

작업환경 중 황화수소 제거를 위한 침착활성탄소섬유의 흡착특성

Adsorption Characteristics of Impregnated Activated Carbon Fiber for the Removal of Hydrogen Sulfide at the Working Environment

김기환* · 신창섭*

Ki-Hwan Kim · Chang-Sub Shin

(1999년 6월 2일 접수, 1999년 8월 26일 채택)

ABSTRACT

One of the major malodorous gas at the working place is hydrogen sulfide and impregnated activated carbon fiber(ACF) was used as a adsorbent to remove this gas. ACF is treated and impregnated with chemicals to increase the adsorption capacity.

The experiments showed that the adsorption efficiency for hydrogen sulfide was increased in case of impregnation with Na_2CO_3 or KI. Also, by the surface treatment with NaOH, the adsorption efficiency was increased however not so much as impregnation. KI was the best impregnant for this purpose and the optimum concentration was 9wt%. The adsorption capacity of hydrogen sulfide was more than 500mg/g ACF.

1. 서론

황화수소, 머캅탄 등 자극성 있는 기체상 물질이 사람의 냄새감각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 것을 악취라고 한다. 악취는 일반적으로 여러 화합물에 의해 야기되며, 인간에게 정신적·생리학적 스트레스를 유발시켜 메스꺼움, 두통, 식욕감퇴, 호흡곤란 및 알레르기 현상 등의 인체의 자각반응을 나타낸다. 특히, 작업장

내에 존재할 경우 아주 작은 농도에도 악취를 느낄 수 있는데, 자극성이 심하기 때문에 작업자의 작업 능률을 떨어뜨리며, 저농도에 오랜 폭로로 인하여 직업병을 야기시킬 수 있고, 고농도 폭로시 생명에 위험을 주게 된다. 또한 정유공장, 화학공장 등에서 발생하는 악취는 작업장 내의 작업자뿐만 아니라 인근 지역주민들에게 정신적인 불쾌감을 주는 동시에 인체에 매우 유해한 물질들이다.

* 충북대학교 공과대학 안전공학과

국내에서 규제하고 있는 악취물질은 황화수소, 메틸머캅탄, 암모니아, 트리메틸아민 등 8종이며, 이들 물질은 주로 산·염기성이다. 이들 극성물질은 활성탄을 이용한 물리흡착법으로는 효율적인 제거가 곤란하여, 활성탄의 표면처리 또는 침착에 의해 특정 물질의 흡착 능력을 증가시키는 연구¹⁻³⁾들이 계속 되고 있다. 최근에는 활성탄에 비해 흡착능력이 우수하고 재생이 용이한 활성탄소섬유(ACF)를 이용한 연구⁴⁻⁶⁾들이 이루어지고 있다.

본 연구에서는 기존에 널리 사용되고 있는 활성탄보다 넓은 비표면적과 빠른 흡착속도를 갖고 있는 ACF⁴⁻⁶⁾에 여러 가지 물질을 침착⁶⁻⁸⁾시켜 황화수소에 대한 흡착능력을 증가시키고자 하였다. ACF 표면에 화학적 흡착기능을 부여함으로써 황화수소의 제거효율을 향상시키고자 하였으며, 그에 따른 흡착특성에 대하여 연구하였다. 또한 화학적 기능을 부여한 ACF의 비표면적과 세공특성의 변화 및 침착제 농도의 영향을 측정하였으며, 흡착제의 반응 전·후의 표면분석을 통하여 침착제 존재시의 흡착과 반응기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험장치 및 방법

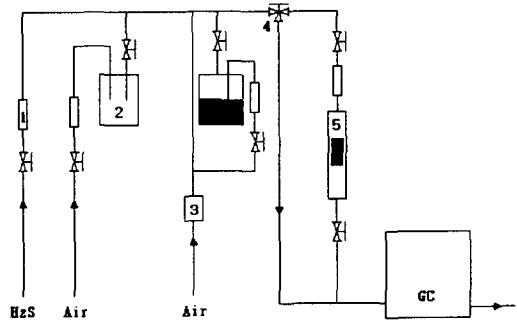
2.1 ACF의 침착 및 표면처리방법

본 실험에서는 전구물질이 셀룰로즈계인 ACF를 사용하였으며, 침착 ACF의 제조에는 함침법, 승화법 등이 있으나, 본 실험에서는 함침법을 이용하였다. 대상이 되는 악취물질에 따라 이를 제거하기에 적합한 침착 화학물질을 선정하고 적당량을 수용액에 용해하여 ACF를 침착 수용액에 함침하고 건조하여 침착 ACF를 제조하였다. H₂S를 제거하기 위하여 Na₂CO₃와 KI 침착 ACF를 제조하는 방법으로는, 먼저 ACF에 함유된 수분을 제거하기 위해 건조기에서 105℃로 20시간 건조시킨 후 비이커에 넣고 Na₂CO₃와 KI 각각 5.6g를 500ml의 증류수에 용해시킨 수용액에 약 1시간동안 상온에서 침착시킨 후 침착된 ACF를 건조기에서 110℃로 건조하였다. 또한 침착 방법과는 달리 별도로 ACF의 표면을 개질^{8,9)}에 의하여 H₂S의 흡착능력을 증가시키고

자 NaOH 처리를 하였다. NaOH 표면처리 방법은 1M의 NaOH 수용액을 가열하여 100℃로 끓인 후 ACF를 첨가하여 80분간 가열처리 하였다. 그리고 표면처리가 완료된 후 물로 세척한 다음 건조기에서 건조시켜 사용하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

본 실험의 H₂S의 흡착제거 장치는 Fig. 1과 같으며, 이때 실험에 사용한 흡착제거 대상물질인 황화수소는 0.3~0.5vol%의 저장용기 가스를 사용하였다. 흡착실험시 시료 농도는 흡착특성을 파악하기 위하여 각각 100ppm으로 흡착관을 통과시켰다. 이때 통과된 황화수소의 농도는 GC (FPD)로 측정하였다.



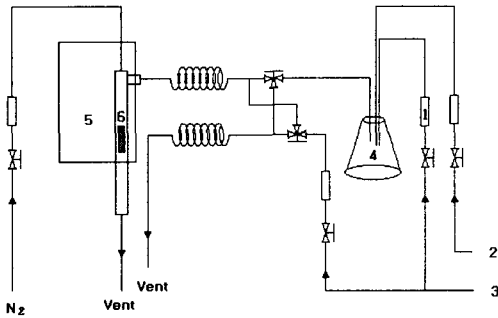
- 1. Flowmeter 2. Mixing vessel 3. MFC
- 4. Three-way valve 5. Adsorption bed

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

흡착실험장치의 반응관은 내경 6mm, 길이 360 mm인 파이렉스를 사용하였고 흐름라인은 1/4in 스테인레스 튜브를 이용하였다. 반응관에서 흡착제가 충전된 위, 아래에는 주입되는 H₂S가 충분히 분산되도록 유리섬유를 채워 넣었으며, H₂S는 혼합조에서 공기와 혼합 후 반응관에 주입하였고, H₂S와 공기의 유량은 유량계를 조절하여 농도를 맞출 수 있게 하였다.

일정한 농도에 도달할 때까지 우회시키는 쪽에도 동일하게 충전된 반응관을 설치하여 실제로 실험이 진행될 때의 조건과 동일하게 하여 실제 실험시 변화가 없도록 하였으며, 우회시의 농도를 GC로 확인한 후 실험을 실시하였다.

Fig. 2는 흡착평형 실험장치로 희석된 H₂S를 흡착제에 통과시켜 흡착과정에서의 무게변화를 측정하여 흡착평형 등 흡착특성을 규명할 수 있도록 하였다. 여기에는 Cahn balance(D-200)를 사용하였다.



- 1. Flowmeter 2. Odor gas 3. Air
- 4. Mixing chamber 5. Cahn balance 6. Adsorption bed

Fig. 2 Schematic diagram of adsorption equilibrium experimental apparatus

Cahn balance를 이용한 실험방법은 혼합조를 이용하여 공기와 H₂S를 원하는 농도로 희석한 후 우회를 시켜가면서 GC로 H₂S의 농도를 확인하였다. 또한 반응관 내의 압력이 항상 일정하도록 우회하는 동안 H₂S 대신 공기를 200ml/min 주입하였으며, GC로 농도 확인 후 H₂S로 바꿔주었다.

반응관에는 일정량의 침착 ACF를 바울 위에 올려놓고 농도가 확인된 H₂S를 내경 19.2mm, 길이 610mm인 파이렉스 반응관에 200ml/min으로 주입하였으며 Cahn balance의 저울 부분을 보호하기 위하여 불활성 가스를 10ml/min으로 주입하여 우회시켰으며 반응관의 온도는 25℃ ~ 60℃까지 변화시키면서 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 침착 전·후 ACF의 물리적 특성 변화

Fig. 3은 ASAP 2400을 사용하여 77K에서 질소흡착 등온선으로부터 BJH법에 의해 KI침착시 셀룰로즈계 ACF에서의 세공부피의 변화를 본

것이다. 일반적으로 침착시 세공부피가 감소하는 현상과 달리 Cell계 ACF에 KI 침착시 침착 후에 약간의 증가현상이 나타났으며, 이들 세공 특성의 변화를 Table 1에 나타내었다. 미세세공 부피와 전체 세공 부피를 비교하여 보면 순수 ACF는 미세세공이 전체 세공 중 93% 존재함을 알 수 있다. KI를 침착하였을 경우에는 미세세공 부피와 전체 세공 부피가 순수 ACF에 비하여 각각 23%, 26%씩 증가하였으며, 전체 세공 중 90%가 미세세공임을 알 수 있었다. 이로써, 침착제인 KI가 침착에 의하여 ACF의 표면을 활성화하여 세공부피를 증가시키는 것으로 판단된다.

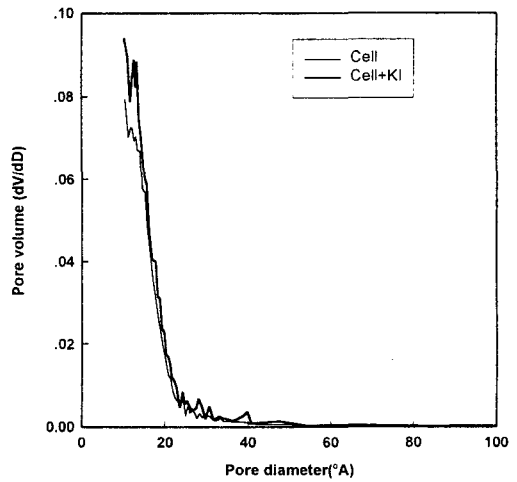


Fig. 3 Pore diameter distribution of ACF impregnated with KI

Table 1 Pore characteristics of impregnated ACFs

	average pore radius (Å)	micropore volume (cc/g)	total pore volume (cc/g)	BET surface area (sq. m/g)
Cell ACF	19.2	0.453	0.487	1015
Cell ACF+KI	19.7	0.557	0.614	1245

3.2 침착제 선정

H₂S는 NH₃와 함께 저분자 극성물질로 순수 황성탄이나 ACF로는 다른 약취물질 만큼의 제

거효율을 얻기 힘든 악취물질 중의 하나이다.

Fig. 4는 셀룰로즈계 ACF에 NaOH 표면처리를 한 경우와 Na₂CO₃와 KI를 각각 침착시켰을 경우 H₂S의 제거효율을 나타낸 것으로, 순수 ACF보다 NaOH 표면처리의 경우 제거효율이 높았으나, Na₂CO₃를 침착시켰을 경우 순수 ACF에 비하여 약 7.3배의 흡착효율로 제거효율이 훨씬 높았으며, 또한 KI 침착시 제거효율이 급격한 증가를 보여 아주 좋은 결과를 나타내었다. 이로써 산성 악취물질의 제거에 KI를 침착하는 것이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

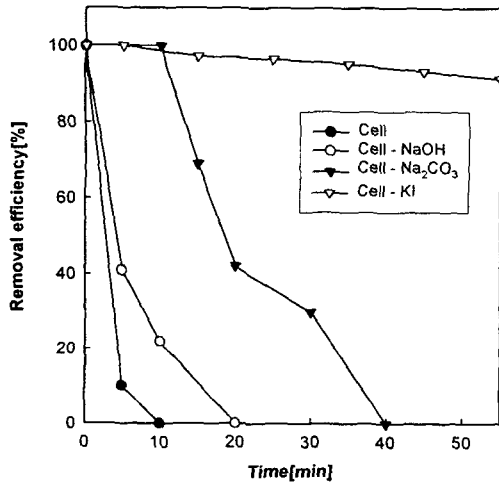


Fig. 4 Effect of surface treatment of ACFs on the hydrogen sulfide removal efficiency

3.3 침착제 농도에 따른 영향

침착과정은 크게 나누어 벌크용액에 의한 세공내의 침투과정 및 세공벽에의 흡착과정으로 나눌 수 있는데 이 두 과정은 동시에 일어나며 이 과정의 변화에 따라 최종 침착상태가 다르게 된다. 또 침착공정은 침착시간, 혼합농도, 침착 방법 등이 변수이다.

따라서, 표면처리와 침착 중 가장 효율이 우수하게 나타난 KI를 대상으로 침착농도의 최적 조건을 찾기 위하여 그 영향을 분석하였다.

Fig. 5는 최적의 KI농도를 선정하기 위하여 6~20wt%사이의 침착 ACF를 제조하여 농도에 따른 제거효율을 비교하여 나타낸 것이다. 9

wt%가 가장 우수한 제거효율을 나타내었으며, 이를 제외한 농도에서는 농도에 관계없이 거의 비슷한 흡착속도와 제거효율을 보였으며, 이때의 흡착량을 Fig. 6에 나타내었다. 침착농도가 9 wt%일 경우에 있어 흡착량은 325mg/g ACF로 최대로 나타났으며 다른 농도는 제거효율이 낮아 흡착제 침착시 상온에서 9wt%로 침착하는 것이 가장 효율적임을 알 수 있었다.

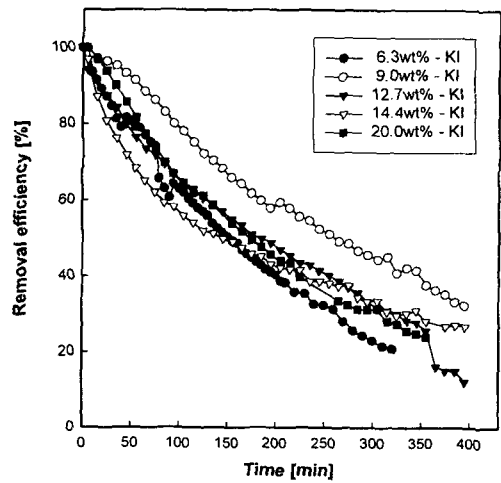


Fig. 5 Effect of KI impregnation concentration on the hydrogen sulfide removal efficiency

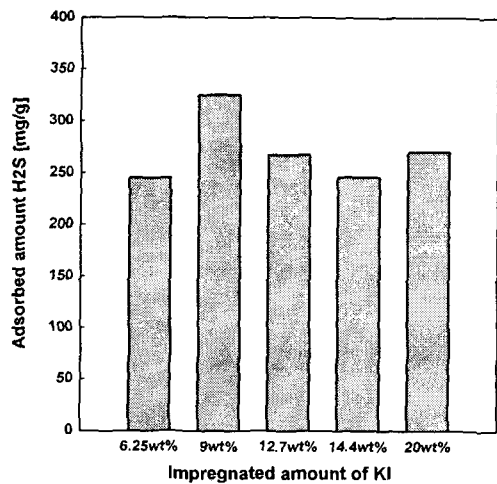


Fig. 6 Effect of impregnated amount of KI on the adsorbed amount of hydrogen sulfide

3.4 주입농도 및 온도에 따른 무게변화

KI가 침착된 ACF를 흡착제로, Cahn balance를 이용하여 H₂S의 농도 및 흡착온도에 따른 무게변화를 측정함으로써 흡착제와 H₂S 사이에서 일어나는 흡착과 반응을 규명하고자 실험하였다.

3.4.1 H₂S 농도의 영향

Fig. 7은 KI 9wt%로 침착한 ACF를 이용하여 H₂S의 주입농도에 따른 시료의 무게변화를 나타낸 것이다. 농도가 증가할수록 무게변화가 급격하게 증가하였다.

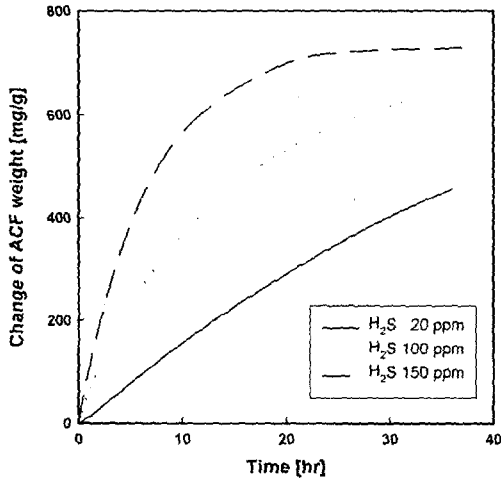
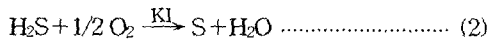
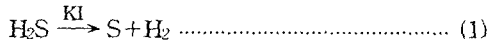


Fig. 7 Change of ACF weight by hydrogen sulfide adsorption in the Cahn balance experiment

여기서 KI가 존재하는 상태에서의 H₂S의 ACF에 대한 흡착 기구를 생각하면 다음 반응식과 같이 추정할 수 있다.



즉, 식(1)에서는 산성 약취물질인 H₂S가 KI를 촉매로 하여 수소와 황으로 분리되어 H₂S를 분해 제거하는 것이며, 식(2)에서는 KI를 촉매로 하여 대기중의 산소와 반응하여 물과 황으로 분리되는 것이다. 그리고 생성된 황이 ACF에 흡착하여 시료의 무게가 증가하는 것으로 생각할

수 있다.

시료의 반응전·후의 SEM 사진을 Fig. 8에 나타내었다. KI를 침착시킨 반응전의 ACF의 표면은 깨끗하게 나타났으나, 반응후의 ACF 표면에는 소량의 작은 입자물질들이 생성된 것을 확인할 수 있다. 그리고 이때의 시료 표면을 EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis)로 원소 분석한 결과가 Fig. 9로, 여기서와 같이 황성분이 검출되고 있는 것을 확인할 수 있다.

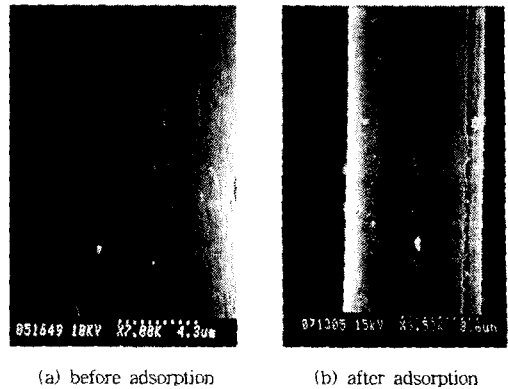


Fig. 8 SEM photos of ACF impregnated with KI (a) before adsorption and (b) after adsorption with hydrogen sulfide

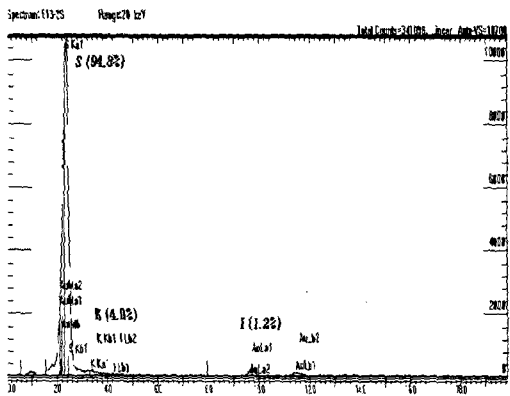


Fig. 9 EDX data of ACF surface which adsorbed hydrogen sulfide

흡착량이 크게 증가하는 원인은 ACF에 침착된 KI의 양은 ACF 1g당 8.13×10^{-4} mole인데 비

하여 H₂S의 흡착량은 1.47×10^{-2} mole로 침착량에 비하여 18배 이상의 제거량을 보여주고 있다. 이는 KI에 의하여 H₂S가 촉매반응하여 분해반응이 일어나는 것이라고 할 수 있으며, 반응에 의하여 제거된 황성분은 EDX로 확인하면 검출되고 있다.

Cahn balance를 이용한 주입농도 변화에 따른 무게변화로부터 흡착 평형값을 찾아내어 Fig. 10에 흡착 등온선을 나타내었다. 전형적인 Type I의 흡착등온곡선을 따르고 있으며, 저농도에서는 초기 흡착량이 선형적으로 급격히 증가하다가 흡착제 표면이 포화되면 흡착이 잘 되지 않음을 알 수 있다.

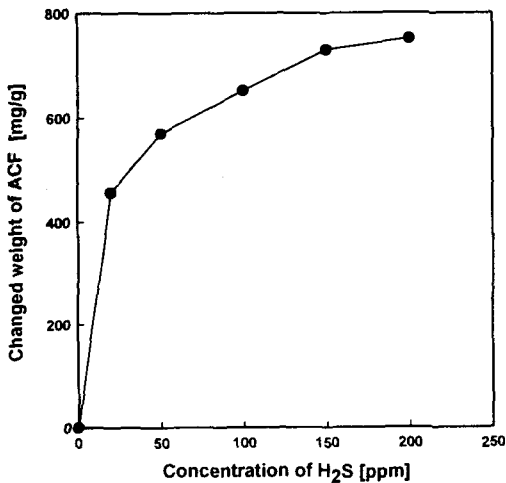


Fig. 10 Adsorption equilibrium of hydrogen sulfide on the KI impregnated ACF(Cell) at 25°C

3.4.2 제거온도의 영향

Fig. 11은 H₂S의 농도가 100ppm일 경우 반응관의 온도를 60°C까지 변화시켰을 때의 무게변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 흡착은 온도가 증가할수록 흡착량이 줄어드는 현상을 보이게 되는데, 촉매분해반응이 일어나는 황화수소의 제거의 경우에 있어서도 온도변화에 따라 흡착량이 감소하였다. 또한, 흡착속도는 반응관의 온도 증가에 따라 초기 흡착속도가 급격히 증가하다가 일정시간 이후에 감소하였는데 이는 반응초기에 높은 온도에서 촉매반응에 의한 분해속도

가 빠르기 때문으로 판단된다.

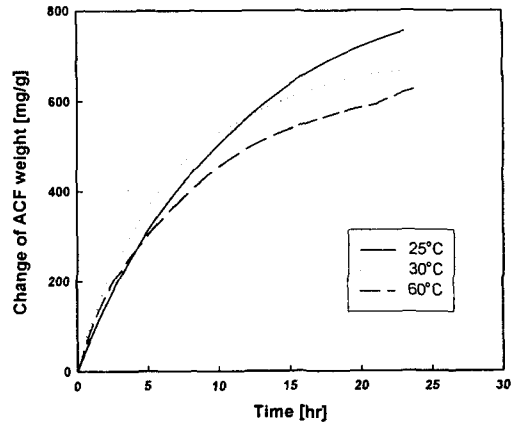


Fig. 11 Effect of temperature on the change of ACF weight in the hydrogen sulfide adsorption experiment with Cahn balance

4. 결 론

산성악취인 황화수소의 제거효율 향상을 위하여 ACF를 침착, 표면처리한 후 흡착 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 황화수소의 제거효율이 가장 우수하게 나타난 것은 셀룰로즈계 ACF에 9wt%로 KI를 침착한 경우로 흡착량은 500mg/g ACF이었다.
- 2) KI 침착시 황화수소의 제거능력이 증가하는 원인은 황화수소가 KI를 촉매로 하여 수소와 황으로 분해되는 등의 KI에 의한 촉매반응 때문인 것으로 판단된다.
- 3) ACF에 KI와 Na₂CO₃침착시, Na₂CO₃는 20Å 이하의 세공부피를 감소시켰으나, KI 경우는 세공부피를 감소시키지 않았다.
- 4) ACF에 KI 침착 후 전자현미경으로 관찰한 결과, 모두 침착이 고르게 되어 표면이 깨끗한 상태를 보여주었으며, 황화수소와 반응 후 ACF의 표면에 황으로 분석된 작은 입자들이 생성되었다.

참 고 문 헌

- 1) 김덕기, 신창섭, "입상 황성탄의 물리적특성

- 변화에 따른 흡착특성”, 한국산업안전학회지, Vol. 11, No. 1, pp. 84~89, 1996.
- 2) L.J. V. Rajakovic and M. DJ. Ristic, “Sorption of Boric Acid and Borax by Activated Carbon Impregnated with Various Compounds”, Carbon, Vol. 34, No. 6, pp. 769~774, 1996.
 - 3) A.A. Malik, P.R. Meddings, A. Patel, K.M. Thomas, “Competitive Effects in the Adsorption of CH_3I on KI-Impregnated Activated Carbons in the Presence of CO_2 ”, Carbon, Vol. 34, No. 4, pp. 439~447, 1996.
 - 4) C. Brasquet and P. Le Cloirec, “Adsorption onto Activated Carbon Fibers: Application to Water and Air Treatments”, Carbon, Vol. 35, No. 9, pp. 1307~1313, 1997.
 - 5) P.C. Mark, M.L. Susan, J.R. Mark, “Experimental and Modeled Results Describing the Adsorption of Aceton and Benzene onto Activated Carbon Fibers”, Environmental progress, Vol. 13, No. 1, pp. 26~30, 1994.
 - 6) T. Nitta, T. Suzuki, T. Katayama, “Gas-phase Adsorption Equilibria for Aceton, Diethylether, Methanol, and Water on Activated Carbon Fiber”, J. Chem. Eng. Japan Vol. 24, No. 2, pp. 160~165, 1991.
 - 7) 김기환, 김덕기, 최봉각, 신창섭, “침착 ACF를 이용한 염기성 약취물질의 제거”, 한국산업안전학회지, Vol. 13, No. 1, pp. 92~97, 1998.
 - 8) I. Mochida, Y.N. Sun., H. Fujitsu, S. Kishamori and S. Kawano, “Reduction of Nitrogen Monoxide by Activated Carbon Fibers Impregnated with Metallic Salts”, Nippon Kagaku Kaishi, 6, pp. 885~890, 1991.
 - 9) JP kokai Tokkyo Koho 83-156516, 1982: Chem. Abstr., 1983.
 - 10) C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, “Activated Carbon Surface Modification by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments”, Langmuir, 11, 4386, 1995.
 - 11) R.T. Yang, “Gas separation by Adsorption Processes”, Butterworth Publishers. Boston, 1987.