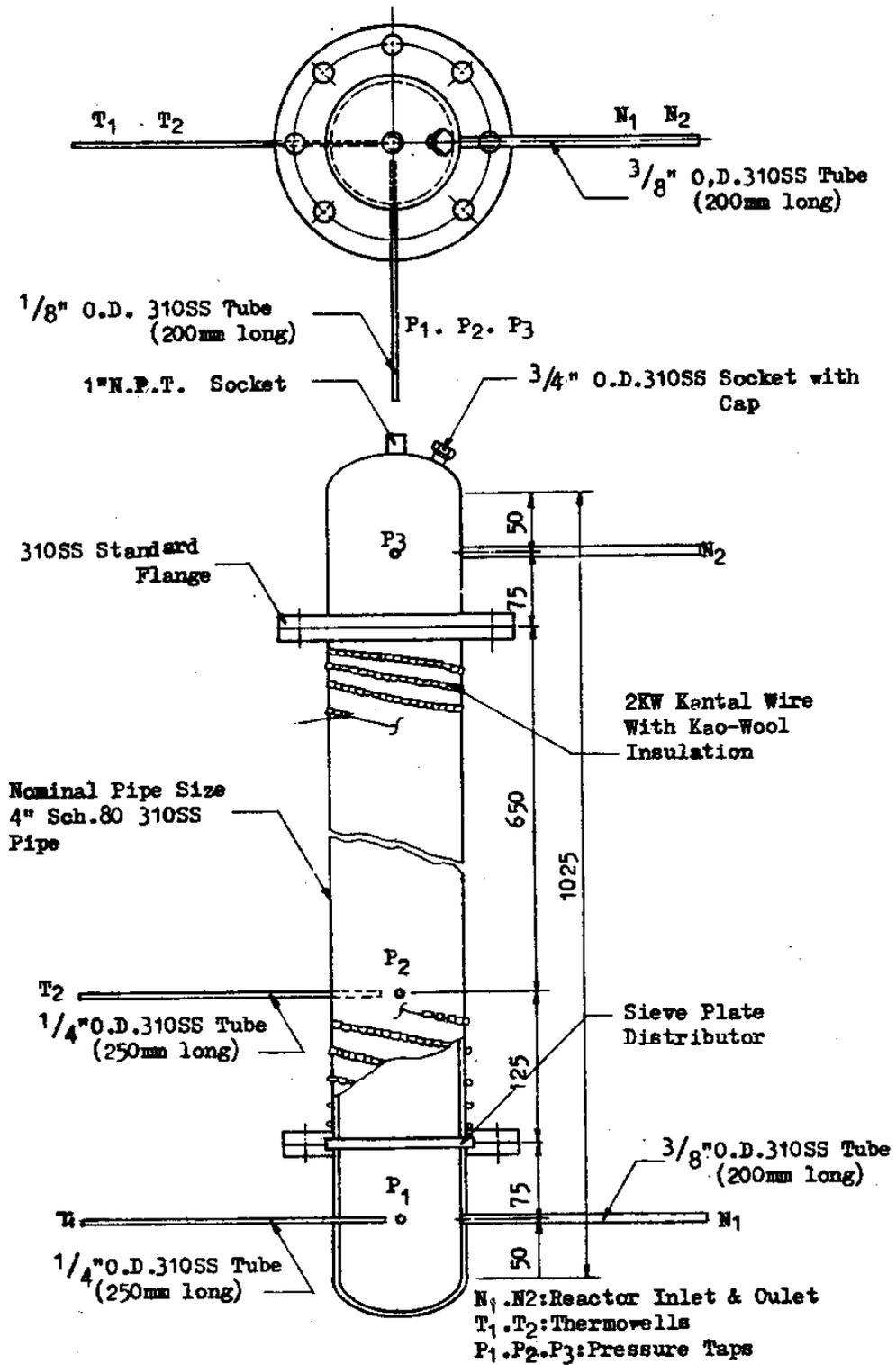


그림 2-5. 반응기 제작도면

제 3 절 분 석 실험

제조된 활성탄 여러가지 면에서 그 특성을 시험하게 된다. 특성 시험법은 여러 문헌에 잘 기술되어 있으나 여기서는 가장 체계적으로 표준화시킨 일본공업규격 : JIS 1417 에 따라 시험하였으며 시험한 항목에 대하여 몇가지로 세분하여 다음과 같이 기술하고자 한다.

1. 일반적인 특성

가. 건조감량 (Moisture Content)

시료를 건조기 중에서 건조시켜 감량을 구한다.

(1) 조작

(가) 시료 약 10 g 을 미리 무게를 아는 평형 저울병에 넣어 마개를 닫은 후 10 mg 까지 정확히 잰다.

(나) 마개를 열고 저울병과 마개를 115 ± 5 °C 의 항온 건조기 중에서 3 시간 건조한다.

(2) 측정치의 산출

$$N = \frac{P}{S} \times 100$$

N : 건조감량 (%)

P : 감 량 (g)

S : 시 료 (g)

나. 강열잔분 (Total Ash Content)

시료를 건조시킨 후 강열시켜 잔분질량을 잰다.

(1) 조 작

(가) 건조시료 2 ~ 3 g 을 질량을 아는 고온 Crucible 에 넣

어 10 mg까지 정확히 잰다.

(나) 전기로에 넣어 서서히 온도를 올려 완전히 탄화시킨 후 800 ~ 900 ℃에서 1시간 강열하여 Desiccator 중에서 방냉하여 잔분 질량을 잰다.

(2) 측정치의 산출

$$Q = \frac{R}{S} \times 100$$

Q : 강열잔분 (%)

R : 잔분의 질량 (g)

S : 건조시료 (g)

다. pH

시료에 물을 가해 비등시켜 냉각시킨 후 pH계로 측정한다.

(1) 조 작

(가) 건조시료 3.0 g을 재어 200 ml 삼각플라스크에 넣는다.

(나) 물 100 ml를 가해 서서히 비등되도록 5분간 가열하여 상온까지 냉각한 후 Glass Electrode pH계로 pH를 측정한다.

라. 입도 및 입도분포 (Particle Size & Particle Size Distribution) : 시료를 Sieve Shaker 및 표준망체를 사용하여 Sieving 하여 각 Sieve 상에 잔존하는 시료의 질량으로부터 입도를 구한다. 이 시험은 입경 149 μm (100 mesh) 이상의 시료에 대해 적용한다.

(1) 조 작

(가) 시료 100.0 g을 잰다.

(나) 시료범위에 따라 6 ~ 7 개의 Sieve Opening 을 선택한다.

(다) 정확히 10 분간 Shaking 한다.

(라) 각 단의 잔존시료를 0.1 g 까지 잰다.

(마) 표 2-2 와 같은 시험표를 작성한다.

(바) 그림 2-6 과 같이 대수 확률지에 입도 누계곡선을 그린다.

(사) Sieve 통과 누적 백분율이 10 %때를 유효경 (Effective Size)으로 한다.

$$\text{균등계수 (Uniformity Coefficient)} = \frac{60\% \text{입경}(\text{mm})}{10\% \text{입경}(\text{유효경, mm})}$$

표 2-2 Sieve Shaking 분석표

Sieve Opening, mm (mesh)	Bottom	0.149 (100)	0.210 (65)	0.297 (48)	0.42 (35)	0.841 (20)	1.19 (14)	2.00 (9)	Total
Sieve ($W_i/w, \%$)	W_0 ()	W_1 ()	W_2 ()	W_3 ()	W_4 ()	W_5 ()	W_6 ()	W_7 ()	W (100)
Sieve ($a_i/w, \%$)	a_0 (b_0)	a_1 (b_1)	a_2 (b_2)	a_3 (b_3)	a_4 (b_4)	a_5 (b_5)	a_6 (b_6)	a_7 (b_7)	$b_7 + w_7/w$ (100)

$$a_0 = b_0 = 0$$

$$a_j = W_{j-1} + a_{j-1}$$

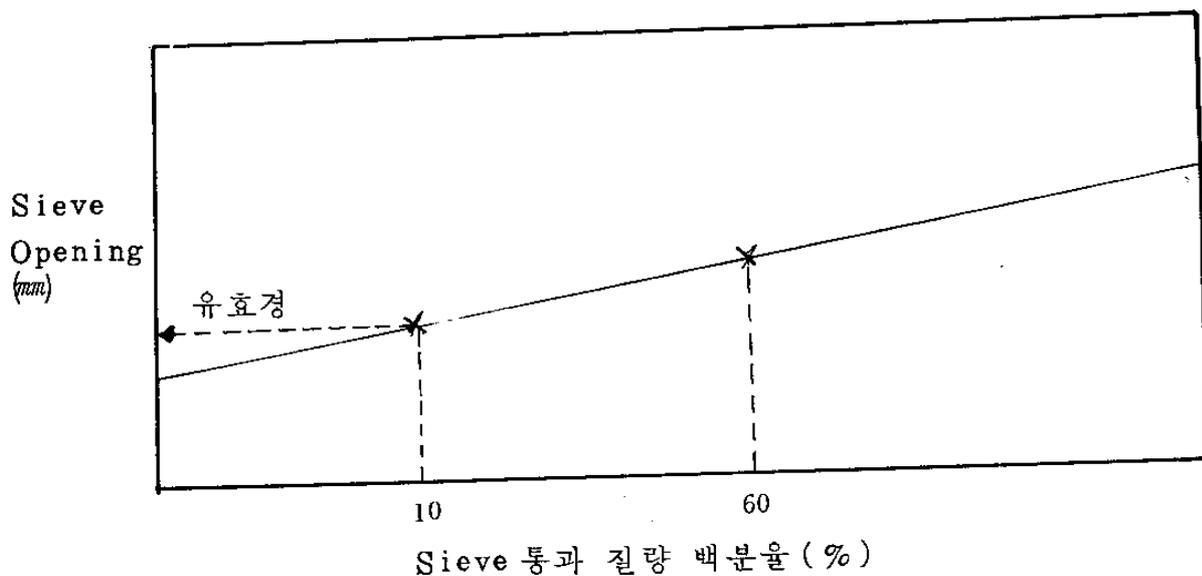


그림 2-6 입도누계곡선 (대수 확률 그래프)

마. 경 도 (Hardness Number)

시료를 미리 Sieving 하여 강구를 넣은 경도시험용 Pan에 넣어 진탕시킨후 다시 Sieving하여 Sieve에 잔존하는 질량을 구해 원시료와의 질량비 (%)를 경도로 한다.

(1) 조 작

(가) 시료 50 ~ 100 g을 입도범위의 상·하한에 해당하는 2개의 Sieve를 이용해 10분간 Shaking 한다.

(나) 걸러진 시료를 200 ml 플라스크의 100 ml표선까지 가볍게 채우고 0.1 g까지 질량을 잰다.

(다) 직경 12.7 mm (1/2") 및 9.5 mm (3/8")의 강구 각각 15개를 시료와 함께 경도 Testing Pan에 넣어 30분간 Shaking 한다.

(라) 입도범위 하한에 해당하는 Sieve Opening보다 2단 아래의 Sieve와 Bottom Pan을 사용해 Testing Pan에서 강구를 제거한 시료를 전부 넣어 3분간 Shaking 한다.

(마) Sieve상단 및 Bottom Pan에 남아있는 시료를 각각 0.1 g까지 잰다.

(2) 측정치의 산출

$$J = \frac{K}{S} \times 100$$

J : 경도 (%)

K : (마) Sieve상단의 잔존시료 (g)

S : (나) 초기시료 (g)

(3) 경도 Testing Pan

단 위 : mm

재 질 : JIS H 3201 황동판 2종 A 또는 B

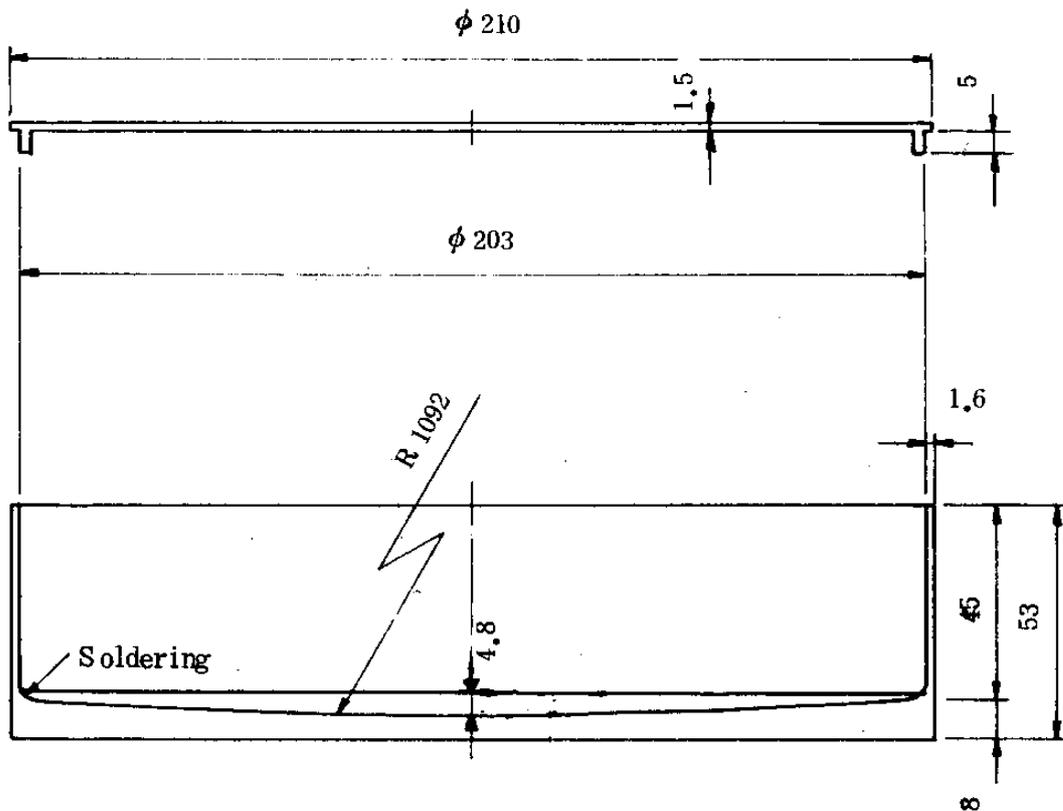


그림 2-7. 경도 Testing Pan

바. 충전밀도 (Apparent, Bulk, Packing Density)

시료를 일정용적의 용기에 밀집되게 충전시켜 단위체적당의 질량을 구한다.

(1) 조 작

(가) 건조시료를 충전밀도 측정용기의 1/5 가량 넣는다.

(나) 시료의 윗면의 높이가 일정하게 될때까지 고무판 위에서 조용히 두드린다. 다시 (가)와 같은 량을 넣고 두드린다.

(다) 이 조작을 반복해 용기의 상단까지 시료를 충전하고 용기 상부의 통을 빼내어 시료의 윗면을 수평하게 한다.

(라) 시료를 충전밀도 측정용기에서 빼내어 건조한 다음 그 질량을 0.1 g 까지 잰다.

(2) 측정치의 산출

$$L = \frac{S}{M}$$

L : 충전밀도 (g/ml)

S : 시료 (g)

M : 충전밀도 측정용기의 용적 (ml)

(3) 충전밀도 측정용기

단 위 : mm

재 질 : Stainless Steel

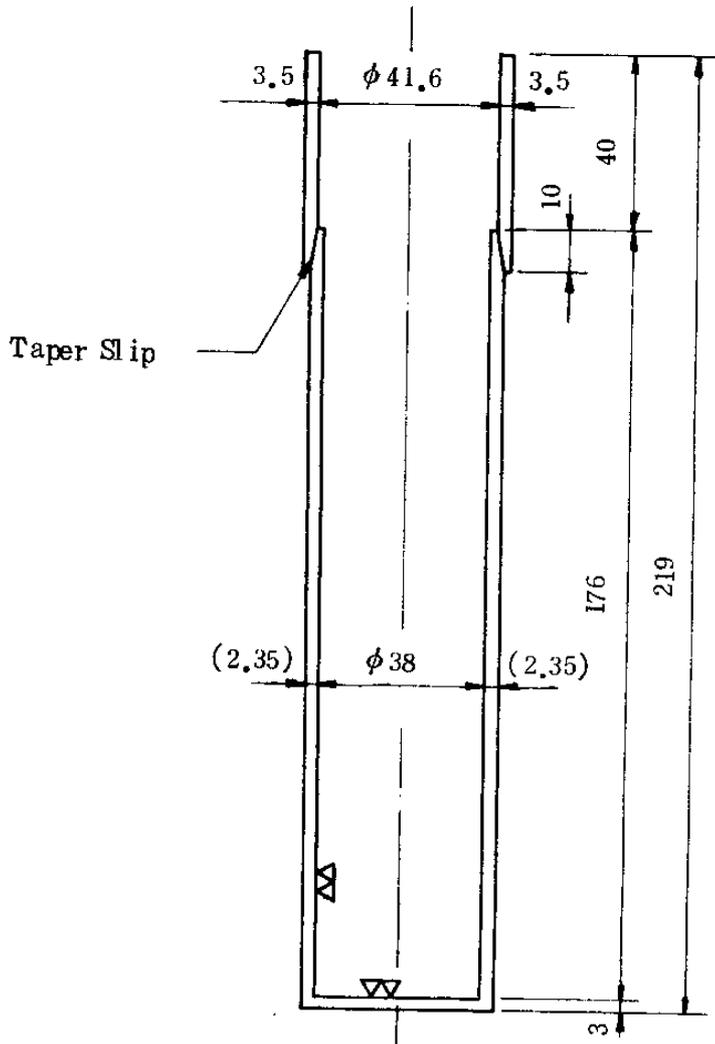


그림 2-8. 충전 밀도 측정용기

2. 액상 흡착특성

가. 요오드 흡착력 (Iodine Number)

시료에 요오드용액을 가해 흡착시킨후 상층액을 분리하여 지시약으로서 전분용액을 가해 티오황산나트륨용액으로 적정하여 잔존하고 있는 요오드농도로부터 흡착특성을 구한다.

(1) 시 약

(가) N / 10 요오드용액 : 요오드화칼륨 (KI) 25.0 g 을 물 약 30 ml 에 녹여 요오드 (I₂) 약 13 g 을 가해 녹이고 물을 채워 약 1 l 로 해서 표정한후 정확히 N / 10 을 제조한다.

[표정] 이 용액 25 ml 를 정확히 취해 N / 10 티오황산나트륨용액으로 적정하고 요오드의 황색이 옅어지면 지시약으로서 전분용액 (1 w / v %) 1 ml 를 가해 다시 적정을 계속해 요오드, 전분의 청색이 옅어져 소멸될 때를 종점으로 한다.

(나) N / 10 티오황산나트륨용액 : 티오황산나트륨 (Na₂S₂O₃ · 5H₂O) 약 26 g 과 무수탄산나트륨 (Na₂CO₃) 약 0.2 g 을 탄산을 함유하지 않는 물 약 1 l 에 용해시켜 iso - Amyl Alcohol 약 10 ml 를 가해 잘 섞어서 마개를 막아 2 일간 방치해 둔다.

[표정] 요오드산 칼륨 (KIO₃) 을 130 ± 10 °C 로 조절한 항온건조기중에서 1.5 ~ 2 시간 건조하여 Desiccator 중에서 방냉시킨 후 그중 1 ~ 1.5 g 을 0.1 mg 까지 정확히 취하여 물에 녹여 250 ml 메스플라스크에 넣고 물을 표선까지 가한다. 이중에서 20 ml 을 300 ml 플라스크에 정확히 분취해서 요오드화칼륨 (KI) 2 g 과 황산 (1 + 5) 5 ml 을 가하여 곧 마개를 막아 서서히 흔들어서 암소에 5 분간 방치한다. 그후 물 100 ml 를 가해 유리된 요오드를 N / 10 티오황산나트륨용액으로 적정해 요오드의 황색이 옅어지면 지시약으로서 전분

용액 (1 w / v %) 1 ml 를 가하고 다시 적정을 계속하여 요오드전분의 청색이 소멸될때를 종점으로 한다.

별도로 KIO₃ 용액에 KI 와 황산을 넣지 않고서 공시험을 행해 보정한다.

$$f = \frac{a \times \frac{b}{100} \times \frac{20}{250}}{(c - c') \times 0.003567}$$

- f : N/10 티오황산나트륨용액 factor
- a : 요오드산칼륨의 채취량 (g)
- b : 요오드산칼륨의 순도 (%)
- c : N/10 티오황산나트륨용액의 사용량 (ml)
- c' : 공시험에 있어서 N/10 티오황산나트륨용액의 사용량 (ml) 0.003567 : N/10 티오황산나트륨 1 ml 에 대응하는 요오드산칼륨의 양 (g)

(다) 전분용액 (1 w / v %) : 전분 1 g 을 물 약 10 ml 에 가해 잘 혼합하고 이를 끓는 물 100 ml 에 잘 저으면서 가해 약 1 분간 비등시킨후 냉각하여 정지한 후 그 상층액을 이용한다.

(2) 조 작

(가) 건조시료 약 0.5 g 을 1 mg 까지 정확히 달아서 마개달린 플라스크 100 ml 에 넣고 N/10 요오드용액 50 ml 를 정확히 가한다.

(나) 상온에서 15 분간 진탕기로 진탕시킨후 50 ml 침전관에 넣어 원심분리기를 이용해 시료를 침전시킨다.

(다) 이중에서 상층액 10 ml 를 정확히 분취해 N/10 티오황산나트륨용액으로 적정하여 요오드의 황색이 없어지면 지시약으로 전분

용액 1 ml를 가하고 다시 적정을 계속하여 요오드전분의 청색이 소멸할 때를 종점으로 한다.

(3) 측정치의 산출

$$A = \frac{(10 - B \times f) \times 12.69 \times 5}{S}$$

A : 요오드 흡착성능 (mg/g)

B : N/10 티오황산나트륨 용액의 사용량 (ml)

f : N/10 티오황산나트륨 용액의 Factor

나. 메틸렌블루 탈색력 (Methylene Blue Decolorization)

시료에 메틸렌블루용액 (A)를 가하고, 진탕기로 진탕한 다음 여과액의 색도를 메틸렌블루용액 (B)과 비교하여 메틸렌블루용액 (B)의 색과 일치하는데에 필요한 메틸렌블루용액 (A)의 첨가량으로부터 메틸렌블루 탈색력을 구한다.

(1) 용액

(가) 메틸렌블루용액 (A)

메틸렌블루 0.120 g (100 ~ 110 °C에서 4시간 건조된 것)을 완충용액에 용해하여 100 ml되게 한다.

(나) 메틸렌블루용액 (B)

메틸렌블루용액 (A) 10 ml에 물을 가하여 500 ml되게 묽힌 다음이 용액 5 ml를 분취하여 완충용액을 5.00 ml되게 한다.

(다) 완충용액 (pH 7)

M/15 인산일칼륨용액과 M/15 인산이나트륨용액을 4:6의 비율로 혼합한다.

(라) M/15 인산일칼륨용액

인산일칼륨 (KH_2PO_4) 9.07 g 을 물에 용해하여 1,000 ml 되게 묽힌다.

(마) M/15 인산이나트륨용액

인산이나트륨 ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 23.88 g 을 물에 용해하여 1,000 ml 되게 묽힌다.

(2) 조 작

(가) 건조시료 0.200 g 을 마개 달린 삼각플라스크 100 ml 에 넣는다.

(나) 메틸렌블루용액 (A) 를 적당량 가한 다음 30 분간 진탕시킨다.

(다) 따로 미리 메틸렌블루용액 (A) 20 ml 를 감압거름한 지름 20 mm 의 치밀한 거름종이로 여러개의 작은 구멍이 뚫린 판 (지름 15 mm) 이 붙은 깔때기를 써서 주의하며 거른다.

(라) 거른액의 흡광도를 파장 665 nm 부근에서 측정하고 메틸렌블루용액 (B) 와 비교하여 메틸렌블루용액 (A) 의 과부족을 확인한다.

(마) 과부족이 있으면 위의 조작을 반복해서 메틸렌블루용액 (B) 의 색과 일치하는데 필요한 메틸렌블루용액 (A) 의 첨가량을 구하여 다음식에 따라 메틸렌블루탈색력 (ml) 을 계산한다.

(3) 측정치의 산출

$$C = D \times \frac{1}{S}$$

C : 메틸렌블루 탈색력 (ml/g)

D : 메틸렌블루용액 (A) 의 첨가량 (ml)

S : 건조시료의 량 (g)

다. ABS 흡착력

용수나 폐수중에 녹아있는 공해물질의 일종인 ABS (Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, $C_{12}H_{35}C_6H_4SO_3Na$) 경성세제의 흡착력을 측정하기 위하여 다음과 같은 실험을 행하였다.

(1) 시 약

ABS Solution : 일본 국산화학제품 ABS 분말을 증류수에 녹여 용액의 농도를 200 ppm으로 맞춘다.

(2) 실험장치 및 조건

실험장치는 다음의 그림 2-9 에 나타나 있으며 실험조건은 다음과 같다.

(가) 활 성 탄	황산처리탄 (10 × 30 mesh)
(나) 충전층 직경	20 mm
(다) 충전층 길이	90 cm
(라) 선 속 도	LV = 3.8 mm/hr
(마) ABS 용액의 용량	Q = 20 cc/min
(바) 체 류 기 간	14 min
(사) Flow System	Down flow
(아) 전체실험기간	210 hr

(3) 실험방법

ABS 용액 저장조로부터 Micropump 와 유량계를 이용하여 일정유량의 용액을 활성탄 충전층을 통하게 한 후 매 10 ~ 12 시간 간격으로 충전층 하부에서 시료를 채취한다. 시료의 농도는 Perkin Elmer (Coleman 575) UV/VIS Spectrophotometer 를 이용하여 자외선 파장 224 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하고, Ionics Model 1258 TOCA (Total Organic Carbon Analyzer)을 이용하여 얻어진 농도와 비교하여 정확한 농도를 구한다.

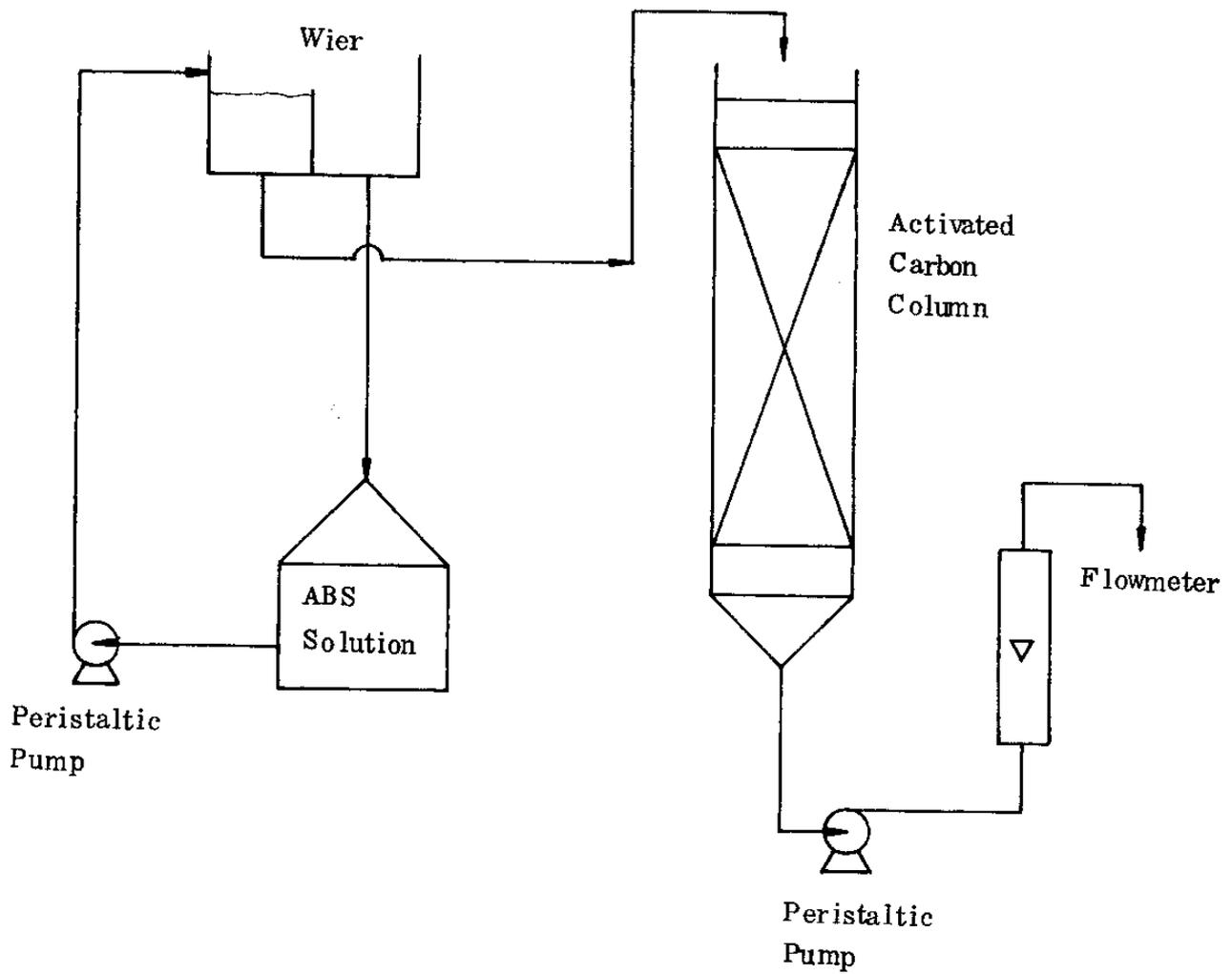


그림 2-9 ABS 흡착력 측정 실험 장치도

3. 세공구조의 특성

가. 비표면적

흡착제의 비표면적 측정방법은 기체의 운동론과 흡착평형관계 및 고체표면에 관한 몇가지 가정으로부터 유도한 BET식이 가장 보편적으로 이용되고 있다. (62-74)

(1) BET식

$$\frac{P/P_0}{X(1-P/P_0)} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \frac{P}{P_0}$$

여기서 $I = \frac{1}{X_m C}$, $S = \frac{C-1}{X_m C}$ 라 놓으면

$$X_m = \frac{1}{I + S}$$

X_m : 단분자층 흡착용량 (g/g or cm³/g)

X : 흡착량 (g/g or cm³/g)

P : 피흡착질의 증발압 (mmHg)

P_0 : 피흡착질의 포화증기압 (mmHg)

C : 계에 따른 정수

(2) 비표면적의 계산

위의 BET식에 따라 종축을 $\frac{P/P_0}{X(1-P/P_0)}$ 로 하고 횡축을

P/P_0 로 하여 그래프로 나타내면 흡착등온선을 얻을 수 있다.

여기의 종축의 접점과 기울기로부터 I 와 S 의 값을 각각 구할 수 있으며 따라서 X_m 의 값이 결정되어진다.

X_m 의 값이 구해지면 다음의 식에 의해서 비표면적의 값이 계산되어진다.

$$S = \frac{X_m}{M} \cdot N \cdot A_m \times 10^{-20}$$

$$= \frac{V_m}{22414} \cdot N \cdot A_m \times 10^{-20}$$

$$A_m = 1.091 \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{\frac{2}{3}} \times 10^{16}$$

S : 비표면적 (m^2/g)

X_m : 단분자 흡착용량 (g/g)

V_m : 단분자 흡착용적 (cm^3/g)

N : Avogadro's No., 6.023×10^{23}

A_m : 피흡착질 분자의 겉보기 단면적 (\AA^2)

ρ : 피흡착질의 밀도

표 2-3 주요기체의 A_m 치

증 기	온 도	상 용 치 (\AA^2)	A_m 범위 (\AA^2)
N_2	-195	16	13 ~ 20
A_2	-195	14	13 ~ 17
O_2	-183	14	14 ~ 18
CO_2	-78	16	14 ~ 17

(3) 평형 흡착실험

(가) 장치 (그림 2-10 참조)

① Weighing mechanism

피흡착질의 흡착량을 측정하기 위하여 Cahn Electronicbalance (2000 RG)를 사용하였으며 주된 장치로는 Cahn electrobalance, Controller, Servo recorder (Watanabe Inst. Corp.), Temperature programmer, Outgassing 용 Heating rurnace 등이 있다.

② High vacuum system

흡착실험을 시작하기전에 전 System을 고도의 진공상태로 유지해야만 정확한 결과를 얻을 수 있으므로 다음과 같은 장치들로 진공 System을 구성하였다.

Barocel sensor (100 Torr)

Digital manometer ($3\frac{1}{2}$ Digit)

Datametric electronic capacitance manometer

Rotary vacuum pump

Oil diffusion pump

Vacuum detector

Phillips vacuum gauge (10^{-6} Torr)

③ Gas reservoir system

피흡착질 개스를 공급해 주기 위한 System으로서 Gas cylinder, Gas storage vessel, Gas washing bottle, Drying tube 등으로 구성되어 있다.

- A : Diffusion pump
- B : Phillips vacuum gauge
- C : Ionization gauge
- D : Gas storage
- E : Gas storage bombe
- F : Gas washing bottle
- G : Drying tube (Molecular sieve)
- H : Separator
- I : Electronic manometer Sensor
- J : Electronic manometer
- K : Mercury manometer
- L : Electrobalance
- M : Constant temperature dewar
- N : Heater
- O : Temperature programmer
- P : Electrobalance control set
- Q : Recorder
- R : Vacuum pump
- S : Switch box

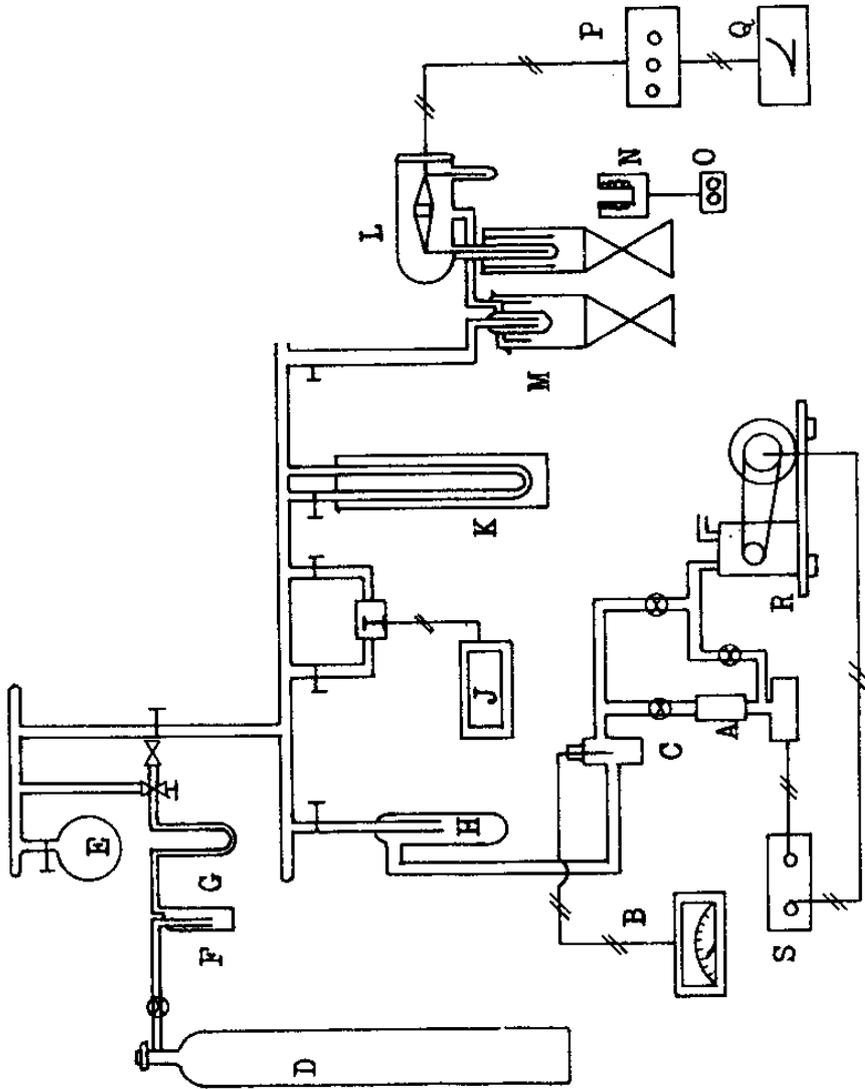


그림 2-10. Schematic diagram of gravimetric adsorption apparatus

(나) 실험방법

피흡착질 개스로 CO_2 개스를 사용하였으며 194.5°K 의 일정온도에
서 Gas의 압력을 $1-760\text{ mmHg}$ 의 범위에서 변화 시켜가며 흡착등온선을 구
하였다.

(1) 먼저 $130-150\text{ mg}$ 의 시료를 Weighing Pan에 넣고 중
량변화를 측정하면서 320°C 까지 가열함과 동시에 $10^{-4}\sim 7\times 10^{-5}$
Torr의 진공으로 Outgassing시켰다.

Outgassing은 320°C 에서 3시간 정도이면 시료의 중량이 일정해졌다.

(2) 그때 가열로를 제거하고 Sample Tupe를 실온까지 냉
각 시켰다. 2개의 Dewar에 Dryice-Acetone Bath를 만들어 1
개는 CO_2 공급관에 설치하고 다른 1개는 Sample Tube에 설치하였다.

(3) Dry Ice가 소모됨에 따라 계속 Dryice를 공급하여
Bath의 Level을 일정하게 유지시키면서 시료의 중량이 일정 할때
의 무게를 시료의 중량으로 했다.

(4) 그때부터 CO_2 gas를 단계적으로 도입하면서 CO_2 gas
압력에 따른 평형흡착량을 측정했다. 흡착량이 10분간에 10^{-2} mg 이
하로 되면 평형흡착에 도달한것으로 보았다.

(5) 평형 흡착속도 측정은 Recorder의 Chart Speed와
Recording에 의하여 매 2.5분마다 흡착량을 구함으로써 가능했
다.

나. 세공용적

세공용적을 구하는데는 주로 BET식의 B점법과 밀도법이 이용되고
있다. (78-81)

(1) 흡착 등온곡선의 이용

$$v = X_s / \rho$$

v : 세공용적 (cm^3/g)

X_s : 등온곡선의 수평점 (g/g)

ρ : Bulk 액체의 밀도 (g/cm^3)

(2) 비표면적의 이용

$$v = \frac{S \bar{r}}{2}$$

v : 세공용적 (cm^3/g)

S : 비표면적

\bar{r} : 평균 세공반경

(3) 밀도법의 이용

$$v = \frac{1}{\rho_p} - \frac{1}{\rho_t}$$

v : 세공용적 (cm^3/g)

ρ_p : 입밀도 (g/cm^3)

ρ_t : 진밀도 (g/cm^3)

다. 세공분포

세공반경을 구하는 방법에는 2가지로 크게 나누어 흡착 등온선에 의한 방법과 Mercury Porosimetry에 의한 방법이 있다.

한편 이들 세공은 크기에 따라 Micropore, Mesopore (Transitional Pore), Macropore 등으로 분류되는데 최근까지는 주로 Dubinin의 분류법을 적용해 왔으나 지금은 IUPAC에 의해 공인된 표 2-4와 같은 분류법을 채택하고 있다.(3)

표 2-4. 세공경에 따른 세공의 분류

	세 공 경
Micropores	20 A° 이하
Mesopores	20 - 500 A°
Macropores	500 A° 이하

(1) 흡착등온선에 의한 방법

세공을 원통형으로 가정하여 유도한 아래와 같은 Kelvin Equation을 적용하여 세공반경을 구하게되며 이방법은 주로 Transitional Pore에 대해 잘 맞는다.

$$\ln P/p_0 = \frac{-2V\sigma}{rRT} \cos\theta$$

V : 액상 피흡착질의 분자용적 (cm³/mol)

σ : 표면장력 (dyne/cm)

θ : 액체와 세공벽간의 접촉각 보통 θ = 0

p₀ : 온도 T°K에서의 포화증기압

R : 8.31 × 10⁷ erg/mol.°K

r : 세공반경 (cm)

한편 윗식의 결과로부터 세공분포곡선을 구하기 위해서는 Foster 법을 이용하게 되는데 이때 세공벽면상의 흡착량은 무시된다.

세공분포를 구하는 방법은 아래와 같다.

(가) 흡착량 X VS. 상대압 P/p₀ 을 plot 한다.

(나) P/p₀ 를 Kelvin equation에 대입하여 r를 계산한다.

(다) 반경 r 에서의 흡착용적 v_r vs. r 을 plot 한다.

$$v_r = X_r / \rho$$

(라) 여기서 다시 dv_r/dr vs. r 을 plot 하거나 $dv_r/d \log r$ vs. $\log r$ 을 plot 하게되면 이 곡선이 바로 세공분포 곡선이 된다.

(2) Mercury Porosimetry⁽⁷⁵⁾

수은압을 침투시켜 세공의 용적과 반경을 구하는 방법으로서 이역시 현재의 기기장치로서 Transitional pore 이상의 세공에 대해서만 측정이 가능하다.

(가) Young - Laplace Equation

$$- 2\pi r \sigma \cos \theta = \pi r^2 p$$

$$r = \frac{-2\sigma \cos \theta}{P}$$

r : 세공반경 (\AA)

σ : 표면장력 (dyne/cm)

θ : 접촉각 (degree)

P : 침투압 (dyne/cm²)

수은에 대해선 $\sigma = 480$ dyne/cm, $\theta = 140^\circ$ 이므로

$$r(\text{\AA}) = \frac{75,000}{P} \div P(\text{kg/cm}^2 \text{ gage})$$

(나) 실험장치 (그림 2-11 참조)

Mercury Porosimeter Micromeritics 905-1

Pressure Range: 0-50,000 psia

Sample Cell의 수: 1

Penetration Volume: Digital Counting, 1 Count = 7.9×10^{-5} cc

Accuracy in Pressure: $\pm 0.25\%$ of full scale

Accuracy in Volume : 0.04% of Total

Penetration Volume (4 cc)

(다) 실험조작

① 잘 세척 건조된 Sample Cell에 건조한 시료 2-10g 을 넣어 Pressure vessel 에 장진한다.

② Sample Cell 과 이에 연결된 부분을 $20\mu\text{Hg}$ 이하로 Evacuation 시킨다.

③ Mercury Reservoir 에 9 psia 정도의 압력을 가해주면 Sample Cell 내에 수은이 채워진다. Pressure Vessel 내의 수은은 다시 Mercury Reservoir 로 회수한다.

④ Pressure Vessel 내의 압력을 0.5psia 로하고 이때의 수은 액면에 Probe 를 맞춘다.

⑤ 외기에 연결된 Valve 를 순차적으로 열어주어 대기압이 될때까지의 침투용적을 구한다.

⑥ Pressure Vessel 를 다시 Evacuation 한후 Oil 을 주입시킨다. 여기에 질소 실린더를 연결시켜 압력을 순차적으로 올려가며 침투용적을 읽는다. 대개 평형에 도달하는 시간은 5-10 분 정도이다.

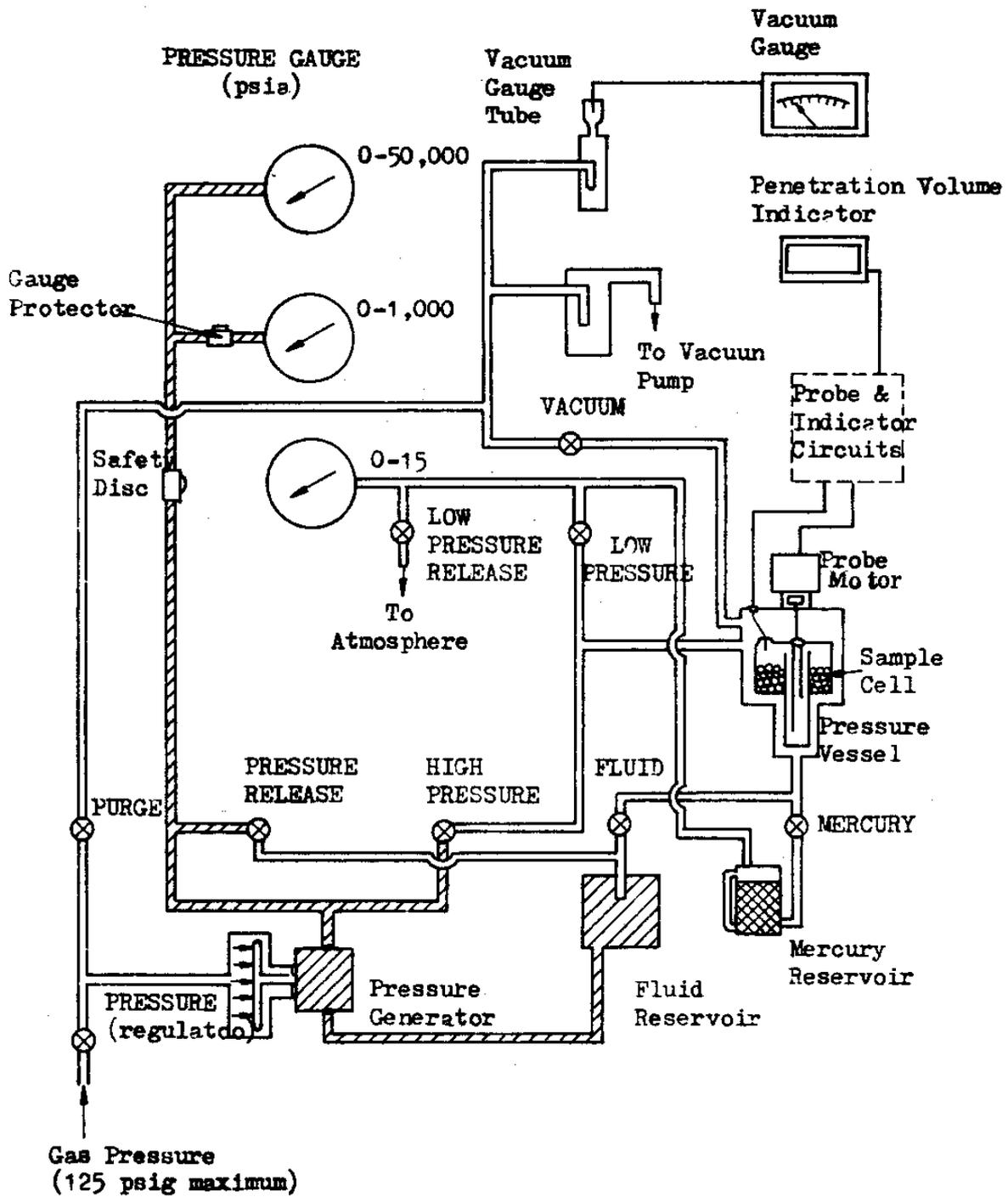


그림 2-11. Schematic diagram of mercury penetration porosimeter

라. 전자현미경 관찰

전자현미경은 일반적으로 고체입자 표면의 상태를 조사하기 위하여 널리 이용되며 여기서 사용한 기종은 JEOL-JSM-35C Scanning Electron Microscope(SEM)로서 원료탄, 탄화물 및 활성탄의 겉보기 구조를 관찰하였다. 이때 사용된 시료는 10-30 mesh이며 Specimen에 Silver paste를 바르고 시료를 뿌린후 Gold Coating해서 5,000 배로 찍었다.

마. X-ray 회절분석

X-ray 회절분석 방법은 결정구조의 상태를 조사할 수 있을뿐 아니라 Guinier의 산란강도식에 의해 세공반경 까지도 계산해낼 수 있다.(76.77)

여기서는 주로 결정구조를 조사함으로써 원료 갈탄의 탄화 및 활성화과정의 변화를 추적했다. 시험하고자하는 여러시료들에 물을 발라서 접착시켜 회절각 2θ 로 측정하였다.

측정조건은 아래와 같다.

Voltage:40KV

Amp :20Amp

Filter :CuK α -Ni

Full Scale Range:4000cps

Time Constant:1sec

Scanning Speed:4°/min

Chart Speed:4 cm/min

DS:1°

RS:0.3 mm

SS:1°

제 3 장 결과 및 고찰

제 1 절. 조업조건외 변화에 따른 제품의 영향

활성탄 제조공정에서 전처리 및 탄화, 활성화의 각 단계에는 온도, 시간, 유량등의 많은 조업변수들이 존재하는데, 이들 다변수제에 대한 최적조건은 고려해 주어야할 모든 변수를 임의로 변화시켜 얻은 각각의 결과를 종합하여 구해야 하지만, 이 작업은 너무 많은 시간과 물자를 요하므로 본 연구에서는 참고문헌 및 기초실험을 통해 얻은 기초자료로부터 제품에 대하여 큰 영향을 미치는 중요변수만을 취해 이들 각각을 uni-directional search 법으로 한가지씩 결정하는 방법을 택하였으며 얻어진 최적조건에서 수차례의 반복실험을 행하여 재현성 (Reproducibility)을 관찰하였다. 또한 각 변수들에 대한 제품의 성능은 공업화의 경우에 중요한 위치를 갖는 총괄수율과 여러가지 활성탄의 물성중에서 측정이 용이하고 흡착력을 직접 나타낼 수 있는 Methylene Blue 탈색력으로 비교하였다.

1. 인산법의 경우

가. 활성화 온도의 영향

체적백분율 5%인 묽은 인산용액을 원료 갈탄과의 혼합비 10ℓ acid/kg coal로 혼합하고 90℃에서 3시간동안 교반시킨후 세척, 건조시킨 처리탄을 500℃에서 2시간 탄화시키고 활성화 온도를 변화시키면서 수증기 공급량을 4g/hr. Coal로 유지하며 2시간 활성화시켜 얻은 활성탄의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력은 다음의 그림 3-1과 같다. 그림에서 보듯이 활성화온도가 높을수록 Methylene Blue

흡착력은 증가하나 총괄수율은 현저히 감소하는 것을 알 수 있다.

활성탄의 상품화 및 공업화가 가능한 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력에 대한 값은 각각 30% 및 180 ml/g 정도라고 볼때, 그림 3-1의 결과로부터 인산처리법의 경우 최적활성화온도는 820~850°C 범위내에 존재하는 것을 알 수 있으며, 이 결과는 Murty⁽⁶¹⁾가 보고한 최적활성화 온도 800~900°C와 일치한다.

5 v/v % - H₃PO₄ Treated Brown Coal 150 g

Mixing	Carbonization	Activation
3hrs 90°C	2hr 500°C	2hr (Variable)
Ratio 1:10		Stm = 10 g/min

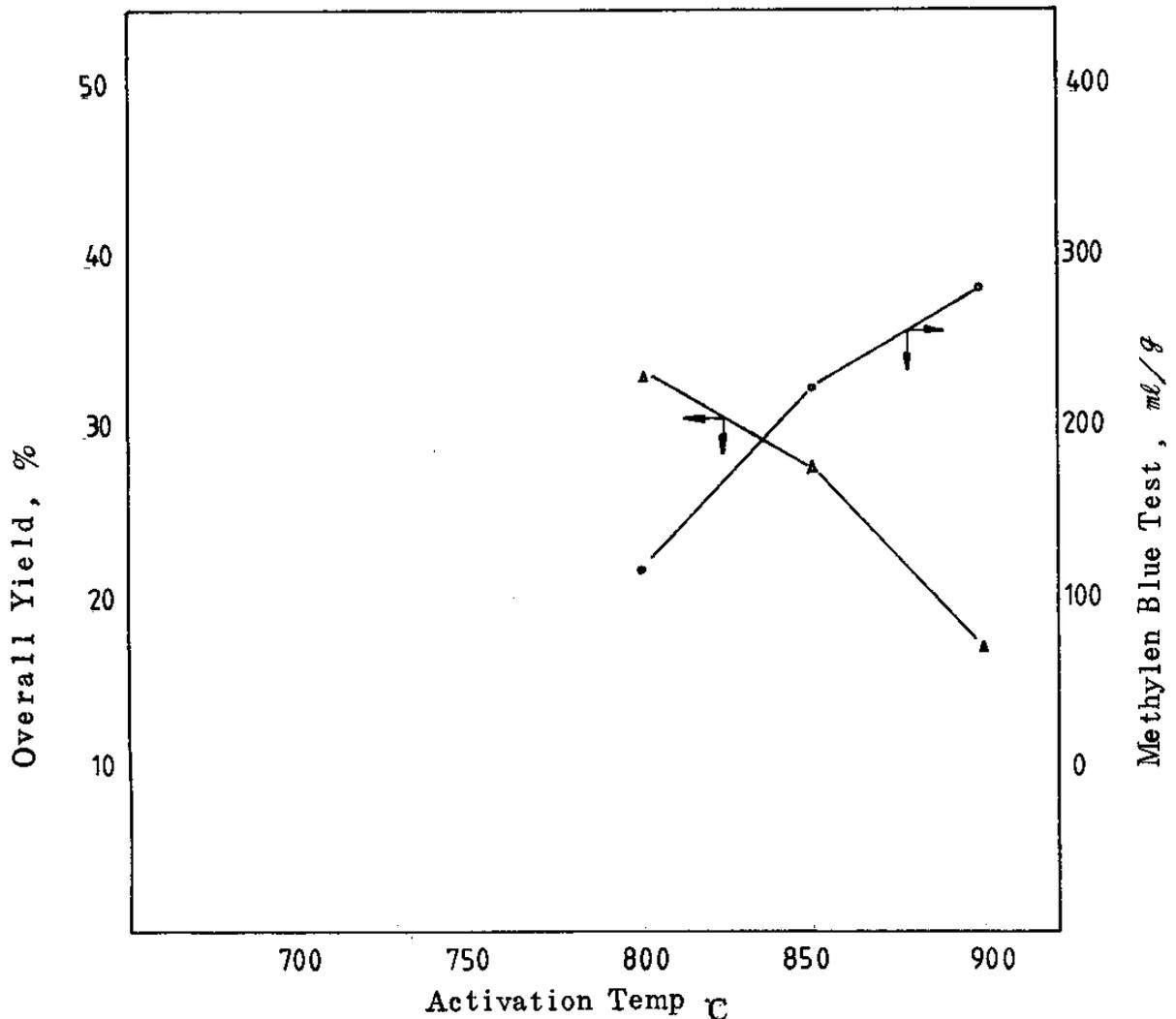


그림 3-1. 활성화온도에 따른 수율 및 흡착량 변화

나. 활성화시간의 영향

위의 경우와 동일한 조건으로 전처리한 원료탄을 같은 방법으로 탄화시켜 얻은 탄화물을 활성화온도 850 °C에서 수증기를 4g/hr.g coal로 흘려 보내면서, 활성화시간의 변화에 따른 제조활성탄의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력을 측정하였는데, 그 결과는 다음의 그림 3-2와 같다. 그림에서 볼때 활성화시간이 증가함에 따라 Methylene Blue 흡착력은 증가하지만, 총괄수율은 감소하는 것을 알 수 있고, 최적활성화시간은 Murty⁽⁶¹⁾의 4~5시간의 경우보다 월등히 단축된 것으로서 Murty가 사용한 1~8 rpm의 속도로 회전운동하는 반응용기의 경우 보다 반응기 내에서의 물질 및 열전달이 잘 일어났다고 추측된다.

다. 수증기 공급량의 영향

앞의 가, 나항과 같은 조건에서 처리된 탄화물을 활성화온도 850°C에서 2시간 활성화 시킬때 수증기 공급량의 변화에 따른 제조활성탄의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력은 그림 3-3에 나타나 있다. 수증기 공급량의 변화에 따른 제품의 영향은 활성화온도 및 시간의 변화에 따른 영향보다는 현저하지 않으며, 수증기 공급량이 증가할수록 총괄수율은 감소하지만 Methylene Blue 흡착력은 거의 변하지 않음을 알 수 있다. 그림에서 최적수증기 공급량은 2-4g/hr.g coal의 범위내에 존재하며, 이값은 Murty⁽⁶¹⁾의 수증기 공급량 1-3g/hr.g coal의 경우와 유사함을 알 수 있다.

5v/v%—H₃PO₄ Treated Brown Coal 150 g

Mixing	Carbonization	Activation
3 hr @ 90 °C	2 hr @ 500 °C	(Variable) @ 850 °C
Ratio 1:10		Stm= 10 g/min

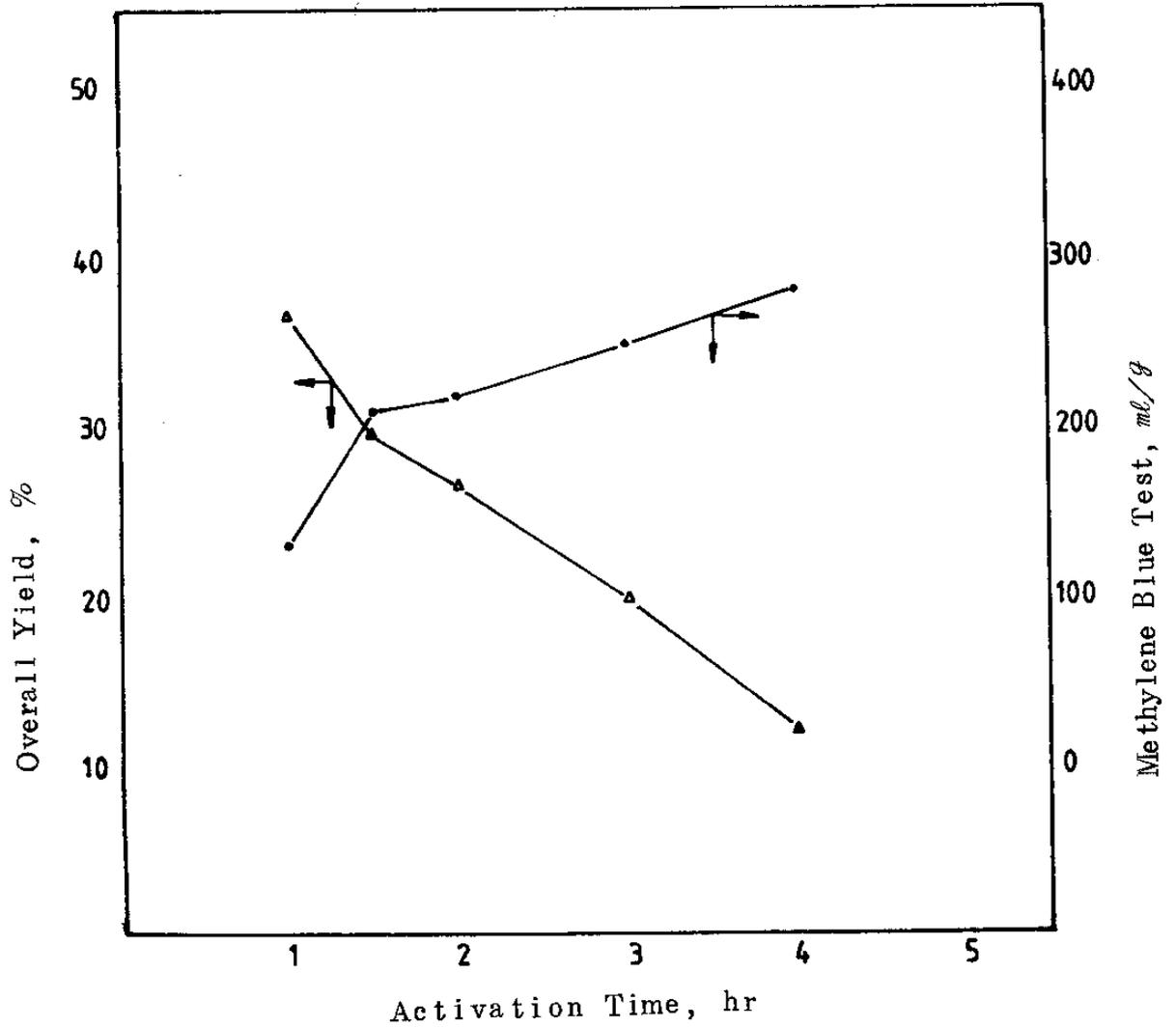


그림 3-2. 활성화시간에 따른 수율 및 흡착량 변화

5 v/v % -H₃PO₄ Treated Brown Coal 150 g

Mixing	Carbonization	Activation
3 hrs @ 90 °C	2 hrs @ 500 °C	2 hrs @ 850 °C
Ratio 1:10		

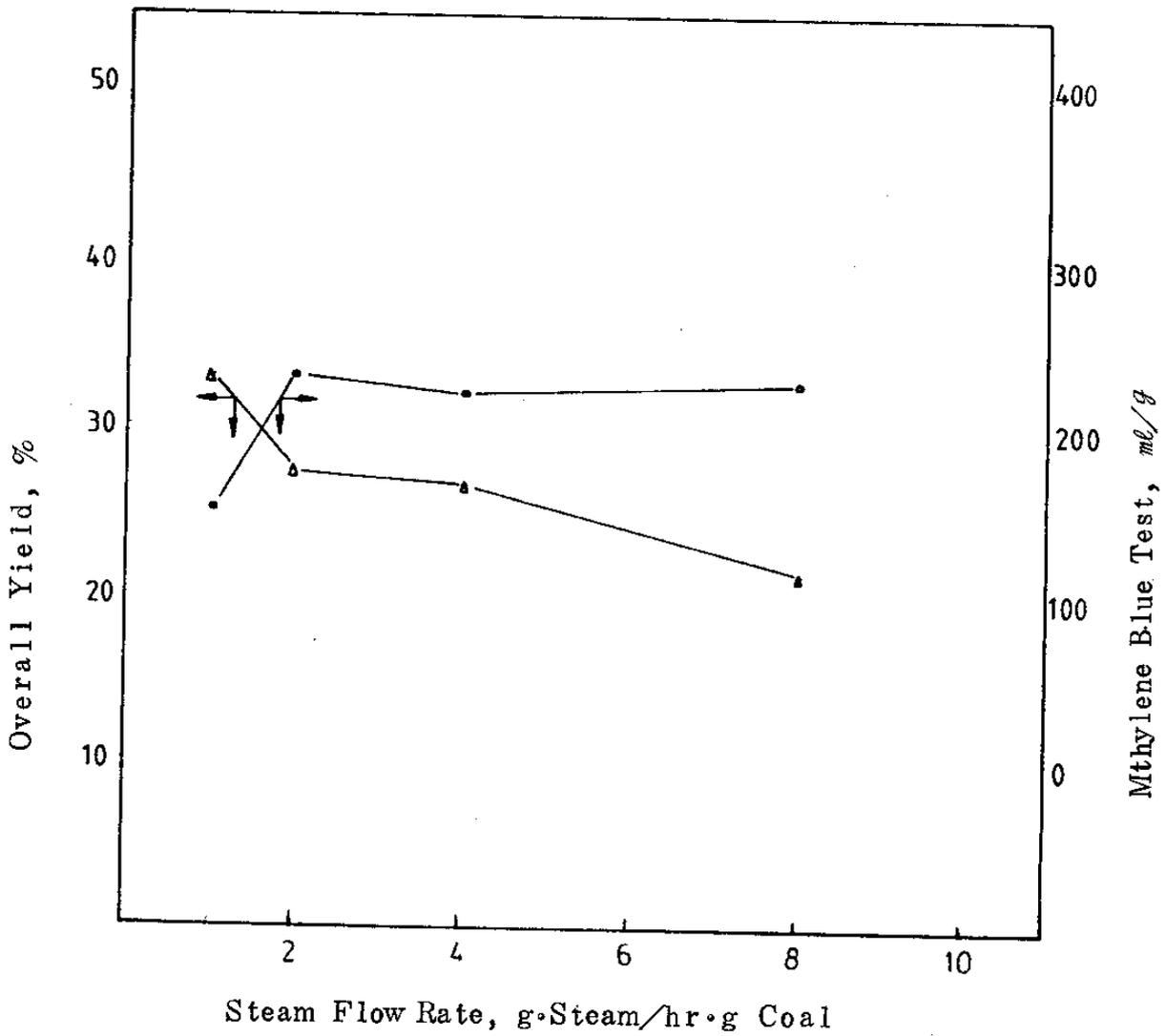


그림 3-3. 수증기 공급량에 따른 수율 및 흡착량 변화

라. 산처리 시간의 영향

체적백분율 5%인 묽은 인산을 원료 갈탄과의 혼합비 $10\ell \text{ acid}/\text{kg coal}$ 로 혼합하여 90°C 에서 교반시간을 변화시켜 얻은 각각의 처리탄을 500°C 에서 2시간 탄화시키고 수증기를 $2\text{g}/\text{hr. g coal}$ 의 속도로 공급하면서 850°C 에서 2시간 활성화시킨후 제조된 활성탄의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력을 측정하여 비교한 결과는 다음의 그림 3-4와 같다. 그림에서 보면 산처리 시간에 대한 제품의 영향은 뚜렷하지 않음을 알 수 있는데, 최적조건은 2~5시간의 범위내에 존재한다고 볼 수 있으며, 대형화(Scalp-up)할 경우에 장치의 크기가 총투자비 및 제조원가에 미치는 영향을 고려하여 산 처리시간을 3시간으로 고정하였다. 이값은 Murty⁽⁶¹⁾가 보고한 5시간의 경우보다 단축된 값이다.

마. 묽은 산과 원료 갈탄 혼합비의 영향

체적백분율 5%인 묽은 인산의 원료 갈탄과의 혼합비를 변화시키면서 90°C 에서 3시간 교반하여 얻은 각각의 처리탄을 위의 경우와 동일조건에서 탄화, 활성화 시킨후 제조된 활성탄의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력을 측정하여 비교한 결과는 다음의 그림 3-5와 같다.

산의 혼합비를 증가시킬수록 제품의 Methylene Blue 흡착력은 상승하지만 총괄수율은 그다지 큰 차이를 보이지 않으며 최적혼합비는 $5-8\ell \text{ acid}/\text{kg coal}$ 범위내에 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 Murty⁽⁶¹⁾의 $10\ell \text{ acid}/\text{kg coal}$ 보다 작은값으로서 실제 공업화할 경우에 장치의 크기 및 산의 소모량을 감소시켜 총투자비 및 제조원가를 줄일 수 있는 점에서 역시 중요한 의미를 갖는다.

본 연구에서는 최적혼합비를 $5\ell \text{ acid}/\text{kg coal}$ 로 고정하고 활성화에서의 수증기 공급량을 증가시키며 각 변수의 최적치들간의 상관관

계를 보완하여 종합한 총괄적인 최적조건들을 찾아내었다.

이밖에 산 처리과정에서 발생하는 반응기구등의 규명이 아직까지 체계화 되어있지 않으므로 위 변수들의 이론적인 값을 구하는 것은 불가능하고 앞으로 이에관한 계속적인 연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

5 v/v % - H₃PO₄ Treated Brown Coal 150 g
 Mixing (variable)@90 °C Carbonization 2hrs @ 500 °C Activation 2hrs @ 850 °C
 Ratio 1:10 Stm = 5g/min

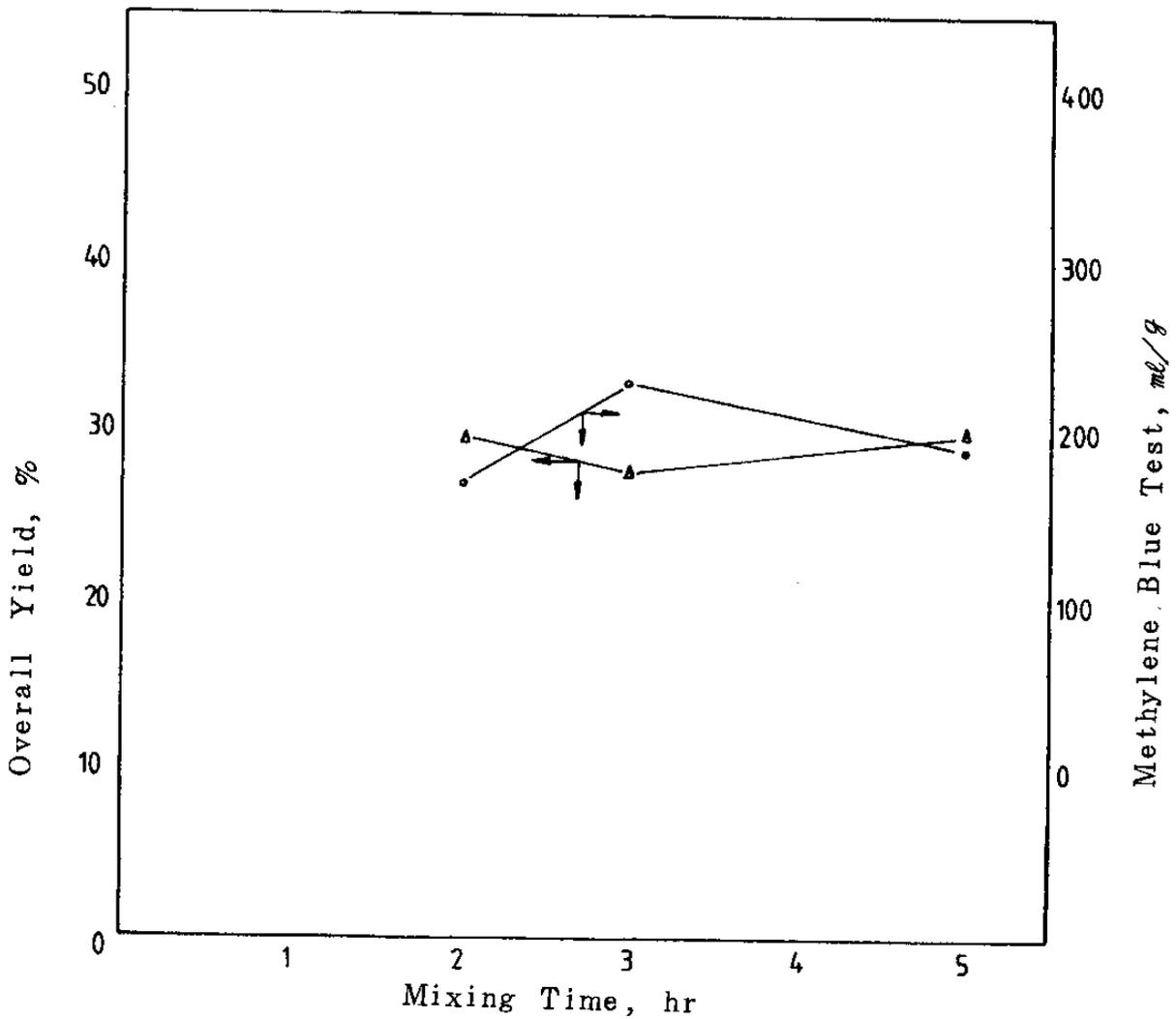


그림 3-4. 산처리시간에 따른 수율 및 흡착량 변화

5 v/v % - H₃PO₄ Treated Brown Coal 150 g

Mixing

Carbonization

Activation

3 hrs @ 90 °C

2 hrs @ 500 °C

2 hrs @ 850 °C

Stm = 5 g / min

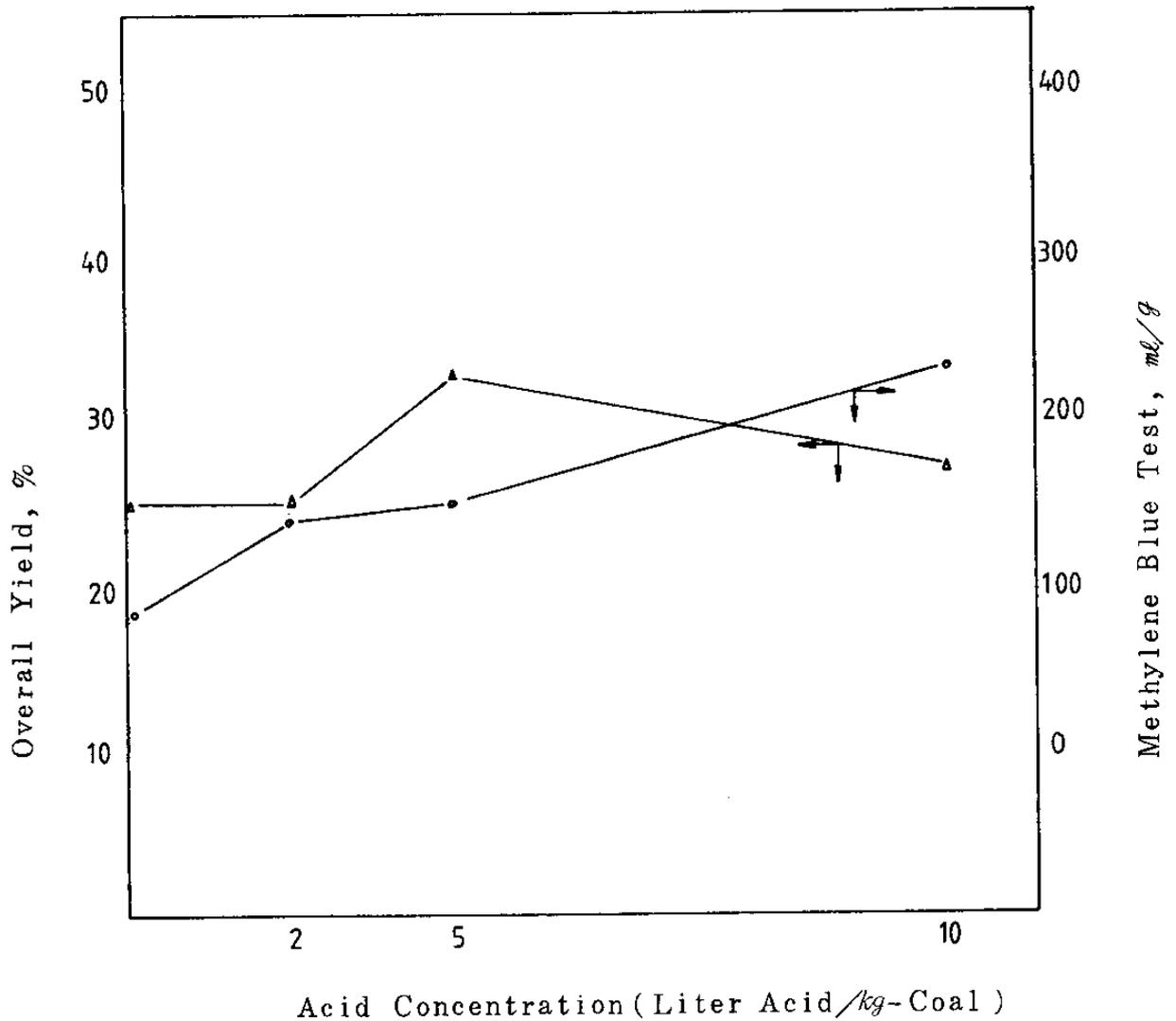


그림 3-5. 산처리농도에 따른 수율 및 흡착량 변화

2. 황산법의 경우

인산법의 결과로부터 구한 최적조건들을 황산법에도 적용시켜 이 값들을 약간씩 변화시켜 가며 황산법의 최적조건을 구하였다.

체적백분을 5%인 묽은황산을 혼합비 $5\ell \text{ acid/kg coal}$ 로 90°C 에서 3시간 교반하고 세척, 건조하여 얻은 처리탄을 500°C 에서 2시간 탄화시키고 활성화온도 850°C 에서 수증기 공급량 및 활성화시간을 변화시키면서 제조한 활성탄의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력은 다음의 그림 3-6 과 같다. 수증기 공급량의 변화에 따른 제품의 성능변화는 인산법의 경우와 마찬가지로 수증기 공급량이 증가할수록 총괄수율은 감소하고 Methylene Blue 흡착력은 약간씩 증가하는 경향을 보이며, 활성화시간이 2시간인 경우는 최적수증기 공급량이 $4g/hr.g \text{ coal}$ 이며, 1.5시간 활성화 시킨 경우는 최적수증기 공급량이 $8g/hr.g \text{ coal}$ 로 증가함을 알 수 있다. 이때의 제품의 총괄수율은 28%이며, Methylene Blue 흡착력은 180 ml/g 이다. 또한 이값들은 인산법의 최적조건에서 구한 활성탄의 총괄수율 30.0% 보다는 낮고 Methylene Blue 흡착력 180 ml/g 과는 동일한 값을 보여준다. 그림 3-7 은 앞의 경우와 같은 농도로 혼합한 황산과 원료 갈탄의 혼합물을 90°C 에서 2시간 교반시킨 처리탄을 500°C 에서 2시간 탄화시킨후 850°C 에서 수증기 공급량과 활성화시간을 변화시키면서 활성화시킨 결과를 나타내고 있다.

이때의 총괄수율 및 Methylene Blue 흡착력은 3시간 산 처리한 경우와 동일하지만 활성화시간이 증가됨으로써 소요열량 및 활성화장치 크기를 증가시켜 총투자비 및 제조원가에 미치는 영향이 산 처리시간의 경우보다 크기 때문에 최적산처리 시간은 3시간으로 결정되어 진다.

5 v/v % - H₂SO₄ Treated Brown Coal 150 g

Mixing	Carbonization	Activation
3hrs @ 90°C	2hrs @ 500°C	850°C
Ratio 1:5		

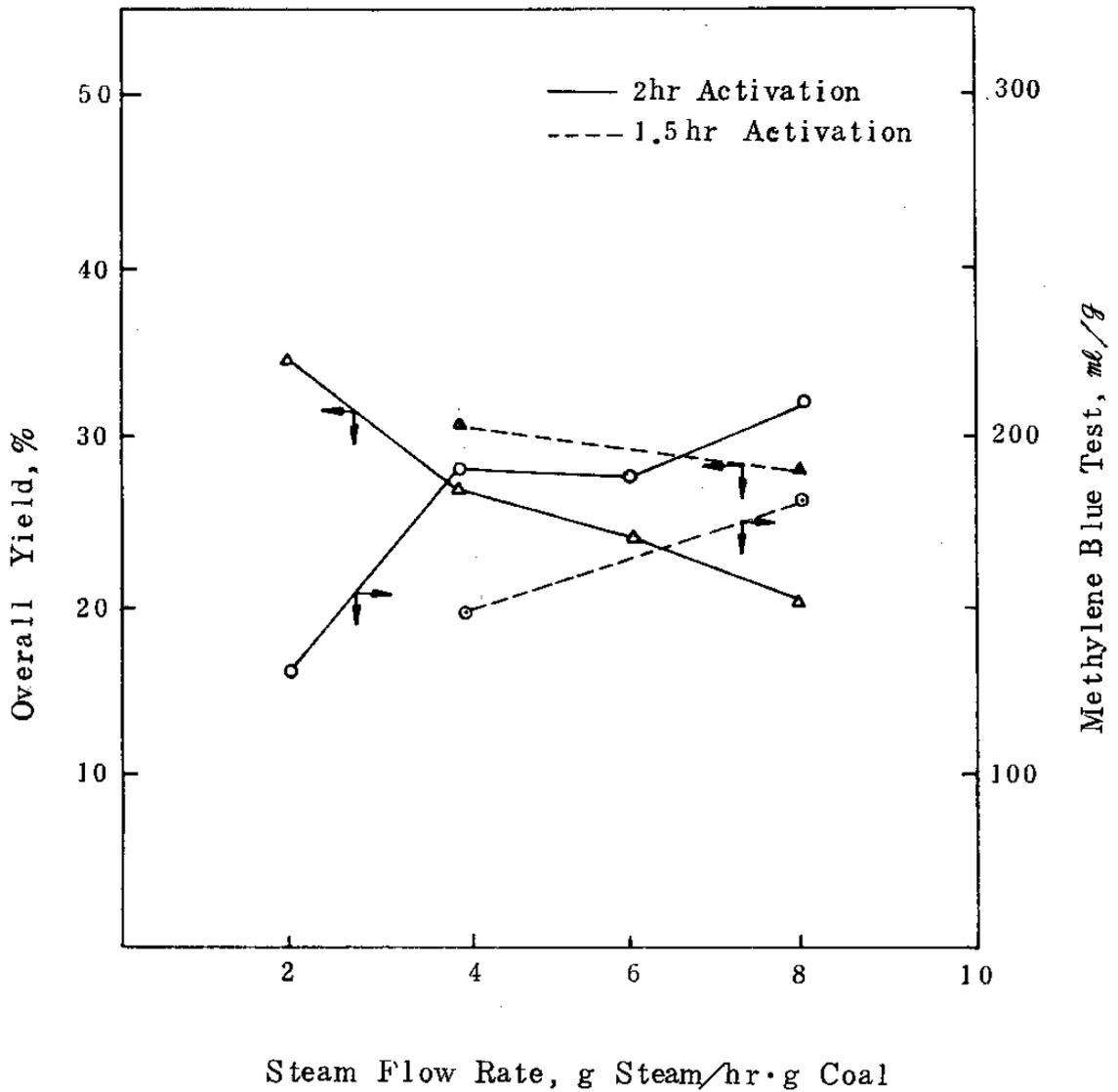


그림 3-6. 3시간 황산 처리탄의 수증기 공급량 변화에 따른 제품의 영향

5 v/v % - H₂SO₄ Treated Brown Coal 150 g

Mixing	Carbonization	Activation
2hrs @ 90°C	2hrs @ 500°C	850°C
Ratio 1:5		

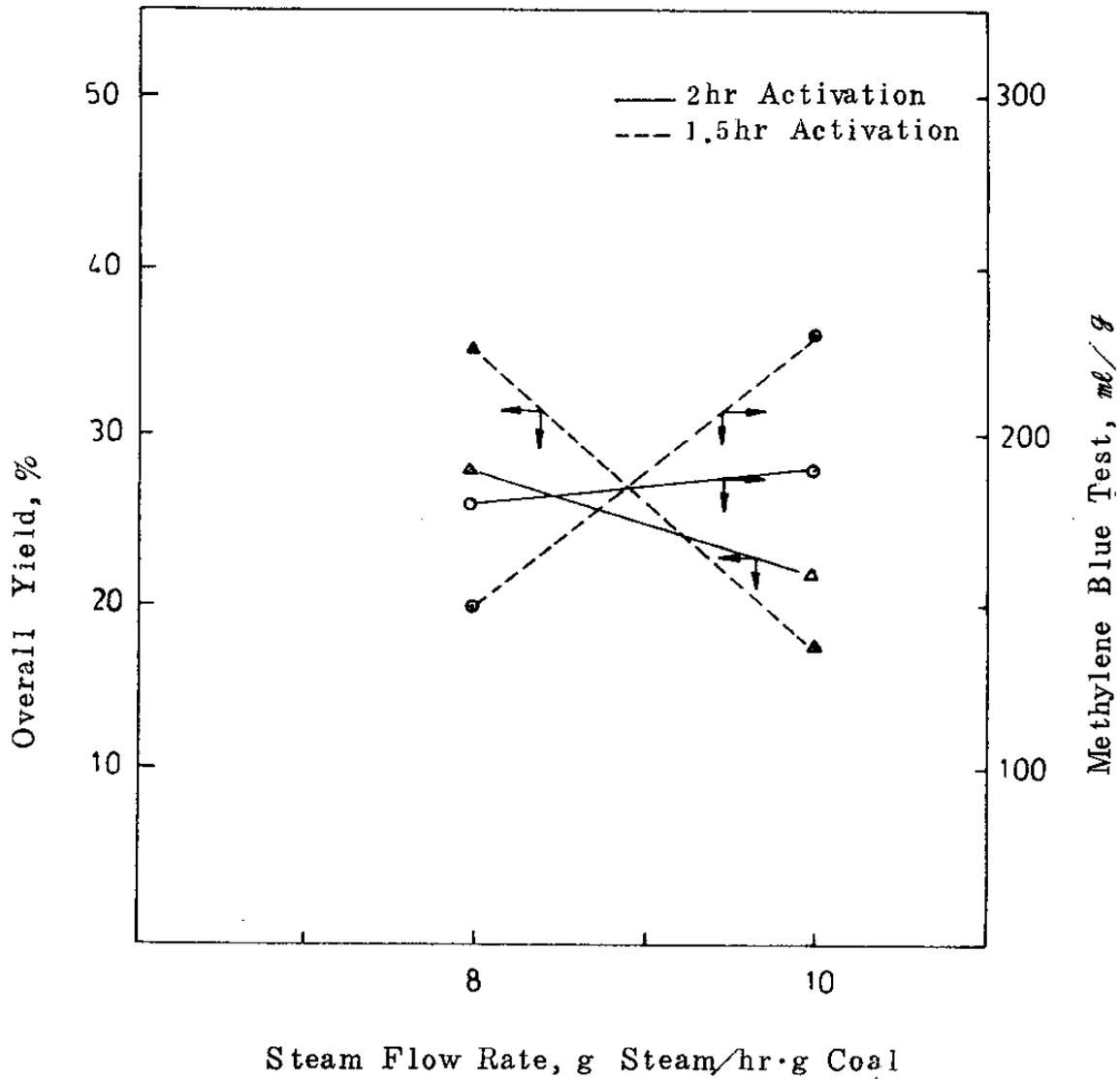


그림 3-7. 2 시간 황산 처리탄의 수증기 공급량 변화에 따른 제품의 영향

제 2 절. 활성화시간에 따른 수율변화치로 부터 반응속도 상수 계산

인산처리법으로 황산을 제조한 경우에 활성화시간에 따른 수율변화치에 대한 결과는 그림 3-2에 나타나 있는데, 이는 원료 갈탄을 체적백분율 5%인 묽은 인산과 혼합비 10ℓ acid/kg coal로 혼합하여 90℃에서 3시간 교반시킨 처리탄을 500℃에서 2시간 탄화시키고 850℃에서 수증기를 4ℓ/hr.ℓ coal의 속도로 공급하면서 측정한 결과이다. 또한 활성화가 시작되기 전인 탄화가 끝난 직후의 탄화물(Char)의 탄화수율은 51.5%로 측정되었으며, 이로부터 각각의 시간에서 활성화수율을 계산하여 그래프로 나타내면 그림 3-8(a)와 같다.

이 계산결과로 부터 시간에 따른 탄소의 중량에 대한 대수치($\ln C$)와의 관계를 그래프로 나타내면 그림 3-8(b)와 같이 거의 직선이 됨을 알 수 있는데, 이것은 탄소의 중량감소속도(반응속도)가 탄소중량의 1차에 비례한다고 보는 다음식과 일치하며,

$$-\frac{dc}{dt} = KC$$

이식을 적분하면 다음과 같고 이 그래프의 기울기로부터 인산처리탄의 활성화 반응속도 상수를 구할 수 있다.

$$-\ln \frac{c}{c_0} = K \cdot t$$

즉 반응속도 상수

$$K = 0.3626\text{hr}^{-1}$$

으로서 이는 Kasaoka⁽⁴³⁾ 등이 보고한 준강점탄의 반응속도 상수 $K = 0.09\text{hr}^{-1}$ 보다 월등히 큰 값이고 이로부터 갈탄의 수증기에 대한 반응성이 준강점탄보다 우월하다는 것을 알 수 있다.

t, hr	C, gm	Ln c	Y _o	$Y_A = \frac{Y_0}{Y_c}$
0	77.2	4.346	.515	1.0
1	55.0	4.007	.367	.713
1.5	44.4	3.793	.296	.575
2	40.0	3.687	.267	.518
3	30.0	3.401	.200	.388
4	16.9	2.827	.113	.219

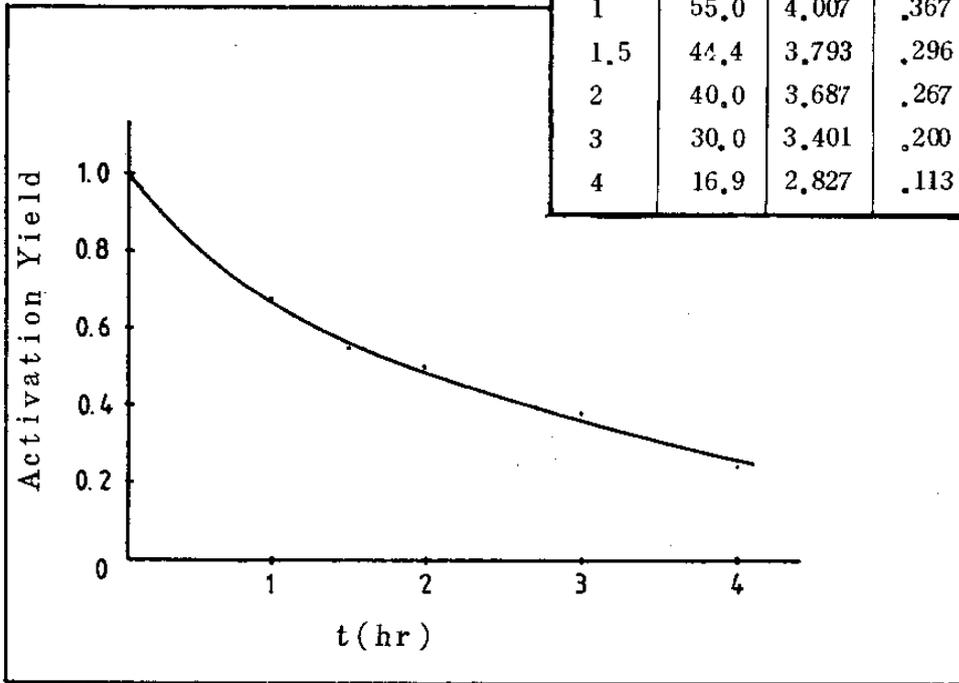


그림 3-8(a) Activation Yield vs. t plot

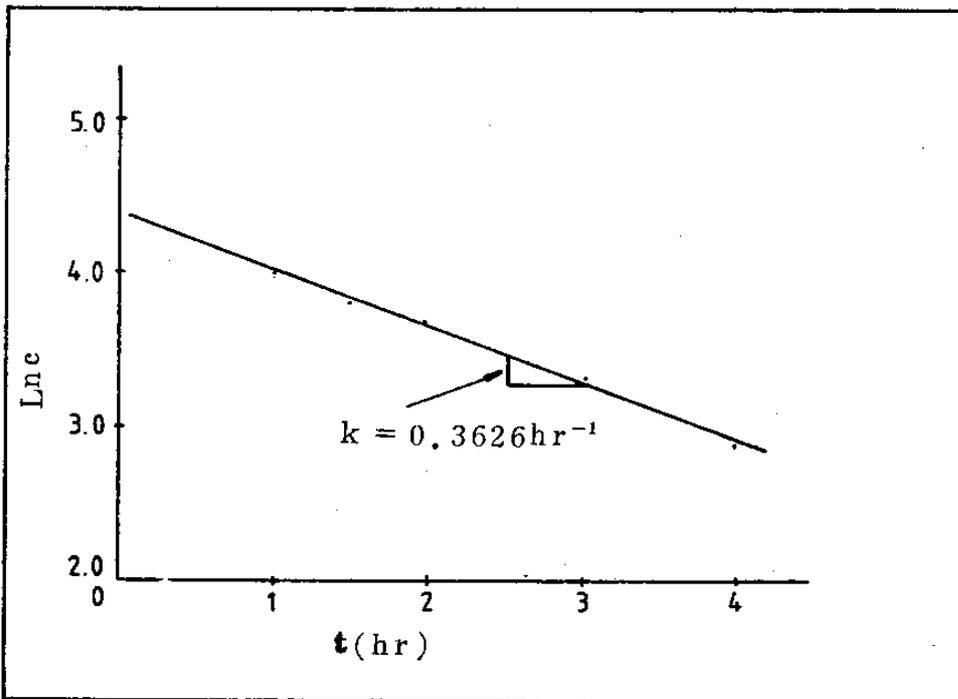


그림 3-8(b) Ln c vs. t plot

제 3 절. 수율변화량과 비표면적 및 Methylene Blue 흡착력과의 관계식

인산 및 황산처리법으로 제조한 활성탄의 총괄수율과 Methylene Blue 흡착력 및 BET 표면적을 측정하면 이들 사이에 상관관계가 있음을 알게 되는데, 원료 갈탄을 앞의 2 절에서 설명한 동일조건으로 산처리한후 탄화, 활성화시켜 제조한 활성탄의 총괄수율 및 BET 표면적, Methylene Blue 흡착력을 그래프로 나타내면 다음의 그림 3-9와 같다. 그림에서 보면 총괄수율 (Y)과 비표면적 (Sg) 및 Methylene Blue 흡착력 (MB)은 모두 직선적으로 반비례함을 알 수 있고 최소자승법 (Least Square Fitting)으로 이들 각각의 기울기 및 절편을 구하여 직선식으로 나타내면 다음과 같다.

$$Sg(m^2(AC)/g(AC)) = 1595 - 22.16 Y (\%)$$

$$MB(ml(MB)/g(AC)) = 325 - 3.883 Y (\%)$$

윗식은 원료 갈탄을 산처리 및 탄화, 활성화시켜 일정한 표면적 및 Methylene Blue 흡착력을 갖는 제품을 얻고자 할때, 중요한 지표가 되는 전환율 및 수율등의 반응정도를 결정하는데 이용될 수 있으며, 또한 반응이 끝난후 측정된 수율이나 전환율 값등으로 부터 제품의 표면적 및 Methylene Blue 흡착력 등의 물성을 예측할 수 있다.

한편 Kasaoka⁽⁴³⁾ 등은 일본과 호주등지의 역청탄을 사용하여 제조한 활성탄의 경우 다음과 같은 관계식을 얻어내었다.

$$Sp(m^2(AC)/g(Raw Coal)) = YSg = 486.86 - 502.62 Y$$

따라서 본 연구에서 보인 제조활성탄의 비표면적 Sg와 수율 Y와의 관계로 변형시키면

$$Sg = 486.86/Y - 502.62$$

로 되어 곡선으로 나타남을 알 수 있고, 이는 본 연구의 결과와 다소 차이를 보인다.

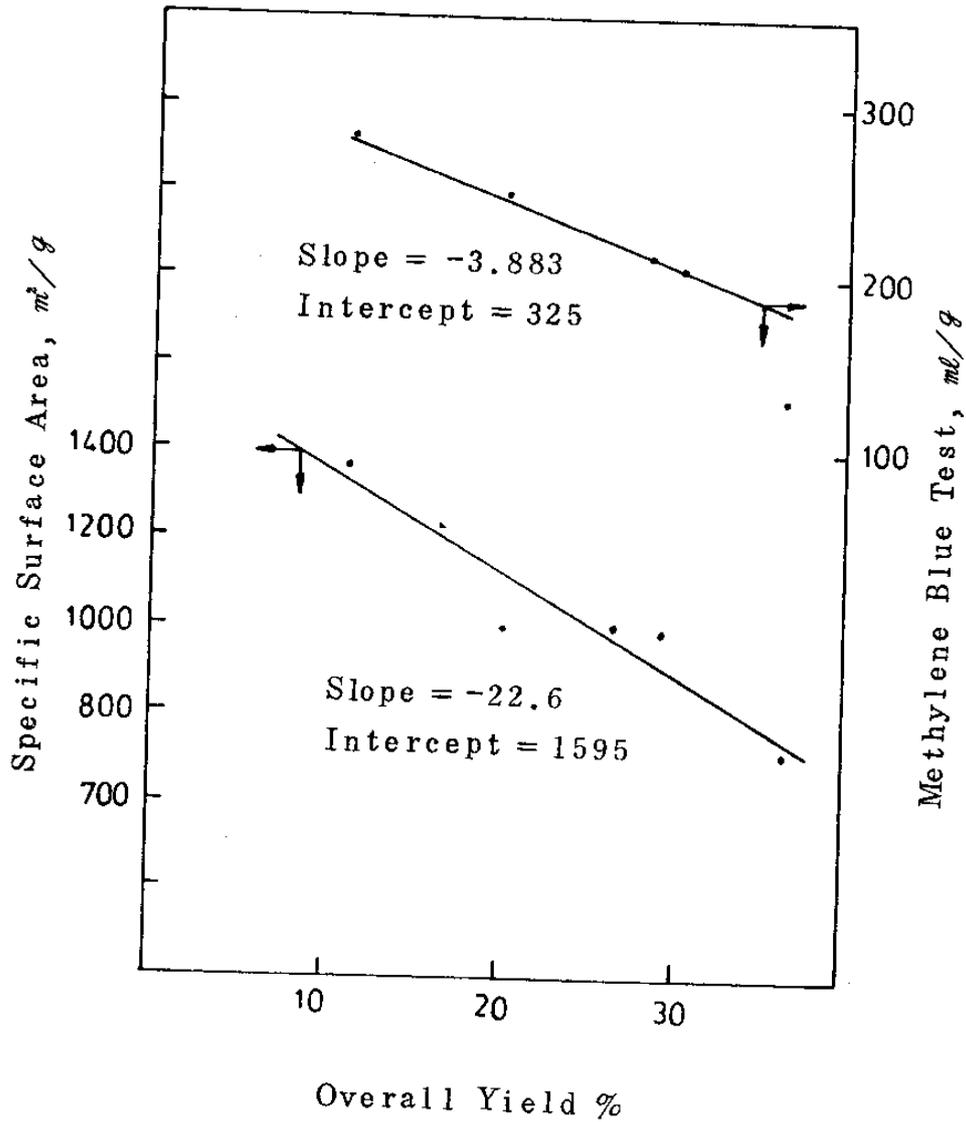


그림 3-9. 총괄수율과 비표면적 및 MB 흡착력간의 상관관계

제 4 절 . 제 품 의 물 성 분 석

원료 갈탄을 인산 처리법으로 전처리하여 제조한 활성탄과 산처리하지 않은 갈탄을 직접 탄화, 활성화시켜 얻은 제품 및 Repik⁽⁶⁰⁾ 등의 방법을 변형하여 역청탄으로 부터 제조한 활성탄, 국내 기존제품 (Yu-Lim), 외국수입품 (Calgon, CAL 12x40) 과의 제반물성을 비교한 결과는 다음의 표 3-1 과 같다. 여기서 타제품에 대한 물성치는 제조 회사에서 발표한 자료를 기초로 하였으며, 분석이 가능한 항목은 실험을 행하여 확인하였다.

인산 처리법으로 제조한 활성탄의 제반물성이 미처리탄 및 역청탄을 사용한 경우보다 월등히 나은것을 알 수 있으며, 국내 기존제품보다도 입자성 및 흡착력등이 전반적으로 우월함을 알 수 있다. 외국제품과 비교한 경우는 경도면에서만 약간 뒤질뿐 액상흡착력 및 비표면적은 오히려 우월함을 알 수 있다. 또한 인산법과 황산법을 비교하면 인산처리법으로 제조한 활성탄이 황산처리법의 경우보다 입자성과 흡착력면에서 약간 앞서는 것을 보여 주는데, 황산법으로 제조한 활성탄의 물성도 상품화의 가능성이 충분하리라 본다.

제품의 경도를 높이기 위해서는 Murty⁽⁶¹⁾가 제안한 산처리후 세척, 건조된 처리탄을 Pitch 등의 접결제와 혼합하여 325 mesh 이하의 미세분말로 재분쇄한후 40,000 - 80,000 psi 의 높은 압력으로 압축성형 (Compress) 하는 방법을 전처리 과정에서 행하면 개선될 수 있으리라 생각된다.

이밖의 기기분석 결과는 다음에 서술하였다.

표 3-1. 제품의 물성분석 결과 및 타제품과의 비교

물 성	활성탄	AC ₁	AC ₂	AC ₃	Yu-Lim (Coconut)	Yu-Lim (B.C)	CAC
입 도		10/30	10/30	10/30	12/30	12/45	12/40
회 분 %		2.3	2.4	3.0	5.2	3.6	10
진밀도 g/cm ³		1.83	1.86	1.87	1.91	1.9	2.0
충전밀도 g/cm ³		0.51	0.49	0.53	0.53	0.57	0.46
경 도 %		88.9	83.6	80.1	80.0	81.2	90-93
MB Ads ml/g		190	180	80	160	110	181
I ₂ Ads mg/g		1,216	1,137	819	934	925	1,000
BET 표면적* m ² /g		1,023	980	550	850-1,000	900	942
pH		7.7	7.5	9.3	9.7	9.2	7.5

AC₁ : 인산처리 갈탄으로 부터 제조한 활성탄

AC₂ : 황산처리 갈탄으로 부터 제조한 활성탄

AC₃ : 미처리 갈탄으로 부터 제조한 활성탄

* 표면적 측정에 사용된 흡착기체는 이산화탄소 (CO₂) 임.

1. Mercury Porosimetry

Mercury Porosimeter의 압력을 변화시켜 가며 황산법으로 부터 제조한 활성탄의 세공내로 침투해 들어간 수은의 양을 측정하여 일정세공경 (Pore Diameter, Å)에 해당하는 세공용적을 누적분포로 그리면 다음의 그림 3-10 과 같다. 전체세공용적은 입자간공간 (Interparticle Void)으로 침투된 수은용적을 알아내어 이값을 전체침투용적에서 뺀 나머지를 계산하면 구해지는데, 입자간 공간으로의 수은 침투에 필요한 압력은 입도에 따라 달라지며, Juhola⁽⁶⁹⁾는 입밀도 측정에 있어서 900mm Hg (Diameter $1.3 \times 10^5 \text{Å}$ 에 해당)의 압력으로 만족스러운 결과를 얻었음을 보고하였다.

따라서 그림 3-10으로 부터 세공용적을 구하면 약 0.35 cc/g이 되는데 사용한 기기의 측정한계치인 46Å 이하 크기의 세공용적은 포함되지 않았다. 한편 Orr⁽⁸²⁾는 누적침투용적 곡선이 저압부에서 Step을 이루는 점을 Void Space와 Internal Pore의 경계로 볼 수 있다고 보고하였다.

황산처리탄과 외국수입품 (Calgon 제품) 및 국내기존제품 (Yu-Lim) 등의 타제품과 세공분포를 비교한 것은 다음의 그림 3-11과 같다. 그림에서 보면 황산처리탄과 Calgon 제품이 Micropore 영역이라고 볼 수 있는 80 - 100 Å 과 Macropore의 영역에 해당되는 2,000 - 8,000 Å 범위에서 Peak가 나타나는데, 국내기존제품은 Transitional Pore의 영역인 1,000Å 정도에 Peak가 나타남을 알 수 있다. 이는 Calgon 제품 및 황산처리탄이 주로 Macropore와 이로부터 확장해 들어간 Micropore가 잘 발달되었다고 보여지며, 국내기존제품은 세공의 대부분이 Transitional Pore라고 생각된다.

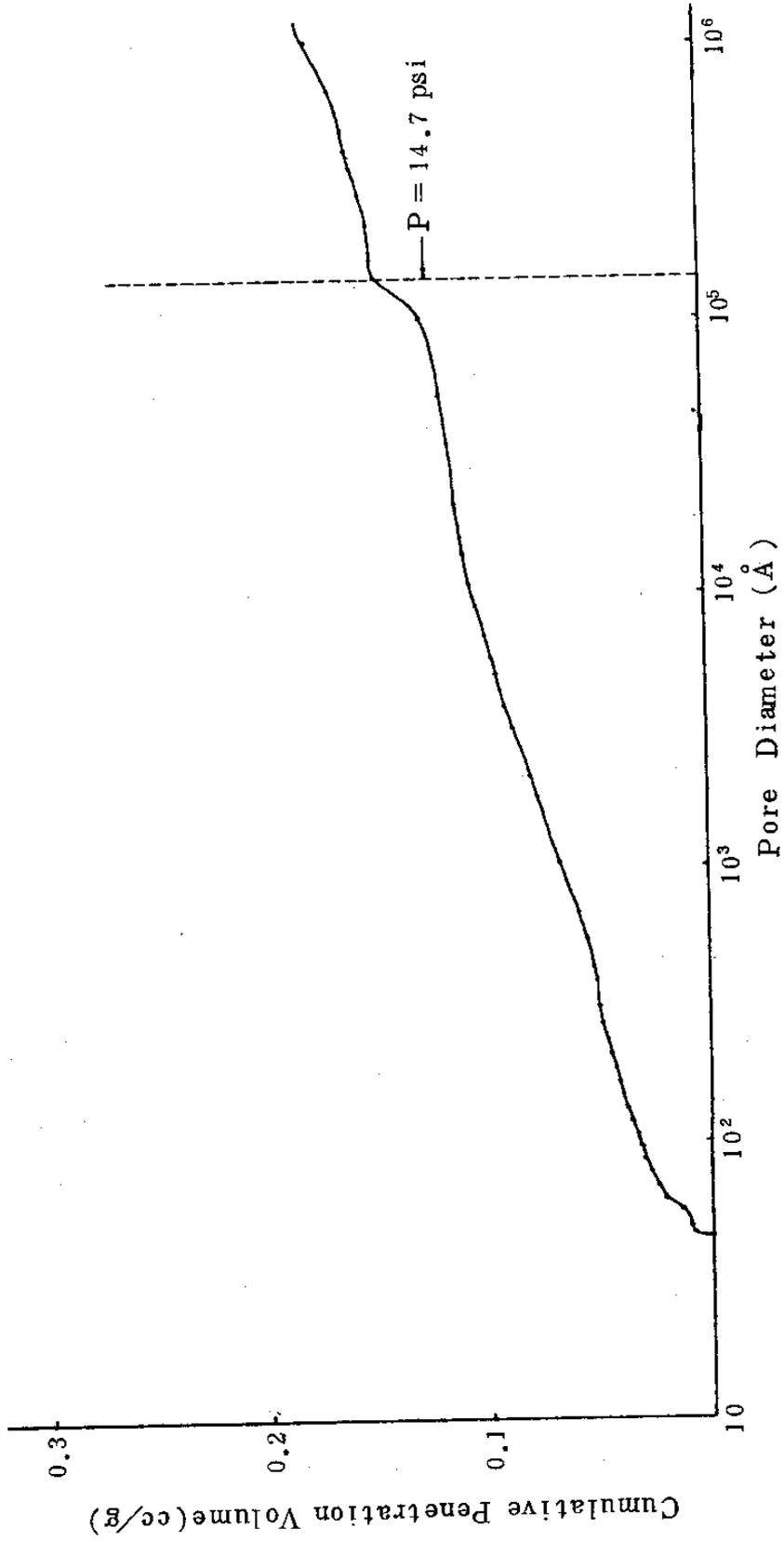


그림 3-10. Cumulative Pore Volume Distribution

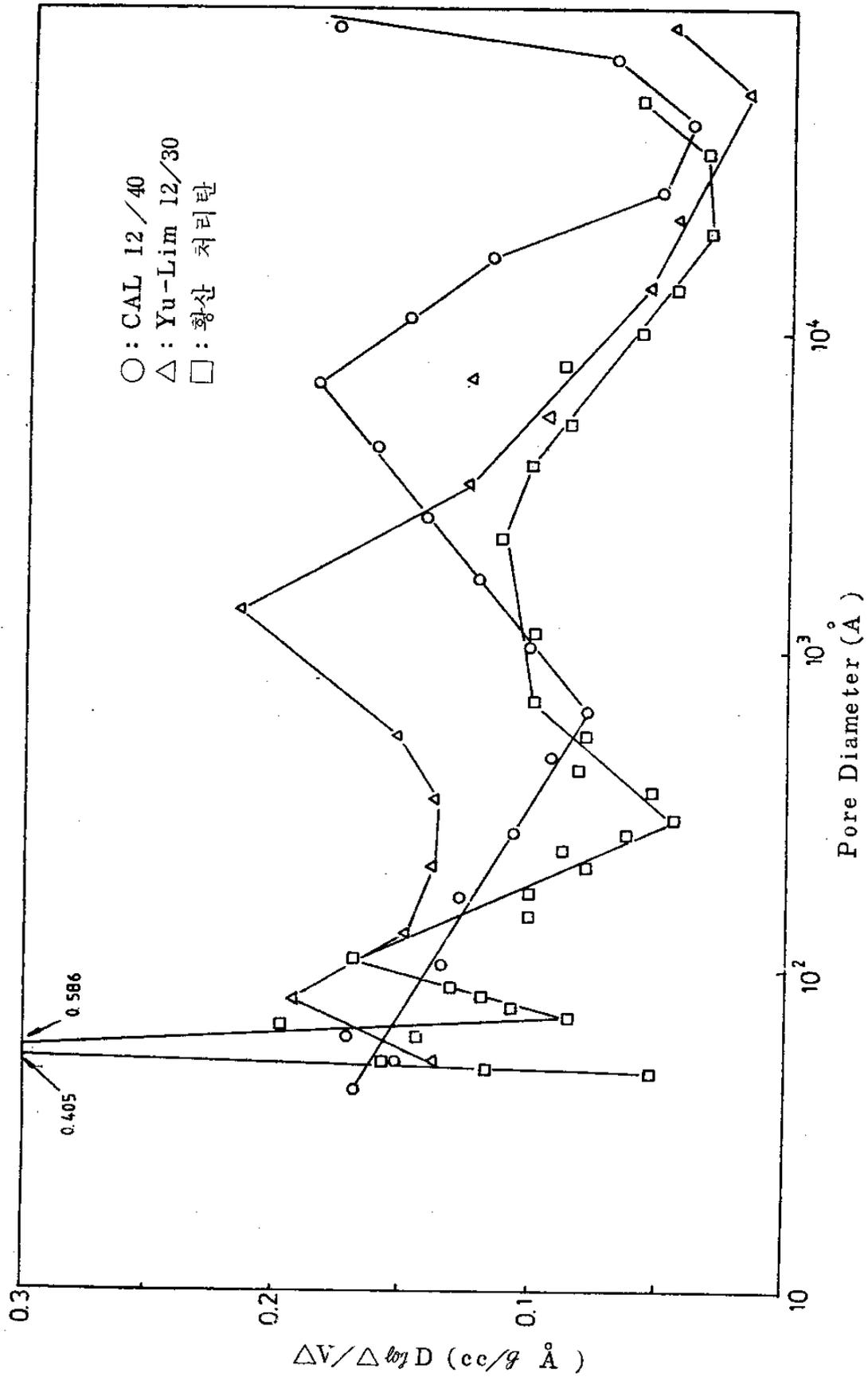


그림 3-11. Mercury Porosimetry 결과

2. X선 회절분석

활성탄은 흑연결정을 포함하고는 있으나 단순히 흑연의 미세결정자의 집합체는 아니며 단지 흑연구조를 기본으로 하는 무정형탄소 (Amorphous Carbon)의 일종이다. 무정형탄소는 미조직탄소 (Disorganized Carbon) 들로서 구성되어 있는데 이는 즉 지방족 사슬상구조의 탄소나 방향족 주변에 부착된 탄소들을 일컫는다.

Franklin 은 활성탄의 결정구조를 논함에 있어 무질서한 배열의 망 평면구조를 갖는 난층구조 (평균간격 3.44 \AA)와 규칙적 배열의 망평면구조를 갖는 흑연성 규칙적 배위구조 (평균간격 3.554 \AA)로 나누고 있다.

무정형탄소를 가열 처리하여 흑연화시키게 되면 X-Ray 회절에 의한 반사각이 고각측으로 이동하게 되며 peak 가 뾰족해진다. 이는 탄소망 평면의 간격이 좁아져 결정자의 성장이 커지게 되며 망 평면들이 중첩되면서 규칙적인 상태로 변화해 가기 때문이다.

한편 가열 처리시 쉽게 흑연화가 이루어지는 흑연화성 탄소 (Graphitizing Carbon or soft Carbon)와 흑연화가 어려운 난흑연화성 탄소 (Non-Graphitizing Carbon or Hard Carbon)가 있는데, 전자에는 석유 코크스, 석탄 피치코크스, 점결탄 코크스, 3,5-메틸페놀포름 알데히드수지탄이 있으며, 후자에는 카본블랙, 폴리염화비닐리덴탄, 셀룰로스탄, 페놀포름 알데히드 수지탄, 목탄류 등이 있다.

만약 가열처리의 온도가 높게 되면 미조직 탄소나 단일망층면의 결정자의 성장이 촉진되며 결정자들이 중첩되어 흑연성의 규칙적인

배열을 이루게 된다.

본 실험의 그림 3-12에는 원료 갈탄, Calgon 탄, 황산처리탄, 인산 처리탄에 대한 X-Ray 회절분석에 대한 결과를 나타내고 있다. 이 그림에서 보면 탄화도가 높을수록 폭넓은 peak가 회절각이 20° 에서 26° 부근으로 이동하고 있으며 황산, 인산처리탄이 거의 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

이러한 사실은 Kasaoka⁽⁴³⁾ 등의 결과와도 잘 일치하고 있다. 결국 갈탄으로 부터 제조된 활성탄은 난흑연화성 탄소로서 결정자의 배열이 어지럽게 산만하여 결정자간에 미세한 세공들이 잘 발달하며 탄화의 초기과정에서 결정자간에 강고한 가교구조가 생성되어 고온처리에 의해서도 그 결정자의 배열이 쉽게 변하지 않는다.

3. 전자 현미경 관찰

원료 갈탄 및 인산·황산처리탄과 타제품과의 주사식 전자현미경 (Scanning Electron Microscope : SEM) 관찰결과는 다음의 그림 3-13에 각기 나타나 있다. 그림에서 보는바와 같이 원료 탄에 비하여 제조된 활성탄의 표면구조가 보다 불규칙하게 배열되어 있고, 구형 및 원통형의 공극이 발달된 복잡한 난층구조를 갖는것을 알 수 있다.

타제품에 비해서는 인산 및 황산처리탄이 보다 작은크기의 공극이 잘 발달된 것으로 보여지며, 이는 Mercury porosimetry 분석 결과 얻어진 세공분포곡선의 경향과 일치한다.

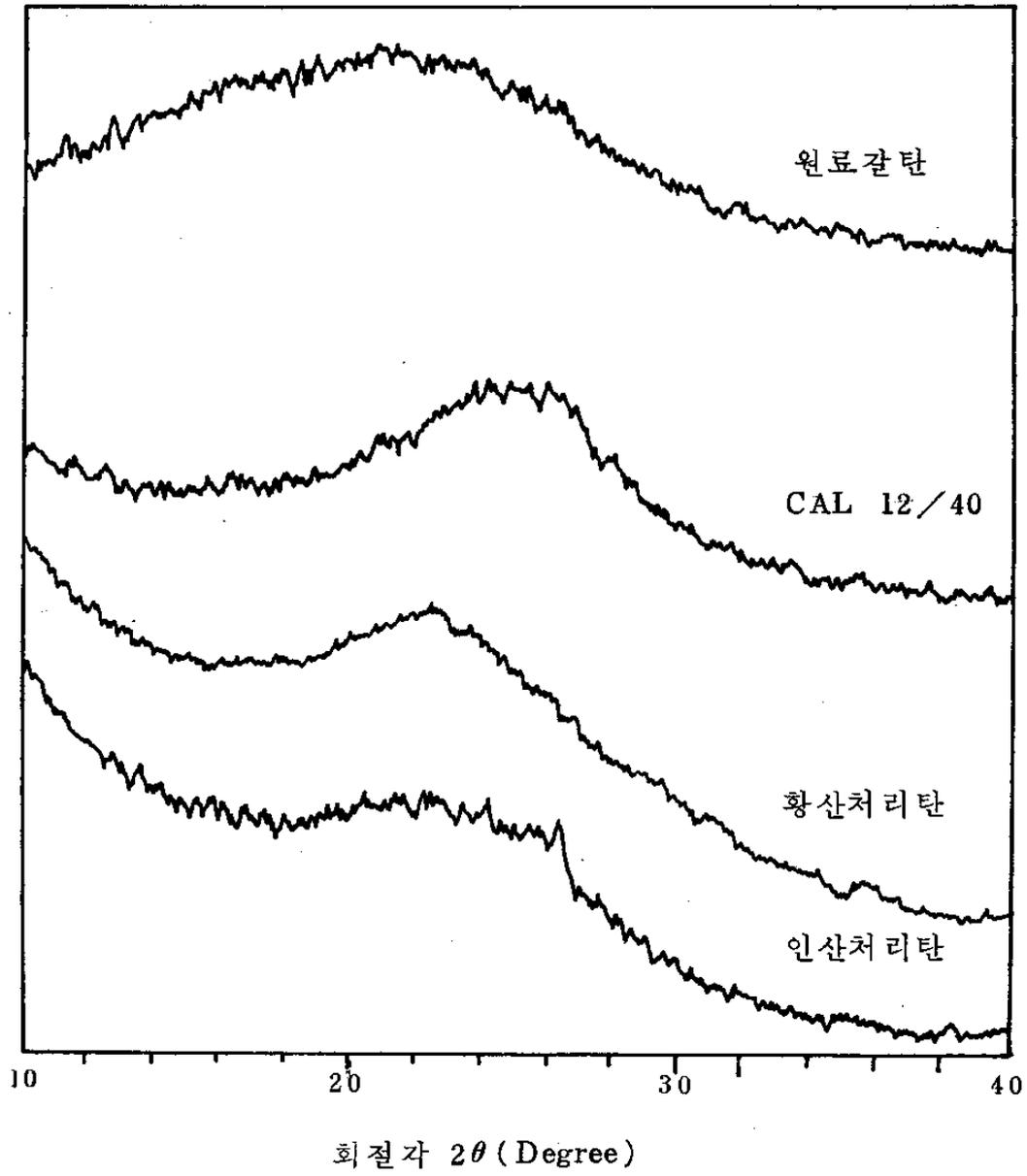
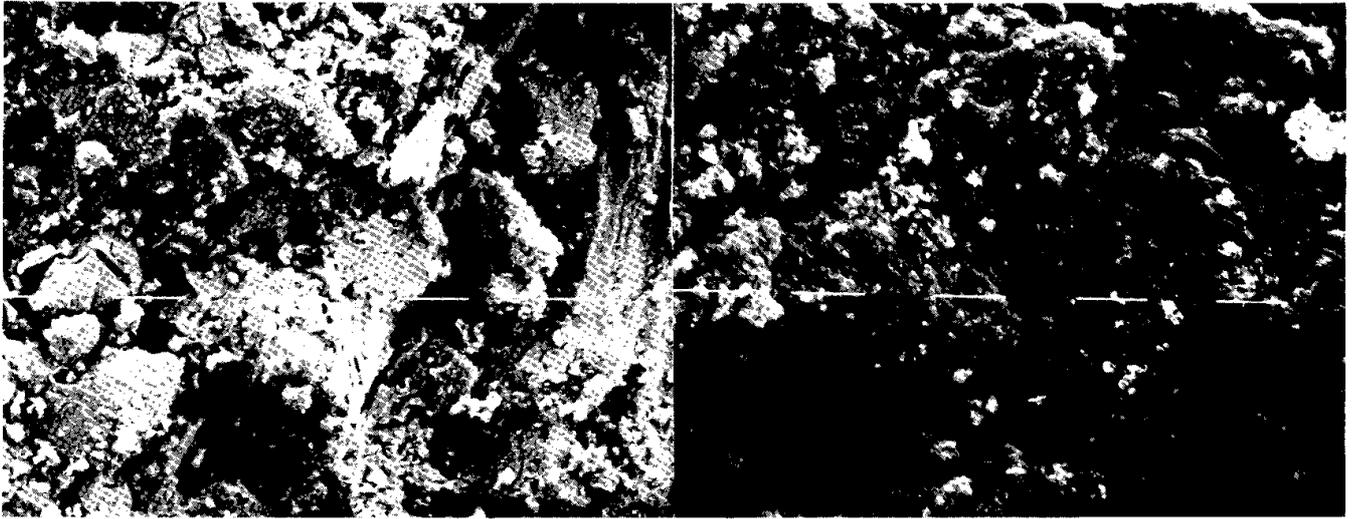


그림 3-12. X-Ray 회절분석

4. ABS 흡착력

평균 MB 흡착력이 170 ml/g 정도인 묽은 황산처리탄을 이용하여 충전층 내에서 행한 ABS 흡착실험결과 및 일본 및 미국수입 활성탄과의 흡착능 비교는 다음의 그림 3-14에 나타나 있는데, 황산처리탄의 경우 농도변화 곡선의 변곡점에 해당하는 Breakthrough Time 이 200시간 정도로 보여지며, 이값은 동일조건에서의 Calgon 제품 84시간, Mitsubishi 제품 106-138시간의 경우보다 월등히 큰 값으로써 ABS 흡착력 면에서 이들 수입제품보다도 우수함을 알 수 있다.

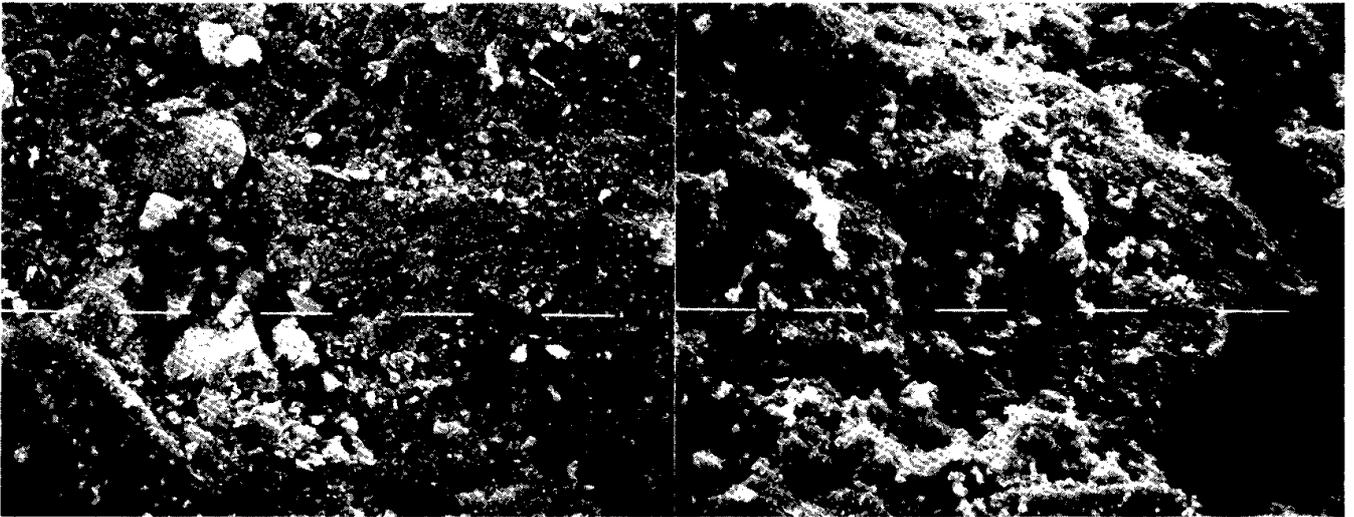
따라서 황산처리탄은 식수나 폐수중에 용존하는 합성세제 성분의 제거에 매우 적합하며, 음료 및 양조공업에 원활히 응용될 수 있을 것으로 예측된다.



(a)

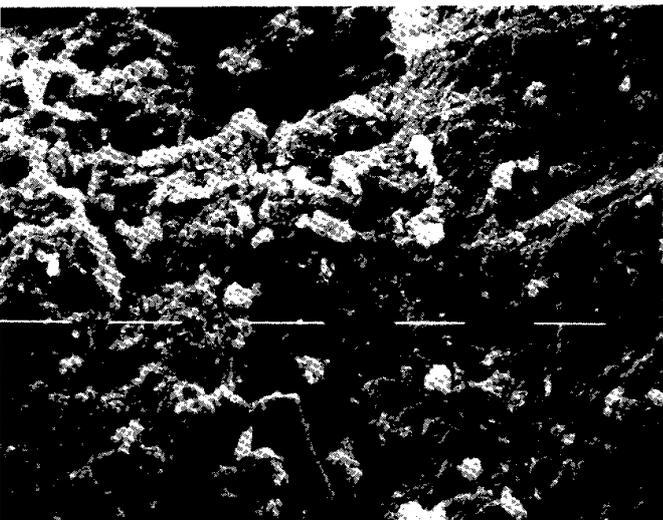
(b)

-87-



(c)

(d)



(e)

그림 3-13. SEM 분석결과(배율5000): (a) CAL 12×40, (b) Yu-Lim 12×45
(c) 인산처리탄 (d) 황산처리탄 (e) 원료갈탄

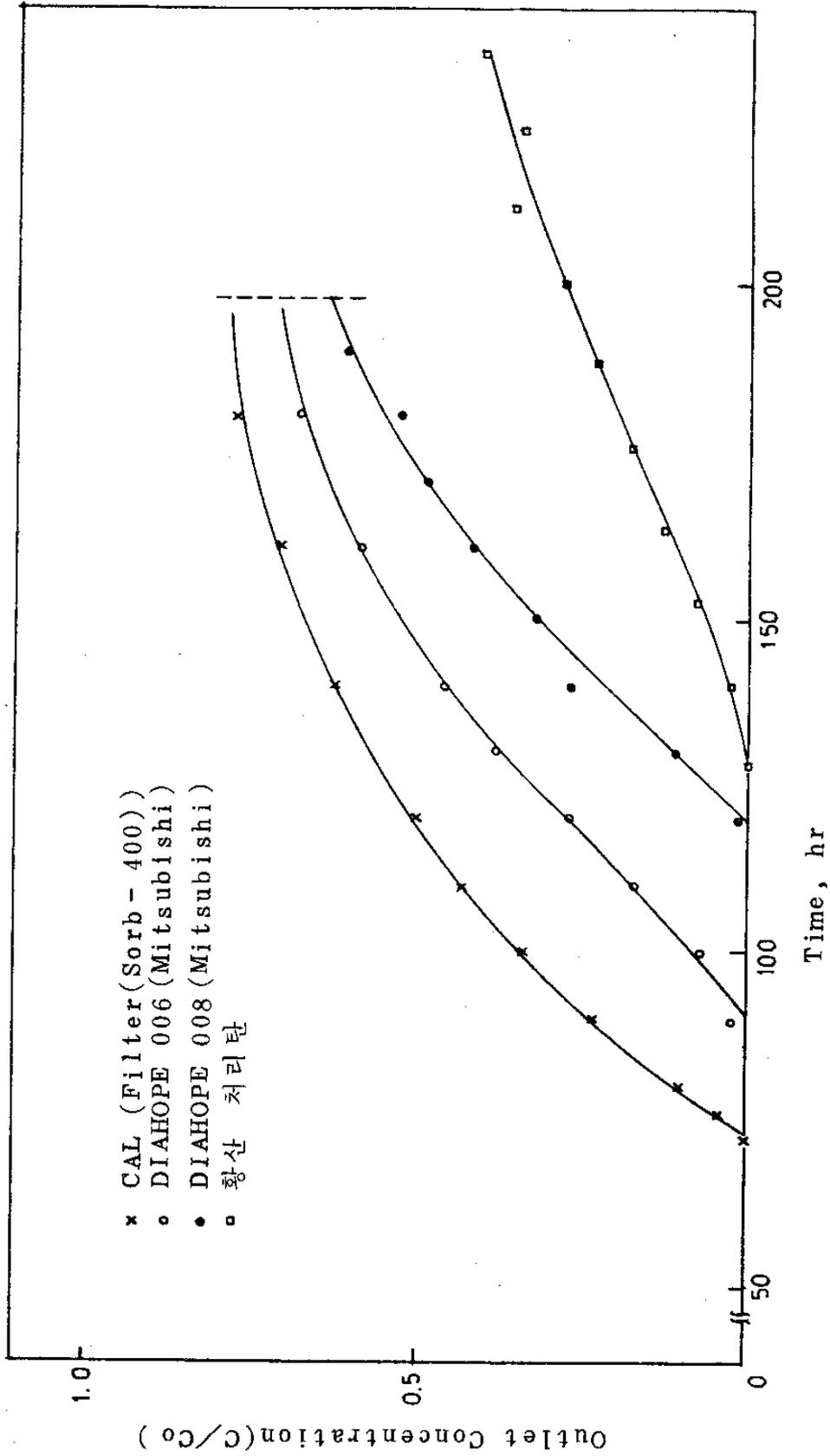


그림 3-14. ABS Breakthrough Curve

제 4 장 경 제 성 검 토

제 1 절 . 국 내 활 성 탄 시 장 조 사

1982년 9월 1일부터 45일간에 걸쳐 전국의 화학공업분야에 속하는 660개 업체를 대상으로 활성탄의 국내 소비현황을 조사하였는데,

- 가. 본 연구소가 발행한 설문지에 응답한 업체수는 80개사(12.1%)이며,
- 나. 본 연구의 수탁업체인 삼천리산업주식회사의 조사원이 직접 방문하여 조사한 업체수는 200개사(30.3%)이고,
- 다. 전화등의 유선통신을 이용하여 나머지 약 380개사(57.6%)의 활성탄 소비현황을 조사하였다.

조사결과, 1982년 9월 1일 현재의 업종별 국내 활성탄 수요량은 표 4-1과 같고, 국내 생산량 및 수입량은 표 4-2와 같으며, 일본, 미국등을 중심으로 한 수입국 및 수출입량은 그림 4-1에 정리하였다.

한편 일본의 1979년도 연간 활성탄판매량은 분말탄 32,370 Ton과 입상탄 30,390 Ton이고, 이에 비해 국내의 생산량은 분말탄과 입상탄을 합하여 연간 6,000 Ton 미만으로서 현저한 차이를 보이고 있다. 현재 국내의 소비량은 주로 조미료, 제당, 음료등의 식품공업에 치중되어 있으나, 활성탄의 이용도가 크기 때문에 수요창출에 따라 수요증가의 여지가 많으며, 특히 최근들어 공해문제가 심각해짐에 따라 폐수 및 정수처리등에 수요증대가 예측된다.

또한 활성탄 수요량은 선진국형 경제발전에 따른 관련기업의 규모 확대로 필연적으로 증가추세를 보일 것이며, 미국이나 일본의 경우와 같이 분말탄은 활성탄폐기물 처리문제를 안고 있는 공해산업으로 지목받게 되어 그 수요가 감소할 것이며, 상대적으로 입상탄의 수요량이 급증할 것으로 보인다.

조사결과 나타난 활성탄의 가격은 제품의 품질에 따라 큰 차이를

보이는데 국내생산 활성탄의 경우 분말탄의 가격은 kg당 535-1,350 원이고 입상탄은 800-1,500 원 정도이다.

이에 비해 수입품의 경우 분말탄은 kg당 가격이 800-2,770 원이고 입상탄은 1,000-3,500 원 정도로서 국내제품에 비해 월등히 높은 가격을 보이고 있지만, 국내의 주요 활성탄 소비업체에서 고가의 수입품을 사용하는 것은 전반적인 국내제품의 품질이 낮고, 품질관리의 소홀로 인한 제품의 불균일에 기인한다고 여겨진다.

표 4-1. 국내수요량 조사 (1982. 9. 1 현재)

업종별	항 목	사 용 업 체 수	종 류	사 용 량 (톤 / 년)	
식 료 품		서울미원의 17 개 업체	분말탄	3,069.	3,512.5
		제일제당의 13 "	입상탄	443.5	
음료품 (주류)		보배소주의 12 "	분말탄	63.5	190.7
		롯데주조의 20 "	입상탄	127.2	
음 료 품 (청 량 음 료)		한양식품의 1 "	분말탄	6.	44
		한국야쿠르트의 13 "	입상탄	38.	
섬 유 류 (염 색 포 합)		동양나일론의 2 "	분말탄	240.	308.5
		선경합성의 12 "	입상탄	68.5	
화 학, 석 유, 용 제		삼보정밀화학의 18 "	분말탄	569	689.7
		한국프라스틱의 28 "	입상탄	120.7	
농 약, 의 약 류		한국이소시들의 26 "	분말탄	140.3	227.0
		한국농약의 20 "	입상탄	86.7	
정 수 , 폐 수		한남정수장의 9 "	분말탄	283.6	744
		한국정수의 49 "	입상탄	460.4	
기 타		한국화약의 12 "	분말탄	273.2	444.4
		전 매 청 의 14 "	입상탄	171.2	
계		105 "	분말탄	4,644.6	6,160.8
		175 "	입상탄	1,516.2	

표 4-2. 국내생산량 및 수입량 현황

제조회사	구분	생산능력(톤/년)	실생산량(톤/년)	원료	비고
삼미사		3,000	1,800	톱밥	분말탄
제일탄소		2,000	1,200		
신기화학		2,000	1,500		
유림화학		1,200	1,000	야자, 갈탄의 Charcoal	입상탄
수입활성탄 ('82.7현재)		-	411,220	야자, 역청탄	입상탄 분말탄

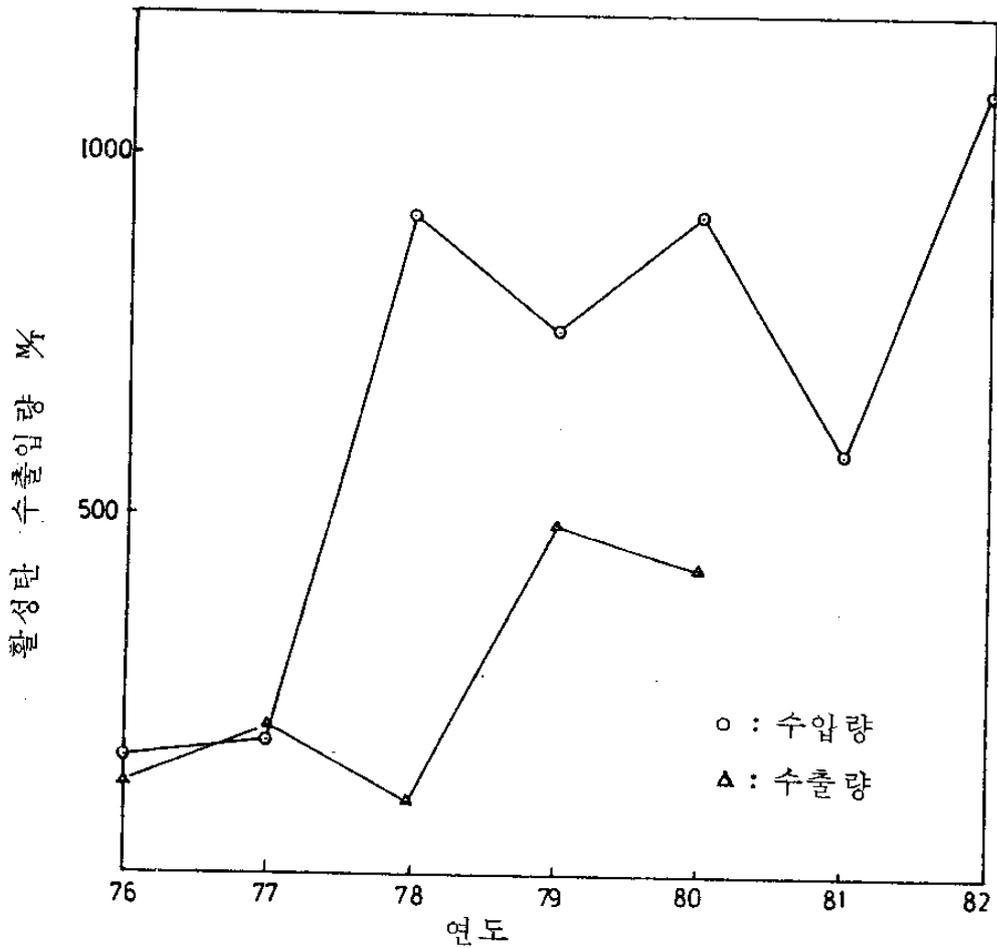


그림 4-1. 연도별 활성탄 수출입 변화량 (관세청 자료)

제 2 절 . 공 정 개 요

전체공정에 관한 Block Diagram과 Flow Sheet는 각각 그림 4-2와 그림 4-3에 나타나 있다. 공정도를 보면 우선 원료 갈탄은 콘베이어를 통해 수송되어 Crusher와 Screen으로 10mesh이하로 만들어져 산처리 단계로 넘어가게 된다.

Mixing Tank에선 Screw Feeder에서 주입되는 갈탄과 산용액 저장탱크로부터 공급되는 산용액을 온도 90℃정도에서 2-3시간동안 잘 교반한다. 이때 Tank의 온도는 Steam의 공급량으로 조절한다.

이렇게 해서 산처리한 갈탄은 Conveying System을 통과하면서 세척 및 건조과정을 거친다. 건조된 갈탄은 다시 325 mesh 이하의 미세한 분말로 만들어 Kneader로 보내져 점결제와 함께 섞어 40,000 psi 이상의 압력을 가해 $\frac{1}{2}'' \times \frac{1}{2}''$ 정도의 Briquette를 만든다. 이 Briquette는 다시 Crusher를 통과하면서 10 mesh 이하의 입자로 파쇄되어 탄화로에 주입되며 500℃ 정도에서 2시간 가량 탄화되어 활성화에 들어가게 된다.

활성화 조건은 850℃, 2시간정도로 하고 활성화된 제품은 Cooler를 거쳐 다시 Screen하여 분말탄과 입상탄으로 분류되어 최종제품이 된다.

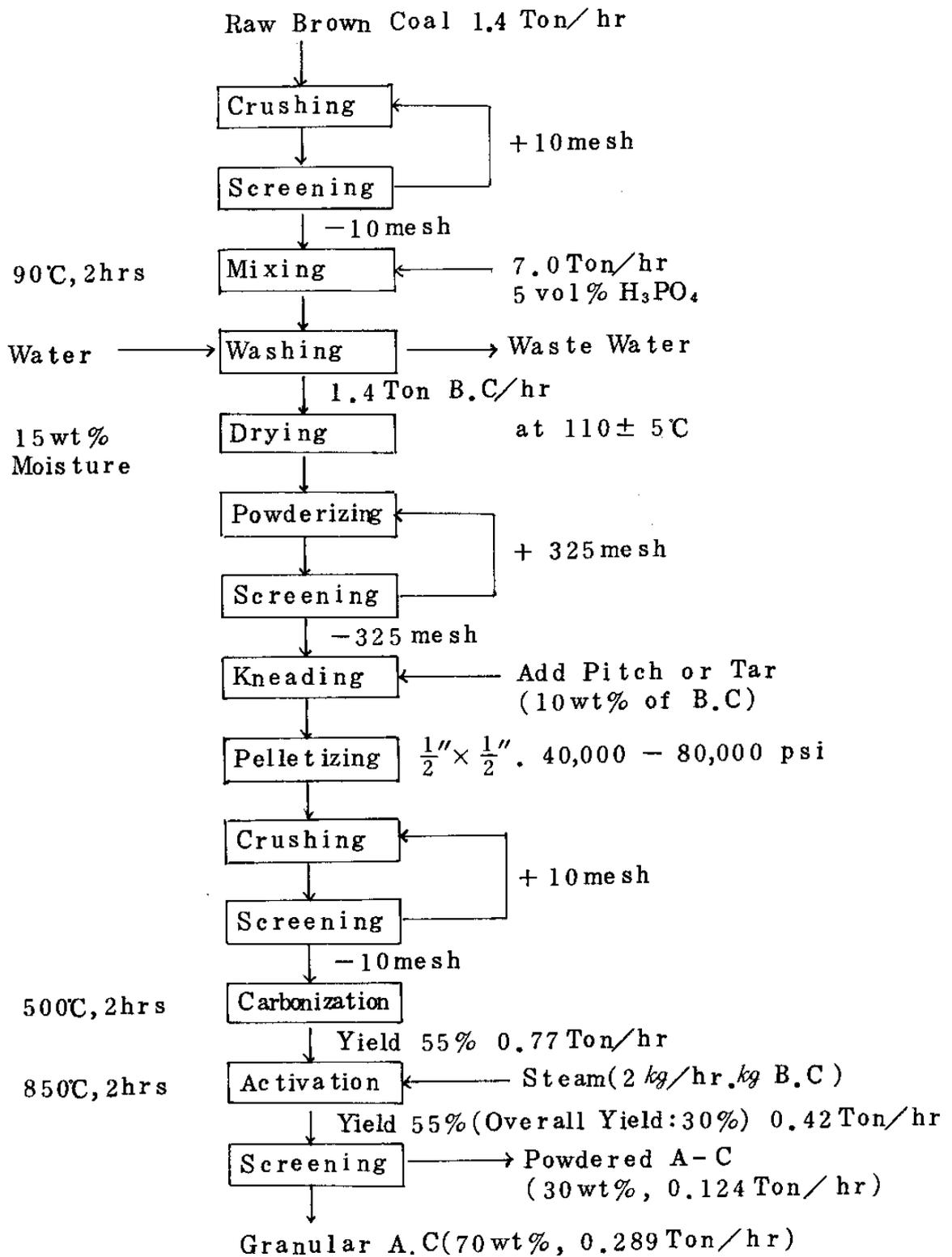


그림 4-2. Process Block Diagram

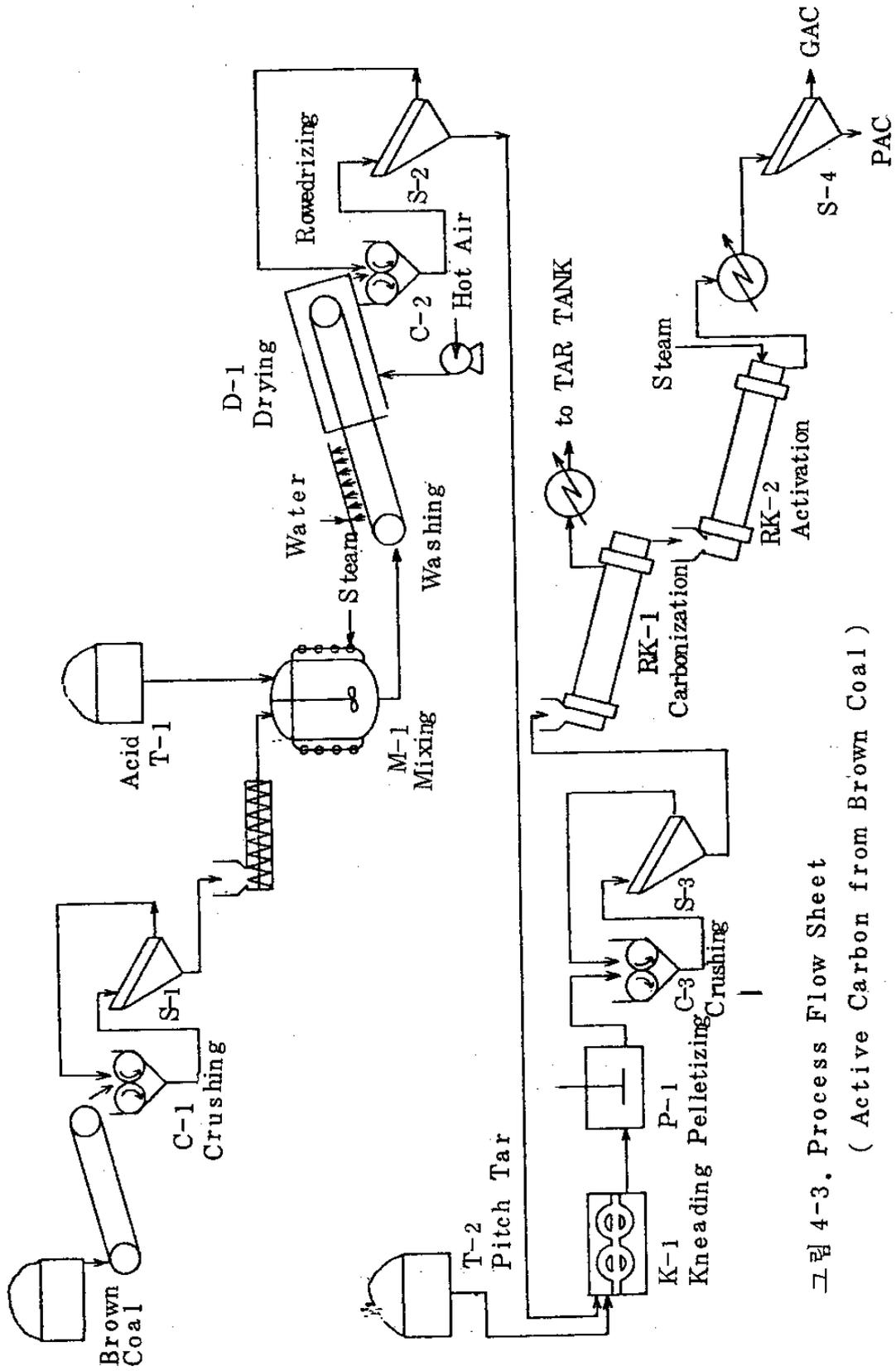


그림 4-3. Process Flow Sheet
 (Active Carbon from Brown Coal)

제 5 장 결 론

공간 난방용 연료로 사용되는 호주산 수입 성형갈탄의 수송 및 저장과정에서 발생하는 부스러기들로 부터 산처리를 거쳐 고정층 반응기에서 입상 활성탄을 제조한 결과 나타난 인산법 및 황산법에 대한 최적조업 조건은 다음의 표 5-1 과 같다.

표 5-1. 산처리법에 따른 최적조업 조건

	전 처 리 법	인 산 법	황 산 법
산 처 리	교반온도 교반시간 혼합비 ($\frac{\text{g acid}}{\text{kg coal}}$)	90 ℃ 2-5 시간 5-10	90 ℃ 3-5 시간 5
탄 화	온 도 시 간	500 ℃ 2 시간	500 ℃ 2 시간
활 성 화	온 도 시 간 수증기 공급량 (g/hr. g coal)	850 ℃ 1.5-2 시간 4-8	850 ℃ 1.5-2 시간 8

위의 조건하에서 제조한 활성탄의 총괄수율은 인산법의 경우 30.0% 이고, 황산법의 경우는 28%이며, 인산법의 경우가 황산법에 비해 입자성과 기상, 액상흡착력등 물성면에서 약간 앞서는 것을 알 수 있었다. 또한 이 두제품은 국내 기존제품에 비해 제반물성이 전반적

으로 월등하였으며, 외국 수입품과 비교해서도 경도를 제외한 모든 물성이 전혀 뒤지지 않음으로써, 상품화의 가능성이 충분하리라 여겨진다. 또한 본 연구결과를 기초로 하여 연간 생산능력 3,000 톤의 활성탄 제조공정에 대한 경제성을 검토한 결과 총투자비는 산처리법에 관계없이 약 39억 원에 달한다.

한편 제조원가 항목중에서 큰 비중을 차지하는 원료 갈탄을 연료용 Briquette 으로 부터 부생되는 부산물로 보고 그 가격을 무시하면, 연간 투자회수율은 인산법, 황산법의 경우 각각 상승하게 되어 경제성이 매우 높은것으로 볼 수 있다.

인산처리법의 경우 활성화 시간의 변화에 따라 측정된 수율값으로부터 활성화 반응을 1차반응으로 가정하고 그래프로 나타낸 결과 정과 잘 일치하였으며, 계산결과 반응속도 상수는 0.3626 hr^{-1} 으로 되어, 이는 보고된 준강점탄의 경우보다 큰 값으로 갈탄의 수증기에 대한 반응성이 다른 종류의 석탄보다 우월하다는 것을 알 수 있었다.

또한 수율변화량 (Y) 과 제조활성탄의 비표면적 (Sg) 및 Methylene Blue 흡착력 (MB) 간의 상관관계를 다음과 같이 구해 내었다.

$$Sg(m^2(AC) / g(AC)) = 1,595 - 22.16 Y(\%)$$

$$MB(ml(MB) / g(AC)) = 325 - 3.883 Y(\%)$$

제 6 장 참 고 문 헌

1. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology," Vol.4, John Wiley & Sons, Inc.,(1964)
2. John J. Mcketta & William A. Cunningham, eds., "Encyclopedia of Chemical Processing and Design," Vol.6, Marcel Dekker, Inc., N.Y.(1977)
3. S.J.Gregg and K.S.W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity, "Academic Press, N.Y.(1967)
4. J.W. Hassler, "Activated Carbon. "Chem.Pub.Co., N.Y.(1970)
5. 北川睦夫外, "活性炭工業," 重化學工業通信社 出版部 (1974)
6. 炭素材料學會編, "活性炭-基礎と應用," 講談社(1975)
7. 柳井弘, "活性炭 讀本," 3版, 日刊工業新聞社(1977)
8. Fujio Watanabe et al., J. Chem. Eng. Japan, 9(4), 314(1976)
9. Arthur B. Ray, Chem. Met. Eng., 28(22), 977(1923)
10. Ralph H. McKee and Paul M. Horton, Chem. Met. Eng., 32(2), 56(1925)
11. 北川浩, 日化, 1974(2), p.366
12. 北川浩, 日化, 1974(2), p.370
13. 北川浩, 日化, 1974(7), p.1336
14. 加納源太郎外, 日化, 1974(11), p.2052

15. 碓屋 道雄, 竹下三吉, 日化, 1975(3), p.555
16. 荒川登, 日化, 1975(7), p.1217
17. 碓屋 道雄, 竹下三吉, 日化, 1975(9), p.1606
18. 角田亮一, 竹下三吉, 日化, 1975(10), p.1795
19. 山口達明外, 日化, 1975(11), p.2001
20. 笠岡成光外, 日化, 1976(10), p.1631
21. 結城仲治, 北川浩, 日化, 1981(3), p.438
22. 橋本健治外, 日化, 1981(11), p.1815
23. Mikio Suzuki et al., J.Pol. Sci: Part A-1,10,1051(1972)
24. J.J. Kipling et al., Carbon, 1, 315(1964)
25. J.B. Gilbert and J.J. Kipling, "Fuel" vol. 41(1962)
26. R.V. Culver and N.S. Heath, Trans. Farad. Soc.,
p.1569(1955)
27. D.E. Winker, J. Pol. Sci., 35, 3(1959)
28. 樋口泉外, 日化, 75(6),634(1954)
29. 大谷杉郎, 工化, 61(4), 447(1958)
30. 矢上一夫, 工化, 73(2),381(1970)
31. 北川浩外, 工化, 73(10),2100(1970)
32. 北川浩, 日化, 1972(6), p.1144
33. 川角正八, 日化, 1979(3), p,403

34. 井口潔外, 日化, 1973(9), 1627
35. 山下安正, 大内公耳, 燃料協會誌, 53(572), 1064(1974)
36. K.Hashimoto et al., IEC. PDD., 18(1), 72(1979)
37. 北川浩, 日化, No.6, p.1140(1972)
38. 北川浩, 日化, No.12, p.2356(1973)
39. 浦野紘平, 加藤勉, 日化, No.1, p.103(1972)
40. S.Boyk and H.B. Hass, "Active Carbon from Chlorinated Coal." IEC., 38(7), 745(1946)
41. 北川浩外, 工化, 72(10), 2260(1969)
42. 北川浩, 工化, 74(7), 1383(1971)
43. 笠岡成光外, 日化, No.11, p.1569(1979)
44. W.L. Lewis and B.B. Metzner, IEC, 46(5), 849(1954)
45. R.H. Perry and C.H. Chilton, "Chemical Engineers' Handbook." 5th ed., p.9-3 McGraw-Hill, N.Y. 1973
46. Hiroshi Yanai et al., J. Chem. Eng. Japan, 6(5), 443(1973)
47. W.M. Tuddenham and G.R.Hill, IEC. 47,2129(1959)
48. P.L.Walker, Jr., et al., Advan. Catalysis, 11, 133(1959)
49. 北川浩, 日化, p.1336(1974)
50. A. Yehaskel, "Activate Carbon: Manufacture and Regeneration," Noyes Data Corp. (1978)
51. Shell-Ettre, "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis," vol.8, p.139
52. C.L. Mantell, "Adsorption." McGraw Hill (1951)
53. 浦野紘平, 日化, 1972(5), p.975

54. 赤松勲, 上嶋洋, 日化, 1973(7), p.1333
55. Paul N. Cheremisinoff and Fred Ellerbush, "Carbon Adsorption Handbook." Ann Arbor Science Pub., Inc., (1978)
56. James S. Mattson and Harry B. Mark, Jr., "Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution." Marcel Dekker, Inc., N.Y. (1971)
57. J.J. Schanz, Jr., and Richard H. Parry, "The Activated Carbon Industry," IEC. 54(12), 24(1962)
58. 二宮信孝, 分離技術, 11(1) 7(1981)
59. Chem. Eng. News, Apr. 14, p.6 (1980)
60. Albert J. Repik et al., US. Pat. 3,951,856(1976)
61. Hari N. Murty, U.S. Pat. 4,149,994(1979)
62. M. Smisek and S. Cerny', "Active Carbon, Manufacture, Properties and Application," Elsevier Pub. Co., N.Y. (1970)
63. Irving Langmuir, JACS, 37, 1139(1915)
64. Ibid, JACS, 40, 1361(1918)
65. M. Polanyi, Trans, Farad. Soc., 28, 316(1932)
66. Stephen Brunauer, P.H. Emmett and Edward Teller, JACS, 60, 309(1938)
67. Stephen Brunauer et al., JACS, 62, 1723(1940)
68. P.H. Emmett, Chem. Rev., 43, 69(1948)
69. A.J. Juhola and Edwin O. Wiig, JACS, 71, 2069(1949)
70. Ibid., JACS, 71, 2078(1949)
71. Conway Pierce and R. Nelson Smith, J. Phy. Chem., 54, 784(1950)

72. Elliot P. Barrett et al., JACS., 73, 373(1951)
73. R.W. Cranston and F.A. Inkely, Adv. Cat. 9, 143(1957)
74. M.M. Dubinin, Chem. Rev. 2, 235(1960)
75. H.L. Ritter and L.C. Drake, IEC. Anal., 17, 782(1945)
76. M.H. Jellinek et al., IEC. Anal., 18, 172(1946)
77. M.H. Jellinek and I. Fankuchen, IEC, 41, 2259(1949)
78. M.M. Dubinin, "Chemistry and Physics of Carbon,"
vol. II 51, Marcel Dekker Inc., N.Y.(1966)
79. J.H. De Boer, "The Structure and Porosities of
Porous Materials," (1958)
80. S. Ross and J.P. Oliver, "On Physical Adsorption."
Interscience(1964)
81. D.M. Young and A.D.Crowell, "Physical Adsorption of
Gases," Butterworths (1962)
82. Clyde Orr, Jr., Powder Technology, 3, 117(1969/70)

부록 1 · 실험 Data

1. 제조 실험

2. BET 비표면적 측정

3. Mercury Porosimetry

4. ABS 흡착 실험

표 A-1-1 예비실험 I : Activated Carbons from Brown Coal

Sample	Condition		Pretreatment				Carbonization			Activation			Overall Yield (Wt %)	M·B 탈색력 ml/g	표면적 (m ² /g)	
	Mesh	종류	농도 (%)	Acid/B.C	온도 (C)	시간 (hr)	온도 (C)	시간 (hr)	수율 (%)	온도 (C)	시간 (hr)	비율 (%)			B·E·T	Lang'r
1	20-30	H ₂ SO ₄	Conc 95	5 (W/W)	25	1	450	1	59	800	2	53	31	133	726	860
2	10-20	"	"	"	"	"	"	"	58	"	"	"	"	90	625	744
3	8-30	"	dil. 5	5 (V/W)	80	5	"	"	연속 처리	850	"	연속 처리	"	150	-	-
4	"	"	"	"	"	2.5	"	"	54	"	2.5	35	19	164	783	930
5	"	"	"	10 (V/W)	"	5	"	"	"	"	"	21.6	12	-	-	-
6	20-30	H ₃ PO ₄	"	"	100	2	"	"	60	800	2	58	35	172	876	-
7	10-20	"	"	"	"	"	"	"	62	"	3	59	37	163	905	-
8	8-30	"	"	5 (V/W)	80	5	"	"	54	850	2.5	50	27	178	-	-
9	10-20	"	"	10 (V/W)	100	2	"	"	62	900	2	20	12	-	1,573	-
10	8-30	-	-	-	-	-	"	"	54	850	2.5	23	"	157	-	-
Calgon	12-40													181	942	

표 A-1-2 예비실험 2 : Activated Carbons from Brown & Bituminous Coal

Sample	Condition		Pretreatment(5v/v H ₂ SO ₄)			Carbonization			Activation			Overall Yield (Wt %)	M · B 탈색력 (ml/g)	B·E·T 표면적 (m ² /g)
	Mesh	Acid/B·C	온도 (C)	시간 (hr)	loss (%)	온도*1 (C)	시간 (hr)	수율 (%)	온도 (C)	시간 (hr)	수율 (%)			
Brown Coal A	8-30	5	90	2	13	450	1	55	850	1	68	37.4	44	675
B	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2	59	32.5	90	742
C	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3	56	30.8	137	843
D	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	47	25.9	190	1,006

*1: Heating up at a rate of 10°C/min

Sample	Condition		Briquetting*2		Drying		Oxidation		Carbonization			Activation			Overall Yield (Wt %)	M · B 탈색력 (ml/g)	B·E·T 표면적 (m ² /g)
	Mesh	Pressure (psi)	온도 (C)	온도 (C)	온도 (C)	온도 (C)	시간 (hr)	수율 (%)	온도 (C)	시간 (hr)	수율 (%)	온도 (C)	시간 (hr)	수율 (%)			
Bituminous*3 A	-200	5,000	150	150	150	200	0.5	75	700	1	76	57.0	44	-			
B	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2	63	47.3	63	-			
C	"	"	"	"	"	"	"	"	"	3	47	35.3	100	-			
D	"	"	"	"	"	"	"	"	"	4	42	31.5	122	382			
E	"	"	"	"	"	"	"	"	"	2.5	36	27.0	132	490			

*2: Mixed lignin(lignin:H₂O = 2:1) of 20wt %

*3: Stockton coal

표 A-2-1 B·E·T 측정 결과

Condi- -tion Date	Pretreatment		Activation		Overall	M·B	B·E·T Test				
	Acid/ B·C	시 간 (hr)	시 간 (hr)	수증기 (g/min)	Yield (Wt %)	탈색력 (ml/g)	P ₀ (mmHg)	Am ⁽⁰²⁾ (Å)	Wt (mg)	X _m (mg/g)	S (m ² /g)
12 / 15	10	3	1	10	36.7	130	1413.6	17	136.73	326	758
12 / 3	"	"	1.5	"	29.6	210	"	"	120.87	420	980

P (mmHg)	P/P ₀	X	x (mg/g)	P/x	$\frac{P/P_0}{x(1-P/P_0)} \times 10^4$
6.4	0.0045	21.04	153.88	0.042	0.294
24.6	0.0174	33.50	245.01	0.100	0.723
55.6	0.0393	41.24	301.62	0.184	1.356
115.0	0.0814	47.16	344.91	0.333	2.569
205	0.1450	50.67	370.58	0.553	4.576
418	0.2957	53.96	394.65	1.059	10.639
605	0.4280	55.73	407.59	1.484	18.358
743	0.5256	56.63	414.17	1.794	26.751
6.3	0.0045	15.06	124.60	0.051	0.361
22.6	0.0160	27.42	226.86	0.100	0.717
58.7	0.0145	40.17	332.34	0.176	1.303
127.8	0.0904	50.47	417.56	0.306	2.380
250	0.1769	58.24	481.84	0.519	4.460
412	0.2915	62.02	513.11	0.803	8.018
614	0.4344	64.62	534.62	1.148	14.366

표 A-2-2 B·E·T 측정 결과

Condi- -tion Date	Pretreatment		Activation		Overall	M·B	B·E·T			Test	
	Acid/ B·C	시 간 (hr)	시 간 (hr)	수 증 기 (g/min)	Yield (Wt %)	탈 색 력 (ml/g)	P ₀ (mmHg)	A _m (Å) ²	Wt (mg)	X _m (mg/g)	S (m ² /g)
11 / 30	10	3	2	10	26.7	220	1413.6	17	122.01	442	1,023
12 / 4	"	"	3	"	20.0	250	"	"	121.72	472	1,098

P (mmHg)	P/P ₀	X	x (mg/g)	P/x	$\frac{P/P_0}{x(1-P/P_0)} \times 10^4$
5.8	0.0041	16.66	136.55	0.042	0.301
21.2	0.0150	29.57	242.36	0.087	0.628
54.8	0.0388	42.24	246.20	0.158	1.166
121.5	0.0860	53.36	437.34	0.278	2.151
245	0.1733	61.31	502.50	0.488	4.172
408	0.2886	65.57	537.41	0.759	7.549
622	0.4400	68.80	563.89	1.103	13.934
8.3	0.0059	14.21	116.74	0.071	0.508
23.9	0.0169	25.00	205.39	0.116	0.837
60.3	0.0427	39.77	326.73	0.185	1.365
123.5	0.0874	55.15	453.09	0.273	2.114
255	0.1804	74.03	608.20	0.419	3.619
430	0.3042	86.78	712.95	0.603	6.132

표 A-2-3 B·E·T 측정 결과

Condi- tion Date	Pretreatment		Actvation		Overall Yield (Wt %)	M·B 탈색력 (ml/g)	B·E·T Test				
	Acid/ B·C	시 간 (hr)	시 간 (hr)	수증기 (g/min)			P ₀ (mmHg)	Am (Å) ³	Wt (mg)	Xm (mg/g)	S (m ² /g)
12 / 2	10	3	4	10	11.3	280	1413.6	17.0	118.01	585	1,360
1 / 4	5 (H ₂ SO ₄)	"	1.5	20	29.1	180	"	"	113.26	420	980

P (mm Hg)	P/P ₀	X	x (mg/g)	P/x	$\frac{P/P_0}{x(1-P/P_0)} \times 10^4$
6.9	0.0049	12.54	106.26	0.065	0.463
23.2	0.0164	24.67	209.05	0.111	0.798
53.8	0.0381	37.72	319.63	0.168	1.239
122.3	0.0865	56.59	479.54	0.255	1.975
235	0.1662	75.89	643.08	0.365	3.100
406	0.2872	92.99	787.98	0.515	5.113
5.6	0.0040	15.54	137.2	0.041	0.293
22.1	0.0156	28.76	253.93	0.087	0.624
61.2	0.0433	40.34	356.17	0.172	1.271
118.6	0.0839	47.77	421.77	0.281	2.171
230	0.1627	54.63	482.34	0.477	4.029
410	0.2900	59.50	525.34	0.780	7.775
605	0.4280	62.03	547.68	1.105	13.662

표 A-2-4 B·E·T 측정결과

Condi- tion Date	Pretreatment		Activation		Overall Yield (Wt%)	M·B 탈색력 (ml/g)	B·E·T Test				
	Acid/ B·C	시 간 (hr)	시 간 (hr)	수증기 (g/min)			P ₀ (mm Hg)	Am (Å) ⁰²	Wt (mg)	Xm (mg/g)	S (π^2/g)
1/7	5	3	1.5	10	26.3	230	1413.6	17.0	132.07	509.4	1,185
Calgon	-	-	-	-	-	210	"	"	122.69	404.9	942

P(mm Hg)	P/P ₀	X	x (mg/g)	P/x	$\frac{P/P_0}{x(1-P/P_0)} \times 10^4$
6.0	0.0042	20.7	156.74	0.038	0.269
16.8	0.0119	33.04	250.17	0.067	0.481
56.0	0.0396	52.28	395.85	0.141	1.146
104.8	0.0741	63.32	479.44	0.219	1.669
200.0	0.1415	74.93	567.35	0.353	2.905
440.0	0.3113	85.53	647.61	0.679	6.980
9.	0.0064	14.93	121.69	0.074	0.529
20	0.014	22.21	181.03	0.110	0.784
54	0.038	32.89	268.07	0.201	1.474
107	0.076	41.51	338.33	0.316	2.431
209	0.148	51.58	420.41	0.497	4.132
410	0.290	61.32	499.80	0.820	8.172
607	0.429	65.91	537.21	1.130	13.985
750	0.531	68.40	557.50	1.345	20.308

표 A-3 황산처리 탄의 Mercury Porosimetry 결과

Cell Factor = 0.000790 (cc/Count)

Cell Wt = 59.96 Ct = 608 $r = 1.054 \times 10^6 / P$

Sample Wt = 1.67g Wt = 397.18g (Å)

A	B	C	D	E	F	G	H
P	PC _i	CC _i	r(Å)	V(cc/g)	Δ V	Δ log r	Δ V/Δ log r
0.5	0	0	2,108,000	0			
1	544	544	1,054,000	0.248	0.248	0.301	0.824
2	915	915	527,000	0.416	0.168	0.301	0.558
3	980	980	351,333	0.446	0.030	0.176	0.170
4	1,008	1,008	263,500	0.459	0.013	0.126	0.104
5	1,023	1,023	210,800	0.466	0.007	0.097	0.072
6	1,034	1,034	175,667	0.471	0.005	0.079	0.063
7	1,043	1,043	150,571	0.475	0.004	0.067	0.060
8	1,048	1,048	131,750	0.477	0.002	0.058	0.034
9	1,052	1,052	117,111	0.479	0.002	0.051	0.039
10	1,055	1,055	105,400	0.480	0.001	0.046	0.022
11	1,059	1,059	95,818	0.482	0.002	0.042	0.048
12	1,063	1,063	87,833	0.484	0.002	0.037	0.054
13	1,067	1,067	81,076	0.486	0.002	0.035	0.057
14	1,068	1,068	75,286	0.486	0		
14.7	1,071	1,071	71,701	0.487	0.001	0.053	0.019
20	1,190	1,190	52,700	0.542	0.055	0.134	0.410
40	1,232	1,232	26,350	0.561	0.019	0.301	0.063

A	B	C	D	E	F	G	H
P	PC <i>i</i>	CC <i>i</i>	r(A) ⁰	V(cc/g)	Δ V	Δ log r	Δ V/Δ log r
60	1,245	1,245	17,567	0.567	0.006	0.176	0.034
100	1,262	1,262	10,540	0.574	0.007	0.222	0.032
150	1,278	1,278	7,027	0.582	0.008	0.176	0.045
200	1,295	1,295	5,270	0.589	0.007	0.125	0.056
250	1,312	1,312	4,216	0.597	0.008	0.097	0.082
300	1,328	1,328	3,513	0.604	0.007	0.079	0.089
350	1,340	1,340	3,011	0.610	0.006	0.067	0.090
400	1,351	1,351	2,635	0.615	0.005	0.058	0.086
500	1,370	1,370	2,108	0.623	0.008	0.097	0.082
560	1,382	1,382	1,882	0.629	0.006	0.049	0.122
680	1,400	1,400	1,550	0.637	0.008	0.085	0.094
930	1,436	1,436	1,133	0.654	0.017	0.136	0.125
1,100	1,450	1,450	958	0.660	0.006	0.073	0.082
2,000	1,515	1,515	527	0.689	0.029	0.259	0.112
3,000	1,554	1,554	351	0.707	0.018	0.177	0.102
4,000	1,576	1,576	264	0.717	0.010	0.123	0.081
5,000	1,592	1,592	211	0.725	0.008	0.098	0.082
6,000	1,603	1,601	176	0.729	0.004	0.078	0.051
7,000	1,611	1,609	151	0.732	0.003	0.067	0.045
8,000	1,621	1,618	132	0.736	0.004	0.058	0.069
9,000	1,632	1,628	117	0.741	0.005	0.053	0.094
10,000	1,640	1,636	105	0.745	0.004	0.047	0.085
11,000	1,646	1,642	96	0.747	0.002	0.039	0.051

A	B	C	D	E	F	G	H
P	PC <i>i</i>	CC <i>i</i>	r (Å) ⁰	V(cc/g)	Δ V	Δ log r	Δ V/Δ log r
12,000	1,656	1,650	88	0.751	0.004	0.038	0.105
13,000	1,665	1,658	81	0.755	0.004	0.036	0.111
14,000	1,672	1,663	75	0.757	0.003	0.033	0.091
16,000	1,687	1,673	66	0.761	0.004	0.055	0.073
18,000	1,695	1,679	59	0.764	0.003	0.049	0.061
20,000	1,714	1,697	53	0.772	0.008	0.047	0.170
22,000	1,723	1,704	48	0.775	0.003	0.043	0.070
24,000	1,734	1,713	44	0.780	0.005	0.038	0.132
26,000	1,750	1,727	41	0.786	0.006	0.030	0.20
28,000	1,763	1,736	38	0.790	0.004	0.033	0.121
30,000	1,773	1,742	35	0.793	0.003	0.036	0.083
32,000	1,787	1,753	33	0.798	0.005	0.025	0.20
34,000	1,801	1,762	31	0.802	0.004	0.028	0.143
36,000	1,810	1,799	29	0.819	0.017	0.029	0.586
38,000	1,857	1,813	28	0.825	0.006	0.015	0.40
40,000	1,870	1,823	26	0.830	0.005	0.032	0.156
42,000	1,879	1,829	25	0.832	0.002	0.017	0.118
44,000	1,884	1,830	24	0.833	0.001	0.018	0.056
46,000	1,938	1,880	23	0.856	0.023	0.018	1.278
48,000	1,956						

표 A-4. ABS Solution의 UV Spectrum($\lambda_{max} = 224nm$)

Standard Solution

C(ppm)	Absorbance
0(blank)	0.000
5	0.102
10	0.106
20	0.313
50	0.575
100	1.315
200	2.725

t(hr)	Absorbance	C(ppm)	C/CO
8	0.025	0	0
20	0.002	0	0
32	0.047	2	0.01
44	0.004	0	0
56	0.031	1	0.005
68	0.012	0	0
80	0.025	0	0
92	0.020	0	0
104	0.039	1.5	0.0075
116	0.010	0	0
128	0.100	6	0.03
140	0.221	15.5	0.0775
152	0.216	15.0	0.075
176	0.494	36.5	0.1825
188	0.620	46.0	0.23
200	0.739	55	0.275
212	0.932	70	0.35
224	0.892	67	0.335
236	1.050	79	0.395
248	0.942	71	0.355

부록 2. 장 치 설 계

Ball Mills

1) C-1

Capacity = 1.4ton/h

From Peters: Fig 13-79 (Dry grinding)

3/4" to 48mesh

\$40,000 (Jan. 1979)

CE plant cost index: $\frac{\text{Jan. '79}}{229.7}$ $\frac{\text{May. '82}}{313.6}$

$$\text{Cost} = 40,000 \times \frac{313.6}{229.7}$$

$$\doteq \$55,000$$

2) C-2

Capacity = 1.4ton/h

From Peters, Fig 13-80 (Wet grinding)

1/4" to 98% - 325mesh

$$\text{Cost} = 90,000 \times \frac{313.6}{229.7}$$

$$\doteq \$123,000$$

3) C-3

Capacity = 1.4ton/h

From Peters, Fig 13-79

1/2" to 10mesh

$$\text{cost} = 50,000 \times \frac{313.6}{229.7}$$

$$\doteq \$69,000$$

Screens

4) S-1

Vibrating screen

Assume raw material density = 0.6

and charging height = 5 cm

Total volume to be screened is

$$\frac{140,000}{0.6} = 2,4000,000 \text{ cm}^3/\text{hr}$$

Capacity of screener is

$$2,400,000/60 = 40,000 \text{ cm}^3/\text{min}$$

So

$$\text{ft}^2 \text{ of screen} = \frac{40,000}{5} \frac{1}{(2.54 \times 12)^2} = 8.6 = 10 \text{ft}^2$$

From Peters, Fig. 13-89

Single - deck

$$\text{Cost} = 7,000 \times \frac{313.6}{229.7} = \$9,600$$

5) S-2

Same capacity as S-1

$$\text{Cost} = \$9,600$$

6) S-3

Same capacity as S-2

$$\text{Cost} = \$9,600$$

7) S-4

$$\text{Cost} = \$9,600$$

Storage Tanks

8) T-1

Acid Storage Tank

Assume one-day storage of acid

$$\text{capacity} = 7.00 \times 24 = 168 \text{ ton} = 44,380 \text{ gal}$$

from Peters fig 13-58

304 stainless steel storage tank

$$\text{cost} = 75,000 \times \frac{313.6}{229.7} = \$ 102,400$$

9) T-2

Tar or pitch tank

Assume one-day storage of tar

$$\text{Capacity} = 0.14 \times 24 = 3.36 \text{ ton} = 900 \text{ gal}$$

From Peters, Fig 13-58

carbon steel storage tank

$$\text{cost} = 3,500 \times \frac{313.6}{229.7} = \$ 4,800$$

Mixer

10) M-1

Retention Time = 2 hrs

Total Feed Volume = Solid Volume + Acid Sol'n Volume

$$V = \left(\frac{1,400}{0.6} + \frac{7,000}{1} \right) \times 2$$
$$= 18,700 \text{ Liters} = 5,000 \text{ gal}$$

Considering 30 % Allowance

$$V = 5,000 \times 1.3 = 6,500 \text{ gal}$$

From Peters, Fig.13-58

Mixing tank with agitator

304 stainless steel

$$\text{Cost} = 40,000 \times \frac{313.6}{229.7} = \$ 55,000$$

Kneader

11) K-1

$$\text{Capacity} = 1.4 + 0.14 = 1.54 \text{ ton} = 407 \text{ gal}$$

From Peters, Fig.13-73

Tilting double-arm kneaders, carbon steel

$$\text{Cost} = 90,000 \times \frac{313.6}{229.7} = \$ 122,900$$

D r y e r

12) D-1

Continuous Conveyor-Screen-Dryer

Capacity = $1.4 \times 2,000 = 2,800$ lb/hr

Perry, Table 20-11

Approx. Dryer length = 60 ft

Depth of loading = 2 in

Loading = 5.66 lb/ft²

Type of Conveyor = 50mesh

Width of Conveyor = 2ft

Total Drying Area = $2 \times 60 = 120$ ft²

Cost = $(\$175/\text{ft}^2 \times 120 \text{ft}^2) \times \frac{313.6}{126('70)} \doteq 53,000$

13) Belt Conveyors

Assume Required Length = 300 ft

& Width = 2 ft

From Peters, Fig.13-92

Cost = $70,000 \times \frac{313.6}{229.7} \doteq \$ 96,000$

14) Tableting Press (P-1)

From CE(Dec. 1967)

Rotary Type

Cost = $(10,500) \left(\frac{313.6}{110('67)} \right) \doteq \$ 30,000$

Rotary Kilns

15) RK-1

Carbonizer

Retention Time = 2 hrs

$$\text{Solid Volume} = \frac{1.4 \times 2}{0.6} = 4.7 \text{ m}^3$$

Considering 10% of Occupied Capacity

$$\text{Capacity} = 4.7 \times 10 = 47 \text{ m}^3$$

Assume $L = 10 D$

$$V = \frac{\pi D^2}{4} \times L = \frac{10\pi}{4} D^3 = 47,000,000 \text{ cm}^3$$

$$D = 181.6 \text{ cm} = 6 \text{ ft}$$

Perry, Table 20-17

$$\begin{aligned} \text{Cost} &= 115,100 \times \left(\frac{\pi/4 (6)^2 \times 60}{\pi/4 (8)^2 \times 80} \right)^{0.6} \times \frac{313.6('82)}{126('70)} \\ &= \$ 171,000 \end{aligned}$$

16) RK-2

Activator

Retention time = 2 hrs

$$\text{Solid Volum} = 0.77 \times 2 / 0.6 \times 1.5 = 3.85 \text{ m}^3$$

in the same way

$$\text{Capacity} = 3.85 \times 10 = 38.5 \text{ m}^3$$

$$\frac{10}{4} D^3 = 38,500,000 \text{ cm}^3 \quad D = 170 \text{ cm} = 5.7 \text{ ft} \Rightarrow \underline{6 \text{ ft}}$$

Same as Above Kiln, Cost = \$ 171,000

부록 3. 중간 시험단계 (Pilot Plant)의 연구계획

본 연구의 결과를 바탕으로한 활성탄 제조공정의 공업화에 앞서 공업화시의 위험부담을 줄이기 위하여 Pilot Plant Test를 거치게 되는데 이 중간시험단계의 연구목적은 다음과 같다.

1. Bench Scale 시험결과 재현성 (Reproducibility)을 조사한다.
2. 원가절감을 위한 제조공정의 개선방안을 검토하고 공업화에 필요한 제조장치를 선정한다.
3. 생산규모를 3-30Ton/year로하여 일정량의 시제품을 생산함으로써 제품의 시장성을 확인한다.

또한 연구내용 및 범위는 다음과 같다. 즉, Bench Scale 규모의 실험결과로부터 Pilot Plant의 공정을 설계하고 소요장치를 설계·제작한 다음 Pilot Plant Test를 행하게 되며, 이 결과를 기초로 하여 본공정의 최종적인 경제성 검토가 끝나면, 대형화 Plant의 공정 및 장치를 설계하게 된다.

또한 Plant Lay-Out, P & ID (Piping and Instrumentation Diagram) 작성등의 공정설계 단계를 거침으로써 공업화의 세부자료를 얻게 된다.

중간 시험단계의 활성탄 제조공정도는 다음의 그림 A-1에 간략하게 나타나 있고, 이상과 같은 연구추진계획을 Bar Chart로 나타낸것은 표 A-5와 같다.

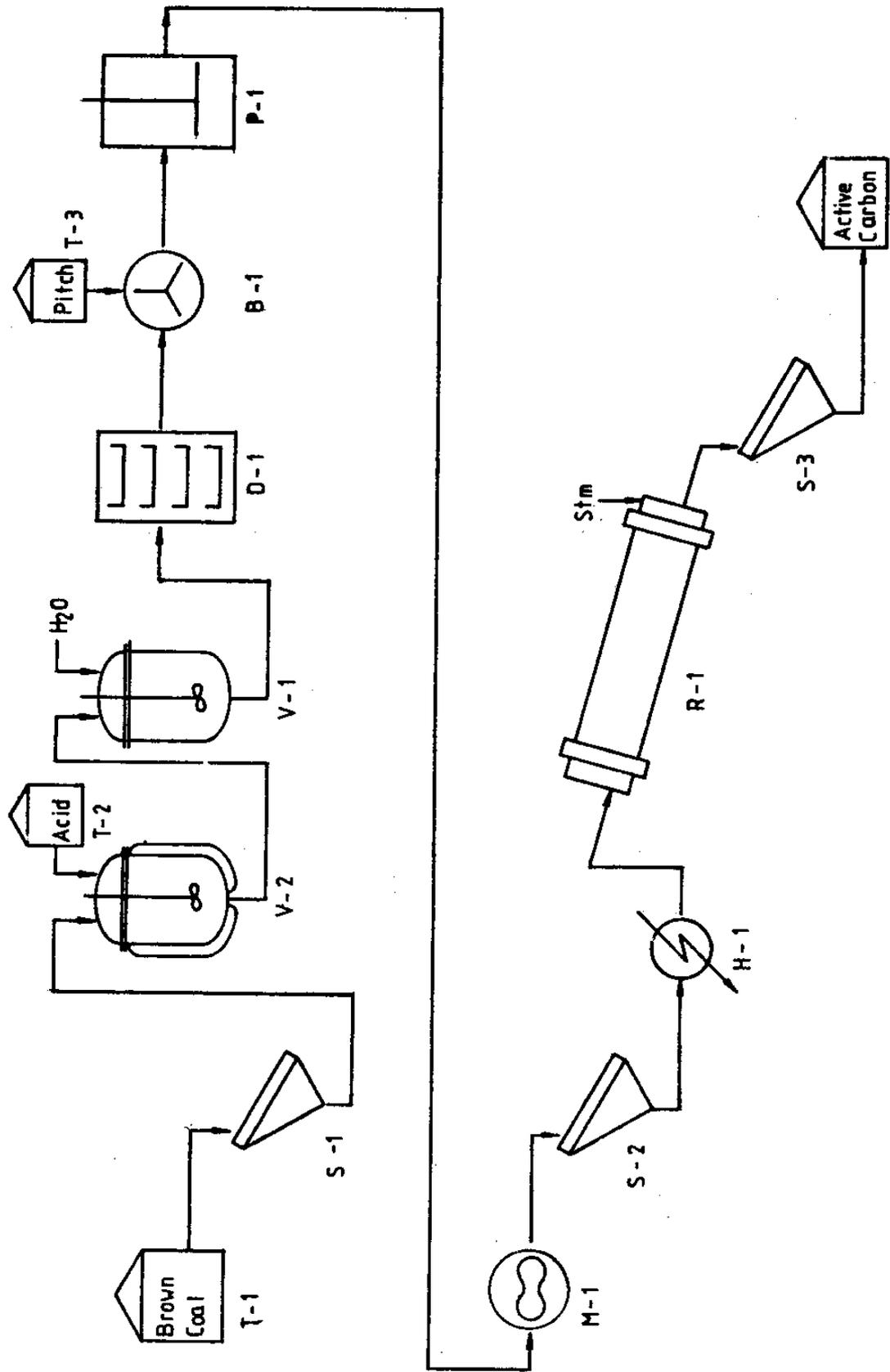
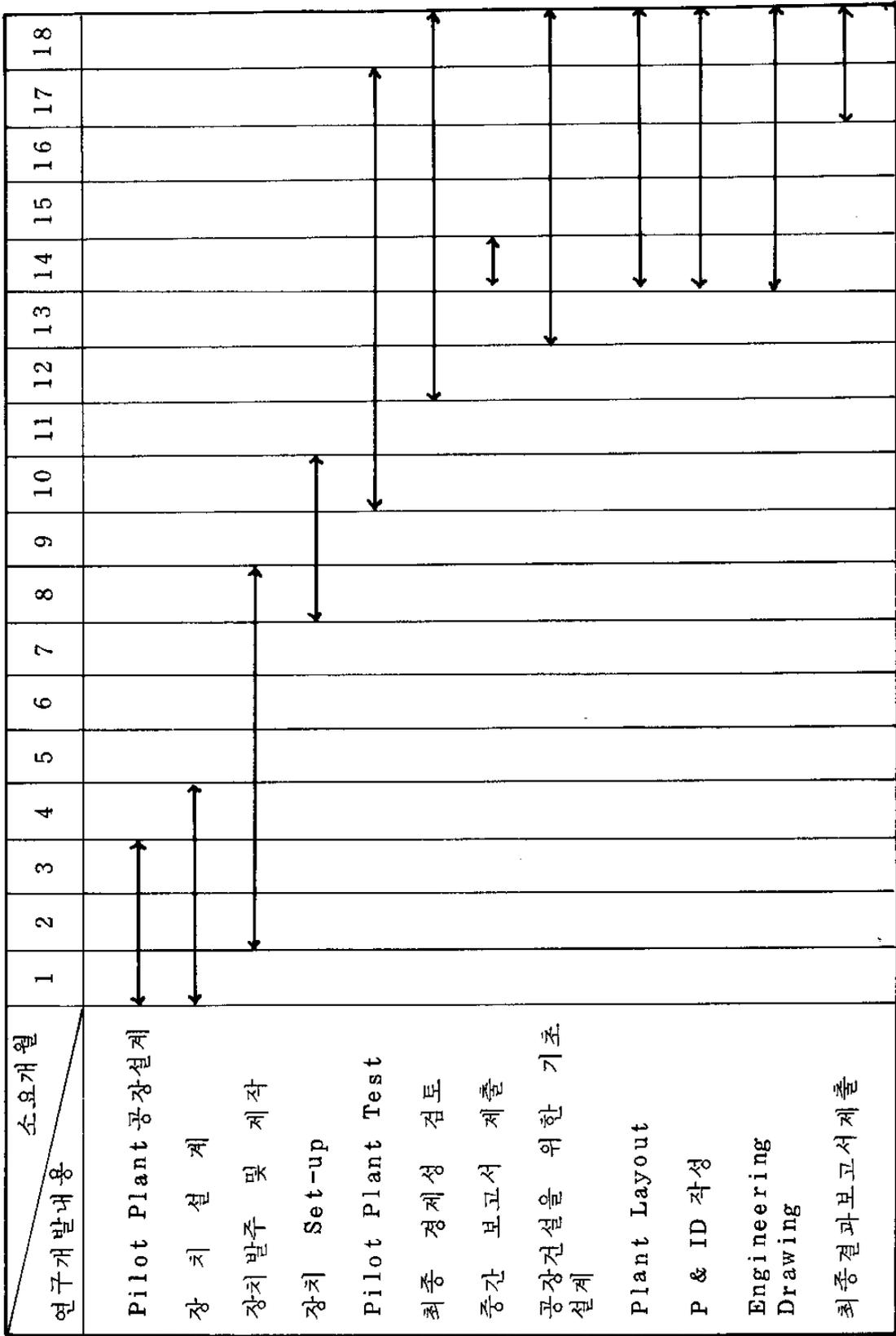


그림 A-1. 중간시험 단계의 활성탄 제조 공정도

표 A-5. 연구 추진 계획 Bar Chart



주 의

1. 이는 과학기술처의 특정 연구 개발 사업에 따른 연구보고서이다. 따라서 이 보고서의 판권은 과학기술처에 속한다.
2. 이 연구 개발 내용을 대외적으로 발표할 때에는 과학기술처장관의 승인을 받아야 한다.
3. 발표시는 반드시 과학기술처 지원사업임을 밝혀야 한다.