

상이한 흡착 능을 가진 두 가지 활성탄의 적정 배합 비를 결정하는 방법

박영태 · 임철규 · 김연태 · 이보성*[†]

(주)동양탄소
330-881 천안시 수신면 발산리 355
*충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2010년 11월 12일 접수, 2010년 12월 20일 채택)

A Determination Method of Optimum Combination Ratio of Two Kind Activated Carbon with Different Adsorbability

Young Tae Park, Cheul Gyu Im, Yeon Tae Kim and Bosung Rhee*[†]

Dongyang Carbon Co. Ltd, 330-881 365 Balsan-ri, Susin-myeon, Chunan-si, Chungnam 330-881, Korea
*School of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 12 November 2010; accepted 20 December 2010)

요 약

본 연구는 흡착 능이 서로 다른 두 가지 활성탄을 혼합하여 최적의 흡착 능을 발휘코자 혼합할 때 그들의 최적혼합 비를 구하는 방법을 제시하고자 하였다. 활성탄의 세공특성과 흡착 능은 BET-분석에 의해 얻어지는 흡착등온곡선으로 판별하며 이는 역시 흡착필터설계의 기본적 정보를 제공한다. 따라서 고도의 BET-model의 흡착 능을 보이는 석탄 계 활성탄과 낮은 Langmuir-model을 보이는 야자각계 활성탄의 혼합하는 extreme case와, 고, 저 비표면적을 가진 두 가지 활성탄을 혼합하는 middle case 및 전, 후 case의 상호 교차 배합하는 cross case 등, 3가지 시험을 수행했으며, 이를 위해 시판 품 외에 국내 한 공인 연구소가 연구용시료로서 제공한 고비표면적의 두 가지 활성탄에도 적용하여 본 방법의 타당성을 확인하였다.

Abstract – Among the various activated carbons available in the market, an optimum mixing method of two kind activated carbons with different adsorbability was investigated in this study. The representative adsorption behaviors of the activated carbon are the adsorption isotherm plots obtained by the BET-Analysis which suggests also basic information of adsorption filter design. So we have tested three cases with certifications, the one was the extreme case of coal cokes based activated carbon with highest BET-model and coconut-shell based activated carbon with the lowest Langmuir-model, the other middle and cross case were applied this method to two kinds of activated carbons with higher and lower specific surface areas which are not available but supplied as research samples by an authority of an Korean Research Institute.

Key words: Combination Rule, BET- and Langmuir-model Activated Carbon

1. 서 론

혼합흡착 능이 가장 필요로 하는 예는 우리가 자주 접하는 담배연기인데 그 속에는 70여종의 물질 가운데 20종의 독성 물질이 함유한다고 경고함에도 불구하고[1] 수종의 담배가 시판 되고 있으며 흡연자는 증가하고 있다. 그래서 많은 방책 가운데 특수 첨착 활성탄소(AC) 필터의 사용이었다. 시판 이용 가능한 대표적인 활성 탄소는 석탄 계 활성탄(Coal-cokes based AC: CC-AC), 야자각계 활성 탄

(Coconut-shell based AC: CS-AC) 그리고 목질 계 활성탄(Pine-tree based AC: PT-AC)이며 특별히 담배필터용을 위해 비표 면적을 향상시킨 W-AC2000 및 P3-AC의 특성적인 BET-분석 흡착등온선을 Fig. 1에, 그리고 Table 1에는 비표 면적(S_{BET} , m^2/g), 흡착용적 (V_{ads} , $cm^3/gSTP$), 평균세공지름(Av. pore dia.) 및 흡착 model. 등의 특성을 함께 나타내었다.

담배 연기 속의 독성물질에 대한 활성탄에 필요한 제 독성반응은 다음과 같은 것들이다.

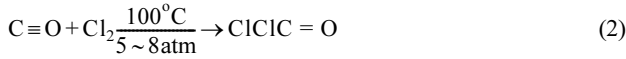
1-1. Halogen과 Dehalogenation 반응

이것은 2중 결합 C=C, 3중 결합 C≡C 혹은 C≡O에 Cl_2 의 첨가

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bsrhee@cnu.ac.kr

*이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

반응으로 잘 알려져 있다. 이런 반응은 일반적으로 담배연기를 흡입하는 동안 150 °C 이하에서 일어난다. 한편 Phosgene(산화클로르 반응)의 합성 반응은 5~8 atm의 비교적 고압 하에, 100°C에서 Langmuir-model의 흡착 능을 갖은 활성 탄으로 충전한 칼럼에서 일어날 수 있다[2-4].



1-2. 산화반응

Langmuir-model의 흡착 능을 갖은 활성탄의 자가 반응은 일반적으로 각종 산화 반응이다. 그 중에 잘 알려진 반응은

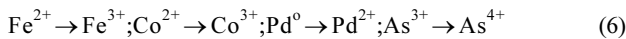


이 반응은 배기가스로부터 탈 유황 공정으로서 응용될 수 있다. 역시 이것은 고 비표면적을 가진 활성탄의 산화 능에 의해서 H₂S로부터 탈 유황을 할 수 있고, 혹은 NO로부터 NO₂로 산화할 수 있다:



1-3. 기타 산화반응

금속이온의 침착 활성탄에 의해서 다음 산화반응들이 가능하다:



1-4. PdCl₂ & CuCl₂, Redox-agents

이들을 가지고 함침한 활성탄은 TOF(Turn-over Frequency, 회전 빈도)를 100까지 선택되는 99%까지 증가시킬 수 있다는 것을 선행 연구에서 확인한 바 있다[5].

1-5. 활성탄의 흡착 능의 예측

S_{BET}, I₂-No. 및 MB-평형흡착의 상관관계를 이용하면 각각을 시험할 것 없이 그들을 정확히 예측가능(혹은muster test)하다[6].

2. 실험 재료

2-1. BET-Analysis

공식으로 운영되는 충남대학 공동연구관의 Horvath-Kawazooption사 Micromeritics ASAP 2010 V500H에 의해서 수행되었고 BET-비

표 면적뿐만 아니라, 흡착세공용적과 세공 반지름 등의 data와 함께 흡착 등온곡선이 얻어진다.

2-2. 실험재료

석탄계 활성탄(Coal cokes based: CC-AC), 야자각계 활성탄(Coconut shell based: CS-AC) 그리고 목질계 활성탄(Pine tree based: PT-AC) 등 3가지 시판 활성탄소는 (주)동양탄소에 의해서 제공되었으며, 담배필터용을 위해 비표면적을 크게 개선한 2가지 실험 재료, W-AC2000과 P3-AC는 국내의 한 공인 연구소(KT&G)가 특별히 제공하였다.

2-3. 조합비 혼합한 활성탄의 특성 확인

상기 5가지 재료가운데, 실험계획에 따라 두 가지 흡착 능 model의 3가지 조합 경우: ① extreme case, ② middle case 및 ③ cross cas의 적정배합 비를 구한다음 혼합한 활성탄의 비표면적(S_{BET}) 및 흡착용적(V_{ads})의 예측과 확인을 수행하였다[7].

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. Extreme case

Fig. 1에는 실험에 사용한 5가지 활성탄의 흡착등온곡선을, Table 1에는 이들의 비표면적(S_{BET}), 흡착용적(V_{ads}), 총 세공용적(V_{tot-por}) 평균세공지름(D_{avg-por}) 및 흡착능-model 등을 요약하였다. 즉 CC-AC(S_{BET}=1,527.37 m²/g)는 세공경이 10Å 이하의 BET-model(micropore adsorbability)의 흡착거동을, PT-AC(S_{BET}=1,215.74 m²/g)는 저 Langmuir-model을 나타내고 있다. 특별히 BET-비표면적을 증진하기 위

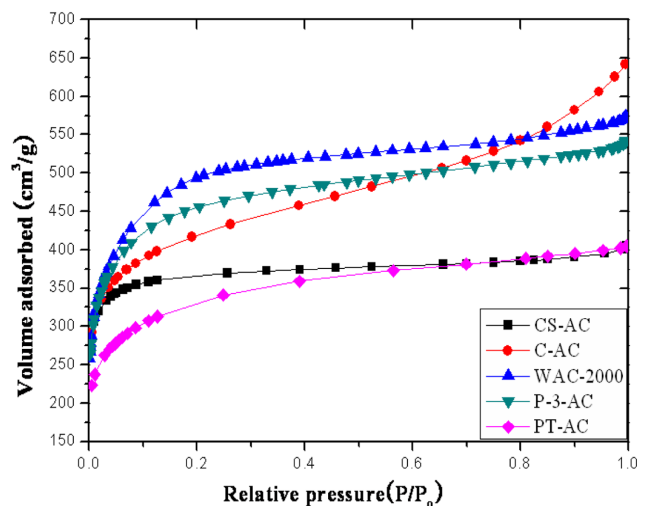


Fig. 1. Adsorption isotherm plots of various activated carbons in this study.

Table 1. Characteristics of five available activated carbons

ACs based	S _{BET} [m ² /g]	V _{ads} vol. [cm ³ /g STP]	Tot. por. vol. [cm ³ /g]	A _v por. dia [Å]	Adsor. model
CC-AC	1,527.37	350.86	0.99	9.53	BET-mod
PT-AC	1,215.74	279.27	0.63	8.15	ditto
CS-AC	1,355.24	311.32	0.62	8.90	Lang.-mod.
WAC-2000*	1,625.23	373.34	0.88	21.85	ditto
P3-AC*	1,584.17	363.91	0.83	21.17	ditto

(주)별표(*) AC는 한국의 한 공인 연구소로부터 특별히 제공한 시료

해 화학적 활성화법에 의해 얻은 시료 W-AC2000($S_{BET}=1,625.23 \text{ m}^2/\text{g}$)와 P3-AC($S_{BET}=1,584.17 \text{ m}^2/\text{g}$)는 비표면적과 흡착 용적이 시판품보다 크며 평균 세공경이 20\AA 이상으로 고도의 Langmuir-model (meso-pore adsorbability)을 나타내고 있다.

3-1. Extreme case: high BET-(CC-AC) & low Langmuir-model (CS-AC)의 배합

다음 Fig. 2의 ①은 Fig. 1로부터 CC-AC와 CS-AC의 흡착등온곡선을 발취하여 재 작도한 것이다. 단 PT-AC는 각 특성이 제일 낮아 시험에서 소외되었다. 이렇게 흡착거동이 다른 것들을 혼합하여 양

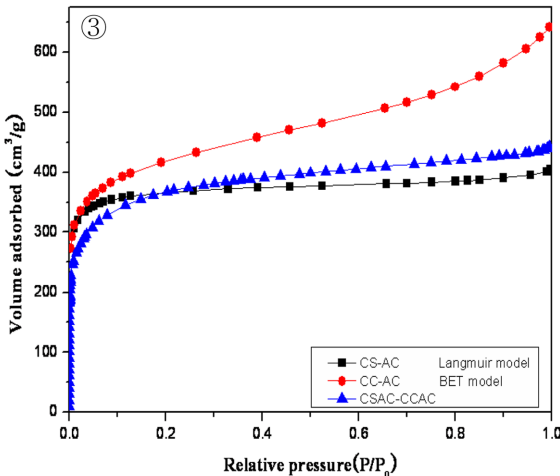
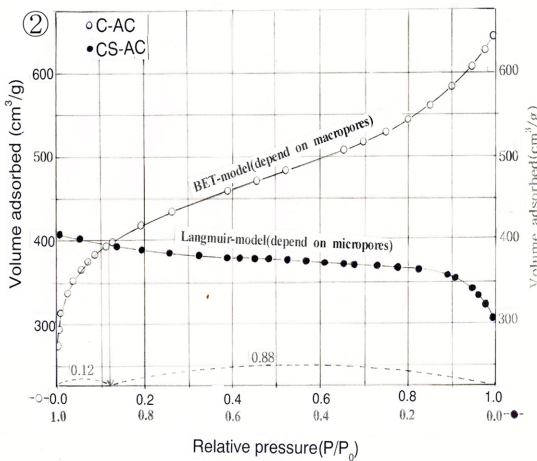
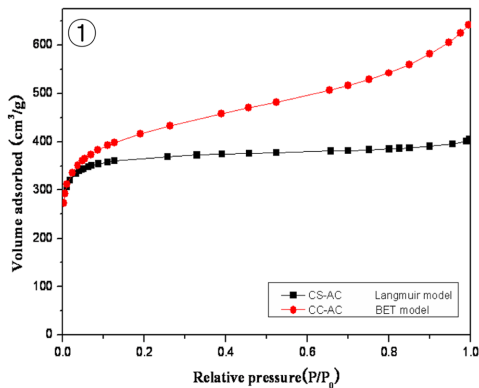


Fig. 2. Extreme case ①; the combination of CC-AC & CS-AC ② and the certification of the optimum mixing ratio ③.

흡착거동을 공유하는 활성탄을 얻고자 할 때 ②와 같이 이들을 분할하여 대칭적으로 도시하고 양 흡착등온곡선의 교차점으로부터 적정 배합 비(optimum combination ratio: CC-AC:CS-AC= 0.12:0.88)를 구했다. 그리고 혼합한 활성탄의 흡착 등온 곡선을 그림 ①에 합치하여 나타낸 그림 ③에서 양 흡착 등온곡선의 거의 중앙에 놓임을 볼 수 있다. 그리고 다음과 같이 배합계산법에 의해 혼합 활성탄의 비표면적($S_{BET,cc/cs}$)과 흡착 용적($V_{ads,cc/cs}$)을 미리 예측할 수 있다.

예측 1: CC-AC: CS-AC=0.12:0.88의 배합(CC/CS) 시 혼합비표면적($S_{BET,cc/cs}$)과 흡착용적($V_{ads,cc/cs}$)의 산출:

$$*S_{BET,cc/cs}=1,375.89: [S_{BET-CCAC}X_{CCAC} + S'_{BET-CSAC} X'_{CSAC} = 1,527.37 \times 0.12 + 1,355.24 \times 0.88]$$

$$*V_{ads,cc/cs}=316.06: [V_{ads-CCAC} \times X_{CCAC} + V'_{ads-CSAC} \times X'_{CSAC} = 350.86 \times 0.12 + 311.32 \times 0.88]$$

3-2. Middle case: W-AC2000와 P3-AC(2 Langmuir models)의 배합

Fig. 3의 ①은 W-AC2000와 P3-AC의 흡착등온곡선을 대칭적으로 나타내고 적정 배합비(W-AC2000:P3-AC=0.28:0.72)를 얻었다. 그리고 ②는 이들의 흡착등온곡선에 배합활성탄의 흡착등온곡선을 함께 나타냄으로서 정확히 중간에 놓임을 확인하였다. 그리고 적정배합비를 사용, 혼합 활성탄의 비표면적($S_{BET-W/P3}$)과 흡착용적($V_{ads-W/P3}$)을 예측할 수 있었다.

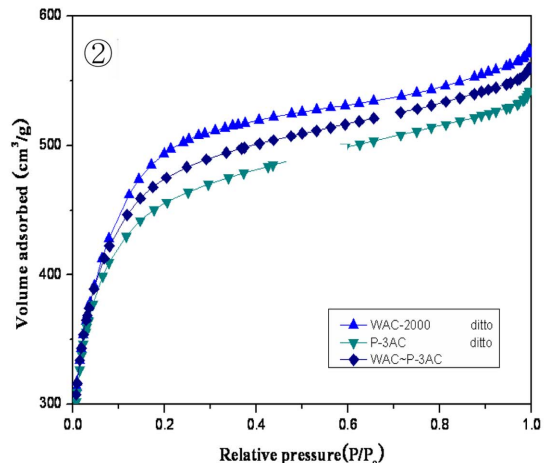
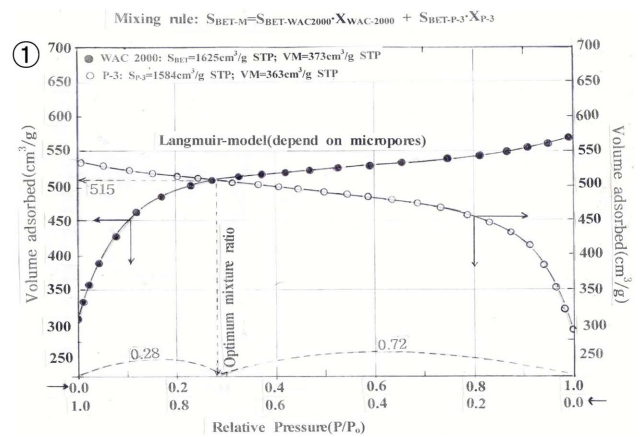


Fig. 3. Middle case: Combination of two Langmuir models, W-AC2000 and P3-AC ① and certification of the case ②.

예측 2: W-AC2000: P3-AC=0.28: 0.72의 배합(W/P3) 시 비표면적($S_{BET-w/p3}$)과 흡착용적($V_{ads-w/p3}$)의 산출:

$$*S_{BET-w/p3}=1,595.70: [S_{BET-WAC2000} X_{WAC2000} + S'_{BET-P3AC} X'_{P3AC} = 1,625.23 \cdot 0.28 + 1,584.2 \cdot 0.72]$$

$$*V_{ads-w/p3}=366.50: [V_{ads-WAC2000} \times X_{WAC2000} + V'_{ads-P3AC} \times X'_{P3AC} = 373.34 \cdot 0.28 + 363.9 \cdot 0.72]$$

3-3. Cross case: high BET-model(CC-AC) & high Langmuir models(W-AC2000 & P3-AC)의 배합

Fig. 4는 높은 BET-model에 속하는 CC-AC과 높은 Langmuir-model에 속하는 두 가지 W-AC2000과 P3-AC를 흡착등온선을 대칭적으로 작도하여 적정혼합비(CC-AC: W-AC2000=0.70:0.30과 CC-AC:P3-AC=0.56:0.44)를 각각 구하고 다음과 같이 비표면적과 흡착용적을 예측계산하였다.

예측 3: CC-AC: W-AC2000=0.70 : 0.30의 배합(CC/W) 시 비표면적($S_{BETcc/w}$)과 흡착 용적($V_{ads-cc/w}$)의 산출:

$$*S_{BET-cc/w}=1,556.73: [S_{BET-CCAC} \times X_{CCAC} + S'_{BET-WAC2000} \times X'_{WAC2000} = 1,527.37 \times 0.70 + 1,625.23 \times 0.30]$$

$$*V_{ads-cc/w}=357.60: [V_{ads-CCAC} \times X_{CCAC} + V'_{ads-WAC2000} \times X'_{WAC2000} = 350.86 \times 0.70 + 373.34 \times 0.30]$$

예측 4: CC-AC: P3-AC=0.56: 0.44의 배합(CC/P3) 시 비표면적($S_{BET-cc/p3}$)과 흡착용적($V_{ads-cc/p3}$)의 산출:

$$*S_{BET-cc/p3}=1,552.3: [S_{BET-CCAC} \times X_{CCAC} + S'_{BET-P3AC} \times X'_{P3AC} = 1,527.37 \cdot 0.56 + 1,584.17 \cdot 0.44]$$

$$*V_{ads-cc/p3}=356,60: [V_{ads-CCAC} X_{CCAC} + V'_{ads-P3AC} X'_{P3AC} = 350.86 \cdot 0.56 + 363.91 \cdot 0.44]$$

이제까지 예측한 $S_{BET-est}$ 값과 실측한 $S_{BET-Det}$ 값과의 차를 Table 2에 나타내었다.

3-4. Correlativity between S_{BET} , I_2 - & MB-Equilibrium Adsorption

다음 Fig. 4는 S_{BET} , I_2 - 및 MB-흡착의 상관관계를 나타낸 것으로서[6], 이로서 S_{BET} 값을 알면 쉽게 I_2 -No. 및 MB-평형흡착 량을 각기 측정 없이 예측할 수 있다. Table 3에 W-AC2000, P3-AC와 이들을 혼합(W-AC2000/P3-AC)_{mix} 한 S_{BET} 값으로부터 구한 I_2 -No. 및 MB-흡착 량을 나타내었다.

Table. 2 Estimated $S_{BET-est}$, $V_{ads-est}$. and discrepancy of $S_{BET-det}$. and $V_{ads-det}$. in the extreme, middle and cross case among the available ACs and extra prepared ACs

Combi. of ACs	S_{SET}	$\frac{St.}{set.}$	V_{ads}	$\frac{St.}{set.}$	Discr S_{BET}	Discr. V_{ads}
CC = 0.12	1,375.8		316.06		+75.3	+18.06
CS = 0.88	1,324.2		298		(5.4%)	(5.7%)
W = 0.28	1,595.7		366.56		-41.4	-9.44
P3 = 0.72	1,637.2		376		(2.5%)	(2.5%)
CC = 0.70	1,556.7		357.6		+71.3(4.6	+15.3
W = 0.30	1,485		342.3		%	(4.3%)
CC = 0.58	1,552.3		356.6		-0.9	-0.9
P3 = 0.44	1,553.2		357.5		(0.05%)	(0.2%)

주석) Table은 CC-AC와 CS-AC를 배합비 0.12:0.88로 혼합하면 S_{BET} 의 예측치는 1,375.8, 실측 치는 1,327.이며, 그 차이는 75.35, 혹은 +5.4% 과한 뜻이다. 반면에 CC-AC와 P3-AC의 경우는 -0.05%오차범위로 정확하다.

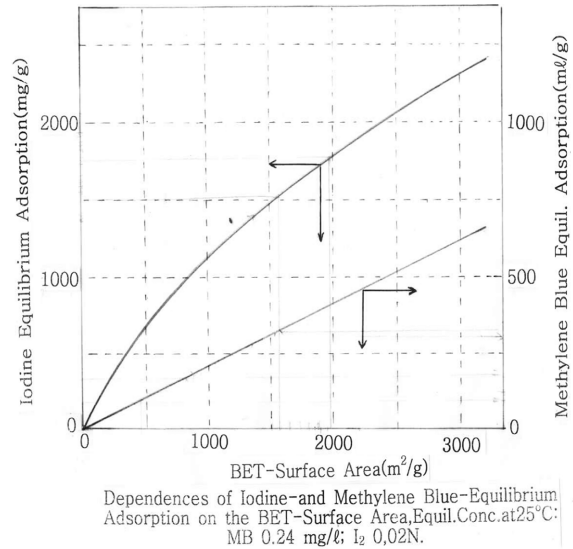


Fig. 4. The correlativity between S_{BET} -surface area, I_2 -and MB-equilibrium adsorptions.

Table 3. Predicted values of I_2 - and MB-equilibrium adsorptions by the S_{BET} of W-AC2000, P3-AC and their mixture

Substances	S_{BET} [m ² /g]	I_2 No. [mg/g]	MB-Adsorp. [ml/g]
W-AC2000	1,625.23	1570	270
P3-AC	1,584.17	1520	265
(W-AC2000/P3-AC) _{mix}	1,637.17	1580	275

4. 결 론

첫째는 시판 각계활성탄 가운데 목적에 부합하는 최선의 선택이며 둘째는 그들을 적정한 배합으로 혼합하여 혼성흡착 능을 발휘할 수 있도록 그 혼합방법을 본 연구에서 찾았고, 그 정당성을 확인하였다. 그래서 이 방법을 활성탄의 혼합법칙이라 칭하였다. 그런데 본 방법의 정확도는 Table 2의 CC-AC/P3-AC의 경우처럼 0.2% 오차범 위 이하가 되기 위해서는 작도와 판독의 정확성에 좌우되는 것이다.

참고문헌

- KT&G: "Toxics of Tobacco," *Tobacco-Poster*, Korea(2009).
- Suida, H., "Interchange Chlorination of Hydrocarbon Without Catalyst at 200~400 °C," *Germany Patent*, 36970(1923).
- Prinsloo, J. J., Vanberge, P. C. and Zlotnick, J., "Interchange Chlorination of Hydrocarbon with Activated Carbon Catalyst at 100~200 °C," *J. Catalysis*, **32**, 466(1974).
- Kobajashi, K. L., "Catalytic Chlorination of Hydrocarbon," *Chem. Industry*, **12**(9), 14(1961).
- Schmidt, L., et al., "Wacker Process: Acetaldehyde Synthesis From Ethylene by Activated Carbon Immobilized PdX₂," *Ind. Chemistry*, **73**, 1822(1970).
- Otowa, T., Yamada, M., et al., "Correlativity of BET-surface area, I_2 -No.- and MB-Equilibrium Adsorptivity," *Intern. Symp. Gas Sep. Technol. Antwerp Belgium*(1988).
- Park, Y. T., Im, C. G., Kim, Y. T. and Rhee, B. S., "Appling Mixing Rules in the Best Selection of Activated Carbon for Tobacco-smoke-filter," *3rd Int. Carbon Festival, Nov.11-14. Junjoo, Korean Carbon Soc., Proced. 131*(2008).