

철, 구리, 은염이 침착된 활성탄의 제조

박승조 · 최성우[†]

동아대학교 환경공학과

(2005년 11월 23일 접수, 2006년 3월 13일 채택)

Manufacture of Iron, Copper and Silver Ions Impregnated Activated Carbon

Seung-Cho Park · Seong-Woo Choi[†]

Department of Environmental Engineering, Dong-A University

ABSTRACT : The adsorption ability of polar and toxic substance was greatly enhanced by treating activated carbon with acid solution and impregnating iron, copper, or silver by using in 0.1 M FeSO₄ · 7H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, AgNO₃ 300 mL per activated carbon 50 g. Physical and chemical properties of the metal impregnated activated carbons were measured using specific surface area, pore volume and size distribution, scanning electron microscope(SEM), adsorption isotherm. When activated carbon was treated with acid, the quantity of impregnated metal increased about 1.3 times since the micropores were converted to mesopores or macropores. Both the physical absorption by micropores and chemical absorption by metal ions could be achieved simultaneously with the metal impregnated activated carbon because the capacity of micro pores did not change even after metal ions were impregnated.

Key Words : Metal Impregnated Activated Carbon, Iron, Copper, Silver, Adsorption

요약 : 본 연구는 극성 및 독성물질에 대한 활성탄의 흡착력을 향상시키기 위하여, 활성탄을 산 처리 후 활성탄 50 g에 0.1 M FeSO₄ · 7H₂O, CuSO₄ · 5H₂O, AgNO₃ 용액을 300 mL 첨가하여 jar tester를 이용하여 60 rpm의 속도로 1시간 교반시켜 철, 은, 구리 이온을 침착하였다. 금속 침착과정으로 제조한 금속 침착활성탄의 표면 특성 및 화학적 특성을 규명하기 위하여 비표면적, 세공용적 및 분포, 주사현미경 촬영, 흡착등은 등의 실험을 하였다. 산 처리 활성탄에 철, 구리, 은을 침착할 경우 미세세공이 중간세공과 거대세공으로 전환되어 금속 침착량이 약 1.3배 정도 증가하였고 금속 침착활성탄내에서 미세세공에 의한 물리적 흡착과 침착된 금속 이온에 의한 화학적 흡착이 동시에 가능하였다.

주제어 : 금속 침착활성탄, 철, 은, 구리, 흡착

1. 서론

국내에서 수처리 공정에 높은 비표면적과 미세세공을 가지고 있는 활성탄을 이용한 연구가 많이 진행되었으나^{1,2)} 일반적인 활성탄은 단순한 물리적 흡착이 지배적이므로 활성탄에 산화처리 등을 이용하여 활성탄 표면구조를 변화시킬 경우 화학흡착능을 증가시켜 활성탄의 흡착능을 극대화시킬 수 있다.³⁾ 이러한 연구 중에 금속 침착활성탄은 화학적인 성질과 활성탄의 고유한 성질이 있어 유해물질 흡착처리 시 상승효과를 유발하는 역할을 할 수 있을 것이다. 따라서 이 기법을 적용하면 활성탄은 흡착 역할을 할 것이고 침착된 금속은 환원작용을 할 수 있어 자원 및 에너지 절약형 기법을 응용한 환경오염물 처리공법 개발을 기대할 수 있다. 그러므로, 금속 침착활성탄은 불가능하다고 생각되었던 가스처리를 위한 저비용 처리시설을 가능하게 하였다.⁴⁾ 즉 황하수소, 메

르캅탄, 암모니아, 비소, 알데하이드, 방사성 요오드 및 산화질소 등의 가스 정제를 할 수 있으며 황산화물, 염산, 불산, 수은, 시안산 및 염소를 제거할 수 있다. 황산, 인산, 철 산화물, 황, 아연산화물 및 크롬-구리-은 등을 침착시킨 금속 침착활성탄은 상업적으로 이용되고 있다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 일반 활성탄으로 제거하기 어려운 수중의 특정유해물질 또는 극성물질을 환원제거하기 위하여 기존 정수처리 공정에서 사용하고 있는 입상 활성탄에 비교적 산화력이 큰 금속인 철, 구리, 은 이온을 침착한 금속 침착활성탄을 제조하고 비표면적과 세공용적 및 분포도, 표면 세공형상, 흡착등은 특성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 실험에 사용한 활성탄은 (주)삼천리활성탄소에서 판매되고 있는 고도정수용 8×16 mesh 야자각 1급 입상 활성탄을 사용하였다. 입자별 금속 침착량을 비교하기 위하여 동일

[†] Corresponding author

E-mail: blue7931@hanmail.net

Tel: 051-200-5571

Fax: 051-200-7683

Table 1. Comparisons of coconut shell activated carbon

Characterization	CAC	
Raw Material	Coconut Shell	
Type	Granular	
Bulk Density(g/cc)	0.43~0.48	
Hardness	95% min	
Moisture	5% max	
Ash	5% max	
Iodine Adsorption(mg/g)	1,100 min	
pH	9~11	
Specific Surface Area(m ² /g)	4×8 mesh	1,033
	8×16 mesh	1,055
	16×30 mesh	1,071
Total Pore Volume(cc/g)	4×8 mesh	0.6813
	8×16 mesh	0.6937
	16×30 mesh	0.6945
Average Pore Diameter(Å)	18~27	

회사 제품의 4×8 mesh 활성탄과 분쇄하여 체(sieve)로 분리한 16×30 mesh 활성탄도 준비하였다. 실험에 사용한 활성탄의 물성은 Table 1과 같다.

2.2. 실험장치 및 방법

실험은 jar tester(Chang Shin Science, Korea)를 이용하여 회분식 실험을 하였다. 활성탄을 끓는 물에 약 30분 정도 진탕 혼합하여 미분을 제거하고 증류수로 깨끗이 씻은 다음 105℃에서 24시간 건조한 후 데시케이터속에 보관하여 사용하였다. 또한 산세척 활성탄은 6 N 염산 2 L에 200 g의 활성탄을 12시간 동안 세척하여 미량의 불순물들과 금속들을 제거한 후 증류수로 여러번 씻어주어 남아 있는 염산을 제거한 다음 위와 동일한 방법으로 수분을 제거한 것을 사용하였다.⁶⁾

철, 구리, 은 침착활성탄을 제조하기 위해 사용된 금속 용액은 FeSO₄ · 7H₂O 27.802 g/L, CuSO₄ · 5H₂O 24.968 g/L, AgNO₃ 16.987 g/L를 각각 증류수에 녹여 0.1 M 용액을 제조하였다. 건조한 활성탄 50 g에 금속 침착시료 용액을 각각 300 mL를 첨가하여 jar tester를 이용하여 60 rpm의 속도로 1시간 교반하였다. 일반적으로 금속 침착활성탄의 침착시간은 30~60분 정도가 바람직한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 침착시간이 5분 미만인 경우는 피착물인 활성탄소 표면에 충분히 침착처리되지 않아 침착처리된 금속원소에 의한 표면극성이 잘 발달되지 않으므로 우수한 흡착 선택성을 지속적으로 유지할 수가 없으며 처리 시간이 60분을 초과할 경우 금속 원소의 침착두께가 두꺼워져서 활성탄소 표면에 발달된 기공구조와 흡착표면적을 감소시켜 충분한 흡착성능을 발휘할 수 없게 된다.⁷⁾ 이렇게 제조한 금속 침착활성탄은 일반 활성탄의 준비과정과 동일한 방법으로 증류수를 사용하여 충분히 세척하고 105℃에서 24시간 건조한 후 데시케이터 속에 보관하여 사용하였다.

Table 2. Analytical methods and instruments

Items	Unit	Method and Instruments
Fe, Cu, Ag	mg/L	Atomic Absorption Spectrometry (Ferkin Elmer AAnalyst 100)
Sepecific surface area	m ² /g	Nitrogen Gas Adsorption System (Micromeritics ASAP 2010)
Pore size distribution	Å	Nitrogen Gas Adsorption System (Micromeritics ASAP 2010)
SEM	-	Scanning Electron Microscope (JSM-6700F)
pH	-	Istek Model 725P

2.3. 분석

1시간 동안 활성탄에 침착된 금속염의 양은 원자흡수분광분석장치(AAS, Ferkin Elmer AAnalyst 100, USA)를 이용하여 금속 흡착농도를 측정하여 구하였다. 또한 활성탄의 구조적 특성을 파악하기 위하여 ASAP 2010(Micromeritics instrument Co., USA)을 사용하여 질소를 흡착시켜 비표면적, 세공용적 및 분포도를 측정하였고 중간세공과 거대세공의 값을 보정하기 위하여 수은입경 측정장치(mercury porosimetry)를 이용한 값을 조합하여 사용하였다. 실험에 사용한 분석항목, 실험방법 및 사용기기명은 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 입자별 금속 침착량

4×8, 8×16, 16×30 mesh 야자각 활성탄(CAC)에 침착된 철, 구리, 은 성분의 무게를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 1을 보면 야자각 활성탄 중량당 철의 침착량은 4×8 mesh에서는 18.04 mg Fe/CAC g, 8×16 mesh에서는 19.66 mg Fe/CAC g, 16×30 mesh에서는 20 mg Fe/CAC g이었으며 구리의 침착량은 4×8 mesh에서는 6.00 mg Cu/CAC g, 8×16 mesh에서는 10.12 mg Cu/CAC g, 16×30 mesh에서는 10.27 mg Cu/CAC g이었다. 야자각 활성탄 중량당 은의 침착량은 4×8 mesh에서는 35.56 mg Ag/CAC g, 8×16 mesh에서는 41.74 mg Ag/CAC g, 16×30 mesh에서는 42.24 mg Ag/CAC g

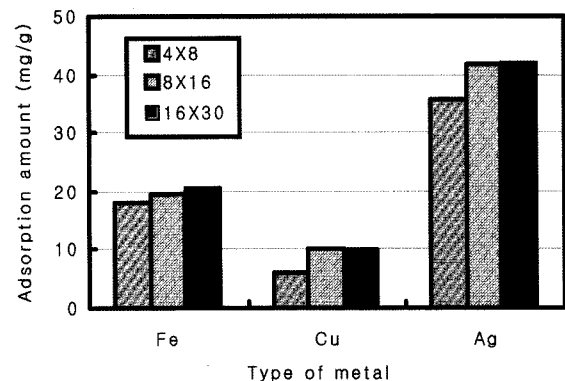


Fig. 1. Amount of metal impregnation with CAC in various mesh size.

g이었다. 3가지 금속은 활성탄 입자의 크기가 작을수록 더 많은 침착이 일어났는데 이는 Table 1에 나타는 바와 같이 입자의 크기가 작을 수록 비표면적이 커지기 때문에 상대적으로 금속이온이 더 많이 침착된 것으로 생각된다.

3.2. 활성탄 종류별 금속 침착량

0.1 M로 제조된 철, 구리, 은 이온 용액에 8×16 mesh 활성탄(CAC)과 산 처리한 활성탄(CAC^a)을 첨가하여 금속 침착량을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2를 보면 산 처리한 활성탄이 산 처리하지 않은 활성탄보다 금속 침착량이 약 1.3배이었다. 이는 Ryu⁸⁾와 손⁹⁾ 등의 실험에서 일반 활성탄에 산 처리시 흡착능력이 증가한다는 연구와 동일한 실험결과를 얻었다. 이는 산 처리시 활성탄내의 불순물이 제거되었기 때문이며 활성탄 표면에 존재하는 표면산소종(surface oxygen group)이 증가하여 활성점의 화학적 성질이 변화되었기 때문으로 판단된다.³⁾ 따라서 산 처리시 물리적 흡착 이외에 화학적 흡착성능이 향상된 것을 알 수 있다. 또한 활성탄에 6 N 염산의 세척으로 인해 미세세공의 일부가 중간세공 및 거대세공으로 전환되었다. 그리고 철, 구리, 은 이온이 가지는 특징에 따라 동일 성분의 활성탄이라도 결합량은 각각 다르게 나타남을 알 수 있다. 실험결과 은이 가장 많이 침착되었으며 철, 구리 순으로 나타났다.

3.3. 비표면적과 세공분포

활성탄 표면에 산 처리와 철, 구리, 은 이온을 침착하여 얻

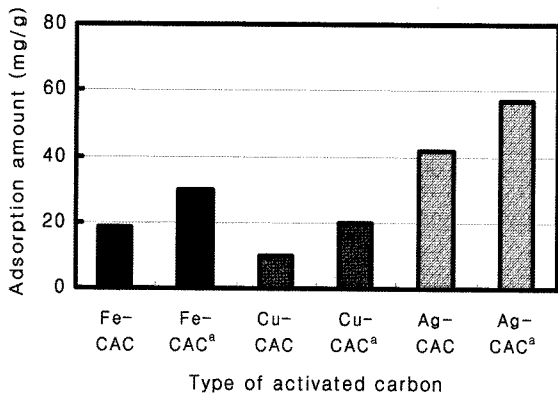


Fig. 2. Amount of metal impregnation with CAC, CAC^a.

Table 3. Specific surface area, pore volume, and average pore size of activated carbon respectively

Item	Specific Surface Area(m ² /g)		Pore Volume(cm ³ /g)				Average Pore Diameter(Å)
	BET	Langmuir	Total	Micro	Meso	Macro	
CAC	1055.10	1395.33	0.6937	0.3914	0.2549	0.0474	27.3962
CAC ^a	1021.36	1376.92	0.7137	0.3556	0.2823	0.0758	30.6137
FeCAC ^a	998.60	1311.96	0.6929	0.3537	0.2719	0.0673	28.7572
CuCAC ^a	1002.32	1325.93	0.7034	0.3544	0.2801	0.0689	28.1202
AgCAC ^a	1012.73	1363.32	0.6888	0.3591	0.2735	0.0562	28.9173

은 활성탄의 특성을 알아보기 위해 수은 압입법과 ASAP 2010을 사용하여 질소를 흡착시키고 BET(Brunauer Emmett Teller) 식¹⁰⁾을 이용하여 측정된 비표면적, 총세공부피, 평균세공직경, 흡착등온선을 Table 3과 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Table 3을 보면 산 처리한 활성탄의 세공부피가 산 처리하지 않은 활성탄보다 증가한 것을 알 수 있다. 이는 산 처리에 의해 미세세공이 발달하여 거대세공으로 확대되거나 주변 미세세공이 하나의 세공으로 합체되어 중간세공으로 전환되었기 때문으로 판단된다. 따라서 실험결과 Miller¹¹⁾의 실험과 동일하게 평균세공직경도 산 처리시 더 크게 증가하였다. 그러나 비표면적을 결정하는 미세세공의 변화로 인해 산 처리시 비표면적이 약간 감소하였다.¹²⁾ 또한 금속을 침착한 경우도 세공과의 결합량에 따라 비표면적이 약간 줄어들었다.

Fig. 3은 압력 변화에 따른 흡착량의 변화를 측정하여 작성한 것으로 흡착등온선의 모양이 Langmuir형으로 나타났다. 이는 금속 침착 후에도 활성탄에 미세세공이 여전히 잘 발달되어있음을 나타낸다.²⁾

산 처리한 활성탄의 표면과 철, 구리, 은 침착에 따른 변화를 알아보기 위하여 각각 활성탄의 미세세공, 중간세공, 거대세공을 측정하여 세공크기별 분포도를 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Fig. 4를 보면 CAC 및 CAC^a는 미세세공, 중간세공, 거대세공이 골고루 잘 발달되어 있으며 산 처리로 인하여 미세세공의 일부가 중간세공 및 거대세공으로 전환된 것을 알 수 있다.

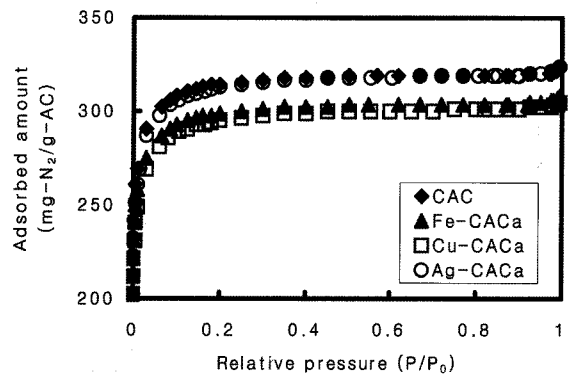


Fig. 3. Adsorption isotherms of N₂ at 77K for Fe, Cu, and Ag impregnated activated carbon.

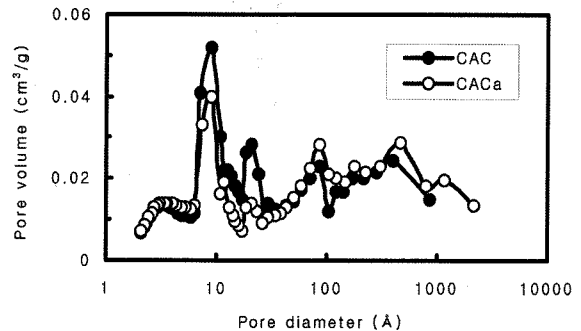


Fig. 4. Pore distribution of CAC, CAC^a.

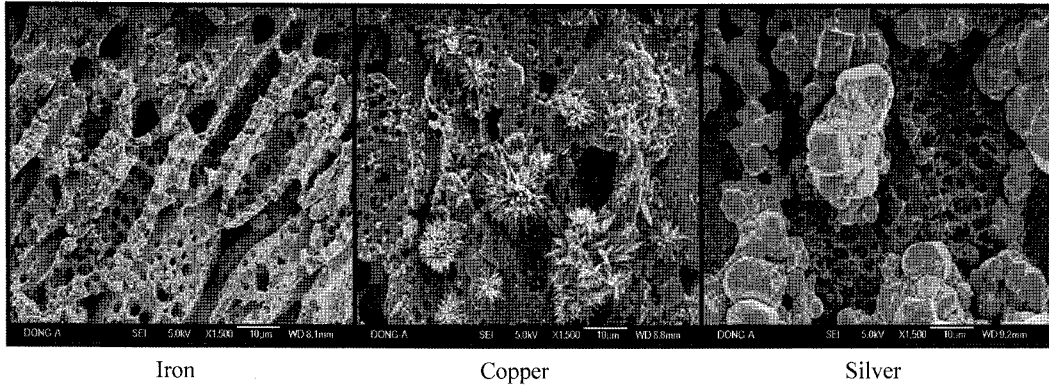


Photo. 1. Scanning electron microscope of metal impregnated after acid treated coconut shell activated carbon.

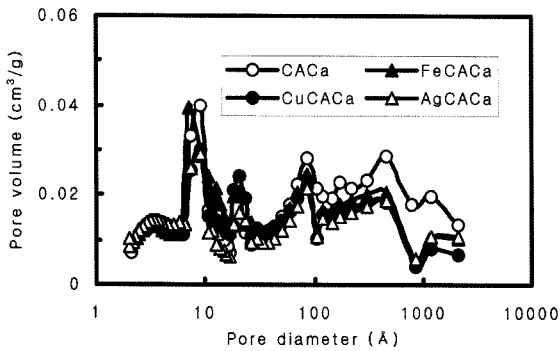


Fig. 5. Pore distribution of metal impregnated CACa.

Fig. 5를 보면 미세세공 용량은 금속 침착 전후의 수치까지 거의 비슷하게 나타났다. 이는 금속이온의 침착이 활성탄 표면과 중간세공에서 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 제조한 금속 침착활성탄의 경우 금속 침착 이후에도 비표면적과 세공 부피 등의 변화가 크게 없고 특히 흡착에 주된 역할을 하는 미세세공이 잘 발달되어 있으므로 특정 유해물질을 함유하는 수처리에 복합적으로 사용할 것으로 기대되어진다.^{7,8,13)}

3.4. 철, 구리, 은 침착활성탄의 표면관찰

철, 구리, 은 이온을 침착한 야자각 활성탄의 표면구조 변화를 보기 위하여 주사전자현미경으로 1,500배 확대하여 촬영한 사진을 Photo. 1에 나타내었다.

Photo. 1의 철 침착활성탄의 주사현미경 사진을 보면 활성탄 표면에 철이 전체적으로 침착되어 있는 것처럼 보이며, 구리의 경우 침형 모양의 결정이 꽃처럼 뭉쳐져 있으며 은의 경우 정방형 모양을 이루고 있다. 이렇게 제조한 금속 침착활성탄의 경우 금속입자의 침착이 주로 중간세공의 흡착에 의해 이루어져 있으므로 고도 정수처리시 활성탄의 흡착능력을 좌우하는 미세세공은 금속이온에 막혀 있는 것이 아니라 일반 활성탄의 특징처럼 잘 발달되어있는 것을 알 수 있다. 따라서 임¹³⁾의 실험에서와 같이 금속 침착활성탄을 수처리에 이용시 미세세공의 흡착력을 이용한 유기물제거와 함께 침착된 철, 구리, 은의 산화력을 이용하여 오염물질을 환원처리 할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 최¹⁴⁾의 실험에서 일반 활성탄으로 제거가 힘들었던 브롬산염을 금속 침착활성탄을 사용하여 높은 제거효율 결과를 가져왔다.

4. 결론

일반 활성탄으로 제거하기 어려운 수중의 특정유해물질 또는 극성물질을 환원제거하기 위하여 입상 활성탄에 산화력이 강한 철, 구리, 은 이온을 침착한 금속 침착활성탄을 제조하여 물성을 조사 분석한 결과 금속별 침착량은 각각 29.66 mg Fe/CACa^a g, 19.96 mg Cu/CACa^a g, 57.18 mg Ag/CACa^a g였으며 산 처리 활성탄의 경우 활성탄내의 불순물 제거와 표면 산소종의 증가에 따라 금속 침착량은 약 1.3배 정도 증가하였다. 또한 금속음이 침착된 활성탄의 경우 일반 활성탄의 중요 특징인 비표면적과 미세세공의 값은 큰 변화없이 유지되었으므로 금속 침착활성탄을 수처리에 이용시 미세세공에 의한 물리적 흡착과 금속염에 의한 화학적 환원제거가 동시에 가능할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Smisek, M. and Cerny, S., "Active carbon manufacture, properties and application," Elsevier, New York(1970).
2. Matesson, J. S. and Sing, K. S. W., "Adsorption, surface area and porosity," Academic Press, London(1982).
3. 김병환, 강민, "산화처리 활성탄의 클로로벤젠 흡착특성," 한국폐기물학회지, 21(4), 319~327(2004).
4. Henning, K. D. and Schafer, S., "Impregnated activated carbon for environmental protection," *Gas Separation and Purification*, 7(4), 235~240(1993).
5. 眞田雄三, 鈴木基之, 藤元, "新版 活性炭," 동화기술(2001).
6. 한국화학연구소, "침착 활성탄소의 제조와 활용에 관한 연구," 과학기술처(1988).
7. 임창혁, "극성오염원에 대해 선택성 흡착능을 가지는 금속도금 처리된 활성탄소 및 이의 제조 방법," 대한민국

- 특허청, 10-1999-0012280(1999).
8. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N., Edie, D. D., "Physical properties of silver-containing pitch-based activated carbon fibers," *Carbon*, **37**, 1619~1625(1999).
 9. 손병관, "산처리 활성탄에 있어서 Cd와 Pb의 흡착특성", 영남대학교 석사학위 논문(1991).
 10. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
 11. Dubinin, M. M., "Chemistry and physics of carbon," 2, 51, Dekker(1966).
 12. 박영태, "핏치계 탄소섬유의 활성화와 흡착특성," 충남대학교 박사학위 논문(1993).
 13. 엄상용, "금속(Ag, Cu, Co)함유 활성탄소섬유의 제조와 Phenol 흡착특성," 충남대학교 석사학위 논문(2000).
 14. 최성우, 박승조, "철, 구리, 은 침착활성탄을 이용한 브롬 산업의 제거", *대한환경공학회지*, 28(2), 178~182(2006).