

석탄계 활성탄의 재생 횟수 증가에 따른 세공 구조 변화가 수중의 NOM과 THM 흡착에 미치는 영향

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

손희종[†] · 류동춘 · 장성호*

Hee-Jong Son[†] · Dong-Choon Ryu · Seong-Ho Jang*

부산광역시 상수도사업본부 · *부산대학교 지역환경시스템공학과

Water authority, Busan · *Department of Environment System Engineering, Pusan National University

(2010년 8월 26일 접수, 2010년 10월 29일 채택)

Abstract : The objective of this research was to evaluate for the changes of pore structures and adsorption capacities due to the increase the numbers of reactivation. The reactivated GAC had experienced three cycles of water treatment and thermal reactivation. The pore size distributions of virgin and reactivated GACs were very different. The virgin GAC was mostly microporous (< 15 Å), with less mesopores (20~100 Å). The reactivated GACs was mostly mesoporous (20~100 Å), with less micropores (< 15 Å). The specific surface area and total pore volume were reduced as the number of reactivation increased. The maximum adsorption capacity (X/M) of virgin GAC (964.6 µg/g) for CHCl₃ was 2~3 times larger than 1st~3rd reactivated GAC (255.6~399.5 µg/g). The maximum adsorption capacity (X/M) of virgin GAC (19.5 mg/g) for DOC (dissolved organic carbon) was equal to that of 1st~3rd reactivated GAC (18.0~18.7 mg/g).

Key Words : Reactivated Carbon, Reactivation Number, Adsorption, Micropore, Mesopore, Trihalomethane

요약 : 본 연구에서는 석탄계 활성탄 신탄과 재생탄들을 이용하여 재생 횟수의 증가가 이들의 세공 구조 변화 및 수중의 유기성 오염물질들의 흡착 특성에 미치는 영향에 대해 살펴본 결과, 신탄과 비교하여 1~3차 재생탄들에서 재생회수의 증가에 의해 15 Å 이하의 미세세공은 감소한 반면 20~100 Å 정도의 중간세공은 증가하였다. 재생횟수의 증가할수록 비표면적과 세공용적의 감소가 나타났으며, 세공용적의 감소폭은 신탄에 비해 크지 않았다. 신탄과 1~3차 재생탄들에서의 CHCl₃와 DOC에 대한 최대 흡착능(X/M)은 신탄의 경우 964.6 µg/g 및 19.5 mg/g인데 반해, 1~3차 재생탄들에는 255.6~399.5 µg/g과 18.0~18.7 mg/g이었으며, 1차~3차 재생탄들의 THM 구성종들에 대한 흡착능은 신탄 보다 2~3배 정도 감소하였으나, DOC에 대한 흡착능은 신탄과 거의 동일하였다.

주제어 : 재생활성탄, 재생횟수, 흡착, 미세세공, 중간세공, 트리할로메탄

1. 서론

국내외의 정수장에서는 깨끗하고 안전한 물에 대한 소비자들의 요구로 인해 응집·여과 공정을 위주로 하는 기존 처리공정에서 막 여과, 오존 산화 및 활성탄 흡착을 이용하는 고도 정수처리 공정이 많이 도입되었다. 특히, 수중의 유기성 오염물질의 제거에 효과적인 활성탄 공정은 국내의 경우 1990년대의 낙동강에서의 여러 오염사고들을 기점으로 낙동강 하류에 위치한 정수장들을 시작으로 해서 점차 도입이 확산되고 있다.¹⁾ 활성탄 공정은 활성탄의 흡착능에만 의존하는 입상활성탄(Granular Activated Carbon : GAC) 공정과 오존 공정과 결합하여 활성탄의 흡착능 뿐만 아니라 활성탄에 자연적으로 서식하는 박테리아들의 생분해능을 이용하는 생물활성탄(Biological Activated Carbon : BAC)으로 분류하며, 활성탄 공정을 채택한 국내의 대부분의 정수장에서는 BAC 공정을 운영하고 있다. BAC 공정은 활성탄 부착 박테리아들에 의한 활성탄 사용기한 연장을 목적으로

이용되며,²⁾ 일정 기한 사용한 이후에는 수중의 난분해성 오염물질에 대한 흡착능의 저하로 인해 재생(reactivation)이 필요하다.¹⁾

활성탄의 재생은 크게 열 재생법과 약품 재생법으로 구분되며, 국내·외적으로 거의 열 재생법이 주류를 이루고 있다. 열 재생법의 경우는 고온에서 활성탄 세공에 흡착되어 있는 유기물질을 char로 변환시켜 활성화 단계에서 수성가스로 제거하여 활성탄의 흡착능을 회복시키는 공법으로 수증기를 이용한 활성화 단계에서 세공의 변화가 유발된다.^{1,3,4)} 일반적으로 활성탄 흡착에서 미세세공이 많이 분포하는 경우는 높은 비표면적을 가지며, 저분자 오염물질들에 대한 흡착능이 크다고 알려져 있으며,⁵⁾ 비교적 고분자 오염물질들의 경우는 중간 세공에서 흡착 제거되기 때문에 정수처리 공정의 경우 중간 세공이 차지하는 비중이 매우 높다.⁶⁾ 활성탄의 흡착능은 세공 분포 특성 및 세공의 표면적(surface area) 뿐만 아니라 활성탄의 세공 표면의 화학적 특성들⁷⁾ 및 회분(ash) 함량⁶⁾ 등이 활성탄의 흡착능에 많은 영향을

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4625 Fax: 055-323-4719

미친다고 알려져 있다.

본 연구에서는 낙동강 하류에 위치한 D 정수장의 생물활성탄 공정에서 사용 후 열재생한 석탄계 재질의 1~3차 재생탄들에 대해 이들의 세공구조 변화를 신탄과 비교·조사하였고, 또한 신탄 및 1~3차 재생탄들을 실험실 규모의 흡착 컬럼에 충전하여 재생횟수 증가에 따른 수종의 용존 유기탄소(dissolved organic carbon, DOC) 및 염소 소독부산물 중 난분해성인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs) 구성종들에 대한 흡착 특성을 평가하여 재생횟수 증가가 세공구조 변화 및 DOC와 THM 구성종들의 흡착 특성에 미치는 영향을 평가하여 정수장 운영의 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 석탄계 재질의 신탄 및 재생 활성탄

석탄계 재질의 재생탄들은 부산시 D 정수장에 납품된 F-400 (Calgon, USA) 신탄을 BAC 공정에서 2년 정도 사용 후 재생하는 방식으로 하여 1차, 2차 및 3차 열재생까지 한 재생탄들이다. 재생은 D 정수장 내에 위치한 실험 규모의 6단 다단로(용량 : 6톤/일)에서 재생하였으며, 재생은 모두 동일한 조건에서 수행되었으며, 재생로의 온도범위는 200~850℃, 활성화 단계의 온도는 850℃로 고정하여 운전하였다. 스팀 주입량은 활성탄 투입량 대비 1.0 kg/kg, 로 내의 압력은 -5~5 mmAq였으며, 로 내에서의 활성탄 체류시간은 35분이었다.

2.1.2. 유입수

유입수는 전염소 처리가 배제된 300 m³/일 처리규모의 과일롯트 플랜트 후오존 처리수를 사용하였으며, 후오존 처리수에 THMs 구성종들 중 chloroform (CHCl₃), chlorodibromomethane (CHClBr₂) 및 bromoform (CHBr₃) 3종을 각각 50 µg/L의 농도로 희석하여 실험에 사용하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장의 활성탄 여과지와 동일한 수질 조건에서 운전하기 위해서이며, 연속 흡착컬럼의 유입수로 사용된 후오존 처리수의 성상을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 연속 흡착컬럼 운전

Table 1. Characteristics of continuous column adsorption test influent waters

Parameters	pH	Turbidity	DOC	Temp.
	(-)	(NTU)	(mg/L)	(°C)
Value	6.9~7.5	0.04~0.08	1.57~1.88	10~25

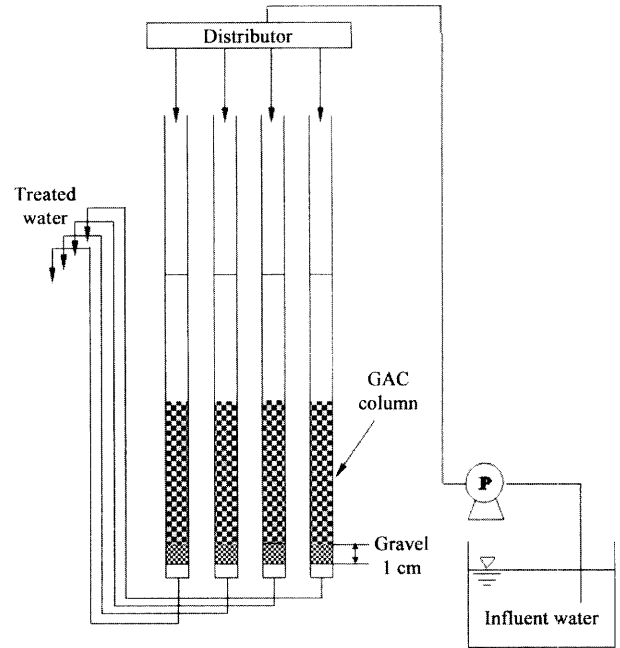


Fig. 1. Schematic diagram of continuous adsorption column system.

본 실험에 사용된 연속 흡착컬럼은 내경 20 mm의 아크릴 재질로 4개의 컬럼에 신탄과 1차, 2차 및 3차 재생탄을 각각 30 mL씩 충전하였고, 정량펌프를 사용하여 각각의 연속 흡착컬럼으로 유입되는 유량을 3 mL/min으로 조절하여 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT)이 10분이 되도록 설계하였다. 운전은 하향류식으로 하였고, 역세척은 주 1회 실시하였으며, 공세는 실시하지 않았다. 연속 흡착컬럼 세트의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2.2. 분석

실험에 사용된 석탄계 재질의 신탄과 1~3차 재생탄들의 비표면적(specific surface area), 세공용적(total pore volume) 및 평균 세공 크기(mean pore radius)는 활성탄 세공용적 측정기(AUTOSORB-1 MP, Quantachrome, USA)로 측정하였다. THM 분석은 head-space auto-sampler가 부착된 GC/µECD (Agilent, 6890, USA)를 사용하여 분석하였으며, DOC는 0.2 µm 멤브레인 필터(Sartorius, Germany)로 여과한 여액을 TOC analyzer (Sievers 900, Sievers, USA)를 사용하여 분석하였다. 컬럼 유입수의 용존성 유기물질의 겔보기 분자량 분포(apparent molecular weight distribution, AMWD) 측정에는 300 mL 교반셀, 자석교반기 및 5 L 용량의 스테인레스 스틸 용기로 구성되어진 UF 장치(Millipore, USA)를 사용하였으며, UF용 멤브레인 필터(Millipore, USA)는 MWCO (Molecular Weight Cutoffs)가 1,000, 3,000, 10,000 Da인 것을 사용하였으며, 사용 전에 70% 에탄올에 24시간 및 초순수에 24시간 침지시켜 멤브레인 필터에서의 유기물질 용출 가능성을 배제시킨 후 여과압을 55 psig로 일정하게 하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 재생 횟수의 증가에 따른 활성탄의 물리·화학적 물성치 변화

석탄계 재질의 신탄 및 1차, 2차 및 3차 재생탄들의 물성치를 Table 2에 나타내었다. 비표면적은 신탄의 1,070 m²/g에 비해 1차 재생탄이 931 m²/g, 2차 재생탄이 855 m²/g 및 3차 재생탄이 806 m²/g으로 나타나 재생횟수의 증가에 비례하여 점진적으로 감소하였고, 총 세공용적의 경우도 신탄의 0.61 cm³/g에 비해 재생횟수가 증가할수록 1~3차 재생탄의 경우 각각 0.59 cm³/g, 0.58 cm³/g 및 0.56 cm³/g을 나타내어 비표면적의 변화와 유사한 경향을 보였다. 또한 세공 크기의 경우는 신탄의 24.6 Å에 비하여 1~3차 재생탄은 각각 28.3 Å, 29.3 Å 및 31.9 Å를 나타내어 재생횟수가 증가할수록 세공의 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 이유는 열재생시에 발생하는 세공의 붕괴로 인하여 비표면적이 감소 및 세공 크기의 증대가 유발된다. 그러나 세공용적의 경우는 재생에 의해 일반적으로 증가하지만 본 연구에서는 신탄 0.61 m³/g에 비해 1~3차 재생탄의 경우 3.3~9.2% 정도 감소하였다. 이는 세공 내에 존재하는 회분들이 열재생시에 세공의 내벽과 결합하여 미세세공의 입구 봉쇄(blockage) 및 중간 및 거대 세공들의 벽면에 부착되어 세공용적 감소를 유발한 것으로 판단되며, Table 2에 나타난 신탄과 1~3차 재생탄들의 회분 함유량 결과를 보면 신탄의 6%에 비해 재생횟수가 증가할수록 1차 및 3차 재생탄의 경우는 10%와 16% 정도의 회분 함유량을 나타내어 재생횟수의 증가에 비례하여 회분의 함유량이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 활성탄 열재생시 정수장으로 유입되는 상수원수의 특성이나 활성탄의 사용연한에 따라 세공 내에서의 물리·화학적 특성은 많은 차이를 나타내며, 특히 열재생에 의해 완전한 제거가 어려운 세공 내의 무기물질들이 이러한 특성 변화에 많은 영향을 미친다.⁸⁾

신탄과 1~3차 재생탄들의 세공 크기에 따른 세공용적 분포를 Fig. 2에 나타내었다. 신탄과 재생탄들과의 뚜렷한 차이는 15 Å 이하의 미세세공이 재생횟수의 증가에 따라 점점 감소하며, 20~100 Å 정도의 중간세공이 재생횟수의 증가에 따라 증가한 것으로 열재생에 따른 신탄과 재생탄의 세공분포 변화를 조사한 Hutchins⁹⁾와 Moore 등의 연구결과⁸⁾에서도 본 연구와 동일한 결과를 보고하고 있다.

BAC 공정을 운전하면 전단계의 오존산화에 의해 입상활성탄에 무기물질의 축적이 이루어진다. 대표적으로 알려진

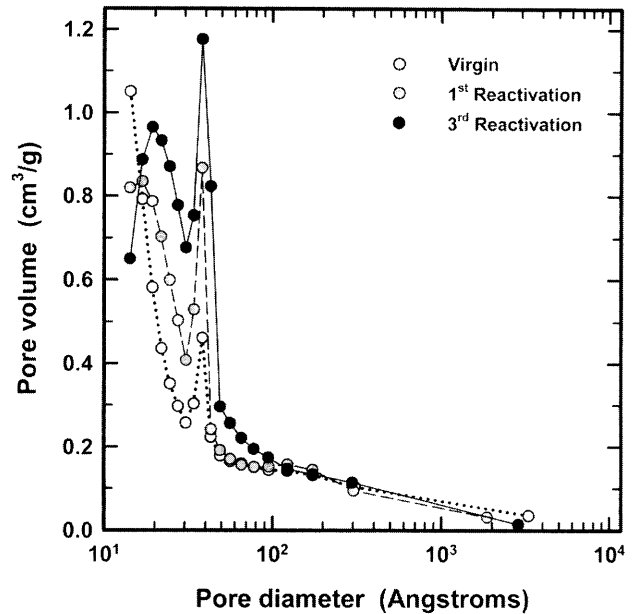


Fig. 2. Distributions of desorption volume with pore size.

무기물질로는 철, 망간, 칼슘 등으로 일반적으로 철, 망간은 염의 상태로 활성탄 표면에 침적되어 있어 역세척 공정시 대부분 제거되어지나, 칼슘의 경우 활성탄 기공 내에 축적됨으로 운전공정상에서 제거되어지지 않고 지속적인 축적이 이루어진다.³⁾ 이러한 무기물질의 축적은 열재생시 촉매효과를 가져와 미세세공을 중간세공으로 변환시키는 역할을 주도한다.^{3,4,10,11)} 또한, 재생 공정 중 수증기 활성화 단계에서 세공을 구성하는 일부 탄소 지지체들의 붕괴로 인해 세공의 증대가 유발된다.¹⁾

3.2. 신탄 및 1~3차 재생탄들의 유기오염물질 파과특성

석탄계 재질의 신탄 및 1~3차 재생탄들에서의 THM 구성종 3종 및 DOC에 대한 파과 특성을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. THM 구성종 3종의 파과 특성을 나타낸 Fig. 3을 보면 CHCl₃의 경우 신탄은 bed volume (BV) 10,000 부근에서 파과에 도달하였으나 1차, 2차 및 3차 재생탄들의 파과시점(BV_{breakthrough})은 각각 BV 5,000 부근, 4,000 부근 및 3,000 부근으로 나타나 신탄 보다 파과시점이 2~3배 정도 빠른 것으로 나타났으며, 재생횟수가 증가할수록 파과에 도달하는 시점은 점점 빨라지는 것으로 나타났다. 또한, CHClBr₂와 CHBr₃의 경우도 파과에 도달한 시점(BV)은 CHCl₃에 비해 늦지만 파과곡선의 경향은 CHCl₃와 거의 유사하게 나타나고 있다. 재생횟수가 증가할수록 신탄에 비해 THM 구성종에 대해 낮은 흡착능을 보이는 이유는 재생에 의해 유발된 세공 구조의 변화가 원인으로 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 재생탄들에서의 15 Å 이하의 미세세공의 감소가 주요 원인으로 평가된다. Ebie 등¹²⁾은 15 Å 이하의 미세세공이 저분자 유기 염소계 화합물(수백 Da 이하)에 대해 높은 흡착능을 가지는 것으로 보고하고 있으며, 또한 여러 재질의 활성탄을 이용한 THM 구성종별 흡착능을 평가한 손 등의 연

Table 2. Characteristics of virgin and reactivated GACs

Month	Virgin	Reactivation number		
		1st	2nd	3rd
Specific surface area (m ² /g)	1070	931	855	806
Total pore volume (cm ³ /g)	0.61	0.59	0.58	0.56
Mean pore radius (Å)	24.6	28.3	29.3	31.9
Ash (%)	6%	10%	-	16%

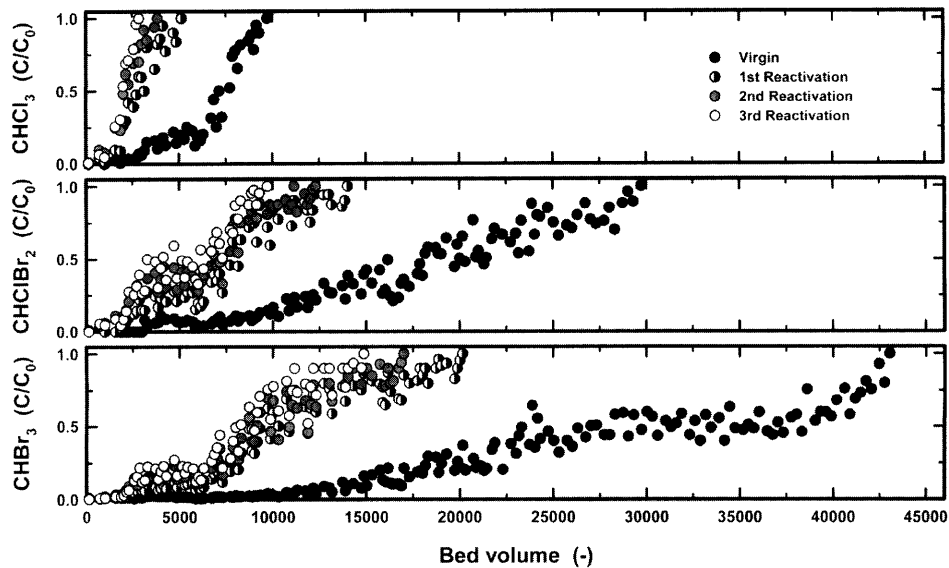


Fig. 3. Breakthrough curves of virgin and reactivated activated carbons for THMs.

구¹³⁾에서도 20 Å 이하의 미세세공이 가장 발달한 야자계 활성탄이 4종의 THM 구성종들에 대해 가장 높은 흡착능을 나타내었다고 보고하고 있어 본 연구와 동일한 결과를 보여주고 있다. 신탄에 비해 1~3차 재생탄들에서 증가된 20~100 Å 사이의 중간세공들은 저분자 화합물들이 미세세공에 용이하게 흡착되게 해주는 통로 기능을 할 뿐 THM과 같은 저분자 물질들의 흡착에 기여하지 않기 때문에 재생에 의한 중간세공의 증가는 THM과 같은 저분자 물질들의 흡착·제거에는 큰 도움이 되지 않는다.¹⁴⁾

신탄과 1~3차 재생탄들에서의 DOC 파과 특성을 나타낸 Fig. 4를 보면 BV 증가에 따른 DOC 파과곡선들이 매우 유사하게 나타나고 있으며, DOC의 파과시점도 거의 동일하게 나타나고 있어 Fig. 3의 THM 구성종들의 경우와는 전혀 다른 양상을 보여준다. 이는 THM 구성종들의 경우는 일정한 분자량(molecular weight, MW)들을 가지기 때문에 특정한 크기의 세공(미세세공)에 흡착이 되는 반면 수중에 존재하는 천연유기물질(natural organic matter, NOM)들은 다양한 크기의 분자량들을 가지기 때문으로 활성탄의 미세세공과 중간세공에 걸쳐 다양한 크기의 세공들에 흡착이 되기 때문으로 Ebie 등¹²⁾은 상수원수와 응집·침전 처리수 중에 존재하는 humic 물질(NOM)을 이용하여 활성탄 흡착실험을 수행한 결과 30~100 Å 정도의 세공에서 높은 흡착능을 나타내었다고 보고하고 있다. 유입수로 공급된 후오존 처리수의 용존 유기물질들의 겉보기 분자량 분포(AMWD) 특성을 나타낸 Fig. 5를 보면 1,000 Da 이하가 37%, 1,000~3,000 Da의 경우 32%, 3,000~10,000 Da의 경우는 21%를 차지하였고, 10,000 Da 이상의 유기물질들은 10% 정도를 차지하여 다양한 크기의 NOM들이 고루 분포하고 있으며, 응집·침전·여과 공정을 거친 후 오존처리 되었기 때문에 비교적 저분자 NOM들이 많이 분포하고 있는 것으로 나타났다. Ogino 등¹⁵⁾은 시판되는 휴믹산을 이용하여 휴믹산의 분자량을 1,000 Da 이하와 1,000~5,000 Da으로 분류하여 활

성탄 흡착실험을 한 결과, 1,000 Da 이하의 휴믹산은 20 Å 이하의 미세세공에 대부분 흡착되었고, 1,000~5,000 Da의 휴믹산의 경우는 60 Å 이하의 세공에 흡착되었다고 보고 하였다. 자연수 중에 존재하는 NOM들을 다양한 분자량대별로 분류하여 대략적인 크기를 조사한 여러 연구들¹⁶⁻¹⁸⁾의 결과를 보면 500~1,000 Da 정도의 NOM들은 9.6~13.6 Å, 1,000~1,500 Da의 경우는 11.1~16.4 Å, 2,000~5,000 Da의 경우는 17.5~23.0 Å, 5,000~10,000 Da의 경우는 24.0~28.0 Å 및 10,000~100,000 Da의 경우는 29.0~63.0 Å의 크기를 나타낸다고 보고하고 있다. 또한, Newcombe 등¹⁹⁾은 활성탄을 이용한 수중의 용존 유기물질의 흡착에 따른 미세세공과 중간세공의 감소비율을 조사한 결과, 흡착 전·후에 따른 감소폭이 거의 유사한 것으로 보고하였다. 미세세공에서부터 중간세공까지 다양한 세공들이 이들의 흡착·제거에 관여하는 것을 알 수 있다. 따라서 신탄과 1~3차 재생탄들에서의 DOC 파과 특성이 유사하게 나타나고 있으며, Moore 등의 연구결과⁸⁾에서도 석탄계 재질의 신탄과 열재생한 재생탄을 사용하여 실 plant에서 운전한 결과, 수중의 TOC (total organic carbon) 제거능은 별 차이가 없는 것으로 보고하고 있으며, 신탄과 재생탄에서의 흡착능을 수중의 TOC 제거능으로 평가한 여러 연구결과²⁰⁻²²⁾들에서도 TOC 제거능은 별 차이가 없는 것으로 보고하고 있어 본 연구와 동일한 결과를 나타내었다.

이와 같이 DOC에 대해 신탄과 1~3차 재생탄들의 흡착능을 평가할 경우에는 수처리 효율에 차이를 보이지는 않지만 THM과 같은 저분자 미량유해물질에 대해서는 신탄과 1~3차 재생탄들의 경우에는 2~3배 정도의 흡착능 차이를 나타내기 때문에 정수장에서 사용 중인 활성탄들의 재생주기 및 한계 재생횟수를 결정할 경우에는 점점 강화되는 수질기준을 고려할 때 DOC 위주의 평가가 아닌 각각의 상수원수에서 문제시되는 저분자 미량유해물질 선정과 실험실 규모의 컬럼 실험을 통한 구체적인 평가가 선행되어야 할

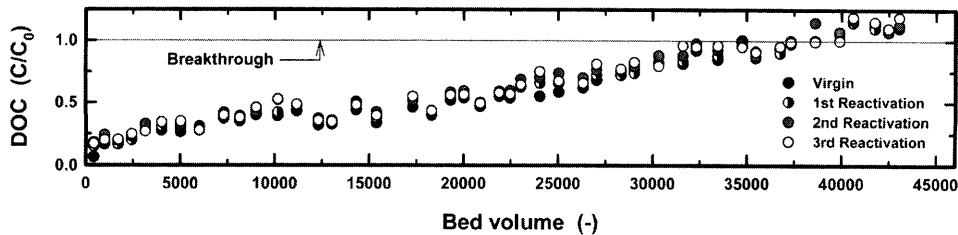


Fig. 4. Breakthrough curves of virgin and reactivated activated carbons for DOC.

Table 3. $BV_{breakthrough}$ and bed life for three THM species and DOC for virgin and 1st~3rd reactivated GACs

Item	Unit	$CHCl_3$				$CHClBr_2$				$CHBr_3$				DOC			
		virgin		reactivated		virgin		reactivated		virgin		reactivated		virgin		reactivated	
		1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	1st	2nd	3rd	
$BV_{breakthrough}$	(-)	9724	5148	3861	2860	29744	14014	12298	9724	43043	20163	17017	14872	38610	38610	37323	39897
Bed life(Y)	(day)	68	36	27	20	208	98	86	68	301	141	119	104	270	270	261	279

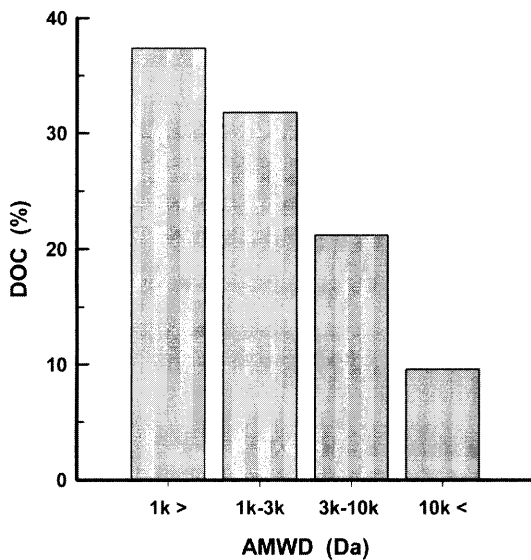


Fig. 5. Distribution of DOC among AMWD fractions of influent water.

것이다. Table 3에 3종의 THM 구성종 및 DOC에 대해 신탄과 1~3차 재생탄들에서의 파과에 도달한 BV ($BV_{breakthrough}$)와 파과에 도달하기까지의 운전일수(bed life)를 나타내었다.

3.2. 신탄 및 1~3차 재생탄들의 흡착능 평가

신탄 및 1~3차 재생탄들에서의 3종의 THM 구성종 및 DOC에 대한 흡착능을 평가하기 위하여 신탄 및 1~3차 재생탄들의 파과시점(BV)까지의 유입농도와 유출농도를 가지고, 식 (1)에 나타난 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 X/M과 C_e 를 구하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었고, 이를 회귀분석하여 k와 1/n을 구하였다.

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

X = the amount of solute adsorbed (μg)

M = the weight of adsorbent (g)

C_e = the solute equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$)

k, 1/n = constants characteristic of the system

3종의 THM 구성종과 DOC에 대하여 실험에 사용된 신탄 및 1~3차 재생탄들의 흡착용량(adsorption capacity)을 평가하기 위하여 Snoeyink의 연구²³⁾에서 사용한 활성탄 사용율(carbon usage rate: CUR)과 활성탄 수명(bed life: Y)에 관한 식 (2)와 (3)을 사용하였다.

$$CUR(g/day) = \frac{(C_0 - C_1)F}{(q_c)_0} \quad (2)$$

C_e = equilibrium concentration ($\mu\text{g/L}$)

C_0 = influent concentration ($\mu\text{g/L}$)

C_1 = desired effluent concentration ($\mu\text{g/L}$)

F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated (L/day)

$(q_c)_0$ = amount adsorbed per unit mass of carbon at C_0

$$Y(day) = (V) \cdot \rho_{GAC} \frac{(q_c)_0}{(C_0 - C_1)F} = \frac{(V) \cdot \rho_{GAC}}{CUR} \quad (3)$$

V = volume of adsorber (L)

ρ_{GAC} = apparent density (g/L)

식 (3)은 $C_e=C_0$ 를 가정할 때 구해지며, $(q_c)_0$ 를 구하기 위해서 식 (1)에서 구한 3종의 THM 구성종과 DOC 각각에 대한 활성탄 종류별 k와 1/n을 적용하였다. 일반적으로 평형 흡착실험은 분말활성탄(powder activated carbon, PAC)을 이용하여 batch식으로 수행하는 것이지만 이러한 조건은 실제 정수장의 활성탄 흡착조에서 활성탄과 물과의 접촉면적과 흡착시간과 같은 흡착조건이 크게 바뀐 상태이고, 또한 모든 활성탄이 평형상태를 이루지 않는 실제 정수장에서 그 값의 적용은 큰 차이가 있을 수 있다. 따라서 본

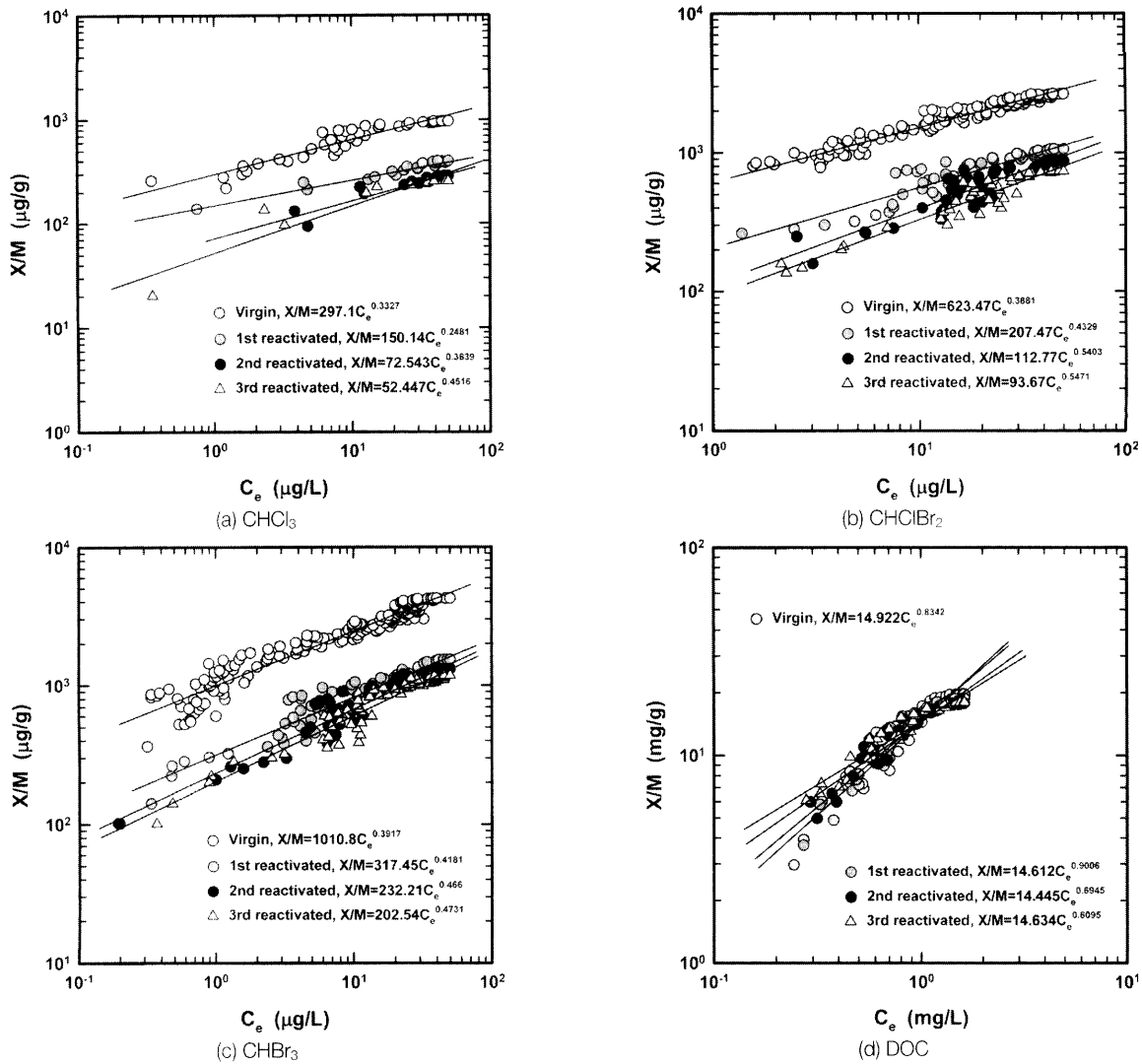


Fig. 6. Adsorption isotherm of three THM species and DOC for virgin and 1st~3rd reactivated GACs.

연구에서는 식 (2)를 연속 흡착칼럼에서의 파라미터를 적용하기 위하여 식 (4)로 변형하였다.²⁴⁾

$$CUR(g/day) = \frac{\rho_{GAC} \cdot F}{BV_{breakthrough}} \quad (4)$$

F = volumetric flowrate of contaminated liquid treated (L/day)

BV_{breakthrough} = bed volumes to breakthrough [-]

CUR의 계산은 식 (2)와 (4) 모두 사용이 가능하며, (q_e)₀ 또는 BV_{breakthrough} 값은 연속 흡착칼럼 실험에서 파과 직전까지의 결과를 사용하여 k와 1/n을 도출하였고, CUR과 bed life는 파과시점의 BV를 이용하여 식 (4)에서 도출하였다. 이렇게 도출된 k, 1/n, CUR 및 bed life와 같은 흡착특성을 파악할 수 있는 지표들을 Table 4에 나타내었다.

신탄 및 1~3차 재생탄들 각각의 g당 3종의 THM 구성종과 DOC에 대한 최대 흡착량(X/M)은 신탄이 가장 높은 것

으로 나타났으며, THM 구성종들 중 CHCl₃의 경우는 신탄이 1~3차 재생탄에 비해 2.4~3.8배 정도 높게 나타났고, CHClBr₂ 및 CHBr₃의 경우는 각각 2.5~3.6배 및 2.8~3.6배 정도 신탄의 흡착능이 우수하게 나타났다. 그러나 DOC의 경우는 신탄이 1~3차 재생탄에 비해 1.04~1.08배 정도 높은 최대 흡착량을 나타내어 신탄과 1~3차 재생탄들에서의 DOC 흡착능은 거의 유사한 것으로 평가되었다. THM 구성종들에서의 최대 흡착량은 신탄이 가장 우수하였으며, 재생횟수가 증가할수록 점점 감소하였다.

활성탄 사용율(CUR)은 10,000 m³/일 처리용량의 정수장으로 가정하고, 활성탄 흡착조 운전조건 및 유입수에 함유되어 있는 THM 구성종들과 DOC의 농도가 본 연구와 동일할 경우, CHCl₃의 흡착·제거를 위해 사용되는 신탄의 양(CUR)은 0.31 ton/day 정도이나 1차, 2차 및 3차 재생탄의 경우는 각각 0.58 ton/day, 0.78 ton/day 및 1.05 ton/day로 신탄에 비해 많은 양이 소모되는 것을 알 수 있으며, CHClBr₂와 CHBr₃의 경우는 각각 신탄의 CUR이 0.10 ton/day과 0.07 ton/day 정도이며, 1~3차 재생탄의 CUR은 각각 0.21~0.31

Table 4. Adsorption capacity data of three THM species and DOC for virgin and 1st~3rd reactivated GACs

Item	Unit	CHCl ₃				CHClBr ₂				CHBr ₃				DOC			
		reactivated				reactivated				reactivated				reactivated			
		virgin	1st	2nd	3rd	virgin	1st	2nd	3rd	virgin	1st	2nd	3rd	virgin	1st	2nd	3rd
Max. adsorption (X/M)	($\mu\text{g/g}$)	964.6	399.5	286.7	255.6	2641.8	1059.6	873.7	735.9	4246.5	1532.8	1315.5	1181.6	19.5*	18.7*	17.8*	18.0*
CUR	(g/day)	0.178	0.336	0.448	0.604	0.058	0.123	0.141	0.178	0.040	0.086	0.102	0.117	0.044	0.044	0.046	0.043
k	($\mu\text{g/g}/(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$)	297.1	150.1	72.5	52.4	623.5	207.5	112.8	93.7	1010.8	317.5	232.2	202.5	14.9**	14.6**	14.4**	14.6**
1/n	(-)	0.3327	0.2481	0.3639	0.4516	0.3881	0.4329	0.5403	0.5471	0.3917	0.4181	0.4660	0.4731	0.8342	0.9018	0.8973	0.9243

* (mg/g)

** (mg/g)(L/mg)^{1/n}

ton/day 및 0.15~ 0.20 ton/day로 나타나 신탄나 신탄의 2~3배 정도 더 많이 소모되는 것으로 나타났다. 그러나 DOC의 경우는 신탄의 CUR이 0.08 ton/day로 1~3차 재생탄의 0.07~0.08 ton/day과 비교하여 동일하게 나타났다.

4. 결론

석탄계 활성탄 신탄과 재생탄들을 이용하여 재생횟수의 증가가 이들의 세공 구조 변화 및 수중의 유기성 오염물질들의 흡착 특성에 미치는 영향에 대해 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 신탄과 비교하여 1~3차 재생탄들에서 재생횟수의 증가에 의해 15 Å 이하의 미세세공은 감소한 반면 20~100 Å 정도의 중간세공은 증가하였다.
- 2) 재생횟수의 증가할수록 비표면적과 세공용적의 감소가 나타났으며, 세공용적의 감소폭은 신탄에 비해 크지 않았다.
- 3) 신탄과 1~3차 재생탄들에서의 CHCl₃와 DOC에 대한 최대 흡착능(X/M)은 신탄의 경우 964.6 $\mu\text{g/g}$ 및 19.5 mg/g 인데 반해, 1~3차 재생탄들에는 255.6~399.5 $\mu\text{g/g}$ 과 18.0~18.7 mg/g이었다.
- 4) 1~3차 재생탄들의 THM 구성종들에 대한 흡착능은 신탄 보다 2~3배 정도 감소하였으나, DOC에 대한 흡착능은 신탄과 거의 동일하였다.
- 5) 정수장에서 사용 중인 활성탄들의 재생주기 및 한계 재생횟수를 결정할 경우에는 점점 강화되는 수질기준을 고려할 때 DOC 위주의 평가가 아닌 각각의 상수원수에서 문제되는 저분자 미량유해물질에 대한 흡착능 평가가 선행되어야 할 것이다.

KSEE

참고문헌

1. 나영신, 류동춘, 김상구, 배은영, 송미정, 손희중, 이상준, "생물활성탄 공정에서 신탄과 재생탄의 수처리 특성," 대

한환경공학회지, **23**(6), 1001~1012(2001).
 2. 손희중, 유수전, 노재순, 유평중, "정수처리에서의 생물활성탄 공정," 대한환경공학회지, **31**(4), 308~323(2009).
 3. 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. Am. Water Works Assoc.*, **85**(3), 76~89(1993).
 4. Cannon, F. S., Snoeyink, V. L., Lee, R. G. and Dagois, G., "Reaction mechanism of calcium-catalyzed thermal regeneration of spent granular activated carbon," *Carbon*, **32**(7), 1285~1301(1994).
 5. Snoeyink, V. L., "Adsorption of organic compounds," In *Water Quality and Treatment*, Pontius, F. W., Ed., McGraw-Hill, New York, pp. 781~875(1990).
 6. Rodríguez-Reinoso, F., "Activated carbon: structure, characterization, preparation and applications," In *Introduction to Carbon Technologies*, Marsh, H., Heintz, E. A. and Rodríguez-Reinoso, F., Eds., University of Alicante, Alicante, pp. 35~101(1997).
 7. Karanfil, T., Kilduff, J. E., Kitis, M. and Wigton, A., "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds. 2. natural organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 3225~3233(1999).
 8. Moore, B. C., Cannon, F. S., Westrick, J. A., Metz, D. H., Shrive, C. A., DeMarco, J. and Hartman, D. J., "Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC," *Carbon*, **39**, 789~807(2001).
 9. Hutchins, R. A., "Economic factors in granular carbon thermal regeneration," *Chem. Eng. Prog.*, **69**(11), 48~55(1973).
 10. Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquérol, J. and Siemieniowska, T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems," *Pure Appl. Chem.*, **57**(4), 603~619(1985).
 11. Knappe, D. R. U., Snoeyink, V. L., Dagois, G. and DeWolfe, J. R., "Effect of calcium on thermal regeneration of GAC," *J. Am. Water Works Assoc.*, **84**(8), 73~80(1992).
 12. Ebie, K., Li, F., Azuma, Y., Yuasa, A. and Hagishita, T., "Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water," *Water Res.*, **35**(1), 167~179(2001).
 13. 손희중, 노재순, 김상구, 배석문, 강임석, "활성탄 공정에서의 염소 소독부산물 제거특성," 대한환경공학회지, **27**(7),

- 762~770(2005).
14. Dąbrowski, P., Podkościelny, P., Hubicki, Z. and Barczak, M., "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review," *Chemosphere*, **58**, 1049~1070(2005).
 15. Ogino, K., Kaneko, Y., Minoura, T., Agui, W. and Abe, M., "Removal of humic substances dissolved in water I," *J. Colloid Interface Sci.*, **121**(1), 161~169(1988).
 16. Newcombe, G., Drikas, M. and Hayes, R., "Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol," *Water Res.*, **31**(5), 1065~1073(1997).
 17. Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L. and Pinckney, D. J., "Molecular size of aquatic humic substances," *Org. Geochem.*, **4**, 27~35(1982).
 18. Aiken, G. R., "Evaluation of ultrafiltration for determining molecular weight of fulvic acid," *Environ. Sci. Technol.*, **18**(12), 978~981(1984).
 19. Newcombe, G., Hayes, R. and Drikas, M., "Granular activated carbon: importance of surface properties in the adsorption of naturally occurring organics," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **78**, 65~71(1993).
 20. Koffsky, W. E. and Lykins Jr, B. W., "GAC adsorption and infrared reactivation: a case study," *J. Am. Water Works Assoc.*, **82**(1), 48~56(1990).
 21. Cairo, P. R., Coyle, J. T., Davis, J. J., Neukrug, H. M., Suffet, I. H. and Wicklund, A., "Evaluating regenerated activated carbon through laboratory and pilot-column studies," *J. Am. Water Works Assoc.*, **74**(2), 94~102(1982).
 22. Varma, M. M., Parsuram, R. and Stumm, T. A., "THM precursor removal efficiency of regenerated and virgin carbon," *J. Environ. Syst.*, **13**(3), 231~244(1984).
 23. Snoeyink, V. L., "Adsorption of organic compounds," In *Water Quality and Treatment: a Handbook of Community Water Supplies*, 4th Ed., Edited by Pontius, F. W., McGraw-Hill Inc., New York, pp. 781~855(1990).
 24. Choi, K. J., Kim, S. G., Kim, C. W. and Kim, S. H., "Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A," *Chemosphere*, **58**(11), 1535~1545(2005).