

工學博士 學位論文

유기염소화합물로 오염된 지하수를
처리하기 위한 PAC-UF 막분리

공정의 적용



이 論文을 釜慶大學校 環境工學科 林重根으로 提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

林 重 根

林重根의 工學博士 學位論文을 認准함

2003年 12月 22日

主 審 理學博士 朴 清 吉



副 審 工學博士 李 濟 根



委 員 工學博士 李 錫 謨



委 員 工學博士 申 鉉 武



委 員 工學博士 姜 壬 錫



목 차

List of Figures	vi
List of Tables	ix
Abstract	x
 제1장 서 론	 1
 제 2장 문헌 연구	 4
2.1 지하수내의 휘발성 유기화합물의 오염현황	4
2.2 지하수 중에 염소계 유기화합물의 처리현황	8
2.3 TCE와 PCE의 물리·화학적특성	11
2.4 분말활성탄의 물리·화학적 특성	14
2.4.1 정수공정에서 분말활성탄의 적용	16
2.4.2 분말활성탄 공정의 운전시 고려사항	19
2.5 흡착 특성 및 흡착 Modeling	17
2.5.1 흡착평형 모델	17
2.5.2 흡착속도 모델링	25
2.6 막분리 공정의 특성과 원리	36
2.6.1 한외여과 (UF)막 공정의 원리	39
2.6.2 한외여과 (UF)막 공정의 운전	41
2.6.3 한외여과 (UF)막 및 정밀여과 (MF)막 공정에 의한 천연유기물질의 배제	43
2.7 한외여과 (UF)막과 정밀여과 (MF)막 공정에 의한 전처리 공정의 적용	45
2.8 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 저항모델	49
 제 3 장 재료 및 방법	 56
3.1 원수의 특성	56
3.2 분말활성탄 흡착 공정	57

3.2.1 분말 활성탄 특성	57
3.2.2 등온흡착 실험	58
3.2.3 등온동역학 실험	58
3.3 막분리 공정의 특성	59
3.4 수질 분석 방법	63
제 4 장 결과 및 고찰	66
4.1 분말 활성탄 흡착 특성	66
4.1.1 PCE, TCE에 대한 분말활성탄 등온흡착	66
4.1.2 분말활성탄 입경크기에 따른 등온흡착	69
4.2 PCE와 TCE의 흡착동역학	71
4.2.1 교반강도에 따른 흡착동역학	71
4.2.2 분말활성탄 주입량에 따른 흡착동역학	71
4.2.3 분말활성탄 입경 크기에 따른 PCE 흡착동역학	78
4.3 분말활성탄 공정에서의 HSDM model의 적용	81
4.4 PAC-UF 공정에 의한 PCE와 TCE의 제거	83
4.5 PAC-UF 공정의 flux 변화	86
4.5.1 막의 재질에 따른 투과 flux 변화	86
4.5.2 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화	92
4.5.3 분말활성탄 입경크기에 따른 투과 flux 변화	94
4.6 PAC MF 공정의 flux 변화	96
4.6.1 막의 재질에 따른 투과 flux 변화	96
4.6.2 MF 막의 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화	98
4.6.3 분말활성탄 입경크기에 따른 투과 flux 변화	99
4.7 TCE와 PCE 제거효율	101
4.7.1 PCE에 대한 공정별 효율비교	101
4.7.2 TCE에 대한 공정별 효율비교	106
4.8 연속식 운전에 따른 flux 변화 및 막간 압력차 변화	108
제 5 장 결론	110
참고 문헌	114

List of Figures

Fig. 2.1 The detection of VOCs in groundwater at the Changwon city	5
Fig. 2.2 Average concentration of TCE and PCE in groundwater at Changwon city	6
Fig. 2.3 Maximum concentration of TCE and PCE in groundwater at Changwon city	6
Fig. 2.4 Chemical structure of TCE and PCE	12
Fig. 2.5 Pore and surface diffusion	27
Fig. 2.6 Balance for adsorbate	30
Fig. 2.7 Excluded species by ultrafiltration	40
Fig. 2.8 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration	42
Fig. 2.9 Schematic representation of boundary layer resistance model	51
Fig. 2.10 Schematic representation of gel polarization model	52
Fig. 2.11 Schematic representation of resistance in series model	54
Fig. 2.12 Various stages of flux decline	55
Fig. 3.1 Schematic diagram of jar and paddle used for the test of adsorption kinetics	60
Fig. 3.2 Velocity gradient(G) vs. paddle rotating speed(N) (2L Jar-tester at 23 °C)	60
Fig. 3.3 Schematics of batch type MF and UF membrane filtration assembly	61
Fig. 3.4 Flow configurations for hollow-fiber membrane system (A: inside-out, B: outside-in)	62
Fig. 3.5 Schematic diagram of the PAC-UF pilot system	62
Fig. 4.1 Adsorption isotherm of PCE in purewater and groundwater using composite PAC	68
Fig. 4.2 Adsorption isotherm of TCE in purewater and groundwater using composite PAC	68
Fig. 4.3 Adsorption isotherm of PCE in groundwater using different PAC size	70

Fig. 4.4 Batch kinetic test data for the adsorption of PCE from groundwater under different mixing intensity	73
Fig. 4.5 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from pure water under various PAC doses (PCE $C_0=276\mu\text{g/L}$)	74
Fig. 4.6 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from groundwater under various PAC doses (PCE $C_0=401\mu\text{g/L}$)	74
Fig. 4.7 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from pure water under various PAC doses (TCE $C_0=422\mu\text{g/L}$)	76
Fig. 4.8 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from groundwater under various PAC doses (TCE $C_0=340\mu\text{g/L}$)	76
Fig. 4.9 D_s value for adsorption of TCE and PCE from groundwater	77
Fig. 4.10 Effect of PAC size on the rate of adsorption of PCE from groundwater (PAC dose: 7.5mg/L)	79
Fig. 4.11 Effect of PAC size on the rate of adsorption of PCE from groundwater (PAC dose: 10mg/L)	80
Fig. 4.12 Effect of PAC size on the rate of adsorption of PCE from groundwater (PAC dose: 15mg/L)	80
Fig. 4.13 Batch kinetic test data of PCE adsorption from groundwater by PAC	82
Fig. 4.14 Batch kinetic test data of TCE adsorption from groundwater by PAC	82
Fig. 4.15 Changes in flux by the PCE adsorption UF membrane: Effect of UF membrane materials (Hydrophobic UF vs. Hydrophilic UF)	84
Fig. 4.16 Changes in flux by the PCE adsorption UF membrane: Effect of PCE concentration	85
Fig. 4.17 Changes in flux by the application of PAC onto UF membrane (PAC dose: 50mg/L)	85
Fig. 4.18 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment	89
Fig. 4.19 Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions	89
Fig. 4.20 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment	91

Fig. 4.21 Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions	91
Fig. 4.22 Effect of PAC dose on the change in UF flux	93
Fig. 4.23 Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions	93
Fig. 4.24 Effect of PAC size on the specific flux variation (Hydrophilic membrane, PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min)	95
Fig. 4.25 Specific flux variation during microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min)	97
Fig. 4.26 Changes in resistance of MF membrane under varied pretreatment conditions	97
Fig. 4.27 Effect of PAC dose on the MF flux (Hydrophobic membrane, contact time: 15min)	100
Fig. 4.28 Effect of PAC size on the MF flux (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15 min)	100
Fig. 4.29 Removal efficiency of PCE in groundwater using a PAC-UF process (PCE initial conc.: PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min)	103
Fig. 4.30 Removal efficiency of PCE in groundwater using a PAC-UF process (PCE initial conc.: PAC dose: 10mg/L, contact time: 7.5min)	103
Fig. 4.31 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment	105
Fig. 4.32 PCE removal efficiency for microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min) ..	105
Fig. 4.33 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 20mg/L, contact time: 15min) ..	107
Fig. 4.34 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min) ..	107
Fig. 4.35 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min)	109
Fig. 4.36 Changes of trans-membrane pressure during ultrafiltration with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min)	109

List of Tables

Table 2.1 Result of groundwater analysis	4
Table 2.2 Physicochemical characteristics of TCE and PCE	12
Table 2.3 TCE and PCE water standards in various countries (unit: $\mu\text{g/L}$)	13
Table 2.4 Acute and inherited toxicity	13
Table 2.5 Manufacturers' reported analysis of some commercially available PACs	15
Table 2.6 PAC dose required to reduce the pesticide level in distilled and Little Miami river water	16
Table 2.7 Isotherms for selected organic compounds and the carbon doses required to achieve the indicated reductions in their concentrations	18
Table 2.8 Advantages and disadvantages of different points of addition of PAC ..	20
Table 2.9 Homogeneous Surface Diffusion Model Equation	33
Table 2.10 Technically relevant main membrane operation	36
Table 2.11 Characteristics of Membrane operation	39
Table 3.1 Characteristics of groundwater used in experiment	56
Table 3.2 Different size fractions of PAC used in experiment	57
Table 3.3 Characteristics of PAC used in experiment	57
Table 3.4 Analytical method and instrument	65
Table 3.5 Analytical condition of GC/ECD	65
Table 4.1 Comparison of equilibrium parameters for the adsorption of PCE and TCE on powdered activated carbon	69
Table 4.2 Diffusion coefficient of different PAC dose	77

Application of PAC-UF membrane system for treating groundwater contaminated with chlorinated organic compounds

Joong-Kun Lim

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

Abstract

Groundwater is immensely important for human water supply in both the urban and rural area. Groundwater is naturally of excellent microbiological quality and generally of adequate quality for drinking water use. However, recently, the impact of urbanization and intensification of agricultural production have led to serious deterioration in groundwater quality. Among the groundwater contaminants, many synthetic organic chemicals (SOCs) present in groundwater are of major concern. SOCs are produced from a wide range of manufacturing processes. Some SOCs are classified as hazardous to animal and human health because of their potential mutagenicity, carcinogenicity, and toxicity. Occasionally, these compounds find their way into natural water sources by accidental spills, dumping, or leaching into groundwater aquifers. The Korean government has set maximum contaminant levels in drinking water for several volatile organic chemicals, and many other compounds are currently being added to the list.

The representative SOCs used in this study were trichloroethylene (TCE) and tetrachloroethylene (PCE), which are representative aliphatic compound and currently regulated with Korean drinking water standard at 30 and 10 ug/L, respectively. Powdered activated carbon (PAC) is widely used for SOCs removal. PAC has the advantages of being a cheaper material and of requiring minimal capital expenditure for feeding and contacting equipment; also, it can be applied only when needed. However, one of the main problems with the addition of PAC to conventional treatment is the lack of sufficient contact time between the carbon and the water, resulting in relatively high carbon usage rates. Also, another

problem with the use of PAC is difficulty of completely removing the PAC from water after a PAC adsorption process.

One innovative process for SOC removal being considered combines ultrafiltration (UF) with PAC, the PAC-UF system. This process should remove microorganism, turbidity and SOC, including TCE and PCE, to comply with current and anticipated water standards. In addition, membrane filtration has recently received increased attention as a drinking water treatment process. Also, the addition of PAC to the membrane filtration influent is a simple and cost-effective way to remove SOC which cannot be removed by the UF membrane itself. The addition of PAC is now an accepted hybrid use of adsorbent in an UF membrane system. However, PAC-UF performance should be carefully evaluated under a variety of operational conditions, including influent concentration, PAC dosages, PAC particle size, PAC contact time, membrane materials, and back washing frequencies. In addition, the competitive effects of other contaminants in groundwater should be evaluated for adsorption efficiency for SOC. Therefore, the evaluation of PAC adsorption as a pretreatment focused on the effect of UF pretreatment on the water quality produced and on UF membrane fouling.

The overall goal of this study was to demonstrate the feasibility of using a hybrid use of PAC-UF and PAC-MF processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE. Specifically, the objectives of the study were to

- determine the optimum PAC adsorption conditions as UF pretreatment for the effective removal of TCE and PCE through evaluating both the adsorption equilibrium and the adsorption kinetics
- determine how several operational parameters affect the performance of PAC added to the PAC-UF and PAC-MF system
- determine how PAC addition affects the fouling and flux change on UF and MF membrane depending on the membrane material used
- finally, determine the optimum design factors and operational conditions for a compact PAC-UF process to effectively remove TCE and PCE in groundwater.

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

1. Freundlich constant, K and $1/n$ values were $0.2467(\mu\text{g}/\text{mg})(\mu\text{g}/\text{L})^{-1/n}$ and 1.09 , and $0.5879(\mu\text{g}/\text{mg})(\mu\text{g}/\text{L})^{-1/n}$ and 1.2049 for TCE and PCE, respectively, in groundwater using composite PAC.
2. The optimum contact time and mixing intensity for PAC adsorption as UF pretreatment were determined to 15 min and $G = 150\text{sec}^{-1}$.
3. The flux decline rate was lower for the PAC-UF process than for UF only process.
4. PAC reduced the flux decline by a scouring effect on the membrane surface, resulting in a reduction in the thickness of the cake layer deposited on the membrane, and the PAC on the membrane surface adsorbed more TCE and PCE as well as more organic compounds that cause fouling.
5. PAC itself did not cause the fouling of UF and MF membrane regardless of membrane material used (hydrophobic vs. hydrophilic membrane).
6. PAC-UF or PAC-MF process enhanced the removal efficiency of TCE and PCE comparing to the PAC adsorption only.
7. Finally, applying PAC before membrane filtration showed not only improving the removal of TCE and PCE, but also reducing membrane fouling.

제 1 장 서 론

우리나라의 수자원은 대부분 지표수에 의존하고 있으나 강수량의 많은 부분이 우기에 집중되므로 계절에 따라 유량 변화가 크게 나타나며 상대적으로 많은 오염원에 노출되어 있어 수질오염에 대한 문제가 심각히 대두되고 있다. 이에 따라 지표수와 함께 사용할 다른 수자원의 필요성이 제기됨에 따라 지하수에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 하지만 국내에서는 지표수에 비해 지하수에 대한 관심은 상대적으로 낮으며 효율적인 관리와 활용이 거의 이루어지지 않고 있다. 이에 지하수의 계획적인 개발과 활용이 이루어진다면 효과적인 수원으로 많은 도움이 될 것이라고 판단된다. 최근 지하수 오염현황에 대한 조사에 의하면 공장이 밀집한 지역과 도시 지역의 지하수에서 매우 심각한 것으로 밝혀지고 있다. 지하수중에 존재하는 오염물질 중에서 trichloroethylen(TCE)과 tetrachloroethylene (PCE) 등은 난분해성 염소계 유기화합물로서 지하수 오염을 유발하는 대표적인 물질이다. 이 물질들은 다른 유기용제 보다 값이 저렴하고 용해력과 세정력이 우수하며 인화성이 없으므로 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 유독 물질과는 달리 특별히 관리할 필요성이 제기되어 왔다.

우리나라와 외국의 지하수 오염현황을 살펴보면 우리나라의 경우 지하수 수질 오염실태를 조사하기 위하여 환경부에서는 1993년 2회에 걸쳐 전국의 지하수를 크게 공단지역, 도시지역, 농촌지역 등 오염특성에 따라 구분하여 트리클로로에틸렌(TCE), $\text{NO}_3\text{-N}$, Cd 등 14개 항목 1,546개 지점을 조사한 결과, 전체 조사지점중 약 17%인 260개 지점에서 허용농도기준을 초과하였다. 이에 따라, 환경부는 유해화학물질관리법에 근거하여 「테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준」을 제정, PCE와 TCE의 물질 특성에 맞는 특별 관리기준을 마련하여 이들 물질에 대한 관리를 강화하기로 하였다. 미국의 경우 1976년에 실시된 조사결과에 의하면 미국 80개 도시의 113개 상수처리시설 가운데 28개 시설에서 TCE가 검출되었으며, THM를 비롯한 유기염소화합물도 많은 상수처리시설에서 검출되었다 (Symons, 1976; Love *et al.*, 1976). 1980년대에 들어서면서 유기염소화합물에 의한 미국의 지하수오염은 심각한 상태인 것으로 드러났다. 이에 따라 18개 주(州)의 상수원을 조사한 결과, 2,894개의 조사된 관정에서 염화에틸렌을 중심으로 하는 유기염소화합물이 검출되었다. 이를 계기

로 1980년 미국의회는 슈퍼펀드법으로 잘 알려진 CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) 법안을 국회에 통과시켰고, 지금까지 토양 및 지하수 오염을 정화하기 위하여 국가적인 차원에서 노력을 거듭하고 있다. 일본은 1982년부터 전국 15개 도시의 지하수를 대상으로 PCE, TCE와 TCA(trichloroacetic acid)에 의한 오염정도를 조사하였다. 지하수오염 조사결과에 의하면 조사한 관정의 약 30%가 세계보건기구(WHO)의 음용수 기준을 넘는 유기염소화합물에 의해 오염되어 있었다고 보고 되었다 (Aburamoto, 1997). 이에 따라 1982년 동경도 수도국 서부취수장에서 TCE가 검출된 후 1984년 유기염소계 용제의 잠정수질 기준 (TCE 30, PCE 10 $\mu\text{g/L}$ 이하)을 설정 관리하기 시작하였으나 1987년 지하수원 조사 결과 TCE 초과율이 2.2~2.9%, PCE 초과율이 4.3~4.8%였다. 이에 따라 일본은 PCE, TCE 등의 유기염소화합물을 잠정적 수질기준에 추가시켜 지하수질의 개선을 꾀하였지만 그 후 7년 간의 계속된 조사에서도 2~5%라는 상당수의 조사관정에서 유기염소화합물질이 검출되어, 1989년에는 PCE와 TCE 등을 음용수 수질기준에 추가로 선정하였다. 이와 같이 TCE와 PCE에 의한 오염이 발생한 경우 인체에 대한 위해성이 크게 나타나므로 우리나라를 포함한 선진각국에서는 많은 제도적 장치를 추가하여 법적 규정을 실시하고 있다.

이러한 TCE와 PCE에 의한 지하수 오염이 발생한 경우 일반적인 제거방법은 생물학적 처리 방법, 오존 또는 고도산화 등에 의한 산화 처리 방법 및 활성탄 흡착 방법 등이 있다(정, 2000; 신, 1995). 하지만 생물학적처리 방법은 장시간의 처리기간이 요구되며, 산화에 의한 처리 방법은 산화 처리후 발생하는 부산물 제거를 위하여 입상 활성탄 공정을 추가하고 있는 실정이다. 이에 따라 처리비용이 증가하며 비효율적으로 처리공정이 운전되고 있다. 따라서 TCE와 PCE의 경제적이고 효과적인 제거를 위하여서는 처리공정을 단순화 시키고 처리시간을 단축시킬 필요가 있다. 이에 따라 TCE와 PCE의 효과적인 제거를 위해서 분말활성탄-막여과 공정의 적용이 많이 연구되어 지고 있다. 분말활성탄-막여과 공정에서 각 공정의 제거특성을 살펴보면 저분자 유기물질은 분말활성탄에 흡착시키고 이 분말활성탄을 막여과공정에 의해 제거하는데, 분말활성탄-막여과공정을 위하여 사용되는 막은 낮은 압력 및 동력으로 운전되는 정밀여과(MF)나 한외여과(UF)막이 이용되고 있다. 특히 UF막은 공극크기가 상대적으로 크기 때문에 저분자량의 유기물은 효과적으로 제거되지 않으므로 이러한 단점을 보완하기 위해 저분자 물질들을 효과적으로 제거할 수 있는 분말활성탄을 UF 막여과의 전처리 공정으로 사용한다. 하지만 기존의 분말활성탄에 관한 연구는 분말활성탄

을 단독으로 사용하여 합성유기화합물(SOC) 또는 자연유기물질(NOM) 제거특성에 관하여 연구가 주로 진행되어왔다(Najm *et al.*, 1991b; Yoshihito *et al.*, 2003; Dobbs *et al.*, 1978). 또한 최근에는 분말활성탄-UF 또는 MF 공정을 이용하여 SOC와 NOM 등을 제거하는 연구가 다양하게 이루어져 왔다(Matsui, *et al.*, 2003; Lebeau, *et al.*, 1999; Lin, *et al.*, 1999; Adham, *et al.*, 1991). 그러나 각 연구자들에 의한 연구는 SOC와 NOM의 제거특성과 제거 modeling에 대하여 주로 수행되어왔다. 분말활성탄 - UF 여과공정의 경우 분말활성탄 주입량, 접촉시간, 사용되는 막의 재질, 피흡착제의 종류와 농도, UF 막표면에서의 분말활성탄과 오염물질의 거동 등에 따라 운전특성의 차이가 발생하며 설계인자가 다르게 나타날 수 있다. 따라서 본 연구에서는 지하수 오염을 유발하는 대표적인 유기오염물질인 PCE와 TCE의 효과적인 제거를 위하여 분말활성탄-UF 공정을 적용하여 다음과 같은 세부 연구목적을 살펴보기 위하여 연구를 수행하였다.

1) PCE와 TCE의 효과적인 제거를 위하여 분말활성탄 공정의 제반흡착조건에 따른 흡착특성과 흡착동역학을 파악하여 UF막의 전처리 단계로서 최적의 흡착조건을 제시하고자 하였으며 2) 전처리 공정으로서의 분말활성탄 공정의 최적 운전인자 및 설계인자를 제시하고자 하였으며 3)분말활성탄 공정의 적용에 따라 UF막의 재질에 따른 막오염 현상을 규명하고자 하였으며, 막표면에서 발생하는 분말활성탄 입자와 TCE, PCE의 거동을 규명하고자 하였으며 4) 최종적으로 PCE와 TCE제거에 효과적인 컴팩트한 분말활성탄-UF공정의 최적설계인자와 운전조건을 제시하고자 한다.

제 2 장 문헌 연구

2.1 지하수내의 휘발성 유기화합물의 오염 현황

지하수 수질 오염실태를 조사하기 위하여 환경부에서는 '93년 2회에 걸쳐 전국의 지하수를 크게 공단지역, 도시지역, 농촌지역 등 오염특성에 따라 구분하여 트리클로로에틸렌(TCE), NO₃-N, Cd 등 14개 항목 1,546개 지점을 조사한 결과 (환경부, 1993), 전체 조사지점중 대부분인 1,286개 지점(약 83%)은 먹는 물 수질기준과 동일한 지하수이거나 환경기준 이내이고 260개 지점(약 17%)은 이를 초과하였으며, 수질조사 결과는 Table 2.1과 같다. 공단지역의 지하수에서는 NO₃-N은 물론 금속세정제로 많이 사용하는 TCE 등에 의해 오염되고 있는 것으로 조사되었다. 특히, TCE는 사업장 등에서 많이 이용되고 있는 유기용제의 하나로 이들 유기용제 사용 사업장에 의한 오염이 유발되는 것으로 나타났다. 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 2.1 Result of groundwater analysis

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.

이러한 시점에서 기계공업단지인 경남 창원시의 경우 산업특성으로 인한 금속의 세정제 및 탈지제로 사용되고 있는 휘발성 유기화합물(VOCs)이 이 지역의 지하수를 오염시킬 가능성이 매우 높음에 따라 최근 몇 년 동안('94~'98)의 지하수 수질검사를 조사한 결과 VOCs 검출률이 30.6%로 높게 나타났다(경남 보건환경연구원, 1998). Fig. 2.1에서는 1999년 경남 보건환경연구원에서 조사한 창원 지역내의 휘발성 유기화합물 검출현황을 자세하게 나타내고 있다. 대부분의 지역에서 VOCs가 검출이 되고 있으며, 일부 지역에서는 기준치를 초과하는 것으로 나타났다. Fig. 2.2와 2.3은 창원 시의 지역별 지하수중 TCE, PCE의 평균농도와 최대오염농도를 나타내고 있으며, 국내 먹는 물 수질기준이 PCE와 TCE가 각각 $10\mu\text{g/L}$ 임을 감안 할 때 이들 검출지역에서 TCE는 비교적 오염이 많이 진행된 것으로 밝혀졌으며, 일부 상가지역 및 주택가 주변의 지하수에서도 기준치 이상의 TCE 농도가 검출되었다.

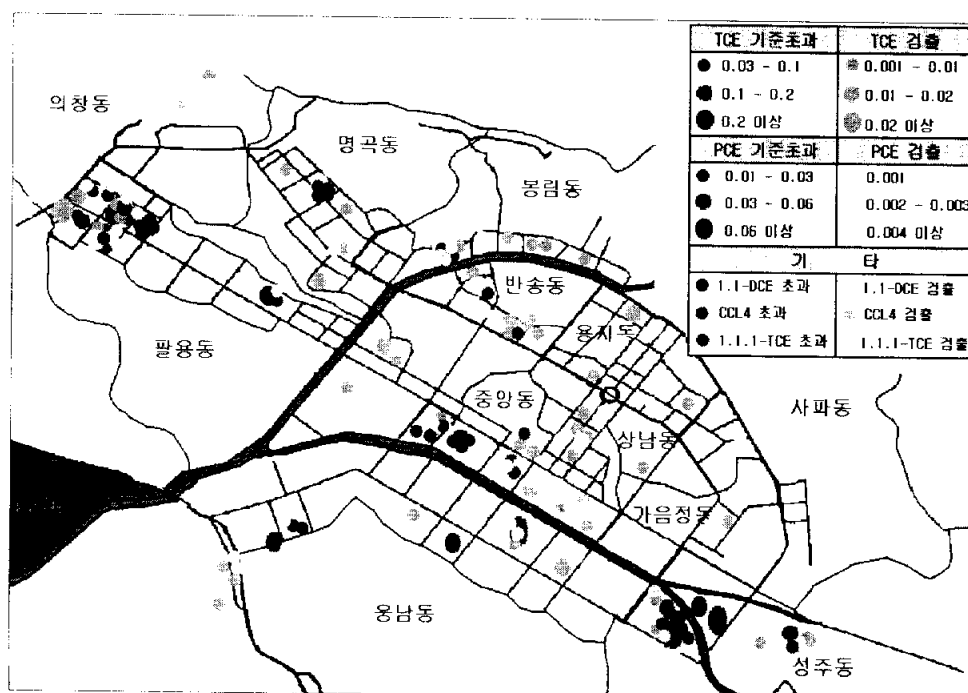


Fig. 2.1 The detection of VOCs in groundwater at the Changwon city (Gyeongnam Provincial Government Public Health & Environmental Research Institute, 1999).

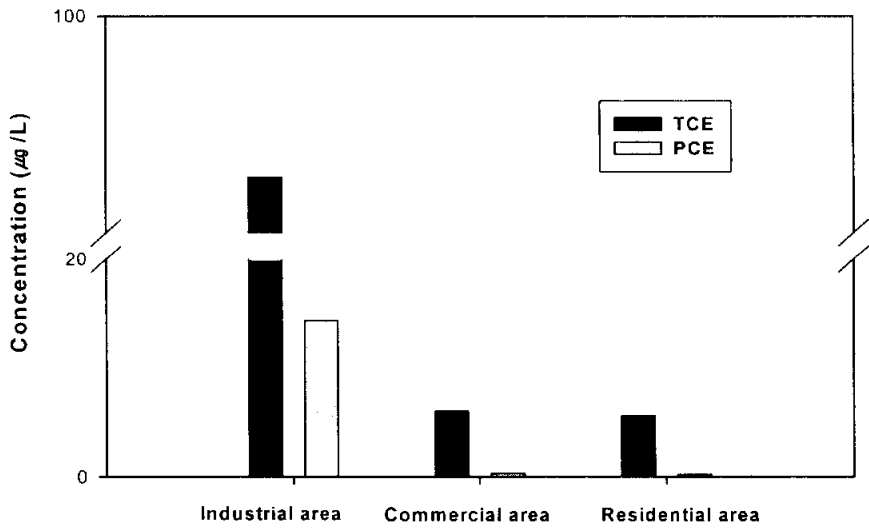


Fig. 2.2 Average concentration of TCE and PCE in groundwater at Changwon city(Gyeongnam Provincial Government Public Health & Environmental Research Institute, 1999).

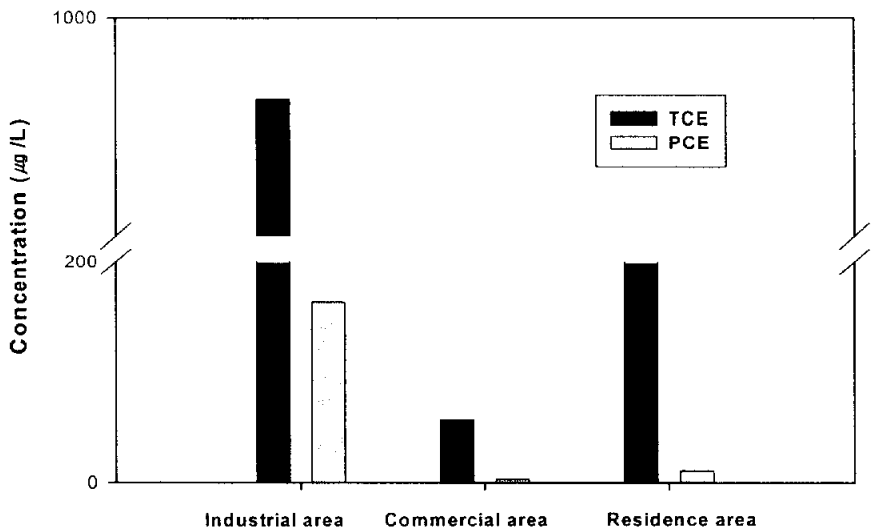


Fig. 2.3 Maximum concentration of TCE and PCE in groundwater at Changwon city(Gyeongnam Provincial Government Public Health & Environmental Research Institute, 1999).

외국의 경우 1976년에 실시된 조사에 의하면 미국 80개 도시의 113개 상수처리시설 가운데 28개 시설에서 trichloroethylene(TCE)가 검출되었으며, 또한 trihalomethane(THM)를 비롯한 유기염소화합물 역시 상당수의 상수처리시설에서 검출되었다고 보고 되었다(Symons, 1976; Love *et al.*, 1976). 1980년대에 들어서면서 유기염소화합물에 의한 미국의 지하수오염은 심각한 상태인 것으로 드러났으며, 18개 주(州)의 상수원을 조사한 결과, 2,894개의 조사관정(investigation well)에서 염화에틸렌(chlorinated ethylenes)을 비롯한 각종 유기염소화합물이 검출되었고, 벤치사업으로 유명한 실리콘 벨리에서도 대규모의 지하수오염이 발생하였다. 구체적인 예를 살펴보면 1972년에 약 5만 가구가 살고 있는 에디슨 벨리(Edison Valley, NJ)에서 TCE를 함유한 세탁제 5갤런이 불법적으로 흘러나가서 이 지역의 지하 식수원을 오염시킨 사건이 발생한 예가 있다. 이로 인해 5만 가구의 식수를 180 마일이나 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. 이를 계기로 1980년 미국의회는 슈퍼펀드법으로 잘 알려진 CERCLA (Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act) 법안을 국회에 통과시켰고, 지금까지 토양 및 지하수 오염을 정화하기 위하여 국가적인 차원에서 노력을 거듭하고 있다. 또한 1991년 미국 일부지역의 수질오염도 조사결과 캘리포니아 지역의 지하수 중 chloroform 0.2~110, TCE 0.1~538, PCE 0.1~166, benzene 0.1~4.3 mg/L로 검출되었다. 미국 남부 캘리포니아에서는 상수원의 14%를 지하수에 의존하고 있는데, 지하수의 상당부분이 이미 TCE와 PCE와 같은 휘발성 유기화합물로 오염된 정도가 매우 심각한 지경에 이르렀다(Aieta *et al.*, 1988). 따라서 현재 미국의 EPA와 국제암 연구센터에서는 TCE와 PCE를 발암가능성 물질(probable human carcinogen)으로 규정하고 있다.

미국의 지하수오염실태와 슈퍼펀드법에 자극 받은 일본은 1982년부터 전국 15개 도시의 지하수를 대상으로 PCE, TCE, trichloroethane(TCA)에 의한 오염정도를 조사하였다. 이듬해의 보고서에 의하면, 조사한 관정의 약 30%가 세계보건기구(WHO)의 음용수 기준을 넘는 유기염소화합물에 의해 오염되어 있었다고 한다(Aburamoto, 1997). 이에 따라 1982년 동경도 수도국 서부취수장에서 TCE가 검출된 후 1984년 유기염소계 용제의 잠정수질기준 (TCE 0.03, PCE 0.01 mg/L이하)을 설정 관리하기 시작하였으며, 1987년 지하수의 수질조사 결과 TCE 초과율이 2.2~2.9%, PCE 초과율은

4.3~4.8%으로 나타났었다. 또한 오염우려지역의 TCE 및 PCE 조사결과 약 50% 이상이 기준을 초과한 결과로 충격을 받은 일본은 PCE, TCE 등의 유기염소화합물을 삼정적 수질기준에 추가시켜 지하수질의 개선을 위해 노력하였지만 그 후 7년 간의 계속된 조사에서도 2-5%라는 상당수의 조사 관정에서 유기염소화합물질이 검출되어, 1989년에는 PCE와 TCE 등을 음용수 수질기준에 추가로 선정하였다. 그 결과 유기염소화합물이 검출된 관정 수는 0.5% 이하로 줄어들었지만, 아직도 발암성물질인 화합물들이 검출되고 있다는 사실과 최근 잇따른 유기염소화합물에 의한 지하수오염사건으로 지하수자원 보호에 국민의 관심이 집중되고 있다.

2.2 지하수 중에 염소계 유기화합물의 처리 현황

SOCs나 휘발성 유기화합물(VOC: Volatile Organic Compound)로 오염된 상수원을 처리하는 방법으로는 탈기법(Air Stripping), 활성탄 흡착법이 주로 이용되어 왔는데, 최근에는 오존을 이용한 고급산화법(AOPs: Advanced Oxidation Processes) 등의 산화방법에 대한 현장 적용과 타당성 검토가 적극적으로 이루어지고 있는 실정이다. 일반적으로 고급산화법으로는 O_3 , H_2O_2 , UV 등이 있으며, 최근에는 2차 오염물질의 생성량을 최소화하고 안정적인 형태로 분해시킬 수 있는 광촉매법을 이용하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한 이와 같은 고급산화법 및 광촉매법은 초기 시설비와 운전비가 과도하다는 단점이 있다.

AOPs는 O_3 , H_2O_2 , UV 등을 혼합사용하여 OH radical 생성을 증가시켜 난분해성 오염물 처리에 효과적으로 처리할 수 있는 공정으로서 O_3 /high pH, O_3 / H_2O_2 , O_3 /UV 그리고 UV/ H_2O_2 , 방법들이 여기에 속한다(신 등, 1995). AOPs 산화법에 관한 연구가 처음으로 시작된 것은 미국과 유럽에서 상수도 수처리에 적용하기 시작된 것으로 비롯된다. 최근에는 폐수뿐 아니라 오수처리에 AOP산화법의 응용이 점차 확대되어 지하수의 TCE와 PCE 같은 미량 유기물제거와 지표수의 맛, 냄새제거 유발물질인 지오스민(Geosmin), MIB제거와 산화부산물 생성억제 방안으로 응용이 검토되고 있다(강, 1999). 특히 오존은 THMs 생성억제, 맛, 응집침전 개선효과 및 생물학적 활성도 증대 효과 등의 이점과 강한 산화력을 갖고 있으며, 보다 강력한 살균, 산화력을 필요로 하는 많은 수처리 현장에 설치 운영되고 있다 (강, 1999). 신 등(1995)의 연구에서 오존/

과산화수소를 이용한 AOPs 처리를 적용한 결과 pH 7에서 10분 동안에 TCE의 99.9% 이상의 제거율을 얻었다고 보고하였다. 강 등(1992)은 오존과 과산화수소를 병행하여 지하수 중에 TCE와 PCE에 대한 제거 실험에서 오존만 사용하였을 때보다 TCE는 12배, PCE는 8배까지 증가하였으며, 95% 처리율을 얻기 위한 오존의 주입량은 각각 0.9mg/L, 1.8mg/L로 나타났으며, 이때 과산화수소/오존(w/w) 최적비는 0.3-0.5로 나타났다고 보고하였다. 또한 제거속도 측면에서 지표수의 경우 지하수의 경우보다 약 1/2배로 나타나 지표수에 OH radical scavenger가 더 많이 존재한다고 하였다. 하지만 이러한 고급산화법은 정수공정시 염소소독에 따라 발생되어지는 THMs 및 HAAs와 같이 소독부산물을 생성시킬 수 있다. Glaze *et al.*(1993)은 광촉매 산화법으로 TCE, PCE 등을 산화시킬 때 OH radical에 의한 산화경로에 의해 TCAA(Trichloroacetic acid)가 전자에 의한 환원경로에 의해서는 DCAAD(Dichloroacetic aldehyde)와 같은 유해 부산물이 생성된다고 하였으며, 강 등(1996)은 오존/과산화수소 공정을 통한 TCE와 PCE의 부산물 생성에 대한 연구에서 PCE 처리에 따른 부산물로 Chloral hydrate와 Dichloroacetic acid, Trichloroacetic acid가 각각 1.0, 0.9, 5 $\mu\text{g/L}$ 까지 생성되었다고 하였다. 따라서 효율적이고 완전분해를 할 수 있는 새로운 처리 방법이 요구되어지는데, 이러한 관점에서 생물학적 처리방법이 많이 주목 받고 있다. 생물학적 처리 방법은 기존의 물리·화학적 처리 방법에 비해 경제적이고 처리 후 최종 부산물이 무해한 물질로 되는 완전광물화가 일어나기 때문에 2차적인 오염문제도 해결할 수 있다(Alvarez *et al.*, 1991). 하지만 생물학적 처리 방법은 기존의 물리·화학적 처리 방법에 비해 처리 시간이 많이 소요되며, 미생물의 성장 조건에 따라 처리효율이 달라지는 단점도 지적되고 있다.

Wilson *et al.*(1985)은 1985년 최초로 TCE 등이 호기적으로 미생물에 의해 무해한 물질로 완전 분해 된다고 보고하였으며, 이후에 많은 연구자들에 의해 여러 종류의 미생물에 의해 TCE와 클로로포름의 분해가 가능함이 밝혀졌다. 이러한 종류의 미생물로는 메탄자화균, 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 생성 할 수 있다. 최 등(1999)은 메탄자화균을 이용하여 TCE를 분해할 때 발생하는 분해중간산물로 인해 미생물에 미치는 독소의 영향을 최소화 하기 위해 Tricking biofilter reactor와 Continuous stirred tank reactor를 이용한 실험을

실시하였다. 그들의 연구결과에 따르면 약 270일간의 운전기간동안 안정적으로 TCE의 제거가 이루어졌으며, 최고분해속도는 525mg TCE/L · day로 나타났다고 하였다. 또한 Sponza(2003)는 상향류식 혐기성 슬러지 blanket을 이용한 TCE 제거에서 온도 37℃, HRT 0.28day의 조건일 때 TCE 제거율은 90%이상인 160mg TCE/L · day로 나타났다고 보고하였다.

하지만 이러한 미생물을 이용한 실험의 결과는 대부분 음용수가 아닌 폐수를 대상으로 하고 있으며, 음용수 처리시는 미생물의 유출이 일어날 가능성이 높으므로 주의를 요한다. 또한 염소계 유기화합물을 효과적으로 처리하기 위해서는 미생물의 대량 배양의 용이성, 효소 활성 안정성, 온도나 pH의 영향, 경쟁물질의 영향, 오염물질의 성상 등 여러 요인을 검토하여, 적절한 균주를 선택하여 반응기를 설계하고 운전하는 것이 요구된다.

2.3 TCE와 PCE의 특성

유기용제는 용해력과 탈지 세정력이 높아 화학제품 제조업, 도장관련 산업, 전자산업 등 여러 업종에서 광범위하게 사용되는 용제류를 말하며 일반적으로 비점이 낮고 휘발성이며 가연성 물질이 많다. 유기용제는 비점에 따라 휘발성과 비휘발성으로 구분되어 비점이 200℃ 이하인 물질은 휘발성으로 분류되고, 활성기에 따라 할로겐족 또는 비할로겐족 화학물질로 분류된다. 특히 이들 중 수요가 많고 환경오염 측면에서 중요한 용제류는 유기염소계 용제로서 대표적 물질로는 TCE와 PCE를 들 수 있다.

이 물질들은 다른 유기용제 보다 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. 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 유해화학물질 관리법에 근거하여 「테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준」을 제정하고 PCE와 TCE의 물질 특성에 맞는 특별 관리기준을 마련하여 이들 물질에 대한 관리를 강화하기로 하였다(환경부, 2000).

TCE는 trichloroethylene으로 유기염소화합물의 일종이다. TCE는 산업용 탈지, 얼룩 제거, 그리고 드라이 크리닝을 위해 일반적으로 사용되며 자연발생유기물이 아닌, 합성유기화학물질이다. TCE는 불규칙적으로 존재하며, 오염된 지하수에 많이 존재하며 일정 수준 이상 TCE에 노출된 경우 건강에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 동물 실험 결과 암을 유발하는 것으로 알려져 있으며 실험 동물에 암을 유발시키는 화학물질들은 저농도로 장기간 노출될 경우 사람에게도 발암율이 증가할 수 있다. 미국 EPA에서는 수돗물에서의 TCE의 최대오염허용기준(Maximum Contaminant Level)을 $5\mu\text{g/L}$, 최대오염 허용기준 목표치를 $0\mu\text{g/L}$ 로 규제하고 있으며 우리나라와 일본의 경우에는 수돗물에서의 TCE의 최대오염허용기준을 $30\mu\text{g/L}$ 로 규제하고 있다.

PCE는 tetrachloroethylene으로 알려져 있으며 유기염소화합물질이다. PCE는 토양에 존재할 때 휘발성이 강하며 느린 속도로 지하수로 침투한다. PCE가 수중에 존재할 때 일부는 휘발되지만 미량은 수중에 용해되어 존재하게 된다. PCE에 일정 수준 이상 노출될 경우 중추 신경계의 억제 효과가 있으며 동물에게 높은 농도에서 단기간 노출시키거나 낮은 농도에서 장기간 노출시키면 신장과 간장에 손상을 입힐 수 있다.

이러한 PCE의 위해성으로 인하여 동물실험에서 돌연변이 유발도를 증가시키며 발암 물질로 알려져 있다. 미국 EPA에서는 수돗물에서의 PCE의 MCL을 $5\mu\text{g/L}$ 로 규제하고 있으며 우리나라와 일본에서는 PCE의 최대오염허용기준을 $10\mu\text{g/L}$ 로 규제하고 있다.

Fig. 2.4는 TCE와 PCE의 화학 구조식을 나타내었으며, TCE와 PCE 각각의 일반적인 물리·화학적 성질을 Table 2.2에 나타내었다. Table 2.2에 나타난 바와 같이 분자량은 TCE (131.4 mg/mole)에 비하여 PCE (165.83 mg/mole)가 다소 크게 나타나고 있으며, 용해도는 TCE가 다소 크게 나타나고 있다. 또한 옥탄올-물 분배계수를 살펴보면 TCE (2.29)에 비하여 PCE (2.88)가 다소 큰 값을 나타내고 있다. 따라서 TCE에 비하여 PCE가 다소 더 큰 소수성 특성을 가지고 있다고 할 수 있다.

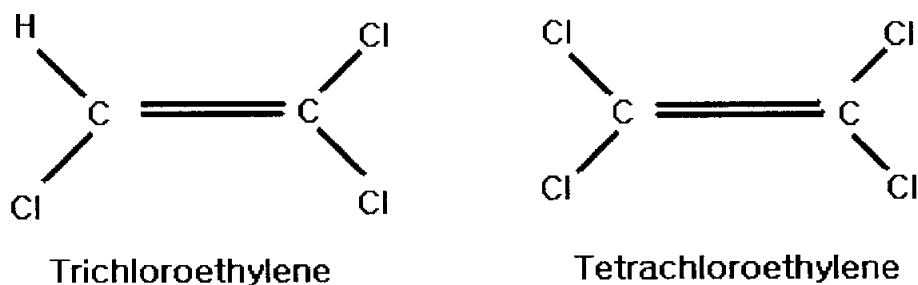


Fig. 2.4 Chemical structure of TCE and PCE.

Table 2.2 Physicochemical characteristics of TCE and PCE.

Material	M.W	Vapor pressure	K_H (mol/L · atm)	log K_{ow}	Density (kg/m^3)	Solubility (g/L)
TCE (C_2HCl_3)	131.40	57.8 mmHg (20°C)	11.7	2.29	1.46	1.11 (25°C)
PCE (C_2Cl_4)	165.83	14 mmHg (20°C)	27.5	2.88	1.62	0.15 (25°C)

Where, K_H = Henry's constant

K_{ow} = Octanol-water partition coefficient

현재 많은 국가에서 이러한 염소계유기화합물인 TCE와 PCE를 유해화학물질로 규정하여 그 농도를 엄격히 규제, 관리하고 있으며, Table 2.3은 WHO를 비롯한 외국의 최대허용농도기준과 우리나라의 최대허용농도기준을 나타내었다. Table 2.4에는 TCE와 PCE의 독성 및 유전독성에 관하여 나타내었다.

Table 2.3 TCE and PCE water standards in 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

Table 2.4 Acute and inherited toxicity (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances, 1998)

	Evaluation	Acute toxicity			Inherited toxicity	
		mouth (LD_{50}) mg/kg	skin (LD_{50}) mg/kg	inhale (LC_{50})	Ames test	chromosome test
TCE	probable carcinogen	5,650	16(mouse)	8450/4	-	positive
PCE	-	2,629	65(mouse)	34200/8	-	-

2.4 분말활성탄의 물리·화학적 특성

분말활성탄은 층상구조를 이루고 있는 흑연과 유사한 구조를 가지고 있으나 원료의 탄화과정에서 형성되는 결정간의 배열은 비등방성을 띄고 있다. 이결정간의 공간이 미세한 공극을 형성하고 가교의 정도에 의하여 세공의 크기가 결정되며 분말활성탄의 활성은 이러한 비등방성 결정구조에 의존한다 (Sontheimer *et al.*, 1988). 분말활성탄이 상대적으로 많은 양의 유기물을 흡착할 수 있는 것은 내부에 발달된 세공의 모양, 크기, 부피, 표면적과 세공의 공간적 분포와 같은 특성과 관련되며 유기물의 흡착메카니즘은 세공의 크기 및 분포에 의해 결정된다. 세공의 크기를 분류하는 여러 가지 기준이 제시되어 왔으나 일반적인 세공크기에 따른 기준은 micropores는 2nm이하의 크기를 나타내며 mesopores는 2nm~50nm, 그리고 macropores는 50nm이상의 크기를 기준으로 한다.

분말활성탄에 의한 흡착은 활성탄 원료의 활성화(activation) 방법에 의하여 결정되는 활성탄 내부표면의 화학적성질에도 의존한다. 일반적으로 분말활성탄 질량의 5~20%는 탄소이외의 원소로 구성되어 있으며 carboxylic, hydroxyl, carbonyl, lactone, carboxylic acid기와 같은 산소를 포함한 작용기들(oxygen surface functional groups)이 표면에 많이 존재한다. 분말활성탄은 용액 내에서 표면전하를 띄게 되어 이온들과 정전기적 상호작용을 일으키며 산소가 포함된 친수성작용기와 금속원소의 존재유무에 따라 친수성, 소수성의 정도가 결정된다 (Sontheimer *et al.*, 1988; Puri, 1983). 분말활성탄의 주된 특징으로 입상활성탄과 다른 점은 입자의 크기로서 325 mesh 분체를 통과하는 입자의 분율이 65~95% 정도가 된다. 분말활성탄의 입자 크기가 작을수록 유기물의 흡착속도가 빠르므로 입자 크기의 분포는 매우 중요한 인자가 된다 (Najm *et al.*, 1990).

활성탄의 입자 크기는 중요한 요소 중의 하나이며, 입자크기에 따라 입자크기가 작은 활성탄의 경우 흡착영역으로의 거리가 짧아지기 때문에 흡착율이 빠르게 나타나며 단위무게당 비표면적이 커지기 때문에 흡착능도 증가한다. 분말활성탄은 목재, 갈탄 또는 석탄등 다양한 원료로부터 제조되고 원료와 제조방법에 따라 $0.36 \sim 0.74 \text{g/cm}^3$ 정도의 겉보기 밀도를 가지며 요오드가, 수분함량, 폐놀가는 분말활성탄의 특성을 평가하는데 자주 이용된다 (Pontius, 1990).

입상활성탄과 분말활성탄은 수중의 다양한 유기 오염 물질 제거를 위해 사용되는데, 특히 분말 활성탄은 맛과 냄새 제거를 위해 일반적으로 널리 사용되어 왔다.

PAC에 의한 합성 유기 물질의 흡착 정도는 제거되는 물질의 형태에 크게 의존한다. PAC를 사용할 때 주로 고려해야 할 사항은 PAC와 물의 혼합 또는 접촉의 정도, PAC와 물의 접촉 시간, PAC 입자의 누출로 인한 수질 악화, 그리고 처리 약품(ex, 응집제, 산화제)에 의한 흡착 방해의 최소화이다. PAC의 주요 장점 중 하나는 낮은 시설 자금과 수질에 따라 주입농도의 조절이 가능하다는 것이다. Table 2.5는 일반적으로 많이 사용되고 있는 분말활성탄의 물리, 화학적 특성을 나타내었다.

Table 2.5 Manufacturers' reported analysis of some commercially available PACs

Specification	Aqua Nuchar PAC*	Nuchar SA-20*	Aqua PAC*	Nuchar S-A*	WPH PAC [†]	Hydrosarco 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

2.4.1 정수공정에서 분말활성탄의 적용

분말 활성탄은 일반적으로 맛과 냄새 제어를 위해 폭넓게 사용되고 있으며, 그 외 목적으로도 분말 활성탄의 사용은 점차 증가하고 있는 추세에 있어 세계적으로 90% 이상의 정수장에서 PAC의 형태로 이용하고 있다(Faust and Aly, 1998). 맛과 냄새를 유발하는 물질은 분자량에 따라서 다양하게 흡착되는데, 2,4-dichlorophenol(2,4-DCP)과 Geosmin과 같이 분자량이 작은 물질은 강하게 흡착되는 반면 humic 물질 등 분자량이 높은 물질은 흡착력이 약하게 되는 경향이 있다. 이것은 분말 활성탄 흡착능력에 미치는 흡착제와 피흡착제의 다양한 물리·화학적 특성에 좌우되는 결과이다.

음용수에 있어서 살충제와 제초제 등의 SOC의 농도 및 종류는 많은 수처리 시설에서 제거가 문제시되며, 그와 관련되는 법규는 점차 강화되고 있는 추세이다. 살충제나 제초제는 강우시 비점오염원으로부터 호수나 강으로 유출이 되어 오염이 일어난다. Table 2.6은 증류수와 자연수를 이용하여 살충제의 농도를 감소시키는데 필요한 분말 활성탄의 양을 Jar-test를 이용하여 측정한 값을 비교한 것이다. Table 2.6에서 나타난 바와 같이 자연수에서의 분말활성탄의 흡착 능력이 증류수에서보다 50~93 % 정도 낮다는 것을 보여준다. 이 결과 또한 흡착 경쟁 관계에 의해 특정 유해물질외에 다른 물질들도 분말활성탄에 흡착이 일어나기 때문이다.

Table 2.6 PAC dose required to reduce the pesticide level in distilled and Little Miami river water (Robeck *et al.*, 1965)

Pesticide	Method	PAC dose - mg/L			
		$C_o=10\mu\text{g/L}$		$C_o=1.0\mu\text{g/L}$	
		$C_c=1.0\mu\text{g/L}$	$C_c=0.1\mu\text{g/L}$	$C_c=0.1\mu\text{g/L}$	$C_c=0.05\mu\text{g/L}$
Parathion	JT ^a	2.5	5	0.5	0.6
	P ^b	5	10	0.9	1.1
2,4,5-T ester	JT	2.5	17	1.5	3
	P	14	44	3	5
Endrin	JT	1.8	14	1.3	2.5
	P	11	126	11	23
Lindane	JT	2	12	1.1	2
	P	29	70	6	9
Dieldrin	JT	3	12	1.1	1.7
	P	18	85	7	12

^a PAC dose in jar test in which pesticide is removed from distilled water by PAC alone, with a contact time of one hour

^b PAC dose in the plant in which pesticide is removed from river water by conventional treatment and activated carbon

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 유사한 결과를 나타내었다.

합성유기물질은 산업 공정에서 광범위하게 만들어지며, 어떤 것은 사람과 동물의 건강에 위해를 가하는 것으로 분류된다. 때때로 이들 물질은 사고로 인한 누설과 투기로 인하여 자연수에서 발견되거나, 또는 지하수 대수층에 도달하게 된다. 미국 환경부(USEPA)는 몇몇의 VOCs에 대하여 최대 오염 허용 기준(MCLs)을 정하였고, 많은 다른 물질에 대해서도 규제를 강화하고 있다. USEPA(1977)의 연구에서 오하이오 강으로부터 CCl₄ 제거에 대한 분말활성탄의 영향을 알아보기 위해 다양한 분말활성탄을 주입하였으며, 교반시간은 1분, 침전시간은 1시간으로 실시하였다. 분말활성탄 주입량이 30mg/L 일때 약 20%의 CCl₄ 제거율을 보였으며 활성탄 표면에 흡착된 양은 1.86mg/g으로 Dobbs *et al.* (1978)의 연구에서 1시간 동안의 등온흡착실험에서 예측한 등온 흡착능보다는 크게 나타났다. Seeger *et al.* (1978)의 연구에서는 CCl₄ 제거를 위하여 분말활성탄 주입량을 9.6mg/L주입하였을 때, CCl₄ 제거는 거의 이루어지지 않았다. 1977년 9월 북쪽 마이애미 해변에 위치한 Sunny Isles 수처리 시설에서 생산된 음용수에서 살충제 같은 맛과 냄새가 난다고 소비자들의 불만이 있었다. 실험 분석 결과 원수와 처리된 물에서 0.01~73μg/L까지의 농도를 띄는 42가지의 SOCs가 존재함이 드러났다. TOC와 SOCs를 제거하기 위해 7.5, 15 그리고 30mg PAC/L를 주입하였고, 분말 활성탄은 원수의 취수부분에 주입해서 최대 2시간의 접촉 시간을 두었다. 이 연구의 결과는 기존의 결과보다 흡착 능력이 떨어졌는데 이는 화합물들의 농도가 기존의 실험보다 매우 낮았기 때문이다. 비휘발성 유기화합물의 경우 7.5mg/L의 분말 활성탄의 주입으로 인하여 5μg/L~45μg/L의 농도로 감소하였다. Table 2.7은 유기화합물의 종류에 따른 등온흡착에 대한 결과와 10μg/L과 1μg/L로 감소시키기 위한 활성탄 주입량 결정에 대한 결과를 나타내었다

Table 2.7 Isotherms for selected organic compounds and the carbon doses required to achieve the indicated reductions in their concentrations (a: Miltner *et al.*, 1987, b: Dobbs *et al.*, 1978, c: El-Dib *et al.*, 1978, d: Lalezary *et al.*, 1986, e: Sontheimer *et al.*, 1988)

Compound	Type of water	K*	1/n	Carbon dose (mg/L) required to reduce 100 $\mu\text{g/L}$ to:		Carbon dose (mg/L) required to reduce 10 $\mu\text{g/L}$ to 1 $\mu\text{g/L}$	Time*	Range#
				10 $\mu\text{g/L}$	1 $\mu\text{g/L}$			
Atrazine ^a	DDW	38.2	0.29	1.2	2.6	0.24	-	785 -4.2
	GW	24.4	0.36	1.6	4.0	0.37	-	317 -0.6
Benzene ^{b,c}	MDW	1.4E-9	2.9	>100,000	>100,000	>100,000	1hour	8000-3000
	-	3.57	0.42	9.6	27.7	2.5	15min	50000-3000
Bromoform ^b	MDW	0.65	0.83	20.5	152.3	13.8	1hour	90-2
Chloroform ^b	MDW	0.03	0.84	433.6	3,300	300	1hour	75-5
Geosmin ^d	DDW	13.5	0.39	2.7	7.33	0.67	5days	0.05 -2.0
	DDW	0.18	0.83	74.0	550	50	5days	0.008 -0.05
PCB ^a (Arocolor 1254)	DDW	11.46	1.03	0.73	8.6	0.8	28days	0.17-0.011
	DDW	2.7	0.99	3.4	36.7	3.33	28days	0.8-0.058
Phenol ^b	MDW	0.62	0.51	44.8	160	14.5	1hour	9360-0.02
Trichloroethylene ^{b,e}	MDW	0.66	0.50	43.1	150	13.6	1hour	63 -0.15
	DDW	1.0	0.9	11.3	99.0	9.0	-	1000 -6
	TW	1.0	0.9	11.3	99.0	9.0	-	1000 -6

DDW: Distilled deionized water

GW: Goundwater

SW: Surface water

MDW: Mineralized distilled water

TW: Tap water

HA: Humic acid, 5 mg/L as TOC

* Freundlich K values are listed for aqueous concentration in $\mu\text{g/L}$ and surface concentration in mg/g

+ Contact time in the isotherm bottle

Range of remaining aqueous concentration in $\mu\text{g/L}$

2.4.2 분말활성탄 공정의 운전시 고려사항

음용수 처리를 위한 분말활성탄 운전에는 몇 가지 설계 요인과 운전 요소가 영향을 미친다. 분말활성탄 공정을 운전할 경우 중요한 고려사항은 다음과 같다(Najm *et al.*, 1991c).

- (1) 분말활성탄과 처리되는 모든 물 사이의 효과적인 교반과 효과적인 접촉의 필요
- (2) 오염물의 흡착을 위한 충분한 접촉 시간
- (3) 분말활성탄 흡착에 있어서 기타 수처리 약품에 의한 방해의 최소화
- (4) 잔류 분말활성탄 누출로 인한 최종 처리 수질의 악화 없음

분말활성탄은 반드시 처리대상이 되는 모든 수체와 접촉할 수 있게 주입되어야 한다. 또한, 분말활성탄 흡착에는 충분한 접촉 시간이 필요하고, 이 접촉 시간은 흡착하려는 물질의 특성과 농도에 따라 중요한 영향을 미친다. 만약 불충분한 접촉 시간이 주어졌다면 요구하는 제거율을 얻기 위해서 보다 많은 분말활성탄 양이 필요할 것이다. 따라서 분말활성탄의 양과 효율적인 접촉 시간을 산정하는 것이 효율적인 분말활성탄 공정을 운영하기 위해서 중요한 사항이라 할 수 있다.

분말활성탄은 일반적으로 슬러리 상태로 주입되어지며, 재래식 정수 처리 공정에서 분말활성탄 주입 위치는 정수공정의 취수부, 급속 혼화조 그리고 여과조 유입 부분 등이 있으며, 분말활성탄 주입의 또 다른 위치는 급속 혼화조의 앞에 슬러리 접촉조를 두는 방법이다 (Pontius, 1990; Najm, 1990).

Table 2.8은 분말활성탄의 주입 지점에 따른 장점과 단점을 설명하였으며, 분말활성탄을 주입할 때 주의할 점은 수처리 공정내에서 분말활성탄의 누출을 피할 수 있도록 주의하여야 한다는 것이다.

분말활성탄의 주입 방법의 개선으로 인해서 그것의 흡착능력을 향상시킬 수가 있다. 슬러리접촉 침전조(Solid contact clarifier)에 PAC를 첨가하면 향상된 흡착능을 얻을 수 있는데, 이것은 재래식 공정에서 급속 혼화조에 PAC를 첨가할 때보다 물과의 접촉 시간을 더 오래 유지할 수 있기 때문이다. Sontheimer *et al.* (1998)은 다단계 교반조에 PAC의 첨가를 제안했다. Sontheimer *et al.* (1998)의 연구에서 분말활성탄 주입량 m_1 과 m_2 를 교반조 1과 2에 각각 주입하였을 때, 한 개의 교반조에 주입되는 총 탄소의 양, $m_T=m_1+m_2$ 의 첨가보다 이론적으로 다소 적은 양이 필요하다고 하였다.

Table 2.8 Advantages and disadvantages of different points of addition of PAC (Najm *et al.*,1991c)

Point of addition	Advantage	Disadvantage
Intake	- Long contact time - Good mixing	Increasing carbon usage rate
Rapid mix	- Good mixing during rapid mix and flocculation	- Possible reduction in rate of adsorption due to interference by coagulants - Contact time may be too short
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 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

분말활성탄과 수처리 약품과의 반응에는 주의를 기울여야 하는데, 이는 활성탄은 유리 잔류 염소, 결합 잔류 염소, 이산화염소, 아염소산염, 오존 그리고 과망간산염 같은 화합물을 화학적으로 감소시킨다. 그러므로 산화제와 소독제의 요구량을 증가시키며 활성탄과 산화제의 반응으로 활성탄 흡착능의 저하로 유기화합물등의 흡착능을 감소시키게 된다 (Snoeyink and Suidan, 1975 ; McGuire and Suffet, 1984).

2.5 흡착 특성 및 흡착 Modeling

흡착 평형에 영향을 미치는 요인들에는 흡착제의 표면적, 공극의 크기 및 분포 특성뿐만 아니라 피흡착제의 특성과 수중 용액의 화학적 특성 등이 있다. 흡착이 될 수 있는 최대량은 피흡착제가 흡착될 수 있는 공극내의 비표면적의 크기 및 공극의 크기 및 분포와 관련이 있다.

Sonthimer (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 저하될 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 특히 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온은 fulvic acid 음이온과 결합되어 보다 흡착이 잘되게 도와준다(Randtke and Jipse, 1982; Weber *et al.*, 1983). 그러나 철이나 망간같은 물질들은 침전물을 형성하면서 흡착제에 축적되어 흡착을 방해할 수 있다. 활성탄에 의한 흡착특성을 규명하고 예측하기 위하여 HSDM (Homogeneous Surface Diffusion Model), IAST(Ideal Adsorbed Solution Theory), PSDM(Pore Surface Diffusion Model) 등 다양한 model이 사용되고 있다. 흡착모델의 종류와 특성에 대하여 다음에 자세히 나타내었다.

2.5.1 흡착 평형 모델

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 부피당 피흡착제의 무게

q_e =활성탄 무게당 피흡착제의 무게

식 (2-1)의 평형 상태는 온도가 일정한 상태에서 이루어진다고 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 사용되었다. 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, 여과를 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.

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

단일 물질에 대한 등온흡착은 수학적인 식으로 잘 표현되어 졌다(Young and Crowell, 1962; Sontheimer, 1985). 그 중에서도 가장 많이 쓰이는 식은 이론을 바탕으로 한 Langmuir 등온식과 실험으로 얻어진 Freundlich 등온식이 있다.

1) Freundlich 등온 흡착모델

등온평형흡착 모델은 단일 물질에 대하여 Freundlich isotherm, 그리고 복합물질에 대해서는 이상흡착용액이론(Ideal adsorption solution theory, IAST)을 널리 사용하고 있다. 이 등온평형흡착 모델을 통하여 오염물질의 농도를 감소시키는데 필요한 활성탄의 최소량을 결정한다. 일반적으로 흡착평형은 액상에서 흡착질의 평형농도와 흡착제 표면에서의 흡착질의 평형농도간의 직접적인 함수관계로 표현된다. 이에 따라 Freundlich 등온 흡착식은 흡착에 의한 흡착능과 흡착강도를 알아보기 위해 일반적으로 가장 널리 쓰인다.

$$q_e (= \frac{x}{m}) = KC_e^{1/n} \quad \text{-----} \quad (2-3)$$

where, x = 흡착 대상 물질의 흡착된 양

m= 흡착제의 양
 C_e = 용액의 평형 농도
 K, $1/n$ = 흡착 상수

여기서 q_e 는 평형흡착능(mg/g), C_e 는 흡착대상물질의 평형농도($\mu\text{g/L}$), K와 $1/n$ 은 Freundlich 상수를 나타낸다.

Freundlich 방정식은 실험에 의한 것이고, 식 (2-3)을 선형으로 나타내기 위해서 log 형태를 만들어 준다. 양변에 log를 취하면,

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \text{-----}(2-4)$$

where, K는 수식의 절편이고, $1/n$ 은 기울기

K를 구하기 위해서 $C_e=1$ 이 되는 점에서 $K=q_e$ 가 되고, 직선의 기울기를 통해서 $1/n$ 을 구할 수가 있다. 피흡착제의 유입농도와 유출농도가 결정되면 이때 필요한 활성탄의 최소량은 평형에 이르렀다고 가정하여 다음과 같이 계산된다.

$$C_c = \frac{(C_0 - C_e)}{q_e} = \frac{(C_0 - C_e)}{KC_e^{1/n}} \text{-----}(2-5)$$

여기서 C_c 은 활성탄의 농도(mg/L), C_0 와 C_e 는 흡착대상물질의 초기와 평형농도($\mu\text{g/L}$)를 나낸다.

2) Langmuir Isotherm

Langmuir 등온식은 활성탄 표면으로의 흡착율과 표면에서의 탈착율이 같을 때를 평형으로 가정하여 식 (2-6)과 같이 표현했다.

$$q_e = q_m \frac{bC_e}{1 + bC_e} \text{-----}(2-6)$$

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.

3) IAST 등온 흡착모델

자연수에 있는 배경유기물질(background organics)은 활성탄의 흡착점(Adsorption site)에서 피흡착제물질과 경쟁한다. 그러므로 순수에서 등온 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)이 많이 이용되고 있다. 두 가지 이상의 흡착질이 존재할 경우 활성탄 표면에서의 경쟁에 의해 각 흡착질의 흡착량이 결정된다. 이는 활성탄이 용액과 접촉하고 있을 때 표면 특성을 열역학적으로 나타내는 분산압력(spreading pressure, π)의 보존원리에 기초를 두고 있다. 이 분산압력은 고체와 액체 경계면에서의 표면장력(σ)과 관련된다. 다수의 용질이 존재하는 시스템의 흡착과정에서 활성탄 표면에서의 혼합물의 분산압력 π 는 용질이 단독으로 존재할 때의 분산압력 π_i 와 같다는 가정에 근거하며 경쟁적인 흡착질들은 활성탄 전표면에 동일하게 접근 가능하다는 것을 가정하고 있다. 배경유기물질은 여러 물질이 혼합되어 있어서 각각의 흡착특성에 대한 정보를 알아야 하기 때문에 IAST를 직접 적용하기가 힘들다. Crittenden *et al.* (1985)은 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.

$$F_1 = C_{1,0} - C_c q_1 - \left(\frac{q_1}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_1 K_1} \right]^{n_2} = 0 \text{----(2-7)}$$

$$F_2 = C_{2,0} - C_c q_2 - \left(\frac{q_2}{q_1 + q_2} \right) \left[\frac{n_1 q_1 + n_2 q_2}{n_2 K_2} \right]^{n_2} = 0 \text{---(2-8)}$$

여기서 1은 처리대상 유기물질, 2는 EBC에 해당된다. 그리고 C_c 는 주입된 활성탄의 농도를 나타내며, K_1 , K_2 , n_1 , 그리고 n_2 는 주어진 단일물질 상수이며, $C_{1,0}$ 와 $C_{2,0}$ 는 주어진 물질의 초기농도를 말한다. 또한 q_1 과 q_2 는 각각 활성탄에 흡착된 표면농도를 말한다. EBC의 계수와 증류수에서 얻은 등온흡착계수를 가지고 다시 IAST에 적용하면 배경물질이 있는 원수에서의 처리유기물의 초기농도가 달라지더라도 흡착등온식을 얻을 수 있다.

2.5.2 흡착속도모델링

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 내부표면안으로 분자확산이 일어나게 된다. 이러한 평형에 도달하는 속도(rate)를 흡착속도(adsorption kinetics)라 한다. 흡착이 진행될 경우 평형에 도달하는 접촉 시간이 충분이 이루어지지 않은 경우 피흡착제의 흡착정도는 흡착속도에 의해 결정된다. 활성탄의 흡착 과정은 다음의 3단계로 이루어진다.

- ① Bulk solution transport: 피흡착제는 bulk solution에서 활성탄 입자 주위의 정지된 액막을 통해서 활성탄 표면으로 확산한다.
- ② Film diffusion transport: 액상에서 활성탄 입자의 바깥쪽으로 흡착된다. 이 단계에서 용질의 경계면에서의 액상 농도와 고상 액막 농도 사이에는 순간적으로 평형이 이루어진다고 가정한다.
- ③ Intraparticle transport: 흡착자리에 도달할 때까지 활성탄 입자의 내부를 통해 용질이 확산한다.

흡착속도를 설명하는 모델로서 HSDM이 일반적으로 사용된다. 이 모델은 활성탄의 외부표면에서 흡착제와 피흡착질 사이에 순간적인 평형이 존재하고 피흡착질은 표면확산을 통하여 활성탄 내부의 흡착영역으로 이동한다고 가정한다. HSDM에서 필요한 주요 입력 자료는 피흡착질의 Freundlich 상수 K , $1/n$ 값과 액막물질이동 계수 (Liquid-film mass transfer coefficient) k_f , 표면확산계수(Surface Diffusivity) D_s 값 등이다.

Intraparticle diffusion

활성탄 공극내에서 확산을 설명하기 위하여 일반적으로 사용되는 모델은 HSDM이다. PDM은 활성탄 공극 속으로 용액이 확산된 후, 활성탄 공극의 내부 표면을 따라 특정시점에서 수중농도와 표면에서의 피흡착제 농도가 순간적으로 평형에 도달한다고 가정한다. 반면에 HSDM은 활성탄의 바깥 표면에서 피흡착제의 수중농도와 활성탄 표면 농도 사이에서 순간적으로 평형이 되고, 활성탄 공극의 내부 표면을 따라 피흡착제가 확산된다고 가정한다. Crittenden and Webber(1978)에 의하여 제안된 HSDM을 수학적으로 설명하기 위해서는 다음과 같은 가정이 필요하다.

1. 방사선 방향으로의 분산이나 단회로 현상은 없다.
(즉, 축방향으로의 농도 경사만 존재한다.)
2. 표면확산 flux는 입자내부의 물질전환 mechanism인 공극확산 flux에 비하여 대단히 크므로 공극 확산에 의한 영향은 무시한다.
(부가적으로 흡착제는 균질화로 가정하며 표면확산 flux는 Fick's 분자확산식으로 나타낸다.)
3. 액상에서의 확산 flux는 필름 확산 계수 k_f 을 측정하는데 이용되는 선형구동력으로 나타낼 수 있다.
4. 피흡착제에 대하여 흡착제는 고정되어 있다(역세척은 고려하지 않는다.)

5. 흡착평형은 Freundlich 등온흡착식을 사용한다.

6. 흡착상 내부에 Plug flow가 존재하며 물질전환지역은 흡착제 입자크기의 30배보다 길다.

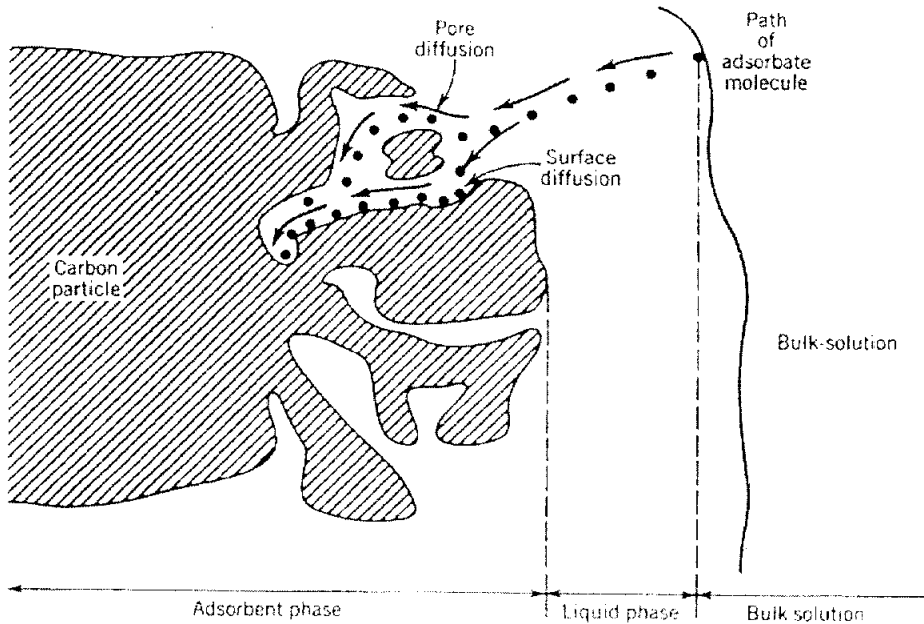


Fig. 2.5 Pore and surface diffusion (Hand *et al.*, 1982).

Fig. 2.5에서는 피흡착제가 흡착제 내부에서 2가지 mechanism(공극과 표면에 의하여 확산)에 의하여 확산되는 것을 보여주고 있다.

공극확산은 피흡착제가 공극내부의 흐름에 의하여 이동하는 것이며, 표면확산은 피흡착제가 연속적으로 흡착제내부의 표면으로 연속적으로 이동하는 흐름을 말하는데, 입자 내부의 확산에서 표면확산에 의한 영향이 주된 mechanism이며 따라서 공극확산은 표면확산에 비하여 아주 작아 무시할 수 있다.

액상에서의 물질평형은 용액내에서 피흡착제의 농도가 빠른 변화를 통하여 평형에 도달하며 고상에서의 물질평형은 흡착제 내부로 액상에서의 피흡착제의 농도가 순간적으로 평형에 도달하여 피흡착제가 제거되는 것을 말한다. 이러한 가정들을 용액에 대한 간단한 식과 독립적인 변수들을 가지고 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있는데

흡착제에 의한 피흡착제의 제거량은,

$$\begin{aligned} \text{전체용적} &= \frac{\text{피흡착제가 흡착제에 흡착되는 비율}}{\text{피흡착제가 평형에 도달했을 때의 총량}} \\ &= \frac{QC_0t}{Mq_e + \varepsilon VC_0} \text{-----}(2-9) \end{aligned}$$

where, Q = 유입되는 유량

C₀ = 유입수에서 피흡착제의 농도

t = 경과 시간

M = 전체흡착제량

q_e = 흡착제상의 농도가 C₀에 도달할 때의 농도

ε = 전체 흡착제의 용적에 대한 공극 용적의 비

V = 전체 흡착제의 용적

으로 나타낼 수 있으며 용액의 분산 계수 D_g는 무차원으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} D_g &= \frac{\text{피흡착제가 고상내부로 평형에 도달하는 양}}{\text{피흡착제가 액상에서 평형에 도달하는 양}} \\ &= \frac{\rho_a q_e (1 - \varepsilon)}{\varepsilon C_0} \text{-----}(2-10) \end{aligned}$$

where, ρ_a = 공극의 용적을 포함한 흡착제의 밀도

Biot number, Bi는

$$Bi = \frac{\text{액상에서의 물질전환율}}{\text{액상에서의 피흡착제가 평형에 도달하는 양}}$$

$$= \frac{(1-\varepsilon)k_f R}{\varepsilon D_s D_g \Phi} \text{-----}(2-11)$$

where, k_f = 막이동 상수

D_s = 표면확산 상수

Φ = 구형화 정도

R = 입자의 반지름

Santon number, St 에 대한 정의는 흡착층의 깊이와 깊이에 따른 물질전환지역 (mass transfer zone)에 대한 비를 나타낸 것으로 이 경우에는 액상에서의 물질이동 저항은 흡착제와 피흡착제간의 흡착률에 영향을 미치게 되는데 식으로 나타내면

$$St = \frac{k_f Y (1-\varepsilon)}{R \varepsilon \Phi} \text{-----}(2-12)$$

where, Y = 시간에 따른 수리학적 저항

으로 나타낼 수 있으며 표면확산을 나타내는 수식 E_d 는 흡착층의 깊이와 깊이에 따른 물질전환지역의 비로 표현하며 이 경우에는 입자내부의 확산이 흡착률에 영향을 미치게 되며,

$$E_d = \frac{D_s D_g Y}{R^2} = \frac{St}{Bi} \text{-----}(2-13)$$

으로 표현할 수 있다.

흡착제의 경우 공극의 용적을 포함하여 균일한 상태의 고체라고 가정하였을 때 표면확산에 대한 flux, J_s 는

$$J_s = -D_s \rho_a \frac{\partial a}{\partial r} \text{-----}(2-14)$$

여기서 D_s 는 표면확산 계수인데, 어떤 경우에는 D_s 는 피흡착제의 농도에 영향을

받는 것으로 연구가 있는데 이러한 경우 농도는 표면확산계수에 영향을 미치는 요소로 작용함을 알 수 있다.

Fig. 2.6은 고상에서의 피흡착물질의 물질평형에 관한 그림으로

구형입자표면 의 내부로 피흡착물질의 축적율	=	구형입자 안으로 피흡착제가 이동하는 율 r	-	구형입자 외부로 피흡착제가 떠나는 율 r + Δr
----------------------------------	---	-------------------------------------	---	---

또는

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial q}{\partial r} \right] \text{ -----(2-15)}$$

where, r = 구형입자 표면으로부터 방사선 길이
t = 시간

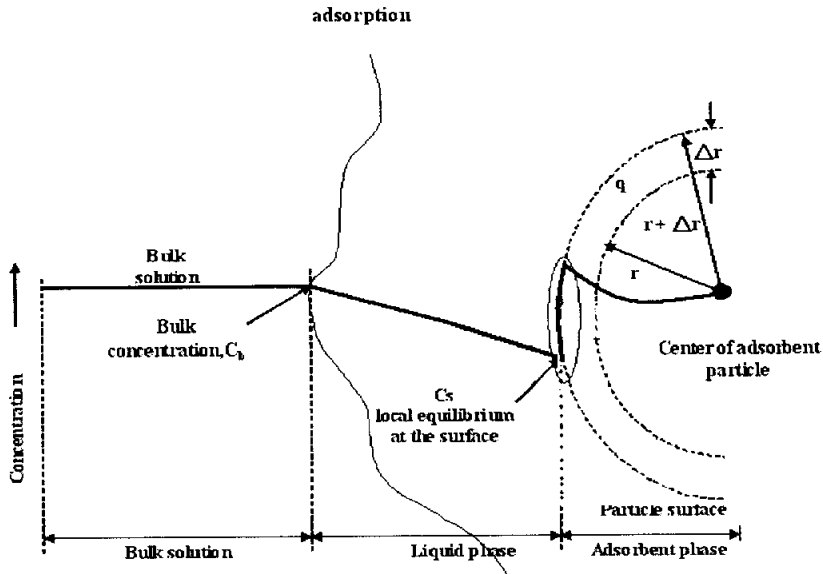


Fig. 2.6 Balance for adsorbate (Hand *et al.*, 1982).

식 (2-15)는 하나의 초기조건과 2개의 경계조건을 필요로 하는데 초기 조건은 $t=0$ 일 때 흡착제에 피흡착물이 흡착하지 않는다는 조건으로

$$q = 0 \quad (0 \geq r \geq R, t = 0) \text{-----} (2-16)$$

입자의 중심으로부터 첫째 경계조건은

$$\frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (r = 0, t \geq 0) \text{-----} (2-17)$$

으로 나타낼 수 있으며 두 번째 경계조건은 구형입자로부터 흡착제의 표면외부에서 물질평형이 이루어지며 표면의 확산에 의하여 피흡착물질이 액상과 평형을 이루어 물질전환이 이루어진다.

$$\frac{\partial q}{\partial r} = \frac{k_f}{\rho_a D_s \Phi} C(t) - C_s(t) \quad (r = R, t) \text{-----} (2-18)$$

위의 식 (2-18)은 선형 구동력은 거의 같으며 액상에서의 flux, J_l 은

$$J_l = k_f(C_b - C_s) \text{-----} (2-19)$$

where, C_b = 용액내에서의 피흡착제의 농도

으로 나타내며 액상에서의 피흡착물질의 물질평형은 Fig. 2.6을 다시 표현할 수가 있는데 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

구형입자 횡축으로의 피흡착물질 축적율	=	구형입자 횡축 안으로 이류에 의해서 피흡착제가 이동하는 율	-	구형입자 횡축 외부로 이류에 의해서 피흡착제가 떠나는 율	-	흡착제의 하여 피흡착제가 제거되는 율
-------------------------------	---	---	---	--	---	-------------------------------

$$-V \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{3k \wedge (1-\epsilon)}{R\phi\epsilon} [C - C_s] \quad \text{-----(2-20)}$$

where, V = 입자 공극으로의 흐름 속도
Z = 횡축의 길이

식 (2-20)은 1가지의 초기 조건과 경계조건을 요구하는데 초기 조건으로는 t=0 일때 다음과 같다.

$$C = 0 \quad (t_0 < Z < L, t < \tau) \text{-----(2-21)}$$

$$C = C_0(t) \quad (Z = 0, t \geq 0) \text{-----(2-22)}$$

고·액상에서의 물질평형식은 액상에서의 피흡착제의 표면농도 $C_s(t)$ 는 고상에서의 피흡착제의 표면농도 $q(r = R, t)$ 로 표현을 할 수 있어야 하며 이러한 식은 흡착물질의 평형에 기초하여 비선형 Freundlich 등온흡착에 의하여 만들어졌다.

$$q = KC_s(t)^{(1/n)} \quad (r = R, t) \text{-----(2-23)}$$

HSDM에 관한 관련수식들을 요약하면 Table 2.9와 같다.

Table 2.9 Homogeneous Surface Diffusion Model Equation

Purpose	Equation Number
Solid phase mass balance	2-15
Initial condition	2-16
Boundary condition	2-17
Boundary condition	2-18
Liquid phase mass balance	2-20
Initial condition	2-21
Boundary condition	2-22
Freundlich isotherm coupling	2-23

3개의 식은 3가지의 독립적인 변수 즉, 처리량 T , 선형상태 r , 그리고 수직상태 z , 을 가지며 종속변수로는 액상에서의 농도 $C(z, T)$, 흡착제의 액상농도 $C_s(z, T)$, 그리고 고상농도 $q(r, z, T)$ 를 가진다. 이러한 수식들은 유사한 용액에 있어서 결과적으로 물리·화학적인 특성을 잘 나타내지만 위의 수식들은 직접적으로 분석에 사용을 할 수 없다. 최근의 분석기술과 사용자의 운전기술들은 computer software의 사용으로 인하여 쉽게 사용할 수 있으며 수식을 통한 결과들은 실제 수치리의 공정 설계에 있어서 적용 가능하여야 한다.

HSDM의 적용

1) Closed-batch reactor

분말활성탄에 대한 흡착동역학의 평가를 위해 가장 많이 쓰이는 방법이 회분식 반응기의 이용이다. 초기 용질 농도(C_0)를 포함하고 있는 수용액에 첨가되는 분말활성탄의 양(C_c)으로 나타낼 수 있다. 수중 용질 농도(C)의 감소율은 반응기에서의 시간과 함께 다음 식 (2-24)와 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{3C_c k_f}{R\rho_c} (C - C_c) \text{-----(2-24)}$$

식 (2-24)는 회분식 반응기에 대한 질량 평형식이다. 식 (2-24)에 대한 초기 조건은

$$\text{at } t=0: C=C_0 \text{-----(2-25)}$$

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

2) Completly stirred tank reactor (CSTR)

주요한 CSTR의 특성은 용질의 농도가 반응기 전체에서 일정하고 반응기에서 유출되는 농도와 같다. 막확산 저항이 없는 CSTR에서 분말활성탄을 주입하면 분말활성탄 입자 외부 표면의 액상-고상 경계면 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 특정 접촉시간 t 에서 단위 활성탄 부재(q_t)에 존재하는 총 용질의 양에 관한 비선형 방정식 (2-26)을 개발했다.

$$\frac{q_t}{q_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \right] \text{-----(2-26)}$$

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

q_∞ 를 계산하기 위해 다음과 같은 Freundlich 식이 사용될 수 있다.

$$q_\infty = KC_{eff}^{1/n} \text{-----(2-27)}$$

따라서, 반응기에서 정상상태일 때 q_t 를 계산하면,

$$q_t = KC_{eff}^{1/n} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \right] \right] \text{-----} (2-28)$$

정상상태에서 CSTR에 대한 mass balance에 관한 식은

$$Q_l(C_{inf} - C_{eff}) = Q_s q_l \text{-----} (2-29)$$

Q_s/Q_l 은 C_c 와 같고, 식 (2-29)에서 q_l 를 식 (2-28)에 대입하면,

$$C_{inf} - C_{eff} - C_c KC_{eff}^{1/n} \left[1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \left[\frac{1}{i^2} \exp\left(-\frac{D_s i^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \right] \right] = 0 \text{-----} (2-30)$$

위의 식 (2-30)을 이용해서 유출수의 농도 C_{eff} 를 구할 수 있다.

2.6 막분리 공정의 특성과 원리

수처리에서 압력구동형 (pressure-driven) 막분리 공정은 염분에서 미생물에 걸쳐 다양한 물질을 제거하는데 사용되는 분리 기술이다. 일반적으로 막공정은 처리목적에 따라 사용되는 막분리 공정의 영역이 제각기 달리 적용되고 있으며 적용압 (operated pressure), 막의 공극 (pore size), 막 공극의 분획 분자량 (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 2.10은 주요한 막분리 공정의 구동압과 주요 막분리 mechanism, 막의 pore size를 구분하여 나타내고 있다. MF와 UF는 체거름 메카니즘 (sieve mechanism)에 의해, 전기투석법 (ED)은 이온교환에 의해 제거가 이루어진다. 아래의 Table 2.10에서 알 수 있듯이 막의 pore size가 감소할수록 구동압은 점차 증가함을 알 수 있다.

Table 2.10 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)

1) 역삼투막 (Reverse Osmosis, RO)

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 (Mallevalle *et al.*, 1996).

2) 나노여과 (Nanofiltration, NF)

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 소독부산물의 전구물질이 되는 미량 유기물의 제거를 위하여 고안된 공정이다. 해수로부터 염을 제거하는데 이용되거나 합성유기물질 (SOCs)의 제거능이 매우 뛰어나다. 막분리 메카니즘은 체거름 (Sieving), 확산 (diffusion), 배제 (size exclusion)에 의해 이루어진다. 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. 나노여과에서 1가 이온의 배제율은 상당히 낮은 관계로 삼투효과가 별로 크지 않아 역삼투보다 낮은 5~20bar정도의 압력에서 운전되어 저압 역삼투 (Low Pressure Reverse Osmosis)라고도 불린다. 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 (Mallevalle *et al.*, 1996).

3) 한외여과 (Ultrafiltration, UF)와 정밀여과 (Microfiltration, MF)

UF 막분리는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한

다. 10,000~100,000 dalton 정도의 유기물에 대한 분획 분자량을 가지므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. MF는 탁도, 병원성 미생물 그리고 입자상 물질을 제거하는데 사용되나 고분자 물질은 배제되는 정도가 낮다. MF는 0.1 μ m 이상의 공극을 갖는 막을 이용하며, 주로 수중의 무기 콜로이드 입자들의 제거를 통하여 탁도를 감소시키기 위한 공정이다. UF는 10⁻¹~10⁻² μ m의 입경 범위를 가진 물질을 제거하는데 이용되고 있으며, MF는 수중에서 10⁻¹~1.0 μ m의 입경 범위의 물질을 제거할 수 있다. 모든 막 공정은 탁도 유발물질이나 병원성 미생물과 같은 오염물질을 배제할 수 있으나, 특히 UF 막분리나 MF는 막 적용압력이 MF가 0.1~2.0bar 이고, UF가 1.0~5.0bar로 매우 낮은 압력이 요구되어 비용측면에서는 경제성이 있다. MF와 UF의 막분리 메카니즘은 제거물에 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).

Table 2.11은 RO, NF, EDR, UF, MF의 다섯 가지 막 분리 공정의 기본적인 특성을 나타내고 있는 것이다. Table 2.10에서는 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 세 가지로 크게 분류된다. 그리고 UF와 MF는 MWCO가 충분히 작다면, 음용수 중의 원생동물의 대부분을 제거할 수 있으며 탁도나 미생물과 연관된 오염물질을 제거하는데 이상적이라 할 수 있다.

이상의 막분리공정의 특성을 살펴보면 RO나 NF는 용존성 유기물질의 제거가 가능하여 해수 및 염수의 담수화에 널리 이용되고 있으며 정수공정의 대부분을 이루고 있다. 하지만 UF의 경우 효과적인 운전을 실시할 경우 에너지 측면에서 RO나 NF에 비해 경제적인 방법으로 탁도나 미생물뿐만 아니라 용존성 유기물의 제거가 용이하다고 할 수 있다. 따라서 UF막공정의 특성을 세부적으로 살펴보면 다음과 같다.

Table 2.11 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 μm	None	None	Most
RO	S,D	0.0001 μm	C,B,V	DBPPs, SOCs	Most
NF	S,D	0.001 μm	C,B,V	DBPPs, SOCs	Some
UF	S	0.001 μm	C,B,V	None	None
MF	S	0.01 μm	C,B	None	Non

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

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

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

2.6.1 한외여과 (UF)막 공정의 원리

일반적으로 MF 막의 특성은 많이 연구 되어졌으며 막의 표면구조와 공극특성은 매우 다양하다 (Belfort *et al*, 1994; Ho and Sirkar, 1992). 대부분의 막은 자연수에서 음전하를 띠는 콜로이드 성분을 제어하기 위해서 음전하를 지니고 있으며 막의 공극의 크기가 감소됨에 따라 막의 저항이 증가하므로 표면층 두께의 감소가 필요하였다. 이러한 문제의 해결은 막의 지지층에 비하여 얇은 표면층을 지닌 비대칭 구조의 막을 생산함으로써 해결할 수 있었다 (Noble and Stern, 1995). 이에 따라 막의 구조적 특성을 살펴보면 MF의 경우 대칭구조를 가지고 있으나 UF의 경우 비대칭구조를 가지고 있다.

UF는 압력구동형 분리공정으로서 용액 속에 포함되어있는 구성물질이 특정 막에 의하여 제거되어진다. 이러한 물질들은 용존성 고분자물질, 에멀전상태의 액상, 콜로이드 물질을 포함한다. UF는 극히 미세의 공극 (0.001-0.1 μm)을 가진 막을 이용한 여과공정으로 간주되어질 수 있으며 이러한 UF막의 구성은 얇은 표면층 (0.1-1 μm)에 다공성 구조의 하부지지층이 지지하고 있다. 분자들의 제거는 표면층에서 이루어지며

미세 다공성 지지층은 유체흐름에 수리학적 저항을 상대적으로 작게하는 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 flux을 높게 유지할 수 있다 (Blatt *et al.*, 1970).

막의 공극 크기는 분리층 공극 안쪽의 크기를 조정함으로써 다양한 MWCO (Molecular Weight Cutoff)을 지닌 UF막을 얻을 수가 있다. MWCO의 분류는 용존되어있는 분자의 분자량이 특정 MWCO이상의 막에서 배제되는 것으로 특정 지을 수가 있다. 공극의 강도에 따라서 용존성유기물이 배제되고 용매와 저분자 유기물질은 통과한다. UF는 정수공정 중에서 탁도의 제거나 미생물의 제거를 주된 목적으로 한다. 또한 MWCO 10,000~100,000 dalton정도의 유기물에 대한 제거를 주목적으로 하므로 이온이나 미량유기물의 제거는 불가능하고 Fig. 2.7에 나타난 바와 같이 고분자물질이나 바이러스, 박테리아 등 모든 종류의 미생물, 무기입자 등의 제거가 가능하다. UF막은 체거름 메카니즘 (sieving)에 의하여 $10^{-1} \sim 10^2 \mu\text{m}$ 의 크기의 물질을 제거하는데 이용되고 있다. 또한 탁도제거를 위해서 UF공정은 탁도를 0.1NTU이하로 제거하는데 사용되는 것은 물론 바이러스나 박테리아도 6~7 log 제거까지 할 수가 있다 (Laine *et al.*, 1989; Jacangelo *et al.*, 1989, 1991).

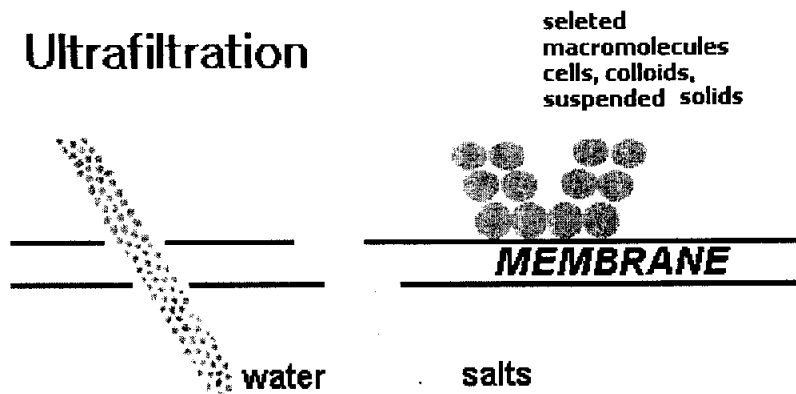


Fig. 2.7 Excluded species by ultrafiltration.

2.6.2 한외여과 (UF)막 공정의 운전

UF공정의 운전은 크게 막힘형 (dead-end flow)과 십자형 (cross-flow)의 2가지 형태로 나뉘어 질 수 있다. Fig. 2.8에 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 케이크 층을 형성하게 되며 다른 입자들은 형성된 케이크층에서 제거되기도 한다. 그러나 막분리공정에서는 막자체에서 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 고안되었다. 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. 따라서 막의 표면에서 막힘형 흐름과 같이 제거된 물질의 축적이 크게 일어나지 않으며 보다 높은 flux를 유지할 수 있다. 이러한 십자형 형태는 막에 의하여 제거된 물질이 적용된 막의 전체에서 골고루 분포되어질 때 최대의 효과를 유지할 수 있다 (Noble and Stern, 1995).

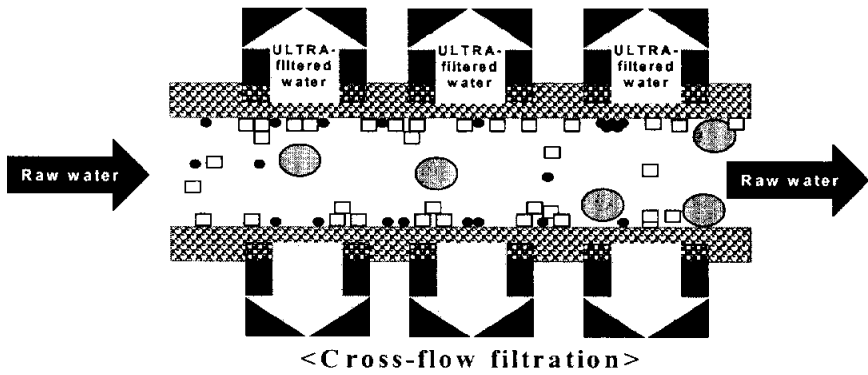
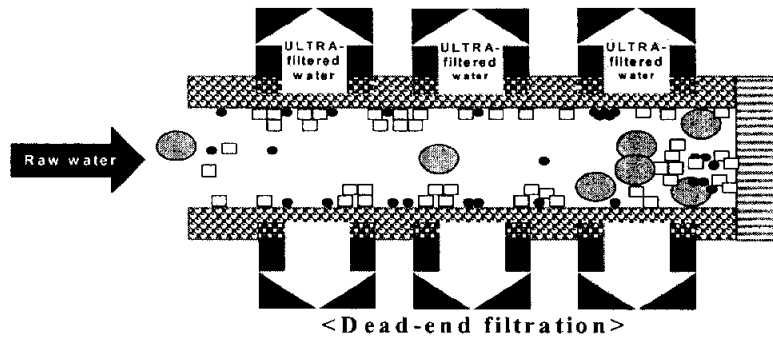


Fig. 2.8 Individual fiber filter flow pattern of dead-end flow and cross-flow filtration.

2.6.3 한외여과 (UF)막과 정밀여과 (MF) 공정에 의한 천연유기물질의 배제

UF공정에 의한 천연유기물질의 제거정도는 천연유기물질의 특성과 UF의 공극의 크기에 의하여 좌우된다. Hagmeyer *et al.* (1996)는 UF공정의 장시간 운전에 의하여 26~37%의 DOC 제거율을 얻을 수가 있었다. Jacangelo *et al.* (1993)는 MWCO 100kDa UF막은 소독부산물 전구물질인 NOM을 제거하기 위해서는 부적합 하다고 보고하였다. Odegaard and Thorsen (1989)는 수처리공정에서 색도제거를 위하여 3kDa 셀룰로오즈 아세테이트 막을 사용하였으며 Faivre *et al.* (1992)의 연구에서는 MWCO 1kDa UF막조차도 유기물제거에 충분하지 않으며 유기물제거를 위해서는 NF 공정이 적합하다고 하였다. Laine *et al.* (1990)의 연구에서도 UF공정에서는 THM전구물질의 제거는 이루어지지 않았다. 이상의 연구가 다소 상반된 결과를 보이고 있는데 이는 유기물의 물리·화학적 특성과 사용된 UF막의 MWCOs의 차이에 의한 것이다.

Laine *et al.* (1989)은 MWCO 10-50kDa이상의 막이 사용될 경우 UF 공정은 먹는 물 생산에 있어 경제성이 있다고 보고 하였는데 이는 천연유기물질의 제거를 위해서는 부적절한 MWCO 범위라고 볼 수 있다. Wiesner *et al.* (1992)와 Cote (1995)는 MWCO에 대한 DOC 제거율간의 상관관계를 보여주었다. Wiesner *et al.* (1992)는 MWCO와 DOC 제거율의 관계는 거의 선형적인 관계를 보이고 있다고 보고하였으며 Cote (1995)는 1kDa와 10kDa 사이에서 유기물 제거의 효율이 급격한 감소를 보여 주었다고 보고하였다. Kuchler 과 Miekeley (1994)는 MWCO 1kDa막을 사용하여 Aldrich 사의 humic acid(HA)와 fulvic acid(FA)의 제거를 측정하였는데 HA의 경우 80-90%, FA의 경우 60-70%의 제거율을 보였으며, MWCO 10kDa막을 사용할 경우 동일한 결과를 나타내어 UF의 경우 NOM 제거에 있어 UF공극의 크기에 의한 영향이 크게 작용한다는 것을 보여주었다. 또한 FA의 경우 용액의 pH와 이온강도에 매우 민감하게 반응하였으며 HA의 경우 FA에 비하여 이러한 요인들의 영향은 크게 나타나지 않았다. Kabsch-Korbutowicz와 Winnicko (1996)는 다공성 이온교환막(UF)을 이용하여 HA와 중금속의 제거율을 조사하였는데 HA 98%, Fe(III) 95%, Mn(II) 45%의 제거율을 보였으며 이러한 이온들의 제거는 유기물과 착화합물이 형성되어질 경우 제거됨을 알 수 있었다. Bacchin *et al.* (1996)의 연구에서도 300kDa UF 막의 사용으로 염의 제거는 0.7 μ m 벤토나이트의 흡착에 의하여 제거가 일어남을 보고하였는데 이는 벤토나이트에 의하여 형성된 cake 층구조와 전하에 의한 영향에 의하여 발생되어

침을 알 수 있었다. 이러한 염의 제어는 이온의 농도, pH, 이온강도 등에 의하여 영향을 받는데 이온의 농도가 높을수록 감소하며 pH가 중성이거나 높을수록, 이온강도가 낮을수록 효과적인 제거를 기대할 수가 있다 (Bailey *et al.*, 1995).

Jacangelo *et al.* (1992) 는 2종류의 UF막 (MWCO 50kDa, 100kDa)을 이용하여 휴믹물질의 제거율을 조사하였다. 2종류의 막에서 TOC와 UV₂₅₄의 제거정도의 차이는 뚜렷하게 나타나지 않았으며 20~25%의 TOC제거율이 나타났었다. 장기간의 운전이 진행되는 동안 원수의 TOC농도와 투과수 TOC농도 사이에 선형적인 관계를 구할 수가 있었으며 사용된 2종류 막의 유사한 제거율은 원수에 존재하는 HS의 대부분이 50kDa 이하의 분자량을 가지고 있다는 것을 알 수 있다.

UF 공정은 MF에 비하여 막의 공극크기가 작기 때문에 콜로이드 성분의 제거는 효과적으로 이루어진다. 그러나 콜로이드 성분의 크기가 매우 작기 때문에 공극속으로 침투가 발생하게 되어 공극의 크기를 감소시켜 투과 flux의 감소가 일어나게 된다. 이러한 막의 공극속으로 입자의 침투는 금속염의 농도에 크게 영향을 받게된다. 막의 공극 속으로 입자의 침투는 금속염이 낮은 농도로 존재할 경우 가장 우세하게 작용하게 되며 금속염이 존재하지 않을 경우 입자와 막에서 발생하는 상호 반발력에 의하여 입자침투의 발생이 저감되며 금속염의 농도가 높은 경우 금속염에 의한 결합력에 의하여 막표면에서 제거율이 향상된다 (Kim, *et al.*, 1993). 따라서 적절한 전처리공정을 적용한 MF/UF공정의 경우 높은 유기물 또는 금속염의 제거율을 기대 할 수가 있다.

이상의 연구결과에서 알 수 있듯이 UF공정을 이용하여 자연유기물을 제거할 경우 유기물의 전하, 유기물의 크기, MWCO, 용액의 화학적 특성등 많은 인자들이 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었으며 특히, UF단독공정에 의하여 효과적인 유기물 제거를 기대할 수가 없었으며 UF공정에 앞서 전처리공정의 적용은 NF공정에서 제거할 수 있는 유기물의 제거를 이루어 경제적인 공정을 제시할 수가 있다.

2.7 한외여과 (UF)막과 정밀여과 (MF) 공정에 의한 전처리공정의 적용

UF와 MF공정의 경우 분리막을 단독으로 사용할 경우 유기물질, SOC_s 등의 용존성 물질들을 효과적으로 제거할 수 없다. 따라서 효율적인 UF와 MF공정의 운전을 위해서는 전처리공정의 적용이 필수적이라 할 수 있다. 이에 따라 막분리공정의 전처리 공정을 살펴보면 유입수의 수질에 따라 침전 (clarification), 소석회 연수법 (lime softening), 응집 (coagulation), 전여과(prefiltration), 또는 결정성장억제제 (antiscalants)의 첨가 등이 사용되어 왔다 (Laine *et al.*, 1990; Cheryan, 1986). 그러나 UF 여과에서는 무기물이 제거되지 않으므로 스케일형성이 중요한 문제가 되지 않는다.

일반적으로 응집공정을 전처리공정으로 적용할 경우 수중에 존재하는 유기물질 분자량이 크고, 소수성인 물질을 효과적으로 제거함으로써 분리막 투과유속의 상승과 더불어 용존유기물의 제거율을 향상시킬 수 있다 (Randtke, 1988; Laine *et al.*, 1990). UF 여과의 전처리로서의 응집은, 응집제의 특성과 농도, pH, 그리고 UF 여과막의 표면 특성에 의해 막분리 메카니즘과 효율이 결정된다. 이때 칼슘을 응집보조제로 사용할 경우 음전하를 띤 휴믹산의 작용기와 배위결합을 형성하여 휴믹산이 소수성을 더 강하게 띠도록 만들어 주어 활성탄이나 플록(floc) 등의 표면에 잘 흡착되도록 해 준다. 소석회 연수법에 의한 전처리도 사용되는데 원수에 따라 다소 차이를 보이지만 응집에 의한 전처리와 유사한 효율을 보였다 (Weber *et al.*, 1983). 또한 휴믹산을 제거하기 위하여 염소처리나 망간산화법과 같은 전처리가 시도되었지만 초기에 파과(breakthrough)가 일어나 TOC 제거효율에는 효과적이지 못했다 (Weber and Jodellah., 1985).

소독부산물 전구물질과 SOC_s 등을 경제적으로 제거하기 위하여 최근 분말활성탄을 분리막 공정의 유입수에 적용하여 왔는데, 분말활성탄을 전처리 공정으로 적용할 경우 막에서 발생하는 막오염 현상이 저감되며, 분말활성탄 주입량의 증가에 따라 막분리 단독공정에 의하여 효과적으로 제거할 수 없는 소독부산물 전구물질을 효과적으로 제거할 수 있었다 (Jacangelo *et al.*, 1995).

특히 용존유기물의 제거를 위하여 분말활성탄은 UF나 MF 여과의 전처리로서 매우 널리 사용되고 있는데 분말활성탄의 입자크기가 작을수록 유기물의 흡착속도가 빨라지게 되고 원수와의 접촉시간도 단축할 수 있었다 (Adham *et al.*, 1991). Najm 등

(1991)은 활성탄에 의한 맛 및 냄새 유발물질의 제거가 효과적이라고 보고하였고, Laine 등(1990)은 응집과 분말활성탄을 병행하여 응집에 의한 고분자유기물($MW > 100,000$)의 효과적인 제거와 분말활성탄에 의한 저분자유기물($MW < 1,000$)의 효과적인 제거를 보고하였다. 이와 같이 분말활성탄은 UF 여과의 전처리로 사용될 수 있다.

분말활성탄-UF 공정은 저분자물질을 분말활성탄에 흡착시키고 이 분말활성탄을 한외여과에 의해 제거하는데, 한외여과의 특성상 큰 분획분자량에 의해 저분자량의 유기물은 효과적으로 제거되지 않으므로 이러한 단점을 보완하기 위해 저분자 물질들을 효과적으로 제거할 수 있는 분말활성탄을 한외여과의 전처리로 사용한다 (Adham *et al.*, 1991). 분말활성탄-UF공정은 Laine 등(1990)의 연구에 의하면 분말활성탄이 비가역적 막오염을 유발하는 유기물을 흡착하여 분리막 표면에 쌓이는 유기물의 양을 줄여주고 막표면에 형성되는 케이크 층의 수리학적 투과저항을 감소시켜 주므로 투과 유속이 증가하고 일정량의 여과수를 얻는데 필요한 분리막의 소모가 적게 되어 전체적인 운전비용이 감소하게 된다. 분말활성탄은 재료의 값이 싸고 원수의 수질에 따라서 필요할 때 투입량을 조절하여 사용할 수 있고 유기물의 흡착속도가 입상활성탄에 비하여 빠르다는 장점을 가지고 있으므로 분말활성탄에 의한 흡착처리를 한외여과와 결합하여 사용하는 경우 농축수는 펌프에 의해 재순환되면서 유기물의 계속적인 흡착이 이루어지고 분리막에 의해 분말활성탄을 완전히 제거할 수 있으며 필요한 시간만큼 분말활성탄의 채류시간을 조절 할 수 있다. 또한 분말활성탄을 한외여과 루프로 순환시킴으로서 완전한 혼합이 이루어지고 흡착평형에 도달하도록 충분한 접촉시간을 허용할 수 있으므로 유기물을 최대로 흡착시킬 수 있으며 활성탄 소모율(Carbon Utilization Rate, CUR)을 최소화 할 수 있다(Laine *et al.*, 1990). 또한 한외여과 분리막에 의해 미생물이 제거될 수 있으므로 살균과 여과를 동시에 수행할 수 있어 살균제의 양도 줄일 수 있고 응집제를 사용하지 않으므로 화학처리물질에 의한 흡착방해 작용을 최소화할 수 있으며 유기물 입자뿐만 아니라 용존유기물의 대부분을 제거하고 소독부산물생성능을 감소시킬 수 있으므로 PAC-UF 시스템은 분말활성탄과 한외여과의 장점들을 모두 수용하는 공정이며 앞으로도 정수처리에 있어서 유망한 공정이라 할 수 있다 (Laine *et al.*, 1990; Jacangelo *et al.*, 1995).

분말활성탄은 주입하는 위치의 효과적인 선택을 위해 다음과 같은 네 가지의 요소를 고려해야 한다. 첫째, 분말활성탄과 전체 처리수의 혼합이 잘 이루어져 충분한 접촉이 이루어지도록 해야 하고, 둘째, 오염물질이 흡착될 수 있는 충분한 시간을 허용해야 하며, 셋째, 응집제나 소독제 등의 화학처리물질이 분말활성탄에 의한 흡착을 방해하는 정도를 최소화해야 한다. 마지막으로 잔여 분말활성탄의 누출로 인한 처리수의 수질이 저하되어서는 안 된다는 것이다 (Najm *et al.*, 1991; Pontius, 1990). Sontheimer 등(1988)의 연구에서는 분말활성탄과 다른 전처리를 병행하여 사용한 경우에 대하여 처리대상유기물과 분말활성탄 간의 접촉시간을 늘이고 응집과 침강공정으로 최대한 경쟁적인 유기물을 제거하기 위하여 침강조와 여과공정 사이에 독립적인 분말활성탄 반응조를 설치할 것을 제안하기도 하였다.

분말활성탄의 초기농도뿐만 아니라 분말활성탄을 처리공정 외부로 제거하는 주기도 유기물의 제거율과 접촉시간을 결정하는 인자가 되는데 경제적인 측면을 고려하면 분말활성탄의 수리학적 체류시간과 활성탄 소모율이 중요한 인자로 작용한다 (Laine *et al.*, 1990). 또한 분말활성탄의 크기가 작을수록 유기물의 흡착 속도는 빨라지므로 보다 작은 크기의 분말활성탄을 사용함으로써 분말활성탄의 첨가량을 줄일 수 있다.(Najm *et al.*, 1990). 또한 많은 연구에서 THM을 제거하기 위해서 분말활성탄을 적용하는데 분말활성탄의 종류와 양에 따라 처리효율은 차이가 발생하며 특히 소독부산물 전구물질의 제거율은 분말활성탄의 첨가량이 증가함에 따라 향상되었다 (Najm *et al.*, 1991; Jacangelo *et al.*, 1995).

Jacangelo *et al.*(1995)은 PAC-UF 시스템을 이용하여 분말활성탄을 첨가하더라도 투과 flux에는 영향을 주지 않으며, 막오염을 지연시키는 효과를 얻으면서 동시에 THM과 HAA 전구물질의 제거율을 향상시킬 수 있었다 (Jacangelo *et al.*, 1995). 높은 막면유속으로 운전할 때에는 분말활성탄의 양을 증가시키더라도 운전압력이 증가하지 않았으나 막면유속을 감소시켰을 때에는 분말활성탄의 양이 증가함에 따라 운전압력이 상승하였다. 자동적으로 역세척이 수행되도록 구성한 시스템을 운전하여 운전압력이 평소보다 감소함을 확인하였는데 이를 통해 분리막 표면에 분말활성탄에 의해 형성된 케이크 층은 보다 다공성으로 되며 역세척에 의하여 가역적으로 제거됨을 알 수 있었다. 이는 분말활성탄이 막오염을 일으킬 수 있는 물질을 흡착하고, 막표면의 케이크 층을 긁어내거나 케이크 층의 성장을 변화시킴으로써 막오염을 감소시키는 것이다.

Laine *et al.* (1990)의 연구에서는 한외여과를 이용한 공정에서 비휘발성유기물과 트리할로메탄 전구물질의 제거에 있어서 분획분자량 100,000 kDa인 두 종류의 분리막을 사용하여 유기물을 제거하였을 때 한외여과에 의한 유기물의 제거율은 각각 42, 43%였으나 원수를 분말활성탄에 의한 전처리공정을 실시한 경우 제거율은 84%와 85%로 향상된다고 보고하였다. 투과저항에 있어서도 두 종류의 분리막 만을 사용한 경우에 비하여 전체저항이 각각 18%와 27% 감소하였다. Van Gils *et al.*(1985)은 세탁 폐수의 처리에서 한외여과 공정에 분말활성탄을 첨가하여 투과 flux는 향상된다고 보고하였다. 또한 Van Gils *et al.*(1986)의 연구에서는 투과 flux의 향상과 투과 flux의 향상으로 인하여 동일한 유량을 얻기 위해서 막면적의 감소를 유발하여 운전비용면에서 유리한 운전을 할 수 있었다. 따라서 분말활성탄-한외여과 공정은 분말활성탄과 한외여과막의 장·단점들을 상호보완하게 되므로 정수처리에 있어서 앞으로 효과적인 공정이라 할 수 있으며 분말활성탄을 수처리 공정에 도입할 때 분말활성탄의 종류와 주입량, 분말활성탄 주입위치, 주입방법에 따라 다양한 처리효율의 차이를 보이므로 최적의 운전조건을 선정하여 효과적인 운전을 유도하여야 한다.

2.8 압력구동형 막 공정에서의 flux 이론과 막저항모델

MF나 UF와 같은 압력구동형 막의 형태에서 막을 통과하는 순수의 flux는 압력이 주된 구동력(driving force)이므로 Darcy 공식의 형태에 의해 막을 투과하는 flux를 다음과 같은 형태의 식 (2-31)으로 나타낼 수 있다.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu R_m} \text{-----(2-31)}$$

여기서, J = 투과 flux

Δp = 막 통과시 압력강하 (=transmembrane pressure)(N/m²)

μ = 물의 점성계수 (N · s/m²)

R_m = 깨끗한 막의 수리화학적 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 막처리능력은 감소하게 된다. 침적된 물질의 특성과 침적위치는 투과 flux의 거동과 막오염의 가역성을 평가하는데 중요하다. 투과 flux가 감소하게 되는 것은 일반적으로 젤층 (gel layer)과 경계층 (boundary layer)의 수리동력학적 저항에서 유발된다. 용질이 투과흐름에 의해 막으로 이루어진 (convective transport)이 일어나면 막면층에서 bulk 용액 층으로 용질이 역이동되는 것은 확산에 의해 일어나게 된다. 이러한 용질의 이동현상들은 결국 평형을 이루고 정상상태에 도달하게 되는데 이 때 형성된 막표면의 젤층에서 용질농도는 최대농도에 이르게 된다. 젤층에서 용질의 농도가 높을수록 막표면에서 용질이 서로 결합되는 경우가 더 많아지게 되는데 이로 인해 결국 막오염이 일어나게 된다. 젤층의 밀도가 높아지면 매우 높은 압력에서도 투과 flux 거동은 막에 적용되는 압력에 영향을 받지 않는다. 압력이 증가하면 젤층은 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), 젤층분극모델

(gel polarization model), 여과저항모델 (Resistance in series 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_p 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 (2-32)과 같이 수정할 수 있다.

막을 통한 삼투압력의 변화, $\Delta\Pi$ 는 막에 의해 배제되는 물질에 의해 영향을 받고 배제되는 물질의 분자량이 작을수록 증가하게 된다. 그러나 일반적으로 UF나 MF에 의해 대부분 배제되는 물질은 거대 고분자 물질이나 콜로이드성 물질, 입자성 물질로서 분자량이 크기 때문에 삼투압에 대한 영향을 거의 받지 않으므로 이를 무시할 수 있다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu R_m} \text{-----(2-32)}$$

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 모

델(boundary layer resistance model)이라 한다. 그 모식도를 Fig. 2.9에 나타내었다. 유입되는 용액에서 흐름상태는 막표면에서 δ 까지 완전혼합이 이루어진다고 가정한다. 그러나 막표면 근처에 경계층(boundary layer)이 형성되며 농도가 증가하면 막표면에서 최대농도(C_m)가 된다. 막으로 전달되는 용질의 flux는 J_c 로서 표현되며 막에 의하여 용질이 완전히 제거되어지지 않으면 막을 투과하는 용질의 flux는 J_{cp} 로 나타낸다. 막표면에서 용질의 축적은 유입되는 bulk 용액으로 역확산이 일어나나 일정한 시간이 지남에 따라 안정한 상태를 이루게 된다. 막표면에서 용질의 대류는 막을 투과하는 용질 flux와 막표면에서 bulk층까지의 확산흐름의 합으로 균형을 이룰 수가 있다.

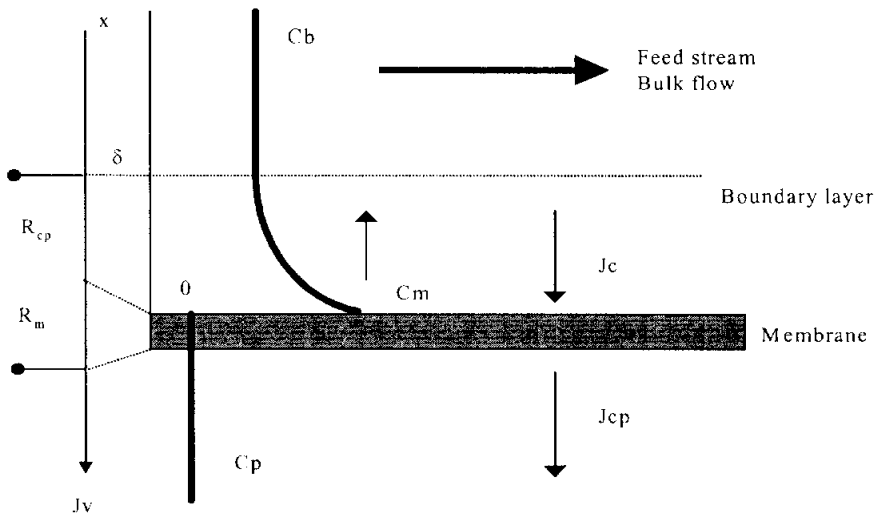


Fig. 2.9 Schematic representation of boundary layer resistance model (Merten, *et al.*, 1964).

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. 2.19에서 C_m 농도가 겔농도 C_g 에 이르게 되면 막투과량 J_v 는 한계 투과량 $J_{v,\infty}$ 가 되며 이 겔층은 Fig. 2.10의 겔분극 모델 모식도에 나타낸 바와 같이 막투과 flux에서 추가적 저항인 R_g 로 작용하게 되며 R_g 는 겔층 저항으로 표현된다.

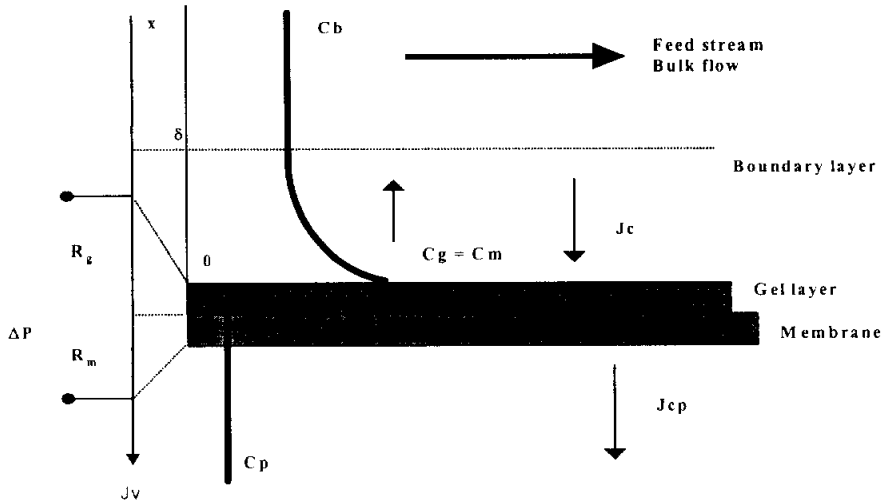


Fig. 2.10 Schematic representation of gel polarization model(Denisov, 1994).

Resistance in series model

직렬여과저항모델(Resistance in series model)은 sieve mechanism에 기초하는 모델로서 앞의 두 모델이 압력에 의존하거나 압력에 무관한 영역 등 한정된 적용 영역을 가짐에 비해 적용영역의 제한이 적다. 이 모델에서는 식(2-23)에 나타난바와 같이 막투과 flux (J)는 막간압력차 (ΔP)에 비례하고, 막의 고유저항 (R_m)과 흡착등의 막 오염에 의한 저항 (R_f), 막표면의 케이크층에 의한 저항(R_c)의 총합과 점성(μ)의 곱에 반비례한다 (Cheryan, 1988). 그리고 여기서 δ 는 cake(or gel)층의 두께이고, k 는 농도분극층을 이루는 물질의 물질전달계수(mass transport coefficient)이다.

$$J = \frac{(\Delta p - \sigma_k \Delta \Pi)}{\mu(R_m(t) + R_c(\delta_c(t), \dots) + R_{cp}(k, f))} \quad (2-33)$$

케이크 층에 의한 저항 R_c 는 케이크층의 두께 δ_c 와 케이크를 형성하는 물질에 대한 저항으로 표현된다. Kozeny equation에 의해서 균등한 입자로 구성된 비압축성 cake층의 저항은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{180 (1 - \varepsilon_c)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_c^3} \quad (2-34)$$

여기서, R_c = cake 층에 의한 저항

ε_c = cake의 공극율

d_p = 축적된 입자의 입경

식(2-34)에서 보면 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축적된 케이크층에 의한 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. RO나 NF막에 의한 저항은 축적된 콜로이드성 물질이나 케이크층에 의한 저항에 비해 매우 크게 생성된다. 여기서, 고분자 물질에 의한 겔 층(gel layer)의 형성은 심각한 막의 저항을 유발할 수 있으나 cake층에 의한 저항은 만약 cake층을 형성하는 입자가 막의 공극크기보다 클 경우에는 UF나 MF에서의 저항과 비교할 때 그 저항이 매우 작다. 또한 cake층의 형상(morphology)은 입자상 물질의 여과에 중요한 변수가 되며, cake의 공극율은 cake 층 입자의 크기 분포뿐 아니라 막모듈의 유체역학의 함수이다. Cake나 겔층에 의한 막의 저항에 비하면 농도 분극화에 의한 막저항은 상당히 작다.

이러한 여과저항모델을 경계층저항과 겔층저항 및 cake층의 저항을 고려하여 Fig. 2.11에 도식화하여 나타내었다.

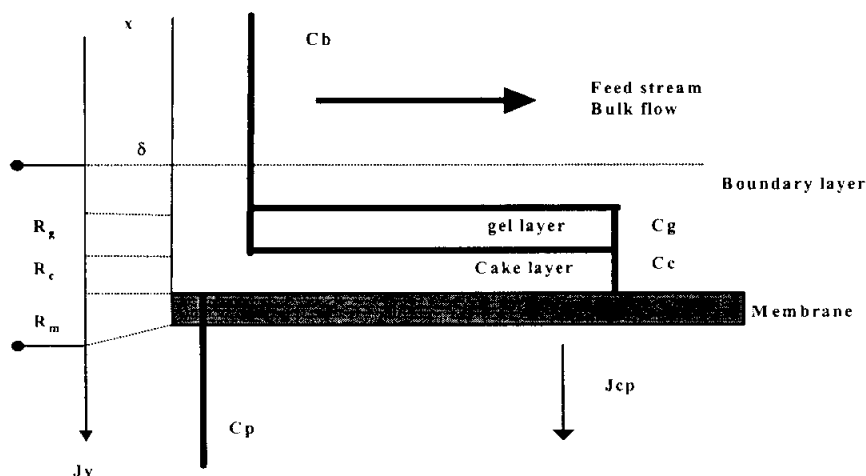


Fig. 2.11 Schematic representation of resistance in series model (Cheryan, 1988).

이상에서 언급한 바와 같이 UF막에 있어서 투과 flux를 해석하는 기본 이론으로는 농도분극에서 기인한 경계층저항 모델과 겔분극 모델, 막의 양측의 삼투압을 고려한 삼투압모델 및 막표면에 생성된 고분자물질의 겔층과 현탁물질의 cake층에 의한 저항증가를 고려한 여과저항모델 등의 이론이 있으나 여과저항모델만이 투과유속에 영향을 미치는 저항을 모두 고려하고 있음을 알 수 있었다. 따라서 고분자물질과 현탁물질의 분리를 목적으로 하는 UF막에서 여과저항모델이 실제 막투과현상을 가장 잘 표현해주고 있다. 따라서 투과 flux 감소는 막표면과 공극에서 농도분극화 현상, 겔층의 형성, cake층의 형성에 의하여 발생하며 일반적으로 발생하는 flux감소의 단계를 Fig. 2.12에 나타내었다. Howell과 Velicangil (1980)는 UF공정에서 초기 flux 감소는 공극 안이나 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 몇 분사이에 발생하며 이 단계는 경계층모델에 의하여 예측된 flux와 같다. 마지막 단계에서는 막오염에 의하여 느린 감소를 보이며 지속된다. 투과 flux감소는 많은 현상들이 동시에 작용하여 발생하게 되나 투과 flux 감소를 설명하는데 있어 3단계의 구분은 확실히 이루어진다. 첫 번째 단

계에서 flux의 급격한 강하는 농도분극화 현상으로 인한 것이다. 그 후에 flux 감소는 입자들의 침적에 의하여 지속되며 이러한 입자의 침적은 초기에 monolayer 흡착이며 표면층을 완전히 이룰 것이다. 마지막 단계는 flux 감소율이 천천히 일어나는 정상상태 단계는 입자들의 침전이나 막오염 층의 형성 때문이다.

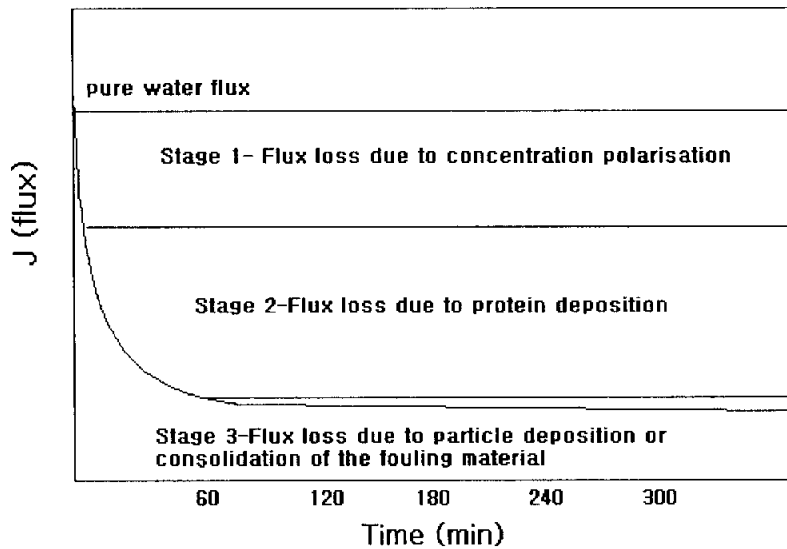


Fig. 2.12 Various stages of flux decline (Fane, 1983).

제 3 장 재 료 및 방 법

3.1 원수의 특성

PCE와 TCE는 지하수 오염의 발생빈도가 높은 유기오염물질이며 다양한 SOCs 오염물질의 특성을 대표적으로 잘 나타내는 물질이다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되고 있는 지하수를 이용하여 인위적으로 PCE와 TCE를 첨가하여 실험을 수행하였다. 본 실험에 사용된 지하수는 부산 황령산 인근의 A 지하수를 사용하였는데, 실험에 사용된 지하수의 성상은 Table 3.1과 같다. Table 3.1에 나타난 바와 같이 사용된 지하수의 경우 탁도의 경우 0.2-0.7NTU로서 입자상물질이 거의 존재하지 않으며 유기물 농도도 TOC가 0.5mg/L로 이하로 아주 낮은 농도로 존재하고 있으며 경도는 80mg/L로 칼슘이 상대적으로 많은 농도를 차지하고 있음을 알 수 있었다.

Table 3.1 Characteristics of groundwater used in experiment

Analysis item	Unit	Groundwater
Turbidity	NTU	0.2~0.7
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

3.2 분말활성탄 흡착 공정

3.2.1 분말 활성탄 특성

본 연구에서 사용된 분말활성탄은 입자의 크기를 분류하지 않은 분말활성탄과 분말활성탄을 분체 (Mesh No. 400, $45\mu\text{m}$)를 이용하여 통과한 것과 통과하지 못한 것으로 분류하여 사용하였다. 또한 더욱 세밀한 분말활성탄의 사용을 위하여 400mesh를 통과한 분말활성탄을 과쇄하여 $15\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 범위를 얻을 수 있었다. 실험에 사용된 분말활성탄의 입자 크기 범위는 Table 3.2와 같다. 각각의 분말활성탄은 초순수에 담가 두어 상층에 더 있는 미세탄을 제거하며 미세탄이 더 이상 생기지 않을 때까지 세척을 반복하였다. 분말활성탄을 사용하기 전에 드라이 오븐기에서 105°C 정도의 온도로 24시간 이상을 보관함으로 수분을 충분히 없앤 후, 데시케이터에서 1시간 이상을 방냉시킨후 사용하였다. 본 연구에 사용된 분말활성탄은 목탄계인데 그 중에서도 톱밥계이며 물리·화학적 특성을 Table 3.3에 나타내었다.

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	$45\mu\text{m}\sim 76\mu\text{m}$

Table 3.3 Characteristics of PAC used in experiment

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

3.2.2 등온흡착 실험

본 실험에서는 먼저 등온흡착상수를 구하기 위하여 등온흡착 실험을 실시하였다. 등온흡착 실험에서의 분말활성탄 주입량은 5, 15, 25, 50, 100mg/L로 250mL 삼각플라스크에 주입하였으며 온도조절이 되는 교반기를 이용하여 25℃로 고정하여 5일간 교반시켜 평형에 도달하게 하였다. 이때 TCE와 PCE가 휘발되는 것을 최소화하기 위하여 head space를 가능한 한 적게 하였다. 시간별로 각 시료를 주사기로 채취하였고, 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 분석하였는데, 이런 GC 방법을 액-액 추출법이라고 한다. 등온흡착실험에서 구해진 자료는 앞에서 언급한 식(2-3)의 Freundlich 등온흡착식을 사용하여 K, 1/n을 구할 수가 있는데, 흡착식의 절편 값이 K이고, 기울기는 1/n로 구할 수가 있다.

3.2.3 등온동역학 실험

등온동역학 실험에 사용된 Jar-tester는 2L용량의 사각형 Jar로 2.54^W × 7.6^Lcm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였다. 이 jar의 형태는 Fig. 3.1의 형태와 같다. 이때 사용된 교반강도는 100 rpm ($G=150\text{sec}^{-1}$)이 되게 하였다. 2L Jar-tester의 속도경사(velocity gradient, G)와 회전수(impeller speed, N)의 calibration curve는 Fig. 3.2에 나타내었다. 초기 PCE또는 TCE의 농도(약 500 μ g/L)가 되도록 증류수 및 지하수에 PCE, TCE를 주입하여 완전히 혼합한 뒤 각 jar에는 각기 다른 PAC농도(7.5, 10, 12.5, 15, 20, 30mg/L)가 되도록 PAC를 주입한다. 이때 주입되는 PAC는 순수에 혼합된 slurry상태로 주입하였다. 혼합기간동안 완전혼합상태를 유지해주기 위하여 100 rpm의 속도를 유지해 주었으며, 또한 일정한 온도를 위해서 항온실(20 $\pm$ 1℃)에서 실험을 실시하였다. 교반시간은 각 5분, 15분, 30분, 1시간, 2시간, 3시간, 4시간, 5시간이며, 각 시간별로 시료를 채취하였다. 각 시간별로 각 시료를 주사기로 채취하였고, TCE와 PCE의 분석은 앞의 등온 흡착실험과 동일하게 하였다.

3.3 막분리 공정의 특성

본 실험에 사용된 batch type MF와 UF membrane 장치는 막힘형 (dead-end flow) 형태로 Fig. 3.3과 같다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76mm, 막면적은 $4.54 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ 이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 μm 이며 지지층의 두께는 50~250 μm 이다. MF막의 공극크기는 0.22 μm 이며 UF막의 MWCO (Molecular Weight Cut-off)는 100kDa 이며 친수성과 소수성 재질의 2종류의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력적용(1 bar)은 질소가스를 이용하여 일정하게 MF 및 UF cell에 주입하였다. MWCO는 막을 통과할 수 없는 오염물의 가장 작은 분자량을 나타내는 것으로 dalton으로 표시한다. 그리고 dalton(Da)은 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인 ^{16}O 의 질량은 1/16으로 조작한 것으로써, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다. 막공극과 MWCO의 관계는 식 (3-1)과 같이 계산할 수가 있다.

$$d = 0.09(MW)^{0.44} \text{-----(3-1)}$$

여기서, d= 막공극의 크기(nm)

MW= 분자량(Daltons)

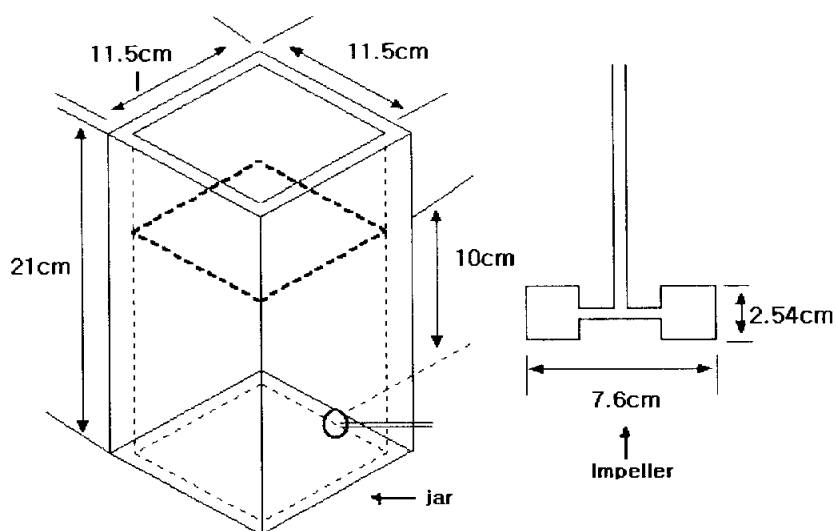


Fig. 3.1 Schematic diagram of jar and paddle used for the test of adsorption kinetics.

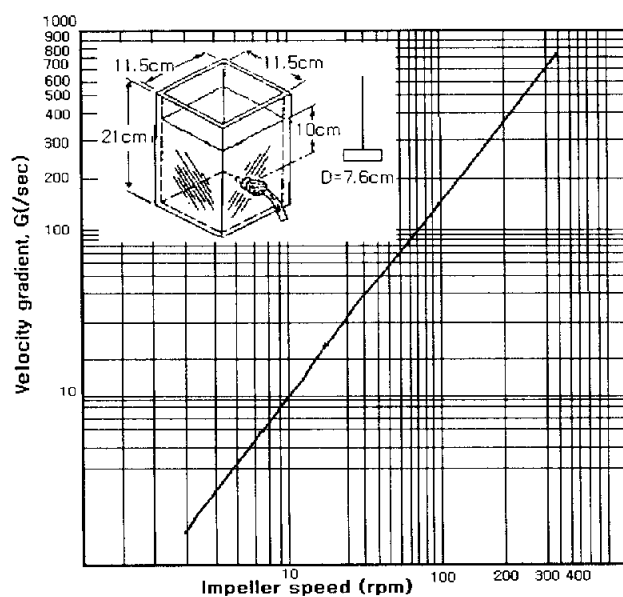


Fig. 3.2 Velocity gradient(G) vs. paddle rotating speed(N)(2 ℓ Jar-tester at 23 $^{\circ}\text{C}$).

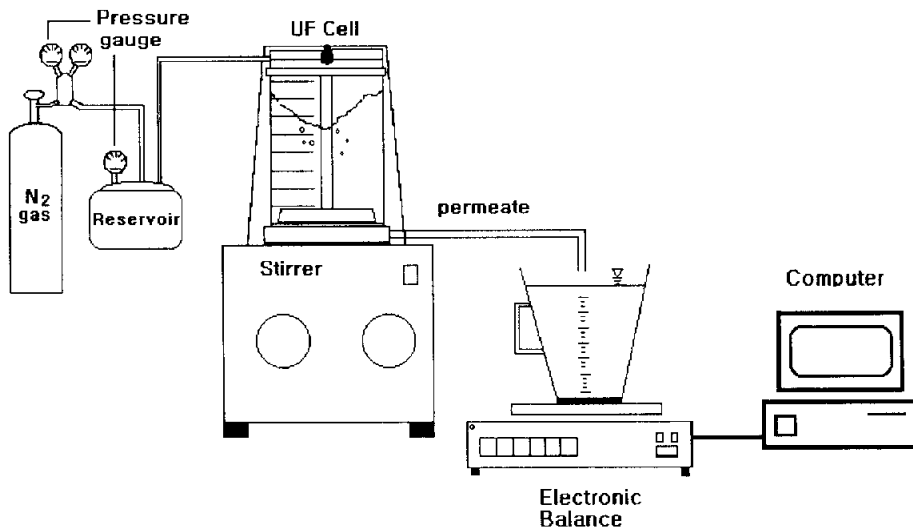


Fig. 3.3 Schematics of batch type MF and UF membrane filtration assembly.

투과 flux는 투과수를 전자저울과 연결된 컴퓨터에서 읽어내는 값을 이용하여 측정 한 후 산정하였다. 여기서 투과 flux는 막면적당 시간에 따라 투과되는 물의 유량을 말한다($L/hr/m^2$). 막에서 발생하는 물리적 세척의 영향을 조사하기 위하여 일정한 시간 동안 투과 flux를 조사한 후 막힘형 형태의 경우 1 bar 압력하에서 투과수의 10%의 양의 순수를 이용하여 세척하였다. 이때 바닥부분에는 지지대를 깔고 난 뒤에 막을 거꾸로 뒤집어서 반대방향으로 순수를 투과시키면서 물리적인 세척을 시행하였다.

Fig. 3.4에는 permeate에 따른 막의 형태를 보여주고 있다. 본 연구에서 사용된 막의 형태는 Fig. 3.4의 B와 같이 outside-in의 형태로 막의 바깥에서 안으로 시수가 막을 통과하는 방법이다. 그리고 본 연구에서의 연속식 실험을 위해 사용된 PAC-UF pilot system은 Fig. 3.5와 같다. Membrane은 막표면적이 $0.00283m^2$ 이었고, 투과 flux가 $424 L/hr/m^2$ 인 hollow fiber membrane이었다. 연속식 실험을 통해서 운전시간 동안의 막간 압력차를 측정하였다.

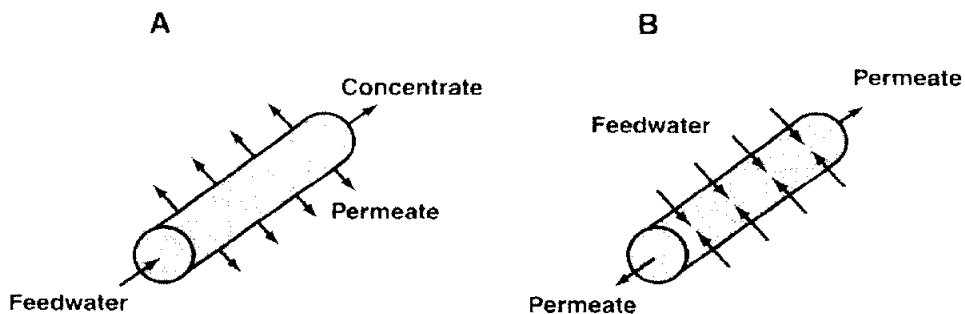


Fig. 3.4 Flow configurations for hollow-fiber membrane system
- inside-out (A) and outside-in (B).

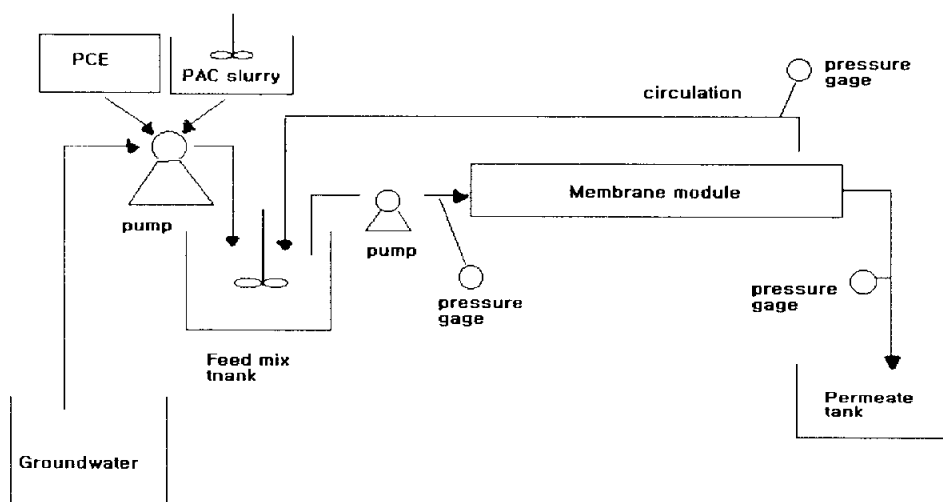


Fig. 3.5 Schematic diagram of the PAC-UF pilot system.

3.4 수질 분석 방법

본 연구에서 사용된 수질분석은 Standard methods (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 세 세척하여 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 실시하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃의 냉장소에서 보관하였다.

(2) UV₂₅₄ (UV 254nm absorbance, cm⁻¹)

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 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 하고 있는 물질들이 자외선 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV-254nm가 UV 흡광도 값을 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

HIACH, 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) TCE(Trichloroethylene), PCE(Tetrachloroethylene)

GC(ECD)를 이용해 분석하기 전에 이를 전처리 하는 방법으로 liquid-liquid method(액-액 추출법), head-space, purge & trap의 방법이 있다. 이들 전처리 방법 중 본 연구에서 수행된 실험은 liquid-liquid method(액-액 추출법)방법을 사용하였으며, 추출용매로는 헥산을 사용하였으며, GC의 실험조건은 Table 3.4와 같다. 액-액 추출법은 액체 시료의 미량 오염물질을 농축하고 추출하기 위해 가장 널리 사용된 방법이다. 특히, 미국 환경부(USEPA), 국제 표준 기구(ISO)에서 국제 표준 방법으로 농약, PAHs 그리고 휘발성 유기물 같은 환경 관심 물질의 일상적인 모니터링을 위해 액-액 추출법에 의존한다. 액-액 추출법은 탄화수소, 가스제, 플라스틱 저중합체 등과 같은 여러 종류의 합성 오염물과 연관된 화합물 등을 다루는데 매우 유용하다.

Table 3.4 Analytical method and instrument

Item	Unit	Analytical method and instruments
Jar-test	-	Jar tester (Phipps & Bird, Model 7790-500)
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 3.5 Analytical condition of GC/ECD

Item	Condition
Injector Temp.	230°C
Detector Temp.	250°C
Initial Temp.	45°C
Final Temp.	45°C
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 분말활성탄 흡착특성

4.1.1 PCE와 TCE에 대한 분말활성탄 등온흡착

지하수에 존재하는 유기오염물에 대한 분말활성탄의 흡착 특성을 알아보기 위하여 등온흡착평형 실험을 우선적으로 실시하였다. 분말활성탄의 흡착에 의해 처리되는 흡착대상 물질은 원수 중에 단일물질로 존재하는 것이 아니기 때문에, 등온 흡착 실험을 수행함에 있어서 지하수 중에 존재하는 경쟁 물질과의 관계를 알아보기 위하여 모든 지하수의 등온흡착실험에는 순수를 이용한 등온흡착실험을 병행하여 상호 비교를 하였다. 먼저 등온흡착실험을 통하여 PCE의 평형농도와 분말활성탄의 흡착능을 추정하였다. PCE의 초기농도를 C_0 , 평형농도를 C_e 라고 활성탄의 농도를 C_c 라고 했을 때 흡착능은 흡착제질량(g)당 흡착된 피흡착제의 질량이므로 앞에서 언급한 식 (2-3)과 같이 나타낼 수 있으며 q_e 는 평형에서의 흡착능을 말한다.

$$q_e = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_c} = \frac{x}{m} \right) = KC_e^{1/n} \text{-----}(2-3)$$

여기서, q_e =활성탄의 질량(mg)당 고체상에서의 용질의 평형농도 (μg)

x = 흡착 대상 물질의 흡착된 양 (μg)

m = 흡착제의 양 (mg)

C_e = 용액의 평형 농도(μg)

$K, 1/n$ = 흡착 상수

흡착제의 Freundlich 등온흡착식은 활성탄에 의한 흡착정도를 알아보기 위하여 가장 널리 사용된다. Freundlich 방정식은 실험 및 경험에 의한 것이고, 식 (2-3)을 선형으로 나타내기 위해서 로그변화식으로 전환시키면 식 (2-4)과 같이 나타나며 K 를 구하기 위해서 $C_e=1$ 이 되는 점에서 $K=q_e$ 가 되고, 직선의 기울기를 통해서 $1/n$ 을 구할 수가 있다.

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \text{-----} (2-4)$$

여기서, K는 수식의 절편이고, 1/n은 기울기로부터 결정되며 K값은 전반적인 활성탄의 흡착능을 나타내며, 1/n은 흡착강도의 척도와 흡착제 표면에서의 흡착에너지의 분포정도를 나타낸다. Fig. 4.1.은 순수와 지하수에 PCE를 첨가하여 등온 흡착 실험을 한 결과이다. 순수와 지하수에 중에 존재하는 PCE의 초기 농도 C_0 는 각각 468 $\mu\text{g/L}$ 과 453 $\mu\text{g/L}$ 이었고, 실험을 위해 주입한 분말활성탄의 양은 각각 5, 15, 25, 50, 100mg/L 이었다. Fig. 4.1.에 나타난 바와 같이 순수에서의 Freundlich 상수 K와 1/n은 각각 $3.14[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 와 1.0396 (unitless)이었으며 지하수에서의 Freundlich 상수 K와 1/n은 각각 0.5879 과 1.2049 이었다. 일반적으로 K값이 클 때 흡착능이 상대적으로 크다고 할 수 있는데 Fig. 4.1의 결과에서 알 수 있듯이 순수에서의 K값이 지하수에서의 K값에 비하여 더 크게 나타나고 있다. 이는 지하수의 경우 순수 PCE와 다른 경쟁흡착관계에 있는 물질의 영향이 작용되었다고 판단된다. Gillogly등 (1998)의 MIB 물질의 흡착능의 연구에서 순수에서 단일물질의 흡착능에 비하여 자연수상태에서의 흡착능이 감소한다고 보고하였다. 이는 다른 경쟁물질들에 의하여 흡착영역의 경쟁적인 영향과 공극의 막힘현상에 의하여 흡착할 수 있는 영역의 감소에 의하여 발생하게 된다 (Pelekani and Snoeyink; 1999). PCE에 대한 분말활성탄의 등온흡착실험에서 평형농도와 평형흡착능을 사용하여 구한 K값과 1/n값을 Table 1에 나타내었으며 이는 흡착모델식의 기본입력 자료로 활용하였다.

Fig. 4.2는 PCE에 대한 실험과 동일하게 순수와 지하수에 임의의 농도로 TCE를 첨가하여 등온 흡착 실험을 한 결과이다. 순수 중에 존재하는 TCE의 초기 농도 C_0 는 213 $\mu\text{g/L}$ 이며 지하수 중에 존재하는 TCE의 초기 농도 C_0 는 524 $\mu\text{g/L}$ 이었다. 분말활성탄 주입량은 각각 5, 15, 25, 50, 100 mg/L이었다. 앞선 PCE의 실험결과와 유사하게 등온흡착실험결과 순수에서의 Freundlich 상수 K와 1/n은 각각 1.29와 0.7608 이었으며 지하수에서의 Freundlich 상수 K와 1/n은 각각 0.2467과 1.09로 순수에서의 흡착능이 지하수에 비하여 더 크게 나타나고 있다. 이는 다른 경쟁물질들에 의하여 발생하는 흡착영역의 경쟁적인 영향과 공극의 막힘 현상에 의하여 흡착할 수 있는 영역의 감소에 의하여 순수에 비하여 지하수상태에서의 흡착능이 감소한다고 판단된다. Dimmer ut ad.(1989)의 연구에서도 지하수에 함유된 DOC의 농도가 0.4~2mg/L의 미량의 유기물이 존재할 지라도 ACE와 ACE의 흡착 능은 순수단일물질에 비하여 약 25%정도로 흡착능이 감소한다고 보고하였다. ACE에 대한 분말활성탄의 등온흡착실험

험에서 평형농도와 평형흡착능을 사용하여 구한 K값과 1/n값을 Table 4.1에 나타내었으며 이는 흡착모델식의 자료로 활용하였다.

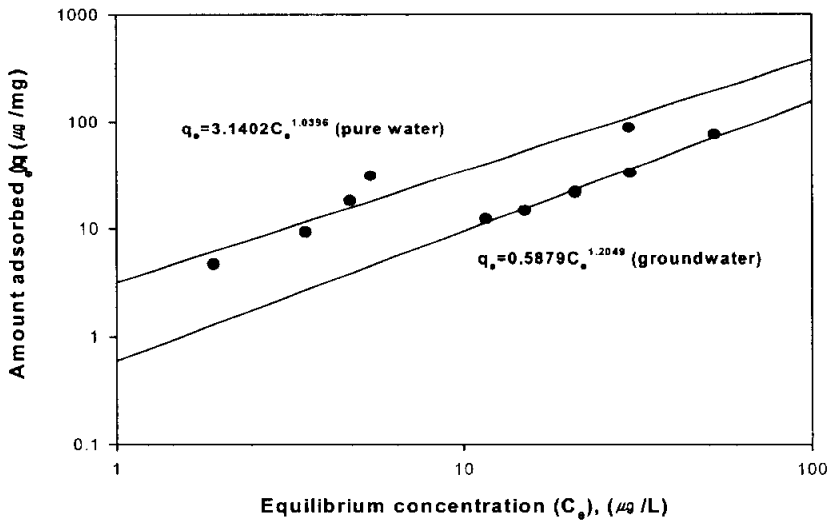


Fig. 4.1 Adsorption isotherm of PCE in purewater and groundwater using composite PAC.

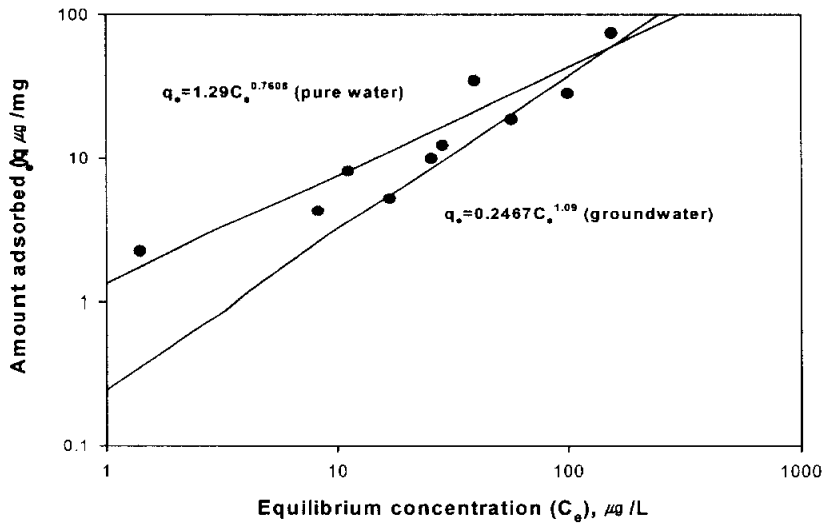


Fig. 4.2 Adsorption isotherm of TCE in purewater and groundwater using composite PAC.

Table 4.1 Comparison of equilibrium parameters for the adsorption of PCE and TCE on powdered activated carbon

		$K, (\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$	$1/n$
PCE	Purewater	3.14	1.04
	Groundwater	0.59	1.21
TCE	Purewater	1.29	0.76
	Groundwater	0.25	1.09

4.1.2 분말활성탄 입경크기에 따른 등온흡착

분말활성탄 입경크기에 따른 흡착특성을 파악하기 위하여 분말활성탄 입자크기를 2가지로 분류하여 등온흡착실험을 실시하여 Fig. 4.3에 나타내었다. 등온흡착실험에 사용된 분말활성탄 입경크기는 $15\mu\text{m}$ 이상 $\sim 20\mu\text{m}$ 이하로 분류한 분말활성탄과 입자크기를 분류하지 않은 분말활성탄($3\mu\text{m}$ 이상 $\sim 76\mu\text{m}$ 이하)을 각각 사용하여 실시하였다. PCE의 초기농도는 지하수에 약 $450 \mu\text{g}/\text{L}$ 로 유지하였으며 등온흡착실험을 위해 주입한 분말활성탄의 양은 각각 5, 15, 25, 50, $100\text{mg}/\text{L}$ 이었다. Fig. 4.3에 Freundlich 등온흡착식을 적용한 결과 분말활성탄 입자 크기가 작을수록 흡착능이 크게 나타나고 있다. 이는 입자크기에 따른 활성탄 비표면적과 공극 크기 특성의 차이가 발생하여 분말활성탄 입자 크기가 작을수록 분말활성탄의 비표면적이 증가하기 때문이라 판단된다. 일반적으로 활성탄 입자 크기와 흡착능의 상호관계에 대한 많은 연구자들의 연구를 살펴보면 활성탄 입자크기가 작을수록 흡착능에 미치는 영향은 없으나 흡착율은 빠르게 나타난다고 설명되고 있다. 이는 저분자량의 피흡착제의 흡착에 이용되는 흡착영역이 활성탄 내부의 미세공극(micropore)에 주로 분포되어 있기 때문에, 입자크기가 변하더라도 활성탄내부의 미세공극의 비표면적은 일정하기 때문이다. Randtke and Snoeyink (1983)의 연구에서도 활성탄 입자를 분쇄하지 않은 GAC을 이용한 등온흡착 실험결과 입자크기에 따른 흡착능은 나타나지 않는다고 보고하였다. 그러나 Adham *et al.*(1991)의 연구에서는 동일한 분말활성탄을 이용하여 일정한 크기 이하로 분쇄하여 사용한다면 분말활성탄 입자 크기에 따라 활성탄 비표면적과 공극 크기 특성의 차이가 발생하여 흡착능의 차이는 크게 나타난다고 보고하였다. 위와 같이 흡착능에 비

치는 활성탄의 입자크기의 영향이 다소 다르게 보고 되었으나, Faust and Aly (2000)는 이에 대하여 다음과 같은 결론을 내리고 있다. 페놀과 같은 저분자량 물질 (분자당 면적=52Å²)은 활성탄 내부 대부분의 공극에 접근할 수 있기 때문에 흡착능이 활성탄 입자크기의 영향을 거의 받지 않는다. 그러나 벤젠술포네이트와 같은 고분자량 물질 ((분자당면적=100~280Å²)는 흡착능이 입자크기의 영향을 받는데 이는 더 작은 활성탄입자의 경우 미세공극의 접근 통로가 되는 표면적이 더욱더 노출되어 있기 때문이다.

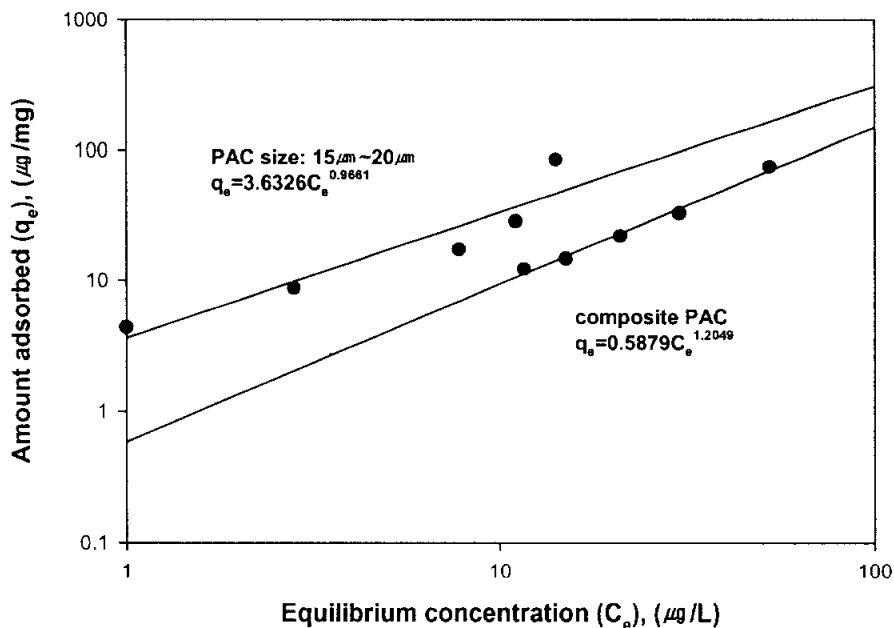


Fig. 4.3 Adsorption isotherm of PCE in groundwater using different PAC size.

4.2 PCE와 TCE의 흡착동역학

4.2.1 교반강도에 따른 흡착동역학

분말활성탄 주입량과 피흡착제의 접촉시간에 따른 흡착속도의 영향을 알아보기 위하여 흡착동역학 실험을 실시하였다. Fig. 4.4는 등온동역학 실험을 위하여 최적의 교반강도를 선정하고자 교반강도를 $G=90, 150, 200 \text{ sec}^{-1}$ 에서 각각 분말활성탄 주입량을 변화시키며 등온동역학 실험을 실시하여 최적의 교반강도를 선정하였다. Fig. 4.4에 나타난 바와 같이 교반강도와 접촉시간이 증가할수록 흡착에 의한 PCE의 제거효율이 높게 나타나고 있으나 교반강도를 $G=150\text{sec}^{-1}$ 이상을 유지할 때는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. 따라서 본 연구에서는 교반강도를 $G=150\text{sec}^{-1}$ 을 최적의 교반강도로 선정하여 실험을 실시하였다. 일반적으로 분말활성탄 운전시 교반조에 분말활성탄이 가라앉지 않는 범위에서 교반강도를 적용하고 있으며 본 연구에서 선정한 교반강도 $G=150\text{sec}^{-1}$ 에서 반응조내의 분말활성탄의 주입량을 측정한 결과 반응조내에서 분말활성탄이 완전혼합이 일어났음을 확인할 수가 있었다. 따라서 본 연구에서는 $G=150\text{sec}^{-1}$ 에서의 교반강도를 적용하여 실험을 수행하였다.

4.2.2 분말활성탄 주입량에 따른 흡착동역학

Fig. 4.5와 4.6은 순수와 지하수에서의 분말활성탄 주입량에 대한 PCE 등온동역학 실험결과를 나타내었다. 원수의 pH는 별도로 조정하지 않았으며 ($\text{pH}=7.5\sim 8.0$), 분말활성탄 농도는 $1,000\text{mg/L}$ 의 슬러리 상태로 만들어 시료에 필요한 양을 주입하였다. 실험을 위해 주입한 분말활성탄 주입량은 각각 7.5, 10, 12.5, 15, 20mg/L 이었고, 등온흡착 실험과 마찬가지로 지하수와 순수에 TCE와 PCE의 초기농도를 약 300ppb와 500ppb 정도로 조정 한 후 실험을 실시하였다. 시료는 교반강도 $G=150\text{sec}^{-1}$ 에서 5시간 동안 교반하면서 시간별로 채취하여 농도를 분석하였다. Fig. 4.5와 4.6에서 나타난 바와 같이 순수와 지하수에서 PCE의 흡착동역학 결과를 살펴보면 약 150분 정도의 접촉시간에서 흡착평형에 도달함을 알 수 있다. 그러나 약 60분 정도의 초기 흡착 동역학을 살펴보면 순수에 비하여 지하수에서의 흡착율이 다소 낮게 나타나고 있다. 이는 앞서 실시한 등온흡착실험결과에서 알 수 있듯이 순수에서의 경우 단일물질로만

구성되어 있어 지하수에 비하여 흡착속도가 빠르게 나타나고 있다. 또한 분말활성탄 주입량이 20mg/L 이며 접촉시간이 5분 일 때 지하수에서 PCE의 제거율은 약 80%이상 제거되었으며 순수에서 흡착 제거율은 약 90%로 지하수에 비하여 더 많이 일어남을 알 수가 있다. 이는 순수단일물질에 비하여 지하수의 경우 분말활성탄 흡착능에 유기물과 같은 다른 물질이 경쟁적으로 작용하기 때문이라 판단된다. 또한 지하수에서 분말활성탄의 양이 7.5mg/L일 때는 접촉 시간이 60분 이상이 되어야 80% 정도의 흡착효율을 얻을 수 있음을 알 수가 있다. 그리고 분말활성탄과의 접촉 시간이 150분 이상에서는 거의 평형 농도를 유지하는 것을 알 수가 있는데, 이는 접촉 시간을 줄이기 위해서는 보다 많은 분말활성탄이 필요하다는 것을 알 수 있다. 따라서 순수와 지하수에서 PCE에 대한 흡착동역학 결과를 살펴보면 다른 경쟁 흡착물질이 존재한다 하더라도 흡착 평형에 도달하는 시간은 유사하게 나타나지만 흡착율의 차이는 다소 나타났다.

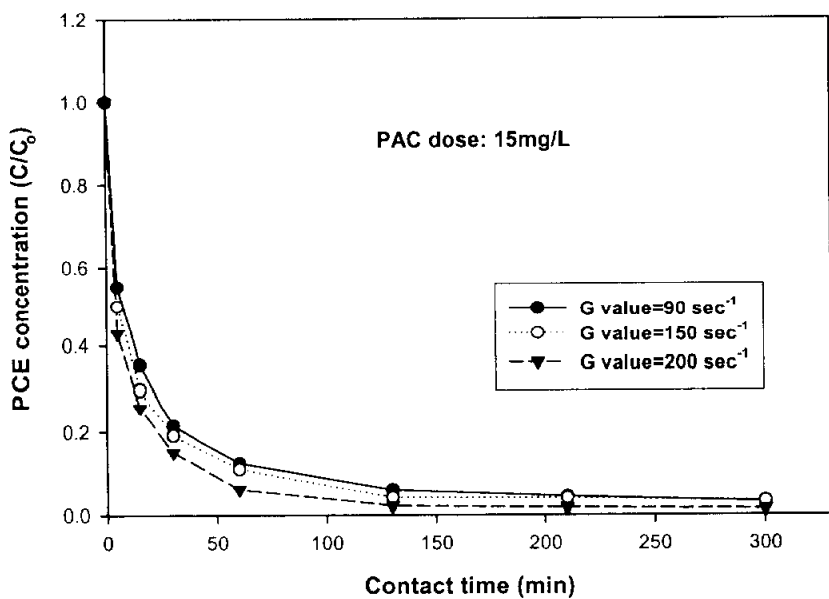
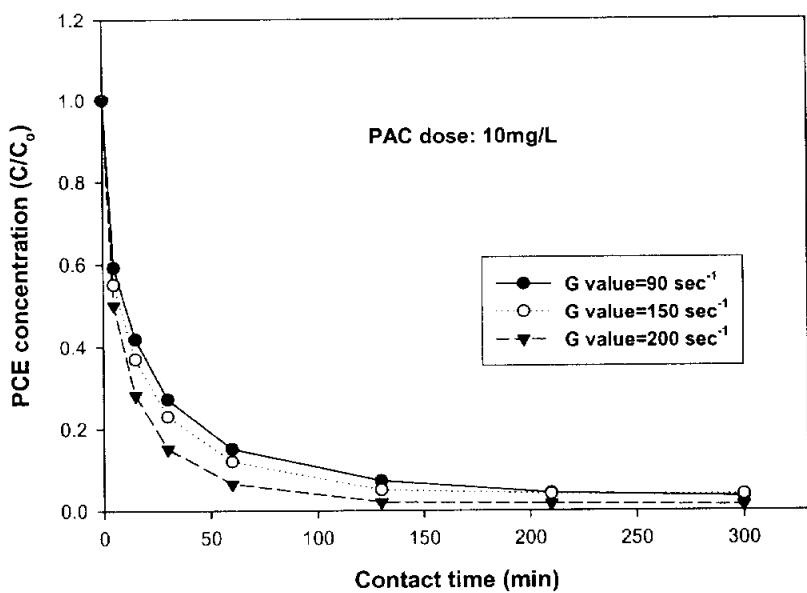


Fig. 4.4 Batch kinetic test data for the adsorption of PCE from groundwater under different mixing intensity.

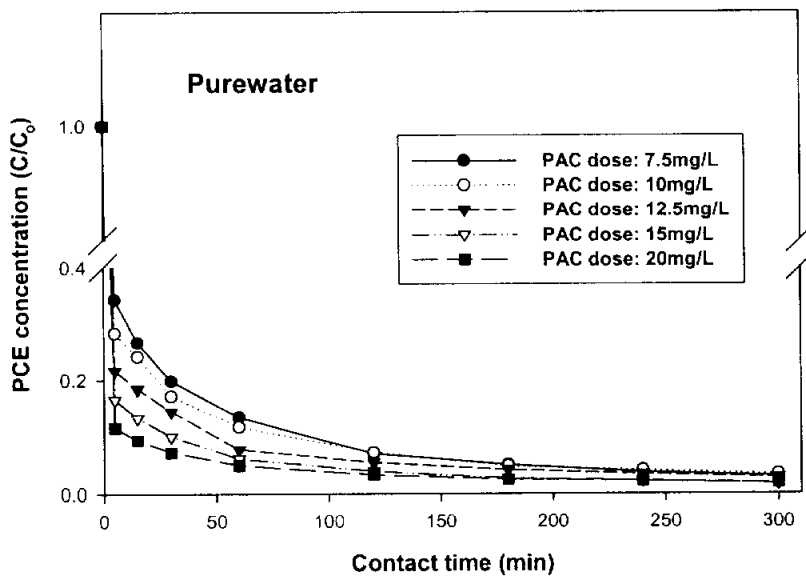


Fig. 4.5 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from purewater under various PAC doses (PCE $C_0=276\mu\text{g/L}$).

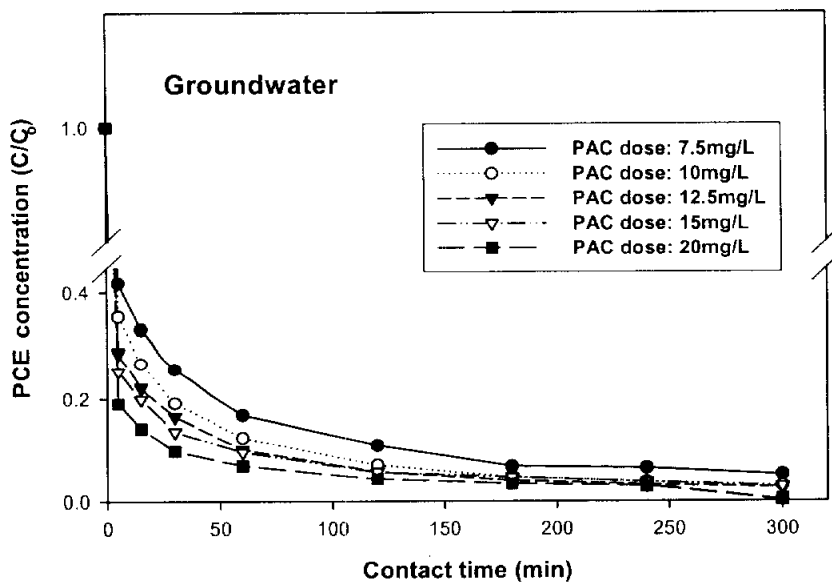


Fig. 4.6 Batch kinetic test for the adsorption of PCE from groundwater under various PAC doses (PCE $C_0=401\mu\text{g/L}$).

TCE에 대한 분말활성탄 주입량과 접촉시간에 따른 흡착속도의 영향을 알아보기 위하여 등온동역학 실험을 실시하였다. Fig. 4.7과 4.8은 앞선 TCE에 대한 실험과 동일한 실험조건에서 순수와 지하수에서의 PCE 등온동역학 실험결과를 나타내었다. 원수의 pH는 별도로 조정하지 않았으며 ($\text{pH}=7.5\sim 8.0$), 분말활성탄 농도는 $1,000\text{mg/L}$ 의 슬러리 상태로 만들어 시료에 필요한 양을 주입하였다. 실험을 위해 주입한 분말활성탄 주입량은 각각 $7.5, 10, 12.5, 15, 20\text{mg/L}$ 이었고 순수와 지하수에서의 TCE의 초기 농도를 약 $350\sim 450\mu\text{g/L}$ 정도로 조정한 후 실험을 실시하였다. 시료는 교반강도 $G=150\text{sec}^{-1}$ 에서 5시간 동안 교반하면서 시간별로 채취하여 농도를 분석하였다.

Fig. 4.7과 4.8에서 나타난바와 같이 순수단일물질의 경우 TCE의 80%의 제거율을 나타내기 위해서는 분말활성탄의 주입량이 20mg/L 일 경우 1시간을 접촉시간을 나타내고 있으나 지하수에서는 약 3시간 정도의 접촉시간에서 80%의 TCE 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 실시한 등온흡착실험결과에서 알 수 있듯이 순수에서의 경우 단일물질로만 구성되어 있어 지하수에 비하여 흡착속도가 빠르게 나타나고 있다. 또한 지하수에서 PCE 물질의 경우 분말활성탄 주입량이 20mg/L 이며 접촉시간이 5분 일 때 PCE의 제거율은 거의 80%이상의 제거율을 보이고 있으나 동일한 조건에서 TCE 제거율은 약 50%정도만이 제거됨을 알 수 있다. 이는 제거하고자 하는 피흡착제 물질의 물리, 화학적 특성에 따라 흡착특성이 차이로 인하여 흡착동역학의 차이가 발생한다고 판단된다. Najm *et al.* (1991)에 의하면 분말활성탄을 사용하여 7일간의 접촉 시간 후 TCE의 초기농도 $100\mu\text{g/L}$ 에서 $10\mu\text{g/L}$ 과 $1\mu\text{g/L}$ 로 각각 낮추는데 소요되는 분말활성탄의 양이 순수에서는 각각 20.6 과 73.3mg/L 이었으며 지하수에서는 30.9 와 110.0mg/L 로 지하수의 경우 더 많은 분말활성탄이 필요함을 보였다. Zimmer *et al.* (1989)의 GAC에 대한 피흡착제의 흡착능에 대한 연구를 살펴보면 피흡착제의 종류에 따라 활성탄의 재생기간이 짧아지며 피흡착제의 흡착능의 차이가 나타나는데 PCE에 비하여 TCE 물질의 경우 활성탄의 재생기간을 단축시키며 각 물질의 구조적인 특성에 의하여 활성탄 흡착능도 작아짐을 보여주었다.

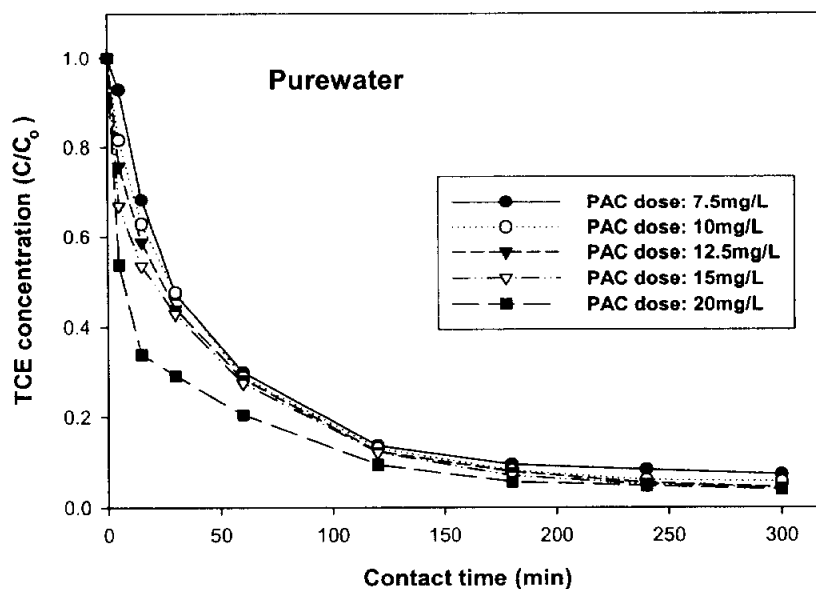


Fig. 4.7 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from purewater under various PAC doses (TCE $C_0=422\mu\text{g/L}$).

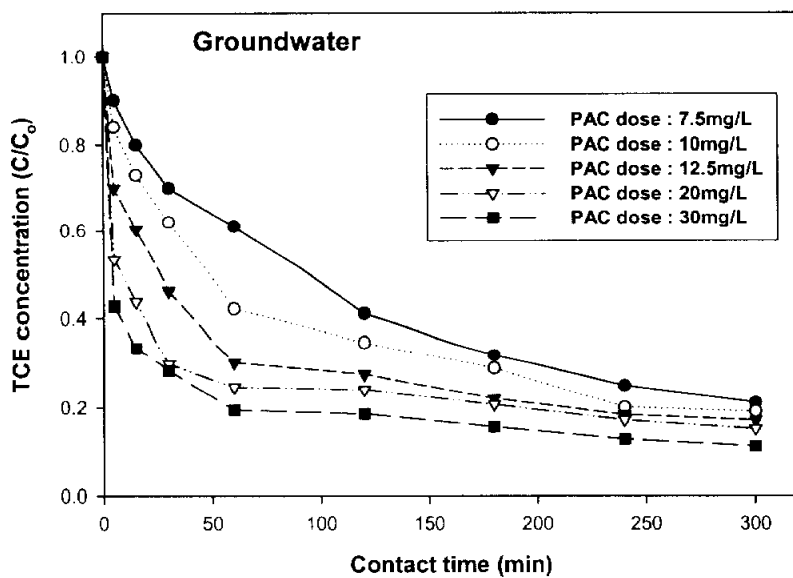


Fig. 4.8 Batch kinetic test data for the adsorption of TCE from groundwater under various PAC doses (TCE $C_0=340\mu\text{g/L}$).

Fig. 4.6과 Fig. 4.8에서 각각의 D_s 값을 비교하면 Table 4.2와 Fig. 4.9와 같다. D_s 값이 클수록 확산에 의한 분말활성탄에 대한 흡착이 빠르는데, Table 4.2와 Fig. 4.9와 같이 주입되는 분말활성탄이 많을수록 D_s 값이 더 크며, TCE보다는 PCE의 D_s 값이 더 크다는 것을 알 수가 있다.

Table 4.2 Diffusion coefficient of different PAC dose

Material	PAC dose(mg/L)	$D_s(\text{cm}^2/\text{min})$
PCE	7.5mg/L	2.9×10^{-10}
	10mg/L	5.0×10^{-10}
	12.5mg/L	7.0×10^{-10}
	15mg/L	1.0×10^{-9}
	20mg/L	1.8×10^{-9}
TCE	7.5mg/L	1.2×10^{-10}
	10mg/L	2.5×10^{-10}
	12.5mg/L	4.0×10^{-10}
	20mg/L	5.0×10^{-10}
	30mg/L	6.0×10^{-10}

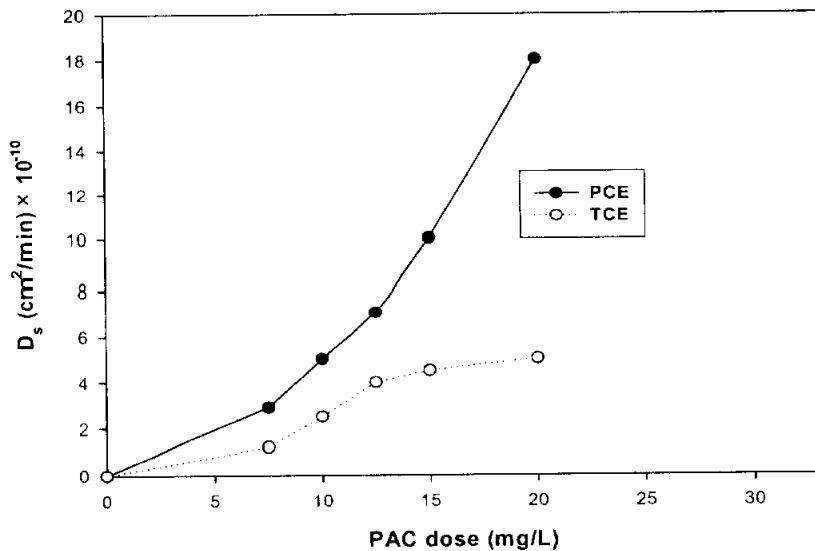


Fig. 4.9 D_s value for adsorption of TCE and PCE from groundwater using different PAC dose.

4.2.3 분말활성탄 입자크기에 따른 PCE 흡착동역학

분말활성탄 입자 크기에 따른 영향을 살펴보기 위하여 분말활성탄 입자크기를 $45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$ 범위의 입자크기, $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 범위의 입자크기 그리고 $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 입자크기로 분류하여 분말활성탄 입자 크기에 따른 등온동역학 실험결과를 Fig. 4.2.10~4.12에 나타내었다. 초기 PCE 농도는 $100\mu\text{g/L}$ 로 유지하였으며 분말활성탄 주입량을 7.5, 10, 15mg/L로 주입하며 실험을 실시하였다. Fig. 4.10은 분말활성탄 주입량을 7.5mg/L로 주입한 경우 분말활성탄 입자 크기에 따른 흡착동역학 실험결과를 나타내었다. Fig. 4.10에 나타난바와 같이 PCE의 초기농도와 분말활성탄의 농도가 동일하더라도 분말활성탄 입자의 크기가 작을수록 평형에 도달하는 시간이 짧게 나타나고 있었으며 PCE 흡착율도 상대적으로 크게 나타나고 있다. 분말활성탄 주입량을 7.5mg/L로 주입하였을 경우 초기 PCE 농도의 90%가 제거되어 먹는 물 수질기준인 $10\mu\text{g/L}$ 이하에 도달하는 시간을 살펴보면 분말활성탄 입자크기가 $45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$ 범위인 경우 약 105분이 경과되었으며 $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 범위의 입자크기와 $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 입자크기에서는 약 60분의 접촉시간이 소요되었다. 이는 분말활성탄의 농도가 일정할 때 입자의 크기가 작을수록 분말 활성탄 비표면적이 커지며 입자내부의 흡착영역으로의 이동경로가 짧아지기 때문이다. 또한 분말활성탄 입자크기가 $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 범위의 입자크기와 $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 입자크기에서는 흡착율에 대한 영향이 거의 유사하게 나타나고 있다. 이는 일정한 크기 이하의 입자크기에서는 흡착동역학에 많은 영향이 없는 것으로 판단된다. 입경크기분포에 따른 많은 연구에서 분말활성탄 입자크기에 따른 등온흡착과 흡착동역학 실험결과 입자크기에 따른 흡착능의 영향은 없었으나 흡착율에 대한 영향은 크게 나타난다고 보고하였다 (Najm *et al.*, 1990; Adham *et al.*, 1991).

Figs. 4.11과 4.12는 Fig. 4.10과 동일한 실험조건에서 분말활성탄 주입량을 10mg/L과 15mg/L로 주입한 경우 PCE에 대한 흡착동역학을 나타내었다. 분말활성탄을 10mg/L로 주입한 경우 분말활성탄을 7.5mg/L로 주입한 경우와 유사한 경향을 보이고 있으나 활성탄 주입량이 증가함에 따라 흡착율은 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 분말활성탄 주입량을 15mg/L로 주입하였을 경우 초기 PCE 농도의 90%가 제거되어 먹는 물 수질기준인 $10\mu\text{g/L}$ 이하에 도달하는 시간을 살펴보면 분말활성탄 입자크기가 $45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$ 범위인 경우 약 60분이 경과되었으며 $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 범위의 입자크기에서는 45분, $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 입자크기에서는 약 40분의 접촉시간이 소요되었다. 분말활성탄 주입량이 7.5mg/L인 경우에 비하여 입자크기에 따른 영향이 더 크게 나타나고 있다.

이상의 결과를 살펴보면 분말활성탄의 입자크기에 따라 분말활성탄 접촉시간이 3배 이상의 차이가 남을 알 수 있으며 동일한 분말활성탄 주입량에서 동일한 제거효율을 나타내기 위해서는 입자크기가 상대적으로 큰 분말활성탄의 경우 혼화조의 크기가 약 3배 이상이 되어야 동일한 제거효율을 얻을 수 있다고 판단된다. 따라서 입자크기가 작은 분말활성탄의 사용은 분말활성탄의 주입량을 감소시키며 접촉시간의 한계를 극복할 수 있는 중요한 인자로서 작용할 수 있다.

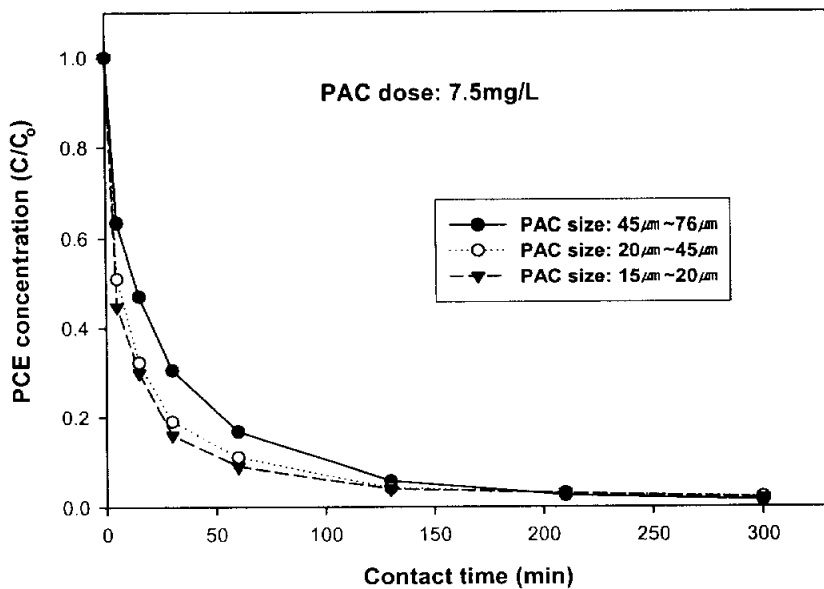


Fig. 4.10 Effect of PAC size on the rate of adsorption of PCE from groundwater (PAC dose: 7.5mg/L).

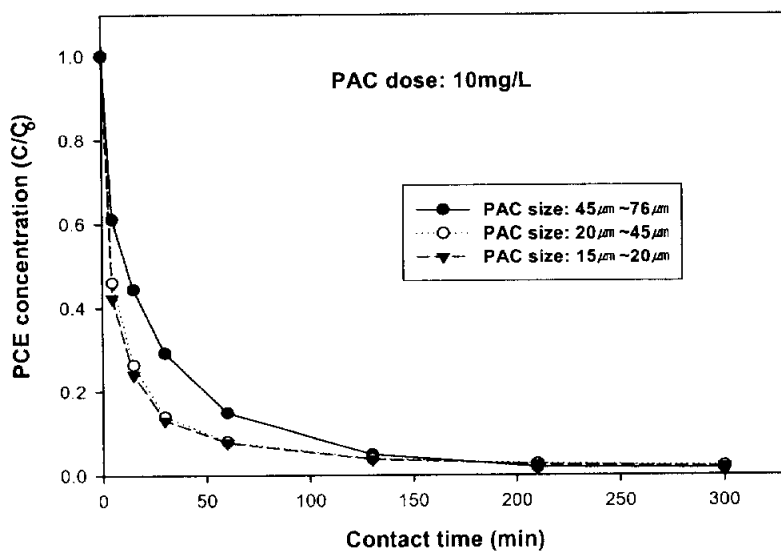


Fig. 4.11 Effect of PAC size on the rate of adsorption of PCE from groundwater (PAC dose: 10mg/L).

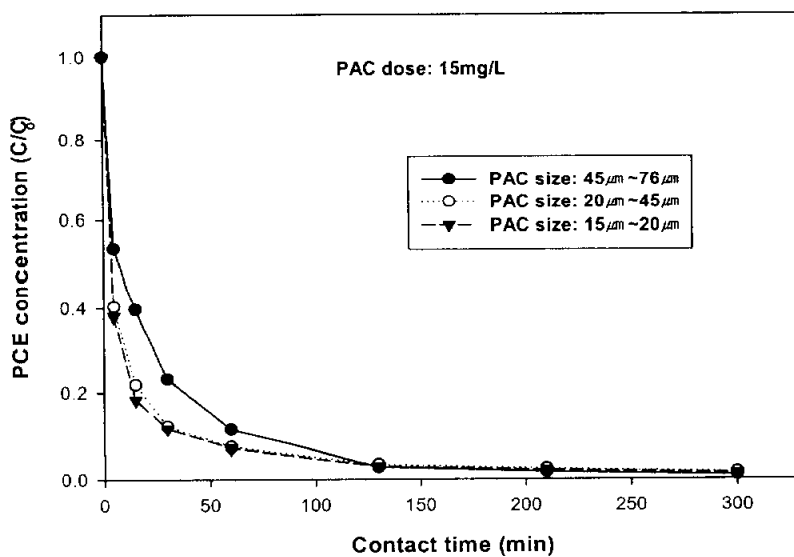


Fig. 4.12 Effect of PAC size on the rate of adsorption of PCE from groundwater (PAC dose: 15mg/L).

4.3 분말활성탄 공정에서의 HSDM Model의 적용

분말활성탄-MF 또는 UF 공정에 의한 SOC_s 제거를 정확히 예측하여 이 공정의 설계와 평가를 하는데 이용할 목적으로 SOC_s가 분말활성탄에 흡착되는 모델로서 균일표면확산모델(HSDM: Homogeneous surface diffusion model)을 적용하였고 이 모델의 수치 해는 Orthogonal collocation method (Finlayson, 1972)를 사용하였다. 실제 흡착 동역학 실험과 model을 통한 비교를 Fig. 4.13과 4.14에 나타내었다. 본 실험에서는 단일물질에 대한 흡착 model을 얻기 위하여 HSDM(homogeneous surface diffusion model)을 이용하게 되었다.

분석모델을 사용하기 위해서는 Freundlich 상수 K, 1/n 그리고 속도상수(D_s)가 우선 결정되어야 한다. Freundlich 상수 K, 1/n은 등온 흡착실험을 통하여 쉽게 구할 수 있다. 그러나 분말활성탄에 흡착되는 오염물질의 표면확산계수(D_s)를 평가하기 위해서는 좀더 복잡한 절차가 필요하다. 각 회분 흡착 실험결과 얻은 분석 자료에서 각 측정값에서 구해진 D_{s,i}를 구한다. D_{s,i} 값의 개수는 회분 실험에서 얻은 분석 자료의 개수와 동일하다. N개의 측정값을 포함하는 전체 회분 실험 자료를 가장 잘 나타내는 최적 D_s값은 여러 가지 D_{s,i}값의 기하 평균(geometric mean)값으로 계산된다. 즉,

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

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

Fig. 4.13과 4.14에서 나타난 바와 같이 실제값과 HSDM 모델값 사이에는 거의 유사한 경향을 가지고 있음을 알 수가 있다. 그러나 약 60분이 지나고 나서는 모델을 통한 값보다 실제 실험을 통한 값이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 분말활성탄의 흡착능이 떨어지기 때문에 흡착에 의한 제거가 아니고 장시간의 교반에 따른 휘발등이 손실에 대한 영향이 작용하였기 때문이라 판단된다.

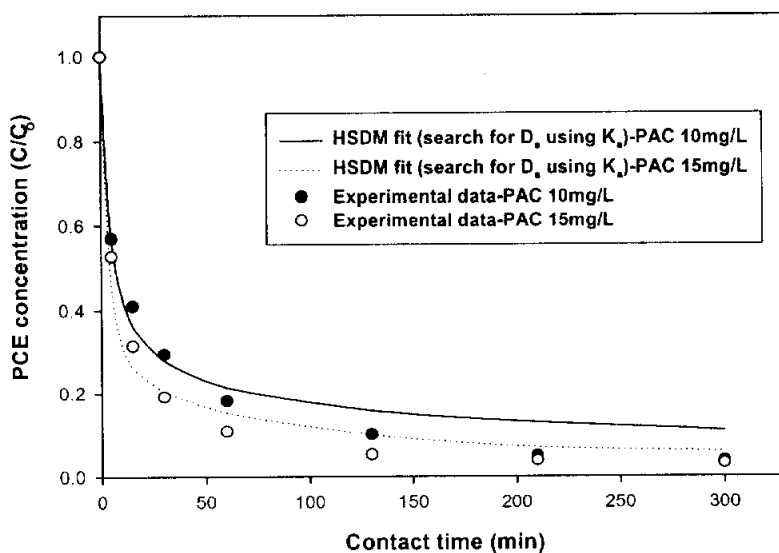


Fig. 4.13 Batch kinetic test data of PCE adsorption from groundwater by PAC.

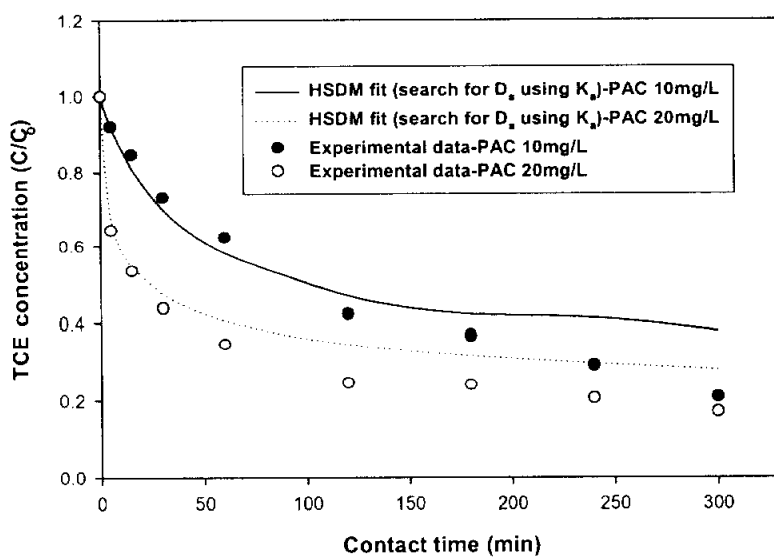


Fig. 4.14 Batch kinetic test data of TCE adsorption from groundwater by PAC.

4.4 PAC-UF 공정에 의한 PCE와 TCE의 제거

한외여과막에의 PCE와 TCE의 흡착특성

TCE와 PCE가 흡착 제거된 분말활성탄을 고액 분리하기 위하여 한외여과 막분리를 실시하였다. 먼저 PCE 물질이 한외여과 막표면에 대한 흡착특성을 살펴보기 위하여 막의 재질에 따른 정적흡착실험을 실시하여 투과 flux 변화를 나타내었다. 투과 flux 산정은 정적흡착실험 전과 후의 순수에 대한 투과 flux를 산정하여 PCE 흡착전과 후의 투과 flux 비를 상대적으로 나타내었다. 사용된 막은 MWCO (Molecular Weight Cut-Off) 100kDa의 친수성과 소수성재질의 막을 각각 사용하였다. 흡착실험은 PCE 500 μ g/L의 시험수에 친수성과 소수성재질의 막을 8시간동안 담가 막에 PCE에 대한 흡착이 일어난 후 순수 투과 flux를 산정하여 흡착전 순수 투과 flux비로 나타내었다. 실험은 Fig. 4.15에 나타난 바와 같이 친수성과 소수성재질의 막의 경우 PCE 흡착에 의한 투과 flux의 변화는 크게 나타나지 않았으나 친수성재질의 막에 비하여 소수성 재질의 막의 경우 투과 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있다. 이는 앞선 막에 대한 등온흡착 실험결과에서 나타났듯이 소수성재질의 막의 경우 친수성재질의 막에 비하여 PCE에 대한 더 큰 흡착능을 가지므로 친수성 재질에 비하여 소수성재질의 막의 경우 더 큰 투과 flux감소율을 보인다고 판단된다. 또한 정적흡착 실험후 물리적인 세척을 실시하여 막의 재질에 따른 순수 투과 flux를 살펴본 결과 투과 flux 회복율은 거의 98%이상을 나타내었다. 이는 PCE 물질의 흡착에 의하여 비가역적인 막오염 현상이 거의 나타나지 않고 있음을 알 수 있다.

이에 따라 정적흡착 실험결과를 바탕으로 투과 flux 감소율이 상대적으로 크게 나타나고 있는 소수성재질의 막을 이용하여 초기 PCE 농도를 10, 150, 500 μ g/L로 변화시켜 PCE 농도에 따른 투과 flux 변화를 Fig. 4.16에 나타내었다. Fig. 4.16에 나타난 바와 같이 PCE농도에 따른 투과 flux 실험결과 PCE 농도에 따라 초기 15분까지의 투과 flux 변화를 살펴보면 PCE 물질의 농도가 증가함에 따라 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 유입되는 PCE 물질의 농도가 높을수록 초기에 소수성재질의 막에서 발생하는 흡착량이 크기 때문에 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있다. 그러나 운전시간을 30분 이상 계속할 경우 농도에 따른 영향은 크게 작용하지 않고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 PCE의 막표면에의 흡착실험결과 PCE가 막에 흡수 또는 흡착이 되어 제거되는 양은 아주 적으며 또한 이로 인한 flux에 미치는 영

향도 작게 일어났다.

Fig. 4.17은 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. 4.17에 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 flux회복율이 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/L을 첨가하여 MF에 주입한 경우 투과 flux 감소가 거의 나타나지 않았다고 보고하였다.

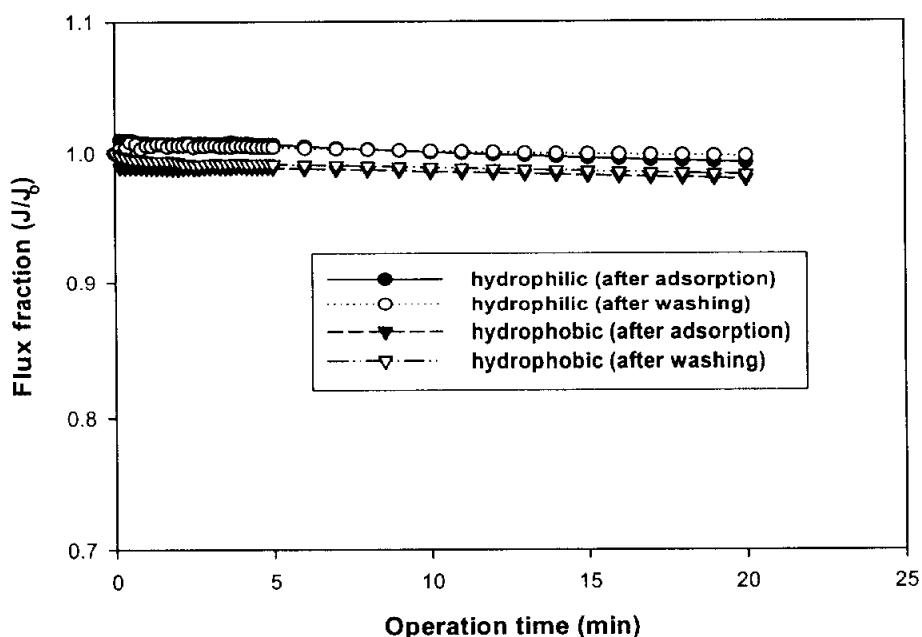


Fig. 4.15 Changes in flux by the PCE adsorption UF membrane : Effect of UF membrane materials (hydrophobic UF vs. hydrophilic UF).

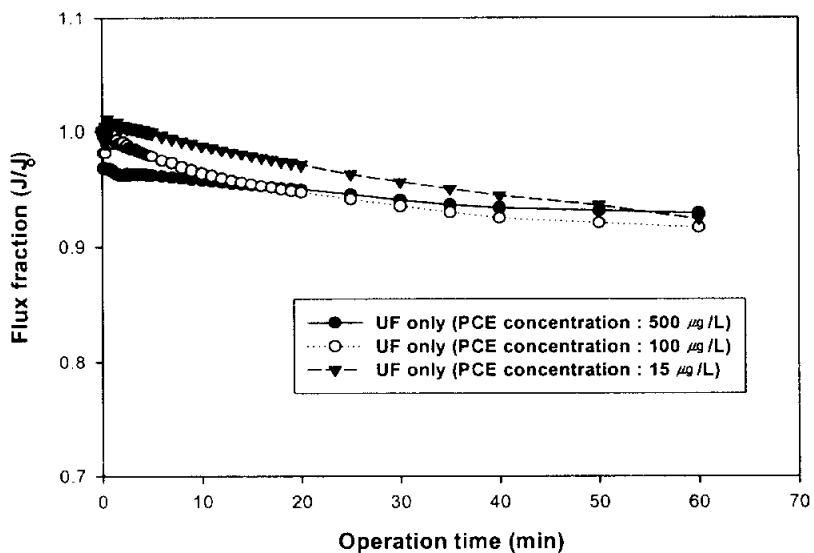


Fig. 4.16 Changes in flux by the PCE adsorption UF membrane :
Effect of PCE concentration.

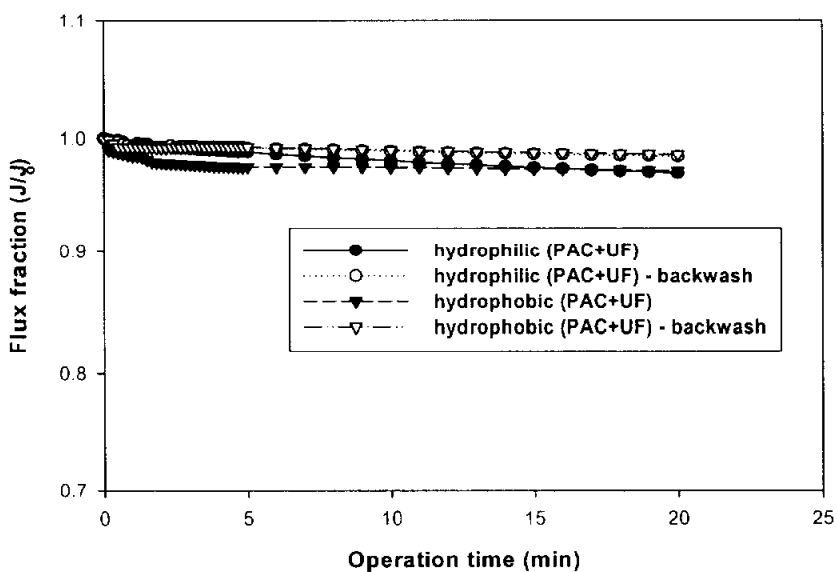


Fig. 4.17 Changes in flux by the application of PAC onto UF
membrane (PAC dose: 50mg/L).

4.5 PAC-UF 공정의 flux 변화

4.5.1 막의 재질에 따른 투과 flux 변화

Fig. 4.18은 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 분말활성탄-UF공정으로 각각 운전을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 10mg/L 이었고, 교반강도는 $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 4.18에 나타난바와 같이 UF 단독공정의 경우 분말활성탄-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. 이와 같이 분말활성탄 첨가에 의하여 투과 flux 향상은 크게 2가지 일련의 현상에 의하여 설명되어 질 수 있다. 첫째 사용된 분말활성탄이 막의 표면에서 다공성 케이크층을 형성하여 UF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소를 낮게 나타내고 있으며 둘째 분말활성탄 주입으로 인하여 분말활성탄에 의해 형성된 케이크층 두께의 증가로 인하여 수중에 존재하는 용존성 유기물질과 미세한 막오염 유발물질들의 케이크층으로의 흡착으로 인하여 막공극에서 발생하는 공극막힘현상과 막표면에서 유발되는 겔층과 경계층의 두께의 감소를 유발하여 투과 flux가 향상된다고 판단된다. Van Gils and Pirbazari (1986)의 연구에 의하면 막분리공정의 전처리 공정으로 분말활성탄공정의 적용시 주입된 분말활성탄에 의하여 용존성 유기물질의 제거에 의하여 겔층의 두께를 감소시키며 분말활성탄에 의하여 형성된 케이크층에 의하여 유체의 침투도는 증가한다고 보고하였다. Carroll *et al.* (2000)의 연구에서도 분말활성탄 공정을 UF공정의 전처리 공정으로 적용하여도 막오염에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. Sontheimer *et al.*(1967)는 분말활성탄의 첨가로 인하여 막 운전 시간이 10~20% 증가한다고 한다고 보고하였으며 정 (2002)의 연구에서도 응집공정을 UF공정의 전처리 공정으로 적용시 응집공정에서 형성된 floc의 경우 막오염을 유발하는 물질로서 작용하는 것이 아니라 막표면에서 케이크층을 형성하여 투과 flux를 향상시킨다고 보고하였다. 막의 재질에 따라 투과 flux 변화를 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 소수성재

질의 막의 경우 막의 특성상 친수성재질의 막에 비하여 높은 단백질 결합력을 가지고 있으므로 유기물 흡착력이 뛰어나기 때문에 지하수에 존재하는 유기물의 흡착으로 인하여 초기 투과 flux 감소가 크게 나타나고 있으며 분말활성탄의 영향은 크게 작용하지 않는 것으로 여겨진다. Howell and Velicangil (1980)의 연구에서도 UF공정에서 공극 내부와 공극 근처에서 단백질 분자의 침전에 의하여 초기 flux 감소가 크게 나타난다고 보고하였다.

Fig. 4.19는 투과 flux 감소의 원인을 규명하기 위하여 막의 재질과 전처리 분말활성탄 공정 적용에 따른 막오염에 의하여 막에서 발생하는 저항값을 산정하여 나타내었다. 저항값은 산정은 여러 연구자들에 의하여 다양한 방법으로 산출되었는데 일반적으로 투과 flux는 앞에서 언급한 식 (2-31)과 같이 나타낼 수 있다 (Cheryan, 1988; Porter, 1972; Fane *et al.*, 1981).

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_T} \text{-----(2-31)}$$

막오염의 정량적 평가를 위하여 식(2-31)의 직렬여과저항 모델을 적용하여 각 저항성분의 값을 산정하였다. 계산된 저항값들을 통하여 어떤 저항이 투과 유속에 지배적으로 영향을 미쳤는가를 알 수 있다. 식 (4-4)에서 J는 투과 flux, ΔP 는 적용된 압력, R_T 는 저항의 합이며 $R_T = R_m + R_c + R_f$ 로 나타낼 수 있으며, 여기서 R_m 은 막자체의 고유저항으로서 깨끗한 막에 순수를 투과하여 얻어진 수리화적인 저항으로 표현되며 R_c 는 케이크층 형성에 의한 저항과 가역적인 오염에 의한 저항으로 시수를 투과한 후 투과 flux를 산정하여 케이크 가역적인 오염에 의한 저항으로 나타내며 R_f 는 물리적, 화학적 세척에 의하여 회복되지 않는 비가역적인 저항으로 나타낼 수 있다.

Fig. 4.19에 나타난바와 같이 UF 단독공정과 분말활성탄-UF공정의 경우 막자체의 수리화적인 저항은 전체저항의 약 15%정도를 차지하고 있으며 케이크 저항과 비가역적인 저항의 합이 저항이 약 83%정도를 보이고 있다. 이는 사용된 막의 경우 공극의 크기가 다소 큰 MWCO 100kDa의 막을 사용하였기 때문에 수리학적 저항값이 낮게 나타나고 있다. 그러나 케이크층의 저항과 비가역적인 저항의 합에서 비가역적인 저

항은 거의 나타나지 않으며 케이크층에 의한 저항이 대부분을 차지하고 있다. 이는 앞선 정적흡착실험과 분말활성탄에 의한 막오염의 현상에서 알 수 있듯이 물리적인 역세척 후에 투과 flux 회복율이 거의 초기 투과 flux 만큼 회복됨 보임에 따라 비가역적인 저항은 거의 없음을 알 수 있다. 또한 막의 재질에 따라 발생하는 저항값을 살펴보면 막 자체의 고유저항은 막의 재질의 특성상 친수성재질의 막의 경우 소수성재질의 막에 비하여 수리학적 저항이 더 크게 나타나고 있다. 그리고 친수성재질의 막에서 UF단독공정의 경우 분말활성탄을 첨가한 분말활성탄-UF 공정에 비하여 케이크 층의 저항이 크게 나타나고 있다. 이는 사용된 지하수의 경우 평균 0.5NTU로 낮은 탁도를 나타내고 있으나 작은 양이지만 0.5NTU의 낮은 탁도성분을 유발하는 미세입자에 의하여 형성된 비다공성 케이크층에 의하여 저항값이 크게 증가하는 것으로 판단된다. 또한 분말활성탄을 첨가한 경우 UF단독공정에 비하여 낮은 저항값을 보이고 있는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 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. 소수성재질의 막의 경우 친수성재질의 막의 경우와 유사하게 UF단독공정의 경우에 비하여 분말활성탄-UF공정의 경우 케이크층 형성에 의한 저항값이 낮게 나타나고 있다. 그리고 시간에 따른 투과 flux 변화를 살펴보면 소수성재질의 막의 경우 투과 flux 감소율은 친수성재질에 비하여 크게 나타나고 있다. 따라서 소수성재질의 막의 경우 친수성재질의 막에 비하여 투과 flux 감소율은 크게 나타나고 있으나 상대적으로 저항값은 낮게 나타나고 있다. 이는 막의 재질특성상 소수성 재질의 막의 초기 투과 flux 양이 친수성재질에 비하여 상대적으로 크기 때문에 낮은 수리학적저항과 케이크 저항을 나타낸다고 판단된다. 또한 많은 연구자들에 의하면 소수성재질의 경우 유기물 흡착에 의하여 투과 flux감소가 크게 나타난다고 보고하였는데 본 연구에서 사용된 지하수의 경우 낮은 유기물농도를 가지고 있으므로 유기물에 의한 흡착이 낮아 비가역적인 오염을 유발부분을 많이 저감시킴에 따라 상대적으로 낮은 저항값을 보인다고 생각된다 (Mourot and Oliver, 1989; Laine *et al.*, 1989).

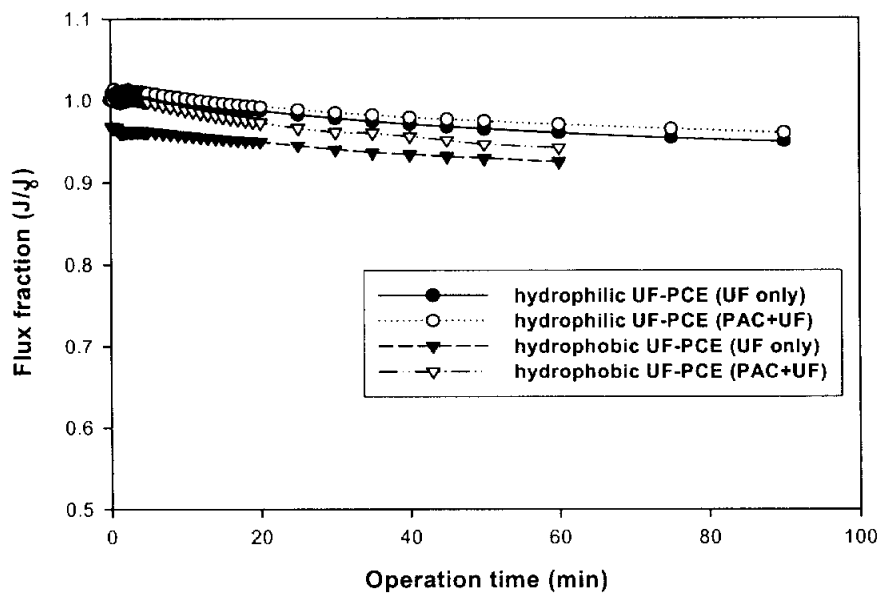


Fig. 4.18 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

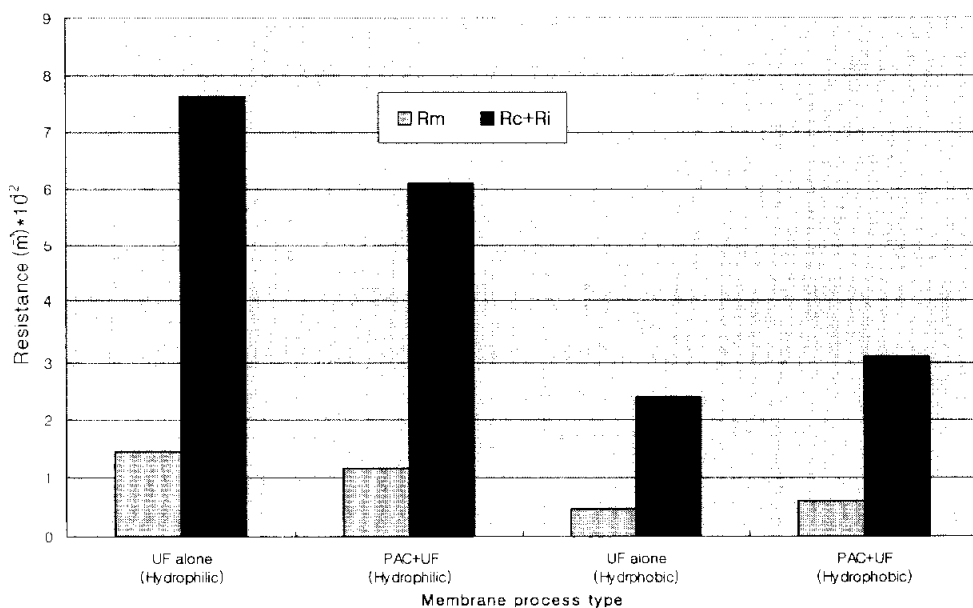


Fig. 4.19 Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions.

Fig. 4.20은 Fig. 4.18과 동일한 실험조건에서 일정한 농도의 TCE를 지하수에 첨가하여 UF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었으며 Fig. 4.21은 각 처리공정에 대하여 막의 재질에 따른 저항값을 산정하여 나타내었다. 앞서 실시한 PCE에 대한 실험결과와 유사하게 UF 단독공정의 경우 분말활성탄-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. Fig. 4.21의 저항값 산정 결과를 살펴보면 앞서 PCE 실험결과와 유사하게 UF 단독공정의 경우 분말활성탄-UF공정에 비하여 상대적으로 큰 케이크 층의 저항값을 나타내고 있다. 또한 막의 재질에 따라 발생하는 저항값을 살펴보면 막 자체의 고유저항은 막의 재질의 특성상 친수성재질의 막의 경우 소수성재질의 막에 비하여 수리학적 저항과 케이크 층의 저항값이 더 크게 나타나고 있다.

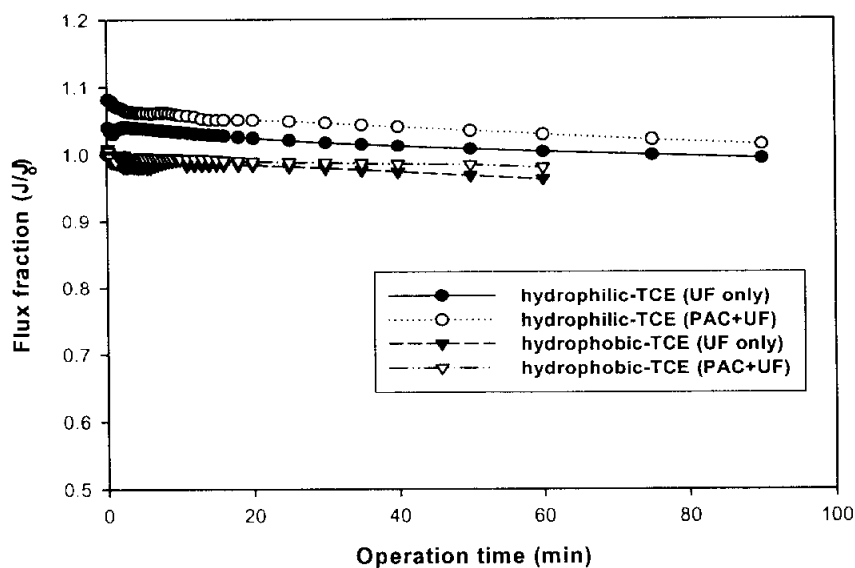


Fig. 4.20 Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

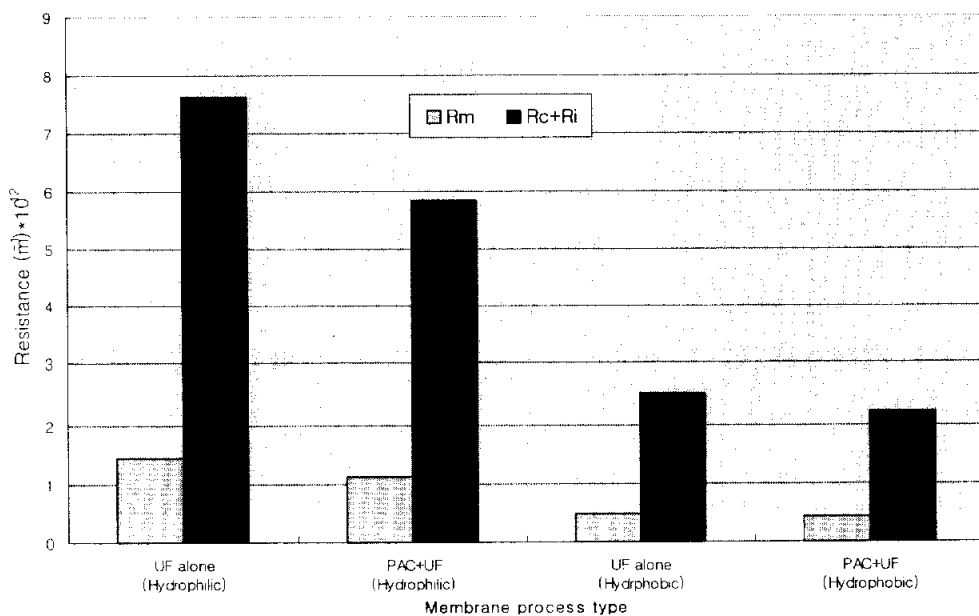


Fig. 4.21 Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions.

4.5.2 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux의 변화

분말활성탄 공정이 전처리 공정으로 적용될 경우 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화와 막오염 현상을 파악하기 위하여 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. 막의 재질에 따른 실험결과 친수성재질의 막의 비하여 소수성재질의 막의 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타났다. 따라서 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화에 대한 실험은 소수성재질의 막을 사용하여 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 지하수에 5, 10, 15mg/L로 단계적으로 증가 시켰으며 분말활성탄 접촉시간은 15분이며 교반강도는 $G=150\text{sec}^{-1}$ 로 유지하였다. Fig. 4.22는 분말활성탄의 주입량에 대한 투과 flux 변화를 나타내었다. Fig. 4.22에 나타난바와 같이 UF 단독공정의 경우 분말활성탄-UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 높게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 분말활성탄 공정을 UF공정의 전처리 공정으로 적용 할 경우 분말활성탄 자체가 막오염을 유발하는 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다. 또한 분말활성탄 주입량이 증가함에 따라, 즉 분말활성탄을 10mg/L과 15mg/L 이상에서 투과 flux 감소가 가장 낮게 나타나고 있으나 분말활성탄 주입량을 20mg/L로 하였을 경우 투과 flux가 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이 분말활성탄 첨가에 의하여 투과 flux 향상은 사용된 분말활성탄이 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 UF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소를 낮게 나타내고 있으며 또한 분말활성탄 주입으로 인하여 분말활성탄에 의해 형성된 케이크층 두께의 증가로 인하여 수중에 존재하는 용존성 유기물질의 흡착으로 인하여 막공극에서 발생할 수 있는 공극막힘현상과 막표면에서 유발되는 경계층의 두께의 감소를 유발하여 투과 flux가 향상된다고 판단된다. 하지만 분말활성탄 주입량이 20mg/L 이상으로 과다하게 주입될 경우 용존성 유기물질과 미세 콜로이드성 물질의 흡착능이 증가하게 되어 막표면에서 상호 축적됨에 따라 투과 flux의 감소를 유발하게 되는 것으로 판단된다. 따라서 분말활성탄 공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 최적의 분말활성탄 주입량의 결정이 후속공정인 막분리 공정을 효율적으로 운전하는데 많은 영향을 미친다고 여겨진다.

Fig. 4.23은 분말활성탄 주입량에 따른 막에서 발생하는 저항값을 산정하여 분말활성탄 주입량에 대한 영향을 나타내었다. Fig. 4.23에 나타난바와 같이 UF단독공정에 비하여 분말활성탄-UF공정의 경우 낮은 저항값을 보이고 있다. 그러나 분말활성탄 주입량을 15mg/L이상으로 주입할 경우 저항값이 다시 증가하는 경향을 보이고 있으나 UF 단독공정에 비하여 크게 증가하지 않고 있다. 따라서 분말활성탄 주입량이 증

가함에 따라 분말활성탄에 의한 막오염현상은 발생하지 않음을 알 수 있다.

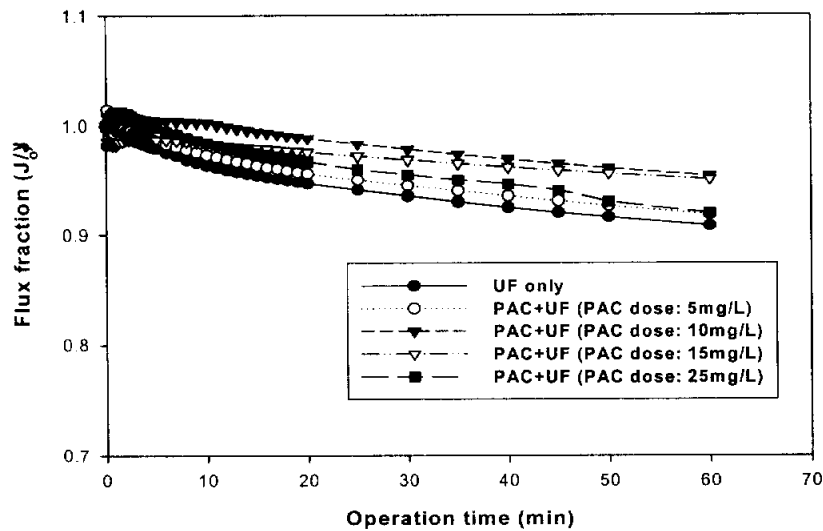


Fig. 4.22 Effect of PAC dose on the change in UF flux.

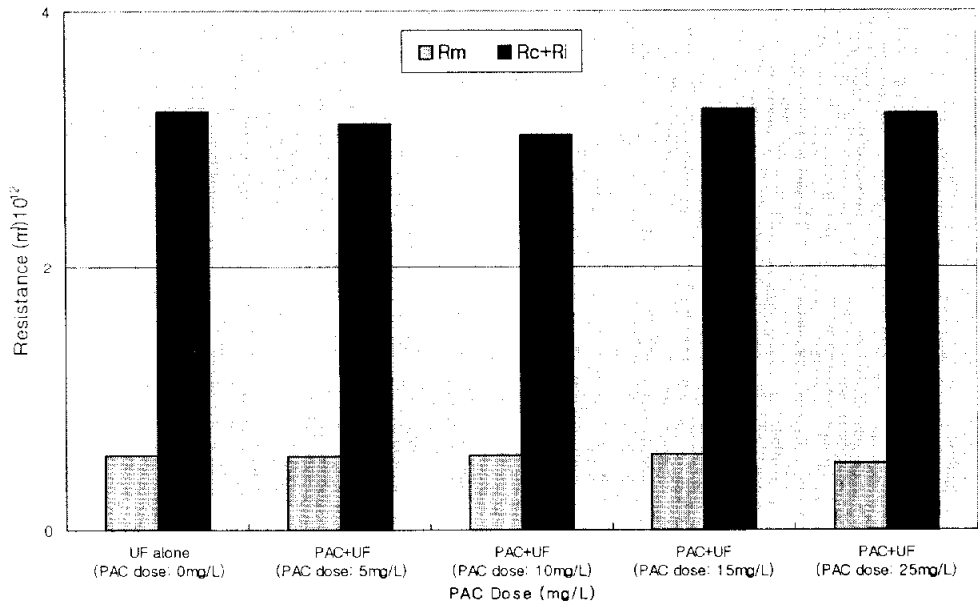


Fig. 4.23 Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions.

4.5.3 분말활성탄 입경 크기에 따른 투과 flux 변화

분말활성탄 입자크기에 따른 투과 flux 변화를 살펴보기 위하여 입자크기에 따른 투과 flux변화를 살펴보았다. Fig. 4.24는 지하수에 PCE 초기농도를 $100\mu\text{g/L}$ 로 유지하여 UF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 100kDa 친수성 재질의 막을 사용하였으며 분말활성탄 입자크기는 $45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$, $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$, $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 의 입자크기와 그리고 입자크기를 분리하지 않은 분말활성탄(composite PAC)을 사용하여 실험을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 15mg/L 로 주입하였으며, 교반강도는 $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 4.24에 나타난바와 같이 UF 단독공정의 경우 분말활성탄-UF 공정에 비하여 투과 flux 감소율이 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 분말활성탄 자체가 막오염을 일으키는 물질로서 작용하지 않고 있음을 알 수 있다. 또한 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 flux에 미치는 영향을 살펴보면 분말활성탄 입자 크기를 $15\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 와 $20\mu\text{m} \sim 45\mu\text{m}$ 의 입자크기에서는 투과 flux 감소율이 $45\mu\text{m} \sim 76\mu\text{m}$ 와 입자크기를 분류하지 않은 분말활성탄에 비하여 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 입자크기가 클수록 막표면에서 생성되는 케이크층이 보다 다공성 케이크층을 형성함에 따라 투과속도의 증가를 가져오기 때문이다. Kozeny equation에 의해서 균등한 입자로 구성된 cake층의 저항은 앞에서 언급한 식 (2-34)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_c = \frac{180 (1 - \varepsilon_c)^2}{d_p^2 \cdot \varepsilon_c^3} \text{-----}(2-34)$$

여기서, R_c = cake 층에 의한 저항

ε_c = cake의 porosity

d_p = 축적된 입자의 입경

식(2-34)에서 보면 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축적된 케이크층에 의한 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. 따라서 막표면에 축적된 케이크층의 입자의 크기가 클수록 케이크층의 저항이 감소하여 투과 flux가 커지

게 된다. Kwon (2000)연구에서도 MF공정의 막표면에서 입자상물질의 거동을 살펴본 결과 입자상물질의 크기가 클수록 투과 flux가 향상된다고 보고하였다.

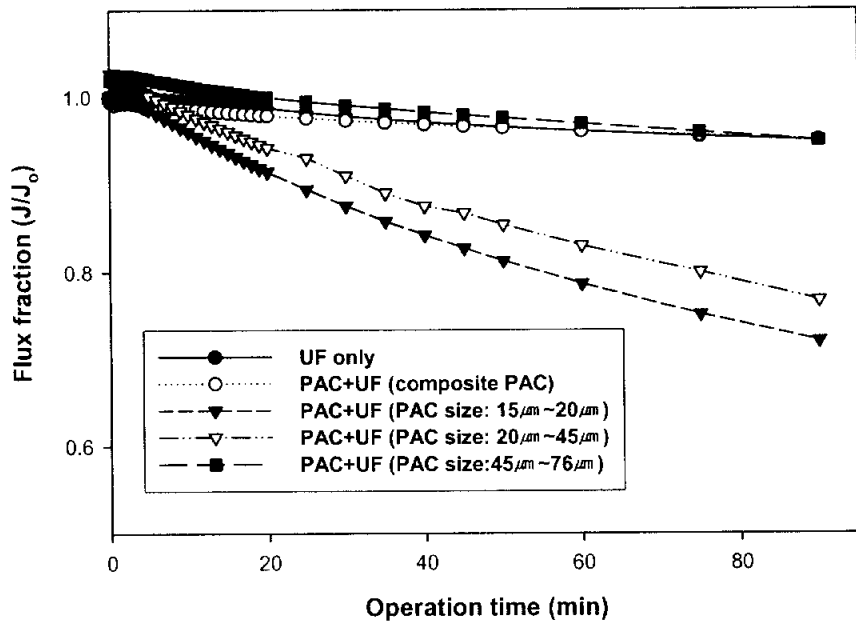


Fig. 4.24 Effect of PAC size on the specific flux variation (Hydrophilic membrane, PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min).

4.6 PAC-MF 공정의 flux 변화

4.6.1 막의 재질에 따른 투과 flux 변화

Fig. 4.25는 일정한 농도의 PCE를 지하수에 첨가하여 MF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 0.22 μ m의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였으며 UF공정의 적용과 마찬가지로 MF 공정에서도 MF 단독공정과 분말활성탄-MF공정으로 각각 운전을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 UF공정에서와 같이 15mg/L로 주입하였으며, 교반강도는 $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 4.25에 나타난 바와 같이 MF 단독공정의 경우 분말활성탄-UF 공정에 비하여 투과 flux감소율이 거의 유사하거나 크게 나타나고 있다. 이는 전처리공정으로 분말활성탄을 사용할 경우 분말활성탄이 MF 공정의 투과 flux 감소에 영향을 미치지 않으며 분말활성탄이 막오염을 일으키는 원인 물질로 작용하지 않고 있고 있음을 알 수 있다. 이는 사용된 분말활성탄이 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 MF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소가 낮게 나타나고 있다고 여겨진다. 하지만 분말활성탄-MF 공정에 비하여 MF 단독공정의 경우 투과 flux 감소율이 다소 크게 나타나고 있다. 이는 UF 공정에 비하여 MF공정의 경우 공극의 크기가 다소 크기 때문에 입경크기가 작은 분말활성탄이 MF 공정의 공극을 막는 공극 막힘현상을 유발하거나 공극 속으로 침투하여 흡착됨에 따라 막표면에서 케이크층의 형성이 UF공정에 비하여 다소 효과적으로 발생하지 않은 것으로 판단된다. Lindau *et al.* (1995)의 연구에서도 막의 공극크기보다 작은 물질들이 막의 공극 속으로 침투에 의하여 막의 공극감소에 의하여 투과 flux 감소를 유발한다고 보고하였다.

막의 재질에 따라 투과 flux 변화를 살펴보면 UF 막의 경우와 동일하게 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 flux 감소율이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 소수성재질의 막의 경우 막의 특성상 친수성재질의 막에 비하여 높은 단백질 결합력을 가지고 있으므로 유기물 흡착력이 뛰어나기 때문에 지하수에 존재하는 유기물의 흡착으로 인하여 초기 투과 flux감소가 크게 나타나고 있으며 전반적으로 친수성재질에 비하여 투과 flux의 감소가 크게 나타나고 있으며 분말활성탄의 영향은 크게 작용하지 않는 것으로 여겨진다. Howell and Velicangil (1980)의 연구에서도 UF공정에서 공극 내부와 공극 근처에서 단백질 분자의 침전에 의하여 초기 flux 감소가 크게 나타난다고 보고하였다.

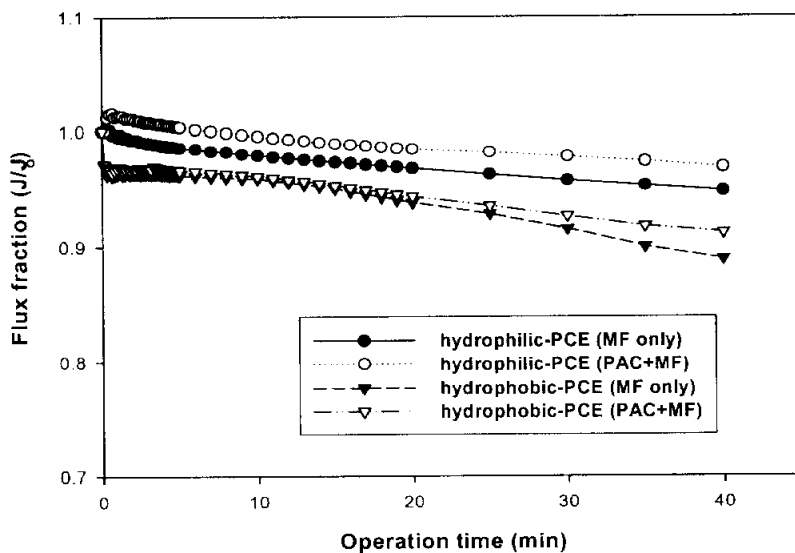


Fig. 4.25 Specific flux variation during microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min).

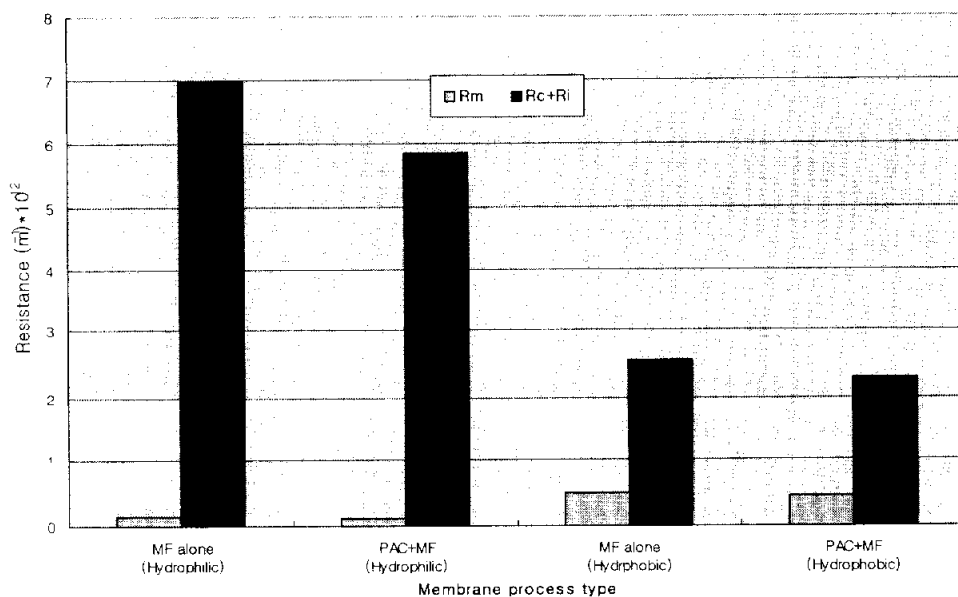


Fig. 4.26 Changes in resistance of MF membrane under varied pretreatment conditions.

4.6.2 MF 막의 분말활성탄 주입량에 투과 flux의 변화

분말활성탄 공정이 전처리 공정으로 적용될 경우 분말활성탄 주입량에 따라 투과 flux 변화와 막오염 현상을 파악하기 위하여 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화를 살펴보았다. 막의 재질에 따른 실험결과 친수성재질의 막의 비하여 소수성재질의 막의 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타났다. 따라서 분말활성탄 주입량에 따른 투과 flux 변화에 대한 실험은 소수성재질의 막을 사용하여 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 5, 10, 15, 25mg/L로 단계적으로 증가 시켰으며 분말활성탄 접촉시간은 15분이면 교반강도는 $G=150\text{sec}^{-1}$ 로 유지하였다. Fig. 4.27은 분말활성탄의 주입량에 대한 분말활성탄-MF공정의 시간에 따른 투과 flux 변화를 나타내었다. Fig. 4.27에 나타난바와 같이 MF 단독공정의 경우 분말활성탄-MF 공정에 비하여 초기 투과 flux 감소율은 유사하게 나타나고 있으나 운전시간이 길어짐에 따라 MF 단독공정의 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 분말활성탄 공정을 MF공정의 전처리 공정으로 적용 할 경우 분말활성탄 자체가 막오염을 유발하는 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 분말활성탄 첨가에 의하여 투과 flux 향상은 사용된 분말활성탄이 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 UF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소를 낮게 나타내고 있으며 또한 분말활성탄 주입으로 인하여 분말활성탄에 의해 형성된 케이크층 두께의 증가로 인하여 수중에 존재하는 용존성 유기물질의 흡착으로 인하여 막공극에서 발생할 수 있는 공극막힘현상과 막표면에서 유발되는 경계층의 두께의 감소를 유발하여 투과 flux가 향상된다고 판단된다. 또한 분말활성탄 주입량이 5mg/L~25mg/L로 증가함에 따라 투과 flux도 감소하였다. 이는 분말활성탄 주입량이 과다하게 주입될 경우 용존성 유기물질과 미세 콜로이드성 물질의 흡착능이 증가하게 되어 막표면에서 상호 축적됨에 따라 투과 flux의 감소를 유발하게 되거나 케이크층의 두께가 증가함으로서 케이크층을 통한 수리학적 저항이 증가하기 때문이라 판단된다. 따라서 분말활성탄 공정을 MF막의 전처리 공정으로 적용할 경우 최적의 분말활성탄 주입량의 결정이 후속공정인 막분리 공정을 효율적으로 운전하는데 많은 영향을 미친다고 여겨진다.

4.6.3 분말활성탄 입경 크기에 따른 투과 flux 변화

Fig. 4.28은 일정한 농도의 PCE를 지하수에 첨가하여 MF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 flux의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO $0.22\mu\text{m}$ 의 친수성재질의 막을 사용하였으며 분말활성탄 입자크기는 $45\mu\text{m}\sim 76\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}\sim 45\mu\text{m}$ 와 $15\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 의 입자크기 그리고 입자크기를 분리하지 않은 분말활성탄(composite PAC)을 사용하여 실험을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 15mg/L 로 주입하였으며, 교반강도는 $G=150\text{ sec}^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 4.28에 나타난바와 같이 MF 단독공정의 경우 분말활성탄-MF 공정에 비하여 투과 flux감소율이 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 분말활성탄 자체가 막오염을 일으키는 물질로서 작용하지 않고 있음을 알 수 있으나 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 flux에 미치는 영향을 살펴보면 분말활성탄 입자크기를 $15\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 크기의 분말활성탄의 경우 투과 flux 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 입자크기가 작은 분말활성탄의 경우 막의 표면에서 케이크층의 형성과 막의 공극에서 막힘 현상이 동시에 발생하여 투과 flux 감소를 유발한다고 판단된다.

앞선 UF 공정에서도 분말활성탄 입자 크기에 따른 영향을 살펴보면 유사한 경향을 보이고 있는데 이는 식 (2-34)의 Kozeny equation에 의해서 케이크층을 구성하는 입자의 크기가 작아짐에 따라 축적된 케이크층에서의 공극크기의 감소와 케이크층의 두께가 증가함에 따라 투과수에 대한 저항이 커짐을 예상할 수 있다. 따라서 막표면에 축적된 케이크층의 입자의 크기가 클수록 케이크층의 저항이 감소하여 투과 flux가 커지게 된다.

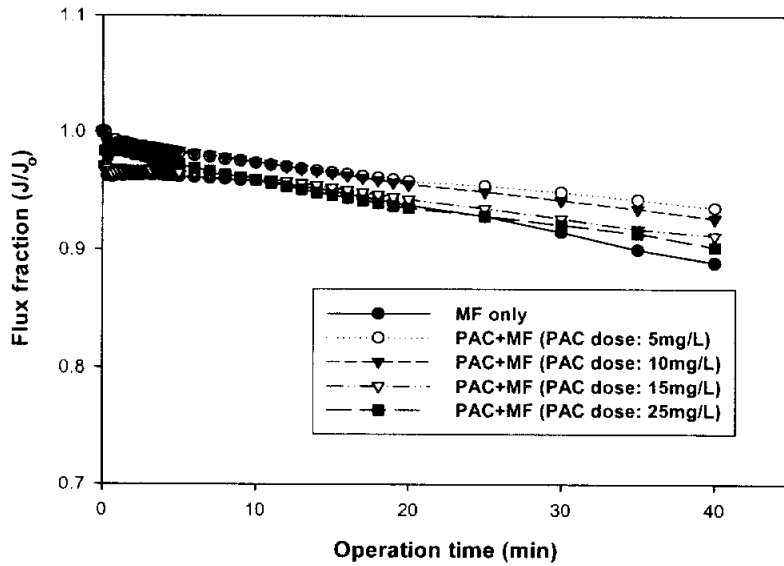


Fig. 4.27 Effect of PAC dose on the MF flux (Hydrophobic membrane, contact time: 15min).

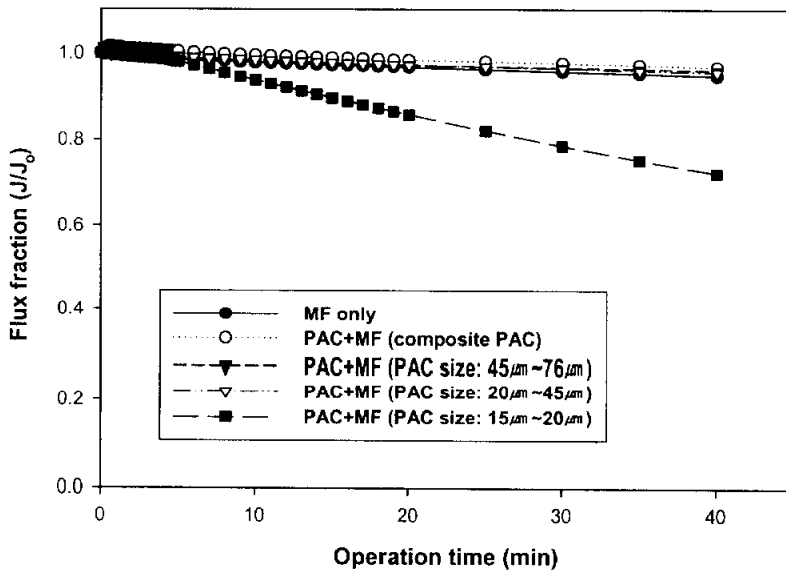


Fig. 4.28 Effect of PAC size on the MF flux (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min).

4.7 TCE와 PCE 제거 효율

4.7.1 PCE에 대한 공정별 효율 비교

PCE의 경우 물리, 화학적 특성상 UF 단독공정에서 효과적인 PCE의 제거를 기대할 수가 없으리라 판단된다. 따라서 PCE와 TCE등의 SOC를 분말활성탄에 흡착제거 후 고·액분리와 흡착되지 않고 지하수내 잔존하는 미세 콜로이드상 물질을 추가적으로 제거하기 위하여 UF 또는 MF 막분리 공정을 도입하였다. 먼저 분말활성탄 공정과 막분리 공정의 결합에 따른 PCE 제거효율을 Fig. 4.29와 Fig. 4.30에 나타내었다. Fig. 4.29와 Fig. 4.30은 분말활성탄 단독 공정과 UF 단독 공정, 그리고 분말활성탄-UF 공정을 각각 적용했을 때 PCE에 대한 제거를 나타내었다. Fig. 4.29는 PCE 초기농도는 $500\mu\text{g/L}$ 이며 분말활성탄 주입량을 10mg/L , 접촉시간 15분, 교반강도는 $G=150\text{sec}^{-1}$ 로 운전하였으며 Fig. 4.30은 Fig. 4.29와 동일한 실험조건에서 접촉시간을 7.5분으로 낮추어 각 처리공정별 PCE 제거효율을 비교하였다.

Fig. 4.29에 나타난 바와 같이 UF 단독공정의 경우에는 약 30%의 제거 효율을 보이고 있다. 이는 수중에 존재하는 PCE의 경우 염소계 저분자 유기화합물로서 물리, 화학적 특성상 MWCO 100kDa 크기의 UF 막을 사용할 경우 물리적으로 크기에 따른 배제효과 (size exclusion)가 효과적으로 이루어 지지 않아 낮은 제거율을 보이고 있으나 UF막에서의 흡착과 휘발등에 의하여 30%정도의 PCE가 제거된 것으로 생각된다. 또한 분말활성탄 단독공정인 경우 약 75%의 흡착에 의한 제거 효율을 나타내고 있으며 분말활성탄-UF 공정의 경우에 약 90% 이상의 높은 PCE 제거 효율을 나타내고 있다. 이는 UF 공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 분말활성탄의 흡착으로는 완전히 제거되지 않은 PCE가 막 자체에 흡착되거나, 막 표면에서 형성된 분말활성탄의 cake 층을 통과하면서 추가적인 흡착이 일어남에 따라 분말활성탄 단독공정에 비하여 효과적인 제거효율이 나타난다. 또한 앞서 실시한 분말활성탄 동역학 흡착실험결과를 살펴보면 분말활성탄 단독공정으로 90%이상의 제거율을 얻기 위해서는 분말활성탄 주입량을 10mg/L 로 주입하였을 경우 접촉시간을 약 120분 이상으로 유지하여야 약 90%의 제거효율을 나타내었으며 접촉시간을 10분으로 유지하기 위해서는 분말활성탄 주입량을 약 30mg/L 이상으로 주입하여야 유사한 제거효율을 나타낼 수 가 있다. 따라서 분말활성탄 단독 흡착과 분말활성탄-UF 공정에 의한 90%이상의 PCE 제거를 위해서는 동일한 분말활성탄 주입량 (10mg/L)에서는 접촉시간은

120분에서 10분으로 단축되며 동일한 접촉시간 (10분)에서는 30mg/L에서 10mg/L로 분말활성탄 주입량이 저감됨을 알 수 있었다. 그러나 UF 막의 재질에 따른 PCE 제거 효율에 미치는 영향은 크게 나타나지 않고 있으며 재질에 따른 실험을 실시한 경우 PCE의 초기농도의 차이에 따른 효율차이로 판단되어진다.

Fig. 4.30에서 분말활성탄 접촉시간을 7.5분으로 운전한 경우 약 65%의 흡착에 의한 제거효율을 나타내고 있으며 분말활성탄-UF 공정의 경우 약 80%의 제거효율을 보이고 있다. 이는 분말활성탄-UF공정의 경우 분말활성탄 공정에서 완전히 제거되지 않은 PCE가 UF 막자체에 흡착되거나, 막표면에서 형성된 분말활성탄 케이크 층을 통과하면서 추가적인 흡착이 일어남에 따라 분말활성탄 단독공정에 비하여 높은 제거효율이 나타내고 있다. 또한 분말활성탄 단독공정에서 약 80%의 제거효율을 얻기 위해서는 분말활성탄 주입량을 10mg/L로 주입하였을 경우 접촉시간을 약 60분 이상으로 유지하여야 하며 접촉시간을 7.5분으로 유지하기 위해서는 분말활성탄 주입량을 약 20mg/L이상으로 주입하여야 유사한 제거효율을 나타낼 수 가 있다. 따라서 이상의 실험결과에서 살펴보면 분말활성탄-UF공정의 적용은 분말활성탄 주입량의 감소와 접촉시간의 감소로 인하여 반응조 체류시간의 감소로 인한 시설규모를 축소하면서도 PCE를 효과적으로 제거할 수 있는 공정이라 판단된다.

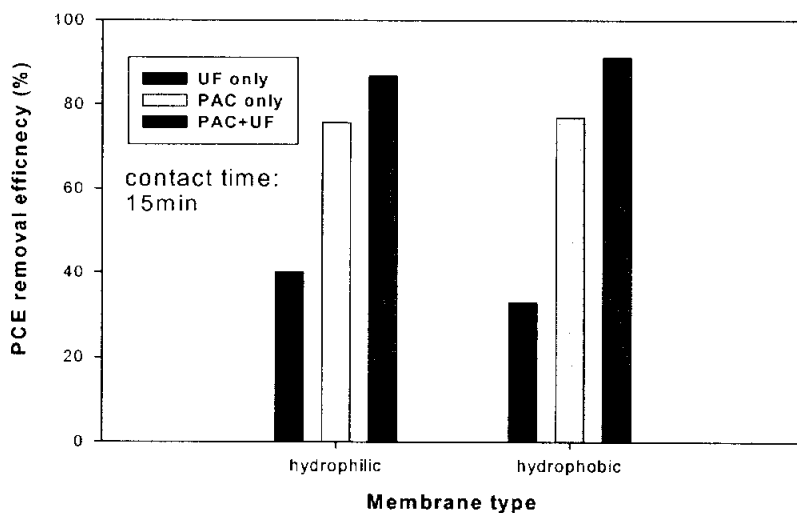


Fig. 4.29 Removal efficiency of PCE in groundwater using a PAC-UF process (PCE initial conc.: PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min).

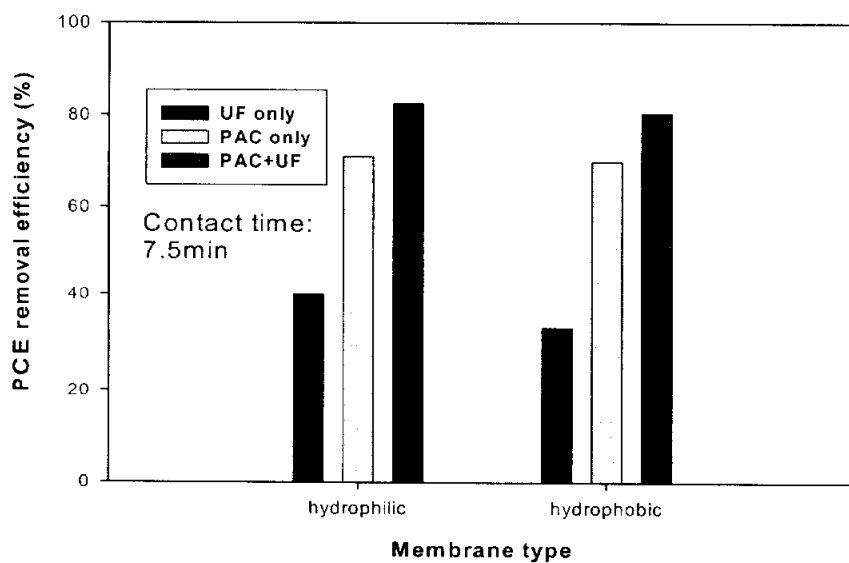


Fig. 4.30 Removal efficiency of PCE in groundwater using a PAC-UF process (PCE initial conc.: PAC dose: 10mg/L, contact time: 7.5min).

Fig. 4.31은 PCE 초기농도를 $100\mu\text{g/L}$ 로 유지하며 접촉시간은 15분으로 하여 분말활성탄 주입량에 대한 PCE 제거효율을 나타내었다. Fig. 4.31에 나타난 바와 같이 분말활성탄 주입량이 증가함에 따라 제거 효율은 증가하였다. 분말활성탄 단독공정인 경우 5mg/L 인 경우 61%에서 분말활성탄 주입량이 10mg/L , 15mg/L 로 증가될 경우 각각 75%, 83%의 제거율을 보이고 있다. 분말활성탄-UF 공정의 경우 분말활성탄 주입량이 5mg/L , 10mg/L , 15mg/L 인 경우 각각 76%, 85%, 90%의 제거율을 나타내고 있다. 이상의 동일한 제거효율을 나타낸 부분을 비교하여 보면 동일한 접촉시간에서 분말활성탄-UF 공정에 비하여 분말활성탄 공정의 경우 약 2배의 분말활성탄 주입량의 차이가 발생한다. 따라서 분말활성탄공정을 UF 공정의 전처리 공정으로 적용할 경우 분말활성탄 주입량을 감소시키며 효과적인 운전이 가능하리라 판단된다. 또한 초기농도가 $500\mu\text{g/L}$ 인 Fig. 4.29와 비교하여보면 다른 운전조건은 동일하지만 PCE 초기농도가 낮은 경우 제거효율의 차이가 발생함을 알 수 있었다. Fig. 4.29와 Fig. 4.30에 나타난 바와 같이 다른 운전조건이 동일하며 초기농도가 낮을수록 제거효율이 감소함을 알 수 있다. 따라서 분말활성탄-UF 공정의 적용시 분말활성탄 공정에 비하여 약 10%~15%의 제거효율의 증가를 나타내고 있다. 이는 앞서 흡착동역학 실험결과에서 살펴본 바와 같이 10~15%의 제거효율의 증가를 위해서는 분말활성탄 주입량을 2배 정도 증가시키거나 접촉시간을 3배 정도 증가하여야 동일한 제거효율을 나타내었다. 따라서 분말활성탄-UF 공정을 적용함으로써 분말활성탄 주입량의 감소와 분말활성탄 반응조의 축소를 유도할 수가 있다.

Fig. 4.32는 분말활성탄 단독 공정과 MF 단독 공정, 그리고 분말활성탄-MF 공정을 각각 적용했을 때 PCE에 대한 제거를 나타내었다. PCE 초기농도는 $100\mu\text{g/L}$ 로 유지하였으며 분말활성탄 주입량은 15mg/L 이며 접촉시간은 15분이었으며 사용된 막은 $0.22\mu\text{m}$ 의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였다. Fig. 4.32에 나타난 바와 같이 MF 단독공정의 경우 약 20%의 낮은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 막의 정적흡착실험에서도 알 수 있듯이 크기배제에 의한 제거효율이 아니라 막의 표면과 공극에서의 PCE의 흡착에 의한 제거가 발생하였다고 판단된다. 또한 분말활성탄 단독공정에 비하여 분말활성탄-MF 공정의 경우 제거효율이 다소 높게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 이는 분말활성탄-MF공정의 경우 분말활성탄 공정에서 완전히 제거되지 않은 PCE가 막표면에서 형성된 분말활성탄 케이크 층을 통과하면서 추가적인 흡착이 일어남에 따라 분말활성탄 단독공정에 비하여 높은 제거효율이 나타내고 있다.

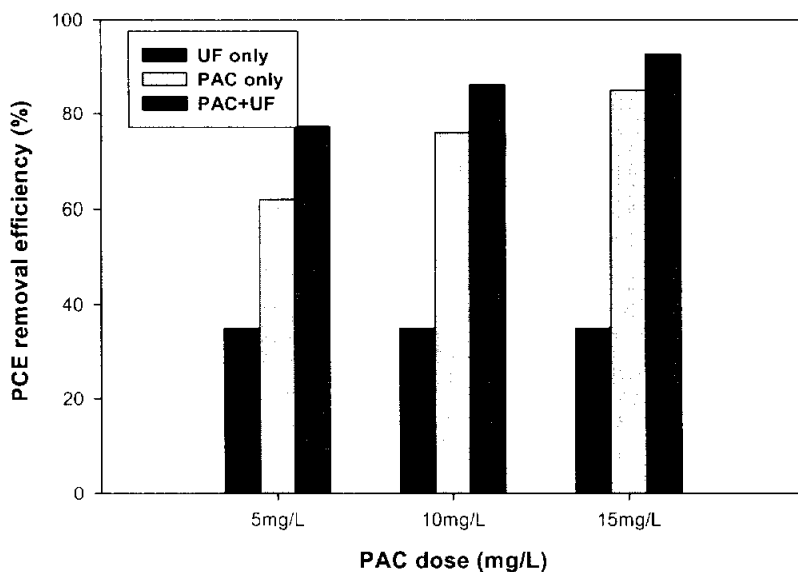


Fig. 4.31 PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

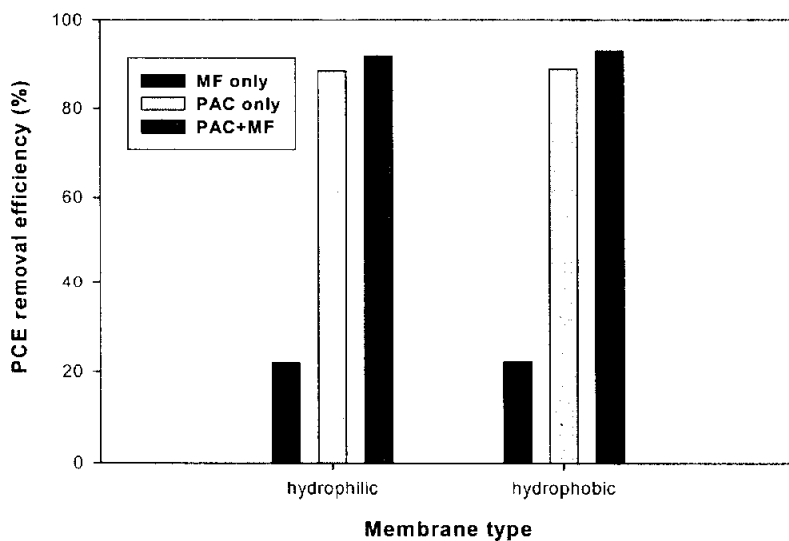


Fig. 4.32 PCE removal efficiency for microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min).

4.7.2 TCE에 대한 공정별 효율 비교

TCE 물질의 경우 PCE와 마찬가지로 TCE의 물리, 화학적 특성상 UF 단독공정에서 효과적인 PCE의 제거를 기대할 수가 없으리라 판단된다. 따라서 분말활성탄 공정과 막분리 공정의 결합에 따른 PCE 제거효율을 Fig. 4.33과 Fig. 4.34에 나타내었다. Fig. 4.33과 Fig. 4.34는 분말활성탄 단독 공정과 UF 단독 공정, 그리고 분말활성탄-UF 공정을 각각 적용했을 때 TCE에 대한 제거효율을 나타내었다. Fig. 4.33과 Fig. 4.34는 분말활성탄 단독 공정과 UF 단독 공정, 그리고 분말활성탄-UF 공정을 각각 적용했을 때 TCE에 대한 제거를 각각 비교한 결과이다. Fig. 4.33의 실험에 사용된 분말활성탄의 주입량은 20mg/L 이었고, 접촉시간은 15분이었으며, Fig. 4.34의 실험에 사용된 분말활성탄의 주입량과 접촉시간은 각각 10mg/L, 15분으로 분말활성탄 주입량을 반으로 줄여서 실험을 시행하였다. Fig. 4.33에 나타난바와 같이 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. 분말활성탄 단독공정인 경우에는 약 75%의 흡착에 의한 제거 효율을 보이는데, 이것은 UF막을 단독으로 사용하는 것보다는 분말활성탄 흡착에 의한 제거가 더 효과적임을 알 수 있다. 이에 반해 분말활성탄-UF 공정의 경우에는 약 85% 이상의 높은 TCE 제거 효율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 이는 UF 공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 분말활성탄의 흡착으로는 완전히 제거되지 않은 TCE가 막표면에서 분말활성탄의 케이크층과 막 공극에 의해서 제거되었기 때문이다. Fig. 4.34는 분말활성탄 주입량을 반으로 줄여 주입량을 10mg/L로 주입한 결과이다. 그림에서 나타난바와 같이 분말활성탄에 의한 흡착 제거가 작게 나타나고 또한 분말활성탄-UF 공정에 의한 제거가 Fig. 4.33보다는 약간 적은 약 78% 정도의 제거 효율을 보이고 있다. 이는 TCE를 처리하기 위한 분말활성탄의 주입량이 충분치 못하다는 것을 보여주는 결과이다. 이상의 실험을 토대로 하면, PCE와 TCE를 처리하기 위해서는 적절한 분말활성탄의 주입량과 접촉시간이 필요하다는 것을 알 수 있다.

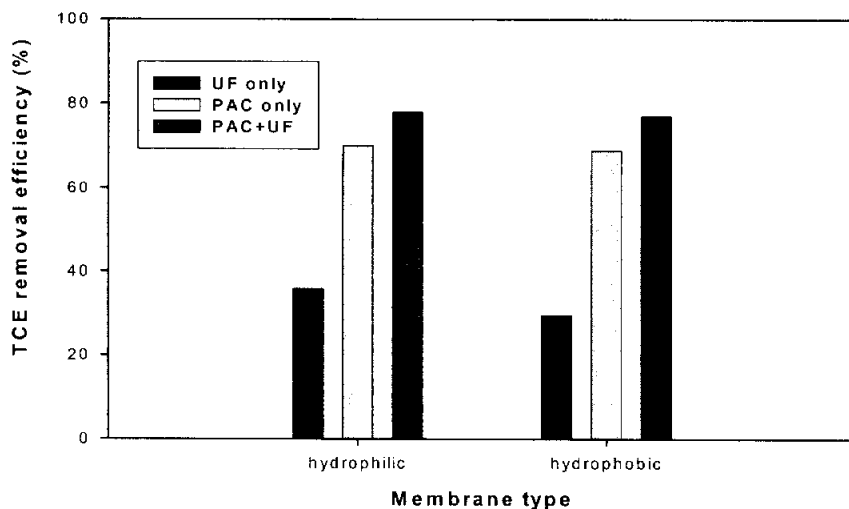


Fig. 4.33 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 20mg/L, contact time: 15min).

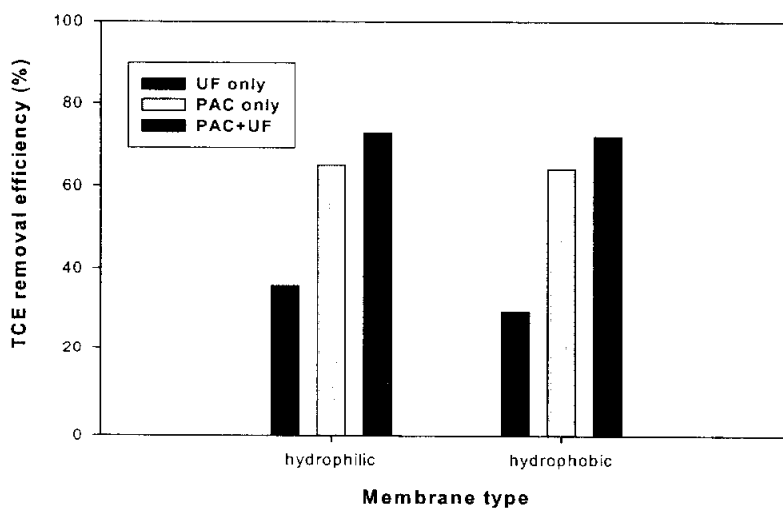


Fig. 4.34 TCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment (PAC dose: 10mg/L, contact time: 15min).

4.8 연속식 운전에 따른 Flux 변화 및 막간 압력차 변화

앞에서 보았던 Fig. 4.17에서는 분말활성탄이 막오염에 미치는 영향이 거의 없었다. 이에 장시간 운전시 분말활성탄이 막오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig 4.35와 Fig. 4.36과 같은 실험을 실시하였다. Fig. 4.35는 분말활성탄의 주입량을 15mg/L로 하여 batch 형태로 실험을 한 것이며, Fig. 4.36은 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. 4.35에서 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. 4.36은 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.

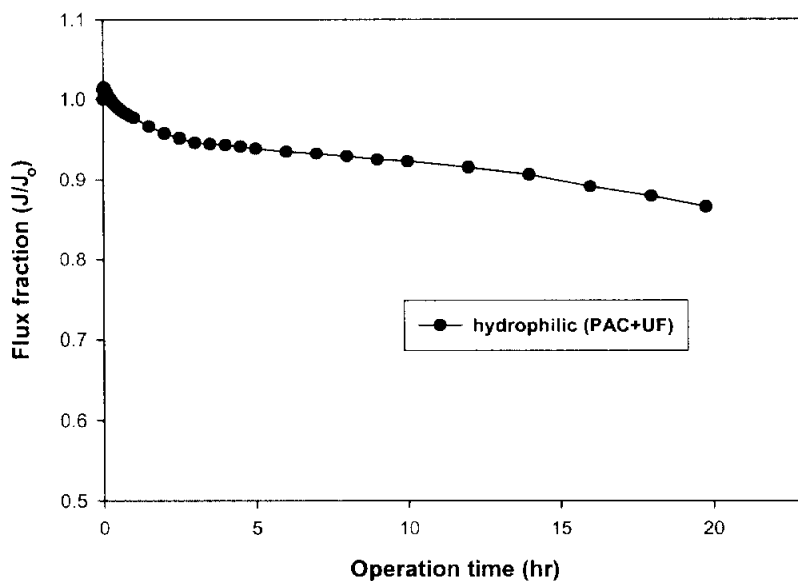


Fig. 4.35 Specific flux variation for ultrafiltration of groundwater with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time : 15min).

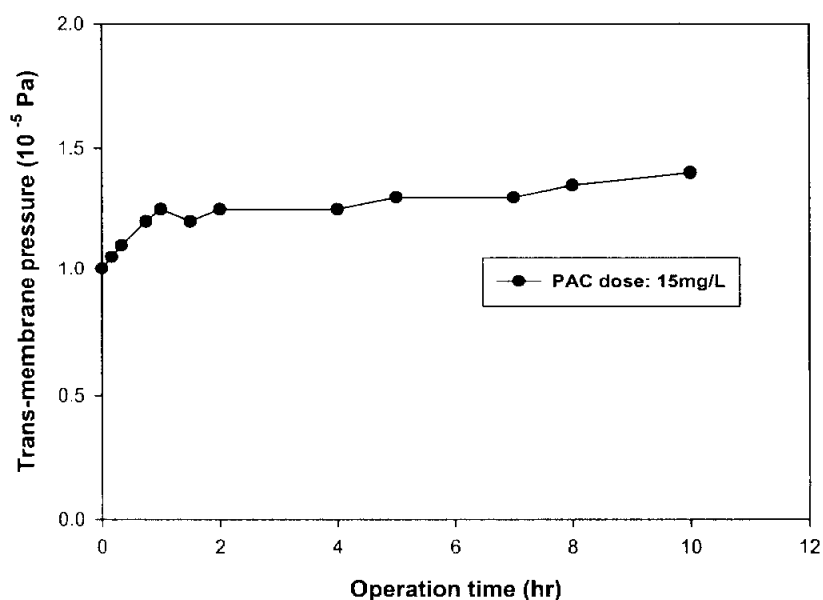


Fig. 4.36 Changes of trans-membrane pressure for ultrafiltration with PAC pretreatment (PAC dose: 15mg/L, contact time: 15min).

제 5 장 결론

TCE와 PCE 제거를 위하여 분말활성탄-막 분리 공정을 이용한 연구결과 TCE와 PCE의 특성, 막의 흡착특성, 분말활성탄의 특성, 막 공정의 운전조건 등에 대하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

분말활성탄에 대한 TCE와 PCE의 흡착특성

1. PCE의 경우 순수에서의 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 $3.14[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 와 1.0396 (unitless)이었으며 지하수에서의 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 0.5879 와 1.2049 이었다.
2. TCE의 경우 순수에서의 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 $1.29[(\mu\text{g}/\text{mg})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}]$ 와 0.7608 (unitless)이었으며 지하수에서의 Freundlich 상수 K 와 $1/n$ 은 각각 0.2467과 1.09 이었다. 따라서 PCE는 TCE에 비하여 PAC에의 흡착용량이 더 크며, 흡착결합력도 강함을 알 수 있다.
3. 분말활성탄 입자 크기에 따른 Freundlich 등온흡착 실험결과, 분말활성탄 입자 크기가 작을수록 흡착능이 크게 나타났다.
4. 분말활성탄 주입량과 접촉시간에 따른 교반강도에 대한 흡착동역학 실험결과 교반강도가 증가할수록 흡착속도가 빠르게 나타났으며 $G=150\text{sec}^{-1}$ 을 최적의 교반강도로 선정하였다.
5. 분말활성탄 주입량에 대한 PCE 흡착동역학 실험결과 흡착평형에 도달하는 시간은 거의 차이가 없었으나 초기 흡착 동역학에서는 순수에 비하여 지하수에서의 흡착율이 낮게 나타났다. 또한 TCE의 경우 유사한 경향을 보이고 있었다. 그러나 PCE와 TCE의 물리, 화학적 특성상 PCE가 TCE에 비하여 빠른 흡착율을 보이고 있었다.
6. 분말활성탄 입자 크기에 따른 흡착동역학 실험결과 피흡착제 초기농도와 분말활성탄의 농도가 동일하더라도 분말활성탄 입자의 크기가 작을수록 평형에 도달하는 시간이 짧게 나타나고 있었으며 흡착율도 상대적으로 크게 나타났다.

막의 재질에 따른 흡착특성

1. 막의 재질에 따른 정적흡착실험결과, 친수성과 소수성재질의 막의 경우 PCE 흡착에 의한 투과 flux의 변화는 크게 나타나지 않았다.
2. PCE 초기농도에 따른 투과 flux 변화에 대한 실험결과 PCE 물질의 농도가 증가함에 따라 초기 투과 flux 감소가 크게 나타났으나 일정한 시간 후에는 유사한 경향을 보이고 있다.
3. 분말활성탄 주입에 따른 투과 flux 실험결과, 친수성과 소수성재질의 막에서 분말활성탄 자체가 막오염을 유발하는 물질로서 작용하지 않았다.

분말활성탄-UF (MF)공정의 적용

1. UF와 MF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 flux의 변화결과, 분말활성탄이 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 UF와 MF 단독공정에 비하여 투과 flux 감소가 낮게 나타났다.
2. 분말활성탄 주입량에 따른 막에서 발생하는 저항값을 산정한 결과 UF (MF)단독공정에 비하여 분말활성탄-UF와 MF공정의 경우 낮은 케이크 저항값을 나타내었으며 분말활성탄 주입량을 15mg/L 이상으로 주입할 경우 케이크 저항값이 다시 증가하였다.
3. 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 flux 변화결과 분말활성탄-UF(MF)공정의 경우 분말활성탄 입자 크기가 작을수록 투과 flux 감소가 크게 나타났다.

분말활성탄-UF (MF)공정의 적용시 PCE와 TCE의 제거효율

1. 분말활성탄-UF 공정으로 PCE를 처리하고자 할 때 분말활성탄 주입량이 10mg/L, 접촉시간이 15분 정도 일 때 약 90% 정도의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다.

2. 분말활성탄-MF 공정으로 PCE를 처리하고자 할 때 분말활성탄 주입량이 15mg/L, 접촉시간이 15분 정도 일 때 약 90% 정도의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다.

3 분말활성탄-UF 공정으로 TCE를 처리하고자 할 때 분말활성탄 주입량이 20mg/L, 접촉시간이 15분 정도 일 때 약 85% 정도의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 끊임없는 염려와 사랑으로 지도해주신 강임석 교수님에게 진심으로 머리숙여 감사드립니다. 그리고 항상 자상하게 면밀한 검토와 조언을 해주신 박청길 교수님, 이제근 교수님, 이석모 교수님, 경성대학교 신현무 교수님, 그리고 부족한 저에게 관심과 지도뿐만이 아니라 항상 인자함으로 해주신 이병현 교수님, 여석준 교수님, 김일규 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

또한 학위과정 중 항상 조언과 따뜻한 마음으로 도와주신 대구경북개발연구원의 정철우 박사님, 부산시의회 정책연구실의 한승우 박사님과 이엔텍의 정승현 박사님, 상수처리공학실험실의 황보봉형, 이화자, 안병렬, 이선기, 김봉수, 이철우, 이승룡, 김은주, 황정은, 강민수, 안수경, 이경재, 백철승, 김수현, 이병구, 박종울 후배님께 감사드립니다.

학위과정을 무사히 마칠 수 있도록 배려하시고 격려해주신 경남보건환경연구원의 박정웅 원장님, 김종근 부장님, 허종수 과장님, 심주섭 과장님, 김선곤 과장님, 박경호 과장님, 최형섭 과장님과 아울러 같이 학위과정을 하면서 조언과 충고를 해주신 차수길 과장님께도 감사드립니다.

같은과에 근무하면서 물심양면으로 도움을 주신 조인철 박사님, 박정숙 선생님, 박미애 선생님, 이명희 선생님, 박계량 선생님, 김점우 선생님, 조광숙 선생님, 최환주 선생님 그리고 만날 때마다 따뜻하게 격려해준 이상조 선생님, 공남식 선생님 그 외 우리원의 상사님과 동료님께도 감사드립니다.

항상 자식의 앞날을 기원하며 희생적인 사랑으로 뒷바라지를 해주신 아버님, 어머님, 그리고 사위의 학위취득에 항상 격려해주신 장모님과 동생들 내외, 처남과 처남댁, 동서들과 처형, 처제에게도 감사와 함께 이 영광을 드립니다. 오늘이 있기까지 지나간 세월동안 한없는 사랑으로 슬한 고생과 희생을 해준 아내 동진이에게 진심으로 고맙다는 말을 전하고 싶으며 이제 중학생이 되는 사랑하는 딸 수민이와 정민이 그리고 늦게 본 사랑스러운 아들 정준이와 함께 이 기쁨을 나누고 싶습니다.

오늘의 이 결실을 밑거름 삼아 끊임없는 증진과 노력으로 사회에 보탬이 되는 충실한 삶을 살아갈 것을 다짐합니다.

참고 문헌

- Aburamoto, Y., Amendments of water pollution control law related ground water pollution, Yousuito Haisui, *J. Water and Waste* (in Japan), 39, 909-914, (1997).
- Amy, G. L., Chadik, P. A., PAC and polymer aided coagulation for THM control, *Proc. Natl. Conf. on Env. Eng.* ASCE, (1982).
- Adham, S. S., Snoeyink, V. L., Clark, M. M. and Bersillon, J. J., Predicting and verifying organics removal by PAC in an ultrafiltration system, *J. AWWA*, 83(2), 81-91, (1991).
- Aieta, E. M., Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE: pilot scale evaluation, *J. AWWA*, 80(5), 64-72, (1988).
- Alvarez-Cohen, L. and Mccarty, P. L., Effects of toxicity aeration and reductant supply on trichloroethylene transformation by a mixed methanotrophic culture, *appl. Env. Microbiol.*, 57, 228-235, (1991).
- AWWA Committee Report. Measurement and control of organic contaminants by utilities, *J. AWWA*, 69(5), 267, (1977).
- AWWA, AWWA Standard for powdered activated carbon, B600-78, Denver, Colo., (1978).
- AWWA, 1984 Utility operating data. Denver, Colo., (1986).
- Bacchin, P., Aimar, P. and Sanchez, V., Influence of surface interaction on transfer during colloid ultrafiltration, *J. Membrane. Sci.*, 115, 49-63, (1996).
- Bailey, G. W., Yu, Y. S Shevchenko, S. M., Characterizing and visualizing the micromorphology of humic substances, in IHSS humic substances in the environment, new challenges and approaches, IHSS Conference, Aug/Sept 95, Atlanta, Georgia, 61, (1995).

- Belfort, G., Davis, R. H. and Zydney, A. L., The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *J. Membrane. Sci.*, 96, 1-58, (1994).
- Blatt, W. F., Membrane science and technology, plenum press, New York, (1970).
- Brass, H. J., Feige, M. A., Halloran, T., Mello, J. W., Munch, D. and Thomas, R. F., The national organic monitoring survey; samplings and analyses for purgeable compounds, in drinking water quality enhancement through source protection, R. B. Pojasek (Ed.) Ann Arbor Science, MI, 393-416, (1977).
- Brecher, L. E., Frantz, D. C., and Kostecki, J. A., Combined diffusion in batch adsorption systems displaying BET isotherms: part II, *AIChE Symp. Ser.*, 63(74), 25-30, (1967).
- Carroll, T., King, S., Gray, S. R., Bolto, B. A., Booker, N. A., The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment, *Wat. Res.*, 34(11) 2861-2868, (2000).
- Cheryan, M., Ultrafiltration handbook, technomic publishers, lancaster, PA, (1988).
- Cote, P., State-of-the-art techniques in reverse osmosis, nanofiltration and electrodialysis in drinking-water supply, *20th International Water Supply Congress & Exhibition IWSA*, Durban, South Africa, 1-13, (1995).
- Crank, J., The mathematics of diffusion, oxford univ. press, London(1st ed.), (1956).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J. Jr., Predictive model for design of fixed-bed adsorbers: parameter estimation and model development, *J. Env. Eng. Div.*, 104(4), 185-197, (1978).
- Crittenden, J. C. and Weber, W. J. Jr., Model for design of multicomponent adsorption systems, *J. Env. Eng. Div.*, 104(3), 1175-1186, (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. *Journal of membrane science*, 91, 173-187, (1994).
- Dobbs, R. A., Middendorg, R. J. and Cobhen, J. M., Carbon adsorption isotherms for toxic organics. Cincinnati: U.S EPA, municipal environmental research laboratory, (1978).
- Edzward, G. A. and Amirtharajah, A., Removing color caused by humic acid, *J. AWWA*, 77, 50-57, (1985).
- El-Dib, M. A., Moursy, A. S. and Badway, M. I., Role of Adsorption in the removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking water. *Wat. Res.*, 12(12), 1131-1137, (1978).
- Ensly, B. D., biochemical diversity of trichloroethylene metabolism, *Annu. Rev. Microbiol.*, 45, 283-299, (1991).
- Faivre, M., Dard, S., Tanghe, N., Kopp, V. and Agbekodo, K., Elimination de la matiere organique des eaux a potabiliser par nanofiltration, *JIE 92 Conference*, 9, 1-13, (1992).
- Fane, A. G., Factors affecting flux and rejection in ultrafiltration, *J. Separ. Proc. Technol.*, 4(1), 15-23, (1983).
- Fane, M. C., Fell, C. J. D. and Waters, A. G., The Relationship between membrane surface pore characteristics and flux for ultrafiltration membranes, *J. Membrane. Sci.*, 9, 245-262, (1981).
- Faust, S. D., Aly, O. M., Chemistry of water treatment(2nd ed), Chelsea, michigan: Ann Arbor Press, (1998).

- Finlayson, B. A., Packed bed reactor analysis by orthogonal collocation, *Chem. Engrg. Sci.*, 26(7), 1081, (197).
- Fox, R. D., Keller, R. T. and Pinament. C. J., Recondition and reuse of organically contaminated waste sodium chloride brines, EPA-R2-73-200, Washington D.C.: U.S EPA, (1973).
- Freundlich, H., Uber die Adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem.*, 57, 385-470, (1906).
- Frick, B. Adsorptionsgleichgewichte zwischen Aktivkohle und organischen Wasserinhaltsstoffen in mehrstoffgemischen bekannter und unbekannter zusammensetzung. doctoral dissertation, Univ. of Karlsruhe, FRG, (1980).
- Furusawa, T. and Smith, J. M., Fluid-particle and intra-particle mass transport rates in slurries, *Ind. Eng. Chem. Fund*, 12(2), 197, (1973).
- Giliolgly, 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).
- Glaze, W. H., Kenneke, J. F. and Ferry, J. L., Chlorination byproducts from the TiO_2 -mediated photodegradation of trichloroethylene in water, *Env. Sci. & Tech.*, 27(1), 177-184, (1993).
- Hagmeyer, G., Panglisch, S. and Gimbel, R., Ultrafiltration for drinking water treatment of reservoir water, *Proc. of Water TECH, AWWA*, Sydney, 621-627, (1996).
- Ho, W. S. W. and Sirkar, K. K., Membrane handbook, van Nostrand Reinhold, New York, (1992).
- 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*, 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).
- Jacangelo, J. G., Cummings, E. W., Cot, P. and Mallevialle, J., Influence of feedwater characteristics on ultrafiltration and nanofiltration permeate water quality, *Proc. of AWWA Membrane Technology Conf.*, Baltimore, 93, 293-322, (1993).
- Jacangelo, J. G., Adham, S. S. and Lan, J. M., Mechanisms of *cryptosporidium*, *giardia*, and MS2 virus removal by MF and UF, *J. AWWA*, 87, 107-121, (1995a).
- James, M., Montgomery consulting engineers, INC(JMM), *Water Treatment Principles and Design*, Jhon Wiley and Sons, New York, Chap. 9, (1985).
- Kabsch-Korbutowicz, M. and Winnicki, T., Application of modified polysulfone membranes to the treatment of water solutions containing humic substances and metal ions, *Desalination*, 105, 41-49, (1996).
- Kim, K. J., Chen, V. and Fane, A. G., Ultrafiltration of colloidal silver particles: flux, rejection and fouling, *J. Colloid and Interface Science*, 155, 347-359, (1993).
- Komiyama, H. and Smith, J. M., Surface Diffusion on liquid-filled pores, *AIChE J.*, 20(6), 1110, (1974).
- Kwon, D. Y., Vigneswaran, S., Fane, A. G. and Ben, A. R., Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Separation and*

Purification Technology, 19, 169-181, (2000).

- Kuchler, I. L., Miekeley, N. and Forsberg, B. R., Molecular mass distributions of dissolved organic carbon and associated metals in waters from Rio Negro and Rio Solimes, *The Science of the Total Environment*, 156, 207-216, (1994).
- Lalezary, S. M., Pirbazari, and McGuire, M. J., Evaluating activated carbons for removing low concentrations of taste-and-odor producing organics. *J. AWWA Research Foundation*, (1986).
- Laine, J. M., Hagstrom, J. P., Clark, M. M. and Mallevalle, J., Effects of ultrafiltration membrane composition, *J. AWWA*, 81(11), 60-67, (1989).
- Laine, J. M., Clark, M. M. and Mallevalle, J., Ultrafiltration of lake water: effect of pretreatment on the partitioning of organics, THMFP and flux, *J. AWWA*, 90, 82-87, (1990).
- Lange, A. L., Kawczynski, E., Trihalomethane studies, contra costa country water district experience, In *Proc.of water treatment fourm VII, Califonia-Nevada Section*, Palo Alto, CA: AWWA, (1978).
- Lebeau. T., Lekievere. C., Wolbert. D., Laplanche. A., Prados. M., and Cote. P., Effect of natural organic matter loading on the atrazine adsorption capacity of an aging powdered activated carbon slurry. *Wat. Res.*, 33(7), 1695-1705, (1999).
- Lin. C. F., Huang. Y. J., and Hao. O. J., "Ultrafiltration process for removing humic substance: Effect of molecular weight fraction and PAC treatment". *Wat. Res.*, 33(5), 1252-1264, (1999).
- Lindau, J., Jonsson, A. S. and Wimmerstedt, R., The influence of a low-molecular hydrophobic solute on the flux of polysulphone ultrafiltration membranes with different cut-off, *J. membrane Sci.*, 106, 9-16, (1995).
- Love, Jr, O. T. and Eilers, R. G., Treatment of drinking water containing

- trichloroethylene and related industrial solvents, *J. AWWA*, 74(5), 413-425, (1982).
- Love, O. T., Carswell, J. K., Miltner, R. J. and Symons, J. M., Treatment for the prevention or removal of trihalomethanes in drinking Water, DWRD, USEPA, Cincinnati Ohio, (1976).
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., Water treatment process, McGraw-Hill, (1996).
- Matsui. Y., Fukuda. Y, Inoue. T., and Matsushita. T., Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: Characteristics and mechanism of competitive adsorption. *Wat. Res.*, 37, 4413-4424, (2003).
- Mcguire, M. J. & Suffet, I. H., Aqueous chlorine/activated carbon interactions. *J. Env. Eng. Div.-ASCE*, 119(3), 629, (1984).
- Miltner R. J., Baker, D. B., Speth, T. F., Endicott, D. D. and Reinhold, J. M., Final internal report on carbon use rate data, Cincinnati: U.S EPA, (1987).
- 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).
- Mourot, P. and Oliver, M., Comparative evaluation of ultrafiltration membranes for purification of synthetic peptides, *Sep. Sci. Technol.*, 24(5-6), 353-367, (1989).
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Suidan, M. T., Lee, C. H. and Richard, Y., Effect of particle size and background organics on the adsorption efficiency of PAC, *J. AWWA.*, 82(1), 65-72, (1990).
- 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, (1991a).

- Najm, I. N., Snoeyink, V. L. 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 (1991b).
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Lykins, Jr, B. W. and Adams, J. Q., Using powdered activated carbon: a critical review, *J. AWWA*, 83(1), 65-76, (1991c).
- Noble, R. D. and Stern, S. A., Membrane separation technology, principles and applications. *Elsevier*, (1995).
- Ødegaard, H. and Thorson, T., Removal of humic substances by membrane processes, 42, aquatic humic substances, influence on fate and treatment of pollutants, american chemical society, 769-782, (1989).
- 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 methylosinus trichosporium OB3b, I: production of soluble methane monooxygenase, *Biothechnol. Bioeng.*, 38, 423-433, (1991).
- Pontius, F.W., Complying with the new drinking water quality regulation, *J. AWWA*, 82(2), 32-52, February, (1990).
- Porter, M. C., Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Indus. Engrg. Chem.*, 11(3), 234-248, (1972).
- Puri, B. P., Physicochemical aspects of carbon affecting adsorption from the aqueous phase, Chapter 5 in treatment of water by granular activated carbon. advances in chemistry series 202. American Chemical Society, Washing, D.C, (1983).
- Randtke, S. J. and Jepsen, C. P., Effects of salts on activated carbon removal of fulvic acid. *J. AWWA*, 74(2), 84-93, (1982).

- Randtke, S. J. and Snoeyink, V. L., Evaluating GAC adsorption capacity, *J. AWWA*, 75(8), 406-413, (1983).
- Rexing, M., Indiana water works department city of evansville, in personal communication, (1978).
- Richard, J. J., Analysis of various iowa waters for selected pesticides: atrazine, DDE, and Dieldrin-1974. *Pesticides Monitoring*, 9(3), (1975).
- Robeck, G. G., 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, (1974).
- Seeger, D. R., Slocum, C. J. and Stvens, A. A., GC/MS Analysis of purgeable contaminants in source and finished drinking water. extended abstract of paper in proc. of twenty/sixth annual conference on mass spectrometry and Applied Topics. St. Louis MO, (1978).
- Skelland, A. H. P., Diffusional mass transfer, John Wiley and Sons, New York, (1974).
- 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).
- 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).
- Sontheimer, H., Adsorptionverfahren zur wasserreinigung, DVGW-forschungstelle am engler-bunte-institut der Universitat Karlsruhe, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, (1985).

- Sontheimer, H., Crittenden, J. C. and Summers, R. S., Activated carbon for water treatment, 2nd ed. Universitat Karlsruhe, Federal Republic of Germany: DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institute, (1988).
- Sontheimer, H., Crittenden, J. C., Summers, R. S., Activated carbon for water treatment. DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe, FRG, (1998).
- Sontheimer, H., Kollé, H., Spindler, P. Rohöl und Trinkwasser, Veröffentlichung des Bereichs für Wasserchemie. Univ. Karlsruhe, FRG, (1967).
- Sontheimer, H., Kollé, H., Spindler, P. Rohöl und Trinkwasser, Veröffentlichung des Bereichs für Wasserchemie. Univ. Karlsruhe, FRG, (1967).
- Sponza, D. T., Enhancement of granule formation and sludge retainment for tetrachloroethylene(TCE) removal in upflow anaerobic sludge blanket(UASB) reactor, *Advances in Environmental Research*, 7, 453-462, (2003).
- Symons, J. M., Interim treatment guide for the control of chloroform and other trihalomethanes. DWRD, U.S EPA, Cincinnati Ohio, (1976).
- Taylor, J. S., Mulford, A., Durand, S. J., and Barrentt, W. M., Cost and performance of a membrane pilot plant, *J. AWWA*, 81(11), 52-60, (1989).
- 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, New York, Wiley-Interscience, (1972).
- Weber, W. J., Voice, T. C. and Jodellah, A., Adsorption of humic substances: The effects of heterogeneity and system characteristics, *J. AWWA*, 75(12), 612-619, (1983).
- Weber, W. J. Jr. and Jodellah, A. M., Removing humic substances by chemical treatment and adsorption, *J. AWWA*, 77(4), 132, (1985).
- Westrick, J. J., Mello, J. W. and Thomas, R. F., The groundwater supply survey, *J. AWWA*, 76(5), 52-59, (1984).
- Wiesner, M. R., Clark, M. M., Jacangelo, J. G., Lykins, B. W., Marinas, B. J., O'Melia, C. R., Rittmann, B. E. and Semmens, M. J., Committee report: membrane processes in potable water treatment, *J. AWWA*, 59-67, (1992).
- Wilson, J. T. and Wilson, B. H., Biotransformation of trichloroethylene in soil, *Appl. Env. Microbiol*, 29, 242-243, (1985).
- Yoshihiko M., Yoshitaka F., Takanobu I., Taku M., Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Wat. Res.*, 37, 4413-4424, (2003).
- Young, D. M. and Crowell, A. D., Physical Adsorption of gases, Washington, D.C.:Butterworth & Co, (1962).
- Zimmer, G., Brauch, H. J. and Sontheimer, H., Activated carbon adsorption of organic pollutants. Adv. Chem. Ser. 219(Aquat. Humic Sub), 579-596, (1989).
- 강준원, 고도산화기술(AOT: advanced oxidation technology)의 수처리 응용, 대한화학회, 화학세계, 39(6), 35-42, (1999).
- 강준원, 고급산화법(advanced oxidation process)에 의한 TCE, PCE 제거, 대한환경공

학회 학술발표회 논문초록집, 183-184, (1992).

강준원, 박원수, TCE, PCE 존재하에서 오존/과산화수소 정수처리공정 의한 부산물 생성에 관한 연구, 한국수질보전학회지, 12(2), 183-189, (1996).

경남 보건환경연구원, 창원시 지하수 수질검사결과, (1998).

경남 보건환경연구원, 창원지역 지하수 휘발성 유기염소화합물 오염실태 조사, (1999).

신항식, 임재립, 고급산화법을 이용한 trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I), 대한환경공학학회지, 17(11), (1995).

정연규, 이병찬, 황남균, 이상연속식 반응조를 이용한 TCE의 생물학적 전환에 관한 연구, 대한토목학회지, 20(3), 411-419, (2000).

정철우, 정수공정에서 유기물질의 제거를 위한 응집-한외여과 (UF)막분리 공정의 적용, 부경대학교 환경공학과 박사학위논문, (2002).

최영범, 이은열, 박성훈, Methylosinus trichosporium OB3b를 이용한 2단계 CSTR/살수층 생물막 반응기에서 기상의 trichloroethylene(TCE) 분해, 한국생물공학학회지, 14(4), 452-459, (1999).

환경백서, 환경부, (1993).

환경부, 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준, 환경부 고시 2000-63호, (2000).