

## 침착 ACF를 이용한 염기성 악취물질의 제거

### Removal of Alkali Odors using Impregnated ACFs

김기환\* · 김덕기\* · 최봉각\* · 신창섭\*

K.H. Kim · D.K. Kim · B.K. Choi · C.S. Shin

(1997년 12월 29일 접수, 1998년 2월 27일 채택)

#### ABSTRACT

Malodorous gases give discomfort and harm to laborers and residential neighborhoods and therefore, the removing odor materials emitted from plants and industrial facilities is important subject.

The main ingredients of alkali odor are  $\text{NH}_3$  and  $\text{CH}_3\text{SH}$ . The adsorption characteristics of odors were studied using four different activated carbon fibers(ACF) and active carbon(AC). Alkali odor was removed by using ACF impregnated with  $\text{H}_3\text{PO}_4$  and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and treated with  $\text{HNO}_3$  and  $\text{NaOH}$ .

The experimental result showed that ACF has a higher removal efficiency than AC. The adsorption capacity was increased with the impregnation and surface treatment, and  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was the best impregnant for the removal of alkali odor.

#### 1. 서론

악취 물질은 주로 화학공장, 정유공장, 폐수 처리장, 축산·수산 가공공장 등에서 발생하며 작업장 내의 근로자와 인근 지역주민들에게 정신적인 불편감을 주는 동시에 인체에 매우 유해한 물질들로 이들의 제거는 작업환경을 개선하고 주변환경의 정화를 위하여 반드시 필요하다.

일반적인 악취의 주성분은 암모니아, 트리메틸아민, 메틸머캅탄, 황화수소와 같은 극성물질로 이들 오염물질의 제거방법으로는 크게 물리적, 화학적, 생물학적 처리 방식으로 분류할 수 있고<sup>1)</sup>, 주로 많이 사용되는 방법은 세척·흡수법, 연소법, 산화법 그리고 흡착법 등이 있으나 경제적이며 효과가 뛰어난 흡착법이 주로 사용되고 있다.

\* 충북대학교 공과대학 안전공학과

지금까지 흡착법을 이용한 악취제거시 흡착제로서는 활성탄을 주로 사용하여 왔다. 그러나 활성탄을 이용할 경우 처리효율이 낮고<sup>2)</sup>, 이에 따른 흡착제의 충전량이 많아 시설용량이 커져 시설비의 투자가 높아지는 등의 결점이 있으며, 특히 염기성 악취인 암모니아, 트리메틸아민은 처리하기가 어려운 것으로 알려져 있다.

이러한 문제점을 해결하는 방안으로 본 연구에서는 새로운 흡착제인 활성탄소섬유(ACF)를 사용하였다. ACF는 입상이나 분말 활성탄에 비하여 독특한 특성을 갖고 있다. 15 $\mu$ m 이하의 매우 가늘은 섬유상에 발달된 세공들은 모두가 미세공들이고, 또한 표면과 내부가 서로 관통되어 있기 때문에 기상 흡착에 있어서, 입자내부에서의 확산저항이 없어 대단히 신속한 세공내 흡착을 하여, 흡착장치를 작게 만들어 편리하고 효과적으로 운전할 수 있다. 또한 ACF는 활성탄에 비해 넓은 비표면적을 가지고 있어 이에 따른 높은 흡착능력과 구조적 특성에 의한 혼합물의 선택적 흡착이 가능하다는 등의 여러 가지 장점을 갖고 있다. 그러나 ACF 역시 본래의 물리흡착력만으로 여러 극성 악취물질을 효과적으로 제거하기 어려우므로 표면을 여러 가지 방법으로 개질<sup>3,4)</sup>하여 사용하여야 한다.

본 연구의 목적은 염기성 악취의 흡착제에 가장 효율이 높은 ACF의 종류를 선정하고, 악취의 흡착능력을 높이기 위하여 ACF의 표면을 화학약품으로 처리, 표면을 개질하거나 화학물질을 침착시켜 이에 따른 영향을 분석하여 가장 효율적인 악취제거제를 만들고자 하는 데에 있다.

## 2. 실험장치 및 방법

### 2.1 ACF의 침착 및 표면처리 방법

본 실험에서는 암모니아, 트리메틸아민과 같은 염기성 악취의 흡착능력을 증가<sup>5~8)</sup>시키기 위하여 침착<sup>9~13)</sup> 및 표면을 개질<sup>14,15)</sup>하였으며, 이때 사용한 물질은 HNO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 그리고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이다.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 침착 ACF는 ACF를 105 $^{\circ}$ C로 20시간 건조시킨 후 비이커에 넣고 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 용액을 6.89

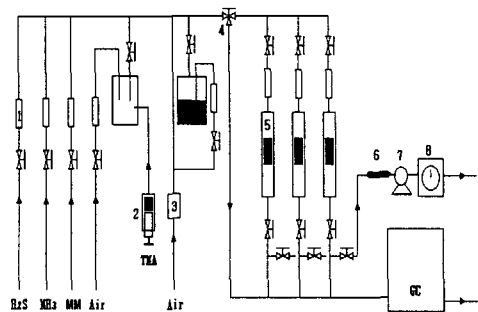
ml 함유하는 증류수 500 ml에 약 1시간 동안 상온에서 침착시킨 후 침착된 ACF를 건조기에서 110 $^{\circ}$ C로 건조하여 제조하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 침착방법도 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 같으나 온도를 상온에서 뿐만 아니라 80 $^{\circ}$ C, 100 $^{\circ}$ C로 변화시켜 가면서 침착하였다.

NaOH를 이용한 표면 개질방법은 1M-NaOH 수용액을 100 $^{\circ}$ C로 끓인 후 여기에 ACF를 첨가하여 80분동안 가열처리 하였으며, HNO<sub>3</sub>의 경우는 1M-HNO<sub>3</sub> 수용액을 끓인 후 여기에 ACF를 첨가하여 1시간동안 가열처리 하였다.

### 2.2 실험장치 및 방법

본 실험의 악취물질 흡착제거 실험장치는 Fig. 1과 같다.

암모니아의 경우 0.45 vol%의 저장용기 가스를 사용하였으며, 트리메틸아민은 30%의 용액을 증류수로 희석하여 실린저 펌프를 사용하여 주입하였다. 흡착실험시 시료 농도는 흡착특성을 파악하기 위하여 각각 100 ppm으로 흡착관을 통과시켰다. 이때 통과된 암모니아와 트리메틸아민의 농도는 GC(HP 5890A: TCD, FID)로 측정하였다.



- |                   |                      |
|-------------------|----------------------|
| 1. Flowmeter      | 5. Adsorption bed    |
| 2. Syringe pump   | 6. Gas detector tube |
| 3. MFC            | 7. Vacuum pump       |
| 4. Threeway valve | 8. Wet gas meter     |

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 ACF와 활성탄의 흡착특성

ACF의 종류는 전구물질에 따라 나눌 수 있으며, Cell계는 전구물질이 셀룰로즈, PAN계는 Polyacrylonitrile, Phen계는 Phenolic resin, Pitch계는 Coal tar Pitch인 경우이며, 이들 각각의 흡착특성을 측정하였다.

Fig. 2는 암모니아에 대한 활성탄과 각각 특성이 다른 ACF의 종류별 흡착량을 나타내고 있다. 염기성 약취인 암모니아의 경우 ACF가 활성탄보다 우수한 흡착용량을 보였으며, 이중 셀룰로즈계(Cell계) ACF의 흡착능이 최대로서 활성탄의 흡착용량에 비해 약 4.5배 크게 나타났다. 이는 ACF 표면세공의 특성과 넓은 표면적에 기인한 것으로 생각된다<sup>16)</sup>.

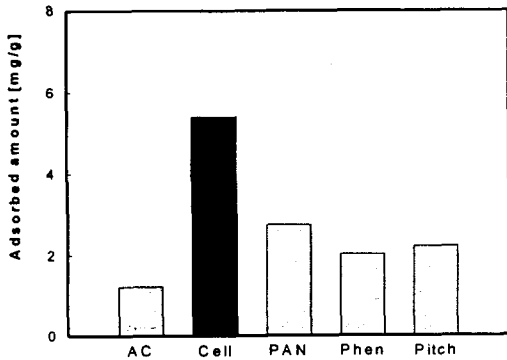


Fig. 2 Total adsorbed amount of Ammonia on AC and ACFs

### 3.2 암모니아의 제거

Fig. 3은 침착 및 표면처리시 암모니아의 제거에 효과적인 ACF의 종류를 찾기 위하여 순수 ACF로 제거했을 경우 효과가 좋았던 Cell계 ACF에 HNO<sub>3</sub> 표면처리시의 암모니아의 제거효율과 Pitch계 ACF에 HNO<sub>3</sub> 표면처리시의 경우를 비교한 것으로 Cell계 ACF에 HNO<sub>3</sub>를 표면처리했을 때 1.4배의 제거효율의 증가를 보였으며, Pitch계 보다 훨씬 높은 제거효율을 나타내었다.

침착 및 표면처리시에 사용한 산성용액의 종류에 따른 암모니아의 제거효율 보기 위해 Cell계 ACF에 HNO<sub>3</sub> 표면처리한 시료와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 침착한 시료를 사용하여 있을 경우의 암

모니아의 제거효율을 나타낸 것이 Fig. 4이다. HNO<sub>3</sub> 표면처리보다 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착시 제거효율이 우수하게 나타났으며, 특히 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착시 HNO<sub>3</sub>보다 2.1배의 제거효율의 증가를 보여 암모니아의 처리에는 Cell계 ACF를 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액으로 침착하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

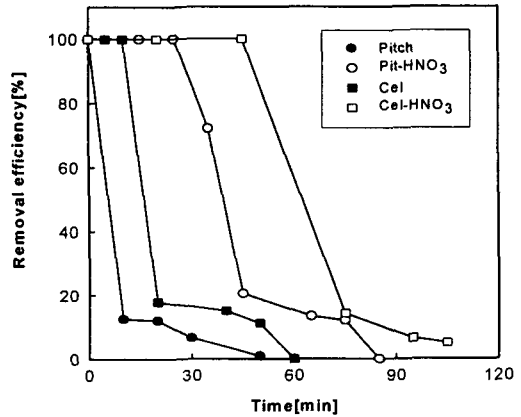


Fig. 3 Effect of surface treatment of ACFs on the Ammonia removal efficiency

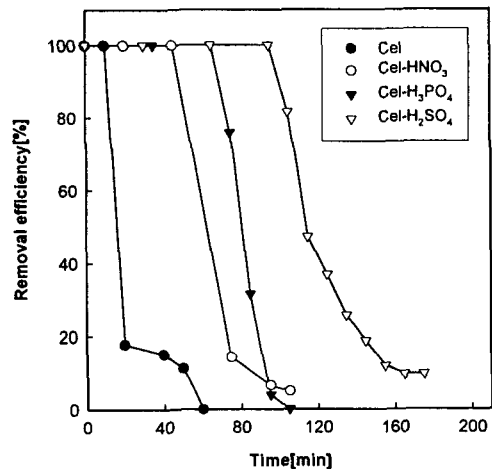


Fig. 4 Effect of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> impregnation on the adsorbed amount of Ammonia

Fig. 5는 암모니아의 제거에 효과적인 Cell계 ACF를 이용하여 80°C에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착량의 변화에 따른 암모니아의 제거효율을 나타낸 것으로, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착량의 증가에 따라 암모니아의 제

거효율이 선형적으로 증가함을 보여주고 있다. 또한 Fig. 6은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% 용액에서 Cell계 ACF 침착시의 침착온도변화에 따른 암모니아의 제거 효율을 보여주는 것으로 100℃에서 ACF를 침착했을 경우 상온에서 침착했을 때보다 약 1.8배 제거효율의 증가를 보였다.

Table 1은 침착 또는 표면처리 ACF를 이용한 암모니아의 제거량을 나타낸 것으로 상온에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4.5% 용액으로 침착한 ACF가 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>로 침착된 ACF보다 약 2배 이상의 흡착제거량을 보여주었으며, 100℃의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% 용액으로 침착한 경우에는 약 4배의 이상의 흡착제거량을 보여주고 있다. 이는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 보다 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 반응성이 크기 때문에 암모니아등의 염기성 약취와 반응이 더 잘 이루어져 흡착제거량이 증가한 것으로 추정된다.

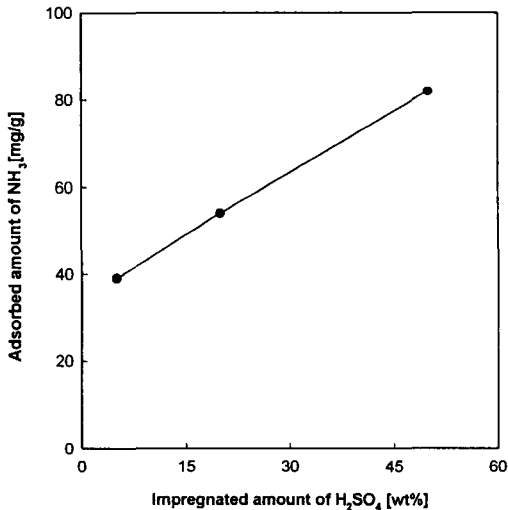


Fig. 5 Effect of impregnation temperature of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the removal efficiency of Ammonia

Table 1 Removed amount of Ammonia adsorbate by impregnated Cell ACF

Impregnated Material	Impregnated amount (%)	Removed amount (mg/gACF)
Pure ACF	-	5.4
HNO <sub>3</sub>	Surface treatment	20.7
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	4.5%	15.2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.5%	31.4
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100℃)	20%	91.9

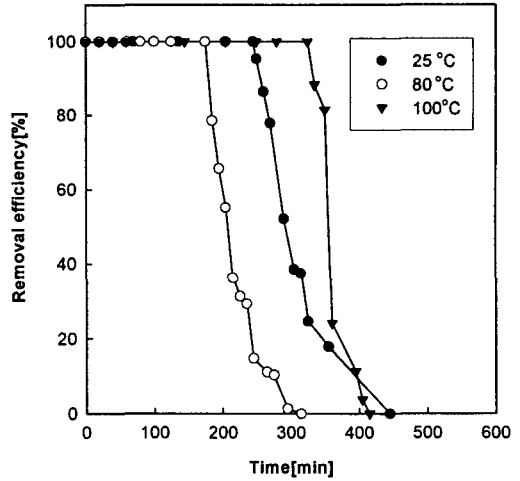
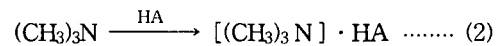
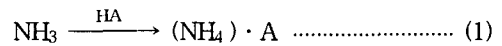


Fig. 6 Effect of impregnation temperature of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the removal efficiency of Ammonia

### 3.3 트리메틸아민의 제거

암모니아의 제거에 있어서 효율이 좋은 Cell계 ACF에 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착시의 트리메틸아민의 제거효율을 나타낸 것이 Fig. 7이다. 암모니아의 경우에서와 같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 침착시 가장 우수한 제거효율을 보였으며 순수 ACF보다 2.5배의 제거효율의 증가를 보이고 있다.

또한 염기성 약취인 암모니아와 트리메틸아민의 흡착반응은 식(1), (2)와 같이 생각할 수 있다<sup>17)</sup>.



트리메틸아민에 대한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착 ACF의 흡착제거량은 Table 2와 같으며, 암모니아에서와 같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착 ACF가 기존의 Cell계 순수 ACF보다 뛰어난 흡착제거 성능을 보이고 있다.

Table 2 Removed amount of adsorbate by impregnated ACFs

Impregnated Material	Impregnated amount (%)	Adsorbate	Removed amount (mg/gACF)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.5%	NH <sub>3</sub>	31.4
	4.5%	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	107
Pure ACF (Cell)	-	NH <sub>3</sub>	5.4
	-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	42.8

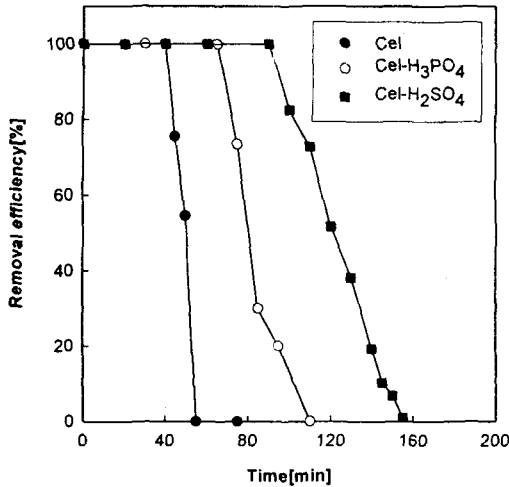


Fig. 7 Effect of surface treatment of ACFs on the Trimethylamine removal efficiency

#### 4. 결론

사업장에서 발생하는 암모니아, 트리메틸아민 등 염기성악취 제거장치의 흡착효율향상을 위하여 ACF를 침착, 표면처리한 후 흡착 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 암모니아의 처리에는 활성탄보다 ACF가 우수한 흡착능력을 보였으며, 그중 셀룰로즈계 ACF가 활성탄 흡착능력의 4.5배로 가장 우수하게 나타났다.
- 2) 암모니아 제거에 있어서 HNO<sub>3</sub>를 이용한 표면처리와 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 침착시켰을 경우 모두 순수 ACF보다 제거효율이 크게 증가하였으며, 특히 반응성이 높은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 침착하였을 경우 가장 높은 제거효율을 나타내었다.
- 3) 상온에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 침착시 암모니아의 제거량은 침착량의 증가에 따라 선형적으로 증가하였고, 침착 온도는 상온에서보다 100℃에서 1.8배의 제거량의 증가를 보였다.
- 4) 트리메틸아민의 제거에 있어서는 암모니아에 서와 같이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 가장 우수한 제거효율을 보였으며, 순수 ACF보다 2.5배의 제거량 증가를 보였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) O.P. Mahajan, A. Youssef, and Jr. Walker, : "Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Ammonia form Water", Separation Science and Technology, Vol. 13, p. 487, 1978.
- 2) J. Zawadzki, S. Biniak, and J. Siedlewski, : "Ammonia Adsorption from Aqueous Solutions on Surface of Carbon Films", Pol. J. of Chem., Vol. 57, p. 207, 1983.
- 3) R.C. Bansal and P. Chhabra, indian J. Chem., 20A, p. 449, 1981.
- 4) P. Ehrburger, J.J. Herque and J.B. donnet, PetroleumDerived Carbon and Graphite Conf., Vol. 1, Soc. Chem. Ind., London, 1978.
- 5) Y. Matsumura, Indt. Health., Vol. 14, pp. 33~40, 1976.
- 6) R. Wojsz, M. Rozwadowski, Chem. Stosow., Vol. 26, pp. 407~417, 1982.
- 7) I.N. Ermolenko, T.G. Ivanova, G.A. Lazzerko, N.V. Gul'ko, I.P. Lyubliner, in: Uglerodnye Adsorbenty Ikh Prom-sti : T. G. Plachenov,(ed) Moscow: Nauka, pp. 263~276, 1983.
- 8) I.N. Ermolenko, T.G. Ivanova, N.V. Gul'ko, I.P. Lyubliner, Carbon '86. 4th International Carbon Conference, Baden-Baden, 30 June-4 July, Proceeding. Baden-Baden, pp. 382~383, 1986.
- 9) I. Mochida, Y.N. Mizojiri., H. Fujitsu., Y. Komatsubara and S. ida., Reaction of Nitrogen Monoxide with Ammonia over a Series of PAN-based Activated Carbon Fibers Treated with Sulfuric Acid, Nippon Kagaku Kaishi, No. 9, pp. 1676~1681, 1985.
- 10) I. Mochida, Y.N. Sun., H. Fujitsu, S. Kishamori and S. Kawano, Reduction of Nitrogen Monoxide by Activated Carbon Fibers Impregnated with Metallic Salts, Nippon Kagaku Kaishi, No. 6, pp. 885~890, 1991.
- 11) JP kokai Tokkyo Koho 83-156516, 1982 ; Chem. Abstr., 99, 214816, 1983.

- 12) J.S. Lee and T.J. Kang, Carbon, Vol. 35, No. 2, pp. 209~216, 1997.
  - 13) I. Mochida, M. Ogaki, H. Fujitsu, Y. Komatsubara and S. Ida, Fuel, Vol. 64, pp. 1054~1057, 1985.
  - 14) C. Moreno-Castilla, M.A. Ferro-Garcia, : "Activated Carbon Surface Modification by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments", Langmuir, Vol. 11, p. 4386, 1995.
  - 15) R.T. Yang, : "Gas separation by Adsorption Processes", Butterworth Publishers. Boston, 1987.
  - 16) C. Belinski, C. Diot and F. X. L. Keraly, Compt. Rend. C271, p. 1025, 1970.
  - 17) 堂本 伸一, 檜山 和成, : "吸着法による 悪臭 対策", PPM, 5, pp. 42~53, 1987.
-