

活性炭의 吸着能에 關한 研究

金 丙 郁*

A Study on Adsorptivity of Active Carbon

Byung-wook, Kim*

*Dept. of Chem Eng., College of Eng. & Science, Yonsei University

Adsorptivities, solid surface acidity, specific surface area, bulk density, electron microscopic observation etc. have been measured on the traces and investigated which are accompanied by the change of principal factors in manufacturing active carbon for liquid phase, activated with $ZnCl_2$.

As a result, concerning the important operation factors of activation time, activation temperature, amount of $ZnCl_2$, amount of HCl , raw material size, active carbon size etc., the optimum conditions causing a good activation state were found out, and moreover, mechanisms of $ZnCl_2$ and HCl adding effect, activation, and overactivation are clarified.

The correlation of each factor of solid surface acidity, specific surface area, pore distribution etc. to adsorptivity, and the significance of measuring bulk density also are brought to light.

I. 序 言

木質, 土炭 등을 原料로 하고, $ZnCl_2$ 를 活性劑로 使用하여 炭化 및 活性化를 同時에 行하는 方法은, 液相 用 活性炭의 製造法으로 가장 典型의이고 效果的인 製法으로 알려져 있다.¹³⁾

이 $ZnCl_2$ 賦活活性炭의 製法에 關하여서는 他吸着劑, 例컨데 酸性白土의 活性化 경우¹⁶⁾와 같이 原料 및 活性劑의 種類에 따른 實驗, 考察 등 部分的인 研究報告는 가끔 엿볼 수 있으나 全體的 面에서 體系化된 報告는 全無하다.

지금까지의 研究報告를 概觀해 보면 coconut shell, 落花生殼질 등의 原料 種類 및 活性劑의 種類나 그 添加量의 工業의 吸着能에 關한 影響^{19,25)}, 土炭 등 原料中의 灰分이 吸着能에 미치는 影響¹⁴⁾ 등, 製法에 對한 部分的 研究와 製造된 商品的인 活性炭에 對한 表

面狀態의 考察, 報告¹⁾ 등으로 限定되어 있다.

한편 固體酸에 對해서도 그 定義에 따르는 B 酸, L 酸의 酸性度 및 酸의 強度와 化學吸着 및 觸媒能과의 相關關係에 對해서 많은 研究가 發表 되었다.²³⁾

그러나 一般的인 吸着, 卽 物理吸着에 對한 固體酸의 相關性에 對해서는, 吸着劑에 表面酸性 化合物이 生길 것이라는 定性的인 示唆을 한 것²²⁾ 以外에는 아직 全히 研究된 바 없다.

뿐만 아니라 活性炭 製造時의 各 主要操作條件의 變化에 따른 吸着能, 比表面積, submicro, micro, macro 등의 各種 細孔分布 등의 追跡인 研究에 對한 報告도 缺如 되어 있다.

이러나 觸媒 製造, 觸媒 機構에 關한 高倍率 乃至 電子顯微鏡의 檢鏡에 依한 追跡의 考察, 研究^{10,12)}는 많으며, 때로는 carbon black과 製造된 活性炭 自體에 關한 檢鏡, 考察 등도 볼 수 있으나, 活性炭의 製造條件에 따르는 上記한 바 追跡인 檢鏡은 全無하

* 延世大學校 理工大學 化學工學科

다.

그러므로 본 연구에서는 豫備實驗¹³⁾과 實驗計劃 自體를 要因 配置法에 依據하여 行하였으며, $ZnCl_2$ 賦活 活性炭에 關한 系統的 研究를 進行함에 그 目的을 두었다.

이를테면 活性炭 製造條件에 있어서 가장 重要한 因子로 思料되는 活性化 時間, 活性化 溫度, 活性劑인 $ZnCl_2$ 의 添加量, 活性助劑인 HCl 의 添加量, 原料의 粒度, 製造된 活性炭의 粒度 등을 一變數 變化法에 依하여 變化시키면서 Caramel, Iodine, Methylene Blue, Permanganate, Molasses 등에 對한 液相 吸着能, 固體 表面 酸性度, 比表面積 등을 測定함은 勿論, 電子顯微鏡에 依한 追跡的 檢鏡, 觀察을 通하여 活性炭 製造時의 各 條件 變化의 吸着 特性에 關한 影響 및 活性化 機構, 過活性化 機構, 活性劑 效果의 機構, 各種 細孔 分布 등을 究明하였던 것이다.

한편 固體 表面酸性도는, 이를 滴定法^{3,7)}에 의해 測定하여, 固體酸과 吸着能과의 有關性을 檢討, 考察하였으며, 比表面積 測定을 爲해서는 透過法¹⁵⁾, BET法²⁴⁾ 등도 있으나 본 實驗에서는 比較的 操作이 簡便한 Gas Chromatograph法^{8,17,20)}에 依存하였다. 그리고 bulk density는 吸着劑의 細孔의 크기, 細孔數, 細孔分布, 比表面積, 過活性化等에도 直接的 相關性을 가지고 있을 것으로 思料되는 바, 製造時의 操作 條件의 變化에 따라서 이를 測定하였으며, 活性炭의 製造條件 및 吸着能 判定에 對한 그 意義를 檢討하여 보았다.

II. 實 驗

1. 試料의 調製

一定한 mesh로 粉碎하여 $103^{\circ}C$ 에서 6時間 乾燥시킨 後, desicator에 保管한 소나무 톱밥을 一定量 取하여, 一定量의 活性劑 $ZnCl_2$ 및 活性助劑 HCl 과 물을 加한 後 2~3時間 digestion시킨다.

이와같이 하여 얻은 半固相의 物質을 뚜껑있는 黑鉛 도가니에 넣고 muffle 爐 內에서 溫度 및 活性化時間을 여러가지로 變化시켜 炭化 및 活性化를 同時에 行하였다.

一定 條件下에서 炭化, 活性化시킨 것을 爐에서 꺼내어, 먼저 40 mesh 程度로 粉碎하고, Zn 分이 完全히 除去될 때 까지 10% HCl 溶液으로 數回 끓여서 洗滌한 다음, 다시 水洗하여 PH 가 6.0이 되도록 하였다. 다음 이를 乾燥하여 一定한 mesh로 粉碎한 다음 $103^{\circ}C$ 에서 3時間 再 乾燥시킨 것을 試料로 擇하였다.

2. 吸着能의 測定^{6,25)}

液相用 活性炭의 吸着能은 Methylene Blue, Caramel, Molasses, Iodine, $KMnO_4$ 의 吸着試驗을 行하였으며 이들의 等溫吸着線은 各各 다음과 같은 方法으로 測定하였다.

Methylene Blue의 吸着試驗

0.1% Methylene Blue 溶液 100 ml에 試料 0.2gr을 加하고 25分間 reflux condenser를 붙여서 끓여준 後, glass filter로 濾過하고 一定量의 蒸溜水를 加해서 glass filter에 묻은 Methylene Blue를 씻어준다.

濾液에 남아있는 Methylene Blue의 濃度를 Atago 製 photoelectric colorimeter로 測定하여 試料 1 gr 當 吸着된 Methylene Blue의 mg로써 表示하였다.

Caramel 吸着試驗

2% Caramel 溶液 60 ml에 試料 0.2 gr을 加하고 30分間 reflux condenser를 붙여서, 水浴上에서 加熱 後 濾過한다. 濾液의 濃度를 Atago 製 photoelectric colorimeter로 測定하여 試料 1 gr 當 吸着된 Caramel의 mg로써 表示하였다.

Molasses 吸着試驗

Caramel 吸着試驗과 同一한 方法인데, 30分間 reflux condenser를 붙여서 水浴上에 加熱하는 代身에, 1時間 동안 振動數 3.2回/sec, 振幅 31.5cm의 shaker로 흔들어 준다.

Iodine 吸着試驗

試料 0.25gr을 conical flask에 넣고 滴定時 生기는 副反應을 防止하기 위하여 滴定溶液의 PH 를 調節한다. 卽 5% HCl 5cc를 加한 후 約 30分間 끓인다.

이렇게 處理된 試料에 Iodine 溶液(溶液 1 l에 2.7 gr의 Iodine을 包含) 50ml를 加한 後, shaker로 1分間 흔들어서 100cc의 蒸溜水로 數回 洗滌하고, 濾過한 다음, 濾液을 澱粉溶液을 指示藥으로 0.01 N- $Na_2S_2O_3$ 로 滴定하여 Iodine 吸着能을 試料 1gr 當에 吸着된 Iodine의 mg으로 나타내었다.

$KMnO_4$ 吸着試驗

試料 0.02gr과 0.5N- $KMnO_4$ 13ml를 100 ml beaker에 넣어서 1時間동안 shaker로 흔들어 준 後 glass filter로 濾過한다.

$KMnO_4$ 溶液은 KI 溶液 中에서 反應하여 Iodine을 遊離하므로, 濾液中에 包含되어 있는 $KMnO_4$ 가 反應하기에 充足한 理論量보다 약간 過量의 KI 溶液 52 ml를 加한 다음 滴定時의 液性을 調節하기 위하여 50% H_2SO_4 6 cc를 더 加해서 Iodine을 析出し킨다.

析出된 Iodine을 0.1N- $Na_2S_2O_3$ 로 滴定하여 試料

1 gr 當 吸着된 KMnO_4 의 mg 로써 表示하였다.

3. 比表面積의 測定

吸着劑 等の 多孔性 粒子의 比表面의 測定法으로서 是 基本的인 BET 法, 卽 容量法¹¹⁾, 重量法⁹⁾과 本人 및 卞裕亮 等이 發表한 氣體透過法¹⁵⁾等이 있다. 그러나 本 研究에서는 比表面積 測定을 위하여 選擇의 吸着에 基礎를 둔 Gas Chromatograph 法^{8,17,20)}을 使用하였다. 卽 Acetone 과 Helium 의 既知 混合氣體를 試料가 充塡된 column 을 通過시켜 吸着 및 脫着으로 生인 混合氣體 속을 Acetone 濃度變化로 Hitachi 製 記錄式 potentiometer 로 記錄하였다. 다음 chromatgram 의 溶出曲線을 解析하여, 吸着等溫線을 求하고 이로부터 다음式 (1)(2)를 使用한 BET 法²⁴⁾으로 比表面積을 計算하였다. 使用한 裝置의 略圖를 나타내면 Fig. 1 과 같다.

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \quad (1)$$

$$\Sigma = S(V_m/22,400) (6.023 \times 10^{23}) \quad (2)$$

但 x : 相對壓, P/P_0

P_0 : 蒸氣壓, mmHg

P : 平衡壓, mmHg

V : 吸着된 Acetone 의 容積, cc

C : $RT \ln C = E_1 - E_L$

S : 吸着分子의 斷面積, cm^2

V_m : 單分子層을 形成하는데 使用한 Acetone 의 容積, cc

E_1 : 吸着質의 第一層吸着熱

Σ : 比表面積, m^2/gr

E_L : 吸着質의 液化熱

4. 固體表面酸性度の 測定^{3,7)}

試料(活性炭) 2.5 gr 을 秤取하여 conical flask 에 넣고 0.1 N-KOH 100ml 를 加하고 고무마개를 한 다음, shaker 로 30 分間 흔들어 준 後 glass filter 를 使用하여 濾過하였다. 다음 蒸溜水 100 ml 로 glass filter 를 洗滌하고, 濾液 中에서 100m 를 取하여 phenolphthaleine 을 指示藥으로 써서 0.1 N-HCl 로 滴定하였다.

試料의 表面酸性度는 이 0.1 N-HCl 의 消費 ml 로 부터, 다음 式에 依하여 算出되었다.

$$A_s = \frac{N_1 F_1 a - N_2 F_2 (2b)}{S}$$

但 A_s : 試料의 表面酸性度, meq-KOH/gr-active carbon

N_1 : KOH 水溶液의 normality

N_2 : HCl 水溶液의 normality

F_1 : KOH 水溶液의 factor

F_2 : HCl 水溶液 factor

a : KOH 水溶液의 添加量, cc

b : HCl 水溶液의 消費된 量, cc

S : 試料의 採取量, gr

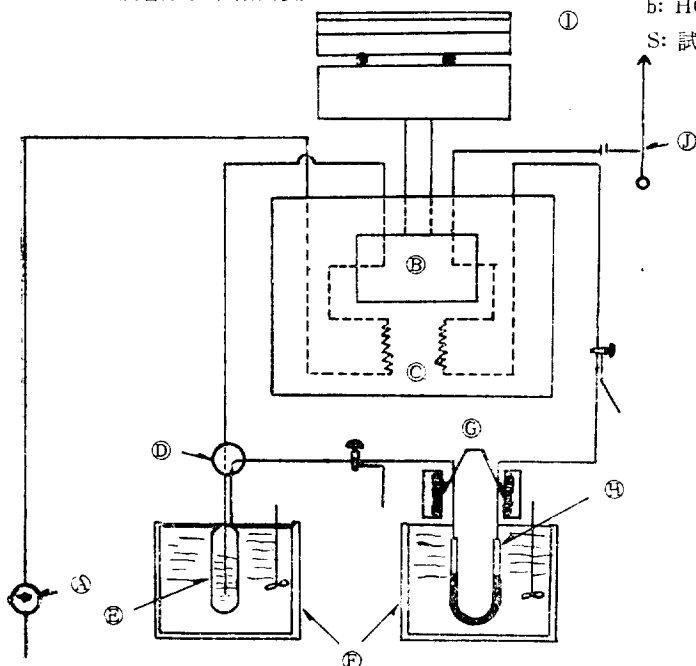


Fig. 1. Schematic Diagram of Experimental Apparatus for Measuring the Specific Surface Area

5. Bulk Density 의 測定⁶⁾

150~200 mesh 로 粉碎한 試料를 120~150°C 로 2時間동안 乾燥器에서 乾燥시킨 다음, 一定量을 秤量하여 直徑 1.2 cm, 높이 20 cm 인 mass cylinder 에 orifice 直徑 0.7 cm 인 funnel 을 通하여 注入한 후, 振動數 3.2回/sec, 振幅 31.5 cm 인 shaker 에서 10 分間 振盪시킨 다음, 容積을 記錄하여 다음 式으로 부터 bulk density 를 測定하였다.

$$\frac{\text{Weight of Dry Carbon Sample}}{\text{Volume of Packed}} = \text{Bulk Density}$$

6. 電子顯微鏡에 依한 追跡的인 觀測

活性化에 따르는 試料의 吸着能의 變化를 追跡하기 爲하여 電子顯微鏡 寫眞(擴大率 75,000 倍)을 通하여 活性化溫度, 活性化時間 및 活性劑(ZnCl_2)의 量的 變化에 따르는 表面의 變化를 觀察하였으며, 그 結果에 따라서 表面構造와 吸着能 사이의 相關性을 究明코자 努力하였다.

이때 各 試料를 Shimadzu 製 S-200 Type 超音波裝置 로써 15 分 동안 超音波處理를 行하여 分散시킨 것을 Hitachi 製 HUS-3 Type 의 眞空蒸着器로써 sheet mesh

Table 1. Various Conditions on Preparation of Samples

Sample Number	Raw Material		Pretreatment	Carbonization & Activation		Product	Remark
	Mesh	Amount, gr	Kind & Amount of Activation Agent, etc., gr	Temp. °C	Time, hr	Size, Mesh	
1	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	0.5	-150/+200	Change of Activation Time
2	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	1.0	-150/+200	Change of Activation Time
3	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	1.5	-150/+200	Change of Activation Time
4	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	2.0	-150/+200	Change of Activation Time
5	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	2.5	-150/+200	Change of Activation Time
6	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	3.0	-150/+200	Change of Activation Time
7	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	3.5	-150/+200	Change of Activation Time
8	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	4.0	-150/+200	Change of Activation Time
9	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	500	3.0	-150/+200	Change of Activation Temperature
10	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	600	3	-150/+200	Change of Activation Temperature
11	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	700	3	-150/+200	Change of Activation Temperature
12	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	800	3	-150/+200	Change of Activation Temperature
13	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	900	3	-150/+200	Change of Activation Temperature
14	-35	50	ZnCl_2 : 100 HCl: 44 H_2O : 300	980	3	-150/+200	Change of Activation Temperature
15	-35	50	ZnCl_2 : 0 HCl: 0 H_2O : 0	700	3	-150/+200	Activation without Activation Agent

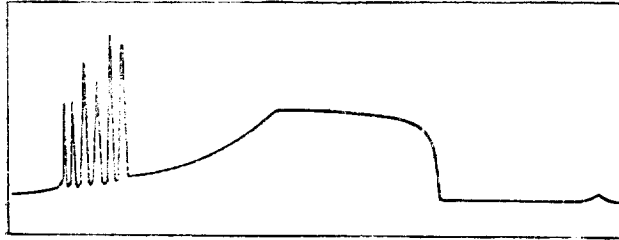
16	-35	50	ZnCl ₂ : 12.5 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Agent, ZnCl ₂
17	-35	50	ZnCl ₂ : 25 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Agent, ZnCl ₂
18	-35	50	ZnCl ₂ : 50 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Agent, ZnCl ₂
19	-35	50	ZnCl ₂ : 75 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Agent, ZnCl ₂
20	-35	50	ZnCl ₂ : 125 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Agent, ZnCl ₂
21	-35	50	ZnCl ₂ : 150 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Agent, ZnCl ₂
22	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 35 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Promoter, HCl
23	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Promoter, HCl
24	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 49 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Promoter, HCl
25	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 71 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Promoter, HCl
26	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 86 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Amount of Activation Promoter, HCl
27	-65	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Raw Material Size
28	-48/+65	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Raw Material Size
29	-35/+48	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Raw Material Size
30	-24/+35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Raw Material Size
31	-16/+24	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Raw Material Size
32	-12/+16	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+200	Change of Raw Material Size
33	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-200	Change of Product Size
34	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-170/+200	Change of Product Size
35	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-150/+170	Change of Product Size
36	-35	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-115/+150	Change of Product Size
37	-53	50	ZnCl ₂ : 100 HCl: 44 H ₂ O: 300	700	3	-100/+115	Change of Product Size
38						-150/+200	Japan Made
39						-150/+200	Norit
40						-150/+200	Girdler E32

위에 蒸着한 後, Hitachi 製 HS-6 Type 의 電顯子微鏡을 使用하여 觀測하였다.

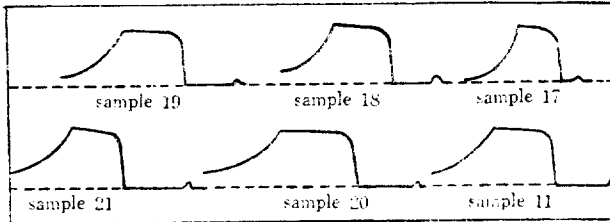
III. 實驗結果

1. 試料의 Data

試料인 活性炭을 調製할 때의 重要한 因子인 活性化時間, 活性化 溫度, 活性劑인 $ZnCl_2$ 의 添加量, 活性助劑인 HCl 의 添加量, 原料인 椿炭의 粒度 및 試料(活性炭)의 粒度를 變化한 各 試料과, 이 試料의 基本的



a. Curve for the Entire Range of One of the Typical Sample



b. Curves for the Samples Treated with Various Amount of $ZnCl_2$

Activation temperature: $700^{\circ}C$
 Activation time: 2.5hr
 Amount of HCl : 30 wt. %
 Particle size of raw material: -35 mesh
 Particle size of product: -150/+200 mesh

Fig. 2. Elution Curve of Acetone

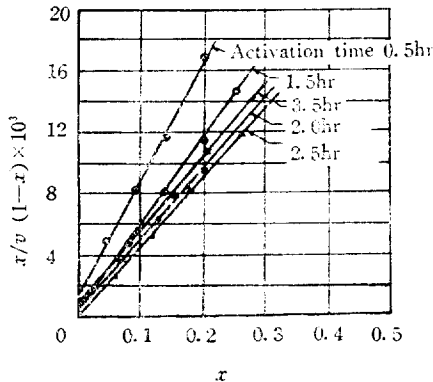


Fig. 3-a. Acetone Isotherm for Active Carbon, Sample No. 1~7

인 物性을 比較하기 爲하여 外國製도 아울러 表示하면 Table 1 과 같다.

2. 比表面積 測定 Data

Gas-adsorption chromatography 를 測定한 chromatogram 의 溶出曲線은 Flg. 2-a, 2-b 와 같으며, 이의 解析으로 求한 吸着等溫線은 Fig. 3-a, 3-b, 3-c 에 表示하였다.

比表面積은, 이 吸着等溫線으로 부터 式 (1), (2) 에 依하여 計算하였다.

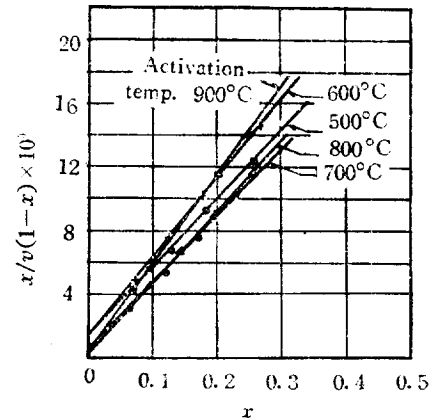


Fig. 3-b. Acetone Isotherm for Active Carbon, Sample No. 9~13

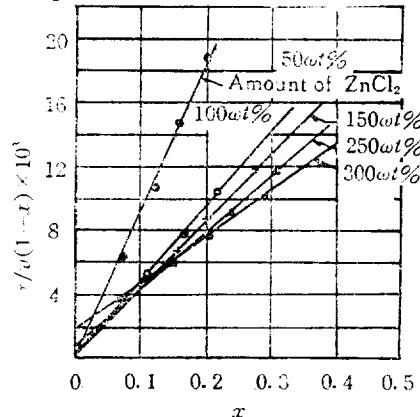


Fig. 3-c. Acetone Isotherm for Active Carbon, Sample No. 17~21

3. 實驗 Data

Table 1의 試料에 對한 各種 吸着能, 比表面積, 固體

表面酸性度 및 bulk density를 測定한 結果를 總括하
던 아래 Table 2와 같다.

Table 2. Experimental Data

Sample Number	Methylene Blue, mg/gr-active carbon	Caramel, mg/gr-active carbon	Molasses, mg/gr-active carbon	Iodine, mg/gr-active carbon	Permanganate, mg/gr-active carbon	Specific surface area, m ² /gr	Solidsurface acidity, meq-KOH/gr active carbon	Bulk density, gr/cm ³	Remark
1	278	1,200	1,210	495	708	745	1.22	0.410	
2	310	1,550	1,780	510	740	995	0.97	0.374	
3	330	1,850	2,220	519	791	1,160	0.85	0.353	
4	350	2,220	2,340	532	824	1,265	0.77	0.331	
5	352	2,300	2,475	521	793	1,250	0.68	0.323	
6	338	2,120	2,760	519	716	1,200	0.55	0.316	
7	305	1,930	2,410	525	602	1,110	0.43	0.292	
8	302	1,550	1,820	512	512	—	—	—	
9	250	1,280	2,110	490	712	935	0.98	0.402	
10	324	2,040	2,420	533	782	1,115	0.84	0.373	
11	380	2,420	2,620	517	832	1,250	0.60	0.339	
12	364	2,310	2,540	518	782	1,188	0.51	0.301	
13	328	1,970	2,350	518	721	1,050	0.38	0.290	
14	312	2,005	2,080	513	705	—	0.35	—	
15	52	630	650	163	50	—	—	—	
16	120	1,120	1,140	490	320	—	—	—	
17	200	1,090	1,360	527	512	753	1.05	0.410	
18	320	1,680	1,863	528	675	1,020	0.98	0.381	
19	360	1,956	2,062	526	754	1,190	0.88	0.354	
20	338	2,000	2,595	528	817	1,290	0.82	0.301	
21	310	1,980	2,682	522	845	1,325	0.76	0.296	
22	300	1,750	2,208	522	452	—	—	—	
23	362	2,060	2,720	522	654	—	—	—	
24	346	1,960	2,810	515	795	—	—	—	
25	324	1,890	2,710	510	753	—	—	—	
26	304	1,580	2,640	516	689	—	—	—	
27	310	2,100	1,980	523	536	—	—	—	
28	360	2,320	2,260	512	672	—	—	—	
29	364	2,310	2,310	518	720	—	—	—	
30	358	2,250	2,300	525	740	—	—	—	
31	360	2,150	2,280	515	763	—	—	—	
32	332	2,060	2,260	515	683	—	—	—	
33	350	2,220	2,370	517	730	—	—	—	
34	360	2,350	2,535	520	672	—	—	—	
35	370	2,390	2,650	518	608	—	—	—	
36	385	2,275	2,475	515	545	—	—	—	
37	401	2,015	2,160	525	460	—	—	—	
38	388	2,700	1,500	308	734	—	—	—	Japan Made
39	372	1,648	1,818	532	518	—	—	—	Norit
40	375	1,650	1,816	538	519	718	—	—	Girdler E32

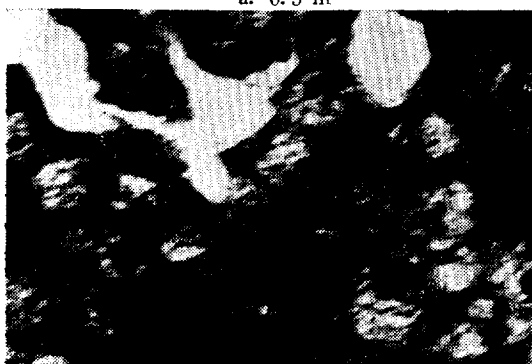
4. 電子顯微鏡에 의한 追跡的인 檢鏡



a. 0.5 hr



e. 2.5 hr



b. 1.0 hr



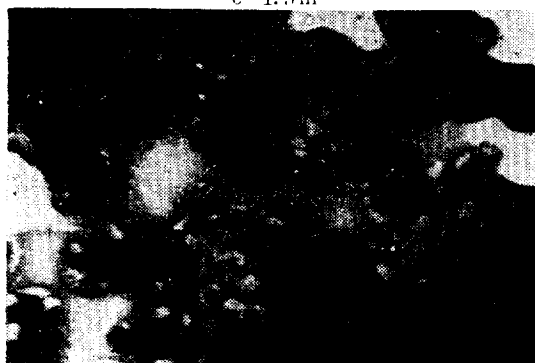
f. 3.0 hr



c. 1.5 hr



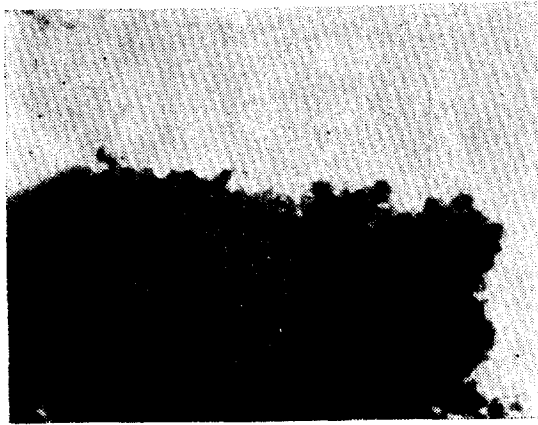
g. 3.5 hr



d. 2.0 hr

Activation temperature: 700°C
Raw material size: -35 mesh
Amount of ZnCl_2 : 200 wt. %
Product size: -150/+200 mesh
Amount of HCl: 30 wt. %

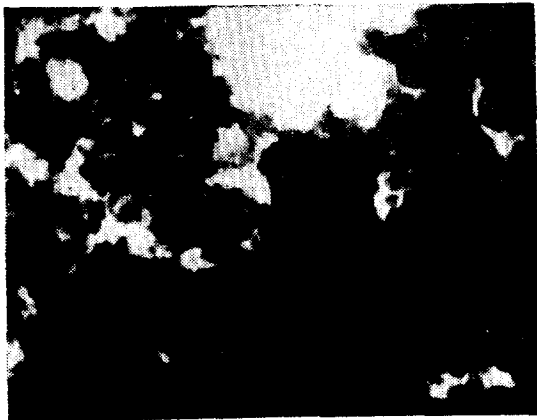
Fig. 4. Electron Micrograph of the Structure due to the Various Activation Time, 75,000 X



a. 500°C



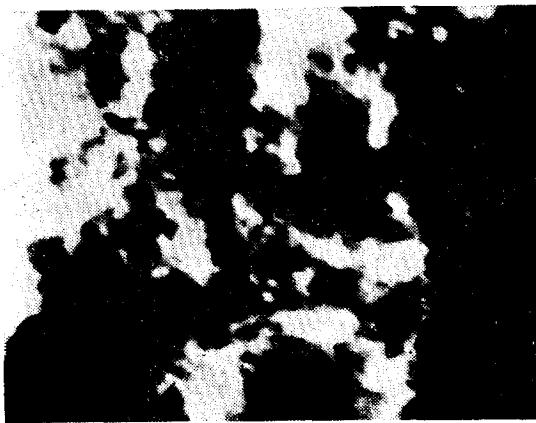
d. 750°C



b. 600°C



e. 800°C



c. 700°C



f. 900°C

Activation time: 2.5 hr
Raw material size: -35 mesh
Amount of ZnCl_2 : 200 wt. %

Amount of HCl: 30 wt. %
Product size: -150/+200 mesh

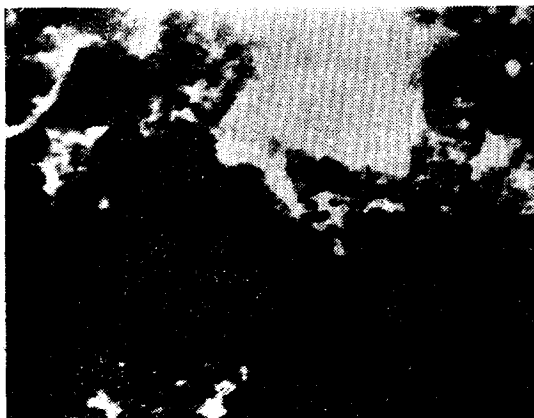
Fig. 5. Electron Micrograph of the Structure due to the Various Activation Temperature, 75,000 X



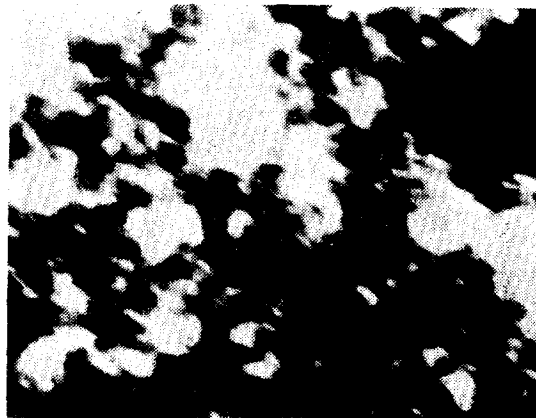
a. 50 %



d. 200 %



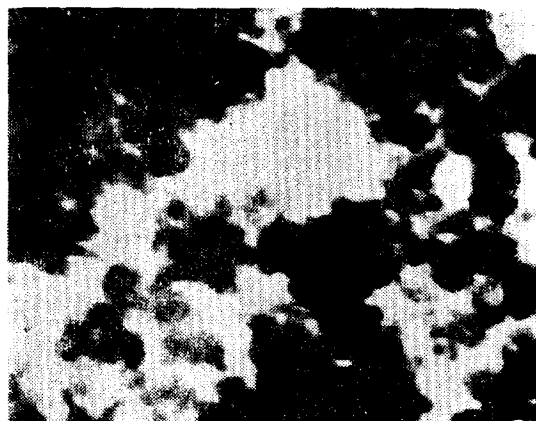
b. 100 %



e. 250 %



c. 150 %



f. 300 %

Activation time: 2.5 hr
Activation temperature: 700°C
Amount of HCl: 30 wt. %

Raw material size: -35 mesh
Product Size: -150/+200 mesh

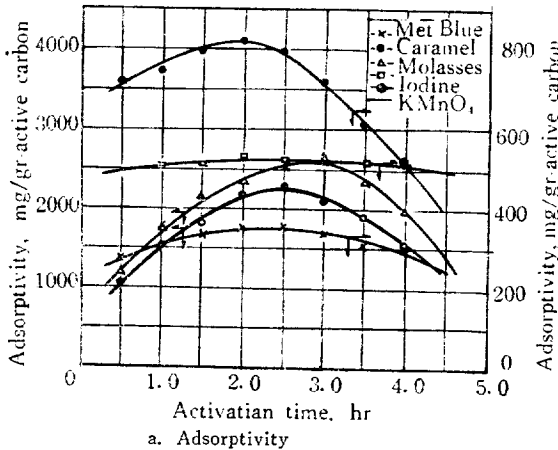
Fig. 6. Electron Micrograph of the Structure due to the Various Amount of Activation Agent, ZnCl_2 , 75,000 X

IV. 實驗結果의 整理 및 考察

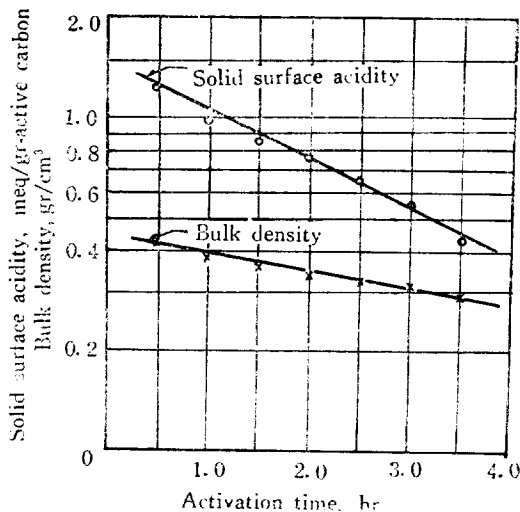
Table 1, 2에 表示한 各 試料의 吸着能, 比表面積, 固體表面酸性度, bulk density, 活性化時間, 活性化溫度, 活性劑($ZnCl_2$)의 添加量, 活性助劑(HCl)의 添加量, 原料 및 試料(活性炭)의 粒度を 算數座標 또는 semi-log 座標에 表示하고 電子顯微鏡에 依한 追跡觀察을 参照하여 整理, 考察하면 다음과 같은 結果를 얻는다.

1. 活性化時間과 吸着能, 比表面積, 固體表面酸性度, Bulk Density

試料(活性炭) 調製時 活性化時間以外的 他因子, 이를테면 活性化溫度, 活性劑($ZnCl_2$)의 添加量, 活性助劑(HCl)의 添加量 및 原料(소나무 톱밥)와 試料(活性炭)의 粒度 등을 固定시키고 活性化時間만을 變數로써 變化시켜 얻은 試料들의 吸着能, 比表面積, 固體表面



a. Adsorptivity

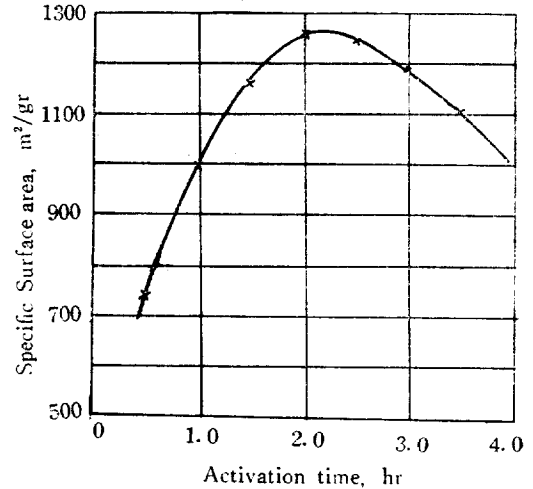


b. Solid Surface Acidity, Bulk Density

酸性度 및 bulk density를 Table 1, 2에 依據하여 plot 한 結果는 Fig. 7과 같다. 그 中 Fig. 7-a는 活性化時間에 따르는 吸着能의 測定值을 plot 한 것이며, Fig. 7-b는 活性化時間에 따르는 固體表面酸性度 및 bulk density와의 關係를 나타낸다. 그리고 活性化時間에 따르는 比表面積의 關係는 Fig. 7-c에 실었다.

Fig. 7-a에 依하면 Iodine에 限하여 吸着能이 活性化時間의 影響을 거의 받지 않고 있으나, Methylene Blue, Caramel, Molasses 및 Permanganate에 있어서는 活性化時間의 吸着能에 미치는 影響이 현저하며, 2~3時間에 걸쳐 maximum에 達한 後 서서히 減小되고 있다. Iodine 吸着에서 볼 수 있는 이와 같은 現象은, 豫備實驗¹³⁾에서도 나타난 바, 一般으로 原料種類에 從屬될 뿐 活性炭製造條件 因子에는 거의 無關하였다.

活性化란 吸着劑의 吸着能을 크게 하는 것, 再言하면 細孔數를 增加시키므로 內部表面積을 크게 增大시



c. Specific Surface Area

Activation temperature: 700°C
 $ZnCl_2$ /Raw material: 200 wt. %
 HCl/Raw material: 30 wt. %
 Raw material size: -35 mesh
 Product size: -150/+200 mesh

Fig. 7. Effect of Activation Time on Adsorptivity, Specific Surface Area, Solid Surface Acidity and Bulk Density

키며 또한 適當한 細孔分布를 갖게 하는 것으로서 思料된다.

活性化의 機構에 關해서는 Chaney⁴⁾, Briggs⁵⁾,

Burrage¹⁹) 등의 報告가 있다.

本 實驗結果에 依하면 活性化가 進行되면, 眞密度가 顯著하게 增加되는 反面에 bulk density는 若干 減少된다. 이것으로 미루어 보면, digestion時 纖維素가 ZnCl₂에 溶解되어 活性化되기 쉬운 狀態로 되며, 活性化過程에서 水素, 酸素, 炭素의 結合이 崩壞되어, 水素, 酸素는 H₂O로 揮發하는 同時에, 內部收縮이 일어나서 多孔性的 炭素骨格構造를 갖는 것으로 추측된다. 다음 過活性化에 對해서는 두가지 形態를 생각할 수 있다. 이를테면 型 1은 지나친 活性化로 因하여 粒子 內部的 毛細管들이 破壞됨과 同時에 큰 구멍이 形成되므로 bulk density, 比表面積 및 固體表面酸性度는 모두 減少될 것이며, 萬若 더욱 過活性化되면 큰 구멍까지도 破壞, 消失되어 bulk density가 增加되는 反面에 比表面積 및 固體表面酸性度는 더욱 줄어드는 型 2의 過活性化形態를 招來할 것이다.

Fig. 7-a에서는, 初期에는 活性化時間이 길어짐에 따라서, 活性化가 더욱 進行되어 吸着能이 增加하지만 3時間 以後에는 이와 같은 型 1의 過活性化가 일어나서 吸着能이 減少되는 것으로 思料된다. Semi-log 座標를 使用한 Fig. 7-b에 있어서는, 活性化時間에 따라서 固體表面酸性도와 bulk density가 直線的으로 減少하고 있다.

一般으로 活性化時間이 길어짐에 따라서 固體表面酸性度は 減少하고 있으며 特히 過活性化에서는 顯著히 줄 것이 豫想된다.

그리고 bulk density도 活性化 및 過活性化로 因하여 繼續 減少되는 것으로 생각된다.

活性化時間과 固體表面酸性度 및 bulk density 사이의 相關을 相關係數로부터 有意性檢定을 하여 본 結果 固體表面酸性度 및 bulk density에 對해서는 모두가 危險率 1%로써 매우 有意的인 直線關係가 成立되었다.

이들 測定 data로 부터의 最少自乘法에 依한 固體表面酸性度 및 bulk density의 回歸直線方程式을 求한 結果는 다음의 式(3), (4)으로 나타내었다.

$$y = 1.485e^{-0.341x} \quad (3)$$

但 y: 固體表面酸性度 meq-KOH/gr-active carbon

x: 活性化時間, hr

$$y = 0.442e^{-0.216x} \quad (4)$$

但 y: Bulk density, cm³/gr

x: 活性化時間, hr

Fig. 7-b의 實線은 이들 回歸方程式에 依하여 그려

진 것이며, 回歸係數의 檢定에 依하여 回歸直線의 有意性を 檢定한 結果 모두 危險率 1% 內에서 有意的이었다.

Fig. 7-c에서는 活性化時間 2時間 30分에 이르기까지는 比表面積이 增加되나, 그 以後에는 減少되고 있는데 이와 같은 現象은 앞서 言及한 바와 같이, 活性化進行에 따르는 細孔數의 增加 때문에 일단 比表面積이 增大하였다가 2時間 30分 以後에는 前記한 型 1의 過活性化로 因하여 減少되는 것으로 생각된다. 이는 活性化時間의 變化에 따른 表面狀態, 細孔分布를 電子顯微鏡에 依하여 追跡의으로 檢鏡한 Fig. 4에서도 充分 觀察할 수 있다.

2. 活性化溫度와 吸着能, 比表面積, 固體表面酸性度, Bulk Density

試料인 活性炭을 製造할 때 前述한 여러 因子中 活性化溫度만을 變數로써 變化시켜서 얻은 試料들의 吸着能, 比表面積, 固體表面酸性度 및 bulk density를 Table 1, 2에 依據하여 各各 plot한 結果는 Fig. 8과 같다. 그 中 活性化溫度에 關하여 吸着能의 測定值를 plot한 것이 Fig. 8-a이며, 活性化溫度에 따르는 固體表面酸性度 및 bulk density를 plot한 것이 Fig. 8-b이고, Fig. 8-c에는 活性化溫度에 따르는 比表面積을 실었다.

Fig. 8-a를 살펴보면 Iodine의 吸着能은 500~600°C에서 若干增加하나, 그 以上の 溫度에서는 거의 變化가 없다.

그리나 Methylene Blue, Caramel, Molasses 및 Permanganate에 對한 吸着能은 溫度의 上昇에 따라서 增加하여 700~750°C에서 最高值에 達한 後 서서히 減少되고 있다.

이것으로 미루어 보건대 700~750°C까지는 活性化가 繼續 進行되나, 그 以上の 溫度에서는 1에서 前述한 바와 같이, 過活性化로 因하여, Iodine만을 除外한 餘他 吸着能이 減少되는 것으로 思料된다.

Fig. 8-b를 살펴보면 活性化溫度가 上昇함에 따라서 固體表面酸性도와 bulk density는 다 같이 直線的으로 減少한다.

活性化溫度와 固體表面酸性度 및 bulk density 사이의 回歸直線方程式은 다음의 式 (5), (6)으로서 나타내었다.

$$y = 3.22e^{-0.00228x} \quad (5)$$

但 y: 固體表面酸性度, meq-KOH/gr. -active carbon
x: 活性化溫度, °C

$$y = 0.67e^{-0.000990x} \quad (6)$$

但 y: Bulk density, cm³/gr
x: 活性化溫度, °C

이 때의 相關係數는 危險率 1% 또는 5%로 有意의 이었다.

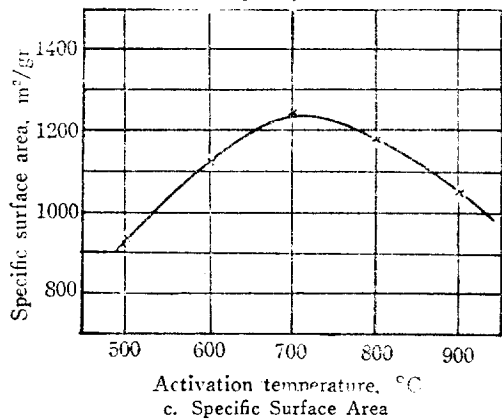
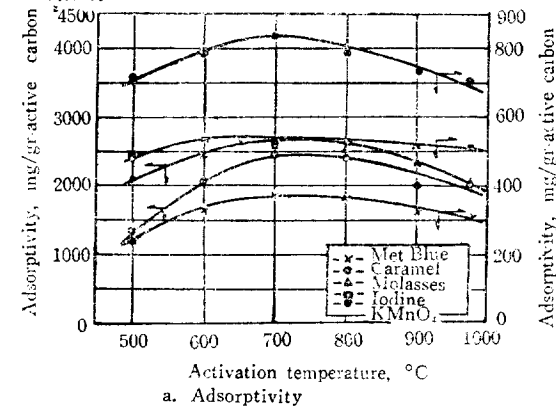


Fig. 8-c를 살펴보면 活性化溫度가 增加함에 따라 점차적으로 比表面積은 커지다가 700°C附近에서 차츰減少한다. 이는 活性化溫度에 따른 表面狀態, 細孔分布를 電子顯微鏡에 依하여 追跡的으로 檢査한 Fig. 5에서도 能히 알 수 있다.

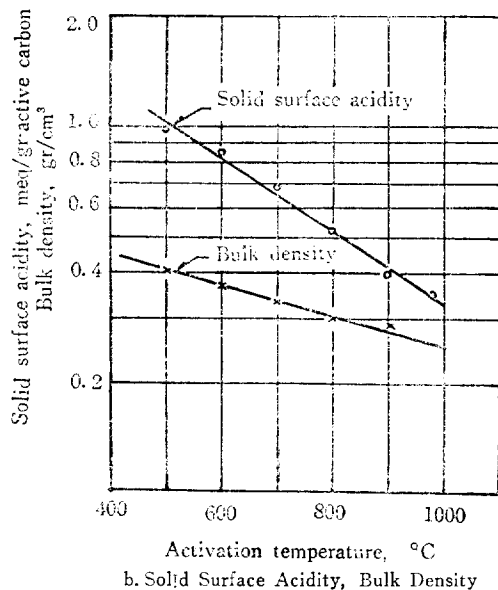
Fig. 8-a에서 吸着能이 700°C附近에서 가장 큰 것으로 미루어 보아 吸着劑인 試料(活性炭)의 吸着能에 있어서 重要한 因子는 比表面積이라고 看做할 수 있다.

3. 活性劑(ZnCl₂)의 添加量과 吸着能, 比表面積, 固體表面酸性度, Bulk Density

試料인 活性炭을 調製할 때 前述한 여러 因子中 活性劑의 添加量만을 變化시키고 나머지 因子는 固定시

켜서 얻은 試料의 吸着能, 比表面積, 固體表面酸性度 및 bulk density의 測定值를 Table 1, 2에 依據하여 plot하면 Fig. 9가 얻어진다.

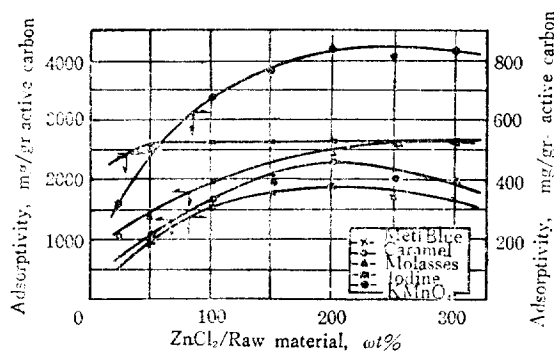
Fig. 9-a에는 活性劑의 添加量에 따르는 吸着能을 plot하였으며, 固體表面酸性도와 bulk density는 Fig. 9-b로, 比表面積은 Fig. 9-c로 나타내었다.



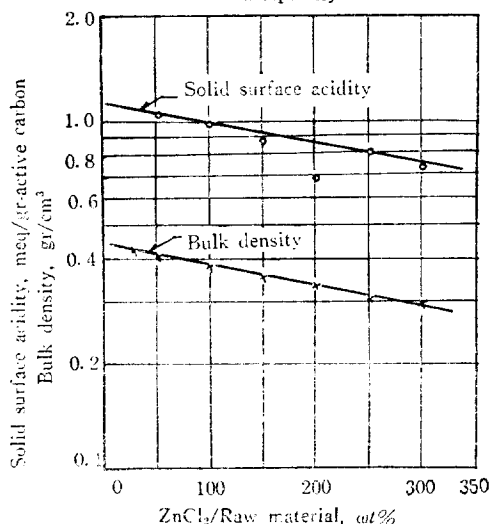
Activation time: 3 hr
ZnCl₂/raw material: 200 wt. %
HCl/Raw material: 30 wt. %
Raw material size: -35 mesh
Product size: -150/+200 mesh

Fig. 8. Effect of Activation Temperature on Adsorptivity, Specific Surface Area, Solid Surface Acidity, and Bulk Density

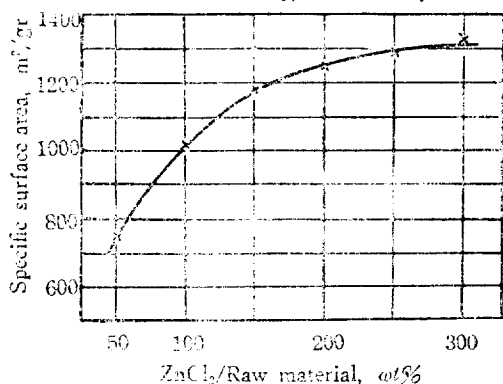
活性劑로서는 CaCl₂, ZnCl₂, FeSO₄, CaCO₃ 등이 있으나, 豫備實驗¹³⁾에 依하면, ZnCl₂가 가장 良好하였다. 活性劑로서의 ZnCl₂效果에 對해서는 4個의 機構, 即 觸媒的 分解, 氣體 生成, 鹽의 生成 및 溶解作用을 생각할 수 있는데, 그 中에서도 溶解作用이 主動的 役割을 하는 것으로 報告^{18, 19, 22)}되어 있다. 本 研究에서도 原料에 ZnCl₂와 HCl의 混合液을 加하고 沸騰시켜 digestion을 行한 때 均一한 黑褐色의 paste가 얻어지는 것으로 미루어 보아, 역시 溶解作用이 主된 役割을 하는 것으로 思料된다. ZnCl₂의 溶解作用이란 木質의 主成分인 纖維素와 lignin 中에서 ZnCl₂가 纖維素를 選擇的으로 溶解하여 活性化가 잘 일어나게 하



a. Adsorptivity



b. Solid Surface Acidity, Bulk Density



c. Specific surface area

Activation time: 3 hr
Activation temperature: 700°C
HCl/Raw material: 30 wt. %
Raw material: -35 mesh
Product size: -150/+200 mesh

Fig. 9. Effect of Amount of Activation Agent, ZnCl₂ on Adsorptivity, Specific Surface Area, Solid Surface Acidity, and Bulk Density

는 것으로 믿어진다.

Fig. 9-a를 살펴보면 Iodine을 除外한 나머지 Methylene Blue, Caramel 및 Permanganate에 對한 吸着能이, 活性劑 添加量의 增加에 따라서 繼續 增加하고 있다. 이와 같은 現象은 上記한 바, ZnCl₂ 添加量의 增加에 依한 活性化促進과 이에 따르는 吸着能의 增加일 것으로 思料된다.

Fig. 9-b를 살펴보면 活性劑의 添加量이 많아짐에 따라 固體 表面酸性도와 bulk density는 다 같이 直線으로 減少한다. 이와 같은 結果는 앞서 IV-1의 活性化機構에서 說明한 바와 같이 活性劑의 添加量이 많아 질수록 活性化가 促進되어, 結果적으로 bulk density가 減少하는 것으로 생각된다.

活性劑의 添加量과 固體 表面酸性도 및 bulk density 사이의 相關係數는 危險率 5% 內로써 有意의이었고 여기에서 求한 回歸直線式은 다음의 式(7), (8)로 나타내었다.

$$y = 1.128e^{-0.00135x} \quad (7)$$

但 y: 固體表面酸性도, meq-KOH/gr-active carbon

x: 活性劑의 添加量, ZnCl₂/Raw material, wt. %

$$y = 0.448e^{-0.00144x} \quad (8)$$

但 y: Bulk density, cm³/gr

x: 活性劑의 添加量, ZnCl₂/Raw material, wt. %

한편 比表面積은 Fig. 9-c에서 나타나는 바와 같이 活性劑의 添加量에 따라서 繼續으로 增加하고 있는데, 그 中에서도 初期 增加率은 가장 顯著하다. 이와 같은 現象은 역시 活性劑의 增加에 따르는 細孔數와 細孔徑의 增大가 比表面的의 增加를 招來한 것으로 思料되는데, 活性劑의 過大 使用은 纖維素의 過溶出을 일으켜, 過活性化로 因한 比表面積 및 吸着能의 減少를 가져 오는 것으로 推測된다.

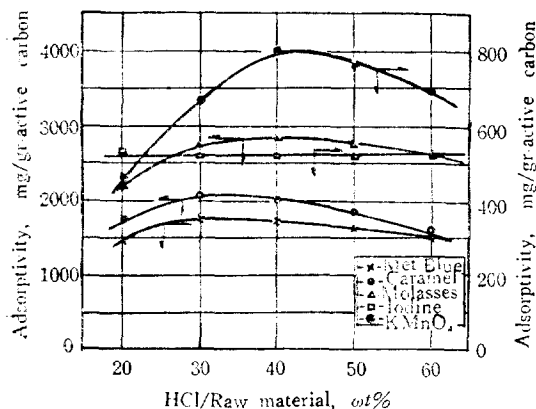
ZnCl₂ 使用量의 變化에 따라 比表面積의 變化關係는 역시 이의 電子顯微鏡에 依한 追跡의인 檢鏡인 Fig. 6에서도 充分히 觀察할 수 있다.

4. 活性助劑(HCl)의 添加量과 吸着能

活性劑와 活性助劑에 對한 系統的인 豫備實驗⁽¹²⁾에서는 活性劑인 ZnCl₂만을 使用할 境遇, digestion이 아니고, 얻어진 活性炭의 吸着能도 不良하였다. 活性助劑 中에서는 無機物 中 특히 HCl이 좋은 結果를 보여 주었다. 이에 따라서 本 實驗에서는 活性助劑인 HCl과 吸着能과의 有關性을 檢討하였다.

試料를 調製할 때, 活性助劑(HCl)의 添加量以外的

他因子 即 原料 및 試料의 粒度, 活性化劑의 添加量, 活性化時間, 活性化溫度를 모두 固定시키고 HCl의 添加量만을 變數로써 變化시켜서 얻은 試料들의 吸着能을 Table 1, 2에 依據하여 plot 하면 다음의 Fig. 10을 얻



Activation time: 3hr
Activation temperature: 700°C Raw materials size: -35 mesh
ZnCl₂/Raw material: 200 wt. % Product size: -150/+200mesh

Fig. 10. Effect of Amount of Activation Promoter, HCl, on Adsorptivity

는다.

Fig. 10에 依하면, KMnO₄의 吸着量은 HCl의 添加量이 많아질수록 계속 增大하여 42%附近에서 最大에 達한 다음, 완만히 減少되고 있는데, Caramel, Methylene Blue, Molasses의 境遇에도 吸着量은 차츰 增加하다가 各 32%, 30%, 40%附近에서 最高值에 達한 後, 완만한 減少를 보인다. 그러나 Iodine의 吸着量만은 $N-1$ 에서 指摘한 바와 같이 HCl添加量에 無關하게 一定하였다. 다시 말하면 HCl添加量은 30~40%範圍가 가장 適合한 것으로 思料된다.

考察하건데 添加된 HCl의 作用機構는, ZnCl₂의 纖維素의 溶解作用을 促進하여 結果적으로 digestion의 速度를 빨라하는 活性助劑라고 思料될 수 있을 것이다. 그러나 HCl添加量이 過重하면 結果적으로는 $N-1$ 에서 達한 過活性化가 일어나 吸着能이 減少되는 것으로 생각된다.

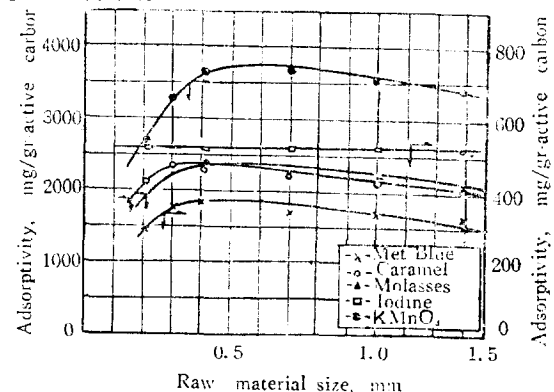
5. 原料(雷밥)의 粒度和 吸着能

Digestion은 一種의 固·液系反應이므로 固體인 粉體의 粒度가 클 境遇, digestion 速度가 느릴 뿐 아니라, digestion이 不充分하여 저서, 試料(活性炭)의 吸着能이 低下될 것으로 思料된다.

原料 雷밥의 粒度는 大體로 8 mesh (2.362 mm)와 48 mesh (0.295 mm) 사이의 範圍에 있으므로 粒度의 大

小가 digestion 速度, 나아가서는 吸着能에 有關할 것으로 推測하고, 原料는 篩分析하여 粒度에 따른 吸着能을 實驗 檢討하였다.

Fig. 11은 試料를 調製할 때의 여러 因子 중에서 原料粒度 以外の 것을 모두 固定시키고 原料粒度만을 變化시켜 얻은 試料들의 吸着能을 Table 1, 2에 依據하여 plot 한 것이다.



Activation time: 3hr
Activation temperature: 700°C HCl/Raw material size: 30wt%
ZnCl₂/Raw material: 200 wt. % Product size: -150/+200mesh

Fig. 11. Relation between Raw Material Size and Adsorptivity

이 그림을 살펴보면 Iodine의 吸着能은, 原料의 粒度에 無關하게 一定하다. 그러나 餘他 吸着能은, 工業的 意義를 가지고 있는 雷밥의 粒徑範圍를 살펴 볼 때 大體로 粒徑의 增大에 따라 吸着能이 약간씩 減少되고 있지만 別로 影響을 끼친다고는 할 수 없다. 即 粒度가 主로 8乃至 48 mesh의 범위에 달하는 雷밥을 그대로 使用하여도 固·液系反應인 이 digestion에는 無關한 것으로 思料된다.

6. 試料의 粒度和 吸着能

아래의 Fig. 12는 試料를 調製할 때 試料의 粒度 以外的 他因子는 모두 固定시키고 試料의 粒度만을 變數로 變化시켜서 얻은 吸着能을 Table 1, 2에 依據하여 plot 한 것이다.

한편 이들 測定 data로 부터 求한 吸着能의 回歸方程式은 다음의 式 (9), (10), (11), (12)로 表示된다.

$$y = 750x + 295 \quad (9)$$

但 y: Methylene Blue 吸着量, mg/gr-active carbon
x: 試料의 粒度, mm

$$y = 530 \quad (10)$$

但 y: Iodine의 吸着量, mg/gr-active carbon
x: 試料의 粒度, mm

$$y = -3820x + 1010 \quad (11)$$

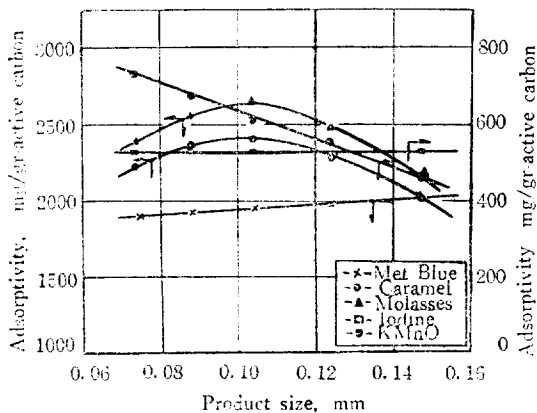
但 y : KMnO_4 의 吸着量, mg/gr-active carbon

x : 試料의 粒度, mm

$$y = 8750x + 1760 \quad (12)$$

但 y : $x < 0.1$ 範圍에서의 Molasses의 吸着量, mg/gr-active carbon

x : 試料의 粒度, mm



Activation time: 3 hr

Activation temperature: 700°C HCl/Raw material: 30 wt. %
ZnCl₂/Raw material: 200 wt. % Raw material size: -35 mesh

Fig. 12. Relation between Product Size (Sample) and Adsorptivity

$$y = -11670x + 3910 \quad (13)$$

但 y : $x > 0.11$ 範圍에서의 Molasses의 吸着量, mg/gr-active carbon

x : 試料의 粒度, mm

Fig. 12에서는 Iodine의 吸着量만이 試料의 粒度와는 關係없이 一定하고 Methylene Blue의 境遇는 吸着量이 試料의 粒度의 增加에 따라 完滿히 增加하며, 反面 Molasses와 Caramel의 吸着量은 0.1附近까지 增加하였다가 다시 減少하고 있다. 그리고 KMnO_4 의 吸着量은 粒度의 增加에 따라서 急速度로 줄어 들고 있다.

考察하건대 試料를 어느 程度 粉碎하면 粒子數의 增加로 因하여 比表面積이 增加되나, 過粉碎하면 細孔이 破壞되어 bulk density가 增加되고 比表面積이 減少된다. 따라서 Molasses와 Caramel의 境遇 吸着量이 일단 增加하였다가 減少되는 것은 이러한 데 起因하는 것으로 思料된다.

KMnO_4 吸着은 主로 colloid를 除去할 수 있는 試料의 能力을 表示하므로 試料의 粒度가 增加됨에 따라서 外部表面積이 增加하여 吸着能이 增加되는 것으로 믿어진다.

7. Bulk Density와 吸着能 및 比表面積

試料(活性炭)를 調製함에 있어서 活性化時間, 活性化溫度 및 活性劑(ZnCl_2)의 添加量 등을 各기 變量으로 擇하여 이에 따른 吸着測定結果를 Table 1, 2에 依據하여 plot한 것이 Fig. 13-a이고 bulk density에 對하여 比表面積을 plot한 것은 Fig. 13-b에 실었다.

Iodine의 吸着能은 Fig. 13-a, 13-b에서도 보면 역시 bulk density에는 無關하게 一定하고 Methylene Blue, Caramel과 Permanganate의 吸着能 및 比表面積은 bulk density가 減少함에 따라 增加하다가 다시 0.32 gr/cm^3 附近에서 減少됨을 알 수 있다.

이러한 現象은 앞서 活性化機構에서 說明한 바와 같이 活性化가 進行됨에 따라서 細孔數가 많아지는 同時 細孔徑이 커져서 bulk density가 減少되고 따라서 比表面積이 커지는 것으로 보인다. 그러나 粒子內部的 細孔들이 破壞되어 이들이 合쳐져서 大孔이 形成되는 所謂 型 1의 過活性化過程에서는 bulk density가 減少될 것이며, 또한 型 2의 過活性化過程에서는 反對로 bulk density가 增加하는 反面에 比表面積은 減少할 것으로 思料된다. 換言하면 bulk density는 活性化의 函數로서 吸着劑의 porosity를 測定하는 簡便한 間接의 方法이 될 수 있다. 卽 bulk density 0.32 gr/cm^3 附近에서는 活性化가 繼續進行되고 이 點을 넘으면 型 2의 過活性化가 일어난다고 推測할 수가 있는 것이다.

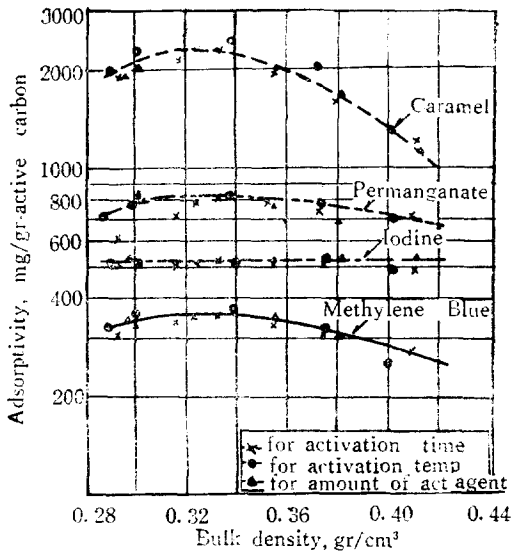
8. 固體表面酸性度와 吸着能 및 比表面積

本 實驗에서는 試料를 調製한 때의 個의인 操作을 考慮하지 않고 全 試料를 通하여 total acid로서의 固體表面酸性度와 吸着能 및 比表面積의 相關性을 Table 1, 2에 依據하여 求하였다. 그 中 Fig. 14-a는 固體表面酸性度에 對한 吸着能을 plot한 것이며, 比表面積은 Fig. 14-b로 表示하였다.

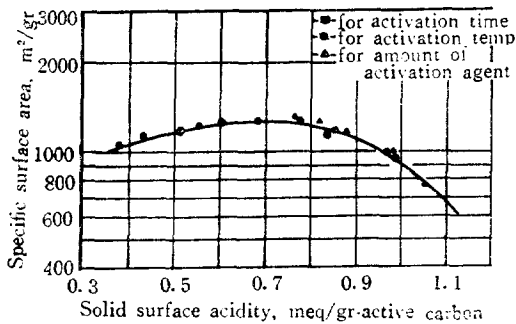
Iodine의 吸着量은 역시 Fig. 14-a에서도 固體表面酸性度에 無關한데 比하여 Molasses, Permanganate, Methylene Blue의 吸着量은 各各의 固體表面酸性도가 0.55, 0.80, 0.60인 附近까지 增加하였다가 減少하기 始作한다.

한편 Fig. 14-b에서는 比表面積이 固體表面酸性度 0.7附近을 境界로 하여 完滿한 增減을 나타내고 있다.

一般의 觸媒反應乃至 化學吸着에서는 固體表面酸性도가 決定的인 主因子일 것으로 報告²³⁾되어 있다. 그러나 活性炭에서 볼 수 있는 吸着劑의 吸着能, 卽 物理吸着에서는 이를 크게 나누어서 두가지로 생각하는 것이 타당할 것이다. 化學吸着의 경우와 같이 固



a. Adsorptivity

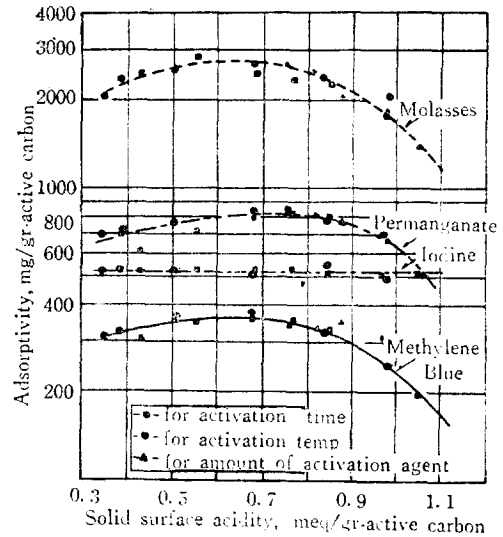


b. Specific Surface Area

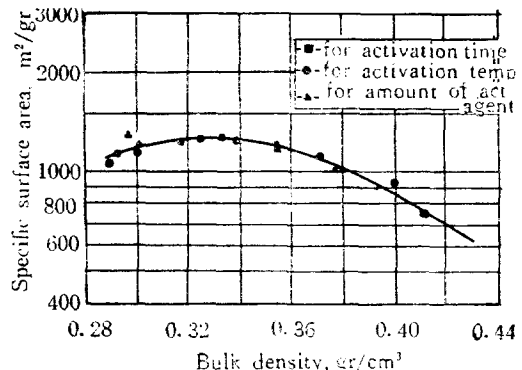
HCl/Raw material: 30 wt. %
Raw material size: -35 mesh
Product size: -150/+200 mesh

Fig. 13. Relation between Bulk Density and Adsorptivity, and that of Bulk Density and Specific Surface Area

體表面酸性도에 關聯된 것이 있는가 하면, 物理吸着에起因되는 것으로 보이는 Molasses, Permanganate, Methylene Blue의 吸着能은 細孔數, 細孔徑 및 細孔分布等 表面의 物理構造에 크게 影響받을 것으로 믿어진다. 結局 그 밖의 여러 因子도 다같이 相關된 것으로 생각하는 것이 옳을 것이다.



a. Adsorptivity



b. Specific Surface Area

HCl/Raw material: 30 wt. %
Raw material size: -35 mesh
Product size: -150/+200 mesh

Fig. 14. Relation between Solid Surface Acidity and Adsorptivity, and that of Solid Surface Acidity and Specific Surface Area

9. 比表面積과 吸着能

比表面積과 吸着能과의 關係는 semi-log座標를 써서 아래의 Fig. 15에 실었다. 여기서는 試料(活性炭)를 調製할 때의 各種 因子를 個別的으로 考慮하지 않았으며, 全試料에 걸쳐서 比表面積에 關한 吸着能의 測定 data를 Table 1, 2에 依據하여 作圖하였다.

한편 이들 吸着能의 測定 data로부터 最少 自乘法에 依하여 回歸關係를 求하면 다음의 式 (14), (15), (16), (17)가 얻어진다.

$$y = 340e^{0.00157x} \quad (14)$$

但 y: Caramel 吸着量, mg/gr-active carbon

x: 比表面積, m^2/gr

$$y = 469x^{0.000445x} \quad (15)$$

但 y: KMnO_4 吸着量, mg/gr-active carbon

x: 比表面積, m^2/gr

$$y = 482e^{0.000944x} \quad (16)$$

但 y: Iodine 吸着量, mg/gr-active carbon

x: 比表面積, m^2/gr

$$y = 191e^{0.000488x} \quad (17)$$

但 y: 吸着量, Methylene Blue mg/gr-active carbon

x: 比表面積, m^2/gr

Fig. 15의 實線은 이들 回歸直線을 나타내는 것으로 이들 回歸直線을 檢定한 結果, 各 直線이 危險率 1~3 % 內에서 모두 有意的이었다.

Fig. 15에 依하면 一般의으로 比表面積이 클수록 吸着能 역시 커짐을 알 수 있다.

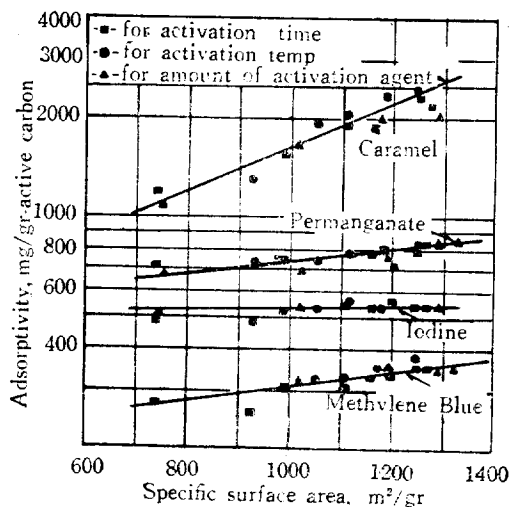
吸着劑는 보통 多孔性粒子로 되어있어서 지금 그 表面構造를 考察해 보건데, 電子顯微鏡에 依한 檢鏡인 Fig. 4, 5, 6으로서도 明白히 觀察할 수 있는 바와 같이 幾何學的 表面인 外部表面積과, 多孔性粒子의 龜裂된 盲管이나 細孔의 壁으로 이루어진 內部表面積으로 區分된다. 따라서 吸着劑는 一般의으로 많은 細孔으로 因한 莫大한 內部表面積을 가지고 있다.

細孔들은 大體로 submicro pore (10\AA 以下), micro pore ($10\text{\AA} \sim 30\text{\AA}$), macro pore ($30\text{\AA} \sim 100,000\text{\AA}$)로 大別할 수 있으며²⁾, submicro pore는 低分子인 氣體의 吸着用, micro pore는 比較的 低分子인 液相吸着用, 그리고 macro pore는 高分子인 液相 및 微細한 膠質體의 吸着用에 有效할 것으로 思料된다.

以上の 結果를 考察하건데, 比表面積과 吸着能 사이에는 直線的 關係가 成立되나, 어느 範圍 以上에서는 比表面積의 增加에 比해 吸着能의 增加率이 낮아진다. 이는 極微細孔(submicro pore)의 多數 生成으로 因하여 比表面積은 繼續 增加하더라도 Caramel, Molasses, Methylene Blue와 같이 比較的 큰 分子 및 微細粒子 등으로된 것은 極微細孔에 Knudsen擴散이 不可能함에 基因하는 것으로 생각된다. 또한 一般의으로 소나무原料를 使用하여 製造한 活性炭^{1,2)}은 $20\text{\AA} \sim 150\text{\AA}$ 또는 그 以上の 細孔이 많으므로 主로 液相吸着用에 適合할 것으로 思料되는 바이다.

V. 結 論

ZnCl_2 로 活性化시킨 液相用 活性炭製造에 있어서,



HCl/Raw material: 30 wt. %
Raw material size: -35 mesh
Product size: -150/+200 mesh

Fig. 15. Relation between Specific Surface Area and Adsorptivity

重要 因子들의 變化에 따르는 各種 吸着能, 固體表面酸性度, 比表面積, bulk density, 電子顯微鏡의 檢鏡 등을 追跡의으로 測定하고 考察, 檢討하므로써 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. ZnCl_2 賦活活性炭製造의 重要 操作因子인 活性化時間, 活性化溫度, ZnCl_2 添加量, HCl添加量, 原料粒度, 活性炭粒度 등에는 좋은 活性化狀態를 가져오는 最適條件이 存在하며, 이들 各己를 本 研究에서 求하였다.

2. Digestion 할 때 添加하는 ZnCl_2 는 木質 中の 2個의 主成分 中에서 纖維素를 選擇的으로 溶解하여 다음 過程에서 活性化가 잘 일어날 수 있는 狀態로 이끄는 觸媒의인 役割을 한다.

ZnCl_2 와 같이 添加하는 HCl은 ZnCl_2 의 纖維素의 溶解作用을 促進하여 結果의으로 digestion의 速度를 크게하는 觸媒助劑의인 役割을 가진다.

3. Digestion을 行하므로써 活性化되기 쉬운 狀態로된 것이, 活性化過程에서는 水素, 酸素, 炭素 등의 結合이 崩壞되어 水素, 酸素가 揮發하는 同時에 內部收縮이 일어나기 때문에, 多孔性構造의 表面狀態와 固體表面酸性度の 變化가 일어난다.

4. 活性化가 지나치면 細孔들이 破壞되고 合쳐져서 큰 구멍이 形成되어 bulk density, 比表面積, 固體表面酸性도가 모두 減少하는 所謂「型 1의 過活性化狀態」라고 指摘할 수 있는 狀態가 되고, 더욱 지나치면 큰 구멍까지 破壞 乃至 消滅되어 bulk density는 增加하는

反面에 比表面積 및 固體表面酸性도는 더욱 減少하는 所謂「型 2의 過活性化狀態」라고 稱할 수 있는 狀態로 될 것이다.

5. 簡便히 測定할 수 있는 bulk density는 活性炭의 活性化, 過活性化 등에만 依存되므로 活性炭 등의 吸着劑의 吸着能에 關하여 充分하고 效果的인 間接測定法으로 使用할 수 있다.

6. 吸着能은 細孔分布 등 表面의 物理的狀態에도 크게 從屬되지만 化學吸着, 觸媒能의 경우와 같이 固體表面酸性정도도 密接한 相關성을 갖는다.

7. 모든 吸着能은 比表面積에 對하여 semi-log 座標에서 直線關係를 가지므로, 適合한 原料를 使用하였을 때는 比表面積의 測定만으로 그 活性炭의 大體的인 吸着能을 判定할 수 있다.

8. 活性炭은 submicro, micro, macro 孔의 細孔分布狀態 등에 따라서 各種 特異用炭으로 나누어 질 것이 더 또 이 細孔分布는 活性炭製造條件 등에 依存한다.

끝으로 本 研究遂行에 있어서 始終 뜨거운 指導와 鞭達을 내려주신 申允卿 博士께 深甚한 感謝를 올리며 또 여러 모로 助力해준 諸位에게 謝意를表하는 바이다.

引用 文 獻

1. A. J. Daiumbo & S. B. Smith; J. Am. Chem. Soc., **74**, 61 (1962)
2. A. J. Juhola, O. Edwin & Wüg; J. Am. Chem. Soc., **71**, 2069 (1949)
3. A. L. Webb; Ind. & Eng. Chem., **49**, 261 (1957)
4. Briggs; Proc. Roy. Soc. (London), **100(A)**, 88 (1921)
5. Chaney; Trans. Elec. Chem. Soc., **36**, 91 (1919)
6. C. L. Mantel; Adsorption, McGraw-Hill Book Co. (1951)
7. C. L. Thomas; Ind. & Eng. Chem., **41**, 2546 (1949)
8. F. M. Nelson & F. T. Eggertsen; Anal. Chem., **30**, 1387 (1958)
9. G. Jura & W. D. Harkins; J. Am. Chem. Soc., **66**, 1356 (1944)
10. G. P. Nahin & H. C. Hoffmann; Ind. & Eng. Chem., **41**, 2021 (1949)
11. G. Sandstede & E. Robens; Chem. Ing. Tech., **32**, 413 (1960)
12. J. H. L. Watson; J. Appl. Phys., **20**, 747 (1949)
13. 金丙郁; 活性炭製造中間報告書 (延世大學校 産業技術研究所) 서울, (1966)
14. 金丙郁, 金祥烈, 金志同, 柳萬馨; J. Korean Inst. Chem. Eng., **5**, 163 (1966)
15. 金丙郁, 卞裕亮; 韓國化學工學會, 總會研究發表 (大邱 28. 10., 1966)
16. 金丙郁, 張仁鏞; J. Korean Inst. Chem. Eng., **4**, 113 (1966)
17. K. V. Wise & E. H. Lee; Anal. Chem., **34**, 302 (1962)
18. Lin-Sheng T'sai & Kung-Yao Chuang; Ind. & Eng. Chem., **34**, 812 (1942)
19. L. J. Burrage; Trans. Faraday Soc., **29**, 445 (1933)
20. 南宮憲, 河白顯; 韓國化學工學會, 總會研究發表會 (大邱 28. 10. 1966)
21. N. Sasaki & R. Ueda; Rev. Sci. Instr., **23**, 136 (1952)
22. N. Schilow, H. Schatunows Kaja & K. Tschmutow; Z. Physik. Chem. Abt. **A149**, 211 (1930)
23. Pins; J. Am. Chem. Soc., **82**, 2471 (1960)
24. Stephan Brunauer, P. M. Emmett & Edward Teller; J. Am. Chem. Soc., **60**, 309 (1938)
25. Sudhamoy Mukherjee & Sukhamoy Bhattacharya; J. Am. Chem. Soc., **71**, 1725 (1949)