

함산소불화 활성탄소섬유를 이용한 저농도 크롬이온의 흡착 특성

김민지 · 정민정 · 최석순* · 이영석†

충남대학교 바이오응용화학과, *세명대학교 바이오환경공학과
(2015년 4월 7일 접수, 2015년 5월 6일 심사, 2015년 5월 18일 채택)

Adsorption Characteristics of Chromium Ion at Low Concentration Using Oxyfluorinated Activated Carbon Fibers

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 April 7, 2015; Revised May 6, 2015; Accepted May 18, 2015)

초 록

본 연구에서는 활성탄소섬유(ACFs)에 함산소불화 표면처리를 수행하여 수용액상에 존재하는 저농도 Cr⁶⁺ 이온의 흡착특성을 조사하였다. ACFs의 기공구조와 표면특성은 BET와 X선 광전자 분광기(XPS)를 통해 각각 확인하였다. ACFs의 함산소불화 처리는 ACFs의 표면에 중금속 흡착 능력에 영향을 미치는 C-O 결합의 비율을 크게 증가시켰으며, 그 결과 Cr⁶⁺ 흡착이 10 min 이내에 빠르게 평형에 도달할 수 있었다. 또한 초기 Cr⁶⁺ 농도 20 ppm에서 최대 Cr⁶⁺ 제거효율은 미처리 ACFs와 비교하여 약 100% 증가하였다. 이러한 결과로부터 ACFs의 함산소불화 반응은 저농도 Cr⁶⁺의 흡착을 위한 표면처리법으로 응용될 수 있을 것이다.

Abstract

In this work, activated carbon fibers (ACFs) were oxyfluorinated and their adsorption ability for the low concentration of hexavalent chromium in an aqueous solution was investigated. The pore structure and surface properties of ACFs were examined by BET and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), respectively. Due to the oxyfluorination treatment, the content of (C-O) bond on ACFs surface which influences the adsorption capacity for heavy metal ions increased largely, resulting that Cr⁶⁺ adsorption equilibrium reached quickly within 10 min. In addition, the maximum removal efficiency at the initial Cr⁶⁺ concentration of 20 ppm was observed, which is a 100% improvement compared to that of non-treated ACFs. These results suggest that the oxyfluorination of ACFs can be applied as a good surface treatment for the effective adsorption of the low concentration of Cr⁶⁺.

Keywords: Cr(VI), activated carbon fibers (ACFs), oxyfluorination, adsorption

1. 서 론

크롬페수는 합금, 도금, 부식방지제, 피혁공업 등의 광범위한 산업 활동에서 발생되고 있으며 그 배출량이 계속 증가하는 추세이다[1,2]. 특히 3가 크롬의 경우에는 인체에 필요한 미량원소지만, 6가 크롬의 경우 인체에 유해하며 생태계에도 큰 영향을 미친다[3,4]. 크롬페수를 처리하는 방법에는 이온교환법, 화학침전법, 역삼투법, 막여과법 등이 있는데[5], 대부분의 페수 처리공정은 저농도의 중금속 페수 처리 시 완전한 제거가 어려운 것으로 보고된 바 있다[6]. 따라서, 최근에는 저농도

의 중금속도 효율적으로 제거할 수 있는 흡착법이 널리 요구되고 있으며, 이 처리법은 2차 오염을 발생시키지 않는 장점을 가지고 있다[7].

현재 중금속 흡착을 위해 널리 사용되고 있는 흡착재로는 제올라이트[8], 활성탄소[9], 활성탄소섬유[10] 등이 있다. 활성탄소는 크게 분말형태와 입상형태로 분류되는데, 분말형태의 활성탄소(activated carbon)의 경우 취급이 곤란하여 편리하게 이용할 수 없고 흡착질과의 분리가 어려워 재생이 곤란하다. 또한 입상 활성탄소의 경우 편류현상(channeling)이 발생하는 단점이 있다[11]. 이에 비교하여 활성탄소섬유(activated carbon fibers, ACFs)는 활성화 공정에 의하여 10 Å 미만의 균일한 미세기공이 발달되어서 2500 m²/g 이상의 매우 큰 비표면적을 가지게 된다. 또한 이 미세기공이 세공표면에 노출되어 있어 흡착속도가 기존 활성탄소에 비해 빠른 장점이 있으며, 흡착질과 분리가 쉬워 재생성이 좋다고 알려져 있다[11,12].

최근에는 활성탄소섬유의 비표면적 증가와 균일한 기공 발달 및 관능기 도입을 위해 불소가스를 사용한 표면처리법이 여러 분야에서 이

† 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 Element Analysis of Untreated and Oxyfluorinated ACFs

Samples	C1s	O1s	F1s	O1s/C1s	F1s/C1s
	Atomic percent (at%)	Atomic percent (at%)	Atomic percent (at%)	(Atomic ratio/%)	(Atomic ratio/%)
R-ACF	89.7	10.3	-	11.5	-
FO-19	81.6	13.1	6.2	16.1	7.6
FO-28	68.7	22.7	8.6	33.0	12.5
FO-37	66.1	18.4	15.4	27.8	23.3
FO-55	64.0	14.1	21.8	22.0	34.1

용되고 있다[13,14]. 불소가스와 산소가스를 혼합 반응하여 사용하는 함산소불화(oxyfluorination) 방법은 흡착제 표면에 C=O, -C(=O)F, COOH 등의 극성기를 도입시켜 친수성을 부여한다고 알려져 있다[15]. 탄소섬유 및 탄소나노튜브 등 대부분의 탄소재료는 그 표면이 소수성을 띄고 있어 수용액상에 잘 분산되지 않는 단점이 있는데, 함산소불화 효과로 탄소재료 표면에 친수성을 부여하여 흡착제와 중금속 용액의 접촉을 증대시킬 수 있을 것으로 예상된다. 또한 함산소불화 처리 후에 C-O 결합과 같이 중금속 흡착에 관여하는 관능기가 활성탄소섬유 표면에 도입되어 크롬이온 흡착량 향상에도 영향을 미칠 것으로 사료된다[6].

본 연구에서는 저농도 중금속 이온의 흡착에 영향을 미치는 산성관능기를 활성탄소섬유 표면에 도입하고자 함산소불화를 실시한 후 그 기공특성, 표면특성의 변화를 확인하였고, 활성탄소섬유의 함산소불화 표면처리가 저농도 크롬이온 흡착에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 활성탄소섬유의 함산소불화 반응

본 실험에서 저농도 크롬이온 제거를 위해 핏치계 활성탄소섬유인 Ad'all (A-10) (Osaka gas, Japan)를 사용하였다. 활성탄소섬유전처리기는 373 K에서 24 h 동안 건조하여 남아있는 수분을 모두 제거하였다. 함산소불화 반응은 상온에서 1.5 g의 활성탄소섬유를 넣은 후 질소가스를 이용하여 2회 배기하고, 총 반응압력 100 kPa에서 불소가스와 산소가스의 분압비가 각각 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7, 5 : 5가 되도록 주입하였으며, 상온에서 10 min간 그 반응을 실시하였다. 반응이 끝난 후 질소가스를 이용하여 반응기 내부를 3회 배기하였다. 본 실험에 사용된 시료는 처리되지 않은 활성탄소섬유를 R-ACF로, 함산소불화 처리된 활성탄소섬유는 각각 분압비 조건에 따라 FO-19, FO-28, FO-37, FO-55로 명명하였다.

2.2. 분석

미처리 및 함산소불화 처리된 활성탄소섬유의 표면관능기 변화를 확인하기 위하여 X선 광전자 분광기(XPS, MultiLab 2000, Thermo Electron Corp., England)를 이용하였다. 또한 표면처리 후 활성탄소섬유의 비표면적 및 기공 특성변화는 ASAP 2020 (Micromeritics Ins. Corp., US) 장비를 이용하여 분석을 실시하였다. 모든 시료는 423 K에서 6 h 동안 전처리를 실시하였으며, 분석은 77 K에서 질소기체의 흡·탈착을 통하여 실시하였다. 비표면적과 기공분포도는 각각 Brunauer-Emmett-Teller (BET), density-functional theory (DFT) 방법을 이용하여 계산하였다[16]. 또한 함산소불화 처리 후 활성탄소섬유의 형상 변화를 알아보기 위해 전계방사 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Hitachi, S-5500, KBSD)을 이용하여 확인하였다.

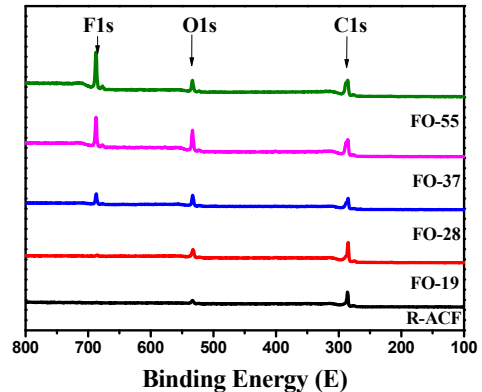


Figure 1. XPS wide scan spectra of R-ACF, FO-19, FO-28, FO-37, and FO-55.

2.3. 흡착실험

중금속 흡착실험에 사용한 시약은 중크롬산칼륨(Samchun Pure Chemical Co., Ltd, Korea)을 사용하였으며, 6가 크롬 농도를 20 mg/L로 조절한 인공폐수를 이용하였다. 모든 흡착실험은 상온에서 수행하였으며, 250 mL 삼각플라스크에 크롬 용액을 100 mL씩 넣고 흡착제를 각각 0.5 g씩 투입하였으며, 원활한 반응을 위하여 진탕기(shaker, SK-300, JEIO Co., Ltd, Korea)를 사용하여 170 rpm의 속도로 1 h 교반하며 흡착실험을 수행하였다. 흡착된 시료는 10, 20, 30, 60 min마다 채취하였으며, 실린지 필터(cellulose acetate membrane, pore size 0.8 μm, Toyo Roshi Kaisha, Ltd., Japan)를 사용하여 여과하였다. 여과된 시료를 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectrophotometer, Optizen 2120UV, Mecasys Co., Ltd, Korea)를 이용해 반응 후에 수용액상에 남아있는 크롬 이온 농도를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄소섬유의 표면특성

함산소불화된 활성탄소섬유의 표면 화학 구조를 알아보기 위하여 XPS 분석을 실시하였으며, 그 표면의 원소함량과 표면화학 조성을 Figure 1 및 Table 1에 나타내었다. Figure 1에 나타낸 것과 같이 미처리 활성탄소섬유의 경우 결합에너지 284.5 eV 부근에서 탄소피크가 532 eV 부근에서 산소피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 반면 함산소불화 표면처리된 활성탄소섬유의 경우에는 686 eV 부근에서 불소피크가 새롭게 나타났으며, 함산소불화 시 불소 분압이 증가할수록 더 많은 불소 관능기가 도입되어 불소 피크가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그에 따라 탄소 함량을 나타내는 C1s 피크는 상대적으로 감소하였으며, 동시에 C-F 결합의 형성으로 인하여 탄소가 주로 불소

Table 2. C1s Peak Parameters of Untreated and Oxyfluorinated ACFs

Component	Peak position (eV)	Concentration (%)					
		R-ACF	FO-19	FO-28	FO-37	FO-55	
C (1)	C-C (sp ²)	284.5	72.9	59.3	46.6	38.4	36.6
C (2)	C-C (sp ³)	285.4	16.8	22.3	22.1	23.6	27.7
C (3)	C-O	286.4	7.2	8.3	12.2	10.6	5.1
C (4)	C=O	287.4	3.1	4.8	10.5	11.0	8.9
C (5)	Semi-covalent C-F	289.4	-	4.1	6.0	10.0	13.3
C (6)	Covalent C-F	290.1	-	2.1	2.6	6.4	8.4

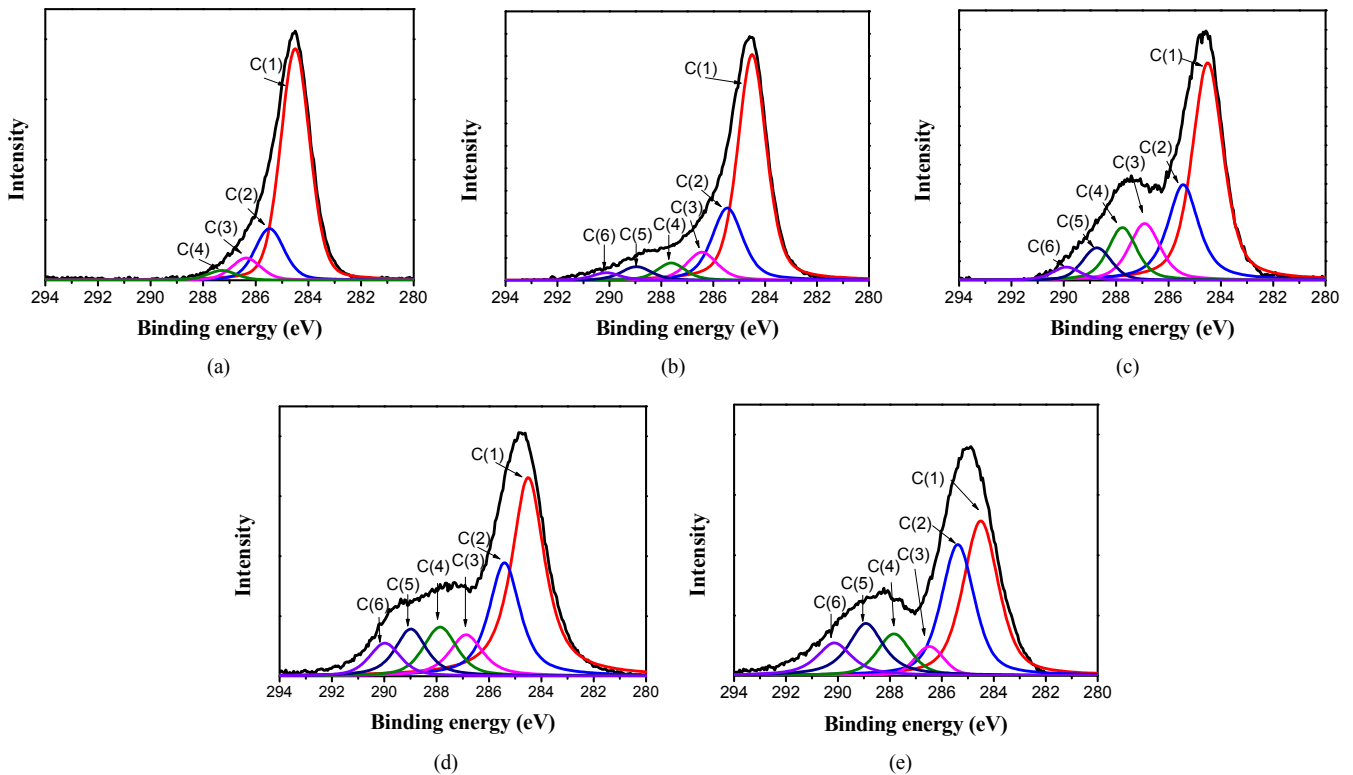


Figure 2. C1s core level spectra of oxyfluorinated ACFs and untreated ACFs; (a) R-ACF, (b) FO-19, (c) FO-28 (d) FO-37 and (e) FO-55.

로 치환된 것으로 판단된다.

Table 1에서 볼 수 있듯이, 불소 가스의 분압이 높아질수록 표면의 탄소 함량은 89.7%에서 64.0%까지 감소하는 반면 불소 함량은 21.8%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 함산소불화된 섬유의 O1s 함량은 미처리 활성탄소섬유보다 증가하였으나, 불소 분압에 따라 다른 양상을 보였다. 불소 분압이 높아질수록 점점 증가하여 FO-28에서 최대로 나타났으며, 이후 FO-37부터는 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 불소분압이 증가할수록 반응에 참여하는 불소 라디칼의 양이 증가하기 때문에 ACF 표면에 더 많은 활성점을 생성시킬 수 있게 된다. 이러한 이유로 충분한 양의 산소가 활성점과 반응할 수 있으므로 불소 분압이 높아질수록 C-O 결합이 더 많이 생성될 수 있다. 그러나 반응기 내에 주입되는 산소의 비율이 절대적으로 줄어들게 되면 반응에 참여할 수 있는 산소의 양이 줄어들기 때문에 O1s 함량이 감소할 수 있다[15].

이에 활성탄소섬유 표면의 화학구조의 변화를 더 상세하게 알아보

고자 XPS C1s 피크를 각각의 결합구조를 의미하는 세부 피크별로 분할하여 Figure 2에 나타내었고, Table 2에 결합에너지 및 함량을 나타내었다. 피크의 분할은 pseudo-Voigt 식 (1)에 의해 구해졌으며 $F(E)$ 는 에너지 E 에서의 intensity, H 는 피크의 높이, FWHM은 피크의 반폭값, E_0 는 피크의 중심값, S 는 symmetry와 Gaussian-Lorentzian의 혼합 비율과 관련된 형상인자를 의미한다[17].

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

미처리 및 함산소불화 처리된 활성탄소섬유의 C1s 피크의 결합에너지에 따른 표면 구조를 C-C SP² (284.5 eV), C-C SP³ (285.4 eV), C-O (286.4 eV), C=O (287.4 eV)로 나누어서 관찰하였다[18-20]. 한

Table 3. Textural Properties of Untreated and Oxyfluorinated ACFs

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 (%)
R-ACF	1006	0.42	0.41	0.07	16.9
FO-19	954	0.38	0.37	0.06	15.8
FO-28	845	0.36	0.34	0.05	14.0
FO-37	793	0.32	0.32	0.03	9.2
FO-55	618	0.26	0.24	0.02	7.0

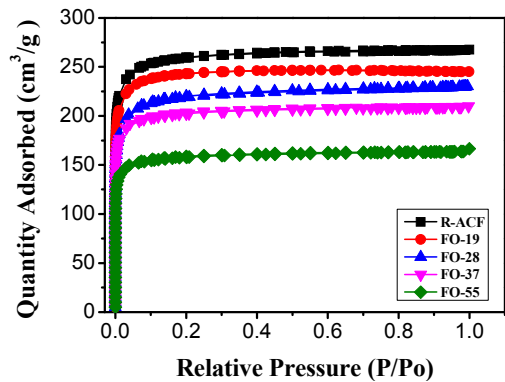


Figure 3. Nitrogen isotherms of untreated and oxyfluorinated ACFs.

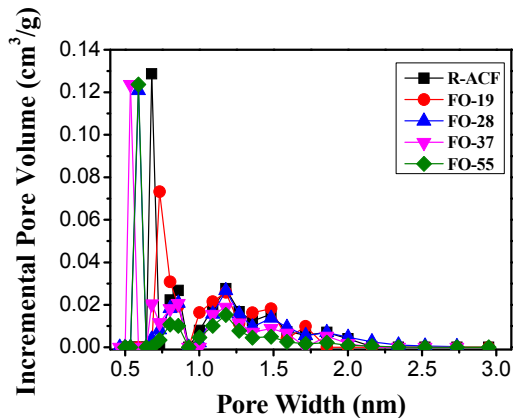


Figure 4. Pore size distribution of untreated and oxyfluorinated ACFs using DFT method.

편, 함산소불화 처리된 모든 활성탄소섬유의 표면에서 미처리 활성탄소섬유에서는 나타나지 않았던 Semi-covalent C-F (289.4 eV)와 covalent C-F (290.1 eV) 결합이 관찰되었으며, 이것은 함산소불화 처리 후에 새로 생성된 결합임을 알 수 있었다[18-20]. 또한 함산소불화 반응을 통하여 불소 가스 분압이 높아질수록 C-O 결합함량이 점차 증가하다가 FO-37 조건부터 감소하는 경향을 보였는데, 이는 앞서 설명한 것과 같이 함산소불화의 메커니즘으로 설명할 수 있다. 우선 불소 가스가 주입되어 두 개의 불소라디칼(F·)을 생성하고 이 중에 하나가 활성탄소섬유 표면의 C-H 결합과 반응하여 탄소라디칼(C·)을 생성한다. 이 탄소라디칼이 산소와 반응하여 C-OH와 같은 친수성 관능기를 생성하기도 하고, 불소라디칼과 반응하여 C-F_x 결합을 하기도 한다 [15,21]. 이런 메커니즘을 통해 알 수 있듯이 관능기의 생성은 불소 가스에 의해 일어나기 때문에, 불소 및 산소 반응가스의 적절한 비율이

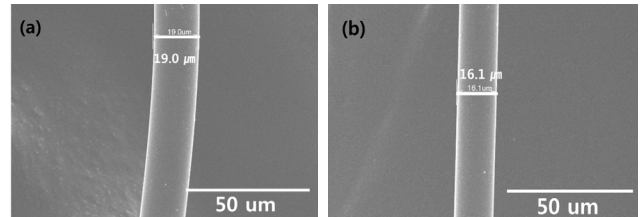


Figure 5. SEM image of ACFs (a) R-ACF (b) FO-55.

다량의 관능기 생성을 결정한다고 할 수 있다[15].

본 실험에서는 불소가스와 산소가스 혼합비율을 2 : 8로 조절하였을 때 가장 많은 산소관능기가 활성탄소섬유 표면에 도입되었으며, 산소와 불소의 농도를 조절하여 활성탄소섬유 표면에 도입되는 관능기의 종류 및 함량을 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 활성탄소섬유의 기공특성

활성탄소의 표면기공특성은 중금속의 물리적 흡착특성에 영향을 미치며 그중 비표면적 및 기공크기 등의 특성은 흡착량에 큰 영향을 준다. 함산소불화에 따른 기공특성 변화를 77 K 질소흡착법으로 조사하였으며 흡착등온선과 기공분포도를 Figures 3, 4에 나타내었다. 비표면적 및 미세기공 부피는 BET식과 t-plot 방법을 이용하여 계산하였다. 미처리 및 함산소불화 처리된 활성탄소섬유의 흡착등온선은 IUPAC 분류에 따라 미세기공을 갖는 다공성 물질일 경우에 나타나는 Type 1 형태의 그래프가 관찰되었으며[16,22], 이를 통해 함산소불화 표면반응은 전반적인 활성탄소섬유의 기공구조를 크게 변화시키지 않았음을 알 수 있었다. 또한 Figure 4의 기공분포도에서 나타났듯이 모든 시료는 2 nm 이하의 미세기공을 가지고 있음을 확인하였다. Table 3에 활성탄소섬유의 기공특성을 나타내었다. 불소 분압이 증가함에 따라 활성탄소섬유의 비표면적과 총 기공부피는 초기 1006에서 618 m²/g으로, 0.42에서 0.26 cc/g으로 나타나, 미처리 활성탄소섬유와 비교하여 크게 감소하였음을 알 수 있었다. 또한 모든 시료에서 미세기공 및 메조기공 부피 모두 감소하는 경향을 나타냈는데 이는 불소에 의한 표면 식각현상으로 탄소재료 표면의 결정이 완전히 제거되어 미세기공 및 메조기공이 모두 붕괴되어 비표면적이 감소하는 것으로 판단된다[23-28].

또한 함산소불화 표면처리 후에 활성탄소섬유의 형상변화를 알아보기 위하여 SEM 분석을 하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타내었다. 함산소불화 처리 후 활성탄소섬유의 직경은 미처리 활성탄소섬유와 비교하여 19.0 μm에서 최대 16.1 μm까지 감소하였으며, 이를 통해 활성탄소섬유의 표면이 함산소불화 처리 후 식각되었음을 알 수 있었다. 이는 함산소불화 처리 후 비표면적이 감소하는 현상과 일치한다고 판단된다.

Table 4. The Cr⁶⁺ Adsorptive Capacities of Untreated and Oxyfluorinated ACFs

Sample	Q ₀ (mg/g)
R-ACF	2.2
FO-19	4.0
FO-28	3.0
FO-37	2.5
FO-55	2.2

3.3. 흡착

활성탄소섬유의 불소가스와 산소가스의 분압별 함산소불화 표면처리 크롬이온 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 초기 크롬농도 20 ppm으로 흡착실험을 수행하였다. 또한 흡착반응이 완료되고 평형 상태에 도달하였을 때의 제거효율 및 흡착량을 계산하여 Figure 6과 Table 4에 나타내었다. 제거효율 및 흡착량은 다음과 같은 식 (2), (3)으로 각각 계산되었다[30,31].

$$\text{Metal ion removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \tag{2}$$

C₀ = 흡착 전 크롬이온의 초기농도(mg/L)

C_e = 흡착평형 후 크롬이온의 농도(mg/L)

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{W} \tag{3}$$

Q_e = 흡착 평형 상태에서 흡착재에 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 = 흡착재 투입량(g)

크롬의 초기농도 20 ppm에서의 실험결과 R-ACF와 비교하여 함산소불화 처리한 활성탄소섬유의 경우, 크롬이온의 흡착이 초기 10 min 만에 빠르게 진행되었다. 이는 함산소불화 처리를 통하여 활성탄소섬유의 비표면적이 감소하였음에도 불구하고 전기음성도가 큰 불소 관능기가 흡착재의 표면에 도입되면서 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 불소의 높은 전기음성도로 인해 크롬 양이온과 정전기적 인력이 증가하여 반응 초기에 빠른 크롬이온 흡착이 가능한 것으로 사료된다[32]. 이후에는 일정한 평형상태에 도달하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 흡착재의 표면이 점차 피 흡착질인 크롬이온으로 채워져 유효한 흡착영역이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다[6].

흡착재별 크롬이온 제거효율은 FO-19, FO-28, FO-37, FO-55 그리고 R-ACF 순으로 각각 99.9, 73.9, 63.5, 55.0, 55.0%로 나타났다. 크롬이온 흡착량 또한 4.0, 3.0, 2.5, 2.2, 2.2 mg/g으로 계산되었으며, 이는 미처리 활성탄소섬유와 비교하여 최대 2배까지 증가함을 알 수 있었다. 이처럼 활성탄소섬유의 함산소불화 표면처리 결과 비표면적, 미세기공 및 메조기공이 모두 감소하였음에도 불구하고 크롬이온에 대한 그 제거효율은 증가하는 경향을 보였다. 그중 가장 흡착능력이 좋은 FO-19의 비표면적은 954 m²/g으로 미처리 활성탄소의 비표면적(1,006 m²/g)에 비하여 약간 감소한 값을 나타내었지만, 크롬이온 제

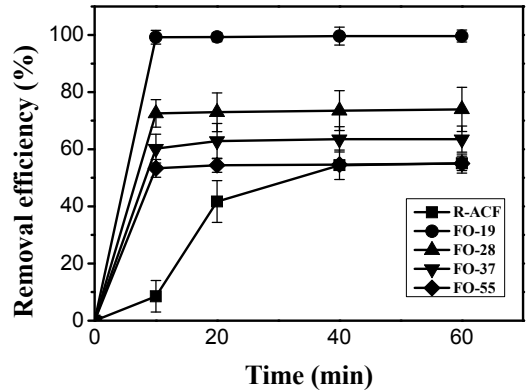


Figure 6. Cr ion removal efficiency of untreated and oxyfluorinated ACFs at initial concentration 20 mg/L.

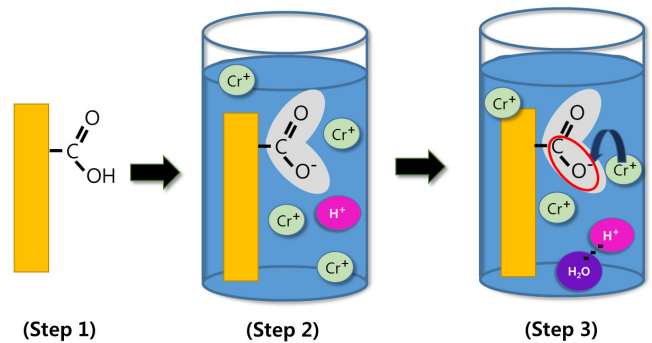


Figure 7. A mechanism of chromium ions adsorption reaction in aqueous solutions.

거효율은 55.0%에서 99.9%까지 증가하여 기존대비 약 2배 향상됨을 알 수 있었다. 또한 R-ACF와 FO-55를 비교하였을 경우에도 비표면적이 1,006 m²/g에서 618 m²/g으로 대폭 감소하였음에도 불구하고 두 시료는 55%의 같은 크롬이온 제거효율을 나타내는 것을 알 수 있었다. 위 결과에 따라 흡착재 표면에 존재하는 관능기가 크롬이온 흡착 반응에 중요한 역할을 하는 것으로 판단할 수 있었으며, 크롬이온 흡착 개념도를 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 알려져 있는 중금속 흡착 메커니즘은 흡착재 표면에 존재하는 카르복실 관능기가 수용액 상에서 COO⁻와 H⁺로 해리되며, 이때 C-O 결합 부분에 양이온성 중금속이 효율적으로 흡착된다고 알려져 있다[5,6,29]. 본 연구에서는 함산소불화 처리 후 미처리 활성탄소섬유와 비교하여 C-O 결합이 증가하였으며, 그 결과로 크롬이온 제거효율 또한 증가함을 알 수 있었다.

그러나 중금속 흡착에 영향을 미치는 요인에는 흡착재 표면에 형성되어있는 표면관능기 뿐만 아니라 비표면적과 기공부피와 같은 구조적 특성 또한 흡착에 중요한 요인으로 작용한다고 알려져 있다[33]. 본 실험에서는 불소가스와 산소가스의 분압을 2 : 8로 조절한 경우 (FO-28)에 가장 높은 C-O 결합 함량을 나타내었지만, 크롬이온 제거효율은 FO-19가 99%로 가장 높게 나타났다. FO-28은 FO-19와 비교하여 표면에 C-O 결합 함량은 증가하였지만, 비표면적이 감소하여 상대적으로 크롬이온이 흡착될 수 있는 흡착점이 감소하게 되어 FO-19보다 크롬 제거효율이 감소하는 것으로 여겨진다.

따라서 본 연구에서 흡착재로 사용한 핏치계 활성탄소섬유의 경우에는, 흡착재의 표면관능기와 비표면적 모두크롬이온 흡착반응에 영향을 미치는 것으로 보여진다. 활성탄소섬유가 크롬이온을 흡착할 수

있는 기공구조를 가지며 그와 동시에 표면에는 C-O 관능기가 도입되는 경우에 크롬이온 제거가 가장 효과적으로 이루어질 수 있는 것으로 판단된다. 이 두 가지 영향이 적절하게 조화를 이룰 경우에 크롬이온 흡착능력이 최대로 달성될 수 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 활성탄소섬유 표면에 산성 관능기를 도입하여 크롬이온 흡착능력을 향상 시키고자 함산소불화 처리를 실시하였다. 불소가스와 산소가스를 부분압을 다르게 조절하여 함산소불화 처리하였을 경우에 나타나는 표면구조 및 기공특성 변화를 각각 살펴보았으며, 분압비에 따른 표면처리가 크롬이온 흡착에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 활성탄소섬유의 함산소불화 처리 후에 비표면적 및 총 기공 부피는 모두 미처리 활성탄소섬유와 비교하여 감소하는 경향을 나타내었으며 최대 2배까지 감소하였다. 그럼에도 불구하고 크롬이온 제거효율은 최대 100%까지 증가하는 결과를 나타내었다. 이 결과를 통하여 흡착제의 적절한 기공구조와 표면특성이 조화를 이룰 때, 크롬이온 제거효율의 증가를 기대할 수 있음을 알 수 있었다.

References

1. Z. Hu, L. Lei, Y. Li, and Y. Ni, Chromium adsorption on high-performance activated carbons from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, **31**, 13-18 (2003).
2. K. Kaya, E. Pehlivan, C. Schmidt, and M. Bahadir, Use of modified wheat bran for the removal of chromium(VI) from aqueous solutions, *Food Chem.*, **158**, 112-117 (2014).
3. V. Sarin and K. K. Pant, Removal of chromium from industrial waste by using eucalyptus bark, *Bioresource Technol.*, **97** 15-20 (2006).
4. Y. Qu, X. Zhang, J. Xu, W. Zhang, and Y. Guo, Removal of hexavalent chromium from wastewater using magnetotactic bacteria, *Sep. Purif. Technol.*, **136**, 10-17 (2014).
5. C. Jeon and J. H. Kim, Heavy metal removal using sawdust, *J. of KORRA*, **15**, 81-88 (2007).
6. H. Y. Lee, K. C. Hong, J. E. Lim, J. H. Joo, J. E. Yang, and Y. S. Ok, Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Chestnut Shell, *Kor. J. Environ. Agric.*, **28**, 69-74 (2009).
7. 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).
8. T. Motsi, N. A. Rowson, and M. J. H. Simmons, Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite, *Int. J. Miner. Process.*, **92**, 42-48 (2009).
9. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, and C. Namasivayam, Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste, *Bioresource Technol.*, **76**, 63-65 (2001).
10. M. A. A. Zaini, Y. Amano, and M. Machida, Adsorption of heavy metals onto activated carbons derived from polyacrylonitrile fiber, *J. Hazard. Mater.*, **180**, 552-560 (2010).
11. I. J. Yeon, H. S. Shin, T. S. Shin, and K. Y. Kim, Synthesis of activated carbon fiber as adsorbent using cellulose acetate and phenolic resin as carbon source, *J. Korea Soc. Waste Manag.*, **30**, 418-427 (2013).

12. 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).
13. J. S. Im, S. C. Kang, S. H. Lee, and Y. S. Lee, Improved gas sensing of electrospun carbon fibers based on pore structure, conductivity and surface modification, *Carbon*, **48**, 2573-2581 (2010).
14. J. S. Im, S. J. Kim, P. H. Kang, and Y. S. Lee, The improved electrical conductivity of carbon nanofibers by fluorinated MWCNTs, *J. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 699-702 (2009).
15. 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).
16. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption surface area and porosity*, Second ed., 195, Academy Press, London (1982).
17. 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).
18. 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).
19. 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).
20. Y. S. Lee and B. K. Lee, Surface properties of oxyfluorinated PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **40**, 2461-2468 (2002).
21. S. J. Park, M. K. Seo, and Y. S. Lee, Surface characteristics of fluorine-modified PAN-based carbon fibers, *Carbon*, **41**, 723-730 (2003).
22. 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).
23. 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).
24. 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).
25. 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).
26. 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).
27. 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).
28. M. J. Kim, M. J. Jung, S. S. Choi, and Y. S. Lee, Effects of the Fluorination of Activated Carbons on the Chromium Ion Adsorption, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 92-98 (2015).
29. C. Jeon and S. S. Choi, A study on heavy metal removal using alginic acid. *J. of KORRA*, **15**, 107-114 (2007).
30. A. K. Meena, G. K. Mishra, P. K. Rai, C. Rajagopal, and P. N.

- Nagar, Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent, *J. Hazard. Mater.*, **B122**, 161-170 (2005).
31. L. Zhang and Y. Zhang, Adsorption characteristics of hexavalent chromium on HCB/TiO₂, *Appl. Surf. Sci.*, **316**, 649-656 (2014).
32. 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).
33. 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).