

活性炭의 吸着能에 關한 研究 Ⅲ

—土炭의 灰分含量과 吸着能과의 關係—

金丙郁 · 金志同 · 柳萬馨 · 金祥烈**

A Study on the Adsorptivity of Active Carbon Ⅲ

Relation between the Ash Content of Peat and Adsorptivity

Beung-Wook Kim, Chi-Dong Kim, Man-Hyung You, Sang-Ryul Kim. *

Dept. of Chem. Eng., Yonsei University.

These experiments were carried out to find the possibility of use of peat as the raw material of active carbon.

Peat was fractionated by flotation. Each fraction then varied in composition from the high-peat to the high-ash end. These samples were carbonized and activated. The adsorptivity of these active carbon thus produced was tested by methylene blue, caramel, permanganate, and iodine test.

When ash content is decreased, good decolorizing carbon can be made from peat. The lower the ash of peat, the better the results to be expected.

1. 緒 論

活性炭의 製造原料로서는 여러 物質을 들 수 있다. 그러나 그 中, 土炭은 國內에 多量 埋藏되어 있으면서도 별로 그 用途가 開發되어 있지 않으나, 豫備實驗 結果¹⁾ 石炭中에서 가장 炭化度가 낮아 良質의 活性炭을 製造할 수 있다고 期待되어 이를 原料로 選定하였다.

活性化 時間, 溫度 등 製造條件 中, 石炭系 原料로서는 灰分含量이 吸着能에 가장 많은 影響¹⁾을 미치며, 또한 灰分含量 자체가 土炭의 有機成分과 無機成分과의 比率를 表示²⁾해 주고 있으므로, 특히 灰分含量과 吸着能과의 關係를 究明하였다.

土炭은 京畿 平澤에서 產出되는 것을 취하였으며, 그 土炭을 浮遊選鑛하여 各各 灰分含量이 다른 것을 얻은 後, 그 灰分含量에 따라 活性炭의 試料을 製造하였다. 活性炭의 吸着能의 判斷은 methylene blue, caramel, I₂, KMnO₄의 脫色實驗으로 行하였다.

2. 實 驗

2-1. 浮選에 의한 土炭의 灰分調節

灰分含量이 35.1 %인 原土炭을 115~150 mesh 로 粉碎한 後, 捕集劑로 kerosine, 起泡劑로 pine oil, 抑制劑로는 粘土에 有效한 珪酸소다를 加하고 機械力攪拌 空氣吸込式의 浮選機를 사용하여 7回 選鑛하여, 灰分含量이 12.8 %인 것을 얻었다. 이렇게 얻은 土炭과 原來의 土炭과를 各各 다른 比率로 섞어 灰分含量이 相異한 것들을 만들었다. 灰分含量이 38.2%인 것은, 浮選中 殘留하여 있는 것의 일부를 취하였다.

2-2. 活性炭 試料의 調製¹⁾

藥品活性化法으로 液相脫色用 活性炭을 製造할 때, 活性化劑의 量으로서 가장 좋은 條件 즉 試料의 重量에 대해서 活性化劑 ZnCl₂ 200 % 및 HCl 30 %, H₂O 400 %를 加하였다. 이렇게 土炭에 活性化劑를 加한 後, 攪拌시키면서 1 시간 30 분 내지 2 시간동안 끓여주었다. 이때 digestion이 끝나면 黑色의 半固相 物質이 얻어진다.

다음, 이 半固相物質을 黑鉛도가니에 넣고 平鏡을 덮

* 1966년 10월 31일 부터

** 延世大學校 理工大學 化工科

은 후, Muffle 爐 안에서 700°C로 2 시간 30 분 동안 炭化 및 活性化하였다.

炭化 및 活性化된 物質을 40 mesh 程度로 粉碎하고, Zn 이온이 없어질 때까지 3 % HCl 水溶液으로 數回 洗여서 洗滌한 다음 濾過하였다. 이때 加한 餘分의 鹽酸을 除去하기 위해 30 분동안 砂浴上에서 加熱하고, 다시 뜨거운 蒸溜水로 pH 가 6 이 될 때 까지 洗滌하였다. 150°C 내지 200°C 에서 乾燥시키고, 150 mesh 를 통과하도록 粉碎하여 試料로 하였다.

2-3. 吸着能 測定

(1) KMnO_4 의 吸着¹⁾: 活性炭試料에 KMnO_4 를 加하여 一定時間동안 吸着시키고 濾過한 후, 酸性에서 이 濾液에 KI 를 加하여 析出한 I_2 를 澱粉溶液을 指示藥으로 하여 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 滴定하였다.

算出式은 다음과 같다.

$$Q_K = \frac{31.61(N_K F_K W_K - N_A F_A A)}{S}$$

(2) I_2 의 吸着¹³⁾: 試料에 I_2 溶液을 加하고 1 분동안 흔들어준 다음 濾過하였다. 이 濾液을 酸性으로 하고, 澱粉液을 指示藥으로 하여 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 滴定하였다.

算出式은 다음과 같다.

$$Q_I = \frac{W_I - 1.2692(A \times F_A)}{S}$$

(3) Methylene Blue 의 吸着¹³⁾⁴⁾: 먼저, 光電 比色計를 사용하여 methylene blue 溶液에 대한 標準曲線을 作成하였다. 다음, 試料에 methylene blue 溶液을 加하여 一定時間 反應시킨 후, 그 濾液의 濃度를 比色計로 측정하여, 그 값으로 부터 標準曲線에서 吸着 %를 求하였다.

(4) Caramel 의 吸着¹³⁾⁴⁾: 水浴上에서 加熱하여 吸着시킨 것이 다를 뿐, methylene blue 의 吸着과 같은 方法으로 光電比色計를 사용하여 求하였다.

(5) Bulk density 의 測定: 150~200 mesh 사이의 粒度를 가진 試料 3 gr 을 10 cc cylinder 에 넣고, 振動數가 3.2/sec 인 shaker 로 10 분동안 흔들어 준 후, 그 密度를 g/cm^3 單位로 求하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 實驗結果

각각 灰分含量이 相異한 土炭을 가지고 製造된 活性炭試料에 대한 吸着能, bulk density, 原料土炭에 대한 活性炭試料의 收率을 灰分이 증가하는 순서대로 一括해 보면 Table 1 과 같다.

Table 1. Data of Experimental Results

Exp. No.	Ash Content (%)	Amount of Adsorption (mg/g-Act. C)				Bulk Density (g/cm ³)	Yield (%)
		KMnO ₄	I ₂	M. E.	Caramel		
1	12.8	591	446.8	291	1155	0.316	43.3
2	17.5	560	436.3	263	1030	0.318	45.1
3	20.8	549	419.0	245	986	0.323	46.7
4	24.4	539	396.6	206	850	0.336	47.4
5	27.2	538	394.9	185	779	0.349	47.5
6	30.6	510	372.2	170	700	0.362	48.0
7	35.1	462	366.1	150	620	0.378	50.1
8	38.2	460	351.0	145	598	0.386	51.7

3-2. 考 察

(1) 灰分含量과 吸着能과의 關係: 實驗結果의 data 로 부터 灰分含量과 吸着能과의 關係를 plot 하면 Fig. 1, 2, 3, 4 와 같다.

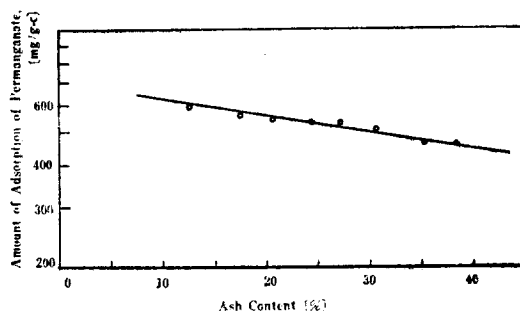


Fig. 1. Ash Content vs Permanganate Adsorptivity

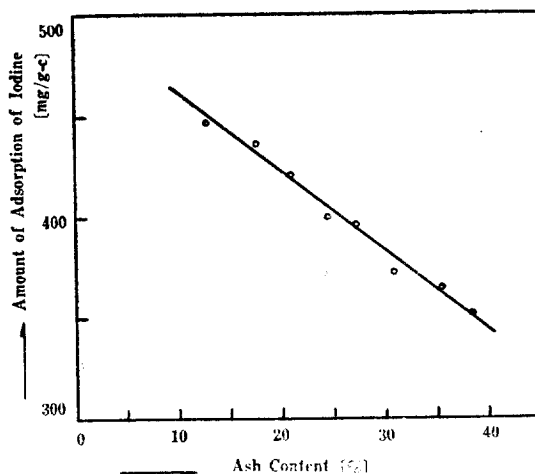


Fig. 2. Ash Content vs Iodine Adsorptivity

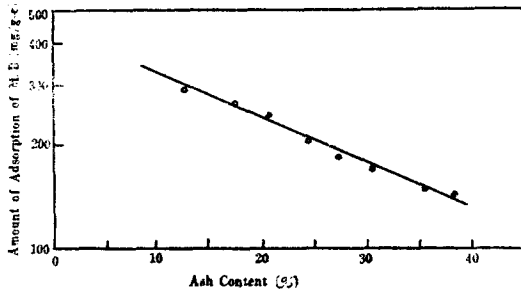


Fig. 3. Ash Content vs Methylene Blue Adsorptivity

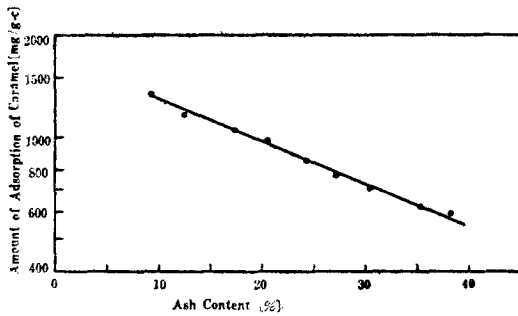


Fig. 4. Ash Content vs Caramel Adsorptivity

Fig. 1, 2, 3, 4 를 보면, 일반적으로 灰分含量이 減少함에 따라 吸着能이 增加하는 경향을 나타내었다.

灰分含量과 吸着能사이의 관계는 식(1)로 표시 되고

$$y = 705 e^{-0.0116x} \dots\dots\dots(1)$$

灰分含量과 methylene blue 吸着能사이의 관계는 식(2)로 표시된다.

$$y = 450 e^{-0.0297x} \dots\dots\dots(2)$$

灰分含量과 caramel 의 吸着能사이의 관계식은 식(3)과 같다.

$$y = 1740 e^{-0.0286x} \dots\dots\dots(3)$$

그러나, I_2 의 吸着만은 一次의인 관계를 나타내는 식(4)로 표시된다.

$$y = -3.83x + 501 \dots\dots\dots(4)$$

위의 식들로부터 回歸直線을 그려보면 有衣性이 매우 좋은 回歸關係를 가지고 있다.

이와같이 灰分이 감소함에 따라 吸着能이 增加하는 것은, 여러가지 因子의 영향 때문이라고 생각한다.

이들의 영향을 고려하기에 앞서, Ash 中の 成分을 가려보면 Table 2 와 같다.

Table 2. Chemical Composition of Ash in Peat.

Constituents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O + K ₂ O	Miscellaneous
Percent by Weight	55.1	15.6	10.2	4.3	2.1	4.5	8.1

上記 表中에서 볼 수 있는 鐵分은 caramel 溶液과 같은 液中에서 有機物과 結合하여 色을 더 짙게 한다⁵⁾. 한편 脫色活性炭은 鹽基性溶液에서보다 酸性溶液에서 더 効果的이어서 鹽基性 物質의 存在는 脫色能을 減少시킨다.

그러나 가장 주요한 原因의 하나라고 생각되는 것은, 活性炭과 같이 溶液內에서 자체의 ion 을 내지 않는 物質은 周圍의 優勢한 ion, 예를 들면 H^+ 과 같은 것을 받아들여 陽電荷를 가진다는 점이다. 이것이 乾燥, 粉碎 過程後에도 그대로 남아 있다가 負로 荷電되어있는 色素體와 結合하여 脫色을 하게 되는데, 이 때 灰分이 많으면 많을수록 殘留하여 있는 鹽基性 物質이 많아져 이 結合을 減少시키는 것으로 생각된다.

또한, surface acidity 가 減少하면 일반적으로 吸着量이 減少하였는데, 灰分含量이 增加하면 이 surface acidity 가 減少함을 알 수 있었다.

(2) Bulk density 와 吸着能 : Bulk density 와 吸着能과의 關係를 半對數座標에 그려보면 Fig. 5 와 같다.

Fig. 5 를 보면, bulk density 가 減少할수록 吸着量이 增加함을 보여주고 있다. 이것은 간접적으로 bulk density 가 減少하면 表面積이 增加한다는 것을 보여주고 있다.

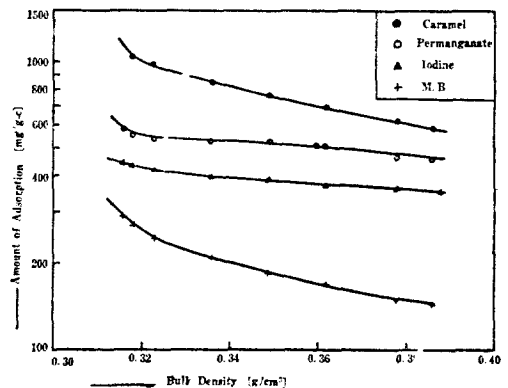


Fig. 5. Bulk Density vs Adsorptivity

(3) 收率 : Table 1 에서 보면, 收率は 灰分이 增加함에 따라 같이 增加함을 나타내었다. 이것은 灰分이 增加할수록 活性炭에 남아있는 無機物質의 量이 많아지는 결과라고 생각한다. 그러나 이 無機物質의 거의 대부분은 活性炭의 性能에는 오히려 좋지 못한 영향을 미치게 될 것이므로 이 收率의 增加는 단지 蓄積된 灰分의 결과에 지나지 않는다.

4. 結 論

이상의 實驗을 綜合하면 다음과 같은 結論을 얻는다.

1) 土炭의 灰分含量을 減少시키면 減少시킬수록 吸着能 및 物性に 있어서 良質의 活性炭을 製造할 수 있다.

2) 灰分含量이 증가하면, 活性炭製品의 收率は 증가한다.

記 號

Q_K, Q_I : 活性炭 1g 當 吸着된 $\text{KMnO}_4, \text{I}_2$ 의 mg 數

W_K, W_I : 試料에 加한 $\text{KMnO}_4, \text{I}_2$ 의 ml, mg 數

F_K, F_A : $\text{KMnO}_4, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液의 factor.

N_K, N_A : $\text{KMnO}_4, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 規定濃度

S : 試料의 採取 g 數

A : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 의 消費 ml 數

參 考 文 獻

(1) 金丙郁; 活性炭 製造研究 中間報告書(1965 年 12 月—1966

年 5 月), 延世大學校 附設 産業技術 研究所, 서울

(2) MacFarlane, I. C.; Am. Soc. C E Proc., **85**, 89-93 (1959)

(3) Sudhmoy Mukherjee and Sukhamoy Battacharaya; J. Am. Chem. Soc., **71**, 1725-29 (1949)

(4) Mantel, C. L.; Adsorption, McGraw-Hill Book Co., New York, 2nd ed., (1951)

(5) Hertzog, E. S. and Broderick, S. J.; I & E C, **33**, No. 9, 1192-1198 (1941).

(6) Daiju Yamada; Kogyo Kagaku Zasshi, **62**, 161-163(1959)

(7) Wilson, P. J. and Wells, J. H.; Coal, Coke and Coal Chemicals, McGraw-Hill Book Co, New York, 1st ed. (1950)

(8) 馬場有政外 6 人; 石炭化學工業, 産業圖書株式會社, 東京, 2 版 (1960)