

## GAC를 이용한 RSTA에서 Phenol과 4-Nitrophenol의 이성분계 경쟁흡착

이승목·김대현

관동대학교 건설환경시스템공학부

(1999년 12월 10일 접수, 2000년 1월 28일 채택)

## Competitive Adsorption for Binary Mixture of 4-Nitrophenol and Phenol on RSTA using GAC

Seung-Mok Lee · Dae-Hyun Kim

*Division of Construction, Environment and System Engineering, Kwandong University*

### ABSTRACT

In recent years, the amount and number of synthetic organic compounds(SOCs) discharged from various industries has been increasing. Granular activated carbon(GAC) adsorption is one of the best available technology to remove SOC from water supplies and wastewater. In this paper competitive adsorption for binary mixture of 4-nitrophenol and phenol on reverse stratified tapered adsorber(RSTA) using GAC was studied. Two isotherm experiments were conducted, one for phenol and the other for 4-nitrophenol. The phenol data of binary mixture isotherm were not fitted to Freundlich isotherm. The competitive adsorption increased significantly with decreasing carbon dose and increasing adsorbate concentration. The RSTA was found to provide an increase in breakthrough time when decreasing flow rate, increasing angle and injection layers. The performance enhancement provided by RSTA can be exploited in separation and in the purification of fluids.

---

Key Words : Adsorption, RSTA, GAC, Phenol, 4-Nitrophenol

## 요 약 문

유해유기화합물질 처리시 처리효율을 증대시키기 위하여, 본 연구에서는 GAC를 이용한 RSTA에서 phenol과 4-nitrophenol의 경쟁흡착을 연구하였다. 이성분계 흡착등온시 phenol은 Freundlich 흡착등온식 적용이 불가능하였다. 그리고 활성탄 주입량이 적어짐에 따라 또 흡착질의 농도가 증가함에 따라 두 성분간의 경쟁흡착은 심화되었다. RSTA를 이용한 연속식 실험에서는 유입유량이 감소할수록 두 성분간의 경쟁흡착성향은 증가하는 것으로 나타났다. 수축각 변화에 따른 경쟁흡착실험에서는 수축각이 커질수록 파과시간이 증가하였으며, 활성탄 충전층 수를 변화시킨 실험에서는 충전층 수를 증가시킴에 따라 각 성분의 흡착효율 및 phenol에 대한 4-nitrophenol 경쟁흡착능은 증가하였다. RSTA에서의 이러한 성능 증대는 유체의 정제와 분리에 적용할 수 있을 것이다.

주제어 : 흡착, 입상 활성탄, 페놀, 4-니트로페놀

## 1. 서 론

산업화가 급속하게 진행됨에 따라 각종 산업시설에서는 다양한 종류와 많은 양의 오염물질을 무차별적으로 방류하고 있으며, 이에 의해 국내에서도 낙동강 페놀 오염사건 등과 같은 유해유기화합물에 의한 오염이 빈번히 발생하고 있다.

유해유기화합물질중 특히 페놀계 화합물은 USEPA (US Environmental Protection Agency)가 정해 놓은 주요 오염물질중 가장 많은 부분을 차지한다.<sup>1,2)</sup> 이러한 페놀계 화합물은 석유정제산업, 코크스산업, 플라스틱산업, 제약업 등 phenol을 원료로 하는 산업폐수 뿐만 아니라, 여러 산업공정에서 부산물로 발생한다.<sup>3)</sup> 또 페놀계 화합물은 미생물에 의해 난분해성이며, 설사 분해된다 하더라도 완전한 분해는 불가능하며, 특유의 독성을 나타내기 때문에 서방선진국 등에서는 페놀계 화합물 등과 같은 유해유기화합물질을 처리하기 위한 다양한 방법들이 연구중이다.

USEPA에서는 1989년 National Drinking Water Regulation을 통해 유해유기화합물질을 처리하기 위한 최적이법(Best Available Technology)으로 활성탄 흡착법을 규정하였다.<sup>4)</sup> 그리고 근래에는 흡착효율을 증가시키기 위한 방법이 Basmadjian<sup>5)</sup>과 Mathews<sup>6)</sup>에 의해 SA(Stratified Adsorber), RSTA

라는 새로운 개념의 흡착탑이 연구중이다. 국내의 연구사례로는 김<sup>7)</sup>이 RSTA에서 유입유량변화, 흡착제 크기변화, bed volume 변화 등 각종 변수의 변환에 의한 phenol의 단성분계 파과특성을 연구하였으며, 동일변수조건에서 실린더형 흡착탑과 효율을 비교했을 때, TA(Tapered Adsorber)는 50~100%, RSTA는 100~150%의 파과시간이 증가된다고 발표하였다. 이러한 연구를 통해 RSTA의 변수가 최적화된다면 흡착효율 향상으로 인해, GAC 처리비용이 절감되며, 다량의 수처리시 문제가 되고 있는 흡착탑내 압력강하 현상의 감소로 pump시설 등 각종 부대시설에서 상당한 수처리 비용 감소 효과가 있을 것으로 판단된다.

각종 산업활동에 의해 배출되는 유해유기화합물들은 단일구성성분으로 구성되어 있지 않고 복합적인 특성을 나타낸다. 따라서 이러한 폐수의 성질을 바르게 이해하고 효율적으로 처리하기 위해서는 단성분계와 더불어 다성분계에 대한 이해가 있어야 할 것으로 판단된다.

본 논문에서는 위에서 언급한 바와 같이 유해유기화합물질의 활성탄 처리시 효율을 증대시키고, 다성분 흡착특성을 파악하고자, 일반적으로 산업폐수에 많이 포함되어 있고 수중에서 높은 용해성과 안정성을 나타내는 phenol과 4-nitrophenol을 대상으로 GAC를 이용한 RSTA에서 경쟁흡착을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시험재료

본 실험에서는 동양탄소 주식회사에서 제조한 석탄계(bituminous coal) 입상활성탄(GAC : SLW)을 sieve size(12/14, 14/16, 16/18, 18/20, 20/30, 30/40)별로 체가름한 후, 초순수(전기저항 : 6.2M $\Omega$ -cm)를 사용하여 세공내의 미분을 제거하였으며, dry oven에 넣고 105 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C에서 건조한 후 사용할 때까지 데시케이터 안에 보관하였다.

그리고 흡착질은 first grade의 phenol(J.T. Baker Chemical Company)과 4-nitrophenol(Acros Organics)을 사용하여 합성폐수를 조제하였다.

### 2.2. 실험방법

Phenol과 4-nitrophenol의 이성분 흡착등온실험은 bottle point 방식을 사용하였다. 250mL 용량의 flat bottom flask에 phenol과 4-nitrophenol의 농도를 각각 400mg/L로 하여 100mL씩 주입하였다. 그리고 활성탄 주입량은 0.5~7.5g/L가 되도록 U.S. standard sieve size 12/14의 활성탄을 평량하여 미리 준비해 둔 flask에 주입하였다. 이를 항온 진탕기에서 25 $^{\circ}$ C, 700rpm으로 교반시키면서 시간의 경과에 대한 잔류흡착질의 농도 변화가 없을 때, 평형이 이루어진 것으로 판단하였으며, 그 소요 시간은 약 36시간이다. 이 시간이 흐른 후 시료를 채취하여 분석하였다.

활성탄 주입량 변화에 따른 흡착실험은 phenol과 4-nitrophenol의 농도가 각각 200 mg/L가 되도록 혼합시료를 만든 후, 2L 용량의 beaker 6개에 각각 1L씩 주입하였다. 그리고 흡착질을 주입해 놓은 beaker에 size 12/14 활성탄을 0.5g, 1.0g, 1.5g 및 2.0g을 각각 주입하였으며, magnetic stirrer를 사용하여 교반하였다.

흡착질의 주입비 변화에 따른 흡착실험은 size 12/14 활성탄 주입량을 0.5g/L로 하고, 상대적으로 흡착능이 높은 4-nitrophenol을 200mg/L로 고정시킨 후, 흡착능이 낮은 phenol의 주입농도를 100, 200 및 400mg/L로 변화시키면서 이성분 경

쟁흡착실험을 하였다. 또 size 12/14 활성탄 주입량을 1.5g/L로 하고, phenol의 주입농도를 200mg/L로 고정시킨후, 4-nitrophenol의 주입농도를 100, 200 및 400mg/L로 변화시킨 조건에서도 이성분 경쟁흡착실험을 하였다.

연속식 실험에 사용한 실험장치는 하부로의 수축각이 1.5 $^{\circ}$ , 3 $^{\circ}$  및 4.5 $^{\circ}$ 인 RSTA이며, 아크릴 소재로 제작하였고 상향류 연속실험을 수행하였다. 실험에 사용한 RSTA의 제원을 살펴보면 수축각 1.5 $^{\circ}$ , 3 $^{\circ}$  및 4.5 $^{\circ}$  순으로 상부안지름이 21.5mm, 25.0mm, 28.2mm이며, 하부안지름이 13.7mm, 9.3mm, 4.6mm이다. 그리고 흡착탑의 높이는 300mm로 설계하였다. RSTA에는 활성탄을 크기별(size 12/14, 14/16, 16/18, 18/20, 20/30, 30/40)로 체가름하여 층이 형성될 수 있도록 충전하였다. 각 흡착탑의 유입구에 확산장치(distributor)를 설치하여 유입수가 흡착탑내에 고르게 분산할 수 있도록 하였고, 층

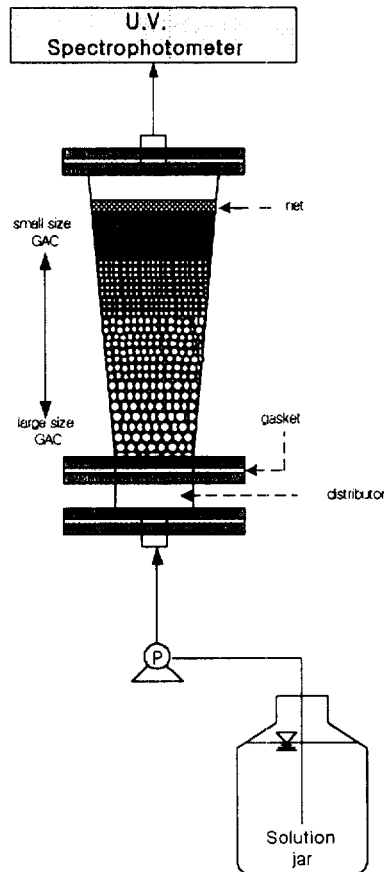


Fig. 1. Schematic diagram of RSTA.

전한 활성탄의 끝부분에는 미세망을 설치하여 유속에 따른 활성탄 층의 흐트러짐을 방지하였다. 시료는 미량유량소실펌프(digi-staltic, Masterflex)를 통해 균등한 유량이 연속적으로 주입되게 유지하였으며, 일정한 시간간격으로 유출수를 분석하였다. 연속흡착 system의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.3. 시료분석

시료의 분석에는 U.V.-visible spectrophotometer (UVmini-1240, SHIMADZU)를 사용하였다. 이성분계 정량을 고려하여 하나의 sample에 대하여 270nm와 318nm의 파장을 이용하여 분석한 결과, 318nm에서는 4-nitrophenol만이 검출되었으나, 270nm에서는 phenol과 4-nitrophenol이 모두 검출되었다. 따라서 phenol농도를 정량하기 위하여 318nm에서 구한 4-nitrophenol의 농도값을 270nm에서 4-nitrophenol의 검량선에 적용하여 흡광도를 구하고 270nm에서 구한 시료의 흡광도의 값에서 이를 감산한 흡광도를 270nm의 phenol 검량선에 대입하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 흡착등온실험

일정온도에서 활성탄과 피처리수를 접촉시켜, 평형상태에 도달할 때의 액농도와 그때 활성탄에 흡착한 흡착질의 관계를 plot한 것을 흡착등온식이라 한다. 본 실험에서는 액상과 고상간의 흡착관계를 가장 잘 나타낸다고 알려진 Freundlich 흡착등온식을 이용하여 이성분 흡착등온실험 결과를 나타내었다 (Fig. 2). 일반적으로 유기물질에 알콜기(-OH)가 결합했을 때 보다 니트로기(-NO<sub>2</sub>)가 결합했을 때 흡착능이 높으며, 본 실험에서도 4-nitrophenol의 흡착능이 phenol의 경우보다 높게 나타났다.

4-nitrophenol은 흡착제의 양이 많고 적음에 관계없이 Freundlich 흡착등온식에 따라 선형관계를 유지하였다. 그러나 phenol은 흡착제의 양이 많을 경우에는 선형관계를 나타내나, 흡착제의 양이 적을

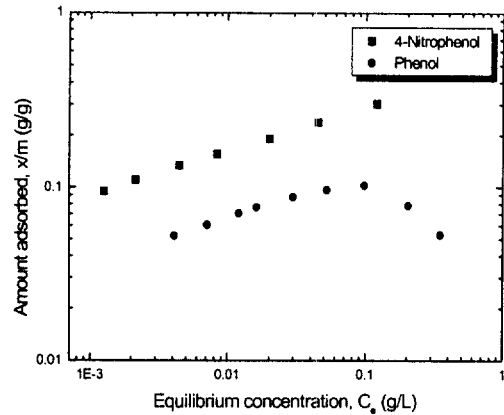


Fig. 2. Adsorption isotherms for binary mixture.

경우에는 직선의 형식에서 벗어나므로 Freundlich 흡착등온식에 적용되지 않는 것으로 나타났다. 이는 phenol이 4-nitrophenol에 비해 상대적으로 흡착능이 떨어질 뿐만 아니라, 유효흡착 site가 충분하지 못할 경우(흡착제 주입량이 적을 경우)에는 두 흡착질간의 경쟁적인 흡착관계로 인해 phenol의 흡착능이 더욱 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.2. 희분식 흡착실험

Fig. 3(a)에서 Fig. 3(d)까지는 활성탄 주입량이 2.0g/L, 1.5g/L, 1.0g/L 및 0.5g/L일 때 phenol과 4-nitrophenol의 경쟁흡착을 나타내었다. 흡착평형에 도달하였을 때 두 성분간의 잔류농도비(C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub>; 유출농도/초기농도) 차이는 활성탄 주입량이 각각 2.0g/L, 1.5g/L, 1.0g/L 및 0.5g/L일 때 7%, 19%, 31% 및 33%로 나타나 유효흡착 site가 충분치 못한 경우 경쟁흡착이 심화됨을 보이고 있다. 그리고 특히 활성탄 주입량 1.0g/L와 0.5g/L의 경우를 비교해 보면 잔류농도비 차이는 각각 31%와 33%로 비슷하나, 주입량 0.5g/L에 대한 흡착평형 농도는 흡착능이 높은 4-nitrophenol에서도 70% 정도만을 나타내고 있다. 그러나 유효흡착 site가 충분한 경우에는 두 성분간의 경쟁흡착이 덜하며, 흡착능이 큰 성분(4-nitrophenol)은 빠른 속도로 흡착이 진행되지만 흡착능이 작은 성분(phenol)의 흡착은 이보다 완만히 진행된다. 그리고 흡착제의 양을 0.5g씩 증가시킬 때마다, 흡착평형에 도달하는

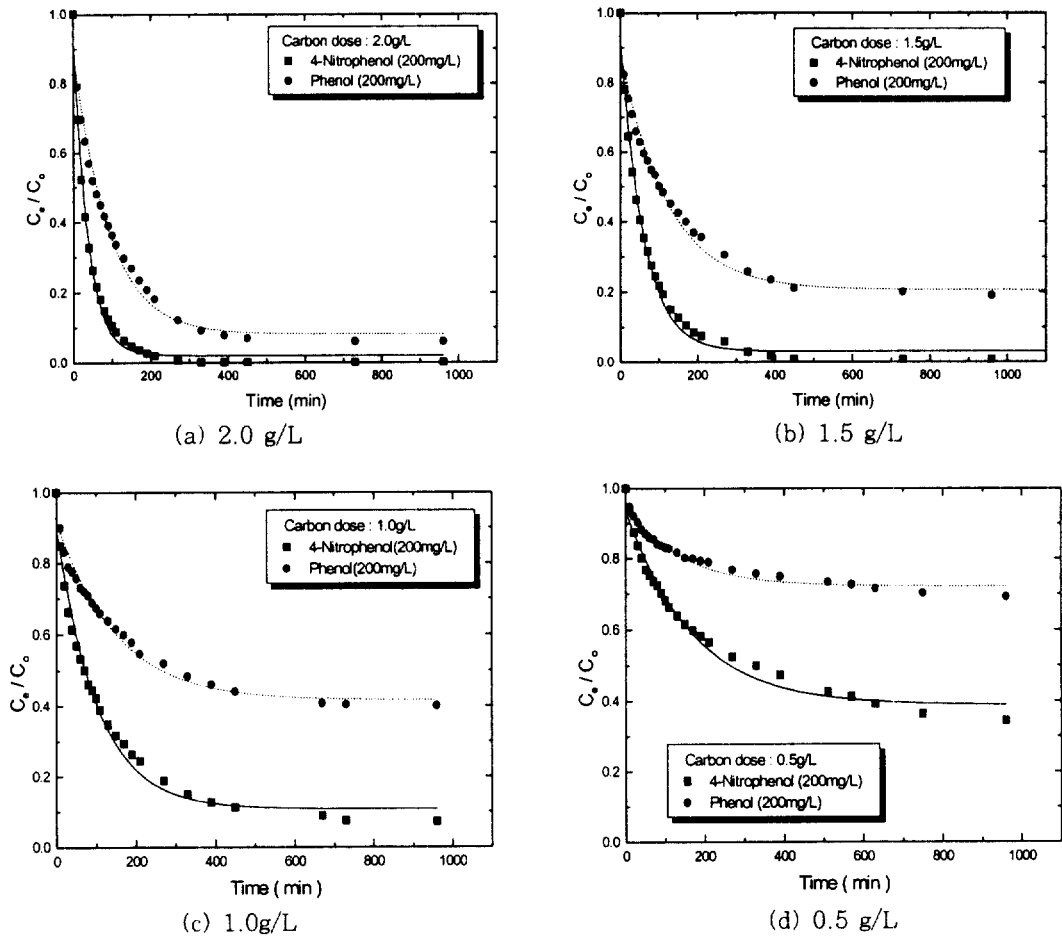


Fig. 3. Competitive adsorption for binary mixture at various carbon doses.

시간은 약 150min 정도 증가하는 것으로 나타났다.

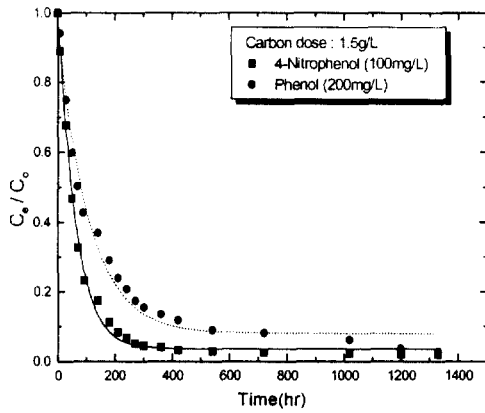
Fig. 4(a)에서 Fig. 4(c)까지는 활성탄 주입량을 1.5g/L로 하여 phenol의 농도를 200mg/L로 고정시키고 4-nitrophenol의 농도를 100, 200, 400 mg/L로 변화시켰을 경우, 그리고 Fig. 4(d)에서 Fig. 4(f)까지는 활성탄 주입량을 0.5g/L로 하고 4-nitrophenol의 농도를 200mg/L로 고정시킨 후, phenol의 농도를 100, 200, 400mg/L로 변화시켰을 경우, 두 성분간의 경쟁흡착을 나타내었다.

상대적으로 흡착능이 약한 phenol을 기준으로 하고 흡착능이 강한 4-nitrophenol을 변화시켰을 경우, 경쟁흡착의 상대가 되는 4-nitrophenol과의 농도비가 0.5, 1, 그리고 2로 변화함에 따라 phenol의 평형잔류농도는 20, 46 및 162mg/L로 증가하였다. 특히 주입비 1:2의 경우에서는 전체 액농도의

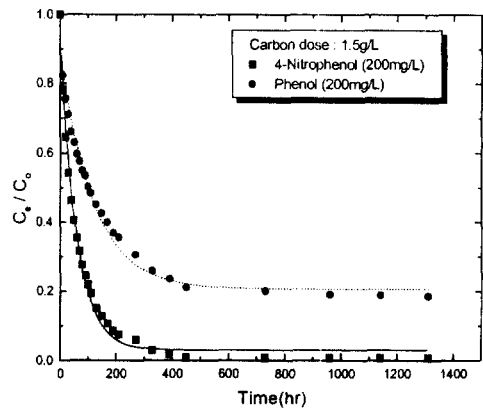
증가로 인해 두 성분 모두 현저한 흡착능 감소를 나타내었다. 흡착능이 강한 4-nitrophenol의 농도를 200mg/L로 하고 흡착능이 약한 phenol의 주입농도를 변화시켰을 경우, phenol의 농도가 상대적으로 증가하거나 감소하여도 4-nitrophenol의 평형흡착농도는 크게 변화하지 않았다. 그러나 주입농도를 달리한 phenol은 주입농도가 높을수록 흡착평형 농도비는 감소하였으며, 전체 흡착량은 각 단계별로 20mg/L씩의 증가만을 나타내었다.

### 3.3. 연속식 흡착실험

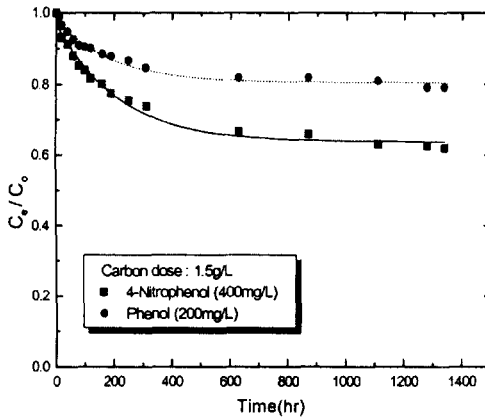
Fig. 5(a)~(c)까지는 RSTA에서 유량을 30, 60, 그리고 120mL/min으로 변화시켰을 때 이성분계 경쟁흡착을 나타내었다. 우선 유입유량 변화에 따른



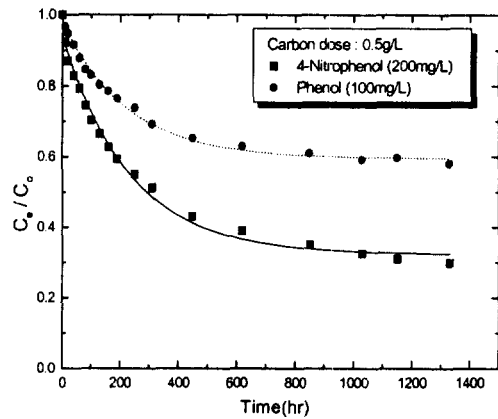
(a) 0.5 : 1 (4-Nitrophenol : Phenol)



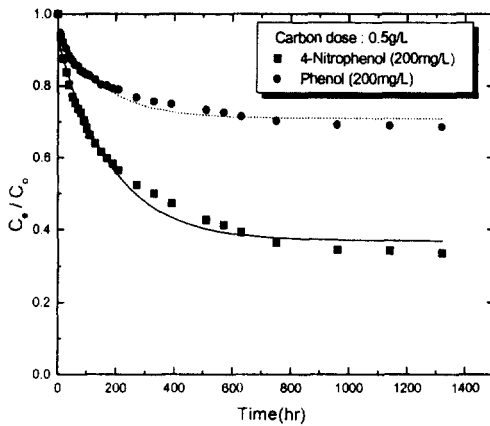
(b) 1 : 1 (4-Nitrophenol : Phenol)



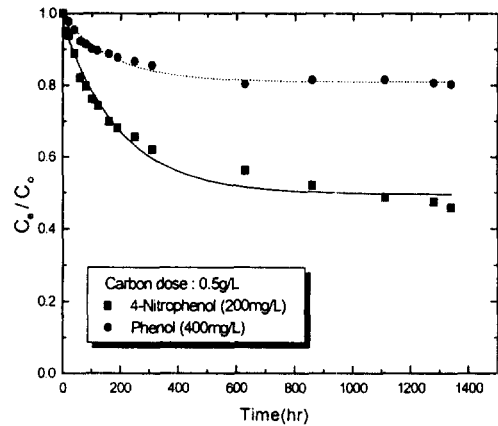
(c) 2 : 1 (4-Nitrophenol : Phenol)



(d) 0.5 : 1 (Phenol : 4-Nitrophenol)

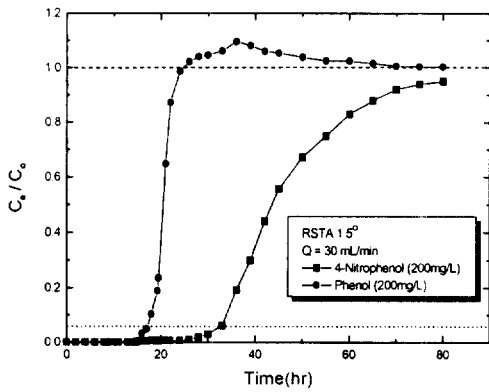


(e) 1 : 1 (Phenol : 4-Nitrophenol)

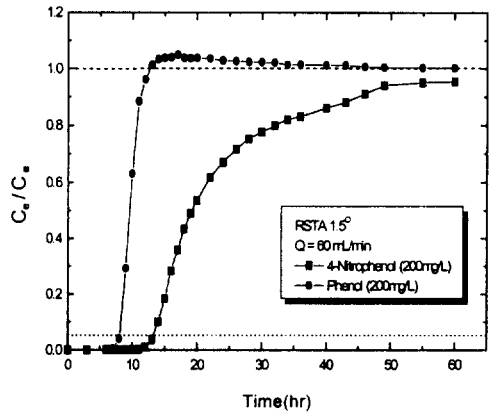


(f) 2 : 1 (Phenol : 4-Nitrophenol)

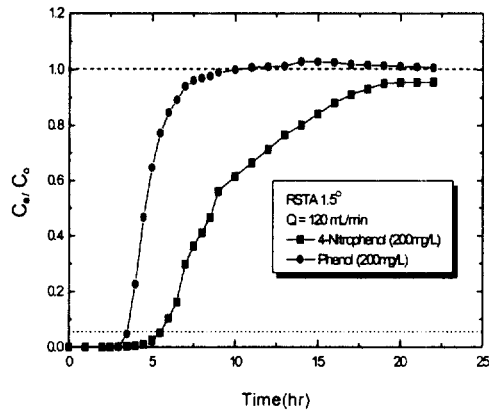
Fig. 4. Competitive adsorption for binary mixture at various adsorbate concentration ratio.



(a) 30mL/min



(b) 60mL/min



(c) 120mL/min

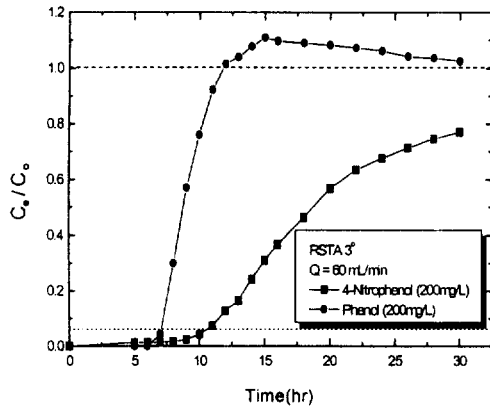
Fig. 5. Breakthrough curves for binary mixture of RSTA at various flow rate.

경쟁흡착거동의 변화를 살펴보면, 흡착능이 낮은 성분에 대한 높은 성분의 파과시점 %는 유량 30mL/min에서 105%, 60mL/min에서 62.5%, 그리고

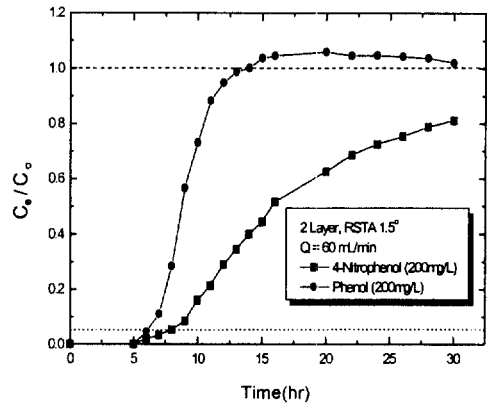
120mL/min에서 57%로 나타났으며, 유입유량이 증가할수록 두 성분간의 경쟁흡착성향은 감소하는 것으로 나타났다. 그리고 파과곡선의 형태에서  $C_e/C_0$ 의 비율이 1 이상인 지점이 나타나는 것은 두 성분간의 경쟁흡착으로 인해 흡착능이 낮은 성분의 탈착현상으로 설명할 수 있다. 두 성분이 일정한 유량으로 흡착탑내에 유입될 경우, 흡착능이 높은 성분(4-nitrophenol)은 유입구 부분에서부터 흡착이 진행되지만 흡착능이 낮은 성분(phenol)은 그 뒷부분에서부터 흡착이 진행된다. 이로 인해 흡착능이 높은 성분의 흡착이 흡착탑의 뒷부분으로 진행될수록 흡착능이 낮은 성분은 탈착되어 유출되게 된다. 유량 30mL/min일 때 4-nitrophenol의 파과시점에서 phenol은 10%의 탈착을 보였으며, 그 후로 서서히 감소하여 평형에 도달하는 것으로 나타났다. 그리고 유입유량이 적을수록 탈착거동의 변화가 크게 나타났는데, 이는 유입유량이 적을수록 이미 흡착되어 있는 phenol과 유입된 4-nitrophenol의 상대적인 흡착능의 차이로 인해 4-nitrophenol이 활성탄에 치환할 수 있는 충분한 시간을 제공하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 6(a)와 (b)는 유량 60mL/min에서 RSTA의 수축각을 3° 및 4.5°로 변화시켰을 경우 파과곡선을 나타내었다. RSTA에서 수축각 변화에 따른 phenol과 4-nitrophenol의 경쟁흡착능 차이는 수축각 3°에서 보다 4.5°에서 더 큰 것으로 나타났으며, 유량변화시와 마찬가지로 phenol의 탈착현상이 관찰되었다. Pota와 Mathews<sup>8)</sup>에 의하면 RSTA의 수축각이 증가함에 따라 MTZ(Mass Transfer Zone)길이의 증가폭이 감소하여, NTU(Number of Transfer Unit)값이 증가하게 된다. 본 논문에서도 NTU값이 증가함에 따라 phenol과 4-nitrophenol 모두 파과시간이 증가했을 뿐만 아니라, 파과곡선의 기울기 또한 크게 나타났다. 또 수축각 4.5°에서는 3°에서 보다 4-nitrophenol 파과곡선의 기울기가 크기 때문에 phenol의 초기탈착량이 많았다.

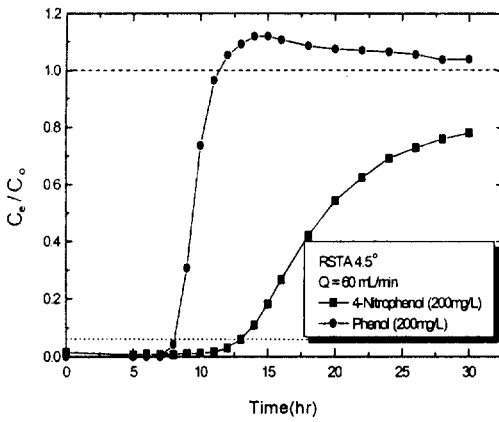
Fig. 7(a)~(c)에는 RSTA내에 충전되는 활성탄의 층수를 2층, 3층 및 6층으로 변화시켰을 경우 phenol과 4-nitrophenol의 파과곡선을 나타내었다. 실험결과 흡착탑내 활성탄 충전층 수를 2층, 3층, 그리고 6층으로 분할함에 따라, phenol 및 4-nitrophenol의 파과시간이 최고 12% 및 50% 증



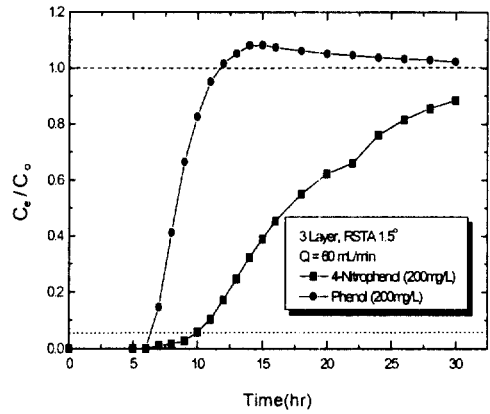
(a) 3°



(a) 2 layers



(b) 4.5°



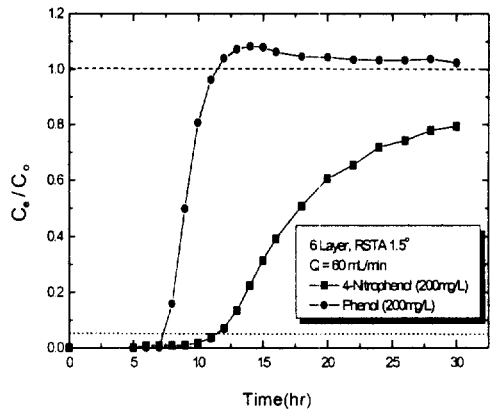
(b) 3 layers

Fig. 6. Breakthrough curves for binary mixture at various angles of RSTA with 60mL/min.

가하였다. 또 파과시간의 증가뿐만 아니라 phenol에 대한 4-nitrophenol의 파과시간의 차이도 2층에 비해 6층에서 30% 정도 증가하였다. 이러한 실험결과는 Pota와 Mathews<sup>8)</sup>가 RSTA의 충전층을 변화시켜 TCE(trichloroethylene)의 흡착에서 얻은 결과와도 잘 일치한다.

#### 4. 결 론

본 논문에서는 새로운 형태의 흡착탑인 RSTA를 이용하여 phenol과 4-nitrophenol의 경쟁흡착에 관하여 실험적으로 연구하였으며, 다음과 같은 결과



(c) 6 layers

Fig. 7. Breakthrough curves for binary mixture at various layers with 1.5° RSTA and 60mL/min.

를 얻을 수 있었다.

- 1) Phenol과 4-nitrophenol의 이성분계시 흡착



제의 양이 적을 경우 phenol은 Freundlich 흡착등온식 적용이 불가능하였다.

- 2) 회분식 이성분계 흡착실험 결과, 흡착제의 주입량이 감소할수록 두 성분 모두 흡착능이 감소하였지만, phenol의 흡착능 감소율이 4-nitrophenol의 경우 보다 컸다. 흡착능이 약한 성분에 대해 흡착능이 강한 성분의 주입비를 1:0.5, 1:1 및 1:2로 변화시켰을 경우, 흡착능이 약한 성분의 평형잔류농도는 20, 46 그리고 162mg/L로 증가하였다. 그러나 흡착능이 강한 성분에 대해 흡착능이 약한 성분의 주입농도를 변화시킨 경우, 흡착능이 약한 성분의 농도가 증가하거나 감소하여도 흡착능이 강한 성분의 평형흡착농도는 크게 변화하지 않았다.
- 3) 연속식 이성분계 흡착실험 결과, 유입유량이 감소할수록 두 성분간의 경쟁흡착성향은 증가하는 것으로 나타났으며, phenol과 4-nitrophenol의 흡착능 차에 의한 흡착탑내 거동변화로 유출수중의 phenol 농도가 유입농도보다 높은 영역이 존재하였다. RSTA의 수축각 변화와 활성탄 충전층수 변화에 따른 경쟁흡착실험에서는 수축각 4.5°에서, 또 활성탄 충전층수가 증가함에 따라 각 성분의 흡착능 및 phenol에 대한 4-nitrophenol의 경쟁흡착능은 증가하였다.

## 사 사

본 연구는 한국과학재단 핵심전문연구(981-1113-073-2) 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. Challahan, M. A., Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, II(EPA-440/4-79-029b)(1979).
2. Koster, I. W., "Microbial, chemical and technological aspects of the anaerobic of organic pollutants," *Biotreat. Sys.*, **1**, 285~316(1988).
3. Juang, R., Wu, F., and Tseng, R., "Adsorption isotherms of phenolic compounds from aqueous solutions onto activated carbon fiber," *J. of Chem. Eng. Data*, **41**(3), 487~492(1996).
4. USEPA, National Primary Drinking Water Regulations Volatile Synthetic Organic Chemicals : Proposed Rulemaking, Fed. Reg., Vol. 49, pp. 24330~24355(1984).
5. Basmadjian, D., The Adsorption Drying of Gases and Liquids, *Advances in Drying*, Vol 3, Majumdar, A. S., (Ed.), Hemisphere, Washington, D.C., Chap. 8(1983).
6. Mathews, A. P., Exploratory Research on Adsorption in Variable Area Beds for Water and Wastewater Treatment, NSF Grant No. BCS-9108509(1992).
7. 김원기, 실린더형 흡착탑과 점감형흡착탑의 폐놀 파과특성 비교연구, 관동대학교 석사학위논문, pp. 23~36(1999).
8. Pota, A. A., and Mathews, A. P., Enhanced Removal of TCE from Drinking Waters using Reverse Stratified Tapered Adsorber, NSF No. BES-9414676(1995).