

생물활성탄 공정에서 계절별 유입수의 Br⁻ 농도변화에 따른 THM 생성능 구성종별 제거 특성

손희종[†] · 유평종

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2009년 4월 8일 접수, 2009년 5월 28일 채택)

The Removal Characteristics of THM Formation Potential According to the Changes of Bromide Concentration of Influent Water in BAC Process

Hee-Jong Son[†] · Pyung-Jong Yoo

Water Quality Institute, Water authority, Busan

ABSTRACT : The purpose of this research is the evaluation of removal efficiency of THMFP in BAC. The changes of four types of THMFP and total THMFP were examined in the influent and effluent of BAC filter from March to December in 2008. It turned out that the amounts of brominated THMFP were obviously higher in winter and autumn compared to the spring and summer, which also resulted in an increase of the total-THMFP levels during winter and autumn. In addition, long-term running of BAC filter shows the good removal function of chloroform formation potential, but not brominated THMFP; with further bromination, this function was declined, as it shows the formation of bromoform in BAC filter during October and December. These results were caused by changing of the proportion of Br⁻/DOC.

Key Words : Biological Activated Carbon, Disinfection By-Product, Trihalomethane Formation Potential, Bromine Ion, Br⁻/DOC Ratio

요약 : 본 연구에서는 BAC 공정을 장기간 운전하면서 유입수중의 Br⁻ 농도변화에 따른 THMFP 제거율을 평가하였다. BAC 공정을 장기간 운전하면서 THMFP 구성종별로 제거능을 살펴본 결과, CHCl₃ 생성능의 경우는 계절변화에 따른 유입수중의 Br⁻ 농도변화에 따라 관계없이 우수한 제거능을 나타내었으나, 브롬계 THM 생성능의 경우는 유입수중의 Br⁻/DOC 비가 증가할수록 제거율은 저하되었다. 또한, BAC 공정에서의 THMFP 구성종별로 제거특성을 살펴본 결과, 유입수의 Br⁻/DOC 비가 높은 경우에 EBCT가 증가할수록 CHCl₃ FP의 제거율은 증가하였으나 브롬계 THMFP의 경우는 EBCT가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, THMFP 구성종의 브롬원자 개수가 많아질수록 제거율은 감소하였다.

주제어 : 생물활성탄, 소독부산물, 트리할로메탄 생성능, 브롬이온, 브롬이온/용존유기탄소 농도비

1. 서론

생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정은 고도 정수처리 공정으로 국·내외적으로 널리 사용되고 있다. 정수처리에서 BAC 공정의 가장 큰 장점은 생물분해 가능한 유기물질(biodegradable organic matter, BOM)의 제거이며, 부가적으로 소독부산물 생성능 및 처리수에서의 염소요구량의 저감이다.^{1~4)} 그러나 BAC 공정은 유입수의 수질변화에 민감하며, 생물학적으로 제거가 불가능한 오염물질에 대한 제거능이 없기 때문에 유입되는 오염물질의 생분해 가능여부 및 생분해도에 따라 BAC 공정은 매우 다양한 제거 특성 및 제거 효율을 나타낸다.

본 연구에서는 대표적인 염소 소독부산물의 일종인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)을 생성하는 전구물질인

THM 생성능(formation potential, FP)에 대해 BAC 공정에서 계절별로 유입수의 Br⁻ 농도변화에 따른 THM 생성능에 대한 제거특성을 THM 생성능 구성종별로 평가하여 BAC 공정을 운전하는데 대한 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 유입수

BAC 공정의 유입수는 300 m³/일 처리규모의 파일롯트 플랜트 후오존 처리수와 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 낙동강 매리지역의 원수를 1:1로 혼합한 것으로 혼합수를 실험에 사용한 이유는 BAC 공정에서의 수질변동에 따른 THMFP 제거특성 변화를 더욱 명확히 평가하기 위해서이며, BAC 유입수로 사용된 후오존 처리수와 낙동강 원수 혼합수의 성상을 Table 1에 나타내었다.

[†] Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 051-669-4625

Fax: 051-669-4609

Table 1. Characteristics of BAC influent waters

	pH	Turbidity	DOC	Br ⁻	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(μg/L)	(°C)
Range	7.0~8.6	0.04~0.08	2.28~2.87	55~201	10~25

2.1.2. 생물활성탄

실험에 사용한 생물활성탄은 전염소 처리공정이 배제된 300 m³/일 처리규모 파일롯트 플랜트의 O₃/BAC 공정에서 2.5년간 사용된 것으로서 활성탄은 석탄계 재질인 F400 (Calgon, U.S.A.)이다. 활성탄의 채취는 상부 15 cm 이상의 것만 채집하여 염소처리를 하지 않은 BAC 처리수로 세척한 후 본 실험에 사용된 활성탄 컬럼에 충전하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 생물활성탄 공정 운전

본 실험에 사용된 BAC 컬럼은 내경 20 mm의 아크릴 재질로 3개의 컬럼에 활성탄을 각각 15, 30 및 45 mL씩 충전하였고, 정량펌프를 사용하여 각각의 BAC 컬럼으로 유입되는 유량을 3 mL/min으로 조절하여 EBCT (empty bed contact time)가 각각 5분, 10분 및 15분이 되도록 설계하였다. 하향류식으로 운전하였고, 역세척은 주 1회 실시하였으며, 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다. BAC 컬럼의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2. 분석

DOC (dissolved organic carbon)와 브롬이온은 0.2 μm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 여액을 TOC analyzer (Sievers 900, Sievers, U.S.A.) 및 ion chromatograph

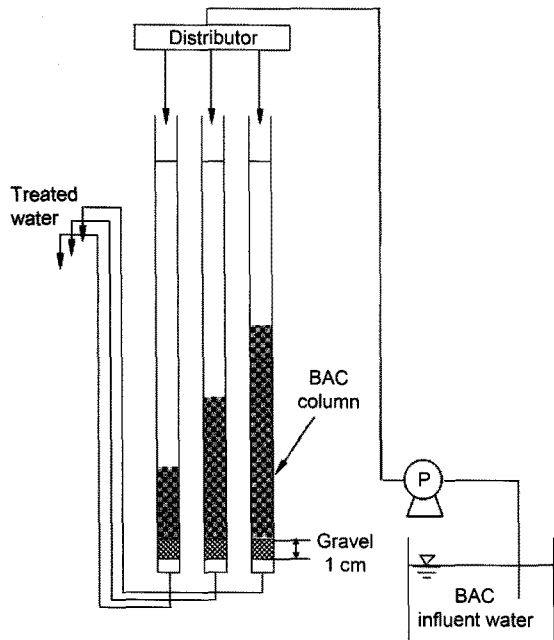


Fig. 1. Schematic diagram of BAC process.

(DX320, Dionex, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다. THMFP는 60 mL 용량의 유리병에 시료를 채운 후 10% 차아염소산나트륨 용액을 1,500 mg/L의 농도로 희석하여 시료가 든 유리병에 10 mg/L의 농도가 되도록 주입한 후 pH를 6.8~7.2로 조절하여 20°C의 배양기에서 24시간 동안 염소와 반응시켰다. 24시간 동안 염소와 반응시킨 시료는 Na₂S₂O₃로 잔류염소를 고정시킨 후 head-space가 부착된 GC/ECD (Agilent 6890N, U.S.A.)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BAC 공정 유입수의 계절별 THMFP 구성종 변화

2008년 3월, 7월, 10월 및 12월 실험시점의 BAC 컬럼 유입수에 대한 Br⁻/DOC비와 THMFP 구성종별 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. 3월에서 12월까지 총 THMFP 농도변화를 살펴보면 3월에 64.2 μg/L, 7월에는 62.1 μg/L로 가장 낮은 값을 나타내었고, 10월과 12월에는 75.2 및 87.5 μg/L로 나타나 7월 이후로는 점점 증가하는 추세를 나타내고 있다.

유입수중의 THMFP 구성종별 농도변화를 살펴보면 클로로포름 생성능(CHCl₃ FP)은 3월에 32.6 μg/L에서 12월에는 20.2 μg/L로 나타나 농도가 점점 감소한 반면 브롬화 반응에 의해서 생성되는 나머지 3종(CHCl₂Br FP, CHClBr₂ FP 및 CHBr₃ FP)의 경우는 3월에 31.5 μg/L에서 12월에는 67.3 μg/L로 나타나 농도가 점점 증가하는 추세를 나타내었다. 이것은 Table 2에 나타낸 유입수중의 Br⁻와 DOC의 농도변화에 의한 것으로 Br⁻/DOC가 12월의 경우 3월과 7월에 비해 거의 2.5~2.9배 정도 증가된 것으로 나타나고 있다. 이는 유입수중의 DOC 농도는 3월에 비해 12월의 경우 18.6% 정도 증가한 반면 Br⁻ 농도의 경우 196% 정도 증가한 것에 따른 것으로 총 THMFP에 대한 브롬계 THMFP의 비율도 3월의 49.1%에 비해 12월에는 76.9%로 증가한 것으로 나타났다.

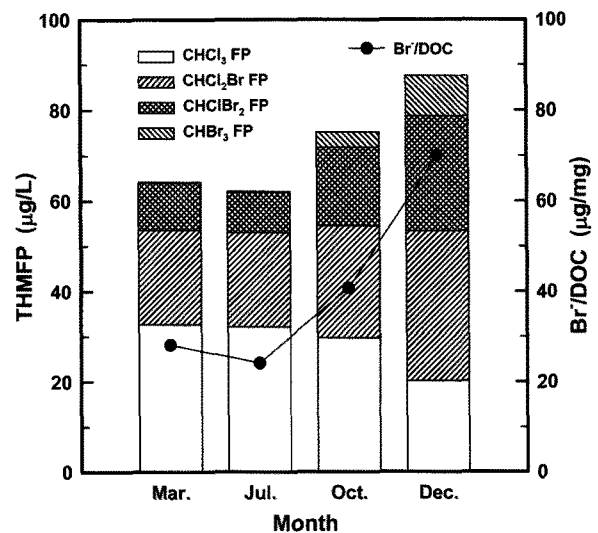


Fig. 2. THMFP for BAC influent in different seasons.

Table 2. Characteristics of BAC influent waters in different seasons

Month	Br ⁻ ($\mu\text{g/L}$)	DOC (mg/L)	Br/DOC ($\mu\text{g/mg}$)	Br-FP/Total-FP (-)
Mar.	68	2.42	28.1	49.1
Jul.	55	2.28	24.1	48.3
Oct.	109	2.68	40.7	60.5
Dec.	201	2.87	70.0	76.9

3.2. BAC 공정에서의 THM 구성종별 제거특성

3월, 7월, 10월 및 12월의 각 실험시점에서 BAC 공정의 EBCT 변화에 따른 총 THMFP 제거특성을 Fig. 3에 나타내었다.

총 THMFP의 제거경향은 봄(Mar.)~가을(Oct.)까지는 BAC 컬럼의 EBCT가 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 나타내고 있으나 겨울인 12월에는 EBCT가 증가할수록 오히려 제거율이 감소하는 결과를 나타내고 있다. 또한, 3월과 7월의 경우는 10월과 12월에 비해 EBCT의 증가에 따른 총 THMFP의 제거율의 증가폭이 월등히 높은 것으로 나타나고 있다. 즉, EBCT가 5분에서 15분으로 증가되었을 경우 3월과 7월은 총 THMFP 제거율이 각각 17.9% 및 21.9% 정도 증가한 반면 10월과 12월에는 4.6% 증가 및 3.0% 감소한 것으로 나타나고 있다. 이러한 현상에 대한 해석은 계절별 EBCT 변화에 따른 THMFP 구성종별 제거특성을 나타낸 Fig. 4에서 명확히 나타나고 있다.

3월과 7월의 경우는 EBCT의 증가에 따라 4종의 THMFP의 제거율도 함께 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 CHClBr_2 FP와 CHBr_3 FP의 경우는 EBCT의 증가에도 불구하고 제거율의 상승폭이 CHCl_3 FP와 CHCl_2Br FP에 비해 매우 낮은 것으로 나타났다.

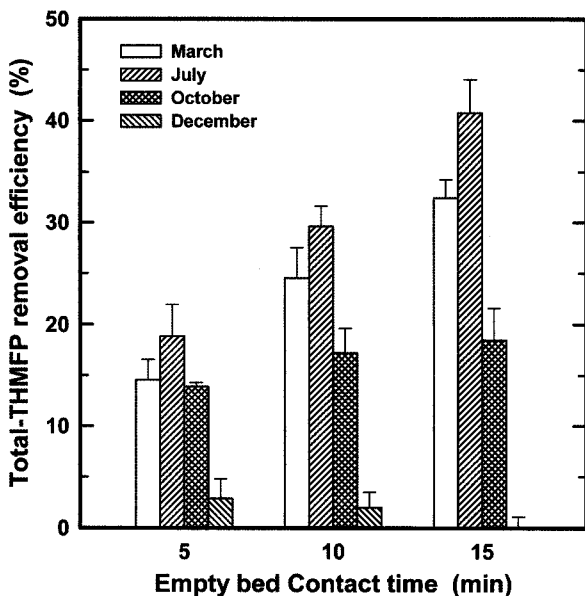


Fig. 3. Removal of total-THMFP by BAC filter various EBCT in different seasons.

또한, 10월과 12월에는 CHClBr_2 FP와 CHBr_3 FP의 경우 유입되는 농도 보다 유출되는 농도가 오히려 더 높게 나타나고 있으며, EBCT가 증가할수록 이런 경향은 뚜렷하게 나타나고 있다. 이러한 이유는 BAC 컬럼 유입수와 처리수에서 Br/DOC 비의 변화에서 기인한 것으로 유입수의 경우는 앞의 Table 2에서 설명하였듯이 3월에서 12월로 갈수록 Br/DOC 비가 28.1 $\mu\text{g/mg}$ 에서 70.0 $\mu\text{g/mg}$ 으로 증가하였으며, BAC 처리수의 경우는 Table 3에 나타내었듯이 유입수의 Br/DOC 비 보다 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 즉, BAC 공정에서는 유입수중의 DOC의 경우 부착 박테리아에 의한 생물분해(biodegradation)로 인해 제거가 가능하지만 Br은 BAC 공정에서 생물학적인 처리가 불가능하기 때문에 BAC 처리수의 Br/DOC 비는 유입수 보다 더 증가한다. 따라서 CHCl_3 FP 보다 브롬화 반응에 의해 생성되는 브롬계 THMFP의 생성에 더 유리한 조건이 형성된다.^{5,6)} 따라서 동일한 염소처리 조건에서는 BAC 컬럼 유입수 보다는 유출수에서 브롬계 THMFP가 증가하며 특히, CHClBr_2 FP와 CHBr_3 FP의 경우는 10월과 12월에 (-) 제거율을 나타내고 있으며, EBCT가 길어질수록 이러한 현상은 더욱 심화된다. 이것은 EBCT가 길어질수록 DOC 제거율이 높아지기 때문이며 따라서 Br/DOC 비가 더욱 커져서 CHClBr_2 FP와 CHBr_3 FP의 제거율도 더욱 더 (-) 제거율을 나타낸다. 그러나 CHCl_2Br FP의 경우는 CHClBr_2 FP와 CHBr_3 FP 보다는 Br/DOC 비의 변화에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타나고 있으며, 이것은 CHCl_2Br FP는 THM 생성시에 브롬화 반응 보다는 염소화 반응의 영향을 많이 받기 때문으로 판단된다. 또한, CHCl_3 FP의 경우는 3월에서 12월까지 EBCT의 증가에 따라 제거율도 함께 상승하는 경향을 나타내어 브롬계 THMFP와는 다른 경향을 나타내었다.

Fig. 3에서 10월과 12월의 총 THMFP의 제거율이 3월과 10월에 비해 낮게 나타나는 이유와 EBCT의 증가에도 불구하고 제거율의 상승폭이 낮거나 제거율이 낮아진 이유는 총 THMFP 제거율로만 판단하면 해석이 불가능하며, Fig. 4에서의 THMFP 구성종별 제거특성과 함께 평가해 보면 CHCl_3 FP는 계절별 및 EBCT의 증가에 따라 원활하게 제거되어지는 반면, 브롬계 THMFP의 경우는 처리수중의 Br/DOC 비 증가에 따라 BAC 처리수에서의 유출농도가 증가하여 총 THMFP 제거율이 하락한 것이 제거율 저하의 주 원인이다.

Table 3. Variation of Br/DOC ratio of BAC influent and effluent waters in different seasons (EBCT 15 min.)

Month	(Br/DOC) _{influent}	(Br/DOC) _{effluent}
	($\mu\text{g/mg}$)	($\mu\text{g/mg}$)
Mar.	28.1	32.8
Jul.	24.1	30.3
Oct.	40.7	47.6
Dec.	70.0	79.3

BAC 공정을 운영하는 정수장에서는 유입수의 Br⁻ 농도가 높을 경우에 BAC 공정에서 브롬계 THMFP 제거율이 저하되거나 오히려 유입수 보다 처리수에서 이들의 농도가 더욱 증가하는 문제점이 발생할 가능성이 있어 정수에서의 THMs에 대한 관리에 주의가 필요하다.

4. 결론

생물활성탄 공정에서 계절별 유입수의 Br⁻ 농도변화에 따른 THM 생성능 구성종별 제거특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) BAC 공정 유입수는 3월과 7월 보다 10월과 12월에 DOC와 Br⁻의 농도가 높았고, Br⁻/DOC 비는 12월이 3월과 7월에 비해 2.5~2.9배 정도 높은 것으로 조사되었다. 또한, 유입수에서의 총 THMFP에 대한 브롬계 THMFP의 비율도 3월의 49.1%에 비해 12월에는 76.9%로 증가하였다.

2) BAC 공정에서의 THMFP 제거특성을 살펴본 결과, 3월과 7월에는 BAC 공정의 EBCT가 증가함에 따라 총 THMFP 제거율이 상승하였으나, 10월과 12월에는 유입수중의 Br⁻ 농도 증가 및 EBCT 증가에 따른 DOC 제거율의 상승으로 BAC 처리수에서의 Br⁻/DOC 비의 증가로 인해 브롬계 THMFP가 증가되어 THMFP에 대한 제거율이 저하되는 경향을 나타내었다.

3) BAC 공정에서의 THMFP 구성종별로 제거특성을 살펴본 결과, 유입수의 Br⁻/DOC 비가 높은 경우에 EBCT가 증가할수록 CHCl₃ FP의 제거율은 증가하였으나 브롬계 THMFP의 경우는 EBCT의 증가시 브롬원자의 개수가 많아질수록 제거율은 감소하였다.

참고문헌

1. Takeuchi, Y., Mochidzuki, K., Matsunobu, N., Kojima, R., Motohashi, H., and Yoshimoto, S., "Removal of organic substances from water by ozone treatment followed by biological active carbon treatment," *Water Sci. Technol.*, **35**(7), 171~178(1997).
2. Seredyńska-Sobecka, B., Tomaszewska, M., Janus, M., and Morawski, A. W., "Biological activation of carbon filters," *Water Res.*, **40**, 355~363(2006).
3. Graham, N., "Removal of humic substances by oxidation/biofiltration processes-a review," *Water Sci. Technol.*, **40**(9), 141~148(1999).
4. 손희종, 최근주, 김상구, "활성탄 공정과 생물여과 공정에서의 자연유기물질 제거특성," *대한환경공학회지*, **29**(2), 205~213(2007).
5. Vahala, R., Langvik, V. A., and Laukkanen, R., "Controlling adsorbable organic halogen (AOX) and trihalomethanes (THM) formation by ozonation and two-step granule activated carbon (GAC) filtration," *Water Sci. Technol.*, **40**(9), 249~256(1999).
6. Akio, I., Kazuo, M., and Takashi, N., "Trihalomethane formation potential of dissolved organic matter in a shallow eutrophic lake," *Water Res.*, **37**(17), 4284~4294 (2003).