

전이금속담지 구형활성탄소의 독성가스 흡착특성

김대경¹, 정의민¹, 이주보¹, MeiMei Peng¹, 송성화¹, 백경란¹, 장현태^{1*}, 고용식^{2*}

¹한서대학교 화학공학과

²신성대학교 화장품과학과

Adsorption of toxic gases on transition metal impregnated activated carbon

Dae Kyung Kim¹, Joo Bo Lee¹, Eui Min¹ Jung, MeiMei Peng¹,
Sung Hwa Song¹, Kyung Ran Back¹, Hyun Tae Jang^{1*}, Yong Sig Ko^{2*}

^{*1}Chemical Engineering Department, Hanseo University

^{*2}Department of Cosmetic Science, Shinsung University

요 약

본 연구는 석탄계 핏치를 원료로 하여 구형 활성탄소를 제조하여 독성 물질인 Dimethyl Methlphosphonate, Hydrogen Chloride에 대한 흡착과 특성을 연구하였다. 본 연구에서 적용된 구형활성탄 제조방법은 핏치를 이용하여 제조하였다. 제조방법은 원료 핏치의 연화점을 상승시키는 전처리 과정, 상기 전처리된 원료 핏치 용융물을 수용액에 현탁시켜 구형입자로 성장시키는 구형화 과정, 구형입자를 산화, 탄화 및 활성화하는 과정으로 구성되며 침착 활성탄소에 침착되는 침착물질의 성분 및 침착방법의 변화에 따른 독성가스의 흡착성능을 관찰하기 위하여 Dimethyl Methlphosphonate와 Hydrogen Chloride 가스를 대상으로 열중량반응기를 이용하여 흡착실험을 수행하였다. 최적의 담지체 선정을 위하여 담지금속에 따른 흡착능을 시험하여 최적 금속과 함침량을 도출하였다.

1. 서 론

산업이 발전함에 따라서 인간의 삶이 더욱 다양한 혜택을 누리고 있지만 이로 인한 다른 여러 가지 위험 요소등이 발생하였다. 자연 발생 또는 산업적 생산 활동에 발생하는 유독 가스로부터 산업현장의 호흡기 보호를 위한 노력은 중요하다. 화재 및 재난, 유독가스 누출 및 테러 등과 같은 위급 상황도 해마다 증가하며 이를 위해서 활성탄과 같은 다공성 흡착제를 이용하여 유독 가스를 제거 하는 연구가 다양하게 이루어지고 있다[1]. 이러한 유독가스 제거제로 활성 탄소가 가장 대표적으로 사용하고 있으며 이 중에서 군사용 맹독성 가스 제거제로 ASC (Cu-Cr-Ag) 침착활성탄소가 사용되고 있으며 ASC 침착 활성 탄소는 일반 활성탄소에 특정 금속을 침

작하여 군사용으로 유독 가스를 흡착성능을 증가시킨 것이며 각종 시설과 보호장비로 이용되고 있다. 침착활성탄소는 전량 수입에 의존 하며 제조 기술과 특성에 대한 자료는 찾아보기 힘들며 몇몇 국가에서만 생산하고 있다[2]. 침착활성탄소의 유독가스 흡착은 물리적, 화학적 흡착이 동시에 일어나며 용도에 따라 침착물질의 양과 종류가 결정되며 기본적으로 물리적 성질에 크게 관여한다고 알려져 있다[2-5].

본 연구에서는 석탄계 핏치를 원료로 하여 구형 활성탄을 제조 하였고 DMMP와 HCL로 독성 가스 흡착 실험 및 탈착 실험을 실시하였으며 침착물질 종류에 따른 DMMP와 HCL 가스 흡착 성능을 분석 및 비교 하였다[4].

2. 실 험

2.1 기능성 활성탄소 비드의 제조

본 연구에서는 석탄계 핏치를 원료로 하여 구형 탄화탄소를 제조 하였다. 본 연구에서는 적용된 제조 방법은 원료 핏치의 연화점을 상승시키는 전처리 과정, 상기 전처리된 원료 핏치 용융물을 수용액에 현탁시켜 구형입자로 성장시키는 구형화 고정, 구형 입자를 산화, 탄화 과정으로 구성되며 핏치 100 중량을 기준으로 하여 니트로방향족 화합물 6 중량부를 가하여 250 ℃에서 용융 교반하면서 일부 탄화수소 화합물을 축중합시켜 연화점을 180-220 ℃로 상승 시켰다. 다음에 이렇게 처리된 전처리 시료 100 중량부에 대하여 방향족 탄화수소화합물 40 중량부를 첨가하여 연화점을 80-95 ℃로 조절한 다음 60 메쉬 이하로 분쇄 하였다. 원료 핏치에 연화점 상승에 사용되는 니트로방향족 화합물은 니트로벤젠 또는 디니트로벤젠을 사용하였다. 방향족 탄화수소 화합물로는 나프탈렌을 사용하였다.

본 연구에서 적용된 구형 핏치 입자를 제조하는 과정은 다음과 같다. 원료 핏치의 전처리과정을 수행하여 얻어진 핏치 분말을 0.1% 농도의 계면활성제 수용액에 현탁하여 400 rpm의 교반 속도로 교반 하면서 95 ℃ 온도로 30분 동안 유지시킨후 20-40 ℃온도로 냉각시킴으로써 구형 핏치 입자를 제조하였다. 핏치 분말의 구형화에 사용된 계면활성제는 폴리비닐알코올을 사용하였다. 계면활성제 용액 내에서 구형입자가 성장된 후, 성장한 구형입자에 대한 용해성이 낮으면서도 방향족 탄화수소에 대한 용해성이 우수한 핵산을 사용하여 구형입자를 추출 및 정제 하였다.

핏치 분말의 과정을 통해 얻어진 핏치 입자가 열처리 도중에 용융되어 덩어리지는 것을 방지하기 위하여 핏치 입자에 대한 산화과정을 진행하였다. 핏치 입자에 열적 안정성 부여하기 위한 산화과정은 액상 산화 및 기상 산화로 구분되며, 본 연구에서는 액상 산화를 위하여 핏치 입자를 75 ℃에서 15% 질산용액에 다지후 2시간을 유지하였으며, 기상 산화를 위하여 온도조절이 가능한 전기로에 핏치 입자를 넣고 승온속도 5 ℃/min 으로 300 ℃ 까지 가열하여 2시간을 유지하였다. 열적 안정성이 확보된 구형입자를 800 ℃에서 탄화 한 후에, 900 ℃에서 활성화 하였다.

2.2 침착활성탄소의 제조

ASC 침착활성화탄소 제조를 위한 표준 ASC 침착용액은 다음과 같은 절차에 의하여 제조하였다. 증류수 300 ml에 암모니아 600ml를 가하여 녹인후 900 ml 암모니아수 용액에 (NH₄)₂CO₃ 100 g을 용해시킨다. 위의 용액에 CuCO₃Cu(OH)₂ 200 g 을 투입한 후 약 1시간 동안 교반하여 용해시킨다. AgNO₃ 3.3 g을 증류수 50 ml에 용해시켜 위 용액에 처가한 후 약 1시간 동안 교반하여 용해시킨다.

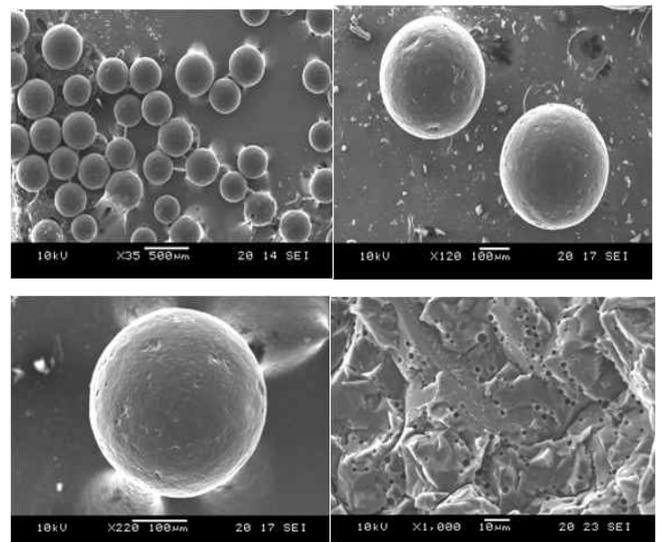
활성탄소에 침착용액을 침착하는 방법에는 여러 가지 방법이 있으나 그 중 초기함침법(Incipient wetness impregnation)과 담지법(Soaking method)을 주로 이용하였으며, TEDA의 경우에는 증착법(Vapor deposition)도 함께 제조 하였다.

[표 1] coal tar pitch 공업분석

항목	T.M	V.M	ASH	F.C	B.D (g/ml)	비고
함량 (%)	0.4	54.1	03	45.2	0.610	

[표 2] coal tar pitch 원소분석

항목	C	H	O	N	S	비고
함량 (%)	92.2	4.27	3.13	-	-	



[그림 1] SEM분석결과

[표 3] 여러 가지 구형 활성화탄소의 BET 분석결과

Impregnated Activated Carbon Sample	6%T EDA IWI-Soak	6%T EDA IWI-LP	6%T EDA Soak-LP	ASC IWI-LP
Surface Area [m ² g ⁻¹]	1203.1	1147.2	1079.4	1255.7
Total pore volume [cm ³ g ⁻¹]	0.5141	0.5019	0.4721	0.5312
Average pore diameter[nm]	1.7092	1.7499	1.7494	1.6919

2.3 독성가스 흡착 실험 및 장치

DMMP 흡·탈착 특성을 측정하기 위하여 열중량 반응장치를 자체 제작하여 실험을 수행하였다. 흡착 및 탈착이 일어나는 영역은 2.5 inch 스테인레스 스틸 파이프를 사용하여 제작하였다. 중량 변화를 측정하기 위한 저울을 Precisa 205A를 사용하였으며 반응장치의 운전은 다음과 같다. 저울의 하단부에 연결고리가 설치되어 하단에 중량을 측정할 수 있는 구조로 연결고리에 스테인레스 스틸 와이어를 연결하고 끝부분에 시료접시를 장착하여 시료를 충전하였다. 이때 반응기 축방향 중간에 설치된 관찰구를 이용하여 시료를 충전하며, 장치 상단에 위치한 DC 모터를 구동하여 저울지지대에 연결된 스테인레스 스틸 와이어를 조절하여 시료접시가 하단의 분위기 가스 영역으로 이동되어 흡착 및 탈착이 일어나게 한다.

또한 온도의 영향을 실험하기 위하여 반응영역의 외부에는 전열기 및 열교환기를 설치하여 미세한 온도조절이 용이하도록 구성하였다.

저온영역에서는 외부에 연결된 열교환기를 항온수조에 연결하여 온도를 조절하였다. 반응가스의 주입은 층하부에 설치된 가스주입관을 이용하였으며 주입관은 각 질소와 DMMP 혼합가스, 질소 가스가 각각 MFC를 이용하여 일정량 혼합되어 공급될 수 있도록 설치하였다. 또한 반응기 내의 가스의 배출을 위하여 반응영역 상단에 배출구를 설치하고 Induction pump와 니들밸브 유량계를 이용하여 일

정량을 배출시킴으로서 반응기 내의 반응기체의 흐름과 농도를 일정하게 유지하였다. 시간에 따른 흡착 및 탈착에 의하여 나타나는 무게의 변화는 저울과 on-line으로 연결된 컴퓨터를 이용하여 2초 간격으로 무게를 측정하였다. 실험에 사용된 HCL 가스는 질소 기체와 혼합되어 2% 농도가 되도록 조제하였으며, 혼합가스의 유량은 4 L/min으로 반응기에 유입되었다.

참고문헌

- [1] Jonas LA, Rhermann JA. Predictive equations in gas adsorption kinetics. Carbon 1973;11:59 - 64.
- [2] Lim JS, Kim C, Lee Y, Ahn W-S. Effects of adsorption mechanism on the efficiency of ASC whetlerite carbon reactor. Adsorption 2002;8: 189 - 95.
- [3] Biron E, Evans M. Dynamic adsorption of water-soluble and insoluble vapors on activated carbon. Carbon 1998;36:1191 - 7.
- [4] Lodewyckx P, Vansant EF. Influence of humidity on adsorption capacity from the Wheeler -Jonas model for prediction of breakthrough times of water immiscible organic vapors on activated carbon. Am Ind Hyg Assoc J 1999;60:612 - 7.
- [5] Octave Levenspiel(1999) "Chemical reaction engineering