

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
C01B 31/08

(45) 공고일자 2005년03월10일
(11) 등록번호 10-0475512
(24) 등록일자 2005년02월28일

(21) 출원번호 10-2002-0034595
(22) 출원일자 2002년06월20일

(65) 공개번호 10-2003-0097288
(43) 공개일자 2003년12월31일

(73) 특허권자
코리아에프티 주식회사
경기 안성시 원곡면 반제리 115-1번지 산

(주)유니온카본
전라남도 나주시 동수동 76-10

한국화학연구원
대전 유성구 장동 100번지

(72) 발명자
진향교
대전광역시유성구어은동99한빛아파트121동1205호

정순용
대전광역시유성구도룡동현대아파트102동602호

박병기
대전광역시유성구어은동99한빛아파트106동302호

최정일
경상남도진주시상평동277번지동국1차아파트606호

이정민
대전광역시유성구도룡동383-22

김현기
경기도평택시비전2동현대이화아파트106동1403호

오재규
서울특별시구로구구로1동642-39한국현대아파트1동602호

(74) 대리인
백남훈
이학수

심사관 : 이종국

(54) 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법

요약

본 발명은 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법에 관한 것으로서, 기존 제조공정보다 단순한 공정으로 고밀도, 고성능 성형활성탄을 제조하는데 목적이 있다.

이를 위하여, 공정의 단순화 및 설비의 간소화를 도모할 수 있고, 특히 활성탄의 기계적 강도 및 흡착능을 향상시킬 수 있으며, 에너지절약 및 환경오염감소에 적극적으로 대처할 수 있도록 한 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집

공정을 일괄적으로 수행할 수 있는 고전단력믹서를 포함하는 리그노셀룰로오즈계 성형활성탄 제조방법을 제공한다.

대표도

도 3

색인어

리그노셀룰로오즈, 성형활성탄, 고전단력믹서

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 활성탄에 결합제를 가하여 고밀도 성형활성탄을 제조하는 기존의 공정도

도 2는 화학활성화제와 결합제를 사용하여 목재로부터 고밀도 및 고성능의 성형활성탄을 제조하는 기존의 공정도

도 3은 본 발명에 의한 리그노셀룰로오즈계 고밀도 및 고성능의 신규한 성형활성탄을 제조하는 공정도

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리그노셀룰로오즈계 성형활성탄 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집 공정을 일괄적으로 수행할 수 있는 고전단력믹서를 이용하는 리그노셀룰로오즈계 성형활성탄 제조방법을 제공함으로써, 공정의 단순화 및 설비의 간소화를 도모할 수 있고, 특히 활성탄의 기계적 강도 및 흡착능을 향상시킬 수 있는 등 고밀도 및 고성능의 성형활성탄을 제조할 수 있으며, 에너지절약 및 환경오염감소에 적극적으로 대처할 수 있는 리그노셀룰로오즈계 성형활성탄 제조방법에 관한 것이다.

일반적으로 활성탄은 탄소가 주성분으로 구성되어 있으며 내화화성이 강하고 500~2,000m²/g 의 높은 비표면적을 지니고 있으므로, 기체나 액체의 정제, 분리 등의 용도로 널리 사용되고 있다.

활성탄의 높은 비표면적은 활성탄 내에 생성되어 있는 기공에 의해 이루어지는데, 흡착질(Adsorptive)이 활성탄에 의해 흡착되려면 기공크기가 흡착질의 크기보다 커야 한다.

활성탄의 기공크기는 일반적으로 원료에 따라 크게 영향을 받는데, 리그노셀룰로오즈계 원료를 사용하면 석탄계보다 기공직경이 큰 활성탄을 제조할 수 있다.

활성탄의 기공은 크기에 따라 미세기공(직경 2nm 이하), 중기공(직경 2~50nm), 대기공(직경 50nm 이상)으로 분류될 수 있는데, 통상적인 화학활성화법으로 제조되는 리그노셀룰로오즈계 활성탄은 중기공부피 대비 20% 이상의 대기공부피를 지니므로, 밀도가 낮아 기계적 강도가 취약하고 단위부피당 흡착력이 약한 문제점이 있다.

리그노셀룰로오즈계 활성탄의 밀도와 성능을 높이기 위하여 활성탄에 결합제를 가하고 성형하여 고밀도화하는 방법(도 1)과, 리그노셀룰로오즈를 열경화, 분쇄, 성형하여 고밀도, 고성능 활성탄을 제조하는 방법(도 2)이 이용되고 있다.

위의 방법들에 대한 특허에는 다음과 같다.

미국특허 제4,677,086호에서는 입자상 리그노셀룰로오즈계 활성탄을 미분쇄한 후 벤토나이트 결합제와 혼합하여 사출시키고 건조 및 하소하여 균일한 크기의 성형활성탄을 제조하는 방법을 제시하고 있다.

그러나, 벤토나이트 결합제는 활성탄의 강도를 높일 수 있는 장점이 있으나, 기공이 거의 없어 활성탄의 흡착능을 감소시키는 문제점이 있다(도 1).

미국특허 제5,206,207호에서는 목재를 화학활성제와 혼합, 가열하여 열경화시킨 후 기계적인 성형을 통해 구형화하여 고밀도화시킨 다음 425~650℃에서 활성화시키는 방법을 제시하고 있다.

위의 방법으로는 고밀도, 고성능 성형활성탄을 제조할 수 있으나, 구형화 공정의 문제점으로 인해 상업화가 어려운 단점이 있다.

미국특허 제5,324,703호에서는 핀믹서로 1차 응집시킨 후 다시 펠릿상으로 성형시켜 결합제를 사용하지 않고 고밀도, 고성능 활성탄을 제조하는 방법을 제시하고 있다.

그러나, 위의 방법에서는 핀믹서의 온도를 185℃ 이상으로 높여야 하기 때문에 생성된 활성탄의 강도가 취약한 단점이 있다.

미국특허 제5,538,932호에서는 활성화가 가능한 리그노설포네이트계 유기결합제를 사용하여 상기 미국특허 제5,324,703호의 기계적 강도 취약문제를 해결하였다.

혼합기로 리그노셀룰로오스계 원료와 화학활성화제를 혼합하고 건조기로 185℃ 이상으로 가열 및 건조시킨 후 분쇄기로 미분쇄시키고 혼합기로 미분쇄중간체와 활성화가 가능한 리그노설포네이트계 결합제를 혼합시킨 다음 핀믹서로 중간체 혼합물을 고밀도 구형체로 응집시키고, 계속해서 사출기로 고밀도 구형 응집체를 펠릿형으로 사출시키고 건조기 내에서 건조된 후 활성화로에서 400~600℃의 온도에서 활성화시켜 고밀도, 고성능 성형활성탄을 제조하였는데, 밀도 0.25~0.40g/cc, 비표면적 2,400m²/g이었다(도 2).

위와 같은 방법들에 의하여 고밀도, 고성능 리그노셀룰로오스계 활성탄의 제조가 가능하였지만, 기존 공정들의 경우 결합제를 사용하여 흡착능이 저하되거나, 제조공정이 복잡한 문제점 등이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명의 목적은 기존 제조공정보다 단순한 공정으로 고밀도, 고성능 성형활성탄을 제조하는데 있다.

이를 위하여, 공정의 단순화 및 설비의 간소화를 도모할 수 있고, 특히 활성탄의 기계적 강도 및 흡착능을 향상시킬 수 있으며, 에너지절약 및 환경오염감소에 적극적으로 대처할 수 있도록 한 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집 공정을 일괄적으로 수행할 수 있는 고전단력믹서를 포함하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

도 3에 도시한 바와 같이, 본 발명에서는 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집 공정을 고전단력믹서만으로 수행하며 결합제를 사용하지 않으므로, 공정을 대폭 단순화시키면서도 기존 활성탄 이상의 고밀도, 고성능 성형활성탄을 제조할 수 있다.

이것은 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집 공정을 각기 다른 장치들로 수행하는 기존의 공정, 예를 들면 도 2에서 보여주고 있는 미국특허 제5,538,932호와 비교하여 볼 때, 공정을 대폭 단순화시킬 수 있는 장점을 제공한다.

고전단력믹서란 높은 전단력을 구형하는 믹서를 광범위하게 지칭하는데 플라스틱, 광석, 목재 등의 분쇄에 사용되고 있다.

대표적인 고전단력믹서의 하나인 이중암반죽믹서는 반대방향으로 회전하는 2개의 날이 길이방향의 반실린더와 새들형태로 커브가 되어진 바닥으로 구성된 직각 용기 내에 설치되어 있다.

날은 한쪽 또는 양쪽에서 기어로 구동된다.

과거에는 바닥에 설치된 창 또는 밸브를 통하여 내용물을 배출시켰는데, 현재에는 대부분 용기를 기울임으로써, 내용물을 배출한다.

기울이는 동력은 수동, 기계 또는 유압을 사용한다.

이중암반죽믹서의 혼합작용에는 벌크 움직임, 문대기(smearing), 당기기(stretching), 접기(folding), 자르기, 재결합하기 등이 동시에 일어나는데, 내용물이 날, 새들, 그리고 옆벽에서 당겨지고 압착되기 때문이다.

날은 빈틈이 거의 없도록 양끝까지 설치되어 있으며, 날과 새들 간의 간격은 1mm 정도이다.

이중암반죽믹서의 날로서 여러 형태가 개발되어 있는데, 시그마 형태의 날이 가장 널리 사용된다.

시그마날은 액체나 고체 또는 이들의 혼합물을 처리할 수 있으며, 혼합효과가 양호하고 날에 부착되지 않는 물질들을 잘 배출시킨다.

분산날은 시그마날보다 강력한 압축전단력을 발생하기 위해 개발되었다.

분산날은 바닥을 긁는다기보다 날과 용기 사이에서 내용물을 썩기효과로 쪼개는 작용을 한다.

분산날은 점성물질 속에 미분체를 분산시키는데 효율적이다.

이러한 이중압반죽믹서는 여러 회사에서 제조되고 있으며, 읍선사양에 따라 진공설계, 자켓용기, 뚜껑, 여러 형태의 쉘과 글랜드 패키징을 적용시킬 수 있다. 통상적으로 이중압반죽믹서는 5리터의 소형에서 5,000리터의 대형까지 여러 용량(CAPACITY)이 있으며, 각 용량에 따른 적용 동력은 보통 5리터인 경우에는 0.3~0.5Kw의 모터가 적용되고 1,000리터의 경우에는 50~130Kw의 모터가 적용되며 5,000리터의 경우에는 200Kw의 모터가 적용된다. 통상 이중압반죽믹서는 고체와 액체의 혼합재료를 강하게 전단시켜주는 기능만을 수행하므로 본 발명의 경우 활성탄의 생산용량에 따라 적절한 용량의 이중압반죽믹서를 선택하여 사용할 수 있다.

기존의 활성탄 제조공정에서도 고전단력믹서를 사용하여 리그노셀룰로오스와 화학활성화제를 단순 혼합하는 경우는 있었으나, 본 발명에서 제공하는 방법에서는 고전단력믹서를 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집 공정까지 적용시키고 있다는데 특징이 있다.

본 발명에 따른 성형활성탄의 제조공정에서 고전단력믹서를 사용하는 경우의 장점은 다음과 같다.

- 1) 고전단력믹서는 강력한 전단력을 지니므로 입상, 괴상 등의 다양한 형태의 리그노셀룰로오스를 효과적으로 분쇄하여 화학활성제의 침윤을 용이하게 해준다.
- 2) 부착된 가열원과 접촉되는 고체 반응물을 분쇄, 혼합하여 열대류현상을 촉진시켜 열전달속도를 향상시키고 열경화속도를 높일 수 있어서, 150℃ 이하의 저온에서 열경화를 하기 때문에 활성탄의 기계적 강도가 높아 성형시 별도의 결합제를 필요로 하지 않는다.
- 3) 성형조제의 첨가를 고전단력믹서 내에서 간단히 할 수 있어서, 별도의 혼합기를 설치할 필요가 없다.
- 4) 고전단력믹서로 혼합하면 고체 반응물을 압축하는 효과가 있어 고체 반응물의 밀도가 높아지므로, 별도의 응집공정을 채용하지 않아도 고밀도의 성형 원료로 사용할 수 있다.
- 5) 밀폐된 고전단력믹서 내에서 반응을 시키므로, 기상 환경오염을 줄일 수 있고 혼합, 열경화, 분쇄가 동시에 이루어지기 때문에 에너지 절약을 할 수 있다.

본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 활성탄의 밀도는 밀도 0.25~0.40g/cc, 비표면적 1,800~2,500m²/g으로서, 기존 제조공정의 활성탄과 동등하거나 약간 우수한 물성을 나타내었다.

본 발명에 따른 리그노셀룰로오스계 성형활성탄의 제조방법은 아래와 같으며, 보다 자세한 자료는 실시예에 나타내었다.

리그노셀룰로오스계 활성탄 원료와 화학활성화제(인산 또는 염화아연)를 중량비 1:1~1:3 으로 고전단력믹서에 가한 후, 상온에서 30분간 혼합시키면 고전단력믹서의 전단력에 의해 리그노셀룰로오스는 분쇄가 되면서 화학활성화제와의 접촉이 쉽게 이루어져서 화학활성화제의 침윤이 충분히 이루어진다.

계속 교반하면서 가열시키면 반응물은 벌크혼합이 되어 강제대류 효과로 인해 열전달효율이 향상되는데, 고전단력믹서에 부착된 가열기를 이용하여 반응물을 70~150℃까지 가열시키면 리그노셀룰로오스 물질은 화학활성화제와 화학반응하여 열가소성물질로 전환된다.

계속하여 열가소성물질을 가열하면서 교반시키면 열가소성물질은 열경화성으로 전환되면서 고전단력믹서의 전단력에 의해 분쇄, 혼합, 압축, 건조가 동시에 이루어지면서 열경화성분말로 변한다.

이렇게 하여 제조된 열경화성 중간체는 충분히 압축되어 있는 상태이므로, 별도의 응집공정을 거치지 않아도 다음 단계인 성형단계에 이용할 수 있다.

상기 열경화성 중간체에 중량비 3~25%의 물을 가하고 사출시키면 실린더형 성형중간체가 된다.

성형중간체를 마루머라이저에서 모서리를 원형으로 부드럽게 만들고 건조기 내에서 120~150℃, 1~2시간 가열하여 성형조제인 물을 제거시킨 후 400~600℃의 온도로 탄화 및 활성화를 시킨다.

탄화 및 활성화는 불활성분위기에서 수행하며 활성화 완료 후 잔존 화학활성화제를 제거하기 위해 수세한 후 건조, 분급하여 최종 제품인 성형활성탄을 얻는다.

리그노셀룰로오스계 활성탄 원료로는 목재조각, 목재분말, 톱밥, 야자각 등의 열매껍질, 열매씨 등이 사용될 수 있다.

화학활성화제로는 인산 등의 인화합물, 염화아연, 알칼리토금속 화합물, 황산 등이 사용될 수 있다.

원료와 활성화제의 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집은 가열원이 부착되어 있는 고전단력믹서 내에서 이루어진다.

고전단력믹서로는 이중암반죽믹서(Double-arm kneading mixer)가 사용될 수 있으며, 이중암반죽믹서의 교반날개는 시그마형, 분산형, 단일커브형 등이 사용될 수 있다.

가열원으로는 스팀, 열매유, 전기 등이 사용될 수 있으며, 건조효율을 높이기 위해 공기를 흘려보낼 수 있다.

분쇄된 시료에는 중량비 5~25%의 물을 가하고 혼합하여 사출성이 좋게 한다.

활성탄 중간체의 성형은 통상적인 사출기를 사용하여 사출시키면서 적당한 크기로 절단시켜 이루어지는데, 분진생성을 억제하기 위해 마루머라이저 등의 회전원판을 이용하여 펠릿의 각진 모서리를 원형으로 만들어준다.

탄화 및 활성화는 통상적인 회전로 또는 다단식로를 이용하여 행해질 수 있다.

건조는 연속식 또는 회분식 건조기를 사용하여 이루어지며 가열원은 스팀 또는 전기를 사용할 수 있다.

[실시예]

85% 인산수용액 353g과 목재조각 200g(인산:목재중량 = 1.5:1)을 고전단력믹서에 가하고 혼합하면서 상온에서 30분, 130℃에서 2시간 가열하면 건조된 분말상의 열경화성 중간체가 생성된다.

분말상 중간체를 상온까지 냉각시킨 후 물 40g을 가하여 5분간 혼합시키고 사출기로 성형시킨 다음 마루머라이저로 20초간 회전시켜 모서리를 둥글게 만든다.

이렇게 제조한 성형중간체를 120℃로 가열하여 수분을 제거시켜 강도를 높인 후 회전로에서 450℃, 3시간 열처리하여 활성화시켰다.

활성화된 중간체를 물 2,000g에 가하여 세척, 여과한 후 150℃, 2시간 건조하여 활성탄 80g을 제조하였다.

제조된 성형활성탄의 밀도는 0.352g/cc, 비표면적은 2,340m²/g이었다.

발명의 효과

이상에서와 같이 본 발명은 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집 공정을 일괄적으로 수행할 수 있는 고전단력믹서를 이용하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법을 제공함으로써, 공정의 단순화 및 설비의 간소화를 도모할 수 있고, 활성탄의 기계적 강도 및 흡착능을 향상시킬 수 있는 등 고밀도 및 고성능의 성형활성탄을 제조할 수 있으며, 에너지절약 및 환경오염감소에 적극적으로 대처할 수 있는 장점이 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리그노셀룰로오스, 화학활성화제 및 물을 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집하는 공정을 거친 후 이것을 사출기를 이용하여 열경화성 분말의 고밀도 펠릿형태로 만드는 동시에 각진 모서리를 둥글게 처리하고, 건조기를 이용하여 120~150℃, 1~2시간 동안 건조시킨 다음 활성화로에서 400~600℃까지 활성화시키며, 잔존 화학활성화제를 물로 세척한 후 건조하는 공정을 포함하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법에 있어서,

상기 리그노셀룰로오스, 화학활성화제 및 물을 혼합, 열경화, 분쇄, 성형조제첨가, 응집하는 공정은 가열원이 부착된 고전단력믹서 내에서 일괄적으로 수행되는 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법.

청구항 2.

제 1 항 있어서, 상기 고전단력믹서 내에서 수행되는 공정은 리그노셀룰로오스계 원료와 화학활성화제를 중량비 1:1~1:3으로 가하여 혼합, 분쇄하고 120~140℃까지 가열하여 열경화시킨 후 건조된 고밀도 열경화성 중간체 분말을 생성시킨 다음 상온까지 냉각하고 성형조제인 물을 건조반응물 5~30 중량% 가한 다음 균일하게 혼합 및 응집시키는 공정으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법.

청구항 3.

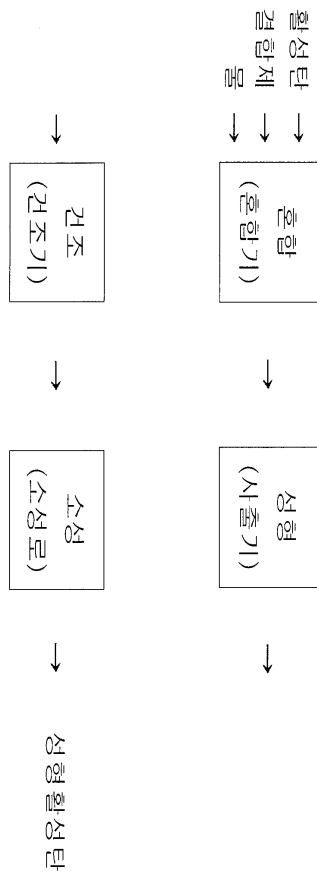
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고전단력믹서로는 이중암반죽믹서를 사용하는 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법.

청구항 4.

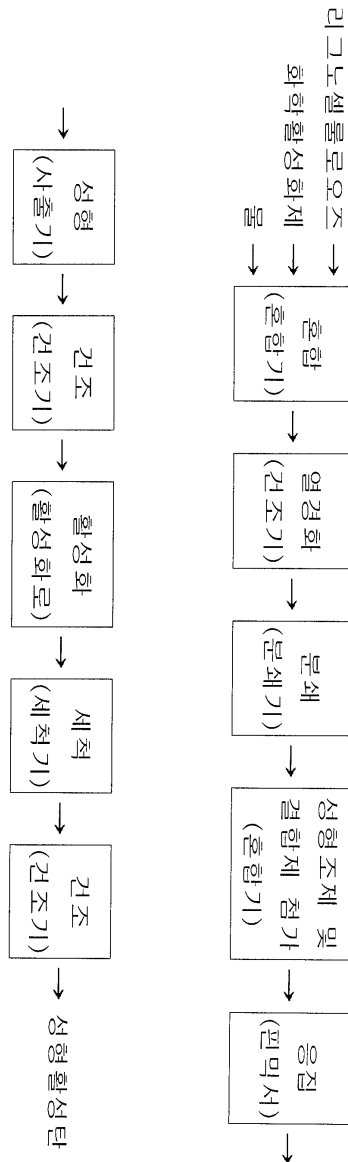
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 리그노셀룰로오스계 원료로는 목재조각, 목재분말, 목재톱밥, 열매껍질 및 열매씨 중에서 선택된 것을 사용하는 것을 특징으로 하는 리그노셀룰로오스계 성형활성탄 제조방법.

도면

도면1



도면2



도면3

