

2010年 8月

博士學位論文

참나무 탄화물을 이용한 질산성
질소의 제거에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

金正愛

참나무 탄화물을 이용한 질산성
질소의 제거에 관한 연구

A Study on the Removal of Nitrate Nitrogen by
Carbonaceous Materials Prepared from Oak

2010年 8月 25日

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

金正愛

참나무 탄화물을 이용한 질산성
질소의 제거에 관한 연구

指導教授 鄭京勳

이 論文을 工學博士 學位申請 論文으로 提出함.

2010 年 4 月

朝鮮大學校 大學院

環境生命工學科

金 正 愛

金正愛의 博士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 崔 炯 一 印

委 員 朝鮮大學校 教授 申 大 允 印

委 員 朝鮮大學校 教授 朴 天 永 印

委 員 光州廣域市
保健環境研究院 部長 白 桂 辰 印

委 員 朝鮮大學校 教授 鄭 京 勳 印

2010 年 6 月

朝鮮大學校 大學院

목 차

List of Tables	i
List of Figures	ii
Abstract	v
I. 서 론	1
II. 이론적 고찰	3
2-1. 지하수	3
1) 지하수 오염	3
2) 지하수의 질산염의 고농도화	3
2-2. NO ₃ -N 제거 기술	4
1) 역삼투압법	4
2) 전기투석법	5
3) 생물학적 탈질법	5
4) 이온교환법	5
5) 0가 금속을 이용한 환원법	6
6) Fe(OH) ₂ 을 이용한 환원법	7
2-3. 흡착	8
1) 활성탄 흡착의 개념	9
2) 활성탄 흡착의 특성	10
(1) 분자구조	10
(2) 표면장력	10
(3) 용해도	11
(4) pH와 이온성	11

(5) 농도	11
(6) 온도	11
(7) 흡착등온선	12
3) 활성탄에 대한 흡착량	13
4) 활성탄 흡착탑	14
5) 활성탄의 재생	15
2-4. 이온교환수지	17
1) 이온교환수지의 종류와 반응	18
(1) 강산성 양이온교환수지	18
(2) 약산성 양이온교환수지	20
(3) 강염기성 음이온교환수지	21
(4) 약염기성 음이온교환수지	23
2) 이온교환용량	24
3) 이온교환수지의 성능 저하	28
2-5. 선택계수	29
2-6. 흡착등온선	30
2-7. 흡착속도 상수	31
2-8. NO₃-N가 흡착에 미치는 온도의 영향	31
2-9. Enthalpy 계산	32
III. 실험방법 및 분석	33
3-1. 영화철 및 산 처리 목탄 시료의 제조	33
3-2. 목탄의 물성	33
3-3. NO ₃ -N 흡착실험	34
1) FT 실험	34
2) AT 실험	35
3) FTAT 실험	37
3-4. 분석항목 및 측정방법	40

IV. 결과 및 고찰	42
4-1. NO ₃ -N 제거	42
1) 참나무 탄화물의 물성	42
2) FT의 열처리 온도에 따른 NO ₃ -N 흡착	53
3) FT의 초기 NO ₃ -N 농도에 따른 NO ₃ -N 흡착	55
4) AT의 열처리 온도에 따른 NO ₃ -N 흡착	57
5) AT의 HCl 농도에 따른 NO ₃ -N 흡착	59
6) AT의 투입량에 따른 NO ₃ -N 흡착	60
7) AT의 진탕 속도에 따른 NO ₃ -N 흡착	61
8) AT의 pH에 따른 NO ₃ -N 흡착	62
9) AT의 흡착온도에 따른 NO ₃ -N 흡착	63
10) AT의 흡착 등온선	68
11) AT의 Langmuir와 Freundlich model	69
12) 흡착속도 상수	73
13) NO ₃ -N가 흡착에 미치는 온도의 영향	76
14) AT의 여러 음이온에 대한 흡착	80
15) AT를 충전한 컬럼에서의 NO ₃ -N 연속 흡착	82
16) FTAT의 투입량에 따른 NO ₃ -N 흡착	83
17) FTAT의 pH에 따른 NO ₃ -N 흡착	85
18) FTAT의 흡착온도에 따른 NO ₃ -N 흡착	86
19) FTAT의 흡착 등온선	91
20) FTAT의 Langmuir와 Freundlich model	92
21) 흡착속도 상수	96
22) NO ₃ -N가 흡착에 미치는 온도의 영향	99
23) FTAT에 의한 NO ₃ -N 반복 흡착	104
24) FTAT를 충전한 컬럼에서의 NO ₃ -N 연속 흡착	106

V. 결 론	107
1. 참나무 탄화물의 물성	107
2. FT를 사용한 NO ₃ -N 흡착제거	107
3. AT를 사용한 NO ₃ -N 흡착제거	107
4. FTAT를 사용한 NO ₃ -N 흡착제거	109
VI. REFERENCES	111

List of Tables

Table 1. An equivalent and conversion coefficient calculated in terms of CaCO_3 for various chemical compounds	26
Table 2. Analytical methods and parameters	40
Table 3. Instrumental condition of BET	41
Table 4. Instrumental condition of TGA	41
Table 5. Summary of surface area, pore volume and pore width by Nitrogen adsorption/desorption isotherms (pure carbon)	45
Table 6. Summary of surface area, pore volume and pore width by Nitrogen adsorption/desorption isotherms (FeCl_3 treated carbon)	49
Table 7. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT	71
Table 8. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models	72
Table 9. Thermodynamic parameter in the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on AT	77
Table 10. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto FTAT	95
Table 11. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models	99
Table 12. Thermodynamic parameter in the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on FTAT	101

List of Figures

Fig. 1. Change of nitrate in soil	4
Fig. 2. 활성탄 입자의 모식도	9
Fig. 3. 흡착 등온선	12
Fig. 4. 활성탄의 염소 흡착선	14
Fig. 5. 모래여과탑과 활성탄탑의 흐름도	15
Fig. 6. 강산성 양이온교환수지의 재생레벨과 교환용량	19
Fig. 7. 약산성 양이온교환수지	20
Fig. 8. 강염기성 음이온 교환수지	21
Fig. 9. 강염기성 음이온 교환수지의 재생레벨과 교환용량	22
Fig. 10. 약염기성 음이온 교환수지	23
Fig. 11. 이온교환대	25
Fig. 12. 이온교환수지의 파과곡선	27
Fig. 13. Schematic diagram of experimental column for continuous NO ₃ -N removal	39
Fig. 14. TGA curve of oak charcoal	43
Fig. 15. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of oak charcoal before dipping in FeCl ₃ solution	44
Fig. 16. Pore size distribution of oak charcoal before dipping in FeCl ₃ solution	46
Fig. 17. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of oak charcoal after dipping in FeCl ₃ solution	47
Fig. 18. Pore size distribution of oak charcoal after dipping in FeCl ₃ solution	50
Fig. 19. SEM photograph of oak charcoal before dipping in FeCl ₃ After dipping in FeCl ₃	52
Fig. 20. EDS spectrum of oak charcoal before and after dipping in	

FeCl ₃ solution	52
Fig. 21. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption	54
Fig. 22. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by FT	56
Fig. 23. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption	58
Fig. 24. Effect of HCl concentration on the adsorption of NO ₃ -N by AT	59
Fig. 25. Effect of amount of AT on the adsorption of NO ₃ -N	60
Fig. 26. Effect of shaking speed on the adsorption of NO ₃ -N by AT	61
Fig. 27. Effect of pH on the adsorption of NO ₃ -N by AT	62
Fig. 28. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by AT at 10°C	64
Fig. 29. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by AT at 20°C	65
Fig. 30. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by AT at 30°C	66
Fig. 31. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by AT at 50°C	67
Fig. 32. Adsorption of isotherms of NO ₃ -N onto AT	68
Fig. 33. Langmuir isotherm plots for the adsorption of NO ₃ -N onto AT	70
Fig. 34. Freundlich isotherm plots for the adsorption of NO ₃ -N onto AT	71
Fig. 35. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of NO ₃ -N on AT	74
Fig. 36. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of NO ₃ -N on AT	75
Fig. 37. Effect of temperature on the adsorption of NO ₃ -N onto AT	77
Fig. 38. Plot of lnC versus 1/T for the adsorption of NO ₃ -N onto AT at different surface loading	79
Fig. 39. Effect of various anions on the adsorption of AT	81
Fig. 40. Breakthrough curve for AT with influent concentration of	

25 mg/L as NO ₃ -N	82
Fig. 41. Effect of amount of FTAT on the adsorption of NO ₃ -N	84
Fig. 42. Effect of pH on the adsorption of NO ₃ -N by FTAT	85
Fig. 43. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by FTAT at 10°C	87
Fig. 44. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by FTAT at 20°C	88
Fig. 45. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by FTAT at 30°C	89
Fig. 46. Effect of NO ₃ -N concentration on the adsorption of NO ₃ -N by FTAT at 50°C	90
Fig. 47. Adsorption of isotherms of NO ₃ -N onto FTAT at different temperature	91
Fig. 48. Langmuir isotherm plots for the adsorption of NO ₃ -N onto FTAT ...	93
Fig. 49. Freundlich isotherm plots for the adsorption of NO ₃ -N onto FTAT	94
Fig. 50. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of NO ₃ -N on FTAT	97
Fig. 51. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of NO ₃ -N on FTAT	98
Fig. 52. Effect of temperature on the adsorption of NO ₃ -N onto FTAT	101
Fig. 53. Plot of lnC versus 1/T for the adsorption of NO ₃ -N onto FTAT at different surface loading	103
Fig. 54. Repeated NO ₃ -N adsorption of FTAT	105
Fig. 55. Breakthrough curve for FTAT with influent concentration of 50 mg/L as NO ₃ -N	106

Abstract

A Study on the Removal of Nitrate Nitrogen by Carbonaceous Materials Prepared from Oak

By: Kim, Jung Ae

Advisor: Prof. Cheong Kyung-Hoon Ph. D

Department of Environmental-Biological Engineering

In recent, the nitrate nitrogen pollution in lakes, rivers and underground water has become a serious issue. A new purification method for nitrate nitrogen is required, because no efficient means of purification has been established yet. Carbonization processing is one of the techniques of effectively using wood biomass. The obtained charcoal is widely used for a variety of purpose such as water purification and humidity control, and as soil conditioner. However, the charcoal obtained by mere carbonization is expected to have limited use. Thus, a laboratory experiments have studied charcoal with the ability to absorb nitrate nitrogen. In this paper, the adsorption behavior of nitrate anion and mechanism in aqueous solution investigated using FeCl_3 -dipped charcoal(FT), HCl-treated charcoal(AT) and FeCl_3 -HCl treated charcoal(FTAT). Also, The influence of various parameters such as NO_3^- concentration, adsorbent dose, pH, different anion, repeated adsorption and temperature has been studied.

The removal efficiency of nitrate was increased with increasing of dosage of adsorbents. The NO_3^- -N removal was not affected by the pH under the experiment range of pH. The degree of removal was found to be dependent on temperature and it is increased as the temperature decrease. It was found that the obtained charcoal had the ability to absorb nitrate and fluoride

anion but not sulfate and phosphate anions. The adsorbents were regenerated using KCl solution, and recovery was about 76.6% at 1 M of KCl. Batch adsorption studies have shown that the adsorption reaction can be described by the second-order reversible reaction. The process of uptake obeys both Langmuir and Freundlich isotherms. The thermodynamic parameters were also calculated to elucidate the adsorption mechanism.

The values of ΔH° and ΔS° were obtained from the slope and intercept of the van't Hoff plots of $\ln b$ vs $1/T$. The negative value of the ΔH° suggests the exothermic nature of adsorption. The negative values of ΔG° indicates the spontaneous nature of adsorption of NO_3^- by the adsorbents(AT and FTAT).

The negative value of ΔS° shows that the freedom of molecules of NO_3^- is more restricted in the charcoal particles(AT and FTAT) than in solution. The plots of the $\ln C$ vs $1/T$ at different surface loading were found to be linear and ΔH_x values were calculated from the slope of the curves. The value of the ΔH_x was almost constant and was independent of surface loadings. The order of magnitude of the value indicates a weakend chemical mechanism for the adsorption of NO_3^- on to AT and FTAT. The results of the investigation are quite useful for the removal of NO_3^- from ground water using batched or stirred tank flow reactor.

1. 서론

우리나라의 상수원은 대부분 지표수에 의존하고 있으나 용수 공급의 한계 및 생활향상에 따른 물 소비량이 날로 증가하고 있다. 이러한 물 사용의 증가에 따른 물 수요 공급의 불균형을 해소하기 위하여 지하수 사용이 증가하고 있는 실정이며, 양질의 지표수원의 확보가 어려운 지역에서의 지하수는 중요한 수자원이기도 하다.

2007년 말 현재 지하수 개발 및 이용시설은 1,332천개에 달한다. 지하수 총 이용량은 2007년 말 기준 우리나라의 연간 지하수 개발 가능량 117억 m^3 /년에 비하여 32%(37억 m^3 /년, 지하염수 제외)에 머물러, 장래 물 부족에 대비한 대체수원으로서 지하수의 가치가 매우 높음을 알 수 있다¹⁾. 이와 같이 지하수에 대한 용수로서의 의존도는 더욱 더 증가할 것으로 예상되며, 깨끗한 지하수의 보존을 위한 노력과 함께 오염된 지하수의 정화기술 확보는 매우 중요한 과제라 할 수 있다.

지하수 오염은 유기용매, 농약 등의 유기화학물질, 중금속 등을 비롯한 병원성 박테리아, 바이러스, 또는 인간과 동물의 기생충을 함유한 배설물이나 하수 등에 의하여 발생한다. 질산성 질소는 강우에도 함유되어 있지만 인간 및 산업 활동과 깊은 관계가 있으며 주요 오염원으로는 농업계(유기, 무기비료, 식물의 잔사), 축산계(가축분뇨폐기물의 농지 환원, 가축분뇨의 지하 침투), 생활하수나 공장폐수의 지하침투 등을 들 수 있다²⁾.

특히, 최근 질산성 질소는 트리클로로에틸렌이나 테트라클로로에틸렌 등의 휘발성 유기염소 화합물과 같이 고농도 또는 높은 빈도로 지하수로부터 검출되고 있다³⁾.

환경부에서는 2008년도 지하수 수질측정망을 운영한 결과 총 조사시료 4,827개 (2,499개 측정지점을 연2회 조사)중 6.9%인 335개가 수질기준을 초과하였다. 항목 별로는 일반세균 33.4%, 질산성 질소 26.0%, 염소이온 11.6%, 트리클로로에틸렌 9.6% 순으로 수질기준을 초과하였다. 암반지하수에서 나타나는 일반세균의 초과는 지하수 관정의 부실관리로 인한 지표수 또는 천층 지하수의 유입이 주원인이며,

질산성 질소는 생활오수와 폐기물 침출수, 과다 시비된 비료 등의 지하 침투가 주된 기준초과의 원인이다¹⁾.

질산이온으로 오염된 물을 마시면 소화기관에서 아질산이온으로 환원되며, 특히 유아의 경우 산소전달을 방해하여 청색증(methemoglobinemia)이라는 질병을 야기하며 심한 경우 유아가 사망하는 것으로 보고되고 있다³⁾. 또한 질산이온 및 아질산이온은 유력한 발암물질로 알려진 N-nitroso 화합물을 형성하는 잠재력을 가지고 있는 것으로 보고되고 있기 때문에 먹는 물 및 먹는 샘물의 수질기준에서도 10 mg/L 이하로 정해져 있다⁴⁾.

지하수로부터 질산성 질소를 제거하기 위한 처리기술로서는 화학적 환원법, 역삼투압법, 전기투석법, 생물학적 탈질법, 이온교환법, 0가 금속을 이용한 환원법 등이 있다. 화학적 환원법은 화학약품의 첨가에 따른 부수적인 문제점이 따르고 역삼투압법과 전기투석법은 다른 방법에 비해 처리비용이 많이 든다는 단점이 있다. 생물학적 탈질법은 많은 양의 소독제 첨가에 따른 음용수의 안정성 문제를 야기한다²⁾. 최근에는 zero valent iron(Fe^0)을 이용한 지하수 중의 질산성 질소의 제거에 대한 연구가 진행되어지고 있다. 이 방법은 비교적 경제성과 제거효율 면에서 주목을 받고 있으나 불완전한 탈질반응으로 인하여 NH_3 가 생성될 수 있고 과다한 철의 사용으로 처리 수에 다량의 철 이온이 존재할 가능성이 있는 문제점이 따른다⁵⁾.

현재 이온교환법은 지하수중의 질산성 질소 처리기술로 가장 효과적인 것으로 인식되고 있다. 그러나 재생과정에서 많은 양의 소금이 소모되며 과잉의 질산이온과 염분농도가 배출된다는 문제점과 고가라는 점에서 소규모의 용수를 필요로 하는 지역에서는 부적합하다⁶⁾.

따라서, 본 연구에서는 소규모의 용수를 필요로 하는 지역의 지하수내의 주 오염물질인 질산성 질소(NO_3-N)를 처리대상으로, 영화철처리 참나무 탄화물과 산 처리 탄화물 및 영화철과 동시에 산 처리한 탄화물을 사용하여 질산성 질소의 제거에 따른 영향을 검토함과 동시에 흡착에 관련되는 흡착 등온식, kinetic analysis 및 온도의 효과를 검토하는 것을 목적으로 하였다.

II . 이론적 고찰

2-1. 지하수

1) 지하수 오염

지하수는 지하의 지층이나 암석사이의 빈틈을 채우고 있는 물로서 그 근원은 강수이며 일반적으로 수질이 양호하고, 연중수온과 수량이 비교적 안정하다. 또한 지하수는 자연적으로부터 재충전되는 유용한 자원으로서 질적, 양적으로 중요한 위치를 차지한다⁷⁾. 주로 오염물질은 지하수를 끌어 올릴 때 지표에서 지하로 침투하여 장기적으로 심층까지 확산되어 간다. 일단 오염된 지하수는 회석속도가 느리기 때문에 오염원에 가까운 천층부 범위에서 지하수 오염이 진행되고 있는 것이 많다.

한편, 심층 지하수는 대부분 지하수 이용자 등에 의해 양수되어, 지하수위도 광역적으로 저하되고, 지표부에서 심층부로 강제적인 지하수 함양이 이루어지고 있다. 이렇게 끌어올려지는 지하수의 흐름에 의해 지표에 있는 오염물질이 지하심층부 부근의 이동을 촉진시키고 있는 것이다. 지하수 오염은 주로 공장폐수의 지하 침투, 축산시설로부터의 폐수, 생활하수의 지하침투, 광산수에 의한 복류수의 오염 등에 의해 이루어진다⁸⁾.

2) 지하수의 질산염의 고농도화

지하수중의 NO_3^- 은 하수·분뇨, 전답에 시비된 질산비료 등에 포함되는 NH_4^+ 가 최종적으로 산화되어 고농도화 된다. 토양은 일반적으로 음이온의 흡착능이 작으므로 NO_3^- 은 용탈되며 지하수 성분에 포함된다. 토양 중에 있어서 질소의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 천층 지하수에 NH_4^+ , NO_2^- 을 검출할 경우는 하수·분뇨에 의한 오염원이 가깝다고 보고, 세균오염을 의심해 볼 필요가 있다고 여겨지고 있다. 수층의 NO_3^- 의 고농도화는 오염기준을 초과한 경우에는 건강에 해를 끼칠 우려가 있기 때문에 세계보건기구(WHO)에서는 음료수중의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 수질기준을 10 mg/L 이하로 규정하고 있다⁹⁾.

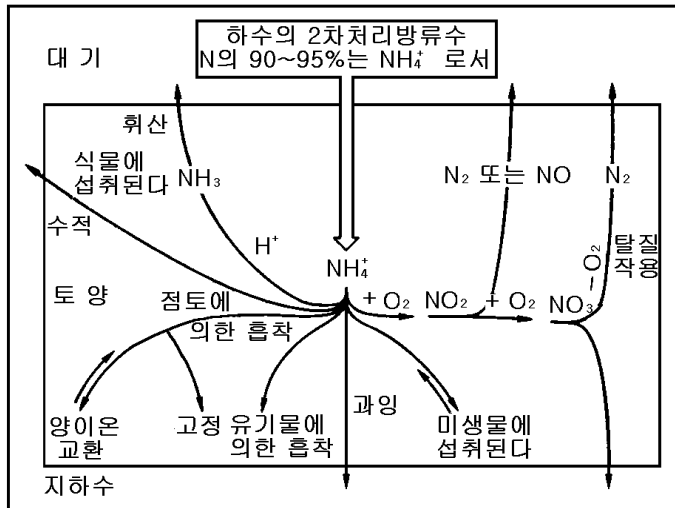


Fig. 1. Change of nitrate in soil.

2-2. NO_3-N 의 제거 기술

지하수중의 질산성 질소를 제거하는 방법으로는 역삼투압법, 전기투석법, 미생물을 이용한 생물학적 탈질법, 이온교환법, 0가 금속을 이용한 환원법, 수산화철을 이용한 환원법 등이 있다.

1) 역삼투압법

역삼투압법은 반투막 한쪽의 처리 수에 기계적인 압력을 가하여 반투막 반대쪽에서 불순물을 함유하지 않은 물을 얻을 수 있다. 역삼투압법은 질산성 질소뿐만 아니라 인체에 필요로 하는 다른 무기이온이나 유기물도 제거할 수 있다. 그러나 질산성질소만을 제거 목적으로 할 경우 다른 방법에 비해 처리비용이 높은 단점을 갖고 있다.

2) 전기투석법

전기투석법은 음이온 선택 투과막과 양이온 선택 투과막을 조합하여 전기적 에너지에 의해 무기이온을 제거하는 것이다. 지금까지 해수의 탈염방법으로서 몇 군데에서 사용한 예가 있다. 이것은 주로 염화물 이온 등의 각종 이온을 제거하기 위하여 사용되는 것으로서 질산성 질소도 제거할 수 있다. 그러나 아직까지 질산성 질소만을 제거하기 위하여 사용한 예는 없는 실정이다.

3) 생물학적 탈질법

생물학적 탈질법은 물리화학적 처리법보다 반응속도가 느리고 또한 유지관리 기술이 확립되어 있지 않은 것이 단점이다. 그러나 지하수 중의 질산성 질소를 단일 프로세스로서 질소가스로 전환할 수 있는 점은 물리화학적 방법보다 우수하다.

그러나 초기 투자비가 많이 들고 운전이 어려우며 정화 후 질소가스를 처리하기 위하여 후속 폭기처리가 필요하고 질산성 질소를 질소가스로 환원시키기 위해 외부에서 유기탄소원의 공급이 필요하며 미생물을 소독하기 위해 많은 양의 소독제가 필요하다⁴⁾. 이러한 외부 첨가물질에 의한 음용수의 안정성 문제로 인하여 음료수 처리로서는 부적합한 점이 많다.

4) 이온교환법

지하수에 존재하는 질산성질소는 이온교환 공정에 의해 효과적으로 제거된다. 그러나 대부분의 이온교환수지에서 지하수에 존재하는 2가 황산염이온이 질산성 질소보다 더 선택적이고, 재생과정에서 많은 양의 NaCl이 소모되며 재생배출수를 반드시 처리해야 할 필요가 있다. 일반적으로 질산성질소 이온교환 공정의 재생배출수에는 고농도의 질산성질소와 황산염, 염분이 함유되어 있다^{4,6)}. 재생배출수의 문제점을 해결하기 위해 1970년대부터 해수를 재생제로 이용하는 방법, 항류식 재생법(countercurrent regeneration), 부분재생법(partial regeneration), 재생배출수의 일부를 재이용하는 방법, 이온교환과 생물학적 탈질공정을 결합한 공정도 연구 개발되었다¹⁰⁾.

5) 0가 금속을 이용한 환원법

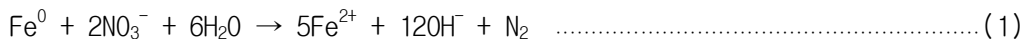
松村 등¹¹⁾은 금속철(Fe^0)에 의한 질산 함유 폐수처리의 기술개발에서 금속철에 의한 질산 및 아질산의 환원 가능성을 실험적으로 검토하여 pH를 컨트롤하여 반응 속도와 생성물을 제어할 수 있음을 나타내었다.

Huang 등¹²⁾ 역시 금속철(Fe^0)에 의한 질산성 질소의 환원에서 pH4 이하에서 질산의 환원이 빠르게 진행되었으며 제거효율도 증가함을 보였다. 그러나 처리수 중에는 Fe^{2+} 가 질산을 완전히 환원하는데 필요한 이론값 보다 현저하게 많은 양이 방출되고 있음을 보였다.

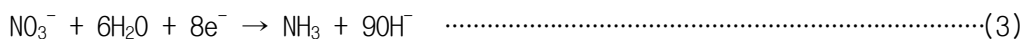
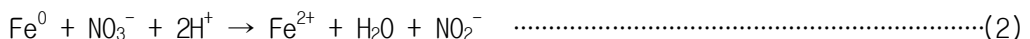
국내에서도 장 등⁵⁾이 나노크기 미세철 입자를 이용한 질산오염수의 고속 탈질처리에서 상업용 Fe^0 분말을 사용하였을 때보다 반응성이 높은 나노크기의 Fe^0 분말을 사용하였을 때가 더 빠른 속도로 NO_3^- 을 제거할 수 있음을 나타내었다.

최 등¹³⁾은 산성의 조건에서 질산성 질소의 환원반응에 있어 최종 산물은 NH_4^+ 이었으며 혐기성 조건에서 철 분말에 의한 질산성 질소를 처리함에 있어 N_2 탈질 반응으로 유도하기 위해서는 반응 동안의 pH가 7 ~ 8.5로 유지되어야 하며 이 조건에서는 다른 생성물 없이 질산성 질소의 환원반응의 최종산물이 N_2 gas임을 보였다. 그러나 아직까지 국내에서는 금속철을 이용한 질산의 환원에 관한 연구는 미비한 실정이다.

Fe^0 (zero valent iron)을 이용한 수중의 질산성 질소의 환원메카니즘은 다음과 같이 알려져 있으며, 전체적인 NO_3^- 의 제거반응은 Fe^0 이 내놓은 전자로 NO_3^- 이 환원되면서 탈질이 일어나는 것이다^{5,14)}.



또한, 위의 반응 이외에 중간생성물로서 NO_2^- 과 NH_3 가 형성될 수도 있다.



6) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 을 이용한 환원법

Fe^{2+} 형태의 수산화철을 이용한 화학적 제거법은 0가 금속에 의한 연구에서와 마찬가지로 질소의 환원에 의한 탈질로서 제거하는 방법이다. 이 방법은 비교적 경제성과 제거효율 면에서 주목을 받고 있으나, 불완전한 탈질반응으로 인하여 NH_3 가 생성될 수 있고 과다한 철의 사용으로 처리 수에 다량의 철 이온이 존재할 가능성이 있기 때문에 질산성 질소를 질소가스(N_2)까지 완전히 환원할 조건을 찾아야 할 필요가 있다. 더욱이 처리수중에 다량의 철이 잔존하지 않는 조건이 필요하다.

2-3. 흡착

흡착(adsorption)이란 유체상의 어떤 성분들이 고체 흡착제의 표면이나 내부표면에 달라붙는 분리공정이라 할 수 있다. 즉, 용액 중의 분자가 물리적·화학적 결합에 의해 고체표면 및 내부표면에서의 흡착성질을 말하며, 이 성질을 이용하여 약취, 용액 중의 유기물 등을 제거한다. 흡착현상은 두 가지 결합 형태로 구분된다. 흡착제와 피흡착 물질과의 결합이 너무 강해서 가역반응이 안 되는 것을 화학흡착이라 하고, 반대로 van der waal's 힘의 경우처럼 결합이 약해서 가역반응이 되는 것을 물리 흡착이라 한다. 이를 부연하여 설명하면, 고체표면은 작용하고 있는 힘이 불균형하기 때문에 기체나 액체에 노출되면 친화력의 차이로 특정 성분과 결합을 형성하여 부착하게 된다. 보통 흡착제는 다공성의 작은 입자들로 고정층 내에 채워져 있으며, 고체가 포화되어 더 이상 원하는 분리가 이루어지지 않을 때까지 유체를 고정층에 연속적으로 통과시킨다. 포화된 흡착제는 재생하여 다시 사용하거나 새로운 흡착제로 교환한다. 이온교환은 고정층에서 보통 반회분식으로 수행되는 또 다른 공정이다. 연화 또는 탈 이온화시킬 물은 이온교환수지가 거의 포화될 때까지 탑 속에 있는 이온교환수지를 통과한다¹⁵⁾.

한편, 흡착은 대략 3단계를 거쳐 이루어지며 다음과 같다.

- ① 흡착제 주위막을 통하여 피흡착제의 분자가 이동하는 단계
- ② 공극을 통하여 피흡착제가 확산하는 단계
- ③ 흡착제 활성표면에 피흡착제의 분자가 흡착되면서 피흡착제와 흡착제간의 결합이 이루어지는 단계

1) 활성탄 흡착의 개념¹⁶⁾

활성탄이 수중의 유기질 성분(색, 냄새, 맛, COD, BOD 등)이나 유리염소(Cl_2)를 흡착제거 하는 능력을 갖고 있다는 것은 오래 전부터 알려져 온 사실이다. 활성탄이 다른 흡착제 보다 다량의 유기질 성분을 흡착할 수 있는 원인 중의 하나로서는 다음과 같은 활성탄 특유의 물리적 성질을 들 수 있다.

활성탄의 입자내부에는 $10 \sim 100 \text{ \AA}$ 의 매우 작은 세공이 무수히 열려져 있으며 1g의 활성탄 표면적은 $500 \sim 1,000 \text{ m}^2$ 정도로서 이것이 흡착량을 증대시킨다.

일반적으로 유기질 성분이 용해된 수중에는 분자량이 큰 것에서부터 작은 것 까지 여러 가지의 분자가 혼합되어 있다. 유기질 성분이 활성탄의 세공 내부까지 침입하여 흡착되는 모식도는 Fig. 2와 같다. 물분자(약 47 \AA) 중에 존재하는 분자량 1,000 이하의 것은 쉽게 활성탄의 세공($10 \sim 100 \text{ \AA}$) 속에 침입하여 흡착되지만 분자량이 1,500 이상인 것은 세공의 연구에서 침입되지 못하고 구멍을 막아 버린다.

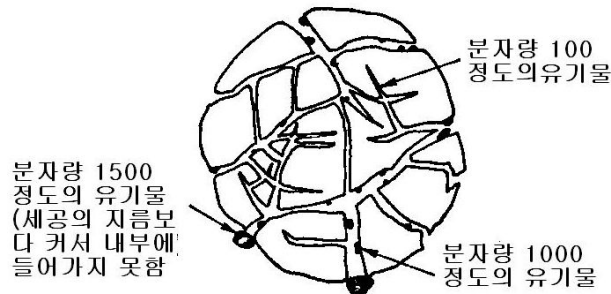


Fig. 2. 활성탄 입자의 모식도.

따라서 활성탄은 모든 유기질 성분을 흡착할 수 있는 것은 아니기 때문에 분자량이 큰 유기질 성분은 응집침전, 생물처리, 오존산화 등의 전처리 공정에서 미리 제거 하던가 또는 저분자화 하여 마무리 처리로서 활성탄 처리하면 흡착효과를 증대시킬 수 있다. 이와 같이 활성탄을 수 처리에 적용하는데 있어서는 흡착하는 물질의 분자크기, 분자구조, 표면장력, 용해도, pH, 이온성, 농도, 온도 등의 조건에 의해서 흡착능력이 변화한다.

2) 활성탄 흡착의 특성

(1) 분자구조

일반적으로 방향족 화합물은 지방족 화합물 보다 활성탄에 잘 흡착된다. 한 예로써 벤즈알데히드(MW: 106.1)의 흡착량은 아세트알데히드(HW = 44.1)보다 9배나 높으며, 안식향산(MW: 122.1)은 초산(HW = 60.1)보다 4배정도의 흡착량을 나타낸다.

(2) 표면장력

물에 어떤 물질을 용해시켰을 때 물의 표면장력(72 dyne/cm)을 심하게 감소시키는 물질을 계면활성이라고 하며 세제나 유기용제가 대표적인 것이다. 수용성 계면활성제(세제)를 물에 첨가하면 표면장력을 72(dyne/cm)에서 40(dyne/cm) 이하로 낮추어 침투성 또는 세정력을 높인다.

포화지방산 또는 알콜류를 물에 용해시키면 수용액의 표면장력은 첨가한 물질의 탄소수의 증가에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다. 대표적인 계면활성제의 하나인 알킬벤젠 설포네이트의 표면장력과 탄소수가 많을수록 표면장력이 심하게 떨어지고 있음을 알 수 있다. 이것을 트라베(Traube)법칙이라 한다.

첨가물질이 액체의 표면 장력을 감소시키는 경우에는 그물질은 액체의 내부보다 표면에 많이 이행하여 정(正)흡착한다.

Gibbs의 흡착에 관한 관계식은 식(4)와 같다.

$$\Gamma = (c/RT) \times (dr/dc) \dots\dots\dots(4)$$

단, Γ : 과잉표면농도(mol/cm²), c: 용액의 농도(mol/L)

R: 기체상수(8.31 × 10⁷erg/degree × mol), T:절대온도(°K)

r: 표면장력(dyne/cm)

(4)식 중의 (dr/dc) < 0 일 때 정(正)흡착으로 용질이 소량만 존재하더라도 표면장력이 크게 감소하고 표면활성이 있다고 한다. 따라서 정흡착을 일으키기 쉬운 물질은 일반적으로 용매에 대한 친화력이 작은(표면장력을 감소시킨다) 물질이다. 이것에 트라베의 법칙을 적용시켜보면 활성탄에 대한 흡착량은 탄소수에 따라서

알콜류에서는 메탄올 < 에탄올 < 프로판올 < 부탄올의 순으로 흡착량이 증가하고, 유기산에서는 의산(formic acid) < 프로피온산 < 낙산(butric acid)의 순이 된다.

(3) 용해도

활성탄은 원래 물에는 불용성인 소수성 물질이기 때문에 흡착하는 쪽의 물질도 소수성일수록 흡착되기 쉽다. 지방산은 탄소수가 많고 알킬기가 길수록 소수성이며 물에 녹기 어려울수록 흡착성이 증대된다. 마찬가지로 알킬기의 탄소수가 같은 직쇄알콜, 지방산, 에스테르에서는 물에 대한 용해도가 낮을수록 흡착되기 쉬운 경우가 있다.

(4) pH와 이온성

처리하려고 하는 원수의 pH를 2 ~ 3까지 낮춰서 활성탄처리하면 유기물질의 제거효율이 증가하는 경우가 많다. 이것은 수중의 유기물이 pH가 낮은 상태에서는 분자상태로 되어 있어서 그만큼 해리된 이온상태의 비율이 적기 때문일 것으로 생각된다. 예를 들면 초산은 수용액 중에서 매우 적은 양만이 해리되어 산성을 나타내지만 산을 가하여 pH를 2정도까지 낮추면 해리 상태보다는 분자상태의 비율이 높아지며 그 결과 흡착량이 증대된다. 용·폐수처리를 할 때에 pH를 낮추어 활성탄처리를 하면 좋은 결과를 얻을 수도 있다.

(5) 농도

대부분의 유기물은 농도가 증가하면 이에 따라 흡착량도 급격히 증대되는 경향이 있다. 그러나 ABS처럼 농도를 변화시켜도 흡착량이 거의 일정하게 변하지 않는 예외도 있다.

(6) 온도

기상에서의 흡착은 온도가 매우 중요한 인자가 되지만 수 처리에서처럼 액상에서 유기질성분을 흡착하는 경우에는 온도의 영향은 무시할 수 있을 정도로 작다.

(7) 흡착등온선

활성탄과 피처리수를 일정온도에서 접촉시켜 평형상태에 도달하였을 때의 액체 농도와 이때의 활성탄에 흡착한 유기물량과의 관계를 그래프에 나타낸 것을 흡착 등온식이라 한다.

흡착량과 평형농도와의 사이에는 직선관계로 나타내는 것 또는 지수함수식으로 근사할 수 있는 것 등 흡착등온선의 형태에 따라 몇 종류로 나눌 수 있다.

흡착등온선에는 Freundlich 형, Langmuir형 및 Henry형 등이 있지만 (5)식과 같이 Freundlich 흡착등온식으로 정리되는 것이 많다.

$$q = KC^{(1/n)} \dots\dots\dots(5)$$

단, q: 활성탄 단위질량당 흡착량, C: 평형농도, K, n: 정수

(5)식의 양변을 대수로 하면 (6)식과 같이 된다.

$$\log q = \log K + (1/n)\log C \dots\dots\dots(6)$$

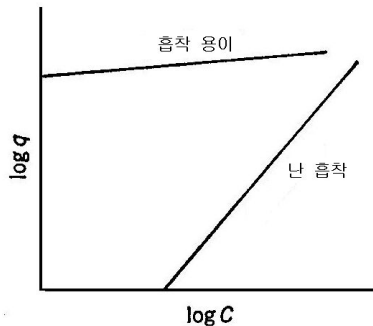


Fig. 3. 흡착 등온선.

Freundlich 형태의 흡착평형이 들어맞는 경우에는 양대수 그래프에 농도와 평형 흡착량과의 관계를 그려보면 직선관계를 얻을 수 있다. $c = 1$ 에서의 q 값으로부터 K 값을 구할 수 있고 또한 직선의 기울기로부터 $1/n$ 을 구할 수 있다. 이 $1/n$ 을 흡착지수라고도 한다. Fig. 3의 (a)와 같이 직선의 기울기($1/n$)가 작으면 저농도에서 고농도에 걸쳐 잘 흡착한다. (b)는 고농도에서는 흡착량이 크지만 저농도에서는 흡착량이 작다는 것을 나타낸다. 일반적으로 $1/n$ 이 $0.1 \sim 0.5$ 이면 흡착이 쉽고, $1/n$ 이 2이상인 물질이면 난 흡착성이라 한다.

3) 활성탄에 대한 흡착량

단일 조성의 화합물이라면 유기물은 상당히 규칙성을 가지고 활성탄에 흡착된다. 그러나 COD나 BOD로 나타내는 유기물질은 단일 화합물이 아니기 때문에 용 폐수처리에 활성탄을 적용할 때에는 사전에 실험하여 그 효과를 확인해두는 편이 좋다.

한 예로써 생활하수의 2차 처리 수종의 COD흡착량은 약 0.1 ~ 0.2(Kg-COD/Kg-활성탄)이다. 합성세제(ABS)인 경우에는 활성탄에 흡착이 잘되며 약 0.2(Kg - ABS/Kg - 활성탄) 정도이다.

활성탄 처리후의 처리수는 색도: 0~5도, CODcr: 5~10 mg/L, BOD: 1.5~5.0 mg/L, TOC: 1~6 mg/L 정도이다. 음료수 중의 유리염소(Cl_2)는 활성탄과 접촉하면 활성탄의 촉매작용으로 분해하여 염소이온(Cl^-)으로 변하기 때문에 Cl_2 만을 제거하고자 하는 경우에는 Fig. 4의 실험처럼 활성탄 수명은 매우 길고, 또한 잔류염소 0.1 mg/L정도가 검출 될 때까지 통수배수(倍數)는 6,000(m^l -원수/mg-활성탄)이다.

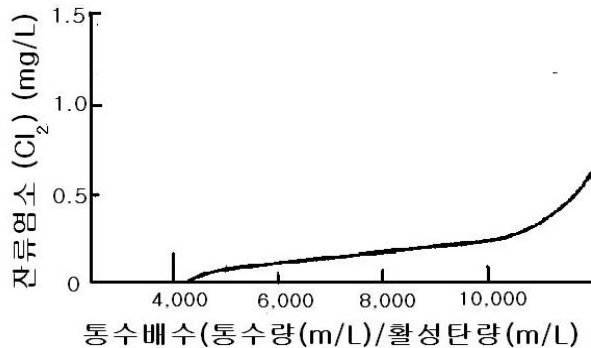
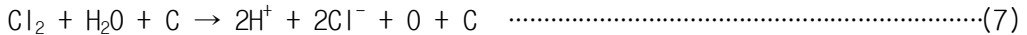


Fig. 4. 활성탄의 염소 흡착선.

4) 활성탄 흡착탑

활성탄 흡착에서는 고정층 흡착방법을 가장 많이 사용하고 있으며 장치로는 Fig. 5의 급속여과장치와 거의 같은 구조를 하고 있다.

활성탄은 제품에 따라서 1%정도의 황을 함유하거나 또는 처리 원수중의 성분과 활성탄 표면의 복잡한 화학반응에 의해 산과 부식성 물질을 부산물로 생성하기 때문에 전기적 부식에 의해 철소재를 침식하며 경우에 따라서는 활성탄 탑 본체가 부식되기도 한다. 따라서 활성탄 탑은 고무 또는 FRP로 라이닝 해두는 것이 보통이다. 소형 활성탄 탑에 유입되는 원수는 여과된 청정한 것 아니면 안 되지만 여과하더라도 소량의 현탁물질이 활성탄층 상부에 퇴적할 수도 있기 때문에 역세척 조작을 할 수 있도록 해 두는 것이 좋다.

모래여과 탑과 활성탄흡착 탑은 Fig. 5와 같이 직렬로 배치되어 보관해 두면 필요에 따라서 모래 탑에서만 통수하거나 또는 모래여과 탑을 통과한 처리수의 일부를 활성탄 탑에 통수할 수도 있다. 활성탄의 충전 두께는 1,000 mm를 표준으로 하고 있다. 흡착 탑내의 통수 유속을 보통 $LV = 20(m/h)$ 정도로 하고, 역세척 유속을 $LV = 20\sim 40(m/h)$ 정도로 한다.

활성탄 탑은 모래여과 탑과 달리 현탁물질의 포착량이 적기 때문에 역세척 빈도를 적게 하여도 좋다.

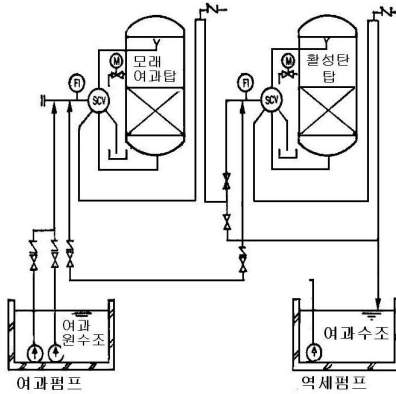


Fig. 5. 모래여과탑과 활성탄탑의 흐름도.

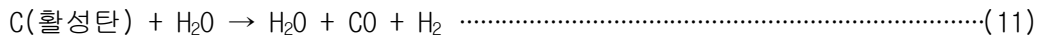
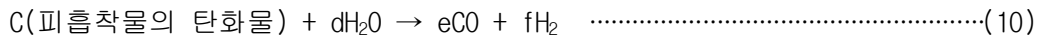
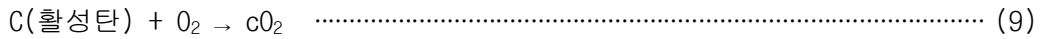
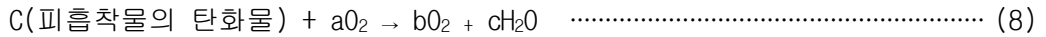
활성탄 탑에서 보기에겐 깨끗한 원수일지라도 미생물이 탑내에서 번식하기 때문에 갑자기 압력이 상승할 수도 있다. 특히 햇빛을 투과하는 창, 유량계 부분에 이런 현상이 많이 발생한다.

5) 활성탄의 재생

활성탄의 재생은 활성탄을 700 ~ 900℃로 가열하여 흡착물질을 탄화시키고 동시에 가스화하여 피흡착물을 활성탄 표면으로부터 제거한다.

재생공정은 다음과 같다.

- ① 건조공정 : 사용 후 활성탄으로부터 수분을 증발시키는 공정. 100 ~ 150℃로 가열한다.
- ② 탄화공정 : 활성탄에 흡착하고 있는 휘발분을 휘산시켜 비휘발분을 탄화하는 공정. 활성탄을 300 ~ 700℃로 가열한다.
- ③ 재활공정 : 탄화된 피흡착물질을 수증기로 가스화하는 공정. 활성탄의 온도는 700 ~ 950℃이다. 재활공정에 있어서의 탄화물, 활성탄, 산소 및 수증기의 반응은 다음 식(8)~(11)과 같다.



(8), (9)식의 산소(O₂)에 의한 탄화물의 가스화는 발열반응이기 때문에 활성탄의 대부분을 남기고 탄화물만이 먼저 가스화 되기는 어렵다. 이에 대해 (10), (11)식의 수증기(H₂O)에 의한 가스화 반응은 흡열반응이며, 반응속도에는 차이가 있기 때문에 활성탄을 남기고 탄화물만을 가스화하여 제거할 수 있다.

2-4. 이온교환수지

1935년에 영국의 Adams, Holmes등이 유기합성법에 의해 이온교환체를 제조 할 수 있음을 발견한 것을 계기로 1938년에 이온교환수지가 독일에서 상품화 되었고 1940년에는 미국에서 상품화되어 공업적으로 사용되기 시작하였다.

일본에서는 1947년에 미쓰비시 화성공업에서 생산되기 시작하였으며 1950년대에는 대형화가 시작된 보일러의 급수처리에 사용되기 시작하였고, 이온교환에 의한 물처리가 중요한 역할을 담당하게 되었다. 오늘날에는 이온교환처리법을 화력·원자력 발전, 반도체용 초순수제조, 용·폐수처리에는 필수적인 기술이며 수처리의 기초 기술 가운데 중요한 분야를 차지하고 있다.

보통, 이온교환처리의 대상이 되는 원수의 이온농도는 1,000 mg/L 이하이다. 이온농도가 1,000 mg/L 이상인 원수는 처리 코스트면에서 역침투법 또는 전기 투석법을 검토하는 편이 낫다.

용·폐수 처리에 있어서의 이온교환처리는 처음 수십~수백 mg/L의 염류농도의 원수를 이온교환수지로 흡착처리하며, 염류농도 수 mg/L 이하의 순수를 제조하고, 재생시에는 이온 흡착수지로부터 이온농도 수만 mg/L(수%)의 용리액이 배출된다. 따라서 이온교환처리는 물의 탈염정제와 이온의 농축을 동시에 수행하는 프로세스이다. 한 예로써, 전기전도도 150 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 의 물을 혼상식 이온 탐에 통수시키면 이온교환수지 용량의 150 ~ 200배량의 탈염수의 채수가 가능하며, 이온 수지의 재생에는 수지량의 20 ~ 25배 정도의 재생 폐액이 발생한다.

이온교환수지는 재생하여 반복 사용한다. 재생에는 보통 NaOH, HCl, NaCl 용액이 사용되며, 이들이 상기와 같은 재생폐액으로 배출되기 때문에 폐액 처리시설이 필요하다.

1) 이온교환수지의 종류와 반응

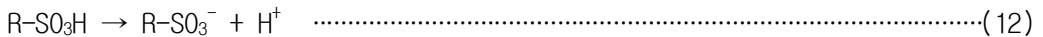
이온교환수지는 공업적으로는 입자직경이 0.3 ~ 1.2 mm인 입자가 사용된다.

화학구조에 따라 양이온 교환수지와 음이온 교환수지로 구분되고 양이온 교환수지는 강산성 양이온 교환수지와 약산성 양이온 교환수지로 나눌 수 있다. 또한 음이온 교환수지는 강염기성 음이온교환수지와 약염기성 음이온 교환수지로 나누어진다.

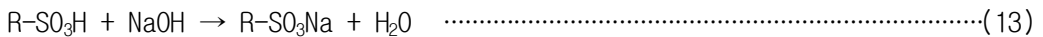
(1) 강산성 양이온교환수지

스틸렌과 디비닐벤젠(Di-Vinyl BENZEN: 이하 DVB)의 공중합체에 강산기로서 설폰산기를 도입한 불용성의 입자이다.

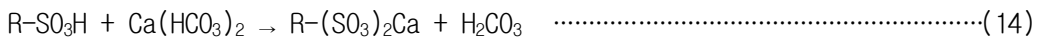
공중합체 부분을 생략하여 R로 표시하면 강산성 양이온 교환수지는 R-SO₃H로 간략화하여 표현할 수 있다. 강산성 수지의 교환기는 강전해질로써 액의 pH의 높고 낮음에 관계없이 (12)식처럼 해리하며, 해리된 H⁺이온이 방출되기 때문에 강산성 양이온 교환수지에 의해 이온화된 처리 수는 항상 산성을 띤다.



H형의 강산성수지를 충전한 컬럼에 NaOH를 통수시키면 (13)식과 같이 반응하여 NaOH의 Na가 수지에 포착되어, H₂O를 생성한다. 반응은 왼쪽에서 오른쪽으로 진행되는 중화반응이기 때문에 Na⁺의 손실은 적다.

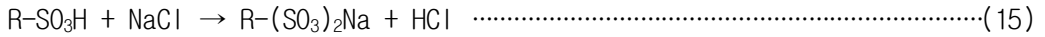


Ca(HCO₃)₂와 같이 약산성의 염을 함유하는 용액을 흘려보내면 (14)식과 같이 반응하여 탄산(H₂CO₃)을 유리한다.



탄산은 약산성이기 때문에 반응은 왼쪽에서 오른쪽으로 진행하며, Ca의 손실은 거의 무시할 수 있다.

NaCl과 같은 중성의 염을 함유하는 용액을 흘려보내면 중성염(NaCl)은 분해됨과 동시에 H⁺와 Na⁺이 이온교환하여 염산을 유리한다. 염산은 다음 (15)식의 반응 오른쪽에서 왼쪽으로도 진행하기 때문에 가역반응이 되며, 교환반응은 완결되지 않는다. 그 결과 유출액 중에는 중성염이 미량 함유되어, NaCl이 약간 손실된다.



더욱이 원수 중에 유리염산이 함유되어 있으면 교환평형은 역방향(오른쪽에서 왼쪽)으로 진행되기 때문에 교환성이 나쁘게 되며 이온의 손실이 증가한다.

강산성 수지는 화학적으로 안정하며, II형은 120℃에서 가온하더라도 교환기가 분해되지 않는다. 유기물을 함유하는 용액을 통수하더라도 오염되어 교환 장애를 일으킨 예는 적다. Fig. 6에는 다이아 이온(SK-1B)의 재생레벨과 교환용량을 나타내었다.

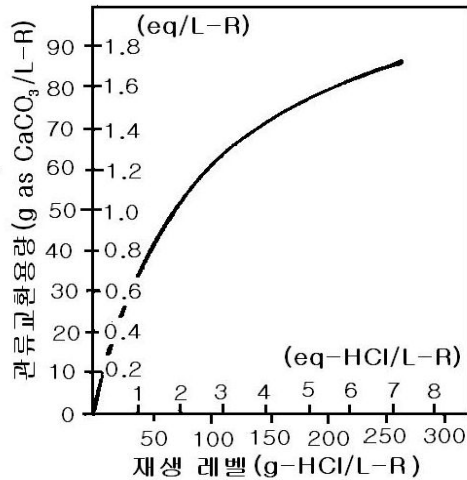


Fig. 6. 강산성 양이온교환수지(다이아 이온 SK-1B)의
재생레벨과 교환용량.

(2) 약산성 양이온교환수지

아크릴산 또는 메타아크릴산과 디비닐벤젠(DVB)을 공중합시킨 구조로써 -COOH가 교환기이다. Fig. 7에 약산성 양이온 교환수지(다이아 이온: WK-10, WK-20)의 화학 구조를 나타내었다.

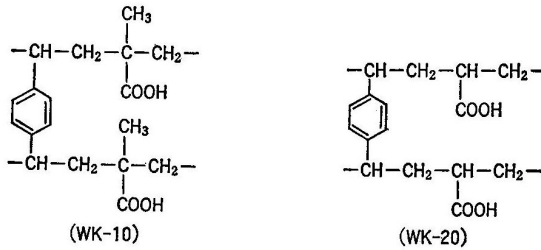
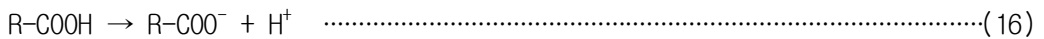
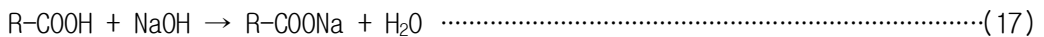


Fig. 7. 약산성 양이온교환수지.

약산성 수지는 -COOH를 교환기로 갖기 때문에 유기산에 상당하는 약산으로 pH가 산성측의 용액에서는 해리되지 않고 교환성을 나타내지 않지만 pH가 중성-알칼리성의 용액에서는 (16)식과 같이 해리되어 이온교환 한다.



따라서 이 수지는 알칼리쪽의 용액에 대해서만 이온교환수지로서 작용하기 때문에 NaOH나 Ca(HCO₃)₂ 등의 알칼리용액은 이온교환 되지만 NaCl과 같은 염류는 분해되지 않을 뿐만 아니라 이온교환도 할 수 없다.

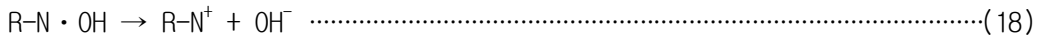


H형 약산성수지 탑에 중성염인 NaCl과 염기성물질인 NaOH의 혼합액으로 흘려보내면 NaOH만 교환되고 NaCl은 그대로 유출된다.

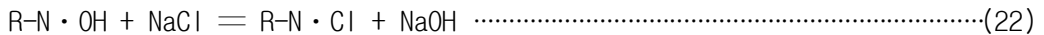
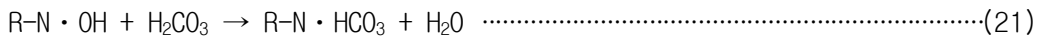
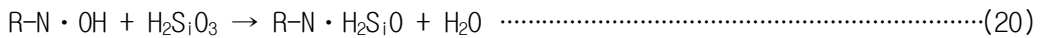
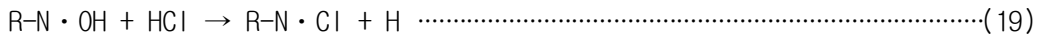
(3) 강염기성 음이온교환수지

스틸렌과 DUB 공중합체에 4급 암모늄기를 결합시킨 형태의 구조로서 염기성의 강약에 따라 I 형과 II 형으로 구분된다. Fig. 8에 강염기성 음이온 교환수지(다이아 이온: SA-10A, SA-20A)의 화학구조를 나타낸다.

강염기성 음이온교환수지의 OH 형태의 것은 용액의 pH에 관계없이 (18)식과 같이 해리되어 다른 음이온과 교환반응을 일으킨다.



교환반응의 결과 OH가 방출되기 때문에 컬럼 통과액은 알칼리성을 띤다. 강산(HCl), 규산(H₂SiO₃)의 이온교환은 원래 중성염(NaCl)으로 분해하여 이온교환 할 수 있다.



위의 (22)식과 같이 NaOH를 생성하는 반응은 오른쪽에서 왼쪽으로 진행되는 가역반응이 되기 때문에 반응은 완결되지 않고 미량의 중성염(NaCl)이 누출된다.

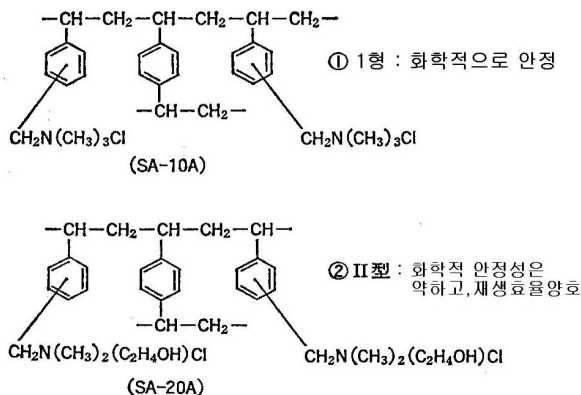


Fig. 8. 강염기성 음이온 교환수지.

강염기성 음이온교환수지는 염기도가 높고, 이온누출은 적지만 역으로 재생하기가 어려우며 화학 당량적으로도 다량의 NaOH가 필요하다. 특히, I형은 II형보다 재생이 어렵다.

Fig. 9에 강염기성수지(다이아 이온: SA-10A, SA-20A)의 재생레벨과 교환용량을 나타낸다. 강염기수지는 비교적 불안정하며 분해하여 약염기성 또는 교환성이 없는 수지로 변하기 쉽다. 특히 II형에서 이런 경향을 볼 수 있다. 처리 최고온도는 I형에서 60℃, II형에서 40℃로 하고 있다. 또한 유기질 성분이 흡착되기 쉽고 교환 장애를 일으키기 쉽기 때문에 용 폐수처리에서는 전 공정에서 미리 유기성분을 분해 또는 제거해두지 않으면 안 된다.

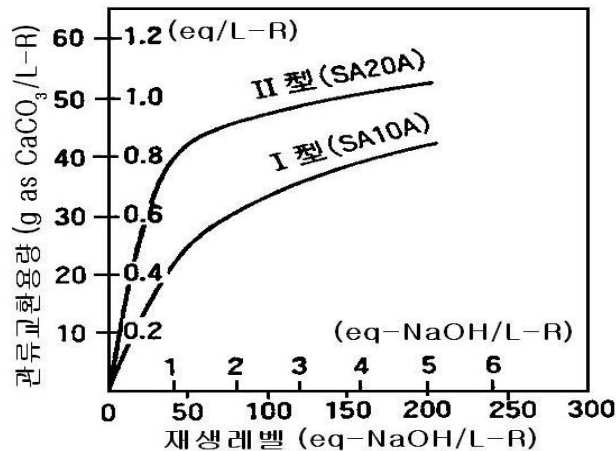
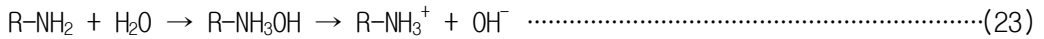


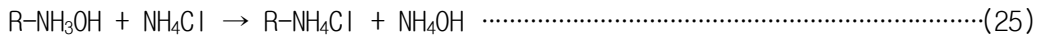
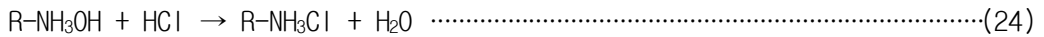
Fig. 9. 강염기성 음이온 교환수지(다이아이온 SA-10, 20)의 재생레벨과 교환용량.

(4) 약염기성 음이온교환수지

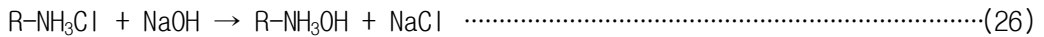
스틸렌과 DUB의 공중합체에 1, 2, 3급 아민이 결합한 것으로서 Fig. 10과 같은 구조이다. 높은 pH 용액내에서는 해리되지 않고 이온교환성도 없지만 중성-산성 용액 중에서는 다음의 (23)식과 같이 해리하여 OH^- 이온이 다른 약 음이온과 이온 교환한다.



약염기성 이온교환수지는 강산(HCl) 또는 강산과 약염기로부터 만들어진 NH_4Cl 과 같은 염은 교환하지만 규산이나 탄산과 같은 약산, NaCl과 같은 중성염은 교환할 수 없다.



음이온을 흡착한 수지는 NaOH로 재생할 수 있고 Na_2CO_3 로도 재생 가능하다.



약염기성 수지는 재생하기 쉽고 화학 당량적으로 재생할 수 있지만 수세성이 나쁜 경우에는 NaOH보다 수세성이 좋은 NH_4OH 나 Na_2CO_3 로 재생하는 쪽이 세정효율이 높다.

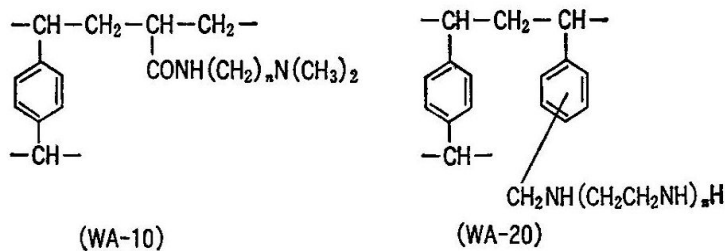
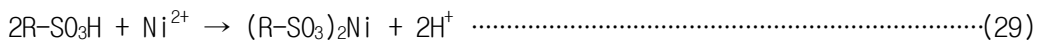
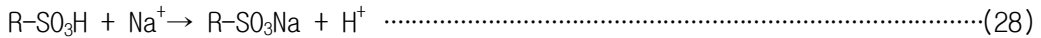


Fig. 10. 약염기성 음이온 교환수지.

2) 이온교환용량

이온교환수지는 각각 특유한 이온을 일정량 가지고 있다. 수중에 용해되어 있는 여러 종류의 금속이온은 이온교환체의 교환기와 반응하여 화학적으로 흡착되지만 이 반응은 화학 양론적으로 진행된다.

H형의 강산성 양이온교환수지와 나트륨이온(Na) 또는 니켈(Ni²⁺)이온과의 반응은 다음의 식(28), (29)와 같이



나트륨이온(Na⁺)1개와 수지의 수소이온(H⁺)1개가 치환되며, 2가의 니켈이온(Ni²⁺)은 2개의 수소이온과 치환된다. 이들 반응은 당량적으로 1 : 1관계이며 이상적으로 수지가 완전히 염기형으로 치환된다고 하면 수지에 흡착된 이온 당량수는 나트륨이온에나 니켈이온에서나 모두 같다. 이와 같이 이온교환 가능한 양을 나타낸 것을 총 교환용량 또는 단순히 이온교환용량이라 부른다.

이온교환용량을 개개의 흡착이온용량으로 나타내면 각각의 금속이온이 다른 값을 나타내어 복잡하기 때문에 이것을 당량으로 환산하여 표시하면 편리하다.

이온교환용량 단위는 일반적으로 keg/m³수지 또는 Kg CaCO₃/m³수지와 같이 사용한다. 수 처리, 특히 이온교환의 경우에는 CaCO₃로 환산하는 쪽이 편리하다. CaCO₃ 분자량은 100으로서 당량은 2로 나눈 50이다. CaCO₃로 환산할 때에는 Table 1과 같은 환산표의 계수를 사용한다.

실제로 이온교환탑에 흘러보냈을 때 컬럼내의 수지가 용액중의 이온을 흡착하는 모양을 Fig. 11에 나타내었다. 컬럼내의 수지는 위에서 순차적으로 교환되어간다. 컬럼내 A의 상층부에서는 유입원수와 수지교환기부 사이에는 평형 관계에 있으며, B이하의 하층에서는 유출수와 수지조성 사이에 평형관계를 유지하고 있다. A와 B 사이의 수지 영역Z를 이온교환대라 한다. 컬럼 B점의 최하단 B'에 이온교환대가 도달하면 이온이 누출되기 시작하며 유출액 농도는 Fig. 12의 P점 이후와 같이 급격히 상승한다. P점을 파과점(B.T.P: Break Through Point)이라고 하며, 파과후에는 유출농도(c)는 원액의 농도(C₀)와 같게 된다. 이 시점에서는 컬럼내의 이온교환기는 전부 교환반응을 끝냈으며, 그림의 사선부 면적이 그 이온수지의 총 교환용량에 상당한다.

실제의 이온교환탑 운전에서는 P의 파과정에서 통수조작을 중지하여 다음의 재생사이클에 들어가기 때문에 총 교환용량은 실용적인 수치가 아니다.

강산성 이온교환수지, 강염기성 이온교환수지는 재생하기가 어렵고 또한 완전히 재생하는데 있어서 화학 양론적으로 과잉의 재생제를 사용하지 않으면 안된다.

따라서 공업적으로는 수지가 가지고 있는 총 교환용량의 50 ~ 80%정도의 불완전 재생상태에서 사용되고 있는 실정이다.

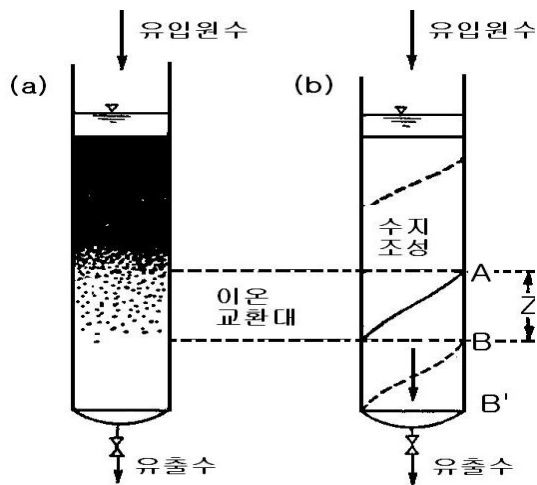


Fig. 11. 이온교환대.

Table 1. An equivalent and conversion coefficient calculated in terms of CaCO₃ for various chemical compounds

화학식	당량	환산계수	화학식	당량	환산계수	화학식	당량	환산계수
H ⁺	1.0	50.0	HCl	36.5	1.370	MgSO ₄ ·7H ₂ O	123.3	0.405
Na ⁺	23.0	2.174	H ₂ SO ₄	49.0	1.020	Mg ₃ (PO ₄) ₂	43.8	1.142
K ⁺	39.1	1.279	CO ₂	44.0 (1가)	1.136	CaO	28.0	1.786
NH ₄ ⁺	18.0	2.78		22.0 (2가)	2.27	Ca(OH) ₂	37.1	1.348
Mg ₂ ⁺	12.3	4.10	Cl ₂	35.5	1.409	CaCO ₃	50.0	1.000
Ca ₂ ⁺	20.0	2.50	SiO ₂	60.0 (1가)	0.833	Ca(HCO ₃) ₂	81.1	0.616
Mn ₂ ⁺	27.5	1.818	Na ₂ O	31.0	1.613	CaCl ₂	5.55	0.901
Fe ₂ ⁺	27.9	1.792	NaOH	40.0	1.250	CaSO ₄	68.1	0.734
Fe ₃ ⁺	18.6	2.69	Na ₂ CO ₃	53.0	0.943	CaSO ₄ ·2H ₂ O	86.1	0.581
Al ₃ ⁺	9.0	5.56	NaCl	58.5	0.855	Ca ₃ (PO ₄) ₂	51.7	0.967
Al ₃ ⁺ Fe ₃ ⁺ /2	18.5	2.71	Na ₂ SO ₄	71.0	0.704	Mn(OH) ₂	44.4	1.126
OH ⁻	17.0	2.94	K ₂ O	47.1	1.062	Fe ₂ O ₃	39.9 (1가)	1.252
Cl ⁻	35.5	1.409	NH ₃	17.0	2.94		26.6 (3가)	1.880
F ⁻	19.0	2.632	N ₂ O ₅	54.0	0.926	Fe(OH) ₃	35.6	1.404
NO ₃ ⁻	62.0	0.807	MgO	20.0	2.48	Fe(HCO ₃) ₂	88.9	0.562
HCO ₃ ⁻	61.0	0.820	Mg(OH) ₂	29.2	1.712	FeSO ₄	76.0	0.658
CO ₂ ²⁻	30.0	1.667	MgCO ₃	42.2	1.185	Fe(SO ₄) ₃	66.7	0.750
SO ₃ ²⁻	40.0	1.250	Mg(HCO ₃) ₂	73.2	0.683	Al ₂ O ₃	17.0	2.94
SO ₄ ³⁻	48.0	1.042	MgCl ₂	47.6	1.050	Al ₂ (OH) ₃	26.0	1.923
PO ₄ ³⁻	31.7	1.577	MgCl ₂ ·H ₂ O	56.7	0.883	Al ₂ (SO ₄) ₃	57.0	0.877
HPO ₄ ²⁻	48.0	1.042	MgSO ₄	60.2	0.831	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	111.0	0.450
H ₂ PO ₄ ⁻	97.0	0.516	MgSO ₄ ·H ₂ O	69.2	0.723	Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ /2	28.5	1.757
			SiO ₂	30.0 (2가)	1.667			

다량의 재생제를 사용하면 완전하게 재생할 수 있지만 경제적이지 못하기 때문에 공업적으로는 재생제의 양은 적더라도 부분적으로 재생할 수 있는 부분재생법을 사용하고 있다.

재생에 사용되는 재생제의 양을 재생레벨이라고 하며 단위 수지 용적당 재생제의 양으로 나타낸다. 예를 들면, 수지 50 ml에 염산 6 g을 사용하여 재생하였다고 하면 재생레벨은 $6\text{g-HCl}/50\text{ml-R} = 120\text{g-HCl}/\text{L-R}$ 이 된다.

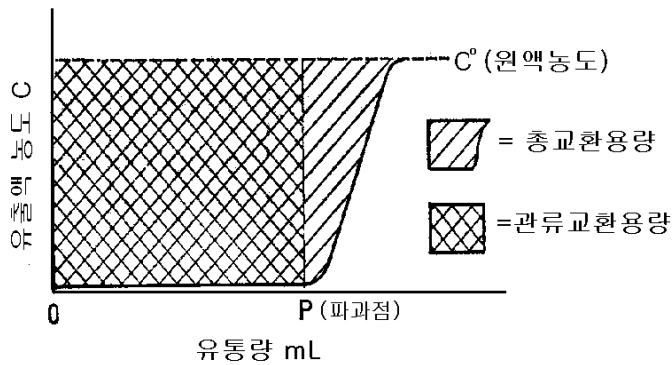


Fig. 12. 이온교환수지의 파과곡선.

3) 이온교환수지의 성능 저하

이온교환수지는 장시간 사용하면 자체에 관류용량이 떨어지거나 처리 수의 수질이 나빠진다. 이런 경우에는 통상의 재생시와는 다른 재생제를 사용하여 수지를 재생하며 이런 특수한 수지의 재생을 회생처리라 한다. 회생처리를 하더라도 수지의 성능이 회복되지 않은 경우에는 수지를 교환한다.

이온교환수지의 성능저하 원인은 다음과 같다.

- ① 이온교환기의 화학적 분해
- ② 수지의 물리적인 파쇄와 마모에 따른 계외 유출
- ③ 오탁물질에 의한 수지표면의 코팅

일반적으로 단상 탭에 사용되는 젤 형태의 수지에서는 1년간 약 5%의 수지가 파쇄, 마모되어 세밀화 된다. 혼상 탭에서는 약 2배인 10% 정도이다.

- ① 금속수산화물, 금속침전물 제거

음이온 수지일지라도 염산세정을 하고 나면 쉽게 금속수산화물 등을 용해 제거 할 수 있다.

- ② 수지 층 내에 발생된 박테리아 제거

차아염소산 나트륨 또는 포르말린 용액으로 수지를 세정한다.

- ③ 유기물로 오염된 음이온수지의 회생법

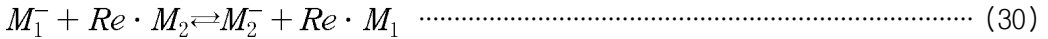
음이온수지는 원수중의 유기물, 양이온수지의 산화 용출물, 원수 중의 유기철 및 콜로이드입자 등에 의해 오염된다.

특히 강염기성수지가 오염되면 미세기공이 막혀서 고분자 유기산 또는 중탄산 등의 분자가 큰 물질이 누출되기 시작하여 pH가 떨어지기 시작한다.

이러한 경우에는 1% NaOH와 10% NaOH를 40 ~ 50℃에서 가온하여 수지 탭에 통수한다. 1% NaOH와 10% NaOH용액을 서로 수회 정도 흘려보내어 수지의 팽윤과 수축을 반복하면 유기물을 분해함과 동시에 물리적 작용으로 제거된다. 0.2 ~ 0.5% NaCl용액으로 세정하여 제거하는 경우도 있지만 이온교환수지 자체도 산화 분해되기 때문에 접촉시간은 수분 이내로 하는 것이 좋다.

2-5. 선택계수(selectivity coefficient)

이온교환은 화학반응이기 때문에 질량작용의 법칙을 따른다. 이온교환수지에 의한 음이온교환의 일반식은 다음과 같다.



여기서, M_1^- , M_2^- 는 서로 다른 종류의 음이온이며, Re 는 이온교환수지이다. 질량작용상수(mass action constant)는 다음과 같다.

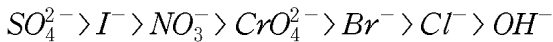
$$K_{M_2}^{M_1} = \frac{[Re \cdot M_1^-][M_2^-]}{[Re \cdot M_2^-][M_1^-]} = \left[\frac{M_1^-}{M_2^-} \right]_{solid} \times \left[\frac{M_2^-}{M_1^-} \right]_{solution} \dots\dots\dots (31)$$

여기서, $K_{M_2}^{M_1}$ = 질량작용상수, 또는 선택 계수(selectivity coefficient)

식(31)에서 괄호 내의 항은 평형농도를 적당한 농도단위로 나타낸 것이다.

K 값의 크기는 이온교환에 대한 상대적 선택성을 나타낸다. 따라서 이는 음이온, M_2^- 와 비교하여 음이온, M_1^- 을 흡착하는 수지의 상대적 선택성을 나타낸다. 선택 계수(K)가 클수록 이온교환 물질에 의한 이온의 선택성은 커진다.

보통 음이온교환 수지에 대해서 가장 일반적인 음이온의 선택 순서는 다음과 같다¹⁶⁾.



이 순서는 4급 암모늄기와 같은 강반응 영역을 갖는 강염기 수지에 대한 것이다. 2급 또는 3급 아민기와 같은 약반응 영역을 갖는 약염기 수지에 대해서도 OH^- 는 반응기의 강도에 따라 왼쪽으로 멀리 떨어지게 된다. 그러나 위의 음이온 선택성은 하나의 지침으로서 사용될 뿐이며 예외도 있음을 인식해야 한다.

2-6. 흡착 등온선

액체-고체상사이의 분리된 용질의 평형에 대해서 Langmuir model¹⁷⁾과 Freundlich model¹⁸⁾ 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되었다. Langmuir식은 균일 표면인 흡착제에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄밀히 따르는 흡착제는 적으며, 또한 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 만 아니라 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir equation은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(32)$$

여기에서 C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L)이며, 정수 a 는 이론적인 단분자층 흡착 용량(mg/g), b 는 흡착에너지(또는 평형정수)와 관계되는 정수(L/mg)로써 각각 C_e/q_e vs C_e plots의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

Freundlich는 불균일 표면에 있어서의 각종 사이트의 흡착을 나타내는 실험식을 제안하였다. 활성탄에 수중의 유기물의 흡착은 Langmuir식 보다도 Freundlich식 쪽이 더 적합하다고 알려져 있으며, 또한 Freundlich식은 광범위한 농도 영역보다는 비교적 좁은 농도영역에서 더 적합한 특징을 가지고 있다.

흡착식은 (33)식과 같으며, Langmuir식처럼 최소 자승법을 사용하여 실험값과의 근사치를 구한다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(33)$$

여기에서 k 와 $1/n$ 은 Freundlich 의 isotherm 정수이고, $1/n$ 과 k 값은 $\log q_e$ vs $\log C$ 의 plot의 기울기와 절편이다. Freundlich constant $1/n$ 값이 0.2 ~ 0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있다.

2-7. 흡착속도 상수

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order¹⁹⁾와 pseudo second-order²⁰⁾이며 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 물질의 흡착으로부터 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 (34), (35)와 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(34)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(35)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 NO₃-N의 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이고, k_2 는 pseudo second-order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 정수(k_1)는 $\ln(q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며, k_2 는 t/q_t vs t의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

2-8. NO₃-N가 흡착에 미치는 온도의 영향²¹⁾

자유에너지 변화 (ΔG°), 엔탈피 변화 (ΔH°) 및 엔트로피 변화 (ΔS°)와 같은 열역학적 파라미터는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S \quad \dots\dots\dots(36)$$

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots\dots\dots(37)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad \dots\dots\dots(38)$$

여기에서 ΔG° 의 단위는 [KJ/mol], ΔH° 는 [KJ/mol], ΔS° 는 [KJ/mol]이며, T는 절대온도 [°K] 이고, R은 gas constant로 [J/k·mol]이며, b는 Langmuir constant [L/mol]이다. Enthalpy 변화와 Entropy 변화는 Van't Hoff 식을 사용하여 산정할 수 있으며 ΔH° 와 ΔS° 는 $\ln b$ 에 대한 1/T의 Van't Hoff 직선 plot의 기울기와 절편으로부터 계산할 수 있다. ΔH° 의 positive 값은 흡착반응이 흡열반응임을 나타

내고, ΔG° 가 negative 값을 보이는 것은 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있고, ΔS° 가 positive 값을 나타내면 흡착이 일어나는 동안 solid/solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다.

2-9. Enthalpy 계산

일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다.

Clausius-Clapeyron 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(39)$$

여기에서 C_1 과 C_2 는 흡착된 같은 양의 물질에 대해서 다른 온도 T_1 과 T_2 에 해당하는 물질의 농도이다. 여러 surface loading에서 $\ln C$ 와 $\frac{1}{T}$ plot의 기울기와 절편으로부터 식(39)를 사용하면 ΔH_x 를 구할 수 있다.

일반적으로 물리 흡착의 $-\Delta H^\circ$ 값은 20 KJ/mol이하이고 화학 흡착은 40 KJ/mol 이상으로 알려져 있다. 또한 Ohe 등²²⁾은 화학흡착에 기인하는 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol 이상이며 물리 흡착인 경우에는 40 KJ/mol 이하로 보고하고 있다²²⁾.

III. 실험방법 및 분석

3-1. 염화철 및 산 처리 목탄 시료의 제조

참나무 절편(1.0 ~ 2.8 mm)을 목탄 제조의 원료로 사용하였으며, 침적용액은 FeCl_3 를 농도 0.1 ~ 0.5 mol/L로 조제하였다. FeCl_3 용액 1,000 mL에 참나무 절편 80 g을 실온에서 24시간 침적 교반하였다. 그 후 110°C에서 5시간 건조시켜 데시케이터에서 방냉하였다. 이후의 건조 조건도 같다. 각 시료를 자기 도가니에 넣어 뚜껑을 하고 연소로에서 400 ~ 900°C까지 10°C/min으로 승온 후 소정의 온도에서 1시간 유지한 후 자연 방냉시켰다. 또한 FeCl_3 용액에 침적시키지 않은 참나무 절편도 같은 조건으로 열처리하여 이것을 비교 시료로 하였다. 열처리 시료 10 g을 증류수 또는 6 mol/L HCl용액 각 100 mL에 침적 교반하여 수세 또는 건조 후 각 실험에 사용하였다. 이후 이 처리를 수세 또는 산 처리라고 명시 한다.

본 연구에서는 여러 처리를 한 시료에 대하여 다음과 같이 표기한다. 즉 FeCl_3 용액에 침적한 시료는 FT, 침적시키지 않는 시료는 ST로 표기한다. 또한 산 처리를 한 시료는 AT로 하며, FeCl_3 처리 후 산 처리를 한 시료를 FTAT라고 한다. 그리고 열처리 온도를 숫자로 표기하였다.

3-2. 목탄의 물성

다공질체의 흡착에 있어서 비표면적은 흡착질과의 상호작용에 있어서의 표면현상을 규정하는데 있어서 중요한 자료이다. 비표면적은 BET법(Shimazu, ASAP 2010)으로 측정하였다. 시료의 전처리는 진공조건에서 150°C로 가열하여 탈기한 후 -196°C에서 질소를 흡탈착시켜 흡탈착 등온식을 작성하고, 질소 BET법을 적용하여 비표면적을 산출하였다.

또한 세공용적은 비표면적과 같이 다공질체의 중요한 물성의 하나이다. 전체 세공용적(V_p)은 각 상대압력에 있어서의 질소 흡착량으로부터 산출하였으며, 평균세공직경은 $D_p=4V_p/S_{BET}$ 로부터 구했다. 미세기공은 MP법, Meso공은 DH법을 적용하여 세공분포를 평가하였다. 또한 요오드흡착성능은 JIS K 1474 활성탄 시험법에 따라 측정하였다.

3-3. NO₃-N 흡착실험

흡착실험 용액은 질산칼륨을 사용하여 농도 50 mg/L로 조제하였다. 수세 또는 산 처리한 시료를 분말입경 100 μm 이하로 분쇄하여 이것을 110°C에서 5시간 건조한 후 데시케이터내에서 방냉하였다. 이 시료를 각각 100 mg을 달아서 삼각플라스크에 넣은 후 질산성 질소 용액 50 mL를 가하여 20°C 조건으로 24시간 진탕하였다. 이것을 여과한 후 여액을 이온크로마토 그래프로 측정하였다.

1) FT 실험

① 침적 FeCl₃ 용액 농도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 M과 0.5 M FeCl₃ 용액 100 mL에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 각각 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 mL에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

② 열처리온도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 mL에 24시간 침적 후 400, 700, 800 및 900°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 mL에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

③ 투입량의 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 mL에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 0.5, 1, 2.5 및 5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 mL에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

④ 초기 질산성질소 농도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 mL에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 25, 50, 100 및 200 mg/L 용액 100 mL에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

2) AT 실험

① 열처리온도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 400, 700, 800 및 900°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

② 투입량의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 0.5, 1, 2.5 및 5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 20°C에서 진탕하였다.

③ 초기 질산성질소 농도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 25, 50, 100 및 200 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

④ pH의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 각각 pH를 조정한 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

⑤ 진탕속도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 75, 140 및 250 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

⑥ 연속적 처리

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 20 g을 질산성 질소 25 mg/L 연속식 컬럼에서 5 BV/hr으로 통과시킨다(Fig. 13).

⑦ 이온교환 실험

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 진탕한 후 Cl^- 의 농도를 측정한다.

⑧ 복합 이온의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800℃에서 열처리 시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 네 가지 이온 F^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} 을 함유한 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20℃에서 24시간 진탕하였다.

⑨ 온도 및 농도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적 후 800℃에서 열처리 시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 각각 10, 20, 30 및 50℃에서 진탕하였다.

3) FTAT 실험

① 열처리온도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 400, 700, 800 및 900°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

② 투입량 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 0.5, 1, 2.5 및 5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 20°C에서 진탕하였다.

③ 초기 질산성질소 농도 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 25, 50, 100 및 200 mg/L 농도의 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

④ pH 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 각각 pH를 조정하여 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

⑤ 진탕속도의 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 75, 140 및 250 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

⑥ 연속적 처리

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 20 g을 질산

성 질소 25 mg/L 연속식 컬럼에서 5 BV/hr으로 통과시킨다(Fig.13).

⑦ 이온교환 실험

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 진탕한 후 Cl⁻의 농도를 측정한다.

⑧ 복합 이온의 영향

참나무 칩 10 g을 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 4가지 이온 F⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻을 함유한 20 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 20°C에서 24시간 진탕하였다.

⑨ 온도 및 농도의 영향

참나무 칩 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 각각 10, 20, 30 및 50°C에서 진탕하였다.

⑩ 재생실험

참나무 칩 0.5 M FeCl₃ 용액 100 ml에 24시간 침적 후 다시 0.1 N HCl 용액 100 ml에 24시간 침적하여 800°C에서 열처리시킨 참나무 탄화물 2.5 g을 질산성 질소 50 mg/L 용액 100 ml에 넣어 140 rpm으로 24시간 20°C에서 진탕하는 실험을 5회 반복하여 측정하였다.

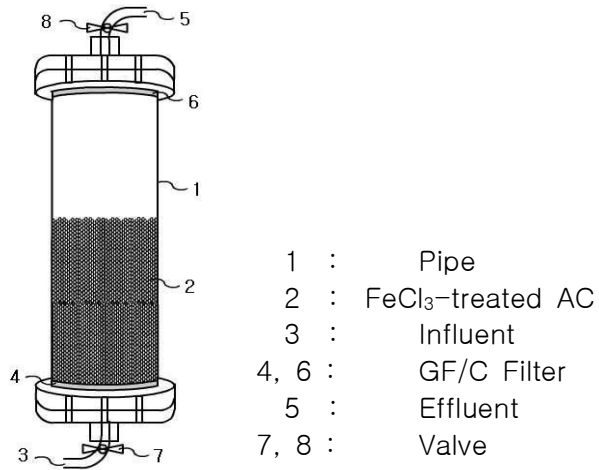


Fig. 13. Schematic diagram of experimental column for continuous NO₃-N removal.

3-4. 분석항목 및 측정방법

본 실험에 사용한 분석항목을 Table 2에 나타내고 수질오염공정시험법에²³⁾ 따라 분석하였다. 음이온은 IC(Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A)를 사용하여 분석하였고, 비표면적은 BET법(Shimadzu, ASAP 2010)에 의해 측정하였으며, 염화철처리 활성탄 표면은 SEM (Scanning Electron Microscope S-4800, Hitachi Co.), EDS(Energy dispersive x-ray spectrometer, ISIS 310)를 사용하여 관찰하였다.

Table 2. Analytical methods and parameters

Parameters	Analytical methods
pH	pH meter, IQ. 150
NO ₃ -N	UV Spectrophotometric method
PO ₄ ³⁻	Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A
SO ₄ ²⁻	Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A
F ⁻	Ion chromatography, Shimadzu chromatopac C-R6A
EDS	Energy Dispersive X-ray spectrometer, ISIS 310
SEM	Scanning Electron Microscope S-4800, Hitachi Co.

목탄의 물성은 Meso/Micro porous영역의 다공성 물질의 비표면적, 공극크기 및 공극부피 등을 질소기체 흡착/탈착법으로 측정하였다.

Table 3에 BET측정 조건을 나타내었다. 복합매체 표면의 기공면적은 고체분말 표면에 질소가스를 흡착·탈착시켜 질소가스의 양을 측정하고 BET식으로 계산하여 나타내었으며, 온도 300℃에서 36시간 동안 분석하였다.

Table 3. Instrumental condition of BET

Item	Condition
Product	Quantachrome
Model	NOVA 3200e
Filling gas	N ₂
Pre treatment	- Temperature: 300℃ - Time: 36시간

열처리 전후의 목탄을 열중량 분석(Thermo Gravimetry Analysis: TGA)하여 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열에 따른 무게 변화를 정성 및 정량 분석하였으며, Table 4에 열중량 분석 조건을 나타내었다

Table 4. Instrumental condition of TGA

Item	Condition
Product	Mettler Toledo (Swiss)
Model	TGA/SDTA851e
Temperature	30 ~ 1,200℃
Heating condition	10℃/min

IV. 결과 및 고찰

4-1. NO₃-N 제거

1) 참나무 탄화물의 물성

Fig. 14는 TGA(Thermal Gravity Analysis) 분석결과이다. TGA는 Mettler Toledo DSC 823e를 질소 분위기하에서 10°C/min 으로 분석하였다. 약 100°C까지는 샘플 속 수분의 증발로 중량이 감소하였으며, 그 이후 세단계의 중량 감소변화를 보였다. 약 290°C에서 26.6%의 중량감소를 보였으며, 약 355°C에서 80.3%의 중량 감소를 보였으며, 이는 대부분의 유기물이 이전에 분해되는 것으로 생각된다. 약 620°C에서 86.6%의 중량감소를 보였다. TGA 분석결과 600°C이상 열처리를 해야 활성탄으로서 사용할 수 있는 세공이 발달할 것으로 사료되며, 열처리온도에 따른 참나무 샘플들의 수율을 간접적으로 확인할 수 있다.

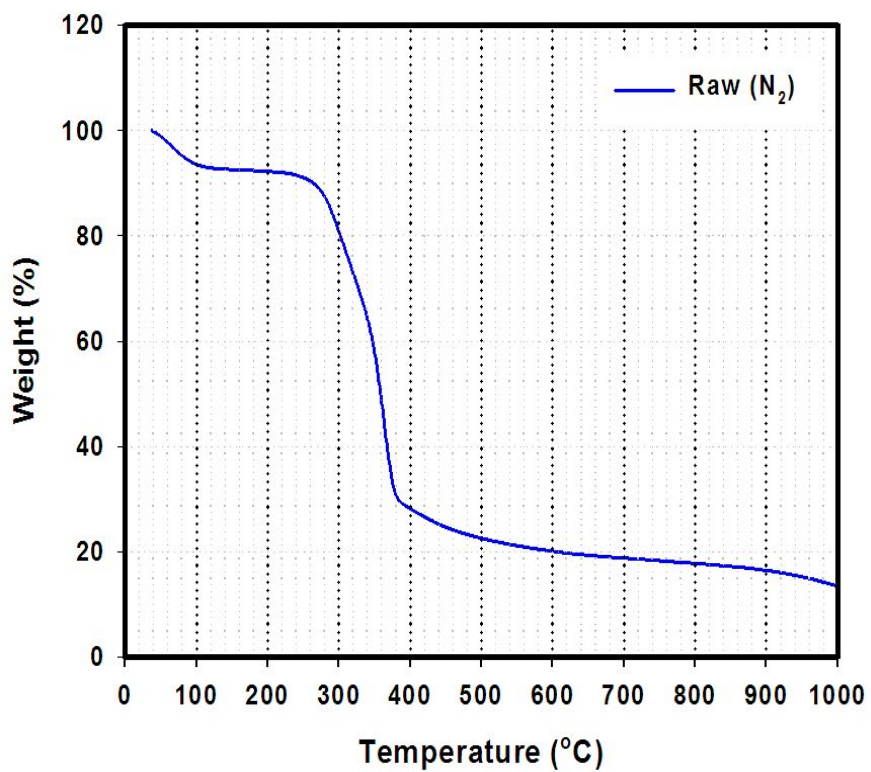


Fig. 14. TGA curve of oak charcoal.

Fig. 15는 FeCl_3 처리하기 전 샘플의 질소흡착에 따른 흡착등온선이다. 보는 바와 같이 전형적인 900°C 를 제외하고 Type IV의 형태를 보였으며, P/P_0 0.4에서 0.6 사이에서 hysteresis loop가 관찰되었다.

열처리온도가 증가됨에 따라 질소 흡착량이 증가되는 것으로 사료되며, 900°C 에서는 오히려 세공이 붕괴되어 질소 흡착량이 감소되는 것으로 생각된다.

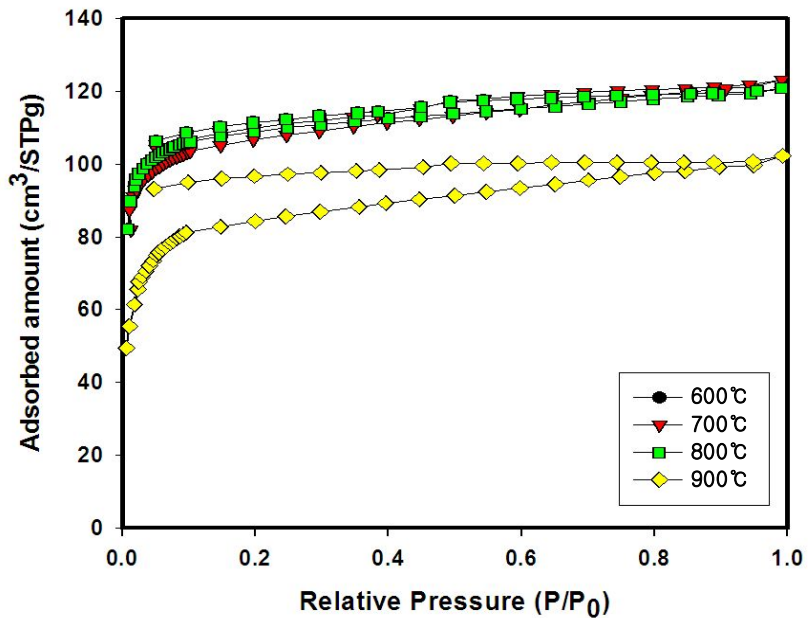


Fig. 15. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of oak charcoal before dipping in FeCl_3 solution.

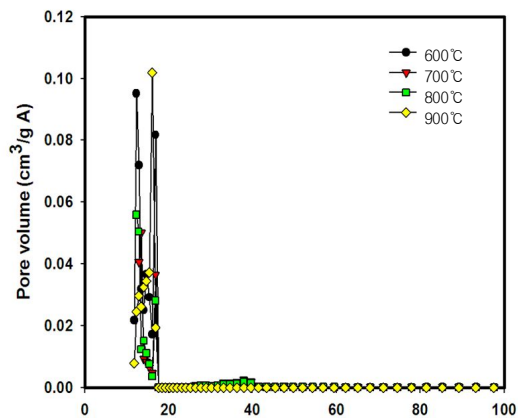
Table 5는 BET(Brunauer, Emmett & Teller) 방법에 의해 비표면적을 비교하였으며, 공극크기와 공극체적은 DFT method 방법에 의해 나타내었다. 보는 바와 같이 열처리온도를 증가시킴에 따라 비표면적이 증가하였으며, 900°C에는 다시 감소하였다. FeCl₃에 침적시키지 않은 샘플의 경우 열처리온도 800°C에서 412 m²/g의 비표면적을 갖는 샘플을 얻을 수 있었다. 공극크기와 공극체적도 같은 경향을 보였으며, 800°C에서 0.166 cm³/g의 공극크기와 12.318 Å의 공극체적을 갖는 샘플을 얻었다.

Table 5. Summary of surface area, pore volume and pore width by Nitrogen adsorption/desorption isotherms (pure carbon)

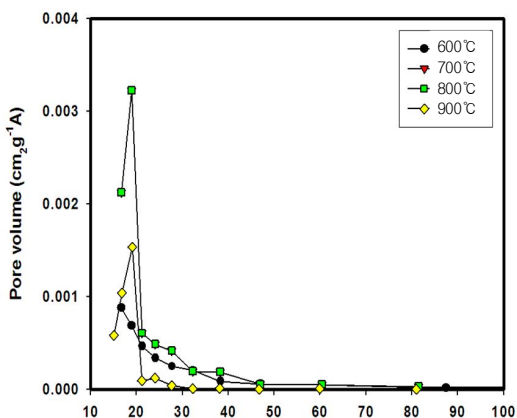
Item	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore width [Å]
600°C	394	0.116	12.318
700°C	408	0.169	13.478
800°C	412	0.166	12.318
900°C	334	0.140	16.136

Fig. 16은 FeCl₃로 침적하기 전 샘플의 열처리온도별 pore diameter에 따른 공극 크기의 결과이다. Fig. 16(a)는 DFT method에 의한 결과이고, Fig. 16(b)는 BJH method에 의한 결과이며, Fig. 16(c)는 HK method에 의한 결과이다. 일반적으로 DFT method는 micropore부터 macropore까지 관찰할 수 있는 방법이고, BJH는 주로 mesopore를 확인할 수 있으며, micropore는 HK method에 의해 설명될 수 있다.

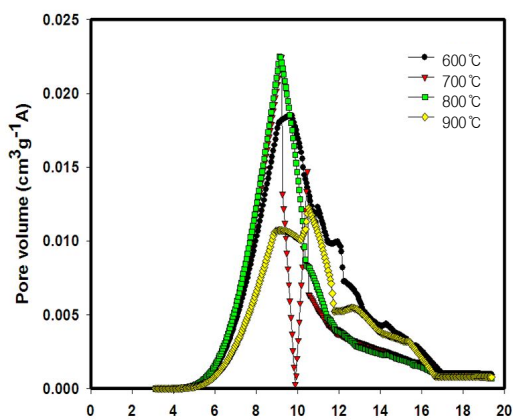
본 실험결과 DFT method와 BJH method로는 뚜렷이 구분되지 않으며, BJH method에 의한 결과로부터 800°C에서 가장 많은 mesopore를 관찰할 수 있었다. HK method 결과로부터 800°C에서 pore diameter가 일정한 micropore를 관찰할 수 있었다.



(a) pore diameter



(b) pore diameter



(c) pore diameter

Fig. 16. Pore size distribution of oak charcoal before dipping in FeCl_3 solution

Fig. 17은 FeCl_3 로 처리한 샘플의 질소흡착에 따른 흡착등온선이다. 전형적인 활성탄의 Type IV의 형태를 보였으며, 600°C의 샘플을 제외하고는 P/P_0 0.4에서 0.6 사이에서 hysteresis loop가 관찰되었다.

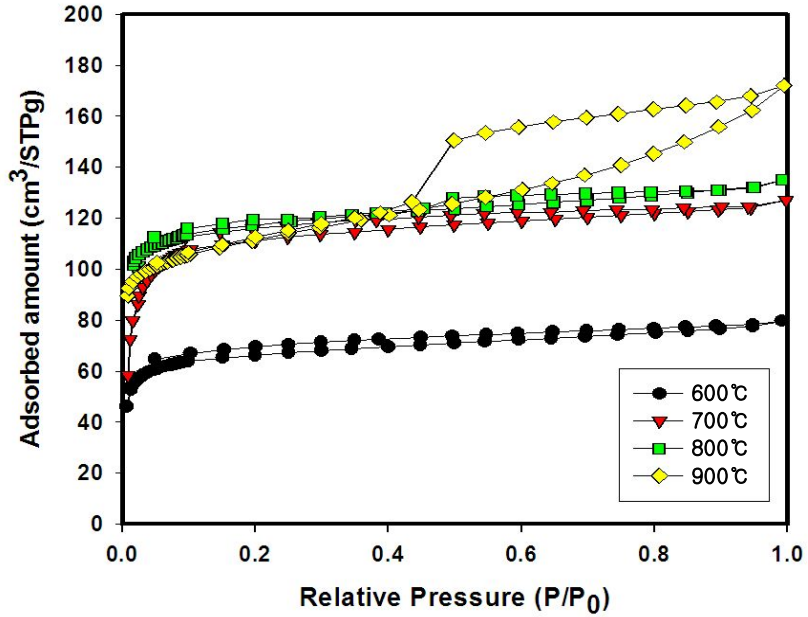


Fig. 17. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of oak charcoal after dipping in FeCl_3 solution.

Table 6은 BET 방법에 의해 비표면적을 비교하였으며, 공극크기와 공극체적은 DFT method 방법에 의해 나타내었다. 보는 바와 같이 FeCl_3 를 처리하지 않은 경우와 마찬가지로, 열처리온도를 증가시킴에 따라 비표면적이 증가하였으며, 900°C 에는 다시 감소하였다.

FeCl_3 를 처리한 경우 열처리온도 800°C 에서 $449 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 비표면적 샘플을 얻을 수 있었다. 공극크기는 열처리온도가 증가함에 따라 증가하였으며, 공극체적은 800°C 에서 가장 크게 나타났다. 800°C 에서 $0.183 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 공극크기와 공극체적은 14.748 \AA 이었다.

이와 같이 FeCl_3 용액에 침적시키지 않은 ST나 침적시킨 FT 시료는 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 까지는 열처리 온도가 상승함에 따라 비표면적이 증가하였으나 900°C 에서 열처리한 경우에는 다른 온도에서 열처리한 경우보다 낮았다.

탄화물은 탄화온도가 상승함에 따라 열처리에 의한 축쇄나 관능기의 절단이 일어나서 그 절단 부위가 새로운 세공이 되지만 고온에서 탄화하면 세공내부가 비결정 상태에서 결정 구조로 변화하여 세공이 수축한다^{24,25}).

따라서 본 실험의 900°C 에서 열처리 할 경우에는 세공의 수축이 일어나 비표면적과 전체 세공 용적이 작은 것으로 추측된다.

伴野 등²⁶)은 대나무를 열처리한 결과 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 까지는 온도가 상승함에 따라 비표면적이 증가하고 있다고 보고하고, 横山 등²⁷)은 히노끼칩을 열처리 할 때 900°C 까지는 열처리 온도에 따라 비표면적이 증가하였다고 보고하였다.

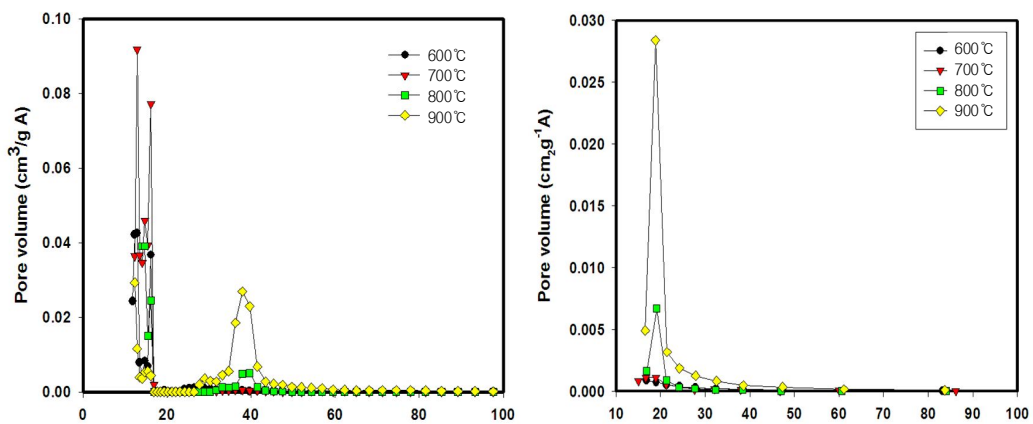
본 연구에서 열처리하기 전 FeCl_3 용액에 침적시킨 FT의 비표면적은 ST 보다 낮게 나타났다.

이것은 Yokoyama 등²⁷)의 연구결과와 같이 열처리하기 전에 FeCl_3 용액에 침적시키면 열처리과정에서 목질의 세공발달이 저해되었기 때문이라고 사료된다.

Table 6. Summary of surface area, pore volume and pore width by Nitrogen adsorption/desorption isotherms (FeCl₃ treated carbon)

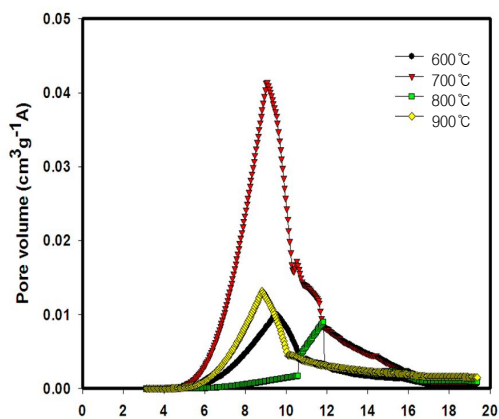
Item	Surface area [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]	Pore width [Å]
600°C	421	0.101	12.886
700°C	438	0.172	12.886
800°C	449	0.183	14.748
900°C	416	0.238	12.381

Fig. 18은 FeCl₃로 처리한 샘플의 열처리온도별 pore diameter에 따른 pore volume의 결과이다. Fig. 18(a)는 DFT method에 의한 결과이고, Fig. 18(b)는 BJH method에 의한 결과이고, Fig. 18(c)는 HK method에 의한 결과이다. DFT method와 BJH method의 결과에서 보면 900°C 샘플이 mesopore가 가장 많이 발달되어 있으며, HK method 결과를 보면 700°C의 샘플이 비교적 균일한 형태의 micro-pore가 발달되어 있는 것으로 관찰되었다.



(a) Pore diameter

(b) Pore diameter



(c) pore diameter

Fig. 18. Pore size distribution of oak charcoal after dipping in FeCl_3 solution

Fig. 19와 20에는 제조한 참나무 탄화물의 표면 SEM사진과 EDS분석 결과를 나타내었다. SEM 사진을 보면 탄화물의 표면은 규칙적인 공극으로 일직선 방향으로 골이 나 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 생물활성탄에 많이 이용되고 있는 picabiol 활성탄에서도 볼 수 있고 일반적으로 wood계열의 활성탄에서 공통적으로 볼 수 있는 모양이다. 또한 EDS분석 결과를 보면 $FeCl_3$ 로 침적하기 전의 참나무 탄화물에서는 Cl^- 이 나타나지 않았으나 $FeCl_3$ 침적 후에는 Cl^- 이 존재함을 알 수 있다.

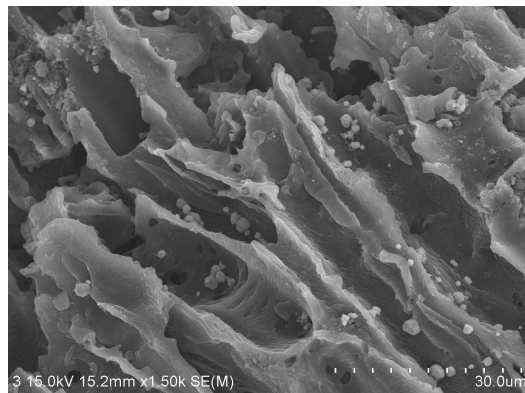
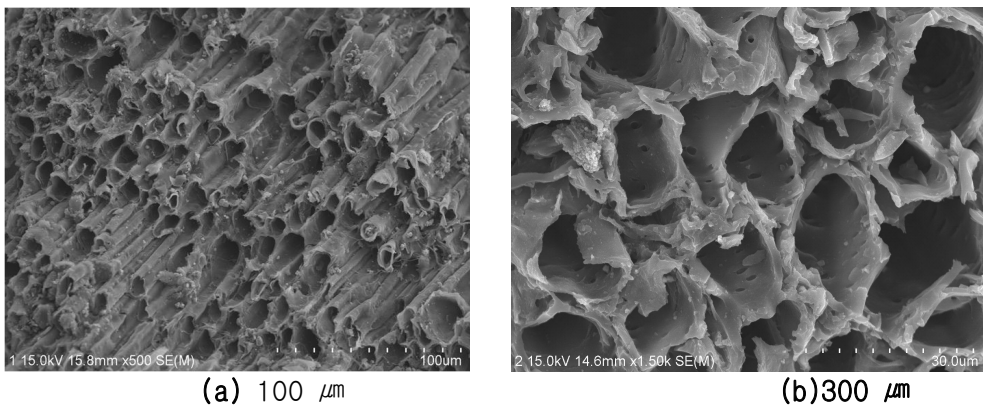
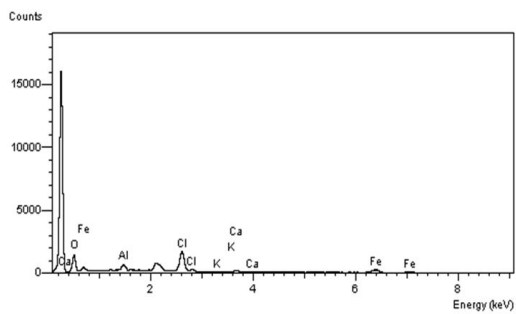
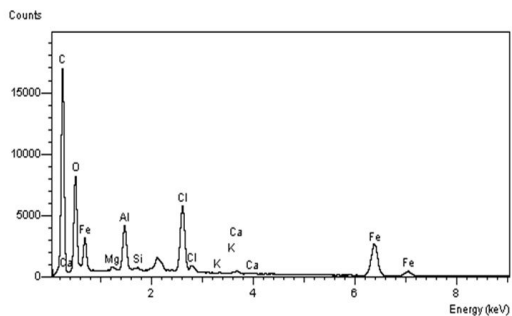


Fig. 19. SEM photograph of oak charcoal.



(a) Before dipping in FeCl_3



(b) After dipping in FeCl_3

Fig. 20. EDS spectrum of oak charcoal before and after dipping in FeCl_3 solution.

2) FT의 열처리 온도에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 21은 FeCl₃ 용액에 침적 후 열처리한 참나무 목탄(FT)의 열처리 온도에 따른 NO₃-N 흡착을 나타내고 있다. 본 실험에 사용한 목탄의 양은 모두 2.5 g이며 NO₃-N 농도는 50 mg/L이고, 용량은 100 ml이다. FT의 경우 열처리 온도 800℃까지는 온도 상승에 따라 NO₃-N 제거효율이 증가하였으나 900℃에서는 800℃에서 열처리한 경우보다 낮았다. 열처리 온도 400, 700, 800 및 900℃에서 NO₃-N 제거효율은 각각 12, 24, 36 및 29%이었다. 그림에는 나타나지 않았지만 FeCl₃ 용액에 침적시키지 않고 열처리한 참나무 목탄(ST)의 경우 제거효율은 10% 이하로 질산성 질소는 거의 흡착 제거되지 않았다.

이와 같이 참나무 칩을 열처리하기 전에 FeCl₃ 용액에 침적시키고 나서 열처리하면 NO₃-N 제거효율이 증가되었으며, 또한 비표면적의 증가와도 일치하고 있다. 일반적으로 목질종의 유기물 성분을 가열하면 분해가 진행되며 열처리 온도에 따라 표면 관능기의 구조가 변화한다. 예를 들면 400 ~ 500℃의 저온에서는 페놀성기, 카르복실기 등이 비교적 많이 존재하고 600 ~ 700℃에서는 이들이 감소한다. 또한 800℃ 이상에서는 카르복실기가 소실되고 탄소화가 진행된다²⁷⁾.

이와 같이 ST의 경우 NO₃-N 흡착은 일어나지 않지만 FeCl₃ 용액이 침적 후 열처리한 FT에서 NO₃-N 흡착이 일어나는 것으로 볼 때 NO₃-N 흡착은 목탄의 비표면적 뿐만 아니라 열에 의한 목질의 분해과정에서 생성된 특정 관능기가 관여하고 있는 것으로 사료된다.

Yokoyama 등²⁷⁾도 Ca을 도입한 목질탄화물에 의한 질산성 질소의 흡착 특성에서 특정 관능기의 관여성을 보고하였으며, Banno 등²⁶⁾도 죽탄에 의한 질산성질소 흡착과 그 기구에서 죽탄에서의 질산이온 흡착은 염기성 관능기에 의한 화학적 교환 흡착일 가능성을 보고하였으며, 또한 마이크로공의 흡착보다는 염기성관능기에 의한 흡착이 우수한 것으로부터 죽탄을 만들 때에는 비표면적의 확대와 염기성 관능기의 형성이 중요함을 보고한 바 있다.

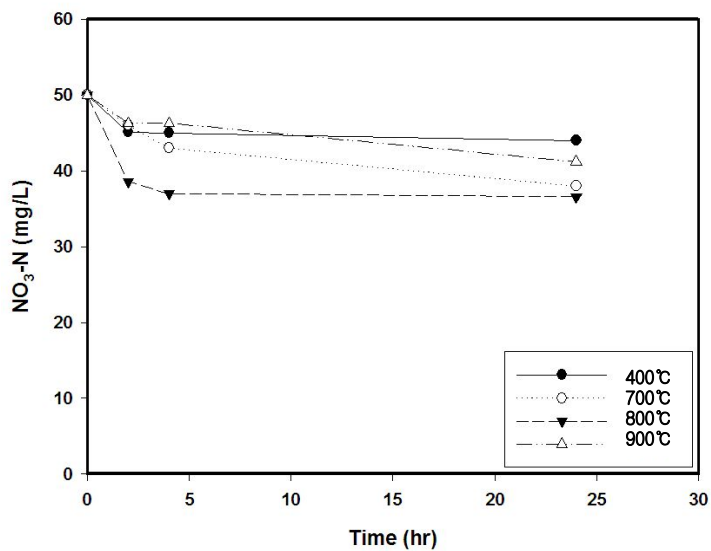


Fig. 21. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by FT.

3) FT의 초기 NO₃-N 농도에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 22에는 FT 5 g을 사용하여 NO₃-N 농도 25 ~ 200 mg/L에서 NO₃-N 제거변화를 나타내었다. FT의 열처리온도는 800℃이고 반응량은 100 ml이다.

NO₃-N 농도 25, 50, 100 및 200 mg/L일 때 24시간에서 NO₃-N 제거효율은 각각 73, 43, 26 및 8%로 낮은 농도일 때 제거효율이 증가하였다. 또한 각각의 농도에서 FT g당 제거량은 각각 0.316, 0.41, 0.46 및 0.48 mg/L로 초기농도가 높을수록 제거량이 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

森과 小野²⁸⁾의 염화철 처리 목탄을 이용한 NO₃-N 제거에 관한 연구에서 시료 1 g 당 약 2.6 mg의 NO₃-N 제거량을 나타낸 바 있다.

이와 비교해 보면 본 실험에서 염화철 침적만으로는 시료 1 g당 NO₃-N 제거량이 매우 부족할 뿐만 아니라 실질적으로 사용하기에 부적당할 것으로 사료되었다. 따라서 이후 실험에서는 염화철을 침적시킨 후 탄화물을 만들고 나서 다시 HCl 용액으로 산 처리하는 과정을 추가하였다.

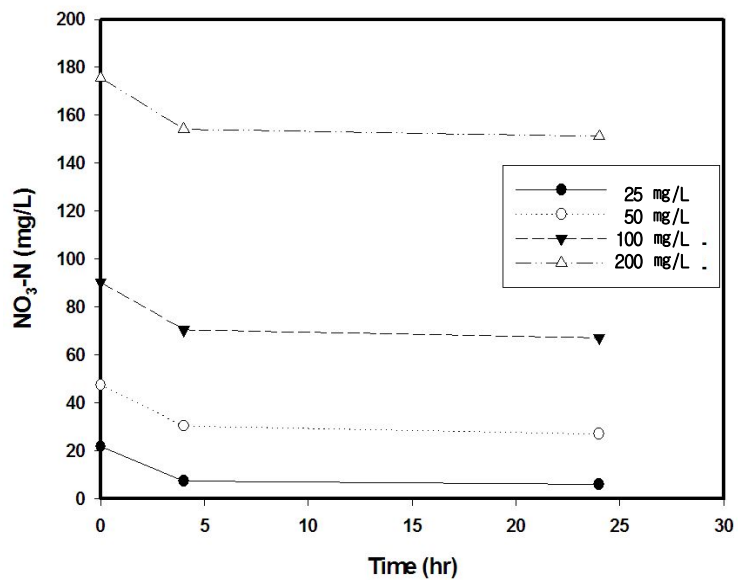


Fig. 22. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by FT.

4) AT의 열처리 온도에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착

Fig. 23에서와 같이 참나무 활성탄을 만들 때 열처리 전에 FeCl_3 용액에 침적하는 것만으로는 수중의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 흡착 제거하기에는 부족함이 있었다. 따라서 본 실험에서는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착능력을 증대시키기 위하여 참나무 탄화물 제조를 다르게 하였다. 즉, 참나무 칩을 일단 $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 각각 열처리한 후에 HCl 용액으로 산 처리하였으며 만들어진 참나무 탄화물을 사용하여 수중의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착능력을 검토하였으며 그 결과는 Fig. 23과 같다.

Fig. 23에서와 같이 400°C 에서 열처리 한 후 산 처리한 참나무 탄화물은 반응 24시간째에도 거의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 제거되지 않았지만 700°C 이상에서 열처리하여 산 처리한 탄화물은 66%, 800°C 와 900°C 에서 열처리 후 산 처리한 탄화물은 각각 83%와 77%로서 800°C 에서 열처리 후 산 처리한 참나무 탄화물이 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율이 가장 높았다. 이것은 Fig. 21에서 나타난 바와 같이 비표면적의 증대와 일치하고 있음을 보여준다. 또한 참나무 탄화물을 산 처리하면 탄화물 표면 관능기의 변화, 즉 탄화물의 표면에 Cl^- 이 부가되므로 인해 (Fig. 20 참조) NO_3^- 과 화학적 교환이 일어나는 것으로 사료된다.

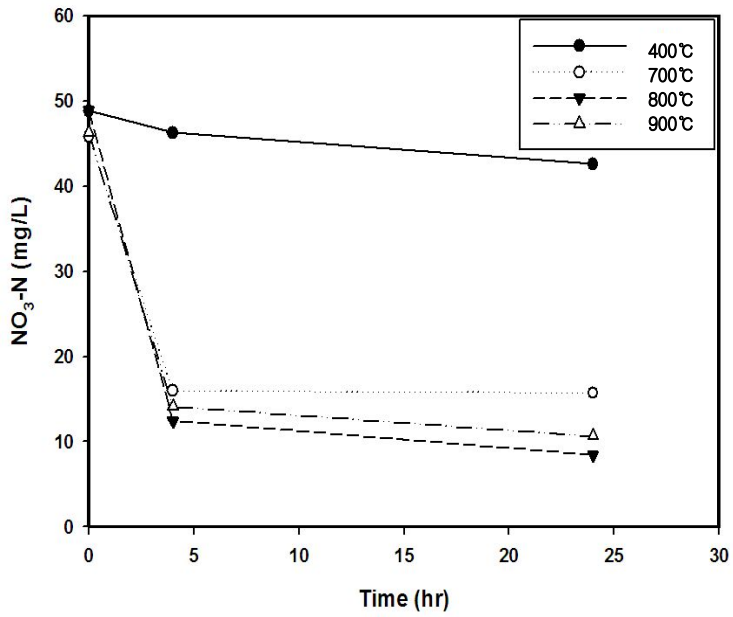


Fig. 23. Effect of temperature of heat treatment on the adsorption of NO₃-N by AT.

5) AT의 HCl 농도에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 24에는 산 처리에 사용하는 HCl 농도를 다르게 하였을 때의 NO₃-N 흡착 변화를 나타내었다. HCl 농도는 0.5 ~ 5 N이다. 본 실험에서 사용한 0.5 ~ 5 N HCl로 산 처리하였을 때 24시간을 기준으로 NO₃-N 제거효율은 73 ~ 78%로서 큰 차이는 나타나지 않았으며 0.5 N로 산 처리하여도 73% 정도의 NO₃-N 제거효율을 나타내었다. 따라서 본 연구의 AT를 사용한 실험에서는 1 N HCl을 사용하여 산 처리하였다.

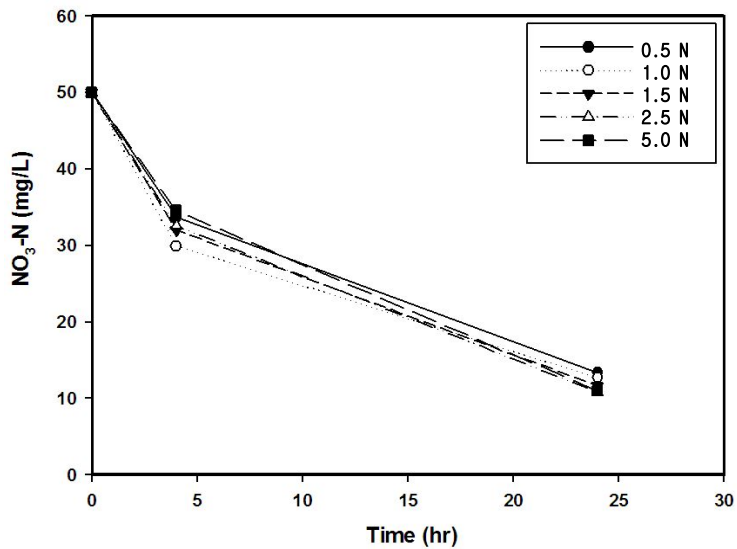


Fig. 24. Effect of HCl concentration on the adsorption of NO₃-N by AT.

6) AT의 투입량에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 25에는 AT를 사용하여 탄화물의 투입량에 따른 NO₃-N 흡착제거 변화를 나타내었다. 탄화물은 800°C에서 열처리하였으며 반응용량은 100 mL이고 NO₃-N는 50 mg/L이다.

Fig. 25와 같이 반응 4시간이면 대부분 흡착 제거되어 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다. 투입한 AT의 양은 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 및 10 g이며 24시간 기준으로 NO₃-N 제거효율을 보면 각각 34, 45, 83, 96, 99 및 100%로 투입한 AT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였다. 또한 각각에 대한 시료 g당 NO₃-N 제거량을 보면 각각 3.4, 2.24, 1.66, 0.96, 0.66 및 0.5 mg/g 으로 흡착제인 AT의 양이 많을수록 NO₃-N 제거량은 적었다. 이와 같이 Fig. 21의 FT를 사용한 실험에서는 NO₃-N 제거량이 0.41 mg/g(2.5g 기준)이었으나 AT의 경우에는 1.66 mg/g(2.5g 기준)으로 약 4.1배 증가하였다.

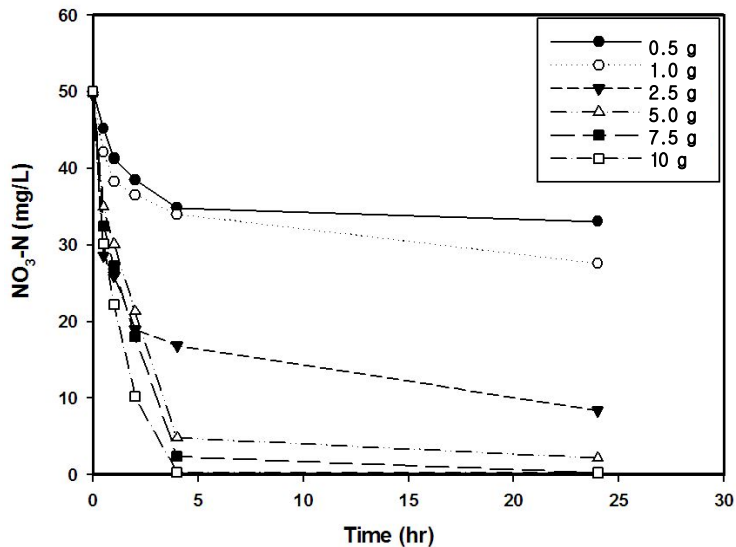


Fig. 25. Effect of amount of AT on the adsorption of NO₃-N.

7) AT의 진탕 속도에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 26은 AT를 사용하여 진탕속도에 따른 NO₃-N 흡착능을 나타낸 것이다. 진탕 속도는 75 ~ 250 rpm이며 다른 반응 조건은 위의 실험과 같다. 74 ~ 250 rpm으로 진탕속도를 다르게 하여도 NO₃-N 흡착 제거효율은 모두 같았다.

Vinod와 Anirudhan²¹⁾은 Zirconium pillared clay를 사용하여 tannic acid를 흡착할 때 진탕속도가 증가할수록 tannin 제거효율이 증가하였으며 이것은 물질전달에 있어서 boundary layer 저항이 감소하거나 또는 tannin 분자의 Kinetic energy가 증가하기 때문인 것으로 추측하고 있으나 본 실험의 진탕 조건에서는 NO₃-N가 흡착하는데 있어서 진탕속도는 별로 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

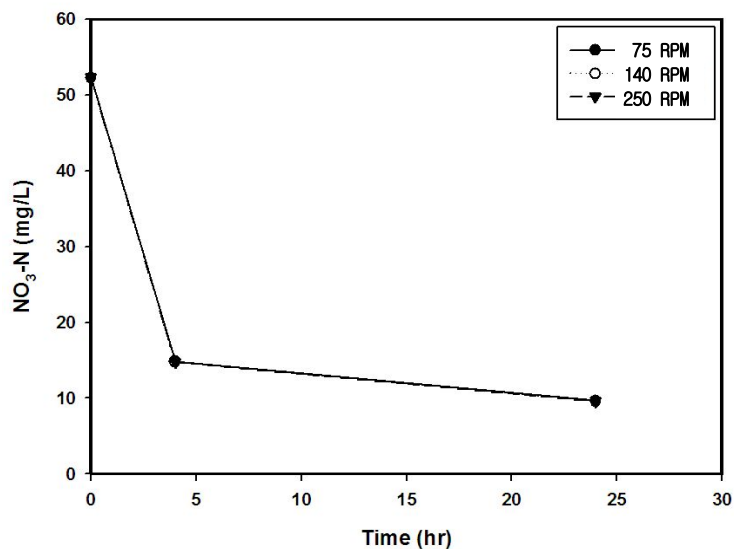


Fig. 26. Effect of shaking speed on the adsorption of NO₃-N by AT.

8) AT의 pH에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착

Fig. 27에는 AT의 pH에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착효과를 나타내었다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 함유된 용액이 pH를 2 ~ 10까지 조절하여 실험을 수행하였으며 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 71 ~ 75% 범위로 pH에 따른 제거효율의 변화는 거의 일정하였다.

Banno 등²⁶⁾은 죽탄을 사용하여 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착능을 검토한 결과 pH를 낮추면 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착량이 증가하였음을 보였으며 이것은 pH를 HCl로 조절할 때 HCl에 의한 Cl^- 이 흡착제 표면에 흡착된 후 $\text{NO}_3\text{-N}$ 와 교환하는 것으로 보고한 바 있다.

본 실험에서는 Banno 등²⁶⁾의 실험과는 다르게 목탄을 만들기 전에 FeCl_3 로 침적시키거나 또는 HCl로 산 처리를 하기 때문에 $\text{NO}_3\text{-N}$ 용액의 pH를 조절하기 위하여 사용되는 HCl의 Cl^- 효과는 적은 것으로 사료된다.

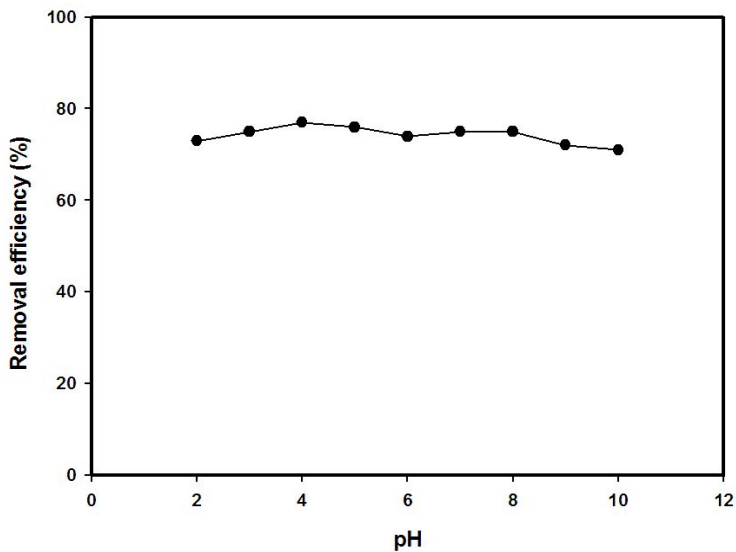


Fig. 27. Effect of pH on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by AT.

9) AT의 흡착온도에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착

Fig. 28~31에 AT의 10, 20, 30 및 50°C에서의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 초기농도 25 ~ 200 mg/L에 따른 흡착제거 변화를 나타내었다. 흡착제의 투여량은 2.5 g이다.

Fig. 28과 같이 10°C에서는 초기농도 25, 50, 100 및 200 mg/L 24시간 기준으로 흡착 제거효율은 각각 81, 75, 67 및 39%로 초기농도가 낮을 때 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었다. 마찬가지로 Fig. 29의 20°C 경우는 Fig. 28과 같은 초기농도에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 흡착 제거효율은 92, 83, 71 및 42%로써 제거효율은 초기 농도가 낮을수록 증가하였다. Fig. 29의 30°C 경우에도 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 각각 93, 85, 76 및 47%이며, Fig. 31의 50°C 경우에도 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 각각 94, 86, 78 및 50%로서 초기농도가 낮을수록 흡착 제거효율이 증가하였다.

또한 반응온도 10 ~ 50°C까지의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 각각의 농도에서 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 참나무 탄화물(AT)을 사용하여 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 흡착제거하는 데 있어서 반응 온도가 상승함에 따라 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착제거효율이 증가하는 것은 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착이 물리 흡착보다는 화학 흡착일 가능성을 보여주는 것으로 판단된다.

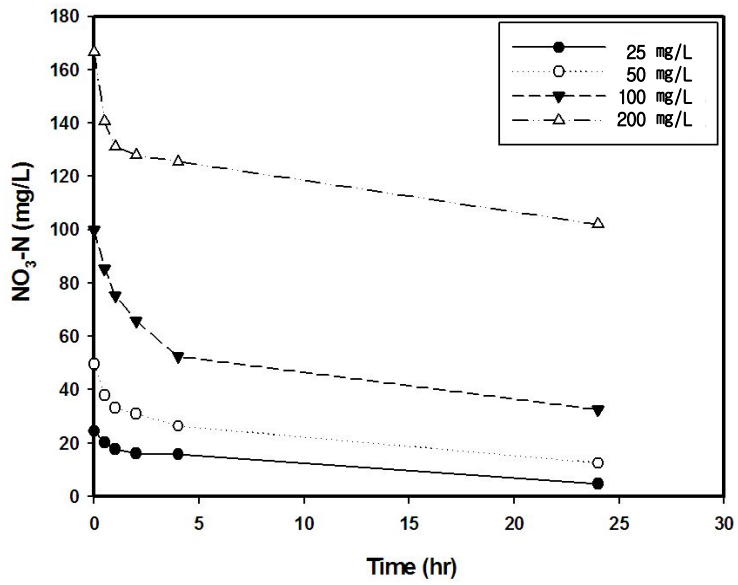


Fig. 28. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration of $\text{NO}_3\text{-N}$ on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by AT at 10°C .

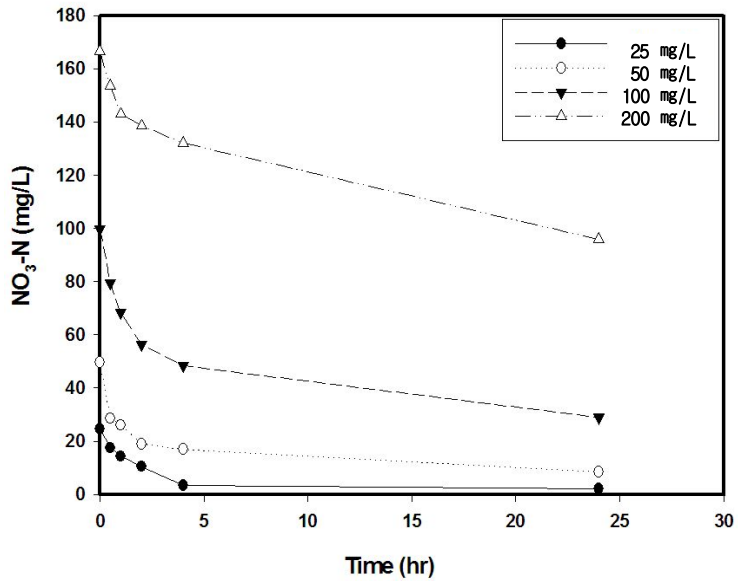


Fig. 29. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by AT at 20°C .

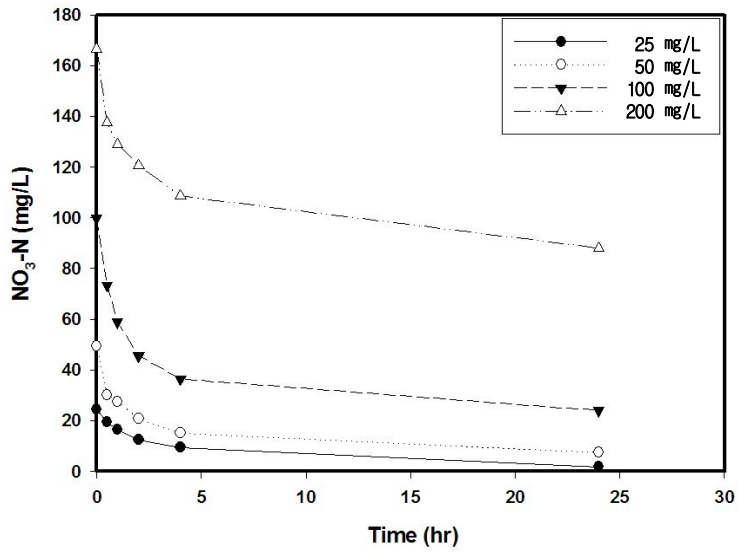


Fig. 30. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by AT at 30°C .

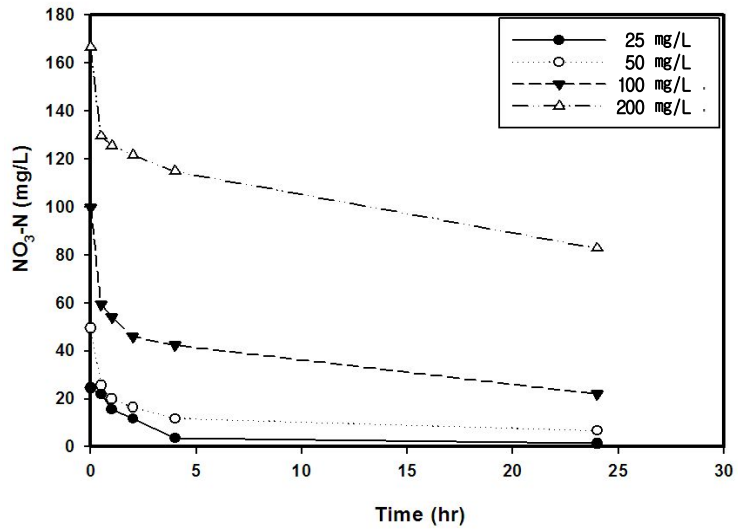


Fig. 31. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by AT at 50°C .

10) AT의 흡착등온선

Fig. 32는 AT에 있어서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착등온선을 나타낸 것이다. AT에 흡착되는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 양은 초기에는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평형농도의 증가에 따라 증가하였으나 평형농도 22 ~ 32 mg/L 부근에서 일정한 값에 도달하였다. 평형상태에서 온도에 따른 흡착량을 보면 10, 20, 30 및 50℃일 때 각각 2.4, 2.8, 3.1 및 3.3 mg/L로써 온도가 높을수록 AT 단위 무게당 흡착량이 클 수 있다. 따라서 AT에 대한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착은 온도에 따라 차이가 나며 온도가 높을수록 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때 온도가 증가하면 $\text{NO}_3\text{-N}$ 와 AT의 표면사이에 작용하는 인력이 증가하기 때문에 흡착이 증가하는 것으로 사료된다.

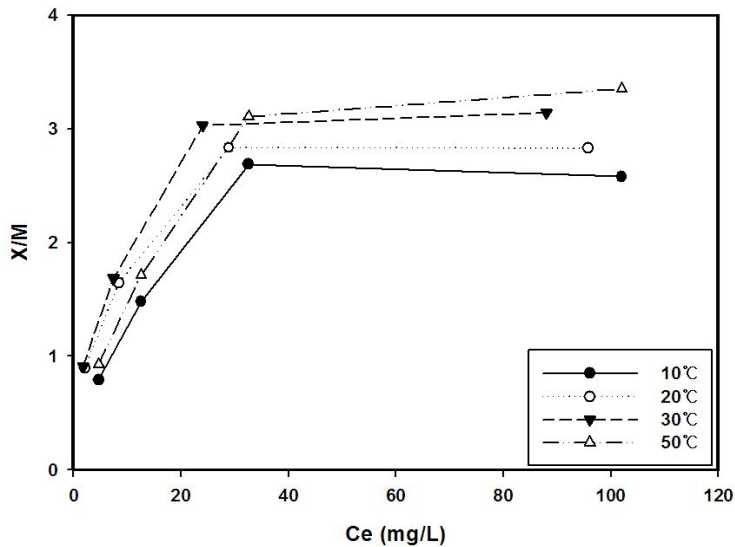


Fig. 32. Adsorption of isotherms of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT.

11) AT의 Langmuir와 Freundlich model

액체-고체상 사이의 분리된 용질에 대해서 평형은 Langmuir model¹⁷⁾과 Freundlich model¹⁸⁾ 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되었다.

Langmuir식은 균일 표면인 흡착제에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄밀히 따르는 흡착제는 적으며, 또한 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 만 아니라, 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir equation은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(40)$$

여기에서 C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L)이며, 정수 a 는 이론적인 단분자층 흡착 용량(mg/g), b 는 흡착에너지(또는 평형정수)와 관계되는 정수(L/mg)로써 각각 C_e/q_e vs C_e plots의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

한편, Freundlich식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C^{1/n} \dots\dots\dots(41)$$

여기에서 k 와 $1/n$ 은 Freundlich의 isotherm 정수이다. $1/n$ 과 k 값은 $\log q_e$ vs $\log C$ (Fig. 33)로 부터 구한 기울기와 절편이다.

Fig. 33과 34에는 각각 Langmuir와 Freundlich의 흡착 등온선을 나타내었으며, Table 7에는 각각의 model에 있어서의 흡착용량과 흡착 평형정수를 나타내었다.

Langmuir model을 적용하였을 때 10, 20, 30 및 50°C에서 Langmuir constant a 와 b 는 각각 2.67, 2.99, 2.94 및 3.21 mg/g과 0.126, 0.113, 0.114, 및 0.105 L/mg이었다. 또한 Freundlich constant $1/n$ 은 10, 20, 30 및 50°C에서 각각 0.377, 0.316, 0.311 및 0.296으로 대개 0.2 ~ 0.5 사이에 들어오는 것으로 나타났다.

Freundlich constant $1/n$ 값이 0.2 ~ 0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험의 결과는 Freundlich model에도 잘 적용되는 것으로 사료된다.

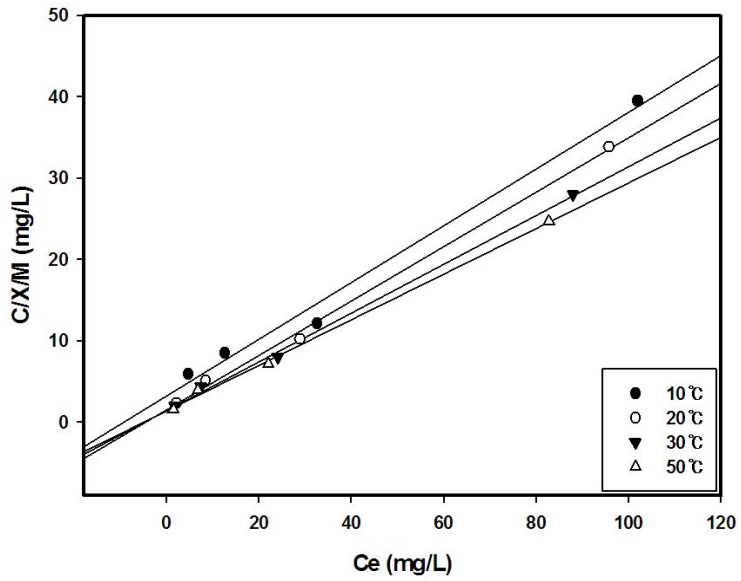


Fig. 33. Langmuir isotherm plots for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT.

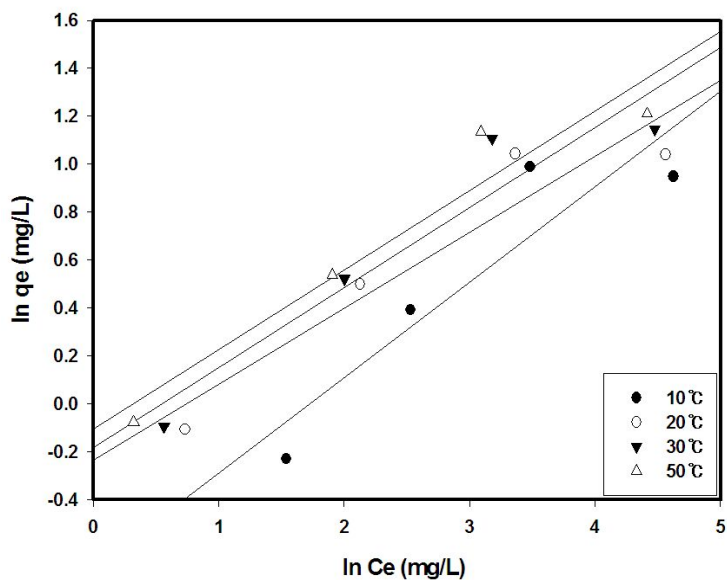


Fig. 34. Freundlich isotherm plots for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT.

Table 7. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT

Item	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R	k_f	$1/n$	R
10°C	2.865	0.107	0.988	0.742	0.395	0.842
20°C	2.991	0.113	0.997	0.903	0.317	0.902
30°C	3.338	0.201	0.998	0.923	0.334	0.910
50°C	3.561	0.095	0.998	0.954	0.332	0.931

한편, Table 8에서 보듯이 Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model의 경우 0.988 ~ 0.998 이며, Freundlich model의 경우에는 0.842 ~ 0.931로써 Langmuir model을 적용시켰을 때 더욱 상관관계가 높았다.

이와 같이 AT를 사용하여 NO₃-N를 흡착시킬 때 Freundlich 등온선에도 잘 맞지만 이보다 Langmuir model에 더 적합한 것으로 판단된다. 이것은 활성탄과 같이 불균일한 표면을 갖는 흡착제는 Freundlich isotherm에 잘 맞는 것임에도 불구하고 Langmuir isotherm이 더 적합한 것은 본 실험에 사용한 AT에 NO₃-N가 흡착할 수 있는 특정 site가 존재할 가능성이 있기 때문이라고 사료된다.

Table 8. Parameters and corelation coefficient of two kinetic models

Parameter		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg L ⁻¹)	q _e (exp)	k ₁	q _e (cal)	R ²	k ₂	q _e (cal)	R ²
25	0.89756	0.012	0.986591	0.9662	0.016347	0.940911	0.9986
50	1.6448	0.0058	1.128738	0.8007	0.012148	1.696353	0.9994
100	2.8352	0.0051	2.387866	0.9233	0.003688	3.007519	0.9996
200	2.8308	0.0025	2.485814	0.8448	0.001531	3.2	0.9866

S

12) 흡착속도 상수

Fig. 35와 36은 AT를 사용하였을 때의 NO₃-N 흡착에 대한 kinetic analysis로써 pseudo first-order¹⁹⁾와 pseudo second-order²⁰⁾에 대한 plot을 나타낸 것이다. 회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 homogeneous surface diffusion model, pore diffusion model 및 heterogeneous diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

탄소 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(carboxylic, carbonyl, hydroxyl, ether, quinone, lactone, anhydride) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다^{29,30)}.

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 NO₃-N 흡착으로부터 Lagergren first-order¹⁹⁾식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 (42),(43)과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(42)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(43)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 NO₃-N 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이고, k_2 는 pseudo second-order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 정수(k_1)은 $\ln(q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며(Fig. 35), k_2 는 t/q_t vs t(Fig. 36)의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다. k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R²는 Table 8에 나타내었다.

Pseudo first-order kinetic model인 경우 계산된 q_e 값은 실험 q_t 값과 일치하지 않았으며, 이것으로부터 NO₃-N 흡착은 pseudo first-order kinetic model에 따르지 않음을 알 수 있다. 그러나 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 Figure에서 보듯이 매우 직선적이며 R²값 역시 pseudo first-order kinetic

model 보다 높았고 계산된 q_e 값과 실험 q_e 값이 잘 맞는 것으로 볼 때 본 실험의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착은 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

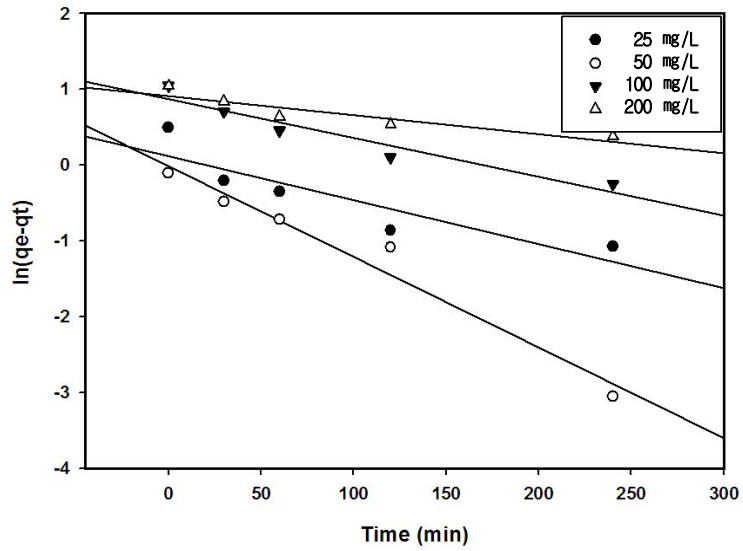


Fig. 35. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on AT.

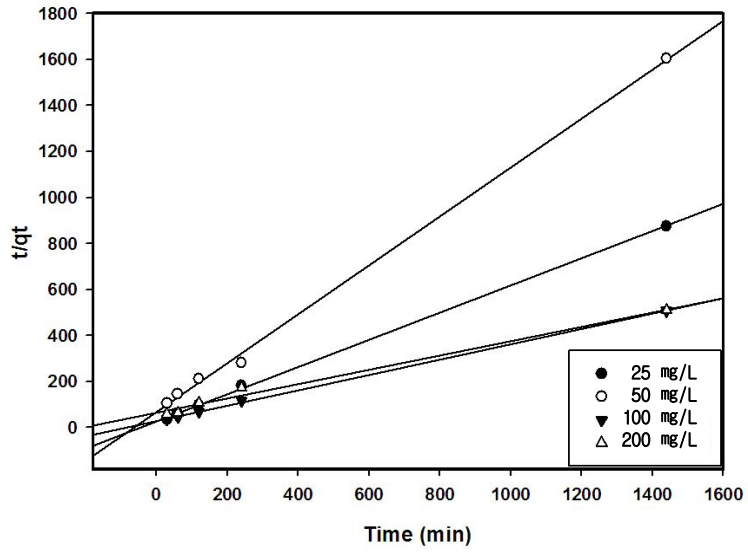


Fig. 36. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on AT.

13) NO₃-N가 흡착에 미치는 온도의 영향

자유에너지 변화(ΔG°), 엔탈피 변화(ΔH°) 및 엔트로피 변화(ΔS°)와 같은 열역학적 파라미터는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots(44)$$

$$\Delta G = -RT \ln b \dots\dots\dots(45)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \dots\dots\dots(46)$$

여기에서 ΔG° 의 단위는 [KJ/mol], ΔH° 는 [KJ/mol], ΔS° 는 [KJ/mol]이며, T는 절대온도 [°K] 이고, R은 gas constant로 [J/k·mol]이며, b는 Langmuir constant [L/mol]이다.

Fig. 37은 흡착온도에 따른 $\ln b$ 의 변화를 나타낸 것이다. Figure에서 20°C 기준 일 때 기울기와 절편은 각각 0.0624와 0.0657로 이 값을 (46)식에 대입하면 ΔH° 와 ΔS° 및 ΔG° 를 구할 수 있으며 Table 9에 이들의 값을 나타내었다.

ΔH° (26.11 KJ/mol)가 positive 값을 보이는 것은 본 실험의 흡착반응이 흡열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있으며, ΔG° (-25.76 KJ/mol)가 negative 값을 보이는 것은 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있다.

또한 ΔS° (89.18K/mol)가 positive이므로 NO₃-N 흡착이 일어나는 동안 solid /solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다^{21,22,31}).

한편 Fig. 28~31에서 보는 바와 같이 목탄을 산 처리하여 NO₃-N를 흡착시킬 때 온도가 증가함에 따라서 제거효율이 증가하는 것과 엔탈피 변화가 negative인 것으로 볼 때 본 실험에서의 산 처리한 목탄에의 NO₃-N 흡착은 chemical sorption 인 것으로 사료된다.

Ohe 등²²⁾은 Bamboo 와 Coconut shell 탄화물을 사용하여 Nitrate anion 제거에서 엔탈피 변화 ΔH° 가 negative 값은 가질 때 physical sorption에 의해 Nitrate anion이 제거됨을 나타낸 바 있고, Vinod와 Anirudom²¹⁾ 역시 Zirconium pillared clay를 사용한 tannic acid의 sorption에서 ΔH° 가 negative 값을 나타낼 때 물리 흡착으로 규정하고 있다.

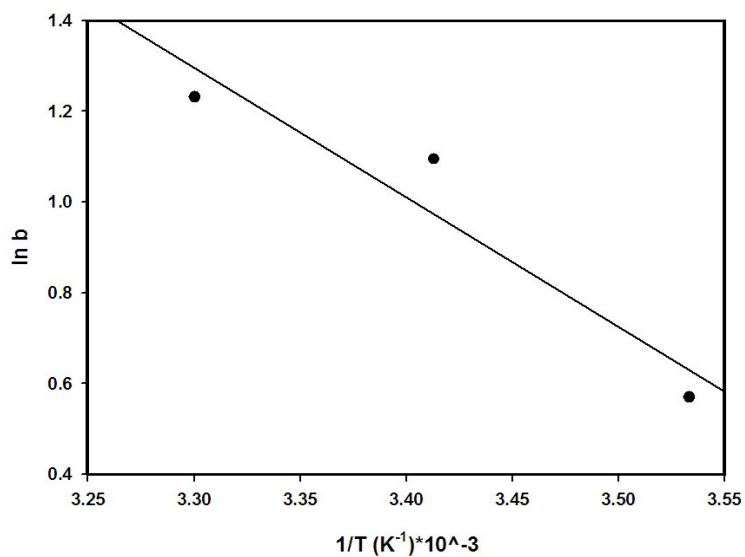


Fig. 37. Effect of temperature on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT.

Table 9. Thermodynamic parameter in the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on AT

Temp.(°C)	ΔG° [KJ/mol]	ΔH° [KJ/mol]	ΔS [KJ/mol]
10°C	-23.758	25.213	89.716
20°C	-23.758	26.105	89.716
30°C	-23.758	26.997	89.716
50°C	-23.758	28.780	89.716

Fig. 38에는 좀 더 확실한 흡착 메카니즘을 추정하기 위하여 산 처리 목탄을 사용하여 NO₃-N를 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다. Clausius-Clapeyron은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(47)$$

여기에서 C₁과 C₂는 흡착된 Fig. 32에서 같은 양의 NO₃-N에 대해서 다른 온도 T₁과 T₂에 해당하는 NO₃-N 농도이다. Fig. 38에서 보면 여러 surface loading에서 ln C와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식(47)을 사용하면 ΔH_x를 구할 수 있다. 계산된 -ΔH_x는 10.11 ~23.52 (KJ/mol)이다.

일반적으로 물리 흡착의 -ΔH° 값은 20 KJ/mol이하이고, 화학 흡착은 40 KJ/mol 이상으로 알려져 있다³²⁾.

또한 Ohe 등²²⁾은 화학 흡착에 기인하는 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol 이상이며 물리 흡착인 경우에는 40 KJ/mol 이하로 보고하고 있다²¹⁾.

본 실험에서 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol 이하로 물리 흡착으로 보아야 하나 20 KJ/mol 이상이고, 또한 Fig. 32에서 나타낸 바와 같이 온도가 증가함에 따라 NO₃-N 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때 산 처리 목탄에 NO₃-N가 흡착하는 것은 약한 Chemical sorption인 동시에 physisorption 과 chemisorption의 혼합일 가능성이 있는 것으로 사료된다.

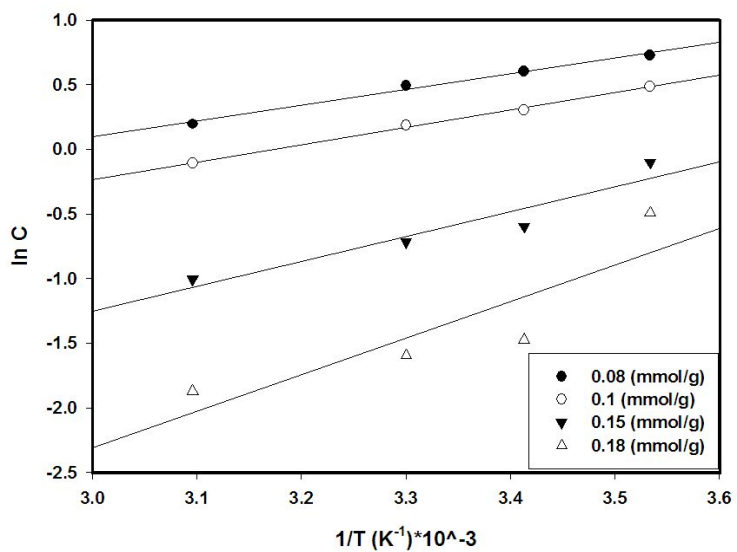


Fig. 38. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto AT at different surface loading.

14) AT의 혼합이온에 대한 흡착

Fig. 39에는 AT에 있어서 여러 음이온의 흡착을 나타내었다. NO_3^- 을 포함하여 4 종류의 음이온을 사용하였으며 각 음이온의 실험 초기농도는 25 mg/L이다. AT는 F^- 와 NO_3^- 에 대해서는 각각 64%와 56%로 높은 제거효율을 나타내었지만 PO_4^{3-} 와 SO_4^{2-} 에 대해서는 각각 8%와 5%로 거의 흡착이 이루어지지 않았다.

또한 NO_3^- 보다 F^- 의 흡착량은 높았다. 이러한 결과로부터 AT는 음이온 흡착에 대해서 특이한 선택성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 39로부터 AT의 음이온 선택성은 $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ 이 되며, 1가의 음이온만을 흡착하는 경향이 있는 것이 아닌가 추측된다.

한편, 일반적으로 음이온 교환수지의 흡착 선택성은 $\text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ 로써 AT와는 매우 달랐다.

산 처리를 한 참나무 탄화물의 음이온 교환능은 탄화물 중의 Fe와 결합한 Cl^- 과의 이온교환이기 때문에 1가의 음이온을 선택적으로 흡착하고, 2가나 3가의 음이온은 흡착하기 어려운 것으로 생각된다.

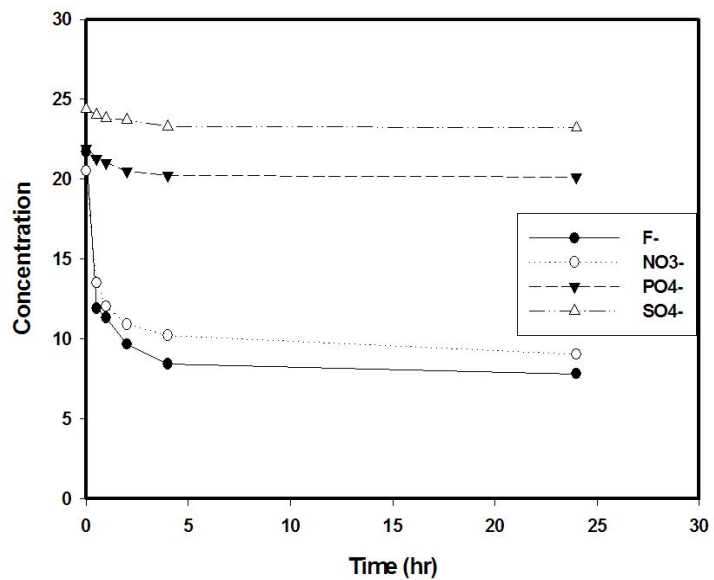


Fig. 39. Effect of various anions on the adsorption of AT.

15) AT를 충전한 컬럼에서의 NO₃-N 연속 흡착

Fig. 40에는 AT를 충전한 컬럼을 사용하여 연속적으로 NO₃-N를 흡착시켰을 때의 유출수의 NO₃-N 농도 변화를 나타내었다. 컬럼에 충전한 AT의 양은 20 g이며, 유입 NO₃-N 농도는 25 mg/L이고, 통수속도는 10 BV(h⁻¹)이다.

Figure에서와 같이 통수량 약 600 mL까지는 유출수 NO₃-N 농도가 0.4 mg/L이었으나 이 후 점차 증가하는 경향을 보였으며, 통수량 1,000 mL에서는 약 6.8 mg/L를 나타내었고, 통수량 2,000 mL에서는 약 20.0 mg/L까지 도달하였다.

먹는 물 및 먹는 샘물의 수질기준에서 NO₃-N 농도가 10 mg/L 이하인 것을 고려하면 본 실험의 조건에서는 약 1,200 mL까지 연속적으로 NO₃-N를 흡착할 수 있는 것으로 사료된다.

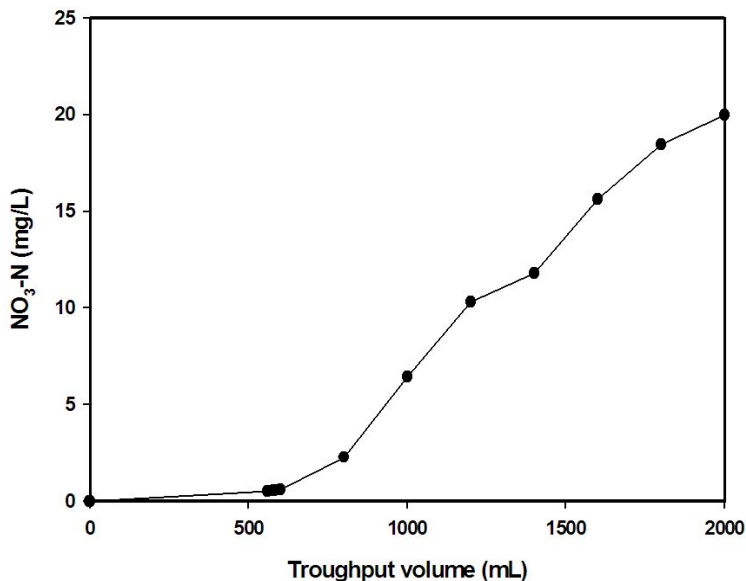


Fig. 40. Breakthrough curve for AT with influent concentration of 25 mg/L as NO₃-N.

16) FTAT의 투입량에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 41에는 FTAT를 사용하여 탄화물의 투입량에 따른 NO₃-N 흡착제거 변화를 나타내었다. 탄화물은 800°C에서 열처리하였으며 반응용량은 100 mL이고 NO₃-N는 50 mg/L이다.

Fig. 21 ~ 22에 나타낸 바와 같이 탄화물을 만들기 전에 FeCl₃용액에 침적시키는 것만으로는 NO₃-N 제거효율이 낮았기 때문에 본 실험에서는 참나무 칩을 FeCl₃용액에 침적시키고 나서 탄화시킨 후 HCl용액으로 산 처리한 참나무 탄화물(FTAT)을 사용하였다.

Fig. 41에서 알 수 있듯이 반응 4시간이면 대부분 흡착 제거되어 평형에 도달하고 있음을 알 수 있다. 투입한 FTAT의 양은 0.5, 1, 2.5, 5, 7.5 및 10 g이며 반응 24시간일 때를 기준으로 NO₃-N 제거효율을 보면 각각 31, 48, 78, 92, 93 및 96%로 투입한 FTAT의 양이 많을수록 제거 효율이 증가하였다.

또한 각각에 대한 시료 g당 NO₃-N 제거량을 보면 각각 3.06, 2.37, 1.42, 0.84, 0.57 및 0.44 mg/g으로 FTAT 흡착제의 양이 많을수록 NO₃-N 제거량이 적었다. 이와 같이 Fig. 21의 FT를 사용한 실험에서는 NO₃-N 제거량이 0.41 mg/g(2.5g 기준)이었으나 FTAT의 경우에는 1.47 mg/g(2.5g 기준)으로 약 3.6배 증가하였다.

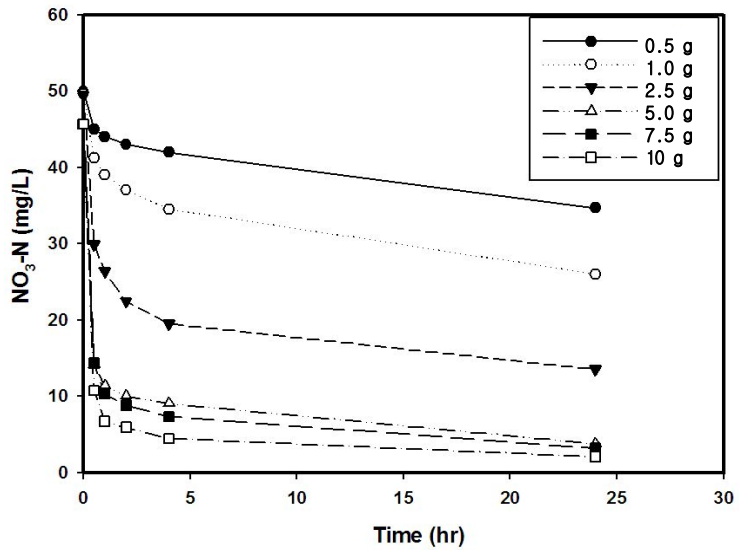


Fig. 41. Effect of amount of FTAT on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$.

17) FTAT의 pH에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 42에는 FTAT의 pH에 따른 NO₃-N 흡착효과를 나타내었다. NO₃-N가 함유된 용액이 pH를 2 ~ 10까지 조절하여 실험을 수행하였으며 NO₃-N 흡착 제거효율은 71 ~ 75%의 범위로 pH에 따른 제거효율의 변화는 거의 일정하였다.

Banno 등²⁶⁾은 죽탄을 사용하여 NO₃-N 흡착능을 검토한 결과 pH를 낮추면 NO₃-N 흡착량이 증가하였음을 보였으며 이것은 pH를 HCl로 조절할 때 HCl에 의한 Cl⁻이 흡착제 표면에 흡착된 후 NO₃-N와 교환하는 것으로 보고한 바 있다.

본 실험에서는 Banno 등²⁶⁾의 실험과는 다르게 목탄을 만들기 전에 FeCl₃로 침적시키거나 또는 HCl로 산 처리를 하기 때문에 NO₃-N 용액의 pH를 조절하기 위하여 사용되는 HCl의 Cl⁻ 효과는 적은 것으로 사료된다.

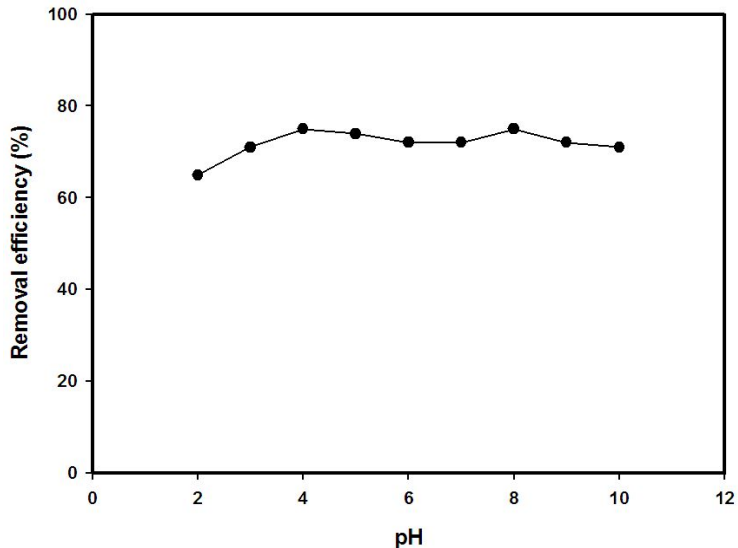


Fig. 42. Effect of pH on the adsorption of NO₃-N by FTAT.

18) FTAT의 흡착온도에 따른 NO₃-N 흡착

Fig. 43 ~ 46은 FTAT를 사용하여 각각 10, 20, 30 및 50℃에서 NO₃-N 초기농도 25 ~ 200 mg/L에 대한 흡착 제거 변화를 나타내었다. 흡착제의 투여량은 2.5 g이다.

Fig. 43의 10℃ 경우 초기농도 25, 50, 100 및 200 mg/L 24시간 기준으로 흡착 제거효율은 각각 73, 70, 61 및 31%로 초기농도가 낮을 때 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었다.

마찬가지로 Fig. 44의 20℃ 경우를 보면 Fig. 43과 같은 초기농도에서 NO₃-N 흡착 제거효율은 79, 73, 65 및 36%로써 제거효율은 초기 농도가 낮을수록 증가하였다.

Fig. 45의 30℃ 경우에도 NO₃-N 흡착 제거효율은 각각 88, 76, 69 및 40%이며, Fig. 46의 50℃ 경우에도 NO₃-N 흡착 제거효율은 각각 90, 81, 77 및 46% 로서 초기농도가 낮을수록 흡착 제거효율이 증가하였다.

또한 반응온도 10℃~50℃까지의 NO₃-N 흡착 제거효율은 각각의 농도에서 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있다.

이와 같이 참나무 탄화물(FTAT)을 사용하여 NO₃-N를 흡착 제거하는 데 있어서 반응 온도가 상승함에 따라 NO₃-N 흡착 제거효율이 증가하는 것은 NO₃-N 흡착이 물리 흡착보다는 화학 흡착일 가능성을 보여주는 것으로 판단된다.

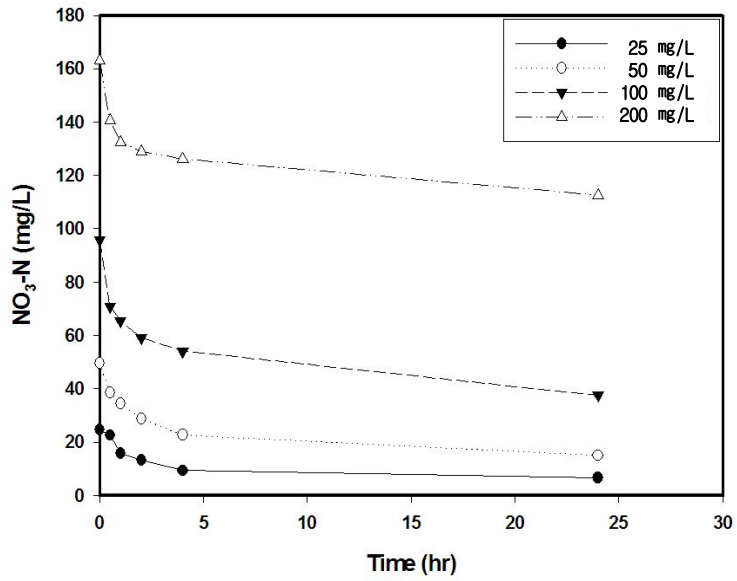


Fig. 43. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by FTAT at 10°C .

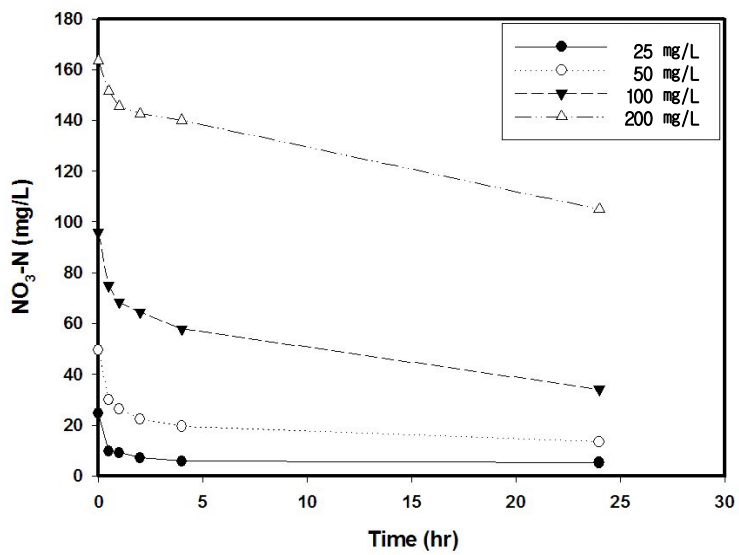


Fig. 44. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by FTAT at 20°C .

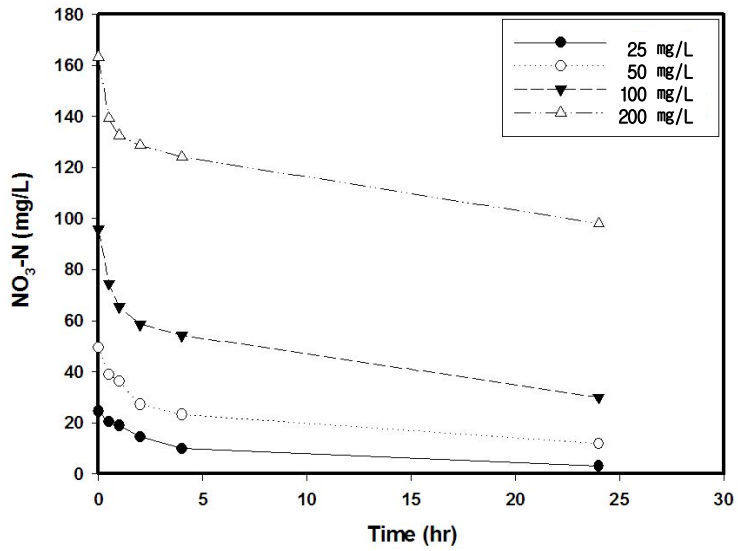


Fig. 45. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by FTAT at 30°C .

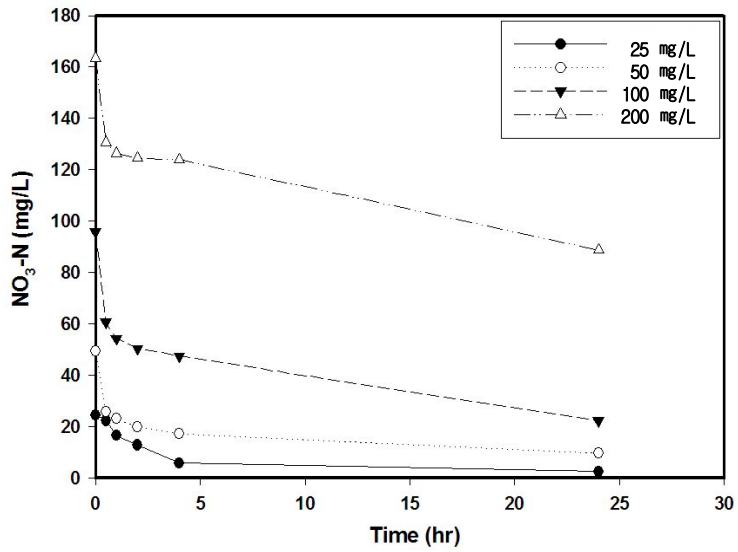


Fig. 46. Effect of $\text{NO}_3\text{-N}$ concentration on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ by FTAT at 50°C .

19) FTAT의 흡착등온선

Fig. 47은 FTAT에 있어서의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착등온선이다. FTAT에 흡착되는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 양은 초기에는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 평형농도의 증가에 따라 증가하였으나 평형농도 22 ~ 32 mg/L 부근에서 일정한 값에 도달하였다.

평형상태에서 온도에 따른 흡착량을 보면 10, 20, 30 및 50°C일 때 각각 2.4, 2.8, 3.1 및 3.3 mg/L로써 온도가 높을수록 FTAT 단위 무게 당 흡착량이 큼을 알 수 있다.

따라서 FTAT에 대한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착은 온도에 따라 차이가 나며 온도가 높을수록 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때 온도가 증가하면 $\text{NO}_3\text{-N}$ 와 AT의 표면사이에 작용하는 인력이 증가하기 때문에 흡착량이 증가하는 것으로 사료된다.

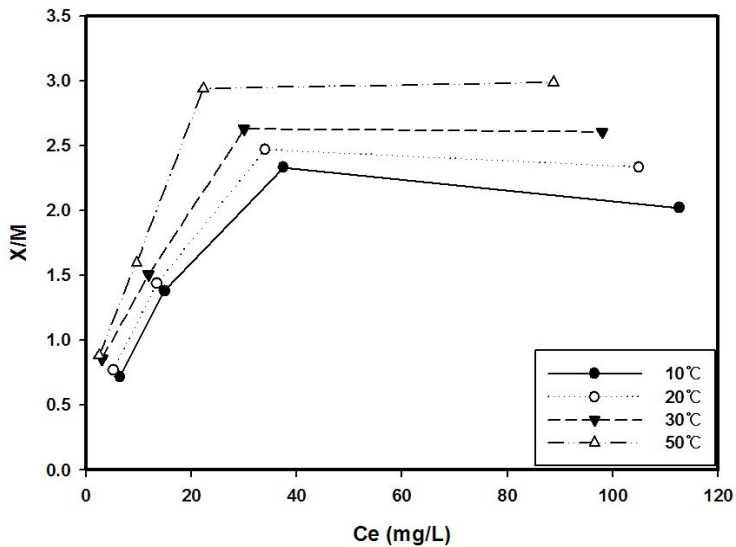


Fig. 47. Adsorption of isotherms of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto FTAT at different temperature.

20) FTAT의 Langmuir와 Freundlich model

액체-고체상 사이의 분리된 용질에 대하여 평형은 Langmuir model¹⁷⁾과 Freundlich model¹⁸⁾ 같은 여러 흡착등온 모델이 제안되었다. Langmuir식은 균일 표면인 흡착제에 흡착질이 단분자층 흡착을 하는 이론식이다. 그러나 Langmuir의 흡착이론에 엄밀히 따르는 흡착제는 적으며, 또한 명확한 흡착 사이트가 존재하지 않을 뿐 만 아니라, 각각의 흡착 사이트가 같은 흡착 에너지를 갖지 않은 불균일 표면인 경우에는 주의가 필요하다.

Langmuir equation은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{ab} + \frac{C_e}{a} \dots\dots\dots(48)$$

여기에서 C_e 는 평형상태에서의 농도(mg/L)이며, 정수 a 는 이론적인 단분자층 흡착 용량(mg/g), b 는 흡착에너지(또는 평형정수)와 관계되는 정수(L/mg)로써 각각 C_e/q_e vs C_e plots의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

Freundlich 식은 다음과 같다.

$$q_e = k_F C^{1/n} \dots\dots\dots(49)$$

여기에서 k 와 $1/n$ 은 Freundlich 의 isotherm 정수이고, $1/n$ 과 k 값은 $\log q_e$ vs $\log C$ (Fig. 49)로부터 기울기와 절편이다. Fig. 48과 49에는 각각 Langmuir와 Freundlich의 흡착 등온선을 나타내었으며, Table 10에는 각각의 model에 있어서의 흡착용량과 흡착 평형정수를 나타내었다.

Langmuir model을 적용하였을 때 10, 20, 30 및 50℃에서 Langmuir constant a 와 b 는 각각 2.212, 2.575, 2.814 및 3.227 mg/g과 0.130, 0.115, 0.147 및 0.157 L/mg이었다.

또한 Freundlich constant $1/n$ 은 10, 20, 30 및 50℃에서 각각 0.368, 0.380, 0.343 및 0.360으로 대개 0.2 ~ 0.5 사이에 들어오는 것으로 나타났다. Freundlich constant $1/n$ 값이 0.2 ~ 0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험의 결과는 Freundlich model에도 잘 적용되는 것으로 사료 된다.

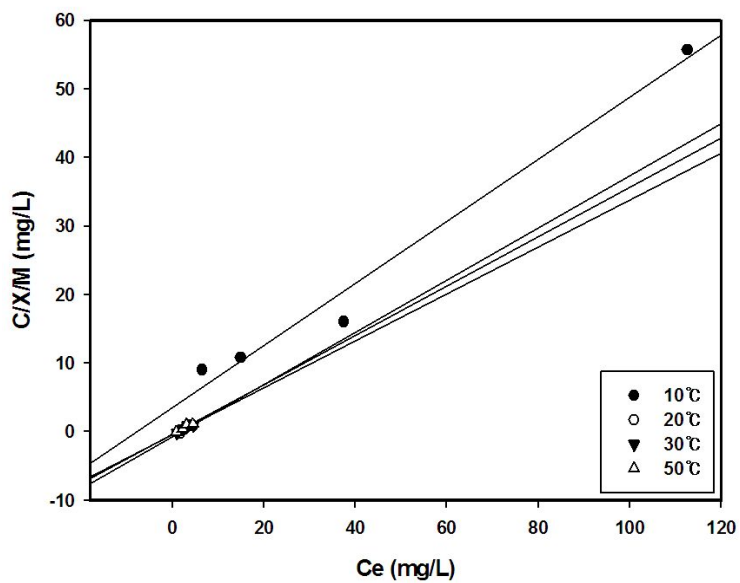


Fig. 48. Langmuir isotherm plots for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto FTAT.

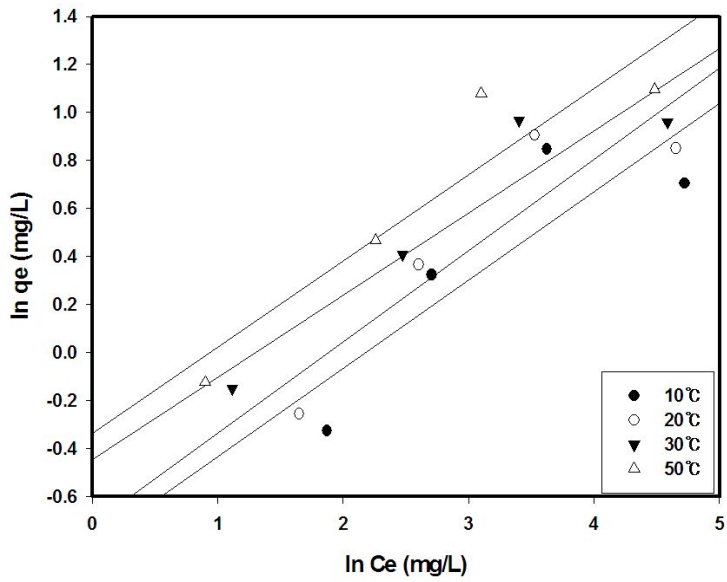


Fig. 49. Freundlich isotherm plots for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto FTAT.

한편, Table 10에 보듯이 Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model은 0.981 ~ 0.994 이고, Freundlich model은 0.738 ~ 0.886으로서 Langmuir model의 상관관계가 높게 나타났다.

이와 같이 FTAT를 사용하여 NO₃-N를 흡착시킬 때 Freundlich 등온선에도 잘 맞지만 이보다 Langmuir model에 더 적합한 것으로 판단된다. 이것은 활성탄과 같이 불균일한 표면을 갖는 흡착제는 Freundlich isotherm에 잘 맞는 것임에도 불구하고 Langmuir isotherm이 더 적합한 것은 본 실험에 사용한 FTAT에 NO₃-N가 흡착할 수 있는 특정 site가 존재할 가능성이 있기 때문이라고 사료된다.

Table 10. Langmuir and Freundlich constant and thermodynamic parameters for the adsorption of NO₃-N onto FTAT

Item	Langmuir isotherm			Freundlich isotherm		
	a	b	R	k _f	1/n	R
10°C	2.212	0.130	0.981	0.449	0.368	0.738
20°C	2.575	0.115	0.988	0.448	0.380	0.820
30°C	2.814	0.147	0.994	0.640	0.343	0.886
50°C	3.227	0.157	0.994	0.713	0.360	0.866

21) 흡착속도 상수

Fig. 50과 51은 FTAT를 사용하였을 때의 NO₃-N 흡착에 대한 kinetic analysis로써 pseudo first-order¹⁹⁾와 pseudo second-order²⁰⁾에 대한 plot을 나타낸 것이다.

회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 homogeneous surface diffusion model, pore diffusion model 및 heterogeneous diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

탄소 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(carboxylic, carbonyl, hydroxyl, ether, quinone, lactone, anhydride) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다^{29,30)}.

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며, 이들의 반응 동역학은 시간에 따른 NO₃-N 흡착으로부터 Lagergren first-order 식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots(50)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \dots\dots\dots(51)$$

여기에서 q_e 와 q_t 는 평형(mg/L)과 시간 t(min)에서 흡착제에 흡착된 NO₃-N 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(1/min)의 속도정수이고, k_2 는 pseudo-second-order 정수(g/mg·min)이다. 흡착속도 정수(k_1)은 $\ln(q_e - q_t)$ vs t의 직선 plot의 기울기로부터 구할 수 있으며(Fig. 50), k_2 는 t/q_t vs t(Fig. 51)의 plot의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

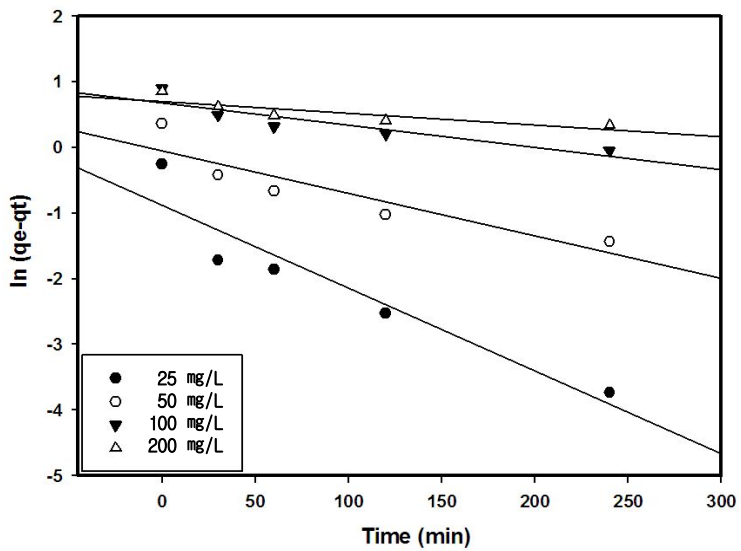


Fig. 50. Pseudo first-order kinetic plot for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on FTAT.

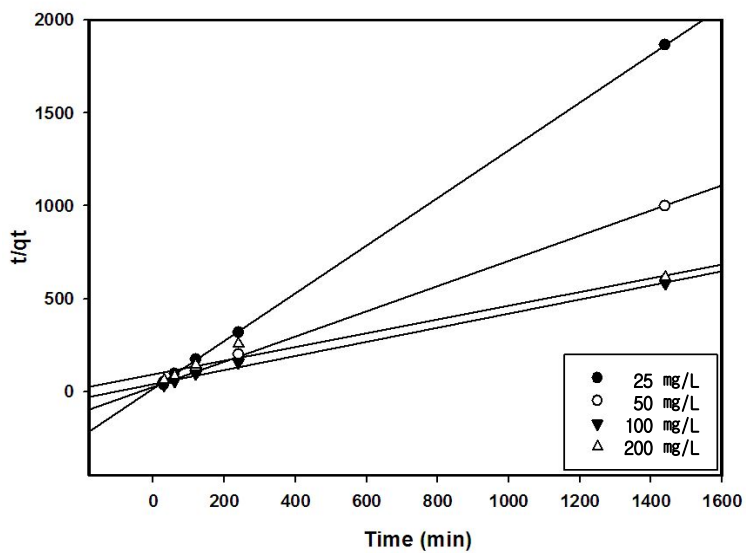


Fig. 51. Pseudo second-order kinetic plot for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on FTAT.

k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R^2 는 Table 11에 나타내었다.

Pseudo first-order kinetic model인 경우 계산된 q_e 값을 실험 q_t 값과 일치하지 않았으며 이것으로부터 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착은 pseudo First-order kinetic model에 따르지 않음을 알 수 있다. 그러나 pseudo second-order kinetic model을 사용한 경우에는 Figure에서 보듯이 매우 직선적이며 R^2 값 역시 pseudo first-order kinetic model보다 높았고 계산된 q_e 값과 실험 q_e 값이 잘 맞는 것으로부터 본 실험의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 흡착은 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것을 알 수 있었다.

Table 11. Parameters and correlation coefficient of two kinetic models

Table		Pseudo first-order			Pseudo second-order		
C(mg L ⁻¹)	$q_e(\text{exp})$	k_1	$q_e(\text{cal})$	R^2	k_2	$q_e(\text{cal})$	R^2
25	0.7728	0.0126	0.41383	0.8921	0.101541	0.779666	1
50	1.44	0.0065	0.946959	0.822	0.017071	1.477105	0.9997
100	2.4712	0.0034	1.968752	0.8102	0.003335	2.647604	0.9944
200	2.3376	0.0018	2.019197	0.7246	0.001499	2.69179	0.9594

22) NO₃-N가 흡착에 미치는 온도의 영향

자유에너지 변화(ΔG°), 엔탈피 변화(ΔH°) 및 엔트로피 변화(ΔS°)와 같은 열역학적 파라미터는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \dots\dots\dots(52)$$

$$\Delta G = -RT \ln b \quad \dots\dots\dots(53)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{T} \quad \dots\dots\dots(54)$$

여기에서 ΔG° 의 단위는 [KJ/mol], ΔH° 는 [KJ/mol], ΔS° 는 [KJ/mol]이며, T는 절대온도 [°K] 이고, R은 gas constant로 [J/k·mol]이며, b는 Langmuir constant [L/mol]이다.

Fig. 52는 흡착온도에 따른 $\ln b$ 의 변화를 나타낸 것이다. Figure에서 기울기와 절편은 각각 0.0573과 0.039로 이 값을 (54)식에 대입하면 ΔH° 와 ΔS° 및 ΔG° 를 구할 수 있으며 Table 12에 이들의 값을 나타내었다.

ΔH° (34.484 KJ/mol)가 positive값을 보이는 것은 본 실험의 흡착반응이 발열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있으며, ΔG° (-31.855 KJ/mol)가 negative값을 보이는 것은 비자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있다.

또한 ΔS° 는 117.8 KJ/mol로 negative 이므로 NO₃-N 흡착이 일어나는 동안 solid/solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있다^{21,22,31}).

한편 Fig. 43~46에서 보는 바와 같이 목탄을 FeCl₃ 용액에 침적시키고 탄화물을 만든 후에 다시 산 처리하여 NO₃-N를 흡착시킬 때 온도가 증가함에 따라 제거효율이 증가하는 것과 엔탈피 변화가 negative인 것으로 볼 때 본 실험에서의 산 처리한 목탄에의 NO₃-N 흡착은 physical adsorption이라고 사료된다.

Ohe 등²²⁾은 Bamboo 와 Coconut shell 탄화물을 사용하여 Nitrate anion 제거에서 엔탈피 변화 ΔH° 가 negative 값은 가질 때 physical sorption에 의해 Nitrate anion 이 제거됨을 나타낸 바 있고, Vinod와 Anirudom²¹⁾ 역시 Zirconium pillared clay를 사용한 tannic acid의 sorption에서 ΔH° 가 negative 값을 나타낼 때 물리 흡착으로 규정하고 있다.

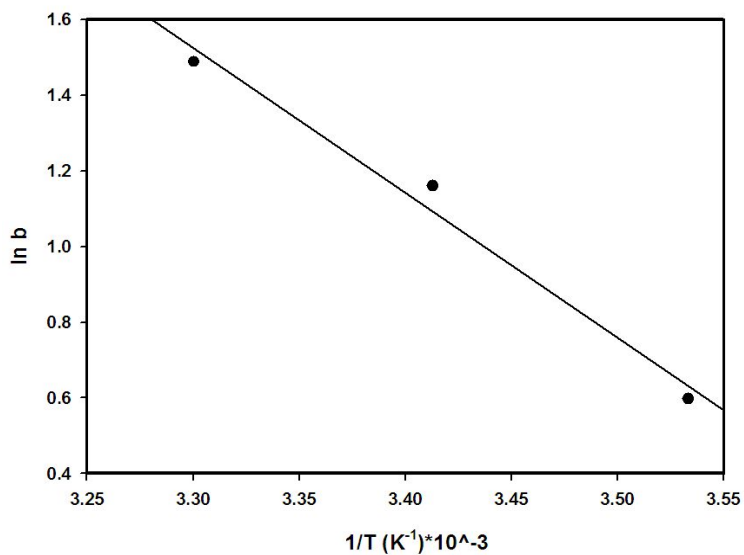


Fig. 52. Effect of temperature on the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto FTAT.

Table 12. Thermodynamic parameter in the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ on FTAT

Temp. (°C)	ΔG° [KJ/mol]	ΔH° [KJ/mol]	ΔS [KJ/mol]
10°C	-31.855	33.306	117.801
20°C	-31.855	34.484	117.801
30°C	-31.855	35.662	117.801
50°C	-31.855	38.018	117.801

Fig. 53에는 좀 더 확실한 흡착 메카니즘을 추정하기 위하여 산 처리 목탄을 사용하여 NO₃-N를 흡착할 때 여러 surface loading에서 온도에 따른 평형 농도의 변화를 나타내었다. 즉, 일정한 흡착질 양에서 흡착의 엔탈피는 흡착의 isosteric 엔탈피로써 알려져 있으며 이것은 Clausius-Clapeyron식을 이용하여 계산할 수 있다. Clausius-Clapeyron은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\ln\left(\frac{C_1}{C_2}\right) = -\frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \dots\dots\dots(55)$$

여기에서 C₁과 C₂는 흡착된 Fig. 47에서 같은 양의 NO₃-N에 대해서 다른 온도 T₁과 T₂에 해당하는 NO₃-N 농도이다. Fig. 58에서 보면 여러 surface loading에서 ln C와 $\frac{1}{T}$ 의 그림은 직선적으로 나타났으며 이 직선의 기울기와 절편으로부터 식 (55)를 사용하면 ΔH_x를 구할 수 있다. 계산된 -ΔH_x는 12.39 ~ 22.66 (KJ/mol)이다.

일반적으로 물리 흡착의 -ΔH° 값은 20 KJ/mol 이하이고 화학 흡착은 40 KJ/mol 이상으로 알려져 있다³²⁾.

또한 다른 연구자는 화학흡착에 기인하는 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol 이상이며 물리 흡착인 경우에는 40 KJ/mol 이하로 보고하고 있다²¹⁾.

본 실험에서 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol 이하로 물리 흡착으로 보아야 하나 20 KJ/mol 이상이고 또한 Fig. 47에서 나타낸 바와 같이 온도가 증가함에 따라 NO₃-N 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때 산 처리 목탄에 NO₃-N가 흡착하는 것은 약한 Chemical sorption인 동시에 physisorption 과 chemisorption 의 혼합일 가능성이 있는 것으로 사료된다.

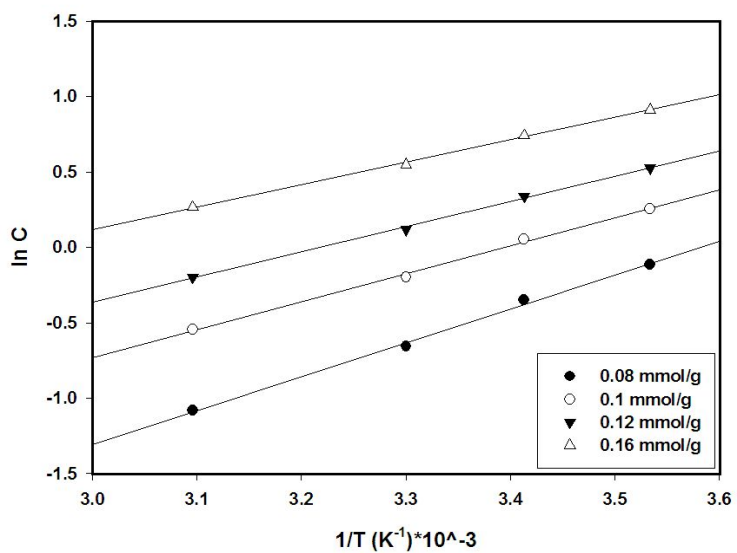


Fig. 53. Plot of $\ln C$ versus $1/T$ for the adsorption of $\text{NO}_3\text{-N}$ onto FTAT at different surface loading.

23) FTAT에 의한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 반복 흡착

Fig. 54에는 FTAT를 사용하여 반복적으로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 흡착하였을 때의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율을 나타내었다. $\text{NO}_3\text{-N}$ 용액 100 mL, 농도는 50 mg/L이고 흡착제의 양은 2.5 g이다.

$\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 실험 후 0.5 N NaCl 용액으로 세정하여 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 염화물 이온으로 재교환하였고 다시 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 실험을 5회 반복하였다. 초기 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착제거효율은 78%이며 2회에서 5회까지 반복 실험 횟수가 증가하더라도 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율은 75 ~ 76%로 흡착 능력은 떨어지지 않고 일정하게 유지되었다.

이러한 결과는 질산성 질소 흡착은 염화물 이온과의 이온교환에 의한 것으로 사료된다.

Yokoyama 등²⁷⁾도 Ca을 도입한 목질 탄화물에 의한 질산성 질소 흡착특성에서 CaCl_2 에 침적시킨 후 만든 탄화물에 산 처리하였을 때 5회까지의 반복 실험 후에도 질산성 질소의 흡착 능력을 유지하고 있음을 보고한 바 있다.

지금까지의 결과로부터 본 연구에 사용한 FeCl_3 침적 후 산 처리 한 FTAT 목탄의 질산성 질소 교환 능력은 열처리에 의해 생성되는 탄화물 표면의 관능기와 반응한 Cl^- 이 관여하고 있는 것으로 추측된다.

Banno 등²⁶⁾도 죽탄을 이용한 질산이온의 흡착능과 그 기구에서 죽탄을 HCl로 산 처리하면 Cl^- 에 의해 $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 흡착 제거효율이 증가함을 보고한 바 있다.

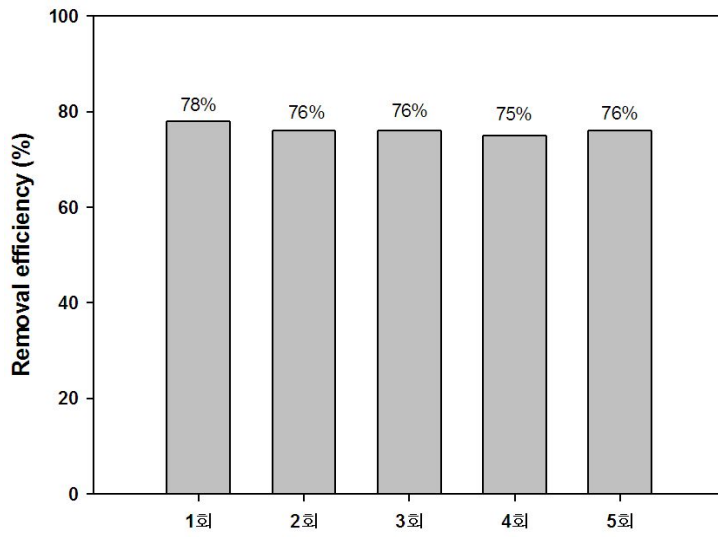


Fig. 54. Repeated NO₃-N adsorption of FTAT.

24) FTAT를 충전한 컬럼에서의 NO₃-N 연속 흡착

Fig. 55에는 FTAT를 충전한 컬럼을 사용하여 연속적으로 NO₃-N를 흡착시켰을 때 유출수의 NO₃-N 농도 변화를 나타내었다. 컬럼에 충전한 FTAT의 양은 20 g이며, 유입 NO₃-N 농도는 25 mg/L이고, 통수 속도는 10 BV(h⁻¹)이다.

통수량 약 600 mL까지는 유출수 NO₃-N 농도가 0.4 mg/L이었으나 이 후 점차 증가하는 경향을 보였으며, 통수량 1,000 mL에서는 약 2.2 mg/L를 나타내었고, 통수량 2,000 mL에서는 약 10.2 mg/L까지 도달하였다.

먹는 물 및 먹는 샘물의 수질기준에서 NO₃-N 농도가 10 mg/L 이하인 것을 고려하면 본 실험의 조건에서는 약 1,700 mL까지 연속적으로 NO₃-N를 흡착할 수 있는 것으로 사료된다.

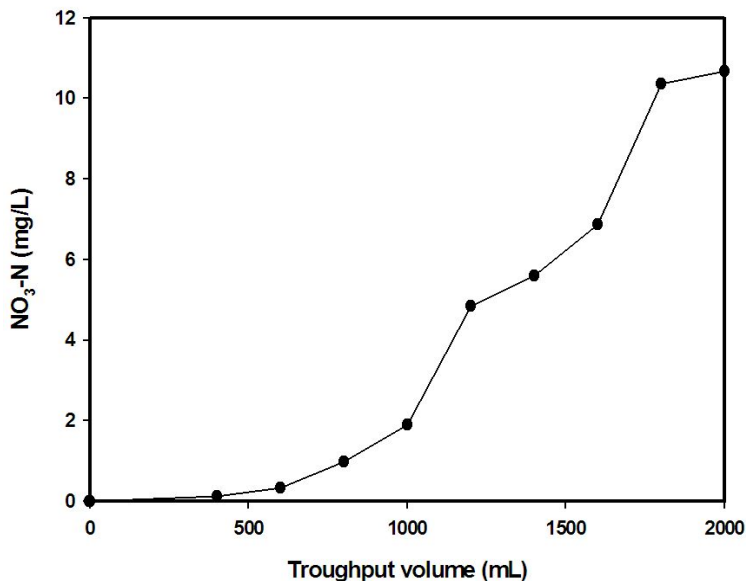


Fig. 55. Breakthrough curve for FTAT with influent concentration of 50 mg/L as NO₃-N.

V. 결 론

지하수를 처리하여 소규모의 용수를 공급하는 간이급수시설의 주요오염물질인 질산성 질소($\text{NO}_3\text{-N}$)를 제거하기 위하여, 염화철처리 참나무 탄화물, 산 처리 탄화물 및 염화철과 산을 동시에 처리한 탄화물을 사용하여 흡착 등온식, kinetic analysis 및 흡착 영향인자 등을 검토한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 참나무 탄화물의 물성

1) TGA(Thermal Gravity analysis) 분석 결과 약 100°C 까지는 샘플속 수분의 증발로 중량이 감소하였으며, 290°C 에서 26.6%의 중량감소를 보였고, 약 355°C 에서 80.3%의 중량 감소를 보였으며, 약 620°C 에서 86.6%의 중량감소를 보였다.

2) FeCl_3 용액에 침적시키지 않은 ST나 침적시킨 FT 시료는 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 까지는 열처리 온도가 상승함에 따라 비표면적이 증가하였으나 900°C 에서 열처리한 경우에는 다른 온도에서 열처리 한 경우보다 낮았다

2. FT를 사용한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착제거

1) FT의 경우 열처리 온도 800°C 까지는 온도 상승에 따라 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율이 증가하였으나 900°C 에서는 800°C 에서 열처리한 경우보다 낮았고, 열처리 온도 400, 700, 800 및 900°C 에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율은 각각 12, 24, 36 및 29%이었다.

2) $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도 25, 50, 100 및 200 mg/L일 때 24시간에서 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거효율은 각각 73, 43, 26 및 8%이었으며, 각각의 농도에서 FT g당 제거량은 각각 0.316, 0.41, 0.46 및 0.48 mg/L로 초기농도가 높을수록 제거량이 약간 증가하는 경향을 나타내었다.

3. AT를 사용한 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착제거

1) 800°C 에서 열처리 후 산 처리한 참나무 탄화물이 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율이 가장 높았으며 이것은 비표면적의 증대와 일치하였다.

- 2) 0.5 N로 산 처리하여도 73% 정도의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거 효율을 나타내었다.
- 3) AT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였으나 $\text{NO}_3\text{-N}$ 제거량은 적었다.
- 4) 74 ~ 250 rpm으로 진탕속도를 다르게 하여도 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 모두 같았다.
- 5) pH에 따른 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 거의 일정하였다.
- 6) 초기농도가 낮을 때 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었고, 반응온도 10 ~ 50°C까지의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착 제거효율은 각각의 농도에서 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있었다.
- 7) Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model의 경우 0.988 ~ 0.998 이며, Freundlich model의 경우에는 0.842 ~ 0.931로써 Langmuir model을 적용시켰을 때 더욱 상관관계가 높았다.
- 8) $\text{NO}_3\text{-N}$ 의 흡착은 pseudo second-order kinetic model에 잘 따르는 것으로 판단되었다.
- 9) ΔH° 는 26.11 KJ/mol로 positive 값을 보여 본 실험의 흡착반응이 흡열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있었으며, ΔG° 는 -25.76 KJ/mol로 negative 값을 나타내어 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있었다. 또한 ΔS° 는 89.18 KJ/mol로 positive 이므로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착이 일어나는 동안 solid/solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있었다.
- 10) Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 ΔH_x 를 구한 결과 $-\Delta H_x$ 는 10.11 ~ 23.52 (KJ/mol)이었다. 본 실험에서 엔탈피 변화 값은 40 KJ/mol이하로 물리 흡착으로 보아야 하나 20 KJ/mol 이상이고 또한 온도가 증가함에 따라 $\text{NO}_3\text{-N}$ 흡착량이 증가하는 것으로 볼 때 산 처리 목탄에 $\text{NO}_3\text{-N}$ 가 흡착하는 것은 약한 Chemical sorption인 동시에 physisorption과 chemisorption의 혼합일 가능성이 있는 것으로 사료되었다.
- 11) NO_3^- 을 포함하여 4종류(SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- , F^-) 음이온을 사용하여 흡착시킨 결과 AT는 음이온 흡착에 대해서 특이한 선택성을 나타냄을 알 수 있었다.
- 12) AT를 충전한 컬럼을 사용하여 연속적으로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 를 흡착시켰을 때(통수속도 10 BV/h) 약 1,200 ml까지 연속적으로 $\text{NO}_3\text{-N}$ 을 흡착할 수 있는 것으로 판단되었다.

4. FTAT를 사용한 NO₃-N 흡착제거

- 1) FTAT의 양이 많을수록 제거효율이 증가하였으나 NO₃-N 제거량은 적었다.
- 2) pH에 따른 NO₃-N 제거효율은 거의 일정하였다.
- 3) 초기농도가 낮을 때 제거효율이 증가하는 경향을 나타내었고. 반응온도 10 ~ 50℃까지의 NO₃-N 흡착 제거효율은 각각의 농도에서 온도가 상승함에 따라 증가함을 알 수 있었다.
- 4) Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model의 경우 0.981 ~ 0.994 이며, Freundlich model의 경우에는 0.738 ~ 0.886 로서 Langmuir model을 적용시켰을 때 더욱 상관관계가 높았다.
- 5) NO₃-N 흡착은 pseudo second-order kinetic model 에 잘 따르는 것으로 판단하였다.
- 6) ΔG , ΔH 및 ΔS 를 구한 결과 ΔH° 는 34.484 KJ/mol로 positive 값을 보여 본 실험의 흡착반응이 흡열반응임을 나타내는 것으로 추측할 수 있었으며, ΔG° 는 31.855 KJ/mol로 negative 값을 나타내어 자발적으로 흡착이 일어나는 것으로 추측할 수 있었다. 또한 ΔS° 는 117.8 K/mol로 positive 이므로 NO₃-N 흡착이 일어나는 동안 solid/solution 계면에서 무질서도가 증가하는 것으로 예상할 수 있었다.
- 7) Clausius-Clapeyron 식을 이용하여 ΔH_x 를 구한 결과 $-\Delta H_x$ 는 12.39 ~ 22.66 KJ/mol이었다.
- 8) FTAT를 사용하여 5회까지 반복적으로 NO₃-N를 흡착하였을 때 NO₃-N 제거효율은 75 ~ 76%로 흡착능력은 일정하게 유지되었다.
- 9) FTAT를 충전한 컬럼을 사용하여 연속적으로 NO₃-N를 흡착시켰을 때(통수속도 10 BV/h) 약 1,700 ml까지 연속적으로 NO₃-N를 흡착할 수 있는 것으로 판단되었다.

REFERENCES

1. 환경부. 환경백서, 2009, pp. 513~523
2. 細見正明, 1996, 硝酸性窒素の除去技術, 水環境學會誌, 19(2), 969~972.
3. 권순국, 유명진, 정태명, 김민석, 1997, 이온교환수지를 이용한 농·어촌 지하수중의 질산이온 제거, 한국환경농학회지, 16(1), 193~198.
4. Van der Hoek, J. P. and Klapwijk, A., 1987, Nitrate removal from ground water, Wat. Res., 21(8), 989~997.
5. 장윤영, 최승희, 신정엽, 황경엽, 1998, 나노크기 미세 철입자를 이용한 질산오염수의 고속 탈질처리, 한국물환경학회지, 14(4), 463~468.
6. Clifford, D. A. and Liu, X., 1993, Ion exchange for nitrate removal, J. AWWA., 27(9), 135~143.
7. 한국건설기술연구원. 지하수 응용화 기술개발, 1994.
8. 김학명 외 3명. 『지하수오염론』, 동화기술, 1996, pp. 16~72.
9. WHO, 1984, Health Hazards from Nitrate in Drinking Water, Report on a WHO meeting, Copenhagen, pp. 5~6.
10. Van der Hoek, J. P., Van der Hoek, W. F., and Abraham, K., 1988, Nitrate removal from ground water - Use of a nitrate selective resin and a low concentrated regenerant, Water, Air, Soil Pollut. 37, 41~53.
11. 松村剛, 岩崎暢, 潮洪營, 藤江辛一, 1998, 金屬鐵による硝酸性窒素排水處理技術の開發, 第32回 日本水環境學會年會講演集, 84.
12. Huang, C. P., Wang, H. W. and Chiu, P. C., 1998, Nitrate reduction by metallic iron, Wat. Res., 32(8), 2257~2264.
13. 최승희, 황경엽, 김지형, 2001, 0가 철 분말에 의한 질산성 질소의 화학적 탈질 처리, 대한환경공학회, 11-12.
14. Wilson, E. K., 1995, Zero-valent metals provide possible solution to groundwater problems, C&EN, July(3), 19~23.
15. 김승재, 김진환, 김영주, 1997, 단위조작, 서울, 동화기술, pp. 299~307.

16. 和田洋六, 水のリサイクル (應用編), 地人書館, p 102, 1992.
17. Langmuir, I., 1916, The constitution and fundamental properties of solid and liquids, JAm. Chem. Soc., 38, 2221~2295.
18. Freundlich, HMF., 1906, Uber die adsorption in losungen, J. Phys. Chem., 57, 385~470.
19. Lagergren, S., 1898, Zur Theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe, K. Sven Vetenskapsakad Handl., 24, 1~39.
20. Ho, YS., 2006, Review of second-order models for adsorption systems, J. hazard matter, 136, 681~689.
21. Vinod, VP. and Anirudhan, TS., 2001, Sorption of tannic acid on Zirconium pillared clay, J. Chem. Technol and Biotechnol., 77, 92~101.
22. OHE, K., NAGAE, Y., NAKAMURA, S. and Y BABA, Y., 2003, Removal of Nitrate Anion by Carbonaceous Materials Prepared from Bamboo and Coconut Shell. J. Chemical Engineering of Japan, 36(4), 511~515.
23. 김종태, 1999, 수질오염공정시험법해설, 신광출판사, 서울.
24. 松米一彦, 新村教義, 西和枝, 神野好孝, 國生徹郎, 1999, モウソウチクの炭化生成物の竹酢液の物性について, カゴシマ工業技術 センター 研究報告, 13, 23~30.
25. Oberlin, A., 1984, Carbonization and graphitization, Carbon, 22(6), 521~541.
26. Banno, M., Kuba, T., Sano, K., Kawamura, N., Ichigawa, S. and Sakai, Y., 2009, Capacity and mechanism of nitrate anion adsorption onto bamboo charcoal, J. Japan Society on water Environment, 32(7), 369~374.
27. Yokoyama, R., Hayashi, S., Nakanishi, M. and Takada, J., 2008, NO₃-N adsorption property of Ca-containing charcoal, J. Japan society on water Environment, 31(1), 47~52.
28. 森明憲, 小野信一, 1995, 木炭の鹽化鐵 處理による 硝酸 イオン 吸着能の發現, 日本土肥學會誌, 66(4), 415~417.

29. Chatzopoulos, D., Varma, A and Irvine, RL., 1993, Activated carbon adsorption and desorption of Toluene in the aqueous phase, *AIChE, J.*, 39(20), 27~41.
30. Zhou, ML. and Martin, G., 1995, Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, *Environ. Technol.*, 16(8), 27~38.
31. Namasivayam, C. and Sangeetha, D., 2008, Application of coconut coir pith for the removal of sulfate and other anions from water, *Desalination*, 219, 1-13.
32. Ohki, M., Ohsawa, T., Tanaka, M. and Chihara, H., 1994, *Kagakujiten*, Tokyokkagakudoujin, p342, Tokyo, Japan.

저작물 이용 허락서

학 과	환경생명공학과	학 번	20077405	과 정	박사
성 명	한글: 김 정 애 한문: 金正爰 영문: Kim jung ae				
주 소	전남 담양군 용면 두장리 589-2				
연락처	010-9586-6005 E-Mail: kai8142@hanmail.net				
논문제목	한글: 참나무 탄화물을 이용한 질산성질소의 제거에 관한 연구 영어: A Study on the Removal of Nitrate Nitrogen by Carbonaceous Materials Prepared from Oak				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(0) 반대()

2010 년 8 월 일

저작자 : 김 정 애 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하

감 사 의 글

본 논문을 완성하기까지 학문적 기틀을 잡아주시고 친절하고 소상한 가르침을 베풀어 주시면서 학위를 받는다고 학문을 완성한 단계가 아니라 지금부터가 비로소 학문을 제대로 시작해 나갈 단계라고 지도해주신 지도교수 정경훈 교수님께 마음속 깊은 감사를 드립니다.

또한 논문 심사과정을 통하여 아낌없는 격려와 지도를 하여 주신 심사위원장 최형일 교수님을 비롯하여 신대윤 교수님, 박천영 교수님, 백계진 부장님께도 진심으로 감사를 드립니다.

학위과정동안 저에게 많은 가르침을 주신 이성기 교수님, 김시욱 교수님, 이인화 교수님, 전영남 교수님께도 감사를 드립니다.

아울러 여러 가지 협조해주신 문경도 후배와 실험 연구실의 학생들에게도 감사드립니다.

여러 어려움 속에서도 학업에 전념할 수 있도록 아낌없는 격려와 지원을 해 주신 문요환 과장님, 국금표 소장님, 상운, 영민, 두석, 상택, 연곤, 주연, 인자, 기숙, 덕주, 인경, 윤희에게 감사를 드리며 기쁨을 함께 나누고자 합니다.

늦은 나이에 다시 시작한 공부 끝까지 마무리 할 수 있도록 적극 지지해주고, 배려해주고, 격려하면서 늘 따뜻하게 옆에서 도와주신 어머니와 남편에게 진심으로 가슴 가득한 존경과 사랑을 드립니다.

두 번의 죽을 고비를 넘기고 너무나 힘든 치료 과정을 거쳐 지금은 너무도 열심히 살고 있는 우리 딸, 동생 때문에 어쩌면 무관심의 대상이 되었던 우리아들 지금은 모두 건강하게 잘 지내주는 것들이 너무 대견스럽고 가슴 저리도록 사랑스러운 아이들이 감사할 따름이며, 그동안 너무 힘들었던 시간동안에 뭔가 하지 않으면 안 될 것 같아 늦게 시작하여 이 같은 결실을 얻을 수 있게 도와주신 모든 분들에게 다시 한번 깊은 감사를 드립니다.

2010. 8

김 정 애