

활성탄 제조공정의 칼륨 재이용을 위한 세척공정 최적화

이기쁨, 정희숙, 홍범의, 김석휘[†], 최석순^{*}

고등기술연구원 플랜트엔지니어링센터, 세명대학교 바이오환경공학과^{*}

Optimization of Washing Process for the Recycling of Potassium in the Manufacturing of Activated Carbon

Gi-bbum Lee, Hee-Suk Jung, Bum-ui Hong, Seokhwi Kim[†], Suk-soon Choi^{*}

Center for Plant Engineering, Institute for Advanced Engineering
Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University^{*}

(Received: Aug. 21, 2017 / Revised: Aug. 30, 2017 / Accepted: Sep. 7, 2017)

ABSTRACT: In this study, washing parameters such as washing time, agitation velocity, and cycles were optimized for high surface area of the activated carbon (AC) by KOH activation. Even though AC with high surface area showed at higher washing efficiency, over 90% on washing efficiency was regulated by the intra-particle diffusion due to high tortuosity of the pore structures on AC. In addition, we can obtain K_2CO_3 through the evaporation from the wastewater and use it for chemical activation of AC. The AC with K_2CO_3 activation has specific surface area values of $2,219 \text{ m}^2/\text{g}$ equally that of KOH activation. Considering that K_2CO_3 is an effective alternative as a KOH, our results demonstrated that the process by recycling wastewater on AC production could be applicable for near-zero wastes.

Keywords: Activated carbon, Washing, BET, KOH, K_2CO_3 , Recycle

초 록: 본 연구에서는 활성탄 제조에 널리 이용되고 있는 KOH 활성화법으로 활성화된 활성탄의 표면적 증가를 위하여 세척시간, 교반속도, 세척횟수 등의 변수들에 대한 활성탄 세척공정 최적화 연구를 수행하였다. 연구결과, 활성탄의 표면적은 세척효율이 증가됨에 따라 뚜렷하게 증가되었는데, 90% 이상의 세척효율을 얻기 위해서는 활성탄의 복잡한 세공구조에 따른 세공 내 확산메커니즘이 제어인자로 작용함을 알 수 있었다. 또한, 세척액의 증발을 통하여 K_2CO_3 를 얻을 수 있었고 이를 이용한 활성화실험이 이루어졌다. 그 결과, 비표면적 $2,219 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 제조가 가능하였다. K_2CO_3 가 KOH의 효과적인 대안이라는 것을 고려할 때, 활성탄 제조공정에서 폐수 재이용은 무배출 폐기물 공정에 적용 할 수 있음을 보여주었다.

주제어: 활성탄, 세척, 비표면적, KOH, K_2CO_3 , 재이용

[†] Corresponding author(e-mail : ascas062517@gmail.com)

1. 서론

최근 공기질에 대한 관심이 집중됨에 따라 대기질 관리를 위한 흡착제 및 공정개발에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다¹⁾. 특히 대기질에 직접적으로 관련되는 자동차, 석유/화학 관련산업에서 오염물질 배출기준은 점차 강화되는 실정이다. 일례로 미국, 유럽 등 선진국에서는 자동차 배출오염물질 제어를 위해 최근 LEV-III 및 Euro-5 등을 통하여 그 규제치를 더욱 강화하였으며²⁾, 규제대상물질은 미세먼지, SOx, NOx 뿐만 아니라 VOCs(Volatile Organic Compounds)도 포함하고 있다. 이중 VOCs 제어와 관련하여서는 흡착기술이 가장 일반적으로 사용되며, 활성탄은 가장 일반적인 흡착제이다. 하지만, 국내 상용활성탄의 비표면적은 1,000 m²/g 내외 수준으로 흡착탑 설계시 규모가 비대해지는 문제점이 있다. 특히, 자동차와 같이 제한적인 공간에 적용함에 있어서는 제한요인으로 작용하게 된다. 이에 따라 고비표면적 활성탄 개발에 대한 수요가 증가하고 있는 실정이다.

활성탄 제조공정은 물리활성화와 화학활성화로 구분되나, 세공발달 및 회수율 측면에서 화학활성화법이 보다 우수한 장점을 갖는 것으로 알려져 있다^{3,4)}. 화학활성화법은 KOH, NaOH, H₃PO₄, ZnCl₂ 등 화학약품을 이용하여 기공을 형성시키는 메커니즘으로⁵⁾, 이 중 KOH에 의한 활성화법은 활성탄 표면의 탄소와 산화-환원반응을 통하여 활성탄 세공에 침적됨으로써 세공형성이 용이하다. 침적된 알칼리 금속은 활성화 이후, 세척과정에서 다시 물에 용해

되어 빠져나옴으로써 그 자리에 세공을 형성하게 된다. 따라서 활성화된 제품의 활성점(비표면적)을 극대화하기 위해서는 활성화이후 세척공정에 의해 잔여 알칼리금속을 효과적으로 제거하여야만 한다. 세척공정에 따라 알칼리 폐액이 발생되며, 향후 상용공정으로 scale-up 될 경우 화학활성화법을 적용하기 위해서는 상기 문제는 반드시 해결되어야만 한다. 그럼에도 불구하고 지금까지 화학활성화 이후 효과적인 세척방법에 대한 정량적 연구 및 발생폐액에 대한 회수 및 재이용 연구는 전무한 실정이다.

본 연구에서는 화학활성화 된 활성탄의 세척공정을 최적화하고 발생폐액으로부터 칼륨화합물을 효과적으로 회수하고자 1 kg/batch급의 화학활성화 제조설비로부터 KOH 활성화실험을 수행하였다. 회수된 활성탄에 대하여 각 조건별(방법, 시간, 횟수 등) 세척실험을 통하여 최적 세척조건을 도출하였다. 또한 회수된 세척폐액에 대하여서는 증발/농축하여 칼륨화합물을 회수하였고, 이를 활성화제(chemical agent)로 활용하여 화학활성화를 진행, 기존 KOH활성화와 그 성능을 비교함으로써 재이용 가능성을 평가하였다. 본 연구결과는 고비표면적 활성탄 제조 상용공정을 위한 무배출 공정설계의 기초자료로 활용이 가능할 것으로 기대된다.

2. 실험재료 및 방법

Fig. 1은 화학활성화장치의 모식도이며, KOH 활성화는 850°C 조건에서 운전이 이루어졌다. 장치의

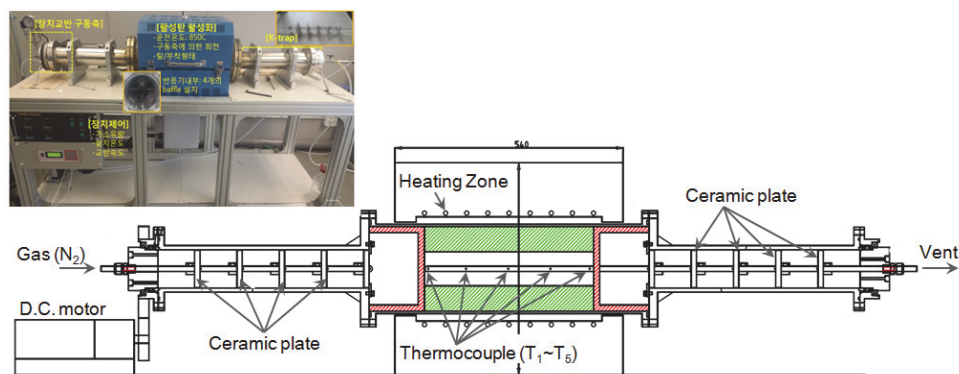


Fig. 1. A schematic diagram of a 1 kg/batch chemical activator.

구성은 크게 제어부, 구동부, 반응부, 응축부로 구성되며, 활성화반응이 진행되는 동안 D.C. 모터와 연동된 교반장치에 의해 지속적인 교반이 이루어진다. 활성화반응이 이루어지는 반응부는 inconel 재질의 탈부착 가능한 형태로 제작되었다. 내부 유효부피는 12.6 L이며 총 4개의 baffle이 장착되어 교반시 반응이 원활히 이루어질 수 있도록 하였다. 또한, 활성화 과정에서 발생된 칼륨증기(vaporized-K)의 응축이 용이하게 이루어질 수 있도록 일정 간격(100 mm)을 유지하여 세라믹 재질의 여과판을 장착하였다. 활성화과정 중 내부 온도 모니터링을 위하여, 외부에서 1200 mm의 열전대보호관(thermowell)을 삽입하여 총 5개 지점(T₁-T₅)에서 반응기 내부온도 모니터링이 이루어지도록 하였다.

KOH활성화를 위한 원료물질은 1차 탄화된 국내 상용 활성탄 2종이 이용되었다. 원료물질에 따라 목질계와 야자계활성탄으로 구분된다. 화학활성화는 활성탄 1 kg을 입상의 KOH와 무게비로 혼합하여 반응기에 넣고 진행하였다. 이때, KOH/AC 혼합비는 무게비를 기준으로 활성탄의 종류에 따라 달리 하였다(목질계=2.0, 야자계=3.0). 활성화반응은 5°C/min의 속도로 850°C까지 승온하고, 850°C 조건에서 3시간 동안 유지하였다. 반응기 내부 불활성조건을 위해 N₂ 가스를 1 L/min의 유량으로 공급하였고 반응기 내 반응물(활성탄+KOH)의 원활한 교반을 위하여서는 반응이 모두 종료될 때까지 반응기 회전(rotation)속도를 1 rpm 제어하였다. 반응이 종료된 반응물은 세척조건 확인을 위해 세척조건별(교반방법, 교반속도, 교반시간, 세척횟수 등) 효율평가 실험이 진행되었다. 세척변수별 실험을 활성화된 야자계활성탄을 대상으로 이루어졌다. 활성화반응이 종료이후, 회수된 시료는 균질성을 확보하기 위해 ball-mill에서 24시간 동안 교반하여 세척용 시료로 하였다. 모든 세척실험에서 교반속도는 200 rpm으로 고정하여 실험이 이루어졌고, 최종적으로는 1 M H₂SO₄ 용액으로 중화처리 하였다. 세척이후, KOH 활성화 활성탄의 성능평가를 위해 비표면적이 측정되었다. 비표면적은 비표면적분석기(ASAP-2010, Micromeritics Co.)가 이용되었으며, 350°C 조건의 진공조건(2.7×10^{-3} kPa)에서 처리한 다음 압력(P/P₀)

변화에 따른 흡착부피를 구하고 질소흡착 단일층 부피는 BET 법(Brunauer, Emmett and Teller)으로 계산되었다. 세척조건별 세척효율은 세척수 내 이온분석(K⁺)을 통하여 평가되었다. 회수된 세척수를 PVDF 재질의 0.45 μm 실린지 필터로 여과한 다음 Ion Chromatography (IC, Metrohm)를 이용하여 분석되었다.

세척 과정에서 발생된 폐액은 고농도 알칼리 폐액으로 증발농축을 통해 칼륨화합물을 회수하였다. 회수된 칼륨화합물에 대하여서는 성상파악을 위해 XRD 분석이 이루어졌다. 또한, 회수 고형물의 재이용 가능성을 평가하기 위하여, 회수물을 활성화제로 하여 화학활성화를 수행하였다. 기존 KOH 활성화에 의한 활성화능력을 비교/평가하기 위해 KOH/AC 무게비는 칼륨 함량을 기준으로 동일한 조건에서 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학활성화

본 연구에 이용된 활성탄의 물성정보는 Table 1과 같으며, 원료물질에 따라 차이를 보인다. 야자계 활성탄과 목질계활성탄의 비표면적은 각각 1,023 m²/g과 1,850 m²/g으로 목질계활성탄이 야자계 활성탄과 비교하여 높은 비표면적을 가짐을 알 수 있었다. 또한, 야자계 탄소 함량은 92.8%로 목질계 74.8%과 비교하여 높은 탄소함량을 가졌으나, 휘발분 함량은 2.5%으로 매우 낮은 것이 특징이다. 한편, 휘발분의 함량은 목질계활성탄에서 두드러지게 높은 함량(18.5%)을 보이는데, 이는 목질계활성탄에서 높은 수소(1.6%) 및 산소(17.2%) 함량과 일치한다.

KOH 활성화에 의한 활성화시료의 비표면적은 각각 목질계(KOH/AC 무게비=2.0)와 야자계활성탄(KOH/AC 무게비=3.0) 각각 2,007 m²/g과 2,800 m²/g를 나타냈으며, 활성화가 이루어지지 않은 시료와 비교하여 약 2배의 비표면적이 증가함을 알 수 있었다. 세척과정은 활성화된 활성탄의 성능(i.e., 비표면적)을 좌우하는 바, KOH 활성화를 통해 세공 내 침적되었던 금속칼륨(metallic-K)을 효과적으로 제거하

Table 1. Chemical properties of activated carbons used in this study

		AC-01	AC-02
Raw material		Coconut shell	Wood
Bulk density (g/mL)		0.50	0.25
BET (m ² /g)		907	1,850
Total pore volume (cm ³ /g, P/P ₀ =0.99)		0.47	0.69
Micro-pore volume (cm ³ /g, P/P ₀ =0.10)		0.45	0.37
Proximate analysis (wt%)	Volatile	4.39	18.5
	Fixed carbon	93.1	74.7
	Ash	2.47	6.76
Elemental analysis (wt%)	Carbon	92.8	71.6
	Hydrogen	0.25	1.64
	Oxygen	1.16	17.2
	Nitrogen	N.D.	0.77
	Sulfur	N.D.	N.D.

여야만 한다. KOH 활성화 과정에서 칼륨화합물의 전이과정은 다음 식 (1), (2)와 같으며, CO₂가 존재하는 환경에서 K₂CO₃로 상(phase)이 전이된다^{3,6)}.



세척수량 결정을 위하여 제시된 식 (1)과 (2)를 이용하여 이론적인 K₂CO₃ 생성량을 계산하였고 물에 대한 K₂CO₃ 용해도(112 g/100 mL)를 고려하여 계산된 최소 세척수 요구량은 Table 2와 같다. KOH 소모량에 따라 세척수 요구량은 증가되며, KOH/AC=2.0의 조건에서는 약 2.05 L의 세척수가 요구된다. 하

지만, 야자계의 KOH/AC=3.0에서 보인 것처럼, KOH 사용량 증가에 따라 반응부산물로 형성되는 K₂CO₃의 양(3.44 kg) 증가와 함께 세척수(3.07 L) 요구량 역시 증가된다. 다만, 활성탄의 물리적 특성(충전밀도)을 고려하여 볼 때, 효과적인 세척(e.g., 원활한 교반)을 위한 세척수 요구량은 이론양 보다 증가될 것으로 생각된다.

3.2. 세척공정 최적화

Table 2에 제시된 것처럼, KOH활성화 과정을 통한 고비표면적 활성탄 제조 및 효과적인 성능확보를 위해서는 침적된 알칼리금속의 제거가 수반되어야만 한다. 더욱이, 활성화공정을 상용공정으로

Table 2. Mass-balance of K-compounds as series of chemical activation treatment

		Theoretical		Activated Carbon	
		KOH/AC=2.0	KOH/AC=3.0	AC-01 (Wood based)	AC-02 (Coconut based)
Initial condition	AC	1	1	1	1
	KOH	2	3	2	3
	K ₂ O	1.68	2.52	1.31	1.61
After activation	H ₂ O	0.32	0.48	0.25	0.31
	K ₂ CO ₃	2.29	3.44	1.92	2.36
	AC+K ₂ CO ₃			2.55	3.13
	Req. washing water (1 L)	2.05	3.07	4.0	4.0
Recovered AC (%)				63	77

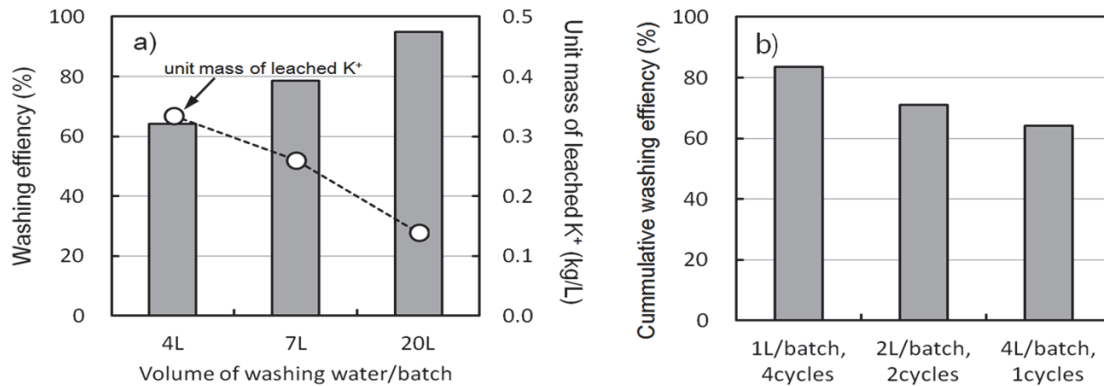


Fig. 2. Results of washing efficiency as a function of washing water volume (a) and water applied to washing step sequentially (b) for the coconut based activated carbon.

scale-up을 위해서는 세척폐액의 최소화 및 재이용 방안에 대한 기술적 대책마련이 필수적이라 할 수 있다. 발생 폐액을 최소화하기 위해, 각 변수별 세척 효율을 평가하였다.

세척과정에서 고체(활성탄)-액체(세척수)의 물질 전달은 두 상에서 세척대상 물질의 농도차 및 활성탄의 표면특성과 밀접하게 관련된다⁷⁾. Fig. 2는 동일 조건에서 세척수량만을 달리하여 세척효율을 평가한 것으로, 세척수 사용량이 증가됨에 따라 그 효율이 뚜렷하게 증가된다. 하지만, 계산된 총 단위용출량은 오히려 4 L를 적용하였던 경우에서 0.34 kg-K/L-water으로 다량의 세척수를 적용한 것(0.14 kg-K/L-water)보다 약 2.4배 높게 관찰되었다(Fig 2a). 오히려 낮은 세척수량 조건에서 높은 단위 용출량은 본 실험의 고체-액체 간 물질전달에서 칼륨화합물의 용해속도가 농도구배에 의해 1차적으로 결정됨을 의미한다. K⁺의 단위용출량을 계산하여보면, 4 L 세척수에서 가장 높은 수치를 보이나, 그 때의 총 세척효율은 64%로 여전히 낮은 세척효율을 보인다. 반면, 20 L의 경우 세척효율은 95%의 높은 수치를 보인다(Fig. 2a). 세척수 용량에 따른 이러한 차이는 고체-액체간 K⁺의 농도구배 차이가 반영된 것으로 4 L 세척수에서 그 구배가 급격히 감소되어 반응속도가 급격히 떨어진 것으로 판단된다. 따라서 이러한 농도구배 변화에 대한 영향을 관찰하고자 총 4 L의 세척수를 이용하여 반복세척실험을 진행하였다. 각각 1 L 혹은 2 L의 세척수 용량으로 반복세척(각각

4회, 2회)을 비교한 결과(Fig. 2b), 소량의 세척수로 반복세척 함으로써 세척효율을 극대화할 수 있음이 확인되었다. 즉, 고체-액체 간 화학평형이 단일조건(4 L 세척수 1회 적용)보다는 다단조건(1 L 세척수 4회 적용)에서 큰 농도구배를 유지하기 때문에 세척 효율이 크게 증가한 것이다.

Fig. 3은 세척방법을 달리하여 세척횟수에 따른 누적세척효율을 비교한 것이다. 앞서 언급된 것처럼 세공 내 확산속도를 증진시키기 위해 200 rpm의 조건에서 교반하였고, 온수 및 초음파 조사이후 세척 효율도 함께 비교하였다. 세척시간은 모두 3시간을 유지하였고 온수교반은 50°C의 water-bath에서 반응이 이루어졌다. 초음파 교반은 상온조건에서 1시간 동안 초음파 조사 후 3시간은 200 rpm의 조건에서

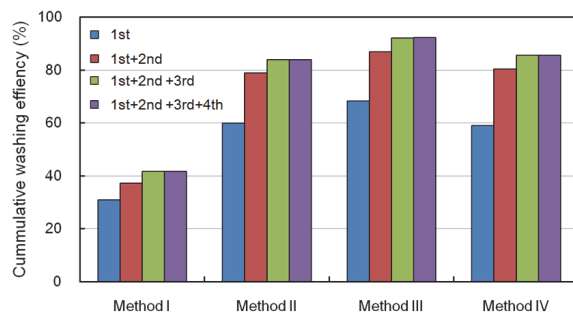


Fig. 3. Results of washing efficiency with washing methods for the coconut based activated carbon (Method I = without stirring, Method II = stirring at 200 rpm, Method III = stirring at 50°C at the rate of 200 rpm, Method IV = stirring at 200 rpm for 3hr right after sonication for 1hr).

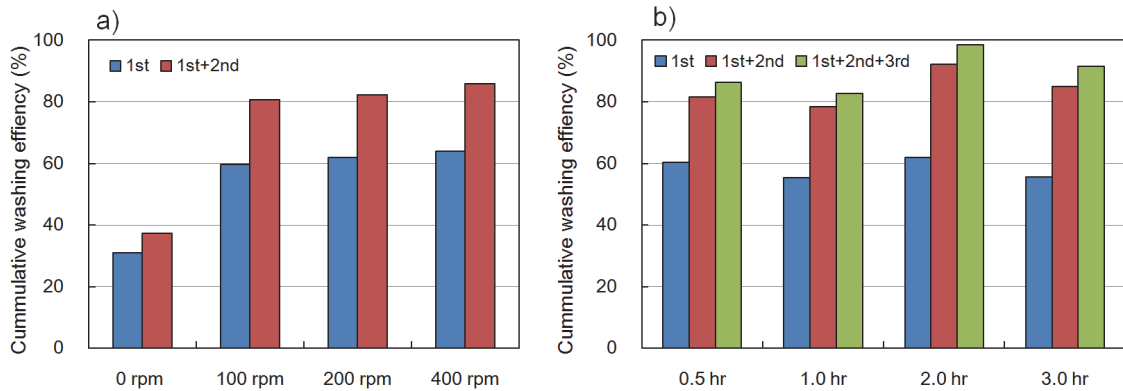


Fig. 4. Effects of agitation velocity (a) and washing time (b) on washing efficiency for the coconut based activated carbon.

교반하였다. 전체적으로 교반조건에서 세척효율이 뚜렷하게 증가되었으며, 온수교반의 경우 다른 두 방법(교반, 초음파후 교반)과 비교하여 다소 높은 세척효율을 보인다. 하지만, 이러한 교반조건에서도 1회 세척만으로는 약 60~68%의 세척효율을 보여, 여전히 상당량의 침적된 칼륨이 잔존해 있다. 잔존하는 칼륨금속은 반복세척을 통해 제거효율이 증가되나, 3회 이상의 세척조건에서 추가적인 용출효율의 증가는 거의 관찰되진 않았다. 방법에 따라 정도의 차이를 보이긴 하나, 3회 세척을 통해서도 여전히 8~15%의 칼륨금속은 잔존하는 결과를 보였다. 이러한 세척특성은 미세공극에서의 세척수 확산속도가 크게 억제됨을 의미하는 것이다. Leyva-Ramos와 Geankoplis⁷⁾ 역시 활성탄을 이용한 유·무기 수용액 흡착속도를 각 영향인자별(수용액 농도, 대상물질 분자크기, 활성탄 입자)로 확인한 바 있는데, 활성탄 내 물질전달속도는 활성탄의 구조(i.e., high tortuosity) 및 입자내 확산(intra-particle diffusion)에 의한 지배됨을 확인한바 있어 우리가 관찰된 결과를 뒷받침하여 준다.

세공 내 물 분자 확산속도 증가를 위해 다양한 교반속도에서 세척효율을 평가하였으며(Fig. 4a), 교반속도는 100 rpm, 200 rpm, 그리고 400 rpm으로 제어하였다. 비교를 위해 교반하지 않은 시료는 Fig. 3(method 1)과 비교하였다. 교반여부에 따라서는 세척효율이 뚜렷한 차이를 보이나, 교반속도 증가의 영향은 아주 미미하다. 2회 반복세척을 기준으로 400 rpm 조건에서 세척효율(86.0%)은 100 rpm

(80.6%)과 비교하여 5.4%만이 증가되었다. 세척시간에 의한 세공확산에 의한 세척액 내 칼륨금속의 평형특성을 관찰하기 위해, 200 rpm의 교반조건에서 세척시간을 0.5 hr, 1.0 hr, 2.0 hr, 그리고 3.0 hr로 제어하였다(Fig. 4b). 세척횟수별로 그 효율은 증가되나, 1차 세척의 경우에는 세척시간에 따라 뚜렷한 차이를 보이지는 않았다. K_2CO_3 의 용해도(112 g/100 mL at 20°C)를 고려하면, 이러한 차이는 활성탄의 물질전달 속도가 세공내 확산에 의한 영향보다는 고체-액체 표면에서의 평형조건에 더 영향 받는 것으로 생각된다. 즉, 고농도의 칼륨금속이 잔존하는 활성탄이 세척수와 반응으로 초기에는 세척수 내에서 급격히 농도가 급격히 증가하며 약 55%~60%의 칼륨금속이 세척수 내에 용출되어 화학평형을 이룬다. 반면, 2차 및 3차 세척과정에 의한 용출량은 정도의 차이를 보이나 각각 21.4%~30.9%, 4.4%~6.7%의 범위로 세척횟수의 증가에 따라 고체-액체 간 낮은 농도구배 차이의 영향을 반영한다.

실험을 통해 확인된 최적 세척조건을 적용하여 원료물질별로 세척시간에 따른 비표면적을 중화처리가 완료된 최종 제품의 비표면적과 비교하여 Fig. 5에 제시하였다. 야자계활성탄 및 목질계활성탄 모두에서 세척효율과 비표면적의 상관관계가 뚜렷하게 나타나지는 않았으나, 세척이 진행됨에 따라 비표면적은 점진적으로 증가되는 경향을 보인다. 하지만, 목질계활성탄의 경우에는 상대적으로 낮은 세척 효율구간에서는 그 비표면적이 원료물질(1,413 m^2/g)과 비교하여 현저히 낮은 수치(55% 세척효율 :

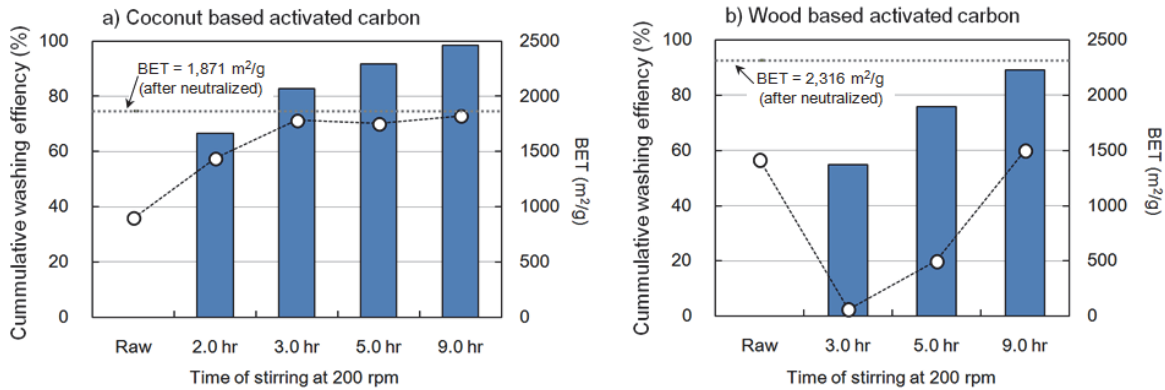


Fig. 5. Changes of BET on activated carbons as a function of washing periods. Open circles are BET values of the samples at the designated time of washing, dash line also indicates BET values of the activated carbon neutralized with 1 M H₂SO₄ as a reference.

63 m²/g, 76% 세척효율 : 499 m²/g)를 보이기도 하였다(Fig. 5b). 목질계시료에서 이러한 결과는 세척공정의 중요성을 반증하는 것으로, 낮은 세척효율조건에서 낮은 비표면적은 잔존하는 칼륨화합물에 의해 기공막힘(pore blocking)현상으로 생각된다. SEM 등의 사진을 통해 직접관찰하지는 않았지만, 이러한 현상은 XRD와 SEM을 통해 다양한 종류의 칼륨화합물(i.e., K₂O, K₂O₂, K₂CO₃)을 관찰한 기존 연구결과와도 일치한다^{8,9)}.

3.3. 세척폐액 칼륨화합물 회수

Fig. 6은 증발농축을 통한 회수 고형물의 XRD 분

석결과로, 농축된 칼륨화합물은 K₂CO₃로 확인되었다. K₂CO₃는 칼륨화합물로서 KOH와 더불어 화학활성화의 chemical agent로의 활용이 가능하다^{5,11)}. 회수 K₂CO₃의 기존 chemical agent (KOH) 활용 가능성을 평가하기 위하여, 두 가지 방법을 적용하여 세척이 완료된 활성탄의 비표면적을 확인하였다.

Chemical agent와의 혼합방법은 기존 방법과 같이 고체-고체 반응과 고체-액체 접촉법으로 구분하여 그 결과를 비교하였다(Table 3). K₂CO₃를 적용한 경우, 비표면적은 혼합방법에 뚜렷한 차이를 보였다. 고체-액체 반응의 경우에는 비표면적인 2,219 m²/g으로 KOH를 이용한 그것(2,316 m²/g)과 유사한 결

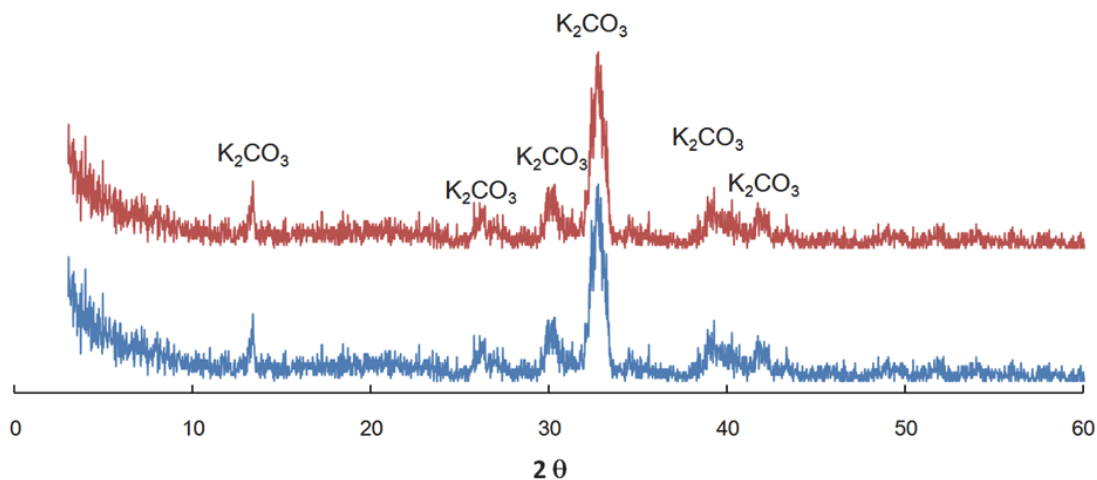


Fig. 6. XRD patterns of concentrated precipitates by the evaporation. Blue and red lines are residues from evaporated precipitates for 1st and 2nd cycled washing waters.

Table 3. Comparison of BET for activated carbons using chemical activation by KOH and K₂CO₃ as chemical agents

Chemical agent	Reaction types*	BET (m ² /g)
KOH	solid to solid	2,316
K ₂ CO ₃	solid to solid	1,750
K ₂ CO ₃	liquid to solid	2,219

* Mixing of activated carbon with chemical agents during the chemical activation.

과를 보였다. 반면, K₂CO₃를 고체 형태로 혼합한 경우에는 그 값이 1,750 m²/g으로 기존공정(KOH)의 약 75.6% 수준을 보였다. 이는 chemical agent로 사용된 KOH와 K₂CO₃의 물성차이를 반영하는 것으로 K₂CO₃의 녹는점은 891°C로 KOH의 그것(360°C)과 비교하여 상대적으로 높은 녹는점(melting point)을 갖기 때문으로 보인다. 이러한 사실은 Illingworth 등의 연구를 통해서도 확인되었다¹⁰. 이들은 반응성이 낮은 고상(solid)의 K₂CO₃를 습식으로 함침시킴으로써(wet impregnation) 기존의 높은 melting point를 낮추어 보다 용이한 반응이 진행될 수 있도록 하였다. 본 연구의 액상 K₂CO₃ 반응에서 KOH의 그것과 마찬가지로 높은 비표면적은 이러한 사실을 잘 설명하여준다. 본 연구결과로부터 세척수 내 K₂CO₃ 회수를 통한 기존 chemical agent의 대체가 가능성이 확인되었으며, 이는 scale-up 과정에서 발생 폐액의 절감과 함께 KOH 대체에 따른 경제성 확보에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 화학활성화 후처리공정(세척 및 칼륨 회수/재이용)을 위하여, 활성탄 세척효율을 각 영향인자(세척수 사용량, 세척방법, 교반속도, 교반시간 등)별로 확인하였으며, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소량의 세척수를 이용한 실험에서 칼륨이온의 높은 단위용출량은 고체-액체 간 물질전달이 이 두 상(phase)에서의 농도차에 의해 1차적으로 결정되는 것으로 확인되었다.
2. 세척효율 영향인자로는 교반 및 반복횟수가 중요한 인자로 확인되었으며, 교반속도 100 rpm 이상

의 조건에서 3회 이상의 반복세척을 통하여 80% 이상의 세척효율을 달성할 수 있었다.

3. 활성탄의 복잡한 세공구조는 세공 내 확산이 용이하지 못해 90% 이상의 높은 세척효율 달성에 제한요인으로 작용하나, 세척효율 80% 이상의 조건에서 비표면적 증가율은 95% 이상으로 활성화된 활성탄이 효과적으로 세척되었다.

4. 증발농축을 통하여 세척폐액으로부터 칼륨화합물(K₂CO₃)을 회수하였으며, 회수된 K₂CO₃를 적용한 화학활성화 결과, 비표면적 증가율이 KOH 활성화의 95.8%으로 기존 활성화제(KOH) 대체 가능성이 확인되었다.

본 연구결과는 화학활성화과정에서 폐액으로 발생하는 세척수를 활성화제로 재이용함으로써 경제성 있는 공정설계의 기초자료로 활용 가능할 것으로 보인다.

사 사

이 논문은 산업통상자원부의 ‘에너지기술개발사업(#20162010104680)’의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

References

1. Park, Y. Y., Im, C. G., Kim, Y. T., and Rhee, B., “A determination method of optimum combination ratio of two kind activated carbon with different adsorbability”, Korean Chemistry Engineering Research, 49, pp. 454-459. (2011).

2. MECA (Manufacturers of Emission Controls Association) "Evaporative emission control technologies for gasoline powered vehicles". Arlington, VA. (2010).
3. Romanos, J., Beckner, M., Rash, T., Firlej, L., Kuchta, B., Yu, P., Suppes, G., Wexler, C. and Pfeifer, P. "Nanospace engineering of KOH activated carbon", *Nanotechnology*, 23, pp. 1-7. (2012).
4. Mopoung, S., Moonsri, P., Wanwimon, W. and Khumpai, S. "Characterization and Properties of activated carbon prepared from Tamarind seeds by KOH activation for Fe(III) adsorption from aqueous solution", *The Scientific World Journal*, pp. 1-9. (2015).
5. Yahya, M.A., Al-Qodah, Z. and Ngah, C.W.Z. "Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: a review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, pp. 218-235. (2015).
6. Moussa, M., Bader, N., Querejeta, N., Duran, I. and Pevida, C. "Toward sustainable hydrogen storage and carbon dioxide capture in post-combustion conditions", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5, pp. 1628-1637. (2017).
7. Leyva-Ramos, R. and Geankoplis, C.J. "Diffusion in liquid-filled pores of activated carbon. I. pore volume diffusion", *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 72, pp. 262-271. (1994).
8. Moon, S.Y., Lee, B.H. and Lim, Y.S. "Characterization and fabrication of chemically activated carbon fibers with various drying temperatures using OXI-PAN fibers", *Carbon Science*, 8, pp. 30-36. (2007).
9. Hwang, S.H., Park, S.H., Kim, D.W. and Jo, Y.M. "Preparation of activated carbon fiber adsorbent for enhancement of CO₂ capture capacity", *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, 31, pp. 538-547. (2015).
10. Illingworth, J., Westwood, A., Rand, B. and Williams, P. "Chemical activation of biomass fibres using alkali metal salts", *University of Leeds (School of process, Environmental and Materials Engineering)*, pp. 602. (2005).
11. Hayashi, J., Kazehaya, A., Muroyama, K. and Watkinson, A.P. "Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation", *Carbon*, 38, pp. 1873-1878. (2000).