Research Paper

Effect of Changes in Physical Properties of Granular Activated Carbon (GAC) on the Adsorption of Natural Organic Matter (NOM) with Increasing the Number of Thermal Regeneration: Pore Size and NOM Molecular Weight

Heejong Son^{1,†} · Sangki Choi² · Byungryul An³ · Hyejin Lee¹ · Hoon-Sik Yoom¹

¹Water Quality Institute, Busan Water Authority

²School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST)

³Department of Civil Engineering, Sangmyung University

(Received June 18, 2021; Revised July 8, 2021; Accepted July 12, 2021)

Objectives : The purpose of this study was to evaluate the effect of increasing the number of regeneration of granular activated carbon (GAC) on the adsorption capacity of natural organic matter (NOM), and to suggest the technical process options associated the limit number of regeneration and the efficient use of regenerated GAC.

Methods : The physicochemical properties of virgin and thermally regenerated GAC were analyzed. To evaluate the NOM adsorption capacity of virgin- and regenerated-GAC, five laboratory-scale columns packed with virgin- and regenerated-GAC were used for treating effluent from pilot-scale drinking water treatment facility. The NOM concentration in the influent and the effluent treated by each column was analyzed by LC-OCD (liquid chromatography-organic carbon detector) to evaluate the adsorption capacity of each NOM fractions (humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weight organics (LMWs)).

Results and Discussion : Due to the change in the pore structure of GAC by thermal regeneration, the volume of micropores (< 2 nm) decreased, while the volume of mesopores (> 2 nm) increased. The volume ratio of micropore in virgin-GAC was about 60%, but it gradually decreased as the number of regenerations increased, resulting that the volume ratio of micropore in the 5th-regenerated (5th-Re) GAC decreased to 23%. On the other hand, the volume ratio of mesopore increased in proportion to the number of regenerations from 40% of the virgin GAC to 77% of the 5th-Re-GAC. The DOC adsorption capacities of the regenerated GACs were higher than that of virgin GAC, and the DOC adsorption capacity increased as the number of regenerations increased. As a result of comparing the adsorption capacity of virgin- and regenerated-GAC by NOM fractions, the adsorption capacity of high molecular weight NOM, such as HS, increased by 1.5 to 1.7 times as the number of regenerations increased. In contrast, the adsorption capacity of low molecular weight NOM, such as BB and LMWs, decreased by 78% and 48% as the number of regeneration increased. The limit number of regeneration was evaluated based on that the adsorption capacity (q_e) of each NOM fractions keep over than 70% relative to its virgin GAC. As a result, the adsorption capacity for low molecular weight NOM was greatly reduced in GAC regenerated over than 3rd time, so that the 2nd-Re-GAC was valid to keep 70% removal of whole NOM fractions. Low adsorption of low molecular weight NOM (BB and LMWs) by 3rd-Re-GAC could be complemented by using together with virgin-GAC, and low adsorption of high molecular NOMs (HS) could be compensated as well.

Conclusions : Due to the change in the pore structure of GAC by thermal regeneration, the DOC adsorption capacity was higher in regenerated GAC than its virgin-GAC, and the adsorption capacity of DOC and high molecular weight NOM (HS) was enhanced as the number of regenerations increased. On the other hand, the pore volume of micropore was reduced by regenerations, and in more than 3rd times regenerations, the adsorption capacity of low molecular weight NOMs (BB and LMWs) was reduced by less than 70% compared to its virgin GAC, so that 2nd-Re-GAC was suggested for suitable GAC. When using a mixture of virgin- and 3rd-Re-GAC, low adsorption of low molecular weight NOM (BB and LMWs) by 3rd-Re-GAC could be complemented by using together with virgin-GAC, and low adsorption of high molecular NOMs (HS) could be compensated as well.

Keywords : Granular Activated Carbon (GAC), Thermal Regeneration, Regeneration Number, Natural Organic Matter (NOM), Adsorption

The Korean text of this paper can be translated into multiple languages on the website of <http://jksee.or.kr> through Google Translator.

† Corresponding author

E-mail: menuturk@hanmail.net

Tel: 051-669-4624 Fax: 051-669-4669

© 2021, Korean Society of Environmental Engineers

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

연구논문

재생횟수 증가에 따른 활성탄의 세공구조 변화가 천연유기물질 흡착에 미치는 영향: 세공크기와 천연유기물질 분자량

손희중^{1,*} · 최상기² · 안병렬³ · 이혜진¹ · 염훈식¹

¹부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

²광주과학기술원 지구환경공학부

³상명대학교 토목공학과

목적: 입상활성탄의 재생횟수 증가가 천연유기물질(natural organic matter, NOM) 흡착능에 미치는 영향을 평가하여 한계 재생횟수 선정 및 재생탄의 효율적인 사용 방안을 모색하고자 하였다.

방법: 신탄(virgin)과 낙동강 하류의 정수장에서 2년 사용 후 열재생된 1차 재생탄(1st-Re), 2차 재생탄(2nd-Re), 3차 재생탄(3rd-Re) 및 5차 재생탄(5th-Re)에 대한 물리·화학적 특성을 평가하였다. 신탄과 1차~5차 재생탄들의 NOM 흡착능을 평가하기 위하여 실험실 규모의 흡착 컬럼을 이용한 연속 흡착실험을 수행하였다. 유입수와 각각의 컬럼 처리수 중의 NOM 농도를 LC-OCD로 분석하여 각 NOM 분획(humic substances (HS), building blocks (BB), low molecular weights organics (LMWs))들의 흡착능을 평가하였다.

결과 및 토의: 열재생에 의한 활성탄 세공 구조의 변화에 기인하여 직경 2 nm 이하의 미세세공 용적은 감소한 반면, 2 nm 이상의 중간세공 용적이 증가하였다. 신탄에서 2 nm 이하의 미세세공 구성비율은 60% 정도였으나 재생횟수가 증가할수록 점진적으로 감소하여 5차 재생탄의 2 nm 이하의 미세세공 구성비율은 23%까지 감소하였다. 반면, 2 nm 이상의 중간세공 구성비율은 신탄의 40%에서 5차 재생탄의 77%까지 재생횟수에 비례하여 증가하였다. 신탄에 비하여 재생탄들에서 DOC 흡착능은 높았으며, 재생횟수가 증가할수록 DOC 흡착능이 증진되었다. 신탄과 재생탄들에 대한 NOM 분획별 흡착능 평가결과에서 HS와 같은 고분자 NOM의 흡착능은 재생횟수가 증가할수록 1.5배~1.7배 정도 증진되었으며, 저분자 물질인 BB와 LMWs는 재생횟수가 증가할수록 신탄 기준 78% 및 48%까지 흡착능이 감소하였다. NOM 분획들에 대한 흡착능(q_e) 회복율을 신탄 기준 70%로 설정하여 한계 재생횟수를 평가한 결과, 3차 이상의 재생탄들에서는 저분자 NOM에 대한 흡착능이 크게 감소하여 신탄 기준 70%의 성능을 유지하는 재생횟수는 2차까지로 평가되었다. 재생횟수를 3차 이상으로 수행하면서 저분자 NOM (LMWs)에 대한 안정적인 흡착능을 확보하는 방안은 신탄과 3차 이상의 재생탄을 혼합하여 사용하는 방식이 타당할 것으로 판단되며, 신탄에서 유발될 수 있는 고분자 NOM (HS)에 대한 낮은 흡착능도 보완이 가능한 것으로 평가되었다.

결론: 열재생에 의한 활성탄 세공 구조의 변화에 기인하여 신탄에 비해 재생탄들에서 DOC 흡착능 높았으며, 재생횟수가 증가할수록 DOC 흡착능이 증진되었으며, 재생에 의해 중간세공의 용적이 증가하여 고분자 NOM (HS)의 흡착능이 월등히 증진되는 것으로 나타났다. 반면, 재생에 의해 미세세공은 감소하여 재생횟수 3회 이상에서는 저분자 NOM (LMWs)에 대한 흡착능이 신탄 대비 70% 이하로 감소하여 한계 재생횟수는 2차까지로 평가되었다. 3차 이상의 재생탄들과 신탄을 혼합하여 사용할 경우, 저분자 NOM (LMWs)에 대한 안정적인 흡착능을 확보하면서 신탄에서 유발될 수 있는 고분자 NOM (HS)에 대한 낮은 흡착능도 보완이 가능한 것으로 평가되었다.

주제어: 입상활성탄, 열재생, 재생횟수, 천연유기물질, 흡착

1. 서론

수중에 잔존하는 다양한 오염물질의 제거목적으로 국내·외 대부분의 정수장에서는 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)과 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)을 대부분 사용되고 있다.^{1,2)} 국내의 대형 정수장의 경우, 대부분 GAC

공정으로 운영되고 있으며, 일부는 오존 공정과 결합되어 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정으로 운전되고 있다.¹⁾ BAC 공정은 전단의 오존(O_3) 공정에서 난분해성 유기물질을 생물분해 가능한 유기물질(biodegradable organic matter, BOM)로 전환하여 후단의 BAC 공정에서 이들을 생물분해시키는 원리이다.³⁾ 그러나 산화 또는 생물분해에 내성을 가진

Table 1. Physicochemical characteristics of virgin and regenerated GACs (n=3).

Number of regeneration	Surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore diameter (nm)	pH _{pzc} (-)
Virgin	1,014.0 ± 95.2	0.576 ± 0.073	2.15 ± 0.09	8.55
1st-Re	915.2 ± 20.8	0.573 ± 0.021	2.58 ± 0.15	9.94
2nd-Re	693.5 ± 11.3	0.570 ± 0.011	2.94 ± 0.12	9.97
3rd-Re	703.8 ± 15.3	0.576 ± 0.038	3.32 ± 0.09	9.80
5th-Re	669.2 ± 62.9	0.659 ± 0.022	3.60 ± 0.15	9.89

물질들의 경우에는 O₃/BAC 공정에서의 제거능은 매우 낮은 것으로 알려져 있다.³⁾

낙동강은 중·상류에 인구밀도가 높고 다양한 산업시설들이 위치한 대도시들(구미, 대구 등)이 위치하고 있어 이들 지역에서 방류되는 상당한 양의 하·폐수에 함유된 다양한 미량 오염 물질들이 강 하류의 상수원으로 유입되고 있는 실정이다.⁴⁻⁸⁾ 이러한 이유로 낙동강 하류에 위치한 대형 정수장들은 1990년대부터 O₃/BAC 공정을 채택하여 운영하고 있으나 중·상류에서 기인하는 다양한 난분해성의 미량 오염물질들로 인하여 BAC 공정에서 사용된 활성탄을 2~3년 주기로 재생하여 활성탄의 흡착능을 회복시켜 사용하고 있다.¹⁾

국내에서 활성탄의 재생에는 대부분 열 재생법(thermal regeneration)을 이용하고 있으며, 열 재생 시에 활성탄의 세공 구조와 표면 전하 등 활성탄의 물리·화학적 인자들의 변화가 유발된다.^{9,10)} 대표적으로 세공(pore)의 붕괴로 인한 미세세공(micropore)의 감소와 중간(mesopore) 및 거대 세공(macropore)의 용적이 증가하며¹⁾, 이러한 세공 구조 및 분포의 변화는 활성탄 흡착공정에서 제거하고자 하는 목표물질의 선정과 목표물질의 흡착용량에 큰 영향을 미친다. 또한, 재생횟수가 증가할수록 이러한 변화는 더욱 누적되어 나타나기 때문에 재생횟수 증가에 따른 활성탄에서의 세공 구조, 분포 및 목표물질의 흡착용량 변화를 파악하는 것은 매우 중요하다.

이전의 몇몇 연구결과들에서 재생횟수 증가에 따른 활성탄의 물리적 특성 변화와 이에 따른 용존 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 및 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs) 제거능을 평가한 연구결과들^{8,9)}이 있으나 이러한 연구결과들은 재생에 따른 재생탄의 세공 용적과 비표면적 변화에 따른 총량적인 오염물질(DOC, THMs) 흡착량 변화와 같은 단순한 정보만을 제공하고 있다.

본 연구에서는 첫째, 재생횟수 증가에 따른 활성탄의 물리·화학적 특성 변화를 구체적으로 평가하기 위하여 평균 세공 크기, 세공 크기별 세공 용적 분포율, pH_{pzc} (point of zero charge)와 같은 활성탄의 특성을 추가하여 평가하였다. 둘째, 수중에 잔존하는 천연 유기물질(natural organic matter, NOM)을 분자량 크기별로 분획·정량이 가능한 LC-OCD (liquid chromatograph-organic carbon detector)¹¹⁾를 사용하여 재생 횟수 증가에 따른 활성탄의 세공 크기 변화가 수중의 NOM 흡착제거에 미치는

영향을 NOM의 분자량 분획을 통하여 평가하고자 하였다. 이러한 결과를 바탕으로 한계 재생횟수를 선정하고, 재생탄의 효율적인 사용 방안을 모색하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 신탄 및 재생탄

본 실험에는 석탄계 재질의 활성탄 신탄(virgin)과 석탄계 재생탄들이 사용되었다. 재생탄들은 1차 재생탄(1st-Re), 2차 재생탄(2nd-Re), 3차 재생탄(3rd-Re) 및 5차 재생탄(5th-Re)이며, 낙동강 하류에 위치한 대형 정수장의 O₃/BAC 공정에서 2년 정도 사용된 후에 열재생하였으며, 재생횟수(1차~5차)는 이러한 사이클을 거친 횟수이다.

열재생은 실험 규모의 6단 다단로(재생용량 : 24 m³/일, 체류시간 : 35분)에서 수행되었다. 건조 단계(1단/2단 : 200~300℃), 탄화 단계(3단/4단 : 400~600℃) 및 활성화 단계(5단/6단 : 800~850℃)로 운전되며, 스팀 주입량은 1.0 kg/kg, 로(furnace) 내 압력 -5~5 mmAq의 조건으로 운전되었다. 재생 수율은 대략 80~85% 정도였다.

실험에 사용된 신탄과 재생탄들의 물리·화학적 특성을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 볼 수 있듯이 신탄에 비해 재생탄들에서 비표면적(surface area)은 감소하였고, 총 세공용적(total pore volume)과 평균 세공직경(average pore diameter)은 증가하였다. 신탄에 비해 재생탄들에서의 비표면적, 총 세공용적 및 평균 세공직경의 변화폭은 재생횟수가 증가할수록 점진적으로 감소하거나 증가하는 경향을 뚜렷이 나타내고 있다. 또한, 활성탄 표면전하가 중성인 pH를 나타내는 pH_{pzc}의 경우는 신탄의 경우 8.55인 반면 재생탄들에서는 9.80~9.97로 나타나 신탄과 재생탄의 차이는 크게 나타난 반면, 재생탄들에서 재생횟수의 증가에 따른 변화는 거의 나타나지 않았다.

2.2. 유입수

활성탄 공정 유입수는 낙동강 하류 원수를 정수 처리하는 파일럿 플랜트의 후오존 처리수를 사용하였다. 파일럿 플랜트는 300톤/일 처리규모로 원수를 취수하여 전오존-응집·침전·급속 모래여과-후오존-입상활성탄 공정으로 구성되어 있다. Table 2에는 실험기간(2020년 2월~9월) 동안의 후오존 처리

Table 2. Characteristics of post-ozonated water from Feb. to Sep. 2020.

	pH	DOC	Biopolymers (BP)	Humic substances (HS)	Building blocks (BB)	LMW organics (LMWs)	Temp. (°C)
	(-)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)		
Influent water	7.0~7.6	1.19~2.19 (1.56) ^a	0.04~0.15 (0.08) ^a	0.47~0.97 (0.63) ^a	0.34~0.46 (0.39) ^a	0.23~0.73 (0.40) ^a	10~25

^a Average concentration**Table 3.** The fractions and characteristics from LC-OCD.⁽¹¹⁾

Name	Biopolymers (BP)	Humic substances (HS)	Building blocks (BB)	LMW organics (LMWs)	
				LMW acids (LMW-A)	LMW neutrals (LMW-N)
MW (g/mol)	> 20,000	20,000~1,000	300~500	< 350	< 350
Description	High molecular polysaccharides, proteins and amino sugars	Humic acids and fulvic acids	Degradation products from HS	Final degradation products of organic but also released by bacteria	Alcohols, aldehydes, ketones, sugars and amino acids

수 성상을 나타내었다. 유입수로 사용된 후오존 처리수의 DOC 농도는 1.19~2.19 mg/L(평균: 1.56 mg/L)였으며, 구성 유기물질 중 humic substances (HS)의 농도가 0.47~0.97 mg/L(평균: 0.63 mg/L)로 가장 높게 나타났다.

2.3. 입상활성탄 흡착실험

신탄과 1차~5차 재생탄들의 NOM 흡착능을 평가하기 위하여 실험실 규모의 흡착 컬럼을 이용한 연속 흡착실험을 수행하였다. 활성탄 제조 또는 재생 및 유통 과정에서 발생하는 미세한 분말활성탄 및 수분을 제거하기 위하여 순수(Millipore)로 3회 세척하여 105°C 조건에서 1주 건조 후 실험에 사용하였다. 연속 흡착실험에는 지름 2.5 cm인 원형 아크릴 컬럼 5개에 입상활성탄 신탄, 1차, 2차, 3차 및 5차 재생탄을 각각 60 mL씩 충전하였으며, 정량펌프를 이용하여 각각의 컬럼 상부로 6 mL/min의 유량으로 유입수를 공급하였다. 공탑 체류시간(empty bed contact time, EBCT)은 10분으로 고정하여 운전하였으며, 역세척은 주 1회 실시하였다.

2.4. 입상활성탄 물리·화학적 특성 분석

실험에 사용된 활성탄들의 물리·화학적 특성 평가를 위하여 총 세공용적, 비표면적, 세공 직경, pH_{pzc} 등을 분석하였다.

총 세공용적, 비표면적, 세공 직경 분석에는 iQ-MP/XR 표면적 분석기(Quantachrome, USA)를 이용하였다. 활성탄 시료는 기기 자체에서 분석 전 outgassing 단계를 거쳤으며, 이때 300°C 진공 조건에서 탈기되면서 수분 등이 제거된다. 표면적은 다점 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 함수($r^2 > 0.999$)를 사용하여 계산되었다. 기공 크기 분포는 기존 문헌⁽¹²⁾과 유사한 방식으로 활성탄이 슬릿/원통형 기공이 있는 기하학적 구조로 가정하여 density functional theory (DFT) 모델을 이용

하여 산정되었다.

pH_{pzc} 분석⁽¹³⁾의 경우 0.1 M HCl 및 0.1 M NaOH 용액을 사용하여 용액(0.01 M NaCl)의 초기 pH를 pH 3.0에서 10.0 범위로 조정한 다음 분말상의 신탄 및 재생탄들을 고체:액체 비율 1:1000으로 용액에 첨가하였다. 유입재질의 40 mL 병의 빈 공간은 질소 가스를 충전한 후 진탕 배양기를 사용하여 50 rpm, 20°C 조건에서 48시간 반응시킨 후에 용액의 최종 pH를 측정하였다. pH_{pzc}는 초기 및 최종 pH의 변화가 0(최종 pH - 초기 pH = 0)인 pH에서 결정되었다.

2.5. NOM 분석

유입수와 각각의 컬럼 유출수 중의 DOC 농도 분석에는 LC-OCD (Model 8, DOC-Labor, Germany)를 이용하였다. LC-OCD는 size exclusion chromatography (SEC) 컬럼 (Toyopearl TSK HW-50S, 250 × 20 mm) 및 ultraviolet detector (UVD), organic carbon detector (OCD)가 장착되어 있어 수중에 혼재되어 있는 용존 유기물질을 biopolymer (BP), humic substances (HS), building block (BB), low molecular weight acids & neutrals (LMWs)로 정성·정량이 가능하며, 정량한계는 0.01 mg·C/L이다.⁽¹⁴⁾ Table 3에는 LC-OCD에서 분석하는 5개의 NOM 그룹에 대한 특성을 나타내었다.

또한, fluorescence spectrophotometer (Aqualog, Horiba, Japan)를 이용하여 유입수와 각각의 컬럼 유출수들 내에 잔존하는 용존 유기물질에 대한 형광분석 특성을 평가하였다. Fluorescence spectra는 scan 조건으로 excitation 파장 240~400 nm (3 nm 간격), emission 파장 250~600 nm (2 nm 간격)로 설정하여 분석하였다. 각 시료수는 잘 세척된 0.45 µm 여지(Millipore, USA)로 여과한 후 형광분석 전에 초순수를 사용하여 시료수의 DOC 농도를 1 mg/L로 희석하여 분석에 사

Fig. 1. Distribution and composition ratio of pore volume of GACs after successive regeneration cycles.

용하였으며, 분석 후에는 결과값에 희석배수를 곱해서 보정하여 사용하였다. Excitation (Ex.) 파장 < 240 nm와 320 nm, emission (Em.) 파장 410 nm에서의 저분자 humic 물질의 형광특성^{15,16)}을 평가하였다.

2.6. NOM 흡착능 평가

NOM 흡착용량(q_e) 계산에는 활성탄을 충전한 흡착컬럼에서 각각의 물질별 파과시점까지의 유입농도와 유출농도를 이용하여 식 (1)에 나타난 Freundlich 등온흡착식으로 도출하였다. 그리고 분배계수(K_p)는 Velten 등¹⁷⁾이 사용한 식 (2)를 이용하여 도출하였다. 흡착용량(q_e)은 입상활성탄에 흡착된 NOM 분획들의 농도(mg·C/g·GAC)이며, 분배계수(K_p)는 정상상태 조건에서 고체상(q_e) 및 수용액상(C_e)에서의 NOM 분획의 농도인 q_e 및 C_e 의 비로부터 계산되었다.

$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (1)$$

q_e = the solid phase equilibrium concentration (mg/g)

C_e = the aqueous phase equilibrium concentration (mg/L)

k , $1/n$ = constants characteristic of the system

$$K_p = q_e / C_e \quad (2)$$

K_p = partition coefficient, the ratio of solid and aqueous-phase concentrations (L/g)

3. 결과 및 고찰

3.1. 재생횟수 증가에 따른 활성탄 특성 변화

신탄 및 1~5차 재생탄들의 세공 크기별 세공용적 분포와 구성 비율을 비교·평가한 결과를 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었

다. Fig. 1(a)에 나타난 신탄(virgin), 2차(2nd-Re) 및 5차 재생탄(5th-Re)의 세공 크기별 세공용적 분포곡선을 보면 신탄의 경우 직경 2 nm 이하 미세세공 용적이 재생탄들에 비하여 높게 나타난 반면, 재생횟수가 증가할수록 직경 2 nm 이상의 중간세공 용적이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 열재생에 따른 세공 붕괴로 인해 미세세공이 중간세공으로 전환되어 나타난 결과이다.

또한, Fig. 1(b)에 나타난 재생횟수별로 세공직경에 따른 세공용적 분포비율을 살펴보면 신탄의 경우 2 nm 이하 미세세공의 구성비율이 60% 정도였으나 1차 재생탄 40%, 2차 재생탄 33%, 3차 재생탄 25% 및 5차 재생탄 23% 등 재생횟수가 증가함에 따라 점진적으로 감소하였으며, 1차 재생에 의한 감소 비율이 20% 정도로 매우 높게 나타났다. 반면, 직경이 2 nm 이상의 중간세공은 재생횟수의 증가에 따라 세공용적 구성비율이 점진적으로 증가하였으며, 특히 1차 재생에 의해 2~5 nm의 세공이 신탄에 비해 17% 정도 증가하여 다른 세공들에 비해 증가폭이 두드러졌다.

3.2. 재생횟수 증가에 따른 NOM 흡착 특성 변화

신탄과 1차~5차 재생탄들에서의 운전기간 증가에 따른 NOM 파과 특성을 평가한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 신탄에 비해 전반적으로 재생탄들이 동일한 bed volume (BV)에서 DOC 잔존비가 낮게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이러한 경향은 활성탄의 열재생에 따른 중간세공 증가(Fig. 2)의 영향으로 이전의 연구결과들에서도 열재생 후 재생탄의 DOC 제거능은 신탄과 비교하여 유사하거나 증가된 것으로 보고하고 있다.^{1,9)} 또한, 재생횟수 증가는 평균 세공직경 증가와 세공용적 분포를 다양화시킴으로써 신탄 대비 더 높은 DOC 제거능을 보이는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾

운전기간 증가에 따른 신탄과 1차~5차 재생탄들에서의 NOM 분획별 파과 특성을 평가한 결과를 Fig. 3에 나타내었

Fig. 2. DOC breakthrough curves of virgin and regenerated GACs.

다. NOM 분획들은 분자량이 1,000~20,000 g/mol인 humic substances (HS), 분자량이 300~500 g/mol인 building blocks (BB) 및 분자량 범위가 <350 g/mol인 저분자 유기물질군 (LMW organic matters, LMWs)이다. 유입수 중에 함유된 biopolymers (BP)는 분자량 > 20,000 g/mol의 고분자 물질군으로 활성탄 세공으로의 유입이 불가능하여 활성탄에 흡착되지 않는 물질군¹¹⁾으로 평가된다. 따라서 본 연구에서는 BP를 제외하고 평가하였다.

Fig. 3(a)에 나타난 HS에 대한 신탄과 재생탄들에서의 파과 경향을 살펴보면 신탄에서 가장 빨리 파과가 진행되었고, 정상상태(BV 15,000 이후) 도달 이후의 잔존비도 재생탄들과 비교하여 가장 높게 나타났다. 재생횟수가 증가할수록 파과곡선의 기울기와 정상상태 도달 이후의 DOC 잔존비가 점점 감소하는 것으로 나타나 재생횟수가 증가할수록 HS의 흡착능이 증진되는 것으로 평가되었다.

Fig. 3(b)에 나타난 BB의 경우는 5차와 3차 재생탄의 파과가 가장 빨랐으며, 신탄과 1차 재생탄은 거의 유사하게 나타났다. 또한, 저분자 유기물질(LMWs)의 경우는 재생횟수별로

5차 재생탄이 가장 빠른 파과 경향을 나타내었으며, 다음으로 3차 재생탄, 1차 재생탄 및 신탄 순으로 평가되었다.

Fig. 3(a)~(c)에서와 같이 재생횟수 증가에 따라 NOM의 분자량 크기가 신탄과 재생탄들의 흡착능에 미치는 영향이 뚜렷이 나타났다. 즉, HS와 같은 고분자 NOM의 경우는 신탄에 비해 중간세공 구성비율이 높은 재생탄들에서 높은 흡착능을 나타내었고, 재생횟수가 증가할수록 2 nm 이상의 중간세공 구성비율이 점진적으로 증가하여 HS에 대한 흡착능도 점진적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 다양한 세공크기 분포를 가진 활성탄들을 이용하여 NOM 흡착특성을 평가한 Gui 등의 연구결과¹⁹⁾에서도 동일하게 보고되었는데, humic acid와 fulvic acid 같은 고분자 DOM의 제거능은 30~240 Å (3~24 nm) 사이의 중간세공 용적과 높은 상관성을 보였다. 마찬가지로 중간세공의 용적은 DOC 제거능과도 높은 상관성을 보였는데¹⁹⁾, 결과적으로 DOC와 HS (humic acid와 fulvic acid)의 제거 패턴이 유사하게 조사되었다. 또한, Golea 등의 연구결과²⁰⁾에서는 수중의 DOC와 소독부산물 전구물질의 흡착에는 5~10 nm 범위의 세공이 밀접하게 관여하는 것으로 보고하고 있다. 따라서 활성탄과 같은 다공성 흡착제를 이용한 흡착공정에서는 흡착제의 비표면적과 중간세공의 용적 또한 유기물 제거에 주요한 인자임을 확인할 수 있었다.

HS에 비하여 저분자량 물질인 BB와 LMWs는 재생횟수가 증가할수록 흡착능이 감소하였으며, BB의 경우, 신탄에 비해 1차 재생탄의 흡착능이 증가하였다가 재생횟수가 증가할수록 감소하는 추세를 나타내었다. 반면 LMWs는 신탄에 비해 1차 재생탄부터 흡착능이 지속적으로 감소하였다. 재생횟수 증가에 따른 BB와 LMWs의 흡착능 감소는 재생에 의한 2 nm 이하의 세공 감소와 관계가 있는 것으로 보인다(Fig. 1). Gui 등의 연구결과¹⁹⁾에서 3 nm 이하의 세공이 단백질 등의 저분자 NOM에 대한 흡착능과 밀접한 상관성이 있는 것으로 보고하고 있다.

결과적으로, 활성탄의 재생횟수가 증가함에 따라 세공직경

Fig. 3. Breakthrough curves of NOM fractions using virgin and reactivated GACs ((a) humic substances; (b) building blocks; (c) low molecular weight substances).

Fig. 4. Fluorescence excitation-emission matrix analysis for the virgin and regenerated GACs filter treated waters.

과 세공용적 분포와 같은 물리적 특성들이 변화되었다. 재생 횟수 증가로 인해 HS와 같은 고분자량 유기물질 흡착능은 증가하였으나 BB와 LMWs와 같은 저분자량 유기물질 흡착능은 신탄에 비해 감소하였다.

운전기간 증가에 따른 신탄과 1차~5차 재생탄들 처리수의 형광특성을 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. BV 580 정도에서 유입수와 각각의 컬럼 처리수들의 형광특성 분석 결과를 나타낸 Fig. 4(a)~(e)를 보면 유입수(Fig. 4(a))에 비해 신탄(Fig. 4(b)) 및 각각의 재생탄들(Fig. 4(c)~(e)) 처리수들에서는 NOM의 형광특성들이 검출되지 않았다. BV 6,000 이후에는 신탄(Fig. 4(g))을 비롯하여 재생탄들에서도 저분자 humic 물질(Ex. < 240 nm, Em. 410 nm)의 형광 피크가 약하게 검출되었으며, BV가 증가할수록 저분자 humic 물질(Ex. < 240, 270 nm, Em. 410 nm)의 형광 피크가 점점 뚜렷하게 검출되었다. 동일한 BV에서 신탄과 재생탄들의 저분자 humic 물질의 형광 피크를 비교해 보면 신탄에 비하여 재생횟수가 증가할수록 형광 피크의 강도가 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 LC-OCD를 이용하여 HS의 파과곡선들을 나타낸 Fig. 3(a)의 결과와 매우 일치하는 것으로 나타났다.

신탄 및 재생횟수별 재생탄들이 충전된 흡착컬럼에서 운전 기간 증가에 따른 유입·유출수 중의 NOM 분획별 DOC 농도와 Freundlich 등온흡착식(식 (1))을 이용하여 재생횟수별 흡착용량(q_e)과 분배계수(K_p)를 계산하여 Fig. 5, Fig. 6 및 Table 4에 나타내었다. Fig. 6 및 Table 4에 나타낸 NOM 분획별 q_e 와 K_p 를 살펴보면 HS 흡착용량(q_e)의 경우는 신탄에 비해 재

생횟수가 증가할수록 1.5~1.7배 정도 높게 나타났다. BB 흡착용량(q_e)은 신탄(9.07 mg/g)에 비해 1차 재생탄(9.35 mg/g)에서 소폭 증가하였으나 1차 재생 이후로는 점진적으로 감소하여 BB의 흡착용량(q_e)은 신탄의 78%~87% 정도 수준으로 나타났다. 또한, 저분자 유기물질인 LMWs의 경우도 신탄(12.42 mg/g)에 비하여 재생횟수가 증가할수록 점진적으로 감소하여 1차 재생탄은 신탄의 84% 수준이었으나 5차 재생탄의 경우는 신탄의 48% 수준까지 흡착용량(q_e)이 감소하였다.

NOM 분획의 흡착능을 비교하기 위해 정상상태에 도달한 후 활성탄에 흡착된 양(mg/g)과 각각의 활성탄 컬럼 처리수에 잔존하는 농도로부터 식 (2)를 사용하여 분배계수(K_p)를 계산하였다. 수중에 여러 물질들이 공존 시 이들 물질들이 활성탄에 흡착가능하다면 수중에 높은 농도로 존재하는 물질의 흡착용량이 높게 평가된다. 따라서 이와 같은 영향을 배제하기 위하여 분배계수(K_p)를 이용하여 NOM 분획별 활성탄에 대한 흡착능을 평가하였다. Table 4에서 볼 수 있듯이 분배계수(K_p)는 신탄에서는 NOM 분획들의 분자량이 작을수록 분배계수(K_p)가 증가하였으나 재생횟수가 많은 재생탄에서는 분자량이 큰 NOM 분획들의 분배계수(K_p) 값이 증가하였다. 이는 재생에 의해서 세공 크기가 증대되면서 재생횟수가 많은 활성탄들에서는 분자량이 큰 분획들의 이용율이 증가하였기 때문으로 평가된다.

3.3. 한계 재생횟수 선정

재생탄들의 재생횟수가 증가함에 따라 NOM 분획들에 대한

Fig. 5. Adsorption isotherms of individual NOM fractions calculated for virgin and regenerated GACs.

Table 4. Adsorption capacities (q_e) and partition coefficients (K_p) of individual NOM fractions calculated for virgin and regenerated GACs.

	Virgin GAC		Regenerated GACs							
	q_e (mg/g)	K_p (L/g)	q_e (mg/g)	K_p (L/g)	q_e (mg/g)	K_p (L/g)	q_e (mg/g)	K_p (L/g)	q_e (mg/g)	K_p (L/g)
HS	6.38	14.27	9.39	21.59	10.09	22.60	10.45	23.80	11.03	26.91
BB	9.07	30.94	9.35	33.27	7.91	26.5	7.11	22.80	7.15	23.43
LMWs	12.42	35.09	10.45	24.03	8.68	18.90	7.96	16.59	5.91	10.65

흡착능에 많은 변화가 유발되었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 재생횟수가 증가할수록 고분자 물질군인 HS에 대한 흡착능은 신탄에 비하여 큰 폭으로 상승하지만 저분자 물질군인 LMWs에 대한 흡착능은 큰 폭으로 감소하였다. HS는 humic acid와 fulvic acid로 구성되어 있어 주요한 소독부산물 전구물질로 알려져 있으며^(21,22), LMWs는 알콜류, 알데히드류, 저분자 아미노산류 등으로 구성되어 이들의 용이한 생물분해능으로 인해 AOC (assimilable organic carbon)와 BDOC (biodegradable dissolved organic carbon) 구성물질로 평가된다.⁽²³⁾

따라서, 재생횟수가 증가할수록 소독부산물 생성능에 대한 흡착능은 신탄에 비해 지속적으로 상승하나 AOC와 BDOC

성분에 대한 흡착능 저감으로 관망에서의 미생물 재생장능에 대해서는 점점 취약해지는 문제가 발생한다. 이러한 문제를 최소화하기 위한 한계 재생횟수 선정을 위해 재생에 의한 NOM 분획들의 흡착용량(q_e) 회복율을 70% 이상으로 조건을 설정하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 HS의 경우는 재생에 의해 흡착용량이 점진적으로 증가함으로 고려의 대상이 아니지만 BB와 LMWs의 경우는 재생횟수의 증가에 따라 흡착용량이 지속적으로 감소함으로 한계 재생횟수의 선정은 이 두 NOM 분획들의 재생에 따른 감소율에 의해 결정된다. Fig. 6에서 보면 재생 이후에 LMWs 흡착용량의 감소폭이 BP 대비 크게 나타남으로 한계 재생횟수는 LMWs 감소율을 기준으로

Fig. 6. Relative surface loads (q_e) of different NOM fractions on virgin and regenerated GACs.

Fig. 7. Average values of partition coefficients (K_p) and surface loads (q_e) of virgin and regenerated GACs.

로 결정하였으며, 신탄 기준 70%의 성능을 유지하는 재생횟수는 2차까지로 평가되었다.

Fig. 7에 나타난 재생횟수별 NOM 분획들(HS, BB 및 LMWs)의 흡착용량(q_e) 값들과 분배계수(K_p) 값들의 평균과 표준편차를 보면 신탄의 경우는 높은 q_e 와 K_p 평균값을 나타내지만 표준편차가 크게 나타났다. 이는 낮은 HS 흡착용량과 높은 LMWs 흡착용량에 의해 나타난 결과이다. 또한, 5차 재생탄의 경우는 높은 HS 흡착용량과 낮은 LMWs 흡착용량에 의해 NOM 분획들의 평균값(average K_p)에 대한 표준편차가 크게 나타났다. 그러나 1차 및 2차 재생탄의 경우는 이들 표준편차가 비교적 작게 나타났다. 재생횟수를 3차 이상으로 수행하면서 LMWs에 대한 안정적인 흡착능을 확보하는 방안은 3차 이상의 재생탄과 신탄을 혼합하여 사용하는 방법으로 저분자 NOM (LMWs)에 대한 안정적인 흡착능을 확보하면서 신탄에서 유발될 수 있는 고분자 NOM (HS)에 대한 낮은 흡착능도 보완이 가능한 것으로 평가되었다.

4. 결론

1) 활성탄의 열재생에 의해 직경 2 nm 이하의 미세세공 용적은 감소한 반면, 2 nm 이상의 중간세공 용적이 증가하였다. 신탄의 미세세공(2 nm 이하) 구성비율은 60% 정도였으나 5차 재생탄의 경우 23%까지 감소하였다.

2) 신탄에 비하여 재생탄들에서 DOC 흡착능이 높았으며, 재생횟수가 증가할수록 DOC 흡착능이 증진되었다.

3) NOM 분획별 신탄과 재생탄들에 대한 흡착능 평가결과, HS와 같은 고분자 NOM의 흡착능은 재생횟수가 증가할수록 1.5배~1.7배 정도 증진되었으며, 저분자 물질인 BB와 LMWs는 재생횟수가 증가할수록 흡착능이 감소하여 신탄 대비 78% 및 48%까지 감소하였다.

4) NOM 분획들에 대한 흡착능(q_e) 회복율을 신탄 기준 70%로 설정하여 한계 재생횟수를 평가한 결과, 3차 이상의 재생탄들에서는 저분자 NOM에 대한 흡착능이 크게 감소하여 신탄 기준 70%의 성능을 유지하는 재생횟수는 2차까지로 평가되었다.

5) 재생횟수를 3차 이상으로 수행하면서 저분자 NOM에 대한 안정적인 흡착능을 확보하는 방안은 3차 이상의 재생탄들과 신탄을 혼합하여 사용하는 방법으로 저분자 NOM (LMWs)에 대한 안정적인 흡착능을 확보하면서 신탄에서 유발될 수 있는 고분자 NOM (HS)에 대한 낮은 흡착능도 보완이 가능하였다.

References

1. Y. S. Na, D. C. Ryu, S. G. Kim, E. Y. Bae, M. J. Song, H. J. Son, S. J. Lee, Characteristics of water treatment by

- virgin and reactivated granular activated carbon on the full-scale BAC process, J. Korean Soc. Environ. Eng., 23(6), 1001-1012(2001).
2. H. Son, T. Kim, H.-S. Yoom, D. Zhao, B. An, The adsorption selectivity of short and long per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) from surface water using powder activated carbon, Water, 12(11), 3287(2020).
3. H. J. Son, S. J. Yoo, J. S. Roh, P. J. Yoo, Biological activated carbon (BAC) process in water treatment, J. Korean Soc. Environ. Eng., 31(4), 308-323(2009).
4. C. D. Seo, H. J. Son, I. S. Lee, J. E. Oh, Detection of synthetic musk compounds (SMCs) in Nakdong River basin, J. Korean Soc. Environ. Eng., 32(6), 615-624(2010).
5. C. D. Seo, H. J. Son, J. T. Choi, D. C. Ryu, P. J. Yoo, Occurrence of organophosphorus flame retardants (OPFRs) in Nakdong River basin: mainstreams, tributaries and STP effluents, J. Korean Soc. Environ. Eng., 37(7), 396-403(2015).
6. H. S. Yoom, H. J. Son, K. A. Kim, H. Y. Kim, D. C. Ryu, Occurrence of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in the wastewater treatment plant effluents in Nakdong River basin, J. Korean Soc. Environ. Eng., 40(3), 147-154(2018).
7. H. S. Yoom, H. J. Son, H. Y. Kim, D. C. Ryu, J. D. Shin, Y. H. Lee, C. W. Kim, Occurrence characteristics of parabens in Nakdong River basin, J. Korean Soc. Environ. Eng., 40(5), 193-202(2018).
8. J. Ra, H. Yoom, H. Son, Y. Lee, Occurrence and transformation of gabapentin in urban water quality engineering: rapid formation of nitrile from amine during drinking water chlorination, Water Res., 184, 116123(2020).
9. H. J. Son, D. C. Ryu, S. H. Jang, Effect of pore structure change on the adsorption of NOM and THMs in water due to the increase of reactivation number of coal-based activated carbon, J. Korean Soc. Environ. Eng., 32(10), 965-972(2010).
10. S. G. Kim, H. J. Son, Y. D. Hwang, H. S. Yoom, H. K. Park, Evaluation of water treatment efficiency according to number of regeneration of GACs for efficient operation of GAC process, J. Korean Soc. Environ. Eng., 40(4), 179-184(2018).
11. H. J. Son, H. S. Yoom, C. D. Seo, S. G. Kim, Y. S. Kim, Evaluation of dissolved organic matter removal characteristics in GAC adsorption process in drinking water treatment process using LC-OCD-OND, J. Korean Soc. Environ. Eng., 42(5), 239-250(2020).
12. L. Largitee, R. Pasquier, A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, Chem. Eng. Res. Des., 109, 495-504(2016).
13. X. Zhu, Y. Liu, F. Qian, C. Zhou, S. Zhang, J. Chen, Preparation of magnetic porous carbon from waste hydrochar by simultaneous activation and magnetization for tetracycline removal, Bioresour. Technol., 154, 209-214(2014).
14. S. A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion

- chromatography-organic carbon detection-organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Res.*, 45(2), 879-885(2011).
15. C. A. Stedmon, S. Markager, Tracing the production and degradation of autochthonous fractions of dissolved organic matter by fluorescence analysis, *Limnol. Oceanogr.*, 50(5), 1415-1426(2005).
 16. Y. Yamashita, R. Jaffe, Characterizing the interactions between metals and dissolved organic matter using excitation-emission matrix and parallel factor analysis, *Environ. Sci. Technol.*, 42(19), 7374-7379(2008).
 17. S. Velten, D. R. U. Knappe, J. Traber, H. P. Kaiser, U. von Gunten, M. Boller, S. Meylan, Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers, *Water Res.*, 45(13), 3951-3959(2011).
 18. G. Aschermann, L. Neubert, F. Zietzschmann, M. Jekel, Impact of different DOM size fractions on the desorption of organic micropollutants from activated carbon, *Water Res.*, 161, 161-170(2019).
 19. H. J. Gui, F. S. Li, Y. F. Wei, T. Yamada, Adsorption characteristics of natural organic matter on activated carbons with different pore size distribution, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 15, 1619-1628(2018).
 20. D. M. Golea, P. Jarvis, B. Jefferson, G. Moore, S. Sutherland, S. A. Parsons, S. J. Judd, Influence of granular activated carbon media properties on natural organic matter and disinfection by-product precursor removal from drinking water, *Water Res.*, 174, 115613(2020).
 21. C. W. Jung, H. J. Son, The relationship between disinfection by-products formation and characteristics of natural organic matter in raw water, *Korean J. Chem. Eng.*, 25(4), 714-720(2008).
 22. Y. S. Kim, H. J. Son, C. D. Seo, H. Y. Kim, W. T. Lee, I. S. Hwang, Evaluation of NOM characteristics and disinfection by-products (DBPs) formation potential in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 40(12), 495-504(2018).
 23. H. J. Son, Y. S. Kim, S. G. Kim, Y. D. Hwang, I. S. Hwang, Insight into biodegradation of dissolved organic matter fractions using LC-OCD-OND in drinking water treatment processes, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, 41(1), 55-60(2019).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Authors and Contribution Statement

Heejong Son

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher, ORCID[®] 0000-0002-7950-8223: Conceptualization, Data curation, Data analysis, Methodology, Visualization, Writing - original draft, Writing-review and editing.

Sangki Choi

School of Earth Sciences and Environmental Engineering, Gwangju Institute of Science and Technology (GIST), Ph.D. Student, ORCID[®] 0000-0002-9830-0153: Data curation, Data analysis, Writing - review and editing.

Byungryul An

Department of Civil Engineering, Sangmyung University, Professor, ORCID[®] 0000-0003-4341-6770: Writing - review and editing.

Hyejin Lee

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher, ORCID[®] 0000-0001-9603-9599: Conceptualization, Data curation, Data analysis, Methodology.

Hoon-Sik Yoom

Water Quality Institute, Busan Water Authority, Researcher, ORCID[®] 0000-0002-4736-7235: Conceptualization, Methodology.