

## 활성탄을 이용한 암모니아의 흡착

성주환 · 이건홍<sup>†</sup>

포항공과대학교 화학공학과 환경/에너지 재료 연구실  
(1998년 5월 29일 접수, 1999년 1월 8일 채택)

## Adsorption of Ammonia on Active Carbon

Joo-Hwan Sung and Kun-Hong Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Pohang University of Science and Technology(POSTECH),  
Frontier Energy and Environmental Materials Laboratory(FEEL),  
San 31 Hyoja-dong, Nam-Ku, Pohang 790-784, Republic of Korea  
(Received 29 May 1998; accepted 8 January 1999)

### 요 약

활성탄 표면의 산소 함유 작용기의 양을 풍부히 하기 위하여 Calgon사의 F-400 활성탄을 출발물질로 질산과 과산화수소 처리를 통하여 표면 개질 활성탄을 제작하였으며, 처리된 활성탄을 수용액상에서의 암모니아 분리에 적용하여 보았다. 활성탄의 표면 형상을 관찰하기 위해서 SEM과 질소 흡착법을 사용하였으며, 화학적 성질을 관찰하기 위해서는 ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis), CHNO 분석, slurry pH, IR 분석을 행하였다. ESCA 분석에 의하면 phenol, carbonyl, carboxylic group의 비율이 각각 약 20%, 1%, 15%로서 나타났다. 활성탄을 2N, 10N의 과산화수소와 1N, 5N, 10N의 질산으로 처리하였을 때 총 산소 함량이 각각 2.47, 5.15와 9.62, 16.6, 19.1%로, 그리고 BET 표면적이 1,283, 941, 988, 840, 560 cm<sup>2</sup>/g으로 나타났다. 30°C에서 활성탄의 등온 흡착선도를 얻었으며, 2N, 10N의 과산화수소와 1N, 5N, 10N의 질산으로 처리한 활성탄을 사용하였을 때, 100ppm 암모니아용액에서 흡착 실험시 각각 0.56, 0.6, 0.65, 0.72, 2.21 mg/g의 흡착량을 보였다. 활성탄의 암모니아 흡착량은 총 산소 함유 작용기의 양에 따라서 증가하였는데, 이는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와의 이온교환능이 활성탄 표면에 존재할 수 있는 작용기 중에서 가장 강한 산인 carboxylic group의 양에 따라 증가하였다고 여겨지며, BET 표면적과 암모니아 흡착능과의 직접적인 관계는 없음을 알 수 있었다.

**Abstract**—Surface modified activated carbons(AC's) were prepared by HNO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment to enrich oxygen-containing functional groups on the surface of AC's. Acid treated AC's were applied to the separation of ammonia from aqueous solution. Analytical techniques used to examine the physical properties include SEM and N<sub>2</sub> adsorption method and those used to examine the chemical properties include Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA), CHNO analysis, slurry pH and IR. From ESCA analysis, phenolic, carbonyl and carboxylic groups occupied about 20%, 1% and 15% of total functional groups, respectively. When AC's were treated with the solutions of 2N and 10N H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 1N, 5N and 10N HNO<sub>3</sub>, total oxygen contents were 2.47, 5.15, 9.62, 16.6, 19.1% and BET surface areas were 1283.6, 941.8, 988, 840 and 560 m<sup>2</sup>/g, respectively. NH<sub>3</sub> adsorption isotherms of AC's were obtained at 30°C. For the AC's treated with the solutions of 2N and 10N H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 1N, 5N and 10N HNO<sub>3</sub>, the amount of ammonia adsorbed from the 100ppm ammonia solution were 0.56, 0.6, 0.65, 0.72, 2.21 mg/g, respectively. The amount of NH<sub>3</sub> adsorbed on AC's increased with the total amount of oxygen-containing surface functional group. Ion exchange ability with ammonium ion is thought to increase as the amount of carboxylic group(relatively strong acidic group) increases. No direct relationship between BET surface area of AC and NH<sub>3</sub> adsorption capability was observed.

Key words: Ammonia, Adsorption, Active Carbon, Acid Treatment

### 1. 서 론

암모니아성 질소는 요소, 동물성 단백질, 기타 질소 함유물의 분해에 의해서 하수에 포함된다. 수중 암모니아는 자연의 질소 순환과

정을 통해서 질산염(nitrates)과 아질산염(nitrites) 등의 부영양화를 일으키는 물질로 변환되며 또한 악취의 원인을 제공하기도 한다. 대지가 광활하게 개간될 때, 고정된 질소는 자연적으로 보충할 수 있는 양보다 더 큰 비율로 소모되므로 질소 화합물이 토양에 화학비료로서 첨가되어야 한다. 또한 플라스틱, 섬유 그리고 산업용 화합물의 수요는 질소의 인공적인 고정을 요구한다. 인공질소 고정비는 자

<sup>†</sup>E-mail: ce20047@postech.ac.kr

연 고정비와 거의 같거나 능가하며 세계적으로 약 40%의 질소는 인공경작에 의해 화학비료에서 공급되어지는데 현재의 총 비율은 대기로부터의 질소 순환율을 상회하고 있다.

질소화합물이 토양, 지하수 등에 축적된다는 것은 환경에 영향을 미치는 것을 의미한다. 예를 들면, 질산이온은 소 내장의 배설물과 비료의 유출로 인해 지하수에 농축된다. 이 물을 마셨을 때 위장내에 질산을 감소시키는 박테리아에 의해서  $\text{NO}_3^-$ 에서  $\text{NO}_2^-$ 로 전환되어지며, 이렇게 전환된 질산이온은 혈액속의 산소 운반 능력에 영향을 미칠 수 있다. 신체내의 무질서는 유아에게 치명적일 수 있고 또한 인체에 과량의 암모니아가 흡수되면 각종 부종의 발생과 지나친 알칼리화의 위험이 있다. 암모니아의 과다한 축적에 대처하고자 이의 제거를 위해서 이온 교환법, 염소화법, 오존산화법 등의 물리 화학적 처리, 미생물을 이용한 분해 등의 처리법 등이 사용되어 왔다.

활성탄은 여러 분야의 분리공정에 적용되고 있다. 상업용 활성탄의 약 1/4정도가 기상흡착용으로 그외는 액상흡착용으로 활용된다. 대부분 입상 형태로 사용되는 기상용 활성탄은 인체나 환경에 유해한 물질을 산업 배출 가스로부터 제거하거나 혼합물에서 유용한 성분의 회수, 또는 공업용으로 기체를 정제하기 위해 사용된다. 이러한 용도를 위해서는 세공크기가 작고, 비표면적이 넓은(즉, 미세세공이 발달된) 활성탄이 주로 사용된다. 액상용 활성탄은 식수용 정수처리, 금회수, 반도체 공정에서의 정수, 의학분야의 초순수 정제 등 많은 응용이 있어 왔으며, 물이 용매로 사용됨으로써 넓은 비표면적 뿐 아니라 흡착질의 접근이 용이하도록 세공크기가 커야 한다는 조건을 만족해야 한다.

활성탄의 넓은 표면을 이용하여 다양한 용도에 적용하기 위하여 활성탄 표면에 할로젠, 황, 질소, 산소 등의 첨가법이 개발되었다. 이러한 표면 개질은 주로 극성, pH 등 활성탄의 화학적 성질에 변화를 주기 위해 연구되었으며 이로 인해 폭넓은 분야에서의 적용이 가능하게 되었다. 활성탄의 표면에 산소를 함유시키는 방법에는 액상에서는  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  등과 기상에서는  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  등으로 처리하는 방법이 알려져 있다[6-10]. 이러한 산화법으로 다양한 형태의 산소 함유 작용기가 생길 수 있으며 산화조건에 따라 표면에 생성되는 작용기의 양도 결정된다. 산소 함유 작용기는 대개가 활성탄의 표면을 친수성을 갖게 하면서 활성탄의 열거적 성질을 산성으로 바꾸어 주기 때문에, 산처리 활성탄은 표면개질에 의하여 극성분자와 열거성 분자에 대한 흡착 또는 이온교환능이 증가하게 된다[11].

산처리에 의한 극성 또는 무기물에 대한 활성탄의 흡착능의 변화에 대한 연구의 예를 살펴보면, Puri 등[12]은 목탄(charcoal)과 카본블랙(carbon black)을 이용하여 산소 함유량과 암모니아 흡착능과의 관계를 액상과 기상에서 조사하였으며, Tabony 등[13]은 흑연화된 카본 블랙(carbon black)에 흡착된 암모니아를 NMR을 이용하여 그 화학적 구조를 관찰하였다. Mahajan과 Youssef[2]는 각각 정해진 농도의  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 에 의한 산처리 활성탄을 이용하여 탑실험(column test)을 통해 암모니아 흡착능의 개선 방법을 연구하였고, Zawadzki[14]는 고분자 막으로부터 생성된 carbon 막에 산화처리를 통한 암모니아 흡착능의 변화를 IR 결과를 이용하여 해석하였다.

본 연구에서는, 정수공정에서 활성탄이 폭넓게 활용되고 있음에도 불구하고 암모니아의 흡착 분리능이 미흡한 점에 착안하여 활성탄의 산처리를 통한 표면산성기의 변화와 암모니아 흡착 기작을 규명하는데 목표를 두었으며, 산처리 전후의 활성탄과 상용화된 몇 가지 활성탄에 대한 비교 분석을 행하여 활성탄 표면의 물리 화학적 변수와 암모니아 흡착과의 관계를 밝히고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 산처리 활성탄의 제조

Table 1. Identifications of activated carbons according to various treatments

Sample identification	Treatment
Ca	Calgon F-400 as received
CaP2	2N $\text{H}_2\text{O}_2$
CaP10	10N $\text{H}_2\text{O}_2$
CaH1	1N $\text{HNO}_3$
CaH5	5N $\text{HNO}_3$
CaH10	10N $\text{HNO}_3$

상용활성탄으로 Kuraray 4GS, Calgon F-400, Norit RO 0.8을 사용하였으며 이와 병행해서 Calgon F-400을 출발물질로  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{H}_2\text{O}_2$ 로 각각 산처리한 시료를 제조하였다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 처리의 경우  $\text{H}_2\text{O}_2$ (Junsei Chem. Co.) 2N, 10N 각각의 수용액 300 ml에 100 mesh 이상 분쇄한 Calgon F-400 활성탄을 10g 넣은 후 상온에서 48시간 교반하며 산화시키고, 현탁액 pH가 일정해질 때까지 증류수로 세척한 후 전기로(furnace)에서 100 °C로 건조하였다. 건조된 활성탄은 수분 및 기타 기체의 흡착에 의한 흡착능의 저하를 방지하기 위하여 desiccator에 보관하였다.  $\text{HNO}_3$  처리의 경우는 Calgon F-400 활성탄 10g을  $\text{HNO}_3$ (Matsuno Chem. Ltd.) 1N, 5N, 10N 용액에 넣은 후 80 °C에서 용액이 모두 증발될 때까지 가열하면서 교반하였으며, 산화된 활성탄은 현탁액 pH가 일정해질 때까지 10-20회 정도 증류수로 세척한 후 전기로에서 100 °C로 건조하였다. 산처리된 활성탄은 불순물 제거를 위해서 suction filter를 이용하여 증류수로 현탁액 pH가 일정해질 때까지 세척하였으며 각 시료는 흡착실험시 물질전달에 의한 차이를 최소화하기 위해서 200 mesh로 분쇄하여 사용하였다. 각 시료의 명명을 위한 기호를 Table 1에 나타내었다.

### 2-2. 흡착속도

시간에 따른 암모니아 농도의 변화곡선을 Indophenol법을 이용하여 얻음으로써 평형 도달 시간과 흡착속도를 구하였다. 5 ppm 암모니아 용액 50 ml과 활성탄 0.3g의 혼합액을 준비하고 100 rpm, 30 °C로 교반하면서 시간에 따라 암모니아 용액만을 syringe filter(pore size: 0.45  $\mu\text{m}$ )를 이용하여 추출하였다. 암모니아 용액은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (Aldrich Chem. Co.)을 증류수에 녹여서 만들었으며, 흡착전후의 암모니아 농도를 Indophenol 법[29]을 이용하여 흡착량을 얻었다.

### 2-3. 등온 흡착선

앞에서 얻은 평형 도달 시간을 기준으로 각각 1-200 ppm 사이의 농도에 대하여 등온 흡착실험을 행하였다. 1-200 ppm사이의 암모니아 용액 50 ml과 활성탄 0.3g의 혼합액을 준비한 후 HCl과 NaOH 등으로 pH를 6-7에 맞추었다. 현탁액을 30 °C에서 100 rpm으로 교반하면서 각 sample을 평형도달시간이 지난 후에 sampling하였다. Sampling은 활성탄과 암모니아 용액의 혼합물을 syringe filter를 이용하여 암모니아 용액만 추출하였다. 흡착량은 흡착 전후의 암모니아 농도의 차이로부터 계산하였다.

### 2-4. 암모니아 농도 측정

암모니아 농도의 측정은 Indophenol 법을 사용하였다. Spectrophotometer(Spectronic 21D, Milton Roy) 파장은 630 nm에 고정하여 사용하였으며 암모니아의 농도는 Beer's law가 적용되는 0-1 ppm으로 회색하여 측정하였다.

### 2-5. 물리적 특성 분석

활성탄의 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM(s-2460N, Hitachi) 분

석을 행하였다. 작게 분쇄된 활성탄 분말을 카본 테이프위에 접착시킨 후, 한 입자에 대해서 표면의 상태를 관찰하였다. 세공구조는 77 K에서  $N_2$  기체 흡착(ASAP 2010, Micromeritics)에 의한 BET 결과를 BJH(Barrett, Joyner, Halenda)법 및 MP(MicroPore)법을 사용하여 구하였다. BJH 법으로는 10Å 이상의 세공분포를 MP 법으로는 10Å 이하의 세공분포를 계산하였다.

## 2-6. 화학적 특성 분석

활성탄의 화학적 특성을 관찰하기 위하여 총 산소 함량(total oxygen content) 분석, 현탁액 pH 측정, IR spectrum, ESCA 등의 분석법을 채택하였다. CHNO analyzer(CHNO932, Leco)를 통해 총 산소 함량을 구하였다. 현탁액 pH는 0.5 g의 활성탄을 50 ml의 증류수에 넣은 후 60 °C의 가열과정으로  $CO_2$ 를 제거하여 pH meter(AB204, Mettler)로 측정하였다. IR spectrum(Model 1800 FT-IR, Perkin-Elmer)의 측정을 위해서는 KBr을 matrix로 carbon:KBr의 혼합 질량비를 1:300으로 하여 200 mesh 이하로 작게 분쇄한 후 이를 펠릿화(pelletizing)하여 각 파장에 대하여 투과도(transmittance)를 측정하였다. IR 측정시 간섭현상을 방지하기 위하여 수분이 제거된 공기분위기하에서 분석을 행하였다. ESCA(ESCALAB-200R, VG Scientific Ltd.)를 사용하여 활성탄 표면의 산소 함유 작용기의 비율을 측정하였다. 활성탄을 200 mesh 이상 분쇄한 후 카본 테이프위에 접착시켜서 얇은 막을 만들었으며 만들어진 펠릿을 진공에서 탈기체화시킨 후 측정하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3-1. 활성탄의 세공 구조

활성탄의 세공구조는 압력에 따른 질소 기체 흡착량을 BJH 법과 MP법을 이용하여 계산하였으며, 그 결과를 BET 표면적과 함께 Table 2에 정리하였다. Kuraray 4GS는 비표면적이 넓으나 미세기공(micropore)이 많이 발달되어 있어서 기체흡착용으로 적당한 활성탄이라 생각되며, Norit RO 0.8과 Calgon F-400은 중기공 이상의 기공이 더 발달된 모습을 보인다. 2N  $H_2O_2$ 로 처리된 Calgon F-400(CaP2)은 미세기공, 중기공 모두 출발 활성탄보다 증가한 반면, 10N로 처리된 CaP10은 미세기공과 중·대기공이 감소하였다. CaP2나 CaP10 모두 그 증감이 일정한 비율로 이루어졌음을 알 수 있었으나 현저한 변화는 보이지 않았다. 반면  $HNO_3$  처리는 활성탄의 세공구조에 눈에 띄는 변화를 가져왔는데, 산처리 조건이 격렬할수록 비표면적은 상당량 감소하여 10N 처리시에는(CaH10) 출발물질의 반정도로 감소하였으며, 세공분포는  $H_2O_2$ 처리와 유사하게 미세기공과 중·대기공이 비슷한 비율로 감소함을 볼 수 있었다.

Table 2. Physical properties of activated carbons from  $N_2$  adsorption isotherm at 77 K

	$r(\text{avg.}, \text{\AA})$	$V_{mp}(\text{cm}^3/\text{g})$	$V_{BJH}(\text{cm}^3/\text{g})$	$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$
Kuraray 4GS	11.0	0.6552	0.0641	1155.6
Norit RO 0.8	12.0	0.4570	0.1831	1022.4
Calgon F-400	12.1	0.4979	0.2161	1155.6
CaP2	12.7	0.5471	0.2322	1283.6
CaP10	12.8	0.4195	0.1816	941.8
CaH1	11.9	0.4380	0.1416	988.3
CaH5	12.0	0.3839	0.1265	839.8
CaH10	12.1	0.2477	0.0938	558.9

$r$ : Average pore radius(2 V/A by BET)

$V_{mp}$ : Total volume of pores with  $r < 10 \text{\AA}$  from MP method

$V_{BJH}$ : Total volume of pores with  $r > 10 \text{\AA}$  from BJH method

$S_{BET}$ : BET surface area

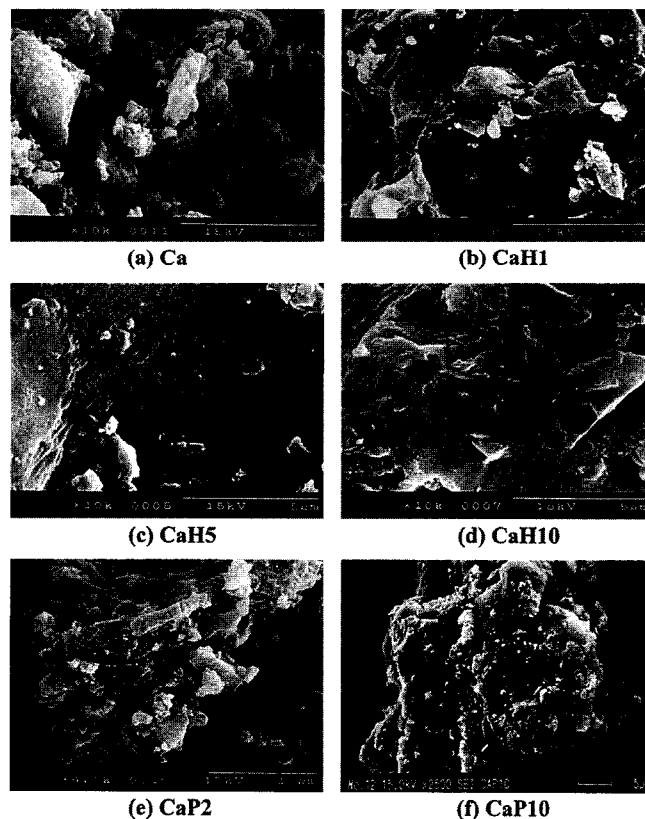


Fig. 1. SEM images of oxidized active carbons.

[(a)-(d):  $\times 10,000$ , (e)-(f):  $\times 4,000$ ]

### 3-2. SEM을 이용한 활성탄 표면 분석

Fig. 1에 각각 Calgon F-400(Ca)와 산처리 활성탄의 SEM 사진을 보였다. 질산처리시에는 산처리하기 전의 활성탄이 비교적 거친 표면을 가진데 반하여 산처리 조건이 격렬해질수록 표면 상태가 평탄한 평면에 가까워짐을 볼 수 있었다. Fig. 1의 (e)와 (f)는 배율이 (a)-(d)와 달라서 직접적인 비교는 곤란하지만 질산처리 경우에 비해서 과산화수소처리 활성탄 표면은 표면상태의 뚜렷한 변화를 관찰할 수 없었다. 이는 질소 흡착에 의한 세공분포 결과에서 질산처리시 세공구조의 변화가 눈에 띄게 현저한데 반하여 과산화수소 처리는 세공구조에 별다른 영향을 미치지 못했던 사실과 비교할 때 어느 정도 일치함을 알 수 있다.

### 3-3. 총 산소 함량

CHNO analyzer를 통해 활성탄의 총 산소 함량을 구하였다. 이는 시료에 산소를 공급하며 연소시켜 모든 성분을  $CO_2$ ,  $H_2O$ , CO 등으로 바꾸어 기체의 양을 정량하는 방법이다. CHNO 분석을 통한 각 활성탄별 총 산소 함량을 Table 3에 나타내었다. Calgon F-400을 비롯한 상용활성탄은 5% 이하의 낮은 산소 함량을 보였으며 산처리 조건이 격렬할수록 산소 함량이 증가함을 관찰할 수 있었다. CaP2, CaP10은 총 산소 함량이 모두 5% 안팎으로 산화량이 상대적으로 적었으며,  $HNO_3$ 처리시는 1N(CaH1), 5N(CaH5), 10N(CaH10) 모두 9% 이상의 산소 함량을 보이고, 특히 CaH10의 경우는 19.1%까지 증가함을 알 수 있었다. 같은 출발물질인 Calgon F-400(Ca)로부터 산처리를 하였으므로 처리과정에서 활성탄 내부에 산소가 첨가되기 어렵다고 가정하면 증가된 산소의 양은 표면 산소의 증가에 기인한다는 유추가 가능하다. 표면산소 증가의 영향에 대해서 Dimotakis와 Call[7]은 활성탄소 함유의 산처리 전후의 수증기 흡착실험을 통해 표면 산소의

Table 3. Total oxygen contents of activated carbons from CHNO analysis

Sample	Total oxygen(wt%)
Norit RO 0.8	4.23
Kuraray 4GS	1.85
Calgon F-400	1.62
CaP2	2.47
CaP10	5.15
CaH1	9.62
CaH5	16.6
CaH10	19.1

증가가 수증기 흡착량을 증가시켰음을 제시하였는데 이는 수소 결합에 기인한다고 설명하였다. 이를 통해 수용액에서도 표면 산소의 증가에 의해서 물에 대한 친화도 또한 증가될 것으로 생각된다.

### 3-4. 활성탄의 IR Spectrum

활성탄의 산소 함유작용기의 변화를 관찰하기 위하여 IR 분석을 행하였다. IR 측정시 공기 중이나 렌즈에 습기가 있을 경우  $1,000\text{--}2,000\text{ cm}^{-1}$  사이의 peak에 간섭현상이 일어나므로 이를 방지하기 위해 수분이 제거된 공기를 불어 넣으며 분석을 행하였다. IR은 활성탄 및 활성탄소 섬유의 표면 작용기를 관찰하기 위하여 오래전부터 사용된 방법 중 하나이다[15-21]. Moreno-Castilla와 Ferro-Garcia[9]는 활성탄의 산처리에 따른 IR 분석을 통해서  $1,720\text{ cm}^{-1}$  peak를 carboxylic 또는 carboxylic group으로,  $1,600\text{ cm}^{-1}$  peak를 벤젠고리의 신축 진동(stretching vibration)에 의한 peak로,  $1,200\text{ cm}^{-1}$  peak에 대해서는 다양한 의견이 가능하다고 설명하였으며, Vinke와 Van Der Eijk[8]은 암모니아와 활성탄과의 반응이 진행됨에 따른  $1,700\text{ cm}^{-1}$  peak의 감소로부터  $1,700\text{ cm}^{-1}$  근처의 peak를 carboxylic group에 의한 peak로 규정하였다. Zielke와 Huttinger[22]는  $1,723\text{--}1,724\text{ cm}^{-1}$  peak를 carboxylic 또는 lactone으로,  $1,600\text{ cm}^{-1}$  peak를 벤젠고리에 의한 peak로 설명하였으며 Kazmierczak과 Biniak[23]과 Grzybek[24]은  $1,720\text{ cm}^{-1}$ 은 carboxylic로,  $1,585\text{ cm}^{-1}$ 를 carbonyl로 그리고  $1,000\text{--}1,400\text{ cm}^{-1}$  peak를 phenol에 의한 peak라고 주장하였다. 여러 문헌에 의하면 대체로  $1,700\text{ cm}^{-1}$  peak에 대해서는 carboxylic group으로 의견이 일치하나  $1,600\text{ cm}^{-1}$ 은 carbonyl이나 벤젠고리로 생각되며,  $1,200\text{ cm}^{-1}$  peak는 phenol 또는 그밖의 다른 group으로 여겨지는 등 의견이 엇갈리고 있다.

상용화된 활성탄들은 눈에 띄는 peak가 발견되지 않았는데, 이는 활성탄 표면에 산소 함유 작용기가 극히 소량만이 존재하기 때문이다.

질산 처리 활성탄의 IR spectrum의 결과는 Fig. 2에 나타내었다.  $1,720\text{ cm}^{-1}$  peak는 Ca에서는 나타나지 않다가 CaH1부터 나타났으며 그외에도  $1,585\text{ cm}^{-1}$  peak는 사용된 질산 농도가 클수록 점점 증가하고 있으며,  $1,200\text{ cm}^{-1}$  peak 또한 질산농도가 격렬할수록 더 뚜렷한 peak로 나타나고 있음을 볼 수 있다. IR spectrum으로부터 질산 처리를 통해서 표면에 산소함유 작용기가 첨가되며, 사용된 질산의 농도가 커질수록 작용기의 양이 증가함을 각 peak의 상대적 크기 변화에 의해서 알 수 있었다. 특히 출발물질인 Calgon F-400에서는 나타나지 않던  $1,700\text{ cm}^{-1}$  peak와  $1,585\text{ cm}^{-1}$  peak가 질산처리 과정에서 나타났는데 선행된 연구에 의하면  $1,700\text{ cm}^{-1}$ 는 carboxylic group을,  $1,585\text{ cm}^{-1}$ 는 carbonyl이나 벤젠고리에 의한 peak라고 알려져 있다. 즉 질산 처리에 의하여 carboxylic group과 carbonyl 또는 벤젠고리구조의 증가가 있었음을 알 수 있었다.

과산화수소 처리의 경우는 Fig. 2에 보면 현저한 peak의 변화는 보

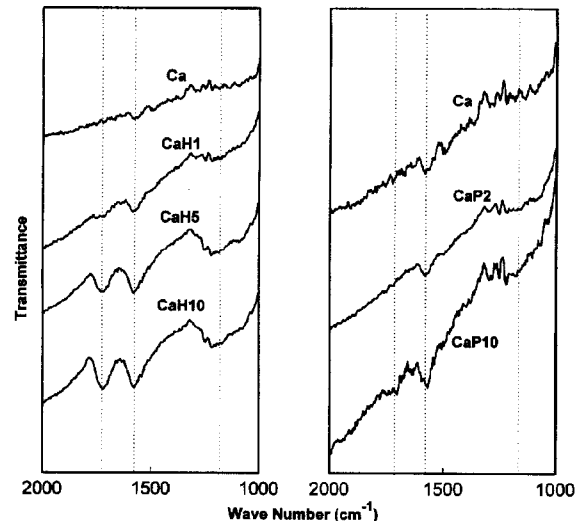


Fig. 2. IR spectrum of oxidized Calgon F-400.  
(Selected region :  $1,000\text{--}2,000\text{ cm}^{-1}$ )

이지 않는다.  $1,000\text{--}2,000\text{ cm}^{-1}$  사이의 peak에서 질산 처리의 경우와 비슷하게  $1,720$ ,  $1,585$ ,  $1,200\text{ cm}^{-1}$  부근에서 약간의 변화가 나타났는데,  $1,720\text{ cm}^{-1}$  peak의 경우는 CaP2에서는 나타나지 않다가 CaP10 부터 나타났고,  $1,585\text{ cm}^{-1}$ 의 경우는 처리 농도가 커질수록 더 뚜렷한 peak가 관찰되었다. 과산화수소의 경우는 산화력이 약함이 밝혀졌으며 이는 Table 3에서 과산화수소 처리 활성탄의 산소 함량이 5% 미만으로서 질산 1N 처리시의 9.6%보다도 작은 점에서도 알 수 있다.

### 3-5. 활성탄의 ESCA Spectrum

활성탄 표면에 존재하는 산소의 화학결합상태와 상대적 양을 조사하기 위하여 ESCA 분석을 행하였다. Lee와 Kang[25]은 활성탄소 섬유의 ESCA spectrum의 C1s peak에 있어서 hydrocarbon, phenol, carbonyl, carboxylic group에 대한 결합 에너지 값을 각각  $284.7\text{ eV}$ ,  $286.7\text{ eV}$ ,  $287.2\text{ eV}$ ,  $288.7\text{ eV}$ 에 할당하였으며, Zielke와 Huttinger[26]는 역시 탄소섬유에 있어서 각각  $284.6$ ,  $286.1$ ,  $287.6$ ,  $288.1\text{--}289.1\text{ eV}$ 에 결합에너지 값을 적용하였다. Grint와 Perry[27]는 역청탄(bituminous coal)의 산화를 통한 ESCA 분석에서 결합 에너지는 hydrocarbon은  $285\text{ eV}$ , phenolic group 또는 ether group은  $286.2\text{ eV}$ 에 ketone과 carboxylic group은 각각  $288\text{ eV}$ 와  $289.2\text{ eV}$ 에 할당하였다. 활성탄의 경우 활성탄소 섬유로 추정된 결합에너지에 대해서는 만족한 결과를 얻기 어려웠으며 역청탄의 결합에너지로 할당한 경우 오차가 적은 fitting 결과를 얻을 수 있었다.

ESCA 결과에서 C1s peak와 O1s peak의 수치 적분을 통해 구한 표면에 존재하는 C:O의 원자 비율을 Table 4에 정리하였다. 예상한 바와 같이 Ca가 표면산소 비율이 7.617%로 가장 적었으며 질산처리시에는 처리농도가 클수록 표면산소도 또한 증가함을 알 수 있었고, CaP10의 경우는 14.368%로 CaH1의 16.217%보다 작아서 총 산소함량분석의 결과와 일치하였다.

Fitting 결과에 따른 각 작용기별 상대비율을 Table 5에 정리하였는데 이 결과에 의하면 carbonyl group은 거의 존재하지 않으며 phenolic group은 모든 활성탄에서 가장 큰 비율로 존재하였고 carboxylic group은 Ca에서부터 질산처리를 함에 따라 약간의 증가는 있었으나 전체작용기에 대한 비율은 큰 변화는 없었다. CaP2를 제외하고는 각 작용기의 비율은 산처리에 관계없이 거의 일정했으며 주로 phenol과 carboxylic group이 다수 존재함을 알 수 있었다. Ca의 경우

Table 4. Surface carbon and oxygen contents of activated carbons from ESCA

Sample	Atomic % of C	Atomic % of O
Ca	92.4	7.6
CaP2	91.5	8.5
CaP10	85.6	14.4
CaH1	83.8	16.2
CaH5	77.8	22.2
CaH10	76.9	23.1

Table 5. Contents of oxygen-containing functional groups on activated carbon surface from ESCA

Sample	C-C(mol%)	C-OH(mol%)	C=O(mol%)	-C=O(mol%) OH
Ca	69	15	3	12
CaP2	68	26	0	6
CaP10	63	24	0	13
CaH1	67	17	2	14
CaH5	55	30	0	15
CaH10	61	20	2	17

는 carboxylic group이 12% 존재하나 전체 산소함유작용기가 적은 관계로 그 절대량은 아주 적으며, CaP2의 경우는 carboxylic group의 비율이 6%정도이고 표면산소는 8.493%로서 역시 carboxylic group의 절대량이 적음을 알 수 있는데, 이는 IR peak에서 Ca와 CaP2의 경우  $1,720\text{ cm}^{-1}$  peak가 거의 나타나지 않았음과 관련지어 볼 때,  $1,720\text{ cm}^{-1}$  peak가 carboxylic group에 의한 peak임을 간접적으로 확인해 준다고 생각된다.

### 3-6. 활성탄 현탁액의 pH 측정

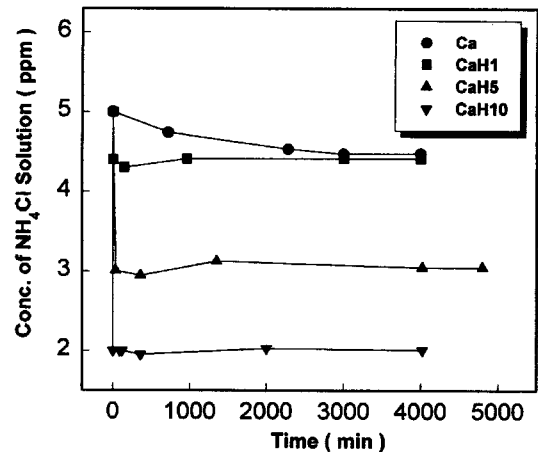
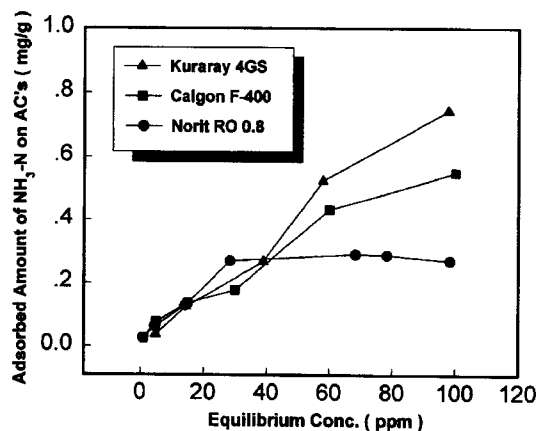
활성탄표면의 산화도를 현탁액 pH를 통하여 측정하였다. 현탁액 pH는 0.5g의 활성탄을 50ml의 증류수에 넣은 후,  $60^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$  제거 과정을 거쳐서 pH meter로 측정하였으며 각 활성탄의 현탁액 pH를 Table 6에 나타내었다. 상용 활성탄은 pH가 6.3에서 9.1로서 전반적으로 염기성을 나타냈으며 이처럼 상용활성탄의 pH가 큰 이유는 표면에 산소 함유 작용기가 드물고 벤젠고리의 연속체 구조인 basal plane이 Lewis base로 작용하기 때문으로 짐작된다.  $\text{H}_2\text{O}_2$ 처리 활성탄의 경우 과산화수소의 약한 산화력으로 현탁액 pH가 6.0정도 밖에 안되지만 질산 처리 활성탄의 경우는 산성 작용기의 대량 생성으로 pH 값이 상대적으로 낮았다. 활성탄을 산화하는데 질산이 과산화수소보다 더 효율적임을 알 수 있었다.

### 3-7. 암모니아 흡착 실험

Fig. 3에 질산처리 활성탄의 흡착 시간에 따른 암모니아의 농도의

Table 6. Slurry pH of activated carbons

Sample	pH
Norit RO 0.8	9.1
Kuraray 4GS	6.3
Calgon F-400	7.5
CaP2	6.0
CaP10	5.0
CaH1	4.9
CaH5	4.5
CaH10	4.3

Fig. 3. Rate of adsorption on activated carbons.  
(Initial conc. : 5 ppm, Temp. :  $30^\circ\text{C}$ )Fig. 4. Adsorption isotherm of  $\text{NH}_3\text{-N}$  on commercial activated carbons.  
(Temp. :  $30^\circ\text{C}$ , Shaking rpm : 100, pH : 6-7)

변화를 나타내었다. Calgon F-400의 경우, 농도가 시간에 따라 서서히 떨어지고 있는데 반하여, 산처리 활성탄은 반응초기 수분내에 평형 흡착량에 도달하였다. 이는 산처리를 통해 생성된 산소 함유 작용기가 암모니아에 대한 흡착력의 증가를 가져왔기 때문이다.

상용 활성탄, 질산처리 활성탄, 과산화수소 처리 활성탄으로 나누어 1-200 ppm 사이의 암모니아 농도에 대하여 등온 흡착선도를 얻었다. Fig. 4에서 현탁액 pH가 7-9사이인 상용 활성탄은 액상에서의 암모니아 흡착량이  $1.0\text{ mg/g}$  이하로서 아주 적음을 알 수 있으며, 1-20 ppm 정도의 낮은 농도에서는 흡착량이 차이가 나지 않고, 농도가 증가하면서 각 활성탄별로 흡착량의 차이가 나타남을 볼 수 있었다.

Fig. 5에 질산처리 활성탄의 암모니아 흡착량의 변화를 나타내었다. 산처리 농도가 커질수록 흡착량 또한 증가함을 볼 수 있다. CaH1의 암모니아 흡착량의 증가는 눈에 띄지 않았으나 CaH5, CaH10의 암모니아 흡착량의 증가는 현저하게 나타났으며, 처리 농도에 따라 차이는 있으나 질산 처리를 통해 암모니아 흡착능이 최대 4-5배까지 증가함을 볼 수 있다. 등온 흡착선의 모양은 단층 흡착(monolayer adsorption) 또는 화학흡착(chemisorption)의 경우에 해당되는 Langmuir 형태를 보였다. 이는 질산처리를 통해서 활성탄 표면에 암모니아에 대한 친화도가 큰 작용자리 또는 작용기 생성과 산처리 농도가 커질수록 더 많은 작용기의 증가가 수반되기 때문이다.

2N, 10N의 과산화수소 처리된 CaP2, CaP10 시료의 경우는 Fig.

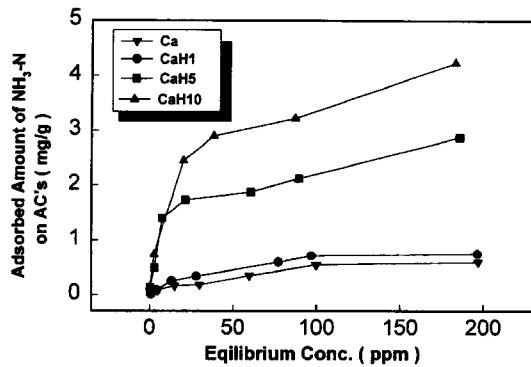


Fig. 5. Adsorption isotherm of  $\text{NH}_3\text{-N}$  on  $\text{HNO}_3$  treated activated carbons.  
(Temp:  $30^\circ\text{C}$ , Shaking rpm: 100, pH: 6-7)

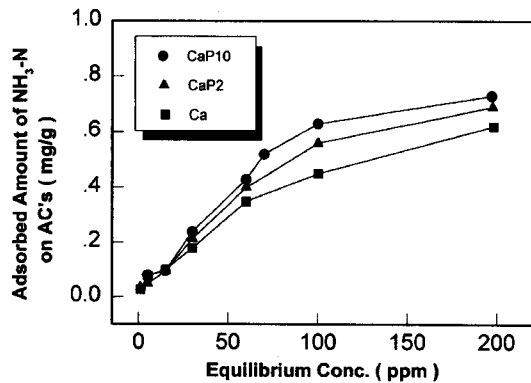


Fig. 6. Adsorption isotherm of  $\text{NH}_3\text{-N}$  on  $\text{H}_2\text{O}_2$  treated activated carbons.  
(Temp:  $30^\circ\text{C}$ , Shaking rpm: 100, pH: 6-7)

6에서 보듯이 암모니아 흡착량이  $1.0\text{ mg/g}$  이하로서 출발물질인 Ca와 비교해서도 현저한 흡착량의 증가는 눈에 띄지 않았다. 과산화수소 처리 활성탄들은 총산소 함량분석에서 5%미만을 나타냈으며, FT-IR이나 현탁액 pH 분석에서도 표면 산소의 양이 아주 적음을 알 수 있었다. ESCA 결과에 의하면 CaP10의 경우는 질산처리시와 비슷한 산소 작용기 비율을 나타내었으나, 과산화수소의 약한 산화력으로 인해서 생성된 산성 작용기의 절대량이 적어서 암모니아 분리에는 유용하지 않으리라 생각된다.

Kaneko와 Abe[28]는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 처리 활성탄소섬유를 이용하여 benzene 및 phenol 등에 대한 흡착능의 변화를 관찰하였는데 표면처리에 따라 수증기 흡착능이 커졌으며 phenol 등의 유기물에 대한 흡착능은 감소하였다고 보고하였다. 이에 대한 이유로 산소함유 작용기의 증가가 수용액상에서 물에 대한 친화도를 증가시킴으로 인해 결국 물 분자들이 기공의 입구를 막아서 흡착질의 기공에의 출입을 감소시켰다고 주장하였다. Tamon과 Okazaki[6]는 세 가지 농도의 질산으로 처리한 Calgon 활성탄을 이용하여 ammonia, ethanol, cyclohexane기체에 대한 흡착실험을 통해 산처리 농도가 높아질수록 대체적으로 암모니아와 수증기에 대한 흡착능은 증가하고, ethanol이나 cyclohexane 등에 대한 흡착능은 감소함을 제시하였다. 즉, 앞의 연구들에서 보면 활성탄 표면의 산소 함유 작용기는 물과 암모니아에 대해서는 친화도가 증가하고 cyclohexane 등의 유기물에 있어서는 흡착량을 감소시킨다고 할 수 있다. Kaneko와 Abe[28]의 실험에서는 산처리가 물에 대한 흡착능만 증가시키고, 유기물에 대한 흡착능을 감소시킴으로 수용액에서의 benzene이나 phenol 등에 대한 흡착능이 떨어지는 경우이며, 본 실험에서는 물에 대한 친화도와 더불어 암모니아에 대한 친화도 또한 증가함으로 산처리 조건이 격렬할수록 암모니아 흡착이 증가하였다고 생각된다. Tamon 등의 실험에 있어서는 기상에서의 암모니아 흡착량이  $10\text{ N HNO}_3$  처리 활성탄을 사용하였을 때  $10\text{ mg/g}$  이상이었고 본 실험의 수용액상에서의 암모니아 흡착량은  $10\text{ N HNO}_3$  처리 활성탄 사용시  $5\text{ mg/g}$  이하로서 나타났는데 이처럼 기체와 수용액상에서의 흡착량이 차이가 나는 것은 수용액상에서의 암모니아 흡착은 산처리에 따른 활성탄의 물에 대한 친화도의 증가가 경쟁적 반응인 암모니아 흡착반응을 감소시키기 때문으로 여겨진다.

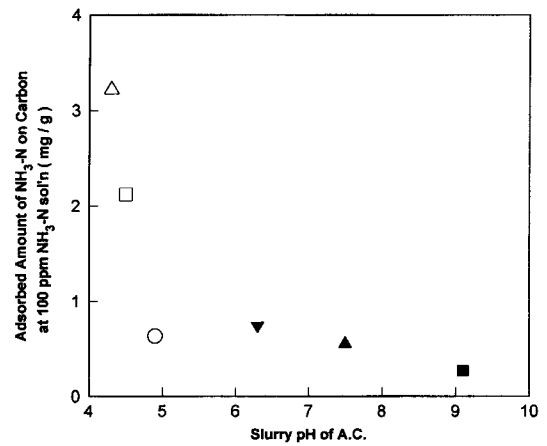


Fig. 7. Relation between slurry pH and adsorption amount of  $\text{NH}_3$  on the activated carbons.

Fig. 7에 현탁액 pH와 흡착량과의 관계를 나타내었다. 활성탄에 따라 차이는 있으나 현탁액 pH가 낮아짐에 따라 암모니아 흡착량이 증가함을 볼 수 있었다. 활성탄은  $800\text{-}1,000^\circ\text{C}$  정도의 활성화 과정을 통해 함유 산소의 양이 적어지게 되고, 결국 표면 benzene 고리의 작용으로 염기성을 띤 활성탄이 만들어지게 된다. 염기표면을 가진 활성탄은 역시 염기로서 작용하는 암모니아에 대한 흡착력이 떨어지게 되므로 암모니아 분리에는 적당하지 않다. 결국 활성탄의 암모니아에 대한 흡착능의 증가를 위해서는 표면에 산소 함유 작용기가 필요하며, 특히 가장 강한 산성을 나타내는 carboxylic group의 증가가 중요한 역할을 하리라 생각된다. 일반적으로 활성탄이나 기타 흡착제에 있어서 중요한 변수 중 하나인 세공구조 특히 비표면적은 활성탄을 이용한 암모니아의 분리에 있어서는 중요한 요인은 아님을 알 수 있다. Table 2에 제시된 바와 같이 질산처리시에 비표면적은 산처리농도가 커질수록 작아지고 있으나 반대로 암모니아 흡착능은 오히려 커짐을 볼 수 있었다. 극단적인 경우로 CaH10의 경우는 비표면적이 Ca의 반정도밖에 안 되었으나 흡착량의 증가는 4-5배에 이르렀다. 결국 암모니아의 흡착은 활성탄 표면에 존재하는 산소 함유 작용기에 의존하고 물리적 세공구조에는 큰 영향을 받지 않음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 기상 및 액상용으로 널리 사용되는 Calgon사의 Calgon F-400 활성탄을 출발물질로 하여 이를 질산과 과산화수소로 처리한 산처리 활성탄을 제조하였으며 Norit RO 0.8, Kuraray 4GS 등의 상용 활성탄들과의 비교를 통하여 활성탄을 이용한 수용액상에서의 암모니아 분리에 대한 기작과 그 개선책을 찾고자 하였다.

상용 활성탄에 있어서 암모니아 흡착은 거의 일어나지 않았으며,

산화제를 이용하여 처리된 활성탄은 암모니아 흡착능이 증가되었다. 과산화수소 처리 활성탄의 암모니아 흡착량은 소량 증가되었으며 질산처리 활성탄은 4.5배 정도의 흡착량의 증가가 관찰되었다. 이는 일반 활성탄은 1,000 °C 정도의 활성화 과정을 통해 표면의 산소량이 적으며 표면이 benzene ring의  $C_{\pi}$  orbital에 의해 염기성을 나타내므로 역시 염기성인 암모니아에 대한 친화도가 거의 존재하지 않아서 암모니아의 흡착이 거의 일어나지 않기 때문이며, 산처리 조건이 격렬할수록 표면에 많은 산성 작용기가 생겨서 생성된 작용기와 암모니아와의 일종의 이온교환반응으로 그 흡착능이 증가하였다고 생각된다. 또한 암모니아 흡착능과 비표면적과의 직접적인 연관성은 존재하지 않음을 알 수 있었다. 일반적으로 활성탄은  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  등의 다량의 ash를 포함하고 있다. 이 ash 성분은 염기성을 띠는 물질로서 활성탄의 특성에 영향을 줄 수도 있다. 하지만, 본 실험에서 주로 사용된 Calgon 사의 활성탄은 미리 ash가 상당량 제거되어 ash 함량이 5% 미만으로서 암모니아의 흡착특성에는 많은 영향을 미치지 않으리라고 여겨진다.

### 참고문헌

- Petrucchi, R. H.: "General Chemistry-Principles and Modern Applications", Collier Macmillan(1989).
- Mahajan, O. P. and Youssef, A.: *Separation Science and Technology*, **13**, 487(1978).
- Mercer, B. W., Ames, L. L. and Touhill, C. J.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **42**, R95(1970).
- Pressley, T. A. and Bishop, D. F.: *Environmental Science & Technology*, **6**(7), 622(1972).
- Barth, E. F. and Brenner, R. C.: *J. Water Pollut. Control Fed.*, **40**(12), 2040(1968).
- Tamon, H. and Okazaki, M.: *Carbon*, **34**(6), 741(1996).
- Dimotakis, E. and Cal, M.: *Chem. Mater.*, **7**(12), 2269(1995).
- Vinke, P. and Van Der Eijk, M.: *Carbon*, **32**(4), 675(1994).
- Moreno-Castilla, C. and Ferro-Garcia, M. A.: *Langmuir*, **11**, 4386(1995).
- Arico, A. S. and Antonucci, V.: *Carbon*, **27**(3), 337(1989).
- Jankowska, H. and Swiatkowski, A.: "Active Carbon", Ellis Horwood Ltd(1991).
- Puri, B. R.: *J. Indian Chem. Soc.*, **41**(8), 586(1964).
- Tabony, J. and Bomchil, G.: *J. Chem. Soc. Faraday I*, **75**, 1570(1979).
- Zawadzki, J.: *Polish J. of Chem.*, **57**, 207(1983).
- Ishizaki, C. and Marti, I.: *Carbon*, **19**(6), 409(1981).
- Friedel, R. A. and Carlson, G. L.: *Fuel*, **51**, 194(1972).
- Zawadzki, J.: *Carbon*, **16**, 491(1978).
- Friedel, R. A. and Durie, R. A.: *Carbon*, **5**, 559(1967).
- Friedel, R. A. and Hofer, L. I.: *J. Phys. Chem.*, **74**(15), 2921(1970).
- Papirer, E. and Guyon, E.: *Carbon*, **16**, 133(1978).
- Mattson, J. S. and Mark, H. B.: *J. Colloid and Interface Science*, **31**(1), 116(1969).
- Zielke, U. and Huttinger, K. J.: *Carbon*, **34**(8), 983(1996).
- Kazmierczak, J. and Biniak, S.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**(21), 3557(1991).
- Grzybek, T.: *Polish J. Chem.*, **68**, 1649(1994).
- Lee, J.-S. and Kang, T.-J.: *Carbon*, **35**(2), 209(1997).
- Zielke, U. and Huttinger, K. J.: *Carbon*, **34**(8), 999(1996).
- Grint, A. and Perry, D. L.: in 5th Bienn. Conf. on Carbon Ext. Abstracts, 462(1981).
- Kaneko, Y. and Abe, M.: *Colloids and Surfaces*, **37**, 211(1989).
- Arnold, E. G., Lenore, S. C. and Andrew, D. E.: "Standard Methods", American Health Association, 4-111(1992).