

입상활성탄에 의한 오르토크레졸(*o*-cresol)의 흡착과 비생물학적 변형

한인섭^{1*} · 김용환²

¹서울시립대학교 환경공학부, ²신흥대학 환경공학계열

Sorption of *o*-Cresol by Granular Activated Carbon (GAC) and Abiotic Transformation on GAC Surface

Ihnsup Han^{1*} · Yong Hwan Kim²

¹Department of Environmental Engineering, The University of Seoul

²Division of Environmental Science, Shinheung College

ABSTRACT

The effects of pretreatment of GAC and dissolved oxygen (DO) on the sorption capacity for *o*-cresol were investigated using pretreated GAC under oxic and anoxic conditions. Virgin GAC was used with pretreated GACs by O₂, acid and base as sorbents. Sorption capacity of GAC was dependent on the oxygen conditions according to the pretreatment methods. Virgin GAC showed increased sorption capacity when DO was present in the solution, while O₂-pretreated GAC did not show any considerable capacity change. Acid- and base-pretreated GACs were relatively more influenced by presence of DO as compared with virgin GAC. Both acid and base-pretreated GACs showed a rapid sorption rate at the initial stage, but as contact time became longer the sorption was slower. Sorbed *o*-cresol was extracted with micro-Soxhlet extraction apparatus using the GAC separated from the rate experiments. Within 1 hour both acid and base-pretreated GACs showed the decrease in extraction efficiencies under both oxic and anoxic conditions. After 1 hour such a trend (the increase as contact time was longer) was not observed and showed relatively constant efficiencies of 35~50%. According to the results of this study O₂ contacted with GAC before sorption as well as DO present in the solution during sorption could influence the GAC sorption capacity.

Key words : GAC, *o*-cresol, pretreatment, oxic condition, anoxic condition

요 약 문

물중의 *o*-cresol을 흡착·제거할 때 여러 조건으로 전처리한 GAC의 흡착능을 조사하고 발생하는 변형반응을 관찰하여 전처리조건 및 그에 따른 용존산소가 GAC 흡착능에 미치는 영향을 조사하였다. 전처리를 하지 않은 원 GAC와 산소, 산 및 염기로 전처리한 GAC를 흡착제로써 사용하였고 유산소 및 무산소조건을 적용하여 실험을 수행하였다. *o*-Cresol에 대한 흡착능은 GAC 전처리방법에 따라 물중의 용존산소에 의해 다르게 영향을 받았다. 즉 원 GAC의 경우 용액중에 DO가 존재할 경우 GAC의 흡착능이 증가하였으나 산소로 전처리한 GAC의 경우 DO 존재여부와 무관하게 별다른 흡착능의 변화가 관찰되지 않았다. 또 산처리 및 염기처리 GAC는 원 GAC에 비해 상대적으로 DO의 영향을 크게 받은 것으로 관찰되었다. 산처리 GAC 및 염기처리 GAC 모두 초기단계에 빠르게 *o*-cresol을 흡착하는 것으로 관찰되었으며 접촉시간이 길어질수록 상대적으로 점차 흡착이 느려졌다. 그러나 산처리 GAC의 경우 약 5일 이면 평형에 도달하였으나 염기처리 GAC는 10일 이상 접촉하여야만 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 흡착속도 실험에서 관찰한 시점에 분리된 GAC로부터 소형 soxhlet 용출기구를 이용하여 흡착된 *o*-cresol을 용출하였다. 초기 약 1시간이내에 두 조건(산 또는 염기처리 GAC 사용) 모두에서 용출율이 감소하는 경향을 나타내었다. 약 1시간이 후에는 용출율의 감소 또는 증가 경향이 관찰되지 않았으며 상대적으로 일정한 경향을 나타내어 약 35~50%의 용출율을 나타내었다. 이러한 실험결과에 따르면 흡착 중 용액에 존재하는 용존산소는 물론이고 대상물질 흡착전에 GAC와 접촉시킨 O₂도 GAC 흡착능에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다.

주제어 : 입상활성탄, *o*-cresol, 전처리, 유산소조건, 무산소조건.

*Corresponding author : ishan@uos.ac.kr

원고접수일 : 2004. 1. 30 게재승인일 : 2004. 3. 22

질의 및 토의 : 2004. 6. 30 까지

1. 서 론

활성탄(activated carbon; AC)은 상수 및 하·폐수처리에 적용되어 유·무기 오염물질에 대한 흡착제로서 널리 사용되어왔다. 활성탄은 입자의 형태에 따라 입상활성탄(granular activated carbon; GAC) 및 분말활성탄(powdered activated carbon; PAC)으로 대별되며, GAC가 보다 널리 사용되고 있다. GAC 흡착공정을 적용하여 물 중에 존재하는 특정오염물질을 경제적이고 효과적으로 제거하기 위해서는 처리대상화합물의 흡착특성 및 흡착처리의 환경조건과 처리 대상수의 물리화학적 구성이 흡착에 미치는 영향에 대한 이해가 선행되어야 한다. 근래에 들어 GAC 흡착연구는 처리공정중의 화학적 및 생물학적 변형반응으로 관심이 모아지고 있다¹⁻³⁾. 이러한 변형반응은 흡착환경 조건 및 적용되는 화합물의 물리화학적 특성에 따라 달라지는데, 대상화합물에 대한 GAC 흡착능을 증가시킬 수 있으며 반대로 감소시킬 수도 있다. 또한 GAC 재생 후 재사용 측면을 고려한다면 변형반응이 활성탄의 재사용(또는 수명)에 영향을 미치게 된다.

액상에 존재하는 산소(즉 DO) 또는 기체 산소가 GAC와 접촉하게 되면, GAC는 산소를 흡착하여 표면에 산성작용기를 부분적으로 형성하며, 그 결과 GAC 표면의 화학적 성질이 바뀌게 된다⁴⁾. DO가 활성탄 표면에 흡착하게 되면 산화성 작용기가 형성되어 GAC의 표면 극성이 증가하며, 따라서 극성을 가진 화합물의 경우, 작용기와 용질의 상호작용에 의해 흡착능이 증가되거나 감소하게 된다. 반면에 극성을 띠지 않는 화합물의 경우, 흡착능이 감소하게 된다⁴⁾. DO 흡착으로 야기되는 GAC 표면의 화학적 성질의 변화는 필연적으로 유기 및 무기성 오염물질에 대한 흡착 특성에 영향을 주게 된다.

GAC의 특정 표면 작용기는 흡착뿐 아니라 흡착 이외의 다른 화학적 반응을 통하여 액상의 오염물질과 선택적으로 반응하며 특히 DO 또는 다른 산화성 물질이 존재하는 조건에서는 선택적 반응성이 커지게 된다. 예를 들면, 페놀계 화합물의 경우 DO가 존재하면 GAC 표면에서 산화성 결합(oxidative coupling) 또는 중합반응을 일으키는 것으로 보고되고 있다^{5,6)}. 보통 페놀계 화합물이 산화하게 되면 각각의 페놀분자(또는 작용기)로부터 수소 원자가 제거되어 중간 단계의 라디칼을 형성하게 되는데, 이들 중간 단계의 라디칼은 수산 반응기의 *ortho*- 또는 *para*- 위치에 탄소-산소 연쇄에 의해 결합하게 된다²⁾.

페놀계 화합물은 반응계의 환경조건의 영향을 받아 화학적, 광화학적, 생물학적 및 물리화학적 반응을 통하여

변형이 발생한다. GAC를 유기 오염물질의 제거에 사용할 때 산화성 결합 또는 중합반응에 의해 재생이 반복될수록 GAC 흡착능의 감소가 두드러지게 나타날 수 있다. 이는 산화성 결합 또는 중합반응을 보인 활성탄 표면의 결합자리가 열적 및 화학적 방법으로 완전히 재생하는 것이 불가능하기 때문으로 보고되고 있다^{7,8)}. 원래의 오염물질이 흡착공정 중 변형되어 독성이 크고 흡착성이 작은 생성물로 바뀔 경우 흡착공정을 거친 물은 여전히 문제를 내포하게 된다. 토양복원 또는 상수 및 하·폐수 처리에 GAC를 사용하고자 할 때에는 흡착반응 기작 및 이들 반응을 제어하는 환경인자에 대하여 체계적인 이해가 필요하며, 그 후에야 보다 효과적이고 적합한 GAC 흡착처리공정을 개발할 수 있다. 또한 오염물질의 흡착 및 변형과정에 대한 반응기작이 명확하게 규명되면 탈착 및 재생 등을 포함한 흡착 공정을 발전시키는데 많은 이점이 있게 된다. 그러므로 본 연구에서는 물 중의 유기오염물질을 흡착·제거할 때 여러 조건으로 전처리한 GAC의 흡착능을 조사하고 발생하는 변형반응을 관찰하여 전처리조건 및 용존산소(dissolved oxygen: DO)가 흡착능에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 처리대상화합물 및 실험 재료

처리대상 오염물질로서 Aldrich 사의 *o*-cresol을 별도의 정제 없이 사용하였고 흡착제로써 Filtrasorb 400 GAC (Calgon Carbon Corp., USA)를 사용하였다. *o*-Cresol은 *p*- 및 *m*-cresol에 비해 활성탄 흡착 중 화학적 변형이 용이하게 발생하는 것으로 보고되어^{3,5,6)} 처리대상물질로 선택하였다. 활성탄을 파쇄하고 체질하여 일정크기의 입자 크기(미국 표준체 #80×100)를 얻은 후 미소입자를 제거하기 위하여 탈이온수를 이용하여 초음파 세척 후 건조, 사용 전까지 진공밀폐 데시케이터에 보관하였다. 기타 모든 수용액과 시료는 가압 멸균 처리된 탈이온 증류수(distilled, deionized water; DDW)를 사용하여 준비하였다. 등온흡착 및 속도실험에 사용된 *o*-cresol 용액은 NaCl로써 0.05 M의 이온강도로 조절하여 준비하였다. 모든 초자기구 및 용기는 4N HNO₃ 용액에 24시간 이상 담가 놓은 후 DDW로 세척하여 사용하였다.

2.2 GAC의 전처리

분쇄·체질후 세척·건조된 미국 Calgon Carbon사의 F400 GAC를 다음 방법에 따라 O₂, 산 및 염기로 전처

리하여 원 GAC(virgin GAC)와 함께 실험에 사용하였다.

1) 원 GAC: 별도의 전처리 없이 세척·건조후의 GAC를 그대로 사용하였다.

2) O₂처리 GAC: 건조질량기준으로 원 GAC 10 g을 500 mL DDW에 넣고 고순도 산소가스를 사용하여 일정 유량(50 mL/min)으로 6시간 포기한 후 여과하였다. 그 후 500mL DDW로 2회 세척(1회 세척당 5분사용)한 후 다시 여과하고 건조하여 진공밀폐 데시케이터에 보관하였다.

3) 산 및 염기처리 GAC: 건조질량기준으로 원 GAC 10 g을 1N HCl(산처리) 또는 1N NaOH(염기처리) 200 mL에 넣고 24시간 접촉시킨 후 여과하였다. 곧이어 300 mL DDW로 5회 세척(1회 세척당 5분사용)한 후 여과하고 건조하여 진공밀폐 데시케이터에 보관하였다.

2.3. 등온흡착실험

GAC의 흡착능을 파악하기 위해 250 mL 완전혼합 회분식반응기(completely mixed batch reactors; CMBRs)를 이용하여 실온(22±2°C)에서 등온흡착실험을 수행하였다. 피흡착제 초기농도를 1.3 mM(140±0.5 mg/L) 및 13 mM(1400±10 mg/L)로 조절하였고, GAC의 투여량을 0.01-2.00 g/L로 변화시키면서 실험하였다. 반응기에 채워진 모든 용액은 저울을 사용하여 수용액의 질량을 측정하여 부피로 환산하였고 *o*-cresol이 공기 중으로 유실되는 것을 방지하기 위하여 뚜껑과 액표면사이에 빈 공간이 없이 완전하게 채워지고 teflon이 코팅된 뚜껑을 사용하여 밀봉하였다. 이 CMBRs들을 회전식 교반기에서 평형에 도달할 때까지 14일 동안 교반하였다. 등온흡착실험은 무산소(~0.04 mg/L의 DO) 및 유산소(별도의 인위적인 DO 농도 조절 없이 4.6±0.5 mg/L) 조건에서 수행되었다. 무산소 조건에서의 실험에 사용될 초순수는 DDW를 질소가스로 최소 24시간이상 포기하여 DO의 대부분을 제거하고 anaerobic glove box로 옮긴 후 다시 질소가스로 2시간 이상 포기하여 준비하였다. GAC를 투여하지 않고 처리대상 화합물만을 넣은 반응기를 blank로서 준비하여 반응기 및 기타 요인에 의한 손실 및 화합물의 변형을 점검할 수 있도록 하였다. 예정된 접촉시간(14일) 후에 GAC를 원심분리하여 일정량의 상징수를 취하여 액상에서의 *o*-cresol의 농도를 측정하였다. 액상에서 사라진 양은 모두 고상 즉, 활성탄 표면에 흡착된 것으로 물질수지를 가정하여 등온흡착식을 구하였다.

2.4. 흡착속도실험 및 Soxhlet 용출실험

등온흡착실험에서 사용한 것과 동일한 완전혼합 회분식

반응기를 사용하여 흡착속도실험을 수행하였다. 등온흡착 실험에서 무산소 및 유산소조건에서의 흡착능의 차이가 크게 나타난 GAC를 선택하여 유산소 조건에서 실험을 수행하였다. Soxhlet 용출실험에 사용될 충분한 양의 GAC를 얻기 위해 250 mL 반응기에 13 mM의 *o*-cresol 용액을 넣고 GAC를 0.500 g을 투여하였다. 상하회전식 교반기를 이용하여 일정시간을 접촉시킨 후 여러 시점에서 반응기를 교반기로부터 분리하고 GAC를 여과·분리하여 그 여액 중의 *o*-cresol 농도를 측정하였다. 또 액상으로부터 분리한 GAC를 soxhlet 용출실험에 사용되었다.

o-Cresol과의 접촉시간이 각각 다른 GAC 시료를 유기용제(methanol 및 methyl chloride)를 이용하여 초소형 soxhlet 용출기구(용량 50 mL)를 사용하여 용출하였다. 용액과 분리된 GAC를 methanol로 24시간 용출시킨 후 다시 methyl chloride로 24시간 용출하였다. Methanol 및 methyl chloride로 용출시킨 액을 각각 30 mL로 맞춘 후 두 용액을 혼합하여 분석에 사용하였다. 용출된 시료의 일정량을 취하여 적절한 분석방법을 이용하여 존재하는 화합물을 분석하였다.

2.5. 분석방법

수용액상의 *o*-cresol 농도는 HP 8452 Diode-Array Spectrophotometer를 이용하여 268 nm에서 흡광도로 분석하였으며, GAC로부터 용출시킨 시료는 GC(Hewlett Packard, HP5890 Series II) 및 GC/MS(Hewlett Packard 8000 Series & VCT Autospec(Fison))를 사용하여 분석하였다.

GAC의 등전점(point of zero charge; pzc)은 고-액 평형방법을 사용하여 측정하였다. 초기 pH를 다르게 조절한 0.1 M NaCl 용액 50 mL에 건조된 GAC 0.20 g을 투여하여 60시간동안 접촉시킨 후 GAC와 용액을 분리, pH를 측정하여 변화가 없는 용액의 pH를 GAC의 등전점 pH로 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 등온흡착실험

활성탄을 사용하여 물 중에 존재하는 *o*-cresol을 흡착·처리하고자 할 때 흡착조건 및 활성탄의 전처리가 흡착에 미치는 영향을 평가하였다. 산 및 염기로 전처리한 GAC(이하 각각 산처리 GAC 및 염기처리 GAC) 및 O₂로 포기하여 준비한 GAC(O₂처리 GAC), 전처리를 하지 않은 GAC(원 GAC)를 사용하여 물 중에 존재하는 *o*-cresol 제

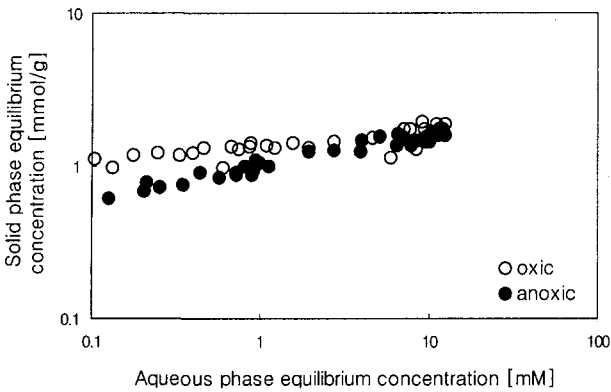


Fig. 1. o-Cresol Isotherm of virgin GAC.

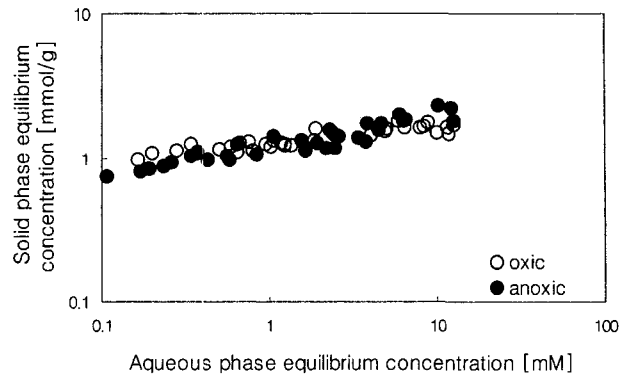


Fig. 2. o-Cresol Isotherm of O₂-pretreated GAC.

거 실험을 수행하였다. 유산소 및 무산소 조건에서 용액의 pH를 모두 6.0으로 조절하여 각각의 GAC에 대하여 등온흡착실험을 수행하였다. 실험에서 얻어진 모든 등온흡착 실험결과는 Freundlich 등온흡착식으로 적절하게 표현되었다($R_2 > 0.8$). 원 GAC를 사용하여 유산소 및 무산소 조건에서 수행한 실험 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 o-cresol에 대한 GAC의 흡착능은 DO의 존재여부에 따라 변화하였다. 즉, 용액 중에 DO가 존재할 경우에 o-cresol에 대한 GAC의 흡착능이 증가하였다. 예를 들면 5 mM의 액상평형농도를 기준으로 살펴보면 유산소조건의 GAC는 무산소조건의 GAC보다 o-cresol을 흡착한 양이 약 25% 큰 것으로 관찰되었다. Freundlich 등온흡착상수 중 (1/n)의 값이 무산소조건에서 상대적으로 작으므로(Table 1 참조) 고상평형농도 즉, 흡착된 양은 낮은 액상평형농도에서 차이가 더욱 증가하였다. 예를 들면 0.1 mM에서는 유산소조건의 흡착량이 약 40% 큰 것으로 관찰되었다. 본 실험에서 관찰된 유산소 조건과 무산소조건에서의 흡착능의 차이는 Vidic 등^{5,6)}이 관찰한 차이와 비교하여 상대적으로 작은 값을 나타내었다. 즉 그들의 연구결과에서 보인 흡착능은 약 2.8배의

증가 경향을 보였으나 본 실험에서는 약 1.3배의 차이만을 나타내었다.

활성탄의 전처리가 GAC의 o-cresol 흡착능에 미치는 영향을 평가하기 위하여 O₂처리 GAC(O₂-pretreated), 산처리 GAC(acid-pretreated), 염기처리 GAC(base-pretreated)를 사용하여 등온흡착실험을 수행하였고 그 결과를 원 GAC(virgin-GAC)와 비교하였다. Fig. 2에 O₂로 전처리한 GAC를 사용하여 수행한 유산소 및 무산소조건에서의 실험결과를 나타내었다. O₂로 전처리한 GAC의 경우, o-cresol에 대한 원 GAC의 흡착특성과는 다른 경향을 보였다. 즉 약 2 mM의 액상평형농도를 기준으로 살펴보면 O₂로 전처리한 GAC는 그보다 낮은 농도범위에서는 유산소조건에서 큰 흡착능을 보였고 2 mM보다 높은 액상평형농도범위에서는 무산소조건에서 흡착능이 큰 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 2의 실험 결과자료의 흠어짐과 Table 1의 흡착능계수의 오차범위를 살펴보면 DO의 존재여부와 크게 관련이 없는 것으로 해석할 수 있다.

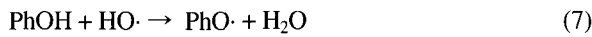
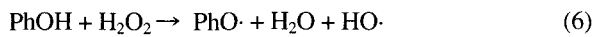
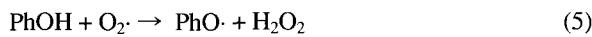
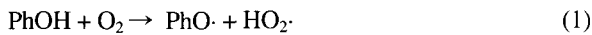
DO가 존재하는 조건에서는 일련의 반응으로 인해 형성된 여러 종류의 라디칼(radical)이 페놀화합물의 결합반응에 관여하는 것으로 보고되었다³⁾. 페놀은 DO와 직접 반

Table 1. Freundlich isotherm equation parameters for o-cresol*

GAC type	isotherm type	K_F [(mmol/g)(L/mmol) ^{1/n}]	1/n	R ²
virgin	oxic	1.316 (0.023)	0.105 (0.009)	0.814
	anoxic	0.997 (0.009)	0.206 (0.004)	0.952
O ₂ -pretreated	oxic	1.268 (1.010)	0.120 (0.007)	0.826
	anoxic	1.189 (0.012)	0.206 (0.006)	0.880
Acid-pretreated	oxic	0.618 (0.007)	0.211 (0.006)	0.898
	anoxic	0.435 (0.004)	0.136 (0.010)	0.807
Base-pretreated	oxic	1.600 (0.004)	0.190 (0.005)	0.900
	anoxic	1.185 (0.010)	0.163 (0.005)	0.905

*Numbers on the parenthesis are the standard deviation of the data.

응하여 페놀레이트 라디칼 (phenolate radical; PhO·)과 HO₂· 라디칼을 형성할 수 있다(반응식 (1)). 또한 용액의 pH에 따라 페놀이 이온화한 페놀레이트 이온도 DO와 반응하여 페놀레이트 라디칼 및 HO₂· 라디칼을 형성할 수 있다(반응식 (2)-(4)). 이러한 일련의 반응에 의해 형성된 페놀레이트 및 HO₂· 라디칼은 다른 페놀분자와 반응할 수 있다. 특히 HO₂· 라디칼의 경우 페놀과 반응하여 페놀레이트 라디칼과 과산화수소를 생성한다(반응식 (5)). 형성된 과산화수소는 다음과 같이 다른 페놀분자와 반응하여 페놀레이트라디칼 및 HO₂· 라디칼을 생성한다(반응식 (6)-(7)).



이러한 반응들은 일반적으로 고온·고압 하에서 일어나는 것으로 보고되었으나 이산화티타늄, 이산화이연 등의 광물질 함유성분 등의 적절한 촉매가 존재하면 실온·대기압 조건하에서도 일어날 수 있는 것으로 보고되고 있다⁶⁾. 본 실험과 같이 GAC 표면이 촉매로써 작용하게 되면 DO가 존재하는 유산소조건에서 실온에서도 라디칼이 생성될 수 있으며 따라서 실온·대기압 조건하에서도 산화성 결합반응이 진행될 수 있다고 추론할 수 있다. 유산소 조건에서 형성되었을 라디칼들은 물 중에 존재하는 탄산이온 및 중탄산이온 즉 이들 라디칼의 스캐빈저로써 역할을 하는 이온에 의해 소멸될 수 있으므로 생성되는 라디칼을 정량하기는 용이하지 않다. 또한 O₂로 전처리한 GAC의 경우 GAC 표면에 산성 산화작용기가 증가하게 되며 따라서 유기물에 대한 흡착특성이 변화하게 된다. DO를 흡착한 GAC는 표면극성이 증가되어 유기용질의 극성 및 이온화에 따라 흡착능이 증가하기도 하고 반대로 감소하기도 한다^{2,4)}. 결국 DO의 존재에 의한 GAC의 흡착능의 변화 예측은 매우 복잡한 설명을 필요로 하게 된다.

O₂로 전처리한 GAC는 원 GAC보다 흡착능이 다소 감소하였으나 Fig. 2를 살펴보면 DO의 존재여부에 따라 흡착능의 변화가 매우 작음을 알 수 있다(Table 1 참조).

O₂로 6시간동안 포기한 것에 의해 GAC 표면이 *o*-cresol 흡착 이전에 이미 O₂로 포화되었으리라 판단할 수 있다. 따라서 유산소조건에서 실험용액 중의 DO가 GAC 표면의 특성 변화에 별다른 영향을 주지 못하므로 원 GAC의 경우와 비교하여 유산소조건에서의 흡착능과 무산소조건에서의 흡착능이 크게 다르지 않은 것으로 판단된다. O₂로 전처리한 GAC가 보인 흡착능은 원 GAC와 비슷한 흡착능을 보인 유산소조건에서의 실험결과와는 달리 무산소조건에서 원 GAC의 흡착능보다 다소 큰 흡착능을 보였다. 즉 O₂로 전처리한 GAC는 실험용액에 주입되기 전에 이미 충분한 DO를 흡착한 상태이고 흡착된 DO 중의 일부가 무산소조건 실험 중에 용액 중으로 탈착되어 낮은 농도이긴 하지만 *o*-cresol의 산화성결합(또는 중합)반응에 관여할 수 있으며, 또는 세척 중에는 탈착되지 않은 DO가 GAC를 촉매로 하여 GAC 표면상에서 페놀과 기타 물질과 반응하여 라디칼을 형성할 수도 있다. 따라서 O₂로 전처리한 GAC는 무산소조건 흡착 중에 다소간 DO의 영향을 받았으며 따라서 원 GAC보다 큰 흡착능을 보이는 것이라 추론할 수 있다.

산 또는 염기로 전처리한 GAC를 사용하여 수행한 흡착실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. 산으로 전처리한 GAC 및 염기로 전처리한 GAC는 원 GAC와 비교하여 DO의 존재 여부에 따라 각각 상이한 흡착능 변화를 보였다. 이는 원 GAC 및 O₂, 산 및 염기처리 GAC의 등전점 pH가 변화된 정도와 크게 무관하지 않은 것으로 보여진다(Table 2 참조). O₂처리 GAC는 원 GAC의 pzc와 비교하여 약간의 등전점 pH의 변화가 있었으며 또한 흡착능의 변화도 매우 적었다. 그러나 pzc가 크게 낮아진 산처리 GAC는 유산소 및 무산소 조건 모두에서 흡착능이 크게 감소한 반면 pzc가 크게 높아진 염기처리 GAC는 단지 유산소조건에서만 흡착능이 증가하였다. 원 GAC와 비교하여 산처리 GAC의 *o*-cresol 흡착능은 DO의 존재여부와 무관하게 해당 조건에서 크게 감소했다는 것을 알 수 있다. 예를 들면, 유산소조건에서의 경우 산처리 GAC는 1 mM의 액상평형농도에서 동일 산소조건의 원 GAC에 흡착된 양보다 50% 이상 감소된 양의 *o*-cresol을 흡

Table 2. Points of zero charge (pzc) of the virgin and pretreated GACs

Type of GAC	pzc
virgin	9.6
O ₂ -pretreated	9.1
Acid-pretreated	3.4
Base-pretreated	11.7

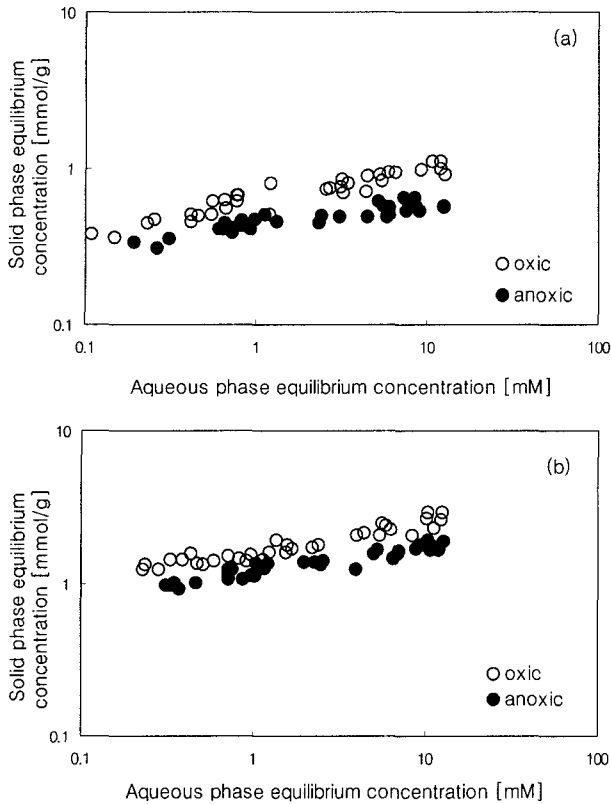


Fig. 3. Freundlich Isotherm (a) Acid-pretreated and (b) Base-pretreated GACs.

착하였다. 무산소조건의 경우 1 mM 액상평형농도에서 GAC에 흡착된 양은 산처리에 의해 원 GAC 흡착능의 단지 45% 만을 관찰할 수 있었다(Fig. 3(b)). 또한 산처리 GAC는 원 GAC에 비해 상대적으로 DO의 영향을 크게 받은 것으로 관찰되었다. 즉, 원 GAC의 경우 유산소 조건에서 약 1.25배 증가하는 것에 반해 산처리 GAC 흡착능은 무산소조건에 비해 유산소조건에서 약 1.5배 증가한 것으로 관찰되었다.

산으로 전처리한 GAC에 의해 흡착된 양은 원 GAC의 흡착능보다 크게 감소한 반면 염기로 전처리한 GAC에 의해 흡착된 양은 다소 증가하였다. Fig. 3(b)에 유산소 조건에서 염기처리 GAC의 등온흡착 실험결과를 나타내었다. 1 mM의 액상평형농도를 기준으로 살펴보면 염기처리 GAC에 의해 흡착된 양은 원 GAC에 비해 유산소조건 및 무산소조건에서 약 20% 내외의 흡착능 증가가 관찰되었다. GAC는 수용액 중에서 접하는 환경적인 조건에 의해 처리(흡착)대상물질에 대한 흡착능이 변하게 된다. 이때 환경과 접하는 시점은 흡착 이전의 시간과 흡착이 일어나는 시간 그리고 흡착을 끝낸 후의 시간 모두를 포함하며, 환경적인 조건이라 함은 DO, 수온, pH, 이온종류,

이온강도 등이 포함되며 또한 흡착지리를 놓고 처리대상 물질과 경쟁흡착하는 모든 다른 공존 물질이 될 수 있다. 즉 흡착과 관련한 모든 조건 및 물질이 GAC의 표면 특성을 변화시키고 따라서 GAC의 흡착특성이 변하게 되며 결국 흡착능이 달라지게 된다. GAC를 전처리하게 되면 즉, 이 실험의 경우 원 GAC와 비교된 O_2 처리 GAC, 산 및 염기처리 GAC의 경우처럼 표면작용기가 변화되며 따라서 흡착능이 변화되는 것으로 판단된다.

흡착능이 고갈된 GAC는 재생하여 다시 사용하게 되는데 재생을 할 때 적용하는 방법에 따라 GAC가 보이는 흡착능과 재생율이 달라지고 또한 DO에 의해 영향을 받는 정도가 다를 수 있다^{7,8}. 흡착 중에 수용액에 존재하는 DO와 더불어 재생된 후의 DO농도도 흡착능 및 재생율에 영향을 미치게 된다. 또한 흡착가능한 지점을 두고 처리대상물질과 경쟁을 하는 용질(흡착경쟁물질)도 DO농도에 따라 흡착능에 다른 정도로 처리 대상물질이 아닌 흡착경쟁용질에 영향을 미치게 된다.

3.2. 흡착속도 및 Soxhlet 용출

산 및 염기로 전처리한 GAC(입경: 미국 표준체 #80×100)를 사용하여 유산소조건에서 흡착속도 실험을 수행하였다. 초기농도 13 mM의 *o*-cresol 용액 250 mL에 GAC를 0.500 g을 투여(즉, 2.000 g-GAC/L(*o*-cresol solution)) 하였고 별도의 온도 조절 없이 실온에서 유산소조건의 실험을 수행하였다. Fig. 4 및 5에 *o*-cresol 흡착속도 및 용출효율 실험결과를 나타내었다. 산처리 GAC 및 염기처리 GAC 모두 초기단계에 빠르게 *o*-cresol을 흡착하는 것으로 관찰되었으며 접촉시간이 길어질수록 상대적으로 점차 흡착이 느려졌다. 예를 들면 산처리 및 염기처리 GAC는 흡착될 수 있는 *o*-cresol 농도(초기농도와 평형농도의 차이)의 약 80%를 약 20시간 이내에 제거하였다. 그러나 접촉시간이 길어질수록 두 GAC의 흡착 양상이 다르게 나타났다. 산처리 GAC의 경우 약 5일이면 평형에 도달하였으나 염기처리 GAC는 10일 이상 접촉하여야만 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 산처리 GAC 및 염기처리 GAC의 흡착특성은 등온흡착실험에서 얻어진 결과와 유사하게 나타났다. 산처리 GAC의 경우 약 70% 제거되어 평형에 도달하였던 동일한 용액량과 GAC 양을 사용한 염기처리 GAC에서는 평형에서 약 85% 이상의 제거율이 관찰되었다.

앞서의 다른 연구자들은 제한된 수의 용출 실험을 수행하여 산소를 비롯한 다른 산화제가 존재하는 조건에서 50% 미만의 용출 효율을 얻었다^{2,9,10}. 불충분한 용출 효

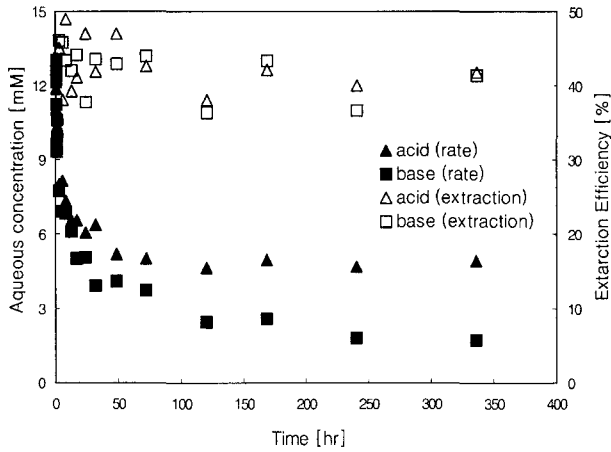


Fig. 4. rate and extraction efficiencies of *o*-cresol.

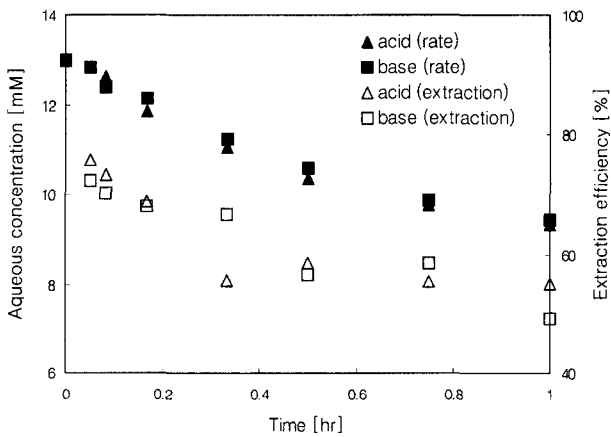


Fig. 5. Rate and extraction efficiencies at the initial stage.

을과 빈약한 물질수지가 지금까지 GAC 표면에서 발생하는 처리 대상 물질의 화학적 변형 반응에 대한 정확한 정보를 얻지 못하게 하는 원인이었다. F-400 GAC와 *o*-cresol을 사용하여 흡착속도실험을 수행한 Vidic 등⁵⁾은 접촉초기 12시간까지 DO에 의해 영향을 받지 않았으며 이후 DO를 배제한 무산소조건에서 빠르게 평형농도에 도달하였고 (1일 이내) DO가 일정농도로 존재하는 유산소조건에서는 약 12일이 지나서 평형에 도달하여 흡착속도가 DO의 영향을 받는 것으로 보고하였다. 이러한 연구를 *o*-cresol과 methyl 작용기의 치환위치가 다른 *m*-cresol과 *p*-cresol을 사용하여 등온흡착 및 추출(또는 재생)실험으로 확장한 또 다른 연구에서 Vidic 등⁶⁾은 작용기의 치환 위치에 따라 DO의 영향을 다르게 받는다는 것을 밝혀내었다. 즉 흡착질이 GAC에 흡착될 때 흡착질의 물리화학적 특성이 DO의 영향을 다르게 받게 한다고 보고하였다.

흡착속도실험에서 관찰한 시점에 분리된 GAC로부터 소형 soxhlet 용출기구를 이용하여 흡착된 *o*-cresol을 용출

하였다. 초기 약 1시간 이내에 산 또는 염기처리 GAC 사용한 두 조건 모두에서 용출율이 감소하는 경향을 나타내었다. 약 1시간이후에는 용출율의 감소 또는 증가 경향이 관찰되지 않았으며 상대적으로 일정한 경향을 나타내어 약 35~50%의 용출율을 나타내었다. 앞서의 흡착속도실험에서는 무산소조건의 실험결과와 비교하여 유산소조건에서의 흡착이 평형에 도달하는 시간이 길었으며 평형에 도달하는 시간이 긴 조건일수록 용출효율이 상대적으로 작은 것으로 보고되었으나 동일 DO 조건에서 수행된 이 실험결과는 상이한 결과를 나타내었다. 즉 산처리 GAC와 비교하여 염기처리 GAC가 평형에 도달하는 시간이 훨씬 길었으나 두 GAC 모두 초기의 감소 경향 후에 비슷한 용출효율을 나타내었다. 이를 기타 다른 변형된 물질을 분석하기 위한 용출액의 GC/MS의 분석결과(본 논문에서 나타내지 않음)와 비교하여 설명하면, 등전점 pH의 관점에서 GAC 표면의 전기적 특성에 따라 시간의 경과에 따른 산처리 및 염기처리 GAC 표면에 흡착되는 양 및 속도가 다르며 두 GAC 모두에서 정량이 가능한 정도의 변형물질이 용출되지 않은 결과와 일치함을 알 수 있다.

4. 요약 및 결론

유기오염물질에 대해 여러 조건으로 전처리한 GAC의 흡착능을 조사하고 발생하는 변형반응을 관찰하여 전처리 조건 및 그에 따른 용존산소가 GAC 흡착능에 미치는 영향을 조사하였다. *o*-cresol에 대해 전처리를 하지 않은 원 GAC와 산소, 산 및 염기로 전처리한 GAC를 흡착제로써 사용하였고 유산소 및 무산소조건을 적용하여 실험을 수행하였다. *o*-Cresol에 대한 흡착능은 GAC 전처리방법에 따라 물종의 용존산소에 의해 다르게 영향을 받았다. 즉 원 GAC의 경우 용액중에 DO가 존재할 경우 GAC의 흡착능이 증가하였으나 산소로 전처리한 GAC의 경우 DO 존재여부와 무관하게 별다른 흡착능의 변화가 관찰되지 않았다. 또 산처리 및 염기처리 GAC는 원 GAC에 비해 상대적으로 DO의 영향을 크게 받은 것으로 관찰되었다. 산소로 전처리한 GAC에 의해 흡착된 양은 원 GAC의 흡착능보다 크게 감소한 반면 염기로 전처리한 GAC에 의해 흡착된 양은 다소 증가하였다. 산처리 GAC 및 염기처리 GAC 모두 초기단계에 빠르게 *o*-cresol을 흡착하는 것으로 관찰되었으며 접촉시간이 길어질수록 상대적으로 점차 흡착이 느려졌다. 그러나 접촉시간이 길어질수록 두 GAC의 흡착 양상이 다르게 관찰되었다. 산처리 GAC의 경우 약 5일이면 평형에 도달하였으나 염기처리 GAC

는 10일 이상 접촉하여야만 평형에 도달하는 것으로 관찰되었다. 흡착속도 실험에서 관찰한 시점에 분리된 GAC로부터 소형 Soxhlet 용출기구를 이용하여 흡착된 o-cresol을 용출하였다. 초기 약 1시간 이내에 두 조건(산 또는 염기처리 GAC 사용) 모두에서 용출율이 감소하는 경향을 나타내었다. 약 1시간 이후에는 용출율의 감소 또는 증가 경향이 관찰되지 않았으며 상대적으로 일정한 경향을 나타내어 약 35~50%의 용출율을 나타내었다. 이러한 실험 결과에 따르면 흡착 중 용액에 존재하는 용존산소는 물론이고 대상물질 흡착전에 GAC와 접촉시킨 O₂도 GAC 흡착능에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 또한 전처리에 의해 표면특성이 변화된 GAC는 용존산소에 의해 받는 영향도 변화되는 것으로 보아 용존산소의 영향은 GAC의 표면특성과 밀접한 관계가 있는 것으로 추론할 수 있다.

사 사

이 논문은 2001년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

1. Abuzaid, N.S. and Nakhla, G.F., "Dissolved Oxygen Effects on Equilibrium and Kinetics of phenolics Adsorption by Activated Carbon", *Environ. Sci. Technol.*, **29**, pp. 216-221 (1994).
2. Grant, T.M. and King, C.J., "Mechanisms of Irreversible Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbons", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, pp. 264-271 (1990).
3. Vidic, R.D., Suidan, M.T., Traegner, U.K. and Nakhla, G.F., "Adsorption Isotherms: Illusive Capacity and Role of Oxygen", *Wat. Res.*, **24**, pp. 1187-1195 (1990).
4. Prober, R., Pyeha, J.J. and Kidon, W.E., "Interaction of Activated Carbon with Dissolved Oxygen", *AIChE Jour.*, **21**, pp. 1200-1203 (1975).
5. Vidic, R.D., Suidan, M.T., Sorial, G.A. and Brenner, R.C., "Molecular Oxygen and the Adsorption of Phenols-Effect of Functional Groups", *Wat. Environ. Res.*, **65**, pp. 156-161 (1993).
6. Vidic, R.D., Suidan, M.T. and Brenner, R.C., "Oxidative Coupling of phenolics on the GAC surface", *Environ. Sci. Technol.*, **27**, pp. 2079-2085 (1993).
7. 한인섭, 조용균, GAC의 화학적 및 열적 재생과 재생 후 흡착 특성: I. 유산소 조건, *한국물환경학회지*, **17**(4), pp. 493-503 (2001).
8. 한인섭, 조용균, GAC의 화학적 및 열적 재생과 재생 후 흡착 특성: II. 무산소 조건 및 용존 천연유기물질의 영향, *한국물환경학회지*, **17**(4), pp. 504-516 (2001).
9. Vidic, R.D. and Suidan, M.T., "Operating Capacity of GAC Adsorbers-Dissolved Oxygen and extended Service Life", *Water Environ. Res.*, **64**, pp. 798-804 (1992).
10. Abuzaid, N.S., and Farooq, S., "Activated Carbon Adsorption of Phenolics in Oxidic Systems. Effect of pH and Temperature Variations", *Water Environ. Res.*, **66**, pp. 842-850 (1994).