

Microwave-흡탈착법에 의한 액상유기물 처리 연구

이현미, 박용기, 김희영
한국화학연구원 마이크로과화학기술연구팀

Organic Waste Treatment by Adsorption-Desorption Cycle Assisted by Microwave

H. M. Lee, Y. K. Park, H. Y. Kim
Advanced Chemical Technology Division, KRICT

서론

20세기 들어와서 합성된 유기화합물의 수는 50만종이 넘고 있으며, 매년 1만종의 새로운 화합물이 추가되고 있는 지금, 이런 많은 화합물질들이 경제·소비생활 과정에서 공공수역으로 배출됨에 따라 액상 폐수들은 유해 유기화합물들을 다량 함유하고 있으며, 이들 유해 유기 화합물들은 저농도 이면서, 난분해성인 경우가 많으므로 분리, 제거가 곤란하다[1]. 지금까지 폐수 처리를 위하여 사용되어 온 방법에는 활성오니법, 직접산화법, 습식산화법 등이 있다. 또한 저농도의 유해 유기화합물을 제거하기 위한 방법으로 흡착법이 제시될 수 있으며, 이는 안정적인 처리 효율을 보이며 처리 에너지 비용을 크게 줄일 수 있다. 이들 유기 화합물 제거를 위한 효율적인 흡착제로는 높은 비표면적을 갖는 소수성의 활성탄이나 고분자 수지 등이 주로 사용되고 있다. 그러나, 이들 흡착제들은 공기 분위기 하에서 열적 안전성이 낮은 관계로 마이크로파 조사에 의한 탈착과정을 여러 번 거칠 경우 비활성화 되는 단점을 가지고 있다[2-3].

따라서, 본 연구에서는 열적 안전성이 뛰어나며, 높은 비표면적을 갖는 실리카, 제올라이트, 알루미나 등의 무기계 다공성 흡착제 표면을 유기물의 흡착에 유리하도록 유기계 coupling agent를 grafting 시켰으며, 제올라이트와 같은 다공성 무기물의 기공 내부에 고분자로 중합을 일으켜 소수성을 높여 수용액 내의 액상 유기물의 선택적 흡착을 높였다[4-6]. 이렇게 제조된 흡착제들이 유기물로 포화되었을 때 흡착된 유기물의 탈착 및 산화 제거를 위하여 연소로, 전기저항 가열 등의 재래식 간접 가열방식 대신 마이크로파를 이용해 에너지 효율증대 및 가열시간의 단축을 꾀하는 마이크로파-흡탈착 복합 산화공정을 개발하데 목적을 두었다.

실험

1. 흡착제 제조 및 분석

표면 -OH기의 수를 좌우하는 전처리 조건을 변화시킨 실리카겔에 3-Chloropropyltrimethoxy silane(CPTMS)의 사용량을 달리하며 grafting 시켰다. 다공성의 큰 비표면적을 갖는 실리카겔, 여러 형태의 제올라이트의 기공 내부에 양을 달리하며 styrene monomer를 중합시켜 소수성이 향상된 흡착제를 제조하였다. 또한 이 기공 내부에 고분자로 코팅된 형태를 550°C에서 carbonization함으로써 흡착능을 향상시키고자 하였다. 제올라이트의 소수성 정도에 크게 영향을 미치는 Si/Al의 비가 다른 여러 형태의 제올라이트를 200~224 μ m 크기의 pellet 형태로 제조하였다.

Grafting 및 polymerization 정도를 관찰하기 위하여 FR-IR (Nicolet Avatar 360)을

사용하였으며, TGA-DTA (TA Inst., 2960)를 통한 제조한 흡착제의 열적 안정성을 확인하였다.

2. 반응실험

페놀, 벤젠, 톨루엔 등의 지방족 및 방향족 탄화수소들의 액상유기물을 포함한 용액을 반응물로 하여 상온, 상압에서 plug flow 형태로 제조된 흡착제의 흡착성능을 조사하였다. 반응 시 흡착제는 1.0 g을 투입하여 유속과 액상유기물의 농도를 변화시키며 반응을 수행하였다. 흡착 후 흡착제의 재사용을 위해 농축된 유기화합물들을 산화 제거하는데 있어, 마이크로파의 선택적 가열 방법을 사용하였다. 흡·탈착 후의 반응물은 UV/vis (Milton Roy Spectronic 1201)로 분석하였다.

실험결과 및 고찰

Fig. 1에서 실리카겔에 CPTMS이 grafting된 상태, 실리카겔의 기공 내에 polystyrene이 코팅된 상태와 그것의 carbonization 후 흡착제의 상태를 확인할 수 있다. 또한 이렇게 제조된 흡착제들은 TGA-DTA의 분석 결과로 열적 안정성이 공기 분위기에서 400°C 이상 유지되어 마이크로파를 이용한 유기물의 탈착 시 효율적인 흡착제의 성능을 보여주었다.

실리카겔 내부에 중합된 polystyrene을 carbonization시킨 흡착제의 흡착반응 결과에서 알 수 있듯이 담체의 기공 크기가 흡착성능에 큰 영향을 끼침을 알 수 있었다 (Fig. 2). 실험결과에 따르면, 반응물 500 ppm의 페놀의 경우 polystyrene이 코팅된 실리카겔의 기공 크기가 작을수록 페놀에 대한 우수한 흡착력을 나타내었다. 따라서 흡착 대상물질인 액상유기물들의 크기와 흡착제의 기공 크기와는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 3은 유기반응물이 페놀인 경우 페놀의 농도에 따른 흡착제거 효율을 나타낸 것이다. 40Å의 실리카겔에 polystyrene이 코팅된 흡착제를 사용하여 흡착성능을 조사한 결과, 5000 ppm의 고농도는 물론 250 ppm의 저농도에 이르기까지 60% 이상의 제거 효율을 나타내었다. 따라서 제조된 흡착제는 현재 널리 사용 중인 활성탄이 수 ppm의 미량의 유기성 오염물질을 제거하기 어려운 단점을 보완할 수 있었다.

Fig. 4는 페놀 흡착에 대해 제조한 흡착제들의 종류에 따른 흡착성능을 보여주는 것으로 페놀 분자에 근접한 기공 크기가 비교적 작은 Y제올라이트와 beta-제올라이트가 다른 흡착제들에 비해 월등한 흡착성능을 보이고 있다. 특히, 소수성을 좌우하는 Si/Al 비가 60인 Y제올라이트에 비해 300으로 큰 beta-제올라이트가 우수한 흡착제임을 알 수 있다. 따라서 액상유기물의 효율적인 흡착을 위해서는 제거하고자하는 유기물 분자의 크기에 따라 흡착제의 기공크기와 소수성 정도를 좌우하는 Si/Al 비가 고려되어야 할 것이다.

결론

비표면적이 큰 다공성 무기계 흡착제를 CPTMS와 같은 유기기로 grafting시킬 경우와 styrene monomer를 사용하여 다공성 무기물 내부에서 중합시킴으로써 흡착제 표면의 소수성을 증가시켜 유기물의 흡착율이 크게 증가함을 확인하였다. 게다가 담체로 다공성 무기물을 사용하여 소수성 증가를 위해 기공 내부에 코팅된 고분자 물질이 공기 분위기에서도 400°C 이상 열적안정성을 유지할 수 있게 해 주었다.

흡착제에 농축된 액상유기물을 탈착-산화 제거하는데 있어서 마이크로파를 이용할 경우, 흡착제 및 흡착물질에 선택적으로 에너지를 공급함으로써 탈착시간을 크게 단축시켜 고농도로 흡착물을 탈착시킬 수 있었다. 또한 마이크로파의 선택적 가열특성으로 탈착을 위한 가열에 필요한 에너지를 절약함으로써 흡탈착 공정 전체의 에너지 효율을 극대화함

을 알 수 있다. 따라서, 적절한 흡착제를 사용한 마이크로파에 의한 흡탈착 사이클을 통하여 폐수 속에 함유되어 있는 저농도의 유해 유기화합물의 제거를 확인하였다.

참고문헌

1. 김동민 외, *폐수처리공학*, 동화기술, 5~20 (2001).
2. Robert S. Inglis and Owen Thomas, *USP 4,805,317*, (1989).
3. Bang M. Kim, James J. Carroll, Sr. and Donald E. Woodmansee, *USP 5,367,147* (1994).
4. P.X. Wu, Z.W. Liao, H.F. Zhang and J.G. Gua, *Environment International*, **26**, 401~407 (2001).
5. L.A. Belyakova and A.M. Varvarin, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **154**, 285~294 (1999).
6. Huai-Te Shu, Danyun Li, Alfred A. Scala and Yi Hua Ma, *Separation and Purification Technology*, **11**, 27~36 (1997).

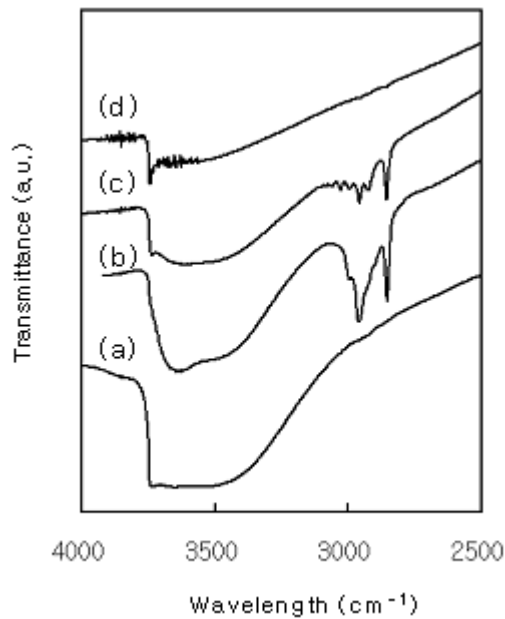


Fig. 1 In-Situ FT-IR spectra depending on adsorbent; (a)raw silica gel, (b)silylation-, (c)polymerization-, (d)carbonization adsorbent.

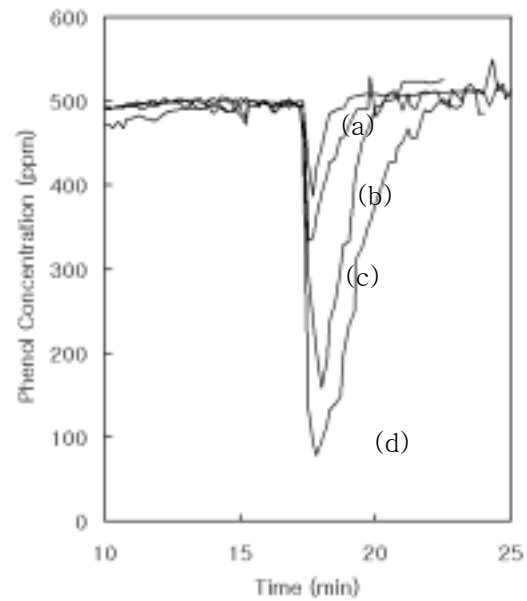


Fig. 2 Effects of adsorbent pore size on the capacity of the adsorbents for 500 ppm phenol solution; (a)150 Å SiO₂, (b)150 Å carbonized, (c)40 Å SiO₂, (d)40 Å carbonized.

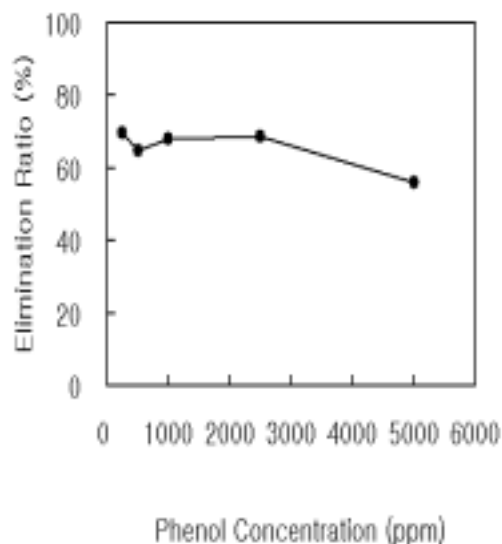


Fig. 3 Removal efficiency depending on phenol concentration [adsorbent = 40 Å polymerized].

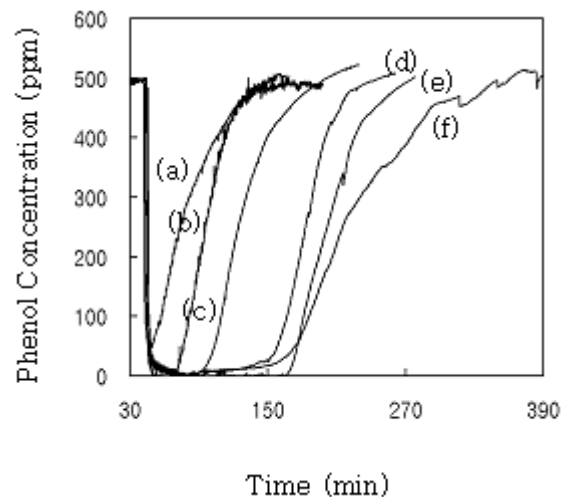


Fig. 4 Dependence of adsorption capacity on the types of adsorbents; (a)zeolite Y, (b)polymerized Y, (c)carbonized Y, (d)polymerized beta, (e)carbonized beta, (f)beta zeolite.