

산과 염기의 개질에 의해 변화된 활성탄의 표면특성과 흡착특성의 비교

이송우 · 이민규 · 박상보
부경대학교 응용화학공학부
(2008년 2월 1일 접수; 2008년 4월 17일 채택)

Comparison of Surface Characteristics and Adsorption Characteristics of Activated Carbons Changed by Acid and Base Modification

Song-Woo Lee, Min-Gyu Lee and Sang-Bo Park

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Manuscript received 1 February, 2008; accepted 17 April, 2008)

Abstract

The surface properties of activated carbon modified by acids and base were studied. The influence of the surface chemistry on the adsorption of benzene and acetone vapor on modified activated carbons has been investigated. The modified activated carbons were obtained by treatment with acetic acid (CH_3COOH), nitric acid (HNO_3) and sodium hydroxide (NaOH). The modified activated carbons had similar porosity but different surface chemistry and adsorption characteristics. The total surface acidity (sum of functional groups) of activated carbon (AC-AN) treated by nitric acid was 2.6 times larger than that of activated carbon (AC) before the acid treatment. Especially, carboxyl group was much developed by nitric acid treatment. The benzene equilibrium adsorption capacity of AC-AN decreased 20% more than that of AC. However, the acetone equilibrium adsorption capacity of AC-AN increased 20% more than that of AC because of the large increase of carboxyl group and acidity.

Key Words : Activated carbon, Surface chemistry, Adsorption, Breakthrough, Modification

1. 서 론

활성탄은 다른 흡착제에 비해 상대적으로 넓은 비표면적을 가지고 있어 여러 분야의 분리공정에 사용되고 있으며, 활성탄에 의한 흡착은 활성탄의 표면과 흡착질 분자의 접촉과 상호작용하는 에너지

에 의해 결정된다. 그러나 활성탄은 제한된 비표면적과 넓은 세공분포로 인해 미량물질의 흡착분리, 혼합물의 선택적 흡착, 그리고 극성물질의 흡착에는 한계가 있다. 그로 인하여 최근에는 많은 연구자들이 활성탄의 표면을 개질하여 관능기를 부여하는 연구를 하고 있다. 일반적으로 활성탄은 물리적인 흡착이 지배적이거나, 산이나 염기처리에 의해 활성탄 표면의 구조를 변화시킬 경우 화학적인 흡착능을 증가시킬 수 있다¹⁾. 활성탄과 같은 탄소계의 표

Corresponding Author : Sang-Bo Park, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6448
E-mail: sbbak@pknu.ac.kr

면은 활성화나 산화처리에 의해서 산소, 산화성 기체 또는 산화물질들과의 반응으로 국부적인 산화가 발생하여 여러 형태의 표면관능기들이 발달한다고 알려져 있으며, 극성물질 및 이온성물질의 흡착에 이용되고 있다.

활성탄의 표면개질방법에는 침착²⁻⁴⁾, 산·염기 처리⁵⁾, 열처리⁶⁾, 그리고 가스에 의한 산화방법 등이 있다⁷⁾. 이 중에서 침착에 의한 개질은 개질제가 활성탄의 표면과 세공의 일부를 폐쇄하거나 파괴하여 비표면적과 세공부피가 감소하는 단점이 있지만^{3,8)}, 산과 염기에 의한 개질은 비표면적과 세공부피의 큰 변화 없이 표면에 작용기를 생성시키는 것이 특징이다. 활성탄의 표면을 산화처리하면 표면에 극성기가 생성되며, 그 양에 따라 흡착특성이 변한다. 이러한 산화법으로 다양한 형태의 산소함유 작용기가 생성될 수 있으며 산화조건에 따라 작용기의 농도도 조절된다. 활성탄 표면에 산소를 함유시키는 방법에는 액상의 HNO₃, H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈ 등과 기상의 O₂, N₂O, CO₂, H₂O 등으로 처리하는 방법이 알려져 있다⁹⁾. 활성탄이 여러 물질의 분리에 사용됨에 따라 흡착효과를 향상시킬 수 있는 방법과 흡착에 영향을 미치는 활성탄의 특성에 관심을 가져 Lee 등^{10,11)}은 활성탄의 흡착능은 활성탄의 비표면적과 세공구조, 그리고 흡착질의 크기와 많은 관계가 있다는 것을 세공구조가 다른 여러 가지 활성탄으로 세공구조와 흡착능과 관계를 고찰하였다. 또한 Lee 등^{12,13)}은 활성탄과 흡착질의 극성에 따른 흡착능의 변화를 고찰하였지만 이 연구들은 활성탄의 표면화학적 특성은 고려하지 않았다. 표면화학적 변화에 따른 흡착능의 비교연구는 있었지만^{14,15)} 표면에 생성된 작용기들의 농도와 흡착능과의 상관관계를 고찰한 연구는 부족한 실정이다. 표면산소 종에는 carboxyl acid, phenol, quinone, lactones, carboxyl anhydride, cyclic peroxide 등이 있다¹⁶⁾. 특히 활성탄 입자의 표면외각에 있는 탄소원자에 붙어있는 표면산소작용기(surface oxygen group)의 양을 증가시키면 활성표면의 상호작용뿐만 아니라 활성점의 화학적인 성질을 변화시킬 수 있다고 보고되고 있다^{14,16)}.

본 연구에서는 활성탄을 산과 염기로 개질한 후의 표면 화학적인 변화에 따라 활성탄 표면의 산도 및 염기도의 변화와 이에 따른 benzene vapor와 ace-

tone vapor의 흡착특성의 변화를 고찰하는 데 목적을 두었다. 이를 위하여 산과 염기로 개질한 후에 활성탄의 세공구조와 표면관능기들의 변화를 조사하였으며, acetone과 benzene에 대한 파과실험을 수행하여 세공구조 및 표면관능기들이 이들 물질의 흡착에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

실험에 사용한 활성탄은 S화학의 야자계 입상 활성탄이며, 기본 물성은 Table 1과 같다. 활성탄을 증류수로 충분히 세척하고 105°C로 조절된 건조기에서 충분히 건조한 후 상온으로 냉각시켜 개질에 사용하였다. 흡착질은 시약급 acetone과 benzene을 공기로 기화시켜 200 ppmv 농도로 조절하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

활성탄의 개질은 1N-CH₃COOH 용액, 1N-HNO₃ 용액, 그리고 1N-NaOH 용액을 사용하였다. 활성탄을 각각의 개질용액에 넣고 70°C에서 8시간 동안 교반하여 개질하였다. 개질한 활성탄은 상온에서 증류수로 충분히 세척한 후 건조기에서 105°C로 24시간 동안 건조하였다. 개질 하기전의 원시 활성탄은 AC, 1N-CH₃COOH 용액, 1N-HNO₃ 용액, 그리고 1N-NaOH 용액으로 개질한 활성탄은 각각 AC-AA, AC-AN, 그리고 AC-BN으로 명명하였다. 활성탄 표면의 작용기들의 농도와 염기도는 Boehm 적정법^{17,18)}으로 구하였다. 개질 전후 활성탄의 비표면적(BET specific surface area), 총 세공부피(total pore volume), 그리고 평균세공직경(average pore diameter)은 BET 비표면 측정기(Quantachrome Autosorb)로 측정하여 비교하였다. 평형흡착량은 파과실험에서 실험 시작

Table 1. Characteristics of activated carbon used for modification

Type	Granular
Bulk density, g/cm ³	0.544
Particle size, mesh	8~16
BET specific surface area, m ² /g	1,067
Iodine adsorption capacity, mg/g	1,100
Single point total pore volume, cm ³ /g	0.552
Average pore diameter, Å	20.7

전과 포화 후에 활성탄의 무게 차이를 전자저울로 측정하여 계산하였다. 흡착실험은 Fig. 1과 같은 연속식 흡착장치를 사용하여 수행하였다. 온도 20°C로 조절된 실험실에서 활성탄 2 g을 흡착층에 넣고, 기상의 흡착질 농도는 200 ppmv, 유속은 4 l/min로 조절하여 운전하였다. Air pump(Young Nam Tasunaga Co. Ltd. LP-40A)로 공급되는 공기 중에 포함된 수분과 오염물질은 실리카겔과 활성탄이 충전된 용기에 통과시키며 제거하였다. 오염물질이 제거된 공기는 실린지 펌프(Cole Parmer International, U.S.A p-74901-10)로 주입되는 액상 benzene 또는 액상 acetone을 기화시킨 다음 mixing chamber를 통과하며 기화된 증기를 충분히 혼합하여 흡착질의 농도를 조절하였다. 기상의 benzene과 acetone 농도는 Gas chromatography(Donam, DS-6200)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질에 따른 활성탄의 특성변화

개질하기 전의 원시 활성탄(AC)과 산과 염기로 개질한 활성탄의 세공특성을 Table 2에 비교하여 나

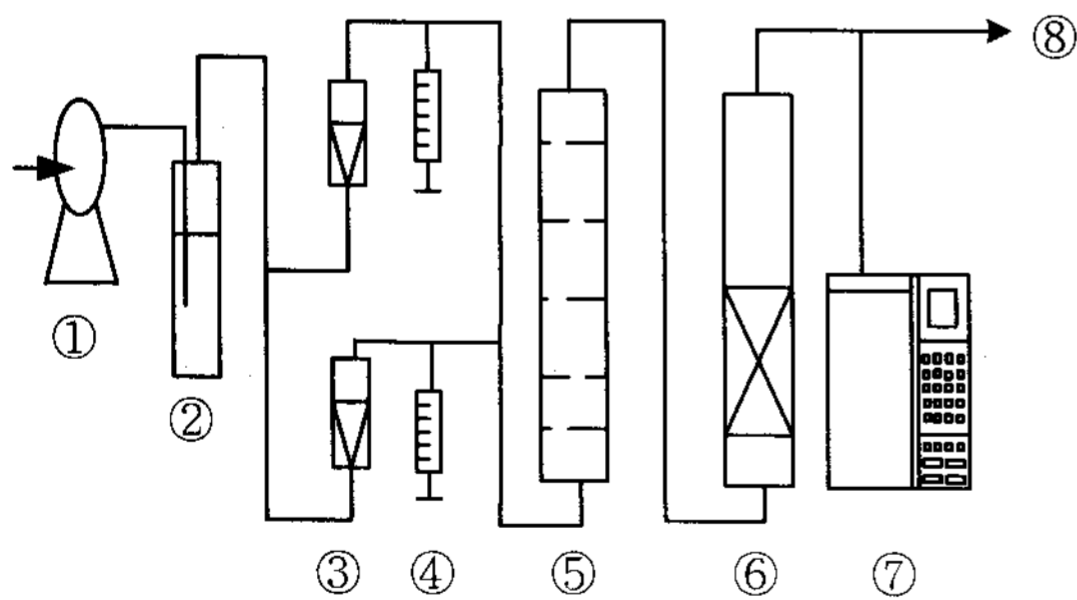


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus (① air pump, ② silicagel and activated carbon bottle, ③ flowmeter, ④ syringe pump, ⑤ mixing chamber, ⑥ adsorption bed, ⑦ GC, ⑧ vent).

타내었다. 1N-CH₃COOH 용액으로 개질한 활성탄(AC-AA)은 AC 활성탄과 비슷한 특성을 가지고 있었지만, 1N-HNO₃ 용액으로 개질한 활성탄(AC-AN)은 AC 활성탄에 비해 비표면적과 총 세공부피가 감소한 값을 보여 주었다. 1N-NaOH 용액으로 개질한 활성탄(AC-BN)은 AC 활성탄에 비해 비표면적과 총 세공부피가 증가한 값을 나타내었다. 질산으로 개질한 경우에 비표면적과 총 세공부피가 감소한 것은 질산 처리에 의하여 새로 생성된 표면 작용기가 상대적으로 미세한 세공의 입구를 막았기 때문으로 판단되었다^{19,20}. 개질에 의해 비표면적과 총 세공부피의 변화는 조금 있었지만 평균세공직경의 변화는 거의 없었다. 이것은 본 실험의 개질조건에서는 개질과 개질 후의 세척과 건조의 과정에서 세공을 막거나 인접한 세공이 파괴되는 등의 세공구조의 변화는 거의 일어나지 않고, 표면에 있는 작용기의 농도변화만 있기 때문으로 사료되었다.

개질에 의해 변화된 작용기(functional group)들의 농도, 산도(acidity), 그리고 염기도(basicity)를 Boehm 적정법으로 계산하여 Fig. 2에 비교하였다. 측정된

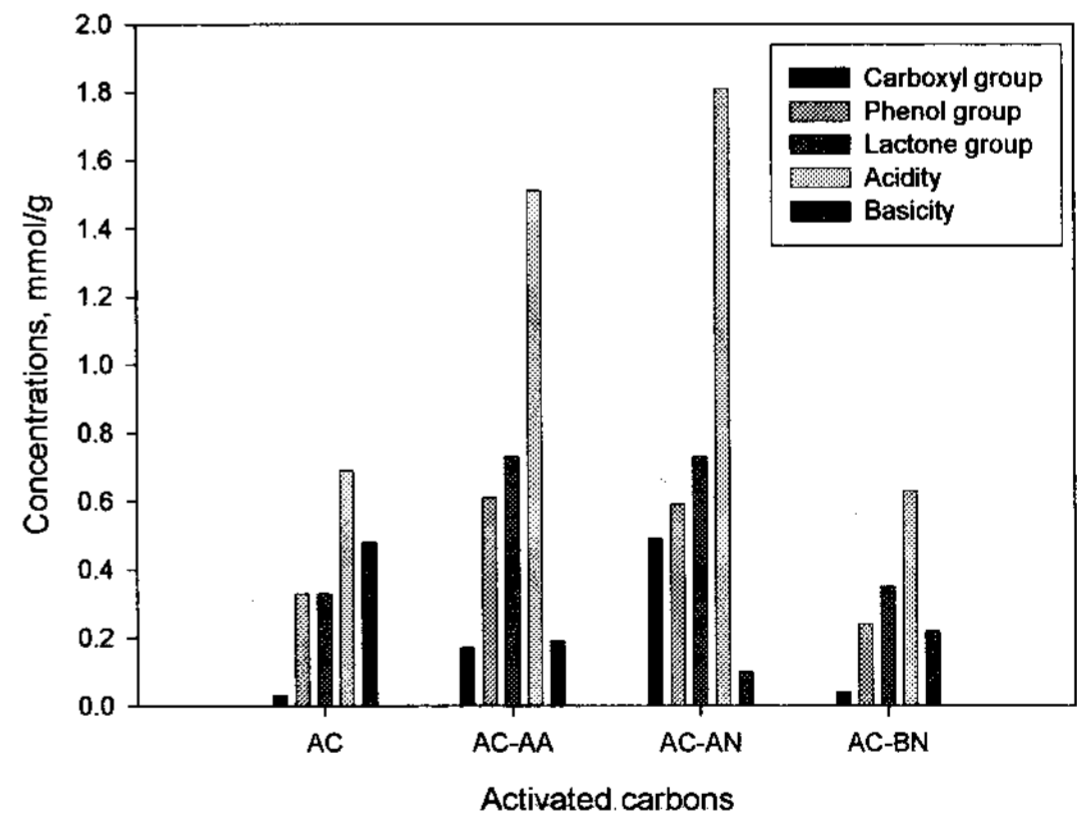


Fig. 2. Comparison of functional groups concentrations, acidity, and basicity obtained from Boehm titration of modified activated carbons with acids and base.

Table 2. Characteristics of activated carbons modified with acids and base

Activated carbon	BET specific surface area, m ² /g	Total pore volume, cm ³ /g	Average pore diameter, Å
AC	1,067	0.552	20.70
AC-AA	1,088	0.559	20.56
AC-AN	975	0.505	20.69
AC-BN	1,133	0.588	20.77

작용기는 carboxyl 기, phenol 기, 그리고 lactone 기이며 이들 각각의 농도를 더한 것을 산도로 나타내었다. 산의 개질에 의해서는 carboxyl 기, phenol 기, 그리고 lactone 기 모두가 증가하여 산도가 증가하였으나 염기도는 감소한 것을 볼 수 있었다. 질산처리의 경우는 아세트산 처리의 경우 보다 carboxyl 기를 2.7배 많이 생성하였고 산도도 2.6배 상승했지만, 다른 작용기들의 농도는 비슷함을 알 수 있었다. 염기의 개질에 의해서는 carboxyl 기와 lactone 기는 거의 변화가 없었고, phenol 기는 조금 감소하여 산도가 미세하게 감소하였으며 염기도도 감소한 것을 알 수 있었다. 염기보다 산에 의한 개질이 작용기의 농도를 증가시켰다. Teng 등²¹⁾은 활성탄의 표면에 산성 표면 작용기를 도입할 때 질산처리가 황산이나 다른 산 처리에 비하여 작용기가 더 많이 생성되는 것으로 보고하였으며, 이는 본 연구의 결과와 같은 경향임을 알 수 있었다.

3.2. 개질에 따른 benzene vapor와 acetone vapor의 흡착특성 변화

활성탄 개질 전후의 benzene vapor 파과곡선은 Fig. 3에 비교하였으며, 활성탄 개질 전후의 acetone vapor 파과곡선은 Fig. 4에 비교하였다. 그리고 파과 실험에 의한 활성탄 개질 전후의 benzene vapor와 acetone vapor의 평형흡착량은 Fig. 5에 비교하였다. Benzene vapor의 파과시간은 산과 염기로 개질한 활

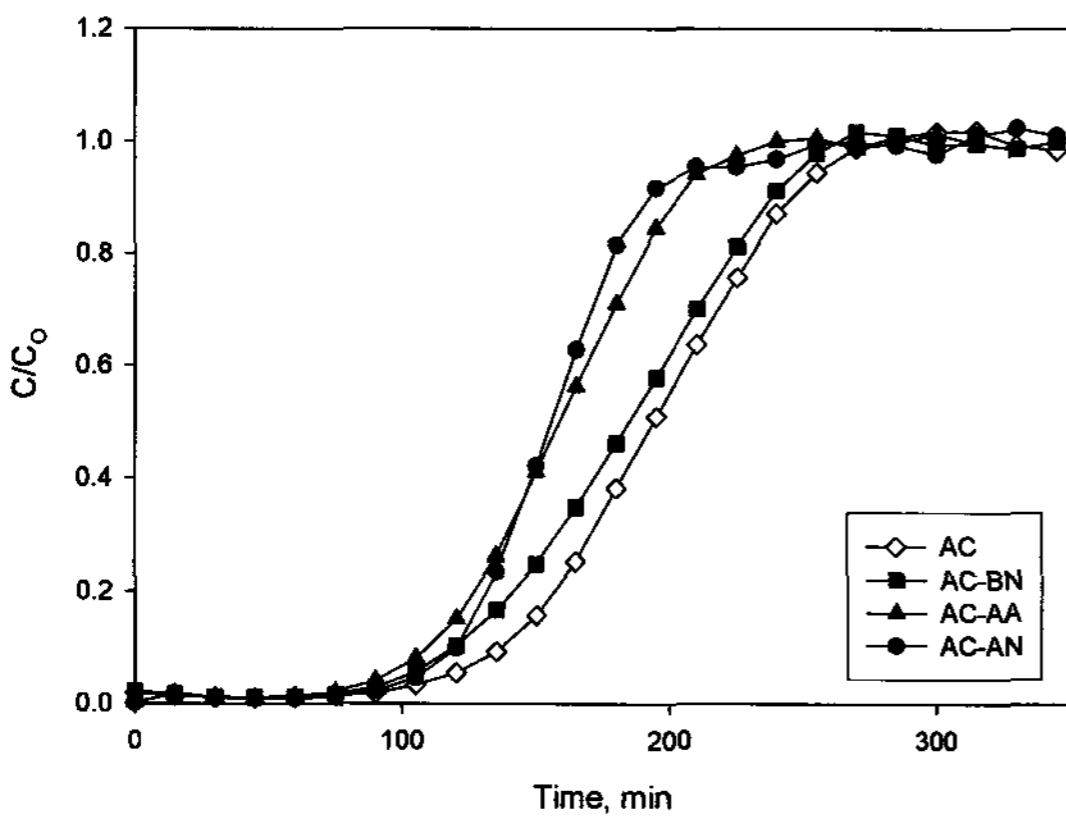


Fig. 3. Comparison of breakthrough curves of benzene vapor for modified activated carbons with acids and base (concentration: 200 ppmv, flow rate: 4 l/min, temperature: 20°C).

성탄이 개질 전에 비해 감소하고, acetone vapor의 파과시간은 산과 염기로 개질한 활성탄이 개질 전에 비해 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 산과 염기의 개질에 의해 변화된 활성탄 표면의 산소 작용기들 때문으로 판단되었다. 상대적으로 표면의 산도가 가장 적고 염기도가 가장 큰 AC 활성탄의 benzene vapor 파과시간이 가장 길었으며, 상대적으로 표면의 염기도도가 가장 적고 산도가 가장 큰 AC-AN 활성탄의 acetone vapor 파과시간이 가장 긴 것으로 나타났다. 개질에 의해 표면의 극성이 증가하고 상대적으로 비극성이 감소하여 비극성 물질인 benzene vapor의 흡착능이 떨어진 것으로 판단

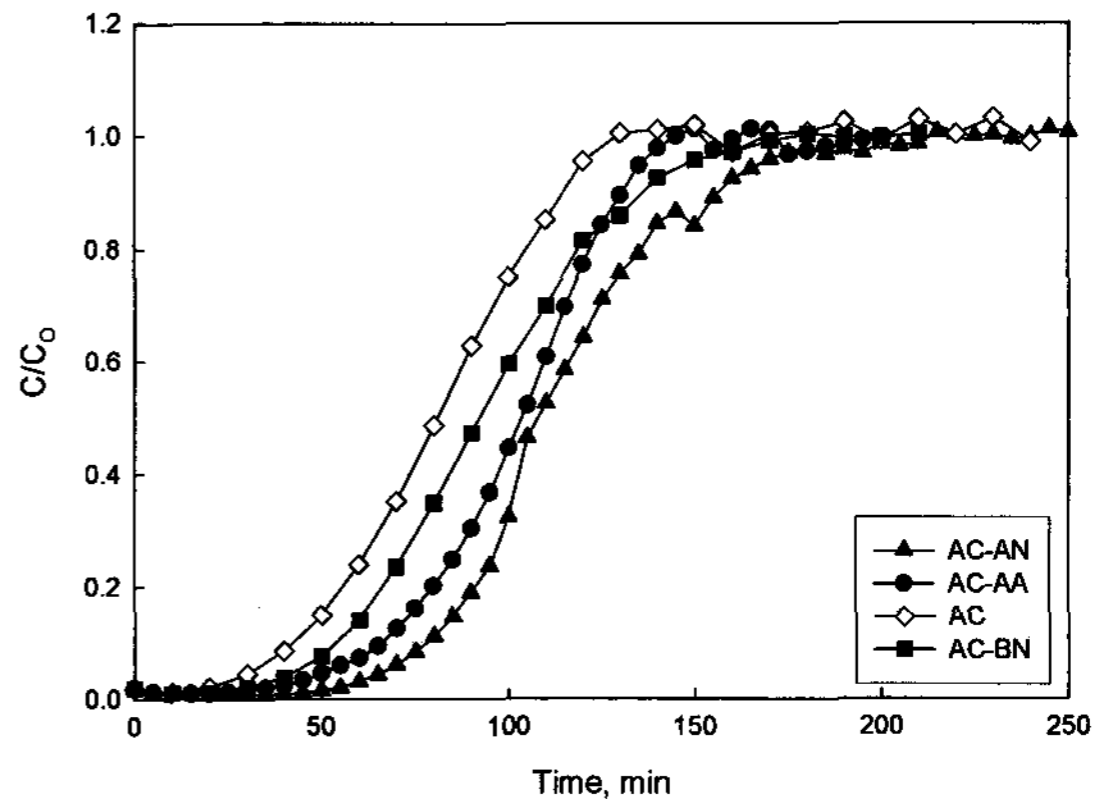


Fig. 4. Comparison of breakthrough curves of acetone vapor for modified activated carbons with acids and base (concentration: 200 ppmv, flow rate: 4 l/min, temperature: 20°C).

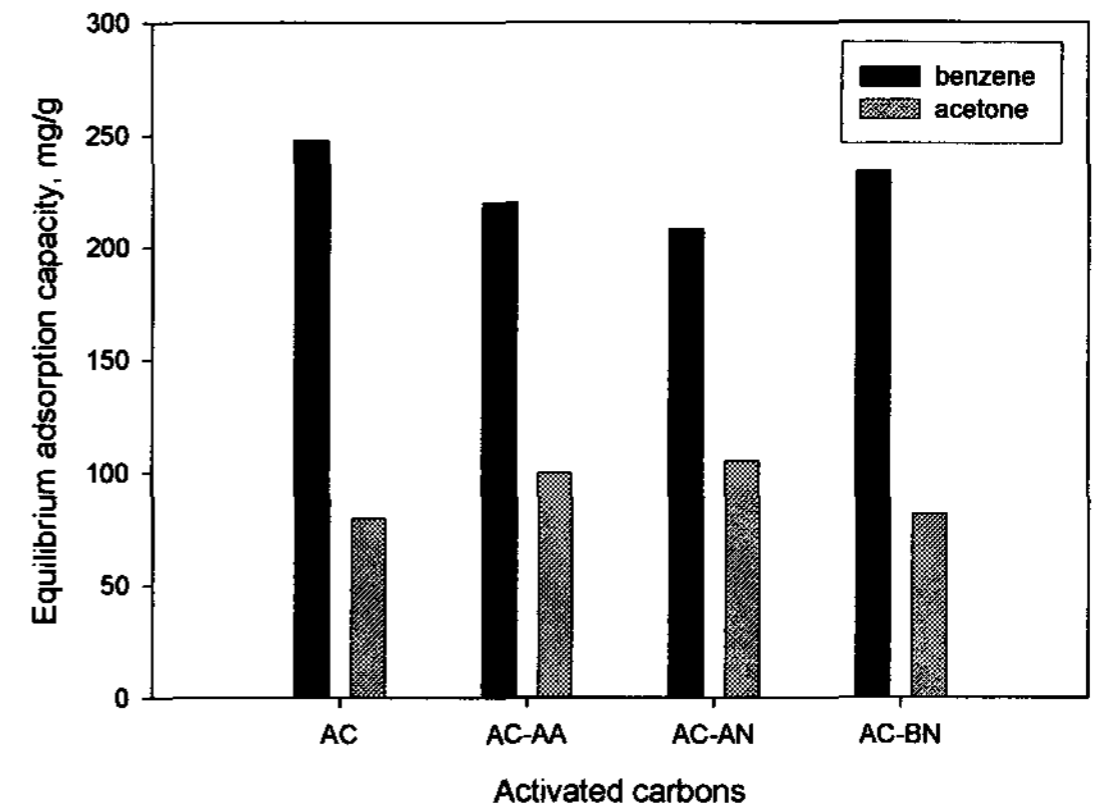


Fig. 5. Comparison of equilibrium adsorption capacities of modified activated carbons for benzene vapor and acetone vapor.

되며, 생성된 활성탄 표면의 산소 작용기에 의해 극성인 acetone vapor의 흡착능이 향상됨을 알 수 있었다. 이와 같은 흡착질과 흡착제 사이의 극성 차이에 따른 흡착능의 차이는 Kim 등²²⁾의 결과로도 설명할 수 있다. Kim 등은 활성탄에서 acetone, MEK, benzene, 그리고 toluene vapor의 평형흡착량의 차이는 흡착질의 극성(polarity index) 차이에 따른 흡착질과 활성탄 상호간의 흡착강도의 차이로도 설명하였다.

Fig. 5에서와 같이 개질 전후 각 활성탄의 benzene vapor의 포화흡착량은 AC 248 mg/g, AC-BN 234 mg/g, AC-AA 220 mg/g, 그리고 AC-AN 208 mg/g의 순서로 감소하였고, acetone vapor의 포화흡착량은 AC 80 mg/g, AC-BN 82 mg/g, AC-AA 100 mg/g, 그리고 AC-AN 105 mg/g의 순서로 증가하였다. 개질에 의해 benzene의 평형흡착량은 20% 정도 감소되었고, acetone의 평형흡착량은 20% 정도 증가시킬 수 있었다.

3.3. 활성탄 표면의 산도 및 염기도와 평형흡착량과의 상관관계

개질한 활성탄 표면의 산도와 염기도와 평형흡착량의 상관관계를 고찰하였다. Benzene의 평형흡착량과의 관계는 Fig. 6에, acetone의 평형흡착량과의 관계는 Fig. 7에 도시하여 상관관계를 비교하였다. Benzene의 평형흡착량은 염기도가 증가할수록 증가하였고 산도가 증가할수록 감소하였다. 그리고 ace-

tone의 평형흡착량은 산도가 증가할수록 증가하였고 염기도가 증가할수록 감소하였다. 산으로 개질한 경우에는 활성탄의 표면에 극성을 띠는 작용기들이 생성됨에 따라 benzene의 평형흡착량은 감소하는 경향을 나타내었지만 acetone의 평형흡착량은 증가하는 경향을 나타내었다. 한편, 염기로 개질한 경우에는 benzene의 평형흡착량은 감소하였지만 acetone의 평형흡착량은 개질 전이나 비슷한 결과를 보였다. 평형흡착량과 산도 및 염기도의 상관관계를 살펴본 결과 acetone vapor의 흡착량과의 산도의 상관관계가 가장 높은 것으로 나타났으며, 이때 결정계수(r^2)는 0.98이었다.

산도를 나타내는 작용기와의 평형흡착량과의 상관관계를 Fig. 8과 Fig. 9에 도시하여 비교하였다. Carboxyl 기 농도와 benzene의 평형흡착량과의 상관관계에서 r^2 는 0.80, phenol 기 농도와 benzene의 평형흡착량과의 상관관계에서 r^2 는 0.65, 그리고 lactone 기 농도와 benzene의 평형흡착량과의 상관관계에서 r^2 는 0.83이었다. 그리고 carboxyl 기 농도와 acetone의 평형흡착량과의 상관관계에서 r^2 는 0.78, phenol 기 농도와 acetone의 평형흡착량과의 상관관계에서 r^2 는 0.89, 그리고 lactone 기 농도와 acetone의 평형흡착량과의 상관관계에서 r^2 는 0.97이었다. Benzene과 acetone 모두 lactone 기의 농도와 평형흡착량과의 상관관계가 가장 높은 것으로 나타났다. 이것은 lactone 기의 농도가 다른 작용기에 비해 농

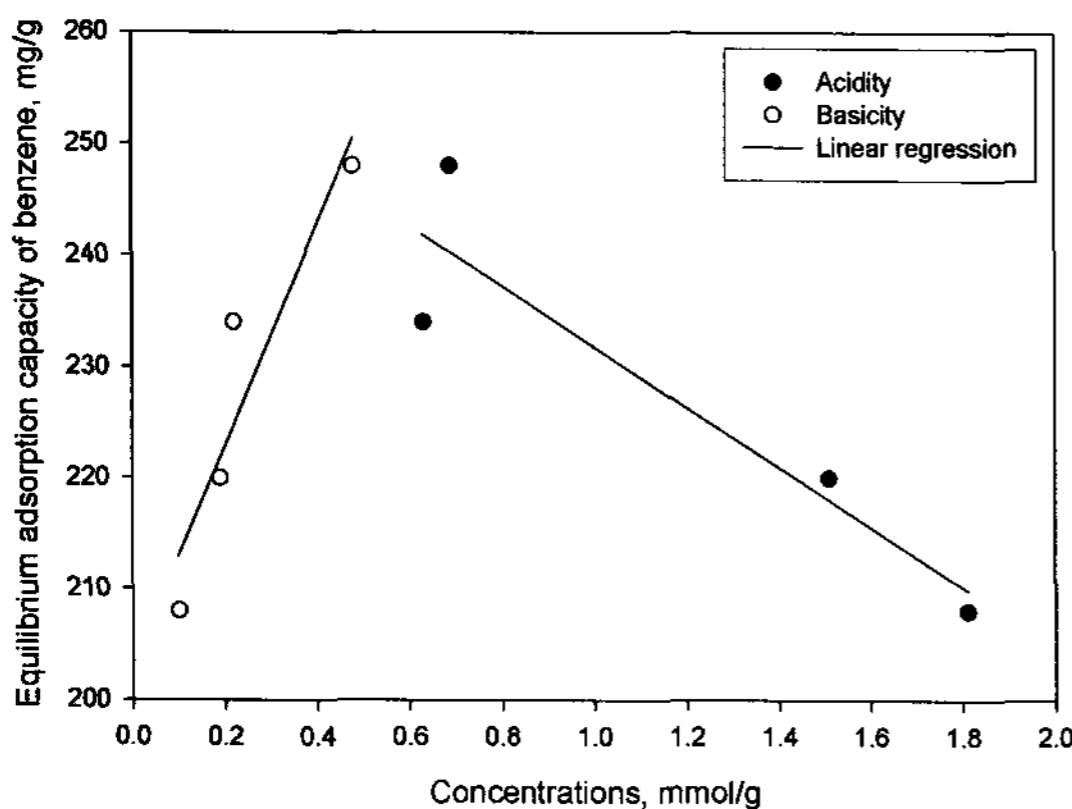


Fig. 6. Correlations between equilibrium adsorption capacity of benzene and acidity and basicity of the surface of modified activated carbons: (●) acidity, (○) basicity.

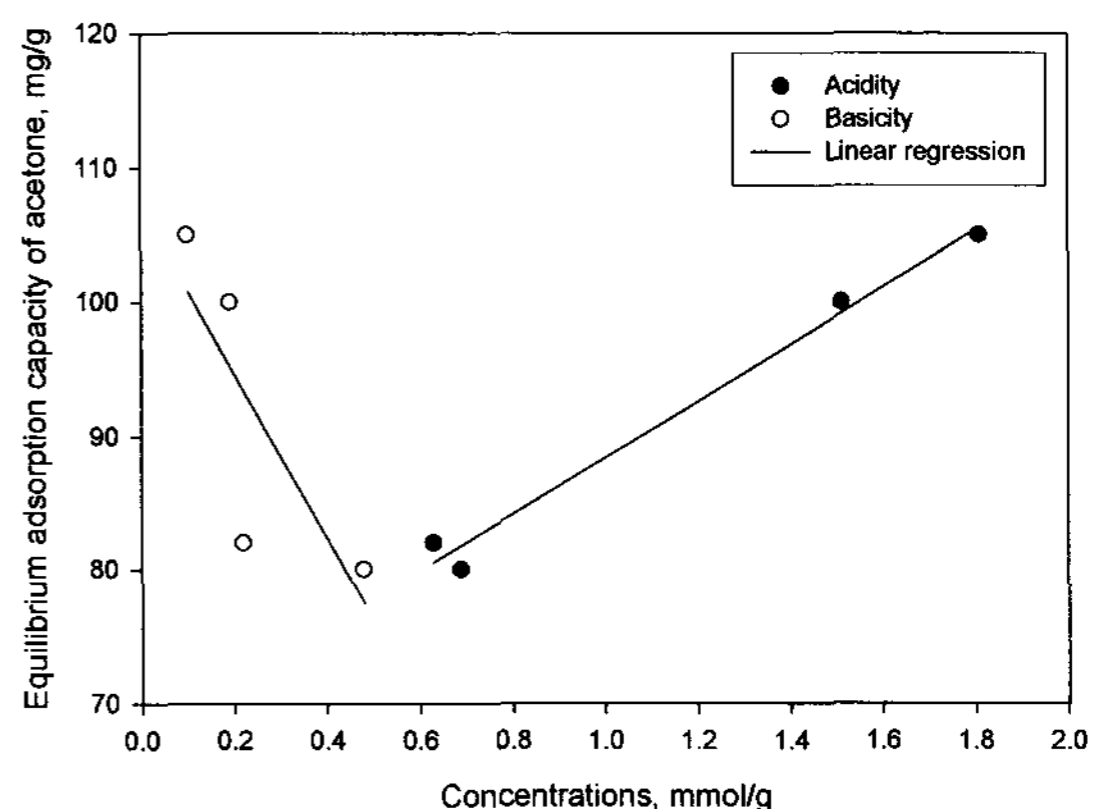


Fig. 7. Correlations between equilibrium adsorption capacity of acetone and acidity and basicity of the surface of modified activated carbons: (●) acidity, (○) basicity.

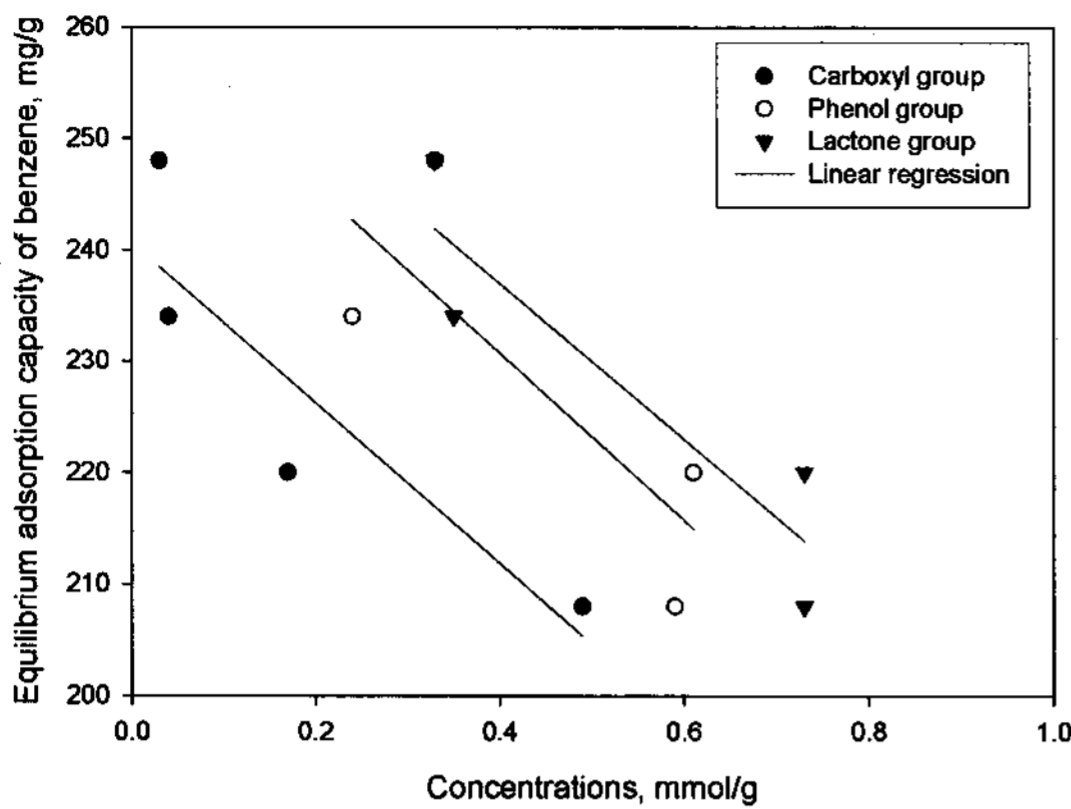


Fig. 8. Correlations between equilibrium adsorption capacity of benzene and concentration of functional groups: (●) carboxyl group, (○) phenol group, (▼) lactone group.

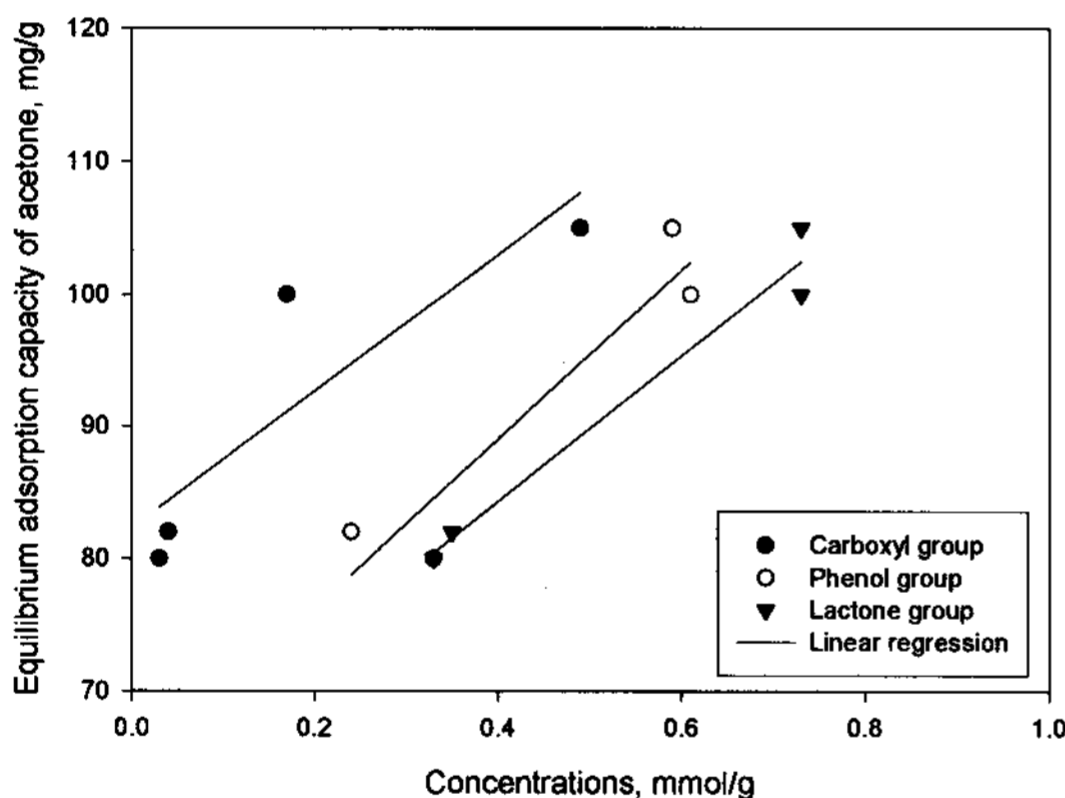


Fig. 9. Correlations between equilibrium adsorption capacity of acetone and concentration of functional groups: (●) carboxyl group, (○) phenol group, (▼) lactone group.

도가 상대적으로 크기 때문에 사료되었다.

4. 결 론

활성탄을 산과 염기로 개질한 본 실험조건에서는 비표면적, 총 세공부피, 평균세공직경 등의 세공구조의 변화는 거의 일어나지 않았다. 산의 개질에 의해 carboxyl 기, phenol 기, 그리고 lactone 기 모두가 증가하여 산도가 증가하였으나 염기도는 감소하였다. 염기의 개질에 의해서는 큰 변화가 없었다. 산에

의한 개질이 염기에 의한 개질보다 작용기들의 농도를 증가시켰다. 질산으로 처리한 경우에 아세트산으로 처리한 경우 보다 carboxyl 기를 2.7배 많이 생성하였고 산도는 2.6배 상승했지만 다른 작용기들의 농도는 비슷하였다. 개질에 의해 benzene의 평형흡착량은 20% 정도 감소되었고, acetone의 평형흡착량은 20% 정도 증가시킬 수 있었다.

Benzene의 평형흡착량은 염기도가 증가할수록 증가하고 산도가 증가할수록 감소하였으며, acetone의 평형흡착량은 산도가 증가할수록 증가하고 염기도가 증가할수록 감소하였다. Benzene과 acetone의 평형흡착량과 산도 및 염기도의 상관관계에서 acetone의 평형흡착량과의 산도의 상관관계가 가장 높은 것으로 나타났다. Benzene과 acetone 모두 작용기 중 lactone 기의 농도와 평형흡착량과의 상관관계가 가장 높은 것으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 부경대학교 기성회 학술연구비(PK-2007-045)에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) Sung J. H., Lee K. H., 1999, Adsorption of ammonia on activated carbon, J. Korean Inst. Chem. Engrs., 37(2), 158-164.
- 2) Ryu D. K., Kim S. H., 1998, Adsorption characteristics of CO₂ on activated carbons treated with alkali-metal salts, J. Korean Ind. Eng. Chem., 9(2), 286-293.
- 3) Lee S. K., Park Y. S., 2000, Adsorption capacity of H₂S on the impregnated activated carbon with NaOH, J. Korean Soc. Environ. Eng., 22(5), 879-886.
- 4) Ju H. S., Kim B. H., Jung S. C., Ra D. G., 2000, A study on the deposition of chitosan for enhancing the adsorption ability of activated carbon, J. Korean Soc. Environ. Eng., 22(2), 203-210.
- 5) Garcia T., Murillo R., Cazorla-Amoros D., Mastral A. M., Linares-Solano, 2004, Role of the activated carbon surface chemistry in the adsorption of phenanthrene, Carbon, 42, 1683-1689.
- 6) You S. H., Kim H. S., Kim H. H., 1997, Adsorption of chromium by heat treated microporous carbon, J. Korean Ind. Eng. Chem., 8(4), 631-636.

- 7) Ju C. S., Park H. J., Jeong K. S., 2003, Surface modification and anchoring titanium dioxide on mesoporous carbons, *J. Environ. Sci.*, 12(9), 1005-1010.
- 8) Ahn H. G., Jung S. C., Park S. S., 2002, Adsorption characteristics of sulfide and amine on H₃PO₄ impregnated activated carbon in flow system, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 24(9), 1615-1622.
- 9) Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Parejo-Perez C., Lopes Ramon M. V., 2001, Dehydration of methanol to dimethyl ether catalyzed by oxidized activated carbons with varying surface acidic character, *Carbon*, 39, 869-875.
- 10) Lee S. W., Bae S. K., Kwon J. H., Na Y. S., An C. D., Yoon Y. S., Song S. K., 2005, Correlations between pore structure of activated carbon and adsorption characteristics of acetone vapor, *J. Korean Soc. Environ. Engrs*, 27(6), 620-625.
- 11) Lee S. W., Kwon J. H., Kang J. H., Na Y. S., An C. D., Yoon Y. S., Song S. K., 2006, Adsorption characteristics of toluene vapor according to pore size distribution of activated carbon, *J. Environ. Sci.*, 15(7), 695-699.
- 12) Lee M. G., Lee S. W., Lee S. H., 2006, Comparison of vapor adsorption characteristics of acetone and toluene based on polarity in activated carbon fixed-bed reactor, *Korean J. Chem. Eng.*, 23(5), 773-778.
- 13) Lee S. W., Kam S. K., Lee M. G., 2007, Comparison of breakthrough characteristics for binary vapors composed of acetone and toluene based on adsorption intensity in activated carbon fixed-bed reactor, *J. Ind. Eng. Chem.*, 13(6), 911-916.
- 14) Shim C. H., Lee W. K., 2006, Adsorption characteristics of benzene and MEK on surface oxidation treated adsorbent, *J. Korean Soc. Atmos. Environ.*, 22(1), 25-33.
- 15) Pereira M. F. R., Soares S. F., Orfao J. J. M., 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41, 811-821.
- 16) Kim B. H., Kang M., 2004, Characteristics of chlorobenzene adsorption on oxidative treated activated carbon, *J. Korean Solid Org. Waste Manage.*, 21(43), 319-217.
- 17) Boehm H. P., 1994, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon*, 32(5), 759-769.
- 18) Boehm H. P., 1996, In *Advances in Catalysis*, Academic Press, New York, 16, 179-274.
- 19) Noh J. S., Schwarz J. A., 1990, Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon*, 28(5), 675-682.
- 20) Pittman, C. U., He G. R., Wu B., Gardner S. D., 1997, Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, *Carbon*, 35(3), 317-331.
- 21) Teng H., Tu Y. T., Lai Y. C., Lin C. C., 2001, Reduction of NO with NH₃ over carbon catalysts: The effects of treating carbon with H₂SO₄ and HNO₃, *Carbon*, 39(4), 575-582.
- 22) Kim H. W., Lee S. W., Lee M. G., Cheon J. K., 2007, Variations of equilibrium adsorption capacities according to type and mixing fraction of binary mixed gas on activated carbon fixed-bed, *J. Environ. Sci.*, 16(10), 1197-1202.