

NaOH로 침착된 활성탄의 표면특성과 H₂S 흡착능

박병배[†] · 이석기* · 박영성*
충남대학교 화학공학과, 대전대학교 환경공학과*
(2000년 7월 19일 접수, 2001년 3월 29일 승인)

Surface Characteristics and Adsorption Capacity of H₂S on the Activated Carbon Impregnated with NaOH

Byung-Bae Park[†], Suk-Ki Lee* and Yeong-Seong Park*

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Department of Environmental Engineering, Taejeon University, Taejeon 300-716, Korea

(Received July 19, 2000, Accepted March 29, 2001)

초 록

본 연구에서는 NaOH로 침착시킨 활성탄의 표면특성변화와 H₂S 흡착능을 고찰하였다. 침착시약으로 사용된 NaOH 용액의 농도는 1~8N이며, 활성탄의 입자크기는 8×30 mesh가 적용되었다. 실험결과는 침착율이 0.87~5.8% 범위내에서 증가할수록 BET 표면적은 1050 m²/g에서 783 m²/g로 감소하며, 표면산도는 0.541 meq/g-AC에서 0 meq/g-AC으로 감소하고, pH는 9.56에서 10.86으로 증가하는 것으로 밝혀졌다. 또한 NaOH로 침착시킨 활성탄의 H₂S 평형흡착능은 흡착온도와 H₂S 가스농도에 비례함을 보였으며, 흡착온도가 45°C일 때 17.87~30.34 mg/g-AC 범위의 H₂S 평형흡착능을 보임으로써 비침착활성탄에 비해 2~3 배 높은 수준을 나타냄을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The surface characteristics and H₂S adsorption capacity of activated carbon adsorbent impregnated with NaOH were investigated. The concentrations of NaOH reagent were 1~8N and the particle size of activated carbon was 8×30 mesh. The experimental results showed that the BET surface area decreases from 1050 m²/g to 783 m²/g and acidity of activated carbon decreases from 0.541 meq/g-AC to 0 meq/g-AC, while pH increases from 9.56 to 10.86 when the impregnation ratio increases from 0.87% to 5.8%. It was also found that the H₂S adsorption equilibrium capacity of activated carbon impregnated with NaOH increased with increasing temperature and H₂S concentration and varied in range of 17.87~30.34 mg/g-AC at adsorption temperature of 45°C, while was 2~3 times larger than that of pure activated carbon.

Key words : Impregnated activated carbon, Adsorption equilibrium capacity, H₂S, NaOH

1. 서 론

산업의 발전과 경제규모의 팽창에 따라 에너지소비가 크게 증가되는 가운데 대기오염물질배출이 크게 늘어나면서 심각한 환경 문제를 야기하고 있다. 이 중에서 황화수소(H₂S)는 계란 썩는 냄새가 나는 무색의 유독한 기체로서 인체의 위장이나 폐에 흡수되어 질식, 폐 질환, 신경중추마비 등을 발생시키고 있다. H₂S 가스는 폐기물 매립장, 석유 정제업, 펄프공업, 도시가스 제조업, 암모니아공업, 하수처리장 등 다양한 곳에서 발생하고 있으며, 이를 처리하기 위하여 침냉법, 흡수법, 막분리법, 흡착법 등 여러 가지 처리 방법이 제시되었다.¹⁾

이들 중 침냉법은 분리된 가스의 액화에 필요한 동력비의 과다로 경제성이 취약한 편이며, 흡수법의 경우도 장기간 운전 전에 따른 흡수액의 손실, 흡수액의 흡수 성능 저하 및 재료의 부식 문제가 아직 완전히 해결되지 못한 상태이므로 공정상의 문제점과 함께 흡수액을 이송하기 위한 동력비의 부담도 경제성을 취약하게 하는 원인이 되고 있다. 또한, 막분리법은 분리를 목적으로 하는 성분에 대한 선택성, 분리 속도 및 내구성에 대한 개선이 필요한 차세대 분리법으로 고려되고 있다.²⁻⁴⁾

한편, 흡착법은 흡수법에 비하여 재료의 부식, 흡수액 이송을 위한 동력비의 부담이 적어 상용화 공정에 많이 적용되고 있다. 그러나 각종 산업공정에서 발생하는 H₂S를 기존에 보고된 단순한 물리흡착을 통해서만 흡착, 분리특성이 크게 나타나지 않으며 한계성을 가지고 있다.⁵⁻⁸⁾ 따라서, H₂S

[†]Corresponding author : p3park@hanmail.net

를 좀더 효율적으로 분리, 제거하기 위하여 기존 활성탄 흡착제 표면을 여러 가지 화학물질로 함침, 표면처리를 함으로서 흡착능에 관계되는 관능기들을 흡착제 표면에 도입함으로써 표면 관능기의 변화와 이에 따른 흡착특성의 영향을 관찰하고 이렇게 제조된 침착활성탄을 본래의 물리 흡착력보다 성능면에서 크게 개선된 새로운 흡착제로의 활용을 목적으로 하고 있다.

이를위해, 본 연구에서는 침착활성탄에 대한 기본적인 물리 화학적 특성 파악을 위해 NaOH 시약으로 함침시킨 침착활성탄을 제조하고, 시료에 대한 BET 및 SEM 표면분석, 열천칭(Thermogravimetric analyzer, TGA), 산-염기 적정법 등 다양한 분석기법으로 분석하였으며, 아울러 흡착온도, 흡착질 농도 등의 파라미터에 대한 H₂S 흡착특성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 침착활성탄 특성분석

2.1.1. 침착활성탄 제조^{9,10)}

본 실험에 사용된 활성탄은 (주)동양탄소에서 야자각으로 제조한 입자상 제품으로 입자의 크기는 8×30 mesh이다. 이것을 증류수로 수 차례 세척한 후 150°C 건조기에서 24시간 이상 건조하고 데시게이터에 보관하였다. Table 1은 침착에 이용된 활성탄의 물성을 나타낸 것이다.

세척 건조된 활성탄에 NaOH를 함침시키기 위하여 먼저 NaOH를 증류수에 원하는 농도(1~8N)로 녹인 침착액(250 ml)에 150°C 건조기에서 24시간 이상을 건조한 후 데시게이터에 보관중인 활성탄(10 g)을 넣고 stirrer로 4시간을 교반시킨다. 충분히 교반된 활성탄-NaOH 용액 혼합물러리를 진공펌프로 수차례 세척, 여과시킨다. 세척, 여과된 활성탄을 150°C 조건에서 하루동안 건조시킨 후, 초기 활성탄 무게와의 변화로부터 함침율(침착율)을 산출하고 데시게이터 내에 보관한다. 활성탄에 함침된 NaOH의 침착율(Wt%) 변화는 침착시약인 NaOH 용액의 농도조절을 통해 이루어진다.

2.1.2. 비표면적 측정

일반 활성탄 및 침착활성탄의 비표면적은 BET(Brunauer, Emmet, Teller) 질소 흡·탈착력을 이용한 M-P(Multi-Point)

법으로 측정하였으며, 분석기는 미국 Quantachrome Co의 Autosorb-1을 사용하였다.

2.1.3. 열천칭 분석¹¹⁾

NaOH 용액으로 침착된 활성탄의 열적변화특성을 조사하기 위해 열천칭(Du-pont, 2050)을 사용하여 승온·탈착실험을 수행하였다. 실험은 활성탄시료를 sample pan에 놓은 후, 질소가스 분위기 하에서 10°C/min으로 가열하고, 100°C에서 1시간을 유지한 후 다시 1273 K까지 10°C/min 속도로 승온시키면서 탄소표면에 존재하는 산소그룹이 분해되어 일산화탄소와 이산화탄소로 분출될 때 수반되는 질량감소특성을 조사하였다.

2.1.4. pH 분석

활성탄 시료 0.5 g을 증류수 20 ml가 담긴 50 ml pyrex 용기에 첨가시킨 후 12시간 동안 기계적 진탕을 한다. 이 용액을 정지시킨 후 membrane filter(4.5 μm nylon filter)로 여과하여 pH측정기(HM-30V)로 상등액의 pH를 측정하였다.

2.1.5. 중화 적정 분석(Bohem method)^{12,13)}

시료 활성탄 1 g을 강도가 다른 세 종류의 0.1N 염기용액(NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH) 100 ml와 혼합하여 48시간 동안 기계적 진탕 후, 활성탄을 침강시켜 맑은 용액을 얻었다. 이때 얻어진 상등액 10 ml를 pH 측정장치가 부착된 적정장치(Metrohm titroprocessor Model 682)을 사용하여 탄소 표면에 존재하는 산성 표면관능기의 양을 측정하였다.

2.2. 흡착평형실험

2.2.1. 흡착평형 실험장치

Fig. 1은 흡착평형 실험장치를 나타낸 것이다. 흡착제와 흡착질가스를 충전할 수 있도록 내부 총 부피가 1,680 ml에 달하는 2개의 원통형 chamber(내경 7 cm, 길이 25 cm)로

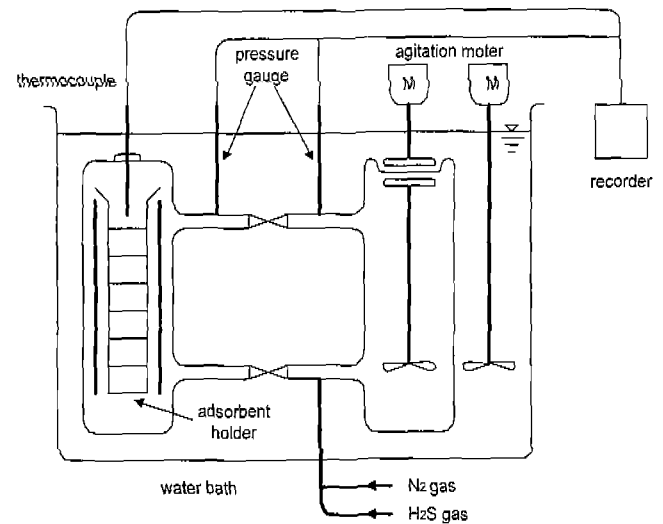


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for adsorption equilibrium.

Table 1. Physical Properties of Activated Carbon

Item	Values
Surface Area (m ² /g)	1050
Particle Size (mesh)	8 × 30
Density (g/cc)	0.43~0.47
Vol. of Micro-pore (cc/g)	0.6~0.8
Ave. Micro-pore Size (Å)	13~20

구성되어 있으며, 이들은 ball valve가 달린 2개의 관(외경 2.2 cm)으로 연결되어 있다. 그리고 연결관에는 흡착이 진행되는 동안 밀폐공간의 압력변화를 측정할 수 있도록 압력변환기(pressure transducer)가 설치되어 있으며, 흡착 과정 중 내부의 압력변화에 따른 압력변환기의 출력을 3 pen recorder에 기록되도록 하였다. 또한 원통형 chamber내의 흡착 온도 변화를 감지하기 위하여 흡착제 일정량을 충전한 흡착제 받침대의 공간 상단부에 T형 열전대가 설치되어 있다. 흡착질 가스가 주입되는 밀폐 공간 내부에는 가스의 혼합을 돕기 위하여 영구자석이 부착되어 있는 임펠러를 설치, 회전시킬 수 있도록 하였다. 또한 전체 실험설비는 등온에서의 흡착평형 실험을 위하여 온도조절이 가능한 수조내에 배치되도록 하였다.

2.2.2. 흡착평형 실험방법

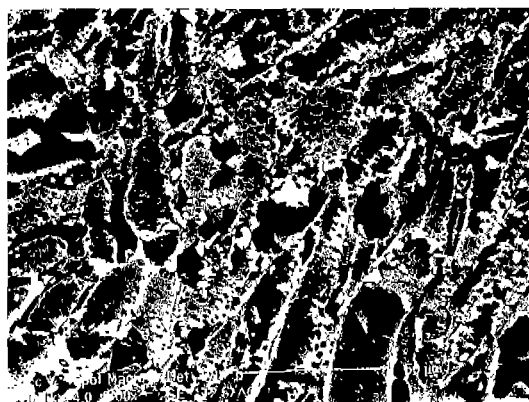
각 원통형 chamber를 연결하고 있는 상·하 2개의 valve가 차단된 상태에서 제조된 침착활성탄 일정량을 흡착제 받침대에 충전시킨다. 항온 수조의 온도를 일정하게 유지시키고 흡착제가 충전되지 않은 chamber에 H₂S 표준가스(4.69%, N₂ balance)와 N₂ 가스 일정량을 주입한 후 상·하 2개의 valve를 열어 일정농도의 H₂S 가스를 흡착제가 들어 있는 공간으로 유입시켜 실험을 시작한다. 흡착이 이루어지는 동안 3 pen recorder에 표시되는 압력과 온도를 지속적으로 측정하게 되며, 충분한 시간이 경과하여 압력이 거의 균일하게 유지되면 흡착평형에 도달한 것으로 간주하고 실험을 종료했다. H₂S 흡착실험에 적용된 실험조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

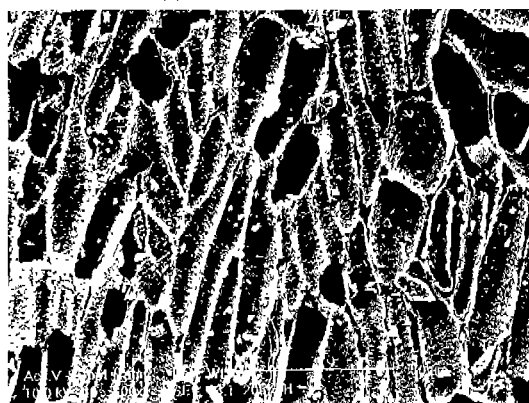
3.1. 침착활성탄의 비표면적 및 SEM 특성

제조된 침착활성탄 중에서 침착율이 0.87 wt%, 5.85 wt%인 침착활성탄과 비침착 활성탄의 비표면적은 비침착 활성탄의 비표면적이 1050 m²/g, 0.87 wt% 침착활성탄이 867 m²/g, 5.85 wt% 침착활성탄이 783 m²/g으로 측정되어 비표면적은 침착율에 반비례하는 것으로 나타났다. 이는 침착용 시약인 NaOH 용액에 의해 활성탄의 미세기공(micro pore)이 막히는 현상에 기인하는 것으로 판단된다.¹⁴⁾

Fig. 2는 일반 활성탄과 침착활성탄의 기공내부구조를 전자



(a) without impregnation



(b) impregnated with 5.85wt% of NaOH

Fig. 2. SEMs of pore structure for activated carbon.

a) without impregnation b) impregnated with 5.85 wt% of NaOH.

주시현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. a)는 비침착 활성탄의 내부단면을 나타낸 것으로 많은 미세기공이 분포하나, b)의 침착활성탄 내부의 미세기공은 침착과정을 통해 많은 부분이 막혀 있음을 보여주고 있다. 이러한 결과는 위에서 언급한 침착활성탄의 BET 표면적 감소특성과 잘 일치하는 것이다.

3.2. 침착활성탄의 열칭칭 분석

Fig. 3은 침착활성탄의 승온·탈착 실험결과를 나타낸 것이다. 침착율이 증가할수록 침착활성탄의 질량감소율이 늘어나는 경향을 볼 수 있다. 이러한 승온·탈착에 의해 일어나는 질량감소는 활성탄 표면에 존재하는 탄소, 산소, 수소 성분들과 침착에 의해 새롭게 도입된 표면에 존재하는 관능기들의 열분해에 의해 일어나는데, 특히 분해 생성물은 조성은 표면산소관능기(carboxyl기, lacton, phenol기 등)의 가열에 의한 CO와 CO₂의 혼합물로 분해되는 것이라 생각된다.^{15,16)}

3.3. 침착활성탄의 pH와 중화적정분석

Fig. 4는 침착활성탄의 산도를 조사하기 위해 Bohem이

Table 2. Experimental Parameter and Application Range

Parameter	Application
Adsorbent	activated carbon
Adsorbate	H ₂ S gas (4.69%)
Concentration	4.96~18.23 mg/l
Temperature condition	25~45°C
Impregnated solution	NaOH

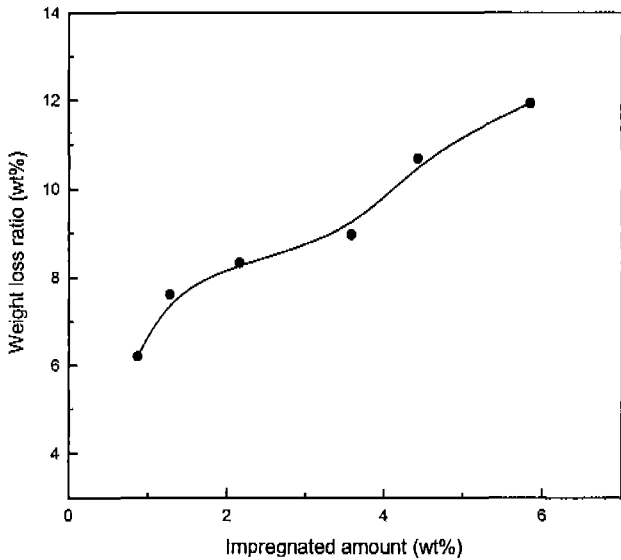


Fig. 3. Variation of weight loss of activated carbon as a function of impregnated amount after heat treatment at 1000°C with a heating rate of 10°C/min under N₂.

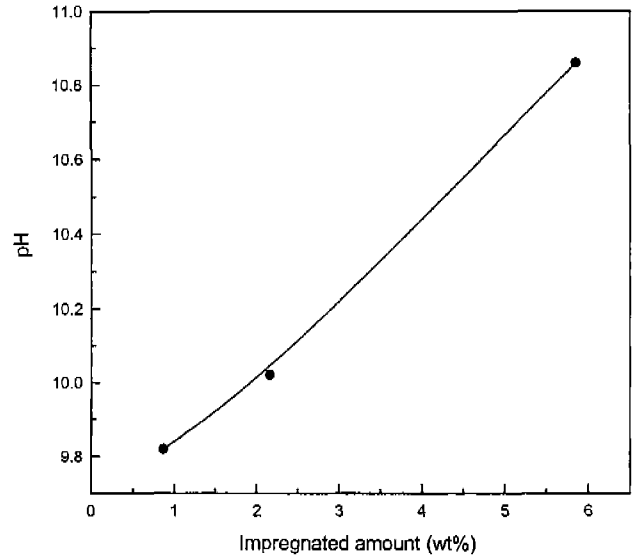


Fig. 5. Variation of pH as a function of impregnated amount.

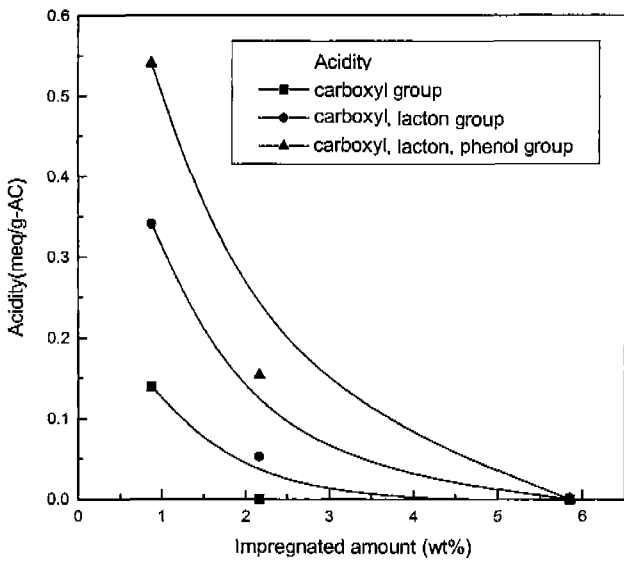


Fig. 4. Surface characteristics of impregnated AC by titration method.

제안한 방법에 따라 중화 적정된 결과이다. 침착율이 0.87~5.85 wt%로 증가하였을 때, NaHCO₃에 의해 적정된 강산성의 carboxyl group은 0~0.14 meq/g-AC, Na₂CO₃에 의해 적정된 carboxyl group과 약산성 carboxyl group인 lacton group은 0~0.341 meq/g-AC, NaOH에 의해 적정된 carboxyl group, lacton group 및 phenol group은 0~0.541 meq/g-AC 범위에서 침착율에 반비례하여 산도(acidity)가 변하는 것을 보여주고 있다. 이것은 침착율이 증가함에 따라서 산성관능기에 속하는 carboxyl group, lacton group, phenol

group의 양이 감소하기 때문으로 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 NaOH 시약으로 표면처리한 활성탄의 산도를 측정 한 심등¹²⁾과 Polovina등¹³⁾의 연구결과와 일치하는 것이다.

또한 Bohem 등의 연구에 의해 NaHCO₃는 강산성의 carboxyl group을, Na₂CO₃는 carboxyl group과 약산성 carboxyl group인 lacton group을 중화하고, NaOH는 carboxyl group, lacton group 및 phenol group을 중화하므로 NaOH에 의해 중화된 산도가 탄소의 총 표면산도를 나타내며 이들 관계로부터 각 산성관능기에 대한 정성·정량적인 분석이 가능함을 알 수 있다.¹⁶⁻¹⁹⁾

Fig. 5는 침착활성탄에 대한 침착전·후의 pH의 변화를 나타낸 것이다. NaOH 침착활성탄은 침착율이 0.87 wt%에서 5.85 wt%로 증가하였을 때 pH가 9.56에서 10.86로 14%정도 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 침착율이 증가함에 따라서 알칼리성분의 활성탄표면 중화기능에 의해 활성탄표면의 산성관능기가 감소하게 되고, 이로 인해 pH값이 증가하게 되는 것으로 볼 수 있다.

3.4. 평형 흡착량에 대한 온도 영향

Fig. 6은 온도 변화에 따른 비침착 활성탄의 H₂S 가스의 평형흡착량 변화를 보여주고 있다. 흡착온도를 25°C에서 45°C로 증가시킬 경우 H₂S의 주입농도가 4.96 mg/로 일정하게 한 경우, H₂S 흡착량이 13.24 mg/gAC에서 2.01 mg/gAC로 약 85% 감소한 것으로 나타났다. 이처럼 H₂S의 평형흡착량이 흡착온도에 반비례하는 것은 비침착 활성탄의 경우 온도가 증가할수록 흡착질가스의 휘발성이 증대되면서 물리적인 결합(physical bonding)을 방해하기 때문인 것으로 판단된다.²⁰⁾

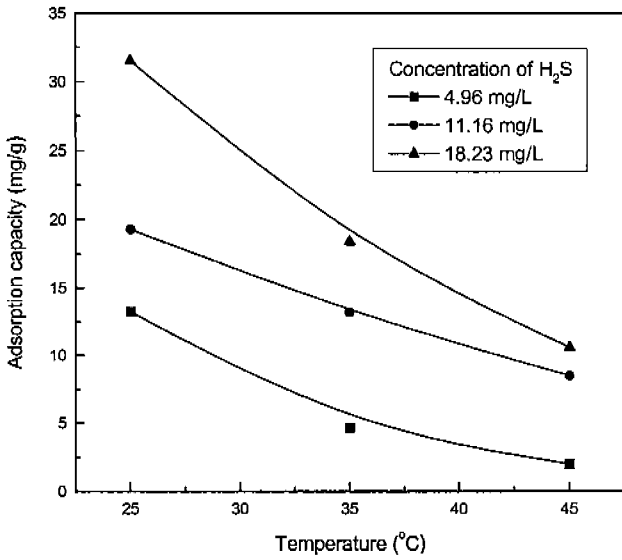


Fig. 6. Effect of temperature on H₂S adsorption for pure activated carbon.

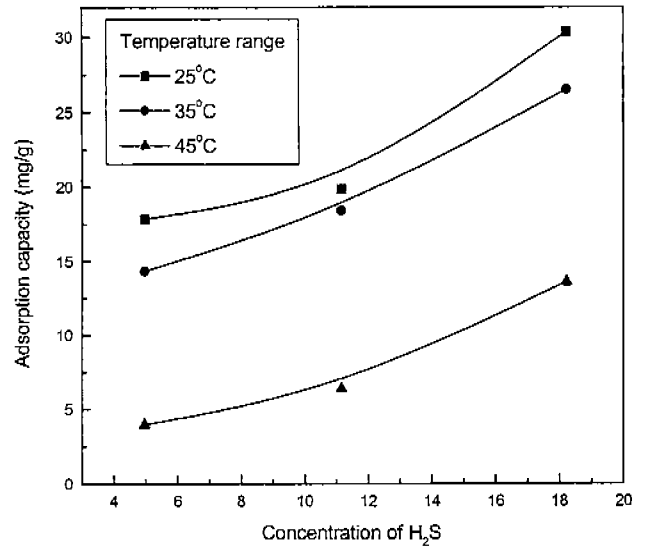


Fig. 8. Effect of concentration on H₂S adsorption for pure activated carbon.

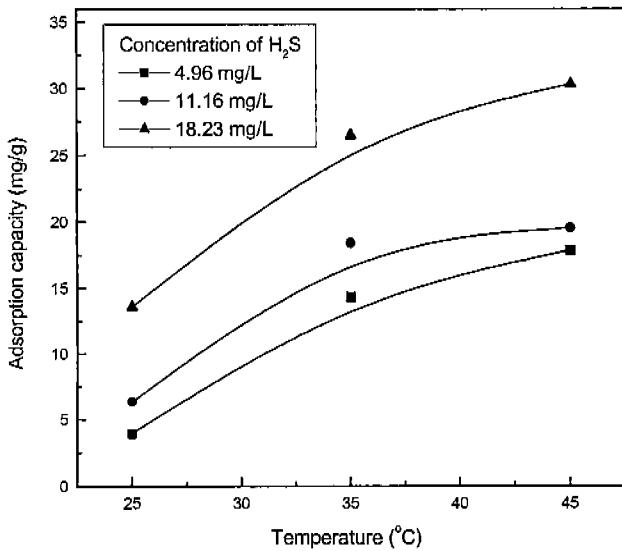


Fig. 7. Effect of temperature on H₂S adsorption for activated carbon impregnated with 5.85 wt% of NaOH.

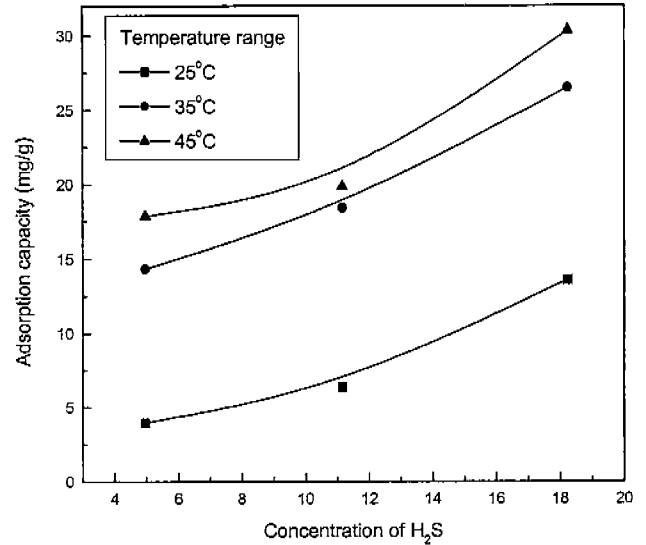


Fig. 9. Effect of concentration on H₂S adsorption for activated carbon impregnated with 5.85 wt% of NaOH.

Fig. 7은 온도변화에 따른 5.85 wt% NaOH-침착활성탄의 H₂S 평형흡착량 변화를 나타낸 것이다. 흡착온도를 25°C에서 45°C로 증가시킬 경우, 평형흡착량은 2.2~4.5배 범위에서 오히려 크게 증가하는 것으로 나타나 비침착 활성탄과 비교해 아주 상반된 결과를 보여주고 있다. 이는 침착활성탄의 경우 H₂S 흡착이 주로 화학흡착에 의해 온도가 증가할수록 평형 흡착량이 증가하기 때문이며, 따라서 고온조건일수록 침착활성탄이 H₂S 흡착처리에 효율적으로 적용될 수 있음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 동일한 H₂S 시료에 대해 침착용 시약으로 NaOH 대신 Na₂CO₃로 침착시켜 실

험한 조등⁵⁾의 결과와 일치하는 것이다.

3.5. 평형 흡착량의 농도 영향

Fig. 8은 H₂S의 농도변화에 따른 비침착 활성탄의 H₂S 평형흡착량을 나타낸 것이다. 온도를 45°C로 고정하고 H₂S 농도를 4.96 mg/L에서 18.23 mg/L로 증가시켰을 때 평형흡착량은 2.01 mg/g-AC에서 13.2 mg/g-AC로 증가하고 있다. 주어진 온도에서 가스의 농도(분압)에 비례하여 평형흡착량(능)이 증가하는 것은 Langmuir나 Freundlich의 등온흡착식에서 제시된 일반적 흡착특성과 부합되는 것이다.^{21,22)}

Fig. 9는 H₂S 주입농도변화에 따른 5.85 wt% NaOH-침착활성탄의 평형흡착량을 나타낸 것이다. 평형흡착량은 주어진 온도에 있어서 H₂S 주입농도에 비례하여 증가하며, 그 크기는 비침착탄에 비해 다소 높게 나타났다. 이러한 현상은 침착에 의해 활성탄 기공이 폐쇄되었으나, NaOH 침착에 따른 화학흡착이 크게 증가되었기 때문으로 볼 수 있다.

4. 결 론

NaOH를 함침시킨 활성탄 흡착제를 이용한 H₂S 가스 흡착특성실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 활성탄을 NaOH로 함침시키면 활성탄 내부의 미세기공이 일부 폐쇄되는 현상이 수반되면서 BET 표면적이 18~5%정도 감소되는 것을 확인할 수 있었다.
2. 열천칭실험과 중화적정법, pH 분석등을 이용해 침착활성탄의 물리화학적인 특성을 분석한 결과, NaOH의 침착무게분율이 0.87%에서 5.8%로 증가할 때 열천칭에서의 승온·탈착에 의한 중량감소율이 2배정도 증가하며, 표면 염기그룹의 증가에 의해 pH가 14%정도 증가되고, 산-염기 적정에 의한 산도가 0.541 meq/g-AC에서 0 meq/g-AC까지 크게 감소하는 현상이 확인됨으로써 침착메카니즘에 대한 정성·정량적인 분석이 가능함을 알 수 있었다.
3. 침착활성탄의 H₂S 가스 평형흡착능은 비침착활성탄과 달리 온도에 비례함을 보였으며, 흡착온도 45°C에서 비침착 조건에 비해 2~3배 높은 17.87~30.34 mg/g-AC 범위의 평형흡착능을 보임으로써 고온조건에서 유해가스 처리시 침착활성탄이 효율적으로 적용될 수 있을 것으로 판단되었다.

REFERENCES

1. 박영성, "IGCC용 고온건식 탈황시스템 개발," 한국전력공사 기술연구원, 연구보고서, KRC-92G-T05, pp. 4-20 (1994).
2. 박영태, "활성탄," 동아기술, pp. 229-240 (1996).
3. A. L. Kohl and F. C. Riesenfeld, "Gas Purification," 4th Ed. Gulf Publishing Company, Huston Texas, U.S.A. (1985).
4. W. J. Koros, "Adsorption/Desorption Technology," Proceeding for Separation of Fluid Mixtures, The University of Texas at Austin, College of Engineering, Feb. (1991).
5. 조기철, 임주원, 조상원, 송주석, 오광중, "Na₂CO₃ 침착활성탄을 이용한 H₂S 제거에 관한 연구(I)," 대한환경공학회지, **21**, 2003-2011 (1999).
6. J. A. Menendez and J. Phillips, "On the Modification & Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon," *Langmuir*, **12**, 4404-4410 (1996).
7. H. Tamon and M. Okazaki, "Influence of Acidic Surface Oxides of Activated Carbon on Gas Adsorption Characteristics," *Carbon*, **34**, 741-748 (1996).
8. X. S. Zhao, G. Y. Cai, Z. Z. Wang, Q. X. Wang, Y. H. Yang and J. S. Luo, "Influences of Surface Functional Groups on Catalytic Activity over Activated Carbon Catalysts for Sulfur Dioxide Removal from Flue Gases," *Applied Catalysis B:Environmental* **3**, 229-237 (1994).
9. 이후근, "흡착제와 그의 활용에 관한 WORKSHOP(III)," 제3회 Workshop Proc., 한국화학공학회, **3**, 203-235 (1995).
10. 성주환, 이건홍, "산처리 활성탄을 이용한 암모니아의 흡착 특성," 화학공학의 이론과 응용, **3**, 2093-2096 (1997).
11. 정상원, 김명수, 이증기, 박달근, "활성탄의 특성과 VOC 흡착과의 관계," 화학공학의 이론과 응용, **3**, 1577-1580 (1997).
12. 심재운, 유승곤, "구리, 니켈의 흡착에 대한 활성탄소섬유 표면처리영향," 화학공학, **36**, 903-907 (1998).
13. M. Polovina, B. Basic, B. Kaluderovic and A. Dekanski, "Surface Characterization of Oxidized Activated Carbon Cloth," *Carbon* **35**(8), 1047-1052 (1997).
14. 심재운, 고경열, 김선영, 양범호, 유승곤, "산, 염기 처리 활성탄소섬유의 흡착특성," 화학공학의 이론과 응용, **3**, 2097-2100 (1997).
15. 고윤희, 서경원, 박달근, "O₂-NH₃ 처리로 인한 활성탄의 SO₂ 흡착능조사," 한국에너지공학지, **4**, 76-84 (1995).
16. 양범호, 김철규, 김지동, 유승곤, "오존처리된 활성탄소섬유의 표면화학적 특성 연구," 화학공학의 이론과 응용, **4**, 2677-2680 (1998).
17. H. P. Boehm and G. Bewer, Proc. 4th Internat. London Carbon and Graphite Conf., 1974, Soc. Chem. Ind., London, pp. 344 (1976).
18. H. P. Boehm, "Chemical Identification of Surface Groups," *Adv. Cat.*, **16**, 179-184 (1964).
19. H. P. Boehm, "Some Aspects of The Surface Chemistry of Carbon Blacks and Other Carbons," *Carbon* **32**(5), 759-769 (1994).
20. 김명숙, 송덕만, 조항대, 최원길, 이형근, "활성탄 고정층 반응기에서 BTX의 기상 흡착특성," 화학공학의 이론과 응용, **3**, 2681-2684 (1997).
21. 박영태, "흡착제와 그의 활용에 관한 WORKSHOP(II)," 제2회 Workshop Proc., 한국화학공학회, **2**, 151-181 (1993).
22. 문기호, 나병기, 송형근, 서성섭, "활성탄에 대한 CO₂-CO-H₂ 혼합기체의 흡착 평형," 화학공학, **33**, 621-632 (1995).