

Removal Efficiency of the Pollutants from Piggery Wastes with Activated Carbon Treated with Metal and Their Pilot Scale Design

Won-Chun Oh[▲], Chong-Sung Park¹, Jang-Soon Bae² and Young-Shin Ko³

Department of Advanced Materials & Science Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

¹Department of Environmental Engineering, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

²Department of Industrial Chemistry, Dankook University, Chungnam 330-714, Korea

³Division of Common Studies, Hanseo University, Chungnam 356-706, Korea

▲e-mail : wc_oh@hanseo.ac.kr

(Received June 5, 2006; Accepted September 4, 2006)

Abstract

The treatment of piggery wastes was carried out at pilot scale using a multilayered metal-activated carbon system followed by carbon bed filtration. The physicochemical properties were obtained from treated samples with aqueous solutions containing metallic ions such as Ag^+ , Cu^{2+} , Na^+ , K^+ and Mn^{2+} , which main observations are subjected to inspect surface properties, color removal properties by Uv/Vis and EDX. Multilayered metal-activated carbons were contacted with waste water to investigation of the simultaneous catalytic effect for the COD, BOD, T-N and T-P removal. The removal results for the piggery waste using multilayered metal-activated carbon bed was achieved the satisfactory removal performance under permitted values of Ministry of Environment of Korea. The high efficiency of the multilayered metal-activated carbon bed was determined by the performance of this material for trapping, catalytic effect and adsorption of organic solid particles.

Keywords : metal activated carbon, isotherm, SEM, COD, BOD, T-N, T-P

1. 서 론

1.1. 축산폐수 현황

우리나라 가축분뇨의 총 발생량은 연간 약 45,095천톤 정도로 이중 우분뇨가 60.3%, 돈분뇨는 32.6%, 계분이 약 8.15%를 차지하고 있다. 축종으로는 소, 돼지, 닭 순으로 분뇨 발생량이 높으나 현장에서는 분뇨의 특성상 양돈분뇨, 젓소분뇨가, 분보다는 노의 처리에 많은 애로를 겪고 있다. 1997년 우리나라에서 하루에 발생하는 축산 폐수량은 19만 9천톤으로서 이중 33.3%인 66,024톤이 규제미만 축산농가에서 발생하고 있어 이에 대한 특별한 관리가 요구되고 있다. 일본의 경우, 1996년까지 발생한 축산관계의 불만내용 중 수질오염관련내용이 전체의 40%를 차지하고 있으며 가축종류별로는 양돈이 40%, 낙농 30%, 양계가 약 20%, 육우가 약 10%를 차지하고 있다. 축산폐수는 질소농도가 매우 높아(BOD : N = 100 : 20~100 : 40) 호소의 부영양화에 큰 영향을 미치고 있다. 축산폐수의 악취성분으로서는 주로 암모니아, 황화수소, 휘발성지방산등으로 가축분뇨의 총발생량은 연간 약 45,095천톤 정도로 이중 우분뇨가 60.3%, 돈분뇨는 32.6%, 계분이 약 8.15%를 차지하고 있다. 축종으로는 소, 돼지, 닭 순으로 분뇨발생량이 높으나 현장에서는 분뇨의 특성상 양돈분뇨, 젓소분뇨가, 분보다는

노의 처리에 많은 애로를 겪고 있다. 1997년 우리나라에서 하루에 발생하는 축산폐수량은 19만 9천톤으로서 이중 33.3%인 66,024톤이 규제미만 축산농가에서 발생하고 있어 이에 대한 특별한 관리가 요구되고 있다.

1.2. 금속 활성탄의 특성

활성탄의 흡착 특성은 빠르고 많은 흡착용량, 높은 동공부피 및 큰 비표면적 등으로 인하여 공기나 수질의 오염원으로 부터 오염물질 제거에 매우 효율적인 기술을 제공하고 있다. 환경오염을 방지하거나 감소시키기 위하여 입상 활성탄의 사용은 용액계에서 페놀과 같은 저분자 오염물질의 낮은 농도를 제거하기 위하여 학술적 연구 뿐 만 아니라 수질오염 처리에서 가장 흥미 있는 분야로써 매력을 끌어왔다[1, 2]. 금속을 처리한 활성탄의 사용은 오염물질 제거에 특히 흥미 있는 주제로 대두 되고 있다[3, 4]. 촉매 혹은 촉매 지지체로써 탄소에 대하여 쓰여진 많은 논문들의 급격한 증가는 촉매분야에서 이들의 연구와 사용이 증가하고 있음을 반영하고 있는 것이다[4, 5]. 금속 활성탄의 제조 차원에서 보면, 특히 산소를 가지는 기능기의 존재는 상당한 흥미를 주고 있다. 활성탄의 내부 표면 혹은 동공 내에 산, 알칼리 금속 혹은 금속 염들과 같은 물질의 화학적 처리는 화학흡착 혹은 화학반응을 야기 시킨다. 선

행연구 결과에 의하면[6-8], 금속 처리된 활성탄의 제조방법과 그들에 대한 효율이 현저하게 나타났음을 제시한 바 있다. 일반적으로 입상 활성탄 처리과정에서 저분자량 오염물질의 제거는 높은 효율과 함께 오폐수 처리 분야에서 상당한 매력을 느끼고 있다[2]. 대표적인 예로 **Rozzi** 등은 염색 오폐수로부터 색도 제거의 최고의 방법으로 활성탄 흡착 방법을 선택하였다[9]. 환경 오염방지와 관련하여 주요한 현안 문제중에 하나로써 축산폐수의 처리와 그에 관한 처리 기법이다. 축산폐수는 고농도 유기물질의 가지기 때문에 많은 선행 연구자들은 이들을 처리하기 위하여 특별한 디자인을 고안해왔다[10, 11]. 최근에 축매물질로써 금속을 처리한 활성탄의 사용이 오염물질 처리법에 대한 새로운 시도로써 부상하고 있다[3, 4]. 몇 가지 연구 성과에 의하면, 금속처리된 활성탄 베드를 사용한 시스템은 농업용 오폐수나 산업용 오폐수에서 성공적인 사례가 발표되고 있다[11]. 선행연구결과에 의하면, 연구자들은 전과정에서 축산오폐수의 처리과정에서 다층 금속 처리 활성탄의 장점을 설명하였다. 이들에 대한 실험적 결과를 유기물질의 제거 효율과 시스템 활용의 이점을 입증하여 나타내었다.

2. 실험방법

2.1. 시스템 설계

여러 가지 오폐수 처리 방법 중 고농도 축산 폐수를 처리하기에 적합한 방법으로 의문시되고 있으며 본 연구에서는 이에 적합한 방법으로 3 단계로 나누어 설계하고자 하였다.

① 1 단계처리 : 화학처리 단계로써, 본 연구에서는 침전제, 응집제 및 색도 제거제를 사용하여 응집, 침전 및 색도 제거가 동시에 이루어 침전이 가라앉도록 하는 방법이다. 침전제, 응집제 등이 여러 가지가 존재하기 때문에 본 시스템에 맞게 이들의 선택이 매우 중요하다. 이때 침전제에 의해 질소 화합물 및 인 화합물의 침전 효과가 기대된다.

② 2 단계처리 : 본 단계에서는 기존에 사용하는 톱밥을 주로 사용하되 기존 방법과의 차이점은 30% 이하의 활성탄을 사용하는 것이 기본으로 되어 있다. 활성탄에 의한 질소화합물의 제거효과가 나타날 것으로 예상된다.

③ 3 단계처리 : 본 연구의 핵심단계로서 여러 가지 형태의 활성탄을 사용하여 최종적으로 T-N 및 T-P를 제거 할 수 있는 단계라 할 수 있다.

이들 단계를 연속적으로 오폐수를 처리하여 기존의 방법과

는 달리 많은 양에 오폐수를 단시간에 처리할 수 있는 장점을 가지고 있으며, 본 연구실에서 이미 개발한 색도 제거제를 사용하므로써 축산분뇨의 고유의 갈황색을 제거할 수 있는 것이 특징이라 할 수 있다. 뿐 만 아니라 이들 단계로 처리한 오폐수는 생물학적 산소 요구량 및 화학적 산소 요구량이 방류 허용의 기준치 이하로 나타나기 때문에 방류가 가능한 장점을 가지고 있다.

2.2. 원료의 특성 및 금속 활성탄의 제조

시작하는 원료로서 사용된 활성탄소는 과립형태로 야자나무 열매껍질로 만들어진 야자각 활성탄으로 하였다. 탄화된 야자나무열매 껍질은 500°C에서 첫 번째 가열을 탄화한 후, 750°C에서 수증기로 활성화 시켰다. 금속 처리 활성탄 제조를 위하여, 처리는 NaOH, CuSO₄, KMnO₄와 AgNO₃이 **Duksan Chemical Co.** (99+ %, ACS reagent)로부터 얻어졌다. 금속 처리를 위하여, 활성탄소의 500 g을 0.01 M 금속 염이 용융된 수용액 1 리터에 담가 놓았다. 그리고 실온에서 12 h를 시간 동안 저어 주었다. 그리고 나서, 금속처리된 축매활성탄은 상등액을 제거 후 105°C에 있는 건조기에서 완전하게 건조하였다. 폐수에 특성을 알기 위해, 둔분장에서 채취한 축산폐수를 근거로 하여 연구를 수행하였다. 이들의 화학적인 산소 요구(COD)와 생물학 산소요구량(BOD)는 그 돼지 사육장 농장으로부터 5000 mg/L에 접근하는 수준을 준하는 원료를 사용하였다. 그 축산폐수에 대한 분석적인 결과는 Table 1에 나타내었다. 1차 처리에 의해 COD 및 BOD에 수준은 주요한 물리·화학적 처리(coagulation)에 의해 1000~1500 mg/L 아래에서 떨어뜨려질 수 있었다. 1500 mg/L 이하의 오폐수는 금속 활성탄의 축매 활성을 파악하기 위한 특성화에 사용되었다. 사용된 금속 처리 활성탄에 명명은 Table 2 및 3에 정리하여 나타내었다.

2.3. 질소 흡착 등은 곡선의 측정

77 K에서 ASAP 2010 (Micrometrics)을 사용하여 측정되었다. 그 실험의 앞에, 그 시료는 10⁻⁵ torr의 진공 하에서 473 K의 온도에서 탈기과정을 거쳐서 시험하였다. 흡착등온 곡선은 비표면 영역과 동공부피분포곡선을 계산하는 데 이용되었다. 활성탄소에서의 금속원소의 원소 분석을 위해 EDX를 사용하였다. 환경의 저해제 분석 중의 하나로서, UV/VIS 분광 광도계(Genspec III(Hitachi), Japan)는 금속 활성탄소의 축매 효율

Table 1. The Analytical Results for the Primitive Piggery Waste

Step	CDO (mg/L)	BOD (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)
Original Waste	Over 50,000	Over 50,000	Over 500	Over 150
After primary treatment (coagulation)	1,000	1,500	200	50
Ultimate*	Under 50	Under 350	Under 20	Under 5

*Permitted values of Ministry of Environment of Korea

Table 2. The Trial Examples of Metal/Activated Carbon layered and Nomenclature

Sample	Nomenclature	Sample	Nomenclature
Non treated Activated Carbon	A1	Saw Dust/Na-AC	D2
Saw Dust	B1	Saw Dust/KMn-AC	D3
Mixtures of Saw Dust and Cu-AC(2:1)	B2	Saw Dust/Cu-AC/Ag-AC	E1
Na-AC	C1	Saw Dust/Na-AC/Ag-AC	E2
KMn-AC	C2	Saw Dust/KMn-AC/Ag-AC	E3
Cu-AC	C3	Saw Dust/Cu-AC/Na-AC/Ag-AC	F1
Ag-AC	C4	Saw Dust/Cu-AC/KMn-AC/Ag-AC	F2
Saw Dust/Ag-AC	D1	Saw Dust/Cu-AC/Na-AC/KMn-AC/Ag-AC	G1

Table 3. Nomenclatures of activated carbon treated with potassium salts

Sample	Nomenclature
0.01 M KCl + Activated Carbon	K1
0.01 M KNO ₃ + Activated Carbon	K2
0.01 M KMnO ₄ + Activated Carbon	K3
0.01 M K ₂ S ₂ O ₈ + Activated Carbon	K4
0.01 M K ₂ CO ₃ + Activated Carbon	K5
0.01 M KOH + Activated Carbon	K6

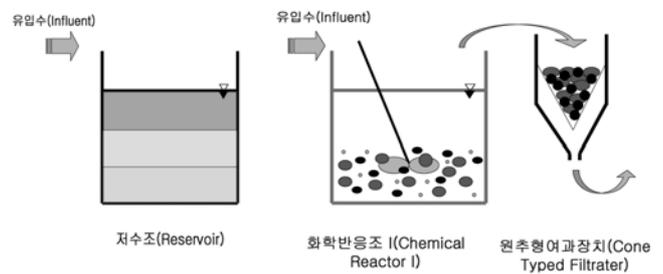


Fig. 1. Schematic diagram of primary stage.

을 입증하는데 이용되었다.

2.4. Pilot Scale 실험방법

다층 금속 처리된 활성탄소 컬럼의 특성 연구를 위하여 사용된 장치는 이전 연구자에 의하여 설명되어진바 있다[9]. 1차 처리과정을 거쳐서 BOD와 COD가 1,000~1,500 mg/L 이하로 낮추어진 유출수는 PE(Polyethylene)를 기초로 한 200L 탱크에 저장하였다. 유출수의 순환을 위하여 10 mL·min⁻¹의 유속으로 공급하여 주었다. 금속 처리된 활성탄 층은 50 mm 직경의 PVC 관을 사용하여 채워서 만들었으며 입구와 출구 노즐을 각각 설치하였다. 금속처리 활성탄 층은 각기 서로 다른 층으로 구성하여 설치하였다. 이들에 실험적인 예를 Table 1에 나

타내었다. 컬럼에 높이는 500 mm로 하였고, 채워진 금속처리 활성탄은 2 mm 정도의 크기에 각각 300 g의 금속처리 활성탄의 질량으로 채워서 사용하였다. 처리과정에 대한 흐름도는 Fig. 4에 나타내었다.

2.5. COD, BOD, T-N, T-P의 측정

총질소량의 측정은 비교적 분해되기 쉬운 유기물을 함유하고 있거나 자외부에서 흡광도를 나타내는 브롬이온이나 크롬을 함유하지 않는 시료에 적용된다. 정량범위는 0.005~0.05 mg N이며 표준편차는 10~30%이다. 전처리 한 시료의 상등액을 취하여 유리섬유 여지(GF/C)로 여과하고 처음 여액 5~10 ml는 버린 다음 여액 25 ml를 정확히 취하여 50 ml 비이커에 옮

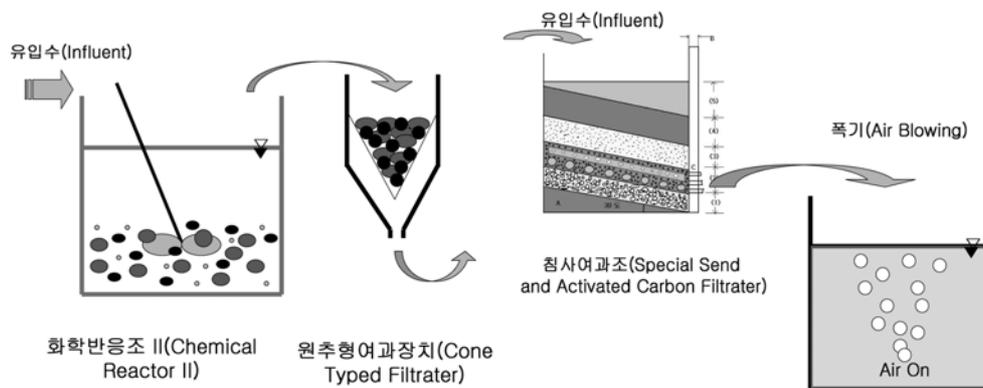


Fig. 2. Schematic diagram of secondary stage.

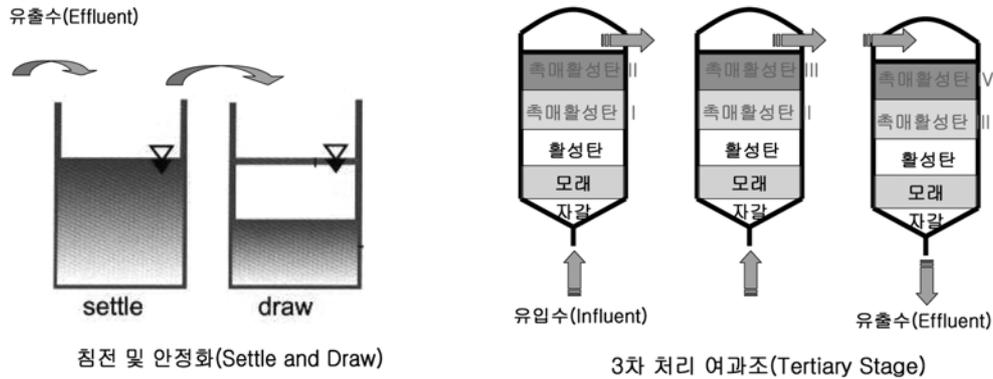


Fig. 3. Schematic diagram of tertiary stage.

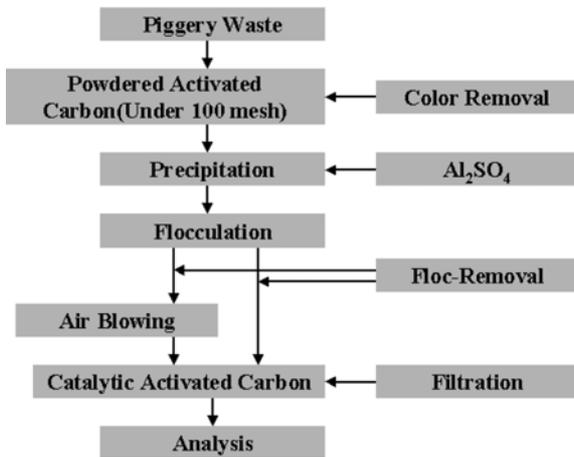


Fig. 4. The procedure for characterization from piggery waste.

긴다. 여기에 염산 5 ml를 넣어 pH 2~3으로 하고 이용액의 일부를 증장 100 mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 한다. 따로 물 50 ml를 취하여 시료의 전처리 시험방법에 따라 시험하고 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 220 nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 질소의 양을 구한다.

총인량의 측정은 시료중의 유기물을 산화 분해하여 모든 인 화합물을 인산염(PO₄) 형태로 변화시킨 다음 인산염을 아스코르빈산환원 흡광광도법으로 정량하여 총인의 농도를 구하는 방법이다. 정량범위는 0.001~0.025 mg P/ml이며, 표준편차는 10~2%이다. 전처리한 시료의 상등액 25 ml를 취하여 마개있는 시험관에 넣고 몰리브덴산암모늄아스코르빈산 혼액 2 ml를 넣어 흔들어 섞은 다음 20~40 °C에서 15분간 방치한다. 이 용액의 일부를 증장 10 mm 흡수셀에 옮겨 검액으로 하고 따로 물 50 ml를 취하여 시료의 시험방법에 따라 시험하여 바탕시험액으로 한다. 바탕시험액을 대조액으로 하여 880 nm에서 검액의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 총인의 양을 구한다.

화학적 산소요구량은 시료를 황산산성으로 하여 과망간산칼륨 일정과량을 넣고 30분간 수욕상에서 가열반응 시킨 다음

과망간산칼륨량으로부터 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다. 둥근바닥 플라스크에 시료 적당량을 취하여 물을 넣어 전량을 100 ml로 취하였다. 여기에 황산(1+2)10 ml를 넣고 황산은 분말 약 1 g을 넣어 세계 흔들어 준 다음 수분간 방치한다. 그리고 0.025 N-과망간산칼륨액 10 ml를 정확히 넣고 둥근바닥플라스크에 냉각관을 붙이고 수욕의 수면을 시료의 수면보다 높게 하여 끓는 수욕중에서 30분간 가열한다. 냉각관의 끝을 통하여 물 소량을 사용하여 씻어준 다음 냉각관을 떼어 내고, 수산화나트륨용액(0.025 N) 10 ml를 정확하게 넣고 60~80 °C를 유지하면서 0.025 N-과망간산칼륨용액을 사용하여 액의 색이 옅은 홍색을 나타낼 때까지 적정한다. 따로 물 100 ml를 사용하여 같은 조건으로 바탕시험을 행한다.

생물학적 산소요구량은 시료를 20 °C에서 5일간 저장하여 두었을 때 시료중의 호기성 미생물의 증식과 호흡작용에 의하여 소비되는 용존산소의 양으로부터 측정하는 방법이다. 5일간 저장한 다음 산소의 소비량이 40~70% 범위의 희석검액을 선택하여 처음의 용존산소량과 5일간 배양한 다음 남아 있는 용존산소량의 차로부터 BOD를 계산한다. 다만 시료를 식중하여 BOD를 측정할 때는 실험에 사용한 식중액을 희석수로 단계적으로 희석하여 이하 위의 실험방법에 따라 실험하고 배양후의 산소 소비량이 40~70% 범위안에 있는 식중 희석수를 선택하여 배양전후의 용존산소량과 식중액 함유율을 구하고 시료의 BOD값을 보정한다. 이들에 상세한 내용은 문헌으로부터 찾아볼 수 있다.[12]

3. 결과 및 고찰

3.1. 다중 금속처리 활성탄

금속이온을 포함하는 수용액에서 처리된 야자계 활성탄에 대한 이전에 결과와 대조적으로, 초기 처리단계에서 수산화나트륨이나 과망간산 칼륨의 사용은 활성탄 표면특성을 잃은 범위에 걸쳐서 사용할 수 있도록 나타내었다. 금속 처리된 활성탄에 대한 흡착 등온곡선의 결과로부터 흡착 등온 곡선들은

Table 4. Results of Pore and Surface Analysis for Metal/Activated Carbon

Sample	S _{BET} (m ² /g)	Micropore Volume (cm ³ /g)	Average Pore Diameter (Å)	Micropore Area (m ² /g)
AC	1620	0.532	20.02	1243
Ag-AC	624.0	0.248	16.84	616.2
Cu-AC	1127	0.443	16.86	1108
KMn-AC	1087	0.428	16.72	1073
Na-AC	672.3	0.265	19.12	663.7

KMn-AC는 높은 흡착량을 나타내었으나, 나머지 Ag-AC, Cu-AC 및 Na-AC는 유사하게 낮은 흡착량을 나타내었다[13, 14]. Ag-AC, Cu-AC 및 Na-AC의 경우, 금속을 처리 하기 전에 형성된 거대동공, 중간동공 및 미세동공이 금속이온의 처리와 함께 동공을 채우거나 동공을 막으므로 인하여 미세동공 혹은 극미세동공으로 변화한 것으로 여겨진다. 그러나 이들 시료와 대조적으로 KMn-AC는 약한 동공채움과 동공막힘 현상으로 인하여 약간의 중간동공과 넓은 형태의 미세동공이 형성된 것으로 여겨진다. Table 4는 BET 비표면적, 미세동공부피 및 미세동공면적을 처리된 금속의 종류에 따라 비교하여 나타내었다. 금속 처리 활성탄 시료에 대한 비표면적은 1056~1168 m²/g의 범위에 분포하였다. KMn-AC의 비표면적 값은 Ag-AC, Cu-AC 및 Na-AC의 비표면적 값들에 비교하여 상대적으로 약간 높은 값을 나타내었다. 평균 동공직경은 16.63~17 Å의 범위에 존재하였으나 큰 차이를 나타내지는 않았다. 미세동공부피와 미세동공 면적의 경우도 큰 차이를 보이지 않았으나, KMn-AC의 경우 약간 높은 값을 나타내었다. 따라서 평균 기공의 물리적 특성은 유사하게 나타났으며, 이들에 흡착 능력은 표면 처리물질의 흡착능의 차이로 나타나는 것으로 여겨진다.

금속처리 활성탄에 대한 동공분포의 피크들은 네 종류 모두 다 중간동공의 분포와 함께 50 이하의 범위에서 나타내었다. 이러한 결과는 금속처리에 의하여 제조된 시료들이 매우 불균일한 동공분포를 가지고 있고, 협소한 미세동공을 가지고 있음을 나타내는 것이다.

최근 들어 축산 폐수로부터 색도의 제거는 가장 큰 관심사로 대두 되고 있다. 금속 활성탄을 사용하여 색도 제거 효율에 관한 연구를 실행하였으며, 이들 결과들을 Fig. 5에 나타내었다. UV/VIS 분광기를 사용하여 색소가 존재하는 경우 가시광선 영역에서 흡수대가 형성되는 특성이 나타났다. 색도제거 연구결과에 따르면 A1과 B1를 제외하고 만족할 만한 결과를 얻었다. 이들 결과로부터 톱밥은 색도제거에 그다지 도움이 되지 않는 것으로 여겨진다. 톱밥과 함께 다층으로 금속 처리 활성탄을 함께 사용하였을 경우 나머지 결과(C1~G1)에서 나타난 것처럼 매우 효율적으로 색도 제거효과가 나타났다. 다층으로 형성된 톱밥/금속-활성탄에 의해 걸러진 처리수는 금속 활성탄의 유기색소에 대한 촉매적 작용에 의하여 제거 효율이

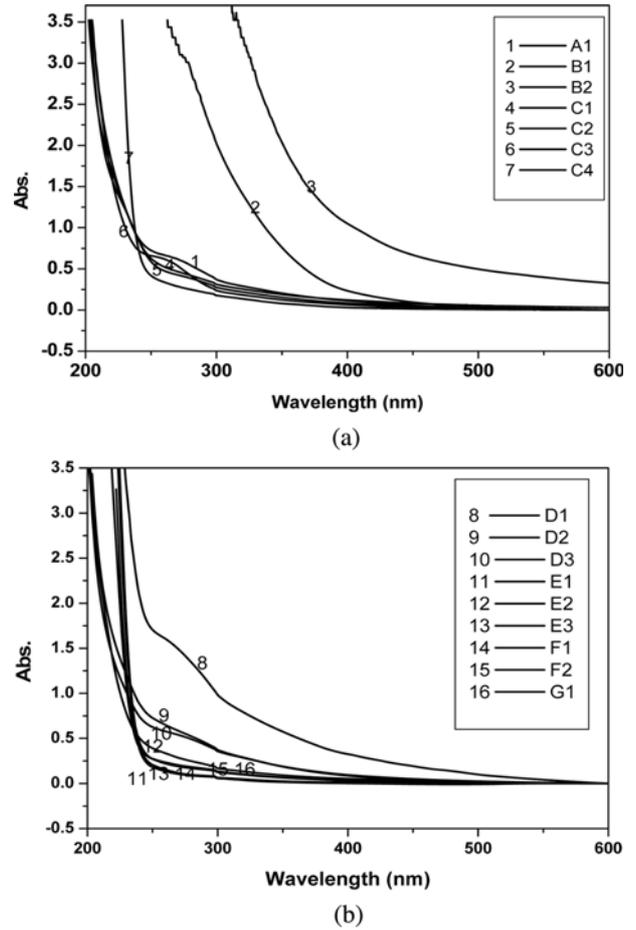


Fig. 5. Variation of UV/VIS spectra for wastewater purified with the activated carbons treated with metals; (a) A1~C4 and (b) D1~G1.

우수하게 나타난 것으로 여겨진다.

처리하지 않은 축산 폐수의 경우 COD와 BOD의 평균값은 약 50,000 mg/L에 해당한다. 이들은 1차 화학 처리과정(Fig. 6, 7)에 의해 COD와 BOD의 평균값이 약 1,500 mg/L 이하로 감소된다. 이들을 다층 금속처리 활성탄에 의해 연속적 과정에 의해 걸러내었을 경우, BOD 값은 약 5~300 mg/L의 범위 값을 나타내었다. 특히 C1과 F1은 매우 효율적으로 감소 효과를 나타내었다. 이들에 대한 결과 값들을 Fig. 6에 나타내었다. COD제거 효율 측정을 위하여 이들을 다층 금속처리 활성탄에 의해 연속적 과정에 의해 걸러내었을 경우, COD 값은 150~300 mg/L의 범위 값을 나타내었다. 특히 C1과 B1은 매우 효율적으로 감소 효과를 나타내었다. 1차 화학 처리과정에 의해 COD의 평균값이 약 1,500 mg/L 이하로 감소된 유출수를 72시간 공기 주입하여 폭기한 후에 이들의 값은 현저히 낮아졌다.

폭기 후에 얻어진 화학적 산소 요구량은 수 mg/L에서 약 25 mg/L의 사이에 분포하여 나타내었다. 이들에 대한 제거 효율을 Fig. 7에 나타내었다. 총질소량(T-N)과 암모니아성 질소량

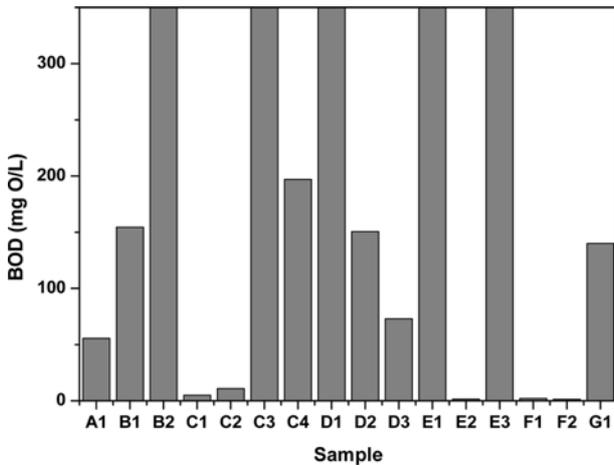


Fig. 6. Results of BOD removal effect by metal/activated carbon for the piggery waste.

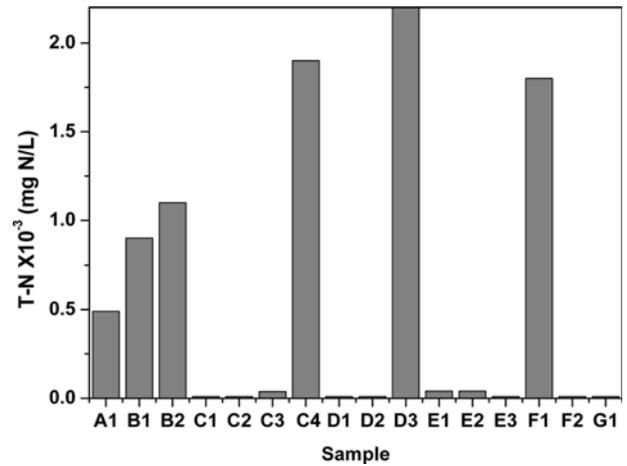


Fig. 8. Results of T-N removal effect by metal/activated carbon for the piggery waste.

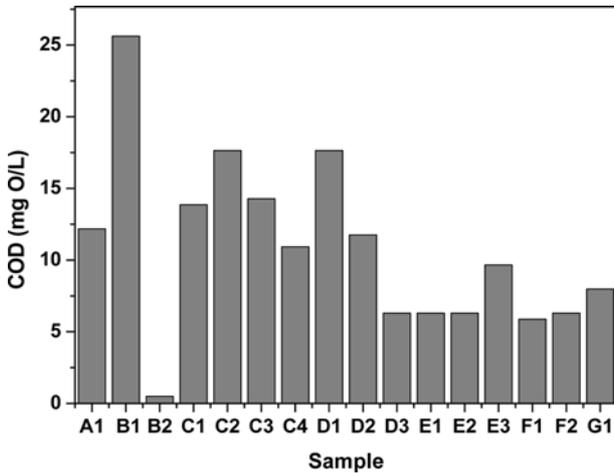


Fig. 7. Results of COD removal effect by metal/activated carbon for the piggery waste.

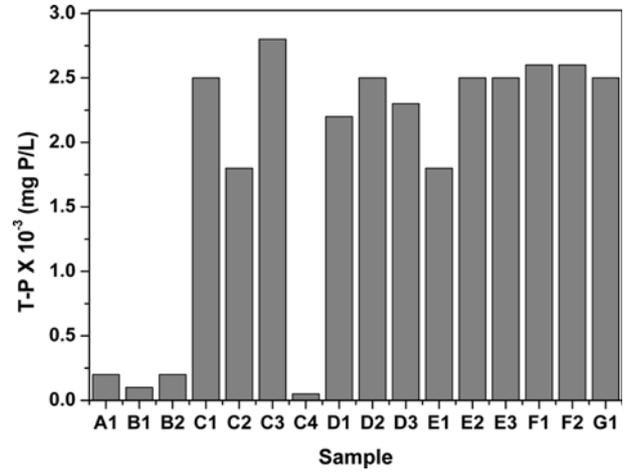


Fig. 9. Results of T-P removal effect by metal/activated carbon for the piggery waste.

(NH₄-N) 제거 효율에 대한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 총질소량은 약 15~68 mg/L의 범위에서 결과가 나타났으며, G1의 경우 매우 우수한 결과를 나타내었다. 반면에 암모니아성 질소량의 경우 2~9 mg/L의 범위로 상당히 낮은 값을 나타내었으며, 금속 처리 활성탄에 대하여 상당히 우수한 제거 효율을 나타내었다. 총인량(T-P)과 인산성 인(PO₃-P) 제거 효율에 대한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 총인량은 약 2~17mg/L의 범위에서 결과가 나타났으며, A1과 B1의 경우 매우 우수한 결과를 나타내었다. 반면에 인산성 인의 량 경우 0.2~2 mg/L의 범위로 상당히 낮은 값을 나타내었다.

3.2. 칼륨 처리 활성탄에 관한 연구

상기 결과로부터 칼륨염을 처리한 활성탄의 경우 전반적으로 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 여러 종류의 칼륨염 처

리한 활성탄만을 구성 하여 특성연구를 하였다. 칼륨처리된 활성탄 시료에 대한 질소흡착 등온곡선의 결과로부터 계산된 비표면적과 동공구조에 대한 결과값들은 Table 5에 나타내었다. 이들 시료에 대한 1148~1349 m²/g의 사이에 분포하였다. K1, K2과 K6의 비표면적은 K3, K4과 K5의 비표면적에 비해 비교적 크게 나타났다. 또한 평균동공의 직경은 16.95~17.48 Å에 분포하여 나타났다. 평균동공의 직경은 대부분 시료에 대하여 거의 일정하게 존재하였다.

상기 결과로부터 H-J 방법으로 동공분포를 계산한 결과, 칼륨 처리된 활성탄 시료의 동공분포는 1의 표준 오차를 가지고 9의 동공 크기의 주요 피크를 형성하여 나타났다. 이들 결과는 칼륨 처리된 활성탄 시료들은 상당히 균일한 미세동공구조를 가지며, 또한 협소한 미세동공을 가진다는 것은 간접적으로 나타내고 있다. 이러한 동공 구조는 저분자 유기물 흡착에 매우 효율적일 것으로 예상된다. 미세동공부피와 미세동공 비

Table 5. Comparison of physical parameters of activated carbon treated with potassium

Sample	Parameter			
	S_{BET} (m ² /g)	Micropore Volume (cm ³ /g)	External Surface Area (m ² /g)	Average Pore Diameter (Å)
K1	1295	0.566	24.03	17.48
K2	1299	0.518	26.13	17.41
K3	1214	0.517	27.73	17.03
K4	1148	0.452	19.35	16.95
K5	1195	0.467	23.71	17.02
K6	1349	0.537	24.21	17.26

표면적의 결과값과 비교하여, 이들 시료들은 넓은 미세공공 구조에 그다지 중대한 영향을 미치지 않은 것으로 예상된다.

칼륨염 처리된 활성탄은 이들에 성상과 원소 분석을 위하여 EDX에 의하여 특성화하여 졌다. 칼륨염이 활성탄 표면에 균일하게 분포하고 있음을 나타내고 있다. 뿐 만 아니라, 일부의 동공구조가 변조되었음을 나타내고 있다. 또한 큰 표면적에 칼륨의 균일한 분포는 오염물질제거에 대한 촉매효과를 배가 시킬 것으로 예상된다. 이러한 양상은 오염물질에 대한 촉매활성과 흡착용량에 영향을 주어 오염물질 제거에 강력한 영향을 줄 것이다. 게다가, 칼륨이온 처리 후에 동공이 협소하게 변화한다면, 제거에 대한 촉매효율은 액체/K-활성탄 반응하는 동안 상당히 효율적으로 나타날 것으로 예상된다. 촉매활성탄에 칼륨의 양을 분석하기 위하여 EDX분석을 하였다. EDX에 대한 결과를 Table 6에 나타내었다. 이들 결과에 의하면 C가 가장 많이 존재하는 것으로 나타났고, 그 다음 K의 존재를 확인할 수 있다. 한편 Au의 존재량이 상당히 나타나고 있으나 이것은 분석을 위하여 시료의 전처리 과정에 나타난 것으로 여겨진다.

처리되지 않은 원수 오폐수의 초기 COD와 BOD의 평균값은 50,000 mg/L 이상의 값을 사용하였다. 원수에 대한 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 칼륨 처리 활성탄을 통하여 거른 후 오폐수의 평균 COD는 250~280 mg/L 사이에 분포하였다. 그러나, 이들 값들은 폭기 72시간 후에 160 mg/L 이하로 떨어졌다. 칼륨 처리된 활성탄의 촉매 효과에 대한 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 대부분의 시료들은 72시간 폭기 후에 60에서 160 mg/L 사이에 분포하였다. 특히 K3의 결과값은 우수한

Table 6. EDX Elemental Micro-Analysis of K-ACs

Spectrum Label (Samples)	Matching Elements	Different Elements
K1	C, O, K, Au	
K2	C, K, Au	
K3	C, O, K, Au	Si, Mn, Cu
K4	C, O, K, Au	
K5	C, O, K, Au	
K6	C, O, K, Au	Na, Si

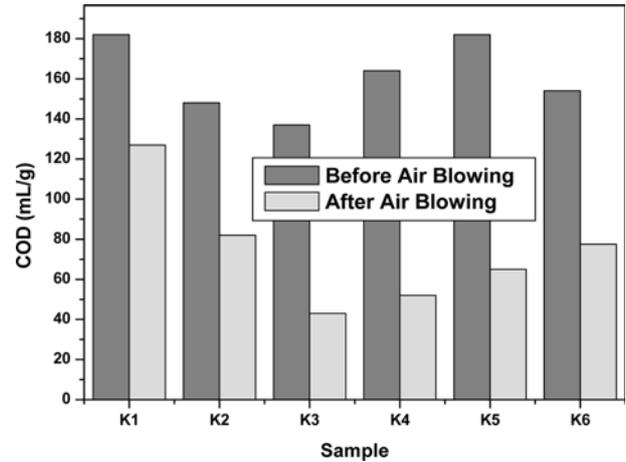


Fig. 10. Results of COD removal efficiencies by K-activated carbons for the piggery waste.

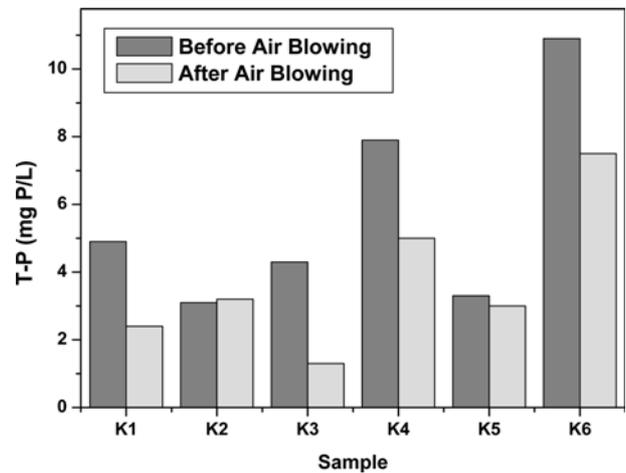


Fig. 11. T-P removal efficiencies by K-activated carbons from the piggery waste.

특성을 나타내었다. 이들 활성탄을 사용하여 처리한 시료에 대한 T-P 결과값을 Fig. 11에 나타내었다. 이들 결과에 따르면, 칼륨 처리한 활성탄에 의하여 제거된 T-P는 모든 경우에 상당히 우수하게 나타났다. 원수에 대한 T-P 값은 150 mg/L 이상의 것을 사용하였다(Table 1). 반면에 칼륨 처리한 활성탄에 의하여 통과된 원수는 폭기전에, 3에서 11 mg/L 사이에 분포하여 나타났다. 그러나 이들 값은 72시간 폭기 후에 1.5에서 7.5 mg/L 사이에 분포하였다. 원수의 T-N의 평균 농도는 500 mg/L 이상 이었다(Table 13). 반면에 칼륨 처리한 활성탄에 의하여 걸러진 오폐수는 평균 22.8 mg/L의 값을 나타내었으며, 그 범위는 폭기전에 18에서 32 mg/L의 범위에 존재하였다. 그러나 이들 값은 폭기 후에 3.2에서 9.5 mg/L의 범위로 확연히 감소 하였다. 축산 폐수에 대한 T-N 제거 효율에 대한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 이들 값들은 최종 방류수의 기준치 이하로 상당히 우수한 결과값을 나타내었다. T-N 제거 결과와 부가적으로, NH₄-N의 제거 효율은 Fig. 13에 나타내었다. 이

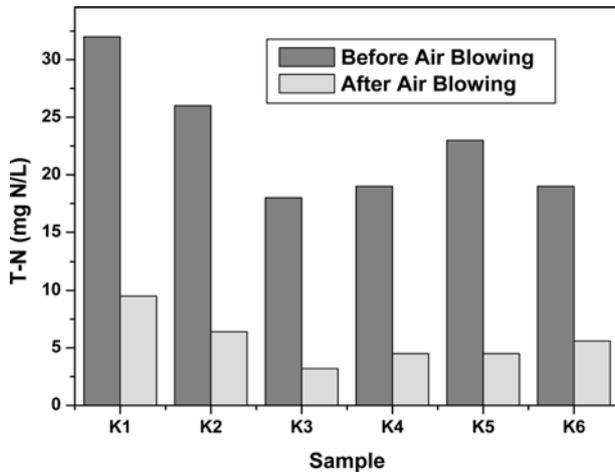


Fig. 12. Results of T-N removal effect by K-activated carbon for the piggery waste.

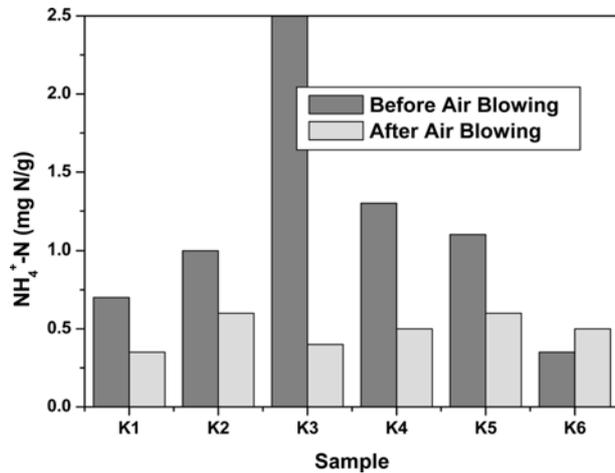


Fig. 13. NH₄-N removal efficiencies by K-activated carbons from the piggery waste.

들 결과로부터 질소를 포함하는 화합물의 제거 메커니즘의 촉매적 가능성은 탄소 표면에 칼륨의 형성에 의해서 효율적으로 이루어진 것으로 여겨진다. 이들에 메커니즘은 탄소-촉매의 차원에서 논의 되어지고 있다[3].

4. 결 론

금속이 처리된 다층 활성탄을 사용하여 축산 분뇨처리에 관한 연구를 파이롯트 스케일로 수행하였다. Ag⁺, Cu²⁺, Na⁺, K⁺ 및 Mn²⁺과 같은 금속이온을 포함하는 수용액에서 처리한 활성탄 시료들로부터 얻어진 물리화학적 특성을 주로 연구하였다. 금속 처리 활성탄 시료에 대한 비표면적은 1056~1168 m²/g의 범위에 분포하였으며, 협소한 극미세 동공을 가지는 것으

로 나타났다. 이들 금속 활성탄의 동공 구조와 처리된 금속은 화학적 생물학적으로 오염된 오염수의 제거에 상당한 영향을 주었다. COD, BOD, T-N과 T-P의 제거에 대한 연속적인 촉매 효과를 연구하기 위하여, 다층 금속처리 활성탄에 접촉시켜 걸러내었다. 본 연구에서 C1과 G1의 시료와 같이 다층 금속 처리된 활성탄의 효율은 유기오염물질의 흡착 및 트랩핑, 촉매적 효과의 우수한 결과로 나타났다. 이들 결과중 칼륨처리 활성탄의 경우 우수한 특성을 나타내었으며, 여러가지 형태의 칼륨 처리된 활성탄의 베드만을 구성하여 사용한 오페수를 처리한 결과, COD, BOD, T-N과 T-P제거 효율이 우수하게 나타났다. 칼륨 처리한 활성탄은 흡착등온곡선과 동공분포, 표면특성이 분석되고 특성화 되었다. 칼륨 처리한 활성탄은 COD, T-N, T-P 등을 효율적으로 제거하였으며, 이들 결과로부터 질소를 포함하는 화합물의 제거 메커니즘의 촉매적 가능성은 탄소 표면에 칼륨의 형성에 의해서 효율적으로 이루어진 것으로 판단된다.

References

- [1] Polaert, I.; Wilhelm, A. M.; Delmas, H. *Chemical Engineering Science* **2002**, *57*, 1585.
- [2] McKay, G.; Bino, M. J. *Water, Air Soil Pollut.* **1990**, *51*, 33.
- [3] Marsh, H.; Hientz, E.; Rodriguez-Reinoso, E. F. Introduction to Carbon Technologies, University of Alicante, Alicante in Spain, p34, **1997**.
- [4] Akysolu, A. E.; Madalena, M.; Freitas, A.; Figueiredo, J. L. *Applied Catalysis A: General* **2000**, *192*, 29.
- [5] Hoskins, J. S.; Karanfil, T.; Serkiz, S. M. *Carbon* **2002**, *36*, 784.
- [6] Oh, W. C. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2002**, *13*, 434.
- [7] Oh, W. C.; Bae, J. S. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2003**, *14*, 29.
- [8] Oh, W. C. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2003**, *9*, 117.
- [9] Rozzi, G.; Malpei, L.; Bonomo, L. *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 9-16.
- [10] Taiganides, E. P. Animal wastes, London, UK, Elsevier, p 53, **1977**.
- [11] Oh, W. C.; Lee, H. J.; Bae, J. S. 30th annual meeting-Proceeding of carbon material conference, Carbon society of Japan, pp. 198-199, **2003**.
- [12] Choi, K. C.; Gyoum, O. A.; Kim, Y. D.; Kim, Y. H.; Lee, U. S.; Lee, Z. Y.; Chon, S. J.; Chung, S. K. Anotation for Standard Methods of Water Quality, Donghwa Technology Publishing Co., 187-297, **2002**.
- [13] Oh, W. C.; Lee, H. J.; Bae, J. S. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **2004**, *15*, 4.
- [14] Oh, W. C.; Lee, H. J.; Bae, J. S. *Environ. Eng. Res.* **2004**, *9*, 5.