

활성탄 공정에서의 염소 소독부산물 제거특성

손희종[†] · 노재순 · 김상구 · 배석문 · 강임석*

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소 · *부경대학교 환경공학과

(2005년 5월 25일 접수, 2005년 7월 19일 채택)

Removal Characteristics of Chlorination Disinfection By-Products by Activated Carbons

Hee-Jong Son[†] · Jae-Soon Roh · Sang-Goo Kim · Seog-Moon Bae · Lim-Seok Kang*

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

*Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

ABSTRACT : Adsorption and biodegradation performance of chlorinated by-products such as trihalomethanes (THMs) and haloacetic acids (HAA5) on granular activated carbon were evaluated in this study. The coconut-based activated carbon was found more effective than others in adsorption of THMs due to larger pore volume of less than 20 Å. The wood-based activated carbon was less effective than coconut- and coal-based activated carbon in adsorption nevertheless having larger pore volume and specific surface area than others. The maximum adsorption capacity (X/M) of coconut-based carbon for THMs was 1.1-1.5 times larger than coal based carbon and 14.1-31.4 times larger than wood based activated carbons. Activated carbon usage rate (CUR) of coconut-, coal- and wood-based activated carbons for chloroform were 9.4, 11.2 and 38 g/day respectively. In the evaluation of adsorption isotherm of THM species for coconut-, coal- and wood-based activated carbons, k value of chloroform was the lowest in the THM species, It means that chloroform is difficult to remove by activated carbon adsorption. and BDCM, CDBM, bromoform are in the succeeding order of adsorption. In the evaluation of biodegradation rate, mean biodegradation rate was chloroform 7%, BDCM 5%, CDBM 4% and bromoform 3%, respectively. THMs are difficult materials to be biodegraded. In the evaluation of characteristics of adsorption and biodegradation for HAA5 species, HAA5 species appear to be removed effectively by activated carbon. Most of the HAA5 are adsorbed at the beginning of operation periods and HAA5 except TCAA were almost biodegraded from bed volume of 2,000 and more than 90 percent of biodegradation of TCAA was started from bed volume around 4,000 and after that biodegradation rate was increased with increasing bed volume.

Key Words : Trihalomethane, Haloacetic Acid, Granular activated Carbon, Adsorption, Biodegradation

요약 : 활성탄 재질별 THM 흡착능은 야자계 활성탄이 가장 우수하였고, 다음으로 석탄계, 목탄계 활성탄 순으로 평가되었으며, 야자계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)이 석탄계와 목탄계 활성탄에 비해 각각 1.1~1.5배 및 14.1~31.4배 정도 높은 것으로 조사되었다. 또한, 활성탄 사용율(CUR)의 경우는 chloroform 흡착·제거시 야자계 활성탄은 1일 9.4 g의 활성탄을 사용하여 제어할 수 있는 반면, 석탄계나 목탄계 활성탄의 경우는 11.2 g 및 38 g의 활성탄을 사용하여야만 제어가 가능한 것으로 나타났다.

THM 구성종별 활성탄에 대한 흡착특성을 조사한 결과 chloroform의 k값이 가장 낮은 것으로 조사되어 THM 구성종들 중 활성탄을 이용한 흡착제거가 가장 어려운 것으로 조사되었으며, 다음으로 BDCM, CDBM, bromoform 순으로 나타났다. bromoform은 chloroform에 비해 k값이 활성탄 재질별로 5~12배 정도 큰 것으로 나타났다. Biofilter에서의 THM 구성종들에 대한 생분해 특성을 평가한 결과, 물질별 평균 생분해율이 chloroform의 경우 7%, BDCM 5%, CDBM 4%, bromoform 3%로 나타나 생분해가 어려운 것으로 조사되었다. HAA5 구성종들에 대한 활성탄 흡착 및 biofilter를 이용한 생분해 특성 평가 결과는 운전초기에는 흡착·제거되었으며, biofilter에서의 생분해능은 TCAA를 제외한 나머지 4종은 bed volume 2000 부근부터는 생분해에 의해 거의 100% 제거되는 것으로 나타났으나, TCAA는 bed volume 4000 이후부터 생분해에 의해 90% 이상 제거되기 시작하여 bed volume의 증가와 함께 제거율도 상승하였다.

주제어 : 트리할로메탄, 할로아세트익시드, 입상활성탄, 흡착, 생분해

1. 서론

국내의 정수장에서는 원수 중에 함유되어 있는 유·무기 물질의 산화나 정수공정 구조물 및 배·급수관망에서 미생물 성장을 억제하기 위해 대부분 소독 공정을 채택하고 있

으며, 소독제로는 사용의 간편성 때문에 대부분 염소를 사용하고 있다. 그러나 염소는 수중의 유기물질과 반응하여 인체에 유해한 소독부산물을 생성하며,^{1,2)} 이들의 종류는 400여종 이상으로 보고되고 있다.³⁾ 따라서, 염소 소독부산물에 대해서는 국내·외적으로 법적규제를 가하고 있으며, 이런 염소 소독부산물에 대한 규제는 점점 강화되는 추세이다.⁴⁾

염소 소독부산물의 제어는 염소처리 전에 NOM과 같은

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

유기 전구물질을 제거하는 방법,^{5,6)} 대체 산화제(alternative oxidant)인 이산화염소나 오존을 사용하는 방법^{7,8)} 및 생성된 염소 소독부산물을 입상활성탄, 오존/생물활성탄 등을 이용하여 직접 제거하는 방법이 있다.^{9~11)}

현재까지 외국에서의 활성탄을 이용한 염소 소독부산물 제거에 대한 연구는 주로 흡착능과 생분해능에 평가한 것으로서 활성탄 흡착능은 분말활성탄을 이용하여 등온흡착 실험 결과를 토대로 평가한 것이 대부분이다.^{12~14)} 또한, 생분해능의 경우는 회분식 실험을 통하여 특정 미생물에 의한 생분해능 평가나 생분해 후 생성 부산물에 대한 연구가 대부분이다.^{15,16)}

최근 국내에서도 입상활성탄 공정이나 오존/생물활성탄과 같은 고도 정수처리 공정을 도입하여 여러 시설에서 적용하고 있다. 하지만 활성탄의 재질에 따라 활성탄이 가지는 흡착능에 대한 구체적인 평가와 염소 소독부산물들에 대한 흡착능 평가나 생분해능 평가에 관한 연구는 전무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 활성탄 공정을 이용하여 염소 소독부산물들에 대한 활성탄 재질별 흡착특성을 파악하여 소독부산물별 파과특성과 생분해능을 평가하여 활성탄 공정의 설계 및 운전을 위한 기초 자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 유입수 성상

유입수는 염소처리 공정이 배제된 최종처리수에 순도 99% 이상인 염소 소독부산물 THM 4종(Sigma-Aldrich社)과 HAA 5종(Sigma-Aldrich社)을 투입하여 유입되는 각 성분의 농도가 50 µg/L가 되도록 하였다. 증류수가 아닌 수중에 DOC가 잔존하는 물을 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장에서의 활성탄 흡착조 운전조건과 유사하게 만들기 위해서이며, 실험에 사용된 시료수의 특성을 Table 1에 나타내었다. 최종처리수의 성상은 DOC 농도가 0.9~1.1 mg/L, UV₂₅₄는 0.008~0.012 cm⁻¹로 조사되어 낙동강 원수를 정수처리하는 정수장의 활성탄 접촉조 유입수의 특성과 거의 유사하였다.

2.1.2. 입상활성탄 성상

본 실험에서는 석탄계 신탄 및 1.3년 사용탄(F400, Calgon), 야자계 신탄(1급, Samchully), 목탄계 신탄(pica, Picabiol)을 사용하였다. 석탄계 1.3년 사용탄은 정수장에서 1.3년 동안 사용한 탄을 채집하여 충분히 세척한 후 7일 이상 건조시

Table 1. Characteristics of influent water

Parameters	pH	Turbidity	Alkalinity	DOC	UV ₂₅₄	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L)	(cm ⁻¹)	(°C)
Value	7.0~7.3	0.04~0.08	31~47	0.9~1.1	0.008~0.012	16~29

Table 2. The physical characteristics of GACs and anthracite used in this study

Species	Case	Coal (Calgon F-400)		Coconut (Samchully)	Wood (pica)	Anthracite
		virgin	1.3 yr	virgin	virgin	virgin
Apparent density (g/cm ³)		0.40	0.42	0.47	0.23	1.4
Iodine value (mg/g)		1016	755	1163	937	12
MB adsorption (mL/g)		256	-	245	250	-
Specific surface area (m ² /g)		1100	697	1230	1350	2
Total pore volume (cc/g)		0.548	0.427	0.495	1.031	0.003
Mean pore radius (Å)		23	-	18	28	-

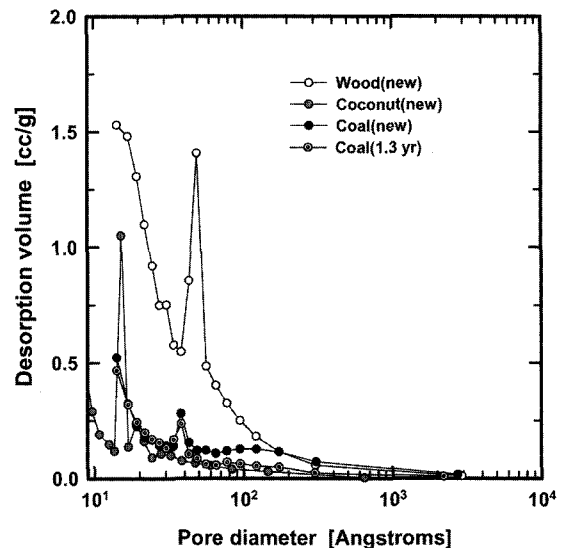


Fig. 1. Distributions of desorption volume with pore size.

켜 사용하였고, 실험에 사용된 활성탄 및 생물여과 공정의 여재로 사용된 안트라사이트(한국 안트라사이트)는 8~32 mesh로 직접 체거름하여 사용하였으며, 그 물성치와 세공용적 분포를 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다. 실험에 사용된 활성탄의 세공용적과 비표면적은 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, U.S.A.)로 측정하였고, 그 밖의 일반적인 물성치 실험은 KSI 규격¹⁷⁾과 수처리제 기준¹⁸⁾에 준하여 분석하였다.

활성탄 종류별 비표면적과 세공용적을 비교해 보면 목탄계 재질의 활성탄인 Pica의 경우 비표면적이 1,350 m²/g으로 가장 높았고, 석탄계 재질의 활성탄인 Calgon-F400이 1,100 m²/g으로 가장 낮았으며, 세공용적의 경우는 Pica가 1.03 cc/g으로 가장 컸고, 야자계 재질의 활성탄인 Samchully가 0.495 cc/g으로 가장 낮았다. 또한 Pica가 20 Å 이하의 미세세공(micro pore)이 가장 많은 것으로 나타났고, 석탄계인 F400이 가장 낮은 것으로 조사되었다. 이에 반해 100~800 Å 사이의 중간세공(meso pore)의 분포를 비교하면 F400과 Pica는 거의 유사한 세공용적을 가지는 것으로 나타났으나, 야자계인 Samchully 1급탄의 경우는 가장 적은 중

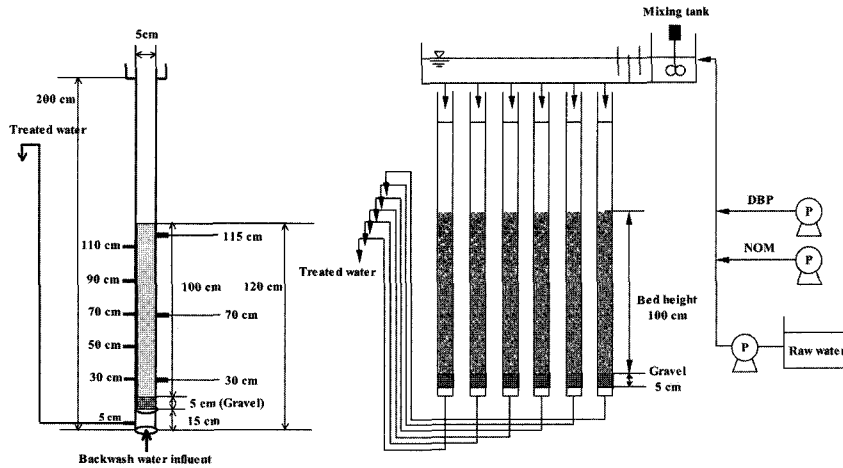


Fig. 2. Schematic diagram of continuous adsorption column.

간세공용적을 가지는 것으로 나타났다. 목탄계 활성탄(Pica)은 미세세공(micro pore)외에도 벌집모양의 거대세공(macro pore)도 함께 발달해 미생물의 서식에 유리한 활성탄으로 알려져 있다.¹⁹⁾ 또한, 석탄계 1.3년 사용탄(F400)은 신탄과 거의 유사한 세공용적 분포를 보이나 50 Å 이상의 중간세공대에서는 정수장에서 사용으로 인해 신탄 보다 세공용적이 많이 저하된 것으로 나타났다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Pilot-plant 연속흡착 실험

본 실험에 사용된 pilot-plant 활성탄 접촉조는 아크릴 재질로 내경 5 cm, 총 길이 200 cm, 층고 100 cm이며, 각각의 pilot-plant 컬럼 세트에 고농도 소독부산물 조제수가 유입되어 혼합조에서 최종처리수와 혼합된 후 각각의 활성탄 접촉조로 유입되도록 설계하였다. 접촉조의 운전은 하향류식으로 EBCT(empty bed contact time)는 10분으로 고정하였고, 역세척은 잔류염소가 존재하지 않는 물로 주 1회 실시하였으며, 활성탄 접촉조의 상세한 설계인자를 Fig. 2에 나타내었다.

2.2.2. 소독부산물 분석

THM 분석은 headspace auto sampler(HP 7694, Hewlett-Packard, U.S.A.)가 부착된 GC/ECD(HP 5890 Series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하였으며, HAA5의 전처리 및 분석은 US EPA Method 552.2²⁰⁾에 근거하여 GC/μECD(HP 6890 series, Agilent, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 재질별 THM 파과특성

입상활성탄 재질별 THM 4종에 대한 파과곡선을 Fig. 3 ~ Fig. 6에 나타내었다. Fig. 3에는 chloroform의 파과곡선을 나타내었다. 야자계 신탄(coconut(new))은 bed volume 10929에서 파과(breakthrough)에 도달하였고, 석탄계 신탄(coal(new))의 경우 파과에 도달한 bed volume은 10,210, 목

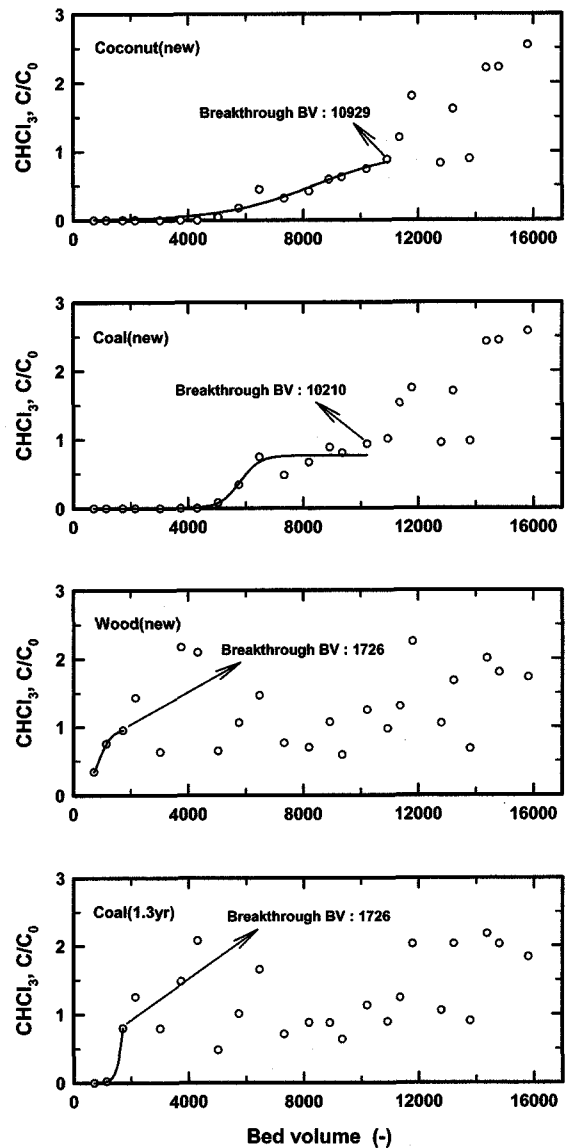


Fig. 3. Chloroform breakthrough curves.

탄계 신탄(wood(new))과 석탄계 1.3년 사용탄의 경우는 bed

volume 1726에서 파과에 도달하여 운전 초기에 chloroform에 대한 활성탄의 흡착능이 소진되는 것으로 나타났다. 석탄계 1.3년 사용탄은 실 공정에서 사용되었던 활성탄이라서 이미 THM과 같은 소독부산물에 대한 흡착능이 많이 소진되었기 때문에 나타난 결과로 판단되며, 운전 초기에 높은 제거능을 보인 것은 세척 및 건조과정에서 흡착되어 있던 chloroform이 탈착되어 어느 정도 흡착능을 회복하였기 때문으로 판단되었다.

입상활성탄 재질별 bromodichloromethane(BDCM)의 파과 특성을 Fig. 4에 나타내었다. BDCM의 경우도 파과의 경향은 chloroform과 아주 유사하게 나타나고 있으나, 최종적으로 활성탄의 파과에 도달하는 bed volume은 chloroform 보다 늦게 나타나고 있다. 파과에 도달하는 bed volume은 야자계, 석탄계 신탄 및 1.3년 사용탄의 경우는 14,804, 13,222 및 3,020으로 조사되었으나, 목탄계의 경우는 파과시점이 1,726으로 chloroform과 동일하게 조사되었다.

Chlorodibromomethane(CDBM)과 bromoform의 파과특성을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. CDBM과 bromoform의 경우는 운전기간 동안 야자계와 석탄계 신탄에서 이들 물질이 파과에 도달하지 않아 bed volume 15800까지의 유입 농도와 유출농도를 가지고, 식 (1)에 나타낸 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 X/M과 C_e 를 구하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었고, 이를 회귀분석하여 k와 1/n을 구한 후, 최종적으로 파과에 도달하는 bed volume을 k와 1/n을 이용하여 시뮬레이션하여 도출하였다.

$$X/M = k \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

- X = the amount of solute adsorbed (μg)
- M = the weight of adsorbent (g)
- C_e = the solute equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$)
- k, 1/n = constants characteristic of the system

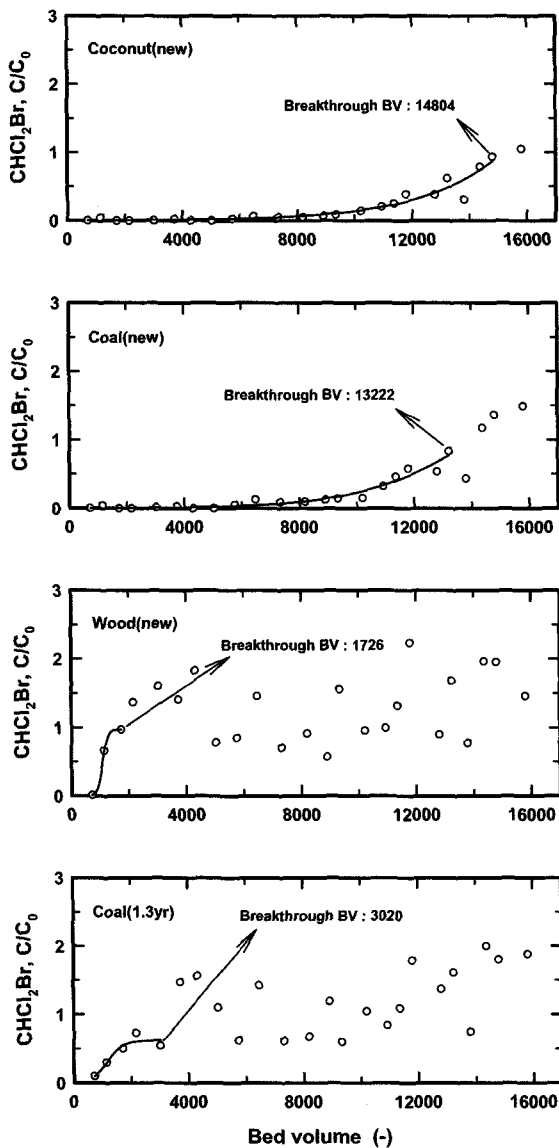


Fig. 4. BDCM breakthrough curves.

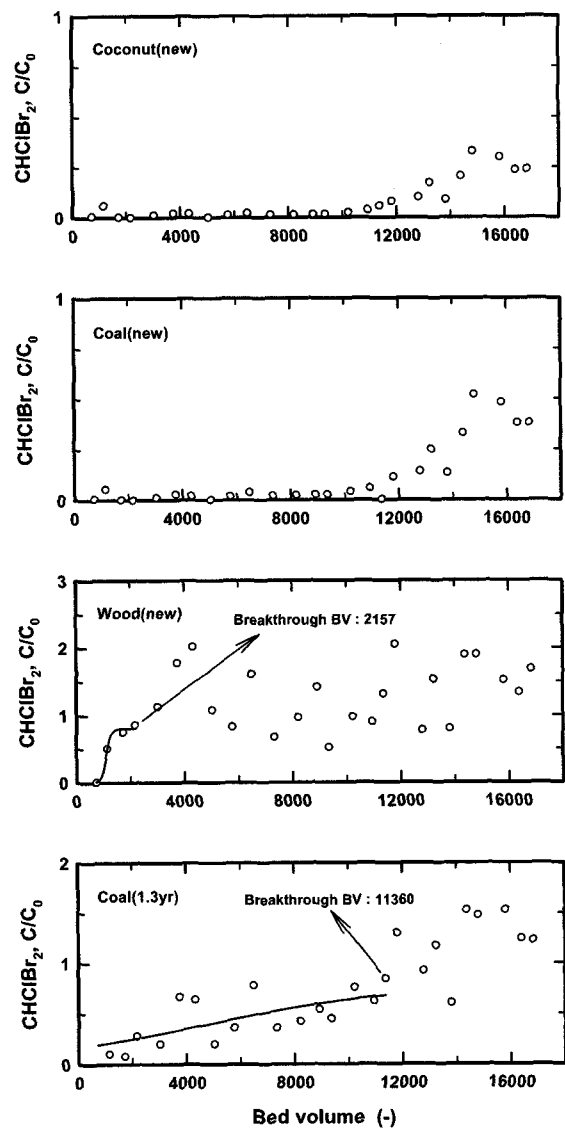


Fig. 5. CDBM breakthrough curves.

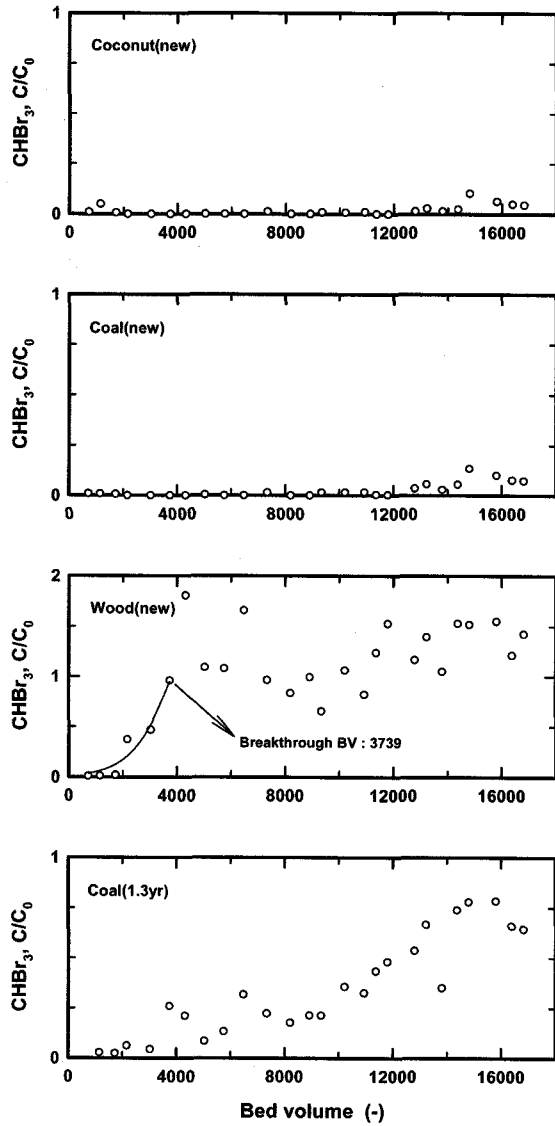


Fig. 6. Bromoform breakthrough curves.

과과에 도달하는 bed volume은 CDBM의 경우, 야자계 34,587(예측), 석탄계 신탄 27,854(예측), 목탄계 2,157 및 석탄계 1.3년 사용탄 11,360으로 나타났다. 또한, bromoform의 경우는 야자계 48,721(예측), 석탄계 신탄 48,305(예측), 목탄계 3,739 및 석탄계 1.3년 사용탄 18,964(예측)으로 나타났으며, THM 구성종별로 활성탄에서 과과가 진행되는 순서는 chloroform, BDCM, CDBM, bromoform 순으로 조사되었다. Bromoform의 경우 운전기간 동안 석탄계 사용탄(coal 1.3 yr)에서 과과가 일어나지 않았는데 이는 전염소 처리에서 bromoform 생성량이 작아서 정수장에서의 사용기간 동안 bromoform의 흡착이 일어나지 않았기 때문으로 판단되었다.

목탄계 활성탄의 경우는 실험에 사용된 활성탄들 중에서 세공용적과 비표면적이 가장 높게 나타났으나 chloroform과 같은 미량유해물질의 흡착능은 매우 낮게 조사되었다. 이는 수중의 유기물질이 가지는 전하(charge)와 활성탄 세공의

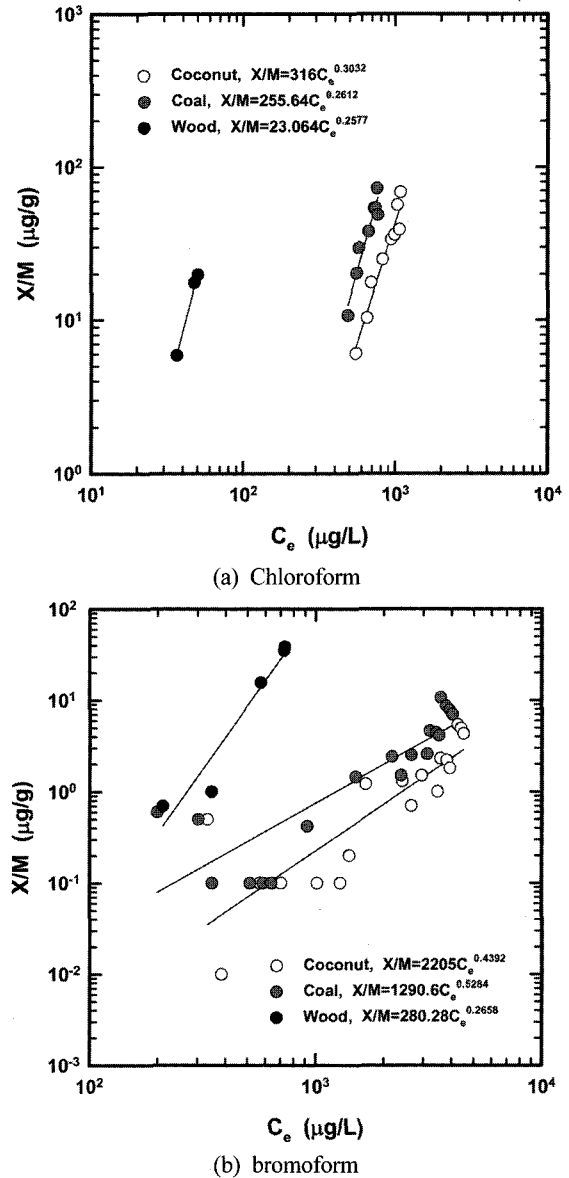


Fig. 7. Adsorption isotherm of chloroform and bromoform for various GAC.

표면전하와 밀접한 관련이 있는 것으로 Bjelopavlic 등²¹⁾은 목탄계 재질인 Pica의 경우 수중의 pH가 4 부근에서는 활성탄 세공의 표면전하가 0 부근으로 나타나지만 수중의 pH가 증가할수록 활성탄이 가지는 음전하가 더욱 커진다고 보고하고 있으며, 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 수중의 pH가 산성에서는 양전하를 띠며, pH가 증가할수록 표면전하의 감소폭이 목탄계 활성탄 보다는 작아 pH 7 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 되기 때문으로 보고하였다. 따라서, chloroform과 같은 수중의 유기물질들은 중성 부근의 pH에서는 음전하를 띠고 있어 목탄계 재질의 활성탄에서는 활성탄 표면전하와의 수중 유기물질과의 반발력으로 인하여 흡착능이 매우 낮게 나타나는 것으로 판단되었다. 목탄계 활성탄에서의 이러한 결과는 아마 활성탄 제조시에 세공을 만드는 활성화(activation) 단계에서 야자계

나 석탄계 활성탄의 경우는 보통 증기(steam)로 활성화시키지만 Pica와 같은 목탄계 활성탄의 경우는 화학약품에 의한 활성화 단계를 거치는 것으로 알려져 있다. 따라서 이런 차이에 의해서 활성탄 세공에서의 표면전하에 많은 차이가 발생한 것으로 판단되었다.

3.2. 입상활성탄 수명과 활성탄 사용율

각각의 THM 구성종에 대하여 실험에 사용된 활성탄의 흡착용량(adsorption capacity)을 평가하기 위하여 Snoeyink의 연구¹⁹⁾에서 사용한 활성탄 사용율(carbon usage rate: CUR)과 활성탄 수명(bed life: Y)에 관한 식 (2), 식 (3)을 사용하였다.

$$CUR(g/day) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_e)_0} \quad (2)$$

- C_e = equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$)
- C_0 = influent concentration ($\mu\text{g/L}$)
- C_1 = desired effluent concentration ($\mu\text{g/L}$)
- F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)
- $(q_e)_0$ = amount adsorbed per unit mass of carbon at C_0

$$Y(day) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_e)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \quad (3)$$

- V : volume of adsorber (L)
- ρ_{GAC} : apparent density (g/L)

식 (3)은 $C_e = C_0$ 를 가정할 때 구해지며, $(q_e)_0$ 를 구하기 위해서 식 (1)에서 구한 각각의 THM 물질별, 활성탄 종류별 k 와 $1/n$ 을 적용하였다. 일반적으로 평형 흡착실험은 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하여 batch식으로 수행하는 것으로 물과의 접촉면적과 흡착시간 등의 흡착조건이 크게 바뀐 상태이고, 또한 모든 활성탄이 평형상태를 이루지 않는 실제 정수장에서 그 값의 적용은 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 본 연구에서는 식 (2)를 연속칼럼에서의 파라미터를 적용하기 위하여 식 (4)로 변형하였다.²²⁾

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} \cdot F}{BV_{breakthrough}} \quad (4)$$

- F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated(L/day)
- $BV_{breakthrough}$ = bed volumes to breakthrough [-]

CUR의 계산은 식 (2), (4) 모두 사용이 가능하며, $(q_e)_0$ 또는 $BV_{breakthrough}$ 값은 연속칼럼 흡착실험에서 파과 직전까지의 결과를 사용하여 k 와 $1/n$ 을 도출하였고, CUR과 bed life는 파과시점의 bed volume을 이용하여 식 (4)에서 도출

하였다. 또한, 파과가 일어나지 않은 활성탄의 경우는 실험시점까지의 결과를 식 (1)에 적용하여 k 와 $1/n$, 그리고 파과시점의 bed volume을 도출하였고, 이를 식 (4)에 적용시켜 CUR과 bed life를 구하였다. 이렇게 도출된 k , $1/n$, CUR 및 bed life와 같은 흡착특성을 파악할 수 있는 지표들을 Table 3~6에 나타내었다.

활성탄 g당 THM 구성종들에 대한 최대 흡착량(X/M)은 야자계 활성탄이 가장 높은 것으로 나타났으며, 야자계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)이 석탄계와 목탄계 활성탄에 비해 각각 1.1~1.5배 및 14.1~31.4배 정도 높게 조사되었고, chloroform에 대한 활성탄 사용율(CUR)은 야자계 활성탄은 1일 9.4 g, 석탄계나 목탄계 활성탄의 경우는 11.2 g 및 38 g의 활성탄을 사용하여야만 제어가 가능한 것으로 조사됨에 따라 야자계 활성탄의 경우는 다른 활성탄들에 비해 적은 양으로도 THM 구성종들을 제어할 수 있는 것으로 나타났으며, 이는 20 Å 이하의 미세세공이 야자계 활성탄의 경우 많이 발달하였기 때문인 것으로 판단되었다.

THM 구성종별로는 활성탄에서의 흡착용량을 나타내는 k 값의 경우 chloroform이 가장 낮게 나타나 THM 구성종들 중 활성탄에 의한 제거가 가장 낮은 것으로 조사되었으며, bromoform의 경우는 가장 큰 k 값을 나타내어 활성탄에서의 제거율이 높은 것으로 조사되었다. 그러나 실제로 낙동강 원수에서 염소처리에 의해 발생하는 THM 구성종들의 비율을 조사한 손 등의 연구²³⁾에 의하면 chloroform이 차지하는 비율이 거의 80% 이상이며, bromoform의 경우는 거의 생성되지 않는 것으로 보고하고 있다.

Table 3. Adsorption capacity data of chloroform in continuous column adsorption test

Item	Unit	coconut (new)	coal (new)	wood (new)
Max. adsorption(X/M)	($\mu\text{g/g}$)	1080.8	763.0	50.3
BV _{breakthrough}	(-)	10929	10210	1726
Bed life(Y)	(day)	76	71	12
CUR	(g/day)	9.392	11.170	37.994
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	316	256	23
1/n	(-)	0.3032	0.2612	0.2577

Table 4. Adsorption capacity data of BDCM in continuous column adsorption test

Item	Unit	coconut (new)	coal (new)	wood (new)
Max. adsorption(X/M)	($\mu\text{g/g}$)	2475.9	2058.5	174.9
BV _{breakthrough}	(-)	14804	13222	1726
Bed life(Y)	(day)	103	92	12
CUR	(g/day)	6.933	8.626	37.994
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	349	272	147
1/n	(-)	0.6095	0.5755	0.0485

Table 5. Adsorption capacity data of CDBM in continuous column adsorption test

Item	Unit	coconut (new)	coal (new)	wood (new)
Max. adsorption(X/M)	($\mu\text{g/g}$)	8,731.9*	5,963.4*	278.4
BV _{breakthrough}	(-)	34,587*	27,854*	2,157
Bed life(Y)	(day)	241*	194*	15
CUR	(g/day)	2.968	4.094	30.402
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	905	671	192
1/n	(-)	0.5347	0.5142	0.0818

* Predicted data

Table 6. Adsorption capacity data of Bromoform in continuous column adsorption test

Item	Unit	coconut (new)	coal (new)	wood (new)
Max. adsorption(X/M)	($\mu\text{g/g}$)	15,835.9*	14,316.0*	730.6
BV _{breakthrough}	(-)	48,721*	48,305*	3739
Bed life(Y)	(day)	339*	336*	26
CUR	(g/day)	2.107*	2.361*	17.539
k	$[(\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	2,205	1,291	280
1/n	(-)	0.4329	0.5284	0.2658

* Predicted data

3.3. THM 및 HAA5 생분해 특성

Anthracite biofilter를 이용하여 THM 구성종들에 대한 생분해 특성을 조사한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 운전기간 동안 뚜렷한 경향은 찾기가 어려웠으며, 평균 잔존비를 살펴본 결과, chloroform의 경우, 0.933, BDCM 0.951, CDBM 0.958, bromoform 0.971로 평균 제거율은 3~7%의 범위로 조사되었다. 따라서, THM의 경우는 생분해가 매우 어려운 물질로 조사되어 활성탄 공정을 운영 중인 정수장의 경우, THM 제거에 초점을 맞춘다면 파과 이후에 생물활성탄(BAC) 공정 보다는 사용 활성탄을 재생하여 입상활성탄(GAC) 공정으로 운영하는 것이 더욱 바람직하다고 판단되었다.

HAA5 구성종들에 대한 활성탄 흡착 및 anthracite에서의 생분해 특성을 평가하여 Fig. 9에 나타내었다. 운전기간 동안 실험에 사용된 활성탄들을 대상으로 흡착 특성을 평가한 결과, HAA5 구성종들은 운전 초기부터 운전기간 끝까지 거의 모두 제거되어 유출수에서 검출되지 않았다. Xie와 Zhou²⁴⁾에 의하면 HAA에 대한 활성탄 컬럼 흡착실험에서 운전기간이 증가할수록 HAA의 파과가 진행되다가 부착미생물 생체량이 증가되면 생분해능이 증진되어서 파과 곡선은 포물선 형태를 나타낸다고 보고하였으나 본 연구에서는 이러한 경향은 나타나지 않았다.

Anthracite biofilter를 이용한 HAA5 구성종들의 생분해 특성은 운전초기에는 미생물의 부착이 충분히 이루어지지 않아 MCAA의 경우 유입농도의 60% 정도가 유출되었으며, 나머지 4종은 유입농도의 90% 이상이 유출되는 것으로 나타났다. 그러나 bed volume 2000 부근부터는 TCAA를

제외한 나머지 4종은 bed volume 2,000 부근부터는 생분해에 의해 거의 100% 제거되는 것으로 나타났으나, TCAA는 bed volume 4,000 이후부터 생분해에 의해 90% 이상 제거되기 시작하여 bed volumed의 증가와 함께 제거율도 상승하였다. Zhou와 Xie는 회분식 실험으로 HAA에 대한 생분해능과 활성탄 흡착능을 조사한 연구에서 생분해능은 할로젠족 원소의 수가 증가할수록 생분해능은 낮아지며, Cl 보다는 Br과 결합하고 있는 HAA 종의 생분해능이 더욱 낮다고 보고하였다.²⁵⁾ 그러나, 활성탄에서의 흡착능은 생분해능과는 반대로 할로젠족 원소의 수가 많을수록

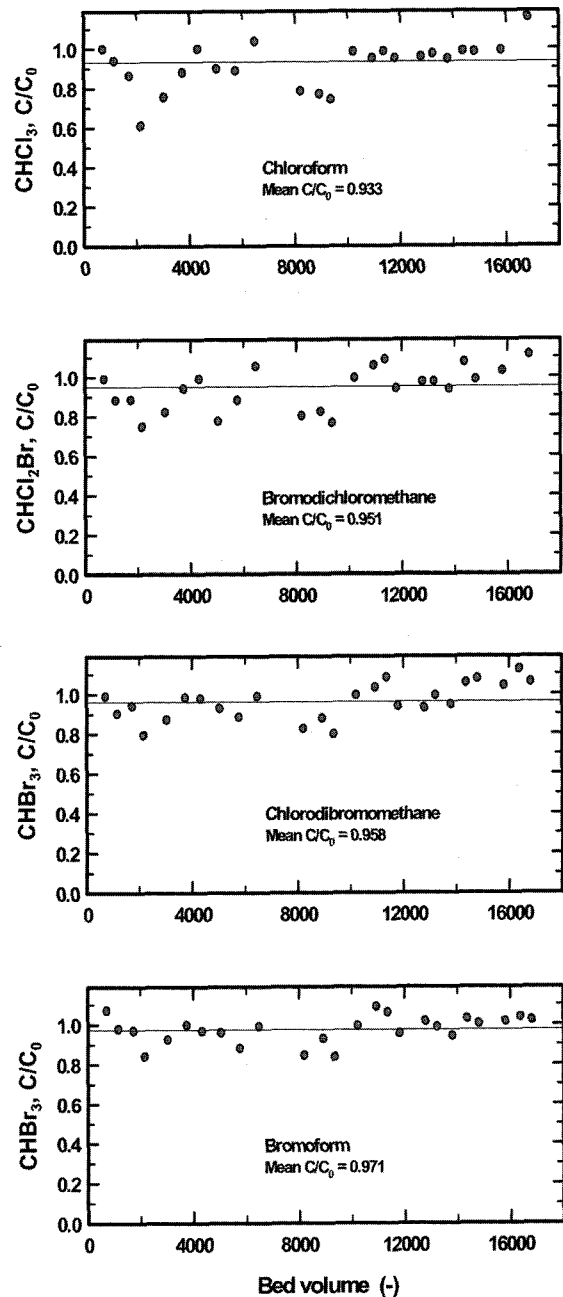


Fig. 8. THM species concentration profiles in anthracite biofilter study.

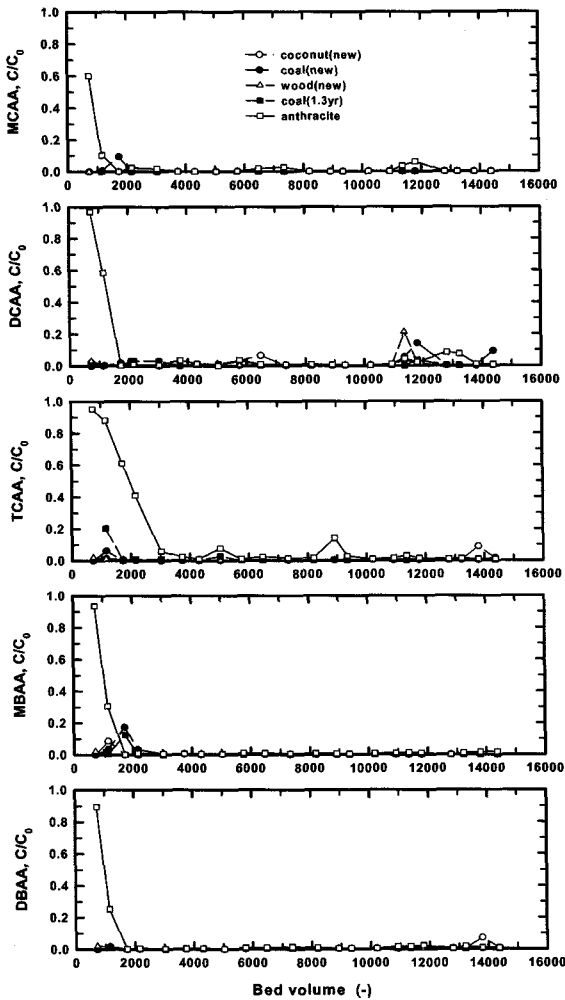


Fig. 9. HAA5 species concentration profiles in various GACs and biofilter study.

활성탄 흡착에는 유리하며, Cl 보다는 Br과 결합하고 있는 HAA 종의 활성탄 흡착능이 더욱 높다고 보고하였다.²⁵⁾ 본 연구에서도 HAA 5종 중 TCAA가 anthracite biofilter에서 가장 늦게 생분해능이 증진되는 것으로 나타나 Zhou와 Xie의 연구결과²⁵⁾와 유사하게 나타났다.

따라서, 활성탄 공정에서 HAA는 부착 미생물의 생체량 (biomass)이나 활성도(activity)가 증진되면 쉽게 제거가 가능한 것으로 조사되었다.

4. 결론

활성탄 재질별 염소 소독부산물 흡착 및 생분해 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 활성탄 재질별 THM 흡착능은 미세세공이 발달한 야자계 활성탄이 가장 우수한 것으로 나타났고, 다음으로 석탄계, 목탄계 활성탄 순으로 나타났으며, 야자계 활성탄의 최대 흡착량(X/M)은 석탄계와 목탄계 활성탄에 비해 각각

1.1~1.5배 및 14.1~31.4배 정도 높은 것으로 조사되었다.

2) THM 구성종별 활성탄에 대한 흡착특성을 조사한 결과 chloroform의 k값이 가장 낮은 것으로 조사되어 THM 구성종들 중 활성탄을 이용한 흡착제거가 가장 어려운 것으로 조사되었으며, 다음으로 BDCM, CDBM, bromoform 순으로 나타났다. bromoform은 chloroform에 비해 k값이 활성탄 재질별로 5~12배 정도 큰 것으로 나타났다.

3) THM 구성종들에 대한 생분해 특성을 평가한 결과, 물질별 평균 생분해율이 chloroform의 경우 7%, BDCM 5%, CDBM 4%, bromoform 3%로서 생물분해가 어려운 것으로 조사되었다.

4) HAA5 구성종들에 대한 활성탄 흡착 및 생분해 특성에 대한 조사결과 운전초기에는 흡착에 의해 제거되었으며, 생물분해능은 bed volume 2000 부근부터 TCAA를 제외한 나머지 4종이 생물분해에 의해 거의 100% 제거되는 것으로 나타났으나, TCAA는 bed volume 4000 이후부터 생물분해에 의해 90% 이상 제거되기 시작하여 bed volume의 증가와 함께 제거율도 상승하였다.

참고문헌

1. Zavaleta, J. O., Hauchman, F. S., and Cox, M. W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," In: *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 95~117(1999).
2. Craun, G. F., Bull, R. J., Clark, R. M., Doull, J., Grabow, W., Marsh, G. M., Okun, D. A., Regli, S., Sobsey, M. D., and Symons, J. M., "Balancing chemical and microbial risks of drinking water disinfection. part I. benefits and potential risks," *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, **43**, 192~199(1994).
3. Fawell, J., Robinson, D., Bull, R., Birnbaum, L., Boorman, G., Butterworth, B., Daniel, P., Galal-Gorchev, H., Hauchman, F., Julkunen, P., Klaassen, C., Krasner, S., Orme-Zavaleta, J., Rief, J., and Tardiff, R., "Disinfection by-products in drinking water: critical issues in health effects research," *Environ. Health Perspect.*, **105**(1), (1997).
4. Hargette, P., Budd, G., and Cline, M., "Strategies at Charleston CPW for compliance with DBP regulations," *Proceedings of AWWA 2004 Annual Conference*, June, Orlando, Florida, 13~17(2004).
5. Yavich, A. A. and Masten, S. J., "Use of ozonation and FBT to control THM precursors," *J. AWWA*, **95**(4), 159~171(2003).
6. Page, D. W., van Leeuwen, J. A., Spark, K. M., Drikas, M., Withers, N., and Mulcahy, D. E., "Effect of alum treatment on the trihalomethane formation and

- bacterial regrowth potential of natural and synthetic waters," *Water Res.*, **36**, 4884~4892(2002).
7. Vel Leitner, N. K., De Laat, J., Dorè, M., and Suty, H., "The use of ClO₂ in drinking water treatment: formation and control of inorganic by-products(ClO₂, ClO₃)," In: *Disinfection By-products in Water Treatment: the Chemistry of Their Formation and Control*, Minear, R. A. and Amy, G. L.(Eds), CRC Press, Boca Raton, pp. 393~407(1996).
 8. Reckhow, D. A., "Control of disinfection by-product formation using ozone," In: *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C. (Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 179~204(1999).
 9. Tung, H. H., Unz, R. F., and Xie, Y. F., "The effects of adsorption isotherm testing conditions on GAC bed life estimation," *Proceedings of 2003 AWWA Annual Conference*, Anaheim, California, June, pp. 15~19(2003).
 10. Wu, H. and Xie, Y. F., "Effects of empty bed contact time and temperature on the removal of haloacetic acids using biologically activated carbon," *Proceedings of 2003 AWWA Annual Conference*, Anaheim, California, June, pp. 15~19(2003).
 11. Speth, T. F. and Miltner, R. J., "Adsorption capacity of GAC for synthetic organics," *J. AWWA*, **90**(4), 171~174(1998).
 12. Speth, T. F. and Miltner, R. J., "Technical note: adsorption capacity of GAC for synthetic organics," *J. AWWA*, **82**(2), 72~75(1990).
 13. Urano, K., Yamamoto, E., Tonegawa, M., and Fujie, K., "Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water," *Water Res.*, **25**(12), 1459~1464(1991).
 14. Bembnowska, A., Pelech, R., and Milchert, E., "Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons," *J. Colloid Interface Sci.*, **265**, 276~282(2003).
 15. McRae, B. M., LaPara, T. M., and Hozalski, R. M., "Biodegradation of haloacetic acids by bacterial enrichment cultures," *Chemosphere*, **55**, 915~925(2004).
 16. Kim, K., Fujita, M., Daimon, H., and Fujie, K., "Application of hydrothermal reaction to biodegradability improvement of refractory pollutants: structural conversion of di- and trichloroacetic acid to biodegradable products," *J. Water Environ. Technol.*, **1**(2), 217~224(2003).
 17. 한국표준협회, KS 활성탄 시험방법, KS M 1802(1998).
 18. 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부 고시 제1999-173호(1999).
 19. Snoeyink, V. L., Adsorption of organic compounds, In *Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies*, 4th Ed., Edited by Pontius, F. W., McGraw-Hill Inc., New York, pp. 781~855(1990).
 20. US EPA, *National Exposure Research Laboratory, Office of Research Development*, Method 552.2, Cincinnati, Ohio(1995).
 21. Bjelopavlic, M., Newcombe, G., and Hayes, R., "Adsorption of NOM onto activated carbon: effect of surface charge, ion strength and pore volume distribution," *J. Colloid Interf. Sci.*, **210**, 271~280(1999).
 22. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W., and Kim, S. H., "Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A," *Chemosphere*, **58**(11), 1535~1545(2005).
 23. 손희종, 노재순, 정철우, 이철우, 강임석, "상수원수중에 함유된 천연유기물질 분자량 크기가 염소 소독부산물 생성에 미치는 영향," *대한환경공학회지*, **26**(11), 1278~1290(2004).
 24. Xie, Y. and Zhou, H., Using BAC for HAA removal-part 2: column study. *J. AWWA*, **94**(5), 126~134(2002).
 25. Zhou, H. and Xie, Y., "Using BAC for HAA removal-part 1: batch study," *J. AWWA*, **94**(4), 194~200(2002).