

세정 활성탄의 흡착특성

김정열*, 신창호, 서문원, 김영호, 이근희, 지상운
한국인삼연초연구원
(1996년 3월 15일 접수)

Adsorption Properties of Demineralized Activated Carbon

Chung-Ryul Kim*, Chang-Ho Shin, Moon-Woen Seo, Young-Hoh Kim,
Keun-Hoi Lee and Sang-Un Ji
Korea Ginseng & Tobacco Research Institute
(Received March 15, 1996)

ABSTRACT : Commercially available activated carbon was treated with 0.2N NaOH/0.1N HCl to decrease the ash contents and to analyze the effect of demineralization. We have studied their properties and adsorptivity to solvents such as benzene, acetone, toluene and carbon tetrachloride, ammonia and also aldehydes of cigarette smoke. By demineralization with NaOH/HCl, surface area and pore volume were increased up to 10 - 20% according to development of micro-pore and pH of activated carbon was also changed from 10.2 to 6.3. Surface acidity of the activated carbon treated with chemicals increased slightly. The chemical treatment led to small increase in adsorption properties of solvents, ammonia and aldehydes of cigarette smoke, but content of chlorine and sulfur in activated carbon were reduced. As the results of smoking test, charcoal taste caused by the activated carbon was reduced significantly by the treatment with NaOH/HCl.

Key words ; demineralization, activated carbon, surface acidity, ammonia, chlorine, sulfur

* 연락처자 : 305-345, 대전광역시 유성구 신성동 302번지, 한국인삼연초연구원

* Corresponding Author : Korea Ginseng & Tobacco Research Institute 302 Shinsong -Dong, Yusong-Ku, Teajeon, 305-345, Korea

흡착제의 흡착 현상을 살펴보면 흡착제 표면에 형성되는 London 분산력과 정전기력(electrostatic)에 의한 Van der waals 힘의 작용으로 일어나는 물리흡착(physical adsorption)과 흡착질과 흡착제 표면 사이의 반응에 의하여 흡착질이 화학적으로 결합하는 화학 흡착(chemisorption)이 대표적인 흡착 형태이다.

활성탄은 탄소원자들에 의하여 방향족성(aromatic)고리를 만들어 이들 고리들은 서로 연결되어 층을 이루는 어느 정도의 평면성(planarity) 및 2차원적 배열을 갖는 난층구조(turbostatic)를 나타낸다(Leon,1992). 활성탄에 의한 흡착 현상은 일반적으로 물리 흡착으로 생각하였다. 그러므로 흡착질에 대한 활성탄의 흡착특성은 비표면적, 동공부피, 동공크기 및 동공 형태와 같은 물리적 성질에 주로 의존한다고 알려져 왔다(Abe et al, 1976,1977;Giuti et al,1974; Ogino et al,1982; Puri et al, 1976). 그러나 최근 활성탄이 흡착제 및 촉매담체로서 이용되면서 물리적 성질 이외에 활성탄 표면 화학 성질 또한 무시 할수 없는 중요한 인자임이 많은 연구 결과에 의하여 밝혀지고 있다(Asakawa et al,1982,1984a,1984b,1985a,1985b;Barton et al,1994; Cuney et al,1993; Laine & Calafat,1993;Ume et al,1993).

활성탄에서 생각 할수 있는 화학적 성질은 Leon(1992), Boehm(1966), Kitagawa등(1968), Puri 등(1972) 및 Ishizaki와 Marti(1981)의 연구 결과에 의하면 우선 활성탄의 pH와 표면 산도(acidity)를 고려 할수 있으며, 표면 산도는 주로 산소 함유 작용기(에테르, 카보닐, 카복실, 페놀, 락톤기등)의 종류 및 농도에 의해서 결정되며 활성탄의 pH는 활성탄에 존재하는 무기원소들과 표면 산도에 의해 영향을 받는다. 그러므로 본 실험에서는 활성탄에 함유되어 있는 무기 원소 제거가 활성탄의 물리적 성질과 용제 및 암모니아 흡착능에 미치는 영향을 분석하였으며 담배 연기중으로 이행되는 semivolatile 화합물의 흡착에 미치는 영향을 조사 하고자 하였다.

재료 및 방법

본 시험에 사용된 활성탄은 (주)동양탄소에서 생산하는 담배 필터용 야자각 활성탄(입도30×60 메쉬, BET/N₂ 비표면적 1100m²/g)을 구입하여 사용하였다. 활성탄으로 부터 탈 무기원소(Demineralization) 시험은 0.2N NaOH 용액으로 1시간 처리하고 증류수로 세척한 다음 0.1N HCl 용액으로 24시간 처리하고 증류수로 세척수의 pH가 중성에 이를 때까지 반복 세척하였으며 건조는 항온 건조기로 온도 160℃에서 18시간 건조시켰다. 활성탄의 비표면적, 동공부피등의 물성은 미국 Micromeritics사의 비표면적 측정 장치인 ASAP 2000M을 이용하여 분석하였으며, 활성탄에 함유된 금속원소, 염소 및 황의 함량은 중성자 방사화 분석법(기기명; 감마스펙트로스코피 시스템,미국 EG & G ORTEC사제,검출기;HpGe)에 의하여 분석하였다.

표면 산도 분석은 활성탄을 200메쉬 이하로 agate mortar를 이용해서 분쇄한 후 염기인 NaOC₂H₅로 활성탄을 중화시키고 여분의 염기를 산으로 역적정하는 Boehm's 방법(Boehm,1966)에 따라 측정하였고 용제흡착능은 KS에 준하여 실험하였다. 암모니아 흡착 시험은 25℃ RH 50% 조건 하에서 일정량의 활성탄이 들어 있는 용기에 일정량 암모니아를 주입후 24시간 흡착시킨후 흡착되지 않고 남아 있는 암모니아 량을 분석하는 앰플법에 따라 분석하였으며 제품 담배 연기중 알데히드 흡착량은 담배 연소 장치의 Gas phase 출구와 포집장치 사이에 trap을 설치하여 각각의 활성탄 50mg을 충전시키고 5개피의 담배를 연소 시킨 후 GC에 의해 알데히드를 분석하여 현행 활성탄과 비교하였다.

결과 및 고찰

물리적 성질에 미치는 영향 : 활성탄을 0.2N NaOH/0.1N HCl를 처리하여 무기원소를 제거시킨 활성탄의 비표면적, 동공부피등 물리적 특성을 분석하여 그결과를 Table 1에 제시하였다. BET 비

Table 1. Physical Properties of Activated Carbons with Chemical Treatments.

Treatment	SSA (m ² /g)*		Pore Volume(cc/g)		Median Pore diameter(Å)	Ash (%)	Hardness (%)
	Total	Micro	Total	Micro			
Non-treated	1100	900	0.43	0.35	6.9	3.0	99
NaOH/HCl	1200	1000	0.54	0.36	6.6	0.35	98

* SSA; Specific surface area (by N₂, BET method)

표면적 측정 결과를 보면 대조구가 1100m²/g임에 비하여 1200m²/g으로 약 10%증가 되었으며, 특히 NaOH/HCl 처리에 의해서 미세 동공이 발달하여 비표면적이 증가되는 것으로 나타났다. 동공부피는 0.54cc/g으로 20% 수준 증가 되었으며 평균 동공크기는 대조구가 6.9Å로 나타났으며 0.2N NaOH/0.1N HCl처리 활성탄은 6.6Å으로 분석되었다. 이는 미세 동공의 발달 때문에 평균 동공크기가 작아진 것이라고 보아진다. 특히 일반적으로 HNO₃와 같은 강 산화제로 처리시 미세 동공의 세포벽이 파괴되어 동공크기가 커짐으로 비표면적 감소가 일어나는데 비해 약 산성 및 알칼리에 의해서는 세포벽이 파괴되지 않는다는 사실을 확인 할수 있었다. 회분 함량은 대조구가 3.0%수준이나 0.2N NaOH/0.1N HCl로 세정시킨 경우 0.35% 수준으로 90% 가까이 무기 원소들이 제거된 결과를 보여 주었다.

원소분석 : 활성탄에 존재하는 원소들 특히 무기 원소들은 어떤 종류의 원소들이 함유되어 있으며 화학처리에 의해 어느 수준 만큼 감소되는지 분석하여 Table 2에 나타났다. Table 2를 보면 Alben과 Jacobs(1986)의 연구결과와 일치하는 분석결과로 동식물의 생존에 요구되는 10대 무기 원소들이 모두 함유되어있다. 즉 이들 무기 원소들은 제조 공정시 외부로부터 오염된 것으로 보기는 어렵고 원료인 야자각 자체가 가지고 있는 원소들에 기인하는 것으로 생각된다. 또한 Leon(1992)의 연구 자료에 의하면 활성탄에 의하여 많은 화합물들의 산화/환원 반응이 일어나는 것으로 밝혀져 있는데, 이

러한 산화/환원 반응은 활성탄에 함유되어 있는 무기원소들에 의하여 촉매 반응이 일어난 것이 아닌가 생각된다.

NaOH/HCl로 처리한 활성탄은 Na, K의 함량이 456, 1285ppm으로 처리전에 비하여 약 1/10의 수준을 나타냈으며 특히 인체에 유해한 Cl은 502ppm에서 46ppm으로 그리고 S는 168ppm에서 33ppm으로 감소되는것으로 분석되었는데 이는 본 실험의 오차가 다른 분석법에 비하여 크다는 사실을 감안하더라도 NaOH/HCl 처리에 의하여 활성탄에 함유된 무기원소들이 상당히 감소시킬수 있다는 사실을 알수 있었다.

Table 2. Elemental Composition of Activated Carbons.

Elements	Non-treated Carbon	Carbon treated with NaOH/HCl
Fe (mg/kg.AC)	111.6	64.6
Cl (ppm)	502	46
K (ppm)	10891	1285
Na (ppm)	3695	456
S (ppm)	168	33

활성탄 pH 및 표면 산도(acidity) : 국내 상품화 활성탄은 대부분 수증기 부활법에 의하여 생산하기 때문에 활성탄의 pH는 9-12로 알칼리성을 나타낸다. 일반 활성탄이 이와같이 알칼리성을 나타내는데는 여러 요인이 있겠지만, Leon에 의하면 주로 활성탄 자체에 함유되어있는 무기원소들에

기인한다고 보고되어 있다. 분석 결과 위 사실에 일치하는 결과로 NaOH/HCl로 무기원소를 제거 시키므로써 pH가 6.3로 낮아졌다.

Table 3. pH of activated carbons

Treatment	pH
Non-treated	10.2
NaOH/HCl	6.3

대조구와 NaOH/HCl처리 활성탄의 표면 산도를 NaOC_2H_5 염을 이용하여 분석하였다. Table 4에 나타낸 바와 같이 대조구 활성탄의 표면 산도는 0.45meq/g이 있으며 NaOH/HCl 처리 활성탄의 경우 표면 산도가 0.55meq/g으로 분석되었다. 즉 demineralization에 의해서 표면 산도는 약간 증가 되는 결과를 얻었다.

Table 4. Changes in Surface Acidity of the Activated Carbon Treated with Chemicals.

Treatment	0.1N HCl 소모량(ml)	Surface acidity* (meq/g)
Nontreated	0.9	0.45
NaOH/HCl	1.1	0.55

* Base : NaOC_2H_5

흡착능 분석

1) 용제 흡착 실험

각 활성탄의 용제 흡착능을 KS 활성탄 시험법 중의 용제 흡착법에 따라 실시하였다. Table 5에 제시한 결과를 보면 아세톤 흡착능은 대조구가 27.7%, NaOH/HCl 처리 활성탄은 27.5%로 시료간 흡착능 차이를 거의 보이지 않았으며 벤젠 및 사염화탄소등의 흡착능 분석에서도 큰 차이를 보이지 않았다. 일반적으로 비표면적이 증가하면 용제 흡착능도 증가하는 것으로 알려져 있는데 본 시험 결과에서는 처리 활성탄의 용제 흡착능이 대조구

에 비해 별 뚜렷한 증가를 보이지 않는 결과로 분석되었다. 이는 1-butanol 및 valeric acid의 활성탄 표면 acidity에 따른 흡착능 시험에서 표면 산도가 증가됨에 따라서 흡착능은 감소된다는 Keizo Ogino등(1982)의 연구 결과와 관련지어 고려해 볼 때, 비표면적이 증가되어 흡착능의 증가가 기대되나 표면 산도 증가에 의한 감소로 전체적으로는 대조구와 처리 활성탄간의 흡착능 차이를 보여주지 못하였다고 해석된다.

Table 5. Solvents Adsorption Capacities of Activated Carbon (Unit : %)

	Nontreated	NaOH/HCl
Aceton	27.7	27.5
Benzene	28.9	30.1
Toluene	12.5	12.6
Tetrachloride	51.2	53.1
Ethanol	24.7	24.2

* K.S M 1802 활성탄 시험방법

2) 암모니아 흡착

앰플법에 따라 암모니아 흡착 실험을 수행하여 암모니아 흡착 등온곡선을 그림 1에서 도식하였다. Fig 1을 보면 암모니아의 평형농도가 높을수록 대조구 및 NaOH/HCl처리 활성탄 모두 한계 흡착능에 이르게 됨을 알수 있다. 그러나 암모니아의 평형 농도가 낮을수록 NaOH/HCl 처리 활성탄이 대조구에 비해 암모니아 흡착량이 많으며 5ppm의 평형 농도에서는 약 10배, 평형농도 100ppm에서는 약 2배의 흡착능을 보여 주고 있다. NaOH/HCl처리에 의한 평형농도에 따른 암모니아 흡착능 차이를 활성탄의 물리적 성질과 관련지어 고찰해 보면 약 10%정도의 비표면적 증가에 의해서 위와 같이 2 - 10배의 흡착량 차이를 가져왔다고 설명하기엔 부족하다. 평형 농도에 따른 암모니아 흡착 시험에서 특히 저 농도의 평형농도에서 대조구와 처리 활성탄간의 흡착능 차이는 활

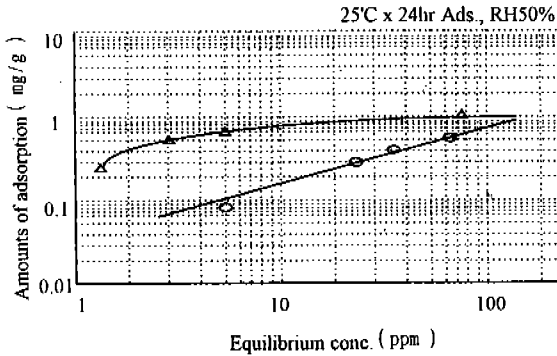


Fig. 1. Ammonia adsorption isotherm of activated carbon.

○ Control △ Activated Carbon Treated with NaOH/HCl

성탄의 성질 즉 pH 및 표면 산도 변화에 의하여 흡착능의 변화가 온 것으로 생각할수 있다. 대조구 활성탄의 경우 암모니아가 단순히 물리 흡착만을 일으켰지만 NaOH/HCl 처리 활성탄은 약 산성인 6.3이고 표면 산도 역시 0.55meq/g으로 대조구에 비해 acidic한 성질을 나타냈는데 이러한 화학적 성질이 어느 정도 화학흡착에 기여했다고 설명하고 싶다. 즉 고농도의 평형 농도로 갈수록 흡착질의 양이 증가하므로 고 농도에서는 활성탄의 표면 활성화 자리와 흡착질간에 일어날수 있는 화학흡착 효과 보다는 미세 동공내로 응축되는 물리흡착 효과가 크지만 저 농도의 평형 농도에서는 흡착질의 농도가 낮으므로 물리흡착도 일어나지만 화학흡착의 효과가 크게 기여하여 위와 같은 흡착능 차이를 보인 것으로 설명할수 있다.

제품 담배 연기중 알데히드 흡착 : 담배 연소장치의 gas phase 출구와 포집장치의 중간에 트랩을 설치하여 50mg의 활성탄을 충전시키고 5개피의 담배를 연소시킨후 GC분석법으로 담배 연기중의 알데히드 흡착능을 분석하였다.

대조구 활성탄의 알데히드 이행량은 100으로 하였을 경우 NaOH/HCl 처리 활성탄의 경우 아세트 알데히드 이행량은 97, 아세톤 이행량은 60, 프로

Table 6. Delivery of Aldehydes with Activated carbons (Unit : %)

Treatment	Acetaldehyde	Acetone	Propionaldehyde	Acrlein
Non-treated	100	100	100	100
NaOH/HCl	97	60	81	39

피온 알데히드는 81 그리고 아크로레인 이행량은 39수준으로 현행 활성탄을 NaOH/HCl로 무기원소를 제거시킨 활성탄의 알데히드 흡착능이 높게 분석되었다. 특히 암모니아 흡착능 실험에서와 같이 담배 연기중 알데히드 농도가 적을 수록 효과가 컸으며 고 농도에서는 그 흡착능 차가 크지 않았다. 원인 규명을 위해서는 더 많은 연구가 수행되어야 할것이다 .

관능 평가 : 88라이트 담배의 필터 cavity에 대조구 활성탄과 NaOH/HCl 처리 활성탄을 각각 80mg 씩 충전시킨후 필터로 부터 발현되는 차콜취 정도를 관능적으로 평가했다. 연구원 관능 요원 15명중 12명이 대조구 활성탄을 충전한 담배보다는 처리 활성탄을 충전했을때 차콜취가 상당히 억제된다는 평가를 받았다. 처리 활성탄의 경우 차콜취 발현이 억제되는 이유가 정확히 밝혀지지는 않았지만 우선 복잡한 산화/환원 반응을 일으킬수 있는 금속 원소의 감소 때문이라고 생각되며 또한 활성탄에 함유되어 있는 Cl과 S 같은 원소의 감소에 의한 결과로 판단된다

결 론

활성탄을 0.2N NaOH/0.1N HCl로 처리하여 활성탄에 함유되어 있는 무기 원소를 제거시킨 결과 회분 함량이 0.35%까지 감소되었다. 활성탄의 물리적 성질은 미세 동공의 발달로 인하여 동공부피와 BET 비표면적이 증가 되었으며 화학적 성질 역시 변화를 받는다. pH는 알카리성에서 약 산성으로 변하고 표면 acidity 역시 약간 증가하게된

다. 특히 NaOH/HCl로 세정함으로써 저농도의 평형농도에서의 암모니아 흡착능이 2 - 10배 정도 높아지며 담배 연기 중 알데히드 흡착능도 증가되는 결과를 얻었다. 또한 활성탄에 함유되어 있는 염소 및 황의 함량을 현저하게 감소시킬 수 있으며 탄소 복합 필터의 문제점인 차플취가 NaOH/HCl로 무기원소를 제거시킴으로 억제된다는 사실을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국담배인삼공사의 출연 연구비(기본 과제)로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. Abe, I., K. Hayashi and M. Kitagawa (1976) Studies on adsorption of surfactants on activated carbons. I. Adsorption of nonionic surfactant. *Yukagaku* 25 : 145-150.
2. Abe, I., K. Hayashi and M. Kitagawa (1977), Studies on adsorption of surfactants on activated carbons. III. Adsorption of cationic surfactant. *Yukagaku* 26 : 355-361.
3. Alben, K.T. and Jacobs (1986) Trace element distributions of a granular activated carbon, *Carbon* 24:177-183.
4. Asakawa, T., K. Ogino, K. Yamabe and H. Takahashi (1982) Removal of trace organic compounds dissolved in water. VI. Adsorptivity of alkyl sulfates on surface-modified activated carbon, *Yukagaku* 31:38-41.
5. Asakawa, T., K. Ogino, K. Yamabe and H. Takahashi (1984a) Removal of trace organic compounds dissolved in water. VII. Specific adsorption of phenol on activated carbon. *Yukagaku* 33:46-49.
6. Asakawa, T. and K. Ogino (1984b) Adsorption of phenol on surface-modified carbon black from its aqueous solution. *J. Colloid & Interface Sci.* 102:348
7. Asakawa, T., K. Ogino and K. Yamabe (1985a) Adsorption of phenol on surface-modified carbon black from its aqueous solution. II. Influence of surface-chemical structure of carbon on adsorption of phenol. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58:2009-2014.
8. Asakawa, T. and K. Ogino (1985b) Removal of trace organic compounds dissolved in water by surface-modified carbon adsorbents. *Carbon* 123:143-149
9. Barton, S., G. Bijl and J.B. Michael (1994) The adsorption of polar gases by oxidized microporous carbon. *Carbon '94*, 3-8 July, Granada, Spain, 400-401.
10. Boehm, H.P. (1966) Functional groups on the surfaces of solids. *ANGEWANDTE CHEMIE international edition* 5:533-622.
11. Cuney, A.F., V.L. Snoeyink and C.W. Kruse (1993) The effect of carbon surface chemistry on enhanced adsorption of a targeted compound from water, 21th Binnial Conference on Carbon, June 23-28, Univ. of California, Santa Barbara, 367-368.
12. Giusti, D.M., R.A. Conwey and C.T.L. awson (1974) Activated carbon adsorption of petrochemicals, *Journal WPCF* 46:947-965.
13. Ishizaki, C. and I. Marti (1981) Surface oxide structures on a commercial activated carbon. *Carbon* 19:409-412.
14. Kitagawa, M., Katsumi Hayashi and Hatsu Wakabayashi (1968) Studies on oxygen-containing groups on the surface of non-graphite carbons. *Chemistry and Chemical Industry* 42:431-438.
15. Keizo Ogino, Kazuhiko Aibara and Hiroshi Takahashi (1979) Removal of trace organic

- compounds dissolved in water.II. Adsorptivity of a fatty acid solubilized in michelles of a nonionic surfactant. Yukagaku 28:26-28.
16. Keizo Ogino, T.Asakawa,K.Yamabe and H. Takahashi(1982) Removal of trace organic compounds dissolved in water.V. Adsorptivity of 1-butanol and valeric acid on surface-modified activated carbon. Yukagaku 31:159-162
 17. Laine,J. and A. Calafat(1993) Activated carbon from coconut shell impregnated with potassium phosphate. 21th Binnial Conference on Carbon,June 23-28, Univ. of Califonia,Santa Barbara, 36-37.
 18. Leony Leon,C.A.(1992) ph.D. thesis,Importance of the surface properties of carbons for their use as catalyst supports. Pennsylvania State Univ., USA.
 19. Puri,B.R.,D.D. Singh and B.C. Kaistha(1972) Studies in surface chemistry of carbon blacks-V. Effect of surface oxygen complexes on selective adsorption of non electrolytes from binary liquid mixture. Carbon 10:481-486
 20. Puri,B.R., S.S. Bhardwaj and U. Gupta(1976) Adsorption of phenol from aqueous solution by carbons in relation to their specific surface areas. J. Indian Chem.Soc. 3:1095-1098.
 21. Ume,J.I., A.W.Scaroni and L.R.Radovic(1993) Effect of surface chemical properties of cativated carbons on the adsorption of carboxyl anions. 21th Binnial Conference on Carbon,June 23-28, Univ. of Califonia, Santa Barbara 468-469.