

부식산의 흡광도, COD, TOC, 분자크기분포 및 오존처리에 따른 특성변화

이 동 석* · 김 명 철**

Characterization of Humic Acid and its Variation after Ozonation

Rhee, Dong-Seok* · Kim, Myung-Cheol**

ABSTRACT

This study investigates the characteristics of humic acid before and after ozonation. The results were compared in such terms as CODCr, CODMn, TOC(total organic carbon) and molecular size distribution.

As a result of ozonation (with the dose of 3mgO₃/mgHumic Acid), UV/VIS absorbance, CODCr, CODMn and TOC were decreased with similar tendency. The mole fraction of high molecular size was rapidly decreased and the fraction ratio of low molecular size was increased through ozone treatment. This fact can be correlated with the change in the difference and the ratio of CODCr and CODMn (the value of CODCr-CODMn and CODMn/CODCr). From this result, it can be inferred that the molecular size and the degree of chemical oxidative degradation of humic acid after ozonation were changed.

1. 서 론

수처리에서 오존처리를 도입하는 것은 멸균 뿐 아니라 용존물질의 산화를 위해서도 적용되는 데 이때 오존과 물질들의 반응기구, 산화생성물 등을 자세히 규명하거나 적어도 용존물질의 산화로 인한 반응결과물의 특성을 규명해야만 한다. 용존물질 중 특히 관심의 대상이 되는 것으로 용존유기화합물을 들 수 있는데, 이 유기물질중 가장 많은 부분을 차지하는 것은 부식질 (Humic Substance) 이다 [1, 2, 3].

이 부식질은 용존유기탄소의 50-100%에 이르고, 그 구조, 구성등이 규명되지않은 물질로 극히 제한된 정보만 밝혀져 있는 데, 반응계에서 여러가

지 복잡한 경로를 거친다. 이러한 물질은 정수 처리과정에서 응집의 교란, 활성탄의 비가역적 막힘 현상(fouling), 중금속류와의 착물형성, 그리고 염소 소독과정에서 잔류염소와 반응하여 THMs (Trihalomethanes)를 형성하게 된다. 특히 이 THMs는 1972년 Rook [4] 에 의하여 수처리과정중 생성된다는 것이 밝혀진 이후, 세계 각국에서 음용수 수질기준의 항목으로 설정하여 많은 연구가 진행되고 있다.

THMs의 형성을 억제하기 위한 노력의 하나로 염소 소독으로 인한 부산물 형성의 전구물질인 이 부식질을 제거하기 위하여 염소소독 대신 전처리에 오존을 이용하는 공정을 들 수 있다.

이 오존을 이용한 수처리는 2.07V의 표준산화전위에 따른 강한 산화력과 맛, 응집침전의 개선, THMs 형성 억제 등의 장점이 있어 지속적인 연구와 현장에서의 적용이 증가하고 있다.

* 강원대학교 환경·생물공학부 조교수

** 강원대학교 환경공학과 석사

본 연구에서는 부식질을 함유한 오존처리공정을 연구하기 위한 실험의 하나로 부식산이 나타내는 흡광도, COD, TOC, 분자크기 분포 등의 특성이 오존처리에 따라 어떻게 변하는지에 관한 기본 연구를 실시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 부식산 시료용액

본 연구에서는 상용의 Aldrich사 부식산 나트륨염을 양성자화 시켜 사용하였으며, 이 부식산을 5일간 냉동건조시킨 후 칭량하여 1000mg/l의 모용액을 제조한 후 이를 희석하여 해당 농도로 제조하였다. 용액제조에는 TOC 10ppb이하, 18.2M Ω 이상의 초순수 증류수를 사용하였고, 실험에 사용된 초자는 10%(W/V) 크롬산 세척액에서 24시간이상 처리한 후 수돗물과 2차증류수로 20회 이상 세척하였으며 실험전 초순수 증류수를 사용하여 세척한 후 건조시켜 사용하였다.

2.2 실험기기 및 분석

오존발생장치는 Fischer사의 E502 model을 사용하였으며 실험용 고순도(99.999%)산소를 Gas Purifier를 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하고 공급하였다. 오존접촉조는 파이렉스로 제작된 250ml의 가스세척병을 사용하였으며 연결부는 오존과의 반응이나 부식을 방지하기 위하여 실리콘 튜브를 사용하였다. 발생하는 오존의 농도측정은 기체상의 오존을 25%의 황산으로 산성화시키고, 과량의 요오드화칼륨을 녹인 수용액 120ml에 흡수시킨 뒤, 20ml를 취하여, 메틸알콜로 정제한 0.1N 티오황산나트륨용액을 사용하여 적정하였는데, 염기성 용액(pH \geq 11)에서는 I₃⁻가 I⁻와 HOI로 불균등화 반응을 일으키므로, 산성화시킨 상태에서 실험을 진행하였다.

오존접촉시간은 30초~30분으로 조절하여 적합한 반응조건에 따라 처리하였다. 부식산의 분자량 분포를 측정하기 위하여 Amicon사의 한외여과장치 (Stirred Cell 8200) 과 멤브레인 여과지를 사용하였는데 멤브레인 여과지는 Amicon사의 YM10, YM3, YC5를 사용하였다. 이는 여과지의 MW cut-off가 각각 10,000Dalton, 3000Dalton, 500Dalton에 해당한다. 흡광도측정은 varian의 UV/VIS Spectrophotometer (Cary3), TOC측정은 Shimadzu사의 5000A TOC Analyzer를 사용하였으며, COD측정에서 COD_{Cr}은 중크롬산 칼륨법으로,

COD_{Mn}은 과망간산칼륨법으로 각각 측정하였고 모든 시약은 특급시약을 사용하였다.

2.3 오존처리실험

부식산의 농도는 문헌에 보고된 자연수계의 부식질 농도중 [2, 5] 높은 값을 택하여 , 20mg/l, 15mg/l, 10mg/l, 5mg/l의 네가지 용액을 사용하였고 오존의 농도는 30mg/l로 조절하여 단위 부식산 (HA)당 오존투여량은 3.0mgO₃/mgHA로 반응시간은 30초에서 30분까지 변화시키면서 UV/VIS 흡광도, COD_{Cr}, COD_{Mn}, TOC 및 분자량크기 분포 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식산의 특성

3.1.1 부식산의 흡광특성

Figure 3.1 은 각 농도에 따른 부식산의 UV/VIS스펙트럼으로, 특정한 흡수봉우리를 나타내지 않고 파장이 짧아짐에 따라 흡광도가 증가하는 특성을 보여주고 있다. 이것은 부식산이 여러 가지 작용기를 포함하는 복잡한 구조를 갖는 물질로서, 각각의 작용기가 갖는 흡수봉우리가 겹쳐 흡광도가 연속적으로 변화하는 것으로 설명된다 [6]. 이 흡광도의 크기는, Figure 3.2 와 Table 3.1 에서 알 수 있듯이, 부식산의 농도에 비례하므로, 단일 분자가 아닌 불균일한 복잡한 부식산의 상대적인 농도를 결정하는 데 중요한 물리적 성질로 이용된다. 즉 파장에 따른 단조로운 흡광도 변화특성은 유효한 크기의 흡광도를 나타내는 모든 파장에

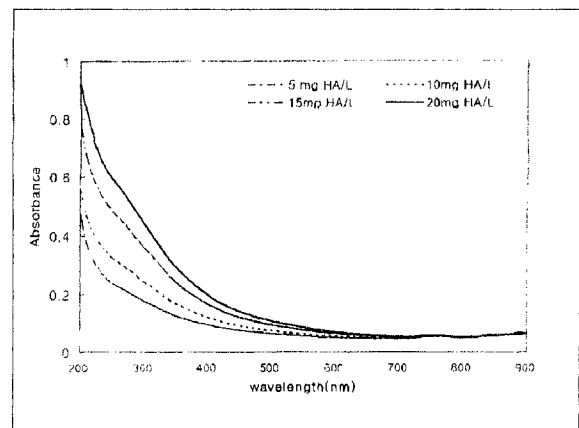


Figure 3.1 Variation of Absorbance of Humic Acid

서 Lambert-Beer법칙을 적용할 수 있음을 보여준다.

그러나 부식산은 용액의 산도에 따라 작용기의 해리 또는 착물형성으로 인한 형태변화로 흡광도가 달라질 수 있다. 일반적으로 흡광도는 pH가 낮아짐에 따라 감소하는 것이 알려져 있으므로 흡광도를 이용한 부식산의 농도측정은 동일한 화학적 조건에서 이루어져야 한다.

일반적으로 부식산의 농도를 측정하기 위하여 254nm에서의 흡광도를 측정하기도 하는데, 이 파장은 수용액 중의 오존흡수 봉우리($\lambda_{max} = 260nm$)에 의한 영향을 받을 수 있으므로 본 실험에서 부식산의 농도측정을 위해서는 350nm에서의 흡광도를 사용하였다.

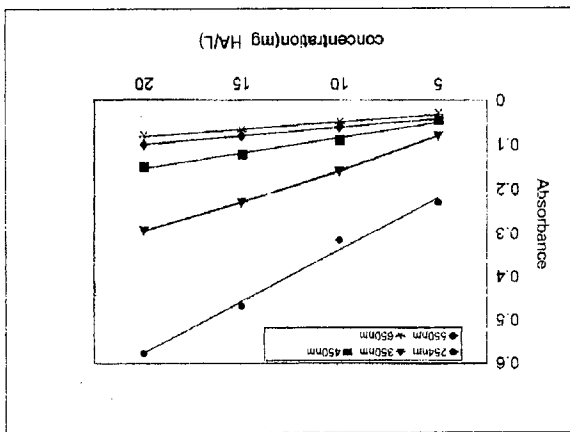


Figure 3.2 Relationship of Absorbance Humic Acid Concentration

Table 3.1 Absorbance of Humic Acid (HA) at selected wavelength

Conc.(mg/l) \ Wavelength(nm)	5	10	15	20	R
254	0.230	0.316	0.468	0.577	0.995
350	0.080	0.160	0.230	0.294	0.998
450	0.045	0.090	0.122	0.150	0.997
550	0.042	0.060	0.080	0.100	0.996
650	0.030	0.050	0.068	0.080	0.998

3.1.2 부식산의 COD

부식산의 농도를 5, 10, 15, 20mg/l로 제조하여 COD_{Cr}과 COD_{Mn}을 측정하였다. 부식산의 농도가

증가함에 따라 COD값도 비례하여 증가하므로 COD를 이용한 부식산의 농도 정량화도 가능할 것으로 생각된다. 본 실험에서 측정된 부식산의 농도에 따른 COD_{Cr}과 COD_{Mn}값을 Table 3.2에 나타내었다.

Table 3.2 COD_{Cr} and COD_{Mn} values with the various concentration of Humic Acid (unit: mg/l)

Conc. of Humic Acid	5	10	15	20
COD _{Cr}	22.36	34.68	43.48	52.94
COD _{Mn}	20.03	27.75	40.89	54.30

3.1.3 부식산의 TOC

부식산의 농도가 5, 10, 15, 20mg/l로 증가함에 따라 TOC값은 2.04, 5.12, 7.10, 9.21mg/l로 증가하고 그 경향은 위에서 언급한 흡광도, COD_{Cr}, COD_{Mn}과 동일함을 알 수 있다. 이러한 파라미터들은 분자의 구조나 정확한 조성 또는 분자량을 정확히 알 수 없는 부식산의 농도를 측정하는 데 이용될 수 있고 실제 많은 연구에서 이러한 정량화 방법을 응용하고 있다.

3.1.4 부식산의 분자크기 분포

본 실험에서 사용한 Aldrich 부식산의 분자크기 분포를 조사하기 위해 한외여과법을 이용하고 MW cut-off가 각각 10,000Dalton, 3,000Dalton, 500Dalton인 세 종류의 멤브레인 여과지를 사용하여 네 개의 크기군으로 나누었다. 모용액의 부식산 농도는 10mg/l이고 각 분자크기의 분포 비율은 흡광도로 측정하였다. 이에 의한 분자크기 분포는 10,000Dalton이상의 부분이 60.9%, 10,000~3,000Dalton의 부분이 18.8%, 3,000~500Dalton의 부분이 7.6%, 500Dalton이하의 부분이 12.7%로 나타났다[7]. 육안으로 본 색은 크기가 큰 10,000Dalton이상에서 진한 갈색을 나타내는 데 비해 나머지 부분에서는 색을 띄지 않았다.

3.2 오존처리에 따른 특성변화

오존처리에 따른 부식산의 특성변화를 알아보기 위해 10mg/l의 부식산(HA)용액을 제조하여 오존투여량 3.0mgO₃/mgHA로 30초~30분 간 처리하여 흡광도 (UV₃₅₀), COD_{Cr}, COD_{Mn}, TOC 및 분자량크기 분포를 조사하였다.

3.2.1 흡광특성변화

Figure 3.3 은 10mg/l의 부식산(HA) 수용액을 3.0mgO₃/mgHA로 30초~9분동안 오존처리한 후 흡광도 변화를 주사한 스펙트럼이다. 오존에 의한 흡광도변화가 크게 나타나는 파장영역은 500nm이하로, 오존처리시간이 3분내일 경우 흡광도가 급격히 감소하고 그후의 감소비율은 매우 낮다. 즉 3분 후 흡광도는 69%가 감소하고 9분후 흡광도 감소율과 30분후 흡광도 감소율의 비는 0.96:1로 거의 변화가 없다. 이는 오존처리에 의한 부식산의 흡광도 감소 또는 부식산내의 흡광유발 성분의 분해는 반응 후 3분 이내에 진행됨을 의미한다. Figure 3.4 는 몇가지 농도의 부식산 용액을 오존처리한 경우 350nm에서의 흡광도 변화를 도시한 것이다. 여기에서 나타난 바와 같이 흡광도의 감소는 매우 빠르게 일어나 오존처리시간 3~5분 이내에 거의 완료되고 그후 반응시간을 길게하여 줘도 흡광도가 0이 되지 않는 것을 알 수 있다.

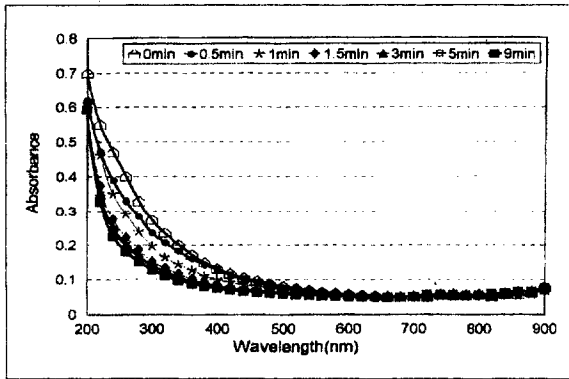


Figure 3.3 Variation of Absorbance with Ozonation

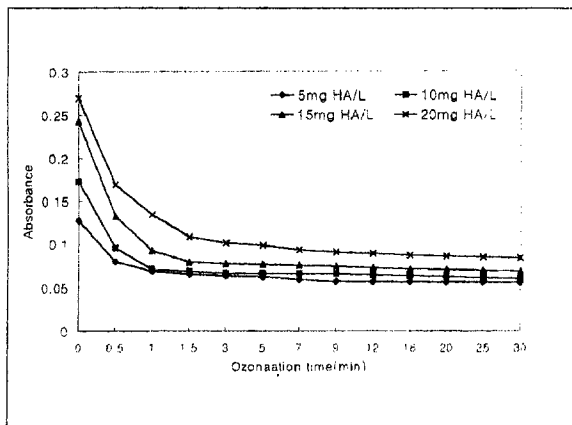


Figure 3.4 Variation of Absorbance Ozonation (at 350nm)

3.2.2 COD 변화

몇가지 농도의 부식산 용액을 오존처리한 경우에 대한 COD_{Cr}의 변화를 Figure 3.5 에서 볼 수 있다. COD_{Cr}감소의 대부분은 오존처리시간 9분이내에 일어나서 9분후 COD_{Cr}감소율은 60%에 이르고 그 후 감소는 매우 완만하여 30분간 오존처리를 하여도 감소율은 67%에 머무른다. Figure 3.6 은 같은 실험에서 조사된 COD_{Mn}값의 변화를 나타내는 데, 처음 9분동안 56%가 감소되고 이는 30분 처리후 COD_{Mn}의 제거율(60%)의 93%에 해당한다. COD_{Cr}과 COD_{Mn}의 경우 모두 COD감소가 급격히 일어나는 처음 1분 동안 30분 간 처리로 나타나는 감소의 2/3이상이 처리된 것으로 나타난다. 이로 미루어볼 때 COD 유발물질 가운데 오존으로 인하여 산화될 수 있는 부분의 분해반응은 매우 빠르게 진행되는 것으로 생각된다.

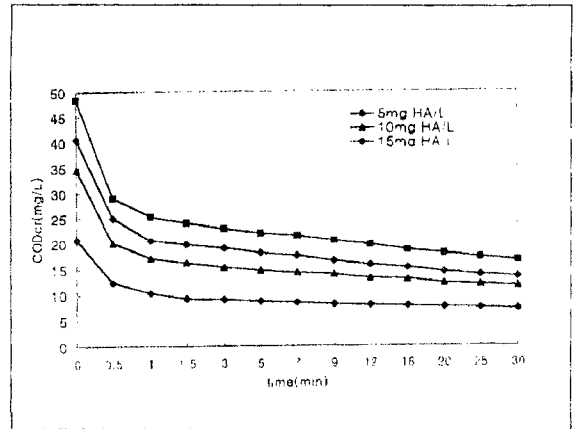


Figure 3.5 Variation of COD_{Cr} with Ozonation

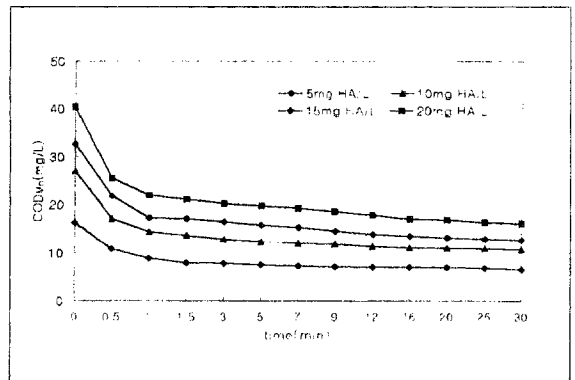


Figure 3.6 Variation of COD_{Mn} with Ozonation

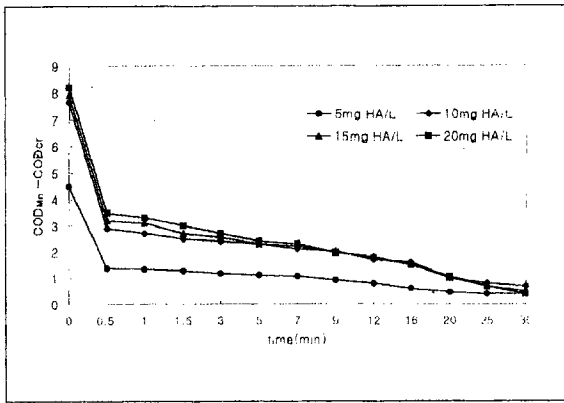


Figure 3.7 Variation of $COD_{Cr}-COD_{Mn}$ with Ozonation

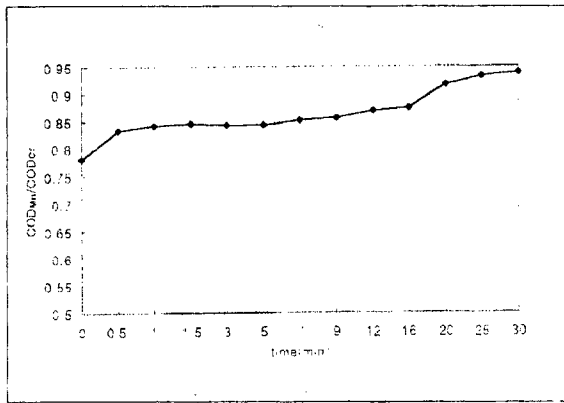


Figure 3.8 Variation of COD_{Mn}/COD_{Cr} with Ozonation

Figure 3.7 은 COD_{Cr} 과 COD_{Mn} 의 차이 ($COD_{Cr}-COD_{Mn}$)가 오존처리시간에 따라 어떻게 변하는가를 보여주는데, 이 값은 부식질 중 $Cr_2O_7^{2-}$ 에 의해서는 산화되나 MnO_4^- 에 의해서는 산화되지 않는 난분해성 물질의 양으로 생각할 수 있다. 이러한 난분해성 물질의 양은 오존처리를 통해 감소하고 있으며 특히 1분 이내에 그 변화가 뚜렷이 나타난다. Figure 3.8 은 COD_{Mn}/COD_{Cr} 의 비

율로 COD성분 중 좀더 쉽게 분해될 수 있는 COD성분의 비율을 나타내는 데, COD_{Mn}/COD_{Cr} 비가 초기의 0.78에서 오존처리 1분후 0.83으로 증가한다. 이는 처음 1분 동안의 오존처리로 난분해성인 COD유발성분의 많은 부분이 MnO_4^- 로 산화될 수 있는 성분으로 변한 것으로 생각되며 이는 앞서 언급한, MnO_4^- 로 산화될 수 없는 난분해성물질의 급격한 감소와 동일한 결과이다. 오존처리시간을 증가시킴에 따라 이러한 비는 1분후 정체를 보이다가 20분후엔 다시 증가하여 30분 처리에서는 이 비가 0.94까지 증가하였다.

이러한 부식산의 COD유발성분의 오존에 의한 산화정도의 변화는 부식산의 분자구조가 변하고 극성이 증가하여 친수성을 크게하며 생물학적인 분해가 가능하도록 구조가 바뀌는 것으로 알려진 결과와 일치한다 [8, 9].

3.2.3 TOC 변화

10mg/l의 부식산용액을 $3.0mgO_3/mgHA$ 로 오존처리하여 TOC 변화를 측정된 결과, 처리전 TOC값은 5.12mg/l이고 1, 3, 6, 9분 후 그 값은 4.51, 3.59, 3.17, 3.01mg/l로 감소하였고 Figure 3.9 에 이를 도시하였다. 그림에서 보듯이 TOC감소는 3분이후에 둔화되고 있는 데 이는 오존에 의한 완

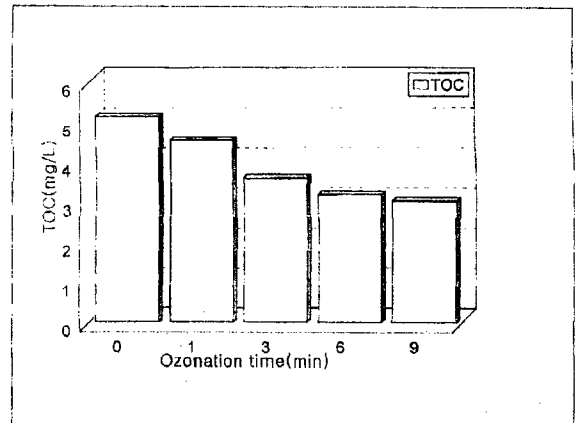


Figure 3.9 Variation of TOC with Ozonation

Table 3.3 COD Values after Ozonation of Humic Acid (10mg/l)

Ozonation Time	처리 전	30초	1분	1분30초	3분	5분	7분	9분	12분	16분	20분	25분	30분
COD_{Cr}	34.68	20.00	17.10	16.20	15.30	14.70	14.20	13.90	13.10	12.80	12.10	11.80	11.50
COD_{Mn}	27.05	17.10	14.40	13.70	13.00	12.50	12.10	11.90	11.40	11.20	11.10	11.00	10.80
$COD_{Cr}-COD_{Mn}$	7.63	2.90	2.70	2.50	2.40	2.30	2.10	2.00	1.70	1.60	1.00	1.00	0.70
COD_{Mn}/COD_{Cr}	0.78	0.83	0.84	0.84	0.84	0.84	0.85	0.86	0.87	0.88	0.92	0.93	0.94

전산화(무기물화)에는 한계가 있음을 가르킨다.

즉 오존처리에 의해 부식산은 완전히 CO₂로 산화되지는 않으며 유기물을 어느 정도까지 분해, 무기물화하여 안정화시킴으로써 흡광도 COD, TOC 등을 감소시키며, 이때 부식산의 성질도 변화하여 분자구조중 일부가 먼저 분해되고 난분해성 유기물이 오존산화에 의해 일부 분해되는 것으로 생각된다.

3.2.4 분자크기분포의 변화

한외여과법을 이용하여 오존처리에 따른 분자크기 분포의 변화를 조사한 결과를 Figure 3.10 과 Table 3.4에 나타내었다. 분자크기분포양상은 3분을 경계로 크게 변하는 데 3분이내에는 분자량이 큰 부분 (3,000Dalton이상)의 비율이 높다가 3분후에는 분자량이 작은 부분 (3,000Dalton이하)의 비율이 상대적으로 높아진다. 이러한 결과는 오존에 의하여 큰 분자량을 갖는 물질들이 먼저 산화되어 제거되거나 작은 분자량을 갖는 물질로 변하는 것을 시사한다. 이는 고분자량의 화합물들이 산화분해됨으로써, 알데히드, 카르복실산등 저분자량의 단위체로 나뉘어지게 되며 최종적으로는 분자량이 1000미만이고 생물학적으로도 분해가 잘 이루어지는 화합물로 된다는 문헌상의 결과와 비교하여 설명되어질 수 있다. 이러한 수용액속에서 오존의 반응은 유기화합물에 대한 오존의 직접 공격이나, 물속에서 오존분해로 인해 생성된 하이드록실 라디칼이 중심산화제 역할을 하는 라디칼 반응메카니즘으로 설명된다 [1,8,10].

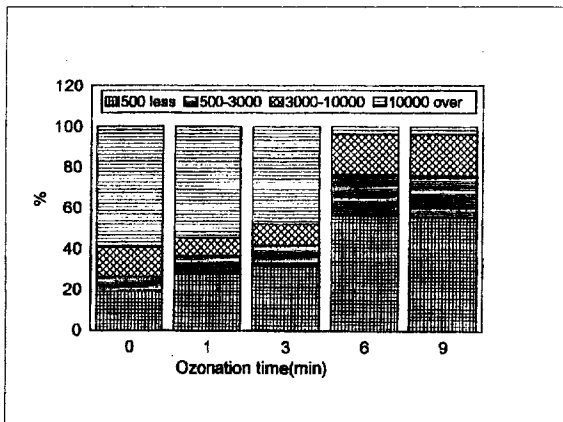


Figure 3.10. Variation of molecular size distribution of humic acid with ozonation

Table 3.4 Variation of molecular size distribution with ozonation

Ozonation time(min)	0	1	3	6	9
>10000	59.44	54.58	48.03	3.90	3.99
10000 ~ 3000	14.59	8.88	10.13	19.69	20.18
3000 ~ 500	7.09	8.78	10.23	20.13	20.39
<500	18.88	22.70	31.59	56.28	55.43

4. 결 론

- 1). UV/VIS 흡광도, COD_{Cr}, COD_{Mn}, TOC 등의 파라미터를 사용하여 부식산의 특성을 조사하였다.
- 2) 오존처리에 따른 부식산의 흡광도, COD_{Cr}, COD_{Mn}, TOC감소는 매우 빠르게 진행되어 오존접촉시간 1~3분후 그 값들은 거의 일정한 값에 머무른다.
- 3) 10mg/l의 부식산용액을 3.0mgO₃/mgHA로 9분간 오존처리하였을 때 흡광도, COD_{Cr}, COD_{Mn}, TOC는 각각 69%, 60%, 56%, 41% 감소하였다.
- 4) 오존처리에 따른 COD_{Cr}-COD_{Mn}과 COD_{Mn}/COD_{Cr}값의 변화로부터 오존산화를 통해 부식산의 난분해성 부분 중 일부가 좀더 산화가 쉬운 성분으로 변화함을 알 수 있다.
- 5) 한외여과법을 통한 부식산의 분자크기분포 실험 결과 오존처리전 10,000Dalton이상 59%, 10,000~3,000Dalton 15%, 3000~500Dalton 7%, 500Dalton 19%이던 비율이 오존접촉시간 3분 후 분자크기가 큰 부분의 비율은 급격히 감소하고 분자크기가 작은 500Dalton이하의 비율이 크게 증가한다. 이는 오존 처리 후 부식산중 고분자량 화합물이 산화분해됨으로써 저분자량의 단위체를 생성하는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Suffet, J. H. and Patrick M., "Aquatic Humic Substances, Influences on fate and treatment of Pollutions", American Chemical Society, Washington, DC., 1989.

2. Thurman, E. M., "Organic geochemistry of Natural waters", Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk Publishers, Dortmund, 1985.
3. Katz, J., Oxidation Products of Organic Materials ,Ozone and Chlorine Dioxide Thechnology for Disinfection of Drinking water, Noyers Data Cop., Park Ridge, New Jersey, 1980.
4. Rook, J.J., Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters, *Water Treat. Exam.*, 23, 2324 1974
5. 채 선하, 왕 창근, "팔당 및 대청호로부터 추출한 부식질의 특성분석", *수질보전학회지*, 11, 34, 1995.
6. Stevenson, F. J., "Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reaction", Wiley-Interscience, N.Y., 1982.
7. 배 병욱, 정 의석 등, "침출수 유기물의 분자량 분포특성 및 휴믹물질 함량", *환경공학회지*, vol. 18, No. 9, 1996.
8. Gilbert, E., Biodegradability of Ozonation Products as a Function of COD and DOC Elimination by the Example of Humic Acids, *Water Res.*, 22, 123 , 1984.
9. 민 왕기, "오존처리에 의한 Humic acid의 BDOC생성에 관한 연구", *건국대학교 석사학위논문*, 1996.
10. Roques. H., Ed., "Chemical Water Treatment Principles and Practice", Verlag Chemie, 1996.