

## 오존처리가 활성탄소의 Cr(VI) 흡착특성에 미치는 영향

박수진<sup>†</sup> · 김병주\*

인하대학교 화학과

402-751 인천시 남구 용현동 253

\*과학기술연합대학원대학교 청정화학 및 생물과

305-333 대전시 유성구 어은동 52

(2006년 5월 26일 접수, 2006년 8월 16일 채택)

## Influence of Ozone Treatment on Cr(VI) Adsorption of Activated Carbon

Soo-Jin Park<sup>†</sup> and Byung-Joo Kim\*

Dept. of Chemistry, Inha Univ., 253, Yonghyun-dong, Nam-gu, Incheon 402-751, Korea

Dept. of Green Chemistry & Environmental Biotechnology, Univ. of Science & Technology,

52, Eoeun-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-333, Korea

(Received 26 May 2006; accepted 16 August 2006)

### 요 약

본 연구에서는 다양한 조건에서 기체상태의 오존처리된 활성탄소를 이용하여 수용액 상태에서의 Cr(VI)의 흡착특성에 대하여 고찰하였다. 오존처리된 활성탄소의 표면특성의 변화는 pH, 산도-염기도, FT-IR을 이용하였으며, N<sub>2</sub>/77K 등온 흡착특성은 BET식, Boer의 *t*-plot, 그리고 Horvath-Kawazoe의 slit pore model을 이용하여 확인하였다. 또한, 총 Cr의 흡착량은 ICP-AES를 이용하여 확인하였다. 실험 결과, 오존처리는 활성탄소의 표면에 산소를 함유한 극성 관능기를 증가시켰으며, 이로 표면산도 또한 증가되었다. 한편, 오존처리의 영향으로 보이는 활성탄소의 비표면적과 미세기공 부피의 감소가 관찰되었지만, 활성탄소의 총 Cr 흡착량은 오존처리 시간이 증가할수록 비례적으로 증가하였다. 이는 활성탄소의 Cr 흡착특성이 비표면적보다 상대적으로 표면에 형성된 극성 관능기의 영향을 크게 받는 것으로 판단된다.

**Abstract** – In this paper, the Cr(VI) adsorption behaviors of activated carbons (ACs) treated by various ozone treatment conditions were studied. The surface properties of the ACs studied were determined by pH, acid-base, and FT-IR measurements. N<sub>2</sub> adsorption isotherm characteristics at 77K were confirmed by BET equation, Boer's *t*-plot method, and Horvath-Kawazoe's slit pore model. Also, the total Cr adsorption amount onto the ACs was measured by ICP-AES. As a result, the ozone treatment led to an increase of oxygen-containing polar functional groups and total acidity as well. Meanwhile, the specific surface areas or micropore volumes were slightly decreased after the ozone treatment due to the micropore filling or blocking. Nevertheless, the total Cr adsorption of ACs was increased with increasing of the ozone treatment time, attributed to the good interaction between Cr ions and polar functional groups on the ACs.

Key words: Activated Carbons, Ozone Treatment, Cr(VI) Adsorption, Oxygen-Containing Functional Groups, Microstructure

### 1. 서 론

산업이 급속도로 발전함에 따라 자연환경 문제가 심각하게 대두되고 있는 가운데, 특히 수질오염은 전반적인 생태계를 위협하는 중요한 문제라 할 수 있다. 이 중 공장폐수나 생활하수 속에 존재하는 중금속은 일반적으로 비중이 4.0 이상인 금속을 말하며 자연적으로 분해되는 기간이 상당히 길기 때문에 중금속으로 오염된 대기, 수질, 토양은 자연환경에 지속적으로 존재하게 된다. 중금속으로 오염된 지역에서 생육 또는 재배된 동·식물의 체내에서 상대적으로 높

은 중금속 함량이 검출되며, 이를 지속적으로 섭취한 사람은 높은 중금속을 혈액에 함유하게 된다.

이러한 중금속들 중의 하나로써, 1982년에 국제 암 연구센터(international agency for research on cancer; IARC)에 의해 중요한 염색체 이상을 야기시키고 DNA 전사과정을 유발하여 강력한 발암물질로 규정된 Cr(VI)은 산업 하수, 전해도금, 무두질한 가죽, 섬유 산업과 같은 대부분 일상적이고 중요한 수원으로부터 발견된다. 이러한 수원으로부터 검출되는 Cr(VI)의 농도는, 지표수로 배출되는 Cr(VI)의 허용 기준치 농도인 0.1 mg/l 혹은 식수의 허용 기준치 농도인 0.05 mg/[l] 보다 더 많은 수십에서 수백 mg/l의 범위에 이르고 알려져 있다[2]. 또한, 모든 Cr 화합물은 유독성이고 적은양의

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: sjpark@inha.ac.kr

경우 Cr(III)가 보다 Cr(VI)가 높은 독성을 보이거나 다량의 Cr에 오랜 기간 노출되면 Cr(III)과 Cr(VI)은 거의 같은 정도의 유독성을 보이며, Cr(VI)은 수용액 상태에서는 높은 용해도를 갖지 않기 때문에 Cr(III)보다 더 독성이 심하다고 알려져 있다[3, 4]. 이러한 문제를 해결하기 위해서 일반적으로 환원, 이온 교환, 증발 탈수법, 화학적 침전 그리고 다양한 흡착제, 즉 활성탄소, 실리카겔, 석영, 혹은 수화된 금속 산화물 등을 이용한 흡착실험들이 수행되고 있다[5-8].

활성탄소는 다양한 세공구조를 지닌 탄소로서 사용한 물질의 종류, 활성화의 과정 그리고 활성화의 정도 등과 같은 고유한 방법으로 제조되어 넓은 범위의 비표면적과 세공의 크기 및 구조를 형성하여 사용목적에 따라 다양하게 연구되어 왔다. 특히 활성탄소(activated carbons; ACs)는 큰 비표면적과 미세기공의 발달로 인하여 흡착능력과 흡착속도가 뛰어나면서도 경제적이며 환경 친화적인 측면에서도 또한 유리하여 오래 전부터 대표적인 흡착제로 사용되어 왔다.

Mohanty[9]는  $ZnCl_2$ 로 활성화된 다공성 탄소를 이용하여 비표면적과 Cr(IV) 흡착거동 특성과의 관계를 고찰하였으며, Lyubchik[10]는 biomass로부터 합성한 활성탄을 이용하여 Cr(III) 흡착특성 및 흡착동역학에 대한 고찰을 하였다. 근래에 기체 또는 액체 혼합물의 선택적 흡착 기능성 개발에 관심이 높아지고 있는 가운데, 그 중 중금속 이온의 선택적 흡착에 있어 흡착에 영향을 미치는 미세기공, 표면의 극성 및 표면의 산소 관능기 등과 같은 인자들을 표면처리를 통하여 제어하려는 시도를 다수 진행하고 있다[11].

한편, 오존 표면처리는 비용이 적게 들고 다루기가 쉬우며, 연속 공정에 유리한 방법으로 알려져 있으며, 표면처리가 기체의 확산에 의해 진행되므로 복잡한 형태의 표면에 균일하게 처리할 수 있는다는 장점으로 인하여 다양한 연구가 수행되고 있다[12-14]. 더불어 처리 후 남은 오존은 공기중에서 급속하게 환원되어 산소로 변환되는 즉, 오염물이 전혀 남지 않는 친환경적 공법이다. 또한 오존의 농도변화 및 생성량의 변화가 매우 자유롭게 때문에 원하는 표면처리 농도를 정하게 될 경우 공정 제어가 다른 액상 및 기상 처리등에 비해 용이하다 할 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 오존처리 시간에 따른 활성탄소의 비표면적과 미세기공 부피 등과 같은 구조적 변화 및 표면특성의 변화를 고찰하였으며, 이러한 변화가 수용액 상에서 Cr(VI) 흡착을 통하여 오존처리가 활성탄소의 흡착능력에 어떠한 영향을 미치는지 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시료 및 오존처리

본 실험에서 사용한 활성탄소는 코코넛게 다공성 흡착제로  $4 \times 8$  mesh 크기의 (주)한일그린텍에서 제조하였으며, 그에 대한 물성을 Table 1에 나타내었다. 먼저 처리하지 않은 활성탄소를 Soxhlet 장

Table 1. The characteristics of activated carbons used in this work

Properties	Activated Carbons
Total moisture (%)	> 5
Ash (%)	> 4
Hardness (%)	< 95
Bulk density ( $g/cm^3$ )	0.45 ~ 0.50

치를 이용하여 아세톤으로 2시간 동안 세척하여 불순물을 제거하였고 다시 증류수에 2~3회 세척하여 24시간 동안  $120^\circ C$ 의 진공오븐에서 건조하여 준비하였다.

오존 표면처리는 불순물이 제거된 활성탄소를 유리 boat에 담아 오존처리장치(LAB-2B, Ozonia Korea Co., LTD)에 연결된 반응기에 넣고, 이 때 발생되는 오존량은  $8 g/h$ , 오존 농도를  $23 mg/L$ 로 고정시킨 후, 활성탄소의 표면처리 시간을 0, 10, 30 그리고 60분으로 변화시켜 기상으로 오존처리를 행하였고 각각의 시료를 O-0, O-10, O-30 그리고 O-60 ACs로 명명하였다.

### 2-2. 표면 pH 및 산-염기도 측정

ASTM D3838에 준하여 건조된 활성탄소 약  $0.5 g$ 에 증류수  $20 ml$ 를 가하여 12시간 이상 상온에서 진탕하여 그 용액을 membrane filter( $0.45 \mu m$ , Nylon)로 여과하여 상등액의 pH를 MP-220 pH Meter로 측정하였다. 그리고 Boehm의 선택 중화법[15]을 이용하여, 각각의 시료 표면에 형성된 산소 화합물에 의한 표면 산도와 염기도를 측정하였다.

### 2-3. 활성탄소의 표면특성 및 기공구조

오존처리된 활성탄소의 표면 관능기의 변화를 확인하기 위하여 FT-IR 분광기(Hatmann & Brawn Model Bomen MB 102)를 이용하여 분석을 실시하였다.

기공분석을 위해서는 각 시료들은 573K에서 잔류 압력을  $10^{-3}$  torr 이하로 유지한 상태로 약 5~6시간 동안 탈기시킨 후, ASAP 2010(Micromeritics Co.)을 이용하여 77K에서 상대압력( $P/P_0$ )에 따른  $N_2$  기체의 흡착량을 측정하였다. Brunauer-Emmett-Teller 식을 이용하여, 등온 흡착으로부터 BET 표면적을 계산하였고[16], De Boer와 Lippens의  $t$ -plot method를 이용하여 미세기공의 부피를 계산하였으며[17], Horvath-Kawazoe slit pore model을 이용하여 기공 크기 분포를 결정하였다[18].

### 2-4. Cr(VI) 흡착특성

Cr(VI) 용액은  $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ 를 증류수에 넣고 질소로 purging 하면서 실온에서 교반하여 제조하였으며, 흡착량을 제거 위해 약 100 ml의 Cr 용액에  $0.5 g$ 의 활성탄을 넣고 실험하였다. 초기 Cr(VI) 용액의 농도는 5 ppm으로 조절하여 흡착속도를 결정하였으며, Cr(VI)의 흡착량은 용액의 pH에 크게 영향을 받기 때문에[19-21] 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 이용하여 pH를 3으로 조절하였다. 용액중의 Cr(VI)의 농도는 유도결합 플라즈마 발광광도법(jobin-yvon ultima-C inductively coupled plasma-atomic emission spectrometer; ICP-AES)을 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 표면 성질

오존처리 시간에 따른 활성탄소의 pH 및 산-염기도의 변화를 Table 2에 나타내었다. 결과에 나타난 바와 같이 미처리 활성탄소의 경우 pH는 약염기성에 가까운 중성을 나타내었으며, 이는 활성탄소가 고온에서 제조됨에 따라 표면에 산성을 나타내는 관능기는 주로 기화되고, 염기성을 나타내는 극성관능기들이 형성되기 때문이다[22]. 이러한 활성탄소를 기체상태의 오존처리한 경우, pH와 염기도

Table 2. pH and acid-base values of the activated carbons studied

Specimens	pH	Acid value (meq/g)	Base value (meq/g)
As-received	7.84 ± 0.3	110	210
O-10 ACs	7.42 ± 0.3	140	190
O-30 ACs	6.79 ± 0.3	250	120
O-60 ACs	6.03 ± 0.3	380	70

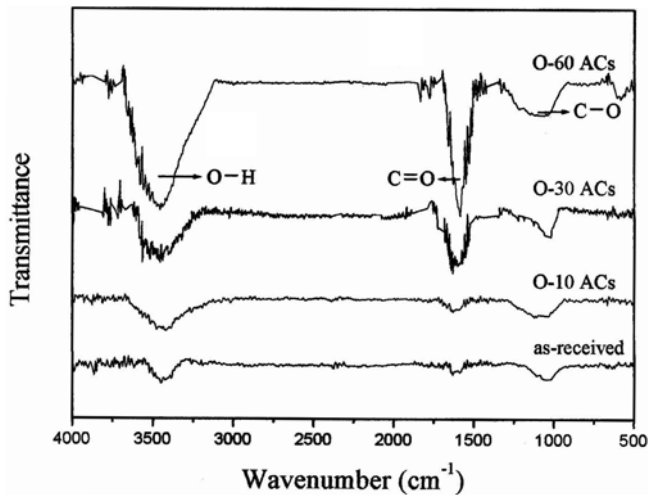


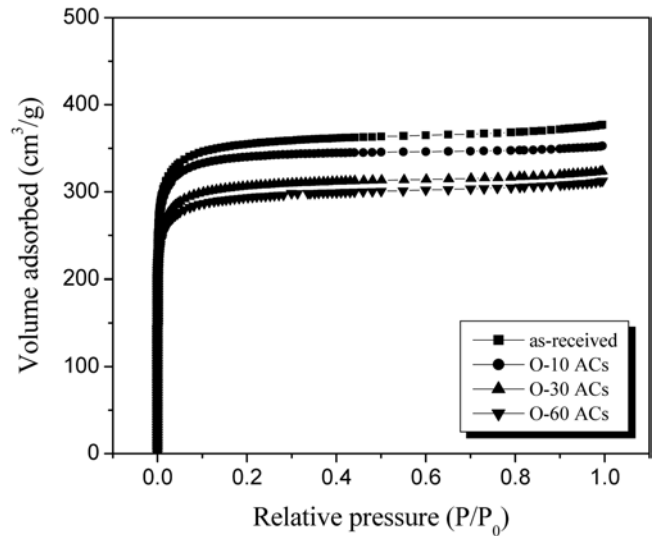
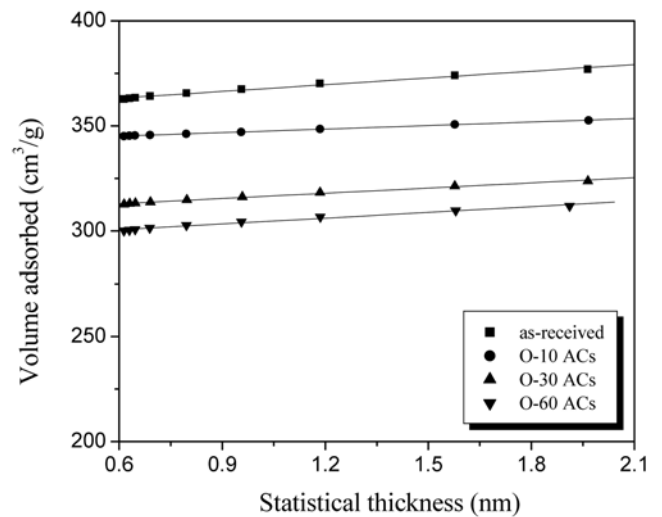
Fig. 1. FT-IR spectra of the activated carbons studied as a function of ozone treatment time.

는 오존처리 시간이 증가함에 따라 각각  $R^2 = 0.990$  및  $0.996$ 의 상관계수 값을 나타내며 반비례적으로 감소하는 반면, 산도는  $R^2 = 0.974$ 의 상관계수 값을 보이며 비례적으로 증가함을 확인 되었다. 이는 활성탄소에 기상의 오존처리 시 비교적 bonding energy가 약한 최 외각 C-H 결합 또는 다수 존재하는 C-C 결합이 끊어지면서 새롭게 산소를 포함하는 산성 관능기가 대량 도입되기 때문이며, 이 과정에서 기존의 염기성을 나타내던 극성 관능기의 경우 강산성인 오존과의 반응에 의해 중화되어 전체적인 염기도 값은 점차적으로 감소되는 것으로 판단된다[23, 24].

오존처리 후 활성탄소 표면 관능기의 변화를 FT-IR을 통해 관찰하였으며, 이를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이  $3,600\sim 3,200\text{ cm}^{-1}$  범위에서 O-H 그룹의 신축진동 피크의 세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한,  $1,800\sim 1,500\text{ cm}^{-1}$  사이에서는 C=O 신축 진동 피크를,  $1,200\sim 1,000\text{ cm}^{-1}$  사이에서는 C-O 신축 진동 피크를 관찰할 수 있었으며, 이는 오존처리로 인해 활성탄소 표면에 산소를 함유한 관능기가 도입되었기 때문으로 관찰되며[25], 오존처리 시간이 증가함에 따라 오존과 활성탄소의 반응빈도의 증가에 따른 관능기의 형성이 보다 활성화되었기 때문으로 판단된다.

### 3-2. 활성탄소의 기공구조

오존처리한 활성탄소들의 기공구조 변화를 살펴보기 위하여  $10^{-6}\sim 10^0$ 의 상대압력에서  $\text{N}_2$  흡착량을 측정하여 등온 흡착곡선을 구하였으며, Fig. 2에 활성탄소의  $\text{N}_2$  등온 흡착곡선을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 미처리 활성탄소와 오존처리한 활성탄소들의  $\text{N}_2$  등온 흡착곡선은 모두 낮은 상대압력에서 매우 급속하게 상

Fig. 2.  $\text{N}_2/77\text{K}$  adsorption isotherms of the activated carbons studied as a function of ozone treatment time.Fig. 3.  $t$ -plot of the activated carbons studied as a function of ozone treatment time.

승한 후, 상대압력을 높여도 흡착량이 더 이상 증가하지 않고 흡착 평형에 도달함으로써 BET 분류 중 미세기공의 발달을 볼 수 있는 Langmuir 등온선의 형태인 Type I 임을 확인할 수 있었다[26]. 그리고 고압 평형부의 기울기는 미처리 활성탄소와 오존처리한 활성탄소 모두에서 거의 수평을 보였으며, 동일한 상대압력에서의 전체 흡착량은 오존처리 시간이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 Fig. 1의 결과에서, 활성탄소 표면에 산소를 함유한 관능기 양이 증가하여 활성탄소의 미세기공의 벽이 부분적으로 etching 되어 기공이 넓어지는 현상 또는 관능기 형성에 따른 협미세기공(sub-micropores)의 기공 채움 또는 폐쇄 등과 같은 기공의 변화 때문에 미세기공 부피 및 비표면적이 감소하는 것으로 판단된다[27].

Fig. 3은 오존처리한 활성탄소의 미세기공 부피를  $t$ -plot으로 나타낸 것이다. 중기공에서 모세관 응축의 존재 확인과 미세기공의 존재 및 그 부피를 계산하기 위하여 무기공의 표준 흡착제로부터 얻

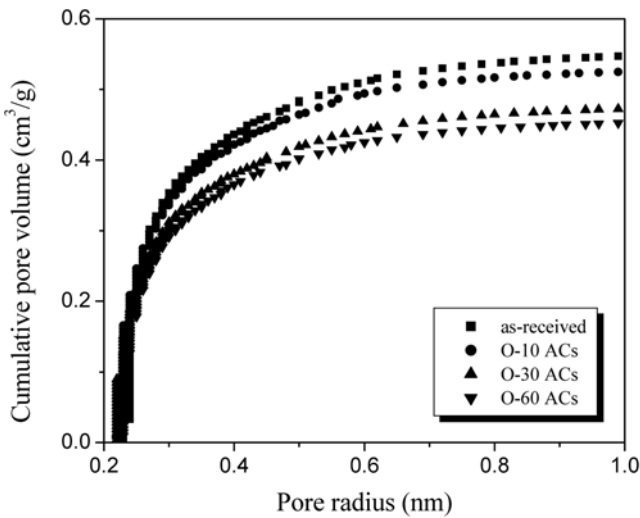


Fig. 4. Cumulative pore size distributions of the activated carbons studied as a function of ozone treatment time.

은 등온 흡착곡선과 실제 시료의 등온 흡착곡선을 비교하여 미세기공의 부피를 계산하는 방법으로, De Boer와 Lippens[17]가 제안한 *t*-plot method는, 시료의 상대압력(*P/P*<sub>0</sub>)에 따른 흡착량을 구한 후 시료의 흡착량을 *t*의 함수(statistical thickness)로 re-plot하여 *y*축에 대한 외삽값을 구하고 외삽하여 얻은 *y* 절편값(기체흡착 부피)에 밀도전환요소(density conversion factor) 값 0.001547을 곱하여 미세기공의 부피를 계산하였다. 이렇게 구한 각 시료들의 미세기공 부피는 오존처리 시간에 따라 각 시료의 미세기공 부피가 감소함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 Horvath-Kawazoe의 slit pore model을 이용하여 기공크기 분포를 구한 것이다. 활성탄소의 기공은 대부분 10 °C 이하의 반지름을 가지는 미세기공으로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 오존처리된 활성탄소의 미세기공 부피가 미처리 활성탄소에 비하여 감소하는 경향을 확인하였고 반지름이 약 3 °C 이하의 크기를 가지는 기공에서는 오존처리가 N<sub>2</sub> 흡착량에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 또한, 3~10 °C 범위의 기공에서는 모든 활성탄소에서 반지름의 증가에 따라 흡착량이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 3~10 °C 범위의 기공이 활성탄소의 표면을 오존처리함으로써 기공의 일부가 etching 또는 폐쇄되어 흡착량이 감소하는 것으로 판단된다.

Table 3은 Fig. 2의 등온 흡착곡선으로부터 BET법을 이용한 활성탄소의 비표면적, 미세기공 부피, 전체기공 부피 그리고 전체기공에 대한 미세기공의 비율 등을 나타낸 것이다. Table 3에서 보는 바

Table 3. Microstructure properties of the activated carbons studied

	<i>S</i> <sub>BET</sub> <sup>a</sup>	<i>V</i> <sub>M</sub> <sup>b</sup>	<i>V</i> <sub>T</sub> <sup>c</sup>	<i>F</i> <sub>M</sub> <sup>d</sup>
As-received	1339	0.476	0.503	94.6
O-10 ACs	1288	0.467	0.498	93.8
O-30 ACs	1163	0.456	0.491	92.9
O-60 ACs	980	0.416	0.468	88.9

<sup>a</sup>BET surface area (m<sup>2</sup>/g), <sup>b</sup>Micropore volume (cm<sup>3</sup>/g), <sup>c</sup>Total pore volume (cm<sup>3</sup>/g), <sup>d</sup>Fraction of micropore (%)

와 같이 BET 비표면적은 오존처리에 의해 감소하였고, 전체 기공에 대한 미세기공의 비율로부터 각 시료 모두 대부분 미세기공으로 구성되어 있으나 오존처리에 의해 미세기공의 비율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 활성탄소 표면이 오존처리에 의해 etching 또는 기공폐쇄로 인해 미세기공의 비율이 감소한 것으로 판단된다.

### 3-3. Cr 흡착특성

오존처리에 의한 활성탄소의 표면성질과 기공구조 변화가 Cr(VI)의 흡착에 미치는 영향을 고찰하였다. Park[28]은 흡착제의 흡착성질에 영향을 미치는 요인은 흡착제의 기공크기와 비표면적, 그리고 세공도와 같은 구조적 특성뿐만 아니라 흡착제의 표면에 존재하는 관능기의 종류 및 양도 포함한다고 보고한 바가 있다. 또한, Hung과 Stumm 등[29]은 Cr(VI)의 흡착 모델을 제시한 바 있는데, 이 모델의 개념에 따라, chromate 종과 고체 활성탄소 표면의 관능기들 사이에서 가능한 반응들은 다음 식 (1)과 (2)로 나타낼 수 있다.

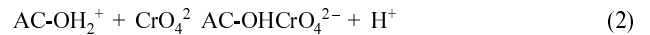
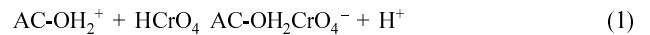


Fig. 5는 초기 농도 5 ppm에서, 오존처리한 활성탄소의 반응시간에 따른 총 Cr 흡착량을 나타낸 결과이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 미처리 활성탄소를 포함한 모든 활성탄소에서 총 Cr 흡착량은 용액과의 반응시간이 길어질수록 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 미처리 활성탄소를 이용한 총 Cr의 흡착은 흡착제 자체가 가지고 있는 기공구조와 자연 표면산화층에 의한 것이라 할 수 있으며, 대부분이 기공구조에 의한 것이라 판단된다. 또한, 미처리 활성탄소보다 오존처리한 활성탄소의 총 Cr 흡착량이 증가함을 알 수 있었으며 이는 오존처리에 의해 표면에 다수 형성된 -OH 그룹 및 기존의 C-C 그룹의 절단에 따른 새롭게 도입된 최외각 C-H 그룹들이 electron acceptor의 역할을 하여 높은 electron donor 특성을 가지는 수용액상의 Cr(IV) 이온(HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup> 또는 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>, pH 2~6 범위에서)과의 결합력이 큰 쪽으로 증가되었기 때문으로 판단된다.

한편 일부 Cr(VI) 이온들은 잘 알려진 바와 같이 높은 산성용액

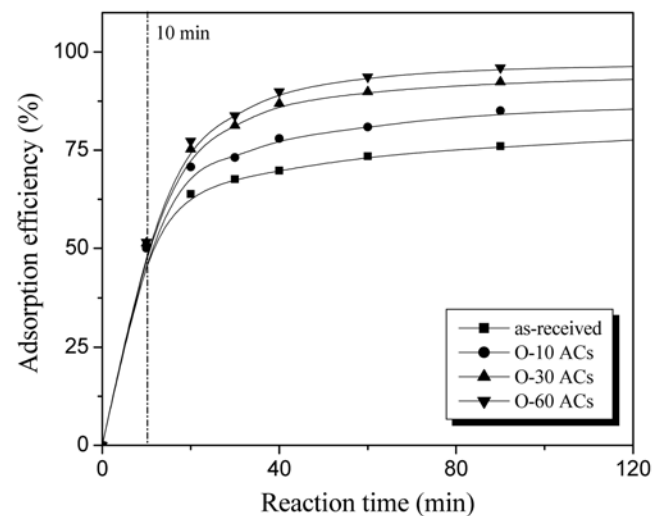


Fig. 5. Adsorption behaviors of Cr onto the activated carbons studied as a function of ozone treatment time.

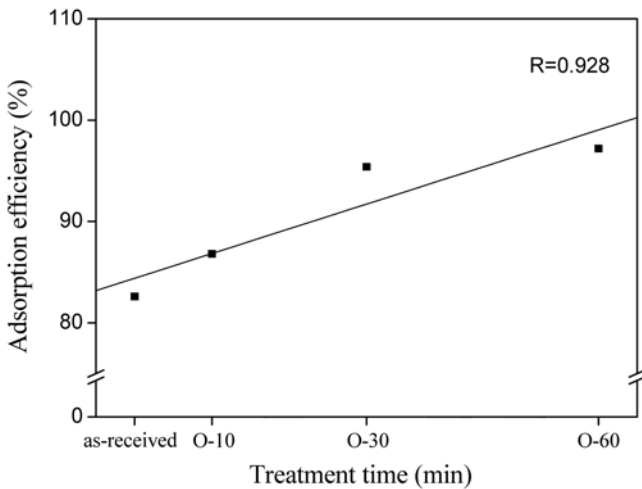


Fig. 6. Dependence of Cr(VI) adsorption efficiency of the activated carbons studied as a function of ozone treatment time. (R: coefficient of regression).

에서 환원되어 Cr(III)로 일부 전이되었을 것으로 판단되며, Cr(III)의 경우 수용액 상태에서 강한 electron acceptor 역할을 하여, 활성탄소 표면에 도입된 carbonyl groups과의 반응에 의해 높은 제거 효율을 보였을 것으로 생각된다. 또한 이러한 Cr(III)가의 생성은 전체 Cr(VI) 농도 감소에도 영향을 미쳤을 것이며, 이러한 현상이 총 Cr 흡착량의 변화추이로 나타났을 것으로 판단된다.

일반적으로 활성탄소는 고온에서 제조되는 특성 때문에 표면에 electron-donor 또는 acceptor 역할을 하는 극성관능기의 양이 무척이나 적은 재료이다. 때문에 수용액 중에서 음이온이 되는 Cr(VI) 및 양이온이 되는 Cr(III)와 같은 극성 물질의 흡착에는 무척 어려움이 따른다. 본 실험의 결과로부터 오존처리된 활성탄은 -OH, C=O, COOH와 같은 극성을 가지는 관능기들이 대량 도입되는 것을 확인 하였으며, 이러한 극성 관능기가 도입된 재료는 극성-극성 interaction에 의해 수용액 중에서 극성을 띠는 Cr(VI) 및 전이된 Cr(III) 이온 모두에게 미처리 샘플보다 높은 흡착량을 보이는 것이 확인되었다.

오존처리 시간에 따른 활성탄소와 총 Cr 흡착량의 의존성을 Fig. 6에 나타내었다. 기울기를 구하기 위하여 fit linear를 한 결과, 상관계수는 약 0.928을 나타내었으며, 오존처리 시간에 대하여 총 Cr 흡착량은 비례하여 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 오존처리로 인해 활성탄소의 비표면적과 미세기공 부피가 감소하더라도, 활성탄소에 도입된 산소를 함유한 관능기의 증가가 총 Cr 흡착성능에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

오존처리를 통하여 활성탄소의 표면구조의 관능기의 변화를 살펴 보았으며, 활성탄소의 변화된 구조 및 표면특성이 Cr(VI) 흡착에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 오존처리 결과, 산-염기도와 FT-IR의 결과를 통해 활성탄소의 표면에 산소를 함유한 산성 관능기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 오존처리 시간이 증가할수록 기공이 etching 또는 폐쇄되어 활성탄소의 비표면적과 미세기공

부피가 감소하는 경향을 나타내었다. 하지만, 활성탄소의 Cr 흡착실험에서는 오존처리를 함으로써 증가된 산소를 함유한 관능기가 Cr과의 흡착반응에 관여하여 활성탄소의 총 Cr 흡착량이 증가하는 현상을 확인할 수 있었다. 이 결과를 통하여 Cr 이온의 선택적 흡착성능은 표면 기공구조뿐 만 아니라 표면의 관능기적 성질에도 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. EPA (Environmental Protection Agency), EPA/625/5-90/025, EPA/625/4-89/023, Cincinnati, US (1990).
2. Patterson, J. W., *Industrial Wastewater Treatment Technology*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, London, 95-120(1985).
3. Selvaraj, K., Manomani, K. and Pattabhi, S., "Removal of Hexavalent Chromium Using Distillery Sludge", *Biores. Technol.*, **89**(2), 207-211(2003).
4. Babel, S. and Kurniawan, T. A., "Cr(VI) Removal from Synthetic Wastewater Using Coconut Shell Charcoal and Commercial Activated Carbon Modified with Oxidizing Agents and/or Chitosan", *Chemosphere*, **54**(7), 951-967(2004).
5. Tseng, H., Wey, M., Liang, Y. and Chen, K., "Catalytic Removal of SO<sub>2</sub>, NO, and HCl from Incineration Flue Gas over Activated Carbon-supported Metal Oxides", *Carbon*, **41**(1), 39-42(2003).
6. Benito, Y. and Ruiz, M. L., "Reverse Osmosis Applied to Metal Finishing Wastewater", *Desalination*, **142**(3), 229-234(2002).
7. Babel, S. and Kurniawan, T. A., "Low-cost Adsorbents for Heavy Metal Uptake from Contaminated Water", *J. Hazard. Mater.*, **97**(1-3), 219-243(2003).
8. Genç, Ö., Arpa, Ç., Bayramoğlu, G., Arica, M. Y. and Bektaş, S., "Selective Recovery of Mercury by Prionic Brown MX 5BR Immobilized Polyhydroxyethylmethacrylate/Chitosan Composite Membranes", *Hydrometallurgy*, **67**(1-3), 53-62(2002).
9. Mohanty, K., Jha, M., Meikap, B. C. and Biswas, M. N., "Removal of Chromium (IV) from Dilute Aqueous Solutions by Activated Carbon Developed from Terminalia Arjuna Nuts Activated with Zinc Chloride", *Chem. Engin. Sci.*, **60**(11), 3049-3059 (2005)
10. Lyubchik, S. I., Lyubchik, A. I., Galushko, O. L., Tikhonova, L. P., Vital, J., Fonseca I. M., and Lyubchik, S. B., "Kinetics the Thermodynamics of the Cr(III) Adsorption on the Activated Carbon from Co-mingled Wastes", *Colloids Surf. A*, **242**(1-3), 151-158 (2004).
11. Park, S. J., Park, B. J. and Ryu, S. K., "Electrochemical Treatment on Activated Carbon Fibers for Increasing the Amount and Rate of Cr(VI) Adsorption", *Carbon*, **37**(8), 1223-1226(1999).
12. Ton-That, C. Teare, D. O. H., Campbell, P. A. and Bradley, R. J., "Surface Characterization of Ultraviolet-ozone Treated PET Using Atomic Force Microscopy and X-ray Photoelectron Spectroscopy", *Surf. Sci.*, **433-435**, 278-282(1999).
13. Ko, Y. G., Kim, Y. H., Park, K. D., Lee, H. J., Lee, W. K., Park, H. D., Kim, S. H., Lee, G. S. and Ahn, D. J., "Immobilization of Poly(ethylene glycol) or Its Sulfonate onto Polymer Surface by Ozone Oxidation", *Biomaterials*, **22**(15), 2115-2123(2001).
14. Fu, X., Lu, W. and Chung, D. D. L., "Ozone Treatment of Carbon Fiber for Reinforcing Cement", *Carbon*, **36**(9), 1337-1345 (1998).

15. Boehm, H. P., "Chemical Identification of Surface Groups"; *Adv. Catal.*, **16**, 179-287(1966).
16. Brunauer, S., Emmett, P. H. and Teller, E., "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers"; *J. Am. Chem. Soc.*, **60**(2), 309-319 (1938).
17. De Boer, J. H., Linppen, B. G., Plas, P. and van Zonder, G. J., "Studies on Pore Systems in Catalysts: VII. Description of the Pore Dimensions of Carbon Blacks by the *t* Method"; *J. Catal.*, **4**(6), 649-653(1965).
18. Horvath, G. and Kawazoe, K., "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve"; *J. Chem. Eng. Jpn.*, **16**(6), 470-477(1983).
19. Cotton, F. A., Wilkinson, H. and Murillo, C. A., in: *Advanced Inorganic chemistry*, Wiley, New York, 150-210(2004).
20. Cimino, G., Passerini, A. and Toscano, G., "Removal of Toxic Cations and Cr(VI) from Aqueous Solution by Hazelnut Shell"; *Water Res.*, **34**(11), 2955-2962(2000).
21. Garg, V. K., Gupta, R., Kumar, R. and Gupta, R. K., "Adsorption of Chromium from Aqueous Solution on Treated Sawdust"; *Biores. Technol.*, **92**(1), 79-81(2004).
22. Park, S. J. and Kim, K. D., "Adsorption Behaviors of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on Chemically Surface-treated Activated Carbons"; *J. Colloid Interface Sci.*, **212**(1), 186-189(1999).
23. Wagner, C. K., Riggs, W. M., Davis, L. E. and Moulder, J. F., *Handbook of X-ray Photoelectron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. Norwalk, 50-110(1979).
24. Park, S. J. and Jung, W. Y., "Effect of KOH Activation on the Formation of Oxygen Structure in Activated Carbons Synthesized from Polymeric Precursor"; *J. Colloid Interface Sci.*, **250**(1), 93-98(2002).
25. Utrilla, J. R. and Polo, M. S., "Adsorption of Cr(III) on Ozonised Activated Carbon. Importance of C $\pi$ -cation Interactions"; *Water Res.*, **37**(14), 3335-3340(2003).
26. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., *Adsorption, surface Area, and Porosity*, Academic press, London, 50-100(1982).
27. Park, S. J., Jang, Y. S., Shim, J. W. and Ryu, S. K., "Studies on Pore Structures and Surface Functional Groups of Pitch-based Activated Carbon Fibers"; *J. Colloid Interface Sci.*, **260**(2), 259-264 (2003).
28. Park, S. J., in J. P. Hsu(Ed.), *Interfacial Forces and Fields: Theory and Applications*, Marcel Dekker, New York, 385-440(1999).
29. Huang, C. P. and Stumm, W., "Specific Adsorption of Cations on Hydrous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"; *J. Colloid Interface Sci.*, **43**(2), 409-420(1973).