

RSSCT를 이용한 GAC의 상수원수 내 용존유기물질 제거

Removal of Dissolved Organic Matters in Drinking Water by GAC adsorption using RSSCT

김영일^{1,*} · 배병욱²

Kim, Young Il^{1,*} · Bac, Byung Uk²

1 한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소

2 대전대학교 환경생명공학과

(2006년 8월 8일 논문 접수; 2006년 9월 26일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Granular activated carbon (GAC) has been identified as a best available technology (BAT) by the United States Environmental Protection Agency (USEPA) for removal disinfection by-product (DBP) precursors, such as dissolved organic carbon (DOC) and dissolved organic nitrogen (DON). Rapid small-scale column test (RSSCT) were used to investigate four types of carbon (F400, Norit1240, Norit40S, and Aquasorb1500) for their affinity to absorb natural organic matter (NOM). DOC, UV₂₅₄, and Total dissolved nitrogen (TDN) concentrations were measured in the column effluent to track GAC breakthrough. DOC and UV₂₅₄ breakthrough occurred at around 3500 bed volumes (BVs) of operation for all GACs investigated. The UV₂₅₄ breakthrough curves showed 33% to 48% at 8000 BVs, when the DOC was 48% to 65%. All GACs showed greater removal in DOC than UV₂₅₄. The NORIT1240 GAC was determined to have the highest adsorption capacity for DOC and UV₂₅₄. The removal of nitrate (NO₃-N) had not broken through over BVs. The initial TDN breakthrough curves were started around 50%, when the DOC breakthrough was only 10% at 500 BVs. The curves were gradually increased after 3500 BVs and approximately 69% through 81% of TDN breakthrough occurred at 8000 BVs. All of the GACs were able to remove TDN, in the case of this investigation the majority of the TDN was present as DON. Because nitrate nitrogen was seldom removed and ammonium nitrogen (NH₃-N) was not detected in the effluent from RSSCTs even though raw water. The carbon usage rate of DOC was from 2 to 6 times less than that of TDN. The NORIT1240 GAC demonstrated the best performance in terms of DOC removal, while the F400 GAC was best in terms of TDN removal. Excitation emission matrix(EEM) analysis was used to show that GAC adsorption successfully removed most of Humic-like DOC and Fulvic-like DOCs. However, soluble microbial product(SMP)-like DOC in the absence of raw water were detected in the NORIT40S and Aquasorb1500 GAC. The authors assumed that this results is due probably to the part of GAC in the RSSCT which was converted into biological activated carbon(BAC). To compare with organics removal by GAC according to preloading, the virgin GACs

*Corresponding author Tel: +82-42-860-0556, FAX: +82-42-860-0399, E-mail: yikimenv@empal.com (Kim, Y.I.)

had readily accessible sites that were adsorbed DOC more rapidly than preloaded GACs, but the TDN removal had not showed differences between those GACs.

Key words: GAC(granular activated carbon), RSSCT(rapid small-scale column test), DOC(dissolved organic carbon), DON(dissolved organic nitrogen), EEM(excitation emission matrix)

주제어: 입상활성탄, RSSCT, 용존유기탄소, 용존유기질소, EEM

1. 서 론

자연유기물질(natural organic matter, NOM)은 질소(1~5%), 탄소(40~60%), 산소(~40%), 수소(~5%), 황(1%), 그리고 약간의 재로 구성되어 있다(IHSS). 이러한 NOM은 용존(dissolved), 콜로이드(colloidal), 그리고 입자(particulate)의 형태로 자연수 내에 산재되어 있으며, 휴믹물질(humic substance), 친수성 산(hydrophilic acid), 단백질(protein), 지질(lipid), 카르복실산(carboxylic acids), 다당류(polysaccharides), 아미노산(amino acids), 그리고 탄화수소(hydrocarbons) 등을 포함하는 복잡한 유기물질들로 구성되어 있다(Leenheer and Croue, 2003). NOM 대용인자(surrogate)로 사용되는 용존유기탄소(dissolved organic carbon, DOC; 0.45 μ m 여지를 통과하는 NOM의 구성성분)는 정수처리 과정에서의 제거 기작이나 다른 수처리제와의 반응에 대해서는 잘 알려진 반면, 같은 NOM 구성성분이라도 용존유기질소(dissolved organic nitrogen, DON)는 상대적으로 잘 알려지지 않은 것이 사실이다. DON은 DOC와 마찬가지로 복잡한 유기 혼합 화합물로서 아미노산(amino acids), 아미드(amides), heterocyclic-N(예를 들면, Pyrimidine, Imidazole, Purine), 폴리아민 펩타이드(polyamine peptides), 그리고 SMP(soluble microbial product) 등을 포함하고 있다(Westerhoff and Mash, 2002). 이와 같이 NOM 구성성분인 DOC와 DON이 정수처리 과정에서 염소와 같은 소독제 또는 산화제와 반응을 하게 되면 THMs(trihalome-thanes), HAAs(haloacetic acids), HANs(haloacetonitriles), 그리고 NDMA(nitrosodimethylamine)와 같은 소독부산물(disinfection by-product, DBP)을 생성시킨다(Westerhoff et al., 2006). 이러한

소독부산물이 공중보건에 미치는 잠재적인 위험성 때문에 2006년 1월에 미국 환경청(environmental protection agency, EPA)에서는 보다 강화된 2단계 D/DBP법(stage 2 disinfectants/disinfection byproduct rule)을 공표하였다(USEPA, 2006).

GAC(granular activated carbon) 흡착공정은 DBP와 DBP전구물질인 NOM 등을 제거하기 위한 BAT(best available technology) 중의 하나이다(Jacangelo et al., 1995; Caporaso et al., 2001). GAC 흡착공정에 대한 연구는 이전에 많이 수행된 반면(Sontheimer et al., 1988), DBP전구물질의 제거에 대한 연구나 bench 또는 pilot 규모를 이용한 연구결과는 거의 전무한 실정이다(Rodriguez-Fuentes et al., 2005). 실제 GAC공정을 설계하기 위해서는 GAC의 종류, 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT), 운전시간(예를 들면, bed volume 또는 운전시간)과 같은 변수들이 필요하게 되며, 이를 선정하기 위해서 pilot 규모의 실험결과가 필요하게 된다. Pilot 규모의 연구는 시간과 비용이 많이 소요되기 때문에 보다 빠르고 경제적으로 이득이 되는 RSSCT(rapid small-scale column test)를 근래에 많이 사용하고 있으며, 이를 이용한 많은 연구들이 이미 수행된 바가 있다(Knappe et al., 1997; Cummings and Summers, 1994; Crittenden et al., 1991). 이와 같은 배경을 바탕으로 본 연구에서는 DBP전구물질인 DOC 및 DON의 제거특성을 Virgin GAC와 preloaded GAC를 이용하여 평가하였으며, EEM 기법을 이용하여 GAC에 의해 제거되는 유기물의 특성 등을 조사하였다.

Table 1. Specifications of GACs used in this study

Specifications*	Guidelines for this study**	F400	Norit1240	Norit40S	Aquasorb 1500***
Manufacturer		Calgon	Norit	Norit	Jacobi
Carbon Source		Bituminous	Bituminous	Bituminous	Bituminous
Iodine Number(mg/g)	800 min.	1000	1020	850	-
Molasses Number	200 min.	-	230	200	-
Abrasion Number	75 min.	75	75	75	-
Moisture content(%)	2 max.	2	2	2	-
Mesh size(%)					
Greater than 12 mesh	5 max.	5	5	5	-
Less than 40mesh	4 max.	4	4	4	-
Apparent density(lb/ft ³)	27-29	27	27.5	28	-
Effective Size(mm)	-	0.55-0.75	0.65	-	-
Uniformity coefficient	-	1.9	1.6	-	-

*All specifications were obtained the reports from manufacturer.

**All GACs were satisfied by the guidelines.

***Jacobi did not provide the specification of Aquasorb1500.

2. 실험방법 및 재료

2.1. 입상활성탄(granular activated carbon, GAC)

상용화 된 4종류의 GAC를 유기물 제거를 위한 RSSCT 실험에 사용하였다. 실험에 사용한 GAC는 모두 역청탄 재질(bituminous coal)로서, F400(Calgon Carbon Corp., PA, USA), Norit1240과 Norit40S(Norit Americas Inc., TX, USA), 그리고 Aquasorb1500(Jacobi Carbons Inc., PA, USA) 등이었다(Table 1 참조). RSSCT 실험에 사용하기 위한 GAC를 만들기 위해 각각의 GAC를 막자사발을 이용하여 먼저 분쇄하였다. 분쇄한 GAC를 140×170체(평균 직경 0.0049cm)에 넣고 초순수로 세척하여 미세한 입자를 제거하였다. 이렇게 만들어진 GAC를 실험에 사용하기 전까지 40mL 갈색 바이알에 보관하였다.

2.2. 실험대상 원수

실험에 사용한 원수는 C정수장 여과수로서 RSSCT용 컬럼 4개를 동시에 실험할 수 있을 만큼의 용량을 한 번에 채취하여 사각 PE 컨테이너(Snyder Industries Inc., NE, USA)에 실험이 끝날 때까지 보관하였다. 원수의 pH, DOC, UV₂₅₄, 총용존질소(total dissolved nitrogen, TDN), 그리고 질산성 질소

(nitrate, NO₃-N)는 각각 7.9, 2.85~3.14mg/L, 0.030~0.043cm⁻¹, 0.130~0.363mg/L, 그리고 0.216 mg/L이었으며, 암모니아성 질소(ammonium nitrogen, NH₃-N)는 검출되지 않았다.

2.3. RSSCT(rapid small-scale column test)

GAC를 이용하여 용존유기물의 제거정도를 평가하기 위하여 RSSCT를 본 연구에 사용하였으며, 실험의 신뢰도를 향상시키기 위하여 모든 RSSCT는 각각 3회씩 반복실험을 수행하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 RSSCT 설계에 필요한 인자들은 full-scale GAC 접촉조의 자료를 바탕으로 Crittenden 등에 의해 개발된 비례식(scaling equation)을 이용하여 결정하였다(Crittenden et al., 1986; 1987). 특히, RSSCT 설계에 필요한 값 중에서 최소 레이놀드 수(Re_{sc,min}, Re×Sc)는 분산에 의한 영향을 고려하여 200에서 20,000사이의 값을 선택하여야 하고, full-scale GAC 접촉조의 값보다는 크지 않아야 한다. 본 실험에 사용한 최소 레이놀드 수는 500이었다. RSSCT는 유기물에 의한 흡착을 최소화하기 위하여 유리 또는 테프론 재질로 만들었다. 직경 1.1cm와 직경 60cm의 유리컬럼(Ace Glass Inc., NJ, USA)을 본 연구에 사용하였으며(Fig. 1 참조), 채널링 효과(channeling effect)와 벽면 효과(wall effect)를 방지하기 위하여 컬럼 지름과 입자크기와의 비를 50 이상으로 하였다. 그림에서와 같이 컬럼 중앙에 0.3과 1cm 테프론 슬리브 사

Table 2. Design and operating parameters and scaling equations of full-scale GAC contactor and RSSCT

Design Parameters	Full-scale GAC contactor	RSSCT	Scaling Equations [#]
Particle Radius(cm)	0.0513	0.0049	$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \left[\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right] = \frac{t_{SC}}{t_{LC}}$
[U.S. mesh size]	(12×40)	(140×170)	
EBCT(minutes)	20	1.91	
Loading Rate(m/h)	12	7.4	$\frac{D_{SC}}{D_{LC}} = \left[\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right]$
GAC Contactor			$\frac{V_{SC}}{V_{LC}} = \left[\frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}} \right] \times \frac{Re_{SC} \times Sc}{Re_{LC} \times Sc}$
Length(m)	7.6		
Width(m)	15.2		
Surface Area(m ²)	116		
RSSCT			$Re = \frac{V \times \rho_L \times d_p}{\mu}$
Diameter(cm)		1.1	
Flow rate(mL/min)		11.6	
Bed Depth(cm)	256	23.4	$Sc = \frac{\mu}{D_L \times \rho_L}$
Re×Sc(200,000~200)	8541	500	

Note: EBCT=empty bed contact time; SC=small column (i.e. RSSCT column); LC=large column (i.e. pilot column); d_p=media diameter t=run duration D=effective surface diffusivity V=loading rate Re=Reynolds number Sc=Schmidt number ρ_L=liquid density; μ=viscosity; and D_L=liquid diffusivity.

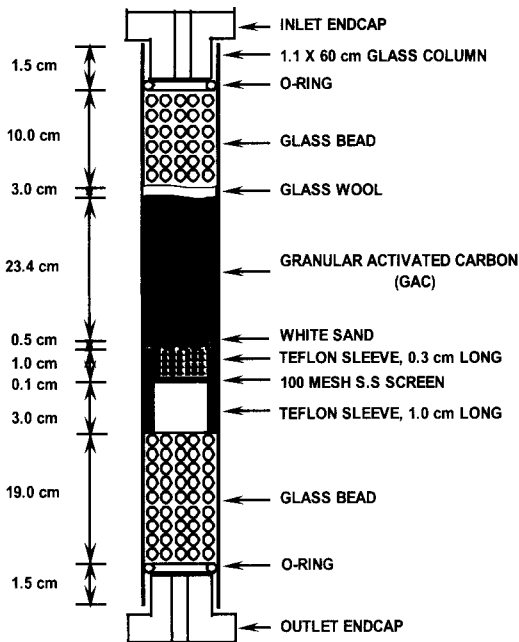


Fig. 1. Schematic diagram of RSSCT column.

이에 100mesh 스테인레스 스크린을 넣었는데, 이는 컬럼 내에 채널링(channeling) 및 벽면 효과(wall effect)를 방지하기 위한 것이다. 중앙에 설치된 스크린 위에 8번째로 친 흰 모래를 넣은 다음 GAC를 조심스럽게 넣었으며, GAC층에 유체가 골고루 분산될

수 있도록 GAC층 위에 유리솜을 넣었다. 또한, GAC층이 움직이는 것을 방지하기 위하여 GAC층 양쪽으로 깨끗한 5mm 유리구슬을 채웠다. 스테인레스 헤드(Q2CSC)를 장착한 피스톤 펌프(QG50, Fluid Metering Inc., NY, USA)를 이용하여 컨테이너의 물을 하향류로 컬럼에 이송하였으며, 약 8000BV(약 11일)까지 RSSCT를 운전하였다. 시료는 350BV당 한번 정도 채취하였으며, 채취 즉시 0.45μm GM/F 여지(25mm, Whatman International Ltd., England)를 이용하여 여과한 다음 분석하기 전까지 40mL 갈색 유리병에 넣어 4°C 냉장고에 보관하였다.

2.4. 등온흡착실험

Preloading에 따른 DOC 흡착능을 비교하기 위하여 Virgin GAC와 preloading된 GAC 각각 2 종류를 대상으로 등온흡착실험을 수행하였다. 먼저, 여러 개의 40mL 갈색 바이알에 원수를 나누어 넣은 다음, 1,000mg/L 농도로 만든 GAC를 0~30mg/L 범위에서 다양한 비율로 갈색 바이알에 투입하였다. 모든 바이알을 교반기(Multi-wrist shaker, Lab-Line, Melrose Park, IL, USA)에 놓고 상온에서 100rpm의 교반속도로 7일 동안 반응시킨 다음, GAC에 의한 오차를 최소화하기 위하여 시료채취 즉시 0.45μm 여지(25mm, Whatman International Ltd., England)로 여과한 다음

DOC를 측정하였다.

2.5. 분석방법

DOC(dissolved organic carbon)와 TDN(total dissolved nitrogen)분석은 TN검출기(TNM-1, TN unit chemiluminescence detection)를 장착한 TOC 분석기(TOC-V_{CSII}, Shimadzu Corp., Japan)를 이용하였으며, UV/Vis는 UV/Vis spectrophotometer(MultiSpec-1501, Shimadzu Corp., Japan)로 측정하였다. 형광분석은 luminescence spectrometer(LS 50B, Perkin Elmer)에 의해 측정되어진 결과를 Chen 등(2003)이 사용한 EEM(excitation emission matrix) 기법을 이용하여 분석하였다(Chen et al., 2003). NO₃-N은 IC(DX-120, Dionex Corporation, USA)로 측정하였으며, NH₃-N은 TRAACS 자동분석기(TRAACS 800, Bran-Luebbe, Germany)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과

3.1. RSSCT를 이용한 GAC의 유기물 제거성능 비교

GAC의 유기물 제거효율을 알아보기 위하여 RSSCT를 이용하여 GAC 4종류의 유기물 제거효율을 평가하였다. Table 2에서와 같이 PD(proportional diffusivity)에 근거한 비례식(scaling equation)을 이용하여 실제 설계 및 운전조건을 축소하였으며, 계산된 GAC의 양은 11.1g, 유량은 11.6mL/min이었다. Fig. 2는 GAC 4종류의 DOC와 UV₂₅₄ 파과곡선(breakthrough curve)을 나타낸 결과이다. 운전시간 3500BV에서 DOC와 UV₂₅₄는 모든 GAC에서 거의 유사하게 파과를 시작하였다. 운전시간이 끝난 8000 BV에서는 GAC 종류에 따라 DOC가 48~65% 정도 파과된 반면, UV₂₅₄는 33~48% 정도 파과되어 UV₂₅₄ 유발물질이 DOC에 비해 더 잘 제거되는 것으로 나타났다. 이는 이전의 여러 연구자들의 결과에서와 같이 고분자 물질들이 GAC에 의해 잘 제거되었기 때문이다(Cheng et al., 2005). 한편, Norit1240 GAC가 가장 좋은 DOC 및 UV₂₅₄ 제거효율을 보였다.

NO₃-N의 제거율은 Fig. 3에서와 같이 GAC 종류에 따라 최대 10% 정도의 차이를 보였으나, 운전시

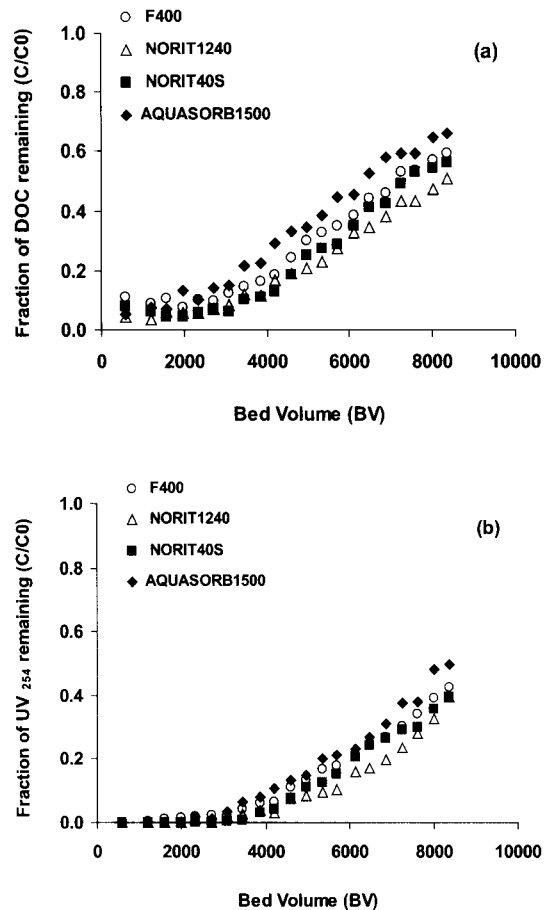


Fig. 2. Normalized breakthrough curves of DOC (a) and UV₂₅₄ (b) for four GACs.

간에 따른 제거율의 변화는 미비하였다. 그러나 TDN은 DOC가 운전초기인 500 BV에서 약 10% 정도가 파과된 것에 비해 약 50% 정도로 DOC보다 훨씬 더 빠르게 파과되었다. 특히, TDN 파과곡선은 DOC와는 달리 3500 BV까지는 완만한 증가를 보이다가 그 이후부터 급격하게 증가하기 시작하여 8000 BV에서는 약 69~81% 정도 파과되는 현상을 보였다. 앞서 언급한 바와 같이 NH₃-N은 원수에서 조차 검출되지 않았고, NO₃-N은 GAC에 의해 거의 제거되지 않았기 때문에 대부분 제거된 TDN은 대부분 DON 성분인 것으로 사료된다. GAC에 의한 DON의 제거에 대해서는 보고된 바가 없으나, Westerhoff와 Mash는 PAC(powdered activated carbon)가 약간의 유기 질소화합물(예를 들면, N-acetyl-amino-sugar)을 제거할 수 있다고 언급한 바가 있다(Westerhoff and

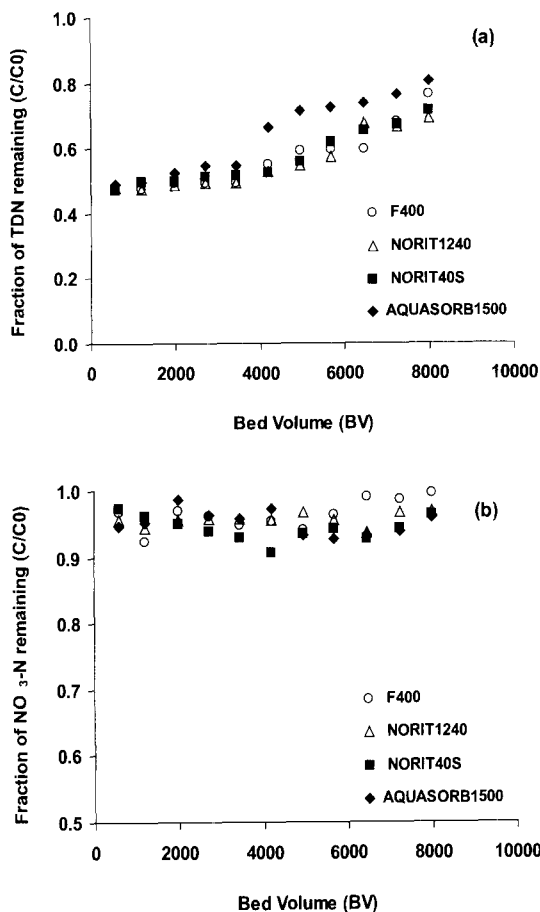


Fig. 3. Normalized breakthrough curves of TDN (a) and NO₃-N (b) for four GACs.

Mash, 2002).

DOC와 TDN이 50% ($C/C_0=0.5$) 초과되었을 때 GAC 흡착능과 활성탄 사용율(carbon usage rate, CUR; g GAC/L water treated)을 이용하여, GAC간의 유기물 제거성능을 비교하였다. Table 3은 4종류 GAC의 DOC 및 TDN 흡착능과 CUR을 요약 정리

한 것이다. DOC가 50% 초과되었을 경우 GAC의 흡착능은 GAC간에 차이(348.0~463.6)를 보인 반면, CUR 값은 차이(0.061~0.079)를 보이지 않았다. TDN의 경우에는 GAC 흡착능이 DOC에 비해 훨씬 낮은 값(6.5~15.9)을 보였고, CUR 값도 DOC에 비해 약 2~6배 정도 높은 값(0.140~0.386)을 보였다. 이상의 결과를 정리해 보면 동일한 양의 DOC와 TDN을 처리할 경우, TDN처리를 위해 필요한 GAC의 양이 DOC에 비해 약 2~6배 정도 더 필요하다는 것을 의미하며, 이는 또한 GAC가 TDN보다 DOC를 보다 쉽게 제거할 수 있다는 직접적인 결과라 할 수 있다.

3.2. EEM을 이용한 GAC의 유기물 제거특성

GAC에 제거된 유기물의 특성을 알아보기 위하여 8000BV일 때 EEM결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 모든 GAC에서 2~3개의 등고선 피크(excitation 315nm, emission 420nm, excitation 230nm, emission 420nm)가 나타났다. 주요 피크는 기존의 연구결과보다 약간 낮은 파장인 excitation 315nm, emission 420nm에서 나타났으며, 대부분이 Humic산과 유사한 물질인 것으로 조사되었다(Mobed et al., 1996). 파파가 일어나기 전에는 어떠한 등고선도 EEM에 나타나지 않았으나, 파파가 시작되면서부터 주요 피크 부근에 등고선이 나타나기 시작하였다. 주요 피크의 강도는 작은 피크의 강도보다 2.3~2.6배 큰 것으로 나타났다.

Table 4는 RSSCT를 8000 BV 운전하였을 때 EEM 분석결과를 요약 정리한 것으로, 이전의 연구 결과에서와 같이 EEM결과를 총 4개의 지역으로 나누어 분석하였다(Chen et al., 2003). 이것에 근거하여 원수 내 존재하는 유기물 중 43%는 Humic산과 유사

Table 3. GAC Capacity and CUR results for four different GACs at 50% breakthrough from RSSCTs

GAC	50% ($C/C_0 = 0.5$) breakthrough of DOC		50% ($C/C_0 = 0.5$) breakthrough of TDN	
	GAC capacity (mg DOC/g GAC)	CUR (g GAC/L water)	GAC capacity (mg TDN/g GAC)	CUR (g GAC/L water)
F400	392.9	0.071	15.9	0.140
NORIT1240	463.6	0.061	15.8	0.145
NORIT40S	422.3	0.068	9.7	0.240
Aquasorb1500	348.0	0.079	6.5	0.386

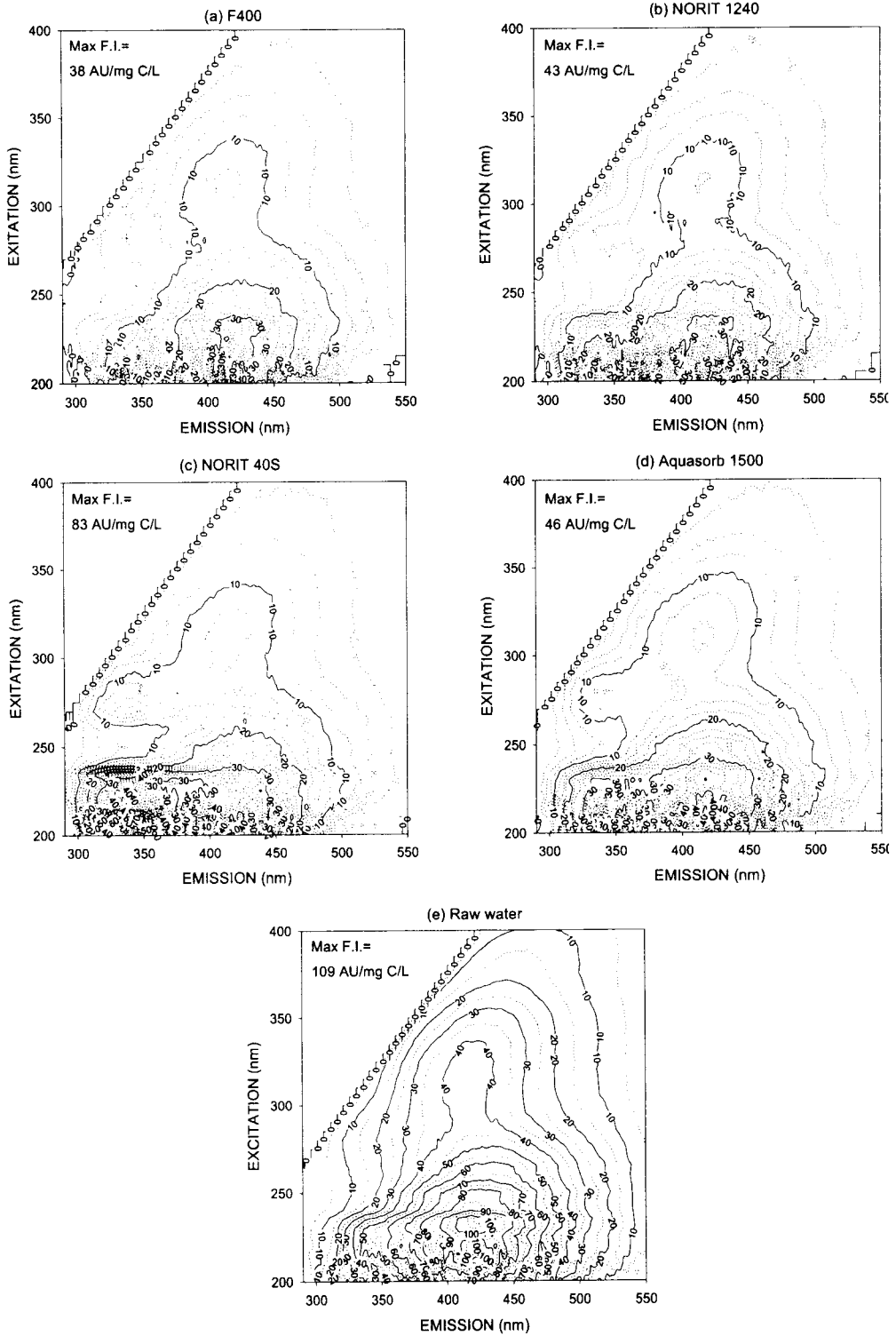


Fig. 4. EEM results of four different GACs and raw water from the RSSCT at 8000 BV.

Table 4. EEM characteristics of water samples at 8000 bed volumes from RSSCTs

GAC	Fluorescence intensity at four regions*				Fluorescence intensity of dominant peak**	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	SUVA ((m ⁻¹ (mg/L) ⁻¹)
	A	B	C	D				
F400	16.0 (12%)***	22.5 (41%)	10.9 (40%)	5.7 (7%)	13.7	1.79	0.017	1.0
Norit1240	22.2 (16%)	25.7 (39%)	10.6 (36%)	7.6 (8%)	12.6	1.49	0.014	0.9
Norit40S	57.0 (26%)	32.6 (34%)	11.3 (31%)	12.0 (9%)	13.1	1.71	0.015	0.9
Aquasorb1500	30.5 (20%)	36.0 (38%)	12.7 (34%)	11.9 (9%)	15.2	2.03	0.020	1.0
Raw water	43.2 (12%)	86.2 (38%)	38.2 (43%)	21.1 (7%)	43.9	3.06	0.043	1.4

*Region A represents Protein-like DOC: $\lambda_{excitation} = 210\text{nm}$; $\lambda_{emission} = 345\text{nm}$

Region B represents Fulvic acid-like DOC: $\lambda_{excitation} = 210\text{nm}$; $\lambda_{emission} = 440\text{nm}$

Region C represents Humic acid-like DOC: $\lambda_{excitation} = 320\text{nm}$; $\lambda_{emission} = 440\text{nm}$

Region D represents SMP-like DOC: $\lambda_{excitation} = 280\text{nm}$; $\lambda_{emission} = 350\text{nm}$

**Fluorescence intensity of dominant peak at 315nm excitation, 420nm emission in the sample.

***Percentage distribution of volumetric fluorescence (Chen et al., 2003).

한 물질, 38%는 Fulvic산과 유사한 물질인 것으로 판명되었으며(지역 B와 C, Table 4 참조), GAC 종류에 관계없이 흡착 이후 모든 시료에서 이러한 물질들이 대부분 줄어드는 경향을 보였다. 특히, 주요 피크(excitation 315nm, emission 420nm)가 존재하는 지역 C의 부피비율(%) 변화는 DOC 및 UV₂₅₄ 변화와 유사하였다. 한편, Fig. 4에서와 같이 NORIT40S 및 Aquasorb1500 GAC의 경우 원수에는 존재하지 않았던 excitation 270nm, emission 340nm(지역 D) 부근에서 피크가 나타났는데, 이 피크가 존재하는 지역은 SMP(soluble microbial product)와 유사한 유기물인 것으로 판명되었으며, 이는 RSSCT 컬럼 내 GAC가 운전기간동안 일부 BAC 형태로 전환되었기 때문인 것으로 추측된다.

3.3. Preloading에 따른 GAC의 유기물 제거효과

Preloading에 따른 GAC의 유기물 제거효율을 알아보기 위하여 Preloaded GAC와 Virgin GAC의 유기물 제거 성능을 RSSCT를 이용하여 평가하였다. 실험에 사용된 GAC는 실공정에 가장 흔하게 사용되고 있는 F400과 NORIT40S를 이용하였으며, Preloaded GAC는 이전 실험(Fig. 2 참조)에서 8000 BV까지 유기물을 흡착했던 것을 사용하였다. Fig. 5는 Preloaded GAC와 Virgin GAC의 DOC 및 UV₂₅₄ 파과곡선을 나

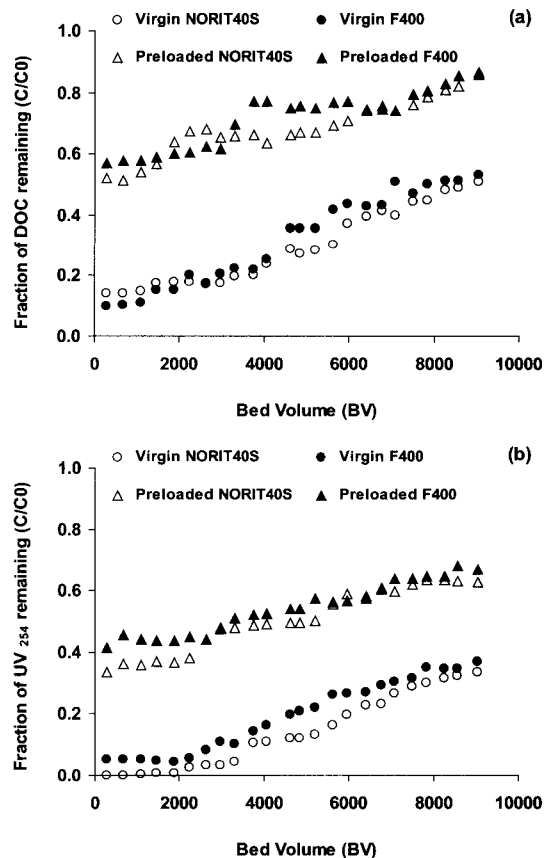


Fig. 5. Normalized breakthrough curves of DOC (a) and UV₂₅₄ (b) for virgin and preloaded GACs.

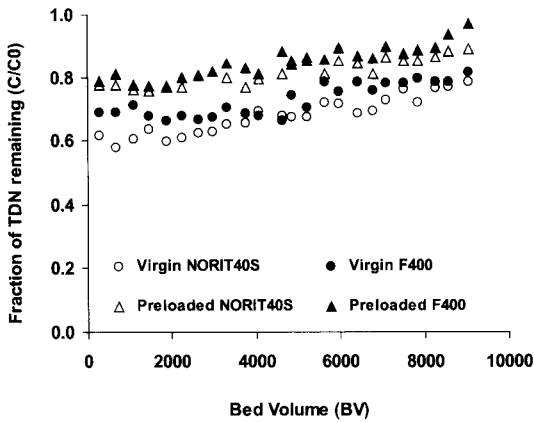


Fig. 6. Normalized breakthrough curves of TDN for virgin and preloaded GACs.

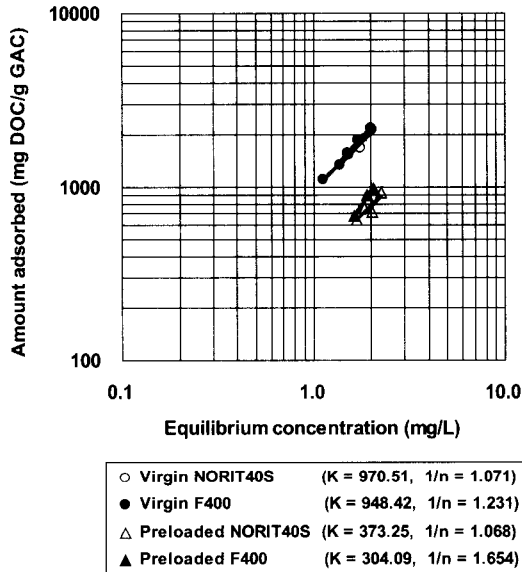


Fig. 7. Adsorption isotherms of virgin and preloaded GACs.

타낸 것이다. Virgin GAC의 DOC 파과곡선은 운전 초기부터 계속적으로 증가하는 경향을 보인 반면, Preloaded GAC는 Virgin GAC와는 달리 유기물을 흡착할 만한 공간이 충분히 존재하지 않아 점진적으로 증가하는 경향을 보였다(Weber, 2004). UV₂₅₄는 DOC와는 달리 Virgin 및 Preloaded GAC 모두 2000 BV 이후부터 파과되기 시작하였으며, DOC와 UV₂₅₄도 모두 Virgin GAC의 기울기가 Preloaded GAC에 비해 더 가파르게 증가하는 것으로 나타났다. Virgin GAC의 DOC 및 UV₂₅₄는 운전기간동안 30~45% 파

과된 반면, Preloaded GAC의 경우에는 25~30% 파과되어 흡착지역이 많은 Virgin GAC가 Preloaded GAC에 비해 DOC 및 UV₂₅₄를 보다 더 많이 흡착하였다(Knappe et al., 1999). 한편, TDN 파과곡선을 나타낸 Fig. 6에 의하면, DOC와 마찬가지로 Virgin GAC가 Preloaded GAC에 비해 기울기가 가파른 것으로 나타났으나, Virgin GAC가 14~20%, Preloaded GAC가 11~12% 정도 파과되어 Preloading에 따른 TDN 제거율에는 큰 차이를 보이지 않았다.

Virgin GAC와 Preloaded GAC의 등온흡착실험 결과를 나타낸 Fig. 7에서 보는 바와 같이 Virgin GAC의 흡착상수 K 값이 Preloaded GAC에 비해 약 2.6~3.1배 큰 것으로 나타났으며, 기존 결과와 마찬가지로 NORIT40S가 F400에 비해 우수한 흡착효율을 보였다.

4. 결론

1) GAC에 의해 DOC와 UV₂₅₄는 3500 BV부터 파과되기 시작하여 운전이 끝난 8000 BV에서는 DOC가 48~65%, UV₂₅₄가 33~48% 파과되어 UV₂₅₄ 유발 물질이 DOC에 비해 더 잘 제거되는 것으로 나타났다. Norit1240 GAC가 가장 좋은 DOC 및 UV₂₅₄ 제거효율을 보였다.

2) NO₃-N의 제거율은 운전시간에 따른 큰 차이를 보이지 않았으며, TDN은 운전초기에 약 50%정도로 DOC보다 훨씬 빠르게 파과되었다. 특히, TDN 파과곡선은 3500 BV까지는 완만한 증가를 보이다가 그 이후부터 급격하게 증가하기 시작하여 8000 BV에서는 약 69~81% 정도 파과되었으며, 제거된 TDN은 대부분 DON 성분인 것으로 사료된다.

3) DOC와 TDN이 50% 파과되었을 때 GAC 흡착능과 활성탄 사용율 결과에 의하면, GAC가 TDN보다 DOC를 훨씬 더 많이 흡착하였을 뿐만 아니라 활성탄 사용율도 2~6배 정도 적게 소요되는 것으로 나타났다.

4) GAC에 의한 유기물 제거 특성을 분석하기 위해 EEM을 수행한 결과, 원수 중 43%는 Humic산과 유사한 물질, 38%는 Fulvic산과 유사한 물질인 것으로 판명되었으며, GAC 종류에 관계없이 흡착 이후 모든 시료에서 이러한 물질들이 대부분 줄어드는 경

향을 보였다. 특히, NORIT40S 및 Aquasorb1500 GAC는 원수에서는 존재하지 않았던 SMP(soluble microbial product)와 유사한 유기물이 나타났는데, 이는 RSSCT 컬럼 내 GAC가 운전기간동안 일부 BAC 형태로 전환되었기 때문인 것으로 추측된다.

5) Virgin GAC의 DOC 및 UV₂₅₄는 운전기간동안 30~45% 파과된 반면, Preloaded GAC의 경우에는 25~30% 파과되어 흡착지역이 많은 Virgin GAC가 Preloaded GAC에 비해 DOC 및 UV₂₅₄를 보다 더 많이 흡착하였으며, 등온흡착 실험결과에서도 Virgin GAC의 흡착상수 K값이 Preloaded GAC에 비해 약 2.6~3.1배 큰 것으로 나타났다. 한편, TDN 제거율은 Preloading에 따라 큰 차이를 보이지는 않았다.

참고문헌

1. Caper, G., Demirer, G.N., Dilek, F.B. and Yetis, U. (2001) Removal of trihalomethane precursors by granular activated carbon treatment, *FEB*, **10**(2), pp. 197-202.
2. Chen, W., Westerhoff, P., Leenheer, J. and Booksh, K. (2003) Fluorescence excitation emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter, *Environ. Sci. Tech.*, **37**(24), pp. 5701-5710.
3. Cheng, W., Dastgheib, S.A. and Karanfil, T. (2005) Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons, *Wat. Res.*, **39**(11), pp. 2281-2290.
4. Crittenden, J.C., Berrigan, J.K., Hand, D.W. and Lykins, B. (1987) Design of rapid fixed-bed adsorption tests for nonconstant diffusivities, *Environ. Engr.*, **113**(2), pp. 243-259.
5. Crittenden, J.C., Reddy, P.S., Arora, H., Trynoski, J., Hand D.W., Perram D.L. and Summers, R.S. (1991) Predicting GAC performance with rapid small-scale column tests, *AWWA*, **83**(1), pp. 77-87.
6. Crittenden, J.C., Berrigan, J.K. and Hand, D.W. (1996) Design of rapid small-scale adsorption tests for a constant diffusivity, *Water Pollut. Control Fed.*, **58**(4), pp. 312-319.
7. Cummings, L. and Summers, R.S. (1994) Using RSSCTs to predict field-scale GAC control of DBP formation, *AWWA*, **86**(6), pp. 88-97.
8. International Humic Substances Society (IHSS), <http://www.ihss.gatech.edu/>.
9. Jacangelo, J.G., DeMarco, J., Owen, D.M. and Randtke, S.J. (1995) Selected processes for removing NOM: an overview, *AWWA*, **87**(1), pp. 64-77.
10. Knappe, D.R.U., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J. and Bourbigot, M.M. (1997) The effect of preloading on rapid small-scale column test predictions of atrazine removal by GAC adsorbers, *Wat. Res.*, **31**(11), pp. 2899-2909.
11. Knappe, D.R.U., Snoeyink, V.L., Roche, P., Prados, M.J. and Bourbigot, M.M. (1999) Atrazine removal by preloaded GAC, *AWWA*, **91**(10), pp. 97-109.
12. Leenheer, J.A. and Croue, J.P. (2003) Characterizing aquatic dissolved organic matter, *Environ. Sci. Tech.*, **37**(1), pp. 19A-26A.
13. Mobed, J.J., Hemmingsen, S.L., Autry, J.L. and McGown, L.B. (1996) Fluorescence characterization of IHSS humic substances: Total luminescence spectra with absorbance correction, *Environ. Sci. Tech.*, **30**(10), pp. 3061-3065.
14. Rodriguez-Fuentes, R., Hiltz, B.A. and Dvorak, B.I. (2005) Disinfection by-product precursor adsorption as function of GAC properties: case study, *Environ. Engr.*, **131**(10), pp. 1462-1465.
15. Sontheimer, H., Crittenden, J.C. and Summers, R.S. (1988) Activated carbon for water treatment, 2nd Ed., DVGW-Forschungsstelle, Karlsruhe.
16. Weber, W.J. Jr. (2004) Preloading of GAC by natural organic matter in potable water treatment systems: Mechanisms, effects and design considerations, *J SRT-Aqua*, **53**(7), pp. 469-482.
17. Westerhoff, P. and Mash, H. (2002) Dissolved organic nitrogen in drinking water supplies: a review, *J SRT-Aqua*, **51**(8), pp. 415-448.
18. Westerhoff, P., Lee, W., Croue, J.P., Gallard, H. and Amy, G. (2006) Organic nitrogen in drinking water and reclaimed wastewater, American Water Works Association Research Foundation (AWWARF).
19. USEPA (2006) United States Federal Register, 40 CFR Parts 9, 141 and 142, **71**(2), pp. 388-493.