

活性炭粒徑이 Trihalomethane 의 吸着에 미치는 影響

Effects of Particle Size on Adsorption of Trihalomethane by Activated Carbon

鄭	泰	鶴*
Chung,	Tai	Hak
崔	相	日**
Choi,	Sang	Il

Abstract

The effect of particle size on adsorption of trihalomethane have been studied. Using mean particle sizes ranging from 0.73 to 2.03 mm, physical properties of carbon and trihalomethane adsorption characteristics have been investigated experimentally.

With increasing particle size specific surface area and pore volume decreased, and the mean pore radius increased significantly. Large pores were dominant in large particles, while small particles were composed of small pores.

Isotherm studies were conducted using static bottle point technique and the results were well described by the Freundlich isotherm equations. The adsorption capacity increased significantly with decreased particle size. Additionally micro-column tests were carried out, and the results were compared with the model simulation. From the micro-column studies it was found out that the film transfer coefficient were almost constant, and the differences in the trihalomethane removal efficiency was mainly due to the differences in the adsorption capacity of the particles of different size.

要 旨

活性炭의 粒徑變化가 trihalomethane 의 吸着에 미치는 影響에 관하여 實驗적으로 研究하였다. 實驗에 使用된 活性炭은 平均粒徑이 0.73 mm 에서 2.03 mm 까지 4 種類이었으며 이들에 대하여 物理的 特性을 調査하고 trihalomethane 의 吸着能力을 等溫吸着實驗과 micro-column 實驗을 통해 밝혀냈다.

粒徑의 增加에 따라 比表面積이 減少하였고 活性炭 内部空隙의 半徑이 크게 增加하였다. 또한 큰 粒子의 경우에는 空隙의 크기가 넓게 分布하였다. Trihalomethane 의 吸着은 Freundlich 公式에 의해 잘 表現되었고 粒徑增加에 따라 吸着能力의 減少가 뚜렷하게 나타났다. Micro-column 實驗結果와 模型의 Simulation 으로부터 物質傳達係數와 内部表面擴散係數를 算定하였다. 粒徑變化에 따른 係數의 變化는 無視할 수 있었으며 粒徑變化에 따른 效率의 差異는 주로 吸着能力의 差異에서 오는 結果로 判斷된다.

*正會員·서울大學校 工科大学 助敎授 土木工學科

**美國 University of California at Berkeley 大學院

1. 序 論

淨水處理의 最終段階에서 殺菌을 目的으로 注入되는 鹽素는 水中에 殘留하는 有機物과 反應하여 各種 鹽化有機物을 生成한다. 이 중에서도 trihalomethane (THM)의 生成은 널리 알려져 있으며 THM은 美國의 National Cancer Institute에서 動物實驗結果 發癌物質로 規定되어 先進國에서는 이를 除去하기 위한 研究가 활발히 進行되고 있다. 美國에서는 1979年에 National Interim Primary Drinking Water Regulation에서 飲料水中의 THM 許容濃度를 $100 \mu\text{g}/\text{l}$ 로 定하여 規制하고 있다.

THM은 methane分子에서 水素代身에 3個의 halogen 元素가 置換된 構造로서 飲料水中의 THM은 대부분이 Chloroform인 것으로 밝혀졌다.^(1,2) THM 除去를 위한 확실하고 安정한 方法은 鹽素注入 以外的 殺菌方法을 採擇하는 것이지만 여러 가지 制約으로 다른 殺菌方法을 使用하기 곤란한 경우가 많다. 특히 우리 나라와 같이 漏水率이 높고 斷水가 자주 發生하는 地域에서는 殘留效果가 높고 經濟的 부담이 적은 鹽素注入方法이 당분간 持續되어야 할 것이다. THM의 중요한 前驅物質로 알려진 humic acid, fulvic acid 등은 自然水에 널리 存在하고 일반적인 淨水處理方法으로 쉽게 除去되지 않으므로 前驅物質의 除去는 理想的이지만 除去效率이 낮은 缺點이 있다. 이 밖에도 生成된 THM을 除去하는 方法으로 吸着法, 曝氣法 등이 알려져 있다.

THM 生成의 反應機構는 Rook^(3,4), Beller⁽⁵⁾ 등에 의해 提示되었으나 아직까지 명백하게 糾明되지 못한 實情이다. 그러나 THM의 前驅物質이 自然水에 상당량 存在하며 이로 인해 鹽素注入에 따라 THM은 항상 生成되는 것으로 알려져 있어 人口增加와 產業發達에 따른 原水의 汚染度 增加에 따라 處理水中 THM은 增加할 것으로 豫想되므로 이에 대한 對象이 樹立되어야 할 것이다.

活性炭을 使用하여 THM을 吸着, 除去하는 方法은 THM의 效果的인 制御方法으로 널리 알려져 있다. 일반적으로 吸着效率에 影響을 미치

는 因子로서 吸着劑와 被吸着劑의 特性과 溶液의 性質을 들 수 있다. 吸着劑의 特性으로 比表面積, 空隙의 形態와 크기, 表面에 分布된 functional group 등이 중요하고 被吸着劑의 特性으로 分子量, molar volume, polarity 등이 중요한 것으로 알려져 있고 溶液의 溫度, pH 등도 吸着能에 큰 影響을 주는 要因으로 밝혀졌다. 本 研究에서는 吸着劑가 갖는 物理的 特性中에서도 測定이 容易한 粒徑을 變數로 擇하여 粒子 크기에 따른 吸着現象의 變化에 관하여 實驗結果를 토대로 定量的으로 分析하고자 한다.

2. 研究背景

活性炭과 같은 多孔性 物質에 의해 溶存狀態의 被吸着劑가 除去되는 過程은 대체로 3段階로 이루어지는 것으로 알려져 있다. 第1段階는 被吸着劑가 溶液으로부터 吸着劑의 外部表面으로 移動하는 過程으로 液體相의 溶液과 固體相의 吸着劑 사이에 假想으로 存在하는 얇은 液境膜을 통하여 film transfer가 發生하는 것으로 取扱한다. 第2段階는 內部擴散(intraparticle diffusion)에 의한 物質傳達過程으로 被吸着劑가 吸着量 勾配에 따라 外部表面으로부터 內部表面으로 擴散되는 段階이다. 第3段階는 活性炭 內部表面에서 被吸着劑와 吸着劑 表面을 構成하는 functional group 사이에 物理的, 化學的 結合이 이루어지는 過程으로 거의 순간적으로 일어나는 것으로 알려져 있다⁽⁶⁾. 따라서 全體의인 吸着效率은 活性炭 外部表面에서의 表面擴散速度에 의해 支配된다.

活性炭에 의한 吸着過程을 定量的으로 表現하기 위하여 여러 가지의 模型이 開發되었으며 이를 改善하기 위한 研究가 활발하게 進行되고 있다. 吸着模型 結果值의 正確度を 높이기 위해서는 film transfer coefficient (k_f)와 表面擴散係數(D_s)의 精確한 算定이 先行되어야 한다. 表面擴散係數는 活性炭과 流體의 接觸形態에 무관하지만 film transfer coefficient는 活性炭주위에서 流體의 흐름상태에 따라 큰 幅으로 變하는 係數이므로 粒子近處에서의 動水力學이 반드시 고려되어야 한다.

k_f 와 D 를 推定하는 方法으로 가장 널리 쓰이는 것은 correlation 方法으로서 類似한 接觸形態(contacting pattern)에 있어서 文獻發表值를 利用하여 k_f 를 決定한 후 運轉結果와 부합되는 D 를 찾아내는 方法이다. 이 밖에도 batch 實驗結果로 batch 狀態에서의 k_f 와 D 를 同時에 算定하는 方法이 소개된 바 있다^(7,8). 또 다른 方法은 吸着劑로 充填된 column 을 使用할 때 k_f 와 D 를 同時에 算定하는 方法으로, micro-column 에 의한 實驗結果에서 初期流出量으로부터 k_f 를 算定하고 breakthrough curve 로부터 D 를 決定하는 方法이 發表되었다^(9,10). 本 研究에서는 micro-column 을 利用한 係數決定方法을 導入하여 活性炭 粒徑이 다른 몇 가지 경우에 대하여 k_f 와 D 의 變化를 살펴보도록 한다.

平衡狀態는 一定한 溫度와 pH 를 維持할 경우 吸着量과 濃度 사이에 더 이상의 增減이 發生하지 않는 狀態를 意味하며 吸着量과 被吸着劑 濃度 사이의 關係를 表示하는 等溫吸着式으로 Langmuir 公式, BET 公式, Freundlich 公式 등이 알려져 있고 THM 吸着의 경우에는 Freundlich 公式에 의해 적절하게 表現되며 關係式은 다음과 같다^(8,11).

$$q = K_F C^{1/n} \quad (1)$$

위의 式에서

q = 活性炭 單位 무게 당 吸着量 (mg/g)

C = 被吸着劑의 濃度 (mg/l)

K_F, n = 常數

活性炭의 比表面積(specific surface area)은 吸着能力을 決定하는 가장 중요한 因子로서 比表面積이 클수록 吸着能力은 增大된다. 그러나 比表面積이 1,500 m²/g 以上으로 增加하면 空隙의 크기가 1 mm 以下로 작아져서 分子의 크기가 작은 物質의 吸着에만 有効하게 되어 吸着能力이 오히려 減少하는 傾向을 나타낸다. 活性炭의 平均空隙半徑(mean pore radius)은 比表面積의 增加에 따라 減少하는 傾向을 나타낸다. 실제로 美國에서 水處理用으로 使用되는 活性炭의 경우 比表面積은 650~1,200 m²/g 이고 이에 對應하는 平均空隙半徑은 各各 2.9~1.7 μm 로 發表되었다⁽¹²⁾.

空隙의 크기뿐 아니라 分布 역시 吸着能力에

影響을 끼치는 因子로서 micropore 와 macropore 그리고 transition pore 가 적당히 分布되는 것이 micropore 만으로 構成된 活性炭에 比하여 여러 種類의 有機物 吸着에 有利한 것으로 알려져 있다⁽¹²⁾. 이 밖에도 空隙表面을 構成하는 functional group 의 特性和 3次元的 構造에 따라 吸着能力이 影響을 받는다.

吸着劑의 比表面積 및 空隙의 크기와 分布, functional group 등 吸着能力을 左右하는 特性은 活性炭의 原料와 活性化工程(activation process)에 따라 決定된다.

3. 實驗材料 및 方法

本 實驗에 使用된 活性炭은 裕林化學(株) 製品으로 粒徑規格이 8번 체를 通過하고 30번 체에 남는(8×30) 粒子狀의 活性炭으로 체분척을 통하여 이를 다시 8×12, 12×16, 16×20, 20×30 의 크기로 區分하여 活性炭 處理를 거친 증류수로 微細粉末을 씻어낸 후 103~105°C에서 24時間 乾燥시킨 후 desiccator 에 보관하여 使用하였다.

活性炭의 比表面積과 pore volume 은 Surface Area and Pore Volume Analyzer(美國 Micro-metric社 Model 2100)를 使用하여 測定하였다. 活性炭의 內部空隙率(ϵ) 및 겉보기 密度(ρ_s)는 舟保等⁽¹³⁾이 使用한 方法에 따라 測定하였다.

THM 의 濃度は 電子捕獲型檢出器(electron capture detector, ECD)가 부착된 Gas Chromatograph(GC)를 使用하여 分析하였다. 分析時 使用된 Column 은 內徑이 3 mm 인 유리관으로 squalane 을 피복한 chromosorb W-AW 를 充填하였다. Chloroform 의 流出時間은 約 1.6 분으로 試料分析은 試驗試料과 同一한 前處理를 거친 標準溶液으로부터 檢量線을 作成한 후 이와 比較하여 濃度を 算定하였다.

等溫吸着實驗은 bottle point method 에 의해 實施하였다. 모든 試料는 증류수를 pH 7.0 으로 調整한 후 Chloroform stock solution 과 活性炭 一定量을 첨가한 후 밀봉하여 20°C 로 固定된 multi-incubator(日本 Yamato社 model MI-5)에서 3주일 동안 흔들어 주며 吸着시켰다. 이때

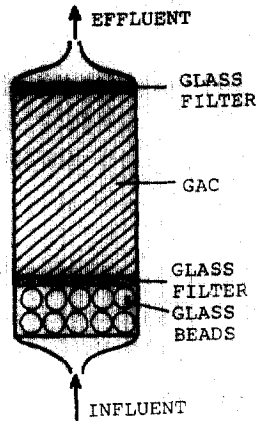


그림 1. A schematic diagram of micro-column

表 1. Specifications of the micro-column

Mesh size	8×12	12×16	16×20	20×30
Column length (cm)	3.85	3.00	2.95	2.65
Carbon packed (g-GAC)	10.7270	8.3937	8.3918	7.2508
Influent concentration (mg/l)	0.292	0.305	0.306	0.285

blank test 도 同時에 實施하였으며 實驗中 藻類 發生을 防止하기 위해 遮光裝置를 incubator 周圍에 設置하였다.

活性炭 內部에서의 表面擴散係數를 구하기 위하여 micro-column 을 製作하여 運轉하였으며 micro-column 은 그림 1 에 表示한 바와 같이 內徑이 2.7 cm 인 유리관의 流入部에 glass bead 를 채워 流體의 흐름을 均等化시킨 후 活性炭層을 通過하도록 設計하였다. 活性炭層의 上下部에는 多孔質의 (porous) glass filter 를 두어 活性炭이 外部로 流出되는 것을 防止하였다. 水溫을 一定하게 維持하기 위하여 feed tank 와 micro-column 을 20°C 로 維持된 恒溫水槽內에 두고 實驗하였다. 活性炭層의 長이는 粒徑에 따라 2.65 ~ 3.85 cm 로 調整하여 使用하였다. Micro-column 을 利用한 實驗에서 使用된 活性炭의 量과 充填層의 長이 및 流入水 濃度는 表 1 에 表示한 바와 같다.

4. 結果 및 討議

粒徑이 각각 다른 四群의 活性炭에 대하여 比

表面積, 密度, 空腔率 等의 物理的 特性을 測定한 結果가 表 2 에 表示되어 있다. 活性炭의 吸着能을 決定하는 가장 중요한 因子인 比表面積과 粒子의 空腔率 (porosity) 이 粒徑에 따라 變化하는 內容이 그림 2 에 나타나 있다. 比表面積은 粒徑의 增加에 따라 直線의 減少하였으며 空腔率은 粒徑의 增加에 따라 增加하였다. 比表面積과 空腔率의 變化率은 粒徑의 2.8 倍 增加에 대하여 7~8% 에 불과하였으나 吸着能力에 미치는 影響은 훨씬 크게 나타났다. 전체적으로 比表面積의 平均値는 864 m²/g 內外로 外國 活性炭의 代表值인 1,000 m²/g 에 비해 낮은 水準으로 나타났다. 이러한 差異는 活性炭 原料와 活性化工程의 差異에 起因하는 것으로 判斷된다. 活性炭 粒子內에서 空腔이 차지하는 體積 (pore volume) 또한 粒徑의 增加에 따라 直線的으로 減少하였으나 變化率은 낮은 편이었다. Pore volume 은 2.8 倍의 粒徑增加에 따라 3% 가량 減少하였으며 이 結果는 pore volume 의 大小보다 空腔크기에 따른 分布가 보다 중요한 因子로 作用할 수 있음을 시사한다.

粒子內에 形成된 空腔의 分布를 파악하기 위하여 空腔半徑의 分布를 測定한 바 그림 3 과 같은 結果를 얻었다. 空腔의 平均半徑 (pore volume 의 50% 를 構成하는 最大半徑) 은 粒徑이 0.73 mm 인 粒子의 경우 2.1 mm 이고 粒徑增加에 따라 거의 直線的으로 增加하여 2.03 mm 인 粒子의 경우에는 4.2 nm 로 나타났다. 또한 全體 pore volume 의 1/2 은 空腔半徑이 0.73 mm 인 粒子의 경우 1.6~3.5 mm 의 範圍에 속하고 2.03 mm 인 粒子의 경우에는 2.2~9.5 mm 의 範圍에 들어, 粒徑增加에 따라 空腔半徑의 分布가 擴大

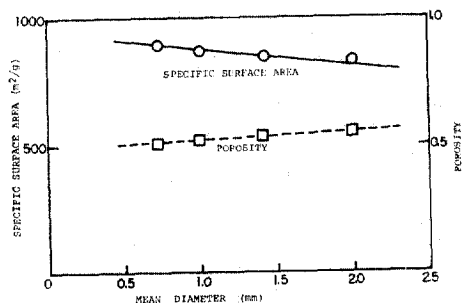


그림 2. Specific surface area and porosity

表 2. Physical properties of GAC

Mesh size	*Mean diameter (mm)	Surface area (m ² /g)	Particle density (g/cm ³)	Porosity (cm ³ /cm ³)	Pore volume (cm ³ /g)
8×12	2.03	835	0.9121	0.5502	0.6032
12×16	1.44	849	0.8878	0.5370	0.6049
16×20	1.02	870	0.8464	0.5178	0.6118
20×30	0.73	896	0.8191	0.5093	0.6218

*Geometric mean

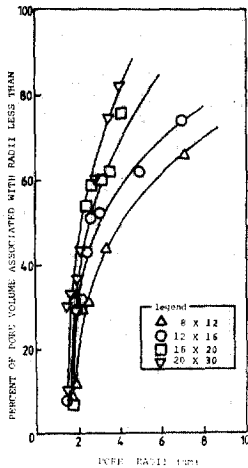


그림 3. Pore volume distribution

된다. 그리고 空隙의 最小半徑은 粒子크기에 관계없이 1.5 mm 内外로 나타났다. 이러한 結果로부터 큰 粒子의 경우에는 比較的 口徑이 큰 空隙이 많이 生成되고 작은 粒子의 경우에는 比較的 口徑이 작은 空隙이 많이 生成되는 것을 알 수 있다.

活性炭의 吸着能力을 表示하는 가장 좋은 尺度는 等溫吸着式으로서 四群의 活性炭에 대하여 pH를 7.0으로 固定시킨 후 20°C를 維持하며 吸着實驗하여 平衡濃度와 平衡吸着量 사이의 關係가 그림 4에서 그림 7에 表示한 바와 같이 얻어졌다. THM의 吸着은 이미 알려진 바와 같이 Freundlich의 等溫吸着式에 의해 적절하게 表現될 수 있으며 線形回歸分析法에 의해 實驗 結果値와 부합되는 關係式을 導出하여 그림에 直線으로 表示하였다. 等溫吸着式의 係數는 表 3에 나타난 바와 같다. 參考로 Weber 등의 研究發表⁽¹¹⁾에 따르면 K_F 와 $\frac{1}{n}$ 이 각각 0.0422 및

0.725로서 $\frac{1}{n}$ 의 값은 類似하나 K_F 값이 表 3에 나타난 結果에 비해 多少 높은 편으로 活性炭의

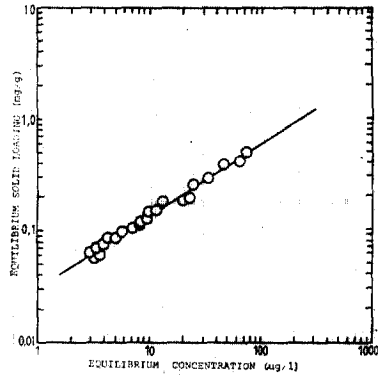


그림 4. Adsorption isotherm(8×12)

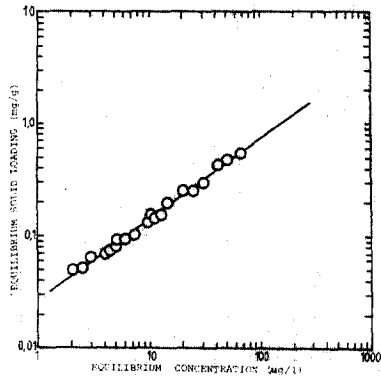


그림 5. Adsorption isotherm(12×16)

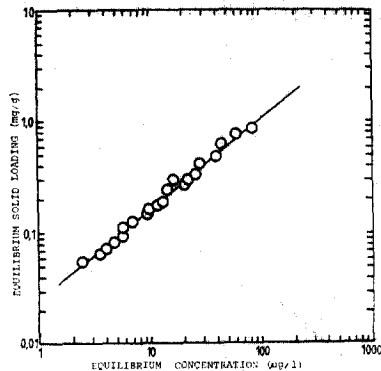


그림 6. Adsorption isotherm(16×20)

差異에 起因하는 것으로 判斷된다.

活性炭의 粒徑에 따른 吸着能力의 變化를 比

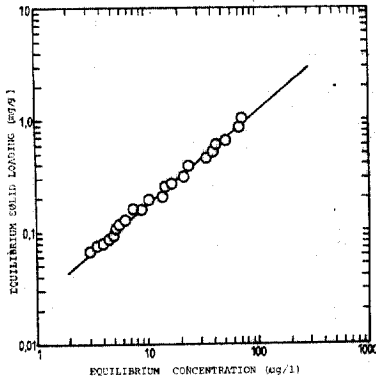


그림 7. Adsorption isotherm(20×30)

表 3. Isotherm equation constants

Mesh size	K_F	$1/n$
8×12	2.5698	0.6462
12×16	3.5185	0.7088
16×20	6.5705	0.8054
20×30	8.6027	0.8479

For C and q_s expressed in mg/l and mg/g, respectively

較하기 위하여 앞에서 얻은 결과를 그림 8에 함께 표시하였다. 활성탄粒徑의 增加에 따라 吸着能力이 현저하게 減少하는 것을 알 수 있으며 이러한 現象은 平衡濃度가 增加함에 따라 두드러지게 나타난다. 美國의 飲料水에서 許容하는 基準值인 100 $\mu\text{g/l}$ 를 平衡濃度로 잡았을 때 平衡吸着量은 0.73 mm 크기의 活性炭의 경우 1.22 mg/g 이고 2.03 mm 의 경우에는 0.58 mg/g 으로 50% 以上の 吸着能力 減少가 있다. 반면에 5 $\mu\text{g/l}$ 의 平衡濃度에서는 吸着能力의 減少가 13%에 불과하다. 이러한 特性을 고려할 때 高濃

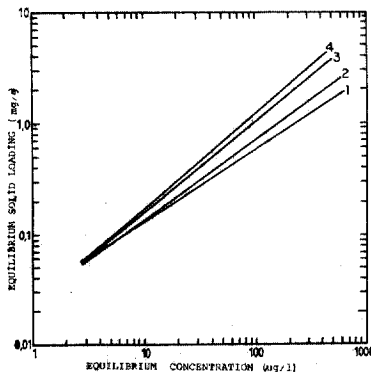


그림 8. Adsorption isotherm(16×20)

度의 THM 除去時에는 粒徑이 작은 活性炭이 有利하지만 低濃度의 THM 除去時에는 粒徑이 미치는 영향이 그리 크지 않으므로 粒徑의 選擇이 그리 問題되지 않음을 알 수 있다.

吸着能力의 궁극적 差異는 等溫吸着式에 의해 表示될 수 있으나 실제의 處理過程은 平衡狀態에서 이루어지지 않고 훨씬 短期間에 이루어지므로 處理效率를 左右하는 다른 因子에 대한 分析이 必要하다. 粒狀活性炭을 利用한 連續式 處理法으로 가장 널리 쓰이는 column 反應器에서 物質傳達係數(k_f)와 表面擴散係數(D_s)를 決定하기 위한 몇 가지 方法이 使用되어 왔으며 本 研究에서는 micro-column 을 利用한 實驗結果를 토대로 係數를 算定하는 方法을 使用하였다.

Micro-column 은 運轉初期부터 溶質이 流出될 수 있도록 column 의 長이를 짧게 製作한 column 으로서 短時間內에 breakthrough curve 를 얻을 수 있고 模型의 simulation 結果와 比較하여 初期流出濃度로부터 k_f 值를 決定할 수 있어 吸着 現象의 解析과 吸着工程의 設計에 有用하게 쓰일 수 있다. 특히 micro-column 의 活性炭과 負荷率을 실제의 column 과 同하게 만듦으로서 extrapolation 없이 係數를 決定하는 것은 長點이라 할 수 있다.

Micro-column 의 模型은 參考文獻^(9,10)에 상세히 소개되어 있으므로 本 論文에서는 模型을 構成하는 物質收支式을 간략하게 提示하고 simulation 結果와 實驗結果를 中心으로 考察한다.

活性炭 粒子가 半徑이 R 인 球形이라 할 때 固體相(solid phase)에 대한 物質收支式은 다음과 같이 表示된다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (2)$$

그리고 粒子表面에서의 濃度和 吸着量과의 關係는 다음과 같다.

$$q_s = K_F C_s^{1/n} \quad (3)$$

또한 液體相(liquid phase)에서의 物質收支式은 다음과 같다.

$$-D_b \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + v_s \frac{\partial c}{\partial z} + \left(\rho \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \frac{\partial q}{\partial t} + \frac{\partial c}{\partial t} = 0 \quad (4)$$

위의 物質收支式의 初期條件과 境界條件은 다음

과 같다.

$$q(r, z) = 0, \quad t = 0 \quad (5)$$

$$c(z) = 0, \quad t = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0, \quad r = 0 \quad (7)$$

$$\frac{\partial q}{\partial r} = -\frac{k_f}{D_s \rho} (c - c_s), \quad r = R \quad (8)$$

$$c = c_0 + \frac{D_p}{v_i} \frac{\partial c}{\partial z}, \quad z = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial c}{\partial z} = 0, \quad z = L \quad (10)$$

위의 식에서

q = 固體相의 濃度(mg/g)

q_s = 粒子表面에서 固體相의 濃度(mg/g)

D_s = 表面擴散係數(cm²/sec)

r = 中心으로부터의 距離(cm)

z = column 流入部로부터의 距離(cm)

L = column 의 길이(cm)

t = 시간(sec)

c = 液體相의 濃度(mg/l)

c_s = 粒子表面近處에서 液體相의 濃度(mg/l)

k_f = 物質傳達係數(cm/sec)

D_p = 分散係數(cm²/sec)

v_i = interstitial fluid velocity (cm/sec)

R = 粒子半徑(cm)

ϵ = 固定層의 空隙率

ρ = 活性炭의 겉보기 密度(g/cm³)

앞에서 提示한 식의 無次元화를 위하여 다음과 같이 變數를 無次元化하고 無次元常數를 定義한다.

$$\bar{r} = r/R \quad (11)$$

$$\bar{q} = q/q_0 \quad (12)$$

$$\bar{c} = c/c_0 \quad (13)$$

$$\bar{t} = t/\tau \cdot D_s \quad (14)$$

$$\bar{z} = z/L \quad (15)$$

$$\bar{q}_s = q_s/q_0 \quad (16)$$

$$D_s = \frac{q_0 \rho (1 - \epsilon)}{c_0 \epsilon}, \text{ solute distribution number} \quad (17)$$

$$N_d = \frac{D_s D_s \tau}{R^2}, \text{ surface diffusion modulus} \quad (18)$$

$$P_s = \frac{v_i L}{D_p}, \text{ Peclet number} \quad (19)$$

$$Sh = \frac{k_f R}{D_s D_s} \frac{1 - \epsilon}{\epsilon}, \text{ modified Sherwood number} \quad (20)$$

위의 定義에서

c_0 = 流入水의 溶質濃度(mg/l)

q_0 = c_0 에 對應하는 平衡吸着量(mg/g)

τ = column 滯留時間(sec)

따라서 앞에서 定義한 物質收支式은 다음과 같이 無次元式으로 變形된다.

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{t}} = N_d \frac{1}{\bar{r}^2} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r}^2 \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} \right) \quad (21)$$

$$-\frac{1}{P_s} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial \bar{z}^2} + \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{z}} + \frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{t}} + \frac{1}{D_s} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{t}} = 0 \quad (22)$$

$$\bar{q}_s = \bar{c}_s \quad (23)$$

위 식의 初期條件과 境界條件은 다음과 같다.

$$\bar{q}(\bar{r}, \bar{z}) = 0, \quad \bar{t} = 0 \quad (24)$$

$$\bar{c}(\bar{z}) = 0, \quad \bar{t} = 0 \quad (25)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} = 0, \quad \bar{r} = 0 \quad (26)$$

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial \bar{r}} = Sh(\bar{c} - \bar{c}_s), \quad \bar{r} = 1 \quad (27)$$

$$\bar{c} = 1 + \frac{1}{P_s} \frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{z}}, \quad \bar{z} = 0 \quad (28)$$

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial \bar{z}} = 0, \quad \bar{z} = 1 \quad (29)$$

Column 內의 흐름상태를 plug flow 라 假定하고 앞에서 提示한 식을 implicit backward finite difference method (IBFDM)를 使用하여 解를 구했다. Column 의 길이를 限界值 以下로 줄이면 breakthrough curve 는 통상적인 S 形 curve 로부터 벗어나서 初期에도 溶質의 流出이 發生하게 된다. 몇 개의 k_f 와 D_s 에 대하여 sensitivity analysis 를 수행한 結果 micro-column 은 긴 column 에 비하여 k_f 와 D_s 에 대해 민감한 變化를 보였으며 初期流出濃度는 D_s 에 거의 무관한 반면 k_f 에 따라 큰폭으로 變化하였다.⁽¹⁴⁾ 따라서 初期流出濃度로부터 k_f 를 구한 후 breakthrough curve 結果值와 부합되는 D_s 를 回歸分析法에 의해 決定하였다.

Micro-column 에 의한 吸着實驗에 使用된 活性炭과 column 에 관한 各種資料가 表 4 에 表示되어 있다. 이와 같은 入力資料를 使用하여 模倣型的 simulation 을 遂行하고 實測值와 가장 부

表 4. Experimental conditions of the micro-column studies

Mesh size	8×12	12×16	16×20	20×30
Column length(cm)	3.85	3.00	2.95	2.65
Carbon packed(g)	10.7270	8.3937	8.3918	7.2509
Porosity of bed	0.4665	0.4496	0.4130	0.4167
Interstitial fluid velocity(cm/sec)	0.7738	0.8028	0.8740	0.8662
Retention time (sec)	4.9754	3.7369	3.3753	3.0593
Conc. of influent(mg/l)	0.292	0.305	0.306	0.285

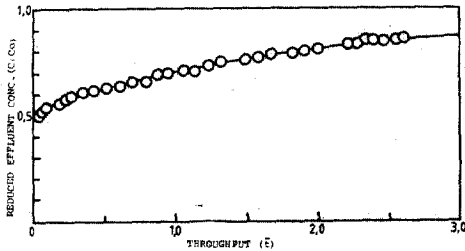


그림 9. Micro-column breakthrough curve (8×12 mesh)

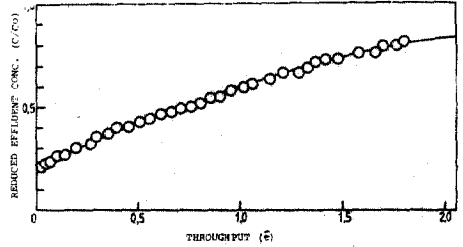


그림 12. Micro-column breakthrough curve (20×30 mesh)

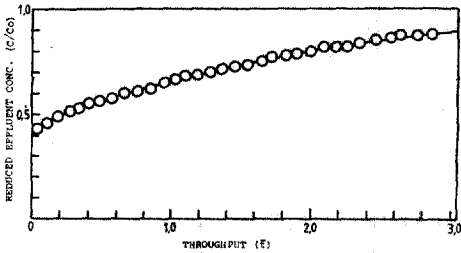


그림 10. Micro-column breakthrough curve (12×16 mesh)

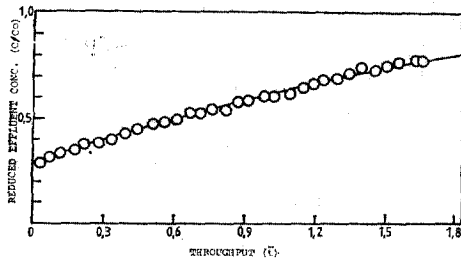


그림 11. Micro-column breakthrough curve (16×20 mesh)

합되는 결과를 粒徑別로 그림 9에서 그림 12까지에 表示하였다. 實測値는 대체로 模型의 出力値와 一致하였으며 이와 같은 結果를 얻기 위해 使用된 k_f 와 D_r 가 表 5에 要約되어 있다.

粒徑의 增加에 따라 k_f 와 D_r 는 微細하게 減

表 5. K_f and D_r from the micro-column studies

Mesh size	8×12	12×16	16×20	20×30
K_f (cm/sec)	4.3×10^{-3}	4.5×10^{-3}	4.6×10^{-3}	4.6×10^{-3}
D_r (cm ² /sec)	6.5×10^{-8}	6.8×10^{-8}	7.1×10^{-8}	7.0×10^{-8}

少하는 結果를 얻었다. 物質傳達係數(k_f)의 미세한 減少는 活性炭 粒徑의 增加에 따른 pore volume의 增加로 인한 interstitial fluid velocity의 減少에 의해 얻어지는 結果로 思料된다. 粒內表面擴散係數는 活性炭 內部的 空隙半徑과 溶質分子의 크기에 의해 增減이 가능한 것으로 생각된다. 즉 空隙半徑이 작고 溶質分子가 클 경우 D_r 는 작아지고 반면에 空隙半徑이 크고 溶質分子가 작을 경우 D_r 는 相對的으로 커지게 된다. 粒徑의 增加에 따라 平均空隙半徑이 增加하여 D_r 의 增加가 豫想되었으나 實驗結果는 粒徑의 變化와 D_r 值는 거의 무관하게 나타났다. 이는 CHCl_3 의 molecular size가 空隙의 半徑에 비해 워낙 작기 때문에 空隙半徑의 增減에 따라 別로 影響을 받지 않는 것으로 생각할 수 있다. 또한 D_r 의 變化에 따른 sensitivity analysis에서 10%以內의 小幅的인 變化에서는 結果值가

거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다⁽¹⁴⁾. 그러나 용질의 molecular size가 큰 경우에는 이러한 효과가擴大되어 나타날 것으로 思料된다.

전체적으로 볼 때 粒徑의 變化에 따른 k_f 와 D 의 變化는 無視할 수 있고 處理效率의 差異는 주로 比表面積과 空隙半徑의 分布의 差異에서 오는 吸着能力의 大小에 의해 決定되는 것으로 생각된다. 실제로 K_F 와 $\frac{1}{n}$ 을 變化시키며 수행한 sensitivity analysis의 結果値는 D 의 增減에 따른 結果에 비해 크게 나타났다⁽¹⁴⁾.

5. 結 論

活性炭 粒徑의 變化가 trihalomethane의 吸着效果에 미치는 影響을 研究한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 粒徑의 增加에 따라 比表面積이 減少하였으며 平均空隙半徑은 현저하게 增加하였다. 그리고 粒徑이 큰 活性炭의 경우 여러 가지 크기의 空隙이 폭넓게 分布하였다. 즉 큰 粒子의 경우 比較的 큰 口徑의 空隙이 많이 生成되고 작은 粒子의 경우 比較的 작은 口徑의 空隙이 많이 生成되었다.

(2) THM의 吸着은 Freundlich式에 의해 적절히 表現될 수 있으며 粒徑의 增加에 따라 K_F 와 $\frac{1}{n}$ 의 減少가 뚜렷하게 나타났다. 粒徑에 따른 吸着能力의 差異는 높은 平衡濃度에서 더욱크게 나타났으며 낮은 濃度에서는 큰 差異가 없어 粒徑의 選擇이 큰 問題가 되지 않음을 알 수있다.

(3) Micro-column의 運轉과 模型의 simulation을 통해 粒徑에 따른 k_f 와 D 의 變化를 살펴 보았으나 實驗範圍內에서 k_f 와 D 의 變化는 거의 없는 것으로 나타났다. 그러나 粒徑에 따른 breakthrough curve의 差異는 뚜렷하게 나타났으며 이는 주로 等溫吸着式으로 表現되는 吸着能力의 差異에 起因하는 것으로 判斷된다.

參 考 文 獻

1. Young, J.C. and Singer, P.S. "Chloroform Formation in Public Water Supplies: A Case Study" *Jour. Amer. Water Works Asso.*, Vol. 71, pp. 87~95(1979).
2. Blank, C.A., "Trihalomethane Reduction in Operating Water Treatment Plants", *Jour. Amer.*

Water Works Asso., Vol. 71, pp.525~528 (1979).

3. Rook, J.J., "Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters", *Water Treatment and Examination*, Vol. 23, pp.234~242 (1974).
4. Rook, J.J., "Haloforms in Drinking Water", *Jour. Amer. Water Works Asso.*, Vol. 68, pp. 168~172(1976).
5. Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., and Kromer, R. C., "The Occurrence of Organohalides in Finished Drinking Waters", *Jour. Amer. Water Works Asso.*, Vol. 66, pp.703~705(1974).
6. Weber, W.J.Jr., "Physicochemical Processes for Water Quality Control: Ch. 5", New York, Wiley Interscience (1972).
7. 湯淺晶, 舟保憲仁 "活性炭吸着プロセス의 動力學 (II)", 日本水道協會雜誌, 第520號, pp.14~32 (1978).
8. 鄭泰鶴, 鄭載澈, "活性炭을 이용한 Trihalomethane의 除去에 관한 研究", 大韓土木學會論文集, 第3卷, pp.73~79(1983).
9. Weber, W.J.Jr. and Liu, K.T., "Determination of Mass Transport Parameters for Fixed-Bed Adsorbers", *Chem. Eng. Commun.*, Vol. 6, pp. 49~60(1980).
10. Weber, W.J.Jr. and Liu, K.T., "Characterization of Mass Transfer Parameters for Adsorber Modeling and Design", *Jour. Water Poll. Control Fed.*, Vol. 53, pp.1541~1550(1981).
11. Weber, W.J.Jr., Pirbazari, M., Herbert, M., and Thompson, R., "Effectiveness of Activated Carbon for Removal of Volatile Halogenated Hydrocarbons from Drinking Water", *Viruses and Trace Contaminants in Water and Wastewater*, pp.125~141, Ann Arbor Science (1977).
12. McGuire, M.J. and Suffet, I.H., "Absorption of Organics from Domestic Water Supplies", *Jour. Amer. Water Works Asso.*, Vol. 70, pp.621~636(1978).
13. 舟保憲仁外, "活性炭吸着プロセス의 動力學 (I)", 日本水道協會雜誌, 第496號, pp.8~26(1976).
14. 崔相日, "活性炭 粒徑에 따른 Trihalomethane 吸着에 관한 研究", 工學碩士學位論文, 서울大學校 大學院, pp.1~53(1983).

(接受: 1984. 1. 31)