

Preparation of Composite Adsorbents by Activation of Water Plant Sludge and Phenolic Resin Mixtures

Heung-Sik Myung and Dong-Pyo Kim[▲]

Department of Fine Chemicals Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

[▲]e-mail: dpkim@cuvic.chungnam.ac.kr

(Received November 16, 2000; accepted January 16, 2001)

Abstract

Composite adsorbents were prepared by mixing water plant sludge with phenolic resin having the ratio of 1 : 1, 1 : 2, and 1 : 3 respectively, curing from 100°C to 170°C under N₂ atmosphere, and then activating with N₂ at 700°C. Thermal property, specific surface area and morphology of the composite adsorbents as well as their precursors were measured by TGA, BET and SEM respectively. Removal efficiency of the composite adsorbents to NH₄⁺ and TOC was compared with those of commercial zeolite and activated carbon. The adsorbents presented very promising TOC removal efficiency of 98%, which was identical level to that of commercial activated carbon while they displayed removal efficiency, only 32%, of NH₄⁺. Therefore, this composite adsorbent considered as the alternative material of commercial activated carbon, used as an expensive removal agent of organic substances and THM in water treatment plant and it also suggested a possibility of practical application in other processes.

Keywords : Composite Adsorbents, Water Plant Sludge, Activated Carbon, Total Organic Carbon, Phenolic Resin.

1. 서 론

정수장에서 발생하는 폐기수나 고액상슬러지는 주로 정수처리 공정의 침전 및 역 세척 과정에서 발생한다. 정수장슬러지는 하수슬러지와는 달리 유해물 함유량이 거의 없고 주체인 무기성분은 토질 분류상 점토에 가까운 성상을 가지고 있다. 정수장슬러지는 탈수 고형화 처리를 하여 매립 및 해상 투기와 같은 방법으로 주위 환경과 차단하는 방식을 채택하고 있으나, 환경오염으로 심각한 사회적 갈등과 각종 법적 제한이 심화되는 추세이어서 이에 대한 해결책이 시급히 요구되고 있는 실정이다.

정수장슬러지에 비해 발생량 및 오염도가 더욱 심한 하수슬러지의 처리를 위해 선진국에서는 일찍부터 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 최근에는 하수슬러지를 재활용하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔으며 그 대표적인 프로젝트는 일본 건설성 토목 연구부 오니 연구실에서 하수슬러지 소각회를 도로 노반재로 시험 시공한 결과 건설자재로의 이용가능성을 입증하였다. 또한 元宇都宮大學 공학부가 오염원료로서의 이용가능성을 평가하였는데 슬러지의 조성 수축율과 변화범위가 커서 더 많은 연구가 필요하다는 결론을 내렸다. 이에 반해 정수장슬러지의 재활용 연구보고는 국내외적으로 거의 보고된 바가 없으며 최근 한국수자원공사에서 토공, 오염, 농업재료로 활용하기 위한 초기연구를 시도하였다[1]. 그리고 본 연구팀은 공기중에서 열처리된 정수장슬러지 분말의 우수한 중금속 흡착능을 연구 보고함으로써 정수장슬러지의 활용가치를 입증한 바 있다[2].

따라서 본 연구에서는 정수장슬러지와 고분자계 페놀수지를

혼합하여 가교 활성화 처리법으로 미세 기공이 발달된 활성탄 소재 복합흡착제를 제조함으로써 경제성과 기능성이 우수한 소재로 재활용하고자 하였다[3-6]. 특히 총유기탄소, 암모니아성 질소 등 흡착 특성이 부여된 복합흡착제를 개발하여 각종 산업 및 환경분야에서 이용되고 있는 기존의 활성탄 및 제올라이트 흡착제를 대체 함으로서 정수장슬러지 처리문제 해결의 획기적인 전기를 삼고자 하였다.

각종 유기 물질에 대한 흡착성능이 우수한 활성탄은 공기정화, 휘발성 화합물 및 용제의 회수, 대기 및 수질오염 방지, 악취제거 용도 등 매우 다양한 응용성을 확보하고 있다는 점에서 그 시장 가치는 크다고 볼 수 있다[7, 8].

2. 실험방법

본 연구에서 외부정수장(경기도 남양주시 외부읍 소재) 슬러지를 이용하여 복합흡착제를 제조하여 총유기탄소(TOC, Total Organic Carbon)와 암모니아성 질소(NH₄⁺) 흡착성능을 상업용 활성탄과 비교하였다. Fig. 1은 복합흡착제의 전체 제조 공정도이다. 정수장슬러지는 후처리 공정에 의해 유기물의 제거정도가 다른 두 종류의 시료를 제조하여 실험에 사용하였다. 즉 초기의 탈수슬러지를 박스형 전기 가열로에 넣고 700°C 공기중에서 2시간 동안 열처리함으로써 유기물이 제거된 황색 시료(이하 열처리슬러지(TS)라 명함)를 사용하였다. 후처리된 슬러지는 분쇄하여 150 μm 이하의 분말을 분급 처리하여 사용하였다. 슬러지 분말은 활성탄소의 전구체인 Phenolic Resin(강남화성(주), CB-8081)결합제와 Ethanol(Merk, 95%)을 Table

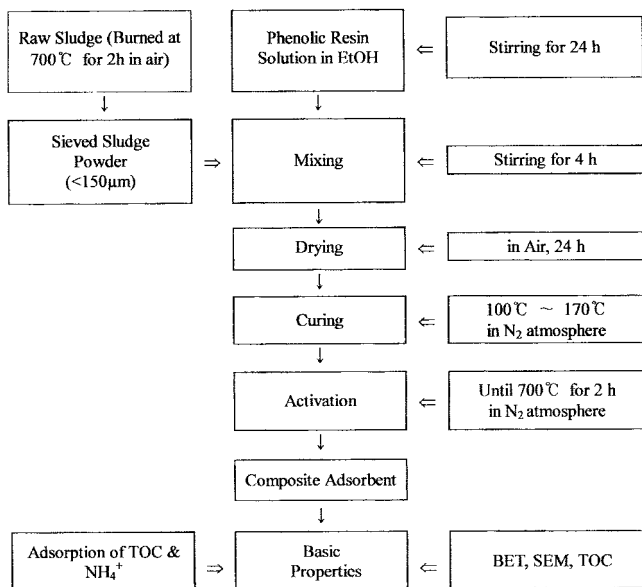


Fig. 1. Flow diagram of experiment.

1의 비율로 혼합함으로써 성형성을 확보하였다.

점성 혼합물은 유리 접시 위에 고르게 펴서 24시간 동안 상온에서 건조한 후 $1 \times 1 \times 0.4 \text{ cm}^3$ 의 크기로 자른 것을 Tube형 전기 가열로에 넣어 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜 100°C , 150°C , 170°C 에서 각각 20분씩 가교 처리하였다. 연속해서 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 700°C 까지 승온하여 2시간 동안 활성화하여 탄소계 복합흡착제를 제조하였다. 흡착특성을 조사할 때는 복합흡착제를 분쇄하여 $150 \mu\text{m}$ 이하의 분말 크기로 사용하였다.

정수장슬러지의 화학적 성분과 중금속 및 유독성 물질 용출 여부는 Inductively Coupled Plasma(ICP, EA1110) spectrometry를 이용하여 확인하였다. 시료의 열적 안정성과 온도에 따른 무게변화는 열중량분석기(Thermal Gravimetric Analysis; TGA2050, TA Instrument)를 사용하여 질소 분위기에서 1000°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켜 측정하였다. 표면 형상은 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SA-40 Link)을 사용하여 관찰하였고 기공특성을 비교하기 위해 BET측정기(ASAP 2400 V3)로 진공하에서 300°C 로 건조한 시료의 표면적 및 평균 기공크기를 측정하였다. TOC 흡착실험은 300 ppm 농도의 Humic acid(Aldrich, sodium salt)표준 용액을 제조하여 각각 100 ml 를 취한 다음 복합흡착제 분말시료 $3\sim 7 \text{ g}$ 을 첨가하여 상온에서 3시간 동안 250 min^{-1} 로 교반시켜 흡착을 유도하였다[9]. 교반 후 Membrane filter ($0.45 \mu\text{m}$, ADVANTEC MFS,

Inc.)로 여과시킨 여액 중의 잔류농도를 TOC Analyzer (DC-180)로 측정하였다. 암모니아성 질소 측정용 표준용액은 NH_4Cl (Orion, Ammonia Standard Solution 1000 ppm)을 기기의 최대 측정 가능치 2.15 ppm 으로 희석하여 사용하였으며, 100 ml 에 복합흡착제 분말시료 2 g 을 첨가하여 6시간까지 교반하고 일정 시간대별로 여과한 용액을 HARCH사의 측정 장치(DR/4000)와 네슬러시약을 이용하여 잔류농도를 측정하였다. 또한 암모니아성 질소 흡착실험 용액의 pH(Orion 520A)를 측정하여 pH에 따른 흡착 거동도 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 외부정수장슬러지의 성분분석 결과인데 강열감량(Ignition loss)이 약 40%의 수분 및 유기물질을 포함하고 있으며 무기성분은 SiO_2 와 Al_2O_3 가 주요성분을 이루고 있다[1, 10-12]. 정수장슬러지의 유기성분은 계절에 따라 차이를 보이고, 무기성분은 정수장 유입수 주변의 토양성분에 따라 SiO_2 와 Al_2O_3 의 비율과 기타 무기성분에 큰 차이가 있다고 보고되었다[1]. Inductively Coupled Plasma spectrometry를 이용하여 중금속 및 유독물 용출여부를 확인한 결과 Table 3과 같이 검출이 안되거나 기준치 이하를 나타냄으로써 다량의 유독 성분을 포함한 하수슬러지에 비해 재활용상 안전성이 매우 높다고 할 수 있다.

Fig. 2는 시료의 열적 물성을 분석한 결과인데 폐놀수지의 경우 700°C 까지 약 40%의 무게감소를 나타내었는데 이는 유기물의 열분해에 의한 탄화 및 활성화가 활발하게 일어나는 온도 영역임을 의미한다[7]. 이에 따라 본 연구에서는 기공 활성화에 의해 혼합물에 흡착기능성을 부여받은 물론 제조공정의 경제성을 확보하기 위하여 최저 활성화온도 700°C 에서 복합흡착제를 제조하였다. 또한 슬러지를 공기중에서 800°C 이상 열처리하면 시료가 백색으로 변화되면서 고유의 흡착특성을 잃어버리는 현상이 관측되었다. 700°C 에서 제조된 복합흡착제(열처리슬러지(TS): 폐놀수지=1:3)는 700°C 이하 뿐만 아니라 그 이상에서도 무게감소가 거의 없음을 보여주고 있다. 공기중에서 수분을 건조한 슬러지는 700°C 까지는 35%의 무게감소를 보이거나 이후 미연소된 유기물의 탄화에 의해 약간의 질량감소를 나타내었다. 반면 공기중 700°C 에서 유기물이 완전 연소된 황색 열처리슬러지(TS)는 200°C 까지 결합수가 모두 증발하여 5%의 무게감소가 있었으나 이상의 온도에서는 무게감소가 거의 일어나지 않았다.

Table 1. Mixing Ratios of Sludge & Phenolic Resin

Constituent Mixing Ratio	Phenolic Resin	Ethanol	Sludge
P : TS=1 : 1	35.9	50 ml	35.9
P : TS=1 : 2	35.9	60 ml	71.8
P : TS=1 : 3	25	60 ml	75

P: Phenolic resin

TS: Treated Sludge at 700°C for 2 h in air

Table 2. Composition Analysis of Waboo Water Plant Sludges

Analysis Content	Composition (%)	Analysis Content	Composition (%)
Ig. Loss	40.7	MgO	0.49
SiO_2	21.1	MnO	0.08
Al_2O_3	32.4	Na_2O	0.25
CaO	0.61	P_2O_5	1.12
Fe_2O_3	2.24	TiO_2	0.18
K_2O	0.72	N	1.68

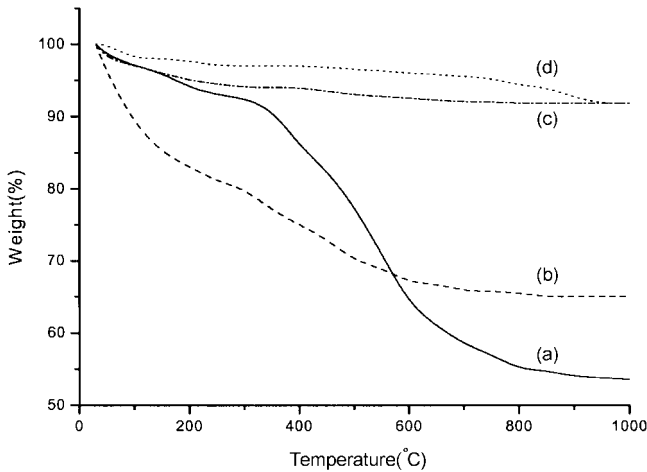
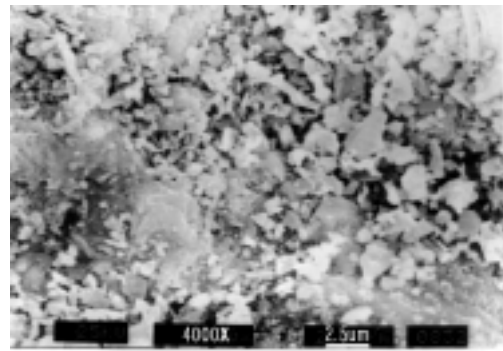


Fig. 2. TGA curves of (a) phenolic resin, (b) dried sludge in air, (c) treated sludge(TS) at 700°C for 2 h in Air and (d) activated composite adsorbent prepared at 700°C in N₂.

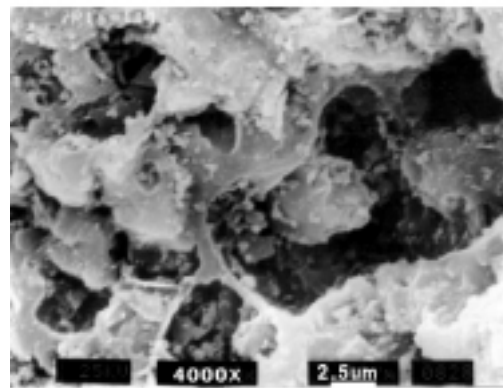
Fig. 3은 각종 시료의 표면특징과 형상을 관찰하기 위한 전자현미경 사진이다. 황색 열처리슬러지(TS)는 공기중 700°C에서 열처리한 다음 분쇄하였기 때문에 유기물이 완전 연소되고 거칠고 각진 형상을 보여주고 있다. 열처리슬러지(TS)와 페놀수지를 다른 비율로 혼합시켜 700°C 질소 분위기에서 활성화시킨 복합흡착제는 슬러지 분말이 활성탄소 기질 내에 비교적 균일하게 분산되어 있음을 보여주고 있다. 특히 micron크기의 거대기공은 페놀수지 열분해시 형성된 것으로 발포성 결합재로서 역할하고 있음을 증명한다.

흡착제의 흡착능은 기공 특성과 밀접한 연관성을 가지므로 기공의 크기, 비표면적을 알기 위해 BET측정을 하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 열처리슬러지(TS) 자체는 158 m²/g의 비표면적을 나타내었고, 페놀수지와 혼합하여 제조한 복합흡착제는 약 131~175 m²/g의 비표면적을 나타내어 발포화에 따른 표면적의 증가가 크게 일어나지 못하였다. 그리고 열처리슬러지(TS)의 혼합비가 증가할수록 175 m²/g에서 131 m²/g로 비표면적이 감소하였으며 기공크기는 37.6Å에서 57.2Å로 증가하였다. 비표면적과 기공특성은 전구체의 종류 및 활성화 공정에 따라 큰 차이를 보인다고 알려져 있으며 대체로 750-1000°C 사이에서 활성화시킨다[7]. 따라서 본 연구에서의 활성화온도 700°C는 BET법으로 측정이 어려운 16.2Å²(질소분자점유면적) 이하의 미세기공이 주로 형성되는 초기 활성화단계 일 것으로 사려 된다[8]. 상업용 활성탄소(CALGON. Co.)는 1000 m²/g 이상의 비표면적을 나타내며 일반적으로 비표면적과 흡착능은 상호 비례한다고 알려져 있으나, 최근에는 각종 재료의 표면과 흡착물질간 표면화학적 친화성이 흡착능에 더욱 중요하다고 보고되고 있다[4, 13].

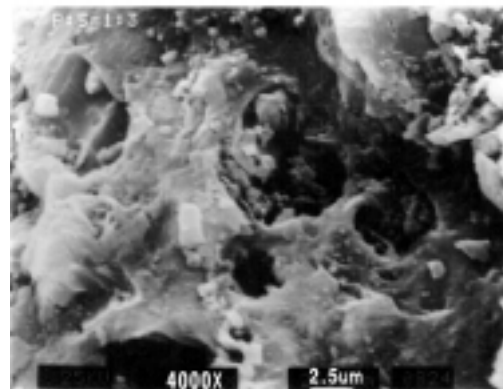
Table 5에서 나타낸 바와 같이, 각종 조건에서 제조된 시료의 TOC 흡착성능을 측정하였는데 열처리슬러지(TS)와 페놀수지를 혼합하여 700°C에서 활성화시킨 복합흡착제의 경우 최대 98%의 매우 우수한 제거율을 나타내었으며 제조 혼합비에 관계없이 대체로 95% 이상의 흡착 제거율을 보여주었다. 이는 TOC 흡착능이 가장 우수하다고 알려진 상업용 활성탄과 동일한 수준으로서 정수장슬러지의 재활용 가능성을 한층 높



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM micrograph of (a) treated sludge at 700°C in air, and composite adsorbents prepared at 700°C in N₂ by mixing in ratios of (b) P : TS=1 : 2, (c) P : TS=1 : 3.

여주는 결과이다.

또한 흡착제의 흡착효율을 비교하여 보면 사용한 복합흡착제의 양과 유기물 농도에 따라 의존성을 나타내었다. 흡착시료 1g당 최대 흡착효율은 89 × 10⁻⁴ mg/g이었으며, 7g의 흡착시료를 사용했을 때는 대체로 약 42 × 10⁻⁴ mg/g 흡착효율을 나타내었으며 이는 상업용 활성탄소와 동일한 수준을 보여주었다. 전반적으로 복합흡착제의 비표면적이 활성탄에 비해 매우 낮은데도 불구하고 TOC 흡착 제거능은 활성탄과 유사한 수준을 나타낸 원인에 대해서는 향후 추가연구가 필요하다고 본다. 그리고 본 연구에서 주목할 만한 것은 공기중 700°C에서 후처리된 황색 열처리슬러지(TS) 분말(150 µm)의 TOC 흡착 제거율이 약 97%로서 매우 우수하다는 사실이다. 이는 페

Table 4. BET Pore Characteristics of Composite Adsorbents

Sample	Surface Area (m ² /g)	Pore Size (Å)
P : TS=1 : 1	175	37.6
P : TS=1 : 2	151	46.9
P : TS=1 : 3	131	57.2
TS	158	93.3
Activated carbon	1010	23.1

Table 5. TOC Removal Efficiency of Composite Adsorbents

Concentration Adsorbent	Adsorbent Weight(g)	Adsorption Removal Ratio(%) (*mg/g)
P : TS=1 : 3	3	88.7 (*89.0 × 10 ⁻⁴)
	5	96.6 (*58.1 × 10 ⁻⁴)
	7	98.1 (*42.3 × 10 ⁻⁴)
P : TS=1 : 2	7	97.8 (*42.0 × 10 ⁻⁴)
P : TS=1 : 1	7	97.4 (*41.9 × 10 ⁻⁴)
TS	7	97.0 (*41.7 × 10 ⁻⁴)
Activated Carbon	7	98.0 (*42.0 × 10 ⁻⁴)

*, mg of Humic acid/g of Adsorbent

Table 6. NH₄⁺ Adsorption of Composite Adsorbents Prepared with P : TS=1 : 3 ratio

Adsorption Time (hour)	pH	Analysis concentration (ppm)	Removal Ratio (%) (*mg/g)
0	6.0	2.15	0
3	8.2	1.56	27 (*3.0 × 10 ⁻⁵)
4	8.2	1.47	32 (*3.4 × 10 ⁻⁵)
6	7.8	1.57	27 (*2.9 × 10 ⁻⁵)

*, mg of NH₄⁺ solution/g of adsorbent

놀수지와 혼합하여 활성화하는 추가공정이 없이 열처리슬러지 (TS) 분말자체만으로 활용가치가 있음을 보여주고 있다. 따라서 활용목적 및 공정에 따라 각종 형태의 성형체로 가공처리하여 사용할 수도 있을 뿐만 아니라 슬러지 분말형태로도 이용할 수도 있음을 의미한다.

Table 6은 폐놀수지와 열처리슬러지(TS)를 1 : 3으로 혼합하여 제조한 복합흡착제의 암모니아성 질소 흡착능을 표시하였다. 2.15 ppm의 암모니아성 질소 함유용액에 2g의 분말시료를 첨가하여 시험하였는데, 흡착교반 시간이 4시간째 일 때 최대 약 32%의 흡착 제거율을 나타냈다. 이후 약간의 탈착이 진행되어 6시간째일 때 27%로 감소되었다.

그리고 흡착시간에 따라 용액의 pH는 초기 6에서 8이상으로 점차 염기성화 되는 경향을 나타내었다. 보고에 의하면 암모니아성 질소의 흡착능은 용액의 pH와 밀접한 연관성을 가지는데 pH=4~8일 때 대체로 최대 흡착능을 나타낸다고 한다 [14]. 이에 반해 상업용 활성탄(Activated Carbon, CALGON. Co.)으로 동일한 조건하에서 흡착실험 하였을 때 pH=7.5에서 약 6%의 매우 낮은 흡착율을 나타내어 활성탄계 흡착제는 암모니아성 질소 흡착에는 적절하지 않음을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서 정수장 슬러지와 폐놀수지를 혼합하여 700°C 질소분위기에서 활성탄소계 복합흡착제를 제조하여 정수장 슬러지의 재활용을 위한 연구를 수행하였다.

폐놀수지와 정수장 슬러지를 1 : 3으로 혼합하여 활성화한 복합흡착제는 최대 98% 이상의 우수한 TOC 제거율과 32%의 암모니아성 질소 흡착제거율을 나타내었다. 특히 TOC 흡착능은 상업용 활성탄소와 동일한 수준일 뿐만 아니라, 700°C로 열처리한 황색의 슬러지분말 자체도 97%의 우수한 TOC 제거율을 나타내어 정수장 슬러지의 재활용 가능성이 매우 높았다. 또한 활용목적 및 공정에 따라 분말 혹은 각종 형태로 성형하여 사용가능 하다고 판단된다.

참고문헌

- [1] 김량, "정수장슬러지 성분 및 활용방안연구", 한국수자원공사, 대전, 1993, 73-297.
- [2] Kho, J. G.; Moon, Y. T.; Kim, D. P. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2000**, *11*(1), 1-6.
- [3] Daley, M. A.; Mangun, C. L.; Economy, J. "Low-Cost Activated Carbon Fiber Assemblies of Control of Contaminants from Air/Water", 89th Annual Meeting & Exhibition, Nashville Tennessee, 1996.
- [4] Foster, K. L.; Fuerman, R. G.; Economy, J.; Larson, S. M.; Rood, M. J. *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1068-1073.
- [5] Gardzilla, A.; Suren, J.; Belsue, M. "Carbon from Phenolic Resins: Carbon Yield and Volatile Compounds-Recent Studies", 92 Proceedings 5. International Carbon Conference Essen, 1992, 69-71.
- [6] Jeong, A. Y.; Choi, D. H.; Kim, D. P. *Korean Cer. Soc.* **1999**, *36*(7), 756-761.
- [7] 김용언, "활성탄흡착특성과 재생기술", 첨단환경기술, **1994**, *9*, 6-23.
- [8] 박영태, "활성탄 기초와 응용, 동화기술", 서울, 1997, 15-112.
- [9] Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S.; Eaton, A. D., "Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water", 20th Eds, 1988, 5-18.
- [10] Ayala, J.; Blanco, F.; Garcia, P.; Rodriguez, P.; Sancho, J. *Fuel* **1998**, *11*, 1147.
- [11] Banerjee, K.; Cheremisinoff, P. N.; Cheng, S. *Enviro. Sci. Technol.* **1995**, *29*, 2243.
- [12] Sujana, M. G.; Thakur, R. S.; Rao, S. B. *Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 94-101.
- [13] Daley, M. A.; Mangun, C. L.; Debarr, J. A.; Riha, S.; Lizzio A. A.; Donnals, G. L.; Economy, J. *Carbon* **1997**, *35*(3), 411-417.
- [14] 유승원, "Process Development for Simultaneous removal of Nitrogen and Phosphorus using Natural Zeolite", 삼성건설기술연구소, 1997, 28-33.