

활성탄에서의 아세트산 흡탈착 거동

이채영 · 정진석 · 신은우[†]

울산대학교 생명화학공학과
680-749 울산광역시 남구 무거2동 산 29번지
(2008년 5월 30일 접수, 2008년 9월 22일 채택)

Sorption Behavior of Acetic Acid onto Activated Carbons

Chae Young Lee, Jin Suk Chung and Eun Woo Shin[†]

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, San 29, Mugeo 2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea
(Received 30 May 2008; accepted 22 September 2008)

요 약

아세트산은 테레프탈산 제조 공정에서 용매로 사용되며, 사용된 아세트산은 반응 후 증류 공정을 통하여 분리 회수된다. 그러나 소량의 아세트산은 그대로 폐수에 유입되어 버려지는데, 흡착공정을 이용하면 소량의 아세트산을 회수하여 다시 재사용할 수 있다. 본 연구에서는 활성탄을 아세트산 흡착제로 활용하여 상용활성탄의 아세트산 흡착능과 흡착능에 대한 온도 및 흡착제 산처리 효과를 살펴보았다. 활성탄의 아세트산 흡착능은 흡착 키네틱 실험으로 관찰한 결과, 303 K에서는 0.176 mmol/g의 흡착능을 보였으나, 343 K에서는 0.118 mmol/g으로 흡착능이 떨어졌다. 즉, 온도가 증가하면 활성탄의 아세트산 흡착능은 감소하는 결과가 나타났다. 산처리실험에서는 활성탄 표면을 염산 혹은 옥살산으로 처리할 경우, 활성탄의 아세트산 흡착능이 소폭 증가하였다. 이는 산처리로 인해 활성탄 표면에 카르복실산, 혹은 페놀 수산화기 등 표면 관능기가 증가하였기 때문인 것으로 보인다. 아세트산 탈착 실험에서는 정량분석결과, 흡착된 아세트산의 89% 정도가 탈착되었다.

Abstract – Acetic acid has been used as a solvent in the process of manufacturing terephthalic acid. Although the used acetic acid has been mainly separated and recovered through the distillation process, adsorption process can be applied to recover a small amount of acetic acid remaining in the stream after the distillation process. In this study, activated carbon was selected as an adsorbent for acetic acid and the effects of temperature and acid treatment on adsorption capacity were investigated. The adsorption capacities of activated carbon for acetic acid were 0.176 mmol/g at 303 K and 0.118 mmol/g at 343 K, respectively. Adsorption capacity decreased with increasing temperature. The acid treatment of the activated carbon induced the increase in adsorption capacity, which was ascribed to increase in surface functional groups such as phenolic hydroxyl groups and carboxylic acid groups on the carbon surface. In the results of acetic acid desorption, 89% of adsorbed acetic acid was desorbed from activated carbon.

Key words: Acetic Acid, Activated Carbon, Adsorption, Acid Treatment

1. 서 론

아세트산은 폴리에스테르수지의 주원료로 사용되는 테레프탈산 (terephthalic acid) 제조 공정에서 용매로 사용되며, 제조 공정의 아세트산의 대부분은 반응 후 생성되는 산업 폐수에서 분리 회수되어진다. 아세트산을 폐수로부터 분리하는 공정은 통상적 증류 (conventional distillation), 공비 증류 (azeotropic distillation), 추출 (extraction), 화학 처리 및 흡착 (adsorption) 등이 있으나, 경제적인 이유로 공비증류나 통상적 증류가 가장 보편적으로 이용되고 있는 분리 방법이다. 하지만, 증류에 의한 분리는 증류탑 상부로 나가는

스트림에 소량의 초산이 남아 있으며, 이 소량의 초산은 폐수처리 장치로 유입되어 최종 처리된다. 증류공정에서 증류탑 상부스트림의 초산의 농도를 좀 더 낮추고자 할 경우에는, 많은 양의 물을 증발시켜야 하므로 분리하는데 소요되는 에너지가 매우 높아진다는 점과 증류탑의 단 수가 많아져서 막대한 투자비가 소요된다는 점이 문제점으로 제기되고 있다. 따라서 증류탑 상부의 저농도 아세트산의 대기 방출을 억제하면서 소량의 아세트산을 분리 회수하는 경제적이고 효율적인 분리기술이 필요하다.

최근에 활성탄 흡착 기술과 이온교환수지에 의한 가수분해 반응을 이용한 저농도 아세트산 폐수 처리기술이 제안되었다[1, 2]. 이 처리기술은 기존의 증류 방법과 연계하여 증류탑 상부스트림의 저농도 아세트산을 분리, 회수하는 효과적인 공정이다. 이 공정은 아

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ewshin@mail.ulsan.ac.kr

세트산의 폐수처리로 인한 폐수처리 비용을 줄일 수 있을 뿐만 아니라 소량의 아세트산이라도 다시 회수하여 재사용할 수 있다. 이 처리기술은 크게 두 공정-활성탄 흡착제를 사용하여 폐수로부터 아세트산을 분리하는 공정과 양이온 교환수지 촉매를 이용한 메틸 아세테이트(methyl acetate) 가수분해 공정-으로 이루어져 있다. 활성탄에 의한 아세트산 흡착공정의 경우, 증류탑에서 나오는 상부스트림이 90 °C 이상의 온도이므로 고온에서 흡착이 이루어진다. 일반적으로 활성탄은 유기물에 대하여 효율적인 흡착제로 알려져 있으나, 고온의 흡착조건에서는 흡착 효율이 떨어진다[3]. 흡착제의 흡착 효율 감소는 활성탄의 빠른 유기물 포화와 연이은 활성탄의 흡착 능력 상실을 일으키므로 활성탄의 교체와 재생주기가 빨라지게 되는 단점을 유발시킨다. 그러므로 오히려 열교환기를 설치하여 활성탄의 흡착 온도를 낮춤으로써 활성탄의 흡착성능을 높이는 것이 공정상으로는 복잡하나 경제적인 면에서 더 효율적일 수도 있다. 따라서 활성탄상에서 흡착온도에 따른 아세트산의 흡착거동을 살펴, 흡착성능에 대한 온도 영향을 알아보는 것이 중요하다.

한편, 표면처리를 통한 활성탄의 표면관능기의 양적 증가는 고온에서 흡착성능을 향상시킴으로써 활성탄의 교체주기를 증가시킬 수가 있다[4-6]. 활성탄의 기공구조, 비표면적 등과 같은 물리적인 특성도 활성탄의 흡착 성능에 영향을 주지만은 활성탄 표면에 형성된 표면 관능기에 의한 화학적 특성도 활성탄의 흡착성능에 큰 영향을 미친다. 활성탄의 화학적 특성은 활성화 과정에서 온도나 기타 결합 원소들에 의해 결정되는데 산이나 강염기에 의한 인위적인 표면 처리에 의해 변화될 수 있다. 따라서 표면처리 기술을 활용하여 활성탄 표면의 화학적 특성을 개선할 경우, 활성탄이 아세트산 흡착능의 변화를 관찰할 필요가 있다. 본 연구에서는 활성탄 흡착제의 아세트산 흡착능에 대한 온도 영향을 알아보고자 다양한 온도 조건에서 배치 실험장치로 아세트산 흡착실험을 수행하였다. 각 온도에서 흡착키네틱 실험을 수행하여 각 온도에서의 활성탄흡착제의 아세트산 흡착능과 흡착속도상수를 구하여 흡착능에 대한 온도의 영향을 살펴보았다. 또한 활성탄 표면 관능기의 화학적 특성에 변화를 주고자 활성탄을 다양한 산으로 산처리하였다. 산처리 후, 활성탄의 아세트산 흡착 거동을 관찰함으로써 산처리 효과를 관찰하였다. 마지막으로 흡착된 아세트산의 회수실험을 배치반응기를 통해 수행하였다.

2. 실험방법 및 분석

2-1. 실험재료

본 연구에 사용된 분말활성탄은 무림화학에서 구입하였다. 구입된 활성탄의 기본적인 물성치는 대략 비표면적이 1,000~1,100 m²/g, 기공 부피가 0.5~0.8 cc/g 범위에 있다. 산처리 시약인 염산, 옥살산, 흡착물질인 아세트산, p-xylene, 그리고 아세트산 회수용 시약인 에탄올, 메탄올은 국내회사인 대정화학 혹은 덕산화학에서 구입하였다.

흡착에 앞서 표면처리를 하는 것은 활성탄이 폐수에서 유기물을 비교적 효율적으로 제거하는 흡착제이나 단순한 물리적 흡착작용을 하여 능력의 한계가 있으며 흡착제의 기공크기, 비표면적, 세공분포도 등의 구조적 특성과 함께 흡착제 표면의 화학적 성질에 흡착특성이 영향을 받으므로 활용범위 및 흡착특성을 보다 향상시키기 위해 화학흡착이 가능하도록 다양한 표면처리 기술을 활용하여 재료적 성능의 향상을 추구하고자 함이다. 표면처리 방법은 다음과 같

다. 활성탄을 증류수로 3회 이상 정제하고 오븐온도 110 °C에서 24 시간 건조한 다음, 활성탄을 삼각플라스크에 넣었다. 그 삼각플라스크에 5%(용액 100 ml 용질 ml 수)의 염산 0.3 L을 넣은 후, 교반기(70 °C)로 시간을 달리하여(2시간, 24시간) 산처리를 수행하였다. 이후 감압여과 하고 걸러진 활성탄을 증류수로 반복(3회 이상) 세척한다. 그리고 다시 110 °C의 오븐온도에서 24시간 건조한다. 산처리에 사용된 산의 종류를 옥살산으로 바꾸어 동일한 과정을 반복 실험하였다.

2-2. 흡착실험

아세트산 흡착 키네틱 실험은 1.5% 아세트산 수용액 0.2 L를 비이커에 담고 원하는 온도까지 히팅한 후, 5.0 g의 흡착제를 넣은 다음 흡착실험을 수행하였다. 실험액은 마그네틱 바에 의해 일정하게 저어졌으며, 상층액은 마이크로 필터와 주사기를 이용하여 24시간의 실험시간 동안 분석을 위해 여러 번 채취되었다. 아세트산 흡착능에 대한 온도의 영향을 확인하고자 다양한 온도(283 K, 303 K, 323 K, 그리고 343 K)에서 흡착실험이 수행되었다. 용액의 히팅은 교반기에 달린 열판을 통해 이루어졌으며, 실험하는 동안 온도계로 용액의 온도를 지속적으로 모니터링하였다.

2-3. TOC 분석실험

TOC 분석은 용액속의 총 탄소(TC; Total Carbon), 무기탄소(IC; Inorganic Carbon)와 총 유기탄소(TOC; Total Organic Carbon)를 측정함으로써, 수질의 오염도, 유기물/고분자의 수용해도 등을 효과적으로 분석할 수 있는 분석장치이다. 본 연구에서는 TOC 분석기기를 이용하여 수용액 상에 녹아 있는 총 TC를 측정하고 검정선을 통하여 수용액 상에 녹아 있는 아세트산의 농도를 정량하였다. 이것의 조작은 널리 쓰이는 연소/비분산 적외선 가스분석법을 활용하였다. TOC 분석의 측정 피크면적은 샘플의 TC 농도에 비례하므로 분석 전에 미리 표준 용액을 사용해서 TC농도와 피크면적간의 관계를 표현하는 검정선 식을 활용하여 샘플의 TC농도는 측정된 피크면적으로부터 계산될 수 있다. 이 분석기기의 측정범위는 4 ppb~3,000 ppm이다. 액체 시료의 아세트산의 농도는 1% 내외이기 때문에 TOC 분석을 위해 증류수로 1,000배 희석하여 100 ppm 내외의 농도를 유지하도록 하였다. 본 연구에 사용된 TOC 분석기기는 Shimadzu Co.(Japan)에서 제조한 TOC-5000A모델이다.

2-4. 아세트산 탈착실험

아세트산이 흡착된 활성탄 1 g과 50 ml의 에탄올 탈착용제를 배치반응기에 넣은 다음, 383 K의 오븐에서 5시간 반응시켰다. 반응 후 상온까지 식힌 다음, 액상 시료를 3번 채취하여 Flame ionization detector와 DB-WAX 모세관이 장착된 Agilent 6890 Gas Chromatography로 탈착한 아세트산의 양을 정량하였다. 실험상의 오차를 고려하여 같은 활성탄을 4회 반복 실험하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄의 아세트산 흡착능에 대한 흡착 온도의 영향

Fig. 1은 산에 의해 처리되지 않은 활성탄의 다양한 흡착온도에서 수행된 아세트산 흡착키네틱 결과를 보여주고 있다. 흡착키네틱 결과를 적절한 흡착키네틱 모델에 적용하면, 평형 흡착능과 흡착속

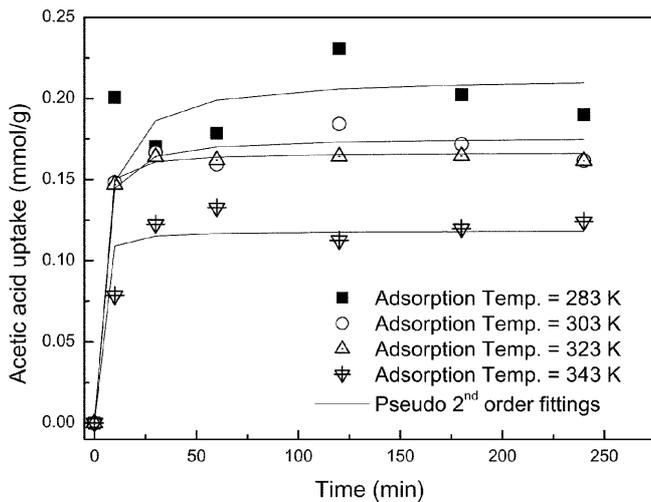


Fig. 1. Adsorption kinetic data of acetic acid onto activated carbons at various temperatures.

도 상수를 구할 수 있다. 흡착키네틱 모델로 다양한 모델이 제시되어 있는데 최적을 흡착키네틱 모델을 확인하고자, 303 K에서 얻은 흡착키네틱 결과를 pseudo-first-order, pseudo-second-order, simple Elovich, power function, parabolic diffusion 등 5 가지 키네틱 모델에 적용하여 적합도를 조사하였다[7-10]. 사용된 키네틱 모델 중 pseudo-first-order와 pseudo-second-order 모델을 간략히 설명하면 아래와 같다.

먼저 Pseudo-first-order 키네틱 모델식이 식 (1)에 주어져 있다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

여기서 $k_1(\text{min}^{-1})$ 은 pseudo-first-order-kinetic 모델의 속도상수이며, q_t 와 $q_e(\mu\text{mol/g})$ 는 각각 시간 t 와 평형상태에서의 흡착량을 의미한다. 식 (1)을 $t=0$ 에서 $q_t=0$ 이라는 경계조건을 적용하면 식 (1)은 식 (2)로 변경된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

또 다른 키네틱 모델은 pseudo-second-order equation이고, 이 모델은 흡착 거동이 Langmuir model을 따른다고 가정하고 있다. 이 키네틱 수식은 다음과 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

여기서도 q_t 와 $q_e(\mu\text{mol/g})$ 는 각각 시간 t 와 평형상태에서의 흡착량을 말하고, $k_2(\text{g}/\mu\text{mol min})$ 는 이차 흡착에 대한 속도 상수이다. 이 식을 적분하면 식 (4)와 같이 변형되며, 이를 선형회귀에 적용하여 상관계수를 구할 수 있다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

흡착키네틱 결과를 각 흡착 키네틱 모델에 적용한 결과가 Table 1에 도시되어 있다. 다양한 키네틱 모델 중에 pseudo-second-order 키네틱 모델과 parabolic diffusion 키네틱 모델이 비교적 높은 상관계

Table 1. Correlation coefficients (R^2) for the fits of kinetic data to several kinetic models

Kinetic equation	Linear plot	R^2
Pseudo 1 st order	$\ln(q_e - q_t)$ vs t	0.677
Pseudo 2 nd order	t/q_t vs t	0.997
Power function	$\ln(q_t)$ vs $\ln t$	0.577
Simple Elovich	q_t vs $\ln t$	0.585
Parabolic diffusion	$q_t/q_e/t$ vs $t^{-0.5}$	0.983

Table 2. Adsorption capacities at different temperatures

Temperature (K)	q_e (mmol/g)	R^2
283	0.213	0.988
303	0.176	0.997
323	0.166	0.998
343	0.118	0.994

수를 보여주었으며, 특히 pseudo-second-order 키네틱 모델의 상관 계수가 0.997로 거의 1에 가까웠다. 이 모델은 Langmuir 흡착모델에 기반을 두기 때문에 아세트산의 활성탄 표면에서의 흡착은 물리흡착보다는 화학흡착에 가깝다고 볼 수 있다. Fig. 1에 도시된 흡착키네틱에서도 거의 모든 흡착 온도에서 흡착 평형에 도달하는 시간이 1시간 이내로 매우 빠르다. 또한 온도가 높아짐에 따라 아세트산 흡착량이 줄어들기는 하나 그 감소량이 적은 것으로 보아 활성탄에서의 아세트산의 흡착이 화학흡착이라는 설명은 더욱 신빙성이 있다고 할 수 있다.

다양한 키네틱 모델을 실험결과에 적용하여 본 결과, pseudo-second-order 키네틱모델이 흡착키네틱 결과에 가장 잘 맞으므로 다른 온도에서 얻은 흡착 키네틱 결과도 동일하게 pseudo-second-order 키네틱 모델에 적용하여 각 온도에서 흡착량을 구하였다. 그 결과들이 Table 2에 나타나 있다. Table 2에 나타나 있듯이 전체적으로 흡착온도가 높을수록 흡착량은 감소하였다. 흡착온도 283 K와 303 K에서 아세트산 흡착량이 각각 0.213, 0.176 mmol/g으로 온도에 따라 소량씩 감소하였다. 흡착 온도가 323 K와 343 K로 온도가 높아짐에 따라 흡착량이 각각 0.166, 0.118 mmol/g으로 점점 더 감소하였다. 따라서 아세트산 흡착에 상온이 아닌 고온에서 이루어질 경우, 상온에서의 아세트산 흡착능과 비교해서 약 50% 가량의 흡착능이 상실되었다. 흡착능에 대한 온도의 영향은 흡착제와 흡착종에 따라 다르게 나타난다. Woolastonite에 의한 크롬 이온의 흡착에서는 흡착온도의 증가가 오히려 흡착량의 증가를 가져왔다[11]. 이와 반대로, 활성탄을 이용하여 수중에 있는 카드뮴 이온을 제거할 경우에는 흡착 온도를 높이면 흡착량이 두드러지게 감소하였다[12]. 본 연구에서도 흡착온도의 증가가 활성탄에서 아세트산의 흡착을 감소시키는 역할을 하였다.

3-2. 활성탄의 아세트산 흡착능에 대한 흡착제 산처리의 영향

활성탄의 흡착능을 향상시키고자 옥살산, 염산으로 활성탄 표면을 산처리하였다. 그리고 산의 종류와 산처리 시간(2 hr, 24 hr)을 산처리 조건의 변수로 잡아 변형 활성탄 시료를 제조하였다. 303 K에서 아세트산 흡착실험을 수행한 결과가 Fig. 2(a)에 나타나 있다. Fig. 2(a)에 나타나 있듯이 흡착 반응 속도는 거의 유사하다. 즉 흡착 평형에 도달하는 시간이 산처리 조건에 상관없이 거의 일정하게 1시간 이내이다. Fig. 2(a)에 나타난 각 흡착키네틱 결과를 pseudo-

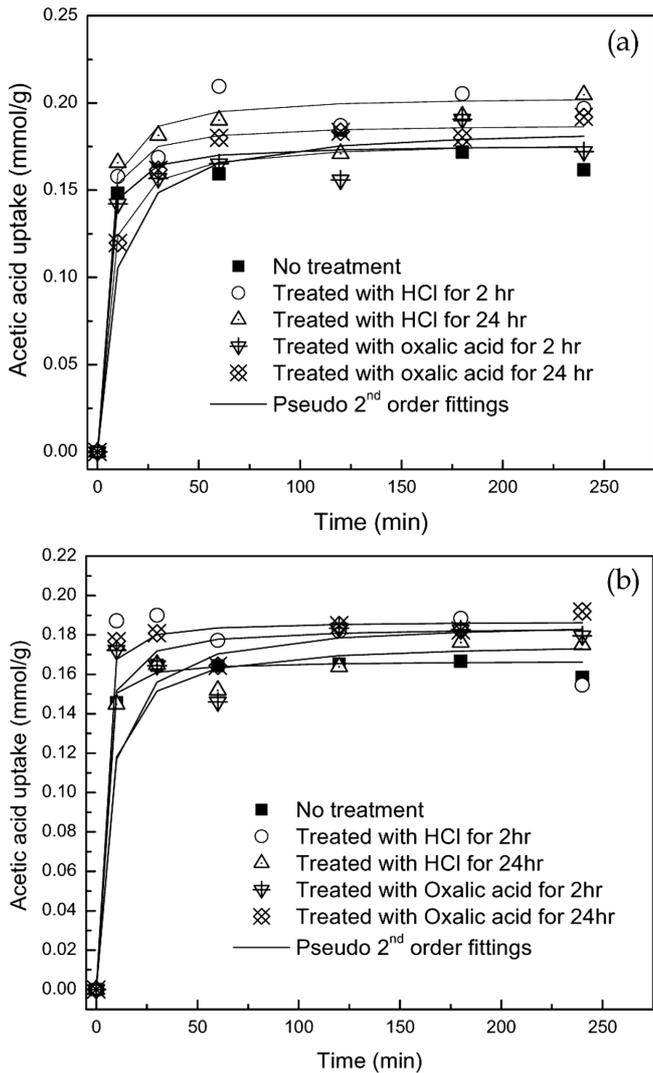


Fig. 2. Adsorption kinetic data of acetic acid onto activated carbons treated in different conditions(adsorption temp. = (a) 303 K and (b) 323 K).

Table 3. Adsorption capacities of activated carbons treated in different conditions(adsorption temperature = 303 K and 323 K)

Treatment conditions	q _e (mmol/g)		R ²	
	T=303 K	T=323 K	T = 303 K	T=323 K
HCl, 2 hr	0.204	0.186	0.984	0.984
HCl, 24 hr	0.188	0.173	0.990	0.990
Oxalic acid, 2 hr	0.186	0.182	0.988	0.988
Oxalic acid, 24 hr	0.184	0.184	0.994	0.999
No treatment	0.176	0.166	0.997	0.994

second-order 키네틱 모델에 적용하여, 평형에서의 흡착량을 구하였다. 그 결과가 Table 3에 도시되어 있다. 산처리를 하지 않은 활성탄의 아세트산 흡착능은 0.176 mmol/g인데 반해, 산처리한 활성탄은 아세트산 흡착능이 0.184-0.204 mmol/g으로 조금씩 증가하였다. 가장 높게 증가한 시료는 염산으로 2시간 산처리한 경우인데, 이 때의 아세트산 흡착량 증가율은 약 16% 정도이다.

Fig. 2(b)는 산처리한 시료를 흡착온도 323 K에서 흡착실험을 수행한 결과이다. 역시 아세트산의 흡착속도가 빠르고, 흡착량의 감소

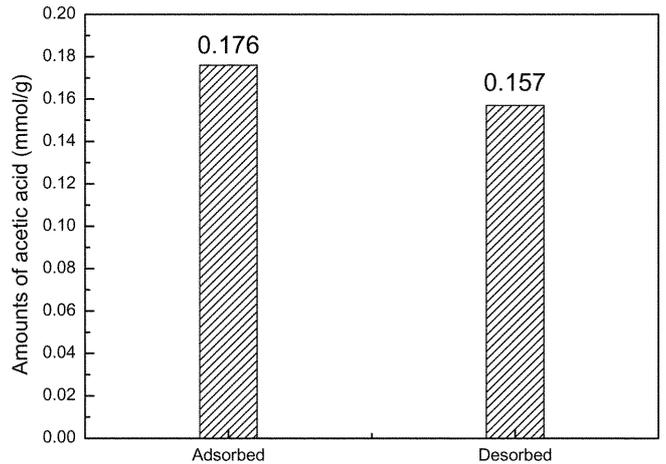


Fig. 3. Amounts of acetic acid adsorbed onto and desorbed from no-treated activated carbon.

의 폭이 낮아 활성탄에서의 아세트산 흡착은 화학흡착에 가까움을 다시 한 번 확인할 수 있었다. 역시 모든 흡착키네틱 결과를 pseudo-second-order 키네틱 모델에 적용하여 평형 흡착량을 구한 결과가 Table 3에 도시되어 있다. 역시 흡착온도 323 K에서도 활성탄 표면을 산처리한 시료들의 아세트산 흡착능이 처리하지 않은 활성탄의 성능보다 소폭 증가하였음을 확인할 수 있었다. 역시 염산으로 2시간 산처리한 시료의 경우에 가장 높은 아세트산 흡착능을 보여 주었다. 이 때, 아세트산 흡착능은 0.186 mmol/g으로 무처리 활성탄의 흡착능 0.166 mmol/g 보다 약 12% 정도 증가한 결과를 얻었다.

일반적으로 산처리한 활성탄 표면의 표면 특성(표면의 산소 관능기와 기공구조)을 변화시킴으로서 활성탄의 흡착능을 증가시킨다. 염산, 질산, 황산과 같은 강산들은 활성탄 표면과 화학적으로 반응하여 산소 관능기를 생성한다[4-6]. 활성탄 표면에서 산소원자는 카르복실산, 페놀 수산화기, 퀴는 카르보닐 관능기를 형성한다. 활성탄 표면의 산처리는 활성탄의 산성도를 증가시키는 것으로 확인되었고, 산성도의 증가는 표면에 카르복실산과 페놀 수산화기가 산처리 후 증가하였기 때문이다. 활성탄을 다양한 조건에서 산처리한 후, 표면 산소관능기의 변화를 TPO 실험을 통해 분석한 결과, 산처리 조건에 따라 표면 산소 관능기의 양과 종이 다양하게 변하는 것이 확인되었다[6]. 한편, 활성탄 표면의 산처리는 활성탄 표면의 물리적인 특성도 변화시킨다. 미세 기공의 발달 및 파괴 등으로 인한 기공 구조가 변하고 이로 인해 흡착능에 간접적인 영향을 주는 비표면적이 증가하거나 감소한다[6]. 산처리에 의한 표면의 화학적 특성 변화는 표면 산소관능기의 증가라는 긍정적인 결과를 가져다 주지만, 때로는 강한 산처리에 의해 활성탄의 기공구조의 변형 등 물리적 특성의 변화를 초래할 수 있다. 이 경우 기공 구조의 파괴는 표면적의 감소로 이어지기 때문에 흡착성능에는 부정적인 영향을 미칠 수도 있다. 본 연구에서 산처리에 따른 흡착량이 소량 증가한 것은 산처리에 의해 기공구조의 파괴 등의 물리적인 특성 변화는 없으나, 표면관능기의 생성 등의 화학적인 특성 변화가 일어났기 때문인 것으로 추정된다.

3-3. 활성탄에서의 아세트산 탈착

에탄올을 이용하여 흡착된 아세트산을 회수하는 실험을 배치 반응기에서 수행하였다. 에탄올 용제를 이용한 아세트산 탈착 실험에

서 정량적인 부분은 에탄올에 녹아 있는 탈착종의 농도를 통해 얻어지기 때문에 GC를 통한 예비분석을 먼저 실시하여 탈착종일 수 있는 에틸 아세테이트, 아세트산의 체류 시간을 확인하였다. 아세트산 탈착 실험에 사용된 흡착제는 303 K에서 흡착실험이 수행된 무처리 활성탄이다. 이 활성탄을 가지고 1 g씩 네 번에 걸쳐 아세트산 탈착 실험을 수행하였다. 그리고 각 실험별 3번의 샘플링을 하여 전체 12개의 액상 시료를 얻었다. 12개의 액상 시료의 농도 분석에서 전체적으로 탈착종의 편차가 크지 않아 실험의 재현성이 있다고 볼 수 있었으며, 실험에서 얻어진 평균 탈착종의 양은 0.157 mmol/g으로 이 활성탄의 아세트산 초기 흡착량인 0.176 mmol/g의 약 89%이다(Fig. 3). 즉 흡착된 아세트산의 일부가 탈착 실험 후에도 아직 활성탄에 남아있다고 할 수 있다. 활성탄에서의 아세트산의 흡착이 비교적 화학결합에 가까우므로 흡착한 아세트산 중 일부는 본 연구의 탈착조건에서 탈착하지 않고 남아 있다고 볼 수 있으며, 혹은 일부 아세트산이 활성탄 내부의 미세 세공에서 포집되어 있어, 이 경우 에탄올과 반응하기가 쉽지 않아 탈착하기가 어려울 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구를 통해 활성탄에서의 아세트산 흡탈착 거동에 대해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 활성탄을 이용한 저농도 아세트산의 회수 공정의 상업적 타당성을 확인하고자, 공정의 기초가 되는 활성탄의 아세트산 흡착 성능을 조사하였다. 다양한 상용 활성탄을 구입하여 아세트산 흡착능을 확인하여 본 결과, 본 연구의 실험 조건(배치실험, 아세트산 vol% = 1.5, 흡착온도 = 283-343 K)에서는 상용활성탄의 아세트산 흡착능이 0.118-0.213 mmol/g 범위에 머물렀다.

(2) 활성탄의 아세트산의 흡착능에 대한 흡착 온도의 영향이 조사되었다. 아세트산 흡착 키네틱 결과들을 pseudo-second-order 키네틱 모델에 적용하여 정량적으로 흡착량을 구한 결과, 아세트산의 흡착온도가 높을수록 활성탄의 아세트산 흡착능이 감소하였다. 그렇지만, 상용 활성탄은 343 K에서도 0.118 mmol/g의 아세트산 흡착능을 보여주어 고온에서도 어느 정도의 아세트산 흡착능을 가지고 있음이 확인되었고, 이는 활성탄에서의 아세트산 흡착이 화학흡착임을 간접적으로 보여준다.

(3) 본 연구에서는 산에 의한 표면처리로 활성탄의 아세트산 흡착능이 소폭 증가하였다. 이는 활성탄표면에서 표면관능기 증가라는 화학적 특성의 변화에 기인한 것으로 추정된다.

(4) 에탄올 용제를 이용한 흡착 아세트산 회수 실험을 배치반응기로 수행하였다. GC 정량 분석 결과, 본 연구의 조건에서는 흡착된 아세트산의 89%정도만이 탈착하였다.

감 사

본 연구는 교육인적자원부 지방대학역량강화사업(NURI사업)의 연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Choi, Y. and Lee, M. M., "Method for Treating Wastewater Containing Acetic Acid and Apparatus," Korean Patent KP10-2000-0068123, Korea(2000).
2. Lee, M. M., Lee, Y. E., Choi, Y. and Lee, D. W., "Novel Process for Reclaiming Acetic Acid from Wastewater," Proceedings of APCChe Congress and CHEMECA Australia(2002).
3. Das, D., Gaur, V. and Verma, N., "Removal of Volatile Organic Compound by Activated Carbon Fiber," *Carbon*, **42**, 2949-2962 (2004).
4. Ju, H-S., Lee, S-I. and Ahn, H-G., "Surface Modification of Activated Carbon by Acid Treatment and Adsorption Property of Heavy Metals," *Appl. Chem.*, **4**(1), 173-176(2000).
5. Li, L., Quinlivan, P. A. and Knappe, D. R. U., "Effect of Activated Carbon Surface Chemistry and Pore Structure on the Adsorption of Organic Contaminants from Aqueous Solution," *Carbon*, **40**, 2085-2100(2002).
6. Cho, S. I., "The Effect of Oxygen Functional Group of Carbon Support on Properties of Pt/C and Pt-Cr Catalysis," Master Thesis, Seoul National University, Seoul(1997).
7. Ho, Y. S. and McKay, G., "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum Peat Moss," *Water Res.*, **34**, 735-742 (2000).
8. Sparks, D. L., *Kinetics of Soil Chemical Processes*, Academic Press Inc., San Diego, CA(1989).
9. Shin, E. W., Han, J. S. and Min, S. H., "Removal of Phosphorus from Water Using Lignocellulosic Material Modified With Iron Species from Acid Mine Drainage," *Environ. Technol.*, **25**, 185-191(2004).
10. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Cloirec, P. L., "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-cost Biosorbents: Kinetic and Equilibrium Studies," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2067-2073 (2002).
11. Sharma, Y. C., "Effect of Temperature on Interfacial Adsorption of Cr(VI) on Wollastonite," *J. Colloid Interface Sci.*, **233**, 265-270(2001).
12. Leyva-Ramos, R., Rangel-Mendez, R., Mendoza-Barron, J., Fuentes-Rubio, L. and Guerrero-Coronade, R. M., "Adsorption of Cadmium (II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon," *Water Sci. Technol.*, **35**, 205-211(1997).