

수용액내 유기물질의 제거를 위한 활성탄소섬유의 화학적 표면처리

김한상, 유승곤
충남대학교 공과대학 화학공학과

Chemical treatment of Activated Carbon Fibers for the removal of organic compounds in Aqueous solution

Han-Sang Kim, Seung-Kon Ryu

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-go, Daejeon, 305-764, Korea

1. 서론

오염된 수질을 개선하기 위한 여러 처리방법들이 제시되었지만 그 중 흡착처리기술은 가장 효과적, 경제적 방법중의 하나이다[1~2]. 근래에 소개된 활성탄소섬유(Activated Carbon Fiber)는 균일한 미세공의 발달과 이들 미세공들이 서로 관통되어 있는 구조적 특성으로 저분자 유기물질의 흡착용량이 크고 흡착속도가 매우 크며 흡착저항이 거의 없는 장점이 있다. 그러나 물속에 녹아 있는 분자량이 큰 유기물질의 흡착과 촉매의 담체로 이용하기에는 적절하지 못한 결점이 있다. 이러한 결점을 보완하기 위하여 최근에는 활성탄소섬유에 다양한 관능기를 부여하여 유기물 흡착의 선택성 및 흡착능력을 증가시키는 연구가 관심을 불러일으키고 있다[3]. 본 연구는 수용액내 유기물질의 효과적 제거를 목적으로 활성탄소섬유를 화학적으로 약품처리한 후 이들의 비표면적과 미세공도 변화, 표면작용기 그룹 변화, 수용액 내에서의 pH 변화에 따른 등전점과 zeta potential의 변화를 관찰하였으며, 유기물질 흡착의 지표가 되는 메틸렌블루, 페놀의 흡착특성을 관찰하였다.

2. 실험

부직포 활성탄소섬유(KF-1500, 1614m²/g, TOYOBO Co)의 화학적 표면처리는 농도가 다른 HNO₃, NaOH 용액이 담겨있는 비커에 ACF 부직포를 넣고 상온에서 교반속도와 처리시간을 달리 하면서 실시하였다. 활성탄소섬유가 강산과 강알칼리에 대해 안정한지를 알기 위해 표면처리 기간동안 용액의 pH를 측정하였으며, 표면처리가 끝나면 증류수로 24시간 세척한 후 120℃ 24시간 건조하였다. 이들의 작용기 그룹, 비표면적과 미세공도가 potentiometer, BET비표면적 측정장치로 측정되었고, 표면산도가 Beohm의 방법[4]에 의하여 측정되었다. Phenol과 methylene blue의 액상흡착 실험은 회분식으로 수행하였다. 즉, 500ml 플라스크에 일정량(g)의 활성탄소섬유를 넣고 이것에 일정농도(mg/l)의 phenol과 methylene blue 용액을 가한 후 25℃에서 시간변화에 따른 phenol과 methylene blue 용액의 농도변화를 측정하였다. 등온흡착실험은 250ml 삼각플라스크에 일정량의 ACF를 취하고 각기 다른 농도의 phenol 용액을 가한 후 25℃ 항온에서 24시간 교반하여 평형농도에 도달시킨 후 액상에서의 phenol의 농도변화로부터 활성탄소섬유의 흡착농도를 다음 식에 의하여 구하였다.

$$q = V_1(C_0 - C) / M$$

여기에서 q는 평형에 있어서의 활성탄소섬유내의 흡착질의 농도(mg/g), V₁은 가해진 용액량(l), C₀는 용액의 초기농도, C는 용액의 평형농도, M은 ACF(g)을 나타낸다. 용액의 농도

는 용액을 여과지로 거른 후 UV-VIS Recording Spectrophotometer(UV-2401PC, SHIMADZU)를 사용하여 특정파장(Phenol 269nm, Methylene Blue 665nm)에서 흡광도를 측정하여 검량선을 구한 후 이를 이용하여 용액의 농도를 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

화학약품의 농도를 달리하면서 표면처리한 결과 1M HNO₃와 1M NaOH가 가장 좋은 처리 농도이었다. Fig.1은 활성탄소섬유의 내약품성을 측정한 결과를 나타내었다. 1M HNO₃와 1M NaOH 용액에서 일주일동안 체류하였어도 활성탄소섬유는 용액의 pH의 변화는 무시할 만 하였다. 따라서 활성탄소섬유는 강산과 강알칼리에서 매우 안정함을 알 수 있었다. Table.1에 화학적 표면처리된 활성탄소섬유의 비표면적과 미세공도를 나타내었다. Table.1을 보면 활성탄소섬유(KF-1500)의 경우 주로 미세공으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 그러나 산·염기로 처리한 활성탄소섬유는 비표면적이 감소하였고 이러한 결과는 비표면적의 감소율을 감안할 때 염기로 처리한 섬유보다 산으로 처리한 활성탄소섬유에서 더 확실하게 나타났다. 비표면적의 감소는 화학적 표면처리에 의하여 생긴 작용기들이 미세공 틈의 active site에서 발달하여 미세공을 막았기 때문으로 판단된다. Table.2는 화학적 표면처리된 활성탄소섬유의 표면산도를 나타낸 것으로 처리전 총 산도 0.850meq/g에서 염기로 처리한 경우는 총 산도는 0.680meq/g으로 감소하였고 산으로 처리한 경우는 2.230meq/g으로 처리전보다 2.6배 증가하였다. 특히 산으로 처리한 경우 lactone 기와 phenol 기는 약 2배 증가하였고 carboxyl 기는 0.044meq/g에서 0.785meq/g으로 약 17.8배 증가하였다. Table.3에는 흡착제로 사용한 phenol과 methylene blue의 물성에 대하여 정리하였다. 표에서와 같이 methylene blue는 phenol에 비하여 큰 분자량과 큰 크기를 갖는 구조로 이루어진 물질이다. Fig.2는 수용액의 pH변화에 대한 표면처리 활성탄소섬유의 등전점 및 zeta potential 변화를 보인 것이다. 그림으로부터 화학적 처리하지 않은 ACF는 등전점이 pH 3.0이고 pH가 증가함에 따라 zeta potential이 -30mV이하로 커지나 질산으로 처리하면 등전점이 pH 2.5, NaOH로 처리하면 등전점이 pH 2.1로 변하고 zeta potential도 -30mV이상으로 감소되었다. 이는 화학적처리에 의한 ACF의 표면 관능기의 변화를 알 수 있다. Fig.3은 표면처리 ACF의 phenol 흡착을 보인 것으로 처리한 ACF가 처리전보다 흡착능력이 증가함을 알 수 있다. 특히 HNO₃-ACF의 흡착능력의 증가가 보이는데 이는 표면 관능기의 도입으로 물리흡착과 동시에 화학흡착이 일어났을 것으로 생각된다. Fig.4는 phenol의 흡착등온곡선을 보인 것으로 평형농도 35mg/l 이하에서는 화학적 표면처리 ACF의 흡착능력이 우수하나 이상에서는 다소 감소하였는데 이는 높은 농도에서는 도입된 관능기에 의한 화학흡착보다 물리흡착이 우세하게 일어난다고 판단되어진다. Fig.5는 표면처리 ACF의 methylene blue 흡착을 보인 것으로 화학적 표면처리 ACF가 Fig.4의 phenol흡착보다 훨씬 우수한 흡착능력을 보였는데 이는 분자량이 큰 methylene blue의 화학흡착이 일어났음을 알 수 있다. Fig.6은 methylene blue의 흡착등온선을 보인 것으로 표면처리한 ACF의 흡착능력이 우수함을 보여준다. 즉 거대분자의 흡착과 선택적인 흡착을 위하여 활성탄소섬유를 화학적 처리하여 표면관능기의 도입이 필요하다는 것을 알 수 있었다.

4. 참고문헌

- [1]. V. R. Deitz, "Summary of workshop D-adsorbent carbon: structure, preparation and application to gaseous systems" *Carbon*, **25**, 155 (1987)
- [2]. K. H. Radeke, "Inferences on the mechanism of adsorption in supramicroporous carbons from potential calculations for noble gas adsorption", *Carbon*, **24**, 236 (1986)
- [3]. J. W. Shim, S.K. Ryu, *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 903 (1988)
- [4]. Boehm HP, *Advan. Catal.*, **16**, 179 (1966)

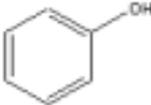
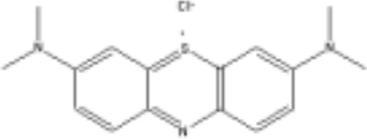
Table.1 Characterization of chemically treated ACFs.

ACF	S _{BET} (m ² /g)	V _t (cc/g)	V _m (cc/g)	Aver.pore dia.(Å)
KF-1500	1614	1.06	0.83	14
KF-1500-HNO ₃	1315	0.80	0.57	17
KF-1500-NaOH	1460	0.82	0.59	15

Table.2 Surface acidity of chemically treated ACFs.

ACF	Functional group(meq/g)			Total acidity (meq/g)
	Carboxyl	Lactone	Phenol	
KF-1500	0.044	0.487	0.314	0.850
KF-1500-HNO ₃	0.785	0.816	0.633	2.230
KF-1500-NaOH	0.012	0.542	0.125	0.680

Table.3 Properties of Adsorbate.

Compound	Formula	Formula weight	Size (nm)	Structure
Phenol	C ₆ H ₆ O	94.1128	0.8×0.8×0.5	
Methylene blue (MB)	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS	319.87	1.6×0.8×0.47	

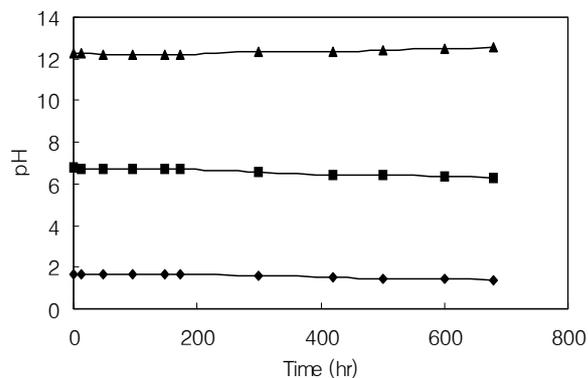


Fig.1 Stability of ACF in base and acid solution at 40°C, 100rpm.

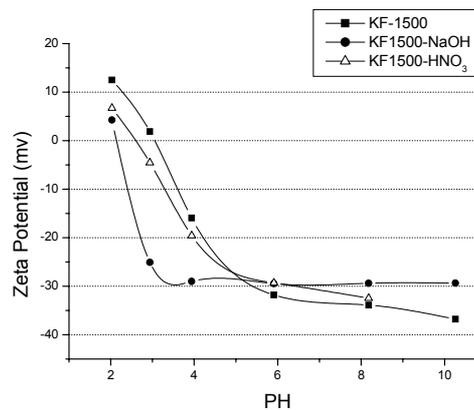


Fig.2 Zeta potential of ACFs.

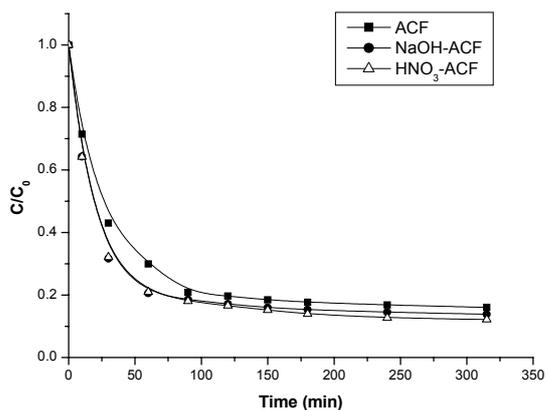


Fig.3 Concentration profile of phenol on chemical treated ACFs.

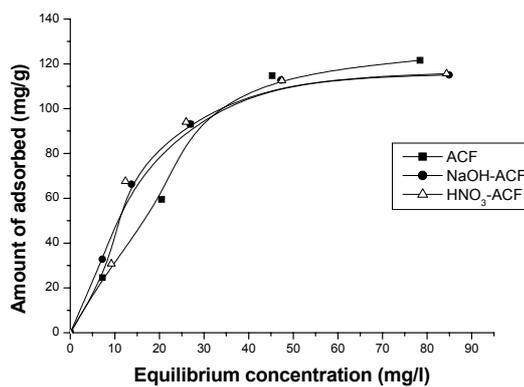


Fig.4 Adsorption isotherms of phenol on chemical treated ACFs.

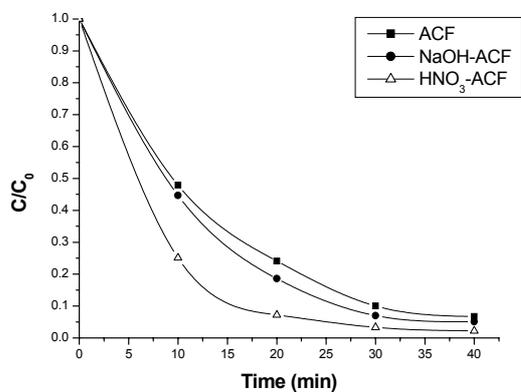


Fig.5 Concentration profile of methylene blue on chemical treated ACFs.

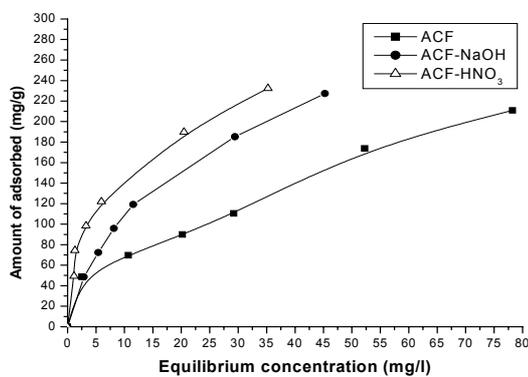


Fig.6 Adsorption isotherms of methylene blue on chemical treated ACFs.