

유기성 폐슬러지의 열분해 차르에 대한 중금속 및 VOCs 흡착특성

박상숙* · 강화영†

한영대학 보건환경과 · *순천대학교 토목환경공학부

(2004년 10월 18일 접수, 2005년 1월 29일 채택)

Adsorption Characteristics of Heavy Metal and VOCs of Pyrolysis Char from Organic Waste Sludge

Sang-Sook Park* · Hwa-Young Kang†

Department of Health and Environmental, Hanyeong Technical College

*Division of Civil and Environmental Engineering, Suncheon National University

ABSTRACT : This research programme include investigation of the adsorption behavior of heavy metals and VOCs by pyrolysis char for using landfill cover material. The volatile potions in the sludge gasified during the pyrolysis period and gave birth to porosity throughout the matrix. The result of the ad/desorption experiment of nitrogen to find out the formation of some pore by the gasification of the volatile matter, we can certify that the pyrolysis char(14.56 m²/g) has increased twice more than the organic wasted sludge(6.68 m²/g) in specific surface area. The pyrolysis char has the adsorption characteristic of medium type of Type II and V in BDDT classification, and showed a little micro pore. In the adsorption experiment of ethylbenzene and toluene, as a result of applying the Freundlich adsorption isotherms, the pyrolysis char was higher in the adsorptivity of ethylbenzene and toluene than the granite and the organic wasted sludge. The results of the heavy metal adsorption test for the char indicated that it had some ability of adsorption. It is suggest that pyrolysis char has some advantages for utilizing as landfill covers because the pyrolysis char can adsorb/absorb hazardous substances from the landfill sites and inhibit the ground water and soil contamination.

Key Words : Landfill Cover, Pyrolysis Char, Organic Wasted Sludge, Adsorption, VOCs

요약 : 본 논문은 매립장 복토재로 사용될 열분해 차르의 중금속 및 VOCs의 흡착거동을 조사하였다. 열분해 과정에서 슬러지에 함유된 휘발분이 가스화 됨으로서 모체에 세공이 형성되었다. 휘발분의 가스화로 인해 형성된 세공을 확인하기 위하여 질소 흡착/탈착 실험을 한 결과, 열분해 차르(14.56 m²/g)가 유기성 폐슬러지(6.68 m²/g)보다 비표면적이 2배 정도 증가한 것을 확인할 수 있었다. 열분해 차르는 BDDT 분류의 Type II와 V의 중간 형태의 흡착특성을 나타냈으며, 약간의 미세공이 형성되었음을 보여주었다. 에틸벤젠과 톨루엔의 흡착실험 결과를 Freundlich 흡착등온선에 적용한 결과, 열분해 차르는 화강토나 유기성 폐슬러지보다 이들 물질에 대해 흡착능이 우수하였다. 또한 열분해 차르의 중금속 흡착실험에서도 어느 정도 중금속 흡착능력을 보여주었다. 이것은 열분해 차르가 매립장 복토재로 사용될 경우, 매립장으로부터 유해물질을 흡착/흡수하여 지하수와 토양이 오염되는 것을 막아주는 효과를 가지고 있음을 말해준다.

주제어 : 복토재, 열분해 차르, 유기성 폐슬러지, 흡착, VOCs

1. 서론

급속한 경제성장 및 도시비대화에 따른 하·폐수처리장의 증가와 규모가 커짐에 따라 폐슬러지 발생량은 더욱 증가하리라 예상되며, 현재와 같은 추세로 폐슬러지가 발생한다면 2006년에는 2,850천 톤/년이 발생할 것으로 예측된다. 더욱이 하·폐수처리장에서 발생하는 유기성 폐슬러지는 물리적, 화학적, 생물학적인 과정을 거치면서 오염물질이 분리·농축된 것으로 수분함량과 유기물 함량이 높고, 중

금속 등의 환경 유해성 물질이 함유될 가능성이 있기 때문에 슬러지의 매립지나 농경지 사용은 토양의 중금속 농축, 지하수 오염, 병원균 발생, 냄새, 작물 오염 등이 우려되므로 그 사용에 신중을 기해야 할 것으로 판단된다.¹⁾ 이런 이유로 2003년 7월부터 유기성 폐슬러지의 매립장 직매립이 법적으로 금지되었는데, 이것은 도시 하·폐수처리장에서 발생하는 유기성 폐슬러지의 광역 소각처리 방향으로 나가지 않을 수 없는 분위기를 정책적으로 유도하고 있는 것으로 평가된다. 그러나 소각처리는 슬러지 감량화 및 위생적 처리라는 점에서는 장점이 있으나 비용 경제적 측면과 또 앞으로 소각장 입지 선정에 따른 민원 발생의 소지가 많을 것으로 예상되어 지방자치단체에서 쉽게 도입을

† Corresponding author
E-mail: khy9792@hanmail.net
Tel: 061-650-4038

Fax: 061-650-4020

결정하기 어려운 실정이다.²⁾ 따라서 유기성 폐슬러지의 효과적인 재활용 대책이 무엇보다 시급한 실정이다.

일본의 경우 하수처리장에서 발생하는 슬러지의 약 46%를 매립에 의해 처분하며 20% 정도를 재이용하고 있는데, 재이용되는 슬러지의 약 92%가 농경지에 이용되고 있다.³⁾ 미국은 연간 850만 톤의 하수슬러지 중 42%인 360만 톤을 농경지나 토지개량에 이용하였으며,⁴⁾ 유럽은 연간 660만 톤 중에서 38%인 250만 톤을 농경지에 이용하고 있는 것으로 알려졌다.⁵⁾ 특히 미국의 경우 고형물 함량이 50% 이상인 경우 하수슬러지를 쓰레기 매립장의 복토재로 사용 가능하며, 최종복토재로 하수슬러지를 사용하는 경우에는 슬러지와 토양을 1:1 정도로 혼합하여 사용할 수 있도록 하고 있다.⁶⁾ 그리고 슬러지를 일일 또는 최종복토재 자원으로 활용하도록 미국 EPA가 정책적으로 강력하게 지지하고 있으며, 하수슬러지의 명칭도 “biosolid”로 바꾸어 인식의 개선을 하고 있다.⁷⁾ 그러나 미국에 비하여 민가와 멀리 떨어진 매립장 부지의 확보가 어렵고 또한 장마철이 오래 지속되는 기후적 특성도 갖고 있는 우리나라의 경우 하수슬러지의 건조 공정만으로는 매립장 복토재로의 자원화는 어려운 것으로 판단된다. 따라서 유기성 폐슬러지를 복토재로 활용하기 위해서는 일반 양질토와 유사한 물성의 토질로 개발할 필요가 있으며, 이에 적합한 처리기술로 우리는 이전의 연구⁸⁾에서 유기성 폐슬러지를 무산소 분위기에서 500℃로 40분 동안 열분해하여 유기물이 안정화된 차르를 얻었다. 그리고 열분해 하여 얻은 차르를 지반공학적 관점에서 평가한 결과 매립장 복토재로 충분히 사용할 수 있음을 확인하였으며, 특히 열분해 차르에 화강토를 30% 혼합할 경우 더욱 안정된 복토재를 얻을 수 있음을 확인하였다.

일반적으로 열분해공정은 폐슬러지를 약 250~1,000℃ 정도로 가열할 경우 탈수, 탈산 등의 분해가 일어나서 산소결합이 끊어지며 산소가 물, 일산화탄소, 이산화탄소 등의 형태로 방출되어 휘발분이 거의 제거되어, 유기물의 안정화를 꾀하는 공정이다. 이 때 얻어진 차르의 주성분은 규소와 알루미늄으로서 토양과 같은 특성을 가지고 있으며, 유기물의 휘발로 인하여 차르에 약간의 세공이 형성되어 복토재로서 뿐만 아니라 흡착능을 가진 재료를 얻을 수 있을 것이다. 따라서 본 연구에서는 열분해 차르를 매립장 복토재로 사용할 경우 매립장으로부터 발생하는 유해물질을 흡수/흡착하여 지하수와 토양이 오염되는 것을 방지해주는 효과를 평가하기 위하여 매립지에서 발생하는 대표적인 VOCs 물질인 톨루엔과 에틸벤젠 그리고 중금속을 대상으로 열분해 차르의 흡착특성 실험을 수행하였다.

2. 분석방법

2.1. 슬러지 안정도 실험

슬러지 안정도를 측정하는 간접적인 방법으로는 휘발성 고형물, 여과수의 BOD₅, 산소 섭취율, 가스 생산량 등이 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 이 중에서 산소 섭취율을 이용하여 폐슬

러지와 열분해 char의 안정도를 측정하였다. 폐슬러지와 열분해(300~500℃) 차르의 생분해율을 측정하고자 BOD병에 일정시료를 넣고 1~10일 동안 incubator에서 배양시켰다. 그런 다음 각 시간별로 Blank와 산소소모량을 측정하여 산소 섭취량을 비교함으로써 유기물의 안정화 정도를 평가하였다.

2.2. 주사전자현미경 관찰

원료 폐슬러지와 열분해 차르 그리고 화강토 및 일반토양 표면을 관찰하기 위하여 JSM-6400 Scanning Electron Microscope을 이용하여 500배로 확대하여 촬영하였다.

2.3. 비표면적과 세공크기

유기성 폐슬러지 및 열분해 차르, 화강토 그리고 상용분말활성탄의 비표면적 및 세공크기 분포는 Quanta chrome사(USA)의 Quantasorb surface area analyzer(Quanta Chrome)를 이용 77 K에서 질소 흡착/탈착 등온선을 이용하여 분석하였다. Brunauer, Emmett and Teller(BET) 표면적은 이 데이터로부터 자동으로 계산되었으며, 미세공 면적은 t-plot에 의해 분석하였고, 중세공은 MP-method로 분석하였다.

2.4. VOCs 흡착특성

열분해 차르, 화강토, char와 화강토의 혼합물(화강토 : char = 3 : 7) 그리고 상용 분말활성탄의 유기화합물에 대한 흡착 특성을 평가하였다. 매립지에서 발생하는 대표적인 VOCs 물질로는 톨루엔과 에틸벤젠이 있다.¹⁰⁾ 따라서 흡착 대상물질을 위의 두 물질로 하였다. 실험은 흡착평형실험과 등온흡착실험을 실시하였다. 흡착평형실험에서는 톨루엔 50 ppm과 에틸벤젠 10 ppm을 사용하였다. 흡착은 120 rpm으로 1~24시간 동안 교반하였다. 각각의 시험관은 원심분리기에서 15분간 3,500 rpm으로 고-액 분리한 후, 상징액을 채취하여 GC/MS를 이용하여 측정하였으며, GC/MS의 분석조건은 Table 1과 같다. 등온흡착실험은 톨루엔 10~50 ppm, 에틸벤젠 2~10 ppm을 주입한 후 120 rpm으로 흡착평형에 도달할 때까지 교반 한 다음, 각 시험관을 원심분리기로 고-액 분리 한 후, 상징액을 GC/MS로 분석하였다.

2.5. 중금속 흡착특성

중금속 표준액(Cd, Pb)을 증류수로 희석하여 10 ppm으로 조절한 후, 삼각플라스크(125 mL Pyrex)에 각각 100 mL를 취하여 1 g의 폐슬러지 및 열분해 차르와 각각 혼합한 다음 pH를 조절하였다(Cd : 6.0, Pb : 5.0). 그런 다음 흡착반응 시간을 30~120분까지 증가시키면서 200 rpm으로 교반하여 회분 흡착한 후 0.45 μm 여과지로 여과하고, 여액은 Standard Methods에 제시된 방법으로 전처리를 한 후 용해성 중금속 잔류농도를 원자흡광광도계(AA-6701G/F; SHIMADZU)로 분석하여 흡착평형시간을 결정하였다. 그런 다음 폐슬러지 및 열분해 차르에 대한 Cd와 Pb의 첨가 농도를 달리하면서 상온에서 200 rpm으로 흡착평형시간 동안 회분 흡착실험하여 등온흡착식을 유도하였다.

Table 1. GC/MS operating parameters for analysis of toluene and ethylbenzene

Parameter	Operation Condition
GC/MS	GC/MS-QP5050(SHIMADZU)
Column	DB-5 Capillary Column (60 m × 0.25 mm × 0.25 μm)
Carrier Gas	He at 1.2 mL/min
Injection Temp.	240°C
Oven Temperature Programming	60°C(1 min hold) 60~220°C(6°C/min) 220°C(13 min hold)
Detector Mode	Scan Mode
Mass Scan Range	50~350 amu

3. 결과 및 고찰

3.1. 슬러지의 안정화

슬러지를 사용하거나 처분에 관련하여 문제가 되는 것은 냄새, 병원균, 독성, 나쁜 탈수성이다. 따라서 열분해가 폐슬러지에 함유된 유기물의 안정화에 어느 정도 기여했는가를 알아보기 위해 열분해 차르와 폐슬러지의 산소 섭취율을 측정하여 Fig. 1에 나타냈다. 폐슬러지와 폐슬러지를 300°C, 400°C 및 500°C에서 열분해하여 얻은 차르는 10일 기준으로 각각 66.44, 23.86, 19.63 및 3.78 mg/g의 산소섭취량을 보였다. 폐슬러지가 가장 많은 산소를 소모하였으며, 낮은 온도에서 열분해하여 생성된 차르일수록 유기물의 안정화가 이루어지지 않아 산소 섭취율이 높았다. 그런 반면, 이전의 연구⁸⁾에서 폐슬러지에 함유된 유기물의 안정화를 위해 적정 열분해 온도로 설정한 500°C에서 열분해 한 차르는 산소 섭취량이 3.78 mg/g으로 가장 낮은 값을 보여주고 있어 유기물이 대부분 안정화되었음을 알 수 있었다.

3.2. 질소 흡착·탈착특성 및 세공크기

Fig. 2~5는 유기성 폐슬러지와 열분해 차르, 화강토, 상용 분말활성탄의 질소 흡착/탈착 등온선을 보여주고 있다. Fig. 2에서 폐슬러지의 흡착/탈착 특성은 BDDT¹¹⁾분류의 Type II와 Type V의 중간 형태로 이력현상이 시작될 때의 상대 압력에서 흡착질이 완전히 채워지는 미세공($d < 20 \text{ \AA}$ 미만)은 극히 적었고, 모세관응축이 일어나는 중세공($20 \text{ \AA} < d < 500 \text{ \AA}$)이 분포하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3은 열분해 차르의 흡착/탈착 특성을 보여주는 것으로 초기 낮은 압력부분에서 미약하나마 흡착이 일어나고 있어 약간의 미세공이 존재함을 알 수 있었다. 이러한 미세공의 형성은 열분해 과정에서 휘발분의 가스화로 인해 형성된 것으로 판단된다. Fig. 4의 화강토의 경우에도 질소 흡착/탈착 등온선이 폐슬러지와 유사한 형태를 보이고 있어 시료에 미세공이 극히 적음을 알 수 있다. Fig. 5는 비교실험을 위해 분석한 상용 분말활성탄의 질소 흡착/탈착 등온선은 미세공과 중세공이 형성되었음을 지적해 주는 BDDT 분류의 Type

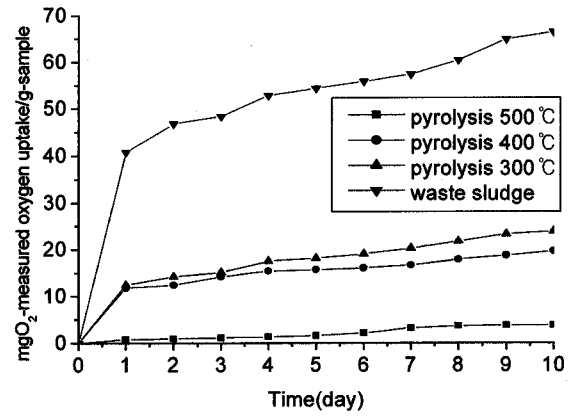


Fig. 1. Oxygen uptake rate of pyrolysis chars and waste sludge.

IV와 유사한 이력 루프(hysteresis loop)를 나타내고 있다.

이들 결과는 중세공과 미세공은 형성되었지만 거대세공은 형성되지 않았음을 암시해 주는 것으로 초기 낮은 압력 부분에서 흡착량의 증가는 미세공의 발달을 암시해 주고, 상대적으로 높은 압력에서 분명한 위로 향한 일탈과 이력 루프(hysteresis loop)의 폭은 중세공의 증가를 나타낸다.¹²⁾

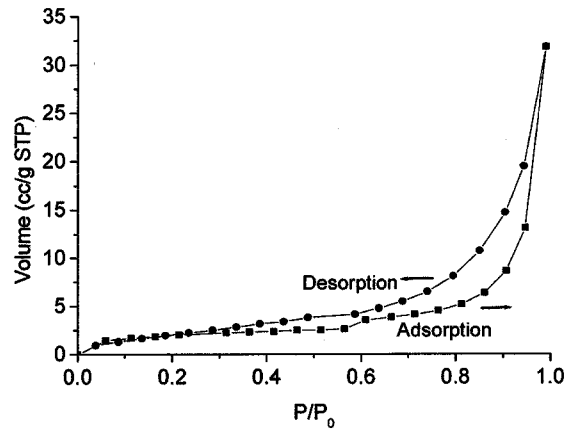


Fig. 2. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77 K on waste sludge.

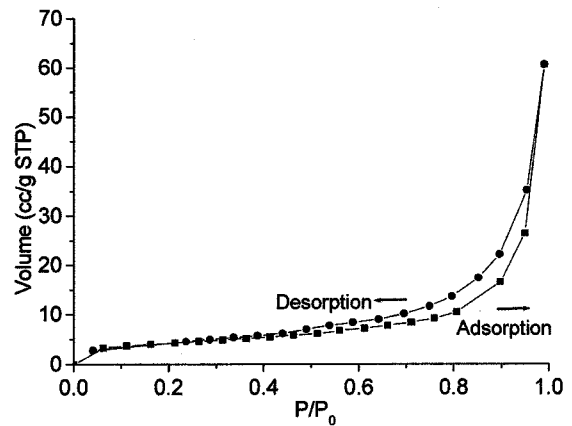


Fig. 3. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77 K on pyrolysis char at 500°C for 40 min.

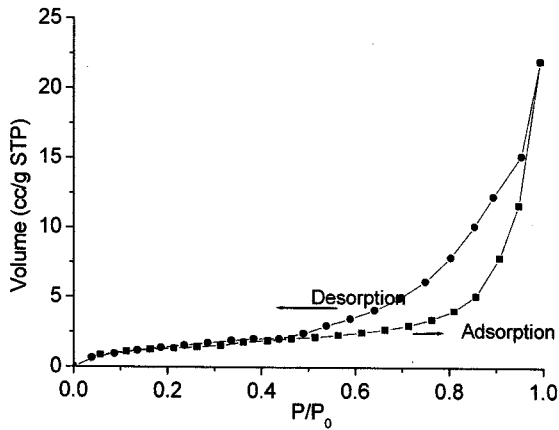


Fig. 4. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77 K on granite.

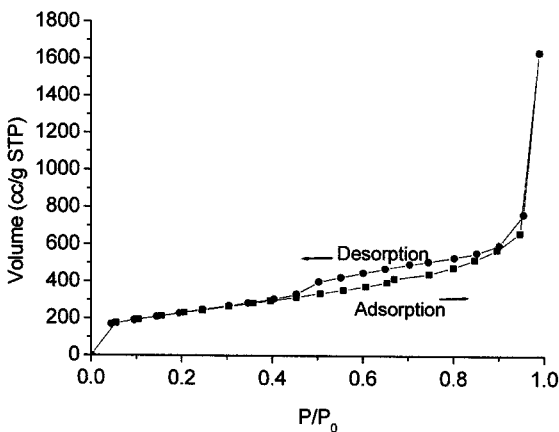


Fig. 5. Adsorption-desorption isotherm of nitrogen at 77 K on commercial powder activated carbon.

Table 2는 BET model과 MP-method 그리고 t-plot를 이용하여 각 물질의 비표면적과 중세공 및 미세공 면적을 측정된 결과이며, Table 3은 각 물질의 평균 세공 직경을 계산한 결과이다. Table 2에서 볼 수 있듯이 화강토(4.64 m²/g)의 비표면적이 가장 낮고, 유기성 폐슬러지(6.68 m²/g), 열분해 차르(14.56 m²/g) 순으로 나타났다. 상용 분말활성탄

Table 2. Characteristics of materials calculated from BET model, MP-method and t-plot

Sample Items	Waste Sludge	Char	Granite	Activated Carbon
BET(m ² /g)	6.80	14.82	4.80	821.80
Meso Pore Area(m ² /g)	6.80	14.74	4.80	700.10
Micro Pore Area(m ² /g)	0.00	0.08	0.00	121.60

Table 3. Average pore diameter of materials

Sample Item	Waste Sludge	Char	Granite	Activated Carbon
Average Pore Diameter(Å)	289.7	253.1	283.6	123.3

을 제외한 측정된 모든 물질의 비표면적은 매우 적은 값을 나타냈으며, 특히 폐슬러지와 화강토는 미세공이 존재하지 않음을 알 수 있다. 반면에 폐슬러지를 500℃에서 40분간 열분해하여 얻은 차르의 경우는 적은 값이지만 미세공이 존재함을 알 수 있었으며, 화강토나 폐슬러지에 비해 유해 물질의 흡착능을 지배하는 비표면적 값이 약간 큰 것을 알 수 있다. 따라서 열분해 차르를 매립장 일일복토재로 이용할 경우 매립 폐기물에서 발생하는 침출수 및 가스에 함유된 유해 성분을 어느 정도 흡착할 수 있는 흡착능의 기능도 기대할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. VOCs 흡착특성

3.3.1. 흡착평형시간

폐슬러지와 열분해 차르, 화강토, 차르와 화강토를 7:3의 비율로 혼합한 혼합물, 그리고 상용 분말활성탄의 톨루엔과 에틸벤젠에 대한 흡착 제거시, 평형농도에 도달하는 흡착평형시간을 결정하기 위해서 회분식 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 6(toluen)과 Fig. 7(ethylbenzene)에 나타냈다.

Fig. 6에서 톨루엔 50 ppm에 대한 각 물질의 흡착실험 결과 화강토는 9시간 반응 후 평형농도인 47.62 mg/L에

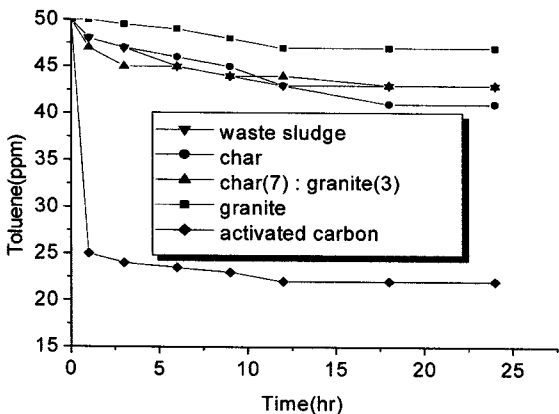


Fig. 6. Sorption equilibrium test of toluene (50 ppm) on each materials.

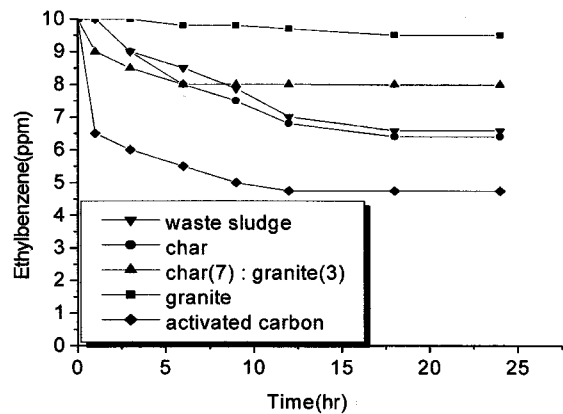


Fig. 7. Sorption equilibrium test of ethylbenzene (10 ppm) on each materials.

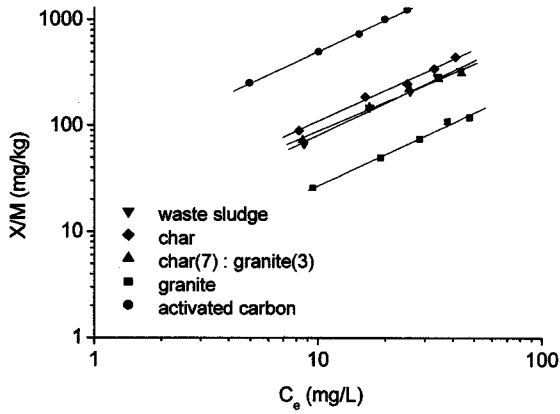


Fig. 8. Freundlich isotherm of toluene on each materials.

Table 4. Freundlich equations and n, k constants of toluene on each materials

Items	Equation	n	k
Waste Sludge	$y = 1.0131x + 0.8935$	0.98706	7.82528
Char	$y = 0.9696x + 1.0711$	1.03135	11.77877
Char : Granite 7 : 3	$y = 0.9115x + 1.0351$	1.09709	10.84176
Granite	$y = 0.9943x + 0.4315$	1.00573	2.70084
Activated Carbon	$y = 0.9881x + 1.7098$	1.01204	51.26252

도달했으며, 폐슬러지와 상용 분말활성탄은 12시간 반응 후 평형농도인 43.34 mg/L 및 25.04 mg/L에 도달하였고, 열분해 차르 및 차르와 화강토의 혼합물은 18시간 반응 후 평형농도인 41.09 mg/L 및 43.71 mg/L에 도달하였다. 각 물질에 대한 흡착평형시간 이후에는 톨루엔의 농도변화가 없었다. 따라서 모든 흡착제에 대해 톨루엔은 18시간이면 충분히 흡착평형에 도달함을 알 수 있었으며, 각 흡착제와 톨루엔의 흡착반응 후 톨루엔의 잔류농도를 보면 화강토의 제거율이 가장 미비한 것으로 나타났고, 폐슬러지 및 차르와 화강토의 혼합물은 비슷한 제거율을 보여주었으며, 차르는 이들 물질보다 다소 높은 흡착능을 보여 주었다.

Fig. 7은 에틸벤젠에 대한 각 흡착물질의 흡착 실험결과를 보여주고 있는 것으로 차르와 화강토의 혼합물과 활성탄은 12시간 반응 후 평형농도인 7.99 mg/L와 4.73 mg/L에 도달했으며, 화강토와 폐슬러지 그리고 열분해 차르는 18시간 후 잔류농도가 각각 9.62 mg/L와 6.98 mg/L 그리고 6.46 mg/L로 흡착평형에 도달하였다. 에틸벤젠에 대한 흡착실험 결과 화강토가 흡착능이 가장 좋지 않았고, 폐슬러지와 차르는 비슷한 경향을 가졌으며, 차르와 화강토의 혼합물은 차르와 화강토의 중간 정도의 제거율을 보여주었다.

3.3.2. 등온흡착실험

일정 온도에 대한 흡착제의 흡착능력을 표현한 식이 등온흡착식이며, 등온흡착식은 고-액 상의 접촉이 완성되었을 때, 즉 흡착평형에 도달했을 때 흡착제 단위 무게당 흡착된 피흡착제의 양과 용액 내에 잔존하는 피흡착제의 농도,

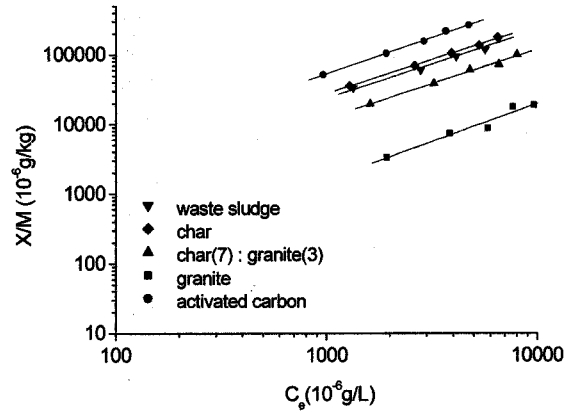


Fig. 9. Freundlich isotherm of ethylbenzene on each materials.

Table 5. Freundlich equations and n, k constants of ethylbenzene on each materials

Items	Equation	n	k
Waste Sludge	$y = 0.9801x + 1.4346$	1.02030	27.20194
Char	$y = 0.9727x + 1.5242$	1.02806	33.43489
Char : Granite = 7 : 3	$y = 0.9909x + 1.1132$	1.00918	12.97776
Granite	$y = 1.1003x - 0.1033$	0.90884	0.78831
Activated Carbon	$y = 1.0340x + 1.6248$	0.96711	42.15023

온도 및 압력 등에 따라 여러 가지 식이 제안되고 있다. 본 연구에서는 각 흡착물질과 피흡착질(톨루엔, 에틸벤젠)의 농도를 변화 시켜가며 흡착 실험 후, Freundlich 식에 적용하여 등온흡착식을 유도하였다.

각 시료에 대한 톨루엔과 에틸벤젠의 Freundlich 등온흡착선은 Fig. 8(톨루엔)과 Fig. 9(에틸벤젠)에 나타냈으며, 등온흡착식과 상수 n 및 k값은 Table 4(톨루엔)와 Table 5(에틸벤젠)에 나타냈다.

Freundlich 식의 경우 k값이 커지면 흡착능이 커지고 n의 값이 2~10일 때 흡착되기 쉬우며, n의 값이 0.5이하이면 흡착되기 어려운 것으로 알려져 있다. 즉 n값이 0.5 이하일 때 흡착질의 양을 증가시켜도 피흡착질의 농도가 저하됨에 따라서 흡착량이 두드러지게 저하되므로 효과적이지 않다고 하였다.¹³⁾ 본 연구에 사용된 각 흡착 재료의 경우 톨루엔과 에틸벤젠에 대한 n값이 0.9에서 1.0 정도를 나타내고 있어 이들 물질에 대해 어느 정도 흡착능이 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 흡착능은 상용 분말활성탄이 가장 좋았으며, 톨루엔의 경우에는 열분해 차르 > 차르와 화강토의 혼합물 > 유기성 폐슬러지 > 화강토의 순으로 나타났고, 에틸벤젠에 경우에는 열분해 차르 > 유기성 폐슬러지 > 차르와 화강토의 혼합물 > 화강토 순으로 나타났다.

3.4. 중금속 흡착특성

3.4.1. 흡착평형시간

각 중금속 흡착에 대한 반응시간의 영향을 확인하기 위

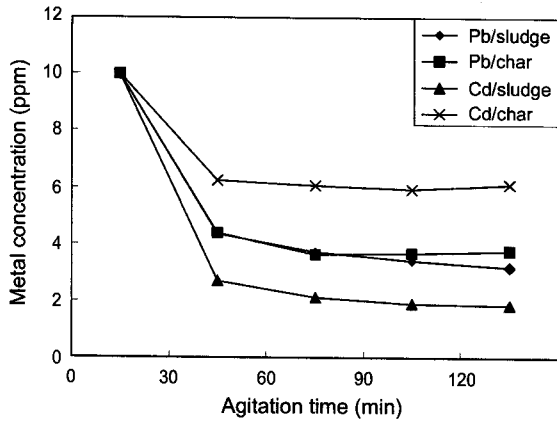


Fig. 10. Sorption equilibrium test of Cd and Pb on waste sludge and pyrolysis char at 500°C for 40 min.

하여 반응시간을 달리하여 흡착실험을 하였으며, 그 결과를 Fig. 10에 나타냈다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 각 중금속 (Cd와 Pb)들은 폐슬러지와 열분해 차르에 대해 반응시간 90분에서 흡착평형에 도달했으며, 교반 시간을 더욱 증가시킬 경우 폐슬러지 및 열분해 차르의 중금속 제거율이 감소하는 경향을 보였다. 이것은 흡착물질과 중금속간에 흡착평형에 도달할 때까지는 흡착량이 계속 증가하여 제거율이 증가하나 일단 흡착평형에 도달한 후 교반 시간을 더욱 증가시키면 결합력이 약한 물리적 흡착으로 결합된 중금속이 다시 탈착되기 때문에 중금속 잔류농도가 약간 증가한 것으로 판단된다.

3.4.2. 등온흡착실험

폐슬러지와 열분해 차르에 중금속 농도(Cd 및 Pb)를 변화시켜가며 회분흡착실험을 한 후, Freundlich식에 적용시켜 등온흡착식을 유도하였으며, 실험 초기 pH는 Cd의 흡착 실험에서는 pH 6.0, Pb의 경우 5.0으로 조정하여 실험하였다. 일반적으로 pH는 유기물이나 무기물 표면의 금속 흡착에 영향을 주는 가장 중요한 인자로 금속 흡착을 위한 최적 pH는 6.0으로 알려졌다.¹⁴⁾ 낮은 pH에서 흡착량의 감소는 흡착제 관능기에 있는 결합장소를 놓고 일어나는 수소이온(H⁺)과 금속이온의 경쟁 때문이다. 따라서 용액의 pH가 증가함에 따라 수소이온 농도가 낮아지므로 상대적으로 금속이온이 흡착할 수 있는 흡착장소의 빈 공간이 증가하게 되어 금속-흡착제 결합이 증가하게 된다.^{15,16)} 그러나 pH가 높을 경우 OH⁻ 이온은 금속이온에 친화성을 가진 배위자로서 작용하여 흡착제에 함유된 배위자가 더 이상 효과적으로 OH⁻ 이온과 경쟁할 수 없는 정도까지 증가하면 금속(Me)은 OH⁻와 결합하여 주로 MeOH⁺, Me(OH)₂(aq), Me(OH)₃와 같은 착화물 형태의 용존화합물을 형성하기 때문에 높은 pH에서 흡착율이 떨어지는 것으로 알려졌다.¹⁷⁾ 따라서 폐슬러지와 열분해 차르의 Cd 흡착 특성에 관한 실험을 할 경우 초기 pH를 6.0으로 조정하였으며, Pb의 실험시 초기 pH를 중금속 흡착의 최적 pH 조건인 6.0으로

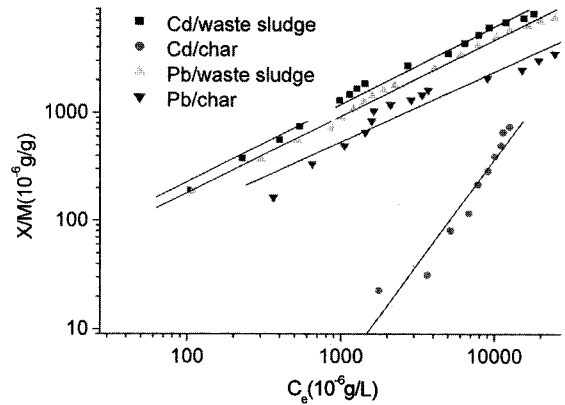


Fig. 11. Freundlich isotherm of Cd and Pb on pyrolysis char at 500°C for 40 min and waste sludge.

Table 6. Freundlich equations and n, k constants of metals on each materials

Samples	Items	Equation	n	k
Waste Sludge	Cd	$y = 0.7166x + 0.9250$	1.39540	8.41453
	Pb	$y = 0.7060x + 0.8460$	1.41651	7.01455
Char	Cd	$y = 1.9289x - 5.1529$	0.51843	7.0×10^{-6}
	Pb	$y = 0.6501x + 0.7760$	1.53813	5.97090

하지 않고 5.0으로 하여 실험한 것은 Pb의 경우 pH 6.3 이상에서 금속수산화물로 침전되는 것이 육안으로 확인되어 흡착제에 의한 흡착 외에 침전에 의해 제거되는 금속의 양도 흡착에 포함될 수 있기 때문에 초기 pH를 5.0으로 조절하였다.

각 흡착물질에 대한 Cd와 Pb의 Freundlich 등온흡착선은 Fig. 11에 나타냈으며, 등온흡착식과 상수 n 및 k값은 Table 6에 나타냈다. 폐슬러지 및 열분해 차르에 Cd와 Pb를 흡착시켜 Freundlich식에 적용시킨 결과 폐슬러지의 경우 n의 값이 Pb와 Cd에 대해 약 1.4~1.5 정도를 보이고 있고, 열분해 차르는 Pb에 대해 약 1.5 정도를 보이고 있어 유기성 폐슬러지는 Pb와 Cd에 대해, 그리고 열분해 차르는 Pb에 대해 어느정도 흡착능을 가지고 있음을 짐작할 수 있다. 그리고 폐슬러지가 열분해 차르보다 Pb와 Cd에 대한 흡착능이 우수한 것으로 나타났는데, 이것은 자연 상태에서 건조 후 실험에 사용된 폐슬러지의 경우 금속 흡착의 주된 역할을 하는 ECP(extracellular polymer)¹⁶⁾가 그대로 존재하는 반면, 열분해 차르의 경우 500°C에서 40분간 열분해 하는 동안 유기물이 휘발되는 과정에서 ECP의 일부도 휘발되어 ECP가 손실되었기 때문으로 판단된다. 그러나 열분해 차르에 대한 중금속 흡착실험 결과 중금속에 대한 흡착능을 어느 정도 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 폐슬러지를 열분해 한 차르를 복토재로 활용할 경우 매립지의 침출수에서 발생하는 중금속을 흡착함으로써 중금속으로 인해 발생할 수 있는 토양 및 수질오염을 줄여 줄 수 있을 것으로 기대된다.

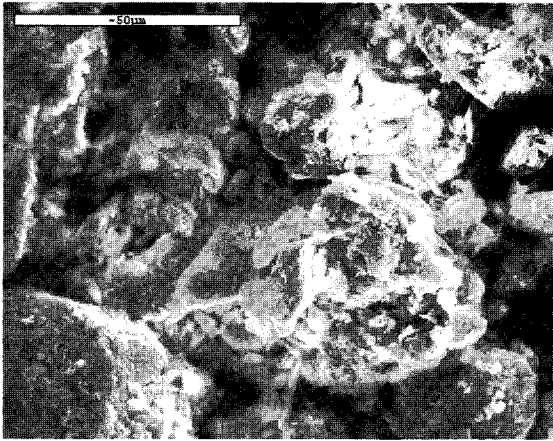


Photo 1. SEM photograph of granite.

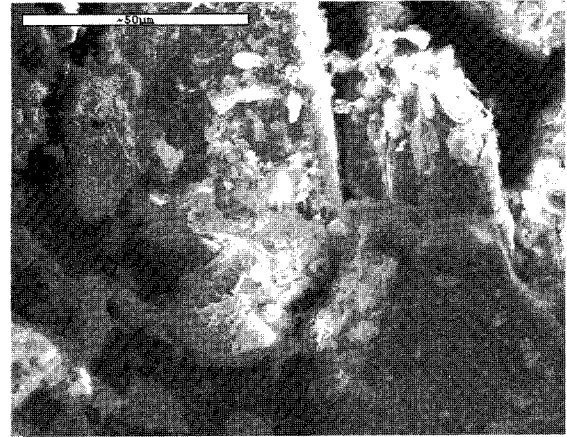


Photo 3. SEM photograph of waste sludge.

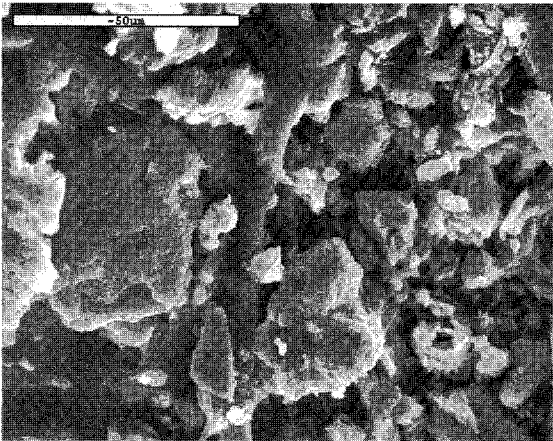


Photo 2. SEM photograph of field soil.

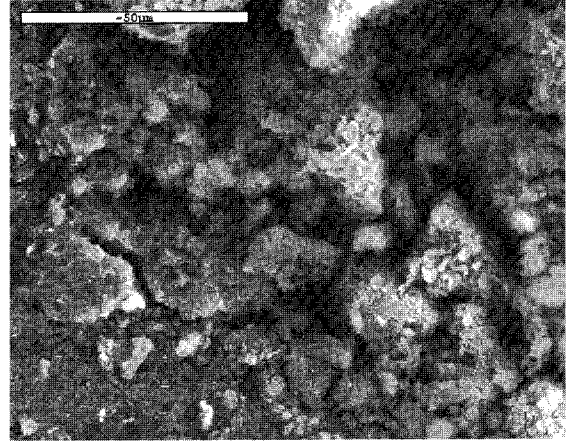


Photo 4. SEM photograph of pyrolysis char at 500°C for 40 min.

3.5. 시료의 주사전자 현미경 관찰

Photo. 1~4는 화강토와 일반 밭 토양 그리고 원료 폐슬러지와 열분해 차르의 표면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 것이다. Photo. 1과 2에서 볼 수 있듯이 화강토와 일반 밭 토양의 알갱이는 매끄러운 면으로 딱 들어찬 것을 볼 수 있으며, Photo. 3의 원료 폐슬러지는 크고 작은 여러 종류의 입자들이 서로 엉성하게 결합되어 있고, 공극도 비교적 크게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. Photo. 4의 열분해 차르는 공극이나 입자 배열이 훨씬 치밀해져 있는 모습을 확인할 수 있고, 열분해 과정 중 휘발분의 가스화로 인해 약간의 세공이 형성되었음을 볼 수 있는데, 이것은 열분해 차르의 비표면적(14.82 m²/g) 값이 폐슬러지(6.68 m²/g)와 화강토의 비표면적(4.80 m²/g) 값보다 다소 크게 나타난 것에서도 확인할 수 있다. 그러나 세공 직경이 20 Å 이하인 미세공은 재료의 외부 표면에 극히 일부만 존재하고, 외부 표면에는 주로 직경이 500 Å 이상인 거대세공이 분포하며, 이것으로부터 분기되어 20~50 Å의 중세공이 있고, 이 중세공으로부터 더욱 분기되어 미세공이 존재하기 때문에¹³⁾ 단지 표면 형태의 촬영에 국한되는 SEM 사진만으로는 재료에 형성된 정확한 세공구조를 예측하는 데는 한계가 있다.

4. 결론

유기성 폐슬러지를 500°C에서 40분간 열분해하여 유기물을 안정화시킨 열분해 차르는 열분해 과정에서 휘발분의 가스화로 인해 약간의 세공이 형성되었음을 알 수 있었으며, 유기성 폐슬러지에 비해 공극이나 입자 배열이 훨씬 치밀해져 있는 모습을 확인할 수 있었다. 그리고 열분해 차르에 대한 질소 흡착/탈착 실험 결과 열분해 차르(14.56 m²/g)가 유기성 폐슬러지(6.68 m²/g) 보다 비표면적이 2배 정도 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 열분해 차르는 BDDT 분류의 Type II와 V의 중간 형태의 흡착특성을 나타내고 있어, 약간의 미세공이 형성되었음을 보여주었다.

톨루엔과 에틸벤젠에 대한 흡착실험 결과 열분해 차르는 화강토나 유기성 폐슬러지보다 이들 물질에 대한 흡착능이 우수하였으며, 톨루엔 보다는 에틸벤젠에 대한 흡착능이 더 컸다. 열분해 차르에 대한 중금속 흡착실험 결과 열분해 차르는 크지는 않지만 중금속 흡착능도 어느 정도 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 유기성 폐슬러지를 500°C에서 40분간 열분해하여 얻은 열분해 차르를 매립장 일일 복토 재료 사용할 경우, 매립장으로부터 유해물질을 흡수/흡착하여

지하수와 토양오염 방지 효과를 기대할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. Rappaport, B. D. D., Martens, C., Reneau, R. B., and Simposn, T. W., "Metal availability in sludge-amended soils with elevated metal levels," *J. Environ. Qual.*, **17**(1), 42~47(1988).
2. 김응호, "고화처리 하수슬러지의 매립복토재 활용," *첨단환경기술*, **7**(1), 2~9(1999).
3. Tanaka, K., "Present and future status of sewage sludge treatment and disposal in Japan," *Waste Water Pacific Rim News*(1991).
4. U. S. EPA, "Sludge management practices in the U. S.," *Biocycle*, **2**(3), p. 46(1991).
5. Garvey, D., "Treatment and disposal of sewage sludge, proc. of sludge 2000, sewage sludge use and disposal," Robinson College, Cambridge(1992).
6. U.S. EPA, 40CFR Parts 503, "Standards for the use and disposal of sewage sludge rule," *Federal Register*, **58**(32), 9247~9420(1993).
7. Tsang, K. R. and Donovan, J. F., "Critical comparison of alkaline stabilization processes for wastewater bio-solids," *Proceeding of the Water Environment Federation 66th Annual Conference & Exposition*, **4**, 189~200(1993).
8. 강화영, 김종천, 이영동, 박상숙, 정정조, "유기성 폐슬러지를 이용한 매립장 복토재 개발," *대한환경공학회지*, **24**(9), 1569~1577(2002).
9. Aarne, V. P., Gerald, C. H., Elizabeth, T. S., "Sludge management & disposal," Lewis publishers(1985).
10. Tchbanoglous, G., "Integrated solids waste management," McGraw-Hill, Inc., pp. 384~387, 448~452(1993).
11. 이기출, "정수장 슬러지의 매립지 복토재 활용에 관한 연구," 전남대학교 석사학위 논문(2000).
12. Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., López-Ramón, M. V., "Micropore structure of activated carbons prepared from a Spanish subbituminous coal studied by CO₂, benzene, and cyclohexane adsorption," *Langmuir*, **11**(1), 247~252(1995).
13. 北川陸夫, "활성탄 수처리기술과 관리," 신광문화사, Chapter 3(1995).
14. 강화영, 이영동, "도시하수처리장 폐슬러지의 중금속 흡착 및 탈착특성," *한국폐기물학회지*, **13**(3), 428~437(1996).
15. Tien, C. T. and Huang, C. P., "Adsorption behavior of Cu(II) onto sludge particulate surfaces," *J. Environ. Eng.*, **113**(2), 285~298(1987).
16. Nelson, P. O., Chung, A. K., Hundson, M. C., "Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process," *J. WPCF*, **53**(8), 1323~1333(1981).
17. Cheng. M. H., Patterson, J. P., Minear, R. A., "Heavy metals uptake by activated sludge," *J. WPCF*, **47**(2), 362~374(1975).