



활성탄 개질에 따른 표면 특성 변화가 2,4-dichlorophenol 흡착성능에 미치는 영향

Effects of chemical modification on surface characteristics and 2,4-dichlorophenol adsorption on activated carbon

안선경·송원중·박용민·양현아·권지향*

Sun-Kyung An·Won-Jung Song·Young-Min Park·Hyeon-A Yang·Ji-Hyang Kweon*

건국대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Konkuk University

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

ABSTRACT

Numerous chemical modifications on activated carbon such as acidic conditioning, thermal treatment and metal impregnation have been investigated to enhance adsorption capacities of micropollutants in water treatment plants. In this study, chemical modification including acidic, alkaline treatment, and iron-impregnation was evaluated for adsorption of 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP). For Fe-impregnation, three concentrations of ferric chloride solutions, i.e., 0.2 M, 0.4 M, and 0.8 M, were used and ion-exchange (MIX) of iron and subsequent thermal treatment (MTH) were also applied. Surface properties of the modified carbons were analyzed by active surface area, pore volume, three-dimensional images, and chemical characteristics. The acidic and alkaline treatment changed the pore structures but yielded little improvement of adsorption capacities. As Fe concentrations were increased during impregnation, the active adsorption areas were decreased and the compositional ratios of Fe were increased. Adsorption capacities of modified ACs were evaluated using Langmuir isotherm. The MIX modification was not efficient to enhance 2,4-DCP adsorption and the MES treatment showed increases in adsorption capacities of

Received 4 August 2020, revised 30 October 2020, accepted 8 November 2020.

*Corresponding author: jhkweon@konkuk.ac.kr (E-mail: Ji-Hyang Kweon)

- 안선경(석사과정) / Sun-Kyung An (Master Student)
서울시 광진구 능동로 120, 05029
120, Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Republic of Korea
- 송원중(박사과정) / Won-Jung Song (Ph. D. Student)
서울시 광진구 능동로 120, 05029
120, Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Republic of Korea
- 박용민(석사과정) / Young-Min Park (Master Student)
서울시 광진구 능동로 120, 05029
120, Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Republic of Korea
- 양현아(학사과정) / Hyeon-A Yang (Student)
서울시 광진구 능동로 120, 05029
120, Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Republic of Korea
- 권지향(교수) / Ji-Hyang Kweon (Professor)
서울시 광진구 능동로 120, 05029
120, Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 05029, Republic of Korea

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.

2,4-DCP, compared to the original activated carbon. These results implied a possibility of chemical impregnation modification for improvement of adsorption of 2,4-DCP, if a proper modification procedure is sought.

Key words: Activated carbon, Surface modification, Fe impregnation, Acidic/Alkaline treatment, 2,4-dichlorophenol

주제어: 활성탄, 표면 개질, 철 함침, 산/염기 처리, 2,4-디클로로페놀

1. 서 론

고도 정수처리공정 흡착에 사용되는 활성탄은 발달된 세공구조와 높은 비표면적으로 물속에 존재하는 미량오염물질이나 저분자량 유기물을 효과적으로 제거할 수 있다고 알려져 있다. 하지만 자연유기물과 같이 활성탄 세공보다 상대적으로 큰 유기물은 활성탄 공극 내부로 확산되지 못하고 일부 표면에만 흡착되어 제거율이 떨어지는 문제가 있다. 최근 특정 오염물질에 대한 활성탄의 친화성을 개선하거나 흡착성능을 향상시키기 위해 활성탄 표면을 개질하거나, 표면 작용기를 특성화하는 방법 등에 대한 연구들이 활발히 이뤄지고 있다 (Shaarani and Hameed, 2011).

활성탄 개질 방법은 크게 화학적 개질, 물리적 개질, 그리고 생물학적 개질 등 세 가지 범주로 나뉜다. 활성탄은 표면 작용기에 따라 산성, 염기성 또는 중성을 나타내는데, 화학적 개질은 활성탄 표면의 작용기를 산처리, 염기처리, 또는 함침처리를 통해 변형시키는 방법이다. 활성탄 구조에서 오염 물질의 흡수를 담당하는 주요 작용기는 carboxyl, carbonyl, phenols, lactones, quinones 등이 있다. 활성탄의 고유한 흡착 특성은 이러한 작용기에 의해 크게 영향을 받을 수 있으며 작용기 변화는 주로 활성화 공정, 전구체, 열처리와 그 뒤에 이어지는 화학 처리로부터 유도된다. 물리적인 개질 중에 가장 많이 사용되는 방법은 열처리이며, 열처리를 통해 표면적 및 세공부피가 증가하고, 열처리에 사용되는 가스 종류 (즉, 수소, 질소, 그리고 헬륨)에 따라 표면의 친/소수성이 변화된다. 물리적인 열처리나 화학적 개질을 통한 활성탄 표면 작용기의 성질 및 농도 변형은 개질 활성탄으로 특정 오염물질에 대한 흡착능을 증대시키고자 적용되어 왔다.

함침을 통한 활성탄 개질은 적용 물질, 처리 과정, 적용 물질 농도 및 함침 시간 등에 따라 흡착능이 달라진다. 또한, 함침으로 활성탄의 내장된 촉매 산화기능을 향상시키는 장점이 있지만 함침 농도가 증가하면 함침물질이 활성탄의 micro pore를 막아 pore-filling

현상이 발생하여 BET와 pore volume이 감소하는 단점이 있다 (Henning and Schafer, 1993). 함침 물질로는 구리, 아연, 철, 알루미늄 등이 사용되며, 물질 종류에 따라 활성탄의 흡착성능에 많은 영향을 미치므로 활성탄에 침착되는 정도와 오염물질에 대한 친화도를 함께 고려하여야 한다 (Cho et al., 1999). 활성탄 개질을 통해 비소, 크롬, 카드뮴 등을 포함한 중금속 제거 효율이 향상되는 것을 밝힌 연구들이 다수 존재한다 (Chen et al., 2003; Kalaruban et al., 2019; Kim et al., 2020; Lesaoana et al., 2019).

2,4-dichlorophenol (2,4-DCP)는 독성이 크고 암과 기형을 유발하는 물질로 페놀과 염소가 반응하여 만들어지는 물질이며, 강한 냄새와 함께, 생분해에 내성이 있어 환경에 장기간 존재함으로 수생태계에 악영향을 끼치는 물질이다. 또한 정수과정 중 염소와 반응하여, 생물학적으로 분해가 잘되지 않아 환경 내에서 지속적으로 축적되게 되어 수생 생물과 인체 건강에 심각한 위험을 초래한다 (Dąbrowski et al., 2005). 페놀류 화합물을 제거하는 공정은 활성탄 흡착, 막 여과, 생물학적 분해 등과 같은 다양한 방법이 있다. 활성탄 흡착은 설계 및 운전이 용이하며 페놀류 화합물 제거율이 높아 효과적인 처리 방법 중의 하나이다 (Nevskaia et al., 1999).

본 연구에서는 2,4-DCP의 흡착성능을 향상시키기 위해 철 함침 활성탄을 이온교환 방법과 열처리를 후 처리로 추가한 방법 2가지로 제조하였다. 또한 물리화학적 개질 방법인 산/열처리, 산/염기/열처리를 이용하여 활성탄을 개질하고, 2,4-DCP 흡착제거 성능을 분석하였다. 제조된 4종류 개질 활성탄의 표면특성 변화를 비표면적, 3차원 형상, 작용기 분석 등으로 확인하였으며, Langmuir 등온식을 적용하여 흡착성능을 평가하였다. 본 연구를 통해 수중 미량유해 유기물질의 제거율을 높일 수 있는 활성탄 개질 방법을 탐색하고, 흡착성능 향상에 미치는 인자를 파악함으로써 추후 과불화화합물 등 신중유해 유기물질의 제거에 유리한 활성탄 개질 조건 및 방법을 얻고자 한다.



2. 재료 및 실험방법

2.1 활성탄

원활성탄으로 시중에 판매되고 있는 석탄계 재질 활성탄인 Filtrasorb400 (F400, Calgon, USA)을 사용하였다. 구매 후 활성탄 표면에 잔류하는 미세입자를 제거하기 위하여 3차 증류수로 여러 차례 세척하였고, 활성탄 세공 안에 있는 수증기를 증발시키기 위해 105°C, 24시간 동안 오븐(JSOF-150, JS Research, Korea)에서 건조하였다. 이후 건조한 활성탄은 공기의 접촉을 차단하기 위해 데시케이터에 보관하였다. 칼콘사 F400의 사양은 다음 Table 1과 같다.

Table 1. Specification of Filtrasorb400 (F400) obtained from the manufacturer

Properties	F400
Apparent Density	0.54 g/mL
Iodine Number	1000 mg/g
Effective size	0.55-0.75 mm
Abrasion number	75 mpd (min)
Uniformity coefficient	1.9

2.2 활성탄 개질방법

2.2.1 철 함침 활성탄 제조

철 함침 활성탄 제조는 이온교환에 의한 철 함침 방법과 이온교환 후 후속처리로 열처리를 추가하는 방법 2가지로 수행되었다. 먼저 함침 용액을 FeCl₃·6H₂O를 이용하여 0.2 M, 0.4 M, 0.8 M 3가지 농도로 각각 1 L씩 제조하였다. 농도별로 제조한 FeCl₃ 150 mL에 활성탄 7 g을 넣고, shaking incubator (JSSI-100C, JS Research, Korea)에서 20°C, 150 rpm 조건으로 48시간 동안 반응시켰다. 반응 후 증류수로 여러 번 씻어내고, 105°C 오븐에서 건조하였다. 이렇게 개질된 활성탄은 함침 기작인 이온교환을 나타내는 IX를 붙여 MIX로 명명하였다. 두 번째 개질 방법은 IX방법과 동일하게 철을 활성탄에 함침한 후 열처리를 수행하였다. 개질 순서는 다음과 같다. 함침 용액 농도가 각각 0.2 M, 0.4 M, 0.8 M이 되도록 FeCl₃·6H₂O를 이용하여 1 L씩 제조하였다. 농도별로 제조한 FeCl₃ 100 mL에 활성탄 10 g를 넣고, shaking incubator에서 20°C, 150 rpm의 조건으로 24시간동안 반응시켰다. 반응 후 활성탄을 건조 오븐에 넣어 수분을

증발시켰다. 건조된 활성탄을 tube furnace (HTF-Q85, Hantech, Korea)에 넣고 헬륨가스를 사용하여 900°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 그 후 활성탄을 증류수로 여러 번 씻어내고, 105°C 오븐에서 건조하였다. 이렇게 개질된 활성탄은 MTH로 명명하였다 (Dastgheib et al., 2004).

2.2.2 산/염기/열처리 활성탄 제조

산/염기/열처리 활성탄 제조는 인산처리와 열처리한 방법과 인산처리와 염기처리 후 열처리하는 2가지 방법으로 수행되었다. 인산처리와 열처리를 한 phosphoric acid activated carbon (PAC)은 다음과 같이 제조되었다. 활성탄 20 g을 20%(w/w)인 인산 용액 320 mL에 넣고 질량비를 16:1로 맞추어 1시간동안 반응시켰다. 이후 105°C 오븐에서 24시간 건조하였다. 열처리를 위하여 온도상승 속도 10°C/min, 반응기체 순수 질소(99.995%) 조건으로 tube furnace를 사용하여 450°C 조건에서 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 0.1 M 염산으로 활성탄을 씻어내고, pH 6~7로 맞추기 위해 3차 증류수로 씻어 내었다. 그 후 105°C 오븐에서 24시간동안 건조하였다. 산/염기/열처리 활성탄인 modified activated carbon (MAC)은 다음과 같이 제작되었다. 먼저 제작된 PAC 4 g을 10%(w/w) 암모니아 용액에 상온에서 48시간동안 반응시켰다. 반응 후 액체상 물질과 고체상 물질을 필터를 이용하여 걸러주고, 105°C 오븐에서 24시간동안 건조하였다 (Shaarani and Hameed, 2011).

2.3 표면특성 분석

F400과 개질 활성탄의 표면특성을 비교하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller (BET), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS)을 측정하였다. BET 측정장비(Belsorp-mini2, MicrotracBET, USA)를 사용하여 활성탄의 표면 개질에 따른 specific surface area (m²/g), pore size, total pore volume의 변화를 분석하였다. 측정에 사용된 활성탄의 양은 0.5~1 g으로, 측정 전 150°C에서 2시간 동안 전처리하여 사용하였다. 그 후 활성탄 표면에 N₂를 흡착시키고, 흡착된 질소가스의 양을 BET식으로 계산하여 비표면적을 구하였다. 개질에 따른 표면 외형상 변화를 확인하기 위해 FE-SEM (SU8010, Hitachi, Japan)을 이용하였다.

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

FE-SEM 분석을 위하여 활성탄을 14 mA, 50 sec의 조건에서 백금으로 코팅하여 13.0 k 배율로 활성탄표면을 관찰하였다. 또한, 표면 구성 원소의 정성분석을 위하여 energy dispersive spectrometer (EDS)를 함께 측정하고 mapping 분석을 통해 개질 활성탄의 구성 원소를 측정하였다.

2.4 등온흡착실험

개질 활성탄과 원활성탄의 흡착능을 비교하기 위해 등온 흡착실험을 수행하였다. 피흡착질은 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP)로 Sigma-Aldrich (USA)에서 구입하였다. 2,4-DCP를 녹여 농도 1000 mg/L의 표준용액을 제조하고, 이를 증류수로 희석하여 농도 10~200 mg/L이 되도록 9개의 실험용액을 제조하였다. 제조된 용액 200 mL을 시험관에 넣고, 활성탄 약 0.02 g를 투입하였다. 충분한 흡착평형이 이루어지도록 24시간동안, 20°C에서 200 rpm으로 shaking 하였다. 0.45 μm 필터를 이용하여 활성탄을 거른 후 용액의 2,4-DCP 농도를 측정하였다. 2,4-DCP는 280 nm에서의 흡광도 변화를 UV-VIS Spectrophotometer (Hach, USA)로 분석하여 측정하였다. 용액상의 농도와 고체상의 흡착평형은 Langmuir 등온식을 적용하여 분석하였다. Langmuir 등온식은 흡착질이 흡착제 표면에 있는 한정된 흡착부위의 단분자층에서 흡착이 발생한다고 가정한다. 또한, 흡착 에너지는 일정하고 오염물질의 이동은 없고 흡착된 피흡착제 간 상호영향이 존재하지 않는다. 사용된 등온흡착식은 다음 식(1)과 같고, 선형화된 관계식은 식(2)과 같다.

$$q_e = \frac{q_{max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

선형화를 위해 양변에 C_e 를 나눈 후 역수를 취한 직선식은 다음과 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{b \times q_{max}} \quad (2)$$

또한 활성탄에 흡착된 흡착질의 흡착량(q_e) mg/g은 다음과 같이 계산하였다.

$$q_e = \frac{(c_o - c_e) V}{W} \quad (3)$$

c_o : 초기농도(mg/L), c_e : 흡착 후 최종 농도(mg/L), V : 용액의 부피(L), W : 흡착제의 양(g), b : 흡착상수, q_{max} : 활성탄의 최대흡착량(mg/g), q_e : 흡착 후 고체상의 최종농도(mg/g)

3. 결 과

3.1 철 함침(MIX)개질 효과

3.1.1 철 함침에 의한 세공구조 및 표면적 변화

함침용액 $FeCl_3$ 의 농도에 따른 활성탄(MIX)의 비표면적, 공극부피, 평균 세공크기 변화를 측정하여 원활성탄(F400)과 비교한 결과를 다음 Table 2에 제시하였다. 원활성탄 F400에 비해 철함침활성탄은 비표면적과 공극부피가 줄어들었고, 세공의 크기가 커진 것을 확인할 수 있었다. 철 함침에 의해 비표면적은 4.0~7.8%, 공극부피는 48.3~56.7% 감소하였고, 세공크기는 83.1~88.1% 증가하였다. 또한, 비표면적은 함침용액의 농도가 0.4 M로 증가할 때까지 선형적으로 감소하다가 그 이후에는 감소가 거의 일어나지 않았다. 그에 비해 공극부피와 평균공극크기는 0.2 M일 때는 변화가 확실하였으나, 그 이후에는 함침용액의 농도가 높아져도 별 차이를 나타내지 않았다. Yin (2007)은 함침처리가 고정화(immobilization) 혹은 코팅과 유사한 개념이라고 밝히면서, 함침처리에 의한 효과로 다음 3가지를 언급하였다. 함침처리로 활성탄 자체의 촉매산화기능이 증대하는 경우, 함침물질과 활성탄 간의 시너지 효과로 인한 흡착성능이 향상되는 경우,

Table 2. Variations of specific surface area, total pore volume, and mean pore diameter of the Fe impregnated activated carbons by the ion-exchange method

Concentration (M)	Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
F400	979.0	0.60	2.44
0.2	939.7	0.31	4.47
0.4	903.5	0.28	4.59
0.8	903.1	0.26	4.50



그리고 비반응성 공극으로 존재하던 표면의 활성화가 이뤄지는 경우 등이다. 하지만 이러한 함침처리는 비표면적과 공극부피를 줄인다고 알려져 있다 (Kalaruban et al., 2019).

3.1.2 철 함침에 의한 표면특성변화

FE-SEM을 사용하여 원활성탄과 철 함침 활성탄의 이미지를 촬영한 결과를 다음 Fig. 1에 나타내었다. 모두 13.0 k배로 확대한 이미지로, 원활성탄의 표면은 상대적으로 매끄럽게 보였으며, 함침활성탄의 경우에는 원활성탄에 보이지 않던 철 입자들이 함침활성탄 표면에는 상당한 정도로 확인되었다. 또한 철의 함침

농도가 증가할수록 활성탄의 표면이 거칠어지고, 활성탄 표면이나 세공 내부에 부분적으로 부착된 철 산화물 입자가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. FE-SEM 이미지를 통해 철 함침 활성탄의 BET와 pore volume이 감소했던 앞선 결과가 산화철이 세공과 흡착표면에 침착되어 나타난 현상으로 판단할 수 있었다.

철 함침 활성탄의 구성 원소 분석을 위한 EDS-mapping 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. EDS 분석결과 MIX의 주성분은 C, O, Fe, Cl로 나타났으며, FeCl₃ 용액을 이용한 함침방법으로 Fe 원소가 활성탄 표면에 적절하게 침착된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 함침 용액의 농도가 높아짐에 따라, 표면에서의 산화철의

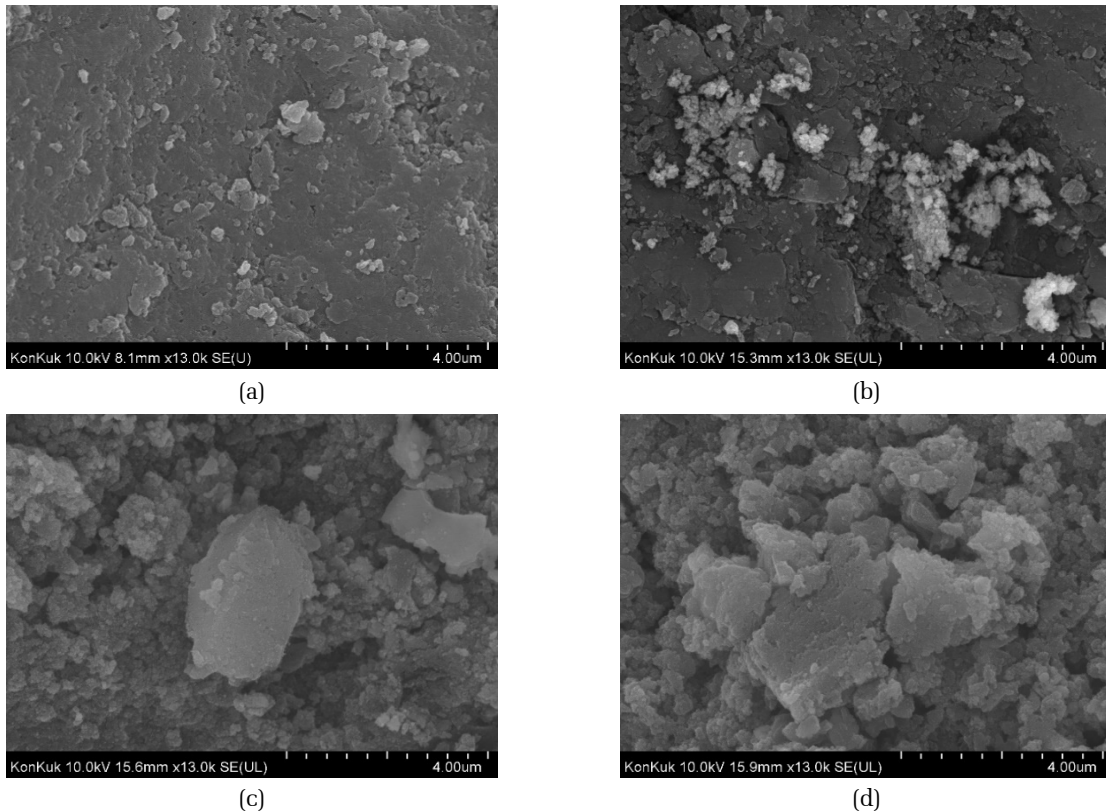


Fig. 1. FE-SEM photographs of (a) F400, and modified AC, i.e., MIX, with different FeCl₃ concentrations (b) 0.2 M, (c) 0.4 M, and (d) 0.8 M.

Table 3. The detailed chemical compositions of F400 and MIXs

Concentration (M)	C (weight %)	O (weight %)	Fe (weight %)	Cl (weight %)
F400	99.9	-	-	-
0.2	85.5	8.79	3.29	2.42
0.4	66.9	14.7	14.7	3.73
0.8	51.7	23.4	19.4	5.46

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

비율이 증가하는 것을 보였으며, 이에 따라 O와 Cl의 성분의 상대적인 비율이 증가하였고 대신 탄소 C의 상대적인 비율은 감소하는 경향을 보였다. 함침용액 농도가 0.2 M에서 0.4 M으로 증가했을 때, Fe 원소 비율은 3.29%에서 14.7%로 급격하게 증가하였다가, 0.8 M로 증가되었을 때에는 19.4%까지 증가했다. Fe 원소의 상대적인 비율 증가폭은 0.4 M일때 가장 컸다가, 그 후로 완만해지는 것을 알 수 있었다. Fe 성분 비율과는 달리, O 원소와 Cl 원소는 함침농도가 높아짐에 따라 함침활성탄에서의 성분비가 상대적으로 일정한 비율로 증가하였다. 즉, O 원소의 경우, 함침용액의 몰농도가 0.2 M, 0.4 M, 그리고 0.8 M으로 증가할 때, 각각 8.79%, 14.7%, 23.4%를 보여 약 1.6배씩 증가하였다.

3.2 철 함침과 열처리(MTH) 개질효과

3.2.1 철 함침/열처리에 의한 기공구조 및 표면적 변화

이온교환으로 철을 함침한 활성탄의 세공을 회복하고 비표면적을 증가시키기 위해 900°C를 이용하여 열처리를 수행하였다. 침함침 후 열처리를 수행한 활성탄을 MTH로 명명하였다. MTH의 비표면적과 공극 부피, 평균공극 크기를 측정하였고, 그 결과는 다음 Table 4와 같다. MTH는 원활성탄 F400보다 비표면적은 조금 증가하였으나 총 공극 부피가 줄고, 평균공극 크기가 증가한 것으로 나타났다. 비표면적 증가는 약 0.8~2.3%로 미미하였고, 총 공극 부피는 함침용액의 몰농도 변화에 크게 영향받지 않고 약 58~65% 정도 줄었으며, 평균공극 크기는 원활성탄에 비해 약 1.8배 증가하였다. MTH 활성탄은 MIX보다는 비표면적이 약 6.5~9.3% 늘었으나, 공극 부피나 평균세공 크기면에서는 별 차이가 나지 않았다. 원활성탄에 비해 철함침으로 평균공극크기가 원활성탄의 2.44 nm에서 4.5

nm로 늘었는데, 열처리 이후 4.4 nm를 나타내어, 철함침이 공극크기를 결정하는 중요한 과정임을 보여주었다. 총 공극 부피의 변화도 함침용액의 몰수와 상관성을 나타내지 않았고, 이는 철 함침된 활성탄을 tube furnace를 사용하여 헬륨가스로 900°C에서 1시간동안 열처리하는 과정은 함침된 철이 분해됨으로써 침착된 철의 구조가 변화되어 BET는 증가하였으나, 활성탄 세공크기를 변화시키는 정도의 처리는 아닌 것으로 판단된다.

3.2.2 철 함침/열처리에 의한 표면특성변화

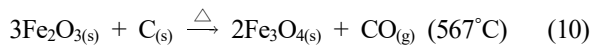
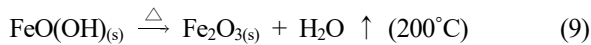
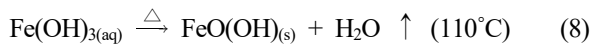
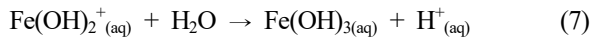
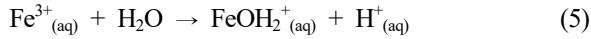
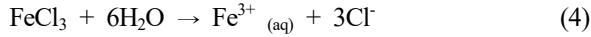
철 함침과 열처리 후의 활성탄 표면 이미지를 FE-SEM으로 관찰하고, EDS 분석을 수행하였다. FE-SEM으로 MTH 표면을 확인한 결과 철 함침만 수행한 MIX와 비교하여 상대적으로 둥근형태의 침전물 등이 함침된 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 2). 이미지분석과 함께 수행한 EDS 결과는 다음 Table 5에 나타났다. EDS 분석결과 MTH의 주성분은 탄소가었고, 약 10~15%가 O, Fe, Cl 원소로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 특히 O, Fe, Cl 원소들은 철 함침 활성탄에서 나타났던 원소들이었고, 열처리로 인해 비율이 줄어드는 경향을 보였다. 열처리 후의 O 원소의 변화는 상대적으로 작아 2~54% 감소하였고, Fe은 75~95%, Cl 원소는 88~95% 감소하였다. 함침용액 몰농도에 따른 변화는 철 함침 활성탄의 경우, 농도에 따른 경향성이 존재하여 몰농도가 높아질수록, O, Fe, Cl 원소의 비율이 높아지는 현상을 보였으나, 열처리 이후에는 그 경향이 완화되는 현상을 보였다. 다만, Fe 원소 비율은 함침용액의 농도에 비례해서 높아지는 경향이었고, 특히 0.8 M 함침용액을 사용해서 함침 후 열처리 시 남아 있는 활성탄양의 증가율이 높았다. 활성탄 표면에서 일어나는 변화는 Hwang (2016)의 연구에 따르면, pH 조건에 따라 수용액상의 Fe³⁺종이 결정되고, 다양한 가

Table 4. Variations of specific surface area, total pore volume, and mean pore diameter of the Fe impregnated activated carbons by the ion-exchange and thermal treatment

Concentration (M)	Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
F400	979.0	0.60	2.44
0.2	1001.11	0.21	4.43
0.4	986.81	0.26	4.42
0.8	986.69	0.25	4.51



수분해중과 침전물이 생성되고, 고온상에서 물이 증발된 가운데, 200°C 이상에서 추가 탈수에 이어, FeO(OH)가 Fe₂O₃으로 전환되는 등의 과정으로 이뤄진다.



식(7)과 식(8)는 수산화철이 110°C의 오븐에서 물이 증발되면서 soluble hydroxide종이 FeO(OH)으로 변하는 과정을 나타낸다. 또한 식(9)과 식(10)은 고온인 200°C에서 가열하면 추가 탈수에 이어, FeO(OH)가 Fe₂O₃으로 전환되는 것을, 567°C 이상의 온도에서 Fe₂O₃가 구조적 변화를 겪고 Fe₃O₄ 등으로 전환되는

것을 보여준다. 함침용액으로 FeCl₃를 사용하여 활성탄의 표면에 Fe₂O₃ 혹은 Fe₃O₄를 생성하여 철 입자를 활성탄 표면에 부착시킴으로써 개질활성탄이 제조된 것을 보여준다.

3.3 산/염기/열처리 개질 효과

3.3.1 산/염기/열처리에 의한 기공구조 및 표면적 변화

활성탄의 산/염기/열처리에 따른 비표면적과 공극부피, 평균공극 크기의 변화를 Table 6에 제시하였다. 측정 결과 F400에서 PAC으로 개질했을 때 비표면적은 24.6%, 공극 부피는 20% 감소하였고, 평균공극 크기는 6.6% 증가하였다. 암모니아 처리를 추가하여 제작한 MAC는 PAC와 비교하여 비표면적과 공극부피가 각각 31.3%, 25% 증가하였고, 평균공극 크기가 3.0% 감소하였다. Yin (2007)의 연구에서 산처리는 비표면적과 총 공극부피를 감소시키는 특징이 있으며 반면 열처리는 비표면적과 총 공극부피를 증가시킨다고 보고하였다. 또한 Dastgheib (2004)의 연구에서 암모니아 처리는 meso-porosity를 증가시킨다고 보고하였다. 결과적으로 PAC는 F400보다 비표면적과 총 공극부피가 감소하는 경향을 보였고, MAC는 PAC보다

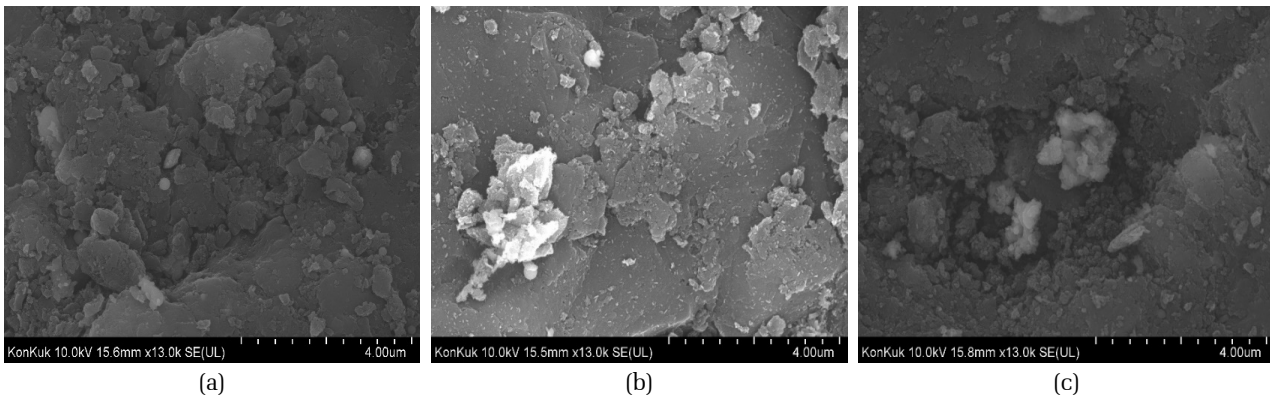


Fig. 2. FE-SEM photographs of the surfaces of ACs with thermal treatment following Fe-impregnation with different FeCl₃ concentrations (a) 0.2 M, (b) 0.4 M, and (c) 0.8 M.

Table 5. The detailed chemical compositions of F400 and MTHs

Concentration (M)	C (weight %)	O (weight %)	Fe (weight %)	Cl (weight %)
F400	99.9	-	-	-
0.2	90.29	8.62	0.96	0.13
0.4	88.33	10.77	0.72	0.18
0.8	84.77	10.69	3.93	0.61

pp. 393-402
pp. 403-410
pp. 411-423
pp. 425-435
pp. 437-443
pp. 445-462
pp. 463-471
pp. 473-480
pp. 481-493
pp. 495-502
pp. 503-512

Table 6. Variations of specific surface area, total pore volume, and mean pore diameter of the phosphoric acid treatment/ ammonia treated/heat treated activated carbons

Sample name	Specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Mean pore diameter (nm)
F400	979	0.6	2.44
PAC	738	0.48	2.6
MAC	969	0.6	2.46

비표면적과 총 공극부피가 증가하여 원활성탄인 F400 과 유사한 비표면적과 총 공극부피 값을 나타내었다.

3.3.2 산/염기/열처리에 의한 표면특성변화

F400을 인산과 암모니아를 사용하여 개질한 후 반응된 활성탄의 표면을 관찰하기 위해 FE-SEM을 측정 한 결과를 Fig 3에 나타내었다. PAC와 MAC의 FE-SEM 결과 F400보다 표면이 다소 거칠어지고, 표면이 부서져 입자들이 생긴 것을 확인할 수 있다. Noh (1990) 와 Pittman (1997)은 산으로 활성탄을 처리할 경우 흑연층이 붕괴하면서 표면 작용기가 생성되고 생성된 작용기는 세공구조를 변화시키거나 세공을 막을 수 있다고 보고하였다. 본 연구의 PAC에서 나타난 BET 감소는 세공의 변화로 인한 결과로 볼 수 있다.

활성탄의 구성 원소 분석을 위해 EDS 측정하였다. 석탄계 활성탄인 F400의 주성분은 C(99.91%)이었다. PAC는 인산으로 개질됨으로써 표면 전반에 P가 11.4% 검출되었고, 활성탄 표면에 균일하게 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 인산과 암모니아로 개질한 MAC의 주성분은 C, P이었다. PAC에서 MAC으로 개질되면서 P 함량이 11.4%에서 0.6%으로 감소되었고, N 성분이 검출되지 않는 않았다.

3.4 개질활성탄의 2,4-DCP 흡착능 비교

철 함침과 열처리로 개질한 활성탄과 원활성탄의 흡착성능을 2,4-DCP를 이용하여 비교하였다. 흡착 성능은 Langmuir model 등온식을 사용하여 평가하였다. 철함침 활성탄인 MIX의 등온흡착곡선은 Fig. 4에, 철함침과 열처리를 거친 MTH의 등온흡착곡선은 Fig. 5에 나타내었다. Langmuir 등온식을 사용하여 최대흡착량 등의 흡착 상수를 구한 결과는 Table 7에 정리하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 실험농도 조건하에서 원활성탄의 흡착량을 나타내는 y값이 큰 것을 알 수 있다. 이는 실험농도 조건하에서는 원활성탄의 2,4-DCP 흡착이 개질활성탄보다 유리하다는 것을 나타낸다. 하지만, 용액상의 평형 농도가 180 mg/L 이상인 경우에는 원활성탄의 y값 보다 개질활성탄의 y값이 더 클 것으로 판단된다. 앞선 세공분석에서 보이듯이, 철 함침 의해 비표면적 감소, 공극부피 감소, 세공크기 증가 등의 변화는 흡착에 불리한 조건이다. 하지만, 상대적으로 양전하를 띠는 철 함침 활성탄의 특성은 주로 음이온 형태로 존재하는 2,4-DCP의 흡착에 유리하게 작용할 수 있다. 2,4-DCP는 벤젠 고리의 chloride(-Cl)와 OH 그룹의 해리로 인해 음이온을 띤다 (Shaarani,

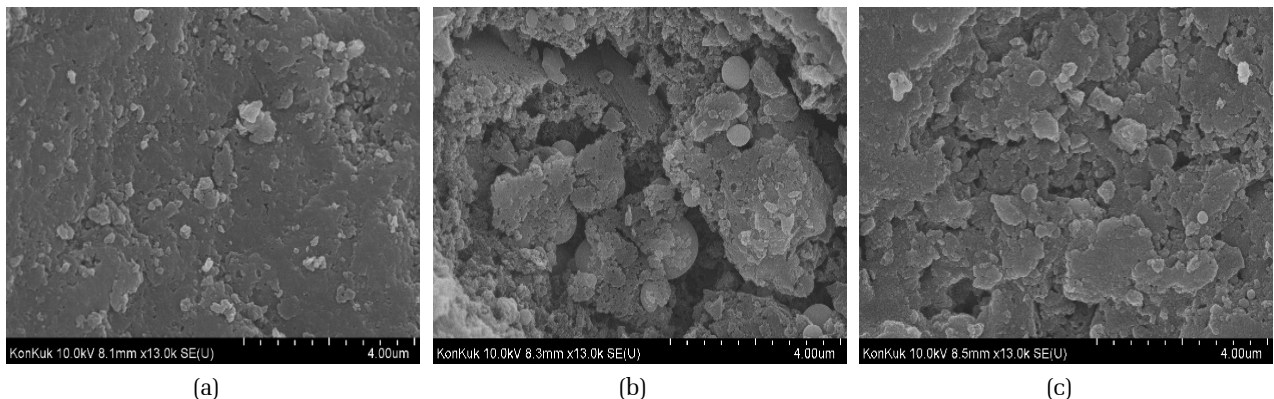
**Fig. 3.** FE-SEM photographs of the surfaces of ACs with thermal treatment following phosphoric acid treatment/ ammonia treated/heat treated (a) F400, (b) PAC and (c) MAC.



Table 7. Evaluation of adsorption capacities of F400 and the modified activated carbons

	Concentration (M)	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
F400	-	359.23	0.56	0.998
MIX	0.2	546.86	0.01	0.856
	0.4	513.45	0.01	0.856
	0.8	485.48	0.01	0.869
MTH	0.2	537.14	0.01	0.777
	0.4	504.60	0.03	0.987
	0.8	450.02	0.02	0.959
PAC	-	305.33	0.10	0.989
MAC	-	325.65	0.43	0.994

2011). Table 7에 제시한 Langmuir 흡착식을 이용한 MIX 활성탄의 흡착상수를 살펴보면, 철 함침 활성탄의 q_{max} 는 485.487~546.86 mg/g이고, 원활성탄인 F400의 q_{max} 는 359.26 mg/g인 것을 알 수 있다. 따라서 비표면적 감소에 비해 철 함침으로 인해 활성화된 흡착 사이트 증가가 더 큰 것을 알 수 있다. 다만 함침용액이 증가하면서 비표면적 감소가 컸기 때문에 최대흡착량도 함침용액농도 증가에 반비례하는 것을 알 수 있다. 따라서 0.2 M의 함침용액 농도를 사용한 MIX가 철 함침 비율은 낮았지만, BET 감소가 가장 적었기 때문에 최대흡착용량(q_{max})은 546.86 mg/g으로 철 함침 개질 활성탄 중에서 가장 높은 값을 보였다. Langmuir 식을 이용한 흡착계산의 상관도는 0.811~0.998로 양호하였다.

MTH 개질활성탄의 농도변화에 따른 2,4-DCP 흡착량은 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4과 비교했을 때, 실험농도 조건에서 개질활성탄의 y값이 상대적으로 증가한 것을 알 수 있다. 특히 함침 용액농도 0.4 M을 이용하여 개질한 MTH의 경우 80 mg/L의 평형농도 이상에서 원활성탄 F400보다 높은 y값을 보였다. 다만, 최대흡착량을 나타내는 q_{max} 는 MIX 활성탄에 비해 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. 이는 MIX 이후 열처리로 MTH를 제조하는 과정에서 비표면적 변화는 많지 않지만, Fe 함량이 낮아진 결과로 해석된다. 즉, 2,4-DCP흡착에 Fe함침량이 중요한 역할을 한다는 것을 보여주는 것이라고 판단된다. MTH 활성탄의 최대흡착량은 450.02~537.14 mg/g을 보였고, MIX와 유사하게 함침용액 농도가 증가할수록 최대흡착량은 줄어들었다. Langmuir 등온식을 사용하여 흡착 상수를 구한 결과, Table 7에 나타나듯이 상관계수 R^2 은 0.777~0.998이었다.

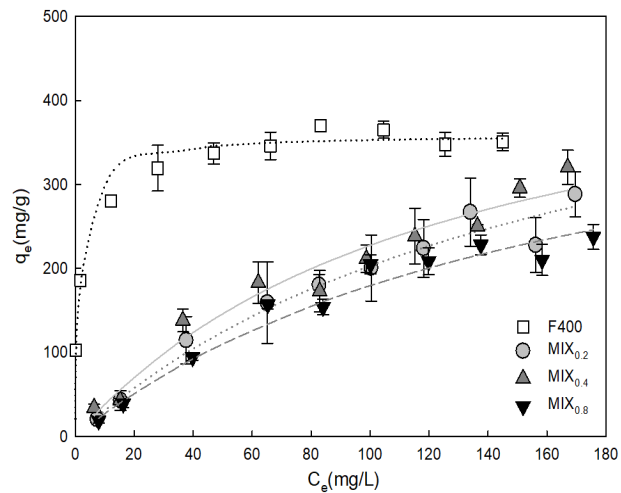


Fig. 4. Comparison of adsorption isotherms on 2,4-DCP of F400 and MIX (n=3).

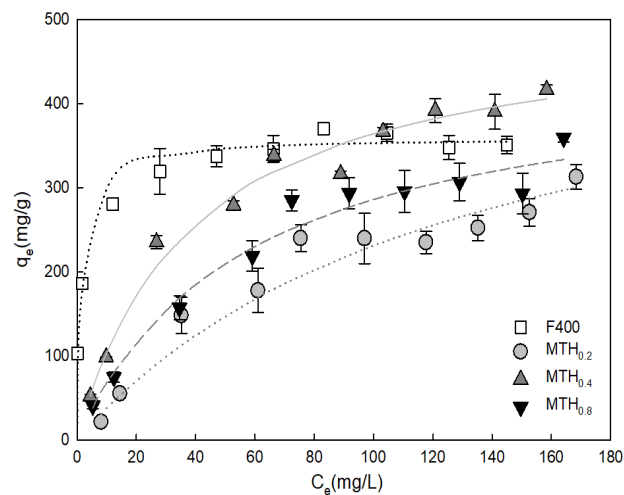


Fig. 5. Comparison of adsorption isotherms on 2,4-DCP of F400 and MTH (n=3).

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

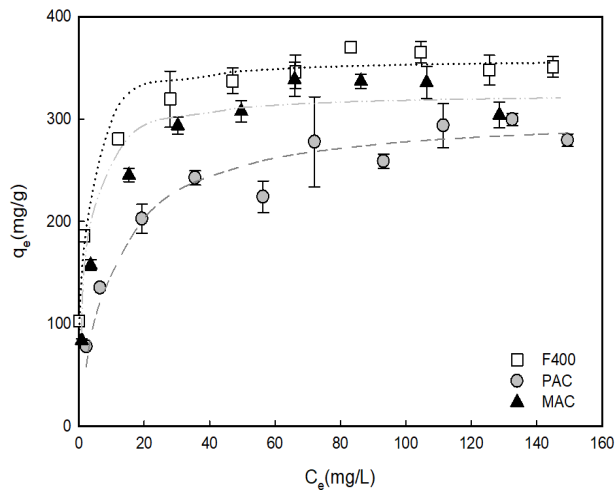


Fig. 6. Comparison of adsorption isotherms on 2,4-DCP of F400, PAC and MAC (n=3).

PAC와 MAC의 2,4-DCP 흡착곡선은 Fig 6에 나타내었다. PAC와 MAC의 최대흡착량인 q_{max} (mg/g)는 각각 305.33 mg/g, 325.65 mg/g이었다. MAC가 PAC보다 높은 흡착성능을 보였지만, F400의 359.26 mg/g보다 낮은 값을 보였다. 이러한 결과는 2,4-DCP의 흡착성능이 비표면적과의 증가, 감소함에 따라 영향을 받는 것으로 판단된다. Hu and Srinivasan (1999) 등은 800°C 열처리로 Calgon사의 Filtrasorb100 보다 BET가 2배 이상 높은 CK10 활성탄이 2,4-DCP의 흡착성능도 2배 이상 높은 결과를 제시하였다. 본 연구에서도 개질로 인해 비표면적이 감소한 PAC, MAC보다 BET가 가장 높은 F400가 높은 흡착량을 보인 것으로 판단된다. 여러 연구자는(Bhatnagar Li et al., 2013; Li et al., 2009; Sathishkumar et al., 2009) 다양한 흡착제를 사용하여 2,4-DCP를 흡착하였는데 Langmuir 등온식을 사용하였고, 높은 상관계수를 나타내었다. 본 연구에서 Langmuir isotherm의 R^2 값은 0.989-0.994이었으며 선행연구들과 비슷한 경향을 보인 것으로 판단된다.

4. 결 론

철 함침과 물리화학적으로 표면개질한 활성탄의 2,4-Dichlorophenol 흡착성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 철 함침은 산화철 입자를 활성탄 표면에 침착시킴으로써 인해, Fe 함량을 약 19%까지 높일 수 있

었으나, 비표면적 감소, 세공크기 증가, 공극부피 감소 등이 일어났다.

- (2) 철 함침 후 열처리를 진행한 개질활성탄 MTH는 Fe 함량을 약 1~4%로 유지하였고, 비표면적 감소, 세공크기 증가, 공극부피 감소 등은 MIX에 비해 완화할 수 있었다.
- (3) 산처리 후 열처리 방법으로 개질한 PAC는 비표면적이 24.6%, 총 공극부피가 20% 감소하였고, EDS를 통해 표면에 존재하는 인(Phosphorus)을 확인할 수 있었다. PAC에 염기처리를 한 MAC는 PAC와 비교하여 비표면적과 총 공극부피가 각각 31.3%, 25% 증가하였다.
- (4) 2,4-DCP 흡착 결과, 철 함침 개질활성탄의 최대 흡착량은 원활성탄보다 증대하여 철을 이용한 개질 방법이 유기물 흡착을 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 다만, 용액상의 피 흡착제 평형농도 범위가 흡착용량과 선형적인 구간에서 실험이 진행된 결과, MIX의 최대흡착량이 MTH보다 높게 나타났다. 산/염기/열처리 활성탄인 PAC, MAC는 BET가 감소함에 따라 최대흡착량이 F400보다 감소한 결과를 보였다. 이에 따라본 연구에서는 Fe 함량이 높으면서도 비표면적 감소를 완화할 수 있는 개질 조건을 구하는 것이 2,4-DCP흡착을 최적할 수 있는 방법임을 확인하였다.

사 사

본 연구는 서울녹색환경지원센터(SGEC) 연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행되었습니다(20194010201900).

References

- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., and Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications, *Chem. Eng. J.*, 219, 499-511.
- Chen, J.P., Wu, S., and Chong, K.H. (2003). Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement



- of copper adsorption, *Carbon*, 41(10), 1979-1986.
- Cho, K.C., Im, Z.W., Cho, S.W., Song, J.S., and Oh, K.J. (1999). A study on the H₂S removal using Na₂CO₃ impregnated activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 21(10), 2003-2011.
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., and Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review, *Chemosphere*, 58(8), 1049-1070.
- Dastgheib, S.A., Karanfil, T., and Cheng, W. (2004). Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters., *Carbon*, 42(3), 547-557.
- Henning, K.D., and Schäfer, S. (1993). Impregnated activated carbon for environmental protection, *Gas Sep. Purif.*, 7(4), 235-240.
- Hu, Z., and Srinivasan, M. P. (1999). Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell, *Microporous Mesoporous Mater.*, 27(1), 11-18.
- Hwang, Y.H., Mines, P.D., Lee, W.T., and Andersen, H.R. (2016). Optimization of synthesis condition for nanoscale zero valent iron immobilization on granular activated carbon, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 38(9), 521-527.
- Kalaruban, M., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Nur, T., Johir, M.A.H., Nguyen, T.H., and Vigneswaran, S. (2019). Iron-impregnated granular activated carbon for arsenic removal: application to practical column filters, *J. Environ. Manage.*, 239, 235-243.
- Kim, D.W., Wee, J.H., Yang, C.M., and Yang, K.S. (2020). Efficient removals of Hg and Cd in aqueous solution through NaOH-modified activated carbon fiber, *Chem. Eng. J.*, 392, 123768.
- Lesaoana, M., Mlaba, R.P.V., Mtunzi, F.M., Klink, M.J., Ejidike, P., and Pakade, V.E. (2019). Influence of inorganic acid modification on Cr(VI) adsorption performance and the physicochemical properties of activated carbon, *S. Afr. J. Chem.*, 28, 8-18.
- Li, Y., Li, X., Li, Y., Qi, J., Bian, J., and Yuan, Y. (2009). Selective removal of 2, 4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent imprinted microspheres, *Environ. Pollut.*, 157(6), 1879-1885.
- Nevskaia, D.M., Santianes, A., Munoz, V., and Guerrero-Ruiz, A. (1999). Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, *Carbon*, 37(7), 1065-1074.
- Noh, J.S., and Schwarz, J.A. (1990). Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons, *Carbon*, 28(5), 675-682.
- Pittman Jr, C.U., He, G.R., Wu, B., and Gardner, S.D. (1997). Chemical modification of carbon fiber surfaces by nitric acid oxidation followed by reaction with tetraethylenepentamine, *Carbon*, 35(3), 317-331.
- Sathishkumar, M., Binupriya, A.R., Kavitha, D., Selvakumar, R., Jayabalan, R., Choi, J.G., and Yun, S.E. (2009). Adsorption potential of maize cob carbon for 2, 4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: equilibrium, kinetics and thermodynamics modeling, *Chem. Eng. J.*, 147(2-3), 265-271.
- Shaarani, F.W., and Hameed, B.H. (2011). Ammonia-modified activated carbon for the adsorption of 2,4-dichlorophenol, *Chem. Eng. J.*, 169(1-3), 180-185.
- Yin, C.Y., Aroua, M.K., and Daud, W.M.A.W. (2007). Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, *Sep. Purif. Technol.*, 52(3), 403-415.

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512