Journal of Environmental Science International
24(11); 1463~1471; November 2015

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
http://dx.doi.org/10.5322/JESI.2015.24.11.1463

ORIGINAL ARTICLE

P_2O_5로 표면 개질한 활성탄의 특성 및 Bisphenol A의 흡착능

이민규[1)] · 김명찬 · 감상규*
제주대학교 환경공학과, [1)]부경대학교 화학공학과

Characteristics of Surface Modified Activated Carbons Prepared Using P_2O_5 and Their Adsorptivity of Bisphenol A

Min-Gyu Lee[1)], Myeong-Chan Kim, Sang-Kyu Kam*
Department of Environmental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
[1)]Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Korea

Abstract

The surface modified activated carbons (SMACs) were prepared with various P_2O_5 concentrations using two activated carbons (ACs: waste citrus peel-based activated carbon and coconut-based activated carbon). The characteristics and adsorptivity of bisphenol A (one of phenolic endocrine disrupting chemicals) were compared between ACs and SMACs. The contents of C, H and N of SMACs were similar to those of ACs, but the content of P_2O_5 for the former increased greatly than for the latter, due to the impregnation of P_2O_5 into the pores. The specific surface area, total pore volume, average pore diameter and iodine adsorptivity for the former decreased due to the impregnation of P_2O_5 into the pores, compared to those for the latter. The adsorptivity of bisphenol A for the former were higher than that for the latter, although specific surface area, total pore volume, average pore diameter and iodine adsorptivity for the former were lower than those for the latter.

Key words : Bisphenol A, Activated carbon, P_2O_5, Surface modification, Adsorption

1. 서 론

동 · 식물 그리고 인간의 정상적인 호르몬 작용을 교란시키는 내분비계장애물질(endocrine disrupting chemicals, EDCs)은 새로운 환경문제로 우리의 생존을 위협하고 있다. 이러한 EDCs는 먹이사슬을 통한 생물농축 뿐만 아니라 극미량으로도 내분비계 환경호르몬에 교란을 일으켜 생식 이변을 일으키는 것으로 알려져 있는데(Choi et al., 2004), 다양한 수환경으로 부터 자주 검출되고 있어 국내외적으로 많은 관심을 불러일으키고 있다(Desbrow et al., 1998; Lagana et al., 2004). 따라서 각국에서는 이러한 물질에 대한 위해성 평가 및 오염분포 조사, 제거 방안 등을 여러 각도에 따라 연구하여 이러한 내분비계 장애물질에 대한 대비책을 마련하고 있다.

Bisphenol A는 EDCs의 하나로 실생활에 사용되는 제품에 가장 많이 사용되는 페놀계 EDCs로 폴리카보네이트, 에폭시 수지 같은 플라스틱의 원료, 화염저지제로 광범위하게 사용되는 백색의 고체로, 일반적인 사용조건에서 bisphenol A가 이들 제품으로부터 용출되는 것이 밝혀졌다(Hayashi et al., 2002; Goodson, 2004). 수중

Received 24 September, 2015; **Revised** 13 November, 2015; **Accepted** 13 November, 2015
***Corresponding author** : Sang-Kyu Kam, Department of Environ-mental Engineering, Jeju National University, Jeju 63243, Korea
Phone: +82-64-754-3444
E-mail: sakyukam@jejunu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
ⓒ This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로부터 bisphenol A와 같은 EDCs를 제거하는 방안으로 흡착법(Mattson et al., 1971), 오존산화법(Deborde et al., 2005) 및 고급산화법(Rosenfeld and Linden, 2004)과 같은 물리화학적 처리기술이 적용되고 있다. 이와 같은 다양한 처리기술 중에서 활성탄에 의한 흡착이 일반적으로 수중의 유기 오염물질을 제거하는데 가장 효율적인 방법의 하나로 여겨지고 있다(Choi et al., 2004). 다양한 활성탄을 사용하여 EDCs의 흡착 효율을 검토한 결과, 활성탄의 높은 비표면적 및 낮은 표면 극성이 높은 흡착량을 보이는 주요 인자라고 보고하였고(Asada et al., 2004; Tsai et al., 2006), Bautista-Toledo et al. (2005)은 EDCs의 흡착은 근본적으로 활성탄의 표면성질과 용액의 화학적 성질에 기인한다고 보고하였다.

그러나 Choi et al.(2004, 2005a, 2005b)은 목탄계 활성탄을 사용하여 EDCs의 하나인 nonylphenol의 제거에 대한 연구를 통해 사용탄(used activated carbon)의 경우 비표면적(295 m^2/g) 및 세공부피(0.191 cm^3/g)으로 신탄(virgin activated carbon)의 비표면적(1,610 m^2/g) 및 세공부피(1.12 cm^3/g)보다 크게 감소하여 EDCs인 nonylphenol의 제거가 크게 감소할 것으로 예상하였으나 오히려 높은 제거율을 보였다고 하였으며, 이는 사용탄의 높은 P_2O_5 함량에 기인한다고 하였으나 이에 대해 체계적인 연구가 수행되지 않았다. 활성탄 표면의 물리적 특성이 퇴보함에도 특정물질에 대한 흡착능이 상승한다는 점은 표면개질 활성탄을 이용한 오염물질의 제거 연구에서의 결과와 일치한다. 즉, KOH로 표면개질한 활성탄에 의한 NOx의 제거에 관한 연구(Lee et al., 1997), KI로 표면 개질한 활성탄을 이용한 황화수소와 암모니아의 동시제거에 대한 연구(Kim, 2003), HNO_3로 표면개질한 활성탄을 이용한 수중의 암모니아 제거에 관한 연구(Jung, 2008), KNO_3로 표면개질한 활성탄에 의한 중금속 흡착에 관한 연구(Yoon, 2006) 등 다양한 연구에서 활성탄의 표면을 화학약품으로 개질한 표면개질 활성탄이 비표면적과 세공크기, 요오드 흡착능 등은 감소하였으나, 특정 물질에 대한 흡착능은 오히려 증가하였다고 밝히고 있으나 이에 대한 명확한 설명이 되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 P_2O_5로 개질한 활성탄이 페놀계 EDCs의 제거에 효과적일 것으로 판단되어 제주도에서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박으로부터 제조한 활성탄(Kang, 2011)과 시판되고 있는 야자계 활성탄을 다양한 농도의 P_2O_5로 표면 개질하고 특성분석을 통해 P_2O_5로 표면개질 전후의 활성탄의 C, H, N, 회분의 함량 및 무기물 조성의 변화, 비표면적, 세공부피 및 세공분포, 그리고 표면특성을 살펴보고 bisphenol A의 흡착능을 비교 검토하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에서 사용된 활성탄은 폐감귤박을 원료로 제조한 활성탄(WCP-AC)과 시판되고 있는 야자껍질을 원료로 한 Calgon사의 활성탄(C-AC)을 흡착제로 사용하였다. 폐감귤박 활성탄의 제조는 제주특별자치도 지방개발공사 감귤 복합처리 가공공장에서 부산물로 발생하는 액상 감귤박을 －20℃의 냉동고에서 24시간 동안 냉동시킨 다음, 진공 동결건조기(PVTFD200A, 일신랩)에서 72시간 동안 처리하여 수분을 완전히 제거한 다음 10-35 mesh 크기로 분쇄하였고 이 시료 일정량을 뚜껑이 있는 stainless steel 용기에 담은 다음 muffle furnace 속에서 N_2 가스를 주입한 환원분위기에서 탄화온도 350℃ 및 탄화시간 1.5 hr의 조건에서 탄화시킨 다음에 탄화시료에 대한 KOH 침적비율을 300%로 하고, 활성화온도 900℃, 활성화시간 1.5 hr의 조건에서 활성탄을 제조하였다(Kang, 2011).

활성탄의 표면개질은 먼저 활성탄 10 g을 2 L의 비이커에 넣은 다음에 일정농도의 P_2O_5(Daejunghwageum Co., Korea, >97%) 수용액 1 L를 넣고 300 rpm으로 24 hr 교반시켜 개질하였다. 이를 여과하여 얻어진 개질 활성탄은 증류수로 충분히 세척한 다음에 105℃에서 일정시간 동안 건조시킨 후 140/200 mesh로 체분리하여 사용하였다. 활성탄 표면개질 시 사용한 P_2O_5 농도를 250, 500, 1,000, 1,500 및 2,000 mg/L로 달리하였으며, 이렇게 P_2O_5 농도에 따라 얻어진 개질활성탄은 WCP-AC-P250, WCP-AC-P500, WCP-AC-P1000, WCP-AC-P1500, WCP-AC-P2000, C-AC-P250, C-AC-P500, C-AC-P1000, C-AC-P1500, C-AC-P2000으로 명명하였다.

Bisphenol A(4,4-isopropylidenediphenol, 4,4-(1-methylethylidnene)bisphenol)는 Fig. 1에서 보듯이 벤

젠고리에 알코올기가 달린 페놀 2개로 구성된 방향족 화합물로 흰색의 광택이 나는 고체로, 분자식은 $C_{15}H_{16}O_2$이며, 물리 화학적 특성은 Table 1과 같다. 본 시험에 사용된 bisphenol A는 Dr. Ehrenstofer GmbH에서 생산된 순도 99.5%인 것을 구입하여 사용하였으며, 이 시약을 일정량 취하여 소량의 HPLC용 methanol에 녹인 다음에 증류수를 가하여 1,000 mg/L인 stock solution을 제조하여 사용하였다.

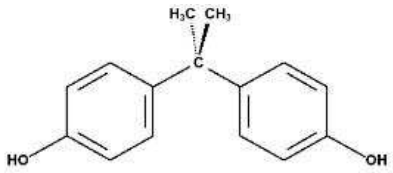


Fig. 1. Structure of bisphenol A.

2.2. 실험방법

2.2.1. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 특성 분석

활성탄 및 개질활성탄의 성분분석은 CHN 분석기(Leco Co., CHN-900, USA)와 X-선 형광분석기(X-ray Fluorescence Spectrometer, Shimadzu, XRF-2100, Japan)를 이용하였다. CHN 분석은 시료를 1,150℃ 정도의 고온에서 연소하여 각종 원소를 함유한 가스로 분해하고 이들 가스의 열전도도 측정을 통해 각 시료의 탄소(C), 수소(H), 질소(N)의 함량을 측정하였다. 그리고 X-선 형광분석을 통해 각 시료의 원소들에서 발생하는 2차 X-선을 분광시켜 검출되는 X-선의 파장과 강도를 측정하여 무기물의 조성을 분석하였다.

활성탄 및 개질활성탄의 비표면적과 세공특성은 BET 비표면측정기(Micromeritics, ASAP-2010) 및 Mercury porosimeter(Micromeritics, poresizer 9320)를 이용하여 분석하였다. 시료를 온도 350℃와 질소 분위기에서 완전히 탈기시킨 다음에 BET 비표면측정기를 이용하여 77 K에서 질소 흡착에 의해 비표면적, 세공부피 및 세공분포를 측정하였다. 또한 활성탄 및 개질활성탄의 표면 공극의 분포와 형태는 주사전자현미경(scanning electron microscope (SEM), Hitachi, S-2460N, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

활성탄 및 개질활성탄의 요오드(I_2) 흡착능은 KS 활성탄 시험 방법(KS M 1802)에 따라 측정하였으며, 회분은 식품공전일반시험법에 따라 수행하였다.

2.2.2. 흡착실험

활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착실험은 회분식으로 진행하였으며, 2 L 삼각플라스크에 40 mg/L의 bisphenol A 용액 1 L를 넣고 여기에 활성탄 및 개질활성탄 0.05 g을 가한 후 교반기에서 300 rpm의 속도로 교반하면서 일정한 시간(1～120시간) 후에 2 mL의 시료를 취하여 syringe filter(0.20 μm, Mixed Cellulose Ester)로 여과한 후 bisphenol A의 분석에 사용하였다. 이 때 반응계의 온도는 항온조를 사용하여 25℃의 일정온도로 유지하였다. 용액 중의 bisphenol A의 농도는 HPLC pump(Agilent Technologies M1312

Table 1. Physical and chemical properties of bisphenol A (Min, 2012; Park, 2004)

Parameter	Value
CAS No.	80-05-7
Molecular Weight	228.29 g/㎖
Formula	$C_{15}H_{15}O_2$
Boiling Point	220℃ (at 4 mmHg), 398℃ (at 760 mmHg)
Melting Point	150 – 155℃
Flash Point	213℃
pKa	9.59, 10.2, 11.30
log K_{ow}	3.44 - 3.55
Water Solubility	100 ㎍/100 mL at 25℃(water)

Table 2. Analytical condition of LC/MSD for the analysis of bisphenol A

Parameter	Analytical condition
System	Agilent Technologies LC/MSD
Column	Zorbax Eclipse XDB-C18
Mobile Phase	CH_3COONH_4 : CH_3CN = 55 : 45
Flow rate	0.6 mL/min
Injection volume	100 uL
Ion source	API/ES
Polarity	Negative
Fragmentor	80 V

Binary pump), 자동시료주입기(Agilent Technologies M1313 autosampler), 칼럼 compartment(Agilent Tech-nologies M316 thermost column compartment)가 장착된 LC/MSD로 분석하였다. 분석용 칼럼은 Zorbax ODS(4 mm × 120 mm, 5 um)를 사용하였으며, 분석조건은 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. P_2O_5로 표면개질한 활성탄의 특성 변화

3.1.1. C, H, N, 회분의 함량 및 무기물 조성의 변화

활성탄을 P_2O_5로 표면 개질함에 따른 C, H, N 및 회분 함량의 변화는 Table 3에 나타내었으며, 회분의 무기물 조성은 Table 4에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 표면개질 전후 활성탄들의 C, H, N의 함량은 거의 변화가 없었고, 회분의 함량은 표면개질시 사용된 P_2O_5의 함량에 따라 약간씩 증가함을 알 수 있었다. 또한 Table 4에서 P_2O_5로 표면개질에 따른 회분의 무기물 조성을 살펴보면, 표면개질 전의 폐감귤박 활성탄(WCP-AC)에서는 주로 K_2O와 CaO가 약 66%로 대부분을 차지하였으나, 개질 이후에는 이들의 함량이 약 35 ~20%로 크게 감소하였다. 반면에 P_2O_5함량은 표면개질 전의 약 4%에서 65%부근까지 크게 증가하였으며, P_2O_5의 농도가 1000 mg/L 이상에서는 그 변화가 미미하였다.

야자계 활성탄(C-AC)과 WCP-AC의 무기물의 화학적 조성에 크게 차이가 있었으며, 특히 WCP-AC에서 대

Table 3. The contents of C, H, N and ash of surface modified activated carbon samples with P_2O_5

Sample	Contents (%)			
	C	H	N	Ash
WCP-AC	69.76	0.65	0.18	6.66
WCP-AC-P500	-	-	-	7.51
WCP-AC-P1000	70.92	0.61	0.17	8.43
WCP-AC-P1500	-	-	-	8.70
C-AC	66.17	0.73	0.19	3.49
C-AC-P500	-	-	-	4.54
C-AC-P1000	65.94	0.69	0.11	5.99
C-AC-P1500	-	-	-	6.24

Table 4. Chemical composition(%) of ash of surface modified activated carbon samples

Sample	P_2O_5	K_2O	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	MgO	Cl	TiO_2	MnO	CuO	NiO
WCP-AC	3.86	39.99	26.11	5.04	6.42	1.16	2.80	2.36	1.78	1.66	1.15	0.48	0.49
WCP-AC-P500	46.26	27.18	8.04	2.24	2.63	1.56	2.92	3.16	1.78	1.53	1.08	0.52	0.53
WCP-AC-P1000	62.37	15.20	7.92	1.37	2.53	1.94	2.92	2.08	1.78	1.28	1.65	0.48	0.32
WCP-AC-P1500	65.11	14.48	6.08	1.39	2.57	1.02	2.84	2.59	1.78	1.30	1.67	0.65	0.16

Sample	P_2O_5	K_2O	CaO	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	Fe_2O_3	MgO	Cl	TiO_2	MnO	CuO	NiO
C-AC	-	-	3.88	64.86	14.61	13.38	3.27	-	-	-	-	-	-
C-AC-P500	53.58	-	2.33	19.33	14.10	7.60	3.06	-	-	-	-	-	-
C-AC-P1000	64.93	-	2.62	8.61	10.92	10.34	2.58	-	-	-	-	-	-
C-AC-P1500	67.74	-	1.72	9.98	9.58	8.59	2.40	-	-	-	-	-	-

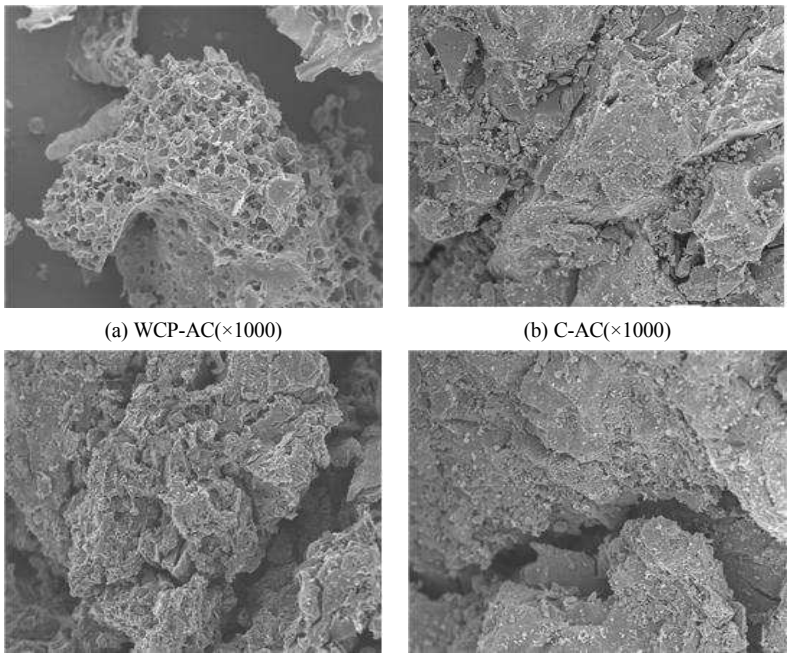
부분을 차지하고 있는 K_2O를 포함한 MgO, Cl, TiO_2, CuO, NiO 등이 함유되어 있지 않음을 알 수 있었다. 표면개질 전의 C-AC에서는 SiO_2+Al_2O_3의 함량이 약 80%로 대부분을 차지하였으나, 표면개질 후에는 이들 함량이 약 34～20%로 크게 감소된 반면에 P_2O_5 함량은 54～68%로 크게 증가하였다. 그러나 WCP-AC에서와 마찬가지로 P_2O_5 농도가 1,000 mg/L 이상에서는 그 변화가 미미하였다.

3.1.2. 활성탄의 표면특성 변화

활성탄 표면 공극의 분포와 발달형태는 오염물질의 흡착제거에 중요한 인자이다. WCP-AC 및 C-AC와 이들을 P_2O_5로 표면 개질한 WCP-AC-P1000과 C-AC-P1000의 표면 형태를 SEM으로 측정한 사진을 Fig. 2에 나타내었으며, BET 측정 결과를 Table 5에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 WCP-AC-P1000 및 C-AC-P1000은 표면개질 전의 활성탄에 비해(WCP-AC, C-AC) 공극내로 P_2O_5가 첨착되면서 표면공극이 퇴보함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Table 5에 나타낸 비표면적, 총 세공부피 및 평균 세공크기의 결과에서 더 명확히 알 수 있었다. Table 5에서 보면 표면개질 전의 활성탄은 비표면적, 총 세공부피 및 평균 세공크기는 WCP-AC의 경우 각각 1559 m^2/g, 0.6476 cm^3/g, 9.749 Å이었으며, C-AC의 경우 894 m^2/g, 0.5710 cm3/g, 14.21 Å이었다. 그러나 P_2O_5로 표면 개질한 폐감귤박 활성탄 WCP-AC-P500～WCP-AC-P1500의 비표면적, 총 세공부피 및 평균 세공크기는 각각 1410～1277 m^2/g, 0.5562～0.5174 cm^3/g, 9.350～9.142 Å으로써 P_2O_5의 농도가 높아질수록 WCP-AC에 비해 비표면적은 10～18%, 총 세공부피는 14～20%, 평균세공크기는 4～6%으로 감소하였으며, C-AC-P500～C-AC-P1500은 각각 894～653 m^2/g, 0.5710～0.3617 cm^3/g, 14.21～8.77 Å으로 비표면적은 15～27%, 총 세공부피는 18～27%, 평균세공크기는 2～38% 감소하였다. 즉, 활성탄의 세공내로 P_2O_5가 첨착함에 따라 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공크기는 크게 감소하였다.

3.1.3. 요오드 흡착능의 변화

Fig. 3은 기존활성탄(WCP-AC, C-AC) 및 P_2O_5로 표면개질한 활성탄(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000)의 요오드 흡착능의 변화를 나타낸 것이다. 활성탄의 요오드 흡착능은 활성탄의 오염물질의 흡착능을 나타내는 하나의 지표로 알려져 있다(Kang, 2011). Fig. 3에서 보면 WCP-AC-P1000 및 C-AC-P1000의 요오드 흡착능은 각각 1,196 mg/g, 974 mg/g 으로 WCP-AC 및 C-AC의 요오드 흡착능 1,246 mg/g 및 1,000 mg/g에 비해 각각 4%, 3.5% 감소하였는데, 이는 앞서 활성탄의 표면특성 변화에서 언급한 바와 같이 활성탄의 세공내로 P_2O_5가 첨착됨에 따라 흡착부위가 감소하기 때문으로 사료된다.



(a) WCP-AC(×1000) (b) C-AC(×1000)

(c) WCP-AC-P1000(×1000) (d) C-AC-P1000(×1000)

Fig. 2. SEM photographs of (a) WCP-AC, (b) C-AC, (c) WCP-AC-P1000, and (d) C-AC-P1000.

Table 5. Comparison of specific surface area, total pore volume and average pore diameter of activated carbons and surface modified activated carbons with different P_2O_5 concentrations

Sample	Specific surface area (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Average pore diameter (Å)
WCP-AC	1559	0.6476	9.749
WCP-AC-P500	1410	0.5562	9.350
WCP-AC-P1000	1288	0.5268	9.236
WCP-AC-P1500	1277	0.5174	9.142
C-AC	894	0.5710	14.21
C-AC-P500	761	0.4655	13.87
C-AC-P1000	668	0.3725	10.41
C-AC-P1500	653	0.3617	8.77

3.2. 활성탄 및 표면개질 활성탄의 Bisphenol A 흡착능 비교

상기 2.2.2의 실험방법에 따라 100/140 mesh의 활성탄 및 표면개질 활성탄 0.05 g에 대해 40 mg/L의 bisphenol A의 흡착실험을 1～120시간 수행한 결과 흡착평형은 48시간 후에 도달함을 알 수 있었다. 이 흡착평형 시간에서 활성탄 및 표면개질 활성탄의 bisphenol A의 흡착능을 비교한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보는 바와 같이 WCP-AC, WCP-AC-P1000, C-AC, C-AC-P1000 에 의한 bisphenol A의 평

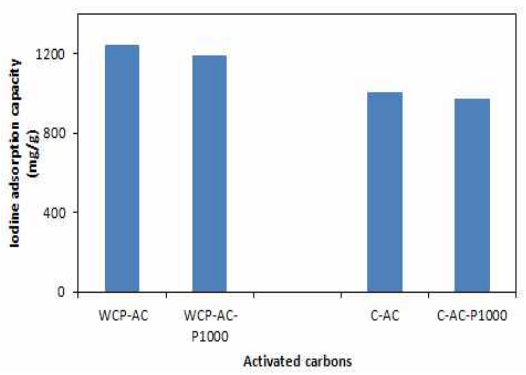


Fig. 3. Comparison of iodine adsorptivity of activated carbons (WCP-AC, C-AC) and surface modified activated carbons(WCP-AC-P1000, C-AC-P1000) at 25℃ and pH 7.

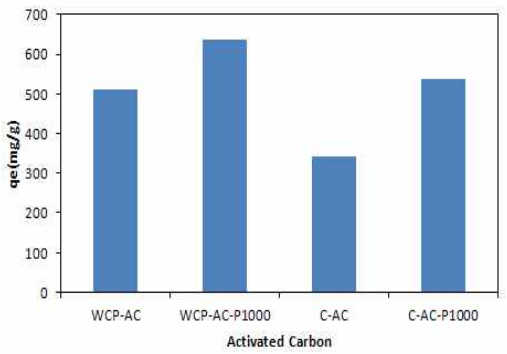


Fig. 4. Comparison of bisphenol A sorptivity(qe) between activated carbon and surface modified activated carbon at 25℃ and pH 7 (conc. of bisphenol A : 40 mg/L; amount of activated carbons : 0.05 g).

형 흡착량(q_e)은 각각 510 mg/g, 636 mg/g, 344 mg/g, 538 mg/g으로써 WCP-AC-P1000 > C-AC-P1000 > WCP-AC > C-AC의 순으로 감소하였다. 기존 활성탄과 P_2O_5를 이용하여 표면 개질한 활성탄의 bisphenol A의 흡착량을 비교해보면 WCP-AC-P1000은 WCP-AC에 비해 1.3배, C-AC-P1000은 C-AC에 비해 1.6배 높은 흡착량을 보였다. 따라서, 기존 활성탄을 P_2O_5를 이용하여 표면개질하게 되면 bisphenol A의 흡착량이 크게 증가하는 것을 알 수 있었다.

그러나 Table 5 및 Fig. 3에서 보면 표면 개질한 활성탄은 기존의 활성탄에 비해 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공크기, 요오드 흡착능이 감소하는 결과를 보이는 것과는 상반된다. 표면 개질 활성탄이 기존 활성탄에 비해 비표면적, 총 세공부피, 평균 세공크기, 요오드 흡착능이 감소하기 때문에 기본적인 흡착능력이 감소할 것이라고 예상됨에도 불구하고, bisphenol A에 대한 흡착능력이 크게 상승하였는데, 이는 Choi et al.(2004, 2005a, 2005b)의 연구에서 재활용 활성탄이 새 활성탄보다 비표면적과 세공크기가 작았지만 P_2O_5로 개질한 재활용 활성탄의 경우에 새 활성탄보다 nonylphenol의 흡착량이 높았다는 결과 및 Lee et al.(1997)이 첨착 활성탄을 사용한 경우에 유해 가스의 흡착능력이 향상되었다는 연구 결과와 일치하였다. 일반적으로 활성탄에 의한 방향족 화합물의 흡착 메카니즘은 활성탄의 basal plane과 방향족 화합물 사이의 π-π 분산 상호작용에 기인하는 것으로 알려져 있는데(Coughlin and Ezra, 1968), 활성탄에 P_2O_5의 흡착은 P와 O사이의 π 결합이 활성탄과 방향족 화합물의 π-π 분산 상호작용을 더욱 증가시키는 것으로 판단된다. 즉, 방향족 화합물의 흡착에 P_2O_5가 하나의 큰 요인으로 작용하고 P_2O_5로 표면개질한 활성탄은 방향족 내분비계 장애물질의 제거에 효과적임을 알 수 있었다.

4. 결 론

제주도에서 다량으로 배출되는 biomass 자원인 폐감귤박을 원료로 사용하여 제조한 활성탄과 시판되고 있는 야자계 활성탄을 다양한 농도의 P_2O_5로 표면개질하여 표면개질 전후의 물리화학적 특성 변화와 표면개질에 따른 페놀계 EDCs인 bispenol A의 흡착능을 비교・검토하였다.

P_2O_5로 표면개질 시 각 활성탄들의 C, H, N의 함량은 거의 변화지 않았으나 활성탄 표면에 P_2O_5가 흡착되어 P_2O_5의 함량이 크게 증가하였으며, 활성탄의 공극내로 P_2O_5가 첨착되면서 표면공극이 퇴보되었고, 표면개질 전에 비해 비표면적, 총세공부피, 평균세공크기 및 요오드흡착능이 크게 감소하였다.

표면개질 활성탄은 개질전의 활성탄에 비해 비표면적, 총세공부피, 평균세공크기 및 요오드흡착능이 감소함에도 불구하고 오히려 bispenol A의 흡착량이 증가하였다.

이는 P_2O_5의 P와 O사이의 π결합이 활성탄과 방향족 화합물의 π-π 분산 상호작용을 더욱 증가시키는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2015학년도 제주대학교 학술진흥연구비 지원사업에 의하여 연구되었음.

REFERENCE

Asada, T., Oikawa, K., Kawata, K., Ishihara, S., Iyobe, T., Yamada, A., 2004, Study of removal effect of bisphenol-A and β-estradiol by porous carbon, J. Health Sci., 50(6), 588-593.

Bautista-Toledo, A., Ferro-Garcia, M. A., Rivera-Utrilla, J., Moreno-Castilla, C., Vegas-Fernandez, F. J., 2005, Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry, Environ. Sci. Technol., 39(16), 6246-6250.

Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2005a, Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A, Chemosphere, 58(2), 1535-1545.

Choi, K. J., Kim, S. G., Roh, J. S., Shin, P. S., Lee, Y. D., Kim, C. W., 2004, Adsorption characteristics of endocrine disruptors, nonylphenol, and bisphenol-A with activated carbons, J. Korean Soc. Environ. Eng., 26(2), 191-199.

Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., Kim, S. H., 2005b, Effect of polyphosphate on removal of endocrine-disrupting chemicals of nonylphenol and bisphenol-A by activated carbons, Water Qual. Res. J., 40(4), 484-490.

Coughlin, R. W., Ezra, F. S., 1968, Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon, Environ. Sci. Technol., 2(4), 291-297.

Deborde, M., Rabouan, S., Duguet, J. P., Legube, B., 2005, Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors, Environ. Sci. Technol., 39(16), 6086-6092.

Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P., Waldock, M., 1998, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent, 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening, Environ. Sci. Technol., 32(11), 1549-1558.

Goodson, A., Robin, H., Summerfirld, W., Cooper, I., 2004, Migration of bisphenol A from can coatings-effects of dosage, storage conditions and heating, Food Addit. Contam., 21(10), 1015-1026.

Hayashi, Y., Matsuda, R., Haishima, Y., Yagami, T., Nakamura, A., 2002, Validation of HPLC and GC-MS systems for bisphenol-A leaches from hemodialyzers on the basis of FUMI theory, J. Pharm. Biomed. Anal., 28(3-4), 421-429.

Jung, E. S., 2008, A Study on the removal of ammonia in the wastewater by impregnated activated carbons, MS Thesis, Chosun University, GwangJu, Korea.

Kang, K. H., 2011, Characterisitics of activated carbon prepared from waste citurs peel and its adsorption for VOCs and sulfur-compound, Ph.D. Dissertation, Jeju National University, Korea.

Kim, Y. J., 2003, Simultaneous removal of hydrogen sulfide and ammonia by impregnated activated carbon, MS Thesis, Inje University, Gimhae, Korea.

Lagana, A., Bacaloni, A., De Leva, I., Faberi, A., Fago, G., Marino, A., 2004, Analytical methodologies for determining the occurrence of endocrine disrupting chemicals in sewage treatment plants and natural waters, Anal. Chim. Acta, 501(1), 79-88.

Lee, H. G., Oh, W. J., Park, H. S., Park, Y. T., 1997, Application of impregnated carbon for removing the harmful gas, Polymer Sci. Technol., 8(2), 163-168.

Mattson, J. S., Mark, Jr. H. B., 1971, Activated Carbon: Surface Chemistry and Adsorption from Solution, Marcel Dekker New York.

Min, H. J., 2012, A study on concentration distribution and removal characteristics of bisphenol-A and nonylphenol in the middle Nakdong River basin, MS Thesis, Yeongnam University, Gyeongsan, Korea.

Park, J. H., 2004, Study on the removal characteristics of bisphenol A and organic matter in surface water by coagulation, MS Thesis, Chosun University, Gwangju, Korea.

Rosenfeld, E. J., Linden, K. G., 2004, Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes, Environ. Sci. Technol.,

38(20), 5476-5483.

Tsai, W. T., Lai, C. W., Su, T. Y., 2006, Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents, J. Hazard. Mater. B., 134(1-3), 169-175.

Yoon, M. R., 2006, A Study on the adsorption of heavy metal by impregnated activated carbon, MS Thesis, Chosun University, Gwangju, Korea.