

마이크로파를 이용한 탈착시스템에서 개질화 된 활성탄의 흡·탈착 특성

김범준 · 최성우

계명대학교 에너지환경과학과
(2007년 12월 4일 접수; 2008년 4월 10일 채택)

Adsorption and Desorption Characteristics of Toluene in Modified Activated Carbon Using Microwave Irradiation

Beom-Jun Kim and Sung-Woo Choi

Department of Energy and Environmental Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 4 December, 2007; accepted 10 April, 2008)

Abstract

This paper describes the adsorption/desorption efficiency of a modified activated carbon by irradiated microwave to treat toluene. By employing microwave energy, the regeneration time was considerably shortened compared with conventional thermal heating regeneration. New adsorbent called ACB (Activated Carbon-Bentonite) was prepared from powder activated carbon with mixing bentonite as a binder. Specific surface area, average pore size and total pore volume of ACB were calculated from the nitrogen adsorption/desorption isotherm. The surface of ACB was characterized with scanning electron microscope(SEM). The results showed that the specific surface area, total pore volume, average pore size of ABC was not influenced by regenerating cycle with microwave irradiation. Toluene was adsorbed onto ACB which desorbed by MW irradiation. Absorption capacity of ACB was 0.117 $\text{g}_{\text{toluene}}/\text{g}_{\text{ACB}}$. Desorption efficiency of toluene increased as higher microwave output was applied.

Key Words : Microwave, Adsorption, Desorption, BET, SEM, Regeneration

1. 서 론

광화학 스모그의 원인물질인 휘발성 유기 화합물 (Volatile Organic Compounds; VOCs)은 지구온난화와 성층권 오존파괴의 원인물질 및 대기 중 악취물질로 생활환경과 인간건강에 영향을 초래하였다.

전 세계적으로 VOCs 감축을 대기질 관리의 주요 정책수단으로 이용하는 국가가 증가하는 추세이다. 최근 국내에서 오존오염도가 매년 증가하는 추세이고 도시지역에서는 단기 환경 기준치를 초과하는 사례가 빈번히 발생함에 따라 VOCs에 대한 규제관리가 요망되고 있다. 이러한 VOCs 처리 기술로는 열 산화, 촉매산화, 흡착, 흡수, 응축 및 생물여과법 등이 있으나, 열 산화법에 의한 처리공정은 NO_x, SO_x, CO의 배출량이 많아 2차 오염물질 배출의 원

인¹⁾이 되고 있으며 촉매를 이용한 처리공정은 촉매 독에 의한 관리의 어려움과 제한적인 VOCs의 적용 한계와 사용주기로 인하여 비싼 촉매를 주기적으로 교환해야 하므로 유지비가 상승되는 단점도 있다. 배기가스로부터 저 농도의 VOCs를 회수하기 위해서는 흡착법이 다른 방법에 비해 효율적이고 경제적이지만²⁾ 흡착법으로 VOCs를 처리할 경우 흡착제의 후 처리에 문제가 발생된다³⁾. 흡착공정에서의 흡착제는 주로 활성탄을 사용되는데 높은 단가로 인한 대규모 흡착공정에서는 도입이 어렵고, 활성탄을 흡착제로 이용할 경우 높은 비용으로 인해 제한적으로 사용하고 있다. 활성탄은 경제적이고 환경적인 이유로 사용된 후 폐기처분 되지 않고 수차례 재생하여 사용하고 있다⁴⁾.

본 연구에서는 기존의 VOCs의 회수처리 시 발생하는 문제점을 해결하기 위하여 최근 여러 분야에 걸쳐 연구되고 있는 마이크로파(Microwave)의 특성을 이용하여 활성탄에 흡착된 VOCs 가스를 탈착·회수하여 2차적인 오염을 방지하고자 한다. 마이크로파는 파장을 센티미터 단위로 칭하는 전자파의 총칭이며 일반적으로 300 MHz에서 300 GHz까지의 전자파를 가리킨다. 마이크로파의 가열원리는 이온전도와 쌍극자 회전에 의한 것으로 이온전도는 마이크로파 전기장이 매질의 자유 이온을 공격하게 되고 이들 자유이온이 이온화되지 않은 분자와 충돌하여 열이 발생하는 것이며, 쌍극자 회전은 전기적으로 중성인 극성물질에 마이크로파가 조사되면 극성물질이 지닌 (+),(-)의 극이 마이크로파의 진폭 변화에 따라 회전하게 되며 이때 분자간의 마찰로 인해 물질이 가열하게 되는 것이다.

마이크로파에 의한 가열공정은 기존의 외부가열 공정과는 근본적인 차이점이 있다. 즉, 일반적인 외부가열의 경우 열원에 의해 전도의 형태로 물질에 전달되지만 마이크로파 가열은 파장이 도달하는 다각적인 부분에서 물질이 가열되는 특성을 가지고 있다²⁾. 마이크로파의 특성을 이용하여 최근에는 분말합성이나 소결에 응용하고 유리조성들을 고온에서 용융시킬 때 열원으로 이용하기도 한다⁵⁾.

본 연구는 마이크로파의 열적 특성을 이용하여 활성탄에 흡착된 VOCs를 기존의 탈착공정보다 빠른 시간 내에 효율적인 탈착 및 회수가 연구의 주된

목표이다. 마이크로파 반복조사로 인한 흡착제의 내구력의 약화를 확인하고, 흡착능을 확인하였다. 또한 마이크로파의 조사 시 흡착제에서 발생하는 방전 및 급격한 온도상승의 문제점을 파악하고, 탈착조건을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 마이크로파 적용을 위한 흡착제 제조

본 실험에 사용된 흡착제는 분말활성탄과 점도가 있으면서도 마이크로파에는 영향이 없는 절연체인 벤토나이트를 일정 비율로 혼합하여 구형(spherical)으로 제작한 다음 500°C에서 8시간 소성하였다. 소성한 활성탄은 수분 및 휘발분의 건조를 위하여 건조기에서 105°C로 24시간 건조한 후 silica gel이 채워진 desiccator에 보관하여 사용하였다. 제조한 활성탄은 ACB(Activated Carbon Bentonite)라 명명하였다. ACB는 고정층 흡착관에 조밀한 충전물을 위하여 직경이 2.1~5.2 mm로 제조하였다.

흡착물질로는 주로 제조공정에서 사용되는 유기용매 중 대표적인 물질인 toluene(Duksan CO., 99.5%)으로 선정하였고, 시약은 전처리 없이 사용하였다.

ACB의 비표면적, 총 세공 용적, 평균 세공 크기를 측정하기 위해 Quantachrome CO.(U.S.A)의 NOVA 1000을 사용하였으며 각각 493.612 m²/g, 0.25 ml/g, 10.12 Å으로 측정되었다. 비표면적 측정에는 P/P₀를 0.5, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3으로 하고 흡착질에는 N₂로 하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller)식⁶⁾을 이용하였고, 세공용적 및 세공크기 측정에는 BJH(Barrett-Johnner-Halenda)식⁷⁾을 이용하였다.

2.2. 실험방법

마이크로파 적용 시 발생하는 문제점인 불꽃 방전과 흡착제의 재생을 위한 반복 조사 시 ACB의 물리적 변화를 파악하기 위한 실험 장치는 Fig. 1과 같다. 방전 실험에는 충전관 내경이 40 mm 석영관을, 반복 조사 실험에는 8 mm U자관을 사용하여 실험하였다. Air pump를 이용하여 200 cc/min의 실내 공기를 실리카겔 층에 통과시켜 수분을 제거하여 반응기 내부로 공급하였다. 석영관에는 20 g의 ACB를 충전하였고 온도 측정은 마이크로파의 영향을 받지

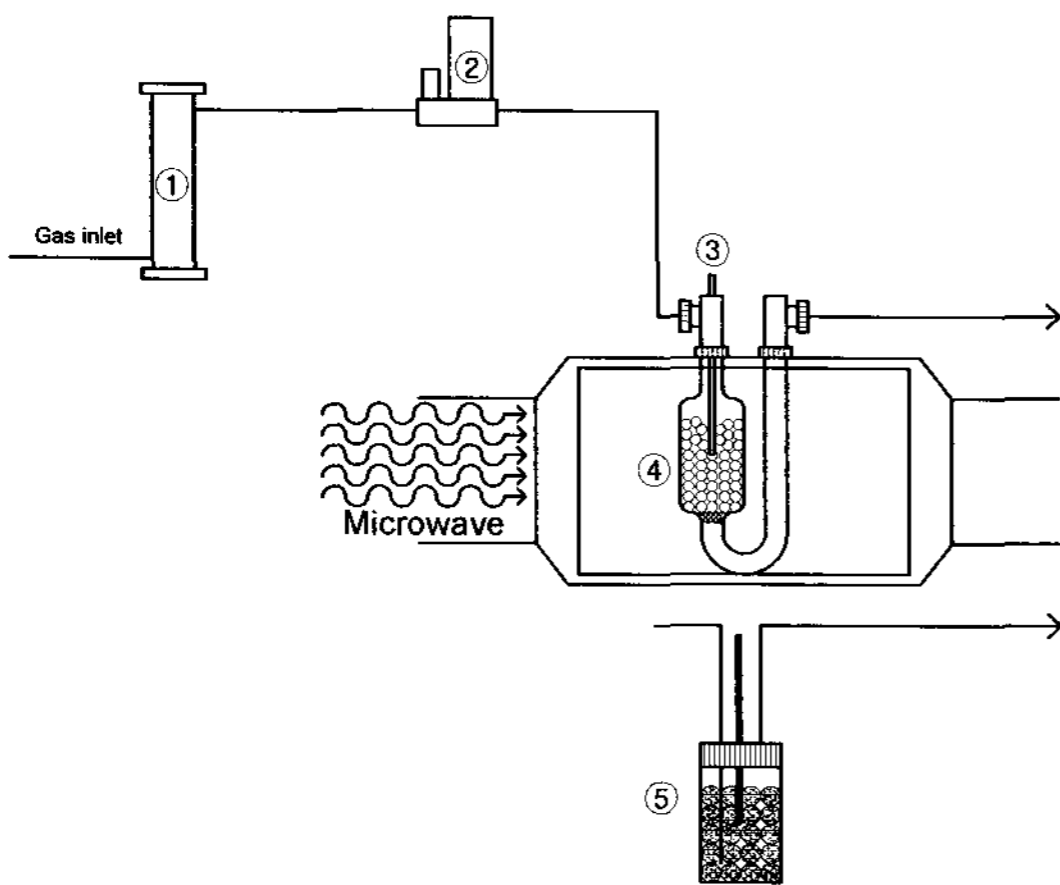


Fig. 1. Schematic diagram of discharge and reproducibility experimental system(① Silicagel bed ② Mass flow controller ③ K-type thermal coupler ④ U tube ⑤ 40 mm reactor bottle).

않는 K-type의 온도계를 사용하였다. 방전실험 시 100 W, 200 W, 300 W, 400 W, 500 W까지 출력 변화를 주었다. 마이크로파 조사 시 방전 유무 확인은 Keyence Co.(Japan)의 포토센서를 이용하여 확인하였다. 반복조사 실험 시 활성탄 충전층의 내경을 16 mm 석영관으로 제작하였다. Air pump를 이용하여 200 cc/min의 실내공기를 실리카겔층에 통과시켜 수분을 제거하여 반응기 내부로 공급하였다. 석영관에는 5 g의 ACB를 충전하였고 온도 측정에는 마이크로파의 영향을 받지 않는 K-type의 온도계를 이용하였다. 출력은 100 W로 하였으며 50 cycle까지 조사 및 냉각을 반복하였다. 조사 시 온도 범위를 400 °C까지로 하였고, 냉각 시 30°C까지 냉각 후 다시 조사하였다. 반복조사 후 ACB의 표면 및 세공구조

관찰을 위한 SEM(Scanning Electron Microscope)촬영에는 JEOL CO.(Japan)의 JSM-5410을 이용하여 1000배와 3500배의 배율로 관찰하였다.

Toluene 흡·탈착 실험에 이용한 실험장비는 Fig. 2에 도식하였다. 본 장비는 실험용이 아닌 실 공정에 적합하도록 대형으로 제작한 마이크로파를 이용한 흡·탈착 장비이다. 유량은 3 l/min으로 하여 실리카겔 층을 통과시켜 수분을 제거하고 toluene saturater를 통과시켜 일정 농도의 toluene을 생성하였고, ACB 흡착층으로 통과시켜 흡·탈착 실험을 하였다. 흡착실험 및 탈착실험은 G/C FID로 흡·탈착 파과점을 확인하고 시간대별 비교를 위해 흡착층에 ACB를 50 g, 100 g, 150 g을 충전하여 충분히 흡착 후 무게를 파악하였다. 탈착실험시 마이크로파를 5분 조사 동안 활성탄의 무게변화를 확인하여 탈착된 양을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ACB 방전실험

Toluene이 흡착된 ACB에 마이크로파를 조사 하였을 때 발생하는 방전은 화재의 위험성이 있다. 이전의 연구에 의하면 마이크로파 흡착시스템에서 마이크로파에 의한 방전을 극복하기 위하여 흡착제 외부에 무기물을 코팅하는 방안을 연구하였다. 그러나 표면을 개질화 하는 코팅방법은 흡착능이 감소하고 탈착 시 필요한 온도에 이르기가 어려운 문제점이 지적되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 분말활성탄에 바인더 역할을 할 수 있는 벤토나이트를 적당량 첨가하여 새로운 흡착제를 제조하였다.

마이크로파의 출력을 100 W에서 500 W까지 변

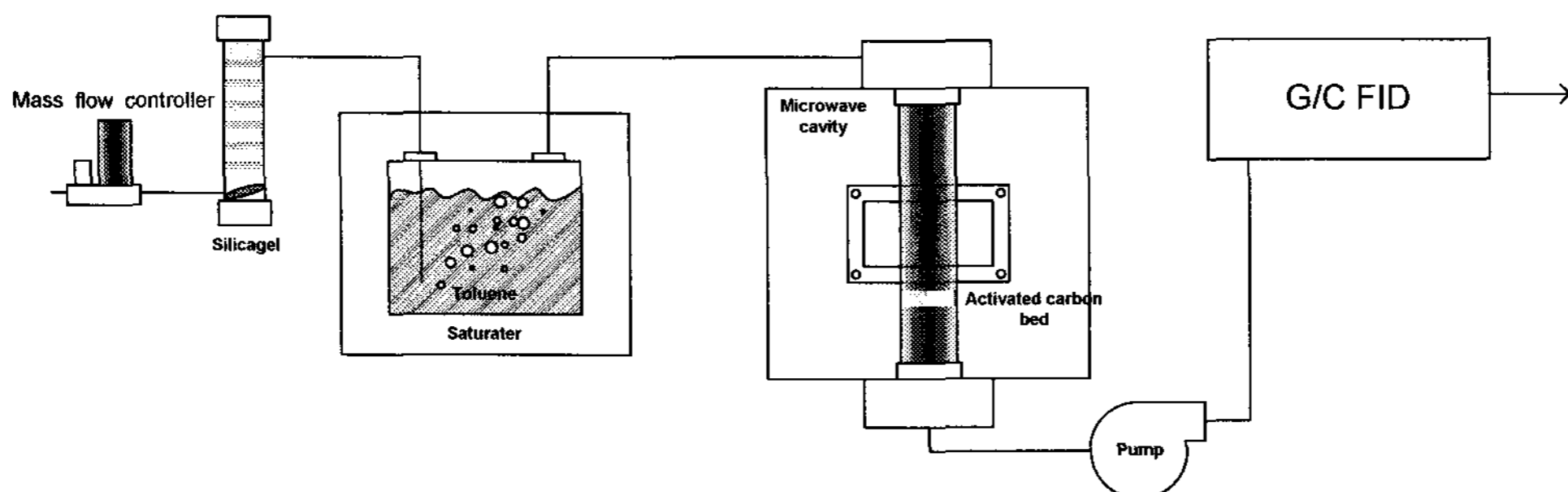
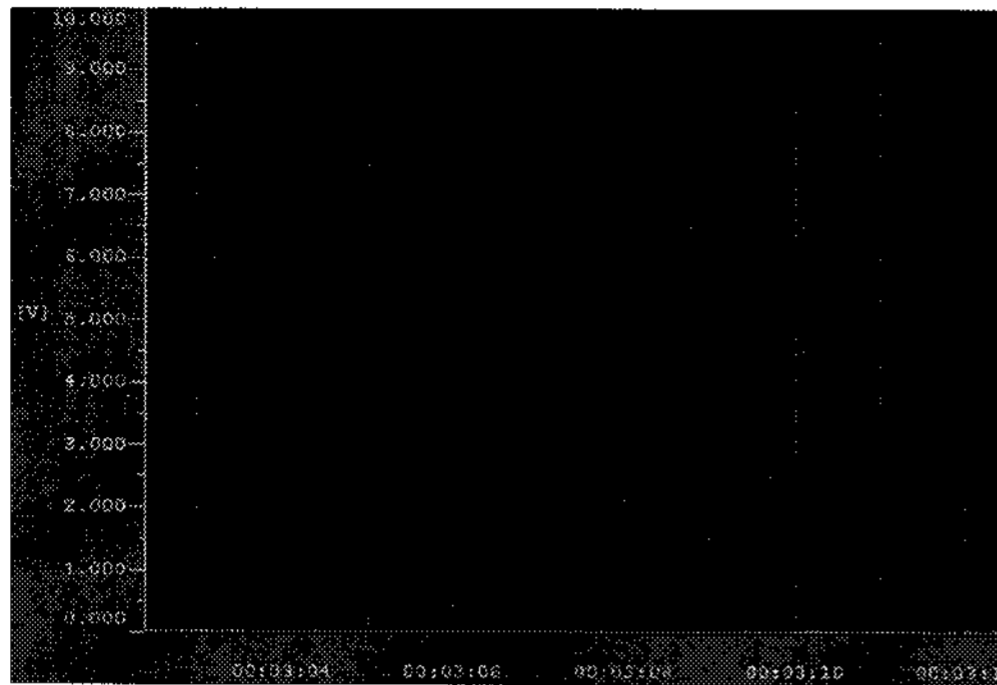
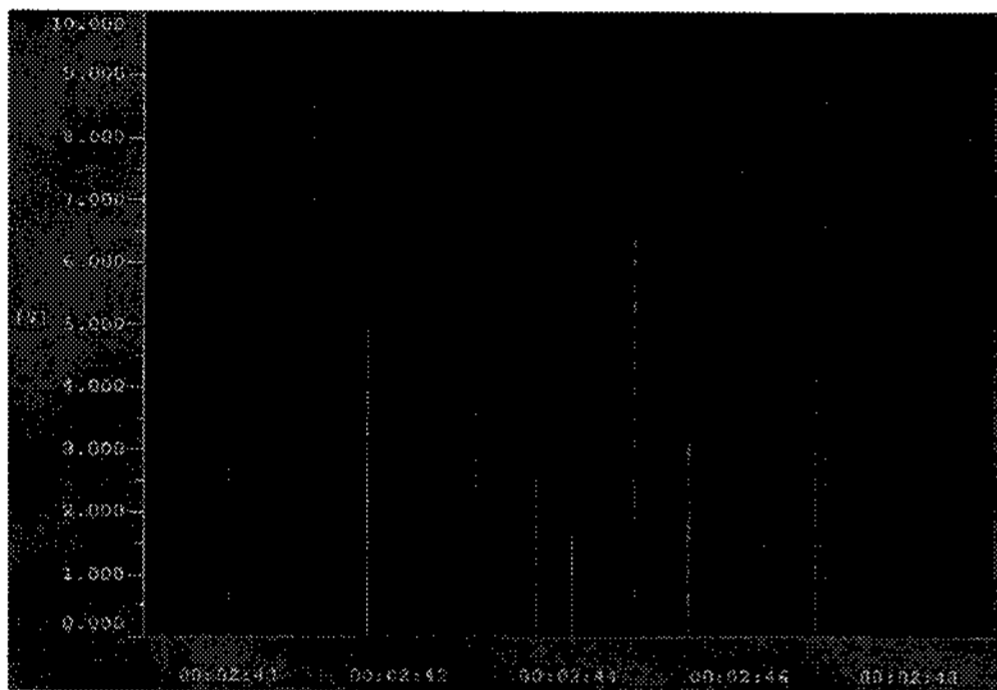


Fig. 2. Schematic diagram of adsorption-desorption system.



(A)



(B)

Fig. 3. Discharge curve under microwave irradiation((A) : 100 W, 200 W, 300 W, 400 W, (B) : 500 W).

화하여 방전실험을 실시한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 100 W에서 400 W까지 방전이 전혀 일어나지 않았으나 500 W에서 0.17 V~0.65 V의 미세한 방전 피크를 확인되었다. toluene 흡착 후 탈착을 위해 마이크로파를 조사 하였을 때 방전이 발생하게 되면 화재의 위험성이 있으므로 본 연구에서는 100 W에서 400 W까지의 범위에서 실험을 실시하였다.

3.2. ACB의 특성 분석

마이크로파의 반복 조사실험 시, 5분 조사 후 상온까지 방치하는 것을 1 cycle로 하고 마이크로파 출력을 100 W로 하여 50 cycle까지 조사 시 흡착제의 무게변화를 Table 1에 나타내었다. 무게 변화는 10 cycle 조사 시 0.9893으로 줄었고 50 cycle까지 조사 시 0.9847로 1.53%의 무게가 감소하였다. 총 무게 변화 중 처음 10 cycle에서 무게 감량이 70%가 감량 되었고, cycle이 더해 갈수록 18.9%, 6.59%, 3.94%, 0.52%로 무게가 감소하였다. 10 cycle에서 무

Table 1. Weight change in different microwave regeneration cycles

	0 cycle	10 cycle	20 cycle	30 cycle	40 cycle	50 cycle
Weight change (g/g ₀)	1.000	0.9893	0.9864	0.9854	0.9847	0.9847
Ratio of weight change (Δg/g)		0.7004	0.189	0.0659	0.0394	0.0052

게 변화가 가장 많은 것은 수분 탈착에 의한 무게변화로 사료된다.

50cycle까지 반복 조사한 ACB의 비표면적, 총 세공 용적, 평균 세공 크기를 BET 분석을 하여 Table 2에 나타내었다. 초기 비표면적과 총 세공 용적은 각각 493.6 m²/g, 0.249 cm³/g 으로 가장 작은 값을 나타냈으나 50 cycle까지 반복 조사 시 509.6 m²/g 에서 570.6 m²/g 으로 불규칙적으로 나타났고, 평균세공 크기는 초기에 10.12 Å 이나 50 cycle까지 반복 조사 시 10.03 Å에서 10.16 Å으로 일정하게 유지하였다.

Fig. 4는 마이크로파의 반복 조사 시 상대압력구간에서의 ACB의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 0 cycle의 질소 흡착량을 보면 161.7 ml/g 으로 가장 작은 흡착량을 보였고 10 cycle에서 50 cycle까지는 171.8 ml/g, 165.9 ml/g, 186.6 ml/g, 185.3 ml/g, 172.0 ml/g 으로 비표면적과 같은 불규칙적인 형태를 나타냈다. 50 cycle 까지 반복하여 마이크로파를 조사하였을 경우 흡착층의 내부 온도변화를 Fig. 5에 나타내었으며, 온도 변화가 가장 일정한 구간인 1분대의 온도 변화는 1.05초, 1.05초, 0.90초, 0.92초, 0.97초로 거의 유사한 승온 속도를 보여주었으며 최종 온도의 범위가 300℃~334℃로 같은 승온형태를 유지하였다.

Table 2. BET characteristics of each cycles

Cycles	Specific surface Area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore size (Å)
0	493.6	0.249	10.12
10	522.1	0.265	10.16
20	509.6	0.256	10.05
30	570.6	0.288	10.10
40	566.4	0.286	10.09
50	527.6	0.265	10.03

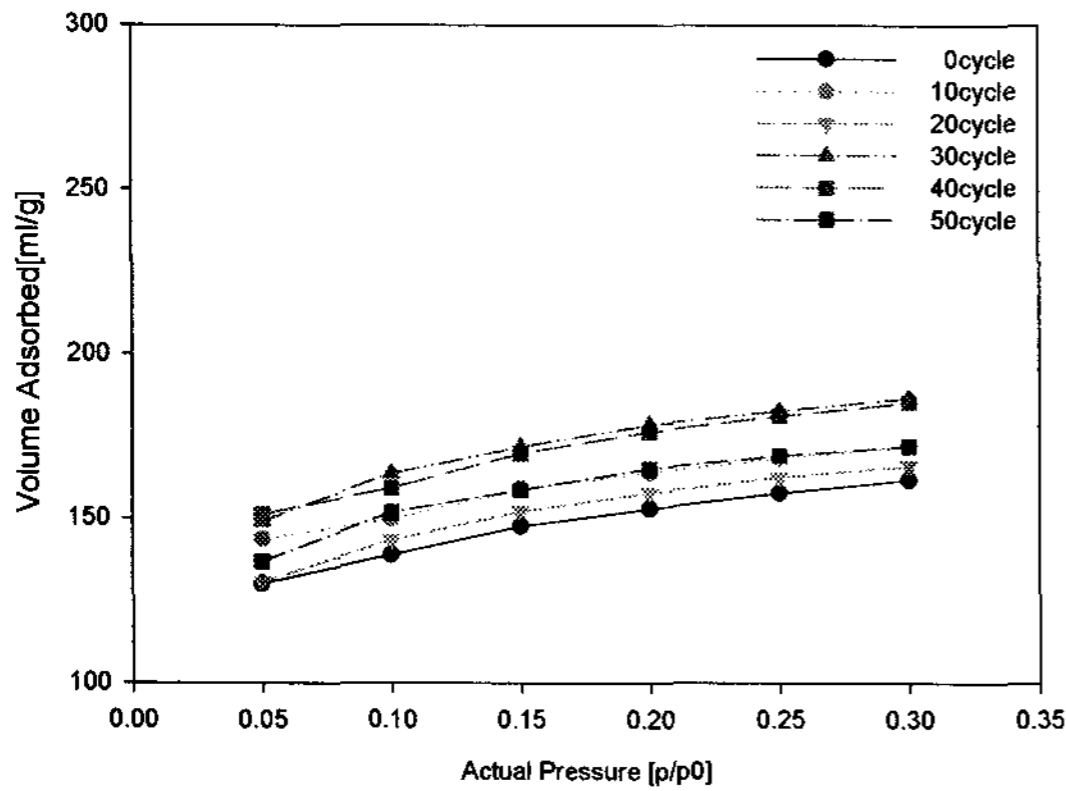


Fig. 4. Adsorption isotherm of nitrogen at 77K on ACB.

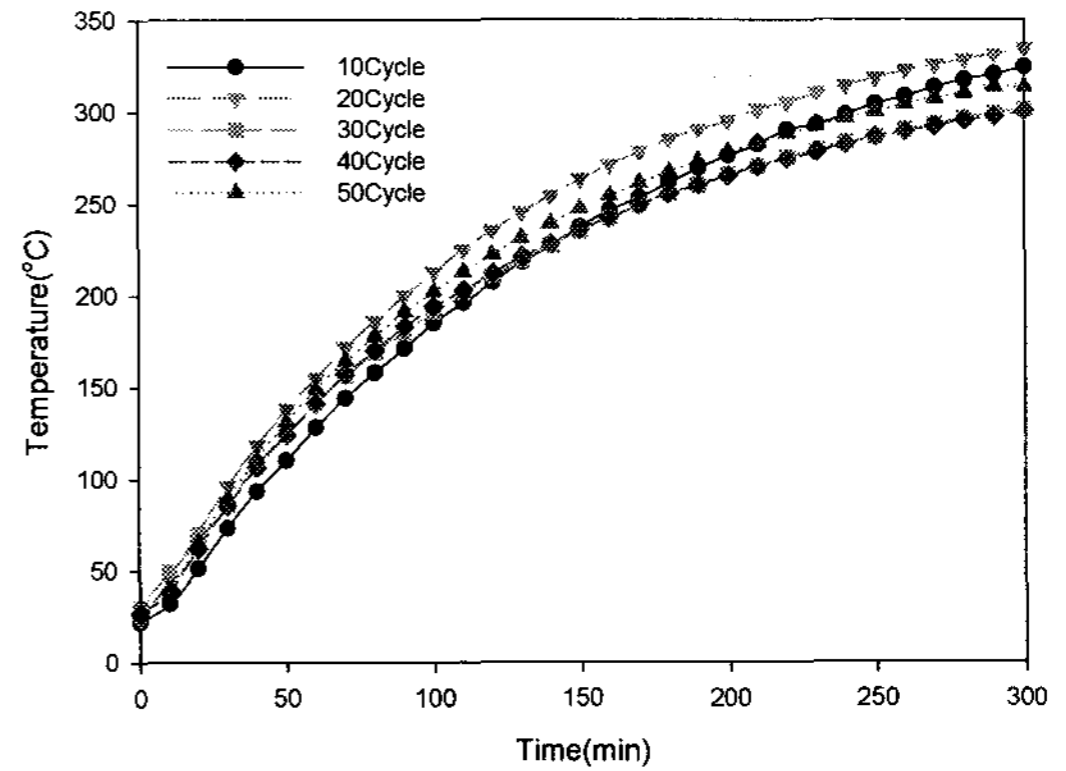


Fig. 5. Temperature variation of microwave irradiation at 100W.

Fig. 6은 SEM을 통하여 마이크로파 20 cycle 반복 조사 시 ACB의 표면세공구조와 표면공간을 관찰한 결과를 나타내었다. A와 B는 각각 배율이 1000, 3500으로 표면형성 형태와 기공구조를 확인하였고, 1, 2, 3은 마이크로파를 각각 0 cycle, 10 cycle, 20 cycle로 반복 조사했을 때의 표면을 확인하였다. 표면 형성형태를 보면 0 cycle일 때 표면에 cluster가 가장 많이 나타났고, 10 cycle과 20 cycle은 비슷하게 나타났다. 기공구조의 형태를 보면 20 cycle까지 반

복조사를 하더라도 기공의 변화에는 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

3.3. ACB의 가열특성

ACB는 마이크로파를 조사하여 400°C 이상 가열하였을 경우 산화반응으로 인해 재화되기 때문에 재생 시 성능을 유지하기 위해 ACB의 온도상승 형태를 파악하는 것이 중요하다. ACB를 40 mm 흡착관에 각각 50 g, 100 g, 150 g을 충전 후 마이크로파

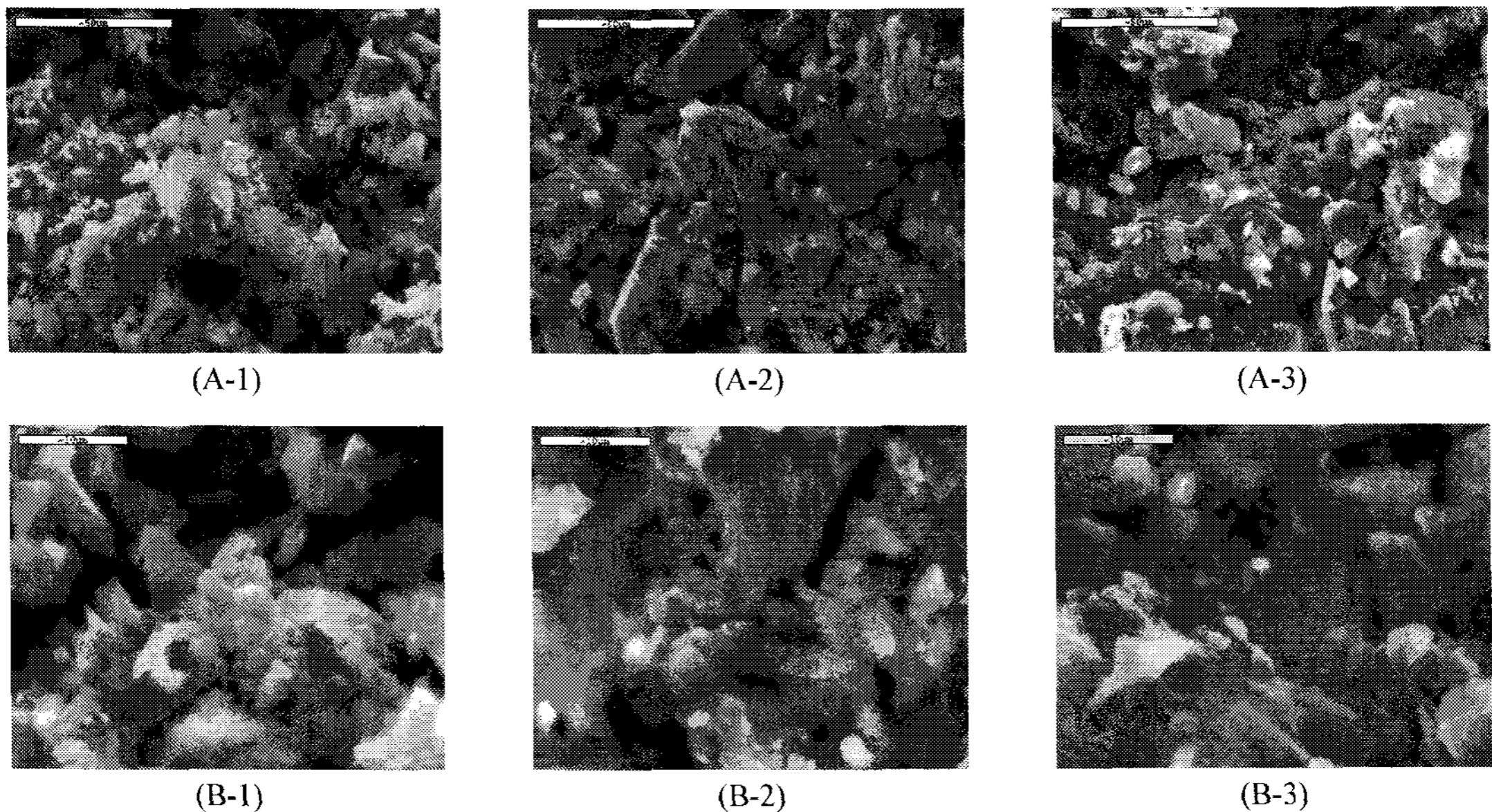


Fig. 6. SEM photography of ACB((A):magnification 1000; (B):magnification 3500; (1):virgin ACB; (2):10cycle microwave irradiation(100W); (3):20cycles microwave irradiation (100W)).

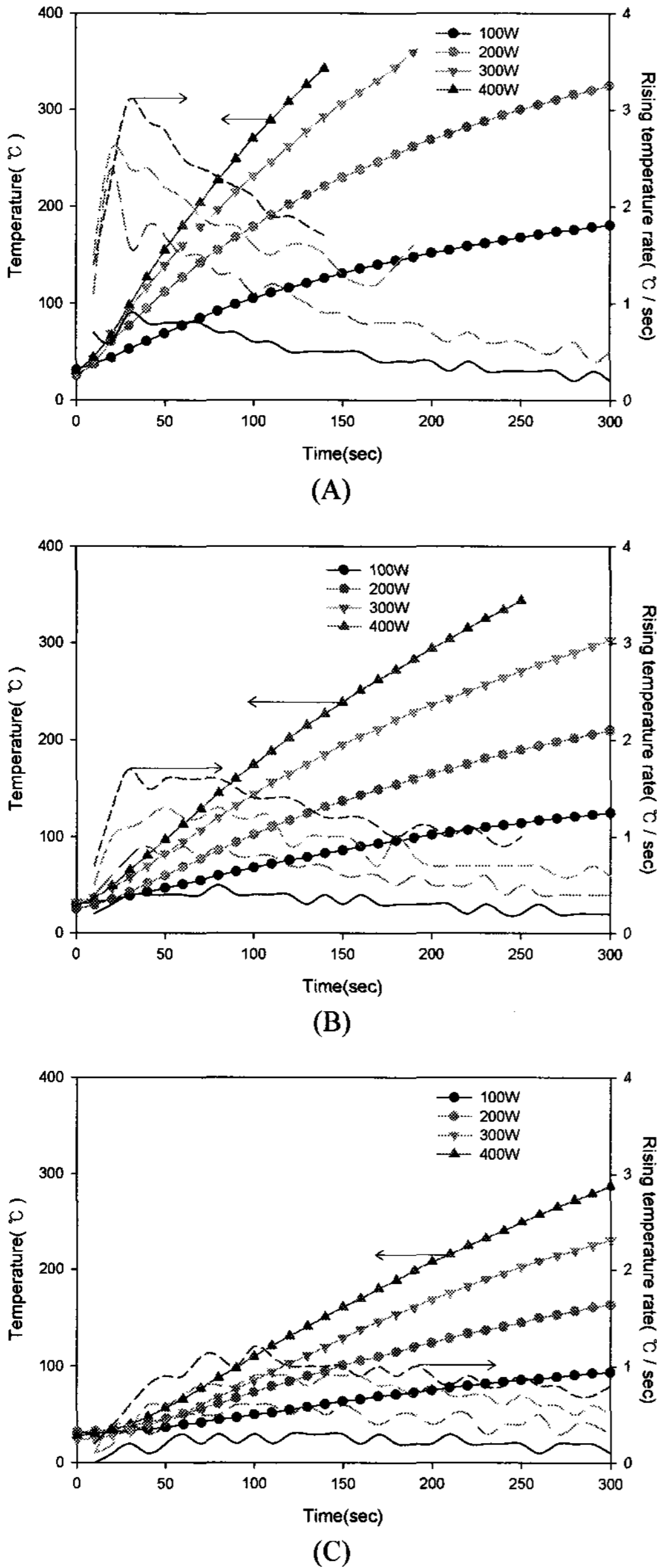


Fig. 7. Temperature variation and rising temperature rate at Microwave irradiation ((A) 50 g, (B) 100 g, (C) 150 g).

의 출력을 100 W, 200 W, 300 W, 400 W로 하여 조사 시 나타나는 승온곡선 및 승온율(°C/sec)을 Fig. 7에 나타내었다. 온도변화는 출력이 높아짐에 따라 증가하고 충전량이 많을수록 감소하였고, 400 W 조

사 시 가장 높은 승온율이 나타나는 구간은 50 g과 100 g 충전 시 30초대에서 3.1°C/sec, 1.7°C/sec로 나타났고 150 g 충전 시 100초대에 1.2°C/sec로 나타났다. 이것은 50 g과 100 g을 충전하였을 경우 마이크로파의 집중에 의해 초기에 빠른 온도변화가 일어났고, 150 g을 충전하였을 경우 온도변화가 가장 높은 구간이 100초대에 일어나고 5분 조사가 끝날 때 까지 그 온도 변화율이 0.8°C/sec를 유지한 것으로 볼 때 마이크로파의 집중에 의한 온도변화는 흡착층 표면에서의 마이크로파 가열로 인하여 내부로 열전달이 일어난 것으로 볼 수 있다.

3.4. 흡탈착 실험

흡착실험은 Fig. 8 에 나타내었으며 흡착물질을 50 g, 100 g로 충전하여 시간대별 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 흡착제의 흡착용량은 1 g의 ACB가 0.117 g의 toluene을 흡착하였다. ACB의 충전량이 증가할수록 흡착량은 증가하였고 17분대에서 50 g과 100 g의 흡착량의 차이를 보이기 시작했다. 이것은 50 g으로 충전한 흡착층의 파과가 시작됨을 알 수 있다. ACB에 의한 toluene 흡착량 실험데이터를 이용하여 Freundlich isotherm으로 fitting한 그래프를 점선으로 나타내었다. R²값은 각각 0.9481, 0.9508로 ACB를 이용하여 흡착할 경우 Freundlich isotherm을 이용하여 실 공정 도입 시 공정의 설계에 기본적으로 사용할 수 있고, 이론적인 파과시간을 예측하는데도 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 9은 ACB를 100g 충전하고 마이크로파의 출력을 달리하여 조사하였을 때 toluene의 흡·탈착거

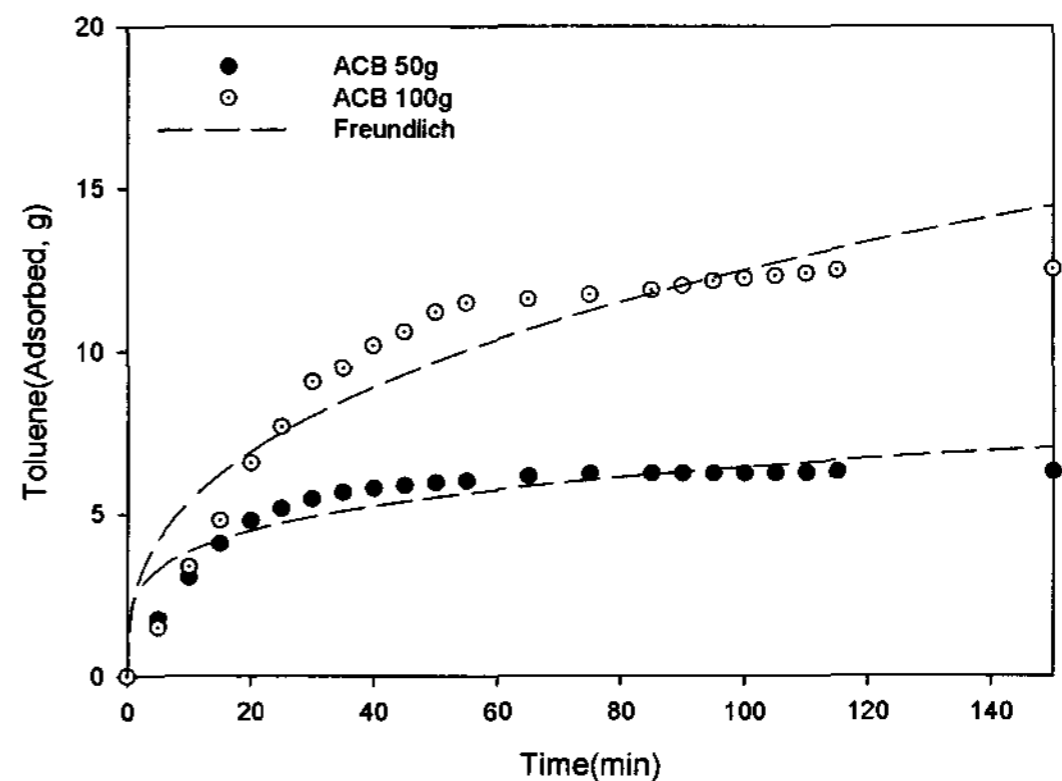


Fig. 8. Adsorption equilibrium curves of toluene on ACB.

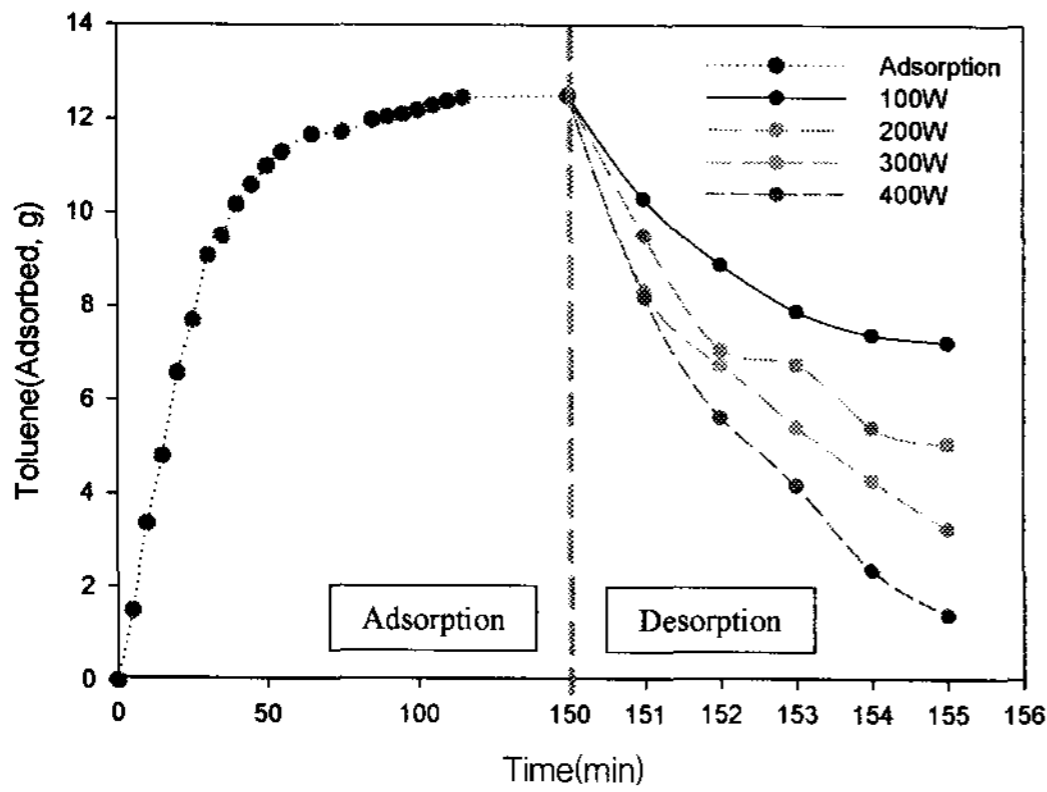


Fig. 9. Adsorption and desorption curve.

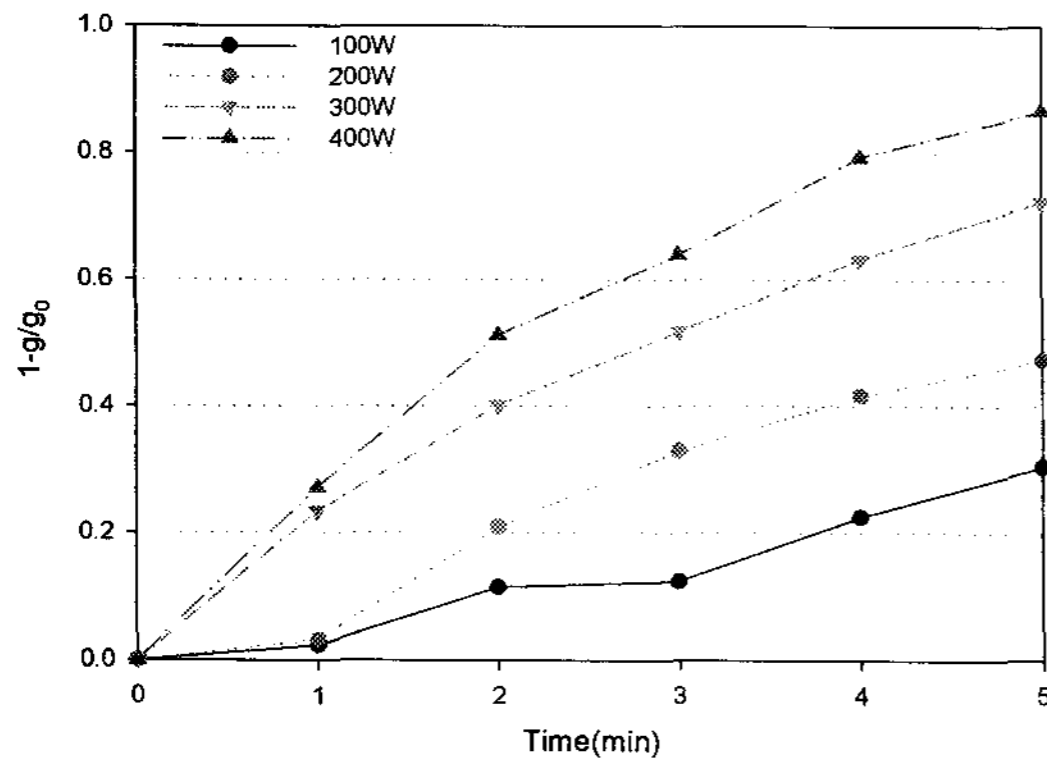


Fig. 10. Comparison of desorption rate.

동을 나타내었고 Fig. 10은 마이크로파 조사시 나타나는 탈착율을 초기 흡착량에서 각각 출력으로 조사하였을 때 탈착되는 toluene의 양으로 나타내었다. 마이크로파 출력이 높아짐에 따라 탈착율이 증가되는 경향을 확인할 수 있었다. 마이크로파 출력을 400 W로 조사하였을 때 86%의 탈착율로 가장 높은 탈착율을 보였다. 1분대에서 100 W, 200 W와 300 W, 400 W의 탈착율이 현저한 차이를 나타내었는데, Fig. 7의 (B)에서 마이크로파 출력 100 W, 200 W, 300 W, 400 W로 하여 조사 시 1분대의 ACB의 온도가 각각 60℃, 86℃, 120℃, 145℃인 것으로 보아 Toluene의 비점 110.8℃를 기준으로 차이가 난 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 VOCs가 흡착된 활성탄에 마이크로파

를 적용함으로써 열적 탈착을 유도하여 개질화 된 활성탄 재생하여 적절한 재생주기를 파악하는데 그 목적을 두었다.

(1) 분말활성탄에 바인더 역할을 할 수 있는 벤토 나이트를 적당량 첨가하여 마이크로파에 적용 가능한 새로운 흡착제인 ACB를 개발하였다. ACB의 경우 400 W 출력에서도 방전현상이 나타나지 않고 toluene의 회수 가능한 온도까지 온도가 상승하므로 회수 시 화재사고의 위험이 없는 것으로 나타났다.

(2) 마이크로파의 반복 조사 시 흡착제의 무게의 변화는 초기의 수분 및 불순물에 의한 무게변화인 1.07%를 제외하면 0.5%로 활성탄의 파손율이 낮게 나타났고, BET 분석 결과 비표면적은 초기에 493.6 m²/g로 가장 낮은 값을 나타냈고, 수분 및 불순물의 제거 후 30cycle에서 570.6 m²/g으로 가장 높은 비표면적을 나타냈지만 그 차이는 미비하다고 볼 수 있다. 총 세공 용적도 비표면적과 같이 초기 0.249 cm³/g이었지만 가장 높은 값을 나타내는 30cycle에서의 총 세공 용적이 0.288 cm³/g으로 용적이 크게 변하지 않았다. 평균 기공 크기는 toluene을 잘 흡착 할 수 있는 크기인 7 Å 이상인 10.05 Å에서 10.16 Å으로 분포하고 있고, 반복 조사 시에 마이크로파를 출력 100W로 하여 5분 조사하였을 때 최종 온도의 범위가 300℃에서 334℃로 toluene의 비점인 90℃보다 높아 흡착된 toluene의 탈착에도 용이 하며, SEM을 통한 표면세공구조와 표면기공이 크게 변화가 없는 것으로 관찰되어 마이크로파를 이용하여 ACB의 탈착 시 50회 이상 재생 사용하여도 흡착능은 떨어지지 않을 것으로 사료된다.

(3) 마이크로파 조사 시 ACB의 충전량은 많이 충전할수록 승온속도는 낮아졌고, 탈착율은 출력이 높을수록 좋은 것으로 나타났으며, ACB를 이용한 흡착거동은 Freundlich isotherm을 이용할 경우 R²값은 0.9481, 0.9508 으로 나타나 흡착 특성을 잘 설명할 수 있다. ACB는 0.117 g_{toluene}/g_{ACB}을 흡착하였고 마이크로파 출력이 높아질수록 탈착율이 향상되는 것을 확인하였다.

본 연구의 결과는 향후 마이크로파를 이용한 활성탄 재생공정에서 흡착제의 재생시점 정립 시 중요한 기초자료로 활용될 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) Chang Y. C., Carlisle C. T., 2001, Microwave process for volatile organic compound abatement, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 51, 1628-1641.
- 2) Kim H. S., Park Y. S., 2003, Binary component toluene at the fixed-bed adsorption column with activated carbon, *J. of KSEE*, 25, 977-983.
- 3) Kang S. W., Min B. H., Suh S. S., 2000, Breakthrough behavior of benzene and toluene in adsorption bed, *J. Kor. Oil. Chem. SOC.*, 17, 83.
- 4) Sotelo J. L., Ovegero G., Delgado J. A., Martinez I., 2002, Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, *Water Res.*, 36, 599-608.
- 5) Roussy G., Thiebaut T. M., 1984, *J. Microwave power and Electromagnetic Energy*, 19, 181.
- 6) Brunauer S., Deming L. S., Deming W. E., Teller E., 1940, On a theory of the van der waals adsorption of gases, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1723.
- 7) Barrett E. P., Joyner L. S., Halenda P. P., 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 373.