

# 폐감귤박으로 제조한 활성탄을 충전한 고정층 반응기에서 아세톤, 벤젠 및 메틸메르캡탄의 흡착특성

감상규\* · 강경호\*\* · 이민규†

부경대학교 화학공학과, \*제주대학교 환경공학과, \*\*제주특별자치도 축산과  
(2017년 9월 15일 접수, 2017년 10월 16일 심사, 2017년 11월 1일 채택)

## Adsorption Characteristics of Acetone, Benzene, and Methylmercaptan in the Fixed Bed Reactor Packed with Activated Carbon Prepared from Waste Citrus Peel

Sang-Kyu Kam\*, Kyung-Ho Kang\*\*, and Min-Gyu Lee†

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547, Korea

\*Department of Environmental Engineering, Jeju National University, 102 Jejudaehak-ro, Jeju-si, Jeju Special Self-Governing Province 63243, Korea

\*\*Livestock Division, Jeju Special Self-Governing Province, 6 Munyeon-ro, Jeju-si, Jeju Special Self-Governing Province 63122, Korea  
(Received September 15, 2017; Revised October 16, 2017; Accepted November 1, 2017)

### 초 록

폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 충전한 고정층 반응기에서 아세톤, 벤젠 및 메틸메르캡탄(MM)의 3종류의 대상가스에 대한 흡착특성을 검토하였다. 단일성분계의 경우에 파과곡선으로부터 구한 파과시간은 유입농도 및 유량이 증가할수록 감소하였으나 형상비(L/D)가 증가할수록 증가하였다. WCAC에 의한 대상가스의 흡착량은 유입농도 및 형상비가 증가할수록 증가하였으나 유량증가에 따른 흡착량은 대상가스에 따라 차이를 나타내었다. 파과시간 및 흡착량 결과에 의하면 WCAC에 대한 친화력은 벤젠이 가장 높고, 다음으로 아세톤 그리고 MM의 순서이었다. 한편, 2성분계 및 3성분계 혼합가스의 흡착 경우에 파과곡선은 WCAC와 친화력이 작은 흡착질은 친화력이 큰 흡착질로 치환되면서 roll-up 현상을 보였다. 그리고 WCAC에 의한 아세톤의 흡착은 황화합물인 MM보다 비극성인 벤젠과 혼합되어 있을 경우에 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

### Abstract

Adsorption experiments of three target gases such as acetone, benzene, and methyl mercaptan (MM) were carried in a continuous reactor using the activated carbon prepared from waste citrus peel. In a single gas system, the breakthrough time obtained from using the activated carbon (WCAC) prepared from waste citrus peel. In a single gas system, the breakthrough time obtained from the breakthrough curve decreased with increasing the inlet concentration and flow rate, but increased with respect to the aspect ratio (L/D). Adsorbed amounts of the target gases by WCAC increased as a function of the inlet concentration and aspect ratio. However, adsorbed amounts with the increase of the flow rate were different depending upon target gases. Results from the breakthrough time and adsorbed amount showed that the affinity for WCAC was the highest in benzene, followed by acetone and then MM. On the other hand, in the binary and ternary systems, the breakthrough curve showed a roll-up phenomenon where the adsorbate having a small affinity for WCAC was replaced with the adsorbate with a high affinity. The adsorption of acetone on WCAC was more strongly affected when mixing with the nonpolar benzene than that of using sulfur compound MM.

**Keywords:** activated carbon, waste citrus peel, continuous adsorption, acetone, benzene, methylmercaptan

## 1. 서 론

화학공장, 하수처리장 등의 산업체에서 배출되는 기체에서는 방향족, 케톤류, 황화합물 등의 물질이 혼합되어 배출되고 있다. 특히 방향족인 톨루엔과 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 메틸메르캡탄(methyl mercaptan, MM)은 사람의 후각을 자극하여 불쾌감과 혐오감을 주는 물질이다[1].

활성탄은 높은 기공률과 넓은 표면적을 가지고 있어 다양한 종류의

† Corresponding Author: Pukyong National University,  
Department of Chemical Engineering, 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 48547,  
Korea  
Tel: +82-51-629-6435 e-mail: mglee@pknu.ac.kr

Table 1. Physical Properties of Adsorbates[26]

Component	Acetone	Benzene	MM
Formula	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub> SH
Molecular weight (g/mol)	58.08	78.11	48.11
Density (g/mL)	0.791	0.879	0.896
Boiling point (b.p.) (°C)	56.3	80	8
Vapor pressure (mmHg)	194	79.4	1,536
Remark	Ketone	Hydrocarbon	Sulfur

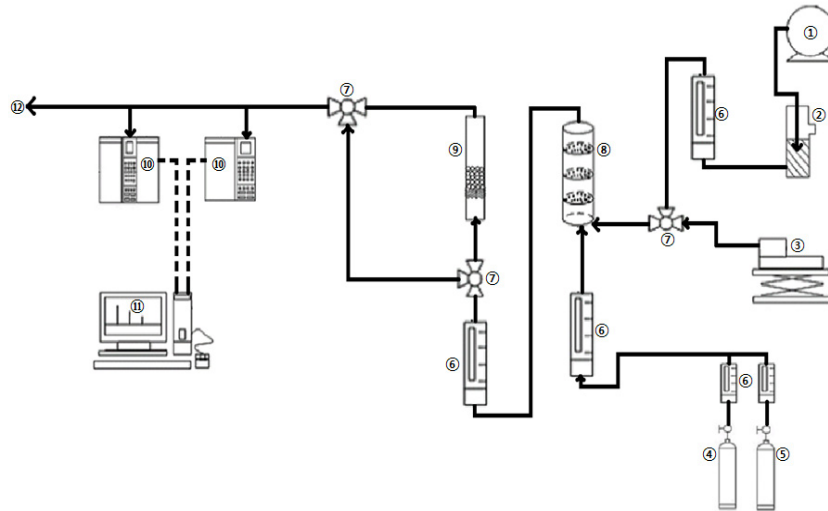


Figure 1. Schematic diagram of dynamic experiment apparatus (① air pump, ② silica gel, ③ syringe pump, ④ MM gas bombe, ⑤ air gas bombe, ⑥ flow meter, ⑦ valve, ⑧ mixing chamber, ⑨ adsorption column, ⑩ GC, ⑪ computer, and ⑫ vent).

오염 물질을 효과적으로 제거하는 데 사용하고 있는 뛰어난 흡착제이다. 그러나 일반적으로 시판되는 상업용 활성탄은 가격이 비싸 대규모 처리에 있어서 높은 운영비용이 요구[2]되기 때문에 오염물질제거에 있어서 경제적이고 현실적인 방법으로서 경제적 가치가 낮아 폐기되고 있는 농업 부산물이나 폐기물 자원을 이용한 활성탄 제조에 관심이 크게 높아지고 있다. 따라서 최근에는 목재, 톱밥, 목탄, 석탄, 이탄, 갈탄 등과 같은 기존의 활성탄 원료를 대신하여 야자 껍질[3], 사탕수수[4], 옥수수대[5], 대나무[6], 오렌지 껍질[7], 코코넛 껍질, 땅콩 껍질, 쌀겨 및 밀짚[8], 폐감귤박[9-11] 등과 같은 다양한 농업 폐기물 자원을 활성탄 제조 원료로 사용하는 연구가 되고 있다.

지금까지 활성탄을 이용한 기상 오염물질의 흡착 제거에 관한 연구는 주로 흡착제의 종류 또는 대상가스의 종류에 따른 흡착량을 평가하거나 충전층 반응기에서 대상가스를 처리 시 파괴특성을 설명할 수 있는 모델식을 비교 고찰하는 것이 대부분을 차지하고 있다[12-16]. 최근 연구에서는 활성탄의 표면 및 내부에 형성된 기공별 표면적과 흡착량, 활성탄 기공별 기공부피와 흡착량, 활성탄의 개질에 따른 활성탄 표면 특성에 따른 흡착능, 흡착질의 분자크기, 또는 흡착질의 극성과의 상관관계를 고찰하였다[17-19]. 그러나 일반적으로 화학공장이나 하수처리장 등의 산업체에서 배출되는 가스는 단일성분으로 존재하기 보다는 여러 종류의 가스들이 혼합되어 배출되며, 다성분계 경우의 흡착특성은 단일성분계의 경우와는 달라진다. Kim과 Park[20]은 벤젠과 톨루엔으로 구성된 2성분 혼합가스, Yun 등[21]은 BTX 혼합가스, Lee 등[22]은 아세톤과 톨루엔의 혼합가스에 대한 흡착특성을

연구하였으며, Lee 등[23]은 활성탄 고정층에서 아세톤, MEK, 벤젠 및 톨루엔으로 구성된 2성분 혼합가스에 대한 흡착특성을 연구, Lee 등[24]은 활성탄 고정층 반응기에서 2종류 흡착제의 충전방법을 달리 하여 아세톤과 톨루엔의 혼합가스에 대한 흡착특성, Lee 등[25]은 주유소 유증기를 구성하는 주요 10개 성분의 온도에 따른 흡·탈착특성을 비교 고찰하였다. 그러나 방향족인 톨루엔, 케톤류인 아세톤, 황화합물인 MM으로 구성된 혼합가스의 흡착특성에 관한 연구는 본 연구자들이 농업 폐기물인 폐감귤박으로 제조한 폐감귤박 활성탄(WCAC)을 사용한 회분식 흡착연구[26] 외에는 보이지 않는다.

따라서 본 연구에서는 WCAC를 충전한 연속식 흡착 반응기를 이용하여 방향족인 톨루엔, 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 MM이 단독으로 존재하는 경우에 유입농도, 유입유량 및 형상비를 변화시킴에 따른 파괴특성을 검토하였으며, 아울러 이들 가스로 구성된 2성분 혼합가스의 경우와 3성분 혼합가스의 경우에 대한 파괴특성을 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

사용한 활성탄은 선행연구[11]에서와 같이 제주도 지방개발공사 제 1,2감귤복합 처리가공 공장에서 부산물로 발생하는 폐감귤박을 진공 동결 건조시켜 수분을 완전히 제거한 다음에 일정 크기로 분쇄한 시료를 300 °C의 muffle furnace에서 1.5 h 동안 탄화시켜 세척한 후, 건

Table 2. Analysis Conditions of Gas Chromatography

Item	Analytical condition	
	VOCs analysis	Sulfur analysis
Detector	FID	FPD
Oven temperature	50 °C	100 °C
Injector temperature	250 °C	220 °C
Detector temperature	200 °C	220 °C
Flow rate (N <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> : Air), mL/min	30 : 30 : 300	20 : 40 : 500

조오븐에서 105 °C에서 24 h 동안 건조시킨 다음에 활성화제 KOH의 침적비 300%, 활성화 온도 900 °C, 활성화 시간 1.5 h로 활성화시켜 폐감압활성탄(WCAC)을 제조하였다.

흡착대상가스로는 휘발성유기화합물(VOCs) 중에서 극성물질인 아세톤과 비극성물질인 벤젠, 그리고 황화합물 중에서는 악취물질로 지정된 MM을 사용하였으며, 이들 가스의 물성을 Table 1에 나타내었다.

## 2.2. 실험방법

연속 흡착실험 장치는 Figure 1에서 보이는 것처럼 공기 펌프, 실린지 펌프, MM 가스 bombe, 혼합기 및 흡착 반응기 등으로 구성되어 있다. 흡착 반응기는 내경 12 mm, 외경 16 mm, 그리고 높이 145 mm 인 pyrex 유리관을 사용하였으며, 실험실 온도는 25 °C로 일정하게 유지하여 운전하였다.

아세톤 및 벤젠의 흡착 운전은 공기 펌프에서 공급되는 대기 중의 공기를 실리카겔층을 통과시켜 수분을 제거한 다음에, 실린지 펌프(Cole Parmer International, U.S.A., p-74901-10)로 유입시키는 액상의 아세톤과 벤젠을 이 공기에 의해 기화되도록 하였다. 기화된 아세톤 및 벤젠 가스는 혼합기에서 공기와 충분히 혼합되게 한 후 흡착 반응기의 하부로 유입시켜 상부로 배출되게 하였다. MM 흡착 운전은 먼저 regulator로 MM 가스와 공기의 유출 압력을 일정하게 한 다음 유량계로 MM 가스의 유량을 조절하여 유입농도를 일정하게 유지시켰다. 이 가스를 흡착 반응기의 하부로 유입시켜 상부로 배출되게 하였으며, 가스크로마토그래피를 사용하여 유출되는 가스의 농도를 분석하였다.

## 2.3. 분석방법

아세톤과 벤젠 가스의 농도는 DB-624 capillary column (30 m × 0.32 mm ID × 1.8 μm film thickness)과 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스크로마토그래피(Donam, DS-6200)로 분석하였으며, 가스크로마토그래피의 운전 시 oven 온도는 50 °C, injector 온도는 250 °C, 그리고 detector 온도는 200 °C로 하였다. 그리고 MM의 농도는 FPD(flame photometric detector)가 장착된 가스크로마토그래피(Shimadzu GC-A9)로 분석하였다. 가스크로마토그래피 분석 조건을 Table 2에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 단일성분 파과특성

Figure 2는 제조된 WCAC로 아세톤, 벤젠 및 MM의 연속흡착실험을 통해 얻은 파과곡선을 나타낸 것이다. 흡착실험은 WCAC 0.1 g을 반응기에 충전하고 유량을 100 mL/min, 대상가스의 유입농도를 300 ppmv로 하여 운전하였다. 파과곡선은 흡착시간(t)에 따른 유입농도

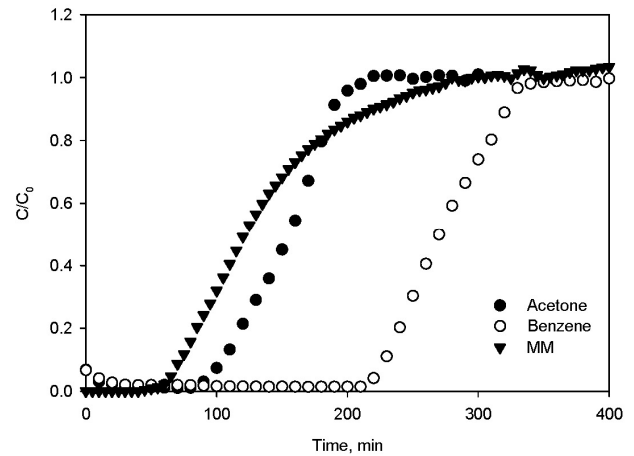


Figure 2. Breakthrough curve of acetone, benzene and MM (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).

(C<sub>0</sub>)에 대한 유출농도(C)의 비(C/C<sub>0</sub>)로 나타낸 것으로, 파과곡선에서 유출농도가 유입농도의 10% 되는 점을 파과시간으로 하였다.

흡착실험으로 얻어지는 파과곡선으로부터 흡착량은 이론적으로 다음과 같이 구할 수 있다.

$$q = \frac{1}{W} C_0 Q \left( t_T - \frac{1}{C_0} \int_0^{t_T} C_t dt \right) \quad (1)$$

여기서, t는 시간(min), q는 평형 흡착량(mg/g), C<sub>0</sub>는 흡착층 입구에서의 흡착질 농도(ppmv), C<sub>t</sub>는 시간 t에서 흡착층 출구에서의 흡착질 농도(ppmv), W는 흡착제 충전량(g), t<sub>T</sub>는 흡착제가 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달한 시간(min), Q는 유입되는 흡착질 가스의 유량(L/min)을 나타낸다.

Figure 2에서 파과곡선의 형태를 비교해 보면 아세톤과 벤젠의 파과곡선은 유출농도가 유입농도의 50% 되는 점을 기준으로 좌우 대칭이 뚜렷하게 나타나는 S자 모양의 곡선을 나타내었다. 반면, MM의 경우에는 C/C<sub>0</sub> 값이 0.6 이상에서는 기울기가 감소하여 C/C<sub>0</sub>가 1이 되는 포화까지 완만한 형태의 곡선을 보여 좌우 대칭의 형태를 보이는 아세톤과 벤젠과는 다른 모습을 나타내었다. 아세톤, 벤젠 및 MM의 파과시간은 각각 105, 230 및 72.5 min으로 벤젠의 파과시간이 가장 길었으며 다음으로 아세톤, MM 순으로 나타났다. 또한 Figure 2의 파과곡선 자료를 식 (1)에 적용하여 구한 흡착량(q)은 아세톤의 경우 101.2 mg/g, 벤젠은 262.0 mg/g, 그리고 MM은 78.4 mg/g으로 벤젠 > 아세톤 > MM의 순이었다. 대상가스의 유입농도를 150 ppmv로 운

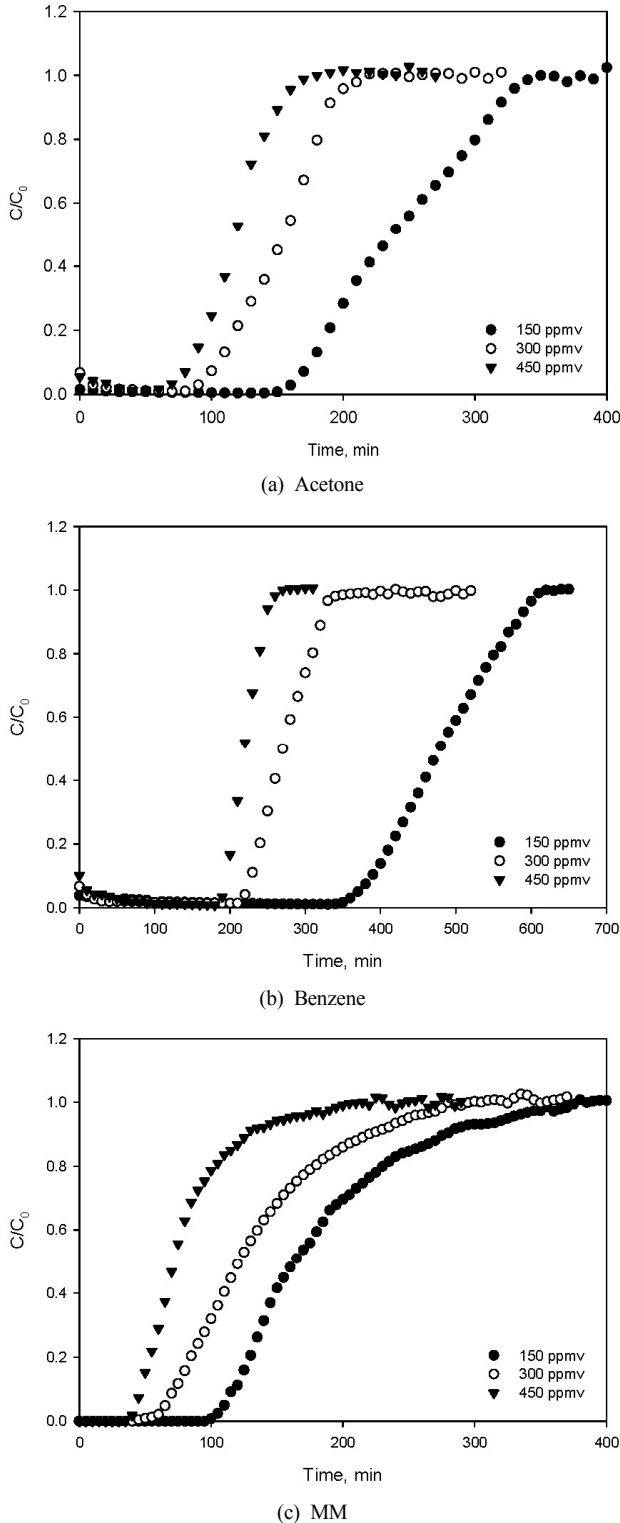


Figure 3. Effect of inlet concentration on breakthrough curves of (a) acetone, (b) benzene and (c) MM (flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).

전한 경우(그림 생략)에 아세톤, 벤젠 및 MM의 파과시간 및 흡착량은 각각 175 min 및 87.4 mg/g, 390 min 및 120 mg/g, 120 min 및 59.6 mg/g이었다. 일반적으로 활성탄은 비극성에 가까운 성질을 갖고 있어

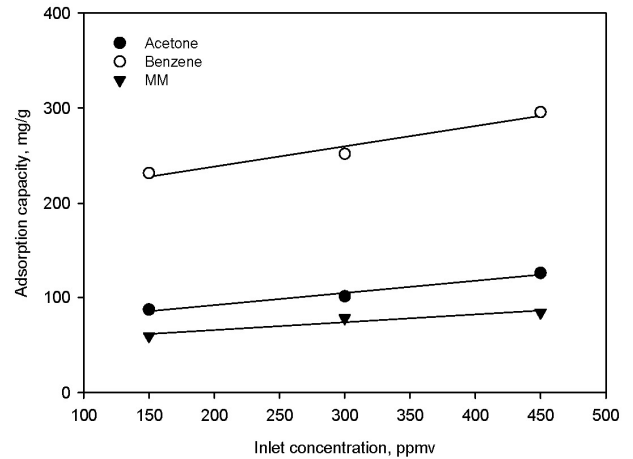


Figure 4. Effect of inlet concentration on the adsorption capacity (flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).

비극성 흡착질을 잘 흡착하며, 분자량과 비점이 높을수록 그리고 증기압이 낮을수록 휘발성이 약하여 흡착제에 잔류하려는 성질이 강하고 활성탄과 결합력이 강하여 흡착성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 파과시간 및 흡착량의 결과를 보면 벤젠은 비극성이면서 분자량과 비점이 가장 높고 증기압이 가장 낮아 가장 우수한 흡착능을 보여 WCAC에 대한 친화력이 가장 우수하였으며, 상대적으로 MM은 WCAC에 대한 친화력이 가장 낮았다.

### 3.1.1. 유입농도 변화에 따른 파과특성

Figure 3은 아세톤, 벤젠 그리고 MM의 유입농도 변화에 따른 파과곡선을 나타낸 것이다. 흡착실험은 WCAC 0.1 g을 반응기에 충전하고 유량을 100 mL/min으로 일정하게 유지시키면서 대상가스의 유입농도를 150, 300 및 450 ppmv로 달리하여 운전하였다. 그림에서 보면 유입농도 150 ppmv에서는 세 종류의 대상가스 모두 완만한 파과곡선의 형태를 보였으나 유입농도가 300 및 450 ppmv로 증가하면서 곡선의 기울기도 증가함을 보였다. 특히 Figure 3(b)의 벤젠의 경우에는 아세톤과 MM에 비해 기울기의 증가폭이 크게 나타나 파과곡선의 모양도 더욱 steep한 형으로 나타났다. 이처럼 파과곡선의 기울기가 증가하는 것은 대상가스가 유출되는 시점부터 포화가 일어나는 시점까지의 시간 범위가 짧아지는 것을 나타내며 실제 흡착이 이루어지는 반응기 내부에서의 흡착영역 길이가 감소하는 것을 의미한다. 그리고 대상가스의 유입농도가 150, 300 및 450 ppmv로 증가함에 따라 아세톤의 파과시간은 175, 115 및 75 min, 벤젠은 390, 230 및 195 min, 그리고 MM은 120, 72.5 및 45 min으로 감소하였다. 이는 대상가스의 유입농도가 높을수록 흡착이 가능한 분자들이 증가할 뿐만 아니라 활성탄 표면 및 세공에서의 흡착속도가 증가하게 되므로 흡착이 그만큼 빠르게 진행되어 평형에 도달하는 시간이 단축되기 때문으로 사료된다[27,28].

Figure 4는 Figure 3의 파과곡선으로부터 각 대상가스의 유입농도 변화에 따른 흡착량을 계산하여 나타낸 것으로 그림에서 보듯이 대상가스의 유입농도가 150에서 300, 450 ppmv로 증가함에 따라 아세톤의 흡착량은 87.4에서 101.3 및 125.8 mg/g으로, 벤젠은 231.8에서 262 및 315.9 mg/g으로, 그리고 MM은 53.7에서 78.4 및 80.5 mg/g으로 증가하였다. 이처럼 유입농도가 증가함에 따라 WCAC의 흡착량이 증가하는 것은 대상가스가 활성탄의 표면 혹은 세공으로 전달되는 과정에서 물질전달의 driving force인 농도차가 증가하기 때문으로 사료된다.

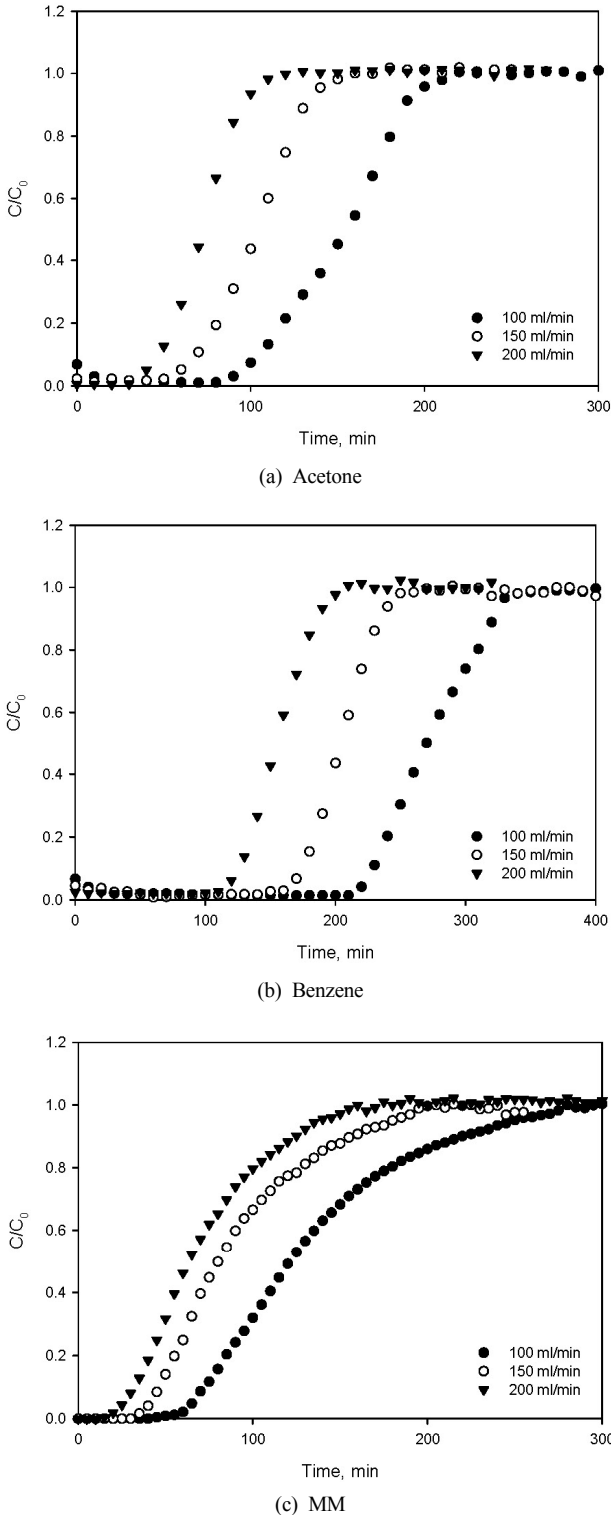


Figure 5. Effect of flow rate on breakthrough curves of (a) acetone, (b) benzene and (c) MM (inlet concentration : 300 ppmv, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).

3.1.2. 유량변화에 따른 파과특성

Figure 5는 아세톤, 벤젠 그리고 MM의 유량변화에 따른 파과곡선을 나타낸 것이다. 흡착실험은 반응기에 WCAC 0.1 g을 충전한 후 대

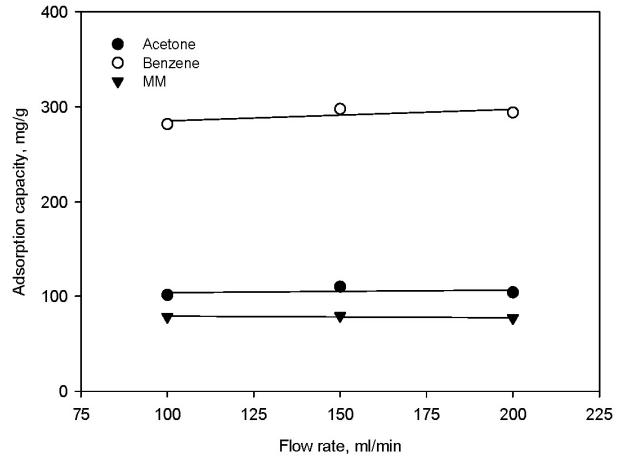


Figure 6. Effect of flow rate on the adsorption capacity (inlet concentration : 300 ppmv, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).

상가스의 유입농도를 300 ppmv로 일정하게 유입하고 유량을 100, 150 및 200 mL/min으로 달리하여 운전하였다. 그림에서 보듯이 유량이 증가함에 따라 나타나는 파과곡선의 형태는 큰 변화가 없었고, 단지 대상가스의 유출되는 시간이 조기에 형성되어 전체적인 파과곡선이 수평이동하였다. 파과시간은 유량이 100, 150 및 200 mL/min으로 증가함에 따라 아세톤의 경우는 11, 70 및 45 min으로 단축되었고, 벤젠은 230, 170 및 125 min로, MM은 72.5, 45 및 30 min으로 감소하였다. 이와 같이 유량이 증가함에 따라서 단위시간동안 흡착층 내로 유입되는 가스의 양이 증가하게 됨으로써 활성탄 표면 혹은 세공 내의 흡착이 빨리 진행되어 파과시간이 빨라지게 되는 것으로 생각된다[20,29].

Figure 6은 Figure 5의 파과곡선으로부터 각 대상가스의 유량변화에 따른 흡착량을 계산하여 나타낸 것으로 유량이 100에서 200 mL/min으로 증가하여도 흡착량은 큰 변화가 없었다.

3.1.3. 형상비 변화에 따른 파과특성

유입되는 아세톤, 벤젠 그리고 MM의 유입 농도 및 유량을 각각 300 ppmv, 100 mL/min으로 일정하게 하고 WCAC의 충전량을 0.1, 0.13 및 0.16 g으로 달리하여 흡착탑의 형상비(L/D)를 1.0, 1.3, 1.6로 변화시키기에 따른 파과곡선을 Figure 7에 나타내었다. Figure 7(a)에 나타난 아세톤의 경우 L/D가 1.0, 1.3, 1.6으로 증가함에 따라 파과시간이 115, 160 및 235 min으로 증가하였고, 파과곡선의 기울기도 점차 완만해지는 경향을 보였다. 이는 형상비의 크기에 비례하여 아세톤에 대한 흡착영역의 길이가 증가함을 보여주는 것이다. 이에 반해 Figure 7(b)에서 벤젠의 경우에는 L/D가 1.0, 1.3, 1.6으로 증가하여도 파과시간만 230, 390 및 570 min으로 늘어날 뿐 전체적인 파과곡선은 수평이동 하였으며, Figure 7(c)에서 보듯이 MM의 경우도 벤젠과 유사한 형태의 파과곡선을 나타내고 있어 충전 높이 변화에 따른 흡착거동이 비슷한 것으로 사료된다. Hori 등[30]도 벤젠을 대상으로 활성탄의 파과특성을 검토한 연구에서 파과점이 형상비에 비례하여 수평 이동하였다고 하였다.

Figure 8은 Figure 7의 파과곡선으로부터 L/D 변화에 따른 아세톤, 벤젠 및 MM의 흡착량을 계산하여 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 형상비 L/D가 1.0인 경우에 아세톤의 흡착량은 101.3 mg/g, 벤젠은 262 mg/g 그리고 MM은 78.4 mg/g이었으며, L/D가 1.3에서 1.6으로 증가함에 따라 아세톤은 114.8에서 121.9 mg/g, 벤젠은 287에서 307.2 mg/g 그리고 MM은 83.9에서 94.1 mg/g으로 증가하였다.

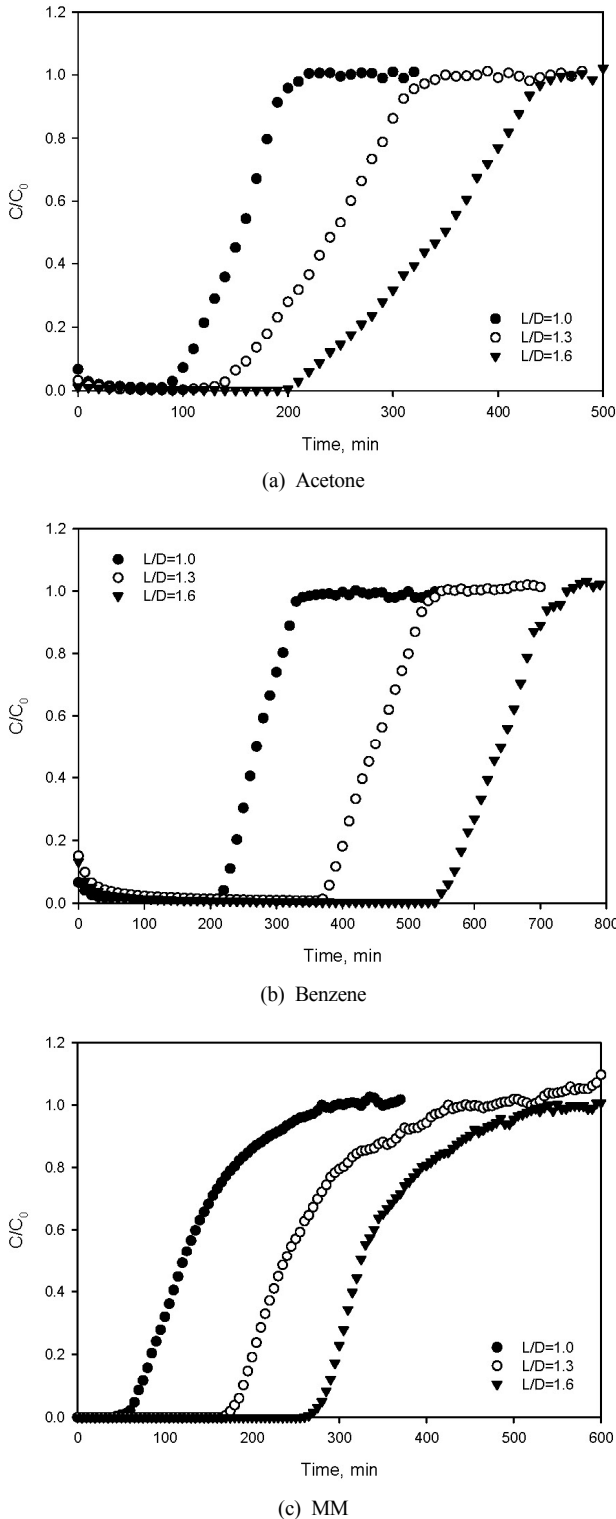


Figure 7. Effect of aspect ratio on breakthrough curve (inlet concentration: 300 ppmv, flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g).

### 3.1.4. 흡착량 비교

Table 3은 여러 가지 종류의 활성탄 제조원에 따른 아세톤, 벤젠 및 MM의 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 상업용 활성탄[31]이나 메

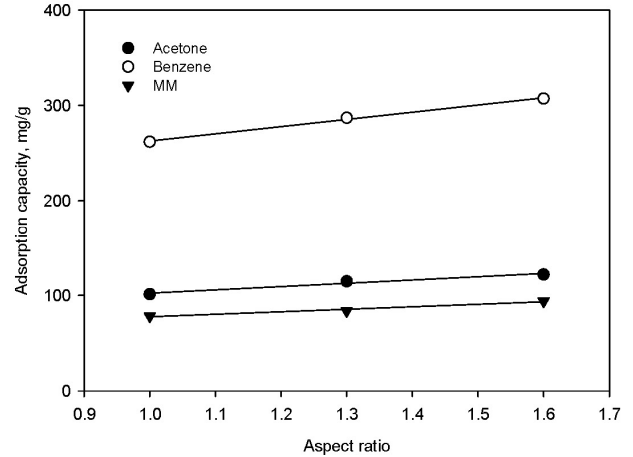


Figure 8. Effect of aspect ratio on the adsorption capacity (inlet concentration : 300 ppmv, flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g).

조포러스 실리카[33]를 흡착제로 사용시에 벤젠의 흡착량은 120-340 mg/g 및 50.7-98.28 mg/g으로 비표면적이 증가할수록 흡착량이 증가하며, 아세톤은 상업용 제올라이트[32]의 경우 흡착량이 74.24 mg/g이나 상업용 활성탄[19]의 경우는 흡착량이 117.2 mg/g을 나타내고 있다. 또한, 상업용 활성탄[13]이나 메조포러스 탄소[34]를 흡착제로 사용한 경우에 MM의 흡착량이 29.9-79 mg/g이다. 따라서 본 연구에서 사용한 WCAC는 이들 흡착제와 비교하여 유사하거나 높은 흡착량을 보이므로 WCAC는 오염 공기 중에서 아세톤, 벤젠 및 MM의 제거에 유망한 흡착제가 될 수 있을 것으로 생각된다.

### 3.2. 혼합가스의 파과특성

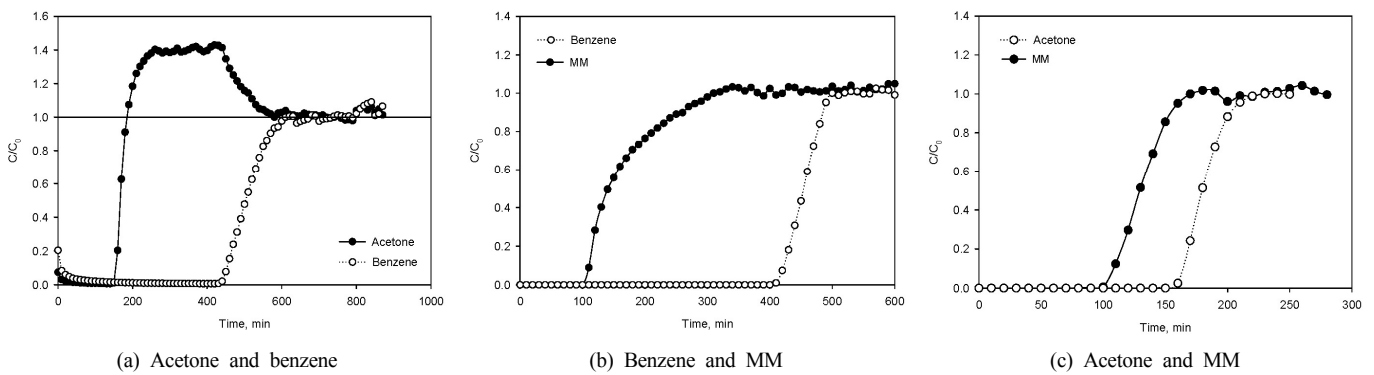
VOCs와 황화합물은 실제 산업현장에서 단일성분보다는 다성분계로 배출되는데, 이러한 혼합가스 물질을 제거하거나 회수공정을 설계하기 위해서는 혼합가스의 흡착 특성을 아는 것이 중요하다. 혼합가스의 흡착공정은 흡착질 성분 간의 경쟁과 상호작용으로 흡착현상이 매우 복잡하여 단일성분에 비해 측정이 용이하지 않을 뿐만 아니라 흡착 파과곡선의 형태도 크게 다르게 나타난다. 따라서 본 연구에서는 WCAC에 대해 극성물질인 아세톤, 비극성물질인 벤젠 그리고 황화합물인 MM으로 이루어진 혼합가스의 흡착특성을 살펴보았다.

#### 3.2.1. 2성분 혼합가스의 파과특성

WCAC 0.1 g을 충전한 흡착탑에 100 mL/min 유속으로 각 대상가스의 유입농도를 150 ppmv으로 동일하게 하여 실험한 결과를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9(a)는 아세톤과 벤젠의 2성분계 혼합가스의 파과곡선을 나타낸 것이다. 벤젠의 경우 파과시간 이후 완전한 곡선을 나타내며 유입농도  $C_0$ 가 유출농도  $C$ 와 같아지는 포화시간까지 도달하여 더 이상 흡착은 일어나지 않았고, 이는 벤젠의 단일성분 파과곡선의 형태와 유사함을 보였다. 그러나 아세톤은 파과시간 이후로 급격히 유출농도가 증가하여  $C/C_0$ 이 1이 되는 시점까지 매우 steep한 형태의 곡선을 보여주고 있고, 유출시간이 증가함에 따라 아세톤의 유입농도보다 유출농도가 커지게 되는 roll-up 현상을 보였다. 아세톤의 roll-up 현상은 벤젠이 포화되는 시점까지 유지되었으며, 그 이후로는  $C/C_0$  값이 모두 1로 수렴하였다. 이러한 roll-up 현상은 아세톤의 단일성분에 대한 파과특성에서는 볼 수 없던 것으로, 흡착층 내에서 물질간의 상호작용과 WCAC에 대한 아세톤과 벤젠의 친화력 차에 기

**Table 3. Comparison of the Adsorption Capacities for the Adsorption of Acetone, Benzene, and MM Reported in the Literature**

Adsorbent	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Operation	Adsorption capacity (mg/g)			Reference
			Acetone	Benzene	MM	
Commercial AC	883-2,746	Continuous C <sub>o</sub> = 200 ppmv		120-340		Lillo-Ródenas et al.[31]
Coconut shell AC	915	Continuous Isothermal experiments			79	Bashkova et al.[13]
Bituminous coal AC	1,000	Continuous Isothermal experiments			32	Bashkova et al.[13]
Commercial Zeolite		Batch Isothermal experiments	74.24			Brosillon et al.[32]
Ordered mesoporous silicas	506-1,164	Batch Isothermal experiments		50.7-98.28		Dou et al.[33]
Ordered mesoporous carbons	1,349-1,599	Batch Isothermal experiments			29.9-46.56	Kim et al.[34]
Coconut shell AC	1,145	Continuous C <sub>o</sub> = 200 ppmv	117.2			Lee et al.[19]
CWAC	1,527	Continuous C <sub>o</sub> = 150-450 ppmv	87.4-125.8	231.8-315.9	53.7-80.5	This study



**Figure 9. Comparison of breakthrough curves for binary mixtures composed of acetone, benzene and MM (inlet concentration : 150 ppmv, flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).**

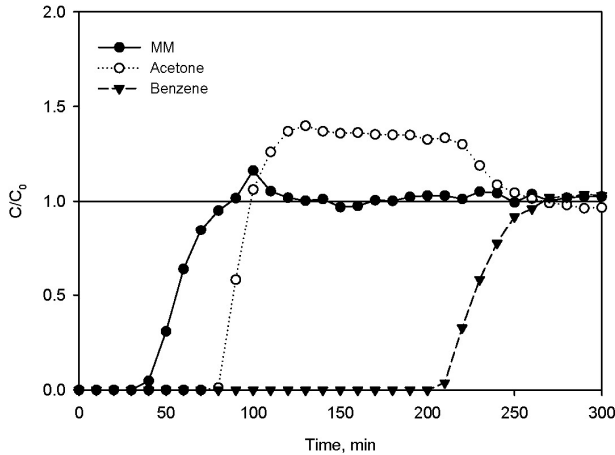
인하는 것으로 사료된다. 흡착 초기에 친화력이 높은 벤젠이 우선적으로 활성탄이 충전되어 있는 흡착층의 입구에서부터 흡착되고, 흡착 친화력이 낮은 아세톤은 층을 따라 흐르면서 다음 흡착영역에 흡착이 이루어진다. 그러나 시간이 경과함에 따라 벤젠이 초기 흡착층의 전체 영역에 걸쳐 포화되고 미흡착된 벤젠은 아세톤이 흡착되어 있는 영역으로 이동되면서 이미 흡착된 아세톤을 밀어내고 그 자리에 벤젠이 흡착되는 과정을 거치게 된다. 이러한 연구 결과는 Yun 등[35]의 연구에서도 보고되었는데, roll-up 현상은 흡착 친화력이 큰 물질이 흡착 친화력이 작은 물질을 치환함으로 인해 생긴다고 설명하였다.

Figure 9(b)와 9(c)는 각각 벤젠과 MM, 아세톤과 MM의 혼합가스 경우의 파과곡선을 나타낸 것으로 황화합물인 MM이 극성인 아세톤과 비극성인 벤젠에 혼합된 경우에 파과곡선의 형태는 서로 다르게 나타남을 볼 수 있다. Figure 9(b)와 9(c)에서 보면 MM의 파과시간은 110 min으로 동일하게 나타났으나, 벤젠과 혼합되어 있을 경우에는 MM의 유입농도와 유출농도가 같아지는 포화시간이 310 min, 아세톤과 혼합되어 있을 경우에는 포화시간이 170 min으로 약 2배 정도의 차이를 보이고 있다. MM이 아세톤과 혼합된 경우에 MM의 파과곡선은 기울기의 변화가 없이 단지 파과시간만이 차이가 나는 전형적인 S

자 파과곡선을 나타내고 있는 반면에, 벤젠과 혼합된 경우에 MM의 파과곡선은 유입농도의 10%가 유출되는 시간인 파과시간부터 유입농도의 50%가 유출되는 시점까지는 매우 짧은 유출시간을 가졌고, 그 이후부터 포화되는 시간까지는 100 min 이상이 소요되어 완만한 형태의 곡선을 나타내었다. Figure 9에서 보듯이 2성분계 흡착에서 흡착제와 친화력이 높은 물질이 흡착점을 점유하면서 이미 흡착되어 있는 낮은 친화력을 갖는 물질을 치환해서 탈착하게 되어 친화력이 낮은 물질이 먼저 파과되었다. WCAC와 친화력이 높은 벤젠과 상대적으로 친화력이 낮은 아세톤 및 MM이 혼합된 경우에 파과시간 및 흡착량을 비교해보면 유입농도가 150 ppmv인 단일성분의 경우에 아세톤의 파과시간 및 흡착량은 175 min 및 87.4 mg/g이고, MM의 파과시간 및 흡착량은 120 min 및 59.6 mg/g인 것과 비교하여 혼합가스의 경우에는 각각 170 min 및 64.7 mg/g, 100 min 및 39.0 mg/g으로 감소하였다.

3.2.3. 3성분 혼합가스의 파과특성

Figure 10은 아세톤, 벤젠 그리고 MM 가스가 혼합된 3성분 혼합가스 경우의 파과특성을 나타낸 것이다. WCAC를 충전한 반응기에 각각의 유입농도가 300 ppmv인 아세톤, 벤젠 그리고 MM 가스를 100



**Figure 10.** Comparison of breakthrough curves for ternary mixtures composed of acetone, benzene and MM (inlet concentration : 300 ppmv, flow rate : 100 mL/min, WCAC : 0.1 g, L/D : 1.0).

mL/min 유량으로 공급하여 운전하였다. 그림에서 보듯이 벤젠의 경우는 210 min에서 유입농도의 10%에 해당하는 농도가 검출된 후 포화까지 약 50 min이 소요되었으며, 단일성분 및 2성분 혼합가스에서 나타난 파과곡선의 형태와 유사하였다. 아세톤의 경우는 운전을 시작한 후 100 min에서 roll-up 현상이 일어났으며, 이후 벤젠이 포화되는 시점까지 유지되어 운전 260 min에 벤젠과 동일하게 C/C<sub>0</sub> 값이 1을 나타내었는데, 이는 벤젠과의 2성분 혼합가스에서 나타난 파과곡선의 형태와 유사하다. 즉, WCAC에 의한 아세톤의 흡착은 황화합물인 MM보다 비극성물질인 벤젠과 혼합되어 있을 경우에 흡착영향을 크게 받는 것으로 사료된다. MM은 40 min 경에 반응기 출구에서 농도가 검출되기 시작하여 운전 약 100 min 부근에서 C/C<sub>0</sub> 값이 1에 수렴하였다. 이러한 3성분계 경우의 파과곡선은 2성분계와는 약간 다른 특성을 보여주고 있는데, 이는 2성분계 흡착에서는 높은 친화력을 갖는 물질과 낮은 친화력을 갖는 물질이 각각 하나씩 존재하여 단순히 치환되는 현상만 나타내는 반면에 3성분계 흡착에서는 친화력이 다른 3가지 물질이 같이 혼합되어 있어서 서로 다른 친화력을 갖는 물질들이 경쟁 흡착에 의해 흡착과 치환이 동시에 일어나기 때문이다[36]. 아세톤 단일 성분일 경우에는 파과시간이 175 min이었으나 벤젠과 혼합된 2성분계의 경우 파과시간은 170 min으로 감소하였으며, 3성분계 경우에는 파과시간이 80 min으로 감소하였다. 또한 MM은 단일 성분 흡착 경우에 파과시간은 120 min, 아세톤 및 벤젠과 혼합된 2성분계의 경우 파과시간이 100 min으로 감소하였으며, 3성분계 경우에 파과시간은 40 min으로 감소하였다. 이와 같이 2성분계에 비하여 3성분계의 경우에 파과시간이 감소하는 것은 혼합물질의 수가 증가할수록 친화력이 낮은 물질의 파과시간이 경쟁흡착에 의해 짧아지는 것을 의미한다[36].

#### 4. 결 론

본 연구에서는 제주도의 농업폐기물인 폐감귤박으로 제조한 활성탄(WCAC)을 충전한 고정층 반응기에서 방향족인 톨루엔, 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 MM의 3종류 가스를 대상으로 하여 단일 성분계와 혼합 성분계에 대한 흡착실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

단일성분의 경우에 얻어진 파과곡선에서 아세톤, 벤젠 및 MM의 파

과시간은 유입농도 및 유량이 증가할수록 감소하였으나 형상비가 증가할수록 증가하였다. 파과곡선으로부터 구한 흡착량은 유입농도 및 형상비(L/D)가 증가할수록 증가하였으나 유량증가에 따른 흡착량은 대상가스에 따라 차이를 나타내었다. 2성분계 및 3성분계 혼합가스의 흡착경우의 파과곡선은 WCAC 내에서의 대상가스간의 상호작용 및 WCAC에 대한 대상가스의 친화력에 기인하여 유입농도보다 유출농도가 커지게 되는 roll-up 현상을 보였다. 이와 같이 흡착제와 친화력이 높은 물질이 흡착점을 점유하면서 이미 흡착되어 있는 낮은 친화력을 갖는 물질을 치환해서 탈착하게 되어 친화력이 낮은 물질이 먼저 파과되었으며 파과시간이 감소하였다. 특히, 아세톤과 MM과 비교하여 비점이 높고, 증기압이 낮으며 휘발성이 약한 특성을 가진 벤젠이 WCAC에 친화력이 높은 것으로 나타났다. WCAC에 의한 아세톤의 흡착은 황화합물인 MM보다 비극성물질인 벤젠과 혼합되어 있을 경우에 영향을 크게 받는 것으로 나타났다.

#### References

1. J. W. Jeon, D. H. Lee, J. S. Seo, S. K. Kam, and M. G. Lee, Photocatalytic oxidation characteristics of benzene, toluene, and ethylbenzene by UV reactor inserted TiO<sub>2</sub>-coated porous screw, *Proc. Korean Environ. Sci. Soc. Conf.*, **22**, 750-753 (2013).
2. M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, and H. R. Kermani, Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, *J. Hazard. Mater.*, **150**, 322-327 (2008).
3. M. A. Ahmad, W. M. A. Wan Daud, and M. K. Aroua, Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell, *Colloids Surf. A*, **312**, 131-135 (2008).
4. M. Valix, W. H. Cheung, and G. McKay, Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, **56**, 493-501 (2004).
5. R. L. Tseng, S. K. Tseng, and F. C. Wu, Preparation of high surface area carbons from corncob using KOH combined with CO<sub>2</sub> gasification for the adsorption of dyes and phenols from water, *Colloids Surf. A*, **279**, 69-78 (2006).
6. A. Ahmad and B. Hameed, Reduction of COD and color of dyeing effluent from a cotton textile mill by adsorption onto bamboo-based activated carbon, *J. Hazard. Mater.*, **172**, 1538-1543 (2009).
7. A. Khaled, A. E. Nemr, A. El-Sikaily, and O. Abdelwahab, Removal of direct N blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.*, **165**, 100-110 (2009).
8. N. Kannan and M. M. Sundaram, 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study, *Dyes Pigm.*, **51**, 25-40 (2001).
9. K. H. Kang, S. K. Kam, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of activated carbon prepared from waste citrus peels by NaOH activation, *J. Environ. Sci. Int.*, **16**, 1279-1285 (2007).
10. K. H. Kang, S. K. Kam, and M. G. Lee, Preparation of activated carbon from waste citrus peels by ZnCl<sub>2</sub>, *J. Environ. Sci. Int.*, **16**, 1091-1098 (2007).
11. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Characteristics of acti-



- vated carbon prepared from waste citrus peel by KOH activation, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 649-654 (2017).
12. T. Cheng, Y. Jiang, Y. Zhang, and S. Liu, Prediction of breakthrough curves for adsorption on activated carbon fibers in a fixed bed, *Carbon*, **42**, 3081-3085 (2004).
  13. S. Bashkova, A. Bagreev, and T. Bandosz, Adsorption of methyl mercaptan on activated carbons, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2777-2782 (2002).
  14. Z. Huang, F. Kang, K. Liang, and J. Hao, Breakthrough of methylketone and benzene vapors in activated carbon fiber beds, *J. Hazard. Mater.*, **B98**, 107-115 (2003).
  15. S. S. Kim, J. H. Kim, and S. W. Park, Adsorption analysis of benzene vapor in a fixed-bed of granular activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **47**(4), 495-500 (2009).
  16. J.-H. Tsai, H.-M. Chiang, G.-Y. Huang, and H.-L. Chiang, Adsorption characteristics of acetone, chloroform and acetonitrile on sludge derived adsorbent, commercial granular activated carbon and activated carbon fibers, *J. Hazard. Mater.*, **154**, 1183-1191 (2008).
  17. J. K. Lim, S. W. Lee, S. K. Kam, D. W. Lee, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of toluene vapor in fixed-bed activated carbon column, *J. Environ. Sci. Int.*, **14**, 61-69 (2005).
  18. S. W. Lee, S. K. Bae, J. H. Kwon, Y. S. Na, C. D. An, Y. S. Yoon, and S. K. Song, Correlations between pore structure of activated carbon and adsorption characteristics of acetone vapor, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **27**, 620-625 (2005).
  19. M. G. Lee, S. W. Lee, and S. H. Lee, Comparison of vapor adsorption characteristics of acetone and toluene based on polarity in activated carbon fixed-bed reactor, *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 773-778 (2006).
  20. H. S. Kim and Y. S. Park, Binary component adsorption characteristics of benzene and toluene at the fixed-bed adsorption column with activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**, 977-983 (2003).
  21. J.-H. Yun, D.-K. Choi, and S.-H. Kim, Equilibria and dynamics for mixed vapors of BTX in an activated carbon bed, *AIChE J.*, **45**, 751-760 (1999).
  22. S. W. Lee, S. K. Kam, and M. G. Lee, Comparison of breakthrough characteristics for binary vapors composed of acetone and toluene based on adsorption intensity in activated carbon fixed-bed reactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 911-916 (2007).
  23. S. W. Lee, J. K. Cheon, H. J. Park, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of binary vapors among acetone, MEK, benzene, and toluene, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**, 1154-1159 (2008).
  24. M. G. Lee, S. W. Lee, S. K. Kam, and S. H. Lee, Variation of adsorption characteristics of binary vapor according to packing system of double-layer adsorption bed, *J. Environ. Sci. Int.*, **21**, 305-312 (2012).
  25. S. W. Lee, Y. S. Na, and M. G. Lee, Comparison of adsorption-desorption characteristics of major 10 kinds components consisting of gasoline vapor, *J. Environ. Sci. Int.*, **23**, 1593-1600 (2014).
  26. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methylmercaptan by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 663-669 (2017).
  27. K. S. Hwang, K. D. Choi, and Y. S. Kong, The thermal regeneration characteristics of volatile organic compounds on an activated carbon bed(I): Adsorption step, *Korean Chem. Eng. Res.*, **36**, 159-168 (1998).
  28. J. J. Lee and H. Y. Yu, Adsorption characteristics of BEAM by granular activated carbon(II), *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **20**, 509-518 (1998).
  29. B. M. Min, K. P. Yoo, and S. H. Kim, Adsorption of CO and CO<sub>2</sub> on fixed bed of activated carbon impregnated with cuprous chloride, *Korean Chem. Eng. Res.*, **32**, 195-205 (1994).
  30. H. Hori, I. Tanaka, and T. Akiyama, Breakthrough time on activated carbon fluidized bed adsorbers, *J. Air Pollut. Control Assoc.*, **38**, 269-271 (1998).
  31. M. A. Lillo-Ródenas, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Cazorla-Amorós, and A. Linares-Solano, Competitive adsorption of a benzene-toluene mixture on activated carbons at low concentration, *Carbon*, **44**, 1455-1463 (2006).
  32. S. Brosillon, M. H. Manero, and J. N. Foussard, Mass transfer in VOC adsorption on zeolite: Experimental and theoretical breakthrough curves, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 3571-3575 (2001).
  33. B. Dou, Q. Hu, J. Li, S. Qiao, and Z. Hao, Adsorption performance of VOCs in ordered mesoporous silicas with different pore structures and surface chemistry, *J. Hazard. Mater.*, **186**, 1615-1624 (2011).
  34. D. J. Kim, H. I. Lee, J. E. Yie, S. J. Kim, and J. M. Kim, Ordered mesoporous carbons: Implication of surface chemistry, pore structure and adsorption of methyl mercaptan, *Carbon*, **43**, 1868-1873 (2005).
  35. J. H. Yun, D. K. Choi, S. H. Kim, and H. Moon, Effects of non-ideal adsorption equilibria of gas mixtures on column dynamics, *Korean J. Chem. Eng.*, **14**, 369-376 (1997).
  36. J. H. Cho, S. Lee, and Y. W. Rhee, Activated carbon adsorption characteristics of multi-component volatile organic compounds in a fixed bed adsorption bed, *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**, 239-247 (2016).