

수용액으로부터 활성탄소섬유에 의한 Cu(II), Co(II), Ni(II) 흡착 및 피콜린산의 영향

이상문 · 정종현* · 문제권* · 오원진* · 유승곤†

충남대학교 화학공학과

*한국원자력연구소

(1998년 4월 28일 접수, 1998년 10월 21일 채택)

The Adsorption of Cu(II), Co(II), Ni(II) from Aqueous Solution onto Activated Carbon Fibers and the Effect of Picolinic Acid

Sang Moon Lee, Chong Hun Jung*, Jei Kwon Moon*, Won Zin Oh* and Seung Kon Ryu†

Dept. of Chemical Engineering, Chungnam National University

*Korea Atomic Energy Research Institute

(Received 28 April 1998; accepted 21 October 1998)

요 약

활성탄소섬유에 의한 제염 폐액 중 Cu(II), Co(II), Ni(II)의 흡착거동과 피콜린산 착화제의 첨가 영향을 조사하였다. 금속 이온의 흡착량은 활성탄소섬유의 표면 산도와는 일정한 관계를 보이지 않았지만 비표면적과는 비례관계를 보였다. 각 금속 이온농도에 대한 피콜린산의 몰농도비(Pic/M)가 1.0일 때 지배적인 화학종은 중성 전하를 띤 $M(\text{Pic})_0^0$ 또는 음 전하를 띤 $M(\text{Pic})_1^-$ 이므로 정전기적 반발력 감소로 인한 높은 흡착 용량을 얻을 수 있었다. A-20를 사용했을 때, 보다 많은 흡착 활성점 제공으로 높은 흡착 용량을 얻을 수 있었다.

Abstract—The adsorption behavior for Cu(II), Co(II) and Ni(II) in decontamination liquid waste on activated carbon fibers(ACFs) and the effect of picolinic acid on this adsorption have been studied. The adsorption capacity didn't have certain relation with surface acidity, but that had proportional relations with surface area. At Pic/M=1.0 dominative species are $M(\text{Pic})_0^0$ with neutral charge or $M(\text{Pic})_1^-$ with negative charge, thus large adsorption capacity can be obtained from reducing repulsive force. At A-20 sample large adsorption capacity can be obtained from serving more active sites than the others.

Key words : Adsorption, ACF, Copper, Cobalt, Nickel, Picolinic Acid

1. 서 론

원자력 시설의 가동 중 일차 냉각재가 순환되는 시설의 내부 표면에는 부식 생성물이 집적되며 이 부식 생성물내에 방사능이 혼입 및 누적되어 주변 방사선 준위를 높게 된다. 이는 작업자의 방사선 피폭을 초래하기 때문에 시설의 운전 효율에 큰 영향을 주고 있다. 이런 방사능을 제거하기 위한 방법으로 화학제를 이용한 제염을 하게 되는데 이때 발생한 2차 폐액의 처리 문제 또한 매우 중요하다. 제염 폐액은 부식 산화 막내의 금속 이온인 Fe, Cr, Ni, Cu 등과 방사능 핵종인 Co가 있고 용해된 금속 이온의 재부착을 억제하기 위해 첨가된 유기 착화제인 피콜린산이 공존한다.

이러한 제염 폐액의 처리 기술로는, 중금속 제거에 효과적인 이온 교환법이나 침전법 및 증발법 등이 이용될 수 있으나 경제성 및 효율성 측면에서 보다 효과적인 방법의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 유·무기 이온교환체를 이용한 처리 공정과 복합적

으로 혹은 단독으로 사용할 수 있는 처리 공정 개발을 위해 비교적 최근에 개발되어 신소재로 알려진 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)를 흡착제로 이용하는 제염 폐액처리에 대해 조사하였다. 활성탄에 의한 중금속 제거 연구는 많은 연구자들에 의해 조사되어 왔으나[1-3], 기공 구조가 대부분 미세공으로 이루어진 특성을 갖는 활성탄소섬유에 의한 흡착 거동은 최근에 연구되고 있다[4-5].

수화된 금속 이온의 제거율이 낮고 유기물 제거율이 높은 탄소체는 총 표면전하가 0에 가깝다. 그러나 금속 이온을 유기 분자의 흡착성질과 유사하게 변화시키는 금속의 유기물 착화로 탄소체에 의한 효과적인 금속 흡착이 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 실제로는 상반되게 보고되어 있다. Siegel 등[6]이 DOWEX-50에 의한 zinc(II)의 흡착이 glycine의 첨가에 의해 $[\text{Zn-glycine}]^+$ 착물형태로 흡착되며 그 흡착량이 크게 증가함을 보고하였고, Huang[7]은 Cd(II), Zn(II), Pb(II) 및 Cu(II)와 같은 중금속의 흡착이 humic acid, NTA, glycine, tartrate와 같은 유기물이 소량 첨가되었을 경우 크게 증가한다고 보고하였으나, Vuceta[8]는 Pb(II)와 Cu(II)의 흡착에 대한 citrate와 EDTA 등의 착화제의 영향을 조사한 결과, 착물화와 흡착이 경쟁함

†E-mail : skryu@hanbat.chungnam.ac.kr

에 따라 금속 이온의 흡착이 저해되었다고 보고하였다. 또한 Richter와 Thesis 등[9]은 citrate, cyanide와 같은 착화제 존재시 Ni(II)의 흡착을 방해한다고 하였다. 따라서 착화제 첨가에 따른 금속 이온 흡착과의 관계를 일정하게 단정짓기 어려워 폐액 조성에 따라 적합한 흡착제와 흡착 공정의 선택이 필요하며 흡착 거동의 지배 인자를 조정해야 된다.

또한 활성탄소섬유에 의한 피콜린산을 착화제로 한 금속 이온의 흡착 제거는 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구의 목적은 활성탄소섬유에 의한 제염 폐액내 중금속 이온(Cu, Co, Ni)의 흡착 제거시 몇 가지 영향 인자에 따른 결과를 분석하여 적절한 흡착 기준을 제시하고, 제염 폐액내 금속 이온들과 공존하는 피콜린산 착화제의 또 다른 흡착 영향 인자로서의 역할을 확인하는데 있다.

2. 실험

2-1. 실험재료

2-1-1. 흡착제

실험에 사용한 흡착제로는 고온의 수증기로 활성화 시간을 달리하여 제조한 상업용 핏치계 활성탄소섬유(AD'ALL Co., JAPAN) 네 종류(A-7, A-10, A-15, A-20)를 사용하였다. 이들 활성탄소섬유의 구조적 특성을 Table 1에 정리하였다. 실험하기 전 활성탄소섬유는 약 3 cm 길이로 잘라 2차 증류수로 수 차례 세척한 후 110 °C에서 24시간 동안 건조시켜 사용하였다.

2-1-2. 시약

Cu(II), Co(II)와 Ni(II) 수용액은 각각 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (Kanto Chemical Co. Inc., Japan), $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (Merck Co. Ltd., Germany)와 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Katayama Chemical Co., Japan)로서 순도 99% 이상의 특급시약을 사용하여 원하는 농도로 제조하였다. 착화제로는 Picolinic acid($C_6H_6NO_2$, Eastman Kodak Co.)를 사용했다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 활성탄소섬유의 구조적 특성

흡착 특성에 영향을 줄 수 있는 활성탄소섬유 흡착제의 세공 크기, 비표면적 등의 구조 특성을 조사하였다. 대부분의 활성탄소섬유는 미세공만으로 이루어져 있기 때문에 측정 상대 압력(P/P₀) 범위를 0.005-1.0으로 선정하였으며, N₂를 흡착 가스로 하고 부피 측정 기상 흡착 장치(Qunatachrome model Autosorb-1 MP)를 사용하여 기상 흡착 등온선을 구하였다. 즉 측정하고자 하는 시료 약 20-50 mg을 470 K에서 10 °C/min의 속도로 24시간 탈기하여 진공도가 10⁻⁴ Pa 이하가 되게 한 후 상온까지 자연 냉각시켜 시료의 무게를 재고 77 K의 액체 질소 분위기에서 질소 흡착 실험을 하였다. 흡착 용량은 각 상대 압력에서 2분 이상의 흡착 시간을 주어 평형 상태가 되도록 하여 측정하였다. 활성탄소섬유의 총 비표면적은 BET 식[10]을 이용하여 구하였고, t-method[11]를 이용해 미세공 부피를 구하였다. 또한 Hor-

vath-Kawazoe 법[12]으로 20 Å이하 미세공 분포도를 구했으며 실린더형 기공으로 가정하여 총 기공 부피와 비표면적 값으로부터 평균 기공 반경을 구하였다[13].

2-2-2. 활성탄소섬유의 화학적 특성

활성탄소섬유의 Cu(II), Co(II)와 Ni(II)에 대한 흡착 제거 특성 인자를 조사하기 위해 활성탄소섬유 표면의 산소 함유 관능기와 수용액 상에서의 pH를 측정하였다. 활성탄소섬유의 표면 산소 함유 관능기의 정성적 확인을 위해 F. T. I. R.(Perken Elmer, Model 1725X) 방법을 사용하였다.

또한 활성탄소섬유 표면에 형성된 산소 함유 관능기의 정량적 확인을 위해 염기성 용액을 이용한 Bohem의 선택중화법[14]을 사용하였다. 즉 염기도가 다른 세 종류의 0.1 N 염기성 용액(NaHCO₃, Na₂CO₃ 및 NaOH) 100 ml씩 들어 있는 3개의 250 ml PE용기에 활성탄소섬유 1 g을 넣고 항온조에서 48시간 동안 기계적 진탕을 하였다. 이때 O₂의 존재로 인해 염기가 촉매로 작용하여 활성탄소섬유가 자동 산화되는 것을 방지하기 위해 N₂ gas로 충분히 탈기한 후에 PE용기를 밀봉하였다. 용액을 정지하고 막필터(0.45 μm, nylon filter)를 사용하여 여과한 후 pH 측정 장치가 부착된 적정 장치(Metrohm titroprocessor Model 682)를 사용하여 상등액을 0.1 N HCl용액으로 역적정하였다.

2-2-3. 흡착실험

흡착실험은 연속교반 회분식으로 수행하였다. 용액의 초기 농도는 처리하고자 하는 제염 폐액의 농도를 기준으로 하여 Cu(II) 수용액이 0.25~5×10⁻³ M, Co(II) 수용액이 0.05~6×10⁻³ M이며 Ni(II) 수용액은 0.25~4×10⁻³ M 범위로 하였다. 용액의 초기 pH값은 0.1-1 N HCl과 NaOH를 사용하여 조절하였고, 조절 시약 첨가 후 수분 안에 측정하였으며, 침전물 형성을 피하기 위해 Cu(II)는 pH 5, Co(II)와 Ni(II)은 pH 7로 조절하였다.

착화제인 피콜린산이 금속 이온의 흡착에 미치는 영향을 조사하기 위해 각 금속 이온 농도에 대한 피콜린산 농도의 비를 0.1-1.0범위로 변화시켜 금속 이온만이 존재하는 흡착실험과 비교하였다. 흡착실험은 상온(25±0.5 °C)에서 120-200 rpm의 교반속도 조절이 가능한 진탕기로 일정 시간 연속 교반하였으며 흡착 평형 후에는 수용액을 원심분리기를 사용하여 300 rpm의 속도로 분리하고 다시 막필터를 이용해 이차 분리한 후 상등액 중에 잔류하는 각 용액의 농도와 평형 pH를 측정하였다. 각 금속 이온의 흡착량은 초기 농도와 반응 후 잔류 농도의 차이로부터 계산하였다. 각 금속 이온의 농도는 원자흡수분광광도계(Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer, Model 1100B)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄소섬유의 특성

3-1-1. 활성탄소섬유의 구조적 특성

일반적으로 흡착제 세공의 크기와 분포는 금속 이온의 흡착에 영향을 줄 수 있으므로 이를 조사하였다.

실험에 사용한 네 종류 활성탄소섬유의 질소 흡착 등온선은 전형적인 type-I을 나타내어 미세공이 잘 발달된 기공 구조임을 확인할 수 있었으며, 이 흡착 등온선으로부터 계산된 활성탄소섬유의 기공 구조 특성값은 Table 1에 나타내었다. BET 비표면적이 증가함에 따라 총 기공 부피와 미세공 부피가 증가함을 알 수 있었고 평균 기공 크기도 A-7이 7.57 Å, A-10이 8.20 Å, A-15가 9.10 Å으로 A-20이 9.84 Å으로 나타난 것으로 보아 비표면적이 넓을수록 기공이 커짐을 알 수 있었다.

흡·탈착곡선의 데이터를 Horvath-Kawazoe 방법[12]으로 분석한

Table 1. Textural characteristics of ACF

Property	Samples			
	A-7	A-10	A-15	A-20
S _{BET} (m ² /g)	610	1210	1990	2100
Total pore volume(cc/g)	0.28	0.50	0.91	1.07
Ave. pore radius(Å)	7.57	8.20	9.10	9.84
t _v (cc/g)	0.26	0.44	0.66	0.74
Wide micropore volume(cc/g)	0.02	0.06	0.25	0.33

S_{BET}: surface area by BET-method. t_v: micropore volume by t-method.

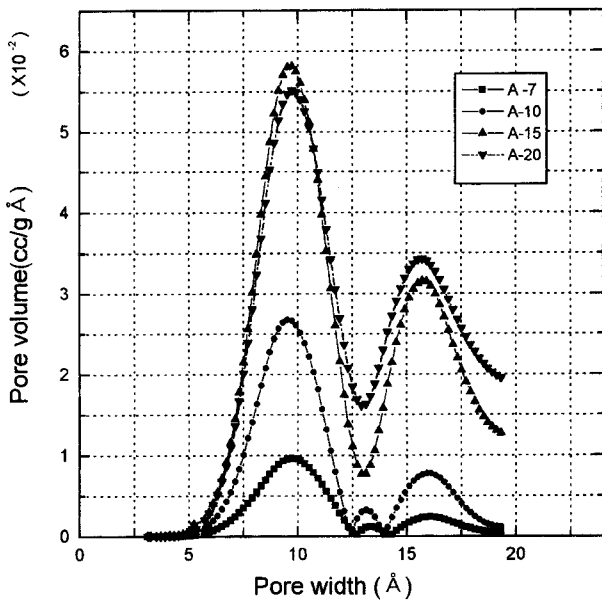


Fig. 1. Pore size distribution of ACFs by Horvath-Kawazoe Method.

20Å이하의 미세기공 분포를 Fig. 1에 나타내었다. 10 Å과 15 Å 근처에서 가장 높은 분포를 보여 대부분의 기공이 미세기공으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 본 실험에 사용한 활성탄소섬유들은 많은 미세기공과 약간의 중기공이 발달된 구조를 가지며, 특히 A-7의 경우 거의 미세기공이 대부분을 차지하였다. 한편 광미세기공이 차지하는 비율은 표면적이 큰 활성탄소섬유일수록 큰 사실로부터, 표면적이 큰 시료의 경우 burn-off가 증가함에 따라 협미세기공(narrow micropore)의 일부가 광미세기공(wide micropore)으로 확장된 것으로 예측할 수 있다.

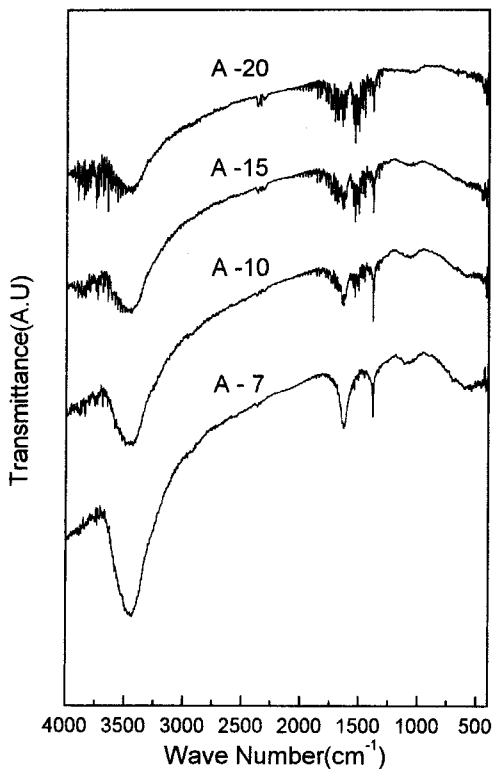


Fig. 2. F.T.I.R spectra of ACFs.

3-1-2. 활성탄소섬유의 화학적 특성

흡착제의 기공 크기, 비표면적, 세공도 등의 구조적 특성과 함께 흡착제 표면의 화학적 성질 또한 흡착공정에 중요한 영향을 미친다. 흡착제의 화학적 성질은 흡착제 표면에 형성된 관능기에 관계되며, 이 관능기 특성은 제조 공정 중 활성화 공정에 의해 결정된다.

Fig. 2에 각 활성탄소섬유에 대한 F.T.I.R 측정 결과를 나타내었다. 네 가지 시료들은 구조 특성의 차이에도 불구하고 F.T.I.R. 스펙트럼이 동일하였으며, 이들 활성탄소섬유 표면에 페놀기, 카복실기 등의 산성 관능기가 존재함을 확인할 수 있었다. 또한 Boehm의 선택 중화법으로 염기도가 다른 여러 가지 염기성 용액의 성질을 이용하여 산소 화합물의 정량분석을 수행했다. 각 활성탄소섬유 표면에 형성된 관능기 양과 각각의 산성 관능기가 차지하는 비율을 Table 2에 나타내었다. 총 표면 산도는 1.26-0.87 meq/g-ACF 범위로 활성탄소섬유 종류에 따라 큰 차이는 없었으며, 페놀기가 많이 함유된 것으로 나타났다.

3-2. 금속 이온의 흡착 특성

네 종류 활성탄소섬유 A-7, A-10, A-15 및 A-20의 각 금속 이온 농도 변화에 따른 평형흡착량을 Fig. 3-5에 나타내었다. 수용액의 금속 이온 농도가 증가함에 따라 평형흡착량은 증가하여 위로 볼록한 등온선을 얻었으며 이러한 등온 흡착 곡선은 낮은 흡착질 농도 범위에서 높은 흡착 용량을 얻을 수 있는 형태이다[15]. 평형흡착량은 A-20>A-15>A-10>A-7 순을 나타내어 비표면적이 낮을수록 흡착량이 감소되었다. Cu(II), Co(II)와 Ni(II)의 수용액상에서의 수화 이온반경

Table 2. Acidic functional groups on surface of ACFs

Sample	Functional group			Total acidity (meq./g ACF)
	Carboxyl group (meq./g ACF)	Lactone group (meq./g ACF)	Phenol group (meq./g ACF)	
A-7	0.10	9	0.89	1.10
A-10	0.05	4	1.09	1.26
A-15	0	0	0.98	1.00
A-20	0	0	0.58	0.87

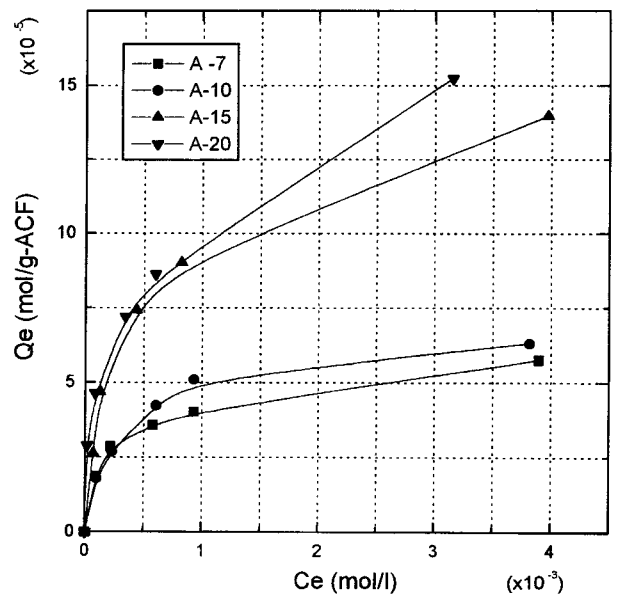


Fig. 3. Adsorption isotherm of Cu(II) on ACFs.

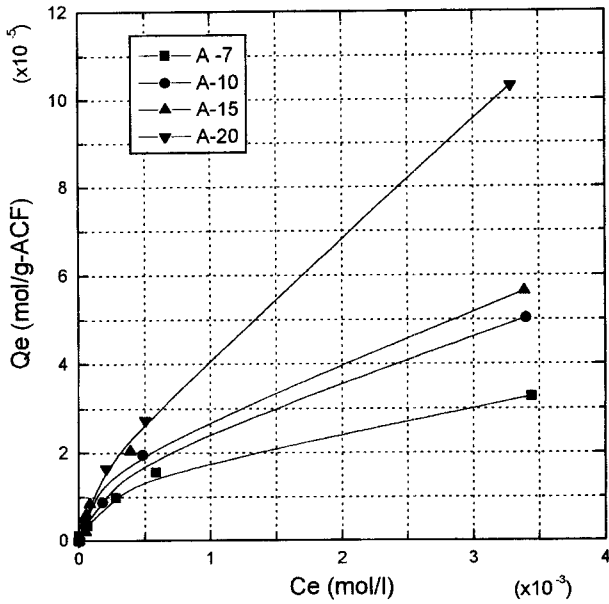


Fig. 4. Adsorption isotherm of Co(II) on ACFs.

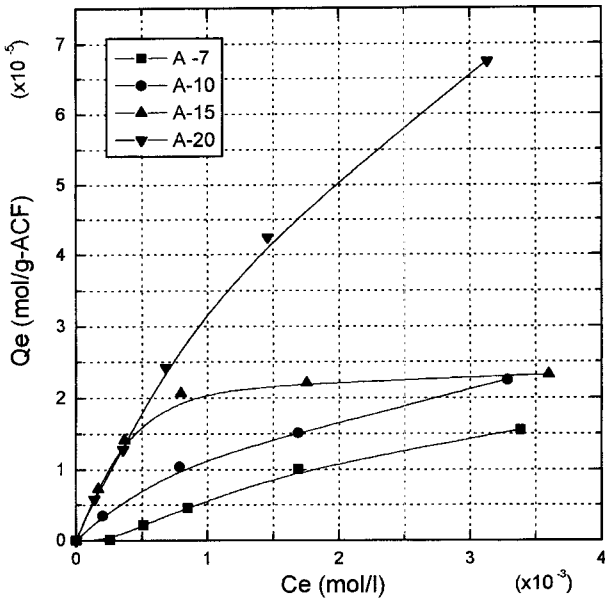


Fig. 5. Adsorption isotherm of Ni(II) on ACFs.

은 각각 4.19 Å, 4.23 Å, 4.04 Å [16]으로 알려져 있으며 활성탄소섬유의 기공 크기나 기공 형태로 인해 흡착이 제한될 수 있다. 그러나 Fig. 1에 나타난 기공 크기 분포로부터 Cu(II), Co(II), Ni(II)의 수화 반경보다 작은 크기의 기공은 매우 적게 형성되어 있으므로 활성탄소섬유의 기공 크기로 인한 흡착 제한은 적을 것으로 예상된다. 한편 구형 기공에 비해 흡착질 분자 직경에 대한 기공크기비의 변화에 따라 흡착량이 다르다고 알려진 slit [17] 형태에 따라서 흡착이 제한되기 쉽다. 이렇게 일부 흡착이 제한될 수 있지만 농도 증가에 따라 Cu(II), Co(II), Ni(II)의 흡착이 계속 증가한 것은 흡착된 이온들이 수화로 인해 배위결합되었던 물분자를 잃고 더욱 작게 되어 미세공의 내부로 이동 [18]한 것으로 생각된다.

흡착제 표면의 화학적 성질은 표면에 형성된 관능기의 종류와 양에 따라 표면 산도로 표시되며, Mahajan, Puri 등은 흡착제의 구조적

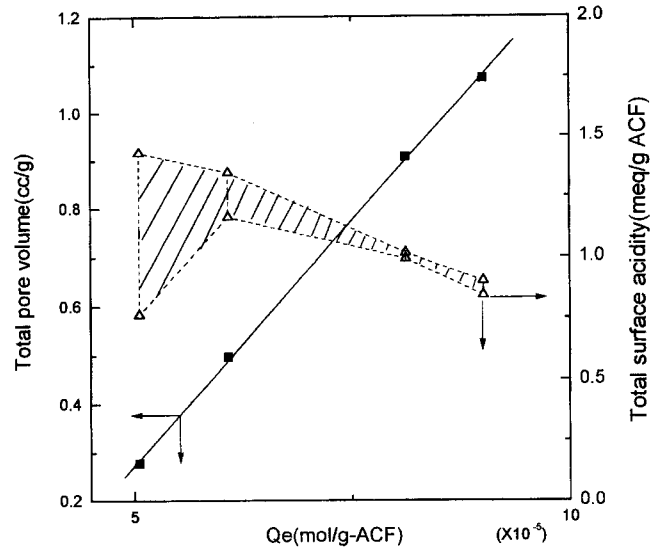


Fig. 6. The pore volume and surface acidity of ACFs with respect to adsorption amount of Cu(II).

특성보다는 표면의 화학적 성질이 흡착에 더 중요한 영향을 미친다고 보고한 바 있다 [19, 20]. 따라서 활성탄소섬유 종류에 따라 나타난 흡착량의 차이가 Table 1의 활성탄소섬유의 비표면적이나 기공 부피와 같은 구조적 성질 차이나 Table 2의 총 표면 산도에 기인하는지를 알아보기 위해서 298 K에서, 처리해야 할 제염 폐액 조성을 기준으로 각각 1.5×10^{-3} M, 0.6×10^{-3} M 및 2.0×10^{-3} M의 Cu(II), Co(II), Ni(II) 초기 농도에서 얻어진 흡착 용량에 대한 활성탄소섬유 총 기공 부피와 총 산도의 관계 도표를 얻었으며, Fig. 6은 세 가지 금속 이온 중 대표적인 Cu(II)에 대한 결과만을 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 기공 부피가 증가함에 따라 흡착 용량이 증가함을 알 수 있다. 그러나 총 산도에 대해서는 일정한 관계를 얻을 수 없었다. Co(II), Ni(II)도 Cu(II)와 같은 결과를 얻었다. 이상의 결과로부터 활성탄소섬유에 의한 Cu(II), Co(II), Ni(II)의 흡착 거동은 구조적 변화에 대해 비례적으로 나타났으며 활성탄소섬유의 구조적 특성이 중요한 흡착 영향 인자임을 알 수 있었다.

3-3. 피콜린산의 첨가 영향

탄소체는 총 표면 전하를 거의 띠지 않아, 수화된 금속 이온의 제거 효율이 낮다. 그러나 활성탄소섬유에 직접 접촉시키지 않고 금속 이온을 유기 분자로 착화함으로써, 유기-금속 착물의 흡착 성질을 자유 금속 이온의 흡착 성질보다는 유기 분자의 흡착 성질에 더욱 가깝게 변화시켜 탄소체에 의한 효과적인 금속 흡착이 얻어질 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 실제로 착화제가 금속 이온 흡착에 미치는 영향에 대한 결과는 흡착제와 흡착 조건에 따라 서로 상반되게 보고되어 있으므로, 유·무기 리간드나 착화제의 첨가와 금속 이온 흡착간에 일정한 상관성을 단정짓기가 어려워 폐액의 조성에 따라 적합한 흡착제와 흡착 공정을 선택하기 위해서는 흡착 거동을 지배하는 인자를 조성하는 것이 필요하다. 용액 중 피콜린산이 존재하는 경우 금속 이온과 배위 리간드인 picolinate 사이에는 회합 반응이 일어나 금속 이온의 가수분해 반응에 경쟁적으로 작용할 수 있다. 흔히 형성된 착물은 가용성이 크고 여러 가지 형태의 화학적 작용에 저항할 수 있는 매우 안정한 성질을 가지므로, 배위 리간드가 존재하면 금속 수산화물의 최대 침전을 방해하는 것이 일반적이다. 착물 정도는 용액의 pH, 금속 및 리간드의 상대 농도 및 안정화 상수 등에 관계된다고 알려져 있다 [21]. 한편 안정화 상수 [22, 23]와 피콜린산 및

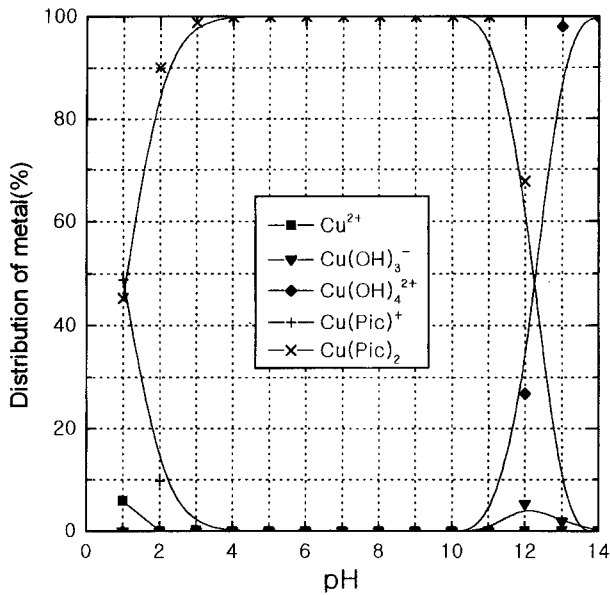


Fig. 7. Distribution diagram of Cu(II) hydrolysis product and copper-picolinate complexes with Pic/Cu=1.0.

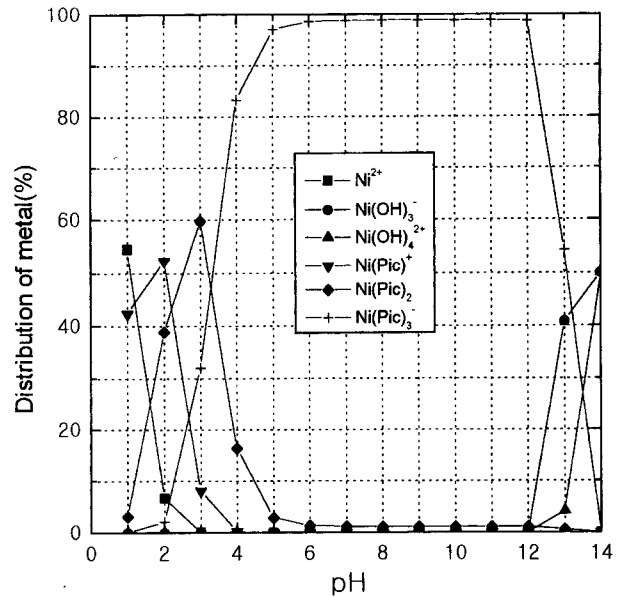


Fig. 9. Distribution diagram of Ni(II) hydrolysis product and nickel-picolinate complexes with Pic/Ni=1.0.

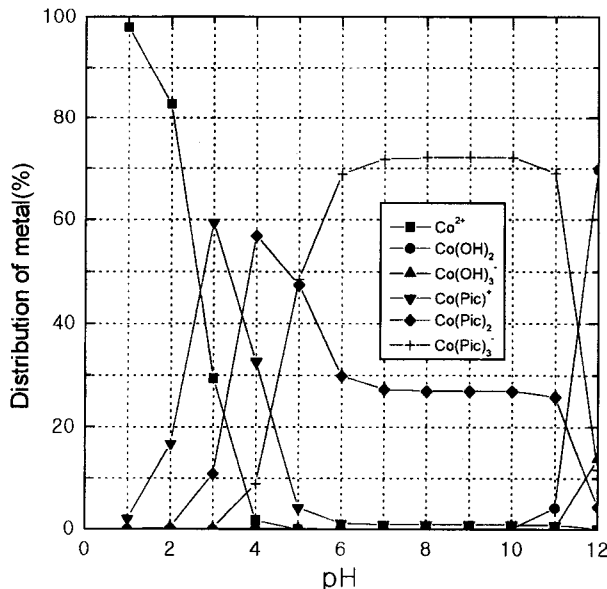


Fig. 8. Distribution diagram of Co(II) hydrolysis product and cobalt-picolinate complexes with Pic/Co=1.0.

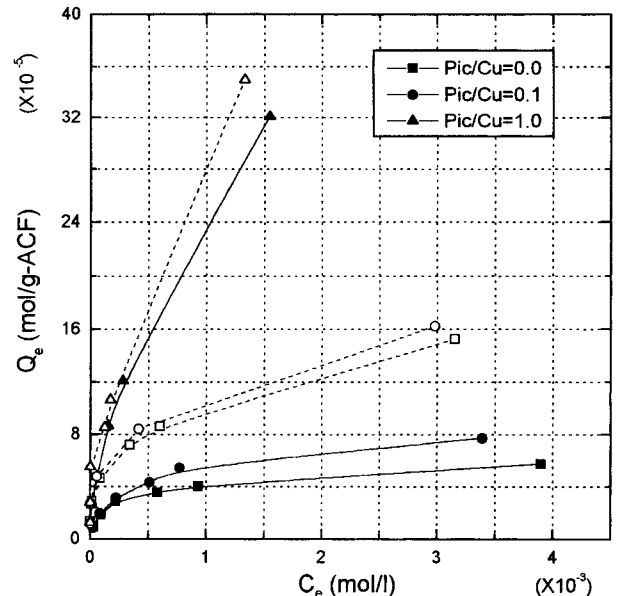


Fig. 10. Effect of picolinic acid/Cu molar ratio for the equilibrium adsorption isotherm of copper on ACFs. (Open symbols : A-20, Closed symbols : A-7)

금속의 농도를 근거로 하여 pH의 함수인 이온종 분포도(Fig. 7-9)를 구해 본 결과, 피콜린산 농도 비가 클 때 금속-피콜린산착물의 분포 비가 큼을 알 수 있었다. 특히 Pic/M=1.0일 때 지배적인 화학종은 M(Pic)⁰, M(Pic)₃⁻이었다.

리간드-흡착제 상호작용에 의해서 금속-리간드 착물이 흡착되거나 리간드가 흡착제에 흡착되어 금속 이온이 흡착제-리간드 착물과 반응하므로 흡착제 표면과 금속-리간드 착물사이의 화학적 친화력이 흡착 용량을 결정하는데 중요한 역할을 할 것이다. 그러나 이러한 친화력은 정량화되어 있지 않기 때문에 예측하기가 매우 어렵고 이에 대한 연구가 더 이루어져야 한다. 착이온의 존재시 금속 이온의 총량 흡착은 1) 용액내 금속 이온의 회합 반응으로 인한 착물화, 2) 형성된 착물의 흡착, 3) 자유 금속 이온이나 이의 가수분해 생성물의 흡착, 4) 활성탄소섬유 표면에 착이온의 흡착과 같은 상호작용

용 공정에 기인하는 것으로 보고되어 있다[21]. 각 금속 성분에 대한 피콜린산의 몰비를 변화시켜 구한 평형 흡착 등온선 결과를 Fig. 10-12에 나타내었다. 그림의 결과로부터 비표면적과 기공 부피가 큰 A-20의 흡착 용량이 A-7의 흡착 용량보다 큼을 알 수 있었으며 금속 성분에 대한 피콜린산 몰농도비가 평형 흡착 등온선에 영향을 미침을 알 수 있다. 세 종류 금속 이온 모두, 금속 이온만이 존재하는 경우에 비해 피콜린산 존재시 더 많은 양의 금속 이온이 흡착되었다. 특히 몰농도 비가 0.1일 때보다 1.0일 때 더 많은 양이 흡착되었다. 이러한 결과들은 다음과 같이 설명할 수 있다. 활성탄소섬유의 등전 pH가 7.1이므로, 실험 pH에서 몰농도비 1.0일 때, 자유 금속 이온보다는 중성 전하 또는 음 전하를 띠는 금속-피콜린산 착물이 정전기적으로 상호작용하여 이들의 흡착량이 증가한 것으로 판단된다. 즉 전

기적인 반발력이 감소하고 인력이 증가하여 흡착이 용이해진 것이다.

Fig. 10-12의 데이터로부터 금속에 대한 피콜린산의 몰농도비가 각각 0, 0.1, 1.0과 시료 A-7과 A-20에 대해 흡착체에 흡착된 양 Q_e (mol/g)를 평형 농도 C_e (mol/l)로 나눈 분배 계수(K_d)값을 구하여 Table 3에 나타내었으며 이 값의 크기가 클수록 분리 제거능이 높은 것을 의미한다. 금속에 대한 피콜린산의 몰농도비가 1.0일 때와 비표면적이 큰 A-20일 때 더 높은 분배 계수(K_d)를 얻을 수 있었다. 따라서 이들 조건이 분리 제거에 용이한 조건임을 알 수 있다.

4. 결 론

활성탄소섬유의 구조적·화학적 특성을 조사하고 활성탄소섬유

에 의하여 수용액에서의 Cu(II), Co(II) 및 Ni(II) 흡착과 피콜린산이 금속 이온의 흡착에 미치는 영향을 조사한 결과, 활성탄소섬유에 의한 흡착량은 A-20>A-15>A-10>A-7 순으로, 총 기공 부피와 비표면적 크기 순서와 일치하였다. 그러나 활성탄소섬유에 형성된 표면 산도 크기는 A-10>A-7>A-15>A-20의 순으로 흡착량과의 일정한 상관성이 관찰되지 않았다. 따라서 활성탄소섬유에 의한 수용액으로부터의 금속 이온의 흡착은 활성탄소섬유의 화학적 특성보다 구조적 특성이 중요한 흡착 영향 인자임을 알 수 있다.

금속 이온에 대한 피콜린산의 몰농도비는 평형 흡착 거동에 영향을 주었는데, 몰농도비(Pic/M)가 1.0일 때, 지배 화학종은 중성 전하 또는 음 전하를 띤 $M(Pic)_2^0$, $M(Pic)_3^-$ 로서 전기적 반발력이 감소되어 흡착량이 증가되었다.

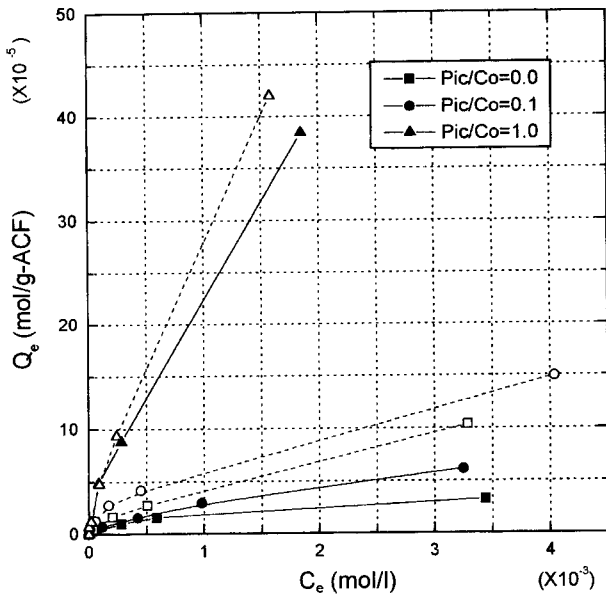


Fig. 11. Effect of picolinic acid/Co molar ratio for the equilibrium adsorption isotherm of cobalt on ACFs. (Open symbols : A-20, Closed symbols : A-7)

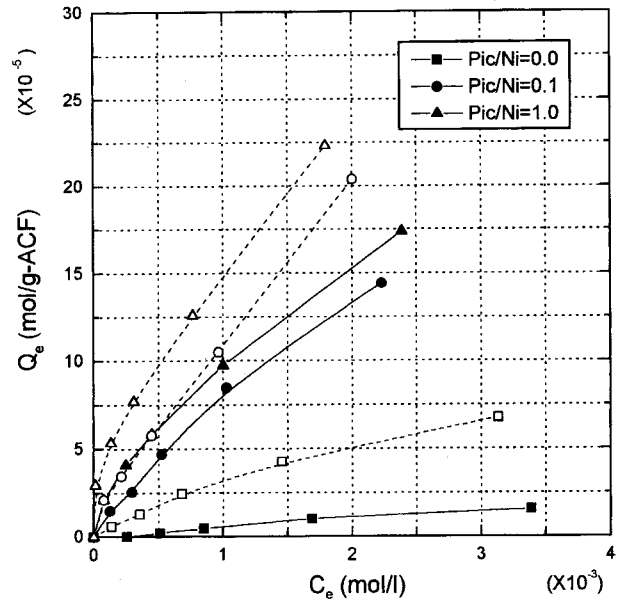


Fig. 12. Effect of picolinic acid/Ni molar ratio for the equilibrium adsorption isotherm of nickel on ACF. (Open symbols : A-20, Closed symbols : A-7)

Table 3. Distribution coefficient(K_d) of metal ions from aqueous solutions on ACFs in the presence of complexing agents

Metal ion	Concentration(mM)	$K_d(l/g)$					
		Pic/M=0.0		Pic/M=0.1		Pic/M=1.0	
		A-7	A-20	A-7	A-20	A-7	A-20
Cu(II)	0.25	0.2030	1.8299	0.2366	6.3714	1.6305	-
	0.50	0.1329	0.5583	0.1423	0.8386	0.8010	39.510
	1.00	0.0615	0.2112	0.0852	0.3329	0.5644	0.6946
	1.50	0.0433	0.1442	0.0709	0.2025	0.4308	0.6151
	5.00	0.0148	0.0484	0.0228	0.0545	0.2073	0.2628
Co(II)	0.05	0.0853	0.6893	0.0853	0.5487	25.287	34.435
	0.20	0.0556	0.1241	0.0640	0.2174	0.3764	0.6677
	0.60	0.0350	0.0799	0.0367	0.1619	0.5808	0.5276
	1.50	0.0267	0.0542	0.0301	0.0930	0.3109	0.3891
Ni(II)	6.00	0.0095	0.0314	0.0187	0.0467	0.2073	0.2657
	0.25	0.0000	0.0419	0.1184	0.2687	0.2701	2.1275
	0.50	0.0042	0.0359	0.0863	0.1601	0.1630	0.4011
	1.00	0.0054	0.0356	0.0895	0.1297	0.1304	0.2477
	2.00	0.0059	0.0292	0.0826	0.1084	0.0973	0.1643
4.00	0.0046	0.0215	0.0645	0.1016	0.0727	0.1240	

Pic: Picolinic acid, M: Metal ions

참고문헌

1. Brien, E. R. and Sujith, K. N.: *Sep. Sci. and Tech.*, **27**, 1985(1992).
2. Brien, E. R. and Mark, R. M.: *Sep. Sci. and Tech.*, **28**, 2179(1993).
3. Corapcioglu, M. O. and Huang, C. P.: *Wat. Res.*, **21**, 1031(1987).
4. Shim, J. W., Jung, H. H., Jung, C. H., Oh, W. Z. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 162(1997).
5. Jung, C. H., Chung, H. H., Moon, J. K., OH, W. Z. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **35**, 538(1997).
6. Siegal, A.: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**, 757(1966).
7. Huang, C. P., Elliott, H. A. and Ashmead, R. M.: *J. Water Poll. Control Fed.*, **49**, 745(1977).
8. Vuceta, J.: Ph.D. Thesis, Calif. Inst. Tech.(1976).
9. Richester, R. O. and Theis, T. L.: "Adsorption Reactions of Nickel Species at Oxides Surface", 175th National Meeting of the American Chemical Society, Anaheim, CA., March 12-17(1978).
10. Brunauer, S., Emmett, P. and Teller, E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
11. Lippens, B. C. and de Boer, J. H.: *J. Catalysis*, **4**, 319(1965).
12. Horvath, G. and Kawazoe, K.: *J. Chem. Eng. Japan*, **16**, 470(1994).
13. Defay, R., Prigogine, I., Bellemans, A. and Everett, D. H.: "Surface Tension and Adsorption", Longmans, London, 218(1970).
14. Boehm, H. P.: "Advances in Catalysis", Academic Press, New York, **16**(1966).
15. McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P.: "Unit Operation of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill, Inc.(1985).
16. Nightingale, E. R.: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381(1959).
17. Carrott, P. J. M., Roberts, R. A. and Sing, K. S. W.: *Chem. Ind.*, 855(1987).
18. Rivera-Utrilla, J. and Ferro-Garcia, M.A.: *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **34A**, 243(1984).
19. Mahajan, O. P., Youssef, A. and Walker, P. L., Jr.: *Sep. Sci. Technol.*, **13**, 487(1978).
20. Puri, B. R.: "In Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, **6**(1970).
21. Oh, W. Z., Park, S. Y., Moon, J. K., Shim, J. B., Choi, W. K. and Jung, C. H.: "Decontamination and Restoration Technology Development", KAERI-NEMAC/RR-149-94(1994).
22. Kotly, S. and Sucha, L.: "Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, New York(1985).
23. Kragten, J.: "Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution", John Wiley & Sons, New York(1978).