

HCl 흡착용 침착 활성탄소 개발

박영태*, 임철규, 김홍구
(주)동양탄소
(dycarbon@chol.com*)

HCl-Adsorption Characteristics
of Various Reagents Impregnated Activated Carbon

Y.T. Park*, C.G. Im, K.G. Kim
Donyang Carbon Co., Ltd.
(dycarbon@chol.com*)

1. 서론

HCl은 식품 첨가제용으로서 글루타민산 소다의 제조, 의약품, 농약 제조, 염료, 표백제, 향료, 화학약품 제조, 철강철판 등의 제청, 규조토 규사 등의 철분제거, 비누 폐액으로부터 글리세린 회수 등 실로 다양한 용도에 사용되고 있으며, 그래서 우리는 염산의 증기에 노출되기 쉽다. 그런데 공기 중에서 염산 함유량이 0.15 ~ 0.2% 일 때 이를 사람이 흡입하면 수분 내에 사망에 이르게 된다. 따라서 공기 중에 허용되는 염산농도, TLV-C(Threshold Limit Value in Ceiling, 순간이라도 노출해서는 안 되는 농도)는 5ppm 이하를 유지할 수 있도록 하여야 한다. 이를 위하여 본 연구에서는 HCl을 제거하기 위한 강력한 침착 활성탄소를 제조하고 그의 특성실험을 통하여 가장 경제성 있는 침착 활성 탄소를 개발하고자 한다.

CuO/Cu₂O-함침 활성 탄소섬유(ACF)를 이용한 연구에서는 30분에 29,700ppm을¹⁾, Ni 도금한 활성 탄소섬유는 4시간에 1,000ppm을²⁾ Ag/Ni-complex 침착 활성 탄소섬유는 10분 내에 1,000ppm을³⁾ 흡착하는 결과를 보고했으나 고가인 활성탄소섬유를 사용했으며 고가인 침착제를 사용하였다. 그보다 저렴한 pellet type 활성탄을 이용한 보고는 없었기 때문에 본 연구를 수행하였다.

침착제의 선정은 정성분석 제1족은 난용성이며 고가 이므로 제외하고 2족의 금속 할로젠 및 질산 화합물의 수용액 용해도를 고려했으며, NaOH와 KOH의 염산에 대한 강력한 중화반응을 고려했다. Tab.1로부터 알 수 있는 것은 PbCl₂를 제외하고 모두 약 30wt% 이상의 수용성이다. 화학적 친화력(Chemical affinity)은 여러 종류의 원자간의 특수한 친화성이 있기 때문이며 이를 수량적으로 나타내는 수단으로 열역학적 가역적 최대 일을 등은 등적에서는 Helmholtz free energy, ΔH_i° 로, 등은 등압에서는 Gibbs free energy ΔG_i° 의 감소경향으로서 나타낸다. 이 표로부터 KCl와 NaCl의 Gibbs자유에너지 값이 가장 크므로(408.78, 384.04 kJ/mol), 즉 친화력이 가장 크다는 뜻이고 다음이 FeCl₃(333.98 kJ/mol)이 크므로 쉽게 HCl을 흡수한다. 그래서 1차 비교실험 결과 흥미 있는 것을 선정하고, 그들을 반복 비교 실험한 결과로부터 시약의 시판가, HCl제거에 대한 소요량 및 흡착당량 등의 대비로서 가장 경제적 적정 침착제와 침착량을 산출하였다.

Tab 1. Solubilities in water and chemical affinity of the candidates of impregnant selection.⁴⁾

<i>Chemicals</i>	<i>Solubilities in Water(25°C)</i>	ΔH_i° [kJ/mol]	ΔG_i° [kJ/mol]
1. AgNO ₃	0.414	-124.39	-33.47
2. AgCl	1.93 x 10 ⁻³	-127.07	-109.8
3. Hg(CN) ₂	10.0	-	-
4. Hg ₂ Cl ₂	2.95 x 10 ⁻⁴	-265.22	-210.78
5. Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	46.57	-	-
6. FeCl ₃ · 6H ₂ O	49.4	-399.4	-333.98
7. Pb(NO ₃) ₂	37.73	-451.9	-
8. PbCl ₂	1.073	-356.41	-314.13
9. Ni(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O(β)	50.01	-	-
10. NiCl ₂ · 6H ₂ O	39.6	-305.332	-259.065
11. Cu(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O	60.8	-302.9	-
12. CuCl ₂ · 2H ₂ O	42.8	-205.9	-161.7
13. NaOH	53.3	-426.35	-380.19
14. NaCl	26.43	-411.12	-384.04
15. KOH	54.2	-424.7	-379.0
16. KCl	29.8	-436.68	-408.78

2. 실험

2.1 침착 활성탄 제조

야자각 char와 석탄계 pitch 결합재로 만든 미세공이 잘 발달된 φ4mm Pellet type Activated Carbon(Dongyang Carbon Co. Ltd.)⁵⁾을 침착제 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O, Fe(NO₃)₃ · 9H₂O, KOH, NaOH 각 5, 10, 20wt%수용액에 활성탄 각 100g씩 1일간 함침, 105°C에서 건조한 다음 400°C에서 질소가스 1,000ml/min의 분위기 하에서 40분간 탄화하여 흡착실험에 사용하였다.

2.2 시약 HCl의 ppm계산

시판 비중 1.18(35%)의 extra pure HCl(Duksan Chemical Reagents)을 그대로 사용하였으며, micro pipette를 이용 μl단위로 정확히 채취, 실험에 사용하였다. 이때 10μl를 다음 식⁶⁾에 의해 계산하면 C_{ppm}^o = 1,210ppm이 된다.

$$C_{\text{ppm}}^{\circ} = \text{HCl-Conc. in ppm} = \frac{22.4}{M_w} \left(\frac{T}{273} \right) \left(\frac{1}{P} \right) (\text{mg/m}^3) = 0.08205 \left(\frac{T}{PM_w} \right) (\text{mg/m}^3)$$

단 T=°K, P=atm, M_w=분자량[gr/gr-mol]

2.3 상대적 비교 실험방법

대기오염 공정 시험법에 따라 80°C로 예열한 2l(실체는 2,280ml)삼각 플라스크에 침착 활성탄의 정량 1g과 HCl 10μl를 각각 넣고 즉시 밀폐한 다음 각 시간마다 잔류HCl량(C_{ppm})을 GASTEC의 detector(14L, Range 1-20ppm, n=5, 2min/stroke)를 사용 검출하였다. 측정은 3회 이상 실시 평균값을 취했다. 여기서 HCl 잔류량으로 측정하는 것은 TLV-C를 5ppm로 나타내기 때문에 이를 감안함이다.

2.4 Model실험측정

상기 실험으로 각 침착제의 HCl 흡착량을 비교한 다음 가장 흡착능이 좋고 시판 값⁷⁾이 비교적 저렴한 KOH와 고가한 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 선정하여 model 실험을 실시, 경제적 적정량과 원가를 산출하여 HCl 제거용 침착 활성탄소로서 제시하였다.

3. 결과와 논의

3.1 1차실험결과

Tab. 2에 1차 비교 실험결과를 정리하였다. 이는 5wt%의 침착 시료로서 흡착평형에 이르도록 충분히 긴 시간동안 정치한 후 HCl의 흡착 잔류량을 측정된 결과, KOH의 흡

착능이 가장 높음(표에는 잔류 HCl량이 가장 낮은 0.2ppm으로 나타남)으로 이를 선정하여 흡착실험을 반복적으로 실시하였다.

Tab. 2 Comparative absorptivity results of various impregnated reagents

<i>Impregnants</i>	<i>Residual HCl-C_{ppm}</i>
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.0 ppm
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5 ppm
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.3 ppm
KOH	0.2 ppm
NaOH	0.7 ppm

3.2 반복실험 결과

Fig. 1과 2(1의 확대 plot)에는 침착 약품의 량을 5, 10, 20wt%로 변화시키면서 10 μl 의 첨가 HCl에 대한 잔류량을 나타낸 것이다. Fig. 1로부터 5 내지 10wt% KOH의 침착 활성탄의 경우는 30분 내에 거의 1ppm에 도달하는 반면 20wt% KOH의 침착 활성탄은 아직도 100ppm이나 HCl이 잔류하며 1hr이상 지나서도 18ppm의 잔류량을 보이고 있다. 이를 미루어 과잉 침착은 세공을 폐쇄하여 오히려 활성탄의 흡착능을 지연 내지 저하시킴을 알 수 있었다.

Fig. 2는 그래프의 scale을 바꾸어 5와 10wt% KOH의 침착 효과를 비교한 것으로 오히려 단시간인 5분 경과시는 5wt%가 양호하며 30분 이후는 같고 장시간(1.5 hr이후) 경과시는 침착량(10wt%)이 더 많은 침착활성탄소의 효과가 더 큼을 볼 수 있다.

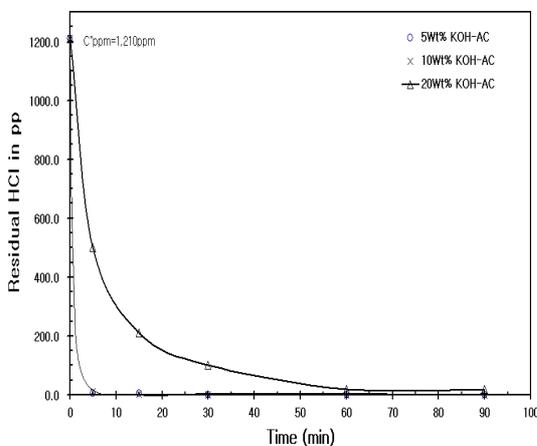


Fig. 1 Absorptivity of KOH Impregnated Activated Carbon.

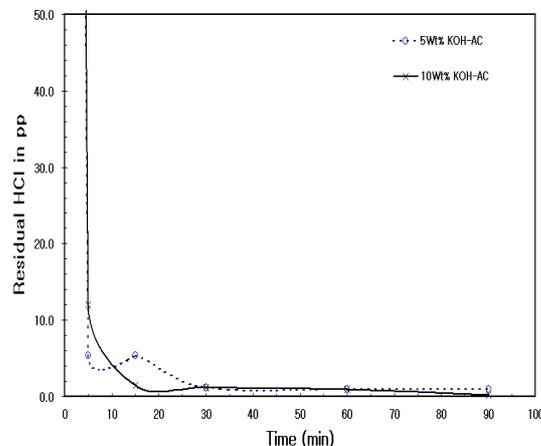


Fig. 2 Enlargement Plot of Absorptivity of KOH-Impregnated Activated Carbon.

3.3 경제적 적정량 산출

Tab. 3에서 HCl 100 ppm을 기준으로 한 원가계산을 보면 역시 5wt% KOH를 침착한 경우 2.1252원이 소요되며 1ppm에 대해서는 약 0.02원 소요됨으로 TLV-C=5ppm을 유지하기 위해서는 약 0.1원이 소요된다.

Tab. 3 Cost of KOH-Impregnated Activated Carbon per 100ppm HCl.

<i>KOH-Impregnated</i> [wt%]	<i>Cost of KOH</i> [won/g]	<i>Absorptivity</i> [ppm/g]	<i>Cost/ppm HCl</i> [won/100ppm]
5	5.1	240	2.1252
10	5.1	120	4.2498
20	5.1	60	8.5002

한편 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 와 KOH 침착 활성탄소의 재 비교실험한 결과를 각 g-mol당으로 산출한 경제성비교와 함께 다음 Tab. 4에 나타내었다. 이는 Tab. 2와 비교되는 것이다.

Tab. 4 HCl-Absorptivity and Cost Ratio of 5wt%- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and -KOH-impregnated 1g Active Carbon using 1210ppm HCl

<i>Impregnants</i>	<i>Costs</i>	<i>HCL-C_{ppm}</i>	<i>Absorptivity/g-AC</i>	<i>Cost Ratio/ppm</i>
KOH	5070won/kg	0.2 ppm	1209.8 ppm	1.0
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	12350won/kg	0.3 ppm	1209.7 ppm	0.3395
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	12350won/kg	0.1 ppm	1209.9 ppm	0.3396

(Note: HCl Detected by $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ were fluctuated from 01 to 0.3 ppm)

이로부터 알 수 있는 것은 3가철이 3원자의 염소와 결합하기 때문에 시판가는 약2.4배인 데도 불구하고 제조원가는 약 1/3으로 낮다고 판단된다.

4. 결론

각종 침착제를 5wt% 농도로 비교 실험한 결과 KOH가 가장 흡착능이 양호하였고 그의 침착농도는 10wt%가 유리하였다. 그러나 경제성에 있어서는 5wt%가 가장 원가가 낮게 나타났다. 그러나 mol당으로 환산한 경제성은 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 가 약 2배가량 저렴하였다.

References

- 1) Seong Ryeol Choi, Seung Kon Ryu, "Removal of Hydrogen Chloride gas on Copper Oxide-Impregnated Carbon Fiber", *한국탄소학회, 2004춘계발표 Proc. 22P*
- 2) Soo-Jin Park, Sung-Yeol Jin, Seung-Kon Ryu, " Influence of Nickel Electroplating on Hydrogen Chloride Removal of Activated Carbon Fibers", *한국탄소학회, 2004춘계발표 Proc. 32P*
- 3) Soo-Jin Park, Byung-Joo Kim, Seung-Kon Ryu, Silber/Nickel Complex-loaded Activated Carbon Fibers for HCl Removal, *한국탄소학회, 2004 춘계발표 Proc. 36P*
- 4) 化學便覽, 基礎編II, 改訂2版 923P, 日本化學會編, 丸善株式會社
- 5) 박영태, 악취가스 제거용 조립상 침착 활성탄소의 제조 및 흡착 특성, *한국대기환경공학회, 2000*
- 6) Crowl, D. A., Louvar, J.F., Chemical Process Safety, *Prentice Hall International Series, 42P, 1990*
- 7) 대정화금주식회사, 1999년도 시판가격표시, DAEJUNG CHEMICALS