

## 활성탄소섬유 충전탑에서의 크롬(VI)의 흡착 제거(I)

심재운, 정현희, 유승곤  
충남대학교 화학공학과

### The Removal of Chromium(VI) on ACF Packed Column( I)

J.W.Shim, H.H.Jung, S.K.Ryu.

Dept. of Chemical Engineering, Chung National University

#### 서론

합금, 도금, 피혁공업, 부식방지제 및 산림방충제 제조, 사진감광제 제조, 섬유 염색제 제조 등의 산업 분야에 사용된 크롬 폐수는 그 배출량이 계속 증가 하고 있다. 특히, 6가 크롬은 인간과 생태계에 심각한 영향을 주고 있다.

따라서, 침적, 여과, 이온교환 등 여러 방법에 의한 크롬의 제거가 연구 또는 수행되고 있으며, 그 중 흡착제에 의한 흡착 처리는 폐수 처리의 최종 단계라고 할 수 있다.

흡착제로는 그 동안 활성탄소가 가장 많이 사용되어 왔지만, 원료 혹은 제조공정상에서 비롯되는 제한된 비표면적과 넓은 세공분포로 인해 미량의 흡착분리나 다성분 혼합물의 선택흡착에 한계가 있을 뿐만아니라, 흡착설비가 대형화되고 장치 운전시 편류현상(channeling)과 급격한 압력손실이 발생하는 단점으로 인하여 흡착능력이 우수하면서도 사용하기 편리한 새로운 흡착제의 개발이 요구되어왔다. 근래에 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber)가 흡착제 중의 하나로서 주목을 받고 있는 것이 그 이유이다.

활성탄소섬유는 많은 면에서 활성탄과 비슷한 물성을 나타내면서도, 큰 비표면적과 물리적 및 기계적 특성이 우수할 뿐만아니라 섬유상이기 때문에 취급이 편리하여 새로운 흡착제로 각광받기 시작하였다. 즉, 기공이 거의 미세기공으로 구성되어 있고 기공크기가 비교적 균일하여 분자체 효과가 뛰어나고, 섬유 직경이 작아서 균일한 흡착 특성을 얻을 수 있으며, 내부기공이 모두 외부 표면에 직접 연결되어 있으므로 흡착속도가 대단히 빠르다[1].

대부분의 흡착공정은 주로 흐름계에서 이루어지므로, 이들 계에서의 특성을 조사하는 것이 필요하다. 흡착탑의 설계시 가장 중요한 것은 흡착제의 소모도나 유출액의 과과점을 통해 흡착탑의 효율성을 예측하는 것이다. 활성탄소의 경우는 회분식 혹은 연속식에 의한 기·액상 흡착실험을 통해서 그 흡착 메카니즘이 많이 알려져 있지만, 활성탄소섬유가 채워진 충전탑에서의 흡착 동특성에 관한 연

구 결과는 전혀 없다. 그래서, 본 실험에서는 활성탄소섬유가 채워진 충전탑에 크롬용액을 통과시켜 공정 조건의 변화에 따른 크롬의 흡착 제거능을 관찰하였다.

## 실험

각 단계의 실험에 사용한 흡착제는 일본 구라레이 케미칼에서 제조한 A-10, A-15, 및 A-20 인 핏치계 활성탄소섬유로서  $N_2$  흡착을 통해 측정된 각각의 비표면적은  $1300\text{m}^2/\text{g}$ ,  $1570\text{m}^2/\text{g}$ , 및  $1800\text{m}^2/\text{g}$  이었다. 또한 이들의 흡착능을 비교하기 위해 (주)동양탄소의 상용 제품인 수처리용 입상활성탄( $18\times 40$  mesh, 비표면적  $1040\text{m}^2/\text{g}$ ), Calgon사의 F400( $12\times 40$  mesh,  $1100\text{m}^2/\text{g}$ ) 및 (주)삼천리의 입상활성탄 (SCL,  $8\times 30$  mesh,  $1110\text{m}^2/\text{g}$ )을 사용하였다. 각각의 비표면적 및 등온흡착곡선은 BET 측정장치 (model Autosorb-1 MP, Quantachrome, USA) 를 이용하여 측정하였다.

흡착용액인 크롬(VI)가 용액은 (주)Merk에서 제조한 순도 99.5%의  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  시약과 2차 증류수를 이용하여 농도가 각각 52ppm 이상인 용액을 제조하여 사용하였다.

내경 1cm, 길이 10cm의 glass column 외부에는 직경 3cm의 jacket이 축방향을 따라 내부 칼럼을 둘러싸고 있으며, 칼럼 내의 흡착이 일정한 온도에서 이루어지도록 항온조에 연결된 적정 온도의 물이 이 외부 jacket을 순환하도록 하였다. 칼럼의 한쪽에는 유출액을 채취하기 위한 탭이 연결되어 있다.

섬유상 시료를 약 5cm의 길이로 잘라 디지털 저울에서 소수점 4자리까지 무게를 정확히 측정 후 각 실험 단계별로 0.9~1.3g의 시료를 일정한 높이로 유리 칼럼에 충전하였다. 실험중 유속에 따른 충전밀도의 변화를 방지하기 위해 유출액 채취탭이 연결된 실리콘 마개를 이용하여 충전물질의 상부를 봉하였다. 입상 활성탄은 미국 표준체로 체질하여 일정한 크기가 되도록 하여 2차 증류수로 세척한 후 진공, 실온에서 24 시간 건조시켜서 사용하였다.

크롬용액은 미량펌프 (polystaltic pump, Haakebuchler Co.)를 이용하여 1~2ml/min의 유속으로 편류효과(channeling)를 감소시키기 위해 상향 흐름으로 흘려보냈으며, 칼럼을 통과한 유출용액은 각 시간별로 5ml씩 채취하여 원소분석기(Atomic Analyser)를 이용하여 크롬의 농도를 측정하였다.

각 실험에서는 흡착제의 종류, 시료의 양, 유입 용액의 농도, 흡착제의 충전밀도 등을 변화 시키면서 실험 과정을 반복 수행하였다.

## 결과 및 토론

각 실험에 사용된 조건을 Table 1. 에 나타내었다.

Table 1. Operating conditions

run	adsorbent	weight (g)	packing density (g/cm <sup>3</sup> )	concentration (ppm)	flow rate (ml/min)
1	A-20	1.27	0.190	52	1.28
2	A-15	1.19	0.180	52	1.32
3	A-10	1.29	0.194	52	1.31
4	AC-F400	1.72	0.257	52	1.30
5	AC-SCL	1.98	0.296	52	1.31
6	A-20-d	0.90	0.135	52	1.30
7	A-20-conc.	1.28	0.191	104	1.30

\* initial pH of solution = 3  
bed height = 8.5 cm

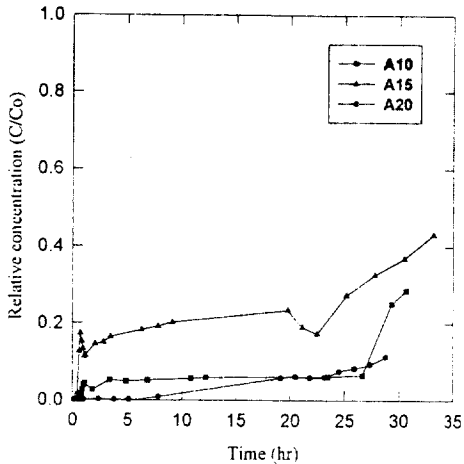


Fig. 1 Breakthrough curves with respect to different specific surface area of ACF series.

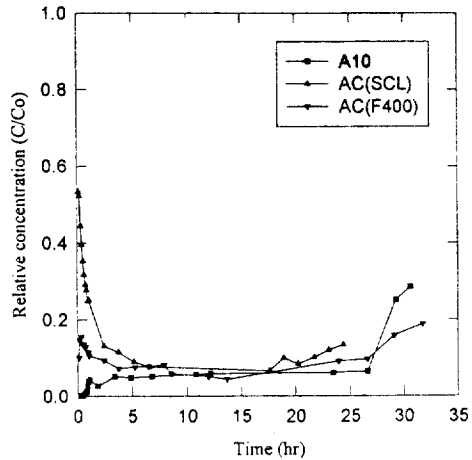


Fig. 2 Breakthrough curves of comparison ACF (A10) with AC(F400, SCL).

Fig. 1은 활성탄소섬유의 종류에 따른 파과곡선(breakthrough curves)을 나타낸 것이다. A15의 경우 A10보다 비표면적이 크에도 불구하고 파과곡선의 모양이 계단형으로 나타난 것이 특징적인 결과인데, 이는 흡착제의 충전밀도가 낮아서 공극률이 커짐으로써 발생하는 편류현상(channeling)의 결과라고 생각된다. 그러나, A20의 경우는 A10보다 파과곡선이 서서히 타나타므로서 흡착이 잘 되고 있음을 보여주는데, 이는 흡착이 비표면적이 큰 흡착제일수록 더 잘 이루어지고 있음을 말해준다.

Fig. 2는 활성탄소섬유와 활성탄과의 흡착능을 비교한 실험 결과이다. A-10, AC-SCL, AC-F400, 모두 비표면적이 약 1000m<sup>2</sup>/g 정도로, 약 26 hr 정도에서 파과

점이 나타나는 것으로 나타났다. 그러나, 사용된 흡착제 질량당으로 흡착능을 환산해 보면, 활성탄소섬유가 활성탄보다 약간 우수한 것으로 나타났다. 초기 3시간 정도에서 활성탄의 흡착능이 떨어지는 것은 편류현상 및 활성탄소섬유와는 다른 구조적 특성 및 흡착메카니즘에 기인하는 것으로 생각된다. 즉, A-10의 경우 대부분의 미세기공(micropore)들이 표면에 노출되어 있는 반면, 활성탄인 AC-SCL과 AC-F400은 중기공(mesopore)에서 미세공으로의 긴 확산경로를 거쳐야 하기 때문이다.

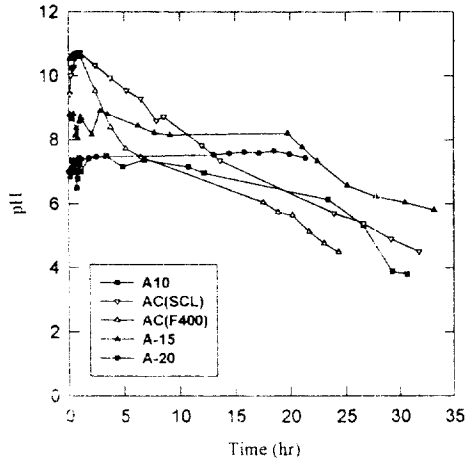


Fig. 3 pH changes of effluent solution through ACF series and AC(F400, SCL).

Fig. 3은 유출 용액의 pH 변화를 도시한 것이다. 공급 용액의 초기 pH는 3으로 batct 실험에 의한 결과에 의하면 이 부근의 pH에서 흡착이 가장 잘 일어나는 것으로 밝혀졌다[2]. 즉, 크롬의 흡착시에 가장 큰 영향을 주는 것은 용액의 pH이며, pH의 변화에 따라 흡착능 및 크롬수화물의 존재 형태가 달라질 수 있기 때문이다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 흡착이 이루어지는 경우는 pH가 7~10의 범위에 있으며, 차츰 초기 용액의 pH인 3에 접근하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 공급용액의 농도와 충전탑의 밀도를 변화시켜 실험한 결과이다. 공급 용액의 농도를 2배로 하였을 경우 과포점이 빨리 타나났다. 또한, 충전밀도를 낮추었을 때에도 과포점이 빨리 나타났으며, 앞서 그림 1,2에서 보았던 것처럼 편류현상이 발생하고 있음을 알 수 있다.

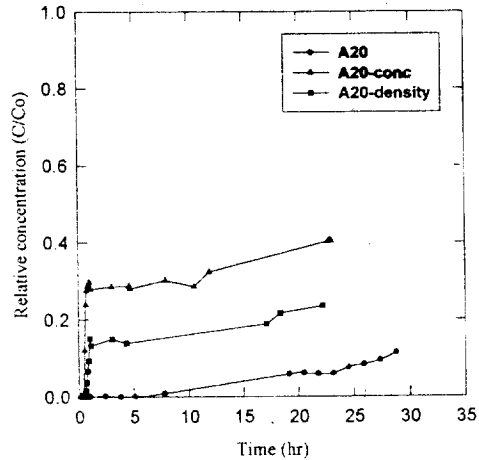


Fig. 4 Breakthrough curves as changes the packing density(0.8d) and concentration(2Co) at same flow rate.

참고문헌

1. Billinge, B.H.M. and Evans, M.G.: *J. Chim. Phys.-Chem. Biol.*, **81**, 779-784(1984).
2. Jung, H.H.: Maser Thesis, Chungnam National Univ., Taejon, Korea(1994)