

## 論 文

## 설유상활성탄소를 이용한 Humic Acid 공존시 폐놀의 흡착특성에 관한 연구

### —A Study on the Adsorption Characteristics of Phenol in the presence of Humic Acid Using Activated Carbon Fiber—

탁성제\* · 서성원\*\* · 김성순\*\*\* · 김진만\*\*\*\*

Seong-Jae Tak\* · Seong-Wen Seo\*\* · Seong-Sun Kim\*\*\* · Jin-Man Kim\*\*\*\*

#### Abstract

Recently, our circumstances are threatened by an accident that leakage of underground storage tank and illegal dumping of synthetic organic compounds at chemical plants and many treatment methods, Activated carbon adsorption, Ozonization, Membrane filtration and Photocatalytic oxidation, are developed to remove such a synthetic organic compounds.

And it has reported that Activated carbon adsorption have a great removal efficiency to nondegradable matters and organic compounds which have a high molecular weight.

Comparing with other adsorbents, Activated carbon adsorption have a worse efficiency when ad · desorption speed is low. Thus improved type of adsorbents was invented and one of those is Activated Carbon Filter.

The purpose of this study was getting information about adsorption characteristic of phenol which can be applied Activated Carbon Fiber and Granular Activated Carbon.

In detail, With comparing removal characteristics of phenol in the presence Humic Acid using Activated Carbon Fiber(ACF) and Granular Activated Carbon(GAC), it is to certify an effective application of Activated Carbon Fiber. At the range of this study, Batch test, Isotherm adsorption test and Factorial analysis, following conclusion were obtained from the results of this study. Batch test was carried to know time of adsorption equilibrium. In this study about time of adsorption equilibrium by

\*세계대학 토목환경시스템과 조교수

\*\*인하대학교 환경공학과 Post-Doc

\*\*\*중앙대학교 건설환경공학과 교수

\*\*\*\*현대건설(주) 토목설계실

ACF was faster than GAC's, for developed micropore of ACF. From the result of phenol adsorption test, High removal rate of adsorption is shown at pH 5. The result of Isotherm adsorption test, it has represented that the Freundlich's isotherm is most suitable one in others, that a ACF's adsorption capacity is more excellent than GAC's. Adsorption of phenol exiting humic acid is decreased getting raised humic acid concentration. Since ACF's micropore is developed at this time, an effect of high molecular humic acid is lower. Factorial analysis was carried to know about Main effect which was injection dosage of adsorbent in the range of this study.

## 1. 서 론

최근 하천·호수 등 공공 용수역의 수질오염이 가중되고 있는 가운데 과거와는 달리 오염물질의 종류가 다양해지고 있는 양상을 보이고 있어 기존의 정수처리방식으로는 만족할 만한 처리효과를 기대하기가 어려운 실정에 있다.

따라서 일반정수처리방식이 아닌 특수정수처리 즉, 고도정수처리방식의 도입이 진행되고 있으며 고도정수처리방식으로는 활성탄처리, 오존처리, 막분리, 광촉매, 고급산화법 등이 있는데, 이중 분자량이 큰 유기물 및 난분해성 물질의 흡착제거에는 활성탄처리방식이 대부분 적용되고 있다.

丹保憲仁(1993) 등은 휴민질 공존하에서 미량 유해성분의 활성탄 흡착특성에 관한 연구결과, 두 물질간의 경쟁흡착에 의한 미량유해성분의 흡착용량이 휴민질의 흡착평형농도가 증가할수록 감소한다고 보고하였으며, Jodellah(1985) 등은 Humic Acid와 THM(Trihalomethane) 전구물질의 제거를 위한 활성탄 흡착실험결과로 Humic Acid를 활성탄으로 흡착했을 경우, THM생성능이 미처리수의 THM생성능보다 약 35%정도 감소하였다고 보고하고 있다. 이상과 같은 연구결과로부터 수중의 용해성 미량 유기물의 활성탄 흡착제거시 흡착능과 경제성 측면에서 다른 흡착제보다 우수한 것으로 알려져 있다.

그러나 기존의 활성탄은 흡·탈착속도가 느린 단점으로 인하여, 이러한 단점을 보완할수

있는 새로운 형태의 흡착제가 개발되고 있는데, 그 중의 하나가 섬유상활성탄이다.

정수처리분야에서 이제까지 연구되어진 섬유상 활성탄소의 적용사례는 다음과 같다.

Sakoda(1986)(1987)(1991) 등은 섬유상활성탄을 이용하여 지하수중의 THM과 TCE, PCE의 제거효율을 입상활성탄과 비교하여 우수한 것으로 보고하였으며, Hopman(1995) 등은 농약제거시 공존물질인 자연유기물질이 어떤 영향을 미치는지를 조사하여 섬유상활성탄이 입상활성탄보다 평형농도에 있어 10이상 높은 흡착능을 갖는다는 것을 보고하였다.

본 연구에서는 흡착제로서 입상활성탄과 섬유상활성탄을 이용하여 이들의 휴민산 공존하에서 폐놀의 제거특성을 비교, 검토함으로써 폐놀제거에 대한 섬유상활성탄의 효과적인 적용여부를 알아보기 위한 것이다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1 실험재료

본 실험에서 사용한 섬유상활성탄은 Felt상의 일본 Kuraray Chemical社 제품이며, 입상활성탄은 국내외에서 상용되고 있는 석탄계의 CALGON F-400 활성탄으로, 그 특성은 <표-1>과 같다.

한편 피흡착제로는 일본의 Junsei Chemical Co. 제품의 폐놀과 미국의 Aldrich Chemical Ltd. 제품의 Humic Acid(Sodium Salt)를 사용하였다.

폐놀의 Stock Solution은 1,000ppm의 농도

表 1. 입상활성탄과 섬유상활성탄의 특성

종류 항목	CALGON (F-400)	Osaka gas (A-10)
재료	석탄계 입상활성탄	핏치계 섬유상활성탄
충진밀도 (g/ml)	1.3	—
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	1,200	1,200
총세공용적 (ml/g)	0.94	0.60
요오드흡착력 (mg/g)	1,050	1,200
MB탈색력 (ml/g)	250	130

表 2. 폐놀과 Humic Acid의 특성

Formula	Phenol	Humic Acid
Formula Weight	94.1	1,188
Specific gravity (20°C)	1.073	-
Melting point(°C)	40.9	300.0
Boiling point(°C)	181.75	-

로 제조한 후 휘발 및 생분해되는 것을 방지하기 위해 BOD항온기에서 4°C로 보관하였으며, 매 실험마다 초기 농도로 회석하여 사용하였다. Humic Acid는 수용성이기 때문에 알카리제에 의한 pH조정을 하지 않고 직접 중류수에 용해시켜 1,000ppm의 Humic Acid 수용액을 보존 원액으로 사용하였다.

이 Humic Acid를 중류수로 회석하여 5, 15, 30ppm의 세종류의 흡착실험용 원수를 조제하였다.

실험에 사용한 폐놀과 Humic Acid의 특성은 표 2와 같다.

## 2.2 실험방법

### 1) 회분실험

100mg/l의 폐놀용액 250ml를 500ml용량의 시험관에 정확히 분취한후, 여기에 각각 활성탄 500mg, 섬유상활성탄소 300mg을 평량하여

넣고 휘산방지를 위하여 알루미늄호일로 완전히 밀봉하였다. 보정을 위해 활성탄을 넣지 않은 Blank와 함께 Shaker에서 70회/분의 속도로 교반시켰으며, 시간당 흡착량과 흡착평형시간을 알아보기 위해 일정시간마다 시료를 10ml씩 채취한후, Blank에 의해 보정한 값으로부터 시간에 따른 농도변화관계를 구하였다.

### 2) 등온흡착실험

등온흡착식의 결정은 Bottle point method (1991)에 의해 실시하였다. 시료는 100ppm의 폐놀용액을 회석 제조한 후, 110ml용량의 비이커에 활성탄 주입농도(5, 15, 30ppm)를 달리 하여 등온흡착실험을 실시하였다. 입상활성탄 소와 섬유상활성탄소를 0~0.5g을 정확히 채취한후 각 용량의 비이커를 알루미늄호일로 완전히 밀봉한 후, 이것을 Shaker로 충분히 교반하여 흡착평형에 도달하도록 충분한 시간동안 교반시켜 흡착평형에 도달시킨 후, 활성탄을 Glass Microfiber Filter 0.45μm (Whatman International Ltd)로 걸러서 남은 용액을 분석하였다. 또한 흡착시 Humic Acid에 의한 영향을 알아보기 위해 각기 다른 농도 5, 15, 30ppm에서 등온흡착실험을 실시하여 흡착에 미치는 영향을 알아보았다.

### 3) 요인분석실험

요인분석실험은 흡착실험의 인자로 선정한 흡착제 및 흡착제 첨가량과 초기 Humic Acid농도가 폐놀의 제거에 미치는 영향과 인자와 인자사이에 존재하는 상호작용의 영향을 규명하기 위하여 다음 표 3과 같이 각 인자의 수준을 2가지로 변화시켜 분석실험을 실시하였다.

본 실험에서 사용한 인자 A, B, C가 수준 2개를 가질때의 요인분석 방법을 23요인분석이라고 하며, 이때 총 8개의 처리조합을 가질수 있다. 이를 그림 1의 육면체로 나타내었다.

본 실험분석방법으로는 Standard Method의 Direction Method (1992)와 자외선흡광광도법 UV-1201 Spectrophotometer (Shimadzu cop., Japan)를 이용하였다.

Direction Method사용시, 검량선의 작성은 폐놀의 정량분석을 위하여 폐놀이 Blank, 0.1,

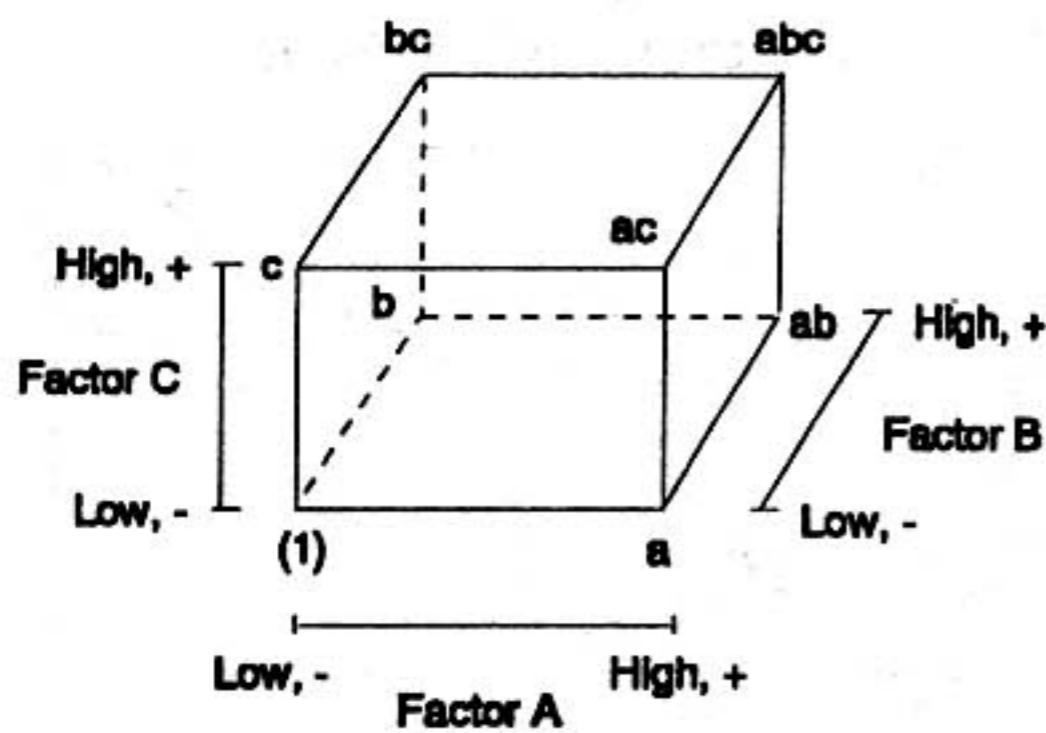


그림 1.  $2^3$  요인분석

0.2, 0.3, 0.4, 0.5ppm 들어 있는 100ml 페놀 표준용액을 준비하여 수용액법에 따라 분석하여 검량선을 얻었다.

자외선흡광도법 UV-1201 Spectrophotometer에서는 260nm에서의 흡광도를 읽어 Humic Acid의 농도를 측정하였으며, Humic Acid의 정량분석을 위하여 Humic Acid를 Blank, 10, 20, 30, 40, 50ppm을 100ml로 회석하여 Spectrophotometer 260nm에서의 흡광도를 읽어 검량선을 작성하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 회분흡착실험결과

회분흡착실험은 페놀의 초기 농도가 100 ppm인 시료수에 섬유상활성탄소와 입상활성탄을 각각 300mg/250ml를 회분식 반응조에 넣어 흡착시킨 후, 반응시간과 잔류농도, 제거율과의 관계를 알아보기 위해 실시되었다.

그림 2와 그림 3에 보인 바와 같이, 섬유상 활성탄소와 입상활성탄의 흡착평형 도달시간은 각각 2시간, 12시간으로 나타났는데, ACF의

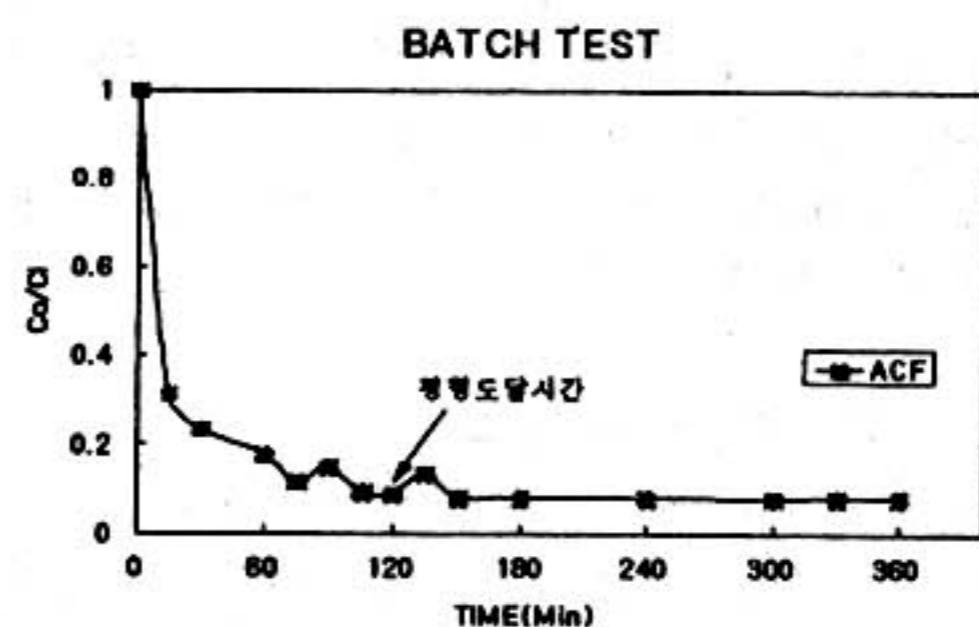


그림 2. 섬유상 활성탄소의 회분실험결과

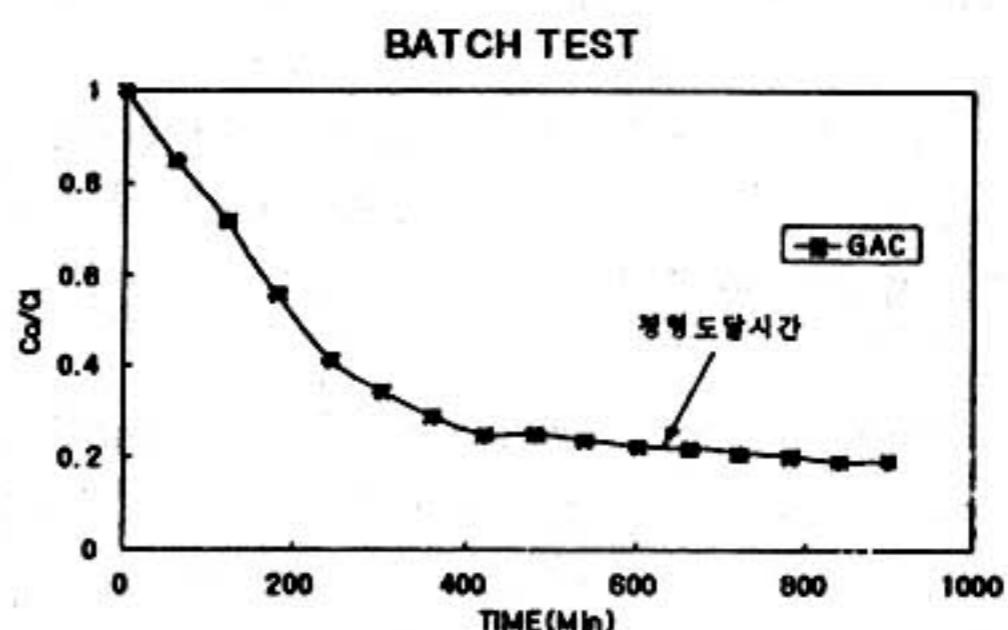


그림 3. 입상활성탄소의 회분실험결과

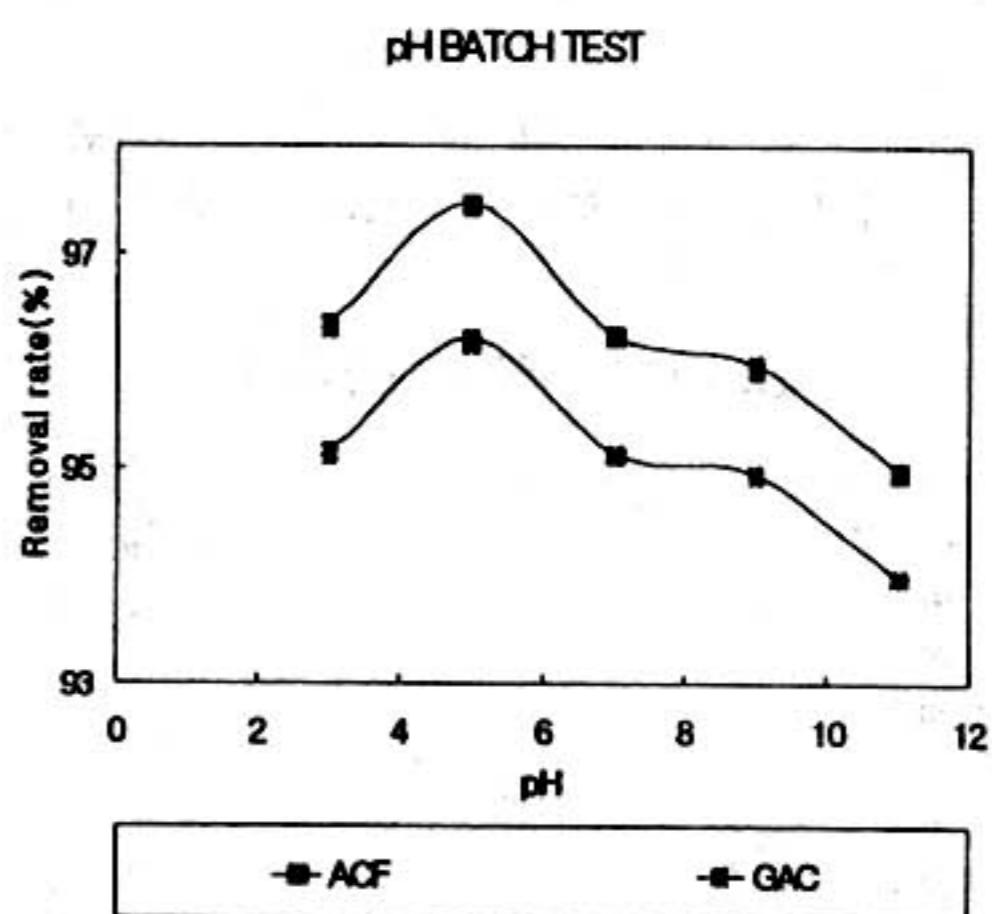


그림 4. pH 변화에 따른 페놀의 제거율

Factor	Treatment level	
Adsorbate	ACF	GAC
Injection Dosage(mg)	100	500
Humic Acid(ppm)	5	30

표 3. 실험범위

흡착속도가 GAC에 비해 훨씬 빠르게 나타난 이유는 ACF가 세공구조가 미세한 Micropore가 많이 존재하기 때문이라고 판단된다.

또한 pH변화에 따른 페놀의 제거율은 그림

4에 보인 바와 같이, 약산성영역인 pH 5 부근에서 가장 제거율이 높은 것으로 나타났는데, 이는 Ward와 Getzen(1970)의 연구결과와 잘 일치하고 있다.

### 3.2 등온흡착실험결과

활성탄의 흡착은 세공분포에 큰 영향을 받는다고 잘 알려져 있다. 본 실험에서는 회분흡착실험으로부터 얻어진 pH 5를 최적치로 선정하여, 이때의 초기 폐놀농도 100ppm 일때의 등온흡착특성을 조사하여 각 흡착식에 적용하여 다음 그림 5, 그림 6과 같이 Plot해 본 결과, 본 실험에서 사용된 흡착제는 모두 Freundlich식과 잘 일치하고 있다는 것을 알 수 있었으며, 계산된 흡착정수와 상관계수는 다음 표 4과 같다.

Freundlich 정수 K는 활성탄의 흡착능력을 나타내는 값으로 평형농도가 1mg/l일 때의 흡착량을 의미한다. 그러므로 이 값이 클수록 활성탄에 흡착된 피흡착물의 양은 많은 것이며, 또 1/N은 활성탄과 피흡착물간의 친화력을 나타내는 것으로, 이 값이 적을 수록 큰 친화력을 가진다.

따라서 표 4에서 보인 바와 같이, K값은 섬유상 활성탄소의 경우 25.713, 입상활성탄의

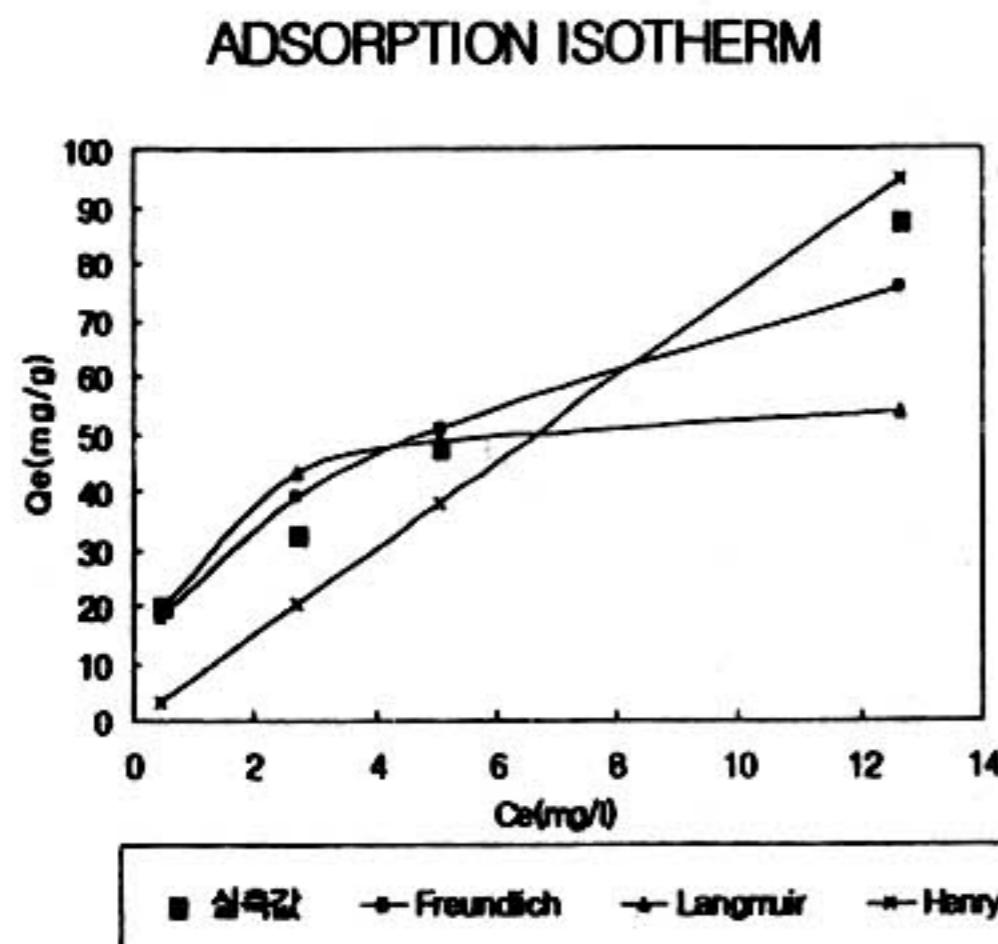


그림 5. 섬유상활성탄소의 등온흡착선

### ADSORPTION ISOTHERM

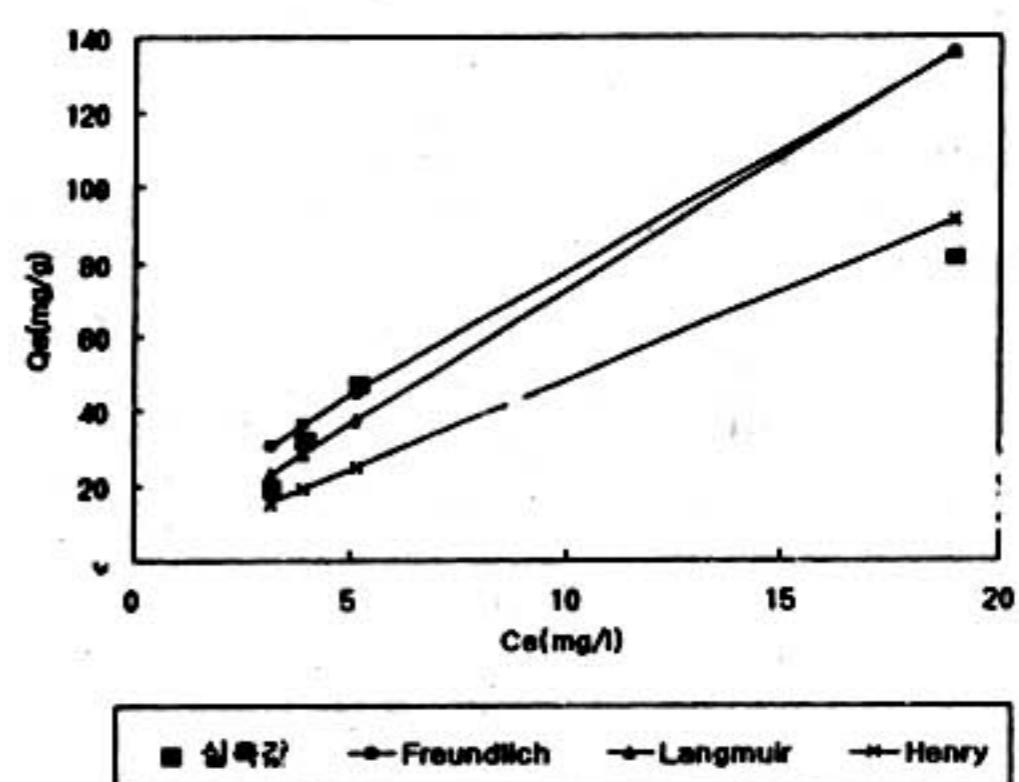


그림 6. 입상활성탄소의 등온흡착선

표 4.  $C_0 = 100\text{ppm}$ 일때 Freundlich, Langmuir상수와 상관도

	ACF	GAC
<b>Freundlich</b>		
K	25.713	11.302
1/N	0.4335	0.6994
상관도	0.9417	0.8437
<b>Langmuir</b>		
1/ab	0.0156	0.01396
1/a	0.0174	0.0008
상관도	0.8351	0.8636

경우는 11.302로 나타났으며, ACF가 GAC에 비해 흡착능력이 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 섬유상활성탄이 GAC에 비해 상대적으로 비표면적이 크고, Micropore가 발달되어 있기 때문이라 판단된다.

### 3.3 Humic Acid에 의한 影響

폐놀의 흡착시 공존물질로 Humic Acid를 첨가할 경우 흡착에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해 5, 15, 30ppm의 Humic Acid를 사용하여 등온흡착실험을 실시한 결과, 다음 <표 5와 같다.

그림 7과 그림 8에 나타난 바와같이, Humic Acid의 농도가 증가함에 따라 폐놀의 흡착능력

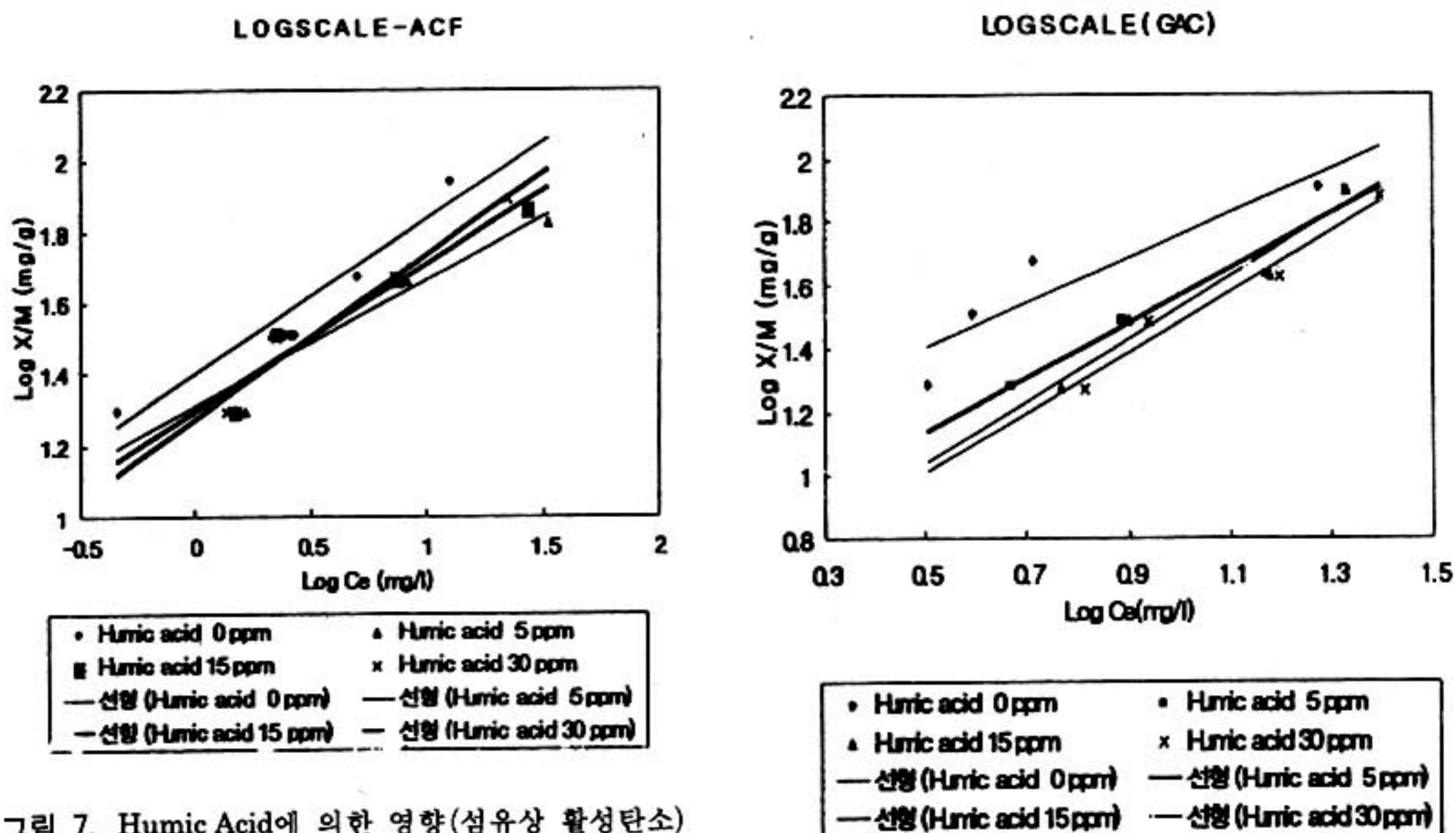


그림 7. Humic Acid에 의한 영향(섬유상 활성탄소)

이 섬유상 활성탄소와 입상활성탄소의 경우 모두 감소하는 경향을 보였는데, 이는 두 물질간의 경쟁흡착에 의한 결과로 볼 수 있다.

또 GAC가 ACF에 비해 흡착능이 현저하게 감소하는 경향을 보였는데 이는 고분자인 Humic Acid가 GAC의 표면을 막아 내부의 미세공에 의한 흡착을 방해하기 때문이라 판단된다.

이에 반하여 ACF는 표면에 Micropore가 발달되어 있어 상대적으로 고분자인 Humic Acid의 영향을 덜 받기 때문에 흡착능의 감소는 적은 편이라고 판단된다.

그림 8. Humic Acid에 의한 영향(입상활성탄소)

### 3.4 요인분석결과

활성탄흡착의 인자로 선택한 3개의 인자(흡착제, 흡착제 주입량, 초기 Humic Acid 농도)가 페놀의 흡착제거에 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위하여 표 6에 나타난것과 같이 각각 인자의 수준이 2가지인 실험을 실시하였고, 이것을 그림 9과 같이 23 요인분석으로 도식하였다. (1994)

표 5. Humic Acid 공존시 ACF와 GAC의 흡착결과

ACF (mg)	0ppm				5ppm				15ppm				30ppm				GAC (mg)	0ppm				5ppm				15ppm				30ppm			
	Ce*	X/M**	Ce	X/M	Ce	X/M	Ce	X/M	Ce	X/M	Ce	X/M	Ce	X/M																			
100	12.63	87.36	33.34	66.60	27.01	72.98	22.37	77.62	100	18.91	81.08	21.45	78.54	21.59	78.40	25.12	74.87	200	5.175	4.413	14.89	42.55	15.24	42.37	15.87	42.06							
200	5.044	47.47	8.261	45.87	7.367	46.31	7.752	46.12	200	3.951	32.01	7.716	30.76	8.012	30.66	8.754	30.41	300	3.217	19.35	4.674	19.06	5.861	18.82	6.528	18.69							
300	2.715	32.42	2.145	32.61	2.263	32.57	2.522	32.49	500	0.460	19.90	1.668	19.66	1.484	19.70	1.373	19.72	500	0.460	19.90	1.668	19.66	1.484	19.70	1.373	19.72							
500	0.460	19.90	1.668	19.66	1.484	19.70	1.373	19.72	500	0.460	19.90	1.668	19.66	1.484	19.70	1.373	19.72	500	0.460	19.90	1.668	19.66	1.484	19.70	1.373	19.72							

\*ppm \*\*mg/g

A . $\frac{[a-(1)+ab-b+ac-c+abc-bc]}{4n}$	$\frac{[66.6-78.546+98.332-95.326+77.627-74.877+98.627-93.471]}{4 \times 1}$	-0.2585
B . $\frac{[b+ab+bc+abc-(1)-a-c-ac]}{4n}$	$\frac{[95.326+98.332+93.471+98.627-78.546+66.6+74.877+77.627]}{4 \times 1}$	-22.028
C . $\frac{[c+ac+bc+abc-(1)-a-b-ab]}{4n}$	$\frac{[74.877+77.627+93.471+98.627-78.546-66.6-95.326-98.332]}{4 \times 1}$	-1.4495
AB . $\frac{[ab+(1)+abc+c-a-b-ac-bc]}{4n}$	$\frac{[78.546+98.332+74.877+98.627-66.6-95.326-77.627-93.471]}{4 \times 1}$	-4.3395
AC . $\frac{[(1)+b+ac+abc-a-ab-c-bc]}{4n}$	$\frac{[78.546+95.326+77.627+98.627-66.6-98.332-74.877-93.471]}{4 \times 1}$	-4.2115
BC . $\frac{[(1)+a+bc+abc-b-ab-c-ac]}{4n}$	$\frac{[78.546+66.6+93.471+98.627-95.326-98.332-74.877-77.627]}{4 \times 1}$	-2.2296
ABC . $\frac{[abc+c-b+a-bc-ab-ac-(1)]}{4n}$	$\frac{[98.627-74.877+95.326+66.6-78.546-98.332-77.627-93.471]}{4 \times 1}$	-3.1365

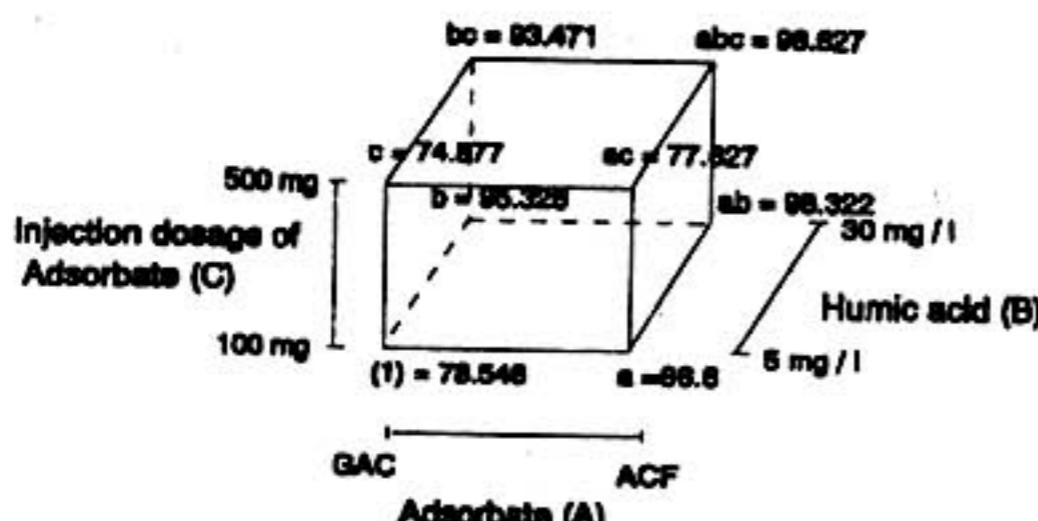


그림 9. 폐놀흡착에 영향을 미치는 인자의 23 요인 분석

그림 9에 표시된 각 처리조합을 이용하여 각각의 인자들에 의한 영향은 다음과 같다.

위의 계산식에 의해 구한 인자 A, B, C의 영향을 살펴보면, 각 인자의 수준변화에 따라 -0.258mg/g, 22.028mg/g, 1.4495mg/g였다. 즉, 인자 B(활성탄 주입량)가 폐놀흡착 제거시 가장 큰 영향을 미친다는 것을 알수 있다. 그

표 6. 폐놀의 흡착제거에 영향을 미치는 3가지 인자의 요인분석

Adsorbate	Humic Acid (mg/l)			
	5	30	5	30
	Injection dosage of Adsorbate (mg)	Injection dosage of Adsorbate (mg)		
	100	500	100	500
GAC (1) = 78.584	c = 74.877	b = 95.326	bc = 93.471	
ACF a = 66.6	ac = 77.627	ab = 98.322	abc = 98.627	

리고 인자간의 상호작용 효과를 살펴보면 AB > AC > ABC > BC 순으로 나타났으며, 인자간의 상호작용 효과가 흡착제와 초기 휴민산농도보다 상대적으로 큰 영향을 미친다는 것을 알수 있다.

#### 4. 결 론

섬유상활성탄소(ACF)의 흡착특성을 알아보기 위하여, 피흡착물질로 폐놀을 이용하여 흡착실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ACF와 GAC과의 흡착평형 도달시간을 알아보기 위해 회분식실험을 실시한 결과, ACF의 경우는 폐놀의 평형흡착 도달시간이 약 2시간, GAC 경우는 약 12시간으로, ACF가 GAC에 비해 흡착속도가 훨씬 빠르게 나타났는데, 이는 ACF의 경우 Micropore가 많기 때문이라고 판단된다.

2. 폐놀 흡착실험결과, pH5인 산성 영역에서 흡착제거율이 가장 높은 것으로 나타났다.

3. 등온흡착실험 결과치를 각각의 등온흡착식에 적용시켜 본 결과, 본 실험결과치는 Freundlich식과 가장 잘 부합하는 것으로 나타났다. 또 이 식으로부터 흡착강도 K를 구해 본 결과, ACF가 25.713, GAC는 11.302로, ACF가 흡착능이 우수하였다. 이 또한 ACF의 Micropore구조에 기인한 것으로 판단된다.

4. Humic Acid의 초기 농도의 변화에 따른 흡착능은 Humic acid의 농도가 증가할 수록 흡

착능이 저하하였는데, 이는 폐놀과의 경쟁흡착에 의한 결과라고 판단된다. 또 GAC가 ACF에 비해 흡착능이 현저하게 감소하는 경향을 보였는데 이는 고분자인 Humic Acid가 GAC의 표면을 막아 내부의 미세공에 의한 흡착을 방해하기 때문이라 생각되며, 이에 반하여 ACF는 표면에 Micropore이 발달되어 있어 상대적으로 고분자인 Humic Acid의 영향을 덜 받기 때문에 흡착능의 감소는 적은 편이었다고 생각된다.

5. 폐놀의 흡착시 가장 큰 영향을 미치는 인자를 알아보기 위하여 요인분석한 결과, 흡착제의 주입량이 가장 큰 영향을 미치는 주효과 (Main effect)였다.

### 참고문헌

1. 丹保憲仁 外3人 “フミン質共存下における微量有害成分の活性炭吸着特性”, 日本水道協会雑誌 62卷1号, pp. 19-29, 1993
2. Jodellah M. Abdullah, “Controlling Trihalomethane Formation Potential by Chemical Treatment and adsorption,” J. AWWA, Vol. 77, p. 95, 1985
3. Sakoda A., et al., “Adsorption of trichloroethylene on Activated carbon fibers,” Water Supply, Vol. 4, pp. 441-449, 1986
4. Sakoda A., et al., “Adsorption of Tri- and Tetra-chloroethylene Aqueous solutions on Activated carbon fibers,” Wat. Res., Vol. 21 No. 6, pp. 717-722, 1987
5. Sakoda A., et al., “Trihalomethane Adsorption on the Activated Carbon Fibers” Wat. Res., Vol. 25 No. 2, pp. 219-225, 1991
6. Hopman R., et al., “Organic Micropollutant removal by Activated carbonfiber filtration,” ISWA Specialized Conference on Advanced Treatment and Integrated Water System Management into the 21st Century Water Osaka' 95, Vol. 2, pp. 185~189, 1995
7. Ward T.M, & F. W Getzen, “Influence of pH on the Adsorption of Aromatic Acids on Activated carbon,” Environmental Science & Technology, Vol. 4 pp. 64-67, 1970
8. Radlsav D. Vldlc et al., “Role of Dissolved Oxygen on the Adsorptive Capacity of Activated Carbon for Synthetic And Natural Organic Matter,” Environmental Science & Technology, Vol 25, pp. 1612-1618, 1991
9. “Direction Method” WPCF., AWWA., Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, 18th Ed., pp. 5~33, 1992
10. Berthouex P. Mac, et al., “Statistics for Environmental Engineers,” Lewis Publishers, pp. 151-160, 1994