

論 文

심유상활성탄에 의한 THMs 및 THMs 전구물질의 흡착특성

Adsorption of THMs and THM Precursors on Activated Carbon Fibers

韓 明 鎬* · 李 鎮 涩* · 尹 伊 鏡**

Myung-Ho Han* · Jin-Sik Lee* · Yi-Yong Yoon**

Abstract

Adsorption isotherms of three trihalomethanes(THMs: CHCl_3 , CHBrCl_2 and CHBr_2Cl) and the other organics(*p*-chlorophenol and sucrose)on activated carbon fibers(ACFs) were measured. Adsorption capacities of the ACFs for these THMs were found to be comparable with or slightly larger than those of granular activated carbons(GACs) which have been widely used for trihalomethanes control in drinking water. Also, the breakthrough curve prediction was successfully carried out using a mathematical model on basis of the assumption that the adsorption equilibrium is instantaneously established when a THM solution contacts the ACF. In practice, THM removal from drinking water was investigated at water works using bench-scale ACF adsorption columns. The volume of water treated at a space velocity(SV) of about 100 h^{-1} was approximately 40 l/g-ACF . The practical adsorption capacities of PCP and sucrose in column adsorption were in good agreement with those of theoretically calculated results using the batch adsorption measurements. And the saturation time model of these substrates in the columns was also agreed successfully with practical measurements.

1. 서 론

염소를 사용하는 거의 모든 수처리장과 급수 시스템에서 발암성 유해 물질인 trihalomethanes(THMs)이 검출됨에 따라 THMs

의 제거는 많은 수처리장의 주된 관심사로 대두 되었으며, THMs의 농도를 감소시키기 위하여 염소주입점의 이동, 응집, 여과공정의 개선 및 활성탄 흡착공정을 포함한 수많은 방법이 실행되어 왔다.^{1,2)} 활성탄 흡착공정은 음용수의 맛과 악취의 제거 뿐만 아니라 미량 유기 오염물 및 THMs 전구물질의 제거에도 널리 이용되어 왔으며, 많은 연구자들에 의해서도 THMs의 제거를 위한 활성탄 흡착공정의 효율

* 경북산업대학교 공과대학 공업화학과

** 관동대학교 공과대학 환경공학과

성에 관하여 연구되어 왔다.³⁻⁵⁾ 입상활성탄(Granular Activated Carbon, GAC)을 이용한 흡착공정은 정수처리에서 THMs의 제거에 있어서 매우 효과적인 처리방법의 하나로서 이용이 되고 있다. 그러나 GAC입자내의 확산저항에 기인한 매우 낮은 흡착속도 때문에 많은 양의 물을 처리하려면 여러개의 대용량의 흡착설비가 필요하다는 단점이 있다. 흡착제의 선정에 있어서는 많은 흡착용량과 비교적 빠른 흡착속도가 요구된다. 최근 입상활성탄의 단점을 보완하고, 더나은 물리적 특성을 가진 활성탄 섬유(Activated Carbon Fiber, ACF)가 개발이 되어 대기 및 수처리공정에 이용되게 되었다.

ACF는 viscose rayon, polyacrylonitrile 및 phenol수지와 같은 고분자 화합물 또는 coal tar pitch로 부터 추출한 meso-phase carbon을 원료로 하여 생산이 되고 있다. Pitch계 ACF는 생산가를 상당히 낮출수 있어 상업적으로 폭넓은 가능성은 보여주고 있다.⁶⁾ ACF는 GAC와 달리 세공구조가 micropore만으로 구성되어 있어 흡착거리가 짧아서 흡착속도가 매우 빠르고, 비표면적이 매우 넓어 흡착능이 우수하다. 이러한 ACF의 직경은 보통 5~20μm정도로서 분말활성탄의 입경에 비해 1/5-1/10정도로 작아서 종래의 활성탄과 비교할 때 외부 표면적이 상당히 넓고, 총세공용적도 큰 장점이 있다. 또한 표면적은 외부표면으로부터 세공으로 흡착되는데 입상활성탄과 비교할 때 ACF는 내부확산거리가 매우 짧아 흡착속도가 아주 빠르므로 보통 속도조절이 필요한 입자 내부확산을 고려할 필요가 없이 액상의 흡착에서도 유용하게 이용 될 수 있으며, 장치를 소형화 할 수 있는 이점이 있다.⁷⁾ 본 연구에서는 ACF를 이용한 THMs(CHCl_3 , CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl) 및 THM전구물질의 흡착특성을 조사함으로서 현재까지 널리 수처리 공정에 사용되어온 입상활성탄(GAC)의 흡착능과 비교, 검토하며, 회분식 흡착실험 및 ACF칼럼을 이용한 bench-scale plant실험을 통하여 THMs 및 THM전구물질을 처리할 경우 ACF의 흡착능 및 흡착모델을 제시함으로서 실제

수처리공정에 이용할 수 있는 기초를 제시하고자 한다.

2. 재료 및 실험방법

2. 1. 회분식 흡착

THMs 및 유기물을 섬유상활성탄(ACF)에 의하여 흡착 처리할 경우, ACF에 의한 흡착특성을 조사하기 위하여 회분식 흡착실험을 행하여 여러가지 ACF 및 GAC의 흡착능을 측정, 비교 하였는데, ACF는 Kuraray Chemical에서 phenol수지를 원료로 하여 제조한 FT15, Toho Rayon에서 polyacrylonitrile로 부터 제조된 FC200X, 및 Osaka Gas Co.에서 Coal tar pitch로부터 제조한 A-15를 사용 하였으며, GAC는 Calgon(Pittsburgh, PA)에서 제조된 12-40mesh 크기의 Filtrasorb 400(F400)을 사용 하였다. ACF의 비표면적, 세공분포 등 특성은 자동흡착장치(Belsorb 36, Japan Bell)를 이용하여 고순도 질소gas에 의한 흡·달착 실험을 행하여 ACF의 특성을 조사 하였다. FT15, FC200X 및 A-15의 비표면적은 각각 1300, 750 및 $1.580\text{m}^2/\text{g}$ 로 나타났으며, GAC F400의 비표면적은 $1.125\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. Fig. 1에는 액체질소의 온도조건에서 질소의

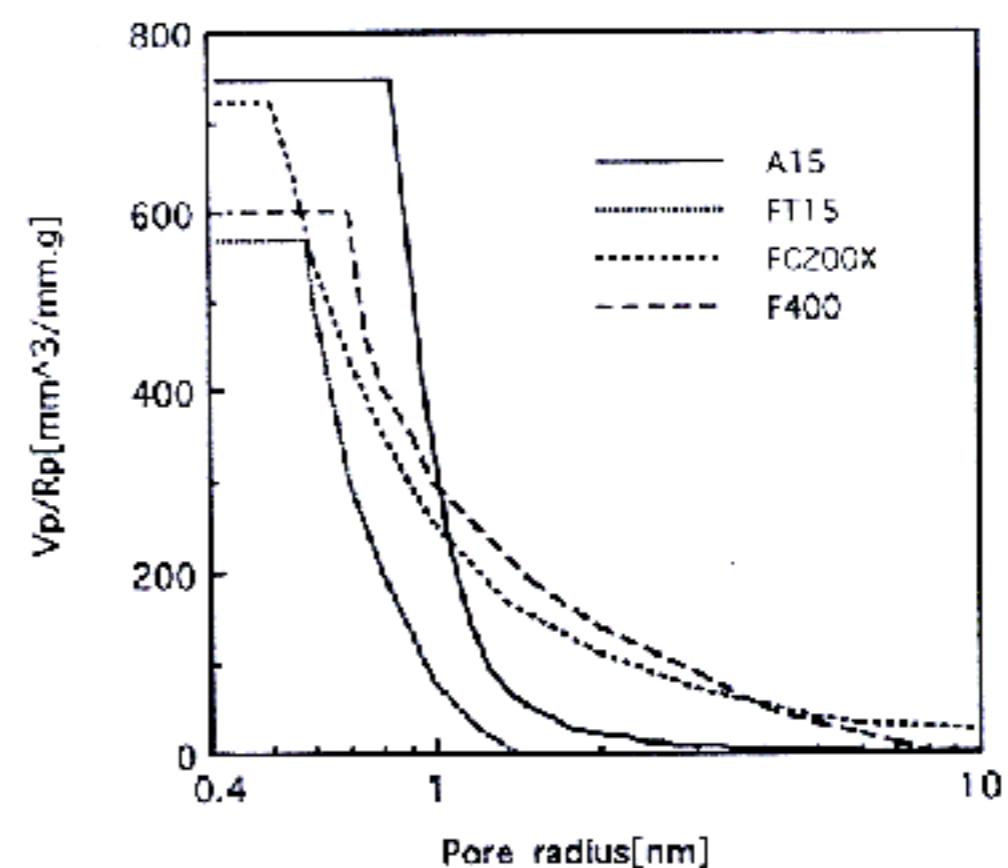


Fig. 1. Pore size distributions of A15, FT15, FC200X and F400

흡착등온실험으로부터 구한 ACF와 GAC의 세공분포를 나타내었다. ACF는 거의 미세한 micropore로 이루어져 있어 GAC에 비해 큰 흡착능을 갖고 있으며, 세공용적의 분포에 따라 흡착차이할 수 있는 흡착제를 용도에 따라 선택할 수 있다.

활성탄섬유(ACF) 및 입상활성탄(GAC)에 대한 THMs(CHCl_3 , CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl) 및 유기물의 흡착능을 조사하기 위하여 회분식 흡착실험을 행하였는데, 전처리로서 ACF 및 GAC에 부착된 불순물의 영향을 배제하기 위하여 중류수가 담긴 비이커에 ACF를 넣어 2시간 정도 끓인후 다시 중류수로 세척하여 120°C의 전조기에서 48시간 이상 전조 시킨후 실험을 행하였다. THM 흡착실험은 먼저 5-80mg의 분말로 만든 ACF 및 GAC를 100ml의 THMs 수용액(1mg/l 또는 0.1mg/l)이 담긴 120ml의 vial에 분말로 만든 ACF 및 GAC를 주입한 후 즉시 고무마개와 알미늄 cap으로 봉한 후 0.05mm 두께의 Teflon film으로 다시 밀봉 하였다. 그 다음 20°C의 항온기에서 ACF는 2시간, GAC는 5시간 동안 교반기에서 반응 시킨 후 흡착형태에 도달한 후 head space method에 의하여 THMs농도를 분석 하였다.⁸⁾ THM분석에 사용한 gas chromatography(Shimadzu GC-7A)의 칼럼은 Silicone DC550(Chromosorb WAW-DMCS)로 충진한 길이 3m, 내경 3mm의 glass column을 사용 하였으며, 검출기는 Electron Capture Detector를 사용 하였다.

2.2. 칼럼흡착

2.2.1 THMs의 칼럼흡착

실제 수처리공정에서 사용될 수 있는 ACF 칼럼에 의한 THMs(CHCl_3 , CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl)의 제거능을 조사하기 위하여 제조건 변화에 따른 THMs의 흡착특성을 조사 하였다. THMs수용액의 ACF 칼럼은 내경 10mm의 유리관에 200mg의 ACF를 충진시켰으며, 이때 ACF의 충진밀도, γ 는 $0.127\text{g}/\text{cm}^3$, bed의 공극율(void fraction), e 은 0.9이고 bed의 길이, L은 20mm이다. 농도가 $1.180\mu\text{g}/\text{l}$ 인

Table 1. Quality parameters of the water used for bench scale column adsorption

Item	Concentration	Unit
CHCl_3	13.0 ± 3.9	$\mu\text{g}/\text{l}$
CHBrCl_2	14.7 ± 3.5	$\mu\text{g}/\text{l}$
CHBr_2Cl	10.7 ± 4.1	$\mu\text{g}/\text{l}$
CHBr_3	1.3 ± 0.3	$\mu\text{g}/\text{l}$
TOC	$1.6 \sim 2.6$	mg/l
Free Cl^-	$0.6 \sim 1.2$	mg/l

Water temperature: $23.0 \sim 27.3^\circ\text{C}$

CHBrCl_2 수용액을 정량펌프(Micropump, Concord, CA)를 사용하여 유량이 $0.381\text{ml}/\text{s}$ 로 하여 칼럼에 유입시켰으며, 이때의 통과유속, u 은 $0.485\text{cm}/\text{s}$ 이고 공간유속(space velocity)은 873h^{-1} 이다. 실제 자연수(연못물)에 함유된 THMs의 처리조건에서 THM수용액 원수는 자연수(지수지 원수를 pore size 1.0m의 GF/C filter로 여과한 것)에 일정량의 NaOCl을 주입하여 20°C에서 24시간 방치한 후 그 수용액을 ACF(FT15 및 FC200X)를 충진한 내경 100mm, bed 깊이 70mm의 칼럼에 유입 시켰다. 이때의 평균 THM농도, TOC, 잔류 유리염소농도 및 수온은 Table 1에 나타 내었다. 이때 공간유속은 46.6 및 95.4h^{-1} 로 운전하였으며, Teflon bottle을 이용하여 정기적으로 각 칼럼의 유입수 및 유출수를 측하였다. 측한 시료는 THM의 휘발을 방지하기 위하여 밀봉하였으며, THM의 농도는 100ml의 시료수를 head space법으로 분석 하였다.

2.2.2 THM전구물질의 칼럼흡착

활성탄 섬유(ACF) 반응기는 내경 7.5mm 및 14mm, ACF bed의 길이를 80mm로 하여 유리튜브로 제작 하였다. ACF는 A-15를 칼럼에 충진 하였으며, 이때 ACF충진밀도는 $0.08\text{g}/\text{cm}^3$, 공간유속(space velocity)은 3.6h^{-1} 로 운전 하였다. 실험에 사용한 모델물질은 *p*-chlorophenol(PCP) 및 sucrose를 이용 하였으며, 이들 시료의 특성은 Table 2에 나타내었다.

PCP는 매우 높은 trihalomethane 생성능

Table 2. Model experimental system

Items	Molecular weight	$\frac{(THMFP)_o}{(TOC)_o}$ [$\mu\text{g mg}^{-1}$]	Biodegradability	Adsorbability
p-chlorophenol	128.6	110	difficult	very good
sucrose	342.3	0.6	very easy	good
humic acid	-	95	difficult	normal

(formation potential)을 갖고 있으며, 생물학적 난분해성 불질로서 독성이 강하고 (LD_{50} orally in rat: 0.67g/kg) 활성탄에 대한 흡착성이 매우 우수하다. PCP는 목재보존제로서 많이 이용되고 있으며, 펄프의 표백처리공정, 석유정제공업 등의 유출수 및 유기물의 연소 배기구에 다양 활용되어 있다. 또한 chlorophenol은 상수처리공정에서 phenol을 함유한 상수원수를 염소산화처리 할 경우에도 생성될 수 있으며, 어떠한 형태로 존재하든지 독성이 강하며 염소산화의 정도에 따라 독성이 증가될 수 있다.⁹⁾ Sucrose는 THM생성능은 거의 갖고 있지 않으나 PCP와의 비교실험을 위하여 모델불질로 선정하였으며, 생물학적 분해가 매우 잘 되며, 활성탄에의 흡착성도 비교적 우수하다. 이들 PCP 및 sucrose 시료수는 중류수로 TOC농도가 8mg/l가 되게 조제한 후 ACF 칼럼을 통하여 흡착실험을 수행하였다. 원수 및 처리수의 기질의 농도는 TOC분석기(Shimadzu 10A)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 THMs의 등온흡착

본 실험에서 행한 회분식 흡착의 mass balance는 다음과 같다.

$$C_{Lo} V_L = C_L V_L + C_G V_G + mq \quad (1)$$

여기서 q 는 농도, C_L 의 평형상태에서 흡착된 양, V_L 및 V_G 는 THM수용액 및 headspace의 체적, C_{Lo} 는 초기THM농도이며, m 은 활성탄의 무게이다. (1)식의 우측의 둘째항을 무시하여 (2)식과 같이 흡착된 THM의 양을 구할 수 있

다.

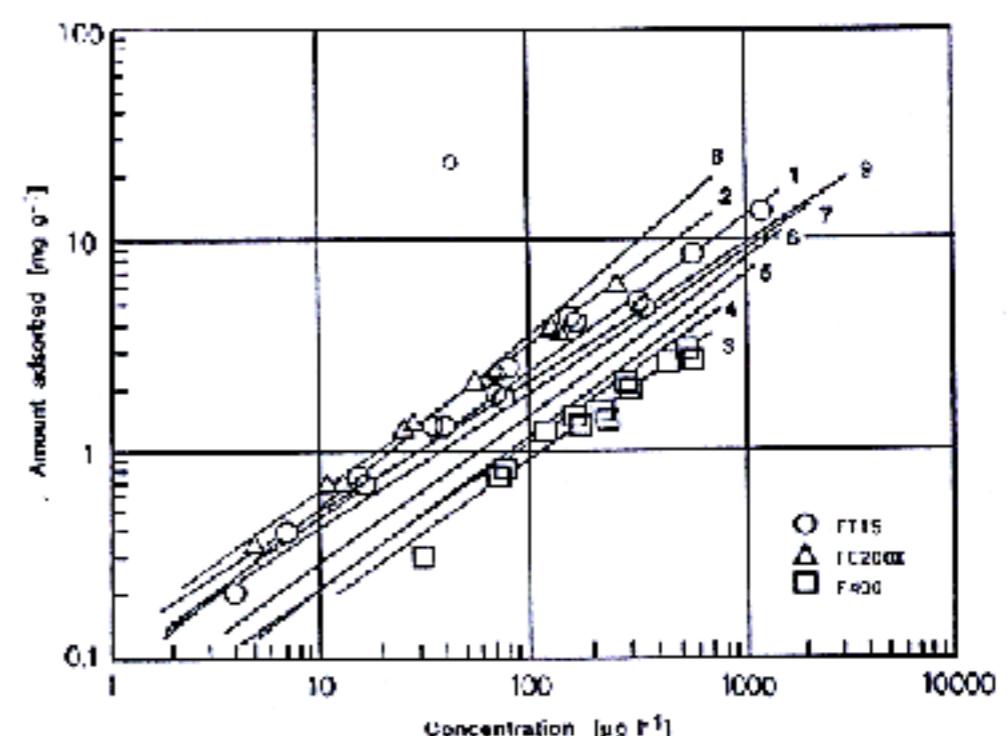
$$q' = V_L(C_{Lo} - C_L)/m \quad (2)$$

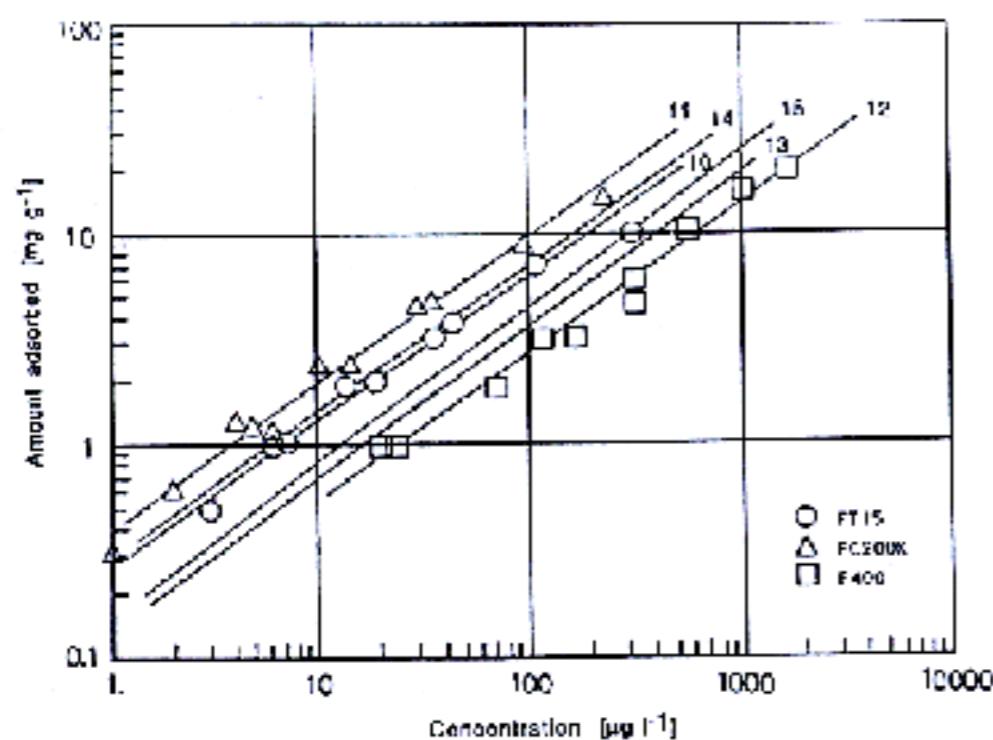
이러한 단순화에 의하여 생긴 오차, q' 는 다음과 같이 보정 할 수 있다.

$$\varepsilon_q = (q' - q)/q \quad (3)$$

$$= \frac{1}{\left[\frac{1}{H} \right] \left[\frac{V_L}{V_G} \right] \left[\frac{C_{Lo}}{C_L} - 1 \right] - 1} \quad (4)$$

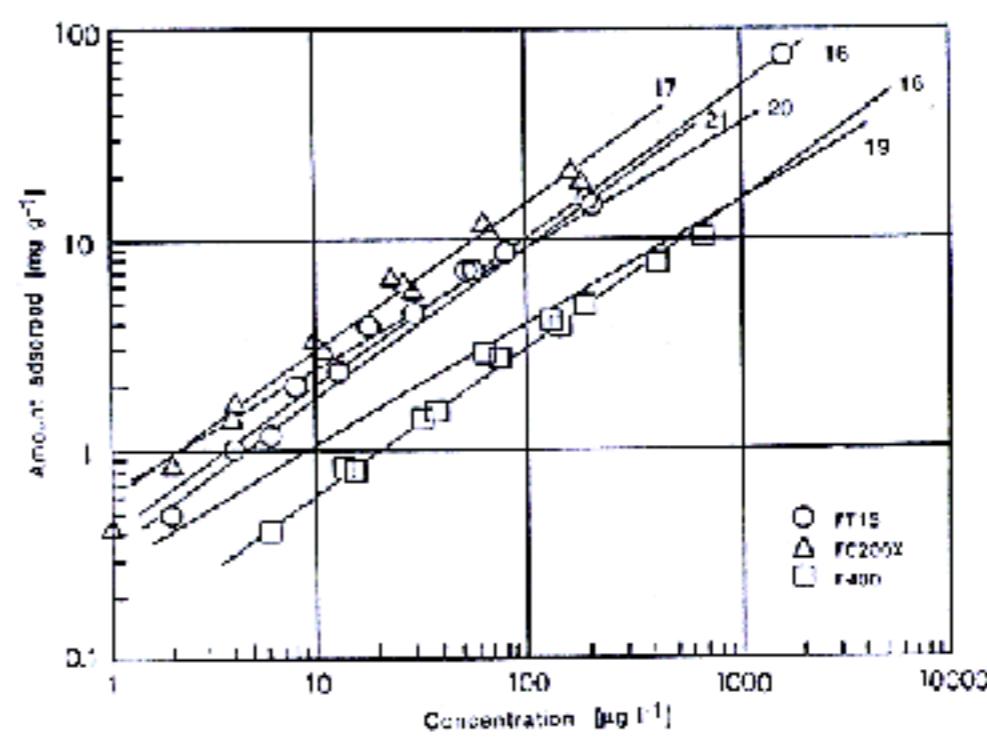
회분식흡착은 $C_L/C_{Lo} < 0.5$ 로 설계되어 행하였으므로 ε_q 는 항상 0.04 보다 적었다. ACF 및 GAC에 대한 Trihalomethane(THM)의 흡착성을 조사하기 위하여 CHCl_3 , CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl 의 회분식 흡착실험을 행하여 그 결과를 Fig. 2~4에 나타내었는데, 본 실험에서 측정한 결과 및 기타 문헌에서 조사된 결과를 비교, 도시하였다.^{10~12)} 모든 흡착등온선은 (5)식에 나타낸 Freundlich식에 의하여 plot한 결과, 매우 직선성이 좋게 나타났으며, 측정 및 조사된 parameter는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 2. Adsorption isotherms of CHCl_3 at 20°C

Fig. 3. Adsorption isotherms of CHBrCl_2 at 20°C

$$q = k C^{1/n} \quad (5)$$

Fig. 2에 나타낸 CHCl_3 의 흡착의 경우를 보면 ACF FT15와 ACF FC200X는 CHCl_3 의 흡착량이 거의 같은 것으로 나타났으며, GAC

Fig. 4. Adsorption isotherms of CHBr_2Cl at 20°C

F400의 경우는 흡착능이 ACF보다 다소 저조한 것으로 나타났다. Fig. 3 및 4에 나타낸 CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl 의 회분식 흡착결과를 보면 ACF FT15가 가장 흡착능이 우수하고 GAC

Table 3. Freundlich parameters

Compound	Temp. [°C]	Carbon	k [(mg/g)/(µg/l)] ^{1/n}	$1/n$ [—]	Ref.	Line No. in Fig.s
CHCl_3	20	FT15(ACF)	0.0840	0.730	This work	1
	20	FC200X(ACF)	0.110	0.730	This work	2
	20	F400(GAC)	0.0323	0.730	This work	3
	20	F400(GAC)	0.0418	0.726	*	4
	20-22	F400(GAC)	0.0392	0.755	**	5
	20-22	WV-W(GAC)	0.0557	0.738	**	6
	20-22	HD3000(GAC)	0.0925	0.670	**	7
	15	F400(GAC)	0.0806	0.855	***	8
	30	F400(GAC)	0.119	0.639	***	9
CHBrCl_2	20	FT15(ACF)	0.267	0.709	This work	10
	20	FC200X(ACF)	0.378	0.709	This work	11
	20	F400(GAC)	0.119	0.709	This work	12
	20	F400(GAC)	0.142	0.746	*	13
	15	F400(GAC)	0.303	0.710	***	14
	30	F400(GAC)	0.164	0.747	***	15
	20-22	HD3000(GAC)	0.281	0.589	**	19
CHBr_2Cl	15	F400(GAC)	0.641	0.592	***	20
	30	F400(GAC)	0.344	0.733	***	21

*Weber et al., 1977; **Crittenden et al., 1985; ***Alben et al., 1988

F400이 가장 흡착능이 서초한 것으로 나타났다. Table에 나타낸 Freundlich식의 상수 k 와 $1/n$ 을 보면 본 실험에서 측정한 결과와 문헌에서 조사된 결과와 잘 일치되었으며, CHCl_3 , CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl 중에서 CHBr_2Cl 이 가장 ACF 및 GAC에 흡착이 잘되며, CHCl_3 이 가장 흡착이 안되는 물질임을 알 수 있다. 20°C의 온도조건에서 비교하여 보면 Freundlich식에서 기울기, $1/n$ 은 세물질 모두 유사한 값을 보였고 GAC F400은 0.709~0.755 범위를 나타내었으며, ACF FT15와 FC200X는 0.709~0.730으로서 같은 수치를 나타내었다. 20°C에서 살펴, k 는 CHCl_3 에 대하여 GAC F400은 0.0323~0.0418, ACF FT15 및 FC200X는 각각 0.084 및 0.110이었다. CHBrCl_2 에 대하여 GAC F400은 0.119~0.142이었으며, ACF FT15 및 FC200X는 각각 0.267 및 0.378이었다. 또한 CHBr_2Cl 에 대하여 GAC F400은 0.119이었으며, ACF FT15 및 FC200X는 각각 0.393 및 0.578로 나타났다.

20°C의 온도조건에서 볼 때 전반적으로 THMs는 GAC보다 ACF에 흡착이 잘 되어 흡착공정에 의한 THMs의 제거를 위해서는 재래식 GAC보다 ACF를 사용하는 것이 효과적이다는 것을 알 수 있으며, 이러한 활성탄의 종류에 따른 흡착량의 차이는 활성탄의 표면적 및 세공의 크기와 밀접한 관계가 있다.¹³⁾ Fig. 5에

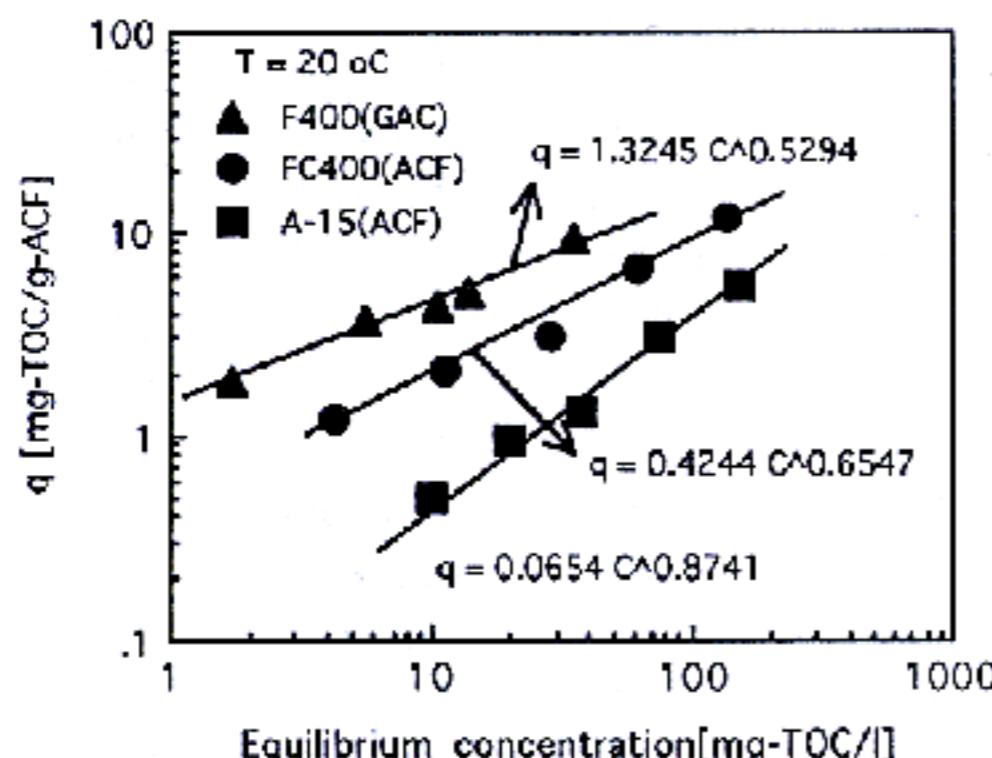


Fig. 5. Adsorption isotherms of Humic acid on various activated carbons

는 상수원수중에 함유된 주된 THM전구물질로 알려진 humic acid를 ACF와 GAC를 이용하여 흡착할 때의 Freundlich식에 의하여 흡착은선을 도시한 것이다. Humic acid는 gel permeation chromatography에 의해 분석한 결과 저분자물질보다 비교적 분자량이 큰 물질(M.W. 6,000~10,000)로 주로 이루어져있기 때문에, 비표면적은 넓지만 대부분 micropore로 구성되어있는 ACF보다 큰세공으로 이루어져있는 GAC에 흡착이 더 잘 되는 것으로 나타났다.

3.2 칼럼에 의한 흡착

수처리장에서 처리되고 있는 실제 흡착공정에서 THMs의 제거를 위하여 자연수(연못물을 pore size 1.0m의 GF/C filter로 여과한 것)에 존재하는 THMs를 ACF 칼럼을 통과시켜 처리수의 THM농도 변화를 조사하였다. 실험에 이용된 원수의 수질(THM, TOC 및 유리염소농도)은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 운전기

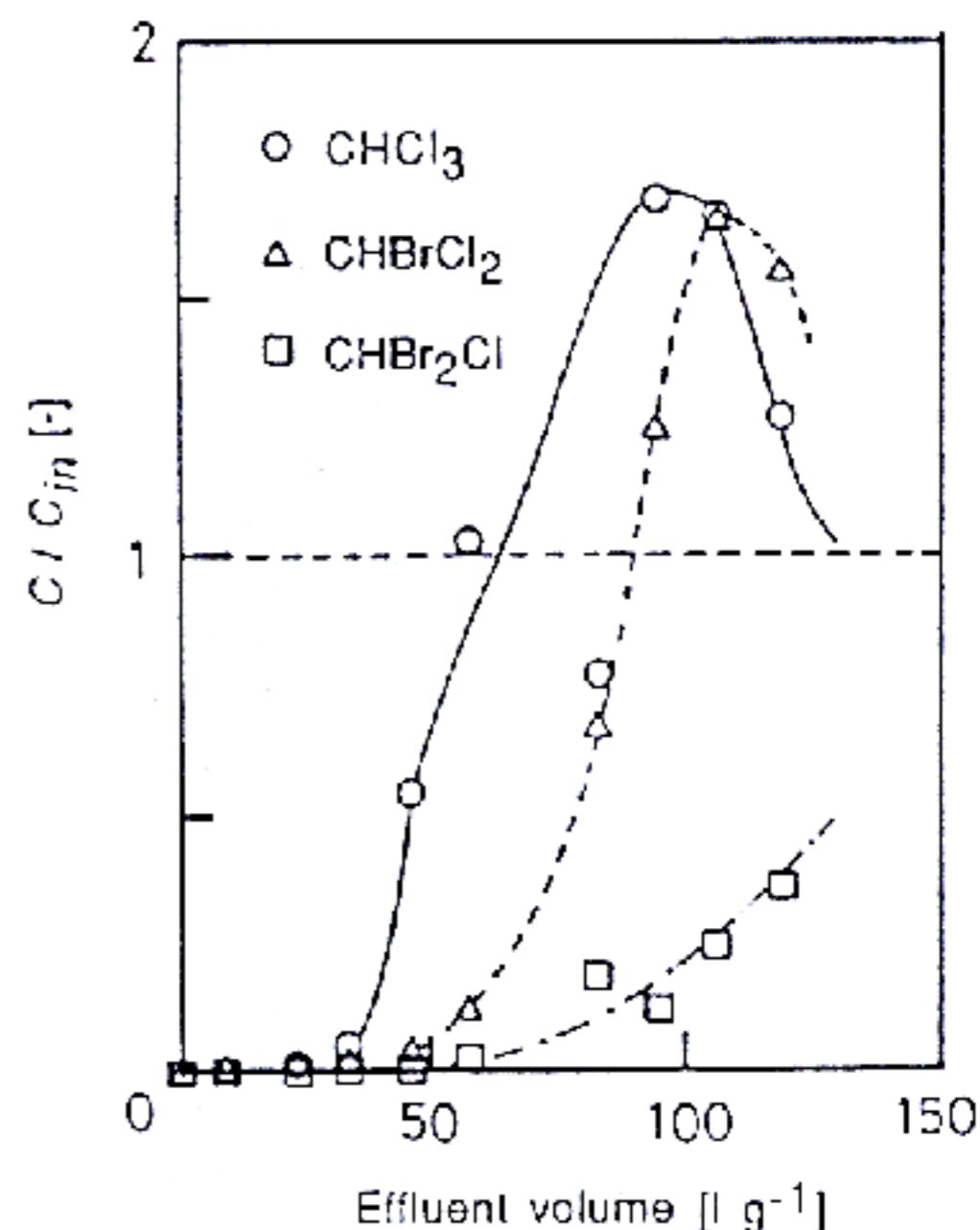


Fig. 6. Changes of THM concentrations in the effluent from a FT15 adsorption column ($SV = 46.6 \text{ h}^{-1}$)

간동안 유입원수중의 THM농도, 기타 오염물질 및 수온의 변화가 다소 존재하므로 칼럼으로부터 유출되는 치과수중의 THM농도는 평균 실험치를 나타내었다.

Fig. 6에는 자연수중에 THM성분이 존재할 때 ACF FT15를 충진한 칼럼에서 흡착에 의한 THM성분들의 세기 특성을 나타낸 것이다. 유출수의 THM농도의 변화를 보면, 초기에 흡착된 CHCl_3 는 CHBrCl_2 로 대체되어 CHCl_3 가 탈착이 되어 유입수보다 유출수의 농도가 더 높게 됨을 알 수 있으며, 운전시간이 경과함에 따라 평형상태에 도달하였다. 또한 흡착된 CHBrCl_2 는 더 흡착이 잘 되는 CHBr_2Cl 로 바뀌어 흡착되어 평형상태에 도달함을 알 수 있다. THMs의 경쟁흡착반응에서 CHCl_3 , CHBrCl_2 및 CHBr_2Cl 의 순으로 흡착 및 탈착 반응이 진행되는 것은 Table 3에서 Freundlich parameter로 나타낸 바와 같이 ACF(FT15)에 대한 흡착성은 $\text{CHBr}_2\text{Cl} > \text{CHBrCl}_2 > \text{CHCl}_3$ (Line No. in Fig.s: 16, 10 및 1) 순인 것으로 조사된 결과 잘 일치한다. 다른성분으로 대체된 후의 CHCl_3 의 최종흡착량은 ACF g당 0.38mg로 나타났으며, 다른종류의 THMs를 비롯한 여러가지 경쟁적 흡착물질의 존재로 인한 THMs흡착능의 감소는 단일 THM성분의 흡착능에 비해 대략 15% 정도가 되는 것으로 조사되었다. Fig. 7에서는 공간유속(space velocity, SV)의 영향을 조사하기 위하여 SV를 변화시킬 때 ACF FT15 칼럼의 CHCl_3 에 대한 파과곡선을 도시한 것이다. SV가 46.6 h^{-1} 일 경우와 SV가 95.4 h^{-1} 일 경우에서 동일한 유입유량에서 CHCl_3 의 흡착량을 비교하면 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 이것은 SV가 높은 100 h^{-1} 의 실제처리 조건에서도 흡착속도가 매우 빨라서 순간적인 흡착형성이 일어남을 의미한다. GAC 칼럼을 이용한 흡착처리공정에서는 보통 SV를 10 h^{-1} 이하로 운전하기 때문에 GAC 대신에 ACF를 적절하게 이용할 수 있다면, 이론적으로 볼때 흡착 칼럼의 크기를 10분의 1로 줄이는 것이 가능하다. 최근 값싼 원료로 부터 생산되는 ACF가 지속적으로 개발, 생산되고 있어 경제성에서도 GAC에 비해 뛰어지지 않을 것으로 예상되며, ACF의 장점, 특히 빠른 흡착속도는 bed의 크기를 줄일수 있어 가정이나 부지면적이 좁은 징수처리장에서도 THMs의 세거를 위하여 유용하게 이용될 수 있을 것이다.

3.3 흡착능 및 포화시간

PCP 및 sucrose의 흡착능을 조사하기 위하여 회분식 등온흡착 실험을 행하여 그 결과를 Freundlich식에 의하여 plot하여 Fig. 8에 나타내었다. 실험농도의 범위에서 직선성이 매우 좋게 나타났으며, PCP가 sucrose보다 흡착성

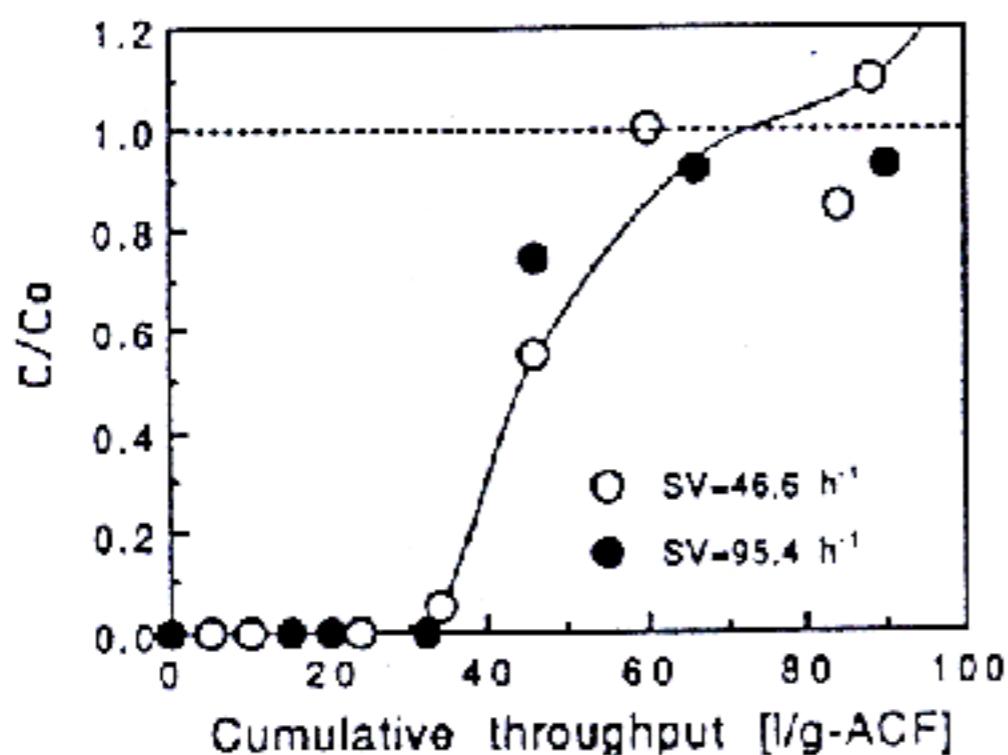


Fig. 7. Effect of SV on CHCl_3 breakthrough behavior for FT15

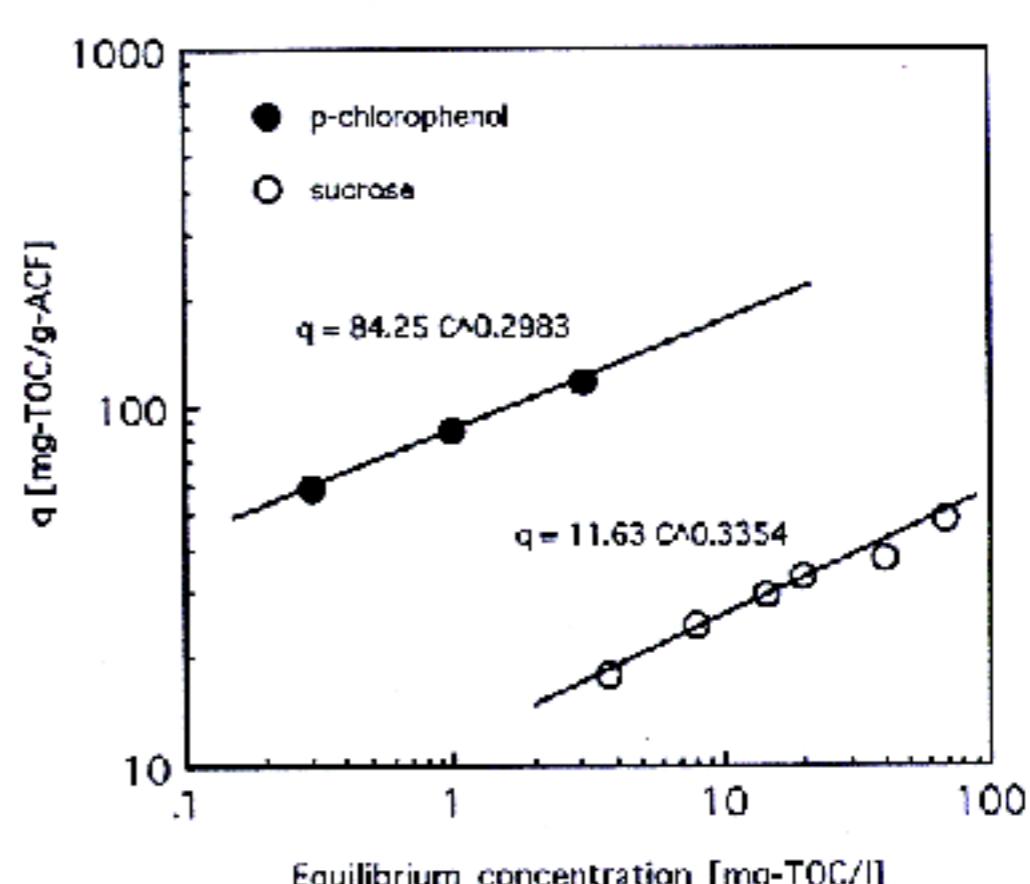


Fig. 8. Adsorption isotherms of PCP and sucrose on A-15 ACF.

이 훨씬 우수 하였다.

(5)식에 나타낸 Freundlich식에서 상수 k 는 PCP가 84.25, sucrose가 11.63 이었고, $1/n$ 은 PCP가 0.2983, sucrose가 0.3354이었다. 회분식 흡착실험 및 칼럼실험에서 PCP와 sucrose의 흡착능(adsorption capacity)과 포화시간(saturation time)을 측정하여 식에 의한 계산치와 비교 하였다. 칼럼에서 기질의 흡착량은 다음 식과 같이 계산 하였다.

$$qt = \frac{F}{m} \int_0^t [C_{i,t} - C_{e,t}] dt \quad (6)$$

여기서

q_t : 시간 t 에서 기질의 흡착량

[mg-TOC/g-ACF]

m : ACF의 양 [g]

F : 통과 유량 [l/h]

t : 반응시간 [h]

$C_{i,t}$, $C_{e,t}$: 유입수 및 유출수의 TOC 농도
[mg/l]

(6)식을 이용하여 칼럼에서 포화시간까지 기질의 흡착량을 계산한 결과 PCP 및 sucrose의 흡착량은 각각 134.1 및 20.8mg-TOC/g-ACF로서 회분식실험의 156.6 및 23.36mg-TOC/g-ACF와 거의 일치 하였다. 칼럼의 흡착량보다 회분식 실험의 흡착량이 다소 높은 값을 나타낸 것은 회분식 실험에서 기질의 확산이 다소 우수하기 때문으로 판단 된다. 그리고 ACF 칼럼내에서 흡착반응이 종결되는 포화시간(saturation time), t_0 는 다음 식을 이용하여 예측할 수 있다.

$$t_0 = \frac{p_b q_b L}{C_o u_b} \quad (7)$$

q_b : 칼럼 내에서 ACF의 충진 밀도 [mg/l]

q_b : 평형농도, C_0 에서 기질의 흡착량
[g-TOC/g-ACF]

L : ACF bed의 길이 [m]

C_0 : 유입 기질의 농도 [mg-TOC/l]

u_b : 수용액의 통과 유속 [m/h]

(7)식을 이용하여 이론적 포화시간을 계산한

Table 4. Adsorption capacity and saturation time

Items	p-chorophenol	sucrose
Batch adsorption amount(mg-TOC/g)	156.6	23.36
Column adsorption amount(mg-TOC/g)	134.1	20.8
Theoretically calculated saturation time (hour)	209.6	6.39
Practical saturation time(hour)	210.5	61.6

결과 PCP 및 sucrose의 포화 시간은 각각 209.6 및 63.9 시간으로서 실제 측정한 포화시간인 210.5 및 61.6 시간과 잘 일치 하였다. 회분식 흡착실험 및 칼럼흡착실험에서 구한 PCP 및 sucrose에 대한 흡착능(adsorption capacity)과 포화시간(saturation time)을 식에 의한 계산치와 비교하여 Table 4에 나타내었다.

3.4 파과곡선 예측모델

흡착간접을 이용한 처리공정의 운전에서 파과점의 예측은 매우 중요하다. 흡착질을 함유하고 있는 유체가 고정층 흡착칼럼을 통과하면 운전의 초기에는 흡착질이 유출되지 않으나 시간이 경과하면 흡착질이 유출되게 되는데, 이 때 유출되는 흡착질의 농도가 허용농도에 도달하는 점을 파과점(Breakthrough point)이라고 한다. 흡착 칼럼에서 파과곡선의 수학적 예측은 다음의 물질수지식으로 나타낼 수 있다.

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \gamma \frac{\partial q}{\partial t} = \varepsilon D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (8)$$

여기서 u 는 유속, C 는 농도, z 는 axial distance, ε 는 공극율, γ 는 충진밀도, q 는 흡착량, t 는 시간, 그리고 D_L 은 종방향의 분산계수이다. 원편의 첫째항은 유체에 의한 axial direction에서 농도변화, 둘째항은 시간에 따른 농도 변화이고 세째항은 시간에 따른 흡착량의 변화를 의미하며, (8)식의 오른편 항은 흡착질의 종방향에서 분산에 의한 축방향(axial

direction)의 농도변화를 의미 한다. 순간적인 흡착평형을 가정할 때 기질의 흡착량, q ,는 항상 농도, C ,에 평형을 이루게 된다. 그래서 (8)식은 다음의 경계조건을 이용하여 (5)식을 대입하여 수학적으로 계산 할 수 있다.

$$uC_{in} = uC_{z=0} - \epsilon D_L \frac{\partial C}{\partial z}_{z=0} \quad (9)$$

$$\frac{\partial C}{\partial z}_{z=0} = 0 \quad (10)$$

운전 parameter, u 는 0.485cm/s , ϵ 는 0.9 , γ 는 0.127 이며 C_{in} 은 $1.180\mu\text{g/l}$ 이며, D_L 은 Sakoda 등이 trichloroethylene에 대하여 계산하여 결정한 값을 이용 하였다.¹⁴⁾ CHBrCl_2 수용액을 ACF칼럼을 통과시켜 처리할 때 파과곡선은 Fig. 9에 도시 하였으며, 이론적 model에 의한 결과는 점선으로 나타 내었다. 여기서 실 험치와 이론적모델의 결과는 아주 잘 일치 하였다. 단성분수용액과 ACF시스템에서의 파과곡선은 THMs수용액과 ACF간에 순간적으로 흡착평형이 이루어진다고 가정한 수학적 모델을 이용하여 잘 예측될 수 있다고 판단 된다.

4. 결 론

섬유상활성탄(Activated Carbon Fiber)을 이용하여 수용액에 함유된 THMs (Trihalome-

thanes) 및 THM전구물질을 회분식 및 칼럼을 이용한 흡착공정으로 처리할 경우 ACF의 흡착 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ACF의 THM흡착능은 일반적으로 정수처리공정에서 사용되어온 GAC보다 다소 우수하였다.

2. 모델에 의해 계산된 *p*-chlorophenol (PCP)와 sucrose의 흡착능(adsorption capacity)은 각각 134.1 및 20.8mg-TOC/g-ACF 로서 회분식 실험의 156.6 및 23.36mg-TOC/g-ACF 와 거의 일치 하였으며, 칼럼의 포화시간 (saturation time)은 각각 210.5 및 61.6 시간으로서 이론적 모델의 209.6 및 63.9 시간과 잘 일치 하였다.

3. THM단성분을 이용한 THM흡착에서 파과곡선은 THMs수용액이 ACF와 접촉할 때 흡착평형이 순간적으로 이루어진다고 가정한 수학적 모델에 의하여 잘 예측 되었다.

4. 상수원수중에 함유된 THMs성분을 ACF 칼럼으로 처리할 경우 수용액중의 THMs의 급 속제거가 잘 이루어졌으며 ACF의 세공은 미세한 micropore만으로 구성되어 있으므로 THMs의 제거에 적합한 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 경북산업대학교 학술연구비에 의해 수행되었으므로 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. Symon J. M., et al., "Treatment techniques for Controlling Trihalomethanes in Drinking Water," U.S. EPA, p.1-5, 1981
2. Weber W. J. and Smith Jr. E. H., "Removing Dissolved Organic Contaminants from Water," Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No 10, p.970-979, 1986
3. Batchelor B., Fusilier D. and Murray E. D., "Developing Haloform Formation Potential Tests," J. AWWA, Jan., p.50-55, 1987

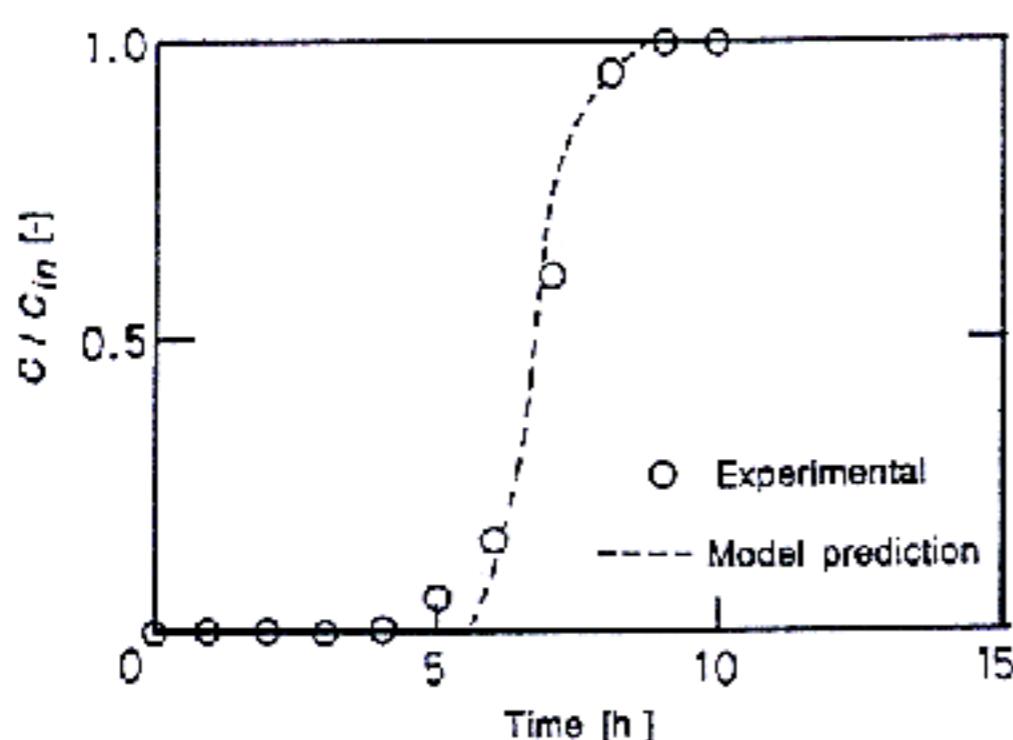


Fig. 9. Breakthrough curve of CHCl_3 at FT15 packed column

4. Quinn J. and Snoeyink V. L., "Removal of Total Organic Halogen by Granular Activated Carbon Adsorbers," *J. AWWA*, Aug., p.483-490, 1980
5. Lykins Jr. B. W., et al., "Granular Activated Carbon for Controlling THMs," *J. AWWA*, Vol.80, No.5, p.85-92, 1988
6. Suzuki M.: *Adsorption Engineering*, p.14, Elsevier, 1990
7. Suzuki M., "Application of Fiber Adsorbents in Water Treatment," *Wat. Sci. Tech.*, Vol. 23, Kyoto, p.1649-1658, 1991
8. 丹保 寛仁: 水道とトリハロメタン, p. 64-72, (株)技報堂出版, 1989
9. Apajalahti J. H. A. and Salkinoja-Salonen M. S., "Degradation of Polychlorinated Phenols by *Rhodococcus Chlorophenolicus*", *Appl. Microbiology Biotech.*, 25, p.62-67, 1986
10. Weber W. J. and Pirbazari M., "Virus and Trace Contaminants in Water and Wastewater," Borchardt J. A., et al., *Ann Arbor Science*, Ann Arbor, MI, p.125-141, 1977
11. Crittenden J. C., et al., "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibria Using Ideal Adsorbed Solution Theory," *Environ. Sci. Technol.*, 19, p.1037-1043, 1985
12. Alben K. T., Shpirt E. and Kaczmarczyk J. H., "Temperature Dependence of Trihalomethane Adsorption on Activated Carbon: Implications for Systems with Seasonal Variations in Temperature and Concentration," *Environ. Sci. Technol.*, 22, p.406-412, 1988
13. Saussure N. T.: *Gilbert's Ann.*, 47, p.113, 1814
14. Sakoda A., Kawazoe K. and Suzuki M., "Adsorption of Tri- and Tetra-chloroethylene Aqueous Solutions on Activated Carbon Fibers," *Wat. Res.*, Vol. 21, No. 6, p.717-722, 1987