

입상활성탄의 표면특성과 TOC제거와의 상관성 연구

Full-scale Case Study on the Relationship between Surface Characteristics of GAC and TOC Removal

백영애* · 조우현 · 홍병의 · 김광호 · 최영준

Baek, Youngae* · Joe, Woohyun · Hong, Byungeui · Kim, Kwangho · Choi, Young-june

서울시 상수도 연구원

(2008년 4월 3일 접수 : 2008년 5월 27일 채택)

Abstract

During the full-scale water treatment operation at "G" Water Treatment Plant in Seoul, we investigated changes in pore volume distribution and specific surface area of GAC with time. The pore volume of the used GAC decreased to the level below 0.6 cc/g while that of the brand new GAC was ranged 0.7~0.9 cc/g. The specific surface area of GAC pores changed within the range between 1100~1200 m²/g and 700~800 m²/g.

Bacteria attached to the surface of GAC shows a gradual increase (0.4x10⁶~8.5x10⁶ CFU/g) under scanning electron microscope (SEM). TOC removal was enhanced due to growth of the attached bacteria on GAC. It was found that TOC removal was closely related with physical parameters (pore volume, specific surface area) linearly under the investigated conditions. The used GAC need to be exchanged into new one or re-generated to remove organic matters (TOC) effectively from the finished drinking water.

Key words : GAC, TOC, attached bacteria, specific surface area, pore volume, SEM

주 제 어 : 입상활성탄, 총유기물질, 부착세균, 비표면적, 세공용적, 전자주사현미경

1. 서론

물속의 유기물질들은 정수처리과정중 소독처리시 염소의 사용으로 인해 인체에 유해한 소독부산물을 생성하게 되고, 기생성된 소독부산물은 제거하기 어려우므로 소독부산물의 전구물질을 먼저 제거하여 소독부산물 생성을 최소화시키는 것이 가장 바람직하다. 입상활성탄은 흡착을 이용하여 이리

한 유기물질들의 제거에 큰 효과를 기대할 수 있는 고도정수 처리방법중의 하나이다. 특히 오존과의 병행으로 생물활성탄의 기능을 수행할 경우 맛·냄새 물질, 유기물질 등의 제거에 더 효과적일 수 있다. 그러나 이러한 생물활성탄의 고도정수처리연구에 있어서 입상활성탄의 부착세균이나 물리적 특성, 즉, 비표면적, 세공용적 등의 세공분포에 대한 연구 결과는 미비한 실정이다.



Fig.1. 실증시설에서의 GAC 칼럼.

따라서 본 연구에서는 G아리수 정수센터에서 운영되고 있는 실증플랜트 연구결과를 바탕으로 유기물 제거에 있어 입상활성탄의 부착세균과 물리적인 특성과의 상관성을 분석하여 입상활성탄의 효율적인 운영관리방법을 제시하고자 한다.

2. 연구방법

1. 연구시설

고도정수처리 실증플랜트는 G 아리수 정수센터의 4공장에서 생산된 침전수와 여과수를 이용하여 운영되고 있으며 처리공정과 시설에 대한 상세설명은 Fig.1 및 Table 1,2와 같다.

Table 1. 실증플랜트의 처리공정

처리대상	처리방법	경과년수
	GAC	5년
모래여과수	N-GAC	1년
	Ozone+GAC	1년

단, N-GAC의 N은 new의 약어로 GAC와 구분하고자 함.

Table 2. 실증플랜트 공정의 운영내용

	· Ozone generator : OZONIA, Lab2B, 10g/hr
	· Contactor type : Side stream pump injection and Mixing nozzle 25Ax3
Ozone	· Ozone dosage : 1~2mg/L
	· Contact time : 20min
	· Column size : Ø450mm x 6m H
GAC	· GAC : Coal base (Calgon F-400)
	· EBCT : 15min (bed height : 3m)

2. 분석항목 및 방법

운영되고 있는 실증플랜트의 각 공정별 처리수의 TOC를 분석하여 유기물질의 처리효율을 평가하였으며, 활성탄을 채취하여 부착세균, SEM, 비표면적, 세공용적, 세공크기 등의 생물학적·물리적 특성을 분석하였으며 분석방법은 Table.3과 같다.

2.1. 총유기물질농도(TOC; Total Organic Carbon)

총유기물질농도(TOC; Total Organic Carbon) 분석은 유기물을 자외선과 산화제를 사용하여 CO₂로 전환시키며, CO₂는 정밀하고 감도가 높은 막을 이용하여 CO₂를 선택적으로 투과시키는데 유기물 산화 후 TC(Total Carbon)를 측정하여 IC(Inorganic Carbon)를 빼주는 방식으로 TOC가 계산되며 시료중의 IC를 제거하기 위한 IC Remover를 부착하여 TOC측정의 감도를 높였다.

2.2. 부착세균

부착세균은 입상 활성탄에 부착되어 있는 세균을 분석하는 방법으로 멸균처리된 피펫으로 채취한 활성탄을 50mL 멸균 증류수병에 넣고, 초음파 처리(1min, 28kHz, 長澤 忠正, 1990) 및 강한 교반(2000rpm, 30s)으로 부착세균을 탈리시키고, 상정수 1mL를 취해 10mL 시험관에 단계적으로 희석하여 고체 R2A평판배지에 접종하여 배양(21±1℃, 7일간)하였다. GAC층의 균체수는 1g 습중량당 colony수로 표시하였다.

2.3. 전자주사현미경

(SEM; Scanning Electronic Microscope) 분석

운영기간별 입상활성탄의 표면상태 및 부착세균정도를 관찰하기 위한 SEM 전처리 방법은 1차고정(at 4℃ for 2-4hr)→세척(at 4℃ for 10min)→2차고정(at 4℃ for 2hr)→세척→탈수→건조→mounting on metal stubs→gold coating→observation순으로 진행하였으며, SEM분석은 서울대학교 농업생명과학부의 NICEM에 소재한 일본 JEOL사의 JSM-54120LV 분석장비를 사용하였다.

Table 3. 분석항목에 따른 시험규격 및 장비

항 목	시험규격(방법)	분석장비
TOC	(선택적 막전도도 검출법)	Sievers 820(GE, USA)
부착세균(HPC)	Standard method 9215 for water and wastewater	-
SEM	-	JSM-5410LV(JEOL, Japan)
비표면적, 세공용적	(질소흡착)	Autosorb-3 (Quantachrome, U.S.A)



Fig. 2. SEM(JSM-5410LV, JEOL(B)).



Fig. 4. Surface Area Analyzer(USA).



Fig. 3. FINE COAT JFC-1100E.

2. 4. 비표면적, 세공용적

GAC 세공구조는 질소흡착등온실험에 의해 계산되는데 질소의 분자직경은 0.3nm여서 GAC표면에 잘 부착되고 세공에 잘 흡착된다. 따라서 질소흡착은 활성탄의 비표면적, 세공용적, 세공크기분포를 계산하기 위한 일반적인 분석방법이다. 또한 포아구조분석공정과 관련 있는 상대적으로 높은 진공은 입상활성탄 세공내부의 흡착된 유기물질과 관계 있는 수분을 제거해 주므로 중요하다. 이러한 질소흡착과 고진공을 이용하여 분석한 결과중 비표면적은 multipoint BET를, 세공용적은 세공직경에 대한 총세공 용적으로, 세공크기는 평균 세공직경으로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 유기물 제거 결과

TOC의 유발물질로는 휴민산, 펠빅산 등의 고분자 유기물질과 아세틸기를 함유하는 저분자 유기물질이 있으며,

Edward 등(1985)은 원수중 유기물질을 제거하면 THMs의 생성량도 크게 줄일 수 있다는 연구결과를 보고하기도 했다.

미국이나 유럽의 경우 소독부산물에 대한 종류와 농도에 대한 규제가 강화됨에 따라 공정설계 및 운영지표로서 소독부산물의 전구물질이 될 수 있는 TOC처리효율 향상을 목표로 삼는 경우도 있다.

TOC는 GAC시설의 운영지표중 하나로, GAC 재생결정시 기준으로 이용되기도 한다. GAC에 의한 유기물 제거는 단순흡착과 미생물에 의한 분해효과로 구분되며, 운영초기에는 주로 단순흡착에 의해 이루어진다. Fig 5과 같이 1년 미만 GAC에 의한 유기물질(TOC) 제거는 운영초기에 제거효율이 75~95%로 매우 높았으나, 운전개시 200일 이후부터는 유출수의 TOC농도가 0.65~0.75mg/L로 완만한 증가단계를 보여, 대부분 고분자 물질로 이루어진 TOC가 입상활성탄의 micro pore를 폐색시켜 흡착능력이 저하된 것으로 판단된다(Takashi Kameya, 1998). 반면, 5년 경과된 GAC의 경우 1.0mg/L미만에서 안정적으로 유지되고 있어, 생물활성탄(BAC ; Biological Activated Carbon)으로서 역할을 수행하고 있는 것으로 판단된다(Yvonne Rollingner, 1986).

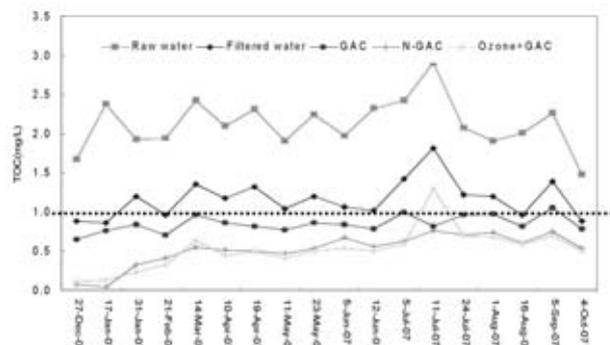


Fig. 5. 운영기간에 따른 각 공정별 TOC 농도.

3.2 부착세균의 변화

GAC에서의 부착세균은 유기물 제거의 지표로 활용될 수 있으며, 특히 세공크기와도 밀접한 관련이 있는데, 주로 macro pore(500 Å)에 대부분 부착되어 효소를 생산해 이 효소들이 micro pore(20 Å)에 쉽게 확산되어 각종 유기물질을 분해하는 등 활성탄의 흡착능력을 재생시키는 역할을 한다(Rigway, 1981). 따라서, GAC의 흡착능력이 파과에 이르더라도 GAC표면의 부착된 세균의 응집체에 의한 분해작용을 통해 지속적으로 유기물질 제거가 가능하게 되므로 부착세균은 GAC처리에 있어서 매우 중요한 부분을 차지하고 있다.

입상활성탄 층별(상, 중, 하) 표면에 부착된 저온일반세균은 상, 중, 하층의 세균수를 평균하였을 때 Ozone+GAC가 $1.2 \sim 10.4 \times 10^6$ CFU/g, 단독 GAC는 $0.4 \sim 8.5 \times 10^6$ CFU/g으로 부착세균은 온도에 큰 영향을 받아 계절에 따라 다소 차이는 있지만 운영초기보다 경과시간에 따라 증가하다가 일정범위를 유지하는 것으로 나타났다.

실제로 운영초기에 비해 시간이 경과할수록 GAC표면에 부착된 세균의 양이 증가하는 것을 Fig.6과 같이 SEM분석을 통해 확인할 수 있었다. 대체로 여과수를 처리하는 Ozone+GAC, GAC의 경우, 어디서나 부착세균이 발견되었다.

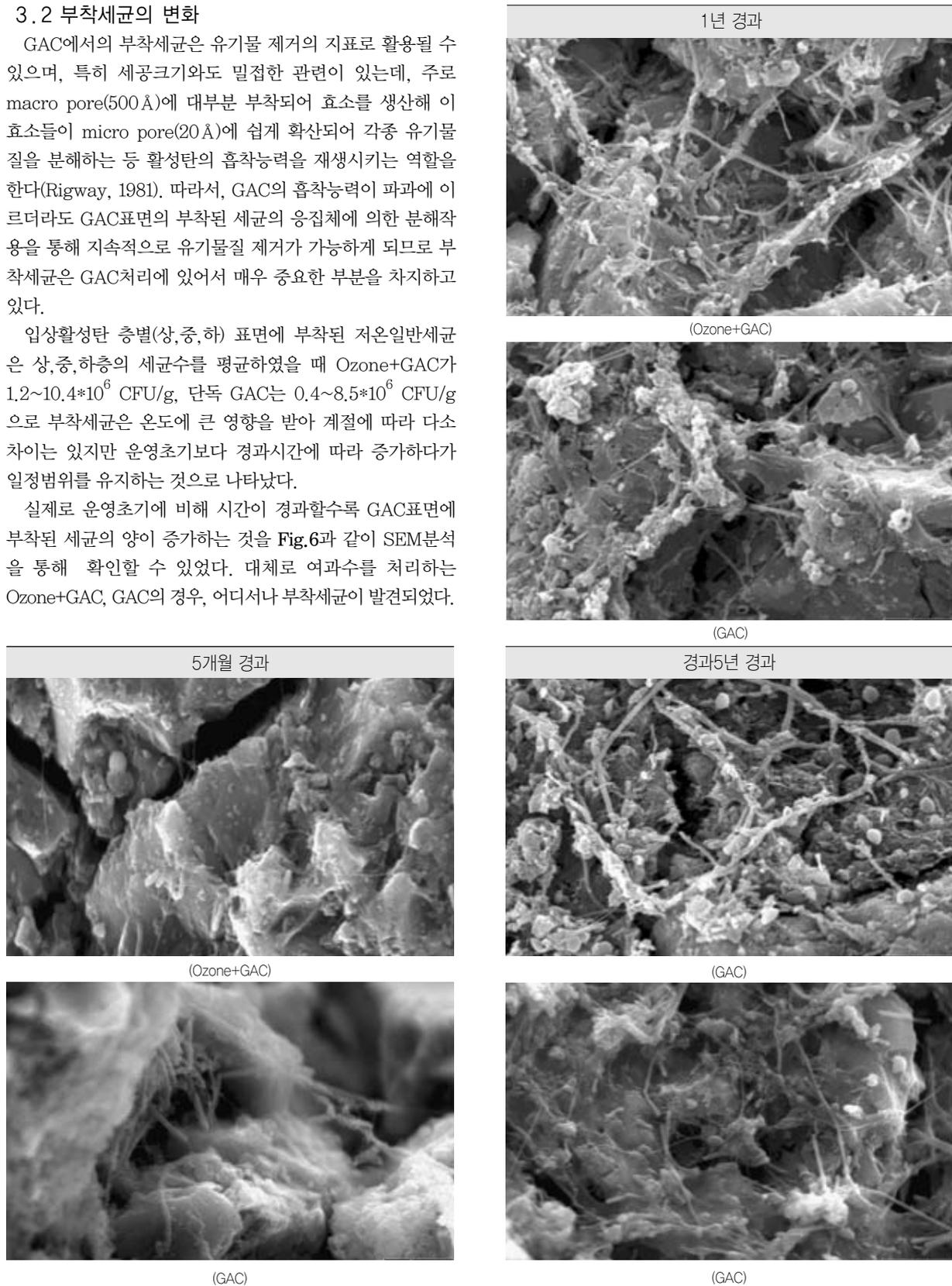


Fig.6. 경과시간에 따른 공정별 부착세균 SEM분석 결과. (× 3500)

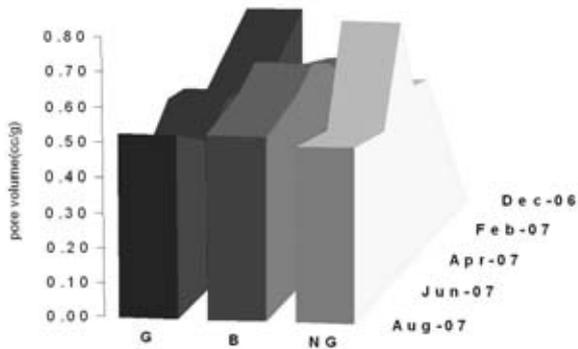


Fig. 7. 운영기간에 따른 GAC공정별 세공용적변화.

3.3 표면물성과 유기물 제거와의 상관성 분석

활성탄은 세공의 존재 때문에 매우 우수한 흡착제이다. 전형적으로 활성탄은 높은 비표면적을 포함한 넓은 표면적과 큰 흡착능력, 높은 표면 반응성과 세공구조를 가지고 있다. 흡착메카니즘을 이해하기 위해서는 천연유기물질의 특성, 즉, 극성과 분자크기 또한 입상활성탄의 표면화학구조, 표면적과 세공크기분포의 양 등과 같은 인자들로 설명된다. 특히, 세공용적이 10Å보다 작은 세공의 세공용적이 감소하는 것은, 주로 흡착인자에 의해 이들 세공이 파괴되었거나, 채워졌다는 것을 의미한다. 반면에, 연속적인 운영기간동안에 10Å보다 작은 세공의 세공용적이 증가했을 경우, 이것은 10Å보다 큰 세공이 흡착물질에 의해 부분적으로 코팅되었거나 충전된 것을 의미한다 (Pendleton, 1997).

입상활성탄이 신탄인 경우 meso pore는 거의 없고, 주로 micro pore로 구성되어 있다. 특히, 입상활성탄의 총 비표면적 중 95% 이상이 micro pore에 의한 비표면적인 것으로 알려져 있으며, 50 Å 이하의 세공용적에서 주된 흡착변화가 있다 (Brian, 2001). 운영개시후 2nm이하의 세공용적이 주로 감소하고 알루미늄이나 칼슘과 같은 작은 미네랄과 유기물질의 축적으로 세공용적은 작아진다는 보고가 있다(Takashi Kameya, 1998).

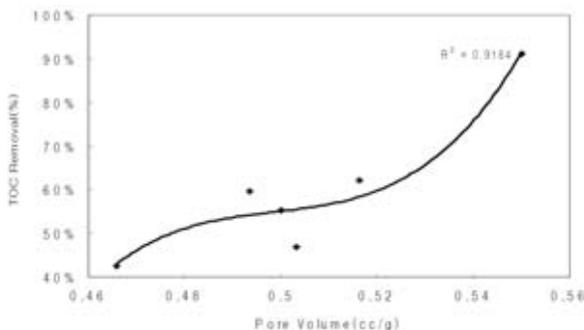


Fig. 8. TOC 제거율과 세공용적의 상관관계(N-GAC).

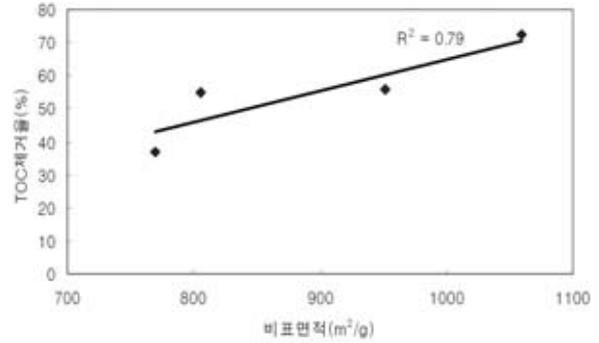


Fig. 9. TOC제거율과 비표면적의 상관관계(N-GAC).

Fig. 7과 Fig. 8에서 알 수 있듯이 신탄으로 충전한 GAC의 운영기간(1년)동안 TOC제거율과 세공용적은 상관성($R^2=0.92$)이 있으며, 운영기간이 경과할수록 세공용적이 작아지는 것으로 나타났다. 입상활성탄의 세공용적이 감소하면 유기물의 흡착효율이 감소하므로 세공용적을 증가시키기 위해 활성탄을 재생할 필요가 있다.

또한, 신탄으로 충전한 GAC의 1년 운영기간동안 TOC제거율과 비표면적은 Fig. 9와 같이 상관성이 다소 있는 것으로 나타났다. 운영기간이 경과할수록 비표면적이 감소하여 TOC 제거율도 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 입상활성탄의 유기물 제거와 관련된 운영지표로서 입상활성탄의 비표면적, 세공용적, 세공크기 등은 매우 중요한 것을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 G 아리수 정수센터내 입상활성탄 실증플랜트 운영을 통하여 운영기간별 입상활성탄의 표면에 부착된 저온일반세균 및 표면물성변화를 조사하여 유기물(TOC) 제거와의 상관성을 분석하였다.

1년 미만 입상활성탄에 의한 유기물질(TOC) 제거는 운영초기에는 단순흡착에 의해 제거효율(75~95%)이 매우 높았으나, 운전개시 200일 이후부터는 유출수의 TOC농도가 0.65~0.75 mg/L로 완만한 증가단계를 보여 대부분 고분자 물질로 이루어진 TOC가 운영초기에 입상활성탄의 micropore를 폐색시켜 흡착능력이 저하된 것으로 판단된다.

입상활성탄 층별(상, 중, 하) 표면에 부착된 저온일반세균은 Ozone+GAC가 $1.2\sim 10.4 \times 10^6$ CFU/g, 단독 GAC는 $0.4\sim 8.5 \times 10^6$ CFU/g으로 부착세균은 온도에 큰 영향을 받아 계절에 따라 다소 차이는 있지만 운영초기보다 경과시간에 따라 증가하다가 일정범위를 유지하는 것으로 나타났다.

운영기간별 입상활성탄 표면물성상태를 분석한 결과, 5년 동안 운영한 GAC의 경우, 세공용적이 0.40~0.57cc/g으로 1년 미만 GAC(0.50~0.74cc/g)와 차이를 보였으나, 유기물질(TOC) 제거는 여전히 1.0 mg/L이하로 유지하고 있어, 생물활

성탄으로서의 기능을 지속적으로 수행하고 있는 것으로 판단되며, 세공용적이 감소함에 따라 TOC 제거율도 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 신탄의 비표면적이 약 1100~1300 m²/g인데 비해 180일 경과후 700~800 m²/g으로 유지되었으며, TOC농도는 운영초기에 비해 증가되어, 운영초기에 유기물 흡착으로 인한 micro pore가 포화되었거나, 여과와 역세에 의한 입상활성탄 표면마모로 세공용적이 감소하였기 때문인 것으로 여겨진다. 신탄으로 충전한 GAC의 운영기간(1년)동안 TOC제거율과 세공용적과 비표면적은 상관성(각각 R²=0.92, 0.79)이 있으며, 운영기간이 경과할수록 세공용적과 비표면적이 작아지는 것으로 나타나 유기물의 흡착효율 또한 감소하므로 이들 표면물성을 증가시키기 위해 활성탄을 재생 또는 교체해야 한다.

본 연구는 full scale Ozone+GAC, GAC 처리공정의 운영을 통하여 입상활성탄의 부착세균 및 표면물성(세공용적, 비표면적 등)을 운영지표로 한 유기물질 제거특성을 분석한 결과로서 향후 입상활성탄 재생연구에 유용한 자료로 활용될 예정이다.



참고문헌

1. 박흥기 외 5인(2001), 낙동강 하류 상수원수의 생물활성탄에 의한 수질개선 및 세균분포 특성, *한국환경과학회지*, 10(2), pp.105-111
2. 長澤 忠正, 汐崎 淳(1990), 입상활성탄층에서의 미생물 동향, *제41회 전국수도연구발표회*
3. 이성우 외 4인(2004), *고도상수처리 -원리 및 응용-*,
4. *서울시고도정수처리연구 1단계 보고서*(1999), 서울시 상수도연구원
5. *AOP 적용성 평가 및 입상활성탄 최적관리기법 연구*(2004), 서울시 상수도연구원
6. Brian C. Moore, Fred D. Cannon, Judy A. Westrick, Deborah H. Mets, Clifford A. Shrive, Jack Demarco and David H. Hartman(2001), Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC, *Carbon*, 39(6), p.789-807
7. James P. Olivier(1998), Improving The Models Used for Calculating The Size Distributyon of Micropore Volume of Activated Carbons from Adsorption Data, *Carbon*, Vol.36(10), p.1469-1472
8. K. Bancroft, S.W. Maloney, J. Mcelhaney, I. H. Suffet, and W. O. Pipes(1983), Assesment of Bacterial Growth and Total Organic Carbon Removal on Granular Activated Carbon Contactors, *Applied and Environmental Microbiology*, p.683-688
9. Mic h. Stewart, Roy L. Wolfe, and Edward G. Means(1990), Assessment of the Bacteriological Activity Associated with Granular Activated Carbon treatment of Drinking Water, *Applied and Environmental Microbiology*, p.3822-3829
10. N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton and N. Quirke(1989), A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements, *Carbon*, Vol.27(6),p.853-861
11. Takashi kameya, Tatsuya hada and Kohei Urano(1998), Changes of adsorption capacity and pore distribution of biological activated carbon on advanced water treatment, *Wat. Sci. Tech*, Vol.35(7), p.155-162
12. Wataru Nishijima, Takao Akama, Eiji Shoto and Mitsumasa Okada(1997), Effects of Adsorbed Substances on Bioactivity Attached Bacteria on Granular Activated Carbon, *Wat. Sci. Tech*, Vol.35, No.8, pp.203-208