

1. 서론

입상활성탄 여과는 광범위하고 다양한 유기 오염물질들에 대해 우수한 흡착능을 가지는 활성탄을 이용하여 오염물질을 흡착·제거하는 기술로 국내·외에서 효과 및 적용 타당성이 입증되어 도입이 크게 증가하고 있다. 그러나 입상활성탄(GAC : Granular Activated Carbon) 또는 생물활성탄(BAC : Biological Activated Carbon)공정은 운전시간이 지남에 따라 여과지내 충전된 활성탄의 흡착능력이 감소하여 재생 또는 교체가 필요한 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 고도정수처리시설인 생물활성탄공정에 사용된 입상활성탄을 열재생(Thermal Reactivation) 시설을 이용하여 운전인자 변화에 따른 재생탄의 물성치 변화를 여러 측면에서 해석·평가하고자 하였으며, 재생 실험을 통하여 재생탄의 흡착능 변화와 수율을 평가하여 나아가 수처리 효능 증대시키고 운전경비를 절감하는 최상의 재생탄을 도출할 수 있는 열재생시설 운영조건을 제시하는데 그 목적이 있다.

생물활성탄(BAC)공정에 사용된 석탄계 입상활성탄의 열재생 방법 최적화

글 김현실 _ 부산광역시 상수도사업본부



2. 실험 방법

(1) 열재생 실험장치

본 실험에 사용된 고온 열재생 장치는 다단로(Multiple Hearth Furnace, Full-scale Plant) 형식으로 제원은 아래의 표 1)과 같다.

Item	Design Factor
Reactivation method	Thermal type
Capacity	6ton/day
Running time	over 8,000hr
Steam injection quantity	0.5~1.5kg/kg activated carbon
Fuel	LPG
Pressure in the Furnace	-5~5mmAq

표 1) Specification of multiple hearth furnace

(2) 활성탄 분석 방법

본 실험에 사용한 석탄계 활성탄은 Calgon사(F-400, 미국)로 재 응축 파쇄탄이며, 생물활성탄여과지에서 24~40개월(3년 4개월) 간 사용한 폐탄으로서 시료채수는 재생 운전조건의 변형 때마다 일일 또는 정해진 시간 간격으로 직접 채취하였고, 재생수를 및 성능 회복치를 알아보기 위한 활성탄물성치 실험은 재생탄의 샘플을 채취하여, 요오드 흡착력, MB탈색력, 충전밀도 및 세공용적을 KS 활성탄 시험방법(M-1802)에 준하여 분석하였다.

(3) 실험 조건

로내 체류시간은 25분에서 90분까지 변경 적용하였으며, 스팀 주입량의 변화는 활성탄 투입량대비로 0.5~1.5kgH₂O/kgA.C.까지의 주입량을 변화시켜서 체류시간의 변화에 따라 흡착물질의 제거정도와 활성탄의 물성치 변화를 관찰하였으며, 로내 온도 변화는 다단로의 가스활성화 공정인 6단의 온도를 800~900℃ 까지 변화시켜서 재생 정도를 관찰하였다.

3. 결과 고찰

(1) 입상활성탄 사용 경과에 따른 물성치 변화

항목 경과 월수	*Bed Volume (×103)	요오드가 (mg/g)	MB탈색력 (mL/g)	충전밀도 (g/cc)	회분 (%)
신탄	0	1050	212	0.48	7.30
5개월 경과	7	792	192	0.50	7.79
10개월 경과	14	742	160	0.5	8.46
24개월 경과	32	687	152	0.53	10.02
40개월 경과	54	578	135	0.54	10.51

표 2) 입상활성탄 사용경과에 따른 물성 변화

위의 표 2)는 입상활성탄여과지 운영기간 경과에 따른 입상활성탄의 물성치 변화를 나타내고 있다. 입상활성탄의 흡착능력을 나타내는 요오드 흡착력과 MB(Methylene Blue)탈색력은 운영기간 경과에 따라 점차 감소하여 40개월 경과시 신탄에 비해 각각 55%와 63.7%의 요오드 흡착력과 MB 탈색력을 나타내었다. 운전과정 중의 요오드 흡착력과 MB 탈색력은 운전초기 흡착능이 주요 기작으로 작용하는 5개월 경과까지 요오드 흡착력이 신탄의 75.4%로 빠른 속도로 감소하다가 생물학적 기능이 공존하는 시점부터 입상활성탄 물성치가 전반적으로 서서히 감소하는 것을 볼 수 있었다. 또한 사용탄의 충전밀도와 회분은 재생초기에 급하게 증가하다가 시간이 경과할수록 그 증가세가 둔화되

는 경향을 보여 흡착력 감소와의 상관관계를 잘 나타내고 있다.

(2) 온도와 체류시간 및 스팀 주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화

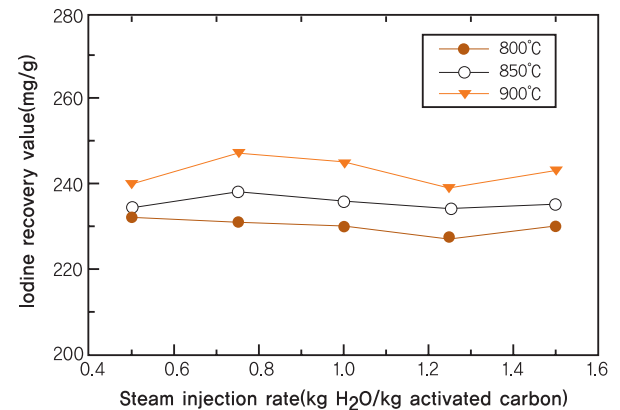
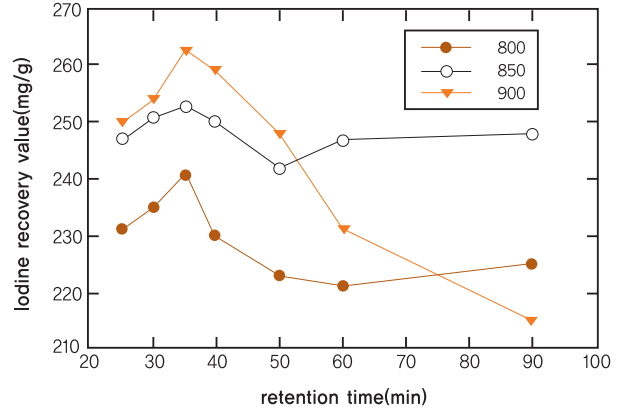


그림 1) Effect of retention time and Steam injection rate on Iodine recovery value according to temperature in the coal base.

그림 1)에서 볼 수 있듯이 체류시간 40분까지는 800℃, 850℃, 900℃에서 온도가 높을수록 요오드가의 회복이 높았으나, 900℃의 경우 체류시간 50분부터 급격한 감소를 나타내었으며, 체류시간이 가장 긴 90분에서는 가장 낮은 회복능을 보여 체류시간이 길어질수록 과부하에 의한 미세 기공의 파괴가 많이 이루어진 것으로 추정된다. 또한 주어진 실험 온도조건에서 850℃가 체류시간에 관계없이 가장 안정적인 회복을 나타내었으며, 이 온도조건에서 가장 높은 값의 체류시간은 35분대이었으며, 이때의 재생 수율은 90% 이상이었다. 900℃에서도 35분대에 가장 높은 요오드가 회복치를 보였으나 재생 수율이 평균 84%로 다소 낮게 나타났다. 따라서 경제적인 재생을 고려한다면 6단 온도가 850℃, 35분간 체류하는 것이 가장 효율적인 요오드가 회복 조건으로 볼 수 있었다.

스팀 주입비에 따른 요오드가 회복치의 변화곡선은 전 실험단계

에서 거의 일정하였으며, 850°C에서 상대적으로 안정된 값을 나타내어, 열재생 과정에서 활성탄의 세공이 Micro Pore에서 Meso Pore로 변화되는 정도가 적은 것으로 판단되었다. 스팀주입량 0.75kg H₂O/kg A.C.의 경우가 다소 높은 효율을 보였으며, 또한 1.5kg H₂O/kg A.C.도 높은 값을 나타내었으나, 수율과 경제적인 측면을 고려할시 0.75~1kg H₂O/kg A.C.가 적당한 것으로 판단되었다.

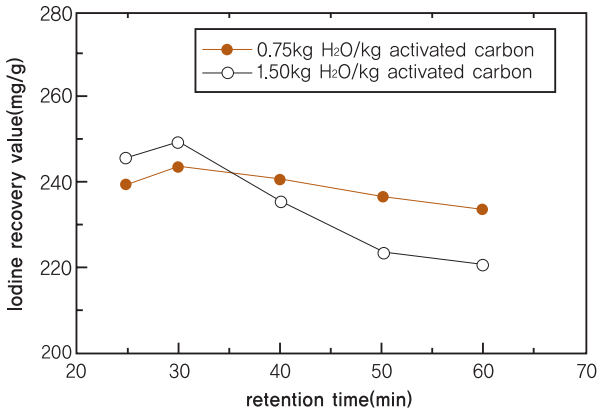


그림 2) Effect of retention time on Iodine recovery value according to steam injection rate in the coal base of 850°C.

그림 2)는 스팀비를 1.5kg H₂O/kg A.C., 0.75kg H₂O/kg A.C.로, 온도를 850°C 고정하고, 체류시간을 변경 실험하여 얻은 결과를 나타낸 것으로, 스팀주입비가 0.75kg H₂O/kg A.C.인 경우 체류시간 40분 이상에서 요오드가의 회복치가 다소 감소하는 경향을 보였으나, 전체적으로 유사한 값을 나타내었다. 스팀비가 1.5kg H₂O/kg A.C. 경우 체류시간이 40분 이상에서 급격한 감소를 나타내었다. 이는 산화제인 스팀의 주입량이 과잉으로 공급되었을 때 활성탄의 기본골격인 세공부분의 손상에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다.

(3) 온도와 체류시간 및 스팀 주입량의 변화에 따른 MB탈색력 변화

체류시간에 따른 MB탈색력 변화는 체류시간이 40분 이전에는 MB탈색력의 회복치가 80mg/g 이상을 나타내었으나, 50분부터 급격한 감소를 보였다. 또한 900°C에서의 값이 큰 폭으로 감소하였으며, 대체적으로 850°C에서의 MB탈색력 회복치가 비교적 안정되게 나타났다. 이는 동일한 온도로 할지라도 로내의 체류시간이 길어지면 활성화 단계가 너무 숙성되어 과부하를 유도하여 활성탄의 기본 탄소골격 손상 또는 세공의 변화 및 표면 산화 등에 기인하여 오히려 MB탈색력이 감소할 수 있다.

그림 3)에 나타난 결과와 같이, 로내의 온도에 상관없이 스팀주

입량 1kg H₂O/kg A.C.까지는 MB 탈색력이 약간 상승하였으나, 1.25kg H₂O/kg A.C.에서 부터는 800°C와 900°C 조건에서 급격한 하락을 보였으며, 850°C에서는 거의 일정한 값을 유지하였다. 이는 위에서 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 요오드가 변화와 유사한 경향을 보였으며, 온도 900°C에서 상대적으로 MB탈색력이 증가하는 것은 활성화에 의해 스팀의 산화작용으로 Micro Pore의 함몰되어 Meso Pore로 전환 되었거나, 활성탄 표면산화에 의한 Macro Pore 발달에 기인되며 재생수율 감소로 이어진다고 판단된다. 따라서 요오드가와 MB탈색력의 회복치를 상호 비교하면, 체류시간 35분~40분, 로내 6단 온도 850°C, 스팀주입량 0.75~1kg H₂O/kg A.C.의 재생조건이 석탄계 재응축 활성탄의 재생수율 90% 이상과 요오드가 대비 성능 회복치 250mg/g를 만족시키는 최적 재생조건으로 판단되었다.

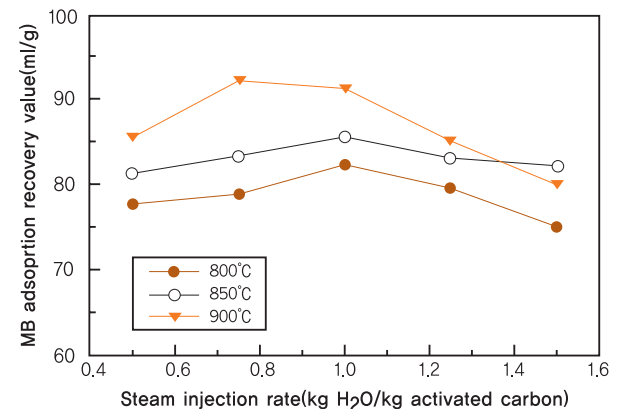
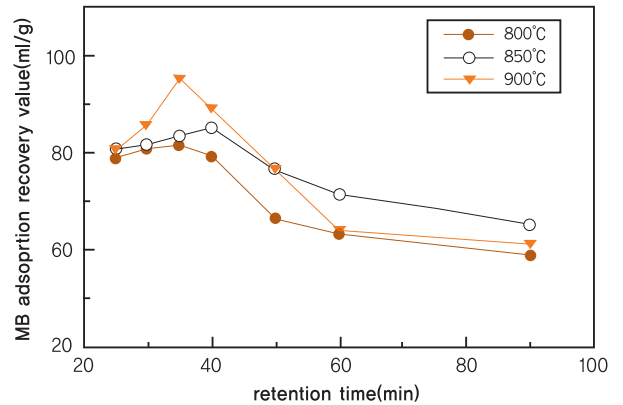


그림 3) Effect of retention time and Steam injection rate on MB adsorption recovery value according to temperature in the coal base.

(4) 재생 조건에 따른 충전밀도의 변화

그림 4)를 살펴보면, 체류시간 변화와 온도의 증가에 따라 석탄계 재생탄의 충전밀도가 일정한 값 차이를 보이면서 감소하는 경향을 보이고 있다. 900°C에서 체류시간이 25분부터 800°C와

850°C 조건에 비하여 낮은 충전밀도 값을 나타내었으며 또한 체류시간이 경과할수록 상대적으로 급격한 감소를 나타내었다. 이는 과부화로 인해 활성탄 기본골격 또는 세공의 변화가 있어 충전밀도가 낮아진 것으로 사료되었다. 시험결과 요오드가와 MB 탈색력이 가장 양호하다고 판단된 850°C에서는 거의 신탄 수준인 0.48을 유지하여 충전밀도에서도 850°C가 석탄계 활성탄의 재생조건으로 가장 양호하다고 판단되었다.

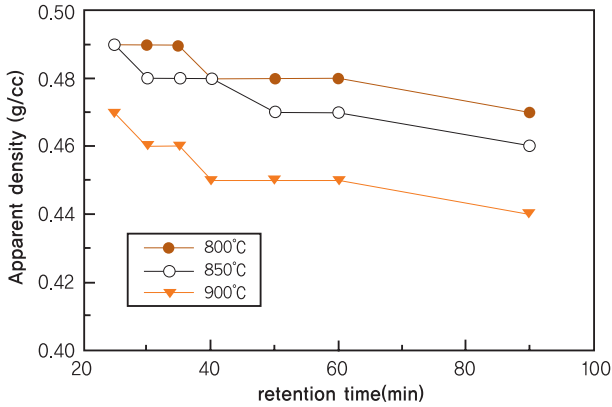


그림 4) Effect of retention time on apparent density according to temperature in the coal base.

(5) 신탄과 재생탄의 물성치 변화

생물활성탄 공정에 2000년 4월에서 충전한 신탄과 26개월 사용한 폐탄 및 열재생한 후 재생탄, 1차 재생 후 26개월 사용한 폐탄 및 2차 재생탄의 물성치를 표 3)에 각각 나타내었다. 표 3)에서 활성탄의 성능회복을 나타내는 요오드가와 신탄을 기준으로 약 85% 가량 회복된 것을 알 수 있었고, 2차 재생탄도 1차 재생탄에 비하여 요오드는 87%가량 회복되었다. 또한 1차 재생 후 MB탈색력과 회분 및 세공용적(Pore Volume)이 신탄에 비해 다소 증가한 것으로 나타났으나, 2차 재생 후 MB탈색력은 1차 재생값보다 감소하여 2차 재생시의 운전 조건에 관하여는

좀더 연구가 필요한 것으로 생각되어진다.

4. 결론

- (1) 석탄계 재응축 활성탄 재생시 재생온도와 체류시간 그리고 스팀주입비와의 관계를 실험한 결과 요오드가 회복치 변화는 체류시간 35분, 로내 6단 온도 850°C, 스팀주입비는 0.75~1.0kg H₂O/kg A.C.일 때 가장 안정적인 요오드가 회복치 결과를 보였다.
- (2) 최적 체류시간인 35분에서 로내 6단 온도와 스팀주입량을 변화시키면서 MB탈색력을 시험한 결과, 온도 850°C, 스팀주입비 1kg H₂O/kg A.C. 때 MB탈색력 회복치는 80mL/g 이상 높은 값을 보였다.
- (3) 로 내부의 온도와 체류시간에 따른 충전밀도 변화는 온도 850°C에서 체류시간에 따라 0.47~0.49g/cc 사이로 가장 안정적으로 나타났다.
- (4) 1차 재생시 신탄보다 요오드는 감소한 반면 MB탈색력은 증가하는 경향을 보였으나, 똑같은 조건으로 2차 재생 운전 결과 MB탈색력이 소폭 감소하는 경향을 보여 2차 재생시에도 운영조건을 찾기 위한 연구가 요구되었다.
- (5) 따라서 석탄계 재응축 활성탄 1차 재생시 재생수율(90%)과 성능 회복치(폐탄 요오드가 대비 230~260mg/g)를 만족시킬 수 있는 최적 재생조건은 체류시간 35~40분, 로내 온도 850°C, 스팀주입량 0.75~1kg H₂O/kg A.C.으로 도출되었다. ☺

Item	Unit	Properties				
		Virgin	1st(26 month)		2nd(54 month)	
			Spent	Reactivation	Spent	Reactivation
Apparent density	(g/cm ³)	0.48	0.52	0.48	0.55	0.46
Hardness number	(%)	98	98.5	97.8	98.4	97.2
Iodine value	(mg/g)	1050	669	913	564	797
MB adsorption	(ml/g)	212	150	219	158.3	190.7
Total pore volume	(cm ³ /g)	0.52	-	0.55	-	-
Ash	(%)	7.30	10.08	10.96	12.31	13.05

표 3) Characteristics of virgin, spent, and reactivated GAC