

3종의 탄소계 흡착제를 이용한 크롬 제거 특성

정용준[†]·김태경

부산가톨릭대학교 환경공학과

Removal Properties of Chromium by 3 Different Carbon Adsorbents

Yong-Jun Jung[†]·Tae-Kyung Kim

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan, Korea

(Received : 14 March 2017, Revised: 29 April 2017, Accepted: 17 May 2017)

요약

탄소나노튜브, 활성탄 및 층상이중수산화물 흡착제를 크롬 처리에 적용하여 흡착특성을 평가하였다. 비표면적은 활성탄이 가장 큰 1028.1 m²·g⁻¹, 기공 부피는 탄소나노튜브가 가장 큰 0.829 cm³·g⁻¹로 분석되었다. 탄소나노튜브와 활성탄은 99% 이상 탄소가 구성되어 있으나, 층상이중수산화물은 51.5%의 탄소, 41.8%의 산소 및 4.1%의 마그네슘 성분으로 구성되어 있었다. 크롬의 흡착 제거율은 흡착 시간이 경과함에 따라 활성탄이 약 80.2%로 가장 높았다. pH를 7로 설정한 이후 24시간 동안 흡착반응을 진행할 경우 28.4%의 크롬 제거율 나타냈고 이후에도 30.5%로 평형을 유지하여 가능한 산성 영역을 유지할 필요가 있는 것으로 나타났다.

핵심어 : 크롬, 흡착, 활성탄, 탄소나노튜브, 층상이중수산화물

Abstract

This study was carried out to evaluate the possibility of Chromium removal by 3 different kinds of adsorbents, where activated carbon(AC), carbon nanotube(CNT) and layered double hydroxides(LDHs) were employed. The highest surface area was shown in AC and pore volume was in CNT which were 1028.1 m²·g⁻¹ and 0.829 cm³·g⁻¹, respectively. AC and CNT are composed of more than 99% carbon. AC has shown the possibility of chromium removal more than 80.2% under the acidic pH condition.

Key words : Chromium, Adsorption, Activated carbon, Carbon nanotube, Layered double hydroxide

1. 서 론

공장폐수는 경제 발달과 인구 증가에 따른 산업화로 인해 발생되어 하천 오염의 가속화뿐만 아니라 용수확보에도 어려움을 가중시키고 있다. 합금, 도금, 피혁공업, 부식방지제 및 섬유 염색제 제조 등의 산업 분야에서 발생하는 크롬 특히 6가 크롬 함유 폐수는 특정 유해물질로써 자연생태계에 막대한 영향을 끼치고 있는 실정이다 (Shim 등, 1995).

크롬은 흡입에 의해 신장, 폐 등에 장애를 주고, 피부괴양, 자극성 피부염, 비중공아공 및 폐암 등을 유발하기 때문에 미국 환경청은 먹는 물 수질 기준을 0.05 mg/L 이하로 규정하고 있으며, 지하수를 통한 이동 가능성이 매우 높은 위해성 물질로 분류하고 있다 (Yeo 등, 2012).

크롬은 자연계에서 -2부터 +6까지 다양한 산화 상태로 존재하는데, 주로 Cr(III)와 Cr(VI)가 인간 활동에 의해 자

연환경으로 유출되는 중들로 알려져 있고, 산화환원 전위와 pH 값에 따라 서로 다른 상태로 존재하지만 환원 환경에서 가장 안정한 종이 Cr(III)로서 만일 pH가 3.0 보다 낮으면 Cr(VI)가 안정하고, 3.5보다 큰 경우 Cr(OH)₂⁺, Cr(OH)₃⁰, Cr(OH)₄⁺, Cr(OH)₃와 같은 수산화 종으로 존재한다(Kim and Park, 2013).

환원-침전법은 산업계에서 배출되는 크롬 함유 폐수를 처리하는데 주로 이용되고 있는 공정이다. 6가 크롬을 저독성과 용해도가 낮은 상태의 3가 크롬으로 환원시킨 후 알칼리로 침전시켜 처리하는 공정으로서, 반응시간이 길고, 침전 반응조를 별도로 설치해야 할 뿐만 아니라, 약품소요량과 슬러지 배출량이 많다는 단점을 가지고 있다(Jeon 등, 1997).

자연계에 노출된 Cr(VI)의 처리 공정으로 활성탄, 이온교환, 역삼투압 및 화학적 환원 침전을 이용한 흡착법(Seo and Kim, 2008)이 있는데, 특히 흡착 처리법은 다른 공정에 비해 수처리 재료로서 적용성이 좋고 (Paek and Gil, 2015), 공정 구성이 비교적 간단하며, 최종처리로서 부가적인 효과를 기대할 수 있어 다양한 종류의 중금속 처리에 이

[†] To whom correspondence should be addressed.
Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

용되고 있는 상황이다 (Moon 등, 2015).

선행 연구(Kim 등, 2017)에서는 흡착 소재로 활발히 연구되고 있는 탄소계 활성탄(AC), 층상이중수산화물(LDH), 탄소나노튜브(MWCNT)를 흡착제로 하여 수중 오염물질의 흡착 효율뿐만 아니라 세포독성까지 평가하였다. 3종의 흡착제 모두 호흡기 세포에 미치는 독성은 높지 않았으며, MWCNT와 LDH의 경우 소화기와 피부세포에도 큰 독성을 미치지 않았으나 AC의 경우 고농도로 세포에 노출시킬 경우 세포 생존률이 50% 이하로 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

이에 따라 본 연구에서는 세포 독성까지 평가한 3종의 흡착제를 이용하여 크롬 폐수를 대상 물질로 흡착 공정의 적용 가능성과 흡착제 종류별 크롬 흡착 특성을 비교·평가한 기초 연구를 수행하였다.

2. 실험 및 방법

2.1 실험 재료

본 연구에는 3종류의 상용 흡착제를 사용하여 크롬 흡착 특성을 평가하였다. 활성탄은 정수처리용 활성탄(SGW-100, 신기화학), 층상이중수산화물은 합성하이드로탈사이트(Hi-TALTM, 신원산업(주)), 탄소나노튜브는 다중층탄소나노튜브(CNT regular, 카본나노텍)를 각각 분말형태로 구입하였다.

크롬폐수는 분석용 등급의 1000 mg/L 크롬 표준액(Kanto, 일본)을 구입하여 초순수 제조 장치(Millipore, 미국)로 제조된 증류수를 사용하여 합성폐수로 조제하였고, 합성폐수의 pH조절을 위한 염산과 수산화나트륨(Kanto, 일본)을 사용하였다. 흡착 실험에 사용된 분말 형태의 흡착제들은 분석을 위해 0.45 μm 의 필터(Millipore, 미국)로 여과하였다.

2.2 흡착제 물성

본 연구에 사용된 3종류의 흡착제 표면 형태를 Scanning electron microscope (JSM-7610F, JEOL, 미국), 화학적 조성은 Energy dispersive X-ray(X-MAX 50, Oxford, 영국)으로 각각 분석하였다. 또한 비표면적에 대한 정보를 구하기 위해 질소가스 흡-탈착법(ASAP2420, Micrometrics, 미국), BET법으로 비표면적을 구하였고, Zeta 분석기(ELSZ-1000, Photal Otsuka Electronics, 일본)로 표면전하를 측정하였다.

2.3 흡착실험

시중 판매중인 3 종류의 흡착제를 사용한 크롬 흡착 실험은 회분식으로 평가하였다. 흡착 시간과 온도 변화에 따른 영향을 확인하고, 흡착효율을 평가하기 위해 키네틱 실험들이 진행되었다.

크롬 합성폐수는 1000 mg L⁻¹가 되도록 제조한 후 각각

의 실험 목적에 맞게 희석하여 사용하였다. 합성폐수의 pH는 산성과 알칼리성 상태를 유지하기 위하여 0.5 M의 HCl 혹은 NaOH 용액으로 조절하여 pH를 2~7로 조절하였다.

흡착제 주입량은 실험 목적에 맞게 0.2 g, 0.4 g, 0.6 g, 0.8 g, 1.0 g, 1.2 g 으로 적당량을 팔콘 튜브에 담은 뒤 인공폐수를 40mL 주입한 후, 25°C, 20 rpm가 유지되는 항온반응기에서 일정 시간(2~48 hr)별로 샘플링 하였다.

회분식 흡착실험이 종료된 후 수집된 샘플들은 0.45 μm 멤브레인 필터로 즉시 필터링 한 후 분석하였는데, pH 영향을 제외한 실험의 경우에만 초기 pH를 조정하였으며 그 이외의 경우 모든 실험에서 초기 pH는 도금공정에서 발생하는 산성폐수 조건과 비슷한 pH 2로 설정하였다. 흡착된 금속 이온은 다음과 같이 계산하였다.

$$q = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad (1)$$

q는 각 흡착제에 흡착된 중금속의 양을 나타내며 (mg g⁻¹), C₀는 금속 이온의 초기농도 (mg L⁻¹), C_t는 최종 반응 이후의 중금속 농도를 나타낸다 (mg L⁻¹). V의 경우 초기 합성폐수의 부피를 나타내며, m은 각 흡착제별 주입량을 나타낸다.

회분식 흡착실험에 사용된 인공폐수내의 크롬을 분석하기 위하여 ICP-OES (Perkin Elmer optical emission spectrometer, optima 7300DV)가 사용되었다. 기기의 운전 조건은 Gas (Argon 99.9999%이상), Plasma(15L/min), Aux(0.2L/min), 온도(5,500~8,000K), 유량(1.5mL/min)으로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제 물리화학적 특성

본 연구에 사용된 3종 흡착제의 물리화학적 특성을 Table 1에 정리하였다. 흡착제 특성을 평가하는 항목 중의 하나로 비표면적을 제시할 수 있다. 활성탄은 가장 큰 비표면적인 1028.1, 층상이중수산화물은 가장 작은 9.1 m²·g⁻¹로 분석되었다. 흡착제의 기공 부피는 탄소나노튜브가 가장 큰 0.829, 층상이중수산화물이 가장 작은 0.031 cm³·g⁻¹로 나타나 계속되는 흡착 효율 평가에서도 흡착 성능을 예상할 수 있었다.

본 연구에 사용된 탄소나노튜브, 활성탄 및 층상이중수산화물의 SEM과 EDX분석 결과를 각각 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3에 제시하였다.

Table 1. Characteristics of adsorbents used in this work

Adsorbent	MWCNT	Activated carbon	LDH
Surface area (m ² ·g ⁻¹)	184.9	1028.1	9.1
Pore volume (cm ³ ·g ⁻¹)	0.829	0.552	0.031
Zeta volume (mV)	-25.36±1.08	-38.26±2.83	-24.62±1.44

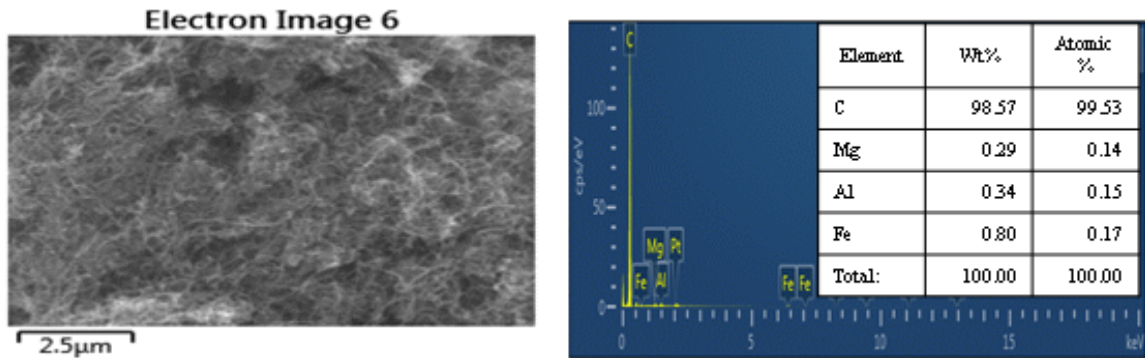


Fig. 1. Photographs of scanning electron microscope and energy dispersive X-ray for MWCNT.

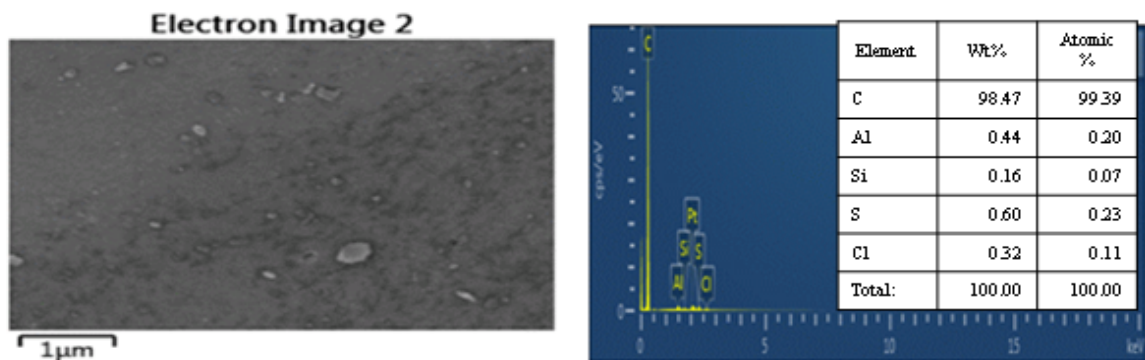


Fig. 2. Photographs of scanning electron microscope and energy dispersive X-ray for Activated carbon.

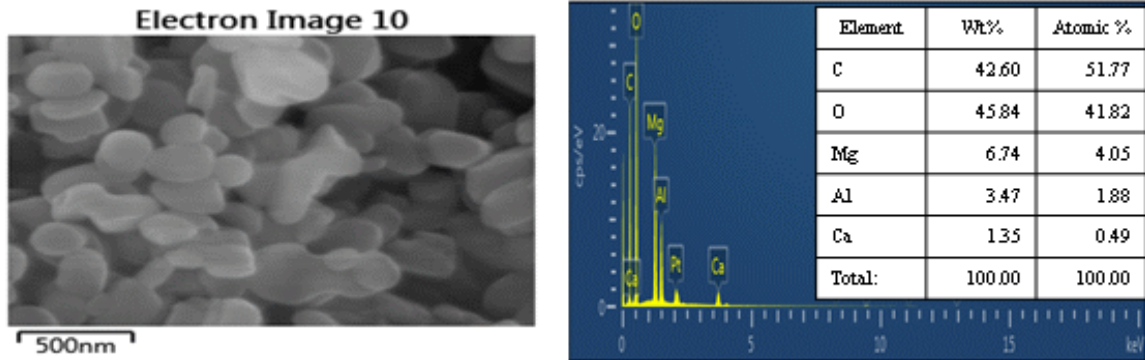


Fig. 3. Photographs of scanning electron microscope and energy dispersive X-ray for LDH.

Fig. 1~Fig. 3에 제시한 바와 같이 주사전자현미경으로 관찰한 3종류의 흡착제는 각각 용질의 흡착에 필요한 흡착 자리가 있는 것으로 관찰되었다. 또한 EDX로 분석한 각 흡착소재별 구성 성분은 탄소나노튜브와 활성탄은 99% 이상 탄소로 구성되어 있으나, 층상이중수산화물은 51.5%의 탄소, 41.8%의 산소 및 4.1%의 마그네슘 성분으로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다.

3.2 흡착 속도

Fig. 4에 흡착시간 경과에 따른 크롬의 흡착 제거와 pH 변화를 표시하였다. 활성탄은 2시간의 흡착시간에서 71.9% 제거된 후, 4시간 경과에서 74%를 유지한 후 48시

간까지 조금씩 흡착이 진행되어 80.2%의 제거율을 나타내면서 평형에 도달한 것으로 나타났다.

탄소나노튜브는 2시간의 흡착시간에서 27.1% 제거된 후, 4시간 경과에서 30%를 유지한 후 48시간까지 조금씩 흡착이 진행되어 36.1%의 제거율을 나타내면서 평형에 도달한 것으로 나타났다. 하지만 층상이중수산화물은 2시간의 흡착 경과 후 20%대의 낮은 흡착율을 유지하면서 21.1% 평형에 도달하는 것으로 나타났다.

흡착이 진행되는 동안의 pH 변화도 관찰하였다. Fig. 4에 제시한 바와 같이 흡착 초기 pH는 3.1이었으나, 흡착시간이 2시간 경과한 이후로는 급격히 증가하였는데, 활성탄 9, 탄소나노튜브 10 및 층상이중수산화물은 6으로 나타났다.

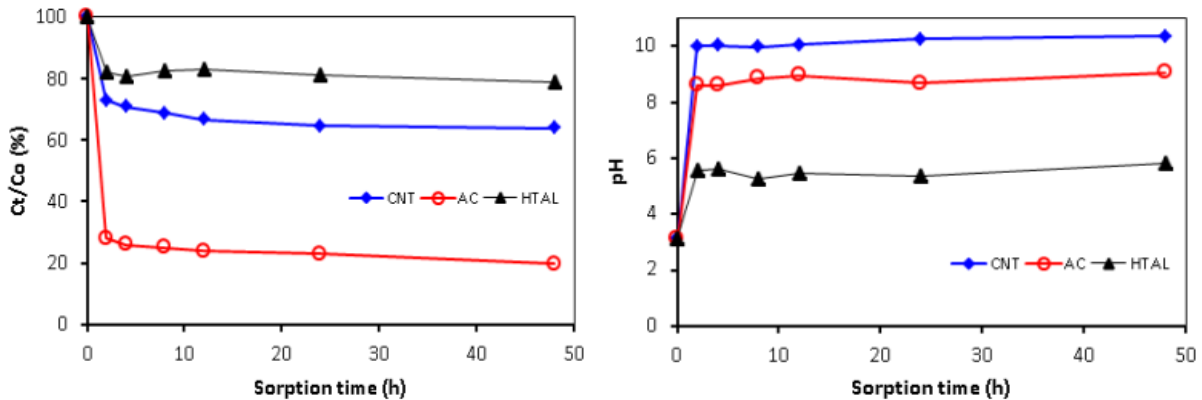


Fig. 4. Adsorption properties of aqueous Chromium with contact time by three adsorbents.

이와 같이 회분식 흡착실험으로 진행한 흡착 시간 경과별 흡착 제거율은 활성탄이 약 80.2%, 탄소나노튜브가 36.1% 및 층상이중수산화물은 21.1%를 나타냈다.

액상 크롬 이온과 흡착제 사이의 흡착 반응속도 계산을 통한 흡착효율 향상 및 흡착제 표면과 대상 용질간의 제거 메커니즘에 대한 분석은 모델을 이용하여 분석이 가능하다. 현재까지 활성탄에 의한 크롬 제거율이 가장 높게 나타났기 때문에 활성탄을 대상으로 모델을 적용하였다. Lagergren equation (pseudo-first order model)은 가장 흔히 이용되어지는 모델이며 특히 아래와 같은 pseudo-first order kinetics 에 주로 이용되어 진다 (Ho, 2004).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{2}$$

K_1 (min^{-1})은 pseudo-first order adsorption rate coefficient, q_e 와 q_t 는 흡착평형 농도와 시간별 흡착농도를 나타내며 이에 따른 결과는 Table. 2 에 제시한 바와 같이 상관성이 낮게 분석되었다.

또한, Freundlich 모델에 의한 등온흡착식을 Table 3에 정리하였다. $1/n$ 값이 0.5 이하로 나타난 것에서 알 수 있듯이 기존의 활성탄을 이용한 크롬의 제거는 잘 이루어지지 않으며, 이러한 문제점을 해결하기 위해서 물리·화학적 흡착제 개량이 요구되어진다. 물리화학적 컨디셔닝을 통해 흡착제 표면에 산성 작용기들을 (phenolic, carboxylic, lactonic, hydroxyl and carbonyl) 추가시킨 후 금속 이온과 작용기 간의 화학적 상호작용을 통한 중금속 제거 효율 향상을 기대해 볼 수 있다 (Yue et al., 1999; Aggarwal et al., 1999).

Table 2. Pseudo-first order rate constant and R2 value for the adsorption of Cr by different adsorbents

Adsorbent	k (min^{-1})	R^2
MWCNT	0.2×10^{-3}	0.4555
PAC	0.6×10^{-3}	0.3089
HTAL	0.5×10^{-7}	0.1644

Table 3. Freundlich isotherms fitting parameters for adsorption of chromium by AC ($[\text{Cr}]_0 = 100 \text{ mg L}^{-1}$; 48 hr; pH =3; temperature = 25°C)

Adsorbent	Freundlich		
	KF (mg g^{-1}) (mg L^{-1}) $^{-1/n}$	$1/n$	R^2
AC	7.76×10^{-7}	0.3025	0.9481

인공습지의 처리조별 토양층의 중금속 농도를 조사한 결과 Cr, Zn, Cu, Cd 및 As 함양 등 중금속을 포함하고 있으며, 특히 가축사육단지가 산재한 농촌유역에서 발생하는 강우유출수(Park 등, 2012) 처리목적의 인공습지 침강지 퇴적물에는 중금속의 함양이 높은 것으로 조사되어 본 연구 결과에서와 같이 습지 퇴적물의 중금속 농도가 높을 경우 흡착제를 사용한 흡착 공정에 의한 제거 공정의 도입 필요성이 제시되고 있다.

3.3 pH 조정

Fig. 5에 초기 pH를 7로 설정한 이후 24시간 동안 흡착 반응을 진행하면서 크롬 제거와 pH 변화를 표시하였다. 산성 영역에서 가장 높은 크롬 제거율을 나타낸 활성탄의 경우 4시간이 경과하여 28.4%를 나타낸 후, 24시간 경과하였을 때 30.5%로 평형을 유지하였다. 탄소나노튜브는 16.8%와 층상이중수산화물은 거의 제거되지 않은 2%를 유지한 것으로 나타났다. 이상과 같이 크롬을 흡착 제거할 경우 pH는 가능한 산성 영역을 유지할 필요가 있을 것으로 판단할 수 있었다.

활성탄 등의 흡착제를 이용한 흡착 공정에서 크롬은 일반적인 음이온의 흡착 특성을 따르게 된다. 일반적으로 pH 5~6 이상에서는 chromate (CrO_4^{2-})가 주종으로 수용액상에 존재하므로 3종의 흡착제 모두 흡착질의 주요종이 동일하다고 할 수 있다. pH가 높을 경우 흡착효율이 현저히 떨어지고 pH가 낮을 경우 흡착률이 상승하게 되는데 이는 크롬이 산성 pH 조건에서 음전하를 띠는 hydrolyzed species들로 존재하기 때문이다 (Correa and Becerril, 2009). 흡착제는 수용액의 pH가 흡착제의 pH_{pzc} 이하의 값으로 존재할 경우 양의 표면 전하값을 가지고 있고, pH가 상승하여

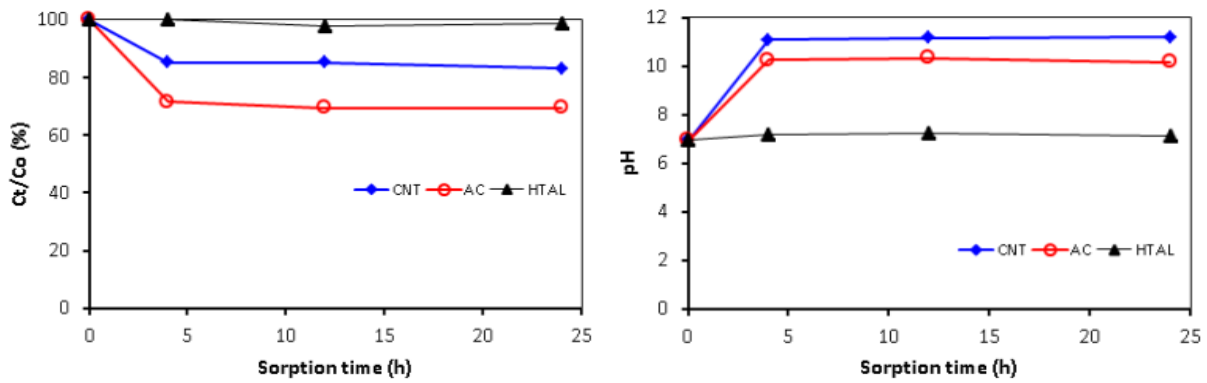


Fig. 5. Effect of pH on sorption properties

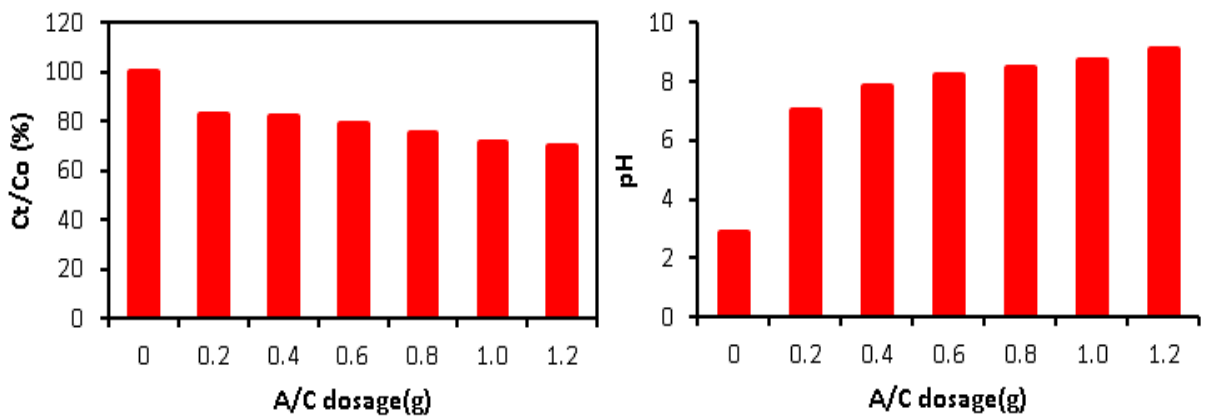


Fig. 6. Effect of Adsorbent dosage on sorption properties.

pH_{pzc} 이상의 pH 값을 가질 경우 음의 표면 전하값을 가지게 된다. 따라서 산성조건에서 음전하를 띠는 크롬은 (HCrO₄⁻) 전기적 인력에 의해 더욱 제거가 잘 일어나며 중성, 염기성 조건에서는 전기적 반발력 때문에 제거가 잘 일어나지 않는다. 이와 유사한 흡착 특성은 다른 연구에서도 확인 되어진다 (Ucun et al., 2002; Demiral et al., 2008).

3.4 흡착제 주입량

Fig. 6은 크롬 제거율이 가장 높은 것으로 나타난 활성탄을 흡착제로 한 주입량의 변화에 따른 크롬 제거와 pH 변화를 표현한 것이다. 흡착제 주입량이 증가할수록 17.2%에서 29.7%까지 제거율이 증가한 것으로 나타났고, 이때의 pH도 초기 2.88에서 0.2g의 흡착제 주입량이 7.1로 급격히 증가한 후, 1.2g의 흡착제를 주입한 최종 pH는 9.1까지 증가한 것으로 분석되었다.

초기 pH가 흡착제의 pH_{pzc} 보다 낮을 때 흡착제를 투여 한 뒤 pH가 증가하는 이유로는 표면 착체형성(SCF: Surface Complex Formation) 이론에 따라 수용액 상의 양성자가 흡착제 표면에 달라붙고, 흡착제 표면의 OH⁻ 이온이 수용액 상으로 방출되므로 전체적인 용액의 pH가 상승하게 된다.

4. 결론

크롬 폐수의 흡착 처리 가능성을 평가하기 위하여 탄소나노튜브, 활성탄 및 층상이중수산화물을 대상으로 한 흡착제 종류별 흡착 특성을 비교·평가한 결과는 다음과 같다.

- 1) 활성탄의 비표면적이 가장 큰 1028.1, 층상이중수산화물이 가장 작은 9.1 m²·g⁻¹로 분석되었고, 흡착제의 기공 부피는 탄소나노튜브가 가장 큰 0.829, 층상이중수산화물이 가장 작은 0.031 cm³·g⁻¹로 분석되었다.
- 2) 흡착소재별 구성성분은 탄소나노튜브와 활성탄은 99% 이상 탄소가 구성되어 있으나, 층상이중수산화물은 51.5%의 탄소, 41.8%의 산소 및 4.1%의 마그네슘 성분으로 구성되어 있었다.
- 3) 흡착 시간 경과별 크롬의 흡착 제거율은 활성탄이 약 80.2%, 탄소나노튜브가 36.1% 및 층상이중수산화물은 21.1%였다.
- 4) pH를 7로 설정한 이후 24시간 동안 흡착반응을 진행하면서 크롬의 제거와 pH 변화를 관찰하였을 때 산성 영역에서 가장 높은 크롬 제거율을 나타낸 활성탄의 경우 4시간이 경과하여 28.4%를 나타낸 후 24시간 경과하였을 때 30.5%로 평형을 유지하여 pH는 가능한 산성 영역을 유지할 필요가 있을 것으로 판단할 수 있었다.

사 사

본 논문은 중소기업청에서 지원하는 2016년 산학연협력 기술개발사업(No. C0396175)의 연구수행으로 인한 결과 물임을 밝힙니다.

References

- Aggarwal, D., Goyal, M., Bansal, R. C. (1999). Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution. *Carbon*, 37(12), pp. 1989–1997.
- Demiral, H., Demiral, I., Tımsek, F., Karabacakoglu, B. (2008). Adsorption of chromium (VI) from aqueous solution by activated carbon derived from olive bagasse and applicability of different adsorption models. *Chemical Engineering Journal*, 144(2), pp. 188–196.
- Granados-Correa, F., Jiménez-Becerril, J. (2009). Chromium (VI) adsorption on boehmite. *J. of hazardous materials*, 162(2), pp. 1178–1184.
- Ho, YS (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), pp. 171–177.
- Jeon JN, Jeon BY, Yoon YS, Jung IH (1997). Treatment of the chromium containing wastewater by electrolysis. *Korean J. Sanitation*, 12(3), pp. 131–138. [Korean Literature]
- Kim, YG, Park YG (2013). Mineralogical and geochemical changes during the reaction of Cr(VI) with organic carbon. *J. Miner. Soc. Korean.*, 26(3), pp. 151–160. [Korean Literature]
- Kim, TG, Park, BS, Jung YJ (2007). Evaluating cadmium ion removal in aqueous solutions and cytotoxicity evaluation of carbon, synthesized layered double hydroxide, and multi-wall carbon nanotube. *J. of Kor. Soc. on Wat. Env.* 33(2), pp. 211–218. [Korean Literature]
- Moon SY, Choi JH, Hong JS, Yu GG, Kim LH (2015). Evaluation on the adsorption and desorption capabilities of filter media applied to the nonpoint source pollutant management facilities. *J. Wetlands Research*, 17(3), pp. 228–236. [Korean Literature]
- Paek SB, Gil KG (2015). A study on the adsorption characteristic and safety assessment of railway subsoil material. *J. Wetlands Research*, 17(2), pp. 146–154. [Korean Literature]
- Park KS, Cheng J, Kim YC (2012). Sediments and design considerations in the forebay of stormwater wetland. *J. Wetlands Research*, 14(2), pp. 223–235. [Korean Literature]
- Seo, MS, Kim DS (2008). The characteristics of adsorption treatment of Cr(VI)-containing wastewater using Kudzu as the adsorbent. *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 17(3), pp. 56–61. [Korean Literature]
- Shim, JW, Jung HH, Ryu SK (1995). The removal of Chromium (VI) on ACF packed column(I). *Theories and applications of Chem. Eng.*, 1(1), pp. 229–232. [Korean Literature]
- Ucun, H., Bayhan, Y. K., Kaya, Y., Cakici, A., Algur, O. F. (2002). Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource technology*, 85(2), pp. 155–158.
- Yeo, IH, Jang JW, Kim LJ, Park JW (2012). Synthesis of multi-terminalized magnetic-cored dendrimer for adsorption of chromium and enhancement of magnetic recovery. *J. of KSEE*, 34(9), pp. 613–622. [Korean Literature]
- Yue, Z. R., Jiang, W., Wang, L., Toghiani, H., Gardner, S. D., Pittman, C. U. (1999). Adsorption of precious metal ions onto electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon*, 37(10), pp. 1607–1618.