

참나무를 이용한 BAC(Biological Activated Carbon) Process용 활성탄 제조에 관한 연구

최정일 · 이상봉 · 김동윤

부산대학교 공과대학 환경공학과

(1999년 12월 14일 접수, 2000년 3월 17일 채택)

A Study on the Preparation of GAC(Granular Activated Carbon) for BAC(Biological Activated Carbon) Process using Oak Wood

Jung-il Choi · Sang-bong Lee · Dong-Youn Kim

Dept. of Environmental Engineering, Pusan National University

ABSTRACT

The objective of this study is the preparation of activated carbon for BAC(biological activated carbon). Prepared activated carbon was measured iodine adsorption(mg/g), methylene blue adsorption(mg/g), B.E.T(m²/g), PSD(Pore Size Distribution) and 'Picabiol' which in commercial activated carbon for BAC. Activation method for this study was a chemical activation used the phosphoric acid. In the method, two important factors affected activation characterized in preparation were temperature and impregnated phosphoric acid concentration. Activation temperature and impregnated phosphoric acid concentration were changed the 600~800°C and 35~50wt% respectively. Activation time was fixed for 3 hour. Optimal activation temperature was 800°C and impregnated phosphoric acid concentrations was about 50wt%. By the above condition specific surface area, iodine adsorption number and methylene blue adsorption number resulted 1643.3 m²/g, 1093 mg/g, 445.6 mg/g, respectively.

Key Words : BAC, Activated Carbon, Oak Wood, Chemical Activation, Impregnated Phosphoric Acid

요 약 문

본 연구에서는 국내에서 쉽게 구할 수 있으며 탄화시 높은 강도를 가질 수 있는 참나무를 이용하여 생물 활성탄 공정(BAC)에 적합한 활성탄, 즉 흡착뿐만 아니라 미생물의 안식처로서의 역할을 할 수 있는 거대 세공이 많이 발달된 활성탄을 제조하는데 그 주안점을 두었다. 활성탄의 제조는 인산 침적에 의한 화학적 활성화법을 이용하여 제조하였고 제조된 활성탄의 요오드 흡착력(mg/g), 메틸렌 블루 탈색력(mg/g), B.E.T Method에 의한 비표면적(m^2/g), 세공 크기 분포(Pore size distribution)를 분석하여 현재 생물 활성탄 공정에 많이 사용되고 있는 P사의 'picabiol' 활성탄과 비교하였다. 본 연구에서 사용된 화학적 활성화법의 주인자는 인산의 침적농도, 활성화 온도, 그리고 활성화 시간이다. 이중 활성화 시간은 예비 실험으로 3시간으로 고정시켰다. 최적 활성화 온도와 인산 침적 농도를 찾기 위하여 활성화 온도는 600℃에서 800℃로 변화시켰으며 인산 침적 농도는 35wt%에서 50wt%로 변화시켰다. 이렇게 제조된 활성탄 중 800℃에서 활성화시켰을 때 모든 인산 침적 농도에서 요오드 흡착력(1000~1100 mg/g)과 메틸렌 블루 탈색력(200~400 mg/g)으로서 가장 높은 효율의 활성탄을 얻을 수 있었으며 picabiol과 비교하여 보았을 때 비슷하거나 더 높은 효율의 활성탄을 제조할 수 있었다.

주제어 : BAC, 활성탄, 참나무, 화학적 활성화, 침적 인산 농도

1. 서 론

선진 외국에서는 1974년 Rook, Bellar 등이 염소의 소독과정에서 발암물질인 THMs이 생성된다는 것을 발견한 이래로 이들의 처리를 위한 기술개발이 진행되었으며, 미국은 EPA를 중심으로 최적처리기술(BAT: Best Available Technology)을 설정하여 현장에 적용하고 있다. 프랑스와 독일 등 유럽 등지에서도 보급되어 있던 오존 시설을 입상 활성탄과 병행하여 사용하게 되었으며 1978년 Miller¹⁾ 등에 의해 입상 활성탄 내부에서 흡착기능이 아닌 미생물의 활동에 의한 유기물질 제거능력이 밝혀지면서 생물 활성탄(BAC: Biological Activated Carbon)공정의 개발과 보급이 이루어졌다. 이 방법은 오염 물질을 활성탄 표면에 흡착 제거함과 동시에 용존 유기물이나 암모니아성 질소 등을 활성탄 표면에 부착, 서식하는 미생물을 통해 생물학적으로 분해 제거하는 공정이다. 오존은 활성탄 공정 전에 염소대신 주입하여 난분해성 물질을 생분해성으로 전환시키고 용존 산소를 높여 활성탄내의 미생물의 활성도를 증가시키기 위해 이용된다.²⁾ 생물 활성탄은 흡착 제거를 주목적으로 하는 일반적인 입상 활

성탄(GAC: Granular Activated Carbon)에 비해 생분해성 유기물(BDOC: Biodegradable Dissolved Organic Carbon)을 효율적으로 처리함으로써 유기물에 의한 활성탄 표면의 흡착 부하량을 낮추어 활성탄의 사용수명을 연장시킬 수 있다. 또한 수중에 존재하는 암모니아성 질소를 생물학적으로 산화시킴으로써 암모니아성 질소 제거를 위해 소모되는 염소 사용량을 줄일 수 있고 이에 따른 유해한 염소부산물물을 감소시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 이런 장점을 가지고 있는 생물 활성탄 공정에 이용되는 활성탄은 일반 흡착용 입상 활성탄(GAC)공정에 이용되는 활성탄과는 다른 특성을 가지게 된다. 흡착용 입상 활성탄의 경우 미세 세공이 많이 발달되어 있는 반면 생물 활성탄 공정에서 효과적으로 이용될 수 있는 활성탄은 미생물의 서식처 제공을 위한 거대 세공(mesopore, macropore)이 잘 발달되어 있다. 따라서 본 연구에서는 국내에서 쉽게 구할 수 있는 참나무를 이용하여 거대 세공이 많이 발달된 활성탄을 제조하는데 필요한 최적 조건을 구하였으며, 제조된 활성탄의 흡착능, 미생물 부착능, 그에 따른 유기물 분해능을 시험하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1. 활성탄의 제조

본 연구에서는 국내에서 숲으로 가장 많이 생산하고 있는 국산 참나무를 이용하였으며 겉껍질을 제거한 참나무 목질을 인산(활성화제)에 침적시켜 탄화와 활성화를 동시에 시행하는 방법³⁾을 이용하여 활성화 실험을 행하였다. Fig. 1에서 나타낸 제조 과정을 살펴보면 일정한 크기로 잘라 건조시킨 참나무를 비이커에 넣고 인산 농도별로 조제한 용액을 넣어 일정 온도에서 일정 시간동안 침적시킨 후 질소 분위기 하의 활성화로에 넣어 승온 속도를 10℃/min에서 온도별로 활성화 공정을 시행하였다. 상기 방법에 의해 제조된 시료를 증류수에 넣어 약 30분 가량 끓인 후 105±5℃에서 24시간 건조시킨 후 각 분석 방법을 통해 성능을 실험하였다. 이에 사용된 활성화 시간은 예비실험을 통해 3시간으로 고정하였으며, 이는 다른 문헌들과 유사하였다.⁴⁾ Fig. 2는 이번 연구에 이용된 활성화 장치를 나타내었다.

2.2. 활성탄의 성능 및 분석방법

활성탄의 성능 시험은 활성탄의 흡착 능력 평가 수로써 많이 이용되며 이중 미세 세공을 나타내는 실험 인자로 요오드 흡착력을, 거대 세공(meso+ macropore)을 나타내는 실험인자로 메틸렌 블루 탈색력⁵⁾을 선택하여 실험 분석하였다. Table 1은 각각의 분석 방법 및 분석 기기들을 나타내었으며 Table 2는 요오드 흡착력과 메틸렌 블루 탈색력에 대한 급수에 따른 활성탄 공업 규격 기준⁶⁾을 나타낸 것이다.

2.3. 미생물 담체 실험

저온(4±1℃)과 상온(20±1℃)에서의 미생물 부착능을 실험하기 위하여 이미 제조된 활성탄으로 약 2개월 동안 낙동강 원수(DOC : 약 2.5 mg/L)를 통수시켜 각 활성탄에 부착된 HPC 변화(Camper 법)를 보았으며 이 활성탄을 이용하여 glucose를 기질로 한 미생물 생분해도를 측정하였다. 미생물 부

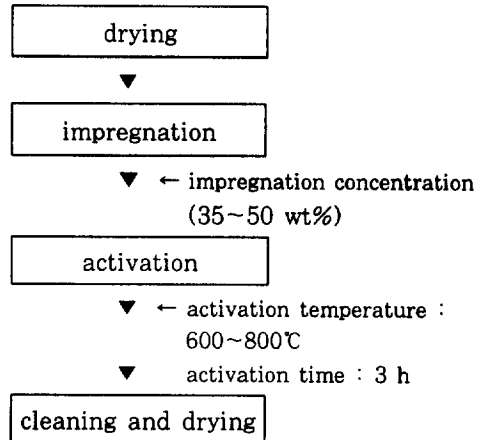


Fig. 1. Flowsheet of activated carbon production.

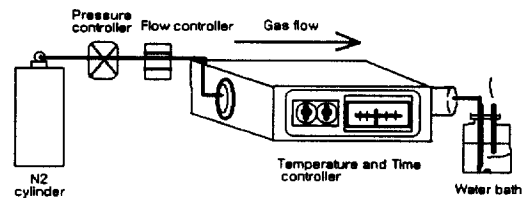


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental apparatus for preparations of activated carbon.

Table 1. The list of analytical instruments used in the study

Analysis	Analysis method
Iodine adsorption and methylene blue adsorption	activated carbon method
Activated carbon surface graphics	SEM(Scanning Electron Micrographs)
Specific surface area and pore distribution	BET method(Quantachrome autosorb automated gas sorption system)

Table 2. Mechanical goal of granular activated carbon(GAC)

Adsorption	Grade	1 grade	2 grade	3 grade
		Iodine adsorption (mg/g)	1100	1000
Methylene blue adsorption	(ml/g)	150	130	110
	(mg/g)	180	156	132

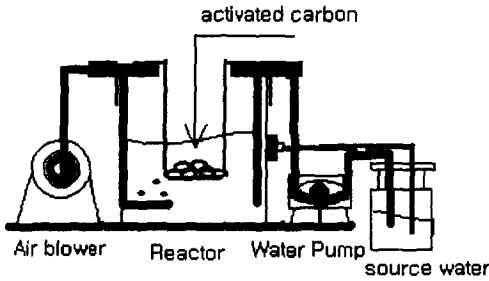


Fig. 3. Empirical apparatus for attached biomass in the activated carbon.

착생 실험은 Fig. 3과 같은 반응기 내 활성탄(1g)을 투입한 뒤 blower와 pump를 이용하여 자체 순환시켰으며 부착된 활성탄은 BOD병에 투입하여 glucose 기질 생분해도를 측정하였다. 미생물 생분해도 실험은 incubater내에서 shaker를 장착하여 실험하였으며 온도는 $4 \pm 1^\circ\text{C}$ 를 유지시켰으며 기질로 이용한 glucose 농도는 5 mg/l로 조절하였다. 사용된 활성탄은 F-400, picabiol과 참나무를 이용하여 제조된 활성탄을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 요오드 흡착력 실험

미세 세공의 발달 경향을 조사하기 위해 제조된 활성탄에 대하여 요오드 흡착력을 실험하였다. Fig. 4는 활성화 온도별, 인산 침적 농도별 요오드 흡착력을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 활성화 온도 600°C에서는 인산 농도의 변화에 따른 요오드 흡착력은 큰 변화가 없었으나 활성화 온도를 700°C로 상승시킨 결과 요오드 흡착력은 약 1000 mg/g까지 증가하였으며 800°C에서는 1100 mg/g으로 거의 일정한 경향을 보였다. 이는 인산 침적 농도 변화에 따른 미세 세공 변화는 적은 반면에 활성화 온도에는 영향을 받는 것으로 판단된다. 활성화 온도 800°C에서의 요오드 흡착력은 다른 활성화 온도에 비해 높은 요오드 흡착력을 나타내었으며 이 결과는 활성탄 공업 규격 1급 기준인 1100 mg/g에 거의 도달하는 경향을 보였다.

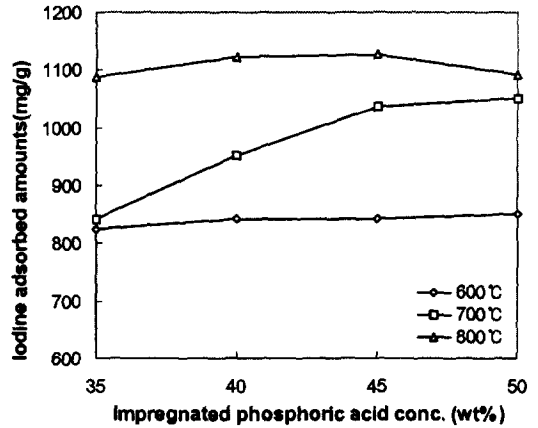


Fig. 4. Change of iodine adsorption to activation condition.

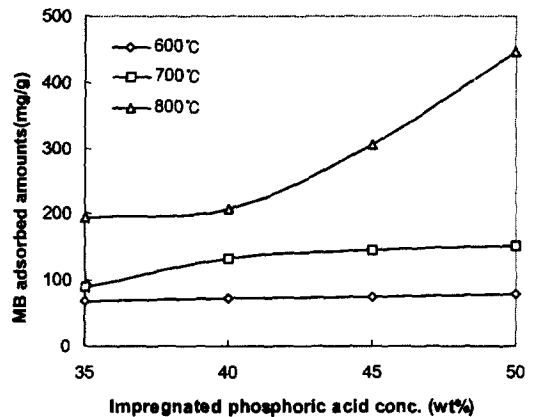


Fig. 5. Changes of methylene blue adsorption to activation condition.

3.2. 메틸렌 블루 탈색력 실험

활성탄의 거대 세공의 발달 경향을 알아보기 위하여 메틸렌 블루 탈색력을 살펴보았다. 이 결과를 살펴보면 활성화 온도 800°C에서 모든 침적 농도에서 활성탄 공업 규격 1급 기준(180 mg/g)을 넘는 실험 결과가 나타났으며 인산 침적 농도 40wt% 이상에서 급격히 증가하여 50wt%에서 가장 높은 값인 약 450 mg/g까지 증가하였다. 활성화 온도 600°C와 700°C에서는 인산 침적 농도의 변화에 대해 메틸렌 블루 탈색력의 변화가 적었으며 활성탄 공업규격 3급 기준인(132 mg/g)에 못 미치는 결과를 나타내었다.

3.3. 질소 등은 흡착 실험(B.E.T. Test)

3.3.1. 인산 침적 농도에 따른 비표면적의 변화

제조 활성탄에 대한 보다 정확한 세공 분포를 조사하기 위하여 최적의 활성화 조건(활성화 온도 800℃, 활성화 시간 3시간)에서 각 인산 침적 농도별 질소 등은 흡착 실험을 수행하였으며 Fig. 6과 Fig. 7에 그 결과를 나타내었다. 인산의 침적 농도가 35wt%에서 50wt%로 증가함에 따라 활성탄 전체 비표면적은 1356 m²/g에서 1643 m²/g로 증가하였다. 활성탄 세공을 미세 세공과 거대 세공으로 분류하여 살펴보면 미세 세공의 면적을 나타내는 micropore surface area의 결과는 755 m²/g에서 220.7 m²/g로 감소한 반면 거대 세공을 나타내는 external surface area의 결과는 600.9 m²/g에서 1422.5 m²/g로 증가하였다. 이와 같은 결과는 활성화 온도 800℃에서 세공을 형성하는 인산 침적 농도가 증가함에 따라 전체적인 비표면적은 증가시키면서 미세 세공의 형성에서 거대 세공 쪽으로 발달해감을 알 수 있다. Fig. 6에서는 인산 침적 농도별 micropore surface area의 변화를 나타내었다. 이 결과를 살펴보면 인산 침적 농도가 35wt%에서 50wt%로 증가함에 따라 micropore surface area는 755 m²/g에서 220.7 m²/g으로 감소하였으며 특히 35wt%의 경우 F-400보다 많은 면적의 미세 세공을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 7은 인산 침적 농도에 따른 external pore area의 변화를 나타내고 있는데 이를 살펴보면 45wt%와 50wt%의 경우에는 picabiol의 external pore area와 비교하여 유사한 결과를 얻었다.

3.3.2. 공극 부피 변화

Table 3에는 인산 침적 농도에 의해 형성되는 평균 공극 입경과 pore volume을 나타내었다. 인산 침적 농도가 35wt%에서 50wt%로 증가함에 따라 평균 세공 입경 분포는 pore의 직경이 18에서 22Å으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 35wt%를 제외한 나머지 40wt%, 45wt%, 50wt%의 침적 농도에서는 거의 비슷한 평균 공극 지름을 나타내었다. 침적 농도별 총 공극 부피를 살펴보면 인산의 침적 농도

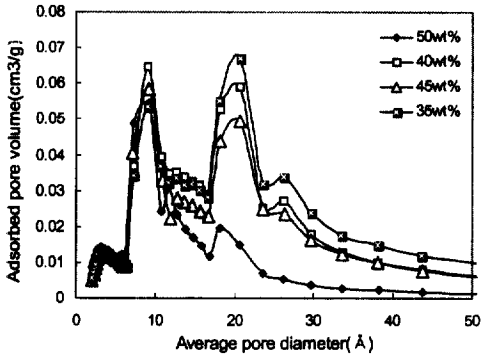
Fig. 6. Change of micropore surface area to activation agent concentration(wt%).

Fig. 7. Change of external surface area to activation agent concentration(wt%).

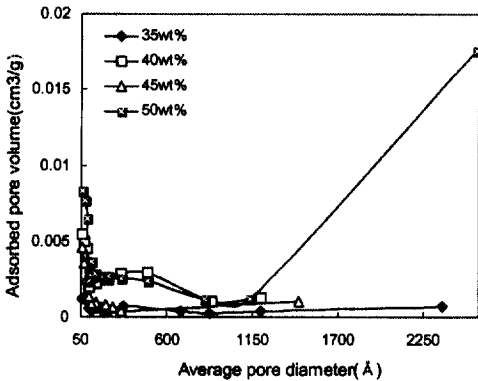
가 증가함에 따라 공극 부피가 0.619 cm³/g에서 0.928 cm³/g로 67%가 증가하였다. 그러나 미세 세공의 경우 35wt%에서는 0.311 cm³/g으로 가장 높은 부피를 나타내었으며, 총 공극 부피의 50.2%가 미세 세공이 차지하고 있었다. 그에 비해 총 공극 부피가 가장 높았던 50wt%에서는 0.082 cm³/g로 총 공극 부피의 8.8%만이 micropore가 차지하고 있고 나머지는 91.2%가 mesopore와 macropore가 차지하고 있음을 알 수 있다. 따라서 35 wt%에 비해 50wt%의 경우 micropore의 형성보다는 mesopore와 macropore가 더 잘 발달되었음을 알 수 있다. Fig. 8은 입경별 부피를 나타낸 것으로, 미세 세공(A)의 경우 약 10Å과 20Å에서 peak를 나타내고 있으며, 인산 침적 농도 35wt%의 경우 20Å에서 가장 높은 Peak를 나타내고 있다. 거대 세공(B)를 살펴보면 50wt%에서 거대세공의 발달이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다.

Table 3. Change of pore volume to activation agent concentration(wt%)

	Average pore diameter(Å)	Micro pore volume(cm ³ /g)	External pore volume(cm ³ /g)	Total pore volume(cm ³ /g)	Micro pore fraction(%)	External pore fraction(%)
35wt%	18.26	0.311	0.308	0.619	50.2	49.8
40wt%	21.08	0.126	0.630	0.756	16.7	83.3
45wt%	21.61	0.125	0.800	0.925	13.5	86.5
50wt%	22.58	0.082	0.846	0.928	8.8	91.2



(A)



(B)

Fig. 8. Change of adsorbed volume to pore diameter of the prepared activated carbon(A : below 50Å, B : over 50Å).

3.4. 공극 SEM 사진

SEM 사진 (A), (B), (C), (D)는 제조된 활성탄 (활성화 온도 800℃, 활성화 시간 3시간)의 표면을 SEM(배율 1000배)을 이용하여 촬영한 것이다. 사진에서 보듯이 인산의 침적 농도가 높아짐에 따라 pore의 크기가 커지면서 활성탄의 표면에 규칙적이면서 깔고루 분포되어 있는 공극을 볼 수 있다. 그리

고 활성탄의 단면을 보면 일직선 방향으로 풀이 나 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 생물 활성탄에 많이 이용되고 있는 picabiol 활성탄에서도 볼 수 있으며 일반적으로 wood계열의 활성탄에서 공통적으로 볼 수 있는 모양이다.

3.5. 미생물 부착능 실험

활성화 온도 800℃, 인산 침적 농도 50wt%, 활성화 시간 3시간으로 제조된 참나무 활성탄과 F-400, 그리고 picabiol을 이용하여 수온 변화(4℃, 20℃)에 따른 활성탄 g당 미생물의 부착 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 20℃의 경우 F-400은 1.23×10^{13} cfu/g가 부착된 반면 참나무 활성탄은 2.58×10^{13} cfu/g, picabiol 2.47×10^{13} cfu/g가 부착되어 picabiol과 참나무 활성탄이 F-400에 비해 2배 정도 많이 부착되었으며 4℃의 경우 picabiol과 참나무 활성탄은 F-400에 비해 약 1.3배 가량 더 부착되었다. 따라서 온도 변화에 따른 본 활성탄의 미생물 부착능은 picabiol과 매우 유사한 부착능을 유지하였다.

상기 활성탄을 이용하여 글루코오스 분해능을 살펴 보면 Fig. 11과 같다. 그림에서 보면 운전 시기 6일까지는 모두가 약 30%정도로 비슷한 수준의 글루코오스를 분해하였으며 그 이후에는 분해능의 차이가 나타나기 시작하여 10일째에는 활성탄에 따라 큰 차이를 보였다. F-400의 경우 약 45%의 글루코오스를 분해하였으며 picabiol은 70%, 활성화 온도 800℃, 활성화 시간 3시간, 인산 침적농도 50wt%의 조건에서 제조된 나무 활성탄은 약 80% 정도 분해하였다. 따라서 제조 활성탄과 picabiol을 비교해 보았을 때 매우 유사한 분해능을 보였다.

Fig. 9. The photographs of prepared activated carbon surface.

Fig. 10. Change of attached biomass to temperature of prepared activated carbon.

4. 결 론

참나무를 이용한 활성탄 제조에 있어서

- 1) 활성화 온도(600~800℃)가 증가함에 따라 요오드 흡착력은 약 980 mg/g에서 1130 mg/g으로 증가하였다.
- 2) 메틸렌 블루 탈색력은 활성화 온도 800℃. 인

산 침적 농도 50wt%의 조건에서 최대값을 나타내었고 활성화 온도 800℃에서 인산 침적농도에 따라 190~450 mg/g를 유지하였다.

- 3) 최적의 활성화 조건인 활성화 온도 800℃, 활성화 시간 3시간에서 각 인산 침적 농도별로 제조된 활성탄의 B.E.T. test 결과를 보면 인산 침적 농도가 35wt%에서 50wt%로 증가함

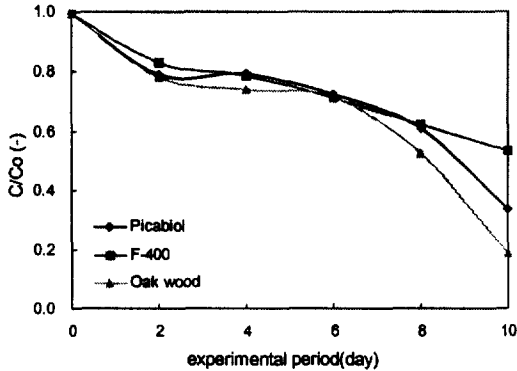


Fig. 11. Biodegradation of attached biomass in the activated carbon using glucose(at the temperature 4°C).

에 따라 specific surface area가 증가하였으며 그중 external surface area는 600 m²/g에서 1400 m²/g으로 증가하는 반면 micro-pore surface area는 750 m²/g에서 220.7 m²/g으로 감소하였다.

- 4) 입경에 따른 pore volume를 살펴보면 10Å과 20Å에서 peak를 보이고 있으며, 인산 침적 농도가 낮을수록 20Å에서의 peak 높이가 높게 나타났다. External pore의 경우 인산 침적 농도가 클수록 입경이 잘 발달됨을 알 수 있다.
- 5) 최적의 활성화 조건에서 제조된 활성탄과 picabiol의 미생물 부착능과 기질 생분해도를 비교해 보았을 때 제조 활성탄과 picabiol의 성능이 유사하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Symons, J. M., Treatment technique for controlling trihalomethanes drinking water, EPA-600/2-81-156. USEPA, Cincinnati, Ohio(1981).
2. Christine A. Philip, Badie S. Girgis.,

"Adsorption Characteristics of Microporous Carbons from Apricot Stones Activated by Phosphoric Acid," *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **67**, 248~254(1996).

3. Anne K. Camper, "Evaluation of procedures to disorbed bacteria from granular activated carbon," *J. of microbiological methods*, **3**, 187~198(1985).
4. Bansal, R. C., Donnet, J. B., and Stoeckli, F., Activated Carbon, Marcel Dekker, New York(1988).
5. Laine, V., Calafat, A., and Labady, M., "Preparation and characterisation of activated carbon from coconut shells impregnated with phosphoric acid," *Carbon*, **27**, 191~195(1989).
6. 한국공업표준협회, 분말활성탄시험 방법 KSM 1210, pp. 1~7(1985).
7. 김광수, "왕겨 활성탄 제조에 관한 실험적 연구," *대한환경공학회지*, **18**(11), 1313~1320 (1996).
8. A. Bacaoui, A. Yaacoubi, C. Bennouna, A. Dahbi, J. Ayele, and M. Martz., "Characterisation and utilisation of a new activated carbon obtained from Moroccan olive wastes," *J. Water SRT, aqua*, **47**(2), 68~75(1998).
9. 고용식, 안화승, "국산 왕겨를 이용한 활성탄 제조 및 흡착 특성," *화학공학*, **31**(6) (1993).
10. Badie S. Girgis, Laila B. Khalil, and Tarek A. Tawfik, "Activated carbon from sugar cane bagasse by carbonization in the presence of inorganic acids," *J. Chem. Tech. Biotchnol.*, **61**, 87~92(1994).
11. 김동윤, 황덕홍, 이정규, "낙동강에서의 고도상수처리에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **16**(2), 239~246(1994).