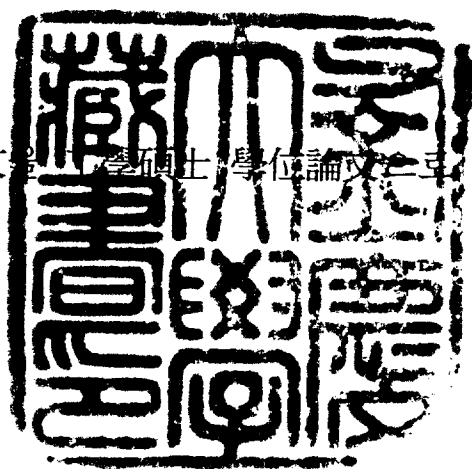


工學碩士 學位論文

淨水場 生物活性炭 工程에 사용된  
粒狀活性炭 熱再生에 관한 研究

指導教授 金 相 瑤

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2002年 2月

釜慶大學校 産業大學院

土 木 工 學 科

朴 再 態

이 論文을 朴再態의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2001년 12월 15일

主 審      工學博士      孫   仁   植



委 員      農工學博士      李   榮   大



委 員      工學博士      金   相   瑢



# 목 차

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| List of Tables .....               | iv  |
| List of Figures .....              | v   |
| Abstract .....                     | vii |
| I. 서 론 .....                       | 1   |
| II. 문헌 연구 .....                    | 3   |
| 2.1 활성탄 .....                      | 3   |
| 2.2 활성탄의 세공구조 .....                | 4   |
| 2.3 활성탄의 흡착특성 .....                | 7   |
| 2.3.1 액상 흡착특성 .....                | 8   |
| 2.3.2 물리적 흡착과 화학적 흡착 .....         | 11  |
| 2.4 파과곡선 .....                     | 12  |
| 2.5 생물활성탄 공정 .....                 | 14  |
| 2.6 활성탄의 재생 및 재생공정 .....           | 17  |
| 2.6.1 재생의 기본 .....                 | 17  |
| 2.6.2 열재생 .....                    | 17  |
| 2.6.2.1 열재생의 원리 .....              | 17  |
| 2.6.2.2 건조 .....                   | 18  |
| 2.6.2.3 승온 · 탄화 .....              | 18  |
| 2.6.2.4 탄화물의 가스화 .....             | 18  |
| 2.6.2.5 가스활성화법 .....               | 21  |
| 2.6.2.6 가스화 반응에 있어서의 무기물의 영향 ..... | 24  |
| III. 재료 및 방법 .....                 | 26  |
| 3.1 실험장치 .....                     | 26  |

|                                                |    |
|------------------------------------------------|----|
| 3.1.1 재생로 .....                                | 26 |
| 3.2 시료 및 분석 방법 .....                           | 28 |
| 3.2.1 폐탄의 성상 .....                             | 28 |
| 3.2.2 분석 방법 .....                              | 28 |
| 3.2.2.1 요오드 흡착력 .....                          | 29 |
| 3.2.2.2 메틸렌블루 탈색력 .....                        | 29 |
| 3.2.2.3 세공용적 .....                             | 29 |
| 3.3 실험 조건 .....                                | 30 |
| 3.3.1 로내 체류시간의 변화 .....                        | 30 |
| 3.3.2 스팀주입량의 변화 .....                          | 30 |
| 3.3.3 로내 온도의 변화 .....                          | 30 |
| IV. 결과 및 고찰 .....                              | 31 |
| 4.1 야자계 활성탄의 재생 .....                          | 31 |
| 4.1.1 온도와 체류시간의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화 .....        | 31 |
| 4.1.2 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력의 변화 .....      | 32 |
| 4.1.3 온도의 변화에 따른 수율과 요오드 흡착력 변화 .....          | 33 |
| 4.1.4 온도와 체류시간의 변화에 따른 MB 탈색력의 변화 .....        | 36 |
| 4.1.5 폐탄의 성상에 따른 재생탄의 요오드 흡착력과 MB 탈색력 변화 ..... | 38 |
| 4.1.6 로내 온도에 따른 세공용적의 변화 .....                 | 40 |
| 4.1.7 충전밀도의 변화 .....                           | 42 |
| 4.2 석탄계 활성탄의 재생 .....                          | 44 |
| 4.2.1 온도와 체류시간의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화 .....        | 44 |
| 4.2.2 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력의 변화 .....      | 46 |
| 4.2.3 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 MB 탈색력의 변화 .....       | 46 |
| 4.2.4 온도와 체류시간의 변화에 따른 충전밀도의 변화 .....          | 49 |

|             |    |
|-------------|----|
| V. 결론 ..... | 50 |
| 참고문헌 .....  | 52 |
| 감사의 글 ..... | 55 |

## List of Tables

|                                                                           |    |
|---------------------------------------------------------------------------|----|
| Table 1. Composition of chemisorption and physisorption .....             | 11 |
| Table 2. Specification of multiple hearth furnace .....                   | 26 |
| Table 3. Specification of coconut virgin and spent activated carbon ..... | 28 |
| Table 4. Specification of coal virgin and spent activated carbon .....    | 28 |
| Table 5. Characteristics of coconut-shell spent activated carbon .....    | 38 |

## List of Figures

|                                                                                                                                                      |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 1. Pore structure and surface of activated carbon. ....                                                                                         | 5  |
| Fig. 2. Structure of two dimensiona (a)graphite, (b)random orientation, and<br>three dimensiona (c)graphiting carbon, (d)non-graphiting carbon. .... | 6  |
| Fig. 3. Pore and surface diffusion. ....                                                                                                             | 9  |
| Fig. 4. A fixed-bed column and it's liquid and solid-phase concentration. ....                                                                       | 10 |
| Fig. 5. Typical breakthrough curve. ....                                                                                                             | 10 |
| Fig. 6. Standard breakthrough curve. ....                                                                                                            | 13 |
| Fig. 7. Theoratical representation of DOC removal by adsorption and biological<br>degradation as function of bed volumes passed. ....                | 13 |
| Fig. 8. Removal of ozonated DOC by GAC. ....                                                                                                         | 16 |
| Fig. 9. Characteristics of GAC structure. (a)virgin carbon, (b)spent carbon,<br>(c)reactivated carbon and (d)excess reactivated carbon. ....         | 20 |
| Fig. 10. Metals content and regeneration mass loss for spent GACs from three<br>water treatment plants in Pennsylvania, U.S.A. ....                  | 25 |
| Fig. 11. Diagram of multiple hearth furnace. ....                                                                                                    | 27 |
| Fig. 12. Effect of activation temperature on iodine value according to retention<br>time in the coconut shell base. ....                             | 32 |
| Fig. 13. Effect of activation temperature on iodine value according to steam<br>injection rate in the coconut shell base. ....                       | 34 |
| Fig. 14. Effect of activation temperature on activated carbon yield and iodine<br>value in the coconut shell base. ....                              | 35 |
| Fig. 15. Effect of activation temperature on MB adsorption according to<br>retention time in the coconut shell base. ....                            | 37 |

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 16. Variation of spent activated carbon on iodine value and MB adsorption<br>in the coconut shell base. ....            | 39 |
| Fig. 17. Effect of activation temperature on total pore volume in the coconut<br>shell base. ....                            | 41 |
| Fig. 18. Effect of activation temperature on apparent density according to<br>retention time in the coconut shell base. .... | 43 |
| Fig. 19. Effect of activation temperature on iodine value according to retention<br>time in the coal base. ....              | 45 |
| Fig. 20. Effect of activation temperature on iodine value according to steam<br>injection rate in the coal base. ....        | 47 |
| Fig. 21. Effect of activation temperature on MB adsorption according to steam<br>injection rate in the coal base. ....       | 48 |
| Fig. 22. Effect of activation temperature on apparent density according to<br>retention time in the coal base. ....          | 49 |

# **A Study on the Characteristics of Thermal Reactivation for Spent Granular Activated Carbon used on the Full-Scale BAC Process**

Jae-Tae, Park

*Department of Civil Engineering, Graduate school of Industry,  
Pukyong National University*

## **Abstract**

This study shows results of a full-scale plant experiment in order to take out the optimal operating conditions of coconut-based and coal-based used activated carbons which had been used in the BAC process to purify the raw water from Nakdong river. During the regeneration process of coconut-based used activated carbons, the iodine adsorption capacity enjoyed its highest value of 933 mg/g under the conditions of 840°C, the regeneration temperature, 25 min, the time of its stay and 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C., the quantity of steam input. Those optimal operating conditions, regardless of the properties of used activated carbon, gave iodine regained adsorption capacity that uncovered its constant recuperative value of approximately 350~400 mg/g, and also indicated us that variation value of pore volume based on a temperature variation was 0.76 cc/g at the optimal regeneration temperature of 840°C, about 44%, higher than that of activated carbon. During the regeneration process of coal-based used activated carbons(A.C.), changes in the iodine adsorption were discovered to be

biggest(834 mg/g) under the condition: The regeneration time of 30 min, the regeneration temperature of 860°C and the quantity of steam input of 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.. The optimal MB decolorability, under the same condition, also turned out to be greatest(204 ml/g).

# I. 서 론

최근 하천이나 호소 등과 같은 상수원의 오염이 심각한 사회문제로 대두되면서 시민들의 먹는물에 대한 관심이 고조되고 있는 실정이다. 또한 의식주가 향상되면서 건강에 대한 관심이 증폭됨과 동시에 맑고 깨끗하며 안전하고 맛있는 음용수에 대한 수요가 급증하고 있다. 특히, 상수원 보호와 함께 상수의 고도처리 공정의 중요성, 필요성 및 시급성에 대한 인식이 확산되고 있다. 그러나 기존의 응집·침전, 여과공정으로서는 이러한 요구를 충족시키지 못하고 있다.

기존의 정수처리공정은 응집·침전, 여과, 염소처리로 구성되어 있으며, 청정한 원수의 처리를 목적으로 구성되어 있다. 그러나 상수원으로 사용하고 있는 주요하천이나 호소가 각종 생활용수, 공업폐수, 농업용수 등으로 질소, 인 성분이 과다하게 증가되어 부영양화를 가속시키고 있으며, 각종 난분해성 물질이나 중금속성분, 발암성물질 및 농약, 비료성분은 미량으로도 인체에 치명적인 결과를 낳기 때문에 기존의 재래식 정수처리만으로 이러한 오염물질을 처리하기에는 한계가 있다. 특히 낙동강의 수질오염 현황을 보면 1988년 갈수기에 합성세제, 페놀, 철, 망간 등의 항목이 기준치를 넘었고, 1991년 3월에는 페놀원액 30톤이 옥계천을 통해 낙동강에 유입되는 일도 발생하여 사회적으로 큰 물의를 일으킨 바 있다<sup>1)</sup>. 따라서 오존과 활성탄을 사용하는 고도정수처리 공정이 부산의 정수처리 공정에 도입되게 되었다.

활성탄 공정은 광범위하고 다양한 유기 오염물질들에 대해 우수한 흡착능을 가지는 활성탄을 이용하여 오염물질을 흡착·제거하는 기술로 국내·외에서 효과 및 적용타당성이 입증되어 도입이 크게 증가하고 있다<sup>2)3)4)</sup>. 활성탄 처리공정은 유기물, 냄새, 맛을 제거하고, 합성유기화합물(Synthetic Organic Carbon : SOC)제거에는 최적의 기술이라고 알려져 있다. 그러나 입상활성탄(Granular Activated Carbon : GAC)과 생물활성탄(Biological Activated Carbon : BAC)과 같은 공정은 운전기간이 늘어남에 따라 활성탄의 흡착능의 감소로 재생 또는 교체가 필요하다<sup>5)</sup>.

활성탄의 교체주기는 일반적으로 1~5년이나 합성유기물, 소독부산물 전구물질 제거에 입상활성탄 사용시 재생주기가 짧아진다. 교체 주기가 짧아질수록 재생비용의 절

감이 중요해진다. 음용수용 활성탄의 재생비용은 활성탄 여과지 운영비에서 가장 큰 비중을 차지한다. 재생비용은 운반비, 재생로 운영비, 손실 보충비의 범주로 나누어진다.

활성탄 여과지가 정수공정에 일반화된 것은 최근의 일이며, 이미 도입되어 사용중인 활성탄도 사용년수의 경과로 신탄으로의 교체나 재생을 고려하여야 하는 실정이다. 그러나 신탄으로의 교체는 막대한 예산이 소요되며 자원의 절약 시점에서 바람직하지 않으므로 흡착능이 다한 활성탄의 재생은 필연적이라 할 수 있다.

이와 같이 활성탄의 재생에 대한 필요성은 높아지나, 폐활성탄의 탄종이나 사용년수, 흡착정도에 따른 재생의 조건이 정립되지 않았으며, 재생탄의 품질에 대한 연구가 미흡한 것이 현재의 실정이다.

따라서 본 연구에서는 고온가열 열재생에 의한 실증 플랜트를 이용하여 탄종류 및 사용연수에 따른 폐탄의 성상 및 재생탄 품질의 요구수준, 재생 운전조건을 연구하여 활성탄의 사용에 대한 경제적인 재생방안을 도출하는데 목적이 있다.

## II. 문헌 연구

### 2.1 활성탄

활성탄은 유기물과 금속성분을 흡착할 수 있는 특성을 가진 탄소계 흡착제로, 옛날부터 탈색제와 탈취제로 널리 이용되어 오고 있다. 일반적으로 활성탄은 탄소함유량이 높은 물질을 원료로 사용하며, 큰 비표면적과 높은 흡착성을 가지고 있다. 소량의 수소와 산소 그리고 무기성분(mineral matter, ash)을 포함하고 있는 흑연(graphite)상의 평면결정이 복잡하게 조합된 다공질의 무정형 탄소로 알려져 있다<sup>6)7)</sup>.

외국에서는 기원전 히포크라테스 시대(BC 1550년)에 의약용으로 사용된 적이 있으나 과학적 이용은 18세기말 Scheele가 목탄이 흡착력을 가진다는 흡착현상을 발견하면서부터였다. 활성탄이 공업적으로 생활필수품인 정당(精糖), 조미료 등에 사용되기 시작한 것은 19세기초였으며 제1, 2차 세계대전을 계기로 하여 가스마스크용 활성탄의 중요성이 인정되어 여러 방면으로 활발히 응용되어지고 있다.

“흡착 및 흡착제”의 저자 Mantell은 활성탄을 black art(검은 예술)라고 하였으며, “활성탄”의 저자 Hassler는 활성탄을 black magic(검은 마술)이라고 표현<sup>8)</sup>하는 등 아직도 학문적으로 흡착현상이 뚜렷이 규명되어 있지는 않으나, 현재 세계 여러 대학에서 “흡착”이라는 학문분야가 새로 생기는 등 독자적인 학문으로 정립되어 가는 과정에 있다.

활성탄은 용도에 따라 형상이 다르며, 형상에 따라 분말탄과 분말을 점결제(binder)로 성형(granulation)하여 제조한 성형탄, 그리고 일정크기로 파쇄한 파쇄탄으로 구분한다. 활성탄은 산, 알칼리용액과 유기용매 등에 녹지 않고, 활성화를 통해 많은 미세기공이 생성되어 1 g당 600~3,000 m<sup>2</sup>의 높은 표면적을 가지고 있다. 이것이 흡착력을 나타내는 원인이며, 기체나 액체상태로 혼합되어 있는 불순물을 분자크기에 따라 특정성분만을 선택하여 흡착하는 성질도 가지고 있다.

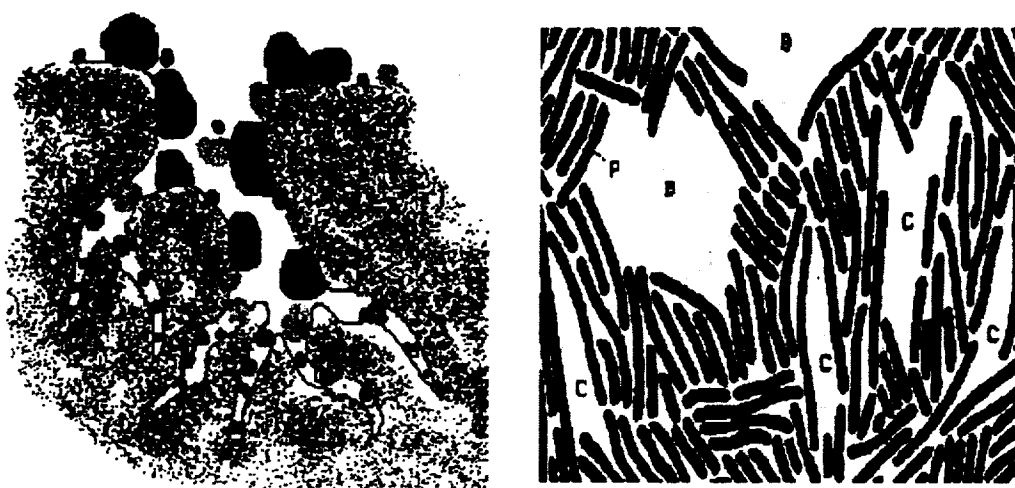
활성탄은 석탄, 목재, 야자껍질 등 탄소를 함유한 물질을 탄화시킨 탄화물(char)을

높은 온도에서 활성화(activation)시켜 얻은 제품이며, 구조는 입자내 세공(pore)이 잘 발달되고, 무수한 세공사이로 통로가 연결된 그물구조이며, 넓은 내부표면적을 갖는 무정형 탄소의 집합체로서 비극성이며 물리적, 화학적으로 안정성이 뛰어난 흡착제이다. 최근에는 환경문제의 심각성이 대두되면서 대기, 수질오염 방지 등 환경분야 전반에 걸쳐 그 역할이 증대되고 있으며, 앞으로는 환경 및 화학분야 외에 더 많은 분야에 사용될 것으로 전망하고 있다<sup>9)</sup>.

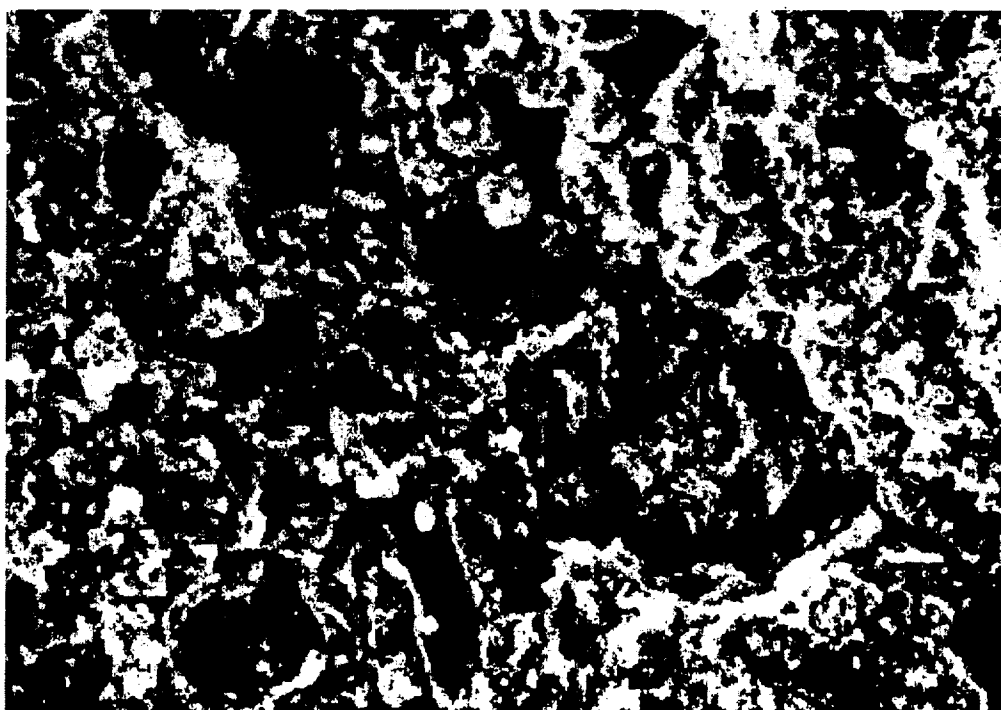
## 2.2 활성탄의 세공구조

일반적으로 활성탄은 Fig. 1과 같이 표면과 내부에 세공이 잘 발달된 무정형(amorphous) 구조를 하고 있으며, 흑연(graphite)과 비슷한 구조이다.

흑연은 다이아몬드와는 대조적인 순수한 탄소 결정체의 하나이며, 여러 개의 방향족 고리로 되어 있는 층면격자들로 이루어져 있다. 흑연결정의 각 층면에서 탄소원자간의 거리는 1.42 Å이고, Fig. 2의 (c)와 같이 무한층(infinite layer)을 구성하고 있으며, 각 층면에서의 원자 배열은 벤젠고리가 다수 연결된 (a)와 같은 2차원적 망구조를 형성하고 있다. 각 층 사이는 3.35 Å 간격으로 평행하게 배열되어 있으며, 이 간격은 van der waals의 인력처럼 약한 인력을 가지고 있기 때문에 흑연의 망평면은 각각 독립한 2차원의 거대분자로 되어 있다고 보여진다.



(a)



(b)

Fig. 1. Pore structure and surface of activated carbon: (a) Cross sectional view model, (b) surface of coal-based activated carbon.

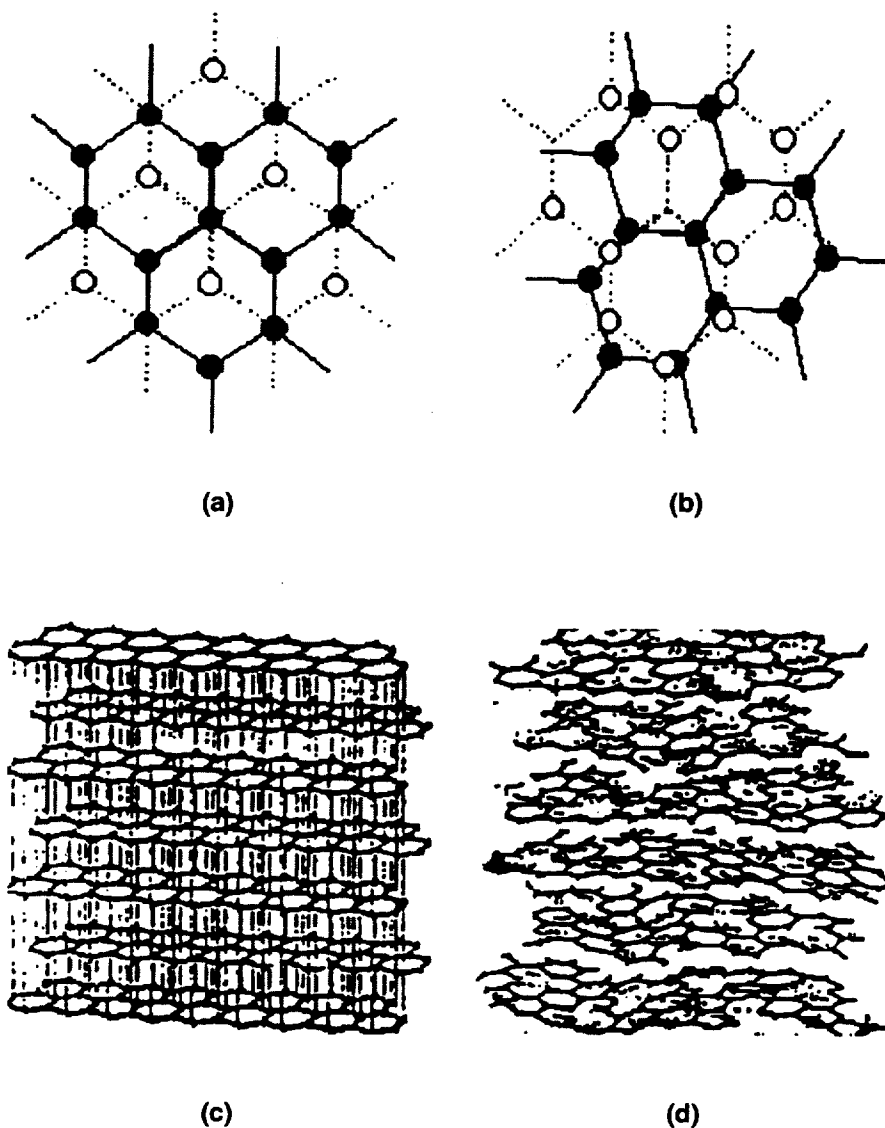


Fig. 2. Structure of two dimensional (a) graphite, (b) random orientation, and three dimensional (c) graphitizing carbon, (d) non-graphitizing carbon.

## 2.3 활성탄의 흡착 특성

활성탄은 활성 표면의 견인력과 흡착력에 의해 수중으로부터 유기물질을 제거하게 된다. 수중으로부터 유기물 제거 또는 흡착에 가장 중요한 요소는 활성탄의 높은 비표면적과 세공구조 등과 같은 물리적인 특성과 활성 표면의 화학적 특성에 있다고 할 수 있다. 그러므로 흡착현상을 잘 이해하기 위해서는 세공구조(pore structure)와 세공분포(pore distribution)가 중요한 특성이라고 할 수 있다.

먼저 세공직경(pore diameter) 분류를 살펴보면 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서는 20 Å 이하를 micro pore, 20~500 Å은 meso pore, 500 Å 이상을 macro pore로 분류하고 있으며, 이 분류가 학술적으로 가장 많이 이용되고 있다<sup>4)</sup>(Fig. 3).

1) 20 Å 이하(micro pore) : 이 세공직경 영역의 것은 흡착에 관여하는 세공중에서 미세세공에 속하며, 활성탄 표면적의 대부분을 이 미세세공이 차지하고 있다. 이들 미세세공들은 마주하고 있는 벽들에 의하여 발생된 흡착력의 포개짐(superposition of adsorption forces) 때문에 내부의 흡착포텐셜이 훨씬 증가하는 것으로 보고되고 있다<sup>10)</sup>.

2) 20~500 Å(meso pore) : 다공성 고체에 있어서 흡착은 이 세공직경 영역 및 그 이하의 세공에 의해 지배되어 그 같은 흡착에 관여하는 세공의 중간에 속하게 된다.

3) 500 Å 이상(macro pore) : 이 세공은 흡착질 분자를 외부에서 입자내로 신속하게 운송하는 역할을 하는 것으로 도입(admission), 확산(diffusion) 또는 운송(transport-pore)라 한다. 그리고, 흡착공정은 다음과 같이 3단계로 구분할 수 있다.

- 1) 흡착질이 액 경막 즉, 흡착제 외부표면으로 이동하여,
- 2) 흡착질이 흡착제의 거대세공(macro pore), 중간세공(meso pore)을 통해 확산하고,
- 3) 확산된 흡착질이 미세세공(micro pore) 내부표면과의 화학적 결합 또는 미세세공(micro pore)에 물리적으로 흡착이 된다.

1단계와 2단계는 일반적으로 속도가 느리게 진행되는 반면, 3단계는 매우 빠르게 진행이 된다. 거대세공은 흡착물질을 중간세공이나 미세세공으로 보내는 통로의 역할

을 하므로 흡착에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>.

### 2.3.1 액상 흡착특성

활성탄은 본질적으로 소수성 물질이므로 흡착질이 소수성일수록 흡착이 용이하다. 즉, 일반적으로 물에 대한 용해도가 작은 물질이 잘 흡착되는 경향이 있으며 용해도가 큰 물질은 물과 강하게 수소결합을 하여 물에 대한 친화력이 강하므로 그 만큼 흡착이 어려워진다.

또한 약 전해질의 유기물은 이온화하고 있을 때보다도 작은 해리의 분자상태에 있을 때 일반적으로 흡착량은 크게된다.

폐수의 pH를 2~3까지 내리고 흡착시키면 유기물 제거율이 증가하는 경우가 많은데, 이는 폐수중의 유기산이 pH가 낮은 영역에서 이온화하는 비율이 낮기 때문이다. 그리고 일반적으로 방향족 화합물은 지방족 화합물에 비해 잘 흡착되는 성질이 있으며 액체에 용해할 때 용액의 표면장력을 현저하게 감소시키는 물질이 Gibbs의 흡착이론에 의하면 잘 흡착된다. ABS(AlkylBenzene Sulfonate)와 같이 액의 농도를 바꾸어도 흡착량이 거의 일정한 값을 나타내는 물질도 있지만 일반적으로 많은 유기물은 농도가 증가하면 흡착량도 지수 함수적으로 증가하는 것이 보통이다.

액상에서의 흡착은 온도가 상승할수록 확산속도가 증가하여 흡착속도가 크게 되는데 특히, 상온에서 고점도 때문에 통수저항이 큰 액체는 가능한 범위 내에서 승온시켜 흡착시키면 운전을 용이하게 할 수 있다.

이 밖에도 액상흡착에 영향을 주는 요인은 (1) 흡착질과 혼합용매에 대한 흡착제의 인력, (2) 회합, (3) 각종 흡착질간의 상호경쟁 흡착작용, (4) 공흡착 등이 있다.

하향류 고정상 입상활성탄 흡착탑에서의 흡착특성은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 흡착능이 상대적으로 높고 확산속도가 빠른 피흡착물질은 운전초기에 흡착탑 상부의 흡착대에서 제거되기 시작하고, 흡착능이 상대적으로 낮고 확산속도가 느린 피흡착물질은 운전초기에는 고정상의 깊은 지점에서 경쟁흡착 없이 제거되나, 상층부가 포화되면서 상층부 흡착대가 하부에 흡착되어 있는 흡착능이 보다 작은 물질들을 경쟁에 의

해 치환흡착하게 되어 물질에 따른 흡·탈착이 연속적으로 일어나는 것을 보여주고 있으며, 또한, 흡착탑의 상당부분이 포화되어 Fig. 5에서와 같이 유출수상의 피흡착물질 농도가 급격히 증가하는 시점의 현상을 파과(breakthrough)라고 한다.

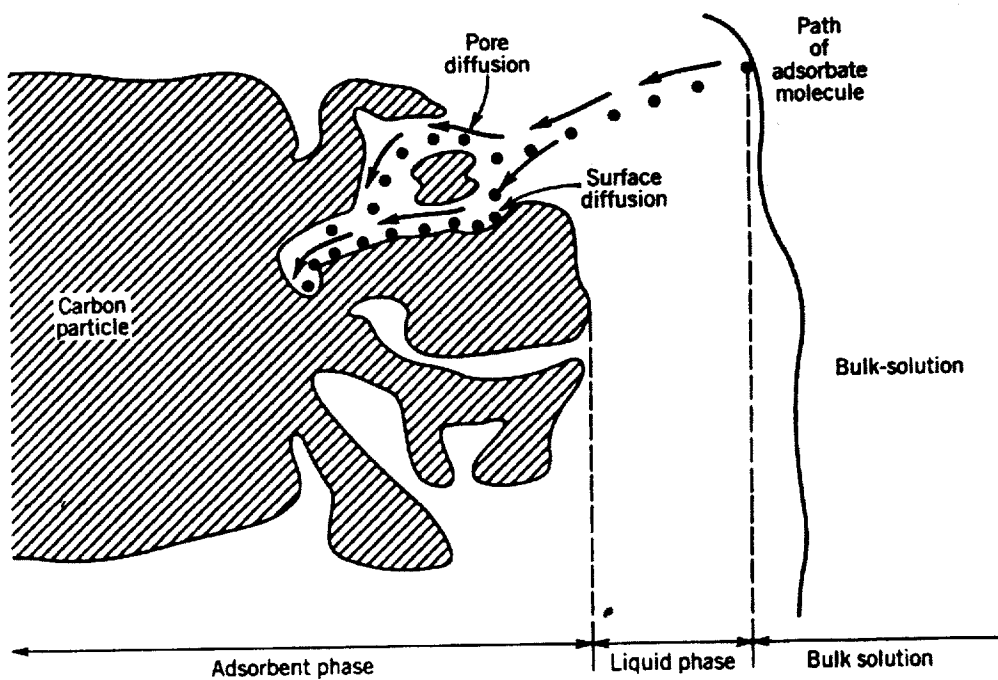


Fig. 3. Pore and surface diffusion.<sup>12)</sup>

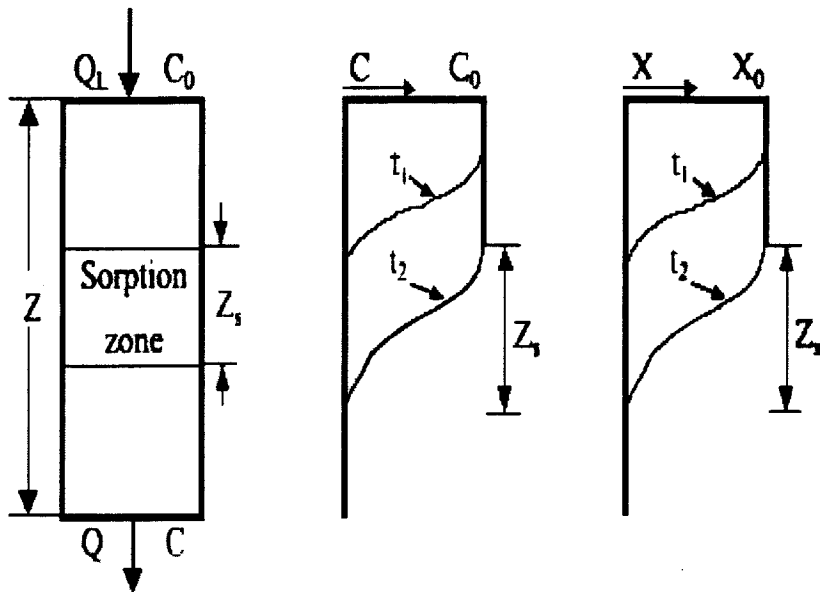


Fig. 4. A fixed-bed column and it's liquid and solid-phase concentration.

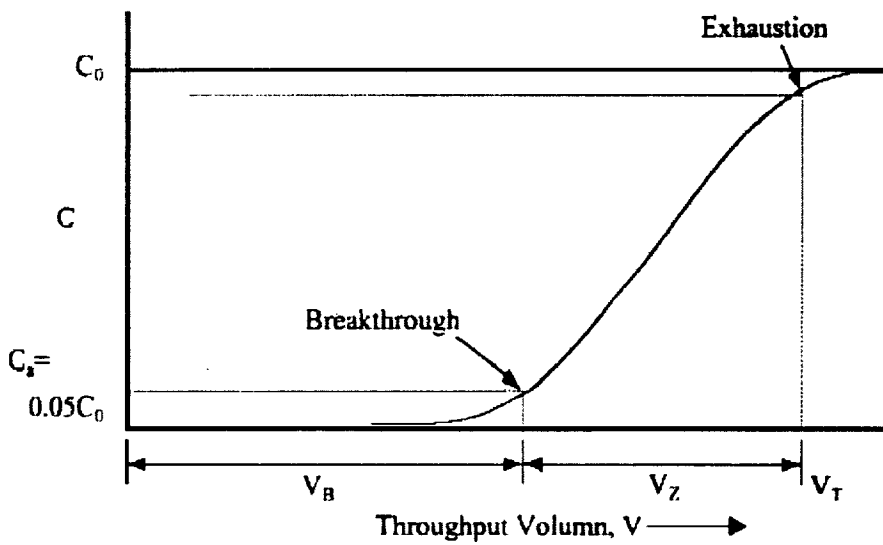


Fig. 5. Typical breakthrough curve.

### 2.3.2 물리적 흡착과 화학적 흡착

흡착은 흡착력에 따라 물리적 흡착(Physical Adsorption : Physisorption)과 화학적 흡착(Chemical Adsorption : Chemisorption)으로 분류하는데 물리적 흡착을 지배하는 힘은 비교적 약한 van der waals 힘이며 화학적 흡착을 지배하는 힘은 강한 이온결합 또는 공유결합 등의 화학적 결합이다<sup>13)</sup>(Table 1). 물리적 흡착일 경우 흡착제 표면과 흡착질 간에 전자의 공유를 갖지 않기 때문에 흡착질은 소위 분자간 인력 즉, London의 분산력에 의해 흡착제의 표면 가까이에 일시적으로 붙잡힌 상태에 놓여지게 된다. 이렇게 약하게 흡착된 분자는 용액의 농도변화나 그다지 높지 않은 온도와 저압에서 수증기 등으로 쉽게 짧은 시간에 탈착·재생될 수 있기 때문에 가역적이라고 보며 대부분의 기상흡착이 이에 해당된다. 반면에 화학적 흡착은 흡착제와 흡착질 간에 전자의 이동이 일어나며 그 결과 화학적 화합물이 형성되기 때문에 비가역적이라고 보는데 탈착시키기 위해서는 고온에서 장시간 수성가스 등과 접촉시켜야 하며 대부분의 액상흡착이 이에 해당된다. 그러나 유기물의 흡착은 물리적 흡착과 화학적 흡착이 동시에 일어나는 경우가 많고, 침착 활성탄에 의한 흡착은 완전히 화학적 흡착이므로 흡착된 물질의 탈착이 불가능하게 된다.

Table 1. Composition of chemisorption and physisorption

| Category           | Chemisorption                   | Physisorption                 |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Force of molecules | chemical bond                   | van der waals interaction     |
| Reaction rate      | slow                            | fast                          |
| Electron           | transfer                        | no transfer                   |
| Heat of adsorption | high( $\sim 100\text{kJ/mol}$ ) | low( $\sim 20\text{kJ/mol}$ ) |

## 2.4 파과곡선(Breakthrough Curves)

일반적으로 GAC 접촉조 형성은 파과형태를 가지고 평가한다. 이 형태는 GAC에 의한 처리대상 물질(target compound)의 제거특성으로 나타난다. Fig. 6에 총유기탄소(Total Organic Carbon : TOC)의 표준 파과곡선을 나타내었다. 오염물질의 제거율은 종축좌표에 유입수 농도에 대한 유출수 농도비( $C_e/C_0$ )로 나타내는 것이 일반적이다. 보통 TOC 중 일부분은 흡착되지 않고 GAC 칼럼을 통과할 것이다. 이것은  $C_e/C_0 > 0$ 에서 시작한 파과곡선의 결과이다. 운전초기인 미생물의 순치기간 이후에는, 증가하는 bed volume에 대해 파과형태가 거의 일정하게 유지된다. 이를 정체기간이라고 하며 파과곡선의 수평부분을 정상상태(steady state)라고 한다. 정체기에는 제거경향은 나타나지 않지만, 그 의미는 다양하다. 정체상태에 도달할 때까지 처리된 수량을 GAC의 흡착 용량으로 나타낼 수 있으며, 또한 정체기에서는 흡착이 완결되었다고 가정하며 생물학적 유기물 분해 작용이 지배적이라고 한다.

흡착이나 생물학적 활성에 의해 제거된 처리대상물질의 제거분율을 결정하기는 어려움이 있다. 용존성 유기탄소(Dissolved Organic Carbon : DOC)가 흡착과 생물학적 분해에 의해 제거되는 이론적 배경을 Fig. 7에 나타내었다. 입상활성탄의 초기단계에서는 흡착에 의한 유기물 제거가 대부분이지만, GAC의 순수 흡착능이 소모된 후에는 흡착에 의한 유기물 제거보다는 생물학적 분해가 지배적인 메카니즘이다.

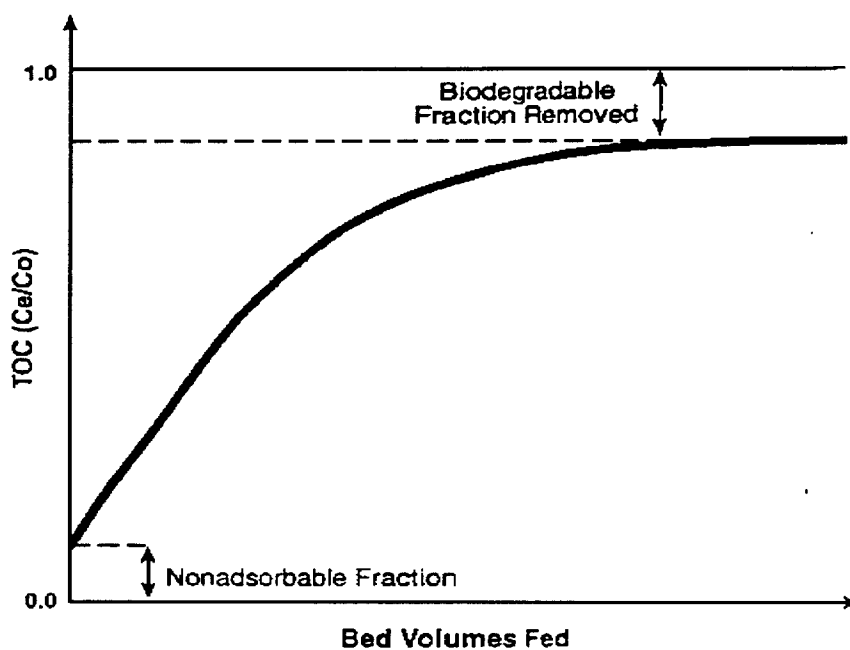


Fig. 6. Standard breakthrough curve.

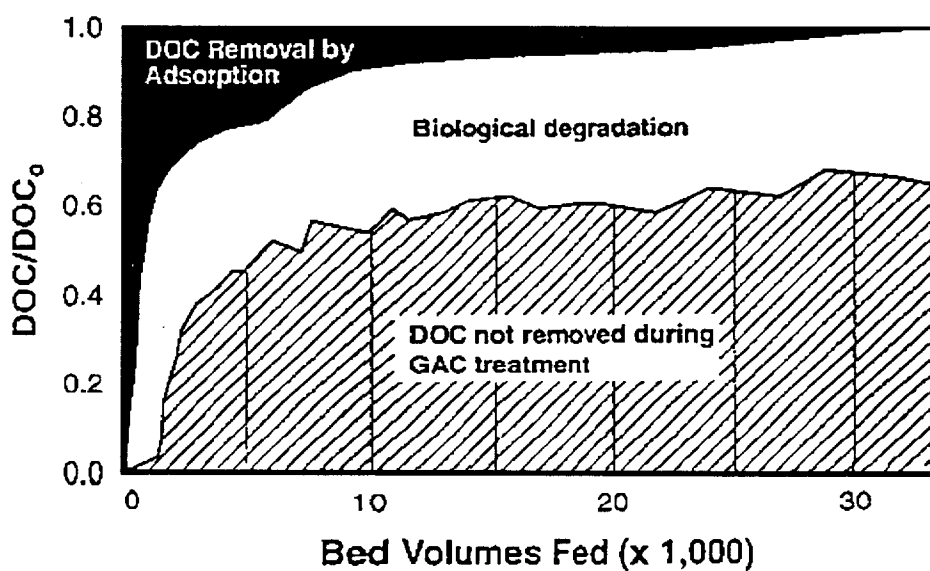


Fig. 7. Theoretical representation of DOC removal by adsorption and biological degradation as function of bed volumes passed.

## 2.5 생물활성탄 공정

BAC는 “Biological Activated Carbon”의 약자로 그 형질은 입상활성탄이나 활성탄 표면에 부착·서식하는 미생물의 활동도를 최대화하여 수처리에 이용하는 측면에서 생물학적(biological)이라는 명칭이 붙게 되었다. 기존의 입상활성탄이 수중의 유해 유기물을 흡착처리하는데 비해 생물활성탄 공정은 오존에 의해 저분자화된 유기물을 흡착처리 및 미생물에 의한 생물학적 처리를 동시에 수행함으로써 유기물에 의한 흡착 부하량을 줄여 활성탄의 수명을 연장<sup>14)</sup>시키고 흡착에 의해 처리되지 않는 암모니아성 질소 등을 생물학적으로 처리할 수 있다.

입상활성탄을 생물활성탄 공정에 이용하기 위해서는 생물활성탄 공정의 유입수에 미생물에 유해한 물질이 없어야 하고, 미생물의 생장에 필요한 영양소가 있어야 하며 적절한 수온과 용존산소가 유지되어야 한다. 일반적으로 생물활성탄 공정에서 이용되는 미생물은 자연 발생하는 미생물을 의미하며 필요시 영양분을 투입하여 단기간에 미생물의 생장이 촉진되도록 한 예도 있다. 일반 정수공정에서 생물활성탄 공정을 유지하기 위해서는 원수 중의 중금속 등 유해물질을 배제함은 물론이고 소독제로 널리 쓰이는 염소투입을 중지시키거나 소량의 사용으로 잔류염소의 농도가 극미량이 되도록 해야한다. 영양소는 생물학적으로 분해가능한 유기물이나 질소, 인 성분이 많을수록 유리하며, 영양소 측면에서 보통의 하천수를 생물활성탄 공정의 원수로 이용하는데 큰 어려움이 없다. 수온은 10℃ 이상이 미생물의 생장에 유리하나, 특별한 구조의 활성탄을 이용하여 5℃ 이하의 저온에서도 미생물의 활동을 왕성하게 하여 수처리에 응용한 예가 보고되고 있다. 생물활성탄 공정에 이용되는 미생물은 대개 호기성 박테리아이므로 용존산소는 미생물에 의해 처리되는 분해물질의 최대량을 결정하는 주요한 인자가 된다. 생물활성탄 공정을 활성화하는 방법에는 위의 환경적인 요인과 더불어 활성탄 자체의 물성과 오존의 용용이 중요한 인자이다. 보통 활성탄은 coconut(야자각), coal(역청탄 등), wood(목재) 등을 탄화시킨 뒤 고온의 증기와 약품을 이용하여 재료 내의 불순물질을 휘발시킴으로써 수많은 미세기공이 만들어져 단위부피 당 표면적이 증가된 것으로 보통 입상활성탄은 비표면적이 1200 m<sup>2</sup>/g 이상 된다. 이 표면적

에 흡수되어 수증기나 대기상의 불순물이 분리·제거된다. 환경적인 요인이 양호할 때 일반 입상활성탄은 자연적으로 생물활성탄 기능을 가지게 된다. 그러나 수온이 낮은 동계에는 미생물의 활동도가 떨어질 뿐만 아니라 역세척 공정 전·후 미생물의 탈리 현상이 일어나 생물활성탄으로서의 기능이 불안정해진다<sup>15)</sup>. 이 때문에 생물활성탄 공정에 이용되는 활성탄 흡착기능 보다는 미생물의 안정적인 서식지로서의 기능을 강화하기 위해 거대세공이 많이 발달된 목탄계 활성탄이 개발되고 있다.

BAC 공정은 다음 세 가지 공정의 조합이다. 1) 오존의 화학적 산화, 2) GAC filter의 생물학적 산화, 3) GAC에서 물리적 흡착 등이다.

일반적으로 수처리 목표는 1) 건강의 안전성(건강과 관련된 유기물 제거, DBPs 형성의 제어, 박테리아 재성장 방지), 2) 좋은 수질(맛, 냄새, 색도, 탁도, DOC 등을 개선), 3) 유입 변동에 유연성을 갖는 안정적인 운전, 4) 만족할 만한 비용 등으로 물을 공급하는 데 있다.

BAC 공정의 주요 목표는 소독부산물 (disinfection by products : DBPs)를 저감하고 생물학적으로 안정한 식수를 만들므로 양질의 음용수를 생산하는 데 있다. 이 두 가지 목적은 정수처리의 상위목표이고 NOM(natural organic matter : 자연발생 유기물)과 DOC의 제거와 최종적으로 살균공정을 수행하기 전에 오존에 의해 증가된 DOC 또는 BDOC(biodegradable DOC : 생분해 가능한 유기탄소)의 생분해를 통해 수행된다.

기존 처리공정으로는 NOM 제거에 한계가 있고 GAC 흡착이 효율적이지만 흡착능은 빠르게 포화될지 모른다. 또한 흡착되지 않는 DOC 부분이 남는다. GAC와 오존과의 화합은 이런 상황을 해결할 수 있다고 본다. 오존화가 실행되면 NOM은 보다 적은 분자량, 산화된 관능기를 갖는 화합물로 산화된다. 결국 이런 화합물은 생물분해성이 좋아진다. 더욱이 쉽게 산화되어지지 않는 NOM 부분에서 GAC 첨가는 이런 화합물들의 흡착과 살균공정의 DOC를 좋게 조절한다. 일반적으로 생물분해성이 쉬운 화합물(저분자량, 고용해도, 알콜, 케톤, 알데히드와 같은 산화된 화합물)이 덜 흡착할 가능성이 있으며 흡착기능이 큰 화합물(방향족 화합물 같은 고분자량, 저용해도)은 생물분해가 느리게 일어난다.

오존화된 DOC 제거의 이론적 표시는 Fig. 8과 같이 나타낼 수 있으며, BAC 공정에 의한 DOC 제거는 3개의 주요 구간으로 구분된다.

- **Period A** : 초기 대부분 유기물 제거는 박테리아가 새로운 환경에 순응하는 동안 물리 흡착을 통해 일어난다. 이 동안 DOC의 40~90%가 제거된다. 이중 10~20%가 GAC에서 비흡착 부분이다.
- **Period B** : 흡착과 미생물에 의한 분해 가능한 공정이 같이 일어난다. 박테리아는 환경에 순응하고 흡착제거는 흡착점의 포화에 기인하여 점차적으로 줄어든다.
- **Period C** : 안정상태이다. 생물학적 산화가 DOC 제거의 우세공정이고 대부분의 흡착능은 소모된 상태다. 이 안정된 상태에서 얻은 제거효율이 수처리 목적과 부합하면 GAC 수명은 크게 증대된다.

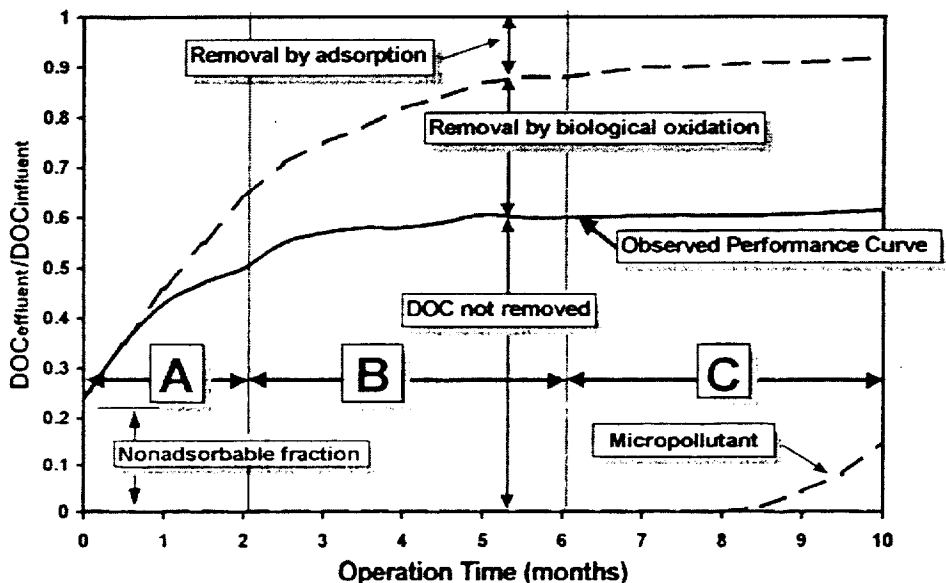


Fig. 8. Removal of ozonated DOC by GAC.<sup>16)17)</sup>

## 2.6 활성탄 재생 및 재생공정

### 2.6.1 재생의 기본

재생이란 흡착능력을 소비하여 사용이 끝난 활성탄의 성질을 회복시켜 다시 흡착 프로세스에 있어서 도움이 되게 하는 조작을 말한다. 재생에 있어서는 대상이 되는 활성탄의 이력, 즉 흡착시에 어떠한 사용법을 쓰고 따라서 현재 어떤 물질이 어느 정도 흡착되고 있는가에 따라 그 재생방법도 크게 달라진다. 거기다 재생에 의해 활성탄 자신의 선천적인 흡착능력을 손상하지 않기 위해서는 활성탄의 성질(원료나 활성화방법에 기인하는 여러 성질, 입도 등)도 재생의 방법, 조건선정 등에 있어서 커다란 인자가 된다. 동시에 흡착되고 있는 주물질 이외에 그것과 성질이 다른 물질이 존재하는 경우에는 수회에 걸쳐 재생하여 반복사용함에 따라 활성탄 중에 잔류축적되어 가는 경우의 대책도 생각할 필요가 있을 것이다. 이 같은 많은 인자를 포함하는 활성탄의 재생은 처리 시스템의 경제성을 생각하는 것이 중요하다.

### 2.6.2 열재생

#### 2.6.2.1 열재생의 원리

열재생은 당액의 탈색에 이용된 활성탄 또는 골탄을 다단로(multiple hearth furnace) 또는 rotary kiln으로 재생한 것을 시초로 하여 수처리에 사용된 활성탄의 재생까지 적용된다. 원리적으로는 물기가 빠진 활성탄이 고온가스에 의해 서서히 건조·가열되어 가는 과정에서 흡착된 유기물이 그 성질에 따라 수증기 증류, 탈착 또는 열분해 후의 탈착, 탄화, 산화되어 활성탄에서 소멸해 가는 것으로 재생 메카니즘은 온도의 레벨에 따라 다음 4단계로 설명된다.

---

|            |                                                                                     |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| 상온 → 100℃  | 건조, 주로 수분제거                                                                         |
| 100 → 250℃ | 휘발성 흡착물질(주로 유기물)의 탈착                                                                |
| 250 → 750℃ | 비휘발성 유기물의 열분해 및 탄화                                                                  |
| 750 → 900℃ | 활성탄의 골격을 형성하는 탄소를 연소시키지 않고 흡착물이 탄화된 것을 선택적으로 가스화 한다.( $C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ ) |

---

### 2.6.2.2 건조

재생에 사용되는 활성탄은 screw feeder 등에 의해 탈수되어 전중량 당 40~50%의 수분을 함유한 상태에서 로 내부에 들어간다. 건조과정에 관해서는 단순히 세공 내에 머물렀던 수분을 증발하는 것이며, 온도는 100~150℃ 정도로 유기물의 일부가 이 과정에서 탈착 또는 수증기 증류 효과에 의해 제거된다.

### 2.6.2.3 승온 · 탄화

수분을 제거한 재생용탄이 연속해서 700℃ 정도까지 가열되는 과정에서 흡착 유기물 중 저비점 성분은 탈착되고, 고비점 성분은 흡착된 채 열분해에 의해 일부분은 저분자화하여 탈착되고 나머지는 탄소질이 되어 잔류한다. 이 과정 중 중요한 부분은 뒤에 영향을 미칠 탄화이고, 이 승온과정에서 잔류하는 탄화물에 의해 활성탄 micro 세공이 어떻게 충전되는가에 따라 그 후의 활성화(가스화) 과정에 영향을 끼친다.

### 2.6.2.4 탄화물의 가스화

승온과정에서 탄화 · 잔류한 유기물은 수증기, 이산화탄소, 산소 등의 산화성 가스에 의해 가스화되는데 이때의 가장 중요한 점은 활성탄 원래의 골격을 적게 손실되게 하는 즉, 탄화된 부착유기물만을 가스화하는데 있다. 탄소는 활성탄 기본 골격에 대한 영향이 크고 저온에서 기질이 산화함에 따라 손실이 커지며 또 산소를 이용함으로 해

서 활성탄 표면에 화학적으로 흡착되어 있는 산화물은 수처리에 있어서 흡착에 그다지 이로운 작용은 하지 않는다. 따라서 혼입을 막는 방향으로 제어하는 것이 바람직하다.

일반적으로 이산화탄소 또는 수증기에 의한 산화는 탄소질과의 아래 반응에 의한 가스화가 일어난다.



일반적으로 열재생에 따른 활성탄 내부구조의 변화는 Fig. 9와 같이 나타난다. 미사용된 석탄계 활성탄은 (a)와 같이 부분적으로 결합된 판상 graphite 결정의 집합체이다. graphite의 면 사이 혹은 끝부분이 흡착점이라고 볼 수 있다. 이것에 비해, 사용된 활성탄의 구조는 (b)에 나타나 있다. 흡착물질은 활성탄의 세공 내에 London 분산력에 의해 흡착된다.

재생로에서의 열분해과정에 있어서, 흡착물질은 탄화되고, char를 형성한다. char는 활성탄의 골격인 판상 graphite의 탄소에 비해 가스화 반응을 일으키기 쉽고, 재생조작에서 거의 제거된다. 그래서 최종적으로 근본 구조에 가까운 재생이 완료된다. 그러나 골격이 되는 탄소를 남기고, 흡착물질만을 선택적으로 제거하기 위해서는, 사전에 상세한 활성탄 분석과 그것에 기초한 재생조건의 엄밀한 조정이 요구되며, 이때 최적조건에 비해 온도가 과도하게 높거나, 산소가 과다하거나, 로내 체류시간이 너무 길면 과부활하게 된다. (d)는 과부활 상태의 활성탄 내부구조를 나타낸 것이다. 과다 재생에 의해 판상 graphite 결정의 일부가 소실된 것을 보여준다. 이와 같은 상태로 되면, 원래의 미사용탄의 구조로 회복하는 것은 불가능하다.

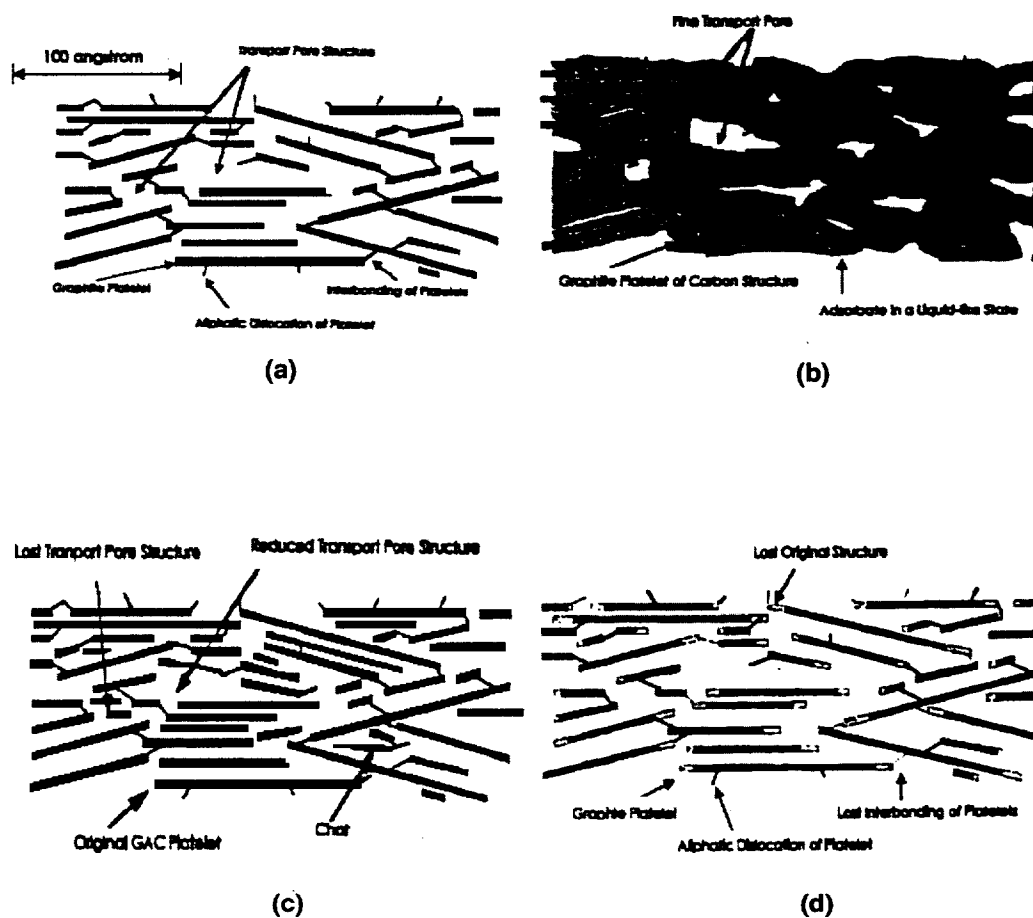


Fig. 9. Characteristics of GAC structure. Virgin carbon (a), spent carbon (b), reactivated carbon (c), and excess reactivated carbon (d).

### 2.6.2.5 가스활성화법

가스활성화법은 약품활성화가 화학적인 활성화인데 비해 물리적인 활성화라고도 하며 탄화된 원료를 고온에서 수증기, 탄산가스, 산소, 공기 그 외의 산화성 가스와 접촉 반응시켜 미세한 다공질의 흡착탄을 만드는 방법이라 할 수 있다.

활성화에 이용되는 주된 가스는 수증기, 이산화탄소, 산소이지만 공업적으로는 이들 가스와 연소가스를 혼합해서 사용하고 있다. 그 외에 염소, 이산화 유황, 유황증기 등도 들 수 있지만 공업적으로는 거의 쓰이지 않고 있다.

탄화물의 가스 활성화과정은 2단계로 진행된다고 보고 있다. 제 1단계 가열과정에서는 탄화물의 미조직화 부분이 선택적으로 분해·소비되고, 탄소 구조 내에 닫혀 있는 미세한 공극이 개방되어 내부 표면적이 급속히 증가한다. 제 2단계의 가스화 반응 과정에서는 탄화물을 구성하는 탄소 결정체 또는 미세한 공극부분을 구성하는 탄소가 반응·소모되어 탄소 구조에 따라 큰 공극에 미세한 공극이 복잡하게 조직적으로 형성된다. 이 공극의 형성과정은 가스화 반응의 탄소 소모와 밀접한 관계가 있고, 반응 소모율이 50% 이하인 경우 micro 세공이 주체인 활성탄이 얻어지고 반응 소모율이 75%를 넘으면 macro 세공이 증가한다. 그 중간의 반응 소모율에서는 micro 세공과 macro 세공이 동시에 분포된 공극을 얻을 수 있다.

가스화 반응은 탄화물의 종류 및 그 조성은 반응온도 등의 조건에 따라 다르다.

#### A. 수증기 활성화

탄화물과 수증기와의 반응은 다음 식으로 표시되며 활성화 반응과 동시에 수성 가스화 반응으로서 어느 것이나 흡열반응이다. 반응은 750℃보다 높은 온도에서 진행된다.



그러나 탄화물에 포함되는 회분의 촉매적인 작용이나 공극상태에 따라 반응속도가 다르다. 또 반응기구는 다음과 같이 생각된다.





( )는 탄소표면에 결합된 상태를 말한다.

즉, 탄소표면에 결합된 수증기가 분해되어 수소를 방출하고 탄소표면에 머무는 산소는 탄소와 화합해서 일산화탄소를 생성하고 동시에 이탈해서 반응이 진행된다. 그러나 생성된 수소가 다음과 같이 탄소 표면상에 머무르면 반응의 진행이 저해된다.



또 생성된 일산화탄소는 탄소표면에 머무르고 산소와 화합하여 이산화탄소를 생성하며, 탄소표면을 사이에 두고 수증기와 반응한다.



탄소와 수증기와의 반응속도 R(%/h)에 대해서는 다음 식으로 나타낸다.

$$R = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + K_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}} \quad (11)$$

여기서 P(atm)는 가스분압이고,  $k_1, k_2, k_3$ 는 정수이며 실험적으로 구해진다.

## B. 탄산가스 활성화

탄화물과 탄산가스와의 반응은 다음 식으로 나타난다. 이 반응은 탄소의 활성화와 동시에, 발생로 가스화 반응으로 850℃보다 높은 온도 조건에서 진행된다.



즉, 수증기 반응보다 완만하므로 실제로는 수증기와 병용되는 경우가 많고 탄화물에 포함된 회분도 촉매적으로 작용한다.

반응기구는 수증기의 반응과 마찬가지로 탄산가스는 탄화물과 불가역적으로 진행하고 생성된 일산화탄소가 탄소표면에 결합 상태에 머무르면 반응의 진행을 저해한다.





탄소와 탄산가스의 반응속도  $R(\%/h)$ 에 대해서는 다음 식으로 나타난다.

$$R = \frac{k_1 P_{C\alpha}}{1 + K_2 P_{CO} + k_3 P_{C\alpha}} \quad (16)$$

### C. 산소 활성화

탄화물과 산소와의 반응은 다음 식에 나타나듯이 이산화탄소와 일산화탄소를 생성하는 발열반응으로 부분적인 과열에 의해 균일한 활성화 반응의 제어가 어렵다. 더구나 반응과정에서 안정한 탄소표면 산화물이 생성되어 활성화 반응을 복잡하게 한다. 따라서 산소활성화는 활성화의 주 반응으로 이용되지 않고 수증기 및 탄산가스활성화의 반응온도를 유지하기 위해 병용되고 있다.



활성화 반응에서의 이산화탄소와 일산화탄소의 생성비율은 반응 온도에 관계한다.

탄화물의 가스화 반응은 다음의 1)~3)과정에 따른 것으로 반응속도는 이들 중에서 가장 늦은 과정에 의해 지배된다.

- 1) 탄화물 입자의 경막으로 물질이동
- 2) 탄화물 입자내로 물질이동
- 3) 탄화물 입자내 표면의 반응

탄화물의 가스화 반응은 흡열 또는 발열에 의해 입자의 온도분포가 다를 뿐만 아니라 반응의 진행과 함께 입자성상에도 변화가 일어나 복잡한 부반응도 생각할 수 있기 때문에 총괄 반응 속도를 어렵잡기는 어렵다.

가스활성화는 탄화물입자 전체에 걸쳐 활성화가스 농도가 균일한 1)이 화학반응을속단계가 됨이 바람직하다. 예를 들면 수증기 활성화의 반응 온도범위는  $900^{\circ}C$  이하이다. 반응온도가 높아지면 반응속도가 커지고 탄화물 입자내로의 가스확산이 반응속도를 따를 수 없게 되어 입자내에서 가스농도의 경사가 생겨 균등한 활성화가 불가능하다.

가스활성화에서의 외견상의 반응속도는 0차 혹은 1차식으로 다음과 같이 나타낸다.

$$-\frac{dW}{dt} = K' \text{ 또는 } -\frac{dW}{dt} = KW \quad (19)$$

여기서, 탄화물질량  $W$ , 반응시간  $t$ , 반응속도 정수  $K'$ ,  $K$ 이다.

#### 2.6.2.6 가스화 반응에 있어서의 무기물의 영향

복잡한 다성분을 함유한 수처리에서는 수중 금속염 등 무기물이 활성탄 표면에 침착되고 반복 재생 사용으로 인해 이러한 물질이 세공을 폐쇄시켜 흡착능력의 저하를 가져온다. 또 하나의 효과로서 이들 금속염이 재생시에 있어서 촉매적인 효과를 나타내며 18~28Å 정도의 세공을 늘려 활성탄의 비표면적을 저하시킨다고 알려져 있다. 탄소의 가스화에 있어서 금속이나 염이 가스화에 미치는 영향은 산화를 촉진하는 물질(Fe, Co, Ni, Cu, Mn, Pb)의 종류와 금속이 어떠한 염을 형성하고 있는가에 따라서도 그 효과에 매우 커다란 차이가 있음이 밝혀지고 있다. 활성탄 표면의 철(Fe)과 망간(Mn) 함유량은 효과적인 역세척 공정이 수행될 경우 매우 적게 증가한다. Fe과 Mn 이온이 활성탄 표면 근처에서 용해되지 않은 고체로 전환될 수 있으므로 적절한 역세는 탄소 입자표면으로부터 고체를 제거할 수 있다. 칼슘(Ca)의 경우는 운전기간 동안 지속적으로 축적된다<sup>18)</sup>.

음용수 처리에서 활성탄(GAC)에 Ca 축적율이 일년에 0.1~0.4%이다. Canon 등<sup>18)</sup>은 재생전 2% Ca을 함유하고 있던 4년 사용한 GAC로 열재생 실험을 했다. Ca 축적은 무기, 유기 Ca염 또는 킬레이트 화합물 형태로 GAC 세공 내에서 일어날 것이다. 세공 내의 Ca 화합물 형태를 정화해야 한다. Ca 축적율은 수원과 정수처리 시스템 배열에 의존하지만 거의 일정하다는 것을 주시해야 한다. Canon 등<sup>19)</sup>은 위의 현장에서 사용된 GAC를 이용한 열재생에서의 세공발달에 대한 칼슘효과를 보고했다. Fig. 10에서 보여진 것처럼 Ca 축적물은 재생 활성탄 loss와 그 결과로 구조적으로 부정적 효과를 나타내고 있다.

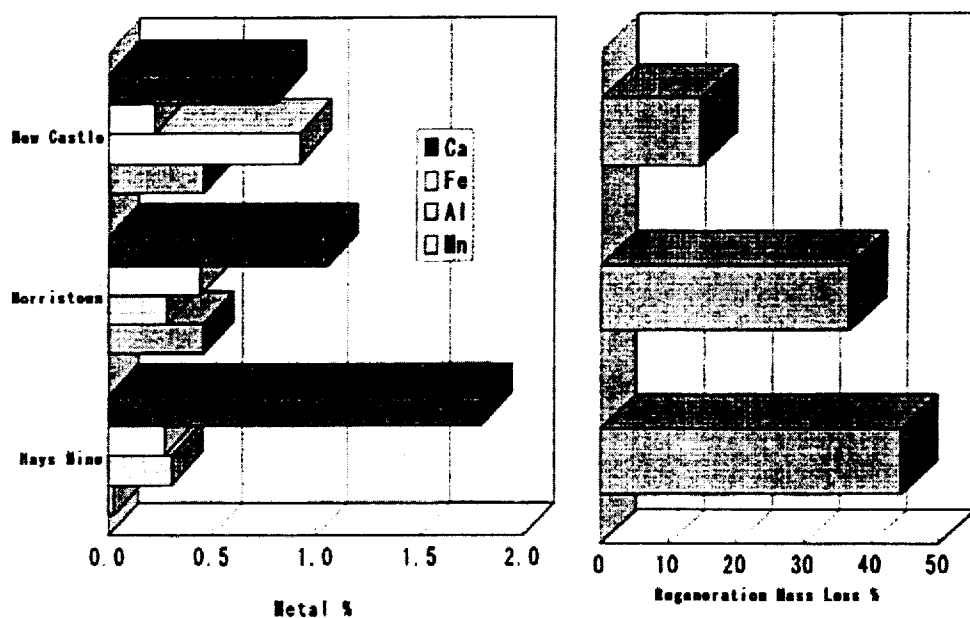


Fig. 10. Metals content and regeneration mass loss for spent GACs from three water treatment plants in Pennsylvania, U.S.A. (regeneration at 850°C, with 15min Oxidation in moderate flows of steam and CO<sub>2</sub>).

### III. 재료 및 방법

#### 3.1 실험장치

##### 3.1.1 재생로

본 실험에 사용된 고온 열재생 장치는 다단로(multiple hearth furnace) 형식으로 제원은 Table 2와 같고, 반응기 그림을 Fig. 11에 나타내었다.

Table 2. Specification of multiple hearth furnace

| Item                     | Design factor                    |
|--------------------------|----------------------------------|
| Reactivation method      | Thermal type                     |
| Capacity                 | 6 ton/day                        |
| Running time             | over 8,000 hr                    |
| Steam injection quantity | 1.0 ~ 1.5 kg/kg activated carbon |
| Fuel                     | LPG                              |
| Pressure in the Furnace  | -5 ~ 5 mmAq                      |

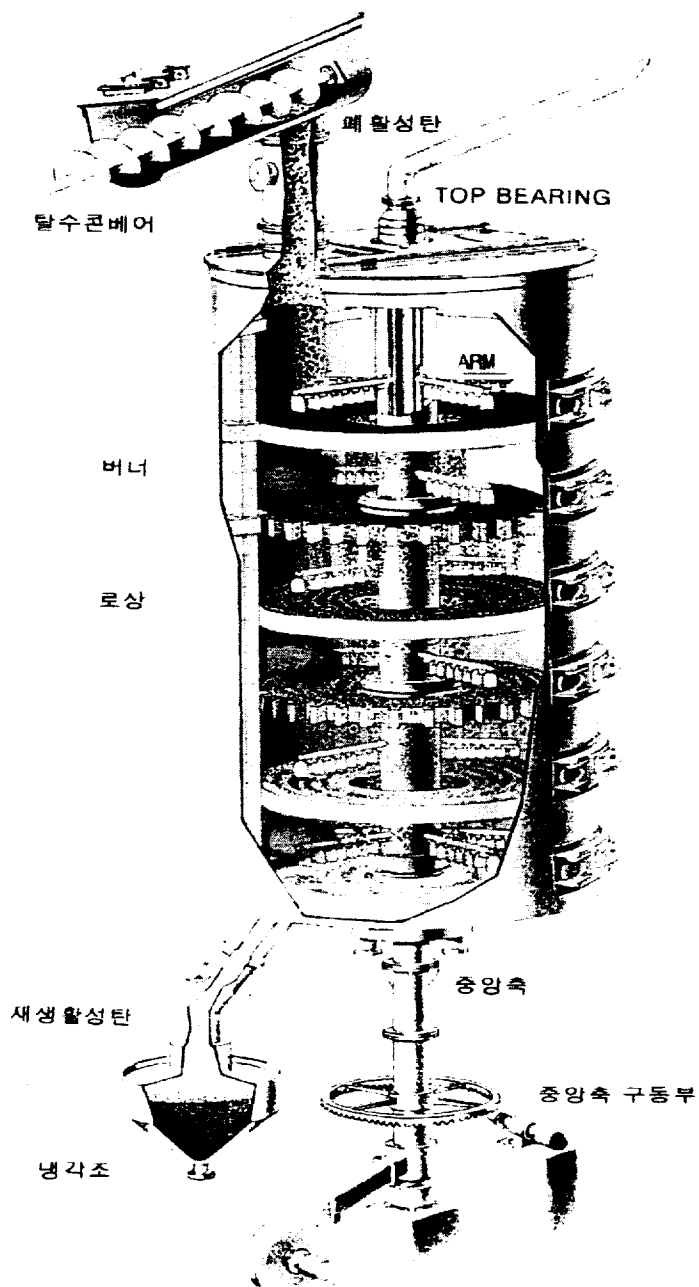


Fig. 11. Diagram of multiple hearth furnace.

### 3.2 시료 및 분석 방법

#### 3.2.1 폐탄의 성상

본 실험에 사용한 야자계활성탄은 부산 H정수장의 야자계 활성탄(삼천리社)으로 직파쇄탄이며, 야자계 신탄과 폐탄에 대한 물성치는 Table 3과 같다. 입상활성탄 여과지에서 5년 6개월간 사용한 폐탄으로서, 석탄계 활성탄(Norit社, 0.8-RW)은 성형탄으로 입상활성탄 여과지에서 5년 6개월간 사용한 폐탄이며 성상에 대한 물성치는 Table 4와 같다.

Table 3. Specification of coconut virgin and spent activated carbon

|        | Iodine value<br>[mg/g] | MB adsorption<br>[ml/g] | Pore volume<br>[cc/g] | Apparent density<br>[g/cc] |
|--------|------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Virgin | 1100                   | 150                     | 0.52                  | 0.45                       |
| Spent  | 490                    | 90.5                    | 0.42                  | 0.52                       |

Table 4. Specification of coal virgin and spent activated carbon

|        | Iodine value<br>[mg/g] | MB adsorption<br>[ml/g] | Pore volume<br>[cc/g] | Apparent density<br>[g/cc] |
|--------|------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------------|
| Virgin | 1050                   | 245                     | 0.68                  | 0.33                       |
| Spent  | 409                    | 141                     | 0.45                  | 0.37                       |

#### 3.2.2 분석 방법

시료채수는 재생 운전조건의 변형때 마다 일일 또는 12시간 간격으로 정해진 시간

간격으로 유출구에서 직접 채취하였고, 재생수율 및 성능 회복치를 알아보기 위한 활성탄물성치 실험은 재생탄의 샘플을 채취하여, 요오드 흡착력, MB 탈색력, 충전밀도 및 세공용적을 KS 활성탄 시험방법(M-1802)에 준하여 분석하였다<sup>19)</sup>.

### 3.2.2.1 요오드 흡착력(Iodine Value)

본 실험에 사용된 활성탄의 요오드 흡착력 실험은 시료(활성탄)를 잘 분쇄하여 KS 200호체로 거른 다음, 건조중량으로 환산한 활성탄 0.5 g을 100 ml 삼각플라스크에 넣고, 0.1N 요오드용액 50 ml를 정확히 넣어서 진탕기에서 15분간 진탕하였다. 진탕 후, 원심분리관에 넣고 2,000 rpm에서 5분간 원심분리하여, 상정액 10 ml를 100 ml 비이커에 넣고, 0.1N 티오황산나트륨용액으로 적정하였다. 소비된 0.1N 티오황산나트륨용액의 적정량(a ml)으로부터 아래 식에 의해 요오드 흡착력(mg/g)을 산출하였다.

$$\text{요오드 흡착력 [mg/g]} = \frac{(10-a)f}{\text{시료(g)} \times \frac{10}{50}} \times 12.69$$

### 3.2.2.2 메틸렌블루 탈색력(Methylene Blue adsorption)

본 실험에서 활성탄의 메틸렌블루(MB) 탈색력 실험은 시료를 분쇄하여 KS 200호체로 걸러서 건조중량 0.2 g을 여러 개의 100 ml 삼각플라스크에 넣은 다음, 메틸렌블루 용액(A)를 추정치 전후해서 2 ml 간격으로 넣고 진탕기에서 30분간 진탕하였다. 미리 메틸렌블루용액(B) 20 ml를 눈금접시가 부착된 깔데기(눈금접시의 직경 15mm)를 사용해서 흡인·여과한 여지 5종C(직경 20mm)로 여과하였다. 여액을 액층 1 cm, 654 nm 부근에서 흡광도를 측정하여 MB 탈색력(ml/g)을 구하였다.

### 3.2.2.3 세공용적 (Pore Volume)

본 실험에 사용된 활성탄의 세공용적의 변화는 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, U.S.A.)로 측정하였다.

### 3.3 실험 조건

#### 3.3.1 로내 체류시간의 변화

로내의 체류시간은 회전축의 회전속도와 밀접한 관련이 있는데 회전축의 회전속도를 조절하여 체류시간을 조정하였다. 체류시간은 25분에서 40분까지 적용하여 체류시간의 변화에 따라 흡착물질의 제거정도와 활성탄의 물성치 변화를 관찰하였다. 중앙축에 의하여 구동이 됨으로 건조, 탄화, 가스화 공정의 각각 체류시간의 비율은 체류시간 변형을 위한 회전수의 변화에도 일정한 값을 가지도록 하면서 실험을 수행하였다.

#### 3.3.2 스팀주입량의 변화

스팀 주입량의 변화는 활성탄 투입량 대비로 1:1~1.5:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.까지의 주입량을 변화시켜서 재생정도 및 활성탄의 물성치 변화를 관찰하였다.

#### 3.3.3 로내 온도의 변화

다단로 형식에서 1~3단은 건조, 4, 5단은 탄화를 위해 일정한 온도 이상을 유지하여야 하나, 3단 이상에서 400℃ 이상이며, 4, 5단은 700℃ 이상이면 활성탄의 수율이나 흡착능 회복에 큰 영향이 없는 것으로 알려져 있으므로 본 연구에서는 가스화 공정인 6단의 온도를 800~950℃까지 변화시켜서 재생의 정도를 관찰하였다.

## IV. 결과 및 고찰

### 4.1 야자계 활성탄의 재생

본 실험에 사용한 야자계활성탄은 부산 H정수장에서 사용된 야자계 활성탄(삼천리社)으로 직파쇄탄이며, 입상활성탄 여과지에서 5년 6개월간 사용한 폐탄(spent carbon)이다. 재생수율과 성능회복치를 만족시키는 최적의 재생운전 조건을 도출하기 위해 재생강도인 로내의 온도, 체류시간 및 스팀주입량을 변화시키면서 실험하였다.

#### 4.1.1 온도와 체류시간의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화

재생로의 활성화단인 6단의 온도의 변화 및 체류시간에 따른 요오드 흡착력의 변화를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있듯이 체류시간 25분과 30분 두 조건에서 로내 온도의 증가에 따라 840℃까지 요오드 흡착력이 상승하였다가 온도가 높아짐에 따라 그 이상의 온도에서는 반대로 감소되는 것을 볼 수 있었다. 또한, 주어진 온도변화 범위에서 전체적으로 체류시간 25분이 30분 보다 우수한 요오드 흡착력 회복치를 나타내었다.

일반적으로 로내 온도, 스팀주입량, 체류시간을 재생강도로 표현하면, 높거나, 많이, 길게 설정할수록 재생강도가 높아지게 된다. 적정점에서 한계 재생강도 이상이 되면, 흡착물질의 제거는 더 이상 이루어지지 않고, 활성탄 고유의 탄소골격 손상속도가 빨라지므로 결국 흡착능에 영향을 미치는 미세세공(micro pore)이 중간세공(meso pore)으로의 전환이 빠른 속도로 이루어지게 되는 것으로 알려져 있다. 따라서 재생수율의 변화값과 요오드 흡착력 회복치의 설정값을 고려하여 활성화단의 온도 설정값을 정한다면 본 연구의 경우 체류시간 25분에서 로내 온도는 840℃ 이하로 되어야 할 것으로 판단된다. 이러한 경우로 미루어 보아 야자계 활성탄의 재생조건 중 본 연구에서 실험한 체류시간 30분의 경우는 재생강도의 제어가 다소 어려운 것으로 사료된다.

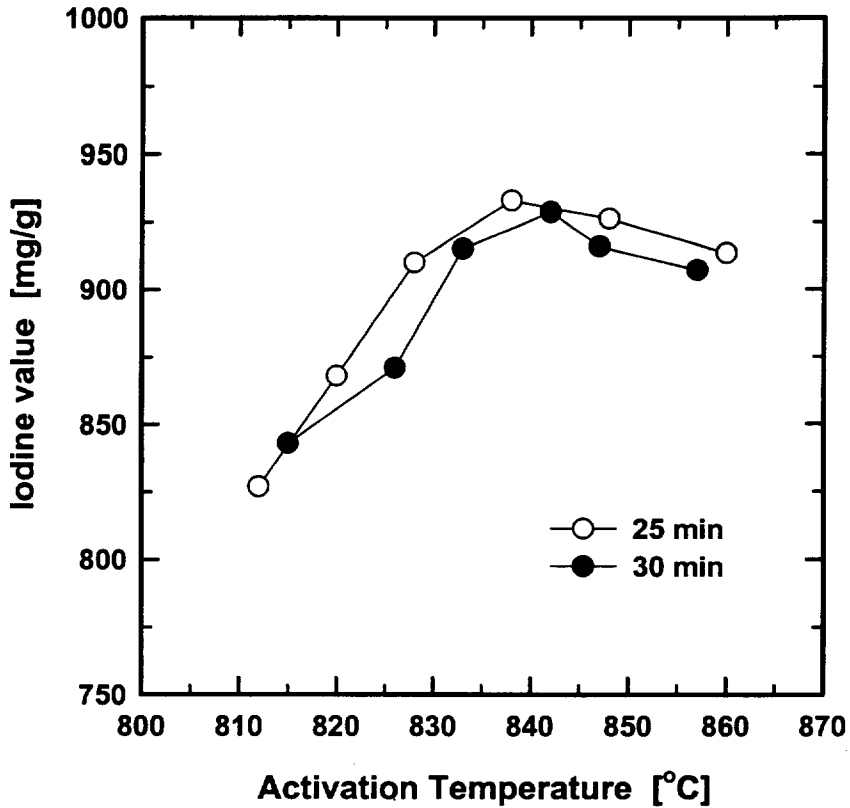


Fig. 12. Effect of activation temperature on iodine value according to retention time in the coconut shell base.

#### 4.1.2 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화

온도와 스팀 주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화를 평가하기 위하여, 로내의 온도(6단)를 810℃에서 860℃까지 변화시켰고, 스팀주입량을 1에서 1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.의 주입률을 변화시키면서 요오드 흡착력의 변화를 평가하였다(Fig. 13).

Fig. 13에 나타난 바와 같이 적정 재생운전 온도(840℃) 이상에서는 요오드 흡착력의 저하현상이 운전조건 두 경우 모두에서 나타나는 것을 볼 수 있었다. 830℃보다 낮

은 온도조건에서는 스팀주입량 1 : 1의 경우보다 1.25 : 1의 경우가 요오드 흡착력이 다소 높게 나타났으며, 840℃를 지나면서 요오드 흡착력의 저하가 빨라지는 것으로 보아 활성탄 고유의 탄소골격 손상이 다소 생기는 것으로 판단되어졌다. 야자계 활성탄을 재생하는데 있어 스팀주입량의 변화에 의한 요오드 흡착력의 차이는 보이지 않았으며, 로내 온도 변화에 의해 요오드 흡착력의 변화폭이 큰 것으로 보아 스팀주입량의 변화보다는 로내 온도의 변화에 따라 즉, 840℃에서 850℃ 사이가 야자계 폐탄의 최적 재생운전 조건으로 판단되어졌다.

#### 4.1.3 온도의 변화에 따른 수율과 요오드 흡착력 변화

로내의 온도변화에 따른 재생수율과 활성탄 요오드 흡착력 회복치 변화를 평가하기 위해 앞 절(4.1.1, 4.1.2)에서 최적 재생운전 조건인 체류시간 25분과 스팀주입량 1:1인 경우에서 수율변화와 요오드 흡착력과의 상관관계를 평가하여 Fig. 14에 나타내었다. 재생수율은 로내온도가 상승하면서 일정하게 급격히 감소하는 것으로 나타났다. 그러나, 요오드 흡착능은 로내 온도 840℃ 부근까지는 상승치가 수율 감소치와 반대현상을 보였으나, 최고점의 이상에서는 수율과 요오드 흡착력이 동시에 낮아지는 것으로 나타났다. 이는 일반적으로 활성탄 신탄 제조공정에서 도출되는 결과와 유사한 경향을 나타내고 있으며, 재생수율이 활성화 온도가 증가함에 따라 86%에서 79%로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 재생수율 기대치(80%)에 근접하는 활성화 온도는 840℃ 부근인 것을 확인할 수 있었다.

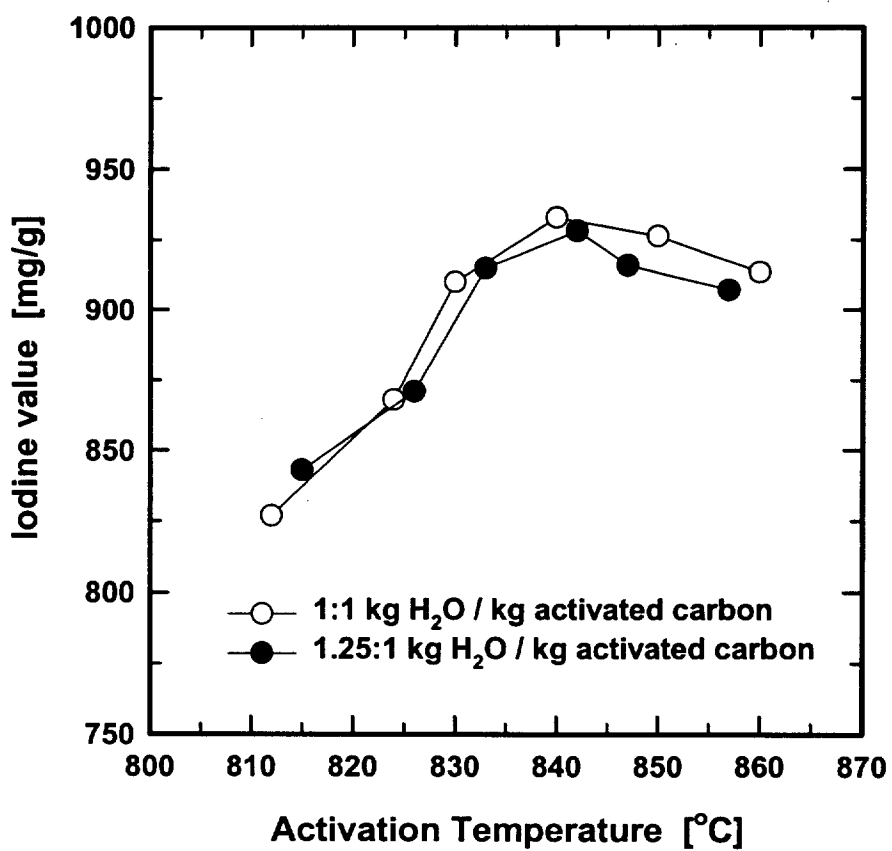


Fig. 13. Effect of activation temperature on iodine value according to steam injection rate in the coconut shell base.

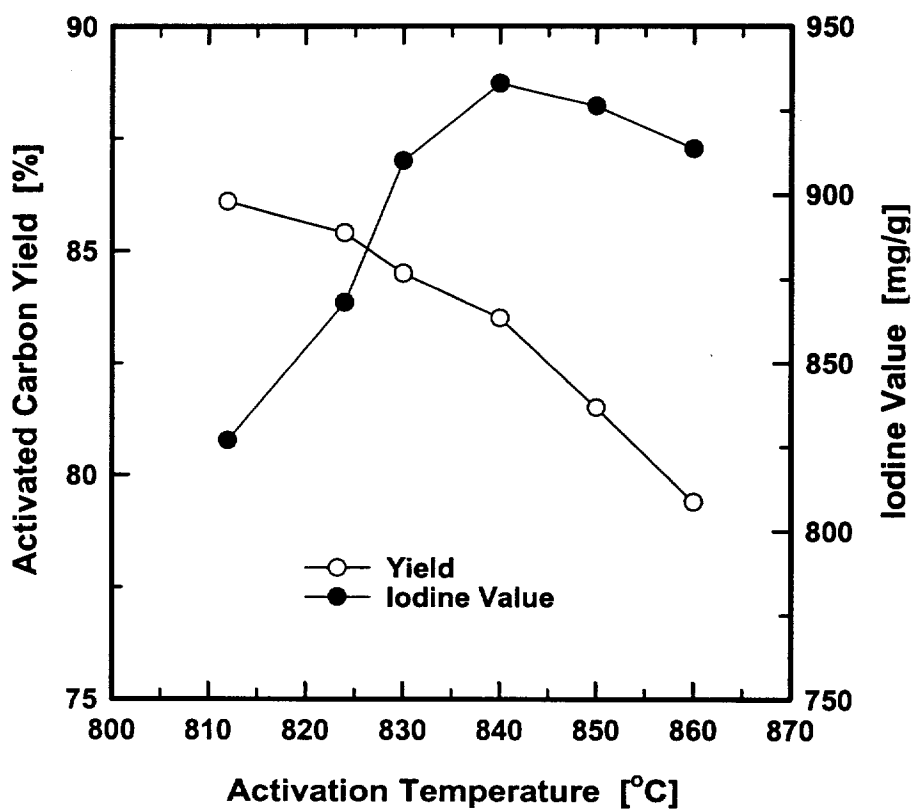


Fig. 14. Effect of activation temperature on activated carbon yield and iodine value in the coconut shell base.

#### 4.1.4 온도와 체류시간의 변화에 따른 MB 탈색력의 변화

Methylene Blue(MB)는 고분자 물질로서 요오드(I)에 비하여 세공이 비교적 큰 meso나 macro pore의 회복 정도를 평가할 수 있다. 따라서 스팀 주입량을 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.로 고정하고, 로내 온도의 변화 및 체류시간 변화에 따른 MB 탈색력을 비교·평가하였다(Fig. 15). Fig. 15에서 볼 수 있듯이 로내의 온도가 증가하고, 체류시간이 길어질수록 두 조건 모두 MB 탈색력은 증가하였으나, 810℃와 최고점 840℃ 부근에서 체류시간에 따른 MB 탈색력의 변화폭이 16 ml/g 정도로 체류시간 25분 보다 30분에서 더 높게 나타났고, 로내 온도를 840℃ 이상으로 증가시킬 경우에는 체류시간 30분에서 오히려 MB 탈색력이 감소하는 경향을 보였다. 그러나, 체류시간 25분의 경우는 거의 일정하거나 미미하게 상승하는 것으로 나타났다. 이는 동일한 스팀주입량이라고 할지라도 로내의 체류시간이 길어지면 활성화 단계가 너무 숙성되어 과부활을 유도하여 활성탄의 기본 탄소골격 손상 또는 세공의 변화 및 표면산화 등에 기인하여 오히려 MB 탈색력이 감소할 수가 있다. 그러나 체류시간 25분에서 나타난 결과로는 야자계 활성탄의 특성상 재생을 하면 미세세공(micro pore)이 중간세공(meso pore)으로의 전환이 축적된 회분에 의해 많이 이루어진다고 알려져 있으므로 외부의 활성탄 기본골격 손상보다는 내부의 세공변환이 더 많이 이루어진 것으로 보이므로 체류시간 25분이 야자계 활성탄의 재생에는 더 적절한 운전조건으로 판단된다.

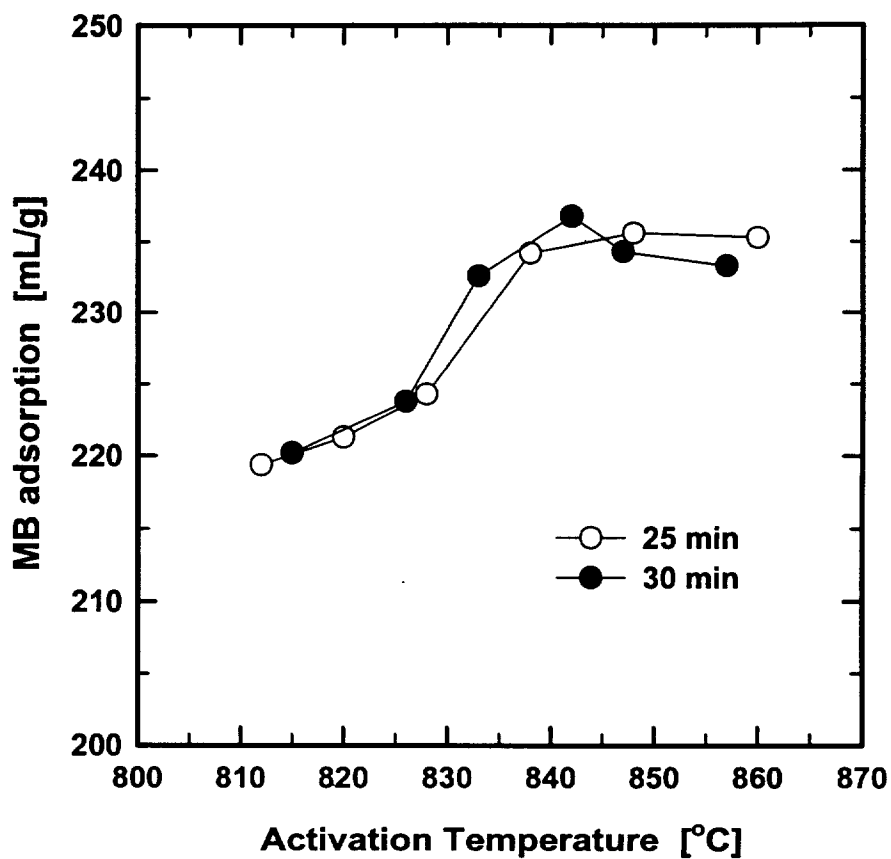


Fig. 15. Effect of activation temperature on MB adsorption according to retention time in the coconut shell base.

#### 4.1.5 폐탄의 성상에 따른 재생탄의 요오드 흡착력과 MB 탈색력 변화

야자계 활성탄의 재생과정에서 폐탄의 재생시점 차이에 따라 요오드 흡착력 및 MB 탈색력의 회복치를 알아보기 위해 폐탄의 사용기간별로 앞에서 도출한 야자계 활성탄 최적 운전조건을 적용하여 실험하였다. 폐탄의 물성치는 Table 6과 같으며, 폐탄 1에서 5로 진행될수록 요오드 흡착력 및 MB 탈색력이 낮아지는 경향을 띠고 있는 것으로 보아 재생시점이 늦은 것으로 판단된다. 즉 활성탄 사용기간의 증가는 피흡착물질의 증가로 표현되어지나 활성탄 여과지마다 처리수량의 차이가 있을 수 있으므로 일정한 감소 경향은 나타나지 않고 있다(Table 6).

폐탄의 성상에 따른 재생 운전조건은 로내 온도 840℃, 체류시간 25분, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.로 고정하여 실험하였다. Fig. 16에 나타내었듯이 요오드 흡착력의 경우, 폐탄의 요오드 흡착력이 낮아질수록 재생탄의 요오드 흡착력이 낮은 경향을 나타내었다. 이는 세공내에 흡착물질(Volatile Organic Matter : VM)이 많을수록 재생탄의 성능회복치는 낮게 나타난다는 것을 알 수 있었으며, 주어진 재생 운전조건에서 폐탄의 성상에 상관없이 성능회복치는 350~400 mg/g 정도로 거의 일정하게 유지되는 것을 알 수 있었다. 또한, 활성탄 사용기간이 길어질수록 폐탄의 MB 탈색력 역시 폐탄에서 감소하는 경향을 보였으며, 재생탄의 MB 탈색력 회복능은 요오드 흡착력 변화와 비슷한 경향을 보였다.

Table 5. Characteristics of Coconut-shell Spent Activated Carbon

|                      | Spent 1 | Spent 2 | Spent 3 | Spent 4 | Spent 5 |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Iodine Value [mg/g]  | 510     | 490     | 469     | 453     | 440     |
| MB adsorption [ml/g] | 92      | 86      | 89      | 84      | 82      |

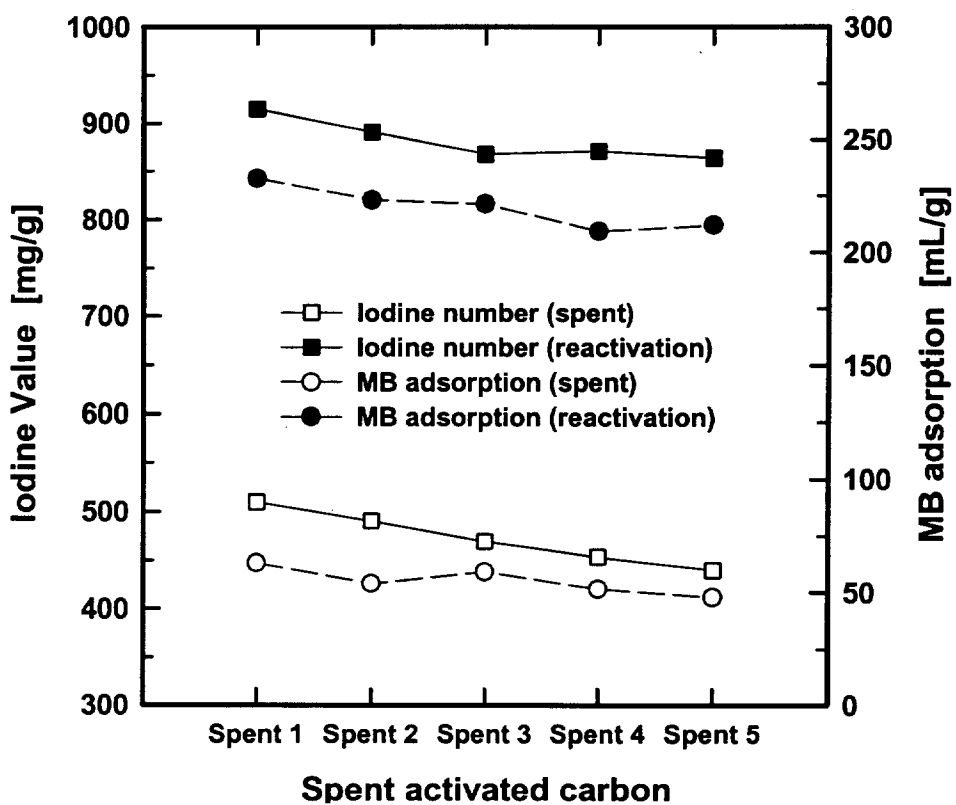


Fig. 16. Variation of spent activated carbon on iodine value and MB adsorption in the coconut shell base.

#### 4.1.6 로내 온도에 따른 세공용적의 변화

일반적으로 열재생은 활성탄 세공에 흡착되어 있는 유기물질을 char로 변환시켜 활성화 단계에서 수성가스로 제거한다. 그러나 활성탄의 사용기간과 유입 유기물질의 부하 및 성상에 따라 열재생의 운전조건이 달라질 수 있기 때문에 재생시에 기공 내에 형성되어 있는 char의 완전한 제거가 이루어지지 않아 일부 미세기공이 함몰되어 요오드 흡착력이 신탄에 비해 적게 나올 수가 있다. 또한 신탄에 가까운 요오드 흡착력으로 회복시키려면 과부하가 불가피함으로 이에 따른 기존 활성탄을 구성하고 있는 탄소골격을 파괴시켜 경도와 충전밀도를 떨어뜨리는 결과도 초래되어진다.

특히, 생물활성탄(BAC) 공정을 운전하면 전단계의 오존산화에 의해 입상활성탄에 무기물질의 축적이 이루어진다. 대표적으로 알려진 무기물질로는 철, 망간, 칼슘 등이 있다. 일반적으로 철, 망간은 염의 상태로 활성탄 표면에 침적되어 있어 역세척 공정 시 대부분 제거되어지나, 칼슘의 경우 활성탄 세공 내에 축적됨으로 운전공정상에서 제거되어지지 않고 지속적인 축적이 이루어진다. 이러한 무기물질의 축적은 열재생을 할 때 촉매효과를 가져와 미세기공을 중간기공으로 변환시키는 역할을 주도한다. 즉, 10Å 이하의 기공을 18~28 Å 범위의 크기로 변환시켜 일부 중간크기의 기공을 증대<sup>20)</sup>시킴으로써 그 결과 MB 탈색력과 세공용적의 증대를 유도한다고 알려져 있다<sup>18)21)</sup>.

따라서 체류시간(25분), 스팀주입량(1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.)을 고정하고, 로내의 온도 변화에 따른 재생탄의 세공용적의 변화를 고찰하였다(Fig. 17). Fig. 17에서 볼 수 있듯이 로내 온도 810~840℃까지는 세공용적이 온도의 상승에 따라 증가하는 것을 알 수 있었다. 그러나 840℃ 이상의 온도에서는 세공용적이 일정하거나 소량 감소하는 경향을 보이고 있다. 재생온도 840℃에서 세공용적이 0.76 cc/g으로 신탄(0.52 cc/g) 보다 44% 정도 증가하였고, 또한 도출된 야자계 재생조건 이상의 활성화 온도에서는 과부하로 인해 기존 활성탄을 구성하고 있는 탄소골격을 파괴시켜 세공을 오히려 함몰시킨 것으로 추정된다.

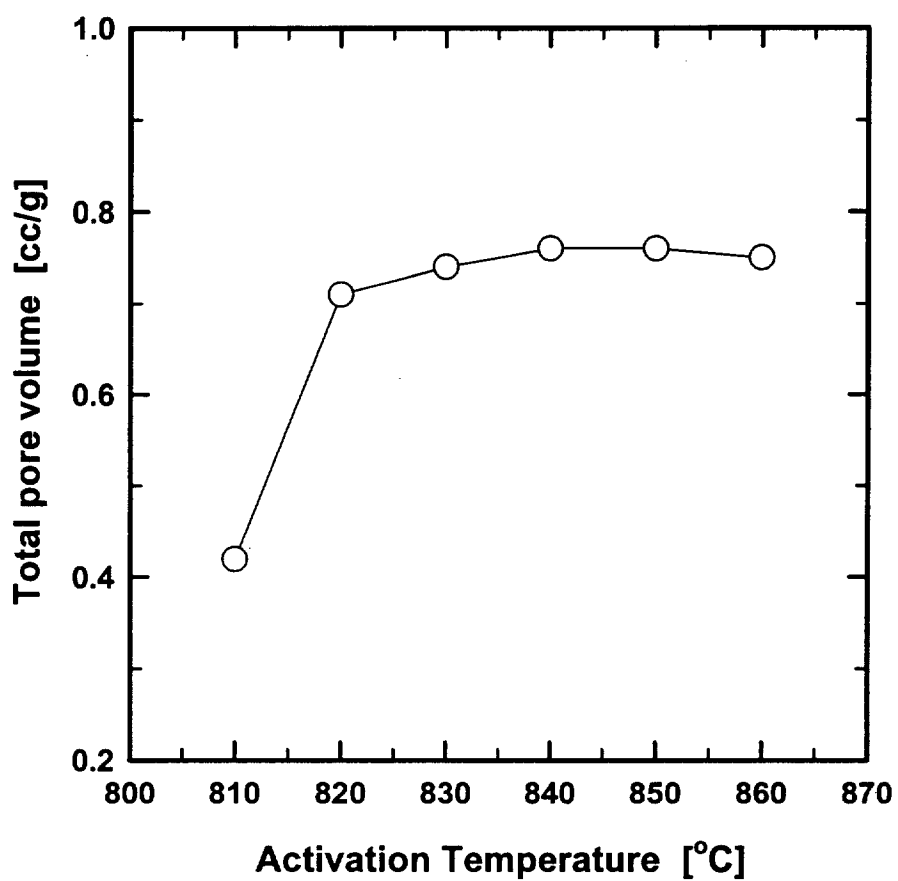


Fig. 17. Effect of activation temperature on total pore volume in the coconut shell base.

#### 4.1.7 충전밀도의 변화

재생 후 충전밀도 변화의 관찰은 재생강도의 판단을 현장에서 직접적으로 평가하는 방법 중의 하나이다. 일반적으로 재생 후 재생탄의 흡착능 회복 정도를 알아보기 위해서는 실험실에서 몇 가지 성능분석(요오드 흡착력, MB 탈색력) 검사를 수행하여야만 그 정도를 알 수 있다. 그러나 현장에서는 즉각적이고, 개략적인 재생강도를 수 시간 내에 알아야만 재생조건 변형 조치가 이루어짐으로 대체로 재생 후 재생탄을 곧바로 충전밀도를 측정하여 평가하고 있는 실정이다. 전형적으로 충전밀도가 신탄에 가깝게 회복·재생하면 이론적으로는 완전한 흡착물질의 제거가 이루어졌다고는 볼 수 없지만 성능회복이 경험적으로 원하는 정도만큼은 되었다고 판단하며, 또한, 신탄보다 낮으면 과부활로 인해 소실이 많아 수율에 영향을 미친다고 평가한다. 따라서 활성화 온도변화에 따른 충전밀도의 변화를 고찰하기 위해 스팀 주입량(1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg. A.C.)을 고정하고, 체류시간을 25분, 30분으로 로내 온도 등을 변화시키면서 충전밀도를 관찰하였다(Fig. 18). Fig. 18에서 볼 수 있듯이 체류시간 25분의 경우, 로내 온도가 상승함에 따라 신탄의 충전밀도(0.45 g/cc)에 근접하였으며, 앞서 최적온도 조건인 840℃ 부근에서 절정을 이루었고, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 체류시간 30분에서는 830℃ 부근에서 절정을 이룬 후 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞 절(4.1.1.)에서 고찰한 내용을 뒷받침하는 결과로 평가되며, 흡착된 피산화물질을 열재생하여 제거하기 위해 재생강도를 너무 높여 과부활시킨 것으로 판단되며, 체류시간 25분에서 로내의 온도가 840℃ 부근과 체류시간 30분에서 로내의 온도가 830℃ 부근이 신탄에 가장 가까운 충전밀도를 도출하였다.

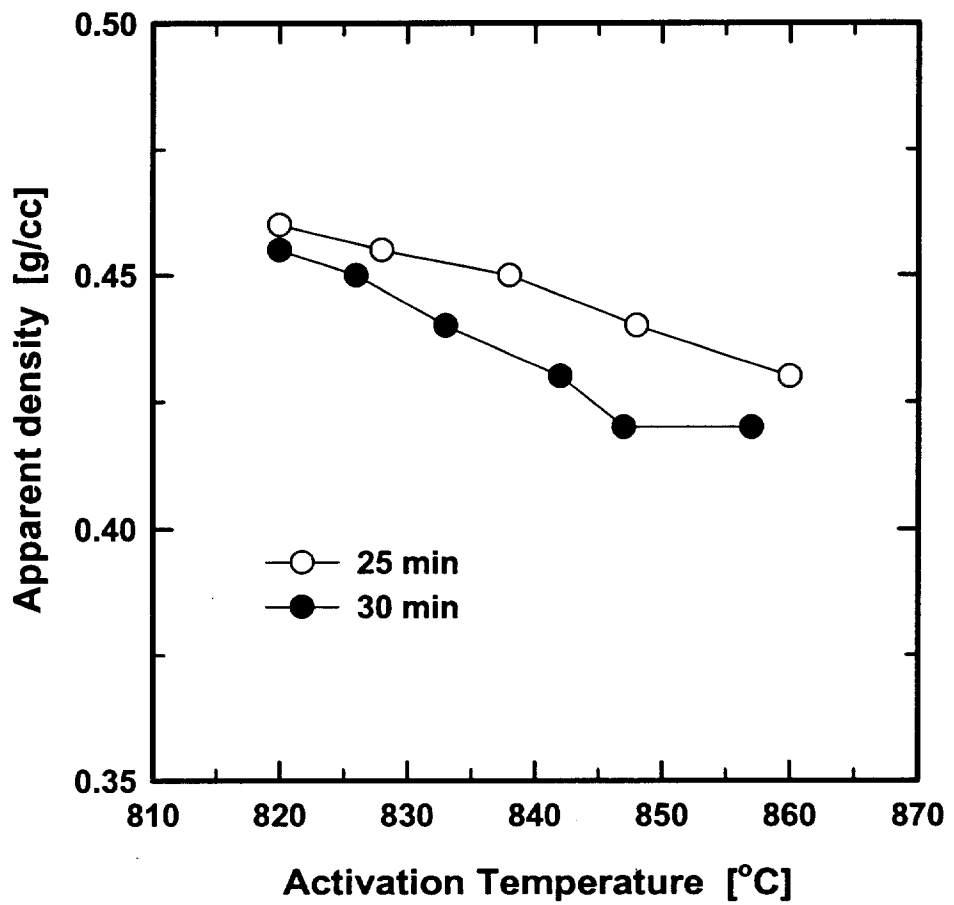


Fig. 18. Effect of activation temperature on apparent density according to retention time in the coconut shell base.

## 4.2 석탄계 활성탄의 재생

N사에서 납품한 석탄계 활성탄의 흡착정도는 적정 재생시점을 지났으나, 기질이 열에 견디는 강도가 야자계에 비하여 높고, 거대(macro), 중간세공(mesopore)에서 열전달 및 가스전달이 다소 용이하므로 세공내에 흡착물질을 선택적으로 제거하는 조건 설정이 재생에 있어서 중요한 변수로 작용한다고 한다. 석탄계 재생운전 조건 설정은 흡착물질 제거 한계치(흡착능 회복치)와 재생수율의 증·감치(수율)등 상호간에 비교하면서 가장 적절한 재생 목표가 달성될 수 있는 선을 결정하는 것이 중요하다. 따라서 제조회사(N사)에서 조언한 재생운전 조건을 토대로하여 활성화 온도를 840 ~ 890℃의 범위로 선정하였으며, 로내 체류시간은 25분과 30분을 선정하였다. 스팀 주입량은 1 : 1 kgH<sub>2</sub>O/kgA.C의 비율로 주입하면서 실험을 수행하였다.

### 4.2.1 온도와 체류시간의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화

재생로의 활성화단인 6단의 온도변화 및 체류시간 변화에 따른 석탄계 재생탄의 요오드 흡착력 변화를 고찰하고자 실험 후 그 결과를 Fig. 19에 나타내었다. Fig. 19에서 볼 수 있듯이 체류시간 25분과 30분 두 조건 모두가 로내 온도의 증가에 따라 860℃까지 요오드 흡착력이 상승하였다가 그 이상의 온도에서는 반대로 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 또한, 수행된 실험의 온도변화 조건에서 전체적으로 체류시간 25분이 30분 보다 낮은 요오드 흡착력 회복치를 나타내었다. 그러나, 860℃ 그 이상의 온도에서는 체류시간 25분이 30분 보다 요오드 흡착력 회복치가 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 야자계 활성탄의 재생시와 다른 현상을 보였으며, 짧은 체류시간에 과부활을 시킴으로써 미세세공(micro pore)이 함몰하였거나, 또는 축적된 회분이 세공크기를 변환시킨 것으로 판단된다.

840~860℃에서 나타났듯이 요오드가의 변화가 크지 않을 경우에는 수율의 값을 비교하여 수율이 높은 조건을 설정하여야 하며, 재생강도의 변화에 따라 흡착능의 변화 및 기질의 변화가 관찰되지 않으면 열분해에 의해 제거될 수 있는 부분에서는 흡

착물질은 없다고 판단할 수 있으므로 오히려 그 이상의 온도로 노출시키면 활성탄의 기본골격을 파괴시켜 수율저하 현상이 나타날 것으로 사료된다. 따라서 석탄계 활성탄 재생에 있어서 요오드 흡착력 회복치와 수율을 함께 고려하면 로내 온도 860℃, 체류 시간 30분에서 최적의 성능회복이 도출됨을 알 수 있었다.

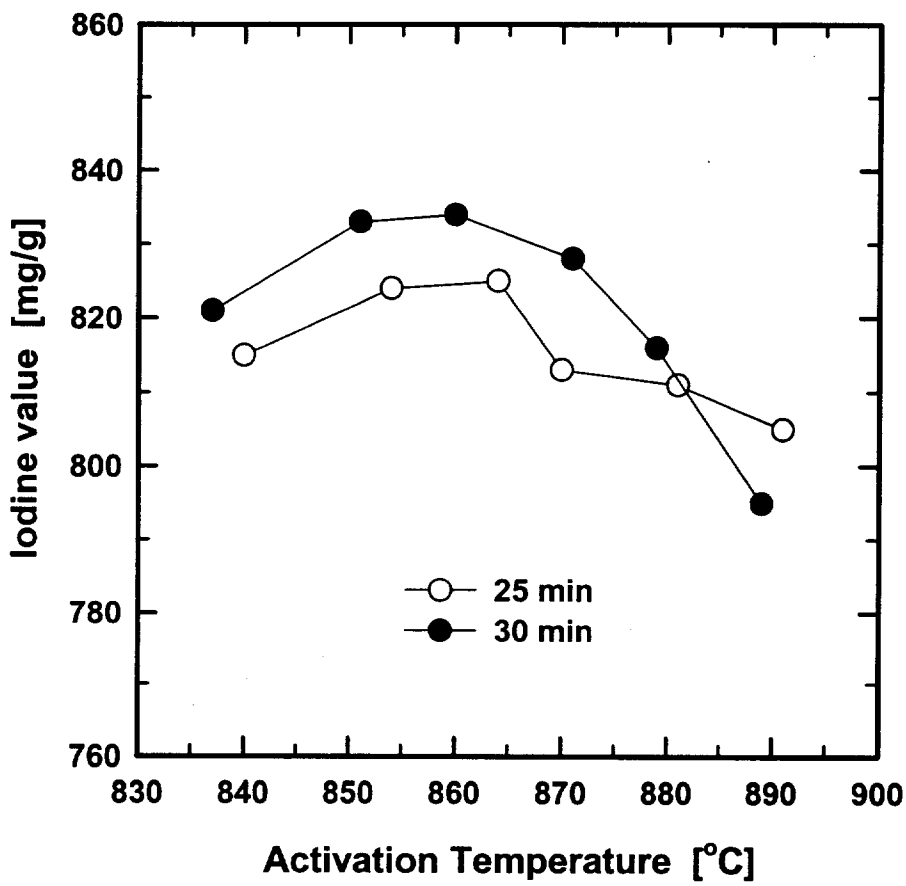


Fig. 19. Effect of activation temperature on iodine value according to retention time in the coal base.

#### 4.2.2 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력의 변화

온도와 스팀 주입량의 영향을 관찰하기 위하여, 재생로 6단의 온도를 840℃ ~890℃까지 변화시키고, 스팀 주입량을 1~1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.의 주입률로 변화시키면서, 요오드 흡착력의 변화를 관찰하였다(Fig. 20). Fig. 20에 나타난 바와 같이 석탄계의 경우, 야자계에 비해 열재생 과정에서 활성탄의 세공이 미세세공(micro pore)에서 중간세공(meso pore)으로 변화되는 정도가 적으므로 요오드 흡착력의 변화곡선이 일정하였으며, 850℃ 부근에서 낮아지는 경향을 나타내었다. 스팀주입량 1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.의 경우가 온도 증가에 따른 요오드 흡착력의 저하정도가 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.의 경우보다 크게 나타나는데, 이는 산화제인 스팀주입량의 과잉이 활성탄의 기본 골격인 세공부분의 손상에 영향을 미친 것으로 판단된다.

#### 4.2.3 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 MB 탈색력의 변화

석탄계 활성탄의 열재생 공정에서 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 MB 탈색력 회복치의 변화를 고찰하기 위해 로내의 온도를 840~890℃, 스팀주입량을 1~1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.로 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 21에 도시하였다.

Fig. 21에 나타난 결과와 같이 로내의 온도 840~860℃ 부근까지는 스팀주입량에 무관하게 MB 탈색력이 거의 일정한 값을 나타내었으나, 860℃ 이상에서는 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.가 1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C. 보다 높은 MB 탈색력 회복치를 보이고 있다. 특히, 860℃ 이상에서 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.인 경우는 MB 탈색력이 증가하였다가 감소하는 경향을 보였고, 1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.의 경우는 감소하였으나 870℃ 이상에서는 일정한 값을 유지하고 있다. 이는 앞 절(4.2.2.)에서 평가하였듯이 온도와 스팀주입량의 변화에 따른 요오드 흡착력 변화는 860℃ 부근까지 상승하다가 감소하는 경향을 보였으나, MB 탈색력의 경우 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.에서는 860℃ 이상부터 증가한 것은 활성화에 의해 스팀의 산화작용으로 미세세공(micro pore)의 함몰 또는 중간세공(meso pore)으로 전환이 되었거나, 활성탄 표면

산화에 의한 거대세공(macro pore) 발달에 기인된다고 판단되어진다. 스팀주입량 1.25:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.인 경우, MB 탈색력이 감소한 것은 스팀주입량이 과다하여 로 내의 분위기가 과부활 조건이 형성되어 전반적인 세공의 함몰과 표면산화가 매우 강하게 나타난 결과로 평가되어진다. 따라서 요오드 흡착력과 MB 탈색력의 회복치를 상호 비교하면, 체류시간 30분, 로내 온도 860℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C. 등의 재생조건이 석탄계 활성탄의 재생수율과 성능 회복치를 만족시키는 최적 재생조건으로 판단되었다.

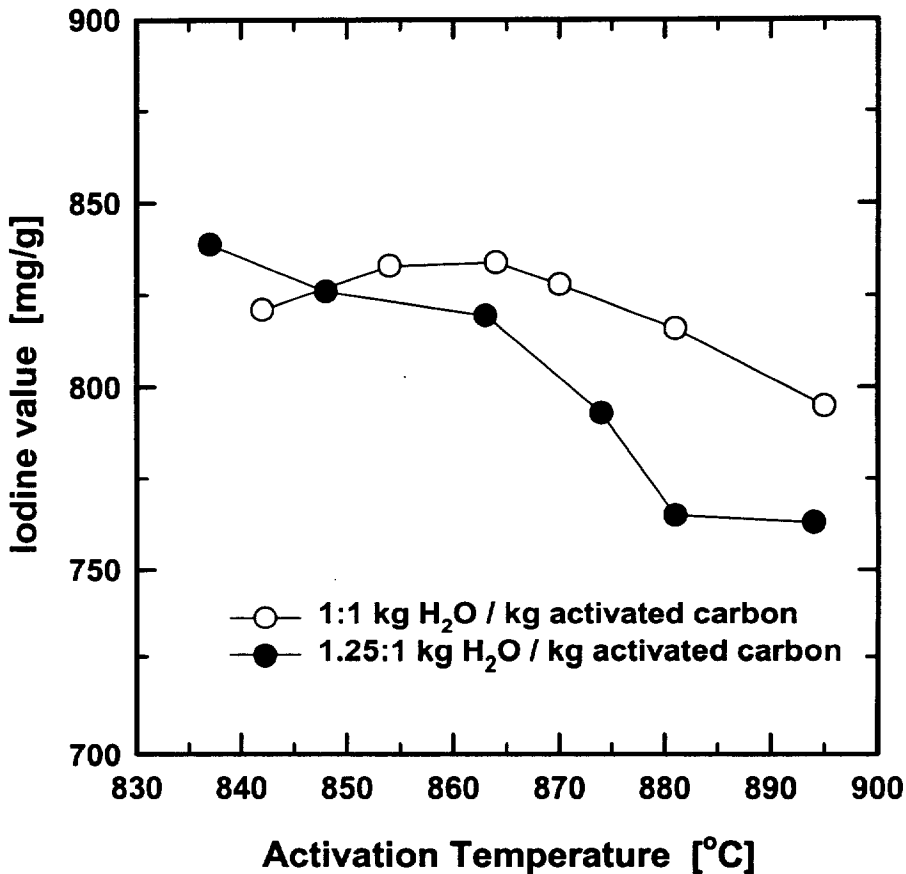


Fig. 20. Effect of activation temperature on iodine value according to steam injection rate in the coal base.

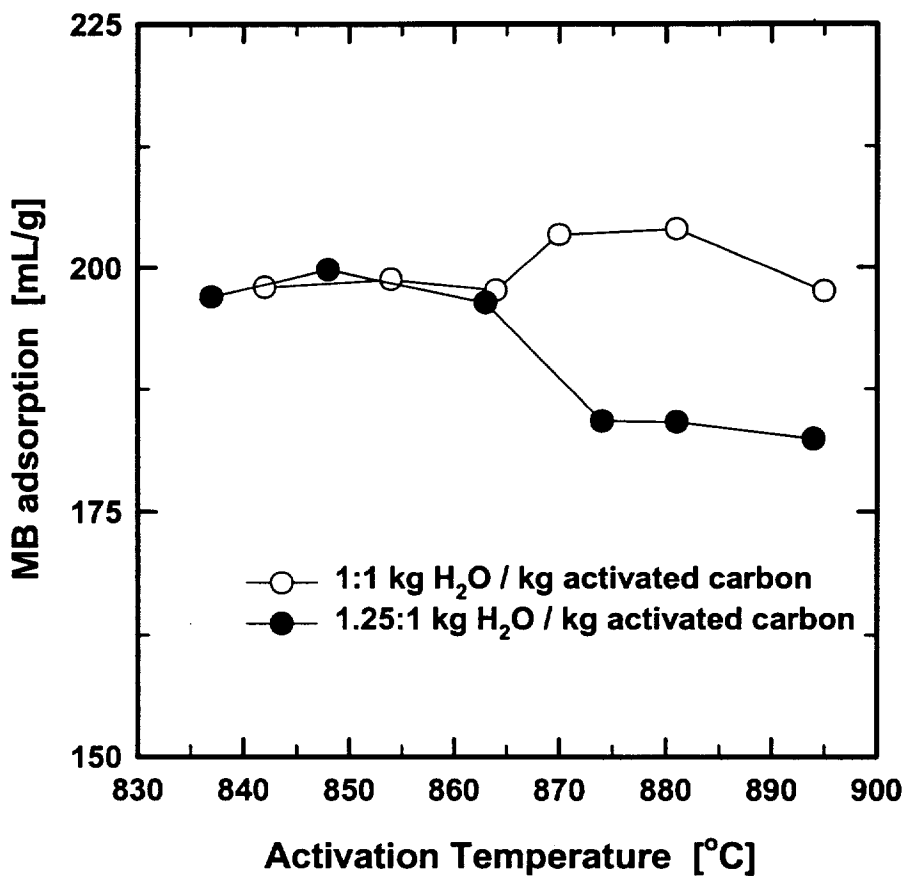


Fig. 21. Effect of activation temperature on MB adsorption according to steam injection rate in the coal base.

#### 4.2.4 온도와 체류시간의 변화에 따른 충전밀도의 변화

재생 후 충전밀도의 변화 관찰은 요오드 흡착력, MB 탈색력 등 활성탄 성능회복을 판단하는 기본 물성치 분석을 간접적으로 판단해 볼 수 있다. 따라서 현장에서 석탄계 재생탄의 경우도 평가하기 위해 온도와 체류시간 변화에 따른 충전밀도 변화 실험을 수행한 결과를 Fig. 22에 도시하였다. Fig. 22에서 볼 수 있듯이 온도와 스팀주입량 변화에 따른 석탄계 폐탄의 충전밀도가 온도의 증가에 따라 일정한 충전밀도 값의 차이를 보이면서 일정비율로 감소하는 경향을 보이고 있다. 두 조건 모두 860℃ 부근에서 신탄에 가까운 충전밀도 값을 나타내었으며, 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하였다. 이는 과부화로 인해 활성탄 기본골격 또는 세공의 변화가 있었던 것으로 추정된다.

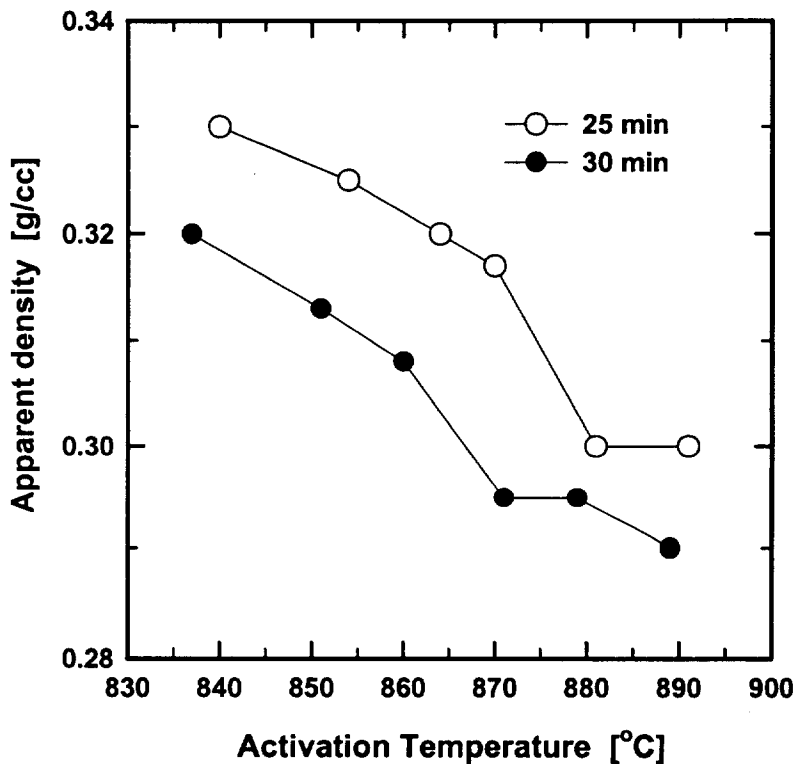


Fig. 22. Effect of activation temperature on apparent density according to retention time in the coal base.

## V. 결론

본 연구에서는 낙동강 원수를 정수하기 위해 생물활성탄 공정에 각각 5년 6개월간 사용한 야자계, 석탄계 폐탄의 최적 재생운전 조건을 도출하기 위해 실증 플랜트로 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 야자계 활성탄 재생시 체류시간과 재생온도 및 스팀주입량 변화에 따른 요오드 흡착력 변화는 체류시간 25분, 로내 온도 840℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.에서 요오드 흡착력이 933 mg/g으로 가장 높게 나타났다.
2. 야자계 활성탄의 폐탄 성상에 따른 재생탄의 요오드 흡착력 변화는 실험에서 얻어진 최적 재생 운전조건인 체류시간 25분, 로내 온도 840℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C에서 폐탄의 성상에 상관없이 요오드 흡착력 성능 회복치가 350~400 mg/g 정도로 거의 일정하게 회복되는 것을 알 수 있었다.
3. 야자계 활성탄의 재생시 로내 온도 변화에 따른 세공용적 변화는 최적 재생온도 840℃에서 세공용적이 0.76 cc/g으로 신탄(0.52 cc/g) 보다 44% 정도 증가하였고, 충전 밀도는 신탄(0.45 cc/g)에 거의 근접한 것으로 나타났다.
4. 석탄계 활성탄 재생시 체류시간과 재생온도 및 스팀주입량 변화에 따른 요오드 흡착력 변화는 체류시간 30분, 로내 온도 860℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.에서 요오드 흡착력이 834 mg/g으로 가장 높게 나타났다.
5. 석탄계 활성탄 재생시 온도와 스팀주입량 변화에 따른 MB 탈색력 변화는 로내 온도 860℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C에서 204 ml/g으로 가장 높게 나타났다.
6. 야자계 활성탄 재생시 재생수율(80%)과 성능 회복치(폐탄 요오드 흡착력 대비 300~

400 mg/g)를 만족시킬 수 있는 최적 재생조건은 체류시간 25분, 로내 온도 840℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.로 도출되었다.

7. 재생수율(80%)과 성능 회복치(페탄 요오드 흡착력 대비 300~400 mg/g)를 만족시킬 수 있는 석탄계 활성탄의 최적 재생조건은 체류시간 30분, 로내 온도 860℃, 스팀주입량 1:1 kg H<sub>2</sub>O/kg A.C.로 도출되었다.

8. 온도와 체류시간의 변화에 따른 충전밀도의 변화는 일정비율로 감소(0.32~0.29 g/cc)하고 860℃ 부근에서 신탄에 가까운 충전밀도 값을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. 한국수자원공사 : 전국하천 조사서, 1992.
2. Carlson, M. A., et al., "Comparing Two GACs for Adsorption and Biostabilization", *Jour. AWWA*, Vol. 86, No. 3, pp. 91~102, (1994)
3. Kang and Jung, "Optimum Configuration of the System for Advanced Water Treatment of Nakdong River Water", *Water Osaka '95*, Vol. 1, pp. 103~107, (1995)
4. 박영태 譯, "활성탄의 기초와 응용", 동화기술, pp. 299~304, (1997)
5. 왕창근, "활성탄을 이용한 고도정수처리기술 : 처리목표 달성을 위한 활성탄 공정의 최적운영", 경남대학교 환경문제연구소 학술세미나집, pp. 1~22, (1999)
6. Yehaskel, A., "Activated carbon manufacture and regeneration", Noyes Data Corp., New Jersey, (1978).
7. 김용권 譯, "활성탄 수처리 기술과 관리", 신광문화사, (1995)
8. Roop chand bansal, Jean-brptiste donnet, Fritz stoeckli, "Activated Carbon", (1988)
9. Norit, "Technical Bulletin", (1996)
10. Gregg, S. J., and Sing, K. S. W., "Adsorption, surface and porosity", 2nd edition, Academic press, London, (1982)

11. Allen, T., "particle Size Measurement", 4th edition, Champman & Hall, (1990)
12. Montgomery, J. M., "Water Treatment Principles and Design", Wiley-Interscience Publication, New York, (1985)
13. Water Chlorination, Jolley-Lewis Publisher, Vol. 6, (1990)
14. Stephenson, P., et al., "The Effect of Ozone on the Biological Degradation and Activated Carbon Adsorption of Natural and Synthetic Organics in Water, Part I : Ozonation and Biodegradation", Ozone, Sci. & Eng., No. 1, pp. 263~270, (1979).
15. Gerval, R. and Bablon, G., "Reduction in chlorine demand by combined ozone/BAC filtration", 8th Ozone World Congress, September, (1987).
16. Dussert, B. W. and Van Stone, G. R. "The biological activated carbon process for water purification" Water/Engineering & Management, pp.22-24, (1994).
17. Calgon Carbon Corporation, "Activated Carbon : Water treatment technology for today and tomorrow", A one-day seminar for water treatment professionals, Richmond, VA, U.S.A., (1993).
18. Cannon, F. S., Snoeyink, V. L., Lee, R. G., Dagois, G. and DeWolfe, J. R., "Effect of calcium in field-spent GACs on pore development during regeneration", *J. AWWA*, Vol. 85, No. 3, pp.76~89, 1993.
19. 한국표준협회, "KS 활성탄 시험방법", KS M 1802, (1998).

20. Juhola, A. *EPA Rept. Project*, 1702 DAP, (1970).

21. Knappe, D. R. U., Snnoeyink, V. L., Dagois, G. and DeWolfe, J. R., "Effect of calcium on thermal regeneration of GAC", *J. AWWA*, Vol. 84, No. 8, pp.73~80, 1992.

## 감사의 글

이제 졸업을 앞두고 소중한 결실을 맺게 되어 기쁘게 생각합니다. 뒤늦게 시작한 대학원 공부에 학문적 체계와 방향을 잡아 주시고, 항상 따뜻한 격려와 배려를 아끼지 않으신 부경대학교 토목공학과 김상용 교수님께 감사를 드립니다.

그리고 부족한 저의 논문을 세심하게 심사해 주시고 조언과 지도를 아끼지 않으신 손인식 교수님, 이영대 교수님과 수업을 통해 다양한 학문과 이론을 접할 수 있게 해주신 이종섭 교수님 진심으로 감사 드립니다.

짧지 않은 지난 2년 동안 대학원 생활에 충실할 수 있도록 배려와 격려를 아끼지 않으시고 항상 저를 끊임없이 염려와 사랑으로 대해 주신 상수도사업본부 김을희 본부장님, 양용길 총무부장님, 이성근 급수부장님, 박삼근 시설부장님께 깊은 감사와 따뜻한 상사의 정을 느낍니다.

또한 바쁜 중에도 항상 이해와 애정으로 격려해주고 오랫동안 시설부에서 동고동락하며 희노애락을 같이한 정태연 공무과장님을 비롯한 시설부 직원 모두에게 감사와 더불어 이 기쁨을 같이 나누고 싶습니다.

특히 미흡한 저에게 아낌없는 헌신과 사랑을 주었던 수질연구소 류동춘 박사님, 입상활성탄 재생시설공사 시공업체인 코오롱건설(주) 관계자에게도 감사의 말을 이 글로 대신하고자 합니다.

무엇보다도 기나긴 세월동안 저를 위해 모든 것을 희생하며 깊은 사랑으로 힘과 용기를 주셨던 어머님과 형님에게 오늘의 이 영광을 바치며, 내가 어떠한 일을 하든 항상 곁에서 말없이 믿으며 편안함과 따뜻함을 주었던 사랑하는 아내에게 고마움과 미안함을 같이 전하며, 항상 시간이 부족하여 같이 있어주지 못했던 아버지를 이해해준 성용, 성찬 두 아들에게도 이 기쁨을 모두 주고 싶습니다.

마지막으로 오늘의 이 기쁨을 누구보다도 반가워 하셨을 아버님의 영전에  
이 논문을 바치며, 이 작은 결실을 밑거름으로 삼아 끊임없는 노력과 발전으  
로 충실한 삶을 이어 나갈 것을 모든 고마운 분들에게 다짐합니다.