

## GAC에 의한 고농도 계면활성제 폐수의 흡착처리

김학성 · 이진필 · 한훈석\*

충북대학교 환경공학과, 청주시 개신동 산48, 361-763

\* (주)칩팩코리아 표면처리부, 청주시 봉명동 37-21, 361-300

### Treatment of the Wastewater of High Surfactant Concentration by GAC GAC Adsorption

Hag-Seong Kim, Jinphil Lee and Hoon-Suk Han\*

Dept. of Environmental Engineering, Chungbuk National Univ., Cheongju, 361-763

\* Metal Finish Dept., ChipPAC Korea, 37-21, Bongmyungdong, Cheongju, 361-300

**Abstract** : For a cosmetic plant wastewater containing surfactants of high concentration, adsorption treatment by granular activated carbon(GAC) having different pore size distribution was studied. Three sorts of GACs were used and regenerated afterwards with methanol. Experiments were composed of batch process and column test for both virgin and regenerated GACs. Following conclusions were drawn from the study:

Methylene blue activating substance(MBAS) adsorption data from the batch tests for three GACs are described well by BET isotherm and Freundlich isotherm. Simulation with the BET isotherm shows that maximum adsorption appears to be affected not only by specific surface area but also by pore size distribution. Maximum adsorption from the BET isotherm for MBAS appears to diminish as the number of reactivation increases. The diminishing ratio of maximum adsorption appears to decrease as the pore size decreases. Recovery ratio of the methanol by vacuum evaporation from the spent methanol ranges from 95% to 97%.

**Key words** - Surfactant, GAC regeneration, adsorption isotherm

### I. 서론

우리 나라에서 합성세제는 1966년 경성세제인 ABS(alkylbenzene sulfonate)가 최초로 도입된 이후 일년에 LAS로 94,000톤 이상의 수요를 나타낼 정도로 많은 양이 사용되고 있다. 계면활성제의 사용량이 매년 증가하면서 이에 따른 문제점도 다방면에서 발생하고 있다<sup>1),2),3),4)</sup>. 특히 계면활성제를 함유한 폐수가 하천이나 호수에 유입되어 생분해가 잘 되지 않을 경우, 많은 거품이 발생하여 수표면에 피막을 형성함으로써 물 속으로의 공기전달이 차단되어 수중생물의

광합성 억제<sup>5)</sup> 및 호기성 산화가 제한을 받아 수질의 자정능력을 저하시켜 하천을 오염시킨다<sup>6),7),8)</sup>. 저농도에서 계면활성제를 생물학적으로 처리하는 연구는 살수여상법, 활성슬러지법, 장기폭기법, 생물활성탄등 다각적으로 이루어지고 있다. 그러나 고농도의 계면활성제 폐수는 생물학적으로 처리가 어려워 물리화학적인 처리방법이 모색되고 있다. 이 중에서 활성탄을 이용한 흡착처리 공정은 우수한 처리효율을 보이는 방법 중의 하나이다<sup>9),10),11)</sup>.

GAC의 표면적은 통상 500 - 1,700 m<sup>2</sup>/g에 달하고, 이것이 큰 흡착용량을 갖게하는 주된

이유가 되고 있다. 또한 표면적이 같은 활성탄이라 할지라도 흡착량의 차이를 나타내는 것은 활성탄의 세공크기의 분포, 표면의 화학적 성질이 다른 데 기인한 것이다.

GAC의 세공은 보통 micro-, transitional-, macro-pore의 세 가지로 분류되는데 micro-pore의 용적은 통상 0.9 mL/g이고 활성탄 중량당 표면적은 총 표면적의 95% 정도에 달한다. Transitional pore는 용적이 0.02-0.1 mL/g이며 표면적은 총면적의 5%를 초과하지 않는다. Macro pore는 용적이 0.2-0.5 mL/g에 달하지만 그 표면적은 0.5-2.0 m<sup>2</sup>/g에 지나지 않는다. 기상흡착에 있어서 흡착분자의 대부분은 micro pore에 흡착되기 때문에 micro pore가 흡착용량을 좌우하며, 액상흡착에 있어서 흡착분자는 용매효과 등의 영향이 있어 분자반경이 큰 흡착질은 micro pore에 들어 갈 수 없게 되어 Fig. 1처럼 활성탄은 분자체 작용의 특성을 나타내기도 한다.

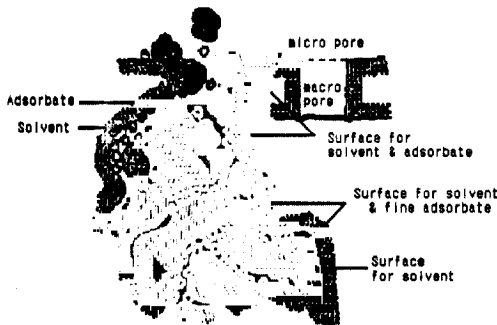


Fig. 1. Molecular sieving action of carbon.

또한 활성탄은 비교적 고가이기 때문에 재생을 하여 다시 사용하기도 한다. 이때 주로 이용되는 재생방법으로는 가열재생, 생물재생, 약품재생 등이 있으며, 이 중 약품재생은 용질이 유기화합물인 경우에 이를 탈착시키고자 유기용매를 이용하는 것으로서 폐용매를 재생하여 사용할 수 있는 이점이 있다.<sup>12),13),14),15)</sup>

본 연구는 세공 분포가 다른 GAC을 이용하여 화장품공장 폐액의 흡착특성을 batch test 및 column test를 통하여 비교 분석하고, 폐활성탄을 메탄올로 재생하여 최대 흡착량의 변화 및 탈착능을 비교 검토함으로써 계면활성제를 고농도로 함유한 화장품공장 폐액의 GAC 처리 시 유용한 기초자료를 얻고자 하였다.

## II. 실험 장치 및 방법

흡착제는 Aldrich社, Junsei社, 삼천리社의 G-AC로, Aldrich社 GAC는 완제품을, 나머지 GAC는 US표준체를 이용하여 일정한 크기의 입자를 선택하였다. 또한 흡착제의 표면특성은 BET법(ASAP 2010)으로 결정하였다. 재생용매로는 methyl alcohol (CH<sub>3</sub>OH) [99.85 % W/W, Hayman Limited (England)]을 사용하였다.

대상시료는 cream, lotion, shampoo 그리고 세제등을 생산하는 청구공단내 A社의 폐수로 특성은 table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of Wastewater Used

Parameters	Values(mg/L)
COD <sub>Cr</sub>	5,300 - 6,500
MBAS	700 - 850
TS	2,800 - 3,120
SS	400 - 450
pH	5.6

**Batch test** : GAC의 흡착특성을 파악하기 위한 batch test는 0.05 g의 GAC를 12개의 100 mL erlenmeyer flask에 각각 넣고 폐수의 농도를 변화시킨 상태에서 water bath를 이용하여 온도를 25℃ ± 1로 유지하면서 48시간 동안 반응을 시켰다. 흡착평형에 도달한 피흡착제의 평형 농도는 용액을 GF/C로 여과한 다음 여과액의 MBAS를 측정하였고, 결과값은 식 (1), (2), (3)으로 각각 표현되는 Langmuir, BET, Freundlich 등온흡착식에 적용하여 각각의 계수를 찾고 GAC의 종류에 따른 흡착특성을 비교 검토하였다. 등온흡착이 끝난 GAC는 메탄올로 재생한 후 위와 동일한 등온흡착실험을 반복하였다.

$$y = a y_m C / (1 + aC) \quad (1)$$

$$y = \frac{b y_m C}{(C_s - C) \cdot [1 + (b - 1) \cdot C/C_s]} \quad (2)$$

$$\frac{x}{M} = KC \frac{1}{n} \quad (3)$$

여기에서,

$y$  = 흡착제 단위질량당 흡착된 피흡착제의 양( $x/M$ )

$C$  = 피흡착제의 평형농도

$C_s$  = 피흡착제의 포화농도

$y_m$  = 흡착제의 단위질량당 최대흡착량

$a, b, K, 1/n$  = 상수

**Column test** : 실험에 사용된 column test 장치는 Fig. 3과 같으며 내경이 23mm, 높이가 35cm인 유리칼럼을 사용하였다. 유출구는 하단으로부터 35cm 높이에 위치하도록 하였으며, GAC의 충전 높이는 33cm로 고정하였다.

또한 칼럼내 기포생성을 방지하기 위해 GAC를 증류수에 48시간동안 담가 놓은 후 충전시켰다. 폐수는 칼럼의 하단으로부터 8.5 mL/min의 유속으로 상향공급하면서 일정간격으로 유출수를 채취하여 COD<sub>Cr</sub>와 MBAS를 측정하였다. 과포된 흡착탑은 감압건조시킨 후 증류수를 흡착실험과 동일한 유속으로 통과시켜 탈착실험을 하고 다시 폐수를 통과시켜 흡착실험을 반복하였다.

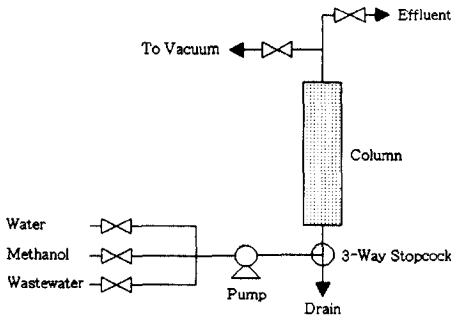


Fig. 3. Schematic diagram of continuous column test.

메탄올 탈착실험은 증류수 탈착실험과 병행하여 수행하였으며, 메탄올 탈착시 계면활성제로 흡착이 완료된 GAC 칼럼을 감압건조하여 수분을 제거한 후 메탄올을 5 mL/min 속도로 통과시키면서 탈착실험을 하였다. 이때 유출되는 유기물의 농도는 UV-Spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

GAC를 메탄올로 탈착시킨 후 폐수를 이용하

여 바로 흡착실험을 병행하면 메탄올에 의한 COD<sub>Cr</sub>유발이 염려되기 때문에 메탄올 탈착 후 흡착실험을 하기전에 증류수로 GAC를 세척하면서 잔류 COD<sub>Cr</sub>과 MBAS를 측정하였고 GC를 이용하여 메탄올의 잔류량도 확인하였다.

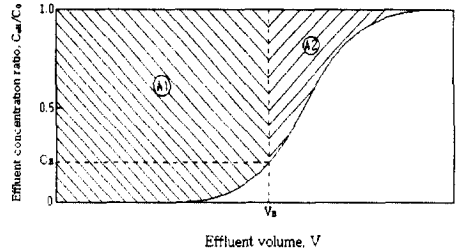


Fig. 2. Breakthrough curve

Column test 결과는 식(4)로 정의되는 칼럼이용률 공식에 대입하여 GAC의 특성에 따른 계면활성제의 흡착특성을 비교 검토하였다.

$$\text{칼럼이용률 (\%)} = A_1 / (A_1 + A_2) \times 100 \quad (4)$$

여기에서  $A_1$ 과  $A_2$ 는 Fig. 2에 나타난 해당영역의 면적이다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. GAC의 표면특성

Table 2와 Fig. 4, 5, 6은 본 연구에 이용된 세가지 GAC의 표면특성을 나타낸 것으로 모두 micro pore가 잘 발달되어 있다. 특이한 것은 평균세공반경과 표면적이 반비례하는 것이다. 이는 평균세공반경이 작고 그 밀도가 클수록 활성탄의 표면적이 커지는 것을 의미한다.

Table 2. Characteristics of GAC

GAC	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	r <sub>h<sub>ave</sub></sub> (Å)
Aldrich	710	0.735	10.4
Junsei	1,100	0.543	4.93
Samchunli	766	0.389	5.07

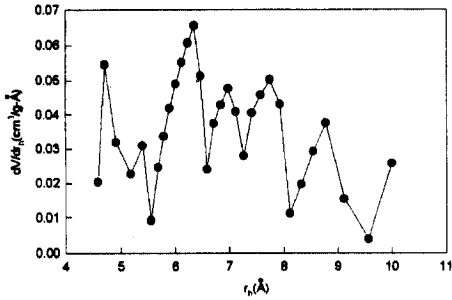


Fig. 4. Pore size distribution of Aldrich GAC.

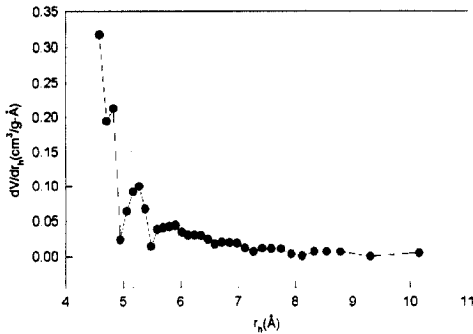


Fig. 5. Pore size distribution of Junsei GAC.

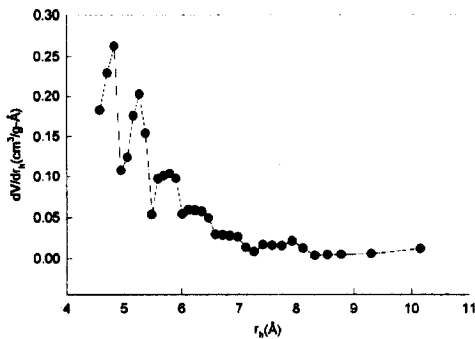


Fig. 6. Pore size distribution of Samchunli GAC.

2. Batch test 결과

GAC에 대한 계면활성제의 흡착특성을 알아보기 위해 batch test 결과를 Freundlich, Langmuir, BET 등은 흡착식에 적용한 결과를 Fig. 7에 나타내었는데 각각의 GAC에 대한 계면활성제의 흡착은 BET식으로 가장 잘 묘사됨을 보여 준다. BET등은 흡착식으로부터 구한 최대 흡착량( $y_m$ )을 table 3에 제시하였으며, 최대 흡착량은 앞서 나타난 GAC 표면적의 크기와는 반대되는 순으로 나타났다. 이 결과는 GAC의 표면적이 클수록 흡착용량이 클 것이라는 일반적

인 기대와는 상반된 것이다. 이는 본 실험에 사용된 폐수내 주성분인 음이온계면활성제의 길이가 약 15-45 Å이고 폐수내에서 이들이 미셀 또는 에멀전형태로 존재하는 것을 감안하면 타당한 결과로 볼 수 있다. 즉 세공이 발달할수록 표면적은 크지만 피흡착제의 크기가 세공반경에 비해 클 경우 분자체작용 때문에 흡착량은 감소할 수도 있다. 본 연구결과는 계면활성제 함유 폐수의 흡착처리에 있어서 최대흡착량은 GAC의 표면적보다는 세공크기에 더 많은 관련이 있음을 보여주고 있다.

Table 3. Comparison of  $y_m$  from BET Adsorption Isotherm

GAC	$y_m$ (mg MBAS/g GAC)
Aldrich	414
Junsei	156
Samchunli	181

또한 계면활성제를 흡착한 각각의 폐GAC를 메탄올로 재생한 후 흡착실험하여 구한  $y_m$ 값과 처녀활성탄의 흡착으로부터 구한  $y_m$ 값을 비교한 것을 table 4와 Fig. 8에서 볼 수 있다. Table 4에서 재생횟수가 증가함에 따라 최대 흡착량은 점점 감소하였으며, 특이한 것은 최대 흡착량이 가장 큰 Aldrich社 GAC의 재생물이 다른 두 GAC의 재생물보다 현저히 작게 나타난 것이다. 이는 pore size가 큰 Aldrich社 GAC에는 계면활성제가 세공 안으로 더 많이 흡착되고, 재생시에는 이것이 탈착을 방해하는 단점으로 작용하기 때문인 것으로 보여진다. 따라서 계면활성제가 GAC에 흡착됨에 있어서 세공 크기가 중요한 영향인자임을 추측할 수 있다.

Table 4. Comparison of  $y_m$  from BET Adsorption Isotherm (unit : mg MBAS/g GAC)

Run	GAC		
	Aldrich	Junsei	Samchunli
1st	414	156	181
2nd	279	104	135
3rd	121	85.4	102

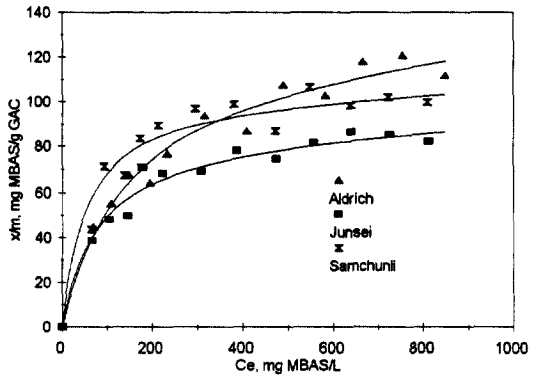
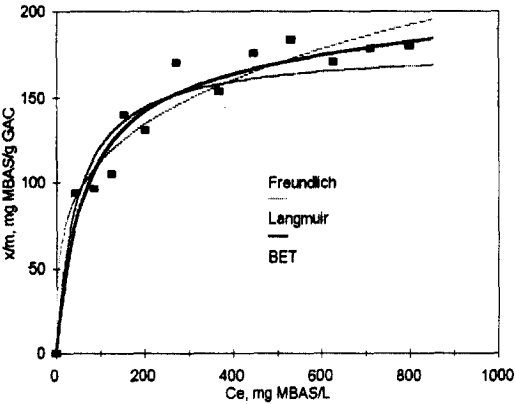
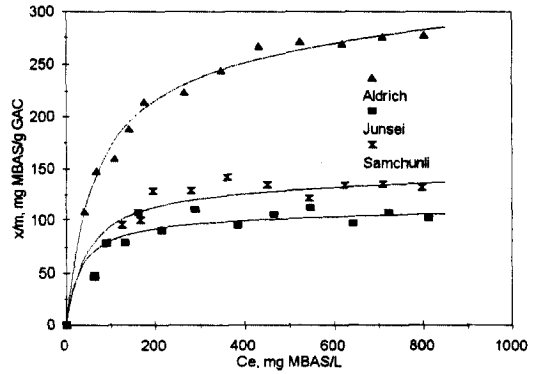
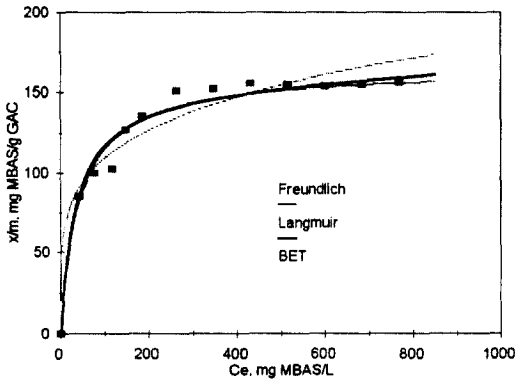
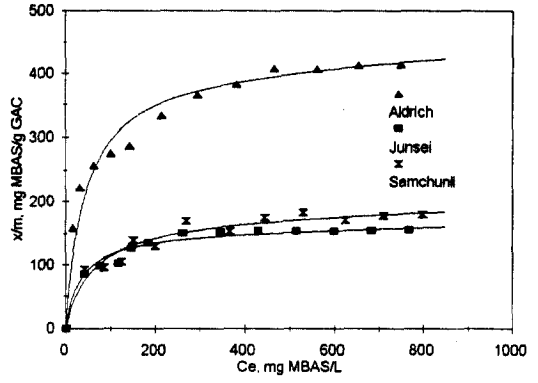
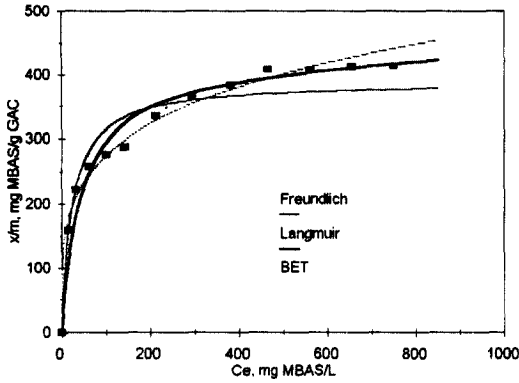


Fig. 7. Comparison of the simulated results [Aldrich(top), Junsei(middle), Samchunli(bottom)].

Fig. 8. BET adsorption isotherm [Virgin(top), 1st Re.(middle), 2nd Re.(bottom)].

3. Column test 결과

Fig. 9와 Fig. 10은 각각의 GAC를 탈착용매인 증류수와 메탄올로 재생한 후 재차 흡착하였을 때 나타나는 파과곡선을 도시한 것이다. 각 그림마다 1차, 2차, 3차로 나타낸 세가지 곡선이

있는데 1차는 처녀활성탄에 의한 결과이며 2차와 3차는 각각 1차 재생한 GAC에 의한 실험결과와 2차 재생한 GAC에 의한 실험결과를 뜻한다. 세가지 경우 모두 흡착시작 후 약 800분 정도 경과하여 모두 완전 파과가 일어났으

Table 5. Variations of the Degree of Column Utilization

unit : %

Run	Eluant	Aldrich		Junsei		Samchunli	
		Distilled Water	Methanol	Distilled Water	Methanol	Distilled Water	Methanol
1st		6.90	6.90	3.37	3.37	6.18	6.18
2nd		0.116	6.56	0.0253	3.22	0.0749	5.63
3rd		0.0421	4.59	0.0202	1.49	0.0311	2.95

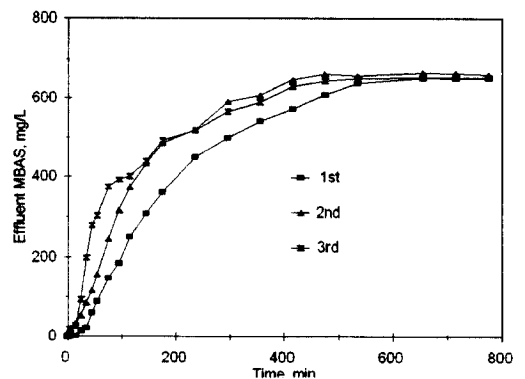
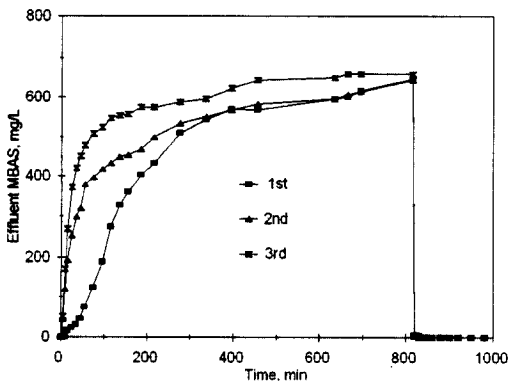
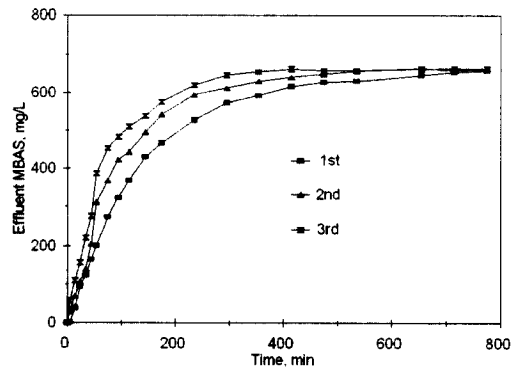
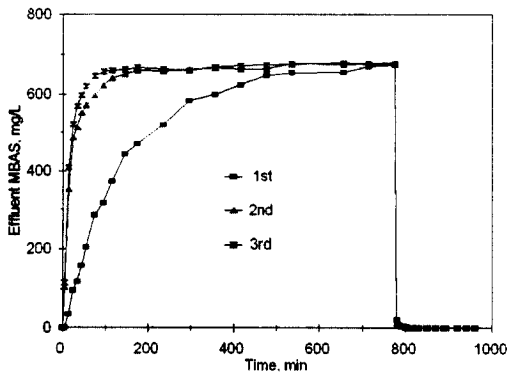
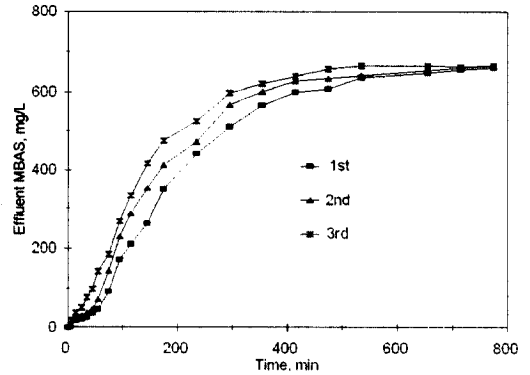
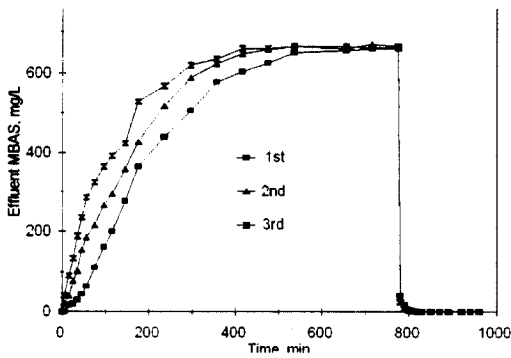


Fig. 9. Breakthrough and water washing curves [Aldrich(top), Junsei (middle), Samchunli(bottom)].

Fig. 10. Breakthrough for virgin and methanol regenerated GACs [Aldrich(top), Junsei(middle), Samchunli(bottom)]

며, 재생 횟수가 증가함에 따라 흡착능이 감소하는 것을 볼 수 있다. 그리고 메탄올을 탈착용매로 사용하였을 때 증류수를 탈착용매로 사용한 것보다 흡착능이 더 천천히 감소되었다. 이는 증류수가 계면활성제를 미셀 형태로 녹여내는 반면, 메탄올은 용액상태로 녹여내기 때문이다.

Table 5는 각각의 GAC에 대하여 구한 칼럼이용률이다. 앞서 Fig. 9, 10에 나타난 것과 마찬가지로 메탄올을 이용하여 재생한 경우가 물을 이용하여 재생한 경우보다 칼럼이용률이 높은 것으로 나타났다. 또한 1차 흡착시 GAC의 평균세공반경과 칼럼이용률이 비례함을 보여주고 있다. 이 같은 결과는 세공크기가 표면적보다 흡착에 더 큰 영향을 미친다는 batch test 결과와 상응한다.

#### 4. 메탄올의 회수율과 순도

본 연구에서는 탈착용매로 이용한 메탄올을 회수하여 재이용 가능성을 살펴보았다. 회전압증발기를 이용한 메탄올의 회수율은 92-96%이었으며, 회수된 메탄올의 순도는 대략 96%로 나타났다. 이는 순수메탄올의 순도가 99.85%인 것을 감안할 때 재생된 메탄올의 재사용 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

### IV. 결 론

표면특성이 각기 다른 GAC을 이용하여 고농도 계면활성제를 함유한 폐수를 처리할 때 흡착 특성 및 흡착탑을 이용한 연속처리특성 등을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평균세공반경은 Aldrich社 GAC가 10.35Å, Junsei社 GAC가 4.93Å, Samchunli社 GAC가 5.07Å으로 세가지 모두 세공반경이 20Å이하인 micro pore가 잘 발달된 것으로 나타났으며 surface area는 Junsei社 GAC가 가장 크게 나타났다.

2. 세가지 GAC에 대한 MBAS의 batch test 결과를 Freundlich, Langmuir, BET등은흡착식에 적용한 결과 BET등은흡착식이 가장 효과적으로 모사할 수 있는 것으로 나타났다.

3. MBAS에 대한 최대흡착량  $y_m$ 값은 표면적이 가장 넓은 Junsei社 GAC보다 평균세공반경이 큰 Aldrich社 GAC가 크게 나타났는데 이는 분자채작용이 원인인 것으로 판단된다.

4. GAC의 재생횟수가 증가함에 따라 MBAS

흡착에 대한 최대흡착량( $y_m$ )은 감소하였으며 감소폭은 세공반경이 작은 Junsei社 GAC가 가장 작았다.

5. Column test의 경우도 batch test와 마찬가지로 계면활성제 함유폐수의 흡착에 있어서 GAC의 세공크기가 표면적보다 흡착량에 더 큰 영향을 나타냈다.

6. GAC의 칼럼이용률은 3.37-6.90%로 세공크기에 비례하였다.

7. 재생후 회수된 메탄올의 순도는 96%로 나타났다으며 회수율도 92-96%로 매우 좋게 나타났다.

### 감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 지원으로 수행한 자유공모과제(번호:1997-001-E00579)의 일부분이며, 저자들은 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 김수생, 신정래, 공해대책, 13, 23(1982)
2. 신현곤, 서울대학교 토목공학과 논문, (1985)
3. Giger, W., Alder, A. C., Brunner, P. H., Siegrist, H., Tenside Surfactants Detergents, 26, 95(1989)
4. 김영배, 이서래, Korea J. Appl. Microbiol. Eioeng., 4, 117(1976)
5. 用水廢水便覽編集委員會, 用水廢水便覽 委員會, 595(1973)
6. 황동진, 유명진, 김동민, Korea Society of Water and Sewage, 1, 15(1987)
7. Narkis, N., weinberg, H., Tenside Surfactants Detergents, 26, 400(1989)
8. Huber, L., Tenside Surfactants Detergents, 26, 71(1989)
9. John, R. S., Thomas, M. K., JWPCF, 56, 144(1984)
10. Schneiter, R. W., Dragun, J., Kalinowski, T. W., JWPCF, 57, 403(1985)
11. Dyer, A., John Wiley & Sons, pp. 4(1988)
12. 김주봉, 김동윤, 박말식, 대한환경공학회지, 7(1), 75(1985)
13. 김학성, 한훈석, 정영도, 정상기, 대한환경공학회지, 19(4), 491(1997)
14. Sutlkno, T. and Kenneth J. Himmelstein, Ind. Eng. Chem. Fundam., 22, 420(1989)