

활성탄 위에서 잔류성 유기 오염물질(2,3,7,8-TCDD)의 등온 흡착식 및 확산계수 예측

임영일*[†] · 손혜정* · 이오성* · 남경수** · 유경선**

*한경대학교 화학공학과 FACS 연구실

456-749 경기도 안성시 중앙로 167

**광운대학교 환경공학과

139-701 서울특별시 노원구 월계동 447-1

(2009년 8월 12일 접수, 2009년 9월 18일 채택)

Prediction of Adsorption Isotherms and Diffusivity on Activated Carbon for Persistent Organic Pollutant(2,3,7,8-TCDD)

Young-Il Lim*[†], Hae-Jeong Son*, Ohsung Lee*, Kyong-Soo Nam** and Kyoung-Seun Yoo**

*Lab. FACS, RCCT, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, 167 Jungang-ro, Anseong-si, Gyeonggi 456-749, Korea

**Department of Environment Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

(Received 12 August 2009; accepted 18 September 2009)

요 약

본 연구에서는 1,000 °C에서 24시간 열처리된 활성탄에서 다이옥신과 유사구조를 갖는 o-DCB(ortho-dichlorobenzene)의 등온흡착식을 실험을 통하여 구하였고, 분자모사를 통하여 예측하였다. 실험으로 분석된 활성탄의 분자식 및 작용기 비율을 바탕으로 초기 활성탄 기본구조를 설계한 후, COMPASS(condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) force field를 이용하여 이 구조를 최적화하였다. 최적화된 활성탄 분자구조에서 공극률, 비표면적, 및 입자밀도의 모사결과는 실험값과 비교되었고, 이들에 대한 실험과 모사결과의 오차는 각각 7.62, 3.79, 2.80%를 보여주었다. 통계 열역학적 방법인 GCMC(Grand Canonical Monte Carlo) 기법을 이용하여, 최적화된 활성탄 구조에서 온도에 따른 o-DCB의 등온흡착 상수값을 예측하였으며, 이 모사결과는 실험값과 비교될 때, 3% 이하의 오차를 보였다. o-DCB의 흡착특성을 바탕으로 확인되었던 활성탄 구조에서 다이옥신의 일종인 2,3,7,8-TCDD(tetrachlorodibenzo-p-dioxin) 등온흡착상수, 흡착열, 그리고 기공확산계수를 최종적으로 구함으로써, 실험적으로 구하기 힘든 맹독성 잔류성 유기물질의 흡착특성을 분자모사기법을 통하여 예측하였다.

Abstract – In this study, adsorption isotherms of o-DCB(ortho-dichlorobenzene) on an activated carbon heated at 1000 °C for 24 hours were obtained by experiment and were predicted by using molecular simulation. The initial molecular structure of the activated carbon was designed on the basis of its molecular formula and functional groups ratio measured experimentally. Then, the molecular structure was optimized using the COMPASS(condensed-phase optimized molecular potentials for atomistic simulation studies) force field. The particle porosity, specific surface area, and particle density obtained from the optimized molecular structure of activated carbon were compared with those experimental data. The errors between experimental data and simulation results of the particle porosity, specific surface area, and particle density were shown as 7.6, 3.8, and 2.8%, respectively. Adsorption isotherms constants of o-DCB are calculated by the GCMC(grand canonical Monte Carlo) method in the optimized molecular structure of activated carbon. The simulation result of the adsorption isotherms showed an error of under 3%, compared to that of experimental data. Adsorption isotherms, adsorption heat and pore diffusivity of 2,3,7,8-TCDD(tetrachlorodibenzo-p-dioxin) was finally obtained in the same molecular structure of the activated carbon as used for o-DCB. Thus, adsorption characteristics of persistent organic pollutants on activated carbon, which are not easy to experimentally evaluate, are predicted by the molecular simulation.

Key words: Persistent Organic Pollutants, Dioxin, o-DCB(ortho-dichlorobenzene), Activated Carbon, Adsorption Isotherms, Molecular Simulation, Grand Canonical Monte Carlo(GCMC) Method

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: limyi@hknu.ac.kr

[‡]이 논문은 KAIST 김상돈 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

1. 서 론

혼합물이 고정상 및 이동상에 분배되어 분리되는 성질을 이용하는 크로마토그래피 흡착 분리는 제약분야의 이성질체 분리, 정밀화학산업 및 단백질, 아미노산과 같은 생물분자의 분리에 이르기까지 광범위하게 사용된다[1]. 일반적으로 이러한 흡착공정은 숙련된 전문가의 경험적 지식을 기초로 개발된다[2]. 하지만 이러한 크로마토그래피 개발단계에서 물질의 열역학적 물성값을 구하고, 운전조건을 결정하거나 최적화하기 위해서는 많은 실험이 필요하기 때문에, 공정개발시간과 비용이 많이 소요된다[3].

다이옥신을 제거하기 위한 후처리 기술 중 하나인 흡착제 기술에서는 흡착제로서 활성탄과 같은 탄소계 소재[4,5]가 사용되었고, 본 연구는 활성탄 위에서 다이옥신과 같은 맹독성 잔류 유기 물질(persistent organic pollutants)의 흡착특성 및 확산계수를 예측하는 분자모사기법을 제안한다. 활성탄에서 분자흡착에 관한 분자모사는 많은 연구자들에 의하여 발표되어 왔다[6-9]. 주어진 분자식을 갖는 활성탄의 분자구조는 실험적으로 구한 물리적 특성(공극률, 비표면적, 밀도 등)을 갖도록 최적화되고, 이때 활성탄 분자구조 최적화를 위하여 Lennard-Jones potentials[6-8], Steele's 10-4-3 potential functions [10], density functional theory[9], COMPASS(Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies[11]) force field [12,13] 등의 에너지 함수들이 사용된다. 활성탄의 기공구조와 기공 크기분포(pore size distribution)는 흡착물질의 흡착량에 큰 영향을 주며[7-9], 활성탄의 기공크기분포(pore size distribution)를 예측하기 위하여 density functional theory(DFT)가 사용되었다[14,15]. 기공의 고체 표면과 흡착분자의 물리적 상호작용에 기인한 흡착량을 예측하기 위하여 Metropolis GCMC(Grand Canonical Monte Carlo) 기법이 주로 사용된다[7,8,10,12,13,16,17]. GCMC 모사에서는 온도(T), 부피(V) 그리고 화학퍼텐셜(μ)이 일정한 상태(μVT -ensemble)에서 흡착되는 분자의 수와 흡착위치에 따른 배열에너지가 변할 수 있도록 한다. 이러한 배열에너지가 최소를 보여주는 최적 분자수와 분자배열은 어느 한 분자가 이동 가능한 공간 안의 무작위 샘플링에 의한 어느 한 배열에서 모든 분자에 대한 3차원 적분을 통하여 배열에너지를 구하는 sample mean method(표본 평균법)을 통하여 정해진다. 따라서, GCMC 표본추출은 주어진 온도와 압력조건과 정해진 물리적 공간에서의 흡착량을 직접 구할 수 있다[8].

분자수준에서 기공 내 확산계수의 예측은 평형 분자동역학(EMD; equilibrium molecular dynamics)[13-18] 기법과, 비평형 분자동역학(NEMD; nonequilibrium molecular dynamics)[19,20], 이중제어부피 분자동역학(DCV-GCMD; dual control volume grand canonical molecular dynamics)[21,22]으로 크게 구분된다. EMD 혹은 NEMD는 canonical ensemble(or NVT-ensemble) 상태에서 시간에 따른 분자의 움직임을 계산한다. EMD는 Einstein 관계식으로도 불리는 diffusivity에 대한 Green-Kubo 관계식에 의하여 무한시간이 흐르면서(혹은 평형에 도달했을 때) mean square distance(MSD)의 시간적분으로 구한다[19,20]. EMD는 일정한 온도와 porous medium 속에 존재하는 자유 분자의 실제 흐름속도(net flux)가 없는 평형상태에서의 확산계수를 의미한다. EMD는 분리막 내 비균일 매체에서의 확산계수 그리고, 침투성이 있고 없는 구조들이 섞인 매체에서의 확산계수를 구하는 것이 힘들다[23]. NEMD는 화학퍼텐셜 차이에 상응하는 외부힘을 계에 적용하여 유체의 흐름을 유도하고, 정상상태의 유속(flux)

이 발생되면, 이 유속과 외부힘을 Maxwell-Stefan 식에 대입하여 확산계수를 구한다. 이 방법은 계산시간이 빠르고, 여러 경우에 쉽게 적용할 수 있다[19]. DCV-GCMD(dual control volume grand canonical molecular dynamics) 기법은 분리막과 같은 실제 조건과 유사한 환경에서 흐르는 유체의 확산계수를 구하므로 많은 연구자들이 사용해 왔다[19]. DCV-GCMD는 porous medium의 양쪽 끝에 서로 다른 일정한 chemical potential을 유지시킴으로써 chemical potential gradient를 만들고, 양쪽 끝을 이루는 일정 부피 영역에서는 GCMC 기법을 통하여 주어진 온도와 chemical potential에서 분자수를 추가하거나 제거한다. 일정한 chemical potential gradient 하에서 정상상태 flux가 유도되고, collective diffusivity는 chemical potential gradient에 대한 정상상태 flux의 비로서 구해진다. 이 방법은 비교적 계산시간이 길고, 여러 모델 인자로 인하여 사용하기에 까다로운 단점이 있다[19].

분자 동역학으로 구해지는 collective diffusivity(총괄확산계수)는 self diffusivity(자기확산계수)와 cross-diffusivity(타 분자와의 충돌에 기인하는 확산계수)의 합으로 transport coefficient로 간주될 수 있다[24]. 유체 분자수(또는 밀도)가 0으로 접근하면서 cross-diffusivity가 거의 존재하지 않으므로, self-diffusivity와 collective diffusivity는 동일한 값을 보인다[19]. 분자 동역학 기법과는 달리 기공 내 흡착물질의 방사방향 비균일 밀도분포함수를 이용한 이론적 확산계수 예측 방법[24,25]도 개발되었다. 이 이론적 확산계수 예측방법은 계산시간이 매우 짧기 때문에 복잡한 기공구조와 분자수가 많은 큰 계에 적용할 수 있다.

이러한 EMD, NEMD, DCV-GCMD 그리고 확산계수 예측이론은 방법적으로는 서로 다르지만, 동일한 조건에서 비슷한 확산계수 값이 예측된다[19-24]. 본 연구에서는 저밀도에서의 self-diffusivity(혹은 collective diffusivity)의 예측을 위하여 EMD 기법을 사용할 것이다. 본 논문에서는 활성탄 위에서 ortho-dichlorobenzene(o-DCB)의 흡착 실험방법에 대하여 설명하고, 분자모사를 이용한 흡착평형상수 및 확산계수 예측기법에 관하여 기술한다. 또한, o-DCB에 대한 분자모사결과와 실험결과를 비교하여 본 논문에서 제안하는 분자모사모델의 타당성을 보여주고, 실험을 통하여 구하기 어려운 2,3,7,8-TCDD 다이옥신의 흡착평형상수 및 기공내 확산계수를 분자모사모델을 이용하여 예측한다.

2. 실험방법

실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 TCD(Thermal Conductivity Detector)가 장착된 기체 크로마토그래피(Agilent 6850GC, Agilent Technologies, USA)에 내경 1/8 inch SUS 컬럼이 장착되어 있다. 이 기체 크로마토그래피는 EPC(electronic pneumatics control) 시스템으로 자동 제어되며, 실험오차가 최소화된다. 흡착제로는 석탄을 원료로 고온, 가습환경에서 제조된 pellet 형태의 BPL® 4×10 활성탄(Calgon Carbon Co., USA)을 사용하였다. o-DCB 및 2,3,7,8-TCDD에 존재하는 반응성이 강한 염소기로 인하여 활성탄과의 화학적 결합(chemi-sorption)을 최소화하기 위하여 활성탄 내 잔류할 수 있는 여러 작용기를 제거하기 위해 BPL® 4×10 활성탄은 1,000에서 24시간 열처리되었다. 실험에서 사용한 활성탄의 비표면적을 구하기 위하여 N₂ BET(ASAP 2020, Micrometrics Instrument Co., USA) 법을 사용하며, 활성탄의 공극률은 Mercury porosimeter(Autopore IV

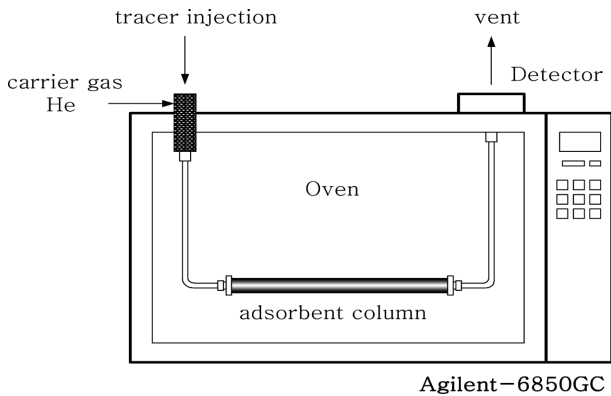


Fig. 1. Experimental apparatus (Agilent-6850GC) for n-hexane adsorption on activated carbon (Yoo et al., 2003).

9500, Micrometrics Instrument Co., USA)를 사용하여 측정한다[26].

펄스응답곡선을 얻기 위하여 상온에서의 유량(30~90 ml/min)과 컬럼온도(200~240 °C) 조건에서, 실린지를 이용하여 가열된 시료 주입구에 최소량으로 대칭형 peak를 만족하는 0.1 μl의 o-DCB(KANTO Chemical Inc.)를 펄스형태로 주입한다. 운반가스로는 99.999%의 헬륨가스를 사용하며, 주입된 o-DCB는 GC(Gas Chromatography)의 주입구에서 운반가스와 혼합되어 흡착제가 충전된 컬럼을 통과하여 TCD에서 용출곡선의 형태로 나타난다. 실험적으로 얻은 응답곡선을 디지털라이저(Summagraphics Summa Sketch III, Interworld Electronics & Computer Ind. Inc., Canada)를 이용하여 수치화한 후 수치적분을 이용하여 1차 모멘트 값(평균 체류시간, \bar{t})과 2차 모멘트 값(분산)을 구한다[26]. 1 차모멘트 값은 다음 식을 통하여 실험을 통하여 구한 선형 등온흡착상수 값(K_{exp})으로 환산된다.

$$K_{exp} = \frac{\epsilon_b}{1 - \epsilon_b} \left(\frac{v_L \bar{t}}{L_c} - 1 \right) \quad (1)$$

이 식에서, v_L 은 컬럼 내 유체의 실제 흐름속도(interstitial velocity), L_c 는 컬럼길이(=0.0271 m), 그리고, ϵ_b 는 컬럼 공극률(=0.5692)을 의미한다.

3. 분자 모사

활성탄의 분자구조는 실험적으로 구한 물리적 특성(공극률, 비표면적, 밀도 등)을 갖도록 COMPASS force field[11]를 이용하여 최적화된다. 분자모사를 위하여 Materials Studio 4.2(Accelrys Software Inc., USA)의 Forcite, Discovery 및 Sorption 모듈을 이용하였다. Discovery 모듈에서는 확산계수를 예측을 위한 equilibrium molecular dynamics (EMD)을 수행하였고, Sorption 모듈에서는 활성탄 위에서 흡착물질의 등온흡착량을 예측하기 위하여 사용되었다.

3-1. 분자모사기법

활성탄은 다양한 기공을 가진 물질로 대부분이 미세공을 갖고 있는 대표적인 비극성 흡착제이며, 무정형 탄소라 불려진다[27]. 실험에 사용한 흡착제인 활성탄의 분자구조는 고온 열처리된 것으로 C_{3584} 의 분자식을 갖는 기본구조로 표현되며, 이 기본 구조는 $36\text{\AA} \times 36\text{\AA} \times 36\text{\AA}$ ($V=46,656\text{\AA}^3$) 크기의 unit cell을 갖는다. 이 단위 구조는 COMPASS force field[11]를 이용하여 최적화된다. COMPASS force field는 분

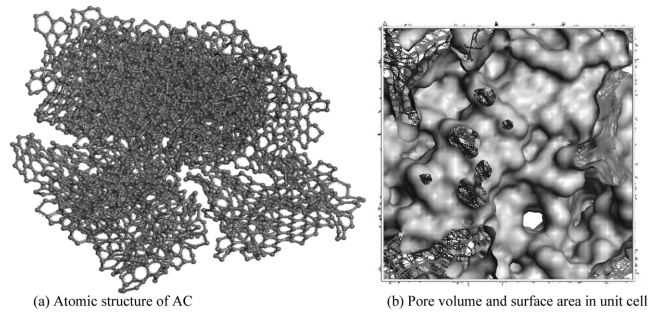


Fig. 2. Atomic structure and pore surface area of activated carbon computed by Material Studio Forcite (Accelrys, USA).

자간 결합에 관한 힘(stretching, bending, torsional and out-of-plane angle coordinates potentials)과 비결합 분자간 상호관계(electrostatic and van der Waals)에 대한 힘을 포함하며, *ab-initio*(양자역학적 해석기법)적인 기법과 선형적 인자 결정 기법(empirical parameter determination method)이 결합되어 있다[11]. Van der Waals 포텐셜 에너지 계산 시에 사용된 cutoff distance는 $\sigma_{cut}=12.5\text{\AA}$ 으로 설정되었다.

Fig. 2(a)는 unit cell을 이루는 활성탄의 기본구조를 보여주며, Fig. 2(b)는 unit cell을 최적화한 후 계산한 자유기공부피(free pore volume)와 표면적을 보여준다. 기공부피($V_p=26,484\text{\AA}^3$) 및 기공의 표면적($S=6412\text{\AA}^2$)을 이용하여 활성탄의 비표면적(\bar{S})은 다음과 같이 얻어진다[1].

$$\bar{S} = \frac{S}{\rho_p \times V} \quad (2)$$

여기에서 입자의 밀도(ρ_p)와 unit cell의 부피(V)의 곱은 활성탄 입자의 질량이며, 기공의 표면적(S)을 질량으로 나누어 활성탄의 비표면적($\bar{S}=897\text{ m}^2/\text{g}$)이 계산된다. 입자의 공극률(ϵ_p)은 전체 unit cell의 부피에 대한 pore volume의 비이다.

$$\epsilon_p = \frac{V_p}{V} \quad (3)$$

Table 1에서는 실험적으로 측정되고, 분자모사로 예측된 공극률(ϵ_p)과 활성탄 입자의 밀도(ρ_p)를 비교한다. 입자 공극률은 약 8%의 차이를 보여주며, 입자 밀도는 약 3% 작게 예측된다. 평균기공크기(\bar{d}_p)는 기공이 원기둥이라는 가정 하에 표면적(S)에 대한 4배의 pore volume으로 구해질 수 있다[28].

$$\bar{d}_p = \frac{4 \times V_p}{S} \quad (4)$$

본 연구에서 사용한 활성탄에 대하여 예측된 원기둥 평균기공크기($\bar{d}_p=10.3\text{\AA}$)는 다른 문헌[6,10,28]에서 발표된 크기(10~20Å)의 범주에 속한다. 하지만, 본 연구에서 사용된 활성탄은 세격기공(slit

Table 1. Physical properties of activated carbon measured by experiments and predicted by molecular simulation

Physical properties	units	Experiment	Simulation	Error* (%)
Particle porosity (ϵ_p)	-	0.328	0.353	+7.62
Particle density (ρ_p)	g/l	0.9493	0.9227	-2.80
Specific surface area	m ² /g	864.22	897.01	+3.79

*Error=100×(Simulation - Experiment)/(Experiment).

pore) 형태를 보이기 때문에, 원기둥 평균기공크기(\bar{d}_p)의 물리적 의미는 감쇄된다.

활성탄에서 o-DCB의 흡착량을 예측하기 위하여 통계 열역학적 방법인 GCMC 방법을 이용한다. GCMC 기법에서 배열에너지 계산에 필요한 포텐셜 에너지 함수로 COMPASS force field를 사용하였다. 이 force field를 이용하여 포텐셜 에너지를 계산하고, 흡착량(흡착된 분자 수)과 흡착위치에 대한 전체 앙상블 중에서 가장 안정한 평형 상태(또는 에너지의 최소점)에서 흡착량이 결정된다.

3-2. 잔류성 유기물질의 등온흡착식 및 확산계수 예측기법

본 연구의 목적은 활성탄 위에서 o-DCB의 흡착특성에 대한 실험결과를 토대로 분자모사 기법을 이용하여 활성탄 분자 및 기공 구조를 예측하고, 맹독성 잔류성 유기물질이면서 다이옥신의 일종인 2,3,7,8-TCDD의 흡착특성 및 확산계수를 실험을 수행하지 않고 예측하는 것이다. Fig. 3에서는 o-DCB(1,2-dichlorobenzene)와 2,3,7,8-TCDD(tetrachlorodibenzo-p-dioxin)의 분자구조를 2차원 상에서 보여준다. 2,3,7,8-TCDD는 두개의 o-DCB가 2개의 산소로 결합된 모양을 보여준다.

Fig. 4에서는 구체적으로 2,3,7,8-TCDD의 흡착특성 및 확산계수 예측 기법을 보여준다. 크게 두단계로 구분되며, 첫번째 단계에서는 실험을 통한 흡착제 분자구조 파악이다. 흡착제의 전체적인 물성값(표면적, 밀도, 기공자유부피, 공극률 등)을 실험적으로 구하고, 분자

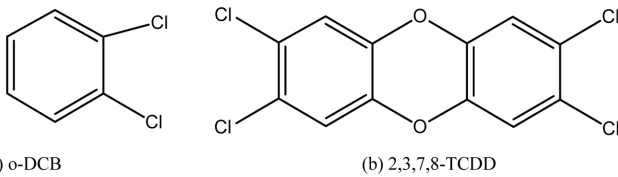


Fig. 3. Molecular structure of o-DCB and 2,3,7,8-TCDD.

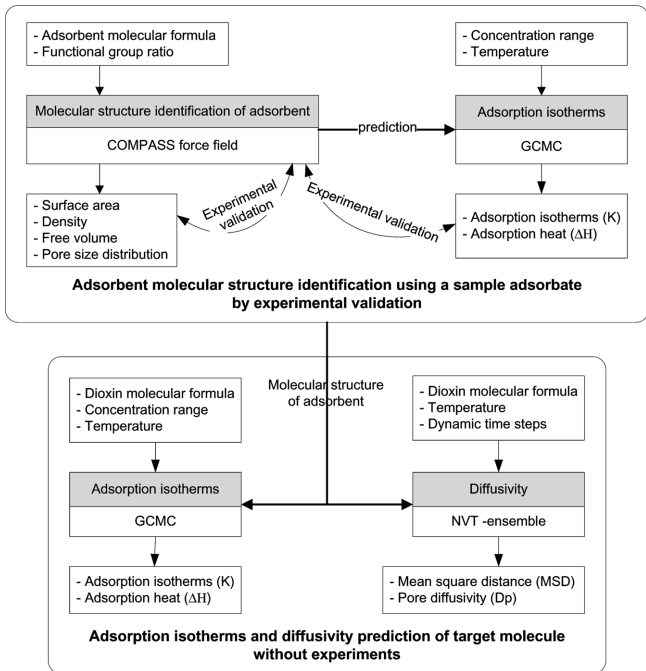


Fig. 4. Methodology for adsorption isotherms and diffusivity prediction of dioxin on activate carbon.

모사를 이용하여 비슷한 물성값을 보여주는 흡착제 분자구조를 예측한다. 예측된 흡착제 분자구조 위에서 샘플 분자를 이용한 등온 흡착량을 GCMC 기법으로 구하며, 이 값을 실험값과 비교하여 예측된 흡착제 분자구조의 적합성을 검증한다.

두번째 단계에서는 첫번째 단계에서 검증된 흡착제 구조위에서 목적 물질인 2,3,7,8-TCDD의 등온흡착량, 흡착열, 그리고 확산계수를 예측한다. 이 두번째 단계는 첫번째 단계에서 사용한 분자모사 기법(COMPASS force field, GCMC 기법 등)을 그대로 사용한다.

활성탄 기공 내에서 주어진 물질의 확산계수를 예측하기 위하여 EMD의 NVT(number, volume and temperature) - 앙상블 기법을 이용하며, 포텐셜 에너지 계산은 COMPASS force field를 적용한다. o-DCB의 흡착특성으로부터 예측된 활성탄 구조에서 2,3,7,8-TCDD 분자 5개를 임의로 분산하여 초기 상태를 만들고, 전체 에너지를 최소화시킨다. 주어진 온도의 평형상태에서 각 온도마다 약 100 ps 동안 NVT dynamics를 수행하면, 2,3,7,8-TCDD 분자의 시간에 따른 위치 변화를 확인할 수 있다. 시간에 따른 X, Y, Z 축 방향에 대한 위치변화는 MSD(mean square displacement)로 표현되고, Einstein 관계식으로부터 시간에 따른 총 MSD의 기울기는 확산계수로 알려져 있다[18].

$$\sum_{i=1}^{N_p} \langle [r_i(t) - r_i(t_0)]^2 \rangle = 6D_s N_p t \tag{5}$$

이 식에서 $r_i(t)$ 는 시간이 t 일 때, 분자 i 의 위치를 나타내고, $r_i(t_0)$ 는 분자 i 의 처음 위치를 말한다. 따라서 식 (5)의 좌변은 MSD의 총합을 의미한다. D_s 는 기공 내 확산계수(diffusion coefficient)이고, N_p 은 분자수이다. 충분한 시간이 흐른 후, 시간 t 와 MSD 사이에 직선적 관계가 성립하면, 식 (5)의 $\log(\text{MSD})$ 와 $\log(t)$ 의 기울기는 1에 근접하게 된다[13].

$$\log(\text{MSD}) = \log(6D_s N_p) + \log(t) \tag{6}$$

본 연구에서 구하는 확산계수(D_s)는 100 ps 동안의 EMD 모사에서 t 와 MSD 사이에 직선적 관계가 성립하는 구간에서의 기울기로 구해진다. 각 주어진 온도에서 EMD의 시간간격(time step)은 0.001 ps (1 fs)이므로, 반복횟수(N_{step})는 100,000으로 설정되었다. 2,3,7,8-TCDD의 분자수는 저밀도에서의 self diffusivity를 구하기 위하여 $N_p=5$ 로 고정되었으며, 이때 분자수 밀도는 약 0.1 nm⁻³에 해당한다.

4. 분자 모사결과 및 고찰

본 장에서는 GCMC 기법으로 예측된 활성탄위에서 o-DCB 등온 흡착 상수 값과 실험값을 비교하고, 2,3,7,8-TCDD의 등온흡착상수와 확산계수 값을 제시한다.

4-1. o-DCB등온흡착상수

Fig. 5는 온도가 200 °C, 220 °C 그리고 240 °C일 때, GCMC 모사 결과를 unit cell 내 활성탄에 흡착된 o-DCB 분자의 밀도(molecular density)에 대하여 보여준다. 활성탄에 흡착된 o-DCB의 양은 얼은 회색 덩어리로 표현되어 있으며, 온도가 증가하면서, 흡착량이 적어지는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6는 o-DCB 기상농도(C_g)를 변화해 가면서 GCMC 모사로부터 얻은 활성탄 내 흡착량 또는 고상농도(n^* , mol/l; 여기서 단위부피(liter)는 활성탄의 부피를 의미하며, 활

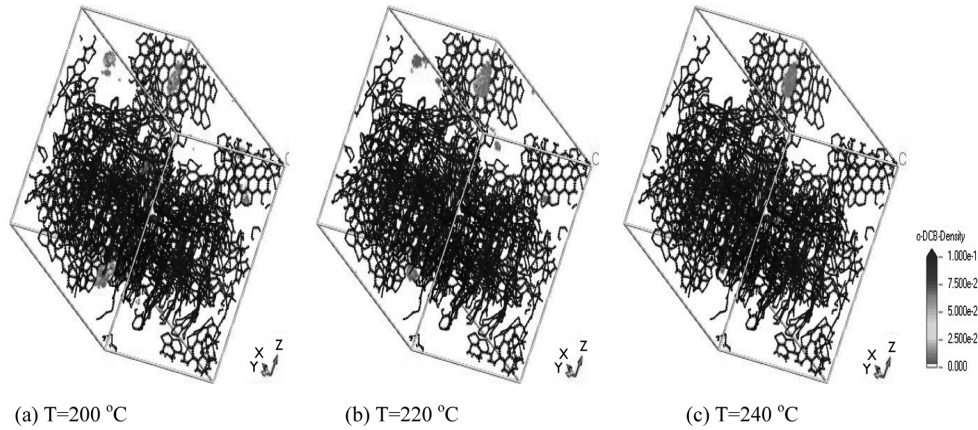


Fig. 5. Adsorption amount and places of o-DCB on activated carbon at P=2.5Pa.

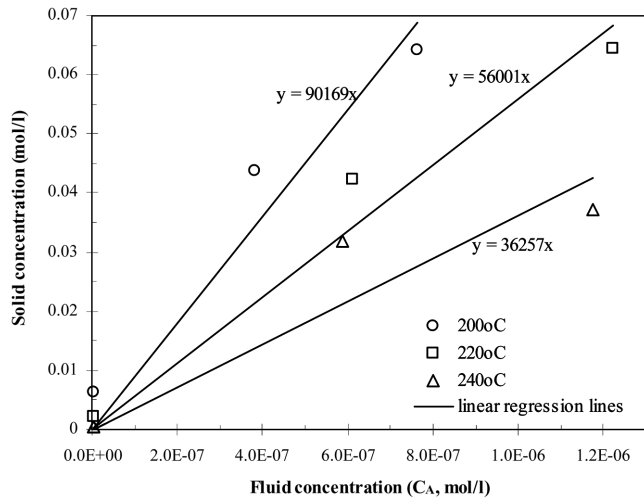


Fig. 6. Adsorption isotherms and those constants of o-DCB predicted by GCMC simulation at three different temperatures.

성탄 밀도(ρ_p)를 이용하여 mol/g 등으로 환산이 가능함을 보여준다. 기상농도(fluid concentration)에 따른 고상농도(solid concentration)의 GCMC 분자모사결과를 200 °C(circles), 220 °C(squares), 그리고 240 °C(triangles)에서 보여주고 있으며, 그 기울기는 등온흡착상수이다. 일반적으로 희석유체에 대한 등온흡착선은 헨리의 법칙에 따라 선형인 경우가 많지만, Fig. 6에서 분자모사를 통한 등온흡착 값은 변동폭이 큰 것을 볼 수 있다. 이러한 변동폭은 기공구조가 다양한 비정형 활성탄에서 저밀도로 존재하는 분자의 통계역학적 흡착량 계산에서의 불확실성을 반영한 것으로 해석된다.

실험 값(K_{exp})과 GCMC 방법으로 계산한 모사 값(K_{GCMC})은 Table 2에서 비교된다. 3개의 온도에서 실험 값과 모사 값 사이의 오차는 약 3% 미만으로서, 비교적 신뢰성 있는 등온흡착계수 값이 분자모사를 통하여 얻어졌다. 흡착열(ΔH_{ads})은 Van't Hoff plot(흡착열을 온도의 역수와 흡착상수의 log-log plot에서 기울기로 구함)을 이용하여 구한다.

$$\frac{d \ln K_{GCMC}}{D(1/T)} = -\frac{\Delta H_{ads}}{R} \quad (7)$$

여기에서 $R(=1.987 \text{ cal/mol/K})$ 은 기체상수이다. 활성탄에 흡착되는 o-DCB의 흡착열은 분자모사에서는 -11.0 kcal/mol 이고, 실험 값은

Table 2. Comparison of the adsorption isotherms constant of o-DCB between experiment and simulation

Temperature (T, °C)	Experiment (K_{exp})	GCMC simulation (K_{GCMC})	Error* (%)
200	89,874	90,169	+0.33
220	57,322	56,001	-2.30
240	37,108	36,257	-2.29

*Error= $100 \times (K_{GCMC} - K_{exp}) / K_{exp}$.

-10.7 kcal/mol 로서 두 값은 매우 유사하다. 따라서, 예측된 활성탄의 구조 및 o-DCB 흡착특성 파악을 위한 분자모사 기법의 타당성이 확인된다.

4-2. 2,3,7,8-TCDD 등온흡착상수와 확산계수

세 개의 온도(250, 300, 350 °C), 그리고 2,3,7,8-TCDD의 압력범위 ($0.01 \leq P \leq 5 \text{ Pa}$)에서 앞서 사용된 활성탄의 구조 위에서의 등온흡착량을 GCMC 방법을 이용하여 구하였고, 주어진 세 온도에서 확산계수가 예측되었다. Table 3에서는 분자모사 및 분자동역학으로 예측된 등온흡착 상수값과 확산계수를 보여준다. 이때 흡착열은 -9.89 kcal/mol 로서 o-DCB와 비교해 볼 때, 매우 비슷한 흡착열을 보여준다. 본 분자모사에서는 화학흡착(chemo-sorption)이 없는 물리흡착(phi-sorption)만 고려되었기 때문에 2,3,7,8-TCDD에 대하여 비교적 낮은 흡착열이 예측되는 것으로 판단된다. Fig. 7에서는 2,3,7,8-TCDD 기상농도(C_A)를 변화해 가면서 GCMC 모사로부터 얻은 흡착량 또는 고상농도(mol/l)를 보여준다. 모사의 재연성을 확인하기 위해, 각 온도에 대해 세 번의 모사가 진행되었고, 이들 평균값을 등온흡착계수(K) 예측에 사용되었다. Fig. 7에서 표시된 등온흡착계수에 대한 모사오차범위는 $\pm 15 \sim 20\%$ 이다. 앞서 설명하였

Table 3. Adsorption isotherms constant and diffusivity of 2,3,7,8-TCDD predicted by molecular simulation

Temperature (T, °C)	GCMC simulation (K_{GCMC})	Diffusivity ($D_p, \text{m}^2/\text{s}$)	Adsorption heat ($\Delta H_{ads}, \text{kcal/mol}$)
250	552,500	9.80×10^{-10}	
300	139,200	8.34×10^{-10}	-9.89
350	123,900	8.91×10^{-10}	

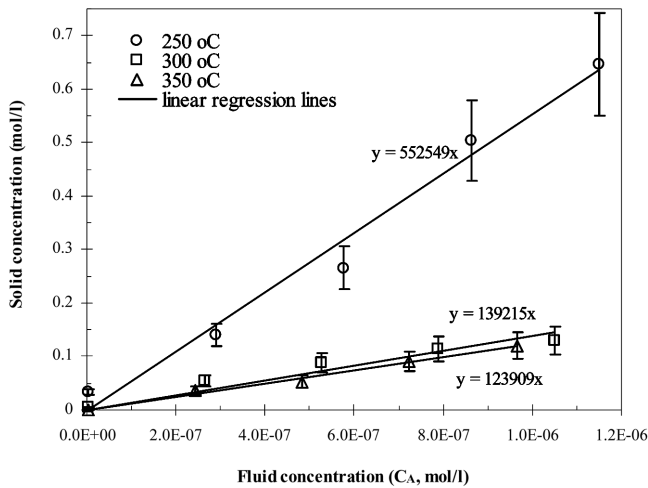


Fig. 7. Adsorption isotherms and those constants of 2,3,7,8-TCDD predicted by GCMC simulation at three different temperatures.

듯이, 이러한 오차는 기공구조가 다양한 비정형 활성탄에서의 통계 역학적 흡착량 예측의 불확실성을 의미한다.

Table 2와 3에서 보여주듯이, 2,3,7,8-TCDD의 흡착상수는 250 °C 근처에서 o-DCB의 흡착상수보다 약 10배 이상 큰 값을 보여준다. o-DCB 분자크기(collision diameter)는 약 6Å으로 예측되고[29], 2,3,7,8-TCDD 분자는 o-DCB 분자보다 약 2배 더 크지만, 이들 분자들은 평판 구조를 하고 있기 때문에 활성탄 내 세격형태의 기공 (slit-shaped pore)에 어려움 없이 흡착할 것으로 예상된다. 또한, 4개 염소기가 붙어있는 2,3,7,8-TCDD 분자는 염소분자의 강한 흡착특성으로 활성탄 내 흡착량이 o-DCB 분자보다 매우 큰 것으로 예측된다.

Fig. 8에서는 세 온도에서 100 ps 동안에 EMD를 실시하여 구한 분자 평균 MSD(=MSD/N_p)를 보여준다. 초기 30 ps 동안은 계의 안정화 시간으로 간주하였고, 직선적 구간을 보여주는 30~70 ps에서 기울기를 구하여 확산계수를 계산하였다. 일반적으로 온도가 증가하면서 확산계수가 증가하지만, 본 모사결과는 주어진 온도범위

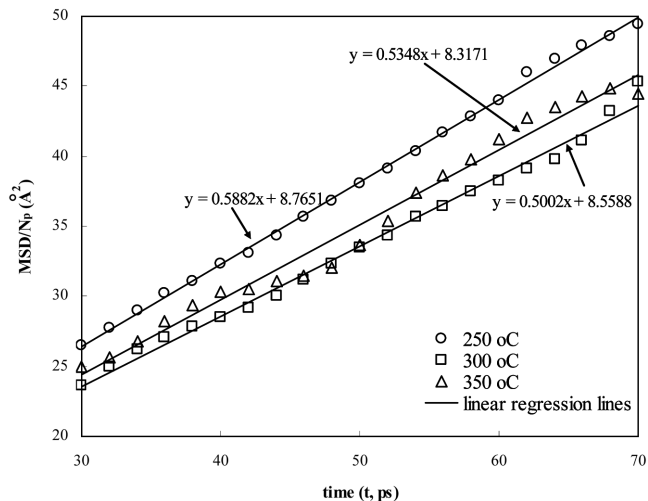


Fig. 8. Molecular mean MSD (MSD/N_p) of 2,3,7,8-TCDD predicted by equilibrium molecular dynamics at T=250, 300, and 350 °C.

250~350 °C에서 큰 변화를 보여주지 않는다. 비교적 큰 분자크기를 갖는 2,3,7,8-TCDD가 폐쇄된 활성탄 기공 속에서의 움직임이 비교적 고온인 주어진 온도범위에서는 제한적이며, 이러한 협소한 공간에서의 확산계수는 온도의 증가에 따라 크게 변하지 않는 경향을 보여준다. Table 3에서 보여주듯이, 주어진 온도범위에서 2,3,7,8-TCDD 분자의 활성탄 내 확산계수는 약 9.0×10^{-10} 으로 예측되며, 이러한 값은 상온의 유기용매에서 실험적으로 구한 2,3,7,8-TCDD 분자의 확산계수[30] $2.0 \sim 6.0 \times 10^{-10}$ 보다 약간 높은 것이다.

4-3. 본 연구에서의 문제점 및 개선점

거시적 평균 물성 값(macroscopic mean property)을 분자수준의 미시적 계로부터 예측하려는 분자모사기법의 신뢰성과 정확도를 갖기 위해서는 몇 가지 전제조건이 필요하다. 다양한 크기의 세격형태의 기공 (slit-shaped pore)을 갖는 활성탄 구조에서 흡착량 및 확산계수는 앞서 지적하였듯이 계산값에 상당한 불확실성(미시계에서의 통계적 평균값의 변동)이 존재한다. 따라서, 좀 더 큰 단위 셀(100×100×100Å 이상)에서 더 많은 분자수(약 150개 이상)와 함께, 충분한 횡수의 GCMC(약 4×10^7 이상)와 충분한 시간의 EMD(약 1 ns 이상)를 통하여 불확실성을 줄이고, 신뢰성 있는 값을 구해야 한다. EMD의 계산시간은 일반적으로 두 분자간 force field의 계산에 따라 분자수의 제곱(0.5N_p²)의 반에 비례하므로, 150개의 분자수와 함께 1 ns 동안 확산계수를 구할 경우, 5개의 분자수와 0.1 ns 동안에서 구한 본 연구의 계산시간보다 약 5,000배가 더 걸리게 될 것이다. 이러한 시간은 현재 보편적으로 사용 중인 PC(personal computer)에서는 비현실적인 것이다. 하지만, 컴퓨터의 계산능력이 빠르게 향상되고 있으므로, 이러한 조건에서의 계산시간은 향후 지속적으로 짧아질 것이다.

실험적으로 구한 겉보기 물성 값(기공률, 밀도, 비표면적)과 비슷한 값을 갖도록 분자모사 기법으로 예측된 활성탄의 구조가 실제 활성탄 구조와의 유사성을 입증하기 위해 사용된 활성탄 시료의 추가적 분석(예로서, XR, SEM or TEM 분석)이 필요하다. 특히 기공 크기분포(pore size distribution)에 대한 실험적 검증은 본 연구에서 제안하는 등온흡착량 및 확산계수 예측기법의 전제조건으로 고려되어야 할 것이다.

예측된 활성탄의 구조가 실제 활성탄 구조를 잘 대표한다 하더라도, 2,3,7,8-TCDD 분자간, 또는 2,3,7,8-TCDD/활성탄 분자간 포텐셜을 정의하는 함수인 COMPASS force field에 대한 검증이 남아있다. 2,3,7,8-TCDD 분자에 대한 COMPASS force field 모델인자는 실험 혹은 ab initio 계산값을 통하여 검증되어야 하며, 정확도를 향상시키기 위하여 COMPASS 모델인자의 개선이 요구된다.

소각로의 다이옥신 배출농도 허용기준은 0.1 ng/Nm³ 미만으로서 다이옥신의 흡착제거 농도범위는 100 ng/Nm³ 또는 약 1.0×10^{-6} Pa 주변에서 이루어져야 한다. 하지만, 이렇게 극저농도에서 모사가 이루어질 경우, 분자 배열에 따른 포텐셜 함수 계산의 정밀도가 더 높아져야 하고, 계산시간이 더 요구된다. 본 연구에서는 이보다 매우 높은 농도범위에서 모사가 이루어졌으며, 실제 현장 조건에 맞는 모사는 앞으로 연구가 진행되어야 할 부분이다.

상기의 이유로 인하여 본 연구에서 예측된 등온흡착상수 및 확산계수는 정확도 및 신뢰성에 한계를 보인다. 하지만, 향후 상기의 기술적 보완을 통하여 정확도 및 신뢰성을 높인다면, 본 연구에서 제안하는 기법은 실험적으로 구하기 힘들 물질의 흡착 특성을 예측하

기 위한 효과적인 대안이 될 수 있을 것이다.

감 사

5. 결 론

활성탄이 충전된 흡착컬럼에서 o-DCB 가 펄스 형태로 주입되었을 때, 컬럼을 통과한 o-DCB 의 용출곡선에 대한 실험결과를 바탕으로 모멘트 법에 따라 선형 등온흡착상수를 실험적으로 구하였다. 사용된 활성탄의 입자공극률, 밀도 및 비표면적과 같은 물성값을 갖도록 예측된 활성탄 분자구조위에서 GCMC 방법을 사용하여 구한 o-DCB 등온흡착상수는 실험값과 비교해 볼 때, 두 값은 3% 이하의 오차범위에서 일치하였다.

o-DCB의 흡착량 계산에서 사용된 활성탄과 같은 분자구조위에서 다이옥신의 일종인 2,3,7,8-TCDD의 흡착량과 흡착열 그리고 기공내 확산계수를 온도에 따라 예측하였고, 이로써 실험적으로 구하기 힘든 다이옥신과 같은 맹독성 잔류성 유기물질의 흡착특성을 분자모사기법을 통하여 예측하였다. 2,3,7,8-TCDD의 흡착열은 o-DCB의 흡착열과 비슷하지만, 이는 화학흡착을 고려하지 않은 물리흡착에 대한 분자모사의 결과이므로 실제 값과는 다를 수 있다. 2,3,7,8-TCDD의 등온흡착상수는 o-DCB보다 약 10배 이상 큰 것으로 예측되며, 이는 2,3,7,8-TCDD에 붙어있는 4개의 염소기의 강한 흡착특성에 기인하는 것으로 판단된다.

본 연구는 실험이 까다로운 물질의 흡착특성을 예측할 수 있는 기법을 소개한 것으로, 향후 고성능 계산기를 활용하고, 정확도 및 신뢰성을 향상시키기 위한 기술적인 보완이 요구된다.

사용기호

C_A	: concentration in fluid phase[mol/l]
\bar{d}_p	: average pore diameter[Å]
D_o	: collective diffusivity[m ² /s]
K_{exp}	: converted experimental adsorption equilibrium constant
K_{GCMC}	: adsorption equilibrium constant using GCMC method
L_c	: column length[cm]
N_p	: number of molecules
N_{step}	: number of iteration steps
P	: pressure[atm]
Q	: flowrate[ml/min]
r_i	: position vector of i-molecule
S	: surface area[Å ²]
\bar{S}	: specific surface area[m ² /g]
t	: time[s]
\bar{t}	: mean residence time[s]
T	: temperature[°C]
V	: volume of unit cell[Å ³]
v_L	: interstitial velocity[m/s]
V_p	: total pore volume[Å ³]

그리스 문자

ϵ_b	: bed voidage
ϵ_p	: particle porosity
ρ_p	: apparent particle density[g/l]

This work was supported by a research grant from Academic Research Foundation of Hankyong National University for a scholarly exchange program in 2009. We would like to thank Professor Sang-Don Kim for his incessant advices and encouragements to carry out the researches.

참고문헌

- Son, H.-J., Lim, Y.-I. and Yoo, K.-S., "Multiscale Simulation for Adsorption Process Development: A Case Study of n-hexane Adsorption on Activated Carbon," *Korean Chem. Eng. Res.*, **46**(6), 1087(2008).
- Iyer, H., Tapper, S., Lester, P., Wolk, B. and Van Reis, R., "Use of the Steric Mass Action Model in Ion-exchange Chromatographic Process Development," *J. Chromatogr. A*, **832**(1-2), 1(1999).
- Son, H. J. and Lim, Y. I., "Multiscale Simulation Starting at the Molecular Level for Adsorption Process Development," *Chinese J. Chem. Eng.*, **16**(1), 108(2008).
- Brasseur, A., Gambin, A., Laudet, A., Marien, J. and Pirard, J. P., "Elaboration of New Formulations to Remove Micropollutants in Mswi Flue Gas," *Chemosphere*, **56**(8), 745(2004).
- Mori, K., Matsui, H., Yamaguchi, N. and Nakagawa, Y., "Multi-component Behavior of Fixed-bed Adsorption of Dioxins by Activated Carbon Fiber," *Chemosphere*, **61**(7), 941(2005).
- Aukett, P. N., Quirke, N., Riddiford, S. and Tennison, S. R., "Methane Adsorption on Microporous Carbons-a Comparison of Experiment, Theory, and Simulation," *Carbon*, **30**(6), 913(1992).
- Cao, D., Wang, W., Shen, Z. and Chen, J., "Determination of Pore Size Distribution and Adsorption of Methane and ccl4 on Activated Carbon by Molecular Simulation," *Carbon*, **40**(13), 2359(2002).
- Gusev, V. Y., O'Brien, J. A. and Seaton, N. A., "A Self-consistent Method for Characterization of Activated Carbons Using Supercritical Adsorption and Grand Canonical Monte Carlo Simulations," *Langmuir*, **13**(10), 2815(1997).
- Ustinov, E. A. and Do, D. D., "Application of Density Functional Theory to Analysis of Energetic Heterogeneity and Pore Size Distribution of Activated Carbons," *Langmuir*, **20**(9), 3791(2004).
- Suzuki, T., Kaneko, K., Setoyama, N., Maddox, M. and Gubbins, K., "Grand Canonical Monte Carlo Simulation for Nitrogen Adsorption in Graphitic Slit Micropores: Effect of Interlayer Distance," *Carbon*, **34**(7), 909(1996).
- Sun, H., "COMPASS: An ab Initio Force-field Optimized for Condensed-phase Applications - Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds," *J. Phys. Chem. B*, **102**(38), 7338(1998).
- Yang, J. Z., Chen, Y., Zhu, A. M., Liu, Q. L. and Wu, J. Y., "Analyzing Diffusion Behaviors of Methanol/water Through MFI Membranes by Molecular Simulation," *J. Membrane Sci.*, **318**(1-2), 327(2008).
- Yang, J. Z., Liu, Q. L. and Wang, H. T., "Analyzing Adsorption and Diffusion Behaviors of Ethanol/water Through Silicalite Membranes by Molecular Simulation," *J. Membrane Sci.*, **291**(1-2), 1(2007).

14. Ustinov, E. A., Do, D. D. and Fenelonov, V. B., "Pore Size Distribution Analysis of Activated Carbons: Application of Density Functional Theory Using Nongraphitized Carbon Black as a Reference System," *Carbon*, **44**(4), 653(2006).
15. Nguyen, T. X., Bhatia, S. K. and Nicholson, D., "Prediction of High-pressure Adsorption Equilibrium of Supercritical Gases Using Density Functional Theory," *Langmuir*, **21**(7), 3187(2005).
16. Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H. and Teller, E., "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem. Phys.*, **21**(6), 1087(1953).
17. Snurr, R. Q., Bell, A. T. and Theodorou, D. N., "Prediction of Adsorption of Aromatic Hydrocarbons in Silicalite from Grand Canonical Monte Carlo Simulations with Biased Insertions," *J. Phys. Chem.*, **97**(51), 13742(1993).
18. Chen, J., Ouyang, L. and Ching, W. Y., "Molecular Dynamics Simulation of γ -doped s37 Grain Boundary in Alumina," *Acta Mater.*, **53**(15), 4111(2005).
19. Arya, G., Chang, H. C. and Maginn, E. J., "A Critical Comparison of Equilibrium, Non-equilibrium and Boundary-driven Molecular Dynamics Techniques for Studying Transport in Microporous Materials," *J. Chem. Phys.*, **115**(17), 8112(2001).
20. Maginn, E. J., Bell, A. T. and Theodorou, D. N., "Transport Diffusivity of Methane in Silicalite from Equilibrium and Nonequilibrium Simulations," *J. Phys. Chem.*, **97**(16), 4173(1993).
21. Cracknell, R. F., Nicholson, D. and Quirke, N., "Direct Molecular Dynamics Simulation of Flow Down a Chemical Potential Gradient in a Slit-shaped Micropore," *Phys. Rev. Lett.*, **74**(13), 2463(1995).
22. MacElroy, J. M. D., "Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation of Diffusion and Flow in Thin Microporous Membranes," *J. Chem. Phys.*, **101**(6), 5274(1994).
23. MacElroy, J. M. D., "Computer Simulation of Diffusion Within and Through Membranes Using Nonequilibrium Molecular Dynamics," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(2), 129(2000).
24. Nicholson, D. and Bhatia, S. K., "Fluid Transport in Nanospaces," *Mol. Simulat.*, **35**(1-2), 109(2009).
25. Bhatia, S. K. and Nicholson, D., "Modeling Mixture Transport at the Nanoscale: Departure from Existing Paradigms," *Phys. Rev. Lett.*, **100**(23), (2008).
26. Yoo, K. S., Shin, J. W., Jung, J. H., Song, K. S., Cho, S. J. and Kang, S. K., "Study of Methanol Adsorption on Activated Carbon Using Moment Method," *J. Korean Soc. Environ. Eng.* **25**(7), 797 (2003).
27. Son, H. J., "Adsorption Isotherms and Diffusivity Predictions on Adsorbent Using Molecular Simulation," Master thesis, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University, Anseong, Korea(2009).
28. Podkościelny, P., Nieszporek, K. and Szabelski, P., "Adsorption from Aqueous Phenol Solutions on Heterogeneous Surfaces of Activated Carbons - Comparison of Experimental Data and Simulations," *Colloid. Surface. A*, **277**(1-3), 52(2006).
29. Tee, L. S., Gotoh, S. and Stewart, W. E., "Molecular Parameters for Normal Fluids: The Kihara Potential with Spherical Core," *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **5**(3), 363(1966).
30. Overcash, M. R., McPeters, A. L., Dougherty, E. J. and Carbonell, R. G., "Diffusion of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in Soil Containing Organic Solvents," *Environ. Sci. Technol.*, **25**(8), 1479(1991).