

활성탄에 대한 카드뮴킬레이트 화합물의 흡착특성

李鍾集 · 張潤鎬 · 趙炳麟

인하대학교 공과대학 화공과

(1985년 3월 11일 접수, 1985년 6월 3일 채택)

Adsorption Characteristics of Cd-Chelate Compounds on Activated Carbon

Jong-Jib Lee, Yoon-Ho Chang and Byung-Rin Cho

Department of Chemical Engineering, InHa University, Incheon 160-02, Korea

(Received 11 March 1985; accepted 3 June 1985)

요 약

Amino carbonic acid계 (NTA, EDTA, DTPA) 와 Amin계 (Phen, TEA) 킬레이트 시약을 사용하여 활성탄에 Cd(II)을 흡착시키므로 pH, 몰비 [$R_m = \text{킬레이트 시약}/\text{Cd(II)}$, mol/mol], 킬레이트 시약의 흡착성 및 배위자의 영향을 조사하였다. EDTA, DTPA 및 Phen을 사용했을 때 몰비 (R_m)에 따라 최적 pH영역이 이동하는 현상을 볼 수 있었으며, NTA와 TEA는 Cd이온의 제거에 효과적이지 않음을 알 수 있었다. 그 최적조건은 DTPA인 경우 $R_m=1$, pH 5에서 Phen인 경우 $R_m=10$, pH 5일때 Cd(II) [초기농도 10 mg/l]의 약 95%를 제거할 수 있었다.

Abstract - The effects of PH, molar ratio [$R_m = \text{chelating agent}/\text{Cd(II)}$, mol/mol], adsorptivity of chelating agent and ligand for adsorption of Cd(II) by activated carbon were investigated by using Amino carbonic acid group (NTA, EDTA, DTPA) and Amin group (Phen., TEA) as a chelating agents. It was found that the optimal PH was shifted with the increasing molar ratio (R_m) of EDTA, DTPA and Phen. and that TEA and NTA were not useful to remove Cadmium ion. Under the optimal condituon PH=5, $R_m=1$ (DTPA) and PH=5, $R_m=10$ (Phen.), the removal percent of Cd(II) [initial concentration=10 mg/l] was about 95%.

I. 서 론

1970년 이후, 폐수나 용수 중에 미량 존재하는 중금속 이온들을 활성탄으로 흡착 제거하는 방법에 대한 많은 연구가 진행되었는데, Sigworth 등 [1~4]은 용수중에 함유된 무기금속이온 흡착에 필요한 적정 pH와 경제성에 대해 조사하였으며, Logsdon 등 [5~9]은 미량의 수은(II)를 제거하는데도 다량의 활성탄이 필요하다고 하였다. 또, Huang 등

[10, 11]은 활성탄의 입자크기와 pH에 따라 Cr(VI)의 흡착특성이 달라진다고 하였으며, Gupta 등 [12, 13]은 As(V)가 pH 3-6.5에서 잘 흡착된다고 보고하였다. 그러나, 활성탄은 표면부하가 적은 세공 구조를 가진 비극성 흡착제인 까닭에 용수중에 함유된 중금속 이온에 대한 흡착능은 비교적 낮은 것으로 밝혀졌다. 그래서, 착화제를 첨가했을 때의 중금속이온 제거효과가 만족스럽지 못하다는 Vanderborgh 등 [14~17]의 실험보고 이후, 착화제보다

중금속 이온과의 결합력이 더 강한 킬레이트 시약을 사용해 보려는 연구들이 수행되었다.

Hummenick등[18~20]은 수은(II)에 EDTA와 같은 킬레이트 시약을 첨가하면 분자량이 증가된 유기금속 킬레이트가 생성되어 활성탄에 대한 흡착능이 향상되는 것을 알아냈으며, Rubin[21]은 생성된 금속킬레이트의 안정도가 높을수록 흡착능이 크다고 보고하였다. 그러나, 아직 배위수가 서로 다른 킬레이트 시약을 첨가하여 생성된 금속킬레이트의 활성탄에 대한 흡착특성은 많이 조사되지 못하였다.

활성탄에 금속킬레이트가 흡착되는 과정은 금속 이온과 킬레이트 시약이 반응하여 금속킬레이트를 생성하는 단계와 생성된 금속킬레이트가 활성탄에 흡착되는 두 단계로 나누어 생각할 수 있는데, 금속킬레이트 생성단계에서는 금속킬레이트의 안정도가 문제되며, 활성탄 흡착단계에서는 금속킬레이트가 흡착되기 위한 활성탄 표면의 조건 및 금속킬레이트의 수소성등이 큰 영향을 미치게 된다.

본 연구에서는 Cd(II)에 Amino carbonic acid 계인 NTA, EDTA, DTPA와 Amino 계인 Phen, TEA 같은 킬레이트 시약을 첨가하여 생성된 카드뮴 킬레이트를 활성탄으로 흡착제거하는 실험을 통해 pH, 배위기 및 물비 등이 Cd(II)의 흡착특성에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험

(1) 활성탄 시료

수증기 부활법으로 제조한 국산 목질계 분말활성탄(신기화학 공업주식회사 제)을 60~70℃의 순수로 10회 이상 세척한 다음, 110±5℃로 48시간 건조하여 사용하였다.

(2) 시약

사용된 킬레이트 시약은 nitrilo triacetic acid (NTA) ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), diethylene triamine pentaacetic acid (DTPA), o-phenanthroline (phen), triethanol amine (TEA)이며, Cd(II)용액은 Cd(NO₃)₂·4H₂O를 순수로 녹여서 조제, 사용하였다.

(3) 흡착실험

먼저 1l pyrex 플라스크에 활성탄 1.25 g을 취하

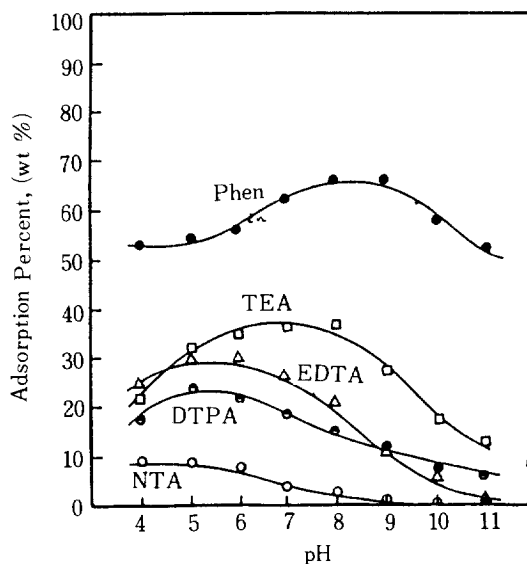


Fig. 1. Effect of pH on the adsorption percent of chelating agents.

Shaking time : 24 hrs, Initial concentration : 50 mg/l, PAC : 1250 mg/500 ml, Temperature : 25±0.1℃.

여 Schuliger[22]가 제시한 방법에 따라 항온조에서 60±0.1℃로 24시간 동안 순수로 충분히 침지시킨 다음 상등액과 분리한다. 여기에 Cd(II)와 킬레이트 시약을 물비(Rm=킬레이트시약/Cd(II), mol/mol)로 첨가해 완충용액으로 pH를 조정한 후 Cd(II)의 초기농도가 10 mg/l이 되도록 하여 그 용액 500 ml을 가하였다. 이 때 사용한 완충용액은 HA_c-NaAc (pH 4,5), KH₂PO₄-NaOH (pH 6,7), NH₄Cl-NH₄OH (pH 8-11)이다.

시료를 MRK Incubath Shaker (Mitamura 사제, No. 14-75)에서 25±0.1℃로 24시간 진탕시킨 후 여과, 분리하여 원자흡수분광기(Fisher 사제, Atom-sorb)로 흡수파장 228.8 nm에서 Cd(II)의 농도를 분석하였다. 또, 킬레이트 시약만의 흡착성을 보기 위해 pH를 조정한 초기농도 50 mg/l의 킬레이트용액 500 ml에 침지된 활성탄 1.25 g을 가하여 25±0.1℃에서 24시간 진탕한 후 잔존하고 있는 킬레이트시약의 농도를 전유기 탄소 측정기(Yanaco 사제, TOC-ILW)로 측정된 결과 Fig. 1에서 보는 바와 같이 대체적으로 Amino carbonic acid 계보다 Amine계 킬레이트 시약의 흡착성이 좋은 것을 알

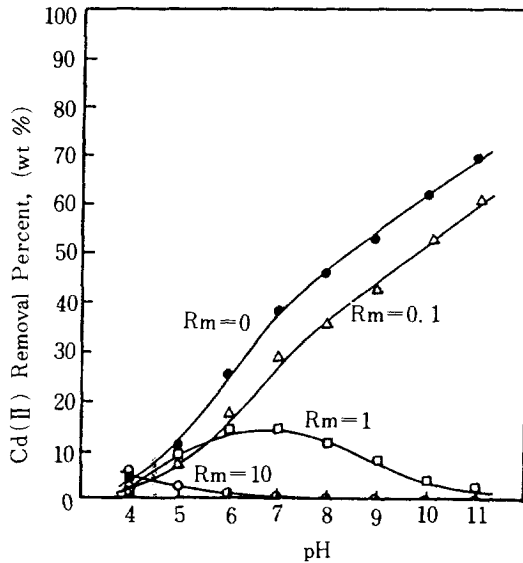


Fig. 2. Effect of pH on the removal percent of Cd-NTA chelate.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l, Molar ratio [Rm=NTA/Cd(II)] : 0-10, Temperature : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, PAC : 1250 mg/500 ml.

수 있었다.

III. 결과 및 고찰

(1) Cd-NTA 킬레이트

Fig. 2는 킬레이트 시약으로 NTA를 첨가하였을 때 생성된 Cd-NTA킬레이트의 pH에 따른 흡착제거율을 나타낸 것으로, $R_m=0$ 인 경우, 즉 NTA를 첨가하지 않았을 때가 NTA를 첨가한 경우보다 흡착제거율이 높게 나타나고 있다. 이것은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 NTA 자체의 흡착성이 좋지 않으며 생성된 Cd-NTA의 안정도 정수도 $K_s=9.0$ [23]으로 Cd-EDTA의 $K_s=16.4$ [24]나 Cd-DTPA의 $K_s=19.94$ 보다 훨씬 낮기때문인 것으로 생각된다.

(2) Cd-EDTA 킬레이트

킬레이트 시약으로 EDTA를 첨가했을 때의 흡착제거율을 Fig. 3에 나타냈었다. NTA의 경우와는 달리 EDTA를 사용할 경우 낮은 pH영역에서도 높은 Cd(II) 흡착제거율을 나타낼 수 있다. 사용물비가 적은 ($R_m < 0.4$) 경우 pH가 높아질수록 제거율이 킬레이트 시약을 첨가하지 않은 $R_m=0$ 에서와

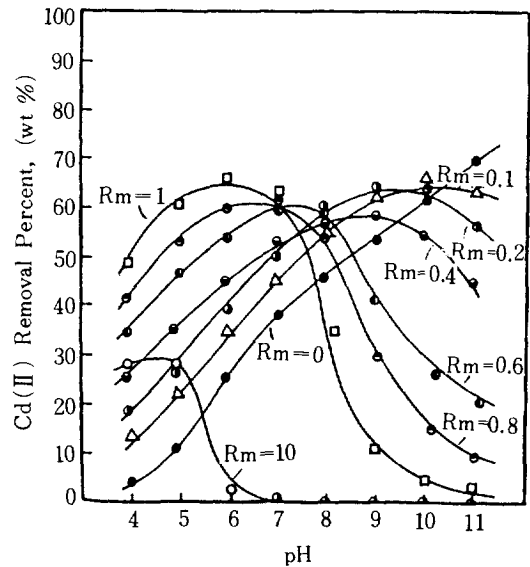


Fig. 3. Effect of pH on the removal percent of Cd-EDTA chelate.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l, Molar ratio [Rm=EDTA/Cd(II)] : 0-10, Temperature : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, PAC : 1250 mg/500 ml

비슷한 경향을 보여주는데, 이것은 Cd-킬레이트를 형성하지 못한 Cd(II) 자체의 활성탄에 대한 흡착성과 생성된 Cd-킬레이트의 안정도 때문인 것으로 볼 수 있다 [26]. 그러나 R_m 값이 증가하면서 점차 최적 pH영역이 낮은 쪽으로 이동하여 $R_m=1$ 인 경우 pH=6에서 최대 제거율을 나타내었다. 이 현상은 착 음이온 형태로 Cd-EDTA가 생성되므로 활성탄의 표면 전위가 음이 되는 높은 pH영역보다 낮은 pH영역에서 쉽게 흡착이 이루어지기 때문이다 [20]. $R_m=10$ 에서 흡착제거율이 오히려 낮은 이유는 과잉으로 존재하는 EDTA가 활성탄에 흡착되므로 해서 Cd-EDTA의 흡착부위를 감소시키므로 생기는 결과로 볼 수 있다.

(3) Cd-DTPA 킬레이트

DTPA는 배위수가 8로서 배위수가 4인 NTA나 6인 EDTA보다 안정한 킬레이트를 생성한다고 알려져 있다 [27, 28]. Fig. 4는 DTPA를 킬레이트 시약으로 사용했을 때의 pH에 따른 Cd(II) 흡착제거율을 나타낸다. EDTA와 마찬가지로 낮은 pH영역에서 DTPA를 첨가하므로 높은 흡착제거율을 얻을

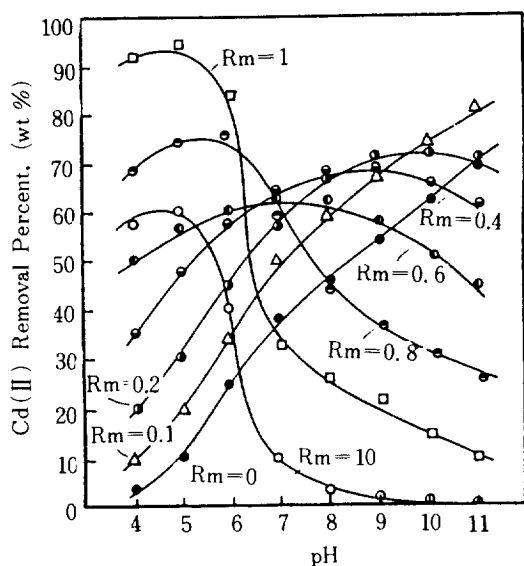


Fig. 4. Effect of pH on the removal percent of Cd-DTPA chelate.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l, Molar ratio [Rm=DTPA/Cd(II)] : 0-10, Temperature : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, PAC : 1250 mg/500 ml

수 있음을 알 수 있다. 사용 Rm값이 적은 ($Rm < 0.4$) 경우 $Rm=0$ 일 때와 같이 pH가 높을수록 효과적이 나, Rm값이 증가하면서 점차 최적 pH영역이 낮은 쪽으로 이동하는 현상을 볼 수 있으며, $Rm=1$ 일 때 pH=5 부근에서 약 95%의 최대 Cd(II) 제거율을 얻을 수 있었다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 착음이온 형태인 Cd-DTPA가 생성되므로해서 활성탄의 표면 전위가 음이되는 높은 pH영역보다 낮은 영역에서 효과적으로 활성탄에 흡착될 수 있기 때문이다.

(4) Cd-Phen 킬레이트

Fig. 1에서 보는 바와 같이 활성탄에 대한 Amin계 킬레이트 시약의 흡착성이 Amino carbonic acid계 시약보다 우수함을 알 수 있다. 킬레이트 시약으로 Amin계 Phen을 사용했을 때의 pH에 따른 Cd(II) 흡착제거율을 Fig. 5에 나타냈다. Phen 시약의 사용 몰비(Rm)가 증가할수록 흡착제거율이 상당히 증가하는 효과를 볼 수 있다. Phen 자체의 활성탄에 대한 흡착성은 pH에 큰 영향을 받지 않지만 Cd-

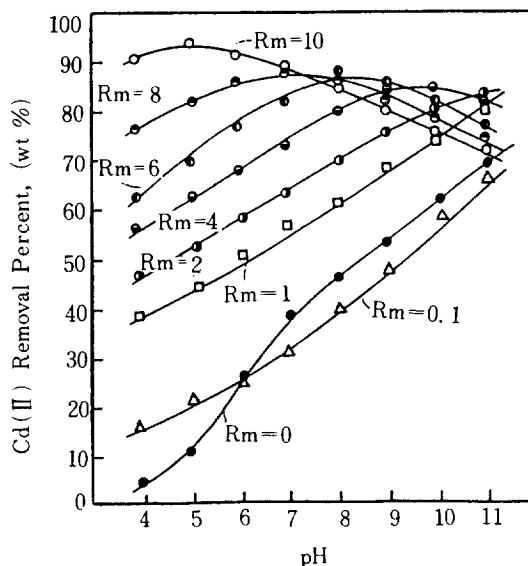


Fig. 5. Effect of pH on the removal percent of Cd-Phen chelate.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l, Molar ratio [Rm=Phen/Cd(II)] : 0-10, Temperature : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, PAC : 1250 mg/500 ml

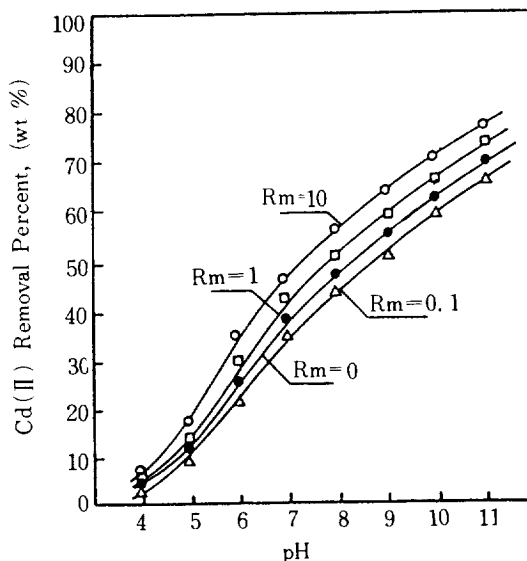


Fig. 6. Effect of pH on the removal percent of Cd-TEA chelate.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l, Molar ratio [Rm=TEA/Cd(II)] : 0-10, Temperature : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$, PAC : 1250 mg/500 ml

Phen 킬레이트의 흡착제거율은 pH가 높아지면서 대체로 증가하는 현상을 보여 준다. 이것은 생성된 Cd(Phen)_2^{+2} 의 전위가 양이므로 활성탄의 표면 전위가 음이 되는 높은 pH영역에서 보다 흡착이 쉽게 이루어지기 때문이다.

Amino carbonic acid계 킬레이트 시약일때와는 달리 Phen을 과량으로 첨가하여도 높은 흡착제거율을 나타내며, $R_m=10$ 일때 pH=5 부근에서 약 95%의 Cd(II) 을 제거할 수 있었다. 이러한 현상은 Cd(II) 가 과잉으로 첨가된 Phen시약과 결합하여 Cd(Phen)_n^{+2} 을 형성하므로 여분의 Phen이 활성탄의 흡착부위를 감소시키지 않기 때문인 것으로 생각된다[29, 30]. $R_m=4$ 이상을 첨가했을 경우 pH6 이상에서 제거율이 감소하는 경향을 보이는데 이것은 pH 6 이상에서 Cd-phen킬레이트의 안정도가 점차 감소하기 때문에 생기는 결과라 볼 수 있다[31].

(5) Cd-TEA 킬레이트

킬레이트 시약으로 TEA를 첨가했을 때의 결과

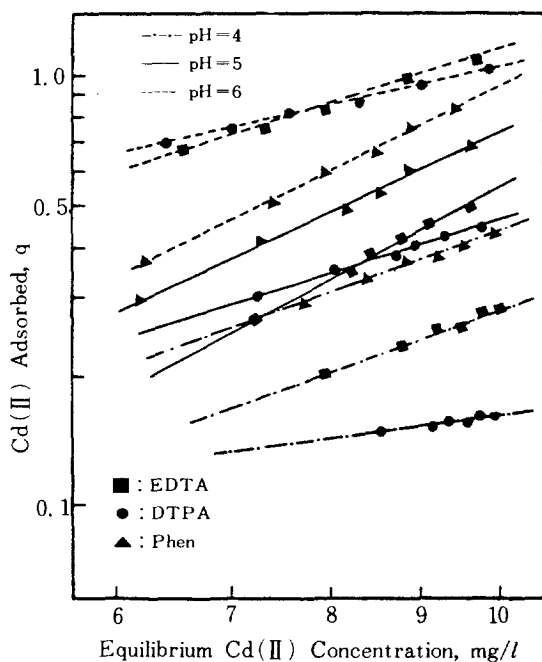


Fig. 7. Adsorption isotherm of EDTA, DTPA & Phen at $R_m=0.1$.

Shaking time: 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l, PAC: 250-1250 mg/500 ml, Temp.: $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

를 Fig. 6에 나타냈다. TEA의 경우는 같은 Amine 계인 phen의 경우보다 제거율은 낮으나 일반적으로 물비가 증가할수록 제거율도 증가하는 비슷한 경향을 나타내고 있다.

Cd-TEA의 제거율은 pH가 높아질수록 증가하여 $R_m=10$ 에서 pH 11일때 약 75%의 제거율을 나타내는데, pH가 높아질수록 제거율이 증가하는 것은 Cd-TEA의 안정도가 pH가 커질수록 더 크기 때문으로 생각된다[32].

(6) 흡착등온선

pH 4, 5, 6에서 비교적 양호한 제거율을 나타낸 Cd-EDTA, Cd-DTPA, Cd-Phen에 대해 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 에서 pH와 물비를 조정한 후의 초기 농도가 10 mg/l의 Cd(II) 용액 500ml에 대한 활성탄의 양을 250-1250 mg으로 변화시켜 24시간 흡착실험을 행한 다음 흡착등온선을 구하여 Fig. 7-9에 도시하였다. 그 결과, Freundlich의 흡착등온식에 잘 맞는 것을 알 수 있었으며 흡착등온선으로부터 잔존하는 Cd(II) 의 농도가 1 mg/l일 때의 $\frac{1}{n}$ 값과 K값을 구하여 Table 1~3에 나타내었다.

北川[33] 등에 의하면 $\frac{1}{n} > 2$ 인 경우에는 흡착등온선의 경사가 심하여 활성탄의 양을 증가시켜도 흡착질의 농도가 쉽게 줄어들지 않기 때문에 $\frac{1}{n} = 0.1 \sim 0.5$ 범위내에서 K 값이 클수록 저농도의 패수 및 용수처리에 효과적이라고 하였다.

Table 1을 보면, $R_m=1$ 인 경우에는 $\frac{1}{n}$ 값이 모두

Table 1. Freundlich parameters at $R_m=0.1$, $C=1 \text{ mg/l}$.

pH	Chelating Agent	1/n	K
4	EDTA	1.548	-
	DTPA	0.548	0.021
	Phen	1.270	0.025
5	EDTA	1.994	-
	DTPA	1.198	0.035
	Phen	2.073	0.014
6	EDTA	1.147	0.010
	DTPA	0.688	0.044
	Phen	1.895	0.021

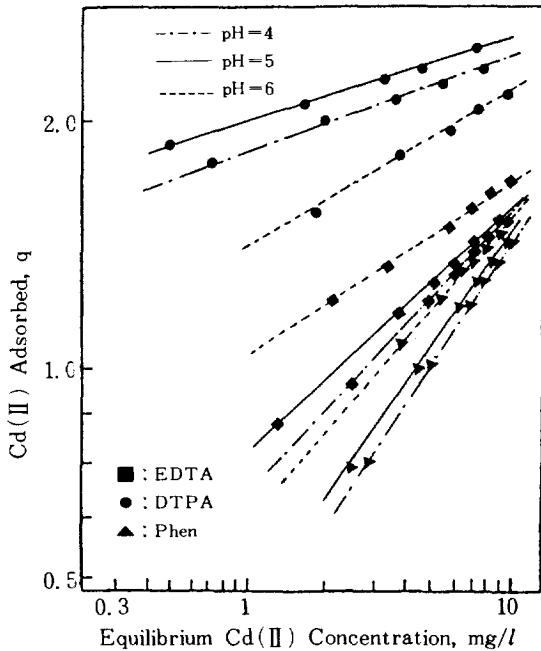


Fig. 8. Adsorption isotherm of EDTA, DTPA & Phen at $R_m=1$.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l
PAC : 250-1250 mg/500 ml, Temp. : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

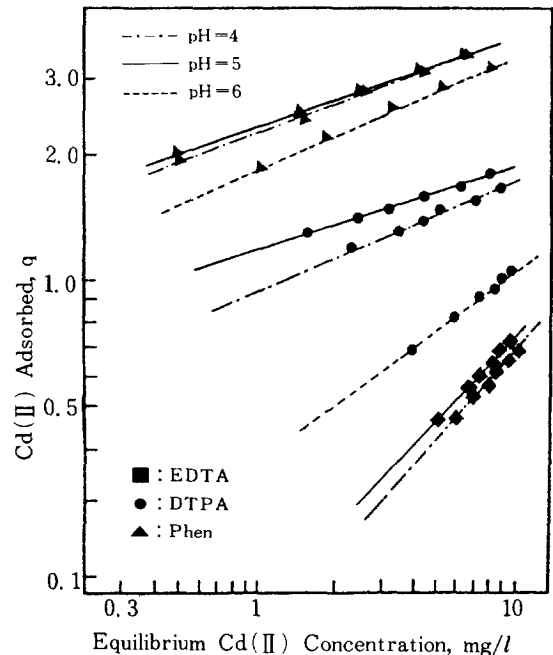


Fig. 9. Adsorption isotherm of EDTA, DTPA & Phen at $R_m=10$.

Shaking time : 24 hrs, Initial Cd(II) : 10 mg/l
PAC : 250-1250 mg/500 ml, Temp. : $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Table 2. Freundlich parameters at $R_m=1$, $C=1 \text{ mg/l}$.

pH	Chelating Agent	$1/n$	K
4	EDTA	0.325	0.70
	DTPA	0.148	1.70
	Phen	1.122	0.48
5	EDTA	0.301	0.79
	DTPA	0.127	2.00
	Phen	0.450	0.50
6	EDTA	0.351	1.05
	DTPA	0.852	1.51
	Phen	0.389	0.62

0.5 이상이고 K 값도 아주 작아서 Cd(II)의 흡착처리에 효과적이지 않은 것을 알 수 있다. Table 2를 보면, pH 5에서 DTPA를 $R_m=1$ 로 사용했을 경우에 $\frac{1}{n}=0.127$, $K=2.00$ 로서 Cd(II)의 흡착처리에 효과적임을 알 수 있다. Table 3에서는 $R_m=10$ 일 때 pH 4와 5에서 각각 $\frac{1}{n}=0.128$, $K=2.30$ 과 $\frac{1}{n}=$

Table 3. Freundlich parameters at $R_m=10$, $C=1 \text{ mg/l}$.

pH	Chelating Agent	$1/n$	K
4	EDTA	0.716	0.19
	DTPA	0.305	0.93
	Phen	0.128	2.30
5	EDTA	0.541	0.17
	DTPA	0.166	1.25
	Phen	0.107	2.40
6	EDTA	—	—
	DTPA	1.297	0.38
	Phen	0.333	1.70

0.107, $K=2.40$ 의 값을 가지는 phen이 Cd(II)의 흡착처리에 효과적임을 알 수 있다.

IV. 결 론

1. Amino carbonic acid계 킬레이트 시약은 음이

온 Cd킬레이트를 형성하며 그 흡착특성은 pH, 물비(Rm), Cd킬레이트의 안정도 및 킬레이트시약 자체의 흡착성 등에 따라 좌우됨을 알 수 있었다. EDTA와 DTPA의 경우는 물비가 작은 범위 ($R_m < 0.4$)에서는 대체로 높은 pH영역이 효과적이나 물비가 증가할수록 최적조건이 낮은 pH 영역으로 이동하는 현상을 볼 수 있었다. 그러나, NTA는 Cd(II) 제거에 효과적이지 아니었다.

2. Amine계 킬레이트 시약은 양이온 Cd킬레이트를 형성하며 Phen인 경우 낮은 pH영역에서 물비가 커질수록 제거율이 증가하는 경향을 나타내나 TEA는 Cd(II) 제거에 비교적 효과가 적은 것을 알 수 있었다.

3. 최적 조건은 DTPA인 경우 $R_m=1$, pH 5일때, Phen인 경우 $R_m=10$, pH 5에서 Cd(II) [초기농도 10 mg/l]의 약 95%를 제거할 수 있었다.

NOMENCLATURE

- C : Equilibrium concentration of adsorbate, (mg/l)
 DTPA: Diethylene triamine pentaacetic acid
 EDTA: Ethylene diamine tetraacetic acid
 K : Freundlich parameter, intercept of adsorption isotherm
 K_s : Stability constant of Cd-chelate
 $\frac{1}{n}$: Freundlich parameter, slope of adsorption isotherm
 NTA : Nitrito triacetic acid
 PAC : Powdered Activated carbon
 Phen : o-Phenanthroline
 q : Adsorption quantity of adsorbent, (mg/g)
 Rm : Mol concentration ratio, [chelating agent/Cd(II)], mol/mol]

REFERENCES

1. Sigworth, E. A. : J. AWWA., **64**(6), 386 (1972).
2. Cheremisinoff, P. N. : Water & Sew. Work, **119**(8), 46 (1972).
3. 木村 薏, 川波和子 : 日化, **102**, 1 (1981).
4. Kunz, R. G. : J. WPCF., **48**(4), 763 (1976).
5. Logsdon, G. S. and Symons, J. M. : J. AWWA., **65**(8), 555 (1973).
6. 吉田久良, 亀川克美, 有田静児 : 日化, **97**, 1596 (1976).
7. 吉田久良, 亀川克美, 有田静児 : 日化, **98**, 387 (1977).
8. Ammons, R. D. : I&EC. Fund., **16**(2), 263 (1977).
9. Koshima, H. and Onishi, H. : Talanta, **27**, 795 (1980).
10. Huang, C. P. and Wu, M. H. : J. WPCF., **47**(10), 2437 (1975).
11. 林勝己, 北川睦夫 : 日化, **102**, 1951 (1981).
12. Gupta, S. K. and Chen, K. Y. : J. WPCF., **50**(3), 493 (1978).
13. 亀川克美, 吉田久良, 有田静児 : 日化, **100**, 1365 (1979).
14. Vanderbought, M. : Anal. Chem., **49**, 317 (1977).
15. 西末雄, 小林力夫, 堀木能之 : 日化, **99**, 1712 (1978).
16. 吉田久良, 亀川克美, 有田静児 : 日化, **97**, 808 (1976).
17. 吉田久良, 亀川克美 : 水处理技術, **24**(2), 25 (1983).
18. Hummenick, M. J. : J. ASCE., EE5, **100**, 249 (1974).
19. Thiem, L. and Badorek, D. : J. AWWA., **68**(8), 447 (1976).
20. 吉田久良, 亀川克美, 有田静児 : 水处理技術, **19**(1), 1021 (1978).
21. Rubin, A. J. : "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", 1st ed., Chap 8, Ann Arbor Sci. Publ. Inc. (1981).
22. Cheremisinoff, P. N. : "Carbon Adsorption Handbook", 1st ed., p. 70, Ann Arbor Sci. Publ. Inc. (1978).
23. Schonberger, E. A. : Talanta, **27**, 11 (1980).
24. Schmid, R. W. : J. Amer. Chem. Soc., **78**, 5513 (1956).
25. Durham, E. J. : J. Amer. Chem. Soc., **80**, 4812 (1958).
26. Ringbom, A., 田中信行譯 : "錯形成反応" 1st ed., p. 337, 産業図書 (1968).
27. Schwarzenbach, G. : Anal. Chem., **32**(1), 6

- (1960).
28. Mdlar, T. : J. Inorg, Nud. Chem., **24**, 499 (1962).
29. Ringbom, A., 田中信行譯：“錯形成反應” 1st ed., p. 261, 産業図書 (1968).
30. Douglas, B. E. : J. Amer, Chem. Soc., **72**, 2484 (1950).
31. Ringbom, A., 田中信行譯：“錯形成反應” 1st ed., p. 258, 産業図書 (1968).
32. ibid, p. 331.
33. 北川睦夫：“活性炭水処理技術と管理” 1st ed., p. 54, 日刊工業新聞社 (1978).