

ORIGINAL ARTICLE

활성탄의 물리적 특성과 표면 특성에 따른 수중의 methylene blue의 흡착특성

감상규, 유해나¹⁾, 이민규^{1)*}

제주대학교 환경공학과, ¹⁾부경대학교 화학공학과

Adsorption Characteristics of Methylene Blue from Aqueous Solution According to Physical and Surface Properties of Activated Carbons

Sang-Kyu Kam, Hae-na You¹⁾, Min-Gyu Lee^{1)*}

Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 690-756, Korea

¹⁾*Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea*

Abstract

The adsorption characteristics of the methylene blue (MB) were studied using three activated carbons such as ACA and ACB with similar specific surface area (1,185 and 1,105 m²/g), and ACC with relatively high specific surface area (1,760 m²/g). The surface chemical properties of these activated carbons were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The results indicated that ACA had more functional groups (with phenol, carbonyl, and carboxyl etc.) than ACB (with carbonyl and carboxyl) and ACC (with carboxyl). The isotherm data were fitted well by Langmuir isotherm model. The adsorption capacities of ACA, ACB, and ACC for MB were 454.7 mg/g, 337.7 mg/g, and 414.0 mg/g, respectively. As phenol and carboxyl content of the surface on activated carbon increased, MB adsorption capacity was increased. Although ACA had a smaller specific surface area than ACC, the content of phenol and carboxyl group was abundant, so MB adsorption capacity was found to be higher than ACC.

Key words : Activated carbon, Methylene blue, Surface chemical properties, Adsorption

1. 서론

최근 급속한 산업 발달 및 각종 산업분야에서 사용되는 유기 용제의 배출로 인하여 수질 및 토양 등에 존재하는 난분해성 유해 물질들은 심각한 환경 문제를 유발시키고 있다(Yun 등, 2011). 특히 수중의 합성염료는 적은 양으로도 색도로 인한 불쾌감을 유발시키며, 빛을 받

사시키거나 흡수하기 때문에 수생 미생물이나 박테리아의 성장에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Mcmullan 등 2001). 일반적으로 많이 사용되고 있는 염료중 하나인 메틸렌 블루(Methylene blue, MB)는 섬유, 제지, 페인트, 화장품과 같이 많은 산업에서 사용되고 있으며, 조염제, 호제 및 계면활성제 등의 난분해성 물질이 함유되어 있어 자연분해가 용이하지 않을 뿐 아

Received 22 July, 2014; Revised 2 September, 2014;

Accepted 17 September, 2014

*Corresponding author : Min-Gyu Lee, Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
Phone: +82-51-629-6435
E-mail: mglee@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

나라 인체에 유입시 각막을 손상시키거나 호흡곤란, 피부염증 등을 유발하며, 섭취 시 위장 기관의 염증과 구토를 일으키는 것으로 보고되고 있다(Senthikumar 등, 2005).

일반적으로 활성탄을 이용하여 MB를 제거하는 연구로는 등나무톱밥, 대나무, 코코넛껍질, 땅콩, 왕겨, 그리고 밀짚 등과 같은 다양한 재료로 제조한 활성탄으로 MB를 제거하는 연구(Hameed, 2007; Kannand와 Sundaram, 2001)가 수행되었으며, 최근에는 활성탄을 인산(Benandjemia 등, 2011), 황산(Selhan 등, 2008) 등과 같은 산으로 처리하거나 금속이온을 활성탄에 함침(Yang와 Qui, 2010)시켜 MB의 흡착능을 향상시키는 연구가 이루어지고 있다.

활성탄의 흡착능은 비표면적과 같은 물리적 특성과 관계가 있으며, 활성화시킨 원료물질이나 조업조건에 따라 화학적/물리적 특성이 달라지는 것으로 알려져 있다(Lee 등, 2008). 또한, 표면의 작용기의 종류나 양은 흡착질의 흡착능과 제거 메커니즘에 중요한 역할을 하는 것으로 보고되고 있다(Wang 등, 2005).

따라서 본 연구에서는 비표면적이 유사한 두가지 활성탄과 비표면적이 상대적으로 큰 한가지 활성탄을 사용하여 비표면적 및 기공직경과 같은 활성탄의 물리적 특성과 활성탄 표면에 존재하는 작용기의 형태와 존재하는 양과 같은 표면 특성에 따른 MB의 흡착능을 비교하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 실험에서 흡착제로는 Calgon사에서 구입한 활성탄 470(ACA), Westvaco사에서 구입한 활성탄 BX(ACB)와 WVA(ACC)를 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄들은 100/140 mesh로 체분리한 다음에 증류수로 수차례 세척하고 100 °C의 건조기에서 24시간 건조한 뒤에 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 흡착질로는 MB(Duksan, EP)를 사용하였으며, 1,000 mg/L stock solution을 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험 방법

활성탄에 의한 MB의 흡착실험은 회분식으로 수행

하였다. 250 mL 삼각 플라스크에 일정농도의 MB 용액 100 mL와 0.05 g의 활성탄을 넣은 후 수평 진탕기(Johnsam, JS-FS-2500)를 사용하여 250 rpm으로 교반하면서 일정 시간간격으로 시료를 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(Hanil, HA-12)를 이용하여 3,600 rpm에서 원심분리한 후 상등액을 채취하였으며, MB의 농도는 UV-vis 분광광도계(Shimadzu, Mini-1240)를 사용하여 최대 흡수 파장인 664 nm에서 분석하였다.

활성탄에 흡착된 MB의 흡착량은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) V}{W} \quad (1)$$

여기서 q_t 는 시간 t에서의 흡착량(mg/g), C_0 는 초기 농도(mg/L), C_t 는 시간 t에서 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), 그리고 W는 흡착제의 양(g)을 나타낸다.

BET 비표면 측정장치(Micromeritics, ASAP 2010)를 사용하여 활성탄의 비표면적과 평균세공직경을 측정하였다. X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Thermo VG Scientific, MultiLab 2000)를 이용하여 활성탄 표면의 작용기들을 분석하였으며, scanning electron microscopy(SEM, Hitachi S-2700)을 이용하여 활성탄의 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄의 특성분석

본 실험에서 사용한 활성탄의 BET 측정결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 활성탄 ACA와 ACB는 비표면적이 각각 1,185 m²/g과 1,105 m²/g로 유사하며, ACC는 비표면적이 1,760 m²/g로 ACA나 ACB에 비해 상대적으로 비표면적이 큰 것을 알 수 있다. 또한 ACA, ACB 및 ACC의 평균세공 직경은 각각 2.54, 3.31, 및 3.43 nm로 ACB와 ACC는 서로 유사하나 ACA는 상대적으로 작았다.

각 활성탄들의 표면 형태를 SEM 촬영한 Fig. 1에서 보면 ACA와 ACB는 표면 형태가 거의 비슷하며, ACC는 ACA와 ACB에 비해 비교적 기공이 잘 발달해 있는 것을 알 수 있다.

Table 1. Comparison of characteristics of the activated carbons

Adsorbent	Maker	BET (m ² /g)	Average pore diameter (nm)
ACA	Calgon 470	1,185	2.54
ACB	Westvaco Bx	1,105	3.31
ACC	Westvaco WVA	1,760	3.43

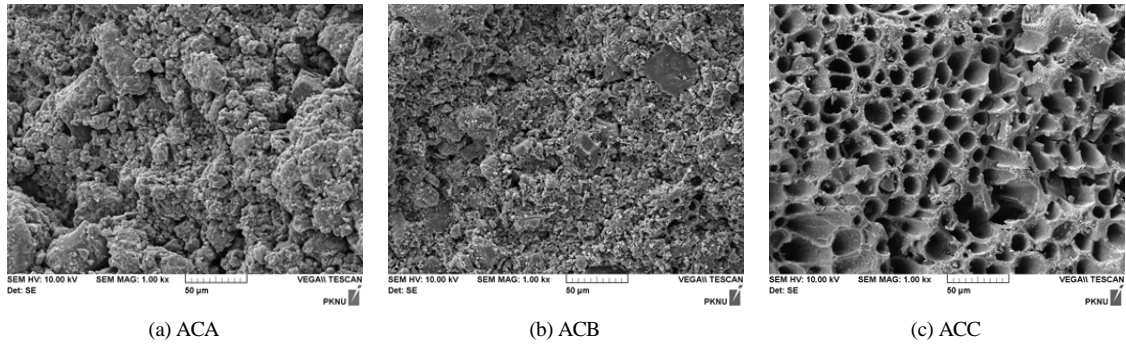


Fig. 1. SEM photographs of the surface of activated carbons; (a) ACA, (b) ACB and (c) ACC.

Fig. 2는 활성탄들의 XPS 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 각 활성탄의 탄소피크는 285.1 eV에서 나타났으며, 질소 피크는 402.5 eV 그리고 산소 피크는 534 eV에서 나타났다. Table 2는 XPS 분석 결과로부터 얻어진 각 활성탄들의 원소 조성을 나타낸 것이다. 각 활성탄들의 표면에 존재하는 C 원소의 조성비는 약 70%로 대부분을 차지하고 있으며, ACA, ACB 그리고 ACC 표면의 O 원소는 각각 23.08%, 20.39% 및 23.66%였으며, N 원소는 각각 6.25%, 8.76% 그리고 8.25%로 분석되었다. 그림에서 C1s 피크는 표면에 생성된 기능을 규명하는데 대단히 중요하다. 그림에서 보면 C1s 피크의 꼬리 부분인 286~288 eV 범위의 결합에너지에서 약한 shoulder를 나타내고 있다. 이것은 표면의 기능기 존재 및 농도와 연관이 있

으며 세기의 차이는 표면작용기들의 농도변화를 나타낸다(Lee 등, 2008).

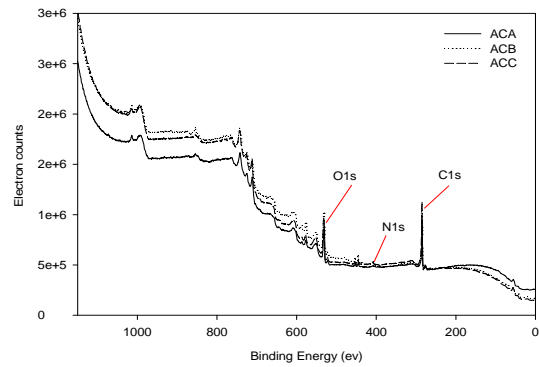


Fig. 2. XPS spectra for elemental analysis of activated carbons.

Table 2. Elemental surface compositions obtained from XPS analysis

Adsorbent	Atomic (%)		
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}
ACA	70.67	23.08	6.25
ACB	70.85	20.39	8.76
ACC	68.09	23.66	8.25

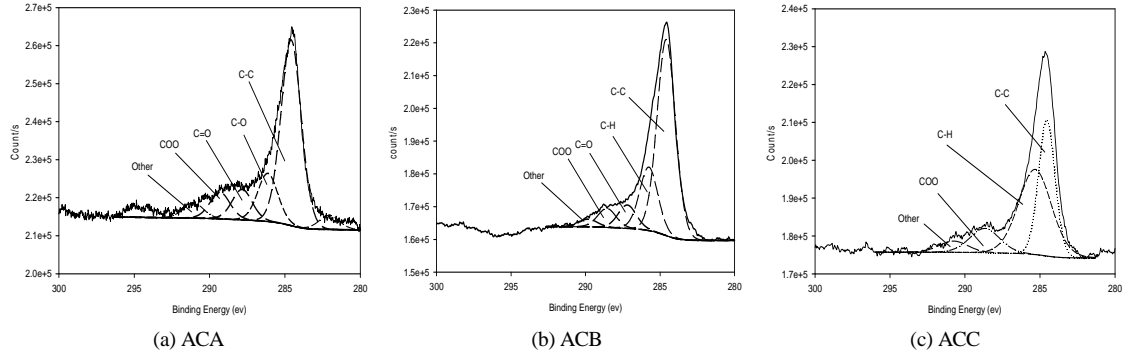


Fig. 3. XPS C1s spectra of (a) ACA, (b) ACB and (c) ACC.

Fig. 3은 ACA, ACB 그리고 ACC의 C_{1s}에 대하여 파형분리를 실행하여 구성 피크들을 분리하여 나타낸 것이다. C_{1s}에서 284.4 eV와 285.6 eV 부근에서 graphitic carbon(C-C)과 hydrocarbon(C-H) 피크가 나타났으며, 표면의 작용기인 phenol(C-O)기, carbonyl(C=O)기 및 carboxyl(C=O)기는 각각 286.67 eV, 287.79 eV 그리고 289.33 eV 부근에서 피크가 관찰되었다(Zhang 등, 2010; Lee 등, 2008).

이로부터 구한 활성탄에 존재하는 작용기들의 조성을 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 ACA는 ACB와 ACC에 비해 다양한 기능기들이 활성탄 표면에 존재하고 있으며, phenol기는 약 15%, carbonyl과 carboxyl은 각각 9.53%와 8.26%로 존재하였다. 또한, ACB의 경우에는 carbonyl기와 carboxyl기가 각각 7.53 및 6.12%로 존재하였으며, ACC는 carboxyl기가 11.96%로 존재하였다. 한편, 산소를 포함한 작용기들의 합과 graphite의 비(C_{ox}/C_{gr})는 산화도를 나타내며(Balathanigaimani 등, 2009), ACA, ACB 그리고 ACC의 C_{ox}/C_{gr}는 각각 0.49, 0.16 및 0.14로써 ACA의 경우에 산화도가 가장 높은 것으로 나타났다.

3.2. 흡착 평형 실험

Fig. 4는 ACA, ACB 그리고 ACC 활성탄에 의한 MB의 흡착 평형실험결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 활성탄에 의한 MB의 흡착은 Freundlich 흡착 등온식보다는 Langmuir 등온 흡착식을 만족하는 것으로 알려져 있어(Li 등, 2013), Fig. 4의 결과를 Langmuir 등온식에 적용하여 검토하였다.

Langmuir 흡착 등온식은 아래와 같이 정의된다.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

여기서 K_L은 Langmuir 상수(L/mg), q_m은 최대 흡착량(mg/g)이다.

Fig. 4의 흡착평형 데이터를 식 (2)에 적용하여 계산한 Langmuir 상수 값들을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보면 Langmuir 등온식의 경우 결정계수(r²)가 0.9936~0.9950으로 실험 데이터는 Langmuir 등온식에 잘 만족하는 것으로 나타났다.

Table 3. Functional group compositions obtained from the deconvolution of C1s peak

	Graphite	Phenol	Carbonyl	Carboxyl	Others	C _{ox} /C _{gr}
ACA	57.98	15.04	9.53	8.26	9.19	0.49
ACB	83.85	-	7.53	6.12	2.49	0.16
ACC	82.81	-	-	11.96	5.23	0.14

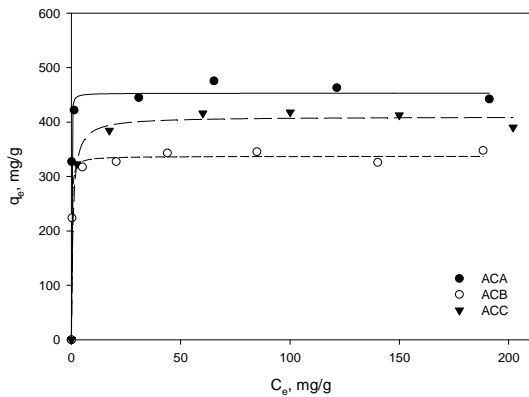


Fig. 4. Adsorption isotherms of MB by the various activated carbons and fits of Langmuir model.

Table 4에서 각 활성탄의 흡착량을 비교해보면 ACA는 454.7 mg/g이었으며, ACB는 337.7 mg/g, ACC는 414.0 mg/g으로 ACA의 경우에 MB의 흡착량이 가장 높게 나타났다. 일반적으로 활성탄의 흡착량은 비표면적에 크게 의존하므로 비표면적의 크기에 따라 이들 활성탄의 흡착량을 비교해보면, Table 1에서 ACB와 ACC의 비표면적은 각각 1,105 m²/g 및 1,760 m²/g으로 비표면적이 큰 ACC의 흡착량이 414.0 mg/g으로 ACB보다 흡착량이 높은 것으로 나타났다. 그러나 ACA와 ACB의 경우에 비표면적이 각각 1,185 m²/g 및 1,105 m²/g으로 유사하지만 MB 흡착량은 각각 454.7 mg/g, 337.7 mg/g으로 ACA의 경우에 더 높은 흡착량을 보였다. 또한, ACA와 ACC의 흡착량을 비교해 보면 ACC는 ACA에 비해 비표면적이 약 1.5배 정도 높아 ACC의 흡착량이 ACA보다 높을 것으로 기대되었으나, 비표면적이 적은 ACA의 경우에 흡착량이 더 높게 나타났다. 이 결과로 미루어 보아 MB의 흡착능에 미치는 요인은 비표면적 외에도 활성탄 표면의 작용기 등과 같은 다른 요

인의 영향을 크게 받을 것으로 사료되었다.

활성탄 표면의 phenol기는 MB 분자내의 N과 수소 결합을 할 수 있으며, carboxyl기는 MB 분자내의 양 전하를 가진 질소와 전기적인 인력이 작용한다(Vargas 등, 2011). 따라서 활성탄 표면에 phenol기와 carboxyl기가 많이 존재할수록 흡착이 잘 이루어지는 것으로 생각된다. Fig. 5는 ACA, ACB 그리고 ACC에 포함된 phenol기와 carboxyl기의 총량에 따른 MB 흡착량을 비교하여 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 활성탄에 포함된 phenol기와 carboxyl기의 양이 증가함에 따라 MB의 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있으며, phenol기와 carboxyl기의 양이 가장 높은 ACA의 경우에 MB의 흡착량이 454.7 mg/g으로 가장 높게 나타났다. 이로부터 ACA의 경우에 비표면적이 1,185 m²/g로 ACC에 비해 상대적으로 작더라도 phenol기와 carboxyl기의 함량이 높아 ACC나 ACB에 비해 MB의 흡착량이 높은 것을 알 수 있었다.

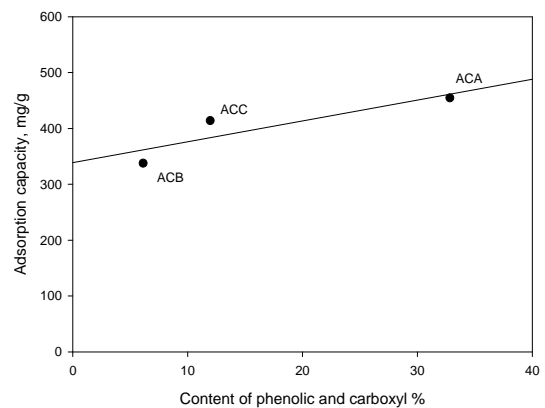


Fig. 5. Adsorption capacity of MB as a function of content of phenol and carboxyl.

Table 4. Langmuir isotherm constants for the adsorption of MB by activated carbons

Adsorbent	KL (L/mg)	qm (mg/g)	r ²
ACA	1.6	454.7	0.9936
ACB	3.5	337.7	0.9947
ACC	0.7	414.0	0.9950

4. 결론

수증의 MB를 제거하기 위하여 비표면적이 유사한 활성탄 ACA(1,185 m²/g), ACB(1,105 m²/g)와 비표면적이 상대적으로 높은 활성탄 ACC(1,760 m²/g)를 사용하여 회분식 흡착실험을 실시하였다. XPS 분석 결과 ACA의 경우에 ACB나 ACC에 비해 phenol기와 carboxyl과 같은 기능기들이 많이 존재하는 것을 확인하였다. 흡착 평형 실험 데이터는 Langmuir 흡착 등온식에 잘 부합하였으며, 각 활성탄의 MB 흡착량은 ACA 454.7 mg/g, ACB 337.7 mg/g 그리고 ACC 414.0 mg/g으로 나타났다. ACB 보다 비표면적이 큰 ACC의 경우 ACB 보다 MB 흡착량이 높게 나타났으나, 비표면적이 비슷한 ACC의 경우에도 MB 흡착량이 ACB 보다 높게 나타났다. 한편, 활성탄 표면의 phenol기와 carboxyl의 함량은 ACA>ACC>ACB 순으로 나타났으며, phenol기와 carboxyl의 함량이 증가함에 따라 활성탄들의 흡착능도 증가하였다. ACA는 ACC에 비해 비표면적이 작으나 phenol기와 carboxyl의 함량이 높아 ACC에 비해 MB 흡착능이 높은 것으로 사료된다.

참고문헌

- Balathanigaimani, M. S., Shim, W. G., Park, K. H., Lee, J. W., Moon H., 2009, Effects of structural and surface energetic heterogeneity properties of novel corn grain-based activated carbons on dye adsorption, *Micro. Meso. Mater.*, 118, 232 - 238.
- Benadjemia, M., Millière, L., Reinert, L., Benderdouche, N., Duclaux, L., 2011, Preparation, characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves, *Fuel Process Technol.*, 92, 1203 - 1212.
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., Ahmad, A. L., 2007, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.*, 141, 819 - 825.
- Kannan, N., Sundaram, M. M., 2001, Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons a comparative study, *Dyes Pigment.*, 51, 25 - 40.
- Lee, S. W., Kam, S. K., Lee, M. G., 2008, Comparison of surface characteristics and adsorption rate of benzene vapor according to modifications of activated carbon (in korean), *J. Environ. Sci. Intern.*, 17, 919-924.
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Peng, X., Wang, J., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y., Xia, L., 2013, Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes, *Chem. Eng. Res. Design* 91(2), 361-368.
- Mcmullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banant, I. M., Marchant, R., Smyth, M. F., 2001, Microbial decolourisation and degradation of textile dye, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 56, 81-87.
- Selhan, K., Turgay, T., Ucar, S., Erdem, M., 2008, Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption, *Bioresour. Technol.*, 99, 6214 - 6222.
- Senthilkumar, S., Varadarajan, P. R., Porkodi, K., Subbhuraam, C. V., 2005, Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *J. Colloid Interf. Sci.*, 78-82.
- Vargas, A. M. M., Cazetta, A. L., Kunita, M. H., Silva, T. L., Almeida, V. C., 2011, Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models, *J. Chem. Eng.*, 168, 722 - 730.
- Wang, S., Zhu, Z. H., Coomes, A., Haghseresht, F., Lu, G. Q., 2005, The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater, *J. Colloid Interf. Sci.*, 284, 440 - 446.
- Yang, J., Qiu, K., 2010, Preparation of activated carbons from walnut shells via vacuum chemical activation and their application for methylene blue removal, *Chem. Eng. J.*, 165, 209 - 217.
- Yun, S. M., Kim, J. H., Jeong, E. Y., Im, J. S., Lee, Y. S., 2011, Methylene blue photodegradation properties of anatase/brookite hybrid TiO₂ photocatalyst prepared with different acid catalysts, *Appl. Chem. Eng.*, 22, 21-25.
- Zhang, S., Li, X. Y., Chen, J. P., 2010, An XPS study for mechanisms of arsenate adsorption onto a magnetite-doped activated carbon fiber, *J. Colloid Interf. Sci.*, 343, 232-238.