

고정층 흡착 반응기에서 폐감귤박 활성탄의 표면 화학적 특성과 세공구조에 따른 아세톤, 벤젠 및 메틸메르캡탄의 흡착특성

감상규* · 강경호** · 이민규†

부경대학교 화학공학과, *제주대학교 환경공학과, **제주자치도 축산과
(2017년 12월 27일 접수, 2018년 1월 23일 심사, 2018년 2월 5일 채택)

Adsorption Characteristics of Acetone, Benzene and Methyl Mercaptan according to the Surface Chemistry and Pore Structure of Activated Carbons Prepared from Waste Citrus Peel in the Fixed Bed Adsorption Reactor

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 December 27, 2017; Revised January 23, 2018; Accepted February 5, 2018)

초 록

활성화제 KOH, NaOH 및 ZnCl₂를 사용하여 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄인 WCK-AC, WCN-AC, WCZ-AC의 표면 화학적 특성을 검토하고, 대상가스인 아세톤, 벤젠 및 메틸메르캡탄(MM)에 대한 흡착량과 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공크기와의 상관관계를 살펴보았다. 이들 활성탄에 대한 XPS 분석결과에 의하면 graphite 및 phenolic이 C1의 주요 표면 작용기였으며, 작용기인 phenol, carbonyl 및 carboxyl의 합은 WCK-AC > WCN-AC > WCZ-AC의 순서로 증가하였다. 고정층 흡착반응기에서 3가지 대상가스에 대한 흡착실험으로부터 얻어진 파과곡선은 Yoon과 Nelson에 의해 제안된 경험식에 의해 잘 묘사되었다. 작용기의 합이 큰 값을 갖는 활성탄일수록 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 흡착능이 더 컸다. 비표면적 및 세공부피가 크고 세공크기가 작은 활성탄일수록 흡착성능이 우수하였으며, 특히 본 연구에서 사용된 활성탄들의 흡착성능을 가장 잘 나타내는 기준은 비표면적이었다.

Abstract

The surface chemistry of WCK-AC, WCN-AC and WCZ-AC which are activated carbons prepared from waste citrus peel using KOH, NaOH, and ZnCl₂ as activating chemicals were investigated. Also the relationships between the adsorption capacities of the target gases such as acetone, benzene and methyl mercaptan (MM) by the prepared activated carbons and the pore characteristics of each activated carbon were examined. According to XPS analysis of the prepared activated carbons, graphite and phenolic were the main surface functional groups of C1, and the sum of phenol, carbonyl and carboxyl groups increased in the order of WCK-AC > WCN-AC > WCZ-AC. The breakthrough curves obtained from the adsorption experiments for the three target gases in the fixed bed adsorption reactor were well simulated by the empirical equations proposed by Yoon and Nelson. The adsorption capacity for acetone, benzene and MM was larger for activated carbons with the larger sum of surface functional groups. The larger the specific surface area and the pore volume of activated carbons and the smaller the pore size, the better the adsorption performance. In particular, the specific surface area was the best criterion for the adsorption performance of activated carbons used in this study.

Keywords: activated carbon, waste citrus peel, adsorption, fixed bed reactor, surface chemistry, pore structure, acetone, benzene, methyl mercaptan

1. 서 론

활성탄은 다공성의 탄소질 집합체로서 넓은 비표면적과 높은 흡착 용량을 가지고 있어 다양한 종류의 오염 물질을 효과적으로 제거하는데 사용하고 있는 뛰어난 흡착제이다. 그러나 일반적으로 상용화되고

† 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

활성탄은 가격이 비싸 대규모 처리에 있어서 높은 운영비용이 요구되기 때문에 오염물질제거에 있어서 경제적이고 현실적인 방법으로서 경제적 가치가 낮아 폐기되고 있는 농업 부산물이나 폐기물 자원을 이용한 활성탄 제조에 관심이 크게 높아지고 있다[1]. 따라서 최근에는 목재, 톱밥, 목탄, 석탄, 이탄, 갈탄 등과 같은 기존의 활성탄 원료를 대신하여 경제적 가치가 낮아 폐기되고 있는 농업 부산물이나 폐기물 자원을 이용한 활성탄 제조에 관심이 크게 높아지고 있다. Mohamed 등[2]은 왕겨, Ahmad 등[3]은 야자 껍질, Valix 등[4]은 사탕수수, Tseng 등[5]은 옥수수대, Ahmad와 Hameed[6]는 대나무, Khaled 등[7]은 오렌지 껍질, Kannan과 Sundaram[8]은 대나무, 코코넛 껍질, 땅콩 껍질, 쌀겨 및 밀짚 등과 같은 다양한 농업 폐기물 자원을 활성탄 제조 원료로 사용하는 연구를 하였다. 또한 본 연구자들은 제주도에서 다량 발생하고 있는 농업 폐기물인 폐감귤박을 원료로 하고 $ZnCl_2$ [9], $NaOH$ [10] 및 KOH [11]를 활성화제로 사용하여 활성탄을 제조하는 경우에 활성화제의 침적비, 활성화 온도 및 활성화 시간 등의 영향을 검토하였다.

지금까지 활성탄을 이용한 기상 오염물질의 흡착 제거에 관한 연구는 주로 상업용 활성탄을 사용하여 흡착제의 종류 또는 대상가스의 종류에 따른 흡착량을 검토하는 것이 대부분이다[12,13], Chiang 등[14]은 활성탄에 의한 벤젠의 흡착시 활성탄의 기공구조와 흡착온도에 관한 연구를 하였으며, Harikrishnan 등[15]은 활성탄에 에틸벤젠의 흡착시 온도 및 압력변화에 따른 흡착특성을 검토하였으며, Li 등[16]은 상용 활성탄을 화학적으로 개질하여 소수성 VOC의 흡착능을 향상시키는 연구를 하였다. Lim 등[17]은 상용 활성탄에 의한 VOCs의 흡착에서 물리적 특성이 흡착에 미치는 영향을 검토하였으며, Lee 등[18]은 고정층 흡착반응기에서 여러 가지 상업용 활성탄의 세공구조와 아세톤 증기의 흡착특성과 상관관계에 대해 고찰하였으며, Lee 등[19]은 고정층 흡착반응기에서 상용 활성탄을 흡착제로 사용하여 극성에 따른 아세톤 및 톨루엔의 흡착 특성에 대해 연구하였다. 그러나 농업 폐기물로 만든 활성탄을 이용한 연구는 수용액 중의 오염물질을 제거하는 연구가 대부분이며, 기상 오염물질의 흡착 제거에 관한 연구로는 Ahmad 등[20]의 야자나무 껍질로 만든 활성탄으로 CO_2 및 CH_4 가스들을 제거하는 연구, Hafshejani 등[21]의 호두 껍질과 살구 껍질로 제조한 활성탄의 아세톤 흡착능과 상용 활성탄의 아세톤 흡착능을 비교한 연구 등이 있다. 또한 Tsai 등[22]은 석유 화학 산업 폐수 처리장에서 얻은 바이오 슬러지를 이용하여 제조한 활성탄에 의한 아세톤, chloroform과 acetonitrile의 흡착에 관한 연구, Bansode 등[23]은 피칸 껍질 및 아몬드 껍질로 제조한 입상 활성탄에 의한 휘발성 유기 화합물의 흡착 연구를 하였다. 그러나, 폐감귤박을 이용한 기상 오염물질의 흡착 제거에 관한 연구는 거의 보이지 않으며, 최근 본 연구자들은 폐감귤박으로 제조한 활성탄을 사용하여 방향족인 벤젠과 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 메틸메르캅탄(MM)에 대한 회분식 흡착실험에 의한 등온 흡착평형과 흡착속도 연구[24], 연속식 흡착반응기를 이용하여 아세톤, 벤젠 및 MM의 단일 가스의 경우와 혼합가스의 경우에 대한 파과특성을 비교 검토한 연구[25]를 수행하였다.

본 연구에서는 이들 선행연구의 후속으로 활성화제를 달리하여 폐감귤박으로부터 활성탄을 제조하는 경우에 활성탄의 표면화학적 특성을 검토하고, 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 흡착량과 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공크기와의 상관관계를 조사하였다. 또한 고정층 흡착 반응기에서 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 파과특성을 연구하고, 얻어진 파과곡선을 간단한 경험식에 적용하여 비교하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서 흡착제로는 선행연구에서와 같이 폐감귤박을 활성화제 $ZnCl_2$ [9], $NaOH$ [10] 및 KOH [11]를 사용하여 활성화시켜 제조한 활성탄을 사용하였다. 제주도 지방개발공사 제1,2 감귤복합 처리가공 공장에서 부산물로 발생하는 폐감귤박을 진공 동결건조기(PVTFD200A, IIsin Lab)로 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 72 h 처리하여 수분을 완전히 제거한 다음에 일정 크기로 분쇄시킨 시료를 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 의 muffle furnace에서 1.5 h 동안 탄화시켰다. 이 탄화시료를 각 활성화제의 침적비 300%, 활성화 온도는 KOH 의 경우 $900\text{ }^\circ\text{C}$, $NaOH$ 의 경우 $700\text{ }^\circ\text{C}$, $ZnCl_2$ 의 경우 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 활성화 시간 1.5 h의 조건에서 활성화시켜 제조된 활성탄을 각각 WCK-AC, WCN-AC, WCZ-AC로 명명하였다. 각 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공크기[9-11]는 WCZ-AC는 $756\text{ m}^2/\text{g}$, $0.428\text{ cm}^3/\text{g}$, 22.6 \AA 이고, WCN-AC는 $1,356\text{ m}^2/\text{g}$, $0.542\text{ cm}^3/\text{g}$, 20.2 \AA 이고, WCK-AC는 $1,527\text{ m}^2/\text{g}$, $1.004\text{ cm}^3/\text{g}$, 19.8 \AA 로써 비표면적과 세공부피는 WCK-AC가 가장 높았으며 WCZ-AC가 가장 낮았다. 그러나 평균세공크기는 WCZ-AC가 가장 높았으며 WCK-AC가 가장 낮았다. 흡착대상가스로는 극성물질인 아세톤과 비극성 물질인 벤젠, 그리고 황화합물 중에서는 약취물질로 지정된 MM을 사용하였다.

2.2. 실험방법

흡착실험 장치는 Figure 1에서 보여 지는 것처럼 공기 펌프, 실린지 펌프, MM 가스 봄베, 및 흡착 반응기 등으로 구성되어 있다. 흡착 반응기는 내경 12 mm, 외경 16 mm, 그리고 높이 145 mm인 pyrex 유리관을 사용하였으며, 실험실 온도는 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하여 선행연구[25]에서와 같은 방법으로 흡착 실험을 행하였다. 먼저 액상의 아세톤과 벤젠을 시린지 펌프(Cole Parmer International, USA, p-74901-10)를 통해 주입장치 내로 유입시킨 다음에 아세톤 및 공기 펌프에서 공급되는 공기를 실리카겔층을 통과시켜 수분을 제거한 공기에 의해 기화되도록 하였다. 기화된 아세톤 및 벤젠 가스는 혼합기에서 공기와 충분히 혼합되게 한 후 흡착 반응기의 하부로 유입시켜 상부로 배출되게 하였다. MM의 흡착 실험은 MM과 공기 봄베로부터 나오는 MM 가스와 공기의 유량을 조절하여 일정한 유입 농도를 만들어 수행하였다. 아세톤과 벤젠의 농도는 DB-624 capillary column($30\text{ m} \times 0.32\text{ mm ID} \times 1.8\text{ }\mu\text{m film thickness}$)과 불꽃이온화검출기(FID)가 장착된 가스 크로마토그래피(Donam, DS-6200)로 분석하였으며, MM의 농도는 불꽃광도검출기(FPD)가 장착된 가스 크로마토그래피(Shimadzu GC-A9)로 분석하였다. 활성탄의 표면 공극의 분포와 형태는 주사전자현미경(SEM, S-2460N, Hitachi)을 이용하여 관찰하였다. 제조된 활성탄 표면의 원소 조성과 화학적 변화는 X-선 광전자 분광기(MultiLab-2000, V.G. Scientific Ltd.)를 사용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XPS 분석에 의한 표면화학적 특성

폐감귤박을 탄화시킨 탄화시료(WCCS)와 활성화제 KOH , $NaOH$ 및 $ZnCl_2$ 에 의해 제조된 활성탄인 WCK-AC, WCN-AC 및 WCZ-AC에 대한 표면의 화학적인 변화를 XPS로 조사하여 Figure 2에 나타내었다. WCCS의 경우는 285.1 eV 부근의 탄소(C) 피크와 400.2 eV 부근의 질소(N) 피크, 그리고 532.3 eV 부근의 산소(O) 피크로 이루어졌다. 표면의 C, O 및 N원자의 조성비는 C가 70% 이상으로 대부분을

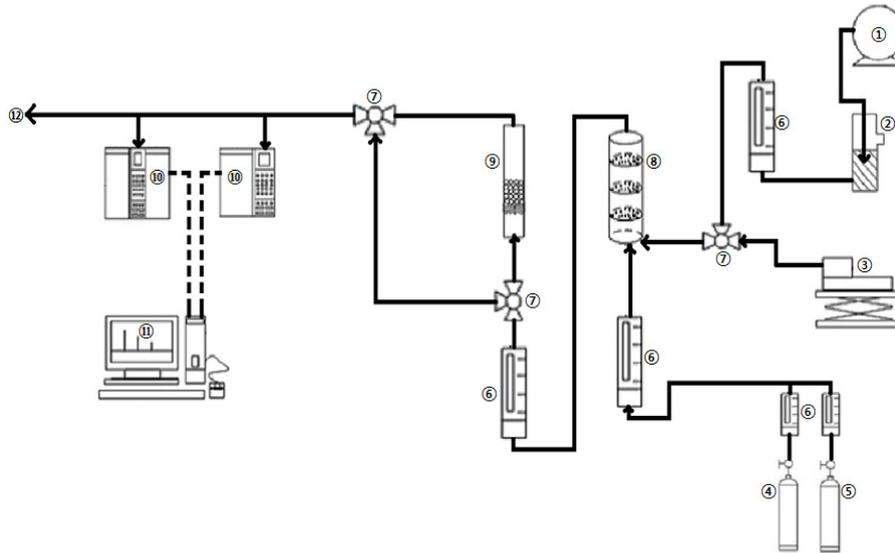


Figure 1. Schematic diagram of dynamic experiment apparatus[25]. ① air pump, ② silica gel, ③ syringe pump, ④ methyl mercaptan gas bombe, ⑤ air gas bombe, ⑥ flow meter, ⑦ valve, ⑧ mixing chamber, ⑨ adsorption tower, ⑩ gas chromatography, ⑪ computer, and ⑫ vent.

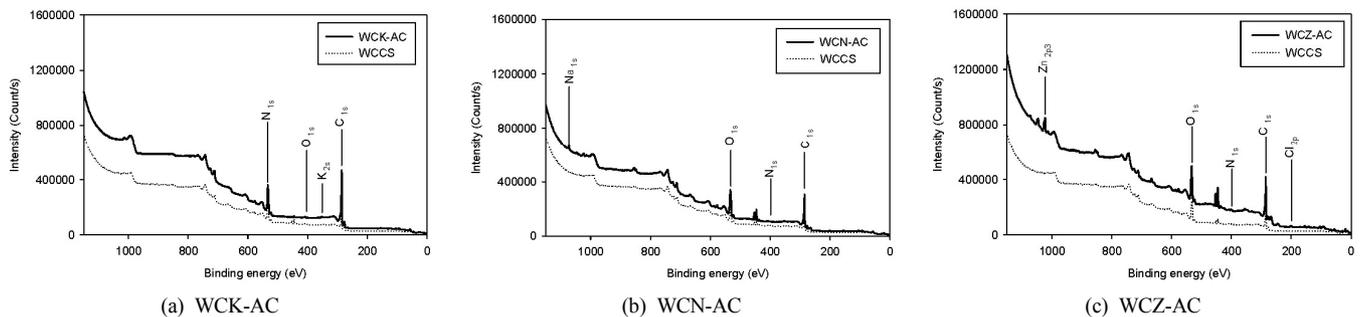


Figure 2. Survey spectrum for elemental analysis of (a) WCK-AC, (b) WCN-AC and (c) WCZ-AC by X-ray photoelectron spectroscopy.

차지하고 있었으며, O 26.8%, N 1.6%로 분석되었다. Figure 2(a)에서 보면 WCK-AC에서는 C, O, N 피크를 포함하여 탄화시료에서 나타나지 않은 K 피크가 377.2 eV 부근에 나타났는데, 그 조성비가 약 0.2%로 분석되었다. Figure 2(b)의 WCN-AC에서는 C, O, N 피크 이외에 1,072.4 eV 부근에서 Na 피크가, Figure 2(c)의 WCZ-AC에서는 Cl와 Zn의 피크가 각각 200, 1023 eV 부근에서 나타났다. 이처럼 WCCS와 비교하여 활성화제에 따라 표면 구성 원소가 다른 것은 KOH, NaOH 및 ZnCl₂에 의해 탈수 및 산화, 그리고 침식현상으로 작은 세공을 형성하는 과정에서 활성탄의 표면에 K, Na, Zn 및 Cl 등이 침착되어 피크가 생기는 것으로 사료된다.

Figure 3은 WCCS, WCK-AC, WCN-AC 및 WCZ-AC에 대한 원소별 스펙트럼을 나타낸 것이며, 이로부터 피크의 binding energy, 면적 및 높이 등의 값을 조사하여 Table 1에 요약하여 나타내었다. Figure 3(a)는 O_{1s} 스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로 WCCS의 O_{1s}는 532.5 eV 범위에서 피크가 나타났다. 그리고 WCK-AC, WCN-AC 및 WCZ-AC는 WCCS의 O_{1s}와 비교하여 각각 +0.23, +0.20 및 +0.58 eV 만큼 binding energy의 분포가 왼쪽으로 이동하였다. 또한 WCCS와 활성화제에 의해 제조된 활성탄의 피크의 면적 및 높이 등에도 차이를 보이는데, 면적은 1.3~1.9배, 높이는 1.4~2.0배 만큼 활성화제에 의해 제조된 활성탄이 높게 나타났다. 이러한 탄화시료와 제조된 활성탄의 O_{1s} 스펙트럼의 변화, 즉 binding energy 분포의 이동, 피크의

면적 및 높이의 변화 등은 WCCS의 대부분을 차지하는 탄소질에 KOH, NaOH 및 ZnCl₂의 활성화제를 첨가함으로써 탈수 및 산화, 그리고 침식 등의 화학적 특성변화(chemical shift)에 의해 나타나는 것으로 보인다.

Figure 3(b)는 C_{1s} 스펙트럼의 변화를 나타낸 것으로 C_{1s} 피크는 탄소소재에서 나타나는 비대칭성의 특징을 보이는데, Huang 등[26]은 기상 MEK와 벤젠에 대한 활성탄소섬유의 흡착특성 연구에서 XPS 분석한 결과 활성탄소섬유의 C_{1s} 피크는 284 eV 범위에서 나타났으며, 특징으로 비대칭성을 갖는다고 보고하였다. Thomas 등[27]은 광이온화가 수반되는 전자의 여기로 인한 에너지 상실과정 때문에 C_{1s} 피크가 비대칭성을 나타낸다고 하였다. 본 연구에서 분석에 사용된 4 종류의 시료는 C_{1s} 피크가 285 eV 부근에서 나타나 binding energy의 변화는 보이지 않았으나, WCCS < WCN-AC < WCZ-AC < WCK-AC 순으로 C_{1s} 피크의 면적과 강도가 증가하였다. 특히, 활성화제에 의해 제조된 3종류의 활성탄은 C_{1s} 피크의 286~290 eV 범위에서 WCCS의 스펙트럼에서 볼 수 없는 shoulder 현상을 보였다. C_{1s} 피크는 표면에 생성된 작용기를 규명하는데 중요하다고 알려져 있는데, shoulder는 이러한 작용기의 존재 및 농도와 관련이 있다.

Figure 4는 WCCS, WCK-AC, WCN-AC 및 WCZ-AC의 C_{1s} 피크에 대하여 deconvolution을 실행한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 285 eV 범위에서 graphite 피크가 나타났으며, 제조된 활성탄은

Table 1. Binding Energy and Area of Surface Elements on Carbonized Sample, WCK-AC, WCN-AC and WCZ-AC

Sample	O _{1s}			C _{1s}		
	Peak B.E (eV)	Area	Height (count/s)	Peak B.E (eV)	Area	Height (count/s)
WCCS	532.51	19,281.41	21,697.26	285	55,436.14	39,497.93
WCK-AC	532.74	27,451.63	33,180.47	285	104,464.5	73,042.12
WCN-AC	532.71	27,902.24	28,409.86	285	77,185.36	47,670.92
WCZ-AC	533.09	38,163.03	40,644.04	285.01	94,033.59	54,872.45

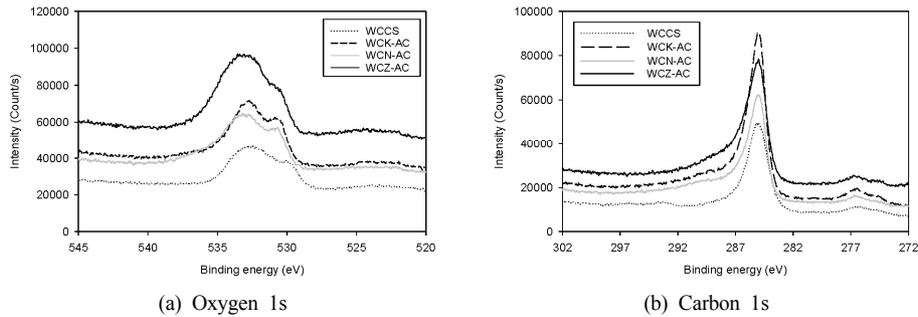


Figure 3. Comparison of XPS spectra of carbonized sample, WCK-AC, WCN-AC and WCZ-AC.

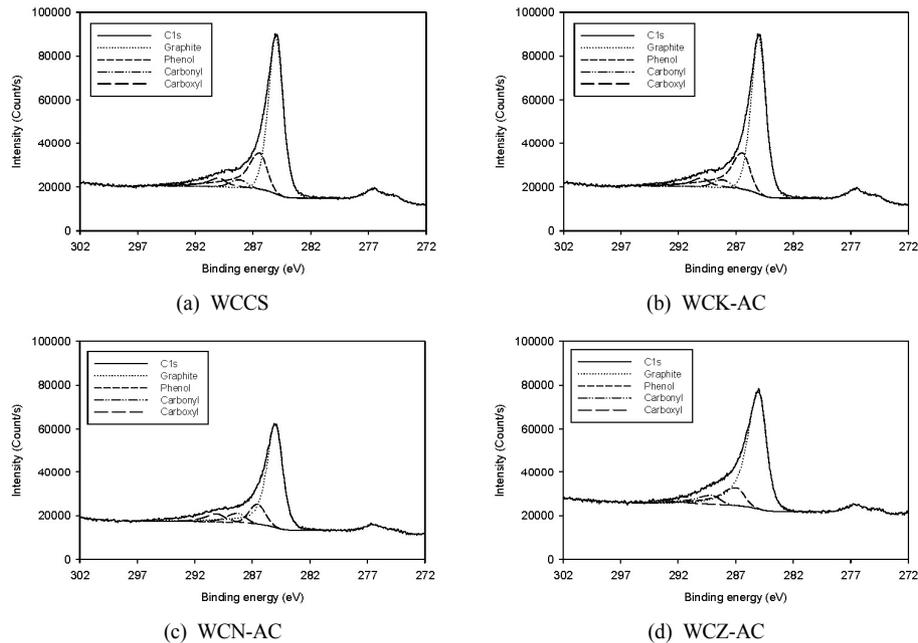


Figure 4. Deconvolution of C_{1s} peak area into its functional groups for (a) WCCS, (b) WCK-AC, (c) WCN-AC, and (d) WCZ-AC.

285 eV 부근의 graphite 피크를 중심으로 286.4~286.9 eV, 288.2~289.1 eV 및 290~291.8 eV 범위에서 각각 phenol, carbonyl 및 carboxyl 등의 작용기들이 존재함을 알 수 있었다. Moreno-Castilla 등 [28]도 올리브 씨로부터 제조한 활성탄의 XPS 분석 결과에서도, 본 연구 결과와 비슷하게 286.1, 287.3 eV 및 289.1 eV 범위에서 각각 phenol, carbonyl 및 carboxyl 등의 작용기들이 나타났다고 하였다.

C_{1s} 스펙트럼의 chemical shift 성분에 대하여 deconvolution을 실행하여 구성 피크들을 분리하여 도입된 관능기에 대해 정량하여 비교한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 활성화제에 의해 제조된 활성탄의 표면 산화 작용기를 보면 graphite 및 phenolic이 C₁의 주요

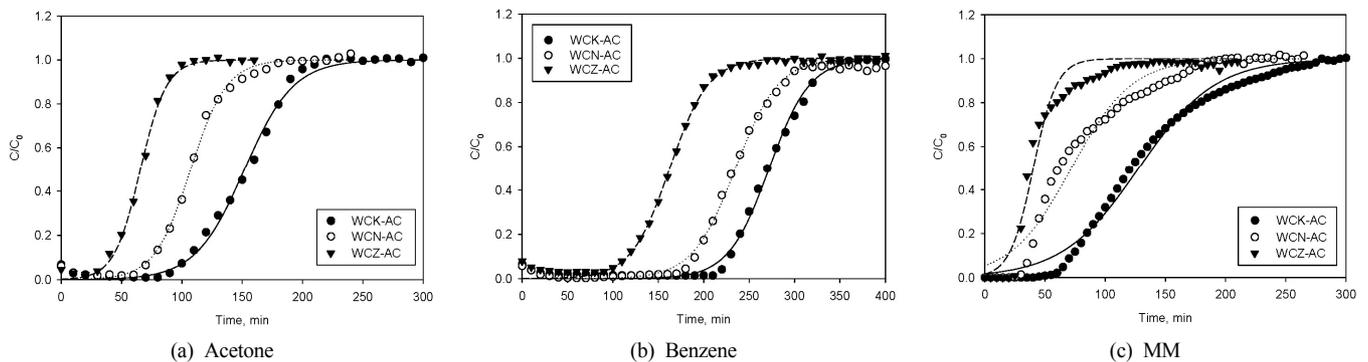
표면 작용기였다. WCK-AC에서의 phenol, carbonyl 및 carboxyl은 각각 19.1, 3.0 및 4.7%로 phenol은 분석 시료 중 가장 높은 농도를 보였고, carboxyl은 WCCS에 비해 2.5배 정도 높게 나타났다. WCN-AC의 경우에 carboxyl은 5.0%로 WCK-AC와 비슷하였으며, WCZ-AC의 phenol 및 carbonyl 작용기의 농도는 WCN-AC와 비슷한 결과를 보인 반면, carboxyl은 0.8%로 가장 낮은 값을 나타내었다. 또한 작용기 phenol, carbonyl 및 carboxyl의 합은 WCZ-AC의 경우 16.2, WCN-AC의 경우 18.9, WCK-AC의 경우 26.8로 WCK-AC > WCN-AC > WCZ-AC의 순이었다.

Table 2. Functional Groups Obtained from the Deconvolution of the C_{1s} Peak for Carbonized Sample, WCK-AC, WCN-AC and WCZ-AC

Sample	Graphite			Phenol			Carbonyl			Carboxyl		
	B.E (eV)	Area (N)	At. (%)	B.E (eV)	Area (N)	At.(%)	B.E (eV)	Area (N)	At. (%)	B.E (eV)	Area (N)	At. (%)
WCCS	285.0	44,172.2	58.1	286.6	6,365.7	8.4	288.1	3,355.4	4.4	283.0	1,453.4	1.9
WCK-AC	285.0	67,630.3	51.1	286.4	25,291.7	19.1	288.2	3,890.7	3.0	290.0	6,182.9	4.7
WCN-AC	285.0	53,961.9	50.8	286.6	9,202.0	8.7	288.2	5,555.8	5.2	290.0	5,327.1	5.0
WCZ-AC	285.0	71,840.7	51.4	286.9	14,126.7	10.1	289.1	7,391.0	5.3	291.8	1,111.4	0.8

Table 3. Parameters Obtained from Yoon & Nelson Equation and Breakthrough Time

Adsorbate	Activated carbon	t _b (min)	q _{exp} (mg/g)	τ (min)	k _{YN} (1/min)	q _{cal} (mg/g)	r ²
Acetone	WCK-AC	105	101.2	152	0.0493	110.1	0.9980
	WCN-AC	75	77.9	107	0.0671	77.8	0.9985
	WCZ-AC	40	46.6	66	0.0923	47.7	0.9988
Benzene	WCK-AC	230	262.0	272	0.0446	265.2	0.9988
	WCN-AC	190	228.0	235	0.0425	229.2	0.9973
	WCZ-AC	115	154.8	163	0.0471	158.5	0.9988
MM	WCK-AC	73	78.4	128	0.0316	75.3	0.9915
	WCN-AC	38	45.9	72	0.0400	43.1	0.9702
	WCZ-AC	28	26.9	40	0.1035	23.8	0.9673

**Figure 5. Comparison of breakthrough curve for (a) acetone, (b) benzene, and (c) MM (concentration : 300 ppmv, flow rate : 100 mL/min, temperature: 20 °C).**

3.2. 흡착성능 비교

흡착실험으로 얻어지는 파과곡선으로부터 흡착량은 이론적으로 다음과 같이 구할 수 있다.

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

여기서, t 는 시간(min), q 는 평형 흡착량(mg/g), C_0 는 흡착층 입구에서의 흡착질 농도(ppmv), C_i 는 임의시간에서의 흡착층 출구에서의 흡착질 농도(ppmv), W 는 흡착제 충전량(g), t_T 는 흡착제가 더 이상 흡착하지 않고 포화에 도달한 시간(min), Q 는 유입되는 흡착질 가스의 유량(L/min)을 나타낸다.

전체적인 파과곡선은 Yoon과 Nelson[29]에 의해 제안된 간단한 경험식인 다음 식을 이용하여 예측할 수 있다.

$$C = C_0 \left(\frac{1}{1 + e^{k_{YN}(\tau - t)}} \right) \quad (2)$$

여기서 C_0 는 흡착층 입구에서의 흡착질 농도(ppmv), C 는 임의시간에서 흡착층 출구에서의 흡착질 농도(ppmv), k_{YN} 는 반응속도 상수(1/min), t 는 운전 시간(min), τ 는 50% 파과시간(min)이다.

Figure 5는 아세톤, 벤젠 및 MM의 유입농도를 300 ppmv, 유량을 100 mL/min으로 하여 흡착실험을 수행하고 얻은 파과곡선을 나타낸 것이다. 파과시간(t_b)은 출구 농도가 입구 농도의 10%일 때로 정의하였다. Figure 5의 파과곡선 자료로부터 파과시간을 구하고, 식 (1)로부터 흡착량을 구하고, 식 (2)에 적용하여 구한 파라미터들을 Table 3에 나타내었다. 구해진 파라미터들을 이용하여 식 (2)로부터 계산한 파과곡선 자료는 Figure 5에 실선으로 나타내었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 실험치와 계산값은 잘 일치함으로써 Yoon과 Nelson식은 본 연구에서의 파과곡선을 잘 묘사해주었다. 또한 Table 3에서 보듯이

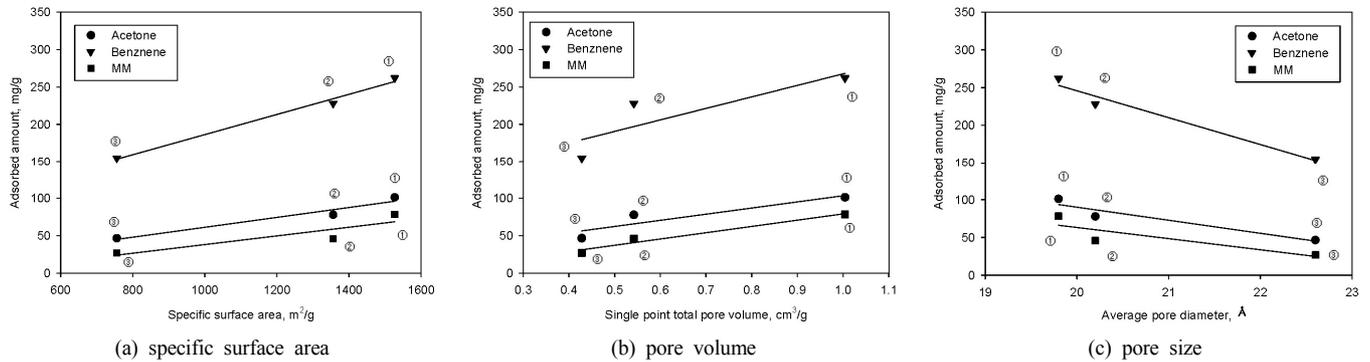


Figure 6. Correlations of adsorption capacity for acetone, benzene and MM according to (a) specific surface area, (b) pore volume and (c) pore size for various activated carbons (① : WCK-AC, ② : WCN-AC, ③ : WCZ-AC).

WCK-AC의 파과시간은 아세톤의 경우 105 min, 벤젠은 230 min 및 MM은 73 min으로 사용된 활성탄들 중에서 가장 긴 파과시간을 나타내었다. 반면에 파과시간이 가장 짧은 활성탄은 WCZ-AC로 아세톤의 파과시간은 40 min, 벤젠은 115 min 및 MM은 28 min으로 WCK-AC와 비교하여 2배 정도 빠른 파과시간을 보였는데, 이는 활성탄이 가지는 포화 흡착용량에 도달하는 시간이 그만큼 짧아지는 것을 의미하여 상대적으로 흡착능력이 떨어짐을 나타내는 것이다. 또한 흡착량을 살펴보면 일반적으로 활성탄은 비극성물질이므로 극성물질인 아세톤에 비하여 비극성물질인 벤젠의 흡착용량이 더 크게 나타났으며, 탄화수소계열인 아세톤 및 벤젠보다는 황화합물인 MM의 흡착용량이 적은 것으로 나타났다. 또한 폐감굴박으로 제조한 활성탄의 종류별로 흡착량을 비교해보면 WCK-AC는 아세톤의 경우 101.2 mg/g, 벤젠은 262.0 mg/g 그리고 MM은 78.4 mg/g으로써 WCN-AC나 WCK-AC에 비하여 높은 흡착량을 보였다. 대상가스인 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 이러한 흡착량의 크기 순서는 각 활성탄의 비표면적의 크기와 Table 3에 나타난 작용기의 합이 크기와 일치하였다.

3.3. 세공구조와 흡착성능과의 상관관계

Figure 6은 사용된 활성탄들의 아세톤, 벤젠 및 MM의 흡착량과 비표면적, 세공부피 및 세공크기와의 상관관계를 나타낸 것이다. Figure 6(a)는 흡착량과 비표면적과의 상관관계를 나타낸 것으로 비표면적이 증가할수록 흡착량은 증가하였으며, 이는 Ruthven[30]이 설명한 비표면적이 클수록 흡착량이 크다는 평가와 잘 부합하는 것이다. 흡착질에 대한 결정계수(r^2)를 살펴보면, VOCs인 아세톤과 벤젠은 각각 0.9496, 0.9895으로 높은 r^2 값을 나타내었고, 약취물질인 MM은 0.8021로 다소 낮은 r^2 값을 보였다. Figure 6(b)는 흡착량과 세공부피의 상관관계를 나타낸 것으로 MM은 0.9660으로 높은 r^2 값을 보였으나 아세톤과 벤젠은 각각 0.8337, 0.7324로 다소 낮은 결정계수를 나타내었다. Figure 6(c)는 흡착량과 평균세공크기와의 상관관계를 나타낸 것으로 아세톤과 벤젠은 각각 0.9088, 0.9669으로 높은 r^2 값을 나타내었고, MM은 0.7345로 다소 낮은 r^2 값을 보였다. 전체적으로 비표면적 및 세공부피가 크고 세공크기가 작은 활성탄일수록 흡착성능이 우수하였으며, 특히 본 연구에서 사용된 활성탄들의 흡착성능을 가장 잘 나타내는 기준은 비표면적이었다.

4. 결 론

제주도에서 다량 발생하고 있는 폐감굴박을 활성화제 KOH, NaOH 및 $ZnCl_2$ 를 사용하여 제조한 활성탄인 WCK-AC, WCN-AC, WCZ-AC의 표면 화학적 특성을 검토하고, 고정층 흡착 반응기에서 아세톤, 벤젠 및 MM 등의 3가지 대상가스에 대한 파과특성을 검토하였다. 활성탄 WCK-AC, WCN-AC, WCZ-AC에 대한 XPS 분석결과에 의하면 graphite 및 phenolic이 주요 표면 작용기였으며, 작용기 phenol, carbonyl 및 carboxyl의 합은 WCZ-AC의 경우 16.2%, WCN-AC의 경우 18.9%, WCK-AC의 경우 26.8%로 WCK-AC > WCN-AC > WCZ-AC의 순이었다. 고정층 흡착 실험으로부터 구한 파과곡선은 Yoon과 Nelson에 의해 제안된 경험식에 의해 잘 묘사되었다. 폐감굴박으로 제조한 활성탄의 종류별로 흡착량을 비교해보면 WCK-AC의 경우 아세톤은 101.2 mg/g, 벤젠은 262.0 mg/g 그리고 MM은 78.4 mg/g으로써 WCN-AC나 WCK-AC에 비하여 높은 흡착량을 보였다. 대상가스인 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 이러한 흡착량의 크기 순서는 각 활성탄의 비표면적의 크기와 작용기의 합이 크기와 일치하였다. 대상가스인 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 흡착량과 활성탄의 비표면적, 세공부피 및 세공크기와의 상관관계를 살펴본 결과에 의하면 비표면적 및 세공부피가 크고 세공크기가 작은 활성탄일수록 흡착성능이 우수하였으며, 특히 본 연구에서 사용된 활성탄들의 흡착성능을 가장 잘 나타내는 기준은 비표면적이었다.

References

1. 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).
2. M. M. Mohamed, Acid dye removal: Comparison of surfactant modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *J. Colloid Int. Sci.*, **272**, 28-34 (2004).
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 CO₂ 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, Preparation of activated carbon from waste citrus peels by ZnCl₂, *J. Environ. Sci. Int.*, **16**, 1091-1098 (2007).
 10. 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).
 11. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Characteristics of activated 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. 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).
 14. Y. C. Chiang, P. C. Chiang, and C. P. Huang, Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon, *Carbon*, **39**, 523-534 (2001).
 15. R. Harikrishnan, M. P. Srinivasan, and C. B. Ching, Adsorption of ethyl benzene on activated carbon from supercritical CO₂, *AIChE J.*, **44**, 2620-2627 (1998).
 16. L. Li, S. Liu, and J. Liu, Surface modification of coconut shell based activated carbon for the improvement of hydrophobic VOC removal, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 683-690 (2011).
 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. 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).
 21. M. K. Hafshejani, A. Langari, and M. Khazaei, Adsorption of acetone from polluted air by activated carbon derived from low cost materials, *Life Sci. J.*, **10**, 3658-3661 (2013).
 22. 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).
 23. R. R. Bansode, J. N. Losso, W. E. Marshall, R. M. Rao, and R. J. Portier, Adsorption of volatile organic compounds by pecan shell and almond shell-based granular activated carbons, *Bioresour. Technol.*, **90**, 175-184 (2003).
 24. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methyl mercaptan by activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **28**(6), 663-669 (2017).
 25. S. K. Kam, K. H. Kang, and M. G. Lee, Adsorption characteristics of acetone, benzene, and methyl mercaptan in the fixed bed reactor packed with activated carbon prepared from waste citrus peel, *Appl. Chem. Eng.*, **29**(1), 28-36 (2018).
 26. Z. H. Huang, F. Kang, Y. P. Zheng, J. B. Yang, and K. M. Liang, Adsorption of trace polar methyl-ethyl-ketone and non-polar benzene vapors on viscose rayon-based activated carbon fibers, *Carbon*, **40**, 1363-1367 (2002).
 27. J. M. Thomas, E. L. Evans, M. Barber, and P. Swift, Determination of the occupancy of valence bands in graphite, diamond and less-ordered carbons by X-ray photo-electron spectroscopy, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1875-1886 (1971).
 28. C. Moreno-Castilla, M. V. Lopez-Ramon, and F. Carrasco-Marin, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon*, **38**, 1995-2001 (2000).
 29. J. H. Yoon and G. O. Nelson, Application of gas adsorption kinetics: I. A theoretical model for respirator cartridge service life, *AIHA J.*, **45**, 509-516 (1984).
 30. D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, p. 433, Wiley, NY, USA (1984).