

A Study on the Optimization of Microwave System for the Preparation of Activated Carbon

Dong-Sik Kim[◆], Hwa-Chun Park and Kyeong-Hwa Byeon*

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong Yusong-Ku, Daejeon 305-343, Korea

*Daedong Carbon Chemistry Co.

[◆]e-mail: dskim@kier.re.kr

(Received October 18, 2002; accepted December 12, 2002)

Abstract

In the reaction of gas-solid phases, the microwave energy plays a role as a catalyst, because it causes friction between adjacent molecules and enables an unique characteristics of interior heating of the materials. When the dipole gases are adsorbed inside of the pore of carbon materials, the gases are decomposed by the microwave energy and reacted with the carbon atoms. Using this principle, we could make the activated carbon from coconut shell within 20 minute, and this residence time for activation is about 1/16 of rotary kiln. The BET surface area of activated carbon made by microwave is about 1,100 m²/g similar to conventional method of rotary kiln. In this study, the power of microwave generator was 400~1000W, and the gas for activation was steam mainly.

Keywords : microwave energy, activated carbon, regeneration, rotary kiln, surface area

1. 서 론

활성탄은 주로 기상 및 액상의 환경오염 방지를 위한 흡착제로써 사용되고 있으며, 고부가가치 상품이 아니므로 생산에 있어서 점차 인건비가 싼 국외에 의존하는 경향이 있고, 영세한 우리나라 업체에서는 재생탄을 가공하는 것에 주력하고 있는 실정이다. 가공방법으로는 일반적으로 rotary kiln을 이용하여 공기 및 수증기를 혼합시키면서 800~900°C 범위에서 4~5시간 가열함으로써 얻어진다[1]. 이러한 방식은 활성탄을 제조하기 전에 보일러 및 버너를 가동시켜 반응로의 예열이 요구되며, 그와 더불어 많은 시간과 에너지가 소모된다. 또한 회전과 운송, 그리고 고압스팀과 버너가열에 의한 반응과정에서 많은 원료가 분말화되어 공정 말단에 커다란 분리장치를 설치해야 하고 제품 수율이 30% 미만 정도로 전반적인 공정의 개선이 요구되고 있다.

전자파에 의한 에너지 고효율화와 활성화 공정의 간략화로 이 문제를 극복할 수 있는데, 특히 유연탄을 이용한 활성탄 개발은 대기오염 물질의 전자파에 의한 분해과정에서 부산물로 생산되어 환경기술이 단지 비용 유발적인 분야만이 아닌 경제성을 가져올 수 있는 진일보한 기술로서 자리잡고 있다[2-9]. 전자파를 이용한 활성화 공정도 기존의 방식과 마찬가지로 탄화과정(또는 가스과정)과 부활과정을 거치게 되는데, 여기서 사용되는 반응물질 또한 kiln에서와 같이 수증기와 공기(혹은 산소기를 가지고 있는 기체)만으로도 충분하다.

일반적으로 많은 유기물질이 전자파를 흡수하지 않고 중립

적인데 비하여 탄화된 야자각이나 유연탄 등은 우수한 전자파 흡수능을 나타내는데, 특히 탄소물질은 물과 더불어 전자파를 잘 흡수하여 발열하는 대표적인 물질로 일컬어진다. 이 물질들이 전자파 내에서 반응하는 원리는 대개 다음과 같다. (1) 분자내 구성 원자간의 반응, (2) 전자파 에너지에 의해 생긴 유리기(Free radicals)의 반응 및 (3) 발생된 열의 주변 고체입자로의 전달이 그것이다. 활성탄 원료내에는 열분해가능탄소(Pyrolytic carbon)가 존재하고 이것이 활성화 가스 중 유리된 산소기와 반응함으로써 CO, CO₂를 생성하며 기공을 발달시킴으로써 표면적이 큰 흡착제를 얻는 것이다[10-15].

대동탄소화학(주)에서는 활성탄 생산을 위한 신기술 개발의 지를 가지고 전자파를 이용한 활성화 공정을 개발하고자 본 연구에 착수하게 되었으며, 보령공장에서 생산중인 활성탄의 원료인 야자각을 시료로 전자파 에너지를 이용하여 각 변수에 따라 활성화 실험을 수행하였고, 이를 바탕으로 활성탄 제조를 위한 전자파 활성화시스템 최적 설계 기초데이터를 도출하였다.

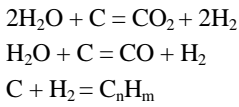
2. 실 험

2.1. 반응원리

전자파의 전기(electric field)내에 유전체가 놓이면 유전체 각 부위에서 분극이 발생한다. 이때 유전체를 구성하고 있는 분자가 전자파의 힘을 받아 전기적 평형상태에서 전기방향의 변

화에 따라 진동을 시작하는데, 이 분극진동이 분자간의 마찰을 일으켜 발열현상이 일어난다. 즉 가해진 전자파에너지가 분자의 진동에너지로써 소비되어 물체 내에서 열로 바뀌는 것이다. 상용화된 활성화 공정은 원료와 반응기체를 같이 약 900°C에 이르는 고온에서 장시간 유지해야 반응이 일어나는데 비하여, 이 새로운 공정은 전자파를 이용하여 국부적인 에너지 공급으로 반응을 진행시킬 수 있어 투입 에너지면에서 경제성이 있으며, 전자파 자체가 촉매적 역할을 하여 반응에 참가하는 분자를 활성화시킴으로써 반응에 필요한 시간을 기존 가열방식에 비해 현격히 줄일 수 있다.

Microwave장에서 탄소성 시료는 그 energy를 거의 완벽하게 흡수하는 성질이 있고, 이 energy를 다시 흡착된 수증기에 전달한다. 따라서 다음과 같은 분해반응이 일어난다.



이들 반응은 활성화 과정에서 분위기 온도에 따라 달라진다. 즉 저온 분위기에서는 이산화탄소의 발생율이 높으며, 고온에서는 일산화탄소로의 전환율이 급격히 증대된다. 수증기와 탄소성 시료를 전자파로 가열하면 위 반응의 당량만큼 무게손실이 생긴다. 즉 이 반응으로 시료중의 탄소가 수증기의 분해로 발생한 산소기와 결합함에 따라 미세기공이 발달하게 되고 시료의 비표면적은 증대된다.

2.2. 실험장치

전자파를 이용한 반응시스템 구성을 위한 재료의 선택은 자성 재질인지 비자성 재질인지를 선택하는 것과 유사하다. 대상이 전계나 고주파 평면파이면 전도도가 큰 비자성체인 구리나 알루미늄 등을 사용할 경우 대부분이 반사한다. 반사율은 임피던스(impedance)가 클 수록 증가하며, 두께를 늘리면 차폐효과가 더욱 증가하는데(구리 1/1000 mm에서 -80 dB), 프라

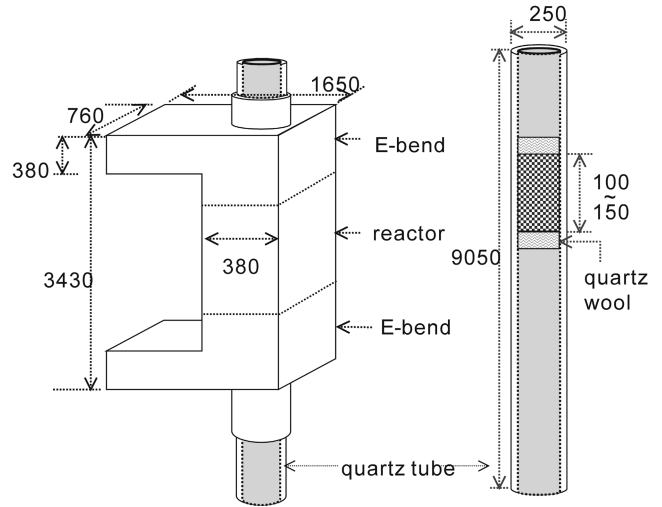


Fig. 2. Quartz reactor.

스틱에 금속을 증착하거나 도전성 도료를 칠함으로써 전도도를 증대시켜 차폐효과를 가져오기도 한다. 그러므로 실험장치의 도파관 및 반응부는 알루미늄을 사용했다.

장치는 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 고정층으로 구성되어 있는데, 크게 전자파 발생부, 제어부, 유도부 및 반응부로 나뉘어졌다. 발전관에서 발생된 전자파는 연결된 도파관을 따라 반응부로 유도되는데, tuner를 이용하여 반사파를 최대한 억제시키고 반응부로 유도되도록 하는 것이 중요하다. 활성화 반응에 의해 대부분의 전자파는 소멸되는데, 나머지 일부는 반응부 말단에 있는 dummy load의 냉각수에 흡수되거나 되돌아오다 중간에서 circulator를 거쳐 다시 연결된 dummy load에 흡수된다. Fig. 2는 반응부를 보여주고 있는데, 반응부의 시료층을 지지하고 있는 반응기는 전자파 투과성이 좋고, 견고하며, 고온에서도 견딜 수 있는 석영관을 사용했다. 석영반응기 규격은 Φ25 mm에 길이 900 mm이며, 고정층으로 이루어진 반응부는 도파관의 전자파 출구를 중심으로 100~150 mm 내외의 크기로 설치했다. 또한 약 50 mm 폭의 알루미늄 테이프를 양 끝 부분을 감아주어 외부로의 전자파 누출을 방지하고 석영관이 깨지는 위험성도 줄였다.

Microwave generator는 Girling 사의 주파수 2450 MHz, 발전관 최대출력 6 kW로 외부에서 출력조절을 할 수 있도록 되어 있는데, 부하량이 적을 경우 장시간 가동하면 magnetron이 손상될 수 있기 때문에 이의 방지를 위하여 최대 1 kW 미만에서 실험을 실시했다. 활성화실험에서 반응가스로 사용되는 수증기는 반응기 하부에서 도입되어 상부에서 배출되도록 했는데, 수증기의 주된 역할은 고온에서 시료가 연소되지 않고, 산화반응에 의한 기공 발달을 가져오기 위한 산소기를 제공하는 것이다.

2.3. 실험방법

일반적으로 탄소성 물질은 매우 우수한 전자파 흡수체로서

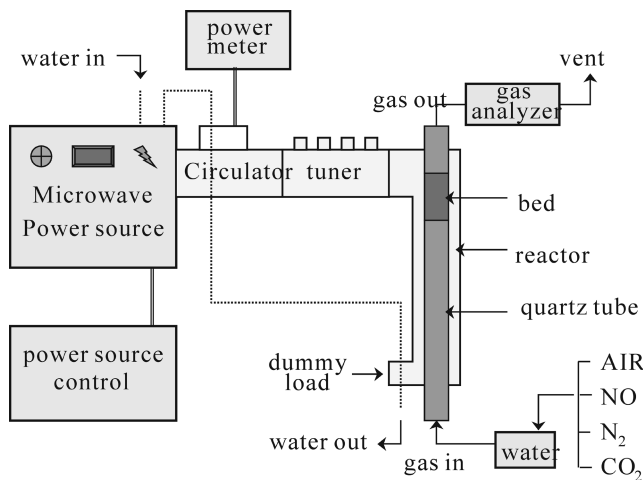


Fig. 1. Schematic diagram of microwave system.

발전관으로부터 발생하는 에너지를 거의 완벽하게 흡수하는 성질이 있으며, 이 에너지는 기공내에 흡착된 가스로 전달됨과 동시에 기공 내부로부터 가열되는 현상을 일으킨다. 결과적으로 전자파 에너지장에서 그 온도가 급격히 상승하고 bulk gas phase와 탄소입자 사이에 큰 온도구배가 생긴다. 시료의 활성화는 시료중의 탄소가 반응에 의해 손실되는 것으로서, 이를 위해서는 탄소에 가장 반응성이 큰 물질이 필요하다. 그러나, 급격한 반응으로 인한 탄소의 손실은 시료 표면에서의 반응을 촉진시킴으로 제품 수율 및 품질에만 영향을 줄 뿐, 기공 발달 등의 활성화를 위해서는 전자파 영향아래 서서히 반응이 진행될 수 있는 물질을 선택하는 것이 중요하다. 이러한 물질로는 기존의 방식에서도 활성화제로 사용되고 있는 수증기가 최적이며, 그 외에 산소기가 포함된 기체상의 다른 물질들도 고려할 수 있다.

시료의 활성화는 기공 내 탄소가 반응가스의 분해로 발생한 산소기와 결합하여 당량 만큼 유실됨으로 비표면적은 증가되는 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 고온에서 일어나는 탄소와 수증기의 반응으로 합성가스(CO+H₂)가 발생하는 경우를 기준으로 보면 탄소 1 mole이 수증기 분자 1 mole과 반응하여 손실된다. 여기에 약간의 과잉분을 감안하여 가스 주입량을 결정했다. 즉, 20g의 시료가 반응이 완결되었을 때 수율이 80% 일 경우 약 4g의 탄소가 반응에 의해 유실되었으므로 탄소 및 수증기가 각각 1/4 mole씩 반응한 것이다. 수증기 1/4 mole은 이상상태로 볼 때 5.6 l이며, 반응시간을 10분으로 감안하면 0.56 l/min의 수증기가 필요하다. 반응을 위한 가스가 순성분이나 복합성분이냐는 활성화에 있어서 매우 커다란 변수가 될 수 있다. 즉 산소나 수분의 함량에 따라서 시료내에 흡착되는 반응식 자체가 달라지고 물리적 흡착 뿐만 아니라 화학적흡착을 동반하게 됨으로 흡착량의 변화를 가져오게 된다. 이러한 가스흡착량의 변화는 가스와 시료간의 반응에도 변화를 가져온다. 실험장치에서 보는 바와 같이 수증기는 heating mantle를 이용하여 발생 후 반응기에 주입시켰는데, 가스량은 아주 소량으로써 증진량 20g에 대해 1 l/min 정도이며, 수증기와 혼합가스의 비율은 대략 1:1이 되도록 했다.

탄소층내의 온도는 반응에 있어서 매우 중요하다. Fig. 3은

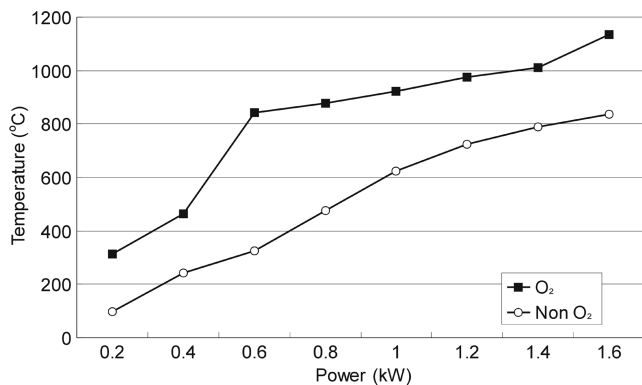


Fig. 3. Bed temperature over the microwave power.

전자파 세기에 따른 반응부의 온도를 나타냈는데, 아래 선은 무산소 상태에서 N₂만을 투입시키면서 측정된 온도이며, 상부 선은 수증기와 공기를 혼합하며 실시한 활성화 실험중의 반응부 온도이다. 본 실험에서 사용된 전자파 세기는 600~1000W 정도인데, 그림에서 나타난 결과로는 반응부 온도가 약 850~900°C 범위임을 알 수 있다.

3. 실험결과

야자각 시료의 활성화는 여러 가지 변수에 따라 실험한 결과 시간, 에너지 및 활성화 가스에 의해 결정됨을 알 수 있다. 그러나, 활성화 가스는 수증기 외에 산소가 포함된 CO₂ 및 NO 등의 종류에는 별 영향을 받지 않았으며, 단지 그 양에 의해 활성화도가 결정되었다. Fig. 4에서 보듯이 700W 이상에서는 투입되는 에너지에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 실제로 microwave generator의 forward power와 reflected power를 실시간 측정해 보면, 많은 에너지가 투입될수록 반사되어 되돌아오는 전자파가 증가함을 나타냈다. 즉, 일정량의 탄소시료는 일정량 이상의 전자파를 받아드릴 수 없음으로 나머지는 말단부의 dummy load나 circulator를 거쳐 물에 흡수 소멸된다. 그림들에서 보여주고 있는 전자파 세기 및 시간에 따른 활성화도의 비표면적 비교는 거의 같은 값들을 보여주고 있는데, 약간의 불규칙한 곡선들은 시료채취 및 측정오차에 의해 생긴 것으로 볼 수 있다. 야자각의 활성화는 산업적으로 활용 가능한 중급의 활성화탄 생산을 목표로 실시되었는데, 실험에서 사용된 시료 양에 대해 700W 이상의 전자파로 대략 15분~20분 범위에서 1000 m²/g의 비표면적을 갖는 활성화탄을 제조할 수 있음을 알 수 있다. 도표에 나와 있는 것처럼 25분 이상의 반응에서는 오히려 과잉반응에 의한 기공의 파괴로 비표면적의 감소를 가져올 수도 있다.

기존 길른방식에 의한 제품과의 품질비교를 위해 시료의 파괴강도(IMADA사의 Digital force gauge)와 표면강도(MTS사의 Nano-inventor)를 측정했는데, 파괴강도 단위는 kgf, 표면강

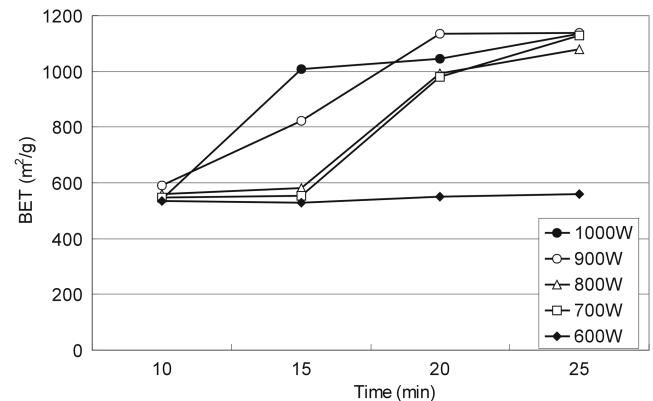


Fig. 4. BET surface area of coco-shell activated carbon.

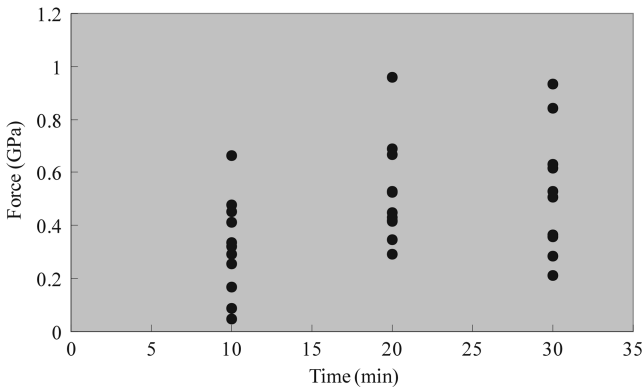


Fig. 5. Surface strength of activated carbon at 600W.

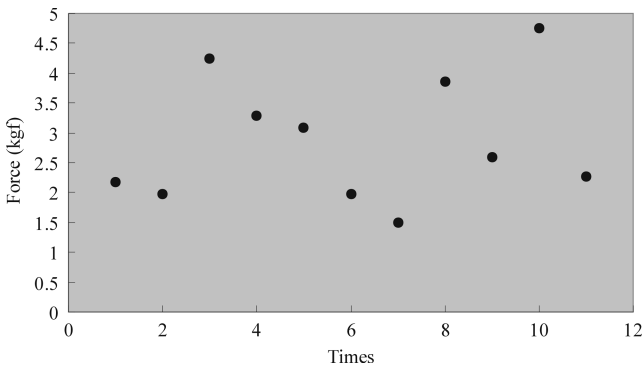


Fig. 6. Destruction strength of calcined coconut shell.

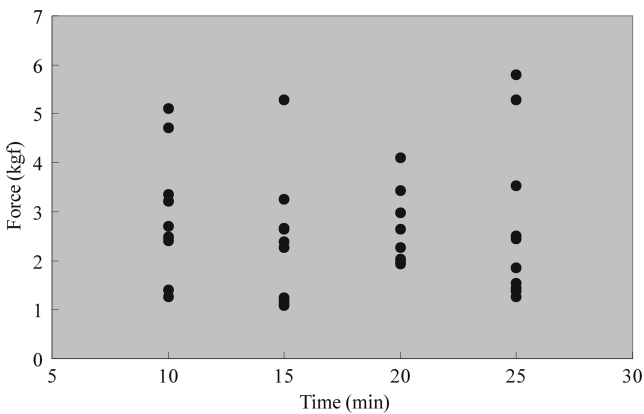


Fig. 7. Destruction strength of activated carbon at 800W.

도는 GPa로 나타냈다. 표면강도는 제작사에서 제공한 표준 표면강도를 볼 때 알루미늄의 경우 0.2 GPa 정도이다.

아래의 Fig. 5는 야자각을 600W의 전자파를 사용하여 10분, 20분, 30분 동안 가공한 후 측정된 표면강도이다. X축에 나타난 숫자들은 하나의 시료에 대해 여러 지점을 측정할 것을 보여주고 있는데, 각 측정부위가 금속표면과 같이 고르지 않아 평균 입자 표면강도가 0.3~0.6 정도로 매우 큰 편차를 나타냈다. 그러나 그림으로부터 야자각 시료를 10~30분 동안 전자파로 가공할 경우 입자강도에는 큰 영향을 미치지 않으며, 오히

려 약간 증대되는 경향을 볼 수 있다.

Fig. 6은 탄화된 야자각 시료를 건조 후 측정된 파괴강도이며, Fig. 7은 800W의 전자파로 가공한 활성탄의 파괴강도를 나타냈다. Fig. 6과 비교해 볼 때, 10~25분 동안 가공한 결과 시료의 파괴강도는 별 영향이 없었으며, 표면강도와 함께 전자파 가공에 의한 활성탄 생산이 기존 방식에 비해 품질면에서 떨어지지 않음을 보여주는 것이다.

4. 결 론

전자파는 일반적으로 탄소성 물질에 잘 흡수되어 발열현상을 일으키며, 전자계 위상변화에 의한 분자유동으로 대상물질에 대해 반응 활성화를 가져오는 촉매역할을 한다. 또한, 전자파는 반응기 및 시료 재질에 따라 선택적으로 가열할 수 있는 특징을 가지고 있다. 이러한 성질은 고온반응이 요구되는 활성탄의 활성화에 있어서 매우 중요한 현상이며, 이를 바탕으로 기존의 rotary kiln 방식에 의한 활성탄 제조를 보다 청결한 환경에서 간편하고 빠르게 제조할 수 있는 전자파 활성시스템 개발을 위한 실험을 실시했다.

전자파를 이용한 활성화로 야자각 시료에 대해 700~1000W의 에너지로 대략 15분~20분 범위에서 1000 m²/g의 비표면적을 갖는 활성탄을 제조할 수 있음을 알 수 있었다. 입상 활성탄의 품질을 나타내는데 있어서 입자의 강도는 비표면적 만큼이나 중요하다. 실험적으로 제조된 시료의 강도를 알아보기 위해 표면강도와 파괴강도를 측정했는데, 입자 형태 및 크기가 고르지 않아 정확한 값을 얻기는 어려우나 평균값으로 볼 때 가공하기 전의 시료와 거의 비슷한 값을 나타냈다.

이들 실험결과는 기존 방식과 동등한 품질의 활성탄을 만드는데 반응시간에 있어서 약 1/16로 단축이 가능하고, 투입에너지 면에서 매우 경제적임을 보여주는 것으로서 소량 다품종의 활성탄 생산에 적합한 시스템 설계를 위한 기초자료가 될 것이다.

참고문헌

- [1] The Development of High Quality Activated Carbon Manufacturing Process Using Chinese Coal, report, MOST 1995.
- [2] Gandhi, Om P. "Microwave Engineering and Applications", Pergamon Press, Salt Lake City, Utah (1980).
- [3] Cha, C. Y. "Electromagnetic Technique for SO₂ and NO_x Removal from Coal Combustor Product Gas", 1992.
- [4] Cha, C. Y.; Charlie, S. T. "Development of an Advanced Process for Simultaneous Removal of SO₂ and NO_x Removal from Flue Gas by Electro magnetic Method", 1993.
- [5] Cha, C. Y.; Kim, B. I. "Electromagnetic Enhancement of

- Chemical Reactions”, *Fuel Science and Technology Int'l.* **1993**, 11(9), 1175-1202.
- [6] Cha, C. Y.; Kim, B. I. “Reaction Rate of Microwave Pyrolysis of Coal in Char Bed”, *Fuel Science and Technology Int'l.* **1993**, 11(9), 1269-1287.
- [7] Cha, C. Y. “Microwave Induced Reactions of SO₂ and NO_x Decomposition in the Char-bed”, *Res. Chem. Intermed.* **1994**, 20(1), 13-28.
- [8] Parisa Monsef-Mirzai “Rapid Microwave Pyrolysis of Coal”, *Fuel* **1995**, 74(1), 20-27.
- [9] Challa, S. “Measurement of the Dielectric Properties of Char at 2.45 GHz”, *J. Microwave Power and Electromagnetic Energy* **1994**, 29(3), 131-137.
- [10] Norman Loren, M.; Cha, C. Y. “Production of Activated Carbon from Coal Chars Using Microwave Energy”, University of Wyoming, 1994.
- [11] Kim, D. S. “Characteristics of Microwave Induced Sour Gas Decomposition on Carbonic Materials”, Doctoral Thesis, 1997.
- [12] Kim, D. S.; Lee, D. K. “Destruction of SO₂ and NO on the Carbon bed by Microwave”, Carbon Science, 2000.
- [13] Kim, D. S.; Cha, C. Y. “Microwave Induced Reactions of Sulfur Dioxide and Nitrogen Oxides in Char and Anthracite Bed”, CARBON, 2001.
- [14] Kim, D. S.; Lee, D. K.; Lee, J. P. “Characteristics of Decomposition of VOCs including Water by Microwave”, *J. of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, 2001.