

폐감귤박으로 제조한 활성탄에 의한 아세톤, 벤젠 및 메틸메르캡탄의 흡착특성

감상규* · 강경호** · 이민규†

부경대학교 화학공학과, *제주대학교 환경공학과, **제주특별자치도 축산과
(2017년 7월 31일 접수, 2017년 9월 8일 심사, 2017년 10월 1일 채택)

Adsorption Characteristics of Acetone, Benzene, and Methylmercaptan by 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 July 31, 2017; Revised September 8, 2017; Accepted October 1, 2017)

초 록

활성화제로 KOH, NaOH 및 ZnCl₂를 사용하여 폐감귤박으로부터 활성탄을 제조하였다. 최적조건(활성화제의 침적비율 300%, 활성화 온도 : KOH의 경우 900 °C, NaOH의 경우 700 °C, ZnCl₂의 경우 600 °C, 활성화 시간 1.5 h)에서 제조한 활성탄을 각각 ACK, ACN 및 ACZ로 명명하였다. 이들 활성탄을 사용하여 회분식 반응기에서 아세톤, 벤젠 및 메틸메르캡탄(MM) 등의 3가지 대상가스에 대한 흡착 특성을 검토하였다. 이들 활성탄에 의한 3가지 대상 가스의 흡착은 Langmuir 모델식보다는 Freundlich 모델식에 더 부합되는 것으로 나타났다. 그리고 흡착 속도실험결과는 유사 1차 속도식보다는 유사 2차 속도식에 잘 부합하였으며, 입자 내 확산 모델 결과는 흡착 과정에서 외부물질전달과 입자확산이 동시에 일어나는 것을 시사해 주었다.

Abstract

Activated carbons were prepared from waste citrus peels using KOH, NaOH, and ZnCl₂ as activating chemicals. They were prepared at optimal conditions including the chemical ratio of 300%, activation time of 1.5h, and activation temperature of 900 °C for KOH, 700 °C for NaOH, and 600 °C for ZnCl₂, which were named as ACK, ACN, and ACZ, respectively. Using the activated carbons, their adsorption characteristics for three target gases such as acetone, benzene, and methylmercaptan (MM) were carried out in a batch reactor. The adsorption behavior of activated carbons for three target gases followed the Freundlich model better than the Langmuir. And the experimental kinetic data followed a pseudo-second-order kinetic model more than pseudo-first-order one. Following the intraparticle diffusion model suggested that the external mass transfer and particle diffusion were occurred simultaneously during the adsorption process.

Keywords: activated carbon, waste citrus peel, adsorption, acetone, benzene, methyl mercaptane

1. 서 론

화학공장, 하수처리장 등의 산업체에서 배출되는 기체에서는 방향족, 케톤류, 황화합물 등의 기상오염물질들이 혼합되어 배출되고 있다. 특히 방향족인 벤젠이나 톨루엔과 케톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 메틸메르캡탄(methyl mercaptan, MM)은 사람의 후각을 자극

하여 불쾌감과 혐오감을 주는 물질이다[1]. 이들 물질이 인체로 흡입되는 경우에는 현기증, 구토, 두통, 눈 등에 자극을 주며, 중추신경기능의 저하를 일으키는 것으로 알려져 있다[2,3].

배출된 기체들은 산업현장의 작업환경을 오염시킬 뿐만 아니라 화재, 폭발 등의 사고와 인체장애의 심각한 원인이 되고 있어 작업장에서 배출되는 기상오염물질들을 제거하기 위한 많은 연구가 수행되고 있다[4]. 이러한 기상오염물질들을 제거하는 가장 효과적인 방법 중의 하나가 활성탄 흡착법이며, 활성탄은 다공성의 탄소질 집합체로서 넓은 비표면적과 높은 흡착용량을 가지고 있어 다양한 종류의 오염물질들을 효과적으로 흡착할 수 있고 흡착속도가 빠르고 물리적, 화학적으로 안정성이 뛰어난 흡착제이다[5]. 현재 상용화되고 있는 활성탄은 주로 니탄, 초탄, 역청탄, 무연탄 등과 같은 석탄계과 야자계, 그리고

† 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

Component	Acetone	Benzene	MM
Formula	CH ₃ COCH ₃	C ₆ H ₆	CH ₃ 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 (Non-polar)	Hydrocarbons (Polar)	Sulfur

목재, 톱밥, 목탄 등의 목탄계 등의 원료로 제조된 것이 대부분이다. 그러나 일반적으로 시판되는 상업용 활성탄은 가격이 비싸 대규모 처리에 있어서 높은 운영비용이 요구된다[6]. 따라서 최근에는 기존의 활성탄 원료를 대신하여 경제적 가치가 낮아 폐기되고 있는 농업 부산물이나 폐기물 자원을 이용한 활성탄 제조에 관심이 크게 높아지고 있다.

Ahmad와 Hameed[7]은 대나무 활성탄을 이용하여 색상과 COD를 제거하는 연구, El Hannafi 등[8]은 복숭아 씨앗으로 만든 활성탄으로 페놀 제거 연구, Weng 등[3]은 파인에플 잎으로 만든 활성탄으로 염료를 제거하는 연구, Khaled 등[9]은 오렌지 껍질로 만든 활성탄으로 염료제거에 대한 연구를 하였다. 또한, Valix 등[10]은 사탕수수, Kannan and Sundaram[11]은 코코넛 껍질, 땅콩 껍질, 쌀겨 및 밀짚, Basar[12]은 살구, Tseng 등[13]은 옥수수대, Aygun 등[14]은 아몬드 껍질, 호두껍질, 헤즐넛껍질과 살구씨 등과 같은 다양한 농업 폐기물 자원을 활성탄 제조 원료로 사용하는 연구가 되고 있다.

활성탄을 이용한 기상의 VOCs를 흡착 제거하는 연구로는 Kim 등[15]이 입상 활성탄에 의한 벤젠의 흡착특성을 연구하였으며, Lim 등[16]은 고정층 활성탄 흡착반응기에서 기상 톨루엔의 흡착 특성, Lee 등[17]은 메틸 에틸 케톤(MEK)의 흡착 및 탈착 특성을 연구하였다. Popescu 등[18]은 활성탄에서의 톨루엔, 부틸 아세테이트 및 부탄올의 흡착 및 탈착 거동을 연구하였고, Chiang 등[19]은 활성탄의 세공 구조 및 흡착 온도에 따른 톨루엔의 흡착 특성, Huang 등[20]은 레이온으로 만든 활성 탄소섬유를 충전한 반응기에서 MEK 및 벤젠 증기의 파과특성에 대해 검토하였다. 또한 Tsai 등[21]은 두 종류의 활성 탄소 섬유에 대한 클로로포름, 아세톤 및 아세토니트릴의 흡착 특성, Bashkova 등[22]은 몇 가지 상업용 활성탄으로 MM의 흡착특성을 조사하였다. Lee 등[23]은 활성탄의 기공구조에 따른 아세톤 증기와 톨루엔 증기의 흡착 및 탈착특성, Fletcher 등[24]은 목질계 활성탄에 의한 물, 메탄올, n-옥탄 및 벤젠과 같은 친수성 및 소수성 기체에 대한 흡착 특성, Lee 등[25]은 코코넛을 원료로 한 활성탄을 사용하여 아세톤 및 톨루엔 증기의 극성에 따른 흡착 특성, Lee 등[26]은 활성탄을 산과 염기로 개질하여 개질에 따른 활성탄의 표면특성과 벤젠증기의 흡착속도를 고정층 반응기에서 검토하였다.

그러나 이들 연구의 대부분이 상업용 활성탄을 사용하고 있으며 농산 폐기물로 만든 활성탄에 대한 연구는 Ahmad 등[27]의 아자나무 껍질로 만든 활성탄으로 CO₂ 및 CH₄와 같은 가스들을 제거하는 연구, Hafshejani 등[28]의 살구 및 호두 껍질로 제조한 활성탄으로 공기 중의 아세톤 제거에 대한 연구가 있으나 밀감으로 제조한 활성탄을 이용한 연구는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 제주도에 다량 발생하고 있는 농업 폐기물인 폐감귤박을 활성화제 KOH, NaOH 및 ZnCl₂로 활성화시켜 제조한 활성탄을 흡착제로 사용하여 기상 오염기체 중에서 방향족인 벤젠과 케

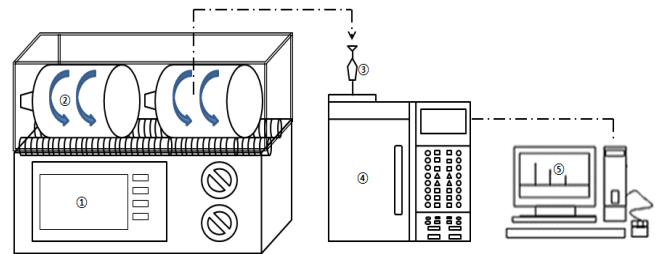


Figure 1. Schematic diagram of batch experiment apparatus (① Motor-roll equipment, ② Batch reactor, ③ Gas-tight syringe, ④ GC, ⑤ Computer).

톤류인 아세톤 그리고 황화합물인 MM을 대상가스로 하여 회분흡착 실험을 수행하였다. 등온흡착 실험결과를 Langmuir식과 Freundlich식에 적용하여 검토하였으며, 흡착속도 실험결과를 유사 1차 속도식, 유사 2차 속도식, 그리고 내부입자확산모델에 적용하여 속도 파라미터들을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

본 연구에서 흡착제로는 선행연구에서 농업 폐기물인 폐감귤박을 KOH[29], NaOH[30] 및 ZnCl₂[31]을 활성화제로 사용하여 제조한 3종류의 활성탄을 사용하였다.

제주도 지방개발공사 제1, 2감귤복합 처리가공 공장에서 부산물로 발생하는 폐감귤박을 진공 동결건조기(PVTFD200A, IIsin Lab)로 -20 °C에서 72 h 처리하여 수분을 완전히 제거한 다음에 일정 크기로 분쇄시킨 시료를 300 °C의 muffle furnace에서 1.5 h 동안 탄화시켰다. 이 탄화시료를 각 활성화제에 대해 최적의 조건인 활성화제의 침적비 300%, 활성화 온도는 KOH의 경우 900 °C, NaOH의 경우 700 °C, ZnCl₂의 경우 600 °C, 활성화 시간 1.5 h의 조건에서 활성화시켰다. 제조된 활성탄은 사용한 활성화제 KOH, NaOH 및 ZnCl₂에 따라 각각 ACK, ACN 및 ACZ로 명명하였다.

흡착대상가스로는 VOCs 물질 중 극성물질인 아세톤과 비극성물질인 벤젠, 그리고 황화합물 중에서는 악취물질로 지정된 메틸메르캅탄(MM)을 선정하였으며, 대상가스들의 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

Figure 1은 회분흡착실험에 사용된 실험장치를 나타낸 것으로, 크게 회분반응기와 전동식 roll 장치 등으로 구성되어 있다. 회분반응기는 250 mL 용량의 갈색 유리병을 사용하였으며, 흡착실험은 실내온도를 25 °C로 일정하게 유지하여 수행하였다.

Table 2. Comparison of Specific Surface Area, Total Pore Volume and Average Pore Diameter of ACZ, ACN, and ACK

Adsorbent	S_{BET} (m ² /g)	V_T (cm ³ /g)	D_p (Å)	Reference
ACK	1,527	1.004	20.7	Kam 등[29]
ACN	1,356	0.542	20.2	Kang 등[30]
ACZ	756	0.428	22.6	Kang 등[31]

S_{BET} : BET (specific surface area)
 V_T : single point total pore volume
 D_p : average pore diameter.

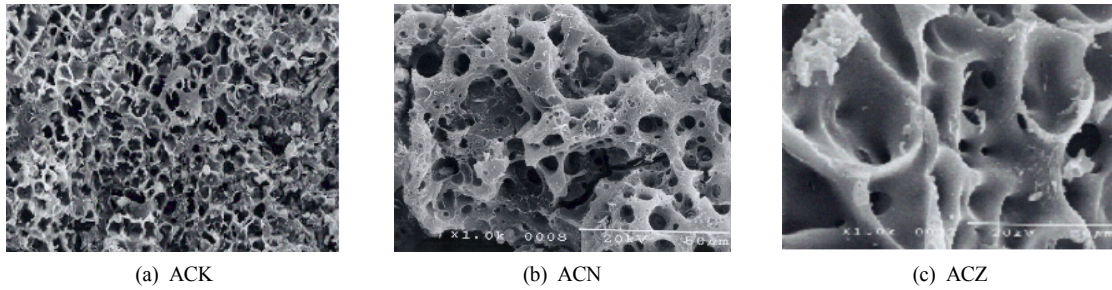


Figure 2. SEM photographs of (a) ACK, (b) ACN, and (c) ACZ (activation temperature: 900 °C for ACK, 700 °C for ACN, and 600 °C for ACZ, activation time: 1.5 h, magnification × 1,000).

여러 개의 반응기에 일정량의 폐감귤박 활성탄을 채운 다음에 진공 펌프를 이용하여 반응기 내부를 진공상태로 만들었다. 아세톤과 벤젠은 원하는 오염물질의 농도가 되도록 일정량의 액체를 실린지를 이용하여 반응기에 주입하여 기화시켰으며, MM은 gas bombe에 있는 기체를 직접 주입하였다. 이 회분반응기를 전동식 roll 장치에 올려놓고 회전시키면서 실험을 진행하였으며, 일정시간 간격마다 반응기를 하나씩 들어내어 gas-tight syringe로 가스를 채취하여 가스크로마토그래피로 농도를 측정하였다. 평형흡착실험은 여러 개의 반응기에 폐감귤박 활성탄의 양을 달리하여 채우고 앞에서와 같은 방법으로 실험하였으며, 6 h 뒤에 반응기 내의 기체 농도를 측정하였다.

2.3. 분석방법

아세톤과 벤젠 가스의 농도는 DB-624 capillary cloumn (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 분석하였으며, 가스크로마토그래피의 운전 시 oven 온도는 100 °C, 검출기 온도는 220 °C, injector 온도는 220 °C이고, 공기, N₂ 및 H₂의 유량은 각각 500, 20 및 40 mL/min로 하여 분석하였다.

제조된 폐감귤박 활성탄의 비표면적과 세공특성은 BET 비표면적측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 분석하였다. 시료를 온도 350 °C와 질소 분위기에서 완전히 탈기시킨 다음에 BET 비표면적측정기를 이용하여 77 K에서 질소 흡착에 의해 비표면적, 세공부피 및 세공분포를 측정하였다.

활성탄의 표면 공극의 분포와 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscope (SEM, S-2460N, Hitachi)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 특성분석

Figure 2는 폐감귤박을 활성화제 KOH[29], NaOH[30] 및 ZnCl₂[31]을 사용하여 제조한 활성탄 ACK, ACN 및 ACZ의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 활성화제 KOH를 침적시켜 얻어진 활성탄은 일정 형태의 균일한 세공이 발달되었으나 NaOH의 경우에는 NaOH가 탄소질을 충분히 침적하지 못함으로써 표면의 활성화나 세공형성이 덜 발달된 것을 볼 수 있다. 활성화제 ZnCl₂를 사용한 경우에는 다른 활성화제 보다 좀 더 폭이 넓은 세공을 가졌다.

Table 2는 제조한 활성탄의 평균세공크기(D_p), 세공부피(V_T), 그리고 비표면적(S_{BET})을 나타낸 것이다. KOH로 활성화시켜 제조한 활성탄은 비표면적이 1,527 m²/g, 세공부피는 1.004 cm³/g, 그리고 평균세공크기는 20 Å로 측정되었다. NaOH로 제조한 ACN의 경우에 비표면적은 1,356 m²/g, 세공부피는 0.542 cm³/g이었으며, 그리고 ZnCl₂로 제조한 ACZ의 경우는 비표면적은 756 m²/g, 세공부피는 0.428 cm³/g였다. 따라서 본 연구에서 KOH로 제조한 ACK는 ACN보다 비표면적이 크고, ACZ보다는 비표면적과 세공부피가 2배 이상 큰 결과를 보였다.

3.2. 흡착등온식

활성탄 ACK, ACN 및 ACZ를 사용하여 acetone, benzene 및 MM에 대한 등온흡착실험을 행하여 얻어진 결과를 Langmuir 흡착 등온식과 Freundlich 흡착 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir식은 흡착질간에 상호작용 없이 단분자 흡착의 가정하에서 얻어진 식으로서 식 (1)과 같이 표현된다[32].

$$q_e = \frac{k_L q_m C_e}{1 + k_L C_e} \tag{1}$$

Table 3. Parameters Obtained from Adsorption Isotherms

Adsorbent	Adsorbate	Langmuir			Freundlich		
		k_L (1/ppmv)	q_m (mg/g)	r^2	k_F (mg/g)(ppmv) ⁿ	$1/n$	r^2
ACK	Acetone	0.0060	125.11	0.9144	23.3391	0.2068	0.9460
	Benzene	0.0082	299.82	0.7610	65.6769	0.1899	0.9916
	MM	0.0089	102.19	0.9200	12.7678	0.2878	0.9893
ACN	Acetone	0.0071	96.0250	0.8464	19.3422	0.2014	0.9508
	Benzene	0.0041	298.2566	0.8448	40.3329	0.2434	0.9729
	MM	0.0058	79.5462	0.8612	8.5356	0.2992	0.9887
ACZ	Acetone	0.0043	79.5544	0.9012	10.1212	0.2538	0.9837
	Benzene	0.0069	189.2002	0.8754	30.5779	0.2304	0.9951
	MM	0.0072	56.9237	0.8818	7.0529	0.2856	0.9914

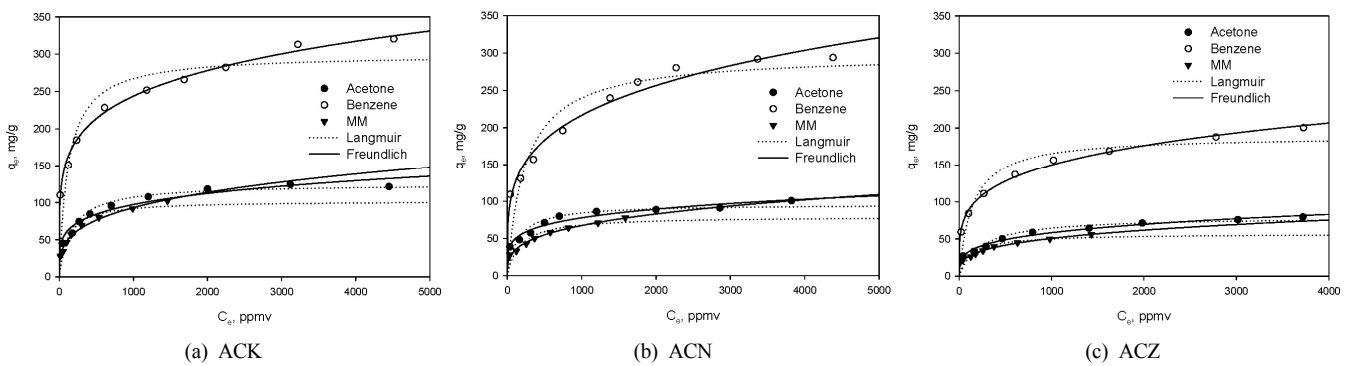


Figure 3. Adsorption isotherms for the adsorption of acetone, benzene and MM on (a) ACK, (b) ACN, and (c) ACZ.

여기서 C_e 는 평형흡착농도(ppmv), q_e 는 평형 흡착량(mg/g), q_m 은 이론적인 최대 흡착량(mg/g), k_L 은 Langmuir 상수로써 흡착으로 인한 자유도와 에너지 상태를 나타내는 평형상수(1/ppmv)이다.

Freundlich식은 다층 흡착모델로 흡착되는 분자가 증가하면 흡착에너지가 지수 함수적으로 감소한다는 가정하에서 유도된 식으로 식 (3)과 같다[33].

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \tag{2}$$

여기서 k_F 는 n 은 각각 흡착용량과 흡착강도를 나타내는 Freundlich 상수이며, $1/n$ 값이 작아지면 흡착 친화도가 더 낮아진다는 것을 의미한다.

Figure 3은 등온 흡착 실험을 수행하여 얻어진 아세톤, 벤젠 및 MM의 평형 농도와 평형 흡착량의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 실선과 점선은 각각 식 (1)과 식 (2)로부터 구한 결과를 나타낸 것이며, 이때 구해진 파라미터 값들을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보면 Langmuir식에 적용한 경우에는 결정계수(r^2)가 0.7610~0.9144이지만 Freundlich식에 적용한 경우에 r^2 는 0.9460~0.9951로 Freundlich식에 잘 부합하였다. Lim 등[16]도 고정층 흡착탑으로 기상 톨루엔의 흡착 특성 연구에서 Langmuir식보다 Freundlich식에 더 잘 부합한다고 하였으며, Park 등[34]도 입상 활성탄으로 n-헥산, 메틸에틸케톤 및 톨루엔의 기상 흡착 연구에서 Freundlich식이 적합하였다고 하였다. Langmuir식으로 구한 아세톤, 벤젠 및 MM의 최대 흡착량은 ACK의 경우에 각각 125.11, 299.82 mg/g 및 102.19 mg/g이었으며, ACN의 경우에는 각

각 96.03, 298.26 mg/g 및 79.55 mg/g, ACN의 경우에는 각각 79.55, 189.20 mg/g 및 56.92 mg/g으로 최대흡착량은 벤젠 > 아세톤 > MM의 순으로 나타났다. Table 1에서 각 대상가스의 비점과 증기압을 살펴보면 아세톤은 56.3 °C 및 194 mmHg, benzene은 80 °C 및 79.4 mmHg, 그리고 MM은 8 °C 및 1,536 mmHg로써 흡착용량의 순서는 비점이 큰 순서와, 그리고 증기압은 낮은 순서와 일치하였다. 또한 일반적으로 활성탄은 비극성물질이므로 극성물질인 아세톤에 비하여 비극성물질인 벤젠의 흡착용량이 더 크게 나타났으며, 탄화수소계열인 아세톤 및 벤젠보다는 황화합물인 MM의 흡착용량이 적은 것으로 나타났다. 또한 활성탄의 종류별로는 ACK > ACN > ACZ의 순으로 흡착량이 높았는데, 이는 각 활성탄의 비표면적(Table 2)의 크기 순서와 일치하였다.

3.3. 흡착속도

흡착공정의 설계를 위해서는 흡착평형에 관한 연구와 더불어 흡착속도도 고려되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 등온흡착실험에서 가장 높은 흡착량을 보인 활성탄 ACK를 사용하여 회분식 흡착실험을 수행하였으며, 이 결과를 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식을 적용하여 검토하였다.

유사 1차 속도식은 흡착속도식의 가장 간단한 표현으로 다음과 같이 표현된다[35].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \tag{3}$$

Table 4. Kinetic Parameters for the Adsorption of Acetone, Benzene and MM on ACK

Adsorbate	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	r^2	$q_{e,cal}$ (mg/g)	k_2 (g/mg · min)	r^2
Acetone	51.2287	0.0502	0.9244	85.4700	0.002083	0.9988
Benzene	125.4616	0.0398	0.8928	243.9024	0.000721	0.9994
MM	29.9132	0.0308	0.8515	60.9756	0.002988	0.9977

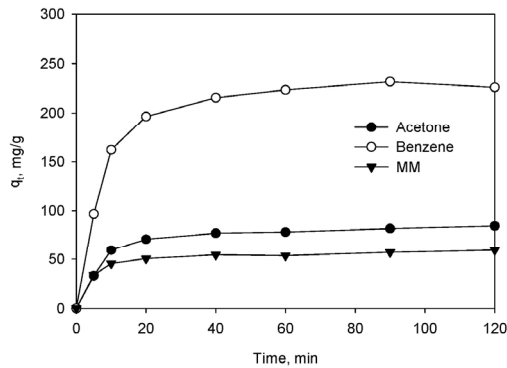


Figure 4. Adsorption capacity-time profiles for the adsorption of acetone, benzene and MM on ACK.

여기서 k_1 은 유사 1차 속도상수(1/min), q_t 는 흡착시간 t (min)에서의 흡착량(mg/g)이고, q_e 는 평형 흡착량(mg/g)이다.

식 (3)을 $t = 0, q_t = 0$ 와 $t = t, q_t = q_t$ 의 조건을 적용하여 적분하면 식 (4)와 같이 된다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

유사 2차 속도식은 다음과 같이 표현된다[36].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (5)$$

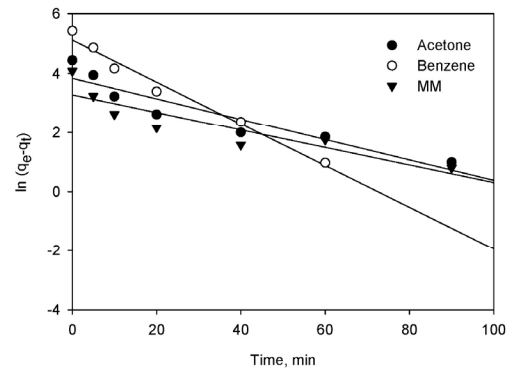
여기서 k_2 는 유사 2차 속도상수(mg/g · min)이다.

식 (5)를 적분하면 다음과 같이 된다.

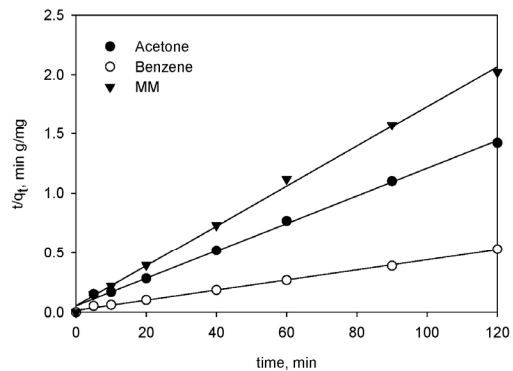
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

Figure 4는 접촉시간에 따른 아세톤, 벤젠 및 MM 가스의 흡착량의 변화를 나타낸 것이다. 흡착제인 ACK와 실험대상 가스의 두 상이 접촉하기 시작하여 초기 10 min 동안은 흡착이 빠르게 진행되다가 약 20 min 후에는 접촉 시간을 더 증가시켜도 흡착량은 향상되지 않았으며 60 min 후에는 평형에 도달하였다. 접촉초기에 흡착속도가 빠른 것은 흡착할 수 있는 활성점들이 더 많이 존재하기 때문이며, 후반에는 흡착할 수 있는 활성점들이 포화됨으로써 흡착속도가 더 느려지다가 평형에 도달하였다.

Figure 4의 결과를 식 (4)의 유사 1차 속도식과 식 (6)의 유사 2차 속도 모델식에 적용하여 Figure 5에 나타내었으며, 이로부터 구한 파라미터 값들을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 아세톤, 벤젠



(a)



(b)

Figure 5. Test of (a) pseudo-first-order and (b) pseudo-second-order equation for the adsorption of acetone, benzene and MM on ACK.

및 MM의 흡착실험결과를 유사 1차 속도식에 적용한 경우에 r^2 는 0.8515~0.9244이고, 유사 2차 속도식에 적용한 경우에 r^2 는 0.9977~0.9994로 유사 1차 속도식보다 유사 2차 속도식에 잘 만족하였다. 이러한 결과는 흡착이 화학흡착에 기인된 것이라는 모델식의 가정[36]을 잘 설명해주며, 이는 앞에서 등온흡착 실험결과 자료가 Langmuir 등온식에 잘 부합한 결과와 일치한다.

그러나 유사 1차 속도식과 유사 2차 속도식은 확산 메커니즘을 설명해주지 못하므로 확산 메커니즘을 알아보기 위하여 다음과 같은 내부 입자 확산 모델식을 사용하였다[37].

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

여기서 k_{id} 는 내부 입자 확산속도 상수(mg/g · min^{1/2}), C 는 절편으로 경계층의 두께와 관계가 있다.

Figure 6은 Figure 4의 결과를 식 (7)의 입자내부 확산 모델식에서 q_t 를 $t^{1/2}$ 에 따라 도시한 것이고, 이로부터 구한 파라미터 값들은 Table 5

Table 5. Parameters of Intraparticle Diffusion Model

Adsorbate	First linear part		Second linear part		
	k_{id} (mg/g · min ^{1/2})	r^2	k_{id} (mg/g · min ^{1/2})	C (mg/g)	r^2
Acetone	14.64	0.8980	2.142	180.9	0.9663
Benzene	32.86	0.9259	4.969	61.95	0.7913
MM	8.495	0.9007	0.447	36.97	0.9157

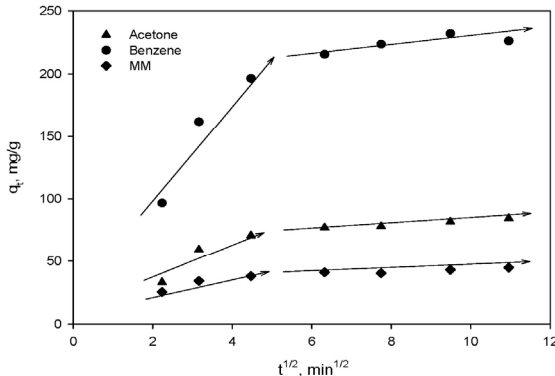


Figure 6. Intraparticle diffusion plots for the adsorption of acetone, benzene and MM on ACK.

에 나타내었다. 입자내부 확산 모델식에서 q_t 를 $t^{1/2}$ 에 따라 도시하였을 때 원점을 통과하는 직선이면 입자 내 세공확산이 율속단계인 것으로 알려져 있으나 Figure 6에서보면 원점을 통과하는 직선이 아니라 흡착초기와 후기에서 직선이 2회화되는 것을 볼 수 있다. 이는 흡착단계가 입자 내 세공확산만이 아니라 외부물질전달 저항도 존재한다는 것을 말해주는 것으로 흡착초기(약 10 min까지)에는 외부물질전달에 의한 것이고, 그 이후에는 세공확산에 의해 흡착이 일어나는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 제주도에서 다량 폐기되고 있는 폐갑골박을 활성화제 KOH, NaOH 및 $ZnCl_2$ 를 사용하여 제조한 활성탄 ACK, ACN 및 ACZ를 흡착제로 사용하고 아세톤, 벤젠 및 MM을 대상가스로 하여 회분흡착실험을 수행하였다.

회분흡착실험에서 얻어진 결과를 흡착등온모델에 적용한 결과 3가지 대상가스들 모두 Langmuir 모델보다는 Freundlich 모델에 더 잘 부합하는 것으로 나타났다. Langmuir식으로 구한 아세톤, 벤젠 및 MM의 최대 흡착량은 ACK의 경우에 각각 125.11, 299.82 및 102.19 mg/g 이고, ACN의 경우에 각각 96.03, 298.26 및 79.55 mg/g이었으며, ACN의 경우에 각각 79.55, 189.20 및 56.92 mg/g이었다. 흡착량은 벤젠 > 아세톤 > MM의 순으로 높았으며, 흡착량의 순서는 비점이 큰 순서, 그리고 증기압은 낮은 순서와 일치하였다. 또한 일반적으로 비극성물질인 활성탄에 대해 비극성물질인 벤젠의 흡착용량이 극성물질인 아세톤에 비하여 더 크게 나타났다. 활성탄의 종류별로는 ACK > ACN > ACZ의 순으로 흡착량이 높았는데, 이는 각 활성탄의 비표면적 크기 순서와 일치하였다. 그리고 아세톤, 벤젠 및 MM에 대한 흡착속도는 유사 2차 속도식에 더 부합하는 것으로 나타났으며, 입자 내 확산 모델 결과는 흡착 과정에서 외부물질전달과 입자확산이 동시에

일어나는 것을 설명해주었다.

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_2 -coated porous screw, *Proc. Korean Environ. Sci. Soc. Conf.*, **22**, 750-753 (2013).
2. R. M. Alberici and W. F. Jardim, Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide, *Appl. Catal. B*, **14**, 55-68 (1997).
3. C. H. Weng, Y.-T. Lin, and T.-W. Tzeng, Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 417-424 (2009).
4. F. I. Khan and A. K. Ghoshal, Removal of volatile organic compound from polluted air, *J. Loss Prev. Process Ind.*, **13**, 527-545 (2000).
5. Q. S. Liu, T. Zheng, P. Wang, J. P. Jiang, and N. Li, Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers, *Chem. Eng. J.*, **157**, 348-356 (2010).
6. 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).
7. 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).
8. N. El Hannafi, M. A. Boumakhla, T. Berrama, and Z. Bendjama, Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation, *Desalination*, **223**, 264-268 (2008).
9. A. Khaled, A. El 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).
10. 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).
11. N. Kannan and M. M. Sundaram, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study, *Dyes Pigm.*, **51**, 25-40 (2001).
12. C. A. Basar, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *J. Hazard. Mater.*, **B135**, 232-241 (2006).

13. 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).
14. A. Aygun, S. Yenisooy-Karakas, and I. Duman, Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties, *Microporous Mesoporous Mater.*, **66**, 189-195 (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. 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).
17. H. U. Lee, J. S. Kim, C. Han, H. K. Song, and B. K. Na, Adsorption and desorption characteristics of MEK with activated carbon and polymer adsorbents, *Korean Chem. Eng. Res.*, **37**, 120-125 (1999).
18. M. Popescu, J. P. Joly, J. Carre, and C. Danatouiu, Dynamical adsorption and temperature-programmed desorption of VOCs (toluene, butyl acetate and butanol) on activated carbons, *Carbon*, **41**, 739-748 (2003).
19. 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).
20. 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).
21. 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).
22. S. Bashkova, A. Bagreev, and T. Badosz, Adsorption of methyl mercaptan on activated carbons, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 2777-2782 (2002).
23. S. W. Lee, Y. S. Na, C. D. An, and M. G. Lee, Comparison of adsorption and desorption characteristics of acetone vapor and toluene vapor on activated carbons according to pore structure, *J. Environ. Sci. Int.*, **21**, 1195-1201 (2012).
24. A. J. Fletcher, Y. Yuzak, and K. M. Thomas, Adsorption and desorption kinetics for hydrophilic and hydrophobic vapors on activated carbon, *Carbon*, **44**, 989-1004 (2006).
25. 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).
26. S. W. Lee, M. G. Lee, and S. B. Park, Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification, *J. Environ. Sci. Int.*, **17**, 565-571 (2008).
27. 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).
28. 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).
29. 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**, 649-654 (2017).
30. 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).
31. 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).
32. I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361-140 (1918).
33. H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, **57**, 385-470 (1906).
34. J. T. Park, J. S. Kim, K. H. Chung, H. Moon, and S. Gon, Gaseous adsorption properties of n-hexane, methylethylketone and toluene on granular activated carbon, *Korean Chem. Eng. Res.*, **31**, 476-482 (1994).
35. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, 1-39 (1898).
36. Y. S. Ho and G. McKay, The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, *Can. J. Chem. Eng.*, **76**, 822-827 (1998).
37. W. J. Weber and J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.*, **89**, 31-60 (1963).