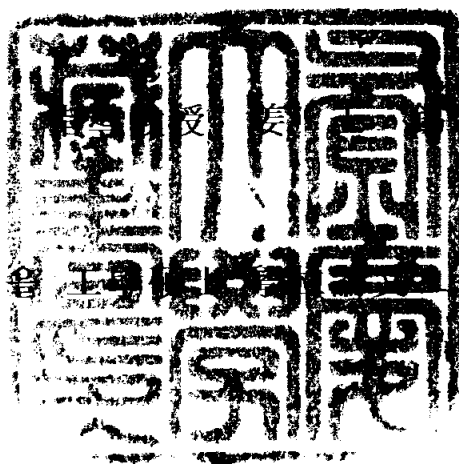


工學碩士 學位論文

UF공정으로 TCE와 PCE의 처리 향상을
위한 PAC 흡착의 적용



이 論文을 釜慶大學 環境工學科 提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

姜 旼 秀

姜旼秀의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月 22 日

主 審 工學博士 李 錫 謨

委 員 理學博士 朴 淸 吉

委 員 工學博士 姜 壬 錫



목차

List of Figures	iii
List of Tables	v
Abstract	vi
제 1장 서론	1
제 2장 문헌 연구	3
2.1 Trichloroethylene(TCE)과 Tetrachloroethylene(PCE)의 특성	3
2.1.1 TCE와 PCE의 특성	3
2.1.2 TCE, PCE의 물리·화학적 특성	4
2.2 TCE와 PCE에 의한 지하수 오염 현황 및 처리방법	5
2.2.1 TCE와 PCE에 의한 지하수 오염 현황	5
2.2.2 TCE와 PCE의 일반적인 처리방법	6
2.3 분말 활성탄(PAC)의 흡착 특성	8
2.3.1 분말활성탄의 특성	8
2.3.2 분말활성탄의 수처리 적용	9
2.3.3 분말활성탄 운전시 유의 사항	11
2.4 분말활성탄의 흡착 특성 평가	14
2.4.1 흡착 평형	14
2.4.1.1 단일 물질에 대한 등온흡착	14
2.4.1.2 흡착 평형에 영향을 미치는 요인들	16
2.4.2 흡착 동역학	16
2.4.2.1 Film Diffusion	17
2.4.2.2 Intraparticle Diffusion	17
2.4.3 흡착속도 모델	18
2.4.3.1 HSMD (Homogeneous surface diffusion model)	18
2.4.3.2 IAST (Ideal adsorbed solution theory)	22
2.5 막분리 공정의 개요	24
2.5.1 막의 종류	26
2.5.2 막분리 공정의 원리와 운전	28
2.5.3 막공정에서의 flux 이론	32
2.5.4 막 공정의 운전시 문제점	37

제 3 장 재료 및 방법	39
3.1 PAC 흡착 실험	39
3.1.1 bottle을 이용한 등온 흡착 실험	39
3.1.2 batch 실험 장치	39
3.2 막분리 장치	41
3.3 수질 분석	42
 4. 결과 및 고찰	 45
4.1 원수의 특성	45
4.2 분말 활성탄의 흡착 특성	46
4.2.1 분말활성탄 등온흡착실험	46
4.2.2 PCE에 대한 등온동역학 실험	50
4.2.3 TCE에 대한 등온동역학 실험	60
4.3 Model의 적용	62
4.4 분말 활성탄+UF 공정의 적용	64
4.4.1 PCE에 대한 공정별 효율 비교	64
4.4.2 TCE에 대한 공정별 효율 비교	67
4.5 연속식 운전에서 따른 flux 변화 및 막간 압력차 변화	69
 제 5 장 결론	 73
 참고 문헌	 77

List of Figures

Fig. 2.1 Chemical structure of TCE and PCE	5
Fig. 2.2 Schematic representation of adsorption on a carbon particle with the assumed adsorption profiles of the HSDM	20
Fig. 2.3 Size ranges of membrane processes and contaminants	25
Fig. 2.4 Removal characteristics and operating pressure of pressure-driven membranes	30
Fig. 2.5 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration	31
Fig. 2.6 Schematic representation of boundary layer resistance model	34
Fig. 2.7 Schematic representation of gel polarization model	34
Fig. 2.8 Various stages of flux decline	35
Fig. 3.1 Schematic diagram of Jar and paddle used for the test of adsorption kinetics	40
Fig. 3.2 Schematics of batch type UF membrane filtration assembly	42
Fig. 4.1 Adsorption isotherm of PCE in purewater and groundwater using composite PAC	48
Fig. 4.2 Adsorption isotherm of TCE in purewater and groundwater using composite PAC	49
Fig. 4.3 Batch kinetic test data for the adsorption of PCE from groundwater under different mixing intensity	51
Fig. 4.4 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from pure water using composite PAC	52
Fig. 4.5 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from groundwater using composite PAC	54
Fig. 4.6 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from groundwater using composite PAC	54
Fig. 4.7 Batch kinetic test for adsorption of PCE from groundwater using different PAC size fractions	56
Fig. 4.8 Effect of initial PCE concentration in pure water on PAC adsorption kinetics, (a) constant contact time: 10min, (b) constant PAC dose: 10mg/L ..	58
Fig. 4.9 Effect of initial PCE concentration in groundwater on PAC adsorption kinetics, (a) constant contact time: 10min, (b) constant PAC dose: 10mg/L	59

Fig. 4.10 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from purewater using composite PAC	61
Fig. 4.11 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from groundwater using composite PAC	61
Fig. 4.12 Batch kinetic test data of PCE adsorption from groundwater	63
Fig. 4.13 Batch kinetic test data of TCE adsorption from groundwater	63
Fig. 4.14 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min)	65
Fig. 4.15 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 7.5min)	65
Fig. 4.16 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment	66
Fig. 4.17 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 20mg/L, contact time: 15min)	68
Fig. 4.18 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min)	68
Fig. 4.19 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment	70
Fig. 4.20 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min)	70
Fig. 4.21 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min)	71
Fig. 4.22 Changes of trans-membrane pressure during UF with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min)	71
Fig. 4.23 Changes in flux by the PCE removal on PAC-UF process: Effect of UF membrane materials (Hydrophobic UF vs. Hydrophilic UF)	72

List of Tables

Table 2.1 TCE and PCE Water standards of various countries (unit: $\mu\text{g/L}$)	4
Table 2.2 Characteristics of TCE and PCE	5
Table 2.3 Result of groundwater analysis (unit: mg/L)	3
Table 2.4 Manufacturers' specifications of some commercially available PACs	9
Table 2.5 Advantages and disadvantages of different points of addition of PAC ..	13
Table 2.6 Technically relevant main membrane operation	25
Table 2.7 Characteristics of Membrane operation	28
Table 3.1 Characteristics of PAC	39
Table 3.2 Different size fractions of PAC used in experiment	41
Table 3.3 Analytical method and instrument	44
Table 3.4 Analytical condition of GC/ECD	44
Table 4.1 Characteristics of groundwater used in experiment	45
Table 4.2 Comparison of equilibrium and kinetic parameters for the adsorption of PCE on PAC	47
Table 4.3 Comparison of equilibrium and Kinetic parameters for the adsorption of TCE on PAC	49

Application of PAC adsorption for improving TCE and PCE removal by UF membrane process

Min-Su Kang

*Department of Environmental Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

With the contamination of water supply sources, many new water quality parameters came under consideration during purification. This more stringent regulation lead to the conventional processes being replaced by advanced ones. Recent concern over the presence of TCE and PCE substances of public health significance in drinking water has led to the development of innovative water treatment technologies for their removal. Adsorption onto powdered activated carbon(PAC) is one process that is widely used to remove organic compounds from drinking water.

An activated carbon adsorption was to remove TCE and PCE under the variable influent concentration in PAC-UF system for drinking water production. The activated carbon adsorption process is affected by the characteristics of adsorbent, adsorbate, and operating conditions.

Several design and operational parameters affect the performance of PAC for potable water treatment. Important criteria for selecting the point with addition of PAC include: (1) the provision of good mixing or good contact between the PAC and all the water under treatment, (2) sufficient contact time for adsorption of the contaminant, (3) a minimum of interference by other treatment chemicals with the adsorption precess, and (4) no degradation of the finished water quality. The application of UF membrane process might be a solution to fullfill those criteria for the PAC adsorption to remove PCE and TCE in groundwater.

The conclusions of the PAC adsorption and PAC-UF studies are as follows:

To evaluate the performance of PAC for the adsorption of TCE and PCE, the equilibrium capacity of the carbon must be determined. One of the main factors affecting the equilibrium capacity of PAC for TCE and PCE in groundwater is the presence of background organic matter. The Freundlich constant K and $1/n$ value are $0.2467(\mu\text{g}/\text{mg})(\mu\text{g}/\text{L})^{-1/n}$ and 1.09 for TCE in groundwater using composite PAC. Also, the Freundlich constant K and $1/n$ value are $0.5879(\mu\text{g}/\text{mg})(\mu\text{g}/\text{L})^{-1/n}$ and 1.2049 for PCE in groundwater using composite PAC.

To determine mixing intensity effect, kinetic tests were conducted for the adsorption of PCE in groundwater three different types of mixing intensity on composite PAC. The optimum mixing intensity was determined 100rpm($G=150\text{sec}^{-1}$).

Experiments were conducted to investigate of effect of PAC size on TCE and PCE adsorption from groundwater. The smaller PAC particle size showed considerably faster kinetics for TCE and PCE adsorption from groundwater. Also, the carbon surface is nonpolar or hydrophobic; therefore, PCE faster and larger than TCE on carbon adsorption.

TCE and PCE Removal efficiency of PAC-UF system is larger (90%) than only PAC system(70~80%) and only UF system(30~40%).

제 1장 서론

지하수 오염은 오염원 시설 또는 행위의 종류, 오염물질의 종류 및 양 또는 지역별 분포 여하에 따라 다양하며, 국지적인 오염원으로부터 당해 지점의 주위에 있는 한정된 지역에서 발생하는 것이 보통이기 때문에 직접 조사에 의한 방법을 통하지 않으면 파악이 곤란하다. 또한 지하수의 오염경로는 오염원의 다양성과 함께 다양한 방법에 의하여 이루어지기 때문에 오염원의 추적 역시 매우 어렵다. 그리고 지하수 오염은 지표수 오염과 비교해 볼 때 다른 점이 많은데 지하수 오염은 지하수의 물리적 특성, 지하수 오염원인의 다양성, 지하수층과 그 상층에 존재하는 지질학적 특성과 관련성이 있어 오염실태 파악이 어렵고 오염이 확산될 경우 오염일지라도 제거복구가 쉽지 않다. 더구나 지하수의 오염경로가 다양하고 흐름이 느리며 복잡하기 때문에 오염실태 파악이 어렵고 제거에 따른 기술, 예산, 시간 등은 더욱 복구를 어렵게 한다.

이처럼 오염실태 파악이 어려운 지하수의 수질을 조사하고자 환경부는 93년 2회에 걸쳐 전국의 지하수를 크게 공단지역, 도시지역, 농촌지역 등 오염특성에 따라 구분하여 trichloroethylene(TCE), $\text{NO}_3\text{-N}$, Cd 등 14개 항목 1,546개 지점을 조사한 결과, 전체 조사지점 중 대부분인 1,286개 지점(약 83%)은 먹는물 수질기준과 동일한 지하수이거나 환경기준 이내이고 260개지점(약 17%)은 이를 초과한 것으로 나타났다. 특히, 공단지역의 지하수에서는 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 물론 금속세정제로 많이 사용하는 TCE 등에 의해 오염되고 있는 것으로 조사되었다. 이들 오염물질 중에서 TCE와 PCE(tetrachloroethylene)는 다른 유기용제 보다 값이 저렴하고 용해력과 세정력이 우수하며 인화성이 없으므로 일반용제나 화학공업의 추출용제 등으로 널리 이용되고 있다(Ensley, 1991; Westrik *et al.*, 1984). 하지만 지하수에서 발견되는 TCE와 PCE는 난분해성 유기염소화합물로써 일반 유독물과 달리 휘발성이 매우 강하여 취급 부주의에 의해서도 쉽게 누출되어 주변 환경과 취급자에게 위해를 미칠 우려가 있어 여타 유독물과는 달리 특별 관리의 필요성이 제기되어 왔다.

따라서 환경부는 유해화학물질관리법에 근거하여 「테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준」을 제정(환경부, 2000)하고 TCE와 PCE의 물질 특성에 맞는 특별 관리기준을 마련하여 이들 물질에 대한 관리를 강화하기로 하였다.

이에 본 연구에서는 지하수중에 존재하는 TCE와 PCE의 효율적인 제거를 위해 분말활성탄과 UF 막분리 공정을 적용하였다. 분말활성탄 흡착에 의한 TCE와 PCE의

제거에 대한 연구는 많은 연구자들(Dobbs and John, 1980; Crittenden *et al.*, 1985; Zimmer, 1988)에 의하여 다양하게 연구되어 왔으나, 대부분의 이러한 연구결과는 분말활성탄과 물과의 충분한 접촉시간의 확보와 이에 따른 높은 활성탄 이용률(carbon usage rates)의 문제점과 후속공정에 의한 분말활성탄의 완벽한 분리제거에 문제점이 있어왔다.

따라서 본 연구에서는 적은 분말활성탄의 사용과 짧은 접촉시간의 조건에서 TCE와 PCE의 효율적인 제거방법에 대하여 다양한 조건에서 연구하였으며, 또한 UF 막분리를 통하여 잔류 TCE와 PCE의 부가적인 제거는 물론 처리수내의 분말활성탄의 완전 제거에 실험 목적을 두었다.

제 2장 문헌 연구

2.1 Trichloroethylene(TCE)과 Tetrachloroethylene(PCE)의 특성

유기용제는 용해력과 탈지 세정력이 높아 화학제품 제조업, 도장 관련 산업, 전자산업 등 여러 업종에서 광범위하게 사용되는데 일반적으로 비점이 낮고 휘발성이며 가연성 물질이 많다.

특히 이들 중 수요가 많고 환경오염 측면에서 중요한 용제류는 유기염소계 용제로서 대표적 물질로는 TCE와 PCE가 있다. 이 물질들은 다른 유기용제에 비해 값이 저렴하고 용해력과 세정력이 우수하며 인화성이 없기 때문에 석유계 용제를 대체하여 반도체나 자동차 또는 섬유공업의 세정제로부터 잉크, 도료 및 접착제 등의 일반용제나 화학공업의 추출용제 등으로 널리 이용되고 있다(Ensley, 1991; Westrik *et al.*, 1984). 이들 물질은 일반 유독물과 달리 휘발성이 매우 강하여 취급 부주의에 의해서도 쉽게 누출되어 주변 환경과 취급자에게 위해를 미칠 우려가 있어 여타 유독물과는 달리 특별히 관리할 필요성이 제기되어 왔다. 환경부는 이번에 유해화학물질관리법에 근거하여 「테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준」을 제정하고 PCE와 TCE의 물질 특성에 맞는 특별 관리기준을 마련하여 이들 물질에 대한 관리를 강화하기로 하였다(환경부, 2000).

2.1.1 TCE와 PCE의 일반적 특성

TCE는 염소화 용매로써 산업용 탈지, 얼룩 제거, 그리고 드라이 크리닝을 위해 일반적으로 사용된다. TCE는 불규칙적으로 지하수에 존재할 수 있으며 임상실험 결과 일정 수준 이상 TCE에 노출될 경우 암을 유발하는 것으로 알려져 있다. 실험 동물에 암을 유발시키는 화학물질들은 저농도로 장기간 노출된 사람에게도 발암율이 증가될 수 있다. 미국의 EPA에서는 TCE의 최대 오염 허용 기준(Maximum Contaminant Level)을 $5\mu\text{g/L}$ 로 규제하고 있으며 우리나라의 경우에는 음용수 수질기준에서 $30\mu\text{g/L}$ 로 농도를 규제하고 있다.

PCE는 perchloroethylene으로도 알려져 있으며 염소화 용매이다. PCE는 토양에 존재할 때 빨리 휘발하거나 아주 천천히 지하수로 침투하는데 PCE가 물 속에 존재할 경우 대부분은 휘발하지만 미량은 수중에 축적된다. PCE에 일정 수준이상 노출될 경우 중추 신경계의 억제 효과가 있으며, 동물에게 높은 농도에서 단기간 노출시키거나

낮은 농도에서 장기간 노출시키면 신장과 간장에 손상을 주는 것으로 보고되고 있다. 임상실험에서 돌연변이 유발도를 증가시키며 발암 물질로도 알려져 있다. 미국 EPA에서는 PCE의 최대 오염 허용 기준(Maximum Contaminant Level)을 $5\mu\text{g/L}$ 로 규제하며 그리고 우리나라에서는 음용수 수질기준에서 $10\mu\text{g/L}$ 로 규제하고 있다.

세계적으로 TCE와 PCE를 유해화학물질로 규정하여 그 농도를 엄격히 규제, 관리하고 있으며 그 중에서도 몇몇 나라의 환경기준을 Table 2.1에 나타내었다.

Table 2.1 TCE and PCE water standards of various countries (unit: $\mu\text{g/L}$)

Division	TCE ($\mu\text{g/L}$)				PCE ($\mu\text{g/L}$)			
	D-water	L-water	I-water	G-water	D-water	L-water	I-water	G-water
Korea	30	30	60	30	10	10	20	10
Japan	30	-	-	-	10	-	-	-
U.S.A	5	-	-	-	5	-	-	-
WHO	70	-	-	-	40	-	-	-

* D-: drinking, L-: life, I-: industrial, G-: ground

2.1.2 TCE, PCE의 물리·화학적 특성

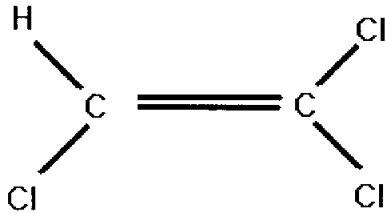
TCE와 PCE의 주요 오염원은 드라이클리닝 산업이나 운송 중 사고로 인한 것이 많으며, 음용수의 경우 염소소독 과정에 의해 생성될 수 있다. 수중에서는 휘발되어지기 때문에 비교적 짧은 반감기를 가지게 되나, 지하수의 경우는 휘발에 의한 제거가 거의 일어나지 않기 때문에 그 반감기가 매우 길다. 따라서, TCE와 PCE에 의한 지하수 오염을 다루기 위해서는 지하수 특성과 TCE 및 PCE의 특성에 맞는 처리 방법이 요구되어 진다. TCE와 PCE 각각의 물리·화학적 성질은 Table 2.2와 같고, 화학구조식은 Fig. 2.1에 나타내었다. Table 2.2와 Fig. 2.1에서 보면 TCE가 PCE보다 더 극성 물질이며, 용해도가 높고, 친수성 물질임을 알 수 있다. 따라서 분말활성탄으로 흡착에 의한 처리를 한다면 PCE가 TCE보다 흡착이 더 용이하다는 것을 간접적으로 알 수 있다. Weber(1972)에 의하면 분자가 소수성 일수록 연결고리가 증가하여 흡착능이 커진다고 보고하였다.

Table 2.2 Physicochemical characteristics of TCE and PCE

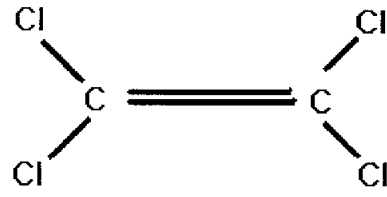
Material	M.W (g/mol)	Vapor pressure	K_H (mol/L · atm)	log K_{ow}	Density (kg/m ³)	Solubility (g/L)
TCE (C ₂ HCl ₃)	131.40	57.8 mmHg (20℃)	11.7	2.29	1.46	1.11 (25℃)
PCE (C ₂ Cl ₄)	165.83	14 mmHg (20℃)	27.5	2.88	1.62	0.15 (25℃)

* K_H = Henry's constant (mol/L · atm)

K_{ow} = octanol-water partition coefficient



Trichloroethylene



Tetrachloroethylene

Fig. 2.1 Chemical structure of TCE and PCE.

2.2 TCE와 PCE에 의한 지하수 오염 현황 및 처리

2.2.1 지하수의 오염현황

환경부에서는 우리나라의 지하수 수질 오염실태를 알아보기 위해 93년 2회에 걸쳐 전국의 지하수를 조사한 결과 특히 공단지역의 지하수에서는 금속세정제로 많이 사용하는 TCE나 PCE등에 의해 많은 곳이 오염되고 있는 것으로 조사되었다(Table 2.3). 특정유해물질이 초과된 78개 지점(5%)은 공단지역을 제외하고는 오염원 지역별로 뚜렷한 구분 없이 기준을 초과한 지점이 고르게 나타나고 있어 오염지역 의미보다는 특정시설의 입지나 시설의 관리상태에 따라 국지적으로 오염이 유발되고 있고 점차 이러한 오염지역이 전국적으로 확산될 수 있다고 보여진다.

Table 2.3 Result of groundwater analysis (unit: mg/L)

(환경부, 1993)

Division	Contaminant	Groundwater standard(mg/L)	Investigation branch	
			below	excess
Specific harmful matters	Cd	0.01	1,536	10(0.001~0.045)
	Pb	0.1	1,536	10(0.148~0.320)
	Cr ⁶⁺	0.05	1,546	1(0.062)
	TCE	0.03	472	48(0.031~83.038)
	PCE	0.01	511	9(0.014~0.244)
General pollution matters	pH	5.6~8.5	1,546	42(3.2~5.7, 9.0~9.4)
	NO ₃ -N	10	1,375	171(10.09~56.25)
	ABS	0.05	1,546	-

* As, Hg, CN, PCB and organic phosphate were not detected.

미국의 경우, 세탁제로 사용하고 있는 TCE 5 gallon 가량이 불법적 누출로 인해 약 5만 가구가 살고 있는 에디슨 벨리(Edison Vally, NJ)의 지하 식수원을 오염시킨 사건이 1972년 발생한 예가 있다. 이로 인해 5만 가구의 식수를 180mile이나 떨어진 델라웨어 강으로부터 끌어오는 막대한 시설을 하였으며 그로부터 14년이 지난 1986년까지도 에디슨 벨리의 거의 모든 우물에서 TCE가 검출되었다. 이는 지하수가 TCE로 오염되었을 때 자연정화로는 제거가 어렵다는 것을 보여주는 단적인 예이다. 1976년에 실시된 조사에서도 미국 80개 도시의 113개 상수처리시설 가운데 28개 시설에서 TCE가 검출되었으며, 또한 trihalomethane(THM)를 비롯한 유기염소화합물 역시 상당수의 상수처리시설에서 검출되었다고 보고되었다 (Symons, 1976; Love *et al.*, 1976).

일본에서는 1982년 동경도 수도국 서부취수장에서 TCE가 검출된 후 1984년 유기염소계 용제의 잠정수질기준(TCE 30 μ g/L, PCE 10 μ g/L 이하)을 설정 관리하기 시작하였으며 1987년 조사 결과 TCE 초과율이 2.2~2.9%, PCE 초과율이 4.3~4.8%였다. 또한 오염우려지역의 TCE 및 PCE 조사결과 약 50% 이상이 기준을 초과하였다.

2.2.2 TCE와 PCE의 일반적인 처리 방법

일반적으로 TCE나 PCE가 지하수에 존재할 경우 이들 물질의 처리방법으로 GAC나 PAC를 이용한 활성탄 흡착 방법과 오존 또는 고도산화 등에 의한 산화 처리 방법

및 생물학적 처리 방법이 있다.

그 중에서 AOPs 산화법에 관한 연구가 처음으로 시작된 것은 미국과 유럽에서 상수도 수처리에 적용하기 시작하면서 부터이고 최근에는 폐수뿐 아니라 오수처리에 AOP 산화법의 응용이 점차 확대되어 지하수의 TCE와 PCE 같은 미량 유기물 제거와 지표수의 맛, 냄새제거 유발물질인 Geosmin, MIB제거와 산화부산물 생성억제 방안으로 응용이 검토되고 있다(강, 1999). 산화에 의한 처리방법은 오염물질의 처리후 생성될 수 있는 부산물질의 제거를 위해 후속처리 공정이 요구되어 입상활성탄 흡착조와 같은 시설이 요구되어진다.

Wilson *et al.*(1985)은 최초로 TCE 등이 호기적으로 미생물에 의해 무해한 물질로 완전 분해된다고 보고하였으며, 이후에 많은 연구자들에 의해 여러 종류의 미생물에 의해 TCE와 클로로포름의 분해가 가능함이 밝혀졌다. 이러한 종류의 미생물로는 메탄산화균, 프로판 산화 미생물, 암모니아 산화 미생물, 에틸렌 산화 미생물 등이 있으며 (Park, 1991) 이들 대부분의 미생물들은 기질 선택성이 비교적 느슨한 산화효소를 이용하여 TCE를 생분해시킨다. PCE를 완전히 분해하기 위해서 메탄생성 미생물을 이용한 단일 혐기성 처리의 PCE 분해과정은 오히려 독성이 더욱 강한 VC(vinyl chloride)를 생성할 수도 있다. 생물학적인 처리 방법은 처리 시간이 오래 걸리는 단점이 있으며 대부분이 폐수 처리를 하는데 이용되며 응용수에는 적용이 비비하다. 따라서 TCE와 PCE의 경제적이고 효과적인 제거를 위하여서는 처리공정을 컴팩트화 시키고 처리시간을 단축시킬 필요가 있다.

본 연구에서는 이들 TCE나 PCE의 효과적인 제어를 위하여 membrane의 전처리로 분말활성탄을 사용하여 오염물질들을 흡착시키고, 그 후처리로 membrane에 의해 분말활성탄을 제거하고자 하였다. 이는 전처리 공정인 분말활성탄에 의해 먼저 PCE와 TCE의 흡착을 유도하였고, 후처리 공정인 막분리 공정에서는 분말활성탄을 고액 분리에 의해 제거하면서 막 표면에 형성된 분말활성탄 cake층 에서도 잔류 TCE와 PCE의 추가적인 흡착을 유도할 목적으로 시행하였다.

2.3 분말 활성탄(PAC)의 적용

합성 그리고 천연유기물질은 종종 음용수 원수에서 발견되어지는데, 이들 물질은 맛과 냄새 유발 물질, synthetic organic chemicals(SOCs), 살충제, 제초제, 색, 그리고 THM 전구물질을 포함한다. 이러한 유해 물질은 재래식 공정인 응집, 침전, 여과 그리고 산화에 의한 제거율이 비교적 낮아 입상활성탄(GAC)과 분말 활성탄(PAC)을 이용한 흡착 공정으로 높은 제거율을 얻을 수 있다. 분말 활성탄은 맛과 냄새 제거를 위해 미국에서 널리 쓰이고 있으며, 입상 활성탄도 같은 목적으로 일반적으로 사용된다.

일반적으로 PAC에 의한 합성 유기 물질의 흡착 정도는 제거되는 물질의 형태에 크게 의존한다. 분말활성탄을 사용할 때 주의 사항으로 혼합 강도, 분말활성탄과 물의 접촉 시간, 분말활성탄 잔류 시간, 그리고 처리 약품에 의한 흡착 방해의 최소화가 요구되어진다.

2.3.1 PAC의 일반적 특성

활성탄의 제조를 위해 사용되는 원료 및 제조방법은 다양하며, 그 중에서 정수처리용 활성탄의 제조 원료로는 역청탄, 이탄, 갈탄, 나무, 야자껍질 등이 있다. 나무를 원료로 제조된 활성탄은 규칙적인 거대 세공을 가지나 석탄으로부터 제조된 활성탄은 불규칙한 분포의 거대 세공을 가지며 이러한 세공구조의 차이는 피흡착물질이 흡착부위로 이동하는데 중요한 영향을 미친다(왕, 1994).

PAC는 GAC에 비해 미립의 입자 크기를 가지고 있으며, 일반적으로 상업적으로 사용되는 분말활성탄의 65~95%가 325mesh(44 μ m) 이하이다. Table 2.4는 일반적으로 사용되는 몇 가지 PAC의 크기와 특성을 간략하게 나타내었다. 활성탄의 입자 크기는 흡착에 중요한 영향을 미치는데 분말활성탄의 입자가 작은 것이 큰 입자의 활성탄보다 흡착이 보다 빠르게 일어나기 때문이다. 또한 단위무게당 비표면적이 커지기 때문에 흡착량도 증가한다. PAC는 목탄, 갈탄, 석탄을 포함하는 다양한 물질로부터 만들어지는데, 본 연구에서는 그 중에서도 목탄계의 분말활성탄을 사용하였다. 분말활성탄의 겉보기 밀도는 0.36에서부터 0.74g/cm³까지 다양하며, 물질의 형태와 제조 공정에 따라 달라질 수 있다. 그리고 요오드 흡착력은 종종 분말활성탄의 흡착능력을 나타내는 지표로 사용되고 있으며, AWWA (1978)는 PAC의 최소 요오드 흡착력을 500mg/g으로 규정하고 있다.

Table 2.4 Manufacturers' reported analysis of some commercially available PACs

Specification	Aqua Nuchar PAC*	Nuchar SA-20*	Aqua PAC*	Nuchar S-A*	WPH PAC*	Hydrodarco B [#]
Iodine number, mg/g	800	1000	600	900	1199	550
Molasses Decolorizing Index	9	18	-	14	-	-
Moisture as packed, percent	5	10	5	10	3	4
Apparent density, g/cm ³	0.64	0.38	0.74	0.38	0.54	0.50
Ash content, Percent	-	3-5	-	3-5	6	-
Percent passing through # 100 mesh	99	95-100	99	95-100	-	99
Percent passing through # 200 mesh	97	85-95	97	85-95	-	95
Percent passing through # 325 mesh	90	65-85	90	65-85	98	90

* Westvaco Corp., Covington, WV

+ Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA

American Norit, Jacksonville, FL

2.3.2 분말활성탄의 수처리 적용

분말활성탄에 대한 유기물의 흡착 실험은 batch test와 pilot test 등의 다양한 조건을 통하여 이미 많이 연구되어져 왔다(Kassam *et al.*, 1989; Najm *et al.*, 1991; Adham *et al.*, 1991; Thomas and Gillogly, 1998).

맛과 냄새 유발 물질에 대한 적용

분말 활성탄은 미국을 비롯한 많은 나라에서 맛과 냄새 제어를 위해 폭넓게 사용되고 있고, 분말활성탄의 사용은 점차 증가하고 있는 추세이다. 맛과 냄새를 유발하는 물질은 분자량에 따라서 다양하게 흡착되는데, 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP)같이 분자량이 낮은 물질은 강하게 흡착되는 반면 humic 물질의 몇 가지 형태처럼 분자량이 큰 물질은 약하게 흡착되는 경향이 있다. 이것은 분말 활성탄의 다양한 흡착능력에

미치는 물리·화학적 특성에 좌우되는 결과이다.

살충제와 제초제에 대한 적용

최근 음용수의 원수에서 살충제와 제초제가 종종 발견되고 있으며, 이들 물질의 처리에 많은 연구가 진행 중이며 그와 관련되는 법규 또한 점차 강화되고 있는 추세이다. 살충제나 제초제는 강우시 농장 지대로부터 호수나 강으로 이동이 되어 오염이 일어나며, 오염된 음용수 원수를 처리하기 위해서는 일반적으로 활성탄 흡착조와 같은 처리 공정이 요구된다.

Miltner *et al.* (1989)의 연구에 따르면 미국의 Ohio주에 있는 Sandusky와 Maumee 강에서 검출되는 살충제는 분말 활성탄의 흡착 공정을 적용하지 않고 재래식 수처리 공정만으로는 제거가 어렵다고 보고하였다. 또한 Richard *et al.* (1975)도 Iowa주의 Des Moines에 있는 수처리 설비를 이용한 atrazine의 제거에 대해 비슷한 결론에 도달하였다.

합성유기물질에 대한 적용

합성유기물질은 산업 공정에서 광범위하게 만들어지며, 때때로 이들 물질은 사고로 인한 누설과 투기로 인하여 자연수에서 발견되거나, 또는 토양이나 지하수 대수층에서도 발견되고 있다. 1977년 9월 북쪽 마이애미 해변에 위치한 Sunny Isles 수처리 시설에서 생산된 음용수에서 살충제와 같은 맛과 냄새가 난다는 소비자들의 불만이 있었다. 실험 분석 결과 원수와 처리수에서 0.01~73 μ g/L까지의 농도를 띄는 42가지의 SOCs가 존재함이 드러났다. 분석 결과후 TOC와 SOCs를 제거하기 위해 7.5, 15 그리고 30mg PAC/L를 주입하였고, 분말 활성탄은 원수의 취수부분에 주입해서 최대 2시간의 접촉 시간을 두었다. 하지만, 이 연구의 결과에서는 기존의 다른 연구 결과보다 흡착 능력이 낮게 나타났다.

소독부산물(DBPs)에 대한 적용

THMFP의 제거는 THMFP를 직접 측정하거나 TOC를 측정해서 결정할 수 있다. 그러나 비록 주어진 원수에서 TOC와 THMFP 사이에는 좋은 상관성이 있다고 하더라도 유기물의 특성에는 차이가 있기 때문에 모든 물에 적용하기에는 무리가 있다. Amy and Chadik (1982)에 의하면 분말활성탄의 첨가로 인하여 TOC보다는 THMFP의 제거가 크다고 하였다.

일반적으로 전염소 처리는 수처리 공정에서 박테리아나 조류 성장을 제어하기 위해 서 주입되는데 이런 경우에는 분말활성탄의 주입 전에 THM 형성 반응이 시작된다. 분말활성탄이 첨가될 때쯤에는, 수중에는 약간의 THM 전구물질, THMs, 그리고 약 간의 잔류 염소가 남아 있게 된다. 염소와 활성탄의 표면 사이의 산화·환원 반응은 페놀기 화합물에 대한 활성탄의 흡착 능력을 감소시킬 뿐만 아니라, 잔류 염소의 감 소도 유발한다. 이런 경우 잔류 염소 농도의 감소는 낮은 THM 형성 결과로 나타나 므로 분말활성탄에 의해 높은 THM 제거가 일어났다고 잘못 판단할 수 있다고 설명 하였다 (Love *et al.*, 1976).

2.3.3 PAC 적용시 유의 사항

음용수 처리를 위한 PAC 운전에는 몇 가지 설계 요인과 운전 요소가 영향을 미치 는데 그 중에서 PAC 첨가와 함께 몇 가지 중요한 기준은 다음과 같다(Najm *et al.*, 1991).

- (1) PAC와 처리 대상수의 효과적인 교반
- (2) 오염물의 흡착을 위한 충분한 접촉 시간
- (3) PAC 흡착에 있어서 수처리 약품에 의한 방해작용의 최소화
- (4) 잔류 분말활성탄 누출로 인한 최종 처리수의 수질 악화 없음

PAC는 반드시 모든 흐름에 접촉할 수 있게 주입되어야 한다. 또한, PAC 흡착에는 충분한 접촉 시간이 필요하고, 이 접촉 시간은 흡착하려는 물질의 특성과 농도에 따 라 중요한 영향을 미친다. 만약 불충분한 접촉 시간이 주어졌다면 요구하는 제거율을 얻기 위해서 보다 많은 PAC가 필요할 것이다.

PAC 주입 방법

PAC는 보통 슬러리 상태로 주입하거나 건조 상태로 주입하며 재래식 처리 공정에 서 PAC 주입 위치는 공정의 취수부, 급속 혼화조, 그리고 여과조 유입 부분 등이 있 다. 또한 PAC 주입의 또 다른 위치는 급속 혼화조 앞에 슬러리 접촉조를 두는 방법 이다. Table 2.5에는 몇 가지 PAC 주입 지점을 나열하였고, 각각 주입 지점의 장점과 단점을 설명하였다.

PAC를 첨가할 때 주의할 점은 공정내에서 PAC의 손실을 피할 수 있도록 주의하

여야 한다는 것이다. PAC의 최대 주입량은 모래 여과조가 PAC를 저류할 수 있는 능력과 모래 여과조 내에서 PAC에 의한 수두 손실 증가율에 의해서 제한된다. Sontheimer et al. (1967)는 PAC의 첨가로 인하여 여과지 운전 시간이 10~20% 감소한다고 보고하였다.

Table 2.5 Advantages and disadvantages of different points of addition of PAC
(Najm et al.,1991)

Point of addition	Advantages	Disadvantages
Intake	-Long contact time -Good mixing	-Some substances may adsorb that otherwise would probably be removed by coagulation, thus increasing carbon usage rate. (However, this must still be demonstrated.)
Rapid mix	-Good mixing during rapid mixing and flocculation -Reasonable contact time	-Possible reduction in rate of adsorption due to interference by coagulants -Contact time may be too short for equilibrium to be reached for some contaminants -Some competition may occur from molecules that otherwise might be removed by coagulation
Filter inlet	Efficient use of PAC	Possible loss of PAC to the clear well and distribution system
Slurry contactor preceding the rapid mix	-Excellent mixing for the design contact time -No interference by coagulants -Additional contact time possible during flocculation and sedimentation	-A new basin and mixer may have to be installed -Some competition may occur from molecules that otherwise may be removed by coagulation

수처리 약품과의 반응에 주의

PAC 흡착에 있어서 수처리 약품에 의한 방해에 주의를 기울여야 하는데, 이는 활성탄은 유리 잔류 염소, 결합 잔류 염소, 이산화염소, 아염소산염, 오존 그리고 과망간산염 같은 화합물을 화학적으로 감소시키므로 산화제와 소독제의 요구량을 증가시킨다. 또한 활성탄과 염소의 반응으로 페놀과 대체 페놀같은 화합물에 대한 활성탄의

흡착능은 감소하게 되는데, 이는 염소가 활성탄에 흡착되기 때문이다(Snoeyink and Suidan, 1975; McGuire and Suffet, 1984). 또한 수중에 PAC의 첨가는 탄산칼슘 혹은 다른 침전물 때문에 흡착 영역이 포화되어지며, 높은 이산화탄소의 농도는 PAC 입자를 둘러싸서 흡착능을 감소시키므로 필요한 양 이상의 분말활성탄을 주입하는 결과를 초래하게 된다.

2.4 PAC의 흡착 특성 평가

2.4.1 흡착 평형

활성탄 흡착을 이용한 수처리 공정의 효율적인 설계와 운전을 위해서는 처리하고자 하는 원수의 수질특성 분석과 활성탄 자체에 대한 평가가 선행되어야 한다. 따라서 활성탄의 오염물질에 대한 흡착능과 흡착속도의 결정은 중요한 요소이다. 제거하고자 하는 피흡착제가 일정온도, 평형농도에서 단위무게의 활성탄에 흡착되는 양을 흔히 Adsorption (Equilibrium) Isotherm이라고 한다.

흡착 평형은 수중 피흡착제의 평형 농도(C_e)와 활성탄 표면의 피흡착제 평형 농도(q_e)로 식 (2-1)과 같이 설명할 수가 있다.

$$q_e = f(C_e) \text{ -----(2-1)}$$

여기서, C_e =물의 단위 부피당 피흡착제의 무게
 q_e =활성탄 단위 무게당 피흡착제의 무게

식 (2-1)의 평형 상태는 온도가 일정하다고 간주하는데, 이는 피흡착제에 대한 활성탄의 흡착 능력이 온도에 매우 의존적이기 때문에 일정한 온도에서 식 (2-1)의 관계를 결정한다.

등온 흡착을 수행하기 위한 가장 일반적인 방법은 bottle-point 방법인데, 이것은 Freundlich(1906)에 의해 제안되었다. 이 방법은 수중 피흡착제의 초기 농도를 C_o 로 만들어 두고, 활성탄의 무게(m_i)를 다르게 해서, 각각의 bottle에 각각 주입한다. 그리고 일정하게 피흡착제가 들어있는 용액부피(V)를 활성탄이 들어있는 bottle에 주입해서 일정한 온도를 유지해주면서 교반을 시켜준다. 평형에 도달하면 각각의 bottle에서 샘플을 채취하여, 필터링을 통해 물과 활성탄을 분리시키고, 수중 피흡착제의 평형농도($C_{e,i}$)를 분석한다. 이때 활성탄에 흡착된 피흡착제의 평형농도($q_{e,i}$)는 식 (2-2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$q_{e,i} = \frac{(C_o - C_{e,i})V}{m_i} \text{ -----(2-2)}$$

2.4.1.1 단일 물질에 대한 등온흡착

단일 물질에 대한 등온흡착은 많은 수학적인 식으로 표현되어 졌다(Young and

Crowell, 1962; Sontheimer, 1985). 그 중에서도 가장 많이 쓰이는 식은 이론을 배경으로 한 Langmuir 등온식과 실험으로 얻어진 Freundlich 등온식이다.

1) Langmuir Isotherm

Langmuir 등온식은 활성탄 표면으로의 흡착율과 표면에서의 탈착율이 같을 때를 평형으로 가정했고, 식 (2-3)과 같이 표현했다.

$$q_e = q_m \frac{b C_e}{1 + b C_e} \text{-----}(2-3)$$

여기서, q_m = 특정 용질에 대한 활성탄의 최대 흡착능
 b = 흡착상수

그런데, 이 등온식은 피흡제가 활성탄 표면에 균일하게 단일 층으로 흡착된다는 것을 가정하였기 때문에 실제 활성탄 흡착능의 예상과는 오차가 발생할 여지가 있다.

2) Freundlich Isotherm

흡착평형의 관계에 대해 가장 일반적으로 사용되는 Freundlich 등온식은 실험으로 얻어진 것으로 식 (2-4)로 표현된다.

$$q_e (= \frac{x}{m}) = K C_e^{1/n} \text{-----}(2-4)$$

여기서, x = 흡착 대상 물질의 흡착된 양
 m = 흡착제의 양
 C_e = 용액의 평형 농도
 $K, 1/n$ = 흡착 상수

식 (2-4)를 선형으로 나타내기 위해서 양변에 log를 취하면,

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \text{-----}(2-5)$$

여기서, K 는 수식의 절편이고, $1/n$ 은 기울기

K 는 $C_e=1$ 이 되는 지점에서 $K=q_e$ 가 되고, 직선의 기울기를 통해서 $1/n$ 을 구할 수가 있다.

2.4.1.2 흡착 평형에 영향을 미치는 요인들

흡착 평형에 영향을 미치는 요인들에는 흡착제의 표면적, 공극의 크기뿐만 아니라 피흡착제의 특성과 수중 용액의 화학적 특성 등이 있다.

흡착이 될 수 있는 최대량은 피흡착제가 흡착될 수 있는 공극내의 비표면적의 크기와 관련이 있다. Sontheimer (1985)에 의하면 활성탄의 공극이 작으면 저분자량에 대한 흡착능이 커지며, 활성탄의 공극이 커지면 고분자량에 대한 흡착능이 커진다고 보고하였다. 활성탄 표면의 화학적 특성도 흡착 평형에 영향을 미치는데 염소에 의한 활성탄 표면의 산화는 페놀에 대한 활성탄의 흡착능이 감소한다고 하였다(Snoeyink *et al.*, 1974). 그리고 높은 pH에서의 흡착은 낮은 pH에서의 흡착보다 떨어질 때가 있는데 이것은 많은 유기 오염물들이 약산을 띠고, 높은 pH에서 이온성으로 존재해서 보다 친수성으로 남아있기 때문에 흡착이 잘되지 않는다(Fox *et al.*, 1973). 또한 수중의 무기물도 활성탄의 흡착에 영향을 미치는데 칼슘 이온은 fulvic acid 음이온과 결합되어 fulvic acid가 보다 흡착이 잘되게 도와준다(Randtke and Jepsen, 1982; Weber *et al.*, 1983). 그러나 철이나 망간같은 물질들은 침전물을 형성하면서 흡착제에 퇴적되어 흡착을 방해할 수 있다.

2.4.2 흡착 동역학

앞에서 설명된 흡착평형은 액상과 고체상 사이에 충분한 접촉시간이 이루어진 후에 도달되는 현상으로서, 일반적으로 피흡착제가 흡착이 되기 위해서는 수용액상에서 흡착제의 표면까지 분자확산이 일어나 전달된 후에 흡착제의 내부표면 안으로 분자확산이 일어나게 된다. 이러한 평형에 도달하는 속도(rate)를 흡착속도(adsorption kinetics)라 한다. 피흡착물질이 활성탄에 흡착되는 속도는 흡착과정 중에서 흡착능 못지않게 중요한 역할을 한다. 일반적으로 다공성 흡착제에 의한 피흡착물질의 제거속도는 물질확산(Mass Transport)에 의해 결정된다. 피흡착물질이 활성탄 입자의 세공 내부까지로 이동하는 물질확산 경로는 다음의 3단계 공정으로 이루어진다.

첫째, Bulk solution transport: 피흡착제는 bulk solution에서 활성탄 입자 주위의 정지된 액막을 통해서 활성탄 표면으로 확산한다.

둘째, Film diffusion transport: 액상에서 활성탄 입자의 바깥쪽으로 흡착된다. 이 단계에서 용질의 경계면에서의 액상 농도와 고상 액막 농도 사이에는 순간적으로 평형이 이루어진다고 가정한다.

셋째, Intraparticle transport: 흡착자리에 도달할 때까지 활성탄 입자의 내부를 통해 용질이 확산한다.

위의 경로중 세공내 확산(Intraparticle transport)은 다시 세공 표면확산(Surface Diffusion)과 세공확산(Pore Diffusion)으로 나눌 수 있다.

2.4.2.1 Film Diffusion

활성탄을 둘러싸는 액상-액막 층을 통한 용질의 확산율은 Fick's law에 의해 묘사할 수 있다. 단위 시간당 단위 면적당 액상 층을 통과하는 용질의 질량 변화율은 다음식과 같다.

$$Rate(M/L^2/T) = k_f(C - C_s) \text{------(2-6)}$$

여기서, k_f = 액막 확산 계수

C = 용액 속의 피흡착제 농도

C_s = 활성탄 표면의 고-액 계면에서의 피흡착제 농도

k_f 는 액막 두께에 반비례하는데 활성탄 주위를 선회하는 유체의 흐름 상태에 의존한다. 또한 액막의 두께는 주입되는 에너지의 크기에 반비례하므로 결국 k_f 는 주입되는 에너지에 따라 달라진다.

2.4.2.2 Intraparticle Diffusion

활성탄 공극내에서의 확산을 설명하기 위하여 일반적으로 사용되는 모델은 HSDM(Homogeneous surface diffusion model)과 PDM(Pore diffusion model)이다.

HSDM은 활성탄의 바깥 표면에서 피흡착제의 수증농도와 활성탄 표면 농도 사이에서 순간적으로 평형이 되고, 활성탄 공극의 내부 표면을 따라 피흡착제가 확산된다고 가정한다. 반면에, PDM은 활성탄 공극속으로 용액이 확산된 후, 활성탄 공극의 내부 표면을 따라 어떤 시점에서 수증농도와 표면에서의 피흡착제 농도가 순간적으로 평형

에 도달한다고 가정한다.

HSDM에서 공극 내부에서 피흡착제의 표면농도의 변화율(q)은 입자의 중앙으로부터의 거리(r)에서 시간(t)와 함께 식 (2-7)로 표현한다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \text{-----} (2-7)$$

여기서, D_s = 표면 확산 계수

PDM에서 피흡착제의 표면농도의 변화율(q)은 입자의 중앙으로부터의 거리(r)에서 시간(t)와 함께 식 (2-8)로 표현한다.

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_p}{\partial r} \right) \text{-----} (2-8)$$

여기서, ρ_s = 활성탄 밀도

D_p = 공극 확산 계수

C_p = 활성탄 공극내 피흡착제의 액상 농도

2.4.3 흡착속도 모델

일반적으로 흡착속도를 표현하는 모델중에서 단일물질에 대한 흡착속도를 나타내기 위해서 homogeneous surface diffusion model(HSDM)을 많이 사용하며, 복합물질에 대한 흡착속도를 표현하기 위해서는 ideal adsorbed solution theory(IAST)가 이용된다.

2.4.3.1 HSDM (Homogeneous surface diffusion model)

HSDM은 Crittenden and Weber (1978)에 의해 고안된 model로 흡착 속도를 나타내기 위한 것이다. 처음에는 고정층 흡착제(GAC)를 위해 고안되었으나 이후에는 분말활성탄에도 적용되었다. HSDM에 의해 가정된 활성탄 입자 내부 용질의 표면농도 측면도를 Fig. 2.2와 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. Fig. 2.2에서의 용질의 확산과정은 다음과 같다.

Liquid Film diffusion

활성탄을 둘러싸는 액상-액막 층을 통한 용질의 확산율은 Fick's law에 의해 묘사

할 수 있다. 단위 시간당 단위 면적당 액상 층을 통과하는 용질의 질량 변화율은 앞에서 제시한 식(2-6)과 같다.

$$Rate(M/L^2/T) = k_f(C - C_s) \text{-----} (2-6)$$

Intraparticle diffusion

분말활성탄에 단일 용질의 흡착을 위한 수식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \text{-----} (2-9)$$

$$\text{at } t=0, 0 \leq r \leq R: q=0 \text{-----} (2-10)$$

$$\text{at } r=0, t \geq 0: \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \text{-----} (2-11)$$

$$\text{at } r=R, t \geq 0: \frac{R^2 k_f (C - C_s)}{\rho_c} = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^R q r^2 dr \text{-----} (2-12)$$

$$\text{at } r=R: q_s = K C_s^{1/n} \text{-----} (2-13)$$

식 (2-9)는 시간(t)에서 활성탄 입자 내부 모든 위치(r)에서의 용질의 표면농도 변화속도를 나타낸다. 식 (2-10)은 식 (2-9)의 초기조건이다. 시간($t=0$)일 때, 활성탄 표면에 흡착된 용질이 존재하지 않는다는 것을 나타내고, 식 (2-11)과 (2-12)는 식 (2-9)의 경계조건이다. 활성탄 입자의 중앙에서 시간에 따른 q 의 변화속도는 입자의 대칭에 의해 0 이다. 식 (2-12)는 액막을 통한 확산속도와 활성탄 입자속으로 축적되는 용질속도는 같은 것으로 가정한다. R 은 입자의 반경이고 ρ 은 겉보기 밀도이다. 식 (2-13)은 활성탄 입자의 바깥 표면에서의 순간적인 평형은 Freundlich 등온 흡착식에 의해 나타내어지는 것으로 가정된다. q_s 는 활성탄 입자의 바깥 표면에서의 액상-고상 경계면에서의 용질 표면 농도이다.

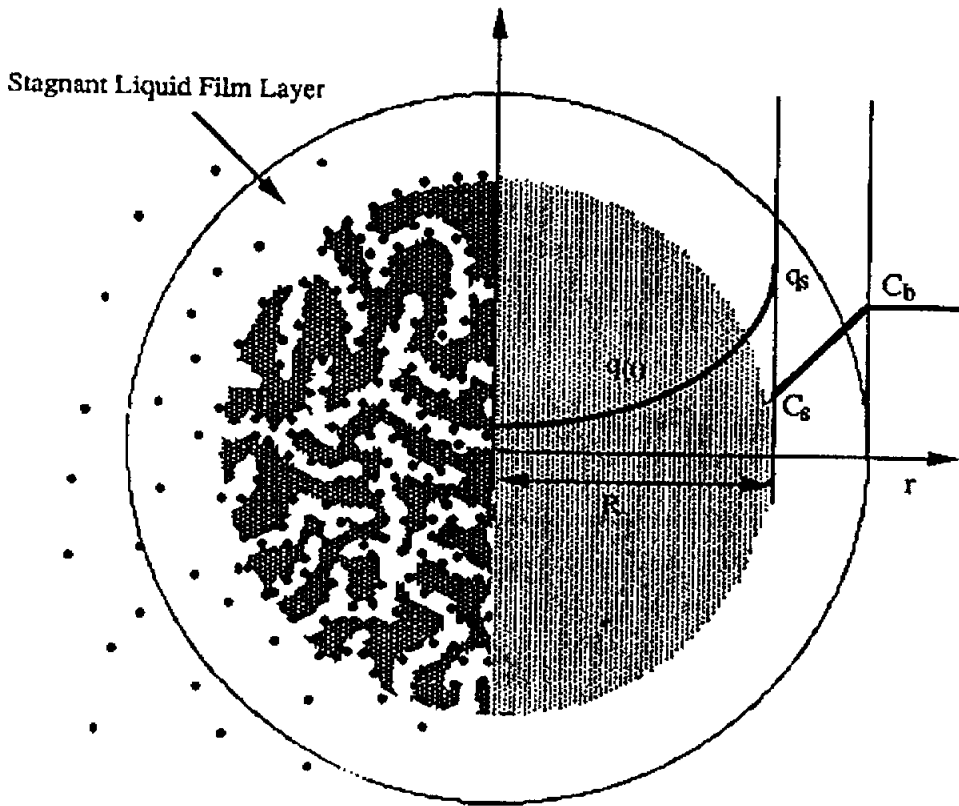


Fig. 2.2 Schematic representation of adsorption on a carbon particle with the assumed adsorption profiles of the HSDM.

이 HSDM은 다음과 같이 이용해서 쓸 수가 있다.

1) Closed-batch reactor에 사용

분말활성탄에 대한 흡착 동역학의 평가를 위해 가장 많이 쓰이는 방법이 회분식 반응기의 이용이다. 초기 용질 농도(C_0)를 포함하고 있는 수중 용액에 첨가되는 분말활성탄의 양(C_c)으로 나타낼 수 있다. 수중 용질 농도(C)의 감소율은 반응기에서의 시간과 함께 다음 식 (2-14)과 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{3C_c k_f}{R\rho_c}(C - C_c) \text{-----(2-14)}$$

여기서, $\frac{\partial C}{\partial t}$ = 반응조내에서 시간에 따른 수중 피흡착제 농도의 감소율

C_c =주입된 활성탄 농도

R = 활성탄 입자의 반경

ρ_c =활성탄의 밀도

식 (2-14)은 회분식 반응기에 대한 질량 평형식이다. 식 (2-14)에 대한 초기 조건은

$$\text{at } t=0: C=C_o \text{-----} (2-15)$$

시간 $t=0$ 에서 반응기의 수중 농도는 초기 농도와 같다는 것을 나타낸다.

식 (2-14)과 (2-15)는 HSDM 식 (2-6)~(2-13)과 함께 시간에 대해서 수중 용질의 농도를 계산할 수가 있다.

2) Completly stirred tank reactor(CSTR)에 사용

주요한 CSTR의 특성은 용질의 농도가 반응기 전체에서 일정하고 반응기에서 유출되는 농도와 같다. 막확산 저항이 없는 CSTR에서 분말활성탄을 주입하면 분말활성탄 입자 외부 표면의 액상-고상 경계면의 액상 용질의 농도는 bulk 농도와 같다. 그리고 반응기에서 유출되는 농도와 같다. 액상 용질의 농도와 고상 용질의 농도 사이에 순간적으로 평형에 도달한다고 가정하면 분말활성탄 입자의 가장 바깥쪽 층의 고상 농도는 일정하다. Crank (1956)와 Skelland (1974)는 식 (2-5)를 일정한 경계조건으로 풀어서 특정 접촉시간 t 에서 단위 활성탄 무게(q_t)에 존재하는 총 용질의 양에 관한 미선형 방정식 (2-16)을 개발했다.

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \right] \text{-----} (2-16)$$

여기서, q_∞ = 일정한 농도 용액에서 평형에 도달하기에 충분히 접촉한 활성탄 무게당 흡착된 양

q_t = 어떤 시간에서의 활성탄 무게당 흡착된 양

R = 활성탄 입자 반경

D_s =표면 확산 계수

그리고, Freundlich 식이 q_{∞} 를 계산하기 위해 사용될 수 있다.

$$q_{\infty} = KC_{eff}^{1/n} \text{-----} (2-17)$$

따라서, 반응기에서 정상상태일 때 q_t 를 계산하면,

$$q_t = KC_{eff}^{1/n} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \right] \right] \text{-----} (2-18)$$

정상상태에서 CSTR에 대한 mass balance에 관한 식은

$$Q(C_{inf} - C_{eff}) = Q_s q_t \text{-----} (2-19)$$

Q_s/Q_t 은 C_c 와 같고, 식 (2-18)에서 q_t 를 식 (2-19)에 대입하면,

$$C_{inf} - C_{eff} - C_c KC_{eff}^{1/n} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \right] \right] = 0 \text{-----} (2-20)$$

위의 식 (2-20)을 이용해서 유출수의 농도 C_{eff} 를 구할 수 있다.

2.4.3.2 IAST (Ideal adsorbed solution theory)

원수에 있는 배경유기물질(background organics)은 활성탄의 흡착점(Adsorption site)에서 피흡착제와 경쟁한다. 그러므로 증류수에서 등은 흡착실험을 했을 때 보다 훨씬 낮은 흡착능을 보이게 되는 것이다. 따라서 배경유기물질 존재하에서 분말활성탄의 흡착능을 알기 위해서는 피흡착제간의 경쟁의 정도에 따른 타당한 예측이 필요하다.

다성분계의 흡착모델에서는 이상흡착용액이론 (IAST)을 이용한다. 두가지 이상의 흡착질이 존재할 경우 활성탄 표면에서의 경쟁에 의해 각 흡착질의 흡착량이 결정된다. 이는 활성탄이 용액과 접촉하고 있을 때 표면 특성을 열역학적으로 나타내는 분산압력 π_i 의 보존원리에 기초를 두고 있다. 이 분산압력은 고체와 액체 경계면에서의 표면장력 (σ)과 관련된다. 다수의 용질이 존재하는 시스템의 흡착과정에서 탄소표면에서

의 혼합물의 분산압력 π 는 용질이 단독으로 존재할때의 분산압력 π_i 와 같다는 가정에 근거하며 경쟁적인 흡착물질들은 탄소의 전표면에 동일하게 접근가능하다는 것을 내포하고 있다. 배경유기물질은 여러 물질이 혼합되어 있어서 각각의 흡착특성에 대한 정보를 알아야 하기 때문에 IAST를 직접 적용하기가 힘들다. Crittenden *et al.* (1985) 는 배경물질이 존재할 때 미량유기물에 대한 분말활성탄의 흡착능을 구하기 위해 Equivalent Background Compound (EBC) Method를 개발했다. EBC를 단일물질로 가정하여 EBC와 처리유기물을 IAST에 적용하는 방법이다. 피흡착제에 대하여 증류수와 원수에서의 등온흡착실험을 통하여 다음의 이성분계 IAST의 방정식을 풀어서 EBC에 대한 흡착계수를 얻는다.

$$F_1 = C_{1,0} - C_c q_1 - \left(\frac{q_1}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 K_1} \right]^{n_1} = 0 \text{-----(2-21)}$$

$$F_2 = C_{2,0} - C_c q_2 - \left(\frac{q_2}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 K_2} \right]^{n_2} = 0 \text{-----(2-22)}$$

여기서 1= 처리대상 유기물질

2= EBC

C_c = 주입된 활성탄의 농도

K, n = 주어진 단일물질 상수

$C_{1,0}, C_{2,0}$ = 1과 2의 초기농도

q_1, q_2 = 활성탄에 흡착된 표면농도

EBC의 계수와 증류수에서 얻은 등온흡착계수를 가지고 다시 IAST에 적용하면 배경물질이 있는 원수에서의 처리유기물의 초기농도가 달라지더라도 흡착등온식을 얻을 수 있다.

2.5 막분리 공정의 개요

수처리에서 압력구동형 (pressure-driven) 막분리 공정은 염분에서 미생물에 이르기까지 다양한 물질을 제거하는데 사용되는 분리 기술이다. 막처리 기술은 꾸준히 진보하여 저렴한 가격에 건설, 운영될 수 있게 되었고 점차 엄격해 지는 규제에 대해서 기존의 다른 처리 기술보다 우수하며 낮은 건설, 운전비용으로 인해 유망한 대체 수처리 기술이 되었다. 원수의 상태와 처리방법에 따라 여러 가지의 막들이 이용하는데, 이것은 오염물을 분리하는 데 필요한 에너지와 요구되는 처리수의 수질에 따라 나누어진다. 일반적으로 막공정은 처리목적에 따라 사용되는 막분리 공정의 영역이 제각기 달리 적용되고 있으며 적용압 (operated pressure), 막의 공극 (pore size), 분획분자량 (MWCO)에 따라 분류될 수 있다. 현재 정수처리공정에 사용되는 분리막은 분획분자량에 따라, 역삼투 (Reverse Osmosis, RO), 나노여과 (Nanofiltration, NF), 한외여과 (Ultrafiltration, UF), 정밀여과 (Microfiltration, MF) 등으로 나눌 수 있다.

Table 2.6은 주요한 막분리 공정의 구동압과 주요 mechanism, 막의 pore size를 구분하여 나타내고 있다. Fig. 2.3는 수중 오염물질들을 제거할 수 있는 막 공정을 개략적으로 보여주고 있으며 Fig. 2.3과 같이 오염물의 크기에 따라 사용되는 막이 다른데, 이는 다른 공정이 없이 막분리 공정만을 사용할 때이다. 막분리 공정 전단에 전처리 공정을 두면 약간의 차이가 생길 수도 있다. 따라서, 막처리의 효율성은 오염물의 크기와 사용된 막의 종류에 따라 달라지므로 오염물이 부유상태인가 혹은 용존상태인가에 따라 막 공극의 크기 및 다른 특징들이 결정된다.

Table 2.6 Technically relevant main membrane operation

Membrane operation	Operating pressure (bar)	Mechanism of separation	Membrane structure
Microfiltration	pressure (0.1-2.0)	Sieve	Macropores
Ultrafiltration	pressure (1.0-5.0)	Sieve	Mesopores
Nanofiltration	pressure (5.0-20)	Sieve+diffusion +size exculsion	Micropores
Reverse osmosis	pressure (10-100)	Diffusion +size exculsion	Dense (Macromolecular chains)

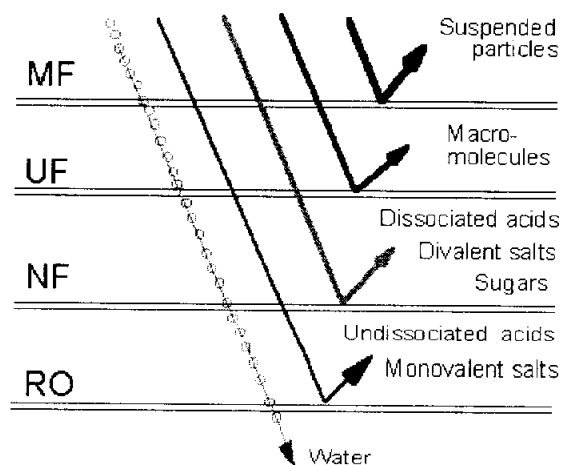


Fig. 2.3 Size ranges of membrane processes and contaminants.

2.5.1 막의 종류

1) 정밀여과 (Microfiltration, MF)

정밀여과(Microfiltration: MF)는 주로 $0.1\mu\text{m}$ 에서 $1.0\mu\text{m}$ 인 크기의 부유고형물을 물에서 제거하는데 사용되는데, 일부 입자는 지름이 $0.01\mu\text{m}$ 이하이기 때문에 모든 입자의 제거는 이루어지지 않는다. 정밀여과는 Cryptosporidium이나 Giardia와 같이 크기가 큰 병원균을 제거하는 데 효과적이다. 정밀여과막은 주로 나노막이나 역삼투막과 같이 후단에 더 정밀한 처리장치에 대해 전처리로서 설치되어 후단의 정밀한 처리에서 파울링이 발생하지 않도록 하는 것을 목적으로 한다.

2) 한외여과 (Ultrafiltration, UF)

한외여과(Ultrafiltration: UF)는 모든 콜로이드성 입자들과 일부 큰 사이즈의 용존오염물을 제거하는 데 쓰이는데 MF막과 같이 UF막도 주로 제거대상 오염물의 크기와 형태에 따라 결정된다. 한외여과막 제조업자들은 각각의 한외여과막 생산품에 대해 분획분자량(molecular weight cutoff)을 표시하고 있으며, 이것은 한외여과막이 제거하는 오염물의 크기를 나타내는 대략적인 지표가 된다. 100,000 MWCO가 의미하는 것은 처리대상수의 분자량이 약 100,000 Dalton인 표준 화합물이 포함되어 있을 때, 이 화합물을 거의 모두 막에서 처리할 수 있다는 것을 나타내는 것이다. 물질의 대략적인 크기로 그 물질의 분자량을 대충 나타낼 수 있기 때문에 만약 같은 물질을 포함하고 있을 때에 무게로 크기를 알 수 있다. 그러나, 서로 다른 물질을 비교할 때에는 크기와 무게로는 알 수 없다. 예를들면, 1kg의 납벽돌은 1kg의 스티로폼에 비해 훨씬 조밀한 구조를 가지기 때문에 스티로폼보다 매우 작은 부피를 가진다. 그러므로, 분획분자량(MWCO)은 매우 대략적으로 제거되는 입자크기를 측정하는 방법이다.

모든 콜로이드성 입자들은(대부분의 병원균을 포함하여) 원칙적으로 한외여과막에 의해 제거된다. 그러나, 대부분의 용존고형물은 막을 그냥 통과할 수 있는데, 이들 용존성 물질들의 처리를 위해 전처리 과정을 둔다.

UF는 $10^{-1} \sim 10^{-2}\mu\text{m}$ 의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 모든 막공정은 탁도 유발물질이나 병원성 미생물과 같은 오염물질을 배제할 수 있으나, 특히 한외여과막 (UF)과 정밀여과막 (MF)은 막 적용압력이 MF가 0.1~2.0bar이고, UF가 1.0~5.0bar로 매우 낮은 압력이 요구되어 비용측면에서도 경제성이 있다. MF와 UF의 제거 메카니즘은 체거름 (sieving)에 의해 대부분의 입자성 물질이 제거된다. 특히 MF와 UF공정은 수처리 적용목적이 유사하며 적용압과 관련된 운전인자가 유사하다.

또한 두 공정 모두 탁도를 0.1 NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Olivieri *et al.*, 1991; Laine *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1991).

3) 나노여과 (Nanofiltration, NF), 역삼투막 (Reverse Osmosis, RO)

나노여과 (NF)는 일반적으로 용질의 제거원리나 메카니즘은 역삼투와 유사하며 단지 역삼투보다 낮은 압력 (5~20bar)에서 운전되며 한외여과보다 낮은 분획 분자량과 역삼투보다 낮은 이온 배제율을 갖는데, 주로 칼슘, 마그네슘, 철, 망간 등의 다가이온 (multivalent ion)이나 소독부산물 생성물 (disinfection by-products)의 전구물질이 되는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질 (SOCs: synthetic organic compounds)의 제거능이 매우 뛰어나다. 제거 메카니즘은 체거름 (Sieving), 확산 (diffusion), 배제 (size exclusion)에 의해 이루어지며, 용존성 유기물질이 주로 제거된다. NF는 $10^3 \mu\text{m}$ 의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, RO는 수중에서 $10^3 \mu\text{m}$ 이하의 입경 범위를 가진 물질을 제거할 수 있다. 나노여과에서는 다가 이온은 거의 대부분 제거되지만, 1가 이온의 제거율은 20~70%정도로 90%이상인 역삼투여과와 구별되며 유기물에 대한 분획 분자량이 200~500dalton 정도로 분획분자량이 10,000dalton 이상인 한외여과 (UF)와도 구분된다 (Mallevialle *et al.*, 1996).

역삼투여과 (RO)는 용액의 용매는 통과시키고 저분자량의 용질이나 염은 배제하도록 만들어진 막을 이용하여 분리하는 가압공정으로 적용압은 10~100bar이다. 고염도의 용액을 순수한 물로 분리할 때에 공정이 진행되면 될수록 화학적 포텐셜의 차이에 의해 저농도쪽에서 고농도쪽으로의 물의 확산이 촉진되어 평형에 이르게 하려는 삼투압이 작용한다. 그러므로 고염도의 용액에서 순수한 물을 제조하기 위해서는 이러한 삼투압보다 더 크고 삼투압과 반대방향으로의 구동력이 작용해야 하고 이것이 경제성을 얻기 위해서는 적어도 삼투압의 2배 이상의 크기를 가져야 한다. 일반적으로 해수에 대하여 50~80bar정도의 고압에서 운전되고 이때 95~99% 정도의 염의 제거가 가능하다 (Mallevialle *et al.*, 1996).

Table 2.7은 Reverse osmosis (RO), Nanofiltration (NF), Electrodialysis reversal (EDR), Ultrafiltration (UF), Microfiltration (MF)의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적인 특성을 나타내고 있는 것이다. Table 2.7은 음용수에서 규정되어 있는 기준 물질로서 병원성미생물 (pathogen), 유기물 (organic solutes), 무기물 (inorganic solutes)로

간략히 구분하였으며, 무기물 지표로는 총 용존성 고형물 (TDS), 총경도, 중금속과 다른 무기 오염물질을 포함한다. 유기물 지표로는 소독부산물 (DBPs) 전구물질과 합성 유기물질 (SOCs)으로 나누어 나타내었다. 용질 배제 mechanism은 size exclusion (sieving), diffusion과 charge repulsion의 세가지로 크게 분류된다. 그리고 UF와 MF는 MWCO가 충분히 조밀하다면, 음용수 중의 원생동물의 대부분을 제거할 수 있으며 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

Table 2.7 Characteristics of Membrane operation (Taylor *et al.*, 1989)

Process	Mechanism	Exclusion	Regulated solutes rejected by process		
			<u>Pathogens</u>	<u>Organics</u>	<u>Inorganics</u>
EDR	C	0.0001 μ m	None	None	Most
RO	S,D	0.0001 μ m	C,B,V	DBPPs, SOCs	Most
NF	S,D	0.001 μ m	C,B,V	DBPPs, SOCs	Some
UF	S	0.001 μ m	C,B,V	None	None
MF	S	0.01 μ m	C,B	None	Non

Mechanism: C=chage, S=size exclusion, D=diffusion

Pathogens: C=cysts, B=bacteria, V=viruses

Organics: DBPPs=disinfection by-product precursors, SOCs=Synthetic Organic Compounds

2.5.2 UF와 MF 막공정의 원리와 운전

1) UF막 및 MF막 공정의 원리

대부분의 막은 자연수에서 음전하를 띠는 콜로이드 성분을 제어하기 위해서 음전하를 지니고 있으며 막의 공극의 크기가 감소됨에 따라 저항이 증가하므로 표면층 두께의 감소가 필요하였다. 이러한 문제의 해결은 막의 지지층에 비하여 얇은 표면층을 지닌 비대칭 구조의 막을 생산함으로 해결할 수 있었다 (Noble and Stern, 1995). 이에 따라 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며 미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상

대적으로 작게 하는 역할을 한다. UF막은 비대칭구조로서 일반적인 여과재와 차이가 있으며 이러한 막은 1cm²당 수백만개의 기공을 가지고 있다. 이러한 비대칭구조의 UF에서는 용질이 표면층을 통과하면 막을 투과한다고 할 수 있으며 이는 공극의 부피를 일정하게 유지하여 flux를 높게 유지할 수 있다 (Blatt *et al.*, 1970).

막의 크기는 분리층 공극 안쪽의 크기를 조정함으로써 다양한 MWCO (Molecular Weight Cutoff)을 지닌 UF막을 얻을 수가 있다. MWCO의 분류는 용존 되어있는 분자의 분자량이 특정 MWCO 이상의 막에서 배제되는 것으로 특정 지을 수가 있다. 공극의 강도에 따라서 용존성유기물이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. Fig. 2.4에는 MWCO(molecular weight cutoff)에 해당하는 막공극의 직경과 막의 종류에 따른 제거물질과 압력에 대하여 상세하게 나타내고 있다. MMCO와 막공극의 관계는 다음 식으로 간단하게 계산할 수도 있다.

$$d=0.09(MW)^{0.44} \text{------(2-23)}$$

여기서, d = 막공극의 크기(nm)
 MW = 분자량(Daltons)

UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 제거를 주목적으로 하므로 이온이나 비량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. 또한 탁도 제거를 위해서 UF공정은 탁도를 0.1NTU이하로 제거하는데 사용되는 것으로 보고되고 있다 (Laine *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1989, 1991).

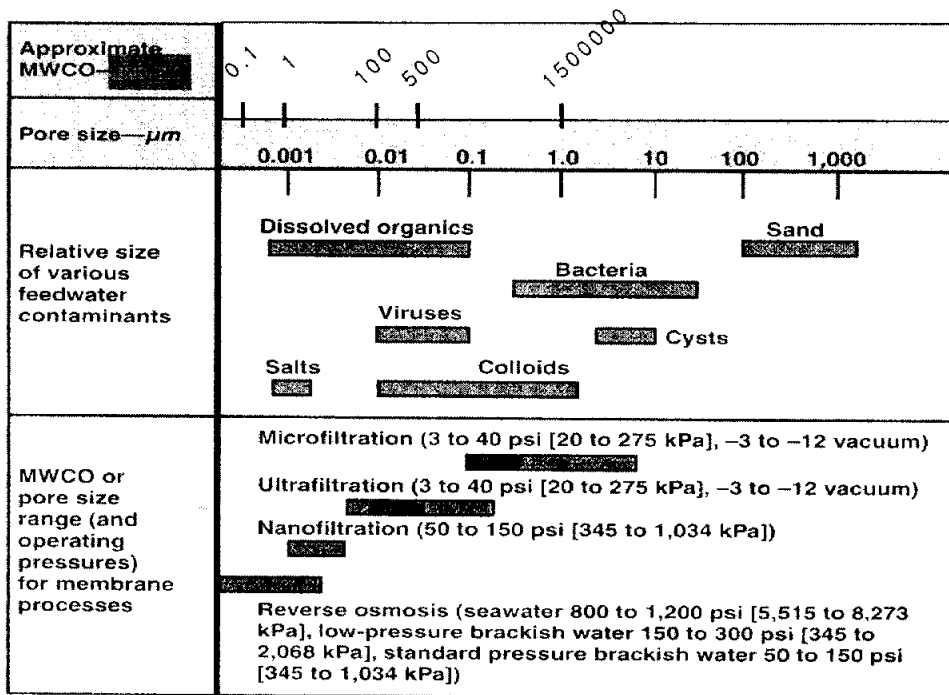


Fig 2.4 Removal characteristics and operating pressures of pressure-driven membranes.

2) UF막 및 MF막 공정의 운전

UF 및 MF공정의 운전은 크게 막힘형 (dead-end flow)과 십자형 (cross-flow)의 2가지 형태로 나뉘어 질 수 있다. Fig. 2.5에 막힘형과 십자형 형태를 각각 나타내었다. 막힘형 형태는 유체의 흐름이 막의 표면에 수직으로 흐르며 막의 표면에서 모든 입자들이 제거되어 축적이 일어나게 된다. 이렇게 제거되어 축적된 입자들은 시간이 지남에 따라 케이크층을 형성하게 되며 다른 입자들은 형성된 케이크층에서 제거되기도 한다. 그러나 막분리 공정에서는 막 자체에서 충분히 용질을 제거할 수 있다. 이에 따라 막에서 제거된 용질들에 의하여 여과저항을 증가시키고 막에 적용된 압력이 일정하게 유지될 경우 투과 flux 감소를 유발하게 되며, 투과 flux가 일정하게 유지될 경우 적용압력이 증가하게 된다. 그 결과로서 막힘형 형태로 운전할 경우 막에서 형성된 입자들을 제거하기 위해서 주기적으로 운전을 중지시켜야 하는 단점이 있다 (Vigneswaran *et al.*, 1991). 이러한 문제를 극복하기 위해서 십자형 형태가 고안되었

다. 십자형 흐름 형태는 막힘형 형태와 달리 유체의 흐름은 막의 표면에 수평으로 흐르면서 유체의 일부분이 막을 통과하게 된다. 또한 막의 표면에서 유체가 흐를 때 일정한 속도를 유지하므로 막에 의하여 제거된 물질들은 막의 표면에서 휩쓸려 나가게 되므로 상대적으로 얇은 케이크층이 형성되게 된다. 이러한 십자형 형태는 막에 의하여 제거된 물질이 적용된 막의 전체에서 골고루 분포되어질 때 최대의 효과를 유지할 수 있다 (Noble and Stern, 1995).

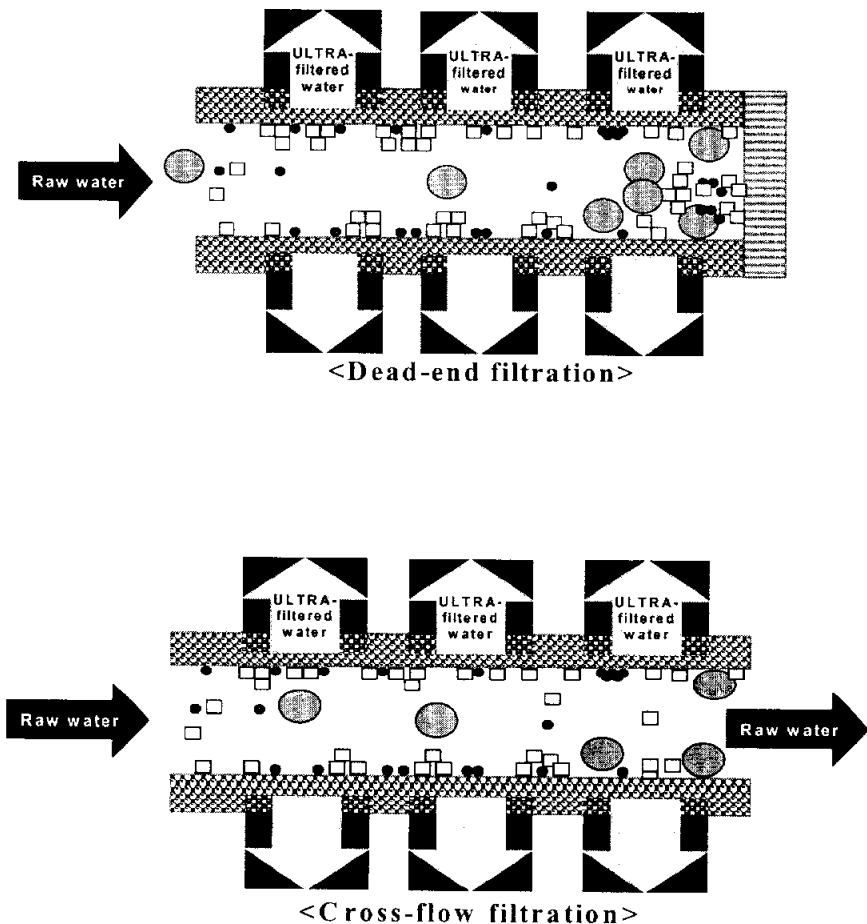


Fig. 2.5 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration.

2.5.3 막 공정에서의 flux 이론

1) 투과 flux와 막저항

일반적인 MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 입자들이 모두 막의 공극보다 큰 경우에는 막을 통과하는 flux는 Darcy's law에 의해 다음과 같은 형태의 식 (2-24)로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu (R_m + R_c)} \quad \text{-----(2-24)}$$

여기서, J = 투과 flux

Δp = 막 통과시 압력강하(투과입력) (N/m²)

μ = 물의 점성계수 (N · s/m²)

R_m = 깨끗한 막의 자체 수리화학적 저항 (1/m)

R_c = 케이크 저항 (1/m)

투과 flux는 용질이 막근처, 막표면 및 공극안에 축적되면 공극을 막거나 막의 공극을 감소시키게 되어 막을 통과하는 투과 flux에 저항을 가해 감소하게 된다. 시간이 지남에 따라 투과 flux 감소는 현저해지고 결국 막처리 능력은 감소하게 된다. 투과 flux가 감소하게 되는 것은 일반적으로 겔층 (gel layer)과 경계층 (boundary layer)의 수리동력학적 저항에서 유발된다. 겔층에서 용질의 농도가 높을수록 막표면에서 용질이 서로 결합되는 경우가 더 많아지게 되는데 이로 인해 결국 막오염이 일어나게 된다. 겔층의 밀도가 높아지면 매우 높은 압력에서도 투과 flux 거동은 막에 적용되는 압력에 영향을 받지 않는다. 압력이 증가하면 겔층은 더욱더 두꺼워지고 밀도는 높아지게 되는데 압력이 증가하면 초기 flux는 증가하나 시간이 지남에 따라 투과 flux는 다시 감소하게 된다.

이러한 투과 flux감소를 해석하기 위한 기초이론으로 삼투압모델 (Osmotic pressure model), 농도분극모델 (Boundary layer resistance model), 겔층분극모델 (gel polarization model) 등이 제시되고 있는데 이들의 각각의 특성을 살펴보면 다음과 같다.

Osmotic pressure model

투과 flux를 감소시키는 농도분극화 현상은 막에 의하여 제거된 용질과 막을 통과하는 용매 때문에 용질은 유입농도보다 상대적으로 큰 농도를 가지며 막의 경계면에서 층을 형성하며 축적된다. 막 근처에 농축된 층은 용매 투과율을 감소시키며 이는 농도분극층에 의한 저항, R_{cp} 로서 표현된다. 평형에 도달하여 정상상태에 도달하게 되면 이러한 현상은 막의 경계면에서 보다 큰 삼투압, $\Delta\Pi$ 를 초래한다. 그때 막의 구동력인 압력을 감소시키며 삼투압의 효과로 투과 플럭스 J 가 용질의 플럭스인 J_s 보다 매우 크면 총 투과압력강하의 감소는 식 (2-25)와 같이 수정할 수 있다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu R_m} \text{-----(2-25)}$$

여기서, σ_k : 실험상수

$\Delta\Pi$: 삼투압 [N/m²]

Boundary layer resistance model

막에서 배제된 용질은 막의 표면에 축적되고 시간이 지남에 따라 축적된 용질의 농도는 점차적으로 증가하게 된다. 막표면에서 용질의 축적은 유입되는 bulk 용액으로 역확산이 일어나나 일정한 시간이 지남에 따라 안정한 상태를 이루게 된다. 막의 표면에서의 용질의 흐름은 막의 표면에서 bulk 용액까지의 역확산과 막을 투과하는 용질의 flux에 의하여 균형을 이루게 된다. 막표면 근처에 형성된 고농도의 농도 경계층(농도 분극층)을 막투과량에 대한 추가적 저항으로 생각한 모델을 경계층 저항 모델(boundary layer resistance model)이라 한다. 그 보식도를 Fig. 2.6에 나타내었다.

δ 는 농도경계층의 두께이며 C_b 는 Bulk층의 용질농도, C_m 은 막표면에서 용질의 농도를 나타낸다. R_m 은 막자체의 고유저항이며 R_{cp} 은 경계층저항으로 표현된다.

Gel polarization model

겔분극 모델(gel polarization model)은 경계층이론에서 설명한 경계층 모델과 매우 유사하다. 겔분극 모델은 UF에서 농도분극이 극심할 경우 막표면에서의 용질농도 C_m 은 분리 대상 용질의 겔 형성농도 C_g 에 이르게 되어 막표면에 용질의 겔층이 형성되며, 이때 막투과량이 한계 투과량 상태에 도달하게 된다는 가정이다. 즉, Fig. 2.6에서

C_m 농도가 겔농도 C_g 에 이르게 되면 막투과량 J_v 는 한계 투과량 $J_{v,\infty}$ 가 되며 이 겔층은 Fig. 2.7의 겔분극 모델 모식도에 나타난 바와 같이 막투과 flux에서 추가적 저항인 R_g 로 작용하게 되며 R_g 는 겔층 저항으로 표현된다.

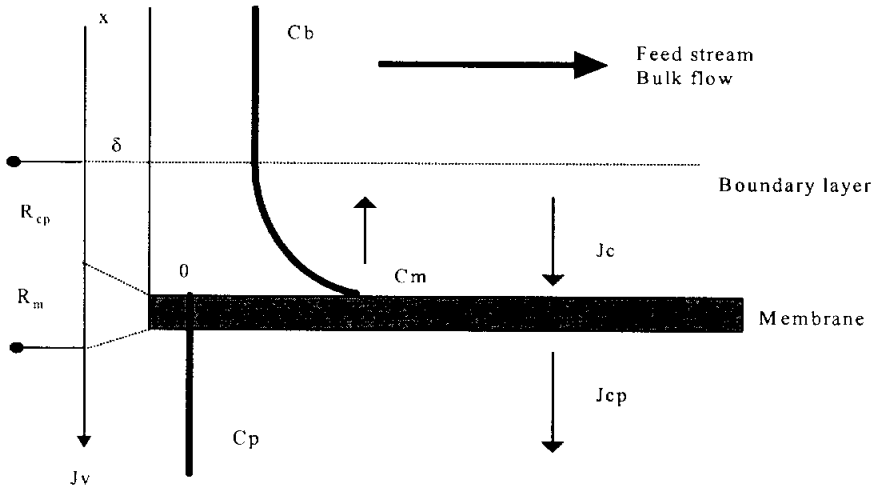


Fig. 2.6 Schematic representation of boundary layer resistance model (Merten, *et al.*, 1964).

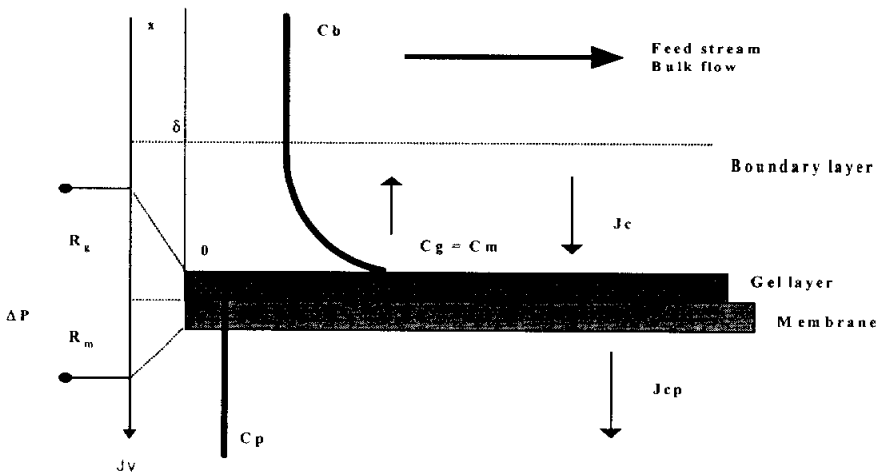


Fig. 2.7 Schematic representation of gel polarization model (Denisov, 1994).

이상에서 언급한 바와 같이 UF막에 있어서 투과 flux를 해석하는 기본 이론으로는 농도분극에서 기인한 경계층저항 모델과 겔분극 모델, 막양측의 삼투압을 고려한 삼투압모델 등이 있다. 투과 flux 감소는 막표면과 공극에서 농도분극화 현상, 겔층의 형성, cake층의 형성에 의하여 발생하며 일반적으로 발생하는 flux감소의 단계를 Fig. 2.8에 나타내었다. Howell and Velicangil (1980)는 UF공정에서 초기 flux 감소는 공극안이나 공극근처에서 단백질 분자의 침전에 의한 것이며 초기 flux 감소는 매우 빠르게 이루어지며 계속적으로 막의 표면에서 단백질 흡착에 의한 monolayer의 형성에 의하여 flux감소는 계속된다고 보고하였다.

Fane (1983)은 3단계로 막오염 현상이 발생한다고 제안하였으며 첫 번째 단계는 콜로이드와 박테리아에 의한 막오염이 발생하거나 막의 압착에 의하여 발생한다. 두 번째 단계는 농도분극층의 형성으로 인한 초기 몇분 사이에 발생하며 이 단계는 경계층 모델에 의하여 예측된 flux와 같다. 마지막 단계에서는 막오염에 의하여 느린 감소율을 보이며 지속된다. 투과 flux 감소는 많은 현상들이 동시에 작용하여 발생하게 되지만 투과 flux 감소를 설명하는데 있어 3단계의 구분은 확실히 이루어진다. 첫 번째 단계에서 flux의 급격한 감소는 농도분극화 현상으로 인한 것이다. 그 후에 발생하는 flux 감소는 입자들의 침적에 의하여 지속되며 이러한 입자의 침적은 초기에 monolayer 흡착이며 표면층을 완전히 이룰 것이다. 마지막 단계는 flux 감소율이 천천히 일어나는 정상상태 단계로써 입자들의 침전이나 막오염 층의 형성 때문에 일어난다.

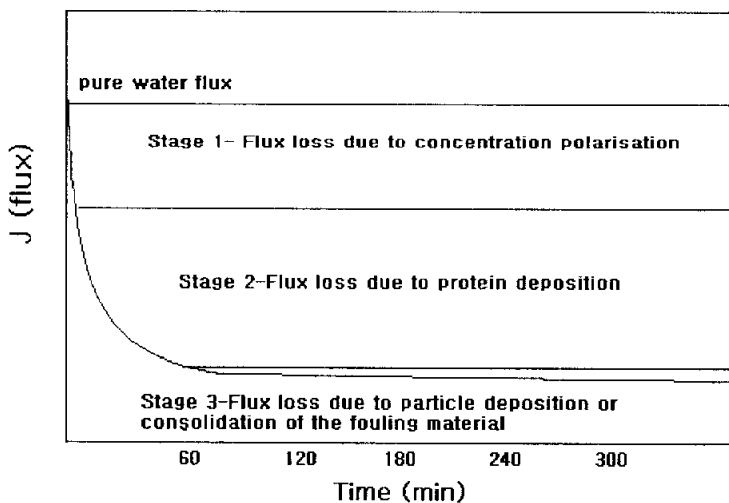


Fig. 2.8 Various stages of flux decline (Fane, 1983).

2) 막여과 메카니즘

UF공정에서의 투과 flux는 겔 분극층과 막의 고유저항에 의한 수리학적 저항에 의하여 제어되어 진다고 알려져 왔다 (Nakao *et al.*, 1979). 그러나 최근에는 식 (2-26)과같이 몇가지 요인들이 추가되어 설명되어지고 있다 (Fane, 1984).

$$J_v = \frac{\Delta p}{\mu [R_m + \sum R_i]} \text{-----} (2-26)$$

여기서, R_i 는 시간의 함수로 고려되어지는 용질의 저항으로 표현된다. 많은 연구에서는 R_i 는 농도분극화, 겔층형성, 침적, 흡착등의 현상과 관계되어진다고 설명하고 있다 (Zeman, 1983; Hanemaaijer *et al.*, 1988). 그러나 이렇게 첨가된 저항, R_i 는 막의 구조, 용액속 용질의 구조와 그들의 물리, 화학적인 상호반응에 의하여 결정되어 진다. 이러한 현상들은 flux감소가 발생하는 일반적인 시스템에서 적용되어지는 4가지 이론적인 kinetic 모델에 의하여 설명되어질 수 있다 (Hermia, 1982; McCabe *et al.*, 1985). Hermia (1982)는 막오염 현상을 해석하기 위하여 여과메카니즘을 적용하였는데 그 모델들은 무교반 dead-end 여과방식에서 유효하게 적용되었다. 이러한 4가지 이론적인 kinetic 모델을 살펴보면 다음과 같다.

Complete blocking model은 공극의 크기와 유사한 크기의 입자들에 있어서 유효하게 적용되어진다. 하나의 입자가 막에 도달하여 다른 입자의 침적없이 공극을 막아버리는 현상이다.

Intermediate blocking model은 장시간 흡착에 의하여 나타난다. 공극에 도달한 입자는 공극의 막힘 현상을 유발하며 입자들은 이미 침전된 입자위에 다른 입자가 다시 침적하여 공극을 막아버리는 현상이다.

Standard blocking model은 공극의 크기보다 작은 입자들이 공극의 벽에 흡착되어 점차적으로 공극 안쪽의 지름이 줄어드는 현상이다.

Cake filtration model은 공극의 크기보다 큰 입자들에 의하여 막의 표면위에 입자가 이미 침전되어 cake층이 형성되어 공극을 막고 있으며 직접적으로 공극을 막을 부분이 없는 현상이다.

2.5.4 막 공정 운전시 문제점

막분리 공정은 고액 분리 능력이 아주 뛰어나지만 운전 시간과 처리 물질에 따라서 다음과 같은 문제점이 발생할 수 있다.

Membrane Fouling

Fouling은 구동형 막분리 공정에 있어 가장 심각한 문제이다. 막의 fouling은 유량과 염분의 제거율을 낮추고, 운영압력을 높여 에너지 소모를 크게 만든다. 하지만 Fouling은 전처리, 화학제의 첨가, 적정조건의 운전을 통하여 효율적으로 제어할 수 있다. 막의 fouling은 네 가지의 주요한 원인으로 발생하는데 콜로이드성 막오염(Colloidal), 스케일링(scale), 미생물 막오염(biological), 유기성 막오염(chemical) 이 있다.

Colloidal fouling

입자 막힘현상은 대상 원수에 상관없이 모든 운전압력범위에서 발생한다. 입자 막힘은 막공에 부유입자가 침투하여 발생하며 이러한 입자물질로는 점토, 실리카, 수화된 금속수산화물과 유기성 부유물 등이 있다. 이러한 입자물질들은 막공정 전에 여러 가지형태의 여과법을 사용하여 효율적으로 제어할 수 있다.

Scale fouling

스케일은 용존 염분과 금속이 드물게 침전하여 발생하는 것으로, 이러한 형태의 파울링은 가정용 온수기에서 발생하는 스케일의 형성과 비슷하다. 스케일은 일반적으로 막처리를 이용하여 탄산칼슘, 바륨황화물, 칼슘, 스트론튬을 처리할 때 발생한다. 역삼투막 시스템에서는 산소 또는 화학적 산화물에 의해 금속이 산화되어 이온과 마그네슘의 침전이 발생하는데 스케일은 물의 pH를 낮추어 주거나 막의 전처리로서 스케일 방지제로 불리는 화학물질을 첨가하여 효율적으로 제어할 수 있다.

Biological fouling

미생물 막오염은 생물학적으로 활성이 있는 원수나 혹은 영양분에 염소가 제거된 시스템에서 발생한다. 미생물 막오염은 막처리 시스템에 여러 가지로 영향을 미친다. 막표면에 미생물이 증식함에 따라, 슬라임을 형성하여 막에 강력한 파울링을 일으키는데 박테리아와 축적된 슬라임은 막표면 위에 경계층에 영향을 미쳐서, 입자파울링

과 스케일을 형성시킬 잠재성을 높인다. 미생물 막오염은 염소의 첨가, 미생물 증식 제어, 현장 세척으로 제어할 수 있다.

Chemical fouling

유기성 막오염은 원수에 포함된 용존, 비활성 유기물질이 막표면에 흡착되거나 혹은 원수에 포함된 다른 물질들과 반응하여 발생한다. 폴리아미드(polyamide)계의 막에 흡착된 음이온 계면활성제, 폴리아크릴레이트 파울링 방지제와 중금속 혹은 끈적끈적한 유기응집제 간에 발생한 침전반응을 예로 들 수 있다. 유기성 막오염은 화학적 첨가제와 막의 선택, 현장 세척을 통하여 효과적으로 제어할 수 있다.

제 3 장 재료 및 방법

3.1 PAC의 등온흡착 실험

3.1.1 Bottle을 이용한 등온흡착실험

본 연구에 사용된 PAC는 목탄계 재료의 활성탄으로 그 특성은 Table 3.1과 같으며, 등온흡착실험을 위해 전처리로 드라이 오븐에서 24시간 이상 건조한 후 초순수를 이용하여 slurry 상태의 stock solution(1000mg/L)을 제조하여 실험에 사용하였다.

Table 3.1 Characteristics of PAC

Iodine number-mg/g	moisture as packed (%)	Ash content-%	passing 200mesh
1,090	4	1.7	96.8

먼저 흡착상수를 구하기 위하여 깨끗이 세척된 bottle에 PAC를 5, 15, 25, 50, 100mg/L을 각각 주입하였으며, 제거 대상물질인 PCE와 TCE를 일정한 농도로 희석한 후 동일농도로 플라스크에 주입하였다. 그리고 PAC의 흡착조건을 유지하기 위해 20℃ 등온상태의 shake를 이용하여 10rpm의 속도로 교반을 시켜주었으며, 시료는 시간 간격을 두어서 5일까지 채취하여 분석하였다. 시료의 분석은 0.45 μ m nylon membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거한 후 시료량과 동일량의 N-hexane을 사용하여 추출한 후 GC-ECD를 사용하여 PCE와 TCE의 농도를 분석하였다.

3.1.2 Batch 실험 장치

2L용량(2.54^W × 7.6^Lcm)의 사각형 반응조와 paddle (two-blade)식 임펠러를 사용하여 batch 조건의 흡착동역학 실험을 실시하였으며, 반응조의 형태는 Fig. 3.1에 나타내었다. 그리고 kinetic 실험에 사용된 분말활성탄의 크기분포는 Table 3.2와 같다. 활성탄의 분류는 400mesh(45 μ m)를 통과하는 것과 그렇지 않은 것으로 분류하였고, 45 μ m보다 작은 것 중에서도 더욱 미세한 활성탄은 분쇄를 통하여 얻을 수 있었다.

또한 수질조건에 따른 등온흡착 실험을 위해 증류수와 지하수를 이용하였으며, PCE와 TCE의 농도를 약 500 μ g/L가 되도록 순수 및 지하수에 각각 주입하였다. 그리

고 각각의 반응조에 slurry 상태의 PAC를 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 30mg/L의 농도로 주입한 후 완전 혼합상태를 유지해주기 위하여 100 rpm의 속도로 교반하였으며, 온도는 20℃의 항온조건을 유지해 주었다.

등온흡착을 위한 교반시간은 5분, 15분, 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간의 간격으로 시료를 채취하였으며, 채취한 시료는 즉시 0.45 μ m nylon membrane filter를 사용하여 분말활성탄을 제거하였다. 분말활성탄을 제거한 시료(10mL)에 동일량(10mL)의 n-hexane을 사용하여 혼합을 시켰다. 그리고 나서 n-hexane를 추출하여 GC(ECD detector)에 주입하여 TCE와 PCE의 농도를 분석하였다(액-액 추출법).

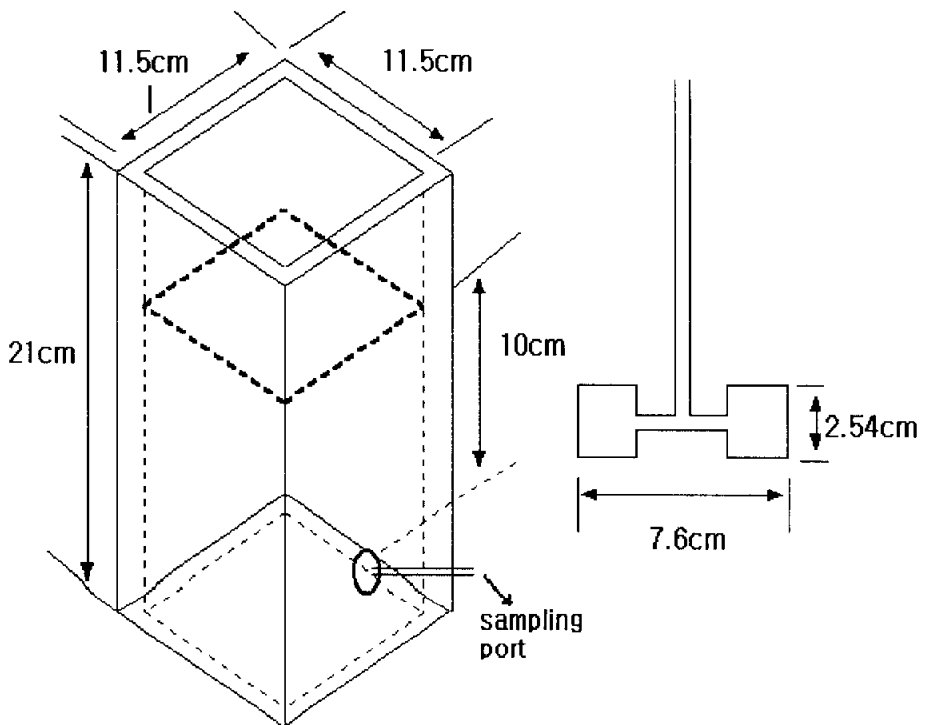


Fig. 3.1 Schematic diagram of jar and paddle used for the test of adsorption kinetics.

Table 3.2 Different size fractions of PAC used in experiment

Sample	PAC particle size
composite	$3\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$
small	$20\mu\text{m} \sim 25\mu\text{m}$
medium	$25\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$
large	$45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$

3.2 막분리 장치

본 연구에 사용한 막은 millipore사에서 제조된 UF막을 사용하였으며, 막의 형태는 지름 76mm, 막면적 $4.54 \times 10^{-3} \text{m}^2$ 인 평판형의 막으로, 상층부의 두께는 $0.1 \sim 1.5\mu\text{m}$ 이며 하부 지지층의 두께는 $50 \sim 250\mu\text{m}$ 이다. 그리고 막의 pore size는 100kDa 크기를 가지며, 친수성과 소수성 재질의 막을 각각 사용하였다.

또한 본 실험에 사용된 batch type UF membrane 장치는 막힘형 형태로 Fig. 3.2와 같으며, 적용압력은 질소가스를 이용하여 1 bar로 일정하게 UF cell에 주입하였고, 투과 flux는 전자저울과 연결한 컴퓨터로 실시간 투과수의 누적량을 측정하여 산정하였다. 또한, 막에서 발생하는 물리적 세척의 영향을 조사하기 위하여 일정한 시간 동안 투과 flux를 측정한 후 1 bar 압력 하에서 투과수의 10%의 양의 순수를 이용하여 세척하였다.

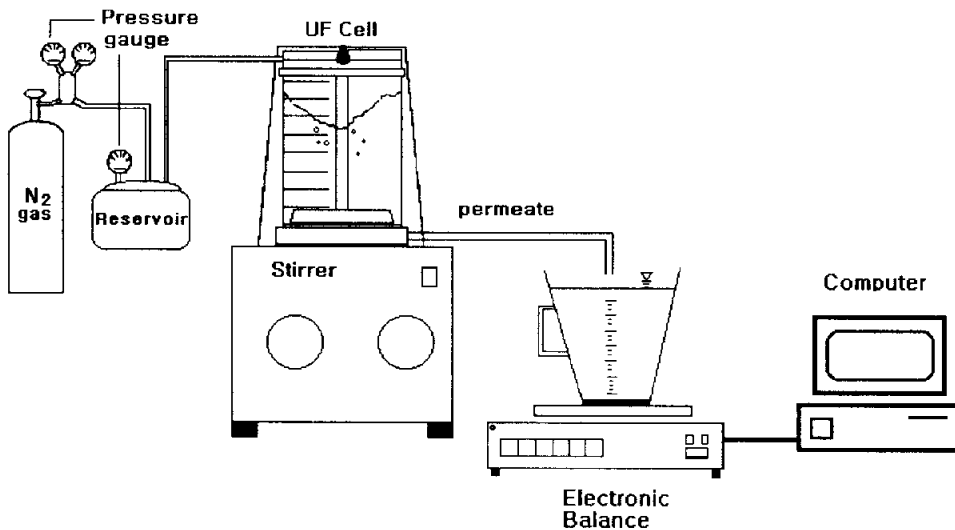


Fig. 3.2 Schematics of batch type UF membrane filtration assembly.

3.3 수질 분석

본 연구에서 실시된 수질분석은 Standard methods (20th, 1998)에 준하여 수행되었다. 수질분석 항목은 다음과 같으며, 수질분석에 사용된 분석방법 및 기기는 Table 3.3과 3.4에 나타내었다.

(1) TOC/DOC (Total Organic Carbon/Dissolved Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은 $C_8H_5KO_4$ (anhydrous potassium biphthalate)와 Na_2CO_3 (anhydrous sodium carbonate), $NaHCO_3$ (anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시 하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃의 냉암소에서 보관하였다.

(2) UV_{254} (UV 254nm adsorbance, cm^{-1})

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한

다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질(aromatic substances), 불포화지방족 화합물질(unsaturated aliphatic compounds), 포화지방족 화합물(saturated aliphatic compounds)등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고있는 물질들이 자외선 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유때문에 UV-254nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 Type A/E glass fiber filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

(3) Turbidity

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액 (formazin)으로 검량선을 작성하였고 2차 표준액으로 확인 후 탁도를 측정하였다. 탁도는 cell내의 기포 생성 방지를 주의하면서 탁도를 측정하였다.

(4) TCE와 PCE의 분석

GC-ECD를 이용해 TCE와 PCE를 분석하기 위해서는 시료의 전처리가 요구되어지며, 전처리 방법으로 Liquid-Liquid Method(액-액 추출법), Head-Space, Purge & Trap이 있다. 특히 액-액 추출법은 액체 시료의 미량 오염물질을 농축하고 추출하기 위해 가장 널리 보급된 방법으로 미국 환경부(USEPA), 국제 표준 기구(ISO) 등 많은 공공기관에서 이용되고 있다. 이러한 액-액 추출법은 탄화수소, 가소제, 플라스틱 저중합체, 농약, PAHs 그리고 휘발성 유기화합물 같은 물질을 측정하는데 매우 유용하게 사용되어지고 있다. 따라서 본 연구에서도 liquid-liquid method(액-액 추출법)을 사용하였으며, 추출용매로는 hexan을 이용하여 실험하였고, GC-ECD의 운전조건은 Table 3.4와 같다.

Table 3.3 Analytical method and instrument

Item	Unit	Analytical method and instruments
pH	-	pH meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	NTU	Turbidimeter (HACH, 2100P)
TOC (DOC)	mg/L	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOC Analyzer, Model TOC-5000, SHIMADZU)
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	UV-Spectrophotometer (UV-1201, SHIMADZU)
GC	μg/L	Gas Chromatography (HP 5890 series II)

Table 3.4 Analytical condition of GC/ECD

Item	Condition
Injector Temp.	230℃
Detector Temp.	250℃
Initial Temp.	45℃
Final Temp.	45℃
Total Flow	12.24 mL/min
Column Flow	0.61 mL/min
Gas	N ₂
Detector	ECD
Column	5MS(Crosslinked 5% PHME Siloxane, 30m×0.25mm×0.25μm)

4. 결과 및 고찰

4.1 원수의 특성

본 연구에 사용된 원수는 부산 황령산 인근의 A 지하수를 채수하여 실험하였으며, 지하수의 수질특성은 Table 4.1과 같다. 실험에 사용한 지하수의 수질 특성을 분석한 결과 탁도는 평균 0.5 NTU를 나타내었으며, 유기물 지표로 사용되는 UV-254는 일반 지표수 수질에 비해 약 10배 이상 낮은 농도인 0.004 cm^{-1} 로 나타나 매우 깨끗한 수질조건을 가지고 있었다.

Table 4.1 Characteristics of groundwater used in experiment

Analysis item	Unit	Groundwater
Turbidity	NTU	0.3~0.7
UV-254	cm^{-1}	0.003~0.005
TOC	mg/L	0.07~0.5
pH	-	7.5~8.0
Cl^{-}	mg/L	11.5
Total hardness	mg/L as CaCO_3	80
Ca	mg/L	30.5
Mg	mg/L	0.5
Fe	mg/L	-
Mn	mg/L	0.017
Na	mg/L	15
K	mg/L	0.23

4.2 PAC의 흡착 특성

지하수에 존재하는 오염물에 대한 PAC의 흡착 특성을 알아보기 위하여 등온 흡착 실험을 우선적으로 실시하였다. PAC의 흡착에 의해 처리되는 흡착대상 물질은 원수 중에 단일물질로 존재하는 것이 아니기 때문에, 등온 흡착 실험을 통해 제거 대상물질의 흡착특성을 알 수 있다. 따라서 본 연구는 지하수 중에 존재하는 경쟁 물질과의 흡착관계를 평가하기 위하여 지하수와 순수를 각각 이용하여 등온흡착 비교 실험을 우선적으로 실시하였다.

4.2.1 PAC 등온흡착실험

Freundlich 등온흡착식은 활성탄의 흡착능과 흡착 세기를 평가하는데 가장 널리 사용되어지고 있으며 앞에서 설명한 식(2-4)와 같다.

$$q_e \left(= \frac{x}{m} \right) = KC_e^{1/n} \text{-----}(2-4)$$

여기서, x = 흡착 대상 물질의 흡착된 양

m = 흡착제의 양

C_e = 용액의 평형 농도

$K, 1/n$ = 흡착 상수

Freundlich 방정식은 실험 및 경험에 의한 것이고, 식 (2-4)를 선형으로 나타내기 위해서 $\log$ 형태를 만들어 준다. 양변에 $\log$ 를 취하면 식 (2-5)를 얻을 수가 있다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \text{-----}(2-5)$$

여기서, K 는 수식의 절편이고, $1/n$ 은 기울기

K 를 구하기 위해서 $C_e=1$ 이 되는 점에서 $K=q_e$ 가 되고, 직선의 기울기를 통해서 $1/n$ 을 구할 수가 있다.

Fig. 4.1은 순수와 지하수에 임의의 농도로 PCE를 첨가하여 등온 흡착 실험을 한 결과이다. 순수에서의 PCE의 초기 농도 C_0 는 $468\mu\text{g/L}$ 이고, 이때 PAC의 주입량은 각각 5, 15, 25, 50, 100mg/L 으로 하였으며, 120 시간의 흡착 실험을 한 결과,

Freundlich 상수 K와 $1/n$ 은 각각 $3.14[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 와 1.0396 으로 나타났다. 또한 지하수에서의 PCE의 초기 농도 C_0 는 $453\mu\text{g}/\text{L}$ 이었으며, Freundlich 상수 K와 $1/n$ 은 각각 $0.5879[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 과 1.2049 으로 나타났다(Table 4. 1).

일반적으로 K값이 클 때 흡착능이 크다고 말할 수 있는데, Fig. 4.1에서 보면 순수에서의 K값이 더 큼을 알 수가 있고, 이는 순수단일물질에서 PAC의 흡착능이 지하수보다 더 크다는 것을 나타낸다. 즉, 지하수의 경우 활성탄에 흡착되는 물질이 PCE 뿐만 아니라 미량의 유기물질 및 무기이온과 같은 다른 경쟁물질의 영향이 작용되었다고 판단된다. Najm *et al.*(1991)의 연구에서도 TCP의 활성탄에 대한 흡착이 순수에서보다 지하수에서 감소한다고 보고하였고, Gillogly *et al.*(1998)의 MIB 물질의 흡착에 관한 연구에서도 순수에서 단일물질의 흡착능에 비하여 자연수 상태에서의 흡착능이 감소한다고 보고하고 있다. 이는 흡착에 의해 제거하고자 하는 목적 물질이 다른 경쟁물질들과 경쟁적으로 활성탄에 흡착되기 때문에 제거 목적물질의 흡착능이 상대적으로 감소하게 된다.

Table 4.2 Comparison of equilibrium and kinetic parameters for the adsorption of PCE on PAC

	Pure water	Groundwater
$K[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	3.1402	0.5879
$1/n$	1.0396	1.2049

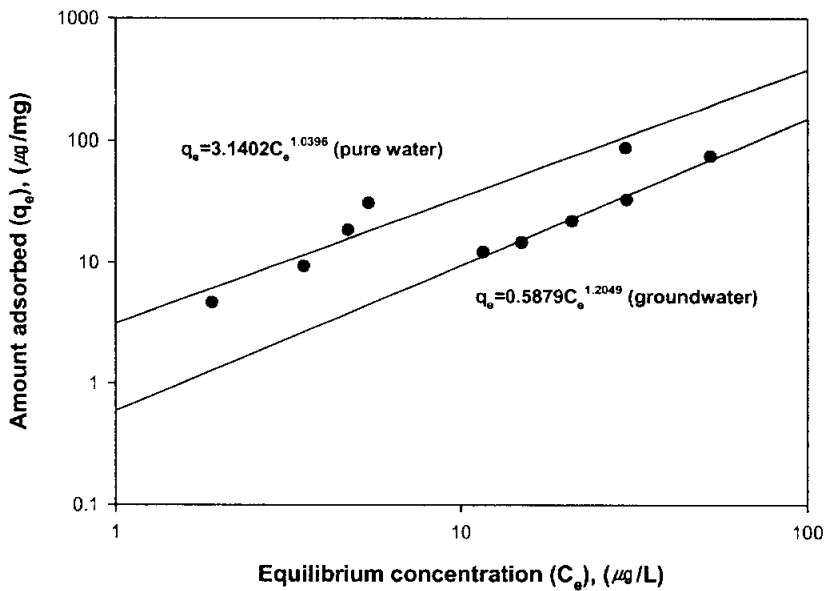


Fig. 4.1 Adsorption isotherm of PCE in purewater and groundwater using composite PAC.

Fig. 4.2는 PCE에 대한 실험과 동일한 방법으로 순수과 지하수에 임의의 농도로 TCE를 첨가하여 등온 흡착 실험을 한 결과이다. 순수 중에 존재하는 TCE의 초기 농도 C_0 는 $213\mu\text{g/L}$ 이고, 실험을 위해 주입한 PAC의 양은 5, 15, 25, 50, 100mg/L 이었다. 실험결과 순수에서의 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 $1.29[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 와 0.7608이었으며, 지하수에서의 TCE의 초기 농도 C_0 는 $524\mu\text{g/L}$ 이고, Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 $0.2467[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 과 1.09 이었다(Table 4.2). Fig. 4.2에서 보면 순수에서의 TCE의 초기농도가 지하수에 비해서 낮은 것을 알 수가 있지만 순수에서는 TCE의 활성탄에 대한 흡착에 간섭을 미칠 인자가 없기 때문에 큰 영향은 없다고 판단된다. Najm *et al.*(1991)의 연구에서도 순수에서의 TCE에 대한 등온흡착 실험에서 초기 농도는 흡착능에 큰 영향을 주지 않는다고 보고하였다.

일반적으로 K 값이 클 때 흡착능이 크다고 말할 수 있는데, Fig. 4.2 보면 PCE에 대한 등온흡착실험과 동일하게 순수에서의 등온 흡착 실험결과 K 값이 크다는 것을 알 수다. 따라서 순수단일물질에서 PAC로의 흡착능이 크다는 것을 알 수가 있다. Frick

et al.(1980)의 p-nitrophenol(PNP)에 대한 활성탄의 흡착능 실험에서도 lignin sulfonic acid(LSA)가 수중에 존재할 때 PNP의 흡착능이 감소하였다고 보고하였다. 이는 PNP와 LSA가 활성탄의 표면에서 서로 경쟁적으로 흡착되기 때문이라고 하였다. PCE와 TCE의 흡착능을 비교해 보면, 순수와 지하수에서의 등온흡착실험에서 PCE가 높다는 것을 알 수 있었는데, 이는 PCE가 TCE보다 더욱 소수성 물질이기 때문이다. Weber(1972)도 분자의 소수성이 증가할수록 연결고리가 증가하여 흡착능이 커진다고 보고하였다.

Table 4.3 Comparison of equilibrium and kinetic parameters for the adsorption of TCE on PAC

	Pure water	Groundwater
$K[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$	1.29	0.2467
$1/n$	0.7608	1.09

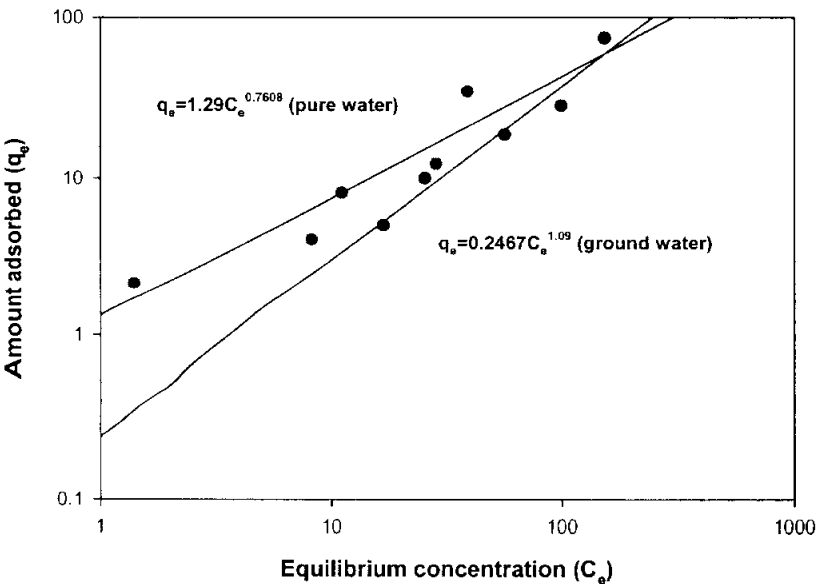


Fig. 4.2 Adsorption isotherm of TCE in pure water and groundwater using composite PAC.

4.2.2 PCE에 대한 등온동역학 실험

PCE에 대한 PAC의 흡착율을 알아보기 위하여, PAC의 주입량에 따른 흡착율과 PAC의 입경 크기에 따른 흡착율 및 PCE의 초기농도에 따른 흡착율에 대하여 각각 실험을 수행하였다. 먼저, PAC의 주입량과 접촉시간에 따른 흡착율, 즉 흡착속도를 알아보기 위하여 등온동역학 실험을 시행하였다. 등온동역학 실험을 하기에 앞서 필요한 교반강도를 얻기 위하여 80, 100, 150 rpm에서 각각 PAC에 대한 흡착율을 알아보았으며 각각의 교반강도는 90, 150, 200 sec^{-1} 이었다.

Fig. 4.3은 각각의 교반강도에 따른 흡착 효율을 나타낸 것으로 교반강도가 증가함에 따라 흡착에 의한 제거가 다소 높다는 것을 알 수 있다. 하지만 교반강도가 200 sec^{-1} 이상에서는 흡착 효율에 비해 과도한 동력이 소모됨에 따라 적합하지 않다고 판단되며, PAC가 반응조내에서 침전이 일어나지 않으며, 비교적 흡착효율이 높은 교반강도를 가지는 최적교반강도는 150 sec^{-1} 로 나타나서 본 연구에서는 150 sec^{-1} 의 교반강도로 실험을 수행하였다.

PAC의 주입량과 접촉시간에 따른 PCE의 흡착속도를 알아보기 위하여 Fig. 4.4~4.7과 같이 실험을 시행하였다. Fig. 4.4는 순수에 설정된 농도의 PCE 농도를 주입한 후 PAC를 1, 3, 5mg/L 주입하여 흡착동역학 실험을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 PAC 주입량의 증가에 따라 PCE의 흡착에 의한 제거율이 증가되는 결과인데, 빠른 시간내에 높은 PCE의 제거율을 얻기 위해서는 PAC의 주입량을 증가시켜야 한다는 결론을 얻었다.

따라서, PAC의 주입량을 각각 7.5, 10, 12.5, 15, 20mg/L 로 조정하여 실험을 시행하였다.

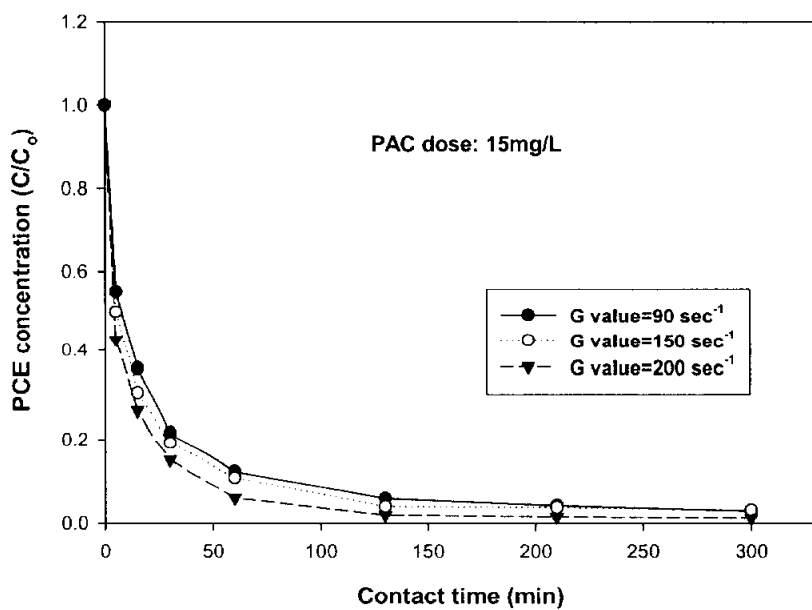
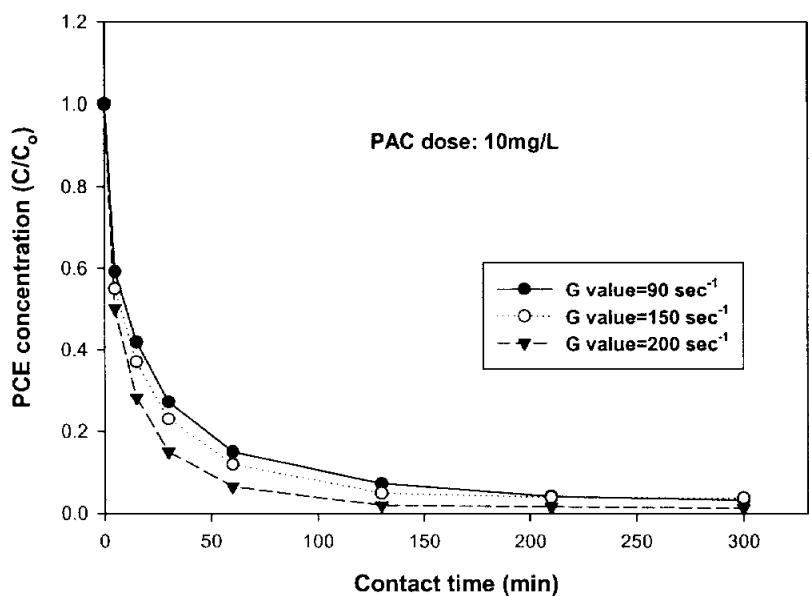


Fig. 4.3 Batch kinetic test data for the adsorption of PCE from groundwater under different mixing intensity.

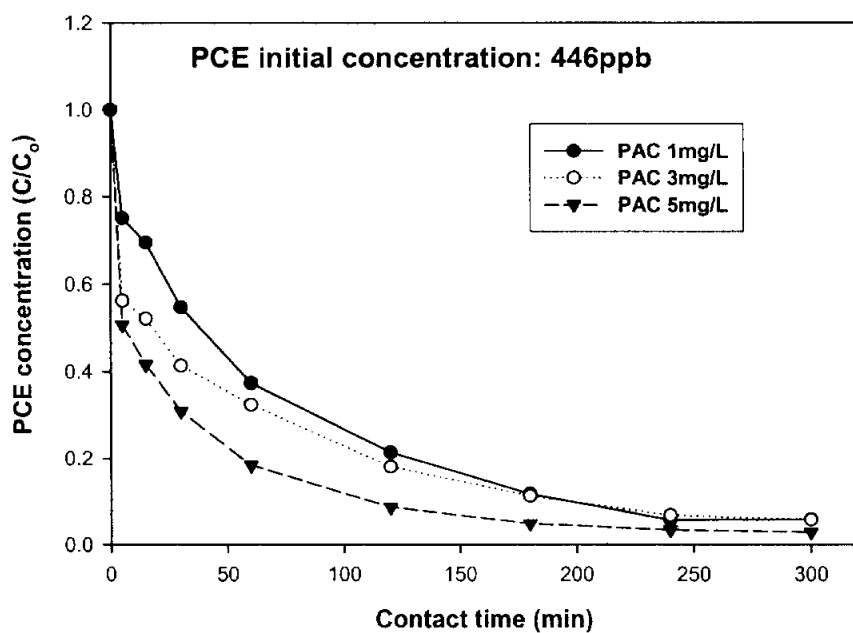


Fig. 4.4 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from pure water using composite PAC.

Fig. 4.5와 4.6은 순수와 지하수에서의 PCE 흡착동역학 실험결과를 나타내었다. 원수의 pH는 별도로 조정하지 않았으며 (pH=7.5~8.0), PAC 농도는 1,000mg/L의 슬러리 상태로 만들어 시료에 필요한 양을 주입하였다. 실험을 위해 주입한 PAC 주입량은 각각 7.5, 10, 12.5, 15, 20mg/L 이었고, 등온흡착 실험과 마찬가지로 지하수와 순수에 TCE와 PCE의 초기농도를 조정한 후 실험을 실시하였다. 시료는 교반강도 100rpm ($G = 150 \text{sec}^{-1}$)으로 5시간 동안 교반하면서 시간별로 채취하여 농도를 분석하였다.

Fig. 4.5와 4.6에서 나타난 바와 같이 순수단일물질에서는 2시간 정도에서 흡착평형에 도달하였으며, 지하수에서는 약 3시간 이후에 흡착평형에 도달함에 따라 순수에 비해 더 많은 접촉시간을 요구하였다. 또한 PAC 주입량이 20mg/L 이며 접촉시간이 5분 일 때 PCE의 제거율은 약 80%이상 제거되었으며 순수에서 흡착 제거율이 지하수에 비하여 더 많이 일어남을 알 수가 있다. 이는 순수단일물질에 비하여 지하수의 경우 PAC 흡착능에 유기물과 같은 다른 물질이 경쟁적으로 작용하기 때문이라 판단된다. Kim *et al.* (1996)과 Najm *et al.*(1991) 그리고 Matsui *et al.* (2003)의 연구에서도 순수에 비해서 지표수나 지하수에서의 흡착율이 감소한다고 보고하였다.

또한 PAC의 양이 7.5mg/L일 때는 접촉 시간이 30분 이상이 되어야 80% 정도의 흡착효율이 나타났으며, 접촉 시간이 150분 이상에서는 평형 농도가 거의 유지되었는데, 이는 접촉 시간을 줄이기 위해서는 보다 많은 PAC가 요구된다는 것을 알 수 있다. 따라서 PCE의 효율적 제거를 위한 PAC의 주입량과 접촉시간은 상황에 맞게 유기적으로 운전되어야 한다고 생각된다.

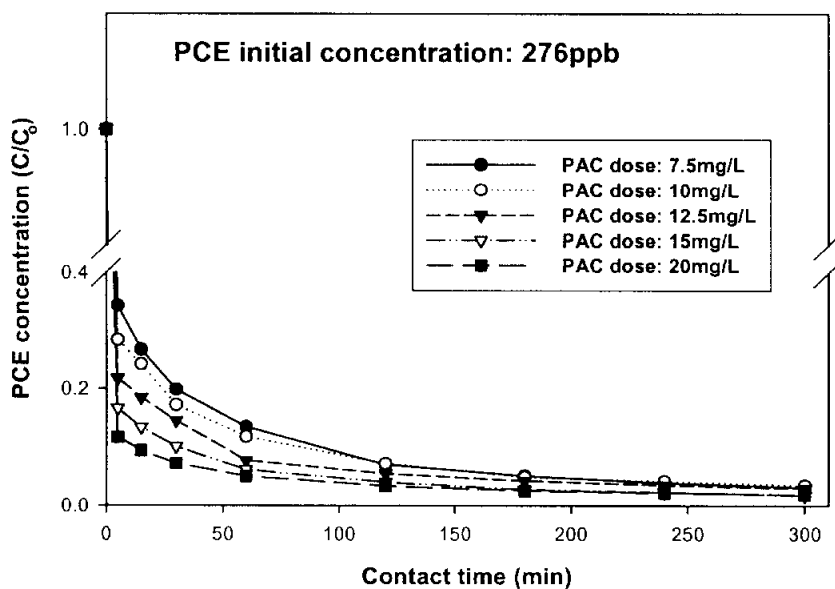


Fig. 4.5 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from pure water using composite PAC.

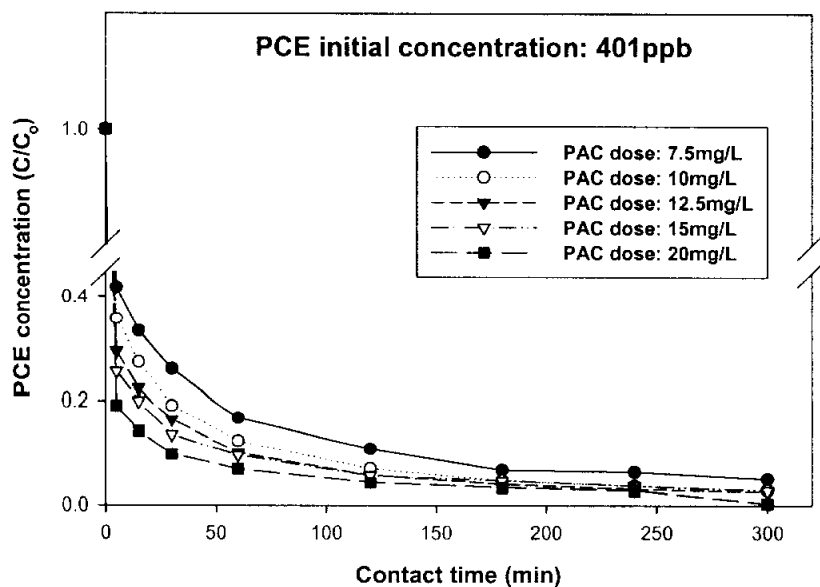
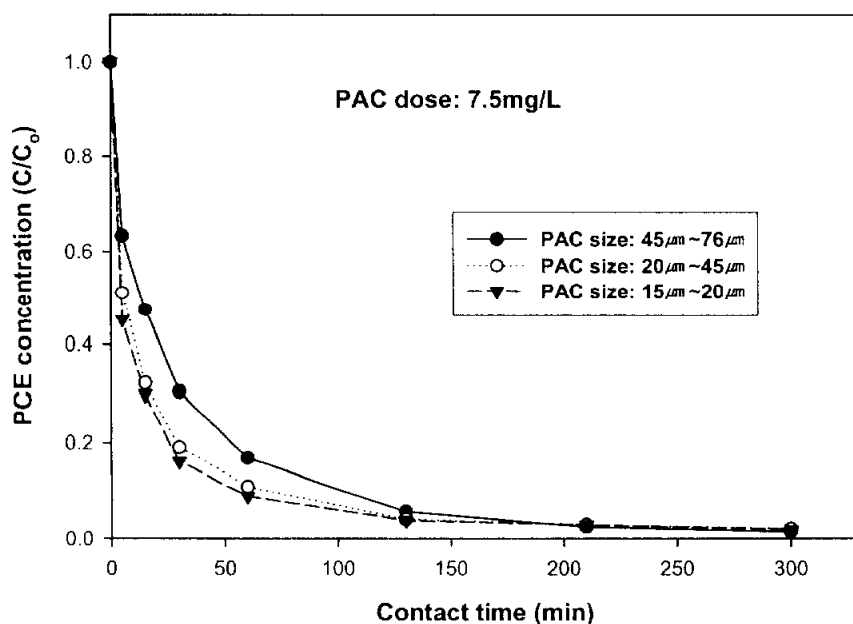


Fig. 4.6 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from groundwater using composite PAC.

PAC의 입자 크기에 따른 영향을 알아보기 위하여 앞서 실험에 사용한 PAC를 입자 크기에 따라 분류하여 실험을 하였는데, 각각의 범위는 $45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$, $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 그리고 $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 로 나누어 등온동역학 실험을 시행하였고, 그 결과는 Fig. 4.7에 나타내었다. 초기에 주입한 PCE 농도는 약 $100\mu\text{g/L}$ 로 하였으며 PAC의 주입량은 7.5mg/L , 10mg/L , 15mg/L 로 하였다.

Fig. 4.7의 결과에서 보듯이 PCE의 초기농도와 PAC의 주입농도 조건을 동일하게 하더라도 PAC의 입경 크기가 작을수록 평형에 도달하는 시간이 짧게 나타나고 있으며, PCE의 흡착속도도 상대적으로 빠르게 나타나고 있다. 이는 활성탄의 입자 크기가 작을수록 비표면적이 상대적으로 더 크기 때문에 보다 빠르고 많은 흡착이 일어났다고 판단된다. 한편 Najm *et al.* (1990)과 Adham *et al.* (1991)의 흡착동역학 연구에서도 입경의 크기가 작을 때 PAC의 흡착율이 크다고 보고하였으며, Najm *et al.* (1990)은 PAC의 입경 크기가 흡착능에는 영향을 주지 않는다고 보고하였다.

따라서, 입경이 작은 PAC를 사용했을 때, PAC의 주입량을 줄일 수 있으며, 접촉시간도 단축시킬 수 있다고 판단된다.



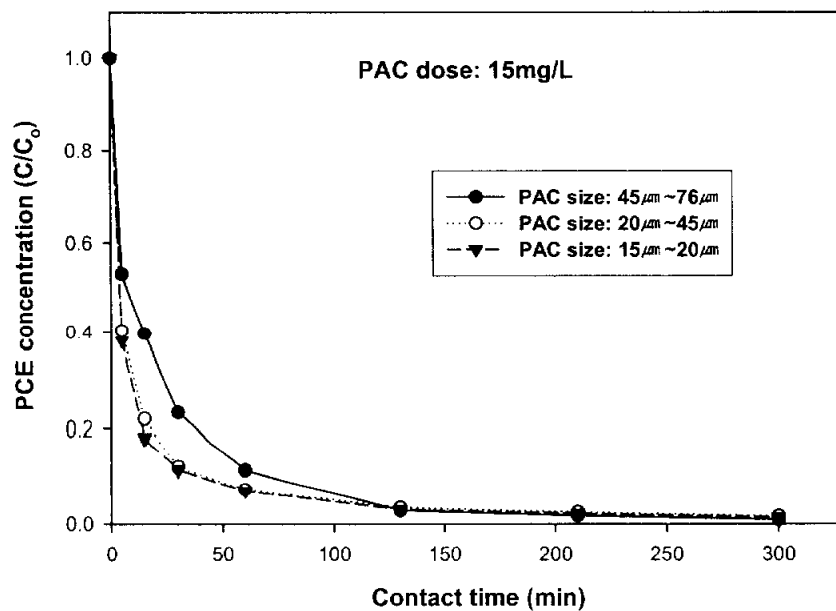
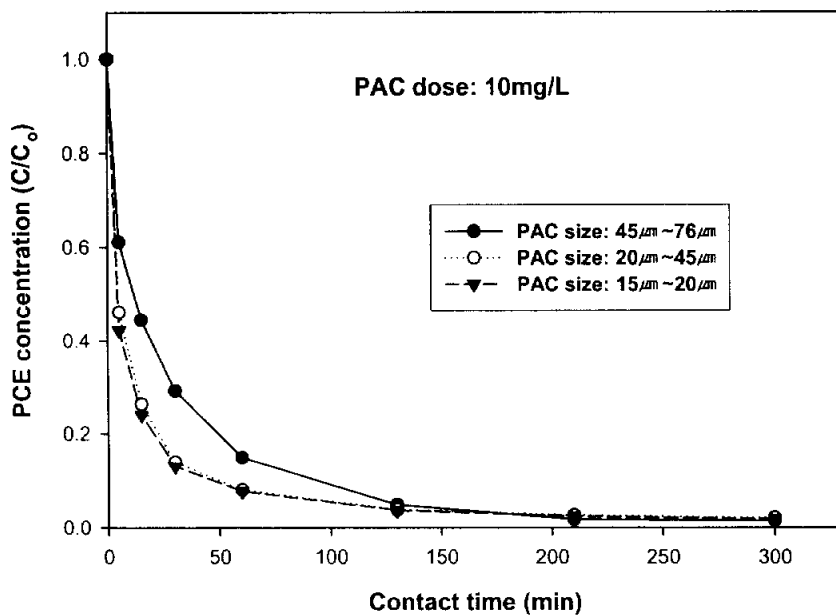


Fig. 4.7 Batch kinetic test for adsorption of PCE from groundwater using different PAC size fractions.

PCE의 초기 농도에 따른 흡착율을 알아보기 위하여 순수와 지하수에서 각각 흡착 동역학 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 4.8과 4.9에 나타내었다. Fig. 4.8은 순수에 PCE의 초기농도를 다르게 하여 실험한 결과로써, PCE의 초기농도가 낮을 때 약간 빠르게 흡착이 일어난다는 것을 알 수 있었다. 이는 PCE가 PAC에 흡착될 수 있는 영역을 방해하는 물질이 없기 때문에 상대적으로 농도가 낮을 때, 활성탄의 단위 무게당 흡착되는 속도가 높게 나타났기 때문이라고 판단된다.

Fig. 4.9는 순수에서와 동일한 방법으로 지하수에 PCE의 초기농도를 다르게 하여 실험한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 순수에서와 마찬가지로 PCE의 초기농도가 낮을 때 빠른 흡착속도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 본 연구에 사용된 지하수의 수질이 매우 양호하여 흡착에 방해할 주는 물질이 많지 않았기 때문에 상대적으로 초기농도가 낮을 때 빠른 흡착이 일어났다고 판단된다. 그러나 Matsui *et al.* (2003)의 연구에서는 simazine의 초기농도에 따른 흡착율에는 큰 영향이 없다고 보고하였는데, 이들의 연구에서는 simazine의 초기농도가 본 연구의 피흡착제에 비하여 매우 낮았기 때문에 본 연구와의 절대적인 비교는 어렵다고 판단된다.

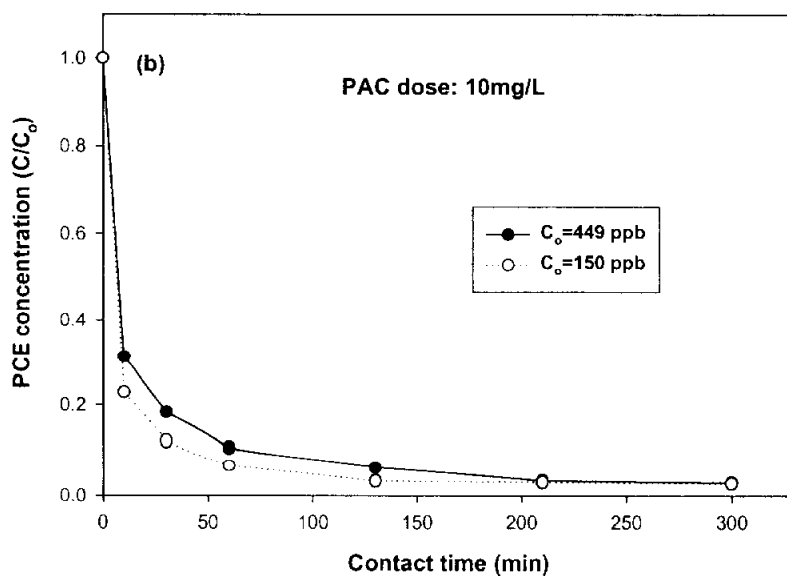
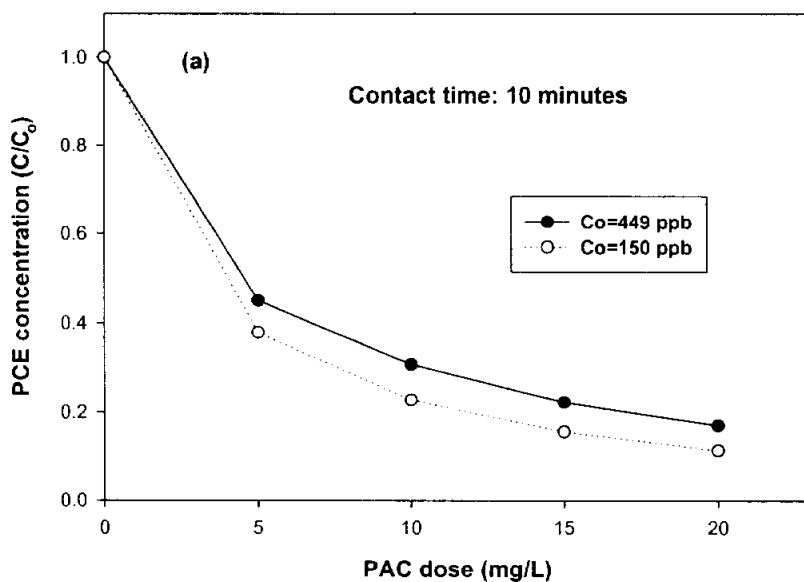


Fig. 4.8 Effect of initial PCE concentration in pure water on PAC adsorption kinetics, (a) constant contact time: 10min ; (b) constant PAC dose: 10mg/L.

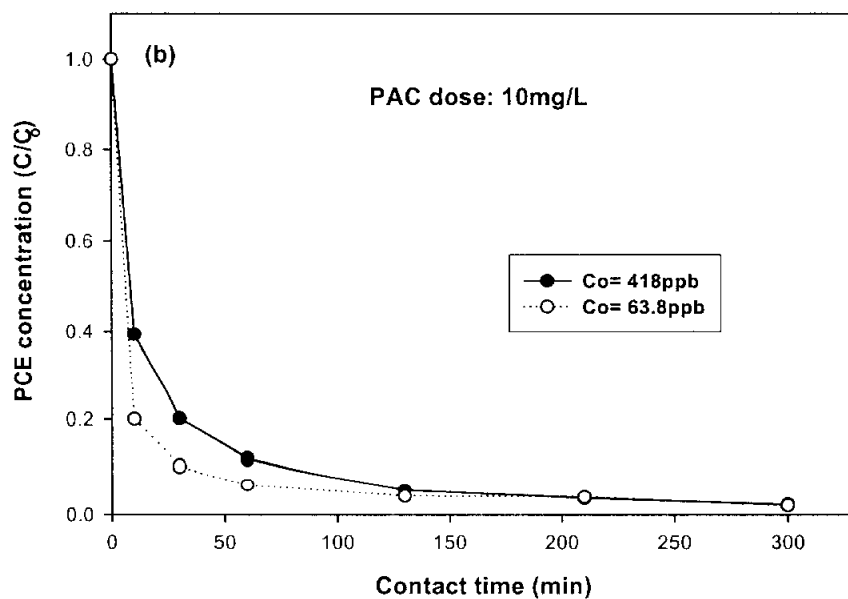
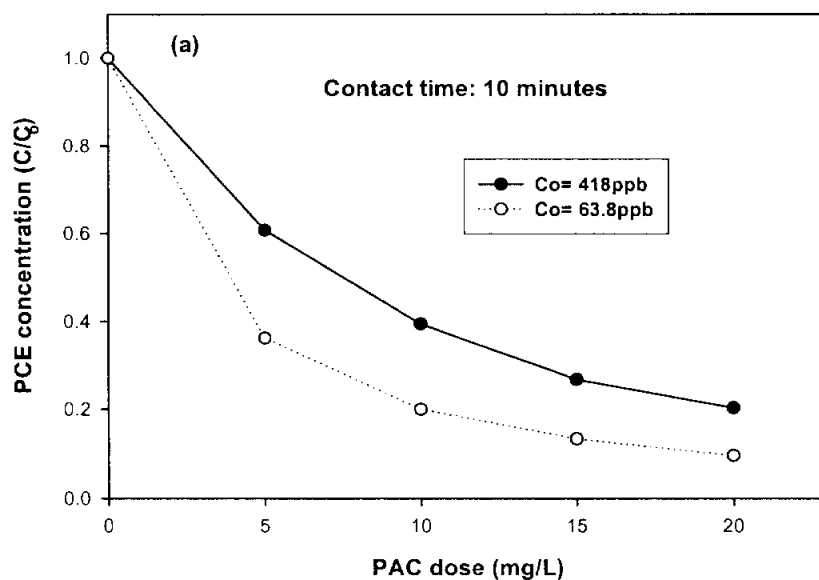


Fig. 4.9 Effect of initial PCE concentration in groundwater on PAC adsorption kinetics, (a) constant contact time: 10min ; (b) constant PAC dose: 10mg/L.

4.2.3 TCE에 대한 등온동역학 실험

TCE에 대한 PAC 주입량과 접촉시간에 따른 흡착속도의 영향을 알아보기 위하여 등온동역학 실험을 실시하였다. 원수의 pH는 별도로 조정하지 않았으며 (pH=7.5~8.0), PAC 농도는 1,000mg/L의 슬러리 상태로 만들어 시료에 필요한 양을 주입하였다. 실험을 위해 주입한 PAC 주입량은 각각 7.5, 10, 12.5, 15, 20mg/L 이었고 순수와 지하수에서의 TCE의 초기농도를 약 350~450 μ g/L 정도로 조정한 후 실험을 실시하였다. 시료는 교반강도 $G = 150\text{sec}^{-1}$ 에서 5시간 동안 교반하면서 시간별로 채취하여 농도를 분석하였다.

Fig. 4.10과 4.11은 앞선 PCE에 대한 실험과 동일한 실험조건에서 TCE 물질을 사용하여 흡착동역학 실험을 한 결과이다. 전반적으로 PAC 주입량을 20mg/L를 주입한 경우에도 PCE에 비하여 흡착효율이 낮음을 알 수가 있다. 또한 평형 농도에 도달하는 시간도 전반적으로 3시간 이상이 필요한 것으로 나타났다. 이는 TCE가 PCE에 비하여 극성을 가지는 친수성 물질이므로 PAC에 의한 흡착분리가 상대적으로 어렵기 때문에 흡착효율이 떨어졌다고 판단된다.

또한, 순수단일물질에 비하여 지하수에서의 흡착 효율이 매우 낮다는 것을 알 수 있으며, 이는 유기물 등을 포함한 경쟁물질과의 흡착 경쟁으로 인한 것으로 생각된다. 또한 지하수가 TCE에 의해 오염이 발생할 경우, PCE에 비하여 보다 많은 PAC 주입량과 접촉시간이 요구되어 진다고 판단된다.

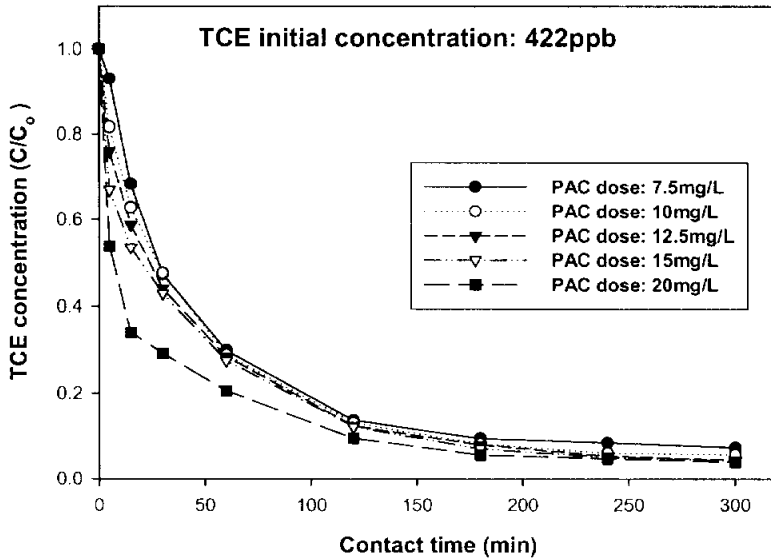


Fig. 4.10 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from pure water using composite PAC.

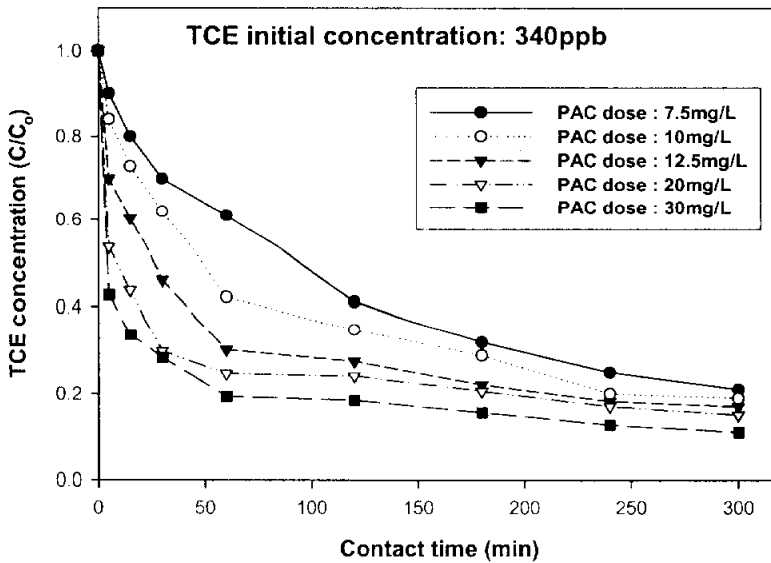


Fig. 4.11 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from groundwater using composite PAC.

4.3 흡착 Model의 적용

실제 흡착 동역학 실험과 흡착 model을 통한 비교를 Fig. 4.12과 4.13에 나타내었다. 본 연구에서는 일반적으로 단일물질에 대한 흡착 model을 얻기 위해 가장 많이 쓰이고 있는 HSDM(homogeneous surface diffusion model)을 이용하였다.

분석모델을 사용하기 위해서는 Freundlich 상수 K , $1/n$ 그리고 표면확산계수(D_s)가 우선 결정되어야 한다. Freundlich 상수 K , $1/n$ 은 등온 흡착실험을 통하여 쉽게 구할 수 있다. 그러나, PAC에 흡착되는 오염물질의 표면확산계수(D_s)와 액막 확산 계수(k_f)를 평가하기 위해서는 좀더 복잡한 절차가 필요하다.

하지만 다음과 같이 각 회분 흡착 실험결과 얻은 분석 자료에서 $D_{s,i}$ 를 이용해서 보다 쉽게 구할 수도 있다. $D_{s,i}$ 값의 개수는 회분 실험에서 얻은 분석자료의 개수와 동일하다. N 개의 측정 값을 포함하는 전체 회분 실험 자료를 가장 잘 나타내는 최적 D_s 값은 여러 가지 $D_{s,i}$ 값의 기하 평균(geometric mean)값으로 식 (4-1)과 같이 계산할 수 있다.

$$D_s = [D_{s,1} \times D_{s,2} \times \dots \times D_{s,N-1} \times D_{s,N}]^{1/N} \quad (4-1)$$

이러한 단순 접근 방법은 D_s 의 값을 구하기 위해 복잡한 수치 최적화 기술을 사용할 필요가 없다.

Summers and Roberts (1987)는 입경이 $37\mu\text{m} \sim 74\mu\text{m}$ 으로 분쇄한 입상활성탄에 humics의 흡착속도는 막 확산에 의해 영향을 받지 않는다고 보고하였다. 그리고 Najm et al. (1991)의 연구 결과에서도 연속식 PAC 흡착 공정에서는 매우 작은 PAC 입자 크기 때문에 PAC 입자 주위의 정지된 막 층을 통한 확산은 용질의 총 흡착속도에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 따라서, 본 연구에 적용한 HSDM은 막 확산 저항이 없는 model을 사용하였다.

Fig. 4.12과 4.13에서 나타난 바와 같이 실제 값과 모델 값의 비교에서 거의 유사한 경향을 나타내었다. 그러나 접촉 시간이 약 60분이 지난 후에는 모델을 통한 값보다 실제 실험을 통한 값이 낮아 졌는데, 이는 PAC의 흡착능이 점차 감소하기 때문에 흡착에 의한 제거보다는 휘발에 의한 제거의 영향이 더 크기 때문이라고 판단된다.

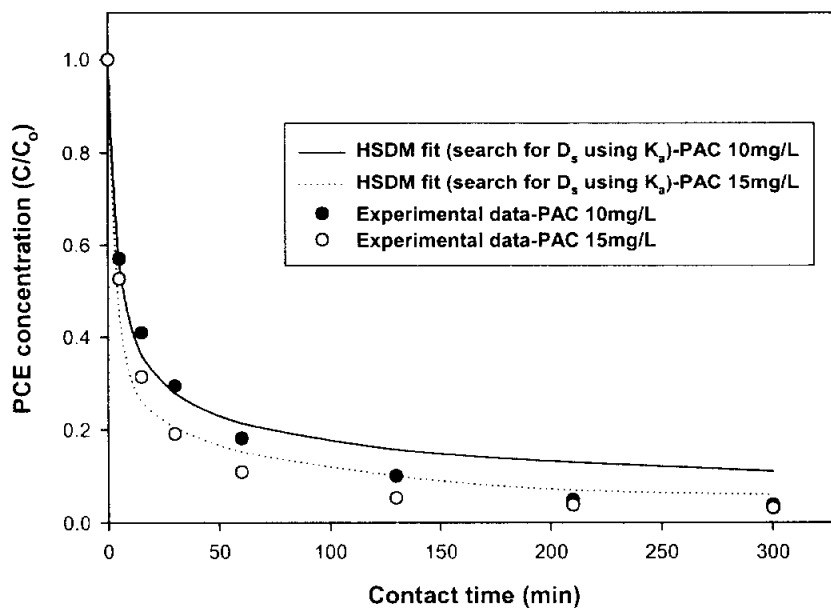


Fig. 4.12 Batch kinetic test data of PCE adsorption from groundwater.

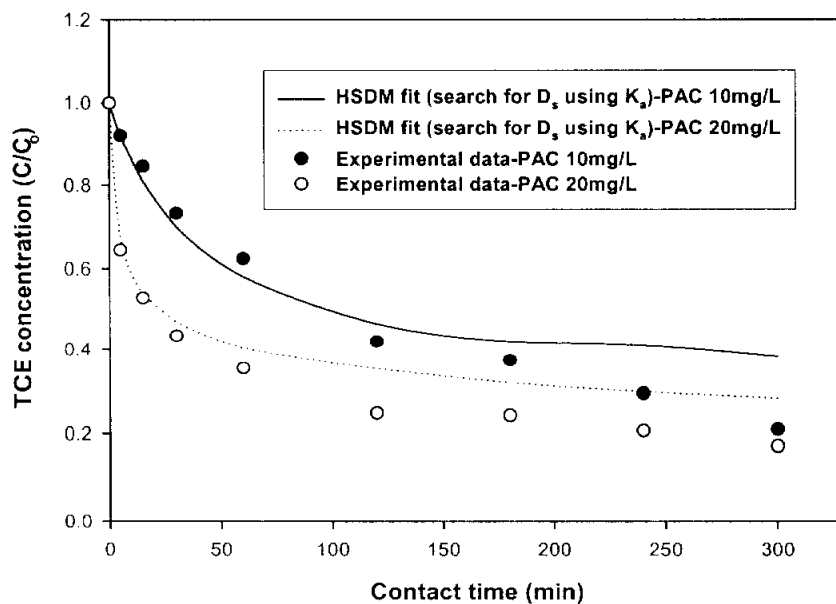


Fig. 4.13 Batch kinetic test data of TCE adsorption from groundwater.

4.4 PAC-UF 공정의 적용

앞서 수행한 실험들은 PAC 단독 공정에서의 PCE와 TCE의 흡착에 의한 제거 효율을 살펴보았으며, 일단 제거 대상물질을 흡착한 PAC는 후속처리 공정을 통하여 완전히 고액분리 제거되어야 한다. 이러한 후속공정으로 많이 이용되어지는 공정으로는 응집-여과와 같은 재래식 방법이 있지만, 최근에는 고액분리의 기능이 우수하며, 콤팩트한 시설의 막분리 공정의 적용도 하나의 대안으로 여겨진다. 하지만 MF나 UF와 같은 비교적 pore size가 큰 막분리 단독 공정으로는 용존성 물질인 PCE와 TCE의 효과적인 제거를 기대할 수가 없으므로 막분리 공정의 전처리 공정이 요구된다.

따라서, 본 연구에서는 PAC의 흡착 공정에서 흡착능이 저하된 PAC을 완벽하게 제거하기 위해 흡착공정의 후처리로 UF 막분리 공정을 도입하였다.

4.4.1 PCE에 대한 공정별 효율 비교

Fig. 4.14와 Fig. 4.15는 PAC 단독 공정과 UF 단독 공정, 그리고 PAC-UF 공정을 각각 적용했을 때 PCE에 대한 제거를 각각 비교한 결과이다. Fig. 4.14의 실험에 사용된 PAC의 주입량은 10mg/L 이었고, 접촉시간은 15분이었으며, Fig. 4.15의 실험에 사용된 PAC의 주입량과 접촉시간은 각각 10mg/L, 7.5분으로 접촉시간을 반으로 줄여서 실험을 시행하였다. Fig. 4.14에서 보면 UF 단독공정의 경우 30~40%의 낮은 제거 효율을 보이고 있는데, 이는 PCE의 경우 염소계 저분자 유기화합물로서 수중에 존재하게 되므로 100kDa 정도의 UF 막을 사용할 경우 효과적인 제거가 이루어지지 않기 때문이다. PAC 단독공정인 경우에는 약 75%의 흡착에 의한 제거 효율을 보이는데, 이것은 UF막을 단독으로 사용하는 것보다는 PAC 흡착에 의한 제거가 더 효과적임을 알 수 있다. 이에 반해 PAC+UF 공정의 경우에는 약 90% 이상의 높은 PCE 제거 효율을 얻을 수 있었는데, 이는 UF 공정의 전처리 공정으로 PAC 공정을 적용할 경우 PAC의 흡착으로는 완전히 제거되지 않은 PCE의 일부가 막표면의 PAC cake 층을 통과하면서 추가적인 흡착이 일어나기 때문이다.

그리고 Fig. 4.15에서는 접촉시간을 7.5분으로 줄여서 실험한 결과로, PAC에 의한 흡착 제거가 15분 접촉시간보다 약간 적게 나타났으며, PAC-UF 공정에 의한 제거도 약 80% 정도의 낮은 제거 효율을 보이고 있다. 이는 PAC와 지하수의 접촉에 필요한 시간이 충분하지 못하다는 것을 보여주는 결과로 판단된다.

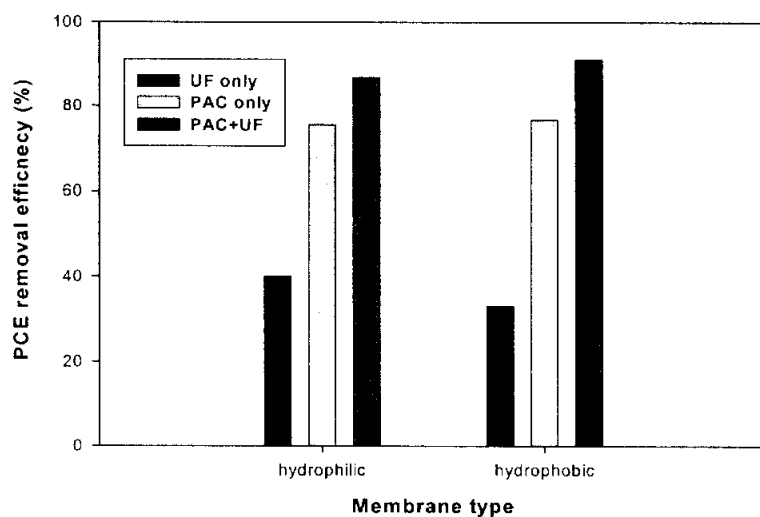


Fig. 4.14 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment(PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min).

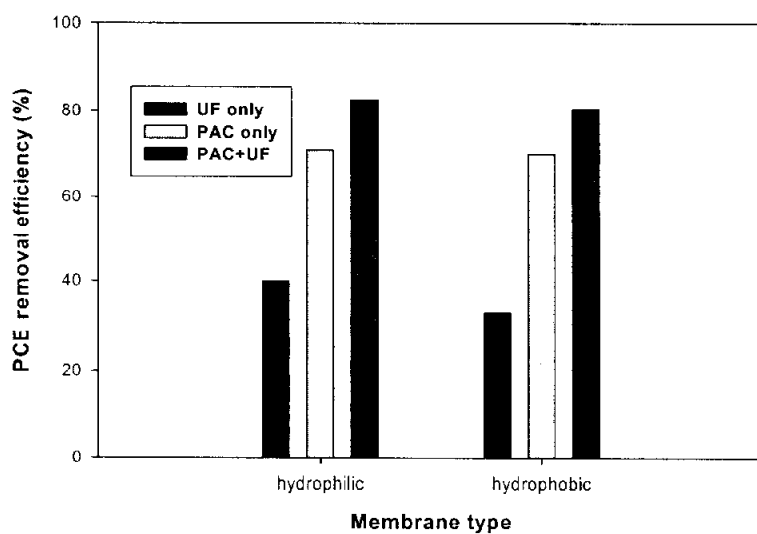


Fig. 4.15 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment(PAC dose: 10mg/L, contact time: 7.5min).

PAC의 주입량에 따른 제거 효율 및 투과 flux 변화를 알아보기 위하여 투과 flux 감소가 큰 hydrophobic 막을 사용하여 실험을 하였다. 또한 실제로 지하수가 PCE에 의해 오염 빈도가 높은 농도인 약 $100\mu\text{g/L}$ 정도로 초기 농도를 낮추어서 실험을 하였다.

Fig. 4.16은 PAC의 주입량에 대한 제거 효율을 알아보기 위한 실험결과이며, PAC의 주입량은 5, 10, 15, 25mg/L 로 하였고, 접촉시간은 15분으로 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 초기 농도가 $100\mu\text{g/L}$ 정도일 때 음용수 허용기준인 $10\mu\text{g/L}$ 에 맞는 처리 효율을 얻으려면 PAC의 양을 15mg/L 이상을 주입하거나, 15분 이상의 접촉시간이 필요하다

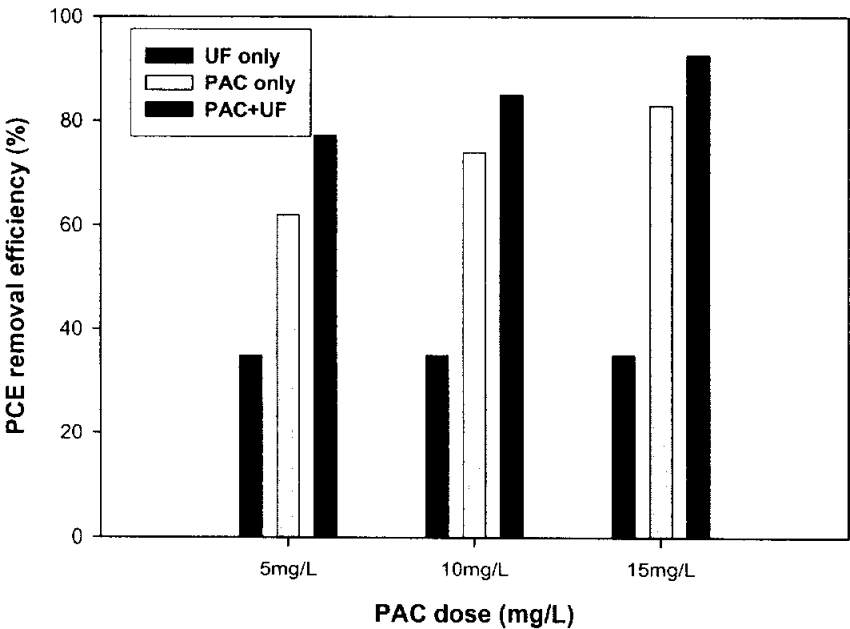


Fig. 4.16 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

4.4.2 TCE에 대한 공정별 효율 비교

Fig. 4.17과 Fig. 4.18은 PAC 단독 공정과 UF 단독 공정, 그리고 PAC-UF 공정을 각각 적용했을 때 TCE에 대한 제거를 각각 비교한 결과이다. Fig. 4.17의 실험에 사용된 PAC의 주입량은 20mg/L 이었고, 접촉시간은 15분이었으며, Fig. 4.17의 실험에 사용된 PAC의 주입량과 접촉시간은 각각 10mg/L, 15분으로 PAC 주입량을 반으로 줄여서 실험을 시행하였다.

Fig. 4.17에서 보면 UF 단독공정의 경우 30~35%의 낮은 제거 효율을 보이고 있는데, 이는 PCE의 경우와 마찬가지로 TCE가 염소계 저분자 유기화합물로서 수중에 존재하게 되므로 100kDa 정도의 UF 막을 사용할 경우 효과적인 제거가 이루어지지 않기 때문이다. PAC 단독공정인 경우에는 약 75%의 흡착에 의한 제거 효율을 보이는데, 이것은 UF막을 단독으로 사용하는 것보다는 PAC 흡착에 의한 제거가 더 효과적임을 알 수 있다. 이에 반해 PAC+UF 공정의 경우에는 약 85% 이상의 높은 TCE 제거 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이는 UF 공정의 전처리 공정으로 PAC 공정을 적용할 경우 PAC의 흡착으로는 완전히 제거되지 않은 TCE가 막표면에서 PAC의 cake 층과 막 공극에 의해서 제거되었기 때문이다.

그리고 Fig. 4.18에서는 PAC 주입량을 반으로 줄인 결과인데, PAC에 의한 흡착 제거가 Fig. 4.17보다 적고, 또한 PAC-UF 공정에 의한 제거가 Fig. 4.17보다는 약간 적은 약 78% 정도의 제거 효율을 보이고 있다. 이는 TCE를 처리하기 위한 PAC의 주입량이 충분치 못하다는 것을 보여주는 결과이다.

이상의 PCE와 TCE의 batch scale 실험을 토대로, PCE와 TCE를 음용수 수질기준에 맞게 처리하기 위한 적절한 PAC의 주입량은 15mg/L이었으며, 접촉시간은 15분이 필요하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 막의 재질별 제거효율은 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

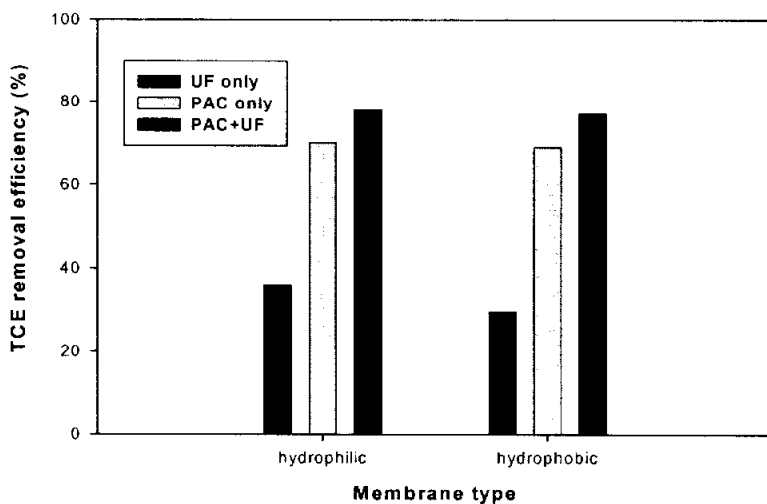


Fig. 4.17 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 20mg/L, contact time: 15min).

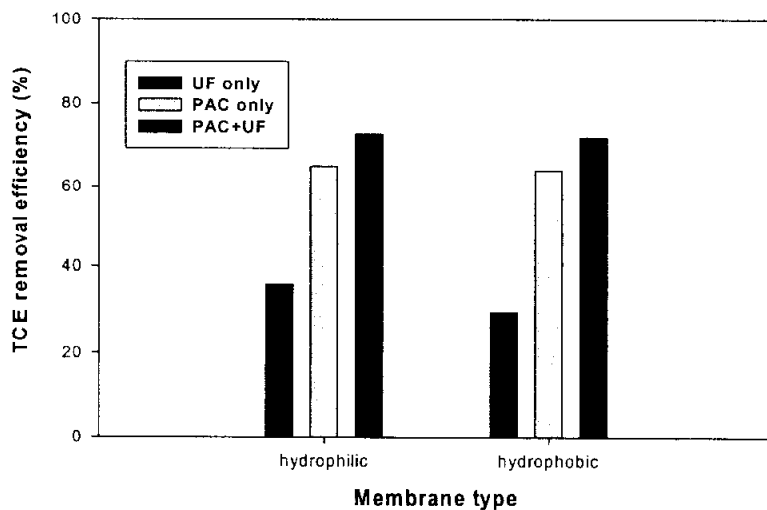


Fig. 4.18 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min).

4.5 PAC-UF system에서 flux 변화

Fig. 4.19는 일정한 농도의 PCE를 지하수에 첨가하여 UF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 100kDa의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였으며 UF단독공정과 PAC-UF공정으로 각각 운전을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 10mg/L 이었고, 교반강도는 $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 4.19에 나타난바와 같이 UF 단독공정의 경우 PAC-UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 거의 유사하거나 크게 나타나고 있다. 이는 전처리공정으로 분말활성탄을 사용할 경우 분말활성탄이 UF 공정의 투과 flux 감소에 영향을 미치지 않으며 분말활성탄이 막오염을 일으키는 원인 물질로 작용하지 않고 있고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4.20은 Fig. 4.19와 동일한 실험조건에서 일정한 농도의 TCE를 지하수에 첨가하여 UF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 앞서 실시한 PCE에 대한 실험결과와 유사하게 UF 단독공정의 경우 PAC-UF 공정에 비하여 투과 flux감소율이 거의 유사하거나 크게 나타나고 있다. 이는 전처리공정으로 분말활성탄을 사용할 경우 분말활성탄이 UF 공정의 투과 flux 감소에 영향을 미치지 않으며 분말활성탄이 막오염을 일으키는 원인 물질로 작용하지 않고 있고 있음을 알 수 있다. Van Gils (1986)의 연구에 의하면 막 분리공정의 전처리 공정으로 분말활성탄공정의 적용시 주입된 분말활성탄에 의하여 용존성 유기물질의 제거에 의하여 겔층의 두께를 감소시키며 분말활성탄에 의하여 형성된 케이지층에 의하여 유체의 침투도는 증가한다고 보고하였다.

장시간 운전시 분말활성탄이 막오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 4.21과 Fig. 4.22와 같은 실험을 실시하였다. Fig. 4.21은 분말활성탄의 주입량을 15mg/L로 하여 batch 형태로 실험을 한 것이며, Fig. 4.22는 pilot 형태로 운전을 하면서 분말활성탄의 주입량을 15mg/L로 하였는데 사용된 막면적은 0.00283m^2 이며, 투과 flux는 424 L/hr/m^2 이었다. 먼저 Fig. 4.21에서 보면 운전시간이 20시간이 지난 뒤에도 flux 감소율이 약 15%로 밖에 발생하지 않은 것을 알 수가 있었는데, 이는 분말활성탄이 flux 감소에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 또한, Fig. 4.22는 운전시간에 따른 막간 압력차를 나타낸 결과인데, 10시간이 지난 뒤에도 압력 증가가 40%밖에 되지 않음을 알 수가 있다. 따라서 장시간 운전시에도 분말활성탄 자체가 막오염을 일으키는 물질로 작용하지 않는 것으로 판단된다.

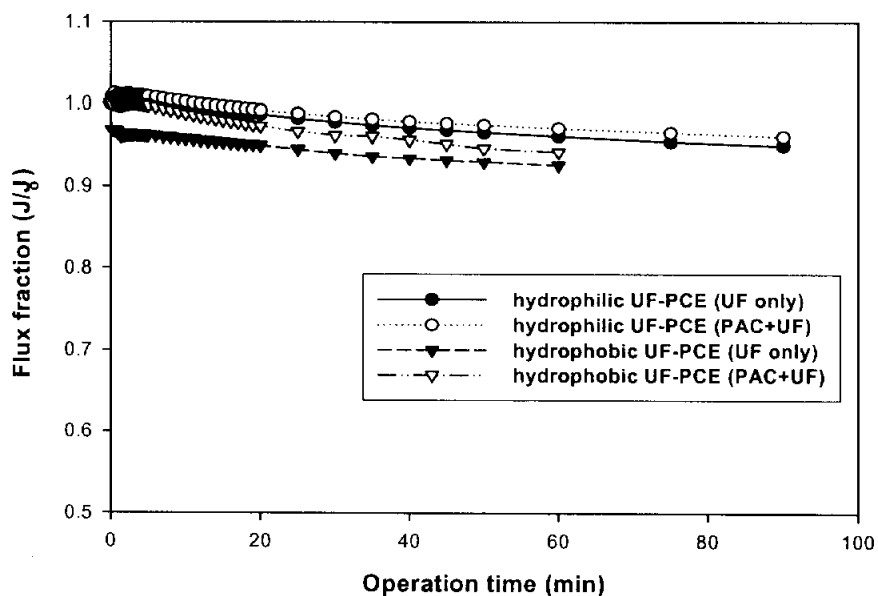


Fig. 4.19 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

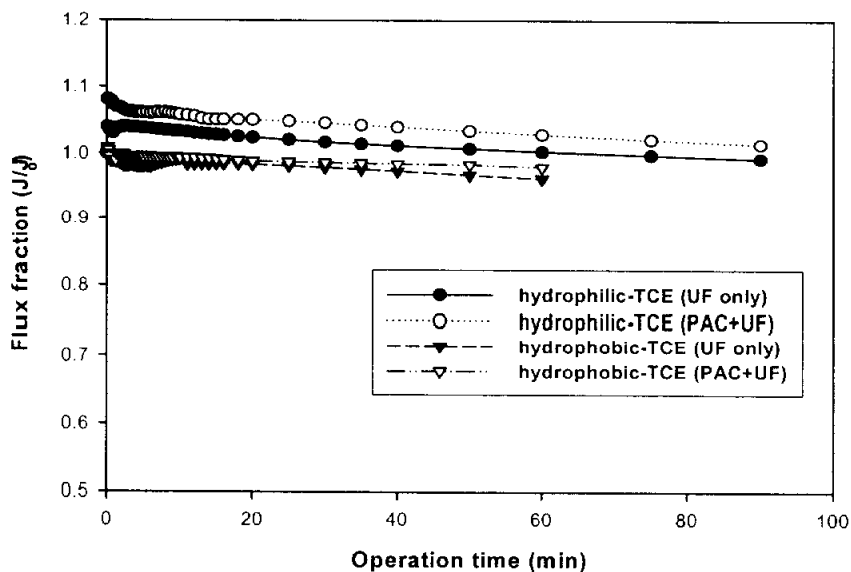


Fig. 4.20 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

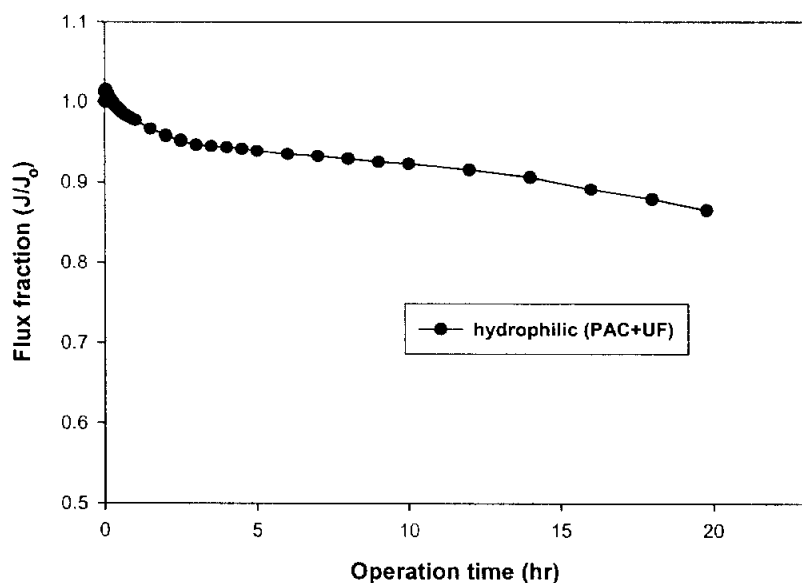


Fig. 4.21 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time : 15min).

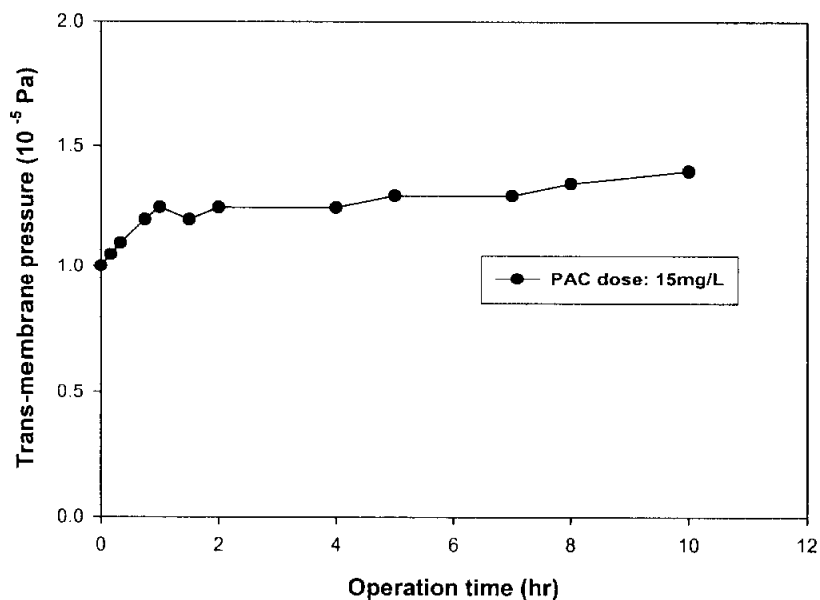


Fig. 4.22 Changes of trans-membrane pressure during ultrafiltration with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min).

Fig. 4.23은 UF 공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 분말활성탄이 막오염에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 분말활성탄 주입에 따른 막의 재질에 따라 발생하는 투과 flux 변화를 나타내었다. 순수에 분말활성탄 주입량을 50mg/L로 유지하여 UF막에 첨가하여 여과시간에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았으며 또한 20분의 운전 시간후에 막의 표면세척을 실시한 후 투과 flux변화를 살펴보았다. Fig. 4.23에 나타난바와 같이 분말활성탄 주입에 따른 막의 재질에 따라 발생하는 투과 flux 변화결과 분말활성탄 자체가 막오염을 유발하는 물질로서 작용하지 않고 있음을 알 수 있으며 역세척후 투과 flux 회복율이 초기 순수투과 flux의 수준으로 회복되고 있음을 알 수 있다. 이에 따라 UF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 분말활성탄에 의한 막오염 현상은 발생하지 않으며 비가역적인 오염도 발생되지 않으리라 판단된다. Carroll *et al.* (2000)의 연구에서도 순수에 분말활성탄 100mg/L를 첨가하여 MF에 주입한 경우 투과 flux 감소가 거의 나타나지 않았다고 보고하였다.

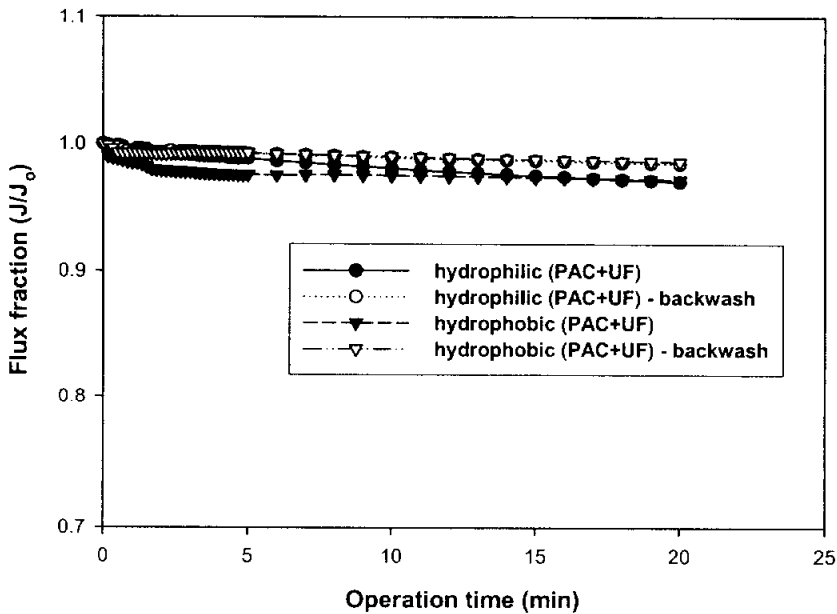


Fig. 4.23 Changes in flux by the PCE removal on PAC UF process:
Effect of UF membrane materials (hydrophobic UF vs.
hydrophilic UF).

제 5 장 결론

TCE와 PCE 제거를 위하여 PAC-UF 막분리 공정을 이용한 연구결과 PCE와 TCE의 물리·화학적 특성, PAC의 주입되는 양과 입경크기에 따른 흡착특성에 따라 다양한 결과를 도출할 수 있었다. 또한 막의 재질에 따른 흡착특성 및 막 공정의 운전조건 등에 따라서 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) PAC에 대한 TCE와 PCE의 등온흡착 특성

순수와 지하수를 이용한 PAC 등온흡착 실험결과 PCE 및 TCE의 흡착능과 흡착력은 순수단일물질에 비해 지하수에서 감소하고 저하되었다.

2) 분말활성탄에 대한 TCE와 PCE의 흡착동역학 특성

- 혼화강도를 설정하기 위하여 kinetic 실험 결과 최적의 혼화강도는 100rpm ($G=150\text{sec}^{-1}$)로 결정했다.
- 흡착동역학 실험결과 PAC에 대한 흡착 효율은 주입되는 PAC의 양과 접촉 시간이 중요한 변수로 나타났으며, PCE와 TCE의 흡착효율에서는 극성의 친수성 성질을 가진 TCE가 PCE에 비해 낮은 흡착율을 보였다.
- 주입되는 PAC의 입경 크기에 따른 실험에서 입경이 작을수록 흡착효율이 높게 나타났으며, 피흡착제의 초기농도가 낮을수록 빠른 흡착율을 보였다.

3) 분말활성탄-막 분리 공정

- 막의 재질과 PAC 공정 적용에 따른 투과 flux 실험결과, 소수성재질의 막이 투과 flux감소가 더 크게 나타났으나, 단위시간당 투과 flux는 소수성 재질의 막이 컸다. 막 재질에 따른 PCE와 TCE의 제거효율에는 큰 차이가 없었다.
- PAC-UF 공정이 PAC 단독공정과 UF 단독공정보다 효과적인 피흡착제의 제거효율을 보였으며, flux 감소율이 낮게 나타났다.

- 평막 실험과 연속식 실험을 통해서 flux 변화를 알아본 결과, 분말활성탄에 의한 막오염은 크게 발생하지 않았으며, 평막 실험을 오래 운전하였을 때에도 비슷한 결론을 얻을 수 있었다.
- 평막실험후 역세척을 통한 투과플럭스의 차이를 비교를 하였을 때, 차이는 거의 나타나지 않았다.

감사의 글

제가 환경공학라에 입학한지도 어느덧 9년이라는 시간이 지났습니다. 이 시간동안 기쁜 일도 많았고 슬픈 일도 많았지만 모든 것을 추억에 담고 지금 이 자리까지 걸어 오게 되었습니다. 환경공학을 전공하는 저에게 자부심과 긍지를 심어주신 박청길 교수님, 환경에 대해 처음 설명해 주신 이병헌 교수님, 언제나 웃는 얼굴로 맞아주시는 멋있는 이석모 교수님, 세미나를 통해 학문의 깊이를 알게워 주신 이제근 교수님, 언제나 한결같은 모습을 보이시는 여석준 교수님, 그리고 항상 의욕과 투지가 넘치시는 김일규 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 스스로 연구할 수 있는 능력을 길러 주시고 조언을 아끼지 않으셨던 강인석 교수님, 교수님의 지도와 가르침에 진심으로 고마움을 표합니다.

본 논문이 완성되기까지 세심한 배려와 충고를 마다하지 않으셨던 허시환 박사님, 함승우 박사님, 임용승 박사님, 천미희 박사님, 이재정 선배님, 이선기 선배님, 안병렬 선배님, 이승홍 선배님, 김봉수 선배님, 함정은 선배님, 김은주 선배님, 수직연구소의 함영도 선배님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 실험실에서 방장 역할을 충실히 수행하고 힘이 들 때 같이 고문을 나누어주고 위로해 준 이철우 선배님, 예전에는 공학방에 있으면서 지금은 같은 방에서 열심히 생활하고 있는 이용택 선배님, 권철면 선배님, 언제나 고문이 있을 때 옆에 있어준 이경재 동기님, 안경훈 동기님, 항상 자기 일처럼 신경써주고 도와준 백철승 후배님, 힘로울까봐 일부러 같이 밤을 지새워 준 이병구 후배님, 워태로우면서도 자기 자리를 지키고 맡은바 열심히 하는 박종욱 후배님, 어느덧 졸업동기가 되어 고생도 같이하고 기쁨도 같이 나눌 안수경 후배님, 언제나 웃는 모습과 건강한 신체를 가진 김수현 후배님께 감사드립니다.

명장 정수장에서 부산시원이 될고 마실 수 있는 수돗물을 맛본다고 불청주야 노력하고 가끔씩 힘이 들 때 소주잔을 기울여 주신 함보봉형 선배님, 이학자 선배님, 지금은 대구에 있지만 언제나 조언과 도움을 아끼지 않았던 그래서 마음속으로나마 존경을 금치 못하는 정철우 박사님, 수직연구소에 있으면서 언제나 걱정을 해주시고 고문을 들어주시며 시료를 분석해 주신 손희종 선배님께 마음속 깊은 곳에서 진심으로 감사드립니다. 연구를 수행하면서 저의 사수이자 든든한 후원자가 되어주신 경남보건환경연구소의 임종근 선배님 정말 감사드립니다. 그리고 가끔씩 부산에 와서 소주잔과 옆차기를 함께 나눠주던 서보인 선배님, 선배님의 농담 속에서 진심을 느낄 수 있었습니다. 그리고 실험을 하면서 모르는 부분에 대해 자세한 설명을 아끼지 않았던 김

용수 선배님 감사드립니다.

같이 논문을 쓰면서 웃고 울었던 그리고 지금은 둘도 없는 친구가 되어버린 학산방의 준호, 대기방의 충식, 큰 꼴을 위해서 광주에서 열심히 논문을 쓰고 있을 규동에게 고맙다는 말을 표합니다. 실험하는 동안에 필요한 순수를 제공해 준 순수 1팀인 먼정, 승현, 유미에게 감사하며 순수 2팀인 수진, 영근, 세주, 창녕, 진희, 혜현에게 감사한 마음 전합니다.

언제나 떨어져주시고 아껴주셨던 청우회 선배님들, 이혼을 다 언급하지 못한전 죄송하게 생각합니다. 조교 선생님께도 감사의 말 드립니다.

항상 저를 지켜봐주시고 떨어져주신 그래서 때론 실망도 안겨드린 아버지, 어머니께 진심으로 감사드리며 누나, 동생에게도 항상 고마운 마음으로 살겠습니다. 그리고 외삼촌, 외숙모께도 감사한 마음 잊지 않겠습니다. 다투기도 많이 했지만 기쁜 때나 슬픈 때나 항상 같은 마음으로 곁에 있어주면서 도움과 격려를 아끼지 않았던 그래서 너무나도 사랑하는 경미에게 감사하는 마음 잊지 않도록 하겠습니다. 저를 아끼고 사랑해 주시는 모든 분들에게 이 논문을 바칩니다.

참고 문헌

- Adham, S.S., Vernon, L. S., Mark M. C. and Jean, L. B., Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system, *J. AWWA*, 83(12), 81-91, (1991).
- Amy, G. L., Chadik, P. A., PAC and polymer aided coagulation for THM control. *Proc. Natl. Conf. on Envir. Eng.* ASCE, (1982).
- AWWA, AWWA standard for powdered activated carbon, B600-78, Denver, Colo, (1978).
- AWWA, Committee report, measurement and control of organic contaminants by utiliteis, *J. AWWA*, 69(5), 267, (1977).
- AWWA, Utility pperating data, Denver, Colo., (1986).
- Blatt, W. F., Membrane science and technology, plenum press, New York, (1970).
- Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A. and Booker, N. A., The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Wat. Res.* 34(11), 2861-2868, (2000).
- Crank, J., The mathematics of diffusion, Oxford Univ. Press, London(1st ed.), (1956).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J. J., Model for design of multicomponent adsorption systems, *J. Envir. Eng.*, 104(3), 1175-1186, (1978).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J., Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: Parameter estimation and model development, *J. Envir. Eng.*, 104(4), 185-197, (1978).

- Crittenden, J. C., Luft, P. J. and Hand, D. W., Prediction of multicomponent adsorption equilibria in background mixtures of unknown composition. *Wat Res.*, 19(12), 1537-1548, (1985).
- Denisov. G.A., Theory of concentration polarization in cross-flow ultrafiltration: Gel-layer model and osmotic-pressure model. *J. membrane Sci*, 91, 173-187, (1994).
- Dobbs, R.A. and J.M. Cohen, Carbon Adsorption Isotherms for Toxic Organics, EPA-600/8-80-23, USEPA, Cincinnati, OH, (1980).
- Ensley, B. D., Biochemical diversity of trichloroethylene metabolism, *Annu. Rev. Microbiol.*, 45, 283-299, (1991).
- Fane, A. G., Factors affecting flux and rejection in ultrafiltration, *J. Separ. Proc. Technol*, 4(1), 15-23, (1983).
- Fane, A. G., Ultrafiltration of suspensions, *J. Membrane Sci.*, (20), 249-260, (1984).
- Freundlich, H., Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470, (1906).
- Frick, B., Adsorptionsgleichgewichte zwischen aktivkohle und organischen wasserinhaltsstoffen in mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter zusammensetzung. Ph. D. dissertation, Univ. of Karlsruhe, Federal Republic of Germany, (1980).
- Gillogly, T. F. T., Snoeyink, V. L., Elarde, J. R., Wilson, C. M. and Royal, E. P., C-MIB adsorption on PAC in natural water, *J. AWWA*, 90(1), 98-108, (1998).
- Hanemaaijer, J. H., Robbertsen, T., Boomgaard, C., Olieman, P. B., and Schmidt, D. G., Characterization of the clean and fouled UF membranes, *Desalination*, 68,

93, (1998).

Hermia, J., Constant pressure blocking filtration laws: application to power-law non-Newtonian fluids, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60, 183, (1982).

Howell, J. A. and Velicangil, O., Theoretical considerations of membrane fouling and its treatment with immobilized enzymes for protein ultrafiltration, in: A. R. Cooper(Ed.), *Polymer Science and Technology*, Vol.13, Plenum Press, New York, 217-229, (1980).

Jacangelo, J. G., Aieta, E. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevialle, J., Assessing hollow-fiber ultrafiltration for particulate removal, *J. AWWA*, 81, 68-75, (1989).

Jacangelo, J. G., Laine, J. M., Carns, K. E., Cummings, E. W. and Mallevialle, J., Low-pressure membrane filtration for removing giardia and microbial indicators, *J. AWWA*, 83, 97-106, (1991).

Kassam, K. et al., Accumulation and adsorption capacity of powdered activated carbon on a slurry recirculation clarifier. *AWWA Ann. Conf*, Los Angeles, Calif, (1989).

Kim, J.S., Lee, S.J., Yoon, S.H, and Lee, C.H, Competitive adsorption of trace organics on membranes and powdered activated carbon in powdered activated carbon-ultrafiltration system, *Wat, Sci, Tech*. Vol. 34, No, 9, 223-229, (1996).

Laine, J. M., Hagstrom, J. P., Clark, M. M. and Mallevialle, J., Effects of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA*, 81(11), 60-67, (1989).

Love, O. T., J.K. Carswell, R.J. Miltner, and J.M. Symons., Treatment for the prevention or removal of trihalomethanes in drinking water. *DWRD, USEPA*, Cincinnati, Ohio, (1976).

- Mallevialle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., Water treatment process, McGraw-Hill, (1996).
- Matusi. Yoshihiko, Fukuda. Yoshitaka , Inoue. Takanobu, Matsushita. Taku., Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Research* 37, 4413-4424, (2003).
- McCabe, W. L., Smith, J. C. and Harriott, P., Unit Operation of Chemical Engineering, McGraw-Hill, New York, USA, (1985).
- Mcguire, M. J. and Suffet, I. H., Aqueous chlorine/ activated carbon interactions. *J. Envir. Eng. Div.-ASCE*, 119(3), 629, (1984).
- Merten. U., H.K. Lonsdale, and R.L. Riley., Boundary-layer effects in reverse osmosis. *Industrial engineering chemistry fundamentals*, 3(3), 210-213, Aug, (1964).
- Miltner, R. J. et al., Treatment of seasonal pesticides in surface waters, *J. AWWA*, 81(1), 43-52, (1989).
- Najm, I.N., Snoeyink, V.L. and Galvin, T. L., Control of organic compounds with powdered activated carbon, *AWWA Research foundation and AWWA association*, Denver, Colo, 3, (1991).
- Najm, I.N., Vernon L. S., Makram T. S., Lee, C. H. and Yves, R., Effect of particle size and background natural organics on the adsorption efficiency of PAC, *J. AWWA*, 82(12), 65-72, (1990).
- Najm, I.N., Vernon, L. S. and Yves R., Effect of initial concentration of a SOC in natural water on it's adsorption by activated carbon, *J. AWWA*, 83(8), 57-63, (1991).

- Najm, I.N., Vernon, L. S., Benjamin, W. L. and Jeffrey, Q. A., Using powdered activated carbons: a critical review, *J. AWWA*, 83(1), 65-76, (1991).
- Noble, R. D. and Stern, S. A., Membrane Separation Technology, Principles and Applications. Elsevier, (1995).
- Nakao, S., Nomura, T. and Kimura, S., Characteristics of macromolecular gel-layer formed on ultrafiltration tubular membrane, *J. AICHE*, 25, 615, (1979).
- Olivieri, V. P., Parker, D. Y., Willingham, G. A. and Vickers, J. C., Continuous microfiltration of surface water. In *proc. of the AWWA membrane technology in the water industry conference*. Denver, Colo.: AWWA, (1991).
- Park, S., Hanna, M. L., Taylor, R. T. and Droege, M. W., Batch cultivation of *Methylophilus trichosporium* OB3b, I: production of soluble methane monooxygenase, *Biohectrol. Bioeng.*, 38, 423-433, (1991).
- Randtke, S. J. and Jepsen, C. P., Effects of salts on activated carbon removal of fulvic acid. *J. AWWA*, 74(2), 84-93, (1982).
- Richard, J. J., Junk, G. A., Avery, M. J., Nehring, N. L., Fritz, J. S. and Svec, H. J., Analysis of various Iowa waters for selected pesticides: Atrazine, DDE, and Dieldrin-1974. *Pesticides Monitoring J.*, 9(3), 117-123, (1975).
- Robeck, G. G. et al., Effectiveness of water treatment processes in pesticide removal, *J. AWWA*, 57(2), 181, (1965).
- Rook, J. J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Proc. Water Treatment Exam.*, 23(2), 234-243, (1974).
- Skelland, A.H.P., Diffusional mass transfer, John Wiley and Sons, New York, (1974).
- Snoeyink, V. L. and Suidan, M. T., Dechlorination by activated carbon and other

- reducing agents. Disinfection: Water and Wastewater(J.D. Johnson, editor). Ann Arbor Sci. Publ., Ann Arbor, Mich. (1975).
- Snoeyink, V. L., Lai, H. T., Johnson, J. H. and Young, J. F., Active carbon: dechlorination and the adsorption of organic compounds. In chemistry of water supply, treatment and distribution edited by A. Rubin, Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, (1974).
- Sonterimer, H., Kölle, H., Spindler, P., Rohöl und Trinkwasser, Veröff, des Bereichs für Wasserchemie. Univ. Karlsruhe, FRG, (1967).
- Sontheimer, H., Adsorptionverfahren zur wasserreinigung. DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, (1985).
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S., Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, FRG, (1998).
- Summers, R. S. and Roberts, P. V., Rate of humic substance uptake during activated carbon adsorption., *Jour. Envir, Engrg, Div.* 113(6), 1333, (1987).
- Symons, J. M., Interim treatment guide for the control of chloroform and other trihalomethanes. *DWRD, U.S EPA*, Cincinnati Ohio, (1976).
- Thomas, E. T., Gillogly, Vernon, L. S., Effect of chlorine on PAC's ability to adsorb MIB, *J. AWWA*, 90(2), 107-113, (1998).
- Van, G. G., Development of a combined ultrafiltration and carbon adsorption system for wastewater reuse and priority pollutant removal, *Environmental progress*, 5(3), 167-170, (1986).
- Vigneswaran, S., Ben, A. R. and Vigneswaran, V., environmental sanitation reviews, 31, (1991).

- Weber, W. J., Physiochemical precesses for water quality control, New York, Wiley-Interscience, (1972).
- Westrick, J. J., Mello, J. W. and Thomas, R. F., The groundwater supply survey, *J. AWWA*, 76(5), 52-59, (1984).
- Wilson, J. T. and Wilson, B. H., Biotransformation of trichloroethylene in soil, *Appl. Env. Microbiol*, 29, 242-243, (1985).
- Young, D. M. and Crowell, A. D., Physical Adsorption of gases, Washington, D.C.: Butterworth & Co, (1962).
- Zeman, L. J., Adsorption effect in rejection of macromolecular by ultrafiltration, *J. Membrane Sci.*, 15, 213, (1983).
- Zimmer, G, Untersuchungen Zur Adsorption Organischer Spurenstoffe aus Naturlichen Wassern, Ph.D. dissertation, University of Karlsruhe, Federal republic of Germany, (1988).
- 강준원, 고도산화기술(AOT: advanced oxidation technology)의 수처리 응용, 대한화학회, 화학세계, 39(6), 35-42, (1999).
- 왕창근, 활성탄을 이용한 상수의 고도처리기술, 첨단환경기술, 5월호, 20-27, (1994).
- 환경백서, 환경부, (1993).
- 환경부, 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준, 환경부 고시 2000-63호, (2000).