



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위 논문

다공성 구조토 세라믹 필터에 의한 실내
오염 물질의 흡착 연구



2022년 2월

부경대학교 대학원

기계공학학연융합학과

김 호 건

공학박사 학위 논문

다공성 구조토 세라믹 필터에 의한 실내 오염 물질의 흡착 연구

지도교수 남 기 우

이 논문을 공학박사 학위 논문으로 제출함.

2022년 2월

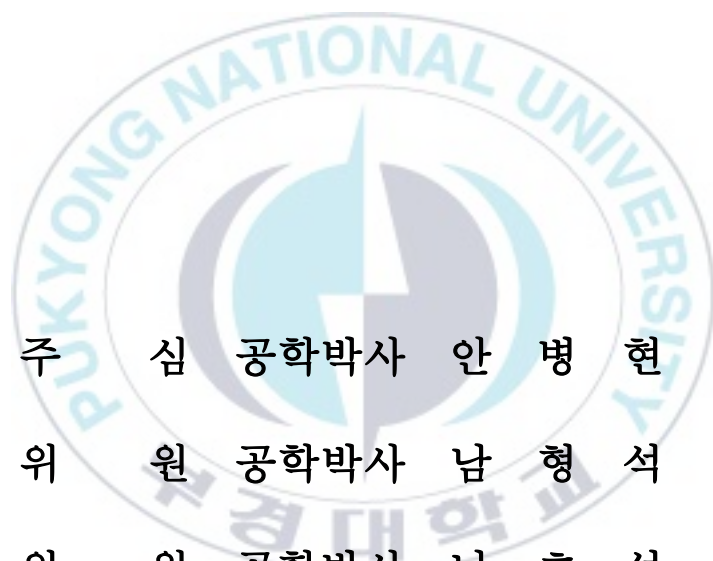
부경대학교 대학원

기계공학학연융합학과

김 호 건

김호건의 공학박사 학위 논문을 인준함.

2022년 2월 25일



주 심 공학박사 안 병 현 (인)

위 원 공학박사 남 형 석 (인)

위 원 공학박사 남 호 석 (인)

위 원 공학박사 왕 슈 앙 (인)

위 원 공학박사 남 기 우 (인)

목 차

Abstract

| | |
|---|----|
| 제1장 서론 | 1 |
| 1.1 연구의 배경 및 목적 | 2 |
| 1.2 논문의 구성 및 개요 | 5 |
| 참고문헌 | 6 |
| 제2장 알칼리성 가스 (TMA, NH ₃) 흡착 | 11 |
| 2.1 서언 | 12 |
| 2.2 재료 및 실험방법 | 13 |
| 2.2.1 필터의 제조 | 13 |
| 2.2.2 필터의 촉매 처리 | 16 |
| 2.2.3 알칼리성 가스의 흡착 | 18 |
| 2.3 결과 및 고찰 | 20 |
| 2.3.1 구조토의 특성 | 20 |
| 2.3.2 소결 온도와 성형 압력이 밀도 및 압축 강도에 미치는 영향 | 25 |
| 2.3.3 소결 조건에 의한 TMA 및 NH ₃ 흡착 | 34 |
| 2.4 재생 연구 | 36 |

| | | |
|--|--|-----------|
| 2.5 | 결언 | 38 |
| | 참고문헌 | 39 |
| 제3장 산성 가스 (H₂S, CH₃COOH) 흡착 | | 42 |
| 3.1 | 서언 | 43 |
| 3.2 | 재료 및 실험방법 | 45 |
| 3.2.1 | 필터의 제조 | 45 |
| 3.2.2 | 필터의 촉매 처리 | 45 |
| 3.2.3 | 산성 가스(H ₂ S, CH ₃ COOH)의 흡착 | 45 |
| 3.3 | 결과 및 고찰 | 47 |
| 3.3.1 | 규조토의 특성 | 47 |
| 3.3.2 | NaOH 침지 필터의 H ₂ S 및 CH ₃ COOH 흡착 | 47 |
| 3.4 | 재생 연구 | 49 |
| 3.5 | 결언 | 51 |
| | 참고문헌 | 52 |
| 제4장 황토와 규조토 필터에 의한 오염 물질 흡착 | | 53 |
| 4.1 | 서언 | 54 |
| 4.2 | 재료 및 실험방법 | 57 |
| 4.3 | 결과 및 고찰 | 61 |
| 4.4 | 결언 | 75 |
| | 참고문헌 | 76 |

| | |
|--|------------|
| 제5장 알칼리성 가스 (TMA, NH ₃)와 산성 가스 (H ₂ S, CH ₃ COOH) 흡착의 등온선 연구 | 80 |
| 5.1 서언 | 81 |
| 5.2 흡착 등온선 평가 방법 | 82 |
| 5.3 흡착 등온선 모델 | 83 |
| 5.4 흡착 등온선 모델에 의한 해석 | 86 |
| 5.5 흡착 동역학 및 메커니즘 해석 | 95 |
| 5.6 결론 | 104 |
| 참고문헌 | 105 |
| 제6장 결론 | 109 |
| 발표 논문 | 111 |
| 감사의 글 | 113 |

The Study for Adsorption of Indoor Pollutants by Porous Diatomite Ceramic Filter

Ho-Keon Kim

Department of UR Mechanical Convergence Engineering, Graduate School, Pukyong National University

Abstract

In this work, a porous diatomite ceramic filter was synthesized using diatomite powder at different sintering temperatures from 900 to 1400°C for adsorption of air pollutants including TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃. The diatomite was characterized by SEM, TGA, XRD and EDS, the results showed that diatomite with several good properties is very suitable for applications including water and air filtration. The results of compressive strength and density of sintered samples indicated that sintering temperature is most significant parameter for the sintering of diatomite powder. The sample synthesized at a molding pressure of 2MPa and a sintering temperature of 1100°C exhibited best adsorption performance due to its sufficient strength and appropriate porosity. Adsorption isotherm and kinetic models were used to analyze adsorption equilibrium data of air pollutants. Langmuir model was best fitted model with adsorption isotherm data of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃. The Pseudo-second order kinetic model was best followed with adsorption kinetic data of TMA, CH₃COOH and NH₃, while the adsorption kinetic data of H₂S was best adopted with the Pseudo-first order kinetic model. Thus, the current study showed that diatomite powder is a cost-effective and promising adsorbent material for adsorption of air pollutants. Moreover, porous diatomite ceramic filter is expected to remove SO_x and NO_x, pollutants in diesel engines.

제1장 서론



1.1 연구의 배경과 목적

다공성 세라믹은 지난 수십 년 동안 건축 자재 및 단열재에 널리 사용되고 있다. 다공성 세라믹은 높은 다공성, 고강도, 경량, 우수한 화학적 안정성, 높은 내식성 및 낮은 열전도도로 인하여 에너지, 환경 보호, 촉매 지지체, 야금, 배기가스 처리, 여과 분리 및 생의학 분야와 같은 다양한 분야에서 응용되고 있다 [1-4]. 전형적인 다공성 세라믹 재료로서의 구조토는 높은 다공성, 큰 비표면적, 저렴한 비용 및 풍부한 자원의 여러 특성을 가지므로 다양한 응용 분야에서 점점 더 많은 관심을 끌고 있다 [5]. 구조토는 구조류의 규산질 화석화된 골격 (비정질 실리카 (오팔, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 및 결정화된 실리카)으로 구성된 규산질 퇴적암이다. 일반적으로 입자 크기가 $1\mu\text{m}$ 미만에서 $100\mu\text{m}$ 이상인 백색 분말이며, 다공성이 높고 밀도가 낮다. 구조토의 전형적인 화학적 조성은 80~90% 실리카, 2~4% 알루미늄, 0.5~2% 산화철 및 알칼리 금속, 알칼리 토양 및 유기 성분과 같은 다른 불순물이다 [6]. 구조토의 응용은 많은 연구의 다양한 분야에서 보고되었다. Mymrine V et al. [7]은 구조토가 기름이 오염된 폐기물 및 산업 잔류물을 제거하는 적색 세라믹을 제조하는 데 있어, 강도가 높고 팽창률이 낮고 수분 흡착력이 있는 매우 경제적인 건축 자재라고 보고하였다. Fu et al. [8]은 구조토/라우르산으로부터 새로운 복합상변화 물질(PCM)을 제조하였다. PCM은 우수한 열 특성(57.2 J/g 의 높은 위상 엔탈피 및 $38\sim 41^\circ\text{C}$ 의 적절한 PTT)으로 인하여 에너지 저장 재료에 매우 적합하다는 것을 나타내었다. Han et al. [9]은 구조토 분말을 원료로 사용하여 계층 구조의 기공 구조를 갖는 다공성 구조토 세라믹을 제조하였다. 제조된 다공성 구조토 세라믹은 84.9 %의

높은 기공률, 1.1 ± 0.07 MPa의 우수한 압축 강도 및 매우 낮은 열전도율을 나타내었고, 200°C 에서 0.097 ± 0.001 W/(m · K)로 단열재로서 잠재력이 매우 우수하다. Yang et al. [10]은 하수 처리를 위한 새로운 바이오 구조토 바이오 필름 공정을 확립하였으며, 그 결과는 바이오 구조토가 기능성 미생물의 축적을 향상해 오염 물질 제거 성능이 향상하는 것으로 밝혔다. Yuan et al. [11]은 양이온성 염료-구조토 복합 분말을 합성하여, 법의학 분야의 실제 적용에 유명하다.

지난 수십 년 동안 세계 경제의 급속한 발전과 인구의 지속적인 증가로 인하여 환경 문제가 발생하였다, 예를 들어 산업 오수에 의한 수질 오염 [12], 산업 폐기물 가스에 의한 대기 오염 [13], 토양 오염은 주로 화학 물질 및 중금속 등이 원인이다 [14]. 그런데도, 최근 몇 년 동안, 미세먼지(PM) 오염 [15] 및 실내 공기 오염 [16]은 환경 문제에 새로운 변화가 일어나고 있다. 사람들의 건강과 삶의 질에 직접적이고 지속해서 부정적인 영향을 줄 수 있기 때문이다. 따라서 인체 건강과 환경을 보호하기 위하여 해로운 오염 물질과 실내 독성 가스를 제거하기 위한 많은 기술적 방법이 연구되었다, 예를 들어 금속 추출 [17], 이온 교환 [18], 흡착 기술 [19], 막 분리 [20], 화학 침전 [21] 등이다. 이들 방법 중, 활성탄 흡착은 비 표면적이 크고, 미세 다공성 구조가 많으며 흡착 능력이 높으므로 비용이 효율적이고 널리 사용되는 제거 기술이다. 그러나 활성탄은 몇 가지 단점으로 다소 낮은 열 안정성과 함께 낮은 변형 유연성 및 비교적 고가의 비용으로 인하여 특정 조건에서 제한적 적용이 가능하다. 반면에, 다공성 구조토 세라믹은 활성탄 대비 열적 및 화학적 안정성이 높으며, 기계적 특성이 우수하며, 열 전도성이 낮으며 상대적으로 저비용으로, 고온 및 부식성 환경의 응용에 적합하다. 예를 들

어, Yan et al. [22]은 염료를 흡착하기 위해서 각기 다른 소결 온도 조건에서 다공성 규조토 세라믹을 합성하여 본 결과, 규조토 세라믹이 소성 후 우수한 다공성 구조를 유지함과 함께 최대 제거 효율 95.6%라는 높은 흡착성능을 보여 주었다. Yuan et al. [23]은 규산염 -1 나노 입자로 코팅된 다공성 규조토 세라믹을 제조하였으며 벤젠의 흡착을 위해서이다. 나노 복합물은 비 표면적이 $122.8\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 미세 기공 부피가 $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 로 $133.2\text{mg}/\text{g}$ 의 우수한 벤젠 흡착 능력을 나타내었다. Ekpunobi et al. [24]은 수처리를 위하여 서로 다른 소결 온도에서 규조토, 점토 및 톱밥의 혼합물을 사용하여 새로운 세라믹 필터를 합성하였다. 규조토 세라믹 필터는 850°C 에서 소결된 물리적 특성이 가장 우수하였으며, 수처리 응용이 가능하였다. 규조토 분말을 사용하여 수용액에서 오염 물질을 제거하는 방법에 관한 연구 [25,26]가 여전히 실시되고 있지만, 실내 공기 정화를 위한 다공성 규조토 세라믹을 사용한 대기 오염 물질의 흡착에 관한 연구는 보고된 연구가 많이 없다.

다공질 규조토 세라믹을 통한 실내 공기 오염 물질(HCHO , NH_3 및 H_2S 등) 제거에 관한 연구 [27,28]가 있으나, 실내 공기 정화를 연구는 더욱더 수행되어야 한다. 따라서 본 연구에서 규조토 분말은 실내 공기 오염 물질 제거를 위하여 규조토 세라믹 필터로 소결하였다. TMA, H_2S , NH_3 및 CH_3COOH 의 4가지 실내 오염 물질을 사용하여, 다음과 같은 연구를 하였다. a) 기계적 특성 및 다공성에 대한 소결 온도 및 성형 압력의 영향에 대한 조사, b) 4종류의 실내 공기 오염 물질을 사용한 다공성 규조토 세라믹 필터의 흡착 효율 조사, c) 실내 대기 오염 물질의 흡착 메커니즘 및 흡착 과정을 이해하고 최적화하기 위한 흡착 등온선 및 동역학.

1.2 논문의 구성 및 개요

제1장은 연구의 목적, 필요성을 설명하였다.

제2장은 규조토와 PEG를 혼합하여, 규조토 세라믹을 소결하였다. 소결한 규조토 세라믹은 압축 강도, 밀도, SEM 및 EDX 등에 의하여 필터로 사용하기 위한 최적 소결 조건을 결정하였다. 또한, 이와 같은 조건에서 소결한 규조토 세라믹 필터를 사용하여 알칼리성 대기 오염 물질인 TMA 및 NH_3 의 흡착 특성을 평가하였다.

제3장은 제2장에서 최적 조건에서 소결한 규조토 세라믹 필터를 사용하여 산성인 H_2S 및 CH_3COOH 의 흡착 특성을 평가하였다.

제4장은 실내 공기 오염 물질 제거를 위하여 황토 및 규조토를 필터로 성형하였다. TMA, H_2S , NH_3 및 CH_3COOH 실내 공기 오염 물질 4가지를 사용하여, 황토 및 다공성 규조토 필터의 흡착성능을 평가하였다.

제5장은 규조토 세라믹 필터의 대기 오염 물질 (TMA, H_2S , NH_3 및 CH_3COOH) 흡착성능을 흡착 등온선 및 운동 모델로 평가하였다. 등온선 모델은 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 모델로 분석하였으며, 운동 모델은 Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich 운동 모델 및 intraparticle diffusion 모델을 사용하였다.

제6장은 본 논문에서 얻어진 결론을 요약하였다.

참고문헌

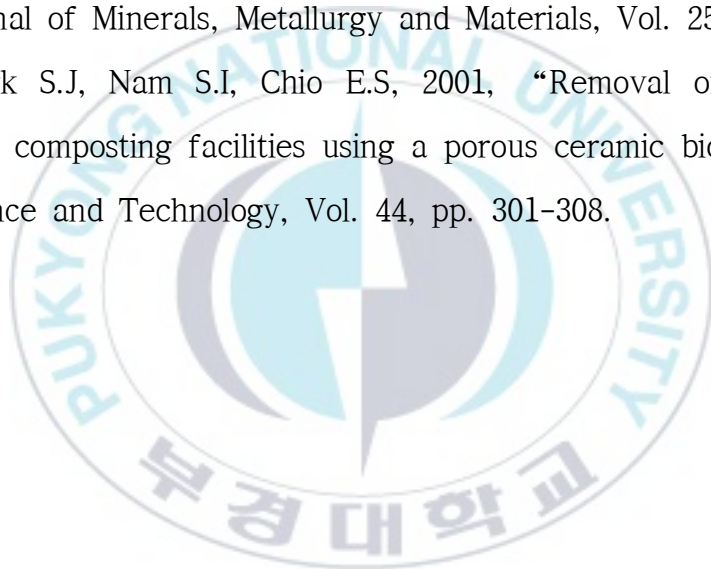
- [1] Greil P, 2002, “Advanced engineering ceramics” , Advanced Engineering Materials, Vol. 4, pp. 247-254.
- [2] Scheffler M, Colombo P, 2005, “Cellular Ceramics: Structure, Manufacturing, Properties and Applications” , Wiley-VCH, Weinheim.
- [3] Richardson J.T, Peng Y, Remue D, 2000, “Properties of ceramic foam catalyst supports: pressure drop” , Applied Catalysis A: General, Vol. 204, pp. 19-32.
- [4] Benfer S, Árki P, Tomandl G, 2004, “Ceramic membranes for filtration applications —preparation and characterization. Advanced Engineering Materials, Vol. 6, pp. 495-500.
- [5] Weili Wu, Songyan Cong, “Modified diatomite forms in the rubber nanocomposites” , Journal of thermoplastic composite materials (2018)
- [6] Danil de Namor A.F, El Gamouz A, Frangie S, Martinez V, Valiente L, A Webb O, 2012, “Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 241-242, pp. 14-31.
- [7] Mymrine V, Ponte M.J.J.S, Ponte H.A, Kaminari N.M.S, Pawlowsky U, Solyon G.J.P, 2013, “Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication” , Construction and Building

- Materials, Vol. 41, pp. 360–364.
- [8] Fu X, Liu Z, Xiao Y, Wang J, Lei J, 2015, “Preparation and properties of lauric acid/diatomite composites as novel form-stable phase change materials for thermal energy storage” , Energy and Buildings, Vol. 104, pp. 244–249.
- [9] Han L.H, Li F, Deng X, Wang J, Zhang H, Zhang S, 2017, “Foam-gel casting preparation, microstructure and thermal insulation performance of porous diatomite ceramics with hierarchical pore structures” , Journal of the European Ceramic Society, Vol. 37, pp. 2717–2725.
- [10] Yang G.F, Feng L.J, Wang S.F, Yang Q, Xu X.Y, Zhu L, 2015, “Performance and enhanced mechanism of a novel bio-diatomite biofilm pretreatment process treating polluted raw water” , Bioresource Technology, Vol. 191, pp. 271–280.
- [11] Yuan C, Li M, Wang M, Zhang L, 2018, “Cationic dye-diatomite composites: Novel dusting powders for developing latent fingerprints” , Dyes and Pigments, Vol. 153, pp. 18–25.
- [12] Han D, Currell M.J, Cao G, 2016, “Deep challenges for China’s war on water pollution” , Environmental Pollution, Vol. 218, pp. 1222–1233.
- [13] Austruy A, Yung L, Ambrosi J.P, Girardclos O, Keller C, Angeletti B, J. D, Chamaret P, Chalot M, 2019, “Evaluation of historical atmospheric pollution in an industrial area by dendrochemical approaches” , Chemosphere, Vol. 220, pp. 116–126.

- [14] Papaioannou D, Kalavrouziotis I.K, Koukoulakis P.H, 2018, “Papadopoulos F, Psoma P, Interrelationships of metal transfer factor under wastewater reuse and soil pollution” , Journal of Environmental Management, Vol. 216, pp. 328-336.
- [15] Zhu X, Qiu H, Wang L, Duan Z, Yu H, Deng R, Zhang Y, Zhou L, 2019, “Risks of hospital admissions from a spectrum of causes associated with particulate matter pollution” , Science of the Total Environment, Vol. 656, pp. 90-100.
- [16] Amoatey P, Omidvarborna H, Baawain M.S, Al-Mamun A, 2018, “Indoor air pollution and exposure assessment of the gulf cooperation council countries: A critical review” , Environment International, Vol. 121, pp. 491-506.
- [17] Veeken A.H.M, Hamelers H.V.M, 1999, “Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids” , Water Science and Technology, Vol. 40, pp. 129-136.
- [18] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E, 2004, “Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method” , Chemosphere, Vol. 56, pp. 91-106.
- [19] Zhang, X, Gao, B, Creamer, A.E, Cao C, Li Y, 2017, “Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: a review” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 338, pp. 102-123.
- [20] Tawalbeh M, Mojiljly A.A, Al-Othman A, Hilal N, 2018, “Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water” ,

- Desalination, Vol. 447, pp. 182-202.
- [21] Chen Q, Yao Y, Li X, Lu J, Zhou J, Huang Z, 2018, “Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates” , Journal of Water Process Engineering, Vol. 26, pp. 289-300.
- [22] Yan S, Huo W, Yang J, Zhang X, Wang Q, Wang L, Pan Y, Huang Y, 2018, “Green synthesis and influence of calcined temperature on the formation of novel porous diatomite microspheres for efficient adsorption of dyes” , Powder Technology, Vol. 329, pp. 260-269.
- [23] Yuan W, Yuan P, Liu D, Yu W, Deng L, Chen F, 2015, “Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption” Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 206, pp. 184-193.
- [24] Ekpunobi U.E, Agbo S.U, Ajiwe V.I.E, 2019, “Evaluation of the mixtures of clay, diatomite, and sawdust for production of ceramic pot filters for water treatment interventions using locally sourced materials” , Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 7, pp. 102791.
- [25] Sari A, Citak D, Tuzen M, 2010, “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite” , Chemical Engineering Journal, Vol. 162, pp. 521-527.

- [26] Wang W, 2012, “A Hybrid Treatment System Combining Enforced Diatomite Process Followed by Biological Aerated Filters for Wastewater Treatment” , *Procedia Environmental Sciences*, Vol. 12, pp. 79-86.
- [27] Gao R, Sun Q, Fang Z, Li G, Jia M, Hou X, 2018, “Preparation of nano-TiO₂/diatomite-based porous ceramics and their photocatalytic kinetics for formaldehyde degradation” , *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Vol. 25, pp. 73-79.
- [28] Park S.J, Nam S.I, Chio E.S, 2001, “Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter” , *Water Science and Technology*, Vol. 44, pp. 301-308.



제2장

알칼리성 가스(TMA, NH₃) 흡착



2.1 서언

암모니아(NH_3)는 질소와 수소의 화합물이며, 무색이지만 매우 냄새를 가지는 가스이다. 암모니아 배출은 주로 비료 제조업, 가축과 가금류, 화석 연료 연소, 코크스 제조 및 냉장 시스템 등에서 방출된다. 이 중 비료 생산 및 가축 관리는 총 암모니아 배출량의 약 90%를 차지한다 [1,2]. 암모니아 오염은 물 부영양화의 주요 원인으로 시아 노 박테리아, 녹색, 규조류 등의 식물성 플랑크톤이 많이 증가한다. 또한, 암모니아는 낮은 농도에서 오랫동안 눈, 피부 및 호흡기를 공격할 수 있으므로 강한 대기 오염 물질로 간주한다. 50-100ppm 범위의 장기 노출은 인간 중독을 유발할 수 있으며, 임계값 300ppm의 높은 농도에서 사망하지 않더라도 후두염, 후두 경련, 기관지염과 같은 치명적인 손상을 일으킬 수 있다. [1-3]. 트리메틸아민[TMA, $\text{N}(\text{CH}_3)_3$]은 강한 썩은 어류 악취를 갖는 질소 함유 휘발성 유기 화합물이다. 인간의 건강과 환경에 해로운 중요한 대기 오염 물질이다. TMA 배출은 주로 동물, 어류, 식물과 하수의 분해 때문에 생성된다 [4,5]. TMA는 썩은 생선 냄새, 일부 감염 및 구취의 주요 원인이며 [6], 발암성 특성을 갖는 것으로 보고되었다 [7]. 또한 TMA는 신체적으로 호흡기 및 폐에 치명적인 영향을 미치며, 10분 이상 240ppm 노출시 폐독성 및 신경독성과 같은 현상이 나타난다 [8,17]. 반면, 경제의 급속한 발전과 생활 수준의 향상으로 인해 실내 악취 문제는 사람들을 불쾌하고 역겨운 감정을 불러일으키고 따라서 인간의 건강과 환경을 보호하기 위해 실내 공기 정화를 위해 친환경적이고 비용 효율적인 제거 기술을 개발해야 한다.

본 장에서는 다공성이 규조토를 사용한 규조토 필터를 개발하고, 4가지 실내 공기 오염 물질 중에서 알칼리성인 TMA 및 NH_3 의 흡착 특성을 평가하였다.

2.2 재료 및 실험방법

2.2.1 필터의 제조

규조토 분말은 Linjiang Imerys Diatomite Company Co. Ltd. China에서 제조한 시판 중인 것을 사용하였다. 일반적으로 규조토 분말의 비표면적은 19~65 m²/g이고, 기공 크기는 0.4~1.4 cm³/g이다. 다공성 규조토 세라믹 필터의 제조 공정은 Fig. 2.1에 나타낸다.

규조토 세라믹 필터는 규조토의 성형성을 위하여 폴리에틸렌 글리콜 4,000 (PEG) [H(CH₂CH₂O)_nOH]을 첨가하였다. 첨가제 PEG의 양에 따르는 영향을 평가하기 위하여, PEG의 양(18.6% 및 22.2 wt.%)을 다르게 하였다. 규조토는 81.4 wt.% 및 77.8 wt.%를 사용하였다. 2종류의 혼합물은 교반기를 사용하여 10분 동안 혼합하고, 규조토 슬러리는 60℃에서 1.5시간 동안 오븐 건조하여, 분말로 만들었다. 필터에 적용하기 위한 적정 압축 강도, 미세구조 및 다공성의 평가는 분말 0.8g을 직경 10mm 실린더형 몰드에 주입하고, 2, 5 및 8MPa 성형 압력의 영향을 조사하였다. 압축시험은 크로스헤드 속도 0.5mm/min의 만능시험기를 사용하여, 실온에서 3개씩 실시하였다. 규조토 분말의 화학 조성은 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer : Horiba (Japan))를 사용하여 분석하였다. 규조토 분말 및 소결된 규조토의 형상 및 결정구조는 각각 FE-SEM (Scanning Electron Microscope; TESCAN (Czech), VEGA) 및 XRD (X-Ray Diffractometer: Rigaku(Japan), Ultima IV)로 분석하였다. 규조토 분말은 열중량 분석 (Thermogravimetric analyzer, TGA 7, Perkin Elmer, USA)을 수행하였다. 또한, 소결된 규조토의 부피 및 질량을 계산

함으로써 다양한 온도에서 밀도를 구하였다.

상기 평가에서 최적의 규조토 필터 제조 조건에서 35 x 35 x 3mm의 필터를 제조하였다. PEG 제거 조건으로 승온 속도 10°C/min로 600°C에서 2시간 유지하였다. 고온으로 올라갈수록 흡착에 요구되는 비표면적이 저하되는 것을 선행 연구에서 확인[9]할 수 있어 초기 PEG 제거를 위해서는 초기 10°C/min 시행하고, 30°C/min의 온도 상승 속도로 900~1400°C에서 1시간 유지하여 상압 소결하였다.



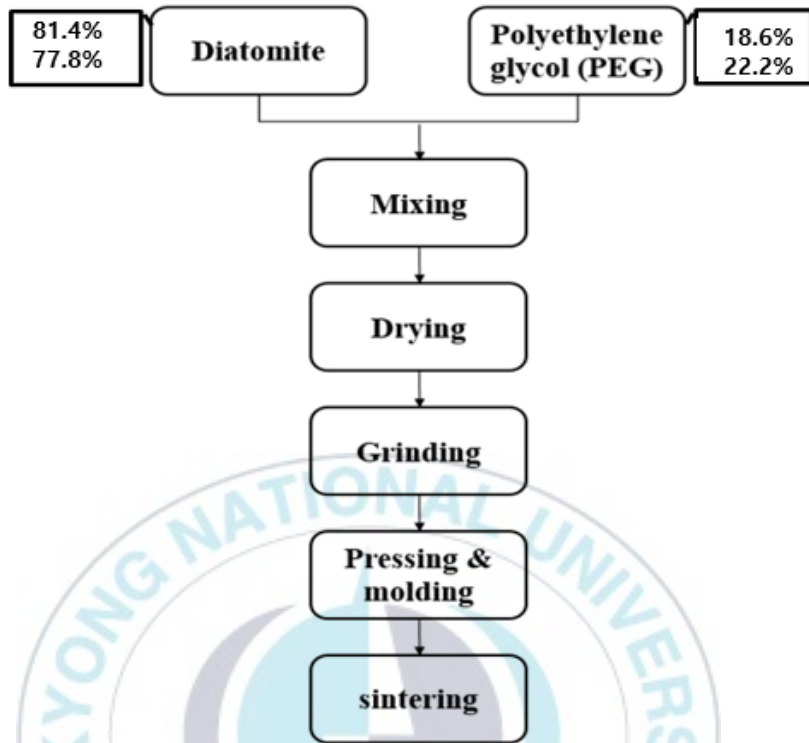


Fig. 2.1 Preparation process of diatomite ceramic filter.

2.2.2 필터의 축매 처리

제조된 규조토 세라믹 필터는 필터의 효능을 향상하기 위하여 축매 용액(H_3PO_4 , 85.0 %)에 침지하였다. 규조토 세라믹 필터의 침지 공정을 Fig. 2.2에 나타내었다. 축매 용액은 40 wt.% H_3PO_4 에 20 wt.% 증류수 및 40 wt.% 바인더와 혼합하여 제조하였다. 축매 용액에 필터를 2분간 침지하고, 공기 중에서 24시간 동안 자연 건조했다. 필터는 90°C에서 20분 오븐 건조하여 [8], 흡착실험에 사용하였다.



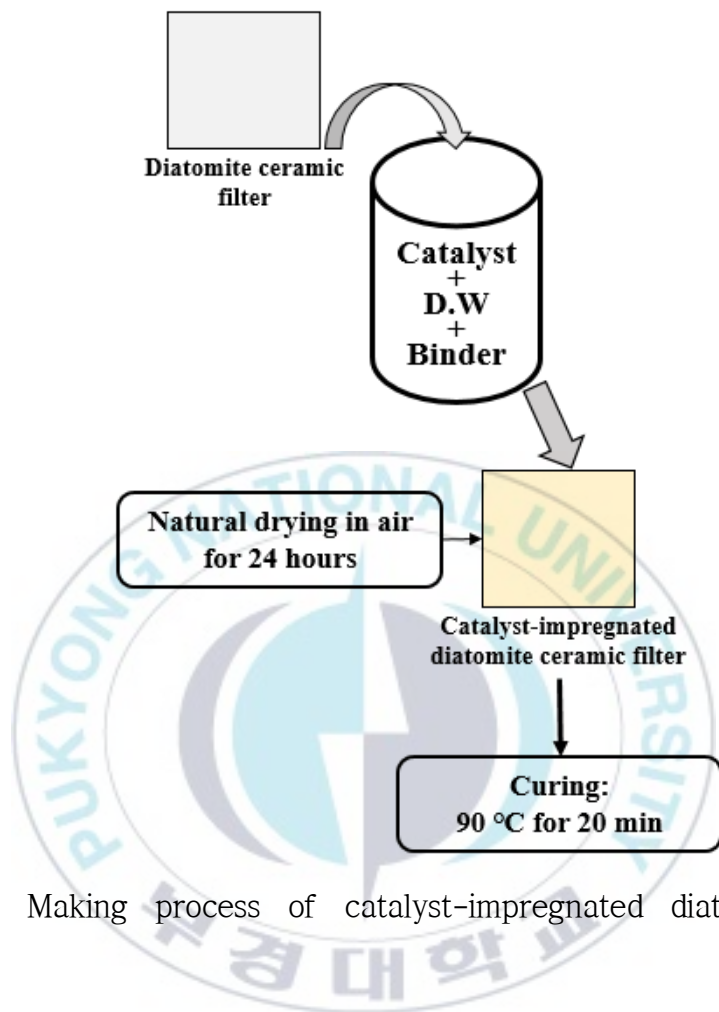


Fig. 2.2 Making process of catalyst-impregnated diatomite ceramic filter.

2.2.3 알칼리성 가스의 흡착

알칼리성 가스의 흡착을 위한 실험 장치는 Fig. 2.3(a)와 같이 밀폐된 플라스틱 챔버 부피 100L로 만들었다. 필터는 오염 가스의 빠른 흐름을 위하여 팬에 부착하였다. 세라믹 필터의 흡착은 최적 조건으로 습도 60%와 20°C [8]에서 실시하였다. 흡착실험 때 초기 농도는 200ppm이며, NH₃ 28.0~30.0% 용액(48.8 μL), TMA 30% 용액(172.5 μL)을 각각 뜨거운 패드에 놓고 15분 동안 가열하며 이때 챔버 내 팬의 속도는 4.8 m/s이다. 오염 가스의 농도는 검출기를 사용하며 Fig. 2.3(b)와 같으며 측정 시간은 10분, 20분, 30분, 60분 그리고 120분에 측정하였다. 모든 흡착 시험은 2회 이상 수행하고, 평균값을 사용하였다. 규조토 세라믹 필터의 흡착 용량은 식(2.1)로 계산하였다.

$$\text{Absorption capacity} \left(\frac{\text{mg.adsorbate}}{\text{g.adsorbent}} \right) = \frac{V_c}{w} \times \frac{MW}{V_M} \times (C_i - C_f) \quad (2.1)$$

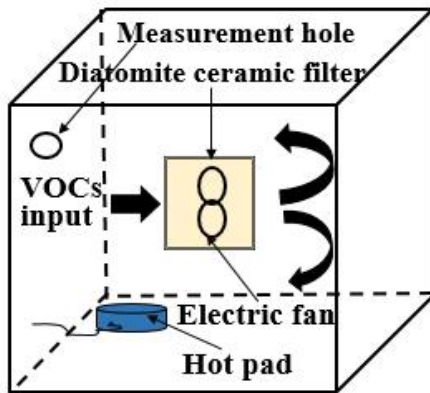
여기서 $V_c (m^3)$: 실험 챔버의 부피

$w(g)$: 규조토 세라믹 필터 질량

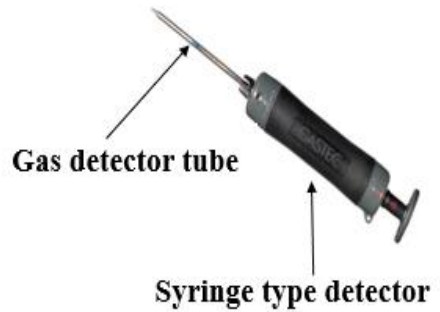
$MW (34g/mol)$: 흡착물의 분자 질량

$V_m (24 L/mol)$: 20°C 에서 가스의 몰 부피

$C_{i \text{ or } f} (ppm)$: 흡착물의 초기 또는 최종 농도

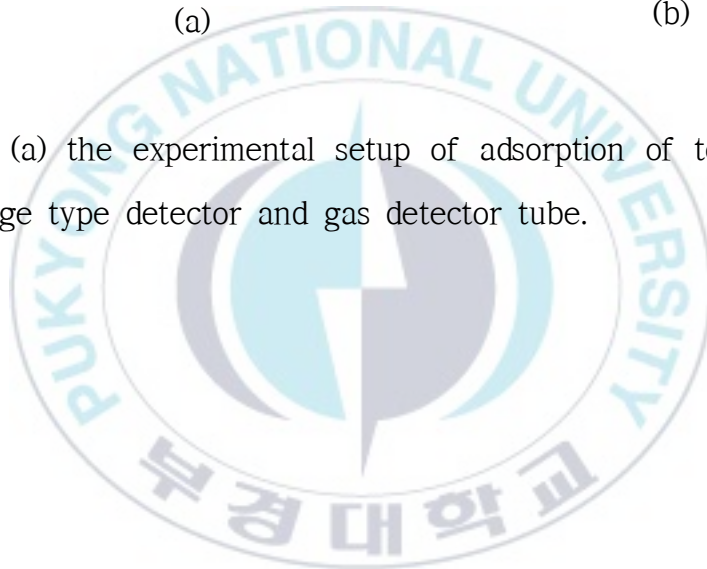


(a)



(b)

Fig. 2.3 (a) the experimental setup of adsorption of toxic gases, and (b) syringe type detector and gas detector tube.



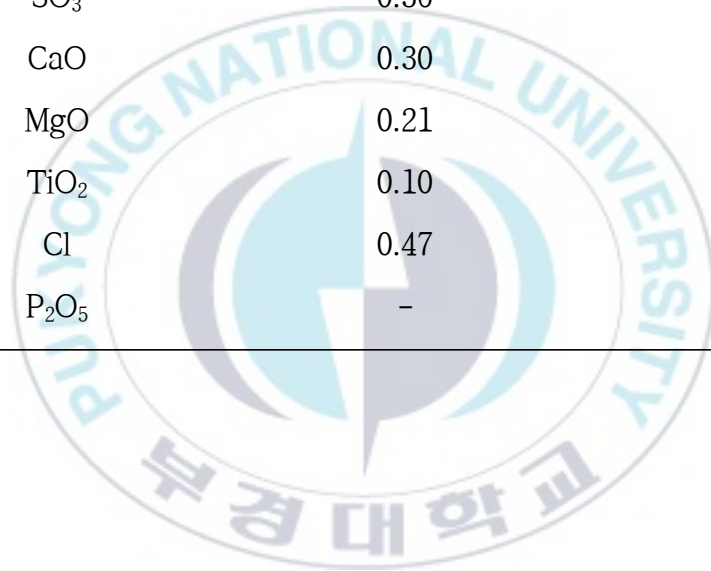
2.3 결과 및 고찰

2.3.1 규조토의 특성

규조토의 조성은 조류가 살았던 환경 및 규조토가 형성된 지질학적 조건을 포함하여 몇 가지 중요한 정보를 제공할 수 있다. Linjiang Imerys Diatomite Company Co. Ltd.의 규조토는 Qingdao Best Diatomite Co. Ltd Ltd [10]와 비교하였으며, 화학 조성은 Table 2.1에 나타내었다. SO_3 와 Cl은 본 연구에 사용된 규조토에서만 발견되었으며, P_2O_5 는 Qingdao Best Diatomite Co. Ltd의 규조토에서 검출되었다. 이것은 Linjiang Imerys 규조류는 유황 및 염소 함유 환경에서 살았으며, Qingdao Best 규조류는 인 성분 환경에서 살았음을 나타낸다. 반면, Linjiang Imerys 규조토의 실리카(92.43%)는 Qingdao Best 규조토의 실리카(89.6 %)보다 함량이 많았다. 다른 연구[11]에 따르면, 실리카(SiO_2) 함량이 85%를 초과하면, 규조토는 고순도 규조토로 간주하며 시판되는 셀라이트 필터를 개발하는 데 이상적이다. 다른 불순물은 Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 및 TiO_2 이다.

Table 2.1 Chemical composition of diatomite powders.

| Compound | Diatomite (wt.%) (Linjiang Imerys) | Diatomite (wt.%) [9] (Qingdao Best) |
|------------------------------------|---------------------------------------|--|
| SiO ₂ | 92.43 | 89.6 |
| Na ₂ O+K ₂ O | 3.00 | 3.3 |
| Al ₂ O ₃ | 1.63 | 4.0 |
| Fe ₂ O ₃ | 1.50 | 1.5 |
| SO ₃ | 0.36 | - |
| CaO | 0.30 | 0.5 |
| MgO | 0.21 | 0.6 |
| TiO ₂ | 0.10 | 0.2 |
| Cl | 0.47 | - |
| P ₂ O ₅ | - | 0.2 |



규조토의 휘발 특성을 정량하기 위하여 10°C/min의 가열 속도로 N₂ 기체에서 열중량 분석을 수행하고, 그 결과를 Fig. 2.4에 나타내었다. 규조토 TGA 곡선에서 중량 손실은 큰 변화가 없다. 이것은 규조토 분말이 휘발성 불순물을 함유하지 않음을 의미한다. 이것은 규조토의 화학 성분 분석과 잘 일치한다. 일반적으로, 휘발성 불순물은 쉽게 2차 공극을 생성하고, 강화 과정 동안 규조토의 고유한 형상 특성에 영향을 줄 수 있다. Fig. 2.5에서 규조토의 XRD 패턴은 규조토가 주로 크리스토팔라이트로 구성되어 있음을 보여 준다. 따라서, 고온 소성 처리는 원래 비정질 실리카인 규조토의 큰 형상 변화 없이 크리스토팔라이트로 변형시킬 수 있다. 우수한 화학적 및 열적 안정성으로 인해 크리스토팔라이트는 많은 응용 분야에서 비정질 실리카보다 우수하다 [12]. Rockett et al. [13]은 크리스토팔라이트의 출현은 약 1,500°C에서 발생한다고 위상 관계에서 설명하였다. 그러나 실제 소결 온도는 1,500°C 이하에서 실시하였다. 이것은 Na₂O, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, MgO 및 TiO₂ (Table 1 참조)와 같은 불순물이 저온 공융 반응 및 액상의 형성을 촉진하기 때문이다. 결과적으로, 크리스토팔라이트의 형성 온도가 크게 저하하였다. 규조토 내 금속 산화물의 불순물이 액상 소결을 가속하는 용융상의 형성을 촉진한다는 것을 입증한 다른 문헌 [10,14]과 비슷한 결과가 발견되었다. Fig. 2.6은 규조토의 SEM 관찰 결과이다. 규조토는 주로 판과 파괴된 입자로 구성되며, 판이 기본적으로 높은 다공성 구조를 나타낸다는 것을 보여 준다. 파괴된 입자는 채취 및 후처리 과정에서 발생한다. 또한, 규조토의 비 표면적 및 기공 크기 분포는 BET 및 NL-DFT 방법에 기초하여 -196°C에서 N₂ 등온선 흡착-탈착을 사용하여 측정하였다.

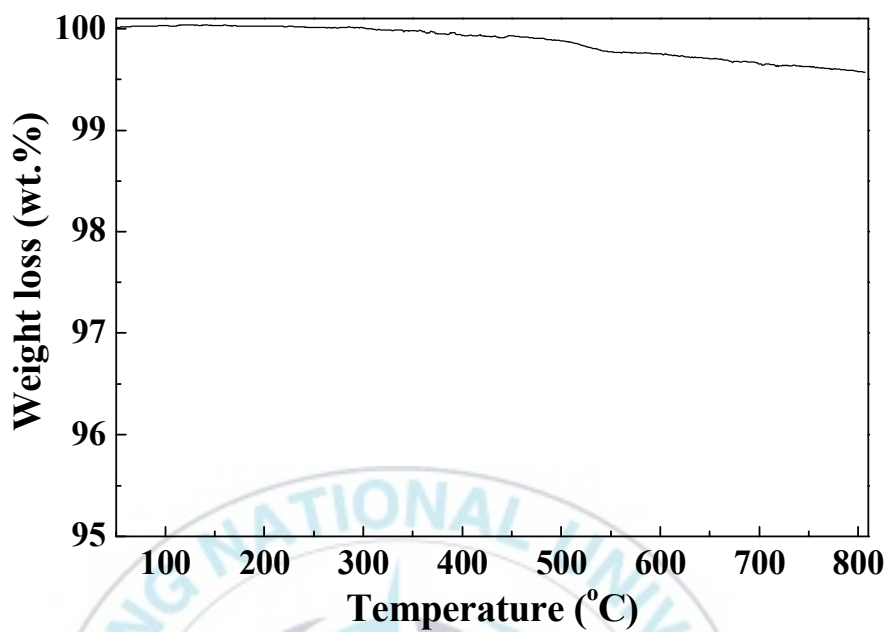


Fig. 2.4 The TGA curve of diatomite.

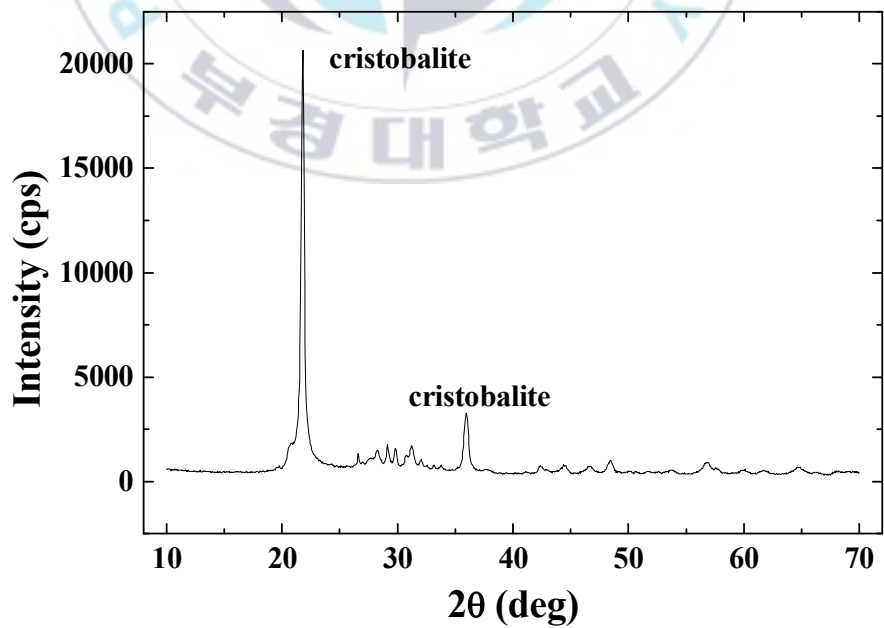


Fig. 2.5 X-ray diffraction pattern of diatomite.

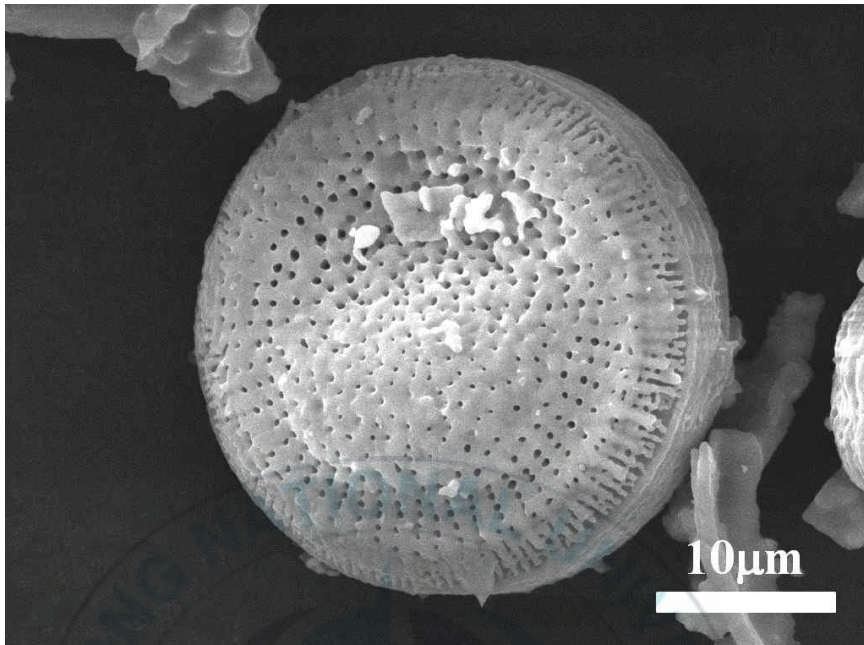


Fig. 2.6 SEM image of as-received diatomite.



2.3.2 소결온도와 성형압력이 밀도와 압축강도에 미치는 영향

Fig. 2.7은 2종류의 PEG 함량으로 2, 5 및 8MPa의 압력에서 성형하고, 900°C ~ 1,400°C의 소결 온도에 대한 규조토 세라믹 필터의 밀도 변화를 보여 준다. 밀도는 소결 온도가 증가함에 따라 증가한다. 밀도 증가 경향은 주로 900°C에서 1,200°C까지 완만한 상승 단계와 1,200°C에서 1,400°C까지 급속 상승 단계를 포함하는 두 단계로 구성됨을 알 수 있다. 첫 번째 완만한 상승 단계에서 규조토 세라믹 필터의 밀도는 900°C에서 1.0g/cm³에서 1,200°C에서 약 1.1g/cm³로 증가했다. 이것은 낮은 소결 온도 때문에 소결될 수 없었다. Fig. 2.8(a)는 900°C에서 소결하였으며, 규조토의 높은 다공성 구조에는 큰 변화가 없음을 보여 준다. 규조토 단상체 내의 큰 기공은 입자 간 공극에 의해 생성된다. 이 미세구조는 입자 간 및 입자 내 공극을 특징으로 하는 전형적인 바이 모달 다공성 물질이다. 소결 온도 1,000°C인 Fig. 2.8(b)는 900°C인 Fig. 2.8(a)와 유사하게 여전히 높은 다공성 구조를 유지함을 알 수 있다. 소결 온도가 1,100°C로 상승하면 규조토 분말이 부분적으로 녹기 시작하고, 이 영역에 액상이 축적된다. 즉, 두 입자 사이의 접촉점이 Fig. 2.8(c)와 같이 형성된다. Akhtar et al. [10]의 연구에서도 동일한 현상이 발견되었다. 또한, 규조토 소결의 공융 반응이 약 1,150°C (본 연구에서는 1,100°C에 가까움)에서 일어난다는 다른 연구 [13,14]와 일치한다, 즉, Na₂O, K₂O, Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO 등과 같은 금속 산화물의 존재는 액체상의 형성하는 것이다. 급속 상승 단계 동안, 규조토 세라믹 필터의 밀도는 1200°C에서 대략 1.1g/cm³, 1,400°C에서 약 2.0g/cm³로 많이 증가하였다. 소결 온도가 증가함에 따라, Fig 2.8(d) 및 (e)는 규조토 분말의 용융 상이 점점 더

많아지고 있으며, 내부 다공성 구조가 실질적으로 폐쇄되고 붕괴하는 것을 보여 준다. 마지막으로, 소결 온도가 Fig. 2.8(f)와 같이 1,400°C로 상승하면, 규조토 입자는 용융상으로 완전히 덮여 있고 규조토 기공은 액체상 규조토로 완전히 채워졌다. 규조토 세라믹 필터의 소결 밀도에 대한 성형 압력 및 PEG 함량의 영향과 관련하여, 성형 압력 및 PEG 함량이 규조토 세라믹 필터의 밀도에 영향이 없음을 Fig. 7에서 명확하게 볼 수 있다. 따라서 이는 소결 온도가 규조토 분말의 소결을 위한 가장 중요한 파라미터임을 나타낸다.



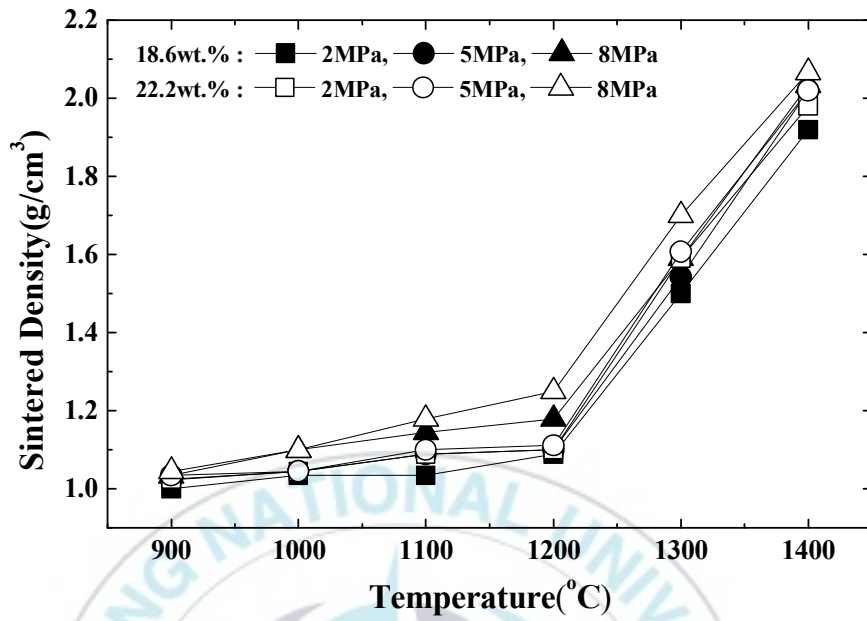


Fig. 2.7 Density of diatomite ceramic filter as a function of sintering temperature.

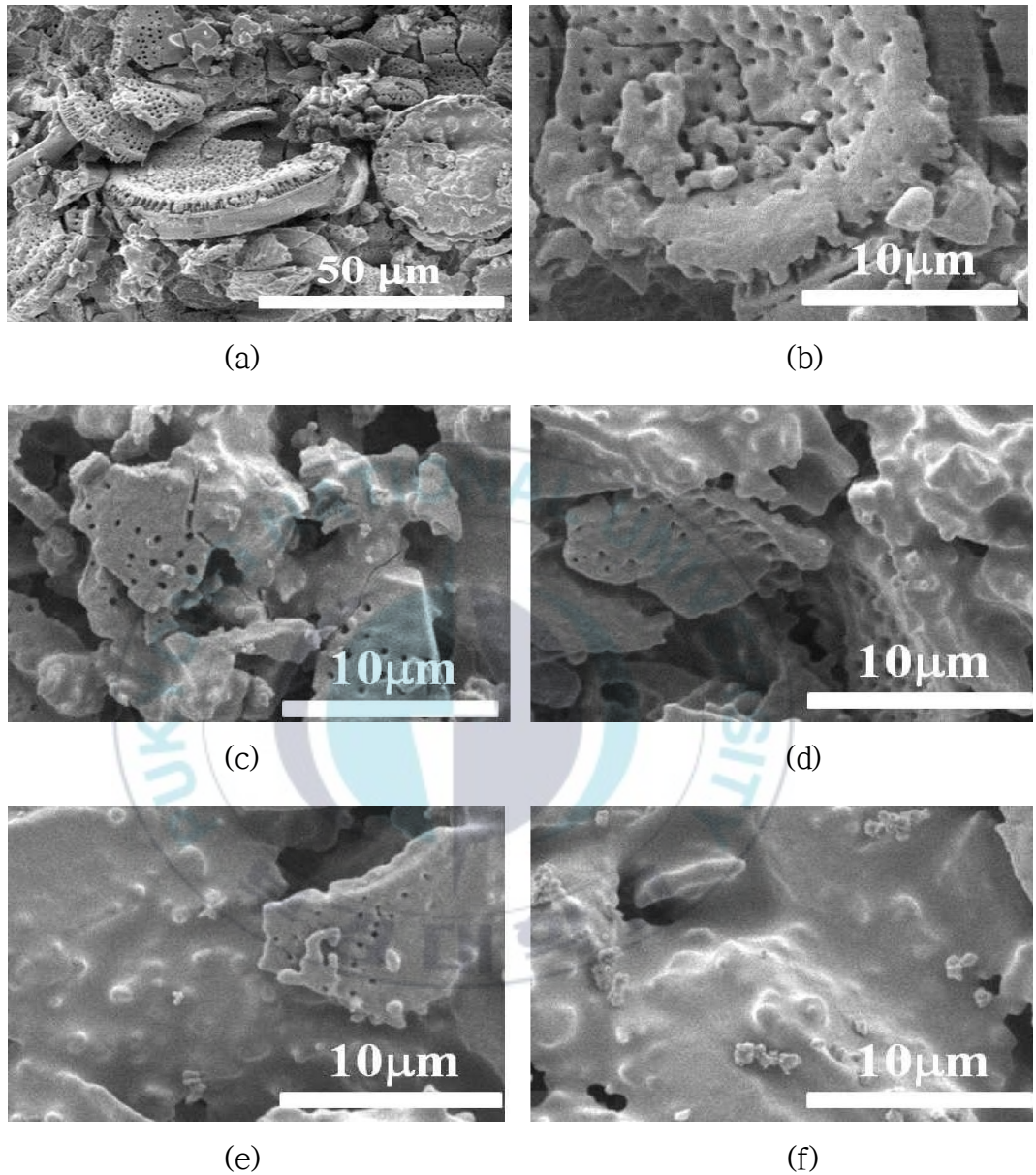


Fig. 2.8 SEM images of the fractured surfaces of the diatomite ceramic filter at different sintering temperatures of: (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C and (f) 1400°C. (Molding pressure of 2MPa, PEG concentration of 18.6wt.%)

규조토 세라믹 필터의 압축 강도는 밀도의 거동과 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 소결 온도가 증가함에 따라 압축 강도는 Fig. 2.9에 나타난 것과 같이 증가한다. 그러나 Fig. 2.9의 데이터는 약간의 차이가 있음을 알 수 있다. PEG 함량 18.6wt.%인 규조토 세라믹 필터는 22.2wt.%보다 높은 압축 강도를 얻었다. Dorey et al. [15]에 따르면, 다공성이 많을수록 열충격 후 균열 전파에 대한 저항이 커져 상대적으로 높은 압축 강도 값이 얻어졌다. 이 연구에서, 더 많은 PEG가 첨가될수록, 더 많은 공극이 차단되었으므로, 18.6wt.%의 압축 강도는 22.2wt.%의 압축 강도보다 더 높았다. 이러한 현상은 Fig. 2.10에서 알 수 있다. 확실하게 18.6wt.% 규조토 소결체는 동일한 성형 압력에서 22.2wt.%의 구조와 비교하여 더 많은 다공성 구조를 나타내는 것을 관찰할 수 있다. 한편, 소결 온도가 1,400°C로 증가하면, 성형 압력이 증가함에 따라 규조토 세라믹 필터의 압축 강도가 감소하였다. 이러한 현상은 두 가지로 설명할 수 있다. 1) 성형 압력이 증가하면 다공성이 감소한다. 다공성이 많을수록 균열 전파를 방지하여 압축 강도를 높일 수 있다. 2) 소결 공정 동안, 높은 성형 압력에서 발생한 잔류 응력은 압축 강도를 감소시킨다. 이것은 Kobayashi et al. [16]이 강도와 파괴 인성에 대한 압력의 영향을 보고하였다.

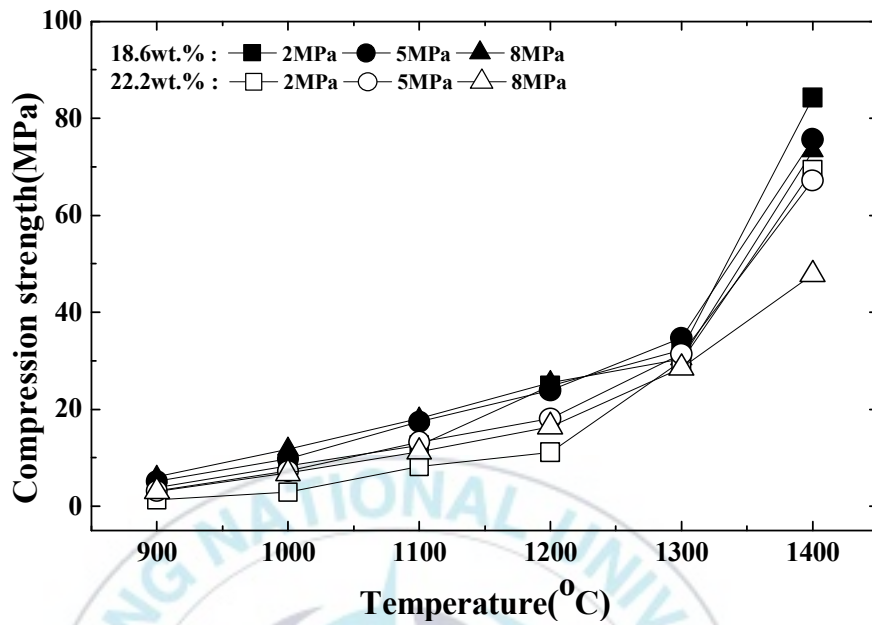


Fig. 2.9 Compressive strength of diatomite ceramic filter as a function of sintering temperature.

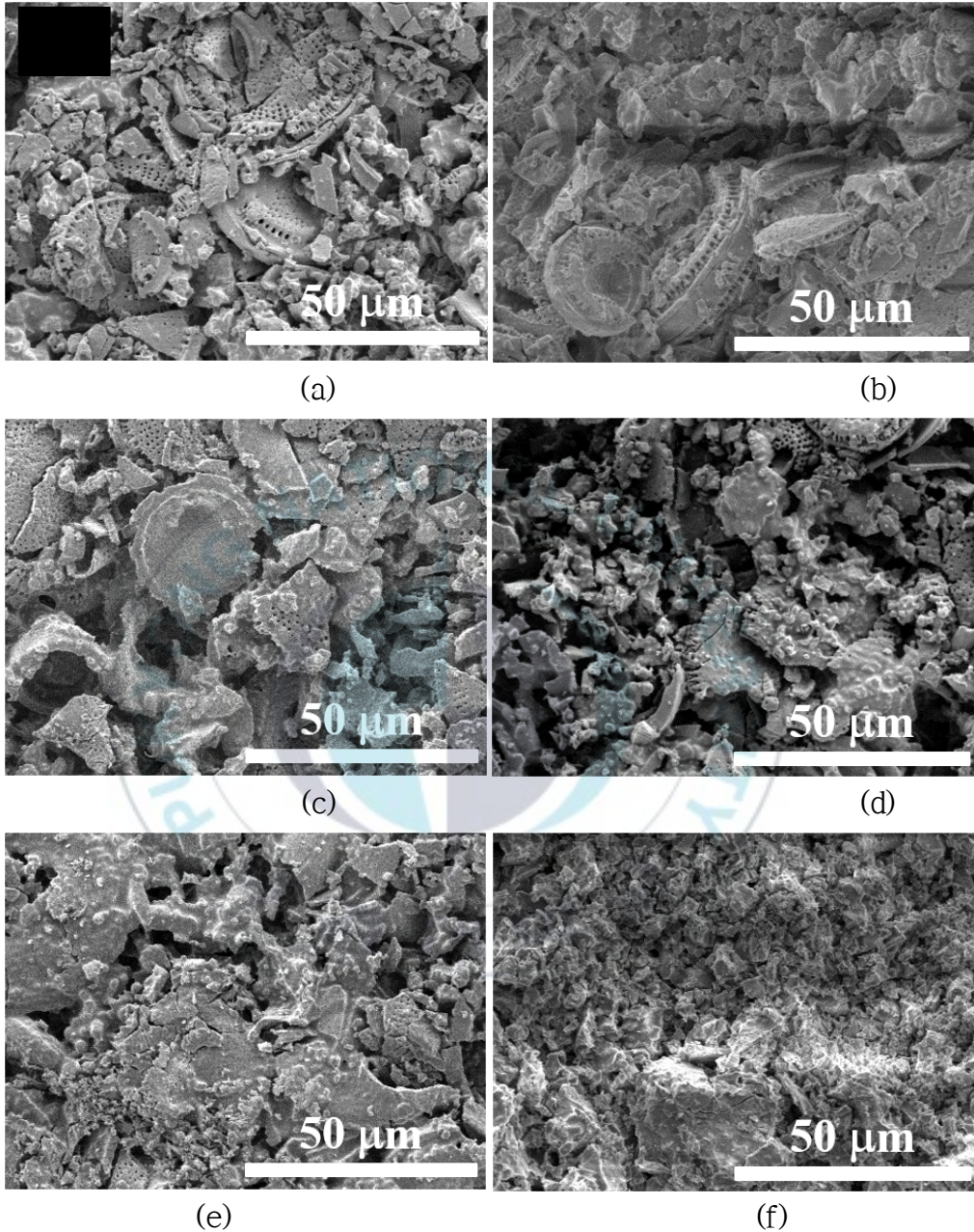
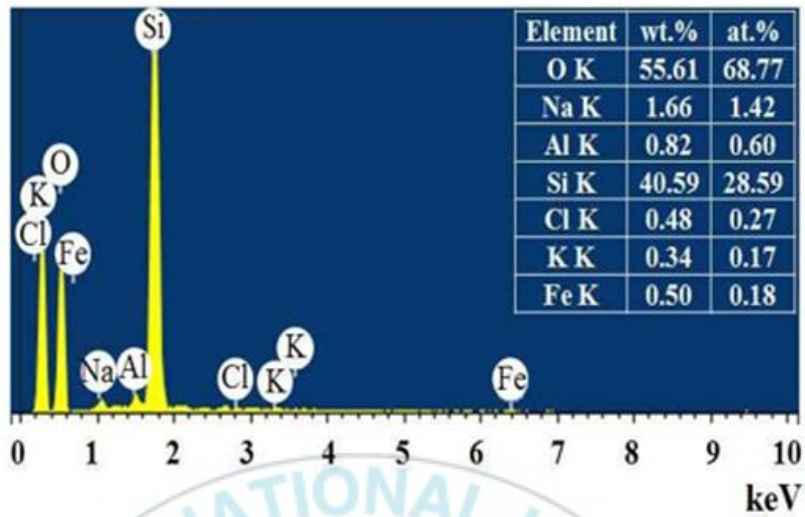
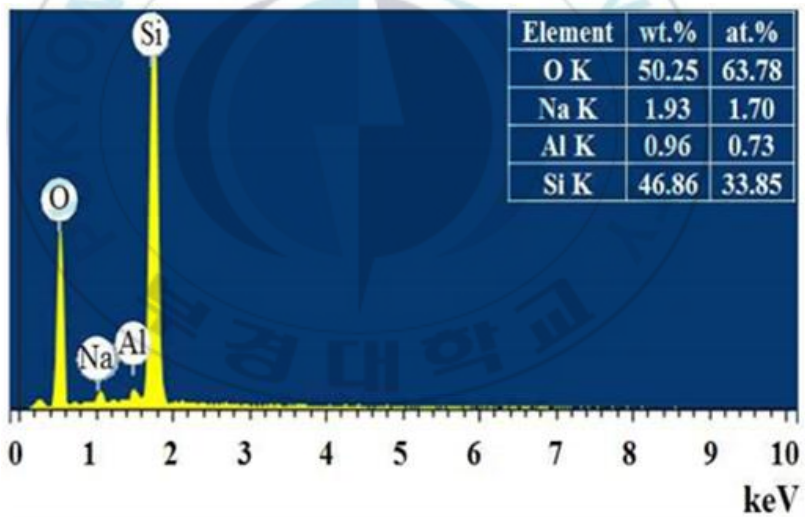


Fig. 2.10 SEM images of fractured surface of diatomite ceramic filter at (a) 900°C with 18.6wt.%, (b) 1100°C with 18.6wt.%, (c) 1300°C with 18.6wt.%, (d) 900°C with 22.2wt.%, (e) 1100°C with 22.2wt.%, (f) 1300°C with 22.2wt.%. (Molding pressure: 5MPa)

금속 원소가 어떻게 규조토 분말의 소결 과정에 관여하고, 영향을 미치는지 탐구하기 위하여 EDS 분석을 수행하였다. 위에서의 결과를 근거로, 규조토 분말 및 1,100°C 에서 소결된 규조토 세라믹은 EDS 분석하였다. Fig. 2.11(a)에서 규조토 분말은 O, Na, Al, Si, Cl, K 및 Fe를 포함한 화학 원소가 EDS 피크로 확인되었다. 1100 °C 에서 소결한 규조토 세라믹은 Fig. 2.11(b)와 같이 O, Na, Al 및 Si의 4개 피크가 얻어졌으며, 1,100°C 소결 온도에서 액상의 Na 및 Al의 존재를 나타낸다. 이것은 금속 산화물의 불순물은 저온 공융 형성에 유리하여 실리카가 풍부한 입자에서 용융상을 형성함을 알 수 있다. 다른 연구에서도 비슷한 결과가 확인되었다 [10,17]. 또한, 소결 공정 후에 Cl, K 및 Fe와 같은 다른 화학 원소가 사라졌으며, 이것은 소결 공정 중에 완전히 휘발되는 원소의 함량이 적기 때문에 이러한 공정이 소결 공정에도 관여한다는 것을 의미한다. 이것은 Fig. 2.11(a)와 (b)의 원소 차트에서도 확인할 수 있다. 분명히 Cl, K 및 Fe의 함량이 O, Na, Al 및 Si를 포함한 다른 원소의 함량보다 낮다는 것을 알 수 있다.



(a)

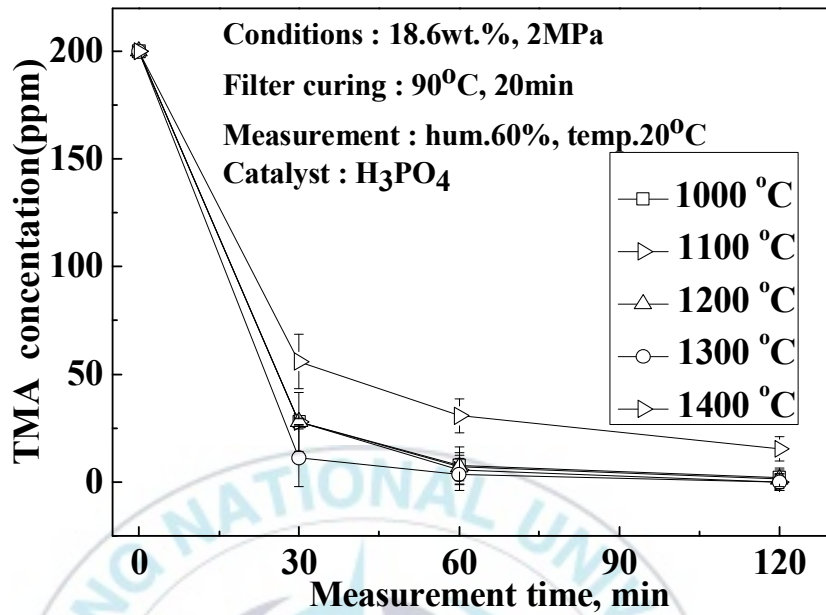


(b)

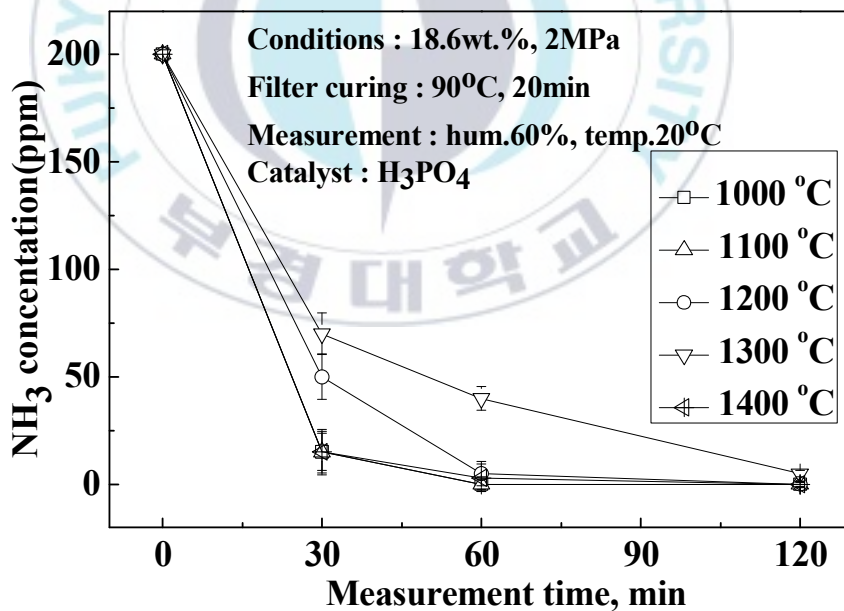
Fig. 2.11 EDS analysis of (a) as-received diatomite powder and (b) sintered diatomite ceramic with a PEG of 18.6wt.% at a molding pressure of 2MPa and sintering temperature of 1100°C.

2.3.3 소결 조건에 의한 TMA 및 NH₃ 흡착

위의 결과에서, 2MPa의 성형 압력에서 PEG 18.6wt.%의 규조토 세라믹 필터를 소결하여, 필터의 흡착 효율을 평가하였다. Fig. 2.12는 소결 온도가 다른 규조토 세라믹 필터가 120분 이내에 2종류의 대기 오염 물질(TMA, NH₃)을 거의 완전하게 흡착할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 소결 온도가 증가함에 따라, 특히 TMA 흡착의 경우 흡착 효율이 감소하였다. 소결 온도 1,400°C 일 때, 규조토 세라믹 필터는 Fig. 2.12(a)와 같이 120분 동안 TMA (잔여 농도 약 15ppm)를 완전히 제거하지 못하였다. 반면 Fig. 2.12(b)에서 NH₃는 다양한 소결 온도의 필터가 모두 120분 이내에 NH₃ 가스를 완전히 제거할 수 있지만, 1,300°C 및 1,400°C 필터의 흡착 속도는 다른 샘플보다 느리다. 이것은 소결 온도가 대기 오염 물질 흡착에 중요한 매개 변수임을 나타낸다. 이것은 2.3.2절에서 설명한 것과 같이 소결 온도가 증가함에 따라서 압축 강도 및 밀도가 높아지기 때문이다. 그러나 밀도가 높을수록 다공성이 작아져서 높은 소결 온도에서 흡착 효율이 낮아진다. 한편, 소결 온도가 너무 낮으면, 소결 공정 후에 다공도가 얻어지지만, 압축 강도는 물 및 공기 여과와 같은 응용에 충분하지 않다. 본 연구에서 900°C 필터는 압축 강도가 낮으므로 대기 오염 물질을 흡착에 필터로서 적합하지 못하였다. Akhtar et al. [10]에 따르면, 압축 강도 18MPa은 물 및 공기 여과와 같은 응용 분야에 충분한 강도를 나타내었다. 본 연구의 1,100°C 필터의 압축 강도는 약 20MPa (Fig. 2.9 참조)이며, 이것은 2종류의 대기 오염 물질에 대한 우수한 흡착 효율을 나타내었다. 또한, 소결 온도가 낮을수록 에너지 소비가 적다. 따라서 1,100°C 규조토 세라믹 필터는 본 연구에서 최적이라 판단된다.



(a)



(b)

Fig. 2.12 Adsorption of (a) TMA, and (b) NH₃ by H₃PO₄-impregnated diatomite ceramic filter.

2.4 재생 연구

흡착 시험이 끝난 규조토 세라믹 필터는 아르곤 가스 분위기에서 22 0℃, 30min 동안 재생 처리하였다. 재생 필터는 2.2.3항과 같은 방법으로 흡착실험 하였으며, 재생 시험은 5회 수행하였다. Fig. 2.13은 5회 재생한 세라믹 필터의 TMA와 NH₃ 흡착성능을 나타낸다. TMA와 NH₃ 흡착성능은 1회의 재생에서는 약 90% 효율을 나타내었지만, 재생할수록 효율은 점점 떨어졌다. 5회 재생 필터의 효율은 약 70%를 나타내었다. 그러나 재생 필터의 흡착 효율은 NH₃가 TMA보다 우수하였다. 필터는 반복적으로 사용할수록 기공이 막힘으로 인하여, 흡착률과 탈착효율이 저감 됨을 알 수 있었다. 재생 후에 흡착 효율을 향상시키기 위하여, 화학적 재생 및 증기 재생과 같은 재생 방법 연구가 더 이루어져야 할 것이다 [17].

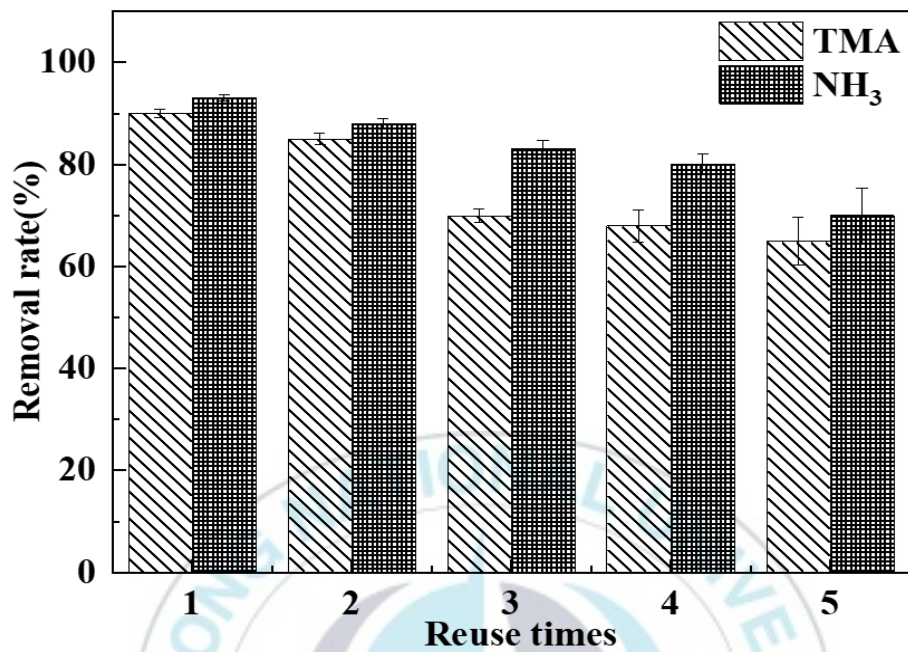


Fig. 2.13 Air pollutants (TMA, NH₃) removal with regenerated porous diatomite ceramic filter in the five reuse cycles after regeneration.

2.5 결론

본 연구는 규조토와 PEG를 혼합하여, 900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C의 서로 다른 온도에서 규조토 세라믹 필터를 소결하였다. 규조토 분말은 SEM, EDS, TGA 및 XRD 분석을 수행하였다. 규조토 세라믹 필터는 알칼리성인 TMA 및 NH₃ 흡착 능력을 평가하였다.

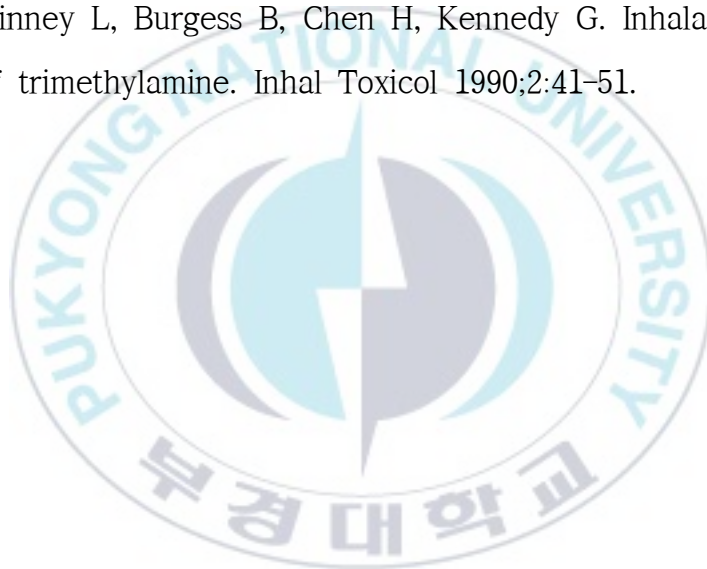
규조토는 열안정성이 우수하고, 기공이 많아서 대기 오염 물질을 흡착하기 위한 우수한 특성을 나타내었다. 또한, 압축 강도 및 밀도의 분석은 소결 온도가 규조토 소결에 가장 중요한 파라미터이며, 금속 산화물의 불순물은 규조토의 소결을 촉진하는 데 중요한 역할을 하였다. 또한, 알칼리성인 TMA 및 NH₃ 제거의 흡착 결과에 따라서, 규조토 세라믹 필터의 최적 제조 조건은 18.4wt.%의 PEG이고, 성형 압력은 2MPa이며, 소결 온도는 1,100°C이다. 최상의 조건에서 얻어진 필터는 TMA 61.58mg/g, NH₃ 17.12mg/g의 우수한 흡착성능을 나타내었다.

참고문헌

- [1] Phillips J, 1995, “Control and pollution prevention options for ammonia emissions” , EPA-456/R-95- 002, 1995.
- [2] Calvert S, Englund H.M, 1984, “Handbook of Air Pollution Technology” , Willey, New York.
- [3] Netting J, 2008, “North Carolina reflects on ammonia controls” , Nature, Vol. 406, pp. 928-928.
- [4] Sintermann J, Schallhardt S, Kajos M, Jocher M, Bracher A, Munger A, D.Johnson, Neftel A, Ruuskanen T, 2014, “Trimethylamine emissions in animalhusbandry” , Biogeosciences, Vol. 11, pp. 5073-5085.
- [5] Chien Y.C, Uang S.N, Kuo C.T, Shih T.S, Jen J.F, 2000, “Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection” , Analytica Chimica Acta, Vol. 419, pp. 73-79.
- [6] OSHA Occupational Chemical Database, “Occupational Safety and Health Administration ” , Department of Labor, U.S.A.
<https://www.osha.gov/chemicaldata/>
- [7] Ding Y, Shi J.Y, Wu W.X, Yin J, Chen Y.X, 2007, “Trimethylamine (TMA) biofiltration and transformation in biofilters” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 143, pp. 341-348.
- [8] Wang S, Nam H, Kim H, Nam K, 2016, “Cocoa activated carbon to remove VOCs (TMA, H₂S)” , 13th International Symposium on the Genetics of Industrial Microorganisms (GIM2016 WUHAN), pp. 277.

- [9] Jun-Gyu Kima, Weon-Pil Tai a, Ki-Ju Lee b, Won-Seung Cho. Effect of polyethylene glycol on the microstructure and PTCR characteristics of n-BaTiO₃ ceramics. *Ceramics International* 30 (2004) 2223-222
- [10] Akhtar F, Rehman Y, Bergström L, 2010, “A study of the sintering of diatomaceous earth to produce porous ceramic monoliths with bi-modal porosity and high strength”, *Powder Technology*, Vol. 201, pp. 253-257.
- [11] Martinovic S, Vlahovic M, Boljanac T, Pavlovic L, 2006, “Preparation of filter aids based on diatomites”, *International Journal of Mineral Processing*, Vol. 80, pp. 255-260.
- [12] Akhtar F, Vasseliev P.O, Bergström L, 2009, “Hierarchically porous ceramics from diatomite powders by pulse current processing”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 92, pp. 338-343.
- [13] Rockett T.J, Foster W.R, 1956, “Phase relations in the system boron oxide-silica”, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 48, pp. 75-80.
- [14] Šaponjić A, Stanković M, Majstorović J, Matović B, Ilić S, Egelja A, Kokunešoski M, 2015, “Porous ceramic monoliths based on diatomite”, *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 9745-9752.
- [15] Dorey R. A, Yeomans J.A, Smith P.A, 2002, “Effect of pore clustering on the mechanical properties of ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 403-409.

- [16] Wang X. H, Fuh J. Y. H, Wong Y. S and Tang Y. X, 2003, “Laser sintering of silica sand - mechanism and application to sand casting mould” , The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 21, pp. 1015-1020.
- [17] N. Ghasemzadeh, M. Ghadiri, A. Behroozsarand, Optimization of chemical regeneration procedures of spent activated carbon, Adv. Environ. Technol. 1 (2017) 45-51.
- [18] Kinney L, Burgess B, Chen H, Kennedy G. Inhalation toxicology of trimethylamine. Inhal Toxicol 1990;2:41-51.



제3장

산성 가스(H_2S , CH_3COOH) 흡착



3.1 서언

아세트산(CH_3COOH)은 독특한 신맛과 매우 냄새가 나는 무색의 유기 액체 화합물이다. 주로 폴리비닐 아세테이트, 셀룰로스아세테이트, 합성 섬유와 식품 산업의 생산에 사용된다 [1]. 아세트산을 함유한 많은 산업 폐수가 처리 없이 화학 산업에서 직접 배출된다. 결과적으로 수질 오염, 토양 오염 및 대기 오염과 같은 심각한 환경오염을 유발할 수 있다. 10ppm의 아세트산 증기에 장기간 노출되면 눈, 코 및 목에 자극을 유발할 수 있지만, 1,000ppm 정도로 높으면 눈, 코 및 호흡기를 심각하게 손상할 수 있다 [1,2]. 황화수소(H_2S)는 썩은 달걀 냄새가 나는 무색의 독성 유황 함유 복합 가스이다. 황화수소는 주로 석유 화학 플랜트, 석탄 가스화 플랜트, 원유 정제 등을 포함한 다양한 산업 공정에서 발생하는 [3,4]. 높은 부식성 및 독성으로 인해 황화수소는 촉매 중독 및 금속 장비의 부식 주요 원인이 된다. 170~300ppm의 저농도 황화수소에 노출되면 피로, 기침, 두통, 눈 손상, 호흡기 자극 등이 발생할 수 있으며, 400~700ppm의 고농도에 노출되면 즉각적인 호흡기 손실, 빠른 의식 불명 및 사망이 발생할 수 있다 [5]. 또한, 실내 대기 오염 물질인 아세트산과 황화수소는 음식 잔류물, 가정 폐기물 및 가정 하수의 분해 때문에 쉽게 생성된다. 특히 한국에서는 김치, 해산물 및 생선과 같은 일부 절인 음식이 아세트산 및 황화수소 가스를 생성하기 쉬우므로 실내 공기 오염을 일으키고 사람들의 건강에 영향을 미친다. 따라서 특히 통풍이 잘되지 않는 밀폐된 공간에서 환경과 사람들의 건강을 보호하기 위해서는 아세트산과 황화수소 제거를 위한 적절한 제거 기술이 절실히 요구되고 있다.

본 장에서는 다공성이 규조토를 사용한 규조토 필터를 개발하고, 4가지 실내 공기 오염 물질 중에서 산성인 H_2S 및 CH_3COOH 의 흡착 특성을 평가하였다.



3.2 재료 및 실험방법

3.2.1 필터의 제조

다공성 구조토 세라믹 필터의 제조 공정은 2.2.1절과 같다.

3.2.2 필터의 축매 처리

제조된 구조토 세라믹 필터는 필터의 효능을 향상하기 위하여 축매 용액(NaOH 98.0%)에 침지하였다. 구조토 세라믹 필터의 침지 공정을 Fig. 2.2에 나타내었다. 축매 용액은 40wt.% NaOH에 20wt.% 증류수 및 40wt.% 바인더와 혼합하여 제조하였다. 필터는 2분 동안 축매 용액에 침지하고, 24시간 동안 공기 중에서 자연 건조했다. 필터는 90℃에서 20분 오븐 건조하여 [6], 흡착실험에 사용하였다.

3.2.3 산성 가스(H_2S , CH_3COOH)의 흡착

오염 물질의 흡착실험 장치는 제2장에 사용한 Fig. 2.3(a)의 부피 100L인 밀폐된 플라스틱 챔버를 사용하였다. 필터는 오염 가스의 빠른 흐름을 위하여 팬에 부착하였다. 세라믹 필터의 흡착은 습도 60%와 20℃의 최적 조건 [6]에서 실시하였다. 흡착실험을 위한 초기 농도는 200ppm이며, H_2S 4.02%(0.5L), CH_3COOH 99.7%(50.1 μ L)를 각각 뜨거운 패드에 놓고 15분 동안 가열하였으며, 팬의 속도는 4.8m/s이다. 오염 가스의 농도는 Fig. 2.3(b)와 같은 검출기를 사용하여 10분, 20분, 30분, 60

분 및 120분에 측정하였다. 모든 흡착 시험은 2회 이상 수행하고, 평균 값을 사용하였다. 규조토 세라믹 필터의 흡착 용량은 식(2.1)로 계산하였다.



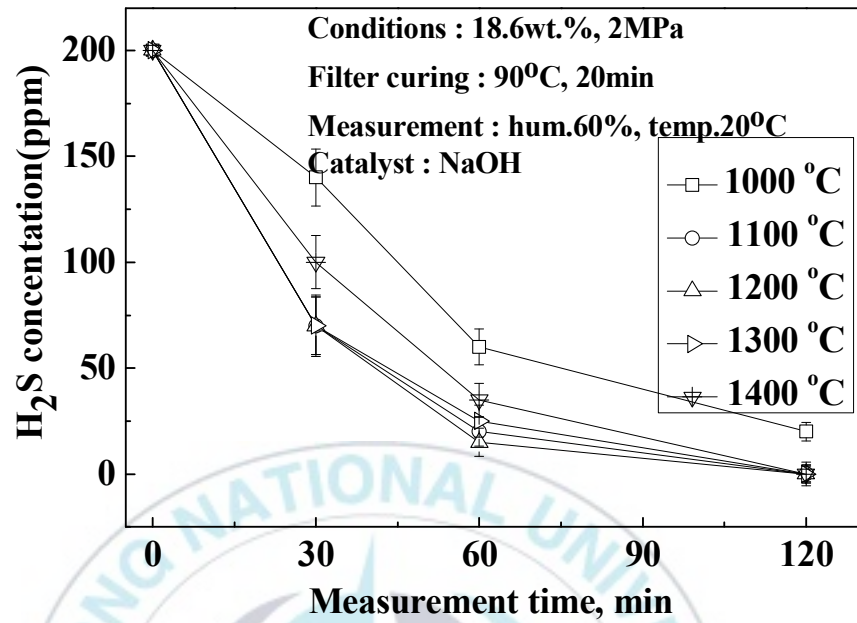
3.3 결과 및 고찰

3.3.1 규조토의 특성

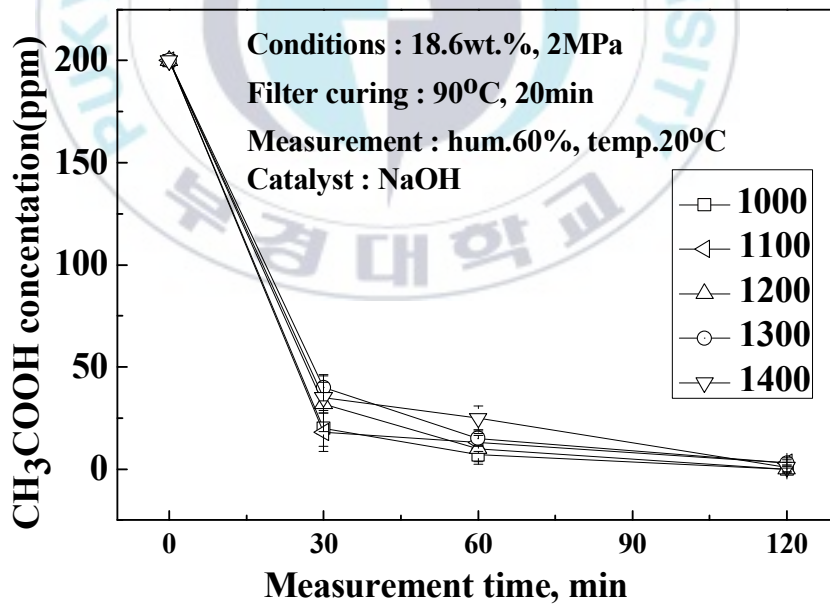
규조토의 특성은 2.3.1절의 규조토의 특성과 같다.

3.3.2 NaOH 침지 필터의 H₂S 및 CH₃COOH 흡착

제2장의 결과에서, 18.6wt.% PEG를 갖는 규조토는 2MPa의 성형 압력에서 규조토 세라믹 필터를 성형하고, 소결하였다. Fig 3.1은 산성 오염 물질의 흡착 결과를 나타낸다. Fig 3.1(a)는 H₂S, Fig 3.1(b)는 CH₃COOH의 결과이다. Fig. 3.1은 다양한 온도에서 소결한 규조토 세라믹 필터가 120분 이내에 산성인 H₂S 및 CH₃COOH를 거의 완전하게 흡착할 수 있음을 나타낸다. 그러나 소결 온도가 증가함에 따라, 특히 Fig 3.1(a)의 H₂S는 흡착 효율이 감소하였다. 1,300°C의 필터는 Fig 3.1(a)과 같이 H₂S(잔여 농도 약 20ppm)를 완전히 흡착하지 않았다. Fig 3.1(b) CH₃COOH는 다양한 소결 온도의 필터가 모두 120분 이내에 CH₃COOH를 완전히 제거할 수 있지만, 1,300°C 및 1,400°C의 필터 흡착 속도는 다른 필터보다 느리다. 이것은 소결 온도가 대기 오염 물질 흡착에 중요한 매개 변수임을 나타낸다. 이것은 2.3.2절에 설명한 것과 같이 소결 온도가 높아짐에 따라서 압축 강도 및 밀도가 높아지기 때문이다. 그러나 밀도가 높을수록 다공성이 작아져서 높은 소결 온도에서 흡착 효율이 낮아지는 이유는 2.3.3절에 설명한 것과 같다.



(a)



(b)

Fig. 3.1 Adsorption results of (a) H_2S and (b) CH_3COOH by diatomite ceramic filter.

3.4 재생 연구

2.4절과 같이 흡착 시험이 끝난 규조토 세라믹 필터는 아르곤 가스 분위기에서 220°C, 30min 동안 재생 처리하였다. 재생 필터는 2.2.3항과 같은 방법으로 흡착실험 하였으며, 재생 시험은 5회 수행하였다. Fig. 3.2는 5회 재생한 세라믹 필터의 CH₃COOH와 H₂S 흡착성능을 나타낸다. CH₃COOH와 H₂S 흡착성능은 1회의 재생에서는 약 100% 효율을 나타내었지만, 재생할수록 효율은 점점 떨어졌다. 5회 재생 필터의 효율은 약 80%를 나타내었다. 그러나 재생 필터의 흡착 효율은 CH₃COOH가 H₂S보다 우수하였다. 필터는 반복적으로 사용할수록 기공이 막힘으로 인하여, 흡착률과 탈착효율이 저감 됨을 알 수 있었다. 재생 후에 흡착 효율을 향상시키기 위하여, 화학적 재생 및 증기 재생과 같은 재생 방법 연구가 더 이루어져야 할 것이다 [7].

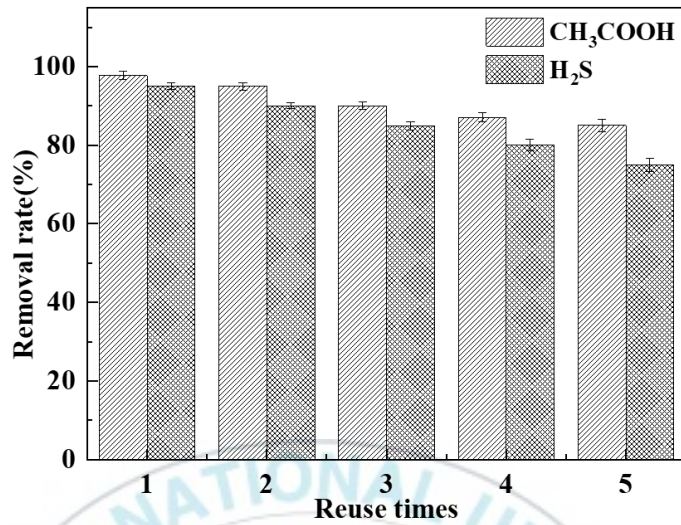


Fig. 3.2 Air pollutants (CH₃COOH, H₂S) removal with regenerated porous diatomite ceramic filter in the five reuse cycles after regeneration.

3.5 결론

본 연구는 규조토와 PEG를 혼합하여, 900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C의 서로 다른 온도에서 규조토 세라믹 필터를 소결하여, 산성인 H₂S 및 CH₃COOH 흡착 능력을 평가하였다.

규조토 세라믹 필터의 최적 제조 조건은 18.6wt.% PEG이고, 성형 압력은 2MPa이며, 소결 온도는 1,100°C이다. 최상의 조건에서 얻어진 필터는 H₂S 35.56mg/g, CH₃COOH 62.55mg/g의 우수한 흡착성능을 나타내었다.



참고문헌

- [1] Pravasi S.D, 2014, “Acetic Acid, Encyclopedia of Toxicology (Third Edition)” , pp. 33-35.
- [2] U.S. Department of Labor, “1992, ” Occupational Safety and Health Guideline for Acetic Acid (PDF) “, Centers for Disease Control and Prevention.
- [3] El-Melih A.M, Shoaibi A. Al, Gupta A.K, 2017, “Reformation of hydrogen sulfide to hydrogen in the presence of xylene” , Applied Energy, Vol. 203, pp. 403-411
- [4] Karapekmez A, Dincer I, 2018, “Modelling of hydrogen production from hydrogen sulfide in geothermal power plants” , international journal of hydrogen energy, Vol. 43, pp. 10569-10579.
- [5] Occupational Safety and Health Administration, “Hydrogen Sulfide” , U.S. Department of Labor.
<https://www.osha.gov/SLTC/hydrogensulfide/hazards.html>.
- [6] Wang S, Nam H, Kim H, Nam K, 2016, “Cocoa activated carbon to remove VOCs (TMA, H₂S)” , 13th International Symposium on the Genetics of Industrial Microorganisms (GIM2016 WUHAN), pp. 277.
- [7] N. Ghasemzadeh, M. Ghadiri, A. Behroozsarand, Optimization of chemical regeneration procedures of spent activated carbon, Adv. Environ. Technol. 1 (2017) 45-51.

제4장

황토-규조토 필터에 의한 오염 물질 흡착



4.1 서언

지난 많은 시간 동안 세계 인구의 지속적인 증가와 맞물려 경제의 급속한 발전으로 인해 환경 문제가 발생하였다. 대표적으로 산업 오염수에 의한 수질 오염 [1], 산업 폐기물 가스 방출에 의한 대기 오염 [2], 화학 물질 및 중금속으로 인한 토양 오염이 그 결과이다 [3]. 그런데도, 최근 몇 년 동안, 미세먼지(PM) 공기 오염 [4] 및 실내 공기 오염 [5]은 환경 문제에 대하여 새로운 변화가 일어나고 있다. 사람들의 삶의 질과 건강에 직접적 영향을 미치며 지속해서 좋지 못한 영향을 줄 수 있기 때문이다. 따라서 인체 건강과 환경을 보호하기 위하여 해로운 오염 물질과 실내 독성 가스를 제거하기 위한 많은 기술적 방법이 연구되었다, 예를 들어 금속 추출 [6], 이온 교환 [7], 흡착 기술 [8], 막 분리 [9], 화학 침전 [10] 등이다. 이들 방법 중, 활성탄 흡착은 비 표면적이 크며, 미세 다공성 구조가 많아서 고흡착능과 효율성으로 널리 사용되는 기술이다. 그러나 활성탄은 몇 가지 단점으로 다소 낮은 열 안정성과 함께 낮은 변형 유연성 및 비교적 고가의 비용으로 인하여 특정 조건에서 제한적 적용이 가능하다. 반면에, 다공성 규조토 세라믹은 활성탄 대비 열적 및 화학적 안정성이 높으며, 기계적 특성이 우수하며, 열 전도성이 낮으며 상대적 저비용으로, 고온 및 부식성 환경의 응용에 적합하다. 예를 들어, Yan 등 [11]은 염료를 흡착하기 위해서 각기 다른 소결 온도 조건에서 다공성 규조토 세라믹을 합성하여 본 결과, 규조토 세라믹이 소성 후 우수한 다공성 구조를 유지함과 함께 최대 제거 효율 95.6%라는 높은 흡착성능을 보여 주었다. Yuan 등 [12]은 벤젠의 흡착을 위하여 규산염 -1 나노 입자로 코팅된 다공성 규조토 세라믹을 제조하였

다. 나노 복합물의 특징으로 비 표면적은 $122.9\text{m}^2/\text{g}$, 미세 기공 부피는 $0.07\text{cm}^3/\text{g}$ 로 벤젠 흡착 능력에서 $133.3\text{mg}/\text{g}$ 으로 높은 효율을 나타내었다. Ekpunobi 등 [13]은 수처리 방법으로는 소결 온도를 각기 다르게 하고 혼합물(규조토, 점토 및 톱밥)을 이용하여 새로운 세라믹 필터를 합성하였다. 850°C 에서 소결을 통해 물리적 특성을 가진 규조토 세라믹 필터가 가장 우수하였으며, 수처리에 응용 또한 가능하였다. 수용액에서 오염 물질을 제거 방법으로 규조토 분말을 사용하여 연구 [14,15]가 실시되고 있다. 한편 조립질과 중립질은 무게비로 50% 정도 포함되어 있으며, 황토의 입자 크기는 $0.02\sim 0.05\text{mm}$ 이다, 5~10%는 0.005mm 이하의 입자들로 구성한다. 황토의 공극률은 50~55%이지만 생산 지역에 따라서 다르며, 황토 내에 공극률은 34~45%로 감소하는 사유로는 점토가 풍부하기 때문이다. 사실 황토의 경우 공극률은 약 60%이고 밀도는 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이며, 비중은 평균 2.7이다. Kate 등 [16]은 광산 수처리에 황토를 사용하였다. Owen 등 [17]은 낙농장의 오수에 황토를 사용하여 인을 분리하기 위한 연구를 수행하였다. Lee 등 [18]은 소성 처리로 황토의 물성 특성 변화 및 용존 중금속 제거 능력을 연구하였다. Choi와 Kim 등 [19,20]은 황토의 적용성을 평가하기 위해 바다의 적조 생물을 제거에 사용하였다. 이처럼 황토는 수처리 연구에 많이 응용되었지만, 황토 및 다공성 규조토를 사용한 대기 오염 물질의 흡착 및 실내 공기 정화에 관한 연구는 많지 않다. 다공질 규조토 세라믹을 사용한 실내 공기 오염 물질 제거에 관한 연구 [21,22]가 있으나, 실내 공기 정화에 관한 연구는 많지 않다.

따라서 본 연구에서 실내 공기 오염 물질 제거를 위하여 필터는 황토와 규조토를 혼합하여 성형하였다. 실내 공기 오염 물질은 4가지를 사

용(TMA, H₂S, NH₃, CH₃COOH) 하여, 황토 필터와 황토-규조토 필터의 흡착성능을 평가하였다.



4.2 재료 및 실험방법

황토는 아트용으로 국내산이며, 규조토는 Linjiang Imerys Diatomite Company Co. Ltd. China에서 제조한 것을 사용하였다. 황토와 다공성 규조토 필터의 제조 공정은 Fig. 4.1에 나타낸다.

황토-규조토 필터는 황토 또는 황토와 규조토 혼합물에 증류수를 첨가한 후, 10분간 교반하고, 60°C에서 1.5시간 동안 수분을 증발시켰다. 적당히 수분을 함유한 혼합물은 정사각형 몰드에 주입 후 0.2MPa 압력으로 35 x 35 x 3mm 크기로 성형하였다. 성형 필터는 그늘에서 자연 건조하였다. 황토-규조토의 혼합 비율은 Table 4.1과 같다.

제조된 필터는 촉매 용액(CuCl_2)에 침지를 통해 성능 향상하고자 한다. 촉매제 CuCl_2 는 분산력이 좋음으로 인해 가공성이 쉽고, 변이가 쉽게 되지 않아 변질이 적다. 또한 비용이 적게 들며, 표면의 공극수를 증가시키므로 인해 메탈기 등으로 둘러싸인 황화합물에서 제거 효율이 뛰어난 것을 알 수 있다. [23]. 필터의 침지 공정을 Fig. 4.2에 나타내었다. 촉매 용액은 20wt.% CuCl_2 에 80wt.% 증류수를 혼합하여 제조하였다. 촉매 용액에 필터는 2분 동안 침지하고, 공기 중에서 24시간 동안 자연 건조하였다. 필터는 90°C에서 20분간 오븐에 건조하여 [23], 흡착실험에 사용하였다.

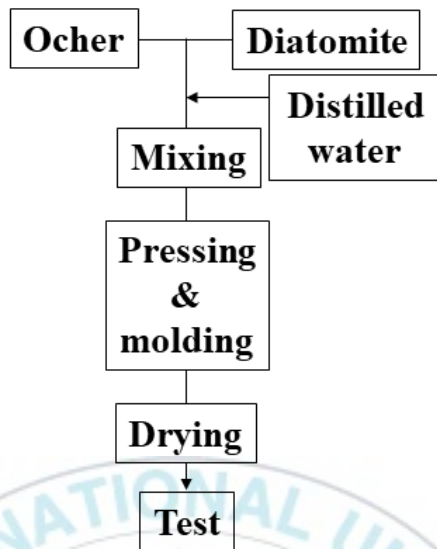


Fig. 4.1 Preparation process of ocher and diatomite filter.

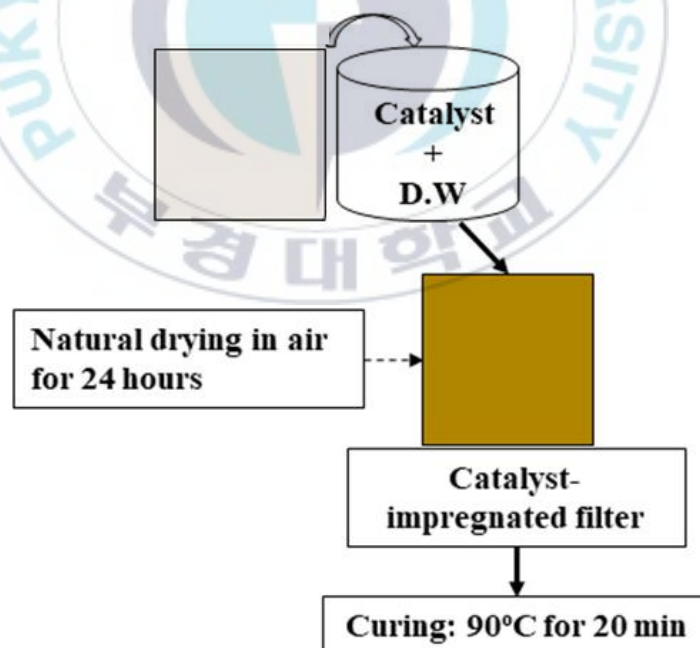
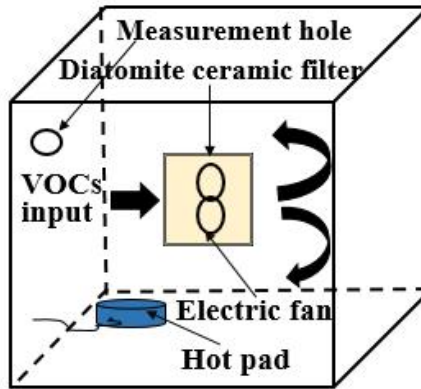


Fig. 4.2 Manufacturing process of catalyst-impregnated ocher-diatomite filter.

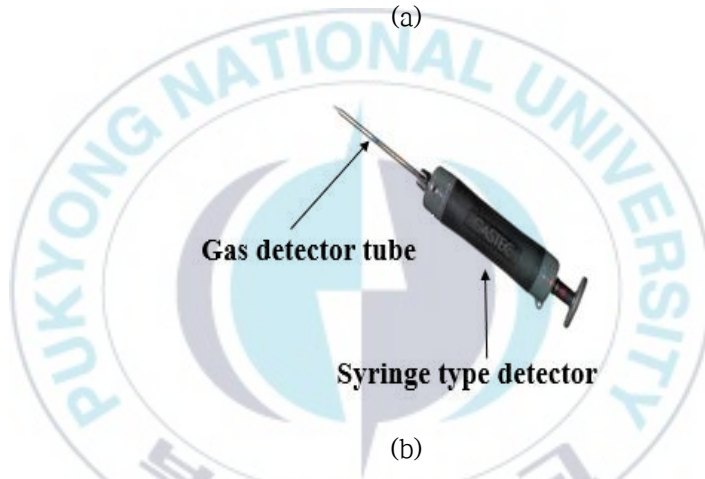
실내 공기 오염 물질의 흡착을 평가하기 위한 실험 장치는 Fig. 4.3(a)와 같이 부피 100L인 밀폐된 플라스틱 챔버로 만들었다. 필터는 팬에 부착하였으며, 이는 실내 공기 오염 물질의 빠른 흐름을 위해서이다. 필터의 흡착 조건은 최적 조건 습도 60%와 20°C [23]에서 실시하였다. 흡착실험을 위한 초기 농도는 200ppm이며, TMA 30% 용액(172.5 μ L), NH₃ 28.0~30.0% 용액(48.8 μ L), H₂S 4.02 % (0.5L) 및 CH₃COOH 99.7%(50.1 μ L)를 15분 동안 각각 뜨거운 패드에 놓고 가열하였으며, 팬의 속도는 4.8m/s이다. Fig. 4.3(b)와 같은 검출기를 사용하여 실내 공기 오염 물질의 농도를 10분, 20분, 30분, 60분 및 120분에 측정하였다. 모든 흡착 시험은 3회 수행하고, 평균값을 사용하였다.

Table 4.1 Chemical composition of ocher and diatomite. (wt.%)

| Ocher (Domestic) | Diatomite (Linjiang Imerys) |
|---------------------|--------------------------------|
| 100 | - |
| 75 | 25 |
| 50 | 50 |
| 20 | 80 |



(a)



(b)

Fig. 4.3 (a) the experimental setup of adsorption of toxic gases, and (b) syringe type detector and gas detector tube.

4.3 결과 및 고찰

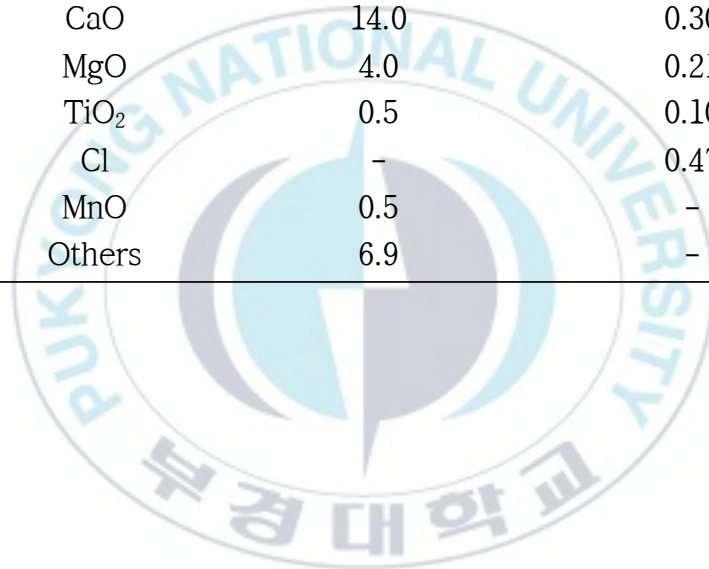
Table 4.2는 황토와 규조토의 화학 조성을 나타낸다. 2종류로는 SiO_2 가 가장 많은 양을 나타내었다. 특히, 황토는 Al_2O_3 와 CaO 가 상당히 많은 양을 나타내었으며, 이외 Fe_2O_3 와 MgO 도 함유하였다. SiO_2 함량이 85%를 초과하는 규조토는 고순도 규조토로 간주하며, 본 연구에 사용된 규조토는 셀 라이트 필터를 개발에도 적합하다. 그 외 2종류는 다양한 불순물 (Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , FeO , MnO 및 TiO_2)등 이다.

Fig. 4.4(a)(b)는 실험에 사용한 필터를 나타낸다. (a)는 황토-규조토 필터를 나타내고, (b)는 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터를 나타낸다. (a)는 밝은색을 나타내었으며, (b)는 구리 성분으로 인하여 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터는 약간 푸른색을 나타내었다.

Fig. 4.5(a)(b)는 각각 황토-규조토 필터와 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터의 원소를 EDS 분석한 것이다. Table 4.3과 Table 4.4는 각각 원소의 무게비와 원자비를 나타내었다. (a)는 Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ti 및 Fe의 원소가 EDS 피크로 확인되었다. EDS 피크로 (b)는 Mg, Al, Si, Cl, K, Ti, Fe 및 Cu의 원소가 확인되었다. (a)는 황토 및 규조토의 성분이 검출되었고, 구리 함침 한 (b)는 Cu가 검출되었다.

Table 4.2 Chemical composition of ocher and diatomite. (wt.%)

| Compound | Ocher (Domestic) | Diatomite (Linjiang Imerys) |
|------------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| SiO ₂ | 58.0 | 92.43 |
| Na ₂ O+K ₂ O | - | 3.00 |
| Al ₂ O ₃ | 10.0 | 1.63 |
| Fe ₂ O ₃ | 5.0 | 1.50 |
| FeO | 1.1 | - |
| SO ₃ | - | 0.36 |
| CaO | 14.0 | 0.30 |
| MgO | 4.0 | 0.21 |
| TiO ₂ | 0.5 | 0.10 |
| Cl | - | 0.47 |
| MnO | 0.5 | - |
| Others | 6.9 | - |





(a)



(b)

Fig. 4.4 (a) Ocher-diatomite filter, (b) CuCl_2 -impregnated ocher-diatomite filter.

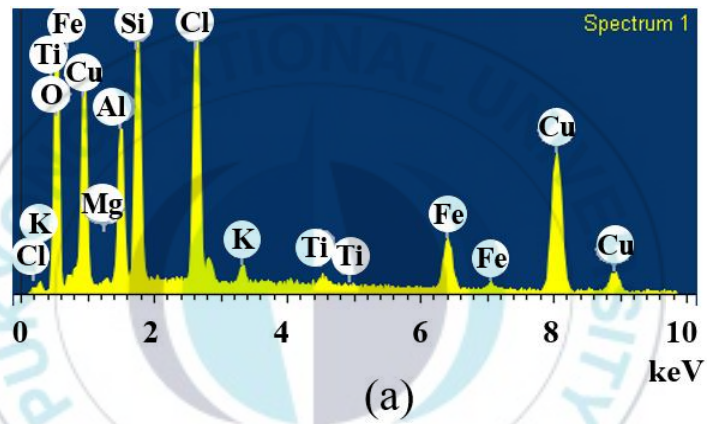
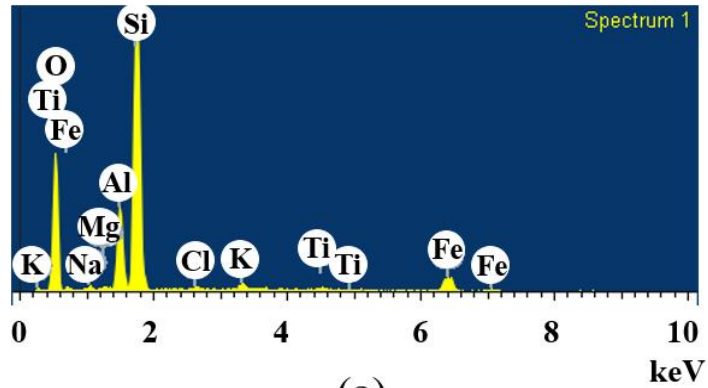


Fig. 4.5 EDS analysis of (a) ochre-diatomite filter and (b) CuCl_2 -impregnated ochre-diatomite filter.

Table 4.3 Elements of ocher-diatomite filter.

| Element | Weight (%) | Atomic (%) |
|---------|------------|------------|
| O K | 50.03 | 65.40 |
| Na K | 0.65 | 0.59 |
| Mg K | 0.32 | 0.27 |
| Al K | 7.95 | 6.16 |
| Si K | 32.16 | 23.95 |
| Cl K | 0.44 | 0.26 |
| K K | 0.97 | 0.52 |
| Ti K | 0.65 | 0.28 |
| Fe K | 6.83 | 2.56 |
| Totals | 100.00 | |

Table 4.4 Elements of CuCl₂-impregnated ocher-diatomite filter.

| Element | Weight (%) | Atomic (%) |
|---------|------------|------------|
| O K | 31.91 | 55.69 |
| Mg K | 0.32 | 0.37 |
| Al K | 6.54 | 6.77 |
| Si K | 10.26 | 10.20 |
| Cl K | 11.38 | 8.96 |
| K K | 0.74 | 0.53 |
| Ti K | 0.48 | 0.28 |
| Fe K | 5.59 | 2.79 |
| Cu K | 32.79 | 14.41 |
| Totals | 100.00 | |

Fig. 4.6은 성형 압력 0.2MPa에서 제작한 필터의 TMA의 흡착 효율을 나타낸다. 그래프에서 황토는 O(ocher)로 표기하며, 규조토는 D(diatomite)로 나타낸다. 황토 필터(□)는 120분 동안 10% 흡착하여, TMA 흡착 효율은 매우 낮게 나타났다. 이처럼 낮은 흡착 효율을 개선하기 위해서 다공성 규조토를 혼합한 필터에 구리 촉매를 함침 후 평가하였다. 황토와 규조토 1:1의 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터(○)는 60분에 40%, 120분에 45% 흡착 효율을 나타내었다. 그러나 황토와 규조토 1:4 필터에 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터(△)는 30분에 77.5%까지 아주 빠른 흡착 효율을 나타내었으며, 120분에 97.5%의 흡착 효율을 나타내었다. TMA의 흡착 필터로 황토는 적당하지 못하며, TMA 흡착 필터로 적용 가능한 것은 다공성이 많은 규조토를 혼합한 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터로 판단된다.

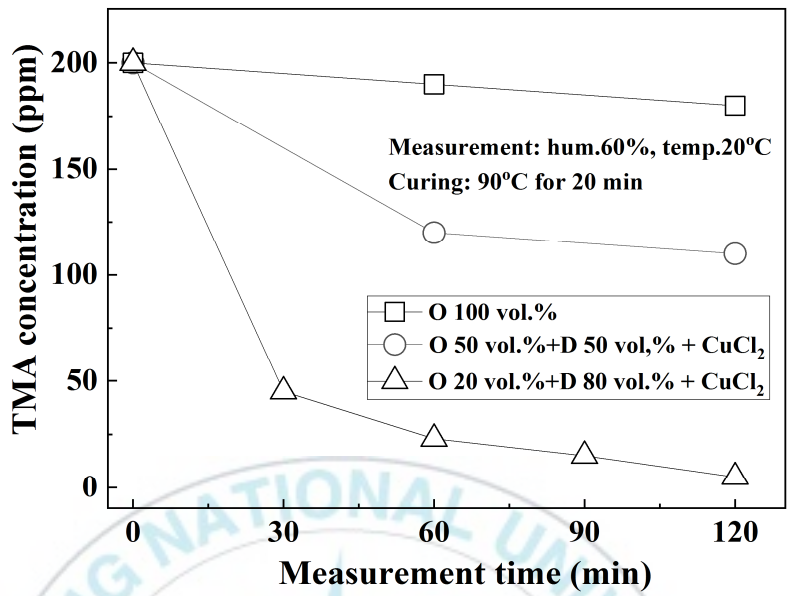


Fig. 4.6 Adsorption of TMA by CuCl₂-impregnated ochre-diatomite filter.

Fig. 4.7은 NH_3 의 흡착 효율을 나타낸다. 황토 필터(□)는 30분에 87.5%, 120분에 99.5% 흡착 효율을 나타내어, 거의 완전하게 제거할 수 있었다. 구리 촉매에 의한 효과를 평가하기 위해 구리 촉매 함침 황토 필터(▽)는 30분에 92.5%, 120분에 99.5% 흡착하였다. 황토 필터보다 구리 촉매 함침 황토 필터가 우수한 흡착 효율을 나타내었다. 따라서 황토는 NH_3 의 흡착 필터로 우수한 재료라 판단된다.



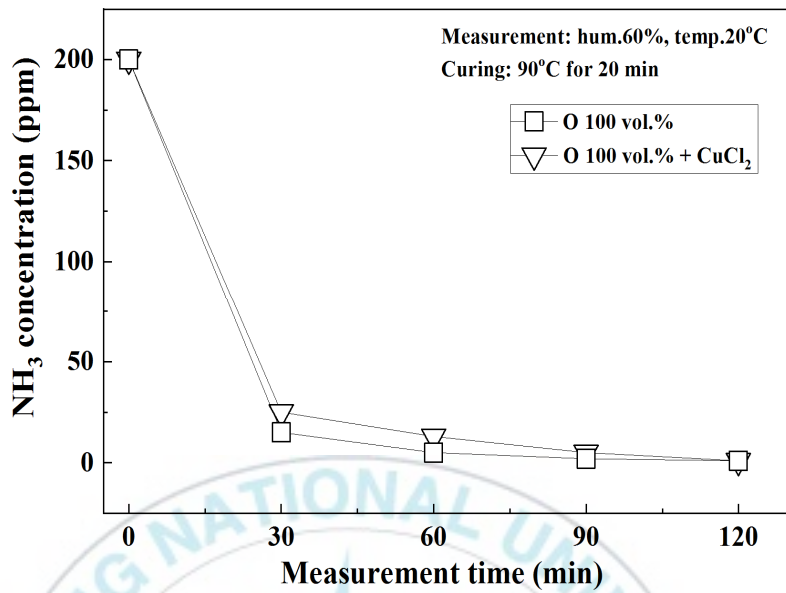


Fig. 4.7 Adsorption of NH₃ by CuCl₂-impregnated ocher-diatomite filter.

Fig. 4.8은 H₂S의 흡착 효율을 나타낸다. 황토 필터(□)는 30분에 50%, 60분에 75%, 120분에 87.5% 흡착 효율을 나타내었다. 구리 촉매 함침 황토 필터(▽)는 30분에 60%, 60분에 90%, 90분에 100% 흡착 효율을 나타내었다. 한편 황토와 규조토 1:1에 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터(○)는 30분에 60%, 60분에 87.5%, 90분에 98.5% 흡착 효율을 나타내었다. H₂S를 완전하게 흡착할 수 있는 것은 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터로 판단된다.



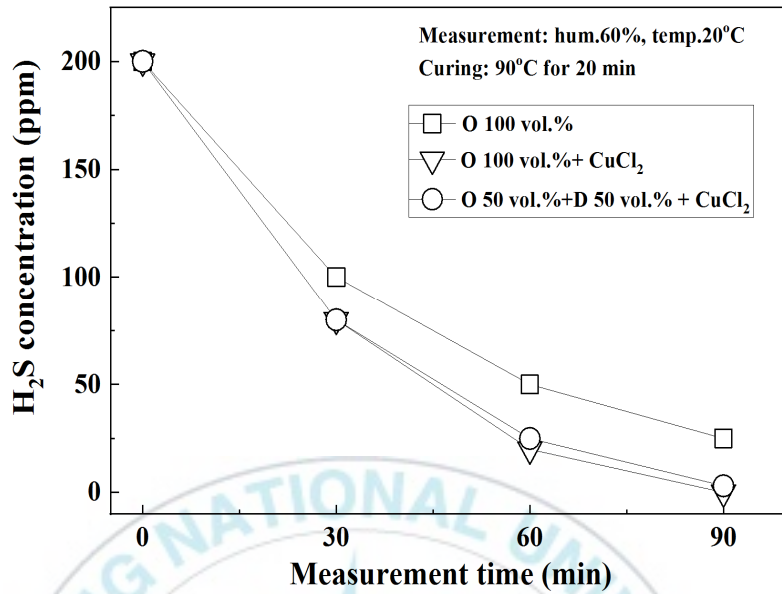


Fig. 4.8 Adsorption of H₂S by CuCl₂-impregnated ocher-diatomite filter.

Fig. 4.9는 CH_3COOH 의 흡착 효율을 나타낸다. 황토 필터(□)는 30분에 95%, 60분에 98%, 90분에 100% 흡착 효율을 나타내었다. 구리 촉매 함침 황토 필터(▽)는 30분에 96%, 60분에 98%, 90분에 99.5% 흡착 효율을 나타내었다. 한편 황토와 규조토 3:1에 구리 촉매 함침 황토-규조토 필터(△)는 30분에 95%, 60분에 98.5%, 90분에 99.5% 흡착 효율을 나타내었다. CH_3COOH 는 황토 필터로 완전하게 흡착 가능한 것으로 판단된다.



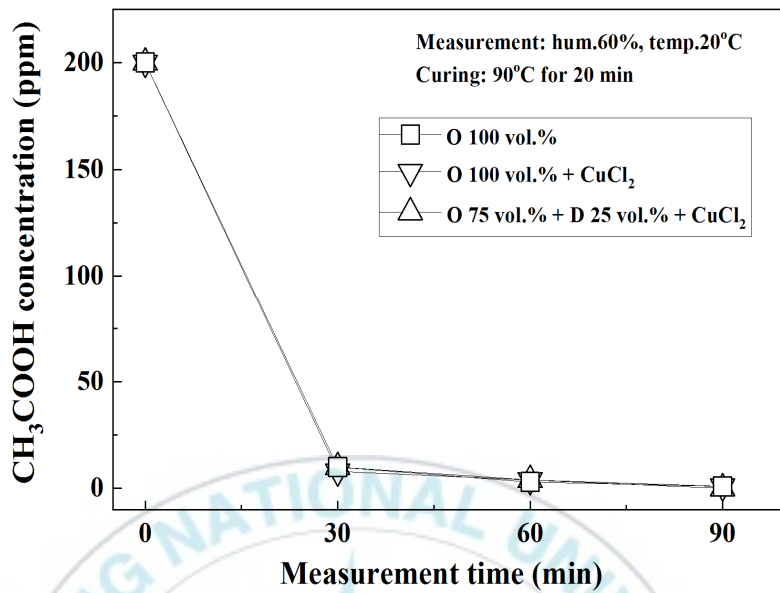


Fig. 4.9 Adsorption of CH₃COOH by CuCl₂-impregnated ocher-diatomite filter.

상기 결과에서 황토 필터는 TMA를 흡착할 수 없으나, NH_3 , H_2S 및 CH_3COOH 는 완전하게 흡착 가능하였다. 그러나 황토 필터에 다공성 구조토를 혼합하거나 구리 촉매(CuCl_2)를 함침 한 필터는 4종류의 실내 공기 오염 물질을 완전하게 흡착할 수 있었다. 또한, TMA와 NH_3 알칼리성 가스는 120분에 완전하게 흡착할 수 있으나, 반면 산성인 H_2S 와 CH_3COOH 는 90분에 흡착할 수 있었다. 이처럼 실내 공기 오염 물질의 흡착 효율이 필터의 재료에 따라 다른 것을 알 수 있었다. 남 등[24]은 왕겨 활성탄 필터에 구리 촉매(CuCl_2)를 사용하여, 400ppm의 TMA와 H_2S 의 흡착 효율을 평가하였다. 알칼리성인 TMA는 30분, 산성인 H_2S 는 15분에 100% 흡착 효율을 나타내었다. 한편 왕 등[25]은 코코아 활성탄 필터에도 구리 촉매(CuCl_2)를 사용하여, 400ppm의 TMA와 H_2S 의 흡착 효율을 평가하였다. 알칼리성인 TMA는 30분, 산성인 H_2S 는 15분에 100% 흡착 효율을 나타내었다. 실내 오염 물질의 종류에 따라서 흡착 효율은 다르다는 것을 알 수 있었으나, 구리 촉매 사용으로 황토 및 구조토 필터를 사용하여 실내 공기 오염 물질의 흡착 효율을 높일 수 있다는 것을 알았다.

4.4 결론

본 연구는 황토 및 규조토를 사용하여 필터를 제조하여 실내 오염 물질을 제거가 목표이다. 그리고 구리 촉매를 사용하여 필터 흡착성능을 향상하였다. 얻어진 결과는 다음과 같다.

- 1) 황토로 제조된 필터는 TMA를 120분에 10% 흡착하였으나, 황토-규조토 필터에 구리 촉매를 함침하면 TMA를 120분에 97.5% 흡착하였다.
- 2) 황토로 제조된 필터는 NH_3 를 120분에 99.5%, CH_3COOH 를 90분에 100% 흡착하였다.
- 3) 황토로 제조된 필터는 H_2S 를 90분에 87.5% 흡착 효율을 나타내었으며, 황토 및 규조토를 사용하여 필터 제조 때 구리 촉매를 함침하면 90분에 100% 흡착 효율을 나타내었다. 황토-규조토 필터 구리 촉매를 함침하게 되면 90분에 98.5% 흡착 효율을 나타내었다.
- 4) 황토, 규조토 및 구리 촉매의 적당한 사용으로 실내 오염 물질을 흡착할 수 있었으며, 산성 물질(H_2S 와 CH_3COOH)은 90분 알칼리성 물질(TMA와 NH_3)은 120분에 흡착할 수 있었다.
- 5) 본 연구에서 얻어진 결과는 새로 지을 건물에 사용한 벽지나 건축자재 등에서 발생하는 유해 물질로 두통·피로·호흡 곤란·천식·비염·피부염 등이 발생하는 새집 증후군 문제 해결에 응용될 수 있을 것이다.

참고문헌

- [1] Han D, Currell M.J, Cao G, 2016, “Deep challenges for China’s war on water pollution” , Environmental Pollution, Vol. 218, pp. 1222-1233.
- [2] Austruy A, Yung L, Ambrosi J.P, Girardclos O, Keller C, Angeletti B, Sron J, Chamaret P, Chalot M, 2019, “Evaluation of historical atmospheric pollution in an industrial area by dendrochemical approaches” , Chemosphere, Vol. 220, pp. 116-126.
- [3] Papaioannou D, Kalavrouziotis I.K, Koukoulakis P.H, Papadopoulos F, Psoma P, 2018, “Interrelationships of metal transfer factor under wastewater reuse and soil pollution” , Journal of Environmental Management, Vol. 216, pp. 328-336.
- [4] Zhu X, Qiu H, Wang L, Duan Z, Yu H, Deng R, Zhang Y, Zhou L, 2019, “Risks of hospital admissions from a spectrum of causes associated with particulate matter pollution” , Science of the Total Environment, Vol. 656, pp. 90-100.
- [5] Amoatey P, Omidvarborna H, Baawain M.S, Al-Mamun A, 2018, “Indoor air pollution and exposure assessment of the gulf cooperation council countries: A critical review” , Environment International, Vol. 121, pp. 491-506.
- [6] Veeken A.H.M, Hamelers H.V.M, 1999, “Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids” , Water Science Technology, Vol. 40, pp. 129-136.

- [7] Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E, 2004, “Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method” , *Chemosphere*, Vol. 56, pp. 91-106.
- [8] Zhang X, Gao B, Creamer A.E, Li Y, 2017, “Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: a review” , *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 338, pp. 102-123.
- [9] Tawalbeh M, Mojiljly A.A, Al-Othman A, Hilal N, 2018, “Membrane separation as a pre-treatment process for oily saline water” , *Desalination*, Vol. 447, pp. 182-202.
- [10] Chen Q, Yao Y, Li X, Lu J, Zhou J, Huang Z, 2018, “Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates” , *Journal of Water Process Engineering*, Vol. 26, pp. 289-300.
- [11] Yan S, Huo W, Yang J, Zhang X, Wang Q, Wang L, Pan Y, Huang Y, 2018, “Green synthesis and influence of calcined temperature on the formation of novel porous diatomite microspheres for efficient adsorption of dyes” , *Powder Technology*, Vol. 329, pp. 260-269.
- [12] Yuan W, Yuan P, Liu D, Yu W, Deng L, Chen F, 2015, “Novel hierarchically porous nanocomposites of diatomite-based ceramic monoliths coated with silicalite-1 nanoparticles for benzene adsorption” , *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 206, pp. 184-193.
- [13] Ekpunobi U.E, Agbo S.U, Ajiwe V.I.E, 2019, “Evaluation of the

mixtures of clay, diatomite, and sawdust for production of ceramic pot filters for water treatment interventions using locally sourced materials” , Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 7, pp. 102791.

- [14] Sari A, Çatak D, Tuzen M, 2010, “Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of Sb(III) from aqueous solution using low-cost natural diatomite” , Chemical Engineering Journal, Vol. 162, pp. 521-527.
- [15] Wang W, 2012, “A Hybrid Treatment System Combining Enforced Diatomite Process Followed by Biological Aerated Filters for Wastewater Treatment” , Procedia Environmental Sciences, Vol. 12, pp. 79-86.
- [16] Kate H, Paul L.Y, Keith A.S, Stephanie G, Paul Q, Karen D, 2003, “Novel use of ocher from mine water treatment plants to reduce point and diffuse phosphorus pollution “, Land Contamination & Reclamation, vol. 11, pp. 145-152.
- [17] Fenton O, Healy M.G, Rodgers M, 2009, “Use of ocher from an Abandoned Metal Mine in the South East of Ireland for Phosphorus Sequestration from Dairy Dirty Water” , Journal of Environmental Quality, Vol. 38, pp. 1120-1125
- [18] Lee J.W, Kim S.H, Hwang G.S, 2017, “Changes in Physical Properties and Its Metal Removal Efficiency for The Yellow Soils by Calcination Process” , Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, Vol. 18, pp. 584-591.
- [19] Choi H.G, 1998, “Removal Efficiency of Cochiodinium

- polykrikoides by Yellow Loess” , Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, Vol. 31, pp. 109-113.
- [20] Kim S.J, 2000, “Removal of Red Tide Organisms 2. Flocculation of Red Tide Organisms by Using Loess” , Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, Vol. 33, pp. 455-462.
- [21] Gao R, Sun Q, Fang Z, Li G, Jia M, and Hou X, 2018, “Preparation of nano-TiO₂/diatomite-based porous ceramics and their photocatalytic kinetics for formaldehyde degradation” , International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, Vol. 25, pp. 73-79.
- [22] Park S.J, Nam S.I and Chio E.S, 2001, “Removal of odor emitted from composting facilities using a porous ceramic biofilter” , Water Science and Technology, Vol. 44, pp. 301-308.
- [23] Wang S, Nam H, Kim H, Nam K, 2016, “Cocoa activated carbon to remove VOCs (TMA, H₂S)” , 13th International Symposium on the Genetics of Industrial Microorganisms (GIM2016 WUHAN), pp. 277.
- [24] Nam H, Wang S, Jeong H.R, 2018, “TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification” , Fuel, Vol. 213, pp. 186-194
- [25] Wang S, Nam H, Nam H, 2019, “Utilization of cocoa activated carbon for trimethylamine and hydrogen sulfide gas removals in a confined space and its techno-economic analysis and life-cycle analysis” , Environmental Progress & Sustainable Energy, Vol. 38, e13241. <https://doi.org/10.1002/ep.13241>;

제5장

알칼리성 가스 (TMA, NH₃)와 산성 가스 (H₂S, CH₃COOH) 흡착의 등온선 연구



5.1 서언

KISTI의 과학 향기 제1859호에 게재된 원고에 따르면, 도시화와 산업 구조의 변화로 인해 병원, 지하 역사, 사무실 등 밀폐된 공간에서 하루를 소비하는 인구가 증가했다. 성인 기준으로 하루의 약 81%를 건물, 집, 사무실, 학교 등에서 보내며 6% 정도를 자동차 또는 대중교통 안에서 보내는 것으로 2001년도 미국 인간 행동 패턴 조사 연구 결과에 조사되었다. 우리나라도 실내 62.9%, 이동 수단 7.2% 등 실내에서 소비하는 시간이 하루의 70% 이상을 차지하는 것을 2004년 통계청 조사 결과에서 알 수 있었다. 이같이 현대인들은 실내에 보내는 시간이 많으며, 실내의 갇힌 공기 속에서 살아갈 수밖에 없다. 갇힌 실내 공기는 건축 자재, 벽지, 가구, 전자제품 등에서 발생하는 먼지 및 유해 화합물로 인하여 오염되기 쉽다. 특히 환경성 질환이 증가하여 공기감염 질환이 끊임없이 유행함에 따라 실내 공기 오염은 사회적 문제로까지 넓혀지고 있다.

최근 등장한 공기질 개선 기술 중 가장 주목받는 부분은 필터를 이용하여 공기 중에 떠다니는 오염 물질을 제거하는 기술이다. 특히, 활성탄 필터는 오염 공기의 흡착 효율을 높일 수 있는 우수한 재료로서, 많은 연구 결과가 있다 [1-6]. 그러나 자연에서 얻어지는 다공성 재질인 규조토를 활용한 연구는 수처리 등에 일부 응용되고 있으나, 오염 공기 정화에 관한 연구는 그렇게 많지 않다 [7,8].

본 연구는 2장과 3장에서 얻어진 규조토 필터의 대기 오염 물질 흡착 성능을 흡착 등온선 및 운동 모델로 평가하였다.

5.2 흡착 등온선 평가 방법

흡착 등온선은 단위 질량의 흡착제에 흡착된 흡착물의 양과 용액에서 흡착제의 최종 평형 농도 사이의 관계를 나타낸다. 본 장에서 흡착실험은 최적화된 실험 조건(Temp. 20°C, Hum. 60%)에서 50, 100, 150 및 200ppm의 초기 대기 오염 물질 농도를 변화시킴으로써 수행되었다. 얻어진 흡착 평형 데이터를 Origin Pro 8.0 소프트웨어를 사용하여 3개의 대표적인 2-파라미터 등온선 모델인 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 모델로 분석하였다. 등온선 모형 파라미터, 상관 계수(R^2) 및 오차 값 (SSE: sum of squared errors, RMSE: root mean squared error)과 같은 몇 가지 중요한 정보를 소프트웨어에서 계산하여 대기 오염 물질과 흡착제 및 표면 특성 사이의 친화성을 평가하였다.

5.3 흡착 등온선 모델

Langmuir 등온선 모델은 주로 기체-고체상 흡착을 설명하도록 설계되었으며, 다양한 흡착제의 흡착 용량을 정량화하고 비교하는 데에도 사용된다[9]. Langmuir는 첫 번째 흡착 거동이 단일층이고, 균일하며 제한된 활성 부위에서 발생하므로 포화 값에 도달한 후 더 이상의 흡착이 발생하지 않는다는 두 가지 가정을 기반으로 한다. 두 번째는 흡착된 분자 사이에 상호 작용이 없으며, 흡착된 분자의 이동이 이웃 사이트에서 발생하지 않는다는 것이다 [10]. Langmuir 모델 방정식은 다음 식 (5.1과 같다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5.1)$$

식(5.1)은 다음 식(5.2)와 같이 선형으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (5.2)$$

여기서, C_e (mg/L) : 평형에서 흡착 농도

q_e (mg/mg) : 평형에서 흡착 능력

K_L (L/mg) : 흡착 능력과 관련된 Langmuir 상숫값

q_m (mg/mg) : 최대 흡착 용량

Langmuir 등온선 모델의 필수 특징은 Webber와 Chakkravorti [11]에 의해 정의된 분리 계수 R_L 는 다음 식(5.3)과 같이 무차원 상수로 나타낸다.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (5.3)$$

여기서, K_L (L/mg): Langmuir 상수

C_o (mg/L): 흡착 초기 농도

R_L 의 값은 흡착 특성이 바람직하지 않음($R_L > 1$ 인 경우), 선형($R_L = 1$ 인 경우), 바람직함($0 < R_L < 1$ 인 경우) 또는 되돌릴 수 없음($R_L = 0$ 인 경우)을 나타낸다. Table 4.1에서 50에서 200ppm 범위의 초기 농도 TMA, H_2S , CH_3COOH 및 NH_3 에 대한 R_L 의 값은 0 내지 1의 범위에 있으며, 이는 흡착이 유리함을 나타낸다.

Freundlich 등온선 모델은 다층 및 이중 흡착 부위의 흡착에 대한 실험식이다 [10]. Freundlich 모델 방정식은 다음 식(4.4)와 같다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4.4)$$

식(4.4)는 다음 식(4.5)와 같이 선형으로 나타낼 수 있다.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.5)$$

여기서, C_e (mg/L) : 평형 상태에서 흡착 농도

q_e (mg/g) : 평형에서 흡착 능력

K_F (mg/g(l/mg)^{1/n}) : 상대 흡착 능력과 관련된 Freundlich 상수

1/n : 흡착 강도 및 불균일 계수.

Temkin [12,13] 등온선 모델에는 흡착제-흡착제 상호 작용을 명시적으로 고려한 요소가 포함되어 있다. Temkin과 Pyzhevandand는 매우 크고 낮은 농도의 값을 무시함으로써 층 내 모든 분자의 흡착열(ΔH_{ads})이 흡착제의 적용 범위가 증가함에 따라 선형으로 감소할 것이라는 가정에 기초하여 Temkin과 Pyzhevandand에 의해 설계되었다. Temkin 모델 방정식은 다음 식(4.6)과 같다.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e \quad (4.6)$$

식(4.6)은 다음 식(4.7)과 같이 선형으로 나타낼 수 있다.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \left(\frac{RT}{b_T}\right) \ln C_e \quad (4.7)$$

여기서, R : 범용 가스 상수 (8.314 J/mol/K)

T (K) : 절대온도(K)

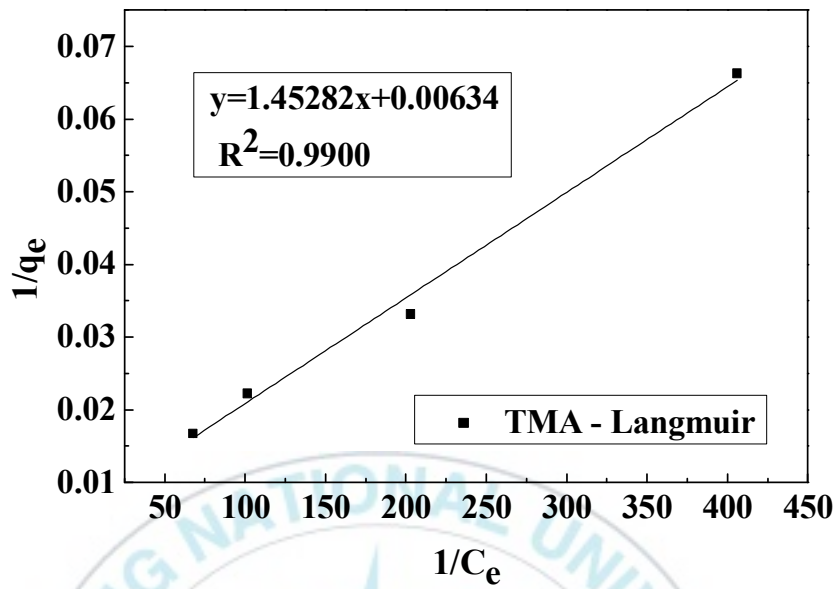
A_T (L/g) : Temkin 등온선 평형 결합 상수.

b_T : 흡착열과 관련된 Temkin 등온선 상수

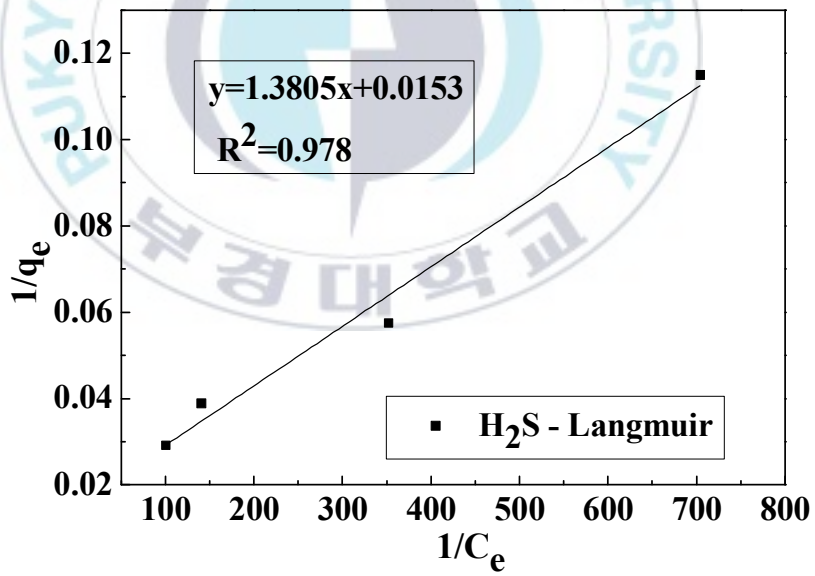
5.4 흡착 등온선 모델에 의한 해석

Fig. 5.1은 Langmuir, Freundlich 및 Temkin 모델에 의한 흡착 등온선이다. 이 그림에서 흡착 등온선 모델 상수, 상관 계수 (R^2) 및 SSE 및 RMSE의 값을 계산하여, Table 5.1에 나타내었다. 최적 등온선 적합 모델은 큰 R^2 및 작은 오차값으로 결정한다. Langmuir 모델은 Freundlich 및 Temkin 모델보다 큰 상관 계수 및 작은 오차값을 나타낸다 (R^2 : TMA: 0.9900, H_2S : 0.9783, CH_3COOH : 0.9783, NH_3 : 0.9776), (TMA: SSE=9.83E-6과 RMSE= 2.22E-6, H_2S : SSE= 6.41E-5와 RMSE= 1.79E-5, CH_3COOH : SSE= 2.07E-5와 RMSE=1.02E-5, NH_3 : SSE=2.64E-4와 RMSE=1.15E-4). 따라서 이것은 Langmuir 등온선 모델이 흡착 평형 데이터를 연구하기에 가장 적합한 모델임을 나타낸다. 또한, 구조토 세라믹 필터는 TMA, H_2S , CH_3COOH 및 NH_3 가스의 흡착이 기체-고체상 흡착이고, 흡착 공정은 Langmuir 등온선 모델의 단층 흡착을 따른다는 것을 확인하였다.

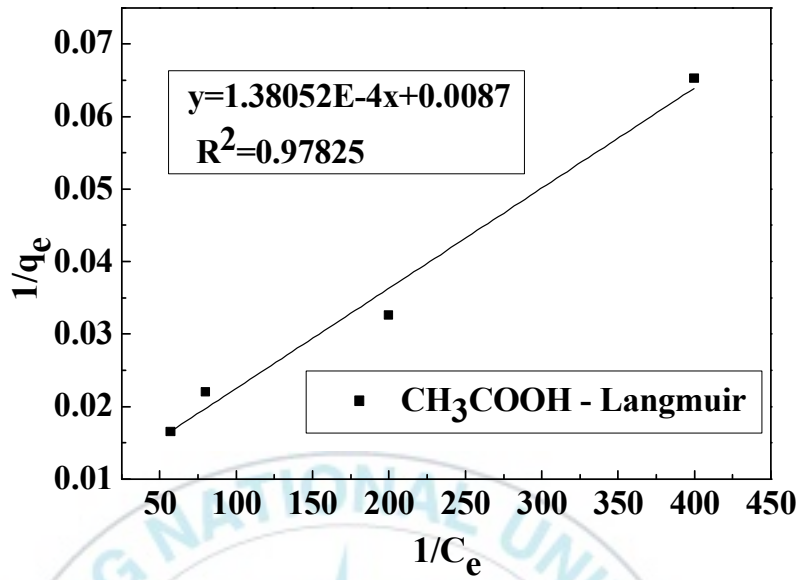
이것은 Fig. 5.2에 나타낸 흡착 등온선 선형 플롯에 의해 검증되며, Temkin 모델보다 Langmuir 및 Freundlich 모델의 흡착 용량과 양호한 일치성을 나타낸다. Langmuir 모델로부터 얻은 최대 흡착 용량 (q_m)은 TMA 흡착의 경우 157.73mg/g, H_2S 흡착의 경우 65.19mg/g, CH_3COOH 흡착의 경우 114.94mg/g, 및 NH_3 흡착의 경우 30.45mg/g이었다. 또한, Freundlich 상수의 n 은 흡착 강도의 지표이다. Tharaneedhar et al. [14]에 따르면, $n=1$ 흡착은 선형이다. $n<1$ 흡착은 화학 공정이며, $n>1$ 흡착은 물리적 공정이다. 본 연구에서 4종류의 대기 오염 물질의 흡착에 대한 n 값은 1.332-1.599이며, 흡착은 물리적 과정임을 나타낸다.



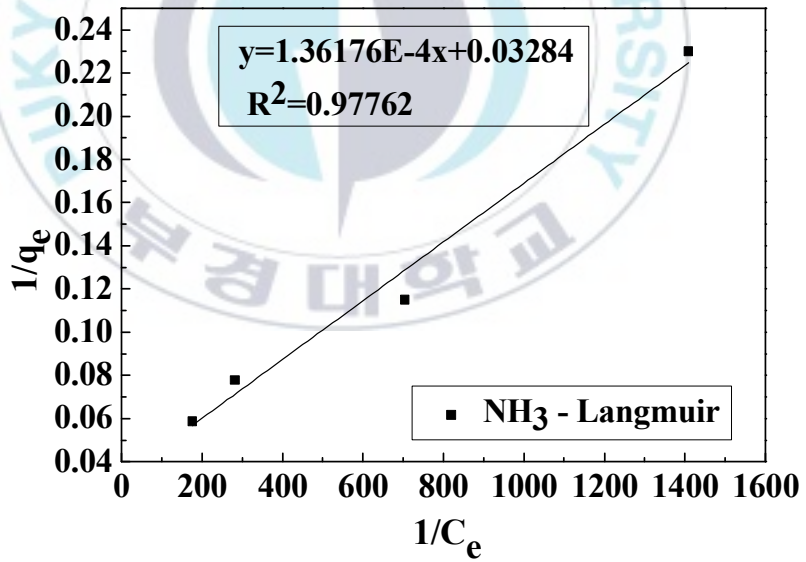
(a)



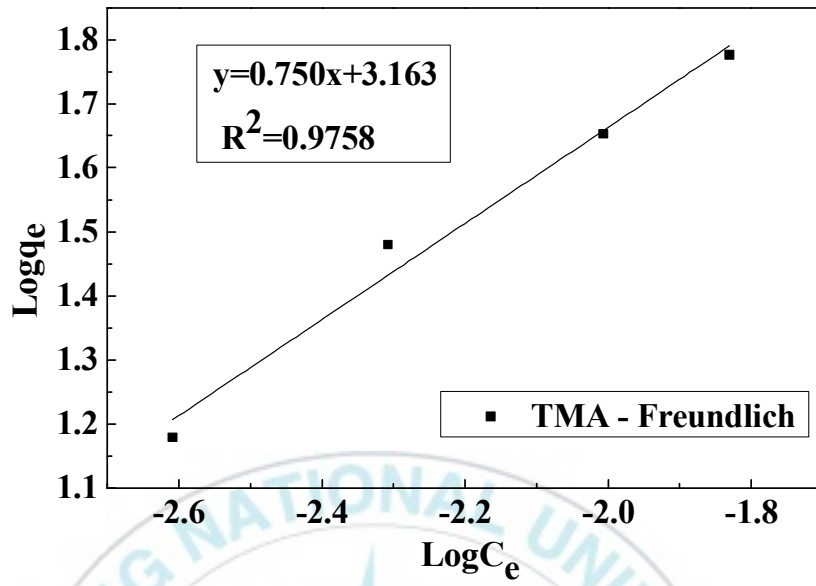
(b)



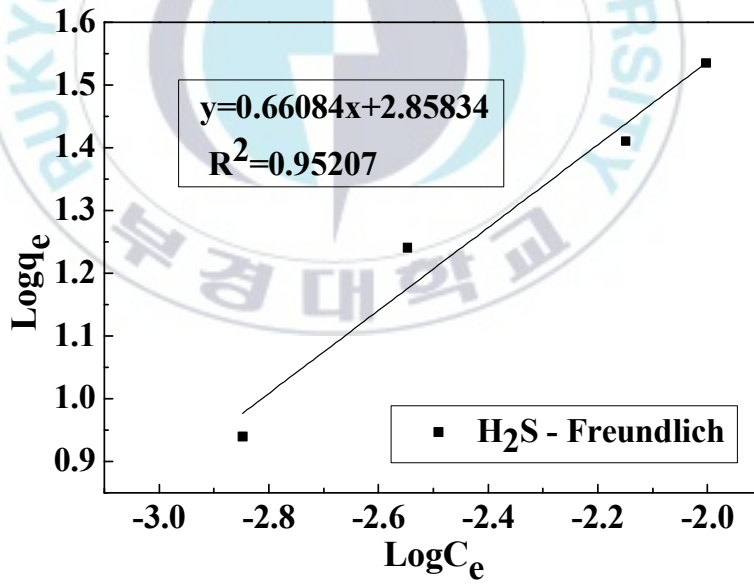
(c)



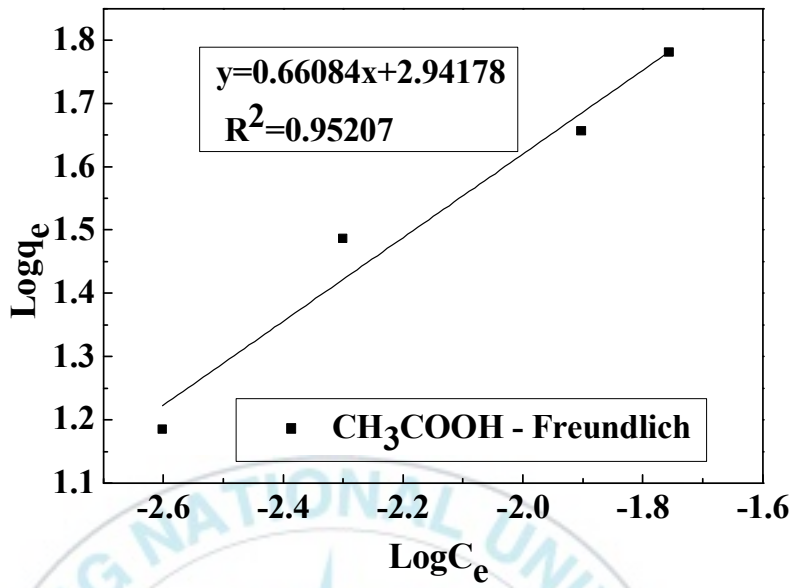
(d)



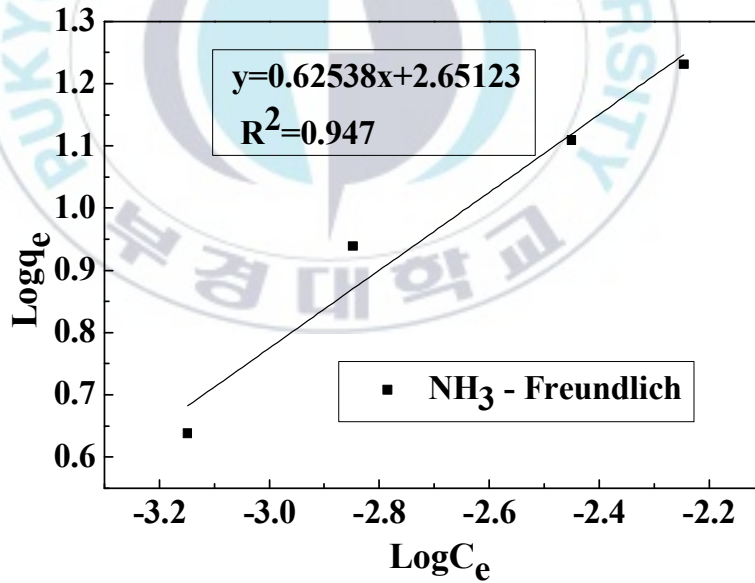
(e)



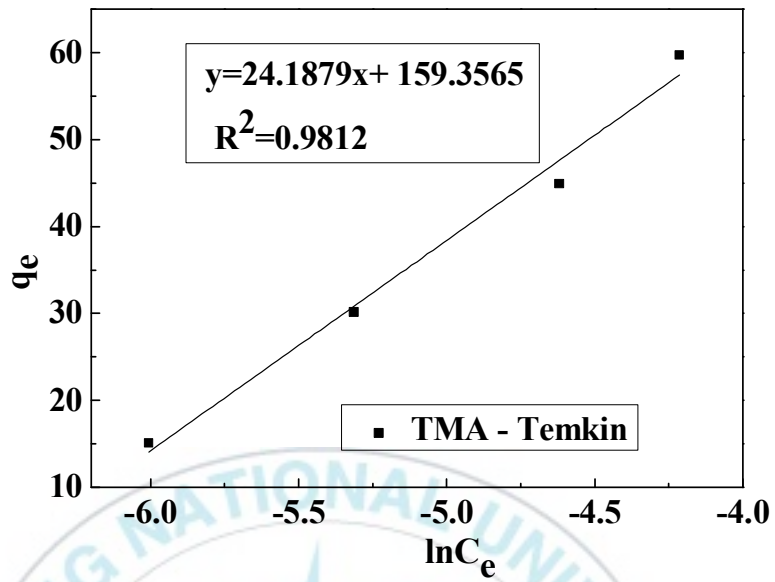
(f)



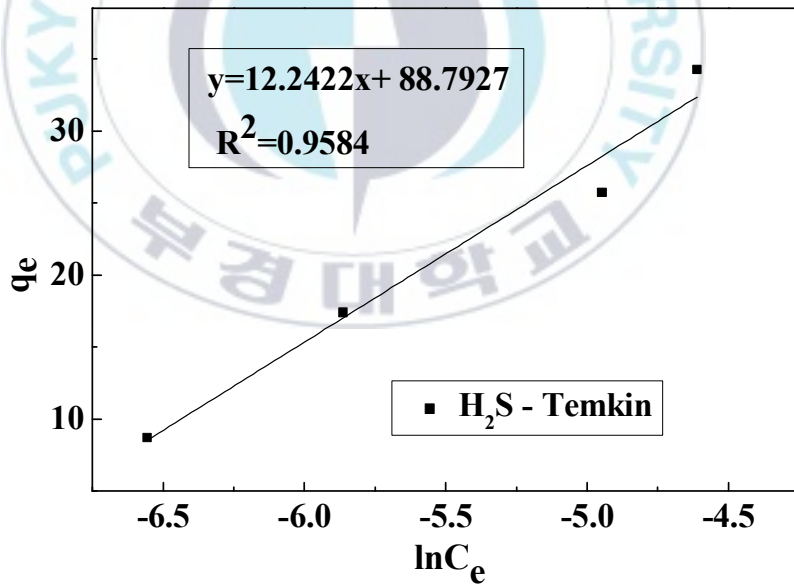
(g)



(h)



(i)



(j)

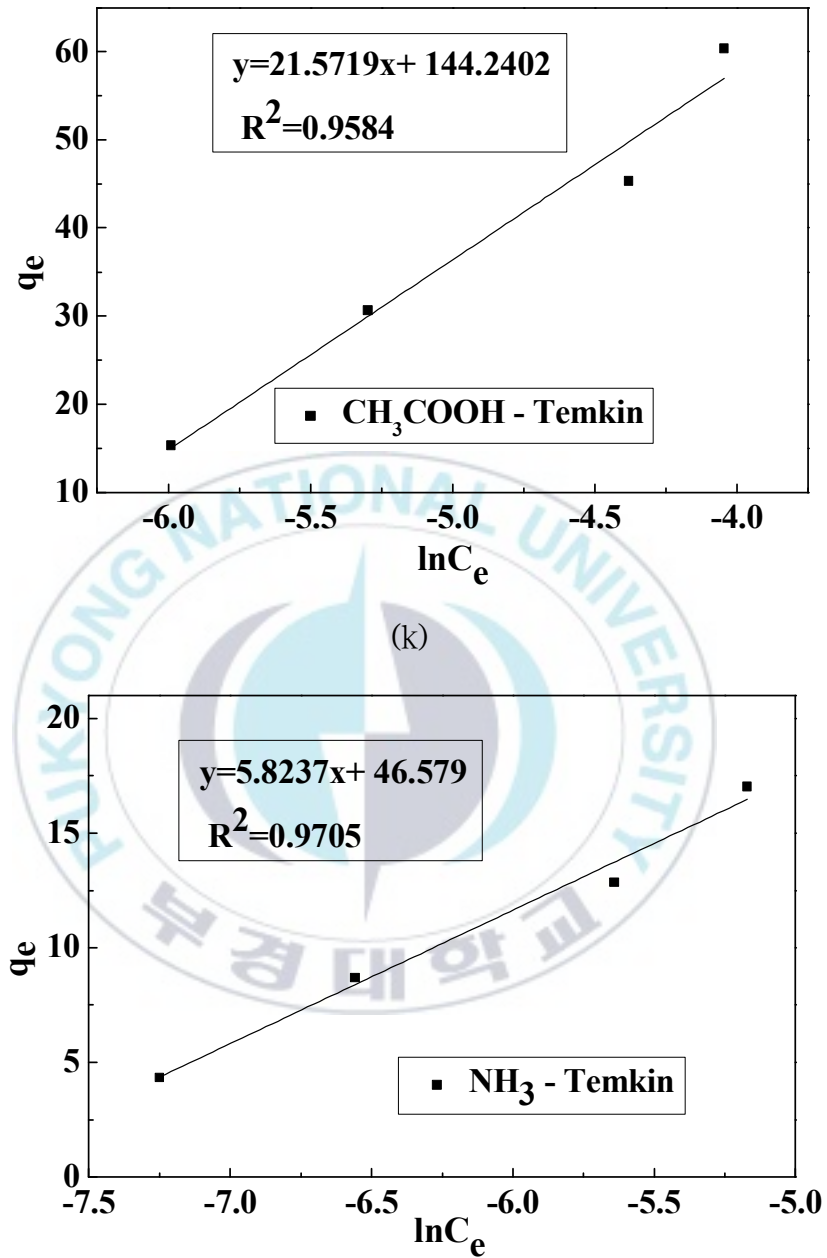


Fig. 5.1. Plots using Langmuir, Freundlich and Temkin models in linear regression analysis for the adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃ on diatomite ceramic filter.

Table 5.1 Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms constants for the adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃ on diatomite ceramic filter.

| Isotherm models | parameter | TMA | H ₂ S | CH ₃ COOH | NH ₃ |
|-----------------|----------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Langmuir | K _L | 43.64 | 111.12 | 63.02 | 241.16 |
| | q _m | 157.73 | 65.19 | 114.94 | 30.45 |
| | R ² | 0.9900 | 0.9783 | 0.9783 | 0.9776 |
| | SSE | 9.83E-6 | 6.41E-5 | 2.07E-5 | 2.64E-4 |
| | RMSE | 2.22E-6 | 1.79E-5 | 1.02E-5 | 1.15E-4 |
| | R _L | 1.15E-4 ~ 4.58E-4 | 4.50E-5 ~ 1.80E-4 | 7.93E-5 ~ 3.17E-4 | 2.07E-5 ~ 8.29E-5 |
| Freundlich | K _F | 1458.18 | 721.67 | 874.54 | 447.95 |
| | n | 1.332 | 1.513 | 1.513 | 1.599 |
| | R ² | 0.9759 | 0.9521 | 0.9521 | 0.9470 |
| | SSE | 0.00324 | 0.00638 | 0.00638 | 0.00701 |
| | RMSE | 0.04024 | 0.05648 | 0.05648 | 0.05916 |
| | Temkin | A _T | 726.5084 | 1412.3355 | 801.4960 |
| b _T | | 100.7113 | 198.9840 | 112.9247 | 418.2911 |
| R ² | | 0.9812 | 0.95838 | 0.95838 | 0.9705 |
| SSE | | 13.88195 | 10.0294 | 31.14088 | 1.16094 |
| RMSE | | 2.63457 | 2.2393 | 3.94593 | 0.76188 |

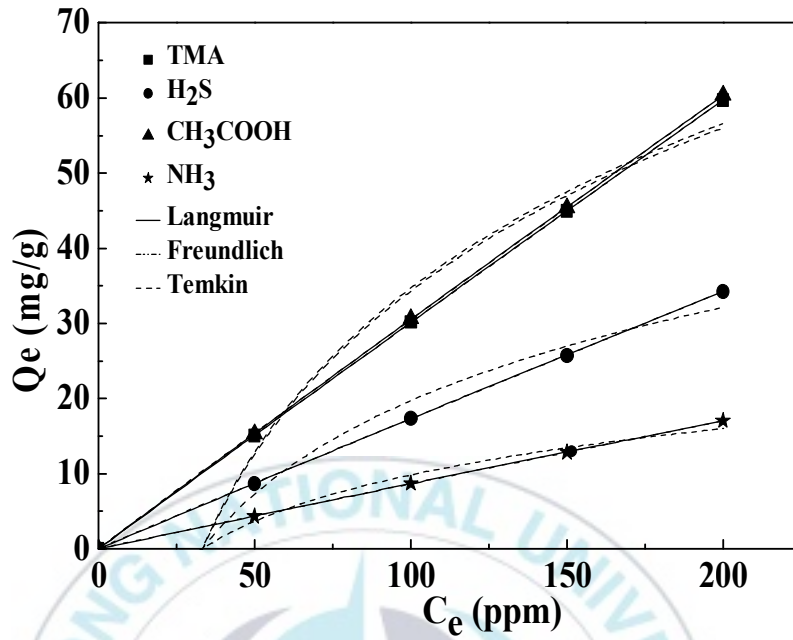


Fig. 5.2 Plots using Langmuir, Freundlich and Temkin models of adsorption isotherm data points of TMA, H_2S , CH_3COOH and NH_3 on diatomite ceramic filter.

5.5 흡착 동역학 및 메커니즘 해석

흡착 속도론 [15]은 흡착 속도와 제어 변수 사이의 관계를 설명하고, 흡착 메커니즘과 가능한 속도 제한 단계(rate-limiting step)를 구하기 위하여 흡착 연구에 필수적이다. 본 연구에서 흡착 동역학 실험은 100L 흡착실험 챔버에 200ppm 대기 오염 물질의 초기 농도를 첨가하여 수행하였다. 다양한 측정 시간 (10-120분) 동안 규조토 세라믹 필터에서 TMA, H₂S, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착 속도를 감지하고, 흡착 메커니즘을 평가하는 것은 흡착 동역학을 기반으로 하는 기체상 흡착 평형 모델을 개발하는 데 중요하다. Pseudo-first order, Pseudo-second order, Elovich [6] 운동 모델 및 intraparticle diffusion 모델과 같은 4가지 운동 모델은 흡착 동역학 실험 데이터를 처리하기 위하여 사용하였다. Pseudo-first order (eq. 5.8), pseudo-second order (eq. 5.9), Elovich kinetic model (eq. 5.10), and intraparticle diffusion model (eq. 5.11)의 4가지 운동 모델 방정식은 다음과 같다.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} \cdot t \quad (5.8)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (5.9)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (5.10)$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + c_i \quad (5.11)$$

여기서, q_e (mg/g) : 평형에서 흡착 능력

q_t (mg/g) : 시간 포텐셜, t (min)

$k_{1 \text{ and } 2}$: pseudo 1차, pseudo 2차 속도 상수

α ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$) : 초기 흡착 속도

β (g/mg) : 화학 흡착의 활성화 에너지와 관련된 탈착 상수

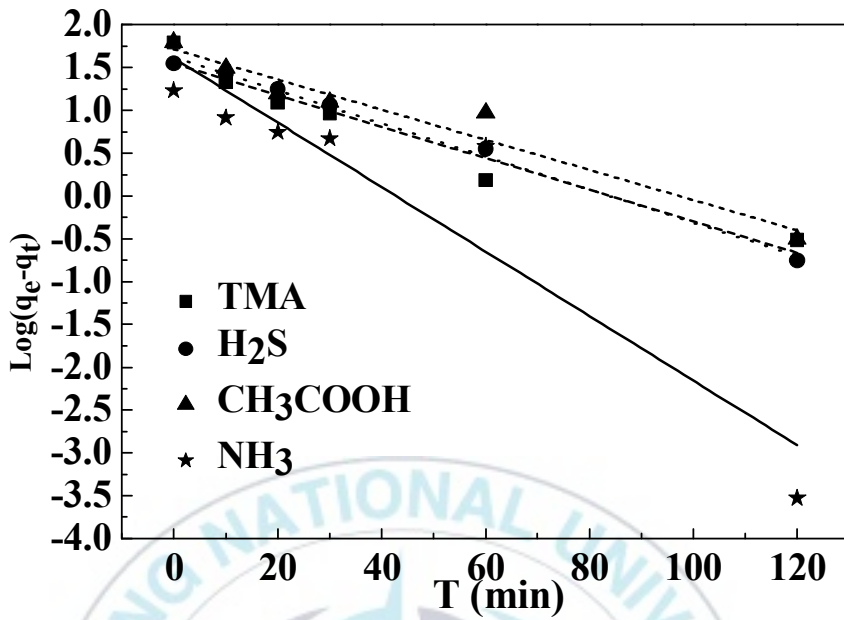
C_i : 기울기

k_i : 입자 내 확산 상수 ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})^{1/2}$)

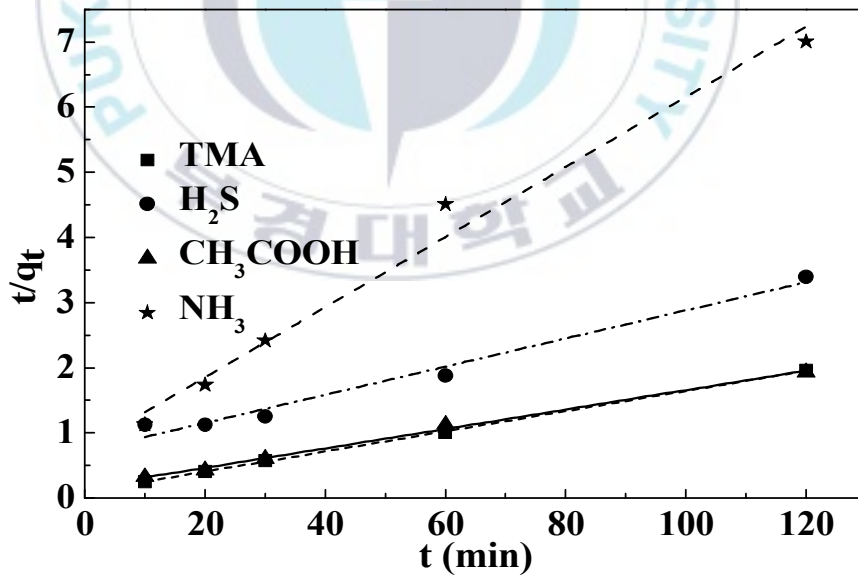
Fig. 5.3은 흡착 동역학 모델 상수, 상관 계수(R^2) 및 오차(SSE 및 RMSE)를 나타낸다. 이것은 흡착 동역학 실험 데이터로부터 얻어졌고, 이들 값은 Table 5.2에 나타내었다. 가장 적합한 흡착 동역학 모델은 계산된 이론적 흡착 용량($q_{e, \text{theo}}$)과 실험 흡착 용량($q_{e, \text{exp}}$) 사이의 유사성 뿐만 아니라 상관 계수(R^2), SSE 및 RMSE를 비교하여 결정하였다. Pseudo-second order 모델에서 얻은 이론적 흡착 용량($q_{e, \text{theo}}$)은 TMA, CH_3COOH 및 NH_3 흡착을 위한 다른 동역학 모델보다 실험 흡착 용량($q_{e, \text{exp}}$)에 훨씬 가깝다는 것을 Table 5.2에서 알 수 있다. 그러나 규조토 세라믹 필터에 H_2S 를 흡착하는 경우, Pseudo-first order 모델의 이론적 흡착 용량($q_{e, \text{theo}}$)은 실험적 흡착 용량($q_{e, \text{exp}}$)에 매우 가깝다. 또한, Pseudo-second order 모델은 TMA, CH_3COOH 및 NH_3 의 흡착에 대한 높은 상관 계수(R^2 : TMA 0.9994, CH_3COOH 0.9947, NH_3 0.9796)가 얻어졌다. 그러나 Pseudo-first order 모델은 H_2S 의 흡착에 더 높은 상관 계수(R^2 : H_2S 0.9945)가 얻어졌다. 위에서 설명한 상관 계수(R^2) 및 흡착 용량

과 비슷한 현상은 오차 (SSE 및 RMSE)에서도 나타났다. 따라서 이 결과로부터, 구조토 세라믹 필터에서 Pseudo-second order 모델은 TMA, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착을 설명하는데 가장 적합하고, H₂S의 흡착은 큰 상관 계수(R²)와 작은 오차(SSE 및 RMSE) 때문에 Pseudo-first order 모델에 적합하였다. 다른 연구 [14,16]에 따르면, Pseudo-first order 모델이 흡착 공정에 가장 잘 맞으면, 흡착 공정은 흡착 분자와 흡착제의 표면 사이에 반데르발스 힘이 형성하는 물리적 흡착으로 제어된다. 한편, Pseudo-second order가 큰 상관 계수(R²)를 가지면, 화학 흡착이 흡착 메커니즘의 제어에 관여함을 나타낸다. 따라서 이것은 촉매(H₃PO₄ 및 NaOH)가 흡착 공정 동안 흡착 메커니즘(산-염기 중화 반응)을 제어함으로써 흡착성능을 증가시키는 데 중요한 역할을 한다.

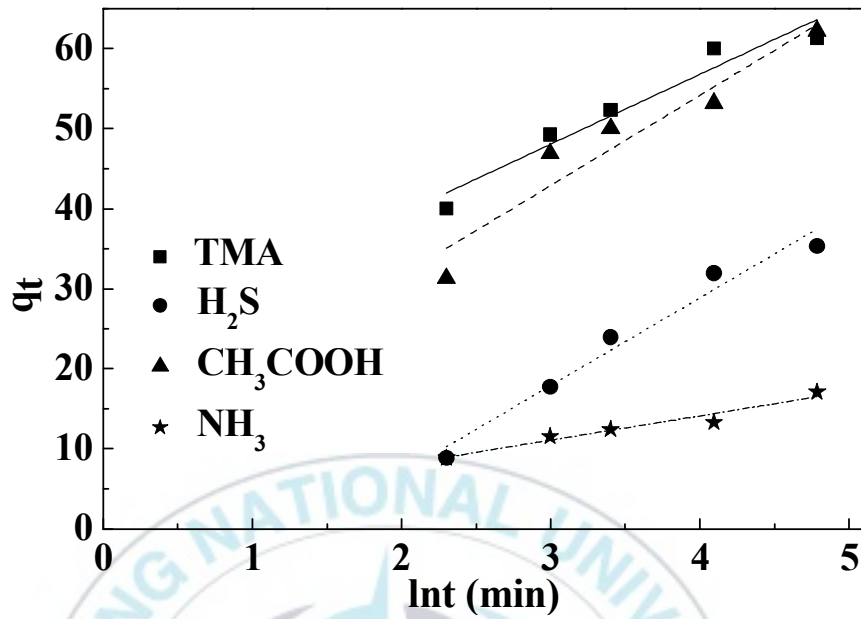
다른 연구와 비교하여, Chung et al. [17]은 다양한 미세 다공성 제올라이트를 사용하여 TMA의 흡착을 수행한 결과, TMA 흡착 용량은 14.7-87.7 mg/g인 것으로 보고하였다. Huang et al. [18]은 구리 함침 활성탄을 사용하여 H₂S 흡착 연구를 수행하였다. H₂S 흡착은 수분이 중요한 매개 변수이며, H₂S 흡착 용량은 15.95-42.06 mg/g인 것으로 나타났다. Dina et al. [19]은 옥수수 활성탄을 사용하여 물에서 아세트산을 제거하였고, 흡착 과정은 Langmuir 등온선 모델을 사용하였으며, 흡착 용량은 55.2 mg/g이었다. 또한, Goncalves et al. [20]은 활성탄을 사용하여 NH₃의 흡착을 수행하였다. 결과는 표면 화학과 수분이 NH₃의 흡착성능에 많은 영향을 미치며, 최대 흡착 용량은 17.5 mg/g이었다. 따라서 구조토 세라믹 필터에 의한 TMA, H₂S, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착 능력은 다른 연구에 비하여 적용할 수 있다. 또한, 구조토의 비용은 활성탄 및 제올라이트와 같은 다른 흡착제보다 훨씬 저렴하다. 따라서 구조토는 대기 오염 물질의 흡착제로서 경제적이고 유망하다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5.3 Adsorption kinetic models plot of (a) Pseudo-first order, (b) Pseudo-second order and (c) Elovich kinetic model for adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃ on diatomite ceramic filter.

Table 5.2 Adsorption kinetic models constants for the adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃ on diatomite ceramic filter.

| Kinetic models | parameter | TMA | H ₂ S | CH ₃ COOH | NH ₃ |
|---------------------|-------------------------|----------------|------------------|----------------------|-----------------|
| Experiment | q _{e, exp} | 61.58 | 35.56 | 62.55 | 17.12 |
| Pseudo-first order | K ₁ | 0.0424 | 0.0445 | 0.0405 | 0.0867 |
| | q _{e,theo} | 35.05 | 41.77 | 51.59 | 40.76 |
| | R ² | 0.9438 | 0.9945 | 0.9394 | 0.8299 |
| | SSE | 0.1560 | 0.0163 | 0.1547 | 2.1887 |
| | RMSE | 0.1974 | 0.0638 | 0.1967 | 0.7397 |
| | Pseudo-second order | K ₂ | 2.51E-03 | 6.49E-04 | 1.35E-03 |
| q _{e,theo} | | 64.68 | 46.30 | 67.07 | 18.59 |
| R ² | | 0.9994 | 0.9727 | 0.9947 | 0.9796 |
| SSE | | 8.18E-04 | 0.0768 | 0.0069 | 0.3543 |
| RMSE | | 1.65E-04 | 0.1600 | 0.0482 | 0.3436 |
| Elovich kinetic | | α | 107.4179 | 2.800 | 25.4009 |
| | β | 0.1146 | 0.0913 | 0.0888 | 0.32933 |
| | R ² | 0.9220 | 0.9604 | 0.8894 | 0.9327 |
| | SSE | 17.54066 | 13.62011 | 42.44528 | 1.81759 |
| | RMSE | 2.418052 | 2.130736 | 3.7614398 | 0.778370 |
| | Intraparticle diffusion | K _i | 2.5766 | 3.2277 | 3.3593 |
| C _i | | 36.191 | 2.7170 | 27.355 | 6.5830 |
| R ² | | 0.7769 | 0.8419 | 0.7719 | 0.9325 |
| SSE | | 50.173 | 54.347 | 87.584 | 1.8220 |
| RMSE | | 4.0895 | 4.2562 | 5.4032 | 0.7793 |

동역학 모델은 규조토 세라믹 필터가 TMA, H₂S, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착을 분석하기 위하여 사용되었지만, 속도 제한 단계(rate-limiting step)가 부족하므로 흡착 메커니즘을 충분히 설명할 수 없다. 따라서 입자 내 확산 모델은 흡착 공정을 분석하기 위하여 사용되었다. 이것은 흡착 메커니즘을 설명하고, 속도 제한 단계(rate-limiting step)를 결정하기 위한 것이다. Weber와 Morris 입자 내 확산 모델은 Fig. 5.4에 나타난 것과 같은 선형에 의하여 입자 내 확산의 흡착률을 결정하기 위하여 사용하였다. 다층으로 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 외부 막 확산, 입자 내 확산 또는 기공 확산 및 흡착을 포함한 3가지 흡착 메커니즘은 종종 흡착 속도에 영향을 미친다 [15,16]. (q_t)와 ($t^{1/2}$)의 그래프는 선형을 나타내며, 이는 속도 제한 단계(rate-limiting step)로 간주한다. 흡착 메커니즘은 일반적으로 세 가지 주요 흡착 단계로 구성된다. (i) 흡착제의 벌크 용액부터 외부 표면까지 대기 오염 물질 분자의 운반 (외부 막 확산), 여기서 규조토 세라믹 필터의 외부 표면에 다량의 빈 활성 물질이 존재하기 때문에 흡착 속도가 매우 빠름, (ii) 규조토 세라믹 필터의 외부 표면부터 내부 표면으로 대기 오염 물질 분자의 수송 (입자 내 확산), 이것은 입자 내 확산으로 흡착 속도가 제어되는 점진적 흡착이라고도 한다. (iii) 내부 공극 규조토 세라믹 필터로 대기 오염 물질 분자의 흡착 (흡착). 이것은 대기 오염 물질의 농도가 매우 낮거나 흡착 상태가 가장 높으므로 입자 내 확산이 감소하는 최종 평형 단계이다. 또한, 직선이 원점을 통과하지 않으면, 흡착 속도는 경계층(boundary layer)에 의해 어느 정도 제어된다는 것을 나타낸다. 결과적으로, 흡착 속도는 입자 내 확산 모델에 의해 또는 다른 동역학 모델과 결합하여 제한받는다 [16]. Fig. 5.4에서 알 수 있듯이, 입자 내 확산 모델이 유일

한 속도 제한 단계가 아님을 나타내는 직선이 원점을 통과하지 않았음을 알 수 있다. [15,16]. 또한, 상관 계수(R^2) (Table 5.2)는 Pseudo-first order와 Pseudo-second order 모델보다 작을 수 있다. 따라서 입자 내 확산이 유일한 속도 제어 단계는 아니다.



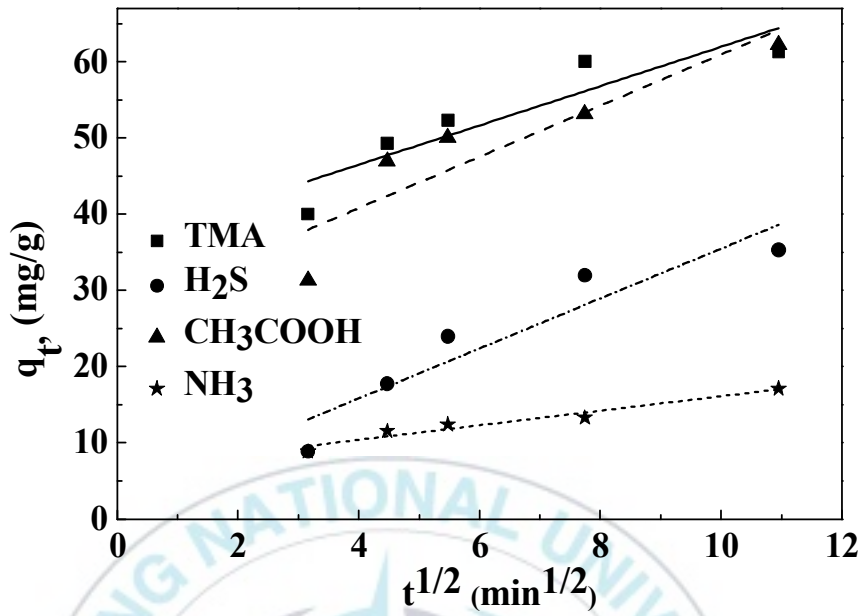


Fig. 5.4 Intraparticle diffusion model plots of adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃ on diatomite ceramic filter.

5.6 결론

본 장에서는 규조토와 PEG를 혼합하여, 900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C의 소결 온도에서 규조토 세라믹 필터를 제조하였다. 필터는 대기 오염 물질 TMA, H₂S, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착 실험을 수행하여, 흡착 능력을 흡착 등온선 및 운동 모델로 평가하였다.

흡착은 Langmuir 등온선 모델로 잘 설명할 수 있었다. 반면, Pseudo-second order 운동 모델은 TMA, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착을 설명하는데 가장 적합했으며, H₂S의 흡착은 Pseudo-first order 운동 모델에 가장 적합하였다. 또한, 흡착 메커니즘은 입자 내 확산 모델에 의해 제어되거나 다른 동역학 모델과 조합되었다.

참고문헌

- [1] Nevalainen A, Pasanen A.L, Niininen M, Reponen T, Kalliokoski P, Jantunen M.J, 1991, “The indoor air quality in Finnish homes with mold problems. *Environment International*, Vol. 17, pp. 299-302.
- [2] Jones A.P, 1999, “Indoor air quality and health” , *Atmospheric Environment*, Vol. 33, pp. 4535-4564.
- [3] Ao C.H, Lee S.C, 2005, “Indoor air purification by photocatalyst TiO₂ immobilized on an activated carbon filter installed in an air cleaner” , *Chemical Engineering Science*, Vol. 60, pp. 103-109.
- [4] Wang Z, Zhang J.S, 2011, “Characterization and performance evaluation of a full-scale activated carbon-based dynamic botanical air filtration system for improving indoor air quality” , *Building and Environment*, Vol. 46, pp. 758-768.
- [5] Nam H, Wang S, Jeong H.R, 2018, “TMA and H₂S gas removals using metal loaded on rice husk activated carbon for indoor air purification” , *Fuel*, Vol. 213, pp. 186-194.
- [6] Wang S, Nam H, Nam H, 2019, “Utilization of cocoa activated carbon for trimethylamine and hydrogen sulfide gas removals in a confined space and its techno-economic analysis and life-cycle analysis” , *Environmental Progress & Sustainable Energy*, Vol. 38, e13241.
- [7] Osmanlioglu A.E, 2007, “Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste” , *Applied Radiation and Isotopes*,

- Vol. 65, pp. 17-20.
- [8] Ediz N, Bentli İ, Tatar İ, 2010, “Improvement in filtration characteristics of diatomite by calcination” , International Journal of Mineral Processing, Vol. 94, pp. 129-134.
- [9] Ayawei N, 2017, “Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms” , Journal of Chemistry, Vol. 2017, Article ID 3039817.
<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>
- [10] Belhachemi M, Addoun F, 2011, “Comparative adsorption isotherms and modeling of methylene blue onto activated carbons” , Applied Water Science, Vol. 1, pp. 111-117.
- [11] Webber T. W, Chakkravorti R.K, 1974, “Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers” , AIChE Journal, Vol. 20, pp. 228-238.
- [12] Dada, A.O, Olalekan, A.P, Olatunya, A.M, DADA, O, 2012, “Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk” , IOSR Journal of Applied Chemistry, Vol. 3, pp. 38-45.
- [13] Foo K.Y, Hameed B.H, 2010, “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems” , Chemical Engineering Journal, Vol. 156, pp. 2-10.
- [14] Tharaneedhar V, Kumar P.S, Saravanan A, Ravikumar C, Jaikumar V, 2017, “Prediction and interpretation of adsorption parameters for the sequestration of methylene blue dye from aqueous solution

- using microwave assisted corncob activated carbon” , Sustainable Materials and Technologies, Vol. 11, pp. 1-11.
- [15] Suganya S, Kumar P.S, Saravanan A, Rajan P.S, Ravikumar C, 2017, “Computation of adsorption parameters for the removal of dye from wastewater by microwave assisted sawdust: Theoretical and experimental analysis” , Environmental Toxicology and Pharmacology, Vol. 50, pp. 45-57.
- [16] Suganya S, Kumar P.S, 2018, “Kinetic and thermodynamic analysis for the redemption of effluents containing Solochrome Black T onto powdered activated carbon: A validation of new solid-liquid phase equilibrium model” , Journal of Molecular Liquids, Vol. 259, pp. 88-101.
- [17] Chung K.H, Lee K.Y, 2009, “Removal of trimethylamine by adsorption over zeolite catalysts and deodorization of fish oil” , Journal of Hazardous Materials, Vol. 172, pp. 922-927.
- [18] Huang C.C, Chen C.H, Chu S.M, 2006, “Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon” , Journal of Hazardous Materials B, Vol. 136, pp. 866-873.
- [19] Dina D.J.D, Ntieche A.R, Ndi J.N, Ketcha M.J, 2012, “Adsorption of Acetic acid onto Activated Carbons obtained from Maize cobs by Chemical Activation with Zinc chloride (ZnCl₂)” , Research Journal of Chemical Sciences, Vol. 2, pp. 42-49.
- [20] Goncalves M, Sanchez-García L, Jardim E.de O, Silvestre-Albero J, Rodríguez-Reinoso F, 2011, “Ammonia Removal Using Activated

Carbons: Effect of the Surface Chemistry in Dry and Moist Conditions” , Environ. Sci. Technol., Vol. 45, pp. 10605–10610.



제6장

결론



본 연구는 다양한 온도(900°C, 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,300°C, 1,400°C)에서 규조토 세라믹 필터를 제조하여, 기계적 특성 및 대기 오염 물질의 흡착성능을 평가하였다. 알칼리성 가스(TMA, NH₃) 및 산성 가스(H₂S, CH₃COOH) 제거를 위한, 필터의 최적 제조 조건은 PEG 18.4wt.%, 성형 압력 2MPa, 소결 온도 1,100°C이다. 최적 조건에서 제조된 필터는 TMA 61.58mg/g, NH₃ 17.12mg/g, H₂S 35.56mg/g, CH₃COOH 62.55mg/g의 우수한 흡착성능을 나타내었다. 재생 필터의 흡착성능은 1회 재생에서 TMA와 NH₃는 약 90%, CH₃COOH와 H₂S는 약 100% 효율을 나타내었지만, 재생할수록 효율은 점점 떨어졌다. 5회 재생 필터의 효율은 TMA와 NH₃ 약 70%, CH₃COOH와 H₂S 약 80%를 나타내었다. 재생 필터의 흡착성능은 산성 오염 물질의 흡착이 약간 우수하였다.

구리 촉매의 사용으로 황토-규조토 세라믹 필터는 실내 오염 물질을 흡착할 수 있었으며, 산성 물질(H₂S와 CH₃COOH)는 90분 알칼리성 물질(TMA와 NH₃)은 120분에 흡착할 수 있었다.

대기 오염으로 인하여 공기 질이 사회적 문제로 부각되는 시점에서 천연 규조토를 사용한 필터의 흡착 능력 평가는 Langmuir 등온선 모델로 잘 설명할 수 있었다. 반면, Pseudo-second order 운동 모델은 TMA, CH₃COOH 및 NH₃의 흡착을 설명하는데 가장 적합했으며, H₂S의 흡착은 Pseudo-first order 운동 모델에 가장 적합하였다. 또한, 흡착 메커니즘은 입자 내 확산 모델에 의해 제어되거나 다른 동역학 모델과 조합되는 것을 알 수 있었다. 필터는 대기 오염 물질인 TMA, H₂S, CH₃COOH 및 NH₃ 제거에 적용 가능성을 확인하였다. 더구나 필터는 디젤 기관의 배기가스에 포함되는 SO_x, NO_x를 흡착할 수 있는 제품으로의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

발표 논문

<Refereed Journal Publications>

1. Shuang Wang, Ye-Na Lee, Hyungseok Nam, Hoseok Nam, Ho-Keun Kim, 2019, “Chemical activation of porous diatomite ceramic filter for the adsorption of TMA, H₂S, CH₃COOH and NH₃: Isotherm and kinetic studies” , Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 7, 103481. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103481>
2. 김호건, Akhmadalieva Irodakhon, 남기우, 2020, “황토와 다공성 규조토 필터에 의한 실내 오염 물질의 흡착 연구” , 한국산업융합학회 논문집, 제23권, 제4호, pp. 581-589.
Ho-Keun Kim, Akhmadalieva Irodakhon, Ki-Woo Nam, 2020, “The Study for Adsorption of Indoor Pollutants by Ocher and Diatomite Filter” , Journal of The Korean Society of Industry Convergence, Vol. 23, No. 4, pp. 581-589.
3. Ho-Gun Kim and Ki-Woo Nam, 2021, “Study of the Adsorption Possibility of SO_x and NO_x Using Porous Diatomite Ceramic” , 동력시스템공학회지 제25권 제1호 pp. 5-12.

<Proceedings>

1. Ho-Keun Kim, Shuang Wang, Hee-Rok Jeong, Ki-Woo Nam (2019),
“Adsorption of TMA and H₂S by porous diatomite ceramic filter” ,
International Conference on Clean Water, Air & Soil, 26-28 July
2019, Ho Chi Minh City University of Transport, Vietnam, pp. 120.
2. Ho-Gun Kim, Shuang Wang, Ye-Na Lee and Ki-Woo Nam (2019),
“Study of the Adsorption Possibility of Odor using Porous Diatomite
Ceramic” , 한국동력기계공학회 2019년도 추계학술대회논문집 pp.
104-105.



감사의 글

박사과정을 진행하면서 저의 학위논문이 잘 마무리 될수 있게 많은 분들의 도움이 있었습니다. 이 글을 통해 감사의 인사를 드리고자 합니다. 저의 연구에 방향을 제시해 주어 마지막까지 좋은 결과로 이어질수 있게 지도해 주신 남기우 교수님 감사합니다. 부족한 저에게 교수님의 많은 가르침 덕분에 논문의 시작부터 끝까지 한발 한발 앞으로 나갈수 있으며, 항시 그 가르침을 잊지 않고 앞으로도 더욱 정진해 나아가겠습니다.

바쁘신 와중에도 꼼꼼하고 면밀하게 논문의 심사를 맡아주신 안병현 교수님, 남형석 박사님, 남호석 박사님 및 왕슈양 박사님께도 깊은 감사의 인사를 전합니다. 박사학위 논문을 마무리하면서 일과 대학원 수업 그리고 논문 진행에 힘들고 어려운 일일 많았지만 이 어렵고 힘든 일을 할수 있었던 것은 사랑하는 가족과 실험실 선후배님들과 동료 친구들이 곁에 있었기에 가능하다 생각합니다.

매번 대학원 과제 및 수업 관련 하여 놓치지 않게끔 많은 도움을 주신 우리 재료강도 및 비파괴연구실 후배님들 너무 고맙습니다. 앞으로도 이 인연을 계속 이어나갈수 있도록 노력하겠습니다.

처음 이 연구에 대해 관심을 가졌을때 많은 지식과 조언을 하여주신 정희록 박사님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 시험 방법과 논문에 대해 많은 예기를 나누었던 왕슈양 박사님 감사했습니다.

그리고 항시 저를 믿고 묵묵히 응원하여 주신 어머님과 하늘에 계신 아버님께 이글을 통해 감사드리며, 사랑한다는 말 꼭 드리고 싶습니다. 박사과정을 시작할 때 많은 조언을 하여주신 이태훈 선배님과 황승순선

배님의 조언이 많은 힘과 격려가 되었습니다.

지면으로 미처 언급하지 못했지만, 저를 아끼고 격려해주셨던 모든 분들께도 진심으로 감사하다는 말씀을 전합니다. 더욱 정진하며 바른 모습으로 한층 성장해 사회에 꼭 필요한 존재가 되도록 노력하겠습니다.

2021년 12월

김호진 올림

