

## 활성탄의 세공크기와 흡착질의 물리적 특성과의 연관성이 흡착에 미치는 영향

강 정 화 · 권 준 호 · 김 상 원 · 송 승 구  
부산대학교 응용화학공학부

(2007년 2월 27일 접수; 2007년 3월 20일 채택)

## Adsorption Affected by Relationship Between Pore Sizes of Activated Carbons and Physical Properties of Adsorbates

Jeong-Hwa Kang, Jun-Ho Kwon, Sang-Won Kim and Seung-Koo Song

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Manuscript received 27 February, 2007; accepted 20 March, 2007)

In this study, the relationship between the pore size distribution and the adsorption amount of adsorbates is investigated in detail. Adsorption amounts of non-polar adsorbates were greater than those of polar adsorbates because of slight negative charge on surfaces of adsorbents. The adsorption of benzene on the surface of adsorbents was largely influenced by the specific pore size of 2~4 times of benzene diameter. But in case of toluene, the adsorption of toluene was affected by pore sizes of 2~4 times as well as 4~6 times of the diameter of toluene. Both acetone and MEK were examined by the same method. The adsorption of acetone was influenced by pore sizes of 2~4 times of the diameter of acetone. But acetone does not look to be built up multi-layer on those pore sizes. Since acetone molecule is small and its mobility is so fast, it is assumed that the adsorption and desorption of acetone is simultaneously occurred at the same time even at room temperature. In case of MEK, MEK was effected by pore sizes of 2~4 times of the diameter of MEK.

Key Words : Adsorption factor, Activated carbons, Polar adsorbents, Non-polar adsorbents, Pore sizes

### 1. 서 론

흡착제의 표면적이 클수록 흡착질의 흡착량이 증가하는 것은 일반적인 사실이다. 그러나 실제 흡착은 흡착제의 세공분포에 영향을 받으며, 흡착질의 분자크기와 같은 물리적인 인자에 의해서도 영향을 받는 것으로 사료되어 본 실험실에서는 이들의 상관관계에 관한 많은 실험을 수행하였다. 흡착제로 사용되는 zeolite 5A와 zeolite 5A를 1N, 3N, 6N HCl로 개질한 개질 zeolite 5A를 이용하여 toluene의 흡착량의 변화를 고찰하였다. 그 결과 흡착제의 비표면적이 증가하지 않았는데도 불구하고 toluene의 흡착량이 증가한 것을 볼 수 있었다. 그와 더불어

어 흡착제들의 전체 세공영역과 toluene의 흡착량을 비교하자 두 그래프사이에는 연관성이 미미하였지만, 흡착제들의 전체 세공영역 중 10Å 이상의 세공영역과 toluene의 흡착량과는 연관성을 가지며 특히 15Å 이상의 세공영역과 제일 높은 상관관계를 가지는 것<sup>2)</sup>으로 나타났다. 앞의 실험결과로 흡착질 분자크기와 관련된 흡착제의 세공영역과 흡착질의 흡착량과 관련성이 있을 것으로 생각하고 이들의 관계를 좀 더 자세하게 관찰하고 정량화하여 모델화하였다. 특히 활성탄의 일부세공영역에 흡착질이 중첩되므로<sup>3)</sup> 세공의 표면적보다는 세공의 부피에 중첩인자를 적용하여 어느 세공영역에 흡착질이 주로 중첩되어 흡착하는지 고찰 하였다.

### 2. 실험재료 및 방법

#### 2.1. 실험재료

흡착제는 여러 가지 원료로 제조된 4종류의 상업

Corresponding Author : Seung Koo Song, Division of  
Chemical Engineering, Pusan National University, Busan  
609-735, Korea  
Phone: +82-051-510-2398  
E-mail: sksong@pnu.kr

용 활성탄, ACT, ACA, ACI 그리고 ACC를 입수하여, 사용 전에 충분히 건조하여 실험에 사용하였다. 흡착질은 VOCs 물질 중 대표적인 비극성 용매인 benzene과 toluene을, 극성용매인 acetone과 MEK를 사용하였다. Benzene은 Junsei 사의 순도 99.5%를, toluene은 Junsei사의 순도 99.9%를, acetone은 Crown 사의 순도 99.5%를, 그리고 MEK는 Hanawa 사의 순도 99%를 사용하였다. 흡착질의 분자크기(molecular diameter)는 Nist Chemistry WebBook에 실려진 분자의 형태와 Chem 3D를 사용하여 구한 값으로 가정하였다. Benzene의 경우 약 5Å으로 가정하였고, toluene의 경우 약 6Å으로 acetone은 4.3Å으로, MEK는 5.6Å으로 가정하여 고찰하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 장치는 전보<sup>2)</sup>에서 상세히 설명한 바와 같다. 흡착질을 담은 병 속으로 일정량의 공기를 보내 기포를 발생시킴으로써 가스 상태의 증기를 발생시켰으며, 이때 흡착질을 담은 병으로 공급되는 공기량을 조절하여 일정농도의 흡착질의 증기를 얻었다. 흡착관의 출구에서 유출농도(C)가 유입농도(C<sub>0</sub>)와 거의 같은 수준(C/C<sub>0</sub>=1)이 되었을 때를 흡착평형으로 간주하고 흡착실험을 종료하였다. 흡착질의 농도는 GC(HP 5890)를 사용해서 분석했으며, BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 77K에서 질소(N<sub>2</sub>) 흡착에 의해 활성탄의 BET 비표면적(specific surface area, S<sub>BET</sub>), 누적표면적(cumulative surface area, S<sub>BJH</sub>)을 측정하였다. 흡착량은 흡착 전후의 무게차를 digital balance(Shimadzu, BL2200H)로 측정하여 계산하였다.

3. 분석방법

활성탄의 세공영역을 흡착질의 분자크기를 기준으로 1배~2배, 2배~4배, 4배~6배 및 6배 이상으로 나누어 각 세공영역별 흡착량을 고찰하였다. 활성탄의 세공영역별 세공크기에 흡착질 분자가 흡착하여 흡착량이 어떻게 증감 되는지 정확한 자료를 얻기 위해 전체 세공영역에서 흡착질 분자크기 이하의 세공영역을 제외하고 그 이상의 세공영역에서 1개의 흡착점에 1개의 흡착질 분자가 붙어 한 층으로만 흡착된다고 가정하였다. 그 때 흡착인자를 1이라고 하였다. 그런 다음 BET자료를 이용하여 세공을 원통이라고 가정하고 각 평균지름에 대한 세공의 부피를 계산하여 세공영역별로 부피를 합산하여 구하였다. 구해진 세공영역별 부피를 흡착질의 부피로 나누어주고, 그 값을 아보가드로 숫자로 나누어 주어 흡착량을 계산하였다. 실제 측정된 흡착질의 흡착량과 계산된 흡착량이 비슷하게 나올 때 까지 흡착제의 세공영역별 부피에 흡착인자를 계속 다르게 주어서 계산하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착제로 사용된 활성탄의 세공크기 비교

BET 측정기로 측정한 활성탄의 특성치는 전보<sup>3-5)</sup>에 보고된 바와 같으며, Table 1에 다시 실었다. 사용한 4종류의 활성탄은 3,156~4,101m<sup>2</sup>/g 범위의 BJH 누적표면적을 가지고 있었으며, ACC활성탄이 제일 큰 누적표면적(4,101m<sup>2</sup>/g)을 가지고 있었다.

4.2. 흡착질의 물리적 특성에 따른 평형 흡착량 비교  
 각 활성탄별로 흡착온도, 25℃, 유입농도, 5,000 ppmv에서의 평형 흡착량을 Table 2에 나타내어 비

Table 1. Characteristics of activated carbons

	Activated carbon	Maker	S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /g	S <sub>BJH</sub> , m <sup>2</sup> /g	V <sub>T</sub> , cm <sup>3</sup> /g	D <sub>p</sub> , Å
1	ACT	Takeda	1,323	4,094	0.607	18.8
2	ACA	Calgon60	1,007	3,156	0.481	19.12
3	ACC	Calgon70	1,242	4,101	0.613	19.75
4	ACI	China	1,123	3,484	0.523	18.6

Table 2. Adsorption amounts of adsorbates on adsorbents

Adsorption amounts (mmol/g)	Adsorbents				
	Adsorbates	ACT	ACA	ACC	ACI
	Benzene	4.35	3.94	4.10	-
	Toluene	3.97	3.71	3.99	-
	Acetone	-	2.58	3.62	2.62
	MEK	-	3.37	3.37	3.28

교하였다. Benzene의 흡착량과 toluene의 흡착량을 비교해보면 toluene의 흡착량이 다소 적은 것을 볼 수 있었다. 이는 toluene의 분자크기와 분자량이 benzene보다 다소 커서 benzene보다 mobility가 상대적으로 적어 이런 결과가 나온 것으로 사료되나 mobility가 아주크고, 분자가 적은 물질은 상온에서 기화될려는 성향이 너무 크므로 흡착이 상대적으로 적게 일어나는 경우가 있으며, acetone 과 MEK에서 이런 결과를 볼 수 있었다.

4.3. ACT, ACA 그리고 ACC 활성탄에서의 benzene 과 toluene의 흡착능 비교

BJH방법<sup>6,7)</sup>으로 측정한 ACT, ACA 그리고 ACC 활성탄의 세공영역을 benzene 분자크기에 따라 나눈 값을 분류하여 Fig. 1에 나타내고, 이들 활성탄에 흡착한 benzene의 흡착량을 Fig. 2에 나타내어 비교

하였다. 그리고 동일한 활성탄의 세공영역을 toluene 분자크기에 따라 나눈 것을 Fig. 3에 나타내고, 이들 활성탄에 흡착한 toluene의 흡착량을 Fig. 4에 나타내어 비교하였다. Benzene과 toluene의 흡착능은 둘 다 활성탄의 전체 세공영역과 상관성을 가지고 흡착하는 것으로 사료되었다.

4.4. 흡착제의 세공영역별에 공통된 흡착인자의 적용

흡착질 분자크기에 따라 나눈 세공영역에 적용한 흡착인자를 Table 3에 나타내었다. Benzene의 경우가 값으로 계산한 흡착량과 측정된 흡착량을 비교하여 Fig. 5에 나타내었고, toluene의 경우 이 값을 적용한 흡착량과 측정된 흡착량을 Fig. 6에 나타내어 비교하였다.

Benzene과 toluene의 경우 측정된 흡착량과 계산

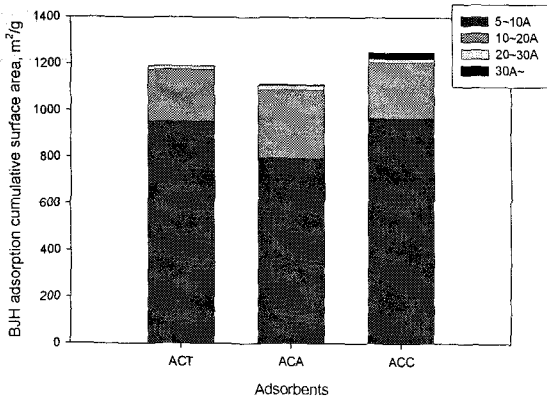


Fig. 1. Cumulative surface area of various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method for adsorption of benzene.

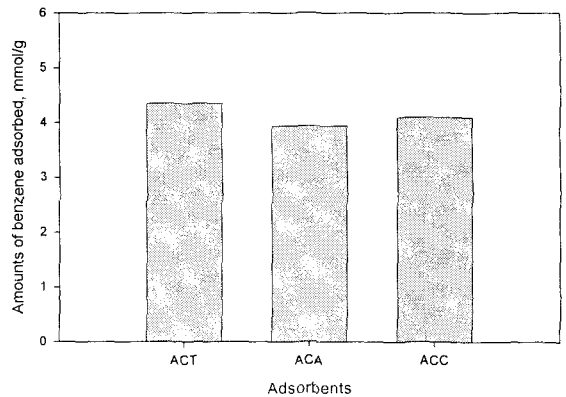


Fig. 2. Comparison of amounts of benzene adsorbed between ACT, ACA and ACC activated carbons by dynamic method.

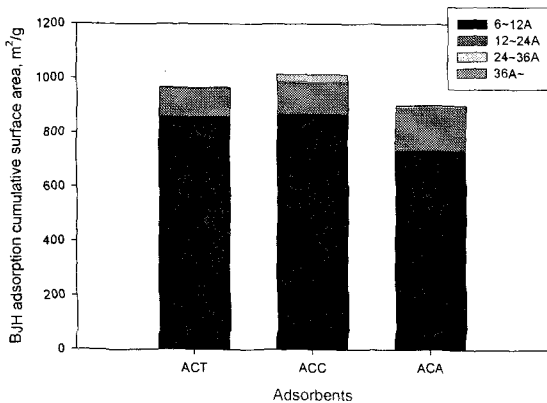


Fig. 3. Cumulative surface area of various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method for adsorption of toluene.

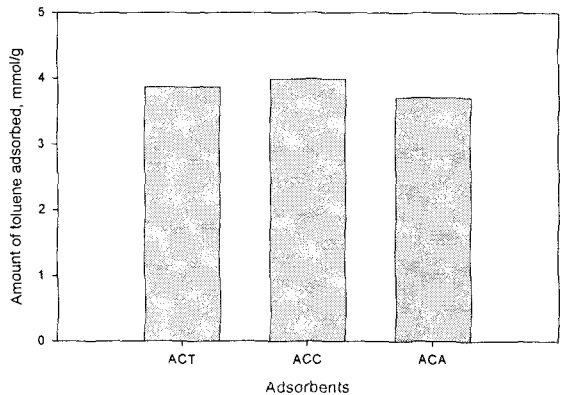


Fig. 4. Comparison of amounts of toluene adsorbed between ACT, ACC and ACA activated carbons by dynamic method.

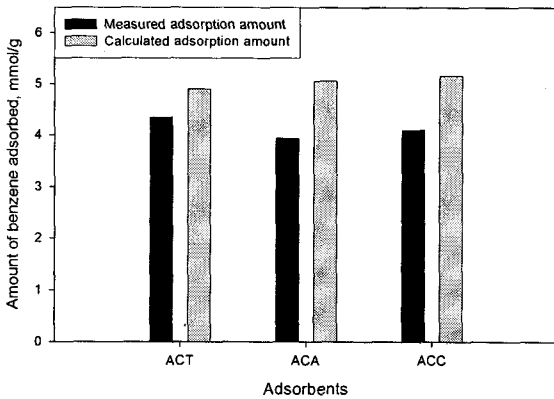


Fig. 5. Comparison between measured and calculated adsorption amounts of benzene on ACT, ACA and ACC activated carbons.

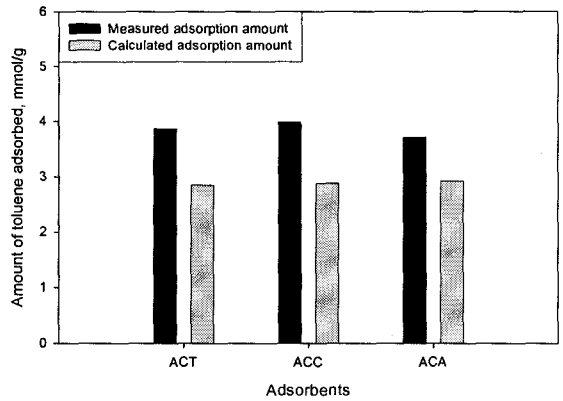


Fig. 6. Comparison between measured and calculated adsorption amounts of toluene on ACT, ACA and ACC activated carbons.

Table 3. Factors according to pore ranges of adsorbents

Adsorbates/molecular diameter	Pore range of adsorbents			
	Adsorbates' molecular diameter ~2 times	2~4 times	4~6 times	over 6 times
Benzene vapor/4.97Å	5~10Å	10~20Å	20~30Å	30Å ~
Toluene vapor/5.92Å	6~12Å	12~24Å	24~36Å	36Å ~
Factor for non-polar adsorbents	0.72	1.53	0.9	0.1
Acetone vapor/4.30Å	4.3~8.6Å	8.6~17.2Å	17.2~25.8Å	25.8Å ~
M.E.K vapor/5.587Å	5.6~11.2Å	11.2~22.4Å	22.4~33.6Å	33.6Å ~
Factor for polar adsorbents	0.21	1.01	0.3	0.01

된 흡착량 사이에는 차이가 크지 않은 것을 확인 할 수 있었다. Benzene의 경우 각 흡착제별로 계산과 측정된 두 흡착량은 ACT활성탄에서는 12.46%, ACA활성탄에서는 28.19%, ACC활성탄에서는 25.85%의 차이가 발생하였다. Toluene의 경우에는 ACT활성탄에서는 28.23%, ACC활성탄에서는 27.69%, ACA활성탄에서는 21.30%의 차이가 발생하였다. 이처럼 benzene과 toluene 두 경우 측정과 계산된 흡착량 간의 차이는 약 29%의 범위 안에 드는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과로 benzene과 toluene의 흡착에 가장 영향을 많이 미치는 흡착제의 세공영역은 흡착질 분자크기의 2배에서 4배 사이의 세공영역인 것으로 판단할 수 있었다. 그리고 흡착인자가 1 이상인 것을 감안하면 그 세공영역에서 흡착질이 중첩되어 흡착되는 것으로 사료되었다.

#### 4.5. Acetone과 MEK의 흡착능 비교

ACC, ACI 그리고 ACA 활성탄의 세공영역을 흡착질의 분자크기의 배수로 구분된 세공영역별로 분류한 누적그래프를 흡착질에 따라 Fig. 7과 Fig. 9

에 나타내고, 각 활성탄에 따른 acetone 과 MEK의 흡착량을 Fig. 8과 Fig. 10에 나타내었다. 비극성흡착질과는 달리 극성흡착질인 acetone의 경우에는 2~4배 사이의 세공영역에서 비극성 흡착질처럼 중첩되어 흡착되지 않는 것으로 사료되었다. 이는 음전하를 띤 흡착제의 표면과 음전하의 acetone분자와는 약간의 반발력이 작용할 뿐만 아니라 분자크기가 작기 때문에 mobility의 영향이 커서 흡착이 되었다가도 다시 탈착이 되어 나가는 분자의 수도 많기 때문인 것으로 사료되었다. 두 물질에 공통으로 만족하는 흡착인자를 도출하면 흡착질의 분자크기에서 분자크기의 2배 영역에는 0.21, 2배~4배 영역에는 1.01, 4배~6배 영역에서는 0.3 그리고 6배 영역 이상에서는 0.01로 나타났으며, Fig. 11과 Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 acetone의 경우에는 ACC활성탄에서는 51.07%, ACI활성탄에서는 54.01%, ACA활성탄에서는 62.33%로 대략50%가 넘는 오차범위가 발생한 것을 알 수 있으며, MEK의 경우에는 ACC활성탄에서는 57.79%, ACI활성탄에서는

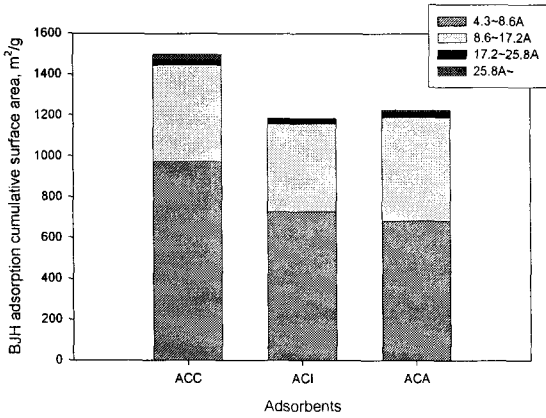


Fig. 7. Cumulative surface area of various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method for adsorption of acetone.

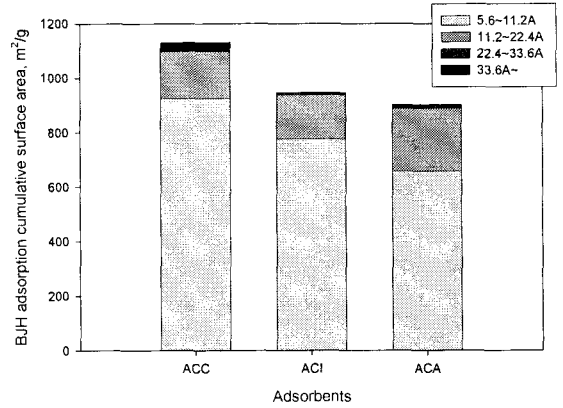


Fig. 8. Cumulative surface area of various activated carbons according to pore sizes calculated by BJH method for adsorption of MEK.

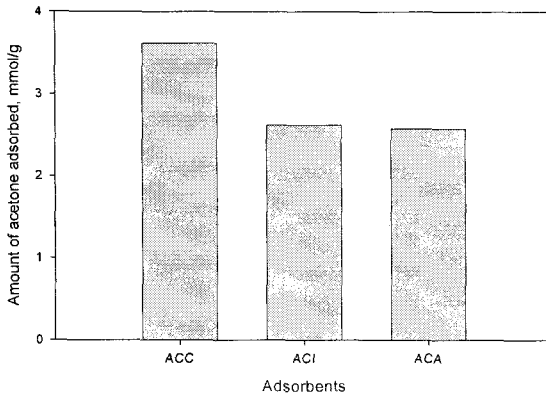


Fig. 9. Comparison of amounts of acetone adsorbed between ACC, ACI and ACA activated carbons by dynamic method.

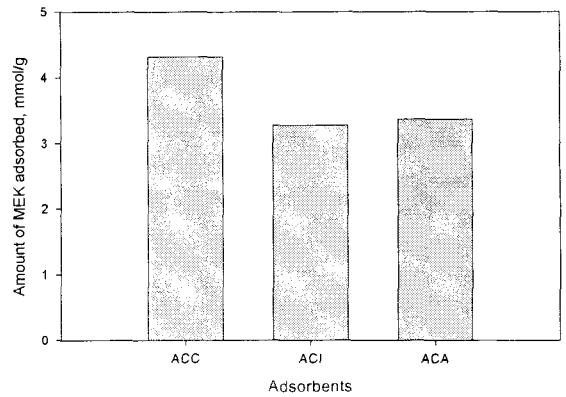


Fig. 10. Comparison of amounts of MEK adsorbed between ACC, ACI and ACA activated carbons by dynamic method.

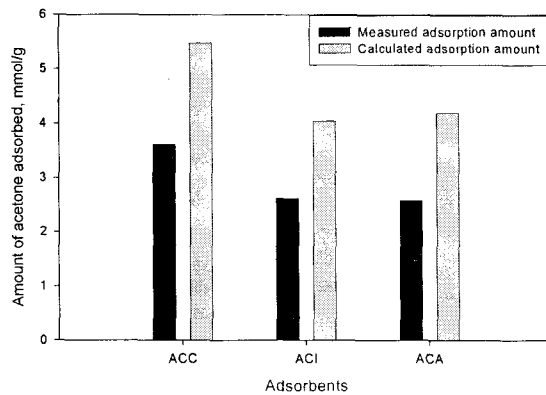


Fig. 11. Comparison between measured and calculated adsorption amounts of acetone on ACC, ACI and ACA activated carbons.

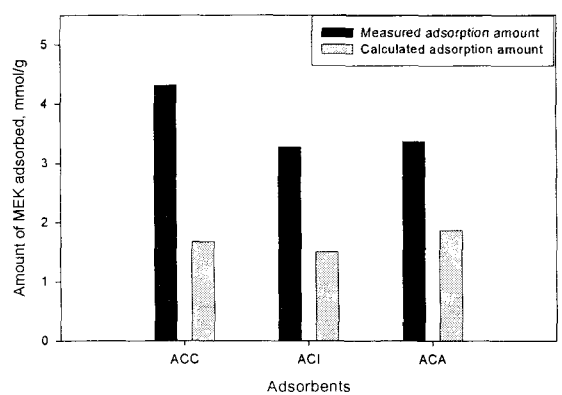


Fig. 12. Comparison between measured and calculated adsorption amounts of MEK on ACC, ACI and ACA activated carbons.

54.12%, ACA활성탄에서는 44.66%로 대략 45%가 넘는 오차가 발생하였다. 이 흡착인자 값을 보면 acetone과 MEK의 흡착도 비극성 흡착질과 같게 흡착질 분자크기의 2배~4배영역의 세공크기에 영향을 가장 많이 받는 것으로 사료되었다. 계산된 acetone과 MEK의 경우에는 앞의 benzene과 toluene의 경우와는 달리 측정된 흡착량과 계산된 흡착량 사이의 오차가 많이 나는 것을 볼 수 있었다. 이는 acetone과 MEK의 경우 각각 흡착제의 세공영역별 세공크기에 받는 영향이 차이가 나기 때문인 것으로 사료되었다. 특히 acetone의 경우에는 측정된 흡착량보다 계산된 흡착량이 더 크게 나타나고, MEK의 경우에는 측정된 흡착량이 계산된 흡착량보다 더 크게 나타난 것을 볼 수 있었다. 이런 경향이 나타나는 것은 acetone은 2~4배 사이의 세공영역에 적게 흡착하는데 반해, MEK의 경우에는 2~4배 사이의 세공영역이 흡착에 미치는 영향이 훨씬 크게 작용하기 때문으로 사료되었다. 이처럼 극성물질인 acetone과 MEK의 흡착에 있어서는 흡착질 분자의 극성 특성까지 고려해서 흡착현상을 고찰하여야 될 것으로 사료되었다.

#### 4.6. 분자량 크기에 따른 흡착량의 비교

Benzene의 경우를 나타낸 Fig. 5에서 보면 실제 측정된 흡착량이 계산된 흡착량보다 조금 적고, Fig. 6에 나타낸 toluene의 경우에는 실제 측정된 흡착량이 계산된 흡착량보다 조금 더 크게 나타난 것을 알 수 있었다. 이는 benzene이 toluene보다 분자량과 분자크기에 있어 toluene보다 조금 더 작아 mobility가 다 조금 더 커서 2~4배 사이의 세공영역보다 조금 더 적은 세공영역에도 많은 흡착이 일어나고, toluene은 benzene보다 분자량과 분자크기에 있어 조금 더 커서 mobility가 benzene보다 적어 2~4배의 세공영역과 그 이상의 세공영역에서 영향을 미치는 것으로 사료되었다. Benzene의 경우 2~4배 사이의 세공영역에 중첩되어 흡착한다는 결과는 grand potential energy와의 연관지어 benzene의 흡착을 살펴본 논문<sup>8)</sup>에서 보고된 결과와도 비슷하였다. 상기고찰은 acetone과 MEK의 흡착에서도 적용됨을 알 수 있었다.

### 5. 요약 및 결론

활성탄의 세공영역별 세공크기와 흡착질의 물리적 특성과의 관련성이 흡착에 미치는 영향에 관해 살펴보았다. 활성탄의 일부 세공에는 흡착질이 중첩되어 흡착하는 것으로 사료되므로, 활성탄의 세공영역별로 흡착되는 흡착량을 예측할 수 있는 모델을

찾고자 하였다. 이러한 시도에 활성탄으로는 ACT, ACA, ACI, 그리고 ACC가 이용되었고, 흡착질로는 비극성물질로는 benzene과 toluene이 극성물질로는 acetone, MEK가 사용되었다. ACT, ACA, ACI 그리고 ACC활성탄의 세공영역과 흡착질의 흡착량을 도표로 비교했을 때에, 활성탄의 전체 세공영역과 흡착량과는 어느 정도의 상관성을 가지는 것으로 나타났다. 세공영역별 세공크기에 중첩인자를 준 결과, 활성탄의 세공영역 중 흡착질 분자크기의 2~4배 사이의 세공영역이 비극성 흡착질의 흡착에 주로 영향을 미치는 것임을 알 수 있었다. 그리고 그 세공영역에 비극성 흡착질이 더 많이 주로 중첩되어 흡착하는 것으로 사료되었다.

비극성물질과 극성물질은 분자량과 분자크기 뿐만 아니라 mobility의 차이로 인해 흡착질들의 실제 측정된 흡착량과 계산된 흡착량 사이에서 상이한 경향이 발견되었다. 이러한 경향은 차후 흡착질 분자들의 mobility와 polarity까지 factor로 준다면 좀 더 실제 data에 근접한 값을 얻을 것으로 사료되었다.

### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- 1) Ruthven, D. M., 1984, Principles of adsorption and adsorption process, Wiley, New York, 10pp.
- 2) Lee S. W., Bae, S. K., Kwon, J. H., Na, Y. S., An, C. D., Yoon, Y. S., Song, S. K., 2005, Adsorption characteristics of toluene vapor according to pore structures of zeolite 5A modified with hydrochloric acid, J. KSEE, 27(8), 807-812.
- 3) Lee S. W., Bae, S. K., Kwon, 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. Env. Sci., 15(7), 695-699.
- 4) Kwon J. H., 2006, Adsorption and desorption characteristics of VOCs on activated carbon according to pore areas, 석사학위 논문, 화학공학과, 부산대학교, 부산.
- 5) 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. KSEE, 27(6), 620-625.
- 6) Barret, E. P., Joyner, L. S., Halenda, P. P., 1951, The determination of pore volume and area distributions in porous substances, I. computation from nitrogen isotherm, J. Am. Chem. Soc., 73, 373-380.
- 7) Micromeritics, 1997, ASAP 2010 Manual, Appendix C, 13pp.
- 8) Ustinov, E. A., Do, D. D., 2002, Adsorption in slit-like pores of activated Carbons: improvement of the horvath and kawazoe method, Langmuir, 18, 4637-4647.