

오존/GAC 공정에서의 부식산 분해 특성

Degradation of Humic Acid in Ozone/GAC Process

이 동 석*
Rhee, Dong Seok

Abstract

In this study, GAC adsorption, ozonation and O₃/GAC hybrid processes were investigated for treatment of humic acid. The degradation characteristics and efficiencies of humic acid in each process were evaluated through pH variation, UV₂₅₄ decrease, DOC removal, change of molecular size distribution and by-products formation. DOC removal rate in O₃/GAC hybrid process (80%) was higher than arithmetic sum of ozonation (38%) and GAC adsorption process (19%) by synergism. UV₂₅₄ decrease rate of humic acid was also the highest than any other processes when treated in O₃/GAC hybrid process. Molecular size distribution was not significantly changed in the GAC adsorption process. Main distribution of molecular size of humic acid was converted from 3 k~30 kDa into 0.5 k~3 kDa in ozonation. But the most of large molecular sizes of humic acid converted into small molecules(smaller than 0.5 kDa) in O₃/GAC hybrid process. Quantities of formaldehyde and glyoxal formed in O₃/GAC hybrid process were less than the ones in ozonation.

키워드 : 부식산, 오존처리, O₃/GAC 혼합공정, 분자량 크기분포, 부생성물

Keywords : *humic acid, ozonation, O₃/GAC hybrid process, molecular size distribution, by-products*

1. 서론

부식질은 가장 광범위하게 발생하는 자연 유기 물질(NOM)로써 수계에서 대부분 콜로이드 상태로 존재하고 탁도 및 색도를 유발한다. 일반적으로 부식질은 고유의 화학적 특성과 복잡한 구조 때문에

생분해하기가 어렵다. 또한, 부식질이 음용수에 존재할 경우 염소 소독시 발암성 물질로 알려진 트리할로메탄을 생성하기도 한다[1]-[4].

오존처리는 수처리 공정에서 몇몇 문제를 일으키는 부식질을 분해하기 위한 추가적 처리 중의 하나이다. 하지만, 오존은 수중에서 상대적으로 낮은 용해도와 안정도를 갖고 있으며[5], 불활성 방향족 물질과 같은 몇몇 유기물질과 매우 느리고 선택적으로 반응한다[6].

* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

이러한 단점을 보완하기 위하여 고급산화공정(AOPs)이 개발되었다. AOPs는 수용액에서 오존의 분해를 가속화하여 비선택적인 OH 라디칼($\bullet\text{OH}$)의 생성을 촉진시키며, 이렇게 생성된 OH 라디칼은 산화 효율을 향상시킨다. $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV 및 촉매 오존 공정 등과 같은 다양한 AOPs가 개발되었으며, 최근에는 O_3/TiO_2 , $\text{O}_3/\text{Mn(II)}$, O_3/GAC 등과 같은 상대적으로 비용이 저렴하고 운전이 쉬운 불균일 촉매오존 공정에 관심이 모아지고 있다 [7]-[9]. 특히, 오존/GAC 혼합 공정은 오존 반응조에 활성탄층을 조합한 공정으로, 오존의 산화력뿐만 아니라 활성탄의 흡착능력을 이용할 수 있다 [10]. 또한 오존에 의해 활성탄 표면에 발달된 작용기에 의해 유기물 제거를 기대할 수 있으며, 유기물 흡착에 의해 포화된 활성탄을 오존에 의해 재활성화하여 활성탄의 교체시기를 연장시킬 수 있다[11].

따라서 본 연구에서는 수계에서 광범위하게 존재하고 생분해하기가 어려운 부식산을 처리하기 위한 관점에서, 흡착과 반응자리 제공을 수반할 수 있는 입상 활성탄(granular activated carbon, GAC)의 존재 하에서 오존처리가 수행되었다. GAC는 오존이 OH 라디칼과 같은 더 반응적인 이차 산화제로 변환되는 사슬반응의 개시 단계를 가속화하기 위하여 가해졌다.

2. 실험

2.1 실험재료 및 장치

본 연구에서 사용된 부식산은 상용의 부식산으로 Aldrich Chemical사(H1, Lot-No 675-2)로부터 구입하였다. 부식산 수용액은 용해성을 높이기 위해 0.1 N NaOH를 사용하여 pH를 10 ± 0.2 으로 조정하여 1000 ppm 표준용액을 제조하였고, 12시간 동안 교반하였다. 이렇게 만든 표준용액은 부식산의 불용분을 제거하기 위하여 GF/C 여과지로 여과하였고, 그 후에 80ppm(DOC : 26mg/L, UV_{254} : 1.825, 색도 : 285.5)으로 희석하여 실험하였다.

또한 상용의 활성탄은 비표면적 $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$, 세공부피 $0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, bulk 밀도 0.45 g/cc 인 D사의 석탄계 입상 활성탄으로 반응 촉매로써 사용되었다. GAC 입자는 체가름하여 8~16 mesh 사이를 취하였고, 미세 탄소분을 제거하기 위하여 여러 번 물로 세척한 후 105°C 에서 하루 이상 건조하여 사용하였다.

오존은 고압기체 무성방전법을 사용하는 오존 발생장치(Fischer E502)를 사용하여 산소가스로부터 생성되었고, 반응조 하단부의 다공성 주입구를 통해 bubbling 하여 부식산 용액으로 공급되었다.

모든 실험은 직경 3cm, 길이 60cm인 pyrex 재질의 GAC fixed-bed 컬럼 반응조에서 수행되었다. 본 연구에서는 혼합 처리 공정의 최적 운전 상태의 확인을 용이하게 하기 위하여 semi-batch 실험을 선택하였다.

2.2 실험 방법 및 분석

각각의 실험에서 2 L의 부식산 용액이 사용되었다. 부식산의 초기 농도는 80 ppm이고, 용액의 초기 pH는 9.0으로 조정하였다. 오존 주입농도는 $0.08 \text{ g O}_3/\text{g DOC}$, 활성탄 충전율은 $16.5 \text{ v/v}\%$ 로 하였다. 부식산 용액의 유량은 $30 \text{ mL}/\text{min}$ 으로 하여 반응조에 주입하였고, 온도 조절을 위해 외부에 cooling jacket을 설치하여 반응 온도를 20°C 로 일정하게 유지하였다. 오존 발생장치에서 배출되는 오존의 농도는 2% KI 용액을 이용한 Iodometry method로 측정하였다. 오존단독공정은 O_3/GAC 공정과 같은 실험 조건하에서 GAC를 충전하지 않은 상태로 수행되었고, GAC 흡착공정은 오존의 주입 없이 수행되었다.

각 공정에서 부식산의 분해 특성과 효율은 DOC 제거율, UV_{254} 감소율, pH 변화 등으로 살펴보았다. 처리수의 pH는 pH meter(Orion 250-A)로 시료채취 후 5분 이내에 측정하였고, UV_{254} 는 UV/Vis spectrophotometer(Analytikjena, SPEKOL-1200)로 254nm에서의 흡광도를 측정하였다. DOC는 UV-Persulfate 방식을 이용한 TOC analyzer(Tekmar Dohrmann, Phoenix 8000)로 측정하였다.

분자량 크기 분포 변화를 관찰하기 위하여 stirred ultrafiltration cell(Amicon, Model 8400)을 이용한 한외여과(Ultrafiltration)가 수행되었다. 한외여과막은 Amicon사의 YC05(500 daltons), YM(1,000 daltons), YM3(3,000 daltons), YM10(10,000 daltons), YM30(30,000 daltons)을 사용하였다. 각 공정에서 처리된 부식산의 분자량 크기 분포는 분획한 여액과 잔액의 DOC를 분석하여 관찰하였다.

오존처리의 부생성물로 널리 알려진 알데히드류(포름알데히드, 아세트알데히드, 글리옥살, 메틸글리옥살)의 생성정도를 관찰하기 위하여, o-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl)-hydroxylamine

hydrochloride(PFBOA)을 사용하여 불소화합물유도체로 만든 후 헥산으로 추출하는 PFBOA 법으로 전처리하였으며, GC/PDECD(Donam, DS6200)으로 측정하여 알데히드류의 농도를 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유기물 분해 효율 비교

GAC 흡착공정, 오존단독공정, 그리고 O₃/GAC 공정에서의 부식산의 분해 특성 및 효율은 pH 변화, UV₂₅₄ 감소율, DOC 제거율을 통해 살펴보았다.

Fig. 1. (a)는 각 공정에서 부식산을 처리하였을 때, 반응시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. GAC 흡착공정은 초기 pH 9에서 크게 변하지 않은 알칼리 영역의 pH 9.2로 일정하였으나, 오존단독공정에서는 반응시간 20분 이후에 산성영역의 pH 4.3으로 일정해졌다. 반면, O₃/GAC 공정은 반응시간 10분 이후에 중성영역 pH 7.1로 일정해지는 것을 확인할 수 있었다. 오존과 NOM의 반응에 의해 많은 오존 부생성물이 생성되는데, 이러한 오존 부생성물에는 알데히드, 옥소산, 카르복실산과 같은 유기화합물이 생성되는 것으로 알려져 있다 [12]~[13]. 한편, 자연수에 존재하는 유기산의 pKa는 대부분 2.39~4.76 범위에 있다[13]. 이러한 사실로부터 부식산이 오존처리되면서 -COOH의 작용기를 가진 유기산을 형성하여 pH가 4.3 정도로 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 O₃/GAC 공정에서는 오존과 부식산의 반응에 의해 생성된 유기산이 GAC에 흡착되어 중성 영역의 pH를 나타낸 것으로 사료된다.

반응시간에 따른 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율은

각각 Fig. 1. (b)와 (c)에 나타내었다. 오존단독공정과 O₃/GAC 공정의 UV₂₅₄ 감소율은 반응시간 20분 이후 80% 이상의 좋은 효율을 나타내었으며, O₃/GAC 공정이 좀 더 좋은 효율을 나타내었다. 활성탄 흡착공정에서 UV₂₅₄ 감소율은 약 25%로 낮았다.

Fig. 1. (c)로부터 반응시간 120분을 기준으로 부식산의 DOC 제거율은 O₃/GAC 공정은 약 80%, 오존단독공정은 38%, GAC 흡착공정은 약 19%를 나타내는 것을 볼 수 있으며, O₃/GAC 공정의 DOC 제거율이 오존단독공정과 GAC 흡착공정의 DOC 제거율을 합한 것보다 높았다. 이러한 결과는 GAC에 의한 유기물 흡착효과 뿐만 아니라, 유기물 분해에서 오존과 GAC 표면 사이의 충분한 상호작용에 의한 시너지 효과를 나타내는 것으로 판단된다.

3.2 분자량 크기분포 변화

각 공정에서 0, 10, 30, 60, 120분 동안 처리된 부식산의 분자량 크기분포를 Fig. 2. (a), (b)와 (c)에 나타내었다. 각 그림의 첫 번째 컬럼은 처리되지 80ppm 부식산의 분자량 크기 분포를 나타낸 것이다. 처리되지 않은 부식산의 분자량 크기 분포를 살펴보면, 30 kDa 이상과 10 k~30 kDa이 각각 36.3%와 37.8%로 대부분을 차지하고 있으며, 3 k~10 kDa이 11.8%, 1 k~3 kDa이 4.9%, 0.5 k~1 kDa이 4.5%, 그리고 0.5 kDa 이하가 4.8%를 차지하는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 부식산이 제거될 때, 10 kDa 이상의 크기를 갖는 고분자 크기를 제거하는 것이 전체 처리효율에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다.

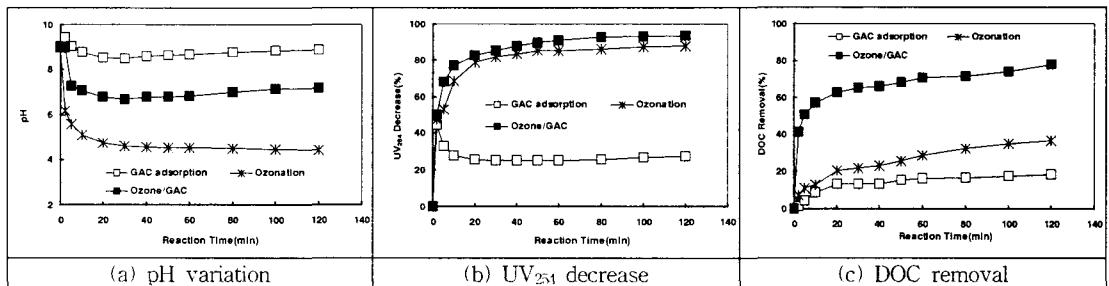


Fig. 1. pH variation, UV₂₅₄ decrease, DOC removal of O₃/GAC process as compared to GAC adsorption process and ozonation for humic acid removal.

GAC 흡착 공정에서 10 kDa 이상의 분자량은 크게 변하지 않았으며, 3 k~10 kDa 분자량이 감소하면서 3 kDa 이하의 분자량이 약간 감소하였다 (Fig. 2. (a)).

오존단독공정의 분자량 크기분포를 Fig. 2. (b)에 보였다. 오존단독공정에서는 반응시간 10분 동안 10 kDa 이상의 고분자 물질이 74.1%에서 34.8%로 감소하였고, 3 k~10 kDa이 11.8%에서 25.3%, 1 k~3 kDa은 4.9%에서 20.3%, 0.5 k~1 kDa은 4.5%에서 13.9%로 증가하였다. 반응시간 10분 이후에는 30 kDa 이상의 분자량 분포는 거의 변화하지 않고 일정하게 유지되었으며, 10 k~30 kDa 분자량과 10분 동안 증가되었던 3 k~10 kDa의 분자량이 감소되면서, 0.5 k~3 kDa 사이의 분자량이 점차 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2. (c)를 통해 O₃/GAC 공정에서 분자량 크기 분포는 활성탄 흡착 및 오존단독공정과 상당히 차이를 확인할 수 있다.

오존단독공정에서는 30 kDa 이상의 분자량이 반응시간 10분 이후에 거의 감소하지 않고 일정하고, 0.5 kDa 이하의 저분자량은 반응시간 120분 동안 초기 4.8%에서 12.3%로 증가하였다. 그러나 O₃/GAC 공정에서 반응시간 120분 동안 30 kDa 이상 분자량이 36.3%에서 3.9%로 거의 감소하였으며, 0.5 kDa 이하의 저분자량은 4.8%에서 40.1%로 상당히 많이 증가하였다. 그러나 O₃/GAC 공정에서도 오존단독공정에서와 같이 반응시간 10분 동안 3 k~10 kDa 분자량이 27.0%까지 증가하다가 이후 계속 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 O₃/GAC 공정에서 반응이 진행됨에 따라 고분자 크기의 분자들이 확연히 감소되었고, 이는 오존과 GAC의 반응으로 인해 OH 라디칼과 같은 이차

산화제의 생성이 촉진되고, 오존과의 반응으로 인해 GAC 표면에 작용기가 발달되어 고분자 크기의 분자들이 활발히 분해된 것으로 사료된다.

3.3 공정별 부생성을 생성비교

오존처리공정의 부생성물인 알데히드류(포름알데히드, 아세트알데히드, 글리옥살, 네틸글리옥살)의 생성을 통해 각 공정의 타당성을 비교·검토하였다. 분석결과, 포름알데히드와 글리옥살만 검출되고, 아세트알데히드와 네틸글리옥살은 검출되지 않았다. 따라서 다음의 결과에서는 포름알데히드와 글리옥살만 언급하였다.

Fig. 3. (a)와 (b)는 80 ppm의 부식산을 각각 GAC 흡착공정, 오존단독공정, O₃/GAC 공정으로 처리하였을 경우, 반응시간에 따른 포름알데히드와 글리옥살 생성을 나타낸 것이다.

Fig. 3. (a)에서 보는 바와 같이, 초기 5분 동안은 공정에 상관없이 과량의 포름알데히드가 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 5분 후에는 반응이 진행됨에 따라 O₃/GAC 공정과 GAC 흡착공정에서는 포름알데히드 생성이 감소하는 경향을 보였다. 하지만 오존단독공정에서는 약 80 ppb 정도로 일정하게 포름알데히드가 생성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 GAC에 의해 초기 5분 동안 활발한 분해가 이루어짐을 말하며, 그 이후부터는 활성탄에 의해 포름알데히드가 제거되는 것으로 사료된다.

글리옥살의 생성은 포름알데히드 생성과 유사하게 반응의 초기단계에서 O₃/GAC 공정이 오존단독공정보다 더 많은 양이 생성되나, 그 이후에 오존단독공정의 경우는 글리옥살 생성이 점차적으로 증가하는 반면 O₃/GAC 공정에서는 감소하다가 60

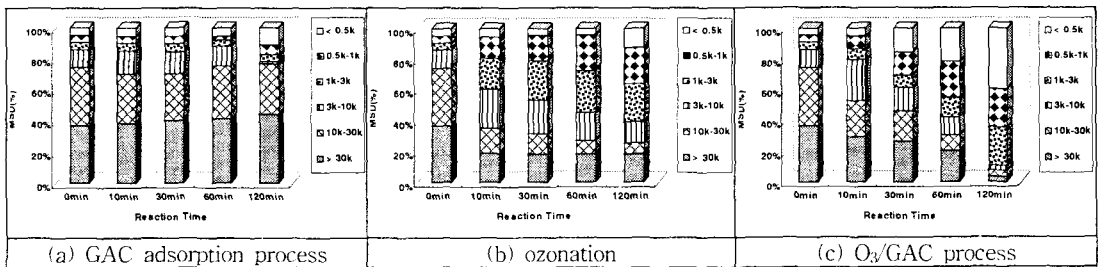


Fig. 2. Change of molecular size distribution in the GAC adsorption process, ozonation, O₃/GAC process.

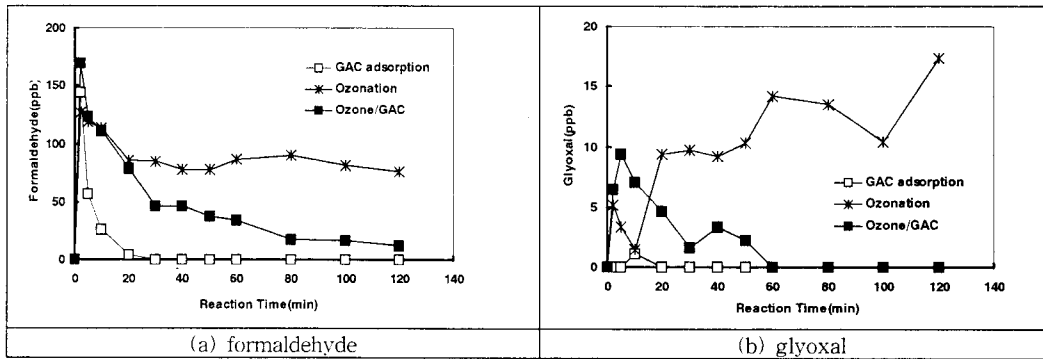


Fig. 3. Concentrations of formaldehyde and glyoxal in the GAC adsorption process, ozonation, O₃/GAC process.

분 이후에는 검출되지 않았다(Fig. 3. (b)). 이 또한 오존처리에 의해 저분자 크기의 분자로 분해된 부식산이 GAC에 흡착된 것으로 오존단독공정보다 O₃/GAC 공정에서 알데히드류 생성이 적음을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 GAC 흡착공정, 오존단독공정, O₃/GAC 혼합공정을 적용하여 부식산을 처리하였을 때, 각 공정에서 부식산의 분해 특성과 처리효율을 pH 변화, UV₂₅₄ 감소율, DOC 제거율, 분자량 크기분포의 변화, 그리고 부생성물 생성을 통하여 관찰하였다. 그 결과는 다음과 같다.

- 1) 오존단독공정에서 부식산이 분해되면서 유기산을 형성하여 pH가 4.3정도로 감소하는데 비하여, O₃/GAC 공정에서는 유기산이 GAC에 흡착되어 중성영역의 pH를 나타내었다.
- 2) O₃/GAC 공정에서 부식산의 DOC 제거율(80%)은 GAC에 의한 시너지 효과로 인해 오존단독공정(38%)과 GAC 흡착공정(19%)의 산술적 합보다 높은 처리효율을 나타내었다.
- 3) 각 공정별 분자량크기분포의 변화를 살펴본 결과, GAC 흡착공정의 분자량 크기분포는 큰 차이를 보이지 않았다. 오존단독처리시 3 k~30 kDa 사이의 분자크기가 감소하여 0.5 k~3 kDa 범위의 분자들로 전환되었다. 그러나 O₃/GAC 혼합공정에서는 대부분의 분자량 크기분포가 상당히 많이 감소되면서 0.5 kDa 이하의 저분자로 전환되었다.

4) 알데히드류의 분석결과, 아세트알데히드와 메틸글리옥살은 검출되지 않았다. 비록 포름알데히드와 글리옥살만 검출되었지만, 생성되는 글리옥살의 농도는 포름알데히드 생성에 비해 매우 낮았다. GAC 흡착공정과 O₃/GAC에서 부생성물 생성은 오존단독공정 보다 매우 낮았다.

참고 문헌

- [1] 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", *Wat. Res.*, 23(12), 1579~ 1591, 1989.
- [2] Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D. R., "Ozone in water treatment - application and engineering", *Lewis Publishers*, 1991.
- [3] 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.
- [4] 이동석, 정영림, "화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구(II)", *분석과학회지*, 13(2), 241~249, 2000.
- [5] Barbara, K. H., Maria, Z., Jacek, N., "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment", *Appl. Catal., B: Environmental*, 49, 639~669, 2003.
- [6] Rivera-Utrilla, J. and Sanches-Polo, M., "Ozonation of 1, 3, 6,-naphthalenetri-sulphonic acid catalysed by activated carbon in aqueous phase", *Appl. Catal., B: Environmental*, 39, 319~329, 2003.

- [7] Legube, B., Karpel Vel Leitner, N., "Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment", *Catalysis Today*, 53, 61~72, 1999.
- [8] Gracia, R., Corte's, S., Sarasa, J., Ormad. P., Ovelleiro, J. L., "Heterogeneous catalytic ozonation with supported titanium dioxide in modeland natural waters", *Ozone Sci. Engng.*, 22, 461~471, 2000.
- [9] Ma, J., Sui, M., Zhang, T., Guan, C., "Effect of pH on MnOx/GAC catalysed ozonation for degradation of nitrobenzene", *Wat. Res.*, 39, 779~786, 2005.
- [10] Kasprzyk-Hordern B., Ziółek M., Nawrocki J., "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment", *Applied Catalysis B: Environmental*, 46, 639~669, 2003.
- [11] Lin, S. H. and Lai C. L., "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds", *Wat. Res.*, 34(3), 763~772, 2000.
- [12] 신현상, 김계월, 이동석, "O₃/high pH, O₃/H₂O₂ 및 O₃/HCO₃ 시스템에서의 부식산의 분해 반응 특성", *분석과학회지*, 13(5), 652~658, 2000.
- [13] 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", *Journal AWWA*, 8, 88~97, 1997.