

활성탄소의 불소화가 크롬이온 흡착에 미치는 영향

김민지 · 정민정 · 최석순* · 이영석†

충남대학교 바이오응용화학학과, *세명대학교 바이오환경공학과
(2014년 11월 29일 접수, 2014년 12월 27일 심사, 2015년 1월 8일 채택)

Effects of the Fluorination of Activated Carbons on the Chromium Ion Adsorption

Min-Ji Kim, Min-Jung Jung, Suk Soon Choi*, and Young-Seak Lee†

Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Department of Biological and Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon 390-711, Korea

(Received November 29, 2014; Revised December 27, 2014; Accepted January 8, 2015)

초 록

본 연구에서는 페놀계 활성탄소를 다양한 불소 분압(0.01~0.03 MPa)으로 불소화를 실시하였으며, 불소화된 활성탄소의 6가 크롬 흡착 특성을 조사하였다. BET와 XPS 결과로부터, 불소화 처리된 활성탄소는 비표면적 및 총 기공부피가 각각 24.7, 58.8% 증가되었으며, 활성탄소 표면에 불소 관능기가 도입됨을 알 수 있었다. 불소 분압이 0.02 MPa일 때, 크롬이온 흡착에 최적화된 표면처리 조건임을 확인하였다. 또한, 초기농도 300 mg/L에서 98%의 제거효율을 나타내었으며, 이러한 결과는 미처리 활성탄소와 비교하여 약 3배 증가됨을 알 수 있었다. 한편, 불소화된 활성탄소의 크롬이온 흡착은 미처리 활성탄소와 대조적으로 30 min 이내에 완료되었으며, 이러한 현상은 페놀계 활성탄소의 표면에서 크롬 이온과의 친화성 증가에 의한 것으로 판단되었다.

Abstract

In this study, phenol-based activated carbons (ACs) were fluorinated at various fluorine partial pressures (0.01~0.03 MPa) and the Cr⁶⁺ ion adsorption of fluorinated ACs was investigated. According to BET and XPS results, the specific surface area and total pore volume of fluorinated ACs increased by 24.7 and 58.8%, respectively, and fluorine functional groups were introduced to AC surface. The most optimized condition of Cr⁶⁺ ion adsorption was confirmed at the fluorine partial pressure of 0.02 MPa. And also the removal efficiency of Cr⁶⁺ ion was up to 98% at 300 mg/L of the initial concentration, and these results showed an approximately three-fold increase compared to that of using untreated ACs. Furthermore, the Cr⁶⁺ ion adsorption of fluorinated ACs was completed in less than 30 min in contrast with untreated ACs, which was expected to be an increase of the affinity between Cr⁶⁺ ions and ACs surfaces by fluorination.

Keywords: Cr(VI), removal, adsorption, fluorination, activated carbon

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 인간의 생활수준은 물질적으로 풍요로워진 반면 산업활동의 결과물로 많은 종류의 산업폐기물과 인체에 유해한 물질들이 발생하고 있다. 이러한 산업활동 결과물 중에서, 중금속은 공장폐수와 생활하수에 존재하며, 중금속은 하천과 지하수에 유입되어 다양한 환경오염을 야기시킬 뿐만 아니라 생태계는 물론 인간 환경에도 큰 영향을 미친다[1]. 중금속 중에서 크롬은 표면처리, 크롬염료, 전기도금, 가죽염색, 철강, 합금 등의 산업활동에서 발생되며[2,3], 자연계에서 크롬이온은 다양한 산화상태로 존재할 수 있지만 주로 +3

가, +6가로 존재한다. 또한 pH 변화에 의하여 3가 크롬의 경우 pH 5 이하에서는 양이온인 Cr³⁺나 Cr(OH)²⁺로 존재하지만 pH 5 이상에서는 수산화 침전물(Cr(OH)₃)을 형성한다. 그러나 6가 크롬은 넓은 pH영역에서 음이온(HCrO₄⁻나 CrO₄²⁻)으로 존재하기 때문에 자연계에서 이동성이 높다[4]. 그리고 3가 크롬은 인간의 대사에 필요한 미량원소이며, 6가 크롬은 경우 강력한 산화제로서 잠재적 독성을 가진 중금속으로 이를 제거하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다[5]. 특히 6가 크롬은 발암물질로서 인체에 노출될 경우 폐암을 비롯하여 비강암, 식도암, 위암 등을 일으키며, 염색제이상, 돌연변이, DNA-나선파괴, DNA-단백질 교차연결, DNA-염기변형 등과 같은 다양한 DNA 손상을 일으킨다고 알려졌다[6].

우리나라 환경부와 WHO 먹는 물 수질기준에 의한 크롬의 규제농도는 0.05 mg/L이며[2], U.S. EPA (Environmental Protection Agency)와 유럽연합(European commission)에서는 각각 0.1, 0.05 mg/L로 제한하고 있다[7,8].

이러한 환경규제를 만족시키기 위하여 사용되는 물리·화학적 제

† Corresponding Author: Chungnam National University,
Department of Applied Chemistry and Biological Engineering, Daejeon 305-764,
Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

Table 1. XPS Surface Elemental Analysis Parameters for Untreated and Fluorinated Activated Carbon

Sample	Elemental content (atomic percent)			O/C (%)	F/C (%)
	C1s	O1s	F1s		
P-AC	92.50	7.50	-	8.11	-
F1-AC	92.67	7.29	0.04	7.86	0.043
F2-AC	91.88	7.35	0.77	7.99	0.84
F3-AC	91.16	7.71	1.13	8.46	1.24

거방법으로는, 이온교환[9], 화학 침전[10], 역삼투[11], 막여과법[12] 및 흡착법[13] 등이 있으며, 이 중에서 흡착법은 다른 처리법들에 비해 효과적이고, 전·후 처리가 수반되지 않기 때문에 크롬이온 제거에 널리 사용되고 있다[14]. 흡착법에서 널리 사용하고 있는 활성탄소(activated carbon, AC)는 목재, 야자각, 역청탄 등의 탄소물질을 원료로 하여 탄화 및 활성화 공정을 거쳐 미세기공을 잘 발달시킨 무정형 탄소로서, 일반적으로 1000~1500 m²/g 범위의 높은 비표면적을 가지고 있다[15].

활성탄소는 단순히 물리적인 흡착만 작용하므로 흡착능력에 한계가 있으며[16], 활용범위 및 흡착특성을 보다 향상시키기 위하여 화학 흡착이 가능하도록 금속축매와 같은 특수한 물질을 침착하거나[17], 산이나 염기로 표면을 개질하는 연구가 활발히 이루어지고 있다[16,18]. 그러나 산 처리법은 BET 비표면적과 기공 부피를 감소시킬 수 있으며, 염기 처리의 경우 금속이온의 흡착을 감소시킬 수 있는 단점이 보고된 바 있다[19]. 최근 들어 표면처리법 중에서, 기공 부피 조절이 가능한 불소화(direct fluorination) 방법이 많은 분야에서 이용되고 있다[20-22]. 이러한 불소화는 반응 장치가 비교적 간단하며 대부분의 원소 및 재료와 반응하고 재료의 형태를 가리지 않고 표면처리가 가능하며 표면 반응 개시제나 촉매가 필요 없으며 상온에서도 빠른 시간에 반응한다는 장점이 있다[23]. 또한 불소화는 재료 표면에 불소 관능기를 도입할 수 있는 독특한 반응으로 불소 원소의 높은 전기음성도 때문에 재료 표면에 극성을 부여할 수 있다고 알려져 있다[24]. 불소화 표면처리로 인한 활성탄소의 극성 변화는 피흡착 물질과의 인력을 증가시켜 크롬이온 흡착에 영향을 줄 것으로 여겨진다[25].

본 연구에서는, 활성탄소의 크롬이온 흡착능 향상을 위하여 불소화를 통해 활성탄소의 표면을 개질하였으며, 불소 분압 변화에 의한 기공특성과 표면특성 변화를 분석하였고 이에 따른 크롬이온의 흡착능력에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 활성탄소의 불소화 처리

크롬이온 제거용 흡착제로 폐놀계 활성탄소(MSP-20, Kansai Coke and Chemicals Company Ltd., Japan)를 사용하였다. 활성탄소의 표면 불소화 반응은 니켈보트에 1 g의 활성탄소를 넣고 뚜껑을 닫아 외부와의 접촉을 차단시킨 상태에서 회분식 반응기를 사용하여 수행하였다. 반응기 내부의 공기를 질소가스로 배기하였고, 남아있는 수분을 제거하기 위해 423 K에서 1 h 동안 진공펌프를 이용한 감압 건조로 전처리를 실시하였다. 총 반응압력 0.1 MPa에서 불소가스와 질소가스의 압력비가 각각 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7이 되도록 주입하였고, 10 min 동안 상온에서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 반응기 내부를 질소가스로 3회 배기하였다. 제조된 샘플명은 불소화 하지 않은 활성탄소를 P-AC, 불

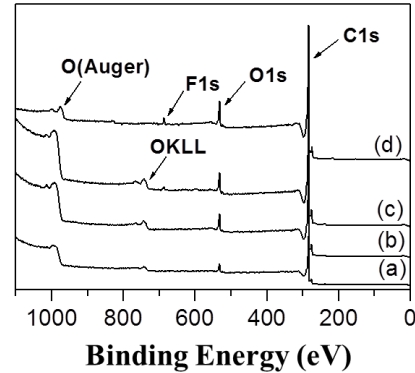


Figure 1. XPS wide scan spectra of (a) P-AC, (b) F1-AC, (c) F2-AC, and (d) F3-AC.

소화 처리된 활성탄소는 불소화 분압에 따라 각각 F1-AC, F2-AC, F3-AC로 명명하였다.

2.2. 분석

미처리 및 불소화 처리된 활성탄소의 표면 화학 특성 변화를 조사하기 위하여 X선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, Thermo Electron Corp., England)를 이용하여 실시하였다. 또한 불소화 활성탄소의 기공 특성 변화를 조사하기 위하여 ASAP 2020 (Micromeritics Ins. Corp., US)을 이용하여 77 K에서 질소기체의 흡·탈착을 통하여 분석을 실시하였다. 모든 샘플은 423 K에서 6 h 동안 전처리를 실시하였고 비표면적과 기공분포도는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET), density-functional theory (DFT) 방법을 이용하여 계산하였다[26].

2.3. 흡착실험

6가 크롬이 함유된 인공폐수는 중크롬산칼륨(Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea)을 사용하여 1000 mg/L의 표준용액으로 제조하여 필요한 농도로 희석하여 실험하였다. 크롬 용액의 초기 농도를 100~1000 mg/L의 다양한 농도로 실험하였다. 모든 흡착실험은 상온에서 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 크롬 용액을 100 mL 씩 넣고, 흡착제를 각각 0.5 g씩 투입한 후, 원활한 반응을 위하여 진탕기(shaker, SK-300, JEIO Co., Ltd, Korea)를 사용하여 120 rpm의 속도로 교반하여 흡착시켰다. 10, 20, 30, 60, 120, 180 min마다 크롬 용액을 채취 후 syringe filter (cellulose acetate membrane, pore size 0.8 μm, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)를 사용하여 여과하였다. 또한 흡착에 따른 크롬의 농도 변화를 측정하기 위하여 각 실험조건에서 흡착 반응 후 여과된 용액을 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectrophotometer, Optizen 2120UV, Mecasys Co., Ltd, Korea)로 365 nm 파장에서 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 불소화된 활성탄소의 표면 특성 변화

불소화 표면처리 분압에 따른 활성탄소의 표면화학적 특성의 변화를 알아보기 위하여 XPS 스펙트럼과 표면특성을 Figure 1과 Table 1에 나타내었다. Figure 1에 나타낸 것과 같이 미처리 활성탄소의 경우 결합에너지 284.5 eV 부근에서 C1s 피크, 532 eV 부근에서 O1s 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 반면 불소화 처리된 활성탄소의 경우에는 692 eV 부근에서 F1s 피크가 새롭게 나타났으며, 불소 분압

Table 2. C1s Peak Parameters of Untreated and Fluorinated Activated Carbon

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)				
		P-AC	F1-AC	F2-AC	F3-AC	
C(1)	C-C (sp^2)	284.5	92.5	92.7	91.9	91.2
C(2)	C-O	285.8	6.6	6.4	6.4	6.6
C(3)	C=O	287.2	0.9	0.9	0.9	1.1
C(4)	Semi-covalent C-F	288.8		0.03	0.5	0.7
C(5)	Covalent C-F	290.4		0.01	0.2	0.4

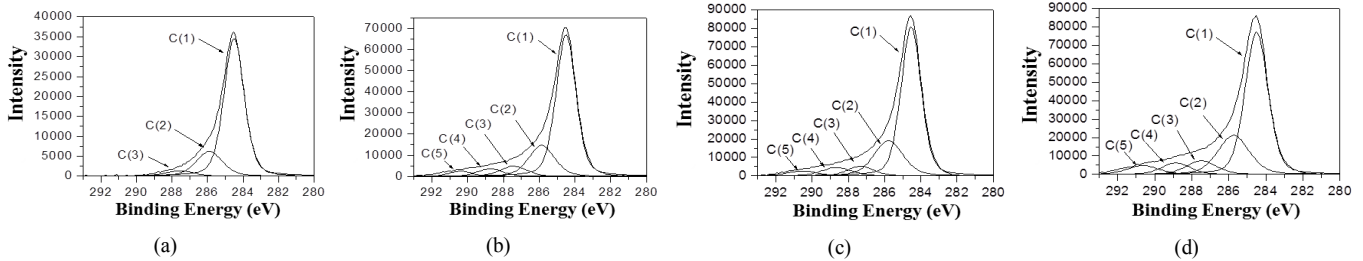


Figure 2. Deconvolution of the core level C1s spectra of (a) P-AC (b) F1-AC, (c) F2-AC, and (d) F3-AC.

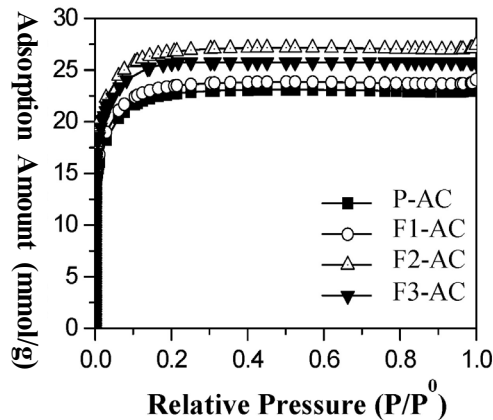


Figure 3. Nitrogen adsorption isotherms at 77 K for untreated and fluorinated ACs.

이 증가할수록 불소 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 반면 활성탄소 표면의 탄소함량을 나타내는 C1s 피크는 감소하였으며, 이것은 C-F결합의 형성으로 탄소가 주로 불소로 치환되었기 때문으로 여겨진다. 740, 970-1000 eV는 OKLL과 oxygen Auger 피크를 나타낸다 [27,28]. 표면화학 조성을 보면 불소화 처리된 F2-AC, F3-AC의 탄소, 산소, 불소의 농도는 각각 91.9, 7.4, 0.8, 91.2, 7.7, 1.1%로 각각 나타났다. 불소 분압이 증가함에 따라 더 많은 불소 관능기가 도입되었고 그에 따라 탄소의 비율이 줄어들어 O/C와 F/C 비율이 증가하는 것을 알 수 있었다.

불소화에 따른 활성탄소 표면의 탄소의 결합 구조와 그 함량을 확인하기 위하여 C1s 피크를 각각의 결합구조를 의미하는 세부 피크로 분할하였다. 피크의 분할은 pseudo-Voigt식 (1)에 의해 수행되었으며 $F(E)$ 는 에너지 E에서의 intensity, H는 피크의 높이, E_0 는 피크의 중심값, FWHM은 피크의 반폭값, S는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 shape function을 의미한다[29].

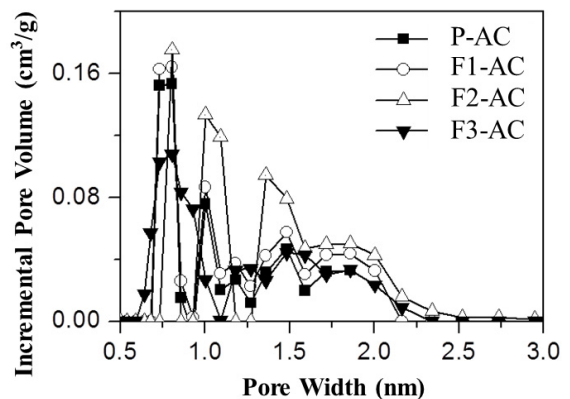


Figure 4. DFT pore size distribution of untreated and fluorinated ACs.

$$F(E) = H \left[(1-S) \exp \left(-\ln(2) \left(\frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2 \right) + \frac{S}{1 + \left(\frac{E-E_0}{FWHM} \right)^2} \right] \quad (1)$$

C1s 피크의 분할 결과를 Figure 4에 나타내었으며 그에 따른 관능기 종류, 피크 위치, 반폭값 및 원소 함량 값을 Table 2에 정리하였다. P-AC의 C1s 피크의 경우, 각각 284.5와 285.8, 그리고 287.2 eV의 결합에너지에서 C(1), C(2), C(3)의 3개의 피크로 분할되었다. 이것은 각각 C-C, C-O, C=O 결합구조를 의미한다[30-32]. 불소화 표면처리 후 활성탄소는 기존에는 나타나지 않았던 C(4), C(5)의 새로운 피크가 288.8, 290.4 eV의 결합에너지에서 나타났으며, 이 피크는 불소의 반공유 혹은 공유 C-F 결합과 연관이 있다[30-32]. 불소화를 통하여 활성탄소의 표면에 C-F 결합이 형성되었고 그로 인해 C-C 결합 농도는 감소하였다. C-F의 결합 정도는 불소 분압이 증가할수록 증가하는 것으로 보아 불소 농도에 의존하는 것을 알 수 있다. 불소화 처리된 활성탄소의 산소 결합의 정도가 미처리 활성탄소와 크게 다르지 않은

Table 3. Textural Properties of Untreated and Fluorinated Activated Carbon

Sample	BET-specific surface area (m ² /g)	Total pore volume (cc/g)	t-plot Micropore volume (cc/g)	Mesopore volume (cc/g)	Mesopore V/ Total pore V (%)
P-AC	1875	0.80	0.72	0.08	10
F1-AC	2036	0.94	0.74	0.20	21
F2-AC	2338	1.27	0.97	0.30	24
F3-AC	2286	0.97	0.75	0.22	23

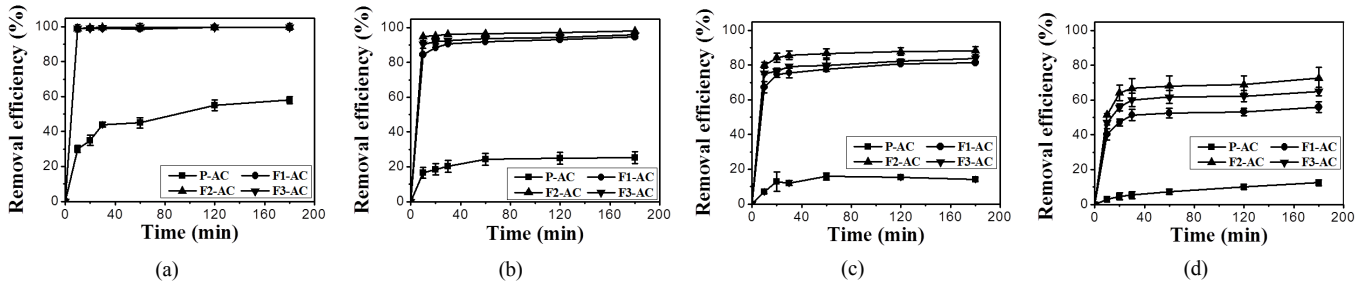


Figure 5. Cr ion removal efficiency of untreated and fluorinated ACs at various initial concentrations (a) 100 mg/L, (b) 300 mg/L, (c) 500 mg/L, and (d) 1000 mg/L.

것으로 보아 불소화 반응은 활성탄소 표면의 C-H 결합에 주로 반응하는 것으로 볼 수 있다[24].

3.2. 불소화된 활성탄소의 기공특성 변화

불소화된 활성탄소의 기공 특성 변화를 77 K 질소 흡착분석법으로 조사하였고 이를 통하여 얻어진 흡착등온선과 기공분포도를 Figures 3과 4에 나타내었다. 모든 샘플의 흡착등온선은 IUPAC 분류에 따라 Type I의 형태로 관찰되었다[33]. 이와 같은 Type I의 흡착등온선은 미세기공을 갖는 다공성 물질인 경우에 나타나며, 고압부에서 X축과 평행한 그래프 모양을 가진다[26]. 이는 불소화가 전반적인 활성탄소의 기공 구조를 크게 변화시키지 않는다고 볼 수 있다. 이는 Figure 4의 기공분포도를 통해서도 알 수 있는데, 미처리 및 불소화된 활성탄소 모두 기공 크기가 2 nm 이하의 미세기공을 주로 가짐을 확인할 수 있었다. F2-AC의 경우에는 다른 불소화 처리된 활성탄소와는 다르게 1.0~2.0 nm 사이의 기공 크기를 갖는 세공이 많이 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

Table 3에 미처리 및 불소화 처리된 활성탄소의 기공 특성을 나타내었다. 불소화 표면 처리된 활성탄소의 비표면적 및 총 기공부피는 미처리 활성탄소와 비교하여 전반적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. F2-AC의 비표면적 및 총 기공부피는 각각 2338 m²/g와 1.27 cc/g로 본 실험에서 가장 높은 값을 나타내었으며, 다른 샘플들과 비교하여 메조기공 부피가 약간 증가하였다. 이전 연구에 의하면, 탄소재료의 종류에 따라 다르지만 일반적으로 다공성 탄소재료에 불소화를 하면 비표면적은 감소시키고 기공부피는 증가한다고 알려져 있다 [34]. 그러나 본 연구에서는 폐쇄계 AC의 불소화 처리 시 비표면적과 기공부피가 모두 P-AC보다 증가하는 것으로 나타났다. 일반적으로 탄소재료의 불소화 반응은 탄소재료의 결정구조의 배열에 의하여 다른 양상을 보인다. 불소화 반응에 의한 식각 효과로 인하여 탄소재료 표면의 결정이 완전 제거되면 기공이 확대되어 비표면적이 오히려 감소되는 특성이 나타나게 되고, 탄소재료 표면의 결정면(basal plane)이

불소화 반응에 의해 식각 되면 표면에 요철(돌기)이 형성되어 표면의 거칠기(roughness)가 증가하면서 비표면적이 증가하게 되는 것으로 알려져 있다[24,34-37]. 이러한 이유로 인하여 불소화 반응에 의한 물리적 특성의 변화는 탄소재료의 전구체, 제조 조건, 결정면 배열 및 불소화 반응 조건에 따라 다른 양상을 보일 수 있다. 본 실험의 경우에는 불소에 의한 이 두 가지 식각 반응이 모두 일어나기 때문에 불소화 반응으로 인하여 활성탄소의 비표면적, 총 기공부피, 미세기공, 메조기공이 모두 증가하는 현상이 나타나는 것으로 여겨진다. 그러므로 불소화 반응 조건이 최적화된 경우, 비표면적, 미세기공, 메조기공 부피의 최적화가 동시에 달성될 수 있으며, 이 최적의 조건은 불소 분압이 0.02 MPa인 것으로 생각된다. 그러므로 비표면적과 메조기공이 가장 우수한 F2-AC가 크롬 흡착에서 가장 최적의 효과를 나타낼 것으로 예상된다.

3.3. 불소화에 따른 활성탄소의 크롬 흡착 특성

활성탄소의 불소 분압별 표면처리가 크롬이온 흡착에 미치는 영향을 고찰하였고 이를 Figure 5에 나타내었다. 불소화 표면처리된 활성탄소는 모든 크롬 이온 농도(100, 300, 500, 1000 mg/L)에서 미처리 활성탄소와 비교하여 매우 높은 크롬이온의 제거효율을 나타내었다. 불소화 분압에 따른 크롬이온의 제거 효율은 모든 크롬이온 농도에서 F2-AC, F3-AC, F1-AC 순으로 조사되었다. 또한 크롬이온의 농도가 높아질수록 모든 샘플에서 크롬이온 제거효율은 감소함을 나타내었다. 초기 농도가 낮을 경우(100 mg/L), P-AC는 크롬이온 제거효율이 58%인 반면 F1-AC, F2-AC, F3-AC는 반응시간 10 min 경과 후에 모두 99% 이상의 매우 높은 크롬이온 제거효율을 나타내었다. 또한 300 mg/L에서도 P-AC의 크롬이온 제거효율은 25%를 나타내었으나, F2-AC, F3-AC, F1-AC는 각각 98, 96, 95%의 높은 제거효율을 나타냈다. 500 mg/L 농도에서는 F2-AC, F3-AC, F1-AC의 제거효율이 각각 88, 84, 81%로 나타남으로써, P-AC와 비교하여 크롬이온 제거효율이 약 3배 향상되었다. 크롬이온의 초기 농도가 높아질수록 불소의 분

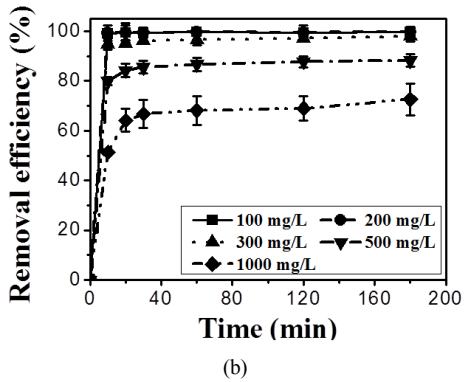
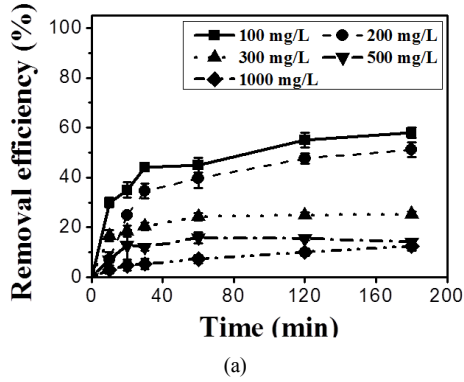


Figure 6. Cr ion removal efficiency of (a) P-AC and (b) F2-AC at various initial concentrations.

압에 따른 활성탄소의 흡착효율이 뚜렷한 차이를 보였으며, 가장 높은 크롬 이온 농도인 1000 mg/L에서는 F2-AC, F3-AC, F1-AC의 제거효율이 각각 73, 65, 56%임을 알 수 있었다. 모든 농도에서 크롬이온 제거효율이 가장 높았던 F2-AC와 미처리 AC(P-AC)를 크롬이온 농도에 따른 제거효율을 비교하여 Figure 6에 나타내었다. P-AC의 경우 반응시간이 경과할수록 점차 제거효율이 증가하였지만, F2-AC는 초기 10~20 min 이내에 흡착반응이 완료됨을 확인하였고, 이러한 실험 결과로부터 활성탄소의 불소화는 크롬이온 흡착에 매우 빠른 반응성을 보임을 알 수 있었다.

P-AC와 F1-AC, F2-AC, F3-AC의 크롬이온 흡착량을 비교하여 Figure 7에 나타내었다. 크롬이온 흡착량은 다음과 같은 식 (2)로 계산되었다[38].

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \quad (2)$$

Q_e = 흡착 평형 상태에서 흡착체에 흡착된 크롬이온의 양(mg/g)

C_i = 흡착 전 크롬이온의 초기농도(mg/L)

C_e = 흡착평형 후 크롬이온의 농도(mg/L)

V = 크롬이온 용액의 부피(L)

W = 흡착제 투입량(g)

크롬이온 1000 mg/L에서 P-AC의 흡착량은 24.9 mg/g으로 나타났고 F2-AC, F3-AC, F1-AC는 145.3, 129.9, 111.9 mg/g 순으로 나타났고 불소화된 활성탄소는 크롬이온 제거효율 결과와 마찬가지로 모든 크롬이온 농도에서 미처리 활성탄소보다 월등한 크롬이온 흡착량을 보였다. 또한 크롬이온의 농도가 높아질수록 제거 효율은 감소했지만

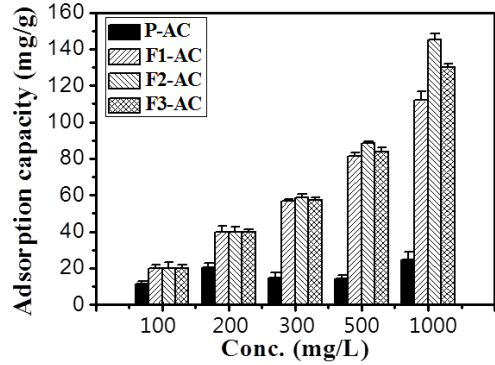


Figure 7. Cr ion adsorption capacities of untreated and fluorinated ACs at various initial concentrations.

크롬이온 흡착량은 증가함을 알 수 있었다. 그리고 불소화된 활성탄소, 특히 F2-AC의 경우는 초기농도가 높아짐에 따라서 크롬이온의 흡착량이 점진적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 활성탄소의 크롬 이온 흡착능력이 불소화에 의하여 향상된 것으로 판단되었다.

위 실험결과들을 토대로 불소화 처리된 활성탄소는 저농도에서 뿐만 아니라 고농도에서까지 높은 크롬이온의 제거효율을 나타내었다. 이러한 현상은 불소화 표면처리의 영향으로 활성탄소의 표면에 식각이 일어나 비표면적이 증가하였고, 특히 흡착에 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 미세기공과 메조기공[19]의 증가로 인해 크롬이온 흡착 사이트가 많아졌기 때문인 것으로 판단된다. 총 크롬이온의 흡착량은 불소화 표면처리에 의한 활성탄소의 비표면적 및 기공 부피의 증가에 따라 증가하였으므로, 이러한 물리적 특성 변화가 크롬이온 흡착량 증가에 영향을 미치는 인자라고 할 수 있다. 불소화 분압 조건 중 F2-AC의 조건에서 비표면적이 가장 많이 증가되었으며, 미세기공, 메조기공이 다른 불소화 조건보다 더욱 증가하여 결과적으로 총 기공 부피가 늘어났으므로 크롬이온이 기공 내로 많이 흡착될 수 있는 것으로 판단된다. 그러나, 증금속 흡착에 영향을 미치는 요인에는 흡착제의 비표면적과 기공부피와 같은 구조적 특성뿐만 아니라 흡착제 표면에 형성되어 있는 표면 관능기와 흡착제의 표면화학적 특성도 포함된다[16]. 불소화 처리를 통하여 활성탄소 표면에 불소 관능기를 도입하게 되면 불소의 높은 전기음성도로 인해 활성탄소 표면에 크롬 양이온과 친화적인 상태가 되는 것으로 사료된다[39]. 흡착 물질의 분자와 흡착제의 표면 사이의 정전기적 인력이 매우 중요하며, 이는 활성탄소의 불소화 정도에 따라 달라지는 것으로 여겨진다. 이와 같이 불소화된 활성탄소 표면과 크롬 양이온의 결합력의 증가로 인하여 팔복할 만한 크롬이온 흡착효율 향상이 이루어졌고, 초기 흡착량의 큰 증가가 이루어질 수 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 크롬 흡착제로 폐물계 활성탄소를 사용하였으며, 활성탄소의 흡착능력을 향상시키기 위하여 상온에서 불소가스와 질소가스를 다양한 농도비로 혼합하여 불소화하였다. 불소 분압을 0.02 MPa로 조절한 경우에 2338 m²/g과 1.27 cc/g의 가장 큰 비표면적과 총 기공부피를 얻을 수 있었다. 활성탄소의 불소화에 따른 크롬이온 흡착능력 평가 결과, 모든 크롬이온 농도에서 미처리 활성탄소와 비교하여 제거효율과 흡착량이 모두 증가하였다. 활성탄소의 크롬이온 흡착능력은 실험한 모든 농도에서 F2-AC > F3-AC > F1-AC > P-AC

순이었으며, 불소화된 모든 활성탄소의 크롬 이온 제거효율은 100 mg/L에서 모두 99% 이상으로 나타났다. 불소화된 활성탄소는 미처리 활성탄소와 비교하여 흡착반응이 30 min 이내에 빠르게 완료되었으며, 이는 불소화에 의한 식각 효과로 인한 비표면적의 증가와, 흡착제 표면에 형성되어 있는 불소 관능기에 의한 표면거칠기 효과 등의 상승효과인 것으로 사료된다. 이를 통해 불소화된 활성탄소 표면과 크롬 양이온 사이의 친화성이 증가하였음을 알 수 있었다. 이러한 결과를 통하여 활성탄소의 불소화는 크롬 이온을 효과적으로 제거할 수 있는 유용한 표면처리법으로 사용될 수 있다고 여겨진다.

References

1. S. J. Park, Y. M. Kim, and J. S. Shin, Studies on anodic oxidation treatment of surface and heavy metal adsorption properties of activated carbon fibers, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 41-47 (2003).
2. T. S. Anirudhan, J. Nima, and P. L. Divya, Adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions by glycidylmethacrylate-grafted-densified cellulose with quaternary ammonium groups, *Appl. Surf. Sci.*, **279**, 441-449 (2013).
3. J. Kotaś and Z. Stasicka, Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation, *Environ. Pollut.*, **107**, 263-283 (2000).
4. D. Park and J. M. Park, Removal of hexavalent chromium by using biomass, *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 107-113 (2006).
5. Y. Wu, H. Luo, H. Wang, C. Wang, J. Zhang, and Z. Zhang, Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solutions by graphene modified with cetyltrimethylammonium bromide, *J. Colloid Interf. Sci.*, **394**, 183-191 (2013).
6. H. S. Park, Reduction of chromium (VI) and carcinogenesis, *J. Environ. Toxicol.*, **18**, 165-174 (2003).
7. A. G. Elham and N. M. Catherine, Using micellar enhanced ultrafiltration and reduction techniques for removal of Cr(VI) and Cr (III) from water, *Sep. Purif. Technol.*, **132**, 505-512 (2014).
8. E. Agrafioti, D. Kalderis, and E. Diamadopoulos, Arsenic and chromium removal from water using biochars derived from rice husk, organic solid wastes and sewage sludge, *J. Environ. Manage.*, **133**, 309-314 (2014).
9. B. Pakzadeh and J. R. Batista, Chromium removal from ion-exchange waste brines with calcium polysulfide, *Water Res.*, **45**, 3055-3064 (2011).
10. R. C. Thomson and M. K. Miller, Carbide precipitation in martensite during the early stages of tempering Cr- and Mo-containing low alloy steels, *Acta Mater.*, **46**, 2203-2213 (1988).
11. E. Dialynas and E. Diamadopoulos, Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination*, **238**, 302-311 (2009).
12. H. Bessbousse, T. Rhlalou, J.-F. Verchère, and L. Lebrun, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix, *J. Membrane Sci.*, **307**, 249-259 (2008).
13. M. Kobya, Removal of Cr(VI) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Bioresource Technol.*, **91**, 317-321 (2004).
14. N. Talreja, D. Kumar, and N. Verma, Removal of hexavalent chromium from water using Fe-grown carbon nanofibers containing porous carbon microbeads, *J. Water Process Eng.*, **3**, 34-45 (2014).
15. G. Huang, J. X. Shi, and T. A. G. Langrish, Removal of Cr(VI) from aqueous solution using activated carbon modified with nitric acid, *Chem. Eng. J.*, **152**, 434-439 (2009).
16. H. S. Ju, S. I. Lee, Y. S. Lee, and H. G. Ahn, Surface modification of activated carbon by acid treatment and adsorption property of heavy metals, *Appl. Chem.*, **4**, 173-176 (2000).
17. S. Ko, D. H. Kim, Y. D. Kim, D. Park, W. Jeong, D. H. Lee, J. Y. Lee, and S. B. Kwon, Investigation on CO adsorption and catalytic oxidation of commercial impregnated activated carbons, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 513-517 (2013).
18. S. X. Liu, X. Chen, X. Y. Chen, Z. F. Liu, and H. L. Wang, Activated carbon with excellent chromium(VI) adsorption performance prepared by acid-base surface modification, *J. Hazard. Mater.*, **141**, 315-319 (2007).
19. M. Owlad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, and S. Baroutian, Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review, *Water Air Soil Pollut.*, **200**, 59-77 (2009).
20. M. J. Jung, E. Jeong, S. Cho, S. Y. Yeo, and Y. S. Lee, Effects of surface chemical properties of activated carbon modified by amino-fluorination for electric double-layer capacitor, *J. Colloid Interf. Sci.*, **381**, 152-157 (2012).
21. J. S. Im, J. Yun, Y. M. Lim, H. I. Kim, and Y. S. Lee, Fluorination of electrospun hydrogel fibers for a controlled release drug delivery system, *Acta Biomater.*, **6**, 102-109 (2010).
22. J. S. Im, S. C. Kang, B. C. Bai, T. S. Bae, S. J. In, E. Jeong, S. H. Lee, and Y. S. Lee, Thermal fluorination effects on carbon nanotubes for preparation of a high-performance gas sensor, *Carbon*, **49**, 2235-2244 (2011).
23. M. J. Jung, J. W. Lim, I. J. Park, and Y. S. Lee, Fluorination of Polymethylmethacrylate (PMMA) Film and Its Surface Characterization, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 317-322 (2010).
24. M. J. Jung, E. Jeong, S. Kim, S. I. Lee, J. S. Yoo, and Y. S. Lee, Fluorination effect of activated carbon electrodes on the electrochemical performance of electric double layer capacitors, *J. Fluorine Chem.*, **132**, 1127-1133 (2011).
25. K. C. Kang, S. H. Kwon, S. S. Kim, J. W. Choi, and K. S. Chun, Adsorption of heavy metal ions onto a surface treated with granular activated carbon and activated carbon fibers, *J. Anal. Sci. Technol.*, **19**, 285-289 (2006).
26. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption surface area and porosity*, Second ed., 195, Academy Press, London (1982).
27. B. P. Swain, The analysis of carbon bonding environment in HWCVD deposited a-SiC:H films by XPS and Raman spectroscopy, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 1589-1593 (2006).
28. R. V. Gelamo, R. Landers, F. P. M. Rouxinol, B. C. Trasferetti, M. A. Bica de Moraes, C. U. Davanzo, and S. F. Durrant, XPS investigation of plasma-deposited polysiloxane films irradiated with Helium Ions, *Plasma Process. Polym.*, **4**, 482-488 (2007).
29. L. E. Cruz-Barba, S. Manolache, and F. Denes, Novel plasma approach for the synthesis of highly fluorinated thin surface layers, *Langmuir*, **18**, 9393-9400 (2002).
30. A. Tressaud, E. Durand, and C. Labrugère, Surface modification of several carbon-based materials: comparison between CF₄ rf plasma and direct F₂-gas fluorination routes, *J. Fluorine Chem.*, **125**, 1639-1648 (2004).
31. R. B. Mathur, V. Gupta, O. P. Bahl, A. Tressaud, and S. Flandrois, Improvement in the mechanical properties of polyacrylonitrile

- (PAN) -based carbon fibers after fluorination, *Synth. Met.*, **114**, 197-200 (2000).
32. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
 33. C. L. Mangun, K. R. Benak, J. Economy, and K. L. Foster, Surface chemistry, pore sizes and adsorption properties of activated carbon fibers and precursors treated with ammonia, *Carbon*, **39**, 1809-1820 (2001).
 34. M. J. Jung, J. W. Kim, J. S. Im, S. J. Park, and Y. S. Lee, Nitrogen and hydrogen adsorption of activated carbon fibers modified by fluorination, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 410-414 (2009).
 35. J. Jang and H. Yang, The effect of surface treatment on the performance improvement of carbon fiber/polybenzoxazine composites, *J. Mater. Sci.*, **35**, 2297-2303 (2000).
 36. T. Nakajima, V. Gupta, Y. Ohzawa, M. Koh, R. N. Singh, A. Tressaud, and E. Durand, Electrochemical behavior of plasma-fluorinated graphite for lithium ion batteries, *J. Power Sources*, **104**, 108-114 (2002).
 37. D. Y. Kim, S. J. In, and Y. S. Lee, Effect of Fluorination and Ultrasonic Washing Treatment on Surface Characteristic of Poly(ethylene terephthalate), *Polymer(Korea)*, **37**, 316-322 (2013).
 38. L. Zhang and Y. Zhang, Adsorption characteristics of hexavalent chromium on HCB/TiO₂, *Appl. Surf. Sci.*, **316**, 649-656 (2014).
 39. A. Bismarck, R. Tahhan, J. Springer, A. Schulz, T. M. Klapötke, H. Zell, and W. Michaeli, Influence of fluorination on the properties of carbon fibres, *J. Fluorine Chem.*, **84**, 127-134 (1997).