

3가철 침착 활성탄의 안정성 및 구리 흡착특성 평가

유목련 · 양재규 · 이승목[†] · 김근한*

관동대학교 토목 · 환경학부

(주) 선진환경

Evaluation of the Stability of Fe(III)-Impregnated Activated Carbon and Copper Adsorption

Mok-Ryun Yu · Jae-Kyu Yang · Seung-Mok Lee[†] · Keun-Han Kim*

School of Civil and Environmental Engineering, Kwandong University

*Sunjin Environmental Co.

(Received 18 November 2005, Accepted 12 December 2005)

Abstract

Fe(III)-impregnated activated carbon (Fe-AC) was applied in the treatment of synthetic wastewater containing Cu(II). To investigate the stability of Fe-AC at acidic condition, dissolution of Fe was studied with a variation of solution pH ranging from 2 to 4. Fe-AC was unstable at pH 2, showing a gradual increase of the dissolved Fe as reaction time increased, while negligible amount of Fe was dissolved above pH 3. This stability test suggests the applicability of Fe-AC in the treatment of wastewater above pH 3. Adsorption capacity of Cu(II) onto activated carbon (AC) and Fe-AC was investigated in a batch and a column test. In the adsorption kinetics, rapid adsorption of Cu(II) onto AC and Fe-AC was noted at initial reaction time and then reached a near complete equilibrium after 6 hrs. Adsorption trends of Cu(II) onto AC and Fe-AC were similar, showing an increased Cu(II) adsorption at higher pH. Compared with AC, Fe-AC showed a greater Cu(II) adsorption over the entire pH range studied in this research. From the adsorption isotherm obtained with variation of the concentration of Cu(II), the maximum adsorption capacity was identified as 61,700 mg/kg.

keywords : Activated carbon, Adsorption, Copper, Fe(III)

1. 서 론

국내 생활하수 및 산업폐수 배출량은 하루에 각각 약 1,000만 톤 및 640여 만 톤으로서 막대한 양이 4대강을 비롯한 기타 하천에 유입되고 있으며 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해물질을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200만 톤 이상 배출되고 있다. 중금속 함유 폐수들은 광산 활동, 군 사격장, 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등과 같은 광범위한 산업 및 군사 활동 등에 의해서 발생하며 토양 및 지하수는 물론 하천에 유입됨으로써 상수원 오염과 식수오염을 일으키거나 먹이사슬 경로에 의한 연쇄축적이나 직접 인체 내로 흡수되는 과정에 의해 인체독성을 발휘할 수 있다. 구리 및 납과 같은 양이온형 중금속들은 토양 중의 흡착매체인 금속(수)산화물들과의 흡착반응에서 pH가 커질수록 일반적으로 흡착능이 증가됨으로 산도가 높은 토양에 오염된 양이온형 중금속들은 토양 중의 흡착매체인 금속(수)산화물에 의해 쉽게 제거되지 못하고 하천수 및 지하수 흐름에 따라 이동되어 지하수, 하천 및 토양

층에 중금속오염을 유발시키게 된다(양 등, 1999).

수서 생태계를 보호하고 중금속물질에 의한 오염을 방지하기 위하여, 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되어 오고 있는데, 현재까지 실용화 되었거나 연구되고 있는 것은 응집침전법, 이온교환법, 흡착법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법 및 추출법과 같은 물리화학적 처리방법들이 주로 적용되고 이중 응집침전법과 이온교환수지를 이용한 중금속제거가 가장 널리 이용되고 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소모가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있으나 처리효율이 낮아서 엄격한 규제조건에 대처하기 부적당하고 처리부산물로 다량의 슬러지가 발생하여 슬러지 폐기처리가 큰 문제이다. 이온교환수지법은 응집침전에 비하여 중금속 처리율이 높고, 저농도의 중금속이온 등, 독성물질을 선택적으로 제거할 수 있는 장점을 지니고 있으나 고가의 수지를 사용하여야 함으로 물질의 회수 및 재사용이 병행되지 않을 경우, 다른 방법에 비하여 비경제적인 것으로 알려져 있어 다른 처리방법들이 많은 관심을 가져왔다. 흡착은 수용액으로부터 미량의 중금속들을 제거하기 위한 한 가지 방법으로 적당하여 금속산화물, 활성탄, fly ash, peat, 활성슬러지, 폐슬러지, 생흡착제와 같은 수많은 자연적 및 합성적인 흡착제

[†] To whom correspondence should be addressed.
leesm@kwandong.ac.kr

의 개발이 다방면으로 연구되어 왔다(김 등, 2002; 장 등, 1999; 김 등, 2003b).

현재 수용액상의 오염물 제거를 위한 목적으로 가장 많이 활용되고 있는 활성탄은 큰 비표면적과 다양한 기공분포를 가지는 것은 물론 산성 및 염기성 산화물을 함유하여 이온교환 용량을 가지고 있다. 이러한 활성탄의 큰 비표면적 및 다양한 기공분포특성을 이용하여 여러 종류의 유기물을 제거하는 광범위한 연구가 진행되어 왔다(이 등, 2005; Nakagawa et al., 2004). 최근에는 활성탄을 다기능성을 가진 여과재질로 활용하기 위해 기존의 활성탄에 금속 또는 금속 촉매가 처리된 활성탄을 개발하고 이를 수처리용 흡착제로 응용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다(Reed et al., 2000; Vaughan et al., 2005). 최근에 가장 많이 연구되고 있는 방법 중에 하나가 활성탄 표면에 3가철을 침착시켜서 중금속을 제거하기 위한 목적으로 활용하려는 것이다.

본 연구에서는 다양한 조건에서 활성탄에 Fe(III)를 침착시킨 Fe(III)-침착 활성탄(Fe-AC)을 제조하고 제조한 Fe-AC가 여과재질로서의 안정성을 갖기 위한 내산성 실험과 중금속이온(Cu(II))에 대한 흡착특성을 연구하였으며 흡착성을 Fe(III)를 침착하지 않은 활성탄(AC)과 비교하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 활성탄은 Calgon사의 입상활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)으로 12~40 mesh의 입상탄을 크기별로 체거름하여 그 중 14~16 mesh를 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄은 증류수를 사용하여 세공내의 미분을 제거하였으며, dry oven에 넣고 105±5°C에서 건조한 후 철 침착용 지지체로 사용하였다.

흡착질은 CuSO₄·5H₂O(Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 0.1 M의 저장용액을 제조하였으며 각 흡착 실험 시 희석하여 사용하였다.

2.2. Fe(III) 침착활성탄 제조

Fe(III) 침착활성탄(Fe-AC) 제조 시 철 용액은 FeCl₃·6H₂O(Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 제조하였다. 철 용액은 0.5 M을 4배 희석한 후 1 N NaOH와 1 N HClO₄를 사용하여 각각의 pH로 조절하였으며, pH는 Orion사의 pH meter(720A)를 사용하여 측정하였다. 200 g의 활성탄(size 14~16)에 pH를 9로 조절한 철용액 1 L를 삼각플라스크에 나누어 담아 항온진탕기에서 100°C로 혼합하면서 수분이 90% 이상 증발될 때까지 진행하였다. 수분이 증발된 슬러리에 초순수를 사용하여 침착이 되지 않은 철을 제거하고 남은 슬러리를 105±5°C oven에서 24시간 건조하였다.

제조한 Fe-AC의 Fe 함량은 미국 EPA의 분석방법 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속

용출법을 사용하여 Fe-AC로부터 Fe의 용출을 수행하였으며, 모든 실험의 분석은 원자흡수분광기(Varian SpectrAA-300)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 실험방법

Fe-AC의 안정성을 조사하기 위해 NaNO₃를 사용하여 이온세기 0.01 M로 고정시킨 pH 2, 3, 4 용액을 각각 사용하여 0.2 g의 Fe-AC로 부터의 철의 용출량을 일정 시간간격(0.5, 1, 2, 8, 12, 24 hr)으로 채취하여 조사하였다. 실험이 끝난 시료는 즉시 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 Fe-AC 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 원자흡수분광도를 사용하여 용출되는 Fe(III)의 농도를 측정하였다.

입상활성탄(AC)과 3가철을 침착시킨 입상활성탄(Fe-AC)을 사용하여 pH 및 흡착질 Cu(II) 농도변화에 따른 Cu(II) 흡착실험을 회분식 방법으로 실시하였다. pH 별 흡착실험을 위해 여러 개의 125 mL 플라스틱용기에 AC 및 Fe-AC를 0.2 g을 주입하고 NaNO₃를 사용하여 이온세기를 0.01 M로 조정된 5×10⁻⁴ M Cu(II) 용액을 100 mL씩 넣고 초기 pH를 각각 2, 3, 5, 6, 9, 10, 11로 조정하였다. 흡착질에 따른 흡착제의 농도는 2 g/L이며 각 용기에 흡착질을 100 mL 주입한 후 항온진탕기 25°C에서 흡착평형이 이루어지는 약 24 시간동안 반응시켰다.

흡착시간 변화에 따른 흡착실험은 원수 농도를 5×10⁻⁴ M, 이온세기는 0.01 M NaNO₃, 초기 pH 5에서 0~24 시간 사이의 흡착 경향을 보았다.

흡착질 농도 변화에 따른 흡착실험은 흡착질에 따른 흡착제의 농도를 2 g/L로 하고, 흡착질의 농도는 5×10⁻⁵ M부터 5×10⁻³ M까지 변화를 주었다. 초기 pH는 높은 농도의 구리가 침전하지 않는 pH 3으로 조절하고, 흡착질의 이온세기는 0.01 M NaNO₃로 조절하고, 항온진탕기 25°C에서 약 24 시간 반응시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. Fe-AC의 안정성 시험

Fig. 1은 Fe-AC를 증류수에 넣고 용액의 pH를 2, 3 및 4 조건으로 변화시키면서 얻어진 시간변화에 따른 Fe-AC의 안정성(내산성) 시험결과이다. pH 2에서는 시간 경과에 따라 철의 용출량이 시간경과에 따라 거의 선형적으로 증가하였으며 24시간 후에는 Fe-AC에 함유된 거의 모든 철 함량이 용출되었다. 그렇지만 이에 비해 pH 3 이상에서는 모든 시간대에서 철의 용출량은 무시할 수 있을 정도의 미량 혹은 원자흡수분광기의 검출한계 이하로 나타났다. 이러한 시험결과는 Fe-AC를 pH 3이상의 일반폐수 처리를 위한 흡착제 및 여과재질로 사용할 수 있음을 제시한다.

3.2. Cu(II) 화학종의 분포 특성

Fe-AC에 의한 구리의 흡착경향을 평가하기 위해 지구화학종 모사 프로그램인 MINEQL을 사용하여 5×10⁻⁴ M 및 5×10⁻³ M Cu(II)의 pH 변화에 따른 화학종들의 분포를 구

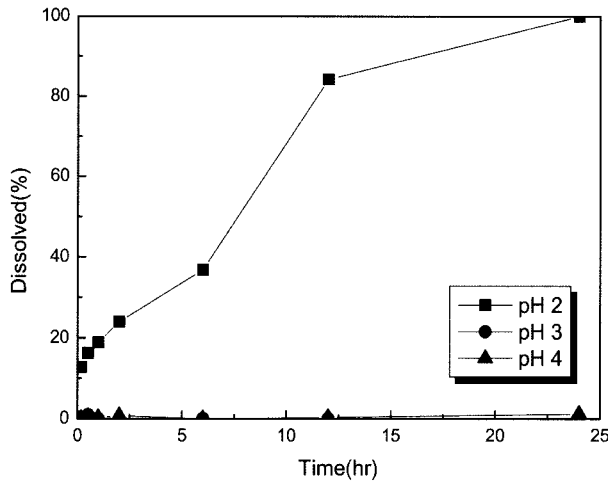


Fig. 1. Stability test of Fe-AC in different solution pH.

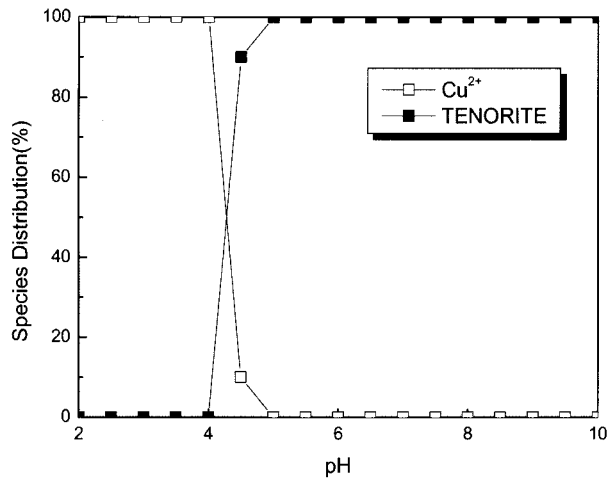


Fig. 2. Speciation result of 5×10^{-4} M Cu(II) by MINEQL.

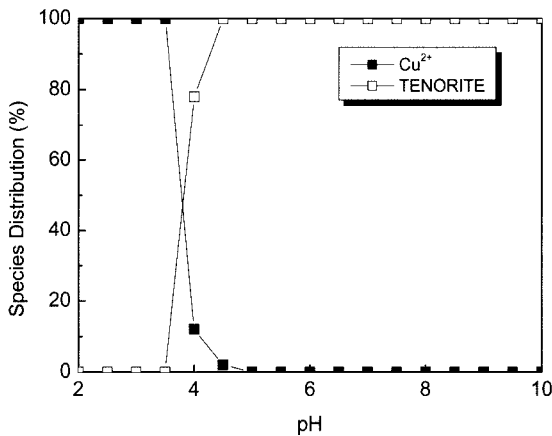


Fig. 3. Speciation result of 5×10^{-3} M Cu(II) by MINEQL.

하고 이로부터 Cu(II)가 용액상에서 안정하게 존재하는 pH 조건을 선정하였다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 5×10^{-4} M의 Cu(II)는 pH 5 이후에는 용존 자유 이온인 Cu^{2+} 가 안정하게 존재하지 않고 거의 모든 Cu(II)가 Tenorite 형의 침전물로 존재하는 것으로 나타났다. 이에 비해 5×10^{-3} M Cu(II) 사용 시, Fig. 3에 나타난 것처럼 Cu^{2+} 로 안정하게 존재할 수 있는 pH는

3.5 이하로 나타났다. 이러한 모사 결과에 의해 5×10^{-4} M의 Cu(II)를 사용한 흡착속도 실험은 초기 pH 4에서 실시하였으며 Cu(II) 농도 변화에 따른 등온흡착실험은 사용한 최대농도인 5×10^{-3} M Cu(II)의 안정성을 고려하여 pH 3에서 실시하였다.

3.3. 흡착속도

Fig. 4에는 초기 pH 4에서 2 g/L AC 및 Fe-AC에 대한 5×10^{-4} M Cu(II)의 시간별 제거속도를 비교하여 나타내었다. 초기 시간대에 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 흡착이 빠르게 이루어졌으며 2시간이 경과되었을 때 약 75%의 제거율을 나타내었다. 그렇지만 2시간 이후부터 흡착속도가 급격히 둔화되었다. AC에 의한 Cu(II)의 제거속도는 Fe-AC보다는 상대적으로 느리지만 초기 시간대에 빠른 흡착특성을 보였으며, 2시간이 경과되었을 때 약 25%의 제거율을 나타내었다. 24시간이 경과하였을 때의 AC에 의한 Cu(II)의 제거율은 약 40%로서 Fe-AC에 의한 제거율의 절반정도가 되었다. 이러한 실험결과를 토대로 할 때 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 제거는 빠른 시간 내에 흡착평형에 도달하고, 철을 침착하지 않은 활성탄보다 흡착량도 많음을 알 수 있었다.

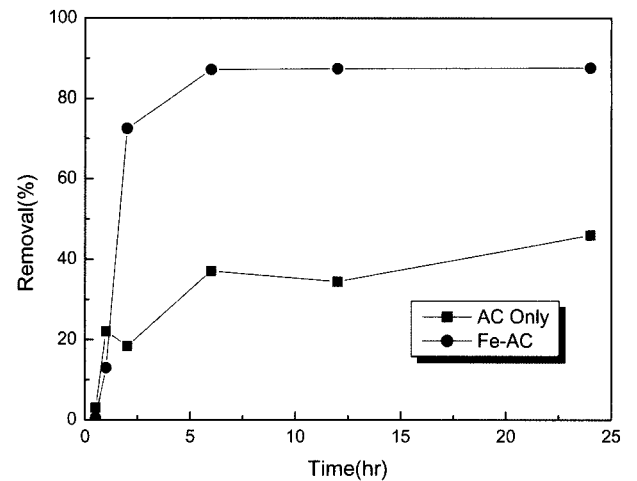


Fig. 4. Adsorption kinetics of Cu(II) by AC and Fe-AC (5×10^{-4} M Cu(II), pH 4, I.S = 0.01 M).

3.4. pH 변화에 따른 흡착

AC 및 Fe-AC를 사용하여 Cu(II)의 pH별 제거실험 결과가 Fig. 5에 나타났다. AC 및 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 제거는 pH가 증가할수록 증가하는 전형적인 양이온형 흡착경향을 보였다. 강산 조건인 pH 2에서도 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 제거능은 10%를 상회하였으며 대부분의 pH 범위에서 Fe-AC가 AC보다 Cu(II)에 대한 우수한 흡착능을 보여주었다. 이러한 실험결과는 앞의 흡착속도 실험결과와 함께 침착된 3가 철에 의해 용존 Cu(II)가 부가적으로 제거됨으로서 나타난 결과로 여겨진다. 반응용액의 pH가 증가할수록 Cu(II)의 흡착량이 증가하고 또한 활성탄 자체보다 산화철을 침착시킨 Fe-AC에서 Cu(II)의 흡착량이 증가한 결과는 활성탄 및 활성탄에 침착된 산화철 표면에 대한 용존

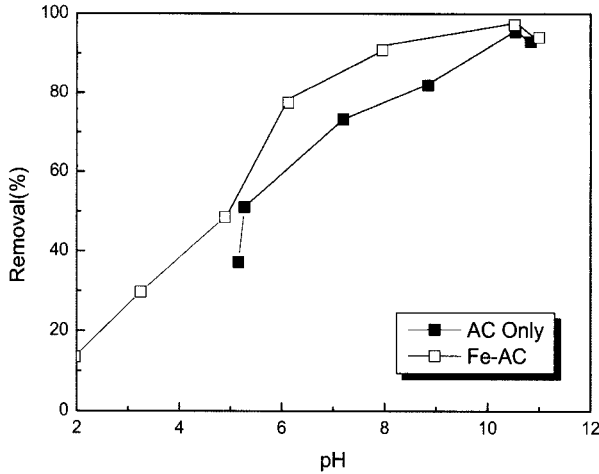
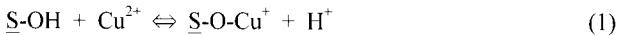


Fig. 5. Cu(II) adsorption onto AC and Fe-AC as a function of pH (5×10^{-4} M Cu(II), I.S = 0.01 M).

Cu²⁺의 흡착시, 반응식 (1)과 같은 표면착화합물 생성을 통한 흡착경향을 따르는 것에 기인한다고 여겨진다(양 등, 1999; 김 등, 2003a).



여기서 S-OH는 증금속들의 흡착에 관여하는 활성탄 및 활성탄에 침착된 산화철 표면의 반응점을 나타낸다. 김 등 (2003a)은 여러 가지 이온세기 화학종 변화에 따른 TiO₂에 대한 구리 흡착실험에서 TiO₂의 pH_{ZPC}가 6.5 임에도 대부분의 구리가 pH_{ZPC} 이하에서 제거되는 것으로서 inner-sphere 형의 표면착화합물이 생성을 제시하였다. 마찬가지로 goethite, hematite 그리고 lepidocrocite와 같은 철(수)산화물에 대한 구리의 흡착도 이들의 pH_{ZPC} 이하에서 이루어지는 것이 알려져 있다(Peacock et al., 2004).

3.5. Cu(II)농도 변화에 따른 흡착실험

Fig. 6은 Fe-AC 주입량 0.2 g, Cu(II) 용액의 초기 pH를 3으로 일정하게 유지한 상태에서 Cu(II)의 농도를 각각 5×10^{-5} M에서 5×10^{-3} M까지 변화시켰을 때 얻어진 Cu(II)의 흡착 결과를 흡착후의 용액상(C_e, mg/L) 및 흡착제에 흡착된(q, mg/kg) Cu(II)의 양으로서 도시하여 나타내었다. Fe-AC 단위 증량당 최대 흡착량을 구하기 위해 Langmuir 형의 등온흡착식을($q = QC_eK_a/(1+C_eK_a)$) 적용하였을 때, Fig. 7에서와 같이 C_e/q에 대한 C_e의 선형관계식의 상관계수(r²)는 0.992로 나타났다. 선형관계식의 기울기 및 절편으로부터 구한 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 최대 흡착량(Q) 및 흡착등온식의 상수 K_a는 각각 61,700 mg/kg 및 0.02로 나타났다. Fe-AC에 의한 구리 제거성능은 Ćurković 등(2001)이 SiO₂, CaO 및 MgO가 주성분인 전기로 슬래그를 이용하고 구리 제거에 관한 회분식 흡착실험에서 보고한 구리 제거량(32,680 mg/kg)과 Agrawal 등(2004)이 비산재를 이용한 구리 제거량(1,980 mg/kg), 그리고 Lai 등(2001)가 철코팅 모래를 가지고 실시한 구리(259 mg/kg)의 제거량 보다는 우수한 결과를 나타내었다.

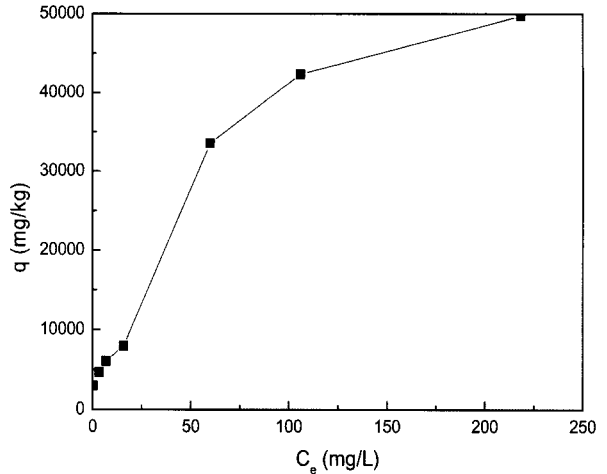


Fig. 6. Adsorption isotherm of Cu(II) onto Fe-AC with a variation of Cu(II) concentration at pH 3.

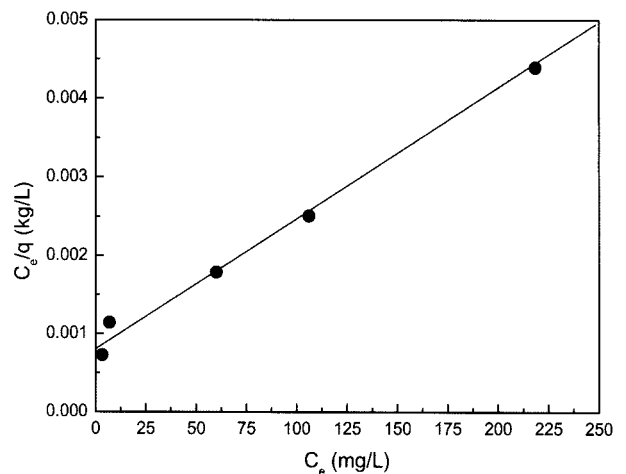


Fig. 7. Reciprocal plot of Cu(II) adsorption onto Fe-AC with a variation of Cu(II) concentration at pH 3.

4. 결론

입상활성탄을 이용한 철(III) 침착활성탄을 제조하여 증금속이온(Cu(II))에 대한 흡착특성을 철을 침착하지 않은 활성탄과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Fe-AC의 우수한 내산성에 따라 Fe-AC를 pH 3 이상의 일반폐수 처리를 위한 흡착제 및 여과재질로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.
- 2) 시간변화에 따른 AC와 Fe-AC에 의한 Cu(II) 제거효율 비교 시, 모두 초기반응 시간대에 Cu(II)의 흡착이 빠르게 이루어졌으며 2시간 경과 시 Fe-AC에 의한 Cu(II) 제거는 75%로 나타났지만 이에 비해 AC에 의한 Cu(II) 제거는 동일한 시간대에서 약 25%의 제거율을 보여서 AC 보다 Fe-AC가 보다 빠르게 Cu(II)를 흡착하는 것으로 나타났다.
- 3) AC 및 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 제거는 전형적인 양이온형 흡착경향을 따라서 pH가 증가할수록 Cu(II) 제거율이 급격히 높아졌지만 pH 6 이상에서는 제거율이 큰 변화가 없었으며 모든 pH 영역에서 AC보다 Fe-AC가

훨씬 좋은 제거 효율을 보였다.

- 4) Cu(II)농도 변화에 따른 흡착실험결과를 Langmuir 흡착 등온식으로 표현하였을 때 흡착 상수 K_a 는 0.02, 최대흡착량은 61,700 mg/kg으로 나타났다.

위와 같이 Fe-AC를 중금속 제거용 흡착제로서 이용하기 위한 연구는 흡착효율 향상 측면에서 연구가치가 높으며, 구체적이고 지속적인 연구가 필요한 분야로 생각된다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지역혁신 인력양성사업(과제번호: TG-05-03) 지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김근한, 이일영, 최봉종, 이승목, 김승호, 수산물과 불가사리를 이용한 폐광폐수처리, *대한환경공학회지*, **24**(3), pp. 489-497 (2002).
- 김근한, 신인수, 최봉종, 이승목, 양재규, TiO_2 에 의한 Cu(II)-EDTA 흡착에서 음이온물질 및 pH의 영향, *대한환경공학회지*, **25**(5), pp. 644-649 (2003a).
- 김명진, 안규홍, 정예진, 토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형, *대한환경공학회지*, **25**(4), pp. 407-414 (2003b).
- 양재규, 이승목, Cu(II)/EDTA 몰비 변화에 따른 TiO_2 에 의한 Cu(II)의 흡착, *대한환경공학회지*, **21**(12), pp. 2235-2245 (1999).
- 이송우, 배상규, 권준호, 나영수, 안창덕, 윤영삼, 송승구, 활성탄의 세공구조와 Acetone Vapor 흡착특성의 상관관계, *대한환경공학회지*, **27**(6), pp. 620-625 (2005).
- 장암, 김원태, 김인수, Fly ash를 이용한 폐광산 광미의 중금속 고정화, *한국폐기물학회지*, **15**(3), pp. 169-177 (1999).
- Agrawal, A., Sahu, K. K. and Pandey, B. D., A Comparative Adsorption Study of Copper on Various Industrial Solid Wastes, *AIChE J.*, **50**, pp. 2430-2438 (2004).
- Ćurković, L., Cerjan-Stefanović, Š. and A. Rastovčan-Mioè, A., Batch Pb^{2+} and Cu^{2+} Removal by Electric Furnace Slag, *Water Research*, **35**, pp. 3436-3440 (2001).
- Lai, C. H. and Chen, C. Y., Removal of Metal Ions and Humic Acid from Water by Iron-Coated Filter Media, *Chemosphere*, **44**, pp. 1177-1184 (2001).
- Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S. R. and Tamon, H., Adsorption of Phenol and Reactive dye from Aqueous Solution on Activated Carbons Derived from Solid Wastes, *Water Research*, **38**(7), pp. 1791-1798 (2004).
- Peacock, C. L. and Sherman, D. M., Copper Sorption onto Goethite, Hematite and lepidocrocite: A Surface Complexation Model Based on Abinitio Molecular Geometries and EXAFS Spectroscopy, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, pp. 2623-2637 (2004).
- Reed, B. E., Vaughan, R. L. and Jiang, L., As(III), As(V), Hg, and Pb Removal by Fe-Oxide Impregnated Activated Carbon, *Journal of Environmental Engineering*, **126**(9), pp. 869-873 (2000).
- Vaughan, R. L. and Reed, B. E., Modeling As(V) Removal by a Iron Oxide Impregnated Activated Carbon using the Surface Complexation Approach, *Water Research*, **39**(6), pp. 1005-1014 (2005).