

입상활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착 특성

옥삼복·정용준·정승원*·강운석**
대구기능대학 환경화학과·경북대학교 고분자공학과·**서울시청 폐기물관리과
(2000년 12월 16일 접수; 2002년 4월 8일 채택)

Adsorption Characteristics of Cu, Zn and Cd by Granular Activated Carbon

Sam-Bok OK, Young-Joon Chung, Seung-Won Jeong* and Woon-Seok Kang**

Dept. of Environmental & Chemical Taegu Polytechnic College, Daegu 703-721, Korea

*Department of Polymer Science Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

**Waste Management Division, Metropolitan Gov., Seoul 100-744, Korea

(Manuscript received 16 December, 2000; accepted 8 April, 2002)

In this work, the characterization of adsorption of Cu, Zn and Cd on granular activated carbon in water has been studied. The factors that affect adsorption in boundary between activated carbon and wastewater are concentration, temperature, contact time, pH and so on. As the result of this study, the maximum adsorption amount of Cu occurred near pH 7, while that of Zn and Cd was near pH 9.6 and 10, respectively. As contact time and temperature are transformed, such factors as optimum contact time and temperature are taken into consideration in an adsorptive process of heavy metal because an adsorption and a reducing process occur. In isotherm of Freundlich, $1/n$ values of Cu, Cd capacity were between 0.16 and 0.5.

Key words : Adsorption, heavy metal, granular activated carbon, isotherm of Freundlich

1. 서론

인구의 급격한 증가와 화학공업의 진보에 따라 공업용 폐수로 인한 하천오염이 그 심각성을 더해 가고 있으며 일부 하천은 용수로 사용하기에는 부적당하게 됨으로써 용수공급 능력의 한계점에 이르고 있다고 할 수 있다. 수질오염 중에서도 특히 유해중금속에 의한 오염은 어패류 뿐만아니라 인간들에게도 집단적인 질병을 야기시키고 있다. 중금속류의 배출원은 광산, 도금, 합금공장, 안료공장 등의 광범위한 산업분야에서의 사용으로 인해 그 배출량은 증가하고 있다.¹⁾ 이러한 오염인자의 환경에 대한 영향은 대단히 심각하며 환경오염에 대한 규제가 강화되고 있는 현시점에서는 각종 유해물질에 대한 별도의 처리 방안이 요구된다고 하겠다.

일반적으로 유해중금속 처리방법으로는 주로 화

학반응을 이용한 환원, 침전, 이온교환, 증류, 농축, 전기분해, 이온부상법, 활성탄 흡착법 등이 있다.²⁾ 이러한 유해물질 중 용해성 물질은 pH의 변화에 의하여 불용성 물질로 석출되는 성질을 갖는것도 있다.³⁾ 이러한 성질을 갖는 대표적인 물질은 구리(Cu), 아연(Zn), 카드뮴(Cd) 등이 있으며 pH를 조정함으로써 금속 수산화물로 석출시켜 분리하는 응집침전 처리방법이 널리 사용되고 있으며, 또한 응용 분야에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.⁴⁾ 중금속 이온 흡착에 있어 흡착에 영향을 미치는 인자는 흡착제의 특성, 흡착질의 농도, 흡착제의 양 및 용액의 pH 등이 있으나, 이중 pH의 영향이 중요한 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Cd, Cu, Zn 등의 중금속을 흡착질로 선정하여, 흡착제인 입상활성탄으로 흡착평형 실험을 통해 흡착평형테이타를 구하였으며, 이들 시스템(System)으로부터 흡착등온식으로 널리 알려진 Freundlich식의 인자를 구하고, 이들 등온식의 적응성을 조사하였다. 또한 입상활성탄과 용·폐수상의 경계면에서 흡착에 영향을

Corresponding Author : Sam-Bok OK, Department of Environmental & Chemical Taegu Polytechnic, Daegu 703-721, Korea
Phone : +82-53-560-3211
E-mail : sbokok@soback.kornet.nm.kr

주는 인자들에 대한 영향을 검토하여, 중금속류와 활성탄소간의 상호흡착에 대한 기초 자료를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 흡착제 시료

야자각을 원료로 하여 제조된 입상활성탄소는 (주)삼천리에서 제조한 것을 사용하였으며 표준체로 -/100, 47/30, 29/20, 19/10, +/10 mesh 크기를 택하여 실험을 행하였다. 흡착제의 물성은 Table 1에 나타내었다. 활성탄소 표면에 부착된 미분탄을 제거하기 위하여 이온교환수지를 거친 중류수로 완전히 세척하여 건조기에서 105°C에서 24 hr 건조시킨 후 데시게이터에 보관한 후 시료를 사용하였다.

Table 1. Properties of activated carbon

Properties	Type	SLS 100 series (mesh)				
		47/30	29/20	19/10	+/10	-/100
Specific surface area (m ² /g)		1,200	1,200	1,000	1,000	1,200
Total cumulative pore volume(cc/g)		0.44	0.45	0.50	0.52	0.52
Mean pore radius (Å)		18	18	18	19	20
Iodine number (mg/g)		1,100	1,150	1,100	1,100	1,150
Benzene adsorption, min.(%)		30	32	34	35	45

2.2. 농도분석

본 연구의 모든 실험에서 정량하고자 하는 구리, 아연, 카드뮴 이온의 농도를 측정하기 위해 교반·반응시켜 여과한 시료 20ml를 원자흡광도법(Jarrel Ash, Model AA-860)으로 정량분석하였으며, 측정 농도를 적정하게 하기 위해 시료는 10배 희석하여 사용하였다.

2.3. 흡착평형등온실험

흡착실험은 연속교반 회분식으로 수행하였다. Cu, Zn, Cd 초기 이온 농도가 10 mg/L인 시료를 250 mL 비이커에 취해 여기에 일정량의 활성탄을 가하였다. 용액의 초기 pH 값은 1N H₂SO₄과 1N NaOH를 사용하여 조절하였고, 초기 pH는 산 또는 염기 첨가 후에 Jar-tester(Sumi Technology co.)에서 pH, 활성탄 입도, 반응시간, 활성탄 양, 반응 온도를 달리하여 각각의 조건에서 반응된 반응액을 여과시켜 이중 최초의 20 mL는 폐기하고 20 mL를 취하여 부피가 250 mL인 일련의 삼각플라스크에 주입하고, 교반속도를 200 rpm으로 하여 평형에 도

달할 때까지 흡착시켰다. 흡착평형에 도달한 후, 수용액을 membrane filter로 여과시켜 수용액 중의 중금속의 잔류농도를 측정하여 평형흡착량을 구하였다. 초기농도와 초기 pH는 흡착제가 포함되기 전의 것으로 하고 평형농도와 pH는 흡착평형에 도달한 후 상등액으로 하였으며 중금속 이온 흡착량은 초기농도와 반응 후 남아 있는 농도의 차이로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 변화에 대한 흡착영향

활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd이온의 흡착에 미치는 pH의 영향을 24°C에서 활성탄 -/100 mesh 0.03g을 사용하여 조사하였다. Fig. 1은 Cu, Zn, Cd이온 수용액 초기 이온 농도 10 mg/L에 1N HCl과 NaOH를 사용하여 pH를 조절하여 pH 변화에 대한 Cu, Zn, Cd이온의 흡착량(mg/L)을 나타내었다.

pH 4에서 Cu, Zn 이온은 Cd 이온에 비해 흡착 효과가 좋았으며, Cd 이온은 pH 8이후 흡착량이 급격히 증가하기 시작하여 pH 10에서 최대값을 나타내었고 Cu이온의 흡착은 pH 7일 때, Zn, Cd이온의 흡착은 pH 9.6, 10일 때 가장 효과적 이었다. 위의 실험에 대하여 활성탄을 넣지않고 대조실험을 수행하여 중금속의 수산화물 침전 결과를 Fig. 2, Fig. 3, Fig. 4에 나타내었으며, 이 경우에 Cu는 pH 5에서 수산화물 침전이 시작되어 pH 9.6에서 9.98 mg/kg이 되었다. 그리고 Zn은 pH 6.0에서 수산화물이 침전되어 pH 10.8에서 흡착량이 10.0 mg/kg 이 되었으며, Cd는 pH 8.0에서 수산화물이 침전되어 pH 10에서 10.0 mg/kg되어 上田⁵⁾의 실험결과와 같았다. 그림의 결과로부터 pH가 높으면 침전에 의하여 흡착량이 높아지는 것을 알 수 있었다.

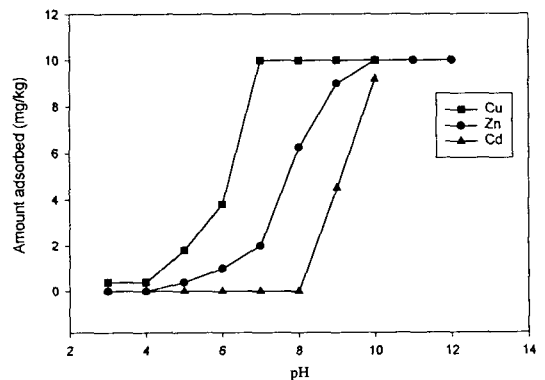


Fig. 1. Effect of pH on adsorption of Cu, Zn, and Cd ions.

입상활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착 특성

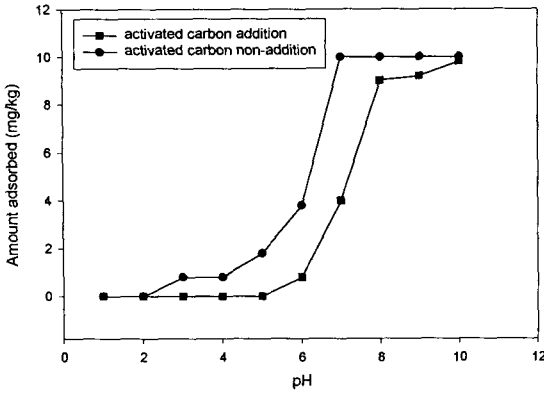


Fig. 2. The amount of Cu ion adsorbed with respect to pH.

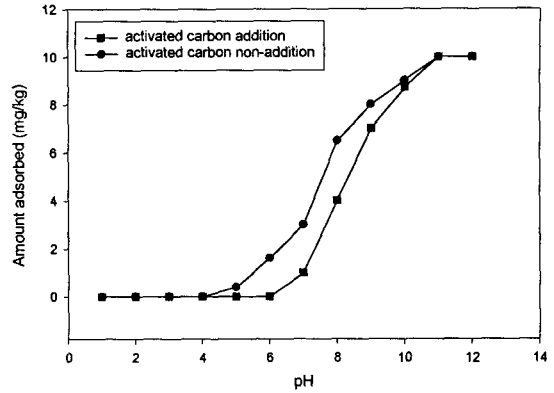


Fig. 3. The amount of Zn ion adsorbed with respect to pH.

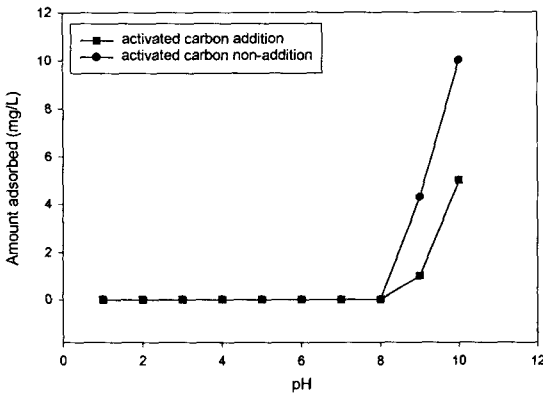


Fig. 4. The amount of Cd ion adsorbed with respect to pH.

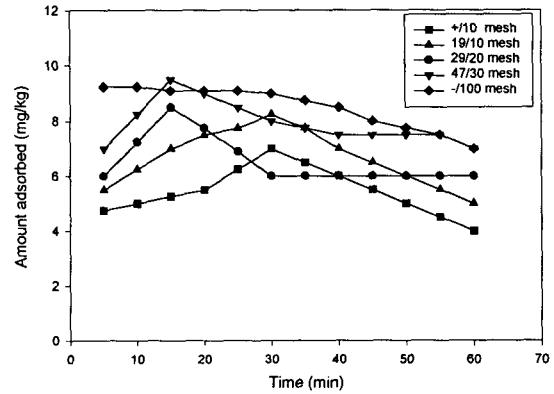


Fig. 5. Adsorption of Cu according to variation of contact time and different particle sizes of activated carbon.

3.2. 접촉시간의 영향

pH 4.0에서 초기 금속 이온 농도 10 mg/L의 수용액 100 mL에 -/100, 19/10, 29/20, 47/30, +10 mesh의 활성탄 0.03g 넣고, 24°C에서 접촉시간에 대한 흡착량의 변화를 조사하였다. Fig. 5, Fig. 7의 Cu와 Cd이온은 흡착평형시간이 15분경과 후 흡착량이 최고점에 이르고 다시 감소하기 시작하여 시간이 경과함에 따라 환원 능력이 계속 증가하였다. 또한 Cu와 Cd의 흡착량은 접촉 초기에는 비표면적 영향을 받아 흡착력이 지배하고 시간이 경과할수록 환원능력이 지배함을 알 수 있다. Fig. 6의 Zn 이온은 접촉시간이 증가함에 따라 흡착량이 계속 증가하여 15분 경과 후 흡착점에 이르고 다시 접촉시간이 경과함에 따라 흡착현상이 감소되는 것으로 사료된다. 이와같이 중금속이 활성탄에 흡착점에 도달하는 시간이 15분 경과한 이유는 활성탄내의 비표면적에서 확산에 의해 물질이동을 하기 때문이라

고 사료된다. 따라서 이후의 실험은 15분 정도에서 흡착 시간을 고정하여 사용하였다.

3.3. 온도 변화에 따른 흡착영향

Cu, Zn, Cd 이온의 온도변화에 따른 활성탄 흡착영향을 관찰하기 위하여 용액의 온도를 10, 20, 30, 40°C로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 8, Fig. 9, Fig. 10에 나타내었다. 일반적으로 흡착반응은 발열반응이므로 온도가 낮아질수록 흡착량은 증가한다.^{6)~8)} 그러나, 그림에서 볼수 있듯이 위의 실험결과 Cu 이온은 활성탄 입도가 작고, 10°C와 40°C에서 흡착효과가 좋았다. Zn이온은 활성탄 입도가 작고, 10°C이하에서 흡착효과가 좋았으며, 온도가 높을수록 환원현상이 생기는 것을 알 수 있었다. Cd 이온은 입도별 흡착효과는 큰 차이가 없었으며, 온도 증가에 따른 흡착량이 증가하므로 물리흡착과 다른 흡착 공정에 의하여 흡착 된 것으로 판단된다.

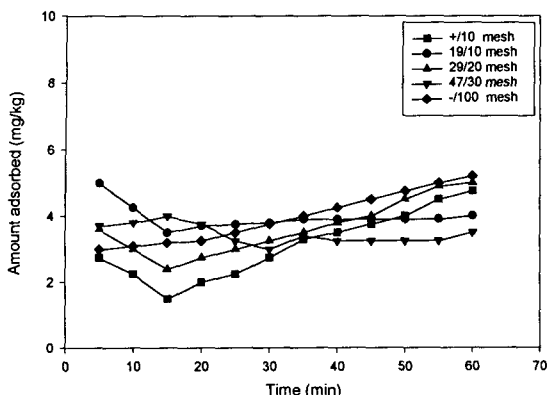


Fig. 6. Adsorption of Zn according to variation of contact time and different particle sizes of activated carbon.

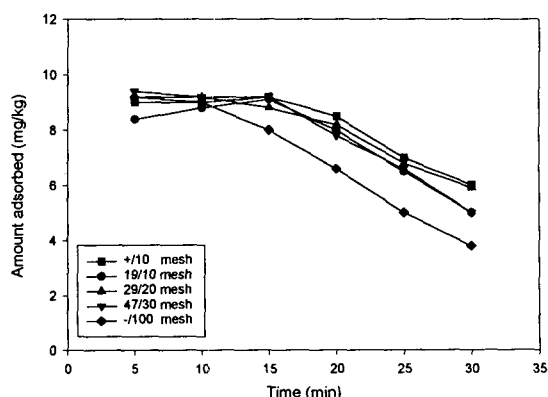


Fig. 7. Adsorption of Cd according to variation of contact time and different particle sizes of activated carbon.

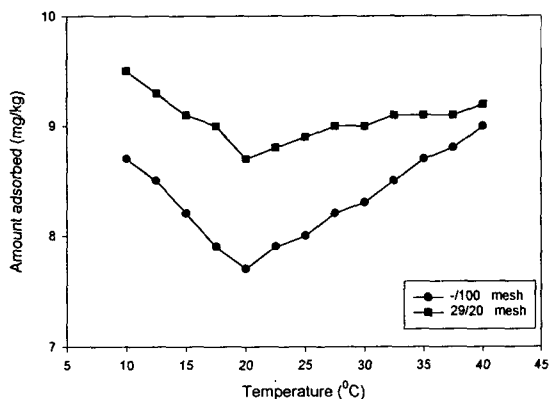


Fig. 8. Effect of adsorption of Cu with respect to the reaction temperature.

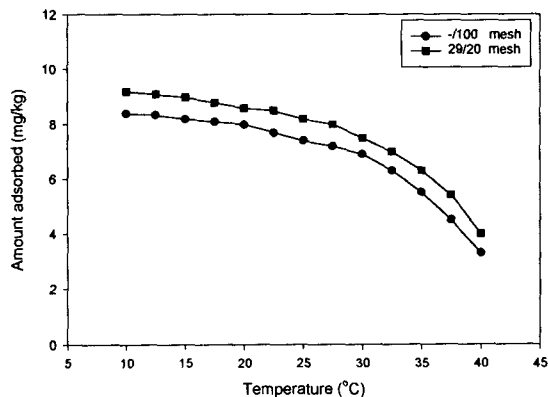


Fig. 9. Effect of adsorption of Zn with respect to the reaction temperature.

3.4. 활성탄 농도변화에 따른 흡착제거율

활성탄 농도변화에 의한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착제거율은 Table 2에 나타내었다. Table 2로부터 활성탄 첨가량이 증가할수록 잔류이온 농도가 감소하는 것을 알 수 있었으나, 일정한 농도의 용액에 대하여 0.1g의 3배 량의 활성탄을 투입하여도 잔류이온 농도가 직선적으로 감소하는 것은 아니었다. 이것은 활성탄의 농도증가에 대한 흡착효과가 비례적으로 나타나지 않고 용액의 농도가 묽을 경우 흡착이 서서히 일어남을 보아 활성탄의 적정 첨가량이 존재함을 알 수 있었다. 따라서 일정 농도의 용액에 적정 량의 활성탄을 사용하는 것이 효과적이다.

3.5. 흡착등온선

Cu, Zn, Cd 이온들의 초기 농도를 10 mg/L, 용액 100 mL에 흡착제인 활성탄의 양을 0.05, 0.1, 0.3 g으로 변화시켜 교반속도 200 rpm, 반응시간

15분으로 회분흡착실험후의 실험결과는 Table 3에 나타내었다. 등온흡착식은 수용액에서 입상활성탄에 의한 흡착 평형등온실험 데이터로부터 최소자승법을 이용하여 Freundlich 식의 매개변수인 흡착강도의 지표가 되는 $1/n$ 을 구하였다. Freundlich는 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양과 용액의 농도 사이의 관계를 다음 식 (2)으로 나타내었다.⁹⁾

$$x/M = KC^{1/n} \quad (1)$$

x : 흡착 평형시 흡착된 물질의 흡착량(mg/g)

M : 흡착제의 양(g)

K, n : Freundlich상수

C : 흡착 평형시의 잔존 용액 이온의 농도

(1)식의 양변에 대수를 취하면

$$\log x/M = \log K + 1/n \log C \quad (2)$$

이 Freundlich 등온식의 상수(k)는 흡착제의 흡

입상활성탄에 의한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착 특성

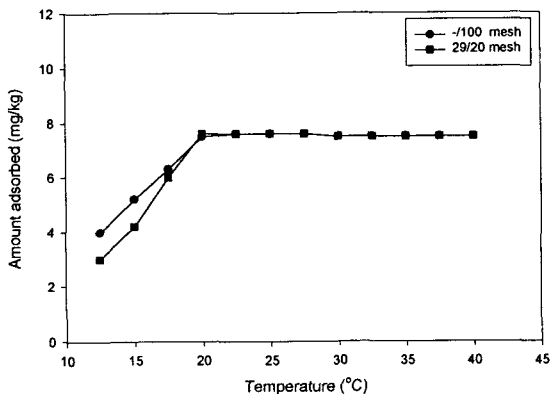


Fig. 10. Effect of adsorption of Cd with respect to the reaction temperature.

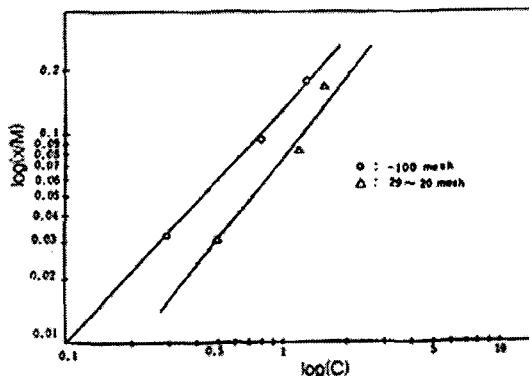


Fig. 11. Freundlich plot of adsorption isotherm of Cu on activated carbon.

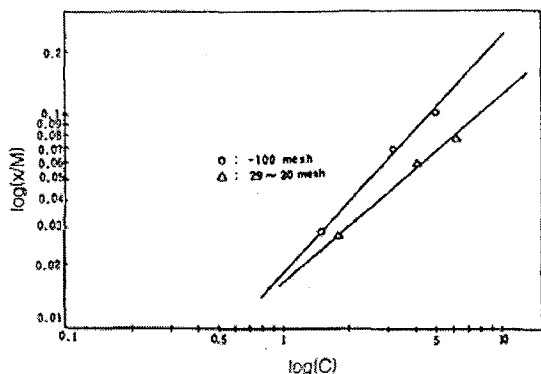


Fig. 12. Freundlich plot of adsorption isotherm of Zn on activated carbon.

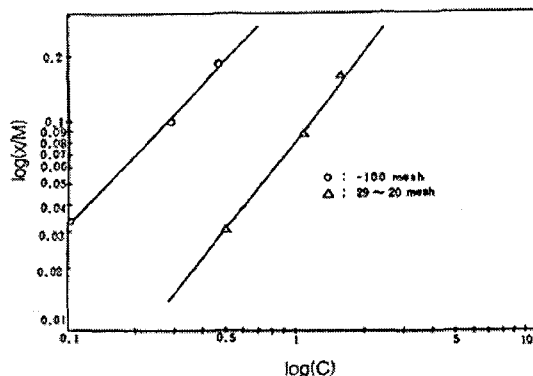


Fig. 13. Freundlich plot of adsorption isotherm of Cd on activated carbon.

착 용량을 나타내고, 기울기(1/n)는 평형농도에 대한 흡착량의 의존성을 나타내는데 유용하다.^{10,11)} 흡착평형관계를 log 형태의 Freundlich 식으로 표시하여 Fig. 11, Fig. 12, Fig. 13과 같은 직선 관계를 얻을 수 있었다.

이 직선식에서 기울기 1/n을 구하면 Cu (-/100 mesh:0.16, 29/20 mesh:0.2), Zn(-/ 100 mesh: 0.16, 29/20mesh:0.01), Cd(-/100mesh:0.5, 29/20mesh: 0.15)

Table 2. Removal efficiency of each ion according to variation of activated carbon concentration(%)

Ion	Activated carbon Particle size (g)		Activated carbon (g)		
			0.05	0.1	0.3
Cu	-/100 Mesh		87	92	97
	29/20 Mesh		84	88	95
Zn	-/100 Mesh		50	68	85
	29/20 Mesh		38	59	82
Cd	-/100 Mesh		95	97	99
	29/20 Mesh		84	89	95

Table 3. Result obtained from batch tests

Ions	Particle size (mesh)	mg	Initial concentration (mg/L)	Equilibrium concentration (mg/L)	Adsorption quantity (mg/L), x
Cu	-/100	0.05	10	1.3	8.7
		0.1	10	0.8	9.2
		0.3	10	0.3	9.7
	29/20	0.05	10	1.6	8.4
		0.1	10	1.2	8.8
		0.3	10	0.5	9.5
Zn	-/100	0.05	10	5.03	4.97
		0.1	10	3.2	6.8
		0.3	10	1.5	8.5
	29/20	0.05	10	6.2	3.8
		0.1	10	4.1	5.9
		0.3	10	1.8	8.2
Cd	-/100	0.05	10	0.46	9.54
		0.1	10	0.29	9.71
		0.3	10	0.1	9.9
	29/20	0.05	10	1.6	8.4
		0.1	10	1.1	8.9
		0.3	10	0.5	9.5

임을 알 수 있다. 일반적으로 Freundlich 등온흡착식에서 $1/n$ 값이 0.1 -0.5 이면 흡착이 용이하게 일어나고, 2 이상이며 흡착이 어렵다고 알려져있다.¹²⁾ Cu, Cd 이온의 경우 $1/n$ 이 Cu 0.16-0.2, Cd 0.15-0.5 로서 Freundlich 흡착식에는 잘 적용 되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

입상활성탄을 이용한 Cu, Zn, Cd 이온의 흡착특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 입상활성탄에 의한 중금속 흡착 특성은 수용액의 pH에 크게 영향을 받았다. Cu, Cd, Zn 이온은 수용액의 알카리 영역에서 흡착 효과가 좋았으며, 수산화물로 침전 형성에 의해 중금속 제거가 일어나고 있는 것으로 판단된다.
- 2) 입상활성탄의 반응시간에 따른 Cu, Cd, Zn 이온들의 흡착 특성은 흡착 시간은 빠르게 진행됨을 알 수 알 수 있었고, 15분 정도에서 흡착 평형에 도달함을 볼 수 있었다.
- 3) 활성탄의 농도변화에 따른 흡착 특성은 일정농도에 대하여 적정량의 활성탄을 사용하는 것이 효과적인 것으로 나타났으며, Cu, Cd 이온은 저농도에서 흡착효과가 상승함을 확인하였다.
- 4) 평형등온실험 결과 중금속-GAC계는 Freundlich 평형등온식에 잘 적용되었고, Freundlich 흡착등온식으로부터 흡착강도의 지표가 되는 Cu, Cd 이온의 $1/n$ 값은 Cu 0.16-0.2, Cd 0.15-0.5 이었다.

참 고 문 헌

- 1) Radeka, K.H., Ger. 1984, Patent, 212028.
- 2) Parker, G. R., 1995, J.R, Adsorption, 1, 113-132.
- 3) Bereket, G., A. Z. Aroguz and M. Z. Ozel, 1977, Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aquous Solutions by Adsorption on Bentonite, J. Colloid and Interface., 187, 338-343.
- 4) Adamson, A.W., 1982, Physical Chemistry of Surface, Interscience Pub, Wiley, New York, 175-200pp.
- 5) 濟止一良, 上田榮造, 1983, 水質汚濁와 防止技術, 58-63.
- 6) 柳井弘, 1982, 活性炭讀本, 日刊工業新聞社, 54-70.
- 7) 稿本建治, 1972, 水處理技術, 13, 37.
- 8) Angove, M. J., B. B. Johnson and J. D. Wells, 1997, Adsorption cadmium (II) on kaolinite, Colloids and Surface A, 126, 137-147.
- 9) 박덕수, 원미숙, 정의덕, 심윤보, 1999, Removal Efficiency of Heavy Metal in water by Humic acid, 대한환경공학회지, 21, 669-676.
- 10) 정의덕, 김호성, 원미숙, 윤장희, 박경원, 백우현, 1999, 국내산 황토를 이용한 수용액중의 Pb(II), Cu(II), Cr(III) 및 Zn(II)이온의 흡착 특성, 한국환경과학회지 8(4), 497-502.
- 11) 박함용, 신정훈, 김정우, 이창하, 김우식, 1999, 입상활성탄과 활성탄소섬유에 의한 수용액상에서의 Cr(VI), Pb(II), Ni(II)의 흡착특성, 한국공업화학회지, 37(2), 198-204.
- 12) Rawai, J. P., S. M. U. Iraqi and R. P. Singh, 1998, Colloids and Surfaces A, 117, 183-188.