

生物學的活性炭素(BAC)를 이용한 廢水中 페놀의 分解에 관한 研究

微生物科

金美姬, 朴恩姬, 閔尙基, 李主鉉, 鄭久永, 沈宗煥

A Study on the Removal of Phenol in BAC Process

Microbiology Division

M.H.Kim, E.H.Park, S.K.Min, J.H.Lee, G.Y.Jung, J.H.Shim

Abstract

This study is performed to research the BAC(Biological Activated Carbon) process for removal of phenol. Moreover this study is investigated to know whether bioregeneration for granular activated carbon occurs or not. The results obtained are as follows.

1. With the influent phenol concentration of 10mg/ℓ, the removal efficiency of phenol in BAC reactor is maintained in the range of 60~80% of initial level after the steady state condition and that in sand reactor is maintained in the range of 30~60%, after 24th days.
2. With the influent phenol concentration of 20 mg/ℓ, the removal efficiency of phenol in BAC reactor is maintained in the range of 50~60% of initial level after steady state condition and that in sand reactor is maintained in the range of 20~40% after 24th days.
3. Because minimum bioregeneration rate is in the range of no bioregeneration, bioregeneration for granular activated carbon does not occur.

I. 緒 論

上水源水處理에 있어 微量 有機汚染物質은 주로 活性炭 吸着法, 이온 交換法 및 膜처리 법등을 이용하여 除去하고 있으며 그 중 活性炭(Activated Carbon; AC)을 이용한 吸着除去方法이 가장 널리 提案되고 있다.¹⁾ 그러나 活性炭 吸着除去 方法은 장기간 흡착제거로 흡착능력을 상실하고 吸着된 物質이 脫着되어 入體에 毒性影響을 미칠 가능성이 지적되고 있으며²⁾, 活性炭의 製造와 再生에서 에너지 費用이 높다는 短點이 있다.³⁾ BAC(Biological Activated Carbon) 工程은 1970년 本格的으로 研究開發되어진 處理工程으로 粒狀活性炭(GAC; Granular Activated Carbon) 주위에 好氣性 微生物을 增殖시켜 活性炭에 의한 吸着成과 微生物에 의한 biodegradation이 동시에 작용하여 活性炭의 수명연장과 더불어 處理實用을 節減할 수 있는 工法이다.⁴⁾ Snoeyink 등⁵⁾은 活性炭의 불규칙한 外部表面으로 微生物이 잘 附着되며 附着된 微生物의 逆洗淨 과정에 의해서도 떨어져 나가기 어려우므로 粒狀活性炭층은 微生物이 增殖하기에 아주 좋은 棲息處를 제공한다고 하였으며, Weber 등⁶⁾은 활성탄내 서식하는 미생물들은 活性炭의 외형상 吸着能을 증가시킨다고 報告하고 있다. 이러한 GAC 工程에 있어서 가장 큰 관심사는 活性炭 表面에 부착된 好氣性 微生物에 의해 GAC에 吸着된 有機物을 分解시켜 壽命을 연장시키는 現象, 즉 bioregeneration의 발생 與否이며 이에 對한 연구가 활발히 進行되어져 왔다. Andrew, Tien, Rodman, Snoeyink 등^{7), 8), 9)}은 이 現象이 발생된다고 주장하였다. 그러나 Peel과 Benedek¹⁰⁾은 이들 사이의 相互作用에 대한 타당한 증거를 찾을 수 없다고 하였고, Zhang 등¹¹⁾도 BAC는 活性炭 吸着과 生物學的 分解가 단순히 결합되어 있는 現象일 뿐이며 活性炭이 飽和되어 吸着能을 잃게 되면 모래와 같은 吸着能이 없는 media에 生物膜을 形成시켜 處理하는 보통의 BAF(Biological Aerated Filter)와 다름없다고 하였다.

따라서 本 研究에서는 上水源水에 있어 問題가 되는 페놀의 除去를 BAC 工程을 이용하여 연구하였으며, 吸着能이 없는 sand media에 bio film을 形成시켜 處理能을 比較하였고, 活性炭 column內的 微生物에 의한 活性炭의 bioregeneration 發生與否를 考察해 보았다.

II. Bioregeneration에 관한 理論的 考察

Wayne과 Snoeyink¹²⁾은 BAC process에서 活性炭에 대한 bioregeneration의 活性程度는 페놀을 酸化分解하는데 消耗된 酸素의 量을 이용해서 計算할 수 있다고 주장하였다.

페놀의 완전한 酸化를 式으로 나타내 보면 式 (1)과 같다.



式 (1)에서 보듯이 CO₂나 H₂O로 완전한 酸化가 일어난다면 페놀 1몰당 7몰의 酸素가 요구되어지며 이를 換算하면 1mg O₂/0.42mg phenol이 된다. 페놀에 대해 요구되어지는 酸素가 부족한 경우에는 酸化가 완전히 일어나지 않으므로 당연히 醇化反應이 정지되어질 것이며 生物學的 酸化가 일어나기 위한 가장 最少의 酸素 消耗率인 경우가 bioregeneration의 發生에 있어 최소값이 된다.

따라서 minimum rate of bioregeneration(M)는 아래와 같은 式을 利用하여 計算할 수 있다.

$$M = [0.42 (DO_{in} - DO_{out}) - (Phenol_{in} - Phenol_{out})] \times \left(\frac{V_m/H}{H_m} \right) \left(0.766 \times \frac{TOC}{Phenol} \right) \quad (2)$$

여기서 M은 生物分解되어진 吸着 페놀의 量, g of TOC/m³ of carbon · h이고, (Phenol_{in} - Phenol_{out})은 生物分解에 의해 除去된 페놀의 量이며 0.42(DO_{in}-DO_{out})는 微生物에 의해 酸化된 全페놀의 量이다. 이때 M의 값이 '+'를 가지면, 즉 消耗된 酸素量에 의해 處理된 페놀량이 反應器로 流入, 流出時 除去된 페놀量보다 큰 경우이므로 bioregeneration이 發生함을 보여주고 있으며 그 境界面은 M=0이 될 것이다.

그리고 V(0.68m/h)는 carbon내의 flow velocity, H(0.161m)는 column length를 나타낸 것이다.

III. 材料 및 方法

1. 實驗 裝備

本 實驗에 사용된 裝備는 Fig.1과 같다. 內徑이 50mm, 높이가 200mm의 圓筒型 固定床에 微量定置펌프를 利用하여 基質인 페놀을 一定 濃度로 연속 注入하였으며, 그중 2槽는 GAC (Granular Activated Carbon)을 이용한 BAC反應槽로 하였고 나머지 2槽는 吸着能인 없는 모래 固定床反應槽로 하였다. 微生物의 植種後 그 處理能을 調査하기 위하여 diode array spectrophotometer(model 8452A, Hewlett-packard, USA)를 利用하여 페놀을 分析하였고, D. O를 測定하기 위하여 DO meter(model 158, YSI, USA)를 利用하였으며, 流入水의 D.O.濃度 (7-8mg/l)를 一定하게 하기 위하여 蒸溜水를 미리 曝氣시킨 후 페놀과 混和하여 페놀流入速度(V)가 0.68m/h으로 實驗을 行하였다.

2. 實驗 材料

本 實驗에 사용된 粒狀活性炭(GAC)은 신기화학 제품의 것을 사용하여 4.2cm(40.05g)을 充實하였고 모래는 華鳴淨水場의 濾過砂를 사용하여 同一하게 充實하였다. 實驗에 사용된 GAC의 性狀은 Table 1과 같다. 粒狀活性炭과 모래는 US sieve 標準체를 이용하여 12-20 mesh($d_p: 0.84-1.68\text{mm}$)의 굵기를 선택한 후 蒸溜水로 수 회 洗滌하여 105°C dry oven에서 48시간 乾燥후 사용하였다.

IV. 結果 및 考察

1. BAC 反應槽 및 모래 反應槽內에서 phenol濃度の 變化

流入水 10ppm phenol溶液 및 20ppm phenol溶液에 있어서 각각의 BAC와 sand反應槽의 流出水 phenol濃度の 變化는 Fig. 2와 fig. 3과 같다. 10ppm의 경우, 實驗 시작후 약 40일까지는 活性炭에 의한 吸着이 이루어졌으며 이후 吸着이 끝났음에도 流出水의 페놀濃도가 계속 떨어져 약 49일째 부터 正常狀態를 이룬 반면 20ppm의 경우에는 活性炭에 의한 吸着이 약 30일까지 계속되었고, 약 35일 이후부터 定常狀態가 되었다. 이것은 接種된 biomass가 活性炭 表面에 成長하여 活性炭의 飽和가 끝났음에도 불구하고 微生物에 의해 酸化가 계속되기 때문이다.

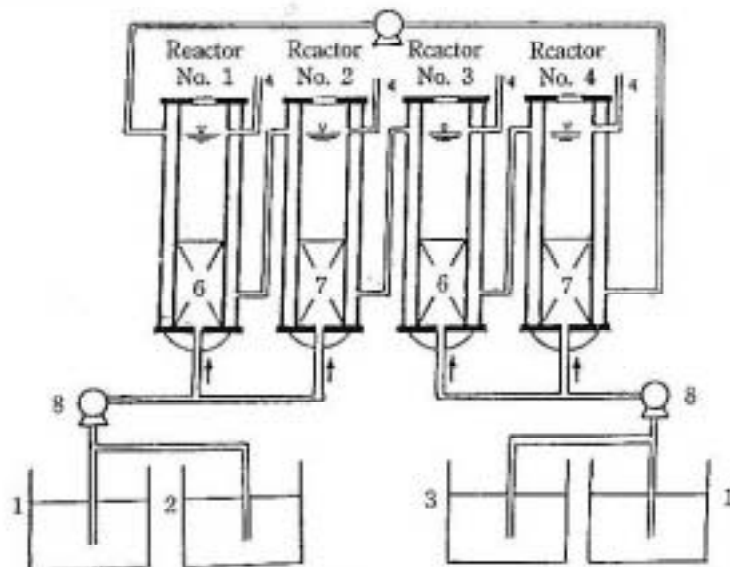


Fig. 1. Experimental apparatus for BAC process.

1. Aerated distilled water.
2. Sample reservoir (20 ppm phenol soln.)
3. Sample reservoir (40 ppm phenol soln.)
4. Outlet port.
5. Circulation pump.
6. Media (Sand).
7. Media (Activated carbon)
8. Inlet pump.

Table 1. Physical properties of GAC

Classification	Properties value
size	12~20 mesh (d_p : 0.84~1.98mm)
Bulk Density (g/ml)	0.45~0.50
Surface Area (m^2/g)*	1,200~2,000
Pore Volume(ml/g)	0.85~0.94
Mean Pore Radius(A)	30~50
Moisture Content(%)	max 5%
Real Density (g/ml)	2.2(He substitution)

* Experimental method : JIS K3362

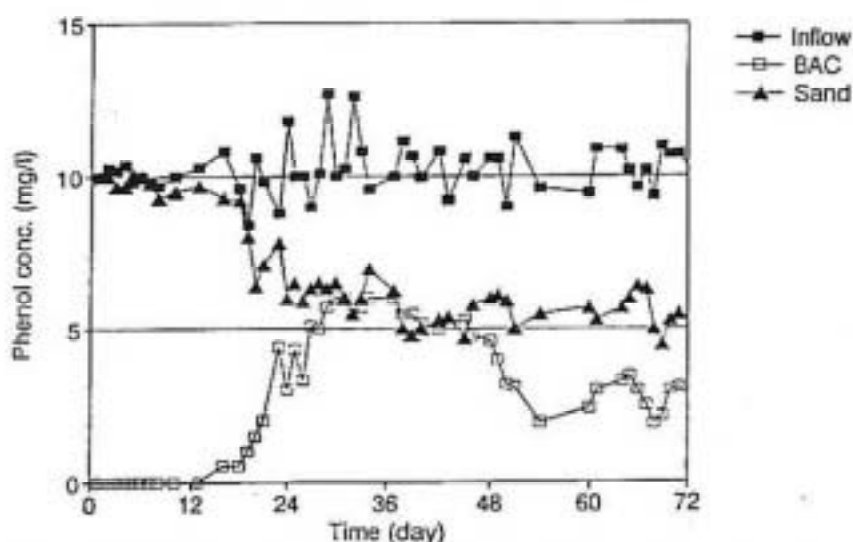


Fig. 2. Variation of phenol concentration during time course in BAC and sand reactor with the influent phenol concentration of 10mg/l.

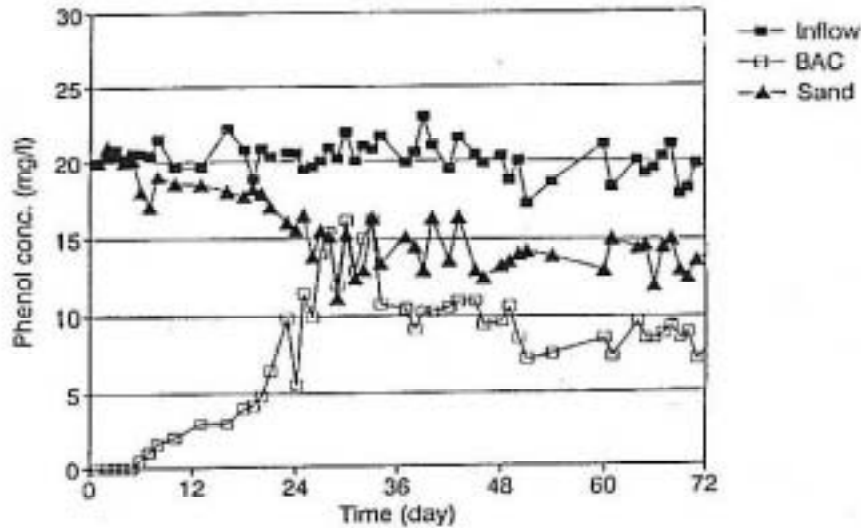


Fig. 3. Variation of phenol concentration during time course in BAC and sand reactor with the influent phenol concentration of 20mg/l.

2. 페놀의 吸着曲線

Fig. 4와 Fig. 5는 BAC反應槽인 reactor 2와 4에서 페놀 飽和吸着狀態를 시간에 따라 流入水와 流出水의 比로 나타낸 것이다. 流入水 페놀濃度가 10ppm인 경우 약 45~50일만에 飽和가 끝났으며, 20ppm인 경우는 30~35일 만에 飽和가 되었다. 飽和速度는 20ppm인 경우가 10ppm의 경우보다 빠르게 나타나고 있다. 10ppm의 경우 飽和度는 약 60%에 이르고 있으며, 20ppm의 경우에는 그 飽和度가 80%에 달하고 있다. 接種이 없는 경우에는 飽和度가 100%에 到達하겠지만 活性炭의 吸着과 微生物의 酸化作用에 의해 그 飽和度가 낮아졌음을 볼 수 있다.

3. phenol의 除去效率

Fig. 6은 流入水 10ppm 페놀溶液除去에 있어 定常狀態時 페놀 除去效率을 比較한 것이다. BAC反應槽의 경우에는 페놀 除去效率이 60~80%(平均 72.9%)이고, sand反應槽에서는 30~60%(平均 45.9%)의 除去效率을 보이고 있다. 따라서 BAC反應槽가 sand反應槽에 비해 除去效率이 약 27.0% 높게 나타났다. 또한 Fig. 7에서 보듯이 流入水 페놀濃度가 20ppm인 경우 페놀 除去效率은 50~60%(平均 45.0%)의 範圍였고 sand反應槽에서는 20~40%(平均 30.1%)의 除去效率을 나타내어 BAC反應槽가 sand反應槽에 비해 제거효율이 약 23.9% 높게 나타났다. 따라서 BAC 반응조가 sand 반응조에 비해 월등히 높은 除去效率을 보이고 있다.

이것은 BAC反應槽에서는 微生物에 의한 Bioregeneration現像에 의한 것이거나 혹은 活性炭이 모래에 비해 相對的으로 큰 總表面積을 가져 나타난 現像일 것이다. 또한 流入水 페놀濃度別 除去效率은 페놀의 毒性으로 인해 流入水 10ppm에 비해 20ppm의 除去效率이 BAC의 경우 18.9% 떨어지고 있고, sand의 경우 약 15.8% 떨어졌다.

4. Bioregeneration의 發生與否에 對한 考察

Fig. 8은 流入水 D.O.를 약 7~8mgO₂/l로 維持하였을 때 流出水 D.O.를 測定한 것이다. 페놀 20ppm의 경우에는 약 1.5mgO₂/l, 10ppm의 경우에는 약 0.5mgO₂/l의 流出水 D.O.를 나타내나 10ppm의 경우에는 약 93%, 20ppm의 경우에는 약 80%의 酸素消耗率을 보이고 있다. 이를 이용하여 M값을 구하여 보면 Fig. 9와 같다. 즉 M₁₀(10ppm인 경우의 M값)의 값은 약 -5 gTOC/m² carbon/hr, M₂₀(20ppm인 경우의 M값)은 약 -10 gTOC/m² carbon/hr으로 나타났다. 모두 '-'값으로 나타나 消耗된 酸素가 모두 流入水의 페놀을 酸化시키는데 이용하였음을 알 수 있었다. 따라서 本 研究에서는 微生物에 의한 活性炭의 bioregeneration은 發生하지 않음을 알 수 있다.

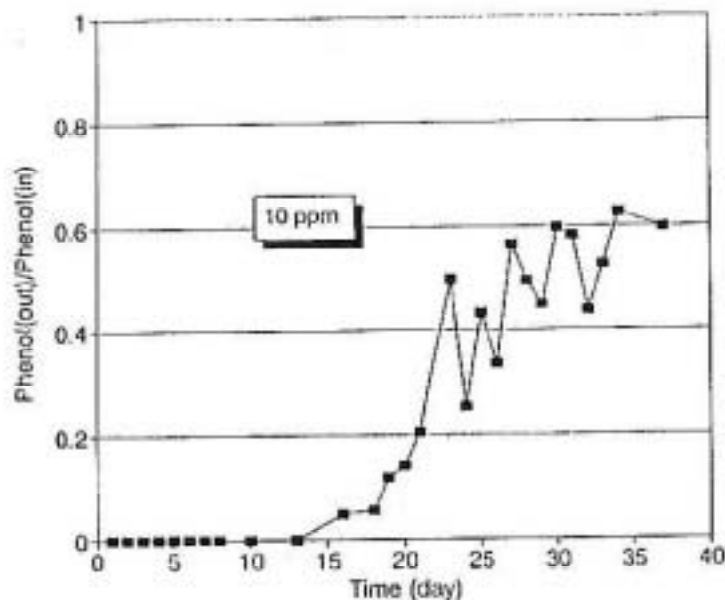


Fig. 4. Saturation curve of phenol in BAC reactor with the influent phenol concentration of 10 mg/L

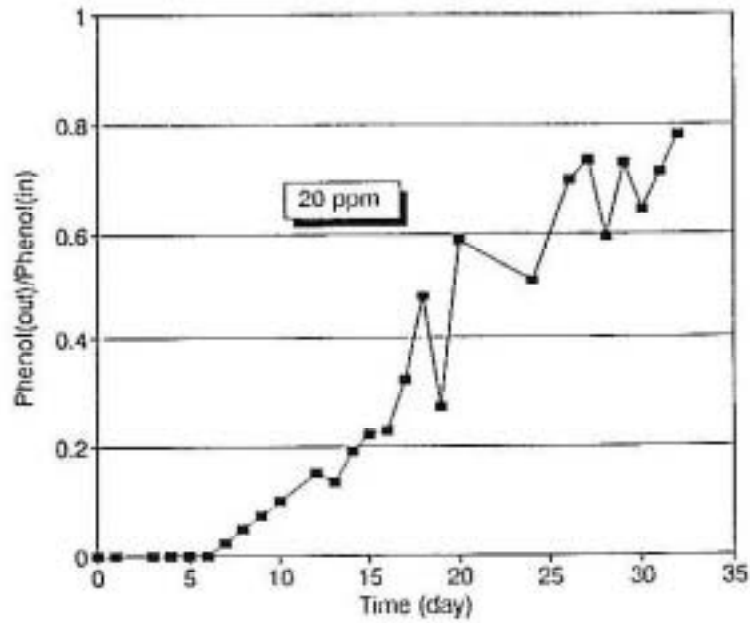


Fig. 5. Saturation curve of phenol in BAC reactor with the influent phenol concentration of 20 mg/l.

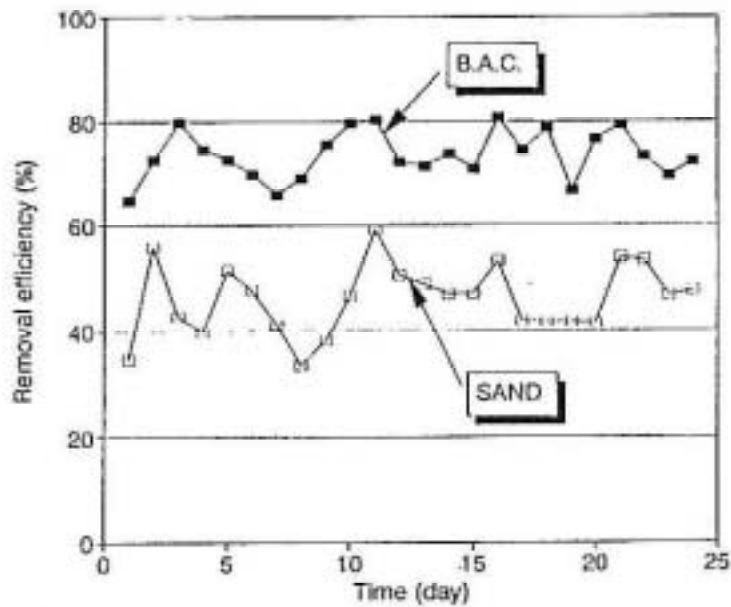


Fig. 6. The removal efficiency of phenol in BAC and sand reactor with influent phenol concentration of 10 mg/l.

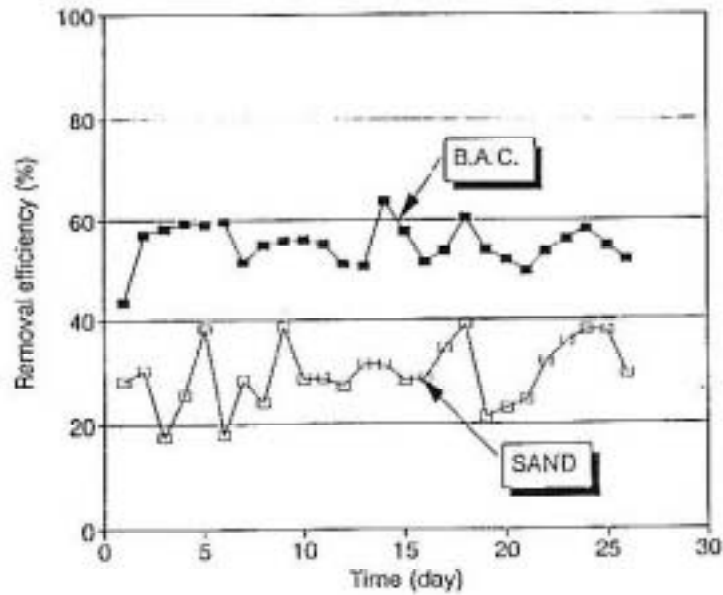


Fig. 7. The removal efficiency of phenol in BAC and sand reactor with influent phenol concentration of 20 mg/l.

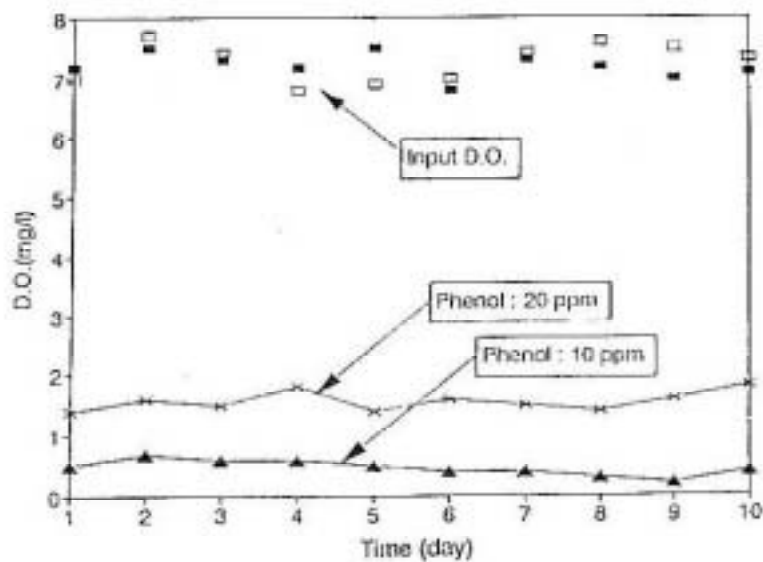


Fig. 8. Variation of D.O. during time course in BAC and sand reactor with the influent phenol concentration of 10mg/l and 20 mg/l.

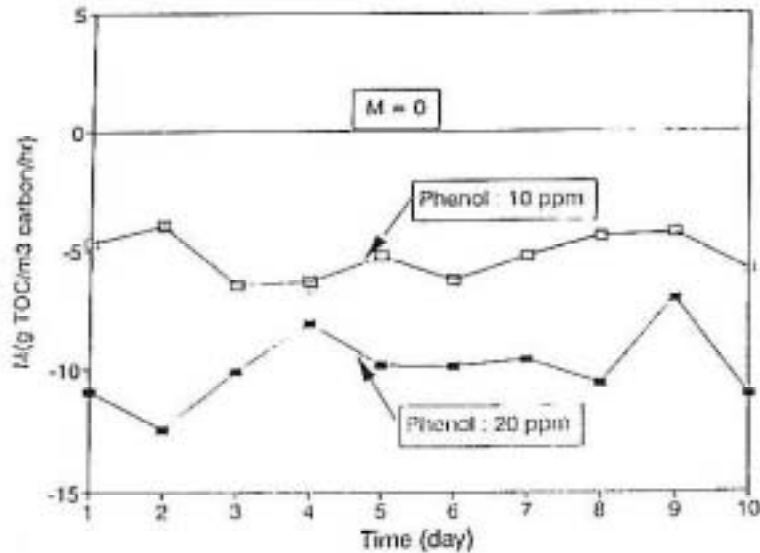


Fig. 9. Minimum bioregeneration rate with the influent phenol concentration of 10mg/l and 20 mg/l.)

V. 結 論

BAC process에서 페놀의除去에 對한 研究의 結論은 다음과 같다.

1. 流入水 페놀濃度가 10ppm인 경우
 - (1) BAC反應槽에 對한 페놀의 飽和吸着은 45~50일 경에 飽和가 完了되었으며 약 49일째부터 定常狀態를 보였다.
 - (2) 定常狀態時 BAC反應槽의 페놀除去效率은 60~80% 範圍였고, sand反應槽에서는 30~60%의 除去效率을 보여 BAC反應槽가 약 27.0% 높게 나타났다.
2. 流入水中 페놀濃度가 20ppm인 경우
 - (1) BAC反應槽에 對한 페놀의 飽和吸着은 30~35일 경에 飽和가 完了되었으며 약 35일째부터 定常狀態를 보였다.
 - (2) 定常狀態時 BAC反應槽의 페놀除去效率은 50~60% 範圍였으며, sand反應槽에서는 20~40%의 除去效率을 나타내어 BAC反應槽가 약 23.9% 높게 나타났다.
3. Bioregeneration發生 정도를 나타내는 M값이 bioregeneration이 일어날 수 있는 境界線인 M=0의 아래 領域에 依存함으로 本 實驗에서는 bioregeneration이 發生하지 않았다.

VI. 參考文獻

- 1) Webel, W.J.Jr., and M. Pirbazari, Adsorption of Toxic and Carcinogenic Compounds from Water, J. AWWA, NO. 4, 203-209(1982).
- 2) Yonge, D.R., T.M. Kelnath, P. Kazimera, and Zhanpeng Jiang, Single-Solute Irreversible Adsorption on Granular Activated Carbon, Environ. Sci. Technol. Vol. 19, No. 8, 690-694(1985).
- 3) Voudris, E.A., V.L. Snoeyink, and R.A. Larson, Desorption of Organics Formed on Activated Carbon, J. AWWA, No. 2, 82-86(1986).
- 4) Suidan et. al., Extended Dechlorination Studies with Granular Activated Carbon Filters. J. WPCF. Vol. 52, No.11, 2635-2646(1980).
- 5) Zhang Xiaojian, Wang zhansheng, and Gu Xiasheng, Simple Combination of Biodegradation and Carbon Adsorption-The Mechanism of Biological Activated Carbon Process, Water Research, Vol.25, No. 2, 165-172(19991).
- 6) Andrews, G.F., and Chi Tien, Bacterial Film Growth in Adsorbent Surface, J. AICHE, Vol. 27, No. 3, 396-403(1981).
- 7) Peel, R.G., and Benedek, A. Biodegradation and Adsorption within Activated Carbon Adsorbers, J. WPCF, Vol.69, No. 9. (1983).
- 8) Mc Creary, J.J., and Snoeyink, V.L. Granular Activated Carbon in Water Treatment, J. AMMA, Vol.69, No.18, 437-444(1977).
- 9) Weber, W.J., Friedman, L.D. and Bloom, R. Biologically Extended Physicochemical Treatment, Advances in Water Poll. Control Research, Proc. of The 6th International Conference, Jerusalem, S.H. Jenkins, ed, Pergamon Press, Oxford(1972).
- 10) Wayne, A.C., and Snoeyink, V.L. Bioregeneration of Activated Carbon Saturated with Phenol. Environmental Science and Technology Research, Vol.18, No. 1, 1(1984).
- 11) Andrews, G.F., Bacterial Growth in Fluidized Beds of Activated Carbon, Ph.D. Dissertation, Dept. of Chem. Eng., Syracuse Univ., Syracuse, NY(1979).
- 12) Rodman, C.A., Shunney, E.L. and Perrotti, A.E. Biological Regeneration of Activated Carbon, In Carbon Adsorption Handbook (Edited by Chemisinoff, P.N. and F. Ellerduersch), Ann. Arbor Science, Ann Arbor, Mich(1978.)
- 13) Rice, R.G., and Robson, C.M. Biological Activated Carbon, Ann, Arbor Science, Ann Arbor, Mich(1982).