

생물활성탄의 여재선정을 위한 유기물의 흡착 및 생물분해 특성에 관한 연구

우 달 식
건국대학교 산업기술연구원

A Study on the Characteristics of Adsorption and Biodegradation of Organic Matter for the Media Selection in Biological Activated Carbon

Dal-Sik Woo

The Academy of Applied Science and Technology, Kon-Kuk University

Abstract

This study was performed to select media for the development of biological activated carbon process. Using activated carbon made by Norit, Calgon, Samchully Co., removal efficiency of humic acid by the isothermal adsorption test and biodegradation of organic matters by microbes attached to BAC and observation and counting of microbes attached to BAC were examined.

The removal efficiency of humic acid with dose of activated carbon was influenced by initial concentration. Compared with other activated carbon, Norit was found to be most effective in view of adsorption capacity, biodegradation of organic matter, and attachment characteristics of microorganism. In conclusion, Norit which has high adsorption capacity and good biodegradation of organic matter was recommended for selecting media in BAC process.

I. 서 론

활성탄을 여재로 하는 생물활성탄(Biological Activated Carbon, BAC) 처리법은 활성탄 표면에 부착된 미생물, 특히 세균이 수중 유기물을 분해하는 “생물막 효과”와 그 미생물이 활성탄에 흡착된 유기물을 분해하는 “생물 재생효과” 및 활성탄의 미세공 내에 유기물을 포착(捕捉)하는 “흡착효과”가 있다.¹⁾ 생물활성탄 처리방식은 유럽, 특히

독일을 중심으로 이전부터 이용되어 오던 기술이지만, 음용수중에 THMs(Trihalomethanes) 문제가 발생된 1970년 초반 이후 각국에서 급속히 주목받기 시작하였다.^{2,3)}

Humic acid는 하천수나 호소수 중에 광범위하게 존재하는 자연유래의 부식물질이며 조성미지의 다성분의 고분자유기물군의 총칭으로서 소독과정에서 THMs 등의 유기염소화합물의 전구물질로 작용한다. 휴믹물질이 함유되어 있는 용존유기물

질은 기존의 정수처리과정에서 제대로 제거되지 않고 있다.^{4,5,6)} 활성탄은 humic acid를 제거할 수 있는 흡착제이지만 각종 유기화합물에 대한 흡착 성능에는 그 특성에 따라 다양한 차이가 있으므로 목적에 대응하는 적절한 활성탄의 선정이 필요하다. 그 동안 활성탄의 흡착성능을 비교평가하기 위한 지표로서는 정수장에서의 활성탄 사용이 폐놀 및 계면활성제를 제거하는 것이 주였던 때에 정해진 폐놀가와 ABS가 등이 있으나, 이들 방법으로 각종 미량 유기물에 대한 흡착성능을 평가하는 것은 쉽지 않다.⁴⁾

따라서 본 연구는 3종의 활성탄을 이용하여 등온흡착실험에 의한 humic acid의 제거특성을 검토하고, 영동대교 상류지점의 한강원수를 생물활성탄 반응조에 통과하여 자연적으로 형성된 생물활성탄에 부착된 미생물에 의한 용존산소 소비량을 측정하여 유기물 분해특성을 고찰하고, 부착세균의 관찰과 계수를 행하므로써 최적의 생물활성탄 여재를 선정하고자 연구를 수행하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치 및 충전여재

본 연구에서 사용된 생물활성탄 반응조는 Fig. 1.과 같이 내경 29mm, 높이 250mm의 원통형 아크릴 관으로 3개를 제작하였다.

충전여재는 3종의 입상활성탄, 즉 Norit사의 이탄계 정형 입상활성탄인 Row 0.8 supra, Calgon사

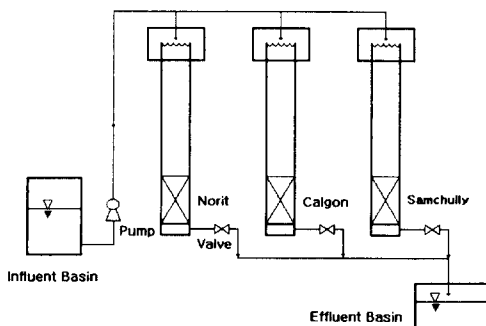


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale BAC reactor.

Table 1. GAC characteristics

Property	Norit	Calgon	Samchully
Iodine adsorption(mg/g)	1,100	1,000	1,000
Surface area(m ² /g)	1,200	1,050 ~ 1,200	950
Total pore volume(mL/g)	1.0	0.85 ~ 0.95	0.6 ~ 0.8
Mean particle diameter(mm)	0.5 ~ 0.7	0.9 ~ 1.1	0.80 ~ 1.05

의 Filtrasorb 400 및 삼천리사의 석탄계 무정형 입상활성탄인 SLC-100을 사용하였다. 그들 각각의 제원은 Table 1.과 같다.

각 반응조는 하부로 부터 100mm씩 활성탄을 충전하였다. 대상원수는 한강수계인 영동대교 상류지점에서 채수하였다. 실험기간중 한강수의 pH는 7.15~8.73(평균 7.93), DO는 4.4~8.3 mg/L(평균 6.8mg/L), DOC는 1.8~11.8 mg/L(평균 5.16 mg/L), UV₂₅₄는 0.101 ~ 0.14 cm⁻¹(평균 0.12 cm⁻¹)이었다. 한강수는 정량주입펌프(Master flex pump model 7518-00)를 이용하여 하향류로 주입하였다. 접촉시간은 원수유입량을 조절하여 반응조 모두 30분으로 하였다.

2. 실험방법

본 연구는 3종의 입상활성탄을 대상으로 humic acid의 흡착특성, 생물활성탄(BAC)에 부착된 세균의 용존산소 소모량에 의한 유기물 분해특성, 부착세균의 관찰 및 계수를 행함으로써 생물활성탄의 여재를 선정하고자 하였다.

2.1. Humic acid의 회분식흡착실험

실험에 이용된 humic acid는 Aldrich Chemical Company의 humic acid(sodium salt) 1.0g에 0.1M NaOH를 조금씩 가하여 용해한 다음, RO(Reverse Osmosis) 여과막을 통과한 2차 증류수 100mL로 희석한 후 1L가 되게 하여 1,000mg/L의 표준용액으로 제조하였다.^{4,7)}

충전여재로 이용된 3종의 입상활성탄인 Norit, Calgon, 삼천리사 제품은 증류수로 충분히 세척하

고 세공내의 미세 활성탄을 제거하였다. 이것을 105℃로 하루 건조시킨 후 325mesh 이하 입도로 분쇄하여 desiccator내에 보관·사용하였다.

회분식 흡착실험은 삼각플라스크에 humic acid 1000 mg/L의 표준용액을 희석하여 각각 5, 10 mg/L로 한 후 100 mL씩을 삼각플라스크에 넣었다. 분쇄한 활성탄 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1000 mg을 각각의 삼각플라스크에 첨가하고 마개를 한 후 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도에서 150 rpm으로 진탕·교반하였다. 예비실험 결과 4~7일 후 흡착평형에 달한 것을 확인하였다. 따라서 7일 경과 후 활성탄을 0.45 μm 의 여지로 여과하여 분말활성탄을 분리하고 여액의 DOC, UV₂₅₄흡광도를 측정하였다. DOC분석은 연소적외선(Combustion/non-dispersive infrared gas analysis)방법에 기초한 TOC analyzer(SHIMADZU Model TOC-5000)로 측정하였다. UV₂₅₄ 흡광도는 시료를 0.45 μm PVDF여지로 여과한 후 UV/VIS Spectrophotometer(SHIMADZU UV-1601)를 이용하여 파장 254nm에서 측정하였다.

2.2. 용존산소에 의한 유기물 분해특성

한강수를 대상원수로 생물활성탄(BAC) 반응조에 통수를 시작한지 10, 20, 80일째에 반응조 상부에서 각각 0.2g(습중량)의 활성탄을 채취하여 BOD병에 넣고 무기염류가 포함된 BOD희석수 300mL을 가한 후 glucose, humic acid, LAS를 각각 25mg/L 첨가하였다. 유기물이 첨가되지 않은 blank를 포함한 각 BOD병은 밀봉하여 incubator에 넣고 10, 20일째는 20℃, 80일째는 25℃에서 배양하여 2주동안 활성탄에 부착된 미생물에 의한 산소소비량을 측정하였으며, 80일째의 경우 배양 5일째 DOC를 측정하여 유기물의 제거능을 고찰하였다.

2.3. 활성탄 부착세균의 관찰 및 계수

반응조내 생물활성탄에 부착된 미생물의 형태는 주사전자현미경(SEM, Akasi model alpha-25A)으로 관찰하였다. 사진촬영을 위한 활성탄 시료의 전처리에는 반응조내의 활성탄을 적당하게(0.1g 정도) 채취하여 5%(W/V) Glutaraldehyde in phosphate buffer용액에 잠기게 하여 냉장고에

4시간정도 저장하였다가 Phosphate buffer로 5~10분 정도 2~3회 세척하고, 1% Osmium tetroxide용액에 활성탄을 침적시켜 30분 가량 방치하였다. Ethyl alcohol(50, 60, 70, 90, 100%)로 각각 약 10분씩 세척하고, 데시케이터에서 건조시킨 후 백금 coating을 하였다. 부착세균의 계수는 실험개시 80일째, 각 반응조의 상부에서 1.0g(습중량)의 생물막부착 활성탄을 채취하여 멸균시킨 50ml vial에 넣고, 이것에 BOD 희석수 50mL를 첨가하였다. 초음파처리장치(sonics & Materials Inc., model VCX 400, 전력 40W)에 의해 2분간 처리(sonication)한 후 부착세균을 분리하였다. 분리된 현탁용액을 희석하여 R2A배지에 도말하고 20℃, 7일간 배양하여 종속영양세균수(HPC)를 산정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Humic acid의 회분식 흡착특성

Humic acid 표준용액을 2차 증류수로 희석하여 5, 10mg/L인 2종류의 흡착실험용 원수를 조제하였다. Humic acid 5, 10mg/L는 DOC로 4.4, 7.52 mg/L이었고, UV₂₅₄로 0.192, 0.303cm⁻¹이었다.

활성탄 첨가량의 증가에 따라 DOC와 UV₂₅₄의 제거곡선은 Fig. 2, 3.과 같다.

활성탄 첨가량을 1g/L 이상으로 증가시켜도 항상 0.3~0.4mg/L의 DOC와 0.04~0.05 cm⁻¹의 UV₂₅₄가 잔류하였다. 이는 비흡착성의 DOC와 UV₂₅₄가 원수의 조제에 이용된 2차 증류수에서도 같은 정도의 수치를 나타내었으므로 2차 증류수 중에 존재한 유기물에 기인하였다고 생각된다.

Humic acid 10 mg/L는 Norit사의 활성탄에 의해 DOC가 약 40%, UV₂₅₄가 약 25% 정도까지 제거되었으나, humic acid가 5mg/L로 저농도시에는 제거율이 약 2배정도 낮아졌다. 일정한 제거율에 도달하기 위해 필요한 활성탄 첨가량은 humic acid 초기농도가 높으면 DOC나 UV₂₅₄가 모두 증가하는 양상을 보였다. 이와 같이 초기농도에 의해 제거율은 차이가 있었지만 그 제거양상은 매우 비슷하였다. 3종의 활성탄 중 Norit 활성탄이 다른

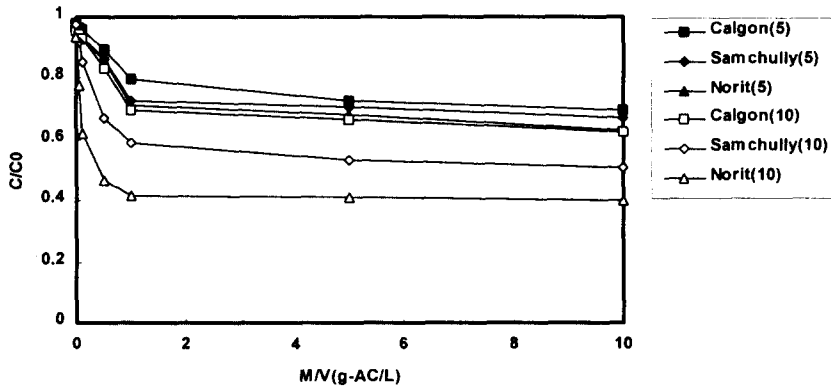


Fig. 2. DOC removal efficiency with the isothermal adsorption test.

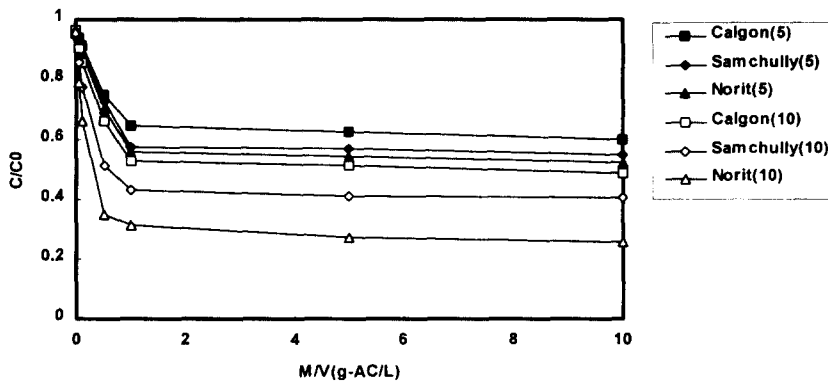


Fig. 3. UV₂₅₄ removal efficiency with the isothermal adsorption test.

두종의 활성탄에 비해 흡착능이 다소 좋았다.

2. 활성탄 부착 미생물에 의한 산소소비량

생물활성탄 반응조 내에 부착된 미생물은 고농도로 존재하지는 않지만 유기물의 분해활성을 증가시킨다.^{8,9)} 본 연구에서는 활성탄 부착미생물에 의한 용존산소 소모량을 평가하여 유기물의 분해 특성을 고찰해 보았다.

생물활성탄 반응조를 운전한지 초기단계인 10, 20일, 운전 말기인 80일째에 반응조의 상부에서 채취한 3종의 활성탄에 부착된 미생물을 유기물이 첨가되지 않은 blank, 이분해물질인 glucose, 난분해물질인 LAS, humic acid 각각 25mg/L가 투입된

각각의 BOD병에 접종시킨 후 10, 20일째는 25℃, 80일째는 20℃에서 배양하여 2주간 용존산소량을 측정하여 그 변화를 Fig. 4~6에 나타내었다.

실험 10일째의 경우, 유기물을 첨가하지 않은 BOD병(blank)에서의 변화는 거의 없었으며 이분해성 유기물질인 glucose를 첨가한 BOD병에서는 3종의 활성탄 모두 1일째에 급격한 산소소비가 일어났다. 이 기간은 미생물에 의해 glucose의 활발한 분해작용이 일어나고 있는 것을 알 수 있었다. 난분해 유기물인 LAS를 첨가한 BOD병에서는 Norit, Calgon사 활성탄의 경우 6일째까지는 산소 소비량이 거의 없었으나 7일 이후 산소소비가 이루어졌으며, 삼천리사 활성탄의 경우는 1일 이후

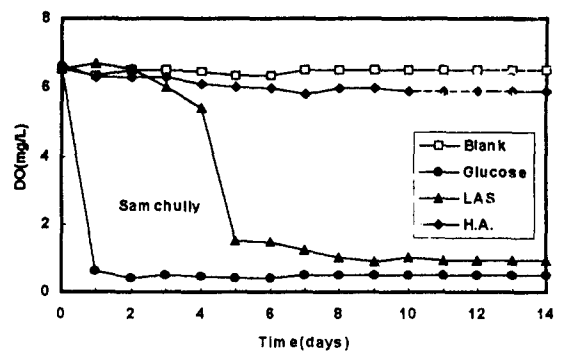
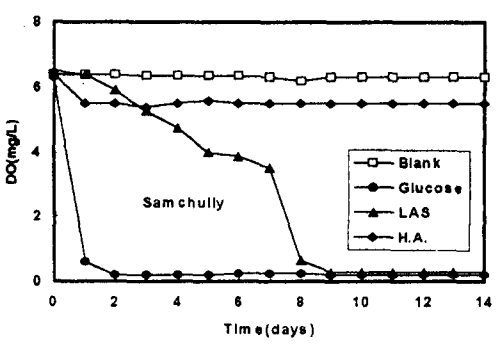
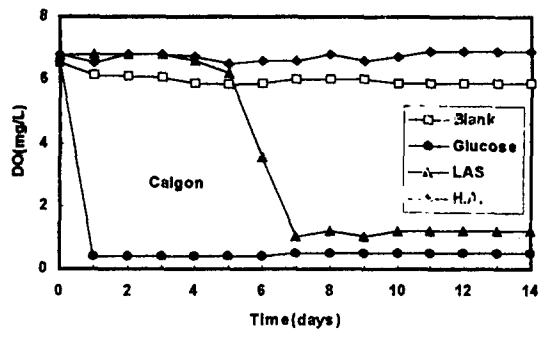
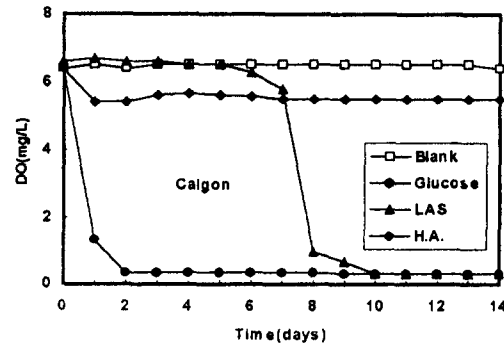
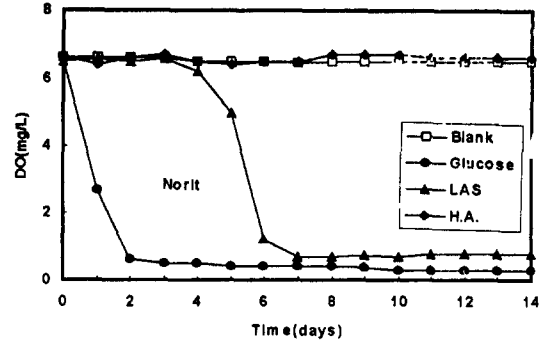
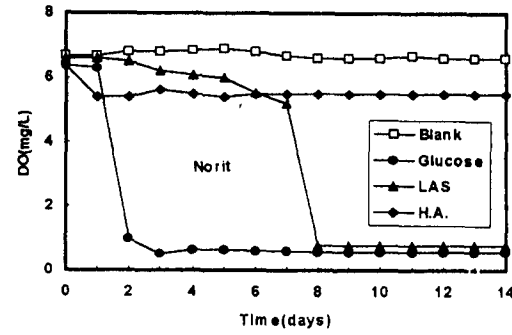


Fig. 4. Variation of DO concentration in biological activated carbon after 10days.

Fig. 5. Variation of DO concentration in biological activated carbon after 20days.

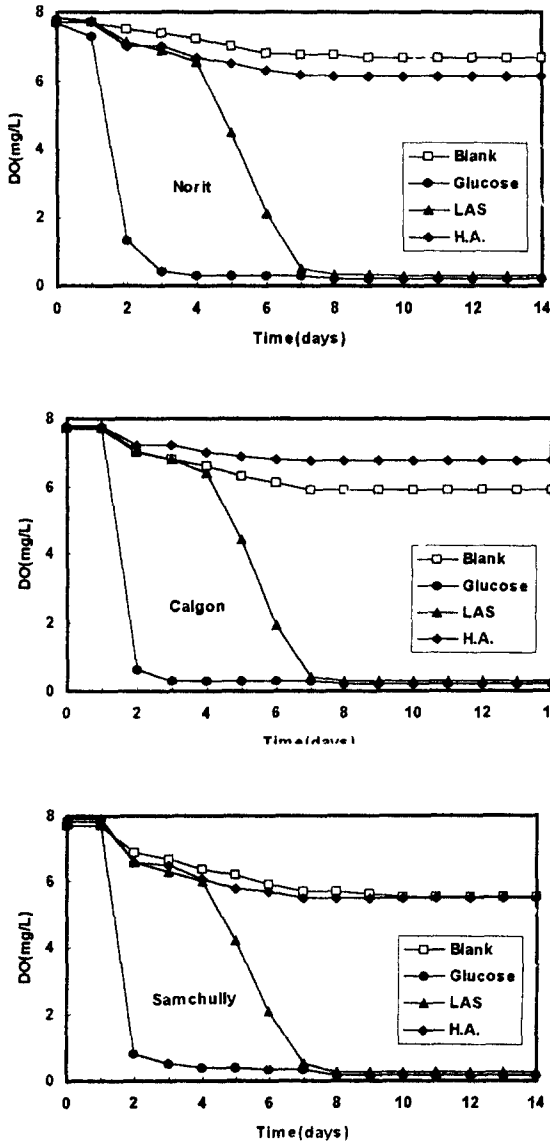


Fig. 6. Variation of DO concentration in biological activated carbon after 80days.

서서히 분해가 이루어졌다. 난분해 물질인 humic acid를 첨가한 BOD병에서는 3종의 활성탄 모두 약 1.5mg/L의 산소소비가 이루어 졌다.

실험 20일째의 경우, blank에서도 Norit 및 Calgon사 제품의 활성탄에서는 약간의 산소소비가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. Glucose를 첨가한 BOD병에서는 10일째 실험의 경우와 마찬

가지로 1일 이후 급격한 산소소비가 이루어졌다. LAS을 첨가한 경우 배양 4일째 이후에 급격한 산소소비가 이루어 졌으나, Norit 및 삼천리사 활성탄은 5일째, Calgon사 활성탄은 6일째에 산소소비량이 크게 증가하였다. Humic acid를 첨가한 BOD병에는 산소소비가 거의 일어나지 않았으나, 삼천리사의 활성탄만이 약간 소비되었다.

실험 80일째의 경우에는 삼천리사의 활성탄에서 Blank시료가 서서히 산소소비가 이루어지는 특이한 현상이 관찰되었으나, 나머지 glucose, LAS, humic acid는 3종의 활성탄이 비슷한 산소소비형태를 나타내었다.

한편 실험 80일째 용존산소량의 감소를 측정하는 BOD병 중 배양 5일째의 DOC를 측정하여 각 활성탄의 유기물 제거능을 평가하였다. 그 결과는 Fig. 7과 같다.

Norit사 활성탄을 첨가한 BOD병에서 glucose, LAS, humic acid의 제거율은 각각 74, 86, 31%이었으며, Calgon사 활성탄의 경우 72, 80, 27%, 삼천리사의 경우 71, 82, 26%이었다. LAS 제거율이 높은 것은 생물분해 뿐만 아니라 활성탄의 흡착작용이 크게 기여한 것이며, humic acid는 상기 용존산소소비량의 결과에서 나타난 바와 같이 생분해는 거의 일어나지 않으므로 흡착에 의해 약 30%정도 제거된 것으로 생각된다. 이는 우¹⁰의 연구에서 humic acid에 대한 5일간의 생물분해도실험 후 20.1% 분해되어 humic acid는 미생물에 의한 분해를 거의 기대할 수 없었던 결과와 유사하였다.

이상의 결과로부터 각 유기물질에 따른 분해특성을 정리하면, 이분해성 유기물질인 글루코스의

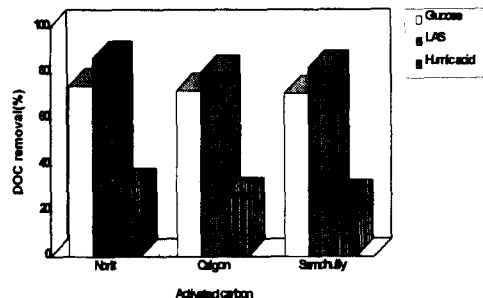


Fig. 7. DOC removal efficiency.

경우 3종의 활성탄 모두에서 미생물에 의한 산소 소비가 시료 채취 1, 2일 사이에 거의 이루어져 생분해가 효과적이었다. 기존정수공정에서 제거가 잘 되지 않는 LAS의 경우는 4~7일 사이에 분해가 이루어 졌으며 흡착에 의한 영향도 매우 컸으나, humic acid는 실험기간동안 약간의 산소소비만이 이루어져 미생물에 의한 분해현상은 일어나기 거의 힘들었으며, 흡착에 의해 다소 제거되는 것을 확인할 수 있었다. 활성탄 종류에 따른 유기물의 분해특성은 Norit사의 활성탄이 다소 우수하였으나 그다지 큰 차이는 보이지 않았다.

3. 부착세균의 관찰 및 계수

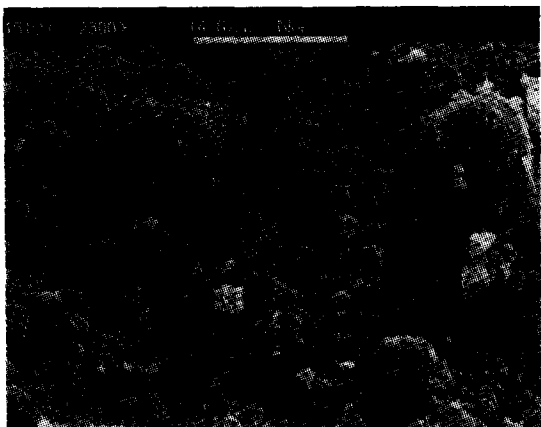
본 실험은 활성탄 표면에 부착되어 있는 미생물을 관찰하기 위해 미생물이 부착되어 있지 않은 3종의 활성탄 표면과 미생물이 부착된 활성탄을 전자현미경으로 촬영하였으며, 그 결과는 Fig. 8~10.과 같다.

Norit사(Fig. 8(a))의 활성탄은 Calgon사(Fig. 9(a))와 삼천리사(Fig. 10(a))의 활성탄에 비해 표면에 넓은 macropore와 작은 micropore가 불규칙하게 잘 발달되어 있었고, 비표면적이 넓어 미생물 부착에 용이한 표면을 보유하고 있음이 확인되었다. Calgon사의 활성탄은 macropore와 micropore가 비교적 고루 발달되어 있었다. 삼천리사의 활성탄은 macropore가 주로 발달되어 있어 미생

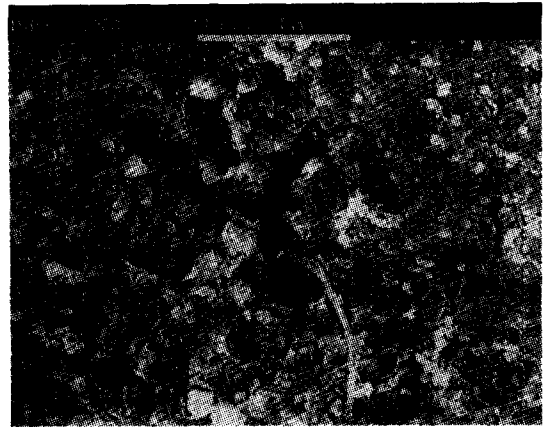
물의 서식에는 비교적 불리한 표면을 가지고 있음을 볼 수 있었다.

실험 70일째에 반응조 상부에서 미생물이 부착되어 있는 활성탄을 채취하여 전자현미경으로 관찰한 결과에 의하면 Norit사의 활성탄 표면은 sphere형, rod형, stalk형의 미생물이 서로 얽혀 고르게 부착되어 있었으며, macropore 내부로 stalk 형태의 미생물이 고착된 것을 볼 수 있었다. Calgon사의 활성탄은 표면에 부분적으로 다양한 형태의 미생물이 부착되어 있었다. 삼천리사의 활성탄은 부분적으로 macropore 내부가 비어 있어 흡착 및 미생물 부착이 진행되어 있지 않은 부분을 볼 수 있었다. 이를 확인하기 위해서 실험 80일째에 각 반응조의 상부에서 활성탄을 꺼내어 초음파처리장치에 의해 부착세균을 분리하여 세균수를 측정하였다. Norit, Calgon, 삼천리사의 활성탄에 부착된 세균수는 각각 3.5×10^7 , 6.5×10^6 , 1.8×10^7 CFU/g(습중량)이었다. 전자현미경으로 관찰하여 얻은 결과와 마찬가지로 Norit사의 활성탄에 가장 많은 미생물이 부착되어 있었다.

결론적으로 Norit사의 이탄계 정형입상활성탄은 다른 2종의 활성탄에 비해 흡착능이 우수하고, 미생물부착에 용이한 표면특징을 가지고 있으며, 부착세균수가 다소 많이 부착되어 있어 미생물에 의한 유기물질의 분해가 유리함을 확인할 수 있어 생물활성탄공정의 여재로 선정하였다.

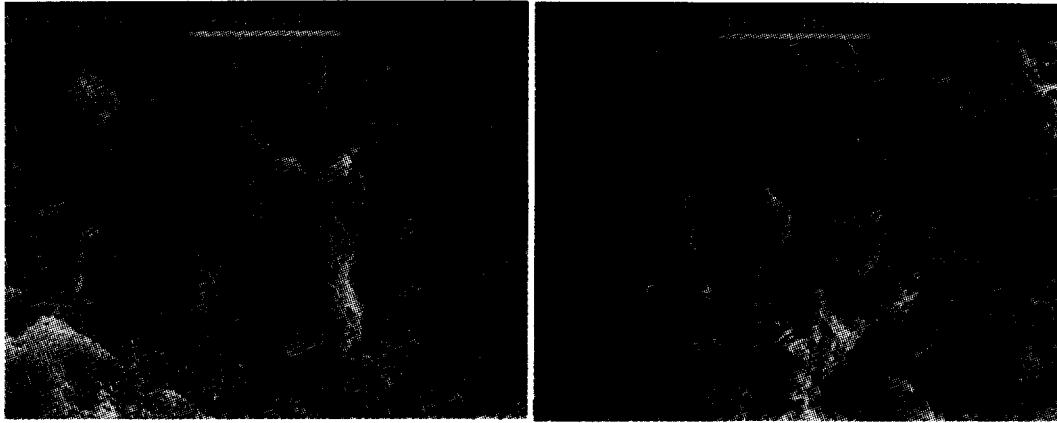


(a) surface of activated carbon (bar=14.6 μm)



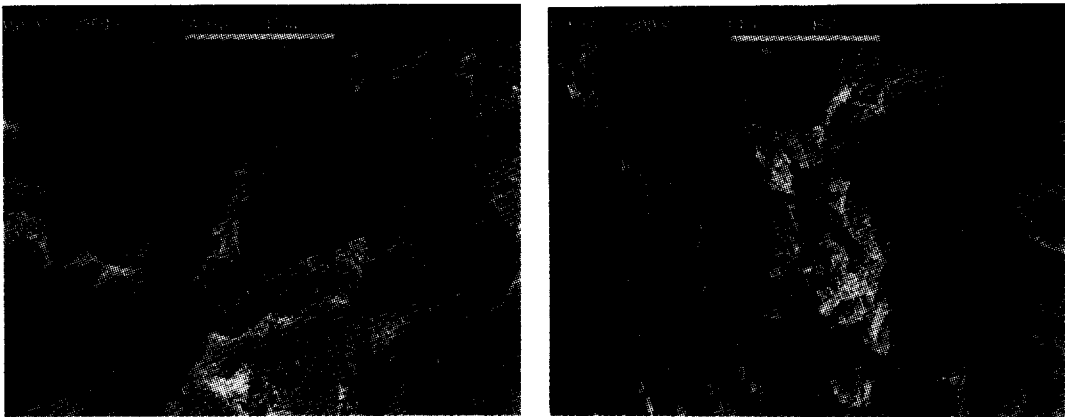
(b) microbes attached to activated carbon (bar=14.6 μm)

Fig. 8. Scanning electron micrograph of (a) free and (b) biological activated carbons(Norit Co.).



(a) surface of activated carbon (bar=14.6 μ m) (b) microbes attached to activated carbon (bar=14.6 μ m)

Fig. 9. Scanning electron micrograph of (a) free and (b) biological activated carbons(Calgon Co.).



(a) surface of activated carbon (bar=14.6 μ m) (b) microbes attached to activated carbon (bar=14.6 μ m)

Fig. 10. Scanning electron micrograph of (a) free and (b) biological activated carbons(Samchully Co.).

IV. 결 론

본 연구는 생물활성탄 공정의 개발을 위한 여재선정을 목적으로 수행하였다. 3종의 활성탄, 즉 Norit, Calgon, 삼천리사의 등온흡착실험에 의한 humic acid의 제거특성과 영동대교 상류지점의 한강원수를 생물활성탄 반응조에 통수하여 생성된 미생물에 의한 유기물의 분해특성 및 활성탄에 부착된 미생물의 관찰 및 계수를 행하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 활성탄 첨가량에 따른 humic acid의 제거율은 초기농도에 따라 영향을 받았으며, 3종의 활성탄중 Norit사의 활성탄이 다른 두종의 활성탄에 비해 흡착능이 다소 좋았다.
2. 활성탄에 부착된 미생물에 의한 각 유기물질의 분해특성 결과, glucose는 3종의 활성탄 모두에서 시료 채취 1, 2일 사이에 생분해가 거의 이루어졌으며, LAS의 경우는 4~7일 사이에 분해가 이루어 졌으며 흡착에 의한 영향도 매우 컸으나, humic acid는 실험기간동안 약간의 산

- 소소비만이 이루어져 미생물에 의한 분해현상은 일어나기 거의 힘들었다. 활성탄 종류에 따른 유기물의 분해특성은 Norit사의 활성탄이 다소 우수하였으나 그다지 큰 차이는 보이지 않았다.
3. Norit사의 이탄계 정형입상활성탄은 다른 2종의 활성탄에 비해 미생물부착에 용이한 표면특징을 가지고 있었고, 활성탄 표면의 부착세균수가 다소 많아 미생물분해가 유리함을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 芳倉太郎, 西尾孝之, 北野雅昭 : 生物活性炭付着細菌による河川水中の有機物分解, 用水と廢水, 39(2), 19-26, 1997.
2. Bouwer, E. J. and Crowe, P. B. : Biological Processes in Drinking Water Treatment, *J. AWWA*, 80(9) 82-93, 1988.
3. Carlson, K. H. : Optimization of the Ozone and Biofiltration Processes for Multiple Drinking Water Treatment Objectives, Ph. D. Dissertation, Univ. of Boulder, Colorado, 1996.
4. 湯淺晶 : フミンの活性炭吸着等温線に關する, 日本水道協會紙, 62(7), 38-46, 1993.
5. Stevenson, F. J. : Humus Chemistry : Genesis, Composition, Reactions, John Wiley and Sons, New York, 1982.
6. Thurman, E. M. : Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Jnnk Publishers, Dordrecht, 1985.
7. 谷口光臣, 藤好絃一郎, 服部和夫, 堀眞佐司, 湯淺晶, 中野重和 : 大阪府における高度淨水處理用粒狀活性炭の仕様に關する調査, 日本水道協會紙, 65(11), 33-46, 1996.
8. 西嶋涉, 東條光峰, 岡田光正, 村上昭彦 : 生物活性炭による低濃度有機化合物の分解除去, 水環境學會誌, 15(10), 683-689, 1992.
9. 西嶋涉, 岡田光正 : 生物活性炭における付着細菌の役割, 用水と廢水, 35(8), 37-45, 1993.
10. 우달식, 남상호 : 기존 정수처리방법으로 제거가 어려운 유기물에 대한 실험적연구, 한국환경위생학회지, 21(4), 17-23, 1995.