

표면 처리에 따른 입상활성탄 및 활성탄소섬유의 중금속 흡착

강광철^{1*} · 권수한¹ · 김승수² · 최종원² · 전관식²

¹충북대학교 화학과, ²한국원자력연구소
(2006. 6. 5. 접수, 2006. 7. 6. 승인)

Adsorption of heavy metal ions onto a surface treated with granular activated carbon and activated carbon fibers

Kwang Cheol Kang^{1*}, Soo Han Kwon¹, Seung Soo Kim²,
Jong Won Choi² and Kwan Sik Chun²

¹Department of chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-764, Korea

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

(Received June 5, 2006; Accepted July 6, 2006)

요 약: 본 연구에서는 산 표면 처리한 입상 활성탄(GAC)과 활성 탄소섬유(ACF)에 의한 Pb²⁺와 Ni²⁺ 이온의 흡착 특성을 고찰하였다. 산 표면 처리용액으로는 1.0 M 질산 용액을 사용하였다. GAC 와 ACF의 표면특성분석은 pH, 등전점(pH_{pzc}), 그리고 원소분석기를 사용하였으며, 비표면적과 기공구조는 77K에서 N₂ 등온흡착 방법으로 측정하였다. 본 실험결과 GAC 와 ACF를 산으로 표면 처리한 경우 산소를 포함한 작용기가 증가하였다. 이처럼 산 표면 처리에 의해 증가된 표면 작용기에 따른 GAC 및 ACF의 기공이 막힘에도 불구하고, acidic-ACF > untreated-ACF > acidic-GAC > untreated-GAC 순으로 중금속 흡착능이 증가하였다.

Abstract: In this study, the effect of an acidic treatment on granular activated carbon (GAC) and activated carbon fibers (ACF) was investigated for a Pb²⁺ and Ni²⁺ ion adsorption. 1.0 M nitric acid solution was used as the acid solution for the surface treatment. Surface properties of the GAC and ACF were characterized by the pH, elemental analysis and pH_{pzc} (pH of the point of zero charge). Their specific surface area and the pore structure were also evaluated by the nitrogen adsorption data at 77K. As a result, the acidic treatment led to an increase of the oxygen-containing functional groups. Furthermore, the adsorption capacity of the acid-treated GAC and ACF was improved in the order of acidic-ACF > untreated-ACF > acidic-GAC > untreated-GAC, though the decrease in specific surface area induced by a pore blocking of the functional groups was observed.

Key words : acidic treatment, adsorption, active carbon

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)42-868-8584 Fax : +82-(0)42-868-8198

E-mail: kokang@kaeri.re.kr

1. 서 론

1930년대부터 활성탄이 상수처리에 사용되고 있으며, 현재에도 수 처리에 사용되고 있는 활성탄은 제거 효율이 우수하고, 경제적인 측면에서 유용한 방법으로 알려져 있다.¹ 활성탄은 많은 세공에 의해 형성되는 비표면적이 500~1,700 m²/g에 달하고 20Å 이하의 미세세공이 발달되어 있어 이것이 큰 흡착 용량의 주요 요인이다. 특히 입상 활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)은 연속사용이 가능하고, 유지관리가 용이하며, 재생이 쉬워 반복사용이 가능한 장점이 있다.¹

한편, 아크릴, 페놀, 핏치 등을 전구물질로 하여 탄소소섬유를 제조하고 활성탄화시켜 만든 활성탄소섬유(Activated Carbon Fibers, ACF)는 활성탄과 제조공정은 유사하지만, ACF의 활성화 공정을 통해 발달한 구조가 거의 10Å 미만의 균일한 미세기공으로 이루어져 있어 비표면적이 활성탄에 비해 훨씬 큰 2,500 m²/g에 달한다.² 또한, 미세기공이 세공표면에 노출되어 있어 흡착속도가 기존활성탄에 비해 빠르고 안정성과 재생성이 좋고 섬유상이기 때문에 가공이 용이하여 새로운 흡착제로 많이 연구되고 있다.³ GAC와 ACF를 표면처리 할 경우 수용액 중 중금속 제거율이 증가하는 것으로 알려져 있다.⁴⁻⁶

따라서 본 연구에서는 우수한 흡착제로 널리 사용되고 있는 GAC와 ACF를 산 수용액에서 침적 표면처리하여 많은 산성 작용기를 도입시킴에 따른 비표면적 및 표면구조변화를 분석하였고, 중금속 물질인 Pb²⁺, Ni²⁺의 흡착실험을 통해 GAC와 ACF의 표면변화에 따른 흡착능의 증가를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 산 표면처리 방법

본 실험에 사용된 GAC는 일본 Junsei 사의 시약급 제품을, ACF는 일본 AdAll 사의 제품을 사용하였다. 이 GAC와 ACF는 불순물의 영향을 줄이기 위해 산 처리하기 전에 증류수에서 끓인 후, 이온교환수지를 통과한 증류수로 세척하여 100°C진공오븐에서 24시간 동안 건조 시켰다. 건조된 30 g의 GAC와 ACF를 각각 1 L의 1.0 M의 HNO₃용액에 침적 후 끓는점에서 2시간 동안 끓였다. 각 시료들을 이온교환수지를 통과한 증류수로 pH 6.5~7.5로 될 때까지 12시간 이상 세척한 다음, GAC와 ACF를 100°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

2.2 등전점 측정

등전점(point of zero charge)은 Norh⁷에 의해 제안된 증량적정법을 사용하여 측정하였다. HNO₃과 NaOH로 제조한 pH가 다른 3개의 용액 100 mL에 산 처리된 GAC와 ACF를 각각 0.05, 0.1, 0.5, 1, 5, 10g 가한 다음 25°C에서 24시간 교반한 후 pH를 측정하였다.

2.3 표면 관능기 측정

산 처리한 GAC와 ACF의 표면 작용기 변화를 확인하기 위하여 원소분석기(Fisons EA 1108, France)를 이용하였는데, 시료 약 2 mg을 주석 캡슐에 넣고 1,800°C에서 시료를 열분해 시킨 후 원소를 분석하였다.

2.4 GAC와 ACF의 기공 구조 측정

GAC와 ACF를 600K에서 잔류 압력을 10⁻³ torr 이하로 유지한 상태로 약 12시간 동안 탈기시킨 후, Autosorb-3B(Quantachrome, USA)를 이용하여 77K에서 상대 압력(흡착 기체의 압력/해당 기체의 포화 압력)에 따른 질소 기체의 흡착량을 측정하였다. 흡착등온곡선은 비표면적, 기공부피, 평균 기공직경 및 기공 크기분포등을 계산하기 위한 자료로 사용하였다.

2.5 Pb²⁺, Ni²⁺의 흡착 특성

1.0 mM의 Pb²⁺와 Ni²⁺ 각 용액 100 mL에 GAC와 ACF를 각각 0.5 g 씩 넣고, 용액의 pH를 2, 4, 6, 8, 10로 조절한 다음 Cu²⁺와 Ni²⁺의 농도 감소를 측정하였다. 또한, pH가 5인 조건에서 0, 20, 40, 60, 90, 120 분 경과한 경우 용액중 Pb²⁺와 Ni²⁺의 농도 감소 및 pH 변화를 측정하였다. Cu²⁺와 Ni²⁺의 농도는 ICP-AES(Jobin-Yvon JY24, France)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등전점 측정

등전점 측정은 활성탄의 흡착pH 범위를 정하는 방법으로서 산 표면처리하기 전후의 GAC와 ACF의 등전점(point of zero charge)을 Fig. 1~Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 표면처리 후의 GAC와 ACF는 Fig. 1의 표면처리 전과 비교하였을 때 pH 범위가 4정도 낮아졌다. 이러한 등전점의 변화는 표면 처리한 경우 더 넓은 pH범위의 수용액에서 금속이온을 흡착할 수 있음을 의미한다.^{8,9}

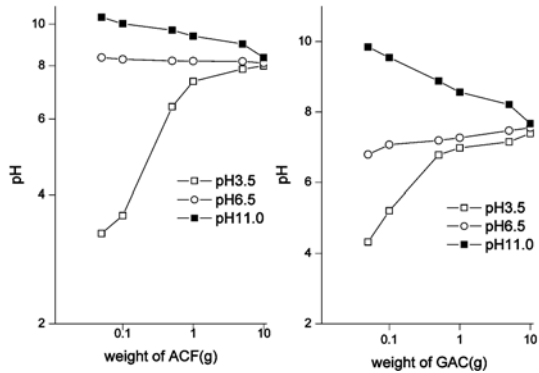


Fig. 1. Variation of pH as a function of the weight of untreated ACF and GAC in 100 mL solutions.

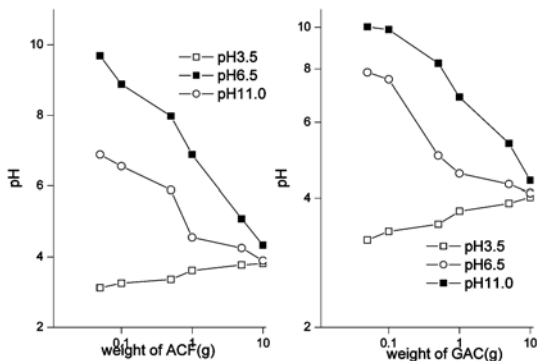


Fig. 2. Variation of pH as a function of the weight of 1.0M HNO₃ pretreated ACF and GAC in 100 mL solutions.

Table 1. Elemental composition of ACF and GAC

	C(wt%)	O(wt%)	Atomic ratio(O/C)
Untreated-ACF	97.95	0.30	0.31
Acidic-ACF	84.02	10.81	12.87
Untreated-GAC	97.88	0.28	0.29
Acidic-GAC	97.05	1.98	2.00

3.2. 원소분석

Table 1은 원소분석을 통한 GAC와 ACF의 탄소 및

Table 2. Surface area and porosity of ACF and GAC

	S _{BET} (m ² /g)*	V _{total} (cm ³ /g)**	V _{micro} (cm ³ /g)***	V _{meso} (cm ³ /g)****
Untreated-ACF	2,450	1.736	0.4022	1.272
Acidic-ACF	1,776	0.9613	0.3744	0.3959
Untreated-GAC	1,100	0.5673	0.2646	0.1449
Acidic-GAC	1,066	0.5506	0.2517	0.2203

* S_{BET}: surface area, ** V_{total}: total volume, *** V_{micro}: micro pore volume, **** V_{meso}: meso pore volume.

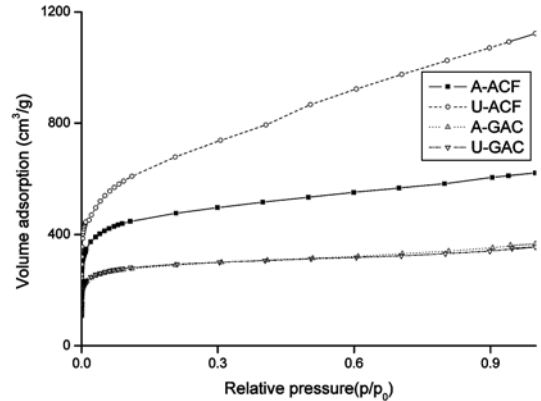


Fig. 3. Adsorption isotherms of N₂ at 77K on ACF and GAC.

■ A-ACF: HNO₃-pretreated ACF, ◇ U-ACF : untreated ACF, ▲ A-GAC: HNO₃-pretreated GAC, ▽ U-GAC : untreated GAC

산소 함량을 나타낸 것이다. 산으로 표면처리한 GAC와 ACF는 산소의 함량이 표면 처리하지 않은 GAC와 ACF 보다 증가하였는데 특히 ACF가 크게 증가하였다. 이는 산으로 표면처리할 경우 산소 작용기가 흡착제 표면에 증가함을 간접적으로 나타낸다.

3.3 GAC와 ACF 기공구조의 변화

0.005~1.0의 상대압력에서 질소 흡착량을 측정하여 흡착등온선을 얻은 것은 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 GAC와 ACF 모두 낮은 상대압력에서 질소를 빠르게 흡착하였으며, 더 이상 상대압력을 높여도 흡착량이 크게 증가하지 않았다. 이러한 현상은 초기 낮은 압력에서는 질소가 미세기공에 흡착하고, 높은 상대압에서의 작은 기울기는 흡착제 외부 표면의 다분자층 흡착에 기인한다고 알려져 있다.¹⁰ 동일한 상대압력에서 전체 질소 흡착량이 ACF가 GAC보다 큰 것은 표면적이 ACF가 GAC보다 큰 것을 의미한다. 산으로 처리한 경우 ACF는 약 30%정도 질소 흡착량이 감소한 반면, GAC는 크게 변하지 않았다. 이러한 현상은 산으로 표면 처리에 의한 산소

작용기가 기공을 막음으로써 생긴 결과로 shim¹⁰이 보고한 것과 일치하는 결과이다.

질소 등은 흡착 곡선으로부터 BET 법을 이용하여 GAC와 ACF의 비표면적(S_{BET}), 미세기공 부피(V_{micro}), 중기공 부피(V_{meso}), 전체 기공부피(V_{Total})를 Table 2에 나타내었다. 비표면적의 경우 GAC는 표면처리 전후 거의 변화가 없었다. ACF는 표면 처리하였을 때 2,450 m^2/g 에서 1,776 m^2/g 으로 약 27% 감소하였다.¹¹ 이는 표면처리한 ACF의 경우 전체기공부피가 크게 감소하였기 때문이다(Table 2).

3.4 중금속 흡착

GAC와 ACF의 산 표면처리에 의한 표면 성질과 기공 구조 변화가 중금속 이온의 흡착에 어떠한 영향을 주는지 Pb^{2+} 와 Ni^{2+} 의 흡착 특성을 통해 고찰하였다. Utrilla¹² 등은 수용액으로부터 활성탄에 의한 무기이온의 흡착은 비표면적이나 미세 기공과 같은 구조적 특성보다는 표면의 작용기에 더 의존한다고 보고하였다.

3.4.1 Pb^{2+} 흡착

초기 pH 5에서 Pb^{2+} 의 흡착시간에 따른 흡착량과 pH의 변화를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 대부분의 Pb^{2+} 가 초기 한 시간내에 GAC와 ACF에 흡착되었다. 산으로 표면처리한 GAC와 ACF보다는 작지만 Pb^{2+} 의 흡착량이 약 60%까지 증가하였는데, 이는 산으로 표면처리에 의한 산소 작용기가 증가하여 중금속 흡착량이 증가한 것으로 생각된다.²

시간에 따른 pH의 변화는 다음 식에 의한 수소이온의 증가로 생각된다.¹³

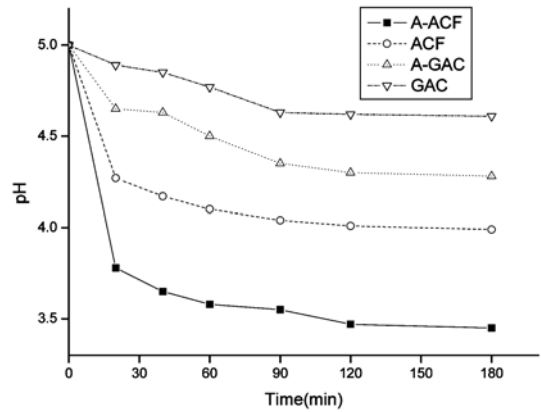
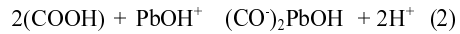
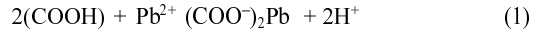


Fig. 5. The variation of pH of solution when Pb^{2+} adsorbed on ACF and GAC.



GAC와 ACF 표면에 위 식 (1)과 (2)처럼 흡착되고 떨어져 나온 수소이온 때문에 pH는 산 영역으로 증가함을 알 수 있었다.

3.4.2 Ni^{2+} 흡착

초기 pH 5에서 Ni^{2+} 의 흡착시간에 따른 흡착량과 pH의 변화를 각각 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 대부분의 Ni^{2+} 가 초기 한 시간내에 GAC와 ACF에 흡착되었다. 산으로 표면처리한 GAC와 ACF의 비표면적은 처리하지 않은 GAC와 ACF보다 감소한 반면, Ni^{2+} 의 흡착량이 약 12%까지 증가하였는데, 이는 산으로 표면처리한 경우 산소 작

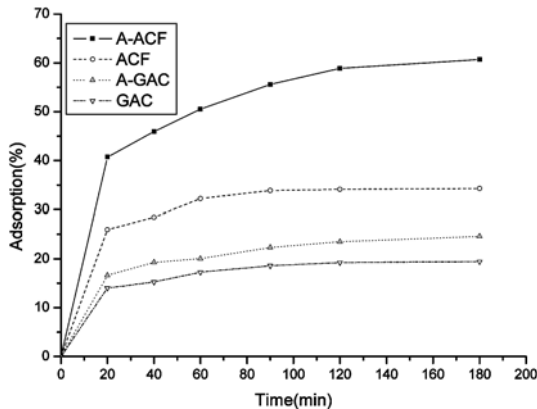


Fig. 4. Adsorption percentage of Pb^{2+} ions with respect to contact time at 25°C.

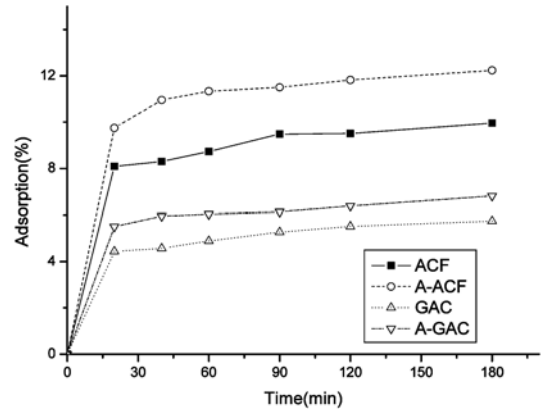


Fig. 6. Adsorption percentage of Ni^{2+} ions with respect to contact time at 25°C.

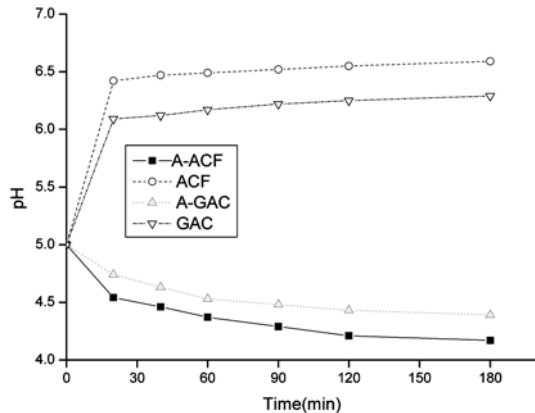


Fig. 7. The variation of pH of solution when Ni^{2+} adsorbed on ACF and GAC.

용기가 증가하여 중금속 흡착량이 증가한 것으로 생각된다.¹⁴

표면처리하지 ACF와 GAC를 넣은 용액의 pH는 7.5정도를 나타내었다. 이 ACF와 GAC를 이용하여 초기 pH가 5인 용액에서 Ni^{2+} 을 흡착할 경우 Pb^{2+} 에서와 달리 pH가 증가하였다. 이러한 현상은 Fig. 4와 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 구리보다 니켈의 흡착량이 작으므로, 식 (1)과 (2)에서 유출되는 수소이온의 농도가 낮기 때문으로 생각된다. 활성탄에 납보다 니켈의 작은 흡착은 니켈은 수용액상에서 착물형태로 존재하는 것으로 알려져 있다.¹⁵

산으로 표면 처리한 ACF가 표면처리하지않은 ACF보다 높은 흡착능을 나타내었다. 산으로 표면 처리한 ACF를 흡착제로 이용할 경우, 모든 중금속 이온에 대해 최대 한시간 이내에 최대 흡착량의 90%에 도달하는 빠른 흡착 속도를 나타내었으며, 중금속 흡착용량은 $pH > pH_{pzc}$ 때가 $pH < pH_{pzc}$ 보다 크며 이는 $pH < pH_{pzc}$ 일 때 중금속 이온과 흡착제표면 이온 사이의 정전기적 반발력이 더 크게 발생하기 때문이며, $pH_{pzc} > pH$ 일 때 가장 큰 흡착용량을 가지며 이는 피흡착 물질의 분자 사이의 정전기적 인력은 최대가 되며, 반발력이 최소가 되기 때문이다.

4. 결 론

GAC 및 ACF를 산으로 표면 처리하였을 경우 표면 구조 및 작용기의 변화를 살펴보았으며, 표면 처리에 따른 Pb^{2+} , Ni^{2+} 의 흡착에 미치는 영향에 대하여 고찰

하였다. 산 표면처리에 의한 ACF의 비표면적 감소 비율이 30% 감소한 반면, 산 표면처리에 의하여 산소 작용기가 증가하여 중금속 흡착량이 증가하였다. 흡착 평형실험을 통한 중금속 이온의 흡착량은 납, 니켈에서 ACF가 GAC 보다 높은 흡착능을 보였으며, 또한 중금속의 흡착량의 변화를 통해 살펴본 표면의 변화, 즉 비표면적의 감소와 표면 산소 관능기의 증가 등 흡착제 표면의 구조적 특성이 흡착용량의 결정에 중요한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이는 표면에 산소성 관능기의 유무에 크게 관련이 있는 것으로 표면 산소관능기의 함량이 높을수록 중금속 흡착은 증가 하였다.

참고문헌

1. 이규성, 이수구, 조용현, 안준수, 박주량, 김재건 “수처리공학”, 형설출판사. 2001.
2. Suzuki, M. *Carbon*. **32**, 577(1994).
3. King, J. A.; Buttry, D. A.; Adams, D. F. *Polym. Compo*. **14**, 301(1993).
4. Ehrburger, P. “Handbook of composite-strong fibers”; Elsevier. Amsterdam. (1985).
5. Pittman Jr, C. U.; Jiang, W.; Yue, Z. R.; Leon y Leon, C. A. *Carbon*. **37**, 85(1999).
6. Zielke, U.; Huttinger, K. J.; Hoffman, W. P. *Carbon*. **34**, 983(1996).
7. Noh JS, S. *Carbon*. **28**,675(1990).
8. Francisoco,F; Rodriguez, R. *Carbon*. **36**, 159(1998).
9. Ende, D.; Kessler, W.; Oelkrug, D.; Fuch, R. *Electrochim.Acta*, **38**, 2577(1993).
10. Sundstrom, D. W.; Klei H. E. “Waste water Treatment”. 241(1979).
11. Shim, J. H. ; You, S. J.; *J. Korean Ins Chem. Eng*. **36**, 903(1998).
12. Carrot, P.J. M.; Ribeiro, M. M. L.; Nabais, J. M. V.; Ramalho, J. P.P. *Carbon*. **35**, 403(1997).
13. Utrilla, J. R.; Toledo, I.; B.; Garcia, M. A.; Castilla, C. M. *Carbon*.**32**, 93.(1994).
14. Donnet, J.B.; Qin, R. Y.; Park, S. J.; Ryu, S. K.; Rhee, B. S.J. *Mater. Sci*. **28**, 2950(1993).
15. Park, S. J.; Park, B. J.; Ryu, S. K. *Carbon*. **37**, 1223 (1999).