

산으로 개질된 활성탄을 이용한 메틸 메르캅탄 악취물질 제거

Removal of Odor-containing Sulfur Compound, Methyl Mercaptan using Modified Activated Carbon with Various Acidic Chemicals

김 대 중¹⁾ · 서 성 규²⁾ · 김 상 채*

¹⁾유타대학교 화학과, ²⁾여수대학교 건설 환경공학부,
목포대학교 환경교육과

(2004년 12월 9일 접수, 2005년 2월 1일 채택)

Dae Jung Kim¹⁾, Seong Gyu Seo²⁾ and Sang Chai Kim*

¹⁾Department of Chemistry, University of Utah, Salt Lake City, UT84112, USA

²⁾Department of Civil and Environmental Engineering, Yosu National University,
Yosu 550-749, South Korea

Department of Environmental Education, Mokpo National University,
Muan-Gun 534-729, South Korea

(Received 9 December 2004, accepted 1 February 2005)

Abstract

Removal of methyl mercaptan was investigated using adsorption on virgin activated carbon (VAC) and modified activated carbons with acidic chemicals in the present work. CAC, NAC, AAC and SAC were represented as activated carbons modified with HCl, HNO₃, CH₃COOH and H₂SO₄, respectively. The pore structures were evaluated using nitrogen isotherm. The surface properties of virgin activated carbon and modified activated carbons were characterized by EA, pH of carbon surface and acid value from Boehm titration. The modification of activated carbon with acidic chemicals resulted in a decrease in BET surface area, micropore volume and surface pH, but an increase in acid value. The order of the adsorption capacity of activated carbons was NAC > AAC > SAC > CAC > VAC, and in agreement with that of acid value of activated carbons, whereas in disagreement with that of micropore volume of activated carbons. It appeared that chemical adsorption played an important role in methyl mercaptan on modified activated carbons with acidic chemicals compared to virgin activated carbon. Modifying activated carbon with acidic chemicals enabled to significantly enhance removal of methyl mercaptan.

Key words : Modified activated carbon, Acidic chemical, Methyl mercaptan, Adsorption, Surface chemistry, Micropore volume

*Corresponding author

Tel : +82-(0)61-450-2781, E-mail : gikim@mokpo.ac.kr

1. 서 론

최근에 악취문제가 삶의 질과 직결된 환경문제로 대두되고 있으며 국내에서 2004년도에 제정된 악취 방지법에 의하면 악취를 전형적인 오염의 한 형태로 규정하고 있다. 대표적인 황화합물계 악취물질로는 황화메틸 ((CH₃)₂S), 황화수소 (H₂S), 이황화메틸 ((CH₃)₂S₂) 그리고 메틸 메르캅탄(CH₃SH)이 있으며 그중에서도 메틸 메르캅탄(CH₃SH)은 썩은 양배추 냄새가 나는 무색의 기체로서 매우 낮은 threshold 값(0.002 ppm)을 갖고 있기 때문에 가스 관에서 가스가 누출되는 것을 감지하기 위한 냄새 유발물질로 사용되기도 하지만 높은 농도에서는 심각한 독성을 나타낸다(Tsai *et al.*, 2001).

활성탄은 나무, 석탄 그리고 코코넛 열매 등으로 제조할 수 있으며 메틸 메르캅탄을 제거하기 위한 흡착제로 사용되어 왔다. 활성탄의 흡착특성은 활성화 공정에서 결정될 수 있고 활성화 방법을 달리해서 서로 상이한 세공구조와 표면 화학을 갖는 활성탄을 만들 수 있다(Salame and Bandosz, 2001). 활성탄의 세공구조는 불균일하여 세공 크기가 수 Å부터 수 백 Å범위에 분포되어 있다(Sayed and Bandosz, 2004). 또한, 활성탄의 표면 화학은 산소, 질소, 수소, 황 그리고 인과 같은 원소를 포함하고 있는 여러 가지 기능기에 의해 달라지며 이러한 원소들은 활성탄 표면의 산도와 염기도에 영향을 미친다(Bandosz, 2002; Park and Kim, 1999).

흡착공정에서, 메틸 메르캅탄은 활성탄과의 흡착 친화력 때문에 탄소 표면에 축적되며, 흡착친화력은 활성탄의 표면화학과 세공구조에 의존한다. 따라서, 메틸 메르캅탄의 흡착용량을 증진시키기 위하여 활성탄을 화학약품이나 열처리로 개질하는 방법이 보고 되고 있으나(Bashkova *et al.*, 2003; Bashkova *et al.*, 2002a, b) 활성탄에 메틸 메르캅탄의 흡착에서 탄소 표면상의 산도와 염기도, 그리고 세공의 역할은 아직 명확하지 않다.

따라서 본 연구에서는 고정층 동적 흡착법으로 여러 종류의 산(HCl, HNO₃, CH₃COOH, H₂SO₄)으로 개질된 활성탄상에서 메틸 메르캅탄의 흡착 특성을 조사 하여 카본 표면의 산도와 염기도, 그리고 세공의 역할을 검토하였다. 탄소 표면의 산도와 염기도는

pH, Boehm 적정 그리고 원소분석으로 조사하였으며(Boehm, 1994), 활성탄의 세공구조는 질소 흡탈착 등온선으로 평가하였다.

2. 실 험

2.1 재료

본 연구에서 일본 Kuraray 사에서 제조한 입상 활성탄(coconut shell, 30/60 mesh)을 원시 활성탄(VAC)으로 사용하였다. 원시 활성탄의 표면을 개질하기 위하여, 1 N 농도의 HCl, HNO₃, CH₃COOH 그리고 H₂SO₄ 용액을 사용하였다. 원시 활성탄의 표면 개질은 산 용액과 활성탄을 혼합하여 회전 증발기에서 70°C에서 8시간동안 교반하는 방법으로 수행하였다. 처리한 활성탄은 건조기에서 100°C로 24시간 동안 건조하였다. 본 연구에서 CAC, NAC, AAC 그리고 SAC는 각각 HCl, HNO₃, CH₃COOH 그리고 H₂SO₄로 처리한 활성탄을 나타낸다.

2.2 실험 방법

메틸 메르캅탄의 흡착거동을 평가하기 위한 동적 흡착 실험은 30°C에서 수행하였다. 길이 200 mm 그리고 직경 9.0 mm인 석영 흡착관 내부에 샘플 0.1 g 을 충전하고 항온조를 이용하여 흡착온도를 유지하였다. 본 연구에서는 350 ppm CH₃SH/N₂를 흡착질로 사용하였으며, 이를 70 mL/min의 유량으로 흡착관에 공급하였다. 흡착질의 유량은 질량유량 조절기(MFC, MKS)로 조절하였다. 실험 전에, 샘플을 100°C에서 1 시간동안 100 mL/min의 질소로 퍼징하였다. 흡착질의 입구와 출구의 농도는 FID 검출기가 장착된 가스 크로마토그래프(HP6890)로 측정하였다. 메틸 메르캅탄 흡착량은 기존에 보고한(Kim *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2002) 방법대로 파과곡선으로부터 직접 계산하였다.

각 샘플의 세공구조를 평가하기 위하여, 질소 흡착 및 탈착 실험을 수행하였다. 질소의 흡착 및 탈착 등온선은 BET 장치(Autosorb-1, Quantachrome)를 사용하여 액체질소 온도에서 수행하였다. BET 표면적(S_{BET}), 총 세공부피(V_t), 미세 세공부피(V_{mic}), 그리고 세공 크기 분포를 측정하기 위해 흡착 등온선을 이용하였다. 미세 세공부피는 t-plot 법을 사용하여 계

산하였고 세공 크기 분포는 BJH 법을 사용하여 계산하였다.

활성탄 샘플의 표면 특성을 조사하기 위하여, 각 샘플의 pH를 측정하였고 Boehm 적정으로부터 산도와 염기도를 결정하였다. 각 샘플의 pH는 0.4g의 건조된 샘플을 20 mL의 증류수가 들어 있는 비이커에 넣어 평형에 도달하도록 상온에서 24시간 동안 교반시키고 이 샘플을 여과하여 여과된 용액을 pH 미터로 (Fisher Scientific) 측정하였다. 샘플의 산도 및 염기도를 결정하기 위하여, 0.5 g의 건조된 샘플을 50 mL의 0.1 N NaOH 용액이 들어 있는 비이커에 넣고 상온에서 48시간동안 교반기에서 교반시켰다. 그리고 혼합 용액을 멤브레인 필터로 여과 하였다. 필터한 용액 내에 잔존하는 NaOH를 0.1 N HCl로 적정하였다. 산도는 수산화 나트륨이 탄소 표면의 카르복실 (carboxylic), 페놀 (phenolic) 그리고 락토닉 (lactonic) 기를 중화시킨다고 가정하여 계산하였다. 염기도는 산도의 실험 방법과 반대로 수행하여 측정하였다. 샘플의 원소 조성은 원소 분석기 (Perkin Elmer Series II 2400)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산으로 개질된 활성탄의 물리적 특성

원시 활성탄과 0.1N 농도의 HCl, HNO₃, CH₃COOH 그리고 H₂SO₄ 용액으로 처리한 활성탄들의 질소 흡

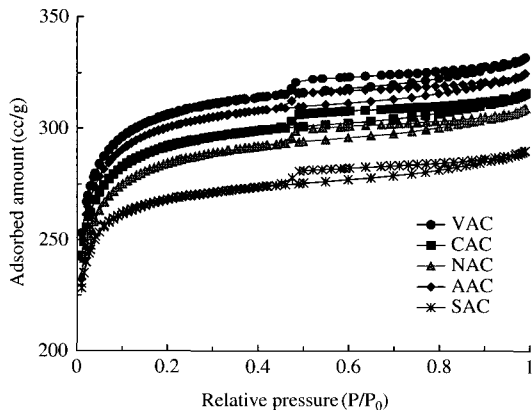


Fig. 1. Nitrogen adsorption and desorption isotherms of activated carbons.

착 및 탈착 등온선과 세공크기분포를 각각 그림 1과 2에 나타내었다. 그림 1로부터 원시 활성탄과 산으로 개질된 활성탄들의 등온선이 상대압력 0.4부터 0.8에서 모세관 응축 현상을 나타내고 있는 것으로 보아 IUPAC에서 규정하고 있는 IV 형의 등온선임을 알 수 있다. 그림 2에 BJH 식에 의하여 흡착 브랜치로부터 계산한 각 활성탄의 세공크기 분포를 나타내었다. 각 활성탄의 세공크기분포는 서로 크게 다르지 않았다. 질소 흡착 등온선으로부터 계산된 활성탄의 구조 매개변수를 표 1에 정리하였다. 활성탄의 세공구조가 메틸 메르캅탄의 흡착특성에 영향을 준다는 것은 널리 알려져 있는 사실이다. Bashkova 등(2002)은 메틸 메르캅탄의 일부가 활성탄의 1 nm 보다 작은 미세 세공에 축적된다고 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 t-plot 방법을 이용하여 1 nm 이하의 미세 세공 부피 (V_{mic}) 를 구하였다. 표 1에서 나타난 바와 같이, 산으로 활성탄을 개질하면 BET 표면적, 총 부

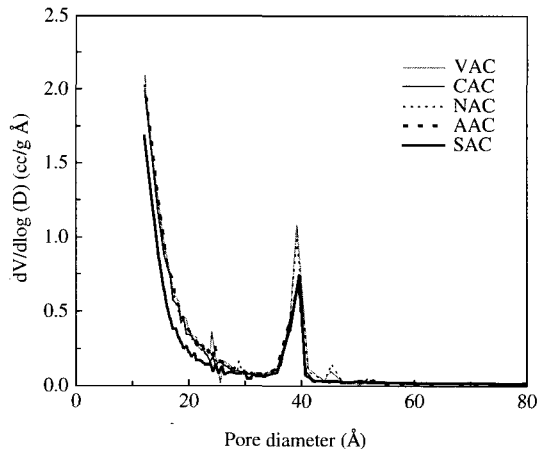


Fig. 2. Pore size distributions of activated carbons.

Table 1. Parameters of pore structure of activated carbons calculated from adsorption of nitrogen.

Sample	BET (m ² /g)	Vt ^a (cc/g)	Vm ^b (cc/g)
VAC	1172	0.513	0.393
CAC	1117	0.489	0.378
NAC	1088	0.478	0.364
AAC	1149	0.502	0.385
SAC	1025	0.449	0.361

^a Total pore volume at P/P₀ = 0.995.

^b Micropore volume calculated from t-plot method.

피(V_i) 그리고 미세 세공부피가 감소함을 알 수 있다. 특히, 미세 세공 부피의 감소는 개질에 사용한 용액의 산도의 강도에 민감하고 산도가 강할수록 미세 세공이 쉽게 붕괴되는 것을 알 수 있었다.

3.2 산으로 개질된 활성탄의 화학적 특성

Bashkova 등(2002)은 또한 활성탄에 메틸 메르캅탄 흡착 메커니즘은 세공 구조뿐만 아니라 활성탄의 표면화학에 의하여 상당한 영향을 받는다고 보고하였다. 따라서, 메틸 메르캅탄의 흡착 특성을 설명하기 위하여, 세공 구조뿐만 아니라 표면 화학도 고려되어야 한다. 표 2에 원시 활성탄과 산으로 개질된 활성탄의 표면 특성을 나타내었다. 산으로 활성탄을 개질하면 산도는 증가하고 염기도와 pH값은 감소하였다. 이는 산으로 개질된 후에 탄소표면에 다양한 기능기의 발달로 인해 더욱 산성화되었음을 의미한다. Bashkova 등(2003)은 산소, 수소, 질소 그리고 인과 같은 원자들의 존재는 산성, 염기성 또는 중성의 유기 기능기의 생성에 기여하며 활성탄의 표면화학을 지배하며 활성탄의 흡착특성은 표면 산소군의 존재에 의하여 크게 영향을 받는다고 보고하였다. Donnet와 Ehrburger (1977), Zawadzki (1980), 그리고 Otake와 Jenkins (1993)는 HNO₃로 개질된 활성탄은 여러 가지 표면 산소 그룹과 N-O 결합을 갖는 구조가 생

성되어 크게 달라진다고 보고하였다. 표 3에 원소분석으로부터 얻어진 활성탄의 원소 조성을 나타내었다. 산으로 활성탄을 개질하면 산소 원소가 크게 증가하였다. 특히, NAC의 산소와 질소는 VAC의 산소와 질소에 비하여 각각 9배와 3배 증가하였다. 따라서 활성탄의 표면을 산으로 개질하면 표면 산소군이 증가하며, HNO₃로 개질하면 N-O 결합의 표면화학을 갖는 기능기도 증가함을 알 수 있었다.

3.3 흡착특성

그림 3은 VAC, NAC, CAC, AAC 그리고 SAC 상에서 메틸 메르캅탄의 파과곡선을 보여주고 있다. NAC의 파과시간은 다른 활성탄에 비하여 길고, CAC, AAC and SAC의 파과 곡선은 NAC와 VAC 사이에 있었으며 산으로 개질된 활성탄의 파과시간의 순서는 NAC > AAC > SAC > CAC > VAC 이었다. Bashkova 등(2002, 2003)은 세공 구조와 산도가 동시에 메틸 메르캅탄의 흡착에서 고려되어야 하고, 메틸 메르캅탄의 흡착 용량은 활성탄의 미세 세공과 표면의 기능기와 관련이 있다고 제시하였다. 개질된 활성탄에서 메틸 메르캅탄의 흡착용량에 미세 세공이 크게 영향을 미친다면 개질된 활성탄의 파과시간의 순서는 VAC > AAC > CAC > NAC > SAC 이어야 한다. 그러나 그림 3과 표 2의 결과는 이러한 기대와는 다른 결과를 보여주고 있다. 표 2의 Boehm 적정의 결과로부터, 각각의 산으로 개질된 활성탄의 산도

Table 2. pH and values of acid and base groups of activated carbons evaluated using Boehm titration.

Sample	pH	Acid groups (mmol/g)	Base groups (mmol/g)
VAC	7.51	0.32	1.18
CAC	6.76	0.53	0.39
NAC	5.71	2.21	0.27
AAC	7.12	0.84	0.93
SAC	5.49	0.63	0.18

Table 3. Element composition of activated carbons obtained from EA analysis.

Sample	Element (atom %)			
	C	H	O	N
VAC	94.23	0.48	1.59	0.16
CAC	92.23	0.38	2.84	0.17
NAC	81.12	0.56	14.18	0.52
AAC	91.48	0.57	3.92	0.18
SAC	93.58	0.55	3.18	0.16

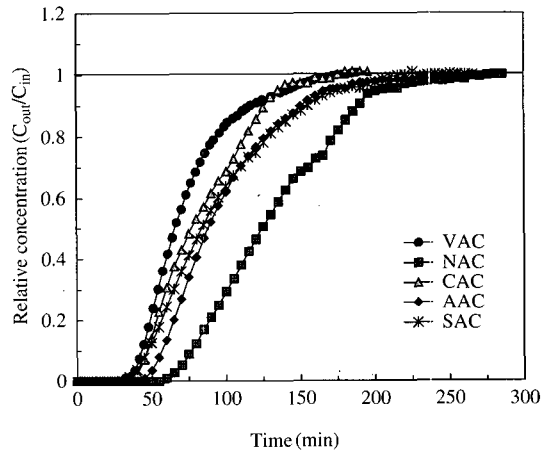


Fig. 3. Breakthrough curves for methyl mercaptan on activated carbons.

Table 4. Adsorbed amount of methyl mercaptan (CH₃SH) calculated using breakthrough curves and the ratio of the density of acid value to the density of adsorbed amount of methyl mercaptan.

Sample	Q ^a (mmol/g)	FD ^b (molecule/ nm ²)	QD ^c (molecule/ nm ²)	FD/QD ^d	BT ^e (min)
VAC	0.841	0.164	0.432	0.38	32
CAC	0.957	0.286	0.516	0.55	39
NAC	1.508	1.223	0.835	1.47	65
AAC	1.122	0.440	0.588	0.75	50
SAC	1.074	0.370	0.631	0.59	40

^aAdsorbed amount of methyl mercaptan. ^bDensity of functional groups (FD). ^cDensity of adsorbed amount of methyl mercaptan (QD). ^dRatio of FD to QD. ^eBreakthrough time.

크기 순서는 NAC>AAC>SAC>CAC>VAC이며, 염기도 크기 순서는 VAC>AAC>CAC>NAC>SAC로 관찰되었다. 산도가 증가에 따라 메칠 메르캡탄의 흡착량이 증가하는 것으로 보아 메칠 메르캡탄의 흡착은 염기도 보다 산도에 크게 영향을 받음을 알 수 있었다. 즉, 산도가 크면 클수록 활성탄에 메틸 메르캡탄의 파과시간은 더 길어짐을 알 수 있었다. 각 활성탄에 흡착된 메틸 메르캡탄의 량은 각각의 파과곡선을 이용하여 계산하였고 결과를 표 4에 정리하였다. 활성탄에 메틸 메르캡탄의 흡착은 표면 흡착과 세공 흡착으로 분류할 수 있다. 표면 흡착은 메틸 메르캡탄이 탄소 표면의 기능기에 흡착하고 세공 흡착은 미세 세공 내의 표면에 흡착하는 것을 의미한다. 표면 흡착과 세공 흡착을 비교할 때, 기능기의 밀도와 흡착량 밀도의 비 (FD/QD)를 고려해야한다. 기능기의 밀도(FD)는 기능기 분자들과 BET 표면적의 비이고, 흡착된 량의 밀도(QD)는 메틸 메르캡탄의 흡착된 량과 BET 표면적의 비이다. 표 4는 NAC에서 FD/QD의 값이 가장 크고, FD/QD 값의 순서는 NAC>AAC>SAC>CAC>VAC임을 보여주고 있다. 표 1에 나타난 것과 같이, 산으로 개질된 활성탄의 경우에 미세 세공부피(V_{mic})는 원시 활성탄에 비하여 감소한다. 따라서 개질된 활성탄의 FD/QD 값의 순서는 산도의 순서와 일치하고 있다. 이러한 결과로부터 메틸 메르캡탄의 흡착에서 화학흡착이 산으로 개질된 활성탄에서 중요한 역할을 하고, 활성탄을 산으로 개질함으로써 메틸 메르캡탄을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

원시 활성탄과 1N 농도의 HCl, HNO₃, CH₃COOH 그리고 H₂SO₄로 개질된 활성탄에서의 메틸 메르캡탄 제거를 위한 흡착특성을 조사하였다.

1. 산으로 활성탄을 개질하면 BET 표면적, 미세 세공부피, 표면 pH 그리고 염기는 감소하였지만 산값은 증가하였다.

2. 활성탄의 흡착 용량의 순서는 NAC>AAC>SAC>CAC>VAC이고 활성탄의 산도의 순서와 일치하였으나 미세 세공부피의 순서와는 일치하지 않았다.

3. 산으로 개질된 활성탄에서 메틸 메르캡탄의 흡착은 세공 구조보다 표면화학에 의존함을 알 수 있었다. 따라서 활성탄의 개질을 통해 산도를 증진시킴으로써 메틸 메르캡탄을 효과적으로 제거할 수 있었다.

참 고 문 헌

Bandosz, T.J. (2002) On the Adsorption/Oxidation of Hydrogen Sulfide on Activated Carbons at Ambient Temperatures, *J. Col. and Inter. Sci.* 246, 1–20.

Bashkova S., A. Bagreev and T.J. Bandosz (2002a) Dual Role of Water in the Process of Methyl Mercaptan Adsorption on Activated Carbons, *Langmuir* 18, 8553–8559.

Bashkova S., A. Bagreev and T.J. Bandosz (2002b) Effect of Surface Characteristics on Adsorption of Methyl Mercaptan on Activated Carbons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41, 4346–4352.

Bashkova S., A. Bagreev, and T.J. Bandosz (2003) Adsorption /Oxidation of CH₃SH on Activated Carbons Containing Nitrogen, *Langmuir* 19, 6115–6121.

Boehm H.P. (1994) Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32, 759–769.

Donnet J.B. and P. Ehrburger (1977) Carbon fibre in polymer reinforcement, *Carbon* 31, 143–152 (1977).

El-Sayed Y. and T.J. Bandosz (2004) Adsorption of valeric acid from aqueous solution onto activated carbons: role of surface basic sites, *J. Col. and Inter. Sci.* 273, 64–72.

- Kim D.J., J.W. Kim, J.E. Yie, and H. Moon (2002) Temperature-Programmed Adsorption and Characteristics of Honeycomb Hydrocarbon Adsorbers, *Ind.Eng. Chem. Res.* 41, 6589-6592.
- Kim D.J., J.M. Kim, J.E. Yie, S.G. Seo, and S.C. Kim (2004) Adsorption and conversion of various hydrocarbons on monolithic hydrocarbon adsorber, *J. Col. and Inter. Sci.* 274, 538-542.
- Otake Y. and R.G. Jenkins (1993) Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment, *Carbon* 15, 109-121.
- Park S.J. and K.D. Kim (1999) Adsorption Behaviors of CO₂ and NH₃ on Surface-Treated Activated Carbons, *J. Col. and Inter. Sci.* 212, 186-189.
- Salame I.I. and T.J. Bandosz (2001) Surface Chemistry of Activated Carbons: the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations, *J.Col. and Inter. Sci.* 240, 252-258.
- Tsai C.H., W.J. Lee, C.Y. Chen, and W.T. Liao (2001) Decomposition of CH₃SH in a RF Plasma Reactor: Reaction Products and Mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 2384-2395.
- Zawadzki J. (1980) IR spectroscopic investigation of the mechanism of oxidation of carbonaceous films with HNO₃ solution, *Carbon* 18, 281-285.