

## 수용액중에 함유된 석유화합물들의 흡착처리에 관한 연구

이택혁<sup>1</sup> · 손병찬 · 이상범 · 김일한

배재대학교 이공대학 화학과

(1992. 1. 10 접수)

### Adsorption Treatment of Petroleum Oil on Aqueous Phase

T. H. Lee<sup>1</sup>, B. C. Son, S. B. Lee and I. H. Kim

Department of Chemistry, PaiChai University, Taejeon 302-735, Korea

(Received Jan. 10, 1992)

**요 약.** Amberlite XAD 고분자수지 및 고분자수지 대체흡착제인 rice bran, rice straw 그리고 sawdust에 대한 petroleum oil의 흡착량을 최적 흡착조건에서 배치법으로 측정하여 조사하였다.

Rice bran과 rice straw에 대한 petroleum oil의 흡착량은 XAD계열수지의 흡착량의 약 50% 정도로 흡착성이 우수하였다. 또한 이들 대체흡착제의 흡착능을 증대시키기 위한 탄화시간은 200°C, 30분이 최적조건이었다.

Sawdust의 경우에는 30% MeOH 매질에서는 흡착성이 매우 약한 반면 0.5M NaCl 매질에서는 XAD수지 흡착능의 약 1/2에 도달하였다.

Rice bran과 rice straw는 외관상의 구조차이와는 관계없이 비슷한 흡착능력을 보였다. 따라서 rice bran과 rice straw들은 XAD계열 수지에 대한 대체흡착제로 충분한 흡착능력을 가지고 있는 것으로 보인다.

**ABSTRACT.** The adsorption amount of petroleum oil on XAD 4, XAD-7 and replacement adsorbent as rice bran, rice straw and sawdust were studied by using batch method measured in the optimum adsorption condition.

The adsorption capacity of rice bran and rice straw of petroleum oil were excellent as well as adsorption ability about 50% of XAD resins and adsorption capacity of their replacement adsorbents were increased with optimum condition that pyrolysis time was 30 min. at 200°C.

Adsorption ability of sawdust was very weak on the 30% MeOH aqueous medium but adsorption ability was range of about 50% of XAD resin's adsorption capacity on the 0.5M NaCl aqueous medium.

Adsorption ability of rice bran and rice straw showed the same adsorption capacity even if difference external structure.

Therefore, showing that rice bran and rice straw were have to good adsorption ability as replacement adsorbent for XAD resins.

**Key Words:** Petroleum oil, adsorption treatment, amberlite XAD, rice bran, rice straw, sawdust

#### 1. 서 론

산업의 급속한 발전에 따라 부수적으로 환경오염의 심각성이 대두되었다. 특히 산업생산의 에너지원이나

생산원료로서 석유화합물들의 요구량이 증대되고 있다. 또한 교통수단의 폭발적인 수요로 석유 및 윤활유의 사용량이 증대되고 있다. 따라서 폐기되는 석유화

합물의 양적 증가와 유조선 사고로 인한 원유의 유출로 인하여 환경오염의 심도를 더하고 있으며, 특히 해수 및 내수면의 생태계를 급속히 파괴시키고 있다. 그동안 환경오염처리에 약간의 투자와 지원이 있었으나, 수용액 중의 독성 무기물에 대한 대책정도에 그친 실정이며 유기물 특히 석유화합물에 대한 처리방법은 소각법 내지는 화학적 중화처리 정도였다. 특히 폐유처리 방법은 부유물 수집을 통한 소각법을 주로 이용하였는데, 이 방법은 2차적으로 대기오염을 유발하는 문제점을 포함하고 있다. 따라서 이러한 대기오염을 유발하지 않는 흡착처리방법이 모색되어야 한다. 따라서 이러한 Petroleum oil의 흡착처리하는 환경보전에 매우 중요한 일로 생각된다.

본 연구와 관련된 최초의 연구동향은 주로 고분자흡착제를 이용한 무기물 및 유기물의 흡착 및 회수에 관한 연구들이다. 특히 고분자흡착제로서 oppfoam의 XAD계열의 수지를 흡착제로 하여 유기시약이나 금속이온들을 흡착분리하는 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>1-4</sup> 또한 XAD계열 수지에 대한 케놀, 벤조산 및 아닐린 등의 유기물질들의 흡착성에 대한 연구<sup>5-10</sup>와 Dowex I-X8 수지를 포함한 음이온교환수지에 대한 케놀류와 그 유도체들의 흡착메카니즘에 대한 연구가 많이 진행되어 왔다.<sup>11-14</sup>

그러나 이상의 연구보고들은 고분자수지에 대한 유기화합물들의 흡착과 회수에 대한 보고들이며 petroleum oil 등의 흡착처리에 대한 연구는 거의 없었다. 그러므로 본 연구에서는 수용액 중에 있는 petroleum oil을 효과적이고 경제적으로 흡착처리하기 위하여 농업 및 임업 부산물인 rice bran과 rice straw 그리고 sawdust를 고분자수지 대체흡착제로 선택하였다. 이때의 흡착실험은 배치법으로 실험하여 흡착량을 결정하였다. 또한 기존의 XAD계열 수지와 흡착량을 비교하기 위하여 XAD-4와 XAD-7수지를 선택하여 흡착량을 비교하였다. 따라서 본 연구는 내수면과 해수면의 petroleum oil에 대한 대체흡착제 개발에 그 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 측정기기 및 기구

본 실험에서 선택한 petroleum oil의 분석에는 Shimadzu UV-240 분광광도계를 사용하였으며, 배치법에 의한 실험을 위하여 사용된 진탕기는 국제 이화

학사의 분당 200회전형 진탕기를 사용하였다.

### 2.2. 흡착제 및 시약

#### 1. Petroleum Oil

본 실험에서 사용한 petroleum oil은 한국자원연구소에서 석탄액화로부터 얻은 oil을 사용하였다. 이 oil은 포화탄화수소(C<sup>13</sup>-C<sup>29</sup>) 15.4 wt%, 방향족탄화수소(벤젠 및 나프탈렌유도체) 59.7 wt%, 그리고 극성유기화합물 20.6 wt 등을 포함한 석탄액화 oil이다.

#### 2. 흡착제

본 실험에서 선택한 고분자흡착제로는 rice bran과 rice straw 그리고 sawdust를 선택하였다.

Rice straw는 1cm 길이로 잘라서 사용하였으며, rice bran과 rice straw 및 sawdust는 분석실험의 통상적인 방법으로 정제하고 건조하여 사용하였다. 한편 흡착량 비교실험을 위하여 전기로에서 200℃로 30분간 구운 다음 동일한 방법으로 정제 건조하여 사용하였다. 또한 XAD계열수지와 흡착량을 비교하기 위하여 XAD-4와 XAD-7수지를 선택하였다.

### 2.3. 실험법

정제된 XAD수지 및 rice bran, rice straw 그리고 sawdust 일정량을 취하여 25ml 시약병에 넣고 일정 농도의 petroleum oil 1ml과 30% MeOH 수용액 19ml를 가하고 밀봉하여 진탕기로 분당 140회전으로 2시간 이상 충분히 진탕하였다. 또한 해수중의 oil 흡착실험을 위하여서는 바닷물의 소금함량과 같은 0.5M NaCl 수용액으로 30% MeOH 수용액을 대신하였다.

진탕기로 충분히 진탕하여 흡착시킨 후 여과하여 그 여과액을 UV-240으로 분석하여 용액중에 남아 있는 oil의 양으로부터 흡착제의 흡착량을 결정하였다. 이때의 분석 파장은 실험에 사용한 oil의  $\lambda_{max}$ 인 230nm, 260nm 및 335nm에서 측정 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XAD 고분자수지에 대한 petroleum oil의 흡착

Petroleum oil 중에는 비극성 유기물질의 혼합물이 있으므로 비극성유기물에 대한 흡착성이 좋은 XAD-4 수지와 극성 유기물에 대한 흡착성이 좋은 XAD-7수지에 대한 흡착량을 XAD수지의 팽윤과 oil의 용해도를 고려하여 30% MeOH 수용액 매질과 바닷물과 같은 염도인 0.5M NaCl 수용액 매질에서 흡착량을 조사하였는데, 그 결과는 Table 1-2와 같다. Table 1에서 보

면 XAD-4수지가 XAD-7수지보다 흡착량이 더 크게 나타난다. 이것은 oil 중에 비극성화합물이 극성화합물보다 많다는 것을 의미한다. 또한 335nm 부근의 방향족탄화수소화합물은 정량적으로 흡착되어짐을 알 수 있고 230nm 부근의 포화탄화수소화합물들은 흡착이 작음을 알 수 있다. 이것은 비극성 수지인 XAD-4수지보다 극성인 XAD-7수지의 경우에 더 선명하게 나타나고 있다.

한편 Table 2에서 보면 바닷물과 소금농도가 같은 0.5M NaCl 수용액 매질에서는 XAD-4수지의 경우 230nm 부근에서 거의 완벽히 흡착되며 335nm와 260nm 부근에서는 98% 이상이 흡착되어짐을 알 수 있다. 또한 XAD-7수지의 경우도 흡착량이 30% MeOH 수용액 매질의 경우보다 현저히 증가함을 볼 수 있다. 이 이유는 전해질인 0.5M NaCl 수용액에서의 oil의 용해도가 30% MeOH 수용액에서보다 현저히 감소하기 때문에 고분자수지쪽으로 용해평형이 이동하기 때문이라고 생각된다.

Table 1. Adsorption Amount of Petroleum Oil by XAD Resin on 30% MeOH Medium\*

Resin	Adsorption amount(mg/g, resin)		
	$\lambda_{max}(nm)$		
	335	260	230
XAD-4	0.956	0.879	0.773
XAD-7	0.932	0.839	0.649

\*Amount of resin taken:500mg; Amount of oil taken:500 $\mu$ g, oil in 20ml of 30% MeOH aqueous solution.

Table 2. Adsorption Amount of Petroleum Oil by XAD Resin on 0.5M NaCl Medium\*

Resin	Adsorption amount(mg/g, resin)		
	$\lambda_{max}(nm)$		
	335	260	230
XAD-4	0.983	0.985	0.994
XAD-7	0.979	0.957	0.891

\*Amount of resin taken:500mg; Amount of oil taken:500 $\mu$ g, oil in 20ml of 0.5M NaCl aqueous solution.

### 3. 2. 고분자수지대체 흡착제에 대한 Petroleum oil의 흡착

XAD계열 수지는 oil에 대한 흡착능은 좋으나 수지가 가격이 고가여서 흡착처리 비용이 많이 들게 되므로 값이 싼 경제적인 흡착제를 개발할 필요성이 있다. 따라서 본 연구에서는 cellulose 고분자그물 조직을 가지고 있을 것으로 예상되는 sawdust와 rice bran 그리고 rice straw를 조사하였다. Cellulose 고분자그물조직 또한 polystyrene-divinylbenzene 고분자수지 구조와 유사할 것이고 따라서 이들 천연물들이 충분히 XAD계열 수지의 대체흡착제로 사용될 수 있으리라 생각된다. 따라서 이들 대체흡착제를 XAD계열수지에 대한 흡착 실험과 같은 방법으로 흡착성을 조사하고 그 결과를 Table 3-6에 보였다.

Table 3. Adsorption Amount of Petroleum Oil by Sawdust\*

Resin	Adsorption amount(mg/g, resin)		
	$\lambda_{max}(nm)$		
	335	260	230
30% MeOH	0.059	0.159	0.120
0.5M NaCl	0.487	0.496	0.500

\*Amount of sawdust taken:1000mg; Amount of oil taken:500 $\mu$ g, oil in 20ml medium

Table 3에서 보면 sawdust의 경우 30% MeOH 매질에서는 oil의 흡열흡착이 매우 저조함을 알 수 있다. 그러나 0.5M NaCl 수용액 매질에서는 XAD 계열 수지의 흡착량의 약 50% 정도의 흡착량을 보이고 있다. 따라서 내수면에서의 sawdust의 사용은 의미가 없겠으나 해수면에서의 oil의 흡착제로서는 가공되지 않은 천연물인 sawdust와 값이 비싼 XAD계열 수지와 비교한다면 오히려 XAD수지보다 oil의 흡착이 우수하다고 생각된다.

Table 4에서 보면 30% MeOH 수용액에서의 oil에 대한 rice bran의 흡착량은 XAD계열 수지의 흡착량의 약 40~60% 정도의 흡착을 보이고 있다. 335nm 부근의 경우 약 40%, 230nm 부근에서는 약 60% 정도의 흡착량을 보이고 있다. 따라서 대략 XAD수지의 약 1/2 정도의 흡착을 rice bran이 보이고 있다면 충분히 고분

자수지 대체흡착제로 이용될 수 있으리라 생각된다. 또한 0.5M NaCl 수용액의 경우에는 sawdust의 경우와 마찬가지로 흡착량이 증가함을 볼 수 있다. 따라서 rice bran의 경우에는 내수면과 해수면에서 모두 petroleum oil의 고분자수지 대체흡착제로서 사용이 가능할 것으로 생각된다.

Table 4. Adsorption Amount of Petroleum Oil by Rice Bran\*

Medium	Adsorption amount(mg/g, resin)		
	$\lambda_{max}(nm)$		
	335	260	230
30% MeOH	0.388	0.431	0.424
0.5M NaCl	0.480	0.492	0.499

\*Amount of rice bran taken:1000mg; Amount of oil taken:500 $\mu$ g, oil in 20ml/ medium

Table 5. Effect of Pyrolysis on Adsorption of Petroleum Oil by Bran\*

Pyrolysis time (min)	Adsorption amount(mg/g, resin)		
	$\lambda_{max}(nm)$		
	335	260	230
30	0.329	0.406	0.404
30	0.451 <sup>a</sup>	0.480 <sup>a</sup>	0.488 <sup>a</sup>
60	0.256	0.375	0.322
90	0.242	0.361	0.356
120	0.312	0.389	0.391

\*Amount of rice bran : 100mg ; Amount of oil taken:500  $\mu$ g, oil in 20ml/ 30% MeOH aqueous solution.

<sup>a</sup>Adsorption amount of oil in 0.5M NaCl medium after 30min. pyrolysis.

Table 6에 보면 rice straw를 흡착제로 하여 oil의 흡착량을 보았다. 이 결과는 rice bran과 비슷한 흡착결과를 보여주고 있다. 따라서 rice bran과 rice straw는 외형적인 구조의 차이에는 관계없이 cellulose 고분자그물 조직이 흡착에 관여하는 것으로 생각된다. 따라서 비극성과 극성유기화합물이 혼합되어 이루어진 petroleum oil의 흡착처리를 위한 흡착제로는 비극성 부분과 극성부분을 모두 가지고 있는 천연물 고분자 조직

이 우수한 대체흡착제가 될 수 있으리라 생각된다. Rice bran과 rice straw의 흡착능을 증대시키기 위하여 200 $^{\circ}$ C 전기로에서 탄화시간을 30분에서 120분까지 변화시키면서 탄화시켰다. 이때의 각각의 oil의 흡착량을 조사하고 그 결과를 Table 5에서 보였다. Table 5에서 보면 탄화시간이 30분일 때 최대의 흡착을 보였으며 90분까지는 감소하고 120분에는 다시 조금 증가함을 볼 수 있다. 이 이유는 30분 정도의 탄화시간에는 일부 탄소조직이 탄화되나 cellulose 고분자그물조직은 파괴되지 않고 있음을 의미하기 때문이다. 탄화시간이 증가함에 따라 그물조직이 파괴되어 일종의 활성탄과 같이 변하기 때문에 흡착량이 감소한다고 생각된다. 120분경과 후 흡착량이 다시 증가되는 것은 완전히 탄화되어 활성탄이 되었기 때문이다. 따라서 30분 정도의 탄화시간을 최적 흡착조건으로 하고 이때의 흡착량을 조사하여 그 결과를 Table 5-6에서 보였다.

Table 6. Adsorption Amount of Petroleum Oil by Rice Straw\*

Medium	Adsorption amount(mg/g, straw)		
	$\lambda_{max}(nm)$		
	335	260	230
30% MeOH	0.395	0.466	0.404
30% MeOH	0.413 <sup>b</sup>	0.469 <sup>b</sup>	0.468 <sup>b</sup>
0.5M NaCl	0.467	0.490	0.502
0.5M NaCl	0.442 <sup>c</sup>	0.482 <sup>c</sup>	0.490 <sup>c</sup>

\*Amount of rice straw taken:1000mg; Amount of oil taken:500 $\mu$ g, oil in 20ml/ medium.

<sup>b</sup>Adsorption amount of oil in 30% Me OH after 30min. pyrolysis.

<sup>c</sup>Adsorption amount of oil in 0.5M NaCl after 30min. pyrolysis.

## 참 고 문 헌

1. D. W. Lee and M. Halman, *Anal. Chem.*, **48**, 2214 (1976).
2. D. W. Lee and M. Halman, *Anal. Chim. Acta*, **113**, 383 (1980).
3. D. W. Lee, W. Lee, J. H. Kim and S. H. Lee, *Yonsei Non-Chong*, **10**, 191 (1981).
4. D. W. Lee, Y. S. Chung, E. K. Yu and S. H. Lee, *J.*

- Nat. Sci. Res. Inst.*(Yonsei Univ.), **9**, 41 (1982).
5. C. H. Chu and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **46**, 330 (1974).
6. D. J. Pietrzyk and C. H. Chu, *Anal. Chem.*, **49**, 757 (1977).
7. D. J. Pietrzyk, E. P. Koreff and T. D. Rotsch, *Anal. Chem.*, **50**, 497 (1978).
8. R. Sydor and D. J. Pietrzyk, *Anal. Chem.*, **50**, 1842 (1978).
9. J. S. Fritz and T. B. Willis, *J. Chromatogr.*, **79**, 107 (1978).
10. G. R. Alken, E. M. Thurman, R. L. Malcom and H. F. Walton, *Anal. Chem.*, **51**, 1799 (1979).
11. J. S. Fritz and A. Tateda, *Anal. Chim.*, **40**, 2115 (1968).
12. J. Rexfelt and O. Samuelson, *Anal. Chim. Acta*, **70**, 375 (1974).
13. E. Martinsson and O. Samuelson, *Chromatographia*, **3**, 405 (1970).
14. C. D. Chriswell, R. C. Chang and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **47**, 1325 (1975).