

椰子껍질 炭化炭과 椰子껍질 活性炭에 의한 水中 Trichloroethylene의 吸着에 關한 研究

김영규 · 정문호
서울대학교 보건대학원

Adsorption of Trichloroethylene in Water by Coconut Carbon and Coconut Activated Carbon

Young Gyu Kim and Moon Ho Chung
Graduate School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT

Granular activated carbon is commonly used in fixed-bed adsorbers to remove organic chemicals. In this experiment organic chemical solutions were prepared by adding the reagent grade organic chemical to distilled water. Isotherm adsorption tests of volatile organic chemicals were conducted using bottle-point technique and column test. Organic chemicals after passing through the column were extracted with hexane and analyzed with gas chromatography (Hewlett-Packard 5890) to check the adsorption capacity and breakthrough curve.

The result were as follows :

1. The BET surface area of coconut activated carbon was 658~1,010 m²/g where as coconut shell carbon was 6.6 m²/g. Coconut activated carbon increased the BET surface area and adsorption capacity in bottle-point isotherm.
2. The adsorption capacity of coconut activated carbon for trichloroethylene (TCE) was reduced in the presence of humic substance.
3. A decrease in particle size of activated carbon resulted in higher adsorption capacity and lower intraparticle diffusion coefficient. It is reflected not only as a decrease in Freundlich adsorption capacity value (K) but also as an increase in Freundlich exponent value (1/n).

Keywords : Carbon, activated carbon, adsorption capacity, humic substance, trichloroethylene.

I. 序 論

최근 산업발달로 매년 많은 양의 有機化學物質이 생산되어 사용되고 있으나 부적절한 저장이나 처리 등으로 하천이나 지하수가 오염되고 있으며 또한 공단이나 매립지에서 발생하는 침출수에서도 유기 화학물질이 발생되고 있다.^{1,2)} 세계보건기구(WHO)의 보고에 의하면 수중에 약 2000여 가지의 화학 물질이 존재하고 약 650여 가지 이상의 물질이 유기오염물질이고 많은 발암성 물질이 포함되어 있다고 한다.³⁾ 1984년 미국내 15개 도시의 환경국에서 조사한 바에 의하면 地下水 우물에서 TCE, PCE 및 1,1,1-TCE가 각각 28, 27 및 14% 가 발견되어 미국

환경청(EPA)은 1986년에 The Safe Drinking Water Act를 수정하여 각종 유기화학물질의 규제를 실시하고 있다.⁴⁾ 미국에서만도 飲用水 중에 700가지 이상의 화학물질이 존재하며 그중 대부분이 위해성물질로 확인되어 飲用水에 있는 有機化學物質의 측정과 제거방법에 대한 연구가 큰 관심의 대상이 되었다.⁵⁾ 地下水에 있는 TCE, 1,1,1-TCE 및 PCE 등 揮發性 有機化學物質을 제거하는데는 活性炭이 효과적이라고 알려져 있으나 水中的 溶存有機物質이 있으면 有機化學物質과 경쟁적으로 반응하여 活性炭의 吸着力이 감소된다고 한다.^{6,7)} 본 연구에서는 증류수에 有機化學物質과 humic물질을 넣은 용액과 有機化學物質만을 넣은 용액으로 等溫吸着, 吸着速

度 및 固定層吸着 實驗을 하여 야자껍질 炭化炭 및 活性炭의 成分과 細孔構造 변화와 humic물질의 有無가 trichloroethylene의 吸着能, 細工間 擴散 및 破過曲線에 미친 영향을 파악하고자 하였다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

(1) 吸着劑

1) 야자껍질 炭化炭

야자껍질 250 g을 蒸溜水 2 l로 3회 씻고 자연건조시킨 야자껍질 200 g을 500°C의 굴입퇴적법에 의한 爐에서 10시간 탄화시켰다. 탄화시킨 왕겨탄을 건조기에서 110°C로 5시간 건조시킨 후 U.S. Standard Sieve 표준체를 사용하여 30~40 mesh로 선별하여 吸着劑로 사용하였다.

2) 야자껍질 活性炭

야자껍질 炭化炭을 수증기 부활법으로 제조한 第一炭素株式會社의 야자껍질 活性炭 200 g을 蒸溜水 2 l로 3회 깨끗이 씻고 건조기에서 110°C로 5시간 건조시킨 후 U.S. Standard Sieve 표준체를 사용하여 각 mesh별(4~8, 8~16, 16~30, 30~40 mesh)로 선별하여 吸着劑로 사용하였다.

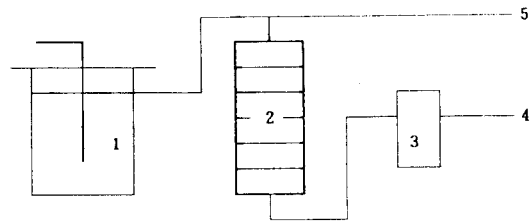
(2) 實驗水

1) 試藥

본 실험에 사용한 1,2-dichloroethane, trichloroethylene, carbontetrachloride, perchloroethylene, 1, 1,1-trichloroethane, 1,1,2-trichloroethane 試藥은 미국의 TEDLA Company, Inc.제인 A.C.S. Grade 제품을 사용하였다.

2) 實驗水の 조제

Methanol 40 ml에 유기화합물 試藥을 일정량 넣고 흔들어 잘 섞은 다음 16 l의 蒸溜水에 넣어 1,2-dichloroethane(1,2-DCE), trichloroethylene(TCE), carbon-tetrachloride(CCl₄)를 각각 30 µg/l, perchloroethylene(PCE)는 10 µg/l, 1,1,1-trichloroethane(1, 1,1-TCE)은 100 µg/l이 되도록 한 對照溶液과 對照溶液에 humic물질(日本 和光純藥 工業 株式會社)을 넣어 5 mg/l의 농도가 되도록 하여 만든 實驗溶液을 실험수로 사용하였다. 有機化學物質의 吸着實驗에서는 有機化學物質의 농도가 10 µg/l에서 100 µg/l의 농도일 때가 Freundlich의 吸着能을 評價하는데 가장 적당하다고 하였으며⁸⁾ 試藥을 稀釋하여 16 l의 蒸溜水에 넣은 methanol 2 g/l는 活性炭에 의한 有機化學物質의 吸着變化에 영향을 미치지 않았다.⁹⁾



1. Sample water
2. Activated carbon column
3. Flow meter
4. Effluent (Ce)
5. Effluent (Co)

Fig. 1. Experiment flowsheet.

2. 實驗方法

(1) 活性炭의 吸着成能

1) 等溫吸着實驗

炭化炭과 活性炭의 吸着能을 알아보기 위해 Humic물질을 5 mg/l의 농도가 되도록 넣은 實驗溶液과 넣지 않은 對照溶液이 각각 25 ml 들어있는 50 ml vial에 炭化炭과 活性炭을 각각 0.025, 0.1, 0.25, 0.5 g을 넣고 20°C의 진탕기에서 세계 흔든다음 12시간 靜置한 후 micro syringe로 gas를 4 µl 취하여 electron capture detector가 있는 gas chromatography로 trichloroethylene의 농도를 분석하였다.

2) 吸着速度實驗

活性炭의 細孔間 擴散速度를 구하기 위해 回分吸着速度 實驗을 하였다. humic물질을 5 mg/l의 농도가 되도록 넣은 實驗溶液과 넣지 않은 對照溶液이 각각 25 ml 들어 있는 50 ml vial에 炭化炭과 活性炭을 각각 0.5 g 넣고 20°C의 진탕기에서 100 rpm으로 교반하여 매 시간마다 micro syringe로 gas를 4 µl 취하여 electron capture detector가 있는 gas chromatography로 trichloroethylene의 농도를 분석하였다.

3) 컬럼을 이용한 固定層 吸着實驗

破過曲線(breakthrough curve)을 구하기 위해 Fig. 1과 같이 內徑 1.2 cm, 길이 50 cm인 유리 tube에 炭化炭과 活性炭을 각각 10 g을 넣고 humic물질을 넣은 實驗溶液과 넣지 않은 對照溶液을 일정한 流量이 흐르도록 하여 컬럼을 통과한 流出液 25 ml를 36 ml vial에 취하여 teflon sheet와 silicon 마개를 하고 알루미늄 cap을 하여 crimper로 고정시켰다. 시료용액은 4°C로 보관하였으며 측정시는 4 ml의 hexane(일본 순정화학주식회사의 殘留農藥 試驗用 試藥)을 넣고 20°C의 진탕기에서 세계 흔든 다음 1시간 靜置한 후 micro syringe로 hexane층을

1 μ 취하여 electron capture detector가 있는 gas chromatography로 trichloroethylene의 농도를 분석하였다.

3. 實驗 分析方法

(1) 細孔構造 측정

活性炭의 比表面積, 細孔分布 등 特性은 全自動吸着裝置(Belsorb 36, Japan Bell)를 이용하여 高純度 질소 gas에 의한 吸着, 脫着 실험을 행하여 活性炭의 細孔構造를 조사하였다.

(2) 실리케이트 含量측정

시료 0.3 g을 60% 과염소산(HClO₄) 10 ml와 진한질산(Conc. HNO₃) 10 ml을 가해 백연이 없어질 때까지 가열하고 냉각하여 적당량의 蒸溜水를 넣고 여과지로 거른물질을 1050°C로 ashing한 후 불산을 가해 얻은 값과 감량 계산하였다.

(3) 灰分 含量측정

시료 1 g을 電氣爐에서 800°C로 1시간 이상 유지한 다음 데시케이터에 냉각하여 灰分 含量을 계산하였다.

(4) 固定炭素 含量측정

백분율에서 水分과 灰分, 揮發分の 含量을 뺀 값으로 계산하였다.

(5) 重金屬 含量측정

시료 0.1 g을 백금도가니에 평량한 후 高溫電氣爐에서 1050°C의 온도로 1시간 가열하여 carbon을 灰化시키고 불산을 5 ml 가하여 蒸發시키는 과정을 2~3회 한 다음 0.1 M의 HCl 10 ml 가하여 濾過한 후 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)로 SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Na₂O, Fe₂O₃, Zn의 含量을 측정하였다.

(6) 實驗水의 濃度측정

吸着實驗을 위하여 사용한 有機化學物質試藥은 미국의 TEDLA Company, Inc.제인 A.C.S Grade 제품으로 사용하였으며 1,2-dichloroethane(1,2-DCE), trichloroethylene(TCE), carbon tetrachloride(CCl₄), perchloroethylene(PCE), 1,1,1-trichloroethane(1,1,1-TCE)의 농도는 1,1,2-trichloroethane(1,1,2-TCE)를 internal standard로 하여 측정하였다. 수증의 유기화학물질의 농도를 분석하는 방법 중 headspace법과 liquid/liquid extraction법을 비교한 결과 head space법은 liquid/liquid extraction법 보다 감도가 떨어졌으며 20°C 일 때는 검량곡선의 기울기가 1.84이었으나 40°C 일 때는 2.02, 60°C 일 때는 2.56으로 증가하는 것으로 나타났다. 吸着速度 및 等溫吸着實驗은 gastight syringe로 gas를 4 μ 취하여

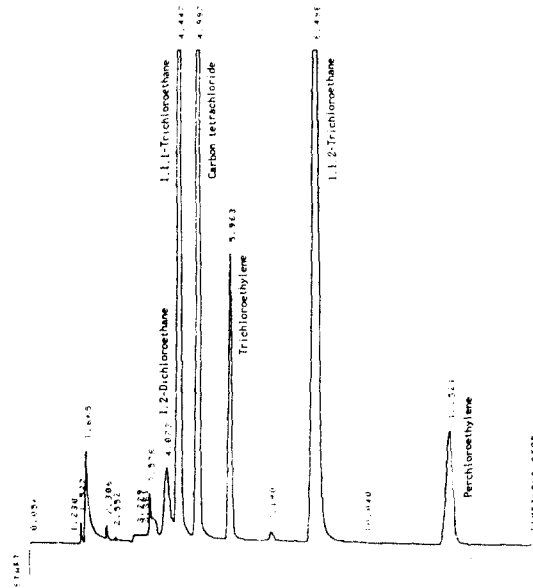


Fig. 2. Chromatogram of GC/ECD for standard solution.

headspace법으로 측정하였으며 컬럼을 이용한 固定層吸着 實驗은 實驗水를 4 ml의 hexane으로 濃縮한 후 1 μ 취하여 liquid liquid extraction법으로 측정하였다. 4가지 농도를 surrogate로 하여 농도의 回收率을 측정하였으며 回收率은 82~101%의 범위에 있었고 gas chromatography(Hewlett Packard 5890 A)의 分析條件과 標準溶液의 standard curve는 다음과 같다.

- Column : HP-2 fused silica capillary column
- Injector temperature : 150°C
- Column temperature : 60~100°C
- Detector temperature : 250°C
- Carrier gas flow rate : 6 ml/min
- Detector : Electron capture detector(ECD)

III. 結果 및 考察

1. 成分組成

固定炭素의 백분율을 보면 야자껍질炭에서 81.4%, 야자껍질 活性炭에서는 91.7~94.1%로 나타났으며 無機物의 백분율을 나타내는 灰分의 무게비는 야자껍질 炭化炭이 1.3%이나 야자껍질 活性炭은 3.2~4.4%로 증가한 것으로 나타났다.

Table 1. Composition on the type of carbon

Adsorbent size (mesh)		Coconut shell carbon	Coconut activated carbon			
Items			4~8	8~16	16~30	30~40
Fixed carbon	(%)	81.39	92.67	91.68	93.51	94.12
Ash	(%)	1.30	4.42	4.34	3.42	3.23
SiO ₂ in ash	(%)	0.50	2.50	1.73	1.33	1.24
Al ₂ O ₃ in ash	(%)	0.06	0.53	0.49	0.61	0.58
Fe ₂ O ₃ in ash	(%)	0.07	0.20	0.31	0.43	0.41
CaO in ash	(%)	0.08	0.25	0.18	0.25	0.23
MgO in ash	(%)	0.04	0.08	0.08	0.10	0.11
Na ₂ O in ash	(%)	0.16	0.25	0.15	0.20	0.22
Zn in ash	(ppm)	34.1	78.1	28.1	100.4	97.2
pH		7.21	9.44	9.88	8.82	9.12

Table 2. Pore structure on the type of carbon

Adsorbent size (mesh)		Coconut shell carbon	Coconut activated carbon			
Items			4~6	8~16	16~30	30~40
BET surface area (m ² /g)		6.61	658	673	869	1,010
Micropore area (m ² /g)		2.62	560	603	721	854
Total pore volume (cc/g)		0.002	0.33	0.33	0.43	0.48
Micropore volume (cc/g)		—	0.26	0.28	0.34	0.39
Average pore diameter(Å)		10.82	14.77	14.40	14.80	14.71

2. 細孔構造

活性炭의 細孔은 活性化工程에서 미조직탄소가 제거됨에 따라 結晶格子間에 생기는 氣孔인데 活性炭의 원료물질에 따라 고유한 細孔構造를 가지고 있다.¹⁰⁾ 活性炭을 細孔半徑으로 분류하면 1000~100,000 Å의 macropore, 20~1000 Å의 transitional pore 및 20 Å 이하의 micropore로 구분할 수 있다. micropore가 발달한 活性炭은 氣狀의 물질 吸着에 용이하고 20~1000 Å의 transitional pore가 발달한 活性炭은 분자량이 큰 液狀의 물질 吸着에 용이하다.¹¹⁾ 본 실험에서 야자껍질 炭化炭의 비표면적은 6.6 m²/g이나 야자껍질 活性炭의 비표면적은 658~1,010 m²/g으로 100배 이상 증가하였으며 야자껍질 活性炭은 입자의 크기가 약 7배 정도 증가할 때 比表面積과 micropore 면적은 1.5배 정도 증가하였다. 야자껍질 活性炭은 micropore가 차지하는 면적이 전체 比表面積의 82.9~89.6%이고 平均 細孔크기는 14.4~14.8 Å으로 나타나 分子크기가 작은 氣體狀態의 물질을 吸着하는데 용이할 것으로 보인다.

3. 吸着效果

(1) 等溫吸着

吸着處理의 효율은 活性炭 단위 질량당 吸着할 수 있는 吸着能力和 일정한 接觸條件에서의 吸着速度에 의해 좌우되는데 吸着能力에 영향을 미치는 것으로는 比表面積, 細孔分布 및 表面의 化學的性質, 溶質의 分子量, 溶液의 pH, 溫度가 있다. 等溫吸着 實驗에서 活性炭의 무게당 吸着된 吸着質의 무게와 吸着되지 않고 남은 平衡濃度 사이의 吸着 平衡方程式은 Freundlich의 等溫吸着式으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.¹²⁾

$$q = K C_e^{1/n}$$

(q는 活性炭 무게당 吸着된 吸着質의 무게, C_e는 吸着質의 平衡濃도, k값은 Freundlich 常數로 吸着하는 능력, 1/n은 吸着하는 강도)

위 식에 log를 취하면 log q = log K + 1/n log C_e의 직선의 식이 誘導되는데 Freundlich 常數의 k값이 클수록 1/n의 값이 작을수록 吸着能이 좋다는 연구¹³⁾가 있다. Freundlich식은 실험식으로 常數 1/n값이 0.3 < 1/n < 0.7의 범위에서 吸着이 오래 지속되며 1/n > 2 이상이면 吸着이 어렵다고 본다. 有機化學物質의 細孔間 擴散에 미치는 自然副產物의 영향을 파악하기 위해서는 細孔間 擴散係數가 고려되어야

Table 3. Adsorption capacity of carbon by type

Items	Adsorbent size (mesh)	Coconut shell carbon	Coconut activated carbon			
			4~8	8~16	16~30	30~40
k(ng/l)(ng)1/n		0.014	0.33	1.64	3.20	6.58
1/n		1.47	1.08	1.04	0.98	0.89
Intraparticle diffusion coefficient, (10 ⁻⁸ cm ² /s)		3.39	-	4.28	3.57	1.16

Table 4. Adsorption capacity of carbon by type

Items	Adsorbent size (mesh)	Coconut shell carbon	Coconut activated carbon			
			4~8	8~16	16~30	30~40
k(ng/g)(L/ng)1/n		0.0002	5×10 ⁻¹⁶	8×10 ⁻⁹	4.5×10 ⁻⁵	0.73
1/n		1.759	7.06	4.31	2.49	0.72
R ²		0.807	0.91	0.97	0.98	0.99
Intraparticle diffusion coefficient (10 ⁻⁸ cm ² /s)		4.25	-	4.62	4.31	3.0

하는데 有機化學物質의 炭化炭의 細孔間 擴散力은 Fick's second law에 의해 유도되며 細孔間 擴散係數는 위 식에서 吸着質의 1/2이 吸着될 때의 시간을 Gupta 등¹⁴⁾에 의한 식으로 결정하였다.

1) 對照溶液

Freundlich 식에 의한 결과를 보면 야자껍질 炭化炭은 Freundlich 常數 k가 0.014이고 1/n값은 1.47로 나타났으나 야자껍질 活性炭의 크기에 따른 等溫 吸着式을 보면 4~8 mesh일 때는 K값은 0.33, 1/n값은 1.08이었으나 30~40 mesh일 때는 k값이 6.58, 1/n이 0.89로 活性炭의 크기가 작을수록 K값은 증가하고 1/n의 값은 감소하는 것으로 나타났다. 야자껍질 活性炭은 크기가 작을수록 重金屬의 변화는 없고 比表面積만 증가하는 것으로 보아 야자껍질 活性炭의 吸着能은 단순히 比表面積의 증가에 기인하는 것으로 보인다. 야자껍질 炭化炭의 세공간 확산계수는 3.39 cm²/s이고 야자껍질 活性炭은 입자크기에 따라 각각 8~16, 16~30 및 30~40 mesh인 야자껍질 活性炭의 細孔間 擴散係數는 각각 4.28×10⁻⁸, 3.57×10⁻⁸ 및 1.16×10⁻⁸ cm²/s로 나타나 活性炭의 크기가 작을수록 擴散係數는 감소하는 것으로 나타났다. Freundlich의 等溫吸着方程式에 의한 吸着能을 볼 때 活性炭의 粒子크기에 따라 trichlorophenol의 吸着能에 차이가 없으나 batch adsorption kinetic test에서는 粒子크기가 작아질수록 吸着能이 높게 나타났다고 한 연구¹⁵⁾와 일치하고 있다.

2) Humic물질을 混合한 實驗溶液

Humic물질은 그 구조가 명확히 밝혀지지 않은 복잡 다양한 유기물질군이다. 土壤內的 腐植質은 NaOH로 溶出시킬 때 不溶性의 humic물질이 생기

는데 이는 양이온과 반응하는 高分子電解質로 수중 humic물질은 4.7~33 Å사이고 分子量은 수백-수만에 이른다.¹⁶⁾ 等溫吸着 實驗結果 5 mg/l의 humic물질을 혼합한 實驗溶液 사용시 야자껍질 炭化炭은 K값이 0.0002, 1/n은 1.76으로 humic물질이 없는 대조溶液 보다 K값은 감소하고 1/n의 값은 증가하여 TCE 吸着能이 떨어지는 것으로 나타나 humic물질이 14 Å 정도 크기의 야자껍질 活性炭 세공을 막기 때문에 여겨진다. 이는 溶存有機물이 있을 때 Freundlich 吸着能을 나타내는 常數 k를 감소시키고 1/n을 증가시키며¹³⁾ 溶存有機물이 0.8 mg/l인 수돗물에 TCE와 PCE를 넣고 等溫吸着 實驗을 했을 때 溶存有機물에 暴露되는 시간이 증가할수록 Freundlich의 等溫吸着式을 나타내는 常數인 K값이 감소한다고 한 研究¹⁷⁾와 一致하고 있다. 活性炭의 等溫 吸着 實驗에서 TCE 吸着能은 0.7 mg/L의 自然副産物이 있을 때 50% 감소되었고¹⁸⁾ 10 mg TOC/L의 humic 농도에서는 60% 감소를 나타냈다.¹⁹⁾ humic 물질의 존재시 PCE의 吸着平衡能은 TCE의 2배이며 115일 동안 물속의 溶存有機物質(Dissolved Organic Carbon, DOC)에 暴露되었던 活性炭은 17 µg/l의 平均농도에서 DOC에 暴露되지 않은 活性炭에 비해 65%의 吸着能의 감소를 가져왔다.²⁰⁾ 그러나 Zimmer²¹⁾는 活性炭으로 14.2 mg/l의 humic물질을 포함한 물과 蒸溜水를 가지고 實驗한 결과 TCE에 대한 活性炭 吸着能의 差異가 나타나지 않았다고 하였다. 야자껍질 活性炭의 吸着式을 보면 活性炭의 크기가 작아질수록 K값은 증가하고 1/n의 값은 감소하는 것으로 나타났으며 對照溶液만 吸着할 때보다 K값은 작아지고 1/n값은 증가하여 흡착능이 떨어졌으며

活性炭의 크기에 따라 K값과 1/n값의 변화폭이 큰 것으로 보인다. Humic물질의 존재시에는活性炭의 크기가 클수록 吸着能이 급격히 감소하는 것으로 나타나 유기물에 오래 露出된 活性炭에서는 活性炭의 크기에 따른 TCE(trichloroethylene)吸着能의 差異가 없다고 한 研究¹⁹⁾와는 다르게 나타났다. 有機化學物質의 細孔間 擴散에서는 自然副產物의 영향을 파악하기 위해서는 細孔間 擴散係數가 고려되어야 한다. Zimmer²⁰⁾는 自然副產物이 0.8 mg/l인 수돗물에서 TCE의 吸着결과 自然副產物이 없을 때보다 細孔間 擴散力을 감소시킨다고 하였다. Vaitheewaram²¹⁾은 자연유기물질이 혼합된 물에서의 吸着實驗結果 活性炭의 크기가 클수록 細孔間 擴散力은 증가한다고 하였다.²²⁾ 본 연구에서는 humic물질이 포함된 實驗溶液에서의 擴散係數를 보면 活性炭의 크기가 클수록 細孔間 擴散係數는 증가한 것으로 나타났다으며 humic물질이 없을 때보다 細孔間 擴散係數는 약간 증가하는 것으로 나타났다.

(2) 固定層 吸着

증류수에 有機化學物質을 일정량 섞은 對照溶液과 對照溶液에 humic물질을 5mg/l 섞은 實驗溶液을 컬럼에 通過시킨 후 實驗水의 유출농도(Ce)가 유입농도(Co)와 같아지는 점을 破過點(Ce/Co=1)으로 보았으며 破過曲線에서 나타나는 상대적인 농도(Ce/Co)로 炭化炭 및 活性炭의 吸着能과 破過時間을 구하였다.

Column 實驗에서의 吸着能은 破過曲線(break-through curve)의 중간지점(Co = Ce)에서의 吸着能과 일치하며 물질수지 방정식은 다음식으로 구하였다.²³⁾

$$q = \frac{Co}{m} Qt$$

q : 活性炭의 무게당 吸着된 吸着質의 무게

Co : 유입한 有機化學物質의 濃度

m : 活性炭의 무게

Qt : 유출수의 농도가 유입수농도의 1/2일 때의 유출수의 양

1) 對照溶液

증류수에 有機化學物質을 일정량 섞은 對照溶液 5l를 컬럼에 通過 후 상대적인 농도(Ce/Co)를 보면 야자껍질 炭化炭은 1.1이었으며 column에 의한 吸着시 물질수지방정식에 의해 구한 破過點에서의 吸着能은 0.049 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. 對照溶液 5l 통과 시 야자껍질 活性炭의 크기에 따른 상대적인 농도(Ce/Co)를 보면 8~16 mesh인 야자껍질 活性炭은

Table 5. Adsorption capacity for trichloroethylene on the size of activated carbon

Item	Adsorbent size(mesh)	Coconut shell carbon	Coconut activated carbon		
			8~16	16~30	30~40
Adsorption capacity q ($\mu\text{g/g}$)		0.049	895	2,250	2,850

0.22로 나타났으며 30~40 mesh인 活性炭은 0.041로 나타나 活性炭의 크기가 작을수록 破過時間이 느리게 나타났는데 이는 活性炭의 크기가 작아지므로 比表面積이 증가하여 吸着能이 커지고 濾過作用이 증가되었기 때문으로 보인다. 30~40 mesh인 活性炭의 吸着能은 2,850 $\mu\text{g/g}$ 으로 8~16 mesh인 活性炭의 吸着能인 895 $\mu\text{g/g}$ 보다 약 3.2배의 증가하였다.

2) Humic물질을 혼합한 實驗溶液

증류수에 有機化學物質과 humic물질을 혼합한 實驗溶液 5 ~ 컬럼에 통과시킨 후 상대적인 농도인 Ce/Co를 보면 야자껍질탄은 1.08, 吸着能은 0.495 $\mu\text{g/g}$ 이었으며 humic물질이 있을 때가 吸着能이 크게 나타난 것은 column을 통한 응집효과에 기인한 것으로 보인다. 야자껍질 活性炭의 크기에 따른 상대적인 농도(Ce/Co)를 보면 8~16 mesh일 때는 0.22이고 30~40 mesh일 때는 0.041로 나타나 30~40 mesh에서의 破過時間이 가장 느리게 나타났다. column에서의 吸着能을 보면 8~16 mesh인 活性炭은 574 $\mu\text{g/g}$ 이고 30~40 mesh인 活性炭은 3,665 $\mu\text{g/g}$ 으로 나타났다. Freundlich 等溫吸着式에서 吸着能에 미치는 humic물질의 영향이 컸던 것과는 달리 Humic물질의 영향이 적은 것은 固定層 吸着시 濾過효과가 나타나 活性炭의 크기에 따른 吸着能의 차이가 적게 나타난 것으로 보인다.

IV. 結 論

최근 우리나라에서도 산업공정 중에 버려진 trichloroethylene 등 有機化學物質이 地下水를 오염시켜 인체에 큰 피해를 줄 수 있어 큰 관심으로 대두되고 있다. 외국에서는 이런 有機化學物質을 活性炭으로 정수처리하여 제거하고 있으나 가격이 비싸고 수중에 용존유기물질이 있을 때는 活性炭의 吸着能力이 감소된다고 한다. 본 연구에서는 증류수에 有機化學物質과 humic물질을 넣은 용액과 有機化學物質만 넣은 용액으로 等溫吸着, 吸着速度 및 固定層 吸着 實驗을 하여 야자껍질 炭化炭 및 活性炭의

Table 6. Adsorption capacity for trichloroethylene on the size of activated carbon

Item	Adsorbent size(mesh)	Coconut shell carbon	Coconut activated carbon		
			8~16	16~30	30~40
Adsorption capacity q (ug/g)		0.495	574	1,387	3,665

成分과 細孔構造 변화와 humic물질의 有無가 trichloroethylene의 吸着能, 細工間 擴散 및 破過曲線에 미친 영향을 파악하고자 실시한 實驗에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

- ① 固定炭素의 백분율을 보면 야자껍질탄에서 81.4%, 야자껍질 活性炭에서는 91.7~94.1%로 나타났으며 無機物의 백분율을 나타내는 灰分의 무게비는 야자껍질 炭化炭이 1.3%이나 야자껍질 活性炭은 3.2~4.4%로 증가한 것으로 나타났다.
- ② 야자껍질 活性炭의 비표면적은 야자껍질 炭化炭보다 100배 이상 증가하였다. 야자껍질 活性炭은 입자의 크기가 약 7배 정도 증가할 때 比表面積과 micropore 면적은 1.5배 정도 증가하였다. 야자껍질 活性炭은 micropore가 차지하는 면적이 전체 比表面積의 82.9~89.6%이고 平均 細孔크기는 14.4~14.8 Å으로 나타나 分子크기가 작은 氣體狀態의 물질을 吸着하는데 용이할 것으로 보인다.
- ③ Freundlich 식에 의한 결과를 보면 야자껍질 炭化炭은 活性炭의 크기가 작을 수록 K값은 증가하고 1/n의 값은 감소하는 것으로 나타났다. 야자껍질 活性炭은 크기가 작을수록 重金屬의 변화는 없고 比表面積만 증가하는 것으로 보아 야자껍질 活性炭의 吸着能은 단순히 比表面積의 증가에 기인하는 것으로 보인다.
- ④ Freundlich 等溫吸着式에서 吸着能에 미치는 humic물질의 영향이 컸던 것과는 달리 固定層 吸着시 humic물질의 영향이 적은 것은 濾過효과가 나타나 活性炭의 크기에 따른 吸着能의 차이가 적게 나타난 것으로 보인다.
- ⑤ 야자껍질 活性炭은 크기가 작을수록 重金屬의 변화는 없고 比表面積만 증가하는 것으로 보아 야자껍질 活性炭의 吸着能은 단순히 比表面積의 증가에 기인하는 것으로 보인다. 따라서 humic물질이 포함된 수중에서의 有機化學物質의 吸着을 높이려면 humic물질 보다 큰 細孔으로 比表面積을 증가시켜 주어야 효과적인 것으로 나타났다.

參考文獻

- 1) Schaumburg, F. D. : Banning Trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, **24**, 17-22, 1989.
- 2) Westric, J. J., Mello, J. W. and Thomas, R. F. : The Groundwater Supply Survey. *J. AWWA.*, **75**, 52-59, 1984.
- 3) WHO : Guideline for Drinking Water Quality, Health Criteria and Other Supporting Information, 2, 1984.
- 4) Congressional Research Service : SDWA Amendments of 1986. Conference Report. Report No. 99-575, 31-33, 1986.
- 5) Weber Jr., W. J. and Smith, E. H. : Removing Dissolved Organic Contaminants from Water. *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 971-979, 1986.
- 6) Zimmer, G., Brauch, H. J. and Sontheimer, H. : Activated Carbon Adsorption of Organic Pollutants in the Presence of Humic Substance, Proceeding of the Environmental Chemistry Section of the American Chemical Society Meeting, Denver, Co., April 5-10, 1987.
- 7) Munz, C., Walther, J. L., Markus Boller, G. B. and Bland, R. : Evaluating layered Upflow Carbon Adsorption for the Removal of Trace Organic Contaminants. *J. AWWA.*, 63-76, 1990.
- 8) Amy, G. L., Narbaitz, R. M. and Cooper, W. J. : Removing VOCs From Ground Water Containing Humic Substance by Means of Coupled Air Stripping and Adsorption, *Research and Technology*, 49-54, 1987.
- 9) Kong, E. J. and DiGiano, F. A. : Competitive Adsorption among VOCs on Activated Carbon and Carbonaceous Resin. *J. AWWA.*, 181-188, 1986.
- 10) Rook, J. J. : Comparison of The Removal of Halogenated and Other Organic Compounds by Six Types of Carbon in Pilot Filter, *Advances in Chemistry Series 202*, Amer.Chem. Soc., Washington, D. C., 455-480, 1983.
- 11) 柳井弘 : 活性炭讀本, 日刊工業新聞社, 98-99, 1976.
- 12) Kuennen, R. W., Dyke, K. V., Crittenden, J. C. and Hand, D. W. : Predicting the Multicomponent Removal of Surrogate Compounds by a Fixed-bed Adsorber. *J. AWWA.*, 46-58, 1989.
- 13) Carter, M. C., Weber Jr., W. J. and Olmstead, K. P. : Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC. *J. AWWA.*, 81-91, 1992.

- 14) Gupta, G. S., Prasad, G., Panday, K. K. and Singh, V. N. : Removal of Chrome Dye Aqueous Solution by Fly Ash. *Water, Air, and Soil Pollution*, **37**, 13-24, 1988.
- 15) Smith, E. H. and Weber Jr., N. D. : Modeling Activated Carbon Adsorption of Target Organic Compounds from Leachate Contaminated Ground Waters. *Envir. Sci. & Technol.*, **22**, 313-317, 1988.
- 16) 정문호, 정문식, 이진현, 김영규 : 환경화학. 동화기술, 102-105, 1993.
- 17) Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Suidan, M. T., Lee, C. H. and Richard, Y. : Effect of Particle Size and Background Natural Organics on the Adsorption Efficiency of PAC. *J. AWWA.*, 65-72, 1990.
- 18) Baldauf, G. : Einfluss Natürlicher Organischer Wasserinhaltsstoffe auf die Adsorption von Spurenstoffen in Aktivkohlefiltern. *Vom Wasser*, **67**, 11-15, 1986.
- 19) Murin, C. J. and Snoeyink, V. L. : Competitive Adsorption of 2,4-Dichlorophenol and 2,4,6-Tri-chlorophenol in the Nanomolar to Micromolar Concentration Range. *Envir. Sci. & Technol.*, **13**, 305-309, 1979.
- 20) Munz, C. and Roberts, P. V. : Air-Water Phase Equilibria of Volatile Organic Solutes. *J. AWWA.*, 62-69, 1987.
- 21) Zimmer, G., Brauch, H. J. and Sontheimer, H. : Design Consideration for Fixed Bed Adsorber that Remove Synthetic Organic Chemical in the Presence of Natural Organic Matter. *J. AWWA. Ann. Conf., Orlando, Fla.* 19-23, 1988.
- 22) Vaitheeswaram, K. *et al.* : Prediction of the Removal of Dissolved Organic Carbon by Fixed Bed Adsorbers, Proceeding of the Annual American Water Works Association Conference, June 19-23, in Orlando, Fla., 1988.
- 23) Snoeyink, V. L., Halloran, A., Koffskey, W. and Lykins, B. : Application of Isotherm for Predictions of GAC Performance. *AWWA Research Foundation*, 1/43-46, 1989.