표면개질 활성탄소섬유의 질소산화물 흡착에 대한 수산화칼륨 첨착양의 효과

<u>김현진,</u> 이영환^{*}, 최대기^{*}, 이은일 고려대학교 환경 및 산업보건학과, 한국과학기술연구원 환경공정연구부^{*}

Effect of Potassium Hydroxide Loading Amount on Activated Carbon fibers from Surface Modification for Nitrogen Oxides Adsorption

<u>Hyun-Jin Kim</u>, Young-Whan Lee^{*}, Dae-Ki Choi^{*}, Eunil Lee Dept. of Environmental & Occupational Health, Korea University, Environment & Process Technology Div., KIST^{*}

<u>서론</u>

활성탄소섬유 (Activated Carbon Fiber, ACF)는 새로운 타입의 섬유상 흡착제로 천연섬유 또는 인조유기물, 화학섬유를 원료로 소성 부활시켜 만든 섬유상의 활성탄이다. 현재까지 대기오염물질의 흡착제거에 사용되어 온 입상활성탄소 (Granular Activated Carbon, GAC)는 macropore, mesopore, micropore 로 이루어진 데 비하여 ACF 는 10Å-20Å 범위의 pore 가 단분산적인 분포를 지니고 있어 GAC 보다 10-100 배 정도의 빠른 흡착속도를 가진다. 경량으로 소형화가 가능하고 재생시 100-120℃ 온도에서 스팀이나 온풍으로 간단히 재생할 수 있으며 필터 재사용 수명이 대략 3-5 년으로 GAC 에 비해 유지비가 저렴해 수용량이 날로 급증하고 있다.

여기서 유해가스 제거비용의 효과와 흡착능력을 높이고 알맞은 제거비율을 위해 적절한 시약의 선정에 의한 첨착은 실질적으로 더 좋은 결과를 양산해낼 수 있다. 0] 시약이 ACF 표면에 첨착되면 화학/촉매반응에 의한 흡착메커니즘을 갖게 된다. 첨착활성탄소섬유 (IACF)의 화학적 성질에 큰 영향을 미치는 것 중의 하나는 첨착물질과 활성탄소섬유 표면과의 간섭 작용이다. 일반적으로 활성탄소섬유의 표면의 금속물질과는 화학적으로는 무관하나 ACF 내에 존재할 가능성이 있는 타금속 혹은 이물질 등은 표면에 피독될 가능성도 있다. 따라서 IACF 를 제조할 때 ACF 의 물성은 세공경이 잘 발달되어 있고, 비표면적이 크며 기계적 강도가 큰 불순물이 함유되지 않을 ACF 를 선택해야 한다. 탄소재료에 알칼리금속을 첨착시킬 경우 NOx 의 처리효율을 극대화한다는 성과를 이끌어냈다. 특히 본 연구에서 첨착물질로 이용한 수산화물중에서 염기적인 성격이 강한 알칼리금속으로 알려져 있는 KOH 는 연구가들에 의해 NOx 에 대한 선택적 흡착능을 향상시켜 NOx 의 제거효율을 증가시킬 수 있는 유망한 화학물질중의 하나로 자리잡았다. 첨착시 첨착시약은 증류수에 충분히 녹아야 하며, 이 용액이 ACF 의 세공 깊숙히 담지 되어야 한다. 이러한 과정에서 중요한 문제는 첨착용액의 농도, 점도 및 ACF 와의 친화성이다. 즉, 보다 더 많은 양의 첨착물을 ACF 에 함침시키기 위해서는 용액의 농도가 높아야 하지만 대신 점도가 상승할 수 있으므로 높은 농도에서 낮은 점도의 유지가 필요하다. 또한 원하는 금속염의 농도를 얻기 위한 시약의 용해성도 매우 중요하다. 여기서 첨착된 ACF 세공확산반경 뿐만 아니라, 화학적인 구성과 첨착물질의 사용된 양과 세공구조에서의 첨착물의 확산은 매우 중요하다. 첨착물에 의해 세공이 막히게 되면 그만큼 표면적이 줄어들어 흡착성능의 저하를 가져올 수도 있다. 따라서, IACF 제조에서는 ACF 내에 첨착물질이 균일하게 분포되어야 하므로 첨착공정과함께 건조공정이 중요하며, 제조 후 IACF 의 보관상태도 IACF 의 성능에 크게 영향을 미치므로 주의하여야 한다.

본 연구에서는 KOH 의 첨착 비율과 제조방법을 달리하여 IACF 를 제조하여 고온과 저온에서 NO_x 흡착 특성을 관찰하였으며, 열적. 표면화학적 특성을 밝히고자 하였다.

<u>실험재료 및 장치</u>

흡착제는 피치계 ACF 인 Nano-10 (Nano Technics Co., Korea)을 사용하여 저온에서 습식 함침법으로 제조하였다. 그 과정으로는 우선 ACF 를 건조시켜 수분과 불순물을 제거한 후 비율을 달리하여 KOH 용액을 제조한다. 그리고나서 그 용액에 ACF 를 정치시켜 면역시킨 후 95℃에서 활성화시키고 건조한 후에 데시케이터에 보관하였다. 본 연구에서는 활성화 과정 후 제조 과정을 서로 달리하여 제조하였으며 NO_x 흡착은 고온과 저온에서 Air balance 에서 실험하였다. Table 1 에 실험에 사용된 제조된 IACF 의 종류와 KOH 비율을 나타내었다.

Table 1. Impregnated amount of manufactured adsorbent

exp. no	adsorbate	KOH ratio
run1	LI6	0.17
run2	LI4	0.25
run3	LI3	0.33
run4	LI2	0.50
run5	LID6	0.17
run6	LID4	0.25
run7	LID3	0.33
run8	LIW6	0.17
run9	LIW4	0.25
run10	LIW3	0.33

^a run1~run4 : Adsorption tests were performed on IACF at a temperature of 100° C for 120min. ^b run5~run10 : Adsorption tests were performed on IACF at room temperature for 210min.





화학공학의 이론과 응용 제8권 제2호 2002년

Figure 1 은 실험에 사용된 고정층 흡찹탑을 보여준다. 고정층 흡착탑은 스테인리스 스틸 316 의 재질, 내경 10.9mm, 길이 400mm 컬럼을 사용하였다. 컬럼 안에는 흡착제를 지탱하고 편류 (channeling) 현상을 최소화하기 위해서 흡착제 상·하에 steel mesh 를 충전하였다. 컬럼의 온도는 컬럼의 외벽에 위치한 전기로 (electric furnace)로 등온을 유지하도록 하였고 이를 온도 조절계로 조절 하였다. 온도는 라인과 컬럼안으로 삽입한 K-형태의 온도센서 (Omega Engineering Inc.)를 레코더에 연결하여 측정하였다. 컬럼 전단에는 혼합이 원활하게 이루어지도록 하기 위해서 인라인 혼합기 (in-line mixer)를 설치하였다. 배기라인과 흡착 컬럼으로부터 빠져나가는 유해가스의 농도는 화학발광원리의 가스분석기 (Thermo Environmental Instruments. Inc., model 42C, Franklin, MA)를 이용하였다. 항상 흡착실험 전과 후에는 분석기에 장착된 진공펌프와 He 을 이용하여 200℃에서 30 분간 purging 시켜 line 내의 잔존 유해가스를 제거하였다.

결론



Figure 2. Breakthrough curves with impregnated ratio. (a)ACF (b)run1 (c)run2 (d)run3 (d)run4



Figure 3. Effect of adsorption amount and potassium existence for KOH ratio.

화학공학의 이론과 응용 제8권 제2호 2002년

본 연구에서는 ACF 에 KOH 를 첨착시켜 표면을 개질한 IACF 를 제조하여 NO_x 흡착하였다. KOH 비율을 달리하여 제조하여 NO_x 흡착능을 비교한 결과 KOH 와 ACF 의 무게비가 1:2 인 LI2 가 가장 파과가 늦게 일어남을 확인하였다 (Figure 2). 또한 Figure 3 에서 보는 바와 같이 첨착시킨 KOH 양이 많아질수록 ACF 표면의 K 의 양이 증가하는 것을 보여주며 그에 따라 흡착량도 비례하여 늘어는 것을 알 수 있었다. 제조방법에서도 차이를 두어 흡착량을 서로 비교하였으며 흡·탈착에 따른 표면을 EPMA, ToF-SIMS, XPS 를 이용하여 분석하여 표면화학적 특성을 밝혔다.

<u> 참고문헌</u>

- [1] Lee, Y. W., Choi, D. K., Park, J. W.: Ind. Eng. Chem. Res. 40, 3337 (2001).
- [2] Lee, Y. W., Choi, D. K., Park, J. W.: Sep. Sci. Technol. 37, 1 (2002).
- [3] Lee, Y. W., Park, J. W., Choi, D. K.: Carbon. 40, 1409 (2002)
- [4] Lee, Y. W., Park, J. W., Choung, J. H., Choi, D. K.: Environ. Sci. Technol. 36, 1086 (2002)
- [5] Bagreev A., Bandosz T.J.: Ind. Eng. Chem. Res. 41, 672-679(2002).
- [6] Suzuki M. : Carbon 32(4), 577-86(1994).
- [7] Jűntgen H. : Science & Technology 29, 546(1986).
- [8] Energe policies of IEA countries, Paris : OECD/IEA, 1995.
- [9] Raymundo-Piero E., Cazorla-Amors D., Linares-Solano A.: Carbon 39, 231-242(2001).
- [10] Muiz J., herrero J.E., Fuertes A.B. : Appl. Catal. B 18, 171 (1998).
- [11] Kong, Y.; Cha, C. Y.: Carbon 34, 1027 (1996).
- [12] Biniak, S.; Szymański, G.; Sieldwski, J.; Światkowski, A.: Carbon 35, 1799(1997),.
- [13] Zhu, Z. H. Lu, G. O.: J. Catal. 187, 262(1999).

[14] García-García A, Chinchón-Yepes S, Linares-Solano A, Salinas-Martínez de Lecea C.: *Energy Fuels*, 11, 292(1997).

[15] Illán-Goméz, M. J., Linares-Solano, A., Salinas-Martínez de Lecea, C.: Energy Fuels; 9, 97(1995).