



활성탄 흡착공정에 의한 과불화화합물의 제거 및 활성탄 자동재생 성능 평가

Evaluation of perfluorinated compounds removal performance and automatic regeneration performance by activated carbon adsorption process

정진호¹·이상훈²·윤원상³·최대희³·정진영³·한인섭^{1,*}
Jinho Jung¹·Sanghoon Lee²·Wonsang Yun³·Daehee Choi³·Jinyoung Jung³·Ihnsup Han^{1,*}

¹서울시립대학교 환경공학부, ²(주)윈텍글로벌, ³영남대학교 환경공학과
¹Department of Environmental Engineering, University of Seoul
²Wintec glovis Co., Ltd.
³Department of Environmental Engineering, Yeungnam University

pp. 059-079

pp. 081-095

pp. 097-106

pp. 107-119

pp. 121-134

ABSTRACT

In this study, the removal efficiency of PFCs(perfluorinated compounds) in the GAC(granule activated carbon) process based on the superheated steam automatic regeneration system was investigated in laboratory scale and pilot-scale reactor. Among PFCs, PFHxS(perfluorohexyl sulfonate) was most effectively removed. The removal efficiency of PFCs was found

Received 28 January 2022, revised 7 April 2022, accepted 12 April 2022.

*Corresponding author: Ihnsup Han (E-mail: ishan@uos.ac.kr)

- 정진호 (학생) / Jinho Jung (Student)
서울특별시 동대문구 시립대로 163, 02504
163, Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea
- 이상훈 (대표이사) / Sanghoon Lee (CEO)
서울특별시 송파구 백제고분로 460, 05641
460, Baekjegobun-ro, Songpa-gu, Seoul 05641, Republic of Korea
- 윤원상 (학생) / Wonsang Yun (Student)
경상북도 경산시 대학로 280, 38541
280, Daehak-ro, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do 38541, Republic of Korea
- 최대희 (박사후연구원) / Daehee Choi (Post Doctor)
경상북도 경산시 대학로 280, 38541
280, Daehak-ro, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do 38541, Republic of Korea
- 정진영 (교수) / Jinyoung Jung (Professor)
경상북도 경산시 대학로 280, 38541
280, Daehak-ro, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do 38541, Republic of Korea
- 한인섭 (교수) / Ihnsup Han (Professor)
서울특별시 동대문구 시립대로 163, 02504
163, Seoulsiripdae-ro, Dongdaemun-gu, Seoul 02504, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

to be closely related to the EBCT, and the removal efficiencies of PFOA(perfluorooctanoic acid), PFOS(perfluorooctyl sulfonate), and PFHxS were 43.7, 75, and 100%, respectively, under the condition of EBCT of 6 min. Afterward, PFOA, PFOS, and PFHxS exhibited the earlier breakthrough time in the order. After that, GAC was regenerated, and the removal efficiency of the PFCs before and after regeneration was compared. As a result, it was shown that the PFCs removal efficiency in the regenerated GAC process were higher, and that of PFOA was improved to 75%. The findings of this study indicate the feasibility of the superheated steam automatic regeneration system for the stable removal of the PFCs, and it was verified that this technology can be applied stably enough even in field conditions.

Key words: Perfluorinated compounds(PFCs), Superheated steam, Granular activated carbon(GAC), Regeneration

주제어: 과불화화합물, 과열증기, 활성탄, 재생

1. 서 론

과불화화합물(Perfluorinated compounds, PFCs)은 탄화수소의 기본 골격 중 수소가 불소로 치환되고 다양한 친수성 작용기가 부착된 유기 불소계 화합물로 크게 perfluorinated sulfonate (PFSA)류와 perfluorinated carboxylic acid (PFCA) 류로 분류된다. PFSA류는 perfluorobutyl sulfonate (PFBS), perfluorohexyl sulfonate (PFHxS), perfluorooctyl sulfonate (PFOS) 등이 있고, PFCA류는 perfluorohexanoic acid (PFHxA), perfluoroheptanoic acid (PFHpA), perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorononanoic acid (PFNA), perfluorodecanoic acid (PFDA), perfluoroundecanoic acid (PFUnDA), perfluorododecanoic acid (PFDoDA) 등이 있다 (Son et al., 2013). 이들은 현재 까지 알려진 POPs의 특성과는 달리 극성 및 비극성을 동시에 가지며 1940년대 미국의 3M사, 1950년대 DuPont사에서 제품생산을 위해 사용한 이래로 이들의 열적, 화학적 안정성의 물리화학적 특성으로 인해 주로 계면활성제, 표면코팅제로 의류, 카펫, 반도체 및 LCD 제조, 가구, 항공기, 금속도금, 석유생산, 놀음방지(non-stick) 코팅 조리기구와 같은 프라이팬, 냄비 등 다양한 분야에서 널리 사용되고 있으며 그 용도는 헤아릴 수 없을 만큼 다양하다 (Hekster et al., 2003, Prevedouros et al., 2006, Fromme et al., 2010). 이로 인해 PFCs는 전 세계적으로 광범위하게 사용되어 우리 생태계에 급속히 유출되는 결과를 초래하였다. 또한, PFCs는 탄소와 불소의 강한 공유결합으로 인해 일반적인 환경조건에서 매우 안정적이고 쉽게 분해되지 않는 특성을 가지고 있으며, 환경 중에서 오랜 기간 잔류하면서 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지는 특성으로 인

간과 동물들에 심각한 피해를 유발하는 것으로 알려져 있다 (Kudo and Kawashima, 2003). 특히 Perfluorooctyl sulfonate (PFOS)와 Perfluorooctanoic acid (PFOA)는 가수분해, 광분해 및 생물분해에 대해 내성을 가지며 자연 상태에서의 반감기 또한 매우 오랜 시간이 걸린다고 보고되고 있으며, 사슬고리가 길어질수록 생물축적성이 강하여 해양생물이나 인간에게 주로 많이 검출된다고 보고되고 있다 (Martin et al., 2002).

미국의 EPA(Environmental Protection Agency, 환경청)와 ATSDR(Agency for Toxic Substances and Disease Registry)은 PFOS와 PFOA에 지속적인 노출은 장기적으로 봤을 때, 인체에 부정적인 결과를 초래할 수 있다고 하였으며, 동물들과 인간을 대상으로 한 여러 연구결과에서도 혈액 내 단백질 응고, 발암, 발육장애, 심장병 및 심장마비 유발, 임신 장애 및 면역체계 영향 등 PFCs의 위해성에 대해 보고되고 있다 (Renner, 2001, Hekster et al., 2003, Schultz et al., 2006, Lau et al., 2007, Peden-Adams et al., 2008).

현재 수계 내 PFCs의 주요 오염원으로 알려진 산업 폐수에서의 규제 및 가이드라인은 없으나, 미국, 유럽, 호주 등 선진국에서는 먹는 물에서 PFOS, PFOA, PFHxS 또는 총 PFCs 농도를 기준으로 권고치를 설정하여 관리하고 있다. 국내의 경우에는 지난 2018년, 낙동강 지표수를 원수로 사용하는 정수처리장 수돗물에서 높은 농도의 PFHxS가 검출됨에 따라 환경부에서 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)을 먹는 물 수질감시항목으로 추가지정 하였으며, 배출원 관리를 위해 낙동강 수계 지역은 2018년 7월부터 기타지역은 2019년부터 PFCs 3종을 수질 오염물질 감시 항목으로 지정하여 관리하도록 했다.



국내뿐만 아니라 국제적으로도 PFCs에 의한 위해성과 처리 필요성이 대두되고 있지만 실제 처리에는 많은 어려움을 겪고 있다. 현재까지 PFCs 처리를 위해 응집/침전 공정, 응집/침전 및 모래여과 복합공정, 고도산화처리(Advanced Oxidation Process, AOP)공정, 염소처리, 오존산화, UV조사 등 여러 가지 PFCs 처리 공정에 대해 많은 연구가 진행 되었지만, PFCs의 검출 특성, 소수성, 전기음성도 등 여러 가지 구조적, 화학적 특성들에 의해 실제 PFCs 제거에 어려움을 겪었다 (Takagi et al., 2011, Flores et al., 2013, Rahman et al., 2014, ZiwenDu et al., 2014, Lim et al., 2020, Park et al., 2021). 반면, 활성탄을 이용한 PFCs 제거 사례들은 Pilot 규모 연구 등 많은 사례가 확인 되었으며, PFCs 제거에 있어서 활성탄 흡착공정만으로도 효율적인 PFCs 제거가 가능한 것으로 평가 되고 있으며 (ZiwenDu et al., 2014, Espana et al., 2015, Park et al., 2021), 실제 네덜란드 암스테르담에 위치한 정수장 유입수 원수를 대상으로 한 활성탄 흡착공정이 PFCs 제거에 효과적이라고 보고하였다 (Eschauzier et al., 2012). 하지만, 활성탄 공정은 운전기간이 늘어남에 따라 활성탄의 흡착능의 감소로 재생(Regeneration) 또는 교체가 필요한 특성을 가지고 있다. 활성탄은 정수 처리나 하폐수처리 공정에 들어가는 여타 물리화학적 처리 기술 및 재료에 비하여 비교적 고가이므로 한번 사용 후 교체보다는 재생을 하여 가능한 한 여러 차례 재사용하는 것이 바람직하다. 현재 활성탄 재생 방법으로는 열재생(Thermal regeneration) 방법이 보편화 되어 있다. 열재생법은 흡착된 유기물을 높은 열로 기화/연소시켜 재생하는 방법이다. 또한 충전 흡착탑의 경우 사용한 활성탄을 꺼내어 재생하기 때문에 일정 시간의 운전정지 시간이 발생하게 되고, 이로 인해 공정의 지연 및 운전비용이 증가하게 된다. 이로 인해, 흡착탑의 활성탄이 파과시점에 도달하였을 때 활성탄을 꺼내지 않고 현장의 흡착탑 내에서 직접 재생하고 바로 흡착공정에 재사용할 수 있는 현장재생(in situ regeneration) 기술의 필요성이 요구되고 있다 (Lee and Lee, 2020). 하지만, 현재 국내 처리장 중 현장에서 활성탄을 직접 재생하는 시설을 운영 중인 곳은 C시 O과 학산업단지 폐수처리장(2,500 m³/일), Y군 하수처리장 친수우수 재이용(1,600 m³/일) 등 극히 일부에 불과하며, 대부분 처리장의 활성탄 재생은 off-site regeneration service를 받고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 실제 공공폐수처리시설 방류수를 대상으로 기존 활성탄 공정의 단점을 보완하고 PFCs의 효율적인 처리를 위해 개발한 활성탄 자동재생 흡착 시스템의 PFCs 제거성능 및 PFCs의 낮은 boiling point(PFOA 189°C, PFOS 133°C, PFHxS 238.5°C)에서 착안한 과열증기에 의한 활성탄 자동재생 시스템의 재생 성능을 검증하고자 하였으며, Lab-scale / Pilot-scale 에서의 공정운영 및 성능검증을 수행하였다 (Fig. 1, Fig. 2).

2. 재료 및 실험방법

2.1 실험실 규모 활성탄 흡착실험

2.1.1 실험대상 원수 및 활성탄

실험 대상 원수는 S 산업단지 공공폐수처리시설 방류수를 채수하여 실험을 진행하였다. 실제 실험에 사용한 방류수 내 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 농도와 TOC 농도는 컬럼 운전기간 20일동안 총 5회에 걸쳐 주기적으로 채수하였으며, 시료 변질을 막기 위해 갈색 유리병에 채수한 후 즉시 분석을 의뢰하였다. 농도는 Table 1에 나타내었다. 실험 대상 폐수는 실험실 규모로 구성된 활성탄 흡착컬럼에 각각 운전조건에 맞추어 유입시켰다. 실험에 사용한 활성탄은 NORIT[®]사의 석탄계 GAC 830을 사용하였으며 활성탄의 세부 특성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of wastewater in the experiment

Pollutants	Value (lab scale)	Value (pilot scale)
PFOS	0.020 µg/L	0.019±0.002 µg/L
PFOA	0.299 µg/L	0.468±0.084 µg/L
PFHxS	0.010 µg/L	0.004±0.003 µg/L
TOC	9.85±0.25 mg/L	9.3±0.9 mg/L

Table 2. Characteristics of Activated Carbon in the experiment

Activated Carbon	Norit [®] GAC 830
Origin	Coal
Activation method	Thermal
Iodine Number (mg/g)	1,000
Methylene blue adsorption(mL/g)	190
Ball-pan hardness (%)	97
Density (g/mL)	0.50 - 0.51
Particle Diameter (mm)	0.6 - 2.36
Surface Area (m ² /g)	1,100

2.1.2 활성탄 흡착컬럼 운전 방법

Lab-scale 활성탄 흡착컬럼 실험은 실 규모 공공폐수처리시설 방류수를 원수로 하여 진행하였다. 활성탄 흡착 실험에 사용된 흡착컬럼은 아크릴 재질로 이루어진 외경 2.5 cm, 내경 1.9 cm의 컬럼 2개(Column 1, Column 2)를 사용하여 서로 다른 공탑체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)과 공간속도(Space Velocity, SV) 조건에서의 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 제거성과 활성탄 파과시점을 조사하고자 하였다. 두 컬럼 모두 연속식 흡착컬럼으로 운영하였고, 컬럼 내부는 석탄계 활성탄을 동일한 조건으로 무게 50 g, 부피 0.11 L를 충전 하였으며, EBCT와 SV는 유입원수 유량을 다르게 하여 조절하였다. 각 흡착컬럼 장치의 운전 조건은 Table 3에 나타내었으며, 운전조건 EBCT와 SV는 식 (1)과 식 (2)를 바탕으로 산정되었다. 원수 주입방식은 하향류로 하였고, 역세척과 공세는 따로 실시하지 않았다. 연속 흡착 컬럼 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

Table 3. Operating condition of the lab-scale experiment

	Column 1	Column 2
Space velocity (hr ⁻¹)	10 h ⁻¹	4 h ⁻¹
Activated Carbon	GAC (GAC 830)	
Activated Carbon Volume (L)	0.11 L	
Activated Carbon Weight (g)	50 g	
EBCT (min)	6 min	15 min
Influent flow (mL/min)	18.5 mL/min	7.4 mL/min

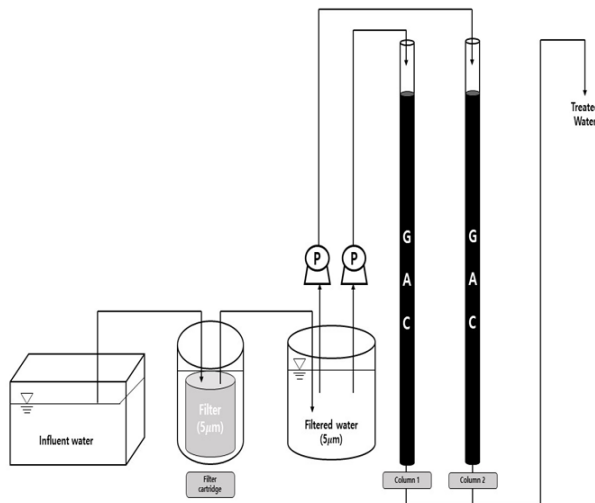


Fig. 1. Schematic diagram of lab-scale adsorption system.

$$SV(h^{-1}) = \frac{\text{유량 (mL/h)}}{\text{활성탄부피 (mL)}} \quad (1)$$

$$EBCT (min) = \frac{\text{활성탄부피 (mL)}}{\text{유량 (mL/min)}} \quad (2)$$

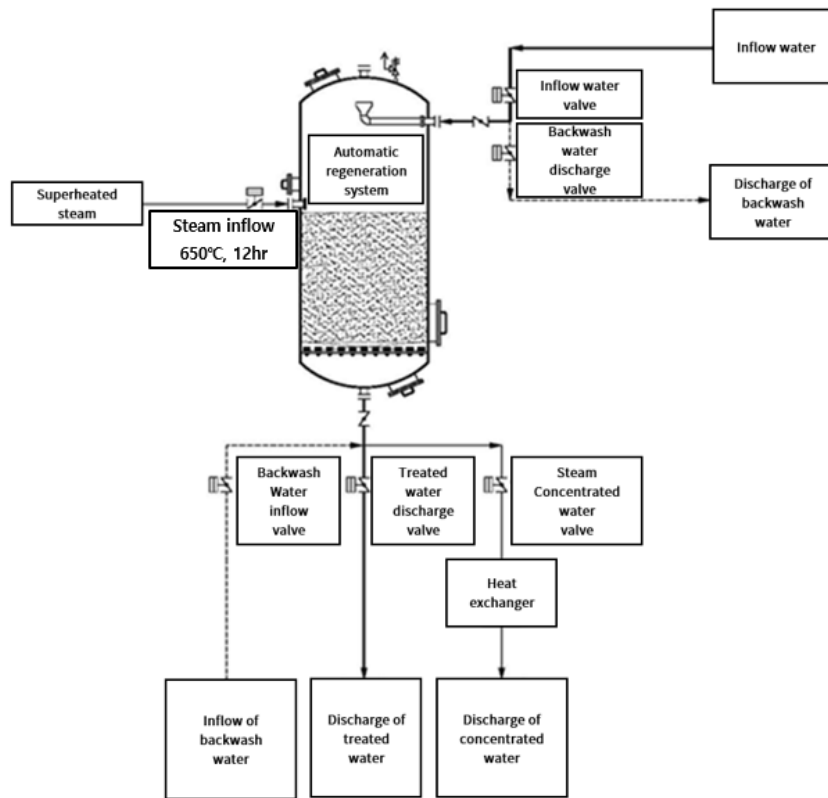
2.2 파일럿 규모 활성탄 흡착실험

2.2.1 실험대상 원수 및 활성탄

Pilot-scale 활성탄 흡착 실험은 S 산업단지 공공폐수처리시설 내 pilot plant를 설치하여 S 산업단지 공공폐수처리시설 방류수를 유입수로 사용하여 실험을 진행하였다. Pilot plant 유입수 내 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 농도와 방류수 내 TOC 농도는 컬럼 운전기간 36일동안 총 24회에 걸쳐 주기적으로 채수 하였으며, 시료의 변질을 막기 위해 갈색 유리병에 채수하여 즉시 분석을 의뢰하였다. 농도는 Table 1에 나타내었다. Pilot-scale 실험에서도 Lab-scale 실험과 동일한 EBCT와 SV의 조건에서 실험을 진행하였으며, 실험에 사용한 활성탄은 NORIT®사의 석탄계 GAC 830를 사용하였고, 활성탄의 세부 특성은 Table 2에 나타내었다.

2.2.2 활성탄 흡착 및 자동재생 pilot plant 운전 방법

Pilot plant는 통수, 역세, 재생공정이 한 가지 시스템에 포함된 시설로 활성탄의 흡착성능 및 오염물질의 처리효율에 따라 통수, 역세 및 재생공정을 적절히 운영할 수 있는 설비이다. 증기를 분사하는 조사관은 고온 탄소강 재질로 제작하였으며, 조사관을 제외한 흡착컬럼, 배관은 STS304 재질로 제작하였다. 시설은 300 L의 활성탄을 충전 시킨 1 m 층고의 흡착 컬럼 2탑(Column A, B), 통수와 역세를 위한 펌프 각 1대 및 활성탄 자동재생을 위한 증기보일러, 라인히터, 응축수 펌프 등으로 구성되어 있다. Lab-scale에서의 실험과 마찬가지로 서로 다른 공탑체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)과 공간속도(Space Velocity, SV) 조건에서의 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS) 항목의 제거성과 파과시점을 조사 하고자 하였다. 추가적으로 활성탄 처리효율 저하(파과점 도달)시 자체 과열증기 자동 재생공정을 운영하여 650°C의 과열증기로 12 시간동안 활성탄을 재생함으로써 Pilot-scale에서의 활성탄 재생성능 및 신탄대비 재생탄의 효율을 검증



pp. 059-079

pp. 081-095

pp. 097-106

pp. 107-119

pp. 121-134

Fig. 2. Schematic diagram of pilot-scale adsorption system.

Table 4. Operating condition of pilot plant (column A, column B)

Category		Unit	Value
Inflow	Capacity	A	72
		B	28.8
	EBCT	A	6
		B	15
SV	A	10	
	B	4	
Backwash	Flow rate	m ³ /min	0.113
	Time	min	10
Regeneration	Inflow steam pressure	kgf/cm ²	Less than 200
	Heater temperature	°C	600~700
	Activated carbon temperature	°C	450~500
Other	Activated carbon volume	Cloumn A	300
		Cloumn B	300
	Activated carbon bed height	Cloumn A	1.0
		Cloumn B	1.0

위한 실험을 진행하였다. 두 컬럼 모두 연속 흡착컬럼으로 운영하였고, 컬럼 내부는 석탄계 활성탄을 동일한 조건으로 부피 300 L, 높이 1 m로 충전 하였다. 역세척의 경우 유입원수 등 현장특성에 따라 다르지만,

본 연구에서는 1일 1회 수행하였다. 추가적으로 EBCT와 SV는 유입원수 유량을 다르게 하여 조절하였다. 각 흡착컬럼 장치의 운전조건은 Table 4에 나타내었으며, 공정 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

2.3 시료의 전처리 및 분석

실험시료의 실험분석은 국가 공인 시험기관인 KOTITI 시험연구원에 분석의뢰 하였으며, 시료의 PFCs 3종 (PFOS, PFOA, PFHxS)은 수질공정시험기준 액체크로마토그래프-텐덤 질량분석법에 따라 Table 5의 방법으로 전처리를 수행하였다. 전처리가 끝난 시료는 Thermo TSQ quantis 장비를 이용하여 LC//MS/MS 분석되었으며, 자세한 분석조건을 Table 6에 나타내었다. PFCs 3종의 정량한계(Limit Of Quantification, LOQ)는 각 5 ng/L 였으며, 검정곡선의 경우 PFOA, PFOS는 0~500 ng/L, PFHxS는 0~200 ng/L 였다.

실험시료의 TOC 분석은 유입원수와 처리수를 채수하여 당일 분석하였으며, 처리수의 TOC 저감 경향을 분석하고 TOC 제거효율을 조사하여 활성탄 파과 시점을 예상하고자 하였다. TOC 분석기기는 Sievers사의 InnovOx ES Laboratory TOC Analyzer을 사용하여 TOC 분석을 하였다.

3. 결 과

본 실험은 S 산업단지의 공공폐수처리시설 방류수를 대상으로 실험을 진행하였으며, Lab-scale과 Pilot-scale에서의 활성탄 흡착컬럼 테스트를 통한 서로 다른 공탐체류시간(Empty Bed Contact Time, EBCT)과 공간속도(Space Velocity, SV) 조건에서의 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS) 3가지 항목의 제거성능과 활성탄 파과 시점을 도출하고자 하였다. 추가적으로 활성탄 처리 효율 저하(파과점 도달)시 자체 과열증기 자동 재생공정을 운영하여 활성탄을 재생함으로써 현장 pilot plant에서의 재생활성탄의 품질, 성능 및 PFCs 제거성능 검증을 위한 실험을 진행하였다.

3.1 실험실 규모 활성탄 흡착컬럼 test

3.1.1 PFCs 3종 제거 특성 평가

Lab-scale에서의 연속식 활성탄 흡착 컬럼 실험을

Table 5. Pretreatment procedure and methods of the samples

Procedure	Method
1	200mL of the sample is collected, and the internal standard material is injected and extracted.
2	For purification and activation of the cartridge, 4mL of methanol and 4mL of distilled water are passed through each cartridge.
3	The prepared sample is passed through the cartridge at a flow rate of 10 mL/min to 15 mL/min.
4	After maintaining a vacuum state for 30 seconds after loading the sample, the cartridge is washed with 12 mL of distilled water and 6 mL of methanol solution (20%).
5	Maintain a vacuum for 10 minutes to remove moisture.
6	10 mL of methanol (0.1% ammonia-containing solution) is passed through and eluted.
7	It is concentrated so that the final volume is 0.5 mL or less while heating to 40°C to 50°C using a concentration device using nitrogen gas.
8	Methanol (0.1% ammonia-containing solution) is added to obtain a final volume of 0.5 mL.

Table 6. Detailed conditions for analysis of LC/MS/MS used in this study

LC operating condition			MS/MS operating condition		
Column	Eclipse XDB-C18 5 um , 2.1 * 150 mm		Ionization mode	ESI negative	
Injection volume	2 µL		PFHxS	precursor (m/z)	399.0
				product (m/z)	80.0, 98.9
Mobile phase	A	5mM Ammonium acetate in water	PFOA	precursor (m/z)	413.0
	B	Methanol		product (m/z)	369.0, 169.0
Flow rate	0.3 mL/min		PFOS	precursor (m/z)	499.0
				product (m/z)	80.0, 99.0



통한 서로 다른 EBCT 조건에서의 Bed Volume(BV, volume treated/volume of empty GAC bed)에 따른 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 제거 특성을 Fig. 3에 나타내었다.

약 20일간 EBCT 6분, 15분을 적용하여 Lab Test를 수행한 결과 EBCT 6분의 조건에서 PFOS의 제거효율은 운전시작부터 BV 1,060까지 100%로 유지되었으며, 이후 제거효율이 감소하기 시작하여 BV 1,870 이후 처리수 내 PFOS 농도가 0.01 µg/L(유입수 PFOS 농도 0.02 µg/L)로 제거효율이 50%, BV 3,125 이후 25%로 점점 감소하였다. 활성탄 파과시점을 제거효율이 30%(잔존

비 $C_e/C_0 = 0.7$)에 도달하는 시점을 기준으로 하였을 때 BV 약 3,000 이후 파과시점에 도달하였으며, BV,925 이후부터는 전혀 제거가 되지 않는 것으로 조사되었다. PFOA는 유입수 농도 0.299 µg/L 조건에서 운전초기 제거효율이 100%였으나, PFOS와 마찬가지로 BV이 증가할수록 처리효율이 감소하여 BV 약 3,000부근에서 파과시점에 도달하였으며, BV,925에서는 18%까지 감소하였다. 하지만, PFHxS의 경우 유입수 PFHxS 농도 0.01 µg/L 조건에서 BV,925까지 BV과 관계없이 제거효율이 100%로 높은 제거효율을 보였다. Lab-scale에서의 활성탄 흡착컬럼 실험 EBCT 6분 조건에서

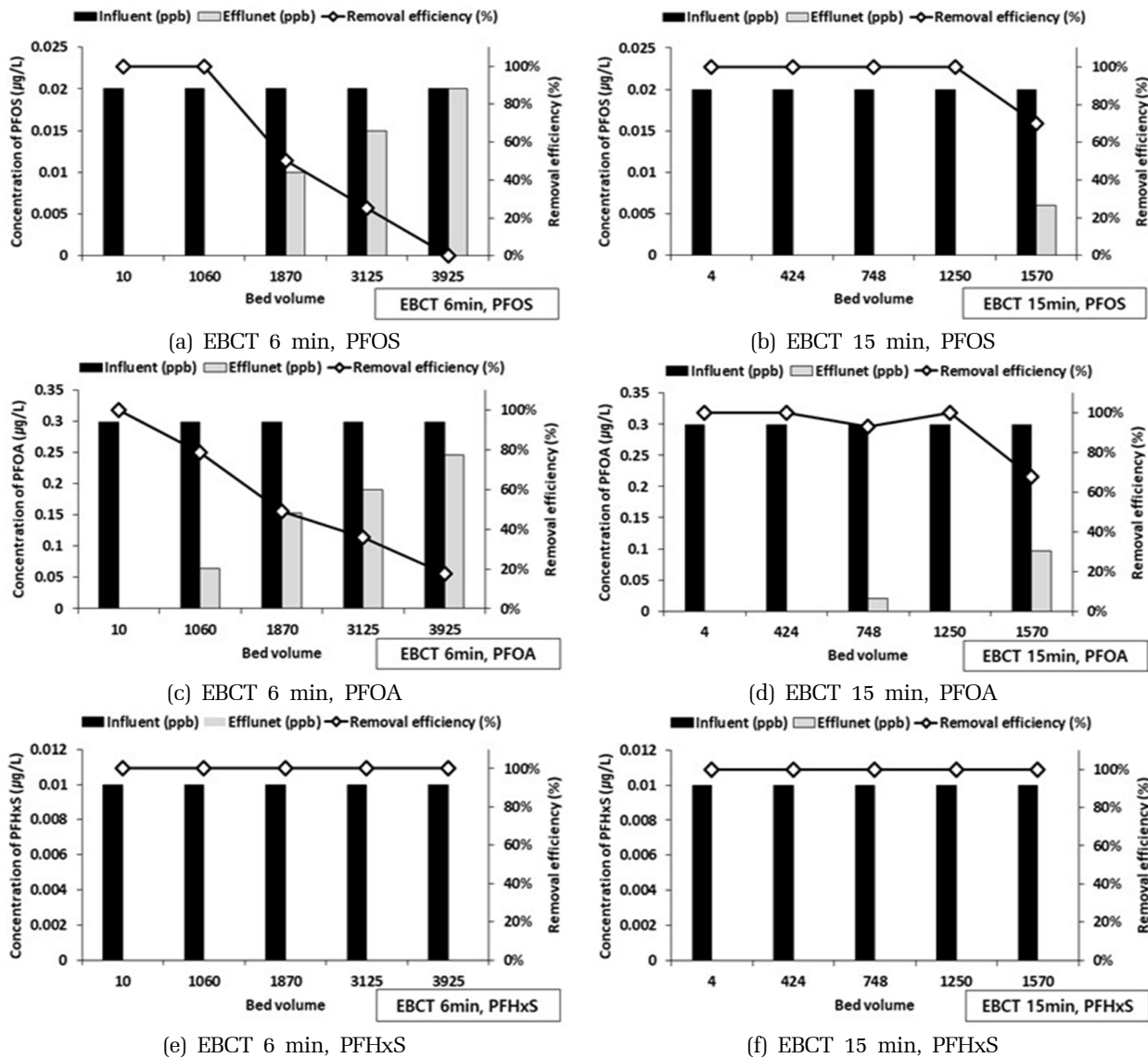


Fig. 3. PFCs removal characteristics at the lab-scale experiment.

pp. 059-079

pp. 081-095

pp. 097-106

pp. 107-119

pp. 121-134

PFOS, PFOA, PFHxS의 평균 처리효율은 각각 55%, 56%, 100%로 조사되었다. 반면에, 동일한 유입수를 사용한 EBCT 15분 조건에서는 PFOS의 제거효율이 BV 1,570 도달 이후에도 70%로 조사되었으며, PFOA 제거효율의 경우에도 BV 1,570 도달 이후 제거효율이 63%로 감소되는 것으로 나타났다. PFHxS는 EBCT 6분 조건과 15분 조건에서 모두 동일하게 운전기간동안 제거효율이 100%로 나타났으며, Lab-scale에서의 활성탄 흡착 컬럼 실험 EBCT 15분 조건에서 PFOS, PFOA, PFHxS의 평균 제거효율은 각각 94%, 92%, 100%로 PFCs 3종 모두 높은 제거성능을 보였다. 문헌 고찰에 따르면, PFCs는 분자량이 클수록 사슬길이가 길며, 사슬 길이에 따라 흡착능의 차이가 발생하는 것으로 나타났다 (Son et al., 2013). Kothawala et al. (2017)에 의하면 PFOA, FPOS, PFHxS의 분자량은 각각 413.08, 499.09, 399.07이며, 분자량이 높

을수록 사슬길이가 길어 활성탄 흡착에 불리한 것으로 보고되었다 (Kothawala et al., 2017). 본 연구 결과에서도 사슬길이가 긴 PFOS, PFOA의 제거효율이 PFHxS에 비해 낮게 조사되었으며, Son et al. (2013)과 유사한 경향을 나타내었다. 또한 EBCT가 길수록 보다 높은 PFCs 제거능은 보고되고 있으며(Lee et al., 2019), 이는 EBCT가 길수록 안정적인 PFCs 제거효율을 나타낸 본 실험에서의 결과와 일치하였다.

3.1.2 TOC 제거 특성 및 활성탄 파과 특성

Lab-scale에서의 연속식 활성탄 흡착컬럼 실험을 통한 서로 다른 EBCT 조건에서의 활성탄의 TOC 제거효율과 Bed Volume(BV, volume treated/volume of empty GAC bed)에 따른 TOC 파과특성을 Fig. 4과 Fig. 5에 나타내었다. TOC 제거효율 및 활성탄 파과특성을 파악한

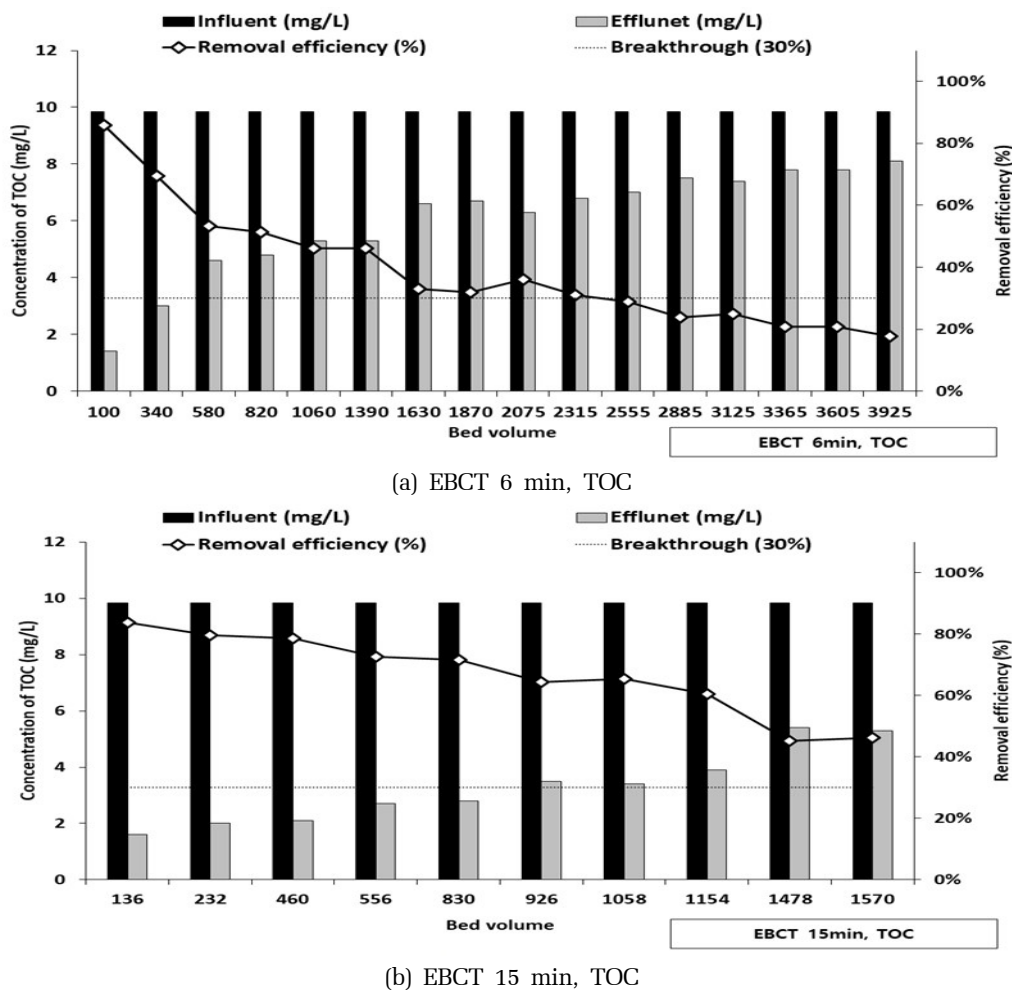


Fig. 4. Removal characteristics of TOC at the lab-scale experiment.

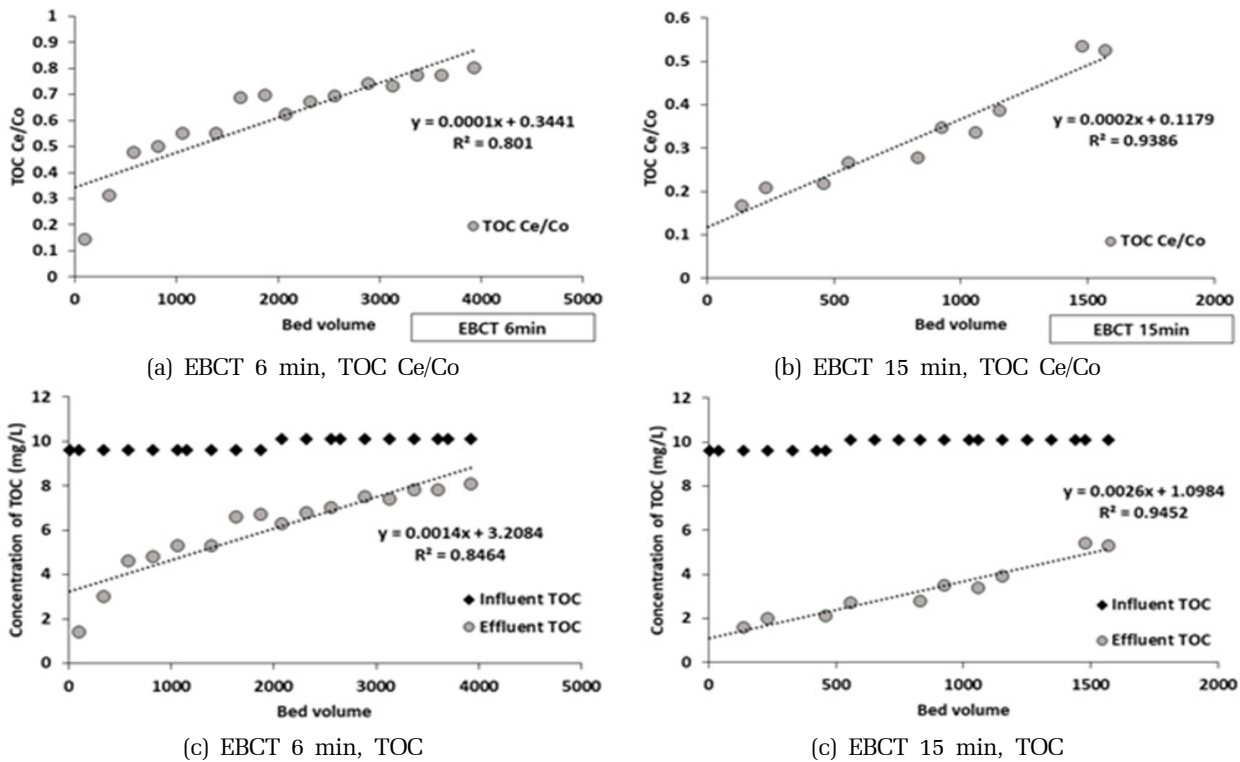


Fig. 5. Characteristics of breakthrough curves for TOC versus bed volume in the lab-scale experiment.

결과 운전기간 20일동안 EBCT 6분(SV 10hr⁻¹), 15분(SV 4hr⁻¹) 조건에서 흡착컬럼 실험을 진행하였을 때 BV는 3,975, 1,570으로 각각 435.7L, 174.3L의 유입원수를 처리하였다. 유입수의 TOC 농도는 9.85 mg/L 였으며, 활성탄 흡착에 의한 TOC 제거효율 및 활성탄 파과시점을 조사하고자 하였다. 운전기간 중 활성탄 흡착컬럼의 TOC 제거효율은 EBCT 15분 조건에서 더 높은 효율을 나타냈으며, BV가 증가할수록 TOC 제거효율이 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 활성탄 파과시점을 TOC 제거효율 30%(잔존비 Ce/Co = 0.7)를 기준으로 했을 때, EBCT 6 분 조건에서는 BV 3,559에서 활성탄 파과가 일어나는 것으로 나타났으며, EBCT 15 분 조건에서는 실험기간 내에 활성탄 파과 시점을 도출하기 충분하지 않아 추세선을 이용하여 파과시점을 예측하였다. 이를 바탕으로 예측된 파과시점은 BV 2,910에 활성탄 파과가 일어날 것으로 예측되었다.

3.2 Pilot 규모 활성탄 흡착컬럼 test

3.2.1 PFCs 3종 제거 특성 평가

Pilot-scale에서의 연속식 활성탄 흡착컬럼 실험을

통해 서로 다른 EBCT(6분, 15분) 조건에서의 Bed Volume(BV, volume treated/volume of empty GAC bed)에 따른 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 제거 특성을 조사하였으며, 그 결과 그래프를 Fig. 6에 나타내었다.

Lab-scale 실험을 통해 얻은 결과를 바탕으로 Lab-scale 실험조건과 동일한 EBCT 6분(유입 유량 3 m³/hr = 72m³/일), 15분(유입 유량 1.2 m³/hr = 28.8 m³/일) 조건에서 36일간 운전하였으며, Pilot plant 연속운영 데이터 축적을 통해 보다 정확한 활성탄 흡착컬럼의 PFCs 제거효율을 확인 하고자 하였다. EBCT 6분으로 운전하였을 때, 운전기간동안의 유입수 PFOS 농도는 평균 0.008±0.001 µg/L, 재생 전후의 제거효율은 각각 평균 75±35.4%, 100%로 조사되었다. PFOS는 운전초기부터 BV 3,600까지는 매우 높은 효율로 제거가 되었지만 BV 3,600 이후부터 제거능이 감소하여 제거효율이 25%로 매우 낮은 것으로 조사되었다. PFOA는 유입수 평균농도가 0.399±0.058 µg/L, 재생 전후의 제거효율은 각각 평균 43.7±21%, 75±27.8%로 조사되었다. PFOA의 경우에는 운전초기부터 점차 제거능이 감소하여 BV 1,920에서 73%의 제거효율을 나타냈으며, BV 3,600에서 36%, BV 5,280에서는 23%까지 제거효

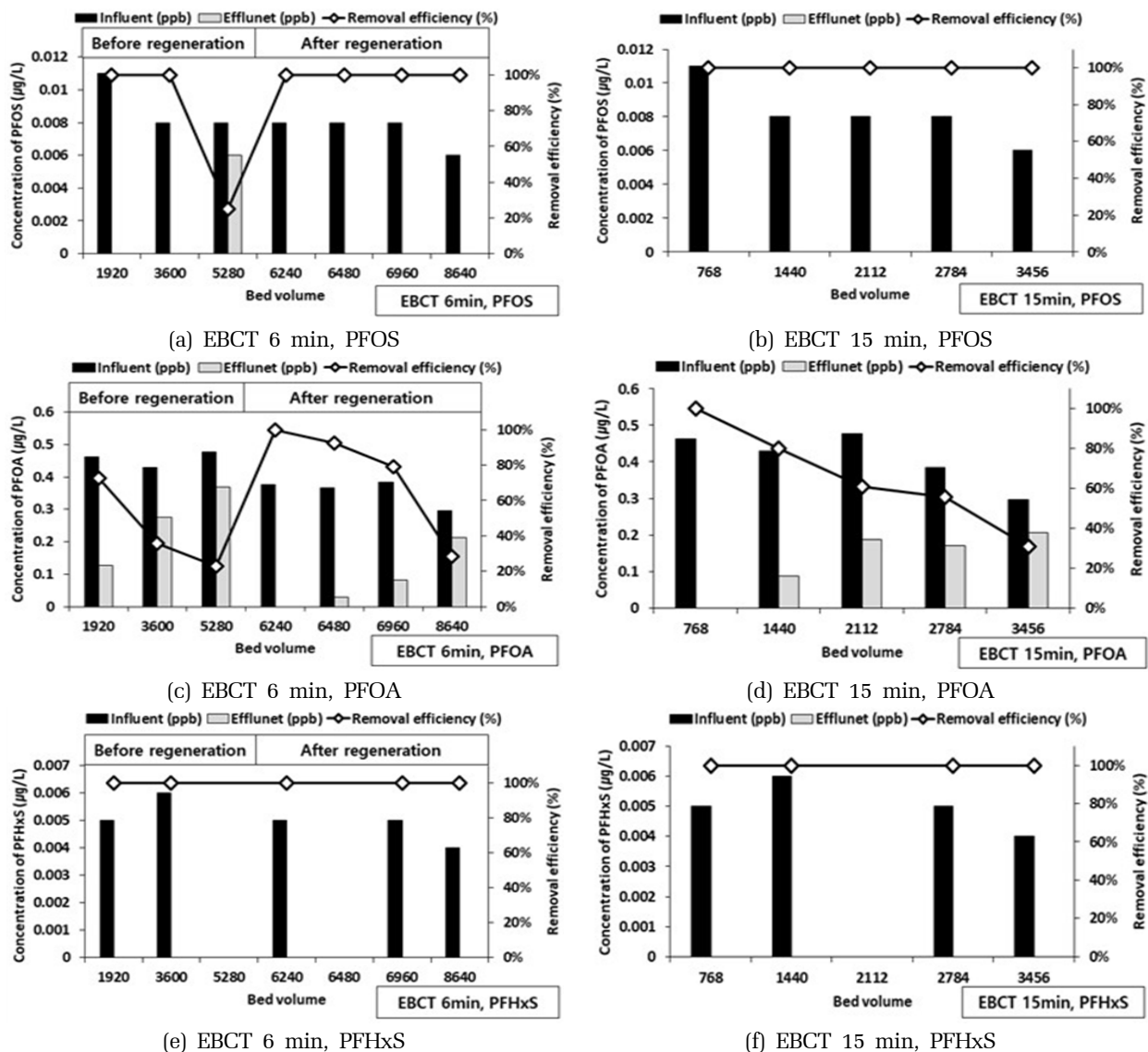


Fig. 6. Characteristics of PFCs removal at the pilot-scale experiment.

율이 감소하였다. PFOS와 PFOA 두 종류 모두 운전 시작 이후 점차 활성탄의 제거능이 감소하였으며, Lab-scale 실험에서와 마찬가지로 PFCs에 대한 활성탄 파괴시점을 제거효율 30%(잔존비 $C_e/C_0 = 0.7$)를 기준으로 했을 때, PFOS는 BV 5,280, PFOA는 BV 3,600에서 활성탄 파괴시점에 도달하는 것으로 조사되었다. 반면에 PFHxS는 운전기간동안 제거효율이 100%로 높은 제거성능을 유지하는 것으로 나타났다. 추가적으로 동일한 유입수를 대상으로 EBCT 15분 조건을 적용하였을 때, PFOS는 운전기간동안 제거효율 100%로 유지되었으며, PFOA의 경우 유입수 대비 평균 제

거효율이 $65.4 \pm 23.4\%$ 였으며, BV 1,440 도달 후부터 제거효율이 80%로 감소되기 시작하여 BV 2,112에서 61%, BV 2,784에서 55%, BV 3,456에서는 제거효율이 31%까지 감소하여 활성탄 파괴시점에 도달하였다. PFHxS는 EBCT 6분 조건과 동일하게 전체 운전기간 동안 BV와 관계없이 제거효율은 100%로 나타났다. Pilot plant 운영결과에서도 PFHxS의 경우에는 EBCT와 관계없이 입상활성탄에 의한 제거효율은 높은 것으로 나타났다. 반면에 PFOS와 PFOA는 EBCT가 짧을수록 처리수의 PFCs의 농도가 불안정하며 활성탄 파괴시점에 빠르게 도달하였다. 실험결과 Lab-scale 실험



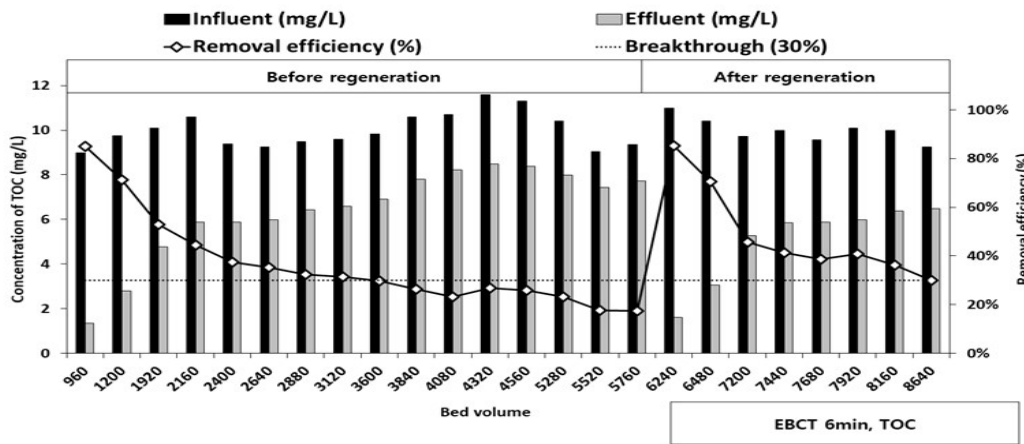
과 Pilot plant 운영결과 모두 EBCT를 길게 할수록 보다 안정적인 PFCs 제거가 가능한 것으로 조사되었다. 하지만, PFOS와 PFOA의 제거효율이 비슷했던 Lab-scale 실험결과와는 다르게 Pilot-scale 실험에서는 PFOS에 비해 PFOA의 제거효율이 낮게 나타났다. 이 결과는 Arvaniti and Stasinakis (2015)와 Zhou et al. (2010)에 의해 보고된 바에 따르면 PFOS가 PFOA에 비해 수용성이 낮고, 일반적으로 소수성 슬폰산기의 존재로 인해 고체에 대한 흡착 친화력이 강한 특성을 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

3.2.2 TOC 제거 특성 및 활성탄 파과 특성

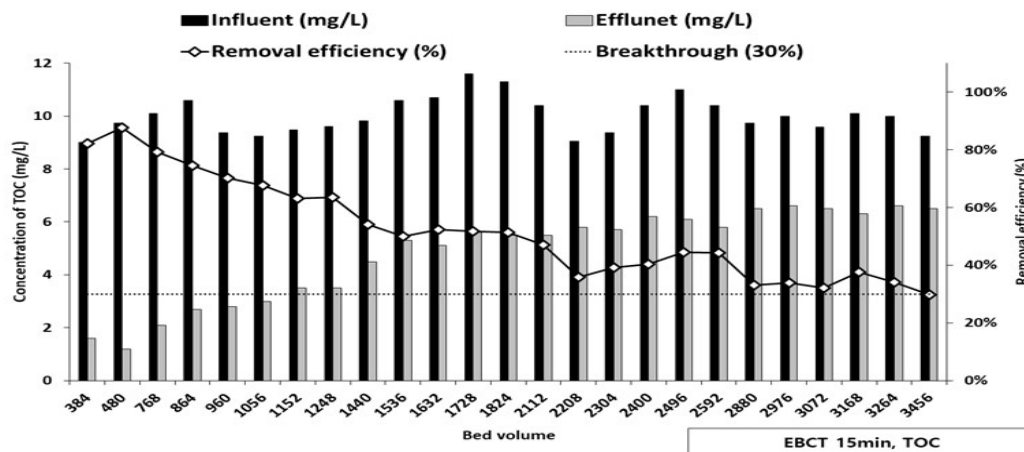
Pilot-scale에서의 연속식 활성탄 흡착컬럼 실험을 통한 서로 다른 EBCT 조건에서의 활성탄의 TOC 제거효율과 Bed Volume(BV, volume treated/volume of

empty GAC bed)에 따른 TOC 파과특성을 Fig. 7와 Fig. 8에 나타내었다. 총 36일간의 운전기간 중 EBCT 6 분 조건의 경우 운전시간이 경과함에 따라 활성탄 파과시점까지 도달하게 되었고, 파과된 활성탄을 대상으로 과열증기를 이용한 활성탄 자동재생을 수행하였으며, EBCT 15분 조건에서는 활성탄 재생 없이 활성탄 흡착컬럼을 운영하였다.

Pilot Plant 운전을 통한 TOC 제거효율 및 활성탄 파과특성을 조사한 결과 약 36일간 EBCT 6분 ($SV 10 h^{-1}$), 15분 ($SV 4 h^{-1}$) 조건에서 흡착컬럼 실험 진행하였을 때, BV는 8,640, 3,456으로 각각 2592 m^3 , 1036.8 m^3 의 유입원수를 처리하였다. 유입수 TOC 농도는 $10.02 \pm 0.68 mg/L$ 였으며, Pilot plant의 활성탄 흡착에 의한 TOC 제거효율 및 활성탄 파과시점을 조사하고자 하였다. 운전기간 중 활성탄 흡착컬럼의 TOC 처리



(a) EBCT 6 min, TOC



(b) EBCT 15 min, TOC

Fig. 7. Characteristics of TOC removal at the pilot-scale experiment.

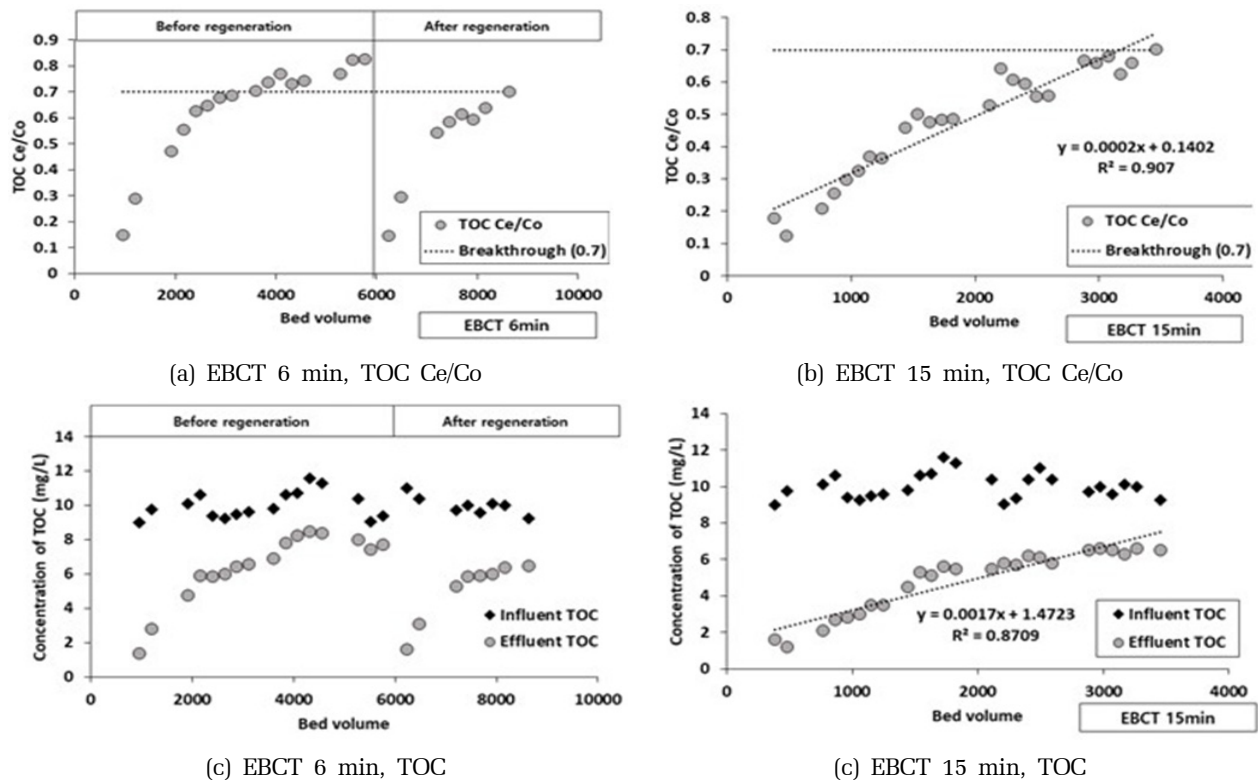


Fig. 8. Characteristics of breakthrough curves for TOC versus bed volume in the pilot-scale experiment.

효율은 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 EBCT 15 분 조건에서 더 높은 처리효율을 나타냈으며, 두 조건에서 모두 BV가 증가할수록 TOC 제거효율이 완만하게 감소하는 경향을 보였다. Lab-scale에서의 실험과 마찬가지로 활성탄 파과시점을 TOC 제거효율 30%(잔존비 $C_e/C_o = 0.7$)를 기준으로 했을 때, EBCT 6 분 조건에서는 BV 3,360(운전 14일 경과)에서 활성탄 파과가 일어나는 것으로 나타났으며, EBCT 15분 조건에서는 BV 3,456(운전 36일 경과)에서 활성탄 파과가 일어나는 것으로 나타났다. TOC 제거효율을 기준으로 하여 Pilot-scale에서의 활성탄 파과시점을 도출한 결과는 Lab-scale 실험에서의 활성탄 파과시점과 비슷하게 조사되었다. EBCT 6분 조건에서는 각각 BV 3,360 (Pilot-scale), BV 3,559(Lab-scale)로 비슷하였고, EBCT 15분 조건에서는 Pilot plant에서의 파과시점이 BV 3,456으로 Lab-scale에서의 파과시점인 BV 2,910보다 길었으며, 앞서 나타낸 PFCs 제거효율을 기준으로 도출한 활성탄 파과시점(Pilot-scale EBCT 6분 기준 BV 3,600, EBCT 15분 기준 BV 3,456)과도 비슷하게 조사되었다.

3.3 과열증기 활성탄 자동재생 성능 평가

3.3.1 재생 전·후 활성탄의 PFCs 및 TOC 제거성능

Pilot-scale에서 서로 다른 EBCT 조건에서의 활성탄 흡착컬럼 실험을 진행하였다. EBCT 6분 조건에서의 흡착컬럼의 경우 운전기간이 증가할수록 PFCs와 TOC 제거효율이 감소하였고, BV 3,360 도달 후(운전 약 14일 경과 후)에는 활성탄 파과시점에 도달하게 되었다. 따라서, 본 실험에서는 활성탄 파과시점 이후 Column A(EBCT 6분)의 활성탄을 pilot plant의 자체 과열증기 활성탄 자동재생 시스템을 이용하여 활성탄 재생을 진행하였고, 재생활성탄의 PFCs 및 TOC 제거성능을 확인하기 위해 재생활성탄을 이용한 실험을 연속적으로 진행하였다.

Fig. 7과 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 BV 3,360 도달 후(운전 약 14일 경과 후) 활성탄 파과시점에 도달하였고, 활성탄 재생 전까지 PFCs와 TOC의 제거효율은 20% 이하까지 감소하였다. 하지만 활성탄 재생 이후인 BV 6,240(운전 26일)부터 제거효율이 다시 100%를 나타내었다.

**Table 7.** Performances of activated carbons before and after regeneration

Test	Unit	Before regeneration	After regeneration	Method
Methylene blue adsorption	mL/g	120	150	Standard solution
Iodine Number	mg/g	857	967	
Ball-pan hardness	%	92.3	98.6	KS M 1802

3.3.2 재생 전·후 활성탄 성능 비교

재생 전·후의 활성탄 성능 비교를 위해 흡착컬럼 내 충전 하였던 활성탄 신탄과 활성탄 파과 후 pilot plant의 자체 과열증기 활성탄 자동재생 시스템을 이용하여 현장재생을 진행한 재생활성탄의 품질을 확인하기 위해 신탄과 재생활성탄의 메틸렌블루 탈색력(Methylene blue adsorption), 요오드흡착력(Iodine number), 경도를 비교한 결과를 Table 7에 나타내었다. Ying et al. (2022)에 의하면 과열증기 활성탄 재생의 경우 다른 열 재생에 비해 활성탄 손실과 에너지 소비량이 훨씬 낮고 화학적 재생에 비해 활성탄의 수명이 길고, 재생 효율 또한 더 높다고 보고되었다. 활성탄의 적절한 재생은 오염물질에 대해 더 높은 제거 효율도 기대할 수 있다 (Lee and Kwon, 2016). 본 연구결과에서도 Table 7에 나타난 바와 같이 신탄과 재생활성탄의 성능이 비슷하였고, 경도의 경우 더 좋은 것으로 나타났다. 따라서, 본 실험과 같이 PFCs와 TOC 처리를 위한 활성탄 흡착공정을 적용한 현장에서 직접 활성탄 재생이 가능한 활성탄 자동재생 시스템을 활용할 경우 실제 현장에서 많은 고충을 겪고 있는 활성탄 교체 및 재생작업을 보다 편리하게 할 수 있을 것으로 사료된다. 추가적으로 유지관리비 절감과 재생활성탄의 품질 및 성능까지도 충분히 확보 할 수 있을 것으로 판단되며, 실제 활성탄 처리 공정 운영에 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

본 연구에서는 실제 공공폐수처리시설 방류수를 대상으로 활성탄 흡착 공정의 PFCs 3종(PFOS, PFOA, PFHxS)의 제거성능과 활성탄 자동재생 시스템을 이용하여 재생된 재생활성탄의 품질 및 성능을 확인하기 위한 연구를 수행하였다. PFCs 제거를 위해 활성탄 흡착 공정을 운영하였을 때, 운전초기 높은 PFCs와 TOC 제거성능을 보였다. Lab-scale, Pilot-scale에서 모두 EBCT가 길수록 안정적인 처리수질을 확보할 수

있었다. 오염물질(PFCs, TOC)의 제거효율의 경우에는 운전시간이 경과하여 활성탄 파과시점에 가까워질수록 완만하게 감소하였고, 활성탄 재생을 필요로 했다. 따라서, 과열증기 재생공정으로 활성탄을 재생하였으며, 재생활성탄의 경우 Pilot-Plant 성능평가에서 오염물질 제거성능 및 품질에서도 신탄과 비슷한 수준을 보였다. 이러한 본 연구 결과는, PFCs 제거를 위한 활성탄 흡착 공정 적용과 현장에서 자동으로 수행할 수 있는 과열증기 활성탄 자동재생 시스템 적용 가능성을 시사하는 바이다.

사 사

본 연구는 환경부의 재원을 받아 한국환경산업기술원의 지원으로 진행한 “녹색혁신기업 성장지원 프로그램 사업(과제번호 : 2020003170006)”결과물입니다.

References

- Arvaniti, O.S. and Stasinakis, A.S. (2015). Review on the occurrence, fate and removal of perfluorinated compounds during wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, 524, 81-92.
- Eschauzier, C., Beerendonk, E., Scholte-Veenendaal, P. and De Voogt, P. (2012). Impact of treatment processes on the removal of perfluoroalkyl acids from the drinking water production chain. *Environ. Sci. Technol.*, 46(3), 1708-1715.
- Espana, V.A.A., Mallavarapu, M. and Naidu, R. (2015). Treatment technologies for aqueous perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA): A critical review with an emphasis on field testing. *Environ. Technol. Innov.*, 4, 168-181.
- Flores, C., Ventura, F., Martin-Alonso, J. and Caixach, J. (2013). Occurrence of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in N.E. Spanish surface waters and their removal in a drinking water treatment plant that combines conventional and advanced treatments in parallel lines. *Sci. Total Environ.*, 461, 618-626.

- Fromme, H., Mosch, C., Morovitz, M., Alba-Alejandre, I., Boehmer, S., Kiranoglu, M., Faber, F., Hannibal, I., Genzel-Boroviczeny, O. and Koletzko, B. (2010). Pre- and postnatal exposure to perfluorinated compounds (PFCs), *Environ. Sci. Technol.*, 44(18), 7123-7129.
- Hekster, F.M., Laane, R.W. and De Voogt, P. (2003). Environmental and toxicity effects of perfluoroalkylated substances, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 99-121.
- Kudo, N. and Kawashima, Y. (2003). Toxicity and toxicokinetics of perfluorooctanoic acid in humans and animals, *J. Toxicol. Sci.*, 28(2), 49-57.
- Kothawala, D.N., Köhler, S.J., Östlund, A., Wiberg, K. and Ahrens, L. (2017). Influence of dissolved organic matter concentration and composition on the removal efficiency of perfluoroalkyl substances (PFASs) during drinking water treatment, *Water Res.*, 121, 320-328.
- Lau, C., Anitole, K., Hodes, C., Lai, D., Pfahles-Hutchens, A. and Seed, J. (2007). Perfluoroalkyl acids: a review of monitoring and toxicological findings, *Toxicol. Sci.*, 99(2), 366-394.
- Lee, J. and Lee, K. (2020). Changes of Adsorption Capacity and Structural Properties during in situ Regeneration of Activated Carbon Bed Using Ozonated Water, *Appl. Chem. Eng.*, 31(3), 341-345.
- Lee, S.H., Cho, Y.J., Lee, M. and Lee, B.D. (2019). Detection and treatment methods for perfluorinated compounds in wastewater treatment plants, *Appl. Sci.*, 9(12), 2500.
- Lee, S.H. and Kwon, D.Y. (2016). Development of activated carbon auto-regeneration system for water treatment filtration, *Desalination Water Treat.*, 57(17), 8026-8032.
- Lim, C., Kim, H., Han, G., Kim, H., Hwang, Y. and Kim, K. (2020). Behavior of perfluorinated compounds in advanced water treatment plant, *J. Korean Soc. Water Wastewater*, 34(5), 323-334.
- Martin, J.W., Muir, D.C., Moody, C.A., Ellis, D.A., Kwan, W.C., Solomon, K.R. and Mabury, S.A. (2002). Collection of airborne fluorinated organics and analysis by gas chromatography/chemical ionization mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 74(3), 584-590.
- Park, Y.G., Lee, W.H. and Kim, K. (2021). Different Adsorption Behavior between Perfluorohexane Sulfonate (PFHxS) and Perfluorooctanoic Acid (PFOA) on Granular Activated Carbon in Full-Scale Drinking Water Treatment Plants, *Processes*, 9(4), 571.
- Peden-Adams, M.M., Keller, J.M., EuDaly, J.G., Berger, J., Gilkeson, G.S. and Keil, D.E. (2008). Suppression of humoral immunity in mice following exposure to perfluorooctane sulfonate, *Toxicol. Sci.*, 104(1), 144-154.
- Prevedouros, K., Cousins, I.T., Buck, R.C. and Korzeniowski, S.H. (2006). Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 32-44.
- Rahman, M.F., Peldszus, S. and B.Anderson, W. (2014). Behaviour and fate of perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in drinking water treatment: A review, *Water Res.*, 50, 318-340.
- Renner, R. (2001). Growing concern over: Perfluorinated chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 35(7), 154A-160A.
- Schultz, M.M., Barofsky, D.F. and Field, J.A. (2006). Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry characterization of municipal wastewaters, *Environ. Sci. Technol.*, 40(1), 289-295.
- Son, H.J., Hwang, Y.D., Yoom, H.S., Choi, J.T. and Kwon, K.W. (2013). Detection of perfluorinated compounds (PFCs) in Nakdong River basin, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, 35(2), 84-93.
- Son, H.J., Yoo, S.J. and Jang, S.H. (2013). The evaluation of adsorption characteristics of perfluorinated compounds (PFCs) in GAC process using continuous column adsorption test, *J. Korean Soc. Precis. Eng.*, 35(3), 206-212.
- Takagi, S., Adachi, F., Miyano, K., Koizumi, Y., Tanaka, H., Watanabe, I., Tanabe, S. and Kannan, K. (2011). Fate of perfluorooctanesulfonate and perfluorooctanoate in drinking water treatment processes, *Water Res.*, 45(13), 3925-3932.
- Ying, X., Kim, G., Han, I., Sheng, J., Mei, Q. and Kim, Y. (2022). High efficiency regeneration performance of exhausted activated carbon by superheated steam and comparison with conventional chemical regeneration method, *KSCE J. Civ. Eng.*, 1-10.
- Zhou, Q., Deng, S., Yu, Q., Zhang, Q., Gang, Z., Huang, J. and He, H. (2010). Sorption of perfluorooctane sulfonate on organo-montmorillonites, *Chemosphere*, 78(6), 688-694.