

표면산화 처리된 흡착제의 Benzene 및 MEK 흡착 특성 - HNO₃, H₂SO₄ 및 (NH₄)₂S₂O₈에 의한 표면산화 -

Adsorption Characteristics of Benzene and MEK on Surface Oxidation Treated Adsorbent - Surface Oxidation by HNO₃, H₂SO₄ and (NH₄)₂S₂O₈ -

심 춘 희 · 이 우 근*

강원대학교 환경공학과

(2005년 11월 21일 접수, 2005년 12월 20일 채택)

Choon-Hee Shim and Woo-Keun Lee*

Department of Environmental Engineering, Graduate School, Kangwon National University

(Received 21 November 2005, accepted 20 December 2005)

Abstract

The objective of this research is to improve the adsorption capacity of adsorbent made from MSWI (Municipal Solid Waste Incinerator) fly ash by surface oxidation. Used oxidation agents were HNO₃, H₂SO₄ and (NH₄)₂S₂O₈. These agents can modify the surface property of an adsorbent such as specific surface area, pore volume, and functional group. The surface structure was studied by BET method with N₂ adsorption. The acid value and base value were determined by Boehm's method. The adsorption properties were investigated with benzene and MEK (Methylethylketone). According to the results, the specific surface area of the adsorbent was increased from 309.2 m²/g to 553.2 m²/g by HNO₃ oxidation. But H₂SO₄ and (NH₄)₂S₂O₈ oxidation was decreased slightly. After Oxidation, surface acid value increased, but base value decreased. FAA-N shows the highest acid value. The content of oxygen increased greatly and oxygen group was created on the adsorbent surface. The surface oxidation improved the adsorbing capacity for MEK. The amount of adsorbing MEK was increased from 189 m²/g to 639 m²/g by HNO₃ oxidation.

Key words : MSWI fly ash, Surface oxidation, Benzene, MEK

1. 서 론

VOCs (Volatile organic compounds, 이하 VOCs)는 화학, 제약, 전자 공업 뿐만 아니라 용매 및 세정제를 사용하는 일반 산업체 등 다양한 곳에서 배출되고

있으며, 그 자체의 성질이 유해하다는 점 뿐만 아니라 VOCs가 대기 중에 배출되면 질소산화물과 함께 광화학 반응을 일으켜 2차 오염을 유발하기 때문에 VOCs의 적절한 처리가 필요하다. 이러한 VOCs의 제어기술에는 고온산화법, 촉매산화법, 자외선을 이용한 광분해법, 미생물 분해법, 코로나 파괴법, 플라즈마법, 응축법, 흡착법, 막분리법 등이 있고 그 중 흡착법은 설비비, 유지 관리비 등이 고가인 단점이 있지

*Corresponding author.
Tel : +82-(0)33-250-6355, E-mail : woklee@kangwon.ac.kr

만 저농도로 배출되는 VOCs를 거의 완전히 처리할 수 있고 대용량의 처리 및 실제 현장에서의 사용이 가능하고, 오염물질이 비가연성인 경우에도 가능하며, 흡착제를 반복 사용 할 수 있다는 장점을 갖고 있다.

그러나 일반적인 흡착제는 비표면적이나 기공율과 같은 물리적인 특성에 의존한 물리흡착이 지배적이어서, 흡착제 표면과 흡착질 간의 전자공유를 갖지 않기 때문에 약하게 흡착되고 농도 변화나 온도, 압력의 변화에 쉽게 탈착되는 단점이 있다. 하지만 이러한 흡착제의 표면을 산화처리를 통하여 흡착제의 표면 구조를 변화시킬 경우(박병렬, 2003; Moreno-castilla, 1998; Adams *et al.*, 1988; 이원희, 1996) 화학 흡착능을 증가시켜 흡착제의 흡착능을 변화시킬 수 있다. 표면산화 처리를 통하여 생성되는 산소를 함유한 작용그룹(Surface oxygen group, 이하 SOG)에는 carboxyl acid, phenol, quinone, lactone, carboxyl anhydride, cyclic peroxide 등이 있다(moreno-castilla *et al.*, 2000). SOG의 생성은 표면을 극성, 친수성으로 변화시키고(박병렬, 2003) 흡착강도 및 흡착 특성을 변화 시켜 흡착제의 흡착능 또한 변화시킬 수 있다. 이러한 SOG 생성에 따른 영향은 높은 비표면적을 갖는 흡착제 보다 낮은 비표면적을 갖는 흡착제에서 보다 크게 작용하기 때문에(이원희, 1996) 소각비산재로 제조한 흡착제를 산화 처리한다면 흡착능을 개선시킬 수 있으리라 예상된다.

따라서 본 연구에서는 산성 작용그룹을 생성 시키는 것으로 알려진(moreno-castilla *et al.*, 2000) HNO₃, H₂SO₄, (NH₄)₂S₂O₈ 등을 이용하여 소각비산재로 제조한 흡착제를 표면산화 시켜 그 특성의 변화를 살펴본다. 그리고 변화된 표면 특성에 따른 VOCs 흡착특성의 변화를 살펴보기 위하여 분자량과 끓는점이 유사하되 극성에서 차이가 나는 비극성 물질로 Benzene, 극성 물질로 MEK를 선정하여 흡착실험을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 흡착제의 제조

소각 비산재를 이용하여 흡착제를 제조하는 방법은 이전에 수행된 심의 연구 결과(심영숙 등, 2003)를 따르고 있다. 본 실험에서 사용한 소각 비산재는

1일 처리 용량이 200 ton/day인 도시고형폐기물 소각장에서 채취하여 150~75 μ m의 입경으로 체 거름한 다음 비산재에 함유된 중금속을 제거하고 비산재의 비표면적을 증가시키기 위해 수열합성 하였다. 수열합성은 3N NaOH 용액으로 고액비 1:10, 100°C에서 12 hr 반응시켰고, 수열합성이 끝난 비산재는 pH가 중성이 될 때까지 수세하여 105°C dry oven에서 24 hr동안 건조하였다(심영숙 등, 2003). 수열 합성이 끝난 소각재와 150 μ m 이하의 입경을 갖는 coal tar pitch, 그리고 황산화제인 K₂CO₃를 4:4:2 wt%의 비율로 혼합하고 약간의 물을 첨가하여 직경 3 mm, 길이 6 mm의 cylinder type으로 입상화 하였다. 그리고 105°C dry oven에서 수분을 완전히 제거한 다음, 온도 조절이 가능한 전기로(USA, Lindberg)를 이용하여 N₂를 30 mL/min으로 흘려주면서 800°C에서 1 hr 동안 열처리하였다. 열처리 후 흡착제의 표면에 남아 있을 황산화 약품을 제거하고 pH를 조절하기 위해 0.5 N HCl로 2 hr 동안 끓여 산세척 한 후 증류수로 수 회 세척하여 건조하였다(심영숙 등, 2003). 이렇게 소각비산재로 제조한 흡착제를 본 연구에서는 “FAA”라 명명하였다.

2.2 Surface oxidation 방법

FAA의 표면 산화 조건은 예비실험과 문헌연구(Leon Y Leon *et al.*, 1992)를 통하여 선정하였다. 5 M HNO₃, 5 M H₂SO₄ 그리고 1 M (NH₄)₂S₂O₈ (in H₂SO₄) 과 흡착제를 5:1의 비율로 하여 100°C에서 3 hr 동안 반응시킨 후 증류수로 수회 세척 후 80°C vacuum dry oven에서 건조하여 마무리하였다. HNO₃ 처리를 마친 흡착제를 본 연구에서는 “FAA-N”, H₂SO₄는 “FAA-S”, (NH₄)₂S₂O₈는 “FAA-A”라고 명명하였다.

2.3 흡착제의 표면 특성 평가

2.3.1 표면 산도 및 표면 염기도 측정

표면 산도는 Boehm의 선택 중화법에 의하여 염기성 용액의 선택적인 중화 성질을 이용하였다(Park and Kim, 1999). 우선 시료를 정확히 1.0 g을 취하여 0.1 N NaOH 용액 100 mL를 가하여 밀봉시킨 다음 24 hr 동안 진탕하여 여과한다. 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N HCl 용액으로 적정하였다. 이때 지시약은 페놀프탈레인 용액을 사용하였다. 표면 산도(acid

value) 값은(1)식에 따라 구할 수 있다.

$$Acid\ value\ (meq/g) = \frac{(a-b) \times f \times N}{M} \times 1000 \quad (1)$$

여기서 a는 시료를 첨가하지 않은 0.1 N NaOH 용액 20 mL를 0.1 N의 HCl 용액으로 적정했을 때, 적정에 소모된 0.1 N HCl의 양(mL), b는 시료 첨가 후 적정에 소모된 0.1 N HCl 용액의 양(mL), f는 0.1 N HCl 용액의 factor (20°C에서 f=1.002), N은 적정에 사용된 HCl 용액의 농도 (즉, N=0.1)을 나타내며, M은 실험에 사용된 시료의 양(1g)을 의미한다.

표면 염기도의 측정도 표면산도 측정과 같은 과정에 따라 진행하였으며, 시료 첨가 용액은 0.1 N HCl로 적정용액은 0.1 N NaOH, 지시약은 메틸오렌지를 사용하였다.

2. 3. 2 pH 및 pHpzc

흡착제의 pH를 ASTM D-3838에 따라 측정하였다 (박수진 등, 2000). 건조한 시료 0.5 g을 증류수 20 mL에 첨가하여 12 hr 이상 진탕한 후, 여과하여 pH를 측정하였다. pHpzc (point of zero charge)는 고체 표면의 전하의 대수의 합이 0이 될 때의 pH로 시료 1.0 g에 증류수 20 mL를 넣고 48시간 동안 진탕 후, 여과하여 pH meter로 측정하였다 (moreno-castilla et al., 2001).

2. 3. 3 표면에 생성된 표면작용기의 확인

표면산화 후 생성된 산소를 함유한 작용그룹은 Boehm법을 이용하여 확인하였다. 1.0 g의 흡착제를 강도가 다른 네 종류의 0.1 N 염기용액 (NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH, NaOC₂H₅) 100 mL가 들어 있는 250 mL 플라스크에 각각 넣고 밀봉하여 24 hr 교반하였다. 이 용액을 membrane filter (φ=0.45 μm)로 여과시킨 후 상등액 20 mL을 취하여 0.1 N HCl로 역적정하여 식 (1)에 따라 계산하였다. 생성된 각각의 작용 그룹은 식 (2)~(5)의 방법으로 구한다 (Chiang et al., 2002).

$$NaHCO_3\ 적정값 = carboxyls\ (meq/g) \quad (2)$$

$$Na_2CO_3 - NaHCO_3 = phenols\ (meq/g) \quad (3)$$

$$NaOH - Na_2CO_3 = lactones\ (meq/g) \quad (4)$$

$$NaOC_2H_5 - NaOH = carbonyls\ (meq/g) \quad (5)$$

2. 3. 4 비표면적 및 세공 분석

시료의 비표면적 및 세공 구조를 분석하기 위하여 BET 비표면적 측정기 (ASAP 2010, USA)를 사용하여 시료를 350°C의 N₂ 분위기에서 완전히 탈기한 후 분석은도 77 K에서 질소를 사용하여 비표면적과 세공크기 등을 측정하였다. 비표면적 측정 시 N₂ 흡착이 단층영역을 벗어나는 경우에 적용되는 multi-point-BET (Brunauer-Emmet t-Teller)법을 이용, N₂ 한 분자의 단면적을 16.2Å²로 하여 계산하였다. 또한 총 세공용적과 세공의 크기 측정은 Kelvin 식을 기본으로 하여 전개한 BJH (Barrett, Johner and Halenda) method를 이용하여 계산하였다.

2. 3. 5 Benzene 및 MEK 흡착 특성 평가

본 연구에서는 흡착질을 분자량 및 끓는점은 유사하고 극성도에서 차이가나는 물질로써 비극성 물질로 Benzene, 극성 물질로 MEK를 선택하여 연속 흡착 특성을 살펴보았다. 흡착질 Benzene 및 MEK의 특성은 표 1에 정리하였다. 흡착 실험장치는 그림 1과 같이 가스 발생부, 흡착관, 측정부 (GC)로 구성하였다. 가스 발생부에는 흡착질이 들어있는 임핀저 앞에 유입공기 중의 수분 및 VOCs 등 이물질질을 제거하기 위하여 실리카겔과 활성탄 trap을 설치하였고, 유입 공기량은 유량계 (Cole-Parmer, USA)를 사용하여 55 mL/min로 조절하였다. 이때 유입공기를 흡착질에 버블링 시키지 않고 발생가스의 농도가 80 ppm이 되도록 조절하였다. 흡착관 충전은 12시간 이상 건조시킨 흡착제 5g을 사용하였으며, 도입 기체가 충분히 분산되도록 glass wool을 채워 넣었다. 그리고 흡착관의 입구 농도와 출구 농도는 그림 1의 three way valve를 이용하여 흡착관을 지나지 않는 gas를 입구농도로 하고, 흡착관을 지난 gas의 농도를 출구 농도로 하여 불꽃이온화 검출기 (Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 gas chromatography (Varian Star 3400 Cx, U.S.A)를 이용, 흡착이 진행되는 동안

Table 1. General properties for Benzene and MEK.

	Benzene	MEK
Formula weight	78.11	72.1
Boiling point (°C)	80.1	79.6
Solubility in water (%)	0.07% (22°C)	35% (10°C)
Molecular formula	C ₆ H ₆	CH ₃ COC ₂ H ₅
Polarity index	3.0	4.5

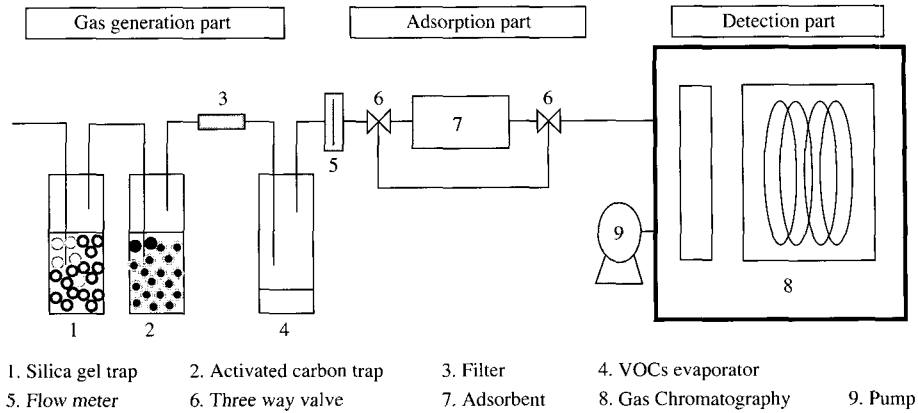


Fig. 1. Experimental apparatus for On-line adsorption.

15분 간격으로 가스농도를 분석하였다. 흡착량은 식 (6)로 구하였으며, 출구농도/입구농도 (C_o/C_i)의 비가 0.95가 될 때까지 시간에 따라 적분하여 계산(김달한 등, 1996)하였다. 여기서 m 은 시료량(g)이며, V 는 유량을 의미한다. 흡착 실험은 상온(20°C)에서 수행하였다.

$$dW = \frac{(C_i - C_o) \times V}{m} dt \quad (6)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 표면산화에 따른 흡착제의 물리·화학적 특성 변화

그림 2는 흡착제의 BET 비표면적 및 세공 특성 등 물리적인 표면 특성을 나타낸 것으로 HNO_3 처리는 H_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 처리와는 달리 BET 비표면적 뿐만 아니라 macro-meso pore volume과 micro pore volume의 증가가 나타났다. 그림 2에 따르면, FAA의 비표면적이 $309.2\text{ m}^2/\text{g}$ 이었던 것이 HNO_3 처리 후에 비표면적이 $553.2\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 1.8배 증가한 반면에 FAA-A와 FAA-S는 각각 $255.4\text{ m}^2/\text{g}$ 와 $259.8\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 약간 감소한 것으로 나타났다. 또한 HNO_3 처리 후에 micro pore volume은 1.7배 증가하는 등 미세공의 발달이 나타났는데 이것은 HNO_3 처리 시 비산재의 구성 성분 중 일부가 HNO_3 에 녹아 나와 (Nagano *et al.*, 2000) 그 빈자리가 미세공을 형성하

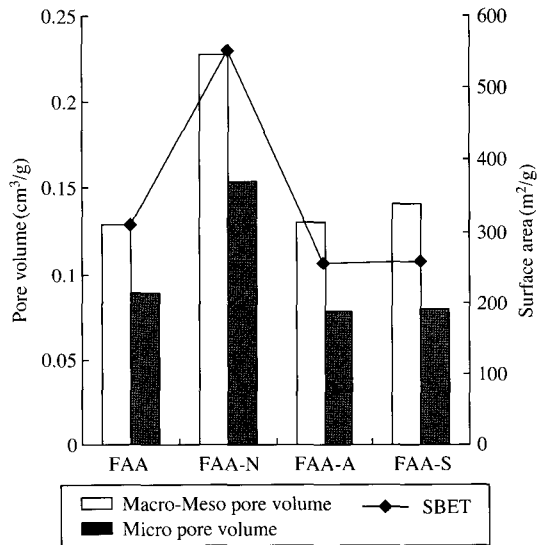


Fig. 2. Physical properties of various adsorbent.

고, 비표면적을 증가시킨 것으로 판단된다. 일반적으로 강산으로 처리하면 기공의 파괴 및 확장이 진행되는 동시에 표면에 아직 기공으로 발달하지 못하고 남아있던 활성점(active site)들이 기공으로 발달하는 일련의 과정이 진행(심재운과 유승근, 1998)되는데 HNO_3 처리 과정에서는 전자보다는 후자의 과정이 보다 활발했고, H_2SO_4 및 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 처리에서는 전자의 과정이 활발했을 것으로 판단된다.

표면산화에 따른 흡착제의 표면 화학특성을 그림

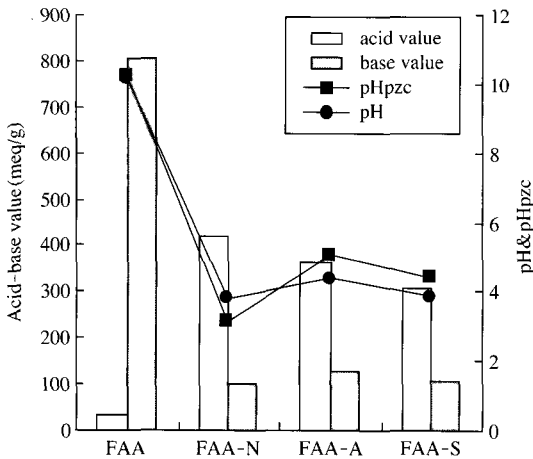


Fig. 3. Chemical characteristics of various adsorbent.

Table 2. Elemental analysis of various adsorbent.

	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)
FAA	42.1	0.5	7.6	0.2	N.D.
FAA-N	42.1	1.4	21.6	0.6	N.D.
FAA-A	41.8	0.7	14.5	0.01	3.4
FAA-S	41.9	0.8	12.1	0.08	4.6

3에 나타내었다. 처리 전 흡착제 FAA의 표면산도는 35.6 meq/g이었으나 질산 처리 후 FAA-N은 420 meq/g로 가장 많이 증가하였고 FAA-A와 FAA-S도 각각 365 meq/g와 305 meq/g로 증가하였다. 반면에 FAA의 표면 염기도는 805.6 meq/g으로 높게 나타났으며 pH는 10.1인 것으로 나타났다. 이것은 흡착제 제조 과정 중 800°C에서 활성화 하는 동안 탄소 구조체 중 불안정한 말단 탄소 원자가 표면에서 전자 쌍 주기에 의한 자기 편재화에 따라 점차 안정화되었을 것으로 생각된다(Dimotakis *et al.*, 1995). 이러한 표면 탄소-산소 표면의 관능기의 안정화는 약한 전자 받게 공명탄소 구조를 전자 주게 공명구조로 전환시켜(Dimotakis *et al.*, 1995), 그 동안 표면에 존재하던 산소를 함유한 작용 그룹을 CO 및 CO₂의 형태로 방출시켰을 것으로 판단된다(Li, *et al.*, 2001). 이후 표면의 산화 처리 후 표면 염기도는 FAA-N의 경우에는 100 meq/g으로 감소하였고, FAA-A와 FAA-S는 각각 130 meq/g와 105 meq/g로 감소하였고 FAA-N의 pH는 3.8, FAA-A는 4.4, FAA-S는 3.9

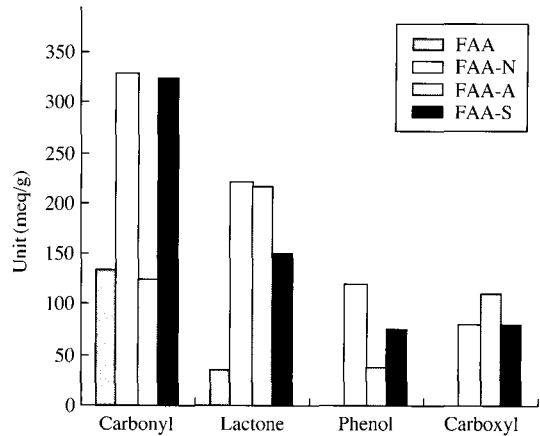


Fig. 4. Oxygen functional groups concentration of various adsorbent.

로 FAA에 비하여 감소하였다. 각 흡착제의 원소 분석을 수행한 결과(표 2), 처리 전 산소 함량이 7.6%였으나 HNO₃ 처리 한 경우에 산소 함량이 21.6%로 2.8배의 큰 증가를 보였고 FAA-A와 FAA-S에서도 산소 함량이 증가하여 각각 1.9배와 1.6배씩 증가한 것으로 나타났는데 이것은 산화제와의 반응으로 흡착제 표면에 산소를 함유한 작용 그룹이 생성되어 흡착제의 산소 함량이 증가한 것으로 판단된다.

3.2 표면산화에 따른 표면 산소작용기의 변화

산화 처리 후 표면 산도 및 염기도, pH의 변화는 표면에 생성된 산소 작용기의 변화에 의한 것으로 판단되며 이를 확인하기 위하여 Boehm 적정법으로 확인한 결과(그림 4)를 살펴보면 강한 산성 작용기로 알려진 carboxyl 그룹은 FAA에서는 존재하지 않았으나 표면 처리 후 FAA-N와 FAA-S에서는 80 meq/g가 증가하였고, FAA-A에서는 110 meq/g로 가장 많이 생성되었다. Phenol 그룹은 FAA에서는 존재하지 않으며, FAA-N에서는 120 meq/g, FAA-A 및 FAA-S에서는 각각 38 meq/g, 75 meq/g씩 생성되었다. FAA에서는 산성 작용기로는 lactone 그룹만이 소량 존재하는 것으로 나타났으나 표면 처리 후 FAA-N와 FAA-A에서는 220 meq/g, 217 meq/g으로 크게 증가하였고 FAA-S는 150 meq/g까지 증가한 것으로 나타났다. Carbonyl 그룹은 FAA 134 meq/g에서 FAA-A가 125 meq/g로 약간 감소한 것을 제외한 나

머지 FAA-N과 FAA-S는 크게 증가하였다. 강한 산성작용 그룹으로 알려져 있는 carboxyl 그룹은 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 > \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4$ 순서로 나타났는데 이는 pHpzc와는 다른 경향이다. 표면의 충전하 값이 0이 될 때의 pH를 의미하는 pHpzc는 낮을수록 강한 산성을 나타내는 것으로 알려져 있는데 (moreno-castilla *et al.*, 2000) 그림 3의 pHpzc와 carboxyl 그룹의 양을 비교해서 살펴보면 처리 전 FAA의 pHpzc는 10.2이었으나 HNO_3 처리 후 3.1로 크게 감소하였고 FAA-S가 4.4 FAA-A가 5.1로 나타나 HNO_3 처리 후 가장 강한 산성표면이 생성되었고, H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 처리의 순으로 나타나 carboxyl 그룹의 양과 일치하지 않았다. 이 결과는 carbonyl 및 phenol 그룹과 관련이 있는 것으로 판단된다. 이들 그룹은 carboxyl 탄소의 이웃에 존재할 경우 유도효과 (inductive effect)에 의해 carboxyl 그룹의 산의 세기를 강화시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있는데 (moreno-castilla *et al.*, 2000) 이 두 작용그룹의 양은 $\text{FAA-N} > \text{FAA-S} > \text{FAA-A}$ 로 pHpzc의 경향과 일치하는 것으로 H_2SO_4 처리는 가장 적은 양의 SOG와 carboxyl 그룹을 생성하지만 carbonyl 및 phenol 그룹의 유도효과로 강도가 센 carboxyl 그룹이 생성되어 HNO_3 처리 다음으로 강한 산성 표면을 갖는 것으로 판단된다.

3.3 표면 산화에 따른 benzene 및 MEK 흡착 특성

표면 산화에 따른 benzene 및 MEK의 파과특성을 그림 5와 6에 나타내었고 표 3에 정리하였다. 본 연구에서 파과시간은 일반적으로 흡착탑 설계 시 사용되는 (박준택, 1994) C_0/C_i 이 0.05가 되는데 걸린 시간으로 하였고 포화시간은 C_0/C_i 이 0.95가 되는데 걸린 시간으로 하였다. 표면산화 후 비극성물질인 benzene이 파과시간 ($\text{Co/Ci}=0.05$)과 포화시간 ($\text{Co/Ci}=0.95$) 및 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. FAA의 Benzene 흡착량은 497 mg/g이었으나 FAA-N의 경우 290 mg/g, FAA-A는 239 mg/g, FAA-S는 217 mg/g으로 감소하였다. 파과시간을 살펴보면 FAA 444 min에서 FAA-N 168 min, FAA-A 120 min, FAA-S 88 min으로 단축되었고 포화시간도 FAA 780 min에서 FAA-N 540 min, FAA-A 450 min, FAA-S 390 min으로 감소하였다. 이것은 표면 산화로 생성된 SOG가 흡착제 표

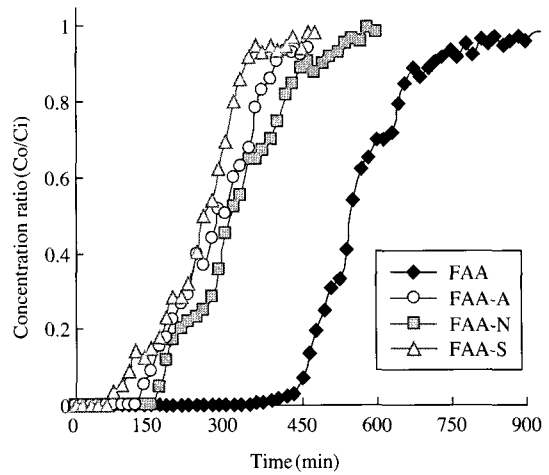


Fig. 5. Breakthrough curve of benzene for various adsorbent (20°C, 55 mL/min, 80 ppm).

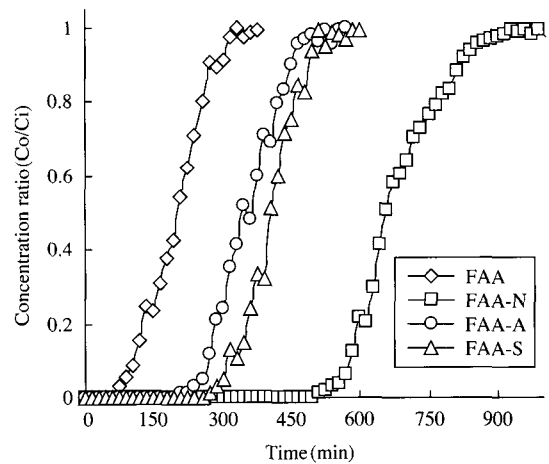


Fig. 6. Breakthrough curve of MEK for various adsorbent (20°C, 55 mL/min, 80 ppm).

면을 극성으로 변화시켜 소수성 표면을 선호하는 benzene의 흡착을 방해했기 때문으로 판단된다 (Dimotakis *et al.*, 1995). 반면에 MEK의 흡착능은 산화처리 후 크게 증가하였다. FAA의 MEK 흡착량은 189 mg/g이었으나 처리 후 BET 비표면적이 증가한 FAA-N의 경우 639 mg/g으로 가장 높은 흡착능을 나타내었고, FAA-S, FAA-A는 각각 377 mg/g, 229 mg/g이 흡착되었다. 특히 FAA와 BET 비표면적이나

Table 3. Adsorption data of Benzene and MEK on various adsorbent.

	Benzene			MEK		
	Time _{C₀/C_i = 0.05} (min)	Time _{C₀/C_i = 0.95} (min)	Adsorbed amount (mg/g)	Time _{C₀/C_i = 0.05} (min)	Time _{C₀/C_i = 0.95} (min)	Adsorbed amount (mg/g)
FAA	444	780	497	88	315	189
FAA-N	168	540	290	560	885	639
FAA-A	120	450	238	255	480	229
FAA-S	88	390	217	300	495	377

pore volume의 크기에서 큰 차이가 없었던 FAA-S와 FAA-A의 흡착량이 증가한 것은 생성된 SOG에 의해 생성된 극성 표면에 의한 효과로 판단되며 (Dimotakis *et al.*, 1995), 보다 강산 산성 표면을 갖는 것으로 나타난 FAA-S가 FAA-A보다 MEK 흡착량이 많은 것으로 나타났다. 처리 후 MEK의 파과시간은 FAA 88 min에서 FAA-N 560 min으로 크게 증가하였고, FAA-A와 FAA-S 각각 255 min과 300 min으로 증가하였으며 포화시간 역시 FAA-N 885 min, FAA-A 480 min FAA-S 495 min으로 FAA의 315 min와 비교하여 증가한 것으로 나타났다.

3. 4 표면의 산화처리에 따른 비례상수 k의 변화

표면 산화에 따른 흡착 특성의 변화를 Yoon & Nelson이 제시한 모델 (Tsai *et al.*, 1999)에 적용하여 도출한 상수를 통하여 살펴보았다. Yoon & Nelson 모델은 다른 모델에 비하여 덜 복잡할 뿐만 아니라 흡착질의 특성, 흡착제의 유형, 흡착탑의 물리적 특성에 관한 구체적인 정보를 요구하지 않는다는 장점이 있다 (Tsai *et al.*, 1999).

$$t = \tau + \frac{1}{k'} \ln \frac{C_b}{C_i - C_b} \tag{7}$$

$$k = k' \tau \tag{8}$$

여기서 t는 흡착시간 (min), τ는 50% 파과에 필요한 시간 (min, i.e., C_b=C_i/2), k'는 흡착 속도 상수 (rate constant, min⁻¹), C_i는 반응기의 입구농도 (ppm), C_b는 반응기의 출구농도 (ppm), k는 비례 상수 (proportionality constant)를 의미한다. k'와 τ는 성분별, 흡착물의 농도별, 흐름 특성에 영향을 받지만 비례상수 k는 주어진 흡착제 (adsorbent)와 대상 흡착질 (adsorbate)과 관련된 상수로 흡착 유형을 지정하며 흡착질

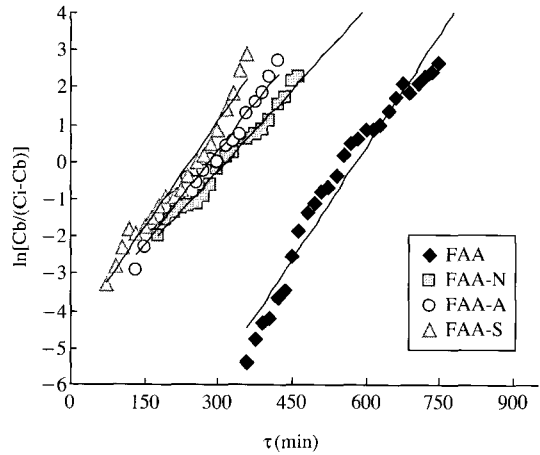


Fig. 7. Plot of ln[Cb/(Ci-Cb)] vs. t for benzene adsorption (symbol : experiment data, full lines : calculated from Yoon and Nelson eq.).

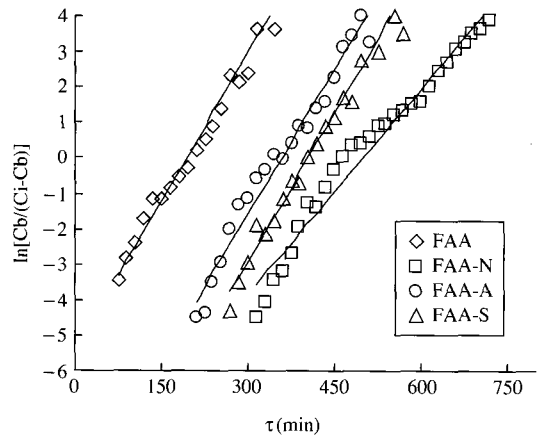


Fig. 8. Plot of ln[Cb/(Ci-Cb)] vs. t for MEK adsorption (symbol : experiment data, full lines : calculated from Yoon and Nelson eq.).

Table 4. Value of parameter k' , τ and k for benzene and MEK adsorption on various adsorbents.

	Benzene				MEK			
	k' (min ⁻¹)	τ (min)	k	r^2	k' (min ⁻¹)	τ (min)	k	r^2
FAA	0.0202	561	11.334	0.9535	0.0282	205	5.871	0.9514
FAA-N	0.0145	310	4.502	0.9879	0.0194	660	8.730	0.9738
FAA-A	0.0169	266	4.503	0.9773	0.0273	369	10.074	0.9727
FAA-S	0.0191	255	4.871	0.9670	0.0301	405	12.181	0.9622

의 농도와 유속에 의존하지 않는 특징이 있어 물리 흡착의 경우 매우 편리하게 사용되고 있다.

본 연구에서는 산화처리한 흡착제의 benzene 및 MEK의 파과곡선(그림 5와 6)으로부터 각 상수를 구하기 위하여 $\ln[C_b/(C_i-C_b)]$ 와 시간(t)의 관계를 직선화하여(그림 7과 8) Yoon & Nelson식의 각 상수를 구하여 표 4에 나타내었다. 모든 시료에서 r^2 의 값이 0.95 이상으로 나타나 전형적인 1차 곡선을 나타내었고 동일한 흡착제와 흡착질에서 물리흡착이 지배적인 경우 비례상수 k 가 유사하게 나타난 Tsai 등의 연구결과와는 달리 k 의 변화가 나타났는데 이는 표면의 산화처리의 영향으로 생성된 SOG에 의해 흡착특성이 변했음을 의미하고, 표면 산화처리 후 MEK 흡착량의 증가는 SOG의 영향에 의한 화학흡착에 의한 것임을 알 수 있었다(김병환과 강민, 2004).

4. 결 론

소각비산재로 제조한 흡착제의 표면을 산화 처리하여 표면 특성의 변화를 살펴보고 benzene 및 MEK 흡착특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 소각비산재로 제조한 흡착제 FAA를 산화 처리시킨 결과, 비표면적은 309.2 m²/g에서 HNO₃ 처리 후에 553.2 m²/g으로 1.8배 증가하였고 FAA-A와 FAA-S는 각각 255.4 m²/g와 259.8 m²/g으로 약간 감소한 것으로 나타났다. 또한 HNO₃ 처리 후에 micro pore volume은 1.7배 증가하는 등 미세공의 발달이 나타났다.

2. 산화처리 후 흡착제의 표면산도 변화를 살펴보면 35.6 meq/g에서 FAA-N 420 meq/g로 가장 크게 증가하였고, FAA-A와 FAA-S는 각각 365 meq/g와

305 meq/g로 증가하였으며, 표면 염기도는 805.6 meq/g에서 FAA-N 100 meq/g, FAA-A 130 meq/g, FAA-S 105 meq/g로 감소하였다. 원소 분석결과 산화처리 후 산소함량의 증가가 나타났는데 HNO₃ 처리 후 21.6%로 2.8배 증가하였고, FAA-A와 FAA-S는 각각 1.9배와 1.6배씩 증가하였다.

3. 산화 처리 후 생성된 산소 함유 작용기는 FAA-N에서 가장 많이 생성되었고, FAA-A, FAA-S의 순으로 많이 생성되었으나 산의 세기는 FAA-N가 가장 강산 산성 표면을 갖고 있으며, FAA-S, FAA-A의 순서인 것으로 나타났다.

4. 산화 처리에 따른 Benzene 및 MEK 흡착특성의 변화가 나타났는데, 산화처리는 비극성 물질인 benzene 흡착량을 497 mg/g에서 FAA-N 290 mg/g, FAA-A 238 mg/g, FAA-S 217 mg/g로 감소시켰고, 극성 물질인 MEK 흡착량을 189 mg/g에서 FAA-N 639 mg/g으로 가장 많이 흡착되었고, FAA-A 229 mg/g, FAA-S 377 mg/g로 나타났다. 이 흡착곡선을 Yoon & Nelson 모델에 적용 시켰을 때 비례상수 k 의 변화가 나타나 산화처리 후 생성된 SOG가 흡착에 영향을 미친 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

- 김달한, 유명호, 이성식, 손진언(1996) 활성탄에 의한 피리딘류의 흡착평형 및 속도에 미치는 온도의 영향, 대한환경공학회지, 18(6), 705-713.
- 김병환, 강민(2004) 산화처리 활성탄의 클로로벤젠 흡착특성, 한국폐기물학회지, 21(4), 319-327.
- 박병렬(2003) 유해가스 제거를 위한 침착활성탄의 연구, 연세대학교 대학원 화학공학과 석사학위논문.
- 박수진, 김기동, 이재락(2000) 활성화 온도에 의한 PAN계 활성탄소섬유/폐놀수지 복합재료의 표면 및 흡착특성, Polymer(Korea), 24(1), 97-104.
- 박준택(1994) 입상활성탄에 대한 유기용제의 기상흡착특성,

- 계명대학교 대학원 화학공학과 박사 학위 논문.
- 심영숙, 구명희, 이우근 (2003) 소각비산재와 Coal Tar Pitch를 이용한 성형 흡착제 제조 : K_2CO_3 활성화, 대한환경공학회지, 25(3), 275-281.
- 심재운, 유승곤 (1998) 구리, 니켈의 흡착에 대한 활성탄소섬유 표면 처리의 영향, 한국화학공학회지, 36(6), 903-907.
- 이원희 (1996) Effects of surface oxidation states and pore structure on the gravimetric adsorption properties of microporous carbon materials, University of Kentucky 박사 학위 논문.
- Adams, L.B., C.R. Hall, R.J. Holmes, and R.A. Newton (1988) Carbon, 26, 451.
- Chiang, H.L., C.P. Huang, and P.C. Chiang (2002) The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, Chemosphere, 47, 257-265.
- Dimotakis, E.D., M.P. Cal, J. Economy, M.J. Rood, and S.M. Larson (1995) Chemically treated activated carbon cloths for removal of volatile organic carbons from gas streams: evidence for enhanced physical adsorption, Environ. Sci. Technol., 29, 1876.
- Leon Y Leon, C.A., J.M. Solar, V. Calemma, and L.R. Radovic (1992) Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon, Carbon, 30(5), 791-811.
- Li, K., L. Ling, C. Lu, Z. Liu, L. Liu, and I. Mochida (2001) Influence of CO-evolving groups on the activity of activated carbon fiber for SO_2 removal, Fuel Processing Technology, 70, 151-158.
- Moreno-castilla, C., F. Carrasco-marín, F.J. Maldonado-hódar, and J. Rivera-utrilla (1998) Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content, Carbon, 36(1-2), 145-151.
- Moreno-Castilla, C., M.V. Lopes Ramon, and F. Carrasco-Marin (2000) Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, Carbon, 38, 1995-2001.
- Moreno-Castilla, C., F. Carrasco-Marin, C. Parejo-Perez, and M.V. Lopes Ramon (2001) Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character, Carbon, 39, 869-875.
- Nagano, S., H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa, and T. Suzuki (2000) Activated carbon from municipal waste, Carbon, 38, 915-920.
- Park, S.J. and K.D. Kim (1999) Adsorption behaviors CO_2 and NH_3 on chemically surface-treated activated carbons, Journal of colloid and Interface Science, 212, 186-189.
- Tsai, W.T., C.Y. Chang, C.Y. Ho, and L.Y. Chen (1999) Adsorption properties and breakthrough model of 1, 1-dichloro-1-fluoroethane on activated carbons, J. of Hazardous Materials, 69, 53-66.