

활성탄 흡착, 오존 단독, 그리고 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산의 분해 특성

최은혜 · 김계월* · 김석구** · 이동석†

강원대학교 환경공학과 · *시온환경연구소 · **한국건설기술연구원

(2005년 8월 17일 접수, 2005년 9월 30일 채택)

Characteristics of Degradation of Humic Acid in GAC Adsorption, Ozone Alone, and Ozone/GAC Hybrid Process

Eun-Hye Choi · Kei-Woul Kim* · Seog-Ku Kim** · Dong Seok RHEE†

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University · *Zion Environment Institute

**Korea Institute of Construction Technology

ABSTRACT : The treatment efficiency and the degradation characteristics of humic acid were investigated in three processes - GAC adsorption, Ozone alone and Ozone/GAC hybrid process, in which UV₂₅₄, DOC, molecular size distribution and surface change of GAC were evaluated. DOC removal rate in Ozone/GAC hybrid process(ca. 80%) was higher than the arithmetic sum of Ozone alone(38%) and GAC adsorption(19%). This result approves that the combined Ozone/GAC hybrid process brings synergistic effects on DOC removal from the HA containing water. UV₂₅₄ decrease rate was also at the highest in Ozone/GAC hybrid process from the three processes. It may be interpreted that the granular activated carbon in Ozone/GAC hybrid process acts as not only an adsorbent but also a catalyst for ozonation, and furthermore offers an additional reaction site between adsorbed organic matter and ozone. In the study of molecular size distribution, there was no significant change of molecular size distribution in the GAC adsorption process during the reaction time of 120 min. In Ozone alone process, the fraction of molecular size over 30 kDa was decreased a little at the beginning and left constant after 10 min. But in Ozone/GAC hybrid process, the molecules size over 30 kDa of HA was significantly decreased from 36.3% to 3.9%. And also the fraction of smaller molecular size below 0.5 kDa was increased from 4.8%(untreated HA) to 12.3%(in Ozone alone) and 40.1%(in Ozone/GAC) respectively at the reaction time of 120 min.

Key Words : Ozone, GAC adsorption, Ultrafiltration, Molecular size distribution, Humic acid

요약 : 본 연구에서는 활성탄 흡착, 오존 단독, 오존/활성탄 혼합공정을 이용하여 부식산을 처리하고 부식산의 처리효율을 UV₂₅₄와 DOC를 통해 살펴보았으며, 부식산의 분해특성은 분자량 크기분포의 변화와 활성탄 표면변화를 통해 관찰하였다. 각 공정에서의 DOC 제거효율을 살펴본 결과, 활성탄 흡착공정은 약 19%, 오존 단독공정은 38%이었으나, 오존/활성탄 혼합공정에서는 약 80%로 활성탄 흡착공정과 오존 단독공정의 DOC 처리효율을 합한 것보다 훨씬 높아, 혼합공정을 도입함으로써 시너지 효과를 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 그리고 UV₂₅₄ 감소율 역시 오존/활성탄 혼합공정에서 가장 크게 나타났다. 오존/활성탄 혼합공정에서 활성탄은 고유의 흡착제 역할뿐만 아니라 흡착된 유기물과 오존의 접촉을 촉진시키는 반응자리를 제공하는 역할을 하는 것으로 사료된다. 각 공정에서의 분자량크기분포 변화를 살펴본 결과, 활성탄 흡착공정에서의 분자량 크기분포는 반응 전후에 큰 차이가 없었으며, 오존 단독공정에서는 30 kDa 이상의 분자량이 반응시간 10분 이후에는 거의 감소하지 않고 일정하였으나, 0.5 kDa 이하의 저분자량은 초기 4.8%에서 120분 처리시 12.3%로 증가하였다. 한편 오존/활성탄 혼합공정에서는 120분 처리시 30 kDa 이상 분자량이 초기 36.3%에서 3.9%로 뚜렷하게 감소하였으며, 0.5 kDa 이하의 저분자량은 초기 4.8%에서 40.1%로 크게 증가하였다.

주제어 : 오존, 활성탄 흡착, 한외여과, 분자량 크기분포, 부식산

1. 서론

부식질은 수용액에서의 pH에 따른 용해도 차이에 따라 부식산(Humic Acid : HA), 풀빅산(Fulvic Acid : FA) 및 휴민(Humin) 등으로 나뉘며, 토양이 형성된 지역의 식생, 기후, 지질 특성이나 토양층의 깊이 등에 따라 매우 다양한 조성과

물리·화학적 특성을 지닌다.^{1,2)} 부식산의 분자 크기는 평균 4,000~300,000 daltons이며, 풀빅산은 평균 500~10,000 daltons로 다양한 분포를 이루고 있어 수처리 공정에 여러 가지 영향을 주고 있다.^{3,4)}

분자량 크기분포(Molecular size distribution; MSD)가 500 daltons 이하인 저분자 부식질은 막 표면에 흡착될 뿐만 아니라 미생물의 성장을 촉진하여 정밀 여과막의 급격한 압력 증가를 유발하는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 또한, 활성탄(activated carbon)의 성능은 상당 부분 수중에 존재하는 자연유기

† Corresponding author

E-mail: dsrhee@kangwon.ac.kr

Tel: 033-250-6356

Fax: 033-254-6357

물질의 분자량 크기에 커다란 영향을 받는다. Gayle et al.⁶⁾은 활성탄을 이용한 원수의 유기물 제거에서는 부식질에 의해서 쉽게 포화되므로 공정의 효율을 저하시킨다고 보고한 바 있다. 생물활성탄 공법(biological activated carbon)은 활성탄에 부착된 미생물에 의한 생분해도가 높은 영역인 500 daltons 이하의 저분자량에서부터 활성탄에 흡착이 용이한 중간크기 분자량인 10,000 daltons 정도의 물질제거까지 그 범위가 넓은 것으로 알려져 있다. 응집처리에 있어서도 500 daltons 이하보다는 1,000 daltons 이상의 부식질 분자의 경우가 4배 이상의 응집효율을 보인다는 연구도 있다.⁷⁾

부식질은 대부분이 콜로이드 상태로 존재하면서 탁도 및 색도를 유발하며, 정수장에서 염소 소독시 부산물로 트리할로메탄(trihalomethanes : THMs)과 같은 발암성 유기염소계 화합물을 생성하기도 한다.⁸⁻¹¹⁾ 수처리시 이러한 문제를 나타내는 부식질을 제거하기 위하여 오존처리가 많이 연구되고 있다. 오존에 의해 많은 유기물은 쉽게 저분자 물질로 분해되지만 오존 단독에 의한 유기물의 완전산화는 쉽지가 않다.¹²⁾ 그래서 오존처리의 효율을 높이기 위해 O₃/H₂O₂, O₃/UV 및 촉매 오존과 같은 다양한 고급산화공정이 개발되고 있다. 특히 이러한 고급산화공정들 중에서도 값이 싸고 운전이 쉬운 불균일 촉매 오존(예를 들어, O₃/TiO₂, O₃/Mn(II), O₃/GAC 등)이 최근 많이 연구되고 있다.¹³⁻¹⁵⁾ 이들은 처리공정에서 오존의 분해를 가속화하여 OH라디칼의 생성을 촉진시키며, 라디칼 반응을 포함한 오존의 반응성을 향상시킨다.

특히, 오존/활성탄 혼합공정은 오존 반응조에 활성탄층을 조합한 공정으로 오존의 산화력뿐만 아니라 활성탄의 흡착 능력을 이용할 수 있으며, 오존과 활성탄의 접촉에 의해 OH 라디칼과 같은 이차 산화제의 생성이 촉진될 수 있다.¹⁶⁾ 또한 오존에 의해 활성탄 표면에 작용기가 발달하게 되어 작용기에 의한 유기물 제거를 기대할 수 있으며, 유기물의 흡착에 의해 포화된 활성탄을 오존에 의해 재활성화하여¹⁷⁾ 활성탄의 교체시기를 연장시킬 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 불균일 촉매로 입자상 활성탄(Granular activated carbon; GAC)을 선택하였다. 난분해성 물질인 부식산을 활성탄 흡착, 오존 단독, 오존/활성탄 혼합공정을 적용하여 처리하였을 때, 부식산의 처리효율을 UV₂₅₄ 및 DOC로 살펴보았다. 또한 각 공정에서의 부식산 분해특성을 분자량 크기분포의 변화를 통해 살펴보았으며, 오존/활성탄 혼합공정 적용시 활성탄 표면변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 장치

본 연구에 사용된 시료는 상용의 부식산(Aldrich Chemical 사, H1, Lot-No 675-2)이며, 용해성을 높이기 위해 0.1 N-NaOH로 pH를 10 ± 0.2까지 하여 1,000 ppm의 모용액을 조제하였다. 이렇게 만든 모용액을 GF/C 여과지로 여과하여 불용분을 제거한 후 80 ppm (DOC : 26 mg/L, UV₂₅₄ : 1.825,

색도 : 285.5)으로 희석하여 실험을 하였다. 또한 오존 반응축매로 사용된 활성탄은 D사의 석탄계 입상 활성탄으로, 이를 체가름을 하여 16~8 mesh 사이를 취하였으며, 미세 탄소분을 제거하기 위하여 여러 번 물로 세척한 후 105°C에서 하루 이상 건조하여 사용하였다.

오존처리 및 오존/활성탄 혼합공정에 대한 실험방법 및 모식도는 앞서 발표한 논문¹⁸⁾에 자세히 기술하였다.

2.2. 실험 및 분석방법

본 연구실에서 선행된 실험¹⁸⁾을 통해 오존/활성탄 혼합공정의 최적 운전조건은 오존 주입농도 0.08 g O₃/g DOC, 활성탄 충진율 16.5 v/v%이었다. 또한 오존 단독처리시 부식산 용액의 초기 pH가 9일 때 처리효율이 가장 좋았다.¹⁹⁾ 따라서 본 오존/활성탄 혼합공정의 실험조건은 오존 주입농도 0.08 g O₃/g DOC, 활성탄 충진율 16.5 v/v%로 하였으며, pH 9인 80 ppm 부식산 용액을 30 mL/min으로 반응조에 주입하고, 반응조의 온도는 20°C로 일정하게 유지하였다. 오존 단독공정은 오존/활성탄 혼합공정과 같은 실험조건에서 활성탄을 충진하지 않은 상태로 실험하였으며, 활성탄 흡착공정도 같은 실험조건에서 오존 주입없이 실험을 진행하였다.

활성탄 흡착, 오존 단독, 그리고 오존/활성탄 혼합공정에서의 유기물 분해 특성 및 효율을 살펴보기 위하여 적정의 운전조건에서 분해한 부식산을 일정시간마다 채취하여 각각 pH 변화, UV₂₅₄ 감소율, DOC 제거율을 살펴보았다.

pH는 pH meter(ORION 250-A)로 시료채취 후 5분 이내에 측정하였고, UV₂₅₄ 흡광도는 UV/Vis spectro-photometer(Analytikjena, SPEKOL-1200)로 254 nm에서의 흡광도를 측정하고, DOC는 UV-Persulfate 법을 이용한 TOC 분석기(Tekmar-Dohrmann, Phoenix 8000)로 측정하였다.

각 공정에서 부식산 분해에 따른 분자량 크기분포 변화를 관찰하기 위하여 stirred ultrafiltration cell (Amicon, Model 8400)을 이용한 한외여과(Ultrafiltration) 실험을 하였다(Fig. 1, Table 1). 각 공정에서 처리된 부식산 용액을 0.45 μm 멤브레인으로 여과한 후 400 mL의 교반 cell에 넣은 후 질소가스를 이용하여 50~55 psi로 가압하였다. 이 때 막의 표면에 생길 수 있는 젤분극화 현상을 방지하기 위하여 자력회전 막대로 시료를 혼합하며 실험하였다.

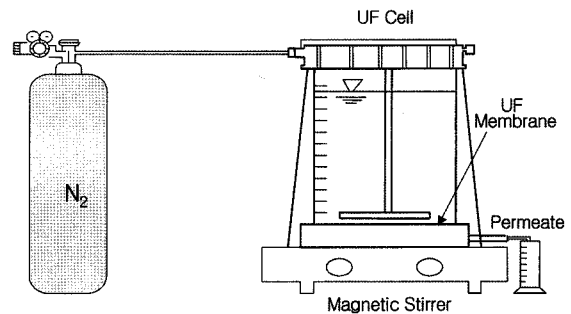


Fig. 1. Equipment of ultrafiltration.

Table 1. Condition of molecular size distribution investigation by ultrafiltration

Content		Experiment Condition
sample pretreatment		0.45 μm membrane filtration
sample volume		400 mL
N ₂ pressure		50-55 psi
membrane	type	YM30, YM10, YM3, YM1, YC05
	Material	YM : Regenerated Cellulose YC : Cellulose Acetate
	Diameter, mme	76
	Area, cm ²	41.8

사용한 한외여과막은 직경 76 mm의 셀룰로스 재질로서 Amicon사의 YC05(500 daltons), YM1(1,000 daltons), YM3 (3,000 daltons), YM10(10,000 daltons), YM30(30,000 daltons) 등으로 0.5 kDa 이하, 0.5~1 kDa, 1~3 kDa, 3~10 kDa, 10~30 kDa, 30 kDa 이상 등 6개 영역으로 분획·구분하였다. 위의 방법을 통해 분획한 여액과 잔액의 DOC를 분석하여 각 공정에서 처리된 부식산의 분자량 크기분포를 관찰하였다.

오존/활성탄 혼합공정에서 반응시간에 따른 활성탄의 표면 변화를 관찰하기 위하여 일정 반응 시간마다 활성탄을 채취하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : SEM, JEOL, JSM-5410)을 이용하여 5~30 kV에서 x35~200,000 배율로 분석하였으며, 시료는 오존/활성탄 혼합공정에서 일정시간(Raw, 10분, 30분, 60분, 120분) 반응시킨 활성탄을 채취하여 105°C에서 수분을 제거하는 전처리 과정을 거친 후 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유기물 분해 효율 비교

활성탄 흡착공정, 오존 단독공정, 그리고 오존/활성탄 혼합 공정에서의 부식산 분해는 pH 변화, 254 nm에서의 흡광도, DOC 제거율을 통해 살펴보았다.

Fig. 2는 각 공정에서 부식산을 처리하였을 때, 반응시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 활성탄 흡착공정은 초기 pH 9에서 크게 변하지 않은 알칼리 pH(9.2)로 일정하였으나, 오존 단독공정에서는 시간이 지남에 따라 감소하다가 반응시간 20분 이후 산성 pH(4.3)로 일정해졌다. 반면, 오존/활성탄 혼합공정은 반응시간 10분 이후에 중성 pH(7.1)로 일정해지는 것을 확인할 수 있었다. 오존과 NOM(natural organic matter)의 반응에서는 많은 오존 부생성물이 생성되는데, 이러한 부생성물에는 알데히드, 옥소산(oxoacids), 카르복실산과 같은 유기화합물이 생성되는 것으로 알려져 있다.^{19,20)} 유기물 작용기의 산화형태는 대부분 카르복실산이고, 이 물질의 산화가 더 진행되어 이산화탄소와 물이 생성된다. 한편, 자연수에 존재하는 유기산의 pKa는 대부분 2.39~4.76 범위이다.²⁰⁾ 이러한 사실로부터 오존 단독공정에서 고분자 유기물인 부식산이 오존처리되면서 -COOH의 작용기를 지닌

유기산을 형성하여 pH가 4.3 정도에 이르는 것으로 판단된다. 한편 오존/활성탄 혼합공정에서는 오존과 부식산과의 반응에 의해 생성된 유기산이 활성탄 층에 흡착되어 처리용액이 중성 영역의 pH를 나타내는 것으로 사료된다.

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 반응시간에 따른 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율을 나타낸 것이다. UV₂₅₄ 감소는 반응시간 20분 이후 오존/활성탄 혼합공정과 오존 단독공정 모두 80% 이상의 좋은 처리효율을 나타내었으며, 그 차이는 크지 않았지만 오존/활성탄 혼합공정에서 좀더 좋은 효율을 나타내었다. 활성탄 흡착공정에서 UV₂₅₄ 감소율은 약 25%로 낮았다. 각 공정별 DOC 제거율은 반응시간 120분을 기준으로 살펴볼 때, 활성탄 흡착공정은 약 19%, 오존 단독공정은 38%였으며, 오존/활성탄 혼합공정은 약 80%로 활성탄 흡착공정과 오존 단독공정의 DOC 처리효율을 합한 것보다 훨씬 높은 처리효율을 나타내었다.

Fig. 3의 결과는 UV₂₅₄ 값이 분리된 부식산의 고유 특성을 나타내는 자외선 흡수영역 (240~270 nm)에서의 흡광도임을 고려할 때, 방향족 탄화수소 및 콘쥬게이트된 올레핀 결합 등 부식산 내의 특정 고유결합이 오존 단독공정과 오존/활성탄 혼합공정에서 거의 비슷한 정도로 파괴되었음을 나타낸다. 그러나 Fig. 4의 DOC 제거율에서는 두 공정의 차이가 크게 나타났는데, 이는 DOC 값의 감소가 부식산 내의

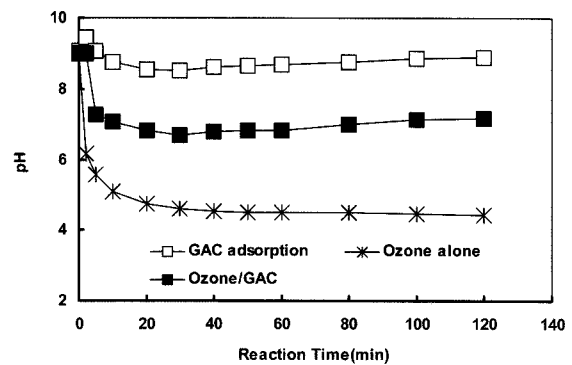


Fig. 2. pH variation of Ozone/GAC process as compared to GAC adsorption and Ozone alone for humic acid removal.

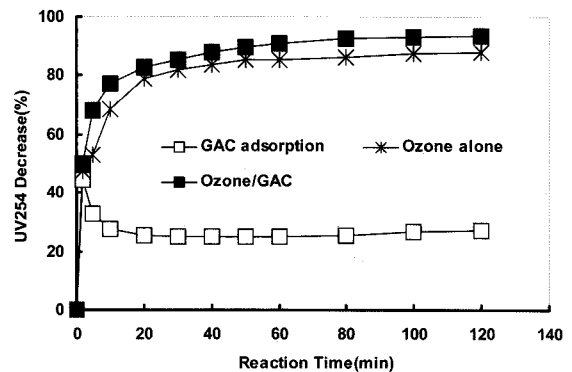


Fig. 3. UV₂₅₄ decrease of Ozone/GAC process as compared to GAC adsorption and Ozone alone for humic acid removal.

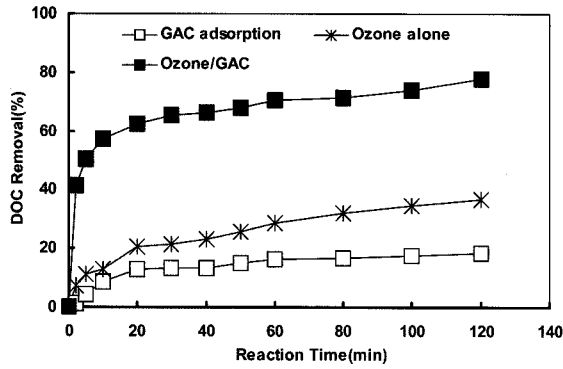


Fig. 4. DOC removal of Ozone/GAC process as compared to GAC adsorption and Ozone alone for humic acid removal.

결합 유기탄소가 완전 산화하여 이산화탄소로 무기화되는데 따른 것임을 감안할 때, 오존 단독공정에 비하여 오존/활성탄 혼합공정에서 부식산의 완전 분해가 2배정도 더 많이 진행되었음을 가르킨다. 이러한 결과는 오존/활성탄 혼합공

정이 오존 단독공정에 의한 유기물 분해와 활성탄 단독에 의해 예상되는 유기물 흡착효과 이외에, 활성탄이 오존반응의 불균일 촉매로 작용하여, 활성 화학종을 생성하거나 유기물이 오존과 반응하는 반응자리를 제공하는 등 유기물 분해에 시너지 효과를 가져오는 것으로 사료된다.

3.2. 오존/활성탄 혼합공정에서 활성탄 표면 관찰

오존/활성탄 혼합공정에서는 오존에 의한 부식산의 산화뿐만 아니라 오존과 활성탄과의 반응, 활성탄에 의한 부식산과 분해 부산물의 흡착 등의 반응이 일어난다. 앞에서는 오존에 의한 부식산의 분해 및 활성탄이 촉매로 활용된 부식산 처리에 관하여 논의하였으며, 여기서는 오존과 활성탄이 한 반응조에서 접촉하였을 때 나타나는 활성탄 표면변화를 조사하였다. 이를 관찰하기 위하여 미처리한 활성탄, 오존/활성탄 혼합공정에서 10분, 30분, 60분, 120분 반응시킨 활성탄의 표면을 SEM을 통하여 10,000배율로 각각 관찰하였다 (Fig. 5). 미처리된 활성탄의 표면은 매끈한 반면에, 반응시간이 증가될수록 활성탄의 표면이 거칠어지면서 세공이 발달

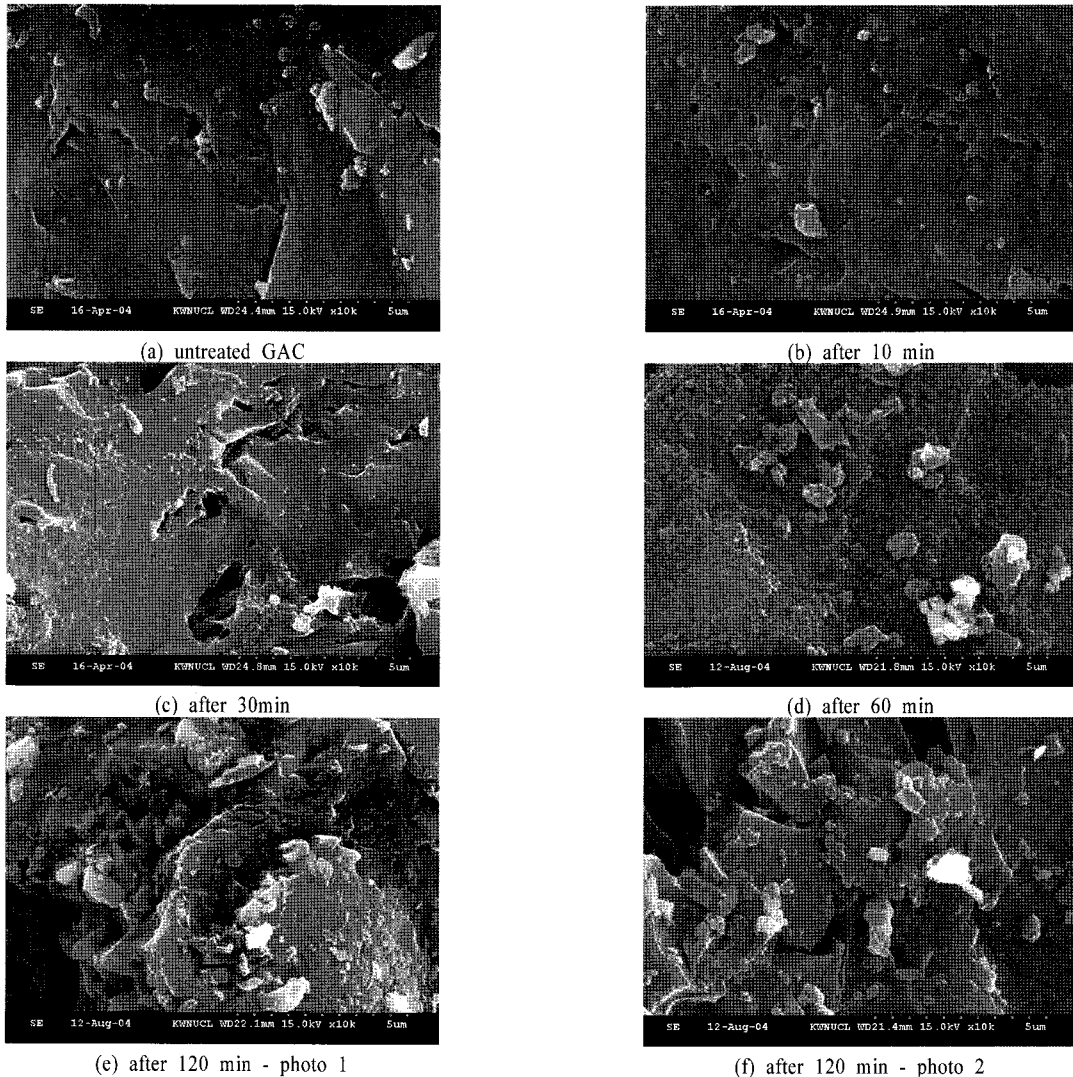


Fig. 5. Scanning electron micrograph of granular activated carbon in the Ozone/GAC process.

되는 것을 볼 수 있으며, 120분 반응시킨 활성탄의 경우는 오히려 활성탄의 표면이 파괴되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5를 통해 오존과 활성탄의 반응에 의해 활성탄 표면의 세공이 발달함을 관찰하였으며, 이러한 세공의 발달이 오존/활성탄 혼합공정에서 DOC 등의 유기물 분해 및 흡착에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

3.3. 분자량 크기분포 변화

Fig. 6은 활성탄 흡착공정에서의 반응시간 0, 10, 30, 60, 120분 처리한 부식산의 분자량 크기분포를 나타낸 것이다. 처리되지 않은 80 ppm 부식산(DOC : 26 mg/L)의 분자량 크기분포를 살펴보면 30 kDa 이상과 10~30 kDa 사이가 각각 36.3%와 37.8%로 가장 많은 부분을 차지하고, 3~10 kDa 이 11.8%, 1~3 kDa이 4.9%, 0.5~1 kDa이 4.5%, 그리고 0.5 kDa 이하는 4.8%를 차지하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 부식산 제거시, 10 kDa 이상의 고분자 크기분포를 제거하는 것이 전체 유기물 처리효율에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

활성탄 흡착공정의 경우 반응시간 120분동안 10 kDa 이상의 분자량은 크게 변하지 않았으며, 120분 처리시 3~10 kDa 분자량이 감소하면서 3 kDa 이하의 분자량이 약간 증가하였다(Fig. 6).

오존 단독공정에서의 분자량 크기분포를 Fig. 7에서 살펴 보았다. 오존 단독공정에서는 반응시간 10분동안 10 kDa 이상의 고분자 물질이 74.1%에서 34.8%로 감소하면서, 3~10 kDa이 11.8%에서 25.3%로, 1~3 kDa은 4.9%에서 20.3%,

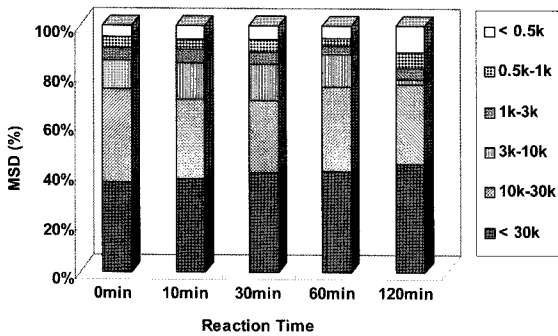


Fig. 6. Change of molecular size distribution in the GAC adsorption.

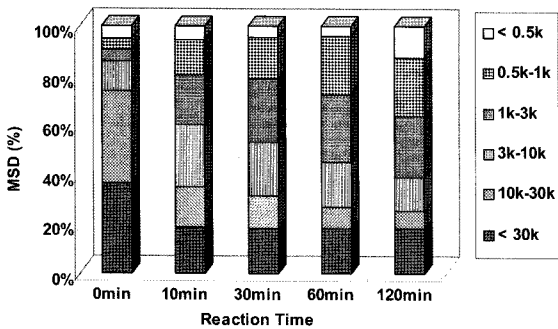


Fig. 7. Change of molecular size distribution in the Ozone alone.

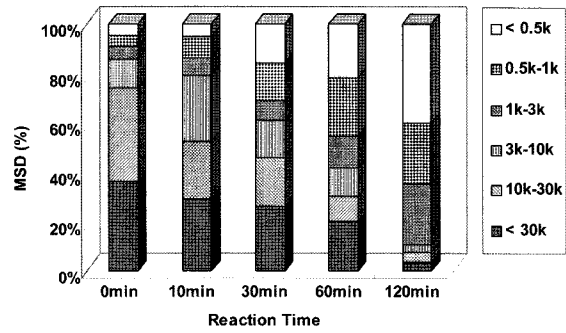


Fig. 8. Change of molecular size distribution in the Ozone/GAC process.

0.5-1 kDa은 4.5%에서 13.9%로 증가하였다. 반응시간 10분 이후에는 30 kDa 이상의 분자량 분포는 거의 변화하지 않고 일정하게 유지되었으며, 10~30 kDa 분자량과 10분동안 증가되었던 3~10 kDa의 분자량이 점차 감소되면서, 0.5~3 kDa 사이의 분자량이 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 8을 통해 오존/활성탄 혼합공정에서 분자량 크기분포는 활성탄 흡착 및 오존 단독공정과 상당히 다름을 확인할 수 있었다. 오존 단독공정에서는 30 kDa 이상의 분자량이 반응시간 10분 이후에는 거의 감소하지 않고 일정하고, 0.5 kDa 이하의 저분자량은 초기 4.8%에서 120분 처리시 12.3%로 증가하였다. 그러나 오존/GAC 혼합공정에서는 120분 처리시 30 kDa 이상 분자량이 초기 36.3%에서 3.9%로 거의 감소하였으며, 0.5 kDa 이하의 저분자량은 초기 4.8%에서 40.1%로 상당히 많이 증가하였다. 그러나 오존/활성탄 혼합공정에서도 오존 단독공정에서와 같이 반응시간 10분동안 3~10 kDa 사이의 중간크기 분자량이 27.0%까지 증가하다가 이후 점차 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

오존/활성탄 혼합공정은 반응이 진행됨에 따라 오존 단독공정과는 달리 10 kDa 이상의 고분자 크기 분자들이 확연히 감소되었는데, 이는 오존과 활성탄의 반응으로 인해 OH 라디칼과 같은 이차산화제의 생성이 촉진되고, 오존과의 반응으로 인해 활성탄 표면에 작용기가 발달되어 고분자 크기의 분자들이 활발히 분해되었기 때문으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 활성탄 흡착, 오존 단독, 오존/활성탄 혼합공정에서의 부식산의 처리효율과 분자량 크기분포의 변화와 활성탄 표면변화 등을 실험하여 부식산의 분해특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 오존에 의해 부식산이 분해되면서 카르복실기를 포함한 유기산을 형성하여 처리용액의 pH가 4.3 정도로 낮아지고, 오존/활성탄 혼합공정에서는 부식산이 오존과 반응하여 생성된 유기산이 활성탄에 흡착됨으로써 중성 영역의 pH를 나타내는 것으로 사료된다.

2) 각 공정에서의 DOC 제거효율을 살펴본 결과, 활성탄 흡착공정은 약 19%, 오존 단독공정은 38%였으며, 오존/활성

탄 혼합공정은 약 80%로 활성탄 흡착공정과 오존 단독공정의 DOC 처리효율을 합한 것보다 훨씬 높은 처리효율을 나타내었다.

3) 오존/활성탄 혼합공정에서 반응시간이 증가함에 따라 활성탄 표면이 거칠어지면서 세공이 발달하는 것을 확인하였다. 이러한 활성탄의 세공이 부식산의 흡착과 분해에 영향을 끼치는 것으로 사료된다.

4) 각 공정별 분자량 크기분포의 변화를 살펴본 결과, 활성탄 흡착에서 분자량 크기분포는 큰 변화가 없었으며, 오존 단독처리시에는 3~30 kDa 사이의 분자가 감소하여 0.5~3 kDa 범위의 분자들로 전환되었다. 한편, 오존/활성탄 혼합공정에서는 3 kDa 이상의 분자크기가 상당히 감소하면서 3 kDa 이하의 분자들, 특히 0.5 kDa 이하의 저분자들이 많이 증가하였다.

5) 이러한 결과를 종합하여 볼 때, 오존/활성탄 혼합공정에서 활성탄이 수용액 속에서의 오존분해 반응을 촉진시키고, 반응 중 유기물 흡착뿐만 아니라 흡착 후 유기물과 오존의 접촉을 증가시키는 반응자리를 제공하거나, 오존으로 인한 활성탄 표면변화로 인하여 고분자 유기물인 부식산의 흡착과 분해가 활발히 진행되는 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 환경부에서 시행한 차세대핵심환경기술개발사업의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

1. Buffle, J., "Complexation reactions in aquatic systems," Ellis Horwood Limited, New York(1988).
2. 신현상, 이창훈, 이동석, 정근호, 이창우, "깊이별 토양 휴믹산과 풀빅산의 특성 분석 : 양성자교환용량, 원소성분비, ^{13}C NMR 스펙트럼," 분석과학회지, **16**(4), 283~291(2003).
3. Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J., King P. H., "Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter," *J. Am. Water Works Assoc.*, **79**(1), 43~49(1987).
4. Rao, L., Choppin, G. R., "Thermodynamic study of the complexation of neptunium(V) with humic acids," *Radiochim. Acta*, **69**, 87~95(1995).
5. 박재우, 박소희, 이용훈, 손진식, "역삼투막 담수화 공정에서 fouling 감소를 위한 실리카와 휴믹산의 전처리에 관한 연구," 대한환경공학회지, **25**(3), 307~312(2003).
6. Gayle, N., Mary, D., "Chemical regeneration of granular activated carbon from an operating water treatment plant," *Water Res.*, **27**, 161~165(1993).
7. 김종부, 김계월, 이동석, "부식질의 광산화 및 오존산화에 있어서의 분자량크기분포 변화 특성에 관한 연구," 분석과학회지, **16**(4), 292~298(2003).
8. Braun, G. A., Frimmel, F. H., and Schulten, H. R., "Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry," *Water Res.*, **23**(2), 1579~1591(1989).
9. Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R., "Ozone in water treatment - application and engineering," *Lewis Publishers*(1991).
10. Paciolla, M. D., Davies, G., and Jansen, S. A., "Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids," *Environ. Sci. Technol.*, **33**(11), 1814~1818(1999).
11. 이동석, 정영립, "화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구(II) - 오존처리에 따른 분해특성 분석," 분석과학회지, **13**(2), 241~249(2000).
12. Tong, S. P., Leng, W. H., Zhang, J. Q., Cao, C. N., "Catalytic ozonation of sulfosalicylic acid," *Ozone Sci. Engng.*, **24**, 117~122(2002).
13. Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., "Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment," *Catalysis Today*, **53**, 61~72(1999).
14. Gracia, R., Cortés, S., Sarasa, J., Ormad, P., Ovelleiro, J. L., "Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in model and natural waters," *Ozone Sci. Engng.*, **22**, 461~471(2000).
15. Ma, J., Sui, M., Zhang, T., Guan, C., "Effect of pH on MnO_x/GAC catalysed ozonation for degradation of nitrobenzene," *Water Res.*, **39**, 779~786(2005).
16. Kasprzyk-Hordern, B., Ziólek, M., Nawrocki, J., "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment," *Applied Catalysis B : Environmental*, **46**, 639~669(2003).
17. Lin, S. H., Lai, C. L., "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds," *Water Res.*, **34**(3), 763~772(2000).
18. 이동석, 최은혜, 이용재, 김석구, "GAC 촉매오존공정에 의한 humic acid의 분해," 대한환경공학회지, **26**(6), 708~712(2004).
19. 신현상, 김계월, 이동석, " $\text{O}_3/\text{high pH}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ 및 $\text{O}_3/\text{HCO}_3^-$ 시스템에서의 부식산의 분해 반응 특성," 분석과학회지, **13**(5), 652~658(2000).
20. Gagnon, G. A., Booth, S. D. J., Peldszus, S., Mutti, D., Smith, F., and Huck, P. M., "Carboxylic acids : formation and removal in full-scale plants," *J. AWWA*, **8**, 88~97(1997).