

입상 활성탄의 물리적특성 변화에 따른 흡착특성

The Adsorption Characteristics of a Granular Active Carbon by the Physical Properties

김 덕 기*·신 창 섭**
Deog-ki Kim · Chang-sub Shin

ABSTRACT

The adsorption characteristics of active carbon used as a cartridge filler of organic vapor respirator were examined by humidity, particle size, challenge concentration and specific surface area.

As a result, the 1% breakthrough time of Carbon Tetrachloride(CCl_4) was decreased with increase of relative humidity, challenge concentration and particle size (0.6~2.0mm) of active carbon. The adsorbed amount of CCl_4 was about 1.1mg/m² at RH 40% and 0.5mg/m² at RH 80%. However in the case of prehumidified active carbon, humidity did not affected to 1% breakthrough time up to RH 40%.

1. 서 론

작업장에서 유해물질의 인체 내로의 침입경로는 크게 호흡기, 피부, 소화기로 나눌 수 있고 이중 호흡기를 통한 폭로가 가장 높은 것으로 나타나 있으며, 방독마스크는 이들 유해물질로부터 작업자를 보호해 주는 중요한 역할을 하고 있다. 방독마스크를 사용하는 작업자의 안전과 건강은 방독마스크 정화통의 성능과 수명 예측에 달려있다. 방독마스크 정화통의 성능에 영향을 미치는 인자에

는 흡착제의 종류, 입자크기, 유기가스의 종류, 충전밀도^{1,6,7,8)} 그리고 습도, 온도 등^{2,4,5)}이 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 유기가스용 정화통의 유해물질 제거효율을 향상시키기 위하여 습도, 흡착제의 입자크기 그리고 유기 오염물의 농도의 변화가 활성탄의 흡착특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였으며, 활성탄에 첨착제를 첨착시킨 후 활성탄의 비표면적과 세공특성의 변화, 그리고 그에 따른 활성탄의 흡착특성에 대한 영향을 알아보았다.

* 충북대학교 대학원

** 충북대학교 안전공학과

2. 실험장치 및 방법

2.1 흡착제 및 흡착질

본 실험에 사용한 흡착제는 야자각을 원료로한 입상 활성탄으로 물리적 특성은 Table 1에 나타나 있다. 흡착질로는 순도가 99.5% 인 사염화탄소 (CCl₄)를 사용하였다. 사염화탄소는 물에 대한 용해도가 0.08g/100g으로 현재 산업안전보건법상 유기가스용 방독마스크 정화통의 제독성능 시험에 기준 물질로 규정되어 있다. 또한 활성탄에 KI와 C₆H₁₂N₂(TEDA)을 함침법으로 침착시켜 침착에 따른 활성탄의 비표면적과 세공특성의 변화와 이에 따른 활성탄의 흡착특성을 실험하였다.

Table 1 Physical properties of active carbon

Characteristics	Sample	Pure carbon
BET area		1146m ² /g
Langmuir area		1288m ² /g
micropore volume		0.47cc/g
total pore volume		0.54cc/g
average pore diameter		17.1Å
average particle diameter		1.6mm

2.2 활성탄의 비표면적 및 세공분포 측정

비표면적 및 세공부피는 Micromeritics사의 AS-AP 2400을 이용하여 측정하였으며, KI와 TEDA를 침착시킨 활성탄의 경우 각각 100°C와 80°C의 온도에서 7×10⁻² Torr 압력으로 진공을 시킨 후 77K에서 질소를 흡착시켜 측정하였다.

활성탄의 표면적은 Langmuir 등온식과 BET법을 사용하여 계산하였고, 20Å 이하의 micropore의 부피는 흡착층의 두께 대 흡착량을 직선화하여 두께가 0인 지점에서의 흡착량을 액체의 밀도로 환산하여 micropore의 부피를 구하였다. 이때 흡착층의 두께는 모세관 응축을 가정한 Kelvin의 이론을 적용하였다.

한편, 20~1000Å의 세공부피는 Kelvin식을 기초로하고, 표면 흡착층 두께를 고려하여 세공의 부피를 구한 Barrett, Joyner와 Halenda³⁾에 의한 방법을 사용하여 구하였다. 이때의 기본적인 가정은 (1) 기공의 형태는 원통형이며, (2) 평형상태에

서 흡착질의 양은 기공벽에서의 흡착과 모세관 응축에 의한 것이다.

2.3 실험장치

본 실험에 사용한 장치는 Fig. 1과 같으며, 압력 용기로 부터 나오는 공기중의 분진을 제거하고, 공기량을 일정하게 유지하기 위해 압력용기에 여과장치와 압력조절기를 설치하였다. 사염화탄소의 농도와 공기의 상대습도는 각각의 물질을 넣은 임핀저를 30°C의 항온조속에서 설치하고 임핀저를 통과하는 공기량을 변화시켜 조절하였으며, 공기의 유량은 rotameter로 조절하였다. 이때 사용된 흡착관의 직경은 22mm이며, 흡착관에 충전되는 활성탄의 양은 7.65g으로 유리섬유를 사용하여 고정시켰다.

유입공기의 상대습도는 습도계를 사용하여 측정했으며, 시료는 주입밸브를 사용하여 분석기에 주입했다. 분석기는 불꽃 이온화 검출기(FID)가 설치된 가스크로마토그래프 이었으며, 이때 충전관은 1.8m의 10% Carbowax를 사용하였다.

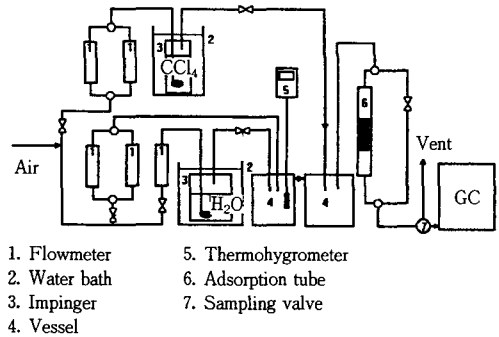


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

2.4 실험방법

시료용 활성탄은 수분을 제거하기 위해 110°C의 오븐속에서 24시간 이상 건조시킨 다음 사용하였으며, 흡착실험시 사염화탄소의 농도와 공기유량은 1000ppm과 5L/min를 기준 실험조건으로 하였다. 또한 사염화탄소의 파과시간의 기준은 주입농도의 1%로 하였으며, 이는 일반적인 흡착장치에서와는 달리 정화통의 경우 흡착제를 통과한 공

기를 직접 사람이 호흡을 하기 때문에 초기농도 초과시간이 중요한 의미를 갖기 때문이다.

2.4.1 습도의 영향

습도의 영향은 2가지 경우로 나누어 실험하였다. 첫째, 건조시킨 활성탄에 공기의 습도를 변화시킨 경우, 둘째, 가습시킨 활성탄에 공기의 습도를 변화시킨 경우이다. 공기의 습도는 상대습도 20, 40, 60%로 변화시켰고, 이때의 습도는 혼합용기내에 설치된 습도계로 측정하였다. 또한 활성탄의 가습은 각각 상대습도 20, 40, 60%로 하였으며 측정된 공기의 상대습도에 평형이 될 때까지 공기를 활성탄에 통과시켜 가습시켰다.

2.4.2 입자크기의 영향

입자크기는 Table 2와 같은 3가지 종류에 대해 실험하였다.

Table 2 Classification of active carbon by particle size

Sample	Particle size(mm)	Bed porosity(g/cm ³)
AC 1	1.18~2.00	0.465
AC 2	0.84~1.17	0.481
AC 3	0.60~0.83	0.487

2.4.3 농도의 영향

농도에 따른 흡착특성을 측정하기 위하여 사업화탄소의 농도를 500ppm, 800ppm, 1000ppm으로 변화시켰으며, 공기의 유량은 5L/min으로 일정하게 하였다. 활성탄은 건조된 것을 사용하였으며, 공기의 상대습도는 20%로 일정하게 유지시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 습도에 의한 영향

Fig. 2는 각각의 습도에 대한 1% 파괴시간을 나타낸 것이다. 상대습도 20%와 40%로 가습된 활성탄의 경우 공기중 상대습도 40% 까지 파괴시간은 거의 영향을 받지 않았으나 40% 이상에서의 1% 파괴시간은 급격한 감소를 나타내었다. 그러나 건조된 활성탄의 경우는 상대습도의 증가에 따라 사업화탄소의 1% 파괴시간은 계속 감소하였다. 이와 같이 상대습도가 증가함에 따라 1% 파괴시간이 짧아지는 것은 물분자에 의한 활성탄 흡착점의 점유율이 증가하기 때문이라 생각된다.

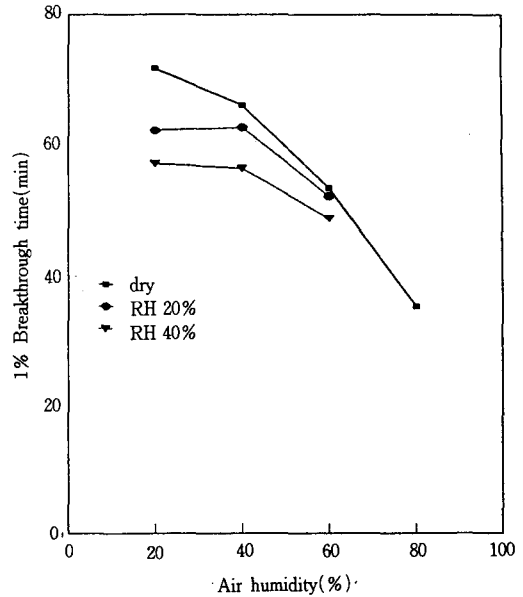


Fig. 2 Effect of humidity on the breakthrough time of active carbon

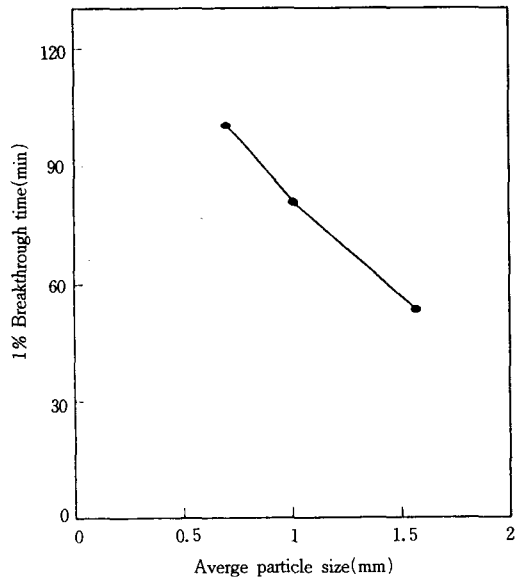


Fig. 3 Effect of particle size on the 1% breakthrough time

3.2 입자크기와 농도에 의한 영향

앞의 Table 2와 같이 입자 크기에 따라 분류한 활성탄을 각각 같은 무게에서 동일조건으로 흡착

실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었으며 여기서 입자 크기가 작을 수록 1% 파과시간이 증가함을 보이고 있다. 이는 활성탄의 입자 크기가 감소하면서 입자내부에서의 물질전달저항이 달라지기 때문이라 생각된다.

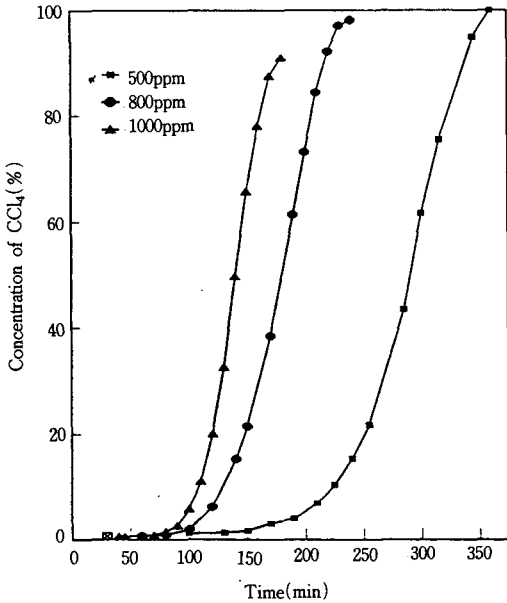


Fig. 4 Effect of CCl₄ concentration on the adsorption characteristics of active carbon

한편 Fig. 4는 주입농도를 500ppm, 800ppm, 1000ppm으로 변화시킨 경우 건조상태의 활성탄에 대한 사염화탄소의 파과곡선을 나타낸 것으로 주입농도에 대한 파과시간은 농도가 감소할 수록 증가했으며, 파과곡선의 기울기는 높은 농도에서 크게 나타났다. 그러나 각각의 농도에서 전체 제거된 사염화탄소의 양은 농도와 관계없이 거의 일정하게 계산되었으며 따라서 사염화탄소의 농도가 전체 흡착량에 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

3.3 비표면적에 따른 흡착특성

침착전·후 활성탄의 비표면적 변화를 Table 3에 나타내었다. 침착후 비표면적의 감소율은 6~30% 이었다. 비표면적의 감소는 대부분 micropore에서 일어났고, mesopore의 경우는 거의 영향을 받지 않았으며, 침착후의 비표면적의 감소는 활성탄 세

공의 침착물질에 의한 덮힘과 막힘에 의해 나타나는 결과라 생각된다. 또한 침착전·후의 활성탄의 세공별 부피의 변화는 비표면적의 변화와 같은 경향을 보였으며, 세공의 평균 반경은 침착량과 물질의 종류에 관계없이 거의 일정하였다. 각 침착제의 경우의 micropore와 mesopore의 영향을 Fig. 5에 나타내었다.

Table 3 Surface area of active carbon impregnated by KI and TEDA

sample	surface area(m ² /g)	Pure	KI	KI	KI	TEDA	TEDA	TEDA
		carbon	1wt%	3wt%	5wt%	1wt%	3wt%	5wt%
t-plot	Micropore	969.5	904.4	858.8	838.8	867.2	730.2	671.2
BJH method	Mesopore	82.6	84.5	86.1	76.3	79.6	71.4	73.8
Total		1052.1	988.9	944.9	915.2	947.8	801.6	745.0
BET		1146.7	1058.0	1041.9	1017.5	1015.1	865.2	813.4
Langmuir		1288.1	1190.2	1172.6	1144.1	1139.9	973.6	915.3

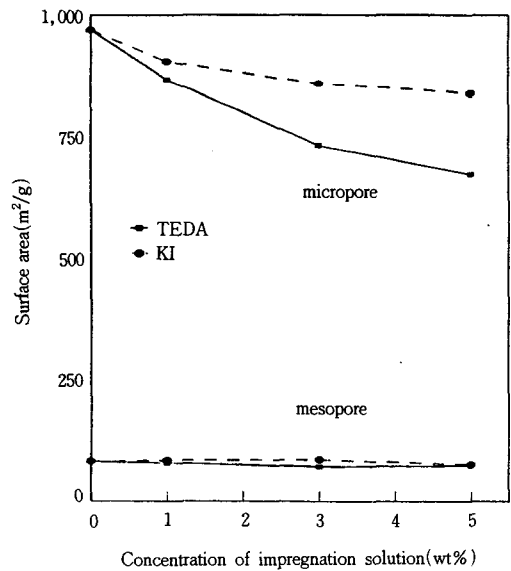


Fig. 5 Changes of surface area by impregnation of KI and TEDA

Fig. 6는 77K 질소흡착 등온선으로부터 BJH법에 의해 계산된 누적 세공부피를 나타낸 것으로 20 Å 이하의 micropore와 달리 20~1000 Å에서는 침착에 의해 거의 변화가 일어나지 않았으며, 40 Å 이하의 세공이 잘 발달해 있음을 알 수 있다.

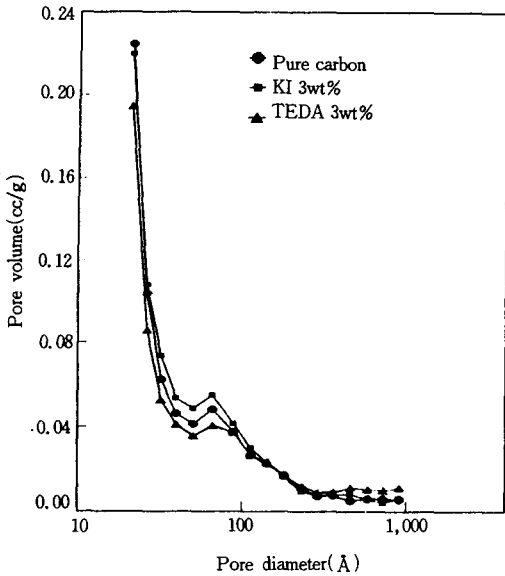


Fig. 6 Pore size distribution of active carbon

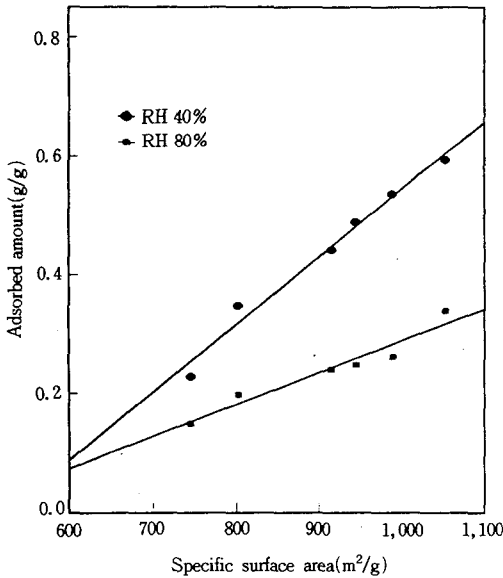


Fig. 7 Adsorbed amount of CCl_4 by the specific surface area

침착후 활성탄의 비표면적 변화에 따른 사염화탄소의 흡착량을 Fig. 7에 나타내었으며, 비표면적의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다. 그리고 흡착량은 상대습도 40% 에서 약 $1.1mg/m^2$ 이었던

나 상대습도가 80%로 높아지면서 $0.5mg/m^2$ 로 감소하였다.

4. 결 론

유기가스용 정화통의 최적설계를 위하여 입상활성탄을 상대습도, 입자의 크기, 사염화탄소의 농도변화 그리고 침착에 의한 비표면적변화에 따른 흡착특성을 실험하여 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 침착에 의한 비표면적의 감소는 mesopore에서는 거의 일어나지 않고 주로 micropore에서 일어났으며, 사염화탄소의 흡착량은 비표면적의 증가에 따라 선형적으로 증가하였다.
- 2) 가습된 활성탄의 경우 사염화탄소의 흡착량은 상대습도 40% 까지는 습도의 영향을 거의 받지 않았으며, 그 이상에서는 습도의 증가에 따라 1% 초과시간이 짧아진다. 그러나 건조된 경우 40% 이하에서도 습도의 영향을 받았다.
- 3) 입자크기 0.6~2.0mm 사이의 입상활성탄의 초과시간은 입자가 작을 수록 입자내부의 물질전달 저항의 영향으로 초과시간이 증가하였다.
- 4) 사염화탄소의 농도변화에 따른 활성탄의 초과시간은 농도가 클 수록 감소하였으나 제거된 사염화탄소의 전체 양은 일정하였다.

참 고 문 헌

- 1) D. Trout, P. N. Breyse, T. Hall, M. Corn and T. Risby, Determination of organic vapor respirator cartridge variability in terms of degree of activation of the carbon and cartridge packing density, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 47 : 491~496, 1986.
- 2) Dwight W. Underhill, Calculation of the performance of active carbon at high relative humidities, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 48 : 909~913, 1987.
- 3) Elliot P. Barrett, Leslie G. Joyner, Paul P. Halenda, The determination of pore volume and area distribution in porous substance. I. Computations from nitrogen isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 73 : 373~380, 1951.
- 4) Gerry O. Wood, Effects of air temperature

- and humidities on efficiencies and lifetimes of air-purifying chemical respirator cartridges tested against Methyl Iodide, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46 : 251~256, 1985.
- 5) Howard J. Cohen, Edward T. Zellers and Richard P. Garrison, Development of a evaluating the service lives of organic vapor cartridges : Result so laboratory testing using carbon tetrachloride. Part II : humidity effects, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 51 : 575~580, 1990.
- 6) J.F. Stampfer, Respirator canister evaluation for nine selected organic vapors, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 43 : 319~328, 1982.
- 7) Leonard A. Jonas, Eric B. Sanone and Thomas S. Farris, The effect of moisture on the adsorption of Chloroform by active carbon, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 46 : 20~23, 1985.
- 8) P.M. Swerengen and S.C. Weaver, Respirator cartridge study using organic-vapor mixtures, *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 49 : 70~74, 1988.
-