

생물활성탄 유동상에서 전오존처리가 유기물 제거에 미치는 영향

우달식 · 곽필재 · 남상호
건국대학교 환경공학과

The Effects of Preozonation on Organic Removal in Biological Activated Carbon Fluidized Bed

Dal-Sik Woo · Phill-Jae Kwak · Sang-Ho Nam
Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University

Abstract

This study was to investigate the effects of preozonation on the waterborne organic removal by the biologically active GAC fluidized bed on a laboratory scale. The raw water to be treated comes from midstream of Han river.

As the ozone dose was increased in the range of 1~3 mgO₃/mgDOC, it produced BDOC from 1.82 to 2.65 times. And BDOC formation can be expressed as $[BDOC] = 0.74 + 0.21[DOC]$ ($R^2 = 0.8399$)

The effects of combination of ozonation followed by BACFB(Biological Activated Carbon Fluidized Bed) process were analyzed. At the ozone dose of 1~3 mgO₃/mgDOC, the large fraction of BDOC was removed by BACFB, but DOC parameter revealed only around 10% reduction.

I. 서 론

자연수를 오존처리하면 자연 유기물중 미소한 양은 생분해가능한 유기물(Biodegradable organic matter, BOM)로 전환될 수 있다. BOM은 aldehydes, ketoacids와 저분자량 유기산이 부분적으로 포함된다.^{1,2)} 일부 알데히드는 잠재적인 발암물질로 분류되고 있어 향후 규제가 될 것으로 예측된다.^{3,4)} 비록 알데히드중 주로 검출되는 것이 formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal, methylglyoxal 등이지만 이러한 것들이 어떠한 수질인자와 관련

이 있는지에 대한 연구는 아직 구체적으로 밝혀지고 있지 않다.⁵⁾ 한편 bromide(Br⁻)가 포함된 물을 오존처리하게 되면 bromate(BrO₃⁻)가 생성되며 이의 최소화에 대한 연구가 한창 진행중에 있다.⁶⁾ 대부분의 오존 부산물은 후속의 생물학적 처리공정에 의해 거의 제거되는 것으로 보고되고 있다.^{7,8)}

생물학적 처리효율은 처리시설의 유형 및 운전 조건에 따라 정도의 차이는 있을 수 있으나 가장 중요한 인자는 유기물의 생분해도이다. 생분해가 어려운 난분해성 유기물 또는 불분해성 유기물의

경우 오존의 주입으로 생분해도를 가능한 한도내에서 향상시킬 필요가 있다. 오존처리는 난분해성 유기물질의 일부를 분해성으로 전환시켜 유기화합물의 생분해도를 증가시킨다.^{9,10,11)}

자연수 중 유기물의 형태는 여과막의 공극 0.45 μm 를 기준으로 입자상 부유물질과 용존성 유기물질로 구분하고 있다. 정수처리에 있어서 부유성 유기물은 응집-침전-여과과정에서 대부분 제거되므로 주요 관심사는 용존유기물이다. 용존유기물의 조성은 수원지역의 환경여건에 따라 차이가 있으나 DOC(Dissolved Organic Carbon)기준 약 50% 정도가 휴믹물질이고, 약 30% 정도가 친수성 유기산(Hydrophilic acids)이며 기타 카복실산(Carboxylic acids), 아미노산(Amino acids), 탄수화물(Carbohydrates), 탄화수소(Hydrocarbons) 등으로 알려져 있다.¹²⁾ 자연수 중 휴믹물질은 미량만이 오존처리에 의해서 CO_2 로 완전히 산화되고 난분해성물질은 그 일부가 분자극성이 증가하고 친수성이 커지며 생물학적으로 쉽게 분해될 수 있는 구조로 변화된다.⁹⁾ Wölfel 등¹³⁾은 하수 2차 처리수에 대한 pilot 실험연구에서 1mg DOC/ ℓ 를 CO_2 로 완전 산화시키기 위한 평균 오존주입율은 약 15mg O_3 / ℓ 이었음을 감안한다면 2mg O_3 /mg DOC 이하의 오존주입율에서 완전산화는 기대하기 어렵다고 주장하였다.

자연유기물의 주성분인 휴믹물질중 방향족계 탄화수소(Aromatic compounds)를 오존처리하면 환절단(Ring cleavage)이 일어나 저분자량의 카복실산이 되어 보다 쉽게 생분해된다.⁹⁾ 오존처리하여 생성된 BDOC(Biodegradable Dissolved Organic Carbon)를 구성하는 유기물은 미생물에 의하여 생분해가 용이하고 미생물의 영양원으로 이용될 수 있으므로 적절히 처리되지 않은 상태로 급수될 경우 생물학적 활성도를 증가시켜 배급수관망에서 세균의 재증식이 일어날 수 있다.^{14,15)} 정수처리공정의 향상을 위해서는 BDOC의 증가가 매우 중요하며 오존처리후에는 생물학적으로 안정화시킬 수 있는 생물처리공정이 반드시 필요하다.

생물처리공정은 정수처리의 전처리기술로서 구미제국 및 일본에서 실용화를 위한 국가적 노력이 지속되고 있으며 최근 우리나라는 상수원수의 오

염이 심각하게 진행되면서 정수처리에 있어서도 생물학적 전처리분야가 서서히 연구되기 시작하고 있다. 생물학적 전처리공정 중 생물활성탄 유동상공정은 활성탄에 부착된 미생물에 의한 제거효과뿐만 아니라 활성탄을 유동시킴으로써 운전중 두꺼워진 생물막으로부터 탈리된 생물플록이 배출되지 않고 반응조내에서 부유하면서 플록내에서 생물증식이 일어나므로 부유미생물에 의한 제거효과도 다소 거둘 수 있다. 처리시간을 단축할 수 있으므로 전체적으로는 소규모로 할 수 있어 설치면적을 줄일 수 있고, 겨울철 수온저하시에도 다른 전처리공정에 비해 제거율의 저하도 비교적 적다. 또한 생물활성탄 여과법의 단점인 막힘현상이나 손실수두가 요구되지 않으며 용존성 유기물, 암모니아성 질소, 맛·냄새 유발물질 등의 제거효과가 우수하여 오염이 진행된 하천수나 부영양화된 호수에 극히 유용한 방법이다.¹⁶⁾

본 연구는 한강수계의 한강원수를 대상으로 오존주입량에 따른 BDOC 생성량을 평가하고 생물활성탄 유동상에서의 DOC제거율을 고찰하여 전오존처리의 영향을 검토하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험실 규모의 생물활성탄 유동상의 공정도는 Fig. 1과 같다. 반응조는 두께 10mm의 아크릴원통을 재질로 내경 50mm, 높이 2,000mm의 본체와 순환조, 유출부를 포함한 총용량 6 ℓ 로 4개를 제작하였다. 반응조 본체와 순환조 사이의 연결부위는 15도 경사를 두므로써 미세 분말활성탄의 침적 및 미생물의 부착 등으로 인한 실험오차를 최대한 줄일 수 있도록 설계하였다. 순환조는 유체의 순환뿐만 아니라 용존산소의 공급을 위해 설치하였다. 유출부에 침전조의 역할을 할 수 있도록 칸막이를 설치하였다. 온도에 의한 영향을 검토하기 위해 반응조 내벽과 외벽 사이에 40mm의 간격을 두고 water jacket을 설치하였다. 원수는 정량주입펌프를 이용하여 순환조로 유입시켰다. 여재의 유동과 유체의 순환 역할을 동

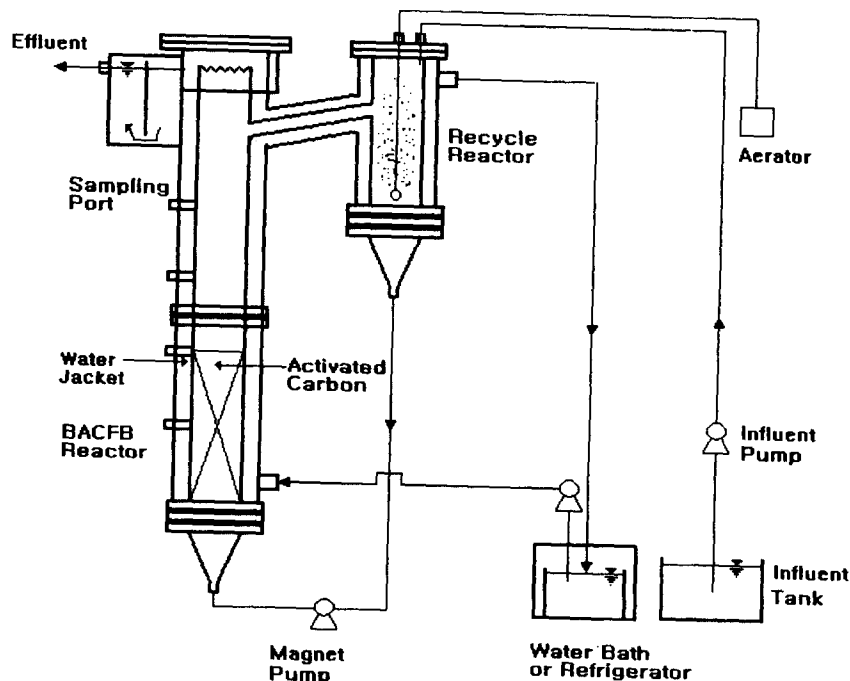


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale BACFB.

시에 할 수 있도록 magnet pump를 이용하였다. 실험에 사용한 활성탄은 Norit사 제품의 이탄제정형입상활성탄(요오드 흡착력 1,000 mg/g, 비표면적 1,200 m²/g, 총세공용적 1.0 cm³/g)이었다.

오존처리에 의한 영향을 검토하기 위해 최대 12 g/hr의 오존을 발생시킬 수 있는 고압무성방전식의 오존발생기(Erwin Sander, Model-1995)를 생물활성탄 유동상반응조 전단에 설치하였다. 현재 대부분 이용되고 있는 무성방전식은 고압전극과 접지전극사이에 유리나 세라믹재질의 절연체를 끼워 교류고전압(6,000~18,000 V)을 통과시키면서 간극사이에 산소를 함유한 기체를 통과시켜 오존을 발생시킨다. 오존접촉조는 스테인레스 재질로 최대용량은 60 l이며, 최대의 혼합효과를 나타내기 위해 접촉조 하부에 산기석을 설치하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 대상원수는 한강수계인 영동대학교 상류지점에서 채수하였다. 오존주입량은 1, 2,

3 mgO₃/mgDOC로 하고 오존접촉조에서의 접촉시간은 10분으로 하였다. 오존 생분해도는 BDOC를 측정함으로써 평가하였다. 전오존처리가 생물활성탄 유동상에서 미치는 영향은 DOC제거율로 고찰하였다. 잔류오존의 영향을 최대한 줄이기 위해 저류조에서 30분 체류시킨 후 각 반응조에 유입하였다. 이전에 수행된 운전조건에 대한 연구결과¹⁶⁾를 바탕으로 활성탄 충전량은 400g, 유동상 팽창율은 40%로 운전하였다. 유입유속은 50ml/min이었으며 유체의 흐름은 상향류로 하였다. 체류시간은 반응조의 용량에 따라 원수유입량을 조절하여 30분으로 하였다.

3. 분석방법

3.1. DOC

DOC분석은 연소적외선(Combustion/non-dispersive infrared gas analysis)방법에 기초한 TOC analyzer(SHIMADZU model TOC-5000)로 측정하였다. 자연수에는 무기탄소의 원인물질인 CO₃²⁻,

HCO_3^- , 용존 CO_2 등이 유기탄소보다 농도가 높기 때문에 총탄소(Total carbon, TC)와 무기탄소(Inorganic carbon, IC)의 차를 이용한 유기탄소 측정은 상당한 오차를 가져올 수 있으므로 무기탄소를 제거한 후 유기탄소를 측정하는 것이 바람직하다.¹⁷⁾ 본 연구를 위한 DOC분석은 시료를 $0.45\mu\text{m}$ PVDF(Polyvinylidene fluoride)로 여과하고 1N HCl 2~3방울을 적가하여 pH를 2이하로 떨어뜨린 후 순수가스로 무기탄소를 제거하여 비휘발성 유기탄소(Non-purgeable organic carbon, NPOC)를 측정하였다.

3.2. BDOC

생분해 가능한 유기탄소(BDOC)는 DOC의 생분해능을 결정하기 위해 측정하고자 할 때 이용되는 지표로서 자연수중에 서식하는 박테리아를 일정기간 배양시켜 배양기간 전후의 DOC차이로 측정한다. 그 측정방법은 아직까지 국제적으로 공인되지 않아 연구자들의 결과·비교가 어렵기 때문에 본 연구실에서 그 동안 검토한 BDOC측정방법에 의해 실험하였다. 실험은 시료 200ml을 $0.45\mu\text{m}$ pore size의 PVDF syringe 여과수에 한강수 2~3ml을 식종액으로 첨가하였다. 배양병은 햇빛을 차단하기 위해 갈색병을 이용하였다. 배양은 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 에서 5일간 하였다. BDOC값은 초기 DOC_0 에서 5일 DOC_5 를 감하여 얻었다.

3.3. 오존 분석

기체상태의 오존주입량은 오존을 2% KI 수용액에 통과시켜 적정법으로 측정하였다. 액체상태의 잔류오존량은 Indigo trisulfonate를 사용한 인디고 탈색법에 의하여¹⁸⁾.

III. 결과 및 고찰

1. 오존에 의한 생분해도

본 연구에서 행한 오존처리에 의한 생분해도는 BDOC의 생성능으로 평가하였다. 오존주입량은 1, 2, 3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 로 하고 오존접촉초의 체류시간은 10분으로 하였을 때 DOC의 감소와 BDOC생성은 Table 1과 같다.

DOC 1 mg/L 를 오존에 의해 완전 산화제거할 때 15 mg/L 의 오존이 필요하기 때문에^{13,19)} 본 연구에서는 오존에 의한 직접산화는 무시하는 것으로 한다. 오존을 주입하지 않았을 때 한강원수의 BDOC는 0.49 mg/L 이었다. 오존주입량을 1 $\text{mg O}_3/\text{mgDOC}$ 로 하였을 때 BDOC는 약 2배 증가하여 0.89 mg/L 이었다. 2 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 로 주입했을 때 BDOC는 약 2.5배 증가하였다. 그러나 3 $\text{mg O}_3/\text{mgDOC}$ 로 주입하면 BDOC는 더 이상 크게 증가하지 않았다. 이는 선진외국의 연구자들과 비슷한 결과를 나타내었다. 즉, Carlson²⁰⁾은 Horsetooth reservoir의 수원을 대상으로 오존주입율을 0.2~1.4 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$ 로 한 결과 BDOC가 직선적으로 증가함을 밝혔다. Shukairy²¹⁾ 연구는 DOC가 2.66 mg/L 인 Ohio River Water의 지표수를 대상으로 오존을 0.53~2.54 $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$ 주입하였을 때 BDOC는 완만한 증가를 보였다. Speitel 등²²⁾에 의하면 Lake Austin을 수원으로 하여 오존을 0.5~2.0 $\text{mgO}_3/\text{mgTOC}$ 까지 주입하면 TOC에 대한 BDOC가 16.8~31.3%로 상당히 증가하다가 이후에는 완만히 증가하였다. Werner와 Hambsch²³⁾는 독일의 Fuhrberg정수장에서 추출한 휴믹물질에 대한 오존 처리후 BDOC의 생성에 대한 연구를 수행한 결과,

Table 1. Variation of DOC and BDOC with ozone doses

Ozone dose ($\text{mgO}_3/\text{mgDOC}$)	DOC(day0) (mg/l)	DOC(day5) (mg/l)	BDOC (mg/l)	DOC reduction(%)	BDOC increase(%)
0.0	2.87	2.38	0.49	17.1	100
1.0	2.87	1.98	0.89	31.0	182
2.0	2.87	1.62	1.25	43.6	255
3.0	2.87	1.57	1.30	45.3	265

Table 2. Effect of ozone dose on BDOC formation

Ozone dose (mg O ₃ /mg DOC)	BDOC/DOC
0.0	0.10
0.5	0.25
1.0	0.32
1.5	0.37

Table 2와 같이 1mgO₃/mgDOC까지는 BDOC가 상당히 증가하였으며, 1.5mgO₃/mgDOC의 오존주입으로는 약간의 BDOC증가가 있었다.

프랑스 세느강 수계에 위치한 2개 정수장의 경우 오존처리에 의한 생분해도의 영향을 검토한 결과¹¹⁾는 Table 3과 같으며, 오존처리는 생분해도를 상당히 증가시켜주는 것을 알 수 있다.

결론적으로 본 연구에서 오존주입량을 2mgO₃/mgDOC까지 증가시키면 생분해도의 증가를 가져오지만, 그 이상 주입하면 생분해도의 증가에는 그다지 큰 영향을 미치지 않았다. 2mgO₃/mgDOC 이상의 오존 주입은 단지 오존에 의한 직접산화에 의한 효과만을 기대할 수 있다. 위의 결과들을 종합하여 볼 때 오존 주입량 1~3 mgO₃/mgDOC의 범위에서 BDOC의 생성율은 아래 식과 같이 표현될 수 있다.

$$[\text{BDOC}] = 0.74 + 0.21[\text{DOC}](R^2 = 0.8399)$$

2. 오존처리가 생물활성탄 유동상에 미치는 영향

오존처리를 생물처리공정과 결합시켜 사용하면 오존자체의 유기물질 제거효과보다는 수중의 일부 고분자 난분해성 유기물질을 생물분해 가능한 저분자물질로 전환시켜 미생물의 활성을 높일 수도 있다.^{11,24)}

본 연구는 오존처리에 의한 생물활성탄 유동상법에서의 DOC제거특성을 고찰하였다. 오존 주입량에 따른 DOC의 생물학적 제거율은 Fig. 2와 같다. 실험조건은 오존주입량 1, 2, 3 mgO₃/mgDOC, 생물활성탄 유동상 반응조의 체류시간 30분, 팽창율 40%로 하였다. 오존처리 단독일 경우 주어진 오존 주입량의 조건에서 DOC는 9.8~14.5% 제거되었으며, 생물처리 단독일 때 제거율은 37.5%~51.7%이었다. 오존처리와 생물처리를 병행하면 DOC제거율은 약 10% 증대되어 53.8, 59.4, 68.4%가 되었다. Garside²⁵⁾는 오존주입율이 2.0mgO₃/mgDOC일 때 오존처리 단독으로는 10%이하의 DOC제거율을 보였으나 생물처리를 병행하였을 때는 DOC의 제거율이 15~35%로 향상된 것으로 보고하였다. Goel 등²⁶⁾은 오존주입율 1.9 mgO₃/mgTOC에서 TOC 제거율이 7%이었고, 오존주입율 2.7 mgO₃/mgTOC에서 TOC 제거율이 12%인 결과를 보고한 바, 본 연구와 비슷한 결과를 나타내었다.

결론적으로 오존주입에 의한 생분해도는 증가하며 생물활성탄 유동상에서의 BDOC는 거의 생성되지 않았다. 따라서 DOC중 생분해 가능한 유기물은 거의 제거되는 것으로 판단된다.

Table 3. Effect of ozonation on the biodegradability of drinking water

Method	Treatment plant	Biodegradability		Percent increase
		Before ozonation	After ozonation*	
BDOC	Choisy-le-Roi(France)	0.41	0.71	173
BDOC	Neuilly-sur-Marne(France)	0.32	0.56	175
BDOC	Choisy-le-Roi(France)	0.46	0.70	152

★ Dose sufficient to achieve 0.4mg/ℓ residual ozone for 4min.

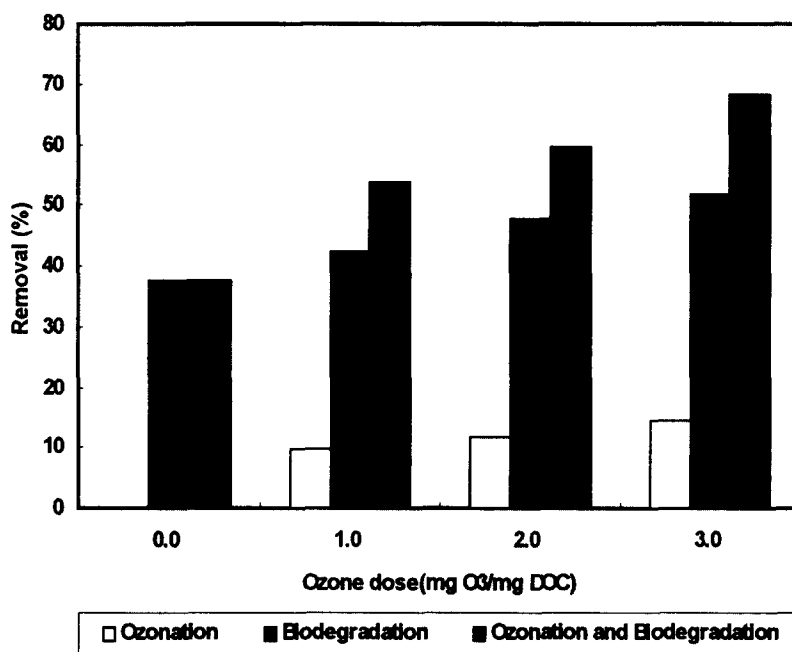


Fig. 2. Removal efficiency of DOC with ozone doses.

V. 결 론

본 연구는 영동대교지점의 한강수를 원수로 오존처리의 생분해도와 생물활성탄 유동상공정의 전단에 오존처리의 효과를 검토한 결과로부터 도출한 결론은 다음과 같다.

1. 오존처리에 의한 유기물의 생분해능을 평가한 결과, 오존 주입량 1~3 mgO₃/mgDOC의 범위에서 BDOC농도는 1.82~2.65배 증가하였으며 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.
[BDOC] = 0.74 + 0.21[DOC] ($R^2 = 0.8399$)
2. 생물활성탄 유동상의 전단에 오존농도 1~3 mgO₃/mgDOC로 주입한 결과, DOC중 생분해 가능한 유기물은 거의 제거됨에도 불구하고 DOC를 기준으로 한 경우 제거율은 10% 정도 상승한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Andrews, S. A. and Huck, P. M. : Using Fractionated Natural Organic Matter to Quantitate Organic By-products of Ozonation, *Ozone Sci. Eng.*, 16(1), 1~9, 1994.
2. Weinberg, H. S., Glaze, W. H., Krasner, S. W., and Scimanti, M. J. : Formation and Removal of Aldehydes in Plants that Use Ozonation, *J. AWWA*, 85(5), 72~85, 1993.
3. US Environmental Protection Agency : Revised Final Draft for the Drinking Water Criteria Document on Ozone and Ozonation By-products, Prepared for Health and Ecological Criteria Div., Washington, D. C., 1991.
4. Wooschlager, J. and Rittmann, B. E. : Determining the Actual Amount of Biodegradable Organic Matter in Drinking Water Supplies, in *Proceedings of the 1995 AWWA Annual Conference*, Anaheim, California, 1995.
5. Paode, F. D., Amy, G. L., Krasner, S. W., Summers, R. S., and Rice, E. W. :

- Predicting the Formation of Aldehydes and BOM, *J. AWWA*, 89(6), 79~93, 1997.
6. Song, R., Westerhoff, P., Minear, R., and Amy, G. L. : Bromate Minimization during Ozonation, *J. AWWA*, 89(6), 69~78, 1997.
 7. Glaze, W. H. and Weinberg, H. S. : Identification and Occurrence of Ozonation By-products in Drinking Water, in *Proceedings of the 1994 AWWA Annual Conference*, Denver, CO., 1993.
 8. Shukairy, H. M., Miltner, R. J., and Summers, R. S. : Control of Disinfection By-products and Biodegradable Organic Matter through Biological Treatment, *J. Water Science*, 5(Special), 1~15, 1992.
 9. Gilbert, E. : Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by Example of Substituted Aromatic Substances, *Water Research*, 21(10), 1273~1280, 1987.
 10. Janssens, J. G., Meheus, J., and Dirickx, J. : Ozone Enhanced Biological Activated Carbon Filtration and Its Effect on Organic Matter Removal, and in Particular on AOC Reduction, *Wat. Sci. Tech.*, 17(1), 1055~1061, 1984.
 11. Langlais, B., Reckhow, D. A., and Brink, D. R. : Ozone in Water Treatment : Application and Engineering, Cooperative Research Report, AWWA Research Foundation and Compagnie Générale des Eaux, Lewis Publ., Chelsea, MI, 1991.
 12. Thurman, E. M. : Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff/Dr W. Jnnk Publishers, Dordrecht, 1985.
 13. Wölfel, P., Sontheimer, H., and Sarfert, F. : Amélioration de la Dégradation Biologique des Eaux Résiduares par un traitement à l'Ozone, paper presented at the International Ozone Association Congress, Paris, France, 1997.
 14. LeChevallier, M. W., Lowry, C. D., Lee, R. G., and Gibbon, D. L. : Examining the Relationship Between Iron Corrosion and the Disinfection of Biofilm Bacteria, *J. AWWA*, 85(7), 111~119, 1993.
 15. Levy, R. V., Hart, F. L., and Cheetham, R. D. : Occurrence and Public Significance of Invertebrate in Drinking Water Systems, *J. AWWA*, 78(9), 105~112, 1986.
 16. Woo, D. S. : A Pretreatment Process for Stable Drinking Water by Biological Activated Carbon in Fluidized Beds, Ph. D. Dissertation, Univ. of Konkun, Seoul, 1998.
 17. Servais, P., Billen, G., and Hascoet, M. C. : Determination of the Biodegradable Fraction of Dissolved Organic Matter in Water, *Water Research*, 21(4), 445~450, 1987.
 18. APHA, AWWA, WPCF : Standard Methods for the Examination of Water and Was - te-water, 18th ed., American Public Health Association, Washington, D. C., 1992.
 19. Rittmann, B. E. and Snoyink, V. L. : Achieving Biologically Stable Drinking Water, *J. AWWA*, 76(10), 106~114, 1984.
 20. Carlson, K. H. : Optimization of the Ozone and Biofiltration Processes for Multiple Drinking Water Treatment Objectives, Ph. D. Dissertation, Univ. of Boulder, Colorado, 1996.
 21. Shukairy, H. M. : The Control of Disinfection By-product Formation by Ozonation and Biotreatment, Ph. D. Dissertation, University of Cincinnati, Cincinnati, OH, 1994.
 22. Speitel, G. E., Jr., Symons, J. M., Diehl, A. C., Sorenson, H. W., and Cipparone, L. A. : Effect of Ozone Dosage and Subsequent Biodegradation on Removal of DBP Pre - cursors, *J. AWWA*, 85(5), 86~95, 1993.
 23. Werner, P. and Hambsch, B. : Investi - gations of the Growth of Bacteria in

- Drinking Water, *Water Supply*, 4(2), 227~234, 1986.
24. Huck, P. M. : Biological Drinking Water Treatment: Concepts, Issues and Performance, in *Proceedings of the 1994 AWWA Annual Conference*, New York, 1994.
 25. Garside, J. C. : Ozone-induced Biofiltration of a Highly Colored Groundwater for Drinking Water Purposes, Master Degree, Univ. of Cincinnati, OH, 1996.
 26. Goel, S., Hozalski, R. M., and Bouwer, E. J. : "Removal of Natural Organic Matter in Biofilters", in *Proceedings of the 1995 AWWA Annual Conference*, Anaheim, California, 1995.