

고순도 활성탄제조를 위한 회분제거 연구

이경희, 오용택, 김동국
한국에너지기술연구원

Ash Removal Conditions for the Production of High-Purity Activated Carbon

Kyung-Hee Lee, Yong-Taek Oh, Dong-Kook Kim
Korea Institute of Energy Research

서론

최근까지 탄소소재는 적당히 발달된 다공구조를 이용한 가스필터나 수처리 설비용 흡착제 정도로 인식되어왔으나, 새로운 분야에서 탄소소재의 가능성이 확인되면서 고품위 탄소다공체 제조기술이 주목받고 있다. 특히 전극소재로서 탄소다공체는 비교적 높은 전기전도도 및 열전도도, 낮은 밀도와 열팽창율, 매우 큰 비표면적과 내부식성을 가지면서 경제적인 이점까지 갖춘 최적의 소재로 인정받고 있다. 그러나 현재 국내업체에서 생산되는 활성탄소는 스팀에 의한 가스활성화 또는 재생기술에 주로 의존하는 비표면적 $1,500\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 제품이 대부분이며, 첨단소재로 사용되는 탄소재료는 전량 일본에서 수입되고 있다. 이에 국내에서는 앞다투어 고기능성 탄소다공체 제조기술에 투자하여 첨단탄소소재 개발에 노력을 기울이고 있다.

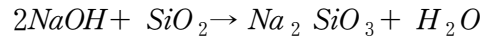
특히 탈염전극을 이용한 해수담수화와 같은 전기화학적 물질분리 기술이나 Capacitor와 같은 고밀도 에너지저장기술의 원천소재로써 사용되는 탄소전극재료는 기존의 흡착제용 활성탄소와는 다른 고비표면적, 미세조직 및 세공구조, 전자기적 표면기능이 제어된 고기능성 탄소다공체 제조기술이 요구된다. 이러한 탄소전극소재의 성능에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 이온저장특성을 좌우하는 소재의 비표면적과 전극의 비저항 특성을 좌우하는 소재의 순도라고 할 수 있는데 이 두 가지 특성을 개선하기 위해서는 원료 내의 회분제거가 선행되어야 한다.

따라서 본 연구에서는 국내산 분말왕겨를 원재료로 하는 탄화시료의 NaOH 약품처리에 의한 회분제거 실험을 수행하여 회분제거에 미치는 용액 내 함침시간, 반응온도 및 농도의 영향을 검토하였다.

이론

탄소전극재료 개발에 있어서 국내산 목질계 원료가 탄소 프리커서로서의 가능성을 인정받고 있는데, 특히 왕겨는 야자껍질과 폐늘계 탄소 프리커서에 비하여 섬유질 구조의 발달이 두드러져서 전극으로 제조되었을 때 다른 원료로부터 제조된 활성탄에 비하여 자체 비저항을 낮출 수 있다. 또한 왕겨는 자체의 회분함유량이 크기 때문에 회분제거 후 생성되는 특유의 template가 활성탄의 세공구조 형성을 돕는 역할을 한다.

왕겨의 회분축적은 토양으로부터 용해성 형태로 벼의 뿌리를 통해 벼에 흡수된 후, 줄기와 잎, 낱알 부분으로 운반되어 이루어진다. 특히 낱알을 싸고 있는 껍질 즉 왕겨에 저장되는 회분특성은 국내산의 경우 벼의 세포내 수액이 축적된 회분을 용해성 규산 알칼리의 형태로 유지시킬 만큼 충분한 알칼리성을 띠고있지 않기 때문에 불용성 규산 알칼리 형태로 알려져 있다. 결과적으로 왕겨 내의 회분성분은 알칼리성 매질 내에서 용해성이 크거나 또는 쉽게 분산될 수 있는 형태로 존재하게 되고, 이에 본 회분제거 실험은 NaOH 용액을 이용하여 회분을 추출하는 약품추출방식으로 이루어졌으며, 그 반응 양론은 다음과 같이 추정된다.



실험

회분제거 조건실험을 위해 먼저 국내산 분말왕겨를 300~400°C의 질소분위기에서 약 30분간 탄화시킨 후 세척, 건조하여 실험에 필요한 탄화시료를 준비하였다. 세척은 탄화시료 내의 유분제거를 위한 acetone세척과 0.35N HCl 용액을 이용한 산세척, 증류수 세척으로 진행되었으며, 건조는 100°C vacuum oven에서 24시간 동안 수행하였다. 준비된 탄화시료의 회분제거는 NaOH 용액 내 함침시간, 농도 및 반응온도를 변수로 각 조건에 따른 무게변화를 측정하고 회분제거 정도를 분석함으로써 수행되었다. 이 실험에서 5g의 탄화시료를 반응온도 70°C에서 농도 0.16N NaOH 용액 400ml에 5시간 함침시키는 것을 기본 조건으로 하여 각각의 영향을 관찰하였으며, 시료의 회분함량분석은 KS E 3705 석탄류 공업분석법에 따라 1200°C Electric Muffle Furnace를 이용하여 분석하였다. 또한 공기 및 질소를 carrier gas로 하여 각각의 TGA/DTA 분석결과를 비교함으로써 함유량을 확인하였다. 이때 TGA 분석장비는 METTLER TOLEDO사의 TGA/SDTA851을 사용하였다.

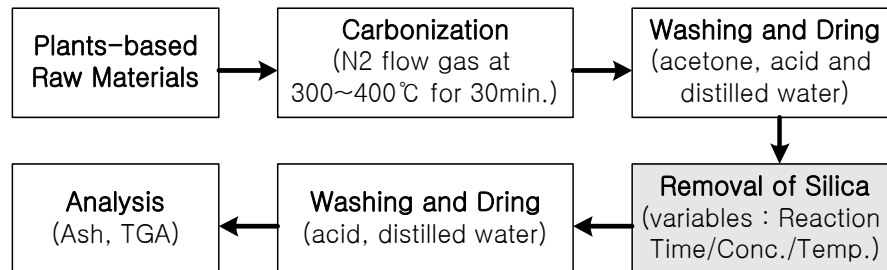


Fig. 1 Experiment Procedure

결과 및 토론

이 실험에서 원료로 사용된 국내산 왕겨의 회분함량은 공업분석 및 TGA 분석결과 약 20 wt% 정도로 관찰되었다. 이렇게 높은 회분함량을 갖는 원료는 탄화 및 활성화단계에서 회분의 영향이 매우 크며, 특히 탄화단계에서 회분이 차지하고 있던 공간은 회분제거 단계를 거치면서 세공구조를 결정짓는 기본 template 역할을 하게된다. 탄화단계를 거친 원료물질의 회분함량은 약 40 wt%로, 이는 300~400°C 범위의 탄화온도에서 원료물질의 무게손실이 약 50 wt%를 나타내는 TGA 분석결과로서 확인할 수 있다.

| Sample | Raw Material |
|---|--------------|
| Moisture (wt%) | 5.8 |
| Fat (wt%) | 0.3 |
| Lignin (wt%) | 16.9 |
| Cellulose (wt%) | 58.7 |
| Ash (wt%) | 18.3 |
| Specific Surface Area (m ² /g) | 1.48 |
| Real Density(gm/cm ³) | 0.90 |
| Bulk Density(gm/cm ³) | 0.57 |

Table. 1 Characteristics of Raw Material

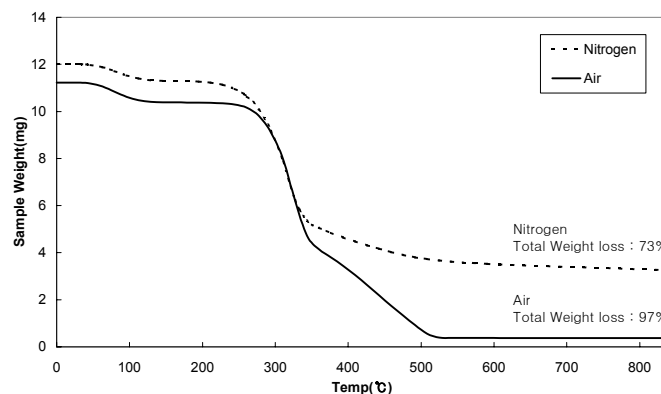


Fig. 2 TGA of Raw Material

Table. 1과 Fig. 2에 원료물질의 조성 및 특성, TGA 결과를 나타내었다.

Fig. 3과 Fig. 4, Fig. 5에 각각 함침시간, 반응온도, 농도에 따른 회분제거율과 회분함량을 나타내었다. 이때 회분제거율은 회분제거 전·후 시료의 무게변화로부터 계산된 실험적 제거율(The Rate of Removal-A)과 회분함량분석에 의해 계산된 실제 제거율(The Rate of Removal-B)로 나타내었다.

Fig. 3에서 함침시간이 증가함에 따라 회분제거율은 전체적으로 감소하는 경향을 보이며, 반응시작 후 1시간까지 급격한 감소 추세를 보이다가 5시간 이후에는 큰 변화를 관찰할 수 없다. 이때 회분함량은 회분제거반응 전 40 wt%에서 10 wt%까지 감소한다. 이 후로 반응시간을 5시간으로 고정하여 실험하였다. Fig. 4에서 반응온도가 높아질수록 전체적인 회분함량은 감소하는 경향을 보이며 90°C에서 7.2 wt%로 가장 낮은 회분함유량을 나타내었다. 그러나 55°C까지 급격한 변화를 보이던 감소율은 70°C까지 완만한 변화를 보이다가 90°C에서는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 이 후의 실험에서 반응온도를 70°C로 고정하였다. Fig. 5에서 NaOH 용액의 농도에 따른 회분제거율의 변화는 이전의 결과와는 다른 경향을 보인다. 급격하게 증가되던 회분제거율은 0.25N 이상의 농도에서는 오히려 감소하는데, 큰 감소율은 아니지만 기존의 약품추출조건이 2N 이었다는 것을 고려했을 때 농도에 따른 회분함량의 변화는 주목할만하다. 위의 실험결과로부터 70°C의 반응온도로 0.25 ~ 0.3N NaOH 용액에서 5 ~ 6 시간동안 약품함침 시키는 것이 가장 적절한 회분제거조건 범위임을 알 수 있다. 이 조건범위는 2N-NaOH 용액 내에 80°C의 온도를 유지하면서 16시간동안 함침시켰던 기존의 방법에 비해 간단하며 효율적이다. 또한 기존의 방법으로 회분함량 5.63 wt%의 시료를 얻었던 것에 반해 본 실험조건에서 얻어진 회분제거시료의 회분제거율 97% 이상으로, 회분함유량은 1.5 wt%로 현저히 개선된 결과를 얻을 수 있었다.

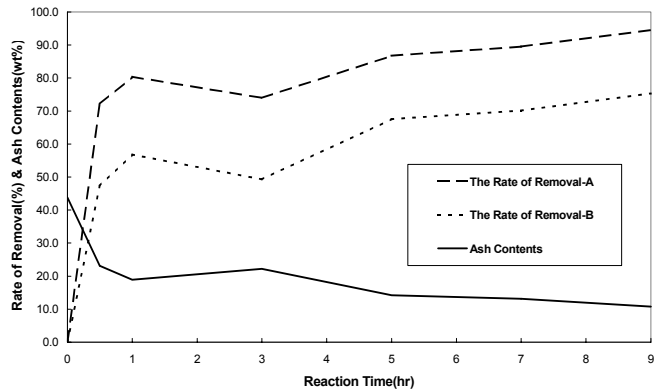


Fig. 3 Ash Contents with Reaction Time

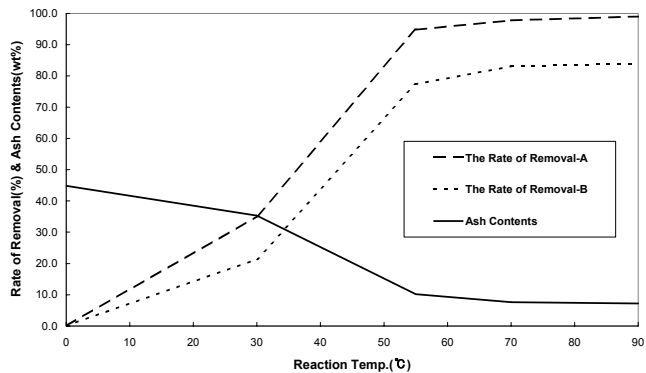


Fig. 4 Ash Contents with Reaction Temp.

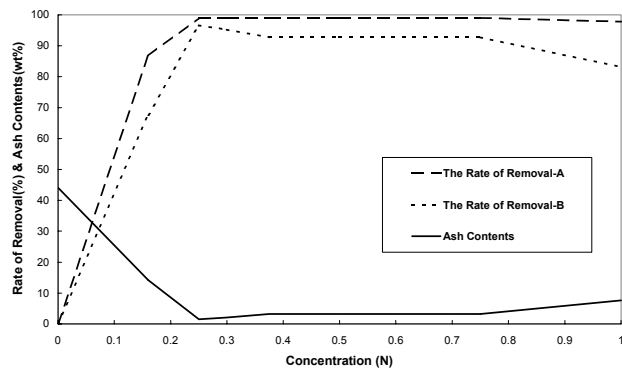


Fig. 5 Ash Contents with Concentration

활성탄이 첨단소재로 활용될 수 있는 전극분야에서 고용량의 전기적 특성을 나타내기 위해서는 전기전도도와 비표면적이 크고 알맞은 크기의 세공직경 및 세공구조를 가진 활성탄 소재를 사용하여야 한다. 기존의 상업용으로 쓰이고 있는 페놀계 및 야자껍질계 활성탄은 상대적으로 내부저항이 크고, 세공구조 또한 전극소재로 적합하지 못했다. 이에 반해 왕겨 활성탄은 섬유질 구조의 발달이 두드러져서, 전극으로 제조되었을 때 다른 원료로 제조된 활성탄에 비하여 자체 비저항을 낮출 수 있다. 이러한 왕겨원료를 이용하여 높은 비표면적과 적합한 세공구조를 가진 활성탄을 제조하기 위하여는 왕겨에 함유된 회분을 제거하는 단계가 필요하다. 그러나 일반적으로 활성탄의 제조방법은 탄소질 원료의 탄화공정, 탄화원료의 활성화 공정, 그리고 사용된 약품 회수를 위한 세정공정 및 건조공정으로 구성되어 원료 내의 회분을 제거하는 공정이 확립되어 있지 않다. 이 실험에서 얻어진 결과는 적절한 탄화 및 활성화 조건하에서 회분함량 0.1 wt%이하, 순도 99.9% 이상의 비표면적 3000m²/g 이상을 가지는 고순도·고비표면적 활성탄 제조를 가능하게 할 뿐만 아니라 기존의 방법에 비해 매우 효율적임을 알 수 있다.

앞으로, 활성탄이 첨단소재로서 확고한 위치를 차지하기 위해서는 무엇보다 비표면적, 세공구조, 세공직경, 표면특성 등을 그 소재가 쓰이는 용도에 알맞은 범위 내로 제어하는 기술이 필요하다. 이때, 회분제거를 통해 얻어진 template는 탄화 및 활성화 단계에서 세공을 형성하는데 기본골격이 되므로 template의 형태를 관찰하고 이것이 다양한 탄화조건과 활성화조건에 미치는 효과에 대한 실험이 더 필요할 것으로 보인다.

이상의 결과, 국내의 원료를 이용하여 다양한 첨단분야 특히 전극재료로 사용되고 있는 고비표면적·고순도의 활성탄 제조가 가능할 것으로 판단되며, 지속적인 연구가 이루어진다면 기존의 수입 활성탄보다 우수한 성능을 갖춘 국내산 활성탄을 제조할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. 朴永泰, 活性炭 基礎와 應用, 東和, 1992
2. Jacques Lahaye, Pierre Ehrburger, Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, Kluwer Academic Publishers, 1990
3. Kim Kinoshita, CARBON Electrochemical and Physicochemical Properties, A Wiley-Interscience Publication, 1987
4. Leon y Leon, C. A., and Radovic, L. R., in "Chemistry and Physics of Carbon" (P. A. Thrower, Ed.), Vol. 25, p. 213. Marcel Dekker, New York, 1994.
5. Kinoshita, K., "Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties." Wiley, New York, 1988.
6. Rodriguez-Reinoso, F., in "Introduction to Carbon Technologies" (H. Marsh, E. A. Heintz, and F. Rodriguez-Reinoso, Eds.), p. 55. Secre-tariado de Publicaciones, University of Alicante (Spain), 1997.