

## PC5) KOH 침착활성탄소의 CO<sub>2</sub> 흡착 특성

### The adsorption characteristics of carbon dioxide by Impregnated Activated Carbon using potassium Hydroxide

박영태 · 김정덕<sup>1)</sup> · 손부순<sup>1)</sup> · 임계규<sup>2)</sup>

(주)동양탄소, <sup>1)</sup>순천향대학교 환경보건학과,

<sup>2)</sup>호서대학교 제3공학부 화학기술개발연구소

#### 1. 서론

일반적으로 흡착분리공정 기술개발은 대략 3단계의 과정을 거치게 되는데 흡착제의 선정, 흡착탑의 거동해석, 연속공정 구성 및 운전으로 이루어진다. 이중 흡착제의 선정은 대상 혼합물에 어떤 흡착제를 사용하여 효율적인 분리 결과를 얻을 수 있는가를 결정하는 기초단계이면서도 가장 중요한 과정이다.

이를 위해 여러 흡착제에 대한 흡착평형량과 이로부터 얻어지는 선택도, 흡착열, 그리고 흡착질과 흡착제 사이의 물질전달저항과 흡착제의 기공 분포도, 기공부피, 기공율, 비표면적, 충전 밀도(Bulk Density), 파쇄 강도 및 마모저항 등과 같은 물리적 특성을 종합적으로 비교 검토하여 흡착제를 선택하여야 한다.

근래에는 기존의 흡착제에 흡착질과 가역반응이 용이한 화학물질을 첨가시켜 CO<sub>2</sub>에 대한 흡착제 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있다.

연소배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 분리하기 위해 흡착분리공정에 일반적으로 사용되는 흡착제는 활성탄소로서 내부 표면적이 매우 커서 다른 흡착제보다 비극성이거나 약한 극성을 갖는 유기분자들을 더 많이 흡착할 수 있는 특성을 가지고 있다. 예를 들어, 활성탄소에 대한 메탄의 흡착능은 1기압, 상온에서 제오라이트 분체 5A(Zeolite molecular sieve 5A)보다 두 배 가량 많다. 그렇지만 흡착분리 공정의 효율성을 높이기 위해 활성탄소를 화학적으로 처리하여 유효 흡착점(specific adsorption site)을 증가시키므로서 흡착능을 향상시킬 수 있는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다.

본 연구에서는 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 선택적으로 분리하기 위하여 활성탄소에 KOH와 같은 금속염을 함침시키는 방법과 열처리하여 활성화시키는 방법으로 흡착성능이 향상될 수 있는 흡착제를 제조하였다. 이렇게 제조된 흡착제에 대한 CO<sub>2</sub>의 평형흡착량을 측정하고 흡착등온선과 흡착열 및 고정층과파실험에 의한 흡착거동을 살펴보았다.

#### 2. 연구 방법

##### 가. KOH 침착활성탄소 제조

##### 1) 침착

CO<sub>2</sub>의 흡착량을 증가시킬 수 있는 흡착제를 제조하기 위하여 사용되는 원료 물질은 (주)동양탄소에서 생산된 입자상 활성탄소로 야자각을 원료로 하여 만든 것이었다.

흡착제를 제조하기 전 단계로 입자 크기를 고정시키기 위해 표준체로 체가름하여 16×20 Mesh(0.841~1.19mm)크기의 활성탄소를 분류, 선별한 다음 증류수로 여러번 세척한 뒤 건조기에서(drying oven 115±5℃) 24시간 동안 건조하여 데시게이터에 보관하였다. 이와 같이 전처리된 활성탄소는 화합물의 함침과 열처리를 통해 새로운 흡착제로 제조되는데 여기에 함침되는 화합물은 금속염화물과 알칼리금속염이었으며, 열처리시에는 KOH를 사용하였다.

활성탄소에 여러 가지 화합물을 함침시키는 과정을 KOH의 예를 들어 설명하면 다음과 같다. 선정된 화합물을 증류수에 녹여 KOH 1.2, 2.0, 3.0, 4.0M의 수용액 또는 KOH와 활성탄소의 무게비가 KOH/DAC=1, 2, 4, 6이 되도록 수용액 250ml를 만들고 전 처리된 활성탄소 50g을 정량하여 수용액과 혼합한후 회전식 진공증발기에 넣고 3시간 동안 60℃에서 진공상태로 가열한다.

## 2) 활성화

함침된 활성탄소를 건조기에서 24시간 동안 건조시킨 다음, 온도 프로그램이 가능한 활성화로에 넣고 질소 분위기 하에서 가열한다. 가열 조건은 각각의 제조방법에 따라 다른데 금속염을 함침시킨 활성탄소를 제조할 때 처음에는 110°C에서 1시간 동안 가열한 다음 150°C에서 4시간 동안 가열하여 완성하였으며 열처리를 통한 활성탄소 제조시에는 800°C에서 100분 동안 가열한 다음 열처리된 활성탄소를 다시 증류수에 넣고 여러 번 세척하여 잔류 화합물을 철저히 제거한 후 다시 건조기에 넣고 24시간 동안 건조하여 완성하였다.

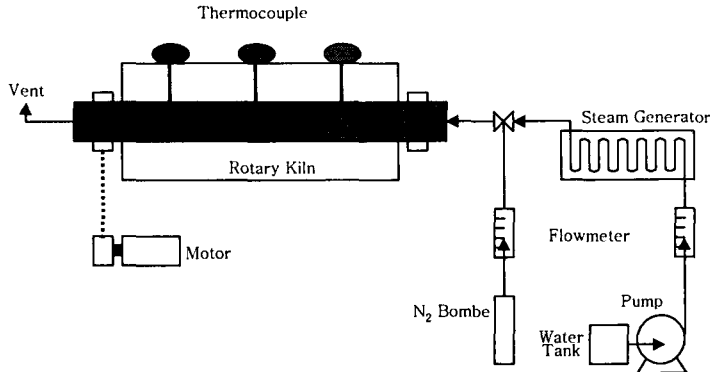


Fig. 1. Schematic diagram of Activation apparatus.

## 나. CO<sub>2</sub> 흡착 실험

본 실험에 사용된 CO<sub>2</sub> gas 흡착시험장치는 Fig. 2에 나타내었고 이 장치에서의 구체적인 실험조건은 Table 2와 같다. 유리로 만들어진 U자관에 건조된 흡착제를 넣고 정확히 무게를 단 다음 25±0.2°C로 조절된 시험장치에 2ℓ/min의 공기를 흐르게 한다.

U자관을 장치에 부착하고 CO<sub>2</sub> gas를 흐르게 하여 1시간 이상 경과한 후에 U자관을 떼내어 마른천으로 잘 닦아서 그 무게를 정확히 단다. 이 조작을 U자관의 무게 증가량이 5mg이내 일 때까지 반복하고 최종 무게로부터 처음의 무게를 뺀 값으로 시료의 무게 증가량을 구하였다.

Table 1. Experimental Conditions

Parameters	Temp. of odorous gas	U type Column		Flow Rate	Packing Amount of A/C
		ID	Height		
Unit	°C	mm	mm	ℓ/min	g
Conditions	25±0.2	18	85	2.0	about 5.0

## 3. 결과 및 고찰

### 가. 제조된 KOH 침착 활성탄소의 물성

제조된 흡착제 중 대표적인 흡착제의 물리적 특징을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 여기서 함침량은 초기 무게와 최종 무게의 차이의 비이며 시료의 물리적 특성은 Mi-cromeritics사 ASAP2010 비표면적 측정장치로 측정된 값이다. Table 2를 살펴보면 (주)동양탄소 활성탄소(DAC1)에 KOH가 함침되므로서 흡착제의 비표면적과 세공부피가 감소하고 있으며, 이와는 반대로 DAC2에 KOH를 함침시킨 후 열처리된흡착제의 경우에는 비표면적 및 세공부피가 증가함을 알 수 있다.

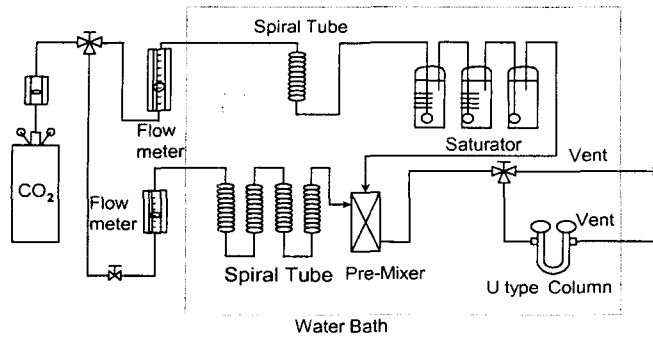


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for adsorption equilibrium.

이는 함침법으로 제조한 활성탄소의 경우 KOH가 기존 활성탄소의 미세공(micropore)을 막는 현상에 기인된 것으로 판단되는데 이결과로 보아 KOH의 함침량이 많아 질수록 흡착제의 비표면적과 세공부피는 감소할 것으로 예상된다. 그러나 KOH를 함침시켜 열처리한 후 세척한 경우에는 열처리되기 전의 KOH의 함량이 많아질수록 비표면적과 세공부피가 증가하였음을 알 수 있다.

이것은 KOH를 함침시킨 후 열처리할 경우 고온에서 칼륨이 탄소내부로 확산하여 탄소와 층간화합물을 쉽게 형성함과 동시에 층간 간격을 넓혀주므로서 미세공을 형성시켜주기 때문인 것으로 판단된다.

Table 140. Physical Properties of Activation-Carbon(AC) Prepared with Impregnation and Treatment

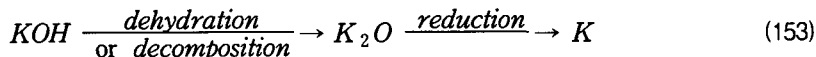
Adsorbents Properties	DAC1 impregnated with KOH				DAC2 heat-treated after impregnated with KOH		
	pure DAC1	KOH1.0 M/DAC1	KOH2.0 M/DAC1	KOH3.0 M/DAC1	pure DAC2	KOH /KAC2=2	KOH /KAC2=4
Amount of impregnation (Wt%)	-	5.92	12.13	18.79	-	-	-
BET specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	767.05	556.13	441.12	322.36	522.52	585.90	696.62
Average Pore Diameter (Å)	22.22	28.50	28.42	28.69	28.92	29.14	28.46
Total Pore volume (ml/g)	0.4837	0.3963	0.3132	0.2312	0.3777	0.4269	0.4957
Bulk Density (g/ml)	0.8645	-	1.0171	-	0.8777	-	0.8582
Apparent Density (g/ml)	1.0653	-	1.3027	-	1.0746	-	1.0408
Porosity	0.2054	-	0.2192	-	0.1626	-	0.1754

- DAC : Dong yang Activated Carbon
- KOH1.0M/DAC1 : DAC1 immersed in the solution of KOH 1.0M and then impregnated with KOH
- KOH/DAC2=2 : DAC heat-treated at 800°C after impregnation with the ratio of weight of KOH/KAC=2

#### 나. CO<sub>2</sub>가스흡착 실험결과

고온에서 알칼리금속과 탄소와의 반응으로 인해 형성되는 탄소층간의 확장으로 비표면적과 기공부피가 증가하는데 이러한 현상에 기초를 두고 동 연구가 진행되었다.

활성탄소에 함침된 KOH는 700°C 이상의 활성화온도에서 탈수 또는 분해, 환원되어 상당한 양의 금속성 칼륨(metallic potassium)으로 변화한다. 이렇게 하여 생성된 K가 증기상태로 활동하면서 탄소층 내부로 침투(intercalation)해서 알칼리금속-탄소 화합물(alkalimetal carbon compounds)을 형성하여 새로운 결정구조를 만드는데 이것은 탄소층과 알칼리금속층이 주기적으로 반복되는 형태를 띠는 것으로 이로 인해 탄소층의 간격이 넓어지는 것으로 알려져 있다.



이렇게 하여 생성되는 화합물은  $C_xM$  ( $x=8, 24, 36, 48, 60, M=K, Rb, Cs$ )의 형태를 떠나 같은 알칼리금속 중 Na은 이러한 화합물을 만들기 어려운 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 DAC 활성탄소에 KOH를 함침시킨 후 열처리하므로서  $CO_2$ 의 흡착능을 향상시키는데 중점을 두었다. 흡착제는 KOH와 활성탄소의 무게비가 KOH/KAC=1, 2, 4, 6이 되도록 수용액을 만든 후 건조기로 감압건조하여  $800^\circ C$ 에서 100분 동안 열처리하여 제조하였다.

Fig. 3은 KOH/DAC2=1, 2, 4, 6으로 제조된 활성탄소에 대한  $CO_2$ 의 흡착량을 비교한 것인데 이것으로부터 KOH를 함침시킨 후 열처리한 활성탄소의  $CO_2$ 의 흡착량이 월등히 증가 했음을 알 수 있다.

또 KOH와 활성탄소의 무게비에 따라 흡착량이 증가하다 더 이상 증가하지 않는 적정 무게비가 존재함을 알 수 있는데 그 값이 대략 KOH/DAC2=4임을 알 수 있으며 이것은 Otowa 등이 주장하는 바와 일치하는 내용이다.

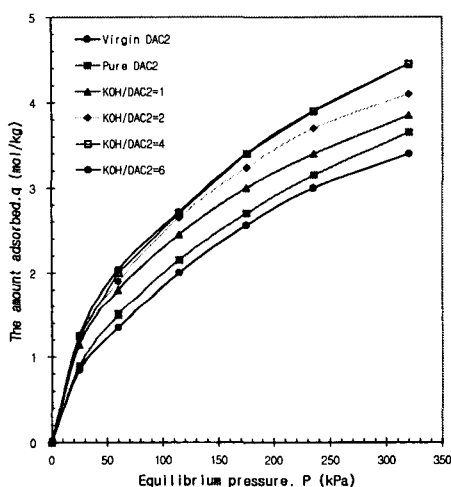


Fig. 3. The effect of heat-treatment on DAC2 at  $800^\circ C$  after impregnation with the various ratios of KOH/DAC2 for  $CO_2$  adsorption at  $298K$ .

Fig. 3은 KOH/DAC2=4로 제조된 흡착제에 대한  $CO_2$ 의 흡착특성을 알기 위해 온도에 따른 흡착평형 실험 결과를 보여주고 있으며 흡착분리공정에서 가장 일반적으로 사용되는 Langmuir-Freundlich isotherm을 사용하여 예측한 결과 오차범위가 2% 이내임을 알 수 있다.

#### 다. 결론

활성탄소에 알칼리 금속염을 함침시키는 방법과 알칼리금속염을 함침시킨 후 열처리하는 방법으로 제조된 흡착제에 대한  $CO_2$ 의 흡착평형실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 제조된 흡착제에 대한 물성분석결과 알칼리금속염을 함침시킨 활성탄소의 경우 함침량이 많아 질수록 비표면적 및 세공부피가 감소하였으나 알칼리금속염을 함침시킨 후 열처리한 활성탄소의 경우에는 비표면적 및 세공부피가 증가하였다.
- 2) KOH 금속염화물을 함침시킨 활성탄소에 대한  $CO_2$  흡착량을 비교한 결과 순수한 활성탄소의 흡착량보다 증가하였다.
- 3) 알칼리금속 중 K를 포함한 화합물을 함침시킨 후 열처리한 활성탄소에 대한  $CO_2$ 의 흡착평형 실험 결과 KOH의 함침량이 많을수록 흡착량이 많아졌는데 KOH/DAC2=4의 비율일 때의 흡착량이 가장 많았으며 재현성도 뛰어났다.

## 참 고 문 헌

1. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤元 (박영태譯)(1996), 신판 활성탄 기초와 응용, 동화기술
2. 박영태, 김준호, 이영석 ; 핏치 점결체를 이용한 조립상 활성탄소의 제조 및 흡착특성, 한국화학공학회, 6(1), pp.1485-1488, 2000
3. 박영태, 이석기, 박영성 ; 염기 처리 활성탄의 H<sub>2</sub>S 흡착 특성, 대한환경공학회, pp.177-178, 2000.5
4. 박영태, 김정덕, 손부순, 임계규, 임철규 ; 악취가스 제거용 조립상 침착활성탄소의 제조 및 흡착 특성, 한국대기환경학회, pp.261-264, 2000.4
5. 박영태, 임계규 ; 활성탄에 의한 VOC흡착, 한국대기환경학회, pp.265-265, 1999.10
6. 박영태, 임계규, 홍성수 ; 직결식 반면형 가스 마스크 및 필터의 공정개발, 한국대기환경학회, pp.38-40, 1999.5
7. 박영태, 임철규, 백일현, 홍익표 ; 생물 활성탄의 재생 연구, 대한환경공학회, pp.277-279, 1998.5
8. 박영태 ; 폐수처리용 활상탄 사용기술, 한국폐수처리협회, pp.49-97, 1997.11
9. 박영태, 장효섭, 김한수, 박영성, 민병무 ; 활성탄을 이용한 휘발성 유기화합물(VOC-BTX)의 흡착 연구, 대한환경공학회, pp.173-175, 1997.11
10. 박영태, 임철규, 고성렬, 이후근 ; 활성탄의 유기용매 흡착시 흡착열 및 발화에 관한 연구, 대한환경공학회, 169-172, 1997.11
11. 박영태, 임철규, 고성렬, 김철민, 최선웅, 이후근, 정명수 ; 방사성 물질 제거용 Gas Mask 및 요오드 샘플용 Canister 개발, 전력연구원, 1998.2
12. 박영태, 박근일, 이후근, 문희 ; 인산침착활성탄을 충전한 고정층에서 NH<sub>3</sub> 흡착특성연구대한환경공학회, pp.1125-1134, 1997.6
13. 박영태, 이후근, 오원진, 박현수 ; 유해가스 제거용 침착활성탄의 이용, 고분자 공학회, pp.163-168, 1997.4
14. 박영태, 이승목, 윤병집, 김근한, 김원기 ; 수산물 폐기물을 이용한 활성탄 제조 및 인산염 흡착연구, 학술진흥재단, 1996.11
15. 박영태, 임철규, 백종욱, 신대현, 노남신, 김광호, 김동찬 ; 활성탄소 공장에서의 공정 개선에 의한 에너지 절약, 한국에너지 기술연구소, pp.450-462, 1996.11
16. 박영태, 임계규, 박무열, 라승훈 ; 스티렌증기의 활성탄 흡착처리 공정 개발에 관한 연구, 대한환경공학회, pp.152-154, 1996.11
17. 박영태, 이후근, 박근일, 변기호, 박현수, 오승배, 이동배 ; 침착활성탄소에 의한 암모니아 가스 흡착 효과, 대한환경공학회, pp.63-67, 1996.5
18. 박영태, 임계규, 박무열, 라승훈 ; 활성탄 흡착탑에서 선속도에 따른 압력강하에 대한 연구, 한국대기환경학회, pp.178-180, 1996.4
19. 박영태, 문희 ; 다성분 흡착평형이론과 응용, 한국화학공학회, pp.103-109, 1996.3
20. 박영태 ; 사용된 입상활성탄의 재생기술, 한국화학공학회, pp.257-281, 1995.8
21. 박영태 ; 활성탄소 종류 및 흡착기술, 탄소재료 연구회, pp.67-93, 1995.2