

활성탄에 의한 PCBs의 흡착제거

유용호 · 이종집^{**}

마산대학교 향수화장품학부 · ^{*}공주대학교 화학공학부
(2005. 10. 20. 접수 / 2006. 2. 13. 채택)

Adsorption Removal of PCBs by Activated Carbon

Yong-Ho Yu · Jong-Jig Lee^{**}

Division of Perfumes and Beauty, Masan College

^{*}Division of Chemical Engineering, Kongju National University

(Received October 20, 2005 / Accepted February 13, 2006)

Abstract : In this study, adsorption characteristics of PCBs on granular activated carbon were experimentally investigated in a batch reactor and in a fixed bed reactor.

Granular activated carbon removed above 98.4% of initial concentration, 1000mg/L, of PCBs. It was established that the adsorption equilibrium of PCBs on granular activated carbon was more successfully fitted by Freundlich isotherm equation in the concentration range from 1 to 1000mg/L. Because Freundlich parameter, β is 0.346, removal treatment of PCBs by activated carbon accounts for the fact that toxicity reduction can be achieved through this process. Appearance time of breakthrough curve is faster with the increase flow rate and inflow concentration of liquid. The utility of granular activated carbon is enhanced with the increase of bed height and with the decrease of inflow rate.

Key Words : PCBs, activated carbon, fixed bed, adsorption

Nomenclature

- C ; Fluid phase concentration, mg/L
- C₀ ; Initial concentration, mg/L
- k ; Freundlich parameter
- q ; Amount adsorbed, mg/g
- u ; Fluid velocity, mL/min
- z ; Bed height, cm

Greek Letters

- β ; Freundlich parameter
- η_{AP} ; Utility factor, QB/QS

1. 서 론

내분기계장애물질(Endocrine Disruptors : EDs)이

란 내분기계의 정상적인 기능을 방해하는 물질로서 환경으로 배출된 물질이 체내에 유입되어 마치 호르몬처럼 작용한다고 하여 환경호르몬으로 불리기도 한다. 내분기계장애물질은 생태계 및 인간의 생식 기능저하, 기형, 성장장애 및 암 등의 질병을 유발하여 오존층파괴, 지구온난화 문제와 함께 새로운 환경문제로 대두되고 있다¹⁾.

이러한 내분기계장애물질 중에서 PCBs(Polychlorinated biphenyls)는 biphenyl기에 하나이상의 염소기가 치환된 물질을 총칭하는 유기염소계화합물로 내열·내약품성이 뛰어나 절연유, 가소제, 열매체 등에 광범위하게 사용되지만 분해가 어렵고 잔류성이 높고 만성독성이 강한 오염물질로서 중독시의 증세는 구토, 무기력, 피부색소침착 및 내분기계장애 등을 일으키며 특히 친유성의 지용성물질로 피부를 통해서도 흡수될 수 있기 때문에 적절한 취급대책을 수립하여야 할 필요가 있다²⁾.

현재까지 PCBs의 제거를 위해 제시된 방법들을 살펴보면 촉매를 사용하는 방법³⁾, Fenton 시약을 사

^{*} To whom correspondence should be addressed.
jjlee@kongju.ac.kr

용하는 방법⁴⁾, clay를 사용하는 방법⁵⁾ 등 다수가 있으나 이중에서도 소수성흡착제인 활성탄이 값이 싸면서도 유기물인 PCBs에 대한 흡착력이 우수할 것으로 기대할 수 있고 또한 흡착탑은 설비가 간소하며 탈착조작에 의해 흡착제의 반복사용 및 자원회수 등을 할 수 있는 장점이 있기 때문에 많은 연구가 이루어져 왔지만 고정층 흡착탑을 안정적으로 운전하는데 필요한 자료를 얻기 위한 연구는 다소 부족한 실정이다⁶⁻⁸⁾.

본 연구에서는 이러한 점을 감안하여 유해한 내분기계장애물질인 독성물질인 PCBs를 입상 활성탄을 사용하여 제거할 수 있는 흡착조건을 밝히고, 고정층 흡착탑 실험을 통하여 유입속도, 고정층의 충전높이 등의 장치인자가 격변곡선에 어떤 영향을 미치는지 조사하여 고정층 흡착탑의 효율적인 설계 및 운전에 필요한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 이론

2.1. 흡착평형

일정온도에서 흡착량과 평형농도와의 관계를 나타낸 것이 흡착등온식이다. 여기서는 액상흡착에 주로 적용되며 간편하게 사용할 수 있도록 다음과 같이 선형화한 Freundlich의 흡착등온식을 사용하였다³⁾.

$$q = kC^{\beta} \quad (1)$$

$$\ln q = \ln k + \beta \ln C \quad (2)$$

2.2. 고정층 흡착탑의 이용효율

고정층 흡착에 의한 활성탄의 이용효율은 유출농도가 기준치 C에 도달한 시간 t_b 에서 고정층 전체의 흡착량, Q_B 와 포화흡착량, Q_s 의 비로서 정의된다⁴⁾.

$$\eta_{AP} = \frac{Q_B}{Q_s} \quad (3)$$

3. 실험

3.1. 활성탄 시료

본 실험에 사용된 시료활성탄은 국내 S사의 야자껍질계 입상활성탄으로 70°C의 물로 충분히 세척한 후 110°C에서 항량건조하여 사용하였으며 그 물성은 Table 1과 같다. 시료활성탄의 세공분포를 보면

Fig. 1과 같이 1nm 부근의 micropore와 1000nm부근의 macropore가 함께 발달된 목질계 활성탄의 특징을 가지고 있다.

3.2. 시약 및 분석방법

본 실험에 사용한 시약은 Aldrich사의 1급시약이며 용액 중에서의 농도는 Ion chromatography(Dionex Co. 2002i system)을 사용하여 정량분석하였다. 또한 활성탄의 비표면적과 세공분포는 BET 비표면적 측정장치(Micromeritics instrument o. ASAP 2010)를 이용하여 측정하였다. 105±5°C에서 충분히 건조한 시료를 0.1g을 시료관에 넣고 전처리 포트에 장착한 다음, 온도를 300°C로 유지시키면서 8~12시간 동안 50μmHg 이하의 압력에서 배기하여, 세공내의 미량의 수분 및 공기를 제거하였다. 완전히 배기된 시료의 정확한 무게를 측정한다음, 분석 포트에 옮겨 액체질소온도(77K)에서 상대압력을 변화시켰을 때, 흡착 및 탈착되는 질소의 양으로부터 등온선을 구하고, 세공분포를 조사하였으며, 상대압력 0.2이하에서 8point를 선택한 후, plot하여 BET식에 의한 비표면적을 측정하였다.

Table 1. Physical properties of activated carbon

Property	Value
Particle size, (mesh)	40~80
Bulk density, (g/cm ³)	0.867
True density, (g/cm ³)	1.84
Specific surface area, (m ² /g)	1280
Pore volume, (cm ³ /g)	0.70

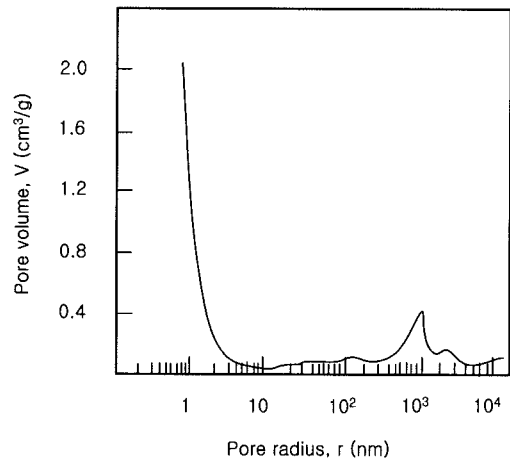


Fig. 1. The pore volume distribution of activated carbon.

3.3. 실험방법

3.3.1. 흡착속도 실험

초기농도 1000mg/L의 시료용액 1000mL에 침지한 활성탄을 1g(건량기준) 첨가한 다음 회분식 교반조에서 교반속도를 각각 200, 400, 600, 800rpm으로 달리하여 실험하고 교반조내의 농도변화를 시간별로 분석하였으며 농도가 거의 변하지 않을 때까지 실험하여 흡착속도곡선을 구하였다.

3.3.2. 등온흡착실험

초기농도 1000mg/L의 시료용액 100mL에 침지한 시료활성탄을 5-200mg(건량기준) 범위에서 양을 다르게 첨가한 후 20±0.5°C에서 12시간 진탕하여 여과 분리한 여액중의 농도를 분석한 결과로부터 흡착등온선을 구하였다.

3.3.3. 고정층흡착실험

내경 8mm의 유리관에 침지한 활성탄을 일정높이(10cm, 20cm, 30cm, 40cm)로 충전한 다음 소정의 초기농도(500mg/L, 1000mg/L, 1500mg/L)의 시료용액을 관 하부로부터 유입하였다. 시료용액의 유출속도는 Micro tube pump(Rikakikai Co. MP-3)를 사용하여 2cm³/min, 3cm³/min, 4cm³/min, 5cm³/min)으로 조정하였으며 유리관을 통과한 액체는 Fraction collector(Toyo. Co. SF-100K)로 10cm³씩 분취하여 유출용액의 농도를 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 흡착속도

Fig. 2에 교반속도를 달리한 농도변화곡선을 도시하였다. 흡착속도는 경막물질이동저항에 영향을 받는데 교반속도의 증가에 따라 경막두께를 감소시키므로써 경막물질이동저항이 감소되어 계의 이동도가 증가한다.

그림을 보면 교반속도에 따라 농도감소율이 증가하나 600rpm과 800rpm에서의 흡착속도는 거의 차이가 없었다. 따라서 교반속도가 600rpm 이상에서는 경막물질이동저항이 무시될 수 있는 조건으로 생각할 수 있다.

또한 흡착평형에 도달하는 시간은 교반속도 400rpm 이상에서는 크게 차이가 없이 9시간 이상이면 흡착평형에 도달하였으며, 이때의 PCBs는 초기농도 1000mg/L의 98.4%가 제거되어 효과적인 제거

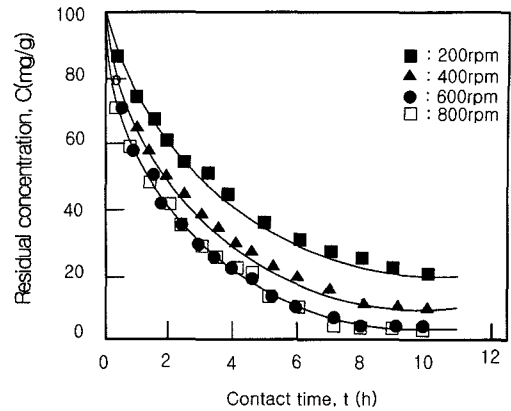


Fig. 2. Effect of agitation for PCBs adsorption.

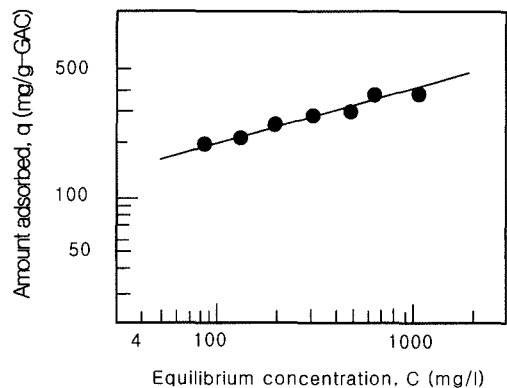


Fig. 3. Linearized Freundlich isotherm for PCBs adsorption.

가 가능함을 알 수 있었다. 다. 따라서 이후의 등온흡착실험에서는 800rpm의 교반속도로 12시간 실험하여 그 결과를 이용하였다.

4.2. 등온흡착평형

등온흡착실험으로부터 얻은 흡착평형관계를 선형화한 Freundlich식으로 나타낸 것이 Fig. 3이며 이 그림으로부터 최소자승법을 사용하여 구한 Freundlich식의 상수값 들은 $k=172.4$, $\beta=0.346$ 이었다.

Kitagawa⁵⁾에 의하면 흡착등온선의 기울기를 나타내는 β 값이 0.5이하일 때 활성탄에 의한 흡착이 효과적으로 이루어진다고 하였는데 본 실험의 결과를 보면 $\beta=0.346$ 이므로 활성탄에 의한 PCBs의 흡착제거가 효율적으로 이루어질 것임을 예측할 수 있다⁸⁾.

4.3. 고정층 흡착탑의 이용효율

4.3.1. 초기농도의 영향

Fig. 4는 초기농도변화에 대한 격변곡선(breakthrough

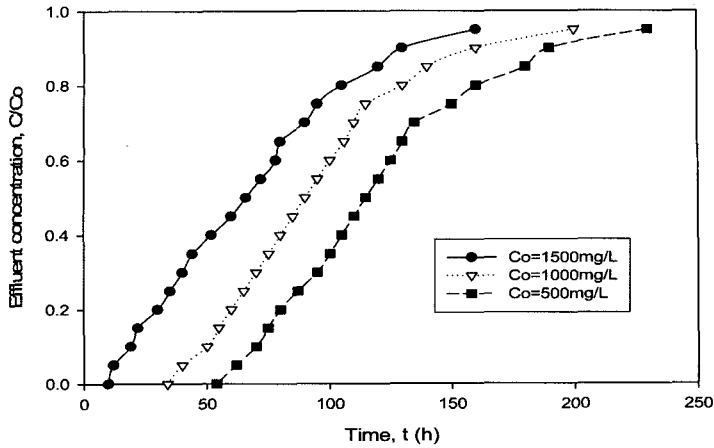


Fig. 4. Effect of initial concentrations for breakthrough curve of PCBs. ($u=3\text{mL/min}$, $Z=20\text{cm}$)

curve)의 영향을 도시하였다. 이 그림으로부터 초기 농도가 클수록 흡착질의 격변곡선 출현시간이 10시간, 34시간, 54시간 순으로 빨라지며 흡착대가 짧은 것을 알 수 있다. 이것은 농도가 클수록 활성탄의 흡착속도 증가로 인하여 흡착이 빨리 진행되어 평형에 도달하는 시간이 단축되기 때문이라고 생각된다.

한편 격변곡선으로부터 과과점에 도달하는 격변 농도비가 $C/C_0=0.1$ 일 때 활성탄 이용효율(η_{AP})을 계산하여 초기농도변화에 따른 흡착탑의 이용효율을 Fig. 5에 나타내었다. 그림과 같이 초기농도가 높아지면 이용효율이 65%에서 57%로 서서히 감소하는 경향이 있음을 알 수 있다.

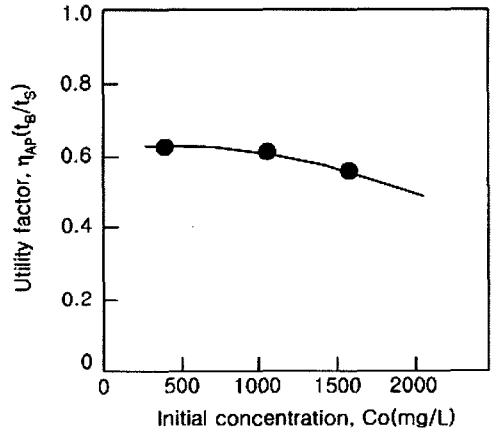


Fig. 5. Relation between utility factor and initial concentration for PCBs.

4.3.2. 층 높이의 영향

Fig. 6에 활성탄의 층전높이를 10cm, 20cm, 30cm

및 40cm로 변화시키면서, 고정층 실험을 행하여 얻

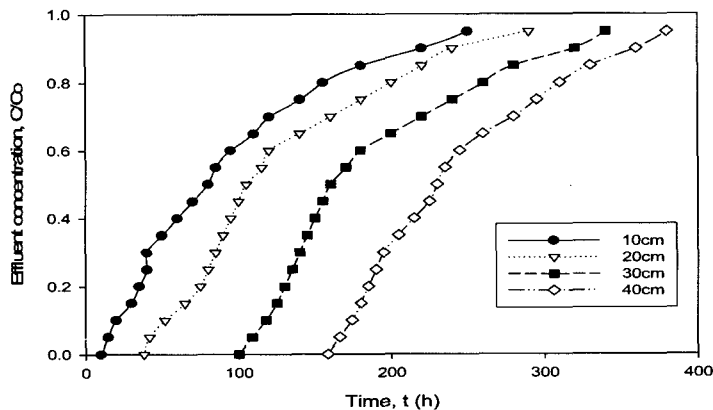


Fig. 6. Effect of bed heights for breakthrough curve of PCBs. ($u=3\text{mL/min}$, $C_0=1000\text{mg/L}$)

은 실험치를 도시하였다. 그림을 보면 층높이가 증가할수록 격변시간도 12, 38, 98, 152시간 순으로 증가한다.

이 결과로부터 이용효율과 층높이의 관계를 구하여 Fig. 7에 나타내었다. 그림을 보면 층높이가 길어지고 흡착질의 평형흡착량이 클수록 활성탄의 이용효율은 증가하며 본 실험의 경우에는 Z=30cm 이상에서는 60~70% 정도의 양호한 이용효율을 얻을 수 있었다. 그러나 층높이가 30cm 이하에서의 이용효율은 급격한 감소를 보이므로, 경제적인 조업을 위해서는 30cm 이상의 층높이로 결정하는 것이 타당하다고 생각된다.

4.3.3. 유속의 영향

Fig. 8은 층높이를 20cm로 고정하고, 유입속도를 2~5cm/min로 변화시키면서 실험한 결과를 나타내

었다. 이 그림으로부터 유속이 증가하면 흡착질의 유출시간이 짧아지며 유출농도가 급격히 증가한 후 tailing현상이 나타나는데 이것은 유속이 빨라지면 흡착탑내에서 유체의 잔류시간이 짧아지므로, 흡착질이 충분히 흡착되지 못하고 유출되는 현상으로 생각된다.

Fig. 9는 활성탄의 층높이 20cm에서 활성탄 이용효율과 유입속도와의 관계를 나타낸 것으로 유속을 크게 하면 고정층 내에서의 체류시간이 감소하므로 유속이 증가함에 따라 활성탄 이용효율이 저하하는 것을 알 수 있다.

따라서 층의 높이, 유속 및 이용효율의 관계는 아주 밀접한 관계를 가지므로 조업조건에 따라 신중히 결정해야 할 조업인자로 판단되어 진다.

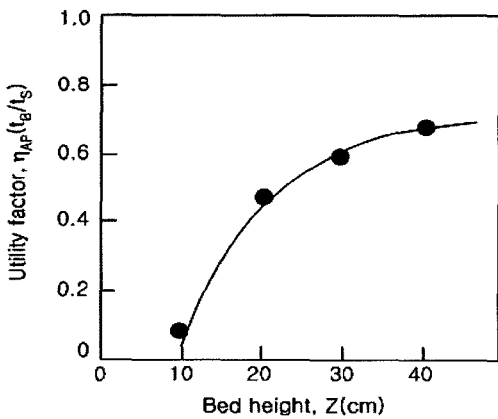


Fig. 7. Relation between utility factor and bed height for PDBs.

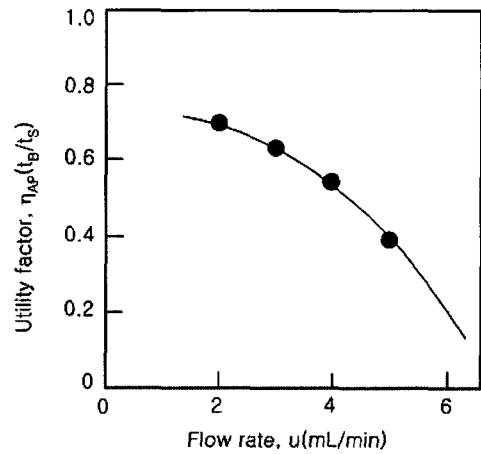


Fig. 9. Relation between utility factor and fluid flow rate for PCBs.

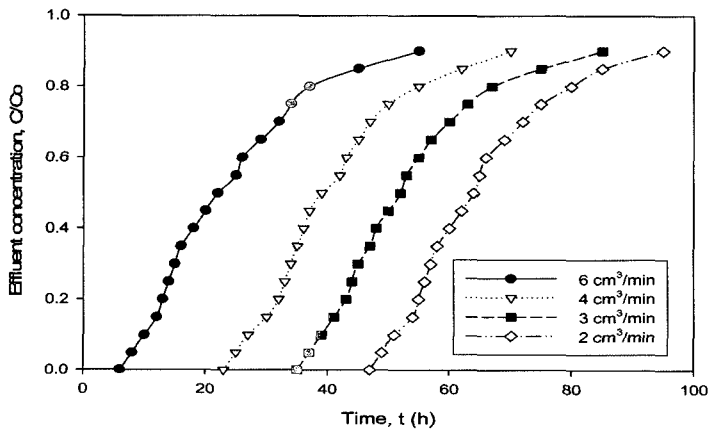


Fig. 8. Effect of Flow rates for breakthrough curve of PCBs. (Z=20cm, C₀=1000mg/L)

전체적으로 판단하여 볼 때 격변곡선에 대해 영향을 미치는 인자는 각각 독립적으로 작용하기도 하지만 서로가 복합적으로 작용하여 동시에 영향을 미치기도 하므로 이들 변수에 대한 상호관계를 충분히 고려해야 할 필요가 있을 것으로 판단된다. 따라서 이점에 대하여는 차후의 연구과제로 채택하여 검토할 계획이다.

5. 결론

유해한 내분기계장애물질인 PCBs를 활성탄으로 흡착제거하는 실험을 통하여 초기농도 1000mg/L의 98.4%를 효과적으로 제거할 수 있었으며 또, Freundlich 식에 의해 구한 흡착평형선의 기울기가 $\beta = 0.346$ 로 활성탄에 의한 PCBs 함유폐수의 효과적인 흡착처리가 가능함을 확인하였다.

본 연구에서 수행한 고정층 흡착실험에서 격변농도비(C/C_0)가 0.1일 때 고정층의 높이가 20cm로 일정한 상태에서 PCBs의 초기농도가 500mg/L에서 1500mg/L로 높아지면 활성탄의 이용효율은 오히려 65%에서 57%로 서서히 감소하는 경향이 있었고, 초기농도가 1000mg/L로 일정한 상태에서는 층높이가 30cm 이상에서는 60~70% 정도의 양호한 이용효율을 얻을 수 있었다. 그러나 층높이가 30cm 이하에서의 이용효율은 급격한 감소를 보였는데 이것은 흡착이 효과적으로 이루어질 수 있는 두 상의 접촉시간이 필요한 것으로 판단되었고, 또한 유입속도가 너무 증가하면 두상의 접촉시간이 충분하지 못하기 때문에 흡착대가 짧아져서 오히려 이용효율이 감소됨을 알았다.

참고문헌

- 1) J. M., Bergeron, D. Crews, & J. A. McLachlan, "PCBs as environmental estrogens: turtle sex determination as a biomarker of environmental contamination", *Environ. Health Perspect.*, 102, 780~781, 1994.
- 2) A. Brouwer, P. J. H. Reijnders, & J. H. Koeman, "Polychlorinated biphenyl (PCB)-contaminated fish induces vitamin A and thyroid hormone deficiency in the common seal (*Phoca vitulina*)", *Aquatic Toxicol.*, 15, 99~105, 1989.
- 3) C. Chanenchuk, et al., "Catalytic extraction process application to chlorinated waste water streams", presented at the I & EC Special Symposium, *Am. Chem. Soc.* 19~21, 1994.
- 4) Carberry, J. B., Yang, S. Y., "Enhancement of PCB Congener Biodegradation by Pre-Oxidation with Fenton's Reagent", *Wat. Sci. Tech.*, 30(7), 105~133, 1994.
- 5) Fava F., Ciccotosto F. V., "Effects of Randomly Methylated- β -Cyclodextrins(RAMEB) on the bioavailability and aerobic biodegradation of polychlorinated biphenyls in three pristine soils spiked with a transformer oil", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 58, 393~399, 2002.
- 6) Leitao A, Rodrigues A, "The simulation of solid-liquid adsorption in activated carbon columns using estimates of interpartical kinetic parameters obtained from continuous stirred tank reactor experiments", *J. Chem. Eng.*, 58, 239~244, 1995.
- 7) Bertin L., Colao M. C., Ruzzi M., Fava F., "Performances and microbial features of a granular activated carbon packed-bed biofilm reactor capable of an efficient anaerobic digestion of olive mill wastewaters", *FEMS Microbiology Ecology*, 48, 413~423, 2004.
- 8) 류건상, "활성탄에 의한 광유내 PCB Congener의 흡착에 관한 연구", *J. Kor. Chem. Soc.*, 41, 239~245, 1997.
- 9) M. Suzuki, *Adsorption Engineering*, Elsevier, pp. 95~120, 1990.
- 10) D. M. Ruthven, *Principles of Adsorption & Adsorption Process*, John Willey & Sons, pp. 125~140, 1984.
- 11) 北川睦夫 著, 金勇權 譯, 活性炭水處理技術과 管理, 신광문화사, pp. 99, 1995.