

## 폐CDQ 분진을 흡착제로 한 페놀제거특성에 관한 연구

김진화 · 이정민 · 김동수

이화여자대학교 공과대학 환경공학과

(1999년 12월 27일 접수, 2000년 4월 6일 채택)

## A Study on the Removal Characteristics of Phenol Using Waste CDQ Dust as Adsorbent

Jin-Wha Kim · Jung-Min Lee · Dong-Su Kim

*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

### ABSTRACT

The adsorption characteristics of phenol has been studied by using CDQ (Cokes Drying Quenching) dust as an adsorbent. The adsorption capacity of CDQ dust was shown to be 42% about removal for 300 ppm phenol solution at the equilibrium adsorption time of 60 min. Removal percentage of phenol increased as the initial phenol concentration was raised in the experimental conditions and the adsorption behavior was explained well by Freundlich adsorption isotherm. Kinetic study showed that the adsorption followed 1st, 1.5th, and 2nd-order rate equation in the sequence as the adsorption time passed. Since the adsorption amount of phenol was increased as the adsorption temperature was raised, the adsorption was thought to be endothermic, and several thermodynamic parameters have been calculated based upon experimental data. Adsorbed amount of phenol on CDQ dust changed little according to the variation in the solution pH except for the slight decrease under the strong alkaline condition.

---

Key Words : CDQ Dust, Phenol Wastewater, Adsorption, Freundlich Isotherm,  
Adsorption Kinetics, Thermodynamic Calculation

## 요 약 문

CDQ 분진을 흡착제로 사용하여 폐놀의 흡착제거 양상을 검토하였다. CDQ 분진의 흡착능은 300 ppm의 폐놀 용액에 대해 흡착평형시간 60분에서 약 42%의 흡착율을 보이는 것으로 나타났다. 폐놀의 초기농도를 달리하여 흡착실험한 결과, 실험조건범위에서 농도가 증가함에 따라 흡착제거율이 증가하였으며 흡착양상은 Freundlich 등온흡착식에 잘 적용되었다. 흡착의 속도론적 해석시, 시간에 따른 속도식의 차수는 1차, 1.5차, 그리고 2차로 변화하는 것으로 파악되었다. 온도에 따른 흡착에서는 온도가 상승함에 따라 흡착제거량이 증가하여 흡열임을 보였으며, 이의 결과를 바탕으로 흡착에 대한 열역학적 데이터를 도출하였다. pH 변화에 따른 폐놀의 흡착량은 거의 변화가 없는 것으로 관찰되었으나, pH 11 이상의 영역에서는 다소 감소하는 것으로 나타났다.

주제어 : CDQ 분진, 폐놀폐수, 흡착, Freundlich 등온흡착식, 흡착속도론, 열역학 계산

## 1. 서 론

제철소에서 대량으로 발생하는 산업폐기물인 분코크스는 철강제련공정중의 하나인 CDQ(Cokes Drying Quenching) 과정에서 분말상태인 코크스와 석회석을 섞어 펠렛을 제조한 후 여기에 건조 질소가스를 분무시켜 급격히 냉각시킬 때 발생된다. 이러한 분진의 하루 발생량은 약 80 ton 정도에 이르며 현재 이들은 대부분이 매립 폐기되고 있는 실정이다. 이러한 분진은 CDQ 이외에 낙광 및 소화조 등에서도 발생하는데 분코크스의 표면적은 낙광의 경우가 0.68, 소화조가 1.21, 그리고 CDQ에서는 약 16.7 m<sup>2</sup>/g 등으로 파악되고 있으며, 특히 CDQ 분코크스는 1000℃에서 30분 정도 수증기로 처리시 그 표면 흡착력이 약 8~10배 정도가 되는 것으로 알려져 있다.

한편, 폐놀은 석탄산이라고도 하는 무색의 결정으로 방부제와 소독제 등으로 쓰이며 피크린산의 약염료 등의 제조원료로도 사용되는데, 피부에 접촉되면 발진이 생기고 체내에서는 소화기나 신경계통에 장애를 일으킨다. 상수에 폐놀이 섞이게 되면 상수 중의 살균용으로 투입된 염소와 반응을 일으켜 클로로페놀이 되어 그 독성이 한층 더 높아진다. 폐놀폐수는 대표적인 난분해성 폐수중의 하나로 인체 및 생물체에 치명적이고 악취의 원인으로 작용한다. 이는 석유정제, 코크스, 페인트, 도료, 석탄 가스화, 화학

비료, 의약품 제조, 염료제조, 반도체 등 산업 전반에서부터 가까이는 세탁소에 이르기까지 다방면에서 배출되는 폐수에 함유되어 방류되고 있다. 폐놀은 특정 수질유해물질로 규정되어 있으며 수질환경보전법의 폐수배출 허용기준은 '99년 현재 청정지역에서는 1 ppm 이하이고 그 밖의 지역에서는 3 ppm 이하로 규제하고 있다.

이렇게 다양한 분야에서 배출되고 있는 폐놀을 제거하는 방법으로는 벤젠이나 클로로포름과 같은 용제로 추출하는 용매추출법,<sup>1)</sup> 산화제(O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> 등)를 이용하는 화학적 산화법, 고온·고압을 이용하는 습식산화법,<sup>2)</sup> 호기성 또는 혐기성 미생물을 이용하여 처리하는 생물학적 처리법,<sup>3)</sup> 막을 통한 여과법,<sup>4)</sup> 그리고 활성탄, 실리카겔, 제올라이트 등을 이용한 물리적 흡착법<sup>5,6)</sup> 등 여러 가지 방법이 사용되고 있다.

본 연구에서는 제철·제강에서 발생하는 CDQ 분진을 재활용하는 측면에서 폐수 처리제인 흡착제로서의 개발 가능성을 체계적으로 검토하고 그에 대한 기초자료를 제공하는 의미에서 폐놀폐수의 흡착제거량을 살펴보았다. 폐놀폐수의 CDQ 분진에 대한 흡착성능을 검토해 보기 위해 흡착제의 양에 따른 흡착시간과 온도, 그리고 폐놀의 초기 농도 등을 변수로 하여 각 조건에서의 흡착성능을 검토하였다. 또한, CDQ 분진입자의 수증에서의 전기적 거동이 폐놀의 흡착에 미치는 영향을 관찰하였으며, 폐놀의

여러 농도에서의 단위 흡착제당 흡착된 폐놀의 양을 측정된 결과를 등온흡착식에 적용하여 그 흡착 메카니즘을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

제철소에서 발생하는 코크스 분진 가운데 하나인 CDQ 분진은 포집하는 위치에 따라서 ECS Dust, Multi-Cyclone Dust 및 Catcher Dust의 세 가지로 나누어 볼 수 있으며, Table 1에 이들의 평균입도, 수분함량 및 발생량을 제시하였다. 본 연구에서 흡착제로 사용된 ECS Dust는 포항제철소에서 제공 받은 것으로 sieve를 이용하여 체질한 후 입자 입경이 100~200  $\mu\text{m}$  크기를 갖는 것들을 선택하여 이용하였다. Table 2는 실험에 사용된 분진의 공업분석 및 C, S, N 등의 함량을 화학적으로 분석한 평균 분석치를 제시한 것으로 고정탄소가 대부분을 차지하는 것을 알 수 있다. 실험에 사용된 CDQ 분진의 입자크기 분포를 Fig. 1에 나타내었으며, Fig. 2는 이의 표면을 분석한 SEM(Scanning Electron Micro-

Table 1. Mean diameter, moisture content, and production of CDQ dust occurring at steel making works

	Mean diameter ( $\mu\text{m}$ )	Moisture content (%)	Production (ton/day)
ECS Dust	210	0.34	10
Multi-Cyclone Dust	260	0.20	60
Catcher Dust	470	0.14	10

Table 2. The composition of CDQ dust from POSCO used in the experiment

Industrial analysis (%)		Elemental analysis (%)	
Fixed carbon	86.5	C	86.20
Volatile	0.9	S	0.52
Fly ash	12.6	N	1.19
Total	100.0	Others	12.09

scopy, JEOL, JSM-5400) 결과를 나타낸 것이다.

### 2.2. 흡착실험

폐놀을 함유한 용액은 인공폐수를 조제하여 사용하였으며 흡착이 일어나는 동안 pH를 일정하게 유지시키기 위해 원하는 pH의 완충용액에 소정농도가 되도록 시약급의  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 를 첨가하여 충분히 교반하고, 용액 내 이온의 강도를  $\text{KNO}_3$ 로 일정하게 조절하여 흡착에 있어 수중에서의 이온의 영향을 배제하였다.

흡착실험은 흡착시간과 폐놀의 농도, 그리고 온도

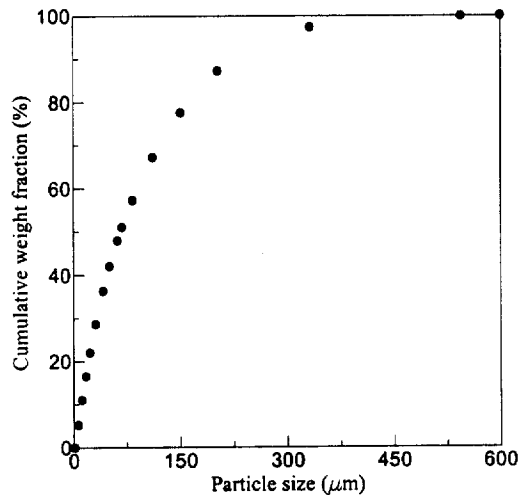


Fig. 1. Particle size distribution of ECS dust used in the experiment.

Fig. 2. SEM micrograph of the ECS CDQ dust.

를 변수로 하여 수행하였다. 흡착시간에 따른 실험은, 먼저 100 ml 코니칼 비이커에 해당 농도의 페놀 용액 50 ml를 넣고 10, 20, 30, 40 g/l의 CDQ 분진을 각각 투입한 후 Shaking Incubator(Vision Scientific Co., LTD, Model K.M.C. 8480s)에서 교반속도 200 rpm, 흡착온도 30°C를 유지하면서 흡착시간을 달리하여 수행하였다. 흡착실험이 완료되면 이를 여과지(WHATMAN No. 5 filter paper)로 여과하여 흡착제와 흡착질을 분리하였다.

페놀의 초기농도에 따른 흡착성은 CDQ 분진 40 g/l의 조건에서 페놀 용액의 농도를 100, 200, 300, 400, 500 ppm으로 달리하여 흡착이 평형에 이르기까지 충분히 반응시켜 그 흡착성을 평가하였다. 또한, 온도에 따른 흡착성은 흡착온도를 30, 40, 50, 60°C로 조절하여 흡착성의 변화를 검토하였다.

CDQ 분진의 표면 전기적 성질에 따른 페놀 흡착 거동의 변화양상을 측정하기 위해, 먼저 pH 변화에 따른 분진의 수중 전기적 거동을 관찰하였다. 또한, 페놀 용액의 pH를 달리하여 흡착실험을 수행한 후 이 결과를 CDQ 분진의 표면 전기적 거동과 비교검토하였다.

### 2.3. 분석방법

흡착 후 잔류된 페놀의 양은 총유기탄소분석계(Total Organic Carbon Analyser, Shimadzu, TOC-5000A)로 분석하여 CDQ 분진에 흡착된 페놀의 양을 도출하였다.

pH 변화에 따른 CDQ 분진의 수중에서의 표면 전기적 거동을 관찰하기 위해 CDQ 분진을 1 g 취해 2 l 메스플라스크에 넣은 후 증류수로 1 l까지 채워 균질한 현탁액을 조성시킨 다음, 용액의 이온강도를 일정하게 유지하기 위해 Indifferent Electrolyte로  $\text{KNO}_3$   $1 \times 10^{-3}$  M이 되도록 조절하였다. 이를 100 ml씩 비이커에 나누어 담고 pH를 3~9까지 0.1 M 염산과 0.1 M 수산화나트륨 용액을 이용하여 조정 한 후, Potentiometric Titration 방법으로 CDQ 분진의 PZC(Point of zero charge)를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 시간에 따른 흡착성

CDQ 분진을 흡착제로 이용한 페놀의 흡착에서 시간의 영향을 알아보기 위하여 초기 페놀 용액의 농도를 300 ppm으로 하여 흡착제의 양에 따른 페놀의 제거 효과를 시간별로 측정하였으며 그 결과물 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3을 살펴보면 흡착제의 양을 달리 하였을 때 그 양이 증가함에 따라 흡착성이 증가하는 것을 알 수 있다. CDQ 분진의 양이 10 g/l인 경우 흡착시간에 따라 흡착제거량이 큰 변화 폭을 보이지 않으며 120분에서 약 13% 정도가 제거되는 것을 볼 수 있다. 흡착제의 양을 점차 증가시켜 흡착제거량을 관찰해 보면 흡착 제거를 역시 증가하여 흡착제의 양이 40 g/l일 경우 그 제거율이 약 42% 정도가 됨을 보이고 있다. 흡착시간이 60분 이상에서는 본 연구에서 검토한 흡착제 양의 범위 내에서 시간이 증가함에 따라 흡착제거량은 거의 변화하지 않는 것으로 관찰되어 60분 정도에서 흡착이 평형에 도달하는 것을 알 수 있다.

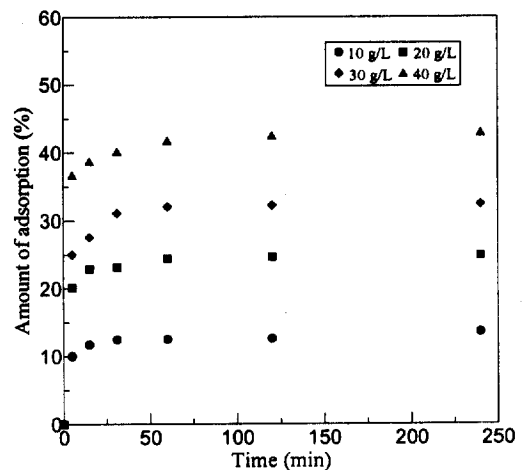


Fig. 3. Variation of the adsorbed amount of phenol on CDQ dust as a function of time for different amount of adsorbent(temp.: 30°C, initial conc. of phenol; 300 ppm).

### 3.2. 페놀 농도에 따른 흡착성

페놀페수의 초기농도가 흡착에 미치는 영향을 흡착시간의 변화에 따라 검토한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 살펴보면 60분 정도일 때 초기 농도가 100 ppm인 경우 페놀 제거율이 약 18% 정도를 나타내고 있으며 그 이상에서는 제거율이 더 이상 증가되지 않는 것으로 관찰되었다. 이는 흡착이 평형에 도달되었음을 의미하는 것으로 간주할 수 있는데 실험조건의 전 농도범위에서 이와 유사한 경향이 관찰되었다. 또한, 페놀의 농도가 증가함에 따라 흡착제거율은 증가하는 경향을 보이고 있으나 그 증가폭은 점차 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 농도 증가에 따른 페놀의 흡착경향은 커지게 되나 흡착제의 표면적은 일정하게 유지되기 때문인 것으로 해석할 수 있다.

Fig. 4의 결과를 바탕으로 CDQ 분진 표면의 페놀 흡착에 대한 메카니즘을 규명해 보기 위해 흡착에 대한 기존의 여러 형태의 등온흡착식 - Freundlich, Langmuir, Temkin Isotherm - 을 고려하였으며, 이 결과 본 연구에서 검토한 흡착은 Freundlich 흡착등온식을 비교적 잘 따르는 것으로 밝혀졌다. Freundlich 흡착등온식의 일반적인 형태는 아래의 식으로 표현될 수 있다.<sup>7)</sup>

$$X/M = KC_e^{1/n} \quad (1)$$

X/M : amount of adsorbed adsorbate per unit weight of adsorbent (mg/g)

C<sub>e</sub> : equilibrium concentration remaining in solution (ppm)

K : adsorption capacity

n : adsorption intensity

식 (1) 양변에 로그를 취하면 다음과 같이 변형되고 이는 log(X/M)과 logC<sub>e</sub>와의 일차식의 형태로 표현된다.

$$\log(X/M) = \log K + (\log C_e)/n \quad (2)$$

따라서, logC<sub>e</sub>와 log(X/M)의 관계를 직선식으로 고려할 때 logK는 일차식의 y 절편, 그리고 1/n은 직

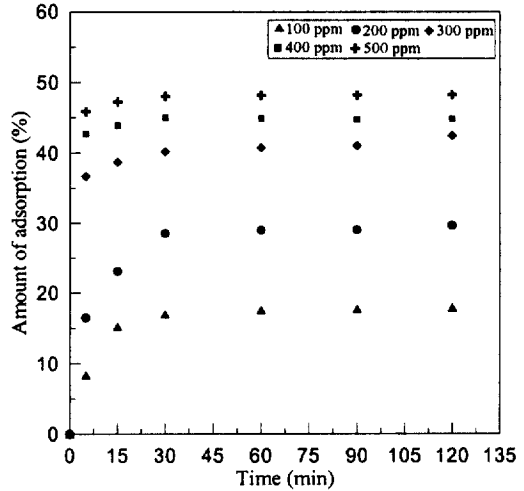


Fig. 4. Variation of the adsorbed amount of phenol on CDQ dust as a function of time for different initial concentration of adsorbate(temp.: 30°C, amount of adsorbent: 40 g/l).

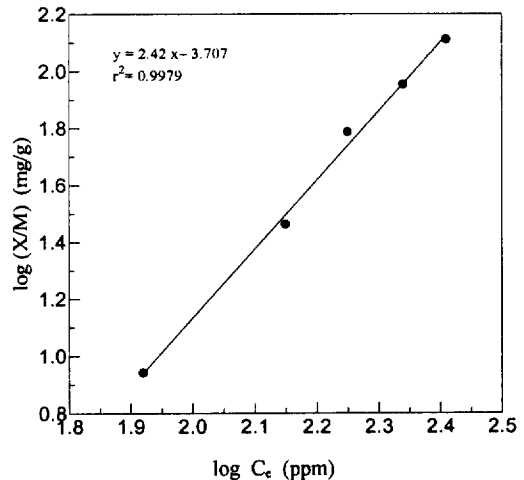


Fig. 5. Linearized Freundlich isotherm for adsorption of phenol on CDQ dust (temp.: 30°C, adsorption time: 60 min).

선의 기울기를 나타내는 것으로 볼 수 있으므로 페놀의 농도를 변화시키면서 단위 중량의 CDQ 분진에 흡착된 페놀의 양을 측정하여 K와 1/n을 도출할 수 있다. 페놀의 CDQ 분진에 대한 흡착을 설명하는 Freundlich 흡착등온식을 Fig. 5에 나타내었으며, 직선의 상관계수를 나타내는 r<sup>2</sup> 값이 0.999로 거의

1에 가까우므로 본 흡착이 Freundlich 흡착등온식을 잘 따르는 것으로 판단할 수 있다.

또한, 페놀의 흡착을 속도론적인 면에서 고찰해보고자 임의의 가상적 n차 흡착을 생각해 보면 그 흡착의 속도상수는 다음의 식과 같이 나타내어질 수 있다.<sup>8)</sup> 여기서 C는 시간 t에서의 용액 중 페놀 농도를 의미한다.

$$k_n = -dC/(C^n dt) \quad (3)$$

Fig. 4의 결과에서 페놀의 초기농도와 임의의 시간에서 CDQ 분진에 흡착되고 남아 있는 페놀농도의 관계를 고려하여 (3) 식에 의거해 흡착속도식의 차수 n을 도출하였다. 이 과정에서 시간에 따라 흡착속도가 변화하고 있는 것을 고려하여 흡착시간을 0~5분, 5~30분, 그리고 30~60분 세 구간으로 구분하여 각 시간범위에서의 그 차수를 산정하였다. 60분 이상에 대해서는 앞서 언급한 바와 같이 흡착이 평형에 도달하였다고 간주하였으므로 속도론적 고찰에서는 제외하였다. (3) 식에 따라 각 시간 구간에서 관찰된 흡착은 1차, 1.5차, 그리고 2차 속도식을 따르는 것으로 파악되었다. Table 3은 농도에 따른 각 구간에서의 속도상수를 계산한 결과이다.

식 (4)~(6)은 (3) 식을 1차, 1.5차, 그리고 2차 속도식에 따른 차수에 대해서 적분하여 나타낸 것이며, 1.5차와 2차 속도식의 경우에 있어서는 시간에 따른  $1/C^{0.5}$  및  $1/C$ 의 변화를 직선의 형태로 표현하였을 때 y 절편이 각각  $1/C_0^{0.5}$ 와  $1/C_0$ 임을 의미하고 있다. 5~30분 흡착구간에서 산정된 1.5차 속도식에 대해 시간에 따라  $1/C^{0.5}$ 를 도시한 결과(Fig.

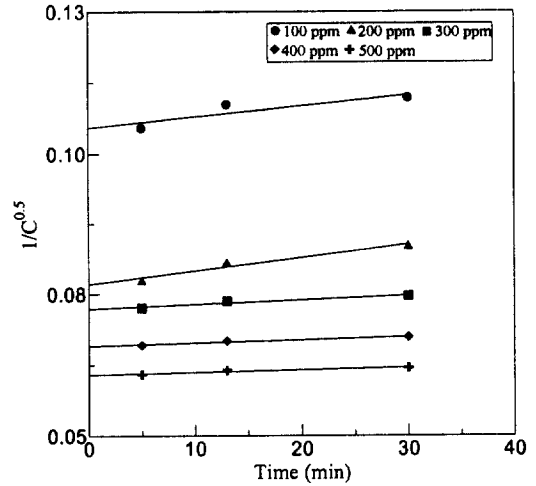


Fig. 6. The change of  $1/C^{0.5}$  according to adsorption time at different initial concentration of phenol for the 1.5th-order rate equation (temp.: 30°C, amount of adsorbent; 40 g/ℓ).

6), y 절편값들은 페놀 각 초기농도의 제곱근의 역수와 거의 일치함을 확인할 수 있었다(Table 4). 30~60분 구간의 2차 속도식에 대해서도 이러한 양상을 관찰할 수 있었으며 이는 본 논문에서 제시된 속도식이 페놀의 흡착 양상을 잘 설명해 주고 있음을 의미한다(Fig. 7, Table 5).

$$\ln(C_0/C) = kt \quad (4)$$

$$1/C^{0.5} = kt/2 + 1/C_0^{0.5} \quad (5)$$

$$1/C = kt + 1/C_0 \quad (6)$$

Table 3. Rate constants at the different stages of adsorption according to initial phenol concentration

Initial conc. (ppm)	100	200	300	400	500
Rate constant					
1st stage (min <sup>-1</sup> )	1.75×10 <sup>-2</sup>	3.59×10 <sup>-2</sup>	9.14×10 <sup>-2</sup>	1.11×10 <sup>-1</sup>	1.30×10 <sup>-1</sup>
2nd stage (min <sup>-1</sup> · (mg/ℓ) <sup>-0.5</sup> )	1.69×10 <sup>-4</sup>	2.20×10 <sup>-4</sup>	7.20×10 <sup>-5</sup>	4.97×10 <sup>-5</sup>	3.99×10 <sup>-5</sup>
3rd stage (min <sup>-1</sup> · (mg/ℓ) <sup>-1</sup> )	2.50×10 <sup>-6</sup>	1.54×10 <sup>-6</sup>	1.79×10 <sup>-6</sup>	5.51×10 <sup>-8</sup>	2.96×10 <sup>-7</sup>

Table 4. The values of y-axis intersection and  $1/C_0^{0.5}$  for 1.5th-order adsorption for different initial concentrations of phenol

Initial conc. (ppm)	100	200	300	400	500
y-axis intersection	0.105	0.077	0.073	0.066	0.061
$1/C_0^{0.5}$	0.100	0.071	0.058	0.050	0.061

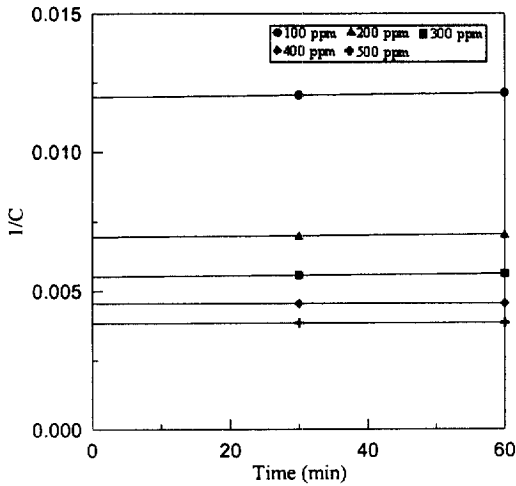


Fig. 7. The change of  $1/C$  according to adsorption time at different initial concentration of phenol for the 2nd-order rate equation (temp.: 30 °C, amount of adsorbent : 40 g/ℓ).

Fig. 8은 흡착이 평형에 도달했을 때 페놀의 초기 농도와 분진에 흡착된 페놀의 흡착량간의 관계를 나타낸 것이다. 페놀의 초기농도와 평형흡착량을 각각 x와 y로 설정하였을 때, 이들의 관계를 최소제곱법에 의해 함수로 표현하면 다음과 같이 x에 대한 2차 식으로 나타낼 수 있다.

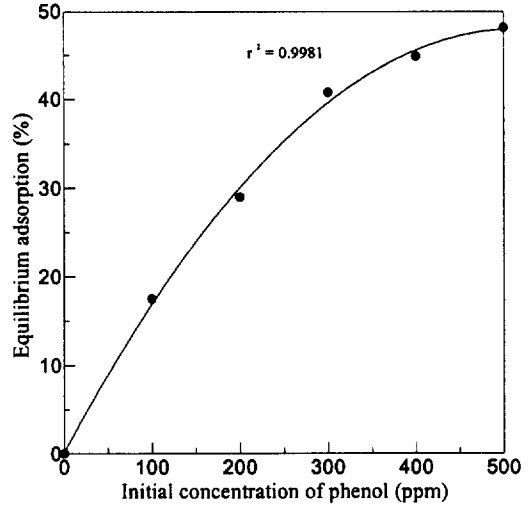


Fig. 8. Regressional fitness of equilibrium adsorption of phenol according to initial concentration.

$$y = -0.000180x^2 + 0.185383x + 0.154642 \quad (7)$$

(7) 식은 실험결과를 근거로 도출된 것으로서 x와 y의 상관계수(Correlation Coefficient) 값이 거의 1로 실험결과를 매우 잘 표현해주고 있으며, 제시된 농도범위 이내의 조건에서 흡착제로 CDQ 분진을 사용하였을 때 페놀의 흡착량을 예측하는데 있어 유용한 관계식인 것으로 사료된다.

### 3.3. 온도에 따른 흡착성

Fig. 9는 온도를 달리하였을 때 페놀의 흡착성이 변화하는 양상을 관찰한 결과이다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 30°C의 온도조건일 때 페놀은 CDQ 분진에 대해 약 40.8%의 흡착율을 나타내었으며 온도가 증가함에 따라 흡착제거율이 약간 증가하여 60°C에

Table 5. The values of y-axis intersection and  $1/C_0$  for 2nd-order adsorption for different initial concentrations of phenol

Initial conc. (ppm)	100	200	300	400	500
y-axis intersection	$1.19 \times 10^{-2}$	$6.94 \times 10^{-3}$	$5.51 \times 10^{-3}$	$4.54 \times 10^{-3}$	$3.83 \times 10^{-3}$
$1/C_0$	$1.00 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-3}$	$3.33 \times 10^{-3}$	$2.50 \times 10^{-3}$	$2.00 \times 10^{-3}$

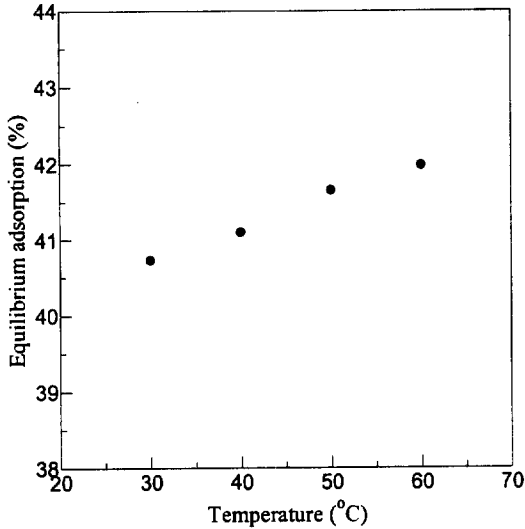


Fig. 9. The effect of temperature on the equilibrium adsorption amount of phenol on CDQ dust (initial conc. of phenol; 300 ppm, adsorption time; 60 min).

서는 그 값이 42% 정도에 이르는 것을 알 수 있다. 따라서, 온도가 증가함에 따라 폐놀의 흡착성이 미소하게나마 증가하는 것을 파악할 수 있었는데, 이로부터 폐놀의 흡착이 흡열인 것으로 판단할 수 있다. CDQ 분진에의 폐놀 흡착에 미치는 온도의 영향을 구체적으로 해석해보기 위하여 Fig. 9의 결과를 열역학적 관점에서 해석해 보았다.

흡착에 대한 온도의 영향을 설명하는 방법 중 하나로서, 먼저 각 온도에 따른 평형상수를 도출한 후 이를 이용하여 흡착의 열역학적 데이터인  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ , 그리고  $\Delta S^\circ$ 를 산출하는 방안을 고려할 수 있다. 온도와 흡착평형상수의 관계를 규정하는 식으로는 흡착을 포함하는 일반적인 물리화학적 반응에

대해 다음의 van't Hoff 식을 생각할 수 있다.<sup>9)</sup>

$$(\partial \ln K_p / \partial T)_P = \Delta H^\circ / RT^2 \quad (8)$$

$K_p$  : equilibrium constant

$T$  : absolute temperature (K)

$\Delta H^\circ$  : enthalpy at equilibrium (kJ/mol)

$R$  : gas constant ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/mol · K)

(8) 식에 의하면 특정 반응이 흡열반응이면  $\Delta H^\circ > 0$ 이므로  $K_p$ 가  $T$ 에 따라서 증가하고, 발열반응이면  $\Delta H^\circ < 0$ 이므로  $K_p$ 가  $T$ 에 따라 감소함을 알 수 있다.<sup>10)</sup> 이때,  $\Delta H^\circ$ 가 온도에 대해 독립적이라고 가정하고 위의 식을  $T_1$ 과  $T_2$  범위에서 적분하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$\ln(K_2/K_1) = (\Delta H^\circ/R) \times (T_1^{-1} - T_2^{-1}) \quad (9)$$

물리화학적 반응을 위한 구동력은 Gibbs 자유에너지인데 특정 반응에 따른 Gibbs 자유에너지 변화는 엔탈피와 엔트로피에 의해 표준상태에서  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ 로 표현될 수 있다.<sup>11)</sup> 또한,  $\Delta G^\circ$ 는 평형상태에서  $-RT \ln K$ 와 같으므로  $-RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  관계식이 성립하고 이를 다시 정리하면 (10) 식으로 나타낼 수 있다.

$$\ln K = -\Delta H^\circ/RT + \Delta S^\circ/R \quad (10)$$

식 (9) 및 (10)을 Fig. 8의 결과에 적용하여 폐놀의 흡착에 따른  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  및  $\Delta S^\circ$ 를 각각 계산할 수 있으며 이를 Table 6에 정리하여 나타내었다. 이 결과에 따르면 흡착에 따른  $\Delta G^\circ$ 는 각 온도에서 작지만 양의 값을 보이고 있는데 이는 폐놀의 흡착이 열

Table 6. Thermodynamic parameters for the adsorption of phenol on CDQ dust at different temperatures

Temperature (°C)	K	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol · K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)
30	0.634	$1.152 \times 10^{-3}$	$7.980 \times 10^{-6}$	$3.570 \times 10^{-3}$
40	0.649	$1.129 \times 10^{-3}$	$7.799 \times 10^{-6}$	
50	0.651	$1.157 \times 10^{-3}$	$7.471 \times 10^{-6}$	
60	0.720	$9.129 \times 10^{-4}$	$7.979 \times 10^{-6}$	



역학적으로 자발적 현상이 아님을 의미한다. 따라서, CDQ 분진에 대한 페놀의 흡착은 전체적으로 화학적 흡착이라기 보다는 확산 등에 기인한 직접적인 물리적 흡착이 주된 것으로 간주된다. 실제로 탄소가 주된 원소인 CDQ 분진의 표면과 페놀분자간의 특정한 화학반응을 예상하기는 어려울 것으로 사료된다.  $\Delta S^\circ$ 의 경우에는 실험은도구간에서 매우 작은 값으로 나타난 바, 열역학적으로 흡착에 따른 엔트로피의 변화는 거의 없는 것으로 판단할 수 있다.

### 3.4. pH에 따른 흡착성

Fig. 10은 CDQ 분진의 PZC를 측정하기 위해 Potentiometric Titration을 수행한 결과이다. 이 결과로부터 알 수 있듯이, CDQ 분진의 PZC는 약 pH 4.6 정도인 것으로 나타났다. 즉, CDQ 분진이 존재하지 않는 상태에서 산의 첨가에 따라 pH가 변화하는 곡선과 분진이 존재하는 상태에서의 pH 변화곡선이 교차하는 지점에서의 pH가 CDQ 분진의 PZC에 해당하는 값으로 해석할 수 있다. 이 pH에서는 분진의 Potential Determining 이온에 해당하는 용액중의  $H^+$ 와  $OH^-$  이온들의 CDQ 분진에 대한  $\Gamma$ (Adsorption Density)가 동일하므로  $(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-})=0$ 인 관계가 성립한다.<sup>12)</sup> PZC를 중심으로 보다 높은 pH에서는 분진의 표면이 음으로, 그리고

보다 낮은 pH 조건에서는 분진의 표면이 양으로 하전되게 된다.

PZC보다 높은 pH 조건에서는 분진이 존재하는 경우 산의 첨가에 따른 pH의 저하정도가 더 큰 것으로 나타나고 있는데, 이는 용액중에 존재하는 Indifferent Electrolyte에 의한 스크리닝 효과에 기인하는 것으로 생각할 수 있다.<sup>13)</sup> 즉, 용액의 pH가 PZC에 비해 높은 경우에는  $(\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) < 0$ 의 관계가 성립되는데, 이 조건에서는 CDQ 분진의 표면전하가 음으로 하전되어 있으므로 Indifferent Electrolyte를 형성하는 이온들 가운데 양이온인  $K^+$ 가 분진의 표면주위에서 더욱 높은 농도로 존재하게 된다. 이러한 양이온의 분위는 Potential Determining 이온인  $OH^-$ 가 분진의 표면으로 이동되게 하고, 결과적으로 용액중의  $OH^-$  농도는 상대적으로 감소하게 되어 용액의 pH가 분진이 존재하지 않는 경우에 비해 더 낮아지게 되는 것으로 생각할 수 있다. 반면에, PZC보다 낮은 pH 조건에서는 Indifferent Electrolyte 가운데 음의 전하를 띠고 있는  $NO_3^-$  이온의 효과에 의한 스크리닝 효과에 의해 분진이 존재하는 경우 용액의 pH는 상대적으로 높은 값을 나타내게 된다.

Fig. 11은 pH의 변화에 따른 페놀의 CDQ 분진에 대한 흡착량의 변화양상을 관찰한 결과이다. 결

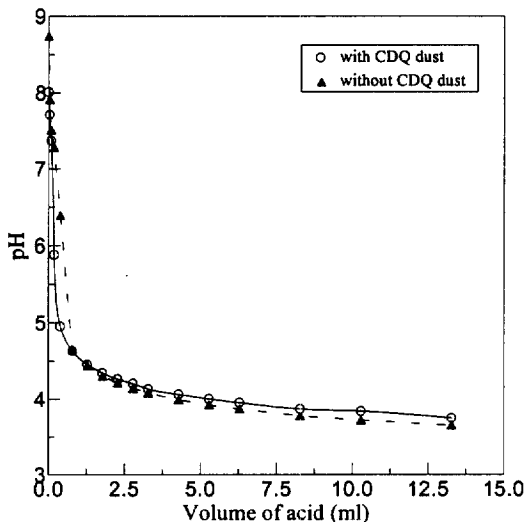


Fig. 10. Potentiometric titration for the measurement of PZC of CDQ dust.

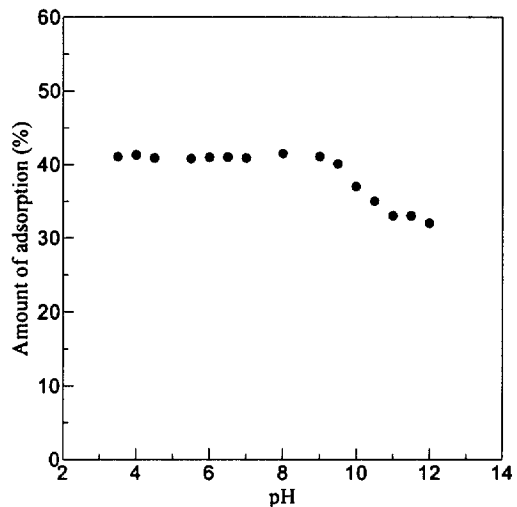


Fig. 11. The effect of pH on the equilibrium adsorption amount of phenol on CDQ dust(temp.: 30°C, initial conc. of phenol: 300 ppm).

과로부터 알 수 있듯이 산성과 중성, 그리고 약알칼리 영역에서 페놀의 흡착량의 변화는 거의 없는 것으로 관찰되었다. 그러나, pH 9 정도를 경계로 그보다 pH가 높은 영역에서는 흡착량이 상대적으로 감소하는 것으로 나타났으며, pH 11 이상의 영역에서는 중성에서의 경우에 비해 약 80% 정도에 해당하는 흡착량이 측정되었다. 이러한 현상은 pH에 따른 CDQ 분진의 표면전기적 거동의 변화와 관련해서 해석할 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 페놀은  $pK_a$ 가 약 10 정도인 산성 물질이므로 용액의 pH가 높은 영역에서  $H^+$ 가 해리되어 음이온의 형태를 띠게 되고 이러한 경우 이 pH 영역에서 역시 음의 전하를 띠고 있는 CDQ 분진과의 전기적 반발로 인해 분진표면의 흡착정도가 감소되는 것으로 간주할 수 있다. 하지만, CDQ 분진의 표면전하가 역시 음인 중성 및 약알칼리 영역에서 페놀의 흡착량의 변화가 관찰되지 않은 이유는 상당히 넓은 pH 영역에서 페놀분자가 수중에서 중성의 상태로 존재하고 있음으로 인해 그 흡착반응이 분진 표면전하의 변화에는 관계없이 진행되기 때문인 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 폐수처리시 CDQ 분진을 흡착제로 이용하여 페놀 제거에 적용하는 방안을 검토해 보고자 여러 변수에 대한 흡착성을 평가해 보았으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) CDQ 분진의 양이 페놀 흡착에 미치는 영향을 평가한 결과, 흡착제의 양이 증가할수록 흡착의 초기단계에서 페놀의 흡착제거율이 상승하는 것으로 나타났다.
- 2) 페놀의 초기농도가 흡착에 미치는 영향을 검토한 결과, 초기농도가 증가함에 따라 그 흡착제거율은 증가하는 경향을 보였다. 또한, 흡착은 Freundlich 등온흡착식에 잘 적용되는 것으로 고찰되었다.
- 3) 페놀의 초기농도에 따른 흡착결과를 이용하여 흡착현상을 속도론적으로 해석한 결과, 흡착시간의 구간에 따라 각각 1차, 1.5차, 그리고 2차 속도식을 따르는 것으로 파악되었다.

- 4) 온도변화에 따른 흡착에서는 온도 증가에 따른 페놀의 흡착량이 다소 증대되는 것으로 나타나 흡착이 흡열임을 알 수 있었으며, 이 결과를 바탕으로 흡착현상에 대한 열역학적 데이터를 산출하였다.
- 5) pH 변화가 흡착에 미치는 영향을 검토한 결과, 산성과 중성, 그리고 약알칼리 영역에서 페놀의 흡착량의 변화는 거의 없는 것으로 관찰되었으며, pH 11 이상의 영역에서 흡착량이 다소 감소하는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. Greminger, D. C., Burns, G. P., Lynn, S., Hanson, D. N., and King, C. J., "Solvent extraction of phenols from water," *Ind. Engng Chem. Process Res. Dev.*, **21**, 51~54(1982).
2. Patterson, J. W., *Wastewater treatment technology*, Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich., pp. 199~214(1975).
3. Healy, Jr. J. and Young, L. Y., "Catechol and phenol degradation by a methanogenic population of bacteria," *Applied and Environ. Microbiology*, **35**(1), 216~218(1978).
4. Sorial, Geroge, A., Suidan, Makram, T., Vidic, Radisav, D., and Richard, C., "Effect of GAC characteristics on adsorption of organic pollutants," *Water Env. Res.*, **65**(1), 53~57(1993).
5. Marek Kosmulski, "The effect of the ionic strength on the adsorption isotherms of nickel on silica," *J. of colloid and interface science*, **190**, 212~223(1997).
6. Darren, P. Rodda, Bruce, B. Johnson, and John, D. Wells, "The effect of temperature and pH on the adsorption of copper(II), lead(II), and zinc(II) onto goethite," *J. of colloid and interface science*, **161**, 57~62(1993).

7. Metcalf & Eddy, Wastewater engineering, 3rd ed., McGraw-Hill, Inc., pp. 318~319 (1991).
8. 박병각 외, 물리화학, 탐구당 pp. 356~363 (1994).
9. Miragaya, J. G. and Page, A. L., "Influence of exchangeable cation on the sorption of trace amounts of cadmium by montmorillonite," *Soil Sci, Soc, Am. J.*, **41**, 718~721(1977).
10. Atkins, P. W., Physical chemistry, 4th ed., W. H. Freeman and Company, pp. 219~221(1990).
11. Morgan, J. J., Aquatic chemistry, 3rd ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 49~55(1996).
12. Adamson, A. W., Physical chemistry of surface, 5th ed., Wiley Interscience, pp. 436~438(1990).
13. Yuji Baba, Tetsuhiro Sekiguchi, "Screening effect of metal, semiconductor and insulator surfaces on the photo-fragmentation of physisorbed molecules," *Surface Science*, **433**, 843~848(1999).