

활성탄소섬유에 의한 폐액 중 Chromium(VI)의 흡착

정종현[†] · 정현희* · 문제권 · 오원진 · 유승곤*

한국원자력연구소

*충남대학교 화학공학과

(1997년 1월 28일 접수, 1997년 6월 14일 채택)

The Adsorption of Chromium(VI) from Liquid Waste onto Activated Carbon Fibers

Chong Hun Jung[†], Hyun Hee Jung*, Jei Kwon Moon, Won Zin Oh and Seung Kon Ryu*

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353, Korea

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

(Received 28 January 1997; accepted 14 June 1997)

요 약

활성탄소섬유에 의한 폐액 중 크롬 6가의 흡착특성을 조사하였다. 미세공이 발달된 제조 활성탄소섬유의 표면에는 산성 관능기가 존재하여 크롬 6가의 흡착에 영향을 주었다. 활성탄소섬유에 의한 크롬 6가의 흡착은 1시간 이내에 평형에 도달하였고, $0.75 \times 10^{-3} - 10^{-2} \text{ mol/l}$ 의 크롬이온 농도범위에서 크롬이온의 98%가 제거되었다. 흡착이 진행되는 동안 크롬 용액의 pH가 초기 3.0에서 8.5까지 증가하였으며, 이 pH의 변화는 용액 중에 잔존하는 크롬 6가의 형태를 변화시켜 활성탄소섬유에 의한 흡착특성에 영향을 주었다.

Abstract—The adsorption of Cr(VI) on activated carbon fibers(ACFs) in liquid waste has been studied. The prepared ACFs with highly microporous structure were found to have acidic functional group on the surfaces, which affected greatly the adsorption of Cr(VI) ions. The adsorption rates of Cr(VI) on the ACFs were very fast and the reactions reached equilibrium within 1 hr. The ACFs could remove 98 % of Cr(VI) from aqueous solution of $0.75 \times 10^{-3} - 10^{-2}$ molar concentration. During the adsorption of Cr(VI), the solution pH was also changed from 3.0 at the beginning up to 8.5 at equilibrium. This pH change caused the Cr(VI) ions to change into Cr(III) ions, which affected the adsorption characteristics of ACFs.

Key words : Adsorption, Chromium Ion, Activated Carbon Fiber, Active Carbon

1. 서 론

크롬페수는 크롬의 합금, 도금, 피혁공업, 부식방지제 및 산림방충제 제조, 사진감광제 제조 등의 광범위한 산업분야에서의 사용으로 인해 그 배출량이 계속 증가하고 있다. 특히, 6가 크롬은 인간의 삶과 자연생태계에 유해할 뿐만 아니라 각종 산업 기기의 부식을 초래하기도 한다. 그리하여 우리 나라에서도 방류수 배출기준으로 총 크롬은 2 mg/l , 6가 크롬도 0.5 mg/l 이하로 규정하고 있다[1]. 이러한 크롬페수의 처리방법은 주로 화학반응을 이용한 환원, 침전, 이온교환, 증류, 농축, 전기분해, 이온부상법, 활성탄 흡착법 등이 있으나 활성탄 흡착법이 제거 효율이나 경제적인 면에서 가장 타당한 방법으로 이용되어 왔다. 그러나, 활성탄 흡착법은 활성탄의 형태가 입상이나 분말상으로 제한된 비표면적과 넓은 세공분포로 인해 미량의 흡착분리나 다성분 혼합물의 선택 흡착에 한계가 있을 뿐만 아니라, 흡착설비가 대형화되고 장치운전시 편류현상과 급격한 압력 손

실이 발생하는 단점이 있다.

이에 반해 최근에 개발된 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)는 넓은 비표면적을 갖고 있어 흡착용량이 크며, 발달된 미세공이 세공표면에 노출되어 있어 흡착속도가 빠른 장점이 있다. 또한 안정성과 재생성이 좋고 섬유상이기 때문에 가공이 용이하여 직포, 부직포, sheet 등의 형태로 만들어져 공기정화, 용매회수, 공업제품의 정제 등에 흡착제로 활용할 수 있는 소재이다. 현재 충남대학교 탄소재료 연구실에서는 산화성 가스의 농도, 활성화온도 등을 변수로 하여 여러 등급의 빗치계 및 rayon계 활성탄소섬유의 제조를 보고하였으며[2,3], 이들의 요오드 흡착 및 메틸렌블루 탈색력이 기존의 활성탄 보다 월등한 흡착능력을 보임을 보고하였다[4,5]. 그런데, 폐수 중의 6가 크롬의 제거에 있어서 활성탄소섬유를 이용한 연구 결과는 아직까지 보고된 바가 없다.

그러므로 본 연구는 활성탄소섬유를 사용하여 수용액상의 6가 크롬을 흡착·제거하기 위하여 수행되었으며, 이를 위하여 본 실험실

에서 제조한 핏치계 활성탄소섬유의 구조적·화학적 특성을 조사하고 크롬의 흡착에 영향을 미치는 활성탄소섬유의 특성과 흡착 공정인자들을 검토하여, 크롬과 활성탄소섬유간의 상호흡착 반응에 대한 mechanism을 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

2-1-1. 흡착제

핏치를 원료로 한 탄소섬유를 제조한 후 900 °C의 활성화온도에서 질소운반기체에 대한 수증기의 분율을 0.45로 고정하고 활성화시간을 변화시켜 여러 종류의 활성탄소섬유를 제조하였다. 이 중 17, 60분의 활성화시간에서 제조한 활성탄소섬유를 실험에 사용하였으며 이들을 각각 K-7, K-18로 표시하였다. 활성탄소섬유의 제조방법과 제조단계별 물성특성은 Ryu[2, 3] 등의 연구에 보고된 바 있다. 흡착특성 비교를 위해 (주)동양탄소의 상용제품인 수처리용 입상활성탄, DY-AC(Model, CLP)을 사용하였다. 실험하기전 활성탄소섬유는 약 3 cm 길이로 잘라 HCl에 24 시간 이상 침적시킨 후 2차 증류수로 수차례 세척하고 110 °C에서 하룻밤 동안 건조시켰다. 활성탄은 10/20 mesh의 크기가 되도록 하였으며, 역시 활성탄소섬유와 같은 방법으로 전처리하였다.

2-1-2. 시약

6가 크롬수용액은 Na₂CrO₄ · 4H₂O(Merck Co. Ltd., Germany)형태인 순도 99 % 이상의 특급시약을 사용해 제조하였다.

2-2. 실험방법

2-2-1. 활성탄소섬유의 구조적·화학적 특성

미세공이 발달된 활성탄소섬유의 기공구조를 조사하기 위해, 부피측정 기상흡착장치(Quantachrome model Autosorb-1 MP)를 사용하여 0.005-1.0의 상대압력 범위에서 N₂ 흡착가스의 흡착등온선을 구하였다. 측정하고자 하는 시료 약 20-50 mg을 470 K에서 하루동안 탈기하여 진공도가 10⁻⁴ Pa 이하가 되게 하였다. 이때 470 K까지의 승온속도는 10 °C/min이었고, 탈기 후 상온까지 자연냉각시킨 후 시료의 무게를 재고 77 K의 액체질소 용기에 시료용기를 넣고 77 K에서 측정하고자 하는 상대압력에 해당하는 질소를 소량씩 주입하고, 각 상대압력에서 2분 이상의 흡착시간을 주어 평형상태가 되도록 함으로써 흡착량을 구하였다. 비표면적은 BET 식[6]을 이용하여 구했으며, 미세공이 차지하는 비표면적과 부피는 t-method[7]을 이용하여 구하였다. 또한 실린더형 기공으로 가정하여 총 기공부피와 비표면적 값으로부터 평균기공반경을 구하였다.

활성탄소섬유와 활성탄의 pH는 각각의 시료를 미분쇄하여 0.01 N HCl에 세척하고 다시 증류수로 수차례 수세한 후 110 °C의 건조기에서 24시간 건조시켰다. 건조시료 0.5 g과 100 °C에서 끓여 냉각시킨 2차 증류수 20 ml를 50 ml의 삼각플라스크에 담아 항온조에서 12시간 이상 진탕한 후 membrane filter(Corning syringe filter, 0.45 μm nylon)로 여과하여 상등액의 pH를 측정하였다.

ACF의 표면에 형성된 산소화합물에 의한 표면산도는 Boehm의 선택중화법으로 측정하였다. 강도가 다른 세 종류의 0.1 N 염기용액(NaHCO₃, Na₂CO₃ 및 NaOH)을 제조하여 pH 측정 시와 동일하게 준비한 ACF 1 g을 염기용액 각 100 ml가 채워진 250 ml pyrex용기에 첨가하여, 48시간 동안 진탕하였다. 이때 O₂의 존재로 인해 염기가 촉매로 작용하여 ACF가 자동 산화되는 것을 방지하기 위해 N₂ gas를 통과시켰다. 용액을 정지한 후 membrane filter를 사용하여 여과한 후 상등액을 0.1 N HCl을 이용해 적정장치(Metrohm titroprocessor Model 682)로 적정하였다. Boehm의 선택중화법에 의한 표면 산성

관능기의 정량분석 전에 F.T.I.R(Perkin Elmer Model 2000)을 사용해서 ACF 표면에 생성된 관능기의 존재를 정성적으로 확인하였다.

2-2-2. 크롬흡착

(1) 흡착실험

흡착실험은 연속교반 회분식으로 수행하였다. 20 ml의 크롬수용액과 0.15 g의 활성탄소섬유 혹은 활성탄을 50 ml polyethylene 용기에 가하였다. 실험에 사용한 용액의 초기농도는 0.75 × 10⁻³-10⁻² mol/l이며 원하는 농도는 2차 증류수로 희석하여 준비하였다. 용액의 초기 pH 값은 1 N HCl과 1 N NaOH를 사용하여 조절하였고, 초기 pH(=pH_i)는 산 또는 염기 첨가 후 수분만에 측정하였다. Sample은 실온(25 ± 0.5 °C)에서 120-240 cpm의 교반속도 조절이 가능한 진탕기로 일정시간 연속 교반하여 실험이 끝난 후 크롬용액을 원심분리기를 사용하여 300 cpm의 속도로 30분 정도 분리하고 다시 membrane filter(0.45 μm, nylon)를 이용해 이차 분리한 후 상등액 중에 잔류하는 크롬의 농도와 평형 pH(=pH_e)를 측정하였다. 초기농도와 초기 pH는 흡착제가 포함되기 전의 것으로 하고 평형농도와 pH는 흡착평형에 도달한 후 상등액의 것으로 하였으며 크롬 흡착량은 초기농도와 반응 후 남아있는 농도의 차이로 계산하였다.

(2) 분석

6가 크롬은 약산성 용액 중에서 S-diphenylcarbazide와 붉은 자주색의 착화합물을 형성하므로 비색 정량할 수 있다. 50 ml 플라스크에 적당량의 상등액 또는 표준크롬을 취하고 0.5 g의 S-diphenylcarbazide를 25 ml의 아세톤과 증류수에 녹인 용액 0.5 ml를 가한 후 잘 섞어 검량가능한 농도까지 희석한 후 약 5분 후에 붉은 색이 완전히 발색되면 흡수값을 540 nm의 파장에서 적외선흡광광도법(Hewlett Packard, 8452A DIODE Arrayspectro-photometer)으로 측정하여 미리 작성한 검정선에 의해 농도를 계산하였다[8]. 총 크롬농도는 원자흡광광도법(Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer, Model 1100B)에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 활성탄소섬유의 구조적·화학적 특성

활성탄소섬유는 내부기공이 대부분 미세공으로 이루어져 있다고 보고되고 있다[9, 10]. 본 실험에 사용된 활성탄소섬유 역시 미세공으로 구성되어 있을 것으로 예상되어 0.005-1.0의 상대압력(P/P₀)에서의 질소흡착량을 측정하여 흡착등온선을 구하였으며, 특히 낮은 상대압력에서의 거동을 살펴보았다.

Fig. 1에 K-7, K-18 및 DY-AC의 흡착등온선을 도시하였다. 두 활성탄소섬유는 모두 낮은 상대압력에서 상당량의 질소를 신속하게 흡착하고 곧 이어서 상대압력을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않고 흡착평형에 도달함으로써 type I 등온선을 보이고 있다. 일반적으로 흡착제를 분류하는 6가지 흡착등온선 중 type I 등온선의 초기 낮은 압력부분은 미세공 채움(micropore filling)을 나타내며, 높은 상대압 부분에서 나타나는 평평한 부분(plateau)의 기울기는 흡착제 외부 표면에서 일어나는 다분자층 흡착에 관련된다고 알려져 있으므로, 활성탄소섬유에는 대부분 미세공들이 발달되어 있음을 알 수 있다.

한편, K-7과 비교해 볼 때 K-18은 knee의 굽음 정도가 완만해지고 압력이 증가함에 따라 고압부의 기울기가 다소 증가함을 볼 수 있다. Rodriguez-Reinoso 등[11]은 탄소물질의 활성화에서 처음에는 narrow micropore가 발달하여 흡착 포텐셜이 강화되므로 높은 상대압에서는 흡착량이 증가하지 않고, 그 후 wide micropore가 발달하면 미세공의 크기 분포가 넓어져서 knee가 둥근 모양을 보이게 되며, mesopore가 발달하게 되면 기울기가 증가하게 된다고 보고한 바 있는데, 따라서 K-7에 비해 burn-off가 큰 K-18의 경우 burn-off가

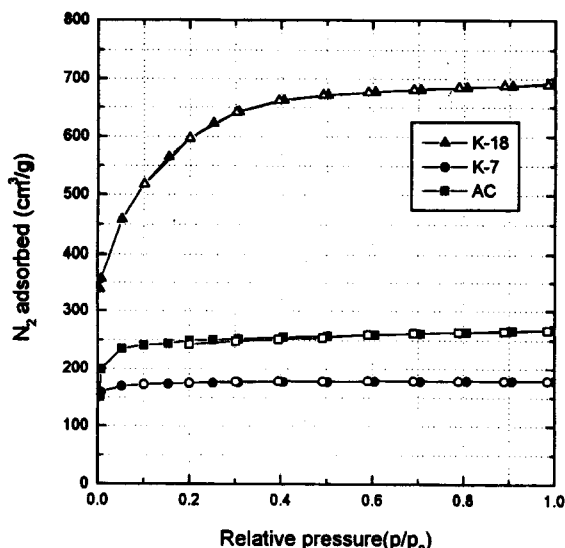


Fig. 1. Adsorption isotherm of N_2 at 77 K on ACFs and AC (Open symbols : desorption, Closed symbols : adsorption).

증가함에 따라 narrow micropore의 일부가 wide micropore나 mesopore로 확장되었기 때문이라 생각된다. 한편 mesopore가 많이 발달하면 흡·탈착곡선에서 이력(hysteresis) 현상이 나타나는 것이 일반적이거나 K-18의 경우 이력현상이 나타나지 않음으로써 K-18에 발달된 mesopore의 양은 micropore양에 비해 무시할 만하였다.

반면, 활성탄, DY-AC의 경우는 K-7 보다 높은 흡착량을 보였지만, knee의 굽은 정도가 K-7 보다 완만하고 상대압력이 0.5에서부터 이력현상이 나타나는 것으로 보아 중기공과 대기공의 존재를 짐작할 수 있었다.

Table 1에 활성탄소섬유와 활성탄의 기상 흡착 특성 자료를 정리하였다. 표로부터 BET 비표면적이 증가함에 따라 총 기공부피와 미세공 부피, 중기공 부피도 증가하였는데 비표면적이 거의 같은 K-7과 DY-AC를 비교해 볼 때 활성탄은 총 기공부피에서 중기공 부피가 차지하는 비율이 약 12%로 K-7의 7% 보다 크게 나타났으며, 평균 기공크기도 DY-AC가 11.1Å으로 K-7이 7.97Å, K-18이 10.9Å인 것에 비해 큰 값을 보이고 있다.

Utrilla 등[12]은 크롬의 제거는 흡착제의 구조적 특성보다 흡착제 표면에 형성되어 있는 작용기와 흡착제의 표면 화학적 특성에 더 관계가 있다고 보고하였다.

본 실험에서 사용한 ACF의 화학적 특성을 확인하기 위해서 F.T.I.R 방법에 의해 ACF에 형성된 관능기를 조사하였으며, ACF의 pH와 표면산도를 측정하였다.

K-7과 K-18에 대한 F.T.I.R 측정결과, 두 시료는 제조조건의 차이에도 불구하고 F.T.I.R spectrum이 거의 유사하였다. 비교적 넓은 두 개의 흡수대와 하나의 좁은 흡수대가 나타났는데 $3,450\text{ cm}^{-1}$ 파장에

Table 1. Textural characteristics of ACFs and AC

	K-7	K-18	DY-AC
$S_{BET}(\text{m}^2/\text{g})$	696	1953	750
Total pore volume(cc/g)	0.28	1.07	0.41
Ave. pore radius(Å)	7.97	10.9	11.1
$t_v(\text{cc/g})$	0.26	0.74	0.37
$t_a(\text{m}^2/\text{g})$	682	1705	723
Mesopore volume(cc/g)	0.02	0.33	0.04

t_v : micropore volume by t-method. t_a : micropore area by t-method.

Table 2. pH and acidic functional groups on surface of ACFs

Sample	pH	Functional group(meq. \cdot g $^{-1}$)			Total acidity(meq. \cdot g $^{-1}$)
		Carboxyl group	Lactone group	Phenol group	
K-7	6.95	0.087	0.062	0.111	0.261
K-18	6.89	0.204	0.009	0.132	0.346

서의 peak는 phenol기(-OH), $1,650\text{ cm}^{-1}$ 부근의 peak는 carboxyl기로 분석되어지며, $1,459\text{--}1,561\text{ cm}^{-1}$ 에서의 좁은 peak는 공기 중 CO_2 나 lactone기($>\text{CO}_2$)[13]로 판단된다. 결과적으로 K-7과 K-18 활성탄소 섬유 표면에는 phenol기, carboxyl기 등의 산소함유 관능기가 존재함을 확인할 수 있었다.

Table 2에 표시된 ACF의 pH와 선택중화법에 의해 측정된 ACF 표면에 형성된 산성관능기실험결과로부터 수용액에 부유시킨 ACF의 pH 값은 6.89-6.95로 약산성이었으며 ACF표면상에 산성관능기가 지배적임을 알 수 있다.

강도가 다른 여러 가지 염기성용액의 선택중화 성질을 이용하여 산소화합물의 정량분석이 가능하다. 즉, sodium bicarbonate(NaHCO_3)는 강산성 carboxyl기를 중화하며, sodium carbonate(Na_2CO_3 , $\text{pK}_a=10.25$)는 carboxyl기와 약산성 carboxyl기인 lactone기를 적정하는데 사용할 수 있으며, sodium hydroxide(NaOH , $\text{pK}_a=15.74$)는 carboxyl기, lactone기 및 phenol기를 중화할 수 있다. 또한 sodium methoxide(NaOC_2H_5)는 상기 세 종류의 산성관능기 외에 carbonyl기를 중화할 수 있으므로, NaOC_2H_5 에 의한 염기중화능이 흡착제 표면에 형성된 총 산도를 나타낸다. 그러나 일반적으로 탄소체의 표면에 형성되는 산성관능기는 carboxyl, lactone 및 phenol기이며 이러한 사실은 사전 F.T.I.R로 확인하였다. 따라서 NaOH에 의해 중화된 산도값을 이들 표면관능기의 산도로 나타낼 수 있다. 이들 각 염기에 의한 적정값 차이로부터 ACF표면에 생성된 표면산소 화합물의 양을 결정하는 것이 가능하다. Boehm의 선택중화법으로 조사한 ACF g당 중화된 염기는 K-7이 0.26 meq, K-18은 0.34 meq 범위였다. 반면에 활성탄에는 염기성 관능기의 존재를 예측할 수 있었지만 염기성 관능기의 경우 아직까지 그 종류나 구조 등이 밝혀진 바가 없음으로 인해 구체적으로 어떤 관능기가 존재하는 지는 확인할 수 없었다.

3-2. Cr(VI)의 흡착

3-2-1. 접촉시간의 영향

10^{-3} mol/l 농도의 6가 크롬을 함유한 수용액 20ml에 K-7, K-18 혹은 DY-AC를 각각 0.15g씩 첨가하고 일정시간 흔들어 섞은 후 상등액 중에 잔존하는 크롬의 농도를 측정하여 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

이때 사용한 6가 크롬용액의 pH는 3.0이었고 298 K에서 240 rpm으로 교반하였다. K-7과 K-18에 의해서 6가 크롬은 약 15분 이내에 95% 이상 흡착되었으며, 1시간 이내에 흡착평형에 도달하였다. 반면 DY-AC는 접촉시간이 길어짐에 따라 흡착량도 계속 증가하였다. 활성탄소섬유에 의한 초기 흡착속도는 활성탄 보다 약 150배 이상 빨랐는데, 이는 활성탄소섬유에 발달한 미세공들은 slit 형태로 모두 표면에 노출되어 있고 또한 충분한 교반속도에 의하여 흡착제 표면에서의 액막확산 저항을 소멸시켜 흡착질이 활성탄소섬유 표면에 쉽게 도달하고 이어서 신속한 미세공 충전이 이루어졌기 때문으로 판단된다. 활성탄의 경우는 미세공 및 중기공이 발달되어 있어 흡착질이 중기공과 미세기공내에서 확산에 의하여 물질이동하므로 활성탄 내부의 흡착점에 도달하는 시간이 길어지기 때문으로 분석된다.

Utrilla 등[12]은 수용액으로부터 활성탄에 의한 무기이온의 흡착은 비표면적이나 미세공도보다는 표면 화학성질이 더 중요한 역할을 한다고 보고하였으나 본 실험결과를 흡착속도론적 관점에서 구

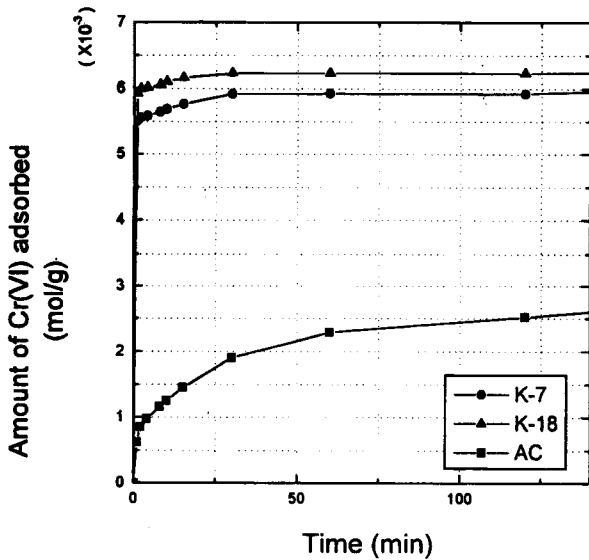


Fig. 2. The amount of Cr(VI) adsorbed with respect to contact time ($C_0=10^{-3}$ mol/l, pH 3.0).

조적 특성 또한 중요한 역할을 하고 있음을 보여주었다. 위와 같은 결과에서 흡착제의 첫째 요건이 신속한 흡착임을 고려할 때 활성탄소섬유가 크롬제거에 매우 전망있는 흡착제임을 알 수 있다.

3-2-2. 교반속도의 영향

pH 3.0에서 농도 10^{-3} mol/l의 Cr(VI)의 수용액을 사용하여 298 K에서 교반속도에 대한 흡착량의 변화를 조사하였다. 이때 교반시간은 Cr(VI)의 확산이 진행 중인 거동을 확인할 수 있도록 사전 조사된 접촉시간 영향실험결과에 의해 흡착평형에 도달하기 전인 시간으로 하였다. ACF의 경우 신속한 흡착평형 때문에 실험된 접촉시간 범위 중 가장 짧은 1분으로 하였으며, 흡착평형시간이 비교적 긴 활성탄의 경우 30분으로 하였다. 흡착질이 흡착제에 흡착되는 속도는 액막확산과 기공확산의 두 가지 확산공정에 의하여 결정되는데, 만약 충분한 교반이 행해진다면 액막확산 저항을 무시할 수 있으므로 흡착제내의 기공확산과 미세공내에서의 이동만을 고려하면 된다.

그런데, 미세공이 잘 발달되어 있고 이들이 모두 표면에 노출되어 있는 활성탄소섬유는 흡착메커니즘이 미세공확산이나 미세공 충전(micropore filling)에 의하여 설명되므로[14] 흡착에 방해되는 요소가 없다면 매우 짧은 시간에 흡착평형에 도달할 수 있을 것으로 예측된다. 그러므로 흡착제의 액막확산 저항을 감소시키기 위하여 교반속도를 달리하고 흡착을 수행한 결과 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. K-18의 경우 교반속도에 의한 흡착량의 변화는 전혀 나타나지 않았고, 일정한 값을 보임으로써 액막확산에 대한 영향을 전적으로 무시할 수 있었으며 흡착은 오직 미세공확산 혹은 미세공 충전에 의해서만 이루어짐을 알 수 있었다. 반면에 K-7은 교반속도 180 cpm에서 흡착량이 갑자기 증가하여 교반속도의 영향이 현저하였고, 200 cpm 이상에서 일정한 흡착량을 보임으로써 200 cpm 보다 느린 교반속도에서는 액막확산과 미세공확산 및 충전이 모두 고려되어지고 200 cpm 이상에서는 액막확산에 대한 저항이 무시될 수 있었다. 활성탄(DY-AC)의 경우 교반속도가 증가함에 따라 흡착량이 계속 증가하여, 액막확산에 대한 영향을 관찰할 수 없었는데, 이는 단지 본 실험에 사용한 교반기가 240 cpm 이상의 속도를 실행할 수 없었기 때문이었다. 만일 240 cpm 이상의 교반속도로 실행한다면 활성탄의 경우도 액막확산에 의한 영향을 무시할 수 있는 교반속도를 구할 수 있으리라 생각된다.

이상의 실험결과로부터 이후의 흡착실험은 액막확산의 영향을 받지 않는 240 cpm의 교반속도에서 수행하였다.

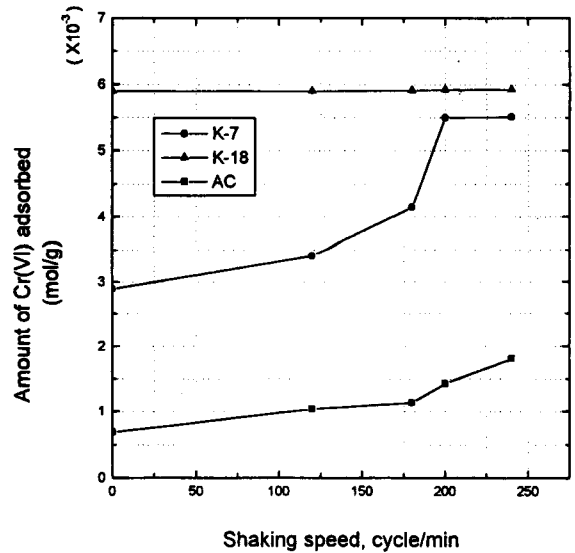


Fig. 3. The amount of Cr(VI) adsorbed with respect to shaking speed ($C_0=10^{-3}$ mol/l, pH=3.0, contact time=1 min for ACFs, 30 min for AC).

3-2-3. 농도의 영향

활성탄소섬유에 의한 6가 크롬의 흡착은 용액의 pH에 따라 크게 영향을 받으며, 또한 pH 5 이하의 산성영역에서 6가 크롬은 활성탄소섬유에 의해 3가 크롬으로 환원된다. 그러므로 오직 6가의 형태로만 존재하고 비교적 높은 흡착량을 보이는 pH 6에서 6가 크롬 흡착에 대한 농도의 영향을 조사하였다. 이때 사용한 6가 크롬의 농도는 $0.75 \times 10^{-3} - 10^{-2}$ mol/l이었으며 298 K에서 24시간 동안 240 cpm의 교반속도를 유지하면서 흡착을 실행하였다.

Fig. 4에 농도변화에 대한 평형흡착량을 K-7, K-18 및 DY-AC에 대하여 도시하였다. 수용액의 6가 크롬농도가 증가함에 따라 평형흡착량은 증가하여 위로 볼록한 등온선을 얻었다. 이러한 모양은 흡착질의 농도가 낮아도 비교적 높은 고체부하를 얻을 수 있음을 의미한다[15]. 그러나 흡착효율은 감소하였다. 활성탄소섬유의 평형 흡착 등온선을 액상흡착에서 흔히 사용되는 평형 모델식인 Freundlich와

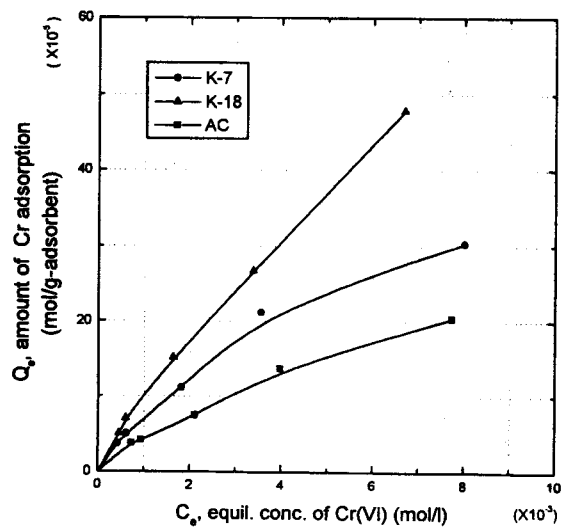


Fig. 4. Adsorption isotherm of Cr(VI) on ACFs and AC ($C_0=0.75 \times 10^{-3} - 10^{-2}$ mol/l, pH=6.0).

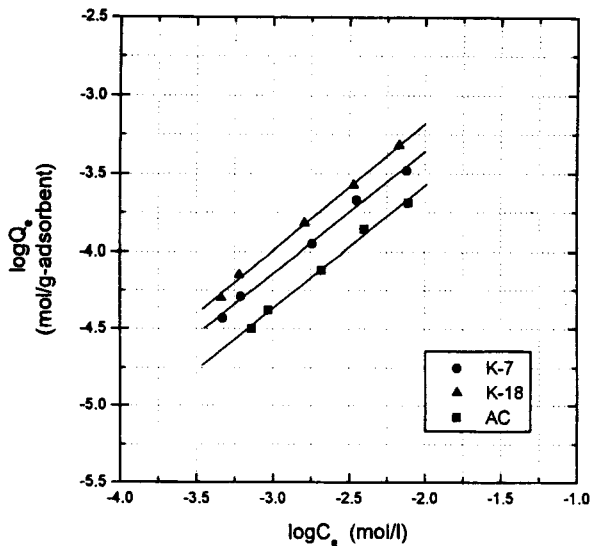


Fig. 5. Freundlich plot for the adsorption of Cr(VI) on ACFs and AC ($C_0=0.75 \times 10^{-3}$ – 10^{-2} mol/l, pH=6.0).

Langmuir 식으로 도정한 결과 Freundlich 모델식에 잘 일치하였다. 따라서 흡착평형관계를 log 형태의 Freundlich 식으로 표시하여 Fig. 5와 같은 직선 관계를 얻을 수 있었다.

활성탄소섬유와 활성탄의 평형등온선에 대한 Freundlich 상수값 (k , $1/n$)을 Table 3에 수록하였다. 이 Freundlich 등온식의 상수(k)는 흡착제의 흡착용량을 나타내고, 기울기($1/n$)는 평형농도에 대한 흡착량의 의존성을 나타내는데 유용하다. 상수값이 가장 큰 K-18이 흡착용량면에서 제일 좋았으나, 기울기는 K-7에서 가장 크게 나타나 농도에 대한 의존성이 높았다.

3-2-4. 온도의 영향

활성탄소섬유 K-7과 K-18에 의한 6가 크롬의 온도변화에 따른 흡착량을 298 K, 308 K, 323 K에서 구하여 Fig. 6에 나타내었다. 6가 크롬 흡착량은 온도가 상승함에 따라 뚜렷한 증가를 보였다. 그러나 온도상승에 따른 흡착량의 증가는 K-18에서 훨씬 뚜렷하였다.

일반적으로 흡착반응은 발열반응이므로 온도가 낮아질수록 흡착량은 증가한다. 그러나 그림에서 볼 수 있듯이 온도증가에 따라 흡착량이 증가하므로 6가 크롬이 활성탄소섬유에 물리흡착 공정이 아닌 다른 공정에 의하여 흡착되어질 것으로 예상되므로 흡착공정에서의 흡착열과 관련된 열역학적 관계로부터 이를 확인하여 보았다.

액상흡착에 있어 등량흡착열(isosteric heat of adsorption)은 흡착공정이 진행되는 동안 변화된 잠김열(heat of immersion)로 정의되며, 이는 고체상의 흡착제가 용액 중의 흡착질과 접촉한 결과 발생하는 젖음열(heat of wetting)과 흡착이 진행됨에 따라 발생하는 용액 중의 흡착질 농도감소에 기인한 희석열(heat of dilution)의 합으로 정의되어진다. 따라서 이 등량흡착열은 흡착공정의 열에너지 변화에 해당하며, Clausius-Clapeyron 식을 사용해서 가역액상 등온선 결과로부터 구할 수 있다.

세 가지 온도범위에서 수행한 흡착평형 실험결과로부터 용액 중

Table 3. Freundlich constants for Cr(VI) adsorption isotherm (pH=6.0, temperature=298 K)

Sample	logk	1/n
K-7	-1.00	0.88
K-18	-0.75	0.83
DY-AC	-1.22	0.80

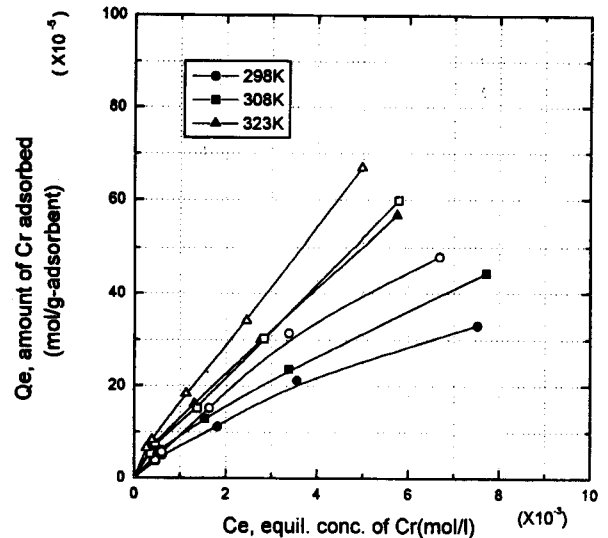


Fig. 6. Adsorption isotherm of Cr(VI) on ACFs with respect to temperature (Open symbols : K-18, Closed symbols : K-7).

평형농도의 상용로그값을 온도의 역수에 대하여 도시하여 Q_{st} 를 구하였으며, 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 흡착열은 모두 40 kJ/mol 보다 낮은 값을 가진다. 일반적으로 물리흡착에 의한 흡착은 흡착열이 20 kJ/mol 이하이며, 화학흡착의 경우 80 kJ/mol 이상의 흡착열을 가지며, 이온교환에 의한 흡착공정에서는 대체적으로 20 kJ/mol 이상의 흡착열을 갖는다[16]. 따라서 활성탄소섬유에 의한 6가 Cr(VI)의 흡착은 이온교환 메커니즘에 의한 공정으로 진행되는 것으로 판단된다.

3-2-5. pH의 영향

Fig. 8은 활성탄소섬유와 활성탄에 의한 6가 크롬의 흡착에 미치는 수용액의 초기 pH의 영향에 대하여 조사한 결과이다. 10^{-3} mol/l 농도의 6가 크롬 용액을 pH 2-12 범위로 조절하였다. 초기 pH 조절은 1 N의 HCl과 NaOH를 사용하였으며, 충분한 교반과 반응시간을 두어 용액이 평형상태에 도달한 후 pH를 측정하였다. 이때 pH 오차는 ± 0.05 였다. pH 조절 후, 6가 크롬 수용액 20 ml에 0.15 g의 흡착제

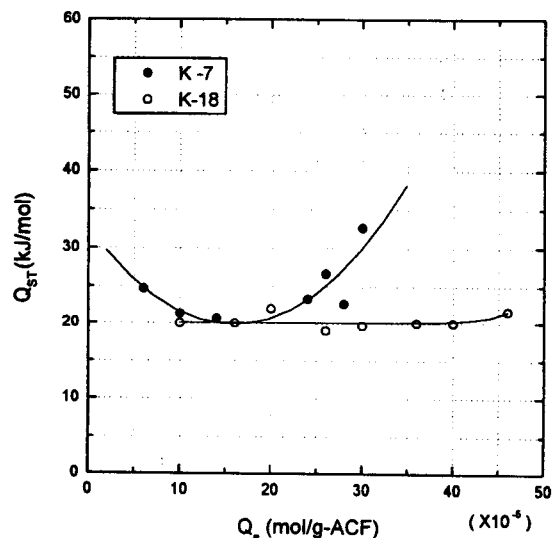


Fig. 7. Isosteric heat of adsorption with the amount of Cr(VI) adsorbed.

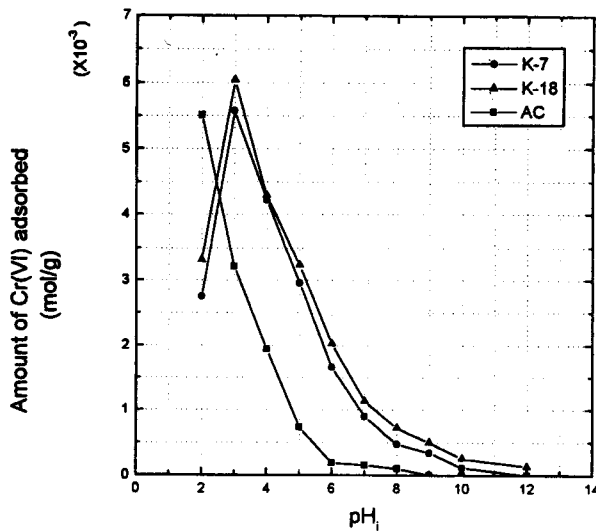


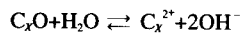
Fig. 8. The amount of Cr(VI) adsorbed with respect to initial pH (pH_i).

를 첨가하고 25 °C에서 24시간 동안 240 cpm으로 교반하면서 수용액의 초기 pH 변화에 대한 흡착량을 계산하였다.

Fig. 8에서와 같이 활성탄소섬유는 산성영역에서 6가 크롬을 효과적으로 흡착하였으며 초기 pH가 감소하여 3.0에 이르기까지 흡착량은 지속적으로 증가하였는데 이와 같은 결과는 Huang[17] 등의 결과와 잘 일치하는 것이다. Huang 등은 무기 전해질의 탄소체에 의한 흡착 공정에서 pH의 영향은 흡착제 제조 온도에 기인하며, 낮은 온도에서 제조한 탄소체 표면은 낮은 pH 영역에서 양의 전하를 띄게 되고, 반대로 고온에서 제조한 탄소체는 음의 전하를 띤다고 하였다[18].

초기 pH 3 이후에 6가 크롬 흡착량은 급격히 감소하였는데, 이는 수용액 상에서의 6가 크롬의 이온 전하와 활성탄소섬유의 표면 전기적 성질 때문으로 분석된다. 즉, 활성탄소섬유의 등전점은 pH 3.0 이므로 pH 3.0 미만에서 활성탄소섬유는 용액내에서 양전하를 띄며 pH 3.0 이상에서는 음전하를 띄게 된다[19]. 따라서 전체 pH 범위에서 음의 전하를 띄는 6가 크롬 수산화물이 활성탄소섬유의 등전점 이하에서는 쿨롱인력이 작용하여 흡착량이 서서히 증가하다가, 활성탄소섬유의 등전점인 pH 3.0에서 최대 흡착량을 보이며 이후 pH가 증가할수록 활성탄소섬유 표면의 음전하 값이 증가하여 정전기적 척력이 커짐에 따라 흡착공정을 방해하여 점차 흡착량이 감소하는 것으로 판단된다.

한편 무기 전해질의 탄소체에 의한 흡착 메커니즘은 Bartell, Miller와 Frumkin[20-22] 등에 의하여 처음으로 보고되었는데, Frumkin은 활성탄 표면에 존재하는 C_xO나 C_xO₂ 등의 작용기들은 중성이나 염기성 수용액에서 아래의 메커니즘에 의해 물분자를 산화시킨다고 하였다.



or



(1) 식에 의하면 수산화이온이 생성됨으로써 용액의 pH가 증가한다. 따라서 활성탄소섬유에 의한 크롬 흡착에서도 같은 메커니즘의 반응이 발생하여 용액의 평형 pH가 증가하는지를 확인할 필요가 있다. Fig. 9는 활성탄소섬유에 의하여 6가 크롬 수용액으로부터 크롬을 흡착하고 평형에 이른 후의 pH 변화량(ΔpH=pH_e-pH_i)을 측정하여 초기 pH(=pH_i)에 대하여 도식한 것이다. 그림으로부터 활성탄소

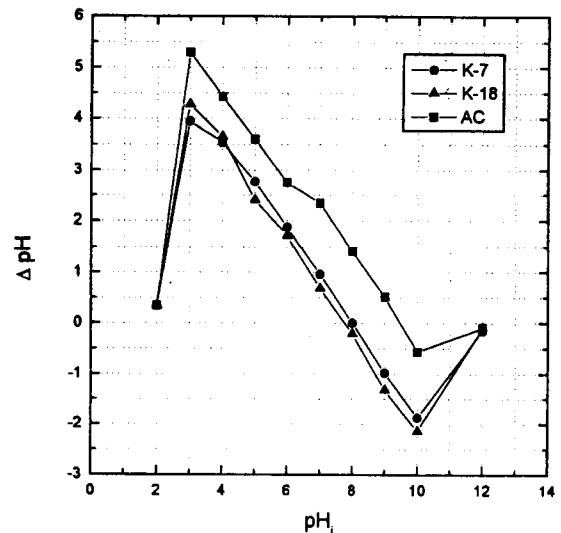
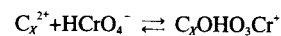


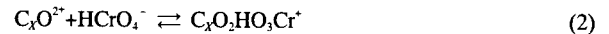
Fig. 9. pH difference between initial and equilibrium state in the presence of ACFs and AC(ΔpH=pH_e-pH_i).

섬유에 의한 흡착 평형 후 확실히 용액의 pH 증가를 확인할 수 있었다. 이것은 활성탄소섬유도 다른 탄소체와 마찬가지로 크롬 수용액에서 산소함유 관능기가 물분자를 산화시켜 수산화 이온을 생성함을 뜻한다.

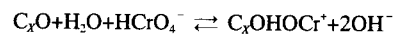
Huang[17] 등은 6가 크롬이 중성과 산성 pH 영역에서 bichromate(HCrO₄⁻)의 상태로 존재한다고 하였으므로 본 실험에서는 이 bichromate(HCrO₄⁻)와 활성탄소섬유 사이에 다음과 같은 반응식을 제시할 수 있다.



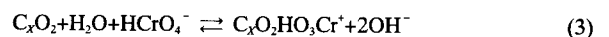
or



(1) 식과 (2) 식을 조합하면 전체 반응식을 얻을 수 있다. 따라서 흡착된 bichromate 몰 당 최대 2mol의 수산화 이온이 생성된다고 말할 수 있다.



or



그러므로 흡착이 완료된 후 평형 pH 값은 초기 pH 보다 증가한다.

활성탄소섬유와 활성탄에 의한 6가 크롬 흡착량을 수용액의 초기 pH를 기준으로 비교해 볼 때 활성탄소섬유는 pH 3에서 가장 높은 흡착량을 보인 반면 활성탄에 의한 흡착은 pH가 낮아질수록 점점 더 많은 흡착량을 보였다.

화학적 성질이 유사한 활성탄소섬유의 경우 K-18이 K-7에 비해 비표면적이 거의 2배 이상 넓음에도 불구하고 흡착량에서 거의 동일한 양을 보인 반면, K-7 보다 비표면적이 넓은 DY-AC는 흡착이 잘 되는 산성영역에서는 K-7에 2배 이상의 흡착량을 보임으로써 탄소체에 의한 크롬의 흡착은 비표면적 등의 구조적 성질보다는 흡착제의 표면 관능기에 의한 화학적 성질에 의해 좌우된다고 할 수 있겠다.

4. 결 론

활성탄소섬유의 구조적·화학적 특성을 조사하고 활성탄소섬유에 의하여 수용액에서 0.75×10⁻³~10⁻² mol/l 농도의 6가 크롬 흡착

에 대한 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 활성탄소섬유는 대부분 미세공(7-10Å)이 발달된 기공구조를 가지며, 표면에 phenol기, carboxyl기 등의 산소함유 관능기가 존재하였는데, 이러한 구조적·화학적 특성이 폐액 중 6가 크롬의 흡착에 크게 기여하는 것으로 판단된다.

(2) 활성탄소섬유는 동일한 비표면적을 갖는 활성탄에 비하여 흡착속도와 흡착용량면에서 각각 150배, 2배 이상 높았으며, 이와 같은 결과는 각각 탄소체 흡착제의 기공 구조특성 차이와 표면에 존재하는 관능기의 차이에 기인하는 것으로 보인다.

(3) 활성탄소섬유에 의한 6가 크롬의 흡착은 수용액의 pH에 크게 영향을 받았다. 6가 크롬은 수용액의 초기 pH 3.0에서 bichromate(HCrO_4^-) 이온형태로 98%가 흡착되었고, 흡착평형에 이르면 수용액의 pH가 증가함으로써 표면화학적반응이 발생함을 알 수 있었다. 또한 수화된 bichromate(HCrO_4^-) 이온과 활성탄소섬유 표면에 형성된 산소함유관능기 사이의 흡착은 이온교환 메커니즘에 의해 진행되는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Son, J. S.: "환경관계법규", 도서출판 일진사(1992).
2. Lee, D. W.: Master Thesis, Chungnam Nat. Univ., Taejon, Korea (1991).
3. Lee, D. W., Lee, J. K., Rhee, B. S. and Ryu, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **27**, 777(1989).
4. Ryu, S. K., Ko, K. R., Kim, Y. O. and Jin, H. K.: *in proceeding of KICHe*(1991).
5. Ryu, S. K., Ko, K. R., Kim, Y. O. and Park, Y. T.: *HWAHAK KONGHAK*, **30**, 47(1992).
6. Brunauer, S., Emmett, P. and Teller, E.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 309(1938).
7. Lippens, B. C. and de Boer, J. H.: *J. Catalysis*, **4**, 319(1965).
8. Lee, K. W. and Ryun, T. K.: "Application of UV-Vis Absorption Spectro-photometry", KSRI-ET-46(1982).
9. Ryu, S. K.: *High Temperature-High Pressure*, **22**, 345(1990).
10. Skoda, A., Kawazoe, K. and Suzuki, M.: *J. Chem. Eng.(Jap.)*, **20**, 2(1987).
11. Rodriguez-Reinso, F., Martinez, J. M. and Burguette, C. P.: *J. Phys. Chem.*, **91**, 515(1987).
12. Utrilla, J. R., Toledo, I. B., Garcia, M. A. F. and Castilla, C. M.: *Carbon*, **32**, 93(1994).
13. Simth, R. N. and Young, D. A.: *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2280 (1966).
14. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W.: "Surface and Colloid Science", Wiley Inter-science(1976).
15. McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P.: "Unit Operation of Chemical Engineering", 4th ed., McGraw-Hill, Inc., 1985.
16. Neely, J. W. and Isacoff, E. G.: "Carbonaceous Adsorbents for the Treatment of Ground and Surface Waters", Marcel Dekker, Inc., N. Y. & Basel(1982).
17. Huang, C. P. and Wu, M. H.: *J. Water Poll. Control Fed.*, **47**, 2437(1975).
18. Young, G. J. and Chessick, J. J.: *J. Phys. Chem.*, **60**, 394(1956).
19. Jung, C. H.: Ph. D. Thesis, Chungnam Nat. Univ., Taejon, Korea (1994).
20. Bartell, F. E. and Miller, E. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **44**, 1866 (1922).
21. Bartell, F. E. and Miller, E. J.: *J. Amer. Chem. Soc.*, **45**, 1106 (1923).
22. Frumkin, A.: *Kolloid Z.(Ger.)*, **51**, 123(1930).