

부식산 제거율 향상을 위한 오존공정의 개선에 관한 연구

Improvement of Ozone Process for Removal Rate Elevation of Humic Acid

이 유 미* 손 일 호** 이 동 석***
Lee, Yu-Mi Son, Yil-Ho Rhee, Dong-Seok

Abstract

Ozone alone, Ozone/GAC, Ozone/H₂O₂ and Ozone/GAC/H₂O₂ processes were introduced for treatment of humic acid, which is a representative refractory organic compound. H₂O₂ and GAC used as catalysts for experiment. The treatment efficiencies of humic acid in each process were analyzed for pH variation, DOC removal, and UV₂₅₄ decrease. UV₂₅₄ decrease in Ozone/GAC and Ozone/GAC/H₂O₂ processes were the highest with about 93%, and Ozone alone and Ozone/H₂O₂ processes were 88%. DOC removal in Ozone/GAC/H₂O₂ process was the highest with 71%. Removal by Ozone/GAC, Ozone alone, and Ozone/H₂O₂ processes were 66%, 39%, and 47%, respectively.

키워드 : 부식산, 오존, 고급산화공정, 촉매
Keywords : Humic acid, Ozone, Advanced oxidation process, Catalyst

1. 서론

부식질(humic substance)은 동·식물의 분해 잔류물로부터 유래하여 그보다 더욱 안정한 형태로 변화한 물질로써 수질계와 토양계에 널리 분포하고 있다[1]. 또한, 부식질은 혼합된 출발물질과 복잡한 생성과정에 기인하여 화학적 조성이 출처에 따라 다르고(site-specific) 물질구조가 일정치 않다는 점이 알려짐으로써 정확한 분자구조 규명보다는 물리·화학적 또는 생물학적 작용을 이해하고 설명하는데 필요한 부분적인 분자 구조를 규명하려는 연구가 이루어지고 있다[2].

부식질은 수용액에서 pH에 따른 용해도 차이에 따라 부식산(Humic Acid : HA), 풀빅산(Fulvic Acid : FA) 및 휴민(Humin) 등으로 분류된다. 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].

부식질은 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물에 색도를 유발하고, 콜로이드로 존재하여 상수처리과정에서 응집공정을 교란하거나 활성탄 흡착공정에서 비가역적 흡착의 원인이 되기도 하며, 중금속 및 유기물과의 착물을 형성하기도 한다[5]. 또한, 분자량 크기분포가 500 daltons 이하인 저분자 부식질은 막 표면에 흡착될 뿐만 아니라 미생물의 성장을 촉진하여 정밀여과막(nonfiltration membrane)의 급격한 압력증가를 유발하는 것으로 알려져 있다[6]. 특히, 부식질은 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있으며, 염소소독시 부산물로 트리할

* 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정
** 강원대학교 환경공학과 학사과정
*** 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

로메탄(trihalomethanes, THMs) 등과 같은 발암성 유기염소계 화합물을 형성하는 전구물질로 수처리 시 많은 문제점을 일으킨다[5].

최근에 이러한 문제점을 해결하고자 오존을 도입하여 부식질을 처리하려는 연구가 진행되고 있다. 수처리에서 오존(전위차 : 2.07V)의 역할은 일부 유기물의 완전산화, NBDOC(non-biodegradable DOC) 일부를 저분자 크기로 분해시켜 BDOC (biodegradable DOC)로 전환, 유입수에 존재할 수 있는 병원성 미생물에 대한 살균, 용존산소의 농도 증가, 금속이온과 무기물질의 산화, 응집능력 향상 등으로 요약될 수 있다[7].

하지만, 오존은 일부 유기물과의 반응이 매우 선택적이라는 결점이 지적되고 있으며, 이러한 단점을 극복하고자 오존단독공정보다 경제적, 효율적으로 응용 가능성이 높은 고급산화공정(Advanced Oxidation Process, AOP)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[8]. 고급산화공정은 직접 주입한 산화제로부터 처리 효과를 기대하기 보다는 중간물질로 생성되는 강력한 산화제인 OH 라디칼($\bullet\text{OH}$, 전위차 : 2.80V)에 의존하는 방법으로, 오존/High pH, 오존/ H_2O_2 , 오존/UV, 오존/ TiO_2 , 오존/전자빔, 오존/불균일 촉매 등이 있다[9].

본 연구에서는 난분해성 유기물질인 부식산을 처리하기 위하여, 촉매로써 활성탄을 사용한 오존/GAC 공정과 H_2O_2 를 사용한 오존/ H_2O_2 공정 및 촉매활동도를 높이기 위해 활성탄과 H_2O_2 를 동시에 사용한 오존/GAC/ H_2O_2 공정을 도입함으로써 오존 공정에서의 분해 특성을 고찰하였다.

2. 재료 및 실험

2.1 실험재료 및 장치

본 연구에서 사용된 부식산은 Aldrich Chemical 사로부터 구입한 상용의 제품(HI, Lot-No 675-2)으로 1,000 ppm stock solution을 제조하여 사용하였다. 용액의 용해성을 높이기 위하여 0.1 N NaOH로 pH를 10 ± 0.2 로 조정하여 하루 이상 교반시켰고, GF/C 여과지로 여과하여 불용분을 제거한 후 80 ppm으로 희석하여 사용하였다. 촉매로 사용된 활성탄은 D사의 석탄계 입상 활성탄으로, 이를 체가름하여 8~16 mesh를 취하였고, 미세탄소분을 제거하기 위하여 여러 번 수세하여 105°C에서 하루 이상 건조시켜 사용하였다.

본 연구에서 사용된 반응조는 pyrex 재질로 직경 3 cm, 길이 60 cm인 350 ml 용량의 촉매 고정컬럼 반응조를 사용하였다. 오존발생기는 고압기체 방전에 의해 발생되는 Fischer사의 OZ502/10 model을 사용하였으며, 산소 가스는 가스필터에 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하여 공급하였다. 오존주입농도는 2%-KI용액을 이용한 Iodometry

법으로 측정하여 $4 \pm 0.2 \text{ mg O}_3/\text{min}$ 으로 주입하였다. 실험은 시료가 반응조를 거쳐 다시 저장조로 가는 semi-batch식으로 진행하였고, 오존은 시료와 접촉 면적을 크게 하기 위해 반응조 하단부에서 bubbling 하였으며, 반응 후 배출되는 가스는 Deozoneer catalyst를 거쳐 오존을 분해한 뒤에 배출하였다. Ozone 공정의 반응 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

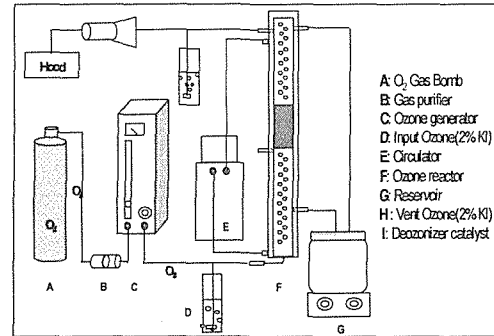


Fig. 1 Schematic diagram of ozone process

2.2 실험 및 분석방법

각각의 실험에서 2 L의 부식산 용액이 사용되었으며, 부식산의 초기 농도는 80 ppm, 초기 pH는 9.0으로 조정하였다. 오존주입농도는 $4 \text{ mg O}_3/\text{min}$, 활성탄 충전량은 $30 \text{ g}(16.5 \text{ v/v}\%)$ 로 하였다. 부식산 용액의 유량은 $30 \text{ mL}/\text{min}$ 으로 하여 반응조에 주입하였고, 온도조절을 위해 반응조 외부에 water jacket을 설치하여 반응 온도를 20°C로 일정하게 유지하였다.

Table 1 Operational conditions

| | |
|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| HA | 80 ppm, 2 L |
| Inflow rate | 30 mL/min |
| Initial pH | 9.0 |
| Reaction time | 120 min |
| Catalyst | GAC, H_2O_2 |
| GAC amount | 30 g |
| H_2O_2 amount | $0.25 \sim 2(\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{mg O}_3, \text{ w/w})$ |
| Temperature | 20°C |
| Ozone dose | $4 \text{ mg O}_3/\text{min}$ |

오존단독공정은 오존/GAC 및 오존/GAC/ H_2O_2 공정과 같은 실험 조건하에서 활성탄을 충전하지 않은 상태로 수행되었고, 오존/ H_2O_2 공정 및 오존/GAC/ H_2O_2 공정은 H_2O_2 의 최적 주입량을 결정하기 위하여 H_2O_2 농도를 0.25, 0.5, 1, 2($\text{mg H}_2\text{O}_2/\text{mg O}_3, \text{ w/w}$)로 변화하여 실험하였다.

시간이 지남에 따라 다시 증가하여 중성영역의 pH로 변화하였다. 이는 일반적으로 유기물을 오존처리할 경우 고분자의 물질이 저분자의 알데히드나 유기산으로 분해되어 pH가 감소하는데 반해, 오존/GAC 공정과 오존/GAC/H₂O₂ 공정에서는 활성탄이 생성된 알데히드나 유기산 등의 저분자를 흡착하여 pH가 다시 상승하는 것으로 판단된다.

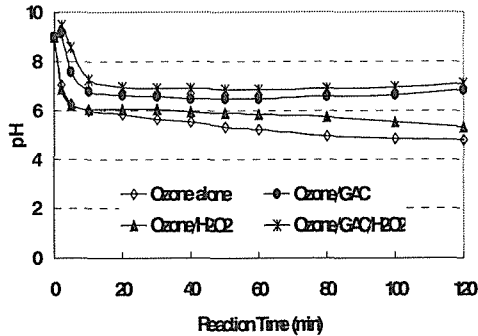


Fig. 5 pH variation of Ozone/GAC/H₂O₂ process as compared to Ozone/GAC and Ozone/H₂O₂ and Ozone alone for humic acid removal

탄소와 탄소사이의 이중결합은 254 nm의 UV를 흡수하는 것으로 알려져 있어, UV₂₅₄ 흡광도를 통해 탄소-탄소 이중결합의 분해정도를 간접적으로 확인할 수 있다. 또한, DOC는 시료의 용존된 유기탄소를 나타내는 것으로 유기물질의 무기화 정도를 살펴볼 수 있는 척도이다.

Fig. 6과 Fig. 7은 각 공정에서의 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율을 나타낸 것이다. UV₂₅₄ 감소율은 모든 공정에서 88% 이상의 높은 감소율을 나타내었다. 특히 오존/GAC와 오존/GAC/H₂O₂ 공정이 93%로 가장 높은 감소율을 보였다. 이는 UV₂₅₄ 감소율이 오존의 직접반응에 의존하지만, 촉매를 사용할 경우 OH 라디칼을 형성하여 더 높은 효율을 나타낸 것으로 판단된다. DOC 제거율은 오존/GAC/H₂O₂ 공정이 71%로 가장 높은 제거율을 나타내었고, 오존/GAC 공정이 66%의 제거율을 나타내었다. 또한, 오존/H₂O₂ 공정과 오존단독공정이 각각 47%와 39%의 제거율을 보였다. 이는 촉매를 사용할 경우 더 많은 OH 라디칼을 생성하여 효율을 상승시키며, H₂O₂보다는 GAC가 촉매로써 더 효과적이라는 것을 나타낸다. 하지만, 오존단독공정과 오존/H₂O₂ 공정에서의 제거율 향상에 비해 오존/GAC 공정과 오존/GAC/H₂O₂ 공정의 제거율에는 큰 향상을 보이지 않아 촉매로 사용된 GAC와 H₂O₂의 상호작용이 미미한 것으로 판단된다.

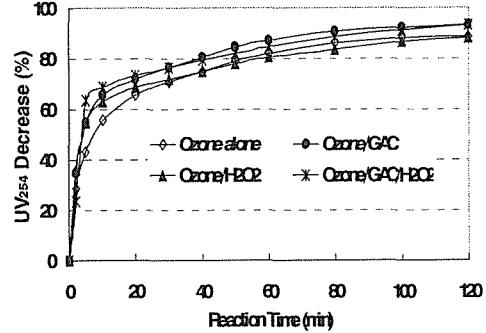


Fig. 6 UV₂₅₄ decrease of Ozone/GAC/H₂O₂ process as compared to Ozone/GAC and Ozone/H₂O₂ and Ozone alone for humic acid removal

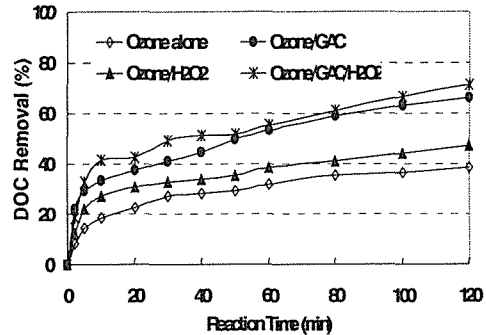


Fig. 7 DOC removal of Ozone/GAC/H₂O₂ process as compared to Ozone/GAC and Ozone/H₂O₂ and Ozone alone for humic acid removal

4. 결론

- 1) 오존/GAC/H₂O₂ 공정에서 H₂O₂의 최적 주입량을 결정하기 위하여 H₂O₂ 주입량을 0.25~2 (w/w)로 변화하여 실험하였을 때, 0.5 (w/w)에서 가장 높은 유기물 분해특성을 나타내었다. 과량의 H₂O₂는 OH 라디칼 scavenger로 작용하여 오히려 효율을 감소시키는 것으로 판단된다.
- 2) 각 공정에서 pH 변화는 오존단독공정과 오존/H₂O₂ 공정에서 반응시간이 지남에 따라 산성영역으로 일정해지고, 오존/GAC 공정, 오존/GAC/H₂O₂ 공정은 초기에 감소하다가 증가하여 중성영역을 나타내는데, 이는 활성탄이 유기산 등을 흡착하여 다시 상승하는 것으로 판단된다.

- 3) 각 공정에서 UV₂₅₄ 감소율은 88% 이상의 높은 감소율을 나타내었고, 오존/GAC와 오존/GAC/H₂O₂ 공정이 93%로 가장 높은 감소율을 보였다. 이는 UV₂₅₄ 감소율이 오존의 직접반응뿐만 아니라 생성된 OH 라디칼에 의해 더 높은 효율을 나타낸 것으로 판단된다.
- 4) DOC 제거율은 오존/GAC/H₂O₂ 공정이 71%로 가장 높은 제거율을 나타내었다. 각각의 촉매를 사용할 경우 H₂O₂보다는 GAC가 효과적이었으며, GAC와 H₂O₂를 동시에 사용할 경우 상호작용이 미미한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- [1] 이동석, "수질계에서의 부식질의 착물거동 (I) - Humic Acid와 금속이온의 착물형성", 한국환경분석학회지, 제6권, 제1호, pp.59-63, 2003.
- [2] 이동석, "수질계의 Humic Acid와 Fulvic Acid의 분리 및 특성", 분석과학학회지, 제15권, 제1호, pp.36-42, 2002.
- [3] G. L. Amy, M. R. Collins, C. J. Kuo, P. H. King, "Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter", *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol.79, No.1, pp.43-49, 1987.
- [4] L. Rao, G. R. Choppin, "Thermodynamic study of the complexation of neptunium(V) with humic acids", *Radio-chim. Acta*, Vol.69, No.1, pp.87-89, 1995.
- [5] 이동석, 정영립, "화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II)", 분석과학학회지, 제13권, 제2호, pp.241-249, 2000.
- [6] 최은혜, "Ozone/GAC 공정에서의 부식산의 분해 특성연구", 강원대 환경공학과 석사학위논문, 2005.
- [7] 윤태경, 이강춘, 노병일, "고도정수처리공정에서 오존의 유기물 분해능", 한국환경과학회지, 제14권, 제3호, pp.327-333, 2005.
- [8] 송승주, 오병수, 김경수, 나승진, 이용택, 강준원, "입상 활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에 관한 연구", 대한환경과학회지, 제26권, 제1호, pp.52-57, 2004.
- [9] 김종부, 김계월, 이동석, "부식질의 광산화 및 오존산화에 있어서의 분자량 크기분포 변화 특성에 관한 연구", 분석과학학회지, 제16권, 제4호, pp.292-298, 2003.