



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시, 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리, 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지, 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학석사 학위논문

도시하수 슬러지를 이용한
수처리용 활성탄 제조



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

산업대학원 지구환경과학과

박 경 호

이학석사 학위논문

도시 하수슬러지를 이용한
수처리용 활성탄 제조

지도교수 옥 곤

이 논문을 이학석사 학위논문으로 제출함



2008년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

산업대학원 지구환경과학과

박 경 호

박경호의 이학석사 학위논문을 인준함.

2008년 2월 일



주 심 이학박사 김 영 섭 ①인

위 원 공학박사 정 용 현 ①인

위 원 공학박사 옥 곤 ①인

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	1
1. 서 론	1
1.1. 연구배경 및 목적	1
1.2. 이론적 고찰	4
1.2.1. 도시하수 처리	4
1.2.2. 슬러지 처리방법	10
1.2.3. 활성탄의 종류와 특성	16
1.2.4. 활성탄의 성능 시험방법	19
2. 재료 및 실험방법	21
2.1. 재료 및 시약	21
2.2. 탄화슬러지 제조방법	23
2.3. 성분시험	23
2.4. 유기물흡착능력 평가	24
2.4.1. 요오드 흡착력(Iodine Number)	24
2.5 용출시험	26
2.6. 미세구조 관찰	28
2.7. 중금속 흡착능	29

3. 결과 및 고찰	30
3.1. 유기물 흡착 능력 평가	30
3.2. 슬러지 성분, 탄화처리 전·후 물성변화 및 용출시험결과	36
3.2.1. 성분 및 물성변화	36
3.2.2. 용출시험 결과	40
3.3. 미세구조 관찰	42
3.4. 중금속 흡착능	44
4. 결론	47
참고문헌	49
감사의 글	51

List of Tables

Table 1. Reduction rate of sludge at each treatment process	15
Table 2. Sludge treatment and/or disposal process	16
Table 3. Comparison of sludge treatment process	17
Table 4. Components Standards for Activated carbon	22
Table 5. Korean standard of extraction test for waste matters	29
Table 6. Methods of analysis and equipment for extraction test	29
Table 7. Iodine Adsorptivity on Carbonization Time/Temperature	33
Table 8. Decolorization Force of Methyleneblue on CarbonizationTime/ Temperature	36
Table 9. Composition of other Raw Materials and Dried Sludge	40
Table 10. Characteristics of Carbonized Sludge(700℃, for 30min)	41
Table 11. Results of Leaching Test for Carbonized Sludge(700℃, for 30min)	43

List of Figures

Fig. 1. The emission system of domestic and industrial wastewater in Korea	7
Fig. 2. General municipal sewage treatment system	9
Fig. 3. Schematic diagram of municipal wastewater treatment plant ..	24
Fig. 4. Schematic diagram of sewage sludge treatment	24
Fig. 5. Iodine Adsorptivity on Carbonization Time/Temperature	34
Fig. 6. Decolorization Force of Methyleneblue on Carbonization	37
Fig. 7. SEM of Dried and Carbonized Sludge(700℃, for 30min)	45
Fig. 8. Effect of Agitation Time on Pb and Cu Removal Efficiencies ..	48

Manufacturing of Activated Carbon for Water Treatment using Sewage Sludge

Kyeong Ho Park

Department of Earth Environmental Engineering,
Industrial Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Carbonization of sewage sludge was estimated by several factors such as activation time and activation temperature in this study. Also, the characteristics of the product was investigated to apply for the treatment of water as activated carbon.

The property of activated carbon such as Iodine number and Methylene Blue was not sufficient for commercialized product, but the adsorption capacity was available for the organics. The optimum carbonization of sewage sludge was achieved at 700°C for 30 min in the nitrogen atmosphere. Carbonized sludge had 76.8% of ash content and fixed carbon was taken 98.7% of non-ash content. So, it is needed to remove the inorganic constituent to use for the treatment of sewage.

Inorganic matter elements, Cd concentration was existed 78.5% of the initial value in the carbonized product, while Hg was not detected. The other heavy metals like Pb, Cu, As, and Cr were not vaporized into the

atmosphere and were still existed in the product. The leaching test for carbonized sludge showed below the level of Korean Standard for the Hazardous Waste for heavy metals.

According to the results of SEM analysis, sufficient micropore was apparently developed as much as being able to use as bio-carrier of activated sludge process for sewage. In addition, heavy metals can be effectively by the adsorption of carbonized sludge of which equilibrium was achieved within 1hr.

Key words : sewage sludge, activated carbon, adsorption capacity, heavy metal, leaching test, adsorption equilibrium



1. 서 론

1.1. 연구배경 및 목적

환경보전과 관련된 많은 의제들이 있지만, 대표적인 것으로서 1992년 브라질 리우에서 개최된 UN 환경개발회의는 환경적으로 건전하고 지속가능한 개발과 자원순환형사회의 실현을 제창하였으며, 이를 받아들이기 위해 국가적으로 지속가능발전위원회를 설치하였고 21세기 지구환경보전을 위한 행동강령인 “지방의제 21”을 채택하여 지역 공동체의 실현을 위한 운동이 가속화되고 있는 실정이다.(환경부.,2004; 경상남도.,2005) 이러한 환경운동의 일환으로 하수도 보급률의 상승과 더불어 슬러지의 발생량도 증가하여 2003년 현재 유기성 하수처리오니는 일일 5,981톤이 발생되고, 무기성 하수처리오니는 일일 302톤 발생하고 있다.(환경부.,2003) 또한 폐기물관리법의 개정으로 슬러지의 직매립이 금지되고, 2004년 현재 연간 157백만 톤이나 행해지던 해양배출이 런던협약으로 금지될 예정이다.(환경부.,2003) 이에 따라 도시하수처리장에서 발생하는 슬러지를 처리하기 위해서는 새로운 방법이 제시되어야 할 시점이다.

슬러지 처리에 있어서 최근의 경향은 다이옥신 등 2차 오염문제 및 순환형 사회로의 지향을 위해 소각처리보다는 퇴비화나 메탄발효에 의한 에너지 회수가 검토되고 있다. 하지만 퇴비화는 넓은 부지가 소요되므로 제한이 있고 메탄발효는 발효에 필요한 운전경비를 충분히 배려할 필요가 있어 순환형 사회를 구축하기에는 한계를 가지고 있다.

이러한 가운데 새로운 유효이용 기술로써 소각이나 용융처리와 같이 슬러지의 유기물 중 탄소분을 제거하는 것이 아닌 슬러지를 무산소 혹은 저산소 상태에서 탄화처리하는 기술이 제안되고 있다. 이 기술은 최종적으로 탄소분을 잔류시켜 탄소와 무기물이라는 새로운 조성을 가지는 탄화 슬

러지를 생성하여 토양개량제나 흡착제 및 고체 연료로 재이용하고자 하는 순환이용 기술이다.(照沼誠.,1999;森野節也.,1997)

특히 슬러지의 탄화처리는 소각에 비하여 배기 가스량이 적을 뿐만 아니라 건류과정에서 생성하는 가스가 열원으로 이용되기 때문에 에너지 절약형이다. 또한 탄화물의 성질이 목탄에 가깝기 때문에 소각회나 용융슬래그와는 또 다른 가능성을 가진다.

활성탄은 다양한 크기의 다공성 세공구조를 가진 탄소로서 오래 전부터 흡착제로써 뿐만 아니라 탈취, 탈색 및 촉매 등으로 널리 이용되고 있으며, 혼합물의 분리 및 정제에도 이용되는 등 그 수요가 날로 증가하고 있다.(한국건설기술연구원.,1994)

최근에는 생체내의 이용, 지저·해저 및 우주개발과 여러 가지 공해방지에서 토양 오염물질 제거, 배연탈황, 용제 회수 등에 이용되고 있으며, 수질처리에 있어서 여러 방면으로 활용되고 있다.(한국공업시험원.1989)

이러한 활성탄의 다양한 활용을 위해 활성탄으로서의 탄화슬러지를 이용한 기술로는 배가스 처리제나 유기물질 제거제로 적용하고 있으며, 특히 하수처리의 고도처리과정에서 흡착제로 이용되는 것 이외에 기존 표준활성슬러지법의 폭기조에 입상 탄화물을 공급하여 미생물 부착담체로서의 기능이나 슬러지 침강촉진 및 탈수성 향상 등의 효과도 기대할 수 있다고 보고하였다.(楠田浩雅 등.,1999), 특히,제지슬러지를 탄화처리한 경우 폐수처리충진제, 생물탈취충진제, 조습제 등으로 이용될 수 있다고 보고하였다. (加藤清 등.,1998)

산업발달과 도시 비대화에 따른 하수처리장의 증가와 규모가 커짐에 따라 슬러지 발생량은 더욱 증가하게 되어 96년 한 해 동안 하수처리비용은 240억원, 2001년에는 400억원이 소요되었고, 2006년에는 540억원의 슬러지 처리비용이 소요되어 하수슬러지의 처리에 따른 경제적 부담도 날로 증가하는 추세에 있다.

따라서 본 연구에서는 하수슬러지의 재활용 및 환경부하를 저감할 수 있

는 기술적인 활용방안의 검토를 위하여 도시하수처리장에서 배출되는 폐슬러지를 이용하여 활성화 시간, 활성화 온도 등을 변화시켜 탄화슬러지형 활성탄을 만들었으며 이를 수질처리의 흡착제로 활용하기 위한 기초연구를 수행하였다.



1.2. 이론적 고찰

1.2.1. 도시하수 처리

하수처리시설은 일반적으로 하수뿐만 아니라 분뇨, 공장폐수, 정수장 슬러지, 축산폐수, 매립지 침출수를 연계하여 처리하는 프로세스를 구성함으로써 환경기초시설의 목적을 달성하는 경우가 많다. 하수처리의 목적은 합리적인 건설비와 유지관리비를 투자하여 하수내의 각종 불순물, 즉 유기물질과 각종 유해물질을 수집처리 함으로써 도시 생활환경 친화성의 달성과 공중위생의 향상에 기여하고, 공공수역의 수질을 보전하여 쾌적한 생활환경을 조성하는데 있다.

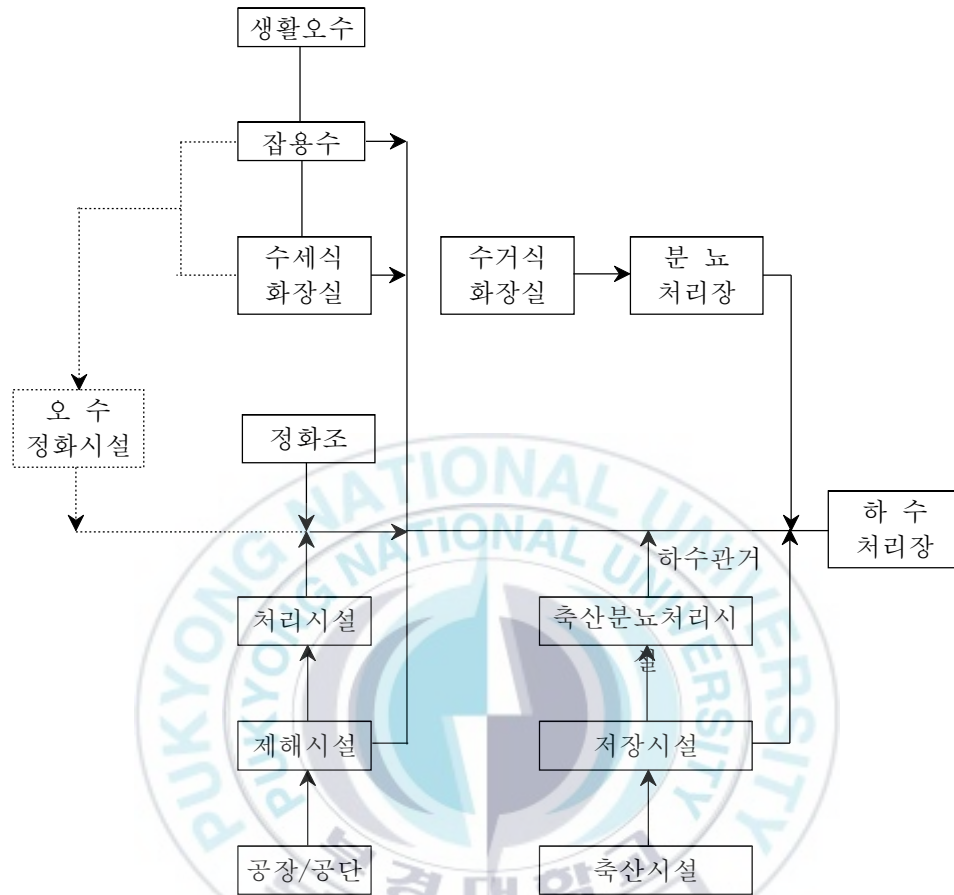


Fig. 1. The emission system of domestic and industrial wastewater in Korea

Fig. 1은 우리나라의 일반적인 하수배출체계를 나타내었다. 주거생활로부터 생산된 오수는 하수관거로 직접 유입되는 것이 선진국의 예이나 우리나라의 합류식 하수관거시스템의 경우에는 수세식 화장실 화장실에 정화조의 설치를 의무화하고 있다. 하수처리장이 없는 경우에는 생활오수 전체를 오수정화시설 또는 합병정화조에 의해 처리하고 있다.(최의소., 2001)

경상남도 창원시와 마산시의 경우 최근 분류식인 우수거와 하수거로 관거를 정비하였고, 생활하수와 오수 및 공단 폐수종말처리장 최종방류수 등을 하수관거로 집적하여 마산시 덕동 소재 하수처리장에서 처리하고 있다.

일반적인 도시하수처리 계통도는 Fig. 2와 같다.



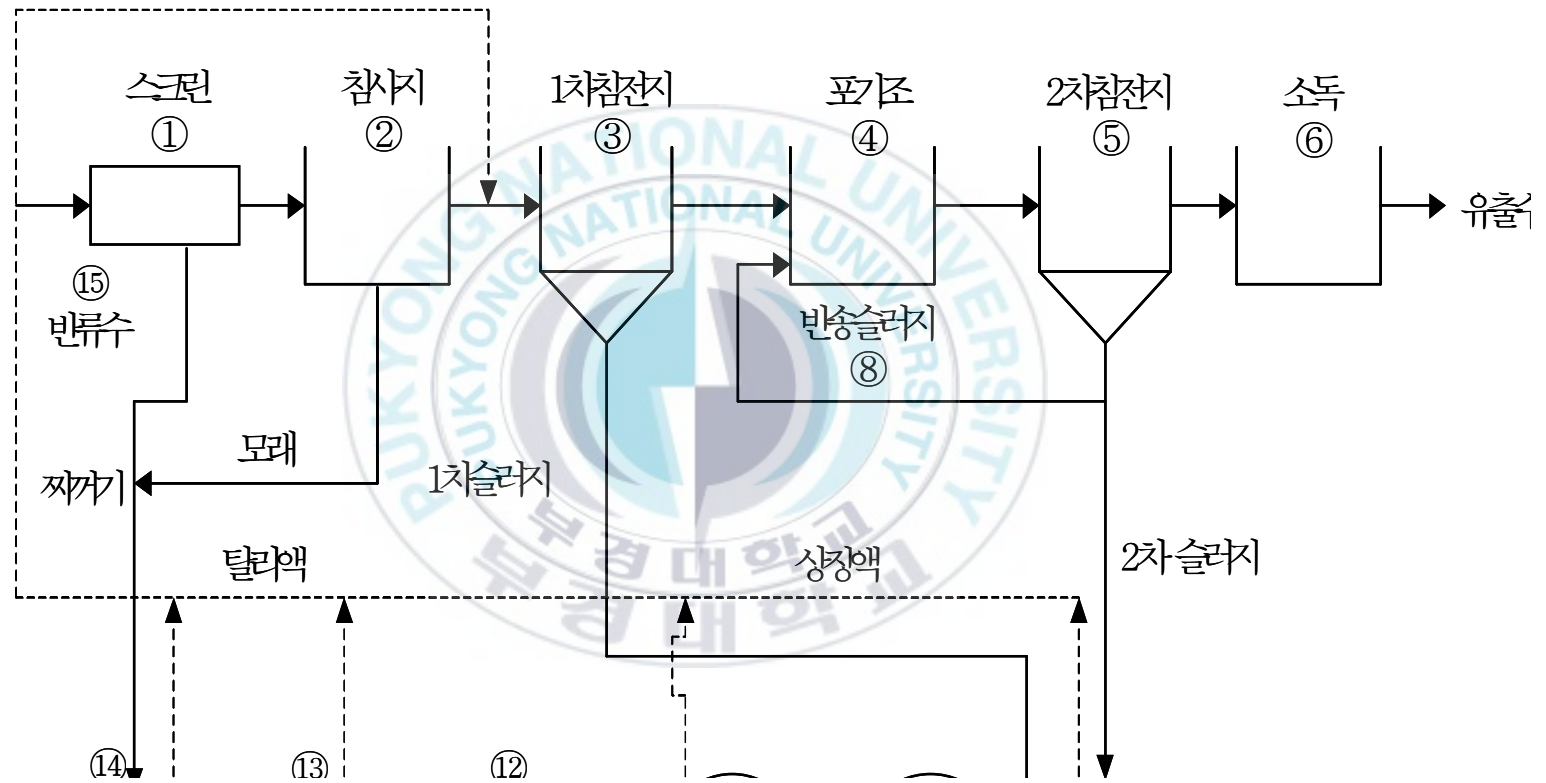


Fig. 2. General municipal sewage treatment system

Fig. 2의 각 처리조의 역할은 다음과 같다.(최 등.,2004)

- ① 스크린(screen) : 폐수내의 큰 물체를 스크린으로 거른다.
- ② 침사지(grit chamber) : 모래와 더러운 덩어리의 혼합체인 그릿(grit)을 침전, 제거시킨다.
- ③ 1차 침전지(primary sedimentation tank) : 폐수내의 침전 가능한 고형물질을 침전, 제거시킨다. 이때 고형물질 내에 포함된 BOD는 함께 제거된다. 따라서 BOD와 SS가 각각 제거된다.
- ④ 폭기조(aeration tank) : 1차 침전지에서 침전되지 않는 유기물질이 미생물의 세포로 합성되며, 합성된 미생물이 잘 침전될 수 있도록 한다.
- ⑤ 2차 침전지(secondary 또는 final sedimentation tank) : 폭기조에서 합성된 미생물을 침전 제거시킨다.
- ⑥ 소독(disinfection) : 주로 염소 소독을 행한다.
- ⑦ 1차 슬러지(primary sludge) : 1차 침전지에서 침전된 슬러지를 말하며 대체로 2~7%, 평균 4%의 고형물질을 포함하고 있다. 따라서 ⑨에서 농축시킬 필요성이 없으므로 혐기성 소화조 ⑩으로 유입된다.
- ⑧ 반송슬러지(return sludge) : 2차 침전지내에 침전된 슬러지의 양을 내호흡에 의하여 감소시키고 ④에 있어서 충분한 미생물을 확보시키기 위하여 ④로 반송된다. 2차 침전지에 침전된 슬러지를 2차 슬러지라고 부른다. 침전된 농도는 10,000 mg/L 즉, 1%의 고형물질에 불과하다. 따라서 반송되지 않는 슬러지는 농축시키게 된다.
- ⑨ 농축조(thickener, thickening tank) : 여기서는 ⑤에서 폐기되는 2차 슬러지 같은 저농도의 슬러지를 농축시켜서 약 3%의 농도로 만들어 폐기시킬 슬러지의 양을 감소시키기 위해 설치되며, 또한 소화조의 용적을 감소시켜 주기 위함이다. 소규모 처리장에서는 소화시키지 않고 농축된 슬러지를 직접 건조상으로 보내는 경우도 있으며 또한 연소방법에 의하여 처리시키는 경우에는 농축된 슬러지를 직접 연소시

키기도 한다.

- ⑩ 1차 소화조(primary digester) : 혐기성 조건하에서 슬러지를 분해시켜 폐기시킬 슬러지량을 감소시키는 것을 목적으로 한다.
- ⑪ 2차 소화조(secondary digester) : 1차 소화조에서 생성된 미생물을 유출수로부터 제거시키기 위하여 침전시키며 침전된 미생물을 다시 ⑩으로 반송시켜 ⑩에 충분한 미생물이 있도록 하며 또한 슬러지량도 감소시킨다. 농축조의 상징액과 2차 소화조의 상징액은 BOD가 높기 때문에 다시 폐수처리시설로 반송시켜서 재처리되고 2차 소화조에서 생산된 슬러지만 처리된다.
- ⑫ 슬러지 개량(sludge conditioning) : 2차 소화조에서 생산된 슬러지 내에는 고형물질이 약 6~12%, 평균 10%로서 그대로 탈수시키기는 매우 힘들다. 따라서 FeCl_3 또는 기타 응집제를 가하여 탈수가 잘 되도록 슬러지의 성질을 개량시킨다.
- ⑬ 탈수(dewatering) : 개량된 슬러지를 벨트프레스(belt press)등과 같은 탈수기로 탈수시켜서 처분하기에 알맞은 양으로 슬러지의 양을 감소시킨다. 이때의 고형물질의 농도는 약 15~40%가 된다.
- ⑭ 최종처리(ultimate disposal) : 탈수된 슬러지를 최종 처리한다. 매립, 연소방법 등이 적용된다.
- ⑮ 반류수(返流水 ; return flow) : 농축조, 소화조, 상징액, 탈수기 탈리액 등이 다시 수처리 계통으로 반류되는 것을 말한다. 슬러지 처리과정의 운전예 따라 BOD, SS, N, P 등의 농도변화가 매우 심하다. 특히 영양소를 제거시키는 생물처리공정으로부터의 슬러지를 소화시키거나 농축시키는 과정으로부터 이미 제거된 질소와 인이 재용출되므로 이에 대해서도 고려되어야 한다.

1.2.2. 슬러지 처리방법

슬러지 생산량은 하수처리장의 규모와 처리방법에 따라 상이하다. 활성 슬러지법을 사용하는 우리나라 대규모 처리장을 보면 평균 $0.26\text{L}/\text{m}^3$ 이며 (서울시정개발원, 1997), 미국의 경우에는 설계 목적으로 건조슬러지 부하량으로 $0.25\text{kg}/\text{m}^3$ (WEF)를 사용하고 있다.

하수를 처리할 때 필연적으로 생산되는 것이 슬러지이다. 하수처리시설 중 1차 침전지로부터 생슬러지(raw sludge)가, 2차 침전지로부터는 2차 슬러지 또는 생물찌꺼기(biosolid)가 생산된다. 슬러지 처리과정을 설계할 때에 중요한 자료는 슬러지 생산량과 그 성상, 즉 입자의 크기분포, 모양, 밀도, 표면의 특성(surface properties)이다. 유량은 생산되는 고형물질의 양과 농도에 따라 변화된다(최의소, 2001).

슬러지의 처리방법은 농축, 개량, 탈수 등이 있다. 우리나라에서는 농축 방법으로 대부분 중력식이 이용되고 있으나 2차 슬러지는 부상식이나 기계식이 효과적인 것으로 알려져 있다. 대규모 처리장에서는 혐기성 소화조가 흔히 설치되고 있으며 소규모인 경우에는 호기성 소화를 사용하거나 또는 그대로 탈수하는 경우도 있다.

슬러지 개량방법으로는 화학적 방법이 많이 사용되고 있으며 탈수방법으로는 belt press가 흔히 이용된다. 탈수 후에 슬러지 처분방법에 따라 건조나 연소방법이 이용될 수 있다. 간접건조는 대기오염물질의 발생이 적으며 슬러지의 재이용 가능성을 증진시키는 이점 때문에 최근 각광을 받는 방법이다.

슬러지지의 소각은 위생적이며 매립 부지를 최소화할 수 있는 장점이 있는 반면에 비용이 고가인 것이 단점이다. 우리나라에서는 슬러지를 농경지에 거의 이용하지 않고 있으나 미국이나 유럽에서는 상당량을 이방법에 의해 처분하고 있다. 슬러지 생산량은 유입하수의 성상과 밀접한 관계가 있

는데, 유입농도가 높아지면 슬러지 생산량이 증가한다(최의소.,2001).

슬러지는 고형물량의 40~90%가 유기물로 구성되어 있고 함수율이 97~99%로써 최종 처분하는데 문제점이 있다. 따라서 슬러지는 기본적으로 안정화 및 감량화가 필수적인데 일반적인 감량화 효과는 Table 1과 같다(서울특별시.,1992).

슬러지의 처리·처분방법은 최소한 3, 4개의 단위공정으로 구성되며 처리목적 및 기능에 따라 선택될 수 있으며 설치하고자 하는 지역과 처리장의 자연적, 사회적 조건 등을 고려하여 종합적인 판단을 하여야 한다.

오늘날 활용되고 있는 슬러지의 처리·처분 단위공정은 Table 2와 같이 분류할 수 있다.

슬러지를 처리(treatment)한 후에는 최종처분(ultimate disposal)이 필요하다. 슬러지를 처리하여 이용하는 기술은 궁극적으로 (1) 소각시켜 건축자재로 활용하거나, (2) 토지 주입을 택하는 경로, (3) 단순매립을 사용하는 방법과 (4) 해양배출 방법으로 요약되는데, 이 중 단순매립은 국내 폐기물관리법의 강화로 직매립이 금지되어 있고 해양배출이 런던협약으로 금지될 예정이다. 이에 따라 도시하수처리장에서 발생하는 슬러지를 처리하기 위해서는 기술적 대응이 요구되고 있다.

슬러지 처리·처분방법에서 주요 방법은 대체적으로 열건조, 연소, 퇴비방법(biological conversion), 화학적 안정법, 토지주입, 매립방법으로 각 방법의 장·단점은 Table 3과 같다(최의소., 2001)

슬러지 처리에 대한 비용과 주변 여건의 저항에 의해 연소, 열분해 등의 방법이 최근 각광을 받고 있는데 슬러지를 연소시키는 목적은 슬러지의 부피를 감소시키기 위함인데 연소에 의해서 유해물질이 분해되는 장점을 가지고 있으며 스팀생산을 통해서 열을 회수할 수 있으나 시설 및 유지관리비가 고가이며 운전이 어렵고 대기오염을 유발시키는 문제점을 안고 있다(최의소., 1998).

연소를 위해서는 고온, 적절한 접촉시간과 혼합이 필요하며 충분한 산소

가 필요하다. 산소를 전혀 공급하지 않고 슬러지를 분해시키는 열분해법 (pyrolysis), 적정량 이하의 산소를 공급시키는 Starved Incineration, 적정량 또는 그 이상의 산소를 공급하는 연소방법이 있다. 열분해법과 Starved Incineration은 슬러지로부터 연료를 회수하는 방법이다. 열분해법은 고온고압법과 저온저압법이 있으며, 최근에는 열분해법을 응용하여 무산소 상태하에서 탄화처리 공법이 자원재생 이용의 관점에서 그 기술적 대안으로 관심이 높아지고 있다(최의소.,1998).



Table 1. Reduction rate of sludge at each treatment process

단위공정	조 건	감 량 율		비 고
		전 체 적	DS	
생슬러지	함수율 99%	100 ^{*1} (1)	1	1차슬러지+잉여슬러지
농 축	농축후 함수율 97%	33 (1/3)	1	농축 후 체적 ^{*2} $= \frac{DS}{(100 - W) \times 1/100}$ $= 1/0.03 = 33$
소 화	VS 60% 소화율 50% 소화후 함수율 96%	18 (1/6)	0.7	소화 후 DS $= 1 \times 0.6 \times 0.5 + 1 \times 0.4$ $= 0.7$ 소화 후 체적 $= 0.7/0.04 \approx 18$
탈 수	약주율 1% 탈수후 함수율 78%	3 (1/33)	0.7	탈수 후 DS $= 0.7 \times 1.01 \approx 0.7$ 탈수 후 체적 $= 0.7/0.22 \approx 3$
소 각	외관비중 0.8	0.5 (1/200)	0.4	소각감량분 = 유기분 $= 1 \times 0.6 \times 0.5 = 0.3$ 소각 후의 중량 $= 0.7 - 0.3 = 0.4$ 소각 후의 체적 $= 0.4/0.8 \approx 0.5$

주) *1 : 생슬러지를 100으로 한 경우의 감량화 정도를 나타냄
 ()는 생슬러지의 체적을 1로 한 경우의 체적분율임.

*2 : W = 슬러지의 함수율(%)

Table 2. Sludge treatment and/or disposal process

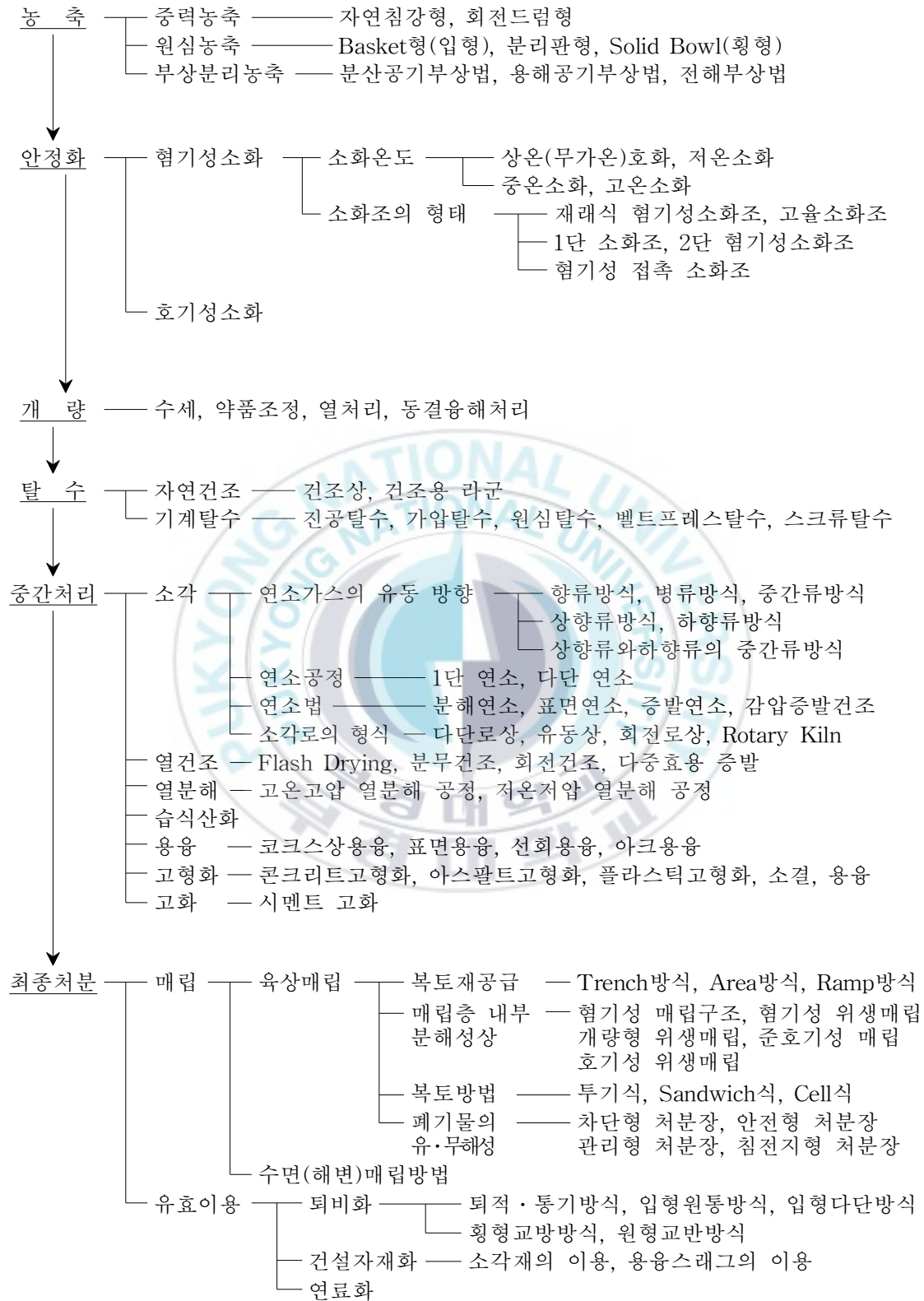


Table 3. Comparison of sludge treatment process

사용방법	적용규모	장 점	단 점
연 소	대규모 (200,000m³/d)	· 소요부지면적 적다 · 슬러지 감량 크다 · 대량처리 가능	· 비용 · 슬러지발열량 저조 · 대기오염, 민원발생 · 소각잔재물 발생
건조-연소	대규모 (200,000m³/d)	· 건조에 의한 연소기 용량 증대(비용절감) · 비료생산	· 비용 · 슬러지발열량 저조 · 대기오염, 민원발생 · 소각잔재물 발생
건 조	20~50 dry ton/d (최대규모)	· 슬러지 감량 큼 · 소요부지 적음 · 생산품의 이용범위 넓음	· 비용 · 기술개발 필요 · 악취, 발화 · 먼지
화학적 안정화	규모제한 없음	· 비교적 적은 부지 소요 · 처리용이, 효과 빠름 · 특별한 기술 필요 없음	· 비용 · 악취 · 슬러지 감량 적음
Lime	소규모		
고 화	대규모		
퇴 비	소규모	· 특별한 기술 필요 없음	· 비용/소요부지 · 슬러지폐기물 증대 · 판매보급/비료법
토지주입	소규모	· 특별한 기술 필요 없음	· 악취 · 주입/비료법
매 립	규모제한 없음 소규모	· 특별한 기술 필요 없음	· 악취

1.2.3. 활성탄의 종류와 특성

현재의 상수처리는 응집처리, 여과 등의 고액분리 후 멸균처리가 대부분이다. 하수, 공업배수는 고액분리처리, 활성오니법 등의 생물화학적 처리에 의해 정화되고 혹은 이러한 것들이 2차 처리에 덧붙여서 고도처리가 실시되는 것도 있다. 활성탄에 의한 수처리는 3차 처리 또는 고도처리 중의 1단위 조작이지만 그 흡착조작은 지금까지 주로 경제적 관점으로 이용되어지지 않았으나 수중에 존재하는 미량유기물 등의 제거에는 크나큰 효과를 발휘하는 흡착조작의 필요성이 증대되어 불가결하게 되었다.

흡착조작에는 흡착제가 사용되고 수처리용 흡착제로서 활성탄, 합성흡착제, 석탄 및 그 가공물, 골탄, 이온교환수지 등이 있다. 무기이온 흡착, 유기물의 제거 등의 목적으로 이러한 흡착제가 선택된다. 이 중에서 활성탄의 경우 물 속에서의 용해성 미량 유기물의 흡착제거 능력인 흡착능과 경제적인 면 뿐만 아니라 사용의 용이성 측면에서 그 효용성이 높이 평가되고 있다(김.,1999).

흡착은 표면현상으로 활성탄의 비표면적 크기 여하에 따라 흡착능력이 좌우된다. 일반적으로 활성탄의 비표면적이 클수록 흡착능력이 커지고 입경이 작을수록 흡착속도가 빨라진다. 분말활성탄(PAC ; Powdered Activated Carbon)은 입경이 0.075mm 이하이며 1~20nm의 작은 구멍이 많다. 입상활성탄(GAC ; Granular Activated Carbon)은 입경이 0.5~5mm 가량이며 내부의 구멍크기는 10nm 이하가 많이 존재한다. 역청탄과 코코넛 껍질로 제조된 활성탄의 표면적은 1,000~1,400m²/g이며, 흡착효율은 활성탄의 비표면적 외에도 공극분포, 흡착시키고자 하는 물질의 분자량, 용해도, 극성(polarity), 이온화 경향, pH, 온도 등에 따라 변화된다(최.,2001).

활성탄은 공극구조가 발달한 탄소재료로서 흡착제나 촉매담체로 널리 공업적으로 이용되고 있다. 활성탄은 그 형상에 따라 분말탄과 입상탄으로 나뉜다. 근년에는 섬유상 활성탄도 제조되고 있다. 어느 것이든 탄소를 주

성분으로 하고 있는 물질이며, 무연탄과 같이 천연적인 탄소를 주성분으로 하여 흡착, 표면활성을 보이는 것도 있다. 자연상태 그대로 사용하는 경우도 있지만 만족스러운 성능을 얻기 위해 일반적으로 유기물(탄소질 물질)을 탄화 활성화하여 제조한다(김.,1999 ;박., 2001).

탄화란 유기물의 가열변화에 의해 일어나는 결합의 해열(解裂)과 안정된 결합으로의 재편성을 가져오는 분해, 중축합, 방향족 환화(環化) 등 탄소가 농축된 일련의 다종다양한 화학반응의 총칭이다. 탄소를 포함한 물질은 통상 유기물을 고온까지 올리면 최종적으로 흑연결정이 되는 것이 당연하지만 이 같은 최종단계에 도달하기까지의 과도기적인 단계로 무정형과 결정형의 전범위에 걸쳐 여러 종류의 구조가 존재한다.

일반적으로 활성탄은 공극구조를 발달시키기 위해 고체상 탄화반응이 응용되는 경우가 많다. 액상탄화에 의한 것을 cock, 고상탄화에서 나온 것은 char라 구별한다. 즉, 역청탄, 석유중질유, 폴리염화비닐 수지는 cock가 되고 갈탄, 야자각, 폐놀수지, 셀룰로오스 등은 char가 된다. 또 350~550℃의 용융되는 온도범위를 급속히 통과시키면 반응물이 용융되지 않고 char가 된다.

실제로 활성탄의 제조시 이같은 현상을 교묘히 이용하고 있다. 예를 들면 탄화장치로서 로타리킬른으로 역청탄을 이용하는 경우 300℃ 전후에서 공기산화를 해서 석탄입자 표면을 경화시키거나 유동상을 이용해 급속건류, 탄화하여 char를 제조하고 있다(炭素材料學會編, 1998)

활성탄의 원료로는 많은 탄소질 물질을 생각할 수 있는데 공업적으로는 활성화의 난이, 원료의 품위, 가격, 대량 및 안정적으로 입수할 수 있을 것 등이 선정 조건이 된다. 원료의 종류에 따라 제조 조건이나 제품 가격, 용도가 다르기 때문에 그 성정은 매우 중요하다. 현재 이용되고 있는 원료로서는 식물계의 목재, 톱밥, 야자각, 펄프 폐액 등과 화석연료계의 석탄, 석유중질유 또는 그것들을 열분해한 석탄 및 석유계 피치 등이 있다. 섬유상 활성탄은 합성고분자, tar pitch를 방사한 섬유를 출발원료로 한다. 석탄은

석탄화도의 차이에 따라 갈탄, 역청탄, 무연탄으로 분류되는데 탄종의 차이에 따라 제조되는 활성탄의 물성도 상당히 다르다. 합성수지로는 페놀수지, 푸란(furan)수지 폴리염화비닐수지, 폴리염화비닐텐수지 등을 원료로 들 수 있는데 특히 값이 싼 플라스틱 폐기물을 원료로 한 활성탄이 공업적으로 제조되고 있다.(炭素材料學會編., 1998)

석탄 이외에도 원료 중에는 다소간에 회분이 있다. 회분 함유량은 품위에 관계되는 중요한 인자이다. 회분의 질 및 양은 제품의 용도, 가격을 좌우한다. 회분, 즉 무기성분인 Al_2O_3 , FeO_3 , CaO , MgO , NaO 등은 활성탄의 흡착성, 촉매능에 영향을 끼친다고 하지만 회분 함유량이 적은편이 바람직하다.

활성탄의 흡착특성에 커다란 영향을 미치는 공극구조는 탄화온도와 함께 변화한다. 즉, 탄화온도를 적당히 설정하는 것은 매우 중요하다. 비표면적은 $600^{\circ}C$ 까지 커지지만 그 이상에서는 큰 변화가 없다. 석탄 탄화물에 대해서도 CO_2 가 흡착되는 미세한 공극용적은 $500^{\circ}C$ 이상에서 급격히 발달하지만 $700^{\circ}C$ 이상 온도에서는 탄소기질 축소에 의해 잘록해진 구멍이 훨씬 수축되기 때문이라고 생각된다. 따라서 가스흡착속도는 $600\sim 700^{\circ}C$ 에서 처리된 탄화물이 가장 크다(戶田雄三 등., 1969).

활성탄 제조에 있어서 탄화온도는 $600\sim 800^{\circ}C$ 범위에서 이루어지고, 활성화 온도보다도 낮게 설정한다. 활성화 반응은 탄화시 잘록해진 공극의 입구를 넓혀 흡착에 유효한 표면적을 확대하는 것과 탄소 표면 특성 조정에 있다고 볼 수 있다.

탄소화합물을 열처리하면 탄소 이외의 원소가 이탈해서 최종적으로는 탄소-탄소 결합을 이루고 다음으로 흑연결정으로 바뀌어 간다. 널리 사용되고 있는 탄소의 생성조건에서 보면 코크스, 카본블랙은 $1000^{\circ}C$ 전후, 수증기 부활 활성탄은 $800\sim 900^{\circ}C$, 염화아연부활 활성탄은 $600^{\circ}C$, 숯연은 $500\sim 600^{\circ}C$ 의 온도에서 생성된다(北川浩., 1969).

1.2.4. 활성탄의 성능 시험방법

일반적으로 활성탄 흡착법을 수처리 공정 중에 도입하기 위해서는 우선 활성탄의 흡착특징을 충분히 검토하지 않으면 안된다. 활성탄 흡착 특징을 검토하기 위해서는 활성탄의 표면적, 세공분포, 흡착능 및 흡착속도의 측정을 행하지만 모든 활성탄의 흡착능력을 간편하게 아는 하나의 지표에 지나지 않고 실제로 사용하는 것은, 그 사용 목적에 부합하는 실험방법을 사용하는 것이 바람직하다.

활성탄의 시험법은 활성탄의 물성과 흡착력 시험으로 크게 나눌 수 있다. 활성탄의 물성은 일본공업규격에 분말활성탄의 건조감량, pH 및 입상 활성탄의 크기, 착화점 등의 측정이나 일본수도협회 규격에 수도용으로 사용할 목적에서 비전도율 및 중금속류의 측정 등이 정하여져 있다. 활성탄의 흡착력 시험방법에는 분말활성탄의 카라멜 및 메틸렌블루의 탈색력의 규격과 페놀, ABS 및 메틸렌블루 흡착력시험법의 규격이 있다.(A.S.T.M., D-2335-65T.,1965) 우리나라의 활성탄의 성분규격 기준은 Table 4와 같다.(환경부고시 제2004-95)

Table 4. Components Standards for Activated carbon

구 분	분말 활성탄	입상 활성탄
성상	이 품목은 흑색의 분말이다.	이 품목은 흑색의 알맹이다.
확인시험	확인시험법에 따라 시험할 때 적합하여야 한다.	확인시험법에 따라 시험할 때 적합하여야 한다.
pH	4.0~11.0	4.0~11.0
체 잔류물	KS 200호체($74\mu\text{m}$)의 체 잔류물 10% 이하	KS 8호체($2,380\mu\text{m}$)를 통과하고 KS 35호체($50\mu\text{m}$)에 남아있는 체 잔류물 95% 이상
건조감량	50% 이하	5% 이하
염화물	0.5% 이하	0.5% 이하
비소(As)	2ppm 이하	2ppm 이하
납(Pb)	10ppm 이하	10ppm 이하
카드뮴(Cd)	1ppm 이하	1ppm 이하
아연(Zn)	50ppm 이하	50ppm 이하
페놀가	25 이하	25 이하
ABS가	50 이하	50 이하
메틸렌블루 탈색력	150mL/g 이상	150mL/g 이상
요오드흡착력	950mg/g 이상	950mg/g 이상

2. 재료 및 실험방법

2.1. 재료 및 시약

본 연구에 사용된 재료는 마산시 소재 하수처리장에서 발생한 최종 슬러지로서 탈수하여 케익화 된 최종 배출 슬러지이다. 도시생활하수를 표준활성 슬러지법으로 처리하여 발생되는 슬러지로서 1차 침전지와 2차 침전지에서 배출된 슬러지를 파이프 라인을 통해 농축조와 소화조를 거친 다음 슬러지 저류조에서 고분자 응집제를 첨가한 후 벨트프레스로 탈수시킨 슬러지를 재료로 사용하였다. 하수처리장 계통도와 슬러지처리 계통도는 Fig. 3 및 Fig 4와 같다.

본 연구에 사용된 시약은 특급(GR, ACS)이상을 사용하였고 기기분석에 사용된 표준품 및 시약은 기기분석용 전용 시약을 사용하였다.

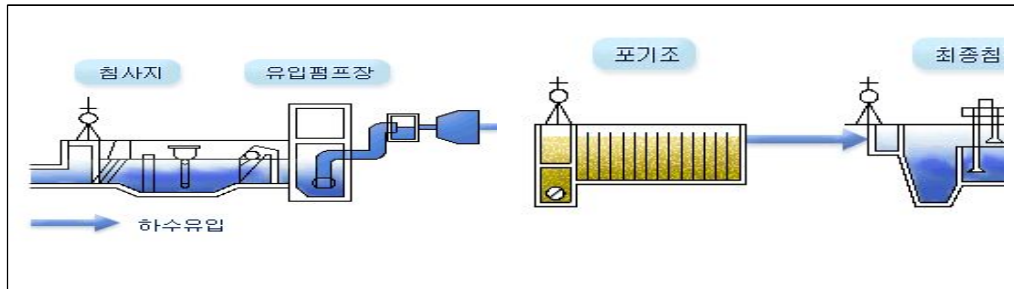


Fig. 3. Schematic diagram of municipal wastewater treatment plant



Fig. 4. Schematic diagram of sewage sludge treatment

2.2. 탄화슬러지 제조방법

케익화 된 탈수슬러지를 폐기물 시료채취백에 소요량을 채취하여 실험실로 운반한 다음 건조기에서 105℃, 6시간 건조시켜 전후 수분함량을 측정하였다. 이 건조 슬러지를 1,200℃까지 온도를 유지할 수 있는 전기로(Fisher-550S)에서 질소 공급 하에 무산소 상태를 유지하여 각각 400℃, 500℃, 600℃, 700℃, 800℃, 900℃에서 탄화하였고 각 온도별로 탄화시간을 변화시켜 얻게 된 탄화 슬러지를 시험에 활용하였다.

2.3. 성분시험

건조슬러지 및 탄화슬러지의 물리화학적 특성을 알아보기 위해 성분시험을 실시하였다. 함수율 및 유기물 함량시험은 폐기물공정시험방법에 의하여 실시하였고 슬러지의 성분 조성비를 알아보기 위해 원소분석기(Euro-Vector EA 1112 Element Analyzer)를 이용하여 성분분석을 하였다.

TS(Total Solids)는 시료 중의 총 고형물의 양을 나타내는 자료로서, 시료 1~2g을 도가니에 넣고 107℃ 건조기에서 1시간 동안 수분을 증발시킨 후 남은 양을 말하며 VM(Volatile Matters)은 TS를 측정한 시료를 950±20℃로 예열된 전기로에서 도가니의 덮개를 덮은 상태로 정확히 7분간 열분해 시킨 후 휘발된 양을 말한다.(ASTMa) 그리고 Ash와 FC(Fixed Carbon)는 725℃에서 공기를 주입하면서 2시간 동안 열분해 후 ASTM(D3174-89)절차(ASTMc)에 따라 측정하였다.

2.4. 유기물흡착능력 평가

2.4.1. 요오드 흡착력(Iodine Number)

요오드흡착력은 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준에 의해 시험하였다. 탄화슬러지 0.25g을 정확히 평량하여 100mL 마개달린 삼각플라스크에 넣고 0.1N- 요오드 용액 50mL을 가한 다음 마개를 닫고 항온진탕기를 사용하여 상온에서 15분간 진탕시킨 후 2,000rpm, 5분간 원심분리 한 다음 상정액 10mL를 분취하여 0.1N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액으로 적정하였다. 갈색이 담황색으로 변하면 전분시액 3~4방울 넣어 생긴 청색이 소멸될 때를 종점으로 하여 시료 1g당 흡착된 요오드 mg수를 구하였다.

$$A = \frac{(10 - B \times f) \times 12.69 \times 5}{S}$$

A : 요오드흡착력(mg/g)

B : 0.1N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액 사용(적정)량(mL)

S : 시료의 무게(g)

f : 0.1N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액의 농도계수(factor)

12.69 : 0.1N- $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 용액 1mL에 해당하는 요오드의 무게

2.4.2. 메틸렌블루 탈색력(Decolorization Force of Methyleneblue)

메틸렌블루 탈색력은 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준(환경부고시 제2004-95)에 의해 시험하였다. 탄화슬러지 0.2g을 정확히 평량하여 100mL 마개달린 삼각플라스크에 넣고 메틸렌블루 추정치를 넣고 진탕기에

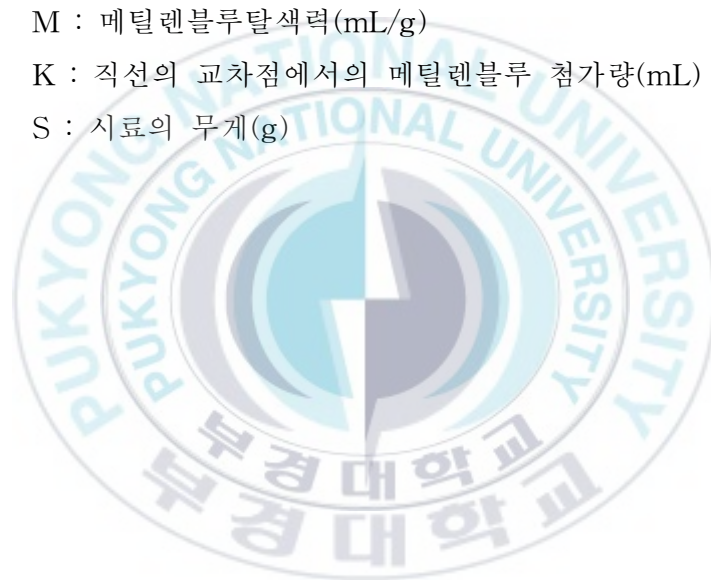
서 30분간 진탕한 다음 미리 메틸렌블루 용액 20mL를 흡인여과한 GF/C여
지에 여과한다. 여액을 654nm에서 흡광도를 측정한다. 편대수 방안지를 사
용하여 메틸렌블루 용액의 첨가량에 대한 흡광도값 직선을 구한 다음 방안
지상의 메틸렌블루용액의 흡광도상의 수선과 작도한 직선의 교차점에서의
메틸렌블루용액 첨가량을 구하여 공식에 따라 메틸렌블루 탈색력(mL/g)을
산출하였다.

$$M = K \times \frac{1}{S}$$

M : 메틸렌블루탈색력(mL/g)

K : 직선의 교차점에서의 메틸렌블루 첨가량(mL)

S : 시료의 무게(g)



2.5 용출시험

건조슬러지 및 탄화슬러지의 유해물질 함유량을 평가하고 수중에 용해, 용출되는 양을 평가하기 위해 폐기물공정시험방법(환경부고시 제 2004-185호)에 따라 용출시험을 실시하였다.

용출시험은 우리나라 산업폐기물을 일반폐기물과 지정폐기물로 구분하기 위해 행하는 시험방법으로 폐기물을 매립한 후 장시간 우수나 지하수에 의해 접촉되었을 때 함유된 유해물질이 잠재적으로 용출되는 정도를 나타내는 척도로 쓰인다.

우리나라 용출시험기준치는 Table 5에 나타내었다.

본 연구에서는 탄화된 슬러지를 수처리제인 활성탄으로 사용할 경우 탄화슬러지 내에 함유된 물질이 수중에 용출되는지 여부를 확인하고자 실험하였다.

폐기물관리법상의 용출시험기준 10개 항목 중 본 연구에 유의하지 않은 TCE, PCE, 유기인을 제외한 Pb, Cu, As, Cr⁺⁶, Cd, Hg을 분석하였고 분석방법과 실험기기는 Table 6에 나타내었다.

시료 100g 이상을 정확히 취하여 pH가 5.8~6.3인 용출액과 1:10(W/V)의 비율로 2L 삼각플라스크에 혼합한 다음, 상온 상압에서 진탕기(분당 200회, 진폭 4~5cm)로 6시간 연속 진탕한 후 GF/C여지로 여과한 여과액을 폐기물공정시험방법에 준하여 전처리한 후 분석하였다.

Table 5. Korean standard of extraction test for waste matters

(unit : mg/L)

Item	Pb	Cu	As	Hg	Cd	Cr+6	CN	TCE	PCE	org-P
Standard	3.0	3.0	1.5	0.005	0.3	1.5	1.0	0.3	0.1	1.0

Table 6. Methods of analysis and equipment for extraction test

Item	Method	Equipment
Pb, Cu, As, Cr ⁺⁶ , Cd	ICP Analysis	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometer (Jobin Yvon 138 Ultrace)
Hg	Atomic Absorption Spectrophotometry	Atomic Absorption Spectrophotometer (Spectra AA-300 plus)

2.6. 미세구조 관찰

비표면적(specific surface area)이 다공질체 특성의 중요한 인자로 채택될 수 있는 이유는 다른 물질, 즉 흡착질, 용매와의 상호작용이 가능한 표면의 지표, 표면현상을 결정하는 지표로서도 중요하기 때문이다. 다공성 고체의 경우 그 표면은 외부표면(external surface)과 내부표면(internal surface)으로 대별된다(北川陸夫.,1970)

비표면적은 특정 조건하에서 결정된 유효 표면적으로 표시할 수 있는데, 비표면적의 측정법에는 다음의 방법이 있다.

- ① 흡착법 : 이 방법에는 기상(氣相)흡착법과 액상흡착법이 있고, 표면적 산출법으로 주로 BET식과 Langmuir식이 이용되고 있는데, 그 외에 경험적 해석법으로 Harkins-Jura의 상대법이나 Boer에 의해 제안된 T法 등이 있다.
- ② 침적열법(沈積熱法) : 이 방법은 Harkins 및 Jura에 의해 제안된 것으로 다른 해석방법과 비교해서 이론적 가정이 적어 Harkins-Jura 절대표면적법이라고 한다.
- ③ 투과법 : 이것은 다공질체에 유체를 통과시켜 유속과 압력 강하로부터 비표면적을 구하는 방법으로 Kozeny-Carman 공식을 기초로 한 것이다. 여기서 구한 비표면적은 2원세공계 등에서는 macro공(孔)에만 적합하므로 주의를 요한다.
- ④ 전자현미경법 : 이것은 고체의 투영상에서 통계적으로 평균 입자경을 구해 표면적을 산출하는 방법이다.
- ⑤ 기타 : 반응속도법, 수면막법, X선 소각산란법, 수은 Porosimeter법 등이 있다.

본 연구에 있어서 상기 방법 중 전자현미경법을 사용하였는데, 탄화된 슬러지의 비표면적과 미세구조를 관찰하기 위해 주사전자현미경(JSM-6400 Scanning Microscope)을 사용하였다. 시료를 75 μm 크기로 분쇄한 다음

Carbon Paste를 바르고 시료에 뿌린 뒤 Gold Coating해서 SEM사진을 촬영하여 고체표면의 세공구조를 관찰하였다.

2.7. 중금속 흡착능

탄화처리된 슬러지를 활성탄으로 사용가능한지 여부를 확인하기 위해 유기물 흡착능뿐만 아니라 중금속 흡착능도 검토되어야 한다. 중금속 흡착능은 중금속 표준액을 이용하여 흡착평형에 도달하는 시간과 흡착평형을 이루고 난 후 재용출 또는 탈착율 등이 평가되어야 한다.

중금속 흡착능 시험을 위해서 중금속 표준액(Pb, Cu)을 증류수로 희석하여 각각의 농도를 1mg/L로 조절하여 중금속 표준용액으로 하였다. 삼각플라스크에 탄화슬러지 0.5g과 중금속 표준용액 100mL를 넣고 pH를 6.0으로 조정하여 상온에서 200rpm으로 교반하면서 회분식 흡착시킨 후 GF/C여지로 여과하여 용해성 잔류농도를 ICP(Thermo Jarrel Ash Co)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 흡착 능력 평가

장시간에 걸쳐 유체상이 고체표면에 접촉하고 있으면 유체상의 특정성분은 고체표면에 모이고 유체상 내부의 농도와 고체표면의 농도가 다른 상태가 되는데 이 현상을 흡착(adsorption)이라고 한다(박.,2001).

활성탄 등의 흡착제의 유기물 흡착제거 능력을 평가하는 요소인 요오드 흡착능과 메틸렌블루 탈색력 등은 거의 부활정도나 표면적을 나타내는 파라메타이다. 활성탄의 흡착특성을 평가하기 위해서는 활성탄의 표면적, 세공분포, 흡착능 및 흡착속도의 측정을 행하지만 모든 활성탄의 흡착능력을 간편하게 아는 하나의 지표에 지나지 않고 실제로 사용하는 것은 그 사용 목적에 부합하는 실험방법을 사용하는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 탄화된 슬러지를 활성탄으로 사용할 수 있는지 여부를 판단하기 위해 주요 흡착능력 평가 요소인 요오드 흡착능과 메틸렌블루 탈색력을 통해 탄화슬러지의 탄화온도, 시간대별 흡착특성을 조사하였다.

건조된 슬러지를 질소 조건하 무산소 상태에서 각 온도별로 15분, 30분, 45분, 60분간 탄화시킨 후 요오드 흡착능과 메틸렌블루 탈색력을 측정한 결과를 Table 5와 Fig. 5 및 Table 6과 Fig. 6에 나타내었다.

Table 5와 Fig. 5에 의하면 모든 온도-시간 조건에서 탄화슬러지의 요오드 흡착능은 활성탄 규격기준(환경부고시 제2004-95)인 950mg/g에 못 미치는 것으로 나타났다. 하지만 도시 슬러지와 목탄으로부터 흡착제를 개발하는 연구와 거의 일치하는 경향을 나타내어 본 실험의 결과 흡착제로서의 흡착효과의 유용성이 확인될 수 있는 것으로 판단된다(Jeyaseelan et al.,1996).

본 실험에서도 Jeyaseelan 등 (1996)의 연구결과와 마찬가지로 전반적

으로 온도가 상승함에 따라 요오드 흡착능도 증가추세를 보였고 700℃에서 가장 높은 흡착능을 보였다. 또한 800℃ 조건에서는 다시 흡착능이 감소하기 시작하였는데 이는 높은 탄화온도에서의 소결현상과 Char의 수축으로 인한 영향으로 탄화과정에서 생성된 공극이 감소되었기 때문으로 추정된다.

탄화시간대별 요오드 흡착능은 30분대가 가장 높은 흡착능을 보였다. 탄화시간 45분 이후에는 오히려 요오드흡착능이 감소하였는데 이는 장시간 탄화에 의해 Char의 수축 및 소결현상으로 인한 공극이 감소하기 때문에 흡착능이 감소되는 것으로 판단되었다.

본 연구결과 요오드 흡착능의 흡착특성시험에서 나타난 최적의 탄화 조건은 700℃-30min인 것으로 판단된다.

Table 7. Iodine Adsorptivity on Carbonization Time/Temperature

온도		400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
시간						
15min	average	99.7	77.3	89.3	109.4	69.4
	range	96.6~102.1	75.2~78.9	88.1~91.0	108.9~110.1	68.9~69.8
30min	average	114.8	89.9	103.9	126.5	77.9
	range	109.9~118.4	88.6~91.2	103.1~104.4	125.9~127.4	77.3~78.6
45min	average	106.8	82.5	93.9	111.2	68.3
	range	102.3~110.2	80.9~83.6	93.1~94.7	110.8~111.6	67.9~68.8
60min	average	83.6	70.8	73.8	96.3	61.3
	range	79.9~86.3	68.9~72.3	73.1~74.2	92.6~97.2	60.8~61.9

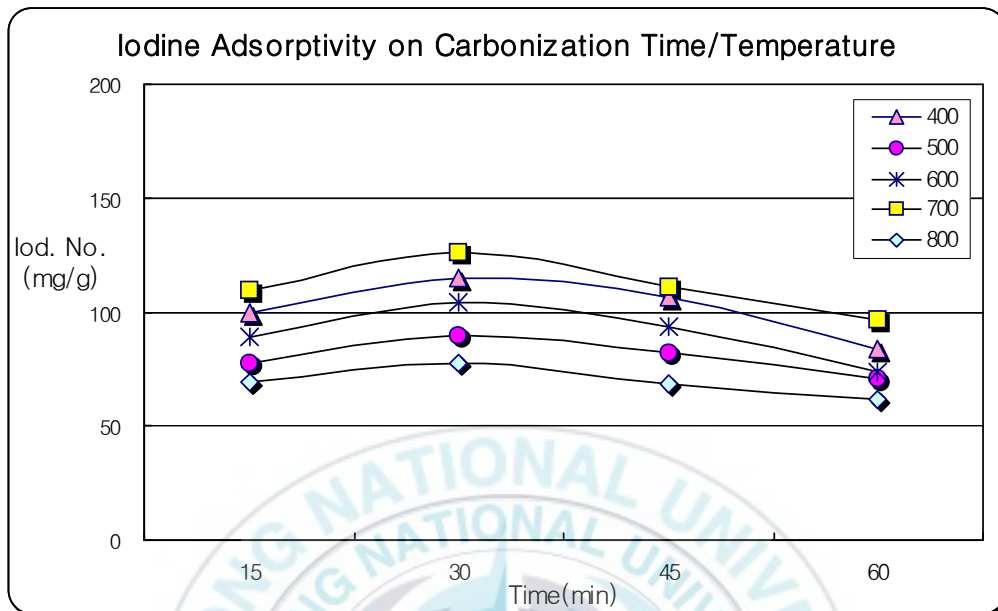


Fig. 5. Iodine Adsorptivity on Carbonization Time/Temperature

활성탄 등의 흡착제의 평가 방법에는 입경과 밀도 등을 평가하는 일반성상, 세공분포와 비표면적을 평가하는 표면평가, 등온흡착, 조작조건, 화학적성질, 역세효과 등이 있다. 최근에는 분말활성탄의 침강특성, 여과특성, 입상활성탄의 통수저항, 역세팽창률, 충전밀도, 걸보기 밀도, 기공분포, 내부표면적 등의 측정도 행하고 있다. 일반적으로 유기물 흡착특성을 알아보기 위해서는 일반적으로 등온흡착을 선택하게 된다.

등온흡착은 요오드 흡착능, 페놀가, 카라멜 탈색력, 메틸렌블루 탈색력, DBS, TOC제거율, COD제거율 등이 평가의 지표가 되고 있다. 이 중 수중의 색도 등을 제거하는 능력을 평가하기 위해서 메틸렌블루 탈색력을 측정한다. 수중의 색도는 일반적인 생물학적 처리로는 잘 제거되지 않으며 전기분해법으로 잘 처리되지만 기술적인 부분과 유지비의 고가가 단점이다. 최근에는 색도처리를 위해 활성탄흡착법을 이용하기도 한다.

탄화 슬러지의 유기물 흡착제거 능력, 특히 색도의 제거 능력을 평가하는 요소인 메틸렌블루 탈색력을 측정한 결과는 Table 6과 Fig. 6과 같다. Table 6과 Fig. 6에 의하면 모든 온도조건과 시간조건에서 산출된 탄화슬러지의 메틸렌블루 탈색력은 활성탄 규격기준인 150mL/g에 못 미치는 것으로 나타났다. 하지만 Jeyaseelan 등(1996)이 보고한 도시 슬러지와 목탄으로부터 흡착제를 개발하는 연구와 거의 일치하는 경향을 나타내어 본 실험의 결과 흡착제로서의 흡착효과의 유용성이 확인될 수 있는 것으로 판단된다. 본 실험에서도 Jeyaseelan 등(1996)의 연구결과와 마찬가지로 전반적으로 온도가 상승함에 따라 요오드 흡착능도 증가추세를 보였고 700℃에서 가장 높은 흡착능을 보였다.

전반적으로 온도가 상승함에 따라 메틸렌블루 탈색력도 증가 추세를 보였고 600~700℃에서 최대의 탈색력을 보였다. 700℃ 이후에서는 메틸렌블루 탈색력이 감소하는 경향을 볼 수 있는데, 이것은 온도가 증가함에 따라 탄소구조의 수축을 일으켜 결과적으로 다공성이 감소된 것으로 판단된다.

본 연구결과 메틸렌블루 탈색력의 흡착특성시험에 의한 최적의 탄화조건

은 600~700℃, 30min인 것으로 판단된다.

탄화시간이 경과함에 따라 요오드 흡착능과 메틸렌블루 탈색력은 30분까지 증가하다 45분 이후에는 오히려 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이와같은 현상은 장시간 탄화시킬 경우 시료의 회분 함량이 증가할 뿐만 아니라 입자내부의 모세관이 파괴됨에 따라 활성탄의 흡착능을 지배하는 micro pore 보다는 macro pore가 형성되어 흡착능이 감소하기 때문으로 판단된다.

Table 8. Decolorization Force of Methyleneblue on
CarbonizationTime/Temperature

온도		400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
시간	average	31.2	36.6	38.5	39.9	26.4
	range	29.9~32.4	34.9~37.6	36.8~40.3	38.2~41.6	24.9~27.9
15min	average	35.6	41.1	45.4	46.5	28.9
	range	34.8~36.5	39.5~42.9	43.6~47.0	45.9~47.1	27.6~29.4
30min	average	33.2	39.7	42.4	43.2	27.8
	range	31.9~34.2	37.9~41.1	40.5~44.0	41.7~44.7	26.3~29.3
45min	average	27.6	31.4	34.3	34.6	22.3
	range	26.0~28.6	29.8~32.9	32.8~41.6	33.2~36.0	20.9~23.7
60min	average					
	range					

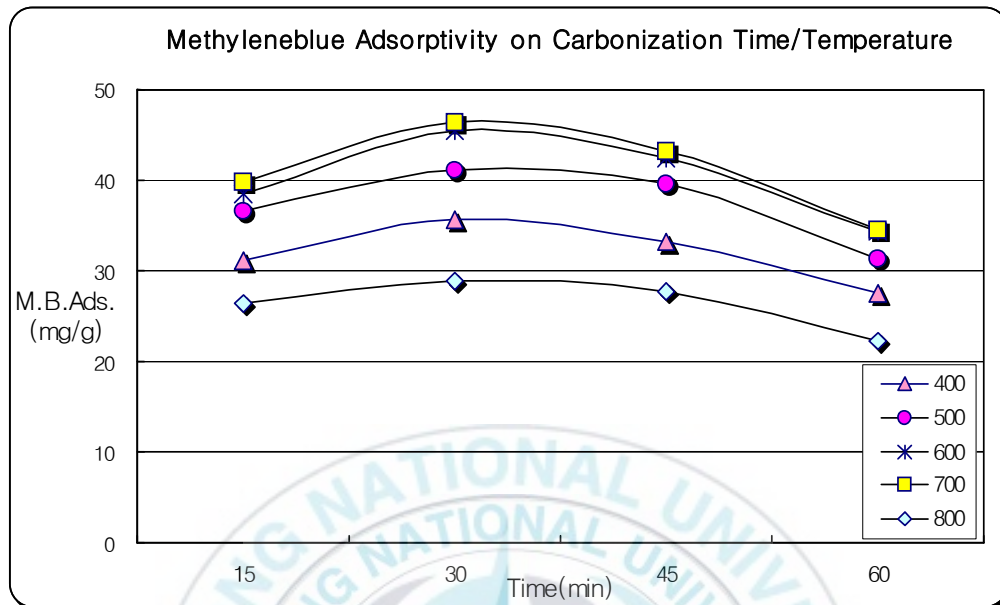


Fig. 6. Decolorization Force of Methyleneblue on Carbonization Time/Temperature

3.2. 슬러지 성분, 탄화처리 전·후 물성변화 및 용출시험결과

3.2.1. 성분 및 물성변화

탄화슬러지의 활성탄 적용 가능성을 검토하기 위해서는 슬러지의 성분과 탄화처리 전과 후의 물성변화가 매우 중요하다. 슬러지 성분 중 휘발성 물질은 다공성을 결정하는데 중요한 성분이며 회분의 함량과 고정(Fixed) 탄소 성분으로 활성탄의 순도와 성능을 결정하기 때문이다.

Table 9는 하수 건조 슬러지와 상업적으로 시판되고 있는 활성탄 소재와의 성상을 비교한 것으로 휘발성 물질(VM ; Volatile Matter)은 무연탄보다 슬러지와 야자각이 높으므로 열분해 및 가스화가 원활하고 따라서 활성화가 용이할 것으로 사료되었으며, 반면 고정탄소 성분은 슬러지와 야자각이 아탄, 역청탄 및 무연탄보다 낮아 이를 활성탄 제조할 경우 수율은 낮을 것으로 판단된다.

또한 슬러지와 야자각을 비교해 볼 때, 고정탄소 함량은 슬러지가 야자각 보다 다소 높으나 무기물인 회분의 함량에 있어서 슬러지는 51.2%이고 야자각의 경우는 1.7%로서 무기물 성분은 슬러지가 야자각 보다 훨씬 높음을 알 수 있다. 따라서 활성탄의 주성분은 고정탄소이어야 하는데, 폐슬러지를 소재로 하여 활성탄을 제조할 경우 고정탄소 이외에 무기물 함량이 높아 활성표면은 감소될 것이므로 산세척 및 활성화제 주입 등의 무기물 제거 방안이 필요할 것으로 예측된다.

유기물 흡착능력 평가에서 확인된 활성탄 제조를 위한 하수슬러지의 최적 탄화조건인 700℃-30min에서 탄화 전·후 슬러지의 총고형물의 물리적 성상 및 조성비의 변화를 보기 위해 성분시험 한 결과를 Table 10에 나타내었다.

Table 10에 의하면 탄화 슬러지의 회분이 76.8%를 나타내고 있어 시판

활성탄의 회분량에 비하면 상당히 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 흡착제의 흡착능은 고정 탄소질의 높은 함유량에 의해 세공이 발달된다고 알려져 있는데, 본 연구의 결과 탄화 슬러지는 22.8%이므로 다소 낮은 탄소함유량을 나타낸다고 할 수 있다.

그렇지만 탄화 슬러지는 회분이 76.8%이므로 비회분이 23.2%이고 따라서 비회분의 98.7%가 고정탄소임을 알 수 있다. 이는 결국 하수슬러지를 탄화처리하여 흡착제로 이용하기 위해서는 탈회처리 등과 같은 무기물을 제거하는 과정을 거치면 고정탄소 함유량을 현저히 증가시킬 수 있고 따라서 탈회처리 방법은 매우 유효하다는 것을 나타내고 있다.

Table 10에서 탄화 슬러지의 중금속 함유량시험은 탄화 과정시 발생하는 질량감소분이 반영되지 않은 상태인 총고형물(TS) 기준으로 분석된 값이다.

저비점 금속인 Hg은 탄화 후엔 불검출이었으며 Cd은 총고형물 기준으로 78.5%만이 잔류하는 것으로 나타났지만, 기타 중금속 성분인 Pb, Cu, As, Cr은 휘산되지 않고 탄화슬러지에 잔존하고 있어 탄화 처리시 배출가스에 의해 대기환경에 미치는 영향이 적은 것으로 나타났다. 이는 이 등 (1996)의 결과와도 일치하였다.

Table 9. Composition of other Raw Materials and Dried Sludge
(unit : %)

Raw Material	Moisture	Volatile Matter	Fixed Carbon	Ash
Coconut Shell	4.5	74.9	18.9	1.7
Lignite	10~19.6	33.3~37.7	34.2~41.2	5.9~18.1
Bituminous	1.9	35.5	56.5	6.1
Anthracite	3.8	3.4	89.8	3.0
Dried Sludge	22.5	56.2	30.16	51.2

Table 10. Characteristics of Carbonized Sludge(700℃, for 30min)

Item		Unit	Results	
			Dried Sludge	Carbonized Sludge
Water Contents		wt%	22.5	0.0
Ash Contents		wt%	51.2	76.8
Element Analysis	C	wt%	30.16	22.80
	H	wt%	4.12	0.44
	N	wt%	2.67	1.10
	S	wt%	0.08	ND
Contents Test	Pb	mg/kg	16.870	17.412
	Cu	mg/kg	83.480	93.217
	As	mg/kg	0.788	1.213
	Cr	mg/kg	18.625	24.917
	Cd	mg/kg	1.816	1.425
	Hg	mg/kg	0.065	ND

3.2.2. 용출시험 결과

용출시험은 주로 폐기물 처리시 일반폐기물과 지정폐기물을 구분하기 위해 실시하는 분석방법이다.

탄화슬러지를 이용해서 활성탄으로 활용성을 검토하기 위해서는 자체 함유되어 있는 중금속의 용출특성이 매우 중요하다. 장시간에 걸쳐 액체상이 고체표면에 접촉하고 있으면 고체에 함유되어 있는 중금속 등이 액체상으로 용출될 가능성이 있다. 이러한 경향을 알아보기 위해 용출시험을 일반적으로 시행한다.

탄화 슬러지에 함유된 중금속이 흡착제로 사용될 경우 장기간 수중에서 중금속들이 용출되는 정도를 파악하기 위해 폐기물공정시험방법에 의한 용출시험 한 결과를 Table 11에 나타내었다. Pb, Cu, As, Cr⁺⁶, Cd 등이 모두 폐기물관리법에 의한 지정폐기물 지정 기준치 이내 인 것으로 나타났다.

따라서 각종 폐수와 하수의 고도처리 할 경우 중금속과 유기물질 등을 제거하는 흡착용도의 목적으로 활용 가능성이 높은 것으로 나타났다.

Table 11. Results of Leaching Test for Carbonized Sludge(700℃,
for 30min)

Item	Unit	Results		Standard
		Dry Sludge	Carbonized Sludge	
Pb	mg/L	0.107	0.087	3.0
Cu	mg/L	0.069	0.020	3.0
As	mg/L	0.034	ND	1.5
Cr ⁺⁶	mg/L	0.017	ND	1.5
Cd	mg/L	0.020	ND	0.3

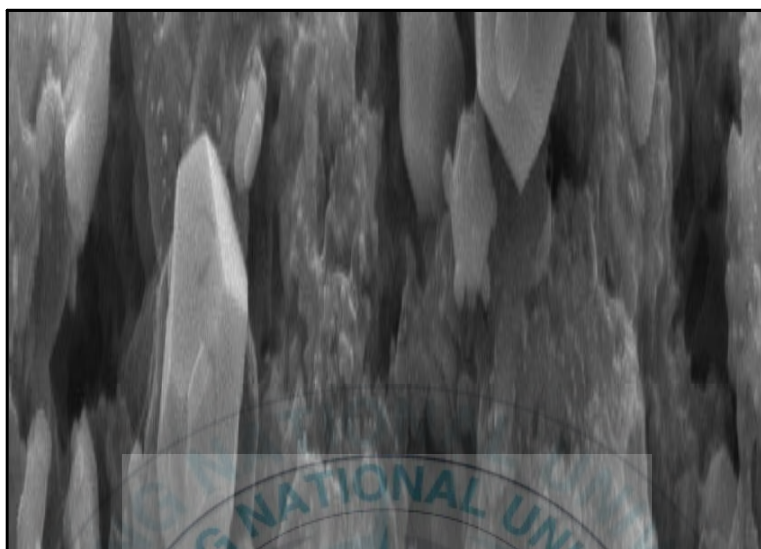
3.3. 미세구조 관찰

활성탄의 흡착능력에 영향을 미치는 공극구조는 탄화온도와 밀접하므로 탄화온도를 적당히 설정하는 것은 매우 중요하다. 비표면적은 600℃ 까지 커지지만 그 이상에서는 큰 변화가 없다. 석탄 탄화물의 경우 유기물이 흡착되는 미세한 공극용적은 500℃ 이상에서 급격히 발달하지만 700℃ 이상에서는 탄소기질의 수축에 의해 공극이 수축되어 큰 효과가 없다. 따라서 흡착속도는 600~700℃에서 처리된 탄화물이 가장 크다고 알려져 있다.

특히, 미생물 담체에 있어서 기존 활성탄은 Macro pore의 비율이 낮아 미생물이 부착할 수 있는 공간이 제한되어 있기 때문에 미생물 담체로 활용되기 위해서는 미생물이 부착할 수 있는 Macro pore가 많이 존재하는 담체가 필요하다고 알려져 있다.

Fig. 7에 탄화하기 전의 건조 슬러지와 탄화시킨 후의 슬러지 표면의 미세구조를 SEM으로 10,000배 확대하여 나타내었다. 탄화하기 전의 표면에서는 세공이 잘 발달되지 않았으나 탄화슬러지의 표면은 세공이 뚜렷하게 발달된 것으로 관찰되었고, Meso pore와 Macro pore의 발달이 큰 것으로 관찰되어 분자수가 큰 오염물질에 대한 흡착력이 클 것으로 판단되었다.

이는 생활하수를 활성오니법과 활성탄 흡착처리를 병행 할 경우 분자량 400까지의 유기물이 제거된다고 기술하고 있는 것과 일치하고 있다. 따라서 Fig. 7의 SEM으로 볼 때 탄화슬러지는 하수처리장의 활성오니법의 미생물 담체로서 활용될 수 있을 것으로 판단되었다.



<Dried Sludge>



<Carbonized Sludge>

Fig. 7. SEM of Dried and Carbonized Sludge(700℃,
for 30min)

3.4. 중금속 흡착능

수처리에 활성탄 흡착법을 응용하는 경우의 실험법은 실제로 처리하는 물에 관한 일반적인 흡착실험법의 수순에 의하는 것이 좋다. 즉, 활성탄-피처리 수계에서의 흡착평형 및 흡착속도의 측정을 실시하고 적정 활성탄의 선택, 최적처리 조건의 설정을 한다. 단, 수처리의 경우 생산공정과 달리 처리수량이 매우 많고, 용질 농도가 극단적으로 낮은 경우도 있으며, 혹은 분석상의 전처리법 및 확인이 곤란한 점을 유의해서 실험을 진행해야 한다. 활성탄의 액상흡착은 흡착평형과 흡착속도의 두 가지에 의하여 설명된다. 이 양자는 피흡착질의 농도, 액온도, 접촉시간, pH, 활성탄의 입경 등의 모든 인자에 의해 영향을 받는다.

탄화슬러지를 수처리용 활성탄으로 활용성을 검토하기 위해서 탄화슬러지 내에 함유된 중금속 특성과 아울러 수중의 중금속 흡착능력 또한 매우 중요하다. 탄화슬러지를 이용하여 각종 폐수에서 발생하는 중금속을 흡착 제거하기 위한 용도로의 활용성 여부를 검토하기 위해 Pb와 Cu의 중금속 이온을 선택하여 건조 슬러지, 탄화 슬러지 및 시판 활성탄에 대해 흡착평형실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타낸 결과에 의하면, 중금속 Pb, Cu는 탄화슬러지와 활성탄에 의해 교반시간 1시간에 흡착평형에 도달하였다.

탄화슬러지는 Pb의 경우 1시간 이내에 급속한 흡착을 나타내었으며 1시간 경과 후 검출되지 않았으며 활성탄과도 유사한 추세를 나타내었다.

Cu는 탄화슬러지와 활성탄 모두에서 1시간의 흡착시간에서 최고의 흡착률을 보였으나 2시간 이후 흡착시간에서 재용출이 일어나 약간 농도가 높아지는 현상을 볼 수 있었다. 하지만 탈착률이 낮아 전체적이 영향을 주지 않는 것으로 생각되어 흡착평형에 도달하는 시간은 1시간 이내인 것으로 판단되었다.

탄화슬러지 중금속 흡착능은 흡착평형에 도달하는 시간이 1시간 이내인 것으로 보아 매우 빠르게 수중의 중금속을 흡착하므로 하수처리 등 각종 수질처리에 있어서 흡착제로 사용할 수 있는 가능성을 확인하였다.



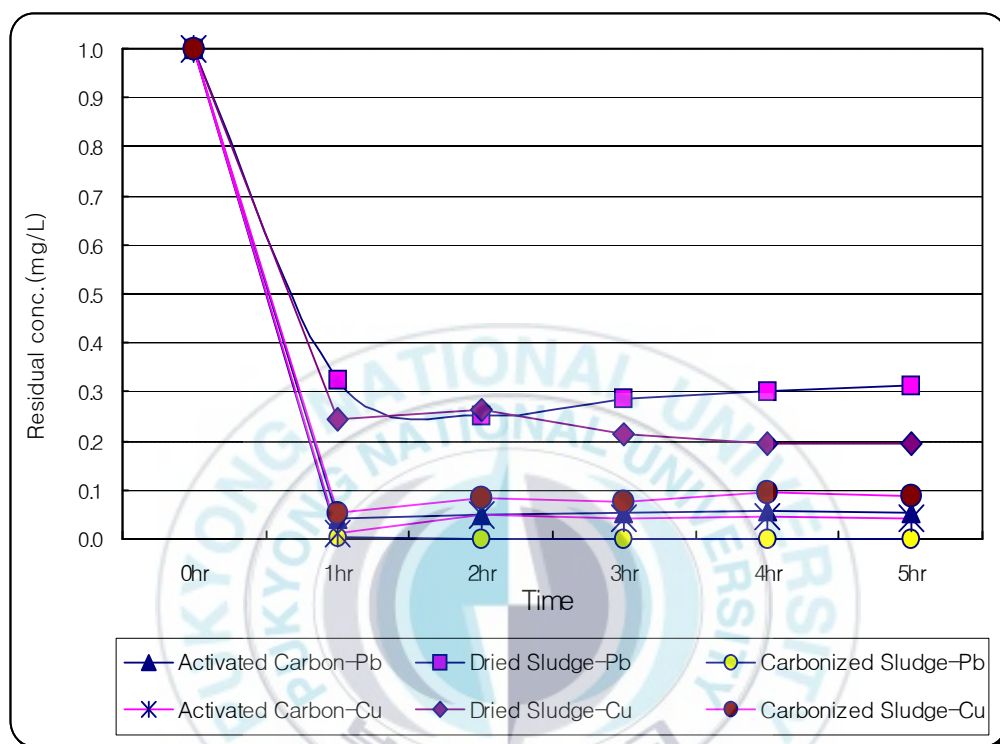


Fig. 8. Effect of Agitation Time on Pb and Cu Removal Efficiencies by Dried and Carbonized Sludge and Activated Carbon

IV. 결론

도시하수처리장에서 배출되는 폐슬러지를 이용하여 활성화 시간, 활성화 온도 등을 변화시켜 탄화 슬러지를 만들었으며 이를 수처리의 흡착제인 활성탄으로 활용하기 위해 기초적 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 탄화슬러지의 유기물 흡착능력을 알아보기 위한 요오드 흡착능과 메틸렌블루 탈색력은 활성탄 규격기준을 충족시키지는 못하지만 흡착능력은 유효한 것으로 나타났다.
- 도시하수 슬러지를 이용하여 흡착제로 사용하기 위한 탄화조건은 질소 조건하 무산소 상태에서 700℃, 30분인 것으로 나타났다.
- 탄화슬러지에는 회분이 76.8%이며 비회분의 98.7%가 고정탄소로 나타나 하수슬러지를 탄화처리하여 흡착제로 이용하기 위해서는 탈회처리 등과 같은 무기물 제거가 유효할 것으로 판단되었다.
- 탄화슬러지의 물성변화 중 중금속 거동은 Hg의 경우 불검출이었고 Cd은 초기농도의 78.5%만이 잔류하는 것으로 나타났지만, 기타 중금속 성분인 Pb, Cu, As, Cr은 휘산되지 않고 탄화슬러지에 잔존하고 있어 탄화처리 시 배출가스에 의해 대기환경에 미치는 영향은 적은 것으로 나타났다.
- 탄화슬러지를 용출시험 한 결과 Pb, Cu, As, Cr⁺⁶, Cd 모두 폐기물관리법상 용출시험 기준치 이내인 것으로 나타나 각종 폐수와 하수의 흡착용도의 목적으로 활용 가능성이 높은 것으로 나타났다.
- 탄화슬러지의 표면을 SEM으로 관찰한 결과 세공이 뚜렷하게 발달된 것으로 나타났으며 하수처리시 활성오니법의 미생물 담체로서 활용될 수 있을 것으로 판단되었다
- 7. 탄화슬러지의 중금속 흡착평형에 도달한 시간이 1시간 이내로서 하

수처리 등에 있어서 중금속 흡착제로 사용할 수 있는 것으로 판단되었다.

따라서 본 연구의 결과, 하수슬러지를 재활용하기 위한 적용기술 분야에 있어서 활성탄 제조의 유용성이 확인되었다.

하지만, 향후 하수슬러지를 이용한 활성탄 제조과정에 있어서 활성탄 슬러지의 유해물질 동특성의 평가, 열분해 발생물질 등을 포함한 물질수지, 유해물질 흡착 효율성 및 최적 제조방안의 검토가 수행될 필요성이 있는 것으로 사료된다.



참고문헌

- 김용건, 활성탄 수처리 기술과 관리, 신평문화사 (1999)
- 경상남도, 환경백서, p. 18 (2005)
- 런던협약, 폐기물 및 그 밖의 물질의 투기에 의한 해양오염방지에 관한
협약, 폐기물 투기에 의한 해양오염 방지를 위한 각국의 의무 규정.
- 한국건설기술연구원, 처리수의 재이용 방안에 관한 연구, p. 33 (1994)
- 한국공업시험원, 입상활성탄 품질 향상 기술 세미나 (1989)
- 환경부, 환경백서, pp. 51~59 (2004)
- 환경부, 환경통계연감, pp. 144~151 (2003)
- 박영태, 신평 활성탄 기초와 응용, 동화기술 (2001)
- 서울특별시, 하수슬러지 최종처리·처분방안 개선 연구 (1992)
- 일본공업규격, JIS K 1470, 「분말활성탄 시험방법」 (1967)
- 일본공업규격, JIS K 1470, 「분말활성탄 시험방법」 (1967)
- 일본공업규격, JIS K 1412, 「입상활성탄 시험방법」 (1967)
- 일본수도협회, JWWA K 113, 「수도용 활성탄 시험방법」 (1968)
- 이영동, 강화영, 도시하수처리장 폐슬러지의 열분해시 중금속 거동, 대한환
경공학회, Vol. 18, No. 1, pp. 83~89 (1999)
- 최의소, 폐기물처리와 자원화, 청문각 (1998)
- 최의소, 상하수도공학, 청문각 (2001)
- 최의소, 조광명, 환경공학, 청문각 (2004)
- 폐기물공정시험방법, 환경부고시 제2004-185호 (2004. 12. 7)
- 폐기물관리법시행규칙 제2조 [별표1], 환경부령 제169호 (2005. 1. 19)
- A.S.T.M., D-2335-65T (1965)
- ASTM(American Standard Test Method), D3173-89
- ASTM(American Standard Test Method), D3175-89
- ASTM(American Standard Test Method), D3174-89

- S.Jeyaseelan, L.G.Qing, Development of adsorbent/catalyst from municipal wastewater sludge, Wat. Sci. Tech, Vol. 34, No. 3~4, pp. 499~505 (1996)
- 照沼誠, 炭化處理の可能性, 月刊下水道, Vol. 22, No. 16, pp. 23~25 (1999)
- 森野節也, 下水汚泥炭化處理システムの開発, 電氣製鋼, Vol. 68, No. 4, pp. 301~305 (1997)
- 楠田浩雅, 永易弘三, 澤井正和, 下水汚泥から製造する炭化物の吸着特性について, 下水道研究發表會講演集, Vol. 36, pp. 947~949 (1999)
- 加藤清, 鈴木基之, 鳥田修治, 南出雄伸, ペーパースラッジの炭化處理と再利用, 紙パ技術誌, Vol. 52, No. 10, pp. 252~260 (1998)
- 炭素材料學會編, 活性炭-基礎ト應用, 清談社 (1988)
- 戸田雄三, 風田貞治, 本田英昌, 畑見正男, 吉田雄次, 燃料協會誌 (1969)
- 北川浩, 結城仲治, 眞田雄三, 渡眞次朗, 本田英昌, 工化誌 (1969)
- 北川睦夫, 水處理技術, 11(11) (1970)

감사의 글

2003년 석사과정 수료.

4년의 공백기간. 논문완성은 커녕 무의미한 세월 죽이기...

벼락이 치듯 옥곤 지도교수님의 대성일갈. 부장님 무엇하고 계십니까?

아! 지난세월 나는 무엇하고 있었지? 하고 반성하는 순간, 지도교수님을 위시하여 주위에서 물심양면으로 도와주신 분들에게 누를 끼쳤다는 행동에 내자신이 실망스럽게 느껴졌고, 부끄러움과 죄송함이 한꺼번에 밀려듭니다. 진심으로 이 자리를 빌어 다시 한번 고개 숙여 죄송스럽게 생각합니다.

논문이 완성되기까지 걱정해주시고 배려해주신 옥곤 지도교수님의 무한한 은혜에 진심으로 감사드립니다. 한편의 논문이 충실하고 알차게 만들어 지도록 적극적으로 격려 및 도움을 주신 우리연구원 김동해 연구관에게도 충심으로 감사드립니다. 짧고 남은 공직기간 동안이나마 학문에 증진할 수 있도록 노력할 것도 다짐해봅니다.

석사과정을 무사히 마칠 수 있도록 배려해주시고 격려해주신 김현 경남 보건환경연구원장님과 환경연구부 과장님, 환경연구부직원 여러분에게도 감사드립니다.

나와 함께 생사고락을 함께 한 김명옥 여사, 우리집 기둥 큰아들 근태, 막내 민근이와도 기쁨을 함께 나누고 싶습니다.

무자년 새해에는 여러분 가정에 무한한 행운과 행복이 가득하시고, 가족 모두 건강하시길 진심으로 기원합니다.

2008년 1월

박 경 호