바인더 입자크기에 따른 정수용 활성탄 블록의 흡착 특성

강광철 · 주진희^{*,†}

충북대학교 화학과, *건국대학교 녹색기술융합학과
(2013년 8월 26일 접수, 2013년 9월 23일 심사, 2013년 10월 21일 채택)

Adsorption Characteristics of Activated Carbon Blocks for Water Purifier Varying Binder Particle Sizes

Kwang Cheol Kang and Jin-Hee Ju^{*,†}

Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

^{*}Department of Green Technology Convergence, Konkuk University, Chungju 381-701, Korea

(Received August 26, 2013; Revised September 23, 2013; Accepted October 21, 2013)

본 연구에서는 정수기용 필터로 사용되는 활성탄 블록을 압출 방법으로 제조할 경우 활성탄 블록의 비표면적에 영향을 미치는 고분자 바인더의 특성에 관하여 고찰하였다. 고분자 바인더로 사용되는 Polyethylene의 입자 크기를 변화하여 그에 따른 활성탄 블록의 비표면적의 변화 및 수용액상에서 염소 이온의 흡착 특성을 연구하였다. FE-SEM을 이용하여 PE의 입자 크기 및 입자의 모양을 분석하였으며, 질소 흡·탈착을 이용하여 활성탄 및 활성탄 블록의 비표면적을 측정하였다. 비표면적 측정결과 원료 활성탄은 1186 (m²/g), PE 바인더의 입자크기가 200 μm일 때 444 (m²/g), 20 μm일 때 940 (m²/g)로 측정되었으며, 필터 성능을 확인하기 위하여 염소 흡착 실험을 실시하여 정수 성능을 평가하였다.

This paper describes activated carbon block filters prepared by extrusion for water purifier. The specific surface area of the activated carbon blocks affecting the properties of a polymer binder were investigated. Polyethylene (PE) particles were used as a binder polymer and the effect of particle sizes on changes in the specific surface area of activated carbon blocks in addition to the adsorption properties of chloride anion in the aqueous solution were investigated. The sizes and shapes of PE particles were measured using SEM. The specific surface area of activated carbon was 1186 m²/g. The specific surface area of PE binder was 444 m²/g and 940 m²/g with the particle sizes of 200 μm and 20 μm, respectively. In order to verify the performance of the filter, chlorine adsorption experiments were conducted.

Keywords: activated carbon block, chloride, specific surface area

1. 서 론

물은 사람과 더불어 모든 생물이 생명현상을 유지하기 위하여 필요한 것이므로 충분한 양의 안전한 물을 섭취함으로써 체내에서 항상성 유지와 노폐물 배설 등 중요한 역할을 하는 기본적인 성분이다. 또한 음식물조리 및 목욕, 세탁 등 문명생활을 유지하기 위해 필수적인 요소이며, 수도물의 소비량은 그 사회의 문화생활 정도를 가늠할 수 있는 척도가 된다[1-3].

우리나라는 1908년 미국인들에 의해 수도가 뚝섬수원지에 건설되기 시작하여 경제의 발전과 함께 양적 팽창을 거듭하여 2011년 12월 기준 전국 162개 상수도 사업자와 1개의 광역 상수도 사업자로부터 전체 인구의 97.7%인 약 5000만 명이 상수도를 공급받고 있으며, 경제발전

으로 생활수준이 향상되어 국민들의 물에 대한 수요와 수도물 수질에 대한 관심은 점점 증가하고 있다[4,5]. 그러나 91년에 일어난 낙동강 페놀사건, 대구 지역 수도물에서의 1,4-다이옥신 검출, 냄새 발생 등의 사건으로 국민들의 수도물에 대한 불신이 점점 증가하고 있는 실정이다[5,6].

상수도에 대한 막연한 불안, 맛, 냄새, 녹물 등의 불신으로 인해 수도물 직접 음용 비율은 1.4%에 불과하며, 이에 가정용 정수기를 도입하여 정수기에서 정수된 물을 음용하는 것으로 조사되고 있다[6-9]. 정수기는 물리화학적 방법으로 물을 걸러주어 불순물을 제거해주는 기구로, 전 세계적으로 도시 발달과 산업발달로 인해 수질오염이 심화됨에 따라 사람들이 지하수나 수도물을 안심하게 마실 수 있도록 물을 정화시켜주는 기구이다. 정수기는 판매회사에 따라 여러 종류가 있으며 각종 여과 재료를 1~4단계로 나누어 양이온교환수지, 음이온교환수지, 입상활성탄, 중공사막을 이용하여 정수기와 정수기 필터를 제조 판매하고 있다[10]. 입상활성탄을 정수기의 필터로 사용하는 이 유로는 여러 가지 중금속을 흡착할 수 있으며 유기물질과 냄새의 제거와 물맛을 좋게 하기 위하여 사용되고 있다[10-13]. 그러나 입상활

† Corresponding Author: Konkuk University
Department of Green Technology Convergence
268 Chungwondaero, Chungju 381-701, Korea
Tel: +82-43-840-3541 e-mail: jjhkcc@kku.ac.kr

성탄을 사용함에 따라 정수된 물에서 검은 이물질이 발생하여 정수기의 미관 및 유지관리에 어려움이 대두 되고 있는 실정이다. 검은 이물질의 누출 현상은 입상활성탄을 사용하여 정수기를 제조할 경우 5 min 간의 플러싱 후에도 이물질이 발생하는데 비하여 활성탄 블록을 사용할 경우 2 min간의 플러싱 후 육안으로 관찰한 결과 이물질의 발생이 없는 것으로 확인되었다. 이에 정수기 필터회사에서는 검은색의 이물질 발생이 심하지 않은 활성탄 블록(carbon block)을 사용하여 정수기 필터를 개발하고 있으며, 압출과 압축에 의한 두 가지 방법으로 활성탄블록을 제조하고 있다. 이에 본 연구에서는 압출방법에 의해 제조되는 활성탄 블록에서, 활성탄의 흡착기능을 최대한 유지할 수 있도록 활성탄 블록을 제조할 때 활성탄 블록의 지지대로 사용되고 있는 고분자 바인더(polymer binder)의 입자크기가 활성탄블록의 염소 흡착에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 연구하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 시약은 Junsei Chemical Co. (Japan)에서 구입하였으며, 모두 시약급 제품으로 추가적인 정제 없이 사용하였으며, 원재료인 활성탄과 고분자 바인더는 시판되는 상용 제품을, 활성탄은 100 μm 크기의 미세분말 형태의 제품을 사용하여 실험하였다.

2.2. 활성탄 블록의 제조

활성탄 100 g에 고분자 바인더 20 g의 비율로 혼합하여 압출기를 이용하여 활성탄 블록을 제조하였다.

2.3. 물리 화학적 분석

원재료인 고분자 바인더의 입자크기와 표면 형태는 scanning electron microscope (SEM) (Carl Zeiss LEO-1530, Germany)을 이용하여 Pt 코팅 후 20 kV에서 측정하였으며, 활성탄 및 활성탄 블록을 475 K에서 잔류 압력을 10^{-3} torr 이하로 유지한 상태로 약 12 h 동안 탈기시킨 후, ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Co., GA, USA)을 이용하여 77 K에서 상대압력에 따른 질소기체의 흡착·탈착량을 측정하였다. 흡착등온선은 비표면적, 평균 기공 직경 등을 계산하기 위한 자료로 사용하였다.

2.4. 염소 흡착 실험

수돗물 잔류 염소 정량분석방법에 의한 염소 흡착실험으로 10000 L 용기에 액체상의 염소를 2.0 mg/L (ppm)이 되도록 넣은 후, 분당 2 L의 속도로 시간에 따른 염소이온의 농도 변화를 통수량 10000 L가 될 때까지 2 h 간격으로 시료를 채취하여 이온 크로마토 그래피(ICS-1000 Dionex, USA) 분석을 통해 염소이온의 농도를 측정하였다. 처음농도 대비 감소된 염소농도를 반복 측정하여 평균 흡착량을 계산하였다[4].

Figure 1. Activated carbon block image of prepared by extrusion.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 및 활성탄 블록의 특성 분석

압출방법에 의해 제조된 활성탄 블록 필터의 형태를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1을 보면 직경 50 mm와 길이 12.5 mm 필터로 제조하였다.

SEM으로 관찰한 활성탄 블록의 지지대로 이용되는 고분자 바인더와 압출방법으로 제조된 활성탄 블록의 형태를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2의 (a)와 (b)는 바인더의 입자크기가 20 μm 의 구형형태를 나타내고 있으며, (c)와 (d)는 200 μm 의 덩어리 형태를 나타내고 있다. Figure 2의 (e)와 (f)는 20 μm 에서 200 μm 크기의 바인더로 압출 방법으로 제조된 활성탄 블록의 형태를 나타낸 것이다. 원료 형태의 모양은 압출방법에 의해 제조 시 높은 열 때문에 변형된 것을 알 수 있다.

Figure 3과 Table 1은 활성탄과 압출방법으로 제조된 활성탄 블록의 BET 비표면적과 기공부피, 미세기공면적, 그리고 평균 기공 직경 등을 비표면적 측정장치를 이용하여 77 K에서 탈기시켜 상대압력 (p/p₀)에 따른 질소의 흡착·탈착 과정을 거쳐 측정하였다.

Figure 3을 보면 상대압력이 0.0~0.1 이하의 미세기공이 잘 발달된 전형적인 활성탄 흡착제의 형태를 나타내고 있으며, 흡착 형태를 분류하면 가역적인 Type I 형태의 등온선임을 알 수 있다[14-16]. 이는 무기 흡착제의 Type III와는 달리 미세 기공이 잘 발달된 형태로 중금속이온이나 휘발성 유기 화합물을 잘 흡착할 수 있는 형태를 띠고 있다[17]. Figure 3의 (a)를 살펴보면 원료 물질인 활성탄을 나타내고 있으며 (b)와 (c)와는 다르게 상대압력이 증가함에 따라 높은 질소 흡·탈착하는 등온선을 나타냄을 알 수 있다.

활성탄과 활성탄 블록의 기공 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1을 보면 원료 활성탄의 경우 비표면적, 미세기공부피, 미세기공면적 및 평균 기공 직경 등이 활성탄 블록에 비하여 높음을 알 수 있다. 먼저 비표면적을 살펴보면 20 μm 의 고분자 바인더로 제조한 활성탄 블록은 원재료인 활성탄에 비해 약 30% 감소함을 알 수 있었으며, 200 μm 의

Figure 2. SEM images of polymer binder (a-d) and activated carbon block of prepared by extrusion (e, f).

Table 1. Specific Surface Area and Porosities of Activated Carbon and Carbon Block

Sample	Surface area (m ² /g)	Micropore volume (cm ³ /g)	Micropore area (m ² /g)	Average pore diameter (Å)
Raw activated carbon	1180	0.48	1150	17.6
Polymer binder particle size 20 µm	940	0.39	920	17.2
Polymer binder particle size 200 µm	445	0.18	428	17.8

Figure 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of activated carbon and carbon block. (a) □ - activated carbon, (b) ○ - carbon block of polymer binder on particle size 20 µm, (c) △ - carbon block of polymer binder on particle size 200 µm.

고분자 바인더로 제조한 활성탄 블록은 약 60% 감소함을 알 수 있었다. 이것은 고분자 바인더의 입자크기가 커면 클수록 활성탄 표면의 미세기공을 덮어서 막힘에 따른 현상으로 흡착 대상 물질을 흡착하는데 성능의 저하 원인으로 판단된다. 또한 미세기공부피를 살펴보면 고분자 바인더의 입자크기가 클수록(200 µm) 미세기공부피(micropore volume)에 더 영향을 미치며 이는 바인더가 압출과정에서 녹아 미세기공 표면 및 미세기공(micropore) 속으로 더 많이 녹아들기 때문으로 판단된다. 그러나 바인더의 입자 크기가 평균 기공 직경의 길이와는 영향이 없는 것으로 사료된다.

3.2. 염소 흡착 실험

먹는 물 수질 관리 지침에 의하면 잔류염소의 농도가 2 mg/mL로 실험 하였을 경우 제거율 90% 이상을 요구하고 있다[4]. 이에 활성탄과 활성탄 블록을 이용하여 염소 흡착 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4의 (a), (b)에 나타낸 것과 같이 원료 활성탄과 20 µm의 고분자 바인더로 제조한 활성탄 블록의 경우 통수량이 10000 L가 될 때 까지 98%의 염소 흡착 성능을 나타낼 수 있다. 이는 먹는 물 관리법에 의한 염소 제거 성능 한계치인 90% 이상을 넘는 값으로 활성탄 및 20 µm의 고분자 바인더로 활성탄 블록을 제조할 경우 높은 염소 제거 성능을 나타내는 결과이다. 그러나 200 µm의 고분자 바인더로 활성탄 블록을 제조할 경우 통수량이 8000 L가 될 경우 염소 제거 성능 한계 값인 90% 제거율을 나타내며, 이는 크기가 큰 바인더일 경우 비표면적이나 미세기공 부피 값의 경우에서처럼 기공이 막힘에 따라 흡착 성능이 감소됨을 알 수 있는 결과이다. 이는 압출방법으로 활성탄 블록을 제조할 경우 바인더의 입자

Figure 4. Adsorption isotherm of chloride on (a) activated carbon, (b) carbon block of polymer binder on particle size 20 µm, and (c) carbon block of polymer binder on particle size 200 µm.

크기가 작을수록 통수량에 대한 염소의 흡착 성능을 유지하기 위해 필요한 시간이 더 지속되어 흡착성능을 덜 감소시키는 결과이다.

4. 결 론

정수기 필터로 사용되는 활성탄 블록을 고분자 바인더의 입자 크기에 따라 제조하였다. 고분자 바인더의 입자 크기를 각각 확인하였으며 입자 크기가 염소 흡착에 미치는 영향을 확인하였다. 바인더의 입자 크기가 20 µm로 제조한 활성탄 블록의 경우 활성탄 블록의 염소 흡착 성능은 원재료인 활성탄과 거의 유사한 결과 값인 통수량 10000 L까지 98%의 염소 제거율을 나타내었다. 그러나 고분자 바인더의 입자 크기가 200 µm로 제조한 활성탄 블록의 실험 결과 활성탄의 기공 막힌 현상이나 기공 속으로의 고분자 바인더 물질의 침투현상으로 인하여 염소 제거율은 통수량 8000 L에서 90% 이하로 나타났다. 이는 활성탄 블록이 원료인 활성탄과 같은 염소 흡착제거 성능을 유지하기 위해서는 활성탄 블록에 첨가해주는 고분자 바인더의 크기가 미세할수록 염소 제거 성능이 오래 유지되어 실사용자인 소비자들이 필터의 교환주기를 늘릴 수 있는 결과이다. 이에 보다 깊이 있고 정확한 자료를 확보하기 위하여 다양한 바인더 크기에 따른 염소 흡착 성능의 평가가 향후에 추가로 연구되어진다면 경제성과 성능 향상이 이루어질 것으로 판단되며, 이는 활성탄 블록을 제조하는 산업체에서 활성탄 블록 필터를 제조할 때 참고로 할 수 있는 결과로 판단된다.

감 사

활성탄 블록의 제조와 흡착실험에 도움을 준 마이크로필터의 민영기, 박은남님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. S. Lee, Prospect of water supply and policy, *Kor. J. Air Condition. Refrig. Eng.*, **23**, 357 (1994).
2. S. C. Park, B. S. Moon, C. J. Oh, and I. H. Kang, Hydraulic analysis of water supply and distribution system in small cities, *J. Water Treat.*, **5**, 45 (1997).
3. S. C. Park and K. S. Lee, Runoff analysis and application of runoff model of urban storm drainage network, *Kor. J. Environ. Health*, **22**, 33 (1996).
4. Ministry of Environment, Water Supply Statistics, National Waterworks Information System, Korea (2011).
5. N. S. Park, D. S. Ju, H. K. Park, and C. J. Ahn, Chlorine decay in water distribution network, *J. Kor. Soc. Civil Eng.*, **18**, 307 (1998).
6. J. H. Lee, D. Y. Kim, and Y. J. Choi, THMs formation and prediction modeling at model pipeline and distribution network, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **19**, 709 (1997).
7. R. Burrows, G. S. Crowder, and J. Zhang, Utilisation of network modeling in the operational management of water distributions, *Urban Water J.*, **2**, 83 (2000).
8. H. C. Joung, Study on the Adsorption Capacity of Activated Carbon Filters Using Point-of-use Home Water Devices, MS Thesis, Kookmin University, Seoul, Korea (2003).
9. T. K. Lee, The seasonal variation of water quality in the tap and the water purifier, *J. Nakdong Environ. Res. Inst.*, **9**, 133 (2004).
10. D. K. Lee, Bacterial growth on GAC (granular activated carbon) in a water purifier, *Kor. J. Environ. Health*, **29**, 133 (2003).
11. K. C. Kang, S. H. Kwon, S. S. Kim, J. W. Choi, and K. S. Chun, Adsorption of heavy metal ions onto a surface treated with granular activated carbon and activated carbon fibers, *Anal. Sci. Technol.*, **19**, 285 (2006).
12. K. C. Kang, J. W. Kim, S. H. Kwon, S. S. Kim, M. H. Baik, and J. W. Choi, Adsorption of phenol on metal treated by granular activated carbon, *Anal. Sci. Technol.*, **20**, 193 (2007).
13. K. C. Kang, S. S. Kim, J. W. Choi, and S. H. Kwon, Sorption of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples, *J. Ind. Eng. Chem.*, **14**, 131 (2008).
14. R. T. Yang, Adsorbents Fundamentals and Applications, 28, Jigu Publishing Co, Paju, Korea (2012).
15. B. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723 (1940).
16. D. H. Kim, B.-H. Kim, K. S. Yang, K. C. Kang, Y.-K. Lim, and W. E. Lee, Effect of modification of granular activated carbon on Pb(II) adsorption, *J. Kor. Chem. Soc.*, **55**, 896 (2011).
17. K. C. Kang, Y. H. Kim, J. J. Kim, C. H. Lee, and S. W. Rhee, Synthesis of AlPO_4 -type mesoporous materials using alum sludge, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 173 (2011).