

오존, 오존/과산화수소와 오존/활성탄 처리에 의한 페놀 및 그 부산물의 제거에 관한 연구

배현주 · 김영규* · 정문호

서울대학교 보건대학원 환경보건학과, *용인대학교 환경보건학과

A Study on Removal of Phenol and Its By-Product by Ozone, Ozone/Hydrogen Peroxide and Ozone/Granular Activated Carbon

Hyun Joo Bae, Young Gyu Kim* and Moon Ho Chung

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

*Department of Environmental Health, Yongin University

ABSTRACT

This study was performed to delineate the removal phenol in solutions using of ozone, ozone/H₂O₂ and ozone/GAC. The disinfection by-product of phenol by ozonation, hydroquinone, was analyzed and it's control process was investigated. The followings are the conclusions that were derived from this study.

1. The removal efficiency of phenol by ozonation was 58.37%, 48.34%, 42.15%, and 35.41% which the initial concentration of phenol was 5 mg/l, 10 mg/l, 15 mg/l, and 20 mg/l, respectively.
2. The removal efficiency of phenol by ozonation was 42.95% at pH 4.0 and 69.39% at pH 10, respectively. The removal efficiencies were gradually increased, as pH values were increased.
3. With the ozone/H₂O₂ combined system, the removal efficiency of phenol was 72.87%. It showed a more complete degradation of phenol with ozone/H₂O₂ compared with ozone alone.
4. When ozonation was followed by filtration on GAC, phenol was completely removed.
5. Oxidation, if carried to completion, truly destroys the organic compounds, converting them to carbon dioxide. Unless reaction completely processed, disinfection by-products would be produced. To remove them, ozone/GAC treatment was used. The results showed that disinfection by-product of phenol by ozonation, hydroquinone, was completely removed. These results suggested that ozone/GAC should also be an appropriate way to remove phenol and its by-product.

Keywords : Ozone, Phenol, Hydrogen peroxide, Activated carbon, By-product

I. 서 론

인구가 증가하고 산업이 발전되면서 원수의 수질은 악화되었고 또한 오염물질들도 다양해져 정수과정에서 처리해야 할 물질들이 증가하고 복잡해진 반면 생활수준의 향상으로 인해 깨끗하고 안전한 물에 대한 욕구는 높아지고 있다. 음용수의 안전성을 높이고 고급화된 수도물에 대한 욕구를 충족시키며 원수의 수질악화에 대비하기 위해서는 기존의 재래식

방법만으로는 처리하기가 어려우므로 보다 새로운 처리방법의 개발이 시급하다.

상수처리에서 보편적으로 사용된 염소는 발암물질인 Trihalomethane(THM)을 형성시키고, 유기물 산화처리의 단점으로 인해 그 사용에 한계를 맞이하고 있다. 유기화학공업과 석유화학공업에서 광범위하게 사용되고 있는 페놀은 수중에 1 mg/l 이상 함유되어 있으면 특이한 맛과 냄새를 유발하며, 특히 염소처리시에는 염소와 반응하여 Chlorinated

Phenol을 형성하여 이취·미 문제와 발암성·독성을 유발시켜 문제시되고 있다.¹⁾

따라서 대체산화제에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 오존은 기존의 산화제에 비하여 탁월한 산화력으로 세계적으로 그 사용량이 증가하고 있다.

그러나 오존도 일부 유기물과 선택적으로 반응하고 유기물과의 반응이 느리다는 단점이 있어 이를 개선시키고자 고급산화법(AOP: Advanced Oxidation Process)에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 고급산화법이란 OH radical을 중간 생성물질로 생성하여 수중 오염물질인 유기물을 산화 처리하는 보다 진보된 수처리 기술을 말하며, 오존에 pH를 조절하거나, 과산화수소, 자외선 등을 첨가하여 산화력을 증대시키는 방법을 말한다. 고급산화법의 장점은 기존의 산화제 보다 훨씬 강력한 산화력을 가지고 있을 뿐만 아니라 오존만 사용하였을 경우보다 경제적·효율적으로 수처리에 응용할 수 있다는 것이다.²⁾

한편 미국에서는 Milkwaekke 수질사고를 계기로 1996년 정보수집규정(ICR: Information Collection Rule)이 공포되어 급수인구 10만 이상의 정수처리장에서는 소독부산물의 측정을 의무화하고 있다.³⁾ 그러나 우리 나라에서는 소독부산물 등에 대한 자료와 처리수의 안전성에 관한 연구가 부족하고 각종 부산물을 저농도까지 신뢰성있게 분석할 수 있는 방법이 부족한 실정이다.

오존처리는 오염물질을 분해 또는 변환시키는 기능을 가지고 있지만 오염물질을 완전히 제거시키지 못하고 산화를 통하여 다른 물질로 전환하게 되므로 2차적 유해성에 대한 검토가 요구된다. 만일 이를 고려하지 않고 오염물질의 물리적 저감만을 목표로 정수처리를 할 경우에는 오염물질 자체보다 독성이 강한 소독부산물을 생성할 수 있는 위험이 존재하게 된다. 따라서 다양한 화학물질의 독성뿐만 아니라 소독부산물에 대한 연구를 통하여 유용수의 유해성 여부를 평가하여야 한다.⁴⁾

본 연구에서는 오존, 오존과 과산화수소 및 오존과 활성탄을 사용하여 페놀의 제거경향을 살펴보고, 페놀의 제거효과를 비교연구 하였다. 또한 오존처리로 페놀의 산화반응결과 생성되는 부산물 중 하이드로퀴논을 정성 및 정량분석하였고, 하이드로퀴논의 생성을 최소화하여 안전한 정수처리가 이루어질 수 있도록 하기위해 그 제거방법을 연구하였다.

II. 실험장치 및 방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치는 Fig. 1과 같다. 실험에 사용된 반응조는 직경이 20 cm이고 높이가 15 cm인 원형 Pyrex관이며, 이 원형관에 오존주입구, 시료유입구, 시료채취구 및 배기오존구를 설치하였다. 활성탄 반응조는 Tubular type reactor로 크기는 내경이 각각 50 mm, 70 mm, 길이 20 cm, 용량 360 ml인 Pyrex이중관을 사용하였고, Peristaltic pump로 반응조에서 시료수가 연속적으로 흐를 수 있도록 하였다.

반응조 및 오존과 접촉되는 부분, 즉 튜브 및 밸브 등은 오존에 내구성이 강한 테프론이나 스테인레스 스틸 재질을 사용하였다. Batch 반응조에서 오존의 용해가 용이하고, 오존과 시료수에 투입된 유기물 사이에 효과적인 접촉과 반응이 일어날 수 있도록 Stirrer를 설치하였다.

오존의 발생기는 Miyamoto Corporation의 Ozone Generator로서 Model No. OR-15를 사용하였으며 Table 1에 그 제원을 수록하였다.

오존 발생기에 유입되는 기체는 내경이 각각 3 cm, 1 cm, 길이가 각각 10 cm, 5 cm인 2개의 원형 실리카겔관을 통과시켜 수분을 제거하여 발생효율을 높였다. 원료가스로는 공기를 사용하였으며, 오존은 유량계를 사용하여 주입유량을 1 l/min으로 조절하였고, 시료를 채취하기 위해 Peristaltic pump를

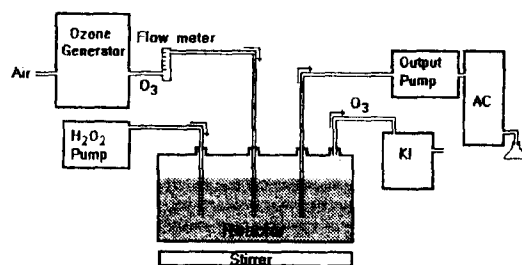


Fig. 1. Schematic diagram of ozone reactor system.

Table 1. Characteristics of ozone generator

Item	Condition
Model No.	OR-15
Power	110 V * 60 Hz
Ozone concentration	11 mg/l
Cooling Water	5 l/hr

사용하였다.

2. 실험 방법 및 내용

본 실험에서 오존발생기는 고전압전극과 접지전극 사이에 세라믹 재질을 절연체로 끼워 교류고전압을 인가하면서 산소를 함유한 기체를 통과시켜 오존을 발생시켰으며, 오존의 목적농도는 전압을 조절시켜 얻었다. 실제 오존처리 현장에서는 5-20분 정도 오존처리를 하므로 본 실험에서는 총 30분간 오존과 반응시켰고 각 시료는 5분 간격으로 채취하였으며, 접촉 후 밖으로 나오는 배기오존은 KI용액으로 포집하였다. 시료수는 증류수를 사용하였고, 미반응 상태의 radical 및 잔류 오존에 의한 지속적인 산화를 방지하기 위하여 5% Na₂S₂O₃시약을 시료채취용기에 미리 3-4방울을 첨가하였다.

1) 기본 실험

페놀의 탈기효율을 보기 위하여 공기주입량을 1 l/min, pH 6.3으로 고정하여 페놀농도를 5, 10, 15 및 20 mg/l로 변화시키면서 각각의 제거율을 비교 분석하였다. 또한 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량 1 l/min으로 고정시키고, 페놀농도를 5, 10, 15 및 20 mg/l로 변화시키면서 각각의 제거율을 비교하였다.

2) pH에 따른 페놀의 제거율

pH에 의한 영향을 살펴보기 위해 초기의 pH를 4, 6.3(조정하지 않음), 8, 10으로 변화시키면서 각각의 경우를 대상으로 페놀의 제거율을 측정하였다. 페놀농도 10 mg/l, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량 1 l/min으로 고정시켰고, 황산(H₂SO₄)과 수산화나트륨(NaOH)을 사용하여 pH를 조절하였다.

3) 오존과 과산화수소 처리에 의한 페놀의 제거율

페놀의 처리효율을 높이기 위해 오존과 과산화수소를 혼합 사용하였다. 오존과 과산화수소에 의해 페놀을 제거할 때 과산화수소의 첨가량은 연구 보고된 최적 주입량인 과산화수소 대 오존의 무게비가 1:5로 주입하여 실험하였다.¹⁴⁾ 페놀농도 10 mg/l, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량 1 l/min 그리고 pH 6.3으로 고정하였다.

4) 등온흡착실험

활성탄의 흡착능을 알아보기 위해 30 mg/l의 페놀 200 ml를 500 ml 삼각플라스크에 넣고 활성탄을 각각 0.25 g, 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g을 넣은 후 20°C 진탕기에서 24시간 혼돈 다음 1시간 정지하였다. 여액 100 ml를 여과지에 여과한 후 UV Spectrometer로 페

놀농도를 분석하였다.

활성탄의 재료는 야자껍질이며, 평균 세공크기가 15.7Å, 비표면적이 1251 m²/g이었고, 사용하기 전에 체로 걸러 입자크기를 0.85-2 mm로 하였다. 증류수로 5회 세척하여 표면에 있는 미세성분을 제거하였으며, 105°C에서 건조시킨 뒤 밀봉·보관하여 사용하였다.

5) 오존과 활성탄 처리에 의한 페놀의 제거율

페놀농도 10 mg/l, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량 1 l/min, 그리고 pH 6.3으로 고정하고, 활성탄관에 활성탄 10 g을 넣었다. 오존처리 한 유출수를 활성탄관에 주입하여 페놀의 제거율을 살펴보았다.

6) 하이드로퀴논의 정성 및 정량 분석

오존, 오존과 과산화수소 및 오존과 활성탄의 혼합처리후 생성되는 페놀 부산물 중 하이드로퀴논을 GC/MS로 정성 및 정량분석하였다.

3. 분석방법

1) 오존농도 측정

주입 오존 농도는 요오드화칼륨(KI)법으로 측정하였으며, 반응식은 다음과 같다.⁷⁾



주입한 오존을 2(W/V)% KI용액에 포집하여 I₂를 유리시키고, H₂SO₄으로 pH를 1-2로 조정한 후 0.01 N Na₂S₂O₃으로 적정하였다. 적정의 종말점에서는 2% 전분용액을 이용하여 다음 식으로 오존농도를 구하였다.

$$C = 24 \times N \times T \times \frac{1,000}{V} \times F$$

여기서, C: 오존농도(mg/l)

V: 오존화가스 부피(ml)

N: Na₂S₂O₃의 농도(N)

F: Na₂S₂O₃의 역가(Factor)

T: 적정에 소비된 Na₂S₂O₃의 용량(ml)

2) 페놀농도 측정

4-Amino antipyrine법을 사용하여 분석하였다.

3) 하이드로퀴논의 정량 및 정성 분석

하이드로퀴논은 시료 200 ml에 Internal Standard (2,4,6-Trichlorophenol 136 ppm) 20 μl를 넣고 Ethyl Acetate 21 ml로 10분간 Shaking한 후 추출하여 5분간 정지시키고 GC/MS로 분석하였다. 분

Table 2. GC/MS condition for analysis of hydroquinone

Item	Condition
Model No.	HP 5890 IIPplus GC/591 MS
Column	Ultra 2 (25 m * 0.2 mm * 0.33 μm)
Column Flow	0.6 ml/min
Detector	FID
Carrier Gas	He(99.999% Purity)
Injector Temp.	280°C
Detector Temp.	280°C
Column Temp.	110°C-220°C (20°C/min)

석조건은 Table 2와 같다.

III. 실험결과 및 고찰

1. 기본실험

1) 탈기실험

오존에 의한 페놀의 제거율을 측정하기 전에 공기를 주입하면서 반응조내에서 페놀의 탈기율을 측정하였다. 탈기실험조건으로서 페놀농도는 각각 5, 10, 15, 20 mg/l, 공기주입유량은 1 l/min으로 하였고, 그 결과는 Table 3과 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 2에 나타내었다.

30분 동안 탈기하였을 때 페놀의 농도가 낮은 5 mg/l에서 제거율이 12.06%로 가장 높았으며, 페놀의 농도가 높은 20 mg/l에서 제거율은 가장 낮은 6.71%으로 나타났다. 페놀농도가 낮을수록 제거율은 증가하였지만 제거된 농도의 절대값을 고려한다면 적은 양의 페놀만이 탈기로 인해 제거되었다. 따라서 유독성 유기화합물의 처리방법이 반드시 필요함을 확인할 수 있었다.

2) 페놀농도에 따른 페놀의 제거

오존의 농도는 일정하게 유지시키고, 페놀농도에 따른 제거율의 변화를 살펴보았다. 페놀농도를 각각

Table 3. Removal efficiency for phenol at air stripping

Time (min)	Removal efficiency (%)			
	5 mg/l	10 mg/l	15 mg/l	20 mg/l
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	4.08	1.78	1.06	0.15
10	5.25	3.67	2.45	0.79
15	7.59	6.40	4.01	1.58
20	9.73	7.24	5.65	3.40
25	11.09	8.60	6.95	4.98
30	12.06	9.97	7.77	6.71

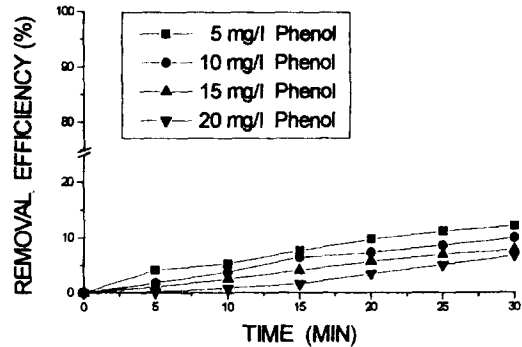


Fig. 2. Removal curve for phenol at air stripping.

5, 10, 15, 20 mg/l로 변화시키면서 pH 6.3, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량은 1 l/min으로 처리한 실험결과를 Table 4와 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 3에 나타내었다.

페놀농도를 각각 5, 10, 15, 20 mg/l로 변화시켰을 때 30분간 오존 처리하면 페놀은 각각 58.37%, 48.34%, 42.15%, 35.41%가 제거되었다. 페놀농도가 5 mg/l 인

Table 4. Removal efficiency for phenol by concentration and time of treatment

Time (min)	Removal efficiency (%)			
	5 mg/l	10 mg/l	15 mg/l	20 mg/l
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	18.33	12.39	11.24	8.32
10	29.28	17.93	16.36	15.49
15	35.26	25.38	24.00	23.56
20	43.82	37.56	27.73	26.00
25	51.59	43.10	36.04	30.68
30	58.37	48.34	42.15	35.41

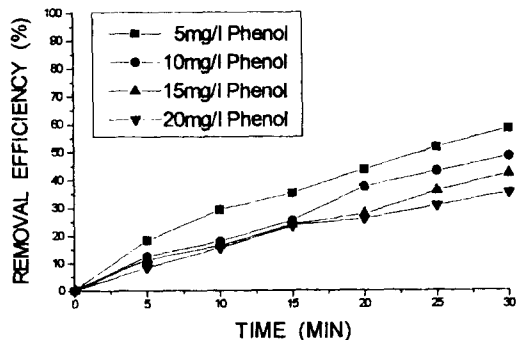


Fig. 3. Removal curve for phenol by concentration and time of treatment.

경우에는 반응초기부터 가장 많이 제거되었으며, 페놀농도가 10, 15, 20 mg/l인 경우 반응 15분 경에는 제거율이 각각 25.38%, 24.00%, 23.56%으로 비슷한 처리효율을 보였다. 반응 15분 이후에는 페놀농도가 증가함에 따라 제거율은 점차 감소하였고, 제거된 페놀농도의 절대값은 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

2. pH변화에 따른 페놀의 제거

시료의 pH를 4, 6.3(조정하지 않음), 8, 10으로 변화시키면서 페놀농도 10 mg/l, pH 6.3, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량을 1 l/min으로 처리한 실험결과를 Table 5와 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 4에 나타내었다.

시료를 pH 4로 조정하였을 때, 페놀의 제거율은 접촉시간에 따라 점차적으로 증가하여 반응시간 30분 후에는 42.95%의 페놀이 제거되었다. 시료의 pH를 임의로 변화시키지 않은 pH 6.3 페놀용액에서 오존 처리를 하면 페놀은 접촉시간 15분까지는 pH 4일 때와 비슷한 경향으로 제거되었다. 그리고 반응 20분 후에는 pH 4일 때 보다 9.25% 높은 제거율을 보였으며 반응 30분 후 페놀은 48.34%가 제거되었다.

시료를 pH 8로 조정하였을 때 오존처리 5분 후에 페놀은 급속히 반응하여 26.59%가 제거되었으며, 반응 30분 후에는 56.42%가 제거되었다.

시료를 pH 10으로 변화시킨 경우 오존과 10분간 반응시킨 것이 pH 4일 때 30분간 반응시킨 것과 같은 효과를 나타내었다. 접촉시간 15분 이후에는 pH 8인 경우에 비해 18% 우수한 제거율을 보였으며, 반응 30분 후에는 69.39%의 페놀이 제거되어 pH 4일 때 보다 26.44% 제거효율이 향상되었다.

따라서 산성 영역에서 보다 알칼리성 영역에서 반응이 빠르고 처리효율이 증가함을 알 수 있었으며,

Table 5. Removal efficiency for phenol by pH and time of treatment

Time (min)	Removal efficiency (%)			
	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	9.97	12.39	26.59	32.22
10	14.63	17.93	36.00	43.64
15	20.25	25.38	38.12	56.36
20	28.31	37.56	43.88	62.02
25	37.01	43.10	47.02	64.75
30	42.95	48.34	56.42	69.39

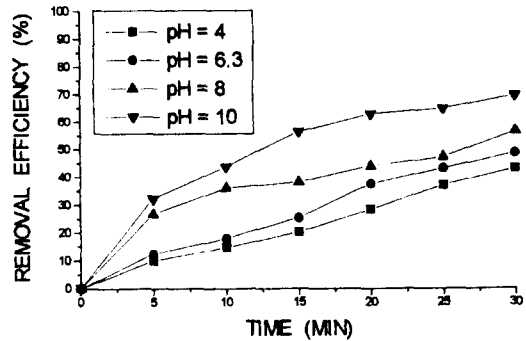


Fig. 4. Removal curve for phenol by pH and time of treatment.

이것은 각 pH에 따라 전체반응속도가 증가한다는 Hoigne와 Bader¹¹⁾의 연구보고와 일치하는 결과를 보였다. 즉 페놀과 오존의 반응은 낮은 pH영역에서는 페놀과 오존 분자의 직접반응에 의하여 분해가 일어나 반응이 느리지만,¹²⁾ 높은 pH영역에서는 오존에 의해 발생한 오존 보다 높은 산화력을 가진 OH radical에 의해 분해가 이루어지기 때문에 낮은 pH 영역에서 보다 높은 pH영역에서 페놀의 제거효율이 높게 나타난 것이다. 따라서 OH radical의 생성을 저해하지 않는 한계 pH까지는 pH가 증가할 수록 반응속도가 증가하게 되므로,¹⁰⁾ pH조절을 이용한 고급산화법에서는 OH radical의 생성과 소모반응을 동시에 고려하여 최적의 pH를 도출하는 것이 중요하다.

3. 오존과 과산화수소 처리에 의한 페놀의 제거

오존과 과산화수소를 함께 사용하여 페놀을 처리할 경우, 페놀농도 10 mg/l, pH 6.3, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량 1 l/min으로 할 때 실험결과는 Table 6과 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 5에 나타내었다.

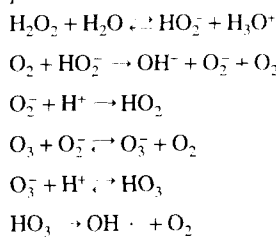
오존만을 단독 처리한 경우 반응 시간에 따라 제거율은 점차적으로 증가하여 반응 30분 후에는 48.34%가 제거되었다. 오존처리에 과산화수소를 인위적으로 첨가하면 반응 10분만에 페놀 58.64%가 제거되었고, 그 이후에는 제거율이 완만하게 증가하여 최종적으로 페놀 72.87%가 제거되어 과산화수소를 첨가함으로써 24.53% 제거율이 향상되었다.

과산화수소는 취급이 용이하고, 생물학적으로 난분해성 물질의 처리가 가능하며, 반응이 매우 빠르게 진행된다. 또한 여러 가지 유기물을 산화시켜 독

Table 6. Removal efficiency for phenol by ozone and ozone plus hydrogen peroxide

Time (min)	Removal efficiency (%)	
	Ozone	Ozone+H ₂ O ₂
0	0.00	0.00
5	12.39	31.00
10	17.93	58.64
15	25.38	65.65
20	37.56	79.02
25	43.10	71.95
30	48.34	72.87

성을 감소시키고, 2차적인 유해물질을 생성하지 않으므로 산화제로서 광범위하게 이용되고 있다.¹¹⁾ 과산화수소와 오존이 반응하여 OH radical을 형성하는 메카니즘은 다음과 같다.



오존과 과산화수소 처리에서 과산화수소 주입량 대 오존주입량의 무게비 또는 몰비는 처리율에 영향을 미치는 요인중의 하나로서 과산화수소량의 증가는 오존 전달효율 증가시켜 유기물과의 반응속도를 변화시킬 수 있다.¹²⁾

오존처리시 문제점은 비교적 비용이 많이 든다는 점인데 오존과 과산화수소를 혼합 사용하면 OH radical 생성율이 높으며, 기존처리시설에 쉽게 적용

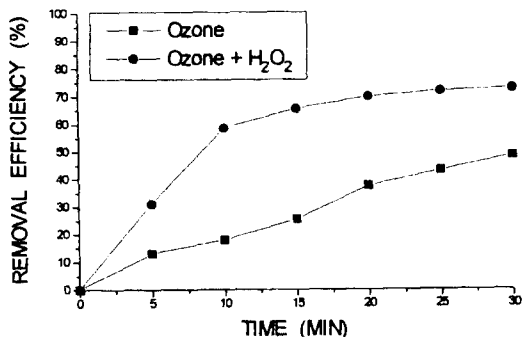


Fig. 5. Removal curve for phenol by ozone and ozone plus hydrogen peroxide.

할 수 있고, 오존 요구량을 기준으로 하여 가장 낮은 비용으로 처리할 수 있으므로 실제 오존처리 현장에서 적용할 수 있는 타당한 방법이라고 생각된다.

4. 오존과 활성탄 처리에 의한 페놀의 제거

1) 등온흡착실험

활성탄 각각 0.25 g, 0.5 g, 1.0 g, 2.0 g을 500 ml 삼각플라스크에 넣은 후 30 mg/l의 페놀 200 ml를 넣고 페놀의 농도를 분석하였다.

Freundlich는 등온흡착에 관한 다음의 지수식을 제안하였다.

$$\frac{X}{M} = K C_e^{1/n}$$

식의 양변에 log를 취해 線形化하면

$$\log\left(\frac{X}{M}\right) = \log K + \frac{1}{n} \log C_e$$

X/M: Amount of phenol adsorbed per unit weight of adsorbent (mg/g)

K: Measure of adsorption capacity

1/n: Adsorption intensity

C_e: Equilibrium concentration remaining in solution (mg/l)

실험결과를 Freundlich식에 의하여 log(X/M)과 logC_e의 관계로 나타내어 상수 K, 1/n값을 구하였다. 등온흡착결과는 Fig. 6과 같다.

등온흡착상수 K값은 피흡착제에 대한 흡착제의 흡착용량(adsorption capacity)에 관한 항으로 표현되며, 1/n값은 흡착제와 피흡착제 간의 흡착강도(adsorption strength)의 함수로 나타낸다. 본 실험

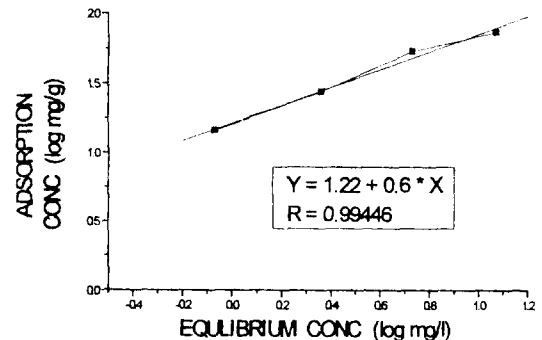


Fig. 6. Freundlich adsorption isotherms of phenol in water by activated carbon.

에서 사용한 활성탄의 K값은 16.41, 1/n값은 0.64이었다.

2) 오존과 활성탄 처리에 의한 페놀의 제거

오존처리 및 오존과 활성탄 흡착을 연계 처리하여 페놀을 제거하였다. 페놀농도 10 mg/l, pH 6.3, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량 1 l/min으로 할 때 실험결과는 Table 7와 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 7에 나타내었다.

오존만으로 단독 처리하였을 경우에는 접촉시간에 따라 페놀의 제거율은 점차적으로 증가하여 반응 30분 후에는 48.34%가 제거되었다. 오존과 활성탄 흡착을 연계하여 처리하면 접촉시간 5분 후에 48.54%가 제거되어 오존단독처리시 30분 반응시킨 것과 같은 효과를 보였다. 반응 10분 후에는 75.31%의 페놀이 제거되어 오존에 인위적으로 과산화수소를 첨가하여 30분간 반응시킨 72.87%와 유사한 제거율을 나타내었으며, 반응 25분 후에 페놀 100%가 제거되었다.

오존처리로 유기물산화와 1차소독을 유도하고 또한 원수내 난분해성 유기물질이 생분해성 유기물질로 전환되며,¹³⁾ 오존을 이용해서 미생물이 서식할 수 있는 충분한 용존산소를 공급하면 활성탄공정이 생물활성탄으로 전환되어 유기물제거가 크게 향상된다.¹⁴⁾ 또한 생물활성탄공정에서 최대한 소비하게 됨으로써 급수계통에서의 미생물의 재성장을 제어하기 위해 사용하는 염소요구량을 상당량 줄일 수 있는 장점이 있고, 활성탄의 역세척기간 및 수명을 연장하여 운전비용을 절감할 수 있다.¹⁵⁾

따라서 오존처리와 활성탄 흡착을 연계하여 사용하면 서로의 단점을 보완하여 제거효율 측면이나 경제적인 측면에서 훨씬 유용한 방안이라고 사료된다.

최근 미국수도협회(AWWA), 유럽, 일본 등의 자료에서 나타난 바에 의하면 활성탄처리 및 오존과

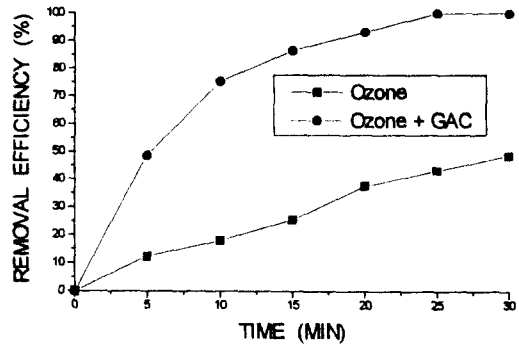


Fig. 7. Removal curve for phenol by ozone and ozone plus granular activated carbon.

같은 대체살균/산화법과의 공동적용이 장래 정수처리분야의 주된 공정이 되리라고 보는 견해가 지배적이며 일부국가에서는 현재에도 많은 적용이 이루어지고 있다.¹⁶⁾

5. 오존 처리후의 부산물

페놀을 오존으로 처리하면 그 부산물로 하이드로퀴논, Muconic Aldehyde, Pyrocatechol, Oxalic Acid, Formic Acid 등이 생성된다. 그 중에서 페놀을 오존, 오존과 과산화수소 및 오존과 활성탄을 혼합 사용하여 처리하였을 때 하이드로퀴논을 정량 및 정성분석하였다. 페놀농도 10 mg/l, pH 6.3, 오존농도 0.5 mg/l, 오존주입유량을 1 l/min으로 할 때의 실험결과는 Table 8과 같으며 이를 비교한 것을 Fig. 8에 나타내었다.

오존만으로 처리하였을 때 접촉시간에 따라 페놀은 점차적으로 제거되었으며 이에 따라 반응 부산물인 하이드로퀴논의 농도는 증가하였다. 반응이 끝난 30분 경에 페놀의 제거율은 48.34%이었으며 이때 하이드로퀴논은 최고농도인 292.40 ppb가 생성되었

Table 7. Removal efficiency for phenol by ozone and ozone plus granular activated carbon

Time (min)	Removal efficiency (%)	
	Ozone	Ozone+GAC
0	0.00	0.00
5	12.39	48.54
10	17.93	75.31
15	25.38	86.61
20	37.56	93.31
25	43.10	100.00
30	48.34	100.00

Table 8. Changes in effluent concentration of hydroquinone

Time (min)	Concentration (ppb)			
	Ozone	Ozone+GAC	Ozone+H ₂ O ₂	Ozone+H ₂ O ₂ +GAC
0	0.00	0.00	0.00	0.00
10	73.70	0.00	87.00	0.00
20	94.26	0.00	156.85	0.00
30	229.40	0.00	307.33	0.00
40	181.26	0.00	191.03	0.00
50	115.36	0.00	105.23	0.00

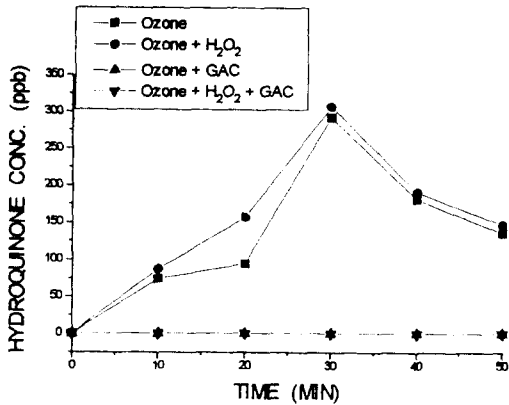


Fig. 8. Changes in effluent concentration of hydroquinone.

고, 오존과의 반응이 끝난 후에는 하이드로퀴논의 산화반응이 계속되면서 농도는 감소하였다. 오존과 과산화수소를 혼합 사용한 결과 페놀은 72.87%가 제거되면서 부산물 또한 많아서 하이드로퀴논이 307.33 ppb 생성되었다.

오존처리, 오존과 과산화수소를 혼합 사용한 후 활성탄 처리를 하면 반응시간에 무관하게 하이드로퀴논은 100%가 제거되었다.

오존산화처리는 궁극적으로 오염물질을 완전히 제거하는 것이 목적이 아니기 때문에 오존산화 반응 결과 위해부산물이 생성될 수 있다. 그러므로 이러한 위해부산물이 생성될 수 있는 수질조건 및 생성 메커니즘을 사전에 파악하여 이를 최소화할 수 있는 방안과 후처리공정에서 적절히 처리할 수 있는 공정이 제시되어야 한다. 오존처리후 활성탄 흡착을 하면 페놀은 100% 제거되어 오염물질이 완전히 제거되었으며, 또한 오존산화처리의 부산물로 생성되는 하이드로퀴논도 100% 제거되었다. 따라서 오존처리와 활성탄 흡착의 연계처리는 오염물질의 저감뿐만 아니라 오존산화로 인한 2차적 위해성까지 제거할 수 있는 가장 바람직한 방법임을 확인할 수 있었다.

V. 요약 및 결론

본 연구에서는 오존, 오존과 과산화수소 및 오존과 활성탄을 사용하여 페놀의 제거경향을 살펴보고, 페놀의 제거효과를 비교 연구하였다. 또한 오존처리로 페놀의 산화반응결과 생성되는 부산물 중 하이드로퀴논을 정성 및 정량분석하였고, 하이드로퀴논의 생성을 최소화하여 안전한 정수처리가 이루어질 수

있도록 하기 위해 그 제거방법을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탈기실험을 실시한 결과 페놀의 농도가 낮을수록 제거율이 증가하였으며, 페놀농도를 각각 5, 10, 15, 20 mg/l로 변화시키면서 오존 처리를 하면 페놀의 제거율은 각각 58.37%, 48.34%, 42.15%, 35.41%으로 페놀의 농도가 높을수록 제거율은 낮았다.

2. 시료의 pH를 4, 6.3(조정하지 않음), 8, 10으로 변화시킬 때 페놀의 제거율은 각각 42.95%, 48.34%, 56.42%, 69.39%이었다. 따라서 pH를 4에서 10으로 변화시킬 때 페놀의 제거율은 26.44%가 증가하여 산성영역에서 보다 알칼리성 영역에서 반응이 빠르게 진행되었고, 처리효율도 증가하였다.

3. 오존 처리만을 한 경우 페놀 48.34%가 제거되었고, 과산화수소를 인위적으로 첨가하면 페놀 72.87% 제거되었다. 이는 오존에 과산화수소를 첨가하면 오존을 더 빠른 속도로 분해하여 OH radical을 생성시켜 오존만 사용하였을 때보다 제거효율이 증가하였다.

4. 오존과 활성탄 흡착을 연계하여 처리한 결과 반응 25분 후에는 페놀이 100% 제거되었다.

5. 오존 처리로 페놀이 48.34% 제거되었을 때 부산물로 하이드로퀴논이 292.40 ppb 생성되었으며, 오존과 과산화수소를 함께 사용하면 페놀이 72.87% 제거되면서 하이드로퀴논이 307.33 ppb 생성되었다. 이 각각을 활성탄 흡착과 연계하여 처리하면 반응시간에 상관없이 하이드로퀴논이 100% 제거되었다. 보다 안전한 정수처리를 위해서는 오염물질의 제거만을 목적으로 하는 것이 아니라 그 부산물까지도 고려해야 할 사항으로 오존처리와 활성탄 흡착의 연계 처리는 목적 오염물질의 제거 뿐만 아니라 오존산화로 인한 2차적 위해성까지 제거할 수 있는 가장 바람직한 방법임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) 이창기 : 환경관리연구소, 환경관리연구소, 202-206, 1995.
- 2) W. H. Glaze, *et al.* : The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Science and Engineering*, 9(4), 335-341, 1987.
- 3) 강준원 : 음용수에서의 안전성관리를 위한 소독 및 부산물관리, *보건학종합학술지*, 206-211, 1996.
- 4) L. Bruno, *et al.* : Drinking Water Health Effects Task Force, Disinfection, In *Health Effects of*

- Drinking Water Treatment Technologies, Lewis Publishers, 41-81, 1990.
- 5) J. Burn : Chemistry and Analysis of Volatile Organic Compounds in the Environment, Blackie Academic and Professional, 25-74, 1993.
 - 6) H. Paillard, *et al.* : Optical Conditions for Applying an Ozone/Hydrogen Peroxide Oxidation System, *Water Research*, **22**, 91-103, 1988.
 - 7) Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association, 1995.
 - 8) J. Hoigne and H. Bader : Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in water, II, Dissociating Organic Compounds, *Water Research*, **17**, 185-190, 1983.
 - 9) M. D. Gurol and R. Vatistas : Oxidation of Phenolic Compounds by Ozone and Ozone+UV Radiation-A Comparative study, *Water Research*, **21**, 895-901, 1987.
 - 10) E. M. Aieta and K. M. Reagon : Advanced Oxidation Processes for Treating Groundwater Contamination with TCE and PCE-Pilot Scale Evaluations, *Journal of American Water Works Association*, **80**, 5-64, 1988.
 - 11) 오동규 : 펜틴을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리, 인하대학교 박사학위논문, 1993.
 - 12) H. R. Eisenhauer: Increased rate and Efficiency of Phenolic Water Ozonization, *Journal of WPCF*, **43**, 200-208, 1971.
 - 13) I. Somiya, *et al.* : Biodegradability and GAC Adsorbability of Micropollutants by Pre-ozonation, *Ozone Science and Engineering*, **8**, 11-16, 1986.
 - 14) C. Hubele : Design of Fixed Bed Adsorbers Using Mathematical models, *Water Supply*, **4**, 197-201, 1986.
 - 15) 한국건설기술연구원 : 고도정수처리시스템, 1995.
 - 16) 왕창근 : 활성탄을 이용한 상수의 고도처리기술, *첨단환경기술*, 20-27, 1994.