

## 오존으로 처리된 활성탄소섬유의 Chromium(VI) 흡착 특성

고경열, 양범호, 유승곤  
충남대학교 공과대학 화학공학과

### Adsorption Characteristics of Chromium(VI) on Activated Carbon Fibers treated with Ozone

K. R. Ko, B. H. Yang, S. K. Ryu

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

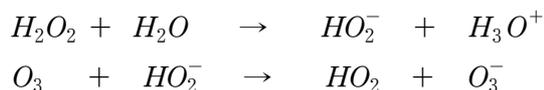
#### 서론

활성탄소섬유의 표면을 산, 염기, 오존 등으로 처리하는 이유는 이들의 표면에 화학적 작용기를 부여하여 특정 흡착질에 대한 흡착력과 선택성을 증가시키기 위함이다. 이런 활성탄소섬유의 표면처리는 주로 기상반응과 액상반응으로 나뉘는데, 기상반응은 산화성 기체를 직접 이용하여 활성탄소섬유나 탄소섬유의 표면을 개질한다. 그러나 수증기, 이산화탄소 그리고 오존과 같은 산화성 기체를 이용한 고온에서의 반응은 매우 격렬하여 열 분해의 원인이 되며, 탄소표면의 과침윤을 발생시키기도 한다. 이에 반하여 산을 이용한 액상 산화나 오존의 분해를 이용한 액상에서의 산화반응은 온화하게 반응이 진행되므로 표면의 과침윤이나 탄소섬유의 열분해가 일어나지 않는다.[1] 본 연구는 기존에 진행되었던 연구를 기초로 하여 핏치계·페놀수지계·PAN계 활성탄소섬유(이하 ACF)를  $O_3/NaOH$ 와  $O_3/H_2O_2$  처리함으로써 얻어진 세공 및 관능기가 Chromium(VI) 흡착에 미치는 영향을 관찰하는데 목적이 있다.

#### 이론

오존은 수용액상태에서 수산화이온에 의하여 분해가 되기 시작하여 중간생성물질로 Hydroperoxy라디칼( $HO\cdot$ ), Superoxide( $O_2^-$ )을 형성하며, 이들은 다시 오존분자와 반응하여 Ozonide라디칼( $O_3^-$ )의 중간경로를 거쳐  $OH$ 라디칼을 생성하게 된다. 생성된  $OH$  라디칼은 오존보다 높은 전위차(+3.08V)를 가지며, 거의 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 반응하는 특징이 있다. 오존의 분해속도는 pH에 크게 영향을 받는데, 이것은 수산화이온( $OH^-$ )에 의하여 오존이 스스로 분해될 수 있는 특성(Self-decomposition)을 가지기 때문이다. 이것은 오존이 산성에서는 비교적 안정하나 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라지게 된다[2]는 것을 의미한다.

오존에 hydrogen peroxide가 더해지는 경우, 아래의 반응식과 같이 hydrogen peroxide의 짝염기(conjugate base)가 electron transfer에 의해 ozone을 분해시키게 된다.



일단  $O_3^-$ 이 생성되면 위의 경우와 동일한 과정을 거쳐  $OH$  라디칼을 형성시키게 된다.

6가 크롬은 pH 1 이상의 전 범위에 걸쳐 모두 음전하를 띄는 것으로 보고되고 있다.[3] 그러나 pH에 따라 이온의 형태는 달라지게 되는데 pH 6 이상의 염기성 용액에서는 노란색 사면체 6가 크롬 이온( $CrO_4^{2-}$ )을 형성하고 pH 2~pH 6 에서는  $HCrO_4^-$ 와 주황색의  $Cr_2O_7^{2-}$ 가 평형상태로 존재한다. 또한 pH 1 이하에서는  $H_2CrO_4$ 의 형태로 존재한다.

## 실험

핏치계 ACF ( AD'all ), 페놀수지계 ACF ( Kuraray ), PAN계 ACF ( CNU-Taekwang ) 을 110°C에서 24시간 건조시키고 O<sub>3</sub>/OH<sup>-</sup>공정의 경우, 반응개시 30분전에 농도를 조절된 NaOH용액 속에서 30분 동안 soaking시키고 처리시간, 알칼리농도, ozone inert량 등을 변수로 하여 반응시켰다. 실험에 사용한 시료의 구조적 특성은 Table 1 에 나타내었다. 처리후의 시료는 산성용액으로 중화처리하고 증류수로 세척한 다음 oven에서 건조시켰다. ozone/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>공정의 경우에는 증류수와 hydrogen peroxide를 혼합한 직후 시료를 넣고 즉시 반응을 시켰다.

비표면적 및 세공부피 평균세공반경등을 측정하기 위한 N<sub>2</sub> 등온흡착곡선은 77K에서 부피측정법으로 얻어졌다.(Autosorb-1, Quantachrome) ACF의 표면에 형성된 산소화합물에 의한 표면산도는 Boehm의 선택중화법 (Metrohm titroprocessor Model 602)에 의해 얻어졌다. 표면관능기의 관찰은 FT-IR spectrophotometer (Model IFS88, Burker)에 의해 이루어졌다. 원소분석을 통해 조성변화를 관찰하였고 TGA/DSC와 SEM분석을 하여 표면관찰과 열적 안정성을 측정하였다.

Table 1 Properties of carbon fibers and activated carbon fibers.

sample	type	manu. co.	specific surface area ( m <sup>2</sup> /g )	total pore volume ( cc/g )	average pore radius ( Å )
Pitch based ACF	chopped fiber	AD'all	920	0.39	8.12
Phenolic resin based ACF	felt	Kuraray	1650	0.69	9.63
PAN based ACF	yarn	CNU	450	0.19	8.69

흡착용액인 크롬(VI)용액은 (주)Merk사의 순도 99.5%의 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O 시약을 2차 증류수에 가하고 질소를 purging시키면서 실온에서 교반하여 제조하였다. 크롬(VI)용액의 농도는 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O를 건조질량으로 환산하여 52 ppm ( 1×10<sup>-3</sup> )이상으로 조절하였다. Cr(VI)의 흡착량은 용액의 pH에 크게 영향을 받기 때문에 용액의 pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH를 이용하여 조절하였다.

## 결과 및 토론

77 °K에서 측정한 질소 흡착등온곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 오존으로 표면처리한 pitch계 ACF, 페놀수지계 ACF, PAN계 ACF는 오존처리하지 않은 ACF와 마찬가지로 신속하게 흡착평형에 도달하였으며, type I 등온흡착곡선을 나타내어 미세공이 발달된 것을 알 수 있다. 오존과 라디칼의 반응으로부터 생성된 hydroxyl radical이 탄소표면에 대하여 균일하게 반응한다는 것을 의미한다. type I 등온흡착곡선의 초기 낮은 압력부분은 미세공 채움을 나타내며, 높은 상대 압력에서 나타나는 plateau의 기울기는 미세공을 제외한 표면 (즉, 중·대기공 및 흡착제 외부표면)에서 일어나는 다분자층 흡착에 관계된다고 알려져 있다.[4]

Bohem method에 의한 피치계 ACF의 표면산도값을 Table 2 에 정리하였다. ACF의 표면에 존재하는 관능기는 산성관능기가 지배적인데 오존처리를 한 후 총산도값은 증가하여 표면의 관능기가 증가하였음을 알 수 있다. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리된 ACF가 O<sub>3</sub>/NaOH 처리된 ACF보다 더 높은 총산도값을 나타내었다. 강산성인 carboxyl기는 O<sub>3</sub>/NaOH 처리된 ACF에서는 감소하였지만, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리된 ACF에서는 약간 증가하였다. Lactone

기의 경우는 오존처리된 두 가지 섬유 모두에서 크게 감소하였다. Phenol기는 0.356 meq./g에서 0.639 meq./g과 0.617 meq./g으로 크게 증가하였다.

Table 2 Surface Acidity of ACFs treated with Ozone

Item	State	Surface functional Group ( meq. / g )			Total Acidity ( meq. / g )
		Carboxyl group	Lactone group	Phenol Group	
Pitch based ACF	before	0.082	0.134	0.356	0.572
	after O <sub>3</sub> /NaOH	0.034	0.068	0.639	0.741
	after O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0.115	0.034	0.617	0.766

Fig. 2 는 O<sub>3</sub>/NaOH 처리 된 후의 페놀수지계 ACF 의 주사전자현미경 사진으로서 오존과 라디칼의 반응으로부터 생성된 OH라디칼에 의해 탄소표면이 균일하게 반응하였고 결과로 보푸라기와 흠이 생겼음을 알 수 있다. FT-IR 분석 결과 alkali용액에서 ozone으로 처리한 ACF에는 상당수의 표면 관능기가 존재함을 알 수 있다. 이것은 carboxyl기인 -COO<sup>-</sup>이 hydroxyl라디칼과 반응하여 -O<sup>-</sup>와 CO<sub>2</sub> 으로 전환되는 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 3 은 오존처리 되기 전의 핏치계 ACF와 O<sub>3</sub>/NaOH 처리된 ACF, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 처리된 ACF 의 Cr(VI)이온에 대한 회분 흡착실험 결과로 얻어진 흡착등온선이다. 단일 성분계의 여러 가지 모델 중에서 액상 흡착에 자주 이용되는 흡착 평형 모델식인 Langmuir isotherm과 Freundlich isotherm, 그리고 두 식을 혼합한 Toth model을 실험값에 대하여 적용해 보았다. Fig. 4는 Langmuir 식에 관한 직선그래프이고, Fig. 5 는 Freundlich 식에 관한 직선 그래프인데 실험값들과 잘 일치하였다. 모델식에서 얻어진 parameter를 해석한 결과, 비표면적과 관능기분석에서 얻어진 결과와 일치된 경향을 보여주었다. Fig. 6 은 Cr(VI)의 고정층 흡착실험 결과를 나타내었다. 처리시간의 증가는 표면산성관능기의 증가에 의한 것으로 보이는데, 금속이온의 제거를 위한 ACF의 오존처리가 연속적인 고정탑에서도 효과적일 것으로 판단된다.

## 결론

NaOH용액과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>용액 속에서 오존으로 처리된 핏치계 · 페놀수지계 · PAN계 ACF는 산성관능기가 증가되었고, Cr(VI)에 대한 흡착성능이 증가되었다.

## 참고문헌

1. J. B. Donnet and R. C. Bansel, Carbon Fibers, Marcel Dekker, Inc., New York(1984)
2. Coskun Yuteri and Mirat D. Gurol, "Ozone Consumption in Natural Water : Effects of background organic matter, pH and Carbonate Species", Ozone Sci. and Engineering, 10, 277(1988)
3. F.A.Cotton, G.Wilkinson, " Advanced Inorganic Chemistry " 3th ed., John Wiley & Sons, Inc.,(1972)
4. F. Rodriguez-Reinso, J. M. Martin Martinez, C. Prado-Burquette, B. McEnaney, J. Phys. Chem., 91, 515(1987)

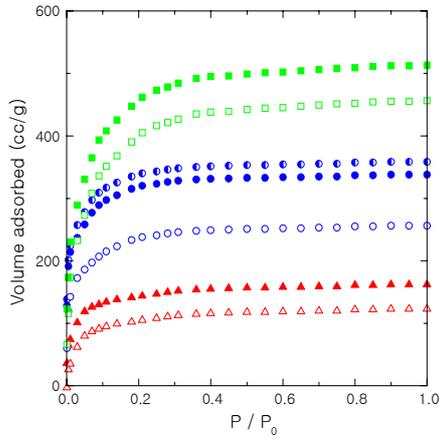


Fig.1 Adsorption isotherm of  $N_2$  on ACF treated with ozone.  $\blacktriangle$ PAN  $\bullet$ pitch  $\blacksquare$ phenol

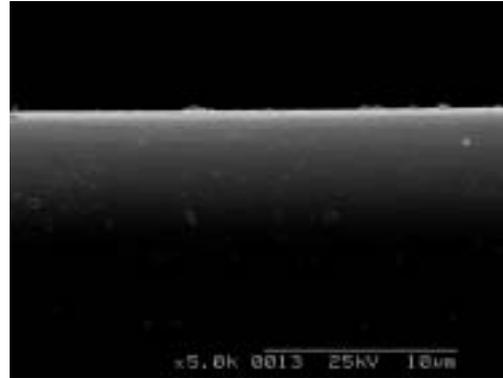


Fig.2 SEM photograph of surface of phenolic resin based ACF treated with ozone.

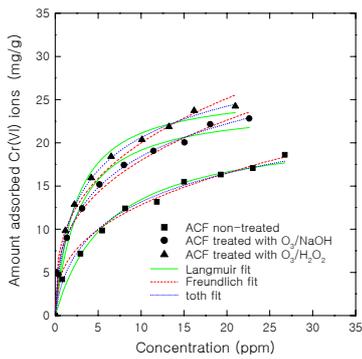


Fig.3 Adsorption isotherm of  $Cr(VI)$  on pitch based ACF treated with ozone

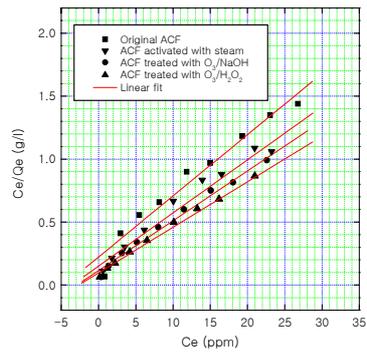


Fig.4 Langmuir isotherm of  $Cr(VI)$  on pitch based ACF treated with ozone

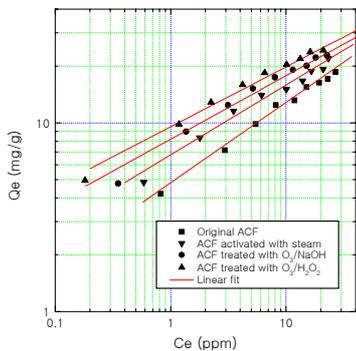


Fig.5 Freundlich isotherm of  $Cr(VI)$  on pitch based ACF treated with ozone

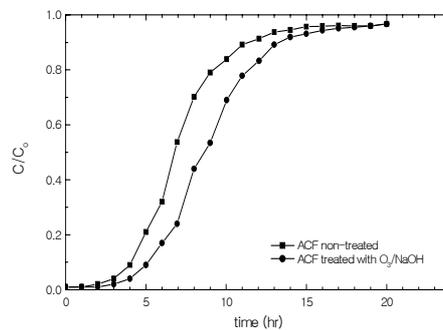


Fig.6 Breakthrough curves of  $Cr(VI)$  through column packed in ACF treated with ozone