

마이크로파조사를 위한 개질화 활성탄의 톨루엔 탈착

최성우* · 추헌직

계명대학교 환경과학

(2010년 10월 28일 접수; 2010년 11월 26일 수정; 2011년 1월 5일 채택)

Toluene Desorption of Modified Activated Carbon for Microwave Irradiation

Sung-Woo Choi*, Heon-Jik Chu

Department of Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

(Manuscript received 28 October, 2010; revised 26 November, 2010; accepted 5 January, 2011)

Abstract

Toluene desorption of modified activated carbon for microwave irradiation was evaluated. As a virgin GAC reacted from microwave energy, it created an "arcing" between GAC particles in desorption process. The arcing became more and more vigorous and achieved a red flame of GAC. The silica coated GAC(Si/GAC) was developed to prevent arcing phenomenon and temperature control problem. The result shows virgin GAC with 5wt%, 10wt% and 20wt% silica had no arcing and could control temperature very well. However, the adsorption rate of Si/GAC was decreased by coated silica amount due to decreasing surface area of GAC. The 5wt% Si/GAC adsorption rate was quite similar to virgin GAC adsorption rate. After adsorption, the toluene-loaded GAC and Si/GAC was reactivated by 2450MHz MW irradiation with 300W for 5 min. Quantitative desorption of the toluene was achieved at MW irradiation at 300W with desorption efficiencies as high as 98.59% to 84.65% after four cycles.

Key Words : Microwave, Desorption, Si/GAC, GAC

1. 서론

톨루엔은 대표적인 휘발성유기화합물로 인체유해 물질로 분류되어 있으며, 이를 저감하기 위한 다양한 기술이 개발되고 있다. 그 중 활성탄을 이용한 흡착 방법은 대표적인 저감방법으로 잘 알려져 있다(임 등, 2003). 그러나 활성탄을 이용한 흡착방법은 흡착제의 재생에 어려움이 있어, 대부분 폐기 되고 일부는 재생

하여 재이용 되고 있으나 재사용비율은 그리 높지 않다(류 등, 1998). 현재 활성탄 재생 및 탈착에 관한 연구가 지속적으로 진행되고 있으며, 그 중 열적, 화학적, 생물학적 재생방법이 가장 많이 사용되고 있는 기술이다(Lim과 Okada, 2005). 이러한 기술을 바탕으로 Misra 등(2002)은 공기와 수증기가 혼합된 기체를 이용하여 trinitrotoluene, nitrobenzene이 흡착된 폐활성탄을 열적 탈착을 이용하여 활성탄을 재생하였고, Alvarez 등(2004)은 페놀이 흡착된 활성탄을 열적으로 재생하였다. 또한, Horng 등(2008)은 자외선 조건 하에서 과산화수소를 이용하여 아세톤과 이소프로필 알코올이 흡착된 활성탄을 화학적으로 재생하였으며, Aktas 등(2007)은 2-Chlorophenol이 흡착된 활성탄을

Corresponding author : Sung-Woo Choi, Department of Environmental Science, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5245
E-mail: swchoi@kmu.ac.kr

생물학적 방법을 이용하여 탈착 후 재생하였다. 하지만 이들은 공정의 복잡성과 긴 재생시간에 단점을 가지고 있어 이를 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.

최근 마이크로파의 기술을 이용하여 Varma 등(2003)은 유기합성, Zong 등(2002)은 중합체 합성, Perez-Cid 등(2001)은 하수 슬러지 내 금속물질의 분리, Lu 등(2003)은 분석화학 등 마이크로파의 활용 영역이 점차 확대 되고 있다. 뿐만 아니라 마이크로파를 이용하여 Ania 등(2005)은 폐놀, Liu 등(2007)은 2,4,5-Trichlorobiphenyl, Kong 등(1995)은 질소산화물, Fang 등(1996)은 에탄올과 아세톤이 흡착된 활성탄의 탈착 및 재생에 관한 연구를 발표하고 있다. 그러나 Jou 등(1998)은 활성탄과 같이 탄소계 물질들은 마이크로파 조사 시 "boiled off" 된 유리전자가 형성되어 유리전자는 활성탄입자 사이에서 발생하는 전위차에 의해 아크방전을 야기 시키고, 이는 활성탄의 물리적 구조를 변형 시킬 우려가 높다고 보고하였다.

따라서 본 연구는 톨루엔이 흡착된 활성탄의 재생에 관한 기초연구로 마이크로파를 이용하여 톨루엔의 탈착에 관한 연구를 수행하였다. 탄소계 물질에 마이크로파 조사 시 발생하는 아크방전현상을 방지하기 위해 절연물질인 규석분말을 활성탄 표면에 코팅을 하여 방전현상 및 온도변화를 확인하였다. 또한 규석분말 코팅에 따른 흡착효율의 변화량 및 표면분석을 실시하였으며, 마이크로파 조사에 따른 탈착효율 및 내구성평가를 통해 마이크로파에 가장 적합한 탄소계 흡착제를 개발하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 연구재료 및 시약

본 연구에 사용된 흡착제는 일본 D사(XL-7100)의 구형 활성탄(granular active carbon : GAC)을 사용하였고, 인산10%를 증류수에 혼합하여 24시간동안 담근 후 표면에 침착된 불순물을 제거하여, 오븐에서 110℃에서 항량건조 하였다. 또한 20-40 mesh의 미세분말 규석을 GAC와 무게 비율로 5wt%, 10wt%, 20wt%로 각각 구분하여 무기바인더와 KOH을 질량비를 1:1로 25 ml의 증류수에서 50℃, 1시간 교반시킨 후, 회전식 조류기를 이용하여 스프레이 분사를 통

하여 GAC를 코팅하였으며 Si/GAC로 명명 하였다. 또한 흡착실험에 사용될 피흡착질은 DUKSAN사의 순도 99.5% 톨루엔을 사용하였다.

2.2. 연구방법

톨루엔의 흡착실험은 미국 Brooks사의 5850E series의 질량유량조절기(MFC)를 이용해 희석가스인 질소 150 ml/min 과 톨루엔 50 ml/min 을 혼합하여 반응기로 유도 했으며, 상온에서 GAC 1 g이 충전된 반응기에 톨루엔을 흡착시켜 Hewlett Packard model 6890의 GC-FID로 분석 하였다.

톨루엔의 탈착 실험을 위한 마이크로파 발생장치는 최대출력 2 kW, 주파수 2450±50 MHz의 마그네트론을 사용하였고, 반응장치는 유전 손실이 낮은 내경 8 mm의 석영제 U자 반응기를 사용하였다. 반응기 내부 온도를 측정하기 위해 k-type thermocouple를 설치하였고, 방전 측정은 일본 Hamamatsu사의 photosensor module H5784-03 방전센서와 digital real time oscilloscope로 방전피크를 확인하였다. 또한 CE사의 mettler toledo AB204-S의 digital balance를 이용해 흡착 및 탈착 전후 무게를 비교 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면분석

일반 GAC와 규석으로 코팅된 GAC의 표면 침착 형태를 확인하기 위해 전기오븐 110℃에서 24시간 이상 항량건조된 시료를 일본 Hitachi사의 S-4200 주사전자현미경(scanning electron microscopy : SEM)을 이용하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 활성탄의 공극형태가 규소의 코팅함량별로 약간의 차이를 보이거나 이는 활성탄의 불규칙적인 공극크기에 따른 것으로 사료되며 일반 GAC의 경우 표면이 비교적 깨끗하나 규석으로 코팅된 GAC는 규석의 함량이 증가함에 따라 표면에 규석 입자가 불규칙하게 증가된 양상을 보여주었다. 또한 비표면적의 변화량을 관찰하기 위해 BET (brunauer- emmett-teller)분석하여 Table 1에 나타내었다. BET분석결과를 살펴보면 일반 GAC의 비표면적을 1로 보았을 때 5wt% Si/GAC는 0.87, 10wt% Si/GAC는 0.72, 20wt% Si/GAC는 0.67

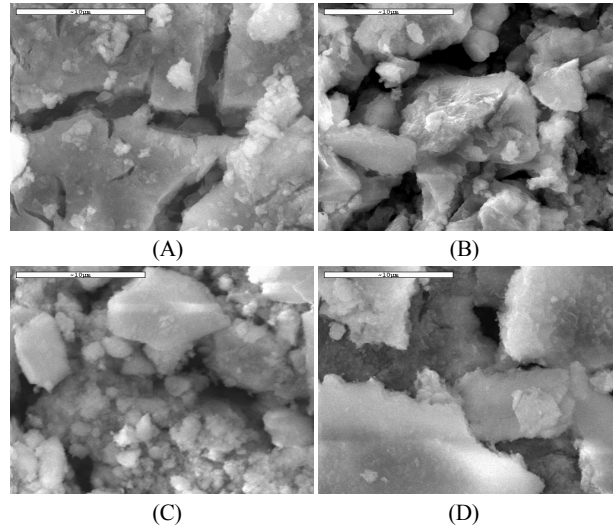


Fig. 1. SEM images of materials (A : Virgin GAC, B : 5wt% Si/GAC, C : 10wt% Si/GAC, D : 20wt% Si/GAC).

의 비율로 규소함량이 증가함에 따라 비표면적이 13%에서 33%까지 감소함을 알 수 있었다. 규소코팅에 의한 활성탄의 비표면적 감소는 톨루엔 흡착에 영향을 줄 것으로 사료되나 톨루엔의 열적탈착을 위해 사용되는 마이크로파를 Si/GAC에 조사할 경우 아크 방전을 줄여 탈착온도 조절이 용이할 것으로 사료된다.

Table 1. Specific surface area of materials

Materials	Specific surface area (m ² /g)
Virgin GAC	1015.4146
5wt% Si/GAC	885.7903
10wt% Si/GAC	732.2826
20wt% Si/GAC	685.1518

3.2. 마이크로파 조사에 따른 방전 및 온도 변화

활성탄과 같이 탄소계 물질에 마이크로파 조사 시 발생하는 방전의 순간 온도가 5,000~10,000℃에 이르며, 이러한 고온은 GAC의 구조를 변형 시킬 뿐만 아니라 활성화 된 탄소가 산화될 우려가 높다. 이러한 현상을 파악하기 위해 방전 실험을 실시하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. (A)는 일반 GAC를 마이크로파 출력을 500 W 조사하였을 때 발생하는 방전의 세기를 나타내었고, (B)는 Si/GAC의 방전 세기를 나타내었다. 일반 GAC의 경우 마이크로파 조사와 함께 1-6 V의 방전 피크를 확인할 수 있었다. 또한 시간에 따른 방전 피크는 비교적 일정한 경향으로 피크의 높낮이가 변하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 유리전자의 생성과 소멸이 반복적으로 발생하여 이러한 현상이

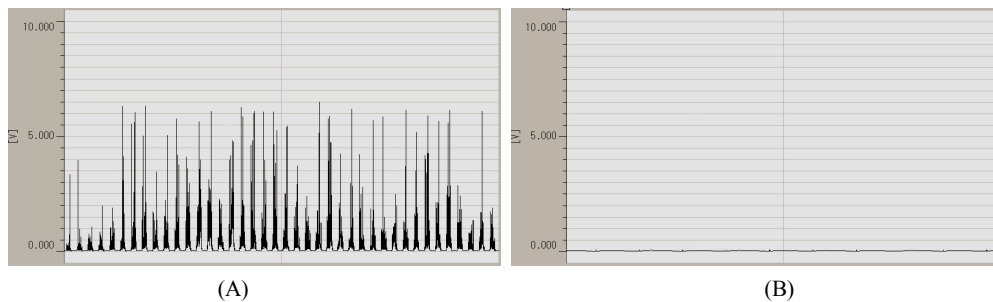


Fig. 2. Discharge curve under microwave irradiation at 500 W (A : Virgin GAC, B : 5wt% Si/GAC, 10wt% Si/GAC, 20wt% Si/GAC).

발생된 것으로 Jou 등(1998)의 연구와 동일한 결과를 확인하였다. 또한 Si/GAC들은 방전피크가 나타나지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 규석이 잘 알려진 절연물이고 GAC와 GAC사이의 전위차가 야기되었을 때, 전류의 흐름을 차단하여 방전현상을 억제하였다고 사료된다.

또한 방전 현상이 온도에 미치는 영향을 파악하기 위해 일반 GAC와 Si/GAC의 온도변화를 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 물질의 충전량을 1g으로 동일하게 하고 마이크로파 출력을 100 W, 200 W, 300 W, 400 W로 구분하여 조사 후 1분대 온도를 확인하였다. 그 결과 일반 GAC의 경우 마이크로파 출력 100 W에서 약 230°C를 확인하였고 200 W는 약 380°C, 300 W는 약 620°C, 400 W는 약 830°C로 각각 나타났다. 이는 마이크로파 출력이 100 W에서 400 W로 증가함에 따라 방전의 세기 즉, 높은 전위차가 발생되어 급격한 온도 상승에 기인했을 것이라 사료된다. Si/GAC의 경우 100W에서는 80~86°C, 200W에서는 122~135°C, 300W에서는 280~294°C, 400W에서는 367~381°C로 온도가 규소의 함량에 따라 감소하였으며 일반GAC와 Si/GAC의 온도감소율은 100 W는 약 31%, 200 W는 약 33%, 300 W는 약 40%, 400 W는 약 42%로 나타났다. 온도감소율은 출력증가시 다소 증가하는 경향을 보여 주는데 이는 출력의 증가로 인해 일반GAC와 Si/GAC의 온도폭이 커진 것에 기인한 것으로 사료됩니다. 출력의 증가에 의한 GAC의 온도변화 실험결과 Si/GAC의 경우 일반 GAC에 비해 급격한 온도상승을 제어하며 규소성분이 방전효과를 줄이는데 효과적임을 보여주었다.

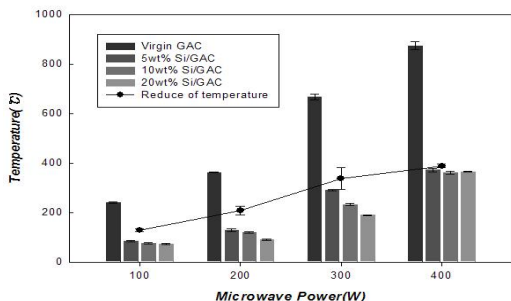


Fig. 3. Temperature variation of GAC by various microwave power.

3.3. 톨루엔의 흡착 및 탈착

Fig. 4는 일반 GAC, 5wt%, 10wt%, 20wt% Si/GAC별 톨루엔의 흡착 파과곡선을 나타내었다. 그 결과 일반 GAC의 경우 약 27분대 파과가 시작되었으며, 5wt% Si/GAC는 약 23분, 10wt% Si/GAC은 약 16분, 20wt.% Si/GAC 약 16분으로 나타났다. 파과시간대는 일반 GAC에 비해 약 4~11분의 차이를 보이고 있으며, 100% 파과에 도달된 시간은 57~64분으로 나타났다. 또한 5wt% Si/GAC와 일반 GAC의 파과 시점이 약 4분대의 차이를 보이고 있어, 다른 Si/GAC에 비해 흡착능이 높은 것으로 나타났다. 이는 물질의 표면 분석결과에서 보여 준 것 같이 GAC표면에 규석을 코팅 하였을 때 비표면적이 감소하는 경향과 같은 결과를 확인하였다.

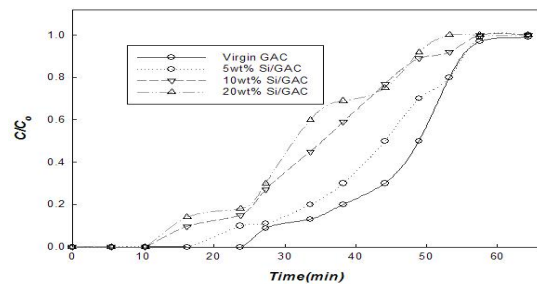


Fig. 4. Breakthrough curve of toluene for 5wt% Si/GAC, 10wt% Si/GAC, 20wt.% Si/GAC and GAC. : C/Co (toluene concentration of outlet/toluene concentration of inlet)

탈착실험은 방전 및 온도실험 결과 톨루엔의 비점 도달에 비교적 적합한 마이크로파 출력을 300 W로 고정하여, 5분간 4회 반복 조사하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 우선 1회 탈착 시 일반 GAC의 탈착율은 90.5%로 가장 높았으며, 5wt% Si/GAC는 85.4%, 10wt% Si/GAC는 78%, 20wt% Si/GAC는 72.5%로 나타났고, 2회 탈착율은 4.35~5.23%을 보이고 있고, 3회는 2.52~5.46%, 4회는 0.44~0.56%를 확인 하였다. 이들의 총 탈착효율은 일반 GAC 98.59%, 5wt% Si/GAC 97.03%, 10wt% Si/GAC 86.03%, 20wt% Si/GAC 84.65%로 나타났다. 흡탈착 실험 통하여 규석으로 코팅된 GAC 중 5wt% Si/GAC는 가장 높은 탈착효율을 확인하였다. Kuo(2008)

의 연구를 살펴보면 C.I. Reactive Red 2 solution을 탄소나노튜브에 흡착하여 NaOH와 마이크로파를 이용한 탈착율을 비교하였는데 NaOH로 탈착효율보다 마이크로파를 이용하였을 때 탈착 효율이 약 64% 증가함을 보여주었다. 또한 Jou 등(1998)은 벤젠, 톨루엔, 자일렌이 흡착된 GAC에 마이크로파 출력을 1000 W로 하여 유기물질 제거 실험을 한 결과 마이크로파 조사 후 약 1분 동안 약 98%의 제거 효율을 보여주어 마이크로파가 유기물질의 탈착 및 제거에 유용한 기술임을 보여주었다.

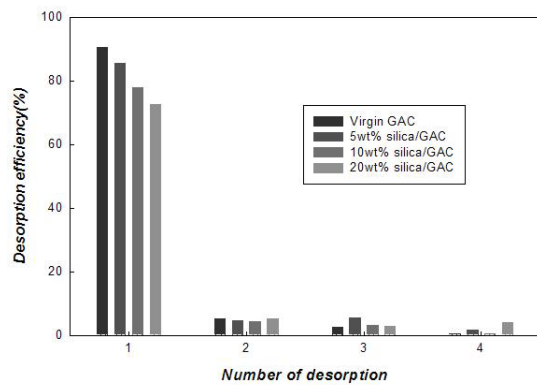


Fig. 5. Desorption efficiency of toluene with four-cycles microwave irradiation.

또한 일반 GAC와 5wt% Si/GAC를 마이크로파 조사에 따른 질량 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이 때 마이크로파 출력을 300 W로 고정하고, 조사 시간을 5분씩 20회 실시 하여 무게 변화를 확인하였다. 그 결과 일반 GAC의 무게변화율은 마이크로파를 20회 조사하였을 때 약 2.2%로 나타났으며, 5wt% Si/GAC의 경우 약 0.4%의 무게변화율로 일반 GAC는 5wt% Si/GAC에 비해 약 5.5배의 무게감소율을 보이고 있다. 또한 마이크로파 조사 전후의 BET 분석 결과 일반 GAC의 경우 약 3.41%의 표면적 감소를 확인하였으며, 5wt% Si/GAC의 경우 비표면적 감소는 약 0.1% 내외로 매우 낮은 결과를 확인하였다. 따라서 GAC 표면에 절연물질인 규석이 첨가 될 경우 GAC의 산화에 따른 비표면적 감소를 줄일 수 있을 것으로 사료된다. 흡탈착 실험 결과 일반 GAC의 흡탈착 효율이 5wt% Si/GAC에 비해 다소 높았지만, 일반 GAC를 20회 이

상 재사용 했을 경우 재흡착 효율에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

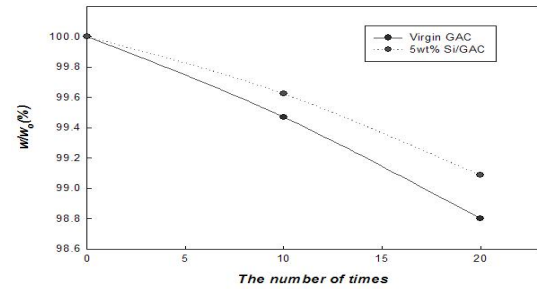


Fig. 6. Weight change curve with microwave irradiation. : W/Wo%(GAC weight after microwave irradiation/initial GAC weight)

4. 결론

본 연구는 열적탈착을 이용한 활성탄의 재생에 관한 기초연구로 탄소계 물질에 마이크로파 조사 시 나타나는 아크방전을 방지하고 흡탈착효율 및 내구성평가를 통해 마이크로파에 가장 적합한 탄소계 흡착제를 개발하고자 하였으며, 다음과 같은 결과를 도출하였다.

- 1) 일반 GAC와 Si/GAC의 표면 분석 결과 규석의 함량이 증가 할수록 GAC의 표면의 규석의 침착 현상을 SEM을 통해 확인 하였고, BET를 통한 비표면적 분석결과 규석의 함량이 증가 할수록 일반 GAC에 비해 13%, 28%, 33%의 기공의 비표면적이 감소하는 것을 확인하였다. 비표면적의 감소는 톨루엔의 흡착에도 영향을 주어 일반 GAC에 비해 Si/GAC의 흡착효율이 떨어짐을 확인하였다. 그러나 5wt% Si/GAC가 다른 Si/GAC물질에 비해 흡착효율이 가장 높으며 일반 GAC와 유사한 흡착특성을 보여주었다.
- 2) 일반 GAC와 Si/GAC의 방전 실험결과 마이크로파 출력 500W에서 방전의 세기가 1~6 V의 방전 피크를 확인 하였고, Si/GAC의 경우 방전 현상은 나타나지 않음을 확인하였다. 방전 실험결과를 바탕으로 일반 GAC와 Si/GAC의 온도변

화를 살펴본 결과 Si/GAC의 경우 일반 GAC에 비해 약 120~500℃ 정도의 온도감소를 확인하였으며, 이는 규석이 방전제어를 통해 급격한 온도 상승을 낮추는 역할 하였다고 판단된다.

- 3) 톨루엔의 탈착 실험 결과 일반 GAC 98.59%, 5wt% Si/GAC 97.03%, 10wt% Si/GAC 86.03%, 20wt% Si/GAC 84.65%의 효율을 확인하였고 규석으로 코팅 된 GAC 중 5wt% Si/GAC는 가장 높은 탈착효율을 나타내었다. 또한 마이크로파 조사에 따른 질량 변화를 확인한 결과, 5wt% Si/GAC에 비해 일반 GAC의 무게감소가 5.5배 더 크며, 비표면적은 약 3.41% 감소하였다. 일반GAC를 고온에서 연속 사용 시 재생 효율에 영향을 줄 것으로 사료된다.

본 연구결과 Si/GAC는 일반 GAC에 비해 흡착효율이 다소 떨어지는 것을 확인하였다. 그러나 마이크로파를 톨루엔의 탈착에 이용할 경우 방전 및 급격한 온도 상승을 차단하는 장점을 확인하였다. 특히 5wt% Si/GAC는 아크방전의 영향이 적고, 일반 활성탄과 유사한 흡탈착율을 보이고 있어 마이크로파를 이용한 톨루엔 탈착 및 활성탄의 재생에서 가장 적합한 흡착제임을 보여주었다. 이를 기초로 마이크로파를 이용한 활성탄 재생연구가 추가적으로 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- 류영기, 노덕수, 이창하, 1998, 초임계 이산화탄소에 의한 활성탄소섬유로부터 MEK와 톨루엔의 탈착 특성, 한국화학공학회. 1, 56-61.
- 임선기, 2003, VOC저감에 대한 배출방지 기술 및 대체 기술, 정밀화학, 69, 25-32.
- Aktas, O., Cecen, F., 2007, Adsorption, desorption and bioregeneration in the treatment of 2-chlorophenols with activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, 141, 769-777.
- Alvarez, P. M., Beltran, F. J., Gomez-Serrano, V., Jaramillo, J., Rodriguez, E. M., 2004, Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol, *Water Res.*, 38, 2155-2165.
- Ania, C. O., Menendez, J. A., Parra, J. B., Pis, J. J., 2004, Microwave-induced regeneration of activated carbons polluted with phenol, A comparison with conventional thermal regeneration, *Carbon*, 42, 1383-1387.
- Cid, B. P., Alborés, A. F., Gómez, E. F., López, E. F., 2001, Use of microwave single extractions for metal fractionation in sewage sludge samples, *Anal. Chim. Acta*, 431, 209-218.
- Fang, C. S., Lai, P. M. C., 1996, Microwave regeneration of spent powder activated carbon, *Chem. Eng. Commun.*, 147, 17-27.
- Hernandez, M. T., Gonzalez, M., 2002, Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22(16), 2861-2868.
- Horng, R. S., Tseng, I. C., 2008, Regeneration of granular activated carbon saturated with acetone and isopropyl alcohol via a recirculation process under H₂O₂/UV oxidation, *J. Hazard. Mater.*, 154, 366-372.
- Jou, C., 1998, Application of activated carbon in a microwave radiation field to treat trichloroethylene, *Carbon*, 36(11), 1643-1648.
- Jou, C. J. G., Tai, H. S., 1998, Application of granular activated carbon packed-bed reactor in microwave radiation field to treat BTX, *Chemosphere*, 37, 685-698.
- Kong, Y., Cha, C. Y., 1995, Microwave-induced regeneration of NOx-saturated char, *Energ. Fuel.*, 6, 1245-1249.
- Kuo, C. Y., 2008, Desorption and re-adsorption of carbon nanotubes: Comparisons of sodium hydroxide and microwave irradiation processes, *J. Hazard. Mater.*, 152, 949-954.
- Lim, J. L., Okada, M., 2005, Regeneration of granular activated carbon using ultrasound, *Ultrason. Sonochem.*, 12, 277-282.
- Liu, X., Yu, G., Han, W., 2007, Granular activated carbon adsorption and microwave regeneration for the treatment of 2,4,5-trichlorobiphenyl in simulated soil-washing solution, *J. Hazard. Mater.*, 147, 746-751.

- Lu, A., Zhang, S., Shan, X., Wang, S., Wang, Z., 2003, Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils, *Chemosphere*, 53, 1067-1075.
- Nakano, Y., Hua, L. Q., Nishijima, W., Shoto, E., Okada, M., 2000, Biodegradation of trichloroethylene (TCE) adsorbed on granular activated carbon (GAC), *Water Res.*, 34, 4139-4142.
- Zong, L., Zhou, S., Sgriccia, N., Hawley, M. C., Kempel, L. C., 2003, A review of microwave-assisted polymer chemistry(MAPC), *J. Microwave Power E.E.*, 38(1), 49-74.