

탄화분변토를 이용한 Benzene의 흡착특성

김재홍 · 손희정 · 김미룡

동아대학교 환경공학과 · 경남정보대학 환경조경과*

Adsorption Characteristics of Benzene by Carbonized Cast

Jae-Hong Kim · Hee-Jeong Son · Mi-Tyong Kim

Department of Environmental Engineering, Dong A University, Pusan, Korea
Department of Landscape Architecture, Kyungnam Collage of Information & Technology, Pusan, Korea

Abstract

This study was carried out view that reuse of sludge of adsorbent for benzene in carbonized cast compare with activated carbon. Not only the carbonized cast is good than carbonized carbon in cation exchange capacity and I₂ adsorption capacity, but also benzene adsorption capacity is no differences compare to activated carbon. As results, benzene adsorption capacity of carbonized cast and activated carbon are decreased as temperature increase(25~70°C). It is compatible in Langmuir model. Therefore, carbonized cast is applied general adsorbent. From experimental results and data regression, in model concerning effect of temperature, relative errors between the experimental data and those calculated by the model are within the range of 1.2~7.8%. In relative humidity effect(RH 0.25~0.50) of benzene adsorption, modified Freundlich model : $Q_{Benzene} / Q_{Benzene, RH=0} = 1 / kRH^{1/n}$, relative errors between the experimental data and those calculated by the model are within the range of 0.5~5.1%. The constants k and 1/n in equation were found to be 1.25, 1.89 in carbonized cast.

Key words : Carbonized Cast, Adsorption, Earthworm, Activated carbon

I. 서 론

화학공업의 발달과 더불어 벤젠은 각종 산업 공정 즉, 페인트 생산·제조·사용공정, 화학제품 생산공정, 도금 및 전자공업에서의 세척공정에 널리 이용되는 물질로서 유용하게 사용되어 지지만 생산, 사용, 폐기되는 공정을 통하여 대기오염물의 형태나 액상 또는 폐기물로서 배출되는 것은 피할 수 없는 일이다.^{1,2)} 벤젠은 가연성(可燃性)의 무색 액

체로, 주로 석유로부터 생산되나, 코크스(cokes)를 생산하는 과정에서의 부산물 및 환경적인 영향으로 생성된다. 냄새 감지 한계 농도는 공기 중에서 4.9mg/m이다. 휘발성이 강하기 때문에 수중이나 토양 중에는 소량으로 존재하며, 일반적으로 공기 중에 많이 분포하고 있다.

벤젠은 VOCs(Volatile Organic Compounds)의 대표적인 물질로서 호흡기 질환 및 발암성이 있는 물질이며, 대기중에서 NO_x와 자외선의 존재하에

서 피부암 및 백내장을 유발하는 오존등 광학적 2차오염물을 배출한다.¹³⁾ 국내에서도 작업장 허용 농도기준, 먹는 물 및 먹는 샘물 등에 대해서도 허용 기준을 정하여 고시하고 있다.¹⁵⁾ 산업장에서 폐가스중의 벤젠제거 기술로는 활성탄 흡착, 흡수, 소각, 촉매산화, 열분해, 생물학적 여과(Biofilter)등의 공정이 있으나 흡착이 유용한 기술로 인정받아 널리 이용되고 있다. 흡착 기술에서 일반적으로 사용하고 있는 흡착제로는 활성탄, 제오라이트 등이 있다.¹⁶⁾ 현재 대부분의 우리나라 활성탄 생산 업체에서는 탄화과정을 거친 반가공 제품을 수입한 뒤 국내에서 활성화시키는 방법으로 활성탄을 생산하고 있으나 최근 수입원가의 상승으로 심각한 경영난을 겪고 있는 것으로 알려지고 있다. 이에 대한 대안으로 현재 페타이어, 필피페액, 페놀수지, 호도 껍질, 벗겉, 왕겨, 연탄재 등과 같은 폐기물을 재활용한 활성탄 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁾ 한편 하 · 폐수 처리시 발생하는 각종 유기성 폐기물을 지렁이를 이용하여 처리할 때 발생하는 분변토는 일반적으로 비표면적이 크고 이온치환능력이 뛰어난 다공체로 탈취제 등으로 활용되고 있다.⁸⁾

따라서 본 연구에서는 Benzene에 대한 탄화분변토의 흡착능을 조사하고 활성탄과 비교함으로써 벤젠제거를 위한 경제적인 흡착제로서의 활용가능성을 평가하였다.

II. 재료 및 방법

1. 재료

실험에 사용한 폐기물 원시료는 하수 슬러지와 우분으로 이들을 7:3으로 혼합하여 50일 동안 부숙 후 지렁이를 이용하여 안정화시킨 뒤 얻은 분변토를 충분히 풍건시킨 후 KS표준체로 체분석하여 No. 10(2mm)체는 통과하고 No. 20(0.85mm)체는 통과하지 않은 시료를 취하여 5% 염화아연 용액에 침지시킨 후 도가니의 뚜껑을 덮고 500℃ 전기로에서 두 시간 동안 강열하는 방법으로 탄화시킨 후 사용하였다.⁹⁾ 대조실험에 사용된 입상활성탄은 국내 S사의 입상 활성탄을 충분히 건조시킨 후

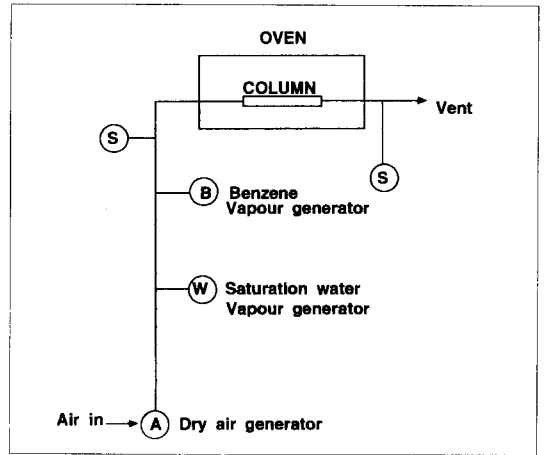


Fig. 1. Schematic Diagram of adsorption experimental apparatus.

분변토와 같은 방식으로 체분리하여 사용하였다. 흡착 실험에 사용한 Benzene은 99.0%이상의 특급을 사용하였다. 활성탄 및 분변토의 pH, 휘발성 물질, 요오드흡착성능은 KS M 1802(활성탄의 시험방법)에 준하여 시험하였다. CEC는 토양의 화학분석 방법에 의해 시험하였다.¹⁰⁾

2. 장치 및 방법

본 연구에 사용된 장치는 Fig. 1.에 나타내었다.

장치는 크게 벤젠 포화증기 발생장치, 수증기 포화증기 발생장치, 건조공기 발생장치, 칼럼이 들어있는 오븐, 칼럼으로 구성되었다. 배관은 벤젠의 흡착과 화학반응이 없는 실리콘 재질을 사용하였다. 온도에 따르는 흡착특성을 조사하기 위해 충전 칼럼 및 공기, 수증기 포화증기 발생장치에도 온도 조절장치를 설치하였으며, 습도에 따르는 실험을 위해서는 수증기 포화공기와 건조가스의 유량비를 조절하였다. 벤젠의 농도는 포화증기압을 토대로 하여 온도를 조절함으로써 칼럼에 유입되게 하였으며 정량 펌프를 이용 유입되게 하고 칼럼의 입출구에서 농도를 측정할 수 있도록 하였다. 흡착시험을 위해 칼럼에는 105±2℃에서 1시간이상 건조하고 데시케이트에서 방냉 후 1.000g의 시료를 정확히 흡착칼럼(내부직경 1cm, 길이 10cm, 유리체)에 직접 주입하고, 일정농도와 유량을 체크한 후

Table 1. Physicochemical Characteristics of Adsorbent used in this Study.

Parameter	Items	Carbonized Cast	Activated Carbon
pH()		9.5	10.2
Volatile organic content(%)		40.2	98.2
Bulk Density(g/m ^l)		0.50	0.48
Real Density(g/m ^l)		1.25	1.05
Porosity(%)		60.0	54.3
CEC(meq/100g)		112	189
E ₂ Adsorption Capacity(mg/g)		870	1070
Specific Surface(m ² /g)		800	1020

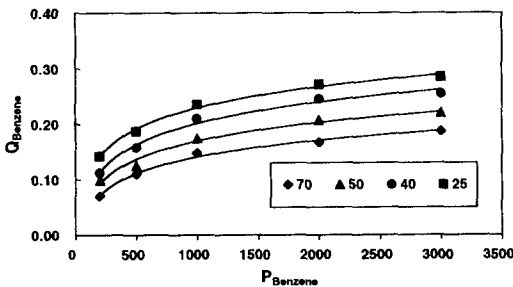


Fig. 2. Langmuir Adsorption Isotherm for Benzene in Carbonized Cast.

오븐온도를 조절해 정상상태에 도달하면 칼럼을 부착하여 시험하였다. 유입유량은 0.5 L/min으로 조절하였으며, 입·출구에서 농도를 일정 시간 간격으로 채취하여 가스크로마토 그래피에 직접 주입하여 농도를 분석하였다. 또한 완전히 흡착 후에는 칼럼의 무게를 측정함으로써 흡착된 물질의 양을 계산하였다. 습도의 영향을 고려한 시험에서는 흡착칼럼을 300°C에서 20분간 0.5 L/min으로 탈착하고 탈착가스를 가스크로마토그래피(FID)에 의해 분석하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 탄화분변토 및 활성탄의 이화학적 특성을 Table 1에 나타내었다.

탄화 분변토의 휘발성분질은 40.2%, pH 9.5,

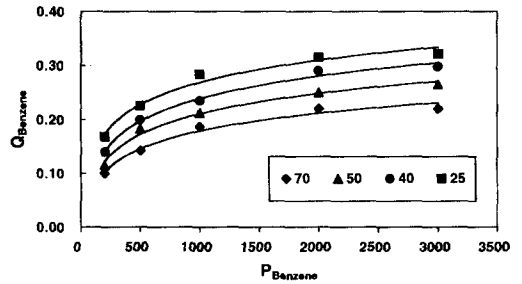


Fig. 3. Langmuir Adsorption Isotherm for Benzene in Activated Carbon.

CEC 112meq/100g으로 CEC는 일반토양의 6~15, 연탄재 2.5~2.8meq/100g보다는 비교할 수 없을 정도로 높으며 활성탄 189meq/100g보다는 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 그리고 요오드흡착능은 탄화분변토가 870 mg/g으로 나타나 흡착의 세기가 상당히 높을 것으로 판단된다.

1. 온도에 따른 흡착특성

탄화 분변토와 활성탄의 온도변화에 따른 벤젠의 흡착능은 Fig. 2, 3에 나타내었다.

Fig. 2, 3에서 보듯이와 같이 25°C에서 평형농도가 3000ppm 일 때 탄화분변토 및 활성탄의 흡착량은 0.142g/g 및 0.168g/g으로 나타났고 70°C에서는 0.070g/g 및 0.100g/g로 Spivey가 온도가 증가함에 따라 흡착력이 감소한다고 보고한 내용과 일치한다.¹¹⁾ 온도가 상승함에 따른 물리적인 흡착

Table 2. Parameter values of Langmuir Isotherms for Adsorption of Benzene.

Temperature(°C)	Carbonized Cast			Activated Carbon		
	a	b	R ²	a	b	R ²
25	0.3105	0.00343	0.99	0.3464	0.00431	0.99
40	0.2843	0.00287	0.97	0.3304	0.00344	0.98
55	0.2485	0.00248	0.97	0.2922	0.00319	0.98
70	0.2111	0.00154	0.98	0.2459	0.00309	0.97

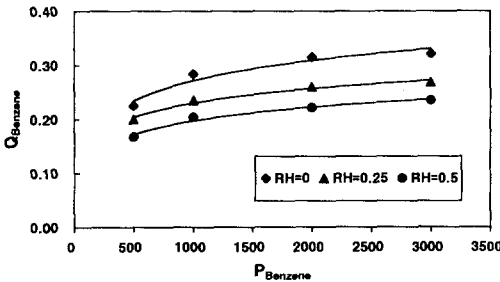


Fig. 4. Adsorption Capacities with RH in Gas Stream in Carbonized Carbon.

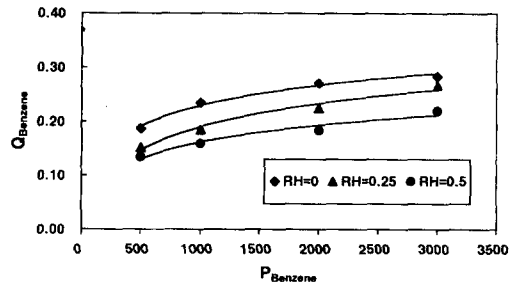


Fig. 5. Adsorption Capacities with RH in Gas Stream in Activated Carbon.

력은 줄어든다. 실험된 평형농도에 대한 흡착량을 Langmuir 등온흡착식에 적용하여 회귀분석한 결과를 Table 2.에 나타내었다.

온도에 따르는 a, b는 Arrhenius식에 의하여 구하여진다. 탄화 분변토의 온도변화에 따른 a값은 0.31~0.21로 b값은 0.0034에서 0.0015로 온도가 상승함에 따라 흡착성능은 상수 a, b값이 모두 낮아짐을 알 수 있다. 활성탄의 경우에는 a는 0.346~0.246, b는 0.0043에서 0.0031로 온도의 증가에 따라 낮아지고 있다. Okazaki^[2]의 연구결과와 일치하였으며 흡착속도는 활성탄과 거의 차이가 없으므로 판단된다. a가 온도의 상승에 따라 감소하는 것은 일반적인 물리적인 흡착특성과 잘 일치하며 흡착반응이 발열반응임을 알 수 있고 온도가 상승함에 따라 흡착효율은 상대적으로 작아진다는 것은 확실하다.^[3] 온도의 상승에 따라 b가 감소하는 것은 흡착제 표면에서의 벤젠분자의 친화력이 줄어들음을 의미한다. 실험자료로부터 상관계수(R²)의 값이 0.97이상이므로 탄화분변토 및 활성탄 모두 Langmuir model에 적합한 것으로 판정되어진다. 실험

결과와 계산값의 상대오차는 1.2~7.8%수준이었다.

3. 습공기의 첨가에 따른 흡착특성

일반적으로 습공기를 함유한 공기에서의 흡착능력은 줄어드는 것으로 알려져 있다.^[3] 따라서 본 연구에서는 탄화분변토 및 활성탄에 대해 상대습도 25%, 50%조건에 대해서 실험하였으며 실험 온도는 25°C에서 수행하였다. 탄화분변토 및 활성탄에 대한 벤젠의 평형농도와 흡착량과의 관계를 Fig. 4, 5.에 도시하였다.

분변토에 대한 평형농도가 500ppm일 때 RH가 0.25인 경우 0.152g/g 0.50인 경우 0.134g/g의 흡착성능을, 활성탄에 대해서는 평형농도가 500ppm일 때 RH가 0.25인 경우 0.200g/g 0.50인 경우 0.168g/g의 흡착성능을 나타내었다. Gong^[1]등의 연구에 의하면 톨루엔에 대해서 상대습도 0.15, 0.90에서 임상활성탄에 대해 0.264g/g, 0.147g/g의 연구결과를 얻은 것과 같이 본 연구에서의 벤젠에 대해서도 비슷한 결과를 가져왔다. Fig. 4. 및 5.는 각 상대습도에서 Langmuir등온식에 아주 잘 일치함을 분

Table 3. Parameter values of Freundlich Isotherm for Adsorption of Benzene.

Carbonized Cast			Activated Carbon		
k	1/n	R ²	k	1/n	R ²
1.25	1.89	0.95	1.85	2.22	0.96

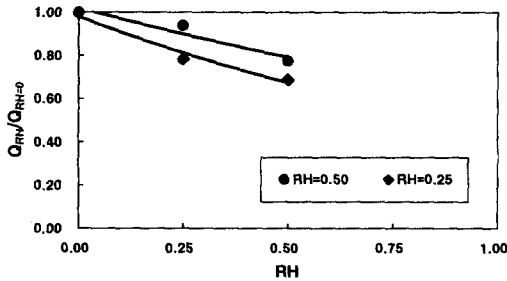


Fig. 6. Variations of Adsorption Capacities with RH in Gas Stream in Carbonized Carbon.

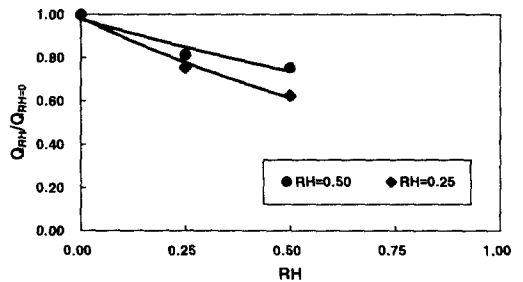


Fig. 7. Variations of Adsorption Capacities with RH in Gas Stream in Activated Carbon.

수 있다. 계산값과 실험값사이의 상대오차는 0.5~5.1%의 범위를 가졌다. Fig. 6, 7에서 보는 바와 같이 탄화분변토와 활성탄에 대한 상대습도와 비흡착량(상대습도가 0일 때와의 비)과의 관계를 나타내고 있다.

Fig. 6, 7에서 보는바와 같이 탄화분변토는 상대습도가 0.25일 때 78~94%의 활성탄은 67~87%의 흡착능력을 보이며 0.5일 때는 67~78%, 활성탄의 경우 70~75%의 흡착능력을 나타내었다. 이는 활성탄의 경우 Graham¹³⁾의 연구결과와 유사하다. 탄화분변토의 흡착능 변동폭이 활성탄보다 크고 상대습도가 높을수록 흡착능이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 흡착공의 세공의 차이이다.¹³⁾ 벤젠은 소수성 액체이므로 표면에 물이 흡착되어 벤젠의 흡착을 방해하는 것으로 판단된다. Table 3.은 탄화분변토 및 활성탄에 대해 벤젠의 흡착에서 흡착능온도의 상수값을 나타내었다.

회귀분석시 상관계수 값을 Table 3.에서 보는 바와 같이 탄화분변토 및 활성탄에 대해서 0.95이상으로 Freundlich 등온흡착식으로 해석함이 바람직함을 알 수 있었다. 또한 흡착용량과 관련된 k 값은 탄화분변토 및 활성탄이 각각 1.25, 1.85, 흡착강도를 나타내는 1/n 값은 각각 1.89, 2.22로서

탄화분변토의 흡착용량과 흡착강도가 활성탄에 약간 못 미치나 저렴한 비용으로 구입할 수 있을 뿐만 아니라 유기성슬러지 재활용 측면에서 VOCs 함유가스처리를 위한 흡착제로서 효과적으로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 대표적인 VOCs인 Benzene에 대한 탄화분변토의 흡착특성을 활성탄과 비교함으로써 이들 함유 폐가스처리를 위한 흡착제로서 분변토의 활용가능성을 평가하기 위하여 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄화분변토의 이화학적 특성은 pH 9.5, 휘발성 물질 40.2%, 가밀도 0.50g/mL, 진밀도 1.25g/mL, 유기치환용량(CEC) 112meq/100g, 비표면적 800m²/g, 요오드흡착성능은 870mg/g으로 나타났다.
2. 탄화분변토 및 활성탄에 대해 벤젠의 흡착성능은 흡착온도가 증가함에 따라 흡착효율은 낮아졌으며 Langmuir model에 잘 일치하는 것으로 나타났고 온도가 증가함에 따라 a, b의 값은 감소하는 것으로 나타났다.

3. 벤젠 증기에 대해 흡공기의 첨가에 따르는 흡착효율은 Freundlich흡착등온식에 잘 부합하는 것으로 판정되었다. 활성탄 및 분변토에 대한 K값은 각각 1.25, 1.85, 1/n값은 각각 1.89, 2.22의 값을 얻었다.

따라서 지렁이를 이용한 유기성 폐기물의 처리시 부산물로 얻어지는 분변토를 탄화한 분변토는 활성탄에 비해 흡착능력은 다소 떨어지나 벤젠 함유가스 처리시 경제적인 흡착재로서 사용 가능한 것으로 평가되었다.

참 고 문 헌

1. Kerel Verschueren : Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, 2nd, Van Nostrand Reinhold Co. 1983.
2. 국립환경연구원 : 화학물질의 환경 위해성 평가연구(III), 1993.
3. Makrem T. Suidean, Xueqing Zhu, 백명천 : 생물여과반응기에 의한 디에틸에테르가 포함된 VOC처리. 대한환경공학회지 Vol 18, No. 22. 1996.
4. H. J. Th. Bloemen, J. Burn : Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic & Professional, 1993.
5. 환경부 : 환경백서, 1996
6. 김현하 : 강유전체 pellet충진층 플라즈마반응기를 이용한 VOCs의 제어에 관한 연구, 동아대학교 석사학위논문, 1995.
7. Vagn Jahl Larsen and Hans-Henrik Schierup : The Use of Straw for removal of Heavy Metals from wastewater, J. Environ Qual., 10, 2, 188-192. 1981
8. 이길철 : 토양생물을 이용한 유기성슬러지 처리기술개발과 재활용에 관한 연구(II), 1993 한국산업안전공단, 산업안전 업무편람, 1991.
9. 손희정, 김형석, 송영채, 성낙창, 김수생 : 지렁이 분변토의 중금속 흡착능에 관한 기초 연구, 한국유기성폐자원학회지, 4, 2, 55-62. 1996.
10. 농업진흥청 : 토양화학분석방법, 1988.
11. Spivey, J. J. : Recovery of volatile organic form small industrial sources, Envir. Progress, 7(1), 31-40, 1988.
12. Okazaki, M., : Prediction of binary adsorption equilibria of solvent and water vapor on activated carbon. J. Chemical Engrg. of Japan, 3, 209-215. 1978.
13. Graham, J. R. : Recover VOCs from activated carbon, Chemical Engrg., 6-12, 1993.
14. Gong, R. : A qualitative analysis of the effects of water vapor on multicomponent vapor-phase carbon adsorption, J. Air Waste Mgmt. Assoc., 43, 864-872, 1993.
15. Werner, M. D. : The effects of relative humidity on the vapor phase adsorption of trichloroethene by the activated carbon, Am. Industrial Hygiene Assoc. J. 46(10), 585-590, 1985.