

알칼리 금속화합물을 이용한 석유코크스의 활성화와 SO₂ 흡착특성: 수분 영향

이시훈[†] · 임영준 · 이규철

한국에너지기술연구소 에너지환경연구부
(1998년 12월 29일 접수, 1999년 5월 12일 채택)

Activation of Petroleum Coke by Alkali Metal Compounds and SO₂ Adsorption Characteristics: Moisture Effect

Si Hyun Lee[†], Young Jun Lim and Kyu Chol Lee

Energy & Environmental Research Department, Korea Institute of Energy Research, Taejeon 305-343, Korea
(Received 29 December 1999; accepted 12 May 1999)

요 약

석유코크스를 알칼리 금속화합물로 활성화하였으며 제조된 활성탄의 SO₂ 흡착특성을 고찰하였다. 활성화과정에서 황 및 회분이 95% 이상 제거되고, 수소가 95%의 순도로 생성되는 것과 입자크기가 작아지는 특성을 보였다. 저온(30 °C)에서 활성탄의 SO₂ 흡착능력은 활성탄소섬유에 대해 보고된 결과와는 달리 수분에 따라 증가하지 않았다. 활성탄소섬유에 비해 흡착점의 수가 적고 흡·탈착속도가 느린 활성탄은 수분함량이 포화농도보다 클 경우 탄소재 표면에서 수분의 응축으로 인해 SO₂ 흡착능력이 감소될 수 있다는 것을 확인하였으며 활성탄을 이용한 SO₂ 흡착은 수분함량에 따라 적정 온도가 선택되어야 함을 알 수 있었다. 실험결과 수분 10%는 100 °C, 수분 4%는 30 °C가 적정 흡착조건임을 알 수 있었다. 알칼리 처리한 석유코크스 활성탄은 다양한 기공크기와 표면의 친수성 기능그룹으로 상용활성탄보다 우수한 SO₂ 흡착능을 보였으며 산화와 열처리와 같은 전처리 과정 없이 200 mgSO₂/gAC/6 hr의 흡착능력을 보였다.

Abstract – Activation of petroleum cokes by alkali metal compounds and SO₂ adsorption characteristics were investigated. Near complete removal(>95%) of sulfur and ash, hydrogen evolution of purity more than 95%, and reductions of particle size were major features of alkali activation. Adsorption capacities of activated carbons at low temperature(30 °C) were not increased with moisture contents, and this is opposite results reported with the activated carbon fiber. It was found that the moisture contents above saturation level cause condensation on pore surfaces of activated carbons due to the smaller number of free sites and lower adsorption/desorption rates than the activated carbon fiber, and also found that the optimum adsorption temperatures must be selected with moisture contents. Typical results showed that 100 °C for the 10% moisture, and 30 °C for the 4% moisture were optimum conditions respectively. Alkali activated carbon from petroleum cokes showed larger SO₂ adsorption capacity than the conventional activated carbon due to its wide ranges of pore size and its hydrophilic surface functional groups. SO₂ adsorption capacity was about 200 mgSO₂/gAC/6 hr without pretreatment such as oxidation and thermal treatment.

Key words: Petroleum Cokes, Chemical Activation, Desulfurization, SO₂ Adsorption, Moisture Effect

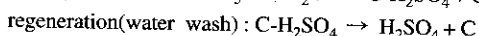
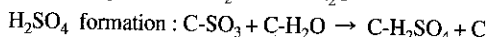
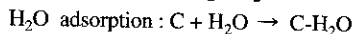
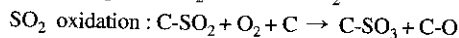
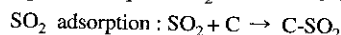
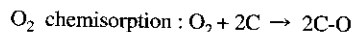
1. 서 론

배기가스 중의 SO₂를 제거하는 방법으로 활성탄소(활성탄, 활성코크, 활성탄소섬유 등)를 이용하는 연구가 최근에 많이 수행되고 있다. 일본의 Mitsui Mining Co.에서는 활성코크(activated coke)를 이용하여 SO_x와 NO_x를 동시에 처리하는 demonstration plant를 운전하고 있다[1, 2].

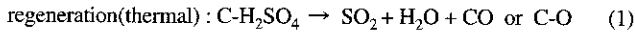
Mochida 등[3-5]은 활성탄소섬유를 이용한 SO₂ 제거 연구에서 부산물로 만들어지는 황산을 회수하기 위해 30 °C에서 실험하였는데 활성탄소섬유를 900-1,100 °C에서 열처리하여 CO, CO₂를 제거하면 SO₂

제거효과가 향상됨을 보였다. 이러한 현상은 이미 Davini[6]에 의해서 거론되었는데 활성탄 제조과정에서 활성화 온도가 증가할수록 활성점이 증가하여 SO₂ 흡착능력이 커진다는 것을 발견하였다.

Lizzio와 DeBarr[7]는 활성탄소에 의한 SO₂ 제거과정을 다음과 같은 메카니즘으로 나타내었다.



[†]E-mail: lsh3452@kier.re.kr



활성탄의 free site에 SO₂가 흡착하고 흡착된 SO₂의 산화는 흡착된 C-O 중의 산소와의 반응이 아니라 주위의 분자상태 산소와의 반응이며, 산화 후 흡착된 수분과 반응하여 황산을 만들고 만들어진 황산이 역시 수분에 의해 세정되거나 열에 의해 분해되면서 다시 free site가 만들어지는 과정이 순환되는 것이라고 설명하였다. 그리고 이 반응의 속도를속단계는 SO₂ 산화반응이라고 하였다.

Lizzio와 DeBarr[7]는 활성탄소를 질산으로 산화시킨 후 열처리한 경우에 효율이 가장 크다고 보고하였다. 질산에 의해 산화되고 열처리에 의해 산소기능기(oxygen functional group)가 CO와 CO₂로 제거되면서 free site가 만들어지는데 이것이 SO₂에 대한 흡착점 역할을 하여 효과가 증가된다고 하였다. 이러한 메카니즘은 석탄의 촉매 가스화에서 free site에 의한 가스화 속도 증가와 동일한 것이라고 해석하였다.

활성탄소 기공내의 수분은 황산을 용해시키는 역할을 하고 황산의 용해는 포화농도까지 계속되므로 결국 수분의 양이 SO₂ 흡착의 평형 농도를 결정하게 되며 초기의 흡착속도는 free site에 의해 지배된다고 하였다[7].

KOH를 이용하여 석탄을 화학적으로 활성화한 경우도 Lizzio와 DeBarr[7]에 의해 시험되었으나 열처리에 의해 free site가 만들어지지 않아서 질산으로 처리한 활성탄보다 흡착속도가 낮은 것으로 보고하고 있다. KOH로 처리하면 산소기능기가 많이 만들어져서 free site가 증가할 수 있는 잠재력은 있으나 열처리 과정에서 산소가 제거되면서 만들어진 free site의 탄소와 유동상태의 K원자가 반응하여 안정한 K-C 화합물을 만들기 때문에 SO₂ 흡착을 위한 free site는 만들지 못하고 따라서 SO₂ 흡착속도가 크게 증가하지 않는 것으로 보고하고 있다.

대부분의 SO₂ 제거 연구에서는 모델가스로 SO₂ 1,000-2,500 ppm, 산소 5%(질소 balance)를 사용한다. 수분은 7-10%를 사용하는데 이는 석탄 연소과정에서 배출되는 배기가스 중의 수분 함량을 대표한다고 보는 것이다. 그러나 수분량은 연소조건에 따라 그리고 연소형태 및 연료물질에 따라 달라질 수 있으며 흡착제에 따라서도 달라지므로 수분에 따른 SO₂ 흡착을 실험할 필요가 있다.

활성탄소를 이용한 SO₂ 제거연구에서 수분 함량에 따른 SO₂ 제거능력을 구체적으로 시험한 예는 거의 없다. 활성탄소섭유를 대상으로 30°C에서 실험한 Mochida 등[4]이 수분 20%까지 실험하면서 수분이 증가함에 따라 흡착능력이 증가한다고 한 정도이다. Mochida 등[4]은 PAN계 활성탄소섭유를 대상으로 하였는데 SO₂ 흡착을 위한 공백점(vacant site)의 수는 다음과 같은 실험식을 만족한다고 제안하였다.

$$\sigma_v = \sigma_o \frac{1}{1 + \frac{k_a[\text{SO}_2]}{k_d[\text{H}_2\text{O}]}} \quad (2)$$

$$\sigma_o = \sigma_v + \sigma_a + \sigma_s$$

여기서 σ_v 는 SO₂ 흡착을 위한 공백점의 수이며 σ_o 는 전체 활성점(active site)의 수, 그리고 하첨자 s와 a는 SO₂와 H₂SO₄의 흡착점, k_a 와 k_d 는 각각 SO₂와 H₂SO₄의 흡착과 탈착 속도상수이다. 위의 식에서 보면 수분의 양이 증가할수록 그리고 탈착속도가 클수록 SO₂ 흡착을 위한 공백점의 수가 증가하는 것으로 되어 있다. 그리고 전체적인 흡착은 H₂SO₄의 탈착속도가 지배한다고 하였다.

그러나 SO₂ 흡착제거는 활성점, 기공도, 표면화학(기능성 그룹 등)과 같은 고체의 성질과 가스온도, 농도, 조성 등과 같은 분위기에 따라 달라지는 매우 복잡한 과정이다. 활성탄의 제조방법에 따라 기공특성이 달라지고 따라서 수분과의 상호작용이 달라질 수 있기 때문

에 수분에 따른 흡착은 달라질 수 있는데 아직 이에 대한 연구결과는 많지 않다.

본 연구에서는 고유황(~6%) 석유코크스를 알칼리 금속화합물(NaOH, KOH)로 활성화하여 활성탄을 제조하였으며 제조된 활성탄의 SO₂ 흡착특성과 수분과의 관계를 고찰하였다. 활성탄의 free site를 증가시키기 위해 고온에서 소성하는 방법은 사용하지 않았다. Lizzio와 DeBarr[7]의 결과에서 KOH 활성화 탄소가 열처리에 의해 free site가 만들어지지 않는다는 사실 외에도, 본 연구의 대상물질인 석유코크스는 고온소성 과정에서 표면적이 적어지는 특성이 있기 때문에 700°C 이상의 열처리는 의미가 없다.

석유코크스는 석탄과 비교했을 때 반응성이 높아서 여러 가지 산업 원료로 활용이 가능하지만 황 함량이 높기 때문에 활용이 제한되고 있다. 특히 석유코크스의 황은 열적으로 그리고 화학적으로 매우 안정한 유기황이며 유기황 중에서도 가장 안정한 티오펜류가 대부분 이어서 제거하기가 더욱 어렵다.

석유코크스를 활성화시키는 것도 스팀활성화와 같은 물리적 방법으로는 어렵다. 석유코크스는 앞에서 밝힌대로 고온에서 점결되는 성질이 있는데 특히 본 논문에서 대상으로 하는 delayed coke의 경우에는 700-1,300°C의 온도에서 밀도가 증가하고 부피가 감소하는 구조적인 변화를 겪는다[8]. 따라서 스팀을 이용하여 900-1,100°C의 온도에서 활성화시키면 오히려 표면적이 감소한다[9].

석유코크스로부터 탈황, 탈회효과를 얻으면서 동시에 활성화시키는 방법으로는 알칼리 금속화합물을 이용한 방법이 효과적이다. 알칼리 금속화합물을 이용하여 고유황 석탄 및 석유코크스를 처리하면 황은 98% 이상, 회분은 95% 이상 제거되고 표면적도 증가한다. Ottawa 등[10]은 석유코크스를 KOH로 처리하여 3,000 m²/g의 고표면적 활성탄을 제조하여 상품화하였다.

본 논문에서는 탄소자원으로서의 충분한 가치가 있으면서도 유허량량이 높아 활용이 안되고 있는 석유코크스를 알칼리 금속화합물로 탈황하면서 동시에 활성화하여 유효 탄소자원으로 활용할 수 있는 기초자료를 제공하는 것을 목적으로 하고 있다.

KOH와 NaOH를 활성화제로 사용하여 석유코크스를 활성화시키고 제조된 활성탄의 SO₂ 제거능력에 대해 고찰하였다. 석유코크스의 화학적 활성화와 과정에서의 특성을 간략하게 소개하였으며 제조된 활성탄의 수분 흡착능력과 SO₂ 제거 능력과의 관계를 비교하였다.

2. 실험

2-1. 화학적 활성화

실험에 사용한 코크스는 현대정유주식회사에서 생산하는 석유코크스를 채취하여 이 중에서 4×12(mesh)의 입자크기를 분리하여 사용하였다. 원료의 조성을 Table 1에 나타내었다. H/C atomic ratio가 0.33 정도로서 석탄의 등급으로 분류하면 무연탄과 같은 높은 등급에 속하지만 발열량 및 반응성은 갈탄 등급에 속한다. H/C atomic ratio가 작은 것은 석탄에 비해서 방향족 탄화수소가 많기 때문인데 무연탄과 같이 고분자화된 방향족 탄화수소가 아니기 때문에 무연탄과 달리 반응성이 높다.

알칼리 금속화합물과 석유코크스(100 g)를 비율 1-2가 되게 혼합하여 inconel 반응기(1 L)에서 1시간 반응시켰다. 상온에서부터 20°C/min로 600°C까지 올린 후 600°C에서 1시간 동안 50 rpm으로 교반하면서 유지하였다. 활성화 과정에서 배출되는 가스를 gas chromatograph(도남 model DS6200)로 정량하였으며 반응이 종료된 후 시료를 냉각하여 끓는 물로 2회 30분씩 세정하고 여과하였다. 여과 시료를 100°C 오븐에서 24시간 건조하였으며 입도와 비표면적, N₂ 흡·탈착 특성, 기공크기분포 등을 분석하였다.

Table 1. Analysis of raw petroleum coke

Proximate(air dry)		wt%
Moisture		0.28
Volatile matter		13.24
Fixed carbon		85.23
Ash		1.25
Ultimate(air dry)		wt%
C		88.47
H		2.4
O		0.06
N		1.47
S		6.35
Gross calorific value(kcal/kg, air dry)		8520

2-2. SO₂ 흡착실험

SO₂ 흡착실험은 직경(내경) 16 mm, 길이 300 mm의 유리 column을 이용하였다. Column 하단부터 100 mm 되는 부분에 유리 필터를 넣고 층 높이가 약 50 mm되게 활성탄[약 5 g, 충전밀도 0.5(g/cc)]을 채우고 30-150 °C에서 실험하였다.

모델가스는 SO₂ 1,000 ppm, 산소 5%(질소 balance)의 가스를 1 L/min(유속: 8.3 cm/sec)로 흘렸으며 수분은 스팀발생기를 이용하여 주입하였다. 스팀발생기의 온도를 약 230 °C가 되게 유지하고 정해진 양의 수분을 syringe pump로 연속적으로 주입하여 증발시키고 이를 컬럼 상단부에 연결하여 SO₂ 가스와 혼합되어 활성탄 층에 주입되도록 하였다.

SO₂ 분석은 Pulsed Fluorescence SO₂ Analyser(Thermo Environmental Instruments Inc., model 40B)를 이용하였으며 10초 간격으로 자료를 받아들었다. 활성화 장치와 SO₂ 흡착장치 그리고 전체적인 실험공정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 활성화

석유코크스의 물리적 성질의 변화를 Table 2에 나타내었다. 표면적이 1,350 m²/g까지 증가하고 요오드가나 메틸렌블루 흡착값이 상용 활성탄의 것과 유사한 것을 알 수 있다. 산소와 수분, 휘발분이 증가한 것이 특징인데 이러한 조성변화에 대해서는 뒷부분에서 고찰하였다.

KOH의 경우에는 알칼리/석탄 비율을 증가시키면 표면적이 더 크게 증가하며 비율을 4로 해서 표면적 1,980 m²/g까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Ehrburger 등[11]의 결과에서도 KOH가 NaOH보다 많은 양의 CO₂를 방출하면서 미세기공이 더욱 증가하는 것을 보였다. K

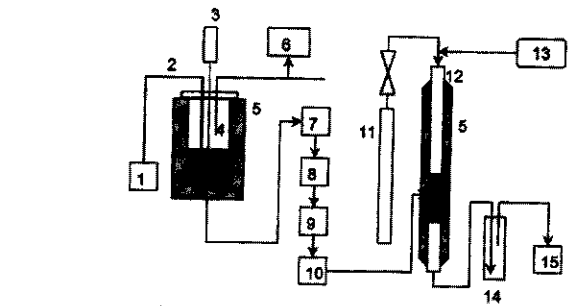


Fig. 1. Schematic diagrams of experimental apparatus and procedure.

- | | |
|----------------------|------------------------------|
| 1. Controller | 9. Drying |
| 2. Thermocouple | 10. Product AC |
| 3. Motor | 11. Model gas |
| 4. Reactor(inconel) | 12. Adsorption column |
| 5. Heater | 13. Steam generator |
| 6. Gas chromatograph | 14. Cold trap |
| 7. Washing | 15. SO ₂ analyser |
| 8. Filtration | |

가 낮은 온도(650 °K)에서 탄소와 표면 착화합물(surface complex)을 만들기 때문에 보다 많은 활성점을 만들고 따라서 활성화가 많이 진행될 수 있기 때문이다.

석유코크스의 활성화 과정에서는 수소가 만들어진다. Table 3에 NaOH로 활성화하는 경우에 수소와 메탄의 발생량을 온도와 caustic/coke ratio에 따라 비교하였다. 발생 수소의 농도는 온도에 따라서는 관계가 없으며 ratio에 의존하는 것을 알 수 있고 메탄은 온도와 ratio에 무관하였다. H₂S, CO와 CO₂가 발생하긴 하지만 극히 소량이며 수소의 농도가 평균적으로 전체 발생가스의 약 95%를 차지하는 것을 알 수 있었다.

수소는 탈황과정에서 만들어진 수분과 CO의 water gas shift reaction, 그리고 알칼리와 탄화수소의 반응으로 만들어지는데 수소가 주로 알칼리 금속화합물 중의 -OH에서 만들어지기 때문에 발생량이 caustic/coke ratio에 비례하며 순도가 높게 나타난다. 알칼리는 탄소와 반응하여 알칼리 카보네이트나 알칼리 산화물을 만드는데 이 과정에서 수소가 떨어져 만들어지는 것이다. 석유코크스 탈황과정에서의 수소 생산과정은 다른 논문에서 자세하게 고찰하였다[12].

알칼리에 의한 석유코크스 활성화 과정에서는 또한 입자가 많이 작아지는 것을 알 수 있었다. Table 4와 Fig. 2에 원료의 입자크기분포와 처리후 활성탄의 입자크기분포를 나타내었다. Fig. 2는 Table 4의 0.6 mm 이하 입자의 크기분포이다. KOH보다 NaOH로 처리한 경우가 더 많이 작아진 것을 알 수 있으며 0.6 mm 이하의 입자도 NaOH, KOH 각각 22%, 18%나 되며 5 마이크론의 작은 입자가 있는 것을 알

Table 2. Physical properties of alkali activated carbons

Proximate(air dry)					
Moisture(%)	Volatile matter(%)	Ash(%)	Iodine value(mg/g)	Methylene blue value(mg/g)	pH
6.6-12.6	17.6-20.2	0.14-0.9	940-1112	130-160	8.0
Ultimate (air dry)					
C	H	O	N	S	
78.87	3.37	16.7	0.89	0.032	
Pore characteristics					
Surface area(m ² /g)		Micropore volume(cc/g)			Average pore diameter(Å)
BET	Micro pore	Total	Meso	Micro	
977-1350, 1980 ^a	762-874	0.5-0.6	0.16	0.31-0.45	20.6

caustic/coke=2,600 °C, 1 hr. ^aKOH/coke=4

Table 3. Major compounds in gases evolved during activation of petroleum cokes(in cm³/g of petroleum cokes)

Compounds	Temperature (°C)	Caustic/Coke		
		1	2	4
H ₂	550	459	736	1,461
	650	663	942	1,428
	750	521	680	1,418
CH ₄	550	19	29	35
	650	39	43	47
	750	36	26	34

H₂S, CO: minor. CO₂: not detected

Table 4. Changes in particle size of alkali activated cokes

Size(mm)	NaOH activated (differential wt%)		KOH activated (differential wt%)	
	Raw	Product	Raw	Product
>4.76	0.28	-	6.0	-
4.76-4	7.37	-	16.53	1.43
4-3.36	22.95	-	28.24	5.73
3.36-2.83	26.96	-	30.51	11.18
2.83-2.38	18.04	1.05	11.2	10.44
2.38-2	16.96	3.16	5.94	12.98
2-1.68	6.29	5.07	1.57	10.22
1.68-1.41	1.15	8.35	-	9.86
1.41-1.19	-	9.94	-	4.13
1.19-1.0	-	16.74	-	4.16
1.0-0.841	-	13.94	-	2.92
0.841-0.707	-	10.74	-	5.14
0.707-0.595	-	8.94	-	3.41
<0.595	-	22.07	-	18.4

수 있다.

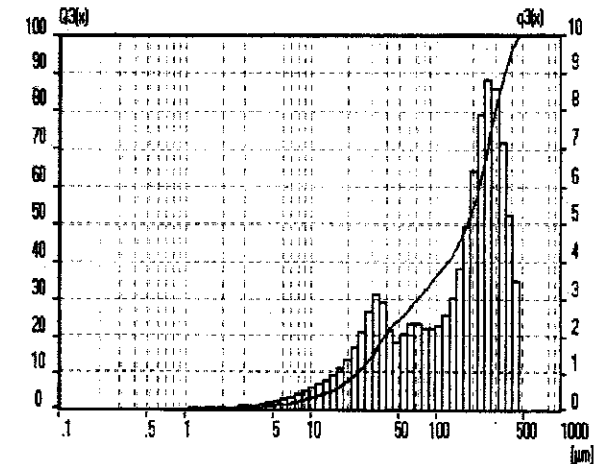
NaOH와 KOH는 활성화 메커니즘이 다르다. 두 가지 물질 모두 탄소와의 반응에 의한 기공의 형성 및 발전을 기본 메커니즘으로 하지만 NaOH는 황과 회분을 제거하면서 유기구조(organic matrix)를 파괴하는 역할을 하며, KOH는 탄소와 반응하여 intercalation compound를 만들기 때문에 NaOH에 의한 조개짐이 KOH에 의한 것보다 더 큰 것으로 판단된다. 실제로 석탄으로부터 회분을 제거하는 과정에서도 KOH를 사용하는 경우에는 회분의 감소폭이 적고 NaOH가 큰 것을 알 수 있는데 이 이유도 K가 탄소와 화합물을 형성하여 혼입되기 때문이다.

3.2. SO₂ 흡착

Fig. 3과 4에 KOH와 NaOH로 활성화시킨 활성탄의 30°C에서의 수분에 따른 SO₂ 제거 특성을 나타내었다. 이때 사용한 활성탄의 표면적은 각각 850과 870 m²/g이었다. KOH로 활성화한 경우가 약간 우수한 SO₂ 흡착특성을 보이고 있음을 알 수 있다. 30°C에서 수분을 사용하지 않았는데도 파괴시간이 50분-1시간인 것을 알 수 있으며 수분 10%에서는 파괴시간은 유사하고 증가되는 영역에서 중간에 꺾이는 부분이 달라지는 것을 알 수 있다. 수분 4%의 결과를 보면 파괴시간은 유사하지만 증가되는 영역에서 속도가 느려져서 수분 10%보다 더 큰 흡착능력을 보이고 있다.

30°C에서 수분 4%가 10%보다 우수한 흡착능력을 보이는 것은 PAN계 활성탄소섬유를 이용하여 30°C에서 실험한 Mochida 등[4]의 결과와 다른 결과이다. 앞에서 식 (2)에서도 보였지만 Mochida 등[4]은 수분 20%까지를 실험하면서 수분이 많을수록 흡착능력이 좋아진다고 보고하였다. 본 논문의 결과가 Mochida 등[4]의 결과와 다르게 나타나는 것이 알칼리 금속화합물로 처리된 활성탄만의 특성인지를 확인

NaOH Activated



KOH Activated

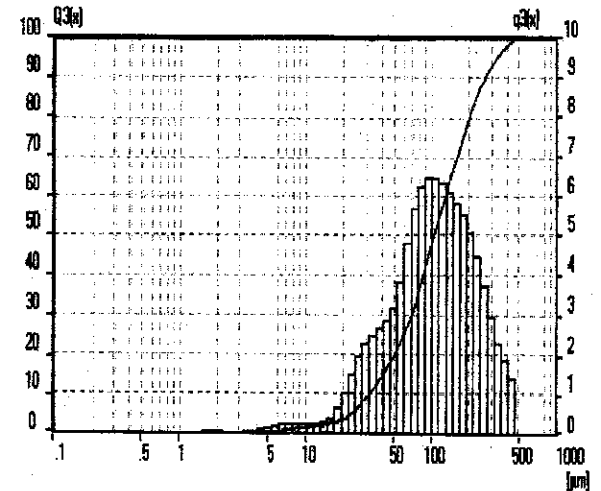
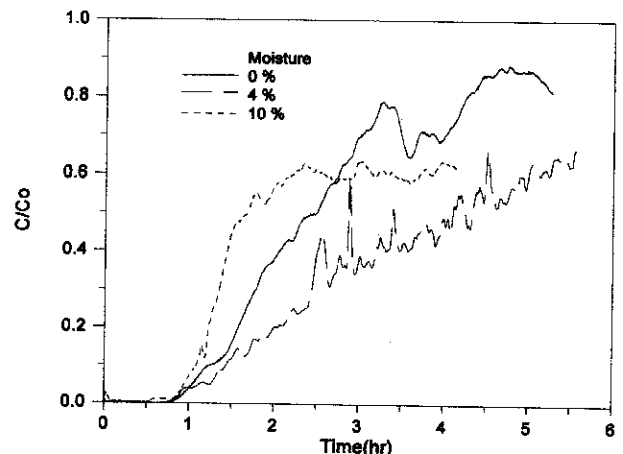


Fig. 2. Particle size distributions of alkali activated carbons under 600 micron.

Fig. 3. SO₂ adsorptions for KOH activated carbons with different moisture contents at 30°C.

하기 위해 대기용 상용활성탄으로 사용하고 있는 Calgon Carbon Co.의 BPL[4×10(mesh), 표면적: 959 m²/g]을 이용하여 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 상용활성탄의 경우에는 파괴가 약 15분 이내에 이루어지며 알칼리 활성화와 같이 수분 4%가 10%보다 더 우수

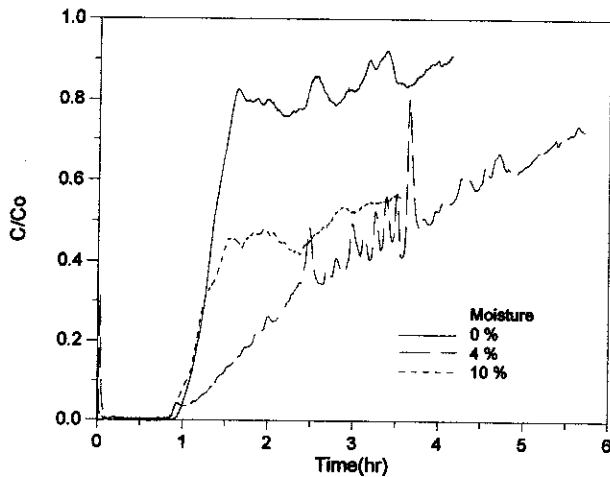


Fig. 4. SO_2 adsorptions for NaOH activated carbons with different moisture contents at 30 °C.

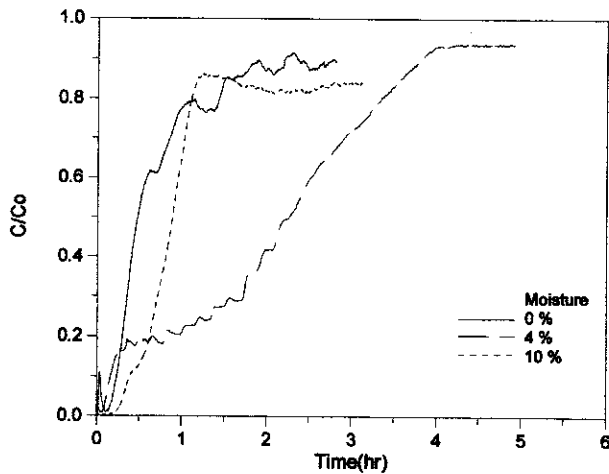


Fig. 5. SO_2 adsorptions for conventional activated carbons [Calgon BPL (4X10)] with different moisture contents at 30 °C.

한 흡착성능을 보이고 있음을 알 수 있다.

본 논문에서 사용한 모델가스의 물성이 공기와 큰 차이가 없다는 가정하에서 수분 함량 4%(vol)는 psychrometric chart를 기준으로 보면 30 °C에서 포화농도(0.026 lb water per lb dry air)에 해당한다. 따라서 수분의 농도가 포화농도보다 큰 경우, 예를 들어 10%(vol)의 수분(0.067 lb water vapor per lb dry air)이면 30 °C에서 응축될 확률이 커지는데 수분이 응축되기 시작하면 응축수분이 활성점을 차지하여 SO_2 흡착이 방해받을 수 있다. 활성탄소섬유의 경우에는 미세기공이 많이 발달하고 기공크기분포도 좁아서 흡착속도와 흡착량이 활성탄보다 증가하고 탈착속도 역시 빠른 것이 일반적인 특징이다. 따라서 Lizzio와 Debarr[7]의 지적대로 초기의 흡착 site의 수가 많고 최종적으로 만들어진 H_2SO_4 가 물에 의해 용해되고 세정되어 탈착되는 속도가 빠르다면[Mochida[4]는 황산의 탈착을 SO_2 흡착의 속도를 속단계로 보았다] 많은 수분이 소요될 수 있어서 30 °C라는 상대적으로 낮은 온도에서도 수분의 응축이 문제가 안될 수 있다.

그러나 활성탄의 경우에는 흡착점이 활성탄소섬유에 비해 적고 특히 본 연구에서는 Lizzio와 Debarr[7], Mochida 등[4]과 달리 활성탄소를 열처리하지 않아서 초기 free site의 양이 상대적으로 적은 상태이므로 수분의 양이 포화농도보다 크면 응축이 문제가 될 수 있다. 따라서 활성탄소의 경우 30 °C에서는 수분 10%에서 SO_2 의 흡착이 수

분에 의해 방해를 받을 수 있다고 보아야 하며 수분 4%는 정상적으로 흡착 및 탈착이 이루어지는 과정이어서 수분 10%보다 좋은 흡착능력을 보이는 것으로 판단된다. Vladea 등[13]이 100 °C, 수분 10%에서 실험하면서 SO_2 흡착을 위한 활성탄의 충전방법으로 사용하는 스크린이나 거즈의 표면을 소수성으로 제조하는 것도 수분의 응축을 최소화하기 위해서이다. 따라서 Fig. 3과 4에서 수분에 따라 보이는 흡착특성의 차이(기울기의 차이)는 수분의 응축에 의해 흡착점이 소멸되는 속도와 탈착속도에 따른 차이라고 판단된다.

본 논문에서 제조된 활성탄의 경우에 일반적으로 사용되는 TPD(temperature programmed desorption) 방법으로 free site의 양을 측정하지 못하는 이유는 앞에서 밝힌대로 고온에서 용융 점결되는 성질 때문에 TPD 과정에서 1,000 °C까지의 온도에서 분석되는 CO , CO_2 의 양이 의미를 갖지 못하기 때문이다.

활성탄소섬유와 활성탄은 표면적과 SO_2 흡착능력과 관계가 다른 것으로 알려져 있는데 DeBarr와 Lizzio[14]는 이 이유를 기공특성 차이로 설명하고 있다. 활성탄은 표면적과 SO_2 제거능력이 관계가 없는 것으로 알려져 있는데 기공특성 외에 기능성 그룹의 영향이 크기 때문이다. 활성탄소섬유는 표면적이 증가할수록 흡착능력이 오히려 감소하는 것으로 알려져 있는데 활성탄소섬유의 표면적이 증가한다는 것은 기공크기가 커지는 것이며 따라서 가스상 입자의 흡착에 적합치 못한 크기로 변하기 때문이다.

같은 활성탄에서도 Fig. 3-5에서 보는 바와 같이 서로 다른 SO_2 흡착특성을 보인다. 알칼리로 처리한 석유코크스와 상용활성탄인 BPL과는 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 기공특성 및 기능성 그룹의 차이에 기인하는 것이다.

Fig. 6에 상용활성탄(BPL)과 알칼리 처리한 활성탄의 N_2 흡·탈착(77 °K) 곡선을 나타내었다. 상용활성탄은 초기에 약 240 cc/g까지 흡착한 후 최종압력까지 30이상의 차이를 보이지 않아서 BDT 분류에서 type I에 가까운 흡착곡선을 보이고 있으며 비교적 치밀한 세공구조를 가지고 있고 이력(hysteresis)도 크지 않아서 transition pore(20-1,000 Å)보다는 미세기공이 발달한 상태라는 것을 알 수 있다.

이에 비해서 알칼리로 처리한 활성탄은 BPL 보다는 활성화가 많이 진행된 것으로 나타나고 있는데 초기에 270-280 cc/g으로 상용활성탄 보다는 흡착량이 크며 상대압력 0.15 이하에서 300 cc/g 이상으로 증가하여 역시 다양한 크기의 미세기공이 발달한 것을 나타내고 있다.

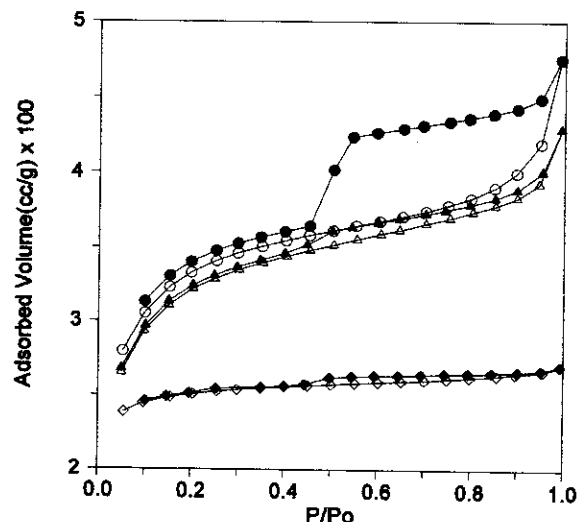


Fig. 6. N_2 adsorption/desorption (77 °K) isotherms for activated carbons. (open : adsorption, closed : desorption, ○● : NaOH activated, △▲ : KOH activated, ◇◆ : Calgon BPL)

압력이 증가하면서 420-470 g/cc까지 증가하여 전형적인 type II 형태를 보이면서 미세기공뿐만 아니라 transition pore가 많이 존재하고 있으며 상대압력 0.45 정도에서 매우 심한 이력을 보이고 있어서 N₂가 응축(capillary condensation)될만한 큰 기공이 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 알칼리로 활성화한 경우가 상용활성탄보다 더 많은 SO₂ 흡착능력을 보인다는 것을 알 수 있다.

알칼리로 활성화한 경우에는 수분을 주입하지 않는데도 파과가 약 50분(KOH)에서 60분(NaOH)을 보이고 있으며 주입하는 수분에 관계없이 일정한 파과를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 알칼리로 활성화한 경우가 표면에 친수성 기능성 그룹이 많아서 상온에서 상대적으로 일정량의 수분을 흡수하고 이들이 SO₂ 흡착에서 역할을 하였기 때문이다. 앞에서도 언급하였지만 Lizzio와 DeBarr[7]의 설명과 같이 활성탄의 SO₂ 흡착능력은 표면적과 관계가 없으며 따라서 기능성 그룹과 같은 표면특성이 더 큰 역할을 하는 것이다.

Fig. 7에 석유코크스와 활성탄, 그리고 BPL을 건조하여 동일조건에서 1시간 방치한 후 tga(SETARAM tgda92)로 분석한 thermogram을 나타내었다. Fig. 7의 thermogram은 시료무게를 5-10 mg으로 하여 상온에서부터 10 °C/min로 1,000 °C까지 공기(150 mL/min) 분위기에서 승온하면서 얻은 것이다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 원료 석유코크스는 250 °C에서부터 산소의 흡착에 의한 무게증가가 관측되며 400 °C에서부터 연소가 시작되어 600 °C에서 완료되는 것을 알 수 있다. 활성화된 경우에는 100 °C까지 8-11%의 수분이 제거되는 것을 알 수 있으며 연소온도 범위는 원료와 유사하다. 이에 비해서 BPL은 수분의 증발은 매우 미미한 것으로 관측되고 연소온도가 높아서 520-680 °C의 범위를 갖는 것을 알 수 있다. 알칼리 활성화의 경우 수분 8-11%가 SO₂ 흡착과정에서 수분이 주입되지 않는 경우에도 파과시간을 약 1시간까지 유지하게 하는 역할을 하며 BPL은 상대적으로 수분이 적어서 파과가 10분 이내에 완료되는 것이다.

알칼리로 활성화한 경우가 수분의 영향이 특히 큰 이유는 알칼리에 의해 기능성 그룹의 변화에 의한 수분의 친화력 증가에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 알칼리 처리후 석유코크스의 물리적 특성의 변화(Table 2)에서도 볼 수 있었듯이 처리후 석유코크스는 산소와 수분, 휘발분이 증가하는 것이 특징이다. 산소가 증가하는 것은 Yamashita와 Ouchi[15-17], 그리고 Ehrburger 등[11]의 설명대로 M-O-C의 표면착염(surface salt)을 형성하기 때문이며 또한 탄소에 붙어있던 -OM group이 물로 세정하는 과정에서 -OH group으로 대체되기 때문에

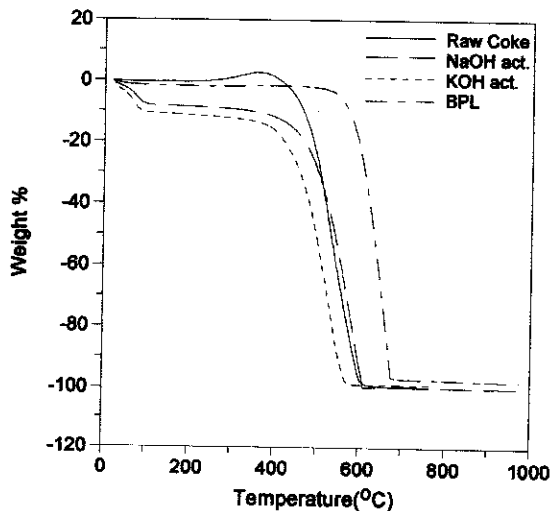


Fig. 7. TGA thermograms for raw petroleum coke and activated carbons.

산소 및 휘발분의 증가가 관측되는 것이다. 실제로 알칼리 처리 석유코크스의 FTIR 분석결과에서도 ethylene group(-CH₂)의 감소와 ether(C-O, C-O-C) 및 hydroxyl(-OH) group의 증가가 관측되었었다 [18]. Senken과 Fuller[19]는 NaOH로 처리한 석탄의 수분 친화력을 보인 바 있다. NaOH 용액으로 석탄을 처리하면 석탄은 구조적으로 그리고 화학적으로 변하여 N₂나 CO₂와 같은 비극성 기체와의 상호작용이 감소하고 물에 대한 침잠열(immersion heat)이 증가하는 것으로부터 친수성 기능성 그룹이 발달하게 됨을 보였다.

Fig. 8에 KOH로 활성화한 경우 100 °C에서 수분에 따른 SO₂ 흡착을 나타내었다. 온도가 100 °C가 되면 30 °C에 비해서 수분의 용축이 상대적으로 적어지게 되며 따라서 수분 10%가 가장 안정된 흡착을 보이고 있고 4%는 오히려 매우 심한 요동과 함께 효과가 감소됨을 보이고 있다. 심한 요동에 대해서는 정확한 설명은 어려우나 약 250 초 정도의 주기를 갖고 흡·탈착이 반복되는 현상으로 판단된다. 30 °C에서 수분 4%가 10%보다 우수한 흡착능력을 보이는 것(Fig. 3)과 비교되는 자료이다. 또한 100 °C 수분 10%의 결과는 Fig. 3의 30 °C 수분 4%와 거의 구별이 되지 않는 흡착특성을 보이고 있어서 활성탄 종류에 따라 그리고 수분에 따라 최적의 흡착온도를 결정해야 된다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 9에 NaOH 처리한 활성탄에 대하여 수분 10%에서 온도에 따른 SO₂ 흡착을 비교하였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 수분 10%에서

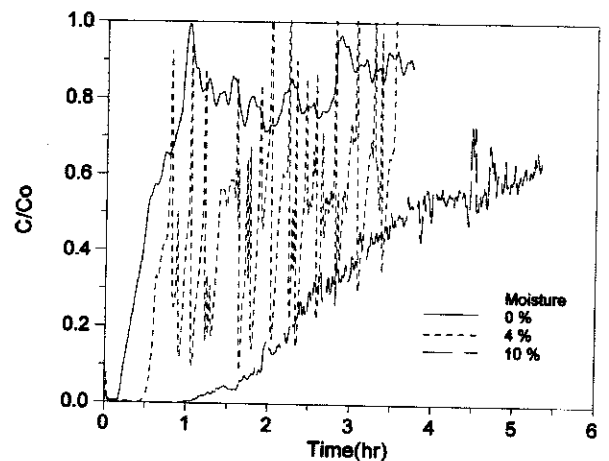


Fig. 8. SO₂ adsorptions for KOH activated carbons with different moisture contents at 100 °C.

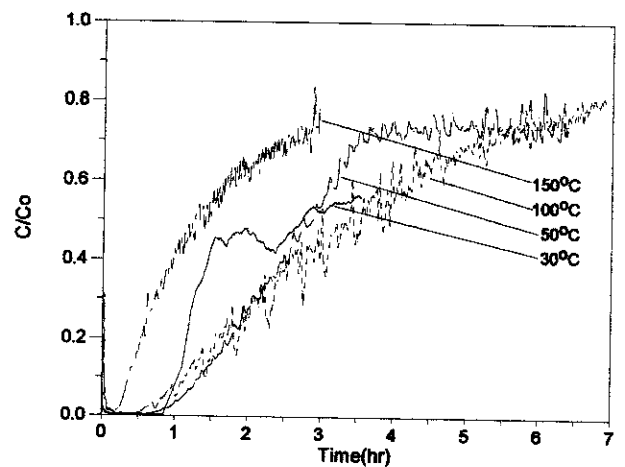


Fig. 9. SO₂ adsorptions for NaOH activated carbons with different adsorption temperature at the 10% moisture contents.

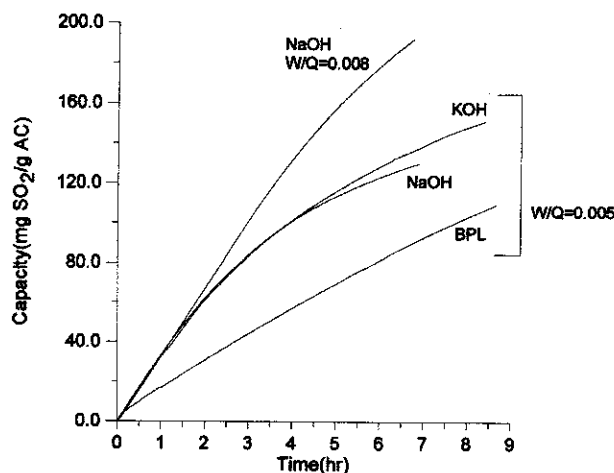


Fig. 10. Comparison of SO_2 adsorption capacity for activated carbons.

는 100°C 가 가장 큰 흡착능력을 보이고 있으며 온도를 더 증가시켜서 150°C 가 되면 흡착능력이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 수분에 따른 온도선택의 중요성을 나타내 주는 결과이다.

Fig. 10에 100°C , 수분 10%에서 각 활성탄의 SO_2 흡착능력을 비교하였다. W/Q는 사용한 활성탄의 무게(W[g])와 가스량(Q[mL])의 비(ratio)이다. 일반적으로 W/Q가 증가할수록 흡착기회가 커지기 때문에 흡착량은 증가하는 것으로 알려져 있다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 BPL 보다는 알칼리 처리한 활성탄이 비교한 시간범위 내에서는 흡착량이 크며 KOH가 NaOH보다 약간 우수하긴 하지만 큰 차이는 없게 나타나 있다. 그리고 W/Q가 증가하면 흡착량은 크게 증가하는 것을 알 수 있는데 이 양은 Lizzio와 DeBarr[7]가 석탄을 원료로 하는 활성탄을 tga로 실험한 결과와 비교해 보면 유사한 결과이다.

4. 결 론

석유코크스를 알칼리 금속화합물로 활성화하였으며 제조된 활성탄의 SO_2 흡착특성을 고찰하였다. 활성화과정에서 황 및 회분이 95% 이상 제거되고, 수소가 순도 95%로 만들어지는 것과 입자크기가 평균 1/2로 작아지는 것을 확인하였다. 활성탄의 SO_2 흡착특성은 활성탄소섬유의 결과[4]와는 달리 수분에 따라 흡착능력이 증가하지 않았다. 활성탄소섬유에 비해 SO_2 흡착을 위한 free site의 수가 상대적으로 적은 활성탄은 수분함량이 많으면 응축으로 인해 흡착능력이 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 활성탄을 이용한 SO_2 흡착은 수분함량에 따라 적정온도가 있음을 알 수 있었다. 즉 수분 10%는 100°C , 수분 4%는 30°C 가 적정 흡착조건임을 알 수 있었다. 알칼리 처

리한 석유코크스 활성탄은 다양한 기공크기와 표면의 친수성 기능성 그룹으로 인해 상용활성탄보다 우수한 SO_2 흡착성능을 나타내었으며 산화와 열처리와 같은 전처리 과정 없이 $200 \text{ mgSO}_2/\text{gAC}/6 \text{ hr}$ 의 흡착능력을 보였다.

감 사

본 연구는 산업자원부와 에너지자원기술개발지원센터에서 지원하는 청정에너지기술개발사업으로 수행된 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Tsuji, K. and Shiraishi, I.: *Fuel*, **76**(6), 549(1997).
2. Tsuji, K. and Shiraishi, I.: *Fuel*, **76**(6), 555(1997).
3. Mochida, I., Kuroda, K., Miyamoto, S., Sotowa, C., Korai, Y., Kawano, S., Sakanishi, K., Yasutake, A. and Yoshikawa, M.: *Energy & Fuel*, **11**, 272(1997).
4. Mochida, I., Kuroda, K., Kawano, S., Matsumura, Y. and Yoshikawa, M.: *Fuel*, **76**(6), 533(1997).
5. Mochida, I., Kuroda, K., Kawano, S., Matsumura, Y., Yoshikawa, M., Grulke, E. and Andrews, R.: *Fuel*, **76**(6), 537(1997).
6. Davini, P.: *Fuel*, **68**, 145(1989).
7. Lizzio, A. A. and DeBarr, J. A.: *Energy & Fuel*, **11**, 284(1997).
8. Legin-Kolar, M. and Ugarković, D.: *Carbon*, **31**(2), 383(1993).
9. Lee, S. H., Choi, S. I., Hyun, J. S., Kim, S. W., Han, W. and Oh, D. G.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 776(1997).
10. Otowa, T., Tanibata, R. and Itoh, M.: *Gas Separation & Purification*, **7**(4), 241(1993).
11. Ehrburger, P., Addoun, A., Addoun, F. and Donnet, J.: *Fuel*, **65**, 1447(1986).
12. Lee, S. H., Park, C. S., Lim, Y. J. and Shon, E. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 62(1998).
13. Vlodea, R. V., Hinrichs, N., Hudgins, R. R., Suppiah, S. and Silveston, P. L.: *Energy & Fuel*, **11**, 277(1997).
14. DeBarr, J. A., Lizzio, A. A. and Daley, M. A.: *Energy & Fuel*, **11**, 267(1997).
15. Yamashita, Y. and Ouchi, K.: *Carbon*, **20**(1), 41(1982).
16. Yamashita, Y. and Ouchi, K.: *Carbon*, **20**(1), 47(1982).
17. Yamashita, Y. and Ouchi, K.: *Carbon*, **20**(1), 55(1982).
18. Han, W., Lee, S. H., Park, C. S. and Yang, H. S.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 77(1997).
19. Senkan, S. M. and Fuller, E. L. Jr.: *Fuel*, **58**, 729(1979).