



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공 학 석 사 학 위 논 문

고도정수처리 공정에서의 생분해 가능한 유기물질 제거특성 평가



2009년 2월

부경대학교 산업대학원

토목공학과

박 창 흠

공 학 석 사 학 위 논 문

고도정수처리 공정에서의 생분해 가능한 유기물질 제거특성 평가

지도교수 손 인 식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.



2009년 2월

부경대학교 산업대학원

토목공학과

박 창 흠

박창흠의 공학석사 학위논문을 인준함

2009년 2월 25일



주 심 공학박사 이 중 섭 (인)

위 원 공학박사 이 상 호 (인)

위 원 공학박사 손 인 식 (인)

목 차

I. 서 론	1
II. 문헌연구	4
2.1. 천연유기물 생물학적 분해도	4
2.2. 오존처리 공정	11
2.2.1 오존의 반응 메카니즘	11
2.2.2 오존과 천연유기물질의 반응 특성	12
2.2.3 오존처리에 의한 천연유기물질의 생분해능 변화	14
2.3 생물여과 공정 (Biofiltration Process)	17
2.3.1 파과 곡선 (Breakthrough Curves)	17
2.3.2 공탐채류시간 (Empty Bed Contact Time, EBCT)	19
2.3.3 생물활성탄 공정	20
2.3.4 생물여과 공정에서 오존처리의 영향	24
2.3.5 생물여과 공정에서 여재(media)의 영향	26
2.3.6 생물여과 공정에서 접촉시간(contact time)의 영향	28
2.3.7 생물여과 공정에서 역세척(back washing)의 영향	30
2.3.8 생물여과 공정에서 수온의 영향	31
III. 실험재료 및 방법	32
3.1. 실험재료	32
3.1.1 파일롯트 플랜트	32
3.2. 분석 방법	34
3.2.1 유기물질 특성 조사	34
3.2.2 BDOC 및 RDOC 측정	35
3.2.3 AOC 측정	36
IV. 결과 및 고찰	37
4.1 원수중의 DOC 농도와 BOM 함량과의 상관관계	37
4.2 전오존 처리에 의한 BOM의 변화특성 평가	39

4.3. 정수공정별 BOM 제거특성 평가	41
4.4. 공정별 BOM 특성 평가	46
4.5. BAC공정에서의 BOM 제거 특성	49
 IV. 결론	 50
 참고문헌	 53



LIST OF FIGURES

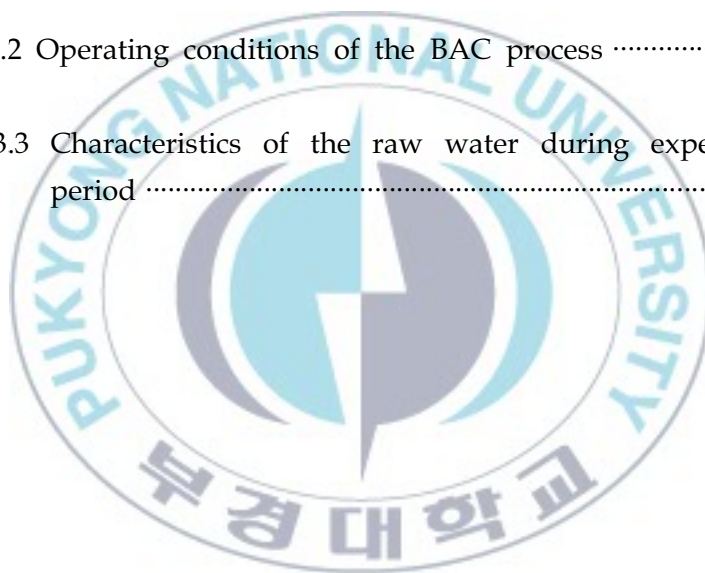
Fig. 2.1.1 Fraction of dissolved organic matter	6
Fig. 2.1.2 Hypothetical fractionation of DOC according to biodegradable ..	8
Fig. 2.1.3 Conceptual model for the utilization of BDOC in a GAC contactor	9
Fig. 2.2.1 Reactivity of ozone in aqueous solution	11
Fig. 2.2.2 Effect of ozone on various NOM characteristics.	13
Fig. 2.3.1 Theoretical breakthrough curve for TOC removal by granular activated carbon	18
Fig. 2.3.2 Schematic diagram illustrating the processes occurring in a drinking water biofilter	22
Fig. 2.3.3 Representation of biological filtration.	23
Fig. 3.1.1 Schematic diagram of the water treatment pilot-plant ·	33
Fig. 4.1.1 Relationship between DOC and BDOC and AOC in the down stream of Nakdong River water	38
Fig. 4.2.1 Increased BOM concentration after various ozone dosage.	40
Fig. 4.3.1 Average concentration of BDOC and RDOC in the water treatment process	42
Fig. 4.3.2 Average concentration of AOC-P17, AOC-NOX and	

AOC-Total in the water treatment process.	45
Fig. 4.4.1 The distribution of BDOC among AMWD fractions and variation of hydrophobic and hydrophilic BDOC during water treatment process.	48
Fig. 4.5.1 The residual ratio of DOC and BDOC in the BAC by operation bed volume	49



LIST OF TABLE

Table 2.1 The effect of ozonation on biodegradability in several drinking water treatment plants	16
Table 2.2 Effect of ozone dose on BDOC and bacterial growth kinetics	16
Table 3.1 Operating conditions of the Pilot-plant	33
Table 3.2 Operating conditions of the BAC process	34
Table 3.3 Characteristics of the raw water during experimental period	34



I. 서 론

정수공정에서 완전히 제거되지 않고 잔존하는 유기물질들은 급·배수관망 내에서 잔류염소의 손실을 초래하며 (LeChevallier et al., 1988), 잔류염소와 반응하여 염소 소독부산물들을 생성시키고 또한 미생물이 분해하여 성장할 수 있는 생물학적으로 분해 가능한 유기물질(biodegradable organic matter : BOM)이 함유된 경우 상수관망 내에서 병원균이나 미생물, 무척추동물(macroinvertebrate)들의 증식을 야기하여 관망내에서의 2차오염을 유발한다 (Geldreich, 1996; Levy et al., 1986; LeChevallier et al., 1987; LeChevallier et al., 1991; Huck, 1990, Van der Kooij et al., 1982). 이러한 BOM들은 종속영양 박테리아가 새로운 세포성 물질을 생산하는 데 필요한 에너지와 탄소원을 제공하게 된다. 이렇게 형성된 종속영양 박테리아는 관망내에 생물막을 형성하여 지속적으로 성장하게 되며, 생물막은 관망내 수질을 저하시키며, 관의 부식을 가속시키는 등 다양한 수질 악화 요인으로 작용하고 있다 (Videla, 1996). 현재, 이들은 잔류염소 유지 차원에서 억제되고는 있지만, 과도한 염소주입은 소독부산물에 의한 건강에 대한 위험을 증대시키고 특히, 산화력이 강한 유리염소는 관의 벽면이나 잔류 입자상에 부착한 세균에 대한 소독효과가 낮은 것으로 알려져 있다. 이러한 점에서, 낮은 잔류염소 농도하에서도 세균의 증식을 막고, 또한 생물학적으로 안정된 수도수의 공급이 중요하다는 인식이 높아지고 있다.

최근의 연구에 의하면 생분해 가능한 화합물들은 저분자 및 고분자 화합물들을 함께 포함하며, 평균적으로 휴믹물질의 75%가 생물학적으로 분해 가능한 유기물로 구성되며, 생물학적으로 분해 가능한 물질들의 30%가 100,000 Dalton 보다 큰 분자량을 가진다 (Kaplan and Bott, 1983; Amon and Benner, 1996; Volk et al., 1997). 그리고 최근에는 BOM 및 소독부산물과 이들 전구물질 제거

에 효과가 있는 정수 시스템 내의 생물분해공정에 대해 중요성과 관심이 증가되고 있는 실정이다 (Rittmann et al., 2002; Chaiket et al., 2002; Okabe et al., 2002; Liu et al., 2001). 지금까지 국내에 도입된 정수공정 중에서 생분해능 향상에 초점을 맞춘 공정은 생물활성탄(biological activated carbon : BAC) 처리공정과 오존처리를 조합시킨 오존·생물활성탄 처리공정이 있으며 이들에 관한 실험결과가 국내·외에 많이 보고되고 있다 (Hozalski et al., 1995; Malley et al., 1993; Glaze and Wallace, 1984; Maloney et al., 1985; Speitel et al., 1989).

수중에 존재하는 유기물 중 BOM은 AOC(assimilable organic carbon)와 BDOC(biodegradable dissolved organic carbon)로 측정할 수 있다 (Huck, 1990; Van der Kooij et al., 1982). AOC는 박테리아의 재성장 잠재성을 측정하는 것이며 (Huck, 1990), BDOC는 정수공정동안 잠재적으로 생물학적으로 산화되될 수 있는 유기탄소를 측정하는 것 (Huck, 1990)으로 외국에서는 일반적으로 음용수는 소독공정이 없는 경우 AOC 농도가 10~20 $\mu\text{g acetate-C/L}$ 이하, BDOC의 경우에는 200 $\mu\text{g/L}$ 이하일 경우 생물학적으로 안정하다고 보고하고 있으며 (Easton, 1993), 소독공정이 추가되는 경우 50~100 $\mu\text{g acetate-C/L}$ 이하이면 생물학적으로 안정하다고 보고하고 있으나 (LeChevallier et al., 1992; LeChevallier et al., 1993), 정수공정에서 오존이나 염소처리에 의해 AOC 증가와 같은 수도수중에 함유된 BOM의 위험성에 입각한 많은 연구결과도 보고되어 있다 (Huck et al., 1991).

국내에서도 소독부산물의 생성 억제 및 세균의 이차 증식 억제의 양면으로부터 적정한 잔류염소농도를 결정하는 데 덧붙여 수도수중에 함유된 AOC 및 BDOC와 같은 BOM의 파악은 불가결하다. 그렇지만 국내에서는 수도수 중에서 세균학적인 위험성 관리의 중요성에 대해 지금까지 충분히 인식하지 않았고 원수 중의 AOC와

BDOC의 함유량이나 정수생산 과정에서의 이들의 거동 등 BOM을 지표로 한 정수 시스템의 평가는 거의 실행되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 낙동강 하류지역인 매리에서 취수되는 원수의 연중 BOM 함유량을 조사하였으며, 또한 매리 원수를 사용하여 고도정수공정으로 구성되어진 pilot-plant의 정수공정별로 RDOC(refractory dissolved organic carbon), BDOC 및 AOC 농도변화를 평가하였으며, BOM의 거동을 겔보기 분자량 분포(apparent molecular weight distribution : AMWD)별 및 친수성(hydrophilic)/소수성(hydrophobic) 물질로 분류하여 조사하였다. 또한, 활성탄 처리공정중 초기의 입상활성탄(granular activated carbon : GAC) 단계에서 BAC 단계로 전환되는 시점의 BOM에 대한 제거능 및 생물학적 분해능의 변화도 함께 조사하였다.

II. 문헌연구

2.1. 천연유기물 생물학적 분해도

최근 들어 처리수 중에 존재하는 천연유기물질(NOM)의 생분해도(biodegradability)에 대하여 관심이 증가되고 있다. 수중의 NOM은 생분해도에 따라 두 가지로 나뉘어진다. 즉, 미생물에 있어서 에너지와 탄소원으로 사용되는 생분해 가능한 유기물질(biodegradable organic matter, BOM)과 생분해되기 어렵고 박테리아의 재성장에 영향을 미치지 않는 유기물질(refractory organic matter, ROM)이다.

처리수 중에 포함되어 있는 BOM은 상수관망 내에서 병원균이나 박테리아, 무척추 동물(macroinvertebrate)들의 증식을 야기하여 냄새, 색도 및 생물부식(biocorrosion) 등의 여러 가지 문제를 유발한다 (Geldreich, 1996). 이러한 BOM은 종속영양 박테리아가 새로운 세포성 물질을 생산하는 데 있어 필요한 에너지와 탄소원으로 제공된다. 이렇게 종속영양 박테리아는 관망 내에서 생물막을 형성하여 지속적인 성장을 하며, 형성된 생물막은 관망내에서 수질을 저하시키고, 관 부식을 가속화시키는 등 다양한 수질악화 요인으로 작용된다 (Videla, 1996). 현재, 종속영양 박테리아는 잔류염소 유지 차원에서 억제되고는 있지만, 과도한 염소주입은 소독부산물에 의한 건강에 대한 위험을 증대시키고 특히, 산화력이 강한 유리염소라 할지라도 관의 벽면이나 잔류 입자상에 부착한 세균에 대한 소독효과가 낮은 것으로 알려져 있다 (Berchielli et al., 2002). 따라서, 낮은 잔류염소 농도 하에서 세균 증식을 막고, 생물학적으로 안정된 수도수의 공급이 중요하다는 인식이 높아지고 있다.

BOM은 일반적으로 탄수화물과 같은 작은 분자량을 가진 화합물들로 알려져 있으나, ROM은 humic substance와 같은 복합분자라고 추정되고 있다. 하지만, 몇몇 연구에서는 이와 같은 분류에 있어 주의를 요구하고 있다. (Amon and Benner, 1996; Volk et al., 1997).

즉, BOM은 저분자 화합물들과 고분자 화합물들을 같이 함유하고 있으며, 또한, 몇몇의 저분자 화합물들은 신진대사를 위해 바로 사용되어질 수도 있기 때문이다. Volk et al. (1997)의 연구에서는 휴믹물질의 27%가 생물막(biofilm)을 형성하는 박테리아에 의해 분해되는 것을 보여주었다. 또한, 평균적으로 휴믹물질의 75%가 BDOC로 구성되어 있고, BDOC의 30% 정도가 100,000 Da 보다 큰 분자들로 구성되어 있다고 하였다. 수중에 존재하는 유기물을 분류하여 나타내면 Fig. 2.1.1과 같다. Fig. 2.1.1에서 AOC(assimilable organic carbon)와 BDOC(biodegradable dissolved organic carbon)로 구성됨을 알 수 있다 (Van der Kooij et al., 1982; Kemmy et al., 1989; Huck, 1990; Ribas et al., 1991). 그리고, NOM과 같이 BOM 역시 다양한 화합물의 복합체로 존재하기 때문에 정량·정성분석이 매우 어렵고, 이를 측정하기 위해서는 bioassay 방법을 이용하여 측정이 가능하다 (Amy, 1993).

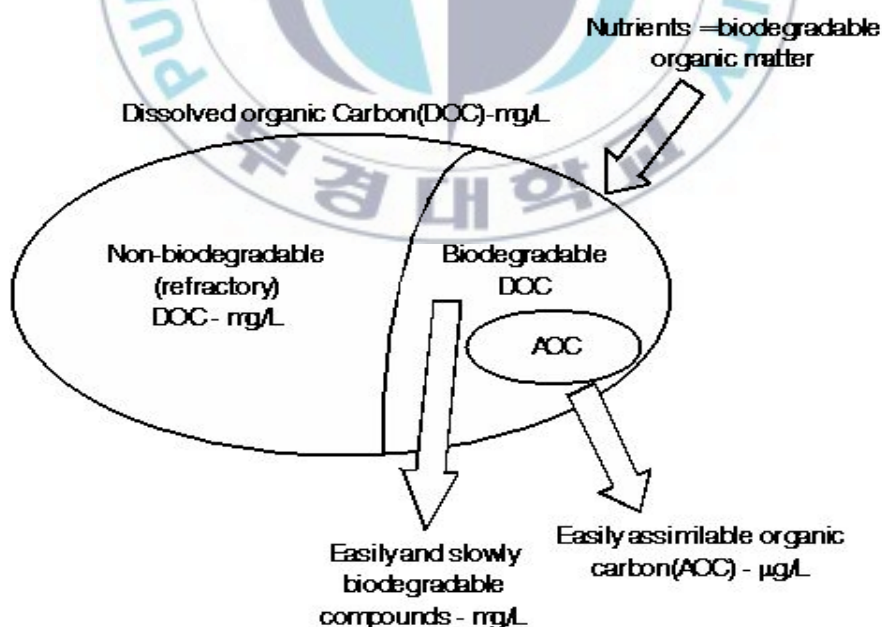


Fig. 2.1.1 Fraction of dissolved organic matter (Mathieu, 1991).

AOC는 *Pseudomonas fluorescens* P17과 *Spirillum* NOX 같은 순수 박테리아를 이용하여 시료수 중에 접종시킨 후 박테리아의 성장을 콜로니 수, ATP(adenosinetriphosphate) 및 탁도 등을 측정하여 배양기간 동안의 최대 성장수(N_{max})와 acetate나 oxalate 같은 표준 유기화합물질의 농도들로부터 계산된 calibration curve에 의해 박테리아의 성장률을 이용하여 AOC 농도를 환산하여 구한다 (Van der Kooij and Hijnen, 1984; Kemmy et al., 1989).

또한, BDOC는 시료수에 원수 중에 존재하는 부유성 박테리아나 완속 여과지의 모래에 부착되어 있는 부착 박테리아와 같은 환경에 존재하는 박테리아로 구성되어진 접종물을 이용하여 접종한 후, 접종하기 전의 초기 DOC와 배양기간 동안 측정되는 최소 DOC와의 차이로 구할 수 있다 (Servais et al., 1987; Mogren et al., 1990; Frias et al., 1992; Kaplan et al., 1996).

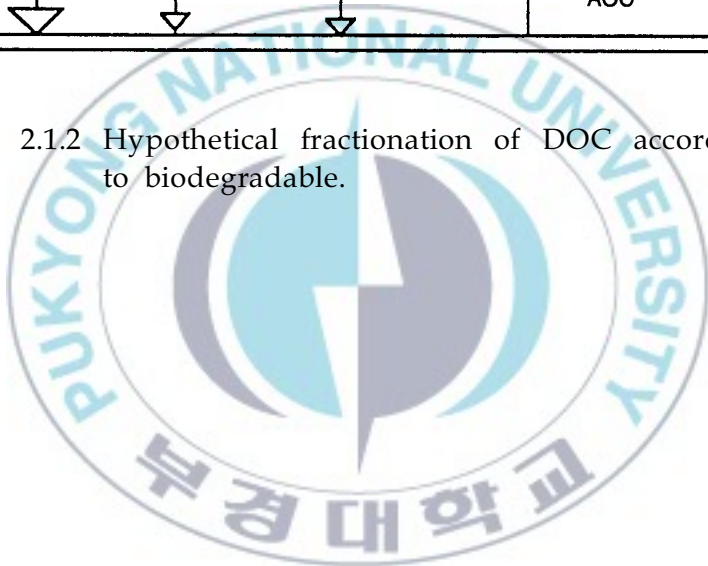
정수처리에서 AOC와 BDOC는 배·급수관망에서 종속영양 박테리아들의 성장에 제한인자로 작용한다. 따라서, AOC와 BDOC의 측정은 매우 중요하다고 할 수 있다 (Bourbigot et al., 1984). BDOC는 종속영양 박테리아에 의해 무기화되는 DOC의 한 부분으로서 정수처리 공정에 있어 생물학적으로 산화되어질 수 있는 유기탄소를 나타내는 것이다 (Huck, 1990). 그리고, AOC는 BDOC 중에서 생체량(biomass)으로 전환되는 한 부분을 나타내는 것으로 박테리아의 재 성장에 대한 잠재성을 측정하는 것이기 때문에 AOC와 BDOC는 근본적으로 차이가 있다고 할 수 있다 (Huck, 1990).

외국에서는 소독공정 없이 생산된 음용수에 대해 AOC 농도가 10~20 μg acetate-C/L 이하, BDOC의 경우에는 200 μg /L 이하일 경우에 있어서 생물학적으로 안정하다고 여기고 있다 (Easton, 1993). 그리고, 소독공정이 부가된 경우에 있어 50~100 μg acetate-C/L 이하이면 생물학적으로 안정하다고 보고하고 있다 (LeChevallier et al., 1993). 또한, 정수공정에서 오존이나 염소처리에 의해 AOC 농도

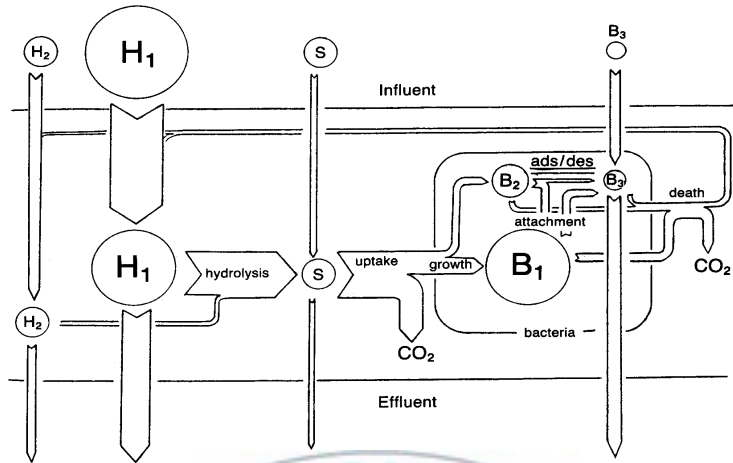
의 증가와 같은 수도수중에 함유된 BOM의 위험성에 대한 심각성을 언급한 많은 연구결과도 있다 (Huck et al., 1990). 따라서 BOM을 측정함으로서 상수관망에서의 미생물 재성장에 대한 평가와 미생물 학적으로 안전한 음용수를 생산하기 위한 정수처리 공정의 평가에 중요한 지표로 활용할 수 있다 (Prévost et al., 1992).

BDOC는 산화동력학(degradation kinetic)에 의해 3 가지(S , H_1 , H_2)로 Fig. 2.1.2와 Fig. 2.1.3에서와 같이 분류할 수 있다 (Langlais et al., 1991). S 는 AOC와 같은 박테리아에 의해 바로 동화되어질 수 있는 단량체 기질(monomeric substrate)들을 나타낸 것이고, H_1 은 박테리아 체외효소(exoenzyme)들에 의해 빠르게 가수분해될 수 있는 중합 유기물질(polymeric organic matter)을 나타낸 것이며, H_2 는 느리게 가수분해되는 유기물질들을 나타낸 것이다.

최근에는 BDOC를 더욱 세분화시켜 빠르게 생분해되는 부분과 느리게 생분해되는 부분으로 분류하여 aldehyde와 같은 유기 오존부산물, BDOC 및 염소 소독부산물 전구물질의 제거에 효과적인 정수 공정으로 생물활성탄(BAC)과 같은 생물여과 공정을 이용하며, 유기 물질 제거능을 최적화하고자 하는 목적으로 이용하고 있다 (Carlson and Amy, 2001; Liu et al., 2001; Rittmann et al., 2002).



2.1.2 Hypothetical fractionation of DOC according to biodegradable.



H₁ = Fraction of BDOC that is rapidly biodegradable, H₂ = Fraction of BDOC that is slowly biodegradable, S = Substrate directly available for bacterial growth, B₁ = Bacteria bound irreversibly to the GAC, B₂ = Bacteria bound reversibly to the GAC, B₃ = Free bacteria, Death = Loss of bacteria through decay and predation, ads/des = adsorption and desorption of bacteria on the GAC

Fig. 2.1.3 Conceptual model for the utilization of BDOC in a GAC contactor.

생물여과 공정을 최적의 조건으로 설계하거나 운전하고자 할 때, 수중의 DOC와 같은 유기물질 제거는 오존처리에 의해 생성되는 BDOC에 의해 제한되어진다 (Carlson and Amy, 1995). 즉, 빠르게 생분해되는 BDOC에 대해서는 생물여과 공정에서 실제로 제거되어 질 수 있는 BDOC, 그리고 느리게 생분해되는 BDOC에 대해서는 생물여과 공정에서 제거되지 않고 배·급수관망으로 유출될 가능성이 있는 BDOC로 평가되어진다 (Carlson et al., 1996). 그러므로 오존/생물여과 공정의 최적화 조건은 NOM 제거능을 최대한 높이면서 오존 부산물이나 관망으로 유출될 가능성이 있는 BOM을 최대한 줄이는 것이다. 그리고, 생물여과 공정에서 제거되어질 수 있는 BOM을 최대한 생성시키고, 배·급수관망으로 유출될 수 있는 BOM을 최소로 생성시키는 것이다. 하지만 현재까지의 연구에서 오존/생

물여과 공정의 효율에 대한 평가에 있어서 DOC와 BDOC 같은 총량적인 개념의 접근만 이루어졌다. 이와 같은 세분화된 분류를 통한 접근은 거의 없었으며, 몇몇 외국의 연구자들에 의해서만 기초적인 연구가 진행되어 오고 있다 (Allgeier et al., 1996; Carlson and Amy, 1997).



2.2. 오존처리 공정

2.2.1 오존의 반응 메카니즘

오존은 수중에서 기질과 직접적으로 반응하지만 염기성 영역에서는 기질과 반응하기에 앞서 자기분해되어 OH 라디칼과 같은 중요한 산화제를 형성한다. 따라서 유기물과 오존의 반응은 Fig. 2.2.1과 같이 오존분자와 기질의 직접반응과 오존 분해반응에 의해 형성된 반응성이 큰 OH 라디칼이 형성되는 간접반응으로 구분할 수 있다.

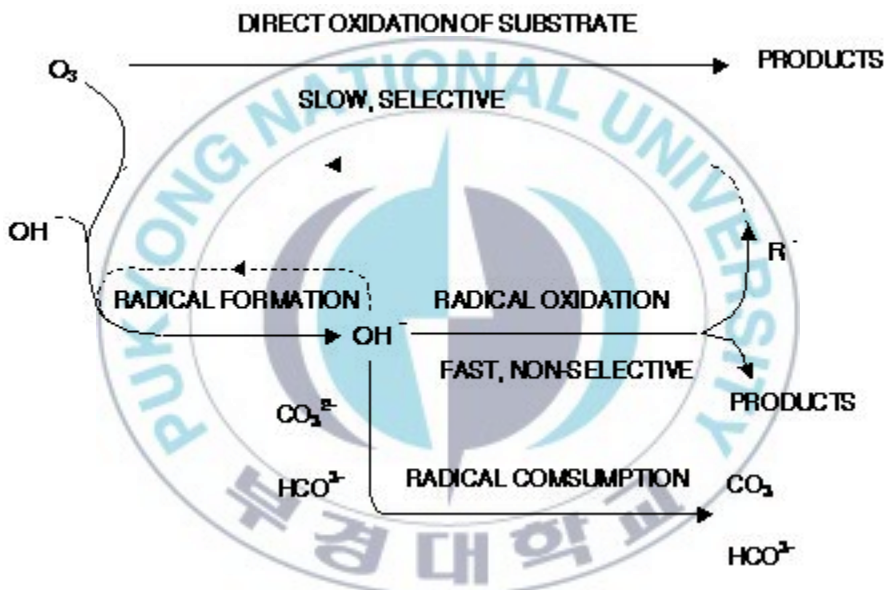


Fig. 2.2.1 Reactivity of ozone in aqueous solution.

직접반응은 수중에 존재하는 유기물이 오존분자와 직접적으로 반응하여 일차 중간생성물을 형성시키며, 이러한 일차 중간생성물질들은 다시 오존과 선택적으로 반응하여 다른 산화생성물 또는 최종생성물로 전환된다. 이들 유기물과 오존의 직접반응은 pH 조건에 크게 좌우되며, 오존의 자기분해가 잘 일어나지 않는 산성영역에서 일어난다 (Masschelein, 1982).

간접반응은 한계 pH 값 이상에서 기질과 반응하기에 앞서 오존이

자기 분해되며 이때 생성된 자유 라디칼(free radical)은 중요한 산화제로서 연쇄반응의 운반체로 작용한다. 따라서 간접반응은 자유 라디칼의 존재 유·무에 의하여 크게 좌우되며, 염기성 조건의 한계 pH 값 이하에서는 OH 라디칼과 같은 오존분해 중간 생성체가 중요한 산화제가 되어 유기물과 반응하며, 또한 오존의 직접반응과 비교할 때 비선택적이고 더 빠른 반응이 일어난다. Hoigné et al. (1987)은 한계 pH 값을 OH 라디칼이 해리되는 pH 11이라고 보고하였다. OH 라디칼은 오존분자에 비해 비선택적으로 반응하나 OH 라디칼 자체의 높은 산화환원 전위에 의해 10^5 초 정도의 매우 짧은 시간 안에 방향족과 불포화 탄화수소, 지방족 알코올 또는 포름산 같은 용질과 빠르게 반응한다.

오존을 과량으로 주입할 경우에는 자유 라디칼 생성율이 증가하고, 이때 유기물과 생성된 자유 라디칼의 일차반응으로 인하여 유기물이 급속히 감소한다. 오존과 유기물이 직·간접적으로 반응하면 유기물의 구조를 변형시켜 최종적으로 간단한 물질을 형성한다. 가장 일반적인 메카니즘은 오존과 유기물이 결합 ozonide를 형성시킨 후 알데히드(aldehyde)와 단순유기물로 분해되는 것이다.

2.2.2 오존과 천연유기물질의 반응 특성

오존은 수중에 존재하는 humic 물질과 같은 NOM과 아주 빨리 반응하며, 색도와 UV 흡광도 값을 빨리 감소시킨다(Fig. 2.2.2). 이것은 오존이 선택적으로 탄소와 탄소의 이중결합과 높은 전하밀도를 가지는 다른 부분을 공격하여 나타나는 현상이다. 또한 오존은 새로운 산화된 작용기들을 생성시키며, Fig. 2.2.2에 나타난 바와 같이 이런 작용기들의 대부분은 수중의 산도를 증가시키는 carboxyl 그룹으로 NOM 분자들에 대해 음전하를 유발한다. 이런 화학적인 변화들과 병행하여 오존 산화로 인한 탄소-탄소간의 결합이 끊김으로 수중 분자물질들의 파괴(fragmentation)로 이어진다. 여기에 영향을 미치

는 인자들로 오존 주입량과 NOM 분자량 크기가 있으며, 오존에 의한 산화로 고분자 물질들의 저분자화가 진행된 후, 이런 저분자 물질들은 최종적으로는 이산화탄소로 완전 산화되어 무기화 되어진다. 이렇게 이산화탄소로 무기화되는 부분은 극히 일부분이며, 대부분의 반응은 oxalic acid와 같은 중간 생성물들을 형성함으로써 반응을 종결한다. 이런 중간 생성물질들은 오존과의 반응성이 없기 때문에 오존 산화반응의 최종 부산물로 존재한다.

수중 humic 물질들의 20~40% 정도는 방향족 탄소로 구성되어져 있고, 이들 대부분은 phenolic 그룹과 같은 작용기를 가진다. 이런 phenolic 작용기를 가진 분자들은 오존과 빠르게 반응한다. 수중에 존재하는 non-humic 물질들은 오존과의 반응성이 낮은 것으로 알려져 있다.

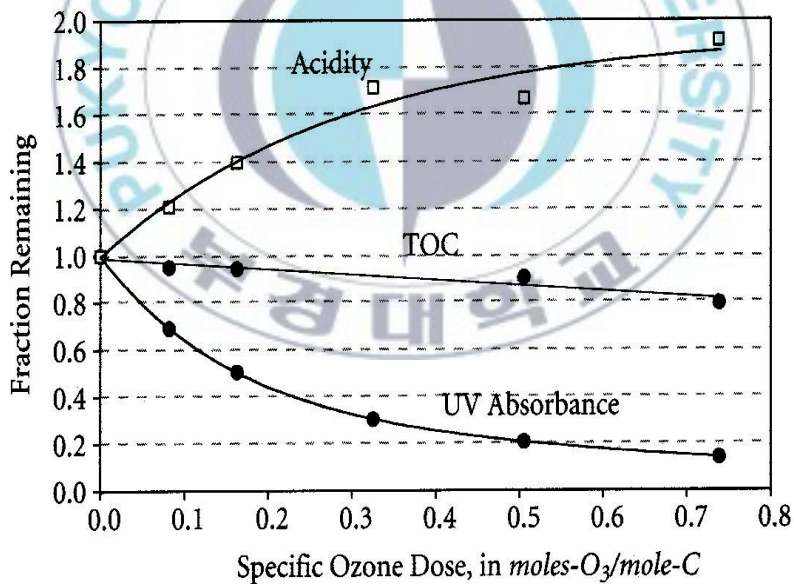


Fig. 2.2.2 Effect of ozone on various NOM characteristics.

색도가 있는 물에서 humic 물질들이 오존 요구량의 대부분을 차지하고 있으며, 색도가 낮은 물 특히, 응집처리가 된 물의 경우는

휴믹물질들의 함량이 낮기 때문에 오존 요구량의 대부분을 non-humic 물질들이 차지한다.

2.2.3 오존처리에 의한 천연유기물질의 생분해능 변화

오존처리에 의해 수중의 천연유기물질 중에서 생물분해가 어려운 유기물질(refractory organic matter: ROM)이 생물분해가 가능한 유기물질(biodegradable organic matter: BOM)로 전환하는 되는 것은 여러 연구자들에 의해 보고되었다 (Van der Kooij et al., 1982; Werner and Hambsch, 1986; Servais et al., 1987). 오존처리에 의해 수중의 천연유기물질은 hydroxyl, carbonyl과 carboxyl 그룹들의 증가, 극성(polarity)과 친수성(hydrophilicity) 증가에 따른 활성탄에 대한 흡착능(adsorbability)의 감소, 탄소 2중 결합 및 방향성을 가진 유기물질의 감소, 고분자 유기물질의 저분자 물질로의 전환 등이 있다 (Lienhard and Sontheimer, 1979; Amy et al., 1988; Glaze and Weinberg, 1993; Owen et al., 1995).

오존처리에 의해서 상당량의 BOM이 생성되는 것으로 나타났으며, 오존처리 공정을 채택한 많은 정수장에서 생성된 BOM에 의해 배·급수관망에서 박테리아의 재성장 발생 가능성이 높은 것으로 나타났다. 특히, 오존처리 공정 후단에 생물여과 공정이 없는 경우에는 박테리아의 재성장능이 현저히 증가하는 것으로 여러 연구에서 보고되었다 (Van der Kooij et al., 1989; Price, 1994; LeChevallier et al., 1996).

오존처리에 의한 천연유기물질의 생분해능의 증가는 고분자 유기물질이 저분자 유기물질로 전환되어 나타나는 결과로 저분자 화합물들은 고분자 화합물들 보다 쉽게 미생물들의 세포막을 통과하며, 미생물들의 체내에서 신진대사 효소(metabolic enzyme)에 의해 쉽게 분해된다(Leisinger et al., 1981). 또한, 일반적으로 생물분해에 대해 내성을 가지는 탄소 2중 결합 및 방향성을 가진 유기물질의 감소도

결국 생분해능의 증가를 의미한다.

정수처리 공정에서 몇몇을 제외한 거의 모든 경우에 질소나 인보다 탄소가 미생물 성장의 제한인자로 작용하며, 이런 탄소는 미생물의 전자공여체로 작용한다. 따라서, 오존처리에 의해 생성된 BOM은 생물여과 공정에서 미생물의 활동도를 증진시킨다 (DeWaters and DiGiano, 1990). 그리고 오존처리에 의해 생성된 BOM의 경우 생물여과 공정에서 제거되어 오존처리 이전의 수준으로 낮아지고 (Hacker et al., 1994), 생물여과 공정은 유입수 수질의 특성에 따라 BOM 제거량에는 차이를 보이지만 생물여과 공정을 거치면 BOM의 조성에는 많은 변화가 나타난다.

현재 밝혀진 주요 오존 부산물로는 카르복실산류, 알데하이드류 및 알도/케토산류들이 있으며(Andrews and Huck, 1994; Najm and Krasner, 1995), 이들은 BOM과 깊은 연관이 있으며, biofilter에서 75% 이상의 높은 제거율을 보인다고 여러 연구자들에 의해 보고되었다(Krasner et al., 1993; Wang and Summers, 1996).

Table 2.1은 오존처리에 의해 생성되는 AOC와 BDOC의 농도와 생성율을 나타낸 것이다. 원수에 따라 차이는 보이지만 오존처리에 의해 AOC는 692~900%로 BDOC의 152~175% 보다 월등히 많은 생성율을 보이는 것으로 나타나고 있다. 또한, 오존 투입농도별 BDOC 생성율을 나타낸 Table 2.2에서는 오존 투입농도가 증가할수록 BDOC의 생성율이 높아져 전체 DOC 농도 중에서의 BDOC가 차지하는 비율이 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

Table 2.1 The effect of ozonation on biodegradability in several drinking water treatment plants (Langlais et al., 1991).

Method	Treatment plant	Biodegradability		Percent increase
		Before ozonation (mg/L)	After ozonation (mg/L)	
AOC	Kralingen(Netherlands)	0.025	0.173	692
AOC	Weesperkarspel(Netherlands)	0.012	0.108	900
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

Table 2.2 Effect of ozone dose on BDOC and bacterial growth kinetics (Werner and Hambsch, 1986)

Ozone dose (mgO ₃ /mgDOC)	BDOC/DOC	$\mu_{\max}$ (h ⁻¹)	K _s [†] (mg/L)
0	0.10	0.20	4.2
0.5	0.25	0.38	6.2
1.0	0.32	0.61	7.7
1.5	0.37	0.61	5.5

[†] : Apparent K_s, because this is not a single organic electron donor, but rather a mixture of many organic compounds.

2.3 생물여과 공정 (Biofiltration Process)

2.3.1 파과 곡선 (Breakthrough Curves)

피흡착물질은 운전초기에 흡착탑 상층부의 흡착대(mass transfer zone)에서 제거되기 시작하여 운전시간이 경과하여 상층부에 위치한 활성탄의 흡착능이 소진되면 흡착대는 활성탄 층을 따라 하층부로 점점 이동한다. 흡착대가 점점 하층부로 이동하여 활성탄 층 바닥에 도달하게 되면 활성탄의 흡착능은 모두 소진되며, 이것을 활성탄의 파과(breakthrough)라고 한다. 활성탄 흡착탑에서 파과가 진행되면 피흡착 물질이 유출되는 농도는 점점 증가하게 되며, 활성탄이 완전히 파과에 도달하면 유입되는 물질의 농도(C_{in})와 유출되는 물질의 농도(C_{out})는 같아지는 평형상태에 도달한다($C_{in}=C_{out}$). 유출되는 농도 변화를 운전시간의 경과에 대하여 나타낸 그래프를 활성탄의 파과 곡선(breakthrough curve)이라 하며, 이런 파과곡선들은 피흡착 물질의 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 전형적인 S자 형상을 나타낸다.

단일 물질이 아닌 혼합된 물질이 활성탄 흡착탑으로 유입될 경우는 흡착능이 상대적으로 높고 확산속도가 빠른 피흡착물질은 운전초기에 흡착탑 상부의 흡착대에서 제거되기 시작한다. 그리고 흡착능이 낮은 확산속도가 느린 피흡착물질은 운전초기에는 고정상의 깊은 지점에서 경쟁흡착 없이 제거되나 상층부가 포화되면서 상층부 흡착대가 하부에 흡착되어 있는 흡착능이 보다 작은 물질들을 경쟁에 의해 치환 흡착하게 되어 물질에 따른 흡·탈착이 연속적으로 일어난다.

Fig. 2.3.1과 같이 활성탄의 파과곡선에서 오염물질의 제거율은 종축에 유입수 농도에 대한 유출수 농도비(C_e/C_0)로 나타내는 것이 일반적이다. 보통 TOC 중 일부분은 흡착되지 않고 활성탄 칼럼을 통과하며, 따라서 파과곡선은 $C_e/C_0 > 0$ 에서 시작한다. 흡착 초기단계에서 입상활성탄 흡착조를 통과하는 분율은 일반적으로 5~20% 정

도로 수중의 DOC 농도로는 0.05~0.5 mg/L로 주어진 접촉시간 안에 이들을 흡착하기에는 이런 물질들의 흡착속도가 너무 느리기 때문에 어렵다고 알려져 있다 (McGuire et al., 1989).

운전초기에는 미생물의 순치와 활성탄의 파과가 동시에 진행되며, bed volume의 증가에 따라 파과형태가 일정하게 유지된다. 이를 정체기간이라고 하고, 파과곡선의 수평부분을 정상상태(steady state)라고 한다. 정체상태에 도달할 때까지 처리된 수량을 입상활성탄의 흡착 용량으로 나타낼 수 있으며, 또한 정체기에서는 흡착이 완결되었다고 가정하며, 생물학적 유기물 분해작용이 지배적이다. 흡착이나 생물학적 활성에 의해 제거된 처리대상물질의 제거분율을 결정하기는 어려움이 있으며, DOC가 흡착과 생물학적 분해에 의해 제거되는 이론적 배경을 Fig. 2.3.1에서 알 수 있다. 입상활성탄의 초기단계에서는 흡착에 의한 유기물 제거가 대부분이지만, 입상활성탄의 순수 흡착능이 소모된 후에는 흡착에 의한 유기물 제거보다는 생물학적 분해가 지배적인 메카니즘이다.

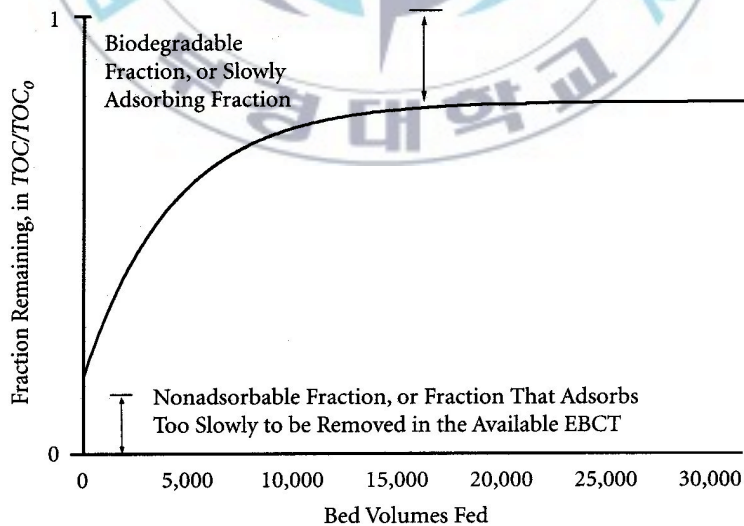


Fig. 2.3.1 Theoretical breakthrough curve for TOC removal by granular activated carbon.

처리대상 화합물의 제거에 있어 입상활성탄을 평가하기 위한 가장 일반적인 절차는 파과형태를 구하는 것으로 식 2-1은 실험자료를 가장 잘 대표하는 파과형태이며, 이 식을 이용하여 best-fit를 구하였다.

$$\frac{C_e}{C_0} = a (1 - e^{-bx}) + c \quad \text{-----} \quad (2-1)$$

이 식은 실험을 통해 얻은 최대값까지 상승한 파과곡선자료를 대표한다. 독립 변수(x)는 사용된 bed volume의 수이며 종속변수 (C_e/C_0)는 제거효율을 의미한다. 분석 초기에, 지수함수 항(e^{-bx})은 대략 1이다. 따라서 C_e/C_0 는 c와 같으며 Fig. 2.22에서의 비흡착분율을 나타낸다. 파과곡선의 거의 끝에서(bed volume이 커질 때), 지수함수 항은 거의 0에 도달한다. 이 지점에서 이용된 bed volume의 증가에 대한 제거효율은 일정하며 ($a + c$)와 같다. 생분해 분율은 1. 0~($a + c$)로 차이가 있다. 변수 b는 지수함수 증가 형태를 결정하는 최적 인자이다.

2.3.2 공탑체류시간 (Empty Bed Contact Time, EBCT)

입상활성탄 흡착조의 설계에 있어서 가장 중요한 인자는 흔히 EBCT라 표현하는 접촉시간이다. 일반적으로 EBCT는 식 2-2 또는 식 2-3과 같이 나타낼 수 있다.

$$EBCT = \frac{V}{Q} \quad \text{-----} \quad (2-2)$$

$$EBCT = \frac{L_{Bed}}{Q/A} = \frac{L_{Bed}}{\text{approach velocity}} \quad \text{-----} \quad (2-3)$$

여기서, V = 접촉조에서의 입상활성탄 충전용적, Q = 접촉조로의 유량, L_{Bed} = 여층 깊이, A = 여층 단면적이다.

실제 접촉시간은 EBCT와 입자간의 공극율의 곱과 같고, 대체로 이

공극율은 약 0.4~0.5 정도이다. EBCT는 공정운전에 상당한 영향을 미친다. 생물활성탄 여과조에서 허용수질을 얻으려면 주어진 여건에서 생물활성탄 한계깊이(critical depth)와 그에 대응하는 최소 EBCT를 초과해야 한다.

2.3.3 생물활성탄 공정

정수처리에 있어서 생물여과 공정은 강화되는 수질기준과 오존사용의 확대에 인하여 관심이 증가하고 있는 공정이다(Huck et al., 2000). 생물여과 공정은 수중의 용존유기물질 농도를 감소시켜 염소처리에 의한 소독부산물의 생성과 염소요구량을 감소시키고, 배·급수관망에서의 미생물 재성장 잠재능(bacterial regrowth potential)과 부식 잠재능(corrosion potential)을 감소시키는 장점이 있다(Rittmann and Huck, 1989). 또한, 이취미 유발물질, 건강과 심미적으로 영향을 주는 미량유기물질들의 제어에도 효과가 있다고 알려져 있다 (Elhadi et al., 2003). 최근에는 멤브레인 공정에서 biofouling을 줄이는 목적으로 멤브레인 공정의 전처리 공정으로 부각되고 있다. 이처럼 생물학적 처리의 많은 장점 때문에 정수처리 공정에서의 생물학적 처리에 대한 연구가 진행되어오고 있다.

생물학적으로 안전한 음용수 생산을 위한 생물여과 공정의 유용성은 지난 30년간 유럽에서 검증되어 오고 있으며, 몇몇 연구에서는 급속 생물여과 공정을 이용하여 입자상 물질의 제거와 생물학적으로 안전한 음용수의 생산에 효과가 있음을 보고하였다 (Bouwer and Crowe, 1988).

음용수 생산에 있어서 생물학적 불안정성을 유발하는 물질들로는 생물학적으로 분해가능한 유기물질(BOM), NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_2^- , 용존수소 등이 있다 (Rittmann and Huck, 1989). 생물여과 공정에서 biofilm 형태로 여재(media)에 부착되어 있는 종속영양성(heterotrophic) 박테리아는 BOM을 산화시켜 탄소 에너지원으로 이

용한다. 따라서 AOC 및 BDOC와 같은 인자들은 유용한 BOM surrogate로 활용가능하며, 이들은 종속영양성 박테리아의 성장 제한인자로 작용하기도 한다 (Huck, 1990). 이러한 이유로 최근에는 이들 물질들에 대한 관심이 집중되고 있다. 이런 물질들로는 휴믹물질, 아미노산류, 탄수화물류 및 오존 소독부산물 등이 있으며, 이런 BOM은 생물여과 공정에서 복잡한 제거기구를 통하여 제거되어진다 (Booth et al., 1995).

정수처리에 이용되는 생물여과 공정에서 발생하는 작용(process)들을 Fig. 2.3.2에 나타내었다. 수중에 포함된 BOM, 부유 미생물들과 무기입자들, 용존 산소 및 용존 영양분들이 생물여과지 상부로 유입되어 여층을 따라 여과지 하부까지 도달한다. 유입수 중에 함유된 박테리아는 여재 표면에서 부착되어 성장과 탈착을 반복하면서 여재 표면에 축적되고, BOM은 여층을 따라 계속적으로 유입된다면 BOM과 같은 기질의 생분해와 미생물의 성장은 bulk liquid에서 일어난다. 여재로부터 미생물 생체량의 탈리는 미생물의 노화(decay)로 인한 활성의 저하, 수류 흐름의 전단력(shear force) 및 역세척에 의해서 발생되며, 역세척시 여재로부터 탈리되어 나온 미생물은 역세수와 함께 생물여과조 밖으로 유출된다.

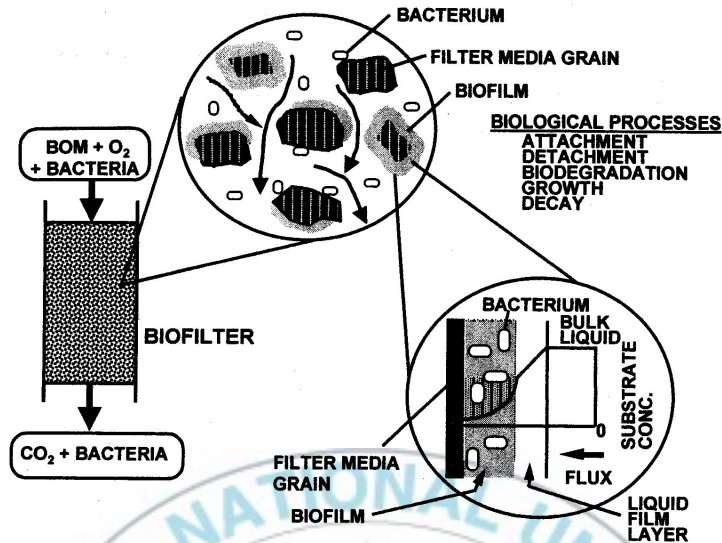


Fig. 2.3.2 Schematic diagram illustrating the processes occurring in a drinking water biofilter.

생물여과지의 운전 초기부터의 BOM과 탁도 제거에 대해 관찰한 것을 Fig. 2.3.3에 나타내었다. 탁도의 경우, 특정한 값을 정하여 그 값을 초과하지 않는 범위 내에서 생물여과지를 운전하여야 한다. BOM 제거효율은 운전 초기부터 증가하여 정상상태에 도달한다. 이때 BOM 제거율은 오존처리 조건, 수온, 역세척 조건 등 다양한 요소들에 의해 영향을 많이 받는다. BOM 제거율을 나타낸 2개의 BOM 제거율 변화곡선이 있으며, 상부의 변화곡선은 GAC/모래나 anthracite/모래를 충전한 combined 생물여과조에서의 BOM 제거율의 변화를 나타내고 있다. 두 변화곡선의 한 부분을 확대해서 나타낸 그림을 보면 역세척으로 인한 미생물 생체량의 변화로 BOM 제거율이 감소되었다가 생체량의 회복으로 인하여 다시 제거율이 상승하는 것이 반복되면서 톱니 모양의 pattern이 연속적으로 진행되고 있으며, 상부 보다 하부의 변화곡선에서의 변화가 훨씬 더 크게 나타나고 있다. 이는 역세척 combined 생물여과조에서의 미생물 생

체량의 손실이 작다는 것을 의미한다. 따라서, 생물여과 공정을 최적화하기 위해서는 톱니 모양의 pattern이 반복되는 짧은 주기의 생물여과조의 거동을 잘 관찰하고 평가해야 한다.

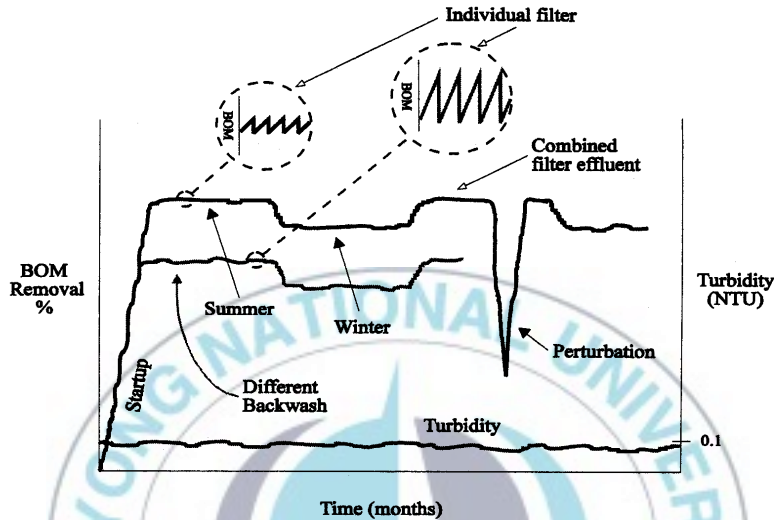


Fig. 2.3.3 Representation of biological filtration.

정수처리 공정에서 생물학적 처리에 대해 유럽에서 넓은 범위로 여러 관점에서 실질적인 연구가 진행되었다. 독일과 네덜란드에서는 slow sand filtration, bank filtration, ground passage 등을 대상으로 자주 연구되었으며, 프랑스에서는 오존과 결합한 생물활성탄(BAC) 여과공정에 대해 연구가 되었다.

생물활성탄 여과공정은 입상활성탄의 운영기간이 증가함에 미생물이 증식, 생물막을 형성하여 활성탄 흡착과 부착미생물의 산화, 분해 등 두 반응이 서로 기능을 보완하면서 수중의 유기물을 효과적으로 처리하는 시스템이다. 이 공정은 1970년대 초반 Sontheimer and Hubele (1987)에 의해 활성탄 여과공정에서 생물학적 작용에 대한 연구를 기초로 발전되어 왔다. 그 후 활성탄 칼럼내의 미생물 성장은 활성탄의 흡착능을 증가시킨다는 사실을 발견한 후부터 입

상활성탄 칼럼을 이용한 BAC 공정이 발달되어 왔다. 생물활성탄 공정의 운전초기에는 미생물의 활동도가 낮은 관계로 흡착속도가 미생물에 의한 분해속도보다 커서 주로 흡착에 의해 유기물이 제거되며 운전시간이 길어짐에 따라 미생물이 기질에 순응되면서 미생물막이 형성되므로 미생물의 활성이 높아져서 유기물이 미생물에 의해 제거되는 비율이 높아진다.

생물활성탄은 입상활성탄을 이용한 수처리 방법으로 일반적으로 정수처리 공정 중 후처리 공정에서 사용되며, 생물학적 작용과 흡착 작용을 병행한다. 이 작용으로 수중의 용존성 유기물질은 흡착에 의해 제거되고, 생분해 가능한 유기물질은 미생물의 작용에 의해 산화된다.

기존의 입상활성탄이 수중의 유해 유기물을 흡착처리하는데 비해 생물활성탄 공정은 전단계에 오존처리 공정을 부가하여 오존에 의해 수중의 유기물질 중 고분자 유기물질을 저분자 물질로 전환시킨다. 또한, 생분해 불가능한 용존성 유기물질(refractory DOC)을 생분해 가능한 용존성 유기물질(biodegradable DOC)로 전환시켜 유기물을 흡착처리 및 미생물에 의한 생물학적 처리를 동시에 수행함으로써 유기물에 의한 흡착부하량을 줄여 활성탄의 수명을 연장시켜 정수처리 비용을 줄일 수 있는 장점이 있다.

2.3.4 생물여과 공정에서 오존처리의 영향

오존처리에 의한 천연유기물질의 생분해능의 증가는 고분자 유기물질이 저분자 유기물질로 전환되어 나타나는 결과이다. 즉, 저분자 화합물들은 고분자 화합물들 보다 쉽게 미생물들의 세포막을 통과하며, 미생물들의 체내에서 신진대사 효소(metabolic enzyme)에 의해 쉽게 분해된다. 또한, 일반적으로 생물분해에 대해 내성을 가지는 탄소 2중 결합 및 방향성을 가진 유기물질의 감소도 결국 생분해능의 증가를 의미한다.

오존처리는 수중에 존재하는 천연유기물질의 활성탄에 대한 흡착능(adsorbability)의 변화를 유발한다. 수중의 천연유기물질이 오존과 반응하게 되면 극성과 친수성(hydrophilicity)이 증가하여 활성탄 흡착에 부정적인 영향을 미치는 반면, 천연유기물질의 분자량 감소에 기인하여 긍정적인 영향도 나타난다. Kim et al. (1997)은 오존처리를 한 시료수 중의 천연유기물질이 오존처리를 하지 않은 천연유기물질 보다 활성탄에 대한 흡착능이 보다 낮은 것으로 보고하였다. 또한, 그들은 오존처리된 천연유기물질이 생물학적 처리를 거친 후에는 오존처리를 하지 않은 천연유기물질과 거의 같은 흡착능을 가진다고 보고하였다. 그러나, DiGiano와 Harrington (1989)은 오존처리된 천연유기물질을 생물학적 처리한 후에 오존처리를 하지 않은 천연유기물질과 활성탄에 대한 흡착능을 비교한 결과 오존처리를 하지 않은 천연유기물질에서 활성탄에 대한 흡착능이 더욱 높게 나타나 활성탄 흡착능에 대한 오존처리의 부적절한 영향을 보고하였다. 비록 활성탄의 흡착능에 오존처리가 미치는 영향이 부정적인 측면과 긍정적인 측면 모두 존재하지만, 생물활성탄 공정에서는 오존처리가 TOC 및 THM 생성능에 대한 제거율의 증진과 활성탄 사용기간을 연장시키는 긍정적인 측면이 훨씬 크다.

정수처리 공정에서 몇몇을 제외한 거의 모든 경우에 질소나 인보다 탄소가 미생물 성장의 제한인자로 작용하며, 이런 탄소는 미생물의 전자공여체로 작용한다. 따라서, 오존처리에 의해 생성된 BOM은 생물여과 공정에서 미생물의 활동도를 증진시킨다. 그리고, 오존처리에 의해 생성된 BOM의 경우 생물여과 공정에서 제거되어 오존처리 이전의 수준으로 낮아지고, 생물여과는 유입수 수질의 특성에 따라 BOM 제거량에는 차이를 보이지만 생물여과 공정을 거치면 BOM의 조성에는 많은 변화가 나타난다.

2.3.5 생물여과 공정에서 여재(media)의 영향

생물여과 공정에서 여재(media)의 선정은 소요 경비와 밀접한 관련이 있기 때문에 매우 중요한 요소이다. 생물여과 공정에서 GAC와 같이 가격이 고가이면서 흡착능이 있는 여재(adsorptive media)와 anthracite나 모래와 같은 가격은 비교적 저가이면서 흡착능이 없는 여재(non-adsorptive media)를 사용하여 BOM 제거에 대한 실험적인 연구들이 진행되었다 (Wang et al., 1995). 연구 결과, GAC 표면에 발달된 500 Å 이상의 거대세공은 미생물의 서식에 좋은 환경을 제공하지만, GAC의 미세세공에서는 박테리아들이 거의 서식하지 않는 것으로 나타났다. 이는 박테리아의 몸체 크기가 200 nm 이상인데 비하여 GAC의 미세세공의 크기는 1~100 nm 정도여서 박테리아들이 GAC의 세공내로 들어가 서식할 수가 없기 때문이다.

모래와 GAC의 경우 박테리아의 부착에 이용될 수 있는 비표면적(specific surface area)을 비교하였을 경우, 모래의 유효경이 GAC보다 작기 때문에 GAC보다도 모래에서 박테리아의 부착에 이용될 수 있는 비표면적이 더 높게 나타난다. 하지만 GAC의 거대세공과 고르지 못한 표면은 박테리아의 서식에 적합한 환경을 제공하며, 역세척이나 유속증가에 따라 증가된 전단력(shear stress)으로부터 GAC 표면에서 박테리아의 탈리를 방지한다. 역세척시 활성탄에 부착된 미생물 중 탈리되는 미생물의 생체량은 보통 전체 미생물 생체량 중 4~8% 정도로 알려져 있으며, 다른 여재와 비교하여 GAC에서는 미생물의 생체량 손실율이 크지 않기 때문에 손실된 생체량의 회복은 단시간 내에 이루어진다.

활성탄에서 유기물의 제거시 생물학적 분해와 물리적 흡착은 상호보완적인 작용을 한다. 방향성을 가진 유기화합물이나 염소처리된 지방족 유기화합물 등은 생물학적 분해도가 낮은 반면, 비교적 쉽게 활성탄에 흡착이 되기 때문에 주로 흡착에 의해 제거된다. 그러나 단당류나 아미노산과 같이 미생물이 기질로 사용할 수 있는 물질들

은 용해성이 높아 활성탄에 대한 흡착능은 떨어지지만 미생물에 의한 생분해능이 높기 때문에 생물학적 분해로 제거된다. 활성탄에 주로 우점하는 미생물종으로는 *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Chromobacterium*속 등이 있는 것으로 보고되고 있다 (Stewart et al., 1990; 박 등, 2001).

활성탄의 생물학적 재생(bioregeneration)은 미생물의 영양분이 될 수 있는 각종 유기 및 무기물질이 포함되어 있는 후오존 처리수가 공급되면 미생물은 활성탄의 거대세공에 대부분 부착되며, 이 거대세공에서 효소를 생산한다. 이 효소들은 20 Å 이하의 미세세공에도 쉽게 확산되어 흡착된 기질과 반응하여 각종 유기물들을 분해하여 활성탄의 흡착능력을 재생시키는 역할을 한다. 또한, 거대세공에 부착된 미생물이 수중에 존재하는 유기물을 분해함으로써 수중의 유기물 농도는 활성탄 내부의 유기물 농도 보다 낮아지게 된다. 따라서 미세세공에 흡착되어 있던 유기물은 탈착되어 미생물에 의해 분해가 이루어진다. 이와 같은 현상은 모래나 다른 매체를 사용한 생물막 처리에서는 볼 수 없는 생물활성탄 공정만이 가지는 독특한 특징이다.

LeChevallier et al. (1992)은 생물여과 공정에서 여재로 BAC/모래와 anthracite/모래를 사용하여 EBCT 7.5분, 수온 3.5℃, 유입수의 AOC 농도 780 $\mu\text{g/L}$ 의 조건에서 여재의 차이에 따른 AOC의 제거율을 조사하였다. anthracite/모래의 경우 평균 제거율이 75%, BAC/모래의 경우는 86%로 나타나 BOM의 제거에는 BAC가 더욱 효과적으로 보고하였다. Coffey et al. (1995)은 1주일 동안 생물여과 공정의 운전을 중단하였을 경우에 여재의 차이가 미생물의 활성에 미치는 영향을 조사하였다. 이 결과, 운전을 재개하였을 시에 anthracite/모래 보다 BAC/모래를 여재로 사용한 생물여과 공정에서 BOM 제거율에 대해 빠른 회복율을 나타내었다고 보고하였다. 또한, Maloney et al. (1984)은 anthracite/모래와 GAC/모래를 여재

로 사용하여 TOC 제거율을 평가한 결과에서 유출수의 TOC 농도가 차이를 보이는 것은 생물학적 분해가 아닌 GAC의 흡착능이 기여하여 나타난 결과로 평가하였다.

Krasner et al. (1993)은 anthracite/모래와 GAC/모래를 충전한 pilot plant용 생물여과 컬럼을 이용하여 생물학적으로 aldehyde 제거를 연구하였다. 이 결과, GAC/모래를 여재로 사용한 biofilter에서 aldehyde 제거율이 높게 나타났으며, 일시적인 잔류염소의 유입이나 biofilter 운전 중단시에 내성이 anthracite/모래를 여재로 사용한 biofilter 보다 강한 것으로 나타났다. 또한, aldehyde류 중에서도 비교적 생분해능이 낮은 glyoxal의 제거에서도 GAC/모래를 여재로 사용한 경우가 anthracite/모래 보다 glyoxal의 제거에 유리한 것으로 조사되었다. 또한, Prévost et al. (1995)은 anthracite/모래와 흡착능이 소진된 GAC/모래 생물여과 컬럼을 이용한 실험에서 수온이 10℃일 때 formaldehyde의 제거율을 비교한 결과, anthracite/모래 생물여과의 경우 제거율이 50% 정도로 나타난 반면, GAC/모래 생물여과 컬럼에서는 80% 이상의 제거율을 나타내어 활성탄을 여재로 사용한 경우가 온도 변화에 대한 내성이 더 강한 것을 보여주었다.

2.3.6 생물여과 공정에서 접촉시간(contact time)의 영향

BOM 제거를 위한 생물여과 공정에서 접촉시간의 중요성에 대해서는 많은 연구결과가 보고되었다 (Huck et al., 1994). 접촉시간은 흔히 EBCT로 표현되며, EBCT는 운전과 설계의 중요한 인자로 작용한다.

Zhang and Huck (1996)는 접촉시간을 증가시킬수록 생물여과 공정에서 AOC의 제거율을 향상시켰다고 하였다. 또한, 다른 연구자들은 접촉시간과 수리학적 부하(hydraulic loading)는 주어진 EBCT에서 생물학적으로 BOM을 제거하기 위한 중요한 지표이며, BOM 제거는 수리학적 부하에는 독립적이라고 보고하였다 (Sontheimer and

Hubele, 1987; Carlson and Amy, 1995; Wang and Summers, 1996).

LeChevallier et al. (1992)은 $0.5 \sim 1.0 \text{ mgO}_3/\text{mgTOC}$ 로 상수원수를 오존처리한 후 GAC /모래여과에서 TOC와 AOC 제거율을 EBCT의 함수로 평가하였다. 여기서 이들은 TOC 제거효율은 EBCT 5분에서 29%, 10분에서는 33%, 20분에서는 51%로 증가하였으며, 또한 동일한 EBCT 범위에서 AOC 제거효율도 증가한 것으로 보고하였다. Sontheimer and Hubele (1987)은 미생물 활성 GAC 여과공정에서 체류시간이 5~20분으로 증가함에 따라 DOC 제거효율이 27~41 %로 증가한 것으로 보고하였다. Merlet et al. (1991)은 오존처리를 거친 후 생물학적 활성 GAC 여과공정에서 EBCT를 25분까지 증가시켰을 때 BDOC 제거효율이 증가하다가 일정하게 유지되는 것으로 보고하였다. 일반적으로 AOC는 생분해 가능한 TOC 보다 아주 급속하게 제거되는 양상을 보이는데, Prévost et al. (1992)은 생물학적 활성 여과공정으로 AOC를 62~92%까지 제거하는데 2분의 접촉시간이면 충분하나 BDOC를 90%제거하는데는 10~20분의 EBCT가 소요된다고 보고하였다. LeChevallier et al. (1992)의 연구결과에서는 충분한 TOC의 제거를 위해서는 15~20분의 EBCT가 필요하나 AOC 제거에 있어서는 이 정도의 EBCT 범위는 너무 길다고 보고하였다.

2.3.7 생물여과 공정에서 역세척(back washing)의 영향

성공적인 생물여과 공정의 운전을 위해서는 운전기간 동안 여과지 내 미생물의 생체량(biomass)을 적절히 관리하는 것이 중요하다. 생물여과지 내에서는 부착 미생물이 증식하기도 하지만 입자성 무기물질들도 유입되어 여층 내에 축적된다. 따라서, 손실수두의 증가로 인해 역세척을 해야하며, 역세척시 공세(air csour)나 여층의 팽창 정도에 따라 미생물의 탈리량은 달라서 역세척이 생물여과 공정의 최적화에 미치는 영향은 크다고 보고하고 있다 (Bouwer and Crowe, 1988; Bablon et al., 1988; Chipps et al., 1995; Prévost et al., 1995). 또한, 역세척수에 존재하는 잔류염소 유무 또한 BOM의 제거율이나 미생물의 생체량에 미치는 영향이 크다고 알려져 있다. 그리고, 일부는 생물여과지 내에서 손실수두를 증가시키는 원인 중의 하나인 지나친 미생물의 부착을 막기 위하여 의도적으로 잔류염소가 존재하는 역세수를 사용하기도 한다 (Urfer et al., 1997).

Ahmad and Amirtharajah (1995)는 실험실 규모의 생물여과조를 이용하여 입자들의 부착과 탈리에 대해 조사하였다. 그들의 연구에서 박테리아의 HPC(heterotrophic plate count)나 세포의 ATP(adenosine triphosphate)를 분석하여 역세시 미생물 입자(biological particle) 보다 무기입자(nonbiological particle)들의 탈리가 훨씬 많이 일어나며, 무기입자들의 제거를 위한 역세척의 최적조건으로 역세척을 하여도 미생물 입자(biofilm)의 탈리는 과도하게 일어나지 않는다고 보고하였다. Ahmad et al. (1994)은 collapse pulsing 조건으로 역세척을 하여도 AOC 제거율의 감소는 관찰할 수 없었다고 보고하였다. 그러나, Lu and Huck (1993)는 세포막에 존재하는 phospholipid의 농도를 측정하여 역세척이 생체량에 미치는 영향을 조사하였는데 collapse pulsing 조건으로 역세척을 할 경우 현저한 생체량의 감소가 일어났다고 보고하여 앞의 연구결과들과는 상이하게 나타났다. Prévost et al. (1995)은 여재에 축적된 입

자들은 박테리아의 활성도를 방해하기 때문에 역세척은 생물여과 공정의 제거효율에 이점을 준다고 보고하였다.

2.3.8 생물여과 공정에서 수온의 영향

이론상 생물여과 공정에서의 BOM 제거효율은 수온이 높을수록 높아지며, 이는 미생물 동력학(kinetic)과 물질전달(mass transfer)이 상대적으로 높은 수온에서 더 빠르기 때문이다. 하지만 여재의 종류에 따라 이런 영향은 감소한다. Krasner et al. (1993)과 Coffey et al. (1995)은 glyoxal 제거에서 수온이 20~25℃일 때가 10℃~13℃일 때 보다 생물여과조의 효율이 정상상태에 보다 빨리 도달하였으며, 이러한 영향은 GAC/모래 보다 anthracite/모래 여과지에서 크게 나타났다고 보고하였다. 이러한 영향은 BDOC의 제거시에도 유사하게 나타났으며, 미생물의 생체량 보다는 수온이 생물여과 공정의 제거율이 미치는 영향이 더 크다는 연구결과도 있다 (Servais et al., 1992a; Miltner et al., 1995; Wang et al., 1995).

상수 원수중의 TOC의 생분해성은 Table 2.15에 나타나 있듯이 운전경험에 의해 영향을 받기 때문에 아주 다양하며, 또한 TOC가 자연 분해공정의 잔여물로 구성되어 있기 때문에 생분해도는 적다고 알려져 있다.

Ⅲ. 실험재료 및 방법

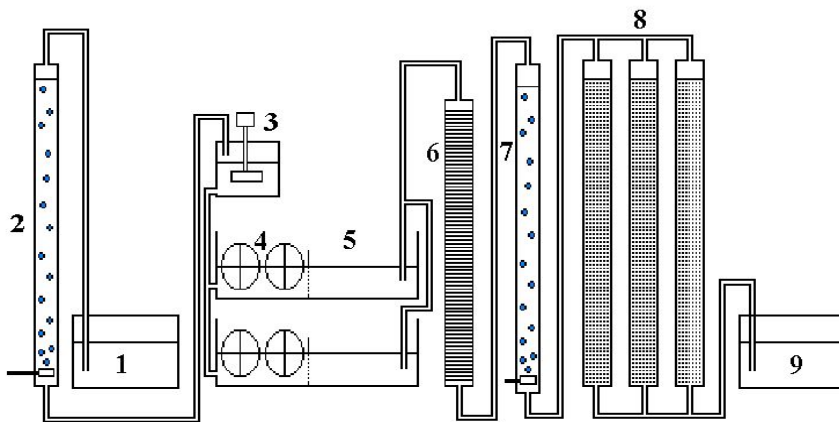
3.1. 실험재료

3.1.1. 파일롯트 플랜트

본 실험에 사용된 pilot-plant는 300 m³/일의 처리능력을 가진 pilot-plant의 3개 계열 중 한 계열로 100 m³/일의 처리능력을 가졌으며, 전염소 처리를 완전 배제하여 전오존, 응집-침전-급속여과, 후오존, BAC 공정으로 구성되어 있고, 그 개략적인 공정도를 Fig. 3.1.1에 나타내었다. 전오존은 1 mg/L의 농도로 주입, count current 방식으로 운전하였고, 응집제는 PSO-M(서정화학, AlO₃ 7%)을 사용하여 50 mg/L의 농도로 주입하였고, 후오존 주입농도는 2 mg/L로 하였으며, 오존발생장치는 OZAT[®] CFS-1A(Ozonias社, Swiss)를 이용하였다.

생물활성탄의 활성탄 재질은 석탄계(F-400, Calgon) 재생탄으로 실험 시점은 bed volume 20,000 정도일 때 실험하였다. Table 3.1 및 Table 3.2에는 pilot-plant의 각 공정별 및 BAC 공정의 운전조건을 나타내었으며, 본 실험기간 동안의 원수 성상을 Table 3.3에 나타내었다.

BAC의 운전조건에 대해 Carlson 등 (1995, 1998)은 BOM의 제거에서 EBCT(empty bed contact time)가 15분 이상, 수리학적 부하율(hydraulic loading rate)은 10 m/hr 정도에서 최대의 제거율을 나타낸다고 보고하고 있어 본 연구에서도 BAC 운전조건을 Carlson 등 (1995, 1998)의 연구조건과 동일하게 하여 실험하였다.



- | | | |
|---------------------------------|------------------------|----------------------------------|
| 1. raw water tank | 4. flocculation basin | 7. post-O ₃ contactor |
| 2. pre-O ₃ contactor | 5. sedimentation basin | 8. BAC column |
| 3. rapid mixer | 6. rapid sand filter | 9. clear water tank |

Fig. 3.1.1 Schematic diagram of the water treatment pilot-plant.

Table 3.1 Operating conditions of the Pilot-plant

Item		Value
Pre-ozone contact	[min]	6.9
Rapid mixing	[min]	1.25
Flocculation	[min]	33.8
Sedimentation	[min]	194.3
Rapid sand filter velocity	[m/day]	103
Post-ozone contact	[min]	20.6

Table 3.2 Operating conditions of the BAC process

Item		Value
EBCT	[min]	14.7
Linear Velocity	[m/hr]	10.2
Bed depth	[m]	2.5
Back wash flow	[m/hr]	34.4
Back wash time	[min]	20
Expansion rate	[%]	40.7

Table 3.3 Characteristics of the raw water during experimental period

Item		Range	Average
TOC	[mg/L]	3.62 ~ 5.35	4.31
DOC	[mg/L]	2.54 ~ 4.80	3.17
BDOC	[mg/L]	0.40 ~ 1.87	0.89
AOC	[μ g acetate-C/L]	180 ~ 950	420

3.2. 분석 방법

3.2.1 유기물질 특성 조사

시료수의 UV-254와 DOC는 0.2 μ m 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과 후 UV-Vis spectro photometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)와 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, U.S.A.)로 분석하였다.

친수성/소수성 유기물질 분류는 XAD-8 수지(Supelco, U.S.A.)를 이용하였으며, 수지를 사용하기 전에 수지 자체의 DOC가 높기 때문에 soxhlet 추출장치를 이용하여 HPLC급의 hexane, methanol, acetonitrile(Merck)로 각각 24시간 동안 추출한 후, 0.1N-NaOH 용

액에 침지시켜 24시간 동안 세척하여, 내경 1.5 cm, 높이 30 cm의 LC용 유리컬럼(Spectra/Chrome aqueous column, Spectrum Chromatography, U.S.A.)에 충전시켜 3차 증류수, 0.1N-NaOH, 0.1N-HCl을 사용하여 컬럼의 유출수가 0.2 mg/L 이하로 될 때까지 세척작업을 하여 실험에 사용하였다 (Thurmann and Malcolm, 1981; Leenheer, 1981). 유기물 분류시 시료수의 pH를 2 이하로 한 후, 컬럼에서의 통과유속은 정량펌프(Cole-Parmer, U.S.A.)를 사용하여 4 mL/min으로 일정하게 하였으며, XAD-8 수지가 충전된 컬럼을 통과하여 나온 유출수를 친수성(hydrophilic) 물질, XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1N-NaOH로 탈착시킨 것을 소수성(hydrophobic) 물질로 분류하였으며, 탈착된 소수성 물질을 pH 1 이하로 조절, 20℃ 항온항습기에서 3시간 정치 후 0.2 μ m membrane filter로 여과하여 통과한 여액인 fulvic acid와 여지위에 침전물을 형성하는 humic acid로 분류하였다.

정수공정에서의 유기물의 겔보기 분자량 분포실험은 200 mL 교반셀, 자석교반기 및 4 L 용량의 스테인레스 스틸 용기로 구성되어진 UF 장치(Amicon, U.S.A.)를, UF용 멤브레인 필터(Millipore, U.S.A.)는 MWCO(molecular weight cutoffs)가 1,000, 10,000 Dalton(Da)인 것을 사용하였다. 실험에 사용하기 전에 미리 증류수로 24시간 동안의 세정 등의 전처리 과정을 실시하였고, 시료수 여과시에는 여과압을 55 psig로 일정하게 유지하였다.

3.2.2 BDOC 및 RDOC 측정

세제로 여러 번 세척한 후, 질산으로 세정하여 3차 증류수로 3번 이상 행군 다음, 회화로에서 550℃로 4시간 동안 열처리한 300 mL BOD병에 0.2 μ m 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 시료수(초기 DOC) 200 mL를 주입, 낙동강 매리지역의 원수를 접종액으로 사용하였으며, 원수 중에 존재하는 큰 유기·무기물 입자 및 원

생동물(protozoa)을 제거 (Servais et al., 1989)하기 위해 원수를 2 μm polycarbonate 필터(Millipore)로 사전 여과하여 시료수 200 mL에 2 mL를 접종하였다. 또한, 전·후오존 처리수의 경우는 잔류오존의 제거 (Maclean et al., 1996)를 위해 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 를 20 mg/L 농도 이하로 주입하여 실험하였다. 배양은 20℃의 항온배양기에서 28일간 배양하였으며, 배양 21일 후부터 매일 배양액의 DOC 농도를 측정하여 BDOC는 초기 DOC와 배양기간 동안 측정되는 최소 DOC와의 차이로 하였다 (Servais et al., 1987; Mogren et al., 1990). 또한, 초기 DOC와 BDOC와의 차이를 RDOC로 하였다.

3.2.3 AOC 측정

AOC 균주는 *Spirillum* strain NOX(ATCC 49643)와 *Pseudomonas fluorescens* strain P-17(ATCC 49642)을 American Type Culture Collection(ATCC)에서 분양 받아 사용하였다. 실험에 사용된 모든 초자기구는 우선 세제로 여러 번 세척한 후, 질산으로 세정하여 다시 3차 증류수로 3번 이상 씻어내어 회화로에서 550℃로 4시간 동안 열처리하여 사용하였다.

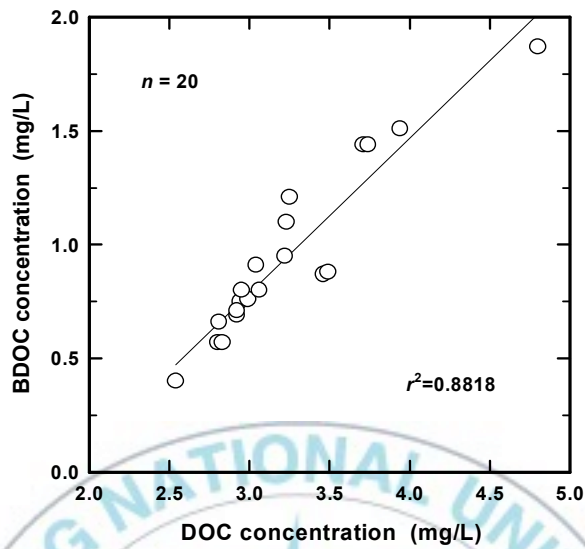
먼저 0.2 μm membrane filter(Sartorius社, Germany)로 여과시킨 시료수 600 mL를 시수 중의 세균 불활성화를 위해 70℃ 수욕조에서 30분간 방치하여 즉시 냉각한 후 미리 배양한 *Pseudomonas fluorescens* strain P-17과 *Spirillum* strain NOX를 동시에 접종하여 15℃에서 4일간 정치 배양하였다. 배양한 시료수를 Leb-Lemco Agar(LLA 8.0, Oxoid Ltd.) 배지에 접종하여 25℃에서 2~3일 배양하여 형성된 colony를 측정하였다. 본 연구에 사용된 *Pseudomonas fluorescens* strain P-17과 *Spirillum* strain NOX의 수율계수는 각각 4.1×10^6 , 1.2×10^7 CFU/ μg of C as acetate로 하였다 (Van der Kooij et al., 1982; Van der Kooij et al., 1989).

IV. 결과 및 고찰

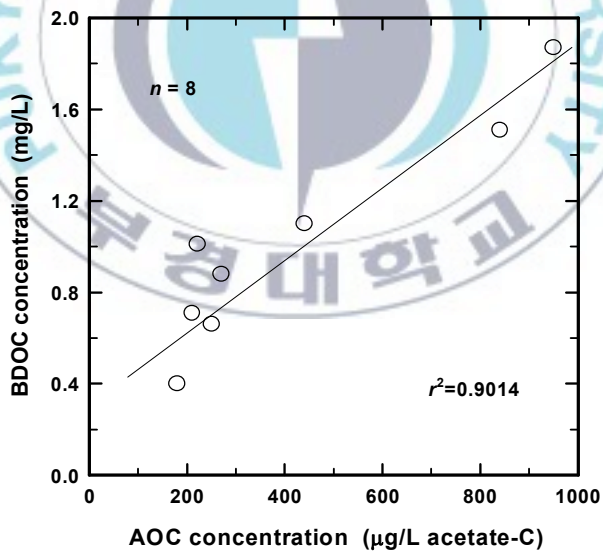
4.1 원수중의 DOC 농도와 BOM 함량과의 상관관계

낙동강 하류 매리지역 원수중의 DOC와 BDOC의 상관관계를 Fig. 4.1.1 [a]에 나타내었다. 원수의 DOC 농도는 실험기간 동안 2.5~4.8 mg/L로 그 변화 폭이 크게 나타났다. 원수에 함유된 BDOC 농도 또한 0.40~1.87 mg/L로 그 변화폭이 매우 크게 나타났으며, 원수 중 DOC의 16~39%를 차지하는 것으로 나타났으며 각각의 다른 수원의 BDOC 함유량을 조사한 외국의 자료 (AWWARF, 1991; Croue et al., 1997; Volk and LeChevallier, 2000)들의 경우 원수중의 DOC 물질 중 BDOC 함유율이 5~21% 등 30% 이하로 보고하고 있어 낙동강 하류 매리 지역 원수중의 BDOC 함유율은 외국의 경우와 비교하여 다소 높음을 알 수 있었다. 또한, 원수중의 DOC와 BDOC 농도의 상관관계도 88% 정도로 나타나 원수중의 DOC 농도와 BDOC 농도는 매우 밀접한 상관성을 가지는 것으로 조사되었다.

원수 중의 BDOC 농도와 AOC 농도와의 상관성을 나타낸 Fig. 4.1.1 [b]의 경우, BDOC 농도가 0.40~1.87 mg/L로 변화시 AOC 농도는 180~950 $\mu\text{g/L}$ acetate-C로 나타나 BDOC 물질 중의 AOC 물질 함유율이 22~55%였다. 외국의 연구 (FWR, 1991)에 의하면 AOC 농도는 BDOC 1 mg/L를 기준으로 하였을 경우 100~140 $\mu\text{g/L}$ acetate-C로 나타나 BDOC의 10% 정도를 차지하는 것으로 보고하였으며, 최대 30%⁴⁰⁾에 비해서도 매리지역 원수의 AOC 함유량이 다소 높은 경향을 나타내었다. 또한, 원수중에 함유된 BDOC와 AOC 간의 상관성도 90%로 높게 나타나 수중의 용존성 유기물질의 농도가 높아질수록 생분해 가능한 유기물의 농도 또한 함께 상승하는 것으로 나타났다.



[a] DOC vs. BDOC in the raw water.



[b] BDOC vs. AOC in the raw water.

Fig. 4.1.1 Relationship between DOC and BDOC, BDOC and AOC in the down stream of Nakdong River water.

4.2. 전오존 처리에 의한 BOM의 변화특성 평가

전오존 주입농도에 따른 BDOC와 AOC의 변화특성을 Fig 4.2.1에 나타내었다. 오존 주입은 0.4~1.2 mg/L의 범위로 하였고, 부산의 정수장에서 주입되는 전오존 농도가 1 mg/L 정도여서 최대 오존주입율을 1.2 mg/L로 설정하여 실험하였다.

오존처리 전 유입수의 BDOC 및 AOC 농도는 각각 1.01 mg/L 및 221 $\mu\text{g/L}$ acetate-C였으며, 오존을 0.4, 0.8, 1.2 mg/L로 주입하였을 경우, 전오존 처리에 의해 생성된 BDOC의 농도는 80, 360, 660 $\mu\text{g/L}$ 로 나타나 8~65%의 생성율을 보였으며, AOC의 경우는 41, 130, 230 $\mu\text{g/L}$ acetate-C의 농도가 생성되어 생성율은 19~104%로 나타나 동일한 오존 주입농도로 비교하였을 경우에 BDOC 보다 AOC 농도의 생성폭이 훨씬 큰 것으로 나타났다. Koffsky 등 (1999)도 동일한 원수를 사용하여 동일한 농도의 오존을 주입하였을 경우 BDOC의 증가율 보다 AOC의 증가율이 높다고 보고하고 있어 본 연구와 비슷한 결과를 나타내었다.

또한, 전오존 주입농도에 비례하여 BDOC나 AOC와 같은 BOM의 생성 또한 크게 나타났으며, 이는 오존처리에 의해 수중 유기물들의 방향성(aromatic character) 감소, 저분자화 및 친수성화 (Galapate et al., 2001)로 인해 생분해능이 향상된 것으로 Siddiqui 등 (1997), Volk 등 (1997) 및 Digiano 등 (2001)의 연구에서는 오존 주입농도가 수중의 DOC 농도에 대한 비(O_3/DOC 비) 1 정도 부근에서 BDOC나 AOC의 생성이 최대로 나타난다고 보고하였다. 본 연구에서는 원수의 DOC가 3.25 mg/L로 O_3/DOC 비로는 0.4 이하여서 이들의 연구에 근거하여 O_3/DOC 비로 1 이하의 추가적인 오존을 주입하였을 경우 추가적인 BOM의 생성이 일어날 것으로 판단되었다.

그리고 Lehtola 등 (2001)은 1.2 mg/L의 오존처리시 AOC가 124%의 증가율을 보였다고 보고하였으며, 오존처리에 의해 *Spirillum* NOX에 의한 AOC는 오존 주입농도에 비례하여 증가하는

반면, *Pseudomonas fluorescens* P-17에 의한 AOC는 감소하는 것으로 보고하고 있으나 본 연구에서는 그래프에 나타내지는 않았지만 오존처리에 의해 두 군주에 의한 AOC는 거의 비슷한 증가율을 나타내는 것으로 조사되어 본 연구와는 상이한 결과를 나타내고 있으며, 이는 실험에 사용된 원수의 성상 차이에서 기인된 결과로 판단된다.

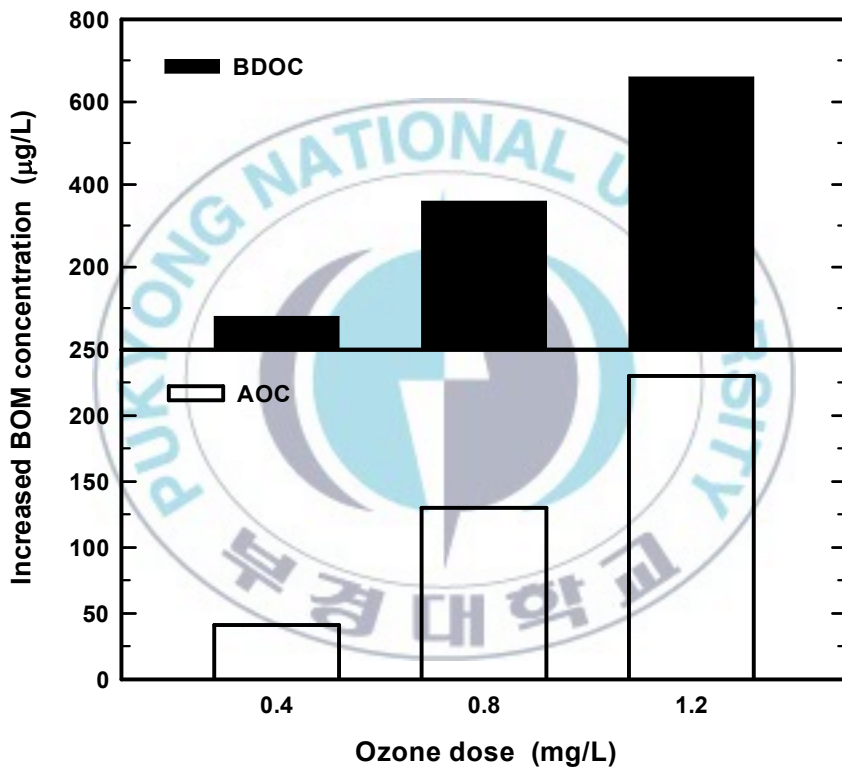


Fig. 4.2.1 Increased BOM concentration after various ozone dosage.

4.3. 정수공정별 BOM 제거특성 평가

정수공정별로 계절별로 총 20회 분석하여 평가한 RDOC와 BDOC의 평균농도 변화를 Fig. 4.3.1에 나타내었다. 정수공정별로 전오존 처리에 의해 RDOC는 감소, BDOC는 60% 정도 증가하는 것으로 나타났다. 전오존 처리수 농도에 비해 응집-침전-모래여과 후 RDOC는 37%, BDOC는 35%의 제거율을 보이는 것으로 조사되었다. Joret 등 (1989)과 Dumoutier 등 (1992)은 응집-침전-모래여과 단계에서 40~50% 정도의 BDOC가 제거되어 RDOC와 대등한 제거율을 나타낸다고 보고하여 본 연구와 비슷한 경향을 보였으며, Volk 등 (2000)의 연구에서는 10개의 서로 다른 수원에서의 DOC와 BDOC에 대한 alum과 철염을 사용한 응집시 BDOC의 농도가 1.5 mg/L 이상으로 높은 원수 4개를 비교한 결과 40~74%의 제거율을 나타내었다고 보고하였으며, 또한, Croue 등 (1997)의 연구에서는 응집·침전에 의해 38~70%에 이르는 DOC 감소 및 생물분해 가능한 부분이 그에 대등한 비율인 38~88% 정도 감소되었다고 보고하고 있어 응집·침전 공정에서 응집제가 적절히 주입되고, 침전시간이 충분하다면 낙동강 하류지역의 원수를 사용하는 정수장의 경우 응집·침전공정에서의 BDOC 제거능을 높일 수 있을 것으로 사료된다.

또한, 후오존 처리수에 비해 BAC 공정 후 RDOC는 58%, BDOC는 79% 정도의 평균제거율을 나타내는 것으로 조사되었다. 후오존/BAC 공정의 목적은 후오존 처리공정에서 최대한의 BOM을 생성시켜 BAC 공정에서 최대한의 BOM을 제거하는 것으로, BAC 공정에서의 평균 BDOC 제거율은 79%로 급·배수관망으로 유출될 수 있는 BDOC는 21%, 평균 유출농도는 0.22 mg/L로 조사되어 소독공정이 없는 경우 BDOC는 0.2 mg/L 이하 (Easton, 1993)일 경우 생물학적으로 안정하다고 보고하고 있어 후단에 후염소 처리공정이 없을 경우 급·배수관망내는 미생물 재성장에 대해 안전하지 않음을 보여주고 있다. Carlson 등 (2001)은 오존과 biofiltration 공정

의 최적화에서 적정 오존주입 농도를 BAC 공정에서 제거가 가능한 BDOC($\text{BDOC}_{\text{rapid}}$)의 최대 형성, 관망으로 유출될 수 있는 BDOC($\text{BDOC}_{\text{slow}}$)의 최소 형성 및 $\text{BDOC}_{\text{rapid}}/\text{BDOC}_{\text{total}}$ 비가 최대에 도달하게 하는 최소주입량을 의미한다고 보고하였다. 본 연구에서는 BDOC를 BAC에서 제거 가능한 부분($\text{BDOC}_{\text{rapid}}$)과 관망으로 유출될 수 있는 부분($\text{BDOC}_{\text{slow}}$)으로 분류하지는 않았지만 전오존 처리에 의해서 BDOC의 생성 부분이 많아 후오존 공정이 BDOC의 생성에 기여하는 부분은 낮음을 알 수 있었으며, BAC에서 제거되지 않고 관망으로 유출될 가능성이 있는 $\text{BDOC}_{\text{slow}}$ 부분이 평균 21% 정도로 높은 비율을 보이고 있어 BAC에서 BDOC 제거능을 더욱 높이기 위해서는 15분 보다 긴 EBCT가 필요할 것으로 조사되었다.

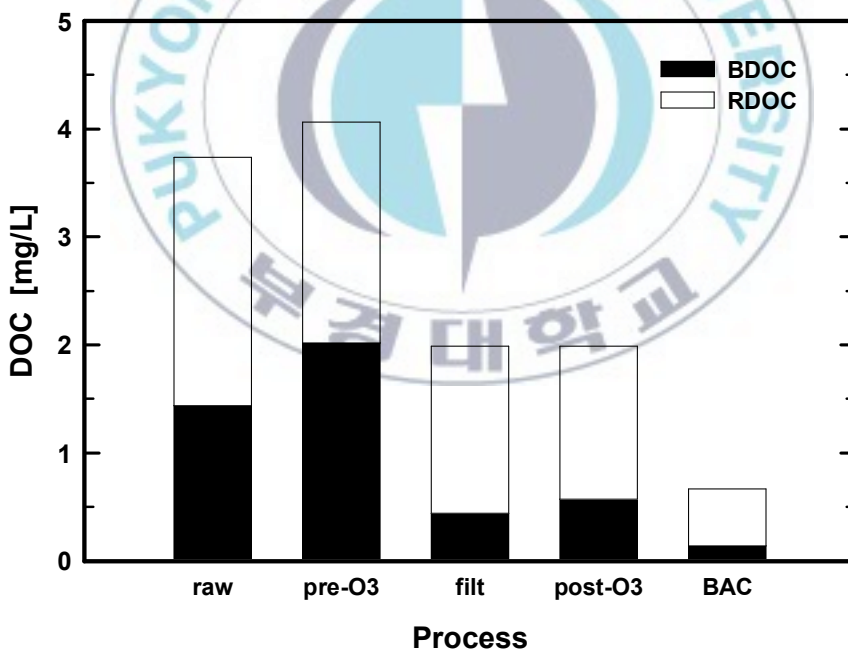


Fig. 4.3.1 Average concentration of BDOC and RDOC in the water treatment process.

정수공정별로 계절별 총 8회 분석하여 평가한 AOC의 평균농도 변화를 Fig. 4.3.2에 나타내었다. 전오존 처리에 의해 AOC-total의 증가율은 앞의 Fig. 4.3.1의 BDOC 증가율과 비교하여 동일한 오존 주입농도에 대해 AOC의 증가율이 56%로 BDOC 60%와 비교하여 비슷한 증가율을 보이는 것으로 나타났으며, 앞의 오존주입율에 따른 BOM 변화특성 평가에서 오존처리에 의해 *Spirillum NOX*와 *Pseudomonas fluorescens* P-17 두 균주의 AOC 농도 증가율이 거의 비슷하게 나타난 것과는 다르게 *Pseudomonas fluorescens* P-17(P17)에 의한 AOC 농도 증가율이 높게 나타났다. 이는 Fig. 4.2.1의 실험은 일시적인 실험으로 원수의 성상을 동일하게 하여 오존처리에 의한 AOC 농도 증가율 실험을 한 것으로 Fig. 4.3.2의 실험처럼 1년간의 다양한 원수의 성상으로 비교한 것이 아닌 점에서 이런 차이가 발생한 것으로 판단된다.

후오존 처리에 의해 AOC-total 농도가 평균 12% 정도 증가하는 것으로 나타나고 있으나 실제로는 AOC-P17의 농도는 감소, *Spirillum NOX*에 의한 AOC 농도만이 증가하는 것으로 나타나고 있어 전오존 처리에 AOC-P17의 증가폭이 크게 나타난 것과는 반대되는 경향을 보였다. 이는 *Spirillum NOX*와 *Pseudomonas fluorescens* P-17 두 균주가 생체대사물질로 활용할 수 있는 탄소원이 다소 다른 것에서 기인된 이유 (Van der Kooij and Hijnen, 1984)로 전오존 처리수와 후오존 처리수의 성상 차이에서 야기된 결과로 판단된다.

BAC 공정 후의 AOC 농도변화는 AOC-P17과 AOC-NOX의 농도가 52와 48 $\mu\text{g/L}$ acetate-C로 거의 비슷해지는 경향을 보여 후오존 처리에 의해 생성율이 높은 AOC-NOX의 경우 AOC-P17 보다 BAC 공정에서 제거가 용이한 것으로 나타났다. 후오존 처리에 의해 AOC-NOX의 증가현상이 AOC-P17 보다 뚜렷하게 나타났으며, 증가된 AOC-NOX는 후단의 활성탄 흡착 및 생물분해와 같은 활성탄 처리공정에 의해 쉽게 제거된 반면, AOC-P17의 경우는 후오존 처리에

큰 변화를 보이지 않았고, 후단의 활성탄 처리에 의해서도 변화를 나타내지 않았다고 보고하여 본 연구와 비슷한 경향을 보였으며, Hu 등 (1999)은 오존처리에 의한 급격한 AOC 농도증가는 AOC-NOX 보다는 AOC-P17의 농도증가에 기인한 것으로 보고하여 본 연구와 상반되는 결과를 보였으나, GAC 및 BAC에서의 활성탄 처리에 의해서는 AOC-NOX의 제거율이 AOC-P17 보다 높은 것으로 보고하여 활성탄 처리에 의한 제거경향은 본 연구와 비슷한 경향을 보이는 것으로 조사되었다.

BAC 처리 후 유출되는 AOC-total은 후오존 처리수의 27%, 농도로는 $100 \mu\text{g/L}$ acetate-C로 나타나 후단에 후염소 처리 공정이 없을 경우 급·배수관망내는 미생물 재성장에 대해 안전하지 않음을 보여주고 있다 (LeChevallier et al., 1992; LeChevallier et al., 1993).

또한, 응집-침전-모래여과에 대해 AOC-total의 제거율이 50% 정도로 BDOC 제거율 35% 비해 다소 높게 나타났으나 BAC에서의 AOC-total의 제거율은 73%로 BDOC의 79% 보다 다소 낮은 제거율을 보이고 있으며, Charnock 등 (2000)은 BDOC를 구성하는 물질은 넓은 범위의 분자량대로 분포하고 있어 저분자량대에 분포하는 AOC 물질 보다 다양한 공정으로 이루어진 정수공정에서의 제거율이 높다고 보고하고 있다. 본 연구에서는 응집-침전-모래여과 공정에서 저분자 물질인 AOC의 제거율이 BDOC의 제거율 보다 높게 나타나는 경우에 대해서는 Charnock 등 (2000)과 Tranvik 등 (1990)이 제안한 저분자 물질들이 응집체(aggregate)를 이루어 나타난 현상이나 또는 저분자 물질들이 고분자 물질에 흡착 또는 부착이 되어 나타난 결과로 판단되어진다.

또한, Liu 등 (2002)은 DOC 농도가 $1.5 \sim 4.8 \text{ mg/L}$ 범위의 서로 성상이 다른 원수를 처리하는 5개의 수처리 시설에 대해 AOC를 계절별로 평가한 결과, 응집-침전-모래여과 같은 기존(conventional) 처리공정에서의 제거율은 30%, GAC(1년 사용)와 같은 고도정수시설

의 경우는 50~60%의 제거율을 나타내었다고 보고하여 본 연구 결과인 50% 및 73% 보다는 낮은 결과를 나타내었으나, Kasahara 등 (2002)은 응집처리 전·후의 AOC 농도를 비교한 결과, 원수에서는 약 80~600 $\mu\text{g/L}$ acetate-C, 응집처리수에서는 90~200 $\mu\text{g/L}$ acetate-C로 조사되어 응집처리에 의해 최대 약 75%까지 저하되었으며, 응집처리에 따른 AOC 농도 저하는 특히 AOC-P17에서 현저히 나타났다고 보고하여 본 연구와 비슷한 결과를 보여주었다.

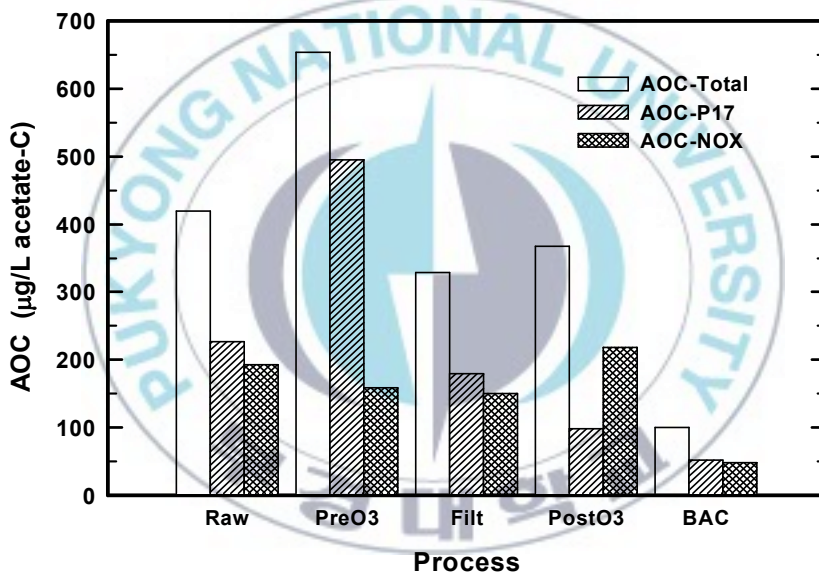


Fig. 4.3.2 Average concentration of AOC-P17, AOC-NOX and AOC-Total in the water treatment process.

4.4. 공정별 BOM 특성 평가

정수공정별로 BDOC 물질의 특성을 겉보기 분자량의 분포와 소수성/친수성 물질의 구성비율로 평가한 것을 Fig. 4.4.1에 나타내었다. 분자량별 구성비율을 나타낸 Fig. 4.4.1 [a]에서 원수의 경우 1,000 Da 미만의 물질이 35%, 1,000~10,000 Da 사이의 물질이 18%, 10,000 Da 이상의 물질이 47% 정도를 차지하는 것으로 나타났고, 원수중의 BDOC 물질은 10,000 Da 미만의 물질과 10,000 Da 이상의 물질 구성비율이 거의 50:50인 것으로 나타나 10,000 Da 이상의 고분자 유기물질도 원수중의 BDOC의 상당량을 차지하고 있는 것으로 나타났다. Hem 등 (2001)은 각종 원수들을 분자량별로 분류하여 분자량대 별로 함유된 BOM의 농도와 AOC 농도를 조사한 결과, 1,000 Da 미만의 유기물에서의 구성비율이 BOM의 60% 이상으로 1,000 Da 미만의 저분자에서 차지하는 BOM 비율이 매우 높은 것으로 조사되었는데 이는 실험에 사용된 원수의 성상 차이에 기인한 것으로 판단된다.

또한, 전오존 처리에 의해 10,000 Da 이상의 유기물질의 비율이 26%로 줄어들면서 1,000~10,000 Da 사이의 유기물질과 1,000 Da 미만의 유기물질의 비율이 각각 21% 및 53%로 증가하는 것으로 나타났다으며, 오존산화에 의한 저분자화로 10,000 Da 미만의 BDOC 물질들의 비율도 증가한 것으로 나타났다. 응집-침전-여과공정 후의 BDOC 물질의 분자량 변화를 살펴보면 10,000 Da 미만의 물질이 차지하는 비율이 90%로 원수 53%, 전오존 처리수 74%에 비해 많이 증가한 것으로 나타났다. 그리고, 후오존 처리공정에 의해 1,000 Da 미만의 BDOC가 모래여과수 보다 22% 정도 증가하는 것으로 나타났는데 이는 후오존 처리공정에 의해 BOM의 저분자화에 의해 나타난 결과로 판단되며, BAC 처리 후 1,000 Da 미만의 BOM이 후오존 처리수에 비해 82% 정도 제거된 것으로 나타나고 있어 BAC 공정에서의 1,000 Da 미만의 저분자 BOM에 대한 제거능이 매우 높은 것

을 알 수 있었다. 이러한 결과는 미생물에 의한 유기물 산화에 대해 연구한 자료 (Leisinger et al., 1981)에 의하면 고분자 물질 보다 저분자 화합물들이 미생물의 세포막을 통해 쉽게 수송되어 생체대사에 이용되기 때문인 것으로 평가할 수 있다. 또한, BAC 처리 후 유출되는 BDOC의 경우 1,000 Da 미만의 물질이 76% 정도 차지하는 것으로 나타나 1,000 Da 미만의 BOM이 급·배수관망에서의 미생물 재성장에 영향을 미칠 수 있는 것으로 조사되었다.

Fig. 4.4.1 [b]에는 정수공정별로 BOM을 소수성/친수성으로 분류하여 나타낸 것으로, 원수의 경우 친수성 물질이 65%, 소수성 물질이 35% 정도로 구성된 것으로 나타났다. 전오존 처리에 의해 친수성 부분이 54% 증가하여 친수성/소수성 비율이 76%/24%, 후오존 처리에 의해 여과 처리수에 비해 친수성 물질이 12% 정도 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 BAC 공정에 의해 친수성 물질은 82%, 그리고 소수성 물질은 33% 정도 제거된 것으로 나타나, BAC 공정에서는 친수성 저분자 물질의 제거능이 높음을 알 수 있었으며, BAC 처리 후 유출되는 BDOC의 경우 친수성 물질이 81% 정도 차지하는 것으로 나타나 친수성 성분의 BOM이 급·배수관망에서의 미생물 재성장에 영향을 미칠 수 있는 것으로 조사되었다.

Cipparone 등 (1997)은 생물학적 여과에 의한 BDOC의 감소로 염소요구량과 염소 소독부산물 생성능을 크게 감소시킬 수 있는 것으로 보고하여 효과적인 BAC의 운영으로 후염소 처리에 의한 염소 소독부산물 생성을 억제할 수 있을 것으로 사료된다.

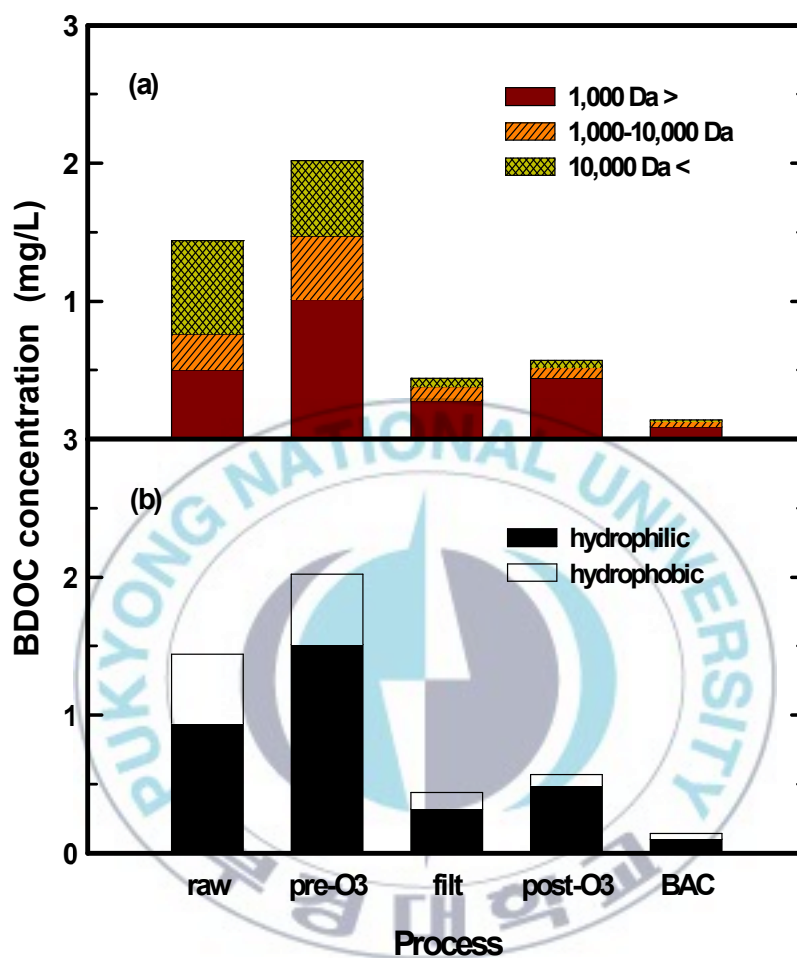


Fig. 4.4.1 The distribution of BDOC among AMWD fractions and variation of hydrophobic and hydrophilic BDOC during water treatment process.

4.5. BAC공정에서의 BOM 제거 특성

BAC공정 초기부터 실험기간 동안 후오존 처리수 대비 BAC 처리수의 DOC와 BDOC의 잔존비를 Fig. 4.5.1에 나타내었다. DOC는 bed volume(BV) 15,000 부근에서 60% 정도의 일정한 제거율을 나타내었으며, 또한, BDOC의 제거특성은 초기(BV 10,000)에는 80% 이상 활성탄의 흡착에 의한 제거양상이 나타났으며, BV 15,000 시점에서 활성탄에 부착된 미생물의 생물학적 기능이 극대화되면서부터 흡착에 의한 제거보다는 생분해에 의한 제거가 이루어지는 것을 볼 수 있었다. 특히 BV 30,000 이상에서는 대부분의 유입 BDOC가 제거되는 것으로 나타나 생물학적 기능이 유기물 제거의 주요 기작으로 작용하는 것으로 나타났다.

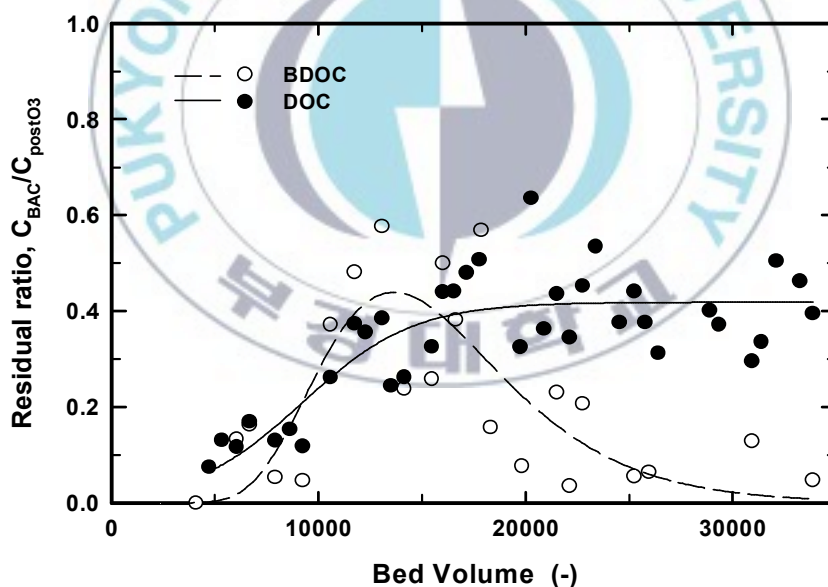


Fig. 4.5.1 The residual ratio of DOC and BDOC in the BAC by operation bed volume.

IV. 결론

본 연구에서는 낙동강 하류지역 매리 원수의 연중 BOM 함유량과 고도정수공정의 pilot-plant를 사용하여 정수시 BOM의 제거거동을 RDOC와 BDOC 변화, 겔보기 분자량 분포 및 친수성/소수성 물질로 분류하여 조사하였고, 활성탄 처리공정중 초기의 GAC 단계에서 BAC 단계로 전환되는 시점의 BOM에 대한 제거능 및 생물학적 분해능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 실험기간 동안 원수 중의 DOC 및 BDOC 농도는 각각 2.5~4.8 mg/L, 0.4~1.87 mg/L로 나타나 BDOC가 DOC의 16~39%를 차지하고 있는 것으로 나타났고, AOC 농도는 180~950 $\mu\text{g/L}$ acetate-C, BDOC 중의 AOC 함유율이 22~55%였으며, 수중의 용존성 유기물질의 농도가 높아질수록 생분해 가능한 유기물의 농도 또한 함께 상승하는 것으로 나타났다.
2. 전오존 주입농도에 따른 BDOC와 AOC의 증가특성에서는 0.4~1.2 mg/L의 오존 주입농도에서 BDOC는 8~65%, AOC는 19~104%의 생성율을 보여 BDOC 보다 AOC 농도의 생성 폭이 훨씬 큰 것으로 나타났다.
3. 오존 처리에 의해 RDOC는 감소, BDOC는 증가하는 것으로 나타났으며, 응집-침전-여과 후 RDOC는 37%, 그리고 BDOC는 35% 감소, BAC 공정 후 RDOC는 58%, 그리고 BDOC는 79% 정도 제거되는 것으로 나타나 BDOC의 21%가 BAC에서 제거되지 않고 관망으로 유출될 가능성이 있는 것으로 나타났다.

4. 전, 후오존 처리에 의해 AOC의 증가율은 각각 56% 및 12%, 전 오존 처리에서 AOC-NOX는 감소하고, AOC-P17은 높은 증가율을 보인 반면, 후오존 처리에서는 AOC-NOX는 증가하나 AOC-P17은 감소하는 것으로 나타났으며, BAC 처리 후에는 AOC-P17과 AOC-NOX의 농도가 거의 비슷하게 나타났고, AOC-NOX가 AOC-P17 보다 BAC 공정에서 제거가 용이한 것으로 나타났다. 또한, BAC에서 제거되지 않고 관망으로 유출될 가능성이 있는 AOC 부분이 평균 27% 정도로 나타났다.
5. BDOC 물질을 겔보기 분자량 분포로 평가한 결과, 원수중에는 10,000 Da 미만의 물질과 10,000 Da 이상의 물질이 거의 50:50 비율인 것으로 나타났으며, 전오존 처리에 의해 10,000 Da 미만의 유기물질 비율이 증가하고, 응집-침전-여과공정에서는 1,000 Da 이상의 유기물질에 대한 제거가 용이한 것으로 나타났으며, BAC 처리 후 1,000 Da 미만의 BDOC 물질이 82% 정도 제거된 것으로 나타나 1,000 Da 미만의 저분자 BOM에 대한 제거능이 매우 높은 것을 알 수 있었다. 또한, BAC 처리수의 BDOC의 경우 1,000 Da 미만의 물질이 76% 정도 차지하는 것으로 나타나 1,000 Da 미만의 BOM이 배·급수관망에서의 미생물 재성장애 영향을 미칠 수 있는 것으로 조사되었다.
6. BDOC 물질을 소수성/친수성 물질로 분류한 결과, 원수에는 친수성 물질이 65%, 소수성 물질이 35%, 전, 후오존 처리 후 친수성 부분이 각각 54%, 12% 정도 증가하는 것으로 나타났고, BAC 처리 후에는 친수성/소수성 물질이 각각 82% 및 33% 정도 제거된 것으로 나타나 BAC 공정에서는 친수성 BOM의 제거능이 큼을 알 수 있었으며, BAC 처리수의 BDOC의 경우 친수성 물질이 81% 정도 차지하는 것으로 나타나 친수성 성분의 BOM이 급·

배수관망에서의 미생물 재성장에 영향을 미칠 수 있는 것으로 조사되었다.

7. BAC 공정에서 DOC는 BV 15,000 부근에서 60% 정도의 일정한 제거율을 나타내었으며, BDOC는 초기(BV 10,000)에는 80% 이상이 흡착에 의한 제거양상을 보였으나, BV 15,000 시점부터는 BAC 부착 미생물에 의한 생분해가 이루어졌으며, 특히 BV 30,000 이상에서는 대부분의 유입 BDOC가 부착 미생물에 의해 생물분해되는 것으로 조사되었다.



참고문헌

- Ahmad, R. and Amirtharajah, A., Detachment of biological and non-biological particles from biological filters during backwashing, In Proceedings of AWWA Annual Conference, Denver, Colorado, AWWA, (1995).
- Ahmad, R., Amirtharajah, A., Al-Shawwa and Huck, P. M., Optimum backwashing strategies for biological filters. In Proceedings of AWWA WQTC, Denver, Colorado, AWWA, (1994).
- Allgeier, S. A., Simmers, R. S. and Jacangelo, J. G., Determination of the BDOC of natural and treated waters using a scaled batch reactor, Proceedings of 1996 AWWA WQTC, Boston. (1996).
- Amon, R. M. W. and Benner, R., "Bacterial utilization of different size classes of dissolved organic matter", Limnol. Oceanography, 41, 41(1996).
- Amy, G. L. Using NOM characterization for the evaluation of treatment. Proceedings of Workshop on NOM in Drinking Water, Chamonix, France (1993).
- Amy, G. L., Kuo, C. J. and Sierka, R. A., Ozonation of humic substances: effects on molecular weight distribution of organic carbon and trihalomethane formation potential, Ozone Sci. Eng., 10(1), 39-54, (1988).
- Andrews, G. F. and Tien, C., The interaction of bacterial growth, adsorption and filtration in carbon columns treating liquid waste, J. AIChE, 71, 164~175, (1974).
- Andrews, S. A. and Huck, P. M., Using fractionated natural organic matter to quantitate organic byproducts of ozonation, Ozone Sci. Eng., 16(1), 1-12, (1994).
- AWWA Research Foundation, Ozone in water treatment : Application and engineering, Lewis Publishers, Michigan,(1991).

- Bablon, G. P., Ventresque, C. and Ben Aim, R., Developing a sand-GAC filter to achieve high-rate biological filtration. Jour. AWWA, 80(12), 47, (1988).
- Berchielli, S., Burrini, D., Dei, R., Donato, R., Galassi, L. and Peruzzi, P., Presence of biofilm in a waterworks distribution system and drinking water quality, In IWA International Specialised Conference on Biofilm Monitoring, Porto, Portugal, (2002).
- Booth, S. D. J., Huck, P. M., Butler, B. J. and Slawson, R. M., A mechanistic approach for modeling the removal of ozonation byproducts in biologically active filters, In Proceedings of AWWA WQTC, Denver, (1995).
- Bourbigot, M. M., Dodin, A. and Lheritier, R., La flore bactérienne dans un reseau de distribution, Wat. Res., 18, 585-591, (1984).
- Bouwer, E. J. and Crowe, P. B., Biological processes in drinking water treatment, Jour. AWWA, 80(9), 82, (1988).
- Carlson, K. H. and Amy, G. L., "BOM removal during biofiltration", Jour. AWWA, 90(12), 42~52(1998).
- Carlson, K. H. and Amy, G. L., "Ozone and biofiltration optimization for multiple objectives", Jour. AWWA, 93(1), 88~98(2001).
- Carlson, K. H. and Amy, G. L., The formation of filter removable biodegradable organic matter during ozonation, Ozone Sci. Eng., 19(2), 179-199, (1997).
- Carlson, K. H. and Amy, G. L., The relative importance of HLR and EBCT in biofiltration, Proceedings of AWWA WQTC, New Orleans, (1995).
- Carlson, K. H., Amy, G. L., Garside, J. and Blais, G., Ozone induced biodegradation and removal of NOM and ozonation by-products in biological filters, In Alternative Biological Filtration, Edited by Collins M. R. and Graham N. J. D., John Wiley & Sons, New York, (1996).

- Chaiket, T., Singer, P. C., Miles, A., Moran, M. and Pallotta, C., "Effectiveness of coagulation, ozonation and biofiltration in controlling DBPs", Jour. AWWA, 94(12), 81~95(2002).
- Charnock, C. and Kjønne, O., "Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in norwegian raw and drinking waters", Water Research, 34(10), 2629~2642(2000).
- Chippis, M. J., Bauer, M. J. and Bayley, R. G., Achieving enhanced filter backwashing with combined air scour and sub-fluidizing water at pilot and operational scale. Filtration and Separation, 1, 55, (1995).
- Cipparone, L. A., Diehl, A. C. and Speitel, G. E., "Ozonation and BDOC removal: effect on water quality", Jour. AWWA, 89(2), 84~97(1997).
- Coffey, B. M., Krasner, S. W., Scilimenti, M. J., Hacker, P. A. and Gramith, J. T., A comparison of biologically active filters for the removal of ozone by-products, turbidity and particles, Proceedings of AWWA WQTC, Denver, Colorado, (1995).
- Croue, J. P., Martin-Mousset, B., Lefebvre, E. and Legube, B., "Evolution of the humic/non humic natural organic matter distribution and its biodegradable fraction during drinking water treatments", Rev. Sci. Eau., 10(1), (1997).
- DeWaters, J. E. and DiGiano, F. A., The influence of ozonated natural organic matter on the biodegradation of a micropollutant in a GAC bed, Jour. AWWA, 82(8), 69, (1990).
- DiGiano, F. A. and Harrington, G. W., Adsorption equilibria of natural organic matter after ozonation, Jour. AWWA, 81(6), 93-101, (1989).
- DiGiano, F. A., Singer, P. C., Parameswar, C. and Lecourt, T. D., "Biodegradation Kinetics of ozonated NOM and aldehydes", Jour. AWWA, 93(8), 92~104(2001).
- Dumoutier, N., Baudin, I., Anselme, C. and Manem, J., "Elimination de la matière organique", Rev. Sci. Eau., 5, 177~188(1992).
- Easton, J., Measurement and significance of assimilable organic carbon,

- Report no. FR 0373, Foundation for Water Research, GB.,(1993).
- Elhadi, S. L. N., Huck, P. M. and Slawson, R. M., Removal of earthy/musty odour compounds by biological filtration: temperature and media effects, In Proceedings of AWWA WQTC, Philadelphia, Pennsylvania, (2003).
- Frias, J., Ribas, F. and Lucena, F., A method for the measurement of biodegradable organic carbon in water., Wat. Res., 26, 255, (1992).
- FWR, Progress report on the measurement and significance of assimilable organic carbon, Report no. FR 0249, Foundation for Water Research, Bucks, UK,(1991).
- Galapate, R. P., Baes, A. U. and Okada, M., "Transformation of dissolved organic matter during ozonation: effects on trihalomethane formation potential", Water Research, 35(9), 2201 ~ 2206(2001).
- Geldreich, E. E., Microbial Quality of Water Supply in Distribution Systems, CRC Press, Boca Raton, Fla.(1996).
- Glaze, W. H. and Wallace, J. L., "Control of trihalomethane precursors in drinking water: granular activated carbon with and without preozonation", Jour. AWWA, 76, 68 ~ 75(1984).
- Glaze, W. H. and Weinberg, H. S., Identification and Occurrence of Ozonation By-products in Drinking Water, AWWARF and AWWA, Denver, Colorado, (1993).
- Hem, L. J. and Efraimson, H., "Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter", Water Research, 35(4), 1106 ~ 1110(2001).
- Hoigné, J., Rate constant of reaction of ozone decomposition and reaction with organic in water I. Wat. Res., 21, 103-187, (1987).
- Hozalski, R. M., Goel, S. and Bouwer, E. J., "TOC removal in biological filters", Jour. AWWA, 87(12), 40 ~ 54(1995).
- Hu, J. Y., Wang, Z. S., Ng, W. J. and Ong, S. L., "The effect of water

- treatment process on the biological stability of potable water", *Water Research*, 33(11), 2587~2592(1999).
- Huck, P. M., "Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking water", *Jour. AWWA*, 82(7), 78~86(1990).
- Huck, P. M., Coffey, B. M., Amirtharajah, A. and Bouwer, E. J., *Optimizing Filtration in Biological Filters*, AWWARF and AWWA, Denver, (2000).
- Huck, P. M., Fedorak, P. M. and Anderson, W. B., "Formation and removal of assimilable organic carbon during biological treatment", *Jour. AWWA*, 83(12), 69~80(1991).
- Huck, P. M., Zhang, S. and Price, M. L., BOM removal during biological treatment: a first-order model, *Jour. AWWA*, 86(6), 61, (1994).
- Joret, J. C., Levi, Y. and Gibert, M., "The measurement of bioeliminable dissolved organic carbon(BDOC): a tool in water treatment", *Water Supply*, 7, 4-1~4-5(1989).
- Kaplan, L. A. and Bott, T. L., "Microbiological heterotrophic utilization of dissolved organic matter in a piedmont stream", *Freshwater Biol.*, 13, 363(1983).
- Kaplan, L. A., Bott, T. L. and Reasoner, D. J., *Measurement of Biodegradable Organic Matter With Biofilm Reactors*, AWWARF, Denver (1996).
- Kasahara, S. and Ishikawa, M., "Evaluation of assimilable organic carbon in Yodo River and the effect of coagulation on its control", *Water Science and Technology: Water Supply*, 2(5~6), 465~472(2002).
- Kemmy, F. A., Fry, J. C. and Breach, R. A., Development and operational implementation of a modified and simplified method for determination of assimilable organic carbon in drinking water. *Water Sci. Technol.*, 21, 155, (1989).

- Kim, W. H., Nishijima, W., Shoto, E. and Okada, M., Competitive removal of biodegradable dissolved organic carbon in ozonation-biological activated carbon, *Water Sci. Technol.*, 35, 147-153, (1997).
- Koffskey, W. E. and Lykins, B. W., "Disinfection/disinfectant by-product optimization with ozone, biological filtration and chloramines", *Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 48(3), 92~105(1999).
- Krasner, S. W., Scilimenti, M. J. and Coffey, B. M., Testing biologically active filters for removing aldehydes formed during ozonation, *Jour. AWWA*, 85(5), 62, (1993).
- Langlais, B., Reckhow, D. A. and Brink, D. R., *Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering*, Lewis Publisher, Chelsea, Mich. (1991).
- LeChevallier, M. W., Babcock, T. M. and Lee, R. G., "Examination and characterization of distribution system biofilms", *Appl. Environ. Microbiol.* 53(12), 2714(1987).
- LeChevallier, M. W., Becker, W. C., Schorr, P. and Lee, R. G., "Evaluating the performance of biological active rapid filters", *Jour. AWWA*, 84(4), 137(1992).
- LeChevallier, M. W., Schulz, W. and Lee, R. G., "Bacterial nutrients in drinking water", *Appl. Environ. Microbiol.* 57(3), 857~862(1991).
- LeChevallier, M. W., Shaw, N. E., Kaplan, L. A. and Bott, T. L., "Development of a rapid AOC method for water", *Appl. Environ. Microbiol.* 59(5), 1526(1993).
- LeChevallier, M. W., Welch, N. J. and Smith, D. B., Full-scale studies of factors related to coliform regrowth in drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 62(7), 2201~2211, (1996).
- LeChevallier, M. W., Cawthon, C. D. and Lee, R. G., "Inactivation of biofilm bacteria", *Appl. Envir. Microbiol.* 54, 2492(1988).
- Leenheer, J. A., "Comprehensive approach to preparative isolation and

- fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters", *Environ. Sci. Technol.*, 15(5), 578~587(1981).
- Lehtola, M. J., Miettinen, I. T., Vartiainen, T., Myllykangas, T. and Martikainen, P. J., "Microbially available organic carbon, phosphorus and microbial growth in ozonated drinking water", *Water Research*, 35(7), 1635~1640(2001).
- Leisinger, T., Cook, A. M., Hütter, R. and Nüesch, J., *Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds*, Academic Press, London,(1981).
- Levy, R. W., Hart, F. L., and Cheetham, R. D., "Occurrences and public health significance of invertebrates in drinking water systems". *Jour. AWWA*, 78(9), 105(1986).
- Lienhard, H. and Sontheimer, H., Influence of process conditions on the effect of ozone treatment of organic substances in the water, *Ozone Sci. Eng.*, 1, 16, (1979).
- Liu, W., Wu, H., Wang, Z., Ong, S. L., Hu, J. Y. and Ng. W. J., "Investigation of assimilable organic carbon and bacterial regrowth in drinking water distribution system", *Water Research*, 36(4), 891~898(2002).
- Liu, X., Huck, P. M. and Slawson, R. M., "Factors affecting drinking water biofiltration", *Jour. AWWA*, 93(12), 90~101(2001).
- Lu, P. and Huck., P. M., Evaluation of methods for measuring biomass and biofilm thickness in biological drinking water treatment, In *Proceedings of AWWA WQTC*, Denver, Colorado, AWWA, (1993).
- Maclean, R. G., Prévost, M., Coallier, J., Duchesne, D. and Mailly, J., "Thiosulfate interference in the biodegradable dissolved organic carbon assay", *Water Research*, 30(8), 1858~1864(1996).
- Malley, J. P., Eighmy, T. T., Collins, M. R., Royce, J. A. and Morgan, D. F., "The performance and microbiology of ozone-enhanced biological filtration", *Jour. AWWA*, 85(12), 47~57(1993).

- Maloney, S. W., Bancroft, K., Pipes, W. O. and Suffet, I. H., Bacterial TOC removal on sand and GAC, Jour. Environ. Eng., 110(3), 519, (1984).
- Maloney, S. W., Suffet, I. H., Bancroft, K. and Neukrug, H. M., "Ozone-GAC following conventional US drinking water treatment, Jour. AWWA, 77, 66~73(1985).
- Masschelein, W. J., Ozonization Manual for Water and Wastewater Treatment. John Wiley & Sons, 57-62, (1982).
- Mathieu, L., "Matiere organique biodegradable et stabilite biologique des eaux au cours de leur distribution", Doctoral dissertation, University of Nancy, France(1992).
- McGuire, M. J., Davis, M. K., Liang, S., Tate, C. H., Aieta, E. M., Wallace, I. E., Wilkes, D. R., Crittenden, J. and Vaith, K., Optimization and Economic Evaluation of Granular Activated Carbon for Organic Removal, Denver, Colorado, AWWARF and AWWA, (1989).
- Merlet, N., Merlet, Y., Prevost, Y., Desjardins, R. and Bablon, G., Removal of organic matter in BAC filters: the link between BDOC and chlorine demand. in Proceedings of the AWWA WQTC, Denver, Colo., AWWA, (1991).
- Miltner, R. J. and Summers, R. S. and Wang, J. Z., Biofiltration performance: part 2, effect of backwashing. Jour. AWWA, 87(12), 64. (1995).
- Mogren, E. M., Scaropino, P. and Summers, R. S., "Measurement of biodegradable dissolved organic carbon in drinking water", Proceeding of AWWA Annual Conference, Cincinnati.(1990).
- Najm, I. N. and Krasner, S. W., Effects of bromide and NOM on by-product formation, Jour. AWWA, 87(1), 106. (1995).
- Okabe, S., Kokazi, T. and Watanabe, Y., "Biofilm formation potentials in drinking waters treated by different advanced treatment processes",

- Water Science and Technology: Water Supply, 2(4), 97~104(2002).
- Owen, D. M. Amy, G. L., Chowdhury, Z. K., Paode, R., McCoy, G. and Viscosil, K., NOM characterization and treatability, Jour. AWWA, 87(1), 46-63, (1995).
- Prévost, J., Coallier, J., Mailly, R. D. and Duchesne, D., Comparison of biodegradable organic carbon(BOC) techniques for process control, Water Supply: Research & Technology-Aqua, 41(3), 141-150, (1992).
- Prévost, M., Niquette, P., Maclean, R. G., Thibault, D., Lafrance, P. and Desjardins, R., Removal of various biodegradable organic compounds by first and second stage filtration, In Proceedings of 12th Ozone World Congress, Zurich, Switzerland, International Ozone Association, (1995).
- Prévost, M., Niquette, P., Maclean, R. G., Thibault, D., Lafrance, P. and Desjardins, R., Removal of various biodegradable organic compounds by first and second stage filtration, In Proceedings of 12th Ozone World Congress, Zurich, Switzerland, International Ozone Association, (1995).
- Price, M. L., Ozone and Biological Treatment for DBP Control and Biological Stability, AWWARF and AWWA, Denver, (1994).
- Ribas, F., Frias, J. and Lucena, F., A new dynamic method for the rapid determination of the biodegradable dissolved organic carbon in drinking water, Jour. Appl. Bacteriol., 71, 371-378, (1991).
- Rittmann, B. E. and Huck, P. M., Biological treatment of public water supplies, Critical Reviews in Environmental Control, 19(2), 119-184, (1989).
- Rittmann, B. E., Stilwell, D., Garside, J. C., Amy, G. L., Spangenberg, C., Kalinsky, A. and Akiyoshi, E., "Treatment of a colored groundwater by ozone-biofiltration: pilot studies and modeling interpretation", Water Research, 36, 3387~3397(2002).
- Servais, P., Anzil, A. and Ventresque, C., "A simple method for the

- determination of biodegradable dissolved organic carbon in waters", *Appl. Envir. Microbiol.* 55, 2732~2734(1989).
- Servais, P., Billen, G., and Hascoët, M. C., "Determination of the biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters", *Water Research*, 21, 445~450(1987).
- Servais, P., Billen, G., Bouillot, P. and Benezet, M., A pilot study of biological GAC filtration in drinking water treatment. *Water Supply: Research & Technology-Aqua*, 41(3), 163, (1992).
- Siddiqui, M. S., Amy, G. L. and Murphy, B. D., "Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water sources", *Water Research*, 31(11), 3098~3106(1997).
- Sonthaimer, H. and Hubele, C., The use of ozone and granular activated carbon in drinking water treatment, In *Treatment of Drinking Water for Organic Contaminants*, Edited by Huck, P. M. and Toft, P., Pergamon, New York, (1987).
- Speitel, G. E., Turakhia, M. H. and Lu, C. J., "Initiation of micropollutant biodegradation in virgin GAC columns", *Jour. AWWA*, 81, 168~176(1989).
- Stewart, M. H., Wolfe, R. L. and Means, E. G., Assessment of bacteriological activity in carbon treatment of drinking water, *Appl. Environ. Microbiol.*, 56,3822-3829, (1990).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., "Preparative isolation of aquatic humic substances", *Environ. Sci. Technol.*, 15(4), 463~466(1981).
- Tranvik, L. J., "Bacterioplankton growth on fractions of dissolved organic carbon of different molecular weights from humic and clearwaters", *Appl. Environ. Microbiol.*, 56, 1672~1677(1990).
- Urfer, D., Huck, P. M., Booth, S. D. J. and Coffey, B. M., Biological filtration for BOM and particle removal: a critical review. *Jour. AWWA*, 89(12), 83, (1997).
- Van der Kooij, D. and Hijnen, W. A. M., "Substrate utilization by an

- oxalate-consuming *Spirillum* species in relation to its growth in ozonated water", *Appl. Environ. Microbiol.*, 47(3), 551~559(1984).
- Van der Kooij, D., Hijnen, W. A. M. and Kruithof, J. C., "The effects of ozonation, biological filtration and distribution on the concentration of easily assimilable organic carbon(AOC) in drinking water", *Ozone Sci. Eng.* 11, 297(1989).
- Van der Kooij, D., Visser, A. and Hijnen, W. A. M., "Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water", *Jour. AWWA*, 74(10), 540~545(1982).
- Videla, H. A., *Manual of Biocorrosion*, Lewis publishers, New York, U.S.A.(1996).
- Volk, C. J. and LeChevallier, M. W., "Assessing biodegradable organic matter", *Jour. AWWA*, 92(5), 65~76(2000).
- Volk, C. J., Volk, C. B., and Kaplan, L. A., "Chemical composition of biodegradable dissolved organic matter in stream water", *Limnol. Oceanography*, 42(39), (1997).
- Volk, C., Bell, K., Ibrahim, E., Verges, D., Amy, G. and LeChevallier, M., "Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and biodegradable fraction in drinking water", *Water Research*, 34(12), 3247~3257(2000).
- Volk, C., Roche, P., Joret, J. C. and Paillard, H., "Comparison of the effect of ozone, ozone-hydrogen peroxide system and catalytic ozone on the biodegradable organic matter of a fulvic acid solution", *Water Research*, 31(3), 650~656(1997).
- Wang, J. Z. and Summers, R. S., Biodegradation behavior of ozonated natural organic matter in sand filters, *Rev. Sci. Eau.*, 1, 3. (1996).
- Wang, J. Z., Summers, R. S. and Miltner, R. J., Biofiltration performance: part 1, relationship to biomass, *Jour. AWWA.*, 87(12), 55, (1995).
- Werner, P. and Hambsch, B., Investigations on the growth of bacteria in drinking water, *Water Supply*, 4(3), 227-232, (1986).

Zhang, S. and Huck, P. M., Biological water treatment: a kinetic modeling approach. Wat. Res., 30(5), 1195, (1996).



Characteristics of Biodegradable Organic Matter Removal by Advanced Water Treatment Processes

Park, Chang Hum

*Department of Civil Engineering, The Graduate School,
Pukyung National University*

Abstract

This research, on the basis of the concentration of annual BOM content of Maeri raw water of Nakdong River and by using pilot plant which is a advanced water treatment process, shows how the BOM upon water treatment is removed as to be classified into RDOC, BDOC, AOC and hydrophilic/hydrophobic organic matter.

DOC concentration of the Maeri raw water was 2.5~4.5 mg/L, BDOC and AOC were 0.4~1.87 mg/L and 180~950 μ g/L acetate-C during experimental period, respectively.

In the experiment for evaluation of BDOC and AOC increase according to the degree of consistency of pre-ozone introduced, it was noted that the AOC had a greater generation than BDOC, of which generation rate marked 8~65% and 19~104% each, with 0.4~1.2 mg/L of pre-ozone concentration.

On each water treatment process, it was found that AOC increase rate was 56%, 12% by pre and post ozonation. After

coagulation-sedimentation-sand filtration, average rate of removal was RODC 37%, BDOC 35%, and after BAC process RODC reduced 58% and BDOC reduce 79%. It was revealed that possibility of BDOC portion which flew out through distribution system was 21%.

In case of pre-ozonation AOC-NOX reduced but AOC and post-ozonation. After BAC treatment process, AOC-P17 and AOC-NOX concentration was similar. However in case of AOC-NOX which was made more by post-ozonation, it was easy to remove BAC process. Also, It was possible that 27% of AOC flew out through distribution system.

The results said that on each apparent molecular weight distribution, the ratio of under 10,000 Dalton and over 10,000 Dalton organic matter in the water was 50:50. It also said that using pre-ozonation, 1,000~10,000 Da and under 1,000 Da organic matter ratio was increased, after coagulation-sedimentation-sand filtration process under 10,000 Da matter ratio increased 90% and after BAC process, under 1,000 Da BDOC matter removed 82% than post-ozonation. It meant that BAC process showed high ability of removal of BOM under 1,000 Da. Also, in case of BDOC which flew out BAC process, under 1,000 Da matter held 76%. This result revealed 1,000 Da BOM could affect regeneration of microorganism in water supply and drain distribution system.

The result of assess trait of BDOC matter on each water treatment process hydrophilic matter held 65% and hydrophobic matter held 35% in raw water, after pre-ozonation hydrophilic portion was increased 54%, so hydrophilic/hydrophobic ratio was

76%, 24% each. And hydrophilic matter increased 12% by post-ozonation than filtration. After BAC process, 82% of hydrophilic matter and 33% of hydrophobic matter removed and it revealed BAC process has high ability of removal of hydrophilic BOM. In case of BDOC which flew out after BAC process, hydrophilic matter held 81% and it meant hydrophilic BOM could affect regeneration of microorganism in water supply and drain distribution system.

Key Words: BOM, Apparent Molecular Weight Distribution, Hydrophobic/hydrophilic Organic Matter, Advanced Water Treatment Process, Pilot-plant

