

활성탄의 pH에 따른 Ammonia, Hydrogen Sulfide 및 Methylmercaptan 흡착 특성

김정열*, 신창호, 서문원, 김종열, 김영호, 이근희
한국인삼연초연구원
(1997년 4월 22일 접수)

Adsorption Characteristics of Ammonia, Hydrogen Sulfide and Methylmercaptan on Activated Carbons with Different pH

Chung-Ryul Kim*, Chang-Ho Shin, Moon-Woen Seo, Jong-Yeol Kim,
Young-Hoh Kim and Keun-Hoi Lee
Korea Ginseng & Tobacco Research Institute
(Received April 22, 1997)

ABSTRACT : The pH of coconut based activated carbon was changed by treating with NaOH and HNO₃ and we have calculated the adsorption amounts of ammonia, hydrogen sulfide and methylmercaptan on the activated carbons using the break-through time which was obtained from break-through curve experiments. As a result of this study, the adsorption amounts of ammonia gas on the activated carbons were 2.6 mg/g, 17.2 mg/g and 31.6 mg/g with the pH 11, pH 7 and pH 3, respectively. These results indicated that the adsorption ability of ammonia on activated carbon was increased with decreasing the pH of activated carbon. Otherwise, in the cases of the adsorption experiment of hydrogen sulfide and methylmercaptan on the activated carbons with different pH, the activated carbon with pH 11 showed higher adsorption capacity than the activated carbons with pH 7 and pH 3. The adsorption amounts of hydrogen sulfide and methylmercaptan were 39.9 mg/g and 178 mg/g with pH 11, respectively. Finally, we analyzed the amount of ammonia delivered from 88 Lights cigarette made of triple filter which contained the activated carbon. The amount of ammonia delivered to smoke from the filter cigarette containing the activated carbon with pH 3 was 45.1 µg/cig. This value was lower 23.8 % than that from the activated carbon with the pH 11.

Key words : activated carbon, ammonia, hydrogen sulfide, methylmercaptan

수질 및 대기 오염등의 환경공해 문제는 오늘날 세계적 관심이 되고 있다. 이들 문제를 해결하기 위한 방법의 하나로 활성탄은 오래전부터 사용되어 왔으며 담배산업에 있어서는 애연가의 건강 보호를 위해 담배 연기중 유해 성분 이행량을 감소시키고 담배 맛을 부드럽고 순하게 하기 위하여 활성탄을 필

터에 이용하여 왔다.

활성탄의 흡착특성은 일반적으로 비표면적, 동공 부피와 동공크기등 물리적 성질에 의존할뿐만 아니라 표면화학 성질에 따라서도 흡착특성이 크게 영향을 받는다는 사실은 많은 연구에 의해 밝혀졌다 (Cuney et al.,1993; Giuti et al.,1974; Kim et al.,1996;

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

* Corresponding author : Korea Ginseng & Tobacco Research Institute, 302 Shinseong-Dong, Yusong-Ku, Teajon, 305-345, Korea

Kitagawa et al., 1968; Puri et al., 1976; Ume et al., 1993). 그러나 활성탄 표면구조의 변화에 따라 이행되는 담배 연기 성분에 미치는 영향에 관한 연구 결과는 거의 없었다. 그러므로 본 연구에서는 활성탄의 여러 물리 화학적 특성중 우선 활성탄 pH 변화에 따른 ammonia, hydrogen sulfide 그리고 methylmercaptan의 흡착특성을 조사하고 담배 필터에 적용시 담배 연기 성분중 ammonia 흡착에 미치는 효과를 분석하고자 하였다.

재료 및 방법

활성탄은 (주)한일그린텍사의 담배 필터용 활성탄(coconut based activated carbon, 16×35메쉬)을 사용하였으며 활성탄 pH는 KSM 1802-1985 시험법에 준하여 Orion pH meter로 측정하였다. 또한 활성탄의 pH를 변화시키기 위해 첫째 방법으로는 활성탄을 NaOH와 부피비 3:1로 혼합한 다음 350℃, 질소 분위기에서 2시간 처리하여 증류수로 반복 세척한후 160℃ 온도의 건조기에서 16시간 건조시켰으며, 둘째 방법은 활성탄을 강 산화제인 13.2 N 질산으로 1시간 boiling시킨후 역시 증류수로 반복 세척한 다음 건조시켜 실험 시료로 사용하였다.

각 활성탄의 비표면적, 동공부피등 물리적 특성은 미국 Micromeritics사의 ASAP 2000으로 분석하였으며 ammonia, hydrogen sulfide 및 methylmercaptan의 흡착량 분석은 일정량의 활성탄을 칼럼에 충전한 후 그림 1과 같은 흡착 실험 장치에 장착하고 일정 농도와 일정 유량의 시험 가스를 칼럼에 통과시켜 흡착시켰다.

이때 배출가스의 농도를 열전도도 검출기가 부착된 가스크로마토그래프로 매1-2분마다 분석하여 적분기에 기록된 경과시간에 대한 검출 농도곡선 (break-through curve)을 구하였다. 유입농도의 5% 이상이 배출구에 검출될 때의 시간을 흡착 파괴점 (break-through time)으로 하여 이때까지의 흡착량을 다음식에 따라 산출하였다.

$$\text{흡착량(mg/g)} = \frac{F \times C \times D \times T}{W \times 100} \quad (1)$$

F : 가스유속(cc/min) C : 가스농도(vol.%)
 d : 기체밀도(mg/cc) T : 파괴시간(min)
 W : 시료무게(g)

담배 연기중 암모니아 이행량 분석은 각각의 활성탄을 88 Lights의 cavity에 90 mg씩 충전시키고 필터의 천공 부분을 tape로 막아 무천공으로 제조한 후 흡인저항과 필런 중량을 선별하여 조화시킨 다음 담배 흡연 장치 (Heiner Borgwaldt Co., Model RO4)를 이용하여 CORESTA 기준으로 smoking시켰다.

Ammonia 이행량은 담배 연기 분석법(김 등,1991)에 따라 pH 미터를 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

활성탄 pH별 산-염기성 가스 흡착량 분석

화학처리에 의한 물성 변화. 첫째 시료는 현행 활성탄을 NaOH와 부피비 3:1로 섞은 다음 질소 분위기, 350℃에서 2시간 처리하여 탈 회분 시켰으며, 둘째 시료는 현행 활성탄을 강 산화제인 13.2 N의 질산으로 처리한 후, 각각의 활성탄 물성을 측정하여 표 1에 제시하였다.

제시된 표 1로부터 대조구인 현행 활성탄의 pH는 11을 나타내었으며 NaOH로 탈회분 시켰을 경우는 pH가 7 그리고 강 산화제인 HNO₃를 처리하였을 때는 pH가 3을 나타냈다. 비표면적은 pH 11 활성탄의 경우 1010 m²/g, pH 7 활성탄은 1220 m²/g 그리고 pH 3의 경우는 950 m²/g로 분석되었다. 동공 부피는 pH 7 활성탄이 0.479 cc/g을 그리고 pH 11 및 pH 3의 활성탄은 0.433와 0.428 cc/g으로 분석되어 각 활성탄의 물성에 약간의 차이가 있음을 보여 주었다.

본 실험을 수행하기 위하여는 각 활성탄의 물성을 같게하고 단지 pH 성질만이 상이한 시료를 가지고 실험하는 것이 타당하지만 제 물성을 균일하게 조절

Table 1. Physical properties of activated carbons treated with chemicals.

Treatments	pH	SSA(m ² /g)*		Pore Vol. (cc/g)	Median pore diameter(Å)	Ash (%)
		Total	Micro			
Commercials	11	1010	993	0.433	7	2.7
NaOH	7	1220	1210	0.479	6.9	0.1
HNO ₃	3	950	930	0.428	7.1	1.1

* SSA : Specific surface area

하는 것은 매우 어렵기 때문에 본 시료를 이용하여 활성탄의 pH에 따른 산-염기성 가스 즉, ammonia, hydrogen sulfide 및 methylmercaptan의 흡착 효과를 분석하였다.

활성탄 pH에 따른 ammonia, hydrogen sulfide 및 methylmercaptan의 흡착 비교. 산-염기성 가스 흡착량 분석은 Fig.1에 제시한 흡착 장치를 사용하여 pH가 다른 활성탄 각 1g씩을 칼럼에 충전시키고 농도와 유량이 일정한 시험 가스를 흡착 칼럼에 통과시키면서 흡착 시험을 수행하였으며, 배출가스의 농도를 열전도도 검출기가 부착된 가스크로마토그래프에 1-2분 간격으로 분석하여 적분기에 기록된 경

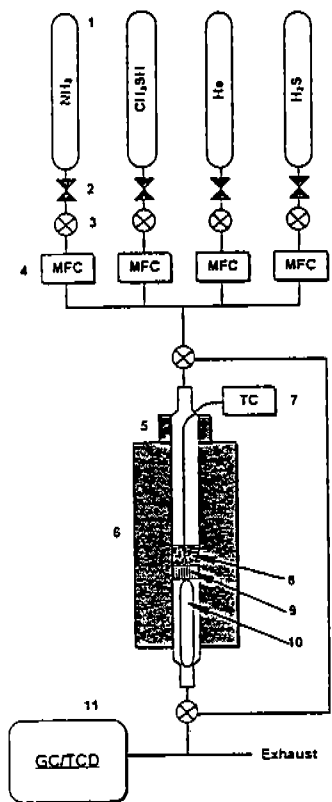


Fig. 1. Schematic diagram of the adsorption testing apparatus

- | | |
|-----------------------|-------------------------|
| 1. Gas cylinder | 2. Two stage regulator |
| 3. Needle valve | 4. Mass flow controller |
| 5. Pre-heater | 6. Electric furnace |
| 7. Thermocouple | 8. Sample |
| 9. Glass wool plug | 10. Glass rod support |
| 11. Gas chromatograph | |

과시간에 대한 검출 농도 곡선을 구하였다. Fig. 2, 3은 ammonia와 hydrogen sulfide 가스에 대한 경과 시간별 검출 농도 곡선이다. 우선, ammonia 가스에 대한 검출 농도 곡선 (Fig. 2)를 보면 pH 11의 활성탄은 ammonia의 흡착 파괴점 (break-through time, B-t)이 6분 이었다. 이는 ammonia 흡착능이 매우 낮음을 나타낸다. pH 3의 활성탄은 B-t 시간이 64분으로 암모니아 가스 흡착이 장시간 지속됨을 보여주고 있으며 pH 7 활성탄의 경우는 B-t 시간이 36분으로 분석되었다.

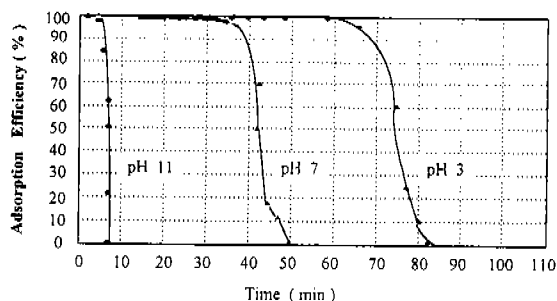


Fig. 2. Break-through curve of ammonia on activated carbons with pH.

산성 가스인 hydrogen sulfide에 대한 흡착 시험 결과는 Fig. 3에 제시하였다.

pH 11 활성탄의 hydrogen sulfide에 대한 B-t 시간은 39분이었으며 pH 7 및 pH 3의 활성탄 경우의 B-t 시간은 각각 32분으로 분석되었다. 각각의 시험 가스 흡착 실험을 통해 얻어진 검출농도 곡선으로부터 B-t 시간을 분석하여 각 활성탄의 pH에 따른 흡착량을 (1)식에 의하여 산출하였으며 그 결과를 표 2에 제시하였다.

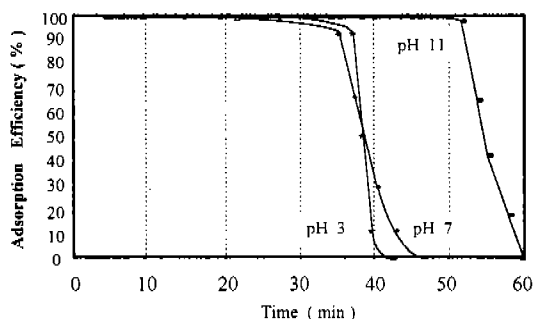


Fig. 3. Break-through curve of hydrogen sulfide on activated carbons with pH.

Table 2. Adsorption amounts of acid-base gas on the activated carbons

Activated carbon pH	Unit	Base		Acid
		Ammonia	Hydrogen sulfide	Methylmercaptan
pH 11	mg/g	2.6	39.9	178
pH 7	"	17.2	33.0	165
pH 3	"	31.6	33.0	110

Ammonia 흡착량 실험에서는 pH 11의 활성탄이 2.6 mg/g로 거의 흡착이 이루어지지 않은 결과를 나타낸 반면 pH 7 활성탄은 17.2 mg/g, pH 3 활성탄 경우는 31.6 mg/g의 ammonia에 대한 흡착능을 나타냈다. 위 표에서 보면 활성탄의 pH에 따라서 흡착량이 상당히 차이를 나타내고 있는데 이는 물리 흡착에 의한 성질만을 고려하면 비표면적이 가장 큰 pH 7의 활성탄에서 흡착이 많이 이루어져야하나 산성을 나타내는 pH 3의 활성탄에서 가장 많은 흡착능을 보였다. 그러므로 ammonia는 물리적 흡착뿐 아니라 화학적 흡착에 의한 영향도 큰 것으로 예측된다. 즉 ammonia와 활성탄 표면 산성기(acidic functional group)간의 화학 작용에 의한 결과로 해석된다.

Hydrogen sulfide 와 methylmercaptan에 대한 흡착 실험에서는 pH 11 활성탄의 경우 39.9 mg/g와 178 mg/g의 흡착량을 pH 7 활성탄에 대해서는 33.0 mg/g과 165 mg/g, pH 3 활성탄은 33.0 mg/g과 110 mg/g의 흡착량을 각각 나타내었다. 이러한 결과는 ammonia 흡착에서와 마찬가지로 물리-화학적 흡착이 동시에 영향을 준 것으로 해석된다. 활성탄의 pH에 따른 ammonia, hydrogen sulfide 및 methylmercaptan 흡착 시험 결과를 토대로 활성탄의 pH에 따른 산-염기성 가스의 흡착특성은 Fig.4에 제시한 것

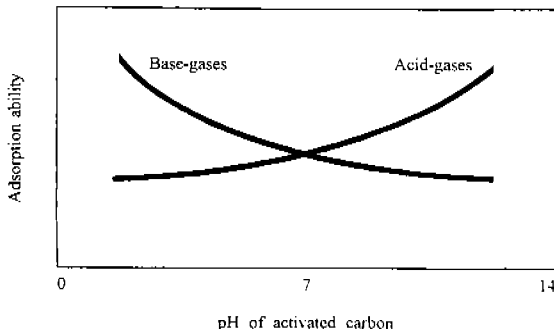


Fig. 4. Adsorption characteristics of gases with activated carbon differing in pH.

과 같이 활성탄의 pH가 알칼리일 경우는 산성 가스를, 역으로 활성탄의 pH가 산성이면 염기성 가스의 흡착이 잘 이루어 진다고 설명 할 수 있다.

담배 연기중 암모니아 이행량 분석

활성탄의 pH가 각각 11, 7, 3인 활성탄을 88 Lights 담배 필터의 cavity에 90 mg씩 충전시키고 필터의 천공 부분을 막아 무천공으로 제조한후 CORESTA 전처리 및 시험 방법에 준하여 35 cc/2 sec로 smoking시켜 담배 연기중 암모니아 이행량을 분석하였다. 그 결과를 표 3에 제시하였다.

Table 3. Amounts of ammonia delivered from cigarette smoke with various activated carbon filters

Activated carbons	Amounts of ammonia delivered ($\mu\text{g}/\text{cig}$)	% of delivered amounts
pH 11	59.2 \pm 0.5	100
pH 7	55.2 \pm 0.9	93
pH 3	45.1 \pm 0.3	76

pH 11의 활성탄 (현행 활성탄)을 필터에 첨가한 경우는 ammonia 이행량이 59.2 $\mu\text{g}/\text{cig}$ 이었으며 pH 7의 활성탄을 필터에 첨가시켰을 때는 55.2 $\mu\text{g}/\text{cig}$ 으로 약간 이행량이 감소된 결과를 보였다. 그러나 pH 3의 활성탄을 필터에 첨가한 담배의 경우는 45.1 $\mu\text{g}/\text{cig}$ 으로 현행 활성탄 즉 pH 11의 활성탄에 비하여 23.8% 이행량의 감소를 나타내었다. 이 결과는 산-염기 가스 흡착 시험의 결과와 일치하는 경향이었다. 그렇지만 산-염기 가스 흡착 시험에서 pH 11의 활성탄은 흡착량이 2.6 mg/g이었음에 비하여 pH 3 활성탄의 ammonia 흡착량은 31.6 mg/g으로 17배나 높은 흡착량을 나타낸 반면 담배 적용시에는 pH 11의 활성탄 첨가 담배에 비하여 pH 3의 활성탄을 필터에 첨가한 담배의 경우 암모니아 이행량이 45.1 $\mu\text{g}/\text{cig}$ 으로 이행량 감소가 23.8% 수준으로 기대치 보다 낮았다. 이러한 결과는 산-염기 가스 흡착 시험의 경우는 이 성분계 (two component system)에서의 흡착으로 다른 성분에 의한 영향이 없지만 담배 연기의 경우 수천종의 화합물이 존재하는 다성분계 (multi component system)이므로 ammonia 이외에도 비점이 매우 낮은 화합물들이 흡착되어 상대적으로 ammonia 흡착이 감소되기 때문이다.

결 론

활성탄의 pH를 변화시켜 활성탄의 pH에 따른 산-

염기성 가스 흡착 실험 결과 이들 가스 흡착은 비표면적, 동공부피 및 동공 크기등과 같은 물리적 특성에 의해서 영향을 받지만 활성탄의 pH와 같은 화학적 성질에 의해서도 영향을 받는다는 사실을 확인하였다. 검출 농도 곡선(break through curve)을 통한 ammonia, hydrogen sulfide 및 methylmercaptan의 흡착실험 결과 활성탄의 pH가 알칼리일 경우 산성 가스를 잘 흡착하며, 활성탄의 pH가 산성이면 염기성 가스의 흡착이 잘 일어나는 경향을 보였다. 이러한 성질을 이용하여 담배 제품에 적용시 필터에 염기성 활성탄을 첨가하면 담배 연기 성분중 산성 가스의 흡착이, 반대로 산성을 나타내는 활성탄을 처리하면 염기성 가스의 흡착이 많이 이루어질수 있어 담배 연기 성분 패턴 변화를 유도할 수 있다는 가능성을 보여주었다.

참 고 문 헌

1. Puri, B. R., S. S. Bhardwaj and U. Gupta (1976) Adsorption of phenol from aqueous solution by carbons in relation to their specific surface area, *J. Indian Chem.Soc.*, 3 : 1095-1098
2. 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. Proceeding p. 367-368, 21th Biennial Conference on Carbon, June 23-28, Univ. of California, Santa Barbara.
3. Giuti, D. M., R. A. Conwey and C. T. L. Anson (1974) Activated carbon adsorption of petrochemicals, *Journal WPCF* 46 : 947-965.
4. Kim C. G., J. K. Lee, S. K. Ryu and O. S. Yoon (1996) Surface and adsorption characteristics of activated carbon fibers treated with ozone in aqueous solutions. Proceeding p. 578-579, 22nd Biennial Conference on Carbon, July 16-21,1995, Univ. of California, San Diego.
5. Kitagawa, M., K. Hayashi and H. Wakabayashi (1968) Studies on oxygen containing groups on the surface of nongraphite carbons, *Chemistry and Chemical Industry* 42: 431-438
6. Ume, J. I., A. W. Scaroni and L. R. Radovic (1993) Effect of surface chemical properties of activated carbons on the adsorption of carboxyl anions. Proccrding p. 468-469, 21th Biennial Conference on Carbon, June 23-28, Univ. of California, Santa Barbara.
7. 김찬호, 나효환, 박영수, 한상빈, 이문수, 이운철, 김용욱, 복진영, 안기연, 김용하, 백순욱, 장기철, 지상운 (1991) 담배 성분 분석법, p.309-310, 한국인삼연초연구소.