

## 초기 흡착량, 온도, pH가 활성탄 피흡착물인 페놀의 유기용매 탈착에 미치는 영향에 대한 연구

김승도 · 오영진

한림대학교 환경학과 열분해연구실

(2000년 3월 28일 접수, 2000년 9월 22일 채택)

## Effect of Initial Adsorbed Amount, Temperature, and pH on the Desorption of Phenol from Activated Carbon by Organic Solvents

Seungdo Kim · Young-Jin Oh

*Pyrolysis Research Lab., Department of Environmental Science, Hallym University*

### ABSTRACT

This research was designed to investigate the effect of initial adsorbed amount of phenol, temperature, and pH on the desorption reaction of phenol from spent activated carbon loaded with phenol. Methanol, acetone, and N,N-dimethylformamide(DMF) were used as test organic solvents. The initial adsorbed quantities of phenol investigated here were 166.1mg/g, 180.7mg/g, and 197.9mg/g. The effect of temperature was evaluated from 15 to 55°C with an interval of 10°C, while that of pH was investigated under acidic, neutral, and alkaline conditions. The extent of phenol desorption was proportional to the strength of dipole moment such as methanol < acetone < DMF. Over 90% desorption of phenol was achieved by acetone and DMF. The quantity of desorbed phenol by the organic solvents decreases with increasing the initial adsorbed amount of phenol. DMF is affected least by the initially adsorbed amount of phenol. An increase in reaction temperature leads to higher desorption of phenol. Desorption reaction by methanol is most sensitive to the temperature. As the pH of solvents increases, the desorption rate is also increasing. At pH=12, the desorption rate of phenol by methanol increases sharply by 10%. Although methanol demonstrated the weakest desorption power, the desorption capacity of methanol would approach that of acetone and DMF by adjusting temperature and pH. Methanol

may emerge as a promising solvent for removing phenol from activated carbon because of acceptable regeneration efficiency as well as relatively cheap price.

Key Words : Spent Activated Carbon, Organic Solvents, Phenol Desorption, Desorption Parameters

## 요 약 문

본 연구는 페놀의 초기 흡착량, 온도, pH가 유기용매에 의한 페놀 탈착에 미치는 영향을 조사하기 위한 것으로 methanol, acetone, N,N-dimethylformamide(DMF)를 유기용매로 사용하였다. 초기 흡착량은 166.1mg/g, 180.7mg/g, 197.9mg/g의 세 경우, 온도는 15~55℃까지 10℃ 간격으로 다섯 온도 조건, pH는 산성, 중성, 염기성에서의 페놀 탈착을 변화를 살펴보았다. 페놀의 탈착은 용매의 극성 모멘트와 비례하여 methanol < acetone < DMF 순으로 나타났으며, acetone과 DMF의 경우에는 탈착율이 약 90% 정도로 유사하였다. 초기 흡착량이 증가할수록 용매에 의한 페놀 탈착율은 직선적으로 감소하였으며, DMF에 의한 탈착율 감소 정도가 가장 완만한 것으로 미루어 초기 흡착량이 DMF 탈착 성능에 미치는 영향이 가장 적은 것으로 나타났다. 온도가 높아질수록 페놀 탈착도 증가하였으며, methanol의 증가폭이 가장 큰 것으로 미루어 methanol에 의한 페놀 탈착반응이 온도에 가장 민감함을 알 수 있다. 용매 pH가 높아질수록 페놀 탈착율도 증가하였으며, 특히 methanol의 경우는 pH 12에서 페놀의 탈착율이 10% 이상 급격히 증가되었으며, 이는 methanol의 탈착 능력이 pH의 영향을 가장 많이 받는 것으로 추정된다. 세 용매 중에서 methanol의 페놀 탈착율이 가장 떨어졌으나, 온도와 pH를 조절하게 된다면 acetone, DMF와 유사한 탈착율을 보였으며, methanol이 가장 저렴하기 때문에 적절한 탈착 조건을 선정 적용한다면 경쟁력있는 재생 용매로서 가능성을 지니고 있다고 판단된다.

주제어 : 폐활성탄, 유기용매, 페놀 탈착, 탈착 변수

## 1. 서 론

탄소체 다공성 물질인 활성탄은 탁월한 흡착력 때문에 여러 분야에서 광범위하게 적용되고 있으며, 특히 고도 수처리 분야에서 오래 전부터 활용되고 있다. 또한 고가의 용제를 회수하는 목적으로도 사용되고 있으며, 소각장에서 다이옥신의 제거 목적으로도 사용되고 있다. 활성탄의 사용 증가와 더불어 폐활성탄의 배출량도 점차 증가하고 있으며, 일부 폐활성탄은 지정폐기물로 관리되고 있어 처리비용도 높은 것으로 알려지고 있다.<sup>1)</sup> 따라서 활성탄의 재생은 경제적 측면에서뿐만 아니라 폐기물의 재사용으로 자원 및 에너지를 보전할 수 있다는 장점 때문에 외국에서는 이미 재생에 대한 연구가 활발히

진행되어 왔다.<sup>2,3,5-14)</sup>

현재까지 개발된 폐활성탄 재생방법은 크게 열재생법, 화학적 재생, 생물학적 재생의 3가지로 분류되며,<sup>1)</sup> 가장 널리 사용되고 있는 재생방법은 열재생법으로, 피흡착물을 고온(800℃ 이상)에서 수증기 또는 이산화탄소와의 가스화반응을 통해 산화 제거하고 있다. 그러나 고온에서 산화성 매체를 이용하기 때문에 활성탄의 손실이 발생하며 피흡착물질을 제거하기 위하여 고온을 유지해야 하기 때문에 많은 에너지가 요구된다.<sup>3)</sup> 또한 고온의 열분해반응으로 인한 활(Char)가 생성되며 이로 인해 흡착성능을 회복하는데 한계가 있고,<sup>1)</sup> 유해한 대기오염물질을 배출할 염려가 있다.<sup>4)</sup> 이에 반해 용매재생은 1) 특별한 재생설비없이 현장 적용이 가능하고, 2) 열재

생과는 달리 활성탄 손실이 없고, 3) 고부가가치의 피흡착물의 회수가 가능하며, 4) 적절한 처리과정을 통해 재생 용매의 재사용이 가능하다.<sup>4,5)</sup>

현재까지의 용매재생에 대한 연구는 산화성 무기 재생제와 용해성 유기재생제 등의 다양한 재생제를 이용한 활성탄 피흡착물의 탈착효율 제고<sup>5-7)</sup> 및 용매재생의 경제성 평가에 대한 연구<sup>8,9)</sup>가 주축이 되어 이루어져 왔다. 일부는 피흡착물의 특성, 분자의 크기 및 구조가 재생에 미치는 영향에 대해 다루었고<sup>10,11)</sup> 제한적으로 탈착반응 조건이 재생효율에 미치는 영향을 연구하였다.<sup>4,12-16)</sup> 그러나 피흡착물질의 다각적인 반응조건 변화에 따른 체계적인 용매재생의 조사 연구가 매우 미흡한 실정이다.

페놀은 대표적 오염물질로 수처리 관련 분야에서는 중점적 연구 대상이며 페놀의 일부는 활성탄과 비가역 흡착되어 완벽한 재생이 힘든 것으로 인식되고 있다.<sup>12)</sup> 따라서 본 연구는 초기 페놀 흡착량, 온도, pH 등의 조건이 유기용매에 의한 페놀 탈착에 미치는 영향을 조사하여 최적조건 선정의 기초 정보를 제공하고자 하는데 그 목적을 두고 있다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1. 폐활성탄 제조

본 실험에서 사용한 활성탄은 국내 S회사에서 제조한 직경이 4mm인 160mesh 크기의 조립 석탄계 활성탄을 사용하였다. 실험에서 사용한 신탄은 수작업으로 균일 크기의 활성탄을 선별하였고, 활성탄 제조 공정에서 생겨난 불순물을 제거하기 위해 증류수로 2시간 동안 끓인 후 acetone으로 12시간 동안 세척하고 다시 증류수로 3~4회 세척한 후 24시간 동안 110℃에서 건조한 후 데시케이터에 보관 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄의 물성치는 Table 1에서 보는 것과 같다.

전처리된 신탄 1g을 250mL 삼각플라스크에 넣고, 2000ppm 페놀 수용액을 실험 목적에 따라 100, 150, 200mL를 다르게 투입한 후 항온진탕기 (JEIO TECH, SI-600R; 25℃, 300rpm)에서 3일 동안 등온 흡착시켰다.<sup>5,8,10,14)</sup> 평형 흡착에 도달한

Table 1. Physical properties of virgin activated carbon

Characteristics	Virgin Carbon
BET Surface Area(m <sup>2</sup> /g)	1108
Meso Pore Area(m <sup>2</sup> /g)	574.4
Micro Pore Area(m <sup>2</sup> /g)	289.9
Micro Pore Volume(m <sup>3</sup> /g)	0.134
Apparent Density(g/cm <sup>3</sup> )	0.41
Real Density(g/cm <sup>3</sup> )	0.46
Particle Size(cm)	0.4

후 0.45μm 여과막을 이용하여 활성탄과 용액을 분리하였으며, 용액상의 페놀 농도는 공정시험법에 근거한 직접분광법(direct photometric method)에 의해 측정하였고, UV분광 광도계는 SMART PLUS 2700을 사용하였다. 활성탄에 흡착된 페놀 양은 초기 페놀 농도와 평형 농도간의 차이에서 결정하였다.

### 2.2. 등온 흡·탈착 실험

등온 흡착실험은 2000ppm의 페놀 용액 100mL에 활성탄 투입량을 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1.0g으로 변화시키면서 3일간 항온진탕기(25℃) 내에서 흡착시킨 후 수용액상의 페놀 평형 농도와 활성탄 흡착량을 결정하였다.

등온 탈착실험은 methanol, acetone, DMF 세 용매 100mL에 건조된 폐활성탄 각각 1±0.0175g을 투입하고 3일 동안 항온진탕기(25℃) 내에서 탈착시킨 후 흡착과 마찬가지로 수용액상의 페놀 평형 농도와 활성탄 잔류 흡착량을 결정하였다.

### 2.3. 조건별 페놀 탈착실험

페놀의 초기 탈착실험은 5종류의 용매에 대하여 실시하였으며, 용매의 물리적 특성은 Table 2에 나타낸 바와 같다. 초기 흡착량이 탈착에 미치는 영향은 앞서 서술한 것처럼 1g의 활성탄을 2000ppm 페놀 용액 100, 150, 200mL에 투입하여 제조한 폐활성탄을 사용하였고, 이때 흡착된 페놀양은 95% 신뢰구간에서 각각 166.1±2.5, 180.7±3.2, 197.9±3.8mg/g이었다.

Table 2. Properties of adsorbate and organic solvents<sup>18)</sup>

Properties	Phenol	MeOH	Acetone	DMF	Toluene
Formula	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	CH <sub>3</sub> OH	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
MW(g/mol)	94.11	32.04	58.08	73.09	92.14
Boiling Point(K)	455	338	329	426	384
Liquid Density(mol/cm <sup>3</sup> )	0.01125	0.02469	0.01360	-	0.00941
Heat of Vaporization(J/mol)	45,606	35,254	29,121	-	33,179
Heat of Formation(J/mol)	-96,420	-201,300	-217,700	-	50,030
Dipole Moment	1.6	1.7	2.9	3.86	0.4

온도가 탈착에 미치는 영향을 살펴보기 위해서는 5가지 온도(15, 25, 35, 45, 55℃)에 대하여 실험을 실시하였으며, 탈착 온도를 정확하게 유지시키기 위해 온도 조정된 진탕기 내에 유기용매 150mL를 넣고 2시간 동안 접촉시킨 후 폐활성탄 1±0.0175g을 유기용매에 투입했다. 페놀 탈착 동역학 실험을 실시하였으며, 12시간 동안 진탕시키면서 시간별로 용매 0.1mL씩 채취하였고, 채취시료의 페놀농도는 UV분광광도계로 측정하였고, 유기용매에 의한 간섭현상은 공실험(blank test) 결과 흡광도가 0에 가깝게 나타나므로 없는 것으로 판단된다.<sup>5)</sup>

pH가 페놀 탈착에 미치는 영향은 0.5N HCl과 2% NaOH 용액을 사용하여 용매 pH(용매 부피: 150mL)를 산성, 중성, 염기성으로 조정 한 후에 폐활성탄 1±0.0175g을 투입하고, 항온진탕기(25℃) 내에서 교반시키면서 일정 시간마다 시료 0.1mL를 채취하여 페놀 농도를 측정 분석하였다.

### 3. 결과 및 토론

페놀의 등온흡착 결과에 근거하여 결정한 Freundlich 식은 Fig. 1에서 보는 것과 같으며, 활성탄의 종류에 따라 흡착 특성이 다소 다르다는 것을 감안한다면 타 연구자의 결과와 유사함을 알 수 있다(Table 3). 한편 2000ppm 페놀 용액 100, 150, 200mL와 1g의 활성탄을 접촉시켜 제조한 폐활성탄의 단위 흡착량은 각각 166.1mg/g, 180.7mg/g, 197.9mg/g이며, Freundlich식에 의해 이론적으로 결정한 것은 176.0mg/g, 191.5mg/g, 207.5mg/g

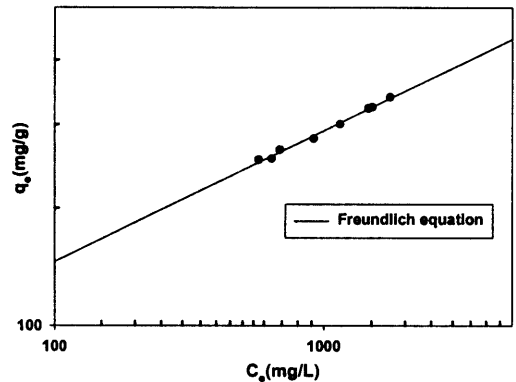


Fig. 1. Adsorption isotherm of phenol by activated carbon used this study (adsorption temperature : 25℃).

Table 3. Freundlich equations for phenol

Author	Isotherm Equation
This Research	$q_e = 50.466C_e^{0.1963}$
Benedek <sup>21)</sup>	$q_e = 78.1C_e^{0.212}$
Ying <sup>22)</sup>	$q_e = 56C_e^{0.288}$
Crittenden <sup>23)</sup>	$q_e = 16160C_e / (1 + 183.9C_e^{0.8617})$
Wedin <sup>24)</sup>	$q_e = 68C_e^{0.19}$
Huang <sup>25)</sup>	$q_e = 56C_e^{0.24}$
Mathews <sup>26)</sup>	$q_e = 43.29C_e / (1 + 0.7138C_e^{0.8617})$

$q_e$  : adsorbed phenol mass per unit carbon mass at equilibrium

$C_e$  : phenol concentration in solution at equilibrium

로서 5% 이하의 차이만을 보였다. 그러므로 본 연구에서 결정한 Freundlich 상수값의 신뢰도가 높음을 알 수 있다.

대표적 용매의 페놀 탈착 정도를 조사하였으며, 물을 포함한 5종류를 적용해 본 결과, water < toluene < methanol < acetone < N,N-dimethyl

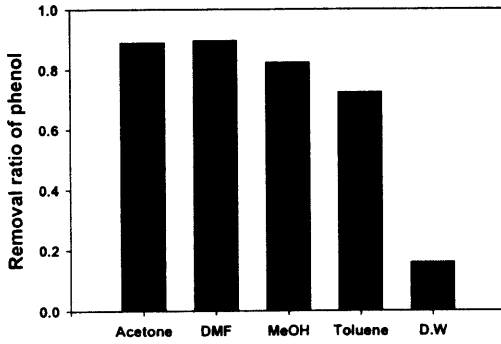


Fig. 2. Comparison of removal ratio of phenol by various solvents (initial phenol loading : 197.9mg/g, desorption temperature : 25°C, desorption time : 12hr).

formamide(DMF)의 순으로 페놀 제거율이 뛰어난 것으로 나타났다(Fig. 2). 유기용매가 아닌 물의 경우도 약 10% 정도의 탈착을 보였고, DMF와 acetone의 경우는 90% 정도의 탈착 제거율을 보였으며, 두 유기용매에 의한 탈착율에는 큰 차이가 없었다. 극성 화합물은 극성 유기용매에 잘 용해되는 것으로 알려져 있으며,<sup>23)</sup> 본 연구에서도 유기용매의 극성자 모멘트값 순서대로 페놀 제거율이 높은 것으로 나타났으며(Table 2), 이는 극성 피흡착물의 경우는 유기용매의 용해도와 밀접한 관련이 있음을 시사하고 있다.

위의 결과에 근거하여 페놀 탈착에 탁월한 methanol, acetone, DMF를 선정하여 페놀 탈착 특성 등을 심도있게 조사하였으며, 세 용매의 페놀 탈착 등온선은 Fig. 3, Freundlich 탈착 상수값은 Table 4에 요약되어 있다. DMF와 acetone의 탈착 상수값이 유사하며, 이는 Fig. 2에서 보는 것과 같이 두 용매의 탈착 제거율이 거의 차이가 없는 이유를 반증하고 있다.

Methanol, acetone, DMF의 페놀 탈착율은 페놀의 초기 흡착량에 따라 반비례 관계를 보이고 있으며(Fig. 4), 실험값이 비록 5개 밖에 되지 않으나, 초기 흡착량과 페놀의 탈착율은 다음과 같이 직선식으로 표현할 수 있다. 그러므로 아래 식에 의해 초기 흡착량을 안다면 용매별 탈착율을 추정할 수 있다.

$$\cdot \text{Methanol} : \eta_D = -1.4965 \cdot \chi_p + 1.1356 \quad (R^2 = 0.9737) \quad (1)$$

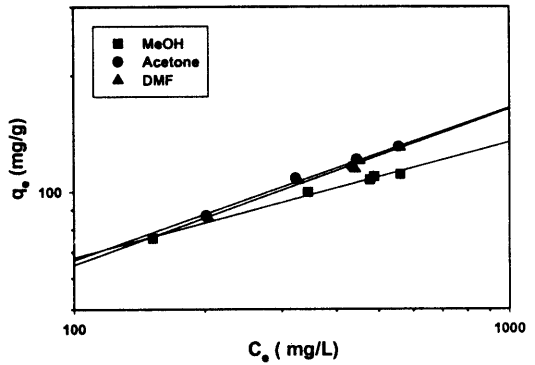


Fig. 3. Desorption isotherm curves of phenol for methanol, acetone, and DMF (desorption temperature : 25°C).

Table 4. Freundlich desorption constants for methanol, acetone, and DMF (desorption temperature : 25°C)

Solvent	$K[(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^{1/n}]$	$1/n$	$R^2$
Methanol	4.1724	0.2973	0.9905
Acetone	1.2285	0.4019	0.9950
DMF	1.2083	0.4021	0.9842

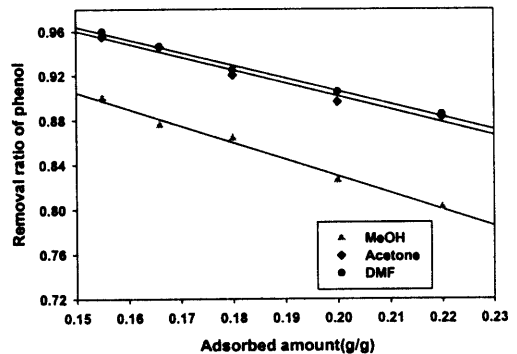


Fig. 4. Effect of initial adsorbed amount of phenol on the desorption ratio by DMF, acetone, and methanol (desorption temperature : 25°C, desorption time : 12 h).

$$\cdot \text{Acetone} : \eta_D = -1.4965 \cdot \chi_p + 1.1293 \quad (R^2 = 0.9891) \quad (2)$$

$$\cdot \text{DMF} : \eta_D = -1.1552 \cdot \chi_p + 1.1371 \quad (R^2 = 0.9929) \quad (3)$$

여기서  $\eta_D$ 는 탈착율로서  $(q_0 - q_e)/q_0$ ,  $q_0$ 는 초기 흡착량(g/g),  $x_p$ 는 초기 흡착량(g/g)을 의미한다.

위 식과 Fig. 4에서 보는 것처럼 methanol과 acetone이 초기 흡착량에 따라 탈착을 변화가 DMF 보다는 심했으며, 따라서 고농도 폐놀이 함유된 폐수처리를 처리하기 위한 목적으로 사용된 폐활성탄을 재생하기 위해서는 DMF가 acetone 보다는 다소 유리한 것으로 추정된다.

폐놀이 흡착된 폐활성탄을 재생하기 위해 필요한 유기용매의 부피를 결정하는 것은 유기용매 재생공정 설계에 필수적이다. 재생율과 활성탄의 질량, 유기용매 부피와의 관계식은 다음과 같이 유도할 수 있다.

$$\eta_D = \left( \frac{C_e}{q_0} \right) \left( \frac{V}{M} \right) \quad (4)$$

여기서  $C_e$ 는 수용액의 폐놀 평형농도(mg/L),  $q_0$ 는 초기 흡착량(mg/g),  $V$ 는 유기용매 부피(mL),  $M$ 은 활성탄 질량(g)이다. 초기 흡착량을 안다면 특정  $V/M$ 값에 대한 평형농도  $C_e$ 는 Freundlich 식과 물질수지식을 연립하여 만든 식 (5)를 시행착오방식(trial-and-error method)으로 허용오차(tolerance)  $10^{-7}$  범위에서 결정하였다.

$$C_e = \frac{M}{V} (q_0 - kC_e^{1/n}) \quad (5)$$

Fig. 5는 폐놀 초기 흡착량이 197.9mg/g인 경우 위의 방식을 이용하여 결정한 활성탄 단위 질량 당 용매부피에 따른  $(V/M)$  유기용매의 이론적 폐놀 제거율과 실험결과를 비교한 것으로, 세 유기용매의 경우 모두 이론값과 실험값이 상당히 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 5에서 보는 것처럼 90%의 탈착율을 얻기 위해서는 활성탄 질량값(kg)보다 최소한 150배 이상의 부피(L)로 용매처리를 해야 한다. 이는 폐놀 초기 흡착량이 197.9mg/g으로 상당히 높고 상온에서 이루어진 탈착 반응이므로 효율적 재생이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. 그러나 일반적으로 현장에서는 활성탄 유입구의 오염물질 농도가 20ppm 정도인 것을 감안한다면 본 연구에서 조사한 2,000

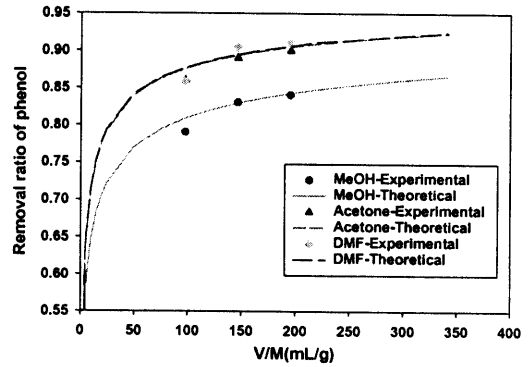


Fig. 5. Removal ratio of phenol as a function of applied volume of solvents per unit mass of spent activated carbon (initial phenol loading : 197.9 mg/g, desorption temperature : 25°C).

ppm은 상당히 높다. 그러므로 현장 폐활성탄을 용매재생하는 경우는 이보다 훨씬 적은 용량으로도 재생이 가능할 것으로 추정된다.

한편 초기 폐놀 흡착량에 따라 이론적인 80% 탈착율을 얻기 위해 필요한 활성탄 단위 질량 당 필요한 용매부피는 Table 5에서 보는 것과 같이 초기 흡착량이 증가할수록 용매의 부피가 증가함을 알 수 있다. Acetone과 DMF의 경우에는 활성탄과 접촉하는 초기 폐놀 농도가 100ppm 미만에서는 활성탄 질량(g) 대비하여 약 10배 정도의 용매부피(L)가 요구되는 반면에 2,000ppm 이상에서는 약 20배로 접촉 폐놀 농도가 20배 증가하는 것에 반해 용매부피 요구는 약 2배 정도만 증가되었다. 이는 고농도 폐수처리에 사용된 폐활성탄을 용매재생하는 것도 경제성이 있을 수 있음을 시사한다. 한편 methanol의 용매부피 요구량은 acetone과 DMF보다 약 4배 정도 높음을 알 수 있다(Table 5).

Fig. 6은 methanol, acetone, DMF의 온도변화(15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C)에 따른 폐놀 제거율을 나타낸 것으로 피흡착물의 활성탄 탈착은 흡열 반응이기 때문에 온도가 증가됨에 따라 phenol 제거율도 증가됨이 관찰되었다.<sup>19)</sup> 온도 5°C 증가함에 따라 최대 탈착율은 DMF, acetone, methanol의 경우 각각 2.3, 2.2, 3.4% 정도 증가한다. Methanol의 경우 온도변화에 따른 탈착율의 증가가 다른 두 용매보다 높은 것으로 미루어 methanol에 의한 폐놀의 탈착속도가 온도변화에 보다 민감함을 알 수 있다.

Table 5. Applied volume of solvents per unit mass of spent activated carbon for 80% desorption ratio of phenol with respect to initial loading amount of phenol(desorption temperature : 25°C)

Adsorption Condition*	Initial Adsorption Quantity( $q_0$ , mg/g)	Methanol (mL/g)	Acetone (mL/g)	DMF (mL/g)
20ppm, 100mL, 1g	63.64	50.0	12.0	12.0
100ppm, 100mL, 1g	96.79	58.0	13.5	13.5
1000ppm, 100mL, 1g	157.22	72.0	18.5	18.5
2000ppm, 100mL, 1g	171.61	85.0	22.0	22.0

\* Initial phenol concentration, solvent volume, amount of spent activated carbon

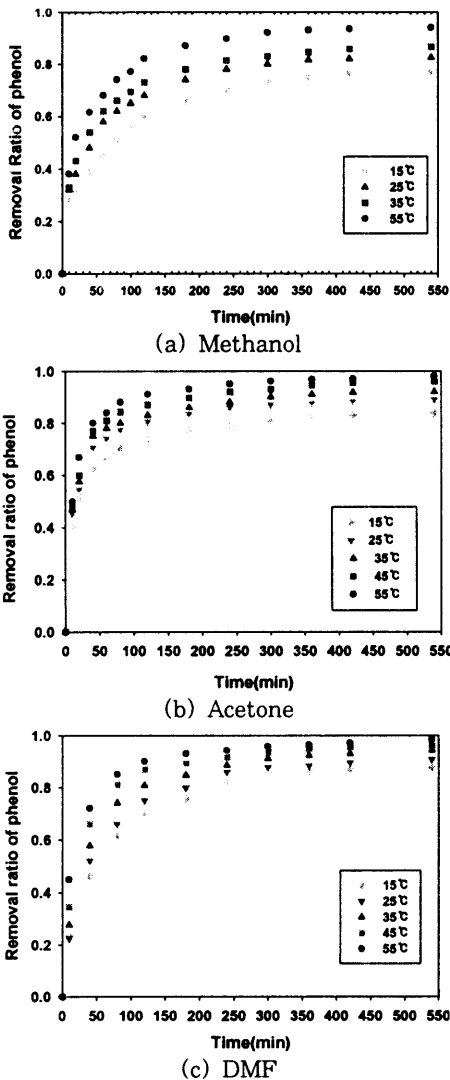


Fig. 6. Removal ratio of phenol by three solvents with respect to desorption temperature (initial phenol loading : 197.9mg/g).

유기용매의 pH는 피흡착물과 활성탄 표면 전하에 영향을 미치며, 특히 극성 피흡착물의 경우는 pH에 의해 탈착 정도가 상당히 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>12,14,15)</sup> pH가 증가함에 따라 활성탄 표면은 음이온 전하특성이 현저히 나타나며,<sup>23)</sup> Fig. 7에서 보는 것처럼 높은 용매 pH 조건에서 페놀의 제거율이 5~10% 정도 증가되었다. 특히 methanol의 경우는 강염기 영역에서 페놀의 탈착율이 10% 이상 급격히 증가되는 것이 관찰되었다. 이는 페놀이 NaOH 등의 강한 염기성 물질과 용해성 염을 형성하는 산염기 반응을 통해 탈착이 이루어지기 때문이다.<sup>14)</sup> 페놀은 pK<sub>a</sub> 값이 10이므로 상당히 높은 pH (> 12)에서 이온화가 이루어지며 상대적으로 극성이 강한 용매에서는 피흡착물이 이온화되면서 용해도가 증가되므로 높은 pH 영역에서 페놀의 탈착율이 급격히 증가되는 것으로 추정된다(Fig. 7). 한편 페놀의 용해도가 증가함에 따라 탈착율의 제고가 이루어질 뿐만 아니라, 높은 pH에서는 활성탄 표면의 관능기(surface functional groups)도 음전하로 전환되며, 피흡착물인 페놀도 음전하를 띠게 되어 서로 정전기적 반발력에 의해 페놀의 탈착이 증가되는 것으로 알려지고 있다.<sup>14)</sup>

Methanol과 acetone의 경우는 용매 자체 pH가 각각 6.5, 5.3으로 약산성인 반면 DMF는 12.0으로 강염기성을 나타냈다. 그러므로 pH 조정이 없는 상황에서는 DMF가 다른 용매 보다 페놀 탈착에 유리한 pH 조건을 형성하는 것으로 추정된다.

공업용 용매의 소비자 가격은 methanol, acetone, DMF가 각각 268, 920, 1553원/L으로 acetone과 DMF가 methanol 보다 각각 3.4, 5.8 배 비싸다. 그러므로 상업화를 위해서는 methanol

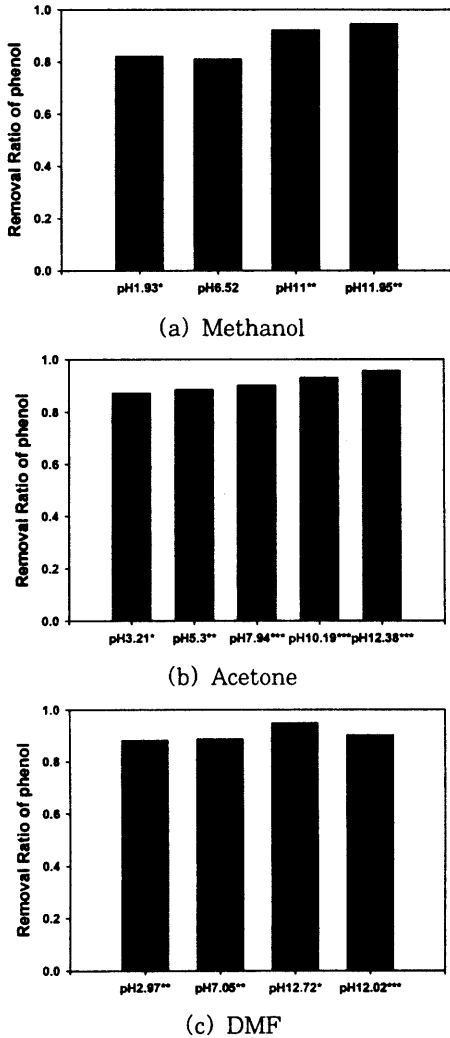


Fig. 7. Variation of removal ratio of phenol with pH (Initial phenol loading : 197.9mg/g, desorption temperature : 25°C, desorption time = 12h).

을 사용하는 것이 경제성 측면에서 유리하나, 본 연구 결과에서 보는 것처럼 폐놀 탈착율이 가장 떨어지는 것으로 나타났다. 그러나 온도와 pH 등을 최적화한다면 methanol의 경우도 acetone, DMF와 동일한 수준으로 폐놀의 탈착율을 높일 수 있다.

### 4. 결 론

- 1) 용매에 의한 폐놀 탈착율은 water < toluene

< methanol < acetone < DMF 순으로 용매의 극성자 모멘트값의 크기에 비례하여 증가하였으며, DMF와 acetone의 경우는 초기 폐놀 흡착량이 197.9mg/g의 경우 약 90% 정도의 탈착율을 얻을 수 있었다.

- 2) DMF와 acetone의 Freundlich 등은 탈착 반응상수는 거의 유사한 값을 보이며, 초기 흡착량 197.9mg/g, 탈착 온도 25°C에서 90% 이상의 폐놀 탈착율을 얻기 위해서는 폐활성탄 질량(kg) 보다 최소한 150배 이상의 부피용량(L)으로 용매처리를 해야 한다.
- 3) 폐놀의 초기 흡착량이 증가함에 따라 용매에 의한 탈착율이 직선적으로 감소되었으며, DMF의 감소폭이 methanol과 acetone 보다 작은 것으로 미루어 고농도의 폐놀과 접촉한 폐활성탄 용매재생에서는 DMF가 보다 유리한 것으로 추정된다.
- 4) 온도가 5°C 증가함에 따라 평균 탈착율은 methanol, acetone, DMF의 경우 각각 3.4, 2.2, 2.3% 정도 증가하였으며, 55°C 이상에서는 폐놀의 초기 흡착량이 높더라도 거의 완벽한 용매재생을 이룰 수 있다. Methanol의 경우 온도 변화에 따른 탈착율의 증가가 다른 두 용매보다 높은 것으로 미루어 methanol에 의한 폐놀의 탈착속도가 온도변화에 보다 민감함을 알 수 있다.
- 5) 폐놀은 pKa값이 10이므로 상당히 높은 pH (>12)에서 이온화가 이루어지며 상대적으로 극성이 강한 용매에서는 폐놀이 이온화되면서 용해도가 증가되므로 높은 pH 영역에서 폐놀의 탈착율이 급격히 증가된다. 특히 methanol의 경우는 강염기성 영역에서 폐놀의 탈착율이 10% 이상 급격히 증가되는 것으로 미루어 pH의 영향을 가장 많이 받는 것으로 추정된다.
- 6) 공업용 methanol 가격이 acetone과 DMF 보다 각각 0.29, 0.17 수준에 불과하므로 상업화를 위해서는 methanol을 사용하는 것이 경제성 측면에서 유리하고, 온도와 pH 등을 최적화한다면 acetone, DMF와 동일한 수준으로 재생율을 제고시킬 수 있다.



## 참고 문헌

1. 한림대학교, 석유화학공정에서 활성탄의 순환 재이용을 위한 저산소 열분해 재생기술 개발, 산업자원부 최종보고서, pp. 1~223(1999).
2. EPA Report, Technologies for upgrading existing or designing new drinking water treatment facilities, EPA/625/4-89/023, USEPA, Cincinnati, OH, p. 110(1989).
3. Guymont, F. J., "The effect of capital and operation costs on GAC adsorption system design," *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase*, McGuire, M. J. and Suffet, I. H., (Eds.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI, **2**, pp. 531~545 (1980).
4. 한국건설기술연구원, 활성탄 신재생공정의 효율 향상 및 실용화 기술개발 보고서, pp. 43~57(1997).
5. Cooney, D. O., Nagerl, A., and Hines, A. L., "Solvent regeneration of activated carbon," *Water Res.*, **17**, 403~410(1983).
6. Fuchs, F. and Kuhn, W., "The use of activated carbon to analyze natural waters with regard to their behavior in waterworks filters," *Trans. of Rep. on Special Prob. of Water Tech.*, **9**, 182~207(1976).
7. Pahl, R. H., Mayhan, K. G., and Bertrand, G. L., "Organic desorption from carbon-II. The effect of solvent in the desorption of phenol from wet carbon," *Water Res.*, **7**, 1309~1322(1973).
8. Himmelstein, K. J., Fox, R. D., and Winter, T. H., "In-place regeneration of activated carbon," *Chem. Eng. Prog.*, **69**, 65~76 (1973).
9. Parmele C. S., Alperin, E. S., and Exner, J. H., "Nondestructive regeneration of activated carbon - a viable chemical engineering technology," *Paper presented at the 1981 Annual AIChE Meeting*, New Orleans, pp. 75~96(1981).
10. Martin, R. J. and Ng, W. J., "Chemical regeneration of exhausted activated Carbon-I," *Water Res.*, **18**, 59~73 (1984).
11. Martin, R. J. and Ng, W. J., "The repeated exhaustion and chemical regeneration of activated carbon," *Water Res.*, **21**, 961~965(1987).
12. Grant, T. M. and King, C. J., "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 264~271(1990).
13. Mange, P. and Walker, P. L., Jr., "Phenol adsorption on activated carbons: application to the regeneration of activated carbons polluted with phenol," *Carbon*, **24**, 101(1986).
14. Leng, C. C. and Pinto, N. G., "An investigation of the mechanisms of chemical regeneration of activated carbon," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2024~2031(1996).
15. Kilduff, J. E. and King, C. J., "Effect of carbon adsorption surface properties on the uptake and solvent regeneration of phenol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1603~1613(1997).
16. Sutikno, T. and Himmelstein, K. J., "Desorption of phenol activated carbon by solvent regeneration," *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **22**, 420~425(1983).
17. Suffet, I. H., "An evaluation of activated carbon for drinking water treatment. A national academy of science report," *Jour. AWWA*, **72**(1), 41~55(1980).
18. Lide, D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 73 Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, p. 16(1992).
19. 김승도, 안영호, "p-xylene이 흡착된 폐활성탄의 열재생 동역학에 대한 연구," *대한환경공학회지*, **21**(3), 547~555(1999).

20. Weber, W. J., Jr., Physicochemical process for water quality control, Wiley-interscience, p. 418(1972).
21. Peel, R. G. and Benedek, A., "Attainment of equilibrium in activated carbon carbon isotherm studies," *J. Environmental Science & Technology*, **14**(1), 66~75(1980).
22. Crittenden, J. C. and Weber, W. J., Jr., "Predictive model for design of fixed-bed Adsorbers. Single Component Model Verification," *Jour. of Env. Div., ASCE*, **104**(3), 433(1978).
23. Snoeyink, V. L., Weber, W. J., and Mark, H. B., "Sorption of phenol and Nitrophenol by activated carbon," *Environ. Sci. Technol.*, **3**, 918(1969).