

활성탄의 세공분포에 따른 Toluene Vapor의 흡착특성

이 송 우·권 준 호·강 정 화·나 영 수*·안 창 덕[†]·윤 영 삼[‡]·송 승 구
부산대학교 화학공학과, *세계화학공업(주) 연구소, †국립환경연구원 낙동강물환경연구소
(2006년 2월 16일 접수; 2006년 5월 31일 채택)

Adsorption Characteristics of Toluene Vapor According to Pore Size Distribution of Activated Carbon

Song-Woo Lee, Jun-Ho Kwon, Jeong-Hwa Kang, Young-Soo Na^{*},
Chang-Doek An[†], Young-Sam Yoon[‡] and Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

^{*}Segye Chem. Co., Ltd., R & D Center, Kyungnam 626-110, Korea

[†]Nakdong River Water Environment Laboratory, National Institute of Environmental Research, Gyeonbuk 717-870, Korea

(Manuscript received 16 February, 2006; accepted 31 May, 2006)

This study is to investigate the relationship between pore structures of activated carbons and adsorption characteristics of toluene vapor using dynamic adsorption method. The surface areas of below 10 Å in the pore diameter of activated carbons used in this experiment were in the range of 72~93% of total cumulative surface area and the toluene vapor equilibrium adsorption capacities were in the range of 350~390mg/g. Activated carbons having larger toluene adsorption capacity than the compared activated carbons had relatively pores in the pore diameter range of 7~10 Å. Linear relationship between equilibrium adsorption capacity and cumulative surface area was in the diameter range of over 7 Å. It was thought that toluene vapor was relatively well adsorbed on surfaces of pores of over 7 Å.

Key Words : Activated carbon, Adsorption, Toluene vapor, Breakthrough time, Pore structure

1. 서 론

활성탄에의 흡착은 활성탄의 표면과 내부에 생성되어 있는 복잡하고도 미세한 세공구조에 영향을 받으므로, 정확한 세공구조에 대한 정보는 흡착 공정을 설계하는데 매우 중요하다^{1,2)}. 활성탄은 내부의 세공이 직경 3~100,000 Å에 걸쳐 존재하는 불균일한 세공(pore)구조를 가지고 있기 때문에 선택적인 흡착이 쉽지 않다. 활성탄을 흡착제로 사용한 지금까지의 연구는 주로 흡착제의 종류, 흡착질의 농도, 그리고 흡착온도에 따른 흡착량과 파괴시간 등의 특성을 고찰한 것으로, 이들 연구는 주로 정적방법(static method) 또는 동적방법(dynamic

method)으로 흡착질의 농도변화에 따른 파괴실험에 의해 흡착량을 평가하거나, 온도변화에 따른 흡착능을 비교 고찰한 것이 대부분이었고, 흡착량과 흡착제의 세공크기별 표면적과 부피와의 상관관계를 고찰한 연구는 부족한 실정이다. Toluene은 방향족 휘발성 유기화합물로 인쇄, 도장, 세탁뿐만 아니라 테이프의 점착제 등의 용제로 가장 널리 사용되는 물질 중의 하나이며, 주로 공정 중에서 대기로 배출되어 대기오염 및 인체장애의 원인이 되고 있는 물질이다. 그러므로 toluene의 활성탄 흡착에서 toluene 흡착에 적합한 세공의 크기가 어느 범위이며, 어떤 활성탄이 적합한 세공분포를 가지고 있는지를 고찰하는 것은 매우 중요하다. 본 연구에서는 연속식 활성탄 고정층 흡착장치에서 toluene vapor를 흡착제로 사용하여 활성탄의 세공크기에 따른 누적표면적 등의 세공분포와 파괴시간 및 평형흡착량 등의 흡착특성을 고찰하였다.

Corresponding Author : Seung-Koo Song, Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
Phone: +82-51-510-2398
E-mail: sksong@pusan.ac.kr

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

흡착제는 여러 가지 원료로 제조된 5종류의 상업용 활성탄, ACA, ACC, ACN, ACW, 그리고 ACG를 입수하여, 입자크기를 0.86~1.4mm로 일정하게 조절하고 사용 전에 충분히 건조하여 실험에 사용하였다. 흡착질은 VOCs 물질 중 대표적인 비극성 용매인 toluene을 사용하였다. Toluene은 Junsei 사의 순도 99.9%를 사용하였다. Toluene 분자의 평균직경은 5.9Å³⁾, 6.52Å⁴⁾, 그리고 8.38Å⁵⁾으로 보고 되고 있으므로, 평균직경을 7Å으로 가정하고 고찰하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치는 전보⁶⁾에서 상세히 설명한 바와 같으며, toluene을 담은 병 속으로 일정량의 공기를 보내 기포를 발생시킴으로써 가스 상태의 증기를 발생시켰으며, 이때 toluene을 담은 병으로 공급되는 공기량을 조절하여 일정농도의 toluene 증기를 얻었다. 흡착관의 출구에서 유출농도(C)가 유입농도(C₀)와 거의 같은 수준(C/C₀=1)이 되었을 때를 흡착평형으로 간주하고 흡착실험을 종료하였다. Toluene vapor의 농도는 GC(HP 5890)를 사용해서 분석했으며, BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소(N₂) 흡착에 의해 활성탄의 BET 비표면적(specific surface area, S_{BET}), 누적표면적(cumulative surface area, S_{BJH}), 그리고 총 세공부피(pore volume, V_T)를 측정하였다. 흡착량은 흡착 전후의 무게차를 digital balance(Shimadzu, BL2200H)로 측정하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제로 사용된 활성탄의 세공크기 비교

BET 측정기로 측정한 활성탄의 특성치는 전보⁶⁾에 보고한 바와 같으며, Table 1에 다시 실었다. 사용한 5종류의 활성탄은 1,000~1,340m²/g 범위의 비표면적을 가지고 있었으며 ACG 활성탄이 비교적 큰 BET 비표면적(1,342m²/g)을 나타내었고, BJH 방법^{7,8)}으로 측정한 누적표면적은 ACC 활성탄이 제일 큰 누적표면적(4,101m²/g)을 가지고 있었다. 총 세공부피(V_T)는 ACW와 ACG 활성탄이 비교적 큰 값을 나타내었고, ACW 활성탄은 ACA 활성탄에 비해 약 2배의 세공부피를 가지고 있었다. 활성탄 내부에 있는 세공의 직경이 클 경우 비교적 큰 세공부피를 가지며, 세공의 직경이 작을 경우 비교적 큰 비표면적을 가지는 것을 알 수 있

었다. ACW와 ACG 활성탄은 비교한 다른 활성탄의 평균 세공직경(D_p) 19.6Å에 비해 평균직경이 1.26~1.55배정도 큰 값을 나타내었다.

BJH 방법으로 측정한 누적표면적을 세공직경 <7Å, 7~10Å, 10~15Å, 15~20Å, 20~30Å, >30Å으로 세분하여 Fig. 1에 비교하였다. 비교한 모든 활성탄은 10Å 이하의 세공이 차지하는 표면적이 총 누적표면적의 72~93%였으며, ACW와 ACG 활성탄은 20Å 이상의 세공을 상대적으로 많이 가지고 있었다. 비교한 활성탄은 직경 7Å 이하의 세공이 전체 세공의 많은 부분을 차지하고 있었기 때문에 직경 7Å 이상의 세공영역을 정확히 고찰하기 위해 7Å 이상의 세공영역을 Fig. 2에 비교했다. Fig. 2에 비교한 세공직경 7Å 이상의 표면적에서 직경 7~10Å 사이의 표면적이 10Å 이상의 표면적에 비해 상대적으로 많이 발달해 있음을 확인할 수 있었으며, ACA, ACC, 그리고 ACN 활성탄은 10Å 이상의 세공이 차지하는 표면적의 비중이 ACW와 ACG 활성탄에 비해 상대적으로 적었다.

3.2. 활성탄 종류에 따른 toluene vapor 파과곡선 비교

각 활성탄의 입자를 균일한 크기(0.86~1.4mm)

Table 1. Characteristics of activated carbons

	Activated carbon	Maker	S _{BET} m ² /g	S _{BJH} m ² /g	V _T cm ³ /g	D _p Å
1	ACA	Calgon	1,007	3,156	0.481	19.12
2	ACC	Calgon	1,242	4,101	0.613	19.75
3	ACN	Norit	1,199	3,678	0.599	19.98
4	ACW	Westvaco	1,260	3,092	0.967	31.0
5	ACG	Donau Carbon	1,342	3,904	0.808	24.1

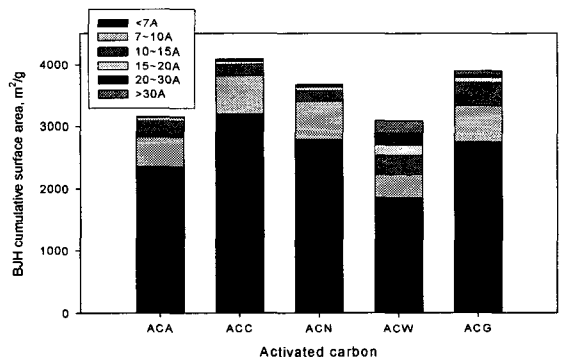


Fig. 1. Comparison of cumulative surface area between various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method.

활성탄의 세공분포에 따른 Toluene Vapor의 흡착특성

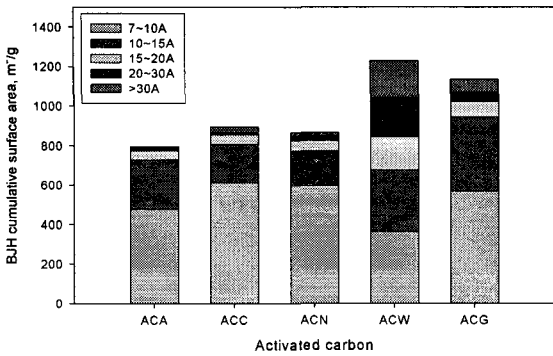


Fig. 2. Comparison of cumulative surface area over 7 Å pore diameter between various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method.

로 조절하여 흡착온도 25°C, 유입농도 5,000ppmv에서 파과실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 파과곡선에서 출구농도가 유입농도의 20%가 될 때를 파과시간(breakthrough time)으로 정의하고 각 활성탄의 파과시간을 비교했다. 비교한 각 활성탄의 파과시간은 160~230분 사이였고, 이 중 ACC 활성탄이 가장 긴 파과시간을 가지고 있었다. 파과시간을 기준으로 실험한 각 활성탄을 구분하면 파과시간이 가장 짧은 것이 ACA(160분), 그 다음이 ACN(190분), ACW(200분), ACG(200분)였으며, 가장 긴 것이 ACC(230분) 활성탄이었다. 파과시간이 긴 활성탄은 비교한 다른 활성탄에 비해 세공직경 7Å 이상의 표면적이 상대적으로 많이 발달한 것을 알 수 있었다.

3.3. 활성탄의 toluene vapor 평형흡착량과 파과시간의 관계

Toluene vapor 파과실험에서 측정한 평형흡착량

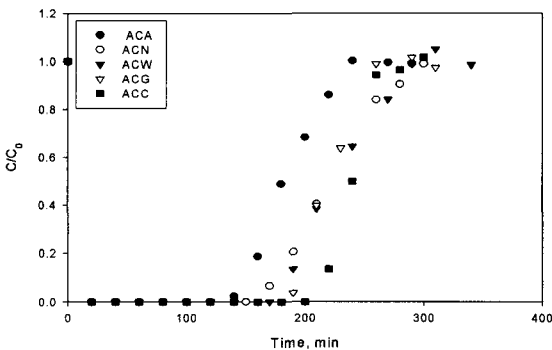


Fig. 3. Comparison of the breakthrough curves of toluene vapor between various activated carbons. (size 0.86~1.4mm, adsorbent 5g, concentration 5,000ppmv, flow rate 0.5 l/min, 25°C)

과 파과시간의 상관관계를 고찰하기 위해 Fig. 4에 toluene vapor 평형흡착량과 파과시간과의 관계를 나타내었다. 사용한 각 활성탄의 평형흡착량은 각각 ACA(354mg/g), ACW(355mg/g), ACG(369mg/g), ACN(375mg/g), 그리고 ACC(392mg/g)으로 350~390mg/g 사이의 비교적 좁은 범위에 있었다. 평형흡착량과 파과시간과의 상관계수(r^2)는 0.608이었으나 파과시간이 길어 질수록 평형흡착량이 증가하는 경향을 나타내었다.

3.4. Toluene vapor 평형흡착량과 활성탄의 BET

비표면적(S_{BET}) 및 총 세공부피(V_T)와의 관계 일반적으로 활성탄의 흡착능을 가장 잘 나타내는 기준은 BET 비표면적으로 알려져 있으므로, 실험에 사용한 활성탄의 BET 비표면적과 흡착량의 관계를 Fig. 5에 도식하였다. 실험에 사용한 각 활성탄의 BET 비표면적과 toluene vapor 평형흡착량은 일정한 상관관계를 가진다고 볼 수 없었다. 이 결과는 BET 비표면적이 클수록 흡착량이 크다는 일반적 평가⁹⁾와는 다른 결과로, 흡착에 사용한 활성탄들의 세공구조에 흡착이 영향을 받는 것으로 사료되었다. 비슷한 세공구조로 구성된 활성탄의 BET 비표면적과 평형흡착량은 상관관계가 크지만, 세공구조가 다른 다양한 활성탄의 BET 비표면적 값만으로 특정 흡착질의 흡착능을 평가하는 것은 어렵다고 판단되었다. BET 비표면적과 평형흡착량이 비례관계에 있는 ACA, ACN, 그리고 ACC 활성탄은 총 누적표면적에서 직경 10Å 이하의 세공이 차지하는 표면적이 90~93%를 차지할 정도로 직경 10Å 이하의 미세세공이 많은 부분을 차지하는 거의 비슷한 세공구조를 가진 활성탄인 것을 알 수 있었으며, 비례관계에서 벗어나 있는 ACW, ACG 활성탄은 전체의 표면적에서 10Å 이하의 세

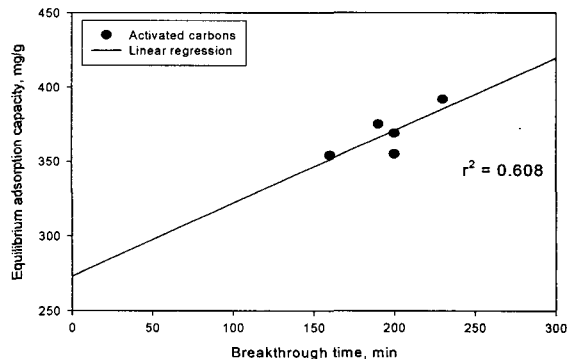


Fig. 4. Correlation of equilibrium adsorption capacity of toluene vapor with breakthrough time for various activated carbons.

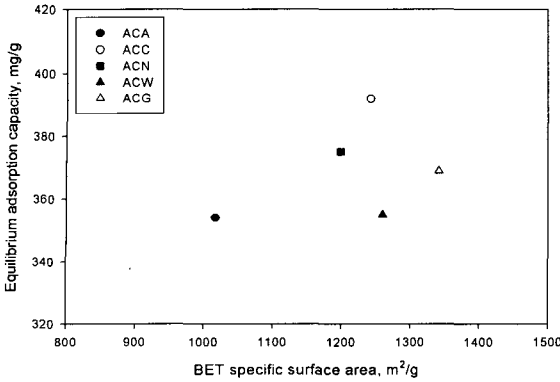


Fig. 5. Relationship between equilibrium adsorption capacity of toluene vapor and BET specific surface area for various activated carbons.

공이 차지하는 표면적이 72.0~85.5% 정도로 비교한 다른 활성탄에 비해 직경 10Å 이상의 세공이 비교적 많은 세공구조를 가진 활성탄인 것을 알 수 있었다.

활성탄의 세공부피를 표시할 때 가장 대표적으로 사용되는 것이 총 세공부피이므로 toluene vapor의 평형흡착량과 세공부피의 상관관계를 고찰하기 위해 평형흡착량과 총 세공부피와의 상관관계를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6과 같이 실험에 사용한 각 활성탄 중 세공구조가 비슷한 ACA, ACC, 그리고 ACN 활성탄의 평형흡착량과 총 세공부피 및 총 누적세공부피는 비례관계에 있지만, 전체적으로 볼 때 총 세공부피는 toluene vapor 평형흡착량과 일정한 상관관계를 가진다고 볼 수 없었다.

3.5. Toluene vapor 평형흡착량과 활성탄의 누적 표면적(S_{BJH})과의 상관관계

BET 비표면적 값은 활성탄의 내부와 외부에 존

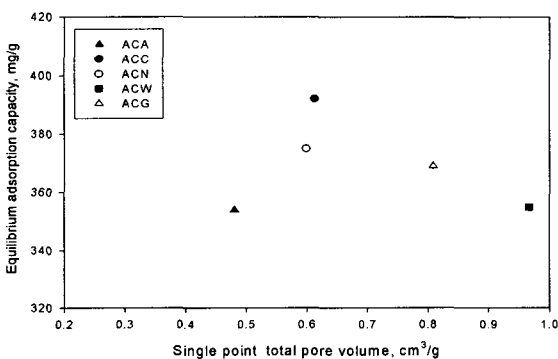


Fig. 6. Relationship between equilibrium adsorption capacity of toluene vapor and single point total pore volume(V_T) for various activated carbons.

재하는 다양한 크기를 가진 세공의 전체 표면적을 나타내는 값이므로, BET 비표면적 값만으로 어느 크기의 세공이 잘 발달되어 있는지 정확히 알 수 없기 때문에 흡착량과 비례관계가 있는 세공크기의 범위를 알기 어렵다. 그래서 표면적을 세공크기 별로 좀 더 세분화하여 toluene vapor 평형흡착량과 표면적과의 관계를 BJH법으로 측정된 누적표면적으로 고찰해 보았다. Toluene 분자의 평균직경이 7Å인 것으로 볼 때 toluene vapor는 직경 7Å 이상에서 흡착이 일어날 것으로 판단되므로, 세공 직경의 범위를 7Å 이상, 10Å 이상, 15Å 이상, 20Å 이상, 그리고 30Å 이상으로 나누어서 고찰했다. Table 1에서 비교한 5종류 활성탄의 누적표면적을 세공직경의 크기별로 나누어서 세공직경의 크기에 따른 누적표면적과 각 활성탄의 toluene vapor 평형흡착량과의 상관관계를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 도표에서 비교한 각 활성탄에서 직경 7Å 이상이 차지하는 누적표면적과 toluene vapor의 평형흡착량과의 관계는 직경 10Å 이상이 차지하는 누적표면적과 toluene vapor의 평형흡착량과의 관계보다 정비례 관계가 있음을 알 수 있었다. 직경 7Å 이상의 범위에서 평형흡착량과 누적표면적 사이의 상관계수(r^2)는 0.825이었다. 이것은 비교한 활성탄들이 세공직경 7~10Å 범위에서 상대적으로 많은 표면적을 가지고 있기 때문에 toluene vapor가 주로 이 범위(7~10Å)에서 많이 흡착된다고 판단되었다. 그리고 비교한 5종류의 활성탄들은 총 누적표면적에서 10Å 이상이 차지하는 표면적의 비율이 7~28% 정도로 작고, 그 비율이 서로 비슷하지 않았으며, 또한 직경 10Å 이상에서의 흡착량이 평형흡착량에서 차지하는 비중이 상

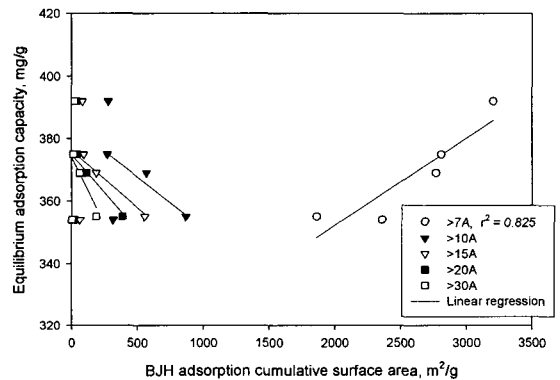


Fig. 7. Correlation of equilibrium adsorption capacity of toluene vapor with cumulative surface area(>7Å, >10Å, >15Å, >20Å, >30Å) of various activated carbons.

대적으로 매우 적기 때문에, 직경 10Å 이상의 영역에서는 평형흡착량과 비례관계를 보여주지 않는 것으로 사료되었다.

4. 결 론

실험에 사용한 5종류의 활성탄은 10Å 이하의 세공이 차지하는 표면적이 총 누적표면적의 72~93%였으며, 특히 ACW와 ACG 활성탄은 20Å 이상의 세공을 상대적으로 많이 가지고 있었다.

사용한 각 활성탄의 toluene vapor 평형흡착량은 각각 ACA(354mg/g), ACW(355mg/g), ACG(369mg/g), ACN(375mg/g), 그리고 ACC(392mg/g)으로 350~390mg/g 사이에 있었고 평형흡착량이 큰 활성탄은 비교한 다른 활성탄에 비해 직경 7Å 이상의 영역이 상대적으로 많이 발달해 있었다

세공구조가 비슷한 활성탄들의 총 세공부피와 toluene vapor 평형흡착량은 비례관계에 있었지만, 세공구조가 다를 경우 총 세공부피와 평형흡착량은 비례관계가 없었다.

평형흡착량과 세공크기에 따른 누적표면적의 직선적인 정비례 관계는 직경 7Å 이상의 누적표면적에서 나타남을 알 수 있었으며, toluene vapor는 7Å 이상에서 흡착이 주로 일어나는 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교의 2005년 교수 해외 장기 파견의 지원에 의해 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1) Gregg, S. J. and K. S. W. Sing, 1967, Adsorption, surface area and porosity, 1st ed.,

London, Academic Press, pp.10-80.

2) Lee, S. W., J. C. Moon, C. H. Lee, D. C. Ryu, D. H. Choi, B. S. Ryu and S. K. Song, 2001, Analysis of pore characteristics between commercial activated carbons and domestic anthracite-based activated carbon, J. of KSEE, 23(7), 1211-1218.

3) Jang, J. S., I. K. Kim, S. Yim and S. J. Cho, 1999, Activation of carbon fiber by KOH and adsorption characteristics for VOC, Korean Journal of Materials Research, 9(4), 362-367.

4) Kim, H. S., Y. S. Park and B. M. Min, 2001, Adsorption characteristics of benzene at the fixed-bed adsorption column, J. of KSEE, 23(12), 1979-1988.

5) Chiang, Y., P. Chiang and C. Huang, 2001, Effect of pore structure and temperature on VOC adsorption on activated carbon, Carbon, 39, 523-534.

6) Lee, S. W., S. K. Bae, J. H. Kwon, Y. S. Na, C. D. An, Y. S. Yoon and S. K. Song, 2005, Correlations between pore structure of activated carbon and adsorption characteristics of acetone vapor, J. of KSEE, 27(6), 620-625.

7) Barrett, E. P., L. S. Joyner and P. P. Halenda, 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances, I. Computation from nitrogen isotherm, J. Am. Chem. Soc., 73, 373-380.

8) Micromeritics, 1997, ASAP 2010 Manual, Appendix C, pp.13.

9) Ruthven, D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption process, Wiley, New York, pp. 10-90.