

금속함유 활성탄소섬유에 의한 수중 페놀흡착

엄상용 · 유승곤[†]

충남대학교 화학공학과

(2000년 12월 4일 접수, 2000년 12월 27일 채택)

Adsorption of Phenol from Aqueous Solution by Metal-containing ACFs

Sang Yong Eom and Seung Kon Ryu[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University

(Received 4 December 2000; accepted 27 December 2000)

요 약

Ag, Cu와 Co를 각각 1 wt% 함유시킨 석유 찌꺼기 활성탄소섬유를 제조하고, 이들의 수중 페놀에 대한 흡착능력을 평가하였다. Ag, Cu함유 활성탄소섬유는 20 Å 미만의 미세공이 발달하는데 비하여 Co함유 활성탄소섬유는 미세공과 함께 30-40 Å, 200-300 Å의 두 중기공 영역이 발달하였다. 요오드 흡착력은 Ag함유 활성탄소섬유가 우수하였으며, 메틸렌블루와 같은 고분자의 흡착은 Co함유 활성탄소섬유가 효과적이었다. 금속함유 활성탄소섬유의 페놀흡착속도는 활성탄에 비하여 18-180배 빠르며, 제거율도 우수하였다. 파괴점에서 페놀의 흡착량은 금속을 함유하지 않은 활성탄소섬유가 86.4 mg/g인데 비하여 Cu함유 활성탄소섬유는 152.4 mg/g으로 약 1.8배의 흡착능력을 보였다.

Abstract – 1 wt% Ag, Cu and Co-containing Activated Carbon Fibers(ACFs) were prepared and the adsorption abilities of each ACFs for phenol from aqueous solution were investigated. The average pore diameter of Ag and Cu-containing were 20 Å, while Co-containing ACF have shown two mesopore regions of 30-40 Å and 200-300 Å with micropores. Iodine adsorption capacity of Ag-containing ACF is much better than that of other ACFs. The Co-containing ACF with mesopores is more efficient than other adsorbents for the adsorption of polymer such as methyleneblue. The adsorption rate of metal-containing ACFs for phenol is 18-180 times faster than that of Activated Carbon(AC). The adsorption amount of phenol on Cu-ACF at breakpoint was 1.8 times larger than that of non metal-containing ACF.

Key words: Adsorption, Phenol, Metal-Containing ACF

1. 서 론

최근 몇 년간 상수원 오염사고가 계속해서 발생되고 있으며 이에 따라 수원의 수질오염방지를 위한 폐수처리와 안전한 수돗물 공급을 위한 정수처리의 중요성이 크게 부각되고 있다. 특히 수자원 오염물질 중의 하나인 페놀은 수중에 극미량이 함유되어 있어도 제거가 곤란하고, 페놀 특유의 냄새를 띠며 독을 갖고 있다. 수중 페놀의 제거는 가성소다 용액으로 추출, 농축하여 회수할 수 있지만 ppm 단위로 오염된 경우는 흡착제를 사용하는 방법이 더 활용되고 있다. 현재 국내에서는 수돗물의 고도정수처리, 산업폐수의 고도처리에 활성탄이 널리 이용[1]되고 있으나 활성탄으로는 미량의 유기성 오염물질을 완전히 제거할 수 없으며 그 일부를 처리한다고 하더라도 흡착시간이 길고 재생이 어려워 실용화하는데 한계가 있다. 그러므로 소규모로 처리효율이 높아 비용이 절감될 수 있는 고성능 흡착제 개발이 절실히 요구되고 있다.

섬유상 활성탄(활성탄소섬유: Activated Carbon Fiber)은 비표면적과

세공용적이 활성탄에 비하여 월등히 클 뿐만 아니라 발달된 세공이 모두 미세공이고 이들이 표면에 노출되어 있어서 흡착질에 대한 확산저항이 거의 없기 때문에 흡착속도가 빠르고 흡착용량이 커서 미량의 유해물을 신속히 제거하는데 효과적이다[2]. 또한 최근에는 활성탄소섬유에 다양한 관능기를 부여하여 선택성 및 흡착능력을 증가시키거나[3] 탄소섬유 제조시 금속을 첨가하여 중기공을 발달시킴[4-6]으로서 SO_x, NO_x, 페놀 등 분자량이 큰 환경오염물질의 흡착제거와 촉매의 담체로 이용하는 연구 등이 진행되고 있다.

따라서, 본 연구는 흡착성능이 우수하고 응용성이 큰 금속함유 활성탄소섬유를 제조한 후 이들의 흡착특성 및 수중의 페놀에 대한 흡착능력을 평가하는데 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 실험에서는 이전에 보고[7]한 대로 납사분해잔유물(Naphtha Cracking Bottom oil, (주)SK)을 열처리하여 일정 한 분자량분포를 갖는 등방성 석유계 찌꺼기를 제조한 후 Ag, Cu, Co의 양이 각각 1 wt%가 되도록 Silver

[†]E-mail: skryu@cuvic.cnu.ac.kr

nitrate, Copper(II) acetylacetonate, Cobalt(II) acetylacetonate를 첨가하고 300 °C에서 용융방사하여 펫치섬유를 얻는다. 이를 1 °C/min으로 280 °C까지 승온한 후 2시간 안정화하고, 다시 질소분위기에서 1,000 °C까지 10 °C/min으로 승온한 후 30분간 유지시키면서 탄화하여 탄소섬유를 얻는다. 비교를 위하여 금속이 함유되지 않은 활성탄소섬유를 제조하였으며 이를 reference로 명명하였다. 탄소섬유의 활성화는 약 5 cm 길이의 시료를 1 g씩 취하고 Co함유 탄소섬유는 800 °C에서 40분간, 나머지 탄소섬유는 900 °C에서 30분간 활성화하였다. Co함유 탄소섬유의 활성화 조건에 따른 기공분포 변화를 관찰하기 위하여 900 °C에서 5, 10, 15분간 추가로 활성화하였다. 활성화가스는 수증기를 사용하였고, carrier gas로 질소를 이용하였으며 수증기와 질소의 혼합가스는 500 °C 이상으로 예열하여 공급하였다.

제조된 활성탄소섬유는 비표면적 측정장치(ASAP 2010)를 이용하여 77 K에서 질소를 흡착시켜 비표면적, 기공부피, 평균 기공크기 및 기공분포 등 특성을 구하였다.

2-2. 실험방법

요오드 흡착력시험 및 메틸렌블루 탈색력시험은 한국공업규격, KS M 1802 활성탄 시험방법[8]에 의하여 시험하였다.

폐놀의 평형흡착실험은 농도가 100 mg/l인 폐놀용액 50 ml를 100 ml 삼각플라스크에 넣고 시료의 무게를 달리하여 첨가한 후 25 ± 1 °C에서 2시간 동안 잘 교반하여 평형농도에 도달하도록 하였다. 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu)를 이용하여 파장 269 nm에서 잔류농도를 측정하였으며 미리 작성된 검정곡선을 이용하였다. 측정된 농도로부터 흡착제 단위무게당 폐놀의 흡착량(mg/g)을 계산하였고, 평형농도에 따른 흡착량의 관계로부터 폐놀의 평형 흡착등온선을 구하였다.

흡착속도실험은 100 mg/l의 폐놀용액 250 ml에 시료 0.2 g을 넣은 후 일정한 시간간격으로 농도변화를 측정하였으며 이로부터 흡착속도와 최대 흡착량을 구하였다.

폐놀의 파과실험은 Fig. 1에 제시한 충전탑 실험장치를 이용하였다. 흡착칼럼은 내경 6 mm, 길이 10 cm의 유리칼럼을 사용하였다. 외부에는 직경 2 cm의 유리자켓이 싸고 있어 흡착이 일정한 온도에서 이루어지도록 하였다. 칼럼에 시료 0.25 g을 5 cm로 충전한 후 초기농도 200 mg/l인 폐놀용액을 1.5 ml/min의 유속으로 유입시켰다. 일정한 시간간격으로 유출용액을 취하고 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu)를 이용하여 파장 269 nm에서 잔류농도를 측정하였다.

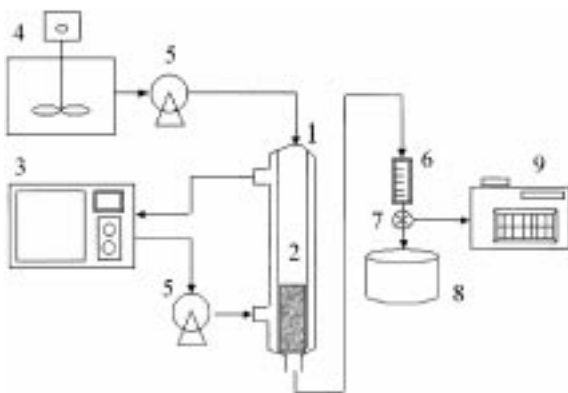


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|---------------------|----------------------|
| 1. Column | 6. Flow meter |
| 2. Adsorbent | 7. Valve |
| 3. Water bath | 8. Reservoir |
| 4. Feeding vessel | 9. Spectrophotometer |
| 5. Peristaltic pump | |

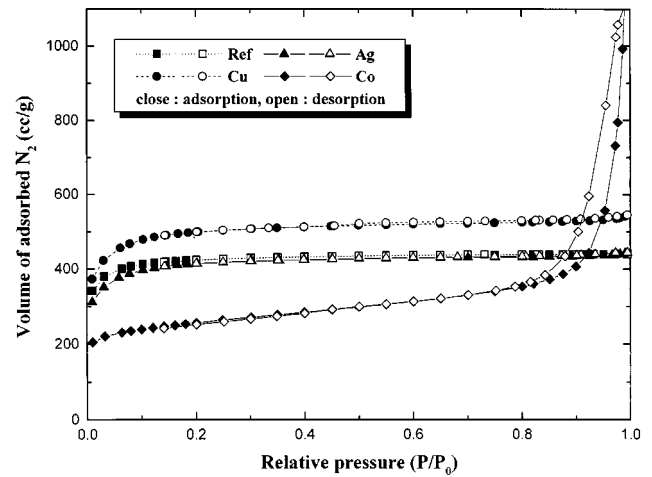


Fig. 2. Adsorption isotherms of N_2 at 77 K on metal-containing ACFs.

3. 결과 및 토론

3-1. 기공분포특성

Reference 및 각 금속함유 활성탄소섬유의 흡착등온선을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서와 같이 Co함유 활성탄소섬유를 제외하고 다른 흡착등온선들은 Type I의 형태를 보여주었다. Type I은 주로 미세공만이 발달된 흡착제인 경우에 나타나는 것으로 reference와 Ag 및 Cu함유 활성탄소섬유에 발달된 세공들은 대부분이 미세공임을 알 수 있다. Co함유 활성탄소섬유는 상대압력이 증가함에 따라 흡착량이 약간씩 증가하며 특히 1.0에 가까워짐에 따라 흡착량이 급격히 증가할 뿐만 아니라 탈착곡선에서 hysteresis 현상을 보임으로서 미세공과 함께 중기공이 발달되었음을 알 수 있다.

Fig. 3에는 각 금속함유 활성탄소섬유의 기공크기 분포를 나타내었는데 앞에서 고찰한 바와 같이 Ag, Cu함유 활성탄소섬유는 20 Å 미만의 미세공이 주로 발달한 반면, Co함유 활성탄소섬유는 30-40 Å과 200-300 Å에서 각각 피크가 나타나 미세공과 함께 중기공이 bimodal로 발달되었음을 증명하고 있다. 이 결과는 Oya 등[5]의 200 Å과 다소 차이를 보이는데 이는 원료물질과 제조방법의 차이 때문이라 생각된다. 즉, Oya 등은 상업적으로 시판되고 있는 novolac-type phenolic resin(Gun- ei Chemical Co.)에 cobalt(II) acetylacetonate를 함침의 방법으로 첨가하고 원심분리방법으로 방사하여 펫치섬유를 제조하였으므로 본 실험의

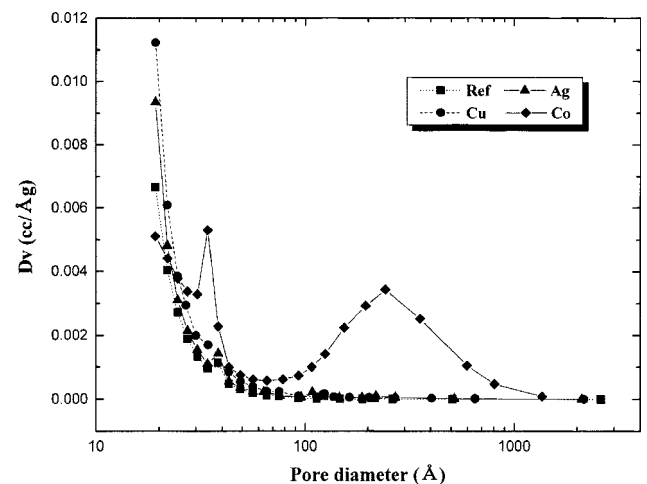


Fig. 3. Pore size distributions of metal-containing ACFs.

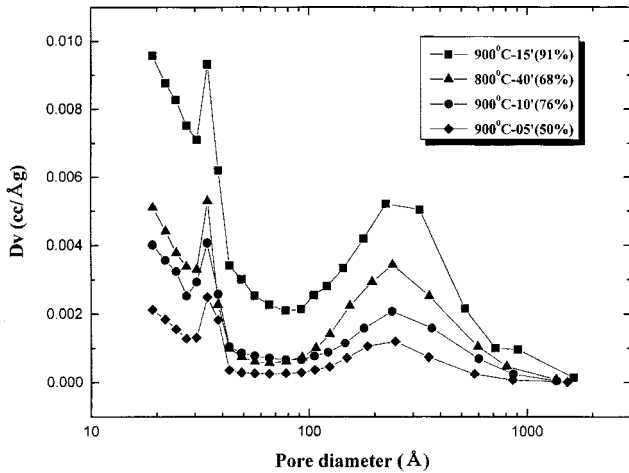


Fig. 4. Pore size distributions of Co-ACFs with respect to activation condition.

방법과 크게 다르다.

Co함유 탄소섬유의 활성화 조건에 따른 기공분포 변화를 Fig. 4에 제시하였다. 900 °C에서 시간증가에 따라 Co함유 탄소섬유의 burn-off는 선형으로 증가하였으며, burn-off가 증가함에 따라 기공의 직경도 커졌다. 800 °C에서 40분간 활성화하면 burn-off는 68%로 900 °C에서 10분간 활성화했을 때의 76%보다 작은 값을 보이나 기공발달 정도는 컸다. 즉, 낮은 온도에서 활성화하여 burn-off는 작으면서도 평균기공이 더 큰 활성탄소섬유를 제조할 수 있었다. 또한 200-300 Å 영역의 기공발달 경향이 더욱 큰 것을 관찰할 수 있는데 이는 Oya 등[5]의 경우와 같은 경향을 보인다. Oya 등의 경우 Co함유 활성탄소섬유는 burn-off가 커짐에 따라 미세공의 크기분포는 별다른 변화를 보이지 않았으나 중기공의 크기분포는 burn-off가 증가함에 따라 비례적으로 증가하였다. 이는 활성화 시 기존의 미세공이 커지거나 인접 미세공과 합체됨으로 인하여 중기공이 발달되는 반면, 새로운 미세공이 다시 생성되므로 미세공의 크기분포는 많은 변화를 보이지 않으나 중기공의 크기분포는 크게 증가하기 때문으로 판단된다.

실험에서 제조한 금속함유 활성탄소섬유의 비표면적, 기공부피, 평균 기공크기 등을 Table 1에 정리하였다. 비표면적은 Cu함유 활성탄소섬유가 가장 컸으며, reference와 Ag함유 활성탄소섬유가 비슷하였다. 이는 Ryu 등[6]의 결과에서와 같이 동일조건에서 활성화하면 1 wt% Ag함유 활성탄소섬유는 reference에 비하여 burn-off경향은 커지나 비표면적은 유사하였다. Co함유 활성탄소섬유는 비표면적이 가장 작은 반면 기공 부피와 평균 기공크기는 가장 컸다. 이는 Co가 가장 활발하게 촉매작용을 하여 mesopores를 많이 발달시켰기 때문이다.

Table 1. Characteristics of metal-containing ACFs

Sample	Ref-ACF	Ag-ACF	Cu-ACF	Co-ACF
Surface area(m ² /g)	1430	1413	1699	878
Pore volume(cm ³ /g)	0.68	0.68	0.83	1.13
Average pore size(Å)	19.0	19.2	19.5	51.5

Table 2. Adsorption properties of metal-containing ACFs

Sample	Ref-ACF	Ag-ACF	Cu-ACF	Co-ACF
Iodine adsorption(mg/g)	1345	1706	1629	547
Methyleneblue decolorization(ml/g)	148	167	195	143
Phenol				
k	26.83	37.99	40.28	38.83
1/n	0.352	0.326	0.293	0.198
Adsorption amount at breakpoint(mg/g)	86.4	79.2	152.4	50.4

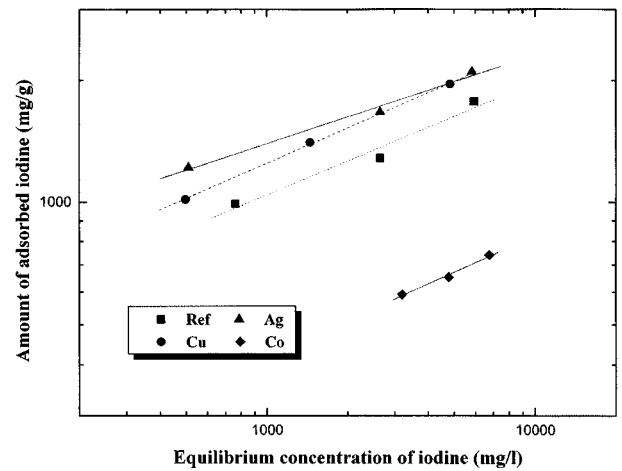


Fig. 5. Freundlich plots of iodine on metal-containing ACFs.

3-2. 흡착특성

각 활성탄소섬유의 요오드 흡착력과 메틸렌블루 탈색력 등을 Table 2에 나타내었으며 요오드 흡착력 계산을 위한 요오드의 Freundlich 등온선은 Fig. 5에 도시하였다. 그래프의 기울기와 절편값으로부터 각 활성탄소섬유의 Freundlich 방정식을 유도하였다. 이 식에서 요오드의 잔류농도가 2.5 g/l일 때의 흡착량(mg/g)을 구하여 요오드 흡착력으로 하였다. 요오드 흡착력은 Ag함유 활성탄소섬유가 가장 크게 나타났는데 이 값은 비슷한 비표면적을 갖는 reference 및 더 큰 비표면적을 갖는 Cu함유 활성탄소섬유보다도 큰 값이다. 이는 Ag에 의한 미세공의 구조 및 표면의 변화에 의한 것으로 추측되며 이에 대한 계속적인 연구가 필요하다. 또한 reference의 경우 Mun 등[9]의 실험결과에서 얻은 값과 유사하며, Ag함유 활성탄소섬유의 요오드 흡착력 1,706 mg/g은 Mun 등의 실험에서 얻은 최대값 1,405 mg/g보다 큰 값이며, 외산 활성탄소섬유의 880-1,185 mg/g, 활성탄의 957-990 mg/g에 비하여 각각 1.4-1.9배, 1.7-1.8배 크다.

메틸렌블루 탈색력은 Cu, Ag, reference, Co함유 활성탄소섬유 순으로 크며, 이는 비표면적에 비례한 순서이다. 한편, Co함유 활성탄소섬유의 경우 reference에 비하여 약 0.6배의 작은 비표면적을 갖고 있음에도 불구하고 탈색력은 거의 비슷하였는데 이는 Co함유 활성탄소섬유에 발달한 중기공의 영향으로 판단된다. 즉, 메틸렌블루는 벤젠핵 3개가 옆으로 나란한 구조이며 1.6×0.84×0.47 nm의 dimension을 가지므로 Co함유 활성탄소섬유가 reference에 비하여 상대적으로 작은 비표면적을 갖고 있음에도 불구하고 평균 기공크기가 2.5배 이상 커서 분자체효과로 인해 비슷한 메틸렌블루 탈색력을 갖게 된 것이다. 따라서 메틸렌블루와 같은 고분자의 흡착에는 Co함유 활성탄소섬유와 같이 중기공이 발달된 활성탄소섬유가 더 유리하다.

3-3. 페놀의 흡착특성

각 활성탄소섬유에 대한 페놀의 흡착등온선을 Fig. 6에 나타내었다. 페놀의 흡착은 Ag, Cu함유 활성탄소섬유가 reference에 비하여 우수하

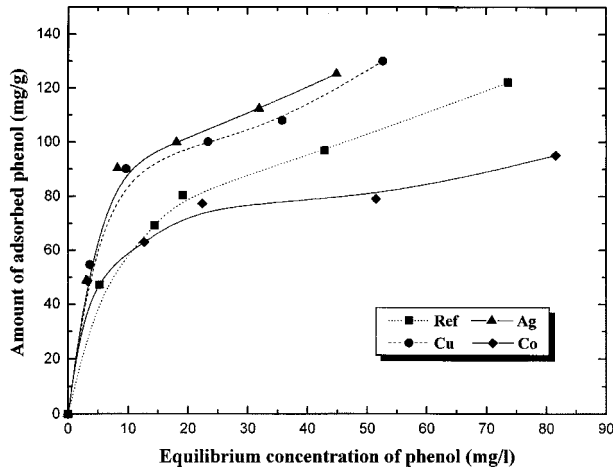


Fig. 6. Adsorption isotherms of phenol on metal-containing ACFs.

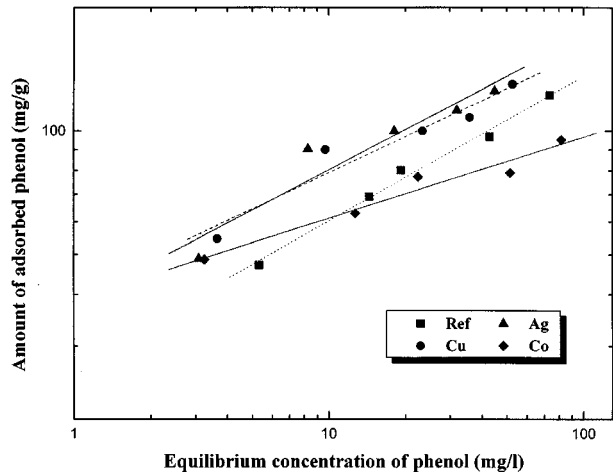


Fig. 7. Freundlich plots of phenol on metal-containing ACFs.

며 Co함유 활성탄소섬유도 작은 비표면적에 비하여 상대적으로 우수한 흡착능력을 나타낸다. 이것은 Co함유 활성탄소섬유에 발달된 중기공의 영향으로 앞에서 고찰한 메틸렌블루나 페놀과 같은 고분자의 흡착에는 미세공과 더불어 중기공도 크게 관여한다는 것을 나타낸다. 또한 활성탄과 같이 대기공, 중기공, 미세공이 모두 발달된 흡착제보다는 Co함유 활성탄소섬유와 같이 미세공과 중기공이 함께 발달하면서도 그 크기분포가 일정한 흡착제의 흡착능력이 우수하다는 것을 알 수 있다.

Table 2에 나타낸 페놀의 Freundlich 상수는 Fig. 7에 제시한 바와 같이 흡착량과 평형농도에 Log를 취해 선형화한 그래프의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다. k 값의 경우 비슷한 크기의 평균 기공을 갖는 reference, Ag, Cu함유 활성탄소섬유에서는 비표면적에 비례하며, 이는 Kim[10]의 실험결과와 동일한 경향을 보인다. 또한, k 값은 Co함유 활성탄소섬유에서 알 수 있듯이 기공크기에 대해서도 영향을 받을 수 있다. 즉, Co함유 활성탄소섬유는 reference에 비하여 비표면적 값이 약 0.6배 작음에도 불구하고 k 값은 약 1.45배 크다. $1/n$ 값은 모든 활성탄소섬유에서 0.19-0.35의 값을 갖는데 이는 0.1-0.5의 영역에서 흡착이 용이함[11]을 고려해 볼 때 흡착능력이 우수한 흡착제임을 알 수 있다.

Fig. 8은 페놀의 시간에 따른 흡착량을 나타낸 것으로 모든 활성탄소섬유가 50분 이내에 평형농도에 도달함을 보인다. 초기농도의 1/2이 되는 시간도 Ag, Cu함유 활성탄소섬유가 0.5분, reference가 3분, Co함유 활성탄소섬유가 5분으로 이는 동일조건으로 실험한 Mun 등[9]의 연구결과에서 나타난 활성탄의 90분보다도 각각 180, 30, 18배 빠른 시간이다.

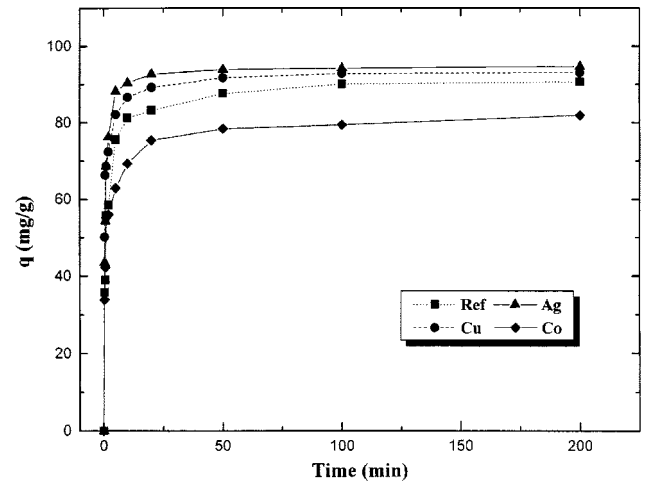


Fig. 8. Adsorption rates of phenol on metal-containing ACFs.

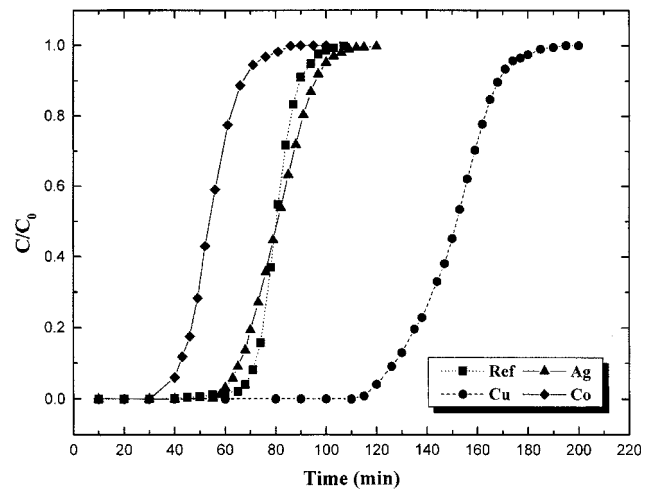


Fig. 9. Breakthrough curves of phenol on metal-containing ACFs.

Mun 등[9]과 Kim[10]은 활성탄보다 활성탄소섬유의 페놀흡착능력이 우수하다고 보고한 바 있으므로 대체로 금속함유 활성탄소섬유>일반 활성탄소섬유>활성탄의 순으로 흡착능력이 우수한 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 9는 각 활성탄소섬유의 파과곡선으로 파과점 이후 비교적 급격한 상승곡선을 보이고 있는데 이는 활성탄소섬유의 매우 좁은 물질전달지역 때문이다. 이렇게 물질전달지역이 좁으면 충전탑을 길게 하여, 비사용층의 길이를 줄일 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 파과점은 파과곡선에서 상대농도(C/C_0)가 0.05-0.1를 나타내기 시작하는 점을 말하며 본 실험에서는 0.1로 하였다. 그림으로부터 각 활성탄소섬유의 파과점 도달시간을 알 수 있으며 그 값은 비표면적에 비례함을 알 수 있었다. 또한 파과점까지 페놀의 흡착량은 reference가 86.4 mg/g인데 비하여 Cu함유 활성탄소섬유는 152.4 mg/g으로 약 1.8배의 흡착능력을 보였다.

이상의 결과를 검토할 때 활성화 조건을 잘 조절함으로써 비표면적은 크고도 미세공만 발달시킨다던가, 미세공과 중간세공을 적당히 소유하는 금속함유 활성탄소섬유를 만들어서 흡착질의 선택적 분리 등 용도에 맞게 응용할 수 있는 가능성을 알 수 있다.

4. 결 론

1 wt% Ag, Cu, Co함유 활성탄소섬유를 제조한 후 각각의 흡착특성을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Ag, Cu함유 활성탄소섬유는 20 Å 미만의 미세공이 발달하는데 비하여 Co함유 활성탄소섬유는 미세공과 중기공이 함께 발달되며, 낮은 온도에서 활성화시 더 작은 burn-off에도 불구하고 더 큰 세공발달 경향을 보인다. 이는 Co의 촉매활성이 크기 때문이다.

(2) 요오드 흡착력은 Ag함유 활성탄소섬유가 우수하였으며, 메틸렌블루와 같은 고분자의 흡착에는 분자체효과에 의해 Co함유 활성탄소섬유와 같이 중기공이 발달된 흡착제가 우수하다.

(3) 페놀의 흡착성능은 Ag, Cu함유 활성탄소섬유가 reference에 비하여 우수하며, Co함유 활성탄소섬유도 중기공의 영향으로 작은 비표면적에 비하여 우수한 것으로 판단된다. 페놀의 흡착속도는 활성탄에 비하여 18-180배 빠르며, 제거율도 우수하다.

(4) reference, Ag, Cu, Co함유 활성탄소섬유의 파과곡선은 파과점 이후 급격한 상승곡선을 보여 이들이 좁은 물질전달지대를 갖고 있음을 알 수 있다. 파과점까지의 페놀흡착능력은 Cu함유 활성탄소섬유가 reference보다 약 1.8배 뛰어나다.

참고문헌

1. Mokuokto Kidatawa: “活性炭 水處理技術과 管理,” 신광문화사 (1996).
2. Donnet, J. B., Wang, T. K., Peng, J. C. M. and Rebouillat, S.: “Carbon Fibers,” 3rd ed., Marcel Dekker, New York(1998).
3. Shim, J. W. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 903(1998).
4. Hong, E. H., Jung, Y. H. and Lee, K. H.: *Korean J. Chem. Eng.*, **17**, 237 (2000).
5. Oya, A., Yoshida, S., Alcaniz-Monge, J. and Linares-Solano, A.: *Carbon*, **33**, 1085(1995).
6. Ryu, S. K., Kim, S. Y., Gallego, N. and Edie, D. D.: *Carbon*, **37**, 1619(1999).
7. Eom, S. Y., Cho, T. H., Cho, K. H. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **38**, 591(2000).
8. 한국산업규격, “KS M 1802”.
9. Mun, D. C., Lee, C. K., Lee, K. H., Kim, H. S., Shin, C. S. and Kim, Y. K.: “Development of Water Treatment Chemical,” G7(9-2-1), Chungbuk National Univ.(1997).
10. Kim, H. S.: Master Dissertation, Chungnam National Univ., Taejon, Korea(1993).
11. Ruthven, D. M.: “Principles of Adsorption and Adsorption Process,” John Wiley & Sons, New York(1984).
12. Kim, H. K.: Master Dissertation, Chunnam National Univ., Kwangju, Korea(1993).