

이·취미물질(IBMP, IPMP)의 흡착제거

김은호 · 손희정 · 김영웅*

동아대학교 환경공학과 · 부산수질검사소*

Adsorption Removal of Odor Compounds(IBMP, IPMP)

Eun-Ho Kim · Hee-Jeong Son · Young-Ung Kim*

Department of environmental Engineering, Dong-A University · Pusan Water Quality Institute*

Abstract

The purpose of this study was carried out to estimate removal possibility of IBMP and IPMP causing odor in raw water. As a result of Freundlich isotherm, IBMP was superior to IPMP in adsorptive capacity. Adsorptive capacities of activated carbon were found to be in order of Lignite, Coconut shell, and Charcoal. these were well fitted with Freundlich isotherm.

According to adsorption breakthrough tests for Lignite GAC, breakthrough time of IPMP and IBMP were 5.7hr and 5.5hr, respectively. Because adsorptive capacities of target material were very different with pore size distribution, it seemed that Lignite and Coconut shell based activated carbons were recommended in order to remove odor compounds.

I. 서론

상수의 이·취미를 유발시키는 원인에는 여러 가지가 있으나 크게 3가지로 대별될 수 있다. 그 첫째는 주로 조류나 방선균의 대사물질에 의해 자연적으로 발생하는 냄새물질이 원인이 되는 경우, 둘째로 악취를 유발하는 공업용 용제류와 같은 화학물질의 유입으로 야기되는 악취가 있으며, 세번째로 정수과정의 염소와 오존처리시 부산물로 발생가능한 Disinfection by-products(DBPs)에 의해 유발될수 있다. 대표적인 사고 사례로는 1991년 3월에 발생한 페놀유출사고로 인해 정수과정중 투입된 염소와 반응하여 악취를 유발하는 할로로페놀류의 생성에 의한 사고와 공업용 용제류의 유출에 의해 1994년 1월에 발생한 휘발성오염물질에 의한 악취오염사고등이 있다. 이와같은 이·취미를

유발하는 원인중 상수원에서 가장 빈번히 발생하는것은 자연적으로 발생하는 이취물질로써 생물학동이 왕성한 여름철 기간에 많이 생성되는 것으로 알려져 있다.¹⁾ 1965년 Gerber와 Lechevalier²⁾의 연구로 Geosmin이 규명된 후에 많은 조류와 방선균류들이 Earthy와 Musty 냄새를 발생할 수 있는 것으로 알려졌다. 또한, Pollak과 Berger³⁾ 등은 Streptomyces citreus 배양과정에서 56가지의 휘발성물질을 분류하였으며, 특히 11가지 Short-chain Alcohols, 6가지 Ketones, 4가지 Aromatics, 5가지 Furanes, 3가지 Pyrazines가 생성되며 이들 생성물중 Pyrazine은 Streptomyces citreus의 대사과정에서 냄새를 유발시키는 대표적인 휘발성물질임을 보고하였으며, 또한 조류를 대상으로 조사한 결과에서도 이·취미를 유발하는 조류종이 밝혀졌다. 따라서 향후 빈번히 발생할 이·취미사고에 대비

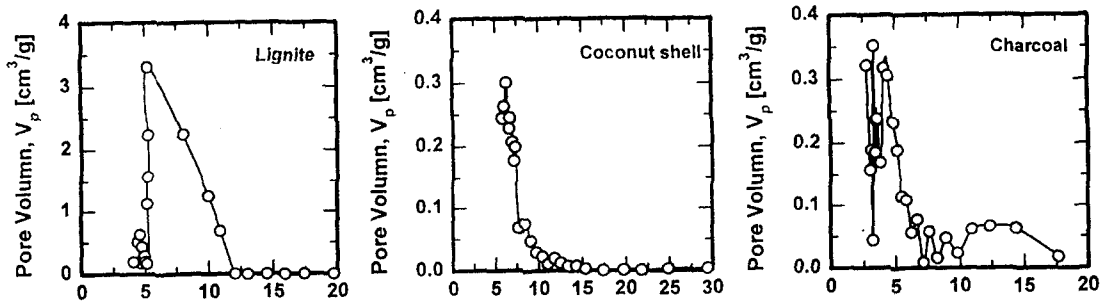


Fig. 1. Pore size distribution of GAC by M-P method

하여 전세계적으로 조류 대사생성물에 대한 화학 분석과 이·취미를 가지는 물에 들어 있는 여러가지 유기물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.⁴⁾ 현재까지 조류나 방선균에 의해 생성되는 것으로 알려진 대표적인 이취물질은 Geosmin과 2-MIB(2-methylisoborneol)가 있으며 그 외에도 IPMP(2-isopropyl 3-methoxypyrazine), IBMP(2-isobutyl methoxy pyrazine), TCA(2, 3, 6-trichloroanisole)가 있다. 이러한 물질을 처리하기 위해 기존의 일반적인 정수처리시스템으로는 이들 물질을 제거하기 어려운 것으로 알려져 있으며,^{5,6)} 이·취미 발생은 탁미량 잔류농도에서도 그 효과가 크다는 점 때문에 상수도의 불신을 가져오는 가장 큰 분제가 될 수 있다. 한편, Geosmin과 2-MIB를 활성탄 흡착으로 회분실험을 한 결과 Geosmin이 2-MIB보다 흡착제거가 용이한 것으로 평가하고 있으나 현재까지 이·취미물질 제거에 대한 연구는 거의 대부분이 Geosmin과 2-MIB에 국한되어 조사되어 IPMP와 IBMP에 대한 연구는 전무한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 IPMP 및 IBMP를 활성탄(activated carbon)과 같은 흡착제에 의한 흡착능 조사하고 이·취미물질의 제거에 대한 타당성을 제시함과 동시에 실제 정수처리 공정에 도입하였을 경우 이들 물질의 제거에 대한 기초적인 조작조건을 제시코자 하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 활성탄 종류별 특성

본 연구에 사용된 활성탄은 석탄계, 야자가 및 목탄계를 재질로 하는 세가지 종류의 활성탄을 각각 사용하였으며 그 물성치는 Table 1과 같다.

이들 세종류 활성탄의 세공분포, 비표면적 및 세공용적은 질소가스 흡착에 의한 BET법으로 미국 Quanta Chrome Co.의 고정도, 전자동 가스흡착장치(Autosorb-1)를 사용하여 측정하였다. 각 활성탄의 세공분포는 Fig. 1과 같다.

2. 시 료

본 연구에 사용한 시료는 낙동강하류인 M. 지점의 상수원수를 사용하였으며, 이·취미 물질인 IPMP와 IBMP를 상수원수와 증류수에 각각 투여하여 실험하였다. 연구기간동안 원수의 성상을 Table 2에 나타내었다. 그리고 본 실험에 사용된 증류수는 수도수를 0.05 μm Ultramicrofilter, 이온교환 및 활성탄 흡착단계를 통과한 후에 Photo oxidation cell을 거친 물을 사용했다.

3. 실험방법

3.1 흡착평형

상수원수와 증류수중 이·취미물질 흡착능을 비교하기 위하여 300mL 삼각플라스크에 상수원수와 증류수를 200mL씩 취하여 각 이·취미물질을 일

Table 1. Specifications of activated carbon

Items	Analytical Method	Properties		
		Lignite	Coconut shell	Charcoal
Apparent density (g/cm ³)	KS-M-1421	0.43	0.47	0.23
Hardness number (%)	KS-M-1421	98	99	98
Iodine value (mg/g)	KS-M-1421	1100	1200	900
MB adsorption (ml/g)	KS-M-1421	256	245	250
Residual material after mesh (8 × 32 mesh)	KS-M-1421	99.5	99	-
Specific surface area (m ² /g)	Autosorb-1*	1100	1230	1611
Total pore volume (cm ³ /g)	Autosorb-1	0.61	0.54	1.21
Mean pore radius (Å)	Autosorb-1	23	18	28

* Autosorb-1 : made by Quanta Chrome Co. with N₂ gas absorption system.

Table 2. Characteristics of raw water

Item	pH	BOD (mg/L)	Turbidity (NTU)	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)	TOC (mg/L)	Chl-a (mg/L)
Standard	5.8~8.5	-	-	-	-	-
Measured Value	7.8~8.0	4.0~6.0	8~10	60~70	5~6	100~150

Table 3. Purge & Trap conditions

Purge & Trap Model	Tekmar 3000
Sample size	25 ml
Transfer Line	180°C
Purge time	11 min
Cryo Cooldown	-150 °C
Desorb	8 min at 225 °C
Inject	0.75 min at 225 °C
Purge gas	He
Trap	#1 (Tenax)

정량 주입한 후 200mesh 분말활성탄(PAC)을 농도 별로 투여하고 25°C, 140rpm으로 평형에 도달할 충분한 시간인 24시간동안 항온 진탕후 여과지로 걸러서 흡착량을 다음의 식으로 구하였다. 회분식 흡착평형에서 평형흡착량은 식 (1)로

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad (1)$$

표시된다. 여기에서, q_e 는 평형흡착량[mg/g], v 는

액량[L], C_0 는 흡착질의 초기농도[mg/L], C_e 는 평형상태도달후의 농도, W 는 흡착제의 량[g]이다.

3.2 입상활성탄의 파과실험

14~20mesh로 분쇄한 입상활성탄을 길이 3cm, 직경 1.5cm의 흡착탑을 설치하여 석탄계 입상활성탄을 이용하여 파과특성을 확인하였다. 이때 수용액의 유속은 10mL/min였으며, 파과점을 알아내기 위하여 12시간동안 수용액을 주입하여 파과점을 구하였다.

4. 분석

대상시료 25mL을 취하여 Purge & trap 농축기를 사용하여 농축한 후에 연결된 GC/MSD에 자동 주입하여 SCAN Mode 방식으로 각 이·취물질을 정성하고 Willey 138.L Library를 이용하여 확인하였으며, 정량은 GC/FID를 이용하였다. 또한, 본 연구에 사용된 기기의 분석조건은 Table 3~Table 5에 나타난 바와 같다.

Table 4. GC/MS conditions for analysis of order compounds

Gas chromatograph	HP 5890 series2 Plus
Colum	Cross-linked fused silica capillary column, Ultra-1, 50m × 0.2mm id × 0.33µm film thickness
Carrier gas	He, 1mL/min
Inj. port temp.	250°C
Transfer line temp.	280°C (Ion source temp. 180°C)
Oven temp program.	30°C (10min) → 1.0°C/min → 40°C (0min) → 5°C/min → 80°C (0min) → 6°C/min → 280°C (0min)
MSD parameter	HP 5972 (DOS Chemstation)
Ionization mode	Electron impact
Ionization energy	70eV

Table 5. GC/FID conditions for analysis of order compounds

Gas chromatograph	HP 5890 series2 Plus
Colum	Cross linked fused silica capillary column HP-1, 50m × 0.2mm id × 0.33µm film thickness
Carrier gas	N ₂ , 1mL/min
Inj. port temp.	250°C
Det. temp.	20°C
Oven temp program.	30°C (10min) → 1.0°C/min → 40°C (0min) → 5°C/min → 80°C (0min) → 6°C/min → 280°C (0min)

Table 6. Freundlich constant 1/n, k of IBMP and IPMP for PAC.

Material		Lignite	Coconut shell	Charcoal	
IBMP	aqueous solution	1/n [-]	0.79	1.12	0.75
		k [mg/g]	882.10	6339.62	152.75
	raw water	1/n [-]	0.33	0.73	0.96
		k [mg/g]	49.10	484.28	394.44
IPMP	aqueous solution	1/n [-]	0.37	0.34	0.31
		k [mg/g]	23.90	19.69	3.54
	raw water	1/n [-]	0.44	1.09	3.45
		k [mg/g]	20.08	88.22	16000

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 흡착평형

IBMP와 IPMP를 200mesh로 분쇄한 분말활성탄

(PAC)을 사용하여 상수원수와 증류수에 투입하여 흡착평형 실험하여 그 결과를 Fig. 2에 각각 나타내었다. 각 평형농도에서 식 (1)으로 평형흡착량을 계산하여 등온흡착선을 얻었다. 평형흡착량이 직선

적으로 증가하므로 모두 Freundlich 등온흡착식에 잘 일치함을 알 수 있으며, 이들 실험데이터로부터 최소자승법으로 구한 Freundlich 상수값은 Table 6.에 제시하였다.

일반적으로 액상흡착시 Freundlich 상수인 $1/n$ 값이 0.1~0.5범위에서 k 값이 클수록 평형흡착량이 크게 되므로 폐수 및 용수처리에 효과적이라고 알려져 있다.⁷⁾ Fig. 2.에 나타낸 바와 같이 IBMP와 IPMP의 흡착능을 비교해본 결과, 대체적으로 IBMP가 IPMP보다 흡착능이 우수하였으며, 원수보다는 증류수의 흡착능이 우수하였다. 이것은 증류수중에는 단일성분으로 IBMP와 IPMP가 존재하지만 원수중에는 이들 물질외에 다량의 유기물도 함께 포함되어 있으므로 이런 유기물들도 같이 흡착이 되고 또한 휴민질과 같은 거대분자를 가지는 물질들에 의해 흡착을 방해받으므로 원수의 흡착능이 저하되는 것으로 판단된다.

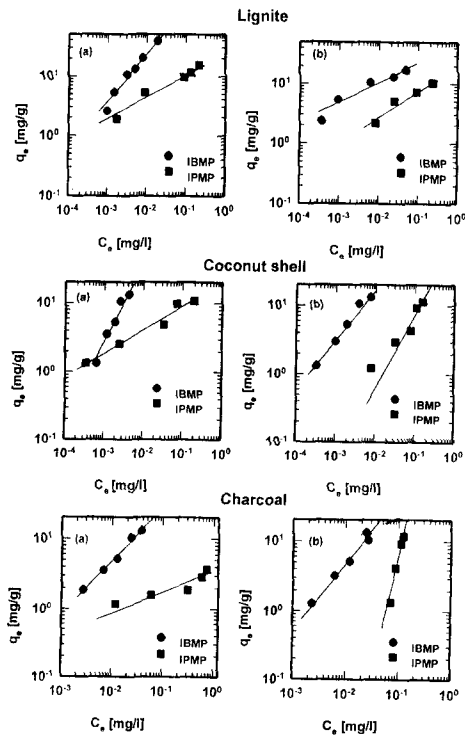


Fig. 2. Adsorption isotherms of IPMP and IBMP for PAC
(a) Aqueous solution, (b) Raw water

또한, 활성탄을 석탄계, 야자각 및 목탄계로 구분하여 흡착평형 실험을 수행해본 결과를 Fig. 2.에 제시하였으며, IBMP와 IPMP 모두 석탄계 > 야자각 > 목탄계 순으로 흡착능이 우수함을 알 수 있었다. 이처럼 활성탄의 재질에 따라 흡착능의 차이를 보이는 것은 일반적으로 활성탄 흡착이 물리흡착이기 때문에 흡착질의 물성과 관능기, 흡착제의 재질 및 세공분포에 큰 영향을 받는 사료된다. Fig. 1.에서 알 수 있듯이 석탄계를 원료로하는 활성탄의 경우에는 그 세공분포가 5Å~12Å까지의 미세세공이 폭넓게 분포되어 있고 그 성능이 균일하므로 다른 재질의 활성탄에 비해 흡착능이 우수한 것으로 사료된다. 또한 야자각을 원료로하는 활성탄의 경우에는 특정세공인 7Å 이하의 세공이 집중적으로 발달되어 있어 분자크기가 7Å 이하인 물질에 대해서 뛰어난 흡착능을 보일 것이다. 하지만, 목탄을 원료로 한 활성탄의 경우에는 그 세공분포가 매우 불규칙적이고 특정범위의 세공이 집중적으로 발달되어 있는지 판단하기 어려워 그 흡착능에 대해서도 예측이 힘들 뿐만 아니라 정수처리공정에서 염소나 오존에 의해 분해되면서 생기는 저분자 물질을 흡착하는데는 용이하지 못한 것으로 사료된다. 그러므로 실제 정수처리공정에 있어서도 이·취미물질인 IBMP와 IPMP의 제거에는 석탄계 활성탄이 적절함을 본 연구에서는 알 수 있었으며, 또한 야자각을 원료로하는 활성탄도 이·취미물질의 제거를 위해 석탄계 활성탄과 적절히 혼용하여 이용한다면 보다 뛰어난 제거능을 보일 것으로 예측된다. 본 연구에서는 실험을 수행하지는 못하였지만 IPMP와 IBMP가 공존하는 이성분계에서는 단일성분계에서 흡착능이 우수한 IBMP의 경쟁흡착능이 IPMP보다 우수할 것이라고 예측된다. 그러므로 실제 활성탄 처리공정으로 이·취미물질을 효율적으로 제거하기 위해서는 단일 활성탄탑보다는 여러개의 활성탄탑을 선지하여 연속적으로 처리하는 것이 바람직하다고 사료된다.

2. 입상활성탄의 파과점

흡착파과는 Fig. 3.에서 나타낸 바와같이 크게 4 단계로 분류할수 있다. 첫째는 유입되는 수용액이

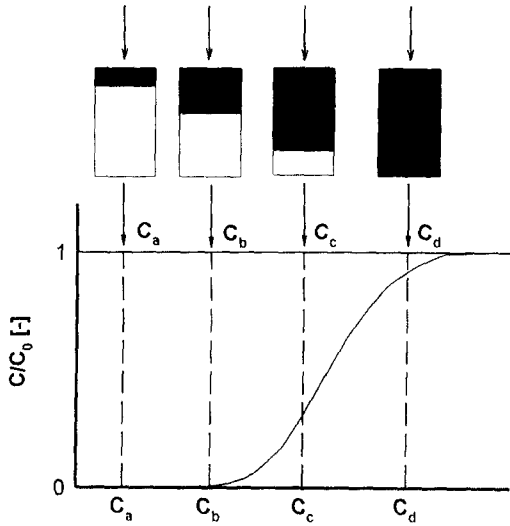


Fig. 3. Schematic representation of a breakthrough curve for a fixed bed adsorber

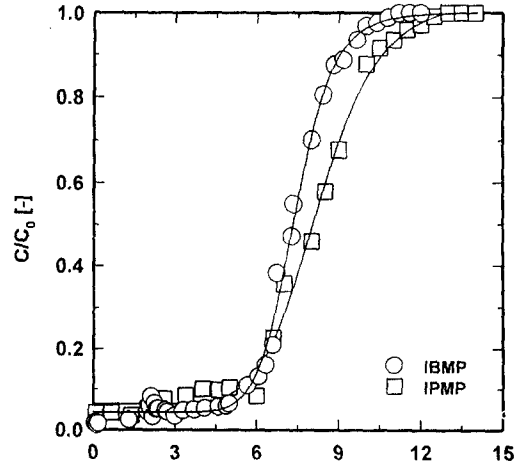


Fig. 5. Experimental breakthrough curve for IPMP and IBMP

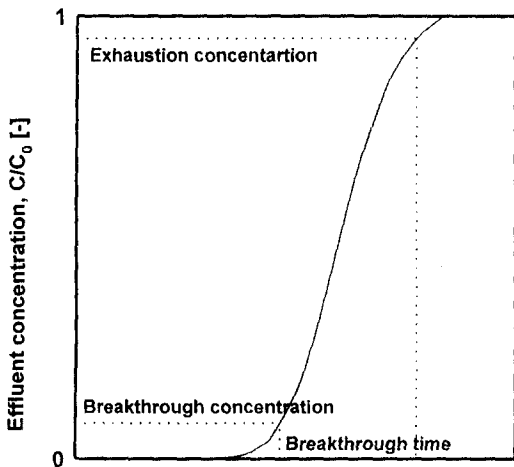


Fig. 4. Typical breakthrough curve for a single component

초기흡착대에서 모두 흡착되어 유출농도 $C_a=0$ 가 되는 단계이며, 두번째는 차츰 충전층의 흡착대가 줄어들면서 유출농도 $C_b \approx 0$ 인 단계이며, 세번째는 충전층의 흡착대가 50% 이상 소모되어 유출농도 $C_c > 0$ 인 단계이다. 이 세 번째 단계를 지난후에는 충전층이 과포에 도달하여 그 유출농도 C_d 가 급격하게 증가하여 유입 및 유출농도가 같게 될 것이다.

이러한 과포곡선의 전형적인 예를 Fig. 4.에 나

타내었다. 상수원수 중에는 다중·다량의 유기물질이 포함되어 있어 흡착탑설계를 위한 조차조건의 선정이 곤란하다. 또한 흡착탑내에서 충전물의 활성탄 입자내로의 물질이동속도를 평가하기도 곤란하다. 그러므로 이러한 현상들을 단순화 즉 모델화시키고, 단계적으로 상수원수저리에 응용하기 위해 이들의 기초 데이터가 필요하다.

그래서 본 연구에서는 우선 이·취미물질중의 하나인 IBMP와 IPMP를 이용 이들을 각각 단독으로 그 흡착과과를 평가하기 위하여 단일성분계 수용액을 활성탄입자 충전층으로 흡착과과실험을 수행하였다. 과과곡선은 과과시간을 추산하여 활성탄탑내의 물질이동, 활성탄입자내의 물질이동에 관한 정보를 얻기위해 활성탄 흡착시 성분의 평형데이터가 필요하게 된다. 이에 대해서는 Table 6.의 흡착등온결과를 사용하였다. IBMP와 IPMP의 과과곡선을 Fig. 5.에 나타내었다.

Fig. 3.의 전형적인 과과곡선 형태에서 알 수 있듯이 과과실험의 초기에는 유출농도가 거의 0에 가깝지만 IBMP의 경우에는 과과시간에 도달하기 까지 초기 유출농도비가 $C/C_0 = 0.04$ 를 나타내고 있다. 이것은 IBMP와 IPMP가 물에 녹지않아 알코올에 용해시켜 실험을 수행하였기 때문에 알코올 방해작용으로 초기흡착시 전량흡착이 일어나지

않는 것으로 사료되며, IBMP의 파괴시간 t_B 는 5.5시간이었으며, IPMP의 t_B 는 5.7시간이었다. 이것은 지금까지 알려진 문헌⁸⁾에 의하면 파괴시간의 결정은 유출농도비 $C/C_0 = 0.05$ 일때 충전층내의 흡착대가 이미 50% 이상 소모되었으므로 파괴에 도달하기 시작한다고 알려져 있다. 실제로 Fig. 5.에서도 이 지점 이후부터는 유출농도비 C/C_0 가 급격히 증가하여 유출농도비 $C/C_0 = 1$ 에 도달됨을 알 수 있다.

Fig. 3.의 전형적인 파괴곡선 형태에서 알 수 있듯이 파괴실험의 초기에는 유출농도가 거의 0에 가깝지만 IBMP의 경우에는 파괴시간에 도달하기 까지 초기 유출농도비가 $C/C_0 = 0.04$ 를 나타내고 있다. 이것은 IBMP와 IPMP가 물에 녹지 않아 알코올에 용해시켜 실험을 수행하였기 때문에 알코올 방해작용으로 초기흡착시 전량흡착이 일어나지 않는 것으로 사료되며, IBMP의 파괴시간 t_B 는 5.5시간이었으며, IPMP의 t_B 는 5.7시간이었다. 이것은 지금까지 알려진 문헌⁸⁾에 의하면 파괴시간의 결정은 유출농도비 $C/C_0 = 0.05$ 일때 충전층내의 흡착대가 이미 50% 이상 소모되었으므로 파괴에 도달하기 시작한다고 알려져 있다. 실제로 Fig. 5.에서도 이 지점 이후부터는 유출농도비 C/C_0 가 급격히 증가하여 유출농도비 $C/C_0 = 1$ 에 도달됨을 알 수 있다.

V. 결 론

본 연구에서는 상수원수 중의 주요 이·취미 원인물질인 IPMP와 IBMP를 대상으로 제거실험을 한 결과 다음과 같은 사실을 알 수 있었다.

1. 등온흡착 실험결과 IPMP보다 IBMP가 흡착능이 우수하였으며, 활성탄 재질에 따른 흡착능의 비교에서는 석탄계 \geq 야자각 $>$ 목탄계 순으로 흡착능이 우수하였다. Freundlich 등온흡착식에 잘 일치하였다.
2. 입상활성탄(석탄계)으로 흡착과과 실험을 한 결과 IPMP의 경우에는 흡착과과 시간이 5.7시간이었으며, IBMP의 경우에 이보다 짧은 5.5시간이었다.

3. 활성탄의 세공크기 분포에 따라 대상물질의 흡착능이 크게 좌우되는 결과를 보이고 있어 실제 활성탄 처리공정으로 이·취미물질을 효율적으로 제거하기 위해서는 석탄계와 야자각의 활성탄을 이용하는 것이 효과적이라고 판단된다.

참 고 문 헌

1. 齊勝昭二: 藻類による淨水處理障害-カビ臭, 濾過閉鎖, 着濁, 水道協會誌, 第62卷 6號, 705, 1993.
2. N. N. Gerber and H. A. Lechevalier: Geosmin, an Earthy-Smelling Substance Isolates from Actinomycetes, American Society for Microbiology, 13, 6, 935, 1965.
3. F. Pollak and R. G. Berger: Geosmin and Related Volatiles in Bioreactor Cultured *Streptomyces citreus* CBS 109.60, American Society for Microbiology, 13, 6, 1295, 1996.
4. W. E. Coleman et. al: Gas Chromatography/Mass Spectroscopy Analysis of Mutagenic Extracts of Aqueous Chlorinated Humic Acid. A Comparison of the byproducts to Drinking Water Contaminants, Environ. Sci. Technol., 18, 674-681, 1984.
5. 류성호, 김성현: Pilot-Plant를 이용한 요도카와 강원수중의 미량유기물 제거를 위한 고도정수 처리실험, 대한상하수도학회지, 제1호, 71, 1992.
6. A. Ashitani, Y. Hishida, and K. Fujiwara: Behavior of Musty Odorous Compounds during the Process of Water Treatment, Wat. Sci. Tech., 20, 8, 261, 1988.
7. 유명호: 활성탄에 의한 메타치환피리딘류의 흡착특성에 관한 연구, 동아대 석사학위논문, 1994.
8. H. Sontheimer, C. Crittenden, and R. S. Summers: Activated Carbon for Water Treatment, DVGW-Forschungsstellr, 407, 1988.