

PH6) 산과 염기로 개질한 활성탄의 methlymercaptan 흡착특성

이준혁, 김효원, 이송우, 감상규¹, 천재기, 이민규
부경대학교 응용화학공학부, ¹제주대학교 토목환경공학부

1. 서 론

최근 악취문제는 삶의 질과 직결된 환경문제로 대두되고 있다. 국내에서는 2004년에 악취방지법이 제정되었으며 악취를 전형적인 오염의 한 형태로 규정하고 있다(Kim et al., 2005). 악취물질 중에서 대표적인 물질로는 hydrogen sulfide(H₂S), methyl mercaptan(MM), 그리고 dimethyl disulfide(DMDS) 등이 있다. H₂S는 0.0005 ppmv, MM은 0.00012 ppmv, 그리고 DMDS는 0.00028 ppmv로 아주 낮은 농도에서도 냄새를 인자할 수 있으며, 사람에게 혐오감을 느끼게 한다. 이 중에서 특히 MM은 썩은 양파 냄새의 무색기체로 매우 낮은 농도에도 구역질이나 식욕을 떨어뜨리는 부작용을 일으키는 것으로 알려지고 있다.

이러한 악취물질들의 제거에 대한 연구로는 Bagreev 등(2001)과 Kim 등(2005)은 활성탄으로 MM 가스의 흡착특성을 고찰하였다. 최근 들어서는 활성탄을 개질하여 MM의 흡착능을 향상시키기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. Adib 등(2000)은 활성탄을 HNO₃ 및 (NH₄)₂S₂O₈와 같은 산으로 처리한 경우에 MM 가스의 흡착특성을 고찰하였으며, Bashkova 등(2002)은 여러 종류의 활성탄을 H₂O₂로 개질하여 MM 가스의 흡착특성을 고찰한 결과 활성탄을 산으로 처리한 경우 MM 가스의 흡착량은 일반적으로 증가하였지만, 활성탄의 종류에 따라서는 흡착량이 감소하는 결과도 보인다고 하였다. 또한 Guo 등(2007)은 야자계 활성탄을 KOH로 처리하였을 경우에 H₂S의 흡착특성을 고찰하였다.

본 연구에서는 활성탄을 HNO₃와 NaOH로 처리한 경우에 비표면적, 산도, 활성탄 표면의 작용기의 변화를 살펴보고 그에 따른 MM 가스의 흡착특성을 비교 검토하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료

본 실험의 흡착질은 농도 1,000 ppmv MM 가스를 사용하였으며 이 물질의 특성은 분자량 48.11 g/mol, 밀도 0.896 cm³/g, b.p. 5.8°C, 그리고 증기압 1,536 mmHg로 나타났다.

흡착제는 S사에서 제조한 입상 활성탄을 사용하였으며, 이를 분쇄하여 40/60 mesh의 일정한 크기로 선별한 후 105°C dry oven에서 24시간 건조 후 사용하였다. 원시 활성탄을 개질하기 위하여, 1N-HNO₃용액과 1-NaOH 용액을 사용하였다. 활성탄을 1N-HNO₃용액과 1N-NaOH 용액에 각각 넣고 70°C에서 8시간 동안 교반 하였다. 처리한 활성탄을 증류수로 충분히 세척한 후 건조기에서 105°C로 24시간 동안 건조하였다. 원시 활성탄은 ACS, 1N-HNO₃와 1N-NaOH 으로 처리한 활성탄은 ACS-AN와 ACS-BN으로 각각 명명하였다.

2.2. 실험 방법

BET 장치(Quantachrome Autosorb)를 사용하여 각 활성탄의 세공구조를 고찰하였다. 액체질소 온도에서 실험을 수행하였다. BET 비표면적(specific surface area), 총 세공부피(single point total pore volume), 평균 세공직경(average pore diameter)을 측정하였다. 사용한 활성탄의 물리적 특징은 Table 1에 나타내었으며, ACS의 BET 비표면적(specific surface area)은 $1,067 \text{ m}^2/\text{g}$, 총 세공부피(single point total pore volume)는 $0.55 \text{ cm}^3/\text{g}$, 요오드 흡착량(iodine adsorption)은 $1,100 \text{ mg/g}$, 그리고 평균 세공직경(average pore diameter)은 20.7 \AA 이었다. 활성탄의 표면특성을 알아보기 위하여, Boehm(1996) 적정으로부터 산도와 염기도 그리고 활성탄 표면의 작용기를 결정하였다. 각 활성탄의 산도와 염기도는 0.5g 의 건조된 활성탄을 50 ml 의 0.1N-NaOH 와 0.1N-HCl 용액에 넣고 48시간 동안 교반기에서 교반시키고, 각 용액을 멤브레인 필터로 여과한 후 여과된 각 용액을 20 ml 채취하여 산도는 0.1N-HCl 로 적정하였고, 염기도는 0.1N-NaOH 로 적정하여 계산하였다.

흡착반응기는 내경 12 mm , 높이 200 mm 인 Pyrex 유리관을 사용하였고 실험 온도는 20°C 로 일정하게 유지하여 운전하였다. 먼저 regulator로 MM 가스와 air의 유출 압력을 일정하게 한 다음 flow meter로 MM 가스의 유량을 30 ml/min , air의 유량을 70 ml/min 로 조절하여 MM 가스의 농도를 300 ppmv 로 유지시켰다. 이 가스를 반응기의 하부로 유입시켜 상부로 배출되게 하였다. 배출된 가스는 gas chromatography (Shimadzu GC-A9)의 injection port에 연결하여 유출부에서 유출되는 가스의 농도를 일정 간격으로 분석하였다. GC는 FPD (Flame Photometric Detector) 검출기를 사용하였으며, oven 온도는 100°C , 검출기 온도는 220°C , injector 온도는 220°C 이고, 공기, N_2 및 H_2 의 유량은 각각 500 , 20 , 40 ml/min 로 하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

ACS, ACS-AN, ACS-BN의 MM 가스에 대한 파괴특성을 살펴보기 위하여 MM 가스의 농도 300 ppmv , 유량 70 ml/min , 활성탄의 양은 0.3 g 으로 하여 운전한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 파괴곡선에서 유출농도가 유입농도의 10%되는 점을 파괴시간(t_b)으로 정의할 때, ACS 파괴시간은 350 min , ACS-AN은 $1,050 \text{ min}$, ACS-BN은 180 min 으로 ACS-AN>ACS>ACS-BN 순으로 나타났다. 각 활성탄의 포화흡착량은 ACS 80 mg/g , ACS-AN와 ACS-BN은 각각 190 mg/g 및 76 mg/g 으로 ACS-AN>ACS> ACS-BN 순으로 나타났다. 산과 염기로 개질된 활성탄의 산도, 염기도 그리고 작용기 그룹을 Boehm 적정을 사용하여 얻은 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 산도는 ACS-AN>ACS> ACS-BN 순으로 나타났다. 따라서 MM 가스의 흡착량은 산도가 증가할수록 증가하였다. 또한, Table 1에서 산과 염기로 개질한 활성탄은 원시 활성탄에 비해 BET 비표면적이 변화함을 알 수 있었다. 산으로 개질한 활성탄은 미세공이 파괴되어 BET 비표면적이 감소함을 알 수 있었고, 염기로 개질한 활성탄은 미세공이 더 증가하여 BET 비표면적이 증가함을 알 수 있었다. 비표면적의 크기와 총 미세공 부피는 ACS-BN>ACS>ACS-AN 순서로 나타났다. 따라서 활성탄의 MM 가스 흡착량은 비표면적이나 총 미세공 부피보다는 활성탄의 산

도에 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

Table 1. Characteristics of activated carbons modified with acid and base

Properties	ACS	ACS-AN	ACS-BN
Raw material	coconut shell	coconut shell	coconut shell
Type	granular	granular	granular
Particle size (mesh)	40/60	40/60	40/60
BET specific surface area (m ² /g)	1,067	975	1,134
Single point total pore volume(cm ³ /g)	0.55	0.50	0.59
Average pore diameter (Å)	20.7	20.7	20.8

Table 2. Values of acidity and functional groups obtained from Boehm titration

AC	Carboxyl (mmol/g)	Phenol (mmol/g)	Lactone (mmol/g)	Total acidity (mmol/g)
ACS	0.03	0.33	0.33	0.69
ACS-AN	0.49	0.59	0.73	1.81
ACS-BN	0.04	0.24	0.35	0.63

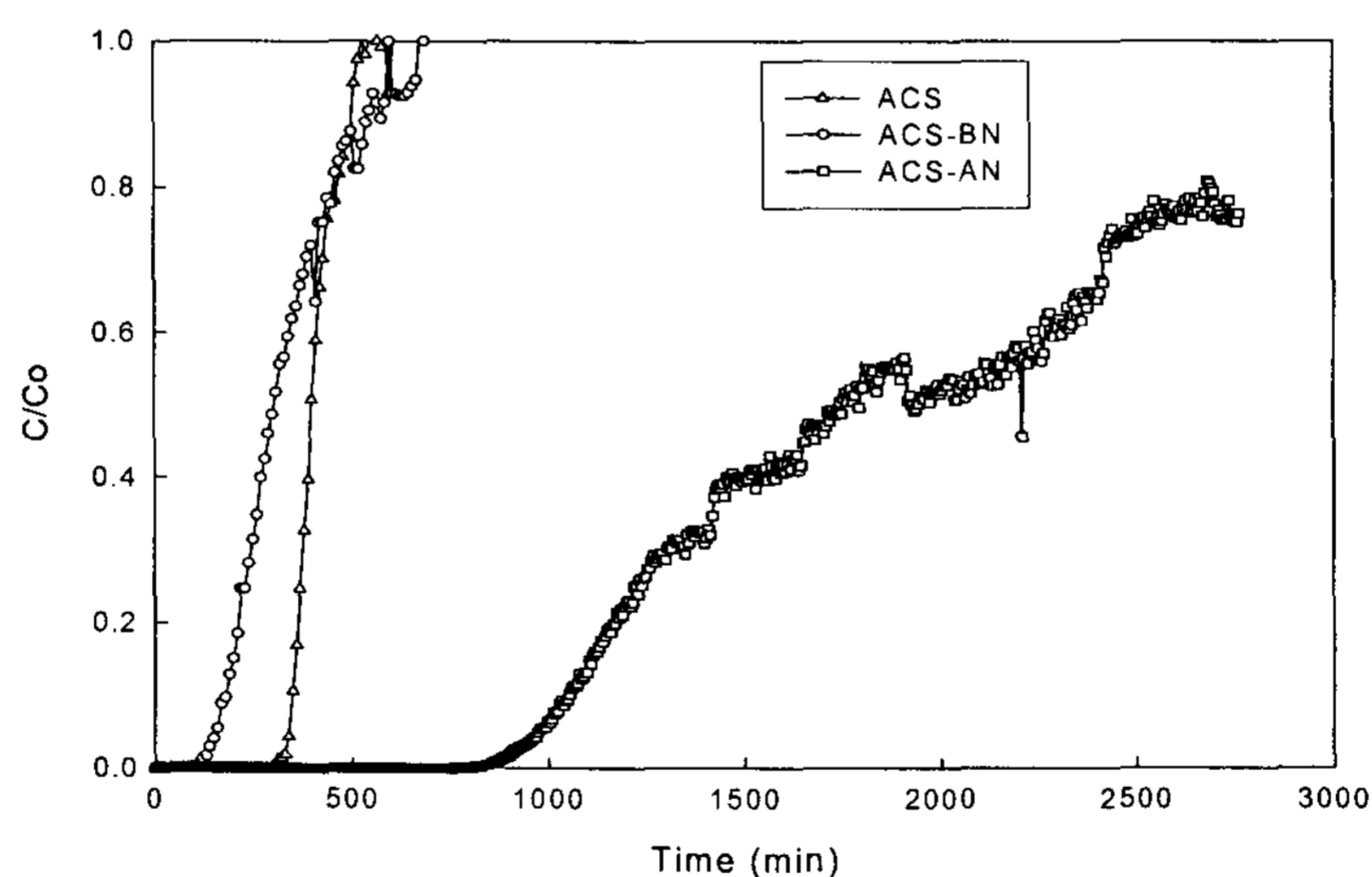


Fig. 1. Comparison of breakthrough curves of methyl mercaptan (MM) on various activated carbons (concentration : 300 ppmv, flow rate : 70 ml/min, amount : 0.3 g, temperature : 20°C).

4. 결 론

1N-HNO₃와 1N-NaOH 용액으로 개질한 활성탄의 특성을 비교하기 위해 농도 300 ppmv methyl mercaptan (MM)으로 흡착 실험하여 흡착량을 비교해 본 결과 비표면적이나 총 미세공 부피보다는 활성탄의 산도에 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Adib F., Bagreev A., Bandosz T. J., 2000, Analysis of the relationship between H₂S removal capacity and surface properties of unimpregnated activated carbons, *Environ. Sci. Technol.*, 34, 686-692.
- Bagreev A., Bandosz T. J., 2001, H₂S adsorption/oxidation on unmodified activated carbon: importance of prehumidification, *Carbon*, 39, 2303-2311.
- Bashkova S., Bagreev A., Bandosz T. J., 2002, Effect of surface characteristics on adsorption of methyl mercaptan on activated carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 4346-4352.
- Boehm H. P., 1996, In *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 16, 179-274.
- Guo J., Luo Y., Lua A. C., Chi R., Chen Y., Bao X., Xiang S., 2007, Adsorption of hydrogen sulphide(H₂S) by activated carbons derived from oil-palm shell, *Carbon*, 45, 330-336.
- Kim D. J., Lee H. I., Yie J. E., Kim S. J., Kim J. M., 2005, Ordered mesoporous carbon: implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, 43, 1868-1873.
- Ki, D. J., Seo S. G., Kim S. C., 2005, Removal of odor-containing sulfur compound, methyl mercaptan using modified activated carbon with various acidic chemicals, *J. KOSAE.*, 21, 155-160.