

서로 다른 약품처리를 이용하여 제조한 활성탄의 세공구조 및 중금속과 영양염류 흡착특성

이영동 · 강화영*

전북대학교 토목환경공학부
*여수공업대학 환경과

(2000년 3월 14일 접수, 2000년 4월 28일 채택)

Pore Structure and Adsorption Characteristics of Metals and Nutrient Salt of Activated Carbon Produced from Different Chemical Treatment

Young-Dong Lee · Hwa-Young Kang*

Faculty of Civil and Environmental Eng., Chonbuk National University
**Department of Environment, Yosu Technical College*

ABSTRACT

Activated carbons prepared by chemical activation of organic waste sludges with $ZnCl_2$ and K_2S have been studied in terms of their pore development and adsorptivity. Pore development of the carbons prepared from organic waste sludges was characterized by the nitrogen adsorption at 77K. The $ZnCl_2$ -activated carbon produced by chemical activation with zinc chloride exhibited type I isotherm characteristics according to the BDDT classification, suggesting the presence of micropores formed by activation process. The isotherms of the commercial powdered activated carbon and K_2S -activated carbon reveal a hysteresis similar to that of type IV in BDDT classification, indicating the formation of mesopores. This result implies that the major pores of K_2S -activated carbon are composed of meso and micropores, and a macropores are minor.

The adsorptive capacities of metal on the K_2S -activated carbon prepared from organic waste sludges were found to be superior to those on a commercial granular activated carbon. The Langmuir and Freundlich isotherms yield a fairly good fit to the adsorption data, indicating a monolayer adsorption of metals onto K_2S -activated carbon. The adsorptive capacity of the K_2S -activated carbon was superior to $ZnCl_2$ -activated carbon for PO_4-P , and vice versa for NO_3-N .

From the results of the studies reported here, it can be concluded that activated carbons with adsorptivity superior to commercial granular activated carbons can be produced from organic waste sludge using a two-step carbonization/activation procedure with zinc chloride or potassium sulfide as the activating agents.

Key Words : Organic Waste Sludges, Activated Carbon, Pore Development, Adsorptivity

요약문

유기성폐슬러지를 염화아연과 황화칼륨으로 약품활성화하여 제조한 활성탄의 세공발달과 흡착특성을 연구하였다. 유기성폐슬러지로 제조한 탄소의 세공발달은 77K에서 질소흡착법을 이용하여 특성화하였다. 염화아연으로 약품활성화하여 제조한 $ZnCl_2$ -활성탄은 활성화공정에 의해 미세공이 형성되었음을 지적해주는 BDDT 분류의 type I의 흡착특성을 보여주었다. 상용 분말활성탄과 K_2S -활성탄은 BDDT 분류의 type IV와 유사한 이력현상을 나타냈는데, 이것은 이들 활성탄에 중세공이 형성되었음을 말해준다. 이것은 K_2S -활성탄은 주로 중세공과 미세공으로 이루어졌으며, 거대세공의 발달은 미비하다는 것을 의미한다.

유기성폐슬러지로 제조한 K_2S -활성탄의 중금속 흡착능은 상용입상활성탄보다 우수한 것으로 나타났다. K_2S -활성탄에 대한 중금속의 흡착은 단분자층 흡착을 나타내는 Langmuir와 Freundlich 등은식에 잘 부합되었다. PO_4-P 에 대한 흡착능은 K_2S -활성탄이 $ZnCl_2$ -활성탄보다 우수한 것으로 나타난 반면, NO_3-N 의 흡착은 $ZnCl_2$ -활성탄이 우수한 것으로 나타났다.

본 연구결과, 활성화제로 염화아연과 황화칼륨을 사용하여 유기성폐슬러지를 약품처리할 경우, 탄화와 활성화공정을 거치는 2단계 공정을 통하여 상용입상활성탄보다 흡착능이 뛰어난 활성탄을 제조할 수 있었다.

주제어 : 유기성폐슬러지, 활성탄, 세공발달, 흡착특성

1. 서론

활성탄은 주로 다환방향족 분자의 적층 집합체(결정자)와 비정질 탄화수소로 이루어져 있는 다공성 탄소질 흡착제로, 세공구조는 전체 입자에 걸쳐 뚫려있는 큰 세공들로부터 가지처럼 퍼져있는 많은 작은 세공들로 이루어져 있으며, 세공의 형상은 원통형, 잉크병 입구를 가지는 것, 모세관의 형태로 양쪽이 열려져 있는 것과 한쪽이 막힌 것, 두 개 평면 간에 틈사이를 형성하고 있는 것, V자형을 한 것, taper형 등이 있다.^{1,2)}

큰 세공들은 "공급" 또는 "수송" 세공이라고 불리며, 끝이 막혀 있을 수도 있는 작은 세공들은 "흡착" 세공이라 불린다. 국제 순수 및 응용화학연합(IUPAC)

은^{3,4)} 세공들의 직경(d)에 따라서 거대세공(macropores : $d > 500 \text{ \AA}$), 중세공(mesopores : $20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$) 및 미세공(micropores : $d < 20 \text{ \AA}$)으로 분류하였으며, Dubinin은 활성탄의 세공분포를 3분산(tridisperse) 세공계로서, 세공반경의 크기에 따라 20 \AA 이하를 미세공, $20 \text{ \AA} \sim 1,000 \text{ \AA}$ 을 중세공, 그리고 $1,000 \text{ \AA} \sim 100,000 \text{ \AA}$ 을 거대세공으로 분류하였다.

한편 산업발달과 도시 비대화에 따른 하·폐수처리장의 증가와 규모가 커짐에 따라 앞으로 슬러지 케이크의 발생량은 더욱 증가하리라 예상된다. 더욱이 우리 나라는 국토 가용면적이 좁아 매립지 확보가 어렵고 해양투기가 법적으로 금지되어 슬러지 처리문제는 더욱 심각해질 뿐만 아니라 처리비용도 증

가할 것으로 예측되어 폐슬러지의 재활용 대책이 무엇보다 중요한 과제로 대두되고 있는 실정이다.

이러한 관점에서 우리는 이전의 연구⁵⁾에서 폐수처리장에서 발생하는 유기성폐슬러지를 염화아연과 황화칼륨으로 약품활성화하여 요오드 및 메틸렌블루 흡착능과 비표면적이 상당히 발달한 ZnCl₂-활성탄과 K₂S-활성탄을 제조할 수 있었다.

따라서 본 연구에서는 유기성폐슬러지를 이용하여 이전에 제조한 ZnCl₂-활성탄과 K₂S-활성탄⁵⁾의 세공발달과 중금속 및 영양염류 흡착실험을 통하여 제조한 활성탄의 흡착특성을 평가하는데 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 유기성폐슬러지는 인근 석유화학 공단에서 발생하는 폐수를 물리적, 화학적, 생물학적 과정을 거치면서 처리하는 Y시 폐수처리장에서 발생한 슬러지로, 농축조를 거친 슬러지를 소화시키지 않고 바로 슬러지 저류지에서 개량제를 첨가한 후 탈수시켜 건조한 슬러지이다. 시료채취는 1998년 여름(6월)에 하였으며 시료의 특성은 채취 시간과 계절에 따라 어느 정도 차이가 있을 것으로 생각되나, 폐수처리장에 유입되는 폐수의 특성이 비교적 균일하고 폐수처리 공정이 일정하므로 큰 차이는 없을 것으로 판단된다.

2.2. 활성탄 제조장치 및 제조공정

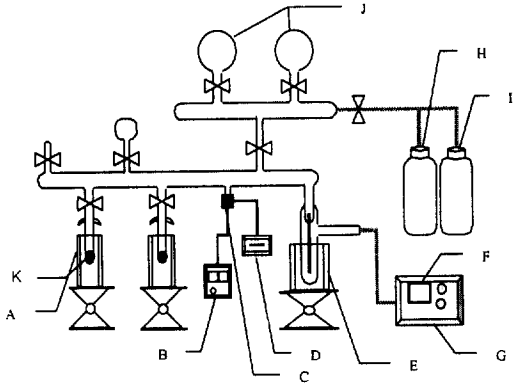
본 연구에 사용된 활성탄은 탄화와 활성화를 동시에 할 수 있도록 제작된 로터리킬른 형태의 노를 이용하여, 이전의 연구⁵⁾에서 밝힌 적정 제조조건하에서 유기성폐슬러지로 제조한 ZnCl₂-활성탄(I₂: 362.0mg/g, M.B: 67.4mg/g, S_{B.E.T}: 651.8m²/g)과 K₂S-활성탄(I₂: 708.2mg/g, M.B: 130.1mg/g, S_{B.E.T}: 1,012.0m²/g)을 이용하였다.

2.3. 중금속 흡착능⁶⁾

중금속 표준액(Cu, Cd, T-Cr)을 증류수로 희석하여 1ppm으로 조절한 후, 삼각플라스크(125ml PYPEX)에 각각 100ml를 취하여 폐슬러지로 제조한 0.5g의 활성탄과 혼합한 다음, 1N NaOH로 용액의 pH를 6.5로 조정하였다. 그런 다음 흡착반응시간(1~5시간)을 달리하면서 상온에서 200 rpm으로 교반하여 회분 흡착한 후, 0.45 μ m 여과지로 여과하여 용해성 중금속 잔류농도를 원자흡광광도계(AA-6701G; SHIMADZU)로 분석하여 흡착평형시간을 결정하였다. 그런다음 폐슬러지를 K₂S로 약품활성화하여 제조한 K₂S-활성탄 0.5g에 각각 Cu, Cd, T-Cr 이온을 1~100ppm까지 농도변화를 주어 첨가한 후, 흡착평형시간 동안 회분 흡착실험하여 흡착 등온식을 유도하였다. 그리고 Cu, Cd, Cr, Ni을 서로 혼합하여 각각의 농도가 1~5ppm이 되도록 조정된 다음, K₂S-활성탄 0.5g을 첨가하여 상온에서 200rpm으로 흡착평형시간 동안 회분 흡착실험 한 후, 0.45 μ m 여과지로 여과하여 용해성 중금속 잔류농도를 분석하여 K₂S-활성탄에 대한 중금속 흡착친화도를 결정하였다.

2.4. 질산성 질소 및 인산염 인 흡착능⁶⁾

질산성 질소(NO₃-N) 표준액과 인산염 인(PO₄-P) 표준액을 희석하여 각각 10ppm으로 조절 한 후, 삼각플라스크(125ml PYPEX)에 100ml를 취하여 0.5g의 폐슬러지 활성탄과 혼합한 다음, 1N NaOH로 용액의 pH를 7로 조정하였다. 그런 다음 흡착평형에 도달하는 반응시간을 알아보기 위하여 1~5시간까지 흡착시간을 달리하면서 상온에서 200rpm으로 교반한 다음 인산염 인과 질산성 질소의 잔류농도를 분광광도계(UV-1601; SHIMADZU)로 분석하여 흡착평형시간을 결정하였다. 또한 폐슬러지로 제조한 활성탄 1.0g에 인산염 인을 1~10 ppm, 그리고 질산성 질소를 1~100ppm까지 농도변화를 주어 첨가한 후, 상온에서 200rpm으로 3시간 동안 회분 흡착실험하여 흡착 등온식을 유도하였다.



A: constant temperature dewar vessel, B: D.C. power supply, C: electronic manometer sensor, D: electronic manometer, E: dewater apparatus, F: vacuum gauge, G: vacuum apparatus, H: He gas, I: N₂ gas, J: gas storage vessel, K: sample

Fig. 1. Schematic diagram of gravimetric adsorption apparatus.

2.5. 세공용적 및 세공경 분포 측정

세공용적 및 세공경 분포는 Fig. 1과 같은 실험장치를 이용하여 질소 흡착-탈착 등온선을 측정하여 구하였다. 이 방법은 세공용적과 세공경 분포를 결정하기 위해 켈빈방정식을 응용·전개한 J. M. Thomas와 W. J. Thomas¹⁾ 방법을 채택하였고, 세공형태를 원통으로 가정하여 15~200Å 사이의 세공분포를 해석하였다. 질소 흡착등온선은 계속해서 질소가스의 상대압력(p/p_0)를 대략 1까지 단계적으로 도입하여 구하였으며, 탈착등온선은 역순으로 상대압력(p/p_0)을 0.3까지 감소시키며 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. ZnCl₂-활성탄의 질소 흡착·탈착특성 및 세공분포

Fig. 2와 3은 이전의 실험⁵⁾에서 가장 높은 요오드 및 메틸렌블루 흡착능과 $S_{B.E.T}$ 값을 나타낸 활성화 조건(ZnCl₂/Carbonized Sludge = 1.0/1.0, 500°C, 90min)에서 유기성폐슬러지를 염화아연으로

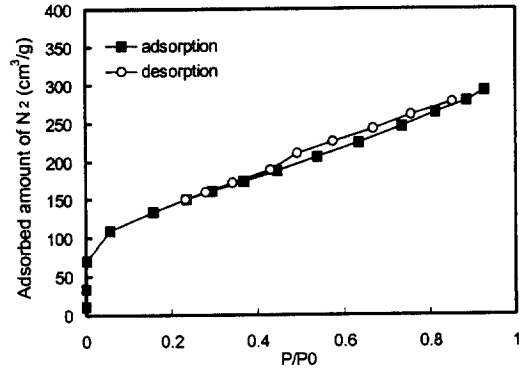


Fig. 2. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77K on ZnCl₂-activated carbon produced by chemical activation of organic waste sludge at 500°C for 90 min.

로약품활성화하여 제조한 ZnCl₂-활성탄의 질소 흡착·탈착 등온선과 세공분포를 보여주고 있다.

염화아연으로약품활성화하여 제조한 ZnCl₂-활성탄은 BDDT 분류⁷⁾의 Type I의 질소 흡착특성을 보여주는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다. Type I은 Langmuir type이라고도 하는데 제올라이트와 같이 주로 미세공이 발달된 흡착제의 경우에 나타나며, 곡선이 평행해진 때의 흡착량이 단분자층 흡착량이 된다.

일반적으로 Type I 등온선의 초기 낮은 압력부분은 미세공 채움(micropore filling)을 나타내며, 낮은 상대압에서 흡착량이 상당히 증가한 것은 활성화공정에 의해 미세공이 형성되었다는 것을 의미한다. 그리고 높은 상대압력 부분에서 나타나는 plateau의 기울기는 미세공을 제외한 표면, 즉 중세공 및 거대세공 그리고 흡착제 외부표면에서 일어나는 다분자층 흡착에 관계된다고 알려져 있다.^{8,9)}

ZnCl₂-활성탄의 질소 흡착·탈착 등온선(Fig. 2)을 보면, 초기 낮은 상대압력 부분에서 흡착량이 증가하였을 뿐만 아니라, 높은 상대압력 부분에서 수평부의 기울기가 증가하였는데, 이러한 사실로부터약품활성화과정 동안에 폐슬러지에 상당한 미세공의 발달이 있었고, 활성화탄에 형성된 일부 미세공의 크기가 증가하여 중기공으로 변함에 따라 중기공도 점차 발달된 활성화탄이 제조되었음을 알 수 있다. 이러한 세공의 발달은 또한 이전의 연구에서 밝힌

ZnCl₂-활성탄의 요오드 및 메틸렌블루 흡착능과 비표면적 값(I₂: 362mg/g, M.B: 67.4mg/g, S_{B.E.T}: 651.8m²/g)을 통하여서도 확인할 수 있다.⁵⁾

Fig. 3은 ZnCl₂-활성탄의 누적 세공부피와 세공분포를 보여주는 것으로, 누적 세공부피를 보면 반경이 약 15Å 이하는 약 6.8% 정도로 적게 분포되어 있으나 17.6Å 이하는 22.9%, 20.4Å 이하는 41.4%, 그리고 29.9Å 이하는 64.8%를 차지하고 있어 염화아연으로 약품활성화하여 제조한 활성탄은 세공반경 17Å~30Å의 세공이 집중적으로 발달하였음을 확인할 수 있다.

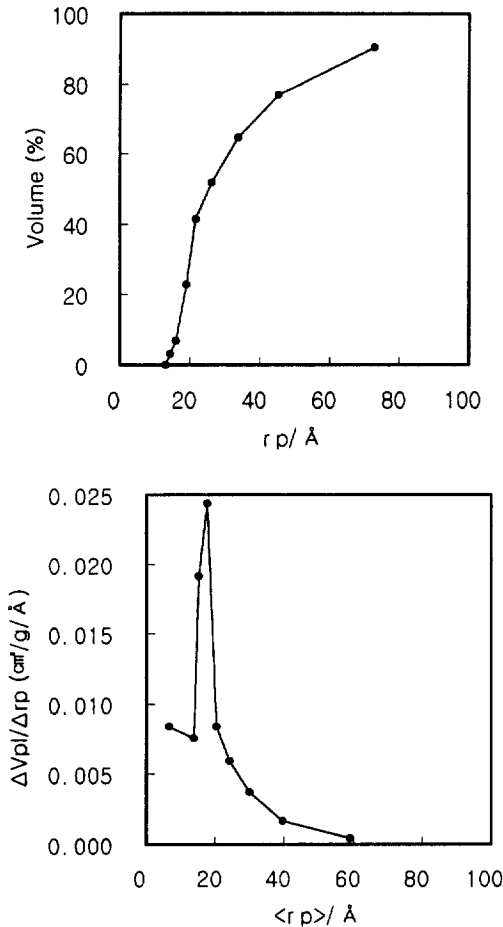


Fig. 3. Cumulative pore volume and pore size distribution curve at 77K on ZnCl₂-activated carbon produced by chemical activation of organic waste sludge at 500°C for 90 min.

3.2. K₂S-활성탄의 질소 흡착·탈착특성 및 세공분포

Fig. 4와 Fig. 5는 유기성폐슬러지를 이용하여 K₂S/Carbonized Sludge를 0.5/1.0로 혼합한 후, 700°C에서 120분 동안 약품활성화하여 제조한 K₂S-활성탄과 상용분말활성탄의 질소 흡착-탈착 등온선을 보여주는 것으로, 등온선은 중세공이 형성되었음을 지적해 주는 BDDT 분류의 Type IV와 유사한 이력 루프(hysteresis loop)를 나타냈다. 이들

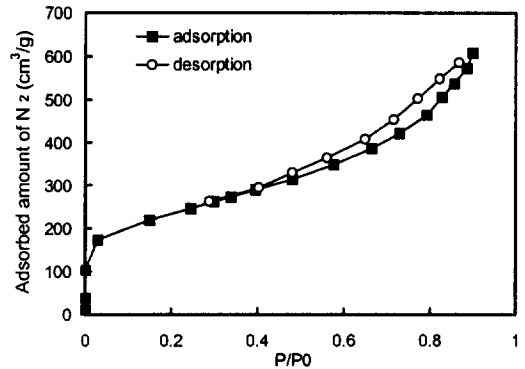


Fig. 4. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77K on K₂S-activated carbon produced by chemical activation of organic waste sludge at 700°C for 120 min.

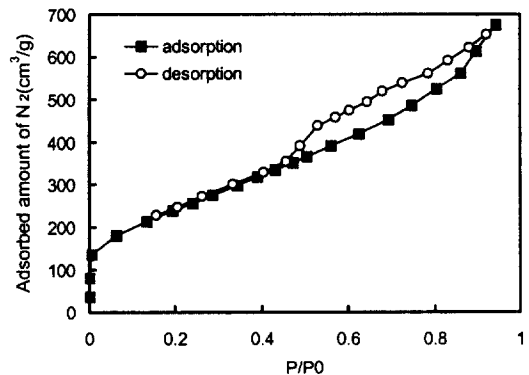


Fig. 5. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77K on commercial-powdered activated carbon(J corporation).

결과는 중세공과 미세공은 형성되었지만 거대세공은 형성되지 않았음을 암시해 주는 것으로 상대적으로 높은 압력부분에서 분명한 위로 향한 일탈과 이력 루프(hysteresis loop)의 폭은 중세공의 증가를 나타낸다.

K₂S-활성탄의 미세공과 중세공의 발달은 이전의 연구⁵⁾에서 요오드 및 메틸렌블루 흡착능과 비표면적 값이 각각 708.2mg/g 및 130.1mg/g, 그리고 1.012.0m²/g으로 매우 높다는 것에서도 알 수 있었으며, 또한 모세관용축에 의한 총 질소흡착량이 0.8484cm³/g으로 상용분말활성탄의 0.9876cm³/g과 견줄만한 중세공이 상당히 발달한 활성탄이 제조되었음을 알 수 있다.

Fig. 4와 5에서 보여주는 것과 같이, 기체의 흡착-탈착 등온선이 일치하지 않는 이력현상(hysteresis)은 세공모양과 크기에 따라 다르게 나타나는 것으로 알려졌다.⁴⁾

본 실험에서 유기성폐슬러지를약품활성화하여 제조한 K₂S-활성탄은 de Boer 분류⁴⁾의 D형, 그리고 상용분말활성탄은 B형과 D형의 혼합 형태를 보여주고 있어 Slit 모양의 세공과 측면도 열린 썩기형 세공 등이 존재하는 것으로 생각된다.

한편 Bansal 등¹⁰⁾은약품활성화의 경우 일반적으로 병모양의 세공이 형성되는 반면, 물리적 활성화의 경우는 원추모양의 세공이 발달한다고 하였는데,

좁은 병주둥이를 가진 병모양 세공의 내부표면적은 병주둥이보다 큰 피흡착제에는 이용할 수 없기 때문에 원추 형태를 가진 세공이 표면적을 효율적으로 이용하는데 공헌할 것이다.¹¹⁾

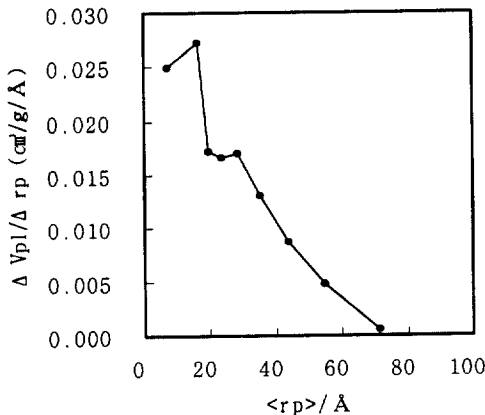
Fig. 6은 K₂S-활성탄과 상용분말활성탄의 세공분포를 나타낸 것으로, 상용분말활성탄의 경우 상대적으로 반경 20Å 부근의 세공이 많이 발달하였음을 보여주고 있으며, 이것은 ZnCl₂-활성탄의 세공분포와 유사함을 알 수 있다. 반면 K₂S-활성탄은 세공반경 20Å 부근 뿐만 아니라 20Å 이상의 세공반경도 상당히 발달한 것으로 나타나 수치리용으로 유리할 것으로 판단된다.

3.3. 유기성폐슬러지로 제조한 활성탄의 중금속 흡착특성

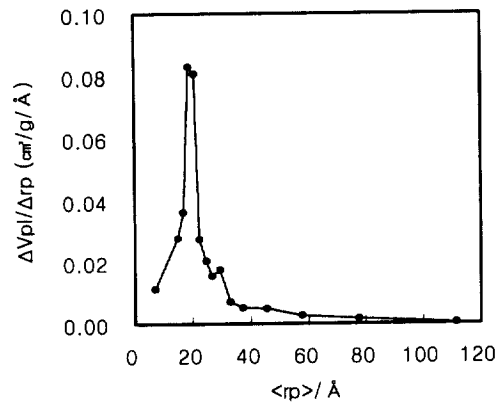
3.3.1. 흡착평형시간 결정

유기성폐슬러지를 염화아연과 황화칼륨으로약품활성화하여 제조한 ZnCl₂-활성탄과 K₂S-활성탄, 그리고 상용입상활성탄의 중금속 흡착평형시간 결정에 관한 실험결과를 Fig. 7에 나타냈다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 실험한 각각의 중금속(Cu, Cd, T-Cr) 들은 모든 흡착제에 대해 교반시간 2시간에서 흡착평형에 도달하였으며, 교반시간 변



(a) K₂S-activated carbon



(b) Commercial-powdered activated carbon

Fig. 6. Pore size distribution curve at 77K on commercial-powdered activated carbon(J corporation) and K₂S-activated carbon produced by chemical activation of organic waste sludge at 700°C for 120 min.

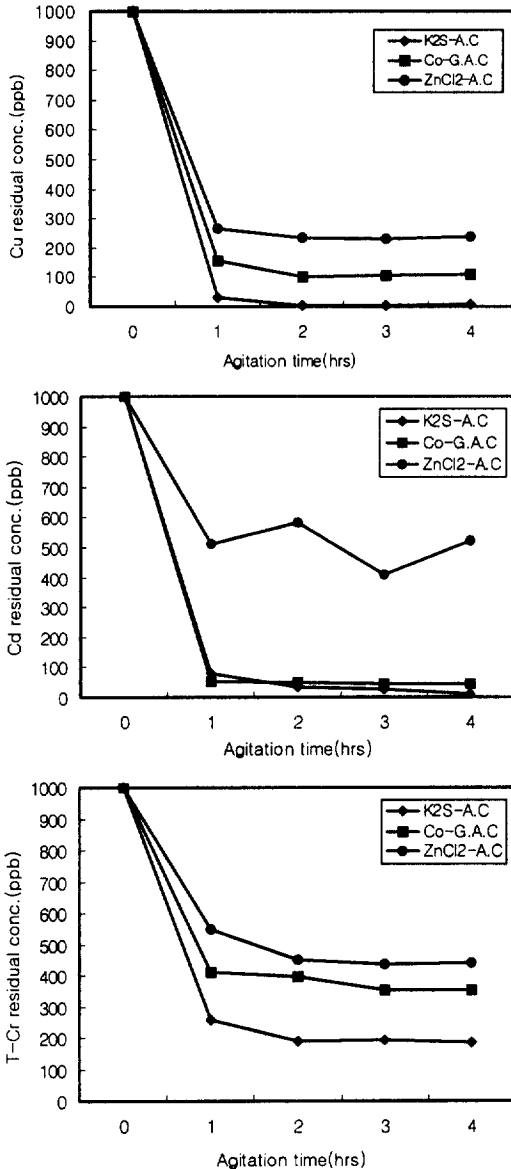


Fig. 7. Effect of agitation time on Cu, Cd and T-Cr removal efficiency of activated carbon(A.C : activated carbon, Co-G.A.C(J corp.) : commercial granular activated carbon).

화에 따른 최종 pH는 K₂S-활성탄과 상용입상활성탄이 첨가된 용액의 경우 중금속 종에 관계없이 모두 pH 5.8~6.6 으로 중성을 유지한 반면, ZnCl₂-활성탄이 첨가된 중금속 용액의 경우 pH 3.4~3.6 으로 산성을 띠었다. 이와 같이 ZnCl₂-활성탄이 첨가된 용액의 pH 저하는 활성탄 제조공정 중 충분한

수세가 이루어지지 않아 흡착제에 산성 성분이 잔류하고 있음을 말해 준다.

그리고 흡착제의 중금속 제거율은 K₂S-활성탄 > 상용입상활성탄 > ZnCl₂-활성탄의 순으로 나타났으며, 중금속 종에 대해서는 모든 흡착제에서 구리의 제거율이 가장 높고, 총크롬의 제거율이 가장 낮은 것으로 나타났다.

특히 이전의 연구⁵⁾에서 요오드 및 메틸렌블루 흡착능과 비표면적 값이 다른 흡착제와 비교해 월등히 높은 값을 나타낸 K₂S-활성탄의 중금속 제거율이 가장 우수한 것으로 나타났는데, 이것은 K₂S-활성탄의 세공구조 관찰에서 확인했듯이 K₂S-활성탄이 다른 활성탄과 비교하여 세공이 잘 발달하였을 뿐만 아니라, 세공반경 10A~60A의 비교적 큰 세공이 골고루 분포하고 있어 중금속이 세공 안으로 확산하기 쉽기 때문으로 판단된다.

ZnCl₂-활성탄의 중금속 제거율이 낮은 것은, K₂S-활성탄과 비교하여 세공발달도 적을 뿐만 아니라 흡착제에 함유되어있는 수소이온(H⁺)의 용출로 인한 pH의 저하 때문으로 생각된다. 즉 pH가 낮을 경우 활성탄의 결합장소를 놓고 수소이온과 금속이온(Me⁺)이 서로 경쟁하기 때문에 금속의 제거율은 낮아질 것이다. 반대로 pH가 너무 높을 경우도 수산이온(OH⁻)이 금속과 결합하여 MeOH⁺, Me(OH)_{2(aq)}, Me(OH)₃와 같은 이온상태의 용존화합물을 형성하므로 금속의 제거율은 낮아지는 것으로 알려졌다.^{12,13)}

3.3.2. K₂S-활성탄의 중금속 흡착친화도

앞의 흡착평형시간 결정에 관한 실험에서 중금속 제거율이 가장 우수한 것으로 나타난 K₂S-활성탄을 가지고 구리(Cu), 카드뮴(Cd), 니켈(Ni), 그리고 총크롬(T-Cr)이 혼합된 시료를 이용하여 흡착 경쟁력 실험을 한 결과, K₂S-활성탄에 대한 각 중금속의 흡착친화도는 Cu > Cd > Ni > T-Cr의 순으로 나타났으며, 이것은 Fig. 8과 같다. 이러한 결과는 활성탄에 함유된 일정한 흡착장소를 놓고 첨가된 중금속들 간의 흡착경쟁이 이루어지기 때문으로 생각되며, 흡착제에 대한 피흡착제의 흡착 영향인자로는 온도, 중금속 이온농도, 중금속 용해도, 중금속 원자가, 흡착제 농도, 체류시간, 흡착제의 입자크기 등을

Fig. 8. Adsorption affinity of metals on K₂S-A.C produced by chemical activation of organic waste sludge at 700°C for 120 min.

들 수 있다.^{1,12~14)} 그리고 본 연구에서 나타난 K₂S-활성탄에 대한 각 중금속의 흡착친화도는 기존의 문헌에 보고된 슬러지에 대한 각 중금속 흡착 친화도와 유사한 경향을 보였다.^{14,15)}

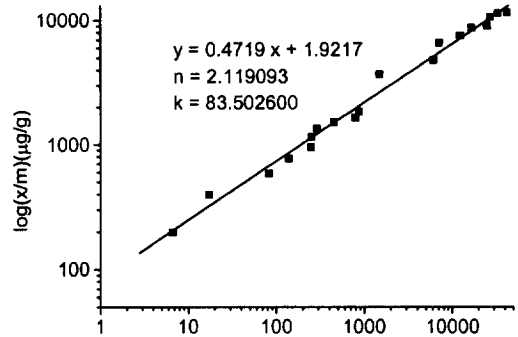
3.3.3. K₂S-활성탄의 중금속 흡착특성

일정 온도에 대한 흡착제의 흡착능력을 표현한 식이 등온흡착식이며, 등온흡착식은 고-액 상의 접촉이 완성되었을 때, 즉 흡착평형에 도달했을 때 흡착제 단위 무게당 흡착된 피흡착제의 양과 용액내에 잔존하는 피흡착제의 농도, 온도 및 압력 등에 따라 여러 가지 식이 제안되고 있다.

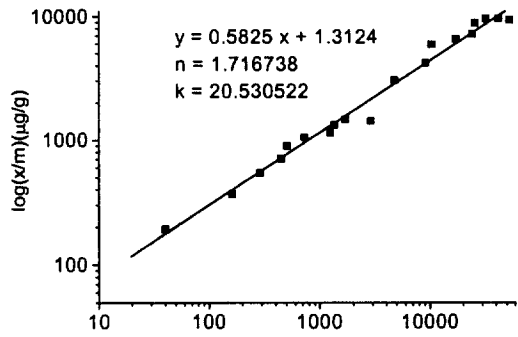
Fig. 9는 중금속 흡착능이 가장 뛰어난 것으로 밝혀진 K₂S-활성탄에 각 중금속(Cu, Cd, T-Cr)을 회분흡착실험 후, Freundlich식에 적용시켜 흡착등온식을 유도한 결과이다.

K₂S-활성탄에 대한 구리의 흡착등온식은 $\log \frac{X}{M}$ 를 Y축, logC를 X축으로 하는 Freundlich식에 적용시킬 경우, $Y=0.4719X+1.9217(n=2.119093, k=83.502600)$, 그리고 $\frac{C}{(X/M)}$ 를 Y축, C를 X축으로 하는 Langmuir식에 적용시킬 경우, $Y=85.769X+298.33(a=0.011659, b=0.287503)$ 과 같은 선형식으로 표시할 수 있다.

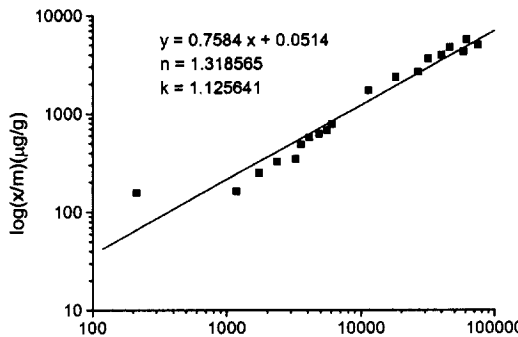
카드뮴(Cd)의 경우, Freundlich식과 Langmuir식을 이용하여 각각 $Y=0.5825X+1.3124(n=1.716738, k=20.530522)$ 와 $Y=89.7110X+825.41(a=0.011147, b=0.108686)$ 과 같은 선형식을 유도할 수 있으며, 총크롬(T-Cr)의 경우는 Langmuir



(a) K₂S-A.C and Cu isotherms



(b) K₂S-A.C and Cd isotherms



(c) K₂S-A.C and T-Cr isotherms

Fig. 9. Freundlich adsorption isotherms of Cu, Cd and T-Cr ion on K₂S-activated carbon produced by chemical activation of organic waste sludge at 700°C for 120 min.

흡착등온식으로는 선형화되지 않았으나 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 $Y=0.7584X+0.0514(n$

=1.318565, k=1.125641)와 같은 선형식으로 표시할 수 있다.

특히 Freundlich식의 경우 k 값이 커지면 활성탄의 흡착능이 커지고, 1/n의 값이 0.1~0.5일 때 흡착되기 쉬우며, 1/n > 2에서는 흡착되기 어려운 것으로 알려졌다.¹⁶⁾ 즉 1/n > 2일 때, 사용 활성탄 양을 증가시켜도 피흡착질 농도가 저하됨에 따라서 흡착량이 두드러지게 저하되므로 효과적이지 않다. K₂S-활성탄에 대한 중금속의 등온흡착실험 결과를 Freundlich 식에 적용한 결과, 흡착질로 구리(Cu)이온이 사용되었을 때 1/n=0.4719, k=83.50260, 카드뮴(Cd)은 1/n=0.5825, k=20.530522, 그리고 총크롬(T-Cr)은 1/n=0.7854, k=1.125641의 값을 가진다는 것을 알았다. 이러한 결과는 흡착제로 K₂S-활성탄을 사용할 경우 k 값은 Cu > Cd > T-Cr 순으로 나타나, 구리(Cu)의 흡착능이 가장 클 뿐만 아니라 구리(Cu)의 경우 1/n이 0.1~0.5 사이에 존재하므로 흡착이 용이하게 이루어짐을 알려준다.

3.4. 유기성폐슬러지로 제조한 활성탄의 영양염류 흡착특성

3.4.1. 흡착평형시간 결정

유기성폐슬러지로 제조한 ZnCl₂-활성탄과 K₂S-활성탄 그리고 상용입상활성탄의 PO₄-P 및 NO₃-N의 흡착 제거시, 평형농도에 도달하는 반응시간을 결정하기 위해서 회분식 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타냈다.

Fig. 10에서 볼 수 있듯이 3시간 반응 후의 PO₄-P 잔류농도는 K₂S-활성탄의 경우 6.17mg/l, ZnCl₂-활성탄은 6.67mg/l, 상용입상활성탄은 7.20 mg/l로 제거율은 K₂S-활성탄 > ZnCl₂-활성탄 > 상용입상활성탄 순으로 나타났으며, 각각의 활성탄에서 3시간 후의 PO₄-P 제거량은 큰 차이가 없어 흡착평형에 도달하는 반응시간은 3시간임을 알 수 있었다.

또한 각 흡착제와 NO₃-N의 흡착반응 후 질소의 잔류농도를 보면, 흡착제로 ZnCl₂-활성탄이 사용되었을 경우를 제외하고는 모든 흡착제의 질소 제거율은 미비한 것으로 나타났음을 알 수 있다. 특히

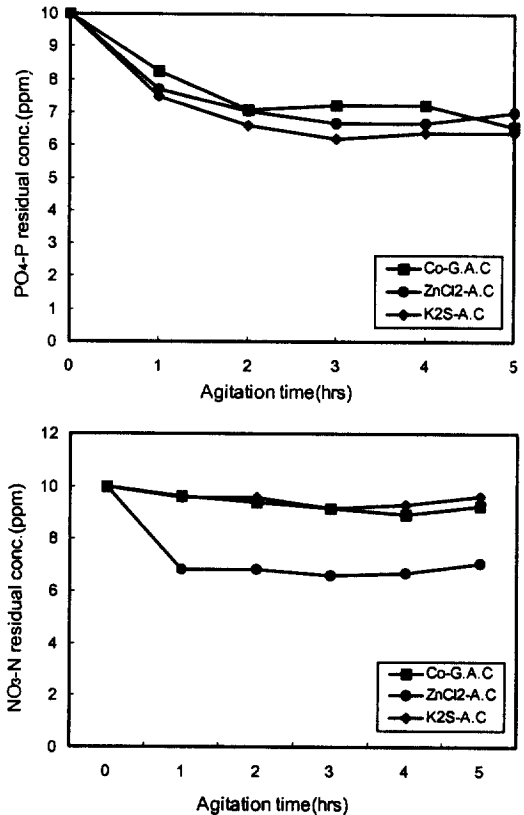


Fig. 10. Effect of agitation time on PO₄-P and NO₃-N removal efficiency of activated carbon(A.C : activated carbon, Co-G.A.C(J corp.) : commercial granular activated carbon).

ZnCl₂-활성탄은 반응시간 1시간 이후에는 제거율이 큰 변화가 없어 반응시간 1시간에서 흡착반응이 거의 완성된다는 것을 보여준다. 그러나 최대 제거율(잔류농도 : 6.6mg/l)은 3시간의 흡착반응 후에 측정되었으며, 이때 제거율은 34%로 나타났다. 이 수치는 상용입상활성탄으로 처리할 경우 8.5% 정도의 제거율을 보이는 것과 비교하면 상당히 높음을 알 수 있다.

각 흡착제와 반응 후 용액의 pH를 보면, 상용 입상활성탄의 경우 pH 6.1~7.4, K₂S-활성탄은 pH 6.1~7.1로 중성 정도를 나타낸 반면, ZnCl₂-활성탄은 표면의 산성기의 증가로 pH 4.0~5.5로 산성 값을 나타냈는데, 이러한 산성기의 증가가 궁극적으로 질소 제거율을 증가시킨 것으로 판단된다. 즉 ZnCl₂-활성탄의 경우 제조과정 중, 활성화와 산세

척 과정을 통해서 표면에 carboxylic group(-COOH) 및 carbony group(-C=O) 그리고 phenol group (-C-OH)과 같은 풍부한 산소함유 작용기가 생겼을 것으로 추론되는데, 김 등¹⁷⁾은 왕겨를 이용하여 제조한 활성탄을 질산에 침적시킨 후 증류수로 세척하는 산처리 과정을 거친 왕겨 활성탄 표면에 carboxylic group 및 carbony group, 그리고 phenol group이 생성되는 것을 확인하였다. 그리고 이러한 산소함유 작용기의 생성이 질소 제거율을 증가시키는 원인이 된다는 것을 입증하였다. 한편 Moreno-Castilla 등¹⁸⁾은 활성탄 표면을 질산 처리할 경우 표면에 carboxylic group와 nitro, 그리고 nitrate group¹⁹⁾이 생성되는 반면, 활성탄의 H₂O₂와 (NH₄)₂S₂O₈ 처리는 carboxyl과 keton(>C=O), 그리고 ether group(-O-)를 생성한다는 것을 확인하였다.

3.4.2. PO₄-P와 NO₃-N의 농도변화에 따른 흡착특성

ZnCl₂-활성탄과 K₂S-활성탄을 이용하여 피흡착질(PO₄-P, NO₃-N)의 농도 변화에 따른 흡착특성 실험을 하였다. Table 1은 각각의 활성탄에 대한 PO₄-P의 흡착능을 보여주는 것으로 흡착능은 ZnCl₂-활성탄보다는 K₂S-활성탄이 더 우수한 것으로 나타났다. 특히 ZnCl₂-활성탄의 경우 주입된 PO₄-P의 농도가 낮을 경우는 제거율이 떨어지지만 농도가 증가할수록 흡착 제거율도 증가함을 볼 수 있다. 반면 K₂S-활성탄의 경우 주입농도에 관계없이 거의 균일한 제거율을 보여주고 있어, 두 활성탄 모두 피흡착질 농도가 낮을 때 보다는 높은 경우에 더 많은 양의 인을 흡착한다는 것을 확인하였다.

다음으로 ZnCl₂-활성탄과 K₂S-활성탄에 대한 NO₃-N의 흡착실험을 한 결과 K₂S-활성탄은 모든 주입농도에서 질소 제거율이 거의 나타나지 않았으나, ZnCl₂-활성탄은 상당히 높은 흡착능을 보여주었는데, ZnCl₂-활성탄의 높은 질소 제거율은 앞서도 설명했듯이 질소를 강력히 흡착시키는 산소함유 작용기가 풍부하기 때문으로 생각된다.

ZnCl₂-활성탄의 질소 흡착실험 결과를 $\log \frac{X}{M}$ 를 Y축, logC를 X축으로 하는 Freundlich식에 적용시킬 경우 $Y=0.65953X+0.51273(n=1.516231, b$

Table 1. Adsorption characteristics according to PO₄-P concentration variation on ZnCl₂-A.C and K₂S-A.C prepared from organic waste sludge

| Spike Conc. (mg/l) | ZnCl ₂ -A.C | | | K ₂ S-A.C | | |
|--------------------|------------------------|-------------|----------|----------------------|-------------|----------|
| | pH | R. C (mg/l) | R. R (%) | pH | R. C (mg/l) | R. R (%) |
| 1 | 4.7 | 0.8597 | 14.0 | 6.0 | 0.5304 | 47.0 |
| 2 | 4.1 | 1.7285 | 13.6 | 6.1 | 1.0975 | 45.1 |
| 3 | 4.2 | 2.5425 | 15.3 | 6.4 | 1.8749 | 37.5 |
| 4 | 4.0 | 3.3199 | 17.0 | 6.6 | 2.3871 | 40.3 |
| 5 | 4.0 | 4.1065 | 17.9 | 6.7 | 3.0639 | 38.7 |
| 6 | 4.0 | 4.2345 | 29.4 | 7.0 | 4.3260 | 27.9 |
| 7 | 4.0 | 5.1126 | 27.0 | 6.9 | 4.4083 | 37.0 |
| 8 | 4.0 | 5.8808 | 26.5 | 7.0 | 5.2040 | 35.0 |
| 9 | 4.0 | 6.0546 | 32.7 | 6.9 | 5.4327 | 39.6 |
| 10 | 4.1 | 6.5485 | 34.5 | 6.8 | 5.8351 | 41.7 |

R.C: Residual Concentration, R.R: Removal Rate, A.C: Activated Carbon

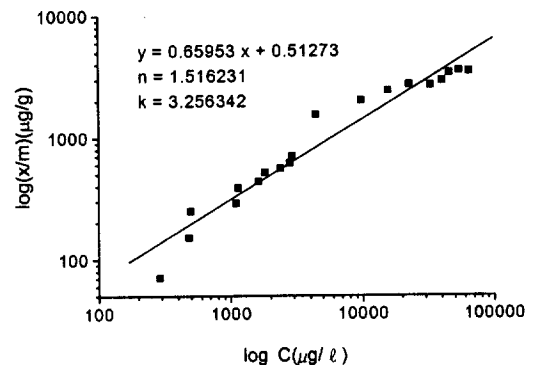


Fig. 11. Freundlich adsorption isotherms of NO₃-N on ZnCl₂-activated carbon produced by chemical activation of organic waste sludge at 500°C for 90 min.

=3.256342)의 등온흡착식이 유도되며, 이를 도시하면 Fig. 11과 같다. 또한 $\frac{C}{(X/M)}$ 를 Y축, C를 X축으로 하는 Langmuir식에 적용시킬 경우 $Y=237.76X + 3115.6(a=0.004206, b=0.007641)$ 의 등온식을 얻을 수 있다.

4. 결 론

유기성폐슬러지로 제조한 K₂S-활성탄과 ZnCl₂-활성탄의 질소 흡착·탈착 등온선의 형태를 보면, K₂S-활성탄은 BDDT 분류의 type IV의 흡착형태를, 그리고 ZnCl₂-활성탄은 Langmuir 형태인 type I의 흡착특성을 나타냈으며, 두 활성탄 모두 미세공 뿐만 아니라 중세공도 상당히 분포되어 있음을 알 수 있었다. 그리고 두 활성탄의 중세공 분포를 보면 ZnCl₂-활성탄은 세공반경 20Å 부근의 세공이 집중적으로 발달한 반면, K₂S-활성탄은 세공반경 20Å 부근 뿐만 아니라 그 이상의 세공도 상당히 발달하여 폐수처리에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

K₂S-활성탄과 ZnCl₂-활성탄의 중금속과 영양염류 흡착실험 결과, 중금속과 인의 흡착능은 K₂S-활성탄이 뛰어난 것으로 나타났으며, ZnCl₂-활성탄은 질소에 대해 상당히 높은 흡착능을 보여주었다. 그리고 K₂S-활성탄의 중금속 흡착특성과 ZnCl₂-활성탄의 질소 흡착특성은 Langmuir와 Freundlich 흡착 등온식을 이용하여 나타낼 수 있었으며, 이들 활성탄은 비교 실험을 위해 사용된 상용입상활성탄보다 더 뛰어난 흡착능을 보였다.

이상과 같은 연구 결과를 종합해 볼 때, 유기성폐슬러지를 적절한 활성화 조건에서 약품활성화하여 활성탄을 제조할 경우 폐슬러지를 유용한 흡착제로 전환할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 전북대학교 도시 및 환경연구소 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

P : equilibrium pressure(mmHg)
 P₀ : saturated vapor pressure of an adsorbate(mmHg)

rp : pore radius(Å)
 Δrp : difference between successive values in rp(Å)
 $\langle rp \rangle$: mean radius between successive values in rp(Å)
 ΔV_{pl} : actual volume of liquid filling the pore corresponding to a volume ΔV_p contained by cylindrical capillaries(cm³/g)
 $\Delta V_{pl} = \Delta V_p \times 1.558 \times 10^{-3}$
 ΔV_p : volume decrement corresponding to the complete pore radius for a hypothetical cylindrical capillary(cm³/g)

참 고 문 헌

1. Thomas, J. M. and Thomas, W. J., Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim: Federal Republic of Germany (1997).
2. Smisek, H. and Cerny, S., Activated Carbon, Manufacture, Properties and Applications, New York, Elsevier Pub. Co. (1970).
3. Ralph, T. Y., Gas Separation by Adsorption Process, 이한주 역, 지구문화사, Chap. 2(1995).
4. 植田雄三, 鈴木基之, 藤元, 活性炭 基礎와 應用, 講談社, Chap. 2(1992).
5. 이영동, 강화영, 김종천, "로터리 킬른 반응로와 약품활성화를 이용한 폐슬러지 활성탄 제조," 한국폐기물학회지, 16(5), 507~517(1999).
6. Arnold, E. G. et al., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th Edition(1992).
7. Gregg, S. J. and Sing, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition, Academic press(1982).
8. Rodriguez-Reinso, F. et al., J. Phys.

- Chem.*, **91**, 515~521(1987).
9. Moreno-Castilla, C. et al., "Micropore Structure of Activated Carbons Prepared from a Spanish Subbituminous Coal Studied by CO₂, Benzene, and Cyclohexane Adsorption," *Langmuir*, **11**(1), 247~252(1995).
 10. Bansal, R. C., Donnet, J. B. and Stoeckli, F., *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York(1988).
 11. Satya Sai, P. M. and Jaleel Ahmed, "Production of Activated Carbon from Coconut Shell Char in a Fluidized Bed Reactor," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3625~3630(1997).
 12. Tien, C. T. and Huang, C. P., "Adsorption Behavior of Cu(II) onto Sludge Particulate Surface," *J. Env. Eng.*, **113**(2), 285~298(1987).
 13. Nelson, P. O. et al., "Factors Affecting the Rate of Heavy Metals in the Activated Sludge Process," *J. WPCF.*, **53**(8), 1323~1333(1981).
 14. Brown, M. J. and Lester, J. N., "Role of Bacterial Extracellular Polymers in Metal Uptake in Pure Bacterial Culture and Activated Sludge-(I)," *J. Water Res.*, **16**, 1539~1548(1982).
 15. Thomasine Rudd et al., "Formation and Conditional Stability Constants of Complex Formed between Heavy Metals and Bacterial Extracellular Polymers," *Water Res.*, **18**(3), 379~384(1984).
 16. 北川陸夫, 활성탄 수처리기술과 관리, 신광문화사, Chap. 3(1995).
 17. 김춘호 등, 수처리제 개발(농산물을 이용한 활성탄), pp. 111~120(1997).
 18. Moreno-Castilla C. et al., "Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments," *Langmuir*, **11**(11), 4386~4392(1995).
 19. Mehandjiev, D. R. et al., "Determination of Nitrogen Structures on Activated Carbon Surfaces by a Chemical Method," *Fuel*, **76**(5), 381~384(1997).