

## PD4) Surface Oxygen Group의 생성이 benzene 및 MEK 흡착 특성에 미치는 영향

### The Effect of Surface Oxygen Groups on VOC Adsorption Characteristics

심춘희 · 김영근 · 이우근  
강원대학교 환경공학과

#### 1. 서 론

VOCs(Volatile organic compounds, 이하 VOCs)는 화학, 제약, 전자 공업 뿐만 아니라 용매 및 세정제를 사용하는 일반 산업체에서 모두 배출되고 있으며, 그 자체의 성질도 유해할 뿐만 아니라 대기 중에 배출되면 질소산화물과 함께 광화학 반응을 일으켜 2차 오염을 유발하고 있다. 이러한 VOCs의 제어 기술 중 흡착법은 설비비, 유지 관리비 등이 고가인 단점이 있지만 저농도로 배출되는 VOCs를 거의 완전히 처리할 수 있고 대용량의 처리 및 실제 현장에서의 사용이 가능하고, 오염물질이 비가연성인 경우에도 가능하며, 흡착제를 반복 사용 할 수 있다는 장점을 갖고 있다. 하지만 흡착에 사용된 흡착제의 경우 대부분이 비표면적이거나 기공율과 같은 물리적인 특성에 크게 의존해 흡착제 표면과 흡착질 간의 전자공유를 갖지 않기 때문에 약하게 흡착되고 농도 변화나 온도, 압력의 변화에 쉽게 탈착된다. 이러한 흡착제의 표면을 산화 처리하여 산소를 함유한 작용그룹(Surface oxygen group, 이하 SOG)을 생성시킬 경우 표면이 극성, 친수성으로 변하고 흡착강도 및 흡착 특성을 변화 시킬 수 있다. SOG가 흡착에 미치는 영향은 높은 비표면적을 갖는 흡착제 보다 낮은 비표면적을 갖는 흡착제에서 보다 크게 작용하기 때문에 소각비산재로 제조한 흡착제를 산화 처리한다면 흡착능을 개선시킬 수 있으리라 예상된다.

따라서 본 연구에서는 소각비산재로 제조한 흡착제를  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 로 활성화하여 표면특성의 변화를 살펴보고, 변화된 표면 특성에 의한 VOCs 흡착특성의 변화를 살펴보고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

소각 비산재를 이용하여 흡착제를 제조하는 방법은 이전에 수행된 심의 연구 결과<sup>1)</sup>를 따르고 있다. 본 실험에서 사용한 소각비산재는 1일 처리 용량이 200 ton/day인 도시고형폐기물 소각장에서 채취하여 150~75  $\mu\text{m}$ 의 입경으로 체 거름한 다음 비산재에 함유된 중금속을 제거하고 비산재의 비표면적을 증가시키기 위해 3N NaOH 용액으로 고액비 1:10, 100°C에서 12 hr 동안 수열합성 한 다음 pH 7이 될 때까지 수세하였다. 수열 합성이 끝난 소각재와 150  $\mu\text{m}$  이하의 입경을 갖는 coal tar pitch, 그리고 활성화제인  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 4 : 4 : 2 wt%의 비율로 혼합하여 직경 3 mm, 길이 6 mm의 cylinder type으로 입상화한 다음 온도 조절이 가능한 전기로(USA, Lindberg)를 이용하여  $\text{N}_2$ 를 30 mL/min으로 흘려주면서 800°C에서 1 hr동안 활성화하였다. 활성화 후 흡착제의 표면에 남아있을 활성화 약품을 제거하고 pH를 조절하기 위해 0.5N HCl로 2 hr 동안 끓여 산세척 한 후 증류수로 수 회 세척하여 건조하였다.<sup>5)</sup> 이렇게 제조한 흡착제를 본 연구에서는 “FAA”이라 명명하였다.

FAA의 표면 활성화는 5M  $\text{HNO}_3$ , 5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  그리고 1M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )과 흡착제를 5:1의 비율로 하여 100°C에서 3 hr 동안 반응시킨 후 증류수로 수회 세척 후 80°C vacuum dry oven에서 건조하여 마무리하였다.  $\text{HNO}_3$  활성화를 마친 흡착제를 본 연구에서는 “FAA-N”,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 는 “FAA-S”,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 는 “FAA-A”라고 명명하였다. 활성화에 따른 흡착제의 특성평가는 Boehm의 선택 중화법에 의하여 표면산도<sup>2)</sup>와 표면염기도<sup>2)</sup>, carboxyls, phenols, lactones 그리고 carbonyls group<sup>3)</sup>을 측정하였고, BET 비표면적을 측정하였다. VOCs 흡착 실험은 benzene과 MEK를 대상으로 하여 Yoon & Nelson model에 적용하여 보았다.

#### 3. 결과 및 고찰

활성화제에 따른 흡착제의 표면 특성을 그림 1과 2에 나타내었다. 그림 1에 따르면  $\text{HNO}_3$  활성화 후

표면산도가 가장 크게 증가하였고, 모든 활성화 후 표면염기도는 감소하는 것으로 나타났는데 이는 활성화로 인해 SOG가 생성된 것으로 판단된다. Boehm의 적정법을 이용하여 확인한 결과(그림 2), FAA에는 존재하지 않았던 carboxyl, phenol group이 생성된 것으로 나타났으며 lactone group도 상당히 증가한 것으로 나타났다. 활성화 후의 BET 비표면적을 살펴본 결과(그림 1), HNO<sub>3</sub> 활성화 후 BET 비표면적은 크게 증가한 반면 H<sub>2</sub>SO<sub>5</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 활성화 후 큰 변화 없이 약간 감소하였다. 강산을 이용하여 활성화시 기공의 파괴 및 확장이 진행되는 동시에 아직 기공으로 발달하지 못하고 활성화점으로 남아있던 부분이 기공으로 발달하는 과정이 동시에 진행<sup>4)</sup>되는데 FAA-N의 경우에 후자가 더 활발했을 것으로 판단된다. 표면 활성화에 따른 흡착 특성(그림 3과 그림 4)을 살펴본 결과 benzene 흡착 특성은 활성화 전에 비하여 모두 감소하였고, MEK 흡착 특성은 활성화 후 모두 크게 증가하였으며, 특히 FAA-N의 경우에는 BET 비표면적의 증가에 의한 영향으로 판단된다. Benzene 및 MEK 흡착 특성을 Yoon & Nelson model에 적용한 결과 잘 일치하였고, BET 비표면적이 비슷한 FAA와 FAA-A, FAA-S의 흡착에서는 상수값 K의 변화가 나타났는데 이는 화학적 흡착에 의한 것으로 판단된다.

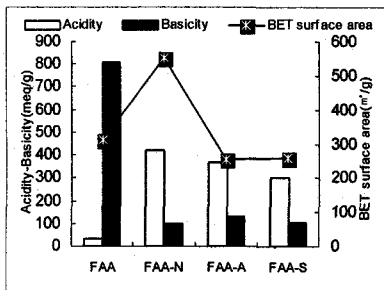


Fig. 1. Surface characteristics of adsorbent activated by several activating agent.

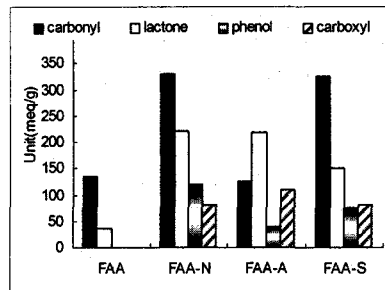


Fig. 2. Amount of SOG on the adsorbents activated by several activating agent.

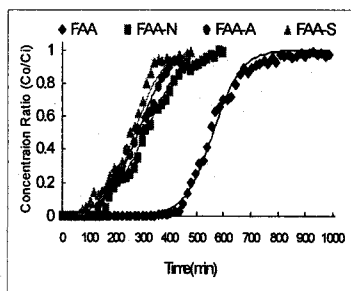


Fig. 3. The breakthrough curves of benzene(Fitted to Yoon & Nelson model).

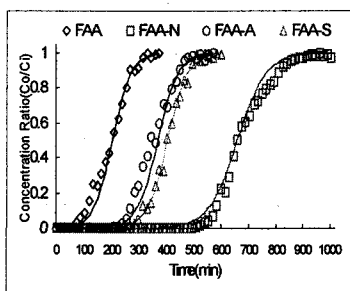


Fig. 4. The breakthrough curves of MEK(Fitted to Yoon & Nelson model).

Table 1. Values of k for benzene and MEK adsorption.

	Benzene k	MEK k
FAA	11.334	5.871
FAA-N	4.502	8.730
FAA-A	4.503	10.074
FAA-S	4.871	12.181

#### 참고 문헌

1. 심영숙, 구명희, 이우근 (2003) 소각비산재와 Coal Tar Pitch를 이용한 성형 흡착제 제조 : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 활성화, 대

- 한환경공학회지, 25 (3), 275~281.
2. Park, S. J. and Kim, K. D. (1999) Adsorption behaviors  $\text{CO}_2$  and  $\text{NH}_3$  on chemically surface-treated activated carbons, *Journal of colloid and Interface Science*, 212, 186~189.
  3. Chiang, H. L., Huang, C. P. and Chiang, P. C. (2002) The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, *Chemosphere*, 47, 257~265.
  4. 심재운, 유승곤 (1998) 구리, 니켈의 흡착에 대한 활성탄소섭유 표면 처리의 영향, *Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers*, 36(6), 903~907.