

금속담지 활성탄의 인산염 흡착특성

Phosphate Adsorption on Metal-Impregnated Activated Carbon

황민진 · 황유식[†] · 이원태*

Min-Jin Hwang · Yu Sik Hwang[†] · Wontae Lee*

안전성평가연구소 미래환경연구센터 · *금오공과대학교 토목환경공학부

Future Environmental Research Center, Korea Institute of Toxicology

*Department of Civil & Environmental Engineering, Kumoh National Institute of Technology

(Received November 10, 2015; Revised November 26, 2015; Accepted November 30, 2015)

Abstract : Oak wood based activated carbon was modified with surface impregnation of Fe³⁺ and Al³⁺ metal ions mixture for enhancements of phosphate adsorption capacity in aqueous solution. The phosphate adsorption capacity of the prepared metal impregnated carbon (MC) was about 8 times higher than that of the original activated carbon (OC). Adsorption equilibrium capacities of the phosphate increased with increasing system temperature. The adsorption equilibrium isotherm of phosphate on the prepared MC could be represented by the Langmuir equation. Thermodynamic parameters also indicated that adsorption system was spontaneous and endothermic reaction. The internal diffusion coefficient was measured to analyze the adsorption behavior and kinetic rate. To determine the internal diffusion coefficient, pore diffusion model (PDM) was employed and the result was in good agreement with experimental data.

Key Words : Adsorption, Phosphate, Metal Impregnation, Activated Carbon

요약 : 수계에 존재하는 인산염의 흡착제거 용량을 향상시키기 위하여, 참나무 기반 활성탄을 제조하였으며, 이때 Fe³⁺와 Al³⁺이온의 혼합물을 흡착제 표면에 담지 하였다. 금속담지 활성탄의 인산염의 흡착용량은 금속이온으로 표면을 개질 하지 않은 활성탄에 비해 약 8배 높게 나타났다. 흡착평형량은 흡착반응의 온도가 증가할수록 증가하였으며, Langmuir 흡착등온식의 경향과 일치하였다. 제조된 금속담지 활성탄의 인산염 흡착제거공정은 흡열의 자발반응으로 진행되었음을 확인하였다. 흡착공정의 거동과 제거속도를 평가하기 위하여, 세공확산모델을 통해 내부 확산계수를 산출하였으며, 이는 실험결과와 매우 일치하였다.

주제어 : 흡착, 인산염, 금속담지, 활성탄

1. 서론

지구에서 인류가 사용할 수 있는 수자원은 전체량의 2.7%에 불과하며, 여기서 불과 0.6%만이 먹는 물로 사용이 가능하다. OECD 2050 환경전망 보고서에 따르면, 2050년까지 전인류의 40% 이상이 심각한 물 스트레스 지역에 거주하게 될 것으로 예상하고 있다.¹⁾ 특히 대한민국의 경우, 연평균 강수량이 세계평균인 880 mm보다 높은 1,245 mm로 조사되고 있으나, 인구밀도가 높고 지형특성상 유출계수가 매우 높아 인구 1인당 강수량은 인류전체 1인당 강수량의 약 12.5%에 불과하다.²⁾ 또한, 계절적으로 여름철에 연간 강수량의 60%가 집중되기 때문에 관리하기가 매우 어렵다. 이러한 이유로 UN에서는 대한민국을 물 부족 국가로 분류하고 있으며, OECD 국가 중 물 스트레스가 가장 심한 국가로 지목하고 있는 실정이다. 이를 극복하기 위한 가장 현실적인 해결방안은 절수와 각종오염원으로부터 수자원을 안전하게 관리·보호하는 것이다.

최근 도시화, 생활양식의 다양화, 공업화, 화학비료 사용의 증가, 육류 소비 증가에 따른 축산규모의 증대 등으로 유

기물을 비롯한 영양염류를 다량으로 함유한 잡배수가 하천 및 호소에 유입되고 있다. 수계에 높은 농도로 유입되는 다양한 형태의 물질 중 인산염은 전세계적으로 가장 큰 문제거리다. 높은 수용성 물질인 인산염은 조류의 성장을 촉진시켜 부영양화를 일으키는 직접적인 원인으로 작용하며, 이로 인해 파생된 녹조현상은 수계에서 독성물질을 발생시키고 동시에 수중 용존산소를 감소시켜 생태계 파괴 및 교란 현상을 야기시키고, 이취미 등으로 용수 이용에 제한을 빠르게 한다.^{3,4)}

현재 오·폐수에 존재하는 인산염은 대부분 고도산화처리를 통해 제거되고 있으나, 비교적 장기간의 수리학적 체류시간(hydraulic retention time, HRT)이 요구되어 많은 부지비용과 유지관리비용을 필요로 한다. 또한 대부분의 고도처리에서는 불용성 염을 이용한 침전, 활성슬러지 균체, 선택지에서의 균체 등에 포함되어 처리되기 때문에 식량생산 증대를 위해 반드시 필요한 인산염을 재사용하기에는 다소 부적합하여 대부분 매립·폐기되고 있다.⁵⁾ 전세계 인광석 매장량은 약 90억 톤으로 추정되며, 이중 절반이 아프리카에 집중되어 있다.⁶⁾ 또한 2030년 이후에는 인 생산량이

[†] Corresponding author E-mail: yshwang@kitox.re.kr Tel: 055-750-3834 Fax: 055-750-3849

급속히 줄어들 것으로 예측되고 있어, 오·폐수에 존재하는 인산염을 단순 제거가 아닌 제거 및 회수까지 가능한 공정 개발에 관한 연구가 매우 시급한 실정이다.

흡착공정은 낮은 초기 투자비용과 유지비용, 높은 제거효율과 흡착제의 재생성이 우수하여 다양한 응용분야에서 각광받고 있다. 하지만 흡착제의 종류 및 운전조건에 따라 오염원의 제거 및 회수 효율은 크게 영향을 받기 때문에 고성능 흡착제의 개발 및 효율적인 공정조건을 확립하는 것이 절실히 요구된다. 활성탄은 수처리 공정에서 가장 널리 사용되는 상용 흡착제이나, 일반적으로 음이온성 흡착질에 대해 비교적 낮은 흡착특성을 보인다. 이를 극복하기 위하여, 많은 연구자들이 흡착성능을 향상시키기 위해 높은 비표면적을 갖도록 대부분 분말형태로 제조하고 있다.^{7,8)} 그러나 입도가 불균일한 분말형태의 흡착제는 흡착공정에서 유실되어 처리수의 탁도를 증가시키는 등의 2차 오염을 유발할 수 있다. 따라서 종래에 이용되었던 단순한 산처리나 열처리로는 적용성에 한계가 있기 때문에 양성자 또는 양이온 주입(grafting),⁹⁾ 금속 및 금속산화물의 담지¹⁰⁾ 등과 같은 표면개질에 관한 연구가 활발히 진행 중이다. 비교적 간단한 공정으로 활성탄 표면을 개질한 대표적인 예는 금속담지 활성탄이다. 일반 활성탄에 구리-크롬-은을 담지한 금속담지 활성탄은 방독면의 흡착 충전여재로 활용되고 있으며, 특히 유독가스 제거에 매우 효과적이다.¹¹⁾ 담지금속의 종류와 양은 흡착제의 물리화학적 특성에 크게 관여하기 때문에 각각의 제조 조건이 흡착특성에 미치는 영향에 관한 연구는 반드시 필요하다.

본 연구에서는 상업적으로 널리 활용되고 있는 활성탄에 인산염과 강한 상호작용을 통해 불용성 침전염을 형성하는 Al과 Fe 금속이온을 담지하여 흡착제거 및 회수 특성을 향상시키고자 하였다. 최적의 금속이온 주입비율과 주입량 선정을 위한 일련의 연구를 수행하였으며, 각각의 제조된 금속담지 활성탄의 표면특성과 흡착평형량 및 흡착속도와의 상관관계를 조사하였다.

2. 연구방법

2.1. 금속담지 활성탄의 제조

버섯재배 후 폐기되는 참나무를 수거하여 정육면체(2.0 × 2.0 × 2.0 cm) 형태로 준비한 다음 110℃ 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 참나무 조각 10.0 g을 1.0 M AlCl₃ (Aluminum chloride hexahydrate, 99%, Sigma-Aldrich)와 1.0 M FeCl₃ (Ferric chloride hexahydrate, >97%, Sigma-Aldrich)를 적정비율로 혼합한 1.0 L 용액에 넣고 95℃에서 4시간 동안 유지하였다. 잔류용액을 제거한 후 110℃에서 24시간 동안 건조하였다. 질소분위기에서 5℃/min의 속도로 600℃까지 가열하여 4시간 동안 소성하였다. 최종산물은 150-200 μm의 직경을 갖는 분말형태로 제조하였다. 제조된 각각의

활성탄은 탈이온수(Direct-Q 5UV, Milipore)로 3회 이상 세척하여 실험에 사용하였다.

2.2. 흡착특성평가

제조된 흡착제의 PO₄³⁻에 대한 제거특성을 평가하기 위하여 인산염을 함유하는 인공폐수를 대상으로 흡착평형 실험과 흡착속도 실험을 수행하였다. 인공폐수는 적정량의 KH₂PO₄ (Potassium dihydrogen phosphate, >99%, Sigma-Aldrich)를 탈이온수에 용해시켜 PO₄³⁻이온의 농도를 측정하여 다음 특정 농도가 되도록 탈이온수로 재희석하는 방식으로 준비하였다. 전체 실험과정에서 인공폐수의 pH는 0.5 M의 HCl (Hydrochloric acid, 37%, Sigma-Aldrich)과 0.5 M의 NaOH (Sodium hydroxide, >98%, Sigma-Aldrich) 수용액을 이용하여 pH 7.0로 조정하여 실험하였다. 흡착평형 실험은 외부의 공기유입과 내부물질의 유출을 방지하기 위하여 250 mL 용량의 삼각플라스크에 흡착제양은 고정시키고 흡착질의 농도를 변화시키는 동중량 조건의 실험을 실시하였다. 다양한 농도로 준비된 인공폐수 200 mL에 흡착제 400 mg을 투입하고 반응온도 20℃에서 200 rpm의 속도로 교반하여 48시간 후, 0.45 μm 유리섬유 실린지 필터(Cat No. 6786-2504, Whatman)로 흡착제를 분리한 다음 인공폐수에 존재하는 PO₄³⁻ 이온의 농도를 측정하였다. 이때 PO₄³⁻ 이온의 농도는 이온크로마토그래피(Ion chromatography, ICS-2100, Dionex)로 분석하였으며, 흡착제거효율(RR)과 흡착량(q_t)은 다음 식을 이용하여 각각 산출하였다.

$$RR(\%) = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{V}{M}(C_i - C_t) \quad (2)$$

여기서, C_i와 C_t는 각각 실험초기와 측정시간에서의 흡착질의 농도(mg/L)이며, M은 투입된 흡착제의 질량(g), V는 인공폐수의 부피(L)이다.

흡착반응 시간에 따른 인산염의 흡착량을 측정하기 위하여, 흡착속도 실험은 이중원통형 흡착조 내부에는 시료를 외부에는 항온수가 순환하도록 제작하여 실험이 종결될 때까지 반응온도를 일정하게 유지하였다. 인산염 농도가 5.0 mg/L 인 1.0 L 용액을 흡착조에 투입하여 반응온도가 유지된 후 흡착제 1.0 g을 투입하였으며, 교반속도 200 rpm을 유지하였다. 일정 반응시간 간격으로 5.0 mL씩 시료를 채취하여 시간에 따른 농도변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

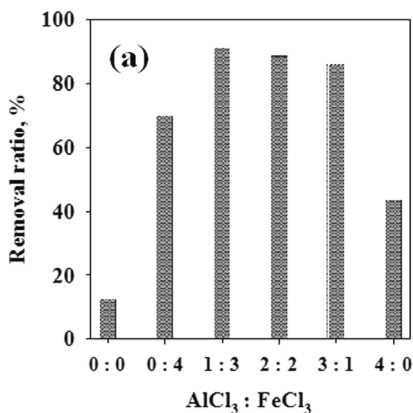
수계에 존재하는 인산염의 흡착 제거효율 향상을 위해 활성탄 표면에 금속이온을 첨가하였으며, 표면에 담지된 금속이온의 함량이 흡착제거 효율에 미치는 영향을 조사하였

Table 1. Chemical property (XRF) of the adsorbents

Samples	Preparation condition		Prepared activated carbon						
	Al*	Fe*	C**	A**	Fe**	Mg**	Si**	Ca**	etc.**
OCAF-0/0	0	0	98.24	0.01	0.03	0.05	0.02	1.18	0.47
MCAF-0/4	0	100	92.58	0.01	6.35	0.04	0.02	0.43	0.57
MCAF-1/3	25	75	92.07	0.54	5.85	0.03	0.01	0.79	0.71
MCAF-2/2	50	50	92.49	0.76	5.48	0.04	0.01	0.59	0.63
MCAF-3/1	75	25	95.84	1.24	1.84	0.06	0.02	0.57	0.43
MCAF-4/0	100	0	97.28	1.64	0.03	0.1	0.04	0.58	0.33

*unit = volume% and **unit = mass%

다. 금속담지 활성탄 제조시 금속이온 준비용액의 혼합비율에 따른 흡착제거율을 평가하였다. 각각 1.0 M의 농도로 준비된 AlCl₃와 FeCl₃용액을 통해 Table 1의 나타난 혼합비로 활성탄을 제조하였다. 제조된 각각의 활성탄의 화학적 조성은 X-선 형광 분석기(X-ray Fluorescence, ZSX Primus-II, Rigaku)로 분석하여 Table 1에 수록하였다. 금속이온을 첨가하지 않은 OCAF-0/0은 전체 원소구성비에서 탄소가 98% 이상을 차지하였으며, 담지용액의 혼합조성에서 FeCl₃의 혼합비율이 증가할수록 Fe의 함량은 6.35 wt%까지 선형적으로 증가하였으며, AlCl₃의 혼합비율이 증가할수록 Al의 함량 역시 1.64 wt%까지 증가하였다. 참나무 기반의 탄소구조체는 Al³⁺이온 보다 Fe³⁺이온의 담지량이 보다 높았음을 알 수 있었다. 또한, Fe와 Al의 함량이 인산염 흡착 제거효율에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 인산염 5.0 mg/L로 제조한 인공폐수의 제거효율을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 금속이온을 첨가하지 않은 OCAF-0/0의 흡착 제거효율은 12.8%로 나타났으며, 각각 Al과 Fe로 단일 금속이온이 담지된 활성탄 MCAF-0/4와 MCAF-4/0에서는 흡착 제거효율이 각각 70.1%와 43.6%로 나타났다. 이는 활성탄의 조성에서 금속이온의 함유량 차이에 기인된 것으로 판단된다.¹²⁾ Al과 Fe의 혼합용액으로 제조된 활성탄의 경우, MCAF-1/3에서 흡착 제거효율이 91.4%로 가장 높게 나타났다. 따라서 AlCl₃:FeCl₃ = 1:3을 최적 혼합비로 선정하였다.



또한, Fig. 1(b)에 나타난 것과 같이 금속이온의 담지용액의 농도가 증가할수록 인산염의 제거효율은 증가하였다. 코팅된 금속염의 질량과 비례하여 증가된 흡착 제거효율을 고려하면, 탄소구조체 표면에서의 금속이온들은 불균일 층으로 형성되었음을 알 수 있다. 한편, 농도가 0.5 M과 1.0 M 인 담지용액을 통해 제조한 활성탄에서는 인산염의 흡착실험이 진행된 48시간 동안 pH 7.0 그리고 20°C 조건에서 각각 72 mg/L와 363 mg/L의 Fe³⁺이온이 용출되었다. 활성탄의 흡착제거 용량을 극대화하기 위하여, 고농도의 담지용액으로 제조한 기존의 연구에서는 흡착제 제조단가를 상승시킬 뿐만 아니라 흡착 제거과정에서 2차 오염을 유발시킬 수 있음을 확인하였다. 따라서 일련의 본 연구에서는 담지 용액의 농도를 흡착 제거효율이 비교적 높고, 흡착 제거실험 종료 후 금속이온의 농도가 검출되지 않은 0.2 M 농도로 담지용액을 준비하여 활성탄을 제조하여, 실용화 과정에서 담지 금속의 용출현상을 사전에 방지코자 하였다. 금속이온의 첨가 유무에 따라 각각 MC (metal impregnated activated carbon)와 OC (original activated carbon)로 명명하였다.

제조된 활성탄의 세공구조는 부피식 흡착량 측정장치(nanoporosity-XQ, MiraeSI)를 통해 얻어진 질소 흡/탈착등온선으로 조사하였다. BET 비표면적은 상대압력 0.05~0.30의 범위의 결과를 활용하여 산출하였으며, 기공크기 분포 산출을 위해 micro세공과 meso세공은 각각 HK식과 BJH식을 통해 계산하였다.¹³⁾ Fig. 2(a)는 77 K에서 질소의 흡착 및 탈착 등온선을 나타내고 있다. 제조된 OC와 MC 활성탄의 등온선은 IUPAC 흡착등온선 type H4와 매우 유사하며, 슬릿(slot)모양의 세공이 발달된 활성탄임을 나타낸다.¹⁴⁾ BET 비표면적과 세공부피는 Table 2에 나타내었다. Fig. 2(b)는 각각의 활성탄의 HK 및 BJH 세공분포를 나타내주고 있다. 금속이온이 담지된 MC는 약 173 m²/g과 0.175 cm³/g의 비표면적과 세공부피를 갖는 구조를 나타내고 있으나, OC에 비해 비표면적과 세공부피가 다소 감소하였음을 알 수 있었다. 특히 micro영역의 세공부피가 약 40% 감소하였고, 이를 통해 담지된 금속이온은 대부분 micro 세공표면에 코팅되어 있음을 확인하였다.

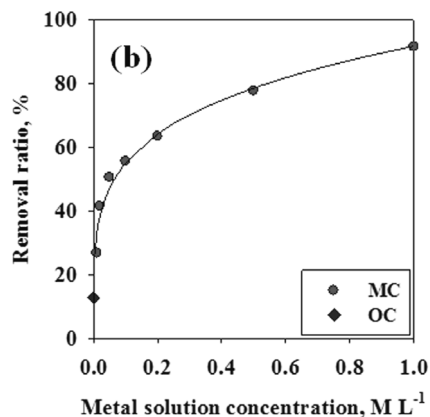


Fig. 1. The effects of different variables on the phosphate removal efficiency; (a) Al : Fe ratio and (b) metal concentration, (initial phosphate concentration = 5.0 mg/L, solid content = 2.0 g/L, temperature = 20°C).

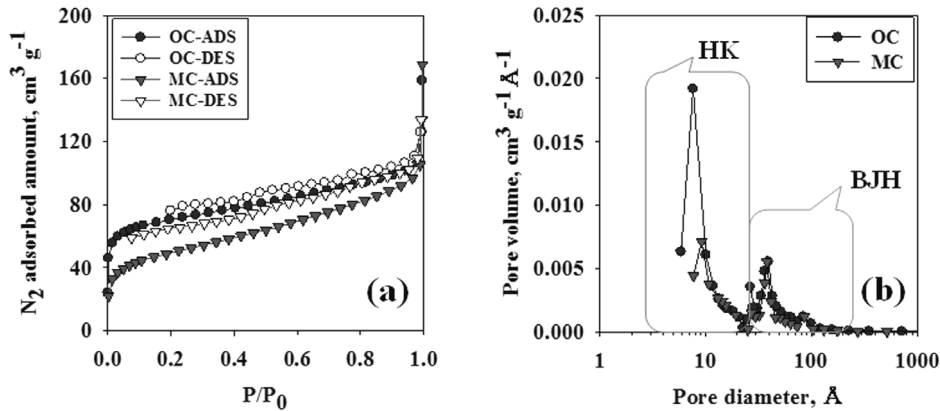


Fig. 2. (a) Nitrogen adsorption and desorption isotherms and (b) pore size distributions of the prepared OC and MC.

Table 2. Textural properties of the adsorbents

Adsorbents	Surface area, m ² /g	Pore volume, cm ³ /g		Pore size, Å	
	(BET)	micro (HK)	meso (BJH)	micro (HK)	meso (BJH)
OC	228,19	0,112	0,104	11,39	39,12
MC	172,94	0,074	0,101	9,83	36,37

단일성분의 등온흡착 평형량의 산출은 흡착공정의 설계와 흡착계의 분석을 위한 중요 정보를 내포하고 있다. 특히, 단일성분 또는 혼합성분 흡착계의 흡착속도를 해석하는데 유용하게 활용된다. 흡착등온선은 인산염 수용액의 잔류농도와 각각의 흡착제 표면에서 인산염의 농도가 평형에 도달하였을 때, 활성탄이 수용액의 인산염을 흡착한 흡착량과 인산염 수용액 사이의 농도관계를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)와 (b)는 각각 제조한 OC와 MC를 이용하여 pH 7.0일 때 다양한 온도조건에서 인산염에 대한 흡착 평형량을 나타낸 결과이다. Fig. 3에서 보이는 것과 같이, OC와 MC 활성탄에서 나타난 인산염의 흡착계는 반응온도가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 화학흡착 경향을 따른다.

본 연구에서는 2개의 매개변수(parameter)를 갖는 Langmuir¹⁵⁾ 식과 Freundlich¹⁶⁾ 식으로 흡착등온선을 나타내었다. Langmuir 흡착등온식은 흡착제 표면에서 나타나는 흡착의 결합력이

작용하는 범위를 단분자층의 두께로 제한하고 있으며, Freundlich 흡착등온식은 흡착층의 표면 덮힘 정도에 따른 결합력의 지수적 감소를 설명해 준다. 각각의 흡착등온식의 정의는 다음과 같다.

$$\text{Langmuir } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich } q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (4)$$

여기서, 평형흡착량 q_e 는 흡착질의 평형농도 C_e (mg/L)에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)이며, q_m 과 K_L 은 각각 Langmuir식의 이론적 최대 단분자층의 흡착량(mg/g)과 흡착질과 흡착제 표면과의 세기상수(L/mg)를 나타낸다. Freundlich식에서 K_F (mg/g)(mg/L)^{-1/n} 값이 클수록 보다 높은 흡착량을 나타내며, 일반적으로 무차원 상수인 n 의 값이 2 이상일 때 흡착반응이 용이하며, n 의 값이 1 이하인 경우는 난흡착성계임을 나타낸다. 최적의 흡착등온식 매개변수의 산출을 위해 MATLAB® (R2010b) 프로그램과 Nelder-Mead 방법을 활용하였다.¹⁷⁾ 실험측정으로 얻어진 결과와 산출된 매개변수를 통한 흡착등온식의 결과의 오차가 R²에서 최대값을 그리고 RMSE와 X²에서 최소값을 나타내는 매개

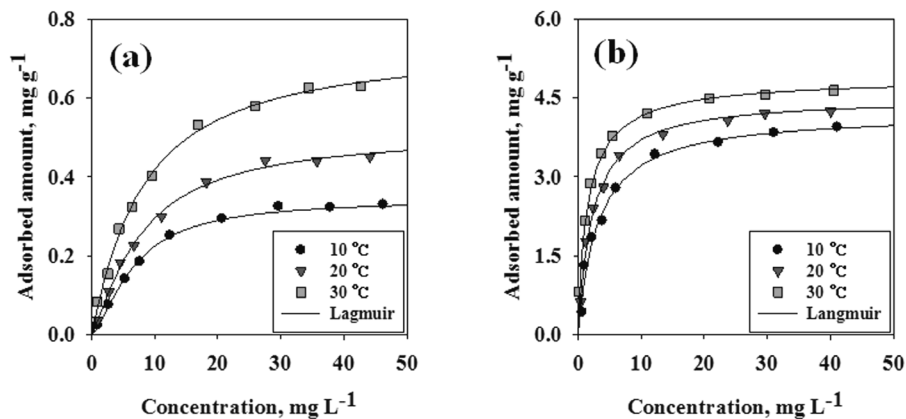


Fig. 3. Phosphate adsorption isotherms on the prepared (a) OC and (b) MC at different temperature.

Table 3. Adsorption isotherm parameters

Isotherms	Parameters	Original activated carbon (OC)			Metal impregnated activated carbon (MC)		
		10°C	20°C	30°C	10°C	20°C	30°C
Langmuir	Q_m	0.401	0.576	0.775	4.216	4.426	4.642
	K_L	0.112	0.099	0.115	0.322	0.483	1.060
	R^2	0.970	0.992	0.992	0.968	0.994	0.927
	RMSE	0.013	0.014	0.018	0.164	0.093	0.356
	χ^2	0.017	0.010	0.011	0.291	0.053	0.719
Freundlich	K_F	0.075	0.093	0.143	1.387	1.796	2.478
	n	2.444	2.258	2.392	3.294	3.912	5.203
	R_2	0.936	0.939	0.955	0.925	0.898	0.844
	RMSE	0.033	0.038	0.044	0.378	0.399	0.517
	χ^2	0.136	0.113	0.083	1.604	1.270	2.213

변수를 도출하도록 구성하였다. 각각의 오차 산출방법은 다음과 같다.¹⁸⁾

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{N=1}^N (q_{exp,N} - q_{pre,N})^2}{\sum_{N=1}^N (q_{exp,N} - \overline{q_{exp,N}})^2} \quad (5)$$

$$RMSE = \sqrt{1 - \frac{\sum_{N=1}^N (q_{exp,N} - q_{pre,N})^2}{(N-1)}} \quad (6)$$

$$\chi^2 = \sum_{N=1}^N \frac{(q_{exp,N} - q_{pre,N})^2}{q_{exp,N}} \quad (7)$$

여기서, $q_{exp,N}$ 과 $q_{pre,N}$ 은 각 시험조건(N)에서 실험측정과 매개변수로 계산된 흡착량이다. 다양한 온도조건에서 OC와 MC의 흡착평형량으로 산출된 각각의 흡착등온식의 매개변수는 Table 3에 나타내었다. 모든 실험조건에서 R^2 오차값은 Langmuir 등온식에서 높게 나타났으며, RMSE와 χ^2 의 오차값은 Freundlich 등온식에 비해 낮게 나타났다. 따라서 OC와 MC의 인산염 흡착계는 활성탄 표면과 흡착에너지 측면에서 균일한 단분자층으로 인산염이 흡착되었음을 보여준다. 20°C에서 Langmuir 흡착등온식을 통해 산출된 MC의 최대흡착용량은 4.426 mg/g으로 OC의 최대흡착용량에 비해 약 7.7배 증가되었음을 확인하였다.

흡착반응 온도가 제조된 활성탄의 인산염 흡착특성에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다. 흡착반응 온도가 증가할수록 이온교환능이 증가하였으며, 이것은 온도증가에 따른 이온의 확산계수의 증가와 흡착제 표면에 발달된 관능그룹과의 이온교환이 보다 원활이 이뤄졌기 때문이다. 흡열반응을 통해 흡착반응이 진행되고 있음을 보다 구체적으로 확인하기 위하여 Gibbs 자유에너지 변화량을 아래의 Van't Hoff¹⁹⁾ 식을 통해 산출하였다.

Table 4. Thermodynamic parameters of phosphate on OC and MC at different temperatures

Sample	Temperature, °C	ΔG° , kJ/mol	ΔH° , kJ/mol	ΔS° , J/mol
OC	10	-11.65		
	20	-11.15	25.81	50.03
	30	-10.65		
MC	10	-5.51		
	20	-5.49	6.27	2.67
	30	-5.46		

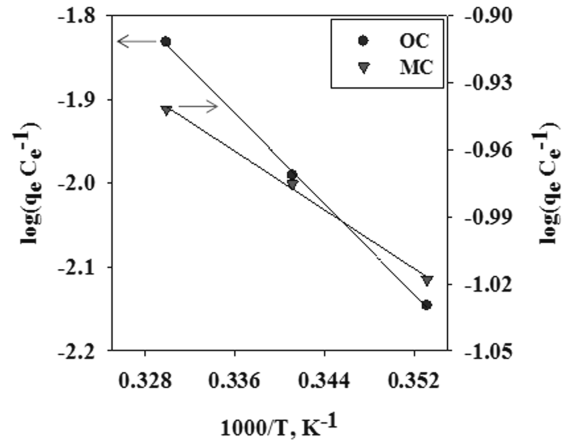


Fig. 4. The plot of $\log(q_e/C_e)$ vs $1/T$ on the adsorption of phosphate on OC and MC at different temperature.

$$\log \frac{q_e}{C_e} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} \quad (8)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

여기서, ΔG° , ΔH° , 그리고 ΔS° 는 각각 Gibbs 자유에너지 (J/mol), 엔탈피(J/mol) 그리고 엔트로피(J/mol·K)를 나타내고, R과 T는 각각 기체상수(8.314 J/mol·K)와 절대온도(K)를 의미한다. 온도에 따른 Gibbs 자유에너지 변화량은 9식을 통해 계산하였으며, Table 4에 나타냈다. 또한, ΔH° 와 ΔS° 는 Fig. 4에 도시한 $\log(q_e/C_e)$ 와 $1/T$ 의 기울기와 Y축 절편으로 산출하였다. 모든 온도조건에서 산출된 ΔG° 의 값은 모두 음의 값으로 나타났으며, 이는 OC와 MC 활성탄의 인산염 흡착계가 자발반응으로 진행됨을 증명해 준다. 또한, 양수의 ΔS° 와 ΔH° 는 각각 흡착반응후 자유도가 증가되고 이로 말미암아 이온교환이 이뤄지는 흡열반응임을 나타내준다.

한편, 실제 생활하수 및 자연하천에는 PO_4^{3-} 뿐만 아니라 NO_3^- , SO_4^{2-} 그리고 F 등과 같은 다양한 종류의 음이온이 존재하기 때문에 이들 이온이 공존하는 상태에서 제조된 금속 담지 활성탄에 의한 인산염의 흡착특성을 평가하는 것은 매우 중요하다. 공존이온의 존재가 흡착제 효율이 미치는 영향을 조사하기 위하여 각각의 음이온을 5.0 mg/L의 농도로 수용액을 준비하였으며, 수용액의 pH와 흡착반응 온도

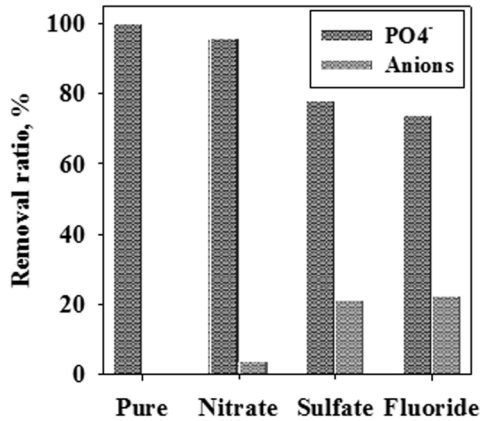


Fig. 5. The competing effects of nitrate, sulfate, and fluoride on phosphate adsorption, (initial phosphate concentration = 5.0 mg/L, solid content = 3.0 g/L, temperature = 20°C).

는 각각 7.0과 20°C로 조절하였다. 흡착실험은 흡착제의 함량을 3.0 g/L로 고정하고, 5.0 mg/L 농도의 PO₄³⁻와 동일 농도의 공존이온(NO₃⁻, SO₄²⁻, 그리고 F⁻이온) 수용액을 각각 혼합하여 제조된 이성분 혼합용액을 사용하였다. Fig. 5는 각각의 시험조건에서 얻어진 인산염의 제거효율을 나타낸 것이다. PO₄³⁻ 단일용액(pure)에서 나타난 흡착 제거효율은 100%로 나타났으며, 이성분 혼합 흡착계에서 나타난 PO₄³⁻의 흡착제거효율은 각각 (NO₃⁻혼합계 = 96%) > (SO₄²⁻혼합계 = 78%) > (F⁻혼합계 = 74%)순으로 나타났다. 각 이온의 흡착 제거효율을 각각 (NO₃⁻ = 3.8%) < (SO₄²⁻ = 21.4%) < (F⁻ = 22.6%)순으로 조사되었다. 얻어진 결과는 제조된 금속담지 활성탄의 인산염 흡착이 공존 음이온에 의해 저해 받고 있음을 의미하며, 특히 불산염이 인산염 제거효율의 20%를 감소시킴을 확인하였다. 그러나 타 이온이 공존함에도 불구하고 타 이온의 제거 효율의 4배 이상 높은 인산염 흡착 제거효율을 유지하고 있어 제조된 금속담지 활성탄은 인산염에 대한 선택성이 매우 높고, 따라서 무기인산염(orthophosphate) 뿐만 아니라, 실제 수계에 존재하는 중합인산염(polyphosphate)의 흡착제거에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

수계의 인산염이 제조된 금속담지 활성탄에 흡착되는 속도를 평가하는 것은 흡착공정설계에 있어서 평형흡착량 산출 측정에 관한 실험에 못지 않게 매우 중요하다. 흡착속도를 분석하고 해석하는 것은 흡착반응의 전반적인 메커니즘을 규명하는데 중요한 정보를 제공한다. 일반적으로 다공성 흡착제의 흡착속도는 세공 내에서의 물질전달 속도가 지배한다. 세공 내에서 물질이동은 세공을 채우고 있는 유체를 매개체로 흡착질의 분자가 확산하는 세공확산과 세공 표면을 따라 흡착된 분자들의 농도구배로 분자가 이동하는 표면확산으로 설명할 수 있다. 비교적 낮은 흡착에너지를 나타내고 흡착등온선이 Langmuir등온선을 따르는 즉, 세공 내에 균일하게 분포된 흡착 site를 갖는 흡착제는 세공확산모델(pore diffusion model, PDM)로 해석할 수 있다.²⁰⁾ 따라서 본 연구에서 제조한 금속담지 활성탄의 인산염 흡착속도 분석을 위

해 아래의 세공확산 모델을 활용하였다.

$$\varepsilon_p \frac{\partial C_p}{\partial t} + \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon_p \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 D_p \frac{\partial C_p}{\partial r}) \quad (10)$$

여기서, ε_p 와 ρ_p 그리고 r_p 는 각각 활성탄의 공극율과 입자밀도(g/L), 그리고 입자반지름(m)을 의미한다. 흡착반응 시간(t, sec)과 세공내의 인산염 농도(C_p , mg/g)조건에서 흡착량(q)은 Langmuir 등온식으로 산출할 수 있다. 흡착반응의 초기조건과 경계조건은 다음과 같다.

$$t = 0, C_p = 0 \quad (11)$$

$$r = 0, \frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad (12)$$

$$r = r_p, \varepsilon_p D_p \frac{\partial C_p}{\partial r} = k_f (C_b - C_s) \quad (13)$$

여기서, C_b 와 C_s 는 각각 수용액과 흡착제 표면에서의 농도(mg/L)를 나타낸다. 본 연구에서는 경막물질전달계수(k_f , m/sec)와 세공확산계수(D_s , m²/sec)를 직교배열법(orthogonal collocation)과 Nelder-Mead 방법으로 산출하였다.¹⁸⁾ 금속담지 활성탄의 인산염 흡착속도 실험의 전체 과정에서 측정된 결과는 Fig. 6에 도시하였다. 또한 세공확산모델로 산출된 결과값과 비교하였으며, 모든 실험온도 조건에서 R²값은 0.992 이상으로 나타났다. 세공확산계수는 10°C, 20°C, 그리고 30°C에서 각각 0.838×10^{-9} m²/sec, 1.874×10^{-9} m²/sec, 그리고 3.125×10^{-9} m²/sec로 산출되어 흡착온도가 증가할수록 확산계수가 증가함을 확인하였다. 본 연구에서 제조한 금속담지 활성탄의 인산염 흡착제의 세공확산계수는 폐놀 및 음이온 흡착제에서 얻어진 세공확산계수와 거의 일치하였다.^{21,22)}

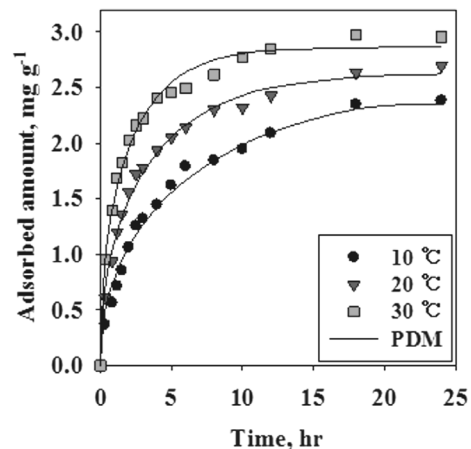


Fig. 6. Adsorption kinetics of phosphate onto MC at different temperature, (initial phosphate concentration = 5.0 mg/L, solid content = 1.0 g/L, temperature = 20°C).

4. 결론

수계에 존재하는 인산염의 제거 및 제거효율 향상을 위해 흡착공정에서 널리 활용되는 활성탄에 Al과 Fe 금속염을 담지하였다. 이때, 금속염의 최적 담지비율과 담지량 산출을 위한 연구가 수행되었다. 금속염의 최적 담지비율은 Al:Fe = 1:3로 나타났다. 금속염 담지에 따른 인산염의 흡착량은 약 7.7배 향상된 4.43 mg/g으로 조사되었으며, 실제 오염수 및 하천에 공존 음이온과의 경쟁 흡착과정에도 약 4배 이상 높은 선택성을 보였다. 또한, 흡착평형량과 흡착속도는 각각 Langmuir 흡착등온식과 세공확산모델에 따랐으며, 흡착 반응 온도가 증가할수록 세공확산계수 및 최대흡착량이 증가하였음을 확인하였다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부의 토양 지하수 오염방지기술 개발사업 (2015000560002)에서 지원받았습니다.

KSEE

References

1. OECD Environmental Outlook to 2050, "The Consequences of Inaction," OECD Publishing (2012).
2. Park, D. S. and Lee, H. J., "The Emergency Management Measures for the Water Shortage by Climate Change," *Korean Rev. Crisis & Emergency Manage.*, **6**(2), 198~213(2010).
3. Rudra, N. D. and Kunal, R., "Predictive Modeling Studies for the Exotoxicity of Ionic Liquids Towards the Green Algae *Scenedesmus Vacuolatus*," *Chemosphere*, **104**, 170~176(2014).
4. Zhang, J., Shen, S., Shan, W., Chen, Z., Mei, Z., Lei, Y. and Wang, W., "Adsorption Behavior of Phosphate on Lanthanum (III) Doped Mesoporous Silicates Material," *J. Environ. Sci.*, **44**(4), 507~511(2010).
5. Lee, D. S., Jeon, C. O. and Park, J. M., "Biological Nitrogen Removal with Enhanced Phosphate Uptake in a Sequencing Batch Reactor Using Single Sludge System," *Water Res.*, **35**(16), 3968~3976(2001).
6. Weis, T., "The Accelerating Biophysical Contradictions of Industrial Capitalist Agriculture," *J. Agrar. Chang.*, **10**(3), 315~341(2010).
7. Ayranci, E. and Hoda, N., "Adsorption of Bentazon and Propanil from Aqueous Solution at the High Area Activated Carbon-Cloth," *Chemosphere*, **57**(8), 755~762(2004).
8. Yao, Y., Gao, B., Inyang, M., Zimmerman, A. R., Cao, X., Pullammanappallil, P. and Yang, L., "Biochar Derived from Anaerobically Digested Sugar Beet Tailings: Characterization and Phosphate Removal Potential," *Bioresour. Technol.*, **102**(10), 6273~6278(2011).
9. Loganathan, P., Vigneswaran, S. and Kandasamy, J., "Enhanced Removal of Nitrate from Water Using Surface Modification of Adsorbents- A Review," *J. Environ. Manage.*, **131**(15), 363~374(2013).
10. Eric, T. K., Veronique, A., Charles, P. Nanseu, N., Nathalie, A., Emmanuel, N. and Andre, D., "Preparation and Characterization of Charcoals That Contain Dispersed Aluminum Oxide as Adsorbents for Removal of Fluoride from Drinking Water," *Carbon*, **48**(2), 333~343(2010).
11. Doron, K., Liora, S., Ido, N., Daniel, W. and Ishay, C., "Degradation of Adsorbed Sarin on Activated Carbons: A ³¹P-MAS-NMR Study," *Clean*, **35**(2), 172~177(2007).
12. Liu, J., Zhou, Q., Chen, J., Zhang, L. and Chang, N., "Phosphate Adsorption on Hydroxyl-Iron-Lanthanum Doped Activated Carbon Fiber," *Chem. Eng. J.*, **215**, 859~867(2013).
13. Sebastian, S., Helmut, B. and Wilhelm, F. M., "Characterization of Micro- and Mesoporous Solids by Physisorption Methods and Pore-Size Analysis," *Appl. Catal. A-Gen.*, **174**, 137~146(1998).
14. Seaton, N. A., "Determination of the Connectivity of Porous Solids from Nitrogen Sorption Measurements," *Chem. Eng. Sci.*, **46**(8), 1895~1909(1991).
15. Langmuir, I., "The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**(9), 1361~1403(1918).
16. Chiton, N., Jack, N. L., Wayne, E. M. and Ramu, M. R., "Freundlich Adsorption Isotherms of Agricultural by-Product-Based Powdered Activated Carbons in a Geosmin-Water System," *Bioresour. Technol.*, **85**(2), 131~135(2002).
17. Lee, C. G., Jeon, J. W., Hwang, M. J., Ahn, K. H., Park, C., Choi, J. W. and Lee, S. H., "Lead and Copper Removal from Aqueous Solutions Using Carbon Foam Derived from Phenol Resin," *Chemosphere*, **130**, 59~65(2015).
18. Jung, K. W., Jeong, T. U., Hwang, M. J., Kim, K. and Ahn, K. H., "Phosphate Adsorption Ability of Biochar/Mg-Al Assembled Nanocomposites Prepared by Aluminum-Electrode Based Electro-Assisted Modification Method with MgCl₂ as Electrolyte," *Bioresour. Technol.*, **198**, 603~610(2015).
19. Namasivayam, C. and Kavitha, D., "Removal of Congo Red from Water by Adsorption onto Activated Carbon Prepared from Coir Pith, an Agricultural Solid Waste," *Dyes. Pigments.*, **54**(1), 47~58(2002).
20. Ponnusami, V., Rajan, K. S. and Srivastava, S. N., "Application of Film-Pore Diffusion Model for Methylene Blue Adsorption onto Plant Leaf Powders," *Chem. Eng. J.*, **163**, 236~242(2010).
21. Quintanilla, A., Casas, J. A., Rodriguez, J. J., Kreutzer, M. T., Kapteijn, F. and Moulijn, J. A., "Kinetics of the Wet Oxidation of Phenol over an Fe/Activated Carbon Catalyst," *Int. J. Chem. React. Eng.*, **5**(1), 1542~6580(2007).
22. Yu, Y., Yu, L. and Chen, J. P., "Adsorption of Fluoride by Fe-Mg-La Triple-Metal Composite: Adsorbent Preparation, Illustration of Performance and Study of Mechanisms," *Chem. Eng. J.*, **262**(15), 839~846(2015).