한국환경분석학회지 제11권 (제1호) 66~74, 2008
J. of the Korean Society for Environmental Analysis

분말활성탄-멤브레인 시스템을 이용한 지하수중의 VOCs 처리

임중근† · 강임석*
경상남도보건환경연구원, *부경대학교 환경공학과

Application of Powdered Activated Carbon-Membrane System for Treating Groundwater Contaminated with Volatile Organic Compounds

Joong-Kun Lim and Lim-Seok Kang*

Gyeongsangnam-do Institute of Pubic health and Environment
14 Gamnamu-1 Gil, Changwon-si, Gyeongsangnam-do, 641-825 Korea
**Dept. of Environmental Engineering, Pukyong National University,*
599-1, Deayean 3 dong, Nam-Gu, Busan, 608-737 Korea

The overall goal of this study was to demonstrate the feasibility of using a hybrid use of PAC-UF (MF) processes for treating groundwater contaminated with TCE and PCE. Specifically, the objectives of the study were to determine how PAC addition affects the fouling on UF (MF) membrane depending on the membrane material used and to evaluate the optimum operational conditions for a compact PAC-UF process to effectively remove TCE and PCE in groundwater. The flux decline rate was lower for the PAC-UF (MF) process than for membrane only process. 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. PAC itself did not cause the fouling of UF (MF) membrane regardless of membrane material. PAC-UF (MF) process enhanced the removal efficiency of TCE and PCE comparing to the PAC adsorption only. Finally, applying PAC before membrane filtration showed not only improving the removal of TCE and PCE, but also reducing membrane fouling.

Key words : TCE, PCE, PAC, PAC-Membrane system

1. 서 론

현재 우리나라의 수자원은 대부분 지표수에 의존하고 있는 실정이다. 하지만 지표수는 수온의 계절변화와 강우 등에 의한 탁도와 pH의 변화가 심하며 농약, 공장폐수, 가정하수의 혼입으로 인한 오염으로 인해 상대적으로 다른 수자원에 비해 많은 오염원에 노출되어 있기 때문에 지표수에 대한 수질오염의 문제가 심각하게 대두되고 있다. 이로 인하여 지표수와 함께 사용할 다른 수자원의 필요성이 제기되고 있으며 그 중에서도 지하수에 대한 관심이 크게 높아지고 있다. 지하수의 이점으로는 수온의 변동이 적고, 심층수의 경우 일정한 온도를 가진다. 또한 지표수에 비하여 매우 깨끗하며 미생물, 세균류가 극히 적으며 지상으로부터의 오염이 적다. 하지만 국내에서는 기술적인 이유와 비용적인 이유로 인하여 지표수에 비해 지하수에 대한 관심은 상대적으로 낮았으며 효율적인 관리와 활용이 거의 이루어지지 않고 있다. 이에 따라 최근 우리나라 지하수 오염현황에 대한 조사에 의하면 공장이 밀집한 지역과 도시 지역의 지하수에서 심각한 오염이 일어나고 있는 것으로 밝혀지고 있다. 그 중에서도 지하수 오염을 유발하는 대표적인 물질로 PCE (tetrachloroethylene) 와 TCE (trichloroethylene) 등은 난분해성 염소계 유기화합물로서 지하수 오염을 유발하는 대표적인 물질이다. 이 물질들은 다른 유기용제보다 값이 저렴하고 용해력과 세정력이 우수하며 인화성이 없으므로 일반용제나

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: limjk@gsnd.net

화학공업의 추출용제 등으로 널리 이용되고 있다(Ensly, 1991; Westrik *et al*., 1984). 하지만 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. 이에 따라, 환경부(2000)는 유해화학물질관리법에 근거하여 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준을 제정하여 PCE와 TCE의 물질 특성에 맞는 특별 관리기준을 마련하여 이들 물질에 대한 관리를 강화하기로 하였다. 이와 같은 TCE와 PCE에 의해 오염이 된 지하수는 자연정화로는 처리가 어려운 실정이다.

따라서 TCE와 PCE의 처리를 위한 인공적인 제거방법으로는 생물학적 처리 방법, 오존 또는 AOP 등에 의한 산화 처리 방법 및 활성탄 흡착 방법 등이 이용되고 있다(정, 2000; 신, 1995). 하지만 생물학적 처리 방법은 장시간의 처리기간이 요구되며, 산화에 의한 처리 방법은 산화 처리 후 발생하는 부산물 제거를 위하여 입상활성탄 공정을 추가하고 있는 실정이다.

이에 따라 처리비용이 증가하며 비효율적으로 처리공정이 운전되고 있다. 따라서 TCE와 PCE의 경제적이고 효과적인 제거를 위하여서는 처리공정을 보다 단순화시키고 처리시간을 단축시킬 필요성이 제기된다. 이에 따라 본 연구에서는 PCE와 TCE의 효과적인 제거를 위하여 분말활성탄 공정을 UF 공정의 전처리 공정으로 적용하고자 하였다. 본 연구에서는 분말활성탄에 의한 PCE와 TCE에 대한 흡착특성과 흡착동역학을 파악하고자 하였으며 또한 최적의 분말활성탄 교반조건을 선정코자 하였으며 컴팩트한 분말활성탄-UF 공정의 운전인자와 조건을 제시하고자 한다.

2. 재료 및 방법

본 연구는 분말활성탄이 막에 미치는 영향을 조사하기 위하여 투과 플럭스의 산정을 통해 최적의 분말활성탄-막분리 공정의 운전조건을 제시하고자 하였다. 본 실험에 사용된 원수는 현재 음용수로 사용되고 있는 지하수를 이용하여 TCE와 PCE를 적정량 주입하여 사용하였으며, 지하수에 함유된 유기물에 대한 영향을 최소화하기 위하여 유기물 농도는 1 mg/L (as TOC) 이하의 지하수를 선정하여 사용하였다. Table 1에는 실험에 사용된 지하수의 세부적인 특성을 나타내었다.

Table 1. Characteristics of groundwater

Analysis item	Unit	Value
Turbidity	NTU	0.2~0.7
UV-254	cm^{-1}	0.003~0.005
TOC	mg/L	0.5~0.7
pH	-	7.5~8.0
Cl^{-1}	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

2.1. PAC 등온흡착실험과 흡착동역학실험

등온흡착 상수들을 구하기 위하여 PCE와 TCE가 들어있는 시수에 분말활성탄 주입량을 변화시켜 실험을 실시하였다. 250 mL 삼각플라스크에 5, 15, 25, 50, 100 mg/L의 PAC를 주입하여 5일 동안 20에서 등온흡착실험을 실시하였다. 이때 TCE나 PCE의 휘발을 최소화하기 위해 전량을 채워서 실험을 하였다. 흡착동역학 실험은 2L용량의 사각형 Jar와 $2.54^{W}\times 7.6^{L}$ cm 크기의 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하여 실시하였으며, PCE와 TCE의 초기농도는 약 500 μg/L 정도로 조정하여 실험을 하였고, PAC농도는 7.5~30 mg/L까지 단계적으로 증가하여 주입하였다. 이때 주입되는 PAC는 순수에 혼합된 slurry 상태로 주입하였으며 혼합기간 동안 완전혼합 상태를 유도하기 위하여 100 rpm의 교반속도를 유지해 주었다. 흡착실험동안에 교반조건은 교반속도(rpm)에 따른 평균속도경사 (G) 값을 이용한 예비실험을 통하여 결정하였으며 적용된 교반조건은 G=150 sec^{-1}이며 교반시간은 각 5 min~300 min까지 평형에 도달할 때까지 실시하였으며 각 시간대별로 채취한 시료는 즉시 0.45 membrane filter를 사용하여 여과 후 n-hexane을 이용하여 액-액 추출법으로 추출한 후 GC(ECD)를 사용하여 분석하였다.

2.2. 분말활성탄-막분리 공정

본 실험에 사용된 분말활성탄은 목탄계 활성탄으로서 특성은 Table 2와 같다. 입자와 불순물을 제거하기 위하여 증류수로 수회에 걸쳐 세척한 후 105°C 건조기에서 24시간 건조시킨 후 데시케이타에서 1시간 이상 방냉한 후 사용하였다. 또한 분말활성탄의 입자크기에 따른 흡착동역학 실험을 위해 분말활성탄의 크기를

Table 3과 같이 나누었다.

본 실험에 사용된 batch type MF와 UF membrane 장치는 막힘형 (dead-end flow) 형태로 Fig. 1과 같다. 사용된 막은 Millipore사에서 제조된 것으로서 평판 disc 형태의 막으로 지름은 76 mm, 막면적은 4.54×10^{-3} m^2이며 상층부의 두께는 0.1~1.5 μm이며 지지층의 두께는 50~250 μm이다. MF막의 공극크기는 0.22 μm이며 UF막의 MWCO (Molecular Weight Cut-off)는 100 kDa이며 친수성과 소수성 재질의 2종류의 막을 사용하여 실험을 실시하였으며 압력적용(1 bar)은 질소가스를 이용하여 일정하게 MF 및 UF cell에 주입하였다. 투과 플럭스는 투과수를 전자저울과 연결된 컴퓨터를 이용하여 측정한 후 산정하였다. 그리고 본 연구에서의 연속식 실험을 위해 사용된 PAC-UF pilot system은 Fig. 2와 같다. Membrane은 막표면적이 0.00283 m^2인 hollow fiber membrane이다. 연속식 실험을 통해서 운전시간 동안의 막간 압력차를 측정하였다.

Table 2. 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

Table 3. Different size fractions of PAC used in experiment

PAC distribution	PAC particle size
composite	3~76 μm
small	15~20 μm
medium	20~45 μm
large	45~76 μm

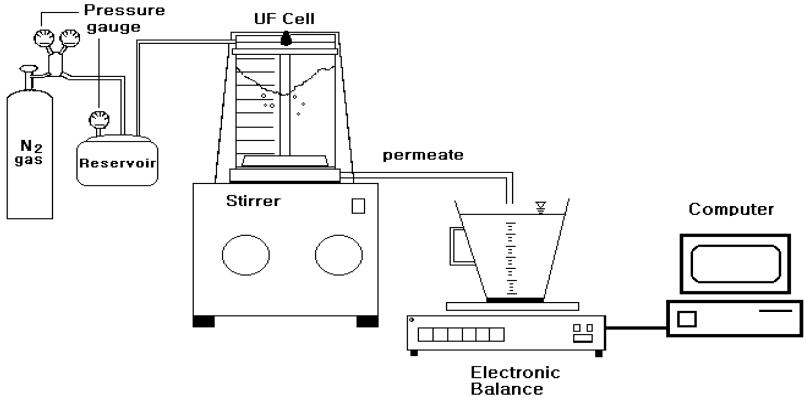

Fig. 1. Scheme of batch type UF membrane filtration assembly.

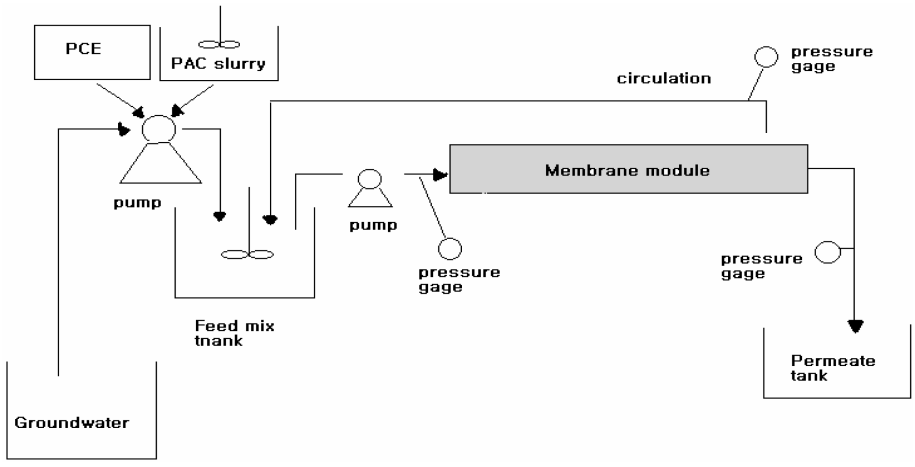

Fig. 2. Schematic diagram of the PAC-UF pilot system.

Table 4. 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, 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm)

2.3. 분석방법

본 연구에서 PCE, TCE 정량분석을 위하여 사용된 gas chromatography의 실험조건은 Table 4와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말활성탄-막분리 공정에서의 PCE, TCE 제거효율

지하수에 함유된 PCE와 TCE의 제거효율을 알아보기 위하여 분말활성탄 단독공정, UF 단독공정, 분말활성탄-UF 공정을 각각 수행하였다. 이때 사용된 막은 친수성과 소수성재질의 막을 각각 사용하였으며 막의 크기는 100 kDa 이었다. PCE와 TCE의 제거를 위해 분말활성탄 주입량은 10 mg/L으로 하였으며 접촉시간은 15분으로 하였다. 그리고 PCE와 TCE의 초기농도는 약 500 μg/L로 조정하였다. 우선 Fig. 3에 PCE의 제거효율을 나타내었다. Fig. 3에서 나타난 바와 같이 UF 단독공정의 경우 30~40%정도의 낮은 제거율을 얻는 반면에 분말활성탄 단독공정의 적용시 약 70%의 제거율을 보이고 있다.

이는 PCE의 경우 수중에서 염소계 저분자 유기화합물로 존재하므로 100 kDa 정도의 UF막을 사용할 경우 효과적인 제거가 이루어지지 않는 반면에 분말활성탄 공정을 적용할 경우에는 활성탄 공극내의 흡착으로 인하여 PCE의 제거가 보다 효과적으로 일어난다. 또한 분말활성탄-UF 공정의 경우 약 90% 정도의 높은 제거율을 보이고 있다. Fig. 4는 TCE에 대한 제거효율을 나타내고 있는데 분말활성탄 주입량은 20 mg/L, 접촉시간은 15분 이었다. PCE와 마찬가지로 분말활성탄-UF 공정의 경우 분말활성탄 단독공정과 UF 단독공정에 비하여 높은 제거 효율을 얻을 수 있었다. 그리고

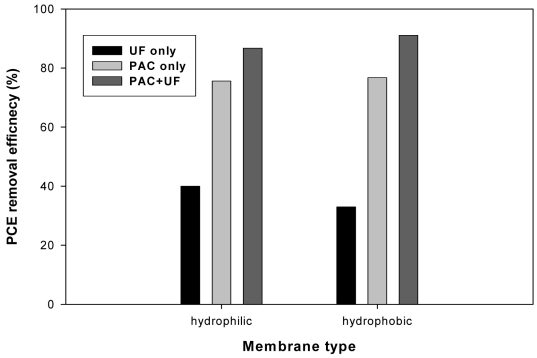

Fig. 3. Effect of the PAC pretreatment condition on the rer PCE.

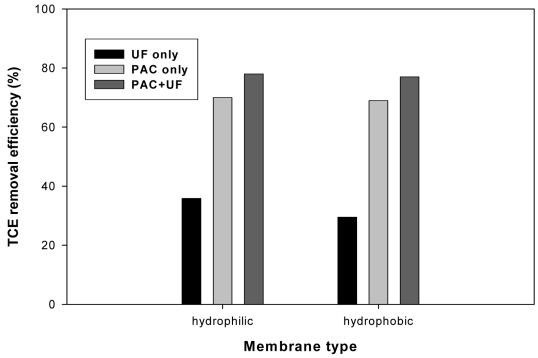

Fig. 4. Effect of the PAC pretreatment condition on the rer TCE.

Fig. 3과 4를 비교해 보면 PCE의 경우가 TCE 보다 높은 제거효율을 보이는데 이는 PCE가 TCE 보다 더 소수성이고 무극성 물질이기 때문에 분말활성탄에 의한 흡착이 보다 크게 나타난다.

Fig. 5는 분말활성탄의 주입량에 따른 제거 효율을 알아보기 위한 실험이다. 실제로 PCE에 의해 지하수가 오염될 수 있는 농도인 약 100 μg/L 정도로 초기 농도를 낮추어서 실험을 하였다. 분말활성탄의 주입량은 5, 10, 15 mg/L로 하였고, 접촉시간은 15분으로 하였다. 분말활성탄 주입량에 따른 실험결과 주입량이 많을수록 흡착에 의한 제거가 많이 일어나며 결과적으로 높은 제거효율을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한 초기농도가 100 μg/L 정도일 때 음용수 허용기준인 10 μg/L에 맞는 처리 효율을 얻으려면 PAC의 양을 10 mg/L 이상을 주입하거나, 15분 이상의 접촉시간이 필요하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 분말활성탄 단독 공정과 MF 단독 공정, 그리고 분말활성탄-MF 공정을 각각 적용했을 때 PCE에

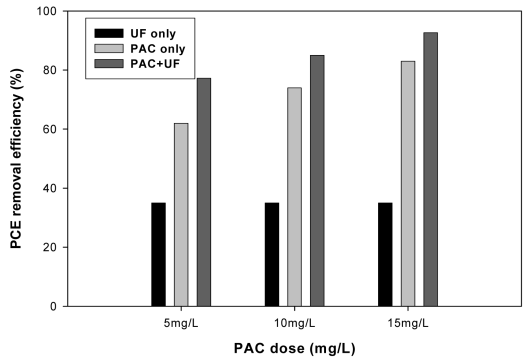

Fig. 5. PCE removal efficiency for ultrafiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

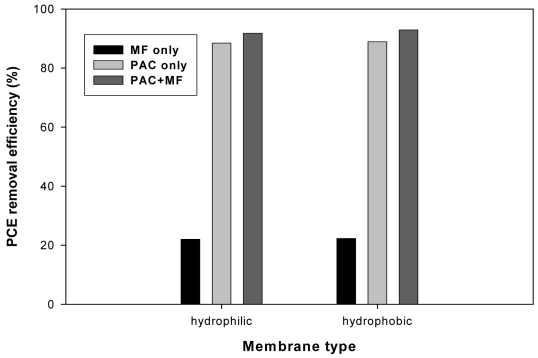

Fig. 6. PCE removal efficiency for microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

대한 제거를 나타내었다. PCE 초기농도는 100 μg/L로 유지하였으며 분말활성탄 주입량은 15 mg/L이며 접촉시간은 15분이었으며 사용된 막은 0.22 μm의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 MF단독공정의 경우 약 20%의 낮은 제거율을 보이고 있다. 이는 막의 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 나타난다고 생각된다.

3.2. 분말활성탄-UF 공정에서의 투과 플럭스 변화 및 막 저항

Fig. 7은 PCE를 지하수에 첨가한 후 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타내었다. 이 때 분말활성탄의 주입량은 10 mg/L, 접촉시간은 15분이었으며 교반강도는 150 sec^{-1}으로 하였다. 막의 재질에 따라 플럭스 변화율을 살펴보면 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 플럭스 감소율이 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 분말활성탄 공정을 전처리 공정으로 적용할 경우 UF 단독공정에 비하여 투과 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있다. 이는 분말활성탄이 플럭스 감소를 일으키는 원인 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있으며 분말활성탄의 적용이 막오염을 감소시키는 것으로 나타났다. Sontheimer *et al.*(1967)는 분말활성탄의

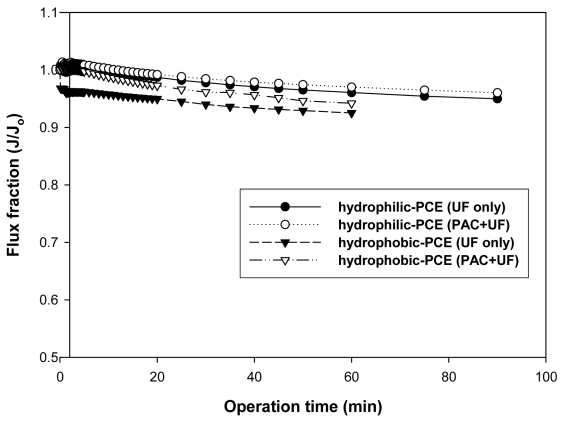

Fig. 7. Specific flux variation during ultrafiltration of grou with and without PAC pretreatment.

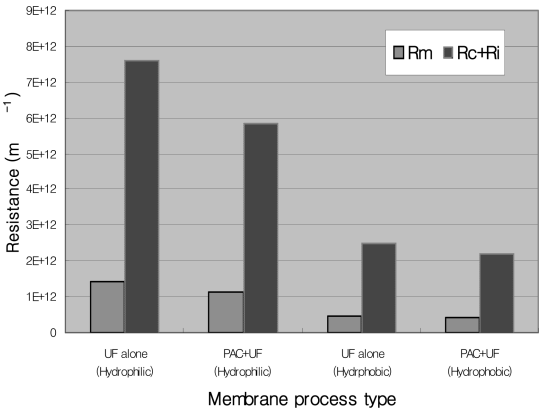

Fig. 8. Changes in resistance of UF membrane under varied pretreatment conditions.

첨가로 인하여 막 운전 시간이 10~20% 감소한다고 보고하였는데, 본 연구에서는 분말활성탄 공정을 적용한 경우 UF 단독공정에 비하여 플럭스 감소율이 낮게 나타나고 있음을 알 수 있었다. Carroll *et al.*(2000)의 연구에서도 분말활성탄 공정을 UF공정의 전처리 공정으로 적용하여도 막오염에 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. Van Gils(1986)의 연구에서도 막분리공정의 전처리 공정으로 분말활성탄공정의 적용시 주입된 분말활성탄에 의하여 용존성 유기물질의 제거에 의하여 겔층의 두께를 감소시키며 분말활성탄에 의하여 형성된 케이층에 의하여 유체의 침투도는 증가한다고 보고하였다.

Fig. 8은 Fig. 7의 플럭스 실험이 종료된 후 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 막의 재질과 전처리 분말활성탄 공정 적용에 따른 막오염에 의하여 막에서 발생하는 저항값을 산정하여 나타내었다. 그림에서 보듯이 막자체의 수리학적 저항은 전체저항의 약 15% 정도를 차지하며 케이크 저항과 비가역 저항의 합이 약 85%정도를 보이고 있다. 또한 막의 재질에 따라 발생하는 저항값을 살펴보면 막 자체의 고유저항은 막의 재질 특성상 친수성 재질의 막의 경우 소수성 재질의 막에 비하여 수리학적 저항이 크게 나타났다. 분말활성탄을 첨가한 경우 UF 단독공정에 비하여 낮은 저항값을 보이고 있는데 이는 분말활성탄이 UF 공정의 투과 플럭스 감소에 영향을 미치지 않으며 분말활성탄이 막오염을 유발하는 원인 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다.

3.3. 분말활성탄-MF 공정에서의 투과 플럭스 변화 및 막 저항

Fig. 9는 일정한 농도의 PCE를 지하수에 첨가하여 MF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 0.22 μm의 친수성과 소수성재질의 막을 사용하였으며 UF공정의 적용과 마찬가지로 MF 공정에서도 MF 단독공정과 분말활성탄-MF공정으로 각각 운전을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 15 mg/L로 주입하였으며, 교반강도는 $G=150\ sec^{-1}$ 이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 MF 단독공정의 경우 분말활성탄-UF 공정에 비하여 투과 플럭스감소율이 거의 유사하거나 크게 나타나고 있다. 이는 전처리공정으로 분말활성탄을 사용할 경우 분말활성탄이 MF 공정의 투과 플럭스 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 플럭스 감소가 낮게 나타내고 있다고 여겨진다. 하지만 분말활성탄-MF 공정에 비하여 MF 단독공정의 경우 투과 플럭스 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 플럭스 감소를 유발한다고 보고하였다.

막의 재질에 따라 투과 플럭스 변화를 살펴보면 UF 막의 경우와 동일하게 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 플럭스 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 플럭스감소가 크게 나타나고 있으며 전반적으로 친수성재질에 비하여 투과 플럭스의 감소가 크게 나타나고 있으며 분말활성탄의 영향은 크게 작용하지 않는 것으로 여겨진다. Fig. 10은 Fig. 9의 플럭스 실험이 종료된 후 투과 플럭스 감소의 원인을 규명하기 위하여 막의 재질과 전처리 분말활성탄 공정 적용에 따른 막오염에 의하여 막에서 발생하는 저항값을 산정하

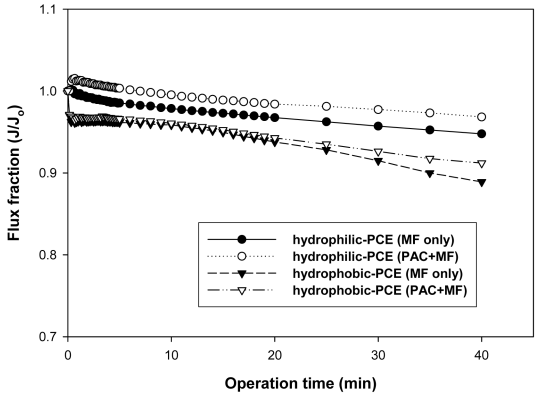

Fig. 9. Specific flux variation during microfiltration of groundwater with and without PAC pretreatment.

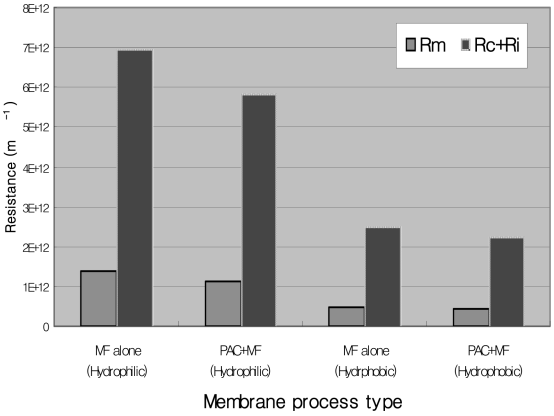

Fig. 10. Changes in resistance of MF membrane under varied pretreatment conditions.

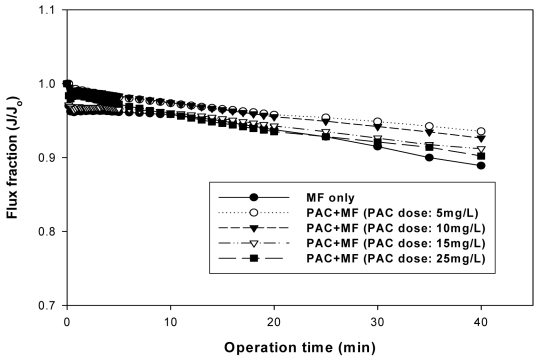

Fig. 11. Effect of PAC dose on the MF flux (Hydrophobic membrane, contact time: 15 min).

여 나타내었다. UF 막에 비하여 막자체의 고유저항이 적음을 알 수 있으며 분말활성탄을 첨가한 경우 MF 단독공정에 비하여 낮은 저항값을 보이고 있는데 이는 앞선 UF 막에 대한 결과와 유사하게 분말활성탄이 MF 공정의 투과 플럭스 감소에 영향을 미치지 않으며 분말활성탄이 막오염을 유발하는 원인 물질로 작용하지 않고 있음을 알 수 있다.

3.4. MF 공정에서 분말활성탄 주입량과 입경 크기에 따른 투과 플럭스 변화

분말활성탄 주입량에 따라 투과 플럭스 변화와 막오염 현상을 파악하기 위하여 분말활성탄 주입량에 따른 투과 플럭스 변화를 살펴보았다. 막의 재질에 따른 실험결과 친수성재질의 막에 비하여 소수성재질의 막의 경우 투과 플럭스 감소율이 크게 나타났다. 따라서 분말활성탄 주입량에 따른 투과 플럭스 변화에 대한 실험은 소수성재질의 막을 사용하여 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 5, 10, 15, 25 mg/L로 단계적으로 증가 시켰으며 분말활성탄 접촉시간은 15분이며 교반강도는 G=150 sec^{-1}로 유지하였다. Fig. 11은 분말활성탄의 주입량에 대한 분말활성탄-MF공정의 시간에 따른 투과 플럭스 변화를 나타내었다. Fig. 11에 나타난 바와 같이 MF 단독공정의 경우 분말활성탄-MF 공정에 비하여 초기 투과 플럭스 감소율은 유사하게 나타나고 있으나 운전시간이 길어짐에 따라 MF 단독공정의 경우 투과 플럭스 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 플럭스 향상은 사용된 분말활성탄이 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 MF 단독공정에 비하여 투과 플럭스 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 공극 막힘현상과 막표면에서 유발되는 경계층의 두께의 감소를 유발하여 투과 플럭스가 향상된다고 판단된다. 또한 분말활성탄 주입량이 5 mg/L에서 25 mg/L로 증가함에 따라 투과 플럭스도 감소하였다.

이는 분말활성탄 주입량이 과다하게 주입될 경우 용존성 유기물질과 미세 콜로이드성 물질의 흡착능이 증가하게 되어 막표면에 상호 축적됨에 따라 투과 플럭스의 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.

Fig. 12는 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 플럭스의 변화를 나타내었다. 사용된 막의 재질은 MWCO 0.22 μm의 친수성재질의 막을 사용하였으며 분말활성탄 입자크기는 45~76 μm, 20~45 μm와 15~20 μm의 입자크기 그리고 입자크기를 분리하지 않은 분말활성탄(composite PAC)을 사용하여 실험을 실시하였다. 분말활성탄의 주입량은 15 mg/L로 주입하였으며, 교반강도는 G=150 sec^{-1}이며 접촉시간은 15분으로 운전하였다. Fig. 12에 나타난바와 같이 MF 단독공정의 경우 분말활성탄-MF 공정에 비하여 투과 플럭스감소

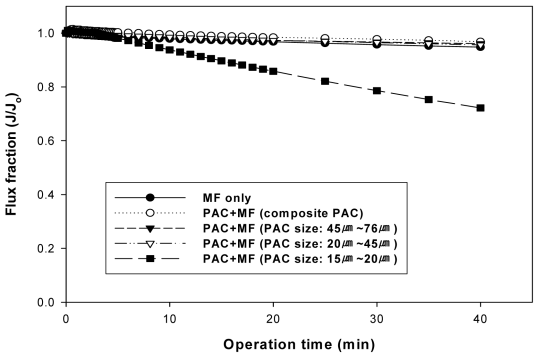

Fig. 12. Effect of PAC size on the MF flux (PAC dose: 15 mg/L, contact time: 15 min).

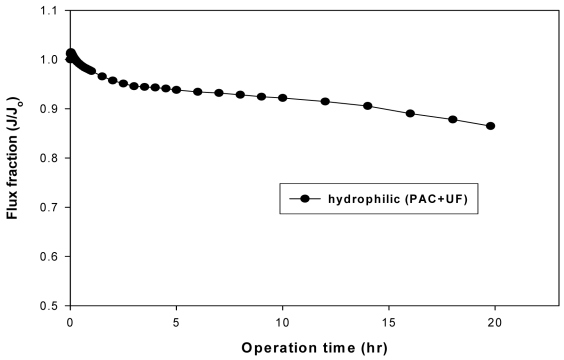

Fig. 13. Specific flux variation during ultrafiltration of groundwater with PAC pretreatment.

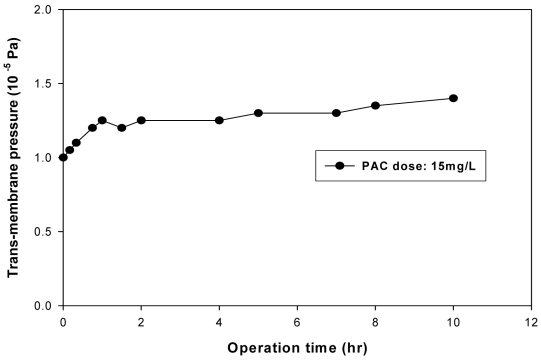

Fig. 14. Changes of trans-membrane pressure during ultrafiltration with PAC pretreatment.

율이 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 이는 분말활성탄 자체가 막오염을 일으키는 물질로서 작용하지 않고 있음을 알 수 있으나 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 플럭스에 미치는 영향을 살펴보면 분말활성탄 입자크기를 15~20 μm 크기의 분말활성탄의 경우 투과 플럭스 감소율이 크게 나타나고 있다. 이는 입자크기가 작은 분말활성탄의 경우 막의 표면에서 케이크층의 형성과 막의 공극에서 막힘 현상이 동시에 발생하여 투과 플럭스 감소를 유발한다고 판단된다. 앞선 UF 공정에서도 분말활성탄 입자 크기에 따른 영향을 살펴보면 유사한 경향을 보이고 있는데 이는 Kozeny equation에 의해서 설명될 수 있다.

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

여기서, R_c = cake 층에 의한 저항
ε_c = cake의 공극율
d_p = 축적된 입자의 입경

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 플럭스가 커지게 된다.

3.5. 연속식 운전에 따른 플럭스 변화 및 막간 압력차 변화

장시간 운전시 분말활성탄이 막오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 13과 Fig. 14와 같이 장시간에 대한 연속식 실험을 실시하였다. Fig. 13은 분말활성탄의 주입량을 15 mg/L로 하고, 교반시간을 15분으로 하여 batch 형태로 실험을 한 것이며, Fig. 14는 pilot 형태로 운전을 하면서 분말활성탄의 주입량을 15 mg/L로 하였는데 사용된 막면적은 0.00283 m^{2}이며, 투과 플럭스는 424 L/hr/m^{2}이었다.

먼저 Fig. 13에서 보면 운전시간이 20시간이 지난 뒤에도 플럭스 감소율이 약 15%로 밖에 발생하지 않은 것을 알 수가 있었는데, 이는 앞에서 설명하였듯이 분말활성탄이 플럭스 감소에 별다른 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 또한, Fig. 14는 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.

4. 결 론

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

분말활성탄-막분리 공정의 제거효율

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

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

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

분말활성탄-막분리 공정의 투과플럭스

1. UF와 MF공정의 전처리 공정으로 분말활성탄 공정을 적용할 경우 막의 재질에 따른 투과 플럭스의 변화결과, 분말활성탄이 막의 표면에서 케이크층을 형성하여 UF와 MF 단독공정에 비하여 투과 플럭스 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 15 mg/L 이상으로 주입할 경우 케이크 저항값이 다시 증가하였다.

3. 분말활성탄 입자크기에 따른 투과 플럭스 변화결과 분말활성탄-MF 공정의 경우 분말활성탄 입자크기가 작을수록 투과 플럭스 감소가 크게 나타났다.

4. 장시간 운전시에도 분말활성탄 자체가 막오염을 일으키는 물질로 작용하지 않는 것으로 판단되므로 분말활성탄-막분리 공정은 제거효율과 막운전 조건을 만족시킨다고 여겨진다.

참고문헌

1. Carroll T., King S., Gray S. R., Bolto B. A., Booker N. A., The fouling of microfiltration by nom after coagulation treatment, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 11, **2000**, 2861~2868.
2. Ensley, B. D., biochemical diversity of trichloroethylene metabolism, *Annu. Rev. Microbiol*., **1991**, 45, 283-299,
3. 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.*, **1995**, 106, 9-16.
4. Sontheimer, H.; Klle, H.; & Spindler, P. Rohl und Trinkwasser, Verff, desereichs fr Univ. Karlsruhe, FRG, **1967**.
5. Van, G. G., Development of a combined ultrafiltration and carbon adsorption system for wastewater reuse and priority pollutant removal, *Environmental progress*, **1986**, 5(3), 167-170.
6. Westrick, J. J., Mello, J. W. and Thomas, R. F., The groundwater supply survey, *J. AWWA,* **1984**. 76(5), 52-59.
7. 신항식, 임재림, 고급산화법을 이용한 trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I), *대한환경공학회지*, 17(11), **1995**.
8. 정연규, 이병찬, 황남균, 이상연속식 반응조를 이용한 TCE의 생물학적 전환에 관한 연구, *대한토목학회지*, 20(3), **2000,** 411-419, .
9. 환경부, 테트라클로로에틸렌 및 트리클로로에틸렌에 대한 관리기준, 환경부 고시 2000-63호, **2000**.