

금속 침적처리에 따른 입상활성탄의 페놀흡착

강광철[★] · 김진원¹ · 권수한 · 김승수² · 백민훈² · 최종원²

충북대학교 화학과, ¹(주)진영 기술연구소, ²한국원자력연구원.

(2007. 3. 2. 접수. 2007. 4. 23. 승인)

Adsorption of phenol on metal treated by granular activated carbon

Kwang Cheol Kang[★], Jin Won Kim¹, Soo Han Kwon, Seung Soo Kim²,
Min Hoon Baik² and Jong Won Choi²

Department of chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-764, Korea

¹Jeonyoung technical research institute, Dangjin 343-903, Korea

²Korea Atomic Energy Research institute, Daejeon 305-350, Korea

(Received March 2, 2007; Accepted April 23, 2007)

요약: 본 연구에서는 금속침적처리에 의한 입상활성탄의 페놀흡착에 관하여 고찰하였다. 금속침적 용액으로는 질산코발트와 질산아연용액을 사용하였다. 77K에서의 질소 흡탈착 특성을 통한 비표면적 및 포어 구조를 측정하였다. 페놀 흡착량 및 흡착속도는 분광광도계를 이용하여 측정하였다. 오프흡착 용량은 금속 침적 처리되지 않은 활성탄보다 코발트 금속이 침적된 코발트침적 활성탄이 크게 흡착됨을 알 수 있다. 코발트 침적 활성탄은 중기공이 발달되었고, 이것은 메틸렌블루와 같은 고분자 물질의 흡착에 다른 흡착제보다 효과적이다. 페놀 흡착용량은 금속 침적활성탄의 금속 침적에 따른 비표면적 감소에도 불구하고 Co-GAC>Zn-GAC>R-GAC 순서로 측정되었다.

Abstract: In this study, the effect of metal treatment on granular activated carbon (GAC) was investigated in the context of phenol adsorption. Cobalt(II) nitrate, and zinc(II) nitrate solution were used for metal treated. The specific surface area and the pore structure were evaluated from nitrogen adsorption data at 77 K. The phenol adsorption rates onto GAC were measured by UV-Vis spectrophotometer. Iodine adsorption capacity of Co-GAC is much better than that of the GAC. The Co-GAC with mesopore is more efficient than other adsorbents for the adsorption of polymer such as methyleneblue. The adsorption capacity of reference-GAC and metal-GAC were increased in order of Co-GAC>Zn-GAC>Reference-GAC, in spite of a decrease in specific surface area which was resulted from pore blocking by metal.

Key words: metal treatment, phenol adsorption, mesopore

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-4918 Fax : +82-(0)42-868-8850

E-mail: kckang@kaeri.re.kr

1. 서 론

페놀 및 그 유도체는 코크스 가정용 가스, 페인트, 플라스틱, 직물 및 목재가공, 제지, 제약, 제강, 정유 등의 산업에서 원료 또는 용제로 사용되는 유기물질로써,¹ 수중에 2.5 µg/L만 존재해도 맛과 냄새를 유발한다. 몇 년전 전자업체에서 배출된 페놀로 인한 상수원 오염으로 영남지방에 커다란 식수 문제를 일으킨 것 같이 그 독성으로 인하여 수중 생태계가 파괴되며,² 페놀의 생물학적 분해시 용존산소를 요구하므로 하천수의 용존산소를 고갈시켜 수질에 악영향을 초래한다.³ 또한, 페놀이 인체에도 나쁜 영향을 미치는데, 인체에 침투할 경우 적혈구의 세포막을 손상시켜 산소의 전달을 방해하는 Heinz Body가 생성되는 것으로 보고되고 있다.^{4,5} 일반적으로 알려진 수처리 과정중 페놀 제거방법은 염소 처리, 이산화염소 또는 클로로아민 처리, 오존 처리 그리고 활성탄 흡착 등이 있다. 이들 중에서 염소 처리는 특유의 냄새와 불쾌한 맛의 클로로 페놀을 발생시킨다. 현재 고도정수처리에 이용되고 있는 수 처리제로는 활성탄이 35% 이상 활용되고 있다. 이외에도 활성탄은 공기정화, 식품제조공정, 용제회수 분야 등에도 광범위하게 활용되고 있으며, 그 수요량도 매년 약 20%씩 증가하는 추세이다.⁶ 종래의 활성탄은 나무, 석탄, 열매의 껍질 혹은 과일의 씨앗 등으로 만들어왔다. 그러나 최근 들어 이들 원료 자체가 다양화되고 폐기물의 재활용 차원에서 활성탄의 제조가 연구되고 있다. 또한 활성화 과정에서 금속 염화물 혹은 금속 산화물, 탄화물, 질화물 등을 처리할 경우 활성화 메커니즘이 향상되는 특성을 보이고 있다.⁷ 활성탄의 여러 가지 표면 처리 형태중의 하나가 침적처리이다. 선행연구에서 Cu, Ag 등과 같은 금속을 활성탄에 후 처리하여 흡착특성, 표면특성 및 항균 특성을 연구 제시한 바, 금속 침적처리된 활성탄은 산업용이나 군사용으로 유해가스를 흡착시키거나 항균성을 부여하는데 이용되고 있다.^{8,9} 이에 본 연구에서는 독성유기물질인 페놀흡착을 증진시키기 위하여 선행연구에서 사용된 질산표면처리 방법을 사용하였다.¹⁰ 이 방법은 입상활성탄(GAC)의 표면을 양이온 교환성능이 우수한 표면상태로 활성화시키는 방법으로써 1.0M의 질산을 이용하여 처리하였다. 표면 처리된 활성탄에는 carboxylic group이나 lactonic group과 같은 산소 작용기의 영향으로 양이온 금속과의 이온교환성

능이 향상되었고,¹¹ 여기에 코발트나 아연금속을 침적시킨 후 이들에 의한 페놀 흡착용량과 흡착속도를 금속이 침적되지 않은 활성탄과 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 금속 침적처리 방법

본 실험에 사용된 GAC는 일본 약리화학사의 시약급 제품을 사용하였다. 이 GAC 50 g을 산으로 전 처리하기 위하여 1.0 M의 질산용액에서 2시간 동안 끓였다. 각 시료들을 증류수로 pH 6.5~7.5로 될 때까지 12시간 이상 세척한 다음, 100°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 입상활성탄 30 g을 각각 20 g의 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액 1L에 넣고 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 금속 처리된 입상활성탄을 여과한 후 100°C에서 48시간 동안 건조시켰다.

2.2 기공구조측정

GAC와 금속처리한 GAC를 비표면적 측정장치 Autosorb-3B(Quantachrome, USA)를 사용하였는데, 600K에서 잔류압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 12시간 동안 탈기시킨 후 77K에서의 질소 흡탈착 등온선으로부터 비표면적(S_{BET}), 총세공부피(V_p) 등을 계산하였다. 또한, 금속 침적 처리전후의 입상활성탄 표면은 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, VEGA-II LMU, Czech)을 이용하여 관찰하였다.

2.3 요오드 및 페놀 흡착

요오드 흡착 및 메틸렌블루 탈색 시험은 한국공업규격, 활성탄 시험방법¹²(KS M1802)에 준하여 시험하였다.

페놀의 흡착실험은 농도가 1.0 g/L 인 페놀용액을 제조한 후 희석하여 사용하였다. 반응시간에 따른 흡착량 실험은 각 10~500 mg/L 농도의 페놀용액을 pH 7 로 조정후 각 25°C에서 1g의 입상활성탄을 넣고 교반하였다. 흡착시간은 초기 5분동안은 1분 간격으로 측정후 다음, 20분(혹은 10분) 간격으로 240분까지 조정하였다. 용액중 남아있는 페놀의 농도는 분광광도계(Jasco V-550, Japan)를 이용하여 268 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성된 검량곡선으로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기공구조측정 및 SEM측정

산으로 전 처리하기 전의 활성탄 구조와 산으로 전 처리한 후 금속이 침적된 활성탄 구조를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)의 산전처리전의 구조와 산으로 전 처리한 후 금속을 침적시킨 GAC에서는(Fig. 1(b)) 기공구조의 파괴가 없이 원형 그대로 기공구조가 유지되면서 작은 하얀 덩어리의 금속만이 침적되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에는 금속 침적 전후의 활성탄의 흡탈착 등온선을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 코발트를 침적한 활성탄(Co-GAC)을 제외한 금속 침적전 활성탄(R-GAC) 및 아연이 침적되어있는 활성탄(Zn-GAC)은 IUPAC(International union of pure and applied chemistry)의 Type I에 해당하는 등온흡착 형태를 나타냈다. Type I은 미세기공이 발달된 흡착제인 경우에 나타나는 형태로써, 대부분이 미세기공이 발달된 것을 알 수 있다. Co-GAC의 경우는 상대압력이 증가함에 따라 탈착 곡선에서는 이력현상(hysteresis)을 보임으로써 미세기공과 더불어 중기공(meso pore)도 발달되어 있음을 간접적으로 확인할 수 있었다.⁹

Co-GAC, Zn-GAC와 R-GAC의 기공크기분포를 Fig. 3에 나타내었다. Zn-GAC와 R-GAC의 경우 주로 미세기공이 발달된 반면, Co-GAC의 경우 30~50 Å와

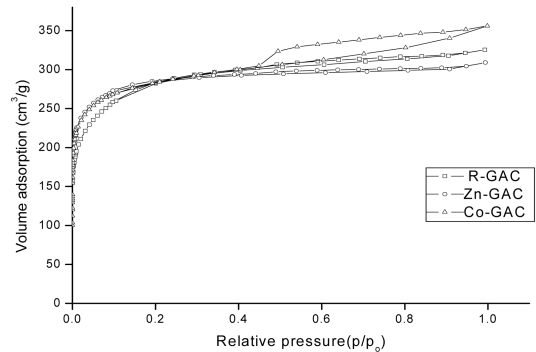


Fig. 2. Adsorption isotherms of N₂ at 77K on GAC. □ R-GAC : Reference GAC, ○ Zn-GAC : Zn containing GAC, △ Co-GAC : Co containing GAC.

90~120 Å 사이에서 피크가 나타났으므로 중기공(meso pore)이 조금 발달되어 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Oya¹⁴등의 실험에서 얻은 기공크기인 약 200Å 과 다른 결과이며, 이는 본 실험에서 사용한 원료 활성탄과 질산전처리 방법의 차이에 따른 현상으로 판단된다.

R-GAC, Co-GAC, Zn-GAC의 비표면적, 기공부피, 평균 기공 크기 등을 Table 1에 정리하였다. 비표면적은 금속침적후 감소하였는데, 이는 금속침적전의 산전처리에 의해서 활성탄 표면에 산소를 많이 포함한 carboxyl group 이나 lactonic group 등과 같은 작용기

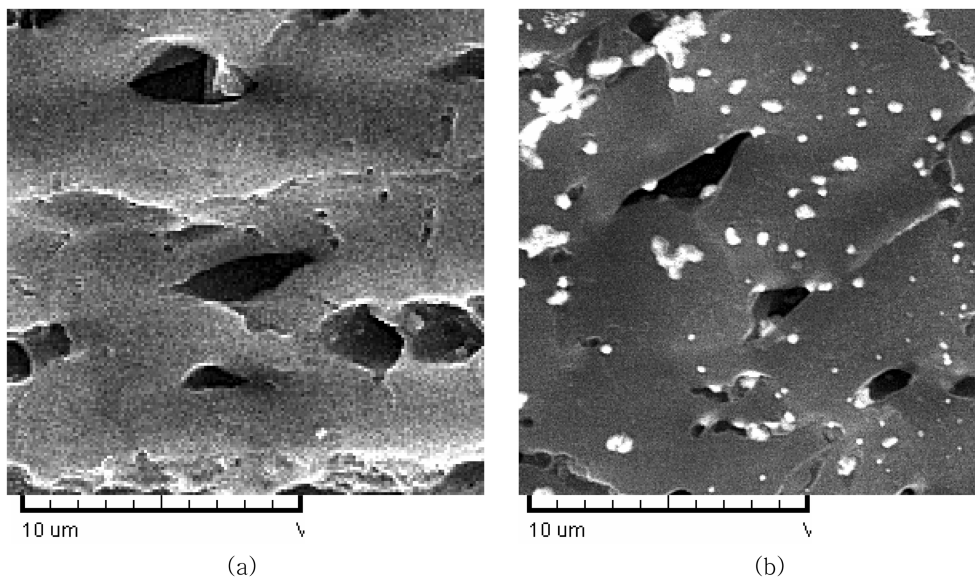


Fig. 1. SEM images for the GAC before(a) and after(b) adsorption of metal.

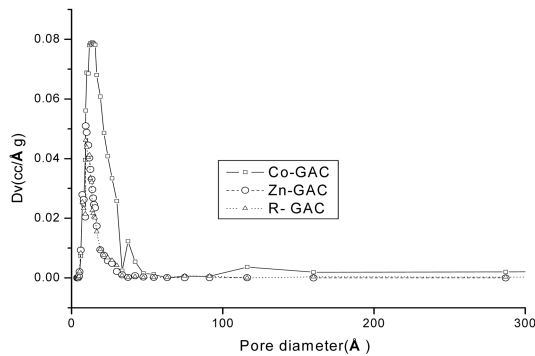


Fig. 3. Pore size distributions of GAC.

Table 1. Surface area and porosity GAC

	S_{BET} (m^2/g)*	V_t (cm^3/g)**	Average pore size(Å)***
R-GAC ^(a)	1,079	0.51	19.43
Zn-GAC ^(b)	986	0.47	17.73
Co-GAC ^(c)	832	0.69	23.89

* S_{BET} (m^2/g): surface area, ** V_t (cm^3/g): total pore volume by the t-method, ***Average pore size: dV/dD in average pore size distribution curves plotted by H-K equation

^(a)R-GAC: reference-granular activated carbon, ^(b)Zn-GAC: Zn-treated activated carbon, ^(c)Co-GAC: Con-treated activated carbon

가 많이 생성되어 산소 작용기가 활성탄표면의 기공을 막기 때문이다.¹⁰ 또한, 평균 기공크기는 Co-GAC가 24Å 정도로써 가장 크게 나타났으며, R-GAC와 Zn-GAC의 경우 유사하였다. 이는 Fig. 3의 결과와 동일한 결과이다.

3.2 요오드 및 페놀 흡착

금속침적 전후의 활성탄에 대한 요오드 흡착량과 메틸렌 블루의 탈색력 및 페놀 최대 흡착량을 Table 2에 나타내었다. 요오드 흡착량은 활성탄의 흡착성을 측정하는 방법으로 미세기공이 발달한 활성탄은 요오드 흡착력이 높고 피흡착 물질을 흡착할 수 있는 능력이 큰데,¹³ 본 실험결과 요오드 흡착력 순서는 Co-GAC > R-GAC > Zn-GAC 순이었다. 메틸렌블루 탈색력¹³ 또한 흡착력 성능을 측정하는 방법으로, R-GAC > Co-GAC > Zn-GAC 순으로 나타났다. 메틸렌 블루의 경우 분자체 자체의 분자크기가 크며 금속이 침적되어 있는 활성탄의 경우 활성탄 표면과 금속이온과의 인력이 크게 작용하지 못하기 때문에 고분자의 흡착에는 금속침적 활성탄 이용이 제한되는 결과로 판단된다.

페놀의 최대 흡착량은 Co-GAC > Zn-GAC > R-GAC

Table 2. Adsorption properties of GAC

Sample	Iodine adsorption (mg/g)*	Methyleneblue decolorization (mL/g)**	Phenol adsorption (mg/g)***
R-GAC ^(a)	1,103	169	143
Zn-GAC ^(b)	1,088	152	151
Co-GAC ^(c)	1,179	162	163

*Iodine adsorption (mg/g): amount of adsorbed iodine, **Methyleneblue decolorization(mL/g): amount of desorption methyleneblue ***Phenol adsorption(mg/g): amount of adsorbed phenol, ^(a)R-GAC: reference- granular activated carbon, ^(b)Zn-GAC: Zn-treated activated carbon, ^(c)Co-GAC: Con-treated activated carbon

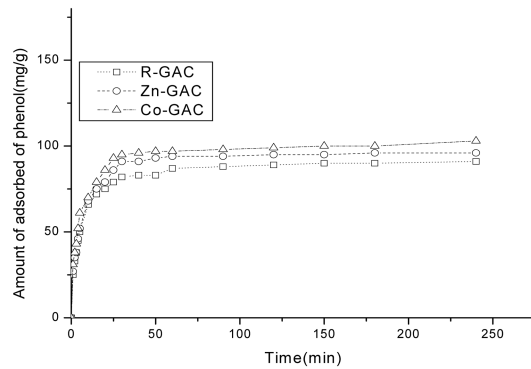


Fig. 4. Adsorption rates of phenol on metal containing GAC.

순서로서, 금속이 침적된 경우가 금속이 침적되지 않은 경우에 비해 증가하였으며, 이는 Co-GAC의 경우 중기공 영역의 증가로 판단된다.

선행 연구결과에서 활성탄의 경우 pH7-8 사이에서 등전점이 측정된 결과,^{10,11} pH를 7로 고정후 유기물 흡착실험을 실시할 경우 최대흡착효과를 얻었다. 이에 pH를 7로 고정후 시간에 따른 페놀 흡착량을 Fig. 4에 나타내었다. 흡착속도를 살펴보면 초기 30분까지는 급격히 페놀 흡착량이 증가하다가 30분 이후에는 흡착평형에 도달하였다. 금속침적 활성탄의 경우 동일 시간에 금속 침적된 활성탄 1g당 약 12 mg의 페놀을 더 흡착함을 알 수 있다.

4. 결 론

활성탄을 질산으로 전처리하여 양이온 금속을 더 잘 흡착할 수 있는 산성표면 상태로 만든 후 코발트와 아연을 침적처리하여 금속침적 활성탄을 제조한 결과, 질산 전처리에 의한 활성탄의 표면 파괴없이 금속이 침적되었다. 코발트 및 아연 금속이 침적된 활성

탄의 질소 흡탈착에 의한 흡착등온곡선은 Type I의 등온곡선을 얻었으며, 코발트 금속이 침적된 활성에서는 중기공(meso pore)의 발달하였다. 또한 금속 침적에 의한 비표면적은 약 23% 감소하였으나 폐놀 흡착량은 14% 증가하였다. 이는 금속침적에 따른 평균 기공분포 및 질소 탈착 곡선에서 알 수 있듯이 중기공의 발달로 인하여 흡착용량이 증가한 것으로 판단되며, 폐놀 흡착속도는 Co-GAC>Zn-GAC>R-GAC 순으로 나타났다.

참고문헌

1. Mokuokto Kidatawa, “活性炭 數處理技術과 管理”, 2nd, 신광문화사, 한국, 1996.
2. E.J. Keating, Proc. 33th Ind. Waste Conf., Duedue University, 464, 1978.
3. G. M. Fair, *J. American Water Works Association*, **40**, 1051 (1948).
4. C.D. Klaassen, “Toxicology the basic Science of Poisons” 3rd ed., Macmillan Publishing, U.S.A., 239, 1986.
5. T.D. Teynold “Unit Operation and Processes in Environmental Engineering” Brooks/Cole Eng. 529, 1982.
6. 문동철, 이광호, 김창수, 김도형, 김미란, 신채호, 박일영, 남성열, 이창기, 분석과학회지, **13**(1), 89-85(2000).
7. H. Teng, S.C. Wang, *Carbon*, **38**, 817-823 (2000).
8. 오원춘, 김범수, 이영석, 공업화학, **11**, 212-215 (2000).
9. 오원춘, 장원철, 김범수, 분석과학회지, **14**(4), 349-354 (2001).
10. 강광철, 권수한, 김승수, 최종원, 전관식, 분석과학회지, **19**(4), 285-289 (2006).
11. 권수한, 강광철, 자연과학연구, **20**, 45-51 (2006).
12. R. Qadeer, J. Hanif, *Carbon*, **32**(8), 1433-1436 (1994).
13. 한국산업규격, “KS M 1802”.
14. A. Oya, S. Yoshida, J. Alcaniz-Monge, and A. Linares-Solano, *Carbon*, **33**(8), 1085-1090 (1995).