

수중 속에 존재하는 VOC에 대한 활성탄과 황토의 흡착 비교

이경호[†]

경주대학교 환경공학과

A Study on Adsorption Behaviors of Activated Carbon Powder and Loess for VOC in Aqueous Solution

Kyung-Ho Lee[†]

Dept. of Environmental Engineering, Gyeongju Univ.

The adsorption behaviors of activated carbon powder and loess for TCE and PCE such as volatile organic compounds in aqueous solution by batch test were studied. The important parameters to remove of volatile organic compounds are to the amounts of adsorbent, the control of pH range, the equilibrium time of adsorption and also the Freundlich and Langmuir isothermal adsorption equation. It has been shown that TCE and PCE appeared good adsorption efficiency under concentration of 10 ppm with PAC. Also generally the more quantity of adsorbent increase, the more adsorption efficiency has. On the other hand in case of equilibrium time of adsorption, PAC have passed 40 min., loess has 240 min., respectively. Also TCE and PCE with PAC in the change of pH range have same adsorption efficiency that is not changed. Especially TCE and PCE with loess in Alkali has selective for adsorption. After all the best selectivity for loess is TCE. So loess has not good one to compare with PAC such as adsorbents, but the best adsorbent for TCE.

Key words: adsorption efficiency, PAC, loess, batch test, adsorbents, selectivity, Freundlich and Langmuir isothermal, volatile organic compounds

1. 서 론

최근 급속한 산업화와 도시화로 인하여 수질오염(water pollution)이 심해지고 있으며 이전에는 수질오염의 원인으로 중금속이 주를 이루었으나 최근에는 수질오염을 시키는 원인 물질로 휘발성유기화합물(Volatile Organic Compounds : 이하 VOC)이 대두되고 있다.^{1,3)} 과거에는 VOC가 대기오염원(air pollution resources)으로 널리 알려져 있었지만 VOC의 특성상 수중 속에서도 미량으로 존재하기 때문에 이제는 더 이상 대기오염원이 아니라 수질오염원으로 부각이 되고 있다. 수중 속에 존재하는 미량의 VOC는 수중 생태계에 큰 영향을 끼치고 또한 독성이 강한 물질로 우리가 섭취하였을 때 건강상에 큰 영향을 받게 된다. 한편 VOC는 각종 화학공업에서 중간원료나 유기용제(organic solvents)로 널리 사용 될 뿐만 아니라 제조업에서는

탈지제로 사용되기도 하며, 자동차 서비스공장이나 세탁소에서는 세정제(detergent)로도 널리 사용이 된다. 따라서 VOC는 주로 공장폐수와 생활하수에 함유되어서 배출이 이루어지며 이로 인하여 다양한 곳에서 검출이 되고 있다. 최근에는 VOC가 하천, 상수원수 및 지하수에까지 오염이 되고 있는 실정이다.^{4,6)}

상수원수의 오염이 심각해지기 시작하면서 지하수를 식수원으로 사용하는 일이 점차적으로 늘어나고 있다. 환경부의 조사 결과에 따르면 국내 지하수의 대부분은 현재 오염이 진행 중이거나 멀지 않은 장래에 전체적으로 오염이 될 것이라고 예상하고 있다. 1999년에 환경부가 전국의 지하수 오염도를 측정 한 결과 TCE가 83.04 mg/L, PCE는 0.24 mg/L까지 검출되었다고 발표 하였다. 특히 경남 양산시에서는 TCE가 음용수 기준치의 300배 이상인 9.24 mg/L이 검출되었으며, 서울 구로구에서는 PCE가 1.74 mg/L 검출된 것으로 나타났

[†]To whom correspondence should be addressed.

다. 지하수 속에서의 VOC의 성질은 화학적으로 매우 안정하고 장기간 지하수에 존재할 수가 있다. 현재 우리나라에는 오염된 지하수를 처리하는 공정에 대한 연구가 제대로 이루어지고 있지 않기 때문에 앞으로도 VOC로 인한 지하수 오염(groundwater pollution)은 상당기간 지속될 것이라고 예상된다.

수중 속에 존재하는 VOC에는 벤젠(Benzene, C_6H_6), 톨루엔(Toluene, $C_6H_5CH_3$), 크실렌(Xylene, $C_6H_4(CH_3)_2$), 트리클로로에틸렌(Trichloroethylene : TCE, C_2HCl_3), 테트라클로로에틸렌(Tetrachloroethylene : PCE, C_2Cl_4), 페놀(Phenol, C_6H_5OH) 및 1,1,1-트리클로로에탄(1,1,1-Trichloroethane : 1,1,1-TCA, CCl_3CH_3) 등 여러 가지가 있지만 그 중에서도 지하수 속에서 가장 흔히 검출되는 물질은 PCE, TCE 및 1,1,1-TCA 등이다.⁷⁾ TCE는 드라이클리닝 용매나 식물의 추출 용매로 많이 사용되며 PCE는 주로 세정제로 사용되어지고 1,1,1-TCA는 또 다른 유기염소계 화합물의 제조를 위한 산업에 많이 사용되어진다. 이러한 VOC물질들은 우리의 몸 속으로 유입이 되면 대부분은 대사 작용으로 인하여 배설이 이루어지지만 일부는 뱀나 지방에 축적이 되어 분해되지 않는 상태로 남아 인체에 암을 유발시키기도 한다. 또한 낮은 농도에서도 냄새를 느끼고 눈을 자극하며 농도가 진해질수록 마비 상태를 일으키며 무의식에 이어 사망하기도 한다. 고온에서는 열분해 되어 독가스를 방출하여 미량에 의해서도 사람에게 유해를 가한다. 환경부의 발표에 따르면 음용수 수질기준으로는 TCE가 0.03 mg/L 이하 검출되어야 하고, PCE는 0.01 mg/L 이하여야 한다.⁸⁾

VOC가 포함된 물을 처리하는데에는 공기 스트리퍼를 이용하는 방법, 토양증기추출방법, 화학적 산화·환원법, 미생물을 이용하는 생물학적 처리방법, 흡착제를 이용하여서 흡착시키는 방법 등 여러 가지 방법이 있다.⁹⁻¹³⁾ 공기 스트리퍼 방법은 허부에서 공기를 불어넣어 휘발성유기화합물을 제거한다. 이 방법은 특히 지하수에서 적용하면 매우 좋은 방법이다. 토양증기추출방법은 불포화 대수층에서 토양을 진공상태로 만들어 줌으로써 토양으로부터 휘발성유기화합물을 제거하는 것이다. 즉 불포화지반에서 휘발성유기화합물을 함유한 공기를 추출정을 통해 기체 상태로 회수하는 정화 방법으로 현장정화기술에 적합하다. 화학적 산화·환원 방법은 휘발성유기화합물을 화학 물질을 사용하여 산화 및 환원을 시켜서 안정된 물질로 처리하는 것이다. 미생물을 이용하는 생물학적 방법은 특정한 물질을 분

해하는 미생물을 사용하여서 처리하는 것으로 최근에 많이 이용하는 방법 중에 하나이다. 마지막으로 흡착제를 사용하는 처리방법은 낮은 농도의 휘발성유기화합물을 흡착제에 흡착을 시켜서 처리한다.

흡착제로는 활성탄, 벤토나이트, 제올라이트, 실리카겔 및 황토 등이 있다. 요즘에는 공정 중에 발생하는 폐기물 등을 재활용한 CDQ(Cokes Drying Quenching) 분진,¹⁴⁾ Ferrite,¹⁵⁾ Gibbsite, 페타이어 등이 흡착제로 사용되고 있다. 그리고 이 물질들을 화학적으로 처리한 화학흡착제도 있으며, 미생물과 흡착제를 결합한 생물흡착제도 있다. 이러한 흡착제는 각각의 성분의 구조에 따라 흡착능이 다르며 표면이 거칠거나 다공성(porosity)이어야 한다.

황토는 현재까지 세계 각국에서 찾아낸 방제물질 가운데 가장 효과가 높고 환경 피해가 적으면서도 매우 경제성이 있는 흡착제로서 평가되는 물질로 지표면의 약 10%를 덮고 있는 약성을 가진 황색의 흙을 말하며 황토 분자는 다층 다공질로 되어 있고 입자크기는 0.02~0.05 mm이다. 특히 최근 해양오염으로 여름철에 주로 발생하는 적조(red tide)를 제거하는데 많이 사용되고 있다. 이러한 황토 한 스푼에는 약 2억 마리의 미생물이 살고 있기 때문에 매우 다양한 효소들이 순환 작용을 하고 있다. 황토의 효소 성분에는 카탈라아제(catalase), 프로테아제(protease), 사카라아제(sacalase), 디페놀옥시다아제(diphenol oxydase)의 4가지가 포함되어 있는데 카탈라아제는 흙의 효소 가운데 가장 높은 활성을 가지고 있는 효소로서 생물에게 독소를 제거하는 과산화수소를 제거하여 생물이 살아갈 적절한 토양 환경을 만들어주는 중요한 역할을 하며, 프로테아제는 단백질 속의 질소가 무기화 할 때 단백질을 아미노산으로 가수분해시키는 효소로 일종의 분해작용으로 토양을 정화시키는 역할을 하고 있으며, 사카라아제는 비료의 요소에 걸맞는 역할을 하며 당을 분해시키는 효과도 있다. 디페놀옥시다아제는 흙의 산화력이나 분해력을 강하게 해주는 역할을 한다.¹⁶⁾

따라서 본 연구에서는 수중 속에 존재하는 미량의 VOC를 제거하는 방법으로 흡착법을 이용하여 TCE, PCE와 같은 VOC에 대하여 활성탄과 황토의 흡착거동에 관한 비교 실험을 흡착평형의 도달시간을 알아보기 위한 흡착평형실험, 온도를 일정하게 고정시켜서 흡착하는 등온흡착실험,¹⁷⁾ 흡착제의 양에 따른 흡착제거율의 변화 및 pH의 액성변화에 따라 흡착에 어떠한 영향을 끼치는지에 대해서 알아보고자 하였다.

2. 흡착의 이론적 배경

수중 속에서 오염물질과 흡착제와의 이론적인 흡착 농은 등온흡착식을 이용하여 구할 수 있다. 흡착제와 액체 상(phase, 相) 사이에 평형이 이루어질 때 흡착 물질에 의하여 두 상에 분포되어 흡착되는 정도는 흡착제 양의 변화, 성질 및 수중 온도에 따라 달라진다. 일반적으로 흡착된 물질의 양은 일정온도에서 농도의 함수로 나타내어지며 이러한 함수를 등온흡착식(isothermal adsorption equation)이라고 한다. 활성탄과 같은 다공성 입자는 내부공극의 표면적이 매우 크기 때문에 농도를 이용하는 대신에 흡착제의 단위 중량 당 흡착과 유체의 농도 사이의 관계로써 흡착평형관계를 표시한다. 등온 조건에서의 흡착실험 결과에 대한 자료를 설명하는 데에 자주 이용되는 등온흡착식은 Freundlich 등온흡착식,¹⁸⁾ Langmuir 등온흡착식,¹⁹⁾ Brunauer식, Emmet식 및 Teller식(B.E.T.식) 등이 있다. 불균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제의 경우는 Freundlich 등온흡착식이 매우 적합한 것으로 알려져 있고 Langmuir 등온흡착식은 균일한 흡착에너지를 갖는 흡착제와 비극성 흡착물질 사이에 잘 적용이 되고 있다. 특히 Freundlich 등온흡착식은 정수 장이나 폐수처리장에서 가장 많이 이용이 되고 있으며 특히 활성탄의 흡착특성을 설명하는데 많이 유용하다. 따라서 등온흡착식의 대표적인 두 식인 Freundlich 등온흡착식, Langmuir 등온흡착식을 살펴보면 다음과 같다.

2.1. Freundlich 등온흡착식

Freundlich 등온흡착식은 일반적으로 실험에 의해 구해지며 다음 식 (1)과 같다.

$$\frac{x}{m} = K \times C_0^{1/n} \quad (1)$$

여기서, x/m 는 단위 중량당 흡착제에 흡착된 물질의 양
 K , n 는 각각 실험에 의해 구해지는 상수
 C_0 는 흡착이 일어난 후 용액 속에서 흡착질의 평형농도

이 식에서 나타난 상수들은 식 (1)의 형태를 \log 함수로 바꾸면 다음과 같은 식 (2)을 구할 수 있다.

$$\log \frac{x}{m} = \log K \times \frac{1}{n} \log C_0 \quad (2)$$

2.2. Langmuir 등온흡착식

Langmuir 등온흡착식은 실험에 의해 구하여진 Freundlich 등온흡착식과는 달리 합리적인 이론에 따라 유도된 것이며 다음 식 (3)과 같다.

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_0}{1+bC_0} \quad (3)$$

여기서, x/m 는 단위 중량당 흡착제에 흡착된 물질의 양
 a , b 는 각각 실험에 의해 구해지는 상수
 C_0 는 흡착이 일어난 후 용액 속에서 흡착질의 평형농도

Langmuir 등온흡착식을 유도할 경우에는 첫째로 흡착제의 표면에 흡착될 수 있는 지점의 개수는 고정되어 있어서 각 지점은 균일한 에너지를 가지고 있다는 것과 둘째로 흡착은 가역적이라는 것을 가정하였다. 평형상태에서는 분자가 표면에 흡착하는 속도와 분자 표면으로부터 탈착하는 속도가 같아진다. 흡착이 진행되는 속도는 추진력(driving force)과 비례하는데, 이는 어떤 농도에서 흡착된 양과 그 농도에서 흡착가능한 양과의 차이를 나타낸다. 평형농도에서는 이 차이가 0이 된다.

실험결과가 Langmuir 등온흡착식과 일치한다고 해서 연구하고자 하는 특정한 시스템에 대해 위에 말한 가정이 맞다고는 할 수는 없다. 왜냐하면, 위의 가정과 다른 조건들이 서로 상쇄될 수 있기 때문이다. Langmuir 등온흡착식의 상수들은 식 (3)을 변형시켜 C_0 에 대한 $C_0/\frac{x}{m}$ 의 그래프로부터 식 (4)가 얻어진다.

$$\frac{C_0}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{ab} + \frac{C_0}{a} \quad (4)$$

3. 실험

3.1. 시약 및 기구

본 실험에서는 액체 시료인 TCE(C_1HCl_3), PCE($C_1_2C_2Cl_2$)의 원액을 희석하여 100 ppm의 모액(stock solution)을 만들었으며, pH의 조절을 위해 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate, $NaHCO_3$)과 묽은 황산(dilute sulfuric acid, H_2SO_4)을 사용하여 시료 용액의 pH를 7.0 ± 0.1 로 고정하였다. TCE와 PCE의 물리·화학적 성질을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 TCE와 PCE의 물리·화학적 성질을 비교해 보면 TCE가 PCE보다 용해도가 크다는 것을 알

Table 1. The specific physicochemical properties of TCE and PCE at 20°C

Specific properties	VOCs	
	Trichloroethylene (TCE)	Tetachloroethylene (PCE)
formula	CHCl=CCl ₂	Cl ₂ C=CCl ₂
molecular weight	131.40	165.85
boiling point(°C)	86.9	121.2
specific gravity	1.464	1.623
specific heat(cal/g°C)	0.225	0.205
evaporation loss(cal/g)	57.2	50.0
vapor density(air=1)	4.54	5.83
vapor pressure (mmHg)	57.8	16
solubility(g/L)	1.07	0.15
Henry's constant	0.5	1.2
liquid-phase dispersion coefficient(m ² /H)	3.239×10 ⁻⁶	2.999×10 ⁻⁶

수 있으며 반대로 헨리상수(Henry's constant)는 PCE가 TCE보다 크다는 것을 알 수가 있다. 시료용액에서 TCE와 PCE를 추출하기 위한 용매로는 헥산(hexane, CH₃(CH₂)₄CH₃)을 사용하였다. 그리고 시료 용액을 pH 4.0인 산성으로 고정시키기 위해서 초산-초산나트륨(acetic acid-sodium acetate, CH₃COOH- CH₃COONa) 완충용액을 사용하였고, pH 10.0인 염기성으로 고정시키기 위해 암모니아-암모늄(ammonia-ammonium, NH₃-NH₄Cl) 완충용액을 사용하였다. 용액을 여과하기 위해 정량용 거름종이(quantitative filter paper, 지름 110 mm, Toyo Roshi Kaisha Ltd., Japan)를 사용하였다. 흡착제로는 분말활성탄(Daejung Chemicals & Metals, Korea)을 사용하였으며, 황토는 경북 경주시 내남면 월산2리에 소재하고 있는 황토고을에서 직접 채취해 온 황토를 사용하였다. 활성탄의 구성 성분은 Table 2에 나타내었고, 황토의 광물 조성과 화학 성분은 Table 3에 나타내었다. Table 2에서 보는 바와 같이 활성탄은 pH의 사용범위가 4.0~11.0이며, 염화물은 0.5%이하이다. ABS값(Sodium Alkylbenzene Sulfonate Value)은 50이하이며, 요오드의 흡착력은 950 mg/g이상이다. 또

Table 2. The components of activated carbon powder

Components	pH	Pb	As	Zn	Cd	Chlorine (Cl)	ABS Value	Adsorption power of I
activated carbon powder	4.0~11.0	≤10 ppm	≤2 ppm	≤50 ppm	≤1 ppm	≤0.5%	≤50	≥950 mg/g

Table 3. The mineral components and chemical compositions of loess

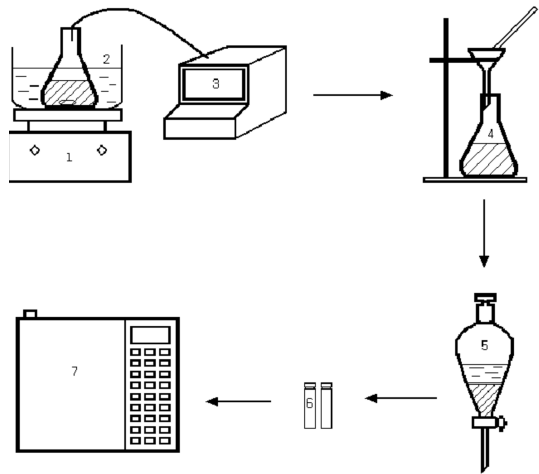
Factor	Chemical compositions	Factor	Mineral components
SiO ₂	65%	quarz	60%
Al ₂ O ₃	15%	carbonate minerals	25%
lime · Fe	15%	feldspar · mica	10%
Mg · Na · K	5%	silts	5%

한 황토의 구성 성분은 Table 3에서 보는 바와 같이 화학적 성분으로는 이산화규소(SiO₂)가 65%로 가장 큰 비중을 차지하였으며 광물적 조성에서는 석영이 60%로 가장 큰 비중을 차지하였다. 한편 황토는 막자사발(motar)을 사용하여 완전히 분쇄가 이루어지도록 한 다음 전기 건조 오븐(electric dry oven)에 넣어 105°C에서 2시간 동안 항량(weighing constant)이 될 때까지 건조하여 사용하였다. 한편 실험에서 사용한 모든 물은 물 속에 포함되어 있는 다른 이온들의 방해를 막기 위해서 탈염수(deionized water)를 사용하였다.

3.2. 실험 기기

본 실험에서 사용된 기기는 시료 용액을 균일한 성분으로 만들기 위하여 Shaker(M5Y-C, Shin saeng Instrument Co., Korea)와 Hot plate and Magnetic stirrer(MS-300, TOP, Korea)를 사용하였고, 시료의 pH 조절을 위하여 자동적정장치(Auto-titration system, Aut-501, TOA, Japan)를 사용하였다. 흡착제의 양을 소량까지 정확하게 측정하기 위해서 전자저울(electronic balance, JEX-200, YMC, Japan)을 사용하였다. 그리고 VOC물질인 TCE와 PCE를 정량분석하기 위하여 가스크로마토그래프(Gas Chromatograph, GC-17A, Shimadzu, Japan)를 사용하여 시료 용액에 용해되어 있는 TCE와 PCE의 농도를 구하였다.

본 실험은 회분식 실험(batch test)을 이용하였고 VOC물질의 추출은 분액깔때기를 사용하여 액체-액체추출방법(liquid-liquid extraction method)에 따라 헥산으로 추출시켰고 이모든 실험과정은 Fig. 1에 나타내었다.



1. magnetic stirrer
2. reactor
3. auto-titration system
4. gradient method
5. hexane extraction
6. vial(2ml) with cover
7. gas chromatograph

Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

3.3. 실험방법

본 실험에서는 VOC물질과 흡착제를 회분식 실험방법으로 일정한 온도와 일정한 시간 하에서 반응시킨 후 GC를 이용하여 용액에 남아있는 VOC물질의 양을 측정해서 흡착제거율을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Adsorption efficiency(\%)} = \frac{\text{conc. before adsorption} - \text{conc. after adsorption}}{\text{conc. before adsorption}} \times 100$$

3.3.1 흡착평형실험

먼저 VOC물질인 TCE와 PCE의 농도에 따른 흡착 평형 도달 시간을 알아보기 위한 예비실험을 하였다. 탈염수를 사용하여 TCE와 PCE를 10 mg/L 농도로 하여 0.1N NaHCO₃와 0.2N H₂SO₄를 사용하여 pH 7.0±0.1로 고정하였다. 시료 용액의 온도는 25±0.1°C로 일정하게 하여 시료와 활성탄을 100 mL : 0.1g의 비율로 하였으며 시료와 황토는 100 mL : 1.0g의 비율로 잘 교반시킨 후 시료를 분취하여 상등액을 액체-액체 추출방법²⁰⁾ 따라 hexan으로 추출시킨 후 GC를 사용하여 흡착후의 시료용액을 정량 분석하였다.

3.3.2 등온흡착실험

등온흡착실험은 흡착평형실험 결과를 토대로 TCE와 PCE의 농도를 각각 1, 5, 10, 20, 25 mg/L로 만들어서 회분식 실험으로 하였다. 흡착제와 VOC간의 흡착

Table 4. The operational conditions of gas chromatograph analysis

Items	Conditions
column	capillary column
column temperature	100°C
Injection porter temperature	160°C
detector temperature	160°C
carrier gas	nitrogen gas(N ₂)
gas flow	3.6 mL/min.
detector	ECD(Electron Capture Detector)

반응시간은 평형실험에서 얻은 평형도달시간보다 훨씬 더 긴 시간으로 정하였다. 0.1N NaHCO₃와 0.2N H₂SO₄를 사용하여 pH 7.0±0.2로 고정하였다. 이 실험에서는 온도를 25±0.1°C로 일정하게 유지하였으며 분리과정을 거친 후 상등액을 시료로 채취하여 hexan으로 추출하였다. TCE와 PCE의 추출이 이루어진 hexan층을 시린지(syringe)를 사용하여 취한 후, GC를 이용하여 분석하였다. 이때 TCE와 PCE의 휘발을 최소로 방지하기 위해서 회분식 실험시 용기내의 공간 부분을 최소화하도록 주의하였다. 정량분석에 이용한 GC의 설정 조건²¹⁾은 Table 4에서 보여주고 있다. Table 4에서 보는 바와 같이 분석 시간을 줄이고 분리 효과를 높이기 위해서 사용된 GC의 작동 조건은 split mode(ratio 1 : 20)를 이용하여 시료를 주입하였고 운반기체의 유속은 3.6 mL N₂/min.이고, interface의 온도는 100°C이며, GC에 사용된 컬럼(column)은 직경이 0.25 mm이고 길이가 30 m인 모세관 컬럼(capillary column)을 사용하였다. 컬럼안에서의 머무름시간도 단축시키고 분리능도 좋게 하기 위해 분리관의 온도는 온도상승프로그램을 이용하여 낮은 속도율(4°C/min)로 상승시켰다. 한편 검출기로는 전자포획검출기(electron capture detector)를 사용하였는데 이것은 전자 친화도가 큰 작용기인 염소를 포함하고 있는 TCE나 PCE의 검출이 유용하기 때문이다.

3.3.3. 흡착제의 양에 따른 흡착실험

흡착평형실험과 등온흡착실험에서 나타난 결과를 토대로 실험의 모든 조건을 설정하였으며 흡착제의 양을 활성탄은 0.1~0.9 g으로 하였으며, 황토는 1.0~3.0 g까지 변화시키면서 실험하였다.

3.3.4. pH 변화에 의한 흡착실험

흡착평형실험과 등온흡착실험에서 나타난 결과를 토대로 실험의 모든 조건을 설정하였으며 pH 4.0(산성),

pH 7.0(중성), pH 10.0(염기성)으로 고정하여 실험을 하였다. 활성탄과 황토 모두 같은 조건으로 하여 실험 하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착평형실험

TCE와 PCE에 대한 활성탄과 황토의 흡착능을 평가 하기 위한 예비실험으로 각각의 평형도달시간을 추정 하는 흡착평형실험을 한 결과 TCE와 PCE의 흡착평형 도달시간은 거의 비슷한 것으로 나타났다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 활성탄의 경우는 TCE와 PCE 모두 40분을 전후로 해서 흡착 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. TCE는 초기실험을 시작한 후 30분에 이르러 Fig. 2에서 처럼 기울기가 급변이 가장 심하게 나타나 약 93%의 흡착이 이루어졌으며 그후 30분에서 70분 동안에 변화는 2.5%로 변화가 거의 없었다. 이것으로 흡착평형도달시간은 40분으로 나타났다. 또한 PCE의 경우에 초기실험을 시작한 후 30분에 이르러 Fig. 2에

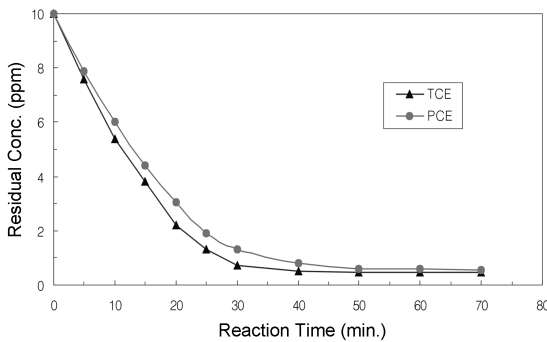


Fig. 2. Adsorption equilibrium time for TCE and PCE with PAC (PAC : powder of activated carbon).

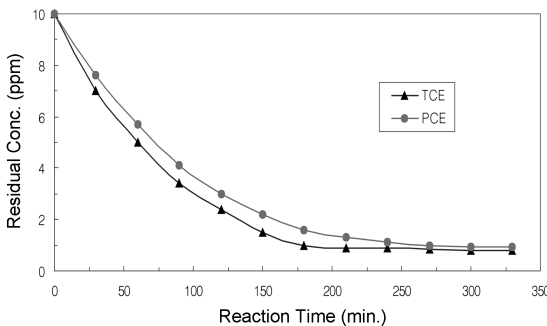


Fig. 3. Adsorption equilibrium time for TCE and PCE with Loess.

서 처럼 기울기가 급변이 가장 심하게 나타나 약 87%의 흡착이 이루어졌으며 그후 30분에서 70분 동안에 7.3%로 변화가 나타났다. TCE나 PCE 모두 초기실험에서 40분부터 70분까지 거의 변화가 없이 일정하게 나타났다. 이것은 TCE와 PCE에 대한 활성탄의 흡착평형도달시간이 40분이라는 것을 확연히 알 수가 있다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 황토의 경우는 TCE와 PCE 모두 240분을 전후로 해서 흡착 평형에 도달하는 것을 알 수가 있다. TCE는 초기실험을 시작한 후 180분에 이르러 Fig. 3에서 처럼 기울기가 급변이 가장 심하게 나타나 약 90%의 흡착이 이루어졌으며 그후 180분에서 330분 동안의 변화는 2.0%로 변화가 거의 없었다. 이것으로 흡착평형도달시간은 240분으로 나타났다. 또한 PCE의 경우에 초기실험을 시작한 후 180분에 이르러 Fig. 3에서 처럼 기울기가 급변이 가장 심하게 나타나 약 84%의 흡착이 이루어졌으며 그후 180분에서 330분 동안에 6.5%로 변화가 나타났다. TCE나 PCE 모두 초기실험에서 240분부터 330분까지 거의 변화가 없이 일정하게 나타났다. 이것은 TCE와 PCE에 대한 활성탄의 흡착평형도달시간이 240분이라는 것을 확연히 알 수가 있다. 이러한 흡착평형실험을 통해서 활성탄의 흡착평형도달시간은 40분이며 황토의 경우에는 활성탄보다 훨씬 더 긴 240분인 것을 알 수가 있었다. 이것은 활성탄과 황토의 입자크기에 기인된다. 본 실험에서 사용한 활성탄의 입자 직경은 0.01 mm며, 황토의 입자 직경은 0.02~0.05 mm로 활성탄의 입자가 황토의 입자보다 더 미세하다. 흡착이론에서 알 수 있듯이 입자가 미세할수록 그 입자의 표면적이 커져서 수 중 속에서 VOC물질과 흡착제와의 충돌 반응횟수가 많아져 흡착될 확률이 높아진다. 따라서 활성탄은 황토보다 훨씬 더 적은 양을 사용하였지만 활성탄이 황토보다도 짧은 시간에 흡착평형이 이루어진 것을 알 수가 있었다.

4.2. 등온흡착실험

흡착평형실험에 의하여 구해진 흡착평형도달시간을 근거로 하여 반응시간을 활성탄은 40분, 황토는 240분으로 각각 고정하였다. 이때 사용한 흡착제의 양은 평형실험에서 사용한 흡착제의 양보다 극히 적은 양으로 활성탄은 0.001 g, 황토는 0.01 g로 실험하였다. 활성탄의 등온흡착실험에 의하면 Freundlich 등온흡착식에 적용을 해본 결과 Fig. 4에서 보는 바와 같이 TCE의 경우에는 Freundlich 등온흡착식의 상관관계수 r 값은

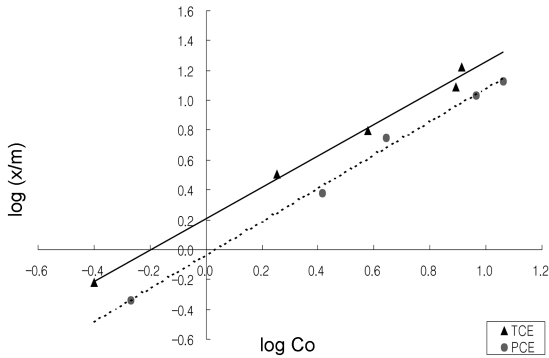


Fig. 4. Freundlich Isotherm of TCE and PCE with PAC (—: linear of TCE, ----: linear of PCE).

0.9937로서 흡착제의 선형관계식에 대한 상당한 신뢰도를 보였고 PCE의 경우에는 Freundlich 등온흡착식의 상관계수 r 값은 0.9951로 TCE보다는 약간 높게 나타났다. 이것은 활성탄의 등온흡착실험에서 TCE와 PCE 두 시료 용액이 모두 Freundlich 등온흡착식에 잘 적용이 되는 것으로 나타났다.

한편, Fig. 5에서 보는 바와 같이 황토의 등온흡착실

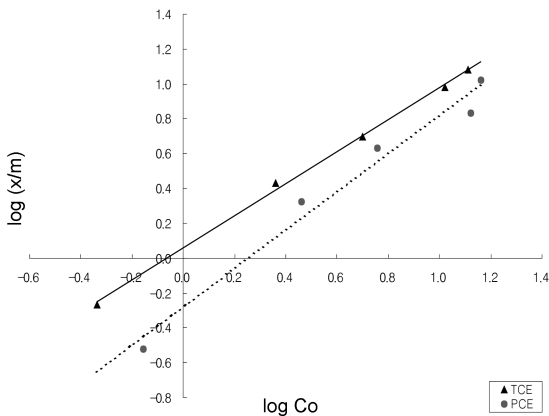


Fig. 5. Freundlich Isotherm of TCE and PCE with Loess (—: linear of TCE, ----: linear of PCE).

험을 한 결과 TCE의 경우에는 Freundlich 등온흡착식의 상관계수 r 값은 0.9981로 높은 값으로 나타났고, PCE의 경우에는 Freundlich 등온흡착식의 상관계수 r 값은 0.9757로 매우 낮은 값으로 나타났다. 따라서 활성탄과 황토의 Freundlich 등온흡착식의 적용은 황토와 TCE 간의 흡착이 가장 적용이 잘 되는 것으로 나타났다. 본 실험에 사용된 흡착제에 의한 VOC물질의 제거가 흡착현상으로 이루어진다는 것을 뚜렷하게 입증할 수가 있었다. 또한 Table 5에서 보는 바와 같이 $\log K$ 값을 살펴보면 TCE에 대한 활성탄의 경우가 0.2056으로 가장 높았고, 다음으로 TCE에 의한 황토가 0.0596으로 나타났는데 K 값에 의해 결합세기(bonding strength)가 달라지는 것을 고려할 때 $PAC(TCE) > Loess(TCE)$, $PAC(PCE) > Loess(PCE)$ 의 순서로 흡착의 난이도가 결정된다는 것을 알 수가 있다.

또한, Fig. 6에서 보는 바와 같이 활성탄의 등온흡착 실험을 한 결과 TCE의 경우에는 Langmuir 등온흡착식의 상관계수 r 값은 0.9780으로 나타났으며, PCE는 0.9742로 나타났다.

이것은 TCE와 PCE에 대해 활성탄을 사용하여 등온흡착실험을 한 결과에서 비교하여 보면 Langmuir 등온

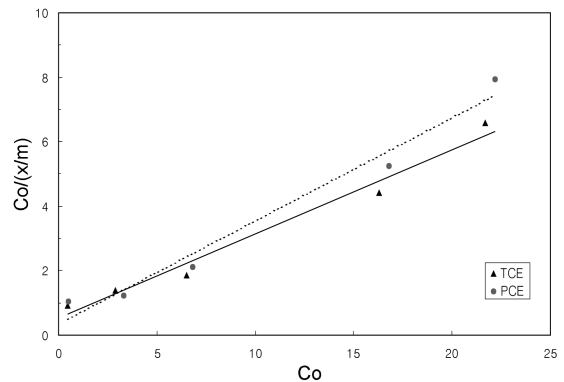


Fig. 6. Langmuir Isotherm of TCE and PCE with PAC (—: linear of TCE, ----: linear of PCE).

Table 5. Parameters for Freundlich and Langmuir Isotherm of TCE and PCE with PAC and Loess, respectively

Sample	Freundlich Isotherm			Langmuir Isotherm		
	Correlation Coeff.(r)	1/n	log K	Correlation Coeff.(r)	1/a	1/a · b
PAC(TCE)	0.9937	1.0518	0.2056	0.9780	0.2615	0.5245
PAC(PCE)	0.9951	1.1179	-0.0386	0.9742	0.3202	0.3366
Loess(TCE)	0.9981	0.9191	0.0596	0.9749	0.5433	1.8406
Loess(PCE)	0.9757	1.1041	-0.2815	0.9829	0.5311	3.5255

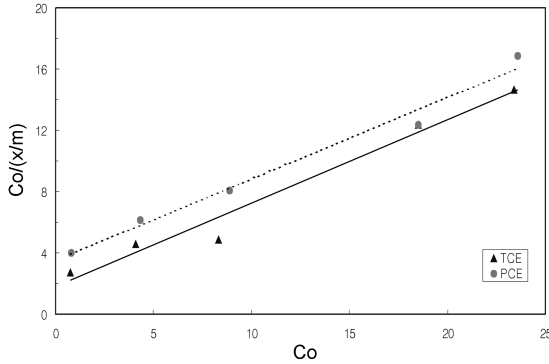


Fig. 7. Langmuir Isotherm of TCE and PCE with Loess (—: linear of TCE, ----: linear of PCE).

흡착식보다는 Freundlich 등온흡착식에 더 적용이 잘 되는 것을 알 수가 있었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 황토의 등온흡착실험을 한 결과 TCE의 경우에는 Langmuir 등온흡착식의 상관계수 r 값이 0.9749로 나타났으며, PCE는 0.9829로 나타났다. 황토를 사용한 등온흡착실험인 경우에 TCE는 Langmuir 등온흡착식 보다는 Freundlich 등온흡착식에 더 적용이 잘 되는 것으로 나타났다. PCE의 경우에는 TCE와는 반대로 Langmuir 등온식이 Freundlich 등온식보다 더 적용이 잘 되는 것으로 나타났다. Freundlich와 Langmuir 등온흡착식 모두 적용이 되려면 흡착평형이 이루어진 후 흡착제거율이 50% 이하여야만 한다. Freundlich 등온흡착식인 경우에는 흡착제거율이 50% 이상이면 일부분을 제외하고는 적용이 가능하다고 본다. Langmuir 등온흡착식은 흡착제거율이 50% 이상일 때 적용이 가능하려면 흡착제의 양이 많아야 한다. 흡착제의 양이 적게 사용하면 적용하기가 매우 어려워진다.

4.3. 흡착제의 양에 따른 흡착실험

TCE와 PCE에 대한 활성탄과 황토의 흡착실험에서 반응시간을 활성탄은 15분으로 황토는 60분으로 각각 고정시켜서 흡착제의 양을 변화시켜 가며 회분식 실험을 하였다. TCE와 PCE의 초기 농도와 반응후의 농도 변화를 GC를 이용하여 조사 하였다. 이때 실험에 사용한 시료의 농도는 흡착평형실험과 같은 농도인 10 mg/L를 사용하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 활성탄 0.1g을 사용한 경우에는 TCE와 PCE 모두 반정도가 흡착되어 약 50% 정도의 흡착제거율을 보였다. 한편 활성탄의 양을 점점 증가시켜 0.3 g, 0.5 g, 0.7 g 및 0.9g으로 증가시켜 실험을 하였더니 TCE의 경우에는

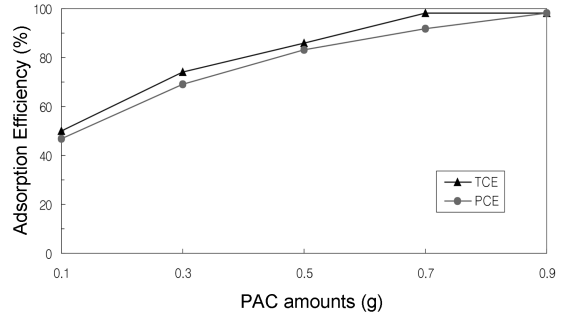


Fig. 8. Adsorption kinetics of TCE and PCE with PAC.

0.7 g에는 거의 100%의 흡착능을 보였으며, PCE는 0.7 g에 약 90%가 제거가 되었으며 0.9g에 이르러 약 100%의 흡착능을 보였다. 흡착제 양에 따른 흡착실험에서는 흡착제의 반응메카니즘으로써 잘 설명 되어진다.

따라서 활성탄과 황토의 반응 메카니즘은 다음과 같이 설명 되어진다. 흡착제의 양에 따른 흡착반응은 3단계로 이루어지는데, 첫째로 용액의 유체경막으로부터 흡착제 입자로의 물질 이동, 둘째로 활성탄 입자내의 확산, 셋째로 활성탄 내부표면에서의 흡착의 세단계로 흡착이 이루어진다. 일반적인 흡착계에서 첫 번째 단계는 유체 경막에 의한 물질 이동저항은 교반 강도를 높임으로써 무시 할 수 있고, 세 번째 단계는 내부표면에서의 흡착속도가 대단히 빠르므로 무시 할 수 있다. 따라서 총괄 흡착속도는 입자내의 확산 속도에 지배되며 두번째의 단계가 흡착 반응의 율속단계가 되는 것이다. 그런데 입자내 확산은 다시 세공내 액상에서의 흡착질의 농도 기울기를 추진력으로 하는 세공확산과 세공벽에서의 흡착량 구배를 추진력으로 하는 표면 확산의 두 가지로 나타난다.^{22,23)}

Fig. 9에서 보는 바와 같이 황토 1g을 사용한 경우에는 TCE는 반정도가 흡착되어 약 50% 정도의 흡착

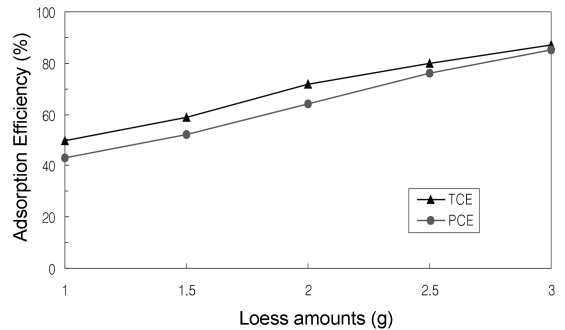


Fig. 9. Adsorption kinetics of TCE and PCE with Loess.

제거율을 보였다. PCE의 경우는 약 40%의 흡착제거율을 보였다. 황토의 양을 1.5 g, 2.0 g, 2.5 g 및 3.0 g으로 점점 증가시켜 실험을 하였더니 TCE의 경우는 약 60%, 70%, 80% 및 90%에 가까운 흡착제거율을 나타내었다. PCE의 경우는 약 50%, 65%, 75% 및 85%의 흡착제거율을 보였다. 이것은 황토보다 활성탄의 제거효율이 높다는 것을 알 수가 있다. 활성탄과 황토 모두 같은 조건에서 실험을 하였지만 TCE가 PCE보다 제거율이 더 높은 것으로 나타났다. TCE와 PCE의 용해도를 비교해 보면 Table 1에서 보는 바와 같이 TCE의 용해도는 1.07 g/L이며 PCE의 용해도는 TCE보다 적은 0.15 g/L이다. 따라서 수중 용해도가 클수록 흡착율이 높기 때문에 TCE가 PCE보다 흡착율이 높게 나타난다. 한편 수중 속에서 TCE나 PCE가 용해가 이루어지면 다시 휘발되어 날아가려고 하는 성질도 줄어든다. 이는 PCE가 TCE보다 흡착이 되지 않아 수중 속에 잔류하려고 하는 성질 때문이다.

4.4. pH 변화에 의한 흡착실험

TCE와 PCE 시료 용액의 pH를 4.0, 7.0, 10.0으로 각각 고정하여 용액의 액성변화에 따른 TCE와 PCE의 활성탄과 황토에 대한 흡착량의 변화를 알아보았다. 이 실험에서는 시료용액과 흡착제의 비율을 활성탄의 경우에는 100 mL : 0.1 g으로 하였으며, 황토는 100 mL : 1.0 g으로 하였다. 반응시간은 활성탄의 경우 15분으로 하였으며 황토는 60분으로 각각 반응시켜 흡착된 양을 비교하였다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 활성탄의 경우에는 TCE와 PCE는 산성과 중성 및 염기성에 이르기까지 흡착량의 변화가 거의 없었다. 활성탄의 pH에 대한 적용은 4.0~11.0으로 산성, 중성 및 염기성 영역에서 고루 작용이 되기 때문에 흡착량의 변화가 거

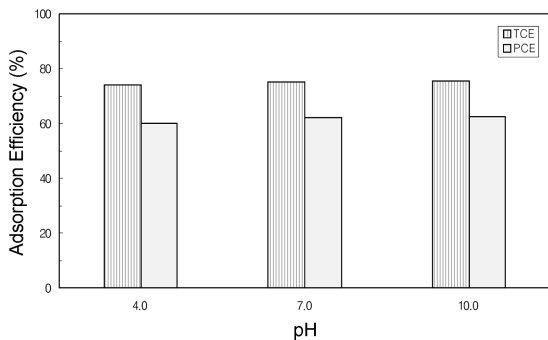


Fig. 10. Adsorption efficiency pH range for TCE and PCE with PAC.

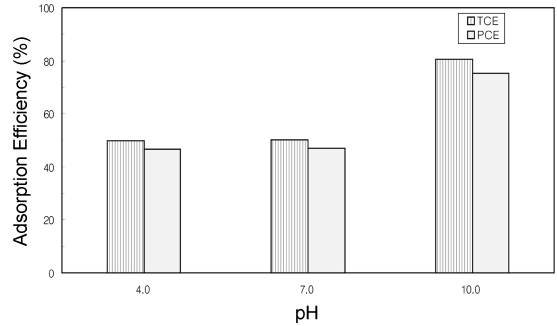


Fig. 11. Adsorption efficiency pH range for TCE and PCE with Loess.

의 없다는 것을 알 수가 있다. 황토의 경우는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 TCE와 PCE는 산성과 중성에선 거의 비슷하게 제거율이 나타났지만 pH 10.0인 염기성 쪽에서는 흡착량이 증가하는 것을 확연히 알 수가 있었다. 따라서 염기성 하에서 TCE와 PCE에 대한 황토의 흡착은 매우 선택성(selectivity)이 뛰어난 것으로 나타났다. 황토는 활성이 매우 큰 물질인데 원래의 황토성분 중에 수산기(-OH)가 변화하여 생성된 금속 산화물이 많이 존재하고 알칼리성금속이 어느 정도는 존재하기 때문에 염기성 하에서 뛰어난 선택성을 갖는 것으로 생각이 되어진다.

5. 결 론

흡착제로 활성탄과 황토를 사용하여 대표적인 휘발성 유기화합물질인 TCE와 PCE를 회분식 흡착실험 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TCE와 PCE를 흡착제에 대한 흡착평형실험을 한 결과 활성탄의 흡착평형 도달시간은 40분 전후인 것을 알 수 있으며, 황토의 경우에는 240분 정도로 나타났다.

2) Freundlich 등온흡착식과 Langmuir 등온흡착식의 상관관계수 r 값이 0.9742~0.9981으로 상당한 신뢰도를 보여주고 있다.

3) TCE와 PCE를 흡착제의 양에 따라 흡착에 미치는 영향은 활성탄이나 황토 모두 흡착제의 양이 증가함에 따라 흡착 제거율이 상승하는 것으로 나타났다.

4) pH 변화가 흡착에 미치는 영향을 보면 활성탄의 경우 TCE와 PCE 모두 산성, 중성 및 염기성에 이르기까지 흡착량의 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었고, 황토의 경우에는 TCE와 PCE 모두 산성과 중성에서는 흡착량의 변화가 거의 없었으나 염기성에서만 선

택성이 있게 흡착량이 확연히 증대되는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 현재혁, 정현영, “산화광물에 의한 오염 지하수중 VOCs 제거”, *한국환경공학회지*, **1997**, 14(1), 105-114.
2. Dobbs, R. A., Jelus, M. and Cheng, K. Y. “Partitioning of Toxic Organic Compounds on Municipal Wastewater Treatment Plant Solids”, *Proceedings of the International Toxic Symposium*, **1996**.
3. 홍성동, 박철휘, “폐놀계 고농도 유기성 폐수의 생물학적 고도처리 운전인자”, *대한환경공학회지*, **2000**, 22(4), 789-806.
4. 유지택, 이창균, 임봉수, “지하수의 휘발성 유기화합물질 오염현황도 조사, 대한환경공학회 '98 추계학술연구 발표회 논문초록집, **1998**.
5. Clark, R. N., C. A. Frank, B. W. Lykins., “Removing Organic Contaminants from Groundwater”, *J. AAWA*, **1988**, 22(10), 1126-1129.
6. K. Wilmanski, A. N. Bremen, “Competitive adsorption of trichloro-ethylene and substances from groundwater on activated carbon”, *Water Res.*, **1990**, 4(6), 773-779.
7. 김종수, “오염 지하수의 양수처리 교정책에 대한 연구”, *대한환경공학회지*, **1995**, 17(1), 65-75.
8. 김복현, 김재건, 목동우, 오양환, 이경호, 홍종순, “수질 환경오염시험법”, *동화기술*, **1999**, 18-20.
9. 노승백, 김동진, “오염된 지하수에서 휘발성 유기물질 제거를 위한 Air Stripping Tower의 설계기술”, *대한환경공학회지*, **1996**, 18(2), 509-522.
10. 구자공, 배우조, 강은중, “생물활성탄을 이용한 2,4-Dichlorophenol 함유 폐수처리”, *한국환경공학회지*, **1995**, 17(2), 189-197.
11. 김영란, 양승구, 유명진, “O₃ 및 OH radical을 이용한 지하수중의 휘발성 유기화합물의 제거특성”, *대한환경공학회지*, **1996**, 18(1), 101-108.
12. 김춘희, 김영란, 안승구, 유명진, “탈기법과 입상활성탄 흡착공정을 이용한 휘발성 유기 화합물질 제거에 관한 연구”, *환경종합학술대회*, **1993**, 147-152.
13. 김세원, 정재관, “활성탄에 의한 2,4,6-트리클로로페놀의 흡착특성”, *대한환경공학회지*, **1999**, 21(7), 1347-1359.
14. 김진화, 이정민, 김동수, “폐 CDQ 분진을 흡착제로 한 폐놀계 거특성에 관한 연구”, *대한환경공학회지*, **2000**, 22(7), 1213-1223.
15. Kyung Ho Lee, “Ni-Zn ferrite spinel: characterization and evaluation of its suitability for ion selective electrodes”, *Journal of Materials Science Letters*, **1997**, 16, 83-87.
16. R. W. Weaver, J. S. Anagle, P. S. Bottomley, “Methods of Soil Analysis < Part 2- microbiological and Biochemical Properties >”, *Soil Science Society of America, Inc.*, **1994**.
17. 이승목, “활성탄 흡착에 관한 확률적 모델링 - VOC에 대한 적용 -”, *대한환경공학회지*, **1994**, 16(1), 13-21.
18. H. Freundlich, “Colloid and Capillary Chemistry”, *Methuen, London.*, 1926.
19. I. Langmuir, “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica, and Platinum”, *J. Amer. Chem. Soc.*, **1918**, 40, 1361-1403.
20. “Liquid-Liquid Extraction Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Method”, *Standard Methods*, 18th Ed., **1992**, 6-77.
21. 이경호, 윤종만, “Gas Chromatography/Mass Spectrometry를 이용한 Conjugated Steroid 호르몬의 정성 및 정량분석”, *한국발생생물학회지*, **1999**, 3(2), 145-151.
22. M. Suzuki, K. Kawazoe, “Concentration Decay in a Batch Adsorption Tank-Surface Diffusion”, *Seisan Kenkyu(Univ. of Tokyo)*, **1974**, 26(7), 275-277.
23. M. Suzuki, K. Kawazoe, “Concentration Decay in a Batch Adsorption Tank-Pore Diffusion”, *Seisan Kenkyu(Univ. of Tokyo)*, **1974**, 26(8), 296-299.