

대나무 고온탄을 이용한 유기성 폐수처리

김선화[†]·김해진·김준태*

동신대학교 환경공학과, *조선대학교 화학과

Organic Wastewater Treatment by using Bamboo Charcoal

Sun-Hwa Kim · Hae-Jin Kim · Joon-Tae Kim*

Dept. of Environmental Engineering, Dongshin University

**Dept. of Chemistry, Chosun University*

Abstract

This study was conducted the adsorption experiment way of organic wastewater (BOD, COD, TOC, T-N, T-P) by changing the carbonization temperature and the size of adsorbent to examine the adsorption capacity of Korean traditional charcoal which has similar characteristics to activated carbon of organic pollutants. Also, it was performed the basic experiment for pH and inorganic materials.

As a result of observing Korean traditional charcoal with has the greatest inorganic contents which are the important factor of chemical adsorption. As the carbonization temperature was better high temperature charcoal than low temperature charcoal to adsorption capacity of pollutant and as the particle was minute (D size ; 3.35mm ~ 2.0mm), it was most effective. The result of adsorption experiment of organic wastewater show that the elimination ratio of pollutants by bamboo high temperature charcoal was found as BOD(82.1%), COD(91.7%), TOC(52.4%), T-N(66.6%), T-P(83.2%) and it has most excellent adsorption capacity of organic pollutants.

Key words : bamboo charcoal, organic material, inorganic material, pH

*Corresponding author E-mail : mk200@hanmail.net

I. 서론

산업화와 도시화에 따른 용수사용량의 증가와 대량으로 배출되는 산업폐수 및 생활하수 등은 물 부족 현상을 가속시키고 있으며, 특히, 질소, 인의 유입증대에 의한 적조 및 녹조발생은 해양의 유용 수산물 생산에 큰 영향을 미치고 그 중에서도 고차생물 생산 및 어패류의 생산 감소로 이어진다^{1),2)}. 뿐만 아니라 폐수나 오수 중에 수질오염물질의 제거 방법은 오염원으로부터 오염물질이 강이나 하천으로 유입되기 이전에 그것을 분해 또는 제거할 수 있는 일련의 시설을 갖추는 것으로, 현재 가장 널리 알려진 물리·화학적 방법은 침전법, 흡착법, 이온교환수지법, 활성탄에 의한 흡착법 등이 대표적이다. 그 중에서도 활성탄에 의한 흡착법은 1930년대부터 상수처리에 사용되면서 현재도 가장 널리 쓰이는 방법으로 알려져 있다³⁾.

그러나 원료의 대부분을 수입에 의존하는 활성탄으로 대량의 생활폐수와 산업폐수를 처리할 수 없을 뿐만 아니라 그 처리 가격이 다소 비싸기 때문에 좀더 경제적이고 다량의 폐수를 처리할 수 있는 제거방법의 연구는 큰 의미를 갖는다고 할 수 있다. 이에 따라 예로부터 살균력과 탈취효과를 인정받은 숯을 흡착제로 사용하는 연구는 의미 있는 것이라 할 수 있다. 그 중에서도 특히, 플라스틱 대체품의 등장, 값싼 외국산 죽제품의 대량 유입 등으로 국산 대나무의 용도가 크게 감소함으로써 상당수의 대밭이 방치 상태에 놓여 있으며 적절한 시기에 간벌(間伐)을 하지 못해 쓸모없는 세죽(細竹)밭으로 변해가고 있는 농촌 현실을 감안하여, 자원이 풍부하며, 재질이 강하고, 성장기간이 짧으며, 연중 재생산 및 수확이 가능한 바이오매스 자원⁴⁾⁻⁶⁾인 대

나무를 숯으로 이용하고자 기존의 소나무, 참나무, 그리고 현재 흡착제로 주로 사용하고 있는 수입 활성탄을 비교 연구하였다. 대나무 숯의 제조기술 및 탄화로 개발에 관한 연구는 많이 보고되었으며, 흡착 특성에 관한 연구로는 CO₂ 활성화법에 의한 대나무 활성탄 제조와 CO₂ 흡착 특성⁷⁾, 목분-플라스틱-대나무숯(WPBC) 복합보드의 VOCs 흡착성능과 물리·기계적 성질⁸⁾, 대나무숯의 흡착성능⁹⁾등이 이루어져 있으나 유기물의 흡착 특성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 대나무 숯을 흡착제로 활용하고자 대나무의 탄화 온도와 흡착제의 크기를 변화시켜가며 유기성 폐수의 흡착 특성에 관한 기초 실험으로 BOD, COD, T-N, T-P, TOC 등의 제거율을 측정하였으며, pH, 무기성분분석 등을 통하여 물리적 특성을 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

1. 재료 및 합성 폐수

숯의 물리적 흡착과 화학적 흡착능의 정도를 예상해 볼 수 있는 기초실험과 합성폐수를 제조하여 유기물의 흡착능력을 알아보기 위한 적용실험 등으로 나누어 실시하였다.

실험에 사용한 흡착제는 흔히 사용하는 수질정화용 활성탄, 현재 국내에서 생산되는 참나무, 소나무, 대나무를 저온탄(400~600℃)과 고온탄(1,000℃)으로 제조하여 사용하였다. 모든 시료의 입자 크기를 5.6~4.75 mm(A), 4.75~4.00 mm(B), 4.00~3.35 mm(C), 3.35~2.00 mm(D)로 분류하여 사용하였으며, 유기성 오염물질의 흡착특성을 알아보기 위하여 Table. 1과 같이 합성폐수를 제조하였다.

Table 1. Standard species and concentration for imitation wastewater

Standard species	Concentration
Methanol (99.5%)	0.01 mL/L
Formic Acid (37%)	0.15 g/L
Salysilic Acid (99%)	0.34 mL/L
Glucose (98%)	0.094 g/L
KH ₂ PO ₄ (99%)	0.439 g/L
NH ₄ Cl (98.5%)	0.15 g/L
NaNO ₂ (98%)	0.20 g/L
KNO ₃ (99.8%)	0.29 g/L
CHCl ₃ (99.5%)	0.16 mL/L

2. 실험장치 및 방법

본 실험을 위한 흡착칼럼은 오염물질과 반응성이 거의 없는 스테인레스 스틸을 사용하여 직경 80mm, 높이 300mm의 원통형으로 제작하였으며, 각각의 칼럼에 흡착제를 1.5L씩 충전 하여 사용하였다. 폐수는 1개의 펌프를 가동시켜 각각의 흡착칼럼 상부로 유입시켰으며, 유입유량을 0.33L/min (연속흐름식)으로 균등하게 조절하였다. 칼럼 상부로 유입한 5분 및 15분경과 후 흡착칼럼의 하단으로 배출되는 처리수를 채취하여 분석하였다. pH(istek125PD), 무기성분(ICP-AES, Perkin-Elmer) 등을 측정하였고, BOD, COD, T-N, T-P 등은 Standard method에 따라 실험하였으며, TOC는 TOC Analyzer(SHIMADZU 5000)를 이용하여 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 수소이온농도(pH)와 무기성분 분석

수소이온농도는 수용액에서 활성탄에 의한 다양한 유기물질의 흡착에 중요한 인자로 알려져 있으며, 이는 pH에 의해 많은 유기물 분자가 이온화되기 때문이다¹⁰⁾. 뿐만 아니라, pH가 작으면 H⁺의 농도가 커 흡착제에 흡착되는 금속 양이온의 흡착량이 작아지는 반면 pH가 커지면 H⁺의 농도가 작아지기 때문에

금속 양이온의 흡착량이 증가되므로^{11),12)}, 중금속의 제거율이 높을 것으로 기대되며, pH가 증가하여 약성이 중성 또는 알칼리성이 되면 금속 이온의 수산화물 형성에 의해 공침되어 제거되는 효과도 있는 것으로 생각된다¹³⁾.

이처럼 유기물 흡착 시 중요한 인자로 작용하는 pH를 측정한 결과 흡착 전 세척수의 pH는 9 이상으로 알칼리성을 나타내었고, 대나무 고온탄과 활성탄의 세척수 pH가 특히 높았으며, 흡착제의 입자가 작을수록 pH가 높았다. 이는 대나무 고온탄과 활성탄 내부에 부착되어 있던 다량의 염기성 물질의 용출에 의한 것으로 판단되며, 입자가 작을수록 용액과 접촉하는 표면이 증가하여 염기성 물질의 용출이 증가된 것으로 판단된다. 합성폐수의 pH는 4.8로서 산성을 나타내었는데, 흡착처리 후 처리수의 pH가 7에 가까운 것으로 보아 본 실험에 사용한 숯과 활성탄은 폐수 중화 능력과 화학적 흡착 능력이 있는 것으로 판단된다.

또한, 박상범⁴⁾ 등에 의하면 대나무 숯에는 규산이 많이 함유되어 있는데 규산의 주성분인 실리카가 공업용 흡착제로 널리 이용되는 물질이므로 일반 숯에 비해 대나무 숯의 탈취력이 높을 것으로 추측하였으며, 본 실험에서도 이와 비슷한 결과를 얻었다. 또한, 대나무 숯 속에는 무기성분(이온성분)이 다른 흡착제에 비해 많이 함유되어 있어 지속적인

이온교환이 일어나므로, 화학적 흡착능력이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 최근에는 이러한 숯의 특성을 고려하여 토양개량제로서의 이용이 활발한데 대나무 숯에는 토양 활성화에 유익한 미량 금속이 다른 숯에 비해 많이 함유되어 있어 토양개량제로서의 이용 가치가 매우 높을 것으로 생각된다. 한편, 수돗물 속

에 숯을 넣고 끓이면 맛있는 물이 만들어진다거나, 목욕물에 넣어 두면 피부가 부드러워진다고 하여 일본에서는 가정용 수질정화제로 숯이 판매되고 있음을 감안할 때¹⁴⁾, 목욕용 수질정화제로서의 개발이 기대된다.

2. BOD 제거특성

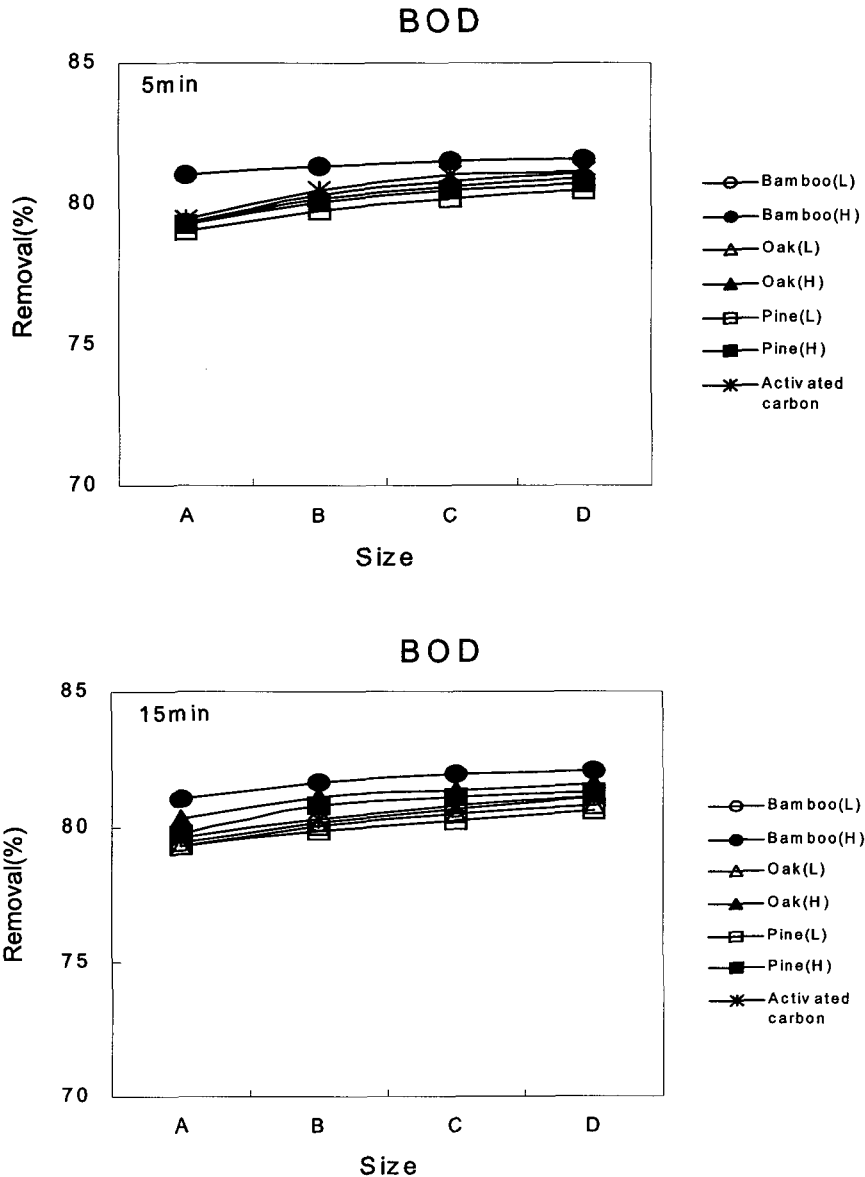


Fig. 1. Removal of BOD after 5 & 15minute adsorption

BOD는 수중에 포함되어 있는 유기물이 미생물에 의해서 호기성 분해될 때 필요로 하는 산소량을 mg/L 또는 ppm 단위로 나타낸 것으로서, 수중의 용존산소에 의해서 미생물에 의해 분해되는 유기물의 양을 간접적으로 나타내는 척도가 되고, 하천이나 하수, 공장 폐수 등의 오염 농도를 나타내므로 폐수 처리 시 중요한 인자이다. 입자의 크기가 작을수록, 저온탄 보다는 고온탄일수록 BOD 제거율이 높게 나타났으며, 흡착제별로는 대

나무 고온탄(82%)이 가장 높은 제거율을 보였다. 흡착시간에 따른 변화가 적은 것은 반응이 초기에 일어남을 알 수 있으며, 모든 흡착제에서 제거율이 비교적 높게 나타난 이유는 화학적 흡착보다는 Van der Waals force에 의한 물리적인 흡착 때문인 것으로 판단되며, D size(3.35~2.0mm)에서 가장 높은 BOD 제거율을 얻을 수 있었다(Fig. 1).

3. COD 제거특성

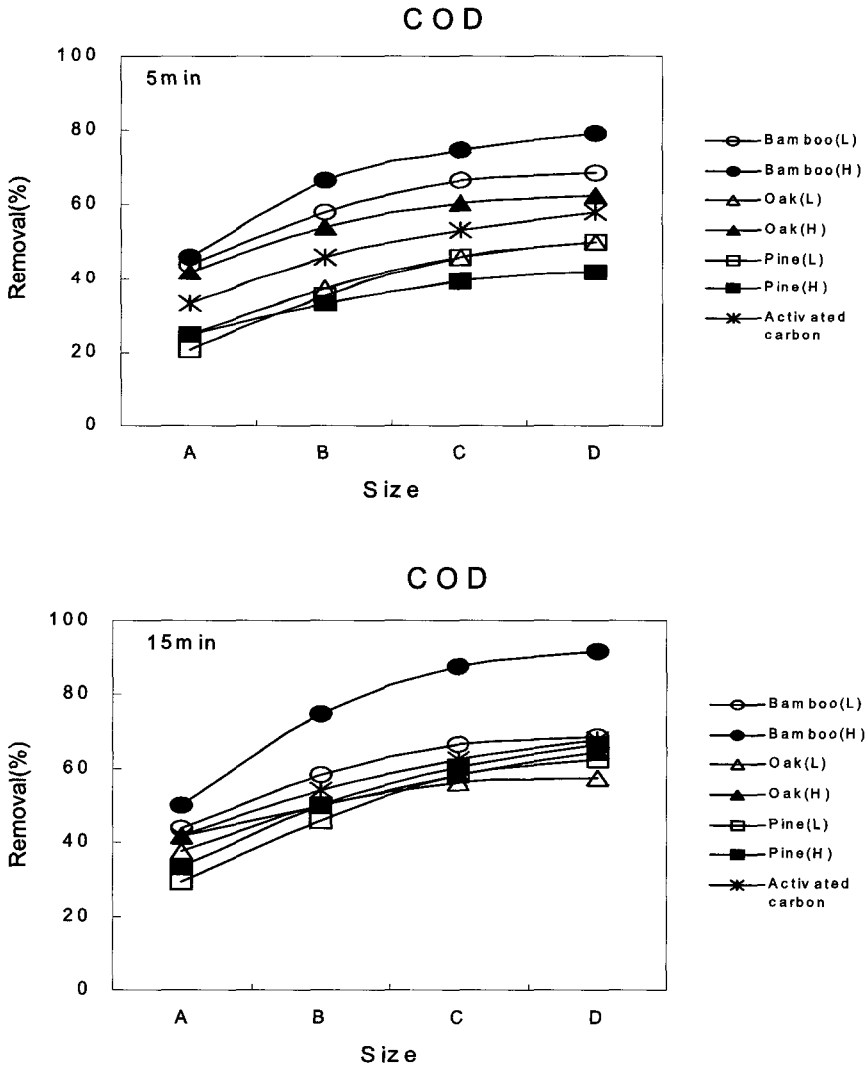


Fig. 2 Removal of COD after 5 & 15minute adsorption

COD는 배출수 중의 피산화성 물질, 주로 유기물에 의해서 소비되는 산소의 양을 ppm으로 표시한 것으로서 3종류의 측정법이 있지만, 배출수기준 및 환경기준의 경우 100℃에서 과망간산칼륨에 의한 산소소비량 측정법으로 하도록 지정되어 있지만 보다 정확한 값을 얻기 위해 본 연구에서는 중크롬산칼륨법에 의해 COD값을 측정하였

다. 보는 바와 같이 COD_{Cr}은 다른 오염물질과 같이 입자의 크기가 작을수록, 흡착시간이 경과함에 따라 제거율이 높게 나타났다. 특히 대나무 고온탄이 92%로 활성탄 및 다른 흡착제에 비해 매우 우수함을 알 수 있었다(Fig. 2).

4. TOC 제거특성

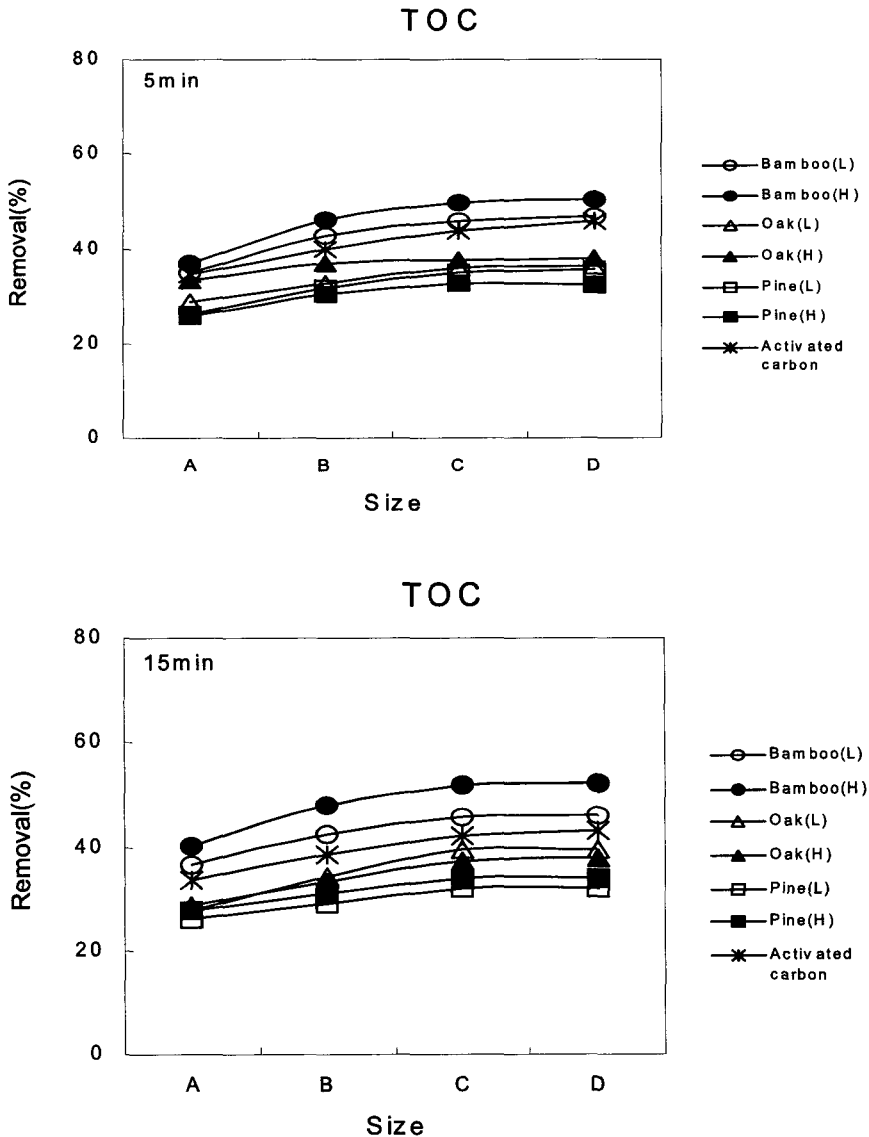


Fig. 3. Removal of TOC after 5 & 15minute adsorption

총유기탄소 제거율은 탄화도 및 재질에 따른 변화와 관계없이 흡착제의 재질에 따른 변화 경향이 강하게 나타났으며, 대나무 고온탄(52%), 저온탄(46%), 활성탄(43%), 참나무 저온탄(40%), 고온탄(38%), 소나무 고온탄(34%), 저온탄(32%) 순으로 나타났다.

실험에 사용된 대부분의 흡착제에서 재질이 강한 고온탄의 TOC 제거율이 저온탄 보다 높는데 반해 참나무 저온탄의 제거율이 높게

나타난 이유는, 고온에서 참나무의 탄화가 완전하지 않았기 때문이라고 생각된다.

또한, 다른 오염물질에 비해 TOC 제거율이 낮은 이유는 전통 숯의 주성분이 탄소로 이루어져 있음을 감안할 때, 컬럼 유출수 중에 미세한 숯가루의 일부가 포함되어 분석 시 다소 높은 값이 측정되었다고 판단된다(Fig. 3).

5. T-N 제거특성

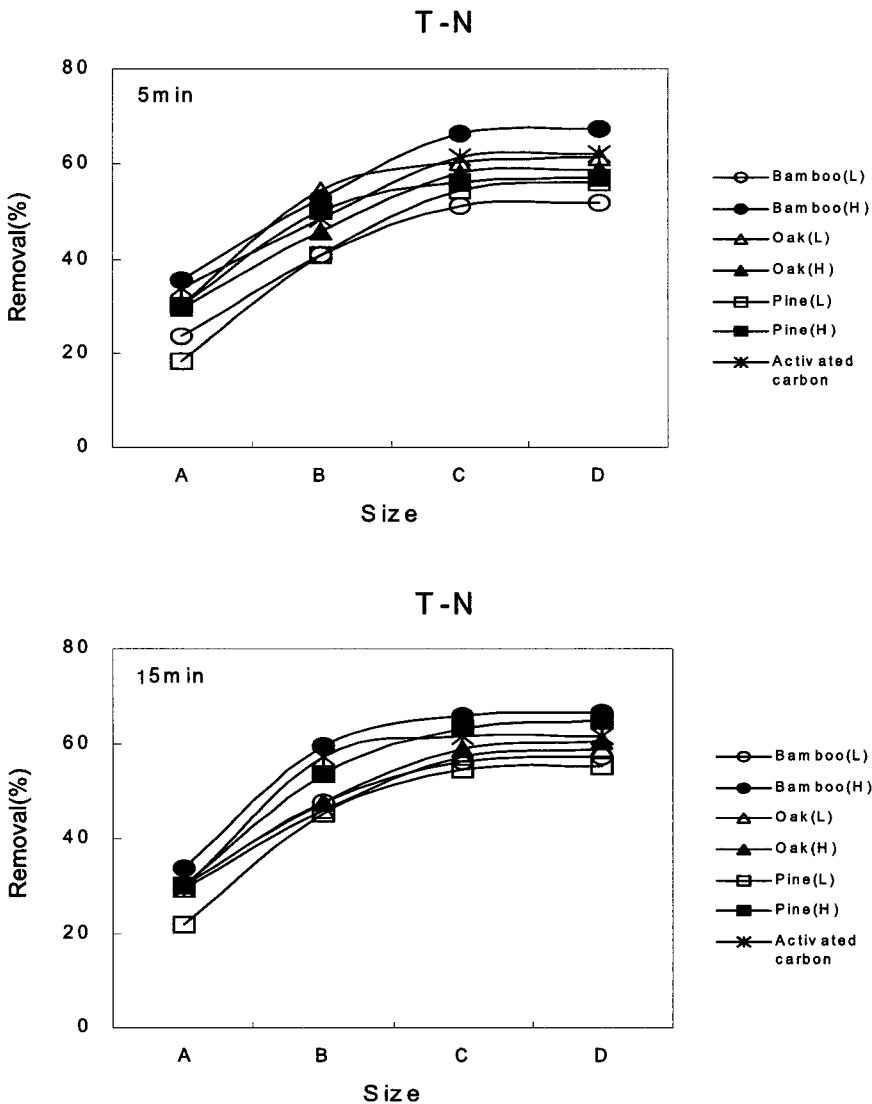


Fig. 4. Removal of T-N after 5 & 15minute adsorption

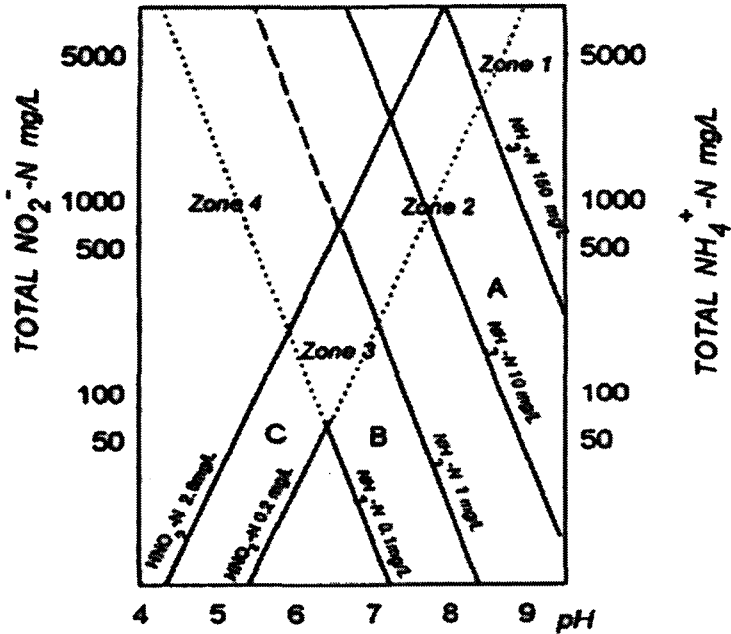
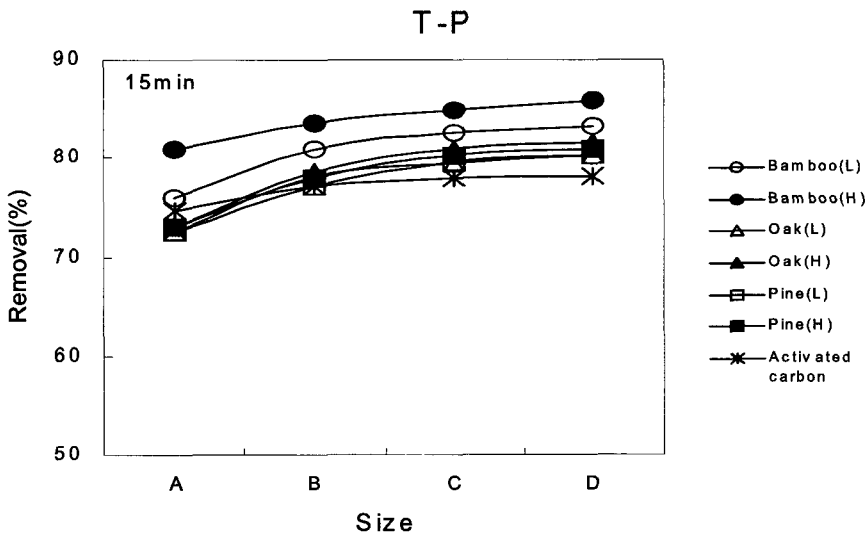
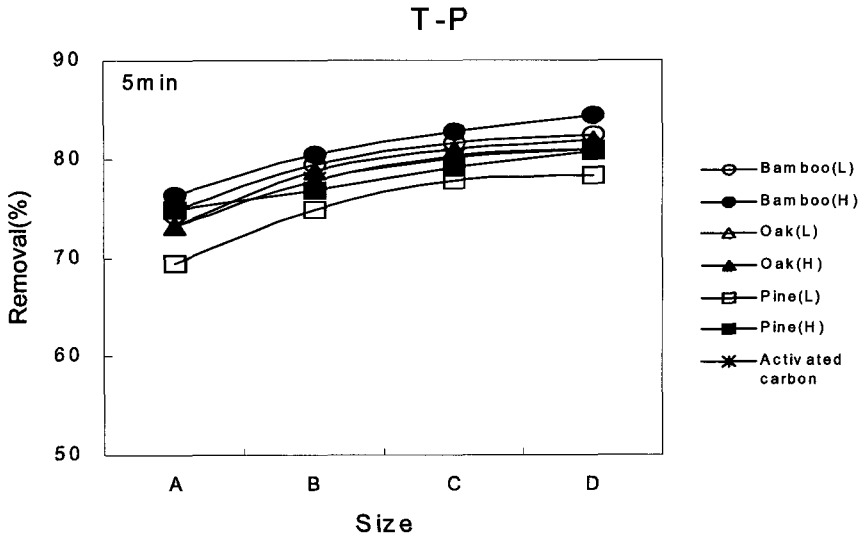


Fig. 5. Nitrification-tolerance graph according to Anthonisen et al.(1976)

T-N의 제거율은 탄화도가 클수록 높게 나타났으며, 흡착제로는 대나무 고온탄이 67%, 활성탄이 62%, 참나무 고온탄이 59%, 소나무 고온탄이 57%의 제거율을 보여 대나무 고온탄이 부영양화를 일으키는 T-N의 제거에도 효과적인 것으로 나타났다(Fig. 4). 흡착은 주로 암모니아성 질소(NH₃-N)제거에 효과적이며, 질산성 질소(NO₃-N)나 아질산성 질소(NO₂-N) 형태의 질소 제거에는 효과적이지 못하다. 그러나 T-N의 제거율이 다소 높은 이유는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH가 높으

면 NO₂-N가 NH₃-N로 변하기 때문이라고 판단된다. 반면, 흡착시간이 경과함에 따라서 제거율은 감소되는데 이는 초기에 숯에 부착된 양이온이 탈착되면서 질소 성분의 음이온도 동시에 탈착하거나 음이온 교환됨을 알 수 있었으며, 입자 크기의 효과가 큼을 알 수 있었다. 따라서 T-N를 제거하기 위해서는 미세한 입자를 사용하여, 자주 교체하여 주어야만 제거될 수 있음을 알 수 있었다.

6. T-P 제거특성



T-P 제거율은 탄화도에 관계없이 흡착제의 재질에 따른 변화 경향이 강하게 나타났으며, 대나무 고온탄(86%), 대나무 저온탄(83%), 소나무 고온탄(81%), 소나무 저온탄(80%), 활성탄(78%) 순으로 나타났다. 또한, 입자 크기에 대한 T-P의 제거 효과는 크지만 T-N 보다는 작은 것을 알 수 있었으며, 이는 인성분의 음이온 흡착 강도가 질소성분의 음이온 흡착 강도보다 크다

는 것을 의미한다(Fig. 6).

IV. 결론

본 연구는 대나무 고온탄의 물리적 흡착과 화학적 흡착능력의 정도를 예상해 볼 수 있는 기초실험과 합성폐수를 제조하여 유기물의 흡착능력을 알아보기 위한 적용실험을

통하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 숲 세척수의 pH는 대나무 고온탄 9.74, 활성탄은 10.5로 음이온성 물질을 포함하고 있는 것으로 나타나 흡착 과정에서 용출된 음이온 및 무기 금속, 수중에 존재하는 H⁺ 이온의 흡착에 의해 처리수의 pH가 증가되었다고 판단되며, 탄화온도가 높을수록 무기성분이 다량 함유되어 있으며, 대나무 숲이 다른 흡착체에 비해 무기성분 함유량이 높아 지속적인 이온교환이 일어나므로 화학적 흡착능력이 뛰어 남을 알 수 있었다.

2. 합성폐수의 흡착 실험 결과 BOD, COD, TOC 성분은 미세한 입자일수록 제거율이 증가하지만 입자 크기의 영향을 적게 받으며, 흡착 시간의 영향을 적게 받는다. 이는 얇은 층의 물리적 흡착에 기인하는 것으로 생각된다.

3. 합성폐수의 흡착 실험 결과 T-N, T-P는 입자 크기의 영향을 크게 받고, 흡착 시간이 경과함에 따라 제거율이 감소하거나, 변화가 적은 것으로 보아 화학적 흡착에 기인하고, 시간이 경과함에 따라 다른 물질과 이온 교환 또는 탈착되므로 가능한 미세한 입자를 사용하여 자주 교체하여 주어야만 효과적인 제거효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

뛰어난 수질 정화 능력을 가진 것으로 밝혀진 대나무 고온탄은 폐죽과 벌죽으로 재원이 다량 발생하기 때문에 대나무를 탄재로 이용하여 만든 대나무 고온탄을 이 지방의 특산품으로 산업화하기를 바라며, 차후 대기 분야에서도 활발한 연구가 진행되기를 바란다.

참고문헌

1. 박태주, “고농도 질소함유 폐수처리를

위한 고정생물막 공정개발 최종 보고서”, 재단법인 산학협동재단, 1998

2. 이성기, “혐기-무산소-호기법에 의한 하수의 영양염류 제거에 관한 실험적 고찰”, 서울대학교 박사논문, 1990

3. 조현덕, “왕겨와 감잎을 이용한 중금속 이온 흡착”, 충북대학교 석사논문, 1998

4. 박상범, 권수덕, 여운홍, “대나무 숲의 생활환경개선에의 이용”, 목질 탄화물(숯과 목초액)의 농업 및 환경적 이용에 관한 국제 심포지엄, pp. 177~203, 1998

5. 권수덕, 박상범, “농촌소득증대를 위한 특용임산 자원의 고도 이용 기술 개발”, 임업연구소 성과 설명회 자료집, 1998

6. 박상범, 안경도, “숯과 목초액”, 한림저널사, 1998

7. 박영철, 조광주, 최주홍, “CO₂ 활성화법에 의한 대나무 활성탄 제조와 CO₂ 흡착 특성”, 화학공학, Vol. 43, No. 1, pp. 146~152, 2005

8. 박상범 외 5인, “목분-플라스틱-대나무 숯(WPBC) 복합보드의 VOCs 흡착성능과 물리기계적 성질”, 산림과학논문집, No. 67, pp. 48~57, 2004

9. 박상범, 권수덕, “대나무 신용도 개발, IV : 대나무숯의 흡착성능”, 산림과학논문집, No. 64, pp. 101~107, 2001

10. Vernon L. Snoeyink, Walter J. Weber, Jr., “Adsorption from Aqueous Solution”, Advances in Chemistry Series 79, American Chemistry Society, pp. 113~134, 1968

11. Bruce B. Johnson, “Effect of pH, Temperature, and Concentration on the Adsorption of Cadmium on Goethite”, Env. Sci. Technol., Vol. 24, No. 1, pp. 112~118, 1990

12. Christina E. Cowan, John M.

- Zachara and Chailes T. Resch, "Cadmium Adsorption on Iron Oxides in the Presence of Alkaline-Earth Elements". *Env. Sci. Technol.*, Vol. 25, No. 3, pp. 437~446, 1991
13. 김경숙, "활성백토를 이용한 중금속 이온의 흡착에 관한 연구", 국민대학교 석사논문, 1996
14. Yatagai M., R. Ito., T. Ohira and K. Oba, "Effect of Charcoal on Purification of Wastewater", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol. 41, No. 4, pp. 425~432, 1995
15. Anthonisen A. C., Loehr R. C., Prakasan T. B. S. and Srinath E. G., "Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid", *J. Wat. Pollut. Contro Fed.*, Vol. 48, pp. 835~852, 1976