

수산화칼륨을 이용한 왕겨로부터 활성탄의 제조

김명수[†] · 홍종철

명지대학교 화학공학과
(1998년 5월 12일 접수, 1998년 11월 9일 채택)

Preparation of Activated Carbon from Rice Hulls Using Potassium Hydroxide

Myung-Soo Kim[†] and Jong-Chul Hong

Department of Chemical Engineering, Myongji University
(Received 12 May 1998; accepted 9 November 1998)

요 약

국내에 부존량이 풍부한 왕겨를 원료로 수산화칼륨(KOH) 활성화제를 사용하여 활성탄을 제조해 보았다. 실험변수로서 탄화조건, 활성화온도, 수산화칼륨/탄화왕겨 질량비 등이 제조된 활성탄의 세공구조 및 수율에 미치는 영향을 조사하였다. 700 °C의 질소 분위기에서 왕겨를 탄화시켜 얻어진 탄화왕겨를 KOH/탄화왕겨 질량비 4:1로 수산화칼륨 수용액에 침적시킨 다음 850 °C의 질소 분위기에서 3시간 동안 활성화시켰을 때, 비교적 높은 비표면적과 세공용적 및 잘 발달된 세공구조를 갖는 고품질 활성탄을 제조할 수 있었다.

Abstract— Activated carbon was prepared from rice hulls using potassium hydroxide as an activation agent. The effect of process variables such as carbonization, activation temperature, and chemical ratio of KOH to char on the pore structure and activation yield of the carbons was studied. High-quality activated carbons with high surface area, high pore volume, and well-developed pore structure could be prepared, when the char produced by the carbonization of rice hulls in a stream of nitrogen at 700 °C was well mixed with a concentrated solution of potassium hydroxide at a KOH:char ratio of 4:1 and then the mixture was activated for 3 hours at 850 °C in a stream of nitrogen.

Key words : Activated Carbon, Rice Hull, KOH Activation, Pore Structure

1. 서 론

활성탄은 다공성의 탄소질 흡착제로서 보통 결정질의 다환방향족 분자의 적층집합체와 비정질의 탄화수소로 이루어져 있는데 광학현미경으로 관찰할 수 있는 커다란 세공뿐만 아니라 흡착질 분자와 비슷한 크기의 매우 작은 세공까지 다양한 세공구조를 갖고 있다. 잘 발달한 세공구조를 갖는 활성탄은 기상 및 액상에서 뛰어난 흡착특성을 보여 분리/정제공정, 폐수처리 및 대기정화 등 여러 분야에서 흡착제로 사용되어 왔다[1]. 최근에는 활성탄이 단위 부피당 흡착질의 흡착용량이 큰 것을 이용하여 메탄가스의 저장체 및 super capacitor라 불리는 전기에너지 저장장치로의 응용연구도 활발하게 진행되고 있다[2-5]. 이러한 에너지 저장장치들은 향후 전기자동차나 천연가스 차량에 적용되어 무공해 자동차 보급에 기여할 것으로 기대된다.

활성탄은 목재, 톱밥, 아자각, 호도각, 이탄, 갈탄, 역청탄, 무연탄, 펄치, 석유계 탄소, 열분해 탄소 등 다양한 원료로부터 제조되어지고 있다. 국내에서 사용되는 활성탄은 연간 3만 톤 규모이고, 매년 약 10% 씩 수요가 늘고 있는 것으로 추정된다[6]. 판매량의 반 정도

는 국내에서 생산하고 있으나, 이것도 원료는 탄화시킨 아자각(char)을 수입하여 활성화 공정을 거쳐 제조하고 있다. 따라서 요즘 같은 고 환율시대에 국내의 활성탄 산업의 관건은 수입제품을 대체할 수 있는 원료물질의 다양화와 수급에 달려있다고 판단되며, 국내에 부존량이 풍부한 원료를 이용한 활성탄의 제조기술을 확립하는 것이 필요하다. 버 중에서 왕겨는 약 20% 정도를 차지하는데, 전세계적으로 매년 약 5,000만 톤, 국내에서는 약 120만 톤이 생산된다. 이러한 벼농사 부산물들은 적절히 처리하지 않았을 경우, 환경에 부정적인 영향을 끼칠 수 있다. 현재 왕겨의 활용도는 매우 미비한 형편이어서 단순히 연소시켜 연소열을 얻는 정도로 그 활용분야가 극히 제한되어 있어, 그 효과적 활용기술의 개발이 절실히 요구된다.

왕겨를 불활성 가스 분위기에서 열처리하면 탄화왕겨(char)를 얻을 수 있는데, 탄화란 원료내의 휘발성분을 제거하면서 고정탄소의 함량을 증가시키는 과정으로 유기물들이 열변화에 의해 일어나는 결합의 절단과 보다 안정된 결합으로의 재편성을 가져오는 분해, 중축합, 방향족 환화 등 탄소가 농축된 일련의 화학반응의 총칭이다[7]. 탄소를 포함한 물질은 통상 유기물을 고온까지 올리면 최종적으로 흑연결정이 될 수 있지만, char는 이와 같은 최종단계에 도달하기 전의 과도기적인 단계로 무정형부터 결정형의 범위에 걸쳐 여러 종류

[†]E-mail : myungkim@wh.myongji.ac.kr

의 탄소구조가 존재한다. 따라서 열처리 온도가 높아짐에 따라 탄소 구조의 결정화도는 증가되며 탄화수율은 낮아지는데 원료의 종류 및 가열방법에 따라 일정치 않다.

활성화 공정은 활성화제로 스팀이나 이산화탄소를 사용하는 가스 활성화와 탈수, 산화, 침식성 약품을 사용하는 약품활성화로 이루어지는 두 가지로 분류된다. 약품활성화는 가스활성화에 비하여 약품의 사용에 따른 장치의 부식문제나 활성화 후 약품을 회수하여야 하는 번거로움이 있으나, 활성화 수율이 높으며, 비표면적 및 세공구조가 잘 발달한 양질의 활성탄을 제조할 수 있는 것으로 알려져 있다[7].

약품활성화는 보통 탄화와 활성화가 동시에 진행되며 원료에 활성화 약품을 균등히 함유시켜 불활성 가스 분위기 속에서 가열해 약품의 탈수 및 산화반응에 의해 미세한 다공질의 활성탄을 만드는 방법이다. 약품활성화의 반응온도는 가스활성화보다 낮지만 세공구조의 발달은 우수하다고 알려져 있다. 약품활성화에서는 탄소질 원료에 침적시킨 약품의 질량비가 활성화의 중요한 척도이고, 함침 질량비가 적은 경우는 미세한 세공을 생성하고 함침 질량비가 커짐에 따라 큰 세공을 발달시켜 세공용적도 증가한다. 또한, 활성화 온도가 세공의 형성에 크게 관여하므로 최적의 반응온도를 원료나 약품종류에 따라 선택하게 된다[6]. 약품활성화에 사용되는 약품들은 수산화칼륨(KOH), 탄산칼륨(K₂CO₃), 수산화나트륨(NaOH), 탄산나트륨(Na₂CO₃), 염화알루미늄(AlCl₃), 염화아연(ZnCl₂), 염화마그네슘(MgCl₂) 및 인산(H₃PO₄) 등이다[1]. 이러한 약품을 탄소질 원료에 함유시켜 소성하면 탄소질을 침식해서 탈수·산화하고, 탄화온도를 저하시켜 생성된 활성화물은 다공질 구조에서 흡착기능을 발휘한다.

왕겨의 공업적 이용은 원료의 높은 실리카 함량으로 인하여 SiC [8, 9]와 Si₃N₄[10]의 합성 및 기름 흡수제[11] 등으로 주로 연구되어 왔고, 활성탄으로의 제조연구는 많지 않았다. Ko 등[12, 13]은 탄화시킨 왕겨를 수산화나트륨(NaOH)으로 처리하여 실리카를 제거한 후 인산을 활성화제로 사용하여 활성탄을 제조하였는데 활성화 조건에 따라 비표면적이 550-1,400 m²/g으로 얻어졌다. Kim 등[14, 15]은 왕겨를 탄화시키고 알칼리 수용액으로 처리하여 실리카를 용출한 후 수산화나트륨을 침적시켜 활성화하여 비표면적이 1,300-1,900 m²/g되는 활성탄을 제조하였다. 현재까지 보고된 논문이나 특허에서 가스활성화에서는 스팀, 약품활성화에서는 수산화나트륨이나 인산을 이용한 활성화가 주로 이루어져 왔다.

본 연구에서는 왕겨를 원료로 하고, 석유계 핏치나 탄소섬유의 활성화에서 뛰어난 결과를 나타낸[16-19] 수산화칼륨을 활성화제로 사용하여 비표면적이 2,000 m²/g 이상이고 세공구조가 잘 발달한 활성탄의 제조조건을 결정하고자 하였다. 수산화칼륨의 질량비와 활성화 온도 등의 반응조건이 제조한 활성탄의 세공구조에 미치는 영향을 밝히려고 노력하였고, 다른 활성화제로 사용하여 제조한 활성탄과 세공구조의 특성을 비교해 보았다. 또한, 기존의 연구들은 탄화 과정을 분리시킨 것과 탄화와 활성화를 동시에 수행한 것으로 분류할 수 있는데, 두 가지 방법의 차이점을 조사해 보고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 왕겨의 탄화

경기도 용인지방의 정미소에서 수집한 왕겨를 증류수로 여러 번 세척하여 도정 잔유물질을 제거하고 오븐내에서 110 °C에서 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 왕겨는 데시케이터에 보관하여, 매 실험마다 약 5g씩 세라믹 보트에 담아 내경이 60 mm인 관형 전기로(Carbolite, CST 12/50/500, Max Temp: 1,200 °C) 안에서 탄화시켰다. 탄화 조건은 질소를 100 ml/min으로 흘려주면서 승온속도 5 °C/min으로 탄화온도인 700 °C까지 온도를 올리고, 이 온도에서 2시간 유지 후 상온으로 냉각시켰다.

2-2. 왕겨의 활성화

탄화왕겨의 일정 중량비(1:1-1:15)에 해당하는 수산화칼륨을 약간의 증류수로 녹인 용액에 탄화왕겨를 혼합하여 침적시키고, 50-60 °C의 가열교반기 위에서 교반을 하여 골고루 스며들도록 하였다. 공기 중에서 충분한 시간 동안 건조되어 얻어진 페이스트를 세라믹 보트에 담아 관형 전기로 안에 넣고 질소 분위기에서 승온속도 5 °C/min으로 원하는 활성화온도(700-900 °C)까지 승온한 다음 3시간 동안 활성화시켰다. 활성화된 시료는 증류수와 함께 100 °C로 가열하여 시료 안에 잔류하는 수산화칼륨을 물로 세척하였다. 얻어진 시료는 여과 분리한 후, 약 2L의 뜨거운 물로 여러 번 세척을 반복하여 잔류 수산화칼륨을 제거한 다음, 110 °C에서 24시간 동안 건조시켰다.

2-3. 물성 측정

시료의 비표면적 및 세공구조는 자동흡착장치(Quntachrome, Autosorb-1, pore size range: 3.5-5,000 Å)를 사용하여 77 K에서 N₂ 가스 흡착자료로부터 구하였다. 비표면적은 BET식으로 구하여졌으며, 평균 세공직경(average pore diameter)과 세공분포(pore size distribution)는 Dubinin-Astakhov(DA)식에 의해 계산되었다. 미세공 용적(micropore volume)은 Dubinin-Radushkevich(DR)식을 이용하여 얻었고, 중간세공(mesopore)과 거대세공(macropore)의 용적 및 분포는 BJH 방법으로부터 계산되었다[20].

3. 결과 및 고찰

3-1. 성분 분석과 활성탄의 비표면적

본 연구에서 사용된 왕겨 및 탄화왕겨의 공업분석 및 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 야자자이나 종려자와 같은 다른 활성탄 원료들에 비하여 고정탄소 함량이 낮고 회분의 함량이 높아 불리한 점이 있지만, 실리카가 주 성분인 회분은 수산화나트륨과 같은 알칼리로 처리하여 용출이 가능하고[12], 탄화왕겨를 기준하면 결코 다른 원료에 뒤지지 않는 것으로 판단되었다. 공기를 차단시킨 질소 분위기에서 왕겨 5g을 700 °C에서 2시간 탄화시켰을 때 약 1.84g의 탄화왕겨가 얻어졌고, 평균 탄화수율은 36.8%, 탄화왕겨의 비표면적은 약 120 m²/g이었다.

Table 2는 여러 가지 활성화 방법으로부터 얻어진 활성탄의 원소 분석치를 비교한 것이다. 탄화왕겨가 스팀으로만 활성화되었을 때, 탄화왕겨와 비교하면 탄소 함량이 53.3%에서 27.8%로 감소되었다. 탄화왕겨내에 존재하는 고정탄소는 활성화 과정에서 제거되지만 회분의 함량은 변화가 없으므로 상대적으로 회분의 함량이 증가하여

Table 1. Proximate and ultimate analyses of rice hull and char

Sample	Proximate analysis(wt%)			Ultimate analysis(wt%)					
	Volatile compounds	Ash	Fixed carbon	N	C	S	H	O	Ash
Rice hull	63.2	13.3	23.5	0.38	39.2	0.06	5.40	41.6	13.3
Char	-	36.1	63.9	0.56	53.3	0.10	0.99	8.90	36.1

Table 2. Ultimate analysis of various samples with different methods

Activation method	Activation temp.(°C)	N(wt%)	C(wt%)	S(wt%)	H(wt%)
Steam only	850	0.06	27.8	0.03	1.33
NaOH/Steam	850	0.12	65.2	0.04	2.56
NaOH/CO ₂	900	0.91	69.4	0.29	1.03
NaOH : Char (1 : 1)	850	0.27	82.0	0.03	2.08
H ₃ PO ₄ : Char (3 : 1)	800	0.67	66.3	0.03	2.35
ZnCl ₂ : Char (1 : 1)	700	0.35	37.8	0.09	5.07
KOH : Char (4 : 1)	850	0.15	79.8	0.09	0.54

Table 3 Surface area for physical and chemical activation

Activation temp.(°C)	Surface area(m ² /g)			
	Steam	CO ₂	KOH:char(4:1)	KOH:char(6:1)
700	-	-	2043	2384
800	703	589	2609	2699
850	1056	712	2823	2780
875	1141	1028	-	-
900	-	1056	2622	2394

탄소함량이 매우 낮게 나타났다. 따라서 회분을 제거하지 않고 고품질의 활성탄을 제조하는 것이 어려웠으며, 비표면적도 400-600 m²/g 수준으로 낮게 얻어졌다. 1N의 수산화나트륨 수용액으로 끓여서 회분을 용출 제거한 후, 스팀이나 이산화탄소로 활성화시켰을 때, 탄소함량은 65-70%로 증가되었고, Table 3에 나타난 것처럼 비표면적도 2배 정도 증가되었다. 약품활성화의 경우 열화아연을 제외하고는 탄소 함량이 높게 얻어졌으므로, 회분을 제거하기 위한 별도의 공정이 없어도 활성화 과정에서 회분이 제거되었음을 알 수 있었다. 특히, 수산화칼륨과 수산화나트륨 활성화에서 탄소함량이 80% 수준으로 인산이나 가스활성화보다 탄소함량이 10-15% 정도 높은 것은 제조된 활성탄의 표면에 산소 및 수소를 포함하는 기능이 상대적으로 적기 때문인 것으로 판단되었다. 한편, 수산화칼륨 활성화에서 얻어진 활성탄의 비표면적은 2,000 m²/g 이상의 높은 수준으로 세공구조가 잘 발달한 양질의 제품을 얻을 수 있었다(Table 3).

3-2. 왕겨의 탄화 및 활성화

약품활성화는 탄화와 활성화가 동시에 진행되는 것이 일반적이지만, 문헌에 보고된 왕겨의 활성화 연구는 대부분 탄화와 활성화를 분리시켜 수행하였다[12-15]. 본 연구에서도 주로 탄화시킨 왕겨를 약품으로 활성화시켰지만, 비교를 목적으로 수산화칼륨과 왕겨를 일정 비율로 섞은 시료를 탄화과정없이 바로 활성화시켜 보았다. 이때 시료는 질소분위기의 400 °C 온도에서 2시간 동안 처리하여 여분의 수분을 증발시킨 다음, 600-700 °C에서 활성화를 수행하였다. 왕겨는 시료의 특성상 수산화칼륨 수용액과 균일한 혼합물을 형성하기 어려웠고, 얻어지는 활성탄의 비표면적도 700-800 m²/g의 낮은 수준이었다.

활성화온도와 KOH:탄화왕겨 비가 비표면적에 미치는 영향을 Fig. 1에 나타내었다. 활성화온도는 700-900 °C에서 변화되었을 때 수산화칼륨의 질량비보다 비표면적에 미치는 영향이 크지 않았다. 대체적으로 850 °C까지 비표면적의 증가를 보였고, 850 °C 이상에서는 온도 증가에 따라 비표면적이 다소 감소함을 보였고, 특히 KOH:탄화

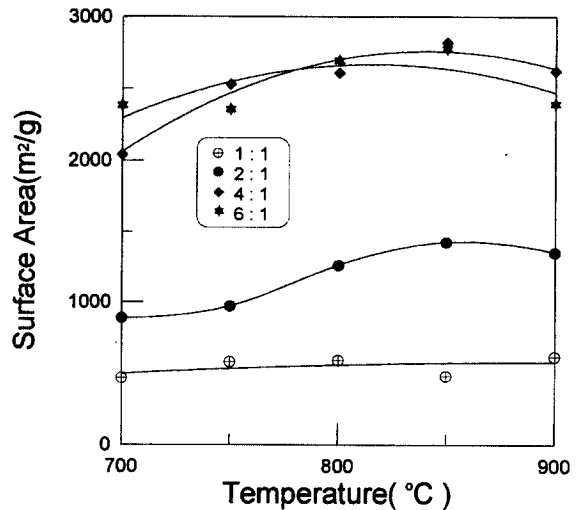


Fig. 1. Effect of activation temperature on surface Area for KOH chemical activation.

왕겨 비가 1:1인 경우는 활성화 온도에 무관하였다. 따라서 활성화 온도의 변화는 세공구조에 큰 영향을 주지 않았음을 알 수 있었다. 그러나 활성화온도의 증가에 따라 수율이 감소되는 것을 고려하면 최적 활성화온도는 800-850 °C로 판단되었다. 예를 들어, KOH:탄화왕겨 비가 4:1일 때, 활성화 온도 900 °C에서는 비표면적 2,622 m²/g과 수율 10.7%를 얻었지만, 활성화 온도 850 °C에서는 비표면적 2,823 m²/g과 수율 28.4%로 얻어졌다. 850 °C가 900 °C에 비해 비표면적이 다소 크지만 수율에 있어서는 2배 정도 크게 나타나 850-900 °C보다는 800-850 °C가 최적의 활성화온도 범위임을 알 수 있었다.

수산화칼륨을 활성화제로 사용하였을 때, 다음과 같은 문제점으로 인하여 수율의 정확한 측정에 어려움을 겪었다. 활성탄으로부터 잔류 수산화칼륨을 제거하기 위하여 시료를 증류수에 넣고 끓인 후 여과 및 세척 과정에서 여과지에 달라붙은 활성탄의 분말은 회수가 어려웠고, 특히, 탄화왕겨에 대한 수산화칼륨의 비율이 10:1 이상이 되면 수산화칼륨에 의해 탄화왕겨가 딱딱히 굳어져서 시료에서 수산화나트륨이 균일하게 분포되어 있다고 가정할 수 없었다. 따라서 1g 정도의 시료에서 여과지 및 보트의 벽면에서의 질량 손실과 수산화나트륨의 균등한 분배를 가정할 수율의 계산에는 큰 폭의 오차

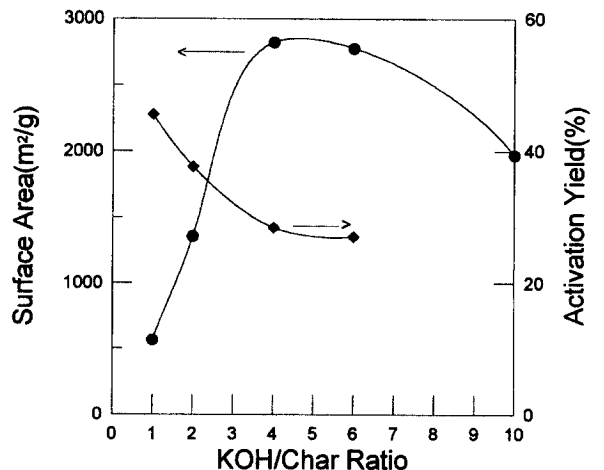


Fig. 2. Effect of KOH chemical ratio on surface area and activation yield at 850 °C.

Table 4. Effect of KOH chemical ratio on surface area at 850 °C

KOH: Char	BET(m ² /g)	Internal surface area(m ² /g)	External surface area(m ² /g)
1:1	565	490	75
2:1	1355	1188	167
4:1	2823	2465	359
6:1	2780	2041	739
10:1	1971	1303	668

가 발생하여 신뢰도가 떨어지는 시료는 수율을 산출하지 않았다. 대체적으로 활성화온도가 증가되면 수율이 감소하였고, 수산화나트륨의 첨가비율 증가에 따른 수율은 뚜렷한 감소 경향을 보여 Fig. 2에 나타내었다.

최적이라고 판단되는 850 °C의 활성화온도에서 KOH:탄화왕겨의 비에 따른 비표면적의 변화를 Fig. 2와 Table 4에 자세하게 나타내었다. 비표면적 값은 KOH:탄화왕겨의 비가 4:1이 될 때까지는 급격히 증가하다가 더 높은 농도 범위에서는 서서히 감소하는 경향을 보여 4:1-6:1 범위에서 최고의 수율을 보였으며, 수율을 고려하였을 때 4:1이 최적 비율로 판단되었다. Table 4는 de Boer의 t-plot[7]에 의한 총 비표면적을 내부표면적 및 외부표면적으로 분리·정량한 것으로, 일반적으로 t-plot에서 얻어지는 내부(미세공)표면적과 외부(거대세공)표면적의 합은 BET법으로 구한 비표면적보다 큰 것이 보통이나 여기서는 분석기기의 특성상 보정이 되어 두 값이 같게 표시되었다. 미세세공에 해당하는 내부표면적은 KOH:탄화왕겨의 비가 4:1일 때 정점에 도달하고 그 이후 급격히 감소하였으나, 외부표면적은 6:1 이상까지 계속 증가하고 있음을 볼 수 있다. 4:1 정도의 많은 양의 수산화칼륨이 사용되는 것은 비표면적을 높이고 미세공(micropore)을 발달시키기 위해서 세공을 충분히 채울 정도의 수산화칼륨이 필요하기 때문이고, 그 이상의 첨가에서는 총 비표면적이 감소하면서 외부 비표면적은 계속해서 증가하는 것은 세공벽의 파괴가 진행되어 미세세공이 급격히 줄어들기 때문으로 설명된다.

Otowa 등[21]은 수산화칼륨이 가스 및 다른 활성화제에 비하여 미세세공의 형성에 유리한 것은 칼륨(K)이 탄소와 K₂O와 같은 층간화합물을 쉽게 형성하여 침입이 용이하고, 온도를 올리면 금속 K 원자로 환원되면서 산소 또는 이산화탄소를 방출하는 가스화 반응을 일으키며, K 원자는 고온에서 금속 칼륨증기(비점 762 °C)로 되어 탄소 층의 간격을 넓혀줌으로서(intercalated) 비표면적을 증가시키는 것으로 설명하였다. 따라서 KOH와 수증기 활성화를 비교하였을 때, 수증기 활성화에서는 상대적으로 결정화도가 떨어지는 무정형의 탄소와 산화반응으로 탄소를 소비하면서 비표면적이 증가되는 반면, KOH 활성화는 탄소를 소비하지 않고도 칼륨금속이 탄소결정의 층간에 삽입현상(intercalation)에 의해 비표면적이 추가로 많이 증가될 수 있음을 의미한다. 그들은 800 °C에서 약품이 첨가되지 않은 원료탄소(char)를 KOH 활성화 영역에 인접시켜 보았는데도 활성화가 진행되어 800 m²/g의 비표면적을 얻었다. 이것은 칼륨 증기가 기상으로 확산되어 갔음을 의미하고, 탄산칼륨 촉매에 의한 석탄의 가스화반응에서 유사한 현상이 Marsh와 Mochida[22]에 의해서도 확인되었다.

Fig. 1에서 KOH:탄화왕겨의 비 4:1과 6:1을 비교하였을 때, 낮은 온도영역에서는 6:1인 경우가, 높은 온도에서는 4:1에서 우수한 비표면적이 측정되었는데, 온도가 증가될수록 칼륨증기가 탄소 층으로의 확산속도가 빨라져 필요한 수산화칼륨의 양이 적은 것으로 설명할 수 있었다. KOH:탄화왕겨의 비가 10:1인 경우는 미세공이 파괴되면서 중간(meso-) 및 거대세공(macropore)로 전환되어 비표면적이 감소한 것으로 보여진다.

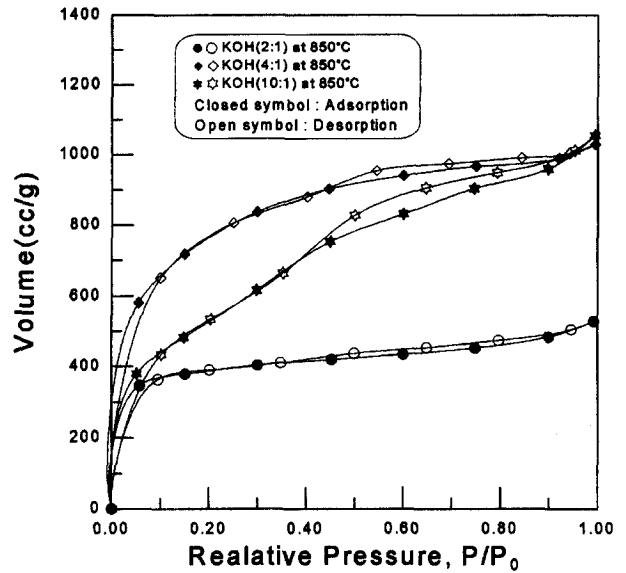


Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherms of KOH activated carbon with different chemical ratios

3-3. 활성탄의 세공특성 조사

수산화칼륨 첨가량에 따른 활성탄의 세공도를 조사하기 위하여 77 K에서 N₂ 가스의 흡·탈착 등온선을 구하였다(Fig. 3). 수산화칼륨의 첨가량이 적을 때는 질소 흡착등온선이 Brunauer 등[20]이 제안한 5 종류의 흡착등온선의 형태 중에서 Type I에 해당하여 대부분의 세공이 미세공으로 이루어져 있음을 알 수 있었고, 수산화칼륨의 첨가량이 증가됨에 따라 Type II와 Type IV의 중간형태로 등온선의 모양이 전환되었으므로 미세공과 거대세공이 함께 발달되는 것을 알 수 있었다. Fig. 3의 세 흡·탈착 등온선에서 모두 유사한 형태의 hysteresis를 나타내었고, de Boer[7, 20]가 분류한 5 종류의 형태 중에서 A형에 해당하여 세공구조가 주로 원통형으로 되어 있는 것으로 판단되었다.

이러한 질소 흡착자료를 기본으로 하여 Fig. 4에 DA식에 의한 미세세공의 용적분포, Fig. 5에 BJH식에 의한 중간 및 거대세공 용적

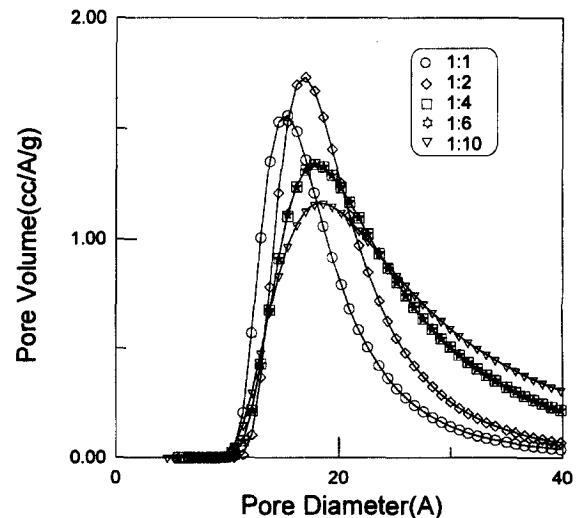


Fig. 4. Pore size distribution of KOH chemically activated carbon with different chemical ratios(DA method).

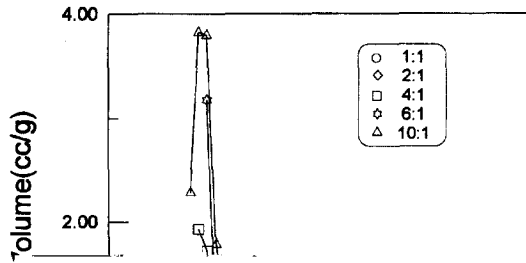


Table 5. Effect of KOH chemical ratio on pore size distribution at 850 °C

KOH: Char	Pore diameter (Å)	Pore volume(cc/g)		
		-15.5 Å	15.5-40 Å	30-2,000 Å
1:1	15.2	0.257	0.051	0.112
2:1	16.8	0.562	0.142	0.243
4:1	18	1.009	0.484	0.353
6:1	18	0.926	0.818	0.873

특별한 불안이 있는 경우는 제외한다).

찬가지로 수산화칼륨 비율의 증가에 따라 증가하다가 4:1이상에서 감소하였고, 이 범위의 세공이 비표면적의 대부분을 차지함을 알 수 있었다. 한편, 15.5-40Å 범위의 세공용적은 수산화칼륨 비율이 6:1에서 최고값을 보였으며, 30-2,000Å 범위의 비교적 크기가 큰 세공들은 수산화칼륨 비율이 10:1이 될 때까지 계속 증가하는 경향을 보였다. 이와 같이 수산화칼륨 첨가량의 증가에 따라 세공의 크기가 커지는 경향은 Fig. 4의 미세공의 용적분포 변화와 Table 5의 평균 세공직경의 성장, 그리고 앞에서의 t-plot에 의한 표면적의 정량 분석치에서도 확인되었으며, 수산화칼륨의 첨가량이 어느 상한치를 넘어서면 미세공의 파괴가 진행되면서 세공이 확대되어 중간 및 거대세공으로 전환되기 때문이며, 수산화칼륨의 농도는 세공의 크기분포를 제어할 수 있는 중요한 인자임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 왕겨의 탄화 및 활성화 정도에 따른 시료를 SEM으로 관찰한 것이다. 생왕겨(a)는 깔때기 모양의 돌출부가 일렬로 배열되어 있어 마치 옥수수 모습의 구조를 나타내고 있으며, 탄화왕겨(b)는 휘발성분들이 제거됨에 의해 돌출부의 열과 열 사이의 간격이 줄어들었고, 틈새가 붕괴된 모습도 보이고 있었다. 하나의 열에서의 돌출부들 사이의 간격은 크게 변하지 않은 것으로 보아, 휘발성분은 표면인 돌출부보다는 주로 내부에 존재하였던 것으로 보여진다.

Fig. 6의 (c)-(e)는 KOH:탄화왕겨 비율이 증가되면서 제조된 활성탄의 구조 변화를 나타낸 것이다. 수산화칼륨의 비율이 증가됨에 따라 세공의 발달이 진행되어 가는 것을 볼 수 있었고, KOH:탄화왕겨 비율이 6:1이 될 때까지 왕겨가 지니는 옥수수 모습의 기본 골격이 유지되고 있음을 볼 수 있었다. KOH:탄화왕겨 비율이 10:1에서는 (f)에 나타난 것처럼 부분적으로 옥수수 모습의 골격이 파괴되면서 많은 세공들이 형성되는 것을 알 수 있었다. 하지만 이와 같은 SEM 사진에서는 중간세공 이상만을 관찰할 수 있으므로, 미세공의 발달은 앞에서 설명한 흡착법에 의존할 수밖에 없었다. Fig. 4와 5에 보인 것처럼 수산화칼륨의 비율이 증가됨에 따라 미세공의 감소와 중간 및 거대세공이 증가되었는데, 중간 및 거대세공의 증가는 SEM 사진에서 확인할 수 있었다.

4. 결 론

(1) 탄화왕겨를 원료로 수산화칼륨 활성화제의 첨가비와 활성화온도를 변화시키며 활성탄을 제조하였을 때, 생성물의 비표면적과 세공 구조는 활성화온도 보다 약품의 비율에 더 민감하였다. 최적 조건은 KOH:탄화왕겨 질량비 4:1과 활성화온도 850°C로 나타났고, 이 조건에서 활성화 수율 28%이었고, 비표면적 2,823 m²/g과 직경 40Å 이하의 세공용적 1.5 cc/g의 잘 발달된 세공구조를 갖는 활성탄을 제조할 수 있었다.

(2) 수산화칼륨에 의한 활성화가 스팀과 이산화탄소를 사용하는 가스활성화보다 비표면적이나 세공용적이 2-3 배정도 높게 얻어졌다. 이것은 수산화칼륨의 K가 탄소와 K₂O와 같은 층간화합물을 쉽게 형성하여 침입이 용이하고, 온도가 올라감에 따라 금속 K원자로 환원되면서 산소 또는 이산화탄소를 방출하는 가스화 반응을 일으키며, 또한 칼륨은 고온에서 증기로 되어 탄소층내로 intercalation을 일으켜 세공구조의 발달에 유리하였기 때문으로 설명할 수 있었다.

(3) 활성화온도 850°C에서 KOH:탄화왕겨 비의 증가에 따라 비

표면적과 15.5Å 이하의 세공용적은 증가하다가 4:1에서 최고값을 보이고 이 후로는 감소하는 경향을 보여, 이 범위의 미세공이 비표면적의 대부분을 차지함을 알 수 있었다. 15.5-40Å 범위의 세공용적은 수산화칼륨 비율이 6:1에서 최고값을 보였고, 30-2,000Å 범위의 큰 세공용적은 수산화칼륨 비율이 10:1이 될 때까지 계속 증가하는 경향을 보여, KOH 비의 증가에 따라 세공의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 명지대학교 지역시험연구센터(Regional Research Center)의 지원에 의하여 수행되었습니다. 또한 시료의 원소분석을 수행하여 주신 한화에너지(주) 연구소에 감사드립니다.

참고문헌

1. Ahmadpour, A. and Do, D. D.: *Carbon*, **34**(4), 471(1996).
2. Alcaniz-Monge, J., de la Casa-Lillo, M. A., Cazorla-Amoros, D. and Linares-Solano, A.: *Carbon*, **35**, 291(1997).
3. Sircar, C., Golden, T. C. and Rao, M. B.: *Carbon*, **34**, 1(1996).
4. Burke, A. F. and Murphy, T. C.: in "Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion", (Doughty, D. H., Vyas, B., Takamura, T. and Huff, J. R. ed.), Materials Research Society, **393**, 375(1995).
5. Kim, M. S. and Kim, D. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 34(1998).
6. Kim, W. K.: The 1-st Workshop for Development and Application of Carbon Materials, Chungnam National Univ., 33(1995).
7. Park, Y. T.: "Activated Carbon", Dongwha Kisul, 73(1996).
8. Ramsey, D. E. and Grindstaff, L. I.: U. S. Patent 4,248,844(1981).
9. Lee, J. S.: *American Ceramic Society Bulletin*, **54**(2), 195(1975).
10. Cutler, I. B.: U. S. Patent 3,855,395(1974).
11. Luh, B. S.: in "Rice", Vol II, 2nd ed., AVI Book, New York, 269 (1991).
12. Ko, Y. S.: Master Thesis, Inha University, Korea(1993).
13. Ko, Y. S. and Ahn, W. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 707(1993).
14. Kim, K. S.: *J. of KSEE*, **18**(11), 1313(1996).
15. Kim, K. S. and Lee, H. J.: Korea Patent, Gong Gae No. 95-26809.
16. Kim, J. Y., Lee, J. G., Hong, I. and Lee, S. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 668(1996).
17. Wennerberg, A. N. and O'Grady, T. M.: U. S. Patent 4,082,694 (1978).
18. Qiao, W., Zha, Q., Ling, L. and Liu, L.: Proc. 22nd Biennial Conference on Carbon, San Diego, 400(1995).
19. Baker, F. S.: U. S. Patent 5,416,056(1995).
20. Lowell, S. and Shields, J. E.: "Powder Surface Area and Porosity", 3rd ed., Chapman & Hall(1991).
21. Ottawa, T., Yamada, M., Tanibata, R. and Kawakami, M.: "Gas Separation Technology", Vansant, E. F. and Dewolfs, R. ed., Elsevier, 263(1990).
22. Marsh, H. and Mochida, I.: *Fuel*, **60**, 231(1981).