

燐酸活性化劑에 의한 廢胡桃껍질을 原料로 한 活性炭製造 및 이의 重金屬 이온 吸着特性

李筠恩, 安珠賢, *金東秀

梨花女子大學校 環境工學科

Production of Activated Carbon from Waste Walnut Shell Using Phosphoric Acid and Its Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ion

Go-Eun Lee, Ju-Hyun Ahn and *Dong-Su Kim

Dept. of Environmental Engineering, Ewha Womans University

요 약

폐호도껍질을 원료로 활성탄을 제조하는 과정에서 활성화 온도, 활성화 시간, 활성화제의 양, 그리고 활성화제의 종류 등을 변수로 하여 활성화 특성을 조사하였다. 인산을 활성화제로 사용하여 제조된 활성탄은 그 흡착능이 온도가 증가함에 따라 증가하여 약 550°C 부근에서 최대 흡착능을 보였으며 그 수율은 온도 상승에 따라 지속적으로 감소하였다. 활성화 시간은 약 2시간 정도에서 최적의 조건을 보였으며 시간이 증가함에 따라 활성탄의 수율은 계속 감소하였다. 활성화제의 농도 증가에 따라 수율은 지속적으로 상승하였으며, 흡착능 또한 증대되다가 약 1.5 M H₃PO₄ 이상의 조건에서는 오히려 흡착능이 감소하였다. SEM으로 관찰한 조건에 따른 활성탄의 미세구조의 변화는 조건별 흡착능의 변화와 잘 일치되었으며 활성화제의 종류는 활성화 과정에서 중요한 영향을 미치는 것으로 조사되었다. 제조된 활성탄의 흡착특성을 파악하기 위해 Cu²⁺ 이온을 흡착질로 하여 흡착반응을 조사한 결과, 흡착반응은 전체적으로 2차식을 따르는 것으로 관찰되었으며 흡착질의 초기 농도가 감소함에 따라 반응상수는 점차 증가하였다. 평형흡착량은 Freundlich Model 을 잘 따르는 것으로 나타났으며 온도별 흡착반응을 검토한 결과, 중금속 이온의 흡착은 흡열반응의 특성을 나타내었다. 흡착에 따른 Activation Energy는 약 13.07 kcal/mol 로 산출되었으며 van't Hoff Equation 을 이용하여 흡착반응의 열역학적 인자들을 계산하였다.

주제어: 호도껍질, 활성탄, 인산, 중금속 이온, 흡착특성

ABSTRACT

The production characteristics of activated carbon from waste walnut shell have been investigated by taking activation temperature, activation time, amount of activating agent, and kind of activating agent as the major influential factors. The adsorption capacity of the activated carbon which was produced using phosphoric acid as the activating agent increased with activation temperature and showed its greatest value at about 550°C. Yield for activated carbon was observed to decrease continuously as the activation temperature was raised. The optimal activation time for the highest adsorption capacity was found to be about 2 hr, and as the activation time increased the yield for activated carbon was showed to decrease continuously. The increase in the amount of activating agent resulted in the increase of the yield for activated carbon, however, excessive amount of activating agent deteriorated its adsorption capacity reversely. The variations of the microstructure of activated carbon observed by SEM with several influential factors, correlated very well with its changes in the adsorbability with the same factors and the kind of activating agent was found to play an important role in the determination of the adsorption capacity of activated carbon. To investigate the adsorption characteristics of the produced activated carbon, the adsorption reactions of Cu²⁺ ion were examined using the produced activated carbon as the adsorbent. In general, the kinetics of the adsorption of Cu²⁺ ion was observed to follow

* 2003년 2월 13일 접수, 2003년 4월 4일 수리

* E-mail: dongsu@mm.ewha.ac.kr

a 2nd-order reaction and the rate constant for adsorption reaction increased as the initial concentration of adsorbate was diminished. The equilibrium adsorption of Cu^{2+} was explained well with Freundlich model and its adsorption reaction was found to be endothermic. The activation energy for adsorption was calculated to be 13.07 kcal/mol, which implied that the adsorption reaction was very irreversible, and several thermodynamic parameters of adsorption reaction were estimated using van't-Hoff equation and thermodynamic relationships.

Key words : walnut shell, activated carbon, phosphoric acid, heavy metal ion, adsorption features

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 여러 형태의 폐기물이 배출되고 있으며 이는 식품산업의 경우에 있어서도 적용되는 상황이다. 특히, 식품가공업이 발달함에 따른 각종 가공 잔류물이 다량으로 발생하고 있는 바, 대부분의 경우 이를 단순 매립, 혹은 소각 등의 방법으로 처리하고 있다. 이들 폐기물을 효과적으로 활용할 수 있는 방안이 제시될 경우, 이는 폐기물의 발생량을 감소시키는 효과를 얻을 수 있고 더불어 폐자원 재활용에 의한 경제적 이익을 발생시키는 결과를 도출하게 된다.

활성탄은 널리 이용되고 있는 대표적인 흡착제로 산업체에서 배출되는 연소가스와 휘발성 용액 내 유해물질을 처리하는데 사용되고 있다. 최근 폐기물 처리에 활성탄의 이용이 증가함에 따라 활성탄의 수요도 점차 늘어나고 있다. 호도껍질은 딱딱한 목질로 되어있어 일정 온도에서 산화시키면 미세기공구조가 발달하여 활성탄 제조 원료로서의 가능성을 보여준다. 또, 국내 호도 소비량은 연간 3000 ton 정도로 국내에서는 약 2000 ton이 생산되며 1000 ton 정도가 매년 수입되고 있다. 호도 알맹이를 제외한 껍질 부분의 무게비는 대략 50% 정도로 호도 가공시 상당량의 폐기물이 발생하며 이를 원료로 활성탄 제조시 효율적인 폐자원 재활용의 방안이 제시될 것으로 보인다.

활성탄 제조 과정은 주로 탈수, 탄소화, 그리고 활성탄화의 세 단계로 이루어져있다¹⁾. 탈수 과정은 원료 물질의 수분을 제거하는 건조과정을 일컬으며, 원료 물질에 포함되어 있는 유기물은 탄소화 과정 동안 1차적으로 비정질과 결정탄소, 타르와 재를 포함한 물질로 변형된다. 활성탄화는 활성탄 제조 과정에서 가장 중요한 단계로서 일반적으로 기체 활성탄화 및 화학적 활성탄화 방법이 있다²⁾. 기체 활성탄화는 물리적 방법으로 낮은 온도에서 CO_2 나 소량의 수분 및 공기를 주입시켜 원료를 탄소화시킨 후 활성탄화하는 방법이다. 화학적 활성탄화는 원료를 탈수, 산화시키는 화학물질인 ZnCl_2 , H_3PO_4 , H_2SO_4 , KOH , K_2CO_3 , CaCl_2 등을 사용해 자발적으로 활성탄

시키는 공정이다. 이용가치가 높은 비표면적이 넓은 활성탄을 제조하기 위해서는 화학적 활성탄화 과정이 끝난 후 산과 증류수를 이용해 표면에 남아 있는 잔존물을 제거해주는 세척 과정을 거쳐야 한다.

활성탄을 흡착제로 사용해 오염물질을 흡착처리 할 때 고체인 활성탄의 표면에 흡착 되는 오염물질들은 그 종류에 크게 영향을 받지 않고 상당히 넓은 농도 범위에서도 공정의 적용성이 탁월하여 폐수처리 시 널리 사용되고 있다³⁾. 또한, 기체상의 오염물 처리에 있어서도 약간의 수분이 존재할 경우에도 흡착 양상에 거의 영향을 주지 않아 각종 오염물 처리 시 용이하게 쓰일 수 있다. 특히, 산업폐수처리시 색도, BOD, COD 및 Hg 등 각종 중금속 제거에 효과가 큰 것으로 알려져 있으며⁴⁻⁶⁾ 처리된 중금속은 다시 분리시켜 재활용할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 호도 껍질을 원료 물질로 하여 화학적 활성탄화 방법을 이용해 활성탄을 제조해 보았으며, 이 활성탄의 조건별 흡착능 및 수율의 변화를 검토하였다. 또 제조된 활성탄의 흡착 특성을 평가해 보기 위해 흡착질로 구리 이온을 선정하여 흡착 정도를 조사하였다. 활성탄화제로는 인산을 사용하였다. 이는 인산이 활성탄화 과정에서 원료물질의 탈수 및 고분자 물질의 재분배에 대한 효용성이 높다고 알려져 있으나⁷⁾ 상대적으로 이에 대한 연구가 미비한 바, 본 연구에서는 이의 활성탄화 작용에 대해 체계적으로 검토하고자 하였다. 활성탄을 제조하는 과정에서 고려된 변수들은 활성탄 온도, 활성탄화 시간, 활성탄화제 농도, 그리고 인산과 ZnCl_2 와의 치환 비율 등을 검토하였다. 원료 물질과 조건에 따른 활성탄 미세구조의 변화는 Scanning Electron Microscopy (SEM)를 통해 관찰하였다. 활성탄의 흡착 특성은 속도론적 및 평형론적 관점에서 고찰하였으며 열역학 관계식들을 이용하여 흡착 반응의 열역학적 인자들을 도출하였다. 본 연구에서 검토한 결과들은 폐기물을 원료로 한 활성탄 제조 및 이의 흡착제로의 활용 과정에서 중요한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 활성탄 제조

입수된 호도를 분리하여 얻은 호도껍질을 mixer 를 사용하여 분쇄한 후 체질하여 입경 2~4 mm 부분의 입자들을 활성탄 제조의 원료물질로 사용하였다. 준비된 호도껍질 입자들은 실험 전에 데시케이터에 보관하였으며, Elemental Analyzer(CE Instrument, Carlo Erba EA1108)로 분석한 화학 조성은 무게비로 C 46.64±0.01, H 6.05±0.02, N 0.73±0.03, 그리고 S 0.03±0.01(%)로 파악되어 호도껍질은 탄소가 주된 성분으로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

100 ml/min의 공기를 흘려보내는 상태에서 ±0.1°C 로 온도 조절이 가능한 전기로(Chang Shin Scientific Co.) 를 이용하여 원료 물질인 호도껍질과 활성화제로 H₃PO₄ (Fisher Co.)를 사용하여 활성탄을 제조하였다. 활성화 온도는 200~650°C 범위에서 50°C 간격으로 조절하였으며 활성화 시간은 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 시간으로 변화시켜 실험하였다. 그리고, 활성화제의 농도는 0.5 M 간격으로 0.5~2 M 범위에서 조절하였다.

자체 도가니에 원료 물질과 활성화제인 인산을 1:3 의 무게비로 함께 투입한 후 전기로에 넣고 앞서 제시된 조건별 실험을 수행하였다. 각 조건에서 활성화된 호도껍질은 활성화 후 조직 내에 잔존하는 타르와 불순물 등을 제거하기 위해 가열된 5% HCl 용액을 이용하여 leaching 한 후에 뜨거운 증류수로 수차례 rinsing 하였다. Rinsing 후 leaching 에 이용된 HCl 을 중화시키기 위해 0.1 N 수산화나트륨 용액을 사용하여 처리하였다. 세척과 중화 단계를 거친 활성탄은 그 흡착능 및 수율을 측정하기 위해 105°C의 오븐에서 약 1시간 정도 건조시켰다. 회수된 활성탄의 무게를 측정하여 그 수율을 산출하였으며 활성탄의 흡착능은 요오드가를 측정하여 구하였다. 요오드가는 흡착제의 단위 무게당 흡착된 요오드의 양을 나타내는 값으로 다음의 식을 이용하여 계산하였다⁸⁾.

$$I=(10 \times f - K \times f) \times 12.69 \times 5/S \quad (1)$$

여기서,

- I : adsorbed amount of iodine (mg/g)
- K : volume of 0.1 M sodium thiosulfate solution used in the titration (ml)
- f : concentration factor of 0.1 M sodium thiosul-

fate solution

- f : concentration factor of iodine solution corresponding to 0.1 M sodium thiosulfate solution
- 12.69 : corresponding amount of iodine to 1.0 ml of 0.1 M sodium thiosulfate solution (mg)
- S : weight of sample (g)

인산의 활성화능을 기존의 활성탄 제조관련 연구 시 활성화제로 많이 검토되어 온 ZnCl₂ 의 활성화능과 비교해 보기 위해 인산과 동일 농도의 ZnCl₂ 용액을 인산 용액과의 혼합비를 변화시키면서 활성탄을 제조하여 이의 흡착능과 수율을 조사하였다.

2.2. 흡착실험

제조된 활성탄의 흡착 특성을 파악하여 흡착제로서의 활용 가능성을 평가해 보기 위해 Cu²⁺ 이온을 흡착질로 하여 인공폐수를 조제해 활성탄의 중금속 이온 흡착성을 검토하였다. 우선 MINTEQ 프로그램을 이용해 Cu²⁺ 이온의 안정 pH 영역을 도출하였으며 이 결과에 의해 pH 3.0의 인공폐수를 Cu(NO₃)₂ · 3H₂O(Shinyo Pure Chemicals Co.)을 이용하여 조제하였다. 초기 흡착질의 농도에 따른 흡착양상을 검토하기 위해 Cu²⁺ 의 농도를 25, 50, 75, 100 ppm으로 변화시키면서 100 ml Erlenmeyer Flask를 이용하여 폐수 1 리터당 10 g의 비율로 활성탄을 투입하였다. ±0.1°C 로 온도 조절이 가능한 Shaking Incubator(Vision Science Co., K.M.C 8480S Co.)에서 25°C, 150 rpm의 조건에서 시간별 흡착능의 변화를 검토하였다. 온도의 변화가 흡착반응에 미치는 영향을 고려하기 위해서 흡착온도를 25, 35, 45, 55°C 등으로 변화시켜가며 시간에 따른 Cu²⁺ 의 흡착량을 조사하였다. 각 조건별 흡착량 분석시 활성탄은 여과지(Advantec No. 2)를 이용해 용액으로부터 분리하였으며 흡착되지 않고 수중에 잔존하는 Cu²⁺는 적절한 농도로 희석하여 Atomic Absorption Spectrophotometry (Analytik Jena AG Co., Vario 6)로 분석하였다. 또한, Cu²⁺의 흡착에 미치는 타이온의 영향을 검토하기 위해 초기 농도 50 ppm Cu²⁺의 조건에서 KNO₃(Fisher Co.)의 농도를 1×10⁻¹, 2×10⁻¹, 3×10⁻¹, 4×10⁻¹M로 변화시키면서 구리 이온이 흡착되는 경향을 비교하여 검토하였다. 실험에 사용한 모든 용액은 3차 증류수 (>18 MΩ)를 사용하여 조제하였으며 가능한 한 활성탄은 흡착실험 직전에 제조하여 흡착제로 활용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

Fig. 1은 1.0 M H_3PO_4 농도조건에서 1시간의 활성화 시간에서 제조된 활성탄의 수율과 요오드가가 온도에 따라 변화하는 양상을 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 활성탄의 요오드가는 200°C 부근에서 약 710 정도의 값을 보이다가 온도가 증가함에 따라 점차 증가하는 것으로 파악되었다. 550°C 부근에서 활성탄의 요오드가는 최대값인 1100 정도를 나타내었으며 그 이상의 온도에서는 오히려 감소하는 것으로 관찰되었다. 이와같이 활성화 온도가 증가함에 따라 요오드가가 점차 증가하는 것은 상대적으로 높은 온도에서 호도껍질의 조직으로부터 산화, 혹은 기화될 수 있는 성분이 탈리됨으로 인해 고정 탄소가 상대적으로 풍부한 미세기공이 발달한 조직이 형성됨으로 인해 기인하는 결과로 사료된다. 실질적으로 상용 가능한 활성탄의 흡착능이 요오드가가로서 약 900 이상 정도임을 감안할 때 본 연구에서 H_3PO_4 를 활성화제로 사용하여 호도껍질을 원료로 제조한 활성탄은 그 흡착능이 상당히 우수함을 알 수 있었다. 요오드가가 온도에 따라 점차 증가하다 최대치를 보인 다음 감소하는 것은 온도가 과도하게 상승되었을 경우 활성탄의 조직에 형성된 미세기공 구조가 파괴됨으로 인해 그 표면적이 감소하게 되고 따라서 흡착능도 저하됨으로 인한 것으로 고려되었다. 즉, 활성화 온도가 상승함에 따라 그 발달정도가 증가된 고정탄

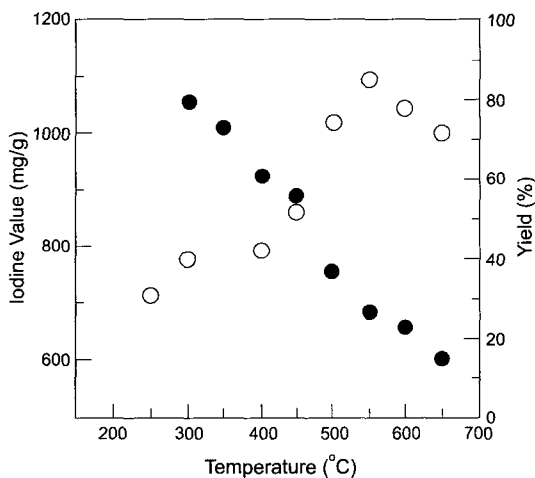


Fig. 1. Variation of the iodine value (○) and yield (●) of the produced activated carbon according to the activation temperature in the conditions of 1 M of H_3PO_4 and 1 hr of activation time.

으로 형성된 미세구조층은 온도가 높아짐에 따라 산화되는 정도가 증가하여 ash로 변화하게 되고 이의 결과로 그 조직이 파괴되어 흡착능의 저하를 초래하는 것으로 나타났다. 실제로 활성화온도에 따라 관찰한 수율은 온도가 높아짐에 따라 지속적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 최대 흡착능이 형성된 550°C의 온도에서는 약 27% 정도의 수율만이 관찰되었으며 활성화 온도가 600°C 이상의 경우에는 그 값이 20% 이하로 상당히 낮은 값을 보였다. 따라서, 활성화제를 사용한 화학적 방법에 의해 호도껍질을 원료로 활성탄 제조시 활성탄의 흡착능과 수율은 어느 한도 이하의 온도 조건에서는 상호 반비례하는 관계를 보이는 것으로 파악되었으며 온도가 과도하게 상승하는 경우에는 흡착능과 수율 공히 감소하는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 Fig. 1의 실험조건에서 제조된 활성탄 미세조직의 온도에 따른 변화 양상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 활성화되지 않은 호도껍질의 경우 조직의 구조가 치밀한 것에 비해 400°C에서 생성된 활성탄은 치밀한 구조가 전반적으로 소멸되고 다공성의 조직구조로 변화되고 있음을 알 수 있다. 흡착능이 최대치를 보이는 550°C에서의 구조는 조직 전체에 걸쳐 다공성 구조가 잘 발달됨과 동시에 미세 기공 또한 발달하여 그 표면적이 넓음으로 인해 흡착능도 크게 상승된 상태를 파악할 수 있다. 이 보다 온도가 높은 650°C의 경우에는 과도한 온도 상승으로 인하여 활성탄의 미세조직이 열적으로 붕괴되고 이로 인해 전체 표면적이 감소함에 따라 흡착능 또한 저하됨을 고찰할 수 있었다.

3.2. 활성화 시간

활성탄의 제조 과정에서 온도와 함께 중요한 변수로 작용하는 것이 활성화 시간이라고 할 수 있다. 즉, 온도의 경우와 마찬가지로 활성화 시간도 미비하거나 과도하게 적용될 경우 활성탄의 미세구조 형성에 좋지 않은 영향을 미칠 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 활성화 온도의 영향에 대한 조사를 바탕으로 최대 흡착능을 나타내는 온도 부근인 500°C의 조건에서 1.0 M H_3PO_4 용액을 활성화제로 사용하여 시간에 따른 활성탄의 흡착 특성을 조사하였다(Fig. 3). 이로부터 알 수 있는 바와 같이 시간이 증가함에 따라 활성탄의 흡착능은 점차 증가하여 1시간이 경과한 경우 요오드가가 1020 정도를 나타내었으며 2시간이 경과한 경우에는 최대치의 흡착능인 약 1250 정도의 요오드가가 관찰되었다. 즉, 호도껍질의 조직으로부터 수분 및 유기물질들이 활성화

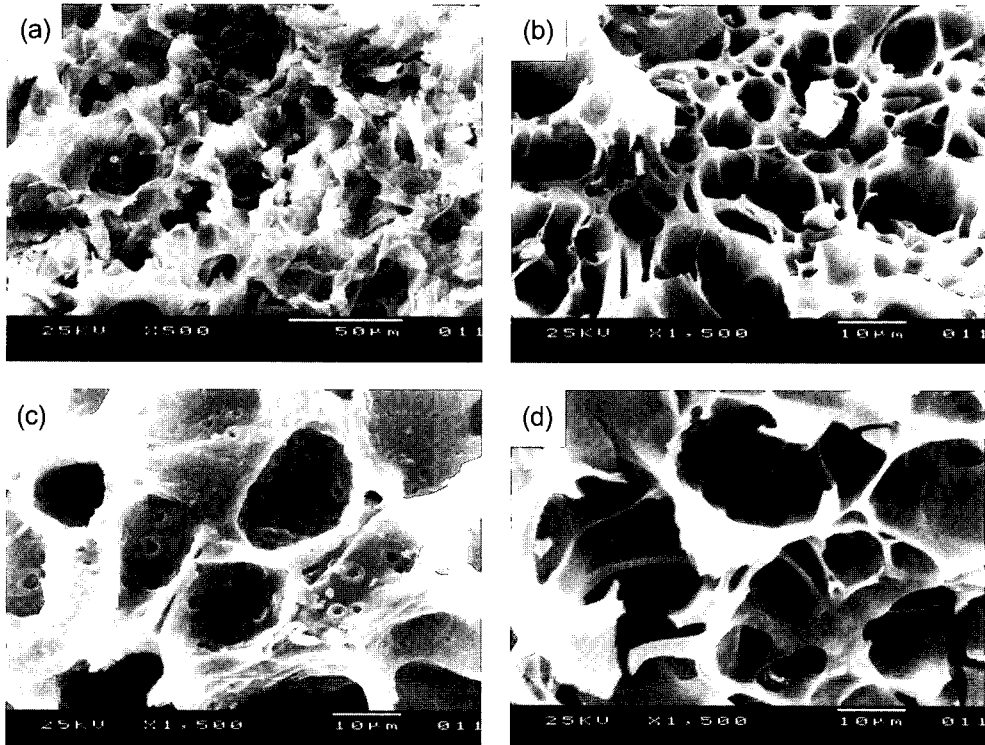


Fig. 2. SEM morphology of the (a) raw walnut shell and activated carbons produced at (b) 400°C, (c) 550°C, and (d) 650°C.

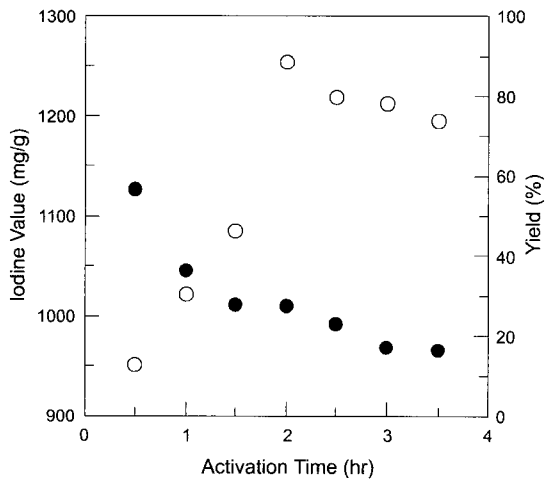


Fig. 3. Changes of the iodine value (○) and yield (●) of the activated carbon according to the activation time in conditions of 1 M of H_3PO_4 and 500°C of activation temperature.

온도에서 탈리될 수 있는 충분한 시간적 조건이 조성됨에 따라 형성된 활성탄은 잘 발달된 미세세공구조를 띠게 되며 그 결과로 표면적이 넓어지게 되는 것으로 사

료된다. 그러나, 활성화 시간이 지나치게 길어지게 되면 형성된 세공구조가 파괴되기 시작하고 이로 인해 흡착능의 감소를 초래할 것으로 예측되는 바, 실제로 Fig. 3에서 2시간 이상의 활성화 시간에서는 점차 흡착능이 감소하는 것으로 나타나고 있어 이러한 내용을 잘 보여 주고 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 활성화 조건에서 1.5시간 및 2.5시간의 활성화 시간에서 형성된 활성탄의 SEM 분석 결과이다. 최적 활성화 시간인 2시간에 비해 짧은 시간 동안 활성화된 경우 (Fig. 3(a)) 아직 충분히 미세구조가 발달되지 않고 기공들이 서로 연결되어 있지 않아 표면적이 작은 상태임을 알 수 있다. 따라서, 이 경우 흡착능은 충분하지 못한 상태로서 흡착제로서의 효율은 떨어질 것임을 예측할 수 있다. 이에 비해 2.5시간의 조건에서는 비록 기공이 형성되어 있기는 하나 미세 기공들이 점차 파괴되어 전체적으로 미세구조가 열화되기 시작하는 상황임을 파악할 수 있다. 그러므로, 이러한 상태에서 활성화가 지속되면 지속적으로 구조가 열화되어 흡착능의 감소를 초래할 것임을 예측할 수 있다.

Fig. 3은 활성화 시간에 따른 수율의 변화를 함께 보

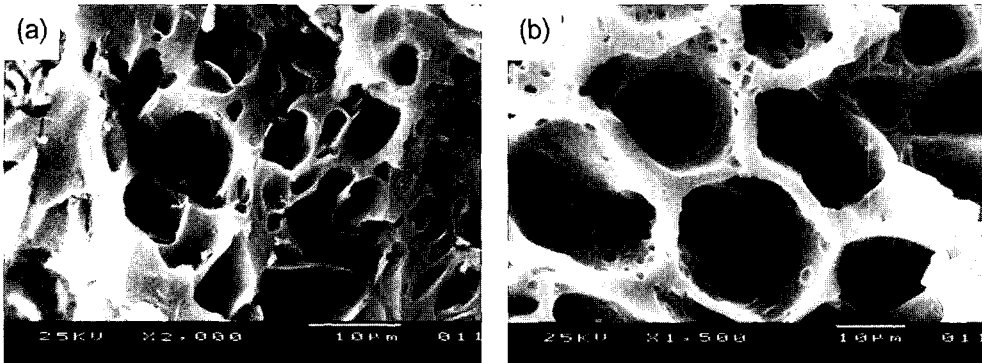


Fig. 4. SEM morphology of the activated carbons produced at (a) 1.5 hr and (b) 2.5 hr of activation time.

여주고 있는데, 활성화 온도의 경우와 마찬가지로 시간에 대해서도 그 증가에 따라 수율은 지속적으로 감소하는 것으로 조사되었다. 활성화 초기 약 30분이 경과한 경우, 수율은 60% 정도를 나타내고 있으나 최대 흡착능을 보이는 2시간이 경과한 경우의 수율은 30% 정도로 반감하는 것으로 관찰되었다. 따라서, 이 경우에 있어서도 형성된 활성탄의 흡착능과 생산량이라는 두 인자를 동시에 고려하여 상황에 가장 적합한 활성화 조건을 적용하는 것이 효과적인 것이라고 사료된다.

3.3. 활성화제의 농도

화학적 방법에 의한 활성탄 제조 공정에서 형성된 활성탄의 흡착능에 영향을 미치는 중요한 변수들로서 활성화 온도 및 시간과 함께 활성화제의 양을 들 수 있다. 따라서, 본 실험에서 활성화제로 사용한 H_3PO_4 의 농도에 따른 활성탄의 요오드가 및 수율이 변화하는 양상을 검토하였다. Fig. 5는 활성화 온도와 시간이 각각 $500^\circ C$ 및 2시간의 조건에서 인산의 농도에 따른 활성탄의 흡착능 및 수율의 변화를 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 H_3PO_4 의 농도가 0.5 M 일 때 약 970 정도를 나타내던 요오드가는 활성화제의 농도가 1 M 인 조건에서 1040 으로 향상되었으며 1.5 M H_3PO_4 조건에서 최대의 흡착능을 나타내는 것으로 관찰되었다. 즉, 활성화제의 농도가 증가함에 따라 호도겍질 조직으로부터의 탈수 및 조직내 탄소배열의 전환 정도가 증가하여 미세기공 구조가 발달하고 이의 결과로 생성된 활성탄의 표면적이 증가하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 실제로 Fig. 6에 제시된 SEM 분석 결과는 이러한 내용을 잘 반영하고 있다. 즉, 1 M의 인산을 사용하여 형성된 활성탄의 경우 (Fig. 6(a)),

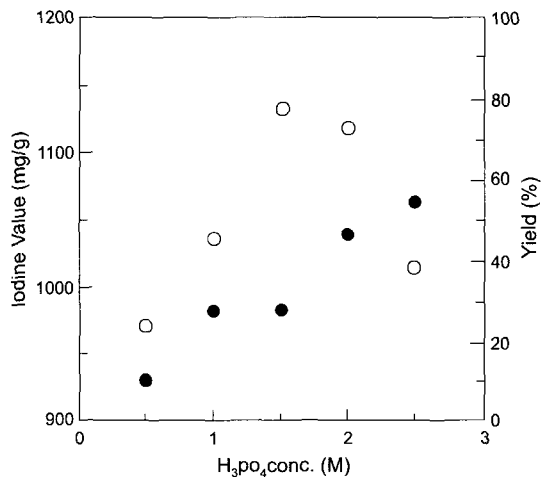


Fig. 5. Variation of the iodine value (○) and yield (●) of the activated carbon with the concentration of H_3PO_4 solution in conditions of 2 hr of activation time and $500^\circ C$ of activation temperature.

충분한 활성화제가 공급되지 못한 상태에서 활성화가 진행되어 미세기공 구조가 상대적으로 발달하지 못한 조직을 보여주고 있다. 그러나, 활성화제의 농도가 1.5 M로 증가된 경우 (Fig. 6(b))에 있어서는, 앞서 언급한 활성화 과정에서의 조직의 변화가 충분히 형성되어 표면적이 넓은 구조가 잘 발달되었음을 알 수 있으며 이의 결과로 흡착능도 높은 값을 나타내는 것으로 사료된다.

활성화제의 양이 증가할수록 미세한 기공구조가 점차 발달하게 됨은 사실이나 그 양이 과도할 경우 형성된 미세 탄소조직이 열화되어 오히려 흡착능이 감소하게 될 것임을 예상할 수 있다. 실제로 Fig. 5의 결과로부터 알 수 있듯이 인산의 농도가 1.5 M 이상인 영역에서는 농

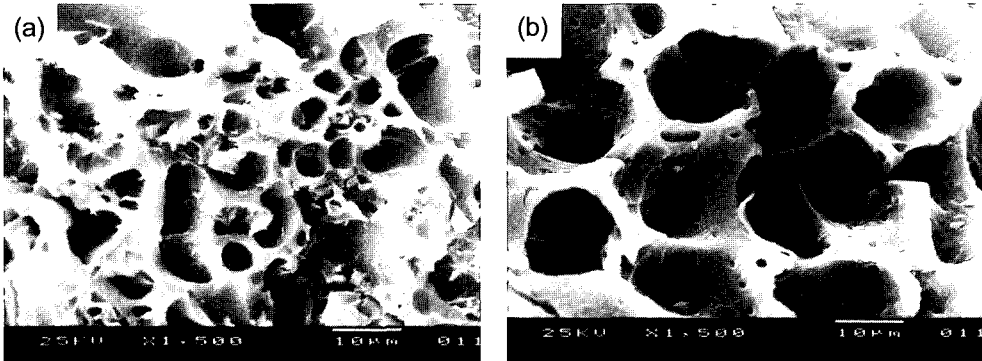


Fig. 6. Microstructure of the produced activated carbons using (a) 1 M H_3PO_4 and (b) 1.5 M H_3PO_4 solution.

도 증가에 따라 흡착능이 급격히 감소하고 있다. 제시하지는 않았으나 SEM 으로 조사된 이 농도범위에 해당하는 활성탄의 미세구조는 그 조직이 상당히 열화되어 큰 기공이 형성된 상태임을 파악할 수 있었다.

Fig. 5는 또한 인산의 농도에 따른 활성탄의 수율의 변화도 나타내고 있는데 활성화제의 농도가 증가함에 따라 그 수율은 점차 상승하는 것으로 관찰되었다. 이는 활성화 온도나 활성화 시간에 따른 수율의 변화와는 상반된 현상으로 활성화제의 양이 많아지면 이에 따라 활성탄 형성량 또한 증가됨을 의미하는 바, 활성화제에 소요되는 경제적 투입과 생성된 활성탄에 의한 경제적 산출의 적정선을 고려하여 적절한 조건에서의 활성탄 생성 공정의 운영이 요구된다고 할 수 있다.

3.4. $ZnCl_2$ 의 영향

화학적 활성탄 제조 공정에서 활성화제로 널리 연구되고 활용되어온 물질이 $ZnCl_2$ 이며 이에 대한 여러 연구 결과가 보고되고 있다⁹⁻¹¹⁾. 본 연구에서 활성제로 사용한 H_3PO_4 는 그 활성화 메커니즘이 아직 규명되지 않은 부분이 많으며 이에 대한 지속적이고 심도있는 연구가 요구된다고 할 수 있다. H_3PO_4 에 의한 활성화 효과를 기존에 활성화제로 많이 사용되고 있는 $ZnCl_2$ 의 경우와 비교해 보기 위해 인산 용액의 일부를 동일한 농도의 $ZnCl_2$ 용액으로 치환하여 그 치환율에 따른 활성탄의 흡착능의 변화를 조사하였다. Fig. 7은 이의 결과를 나타내고 있으며 혼합 활성화 용액중 $ZnCl_2$ 용액의 비가 증가함에 따라 요오드가가 상당히 향상되는 것을 알 수 있다. 즉, 동일한 농도와 부피의 경우에 있어 $ZnCl_2$ 용액의 활성화 효과는 H_3PO_4 용액에 비해 본 실험조건에서 약 1.5배 정도인 것으로 파악되었다. 그

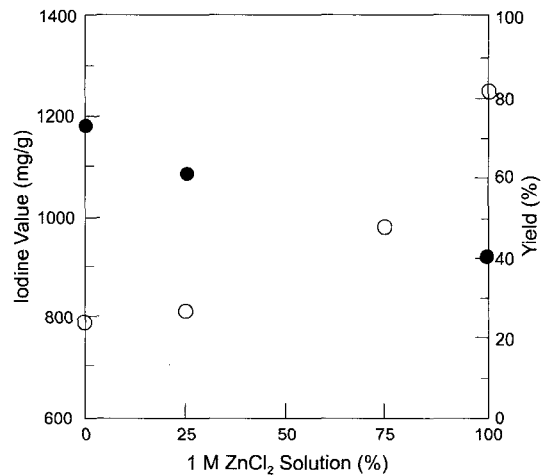


Fig. 7. Changes of the iodine value (○) and yield (●) of the produced activated carbon according to the mixing ratio of 1 M H_3PO_4 solution and 1 M $ZnCl_2$ solution in conditions of 350°C of activation temperature and 1 hr of activation time.

런데, 흡착능의 변화 양상과는 달리 수율의 경우에 있어서는 $ZnCl_2$ 의 양이 증대됨에 따라 점차 감소되는 것으로 조사되었으며 순수한 H_3PO_4 와 $ZnCl_2$ 용액을 비교할 경우 수율은 30% 이상 차이가 나는 것으로 나타났다. 따라서, 활성화제로 사용할 물질을 선택할 시 그 물질의 활성화능은 물론, 활성화 조건에 따른 수율의 변화 또한 검토되어야 할 것으로 사료되며 이와 함께 활성화제의 가격, 운반 및 취급의 용이성, 그리고 환경에의 영향 정도 등도 중요한 사항으로 고려되어야 할 것이다.

3.5. 흡착 특성

폐호도껍질을 원료로 하여 제조된 활성탄은 그 흡착

능을 기준으로 할 때 상업화의 가능성을 제시하고 있다. 다만, 실제로 활성탄 제조 공정을 증가하여 운영할 경우 원료의 안정적 공급, 원가 계산, 그리고 환경에의 영향 등을 종합적으로 고찰할 필요가 있다. 본 연구에서는 생산된 활성탄의 흡착특성을 체계적으로 파악할 목적으로 증금속인 Cu^{2+} 이온을 흡착질로 하여 흡착의 속도론 및 평형론적 특성을 검토하였다. Fig. 8은 Cu^{2+} 의 초기 농도가 각각 25, 50, 75, 그리고 100 ppm의 인공 폐수를 제조하여 25°C 조건에서 활성탄에 의해 시간에 따라 흡착질이 흡착되는 양이 변화하는 양상을 조사한 결과이다. 제시되어 있듯이 각 농도조건에서 시간에 따라 흡착량은 초기에 급격히 증가하다 시간이 경과함에 따라 흡착율의 증가정도는 점차 감소하였으며 약 2시간 정도의 시간이 경과할 경우 흡착은 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 그리고, 흡착질의 초기 농도가 증가함에 따라 평형시의 절대흡착량은 증가하나 초기 농도 대비 흡착비율은 오히려 감소하는 것으로 나타났다. 즉, Cu^{2+} 의 농도가 25 ppm일 경우 평형조건에서의 절대흡착량은 약 21 ppm으로 초기 농도의 84% 정도가 흡착되었으나, 100 ppm으로 그 농도가 증가할 경우에는 평형에서 절대흡착량은 51 ppm 정도로 증가하나 초기 농도에 비한 흡착비율은 51% 정도로 감소하는 결과를 보였다. 따라서, 흡착공정시 활성탄의 단위 무게당 흡착질이 흡착된 양의 증가를 목표로 할 경우에는 유입 폐수의 농도가 증가할수록 공정의 경제성이 증

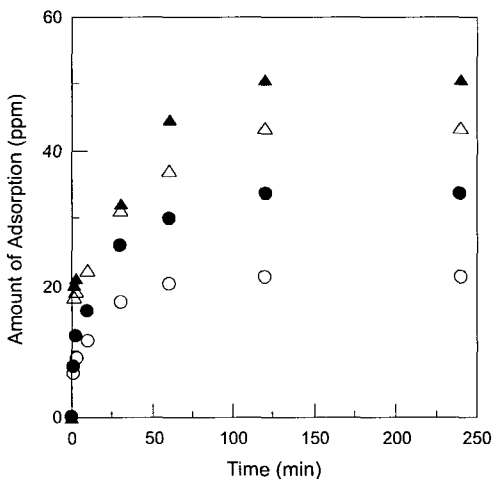


Fig. 8. Time courses of the Cu^{2+} ion adsorption on the produced activated carbon with the initial concentration of 25 ppm (○), 50 ppm (●), 75 ppm (△), and 100 ppm (▲) at 25°C.

대될 것이나, 처리수의 오염물질의 농도 저감을 도모할 경우에는 폐수를 전처리하여 오염물질의 농도를 적절한 수준 이하로 조절함이 요구된다고 할 수 있다.

본 연구에서 검토한 흡착반응의 속도론적 고찰을 위해 Fig. 8의 결과를 바탕으로 반응초기 10분을 시간범위로 설정하여 흡착질이 흡착하는 속도를 반응속도식에 대입하여 검토하였다. 각 반응차수에 대해 시간에 따른 Cu^{2+} 의 흡착량이 변화하는 양상을 조사한 결과, 흡착은 전체적으로 2차 반응속도식을 따르는 것으로 나타났으며 이를 Fig. 9에 나타내었다. 회귀직선을 구성하여 산출한 Cu^{2+} 의 초기농도별 흡착반응의 반응상수는 25, 50, 75, 그리고 100의 조건에서 각각 0.001970, 0.000522, 0.000144, 그리고 0.000073 min^{-1} 인 것으로 나타나 흡착질의 초기 농도가 감소함에 따라 반응상수는 점차 커지는 것으로 파악되었다. 회귀직선 구성시 시간에 따른 1/C의 변화의 직선성을 나타내는 결정계수의 값은 전체 농도 범위에서 0.9526~0.9999로서 이는 반응식의 차수에 대한 신뢰도가 매우 높음을 의미한다고 할 수 있다.

흡착반응에 있어서 Adsorption Isotherm을 도출하여 그 평형론적 특성을 고찰할 수 있다. Cu^{2+} 가 동일한 양의 활성탄에 흡착될 때 그 초기 농도가 달라짐에 따라 평형상태에서의 흡착량이 각각 달라지고 따라서 수중에 잔존하는 Cu^{2+} 의 농도 또한 달라지게 된다. Fig. 8의 각 초기 농도에 대한 흡착질의 평형흡착량으로부터 Cu^{2+} 의 흡착 양상에 대해 여러 Adsorption Isotherm을 적용한 결과, 본 흡착현상은 Freundlich Adsorption

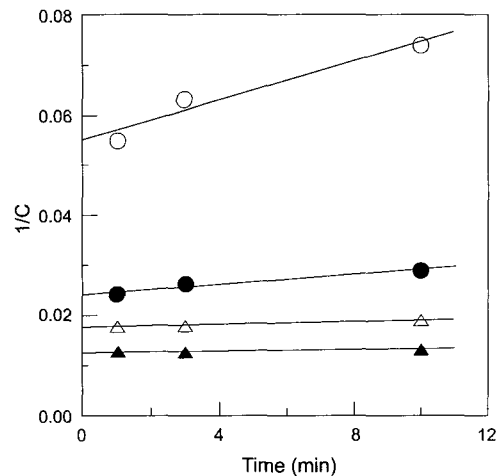


Fig. 9. Changes of the 1/C of Cu^{2+} ion according to adsorption time for the second order rate equation.

Isotherm 을 잘 따르는 것으로 나타났다. Freundlich Isotherm 은 다음의 식으로 제시되며¹²⁾ 일반적으로 액상의 매체내에 존재하는 물질의 흡착현상에 잘 적용되는 것으로 알려져 있다.

$$x/m = K C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

여기서,

- x/m : adsorbed amount of adsorbate per unit weight of adsorbent
- C_{eq} : remaining concentration of adsorbate at equilibrium
- K, n : experimental constants

위의 식의 양변에 로그를 취하면 $\ln(x/m)$ 과 $\ln C_{eq}$ 은 직선의 관계식을 갖는 것으로 표현할 수 있고 이를 Fig. 10에 나타내었다. 이 직선의 결정계수는 거의 1로서 Cu^{2+} 의 호도껍질 활성탄에 대한 흡착반응이 Freundlich Model 을 잘 따르는 것임을 의미한다. Fig. 10에 제시된 회귀직선에서 기울기 0.340은 (2) 식에서 $1/n$ 을 나타내는 것으로서 n 을 Adsorption Intensity라고 한다. 이 값이 2~10 범위의 있을 경우 흡착제와 흡착질간의 흡착능력이 양호하여 흡착이 오래 지속되는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 따라서, 본 연구에서 호도껍질의 원료로 제조한 활성탄은 Cu^{2+} 등의 중금속 이온에 대해 우수한 흡착제로 적용될 수 있을 것으로 사료되며 차후 연구를 통해 유기물의 흡착특성에 대한 조사도 수행할 예정이다.

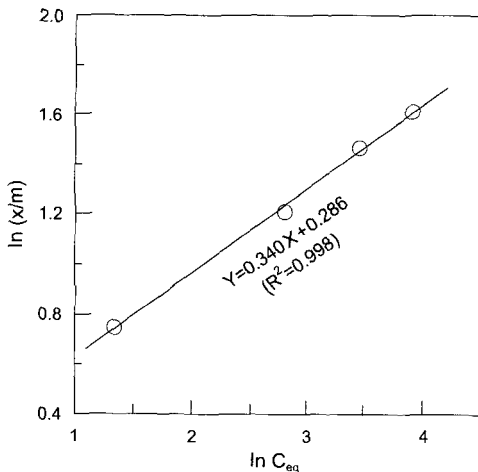


Fig. 10. Linearized Freundlich isotherm for Cu^{2+} ion adsorption.

오염물질의 흡착처리 공정에서 중요한 변수로 작용하는 것 가운데 하나가 온도의 영향이며 이에 대한 검토를 통해 흡착반응에 대한 여러 인자들을 산출할 수 있다. Fig. 11은 Cu^{2+} 의 초기농도 50 ppm의 조건에서 각 온도별로 시간에 따른 흡착질의 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 이로부터 알 수 있는 바와 같이 Cu^{2+} 의 평형흡착량은 온도가 상승함에 따라 점차 증가하는 것으로 조사되었으며, 흡착의 속도도 전반적으로 온도 증가에 따라 증대되는 것으로 파악되었다. 온도에 따른 흡착 속도의 변화로부터 다음의 Arrhenius Equation을 사용하여 반응의 Activation Energy 를 산출할 수 있다¹⁴⁾.

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

여기서,

- k : reaction rate constant
- A : frequency factor
- E_a : activation energy
- R : ideal gas constant
- T : absolute temperature

흡착의 온도에 따른 속도론적 고찰을 위해 반응초기 단계에서의 온도별 반응상수를 구하고 (3) 식의 양변을 로그를 취한 다음, $1/T$ 에 따른 $\ln k$ 의 변화 양상을 관찰하였다(Fig. 12). 이 결과에 제시된 직선의 기울기는 Arrhenius Equation에 의해 $-E_a/R$ 이며 이로부터 반응의 Activation Energy는 약 13.07 kcal/mol로 계산되었다. 이러한 정도의 Activation Energy의 경우 흡착반응은

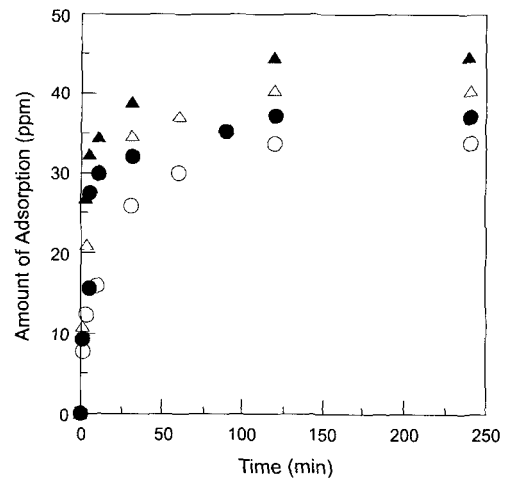


Fig. 11. Variation of the adsorbed amount of Cu^{2+} ion with 50 ppm of initial concentration at 25°C (○), 35°C (●), 45°C (△), and 55°C (▲).

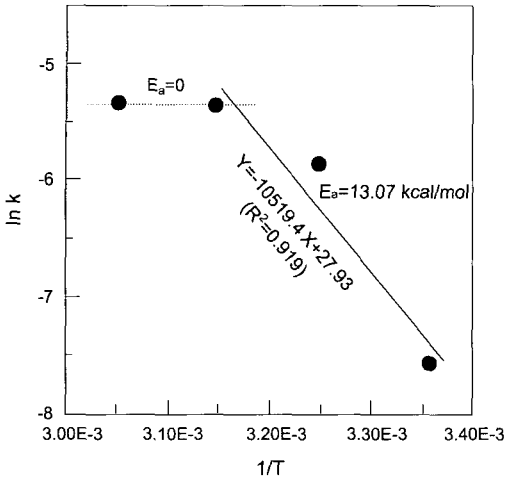


Fig. 12. Plots of lnk vs. 1/T.

Chemisorption의 성격을 띠고 있다고 할 수 있으며 온도가 상승함에 따라 Activation Energy의 공급이 더욱 원활해져서 흡착의 속도가 증가하는 것으로 고찰할 수 있다. Fig. 12의 결과에서 반응온도가 45°C까지는 ln k가 지속적으로 상승하나 이보다 온도가 증가하면 ln k 값은 거의 일정하게 유지되는 것으로 나타나 있다. 이의 물리적인 의미는 어느 특정 온도 이상이 되면 흡착질의 확산이 활발해져서 외부로부터의 에너지 공급이 없이도 흡착이 진행되기 때문인 것으로 사료된다.

흡착에 대한 온도의 영향을 설명하는 과정으로 온도에 따른 평형상수를 구하여 흡착의 열역학적 데이터인 ΔG° , ΔH° , 그리고 ΔS° 를 산출하는 방법이 있다. 온도와 흡착평형상수와의 관계를 나타내는 식으로 일반적인 물리화학적 반응에 대해 성립하는 다음의 van't Hoff Equation을 이용할 수 있다¹⁵⁾.

$$\partial \ln K / \partial T = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (4)$$

여기서, K와 T는 반응의 평형상수 및 절대온도를 나타내고, ΔH° 는 흡착에 따른 엔탈피 변화, 그리고 R은 기체상수를 의미한다. (4) 식에 의해 특정 반응이 흡열 반응일 경우 ΔH° 가 양이므로 K는 T에 따라서 증가하고, 발열반응일 경우는 ΔH° 가 음이므로 K가 T에 따라 감소함을 알 수 있다. 이 때, ΔH° 가 온도에 대해 영향을 받지 않는다는 가정하에 위의 식을 T_1 과 T_2 범위에서 적분하면 다음 식을 도출할 수 있다.

$$\ln K_2 - \ln K_1 = (\Delta H^\circ / R) \times (1/T_1 - 1/T_2) \quad (5)$$

반응을 위한 구동력은 Gibbs 자유에너지인데 특정 반

응에 따른 Gibbs 자유에너지 변화는 엔탈피와 엔트로피에 의해 표준상태에서 다음과 같은 식으로 표현될 수 있다.

$$G^\circ = H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (6)$$

또한, 평형상태에서 G° 는 $-RT \ln K$ 와 같으므로 $-RT \ln K = H^\circ - T\Delta S^\circ$ 의 관계식이 성립한다. 이를 다시 정리하면 식 (7)로 나타낼 수 있다.

$$\ln K = -H^\circ / RT + S^\circ / R \quad (7)$$

식 (5)와 (7)을 Fig. 11의 결과에 적용하여 흡착에 따른 G° , H° 및 S° 를 각각 산출할 수 있으며 이를 Table 1에 나타내었다. 이 과정에서 흡착반응의 평형상수는 다음 식으로 정의되었으며, C_0 와 C_{eq} 은 각각 Cu^{2+} 의 초기 및 평형상태에서의 농도를 의미한다.

$$K = C_{ad} / C_{eq} = (C_0 - C_{eq}) / C_{eq} \quad (8)$$

Table 1에서 보면 온도가 증가함에 따라 흡착반응의 평형상수는 점차 증가하는 양상을 보이고 있음을 알 수 있는데, 이는 Cu^{2+} 의 흡착이 흡열반응의 형태로 진행됨을 의미하고 있으며 van't Hoff Equation으로부터 계산된 H_0 로부터도 이를 확인할 수 있다. 이러한 온도증가에 따른 Cu^{2+} 의 흡착의 증가는 수중에서 흡착이 진행될 때 일반적으로 율속단계로 작용하는 흡착질의 확산과정에서 흡착질의 확산계수가 온도에 따라 증가함으로 인해 나타난 현상으로 간주된다. 실험 조건에서 반응에 따른 엔트로피의 변화는 온도변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 조사되었으며, 그 부호가 양인 것은 Cu^{2+} 가 흡착함으로써 이의 자유도는 감소하나 Cu^{2+} 의 흡착에 따라 그 주위에 부착되어 있던 물분자들이 수중으로 방출됨에 따라 물분자들의 자유도는 증가하여 전체적으로 시스템의 자유도는 증대되기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Thermodynamic parameters for the adsorption reaction of Cu^{2+} ion on the prepared activated carbon.

Temperature (°C)	K	ΔG° (kcal/mol)	ΔS° (kcal/molK)	ΔH° (kcal/mol)
25	2.073	-0.4321	0.0319	9.0661
35	2.903	-0.6529	0.0316	
45	4.216	-0.9101	0.0314	
55	8.398	-1.3883	0.0319	

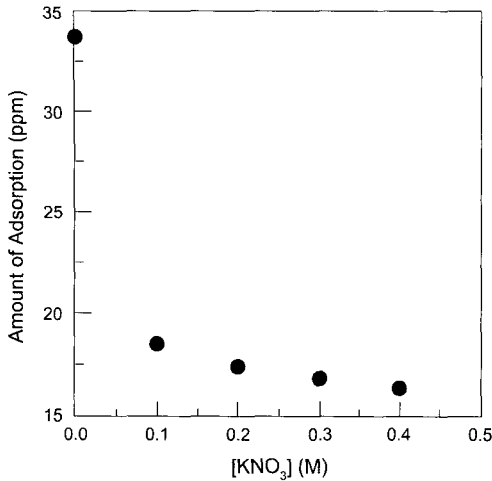


Fig. 13. Effect of the concentration of KNO₃ on the adsorbed amount of Cu²⁺ ion with 50 ppm of initial concentration at 25°C.

실제 폐수 처리시 폐수중에는 흡착제거 대상 중금속 뿐 아니라 여러 용해성 물질들이 존재하고 있는 경우가 대부분이며, 이들 용해성 물질의 상당부분은 무기이온성 물질들이 차지하고 있다. 그리고, 이들 물질의 농도에 따라 제거 대상 성분의 흡착성이 영향을 받을 것으로 예측된다. 본 실험에서 흡착질로 고려한 Cu²⁺의 흡착에 미치는 다른 이온들의 농도의 영향을 검토해보기 위해 영향 물질로 KNO₃를 고려하여 이의 농도에 따른 Cu²⁺ 흡착량의 변화를 고찰하였다(Fig. 13). 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 수중에 Cu²⁺와 공존하는 이온들의 농도가 증가함에 따라 Cu²⁺의 흡착량은 점차 감소하는 것으로 관찰되었다. 이는 한정된 흡착제의 표면에 대해 궁극적으로는 수중에 존재하는 모든 이온들이 흡착반응을 형성하려는 경향이 있고 이 과정에서 흡착질들간의 경쟁적 반응이 일어나 특정물질의 흡착량은 감소하는 것으로 사료된다. 실제로 KNO₃의 농도가 0.1~0.4 M 구간에서 변화하는 과정에서 Cu²⁺의 흡착량 감소 경향은 상당히 직선적인 형태로 나타났는데, 이러한 변화 양상을 함수로 표현할 경우 수중에 존재하는 이온들의 양, 혹은 이온 강도를 측정하여 특정 물질의 흡착량을 예측할 수 있는데 활용할 수 있을 것으로도 사료된다.

4. 결 론

폐호도껍질을 원료로 하여 인산을 활성화제로 사용하

여 활성탄을 형성하는 과정을 고찰하고 제조된 활성탄을 흡착제로 하여 구리이온의 흡착 특성을 조사한 결과 다음의 결론을 도출하였다.

1. 온도에 따른 활성탄의 흡착능을 요오드가를 측정하여 검토한 결과, 온도에 따라 흡착능은 점차 증가하여 약 550°C 부근에서 흡착능이 최대를 보였으며 그 이상의 온도에서는 흡착능이 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 활성화 온도가 증가함에 따라 활성탄의 수율은 지속적으로 감소하였다.

2. 활성화 시간에 따른 활성탄의 흡착능과 수율을 측정된 결과, 1 M의 H₃PO₄와 500°C의 조건에서 2시간의 활성화 시간에서 흡착능은 최대치를 보였다. 이에 비해 수율은 활성화 시간이 증가함에 따라 점차 감소하는 것으로 파악되었다.

3. 활성탄의 흡착능은 활성화제인 인산의 농도가 증가함에 따라 증가하여 1.5 M H₃PO₄ 조건에서 최대치를 보였으며 이보다 높은 농도에서는 과도한 활성화로 미세기공 구조가 파괴되어 오히려 감소하는 것으로 조사되었다. 활성탄의 수율은 실험 조건 범위내에서 인산의 농도 증가에 따라 지속적으로 증가하는 것으로 나타났다.

4. 활성화제의 성능 비교를 위해 ZnCl₂를 인산과 혼합비를 달리하여 관찰하였을 때 ZnCl₂의 양이 증가함에 따라 점진적으로 활성탄의 흡착능은 향상되었다. 그러나, 인산의 첨가비율이 상승함에 따라 활성탄의 수율은 증가하여 활성탄 제조시 활성탄의 성능과 소요되는 비용을 복합적으로 고려해야 할 것으로 판단되었다.

5. Cu²⁺를 흡착질로 하여 제조된 활성탄의 흡착특성을 평가한 결과, 흡착반응의 속도는 2차식을 따르는 것으로 조사되었으며 흡착질의 초기 농도가 상승함에 따라 반응상수는 점차 작아지는 것으로 파악되었다.

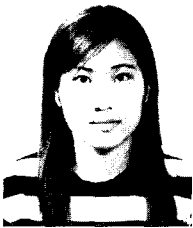
6. 흡착의 평형론적 거동은 Freundlich Model 로 잘 설명되었으며 중금속 이온에 대한 활성탄의 흡착능은 상당히 우수한 것으로 관찰되었다. 또한, 온도별 흡착반응을 조사한 결과로부터 Cu²⁺의 흡착반응에 대한 Activation Energy는 약 13.07 kcal/mol 정도인 것으로 나타났다.

7. 열역학적 관계식을 사용하여 흡착의 열역학적 인자들을 도출하였으며 반응에 따른 엔탈피의 변화로부터 흡착반응의 흡열특성을 확인하였다. 또한, 중금속 이온의 흡착에 대한 타이온의 영향을 관찰한 결과, 이들 이온의 농도가 증가함에 따라 경쟁적 흡착이 일어나 중금속 이온의 평형흡착량은 감소하는 것으로 관찰되었다.

참고문헌

1. Suzuki, M., 1990: Adsorption Engineering, Kodansha Ltd., Tokyo.
2. Walker, O. L., 1993: Chemistry and Physics of Carbon, Marcel Dekker, New York.
3. Walker, G. M., and Weatherley, L. R., 1999: *Kinetics of Acid Dye Adsorption on GAC*, Water Research, **33**(8), pp. 1895-1899.
4. Galiatsatou, Metaxas, P. M., Arapoglou, D., and Kasselouri-Rigopoulou, V., 2002: *Treatment of Olive Mill Waste Water with Activated Carbons from Agricultural By-products*, Waste Management, **22**(7), pp. 803-812 (2002).
5. Sirotkin, A. S., Koshkina, L. Y., and Ippolitov, K. G., 2001: *The BAC-process for Treatment of Waste Water containing Non-ionogenic Synthetic Surfactants*, Water Research, **35**(13), pp. 3265-3271.
6. Ruixia, L., Hongxiao, T., and Baowen, Z., 1999: *Removal of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Hg(II) from Waste Water by Poly(acrylamino-phosphonic)-type Chelating Fiber*, Chemosphere, **38**(13), pp. 3169-3179.
7. Benaddi, H., Legras, D., Rouzaud, J. N., and Beguin, F., 1998: *Influence of the Atmosphere in the Chemical Activation of Wood by Phosphoric Acid*, Carbon, **36**, p. 306.
8. 한국산업규격, 1998: 활성탄 시험방법, KS M 1802.
9. Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lin, M. C., Chien, S. F., Sun, H. F., and Hsieh, M. F., 2001: *Adsorption of Acid Dye onto Activated Carbons Prepared from Agricultural Waste Bagasse by ZnCl₂ Activation*, Chemosphere, **45**(1), pp. 51-58.
10. Girgis, B. S., Yunis, S. S., and Soliman, A. M., 2002: *Characteristics of Activated Carbon from Peanut Hulls in relation to Conditions of Preparation*, Materials Letters, **57**(1), pp. 164-172.
11. Chen, X., Jeyaseelan, S., and Graham, N., 2002: *Physical and Chemical Properties Study of the Activated Carbon made from Sewage Sludge*, Waste Management, **22**(7), pp. 755-760.
12. Metcalf., and Eddy, 1991: *Wastewater Engineering; Treatment, Disposal, and Reuse*, 3rd ed., McGraw Hill, Inc., pp. 318-319.
13. 김동수, 표나영, 김경하, 1999: *Cd 폐수 흡착처리제로서의 Garnet 용도개발*, 한국자원공학회지, **36**(1), pp. 1-9.
14. Snoeyink, V. L., and Jenkins, D., 1980: *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., pp. 40-44.
15. Atkins, P. W., 1990: *Physical Chemistry*, 4th ed., Freeman, W. H., and Company, pp. 219-221.

李旻恩



• 현재 이화여자대학교 환경공학과 재학

安珠賢



• 현재 이화여자대학교 환경공학과 재학

金東秀

- 현재 이화여자대학교 환경공학과 교수
- 분 학회지 제8권5호 참조