

개질에 따른 활성탄의 표면특성과 Benzene 증기의 흡착속도 비교

이송우 · 감상규* · 이민규

부경대학교 응용화학공학부, *제주대학교 토목환경공학전공
(2008년 6월 23일 접수; 2008년 7월 10일 채택)

Comparison of Surface Characteristics and Adsorption Rate of Benzene Vapor According to Modifications of Activated Carbon

Song-Woo Lee, Sang-Kyu Kam* and Min-Gyu Lee

Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

**Division of Civil & Environmental Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea*

(Manuscript received 23 June, 2008; accepted 10 July, 2008)

Abstract

The surface properties and adsorption rates of activated carbon modified with acid and base were compared. The distribution ratio of C and C-H on the surface of activated carbon were decreased by modification with acid and base, but the distribution ratio of C-O, C=O, and O=C-O were increased. Base modification damaged the surface of activated carbon more than acid modification, it caused the effect of 6 percent increments of surface area. Adsorption rate model was more suitable to second order equation than first order equation. Adsorption rate was controlled by adsorption in pore better than in surface.

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

1. 서 론

활성탄은 탄소(C)가 주성분인 다양한 원료로 제조할 수 있어 휘발성 유기화합물 등의 물질을 흡착하여 제거하기 위한 흡착제로 주로 사용되고 있다. 활성탄의 흡착특성은 활성탄 내부에 형성되어 있는 세공구조와 세공표면의 화학적 특성에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 활성탄의 세공분포는 수 Å부터 수만 Å 범위에 분포되어 있고, 표면의 특성

은 산소(O), 질소(N), 수소(H), 황(S), 인(P)과 같은 원소를 포함하는 여러 가지 기능기에 영향을 받으며, 이러한 원소들은 표면의 산도와 염기도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다¹⁻³⁾. 최근 Lee 등^{4,5)}은 활성탄의 흡착효과를 향상시킬 수 있는 방법과 흡착에 영향을 미치는 활성탄의 특성에 관심을 가져 활성탄의 흡착능은 활성탄의 비표면적과 세공구조, 그리고 흡착질의 크기와 많은 관계가 있다는 것을 세공구조가 다른 여러 가지 활성탄으로 세공구조와 흡착능과 관계를 고찰하였다. 또한 Lee 등^{6,7)}과 Kim 등⁸⁾은 활성탄과 흡착질의 극성에 따른 흡착능의 변화를 고찰하였지만, 이 연구들은 활성탄의 표면화학적 특성은 고려하지 않았다. 특히 Lee 등³⁾은 활

Corresponding Author : Min-Gyu Lee, Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

성탄 표면의 화학적 변화에 따른 흡착능의 비교연구를 위해 활성탄을 산과 염기로 개질한 후의 표면 화학적인 변화에 따라 활성탄 표면의 산도 및 염기도의 변화와 이에 따른 benzene 증기와 acetone 증기의 흡착특성의 변화를 고찰하였다. 이들은 산과 염기로 개질한 후에 활성탄의 세공구조와 표면기능기들의 변화를 조사하였으며, acetone과 benzene에 대한 파과실험을 수행하여 세공구조 및 표면관능기들이 이들 물질의 흡착에 미치는 영향을 고찰하고, 활성탄의 표면에 생성된 기능기들의 농도와 흡착능과의 상관관계를 고찰하였다.

본 연구는 활성탄을 산과 염기로 개질하여 활성탄 표면의 특성변화에 따른 benzene 증기의 흡착속도 변화를 고찰하는 데 목적을 두었다. 개질 전·후의 표면특성 변화를 기기분석을 통해 비교하였으며, 개질에 따른 benzene 증기의 흡착실험을 수행하여 흡착속도를 비교하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

실험에 사용한 활성탄은 Lee 등³⁾에서 사용한 야자계 입상 활성탄이며 활성탄을 증류수로 세척하고 105°C로 조절된 건조기에서 충분히 건조한 후 상온으로 냉각시켜 개질에 사용하였다. 흡착질은 시약급 benzene을 공기로 기화시켜 5400 ppmv 농도로 조절하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

활성탄의 개질은 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. 개질하기 전의 원시 활성탄은 ACS, 1N-HNO₃ 용액으로 개질한 활성탄은 ACS-AN, 그리고 1N-NaOH 용액으로 개질한 활성탄은 ACS-BN으로 명명하였다. 활성탄 표면의 원소들은 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, Thermo VG Scientific, MultiLab 2000)으로 분석하여 비교하였으며, 활성탄의 열분해 거동은 thermo gravimetric analysis(TGA, Perkin Elmer, Pyris1)을 사용하여 개질 전·후의 특성변화를

비교하였다. 질소(N₂ gas) 분위기에서 상온에서 800°C까지 승온속도 10°C/min로 상승시키면서 중량의 변화를 측정하였다. 활성탄의 표면특성은 scanning electron microscope(SEM, Hitachi S-2700)을 이용하여 개질에 따른 표면의 변화를 관찰하였다. 흡착속도는 회분식 반응기를 사용하여 반응시간에 따른 흡착량의 변화를 측정하였다. 먼저 여러 개의 등근 유리병 속에 일정량의 활성탄과 5,400 ppmv의 농도로 조절된 benzene 증기를 각각 넣고 밀봉한 후, 일정 회전수로 회전하는 불밀장치 위에 올려놓고 유리병이 회전함에 의해 활성탄과 benzene 증기가 충분히 혼합되도록 하면서 반응시간에 따라 유리병을 하나씩 꺼내어 유리병 속에 benzene 증기가 흡착된 활성탄의 무게를 측정하여 흡착 전과의 무게차이를 전자저울로 측정하여 흡착량을 계산하였다. Benzene 증기의 농도는 Gas chromatography(Donam, DS-6200)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질에 따른 활성탄 특성의 변화

Fig. 1은 원시 활성탄과 개질한 활성탄의 열분해 특성을 TGA로 측정하여 비교한 결과이다. 질소(N₂) 분위기에서 상온에서 800°C까지 승온속도 10°C/min로 온도를 상승시키며 중량의 변화를 측정하였다. ACS와 ACS-BN 활성탄은 비슷한 열분해 특성을 가지고 있었지만, ACS-AN 활성탄의 중량 감소는 상

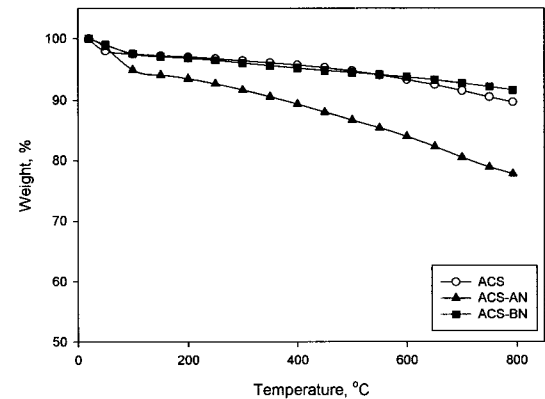


Fig. 1. TGA thermogram of activated carbons; (○) virgin activated carbon, (▲) activated carbon modified with nitric acid, (■) activated carbon modified with sodium hydroxide.

대적으로 크게 나타났다. 이것은 산으로 개질한 ACS-AN는 개질에 의해 표면에 산소함유 작용기가 상대적으로 많이 생성되어 열분해에 의한 무게감소가 크게 나타난 것으로 판단되었다. 일반적으로 염기에 비해 산이 활성탄 표면의 미세세공에 잘 침투하여 열분해 과정에서 열분해의 촉매작용에 의해 무게감소가 상대적으로 큰 것으로 사료되었다.

원시 활성탄 ACS와 1N-HNO₃ 용액과 1N-NaOH 용액으로 각각 개질한 활성탄 ACS-AN과 ACS-BN의 표면에 존재하는 탄소(C), 산소(O), 그리고 질소(N)에 대한 XPS 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 분석결과는 3회 평균하여 나타내었다. 각 활성탄의 XPS 결과는 Fig. 1과 같이 285.1 eV 부근에서 탄소 피크, 402.5 eV 부근에서 질소 피크, 그리고 534 eV 부근에서 산소 피크로 구성되어 있었다. 표면의 C, O 및 N원자의 조성비는 C가 약 80%로 대부분을 차지하고 있었으며, O 17.8%, N 0.2%로 분석되었다. 3종의 원소 가운데 C1s 피크는 표면에 생성된 기능기를 규명하는데 대단히 중요하다고 알려져 있다. 그림에서 C1s 피크의 꼬리 부분인 286~288 eV 범위의 결합에너지에서 약한 shoulder를 나타내고 있다. 이것은 표면의 기능기 존재 및 농도와 연관성이 있으며, 약간의 강도차이는 표면작용기들의 농도변화를 가리키고 있다. 활성탄에 대한 XPS 문헌^{9~14)}에 의하면, C-O, C=O 및 O=C-O 그룹은 각각 1.5 eV, 2.5 eV, 4.0 eV 만큼 chemical shift된 286~288 eV에 해당하는 피크를 보이는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 산과 염기에 의한 개질 후에 나타나는 C1s

spectrum의 chemical shift를 평가하기에는 그 차이가 작게 나타났다. 그러나 C1s 스펙트럼은 283~288 eV 범위의 결합에너지에 갖는 피크가 나타났고 285 eV 범위에서 C와 C-H 피크가 나타났으며, 표면 작용기인 C-O, C=O 및 O=C-O은 각각 286.6, 288.1 및 289.0 eV 범위에서 피크를 보였다. Moreno-Castilla 등¹⁰⁾은 올리브 씨로부터 활성탄을 제조하고 HNO₃, H₂O₂ 및 (NH₄)₂S₂O₈ 등으로 산화시켜 XPS 분석을 하였는데, 본 연구 결과와 비슷하게 286.7 eV, 288.4 eV 및 289.7 eV 범위에서 각각 phenol(C-O), carbonyl(C=O) 및 carboxyl(O=C-O) 등의 작용기들이 나타났다고 하였다. Fig. 3은 각 기능기 성분에 대하여 deconvolution을 실행하여 구성 피크들을 분리하여 나타낸 것이며, 각 관능기에 대한 정량비교의 결과를 Table 1에 나타내었다. C1s 피크의 면적에서 각 기능기가 차지하는 부분을 퍼센트(%)로 표시하여 비교했다. Table 1에서 각 표면 작용기들을 살펴보면 각 시료에 대해 C와 C-H의 비율이 가장 높았고, 그 다음으로는 C-O의 순이었다. 산 또는 염기의 개질에 의해 C와 C-H의 비율은 감소하였으나, C-O, C=O 및 O=C-O의 비율은 증가하였으며 염기에 비해 산의 개질이 기능기의 양을 상대적으로 많이 증가시키는 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 원시 활성탄과 개질한 활성탄의 표면 상태를 SEM으로 측정된 것이다. 원시탄인 (a)의 표면은 비교적 평평한 형태를 나타내고 있는데 반해 개질탄 (b)와 (c)의 표면은 상대적으로 손상된 형태를 보이고 있었으며, 특히 염기로 개질된 (c)의 표면이

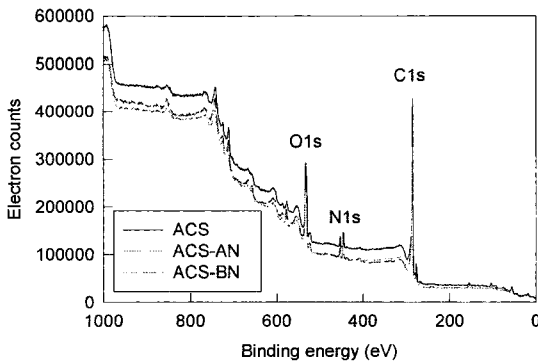


Fig. 2. XPS spectra for elemental analysis of ACS, ACS-AN and ACS-BN activated carbon.

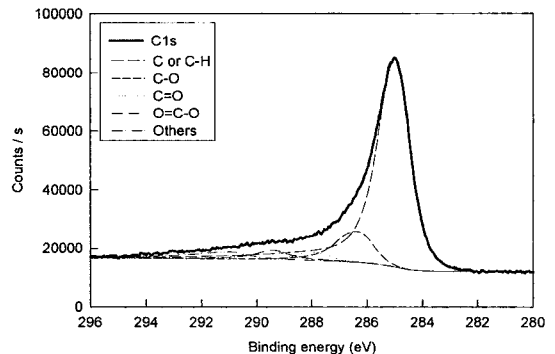


Fig. 3. Deconvolution of C1s peak area into each functional groups.

Table 1. Functional group compositions obtained from the deconvolution of C1s peak

Sample	Functional groups(%)				
	C or C-H	C-O	C=O	O=C-O	Others
ACS	76.41	12.03	2.94	4.54	5.05
ACS-AN	66.80	15.86	11.60	5.73	-
ACS-BN	67.29	14.91	9.64	5.39	2.75

상대적으로 손상이 많은 것으로 나타났다. 이것은 개질공정 동안 산보다 염기에 의해 활성탄 표면이 많이 손상되었다는 것을 알 수 있었다. 즉 표면이 거칠게 됨으로서 ACS-BN 활성탄의 비표면적이 ACS와 ACS-BN 활성탄에 비해 약 6% 정도 상승한 것을 Lee 등³⁾의 BET 비표면적 비교에서도 확인할 수 있었다.

3.2. 흡착속도

흡착공정의 설계를 위해서는 흡착평형에 관한 연구와 더불어 흡착속도도 고려되어야 한다. 일반적으로 흡착 모델식은 흡착평형에 도달했을 때 제거 가능한 흡착량과 흡착 친화도에 관한 자료를 제공하지만, 공정에 적용 시 장치나 운영비에 직접적인 영향을 미치는 접촉시간을 결정하는데 필요한 단위 시간 당 흡착량에 대한 자료는 제공해주지 못한다.

가장 간단한 흡착속도식의 표현은 흡착속도를 다음과 같이 흡착용량에 대해 유사 1차식으로 나타내는 것이다^{15,16)}.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

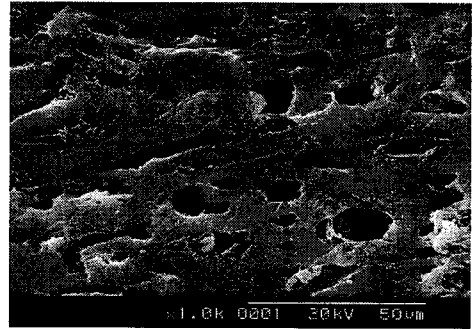
여기서, k_1 은 유사 1차 속도 상수, q_t 는 흡착시간 t 에서의 흡착량, q_e 는 평형흡착량이다. 식 (1)을 $t=0$, $q_t=0$ 와 $t=t$, $q_t=q_t$ 의 조건을 적용하여 적분하게 되면 식 (2)가 얻어진다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

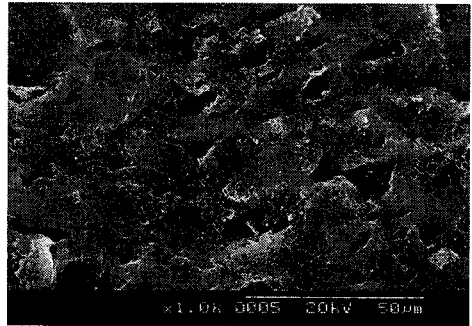
여기서, t 에 대해 $\ln(q_e - q_t)$ 를 도시하면, k_1 을 구할 수 있다.

또 다른 흡착속도식의 표현은 다음과 같이 유사 2차 속도식 형태로 표현하는 것이다^{17,18)}.

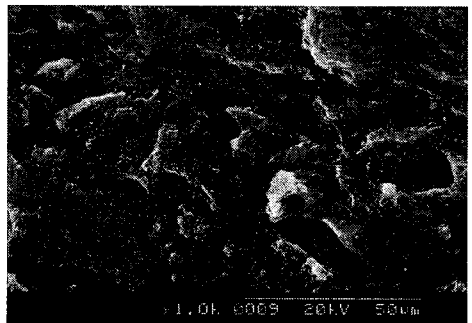
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$



(a) ACS



(b) ACS-AN



(c) ACS-BN

Fig. 4. SEM photographs of the surface of activated carbons; (a) virgin activated carbon, (b) activated carbon modified with nitric acid, and (c) activated carbon modified with sodium hydroxide.

여기서, k_2 는 pseudo 2차 속도 상수이다. 식(4)를 적분하면

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (4)$$

여기서, t 에 대해 t/q_t 를 도식하면 k_2 를 구할 수 있다.

활성탄 입자 내에는 미세세공(micropore)에서 거대세공(macropore)까지 크기가 다른 여러 종류의 세공이 존재한다. 이들의 물리적, 화학적 성질은 입자 내 전체에서 일정하다고 보기는 어려우며, 국소적 값은 각기 다르다. 이 경우 물질이동 기구가 대단히 복잡해지므로 일반적으로 활성탄을 균일한 물질로 가정하고 그와 같은 조건에서 얻어지는 확산계수를 유효확산계수라고 한다. 유효확산계수, D_e 는 활성탄 입자의 기공도, 기공의 지름, 굴곡도 및 확산물질의 성질에 따라 좌우 된다. 일반적으로 활성탄 입자 내부로 흡착질의 확산과정을 고찰해 보면, 흡착과정은 물질전달 확산, 입자 내 세공확산, 그리고 흡착반응 3단계로 생각할 수 있다. 여기서 흡착반응이 매우 빠르게 일어난다고 가정하면 물질전달 저항과 세공확산 저항이 총괄속도를 지배한다고 할 수 있다. 또한 본 연구에서는 충전된 활성탄 층을 가스가 통과하면서 충분히 접촉되기 때문에 물질전달 저항은 무시할 수 있으므로 세공확산이 율속단계가 된다고 볼 수 있다. 이와 같은 입자내부 확산의 경우에서 속도상수는 다음과 같은 관계식을 통해 구할 수 있다¹⁹⁻²¹⁾.

$$q_t/q_e = k_p t^{1/2} \quad (5)$$

여기서 k_p 는 입자내부 확산속도상수이며, $t_{1/2}$ 은 절반이 흡착되는데 소요되는 시간이다.

Crank²²⁾와 Weber²³⁾는 흡착실험에서 물질수지로

부터 속도상수 k_p 가 $k_p > 1$ 이면 세공 내 흡착이 일어나는 대신 표면흡착이 일어나고, $0 < k_p < 1$ 인 영역에서는 세공 내에 흡착이 일어난다고 하였다. 즉 속도상수 k_p 가 크면 대체로 흡착에 요하는 시간이 짧고 흡착반응은 주로 외부표면에서만 일어나며, 반대로 세공내 확산과 같은 긴 시간이 요하는 경우에는 k_p 가 적다고 하였다.

활성탄의 개질에 따른 benzene 증기의 흡착속도 변화를 고찰하기 위해 회분실험의 결과를 흡착시간에 따른 흡착량의 관계를 Fig. 5에 나타내었다. 위의 속도식 모델들의 타당성을 살펴보기 위하여 회분실험의 결과를 식 (2), (4) 및 (5)에 대입하여 구한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2와 같이 흡착속도는 1차 속도식 보다는 2차 속도식에 보다 만족하는 결과를 보였으며, 본 연구 결과에서 얻어진 k_p 값은 Table 2에서와 같이 $0 < k_p < 1$ 인 영역에 있으므로 흡착속도를 지배하는 것은 표면보다는 세공내의 확산이 율속단계라고 추정할 수 있었다.

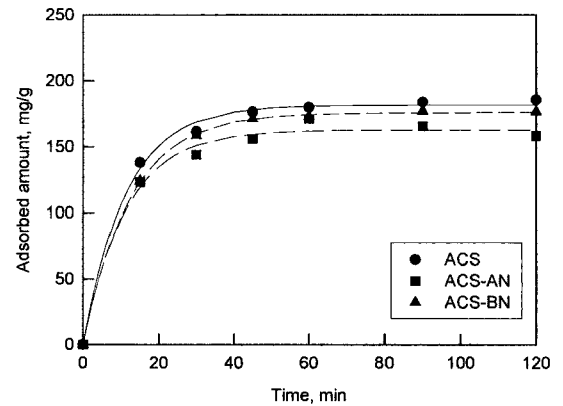


Fig. 5. Adsorption capacity-time profiles of benzene vapor on ACS, ACS-AN and ACS-BN activated carbon.

Table 2. Comparison of kinetic parameters and correlation factors of the adsorption rate equations for benzene vapor on modified activated carbons

Samples	1st order		2nd order		Intraparticle	
	k_1, s^{-1}	r^2	$k_2, mg/\ell \cdot s$	r^2	$k_p, mg/g \cdot s^{-1/2}$	r^2
ACS	8.869×10^{-2}	0.322	7.931×10^{-4}	0.779	0.032	0.806
ACS-AN	8.818×10^{-2}	0.324	9.326×10^{-4}	0.775	0.028	0.581
ACS-BN	8.026×10^{-2}	0.351	6.696×10^{-4}	0.794	0.034	0.705

4. 결 론

산 또는 염기의 개질에 의해 활성탄 표면의 C와 C-H의 비율은 감소하였으나, C-O, C=O 및 O=C-O의 비율은 증가하였으며 염기에 비해 산의 개질이 기능기의 양을 상대적으로 많이 증가 시켰다.

염기의 개질에 의해 활성탄의 표면이 상대적으로 많이 손상되었으며, 이것이 표면을 거칠게 하여 활성탄의 비표면적을 약 6% 정도 상승시키는 효과를 가져왔다.

흡착속도는 1차 속도식 보다는 2차 속도식에 보다 만족하는 결과를 보였으며, 흡착속도를 지배하는 것은 표면보다는 세공 내의 확산이 율속단계라고 추정할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Lee S. W., Moon J. C., Lee C. H., Ryu D. C., Choi D. H., Ryu B. S., Song S. K., 2001, Analysis of pore characteristics between commercial activated carbons and domestic anthracite-based activated carbon, J. Korean Soc. Environ. Eng., 23(7), 1211-1218.
- 2) Kim T. J., Seo S. G., Kim S. C., 2005, Removal of odor-containing sulfur compound, methyl mercaptan using modified activated carbon with various acidic chemicals, J. Korean Soc. Atmosph. Environ., 21(2), 155-160.
- 3) Lee S. W., Lee M. G., Park S. B., 2008, Comparison of surface characteristics and adsorption characteristics of activated carbons changed by acid and base modification, J. Environ. Sci., 17(5), 565-571.
- 4) 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.
- 5) 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.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) Cheung T. T. P., 1984, X-ray photoemission of polynuclear aromatic carbon, J. Appl. Phys., 55(5), 1388-1393.
- 10) Moreno-Castilla C., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., 2000, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, Carbon, 38, 1995-2001.
- 11) Darmstadt H., Roy C., Kaliaguine S., 1994, ESCA Characterization of commercial carbon blacks and of carbon blacks from vacuum pyrolysis of used tires, Carbon, 32(8), 1399-1406.
- 12) Desimoni E., Casella G. I., Salvi A. M., 1992a, XPS/XAES study of carbon fibers during thermal annealing under UHV conditions, Carbon, 30(4), 521-526.
- 13) Desimoni E., Casella G. I., Salvi A. M., Cataldi T. R. I., Morone A., 1992b, XPS Investigation of ultra-high-vacuum storage effects on carbon fiber surfaces, Carbon, 30(4), 527-531.
- 14) Zielke U., Huttinger K. J., Hoffman W. P., 1996, Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry, Carbon, 34(8), 983-998.
- 15) Tutem E., Apak R., Unal G. F., 1998, Adsorptive removal of chloro-phenols from water by bituminous shale, Water Res., 32, 2315-2324.
- 16) Lagergren S., 1898, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kung Sven Vetén Hand, 24, 1-39.
- 17) Ho Y. S., McKay G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochem., 34, 451-465.
- 18) Ho Y. S., McKay G., 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res., 34, 735-742.
- 19) McKay G., 1983, Adsorption of dye stuffs from aqueous solution using activated carbon. III. Intraparticle diffusion processes, J. Chem. Technol. Biotechnol., 33A, 196-204.
- 20) Moon H., Lee W. K., 1983, Intraparticle diffusion in liquid-phase adsorption of phenol with activated carbon in finite batch adsorber. J. Colloid Interface Sci., 96, 162-170.
- 21) Weber W. J., Morris C. J., 1982, In Proceedings of the 1st International Conference on Water Pollution Research, Pergamon: New York, 231pp.
- 22) Crank J., 1975, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press, Oxford, London, 349pp.
- 23) Weber W. T. Jr., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley, New York.