

# A Study on the Characteristics and Surface Modification of the Zeocarbon for Water Treatment

Seo-A Kim, Ji-Sook Hong, Jeong-Kwon Suh<sup>◆</sup> and Jung-Min Lee

Applied & Engineering Chemistry Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

<sup>◆</sup>e-mail: jk.suh@kriict.re.kr

(Received May 3, 2005; Accepted August 18, 2005)

## Abstract

The objective of this study was to investigate the possibility of application for water treatment using the zeocarbon. The zeocarbon was mixture of zeolite and activated carbon. In general, the application of commercial zeocarbon to water treatment is difficult because of weak strength in water and the high pH value of effluents after water treatment. Therefore, we have modified the surface of zeocarbon. For the surface modification, we used the acid treatment to make surface functional group. As a result of modification, was created functional group on zeocarbon surface and was formed mesopore in zeocarbon. The surface modified zeocarbon was applied to removal of nitrogen. In removal experiments of nitrogen, removal efficiency was very high. And, strength of zeocarbon after water treatment and pH of effluents were stabilized. This indicates that the surface modified zeocarbon was easy to recover and reuse. Consequently, our results were shown the possibility of application for water treatment using the surface modified zeocarbon.

**Keywords :** Zeocarbon, Surface modification, Water treatment

## 1. 서 론

활성탄(activated carbon)은 넓은 의미로 amorphous carbon-based materials을 포함하는 물질로서 다공성(porosity)과 넓은 표면적을 가지며, 미세 세공에 의한 우수한 흡착 특성으로 오래전부터 효과적인 흡착제로 관심을 받아온 소재이다. 이러한 발달된 미세 세공과 높은 흡착 용량에 의하여 수중에 존재하는 용존 유기화합물(DOC: Dissolved Organic Carbon) 제거나 [1] 공기 정화, 폐수의 고도 처리 등 환경 분야는 물론 공업적으로도 용제 회수 및 촉매 등에 광범위하게 적용되고 있다[2, 3]. 뿐만 아니라 전기 화학적 특성으로 여러가지 전기 부품의 전극으로 사용되고 있어 많은 분야에서 각광을 받고 있다[4]. 한편 제올라이트(zeolite)는 결정성 분자 크기의 규칙적인 세공을 가지고 있다. 이에 따라 골격 구조에 존재하는 산소 이온에 배위된 양이온의 크기를 조절함으로써 세공 입구 크기를 조절하여 미세 분자들의 물리적인 분리를 가능하게 하는 물질이다. 더불어 균일한 세공경으로 인하여 분자체, 흡착 분리제, 건조제, 이온 교환제, 세제 밀더용, 촉매 뿐 아니라 도축장 폐수의 색도 제거, 조류의 침강 제거, 폐수중의 금속 제거 등에도 응용되어 왔다[5]. 따라서 제올라이트는 높은 양이온 교환능과 가스에 대한 선택적 흡착력이 우수하여 다양한 환경 분야에 연구 및 적용이 이루어진 소재라 할 수 있다.

이와 같은 활성탄과 제올라이트의 우수한 특성을 동시에 가지고 있는 복합체 제오카본(zeocarbon, 상품명)을 이용하여 수중에 존재하는 오염 물질 제거에 적용하고자 하였다. 제오카

본은 제올라이트와 활성탄 혼합물을 무기결합제(binder)를 사용하여 입상화시킨 것으로, 우수한 유기물 흡착 및 양이온 교환 특성을 가지고 있을 뿐 아니라 강도가 높고 구형이므로 마찰에 의한 여재 손실이 거의 없다는 장점을 가지고 있다. 현재 제오카본은 저농도 암모니아, 아민류, 일산화탄소, 질소산화물을 흡착 제거하기 위한 탈취용이나 담배 필터, 신선도 유지 용도 등에 활용되고 있다. 그러나 현재 시판되고 있는 제오카본은 기상용으로서 수중에 장시간 존재하게 되면 강도가 약해지고 초기의 구형 형태 유지가 곤란하게 되어 회수 및 재생에 어려움을 초래하였다. 또한 제오카본 구성 성분들의 용출로 인하여 탁도를 유발하고 처리수의 pH를 상승시키는 등 실제 공정에 적용하는데 여러가지 문제점을 야기하였다. 이러한 수처리에 적합하지 못한 단점을 해결하고자 본 연구에서는 제오카본의 표면 처리를 실시하였다.

표면 개질의 한 방법인 산에 의한 개질 방법은 surface functionality, 즉 다양한 흡착질에 대한 흡착과 이온 교환 특성을 향상시키고[6] 흡착제 표면의 화학적 물성을 변화시키기 위한 방법이다[7, 8]. 본 연구에서 산처리의 주 목적은 제오카본 안에 존재하는 활성탄의 염기성 표면에 산소를 함유한 작용기를 만들어 흡착능을 개선하기 위함이다[9]. 구체적으로, 형성된 작용기는 흡착제 표면에 친수성을 갖게 하면서 염기적 성질을 산성으로 바꾸어 주기 때문에 극성 분자와 염기성 분자에 대한 흡착 또는 이온 교환능을 증가시킬 수 있다[9, 10]. 따라서 이러한 목적을 이루고자 본 연구에서는 제오카본을 산처리하여 표면 개질하고 수처리 적용 가능성을 살펴보았다. 대

상 물질로는 수중에 존재하는 영양염류중 부영양화나 녹조, 적조 등의 생성으로 하천의 자정 작용에 악영향을 미치며, 인간이 음용시 큰 위해를 끼치는[11-13] 질소화합물중 가장 대표적인 암모니아성 질소와 질산성 질소로 정하였다. 이러한 질소화합물 제거에 대한 회분 실험을 실시하여 그 결과를 토대로 산처리로 표면 개질한 제오카본의 수처리 적용 가능성을 모색하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험 재료 및 제오카본의 산처리

본 연구에서 사용된 제오카본은 전라북도 익산시 소재 제오빌더社의 시판품으로 제올라이트와 활성탄 두 성분이 한 과립 형태 안에 함께 존재하고 있다. 따라서 제올라이트에 의한 이온 교환 특성과 활성탄에 의한 흡착 등의 우수한 효율을 기대할 수 있었다. 제오카본은 그 안에 함유되어 있는 제올라이트 결정의 종류에 따라 4A type과 5A type 두 종류로 나뉘게 된다. 여기서 4A type의 이온 결정이  $\text{Na}^+$ 이고 5A type은  $\text{Ca}^{2+}$ 라는 점을 감안하여, 일반적으로 알려져 있듯이  $\text{Ca}^{2+}$ 가  $\text{Na}^+$ 보다 물에 대한 용해성이 작으므로 용해도가 비교적 낮아 강도가 유지될 것이라 예상되는 5A type 제오카본을 택하여 표면 개질하였다.

제올라이트와 활성탄의 개질 방법으로는 금속 이온을 이용한 환원 방법[14], 금속철을 이용한 표면 처리[15], 열처리[8], 산처리[7, 9, 16, 17] 등 여러 방법들이 이미 문헌에 보고 된바 있으며, 본 연구에서는 산에 의한 표면 산화 방법을 택하였다.

제오카본 산화 과정 동안 형성되는 작용기는 산 용액 종류, 산화 온도, 시간, 제오카본의 화학적 구성, 표면 물성 등의 화학적 변수들에 의존한다. 따라서 이러한 흡착제 산화에 대한 많은 연구들이 수행되었음에도 불구하고 사용한 원료 물질과 산 용액 및 산화 조건 등이 모두 다르므로, 기존 연구 결과를 토대로 산처리 조건을 도출한다는 것은 어렵다[6]. 또한 본 연구에서는 제오카본의 산처리시 제오카본에 존재하는 제올라이트의 주 골격인 알루미늄이 산에 약한 특성을 가지므로 본래의 결정 구조 및 특성을 유지하도록 하는 것에 주 관점을 두었다. 이와 더불어 제오카본 표면에 작용기가 최대한 존재하도록 하였다. Fig. 1은 산처리에 의한 표면 개질 방법을 간단히 도시한 것으로 구체적인 산처리 과정은 다음과 같다.

산 용액으로는 0.5N, 1N, 2N, 3N 염산 용액을 제조하여 사용하였다. 제오카본을 30~35 mesh 사이로 체거름한 후 제오카본과 산 용액의 중량비를 1:1.5 및 1:2로 각각 혼합하여 상온에서 2시간 동안 충분히 표면을 산화하였으며, 온도에 의한 영향을 살펴보기 위하여 55 °C로 온도를 높여 산처리를 실시하였다. 각 조건에서 산처리한 후 표면에 생성된 작용기 이외의 영향을 배제하기 위하여 처리 후 세척액내  $\text{Cl}^-$  이온이 존재하지 않을 때까지 충분히 수세하여 115 °C에서 하루 동안

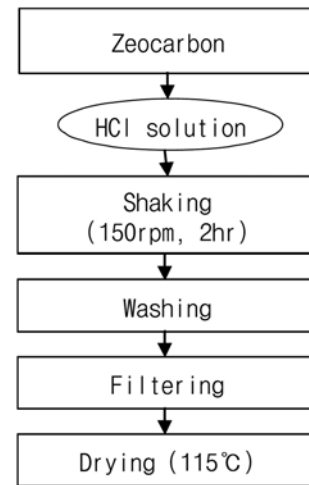


Fig. 1. Surface modification procedure of zeocarbon.

건조하였다. 건조된 시료는 수증기 및 기타 기체의 흡착을 방지하기 위하여 desiccator에 보관하여 사용하였다.

### 2.2. 제오카본의 특성 분석

제오카본 표면에 생성되는 작용기 양의 정성적 평가를 위하여 Bomb Calorimeter(1261 Isoperibol, Parr社., USA)로 발열량을 조사하였으며, 산처리 후 강도 변화는 FS-1010을 이용하여 살펴보았다.

산처리하여 표면 개질한 제오카본 성분중 제올라이트의 결정성은 X-선 회절 분석기(X-ray diffraction Analyzer, Rigaku, medel D/MAX-IIIB)에 의해 Ni-Filter를 통과시킨  $\text{CuK}\alpha$  radiation으로  $2\theta = 5\sim 50^\circ$  범위에서 측정하였다.

산처리 후 표면 상태는 주사식 현미경(SEM, Scanning Electron Microscopy, PHILIPS, model XL30SFEG)으로 살펴 보았으며, 산처리 후 화학적 성분 조성 변화는 EDS(EDAX, model Phoenix)로 분석하였다.

시료의 비표면적 및 기공 특성은 질소 등온 흡착기(ASAP 2010, Micrometrics, USA)로부터 질소 흡착법을 이용하여 질소 가스 흡착 등온선으로부터 유추하였다.

산처리 후 세척액 내의  $\text{Cl}^-$  이온의 존재 여부는 Orbeco-Hellige(model 975-MP)를 사용하여 분석하였고 pH는 Orion사의 ROSS™ pH electrode로 측정하였다.

### 2.3. 제오카본을 이용한 수처리 적용

2.2의 분석 결과를 바탕으로 제오카본에 존재하는 제올라이트와 활성탄의 특성을 유지함과 동시에 수처리 후 강도를 유지하기에 적합하다고 판단되는 산처리 제오카본을 택하였다. 선택한 제오카본을 이용하여 암모니아성 질소와 질산성 질소 제거 회분 실험을 실시하여 수처리 적용 가능성을 파악하였다. 본 회분 실험에서는 0.003 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  인공 모액을 제조

하여 사용하였으며, 반응 후 0.45  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후 암모니아성 질소와 질산성 질소 잔류 농도를 분석하여 제거 특성을 정량적으로 확인하였다. 암모니아성 질소 잔류 농도 분석은 Orion사의 Ammonia electrode 720A를 이용하였고 매 분석전마다 표준 용액을 사용하여 보정한 후 측정하였으며, 질산성 질소는 Hach사의 DR/4000 분석기를 사용하여 분석하였다. 암모니아성 질소 및 질산성 질소와 더불어 생성 가능한 물질인 아질산성 질소는 본 회분 실험이 산소를 공급하지 않은 상태에서 이루어졌고 아질산성 질소가 매우 불안정한 상태이므로 분석에서 제외하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 작용기 생성량의 정성 분석

산처리 후 실제로 제오카본 표면에 작용기가 생성되는지 여부를 판별하고, 처리하는 산 농도에 따른 작용기 생성량 변화를 파악하기 위하여 발열량을 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에 보여지듯이 처리하는 산 농도 증가에 따라 발열량이 높아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 Carbon 표면에 존재할 수 있는 작용기인 Carbon-bound hydrogen(-H)이 생성[9]되었기 때문이라고 예측된다. 제오카본 표면에 생성된 작용기인 Carbon-bound hydrogen(-H) 이외에 잔존하는 free HCl은 충분한 수세를 통하여 제거하였고, free -OH나 H<sub>2</sub>O 등의 영향은 산처리 전과 상호 비교를 통하여 발열량 증가 결과에 대한 이들의 영향은 배제하였다. 이러한 hydrogen 함량 증가는 연소 시 화염의 전달성을 향상시키므로[18] 처리하는 산 농도가 진해질수록 hydrogen, 즉 생성되는 작용기 양이 많아져 발열량이 증가하는 것이라 판단된다. 따라서 작용기 생성량 관점에서 본다면 처리하는 산 농도가 높을수록 본 연구에 유리할 것으로 보인다.

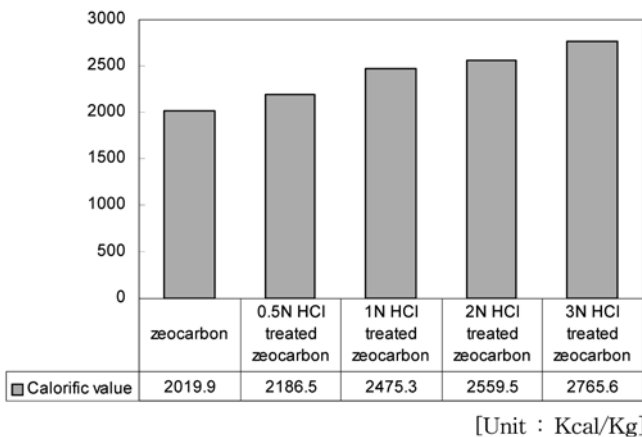


Fig. 2. Calorific value of the surface modified zeocarbon as a function of acid concentration.

#### 3.2. 결정 구조 분석

표면 개질 후 결정 구조 변화를 통하여 제오카본 내에 존재하는 제올라이트의 특성을 유지하는지 살펴보기 위한 X-선 회절 분석 결과를 산처리 전 제오카본과 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)와 (b)는 제오카본과 산 용액의 중량비가 각각 1:2 및 1:1.5를 나타낸다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 산 농도 증가에 따라 제오카본의 peak intensity가 낮아지는 경향이 뚜렷하였다. 처리하는 염산 용액의 농도가 0.5 N일 때 peak intensity가 낮아지기 시작했으며, 1 N 염산 용액으로 처리된 제오카본의 경우 본래 제오카본보다 peak intensity가 절반 이상 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 제오카본에 비하여 산 용액량이 과다하여 제오카본 표면에 작용기가 생성되는 속도보다 제올라이트의 결정 구조 파괴 속도가 더 빠르기 때문이라 판단된다. 따라서 제오카본과 산 용액 중량비를 1:2로 한다면 제올라이트 결정 구조 유지가 어렵다고 판단되었으므로, 제

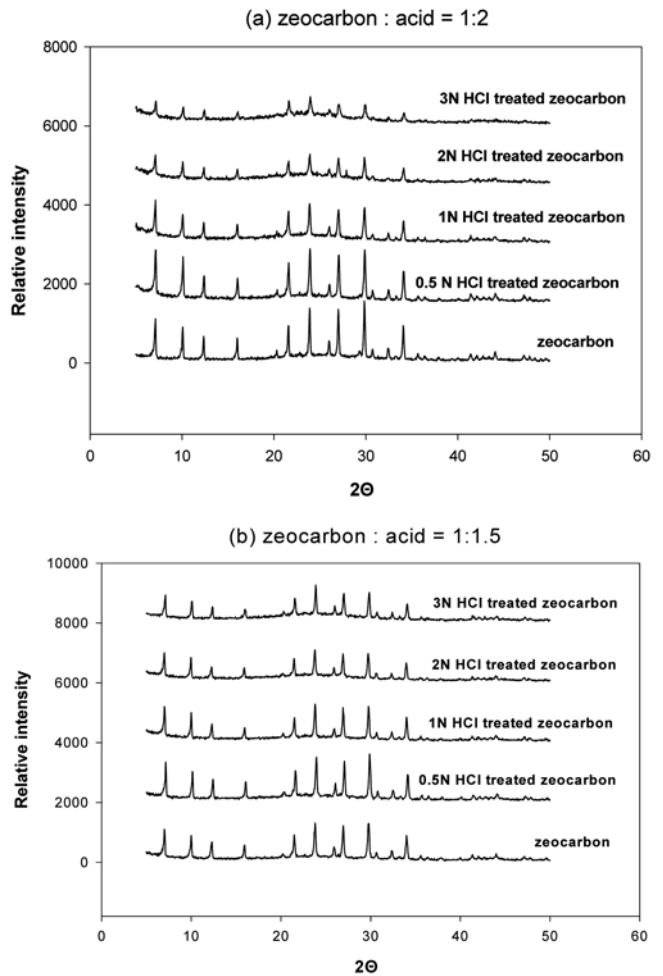


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the surface modified zeocarbon. (a) zeocarbon : acid = 1:2; (b) zeocarbon : acid = 1:1.5 (room temp.)

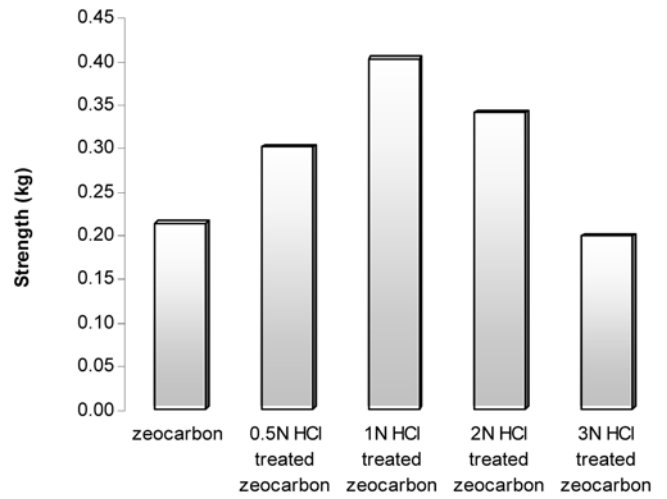
오카본과 산 용액의 증량비를 1:1.5로 바꾸어 처리한 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다. 0.5 N 염산 용액으로 처리시에는 오히려 peak intensity가 약간 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 낮은 농도의 산에 의하여 제오카본에 존재하는 불순물이 제거되었기 때문이라 판단된다. 그러나 1 N 염산 용액으로 처리시 peak intensity가 낮아지기 시작하고 산 농도가 증가할수록 제올라이트 특성 peak이 거의 존재하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 산처리 진행으로 제올라이트 골격인 알루미늄을 대부분 잃어버려 제올라이트 구조 붕괴에 의하여 원시료는 무정형 실리카로 변형되고 본래의 결정 구조를 상실하게 되는 것[19]이라 판단된다. 이러한 결과들을 바탕으로 제오카본과 산 용액의 증량비는 제올라이트 결정 구조 유지에 적합한 1:1.5로 정하였다. 또한 산처리시 처리 온도에 대한 영향을 파악하기 위하여 55 °C에서 산처리한 결과 peak intensity가 상온에서 처리한 Fig. 3과 비교하여 큰 차이가 없었다. 그러므로 이후의 산처리는 가온 공정이 불필요하므로 상온에서 모든 산처리 과정이 완료될 수 있도록 하였다.

### 3.3. 화학 조성 분석

산처리 후 제오카본의 화학적 조성을 살펴본 결과 제오카본의 주성분은 carbon, oxygen, silica, alumina 등이었고, 처리한 산 농도에 따른 Si/Al 몰비 및 산소 함량을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 산 농도가 진해질수록 용출되는 알루미늄 양이 많아져 Si/Al 몰비가 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 X-선 회절 분석 결과와 일치하여 제올라이트 주 골격인 알루미늄 감소[20]에 의한 것이라 판단된다. 뿐만 아니라 높은 농도의 산처리 후, 산 용액 내에 겔화(gelation) 현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상 역시 높은 농도의 산에 의해 제올라이트에 존재하는 대부분의 알루미늄이 용출되었기 때문이라고 판단되었다. 또한 산소를 포함하는 산성 작용기의 생성 가능성을 판별하기 위하여 산소 함량을 알아본 결과 Table 1과 같이 처리하는 산 농도 증가에 따른 산소 함량의 차이는 거의 변화가 없었다.

**Table 1.** Si/Al molar ratio and oxygen content of the surface modified zeocarbon

Sample	Si (At %)	Al (At %)	Si/Al	O (At %)
zeocarbon	4.10	2.90	1.41	23.34
0.5 N HCl treated zeocarbon	4.76	2.82	1.69	24.11
1 N HCl treated zeocarbon	5.13	2.81	1.83	24.52
2 N HCl treated zeocarbon	5.28	2.29	2.31	23.23
3 N HCl treated zeocarbon	5.95	2.30	2.56	23.87



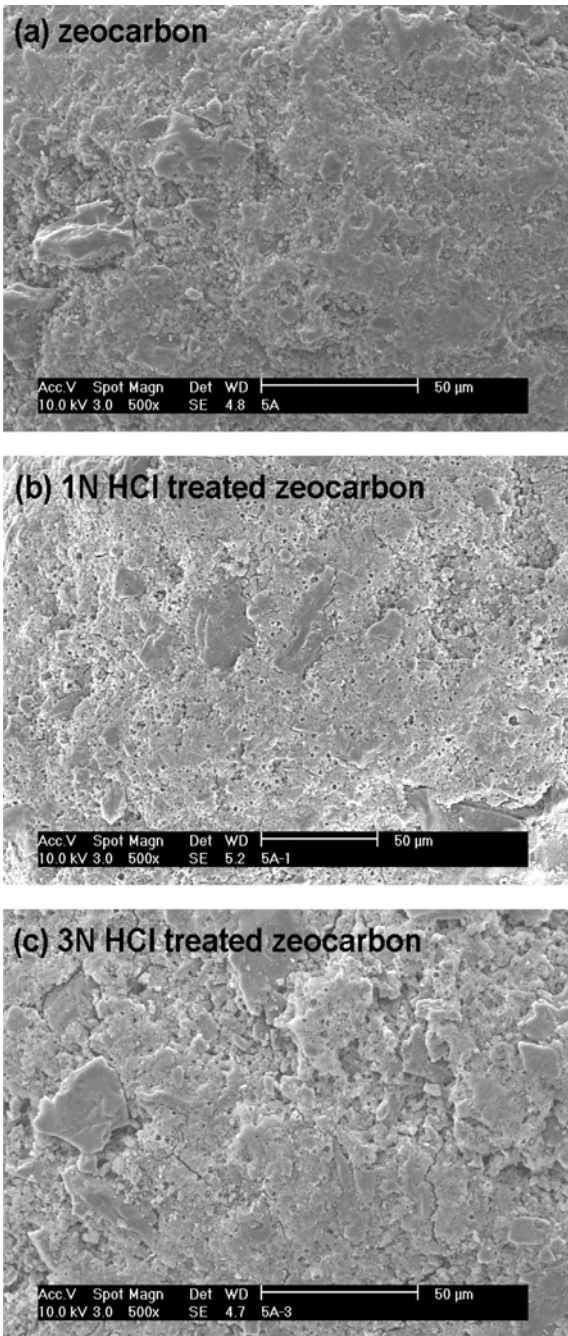
**Fig. 4.** Comparison of strength after surface modification by acid.

### 3.4. 강도 분석

제오카본 제조시에 사용되는 무기결합체가 수용성이므로 제오카본이 오랜 시간 수중에 존재하는 경우 강도가 낮아지게 된다. 따라서 제오카본을 수처리에 적용하기 위해서는 강도 유지가 전제되어야 한다. 이에 따라 산처리에 의한 개질 전과 후로 비교한 강도 평가 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 제오카본으로 표기된 것은 산 용액 대신 증류수를 제오카본과 혼합하여 염산 용액으로 처리하는 조건과 동일하게 처리한 후 강도 분석을 한 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 산처리 전과 비교하여 산처리 후 제오카본의 강도가 증가하는 경향을 나타내었다. 특히 1 N 염산 용액으로 처리한 제오카본의 경우 산처리 하지 않은 제오카본 보다 강도가 47% 증가하여 가장 높았다. 그러나 산 농도가 1 N 보다 진한 2 N의 경우 강도가 다소 낮아졌으며, 3 N 염산 용액으로 처리한 제오카본은 오히려 산처리 하지 않은 제오카본 보다 강도가 낮게 나타났다. 이것은 화학 조성 분석 결과를 뒷받침하여 높은 산 농도에 의한 제올라이트 결정 구조 붕괴에 의한 것으로 보인다. 이러한 강도 분석 결과 뿐 아니라 육안으로 식별이 가능할 만큼 용출된 제오카본 구성 성분에 의하여 처리 후 산 용액의 탁도가 높아짐을 알 수 있었다. 따라서 수처리 적용을 위한 본 연구에서 제오카본을 산처리하는 염산 용액의 농도는 강도 유지에 적합한 1 N로 결정하였다.

### 3.5. SEM 분석

산처리 후 제오카본 표면 상태 변화를 알아보기 위하여 산처리 전과 비교한 제오카본의 SEM image를 살펴본 결과 Fig. 5와 같았다. 산처리 전과 비교하여 산처리 후, 제오카본 표면 불순물의 많은 양이 제거 되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 수처리시 내부 세공으로 오염물 접근이 용이[9]해 질 수 있



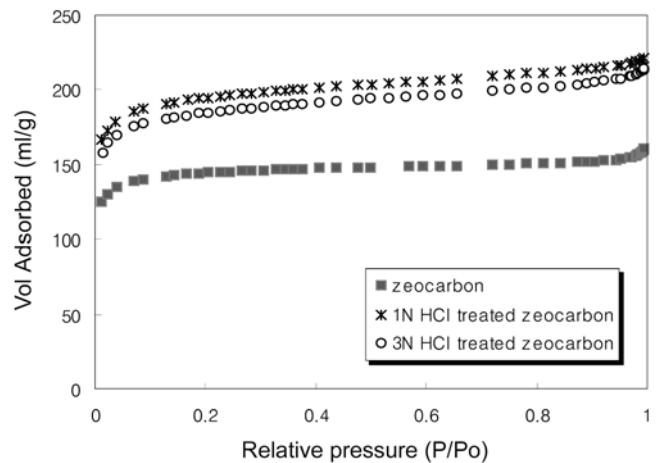
**Fig. 5.** SEM photographs of the surface modified zeocarbon. (a) zeocarbon; (b) 1 N HCl treated zeocarbon; (c) 3 N HCl treated zeocarbon

음을 예측할 수 있다. 또한 Fig. 5(b)에서 보이듯이 1 N 염산 용액으로 처리한 제오카본 표면에 많은 세공이 발달되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 5(c)에서 3 N 염산 용액으로 처리한 제오카본 표면은 균열이 생기는 등 표면이 균일하지 못한 것을 알 수 있었다. 따라서 이러한 SEM image 분석 결과는 강도 분석시 3 N 염산 용액으로 처리된 제오카본의 강

도가 낮아지는 현상을 뒷받침 해주는 것이라 할 수 있다. 이러한 결과들을 통하여 처리하는 1 N 염산 용액의 농도가 가장 적절하다고 할 수 있었다.

**3.6. 산처리 제오카본의 기공 특성 분석**

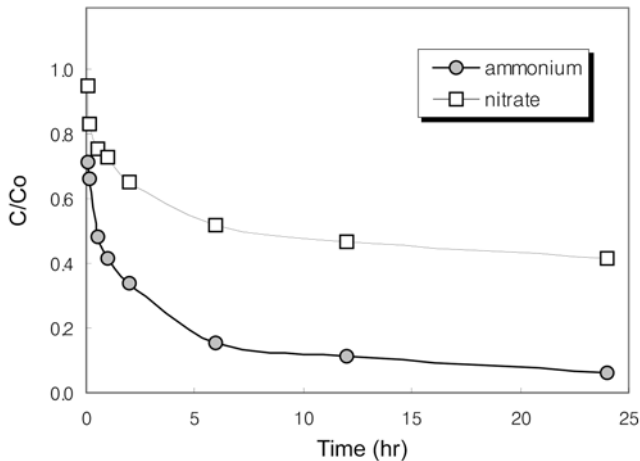
흡착제의 산처리 후 흡착 특성은 세공 구조에 따라 큰 영향을 받게 된다[20]. 그러므로 산처리에 의한 제오카본의 세공 구조 변화를 Fig. 6과 같이 질소 흡착 등온선으로부터 유추하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 산처리 전과 비교하여 산처리 후 흡착 등온선의 기울기가 높아진 것을 알 수 있었다. 이것은 제오카본 본래의 미세 세공이 메조 세공으로 변화하면서 상대 압력(P/P<sub>0</sub>)이 증가함에 따라 흡착량이 많아지는 결과라 판단된다. 따라서 이러한 메조 세공은 미세 세공보다 수중에 존재하는 오염물 접근이 더 용이해지기 때문에 수처리에 유리하게 작용할 것으로 보인다. 따라서 1 N 염산 용액으로 표면 개질한 제오카본은 비표면적(BET surface area)이 가장 크고 메조 세공 발달로 수처리시 흡착 능력이 가장 우수할 것이라 판단하였다. 제오카본 안에 존재하는 활성탄의 일부 막혀있던 미세 세공이[21] 산처리 과정을 통하여 씻겨져 미세 세공의 입구가 열렸기 때문에 Table 2와 같이 산처리 후 비표면적이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 산처리 동안 산 용액에 존재하는 H<sup>+</sup>(proton)가 제올라이트내 Ca<sup>2+</sup>로 대체되었기 때문이라 판단된다[22].



**Fig. 6.** Nitrogen adsorption isotherms of the surface modified zeocarbon.

**Table 2.** Adsorption properties of the surface modified zeocarbon

Sample	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
zeocarbon	542.5	0.248
1 N HCl treated zeocarbon	728.6	0.342
3 N HCl treated zeocarbon	709.1	0.339



**Fig. 7.** Removal efficiency of ammonium and nitrate using the surface modified zeocarbon. (C<sub>0</sub> : 0.003 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 20 g zeocarbon/0.2 l, room temp.)

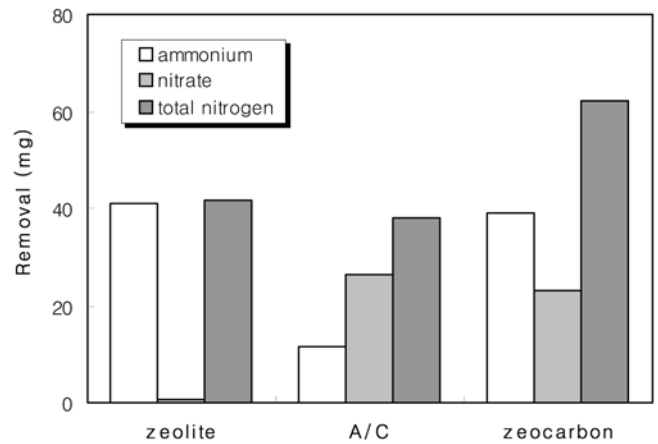
### 3.7. 수중 질소화합물 제거 특성

이상의 분석 결과를 바탕으로 수처리 적용시 가장 적합하다고 판단되는 산처리 제오카본을 결정하였다. 즉 1N 염산 용액을 사용하여 1:1.5의 제오카본과 산 용액의 중량비로 상온에서 처리한 제오카본을 택하였다. 선택한 제오카본을 이용하여 수처리 적용 가능성을 평가하기 위한 회분 실험을 실시하였다.

0.003 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 용액 0.2 l 에 표면 개질한 제오카본 20 g 을 주입하고 시간에 따른 암모니아성 질소와 질산성 질소 잔류 농도를 분석한 결과 Fig. 7과 같다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 12시간 반응 후 현 농도에서 암모니아성 질소의 95%, 질산성 질소의 60%로 높은 제거 효율을 나타냈다. 제올라이트에 의한 암모니아성 질소의 높은 선택도는 일반적으로 알려져 있듯이 높은 제거율을 나타내었다고 할 수 있다. 그러나 다른 연구에서 보고된 바와 같이 비극성을 띄는 활성탄에 의한 음이온인 질산성 질소의 제거가 거의 불가능함에도 불구하고, 본 연구에서는 비교적 높은 질산성 질소 제거 효율을 나타내었다고 할 수 있다. 이것은 제올라이트가 가지는 암모늄 이온에 대한 높은 선택도 및 활성탄의 우수한 흡착 특성에 의한 것일 뿐 아니라 산처리에 의해 표면에 생성된 작용기[18, 23]와 암모니아성 질소 및 질산성 질소의 화학적 흡착에 의한 결과라 판단된다. 또한 개질전 제오카본과는 달리 처리수의 pH가 중성 영역으로 안정적이며, 수처리 후 제오카본의 강도가 지속적으로 유지되어 수처리 적용에 매우 유리한 결과를 얻을 수 있었다.

### 3.8. 상용화 흡착제와의 비교

산처리 제오카본에 의한 수중 질소화합물 제거능을 보다 객관적으로 평가하기 위하여 상용화되고 있는 제올라이트와 활성탄을 이용하여 비교 실험을 실시하였다. 사용된 제올라이트



**Fig. 8.** Removal characteristics of nitrogen as a function of the surface modified absorbents. (C<sub>0</sub>: 0.003 M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, 20 g absorbent/0.2 l, room temp.)

는 제오카본과 같은 이온 결정성을 갖는 입상 제올라이트를 사용했으며, 단위 중량당 약 850 m<sup>2</sup>의 비표면적을 갖는 활성탄을 사용하였다. 이러한 제올라이트 및 활성탄을 제오카본의 표면 개질 방법과 동일하게 산처리한 후 각각 회분 실험한 결과 Fig. 8과 같았다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 제올라이트는 암모늄 이온에 대한 우수한 이온 교환 특성으로 인하여 산처리 후에도 암모니아성 질소의 높은 제거능을 나타냈으며, 활성탄의 경우 제올라이트 및 제오카본과 비교하여 다소 높은 질산성 질소 제거능을 가지는 것으로 확인되었다. 그러나 본 연구에서 사용된 산처리 제오카본은 암모니아성 질소와 질산성 질소 각각의 항목 모두 제올라이트 및 활성탄과 대등한 제거능을 가졌다. 뿐만 아니라 총질소 개념으로 접근한다면 Fig. 8에서 보는 바와 같이 제올라이트와 활성탄보다 수중 질소화합물 제거에 더욱 우수한 효율을 나타낸다고 할 수 있었다.

## 4. 결 론

기상용 흡착제인 제올라이트와 활성탄의 복합체 제오카본을 산에 의하여 표면 개질하고 수처리 적용을 시도한 결과 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) 기상용 제오카본을 수처리에 적용하기 위해서는 우수한 오염 물질 제거 특성 뿐 아니라 수처리 과정 중 일정한 강도를 유지하여야 하며, 처리수의 pH가 중성 영역으로 안정해야 하므로 적절한 개질 방법이 필요하였다.

(2) 본 연구에서 선택한 산처리에 의한 표면 개질 후 X-선 회절 분석, 화학 조성 분석, 강도 분석, SEM image 분석 및 기공 특성 분석 등을 통하여 조사해본 결과 가장 적절한 산처리 조건은 다음과 같다. 즉 1:1.5의 제오카본과 산 용액 중량비로 1N 염산 용액을 사용하여 상온에서 산처리 하는 것이 가장 적절하다고 판단되었다.

(3) 표면 개질 제오카본을 이용한 수중 질소화합물 제거는 높은 제거 효율을 나타냈으며, 이는 상용화되고 있는 제올라이트나 활성탄과 대등한 암모니아성 질소 및 질산성 질소 제거능을 나타낼 뿐 아니라 총질소 제거량 측면에서 보면 가장 우월한 효과를 나타내었다.

(4) 수중 질소화합물 제거 과정을 거친 처리수의 pH가 중성이고 수처리 후 제오카본의 강도가 유지되어 회수 및 재생이 용이하였으므로, 이는 수처리 공정에 매우 유용하게 적용될 수 있는 가능성이 있음을 암시하였다.

따라서 본 연구에서 사용한 산 처리에 의한 제오카본의 표면 개질 방법은 수처리 적용에 적합하다고 판단되며, 향후 개질된 제오카본을 이용하여 질소화합물 뿐 아니라 기타 수중의 오염 물질 제거에도 충분한 가능성이 있을 것이라 판단되었다.

## 참고문헌

- [1] Kim, S. H.; Min, B. M. *Korean J. of Chem. Eng.* **1993**, *10*, 18.
- [2] Kurk, M.; Jaroniec, M.; Gadkare, K. P. *J. Colloid Interface. Sci.* **1997**, *192*, 250.
- [3] Barton, S. S.; Evans, M. J. B.; Hallilop, E.; MacDonald, J. A. F. *Carbon* **1997**, *35*, 1361.
- [4] Park, S. J.; Jang, Y. S. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *249*, 458.
- [5] Hong, J. S. "Removal of Ammonia Nitrogen in Effluents from Biological Treatment Processes by Domestic Natural Zeolite" M. S. Thesis, Chungnam National University, Daejeon, Korea, **1994**.
- [6] Choma, J.; Burakiewicz-Mortka, W.; Jaroniec, M.; Li, Z.; Klinik, J. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *214*, 438.
- [7] Lopez, F.; Medena, F.; Prodanov, M.; Guell, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *257*, 173.
- [8] Gomez-Serrano, V.; Acedo-Romos, M.; Lopez-Peinado, A.; Valenzuela-Calahorra, J. C. *Thermochimica Acta* **1997**, *291*, 109.
- [9] Sung, J. H. "Adsorption of Ammonia on Acid Treated Active Carbon" M. S. Thesis, Pohang University, Pohang, Korea, **1997**.
- [10] Sung, J. H.; Lee, K. H. *HWAHAK KONGHAK* **1999**, *37*, 158.
- [11] Lee, C. W.; Kim, W. K.; Yoon, T. K. Korean Institute of Chemical Engineers, Vol. 5, Suwon, Gyeonggi-do, Korea, 1999; p 709.
- [12] Bohdziewicz, J.; Bodzek, M.; Wasik, E. *Desalination* **1999**, *121*, 139.
- [13] Bouchard, D. C.; Surampalli, R. Y.; Williams, M. K. *J. AWWA* **1992**, *84*, 85.
- [14] Huang, C. P.; Wang, H. W.; Chiu, P. C. *Wat. Res.* **1998**, *32*, 2257.
- [15] Jo, Y. C. "Removal of NO<sub>3</sub>-N by FeCl<sub>3</sub>-treated Activated carbon" M. S. Thesis, Chosun University, Gwangju, Korea, **2000**.
- [16] Bhabendra, K. P.; Sandle, N. K. *Carbon* **1999**, *37*, 1323.
- [17] Abdel-Nasser, A.; El-Hendawy. *Carbon* **2003**, *41*, 713.
- [18] Rodrigues, M.; Walter, A.; Faaij, A. *Energy* **2003**, *28*, 1115.
- [19] Seo, G. "Adsorption and Catalytic Characteristics of Acid-Treated Chrinoptilolites" M. S. Thesis, Korea Advanced Institute of Science, Seoul, Korea, **1976**.
- [20] Jeong, S. W.; Kim, J. H.; Seo, G. *HWAHAK KONGHAK* **2001**, *39*, 157.
- [21] Park, G. G.; Yang, T. H.; Yoon, Y. G.; Lee, W. Y.; Kim, C. S. *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, *28*, 645.
- [22] Ozturk, N.; Bektas, T. E. *Journal of Hazardous Materials* **2004**, *112*, 155.
- [23] Christopher, A. T.; Wayne, E. M.; Mitchell, M. J. *Carbon* **1999**, *37*, 1207.