

침착활성탄을 이용한 *tert*-Butyl Mercaptan의 흡착특성 연구

김 상 범

경기대학교 화학공학과

(2003년 2월 12일 접수, 2003년 3월 21일 채택)

Adsorption characteristics of *tert*-Butyl Mercaptan on Impregnated Activated Carbon

S. B. Kim

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

(Received 12 February 2003 ; Accepted 21 March 2003)

요 약

본 연구에서는 부취물질인 *tert*-butyl mercaptan을 효율적으로 제거하기위해 활성탄에 염화구리나 요오드화칼륨이 침착된 침착활성탄과 비침착 활성탄의 흡착능을 비교 고찰하였다. 염화구리나 요오드화칼륨이 침착된 활성탄이 비침착활성탄에 비해 흡착능이 월등히 우수 하였다. 또한 침착물에 따른 흡착능을 조사하였으며 침착물이 일정량이상 증가하면 흡착능이 감소하였다. 침착 후 탈착되는 물질을 적외선 분광 분석기를 사용하여 분석한 결과 *tert*-butyl mercaptan이 부취능이 1/1000이하인 *tert*-butyl dimethyl sulfide로 전환되었으며 질소분위기하에서의 반응실험을 통해 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.

Abstract - The adsorption characteristics of *tert*-butyl mercaptan(TBM) on base activated carbon and activated carbon impregnated with CuCl_2 or KI were studied. Adsorption of TBM on the surface of the KI or CuCl_2 impregnated activated carbon was detected by gas chromatograph equipped with a flame photometric detector. The amount of adsorption on those impregnated carbon found to be 7 or 8 times greater than on the non-impregnated activated carbon and varied according to the concentration of impregnated metal. FT-IR measurement showed that major reaction occurring on the surface of the catalytic adsorbent was dimerization of TBM into di-*tert*-butyl disulfide which had no stench.

Key words : impregnated activated carbon, KI, CuCl_2 , *tert*-butyl mercaptan

1. 서 론

현재 각 가정에서 난방 및 취사를 위하여 간편하게 공급받아 사용하고 있는 천연가스는 무색 무취의 인화성이 강한 가스 물질로 가스가 누출되었다고 감지되지 않는다. 이러한 이유 때문에, 가스를 공급받아서 사용하는 과정

에서 가스 누출을 쉽게 감지하여 사전에 가스 누설에 의한 폭발사고나 화재사고를 방지하고자 하는 목적으로 매우 적은 농도에 의해서도 인간의 후각을 강하게 자극하는 휘발성 물질을 가스에 첨가하여, 소량의 가스 누출도 검출기 없이 단순히 사람의 후각만으로도 감지되도록 하고 있다. 이와 같이 인화성 가스에 냄새가

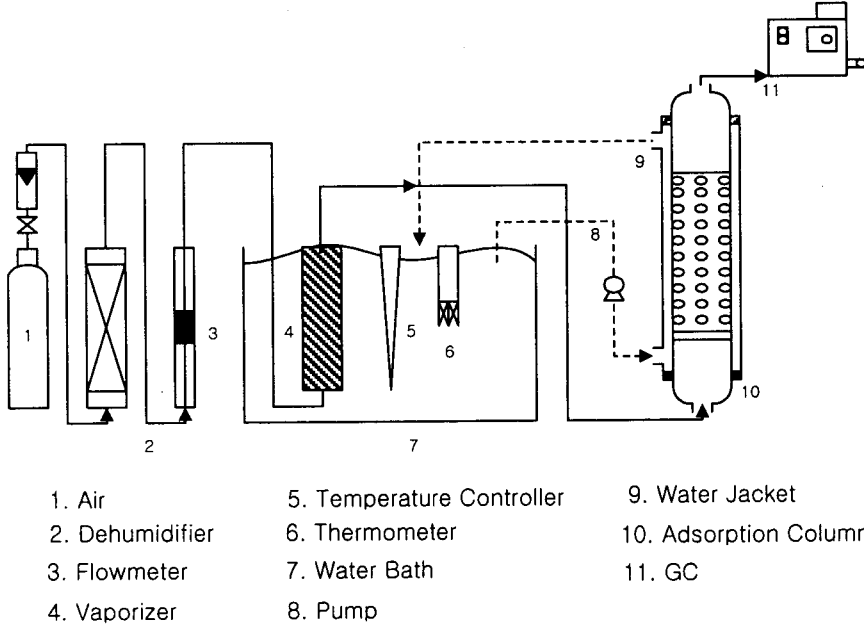


Fig. 1 Schematic Diagram of Experimental Setup.

나도록 첨가하여 주는 물질을 부취제(natural gas odorant)라고 일컫는데, 현재 가스공사에서는 부취제로는 tertiary-butyl mercaptan(TBM)과 tetra-hydrothiophene (THT)을 사용하고 있다. 이들 두 물질은 극소량에 의해서도 강하게 후각을 자극하는 황 화합물로서, 단 단위 ppm의 농도에 의해서도 인간의 후각에 의하여 쉽게 인지될 수 있다.

순수한 천연가스는 일단 수입되면 부취제를 첨가하여 인위적으로 냄새가 나도록 하는 과정을 거치는데, 이때 사용되는 주입장치의 고장이나 보수시 주입부분에서 부취제가 외부로 누출된다. 부취제는 독성을 가지고 있지 않기 때문에 안전상의 관점에서 보면 그리 큰 문제가 되지는 않으나, 외부 대기중으로 방출될 경우 상당히 불쾌한 냄새를 야기할 뿐만 아니라, 외부인에 의하여 부취제가 아니라 가스가 새고 있는 것으로 오인될 우려를 안고 있기 때문에 이렇게 누출된 부취제는 최대한 제거하여야 할 필요가 있다.

이와 같이 부취제 주입장치에서 누출되는 부취제를 제거하기 위해 활성탄을 이용한 흡

착법을 사용하고 있다. 활성탄은 그 표면적이 매우 커서 순간 흡착력이 뛰어나고 매우 높은 표면 흡착력을 가지고 있으나 이와 같은 방법은 단순히 물리 흡착에만 의존하는 방법으로서, 일정량의 활성탄이 처리할 수 있는 부취제의 양이 제한되어 있을 뿐만 아니라, 흡착되어 있는 부취제를 폐기하는 과정에 있어서도 환경적 문제를 안고 있는 방법이다. 그 예로서, 부취제가 흡착된 활성탄에 대한 후처리 공정을 거치지 않을 경우, 활성탄에 단순 물리 흡착된 부취제는 시간이 지남에 따라 표면으로부터 탈착되면서 자연히 외기중으로 다시 방출되게 되며, 이를 해결하기 위한 소각등의 후처리 공정을 거치더라도 산화반응에 의한 산물이 산화황(SOx)으로서 환경오염의 주범중의 하나인 물질이기 때문에 후처리 방법에도 큰 제한이 따른다.

위에서 간략히 기술하였듯이, 누출된 부취제를 제거하기 위하여 현재 채택되어 사용되고 있는 방법은 다분히 전근대적이며 비효율적인 방법일 뿐만 아니라 비환경친화적인 방법으로서, 부취제를 제거하기 위한 방법으로 기존의

방법과는 다른 새로운 접근을 하여야 할 필요성이 있다. 이와 같은 새로운 접근은 일단 예전의 단순 물리흡착과정에서 탈피하여 화학반응을 통한 새로운 물질로의 전환과정을 통하여 부취제를 다른 물질로 바꾸어 냄새요소를 제거하고, 또한 휘발성을 낮추어 소각이나 매립 등의 후처리과정이 없이도, 가능하면 거의 반영구적으로, 혹은 활성탄에 비하여 월등히 긴 시간의 처리능력을 가지는 방법으로 접근하여야 할 것이다.

이와같은 새로운 처리방법에 대한 접근법에 대한 가능성을 제시하는 전례로서 비환경친화성 환경오염물질인 할로겐화탄소물질이나 NOx 혹은 SOx, 또는 현재 강대국들의 골칫거리인 화학전 제재를 폐기처리하는데 있어서 이중층 복합산화물을 사용하는 흡착과피제(destructive adsorbent)의 예를 볼 수 있다. 그 대표적인 예로서 MgO의 표면에 화학반응을 거쳐 Fe₂O₃의 층을 조성하여 이중층 복합물을 합성하면, 그 표면에서 화학전제재인 인산화물이나 오존층 파괴의 주범인 할로겐화탄소화물을 흡착하여 파괴할 수 있음을 볼 수 있다.[1] 또한, 이와 유사한 구조를 가지는, 금속산화물을 표면에 침지시킨 각종 복합금속산화물들이 각종 간단한 분자화합물들에 대하여 높은 반응성을 가지는 것으로 알려져 있으며 부취제에도 적용될 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 활성탄을 사용한 누출 부취제에 대한 제거방법을 개선하기 위하여, 단순 물리흡착에서 탈피하여 표면에서의 화학반응을 이용하는 흡착과피제를 개발하여, 부취제를 처리하는 처리효율을 높이고, 부취제를 별다른 후처리 과정없이도 안전하게 파괴 폐기할 수 있게 함으로써, 환경친화적 폐기처리방법을 가능하게 하는 부취제 처리물질을 합성하였다. 또한 이의 처리효율을 활성탄과 비교하고 질소흡탈착법과 열중량분석을 통하여 합성된 흡착과피제에 대하여 고찰하였다.

II. 실 험

2.1. 침착활성탄 제조

침착활성탄의 제조공정은 1) 입상활성탄 선별, 2) 건조, 3) 일반 활성탄의 침착수용액 침착(impregnation), 4) 건조 등의 순서이다. 먼저 기상용으로 사용되는 아자각 일반 활성탄을

8-16 mesh로 선별하고 활성탄에 포함된 수분을 제거하기 위해서 110℃에서 건조하였다. 이후 일정량의 침착시약을 증류수에 용해시키고 건조된 활성탄을 넣어 약 30분 동안 침착시킨 후 여과하여 110℃에서 12시간 건조하여 수분을 제거한다. 침착시약의 양은 침착율에 따라 결정될 수 있다. 침착율은 초기 일반 활성탄의 무게와 건조 후 침착활성탄의 무게비 및 비색 분석법을 사용하여 구하였다.

2.2. 장치 및 방법

침착활성탄을 충전한 후, 일정 온도로 건조된 공기를 통과시켜 발생시킨 일정 농도의 가스를 흡착층으로 유입시켜 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험이 완료된 후 흡착량을 측정하고 건조공기로서 탈착실험을 실시하여 탈착평형이 이루어 질 때까지 탈착 후 흡착된 가스의 잔존량을 측정하였다.

TBM 기체 농도는 기체크로마토그래피(detector : FPD)로 분석하였고, 활성탄과 TBM의 흡착상태를 분석하기 위하여 열중량 및 시차열분석을 수행하였다.

Table 1. Experimental Condition.

변 수	운전조건
· 기체유량(l/min)	0.3
· 고정층 직경(cm)	3.0
· 유입농도(ppm)	1,200
· 고정층 온도(℃)	26

III. 결과 및 고찰

3.1. 침착활성탄의 기공구조 분석

원료활성탄 및 침착활성탄의 비표면적과 기공크기 분포도는 일반적으로 사용되는 BET법 사용 측정하였으며 그 결과인 물리적 특성치는 표 2에 제시되어 있다. 침착 활성탄의 BET 표면적의 변화를 보면 2.9% KI 침착활성탄의 경우 원료활성탄에 비해 평균 15~18% 감소하였고, 4.5% KI 침착활성탄의 경우에는 약 26% 감소하였으나, 평균 기공반경은 침착에 무관하게 약 20.0Å으로서 거의 변화가 없었다. 그리고 micropore의 부피는 침착률이 증가함에 따라 감소되는 것으로 나타났다. CuCl₂가 각각 3.1%, 4.24% 침착된 활성탄의 경우도

BET 표면적이 일반 활성탄에 비해 각각 16%, 19% 감소하였으나 평균 기공반경은 침착에 무관하게 약 20.0Å으로서 거의 변화가 없었다. 또한 micropore의 부피 역시 침착률이 증가함에 따라 감소되는 것으로 나타났다. 이상으로 활성탄에서 KI 및 CuCl₂의 흡착은 주로 micropore에서 일어나는 것으로 보여진다. 겉보기 밀도에서도 침착률이 증가하면 KI의 무게 때문에 증가하는 것으로 나타나있다.

Table 2. Physical properties of activated carbons.

특성	시료	일반 활성탄	KI 침착활성탄의 침착률(%)			CuCl ₂ 침착활성탄의 침착률(%)	
			1.5	2.9	4.5	3.1	4.24
			· 비표면적(m ² /g)	2,231	2,094	1,842	1,659
· 평균기공반경(Å)	19.85	20.32	20.04	20.07	19.87	20.21	
· 미세기공부피(cc/g)	1.01	0.95	0.84	0.83	0.91	0.83	

3.2. tert-Butyl mercaptan 흡착 실험

일반 활성탄과 1.5%, 2.9%, 4.5% 및 5.8% KI 침착 활성탄을 각각 반응기의 고정층에 충전하여 26°C, 1200ppm에서 파과곡선을 구하는 실험을 수행하여 침착율에 따른 파과곡선과 흡착량을 그림 2와 표 3에 나타내었다. 그림과 표에서 보는바와 같이 침착률이 증가함에 따라 2.9wt%까지는 흡착량과 파과곡선이 최대 500% 증가하였고 4.5wt%, 5.8wt%에서는 비침착 활성탄에 비해서는 각각 350%, 300% 증가하였으나 2.9wt%에 비해서는 각각 30%, 40%가 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 TBM의 흡착량을 지배하는 주 인자는 사용한 활성탄의 비표면적과 KI 침착량으로서 표 2에 나타난 바와 같이 침착 활성탄의 침착률이 증가할수록 표면적이 감소하여 흡착량에 차이를 보인 것으로 사료된다.

그림 3에서는 TBM 농도를 각각 1200, 1100, 1030PPM으로 변화시키면서 흡착 실험을 수행하여 파과곡선을 구하였다. 예측했던 바와 같이 농도가 증가하면 파과점이 빨라짐을 알 수 있다. 표 4에서는 그림 3 실험에서 완전히 포화시킨 침착 활성탄과 비침착 활성탄을 열중량 분석법을 이용하여 변화농도에 따른 흡착량의 변화를 측정하였다.

Fig. 2 Breakthrough curves of TBM adsorption for the various KI impregnated and base activated carbon at 1200ppm.

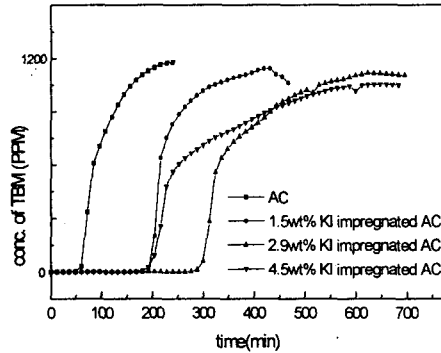


Table 3. The effect of TBM impregnation ratio on the performance of KI impregnated activated carbon.

KI 침착률 (%)	흡착량 (mg-TBM / g-Carbon)
0	47
1.5	140
2.9	234
4.5	168
5.8	144

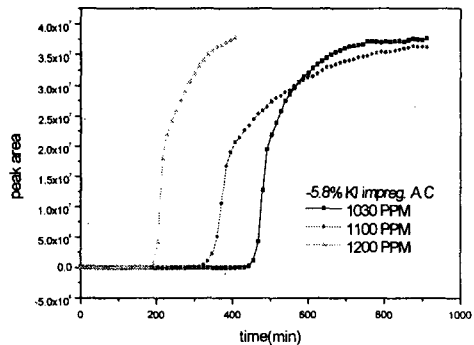


Fig. 3 Breakthrough curves of TBM adsorption for the 5.8% KI impregnated carbon at 1030, 1100, 1200ppm

Table 4. The effect of TBM concentration on the performance of KI impregnated activated carbon.

TBM농도 (PPM)	첨착률 (%)	흡착량 (mg-TBM / g-Carbon)
1200	0	47
1200	5.8	144
1100	5.8	182
1030	5.8	205

비첨착 활성탄의 경우 흡착량이 g당 47mg에 불과하였으나 첨착률이 5.8%인 KI첨착 활성탄은 TBM의 농도가 1200, 1100, 1030PPM 일때 g당 각각 144mg, 182mg, 205mg의 TBM을 흡착하여 최고 약 5배의 흡착능을 보임을 확인하였다.

활성 금속을 첨착시키기 않은 비첨착활성탄을 사용하여 TBM의 흡착정도를 알아보았다. 아래 그림 4에서 보는바와 같이 주입된 TBM의 횟수가 증가함에 따라 완전 흡착되는 속도가 15분에서 20분, 25분, 40분으로 점차 증가함을 알 수 있다. 이는 비첨착 활성탄의 흡착이 단순한 물리적 흡착임과 흡착량이 증가함에 따라 흡착능이 급격히 감소함을 나타낸다.

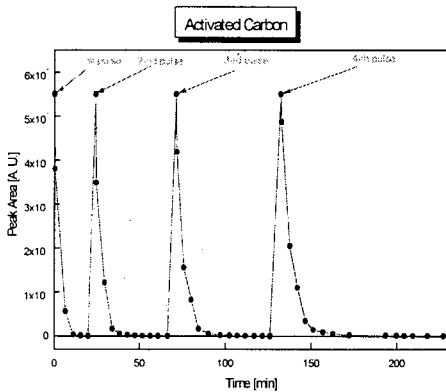


Fig. 4 Variation of adsorption rate of TBM on base carbon.

비첨착 활성탄의 흡착능과 비교하기 위해 활성금속으로 CuCl₂를 첨착시킨 CuCl₂ 첨착활성

탄의 흡착능을 비첨착 활성탄과 동일한 방법으로 수행하였다. 비첨착 활성탄은 1회 주입 후 모두 제거되는데 소요되는 시간이 15분이 걸렸고 2회 주입 후에는 20분, 3회 주입 후에는 25분, 4회 주입 후에는 40분으로 각각 증가하여 흡착능이 점점 떨어짐을 볼 수 있다. 그러나 CuCl₂ 첨착활성탄은 1회 주입 후 모두 제거되는데 소요되는 시간이 15분이 걸렸고 2회, 3회, 4회 주입 후에도 모두 15분 정도가 소요되었으며 9회 및 10회정도 주입해야 모두 흡착되는데 소요되는 시간이 20분 정도로 증가함을 볼 수 있다. 이는 CuCl₂ 첨착활성탄이 비첨착 활성탄보다 흡착능이 훨씬 우수함을 나타낸다.

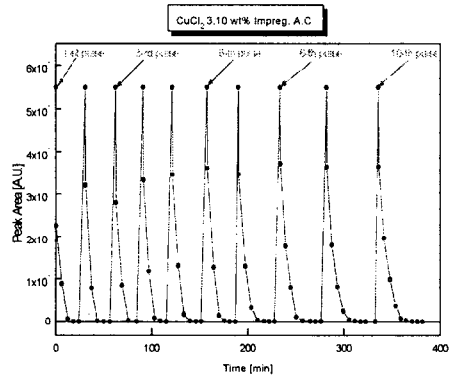


Fig. 5 Variation of adsorption rate of TBM on CuCl₂ impregnated carbon.

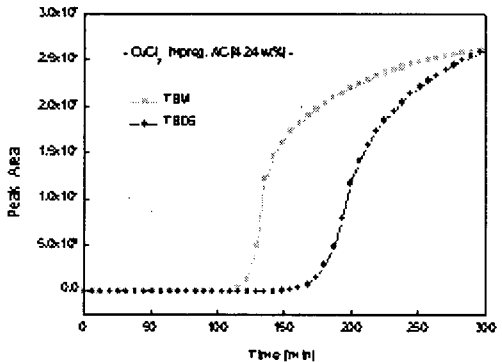
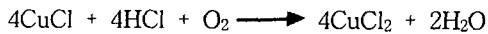
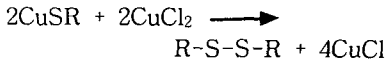
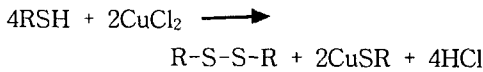


Fig. 6 Conversion of TBM to TBDS for the CuCl₂ impregnated carbon.

그림 6에서는 CuCl₂침착 활성탄을 이용하여 TBM을 흡착하여 파과곡선을 그린 것이다. 그림에서 보는바와 같이 TBM이 흡착됨에 따라 tert-butyl dimethyl sulfide(TBDS)가 생성됨을 알 수 있다. 이는 TBM이 침착활성탄에 흡착되고 CuCl₂와 다음과 같은 메카니즘을 통하여 반응한 후 취기 강도가 약한 TBDS로 전환되었기 때문인 것으로 판단된다. TBM이 침착 활성탄에 흡착된 후 TBDS로 전환되어 배출됨을 FT-IR을 이용하여 확인하였다.



위 메카니즘의 타당성을 알아보기 위해 공기분위기와 질소 분위기에서 흡착과파 실험을 수행하였다. 공기 중에서 흡착 실험을 5회 수행한 후 2시간 경과한 다음 다시 흡착 실험을 수행하였다. 또한 질소 분위기에서 흡착 실험을 수행한 후 2시간 경과한 다음 다시 질소 분위기에서 실험을 수행하였다. 공기 중에서 실험한 경우는 흡착 실험 2시간 경과 후 재 흡착 실험하였을 경우 침착활성탄이 재생되어 흡착능이 복원되었으나 질소하에서 흡착실험을 진행한 경우는 침착활성탄의 흡착능이 거의 복원되지 않았다. 이는 위 메카니즘에서 보는바와 같이 CuCl₂ 침착활성탄의 재생에는 산소가 반드시 필요하기 때문인 것으로 사료된다.

IV. 결론

본 연구에서는 CuCl₂나 KI를 침착시킨 침착 활성탄을 사용하여 악취물질인 TBM을 제거하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- KI 및 CuCl₂침착 활성탄은 비침착 활성탄에 비해 월등한 흡착능을 나타내었다.
- 흡착되는 TBM의 농도가 묽을수록 흡착되는 전체 TBM의 양은 증가하였으며, 이는 흡착속도의 영향으로 추측된다.
- CuCl₂침착 활성탄은 상온에서 TBM을 TBDS로 전환시킴을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 경기대학교(과제번호 2001-056) 연구비지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1]. E.G.P. Cornelissens, et al., Adsorption of gaseous methyl iodide by active carbons, *Proc. IAEA/SM-89/43*, 647(1989).
- [2]. J.L. Kovach, et al., TEDA vs. quinuclidine: Evaluation and comparison of two tertiary amine impregnants for methyl iodide removal from flow air stream, *Proceedings of the 17th DOE Nuclear Air Cleaning Conference*, 652(1981).
- [3]. D.A. Collins, et al., Development of impregnated charcoals for trapping methyl iodide at high humidity, *Proceedings of the 9th Air Cleaning Conference*, CONF-660904, 1, 159(1966).
- [4] 이 후근, 침착활성탄에 의한 유해가스 흡착 기술, *흡착제와 그의 활용에 관한 workshop (III)*, 8, 25-26, (1995)
- [5] 이 후근, 박 근일, *J. of Korean Nuclear Soc* 28, P.29(1996. 2)
- [6] R. C. Bansal, et al., *Active carbon*, 30-35, Marcel Dekker. Inc. NY(1988)
- [7] S.H. Park, et al, *Bulletin of the Korean Chemical Soc* 20(6), 639(1999)