

pH를 달리하여 제조한 3가철 침착 활성탄에 의한 구리 제거특성 평가

양재규 · 이남희* · 이승목†, **

광운대학교 교양학부 · *(주)선진환경 · **관동대학교 환경공학과

(2008년 1월 14일 접수, 2008년 3월 10일 채택)

Evaluation of the Removal Properties of Cu(II) by Fe-Impregnated Activated Carbon Prepared at Different pH

Jae-Kyu Yang · Nam-Hee Lee* · Seung-Mok Lee†, **

Division of General Education, Kwangwoon University · *Sun-Jin Environment Co. Ltd

**Department of Environmental Engineering, Kwandong University

ABSTRACT : Fe-impregnated activated carbon(Fe-AC) was prepared by Fe(III) loading on activated carbon(AC) in various preparation pH. In order to evaluate the stability of Fe-AC, dissolution of iron from Fe-AC in acidic conditions was measured. In addition, batch experiments were conducted to monitor the removal efficiency of copper by Fe-AC. Results of stability test for Fe-AC showed that the amount of extracted iron increased with contact time but decreased with increasing solution pH. The dissolved amount of iron gradually increased at solution pH 2 and finally 13% of the total iron loaded on activated carbon was extracted after 12 hr. However dissolution of iron was negligible over solution pH 3. Removal of Cu(II) by Fe-AC was greatly affected by solution pH and was decreased as solution pH increased as well as initial Cu(II) concentration decreased. Surface complexation modeling was performed by considering inner-sphere complexation reaction and using the diffuse layer model with MINTEQA2 program.

Key Words : Activated Carbon, Adsorption, Copper, Fe(III), Impregnation

요약 : 본 연구에서는 다양한 pH 조건에서 활성탄에 Fe(III)를 침착시킨 Fe-침착활성탄(Fe-AC)을 제조하였으며, 제조한 Fe-AC가 여과재질로서의 안정성 유무를 파악하기 위하여 내산성 실험을 수행하였다. 또한 Fe-AC의 중금속 제거능을 파악하기 위하여 회분식 실험을 수행하였다. 흡착제의 안정성 실험결과 모든 pH 조건에서 시간이 지날수록 철의 용출량은 증가하였지만, 용액의 pH가 높아질수록 철의 용출량이 감소하는 경향을 보였다. 용액의 pH를 2로 고정했을 경우 시간경과에 따라 철의 용출량이 점차 증가하여 12시간 후에는 Fe-AC에 함유된 총 철 함량의 13%가 용출되었으나, pH 3 이상에서 철의 용출량은 급격히 줄어들어서 무시할 수 있는 것으로 나타났다. 회분식 실험결과 Fe-AC에 의한 Cu(II) 제거는 흡착질의 농도가 감소하고 용액의 pH가 증가할수록 Cu(II)의 제거율은 증가하는 경향을 보였다. 모델링에 의한 흡착결과 예측은 이중확산층 이론에 의한 inner-sphere type의 표면착물화를 고려하여 MINTEQA2 프로그램을 사용하여 실시하였다.

주제어 : 활성탄, 흡착, 구리, Fe(III), 침착

1. 서론

국내의 4대강 및 기타 하천에 유입되는 산업폐수 중 중금속 및 특정 유해물질을 함유한 특정폐수는 하루에 약 200만 톤 이상, 산업폐수는 640여 만 톤이 배출되고 있다.¹⁾ 이 중 구리는 전기도금, 건설, 교통설비 및 전기산업 등에서 광범위하게 사용되고 있으며, 이러한 구리함유 폐기물이 수계에 오염되면 먹이사슬을 통해 연쇄축적 및 직접적으로 인체 내로 흡수될 경우 아주 강한 지속성 때문에 인체에 영향을 나타낼 수 있다.²⁾ 일반적으로 중금속 이온들은 중성 pH 영역의 토양에 대한 강한 흡착성능 때문에 지표수 및 지하수를 통한 중금속이온들의 이동성은 크지

않다고 알려져 있다. 그렇지만 토양 및 수계의 여러 자연 환경에서 뿐만 아니라 산업폐수의 경우에는 보통 여러 유기 킬레이트 작용제들이 중금속 이온들과 같이 존재하게 되어 중금속이온들의 거동 및 처리에 영향을 주게 된다.³⁾

수서 생태계를 보호하고 중금속물질에 의한 오염을 방지하기 위하여, 산업폐수로부터 중금속을 제거하기 위한 많은 연구들이 수행되고 있다. 이중 현재까지 실용화되었거나 연구되고 있는 것은 응집침전법, 이온교환법, 흡착법, 산화환원법, 전기분해법, 중화법 및 추출법과 같은 물리화학적 처리방법들이 있으며, 이중 응집침전법과 이온교환수지를 이용한 중금속제거가 가장 널리 이용되고 있다. 응집침전법은 설치가 용이하고 유지비용과 에너지 소모가 상대적으로 낮은 장점을 지니고 있으나, 처리효율이 낮아 엄격한 규제조건에 대처하기 부적당하고 처리부산물로 다량의 슬러지가 발생하여 슬러지 폐기처리에 많은 문제점

† Corresponding author

E-mail: leesm@kwandong.ac.kr

Tel: 033-649-7535

Fax: 033-642-7635

을 발생시킨다. 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 있다. 따라서 이들 외의 다른 처리방법들에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 흡착은 수용액으로부터 미량의 중금속들을 제거하기 위한 한 가지 방법으로 적당한 것으로 알려져 있으며 금속산화물, 활성탄, fly ash, peat, 활성슬러지, 폐슬러지를 이용한 흡착제의 개발이 다방면으로 연구되어 왔다.^{4~6)}

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 왔으며,^{7,8)} 최근에는 활성탄을 다기능성을 가진 여과재질로 활용하기 위해 기존의 활성탄에 금속 또는 금속 촉매가 처리된 활성탄을 개발하고 이를 수처리용 흡착제로 응용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{9,10)} 그 중의 한 방법이 활성탄기공 내에 3가철을 침착시켜 중금속 및 유기물이 복합적으로 오염된 지역에 적용하는 기술이 다양하게 연구되고 있다. 유목련 등¹¹⁾은 이러한 연구의 초기단계로서 pH 9에서 입상활성탄에 3가철을 침착시켜 Fe-침착 활성탄(Fe-AC)을 제조하는 방법, Fe-AC의 안정성 및 Cu(II) 제거능에 대한 연구결과를 발표한바 있다. 그런데 Fe-AC 제조시의 주요 변수 중의 하나가 반응용액의 pH가 되며 pH 변화에 따라서 활성탄에 대한 3가철의 침착량 변화 및 Cu(II) 제거능에 변화를 줄 수 있어서 반응용액의 pH를 달리하여 Fe-AC를 제조함에 따른 최적 조건 도출과 Fe-AC에 의한 Cu(II) 제거시 Fe-AC의 표면특성을 고려한 제거메커니즘에 대한 체계적인 후속연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 다양한 pH 조건에서 활성탄에 Fe(III)를 침착시킨 Fe-침착 활성탄(Fe-AC)을 제조하였다. 제조한 Fe-AC의 여과재질로서의 안정성을 조사하기 위하여 내산성 실험을 실시하고 최적 제조조건을 도출하였다. 또한, 최적 조건에서 다양한 농도의 중금속이온(Cu(II)) 및 용액의 pH 변화에 따른 흡착특성을 조사하였으며 모델링에 의한 흡착결과를 시뮬레이션 하기 위하여 MINTEQA2/PRODEFA2 프로그램을 사용하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 활성탄은 Calgon사의 입상활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)으로 12~40 mesh 체거름하여 그 중 14~16 mesh를 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄은 증류수를 사용하여 세공 내의 미분을 제거하였

으며, dry oven에 넣고 105±5°C에서 건조한 후 철 침착용 지지체로 이용하였다.

흡착질은 CuSO₄·5H₂O(Duksan Pure Chemical Co.)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)로 1,000 ppm의 저장용액을 제조한 후, 각 흡착 실험시 농도에 맞게 희석하여 사용하였다.

2.2. Fe(III) 침착활성탄 제조

Fe(III) 침착활성탄(Fe-AC) 제조시 철 용액은 FeCl₃·6H₂O(Duksan Pure Chemical Co.)를 이용하였으며, 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 4로 조절한 철용액 1 L를 삼각플라스크에 나누어 담고 항온진탕기에서 100°C로 교반하면서 수분이 90% 이상 증발될 때까지 진행하였다. 수분이 증발된 슬러리에 초순수를 사용하여 침착이 되지 않은 철을 제거하고 남은 슬러리를 105±5°C oven에서 24시간 건조하였다.

2.3. 실험방법

Fe-AC에 포함된 Fe 총함량을 조사하기 위하여 미국 EPA의 분석방법 3050B를 이용하여 Fe-AC로부터 Fe의 용출을 수행하였다. 모든 실험의 분석은 원자흡광광도계(Shimadzu AA-680)를 이용하여 측정하였다.

Fe-AC의 안정성을 조사하기 위하여 pH를 2, 3, 4로 조정된 용액 100 mL에 0.2 g의 Fe-AC를 첨가한 후 철의 용출량을 일정 시간간격(0.5, 1, 2, 4, 6, 12 hr)으로 채취하여 조사하였다. 실험이 끝난 시료는 즉시 Gelman사의 0.2 μm 여과지를 사용하여 Fe-AC 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 원자흡광광도계를 사용하여 용출되는 Fe의 농도를 측정하였다.

Fe-AC를 흡착제로 사용하여 pH 및 흡착질 Cu(II) 농도 변화에 따른 Cu(II) 흡착실험을 회분식 방법으로 실시하였다. pH별 흡착실험을 위해 여러 개의 125 mL 삼각플라스크에 Fe-AC를 0.2 g을 주입하고, Cu(II) 용액을 100 mL씩 첨가한 후 초기 pH를 각각 1~11로 조정하였다. 이때 흡착질에 따른 흡착제의 농도는 2 g/L이며, Cu(II) 용액의 농도는 1.0×10⁻⁵ M부터 1.0×10⁻⁴ M까지 변화를 주어 항온진탕기 25°C에서 약 24시간 반응시켰다.

미국환경청(U.S. EPA)에서 개발된 MINTEQA2/PRODEFA2 프로그램을 사용하여 Fe-AC 표면에 대한 Cu(II) 흡착에 대한 정량적 예측을 실시하였다. 흡착 예측시 확산층(Diffuse layer) 이론을 적용하여 흡착에 미치는 표면하전 효과를 고려하였다. BET 법으로 측정된 Fe-AC의 비표면적은 1,018 m²/g이었으며, 산·염기 적정법을 통한 Fe-AC 표면의 반응점은 1.93×10⁻⁵ mol/g이고, pK_{a1} 및 pK_{a2}는 각각 6.5 및 8.5로 얻어졌다. 그리고 본 연구에서 Fe-AC 흡착제는 균일한 에너지를 갖는 표면에 단일종의 흡착점으로 이루어

Table 1. Physicochemical characteristics of Fe-AC

Characteristics	Description
pKa1	6.5
pKa2	8.5
Surface sites(Ns)	1.93×10^{-5} mol/g
Specific surface area	1,018 m ² /g
Micropore Volume	0.468 cm ³ /g

져 있는 것과 하전을 띄지 않은 Fe-AC 표면은 Fe-OH로 이루어져 있는 것으로 가정하였다. 실험에 사용한 Fe-AC의 물리화학적 특성은 Table 1에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. pH 변화에 따라 제조한 Fe-AC 철함량 분석

Fig. 1은 각각의 다른 pH 조건에서 제조한 Fe-AC에 함유된 철의 함량을 EPA 3050B 방법을 적용하여 용출시킨 후 원자흡광광도계를 이용하여 측정된 결과를 비교 도시하였다. 전반적으로 활성탄 표면에 대한 철의 코팅량은 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, pH가 1, 2, 3일 때의 철 함량은 10,000 mg/kg 이상으로 다른 pH 조건에서 제조한 Fe-AC에 비하여 상대적으로 높은 함량을 보였다. 이러한 이유는 낮은 pH 조건하에서는 대부분의 철용액이 Fe³⁺의 형태로 존재하고 pH가 증가할수록 Fe³⁺가 수산화기와 반응하여 침전물 형태로 존재하기 때문에 활성탄 내부로의 접근성이 떨어진 것에 기인하여 나타난 결과로 판단된다.

3.2. Fe-AC의 안정성

제조한 흡착제의 안정성을 조사하기 위하여 pH 4에서 제조한 Fe-AC를 증류수에 첨가한 후 용액의 pH를 2, 3, 4로 고정시키고 시간변화에 따른 Fe-AC의 안정성(내산성)을 조사한 결과 Fig. 2와 같이 나타났다. 시간이 지날수록 pH를 달리하여 제조한 Fe-AC로부터 철의 용출량은 증가

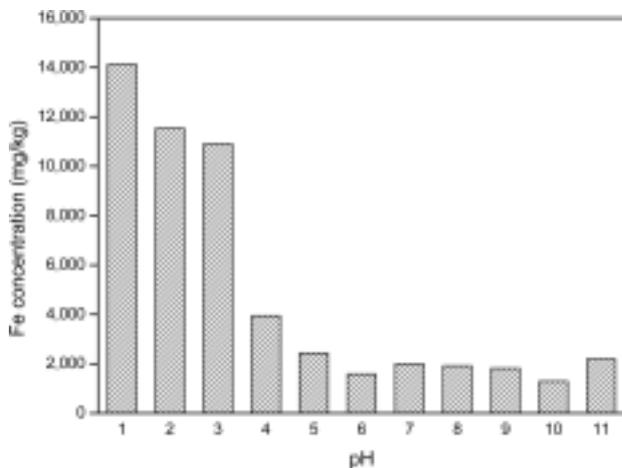


Fig. 1. Fe content on Fe-AC prepared at different pH.

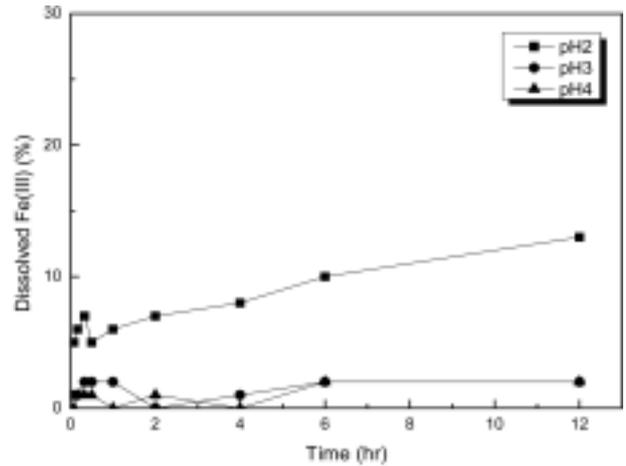


Fig. 2. Stability test of Fe-AC at different solution pH.

하였지만, 용액의 pH가 높아질수록 용출량은 감소하는 경향을 보였다. 용액의 pH를 2로 고정했을 경우 시간 경과에 따라 철의 용출량이 점차 증가하여 12시간 후에는 Fe-AC에 함유된 총 철 함량의 13%가 용출되었으나, 이에 비해 pH 3 이상에서는 모든 시간대에서 철의 용출량은 무시할 수 있을 정도의 미량 혹은 원자흡수분광기의 검출한계 이하로 나타났다. 이러한 시험결과는 Fe-AC를 일반폐수 처리를 위한 흡착제 및 여과재질로 사용할 수 있음을 제시하는 것이다.

3.3. 제조 pH별 Fe-AC의 Cu(II)제거 경향

pH를 달리하여 제조한 Fe-AC의 중금속(Cu(II)) 흡착능을 조사하기 위하여 초기 pH를 4로 조정된 Cu(II) 합성폐수(7.5×10^{-5} M) 처리에 적용하여 흡착능을 조사한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. Fe-AC에 의한 Cu(II)의 제거 경향을 살펴보면 pH 3 이상에서 제조한 흡착제는 약 80% 이상의 Cu(II) 제거능을 보였으며, pH 1 및 2에서 제조한 Fe-AC는 다른 pH 영역에서 제조한 흡착제에 비하여 상대적으로 낮은 제거 경향을 나타냈다. 이러한 경향은 pH 3

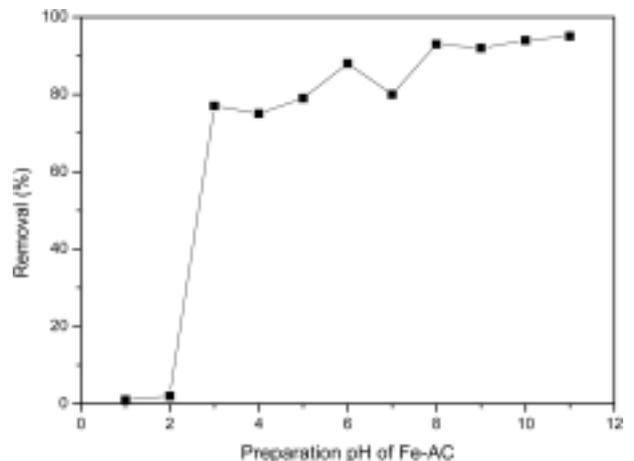
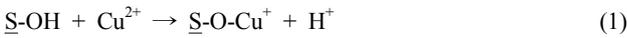


Fig. 3. Removal of 7.5×10^{-5} M Cu(II) by Fe-AC prepared at different solution pH.

이상에서 제조한 Fe-AC는 이들보다 낮은 pH에서 제조한 흡착제를 보다 높은 알카리도를 유지하고 있어서 구리 흡착반응 후 용액의 pH가 5.5 이상으로 증가하여 흡착반응과 함께 침전이 동시에 일어난 결과로 판단된다. 침전물 생성 가능성은 지구화학종 분화 예측 프로그램인 MINTEQA2에 의해서 이론적으로 확인할 수 있었다. pH 1 및 2에서 제조한 Fe-AC를 사용한 경우에는 흡착반응 후에 용액의 pH가 3 이하로 떨어져서 용액 내에 존재하는 Cu(II)는 대부분 자유 2가 구리인 Cu²⁺ 형태로 용존되어 있어서 주요 제거 메커니즘이 흡착반응에 기인하여 나타난 결과로 사료된다. 금속산화물에 의한 용존 Cu²⁺의 제거능은 일반적으로 용액의 pH가 증가할수록 증가하는 것으로 알려져 있으며 아래의 반응식 (1)과 같은 흡착 메커니즘에 의해서 이루어지는 것으로 알려져 있다.^{3,12)}



여기서 S-OH는 중금속들의 흡착에 관여하는 금속산화물 표면의 반응점을 나타낸다. pH 변화에 의한 Fe-AC 제조시의 철 함량 및 구리 제거능 실험결과를 토대로 할 때, 흡착제 제조를 위한 최적 제조 pH는 3인 것으로 나타났으나, Fe-AC의 안정성에 대한 안전을 및 제조시의 pH 조정에 따른 산 소모량을 고려하여 중금속제거를 위한 회분식 실험은 pH 4에서 제조한 흡착제를 사용하였다.

3.4. Fe-AC와 AC의 Cu(II) 제거경향 비교

Fe-AC와 AC의 Cu(II) 제거능을 비교하기 위하여 AC와 pH 4에서 제조한 Fe-AC를 이용하여 흡착실험을 수행하였다. pH별 흡착실험을 위해 초기 pH를 각각 1~11로 조정하였으며, 최종 pH를 측정하여 실험 결과에 이용하였다. 이때 흡착질에 따른 흡착제의 농도는 2 g/L, Cu(II)의 농도는 5.0 × 10⁻⁵ M로 조정하였다. Fig. 4와 같이 5.0 × 10⁻⁵ M Cu(II)를 사용한 흡착실험에서 AC 및 Fe-AC 모두 pH 7.5 이상에서 100%에 가까운 Cu(II) 제거능을 보였으나, pH

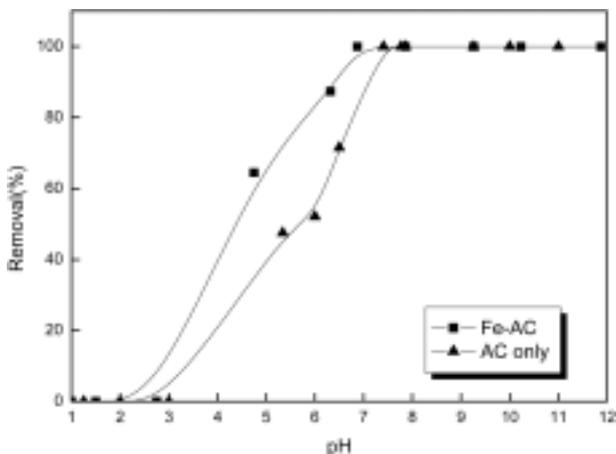


Fig. 4. Removal of 5.0 × 10⁻⁵ M Cu(II) by Fe-AC and AC only.

7 이하에서는 Fe-AC를 사용한 Cu(II) 제거효율이 AC에 비해 약 15% 정도 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 유 등¹¹⁾이 pH 9에서 제조한 Fe-AC와 철 침착 전의 AC를 흡착제로 사용하여 용액의 pH 변화에 따른 Cu(II) 제거에서 나타난 거의 모든 pH 범위에서 Fe-AC가 활성탄 자체만에 의한 Cu(II) 제거능 보다 우수하다는 것과 유사하였다. 따라서 흡착제로 AC를 사용하는 것보다 Fe-AC를 사용함에 따라 침착된 산화철의 부가적인 흡착특성에 의해 일반적으로 중금속 제거능은 보다 향상된다는 것을 알 수 있었다.

3.5. Cu(II) 농도 및 pH 변화에 따른 흡착실험

pH 4에서 제조한 Fe-AC를 이용하여 Cu(II)농도 변화에 따른 제거경향을 알아본 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. pH별 흡착실험을 위해 초기 pH를 각각 1~11로 조정하였으며, 최종 pH를 측정하여 실험 결과에 이용하였다. 이때 흡착질에 따른 흡착제의 농도는 2 g/L이며, Cu(II) 용액의 농도는 1.0 × 10⁻⁵ M부터 1.0 × 10⁻⁴ M까지 변화를 주었으며, 25°C로 유지된 항온진탕기 내에서 24시간 반응시켰다.

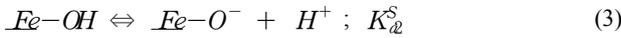
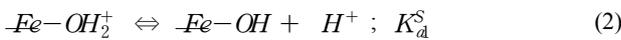
실험결과 흡착질의 농도가 증가할수록 백분율로 얻어진 Cu(II)의 제거율은 감소하였으며, pH가 증가할수록 Cu(II)의 제거율은 증가하는 일반적인 흡착 경향을 보였다. 특히, 1.0 × 10⁻⁵ M Cu(II) 농도를 사용한 흡착실험에서는 pH 5에서 약 90%의 흡착능을 보였지만 유사한 pH 영역에서, 5.0 × 10⁻⁵ M 및 1.0 × 10⁻⁴ M Cu(II) 농도를 사용하였을 때에는 각각 약 70% 및 40%의 흡착능을 보였고 pH 6.5 이상에서는 모든 농도에서 90% 이상의 높은 제거경향이 나타났다. Cu(II)의 농도가 증가할수록 흡착곡선이 높은 pH 쪽으로 이동하는 것은 흡착제의 일정한 흡착용량에 비해 흡착질의 농도가 상대적으로 높아짐에 기인한 것이다. pH 6.5 이상에서, 특히 Cu(II)의 농도가 증가함에 따라, 제거율이 크게 증가하는 원인은 pH 증가에 따라 Cu(II)의 침전이 흡착과 동시에 일어나기 때문인 것으로 여겨진다. 이는 Fe-AC의 pH_{zpc}가 7.5 임에도 대부분의 구리가 pH_{zpc} 이하에서 제거되는 것으로서 흡착제 표면의 반응점과 흡착질 구리이온 사이에는 inner-sphere형의 강한 표면착화합물이 생성됨을 추정할 수 있다. 이러한 inner-sphere형의 강한 표면착화합물 형성은 goethite, hematite 그리고 lepidocrocite와 같은 철(수)산화물에 대한 구리의 흡착에서도 알려져 있다.¹³⁾ 그리고 김근한 등¹²⁾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 생성됨을 제시하였다.

3.6. Fe-AC에 대한 Cu(II) 흡착의 모델 예측

Fe-AC에 대한 Cu(II)의 흡착모사를 위한 표면착화모델링을 위해 MINTEQA2 프로그램을 사용하였다. 이 프로그

램에는 diffuse layer model, constant capacitance model 그리고 triple layer model 들이 포함되어 있다. 여러 모델 중 흡착제와 흡착질간의 착물형성이 inner-sphere type으로 이루어지는 것과 이중 확산층 이론에 의해서 개발된 diffuse layer model을 사용하여 흡착실험 결과를 모사하고자 하였다. 수용액과 Fe-AC 계면에서의 Cu(II) 흡착현상을 diffuse layer model로서 모사하기 위하여 먼저 흡착제의 산-염기 특성과 관련한 표면결합상수, 표면반응점 및 비표면적 등의 값을 측정하였다. 그리고는 실험적으로 얻어진 Cu(II)의 흡착경향을 잘 예측하는 Cu(II)의 표면결합상수 값을 구하도록 하였다.

Fe-AC내의 산화철은 물의 경계면에서 다음 반응식에 의해 산-염기 이중성을 가진다.



여기서 $Fe-OH_2^+$, $Fe-OH$, 그리고 $Fe-O^-$ 는 양하전, 중성, 그리고 음하전을 띤 Fe-AC내 산화철 표면을 각각 나타낸다.

pH 변화에 따른 산화철 표면하전 분포는 금속이온, 유기물, 그리고 금속-배위자 착물의 흡착에 중요한 역할을 한다. Table 1에 있는 것처럼 Fe-AC의 pK_{a1} 및 pK_{a2} 는 각각 6.5 및 8.5이다. 따라서 중성 pH범위에서 Fe-AC는 대부분 하전을 띄지 않은 $[Fe-OH]$ 상태로 존재하지만 강산 조건에서는 $[Fe-OH_2^+]$, 그리고 강염기조건에서는 $[Fe-O^-]$ 가 지배적으로 존재한다. 확산모델에 의한 표면하전효과 고려시, 상기 식 (2) 및 (3)은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{[Fe-OH][H^+]}{[Fe-OH_2^+]} = K_{a1}^{S(app)} = K_{a1}^{S(int)} \exp[F\psi/RT] \quad (4)$$

$$\frac{[Fe-O^-][H^+]}{[Fe-OH]} = K_{a2}^{S(app)} = K_{a2}^{S(int)} \exp[F\psi/RT] \quad (5)$$

여기서 $K_{a1}^{S(int)}$ 및 $K_{a2}^{S(int)}$ 는 고유표면 결합상수(intrinsic surface complexation constant)들이며 $K_{a1}^{S(app)}$ 및 $K_{a2}^{S(app)}$ 는 표면하전에 종속적인 실제표면 결합상수(apparent surface complexation constant)들이다. 그리고 ψ 는 표면 포텐셜(surface potential)로서 표면반응점 근처와 용액상에 있는 H^+ 의 활동도(activity)에 직접적으로 의존한다. 모델예측을 위해 사용된 여러 표면반응식은 Table 2에 나타나 있으며 용액상의 구리화합물들의 산 해리상수 값들은 Table 3과 같다. 이들 값들은 모두 이온세기 0일 때로 환산된 값들이며 MINTEQA2 프로그램 운영시 지정된 이온세기에 의한 활동도계수(activity coefficient) 값으로 보정되어 실험조건에서의 흡착결과를 예측하는데 사용되었다.

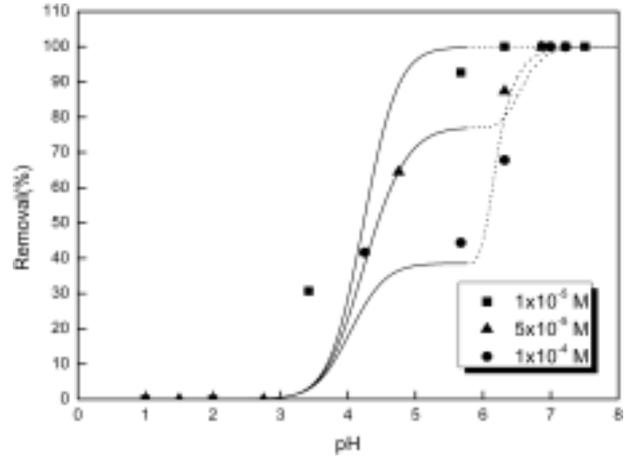


Fig. 5. Removal of Cu(II) onto Fe-AC with variation of Cu(II) concentration and pH(Solid lines represent model prediction through adsorption and dashed lines represent model prediction through adsorption and precipitation).

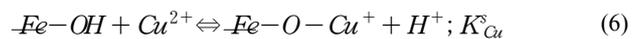
Table 2. Surface complexation reactions of iron oxides used in adsorption modeling employing the diffuse layer model(I = 0 M)

No.	Reactions	Log K_{int}^S
1	$Fe-OH + H^+ \rightleftharpoons Fe-OH_2^+$	6.5
2	$Fe-OH \rightleftharpoons Fe-O^- + H^+$	-8.5
3	$Fe-OH + Cu^{2+} \rightleftharpoons Fe-O-Cu^+ + H^+$	2.7

Table 3. Some important solution speciation reactions used in adsorption modeling(T = 25°C, I = 0 M)

No.	Reactions	Log K
1	$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)^+ + H^+$	-8.0**
2	$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_2 + 2H^+$	-16.2**
3	$Cu^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_3^- + 3H^+$	-26.8**
4	$Cu^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$	-39.9**

Cu(II)의 흡착이 흡착제의 pH_{zpc} (전체 표면하전의 합이 0을 갖는 pH)인 7.5 이하에서 일어난 것과 흡착 후 pH가 초기 값보다 감소한 것으로 보아 Cu^{2+} 와 Fe-AC 사이의 반응은 다음 식에서와 같이 Cu(II)와 Fe-AC 표면의 hydroxyl기 사이에 inner-sphere type의 착물형성이 이루어지는 것으로 가정하였다.



$$\frac{[Fe-O-Cu^+][H^+]}{[Fe-OH][Cu^{2+}]} = K_{Cu}^{S(app)} = K_{Cu}^{S(int)} \exp[-F\psi/RT] \quad (7)$$

여기서 지수 항은 흡착제 표면으로부터 bulk 용액 상으로 정전기적 상호작용을 극복하고 이동시키는데 필요한 자유에너지 항이다.

흡착제가 들어있지 않은 Cu(II) 함유 용액에서 수화된 Cu^{2+}

화학종의 분포는 pH에 따라 달라진다(Table 3). 그러므로 모델예측에서는 다음과 같은 물질수지 식에 의해서 모든 화학종의 농도를 계산하였다.

• Cu(II) 물질수지

$$[Cu(II)] = [Cu^{2+}] + [Cu(OH)^+] + [Cu(OH)_2] + [Cu(OH)_3^-] + [Cu(OH)_4^{2-}] + [Fe-O-Cu^+] \quad (8)$$

• Fe-AC 표면 물질수지

$$[N_s] = [Fe-OH_2^+] + [Fe-OH] + [Fe-O^-] + [Fe-O-Cu^+] \quad (9)$$

식 (9)는 다음과 같이 재 표현될 수 있다.

$$[Fe-OH] = \frac{[N_s] - [Fe-O-Cu^+]}{[H^+]/K_{a(app)}^s + 1 + K_{a(int)}^s/[H^+]} = \frac{[N_s] - [Fe-O-Cu^+]}{[H^+] \exp[-F\Psi/RT]/K_{a(int)}^s + 1 + K_{a(int)}^s \exp[F\Psi/RT]/[H^+]} \quad (10)$$

[Fe-O-Cu⁺]는 실험에 의해 결정되므로 [Cu²⁺]는 식 (8)과 Table 3의 수화된 화학종들의 생성상수(formation constant) 들에 의해서 계산될 수 있다. K_{Cu^s(app)} 값은 식 (7)에 있는 각항의 농도를 알면 결정할 수 있으며, K_{Cu^s(app)} 값은 surface potential, Ψ,에 따라 가변적임을 알 수 있다. 그러므로 K_{Cu^s(int)} 값은 exp[-FΨ/RT]이 1이 될 때의 K_{Cu^s(app)} 값에 해당된다. Fe-AC의 고유표면결합상수는 surface potential 을 고려한 식 (7)을 사용하여 여러 pH 범위에서 얻어진 계산치들이 흡착 실험결과와 가장 잘 부합되는 값으로 결정한다. 그러므로 K_{Cu^s(int)} 값은 MINTEQA2 프로그램에 의해서 시행착오 방법으로 구하였다.

세 가지 구리농도에서 얻어진 구리제거 실험결과들과 비교하였을 때, 모델링에 의한 구리흡착예측(Fig. 5의 실선)은 pH 6 이하에서는 세 가지 농도 모두 비교적 잘 일치하였다. 그렇지만 pH 6 이상에서 5 × 10⁻⁵ M 및 1 × 10⁻⁴ M의 경우, 모델링에 의한 Cu(II)의 흡착은 실험치에 비해 크게 벗어났다. MINTEQA2에 의한 시뮬레이션 결과, 5 × 10⁻⁵ M 및 1 × 10⁻⁴ M에서는 pH 6 이후에 일부 구리가 침전되는 것으로 예측되었다. 따라서, 흡착 및 침전을 모두 고려한 제거율을 도시한 결과(Fig. 5의 점선), 구리제거에 대한 모델 예측치는 모든 pH 범위에서 실험치와 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결론

입상활성탄을 이용하여 철(III) 침착활성탄을 제조하여 중금속이온(Cu(II))에 대한 흡착특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 활성탄 표면에 대한 철의 침착량은 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, pH가 1, 2, 3일 때의 철 함량은 10,000 mg/kg 이상으로 다른 pH 조건에서 제조한 Fe-AC에 비하여 상대적으로 높은 함량을 보이는 것으로 나타났다.

2) pH 3 이상에서 제조한 Fe-AC에 의한 Cu(II)의 제거율은 약 80% 이상인 것으로 나타났으며, pH 1 및 2에서 제조한 Fe-AC는 높은 철 침착량을 보였지만 흡착제가 강한 산성을 띄고 있어 다른 pH 영역에서 제조한 흡착제에 비하여 상대적으로 낮은 Cu(II) 제거율을 보였다.

3) 흡착제의 안정성 실험결과 시간이 지날수록 철의 용출량은 증가하고, 용액의 pH가 높아질수록 용출량이 감소하는 경향을 보였다. 이러한 안정성 실험결과를 토대로 볼 때 Fe-AC를 pH 3 이상의 중금속 함유 오염수 처리를 위한 흡착제 및 여과재질로 사용할 수 있다고 판단된다.

4) 흡착제 제조시 활성탄에 대한 Fe(III)의 침착량만을 고려하였을 때 최적조건은 pH 3 이하에서 제조한 Fe-AC인 것으로 나타났으나, Fe-AC의 안정성에 대한 안전을 및 제조시의 pH 조정에 따른 산 소모량과 중금속제거를 위한 회분식 실험에서의 pH 변화에 따른 제거율의 변화 등을 고려할 때 pH 4에서 제조한 흡착제가 최적인 것으로 나타났다.

5) Fe-AC에 의한 Cu(II) 제거는 흡착질의 농도가 증가할수록 제거율은 감소하였으며, pH가 증가할수록 Cu(II)의 제거율은 증가하는 것으로 나타났다.

6) pH 4에서 제조한 Fe-AC와 AC의 Cu(II) 제거경향을 비교해본 결과 pH 7 이하에서는 Fe-AC가 AC보다 약 15% 정도 높은 제거효율을 보여서 침착된 Fe(III)가 활성탄 자체면에 의한 Cu(II) 제거율 이외의 부가적인 제거율을 갖도록 하는 것이 확인되었다.

7) 모델링에 의한 구리흡착예측 결과 pH 6 이하에서는 비교적 잘 일치하였으며, MINTEQA2에 의한 시뮬레이션 결과, 5 × 10⁻⁵ M 및 1 × 10⁻⁴ M에서는 pH 6 이후에 일부 구리가 침전되는 것으로 예측되어 흡착 및 침전을 모두 고려한 제거율을 도시한 결과, 구리 제거에 대한 모델 예측치는 모든 pH 범위에서 실험치와 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

위와 같이 Fe-AC를 중금속 제거용 흡착제로서 이용하기 위한 연구는 AC만을 흡착제로 이용하는 것보다 중금속 흡착효율 향상 측면에서 연구가치가 높으며, 구체적이고 지속적인 연구가 필요한 분야라고 사료된다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지역혁신 인력양성사업(과제번호: TG-05-003) 지원의 일부로 수행된 연구이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 윤영상, 최순범, 원성욱, “중금속 폐수처리를 위한 기술개

- 발현황 및 장단점 분석,” 대한DICER TechInfo Part I, **3**(7), 68~85(2004).
2. 이학성, 서정호, 이경래, 윤태경, “해조류를 충전한 고정층 칼럼에서 중금속이온의 연속적 흡착,” 대한환경공학회지, **25**(7), 832~837(2003).
 3. 양재규, 이승목, “Cu(II)/EDTA 몰비 변화에 따른 TiO₂에 의한 Cu(II)의 흡착,” 대한환경공학회지, **21**(12), 2235~2245(1999).
 4. 김근한, 이일영, 최봉중, 이승목, 김승호, “수산물과 불가사리를 이용한 폐광폐수처리,” 대한환경공학회지, **24**(3), 489~497(2002).
 5. 김명진, 안규홍, 정예진, “토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형,” 대한환경공학회지, **25**(4), 407~414(2003).
 6. 장암, 김원태, 김인수, “Fly ash를 이용한 폐광산 광미의 중금속 고정화,” 한국폐기물학회지, **15**(3), 169~177(1999).
 7. 이승우, 배상규, 권준호, 나영수, 안창덕, 윤영삼, 송승구, “활성탄의 세공구조와 Acetone vapor 흡착특성의 상관관계,” 대한환경공학회지, **27**(6), 620~625(2005).
 8. Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S. R., Tamon, H., “Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes,” *Water Res.*, **38**(7), 1791~1798(2004).
 9. Reed, B. E., Vaughan, R. L., and Jiang, L., “As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon,” *J. Environ. Eng.*, **126**(9), 869~873(2000).
 10. Vaughan, R. L., Reed, B. E., “Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach,” *Water Res.*, **39**(6), 1005~1014(2005).
 11. 유목련, 양재규, 이승목, 김근한, “3가철 침착활성탄의 안정성 및 구리흡착특성 평가,” 한국물환경학회지, **22**(2), 328~332(2006).
 12. 김근한, 신인수, 최봉중, 이승목, 양재규, “TiO₂에 의한 Cu(II)-EDTA 흡착에서 음이온물질 및 pH의 영향,” 대한환경공학회지, **25**(5), 644~649(2003).
 13. 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**, 2623~2637(2004).