

활성탄 공정과 생물여과 공정에서의 자연유기물질 제거특성

손희종[†] · 최근주 · 김상구

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2007년 1월 16일 접수, 2007년 2월 7일 채택)

Removal Characteristics of Natural Organic Matters in Activated Carbon and Biofiltration Process

Hee-Jong Son[†] · Keun-Joo Choi · Sang-Goo Kim

Water Quality Research Institute, Waterworks Headquarter, Busan

ABSTRACT : We have studied NOM(natural organic matters) adsorption and biodegradation on 3 kinds of activated carbon and an anthracite. Coal based activated carbon showed the highest DOC(dissolved organic carbon) adsorption capability and coconut(samchully), wood (pica) in the order among the 3 kinds of activated carbon(F400). The biomass amount and activity also showed on coal, wood and coconut based activated carbon in the order. Over 15 minutes EBCT(empty bed contact time) needed to achieve 10 to 17% average removal efficiency and 18~24% maximum removal efficiency of NOM biodegradation in biofilter using anthracite. Hydrophobic and below 10,000 dalton NOM was much easier to adsorb into the activated carbon than hydrophilic NOM, THMFP(trihalomethane formation potential) and BDOC (biodegradable dissolved organic carbon)_{slow} were much easier than HAA5FP(haloacetic acid 5 formation potential) and BDOC_{rapid} to adsorb into the activated carbon. Hydrophilic and below 1,000 dalton NOM was much easily biodegraded and HAA5FP and BDOC_{rapid} was easier than THMFT and BDOC_{slow} to biodegrade in the biofilter.

Key Words : Natural Organic Matter, Granular Activated Carbon, Biological Activated Carbon, Adsorption, Biodegradation

요약 : 입상활성탄 및 생물여과 공정에서 활성탄 종류별 DOC(dissolved organic carbon) 흡착능은 석탄계가 가장 우수한 것으로 나타났다. 다음으로 야자계, 목탄계 순으로 조사되었으며, 활성탄 종류별 부착 미생물의 생체량과 활성도는 석탄계에서 가장 높게 나타났으며, 다음으로 목탄계, 야자계, 안트라사이트 순으로 나타났다. 안트라사이트를 이용한 생물여과 공정에서 NOM(natural organic matters)의 생분해율은 15분 이상의 EBCT(empty bed contact time)가 주어지야 bed volume에 따라 평균 10~17%, 최대 18~24% 정도의 생분해율을 얻을 수 있었다. NOM의 활성탄 흡착은 주로 친수성 보다 소수성 유기물질과 10,000 Da 이하의 유기물질의 제거가 용이하였으며, HAA5FP(haloacetic acid 5 formation potential) 보다 THMFP(trihalomethane formation potential), BDOC(biodegradable dissolved organic carbon)_{rapid} 보다는 BDOC_{slow}의 제거가 용이한 것으로 조사되었다. 생물여과 공정에 의한 유기물질 제거 특성은 주로 친수성과 1,000 Da 이하의 유기물질 제거가 용이하였으며, THMFP 보다는 HAA5FP, BDOC_{slow} 보다는 BDOC_{rapid}의 제거가 용이한 것으로 조사되었다.

주제어 : 자연유기물질, 입상활성탄, 생물활성탄, 흡착, 생분해

1. 서론

상수원수는 그 수계의 지리적인 조건이나 주위환경에 따라서 다른 특성의 자연유기물질(natural organic matters: NOM)들을 함유하고 있으며, 이런 NOM은 정수처리 공정에서 주처리 대상 오염물질로 고려되고 있다. 또한, NOM은 각 정수공정의 시설물에 대한 설계 및 운전·관리 등에도 주요변수로 작용되고 있으며, 신기술의 도입에도 많은 영향을 미치고 있다.¹⁾ 이런 유기물질들은 정수처리시 맛, 냄새, 색도를 유발하며, 응집제 소비량을 증가시키고,²⁾ 급배수관망에서의 잔류염소 소비³⁾ 및 중속영양 박테리아에 대한 탄소원 공급

으로 인한 미생물 재성장 문제⁴⁾를 야기한다고 알려져 있다. 무엇보다도 상수원수에 존재하는 NOM은 정수처리시 산화 및 살균제로 사용되는 염소와 반응하여 할로겐화된 소독부산물물을 생성하며,⁴⁾ 생성된 소독부산물들의 대부분은 인체에 유해성을 가진다고 알려져 있다.^{5,6)}

국내 대부분의 정수장에서는 전염소 처리, 응집, 침전, 모래여과 및 후염소 처리로 구성되는 재래식 정수처리 공정을 채택하여 운전하고 있다. 이런 재래식 처리공정에서는 NOM 제거효율이 낮은 편이며, 재래식 정수처리 공정의 이러한 한계를 극복하기 위하여 국내에서도 입상활성탄(granular activated carbon: GAC) 공정이나 생물활성탄(biological activated carbon: BAC)과 같은 고도정수처리 공정을 도입하여 널리 운전하고 있다. GAC 공정은 주로 활성탄이 가지는 흡착능을 이용하여 수중의 유기물질을 제거하는 공정이며, BAC

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 055-323-4718

Fax: 055-323-4719

공정은 유기물 흡착능이 파괴점에 도달한 활성탄에 중속영양성 박테리아가 부착되어 수중의 유기물질을 생물분해시키는 공정이다. 따라서 GAC와 BAC 공정에서 수중의 NOM 제거 기작에는 많은 차이를 가질 수 있다. 본 연구에서는 수중의 유기물질을 소수성과 친수성, 분자량 분획 및 BDOC 분류 등을 통하여 수중의 NOM이 GAC와 BAC 공정에서 어떠한 거동을 가지며, 어떠한 메카니즘으로 제거되는지 고찰하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 유입수 성상

본 실험에 사용된 유입수는 낙동강 하류 매리취수장에서 취수한 낙동강 원수(매리원수)를 처리하는 pilot-plant(300 m³/day)의 후오존 처리수를 사용하였다. 유입수는 후오존 처리 공정에서 1 mgO₃/mgDOC의 농도로 20분간 오존처리 후, 저류조에서 20분 정도 정지되어 수중의 잔류오존이 완전히 제거되어진 다음 접촉조로 유입된다. 실험기간 동안의 유입수 성상을 Table 1에 나타내었다.

2.1.2. 입상활성탄 성상

본 실험에서는 석탄계 신탄(F400, Calgon), 야자계 신탄(1급, Samchully), 목탄계(pica, Picabiol)을 사용하였다. 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 규격⁷⁾과 수처리제 기준⁸⁾에 준하여 분석하였다.

Table 1. Characteristics of post-O₃ water

Parameters	pH	Turbidity	Alkalinity	DOC	UV ₂₅₄	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(mg/L)	(cm ⁻¹)	(°C)
Measurement	6.8~7.5	0.09~0.16	29~47	1.1~1.9	0.013~0.026	4~22

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

Species	Case	Coal	Coconut	Wood	Anthracite
		(F400)	(samchully)	(pica)	
		virgin	virgin	virgin	virgin
Apparent density	(g/cm ³)	0.40	0.47	0.23	1.4
Iodine value	(mg/g)	1,016	1,163	937	12
MB adsorption	(mL/g)	256	245	250	-
Specific surface area	(m ² /g)	1,100	1,230	1,350	2
Total pore volume	(cc/g)	0.548	0.495	1.031	0.003
Mean pore radius	(Å)	23	18	28	-

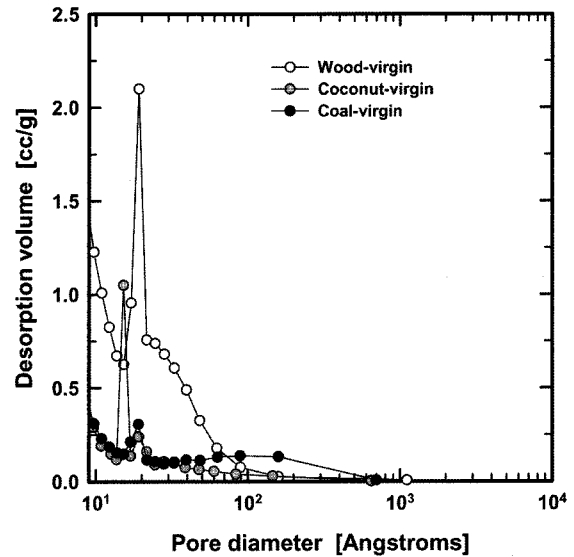


Fig. 1. Pore size distribution of activated carbons.

활성탄 종류별 비표면적과 세공용적을 비교해 보면 목탄계 재질의 활성탄인 pica의 경우 비표면적이 1,350 m²/g으로 가장 높았고, 석탄계 재질의 활성탄인 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. 활성탄 재질에 따라 신탄의 경우 목탄계인 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 smchully 1급탄의 경우는 가장 적은 중간세공용적을 가지는 것으로 나타났다. 목탄계 활성탄(pica)은 미세세공(micro pore)외에도 벌집모양의 거대세공(macro pore)도 함께 발달해 미생물의 서식에 유리한 활성탄으로 알려져 있다.⁹⁾

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, 층고는 각각의 운전 EBCT에 맞게 충전하였으며, EBCT 5분, 10분 및 15분에 따라 층고는 30, 60 및 90 cm로 충전하였다. 잔류오존이 제거된 후 오존 처리수가 컬럼 상부의 분배조로 이송되어 분배조에서 각 컬럼의 EBCT에 맞게 유입수의 양을 유량계로 조절하여 각각의 컬럼으로 유입되도록 설계하였다. 접촉조의 운전은 하향류식으로 EBCT는 5, 10 및 15분으로 운전되는 컬럼이 8개이며, 역세척은 잔류염소가 존재하지 않는 물로 주 1회 실시하였으며, 활성탄 접촉조의 상세한 설계인자를 Fig. 2에 나타내었다.

2.2.2. 유기물질 특성분석

수중의 UV₂₅₄와 DOC는 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius,

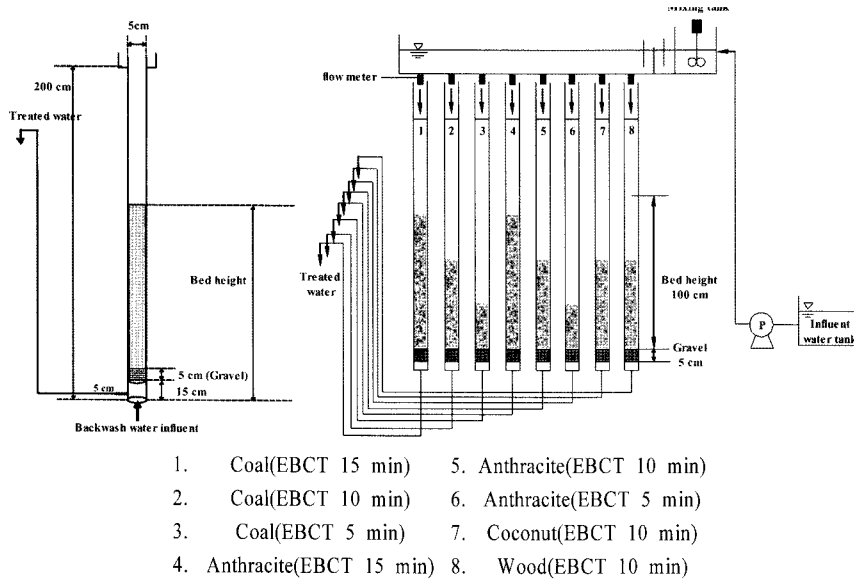


Fig. 2. Schematic diagram of continuous adsorption column.

Germany)로 여과한 후 그 여액을 사용하여 UV-Vis spectrophotometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)와 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 분석하였다.

소수성/친수성 유기물질 분류는 XAD-8 수지(Supelco, U.S.A.)를 이용하였으며, 컬럼에 XAD-8 수지를 충전 후 정량펌프(Cole-Parmer, U.S.A.)로 시료수를 pH 2 이하로 조절하여 4 mL/min으로 일정하게 컬럼을 통과시키면서 수지에 흡착시켰다. XAD-8 수지가 충전된 컬럼을 통과하여 나온 유출수를 친수성 물질, XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 소수성 물질로 분류하였다.

THMFP(trihalomethane formation potential)와 HAA5FP(haloacetic acid 5 formation potential)는 시료수에 24시간 후의 유리잔류염소 농도가 1.5 ± 0.2 mg/L가 되도록 염소를 주입하여 항온배양기에서 24시간 배양하여 인산(1+10)과 Na_2SO_3 를 사용하여 잔류염소를 고정하였다. 분석은 THMFP의 경우 headspace auto-sampler(HP 7694, Hewlett-Packard, U.S.A.)가 부착된 GC/ECD(5890 Series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하여 분석하였으며, HAA5FP는 USEPA Method 552.2¹⁰⁾에 근거하여 GC/ECD(6890 Series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

BDOC 분류는 손 등¹¹⁾의 방법을 이용하였으며, 실험은 300 mL BOD병에 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 시료수(초기 DOC) 200 mL를 주입하였고, 시료수 중의 유기탄소가 미생물 대사에 제한인자로 작용되도록 하기 위해 시료 200 mL에 KH_2PO_4 8.5 mg/L, K_2HPO_4 21.75 mg/L, Na_2HPO_4 33.4 mg/L, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 mg/L, MgSO_4 22.5 mg/L, CaCl_2 27.5 mg/L의 농도가 되도록 농축된 무기 영양염 용액을 주입하였으며, 고순도 산소(99.999%)를 산기시켜 시료수중의 용존산소 농도를 포화상태로 만든 후 미생물을 식중하였다. 미생물의 식중은 매리원수(MR)를 식중액으로 사용하였다. 원수 중에 존재하는 큰 유기·무기물 입자 및

원생동물(protozoa)을 제거하기 위해 식중액을 2 μm poly-carbonate 필터(Millipore, U.S.A.)로 여과하여 시료 100 mL 당 식중액 1 mL를 식중하였다. 식중 후 shaking incubator(HB201SF, 한백과학)내에서 22.5°C, 150 rpm의 조건에서 배양하였으며, BDOC 농도 산정은 초기 DOC 농도를 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 측정하여, 미생물을 접종한 후 배양기간 동안 배양 후의 잔존하는 DOC 농도를 초기 DOC 농도에서 뺀 값으로 하였다.

총 BDOC($\text{BDOC}_{\text{total}}$) 농도는 초기 DOC 농도(DOC_0)에서 8일간 shaking하면서 생분해되고 남은 DOC 농도($\text{DOC}_{8\text{days}}$)를 뺀 값이며, 또한, $\text{BDOC}_{\text{rapid}}$ 농도는 초기 DOC 농도(DOC_0)에서 3일간 shaking하면서 생분해되고 남은 DOC($\text{DOC}_{3\text{days}}$) 농도를 뺀 값이며, $\text{BDOC}_{\text{slow}}$ 는 총 BDOC 농도($\text{BDOC}_{\text{total}}$)에서 $\text{BDOC}_{\text{rapid}}$ 농도를 뺀 값이다.¹¹⁾

2.2.3. 부착미생물 생체량과 활성도 분석

활성탄에 부착된 미생물의 생체량(biomass)은 활성탄 습중량 1 g을 건조시킨 후 37 kHz, 190 W로 3분 동안 초음파 처리(DHA1000, Branson, U.S.A.)하여 세균을 탈리¹²⁾시킨 후 R₂A agar(Difco) 평판배지¹³⁾에 시료 1 mL를 단계적으로 희석 도달한 후 25°C 배양기에서 2주간 배양하여 습중량 1 g 당 colony 형성 세균수로 표시하였다.

부착미생물의 활성도(activity)는 ³H-thymidine이 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.¹⁴⁾ 먼저 활성탄 습중량 1 g을 초음파 처리하여 세균을 탈리시킨 시료 2 mL에 200 nM[methyl-³H] thymidine 용액(specific activity: 40~50 Ci/mmol) 1 mL와 200 nM cold thymidine 용액 1 mL를 첨가한 후 교반 배양기에서 in situ 조건으로 4시간 배양하였다. ATP 용액(25 g/L) 100 μL 와 1 N NaOH 2 mL를 첨가하여 100°C에서 1시간 동안 가열하여 DNA를 추출한 후 잠시 냉각시키고 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ice-cold 10%

trichloroacetic acid 5 mL를 첨가하여 반응을 종료시키고 15분 정도 냉각시킨 후 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하였다. 이 여지를 vial에 넣고 건조시킨 후 ethyl acetate 1 mL와 10 mL의 scintillation cocktail(Aquasol-2, Packard Co.)을 주입하여 liquid scintillation analyzer(HP, 2500 TR/AB, U.S.A.)로 방사선량을 측정하였다. 얻어진 DPM(disintegrates per minute) 값으로부터 Parsons 등¹⁵⁾에 의한 식을 이용하여 incorporation 된 thymidine의 양을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄 종류별 운전기간에 따른 자연유기물질 파과 특성

활성탄 종류별 운전기간에 따른 용존유기물질의 파과 및 제거특성을 Fig. 3에 나타내었다. 여과지는 EBCT 10분으로 고정하여 운전하였다.

활성탄 종류별로 DOC에 대한 파과(breakthrough)는 목탄계 재질의 활성탄인 pica에서 가장 빨리 진행되는 것으로 조사되었으며, 다음으로 야자계인 samchully와 석탄계인 F400 순으로 파과가 일어나는 것으로 조사되었다. 목탄계 활성탄의 경우는 bed volume 6,000 정도에 활성탄의 파과가 나타났으며, 이러한 이유는 수중의 유기물질이 가지는 전하(charge)와 활성탄 세공에서의 표면전하와 밀접한 관련이 있는 것으로 Bjelopavlic 등¹⁶⁾은 보고하고 있다. Bjelopavlic 등¹⁶⁾은 목탄계 활성탄의 경우 수중의 pH가 4 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 나타나지만 수중의 pH가 증가할수록 활성탄이 가지는 음전하는 더욱 커진다고 보고하고 있으며, 야자계나 석탄계 활성탄의 경우는 수중의 pH가 산성에서는 양전하를 가지며, pH가 증가할수록 표면전하의 감소폭이 목탄계 활성탄 보다는 작아 pH 7 부근에서는 표면전하가 0 부근으로 조사되었다고 보고하였다. 따라서, 수중의 유기물질들은 중성부근의 pH에서는 음전하를 가지고 있어 목탄계 재질의 활성탄에서는 활성탄 표면전하와의 수중 유기물질과의 반발력으로 인하여 흡착능이 매우 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 목탄계 활성탄에서의 이러한 결과는 아마 활성탄 제조 시에 세공을 만드는 활성화(activation) 단계에서 야자계나 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 판단된다.

또한, 활성탄 표면전하가 거의 유사한 야자계와 석탄계 활성탄에서의 유기물질 흡착능 평가에서는 석탄계 활성탄(F400)이 유기물질의 흡착에 유리한 중간세공이 야자계 활성탄 보다 발달하여 자연유기물질의 흡착 제거에 매우 효과적인 것으로 평가되었으며, 파과시점도 bed volume 50,000 이후에 나타나 야자계 활성탄 보다 큰 흡착용량과 유기물질 제거능을 가지는 것으로 나타났다. 또한, 흡착능이 거의 없는 anthracite의 경우, bed volume 2,000 이후부터 DOC의 제거

능이 증가하기 시작하였다. 이는 운전초기에는 부착 미생물의 생체량(biomass)이나 활성도(activity)가 낮아 미생물에 의해 생분해 가능한 유기물질의 생분해가 미미하게 일어났으나 bed volume 2,000 이후부터는 부착 미생물의 생체량과 활성도의 증가로 인하여 생분해율이 증가하는 것으로 나타났으며, bed volume 25,000 이후부터는 수온의 저하로 인하여 미생물의 부착량이나 활성도가 다시 저하되어 용존유기물질에 대한 생분해율이 낮아지기 시작하는 것으로 나타났다.

각 활성탄 종류별 부착 미생물의 생체량과 활성도 변화를 Table 3에 나타내었다. 운전 초기인 bed volume 10,000까지는 미생물 생체량(biomass)과 활성도(activity)가 목탄계인 pica에서 1.9×10^7 CFU/g과 $2.78 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 다른 활성탄과 안트라사이트에 비해 가장 높게 나타나고 있으며, 반면에, 흡착능이 없는 여재인 안트라사이트에서는 2.0×10^5 CFU/g과 $1.10 \text{ mgC/m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 가장 적은 생체량과 낮은 활성도를 가지는 것으로 조사되었다. 또한, bed volume 10,000 이후로는 석탄계인 F400에서 생체량이 가장 높게 나타났으며, 목탄계, 야자계, 안트라사이트 순으로 나타났으며, 활성도는 pica가 가장 높은 것으로 조사되었다. 일반적으로 미생물의 부착과 성장에 가장 적합하여 생물활성탄 전용 활성탄으로 알려진 pica 보다 흡착능 위주로 개발된 F400에서 미생물 생체량이 더 높은 것은 이전의 많은 연구보고와는 다른 결과이다.⁹⁾ 그러나, 낙동강 원수를 정수처리하는 pilot-plant의 BAC 여과지에서의 세균분포 특성을 연구한 손 등¹⁷⁾의 연구결과에서도 목탄계인 pica보다 석탄계 활성탄인 F400에서 미생물 생체량과 활성도가 더 높게 나타났다고 보고하고 있어 본 연구결과와 일치하였다. 이런 결과는 Fig. 3에 나타낸 세공분포를 보면 알 수 있다. pica와 F400의 거대세공(500 Å 이상)의 분포를 보면 이들 활성탄에서의 거대세공의 분포와 양이 거의 동일하게 나타나고 있고, 무엇보다도 미생물의 먹이가 되는 유기물질의 흡착능은 F400이 훨씬 높아 이러한 결과가 나온 것으로 판단되었다. 또한, 야자계인 samchully의 경우는 유기물질 흡착능은 pica 보다 높으나, 미생물의 서식장 소인 거대세공이 pica나 F400 보다 작아서 미생물의 부착이 충분하지 않은 것으로 판단되었다.

또한, Table 4에 bed volume별 각 활성탄 및 anthracite에서의 구간별 평균 DOC 제거율을 나타내었다. 초기 흡착능은 bed volume 10,000까지의 흡착능으로 평가하였으며, 실험에 사용된 석탄계, 야자계 및 목탄계 활성탄 중 생분해되는 분율을 제한 순수한 흡착 제거율은 석탄계 활성탄이 69%, 야자계의 경우 59%, 목탄계 활성탄은 31%로 조사되었고, anthracite의 경우는 유입 DOC의 6% 정도를 생분해시키는 것으로 조사되었다.

Bed volume 10,000에서 30,000 사이의 순수 흡착능 평가에서는 석탄계 활성탄이 35%, 야자계가 19%, 목탄계 6%로 조사되었으며, anthracite의 경우 11%의 생분해능을 나타내었다. 또한, bed volume 30,000에서 60,000까지의 순수한 흡착 제거능 조사에서는 석탄계, 야자계 및 목탄계가 각각 23%, 8% 및 4%의 흡착 제거능을 보였으며, anthracite에서는 수온의 저하로 인하여 6%의 생분해율을 보이는 것으로 조사되었다.

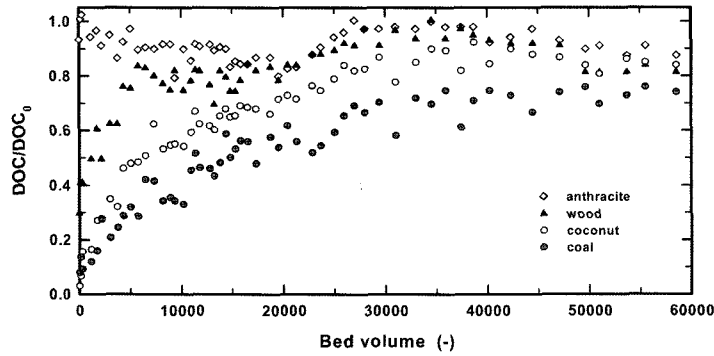


Fig. 3. The residual ratio of DOC in the GAC and anthracite biofilter by operation bed volume(EBCT 10 min).

Table 3. Variation of biomass and activity of attached bacteria in the BAC Process

Bed volume	Coal		Coconut		Wood		Anthracite	
	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m ³ · hr)	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m ³ · hr)	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m ³ · hr)	biomass (CFU/g)	activity (mgC/m ³ · hr)
0 ~ 10,000	1.0×10 ⁷	2.78	1.4×10 ⁷	2.35	1.9×10 ⁷	2.78	2.0×10 ⁵	1.10
10,000 ~ 30,000	1.2×10 ⁸	3.01	9.0×10 ⁷	2.83	9.4×10 ⁷	3.04	1.8×10 ⁶	2.01
30,000 ~ 60,000	2.1×10 ⁷	2.78	1.6×10 ⁷	2.35	1.9×10 ⁷	2.78	1.2×10 ⁵	1.01

Table 4. Removal efficiency of DOC in the GAC and anthracite biofilter(EBCT 10 min.)

Bed volume	Coal	Coconut	Wood	Anthracite
0 ~ 10,000	75%(69%)	65%(59%)	37%(31%)	6%
10,000 ~ 30,000	46%(35%)	30%(19%)	17%(6%)	11%
30,000 ~ 60,000	29%(23%)	14%(8%)	10%(4%)	6%

- Parentheses is shown real adsorbed removal efficiency

3.2. EBCT에 따른 자연유기물질 제거 및 파과 특성

본 실험에 사용된 활성탄 중 유기물질 제거에 가장 우수한 흡착능을 가진 석탄계 활성탄인 F400에 대하여 EBCT별 운전기간에 따른 파과특성을 Fig. 4에 조사하여 나타내었으며, EBCT는 5, 10, 15분으로 각각 운전하였다.

운전기간에 따른 DOC의 순수한 평균 흡착제거율은 초기 bed volume 10,000까지는 EBCT 5분의 경우에는 평균 제거율이 56%로 나타났고, EBCT를 10분과 15분으로 길게 운전한 경우에는 69%와 76%로 조사되어 초기의 파과특성도 EBCT

에 따라 많은 차이를 보였다. 또한, bed volume 30,000 이후의 평균 DOC 제거율은 EBCT 5분, 10분 및 15분의 경우 15%, 23% 및 42%로 각각 나타나 EBCT를 증가시켜 운전한 경우가 활성탄에서의 유기물질 제거능을 길게 유지시킬 수 있는 방법으로 나타났다.

또한, 흡착능이 거의 없는 anthracite를 이용하여 EBCT별로 운전기간의 경과에 따른 생분해능의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 운전 초기에는 생분해에 따른 DOC의 제거율에 큰 차이를 보이지는 않았으나, 운전기간이 증가할수록 부착 미생물의 증가에 따라 생분해율은 큰 증가율을 나타내고 있다. bed volume 10,000까지의 DOC 생분해율을 비교해 보면 EBCT 5분으로 운전하였을 경우에는 평균 제거율이 0%로 나타났고, EBCT를 10분과 15분으로 하여 운전하였을 경우 평균 DOC 제거율은 6%와 11%로 각각 나타나 EBCT의 증가가 생분해율에 미치는 영향은 매우 큰 것으로 조사되었다. 또한, bed volume 10,000에서 30,000 사이의 운전기간 동안 평균 제거율은 EBCT 5~15분에서 4%, 11% 및 17%로 나타나 수온의

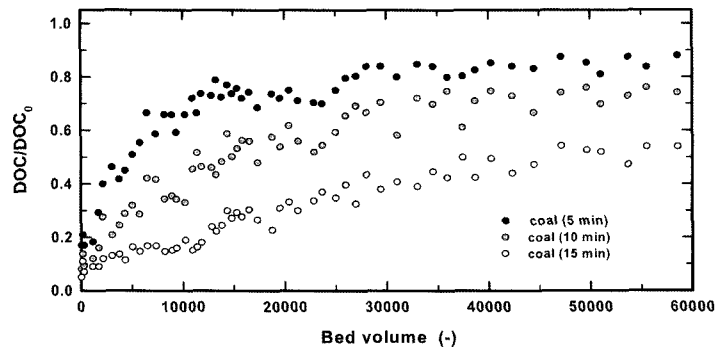


Fig. 4. Residual ratio of DOC in the coal based GAC filter by operation bed volume(EBCT 5, 10, 15 min).

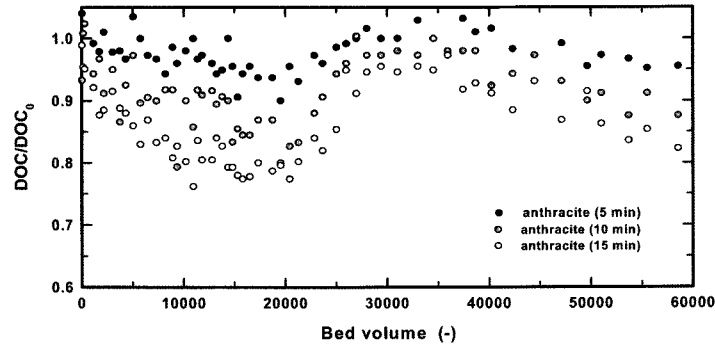


Fig. 5. Residual ratio of DOC in the anthracite biofilter by operation bed volume(EBCT 5, 10, 15 min).

Table 5. Removal efficiency of DOC in the coal based GAC filter and anthracite biofilter

Bed volume	EBCT 5 min.		EBCT 10 min.		EBCT 15 min.	
	Coal	Anthracite	Coal	Anthracite	Coal	Anthracite
0~10,000	56% (56%)	0% (1%)*	69% (56%)	6% (21%)*	87% (76%)	11% (20%)*
10,000~30,000	26% (22%)	4% (9%)*	46% (35%)	11% (20%)*	71% (54%)	17% (24%)*
30,000~60,000	16% (15%)	1% (5%)*	29% (23%)	6% (12%)*	52% (42%)	10% (18%)*

- () : pure adsorption removal efficiency.
 - ()* : maximum biodegradable removal efficiency.

증가에 따라 생분해율도 증가하였다. 이 기간 동안의 최대 생분해율은 EBCT 5분, 10분 및 15분에서 각각 9%, 20% 및 24%로 조사되어 부착 미생물의 생체량과 활성도가 안정화되고, 수온도 미생물의 활성에 영향을 주지 않는 조건에서 EBCT를 10분 이상으로 운전할 경우 최대 20% 이상의 DOC 제거율을 가지는 것으로 나타났다. Table 5에 위의 내용을 요약·정리하여 나타내었다.

3.3. NOM에 대한 활성탄 흡착 및 생물여과 공정에서의 생분해 특성 평가

활성탄 흡착(F400) 및 생물여과 공정(안트라사이트) 공정에서의 자연유기물질 제거 특성을 평가하기 위하여 실험 기간 중에 석탄계 활성탄에서 흡착능이 가장 높을 때의 유기물질 흡착 특성과 생분해능이 가장 우수할 때의 유기물질의 생분해 특성을 비교·평가하였다. 석탄계 활성탄의 경우 운전 초기인 bed volume 1,000 정도에서 EBCT 5분으로 운전하여 생분해에 따른 영향을 최소화할 수 있는 조건에서 실험한 결과와 안트라사이트를 이용한 생물여과 공정에서는 부착 미생물의 생체량과 활성도가 최대에 도달한 bed volume 15,000 부근에서 실험한 결과를 서로 비교·평가하였다.

활성탄에서의 흡착과 생물여과 접촉조에서의 생분해에 의한 유기물질 제거특성은 유기물질을 친수성과 소수성 및 분자량 크기별로 분류하여 이들 두 공정에서 처리 전·후의 수질변화를 조사하였고, 오존에 의해 생성된 BDOC의 제거 특성 평가를 위해 BDOC를 BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow}로 분류하

Table 6. Characteristics of influent water(post-O₃ treated water)

Item	Biofiltration (BV 15,000)	GAC adsorption (BV 1,000)
DOC (mg/L)	1.54	1.31
Hydrophobic (mg/L)	0.42	0.44
Hydrophilic (mg/L)	1.12	0.87
1000 Da > (mg/L)	1.1	0.94
1000~10,000 Da (mg/L)	0.33	0.25
10,000 Da < (mg/L)	0.11	0.12
BDOC (mg/L)	0.49	0.37
BDOC _{rapid} (mg/L)	0.36	0.30
BDOC _{slow} (mg/L)	0.13	0.07
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.01423	0.01588
THMFP (µg/L)	34	39
HAA5FP (µg/L)	31	29

- BV : bed volume

여 처리 전·후의 제거능을 조사하였으며, 또한, 염소 소독 부산물 전구물질의 제거능에 대한 제거효과를 조사하기 위하여 THM 생성능과 HAA5 생성능에 대한 처리 전·후의 제거특성도 비교하였다.

유입수로 사용된 후오존 처리수의 성상을 아래 Table 6에 나타내었다. 실험 시점이 서로 다르지만, 유입수 성상은 소수성/친수성 유기물질, 분자량 크기별, BDOC 분류별 및 염소 소독부산물 전구물질별로 큰 차이를 보이지는 않았으며, 이는 응집, 침전, 모래여과 공정을 거치면서 안정된 수질이 후오존 접촉조로 유입되기 때문이다.

흡착 공정과 생물여과 공정에 의한 유기물질 제거 특성을 평가하기 위해 이들 공정에서 처리 후의 DOC와 친수성/소수성 유기물질의 잔존비를 Fig. 6에 나타내었다. 생물여과 공정에서 DOC는 유입수에 비해 24% 정도 제거된 것으로 나타났으며, 용존유기물질 중 친수성 유기물질은 유입수에 비해 37% 정도의 제거율을 보였으나, 소수성 유기물질의 경우는 거의 제거가 되지 않고 유출되는 것으로 나타났다. 또한, 활성탄 흡착공정에서는 DOC의 경우 77% 정도 흡착·제거되었으며, 친수성 유기물질의 경우는 66% 정도 흡착·제거된 반면, 소수성 유기물질은 거의 다 흡착되어 제거되는 것으로 조사되었다.

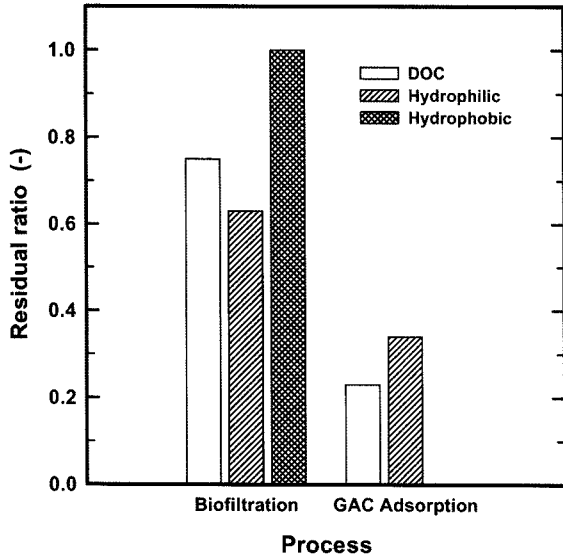


Fig. 6. Removal of hydrophilic and hydrophobic organic matter by biofiltration and GAC adsorption process.

따라서, 생물여과와 활성탄 흡착에 의한 친수성/소수성 유기물질의 제거 특성을 평가해 보면 생물여과 공정에서는 주로 친수성 유기물질의 생분해에 의해 수중의 유기물질이 제거되는 것으로 조사되었고, 활성탄 흡착에 의한 주 제거 기작은 친수성과 소수성 유기물질의 동시 흡착이며, 친수성(66%) 보다는 소수성 유기물질의 흡착율(100%)이 아주 높게 나타났다.

유기물질 분자량별로 흡착과 생분해에 의한 제거 특성을 조사한 것을 Fig. 7에 나타내었다. 분자량별 제거특성을 살펴보면 생물여과 공정에서는 전체적으로 1,000 Da 미만의 저분자 유기물질의 제거능이 높게 나타나고 있으며, 10,000 Da 이상의 고분자 유기물질의 경우에는 거의 생분해가 어려운 것으로 나타나 생물여과 공정에서의 고분자 유기물질의 유입은 제거효율의 저하를 초래하는 것으로 나타났다. 저분자 유기물질의 경우에는 미생물의 대사효소에 의해 공격받기 쉽고, 세포막을 통한 이동이 용이하기 때문에 생분해능이 매우 큰 것으로 조사되었다.¹⁸⁾

활성탄 흡착공정에서의 분자량별 제거특성을 살펴보면 생물여과 공정에서와 마찬가지로 1,000 Da 미만의 저분자 유기물질의 흡착능이 높게 나타나고 있으며, 10,000 Da 이상의 고분자 유기물질은 42% 정도 흡착제거되어 초기 활성탄 흡착에서도 고분자 유기물질의 제거율은 낮은 것으로 조사되었다.

따라서, 생물여과와 활성탄 흡착에 의한 유기물질 제거시 고분자 유기물질은 생분해능 및 활성탄 흡착능이 비교적 낮게 조사되어, 흡착을 주 기작으로 하는 입상활성탄에서나 흡착능이 소진되고 생분해능만 존재하는 생물활성탄에서도 고분자 유기물질은 이들 공정에서의 제거효율의 저하에 많은 영향을 미칠 수 있는 것으로 조사되었다.

THM 생성능과 HAA5 생성능의 흡착과 생분해에 의한 제거 특성을 Fig. 8에 나타내었다. 생물여과 공정에서의 THM

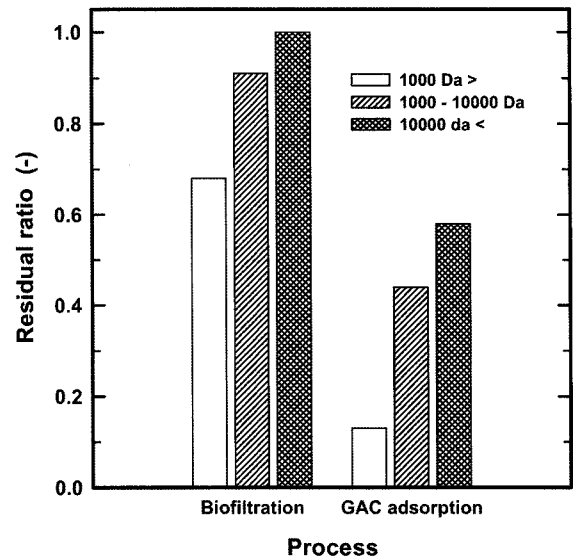


Fig. 7. Removal of organic matter for AMWD by biofiltration and GAC adsorption process.

및 HAA5 전구물질 제거율은 각각 21%와 40%로 나타나 THM 전구물질 보다는 HAA5 전구물질의 생분해능이 높게 나타났으며, 활성탄 흡착 공정에서의 THM 및 HAA5 전구물질 제거율은 87%와 72%로 나타나 흡착에 의한 제거는 HAA 전구물질 보다는 THM 전구물질이 효과적인 것으로 나타났다. 염소 소독부산물 전구물질에 대한 제거는 생물여과 공정보다는 활성탄 흡착이 훨씬 효과적으로 나타났으나, 활성탄의 경우 운전기간이 길어질수록 과과(breakthrough)에 의해 흡착능을 상실하면 생분해에 의한 제거능만 가진다. 유기물질에 대한 활성탄의 흡착능은 일반적으로 3개월에서 6개월 정도 지속되는 것으로 알려져 있어 일반적으로 정수장에서 활성탄을 사용하는 기간인 2년 정도에 비하면 짧은 기간이며, 사용기간 중의 대부분을 생물여과 공정과 동일한 생물활성탄 공정으로 운영되기 때문에 앞에서 나타난 바와 같이 생물여과 공정에서 비교적 제거가 용이한 친수성과 저분자 물질들의 생성능을 높일 수 있는 전처리 방안이 마련되어야만 생물여과 공정의 효율을 증진시킬 수 있을 것으로 판단되었다. Cipparone 등¹⁹⁾은 오존/생물여과 공정에서 오존의 효과적인 사용으로 인해 BDOC 제거능을 높여 염소요구량과 염소 소독부산물 생성능을 크게 감소시킬 수 있는 것으로 보고하였다.

생물여과 공정과 활성탄 흡착공정에서의 BDOC 제거특성을 BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow}로 분류하여 평가한 것을 Fig. 9에 나타내었다. 생물여과 공정에서의 BDOC의 제거경향은 BDOC_{total}의 경우 78% 정도 제거되는 것으로 조사되었으며, BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow}의 경우는 100%와 15%의 제거능을 나타내어 생물여과 공정에서는 BDOC 물질 중 BDOC_{slow}의 제거가 어려운 것으로 조사되었다. 또한, 활성탄 흡착공정에 의한 BDOC 제거경향은 BDOC_{total}의 경우 86%의 제거율을 보였으며, BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow}의 경우는 83%와 100%의 제거율을 나타내어 BDOC_{rapid}와 같은 물질은 활성탄 흡착에 의해서는 완전히 제거가 어려운 것으로 조사되었다.

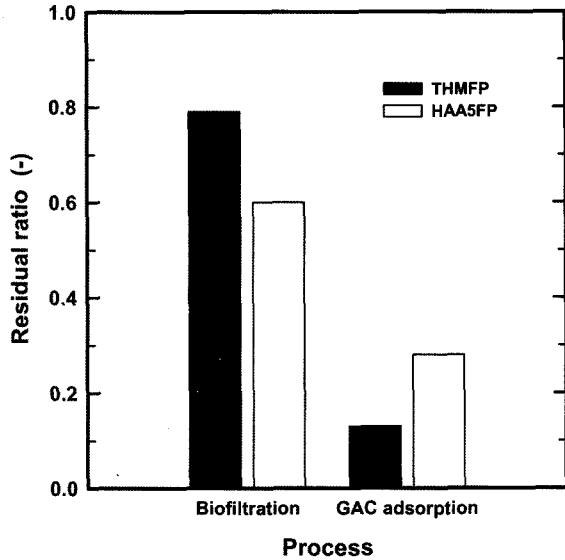


Fig. 8. Removal of THMF and HAA5FP by biofiltration and GAC adsorption process.

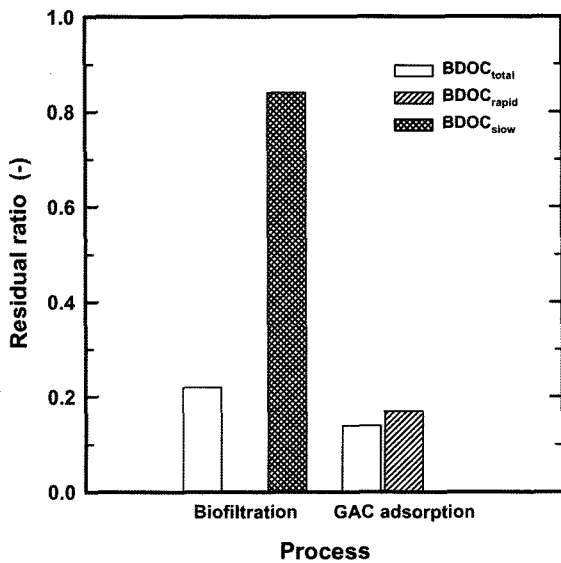


Fig. 9. Removal of BDOC_{rapid} and BDOC_{slow} by biofiltration and GAC adsorption process.

생물여과와 활성탄 흡착에 의해 제거된 BDOC 농도는 비슷하게 나타났으나, 그 제거 기작은 BDOC를 BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow}로 분류하여 조사한 결과에서는 완전히 다른 제거 경향을 나타내었다. 이는 BDOC 물질에 대한 생물분해와 흡착에 의한 제거 기작의 차이에서 기인한 결과이며, 생물여과 공정에서 제거능이 높은 BDOC_{rapid}는 친수성 유기물질들로 이들은 활성탄 흡착에 의한 제거능은 BDOC_{slow} 보다 상대적으로 낮았고, BDOC_{slow}는 비교적 소수성을 가지는 물질들로 생물여과 공정에서는 제거가 어려우나 활성탄 흡착은 용이한 것으로 조사되었다. 따라서, 생물여과 및 활성탄 흡착 공정에서 완전히 제거되지 못한 이들 BDOC 물질들은 급·배수관망에서의 미생물의 재성장 가능성을 높

Table 7. The changes of water quality before and after biofiltration and GAC adsorption process

Item		Biofiltration		GAC adsorption	
		before	after	before	after
DOC	(mg/L)	1.54	1.16	1.31	0.30
Hydrophobic	(mg/L)	0.42	0.45	0.44	0
Hydrophilic	(mg/L)	1.12	0.71	0.87	0.30
1000 Da >	(mg/L)	1.10	0.75	0.94	0.12
1000~10,000 Da	(mg/L)	0.33	0.30	0.25	0.11
10,000 Da <	(mg/L)	0.11	0.11	0.12	0.07
BDOC	(mg/L)	0.49	0.11	0.37	0.05
BDOC _{rapid}	(mg/L)	0.36	0	0.30	0.05
BDOC _{slow}	(mg/L)	0.13	0.11	0.07	0
THMF	(μg/L)	34	27	39	5
HAA5FP	(μg/L)	31	19	29	8

아 BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow}를 완전히 제어하기 위해서는 이들 두 공정을 조합하여 사용할 경우에 가능한 것으로 조사되었다.

Table 7에 앞의 결과들을 요약·정리하여 나타내었다.

4. 결론

석탄계, 아자계, 목탄계 활성탄과 안트라사이트를 이용한 NOM 흡착 및 생분해 제거실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 입상활성탄 및 생물여과 공정에서 활성탄 종류별 DOC 흡착능은 석탄계가 가장 우수한 것으로 나타났고, 다음으로 아자계, 목탄계 순으로 조사되었으며, 활성탄 종류별 부착 미생물의 생체량과 활성도는 석탄계에서 가장 높게 나타났으며, 다음으로 목탄계, 아자계, 안트라사이트 순으로 나타났다.

2) 안트라사이트를 이용한 생물여과 공정에서 NOM의 생분해율은 15분 이상의 EBCT가 주어지면 bed volume에 따라 평균 10~17%, 최대 18~24% 정도의 생분해율을 얻을 수 있었다.

3) NOM의 활성탄 흡착은 주로 친수성 보다 소수성 유기물질과 10,000 Da 이하의 유기물질의 제거가 용이하였으며, HAA5FP 보다 THMF, BDOC_{rapid} 보다는 BDOC_{slow}의 제거가 용이한 것으로 조사되었다.

4) 생물여과 공정에 의한 유기물질 제거 특성은 주로 친수성과 1,000 Da 이하의 유기물질 제거가 용이하였으며, THMF 보다는 HAA5FP, BDOC_{slow} 보다는 BDOC_{rapid}의 제거가 용이한 것으로 조사되었다.

참고문헌

1. Mallevalle, J., Odendaal, P. E., and Wiesner, M. R., *Water Treatment Process*, McGraw-Hill(1996).

2. White, M. C., Thompson, J. D., Harrington, G. W., Singer, P. C., "Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance," *J. AWWA*, **89**(5), 64~77(1997).
3. LeChevallier, M. W., Cawthon, C. D., and Lee, R. G., "Inactivation of biofilm bacteria," *Appl. Envir. Microbiol.*, **54**, 2492(1988).
4. LeChevallier, M. W., Schulz, W., and Lee, R. G., "Bacterial nutrients in drinking water," *Appl. Environ. Microbiol.*, **57**(3), 857~862(1991).
5. Zavaleta, J. O., Hauchman, F. S., and Cox, M. W., "Epidemiology and toxicology of disinfection by-products," *Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water*, Singer, P. C.(Ed), American Water Works Association, Denver, pp. 95~117(1999).
6. 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).
7. 한국표준협회, KS 활성탄 시험방법, KS M 1802(1998).
8. 환경부, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부 고시 제1999-173호(1999).
9. 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).
10. U.S.EPA National Exposure Research Laboratory, Office of Research and Development, Method 552.2., Cincinnati, Ohio(1995).
11. 손희중, 노재순, 강임석, "회분식 생물반응기를 이용한 BDOC_{rapid}와 BDOC_{slow} 결정," *한국물환경학회지*, **20**(4), 357~364(2004).
12. 長澤, "粒狀活性炭表層における微生物の動向," 第41回日本水道研究発表會 發表論文集, 1~3(1990).
13. APHA, AWWA, WEF, "Heterotrophic plate count," *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E.(Eds), APHA, AWWA, WEF, Washington DC, 19th ED, pp. 9-31~9-35(1995).
14. Fuhrman, J. A. and Azam, F., "Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterio-plankton production in marine surface waters: evaluation and field results," *Mar. Biol.*, **66**, 109~120(1982).
15. Parsons, T. R., Maita, Y. and Lalli, C. M., *A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis*, Pergamon, New York(1984).
16. 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 and Interface Science*, **210**, 271~280(1999).
17. 손희중, 박흥기, 이수애, 정은영, 정철우, "생물활성탄 공정에서 활성탄 재질에 따른 부착미생물 군집특성," *대한환경공학회지*, **27**(12), 1311~1320(2005).
18. Leisinger, T., Cook, A. M., Hütter, R., and Nüesch, J., *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. Academic Press., New York(1981).
19. Cipparone, L. A., Diehl, A. C., and Speitel, G. E., "Ozonation and BDOC removal: effect on water quality," *J. AWWA*, **89**(2), 84~97(1997).