CLEAN TECHNOLOGY, JUNE 2002. 8(2) pp. 61 - 66

제지슬러지와 적니를 이용한 VOC 제거를 위한 흡착제 개발 연구

민병훈 · 김정호 · 정찬교* · 서성섭** · 강성원**

수원대학교 화학공학과, 수원대학교 환경공학과*, 홍익대학교 화학공학과**

A Study on Adsorbent Munufacture for Removal of VOC by Recycling of Paper Sludge and Red mud

Byong-Hun Min · Jeong-Ho Kim · Chan-Kyo Chung · Sung-Sup Suh** · Sung-Won Kang***

Dept. of Chem. Eng., University of Suwon, Kyongki 440-600, Korea

**Dept. of Environ. Eng., University of Suwon, Kyongki 440-600, Korea*

***Dept. of Chem. Eng., Hongik University , Seoul 121-791, Korea*

요 약

알루미늄 제조 공정에서 부산물로 발생되는 적니와 제지슬러지를 이용하여 휘발성 유기화합물을 제거하기 위한 흡착제 개발 연구를 수행하였다. 흡착제의 제조를 용이하게 하기 위해 고밀도폴리에틸렌과 저밀도폴리에틸렌을 이용하였다. 흡착제에 고밀도폴리에틸렌를 사용한 것이 저밀도폴리에틸렌를 사용한 것 보다 비표면적 값이 높아서 흡착량이 증대되었다. 제조된 흡착제의 비표면적 값이 활성탄과 비교하여 상대적으로 매우 낮은 값 (10^{-2}에서 10^{-3} 정도)을 가졌는데 이는 흡착제 제조시 제지슬러지를 완전히 분해하는데 충분한 시간을 주지 못하였기 때문으로 생각된다. 그러나 제조된 흡착제의 흡착용량(단위 표면적당 흡착량)은 활성탄에 비하여 약 10배에서 100배 정도의 높은 값을 가졌다. 그러므로 제조된 흡착제가 활성탄과 같은 성능을 갖기 위해서는 비표면적을 증대시키는 것이 중요하다.

ABSTRACT : Recycling method of red mud, byproduct from the aluminium manufacturing process, and paper sludge was investigated in order for them to be utilized as the adsorbent for the removal of volatile organic components(VOCs). Either high density polyethylene(HDPE) or low density polyethylene (LDPE) was added to facilitate the manufacture of adsorbents. The utilization of HDPE in the adsorbents increased the adsorption capacity due to the good physical properties, such as, BET and true density, compared with LDPE. BET values of the manufactured adsorbents were much lower than the commercial activated carbon (10^{-2}-10^{-3}). It may be due to the fact that the time for decomposition of the paper sludge was not enough during the manufacturing of adsorbents. But the specific adsorption capacity of the manufactured adsorbents (mole adsorbed per unit surface area) had much higher value than the commercial activated carbon (10-100). Therefore, it is important that BET of manufactured adsorbents needs to be increased to obtain the same adsorption capacity as the commercial activated carbon.

***keywords**: adsorbent, VOC, recycling, paper sludge, red mud, HDPE, LDPE, BET*

1. 서 론

휘발성 유기 화합물(Volatile Organic Compounds: VOCs)은 산업의 발달과 함께 사용량이 급증하여 사용 중에 혹은 사용 후에 기체나 액체 상태로 배출되어 심각한 대기 오염을 일으키고 있다. 이러한 VOC는 태양 빛에 의하여 오존을 형성하여 광화학 스모그를 형성 할 뿐 만 아니라 오존층 파괴, 지구 온난화에 따른 생태계 변화를 유발시키는 물질이기 때문에 각국에서는 법적 규제를 통하여 배출량을 줄이는 실정이다[1~2].

그러므로 법적 규제에 대응하기 위해 VOC 배출을 효과적으로 저감시키고 회수할 수 있는 방법 중의 하나가 흡착제를 사용한 흡착공정을 이용하는 것이다[3~6]. VOC 제거를 위해 주로 사용되는 흡착제의 종류중 상업화 되어 가장 많이 이용되는 물질이 활성탄[7~8]과 제올라이트[9~10]이다. 이 물질들은 물리적 특성이 VOC를 제거하기 적합하며 또한 표면흡착을 잘 일으키기 때문에 많이 사용되고 있으나 본 연구에서는 VOC처럼 또 다른 환경 오염물질인 적니와 제지슬러지를 이용한 흡착제를 제조하여 VOC의 흡착 가능성을 실험하였다.

적니(red mud)는 보오크사이트로부터 알루미늄 제조시 발생되는 부산물로서 알루미늄과 거의 동량이 나오는데 현재로는 폐기물로서 거의 방치되고 있는 실정이다. 이 폐기물을 그대로 야적해 놓았을 경우 또 다른 환경 문제를 일으킬 수 있기 때문에 이의 재활용 연구가 활발히 진행되고 있다. 우리 나라에서는 한국종합화학에서 수산화알루미늄/알루미나 제조 공장을 가동하고 있고 여기서 많은 적니가 발생되고 있기 때문에 이에 대한 대책으로 적니를 이용한 년간 20만장 규모의 건자재 벽돌 공장을 운전하고 있지만 기술적인 문제에 부딪치고 있다. 적니 성분은 Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2, Na_2O, TiO_2, CaO 등으로 이루어져 있는데 도료의 안료, 희귀원소 회수 및 촉매로 활용하는 연구 등이 활발히 이루어지고 있다[11~12].

제지제조 공정 시 배출되는 폐슬러지는 제지 생산량의 상당량을 차지하고 있어서 제지회사에서는 폐슬러지의 처리를 위하여 큰 어려움에 직면하고 있다. 원료나 제조공법 등이 제지 특성별로 달라서 배출되는 폐기물의 성상도 여러가지인데 제조공정으로부터 파생되는 폐수 중에는 재지원료 섬유가 부유성 현탁물로 함유되어 있고 화학약품도 포함되어 있다. 재지슬러지를 재활용하기 위한 연구는 국내외에서 많이 이루어지고 있으나 연구 성과는 아직 많지 않은 실정이다.

본 연구에서는 적니와 제지슬러지를 이용하여 제조된 새로운 흡착제의 물성을 측정하고 VOC 중 가장 많은 배출량을 나타내고 있는 벤젠을 흡착질로 선택하여 적니와 제지슬러지를 이용한 흡착제의 흡착평형량을 측정하여 폐기물을 이용하여 제조된 흡착제가 VOC 제거에 이용될 수 있는지를 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 재 료

한국종합화학에서 입수한 적니는 산화철로 인하여 짙은 붉은 색이었고 미세한 분말입자이나 입수된 형태는 습기로 인하여 뭉쳐진 덩어리이었다. 제지슬러지는 제지회사에서 폐수처리 후 최종적으로 발생되는 것이었다. 또한 적니와 제지슬러지를 이용한 흡착제의 제조를 용이하게 하기 위해 흡착제 제조시 저밀도폴리에틸렌(LDPE) 또는 고밀도폴리에틸렌(HDPE)을 결합제로 이용하였다. 저밀도폴리에틸렌은 한화의 5301, 고밀도폴리에틸렌은 호남석유의 하이브렉스를 사용하였다.

2.2. 흡착제 제조방법

적니, 제지슬러지, 플라스틱를 이용한 흡착제 제조는 다음과 같이 진행되었다.

적니와 제지슬러지는 입수된 형태대로 상온에서 방치하여 외관상 수분이 관찰되지 않는 상태까지 건조시킨 후 이를 다시 진공건조기와 강제순환식 열풍건조기에 5시간 이상 넣어 수분을 제거하였다. 이렇게 건조된 후 적니와 제지슬러지는 각각 분쇄기에서 직경 약 1-2mm 정도의 입자로 분쇄한 후 플라스틱과 정해진 조성비로 섞어준 후 직경 30mm, L/D비가 25이고 표준형 스크류를 가진 단축압출기를 이용하여 용융 혼합하였다. 압출 혼합된 복합재료는 다시

분쇄기에서 적절한 크기로 분쇄하여 원통형 모양의 흡착제를 성형하였다. 압출온도와 압축성형시의 성형온도가 최종제품의 물성에 영향을 주는 것으로 관찰되었는데 본 실험은 제지슬러지를 분해 시키는데 충분한 온도인 180℃에서 210℃를 유지하였다. 성형된 흡착제는 BET법으로 비표면적, 참밀도 등의 물성을 ASAP-2010(Micrometris Co.)을 사용하여 측정하였고 내부단면을 관찰하기 위해 JEOL사의 SEM을 이용하였다.

2.3. 흡착평형실험

적니와 제지슬러지를 이용한 흡착제의 흡착 성능을 측정하기 위한 실험장치는 정용적 방법(Static volumetric method)을 이용하였으며, Figure 1에 본 실험의 실험장치를 나타내었다.

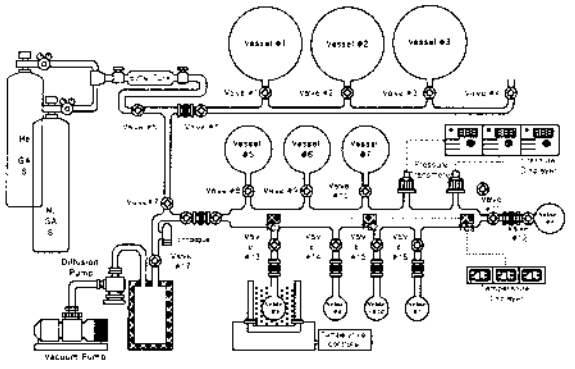

Figure 1. Static adsorption apparatus

본 실험장치에서 장치의 대부분은 VOC 증기의 응축 여부를 판단하기 위하여 pyrex로 제작하였다. 또한 VOC의 증기압은 P-V-T관계를 이용하여 측정하였으며 압력을 측정하기 위하여 정확도가 우수하고 VOC의 증기압에 적합한 압력계(MKS type 626A13TBE, 626A01TBE, Granville-Phillips 375)를 사용하였다. 이 압력계의 측정범위는 0~1000Torr이며 오차 범위는 ±0.05%이다. 흡착이 일어나는 동안 흡착용기는 온도가 일정하게 유지되는 오차범위가 ±0.05℃인 항온조(Polyscience 730) 속에서 등온 흡착이 일어나도록 하였고 본 실험에 들어가기 전에 흡착제가 완전하게 재생 되도록 용융온도 이하인 400K에서 12시간동안 고진공하에서 재생을 하였다. 고진공을 유지하기 위하여 oil diffusion pump와 mechanical pump를 직렬로 연결하여 10^{-7}Torr까지 진공이 이루어지도록 하였다. 실험장치의 각 부분의 부피는 헬륨을 이용하여 부피팽창에 의한 압력 변화 및 온도 변화를 이용하여 측정하였다.

실험방법은 흡착용기 오른쪽에 위치한 세 개의 용기에 VOC를 삽입하여 각각의 밸브를 이용하여 원하는 증기압을 manifold에 주입한 후 평형이 되었을 때 온도와 압력을 기록하여 흡착전 몰수를 측정하였다. 그 후 흡착용기의 밸브를 열어 흡착평형이 된 때까지 방치한 후 그 때의 온도와 압력을 기록하여 흡착후 몰수를 측정하여 감소한 몰수를 흡착량으로 계산하였다. Isotherm을 얻기 위하여 manifold에 VOC 증기를 주입한 후 증가한 증기압력에 따른 흡착량을 연속적으로 측정하였다.이 때 VOC 증기는 기상이므로 P-V-T관계에서 Van der Waals 식을 이용하여 몰수를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 물성

고분자물질과 적니 및 제지슬러지 중량비가 서로 다른 세 가지 조성으로 제조된 흡착제의 비표면적과 참밀도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 제시된 바와 같이 제지슬러지를 이용하여 제조된 흡착제가 제지슬러지를 포함하지 않은 흡착제와 비교하여 비표면적과 참밀도가 높은 값을 나타내었는데 이는 흡착제 제조공정 중 제지슬러지의 일부가 분해되어 기공이 만들어졌기 때문으로 생각된다.

Table 1. Physical Properties of the Three Different Adsorbents

	HDPE/R/S* (50/50/0)*	HDPE/R/S (40/50/10)	LDPE/R/S (40/50/10)
BET(m^2/g)	1,318	1.554	1.338
True density (g/cm^3)	1.3082	1.3834	1.2867

* R : Red mud, S : Paper sludge
** Number in the ( ) refers to the weigt % of each components

비표면적 값이 기존의 여타 흡착제와 비교하여 상대적으로 낮은 값을 갖는 것으로 나타났는데 이는 흡착제 제조방법 상의 차이와 함께 흡착제 제조시 압출기 내에서의 체류시간이 짧아서 제지슬러지를 완전히 분해시키는데 충분한 시간을 주지 못하였기 때문으로 보여진다. 또한 HDPE를 사용한 것이 LDPE를 사용한 것 보다 비표면적이 약간 높게 나타났는데 이는 흡착제 제조 시 용융점이 낮은 LDPE가 HDPE에 비하여 더 많이 용융되어 생성된 일부가 기공을 막았기 때문으로 생각된다. 각각의 조성의 흡착제의 파단면을 SEM 사진으로 나타낸 것이 Figure 2에서 Figure 4이다. Figure 2는 HDPE에 적니를 50대 50으로 혼합하여 제조된 흡착제의 표면사진으로 약간의 기공이 보이고 있다. 이 기공은 적니와 HDPE의 열수축율 차이 및 적니에 함유되어 있던 일부 수분의 증발 등에 의해 생성된 것으로 보여진다.

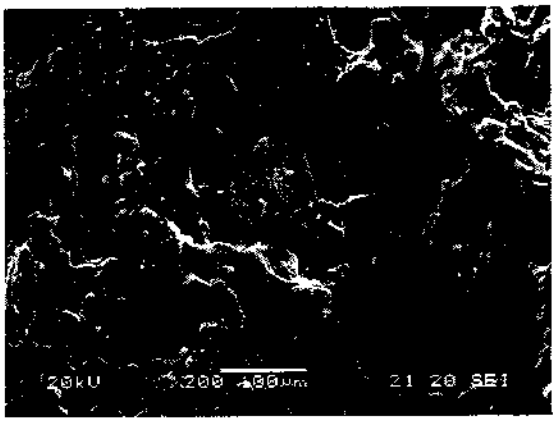

Figure 2. SEM picture of HDPE/R/S(50/50/0)

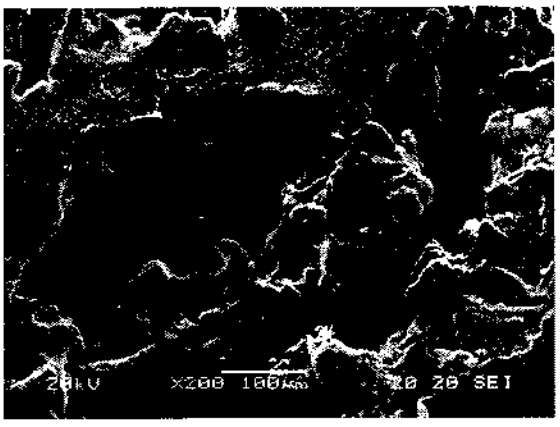

Figure 3. SEM picture of HDPE/R/S(40/50/10)

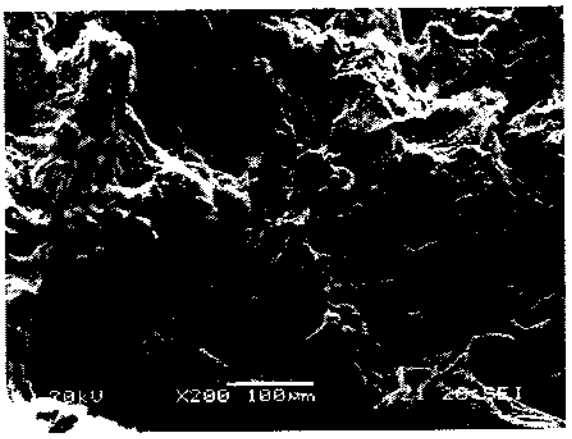

Figure 4. SEM picture of LDPE/R/S(40/50/10)

Figure 3은 10%의 제지슬러지를 HDPE와 적니에 혼합하여 제조된 흡착제의 표면으로 Figure 2와 비교하여 커다란 macropore들이 생성된 것이 관찰되고 있다. 즉 압출기 내에서 제지슬러지 들이 분해되면서 큰 size의 기공을 생성한 것으로 보여진다. 10%의 제지슬러지가 적니와 함께 같은 조성으로 혼합되었으나 수지를 HDPE에서 LDPE로 변화시켜서 제조한 흡착제의 표면이 Figure 4 에 보여졌다. Figure 3의 HDPE와 비교하여 보면 macropore의 축소된 것을 관찰할 수 있었는데 이는 LDPE가 용융점이 HDPE 보다 낮고 또한 압출 후 냉각 수축 시에도 HDPE 보다 결정화도가 낮아서 수축이 덜 일어나므로 적니와의 계면에서의 기공생성이 적었던 것으로 보여진다.

3.2. 흡착 실험

본 연구에서 개발된 흡착제의 흡착성능을 알아보기 위하여 항온조의 온도를 30℃(303K)로 일정하게 유지시키면서 각각에 흡착제에 대한 벤젠의 흡착량을 구하였다. 측정된 흡착량의 결과를 Table 2에 나타내었다. 환경에 영향을 미치는 대부분의 VOC는 대기중에 미량으로 발생되므로 본 실험에서도 대기압보다 낮은 압력 구간에서 실험을 실시하였다. 따라서 단층흡착을 가정한 Langmuir Isotherm을 이용하여 실험 데이터를 Curve Fitting한 결과를 Figure 5에 도시하였다. 그 결과 흡착등온선이 선형으로 나타났고 변곡점이 본 실험구간에서는 나타나지 않았다.

Table 2 및 Figure 5에서 볼 수 있는 바와 같이 HDPE에 적니와 제지슬러지를 동시에 첨가하여 제조된 흡착제의 벤젠 흡착량이 HDPE에 적니만 혼합하여 제조한 경우나 LDPE에 적니와 슬러지를 동시에 혼합하여 제조된 흡착제의 경우 보다 4배이상 높은 것으로 나타났다. 여기서 보면 HDPE에 적니와 슬러지를 혼합한 경우가 HDPE에 슬러지를 혼합하지 않는 경우 보다 macropore가 많이 생성되었으므로 이것이 벤젠의 흡착에 큰 영향을 준 것으로 보여진다.

Table 2. Adsorption Data for Benzene Vapor on Each Adsorbents

HDPE/R		HDPE/R/S		LDPE/R/S	
증기압력 [kPa]	흡착량 [gmol/kg]	증기압력 [kPa]	흡착량 [gmol/kg]	증기압력 [kPa]	흡착량 [gmol/kg]
1.6929	9.8795e-3	2.6127	0.0000	1.8355	0.0184
3.9857	0.0255	4.8255	0.0664	3.9190	0.0283
6.3451	0.0349	6.8783	0.3458	6.2784	0.0282
8.3046	0.0894	8.8245	0.3286	7.7314	0.0529
10.2241	0.0983	10.7173	0.3758	9.8642	0.0618
		12.1703	0.4709		

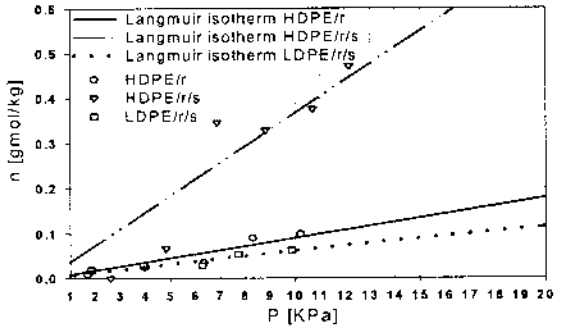

Figure 5. Adsorption isotherm for benzene vapor on various adsorbents

또한 LDPE에 적니와 슬러지를 혼합한 경우에는 Figure 4에서 본 바와 같이 macropore가 별로 생성되지 않았으므로 이것이 벤젠의 흡착량을 증가시키지 못한 것으로 생각되어지고 있다. 또 한 가지 주목할 것은 Table 1에서 볼 수 있듯이 HDPE에 적니를 혼합한 흡착제가 LDPE에 적니와 슬러지를 혼합 제조된 흡착제 보다 비표면적이 약간 작음에도 불구하고 흡착량은 비슷하지만 더 높은 것으로 나타났다. 이것으로 볼 때 수지인 HDPE와 LDPE도 벤젠의 흡착에 영향을 주고 있으며 HDPE가 더 유리한 것으로 나타났다.

4. 결 론

(1) 제지슬러지를 이용한 것이 비표면적 값이 커짐을 알 수 있다. 이는 흡착제 제조시 제지슬러지가 일부 분해되어 기공을 만들기 때문이다. 그러나 비표면적이 기존 흡착제의 비표면적보다 매우 낮은 것은 슬러지를 분해시키는데 충분한 시간을 주지 못하였기 때문이다. 또한 고분자물질이 고온에서 용융되어 기공을 막는 현상이 일어났는데 이는 용융점이 높은 HDPE를 이용한 것이 LDPE를 이용한 것보다 비표면적이 큰 값을 갖는 것으로 알 수 있다. 향후 연구방향은 흡착제의 비표면적을 높이는 것이 중요한데 이를 위해서 현 조건보다 높은 온도에서 제지슬러지를 분해시키는 방법을 찾는 것이 중요하다.

(2) 제조된 3종류의 흡착제 가운데 HDPE/R/S의 흡착량이 다른 종류의 흡착제보다 많음을 알 수 있는데 이는 비표면적과 기공크기가 다르고 벤젠과 HDPE의 표면흡착점의 상호작용이 LDPE보다 우수하기 때문으로 판단되어진다. 또한 동일한 온도조건에서 단위 표면적당 흡착량(gmol/m^2)이 활성탄은 10^{-6}gmol/m^2 [13]인데 비하여 HDPE/R/S는 10^{-4}gmol/m^2로서 활성탄에 비하여 단위 표면적당 약 100배의 흡착용량을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러므로 흡착제의 비표면적을 높이는 연구가 꼭 필요하다고 생각된다.

감 사

본 논문은 2002년도 환경청정기술연구센터의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. 한화진. : 첨단환경기술, 7, June, 2(1997)

2. Khan, F. and Ghoshal, A. K. : J. of Loss Prevention in the Process Industries, 13, 527(2000)
3. Chiang, H. L. and Chiang, P. C. : Chemosphere, 47, 267(2002)
4. Kodama, K., Kaguei, S. and Wakao, N. : The Canadian J. of Chem. Eng., 70, 244(1992)
5. Vernikovskaya, N. V., Zagoruiko, A. N. and Noskov, A. S. :Chem. Eng. Sci, 54, 4639(1999)
6. Jo, W. K., Park, J. H, and Chun , H. D. : J. Photochemistry and Photobiology, 5985, 1(2001)
7. Yun, J. H., Choi, D. K. and Kim, S. H. : AIChE J., 45(4), 751(1999)
8. Wu, J. C., Lin, Z. A., Tsai, F. M. and Pan, J. W. :Catalysis, 63, 419(2000)
9. Ohayon, D., Mao, R. and Rolland, N. : Applied Catalysis, 217, 241(2001)
10. Yun, J. H., Choi, D. K. and Kim, S. H. : AIChE J., 44(6), 1344(1998)
11. Shamasuddin, M. : Journal of Metals, Fev, 24(1988)
12. Apak, R. : Journal of Nuclear Science and Technology, 32(10), 1008(1991)
13. 황계순, 최대기, 공성룡. : 화학공학, 36(2), 159 (1998)