

활성탄의 물리적 특성에 따른 이산화탄소 흡착 특성

Ahmad Tanveer, 박정민, 최신양, 이상섭*

충북대학교 환경공학과
충북 청주시 서원구 충대로 1

(2018년 7월 9일 접수; 2018년 8월 31일 수정본 접수; 2018년 9월 2일 채택)

Characteristics of Carbon Dioxide Adsorption with the Physical Property of Activated Carbon

Tanveer Ahmad, Jeongmin Park, Sinang Choi, and Sang-Sup Lee*

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University
1 Chungdeae-ro Seowon-gu Cheongju-si Chungbuk

(Received for review July 9, 2018; Revision received August 31, 2018; Accepted September 2, 2018)

요 약

효율적으로 이산화탄소를 처리할 수 있는 활성탄을 제조하기 위하여 활성탄의 물리적 특성이 이산화탄소 흡착에 미치는 영향을 조사하였다. 소나무 톱밥과 석탄이 활성탄의 원료로 사용되었고, 제조된 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피를 분석하였다. 제조된 활성탄은 열중량 분석기를 이용하여 이산화탄소 흡착량을 결정하였다. 그리고 이산화탄소 흡착량 결과를 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 따라 분석하였다. 실험 결과, 소나무 톱밥 활성탄과 석탄 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피는 이산화탄소 흡착량과 높은 연관성을 보인 반면에 중기공 부피는 이산화탄소 흡착에 거의 영향을 미치지 않았다. 따라서 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피를 극대화하는 것이 효율적인 이산화탄소 처리를 위해 매우 중요한 요소로 나타났다.

주제어 : 이산화탄소, 활성탄, 비표면적, 기공부피

Abstract : Effect of physical property of activated carbon on its carbon dioxide adsorption was investigated for the effective control of carbon dioxide. Pinewood sawdust and coal were used as raw materials of activated carbon. Specific surface area, micropore volume and mesopore volume of the prepared activated carbons were determined, respectively. The prepared activated carbons were analyzed for their adsorption capacity of carbon dioxide. The adsorption capacity was then presented with respect to the surface area, micropore volume and mesopore volume, respectively. As a result, the specific surface area and micropore volume of both pinewood and coal activated carbon were highly related to its carbon dioxide capacity. Its mesopore volume hardly affected its carbon dioxide capacity. Preparation of activated carbon with high specific surface area and micropore volume was found to be critical to the effective control of carbon dioxide.

Keywords : Carbon dioxide, Activated carbon, Specific surface area, Pore volume

1. 서 론

이산화탄소는 화석연료의 연소과정에서 대기 중으로 배출되는 온실가스로서 기후변화의 원인 물질로 잘 알려져 있다 [1,2]. 배기가스로부터 이산화탄소를 처리하는 대표적인 기술은 아민 흡수제를 이용한 화학흡수법이다. 이 기술은 이미 상

용화되어 현장에 적용되고 있으나, 에너지 요구량이 매우 높은 단점이 있다[3,4]. 그래서 이산화탄소 처리 비용을 줄이기 위한 기술을 개발하고자 지속적인 노력이 이루어지고 있는 것이다. 그 중 활성탄과 같은 탄소 흡착제는 흡착제의 가격이 저렴하여 상대적으로 낮은 비용으로 이산화탄소를 처리할 수 있는 기술로 주목받고 있다[5]. 따라서 제조 비용은 줄이고, 이산

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: slee@chungbuk.ac.kr; Tel: +82-43-261-2468; Fax: +82-43-264-2465

doi: 10.7464/ksct.2018.24.4.287 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

화탄소 흡착 효율은 높일 수 있는 탄소 흡착제를 개발하기 위한 많은 연구들이 진행되어 왔다.

Creamer et al. [6]과 Huang et al. [7]은 이산화탄소 흡착용 바이오차(biochar)를 제조하였고, 바이오차의 비표면적이 증가함에 따라 이산화탄소 흡착량이 대체적으로 증가함을 확인하였다. 그러나 이 연구에서는 바이오차의 비표면적과 이산화탄소 흡착량의 상관관계수(R^2)는 낮은 것으로 나타났다. 반면에, Huang et al. [8]의 연구에서는 바이오차의 비표면적과 이산화탄소 흡착량의 상관관계수(R^2)가 0.84에 달하는 것으로 보고되었다. 바이오차뿐만 아니라 활성탄의 이산화탄소 흡착 연구에서도 활성탄의 비표면적이 증가함에 따라 대체적으로 이산화탄소 흡착량이 증가하는 것으로 보고되었다 [9-11]. Zhang et al. [9]은 높은 비표면적과 미세기공 부피를 가지는 활성탄이 더 높은 이산화탄소 흡착량을 가짐을 확인하였다. 또한 Xiong et al. [12]은 화학적으로 활성화한 활성탄에 대해서도 비표면적과 미세기공 부피가 이산화탄소 흡착량에 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였고, 활성탄의 미세기공과 이산화탄소 흡착량의 상관관계수가 0.94에 달하는 것으로

보고하였다. 그 외의 여러 연구들[13-18]에서는 활성탄의 기공분포 영향을 조사하였는데, 대부분의 연구에서 활성탄의 미세기공이 이산화탄소 흡착에 미치는 영향이 큰 것으로 조사되었다. 따라서 탄소 흡착제의 이산화탄소 흡착에 대한 기존의 연구들에서는 탄소 흡착제의 비표면적과 미세기공 부피가 증가함에 따라 이산화탄소 흡착량이 증가하는 것으로 나타났으며, 각 인자에 대한 상관관계수는 연구자마다 큰 차이를 보였다.

본 연구에서는 수은 흡착용으로 제조된 활성탄의 이산화탄소 흡착 특성을 조사하였다. 활성탄은 서로 다른 탄화 조건 및 활성화 조건을 적용하여 제조함으로써 다양한 물리적 특성을 가지도록 하였다. 각 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 따른 이산화탄소 흡착량을 조사하여, 각 물리적 인자가 이산화탄소 흡착량에 미치는 영향을 이해하고자 하였다. 또한, 활성탄의 수은 흡착 특성과 이산화탄소 흡착 특성 결과를 서로 비교함으로써, 활성탄의 물리적 특성에 따른 가스 선택성을 이해하고, 향후 다중 오염물질 제거를 위한 기초자료로 활용하고자 하였다.

Table 1. Physical properties of the prepared activated carbons [19]

Raw material	Sample number	Carbonization		Activation			Physical property		
		Temp. (°C)	Time (h)	Temp. (°C)	Time (h)	Water injection (g g ⁻¹ hr ⁻¹)	BET (m ² g ⁻¹)	Micropore volume (cm ³ g ⁻¹)	Mesopore volume (cm ³ g ⁻¹)
Pine wood	P1	500	1.5	900	1	4.1	496	0.2	0.024
	P2	500	1.5	1000	1	4.1	829	0.295	0.207
	P3	500	1.5	1100	1	4.1	924	0.356	0.064
	P4	500	1.5	900	1	5.4	698	0.248	0.094
	P5	600	1.5	900	1	5.4	1128	0.388	0.579
	P6	600	1.5	1000	1	5.4	791	0.271	0.358
	P7	600	1.5	1100	1	5.4	623	0.236	0.034
	P8	600	1.5	900	1	4.5	949	0.338	0.328
	P9	600	1.5	900	1	6.3	692	0.27	0.104
	P10	600	1.5	900	0.25	1	472	0.161	0.028
	P11	600	1.5	900	0.25	2	576	0.191	0.047
	P12	600	1.5	800	0.5	2	571	0.196	0.016
	P13	650	1.5	1000	1	5.3	663	0.237	0.239
Coal	C1	700	0.5	900	1	5	300	0.106	0.061
	C2	700	0.5	900	1	6	504	0.188	0.0621
	C3	700	0.5	900	1	7	477	0.182	0.047
	C4	700	0.5	900	1.5	5	572	0.214	0.098
	C5	700	0.5	900	1.5	6	629	0.234	0.089
	C6	700	0.5	900	1.5	7	690	0.243	0.079
	C7	700	0.5	900	1.5	8	626	0.207	0.092
	C8	700	0.5	900	2	6	604	0.221	0.087
	C9	700	0.5	900	0.5	6	339	0.118	0.026
	C10	700	0.5	900	0.5	4	313	0.091	0.071
	C11	700	0.5	900	0.5	3	279	0.08	0.06
	C12	700	0.5	900	0.5	2	270	0.076	0.056

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

활성탄은 소나무 톱밥과 석탄을 원료로 하여 로타리 킬른식 반응기를 이용하여 제조하였다. 다양한 물리적 특성을 가진 활성탄을 제조하기 위하여, 탄화조건과 활성화 조건을 변화시키며 제조하였다. 제조된 활성탄은 비표면적/기공분포 분석기(ASAP 2420, Micrometrics, Norcross, GA, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. 77 K 질소가스로 미세기공 부피는 t-plot법으로 계산하였고, 중기공 부피는 BJH (Barret-Joyner-Halenda) 법으로 계산하였다. 활성탄 제조 장치, 제조 조건 및 방법에 대한 자세한 내용은 저자의 이전 논문[19]에서 찾을 수 있다. 또한 활성탄 제조 조건에 따른 활성탄의 물리적 특성 변화는 다른 논문[20]에서 찾을 수 있다. Table 1은 각 탄화조건과 활성화 조건에서 제조된 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피를 정리한 것이다. Table 1의 내용도 저자의 이전 논문[19]에서 찾을 수 있으나, 각 시료의 이산화탄소 흡착 결과를 서로 비교하기 용이하도록 각 시료에 번호를 부여하기 위하여 본 논문에서 다시 정리하였다.

2.2. 실험방법

활성탄 흡착 실험에는 열중량 분석기(Q600, TA Instruments Inc., U.S.A.)를 이용하였다. 각 활성탄 시료 10 mg을 열중량 분석기에 넣고, 활성탄 시료의 수분을 제거하기 위하여 120 °C로 가열한 다음, 100 mL min⁻¹ 질소 분위기에서 1시간 동안 유지하였다. 이후 분석기 내 온도를 30 °C로 냉각하고, 시료의 질량이 일정하게 유지됨을 확인한 다음 100 mL min⁻¹ 이산화탄소를 온도 30 °C에서 1시간 동안 주입하여, 각 활성탄의 이산화탄소 흡착량을 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이산화탄소 흡착 결과

1시간 동안 이산화탄소를 주입하였을 때, 활성탄 1 g당 이산화탄소 흡착량(mg CO₂ g⁻¹ activated carbon)을 시간에 따라 측정하였다. Figure 1은 소나무 톱밥 활성탄의 결과이고, Figure 2는 석탄 활성탄의 이산화탄소 흡착 결과이다. 모든 시료에 대하여 실험 시간 40분 정도 이후에는 흡착량이 일정해지는 포화상태에 도달하는 것으로 나타났다. Figure 1에 나타난 소나무 톱밥 활성탄은 대체적으로 Figure 2의 석탄 활성탄보다 높은 이산화탄소 흡착량을 보였다. 또한, 소나무 톱밥 활성탄 시료들 중에서 P5 시료는 가장 높은 이산화탄소 흡착량 88.7 mg CO₂ g⁻¹을 보인 반면에, 석탄 활성탄 시료 중 가장 높은 이산화탄소 흡착량을 보인 C6 시료는 72.1 mg CO₂ g⁻¹으로 큰 차이를 보였다. 그리고 동일한 활성탄 원료 간에도 큰 이산화탄소 흡착량 차이를 나타내어, P1 시료는 73.2 mg CO₂ g⁻¹을 나타낸 반면에, P5 시료는 88.7 mg CO₂ g⁻¹을 나타내었고, C12 시료는 56.8 mg CO₂ g⁻¹을 나타낸 반면에, C6 시료는 72.1 mg CO₂ g⁻¹을 나타내었다. 그리고 Figures 1, 2에서 소나

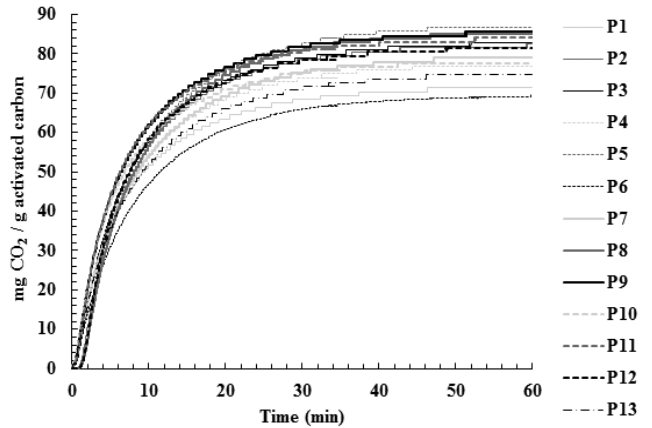


Figure 1. CO₂ adsorption test results for pinewood activated carbons.

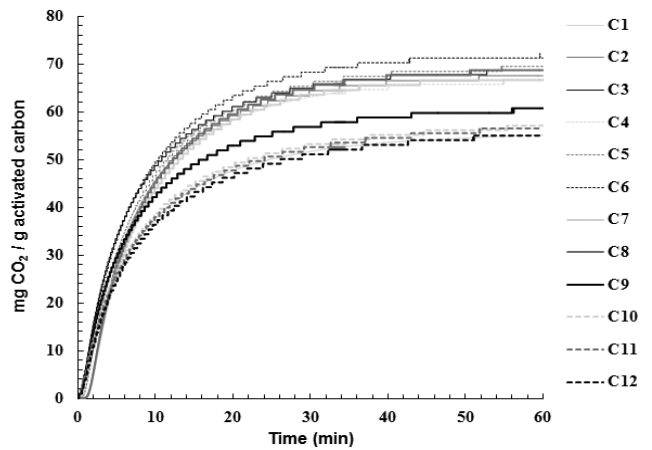


Figure 2. CO₂ adsorption test results for coal activated carbons.

무 톱밥 활성탄과 석탄 활성탄 모두 이산화탄소 흡착량이 높은 시료가 시간에 따른 이산화탄소 흡착량의 증가가 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에서 제조한 활성탄에 대해서는 이산화탄소 흡착량이 높은 활성탄이 이산화탄소 흡착 속도도 높을 것으로 예상된다.

3.2. 활성탄의 물리적 특성 영향

앞서 살펴본 바와 같이 소나무 톱밥 활성탄과 석탄 활성탄의 이산화탄소 흡착량 차이가 크게 나타났으며, 동일한 원료의 활성탄 간에도 이산화탄소 흡착량의 차이를 보였다. 이는 각 활성탄의 물리적 특성의 영향으로 예상되므로, 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 따른 이산화탄소 흡착량을 조사하였다. Figure 3~5는 소나무 톱밥 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 대한 이산화탄소 흡착량을 각각 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 활성탄의 비표면적이 증가함에 따라 이산화탄소 흡착량은 대체적으로 증가하였다. 가장 높은 이산화탄소 흡착량을 보인 P5 시료는 비표면적이 가장 높았고, 가장 낮은 이산화탄소 흡착량을 보인 P1 시료는 비표면적이 가장 낮은 정도의 수준이었다.

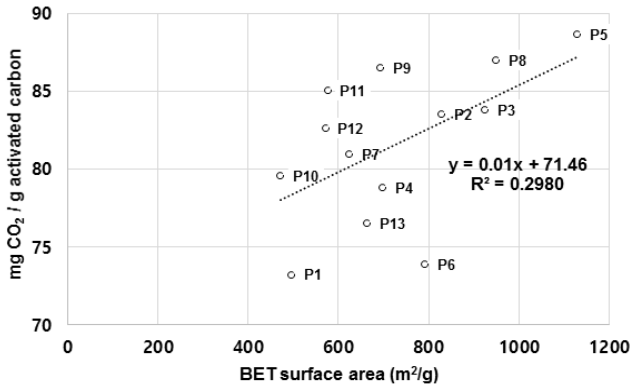


Figure 3. CO₂ adsorption capacity with the BET surface area of pinewood activated carbon.

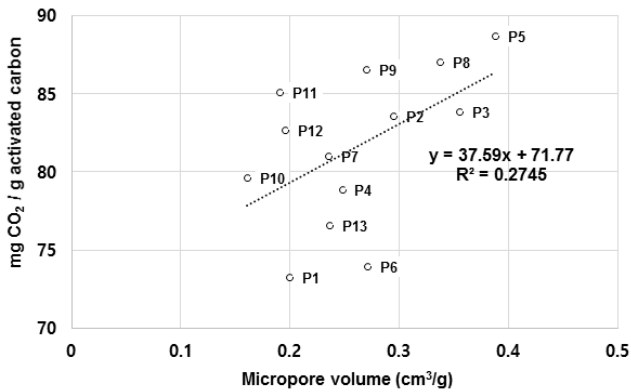


Figure 4. CO₂ adsorption capacity with the micropore volume of pinewood activated carbon.

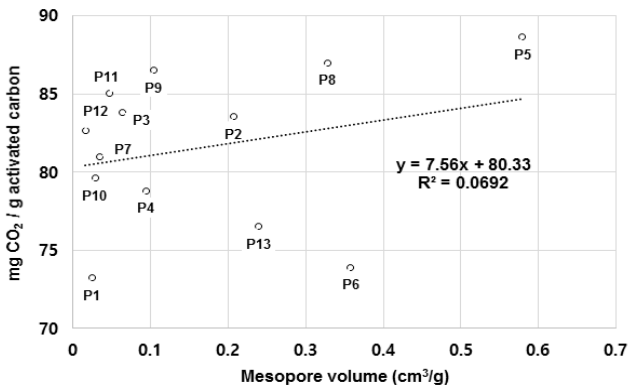


Figure 5. CO₂ adsorption capacity with the mesopore volume of pinewood activated carbon.

Figure 3과 Figure 4에서 보는 바와 같이 소나무 톱밥 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피는 이산화탄소 흡착량과 상대적으로 높은 연관성을 보인 반면에, Figure 5의 중기공 부피는 이산화탄소 흡착량과의 연관성이 매우 낮은 것으로 나타났다. 그러나 P10, P11, P12 시료는 P4, P13 시료보다 낮은 비표면적과 미세기공 부피를 가지고 있음에도 보다 높은 이산화

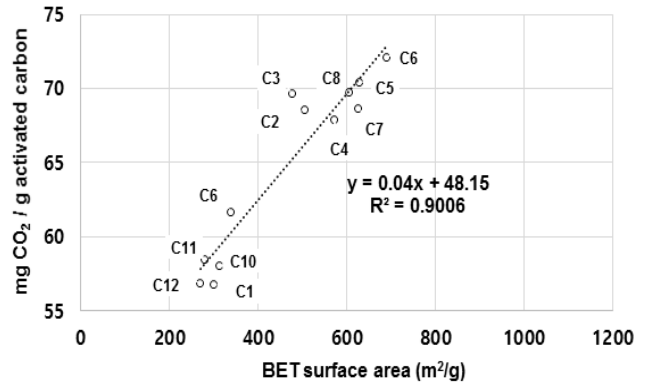


Figure 6. CO₂ adsorption capacity with the BET surface area of coal activated carbon.

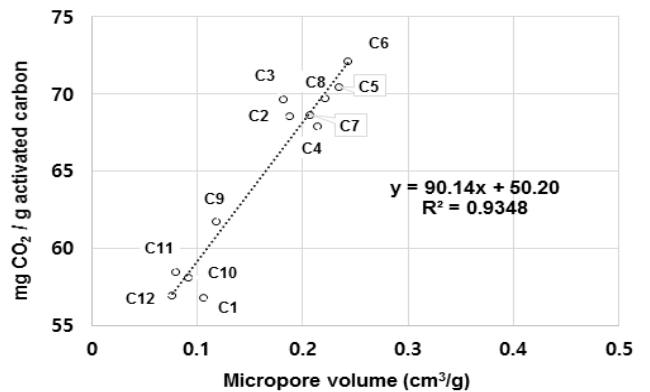


Figure 7. CO₂ adsorption capacity with the micropore volume of coal activated carbon.

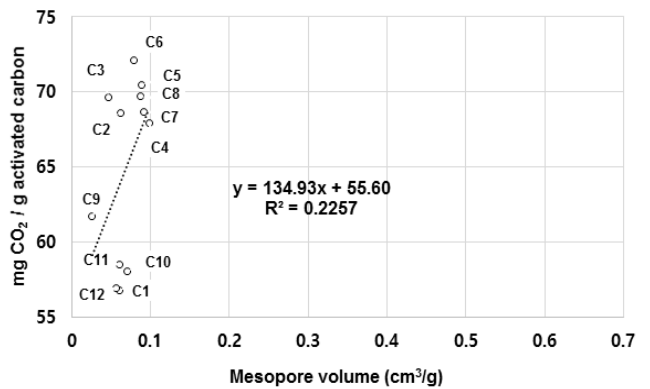


Figure 8. CO₂ adsorption capacity with the mesopore volume of coal activated carbon.

탄소 흡착량을 보여서, 본 연구에서 조사한 활성탄의 물리적 특성 이외에 다른 인자의 영향이 있음을 보여주고 있다.

소나무 톱밥 활성탄과 마찬가지로 석탄 활성탄에 대해서도 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 따른 이산화탄소 흡착량을 Figure 6~8에 각각 나타내었다. 석탄 활성탄도 비표면적과 미세기공 부피가 이산화탄소 흡착량과 연관성이 높은

반면에, 중기공 부피와는 연관성이 낮은 점에서는 소나무 톱밥 활성탄과 공통된 특성을 보였다. 그러나 석탄 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피가 나타내는 상관계수는 각각 0.9006, 0.9348로 소나무 톱밥 활성탄의 0.2980, 0.2745보다 매우 높은 값을 나타내었다. Figure 6과 Figure 7에서 보는 바와 같이

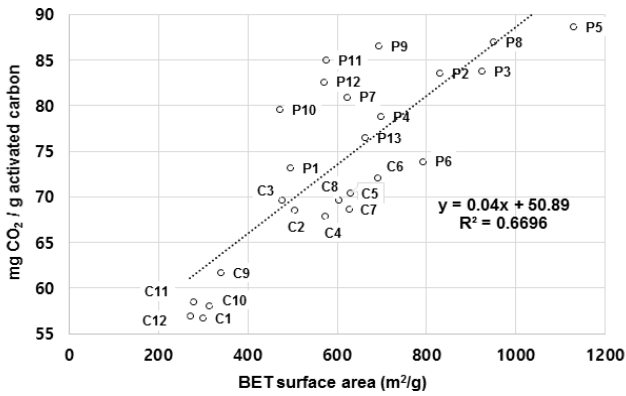


Figure 9. CO₂ adsorption capacity with the BET surface area of pinewood and coal activated carbon.

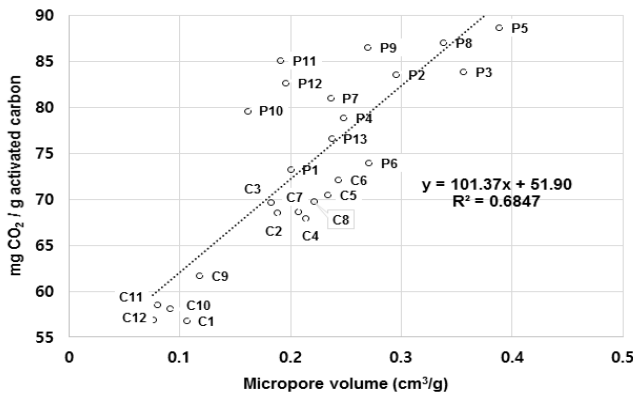


Figure 10. CO₂ adsorption capacity with the micropore volume of pinewood and coal activated carbon.

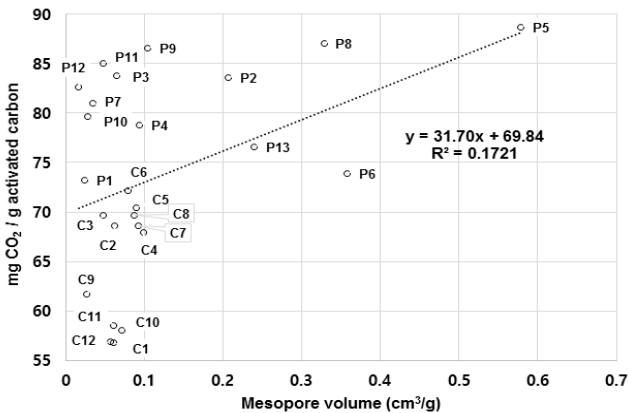


Figure 11. CO₂ adsorption capacity with the mesopore volume of pinewood and coal activated carbon.

이산화탄소 흡착량은 석탄 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피가 증가함에 선형적으로 증가하는 현상을 보였다. 이는 물리적 흡착 과정을 통한 활성탄의 이산화탄소 흡착을 보여주는 결과이다.

Figure 9~11은 소나무 톱밥 활성탄 결과와 석탄 활성탄 결과를 모아서 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 따른 이산화탄소 흡착량을 나타낸 것이다. Figure 9~11에서 보는 바와 같이 비표면적과 미세기공 부피의 상관계수는 각각 0.6696, 0.6847로 매우 밀접한 상관관계를 보이고 있다. 또한 Figure 9와 10에서 소나무 톱밥, 석탄의 활성탄 원료 간의 그래프 기울기나 경향도 매우 유사한 것으로 나타났다. 이는 이산화탄소 흡착량을 높이기 위해서는 원료에 상관없이 비표면적과 미세기공 부피를 높여야 함을 보여주는 결과이기도 하다. Figure 11과 같이 중기공 부피는 여전히 이산화탄소 흡착량에 미치는 영향이 매우 적은 것으로 나타났다.

4. 결론

소나무 톱밥과 석탄을 원료로 제조한 활성탄의 비표면적, 미세기공 부피, 중기공 부피에 따른 이산화탄소 흡착 특성을 조사하였다. 소나무 톱밥 활성탄은 석탄 활성탄보다 대체로 높은 이산화탄소 흡착량을 나타내었다. 소나무 톱밥 활성탄과 석탄 활성탄 모두에 대해서 비표면적과 미세기공 부피는 이산화탄소 흡착량과 상대적으로 높은 연관성을 보인 반면에, 중기공 부피는 낮은 연관성을 보였다. 그러나 소나무 톱밥 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피가 나타내는 상관계수가 0.2980, 0.2745이었던 반면에, 석탄 활성탄은 0.9006, 0.9348으로 나타났다. 이는 본 연구에서 조사한 활성탄의 물리적 특성 이외에 다른 인자의 영향이 있음을 보여주는 것으로, 이에 대해서는 추가 연구가 요구된다. 활성탄의 비표면적과 미세기공 부피 증가에 따른 이산화탄소 증가 경향은 소나무 톱밥 활성탄과 석탄 활성탄 모두 유사하여, 석탄 활성탄보다 대체적으로 높은 비표면적과 미세기공 부피를 나타내는 소나무 톱밥 활성탄이 대부분 더 높은 이산화탄소 흡착량을 나타내었다.

감사

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(과제번호: 2015R1-D1A1A01060942)이며, 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원(No. 20153010102030)을 받았다.

References

1. EIA., "Emission of Greenhouse Gases in the United States," DOE/EIA-0573, U. S. Energy Information Administration (2009).
2. Choi, S., Jeffrey, H., Drese, H. J., and Jones, C. W., "Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources," *ChemSusChem*, **2**(9), 796-854 (2009).

3. Rochelle, G. T., "Amine Scrubbing for CO₂ Capture," *Science*, **325**(5948), 1652-1654 (2009).
4. Veltman, K., Singh, B., and Hertwich, E. G., "Human and Environmental Impact Assessment of Postcombustion CO₂ Capture Focusing on Emissions from Amine-Based Scrubbing Solvents to Air," *Environ. Sci. Technol.*, **44**(4), 1496-1502 (2010).
5. Yu, C. H., Huang, C. H., and Tan, C. S., "A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption," *Aerosol Air Qual. Res.*, **12**(5), 745-769 (2012).
6. Creamer, A. E., Gao, B., and Zhang, M., "Carbon Dioxide Capture Using Biochar Produced from Sugarcane Bagasse and Hickory Wood," *Chem. Eng. J.*, **249**, 174-179 (2014).
7. Huang, Y. F., Chiueh, P. T., Shih, C. H., Lo, S. L., Sun, L., Zhong, Y., and Qiu, C., "Microwave Pyrolysis of Rice Straw to Produce Biochar as an Adsorbent for CO₂ Capture," *Energy*, **84**, 75-82 (2015).
8. Creamer, A. E., Gao, B., and Wang, S., "Carbon Dioxide Capture Using Various Metal Oxyhydroxide-Biochar Composites," *Chem. Eng. J.*, **283**, 826-832 (2016).
9. Zhang, Y., Maroto-Valer, M. M., and Tang, Z., "Microporous Activated Carbons Produced from Unburned Carbon in Fly Ash and their Application For CO₂ Capture," *Fuel Chem. Div. Prepr.*, **49**(1), 304-305 (2004).
10. Plaza, M. G., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Casal, M. D., Martín, C.-F., Rubiera, F., and Pis, J. J., "Development of Low-Cost Biomass-Based Adsorbents for Postcombustion CO₂ Capture," *Fuel*, **88**(12), 2442-2447 (2009).
11. Radosz, M., Hu, X., Krutkramelis, K., and Shen, Y., "Flue-Gas Carbon Capture on Carbonaceous Sorbents: Toward a Low-Cost Multifunctional Carbon Filter for "Green" Energy Producers," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**(10), 3783-3794 (2008).
12. Xiong, Z., Shihong, Z., Haiping, Y., Tao, S., Chen Yingquan, and Hanping, C., "Influence of NH₃/CO₂ Modification on the Characteristic of Biochar and the CO₂ Capture," *Bioenergy Res.*, **6**(4), 1147-1153 (2013).
13. Fan, X., Zhang, L., Zhang, G., Shu, Z., and Shi, J., "Chitosan Derived Nitrogen-Doped Microporous Carbons for High Performance CO₂ Capture," *Carbon*, **61**, 423-430 (2013).
14. Liu, L., Deng, Q. F., Ma, T. Y., Lin, X. Z., Hou, X. X., Liu, Y. P., and Yuan, Z. Y., "Ordered Mesoporous Carbons: Citric Acid-Catalyzed Synthesis, Nitrogen Doping and CO₂ Capture," *J. Mater. Chem.*, **21**(40), 16001-16009 (2011).
15. Zhao, Y., Zhao, L., Yao, K. X., Yang, Y., Zhang, Q., and Han, Y., "Novel Porous Carbon Materials with Ultrahigh Nitrogen Contents for Selective CO₂ Capture," *J. Mater. Chem.*, **22**(37), 19726-19731 (2012).
16. Sevilla, M., and Fuertes, A. B., "Sustainable Porous Carbons with a Superior Performance for CO₂ Capture," *Energy Environ. Sci.*, **4**(5), 1765-1771 (2011).
17. Hao, W., Björkman, E., Lilliestråle, M., and Hedin, N., "Activated Carbons Prepared from Hydrothermally Carbonized Waste Biomass used as Adsorbents for CO₂," *Appl. Energy*, **112**, 526-532 (2013).
18. Presser, V., McDonough, J., Yeon, S. H., and Gogotsi, Y., "Effect of Pore Size on Carbon Dioxide Sorption by Carbide Derived Carbon," *Energy Environ. Sci.*, **4**(8), 3059-3066 (2011).
19. Min, H., Ahmad, T., and Lee, S. S., "Mercury Adsorption Characteristics as Dependent upon the Physical Properties of Activated Carbon," *Energy Fuels*, **31**(1), 724-729 (2017).
20. Min, H., Ahmad, T., Park, M., and Lee, S. S., "Physical Property with the Manufacturing Conditions of Activated Carbon for Mercury Adsorption," *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, **31**(3), 302-314 (2015).