

# 活性炭을 이용한 Trihalomethane의除去에 관한 研究

## Removal of Trihalomethane Using Activated Carbon

鄭	泰	鶴*
Chung,	Tai	Hak
鄭	載	澈**
Chung,	Jae	Chul

### Abstract

Activated carbon has been widely used in water and wastewater treatment for removal of trace organics. The objective of this study was to define adsorption characteristics of trihalomethane (THM) on granular activated carbon (GAC) surfaces by laboratory experiments. Synthetic samples were prepared by adding chloroform into distilled and deionized water. The experiments conducted were a batch run and isotherm studies with five different temperature-pH levels.

Adsorption of THM on GAC at an equilibrium condition was well described by the Freundlich isotherm equation. Lower temperature favored the adsorption, but the effect of pH was negligible. Utilizing the results of a batch run and the isotherm results, three parameters, mass transfer coefficient, pore diffusion coefficient, and surface diffusion coefficient, were evaluated by comparing with simulation results of an adsorption model. The results also showed that the pore diffusion was much greater than the surface diffusion.

### 要 旨

本 研究는 淨水處理過程의 하나인 鹽素處理 結果 生成되는 trihalomethane 을 活性炭을 使用 하여 吸着除去할 때의 特性을 檢討하기 위한 實驗으로 증류수에 chloroform 을 첨가하여 만든 人工試料를 가지고 5 가지의 서로 다른 pH-溫度에 대한 等溫吸着實驗과 回分實驗을 실시하였다.

等溫吸着實驗 結果 平衡濃도와 吸着量 사이의 關係는 Freundlich 式을 適用할 수 있었고 溫度가 낮을수록 吸着量은 增加하였으며 pH가 吸着에 미치는 效果는 無視할만 하였다. 回分吸着實驗 結果와 理論의인 模型의 simulation 結果로부터 係數를 算定하였으며 細孔擴散은 表面擴散에 비해 훨씬 빠른 것으로 나타났다.

### I. 序 論

淨水處理의 目的은 理化學的, 生物學的으로

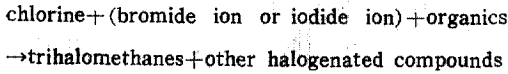
安全한 물을 供給하는데 있으며 淨水處理過程의 하나인 鹽素處理는 鐵, 망간, 암모니아 등의 除去 및 細菌이나 바이러스의 殺菌, 不活化라는 측면에서 가장 널리 使用되는 處理過程이다<sup>(1)</sup>.

鹽素處理時 注入된 鹽素는 水中에 存在하는

\*正會員·서울大學校 工科大學 土木工學科 助敎授

\*\*서울大學校 大學院

有機物과 아래와 같은反應에 의하여 trihalomethane (THM)이生成된다는事實이發表되었다<sup>(2,3)</sup>. THM은 주로 chloroform, bromodichloromethane, dibromochloromethane, bromoform의 4가지形態로存在하며 이 중 chloroform의量이 대부분을 차지하는 것으로 알려져 있다<sup>(4,5,6)</sup>.



THM의生成에 필수적인原因物質(precursor)로 humic acid, fulvic acid, acetone 등이 알려져 있으나<sup>(7)</sup> 반응기구는 명확히 밝혀져 있지 않다. THM의原因物質은地下水보다는地表수에 많이 함유되어 있고泥炭水와 같은着色水を鹽素處理할 경우 THM의生成量이 많은 것으로報告되었다<sup>(8)</sup>. THM의生成量은原水中의有機物濃度, 水溫, pH, 鹽素注入量, 鹽素注入點의位置, 接觸時間 등에 따라 달라지며 여기에 대해서 많은研究結果가發表되었다<sup>(3,5,9)</sup>.

수도물에 THM이 함유될 경우의 영향에 대하여美國의國立癌研究所에서 調査한 바에 의하면 chloroform을多量으로動物에게 투여해서實驗한結果發癌性이證明되었으며<sup>(10)</sup> 이와함께美國環境保護廳(EPA)은全國의 규모의調査(National Organics Reconnaissance Survey, NORS)를實施한 바, 수도물이送水되어消費者의水道管에 도달하는 사이에 상당량의 THM이生成되는 것이 밝혀졌다<sup>(11)</sup>. 이에 따라 EPA에서는 1979年 음료수 중의總 THM濃도를 100 µg/l以下로規制키로決定하였다. 日本에서도 최근에 들어 THM에 대한重要性을 인식하여 THM 전반에 대한研究를進行하고 있으며全國的인監視體制(monitoring)網을計劃하고 있다<sup>(4)</sup>.

수도물 중에存在하는 THM의濃도를減少시키는方案으로 다음 세 가지方法을 들 수 있다<sup>(6)</sup>.

- ① 水中에서 THM을生成시키지 않는消毒劑를利用하는方法
  - ② 原因物質(organics)을除去하는方法
  - ③ 生成된 THM을除去하는方法
- 위方法中 세 번째의生成된 THM을除去하는方法으로活性炭吸着法, 曝氣法, MR型吸着

樹脂法을 생각할 수 있고 THM의濃도를最少化시키기 위해서는 앞에서提示한 3가지方案의 적절한組合이 필요할 것이다.

계속되는水源의汚染增大와消毒方法에 있어서 혁신이 없는限 THM의生成은 불가피한事實이다. 이에本研究에서는淨水處理過程에서生成되는 THM을活性炭의吸着에 의해除去할 경우 그吸着特性을實驗을 통하여糾明해 보았다.

## II. 實驗材料 및 方法

### 1. 活性炭

本實驗에 사용한活性炭은國內製品으로 그特性은表 1과 같다. 實驗用으로 쓰일活性炭은 체분석結果 10 mesh를通過하고 20 mesh체에 남는部分(10×20)으로서微細한部分은 증류수로 완전히 씻어낸 후 103°C에서 건조시킨 다음 데시케이터에 저장한 후使用하였다.

活性炭의比表面積測定은 surface area and pore volume analyzer(MODEL 2100, Micromeritics Instrumentation Corporation, USA)를利用했으며 粒徑에 따른表面積變化를 보기 위하여 6가지의 粒徑에 대하여分析을實施하였다. 測定結果는表 2에 나타난 바와 같이 粒徑이增加할수록比表面積은減少하였고 대략 600m<sup>2</sup>/g

表 1. 實驗用 活性炭의 性質

原 料	coconut charcoal
充 填 密 度	0.4~0.5 g/cc
灰 分	3% 以下
硬 度	95% 以上
沃 素 吸 着 能	1000 mg/g 以上
페 놀 價	20 ppm 以下
A B S 價	約 50 ppm

資料: 裕林化學(株)

表 2. 活性炭 粒徑別 比表面積

Mesh Size	Mean Dia. (mm)	Surface Area (m <sup>2</sup> /g)
8×10	2.18	544
10×12	1.83	580
12×14	1.54	622
10×20	1.30	624
14×20	1.09	650
20×30	0.70	669

内外의 값으로 다른 文獻에서 發表된 比表面積보다 훨씬 적게 나타나고 있는데 이는 賦活工程(activation process)의 차이에 基因한 것으로 생각한다<sup>(15)</sup>. 活性炭의 内部空隙率 $[\epsilon_s]$  및 겉보기 密度 $[\rho_s]$ 는 다른 文獻<sup>(16)</sup>에서 使用한 方法에 의해 測定하였으며 各各 0.532, 0.712 g/cm<sup>3</sup>의 값을 얻었다.

## 2. THM의 分析

Gas chromatograph(GC)를 使用하여 THM을  $\mu\text{g/l}$  程度까지 分析할 수 있는 여러 方法들이 最近에 開發되었으며 이들은 試料의 前處理方法에 따라 다음과 같이 4가지 方法으로 大別할 수 있다<sup>(12,13)</sup>.

- ① purge and trap 法
- ② 溶媒抽出法
- ③ adsorption and elution 法
- ④ 直接注入法

첫번째 方法은 精度가 높기는 하지만 分析에 많은 時間과 부대장치가 필요하며 두 번째의 溶媒抽出法은 使用하는 溶媒에 따라 다소 차이는 있지만 精度와 效率性 面에서 우수성이 立證되었다<sup>(12)</sup>. 셋째 方法은 구체적으로 正確度가 밝혀져 있지 않으며 마지막 方法은 最小感知濃度가 낮다는 結論이 있다.

本 實驗에서는 Richard 等<sup>(14)</sup>이 提案한 바와 같이 n-pentane을 溶媒로 使用한 溶媒抽出法을 使用하였다. THM의 抽出은 15 ml screw-cap vial을 使用하여 試料 10 ml을 採取한 뒤 1 ml의 n-pentane을 가하고 30초 동안 強混한 후 靜置한 다음 上層部의 pentane層으로부터 microsyringe를 使用하여 1  $\mu\text{l}$ 를 分取하여 GC에 注入하였다.

THM의 分析은 電子捕獲型檢出器(electron capture detector, ECD)가 부착된 gas chromatograph를 利用했으며 諸般分析條件은 表 3과 같고 carrier gas로는 純度 99.99% 以上の 窒素가스를 使用하였다. 定性分析은 THM의 流出時間(elapsed time)에 의하였으며, 本 分析條件에서 chloroform 流出時間은 約 1.2分이었다. 定量分析은 이온交換樹脂와 活性炭層을 通過시킨 증류수에 stock solution을 희석하여 THM濃도가 각각 5, 10, 50, 100, 200, 300  $\mu\text{g/l}$ 가 되도록 한

表 3. THM의 分析條件

Instrument	GC, Yanaco G 80 with digital integrator
Detector	ECD, <sup>63</sup> Ni
Column	glass colum, 3 mm ID×2 m L
Packing material	20% squalane on chromosorb W-AW 80/100 mesh
Injection port temperature	100°C
Oven temperature	67°C
Detector temperature	100°C
Carrier gas flow rate	30 ml/min
Injection quantity	1 $\mu\text{l}$

후 試料分析時에 GC로 分析하여 檢量線을 作成, 試料의 濃度를 定量하였다.

## 3. 實驗方法

等溫吸着實驗은 bottle point method에 의해 실시하였다. 試料水는, 먼저 증류수를 정해진 pH에 맞춘 다음 初期濃度가 約 700  $\mu\text{g/l}$ 로 되도록 stock solution을 희석하였다. 110 cc 容量의 試驗管에 一定量의 活性炭을 넣은 후 試料水 100 cc를 分取하여 넣고 밀봉하였다. 溫度調節裝置가 부착된 multi-incubator(Model MI-5, Yamato, 日本)에서 3주 동안 흔들어 주며 吸着시켰다. 3주일 후에 活性炭은 重力에 의해 沈澱시키고 上澄水에서 10 ml씩 採取하여 分析하였다. 유리 병과 마개에 吸着된 THM을 補正하기 위하여 同一한 條件에서 blank test를 併行하였다.

一定溫度에서 pH에 따른 吸着變化를 調査하기 위하여 試料水의 pH를 각각 5.84, 7.20, 8.55로 變化시켜 實驗하였으며 同一한 pH에서 溫度變化가 吸着에 미치는 效果를 알아보기 위하여 pH는 7.20으로 固定시키고 溫度를 11°C, 20°C, 30°C로 바꾸어 等溫吸着實驗을 실시하였다. 實驗中 試驗管内의 藻類發生을 防止하기 위하여 反應槽 주위에 遮光裝置를 해주었다.

THM의 活性炭에 의한 uptake rate와 吸着 process의 mechanism을 定量的으로 表現하기 위하여 回分實驗(batch test)을 행하였다. 증류수를 먼저 pH가 7.20으로 되도록 맞춘 다음 여기에 stock solution을 加하여 THM의 濃도가

715  $\mu\text{g/l}$ 가 되도록 調製하였다.

550 cc 容량의 마개 달린 유리병에 500 cc 의 試料水를 分取하고 活性炭 300mg 을 가한 후 마개를 단단히 막아 THM 의 휘발을 防止하였다. 活性炭을 넣지 않은 blank 와 함께 shaker 가 달린 water bath 에서 水溫을 20°C 로 維持하면서 强混시켰다. 試料는 一定時間마다 10 ml 적 採取하였고 blank 에 의해 補正하였다.

### III. 實驗結果 및 考察

#### 1. 等溫吸着

等溫吸着이란 平衡狀態에서 단위무게의 吸着劑가 吸着한 被吸着劑의 量과 그때의 平衡濃度 사이의 關係를 표시하는 식으로서 일반적으로 殘留濃도가 클수록 단위무게 當 吸着量은 增加하지만 직접 比例하지는 않는다. 活性炭 단위무게 當 吸着量( $q_e$ )과 平衡狀態의 濃度( $C$ ) 사이의 關係를 나타내는 식으로 Freundlich 式, Langmuir 式, BET 式 등이 알려져 있다.

實驗을 통하여 얻은 結果를 여러가지의 等溫吸着式에 적용한 결과 넓은 濃度 範圍에 걸쳐 Freundlich 式( $q_e = K_F C^{1/n}$ )이 가장 적합한 것으로 나타났다. 따라서 各 實驗에 대하여  $q_e - C$  關係를 log-log 紙에 plot 한 結果 直線關係가 成立되는 것이 뚜렷이 나타났다. pH와 溫度를 變

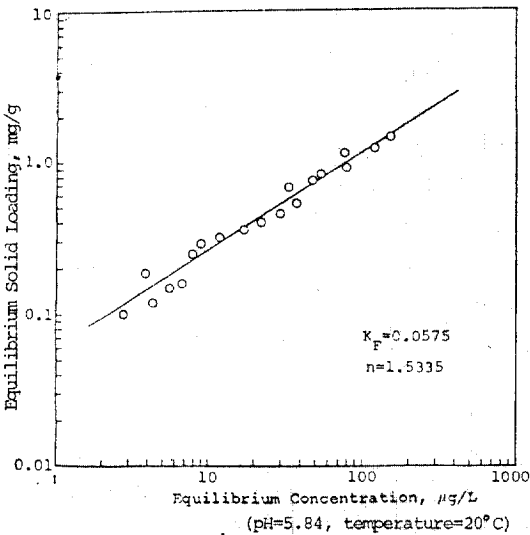


그림 1. Isotherm test results

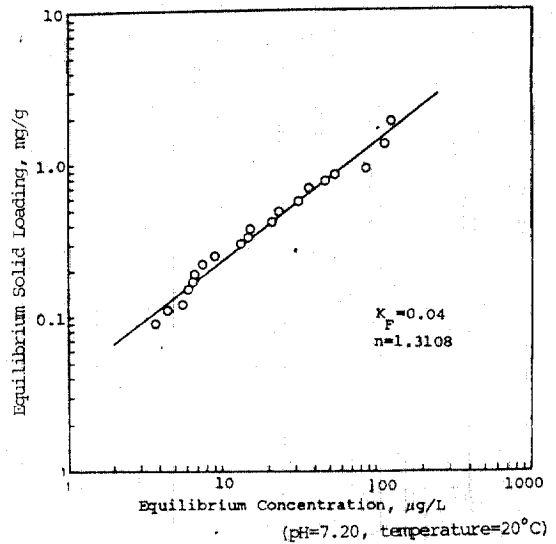


그림 2. Isotherm test results

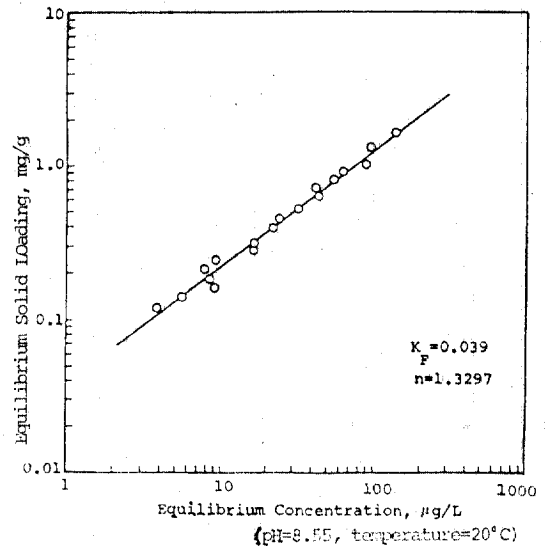


그림 3. Isotherm test results

화시키며 얻은 等溫吸着的 實驗結果가 그림 1에서 그림 5에 나타나 있고 data에 부합되는 Freundlich 식의 常數( $K_F, n$ )가 表 4에 提示되어 있다.

水溫變化가 THM 吸着에 미치는 影響을 알아보기 위하여 pH가 7.20으로 일정하고 平衡濃度( $C$ )가 20, 50, 100, 150 ppb 일 때 吸着量( $q_e$ )의

表 4. Freundlich식의  $K_F$  및  $n$  값

溫 度	pH	$K_F$	$n$
20±0.5°C	5.84	0.0575	1.5335
	7.20	0.0400	1.3108
	8.55	0.0390	1.3297
11±1°C	7.20	0.0883	1.4637
30±0.5°C	7.20	0.0402	1.5762

着反應이 일반적으로 發熱反應이기 때문인 것으로 판단된다<sup>(1)</sup>.

pH의變化에 따른 THM의 吸着效果를 알아보기 위하여 溫度가 20°C로 일정하고 平衡濃도가 20, 50, 100, 150 ppb 일 때의 吸着量의 변화를 그림 7에 나타냈다. 平衡濃도가 100 ppb 일 때 pH 변화에 따른 吸着效果를 보면 pH가 5.84, 7.20, 8.55 일 때의 吸着量이 각각 1.16, 1.34, 1.24 mg/g 으로서 큰 차이가 없는 것을 알 수 있으며 THM 吸着量이 實驗範圍內에서 pH에 敏感하지 않다고 할 수 있다.

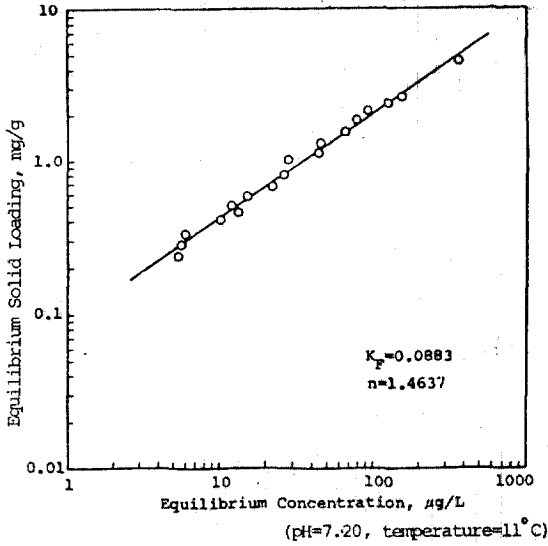


그림 4. Isotherm test results

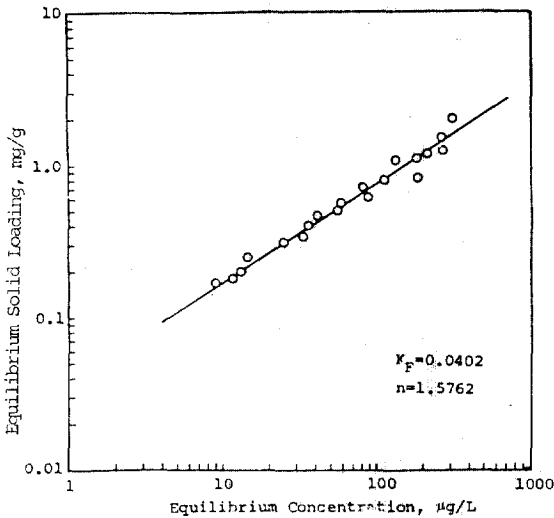


그림 5. Isotherm test results

변화를 그림 6에 나타내었다. 吸着量은 溫度가 낮아짐에 따라 增加함을 알 수 있으며 平衡濃도가 110 ppb 일 경우 11°C에서의 吸着量은 2.05 mg/g 으로 30°C의 0.78 mg/g에 비하면 約 2.6 倍 程度 많음을 보여주고 있다. 즉 實驗한 溫度範圍에서는 溫度와 吸着量 사이에는 거의 直線關係가 있다고 볼 수 있으며 이같은 現象은 吸

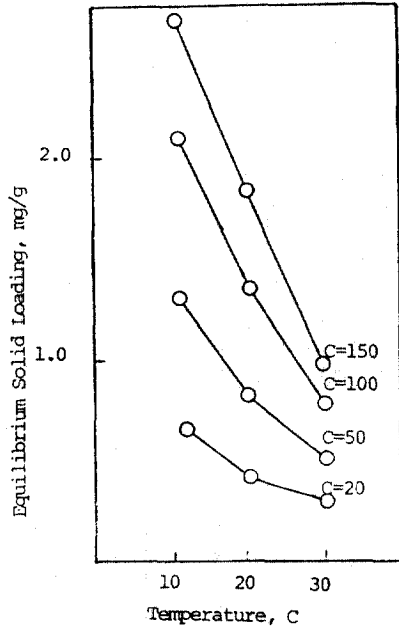


그림 6. Effect of temperature on the equilibrium solid loading (pH=7.2)

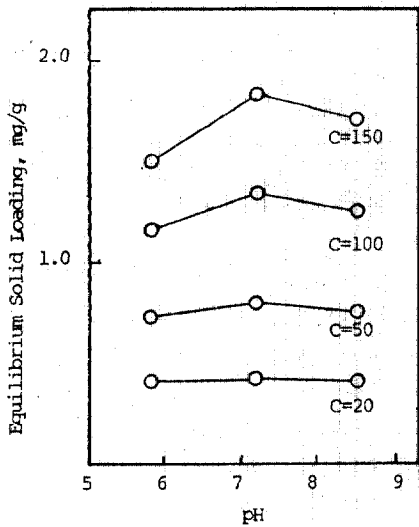


그림 7. Effect of pH on the equilibrium solid loading (temperature=20°C)

## 2. 회분흡착

被吸着劑가 吸着劑에 吸着되는 process 는 다음과 같이 3 段階를 거쳐 이루어진다고 할 수 있다.

- 1) film diffusion : 被吸着劑가 吸着劑 表面의 film 을 통해 bulk 溶液에서 吸着劑 表面으로 移動하는 段階
- 2) 内部擴散 : 被吸着劑가 吸着劑 内部의 細孔과 表面에서 擴散되는 段階
- 3) 吸着 : 被吸着劑가 物理化學적으로 吸着劑에 吸着되는 段階

위의 3 段階 中에서 速度가 가장 느린 단계가 전체의 吸着速度를 支配하게 된다. 그런데 세번째 段階는 순간적으로 일어나는 것으로 알려져 있으므로 吸着速度에는 그리 영향을 미치지 않는다.

活性炭 表面에서의 film diffusion 은 表面近處에서의 흐름상태와 溶質 및 溶液의 제반특성에 따라 정해지며 회분操作에서 뿐 아니라 充填塔에서 運轉할 경우에도 運轉條件에 따라 큰 차이를 나타낸다. 따라서 film diffusion 과 内部擴散은 항상 併行하여 고려하는 것이 타당하다.

일반적으로 粒子內에서 物質傳達は 吸着量 均配를 原動力(driving force)으로 한 表面擴散(surface diffusion)과 濃度 均配를 原動力으로 한 細孔擴散(pore diffusion)의 두 現象이 併行하여 이루어진다고 생각할 수 있다. 이와 같은 概念을 導入하여 film transfer 와 表面擴散(F-S 模型), 그리고 細孔擴散(F-P 模型)을 함께 고려하여 吸着動力學을 數式化한 模型이 展開된 바 있으며 本 研究에서도 그들의 研究結果<sup>(16)</sup>를 THM 吸着에 適用하여 吸着 mechanism 을 考察해 보기로 한다.

THM 의 初期濃도가 712  $\mu\text{g/l}$ 인 試料水에 活性炭 0.6 g/l 를 回分反應槽에 넣고 吸着시킨 結果를 時間에 따른 濃度減少로 表示하면 그림 8 과 같으며 實驗條件下에서 THM 의 約 80% 가 約 5 時間內에 除去되는 것으로 나타났으므로 活性炭에 의한 THM 의 吸着이 比較的 單時間內에 이루어진다고 할 수 있다.

위의 回分實驗에서 얻은 結果와 F-S 模型 및 F-P 模型을 利用하여 얻은 simulation 結果를 比較하여 film transfer coefficient ( $k_f$ ), 表面擴散係數 ( $D_s$ ), 細孔擴散係數 ( $D_p$ )를 算定하였으며 그 값은 表 5 에 表示되어 있다. 同一한 試驗結果를 分析하였으므로 두 模型에서 film transfer coefficient 가 같게 나타났으며 細孔擴散係數는 表面擴散係數에 비해 100 倍 以上 큰 값을 얻었다. 따라서 細孔擴散에 의한 物質傳達が 表面擴散에

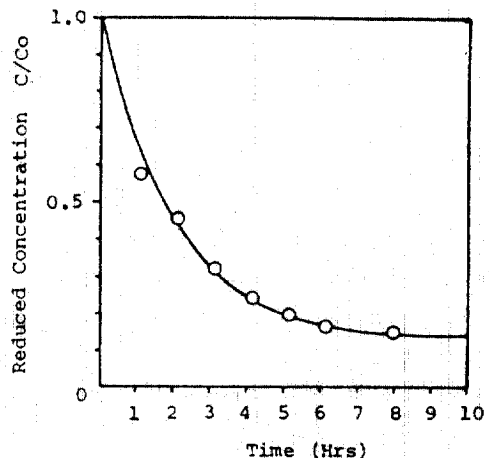


그림 8. Batch test results ( $C_0=712$  ppb, pH=7.2, temperature=20°C)

의한 物質傳達에 비해 훨씬 빠른 것을 알 수 있다. 이와 같은 事實은 phenol의 吸着에 대하여 發表된 結果<sup>(16)</sup>와 잘 부합된다.

表 5. 各 模型에서의 係數值

	$k_f$ (cm/sec)	$D_s$ (cm <sup>2</sup> /sec)	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /sec)
F-S 模型	$3.4 \times 10^{-3}$	$1.94 \times 10^{-7}$	—
F-P 模型	$3.4 \times 10^{-3}$	—	$2.2 \times 10^{-5}$

#### IV. 結 論

本 實驗에서는 증류수에 chloroform을 첨가하여 調製한 人工試料를 가지고 活性炭에 吸着 시킴으로서 그 吸着特性에 대해 研究하였다. 研究結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 活性炭의 比表面積을 粒徑別로 測定한 結果 比表面積의 값은 554~669 m<sup>2</sup>/g의 範圍에서 粒徑이 增加함에 따라 거의 直線的으로 減少하였다.

2. 平衡濃도가 367 μg/l까지의 範圍에서 吸着量과 平衡濃도와 關係는 Freundlich式에 가장 잘 부합되었으며 活性炭 單位 무게 당 吸着量은 最大 3.5 mg/g이었다.

3. 等溫狀態에서 THM의 吸着은 溫度가 낮아질수록 吸着量은 增加했으나 pH가 吸着에 미치는 效果는 그리 크지 않았다.

4. 吸着 process의 mechanism을 定量的으로 表現하기 위해 回分實驗 結果와 理論적으로 展開한 模型의 simulation으로부터 film transfer coefficient( $k_f$ ), 表面擴散係數( $D_s$ ), 細孔擴散係數( $D_p$ )를 測定한 結果 各各  $3.4 \times 10^{-3}$ cm/sec,  $1.94 \times 10^{-7}$ cm<sup>2</sup>/sec,  $2.2 \times 10^{-5}$ cm<sup>2</sup>/sec으로 나타났으며 細孔擴散은 表面擴散에 비해 훨씬 빠른 것을 알 수 있다.

#### 謝 辭

本 研究는 1982年度 韓國科學財團의 研究費 支援으로 遂行되었으므로 이에 辭意를 表한다.

#### 參 考 文 獻

1. Weber, *physicochemical Process for Water Quality Control*, wiley-interscience, 1972.
2. A.A. Stevens and J.M. Symons, "Measurement

of Trihalomethane and Precursor Concentration Changes", *Jour. AWWA*, Vol. 69, 1977, pp. 546~554.

3. J. J. Rook, "Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters", *Water Treatment and Examination*, Vol. 23, 1974, pp. 234~242.
4. 日本水道協會, "トリハロメタンに関する對策について", 日本水道協會雜誌, 第561號, 1981, pp. 59~75.
5. J.S. Young JR and P.C. Singer, "Chloroform Formation in Public Water Supplies; A Case Study", *Jour. AWWA*, Vol. 71, 1979, pp. 87~95.
6. C.A. Blanck, "Trihalomethane Reduction in Operating Water Treatment Plants", *Jour. AWWA*, Vol. 71, 1979, pp. 525~528.
7. R.R. Trussel and M.D. Umphres, "The Formation of Trihalomethanes", *Jour. AWWA*, Vol. 70, 1978, pp. 604~612.
8. J.J. Rook, "Haloforms in Drinking Water", *Jour. AWWA*, Vol. 68, 1976, pp. 168~172.
9. G.S. Moore et al, "A Statistical Model for Predicting Chloroform Levels in Chlorinated Surface Water Supplies", *Jour. AWWA*, Vol. 71, 1979, pp. 37~39.
10. R.G. Tardiff, "Health Effect of Organics: Risk and Hazard Assessment of Injected Chloroform", *Jour. AWWA*, Vol. 69, 1977, pp. 658~661.
11. J.M. Symons et al, "National Organics Reconnaissance Survey for Halogenated Organics", *Jour. AWWA*, Vol. 67, 1975, pp. 634~637.
12. M.M. Varma et al, "Analysis of Trihalomethanes in Aqueous Solution: A Comparative Study", *Jour. AWWA*, Vol. 71, 1979, pp. 389~392.
13. R.C. Dressman et al, "Comparison of Methods for Determination of Trihalomethanes in Drinking Water", *Jour. AWWA*, Vol. 71, 1979, pp. 392~396.
14. J.J. Richard and G.A. Junk, "Liquid Extraction for the Rapid Determination of Halomethanes in Water", *Jour. AWWA*, Vol. 69, 1977, pp. 64~68.
15. 北川陸夫外, 活性炭工業, 重化學工業通信社, 1975.
16. 湯淺晶, 舟保憲仁, "活性炭吸着プロセスの動力學(II)", 日本水道協會雜誌, 第520號, 1978, pp. 14~32.

(授受: 1983. 2. 8)