

活性炭에 의한 Hg(II) 이온의 吸着에 관한 調査研究(1)

李賢子 · 李鍾漢* · 尹晝燮**

국립공업시험원 무기화학과
*태풍화학주식회사 환경공업담당
**대전보건전문대학 환경관리과

A Study on the Adsorption of Hg(II) Ion by Activated Carbon(1)

Hyun Ja Lee · Jong Hang Lee* · O Sub Yun**

Dept. of Inorganic Chemistry, NIRI

** Dept. of Environmental Engineering, TAE POONG Chemical Co. Ltd.*

*** Dept. of Environmental Management, Tae Jeon Health Junior College*

Abstract

In this study, the method of adsorption by activated carbon in the removal of Hg(II) ion in waste water was treated.

The influence of kinds of activated carbon and effect of temperature and the influence of coexistent salt on adsorption rates, the influence of pH in the adsorption, equilibrium and adsorption of mercury from activated carbon were investigated.

From the adsorption on activated carbon of mercury(II) ion in the presence of cyanide or thiocyanate ion was found that mercury(II) was easily adsorbed onto the activated carbon in the form of complex anion such as $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ respectively.

ZnCl₂ activation method had a higher adsorptive ability than steam activation method in adsorption of Hg on activated carbon.

Activated carbon adsorbed iodide ion is very effective on adsorption of Hg.

I. 緒 論

環境汚染問題를 惹起시키는 重金屬은 일단 生體內에 들어오면 蓄積되기 쉽고 사람의 健康

을 해치며 모든 生活環境을 汚染시키는 物質이므로 微量이 있어도 輕視해서는 안된다고 하겠다.

그렇지만 이러한 重金屬들도 한편으론 産業發展을 위하여 絶대적으로 必要한 資源이므로

使用하지 않을 수 없는 까닭에 後處理에 완벽을 기하는 技術의 開發이 必要하다.

重金屬은 産業工程에서 資源으로 活用한 後排出되는 廢水中에 浮遊物로 存在하는 경우와 溶解되어 이온화된 상태로 存在하고 있는데 前者인 경우에는 沈降·浮上分離 또는 濾過 등의 方法으로 比較的 容易하게 分別시킬 수 있으나 一般的으로는 이온화된 상태가 대부분이므로 이러한 重金屬이온을 제거하는 데에 特殊한 方法이 必要하므로 그에 對한 많은 技術이 開發되고 있다.

活性炭을 利用하여 水溶液中의 重金屬 이온을 吸着시키는 시도는 옛부터 하고 있었으며, 金과 銀 같은 貴金屬이 알칼리性 活性炭에 吸着되는 사실이 McKee 및 Horton에 依하여 報告¹⁾되어 있으며, 그 後에도 많은 研究者에 依하여, 白金, 파라듐, 오스뮴, 네오디뮴 등 活性炭에 의 吸着이 研究되고^{2~4)} 近年에 와는 더욱 더 많은 研究結果가 發表되고 있다.

여기에서는 이러한 趨勢에 맞춰 世界的인 環境問題를 일으킨 바 있는 水銀이온에 對해서 活性炭에 依한 吸着處理에 關하여 調査研究를 하였다.

Hg(II)의 活性炭에 依한 吸着에 關하여도 많은 보고^{5~10)}가 있는데 本 調査에서는 活性炭에 酸 또는 알칼리 處理를 行하여 炭化物 表面에 官능기를 도입하므로써 吸着能力을 증대시킬 뿐만 아니라, 金屬이온을 適當한 錯化合物 형태로 바꿔주면 쉽게 活性炭에 吸着된다는 데 착안한 吸着處理技術로서 이에 對한 溶液의 pH의 影響, 吸着等溫線, 吸着速度, 吸着溫도의 影響, 共存鹽의 影響 등에 對하여 調査하였다.

II. 研究方法

1. 研究對象

活性炭에 依한 Hg(II)의 吸着에 따른 吸着

等溫線 및 吸着速度, pH의 影響, 溫도의 影響, 陰이온의 影響 및 共存 金屬이온의 影響, 요오드화물 添着活性炭의 水銀吸着 特性和 Hg(CN)₂²⁻, Hg(SCN)₂²⁻ 錯化合物의 吸着 等を 調査研究 對象으로 하였다.

2. 實驗方法

本 研究對象의 實驗方法은 0.1 N HCl 100 ml 에 1 ppm을 함유한 Hg(II)와 活性炭 2~100mg 을 加하여 24時間 흔들어 섞은 後 水銀의 平衡濃度를 나타낸 吸着等溫線과 吸着速度를 調査하였고 pH의 變化에 따른 影響, 溫도의 影響을 알기 爲하여 酸性側(0.1N HCl) 과 알칼리側(0.01N NaOH)에서 의 溫度變化에 따른 水銀의 殘留濃度를 나타냈으며 NaF, NaCl, NaBr, NaI 共存溶液중에서 各 陰이온의 影響과 Na⁺, Ca²⁺, Fe³⁺을 선택하여 共存金屬 이온의 影響에 對하여 調査하였다. 또한 活性炭에 요오드화물이온을 添着시켰을 때의 넓은 pH 영역에서 의 選擇의 吸着能力과 水銀과 錯陰이온을 형성하기 쉬운 無機配位子로 Hg(CN)₂²⁻, Hg(SCN)₂²⁻을 선택하여 이들 이온의 水銀吸着에 對한 共存效果를 調査하였다.

III. 結果 및 考察

1. 吸着等溫線 및 吸着速度

0.1N HCl 100ml에 1ppm을 함유한 Hg(II)와 活性炭을 2~100mg 을 加하여 24時間 흔들어 섞은 뒤 水銀의 平衡濃度를 나타낸 吸着等溫線은 Fig.1과 같으며 여기에서 水銀吸着量 100mg/g까지의 직선형태는 Freundlich 의 吸着等溫式으로 쉽게 설명되어진다.

吸着速度에 對해서 보면 Fig.2와 같으며 30分에서 92%, 1時間에서 95%의 水銀이 吸着되었고 16時間까지는 吸着平衡에 이르렀음을 알 수 있다.

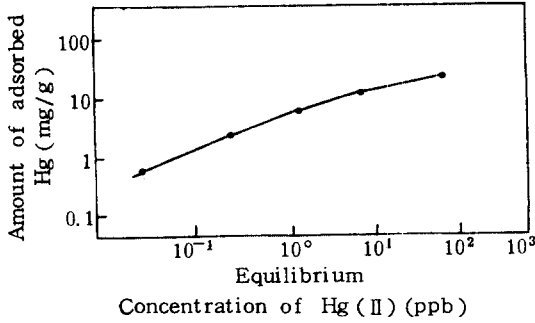


Fig. 1. Adsorption isotherms of Hg(II) on activated carbons in 0.1 N HCl
Initial concentration of Hg(II): 1ppm
Shaking time : 24 hrs

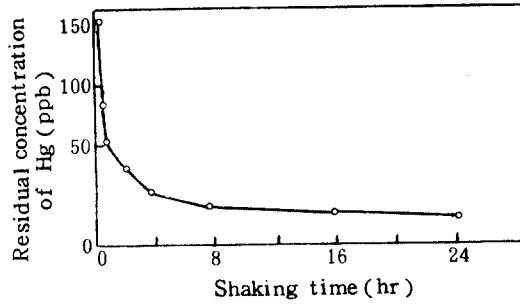


Fig. 2. Adsorption of Hg(II) on activated carbon in 0.1 N HCl
Initial concentration of Hg(II) : 1ppm
Activated carbon 20mg/Hg(II) solution 20 ml

2. pH의 影響

活性炭에 의한 수은 흡착에 미치는 pH의 影響은 Fig.3 과 같으며 대체로 pH5 以下에서 Hg(II)을 잘 흡착하고 pH5 以上에서는 Hg(II)의 흡착률이 좋지 않음을 알 수 있는데 이는 쓰레기 燒却場의 洗煙廢水의 pH와 일치되어 용이하게 利用될 수 있다¹¹⁻¹³⁾고 하겠다.

산성측에서의 수은의 溶存形態는 $HgCl_4^{2-}$, $HgCl_3^-$, $HgCl_2$ 이고 中性附近 및 알칼리性 側에서는 $HgCl_2$ 의 加水分解에 의해 生成된 $HgCl(OH)$, 및 $Hg(OH)_2$ 등이 주된 化學種이며 $Hg(OH)_2$ 또는 HgO 의 용해도는 2.3×10^{-4} mol/l 이므로 1ppm 수은濃度 (5×10^{-6} mol/l)에서는 $Hg(OH)_2$ 의 沈殿이 생기지 않는다. 이러한 사실은 Fig.3의 Blank의 結果로 도 알 수 있다.

알칼리性 側에서의 수은흡착은 pH12 前後가 가장 흡착이 나쁘고 pH12 以上에서는 pH가 上昇됨에 따라 수은흡착이 증가되는데 이 原因으로는 pH12 以上에서는 NaOH 添加量이 많아지므로 $Hg(OH)_2$ 또는 HgO 의 콜로이드상 수은이 생기는 것과 수산화물이온에 의한 $Hg(I)$ 이 金屬水銀으로 還元이 일어나는 현상

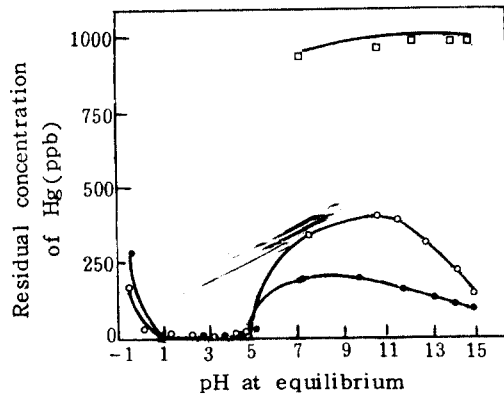


Fig. 3. Effect of pH on adsorption of Hg(II)
Initial concentration of Hg(II) : 1ppm
Activated carbon 100mg/Hg(II) : solution 100 ml
Shaking time : 24 hrs
(○): Steam - activation method
(●): $ZnCl_2$ - "
(□): Blank
(a) : 4N HCl (b) : 1N HCl
(c) : 1N NaOH (d) : 4N NaOH

으로부터 수은의 還元흡착이 일어나기 쉬움을 생각할 수 있다.

반면에 鹽化亞鉛賦活法에 의한 活性炭은 水

蒸氣賦活法에 의해 製造되는 活性炭과는 달리 水銀吸着에 對한 pH의 影響이 작고 특히 中性 및 알칼리性에서 뛰어난 吸着能을 지니는데, 그 에 대한 原因으로서는 鹽化亞鉛賦活炭이 比表面積이 클 뿐만 아니라 酸性表面酸化物의 量이 다른 活性炭에 비하여 많기 때문에 사료된다.

3. 溫度의 影響

水銀의 吸着에 미치는 溫度의 影響을 酸性側 (0.1N HCl)과 알칼리性側(0.01N NaOH)으로 區分하여 나타낸 것은 Fig.4와 같다.

Fig.4에서 보면 0.1N HCl 중에서는 溫度가 上昇함에 따라 水銀의 殘留濃度가 上昇되고 吸着率이 나빠지는데 이러한 현상은 一般적으로 物理吸着의 경우와 같다고 하겠으며 이 결과로부터 0.1N HCl 중에서의 水銀의 吸着은 可逆的 吸着이라 結論지어진다.

0.01N NaOH 중에서는 溫度가 上昇됨에 따라 水銀의 殘留濃度가 減少된다. 즉 溫度의 上昇과 함께 吸着率이 좋아지고 있으며 이러한 傾向으로 미루어 吸着은 化學反應에 기인된다고 볼 수 있고 活性炭素面에서의 水銀이 金屬水銀에의 還元¹⁴⁾으로 不可逆的 化學反應이 관여하고 있음을 알 수 있다.

4. 陰이온의 影響 및 共存 金屬이온의 影響

NaF, NaCl, NaBr 및 NaI 共存溶液중에서 水銀吸着을 행하였을 때의 各 陰이온이 水銀의 吸着에 미치는 影響을 알기 위하여 할로젠화물이온을 대상으로 한 陰이온의 影響을 나타낸 것이 Fig.5이다.

Fig.5에서 보면 플루오르화 이온은 좋은 效果를 인정할 수 없으나 기타의 할로젠화물 이온의 共存은 水銀의 殘留濃度를 低下시킴을 알 수 있다. 특히 브롬, 요오드화물의 效果가 크다고 하겠다. 할로젠화나트륨 농도가 진할때는

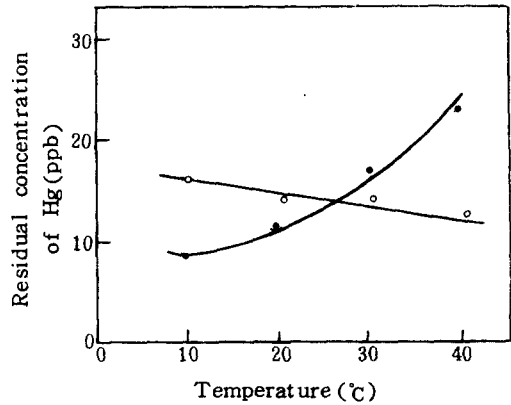


Fig. 4. Effect of temperature on adsorption of Hg(II) in 0.1N HCl and 0.01N NaOH
Initial concentration of Hg(II): 1ppm
Shaking time : 24 hrs
(●): Activated carbon 20mg/0.1N HCl containing HgCl₂ 100ml
(○): Activated carbon 20mg/0.1N NaOH containing HgCl₂ 100ml

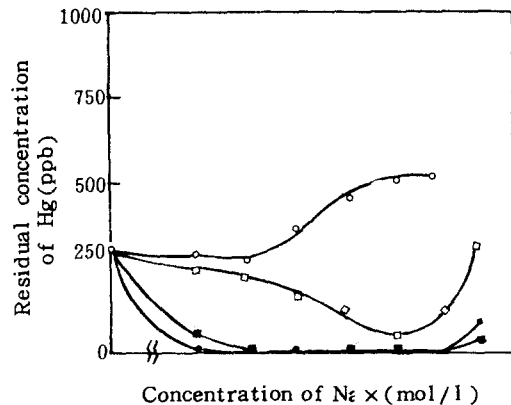


Fig. 5. Effect of halide ions on adsorption of Hg(II)
Initial concentration of Hg(II): 1ppm
Activated carbon 100mg/Hg(II) solution 100 ml
Shaking time : 24 hrs
(○): NaF (□): NaCl (■): NaBr (●): NaI

吸着에 對한 다른 要因도 關係되어 할로겐화나 트롬의 농도가 적음에도 pH가 같은 할로겐화 농도 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/l 에서 比較하는 할로겐화물 添加效果는 $F < Cl < Br < I$ 의 順序로 크고 그 結果는 水銀의 할로겐錯이온(HgX^{2-})의 安定度定數의 크기의 順序 $F^- < Cl^-$ ($\log \beta_4 = 15.1$) $< Br^-$ ($\log \beta_4 = 21.0$) $< I^-$ ($\log \beta_4 = 29.8$)와 같다.

다음으로 共存 金屬이온의 影響을 알아보기 위해 代表的인 金屬이온으로 Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} 을 선택하여 조사한 結果를 Fig.6에 나타냈다.

各 金屬이온이 水銀의 100 倍量이 共存하여도 水銀의 吸着에는 거의 영향을 미치지 않았으나 1,000 倍 以上이 共存하면 뚜렷한 영향이 있음을 알 수 있으며 영향이 큰 順序로는 $Na^+ < Ca^{2+} < Fe^{3+}$ 의 順이다.

溶液中的의 공존염의 농도가 대단히 높을 때에

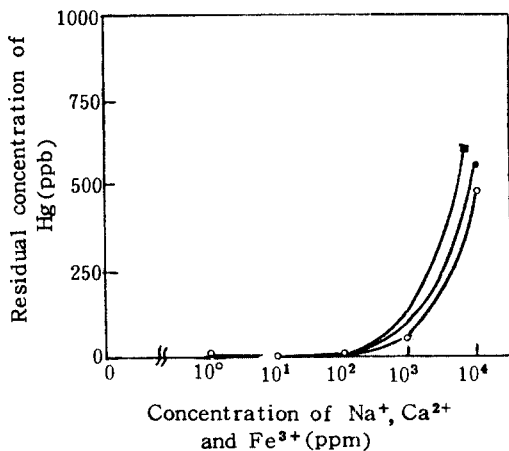


Fig. 6. Effect of Na^+ , Ca^{2+} and Fe^{3+} on adsorption of $Hg(II)$ in 0.1N HCl
Initial concentration of $Hg(II)$: 1ppm
Activated carbon 100mg/ $Hg(II)$ solution 100ml
Shaking time : 24 hrs
(■): $Fe(NO_3)_3$ (●): $Ca(NO_3)_2$
(○): $NaNO_3$

는 NaI 의 경우에 있어서도 Fig.5에서 보는 바와 같이 水銀의 吸着이 잘 이루어지지 않는 데 이러한 영향이 미치는 原因으로는 活性炭의 表面電位에 큰 變化가 생기므로서 水銀의 吸着率이 低下되는 要因으로 사료된다.

5. 요오드화물 添着 活性炭의 水銀 吸着特性

요오드화물이온의 添加가 水銀의 吸着에 매우 效果的이라는 사실이 앞의 4에서 알려져 있으며, 그러한 내용으로 부터 미리 活性炭에 요오드화물이온을 添着하면 水銀이온에 對하여 選擇的 吸着能을 가져 넓은 pH 영역에서 $Hg(II)$ 을 吸着하고, 더욱 많은 量의 水銀을 吸着하고 있음을 Fig.7을 통해서 알 수 있다.

I 添着活性炭은 점선으로 나타 낸 것처럼 공존염(Na^+ 5,000ppm, K^+ 2,500ppm, Ca^{2+} 2,500

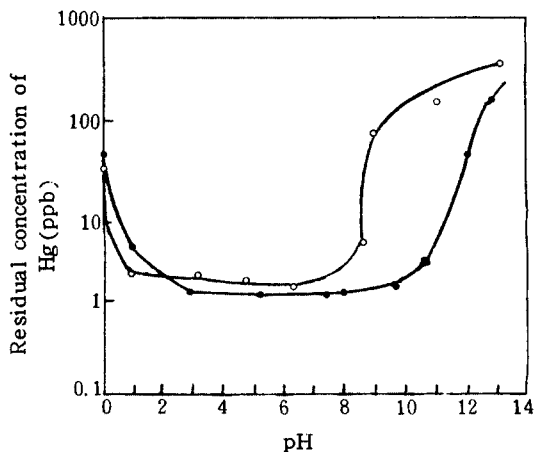


Fig. 7. Adsorption of $Hg(II)$ by activated carbon adsorbed Iodide
Initial concentration of $Hg(II)$: 1000 ppm
Activated carbon of 50mg/50ml of $Hg(II)$ solution
Shaking time : 3 hrs, Temperature : $40^\circ C$
(○): Original activated carbon
(●): Activated carbon adsorbed Iodide

ppm, Cl^- 14.400 ppm)이 存在할 경우에도 吸着이 잘 된다.

이와같이 I 添着活性炭은 넓은 pH 영역에서, 보다 저농도까지 水銀을 매우 잘 吸着함을 알 수 있는데 이것은 $\text{Hg}(\text{II})$ 이 活性炭에 添着된 I^- 와 HgI_2^- 또는 HgI_3^- , HgI_4^{2-} 錯化合物을 형성하고 活性炭에 安定하게 吸着되기 때문에 로 事료된다.

6. $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$, $\text{Hg}(\text{SCN})_4^-$ 錯化合物의 吸着

티오시안산이온 및 시안화물이온을 水銀과 錯陰이온을 형성하기 쉬운 無機配位子로 선택하여 活性炭의 水銀吸着에 對한 이 이온들의 共存效果를 나타낸 것은 Fig.8,9와 같다.

티오시안산이온의 경우 그 濃度의 增加와 함께 水銀의 殘留濃度는 급격히 低下하고 티오시안산이온 농도가 3×10^{-5} g/l일때 約 96%의 水銀이 活性炭에 吸着되고, 1×10^{-4} g/l에서는 99% 이상의 水銀이 吸着된다. 티오시안산이온을 添加함으로써 $\text{Hg}(\text{II})$ 은 $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ 및 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^-$ 의 錯陰이온을 形成하여 活性炭에 吸着됨이 알려져 있다.

시안화물이온의 경우 그 濃度가 3×10^{-5} g/l 정도에서는 活性炭의 水銀吸着에 對한 共存效果는 충분하지 않지만 1×10^{-4} g/l 이상에서는 水銀의 殘留濃度가 두드러지게 低下된다.

一般的으로 pH5 以上에서는 水銀의 吸着率이 나빠지지만 NaCN의 경우에는 pH가 10.2일지라도 그와 같은 현상은 볼 수 없다. 이와같이 시안화물 添加에 依하여 $\text{Hg}(\text{II})$ 는 $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ 및 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 의 錯陰이온을 形成하여 活性炭에 쉽게 吸着됨을 알 수 있다.

重金屬의 錯陰이온이 活性炭에 吸着되려면 중금속이온이 安定한 錯陰이온을 形成해야 하며 生成한 錯陰이온이 活性炭表面에 對하여 약

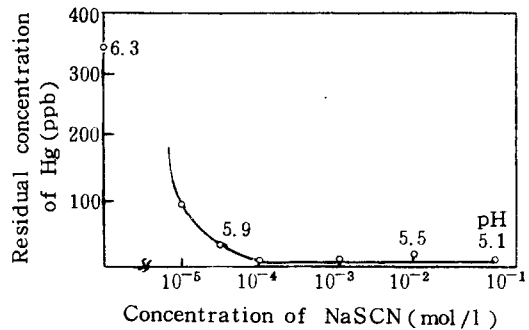


Fig. 8. Effect of thiocyanate ion on adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ ion on activated carbon
Initial concentration of $\text{Hg}(\text{II})$: 1ppm
Activated carbon 100mg/100 ml of $\text{Hg}(\text{II})$ solution
Shaking at room temperature (about 20°C) for 24 hrs

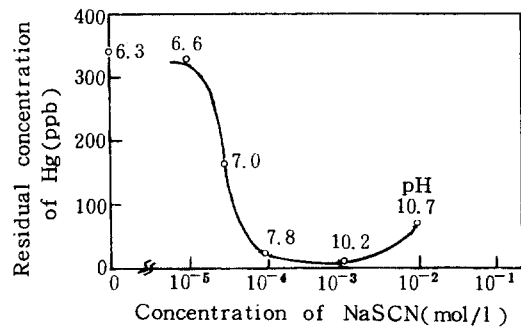


Fig. 9. Effect of cyanide ion on adsorption of $\text{Hg}(\text{II})$ ion on activated carbon
Initial concentration of $\text{Hg}(\text{II})$: 1ppm
Activated carbon 100mg/100 ml of $\text{Hg}(\text{II})$ solution
Shaking at room temperature (about 20°C) for 24 hrs

간의 親和力을 가지고 있을 것이 必要하다. 따라서 시안화물이온의 경우 $\text{Hg}(\text{II})$ 와 安定한 錯陰이온을 形成하지만 生成한 $\text{Hg}(\text{CN})_3^-$ 및 $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ 의 活性炭表面에 의 親和力은 $\text{Hg}(\text{SCN})_3^-$ 및 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^-$ 에 比較하여 적은 것

으로 여긴다.

IV. 結 論

活性炭에 의한 Hg(II) 이온의 吸着에 관한 因子로서는 賦活法, 比表面積, pH, 溫度 및 共存의 影響이 重要하다는 사실을 알 수 있다.

Hg(II)의 吸着特性은 活性炭의 原料에 依한 差는 작고, 賦活法에 依하여 크게 달라진다. ZnCl₂ 부활탄이 水蒸氣 부활탄보다 두드러진 吸着能을 보이는데 그 原因으로는 酸性 및 鹽基性 表面 酸化物的 함유량의 差에 影響이 있는 것으로 推定된다. 또한 I 添着 活性炭이 Hg(II)에 對하여 높은 吸着能을 보이며, I의 添着量을 크게하면 더욱 더 Hg(II)의 吸着量도 增加한다.

Hg(II)는 pH5 以下에서 잘 吸着되고, 할로겐착화합물(HgX²⁻) 뿐만 아니라 티오서안산이온, 시안이온과 錯陰이온(Hg(CN)₂²⁻, Hg(SCN)₂²⁻)을 형성하여 99% 以上 活性炭에 吸着됨을 알 수 있다. 따라서 國內에서 苛性소오다 製造工業, 無機藥品 製造工業, 溫度計 및 螢光 등 제조공업 등에서 주로 發生되는 水銀化合物이 活性炭吸着法으로 處理가 可能하다고 생각되며 또한 埋立地의 침출수 중에 함유된 수은 함유물 處理 즉, 침출수 처리에도 응용할 수 있겠고, 다른 有害 重金屬인 Cr(III, VI), As(III, V) 및 Cu(II) 등의 處理에도 本 調査研究方法인 活性炭에 依한 吸着處理가 有用하다고 생각된다.

參考文獻

1. Mckee and Horton, Chem & Met, Eng, 32. p. 13-16 (1925).
2. Wolbling, AngeV. Chem, 45. p. 720-721 (1932).
3. Heymann, Znory. allqem, Chem. t 207, p. 251-256 (1932).
4. Botti, Atti. X^o Congr. intern. Chem. 3 p. 406-412 (39).
5. 吉田久良, 龜川克美, 水處理技術, 22, 4 p.31. 1981.
6. 吉田久良, 龜川克美, 有田靜兒, 水處理技術, 19. 11 p.21, 1978.
7. 吉田久良, 龜川克美, 有田靜兒, 日本化學會誌, 5 p.808. 1976.
8. 吉田久良, 龜川克美, 有田靜兒, 日本化學會誌, 8 p.1231. 1977.
9. 吉田久良, 龜川克美, 有田靜兒, 日本化學會誌, 10 p.1596. 1976.
10. 渡邊紀元, 早川修, 水處理技術, 21 p.57, 1980.
11. 守屋既文, 井町臣男, PPM. 9(5)
12. 小林義隆, 須具 稔, 水處理技術, 19. 457, 1978.
13. 植嶋宏元, 工業技術, 19(10), 68. 1978.
14. W. Storck, G. Manecke: Makromol, Chem, 121, 149 (1974).