

## 이온화가스와 활성탄을 이용한 휴믹산 처리에 관한 연구

정팔진 · 이은주<sup>†</sup> · 김민정 · 조선영

전북대학교 환경화학공학부

### The Humic Acid Treatment Characteristics by Ionized Gas and Combination with Activated Carbon

Paul- Gene Chung · Eun-Ju Lee<sup>†</sup> · Min-Jeong Kim · Sun-Young Cho

Division of environmental and Chemical engineering, Chonbuk National University

**Abstract** : Laboratory studies were carried out to find out the characteristics of humic acid treatment by activated carbon and ionized gas. In order to increase oxidation power of ionized gas for treating organic matter, we used granular activated carbon. By using UV<sub>254</sub>, easy analysis method, we calculated humic acid concentration and SCODcr concentration.

For an initial concentration of humic acid, 10, 50 and 100ppm, the reaction rate constant by UV<sub>254</sub> was  $8.98 \times 10^{-3}/\text{min}$ ,  $5.62 \times 10^{-3}/\text{min}$  and  $4.8 \times 10^{-3}/\text{min}$  respectively due to the same flow rate of ionized gas.

When we added activated carbon to the ionized gas for humic acid treatment, the reaction rate constant increased in 4.13, 3.65 and 3.15 times. So, by using activated carbon in treating humic acid by ionized gas, oxidation power of organic matter by ionized gas was increased.

The hydrophobic fraction constitutes 98% of organic matter for humic acid at the beginning. After the treatment using ionized gas for humic acid, the hydrophobic fraction decreased by 63~65% and the hydrophilic one increased by 35~37%. So, it was proved that the treatment increased the hydrophilic fraction in organic matter.

**keywords** : Humic acid, Ionized gas, Activated carbon, Hydrophobic fraction, Hydrophilic fraction

## 1. 서 론

자연유기물질(NOM:natural organic matter)은 휴믹물질(humic substances)과 비휴믹물질(nonhumic substances)로 나뉘지며, 그 중 부식질(Humic Substances, HS)은 Humic acids(HA)와 fulvic acids(FA)로 나뉜다. 이것은 동식물의 생화학적 분해과정에서 생성되어 하천, 토양, 바다 및 수중에 넓게 분포하고 있다. 또한 생물 특히 식물이 죽어서 분해될 때 형성된 고분자로 분자구조가 정확히 밝혀지지 않은 상태이다. 부식질은 분자량이 수천에서 수십만의 분포를 가진 다양한 크기의 물질로 구성되어 있으며, 벤젠기 및 카르복실기가 포함되어 있는 방향족성고리를 주로 가지는 복잡한 천연고분자화합물로 알려져 있으며, 토양내의 총유기탄소의 60~70% 정도에 해당하며, 자연수내 용존유기탄소의 60~90%를 차지하고 있다.<sup>1)</sup>

최근까지 부식산을 처리하기 위한 시도가 많이 진행되고 있고 특히 고급산화법(AOP)를 이용한 처리가 활발히 진행되고 있다. 특히, 오존을 이용한 고급산화처리시 오존처리의 안전성과 관련하여 carbonyl compound의 거동이 주목되고 있으며, formaldehyde, acetaldehyde, glyoxal, methy-

glyoxal 등이 검출되고 있어, 이러한 부산물에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 또한, 활성탄흡착방법이 휴믹물질로 이루어진 용존유기물질(DOMs)처리에 이용되고 있다. 이러한 유기물에 대하여, TOC나 COD 등의 총량적인 분석방법으로는 유기물질의 특성 및 성상에 따른 제거정도가 다르므로 유기물질의 제거정도를 판단하기 어렵다. 이에 따라 유기물질의 제거특성과 공정별 유기물질의 성상변화를 관찰하여 효과적인 유기물질의 제거방법을 도출해야 하며 이미 외국에서는 활발히 연구가 진행되고 있는 실정이다.<sup>2)</sup>

이에 최근 활발히 연구되고 있는 AOP의 한 방법인 이온화가스(ionized gas)<sup>3,4)</sup>를 이용하여 부식산(Humic acid)을 처리하였을 때의 유기물질의 특성변화와 이온화가스와 활성탄을 동시에 이용한 공정에 대하여 유기물질의 산화 및 분해특성에 대하여 알아보려고 한다.

## 2. 이론적 배경

화학적 산화공정들은 폐수내의 오염물질과 농도의 수준을 감소시키며, 많은 폐수에 대한 적용이 활발해지고 있다. 화학적 산화공정들은 고도산화공정으로 불리며, 오존을 주요 산화제로 하여 유기물을 산화하여 최종적으로 무기화한다.<sup>5,6)</sup>

이온화가스는 전기적으로 +, -전하를 띄며, 원자 또는 분

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
lejcmk@hanmail.net

자상태의 차원으로 있는 공기내에 단순히 또는 복합적으로 전하를 띄는 입자를 말한다. 이러한 단분자이온들은 Knoll<sup>7)</sup>에 의해서 확인되었는데, +전하를 띄는 입자로는  $O^+$ ,  $O_2^{++}$ ,  $O_3^{++}$ ;  $N_2^{++}$ ,  $N_3^{++}$ ,  $N_4^{++}$ ;  $NO^+$ ,  $N_2O^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $Ar^+$  등이며, -전하를 띄는 입자로는  $O^-$ ,  $O_2^{2-}$ ;  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ 와  $OH^-$ 가 있다. 이온화가스장치에서 발생하는 반응성의 산소종들은 super-oxide와 hydroxyl과 같은 산소가 중심이 되는 라디칼을 포함하며, 산소에서 유도된 라디칼이 아닌  $H_2O_2$ 도 포함한다.<sup>8)</sup> Goldstein<sup>9)</sup> 등은 순산소를  $10^{6-ion}/cm^3$ 으로 이온화하였을 때,  $H_2O_2$ 의 발생가능성을 보여주었다. Knoll<sup>5)</sup>도 단분자의 이온을 감지할 수 있었고, 그것들 중에는 -이온을 띄는 것으로  $O^-$ ,  $O_2^{2-}$ 임을 밝혔다. 이러한 -전하를 띄는 이온들이 산화공정에서 중요한 역할을 하며, 낮은 이온화율에서도 과산화수소의 발생을 감지할 수 있는 것으로 나타났다.

### 3. 재료 및 방법

본 연구에 사용된 이온화가스발생장치는 동보기연(주)에서 제조한 것으로서 대기중의 공기를 이용하는 코로나 방식이다. 이온화가스발생장치는 220volt의 교류전압을 사용하며, 약 15,000volt의 고압으로 상승시키는 고압발생부, 승압된 전압을 일정하게 방전부로 유도하는 장치인 정전압 유도부 및 이온화가스상태를 유도하기 위해 방전을 시키는 방전부로 구성되어 있다. 실험은 Fig. 1과 같이 전자와 충돌된 기체를 진공펌프를 통해 반응기로 연속적으로 유입한다. 실험반응기는 아크릴을 사용하여 내경이 9cm, 높이는 44cm 원통형으로 제작하였으며, 이온화가스의 유량을 조절하기 위한 유량계와 저부에서 유입되는 이온화가스를 효과적으로 분산시키기 위한 산기석을 설치하였다. 반응기 상부에는 반응중에 생성·소멸되는 여러가스 및 radical을 포집할 수 있는 가스포집관과, 수용액의 성질의 변화를 측정하기 위한 pH meter전극, ORP전극을 설치하였다. 반응기로 유입되는 이온화가스의 유량은 20L/min으로 하였다.

이때, 이온화가스발생장치로부터 발생하는 산소종중 오존 발생량은 0.00672%이다. 실험에 사용한 휴믹산(HA)는 Aldrich사의 부식산 sodium salt(Aldrich chemical company Inc.)으로 1000ppm의 Stock solution을 제조하여 1N NaOH를 이용하여 pH 10으로 조정한 후 교반하고, 다시 1N HCl을 이용하여 pH 7로 조정하여, 휴믹산 최종농도를 10ppm, 50ppm, 100ppm로, 최종부피가 1.5L가 되게 하여 사용하였다. 입상활성탄을 이용하여 이온화가스의 유기물산화력에 미치는 영향을 파악하고자, 활성탄(AC)은 HA의 초기농도에 따라 3g~70g까지 변화시켰다.

본 연구의 분석은 Standard method에 준하였고, 분석항목으로는 pH, ORP, CODcr, UV/VIS spectrophotometer, UV<sub>254</sub>, E2/E4이다. 또한, 이온화가스처리후 휴믹물질을 추출하고 유기물성분을 XAD-8수지를 이용하여 소수성(hydrophobic)과 친수성(hydrophilic)으로 분류하였다.

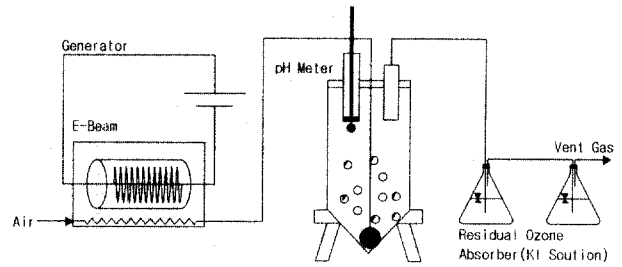


Fig. 1. Diagrammatic representation of experimental apparatus.

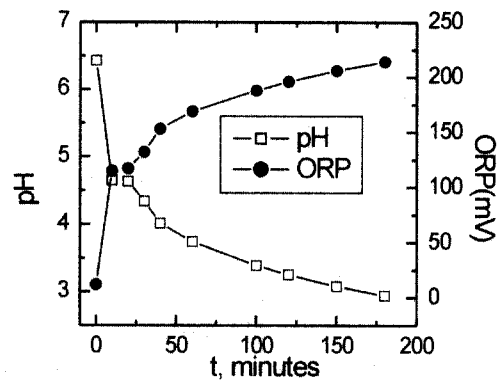
## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 이온화가스처리에 의한 특성변화

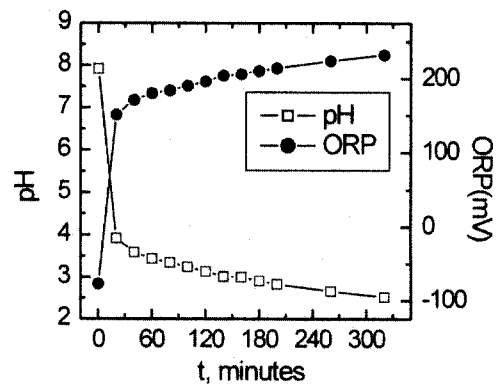
#### 4.1.1. pH의 변화

휴믹산의 pH는 이온화가스접촉시간에 따라 2~3정도로 일정하게 나타났다.

이것은 NOM인 humic acid와 이온화가스의 반응에서 많은 부산물이 생성되기 때문이다.<sup>10,11)</sup> 이러한 부산물로는 알데히드, 옥소산, 카르복실산과 같은 유기화합물이 생성되는 것으로 알려져 있다. 유기물 작용기의 산화형태는 대부분 카르복실산이고, 이 물질의 산화가 더 진행되어 이산화탄소와 물이 생성된다. 자연수에 존재하는 유기산의 pKa는 대부분 2.39~4.76범위이다. 이러한 사실로부터 고분자 유기물인 부식산이 오히려 처리되면서 -COOH의 작용기를 지닌 유기산을 형성하는 것으로 판단된다.



(a)



(b)

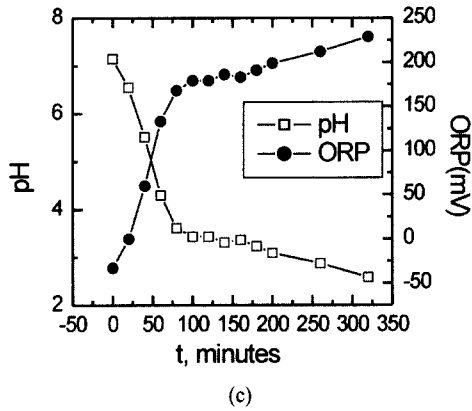


Fig. 2. pH and ORP variations according to reaction time of ionized gas (a : HA 10ppm, b : 50ppm, c : 100ppm).

4.1.2. 이온화가스접촉시간에 따른 UV<sub>254</sub>

이온화가스 접촉에 따른 Humic acid의 254nm에서의 UV 흡광도를 측정하였다. 시료중의 유기물량과 흡광도는 서로 상관관계가 있기 때문에 이를 통해 humic acid의 처리효율을 확인할 수 있다. 탄소-탄소의 이중결합은 254nm에서 UV광을 흡수하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> Fig.3은 humic acid의 농도변화에 따른 UV<sub>254</sub>와의 상관관계를 일차식으로 나타낸 것이며, 이것은 상수원수에서 TOC와 흡광도값들에 대한 상관관계 연구조사결과<sup>13)</sup>와 일치하는 것으로 HA의 농도평가에 유용한 방법이다.<sup>14)</sup>

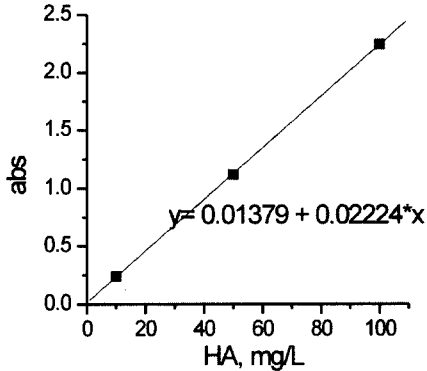
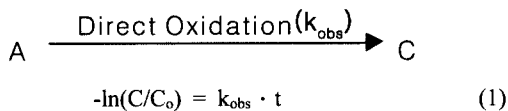


Fig. 3. Relation between humic acid concentration and absorbance.

이온화가스접촉시간에 따른 UV<sub>254</sub> 식은 1차반응식(1)으로 표현<sup>15)</sup>할 수 있다.



여기서, C, C<sub>0</sub>: 이온화가스접촉시간 t, 0에서의 UV<sub>254</sub>  
 t: 이온화가스접촉시간  
 k<sub>obs</sub>: 1차 속도상수

Fig. 4에 나타낸 이온화가스 접촉시간과 UV<sub>254</sub>와의 반응 속도상수는 Humic acid 초기농도가 클수록 작아졌는데, 10ppm인 경우 8.98×10<sup>-3</sup>/min, 50ppm의 경우 5.62×10<sup>-3</sup>/min,

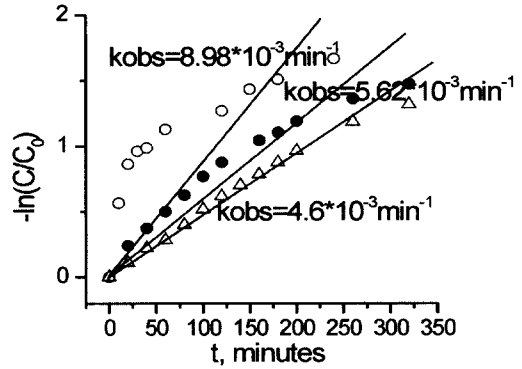


Fig. 4. The reaction rate constant.  
 (○ : HA 10ppm, ● : HA 50ppm, △ : HA 100ppm)

100ppm의 경우 4.6×10<sup>-3</sup>/min으로 나타났다. 이것은 이온화 가스유량을 HA의 농도증가와 상관없이 동일한 유량으로 주입한 것에 기인한 것이다. 이러한 결과로부터 이온화가스에서 발생하는 전하를 띄는 입자들이 탄소-탄소의 이중결합과 반응하여 분자내 이중결합성분을 효과적으로 제거함을 제시한다고 할 수 있다.<sup>16)</sup>

4.1.3. UV<sub>254</sub>와 유기물(SCOD<sub>Cr</sub>)과의 관계

Humic acid의 SCOD<sub>Cr</sub> 역시 유기물을 나타내는 지표로서 측정이 간편한 UV<sub>254</sub>와의 상관관계를 Humic acid의 초기농도 50ppm의 경우에 대하여 Fig. 5에 나타내었다.

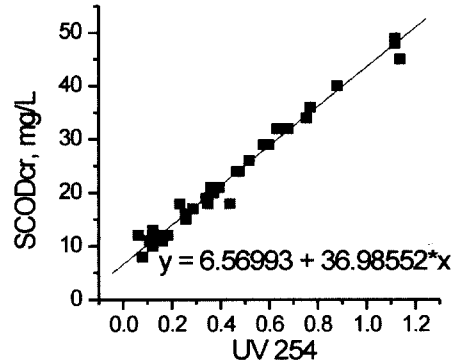
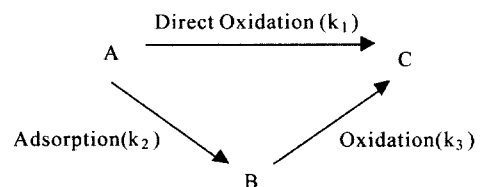


Fig. 5. Relation between SCOD<sub>Cr</sub> concentration and UV<sub>254</sub> absorbance.

4.2. 이온화가스와 활성탄으로 동시에 처리한 경우의 특성변화

4.2.1. UV<sub>254</sub>

Lin<sup>17)</sup>의 결과에 의하면 고급산화법과 활성탄을 조합한 공정에서 활성탄은 흡착제와 촉매제의 이중역할을 한다고 하였고, 다음과 같은 전체적인 kinetic mechanism을 제안했다.



Kinetic mechanism에서, 오염물질인 A는 액상에서 이온화가스에 의해 직접 산화되어, 처리 공정내에서 최종산물인 C가 되거나, GAC 표면에 흡착될 수 있어 B로의 흡착경로를 거친다. 그런 다음 흡착된 오염물질은 GAC표면에서 산화되어 최종산물인 C로 되며, GAC 표면에서 액상으로 분리된다. 각 반응과 흡착경로에 대하여 1차 반응 속도식을 가정하였다.

이에 일정량의 활성탄을 넣어 이온화가스와 HA를 접촉시킨 결과는 Fig. 6과 같다.

Humic acid의 초기농도가 10ppm인 경우, 활성탄 농도를 5g, 10g, 30g으로 증가시키에 따라 속도상수( $k_{obs}$ )가  $1.66 \times 10^{-2}/\text{min}$ ,  $3.71 \times 10^{-2}/\text{min}$ ,  $5.2 \times 10^{-2}/\text{min}$ 로 증가되었고, 이온화가스만을 접촉한 경우에 비해서 최대 4.13배가 빨라져, 활성탄의 유효화를 이용하여 Humic acid의 처리효율을 높일 수 있는 것으로 나타났다.

Humic acid의 초기농도가 50ppm인 경우(Fig. 7), 활성탄 농도를 10g, 30g, 50g으로 증가시켜 이온화가스를 접촉시킴에 따라 속도상수( $k_{obs}$ )가  $1.37 \times 10^{-2}/\text{min}$ ,  $1.43 \times 10^{-2}/\text{min}$ ,  $2.05 \times 10^{-2}/\text{min}$ 로 증가되었고, 이온화가스만을 접촉한 경우에 비해서 최대 3.65배가 빨라져, humic acid의 초기농도가 50ppm인 경우 역시, 활성탄의 유효화를 이용하여 Humic acid의 처리효율을 높일 수 있는 것으로 나타났다.

Humic acid의 초기농도가 100ppm인 경우(Fig. 8), 활성탄 농도를 30g, 50g, 70g으로 증가시켜 이온화가스를 접촉시킴에 따라 속도상수( $k_{obs}$ )가  $8.91 \times 10^{-3}/\text{min}$ ,  $9.89 \times 10^{-3}/\text{min}$ ,

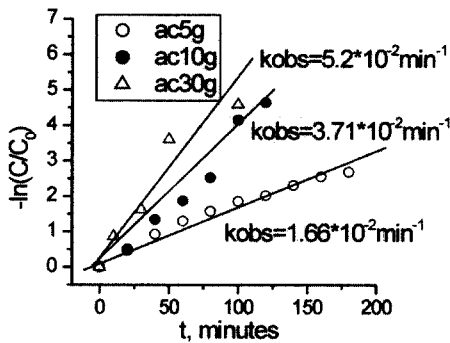


Fig. 6. The reaction rate constant with various activated carbon dosage and ionized gas at HA 10ppm.

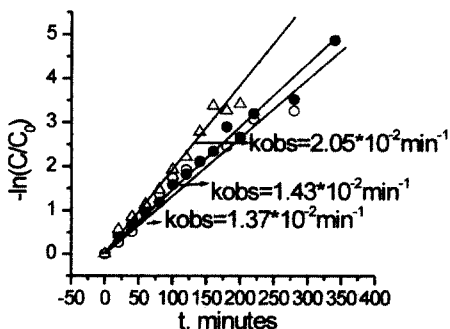


Fig. 7. The reaction rate constant with various activated carbon dosage and ionized gas at HA 50ppm. (○: ac 10g, ●: ac 30g, △: ac 50g)

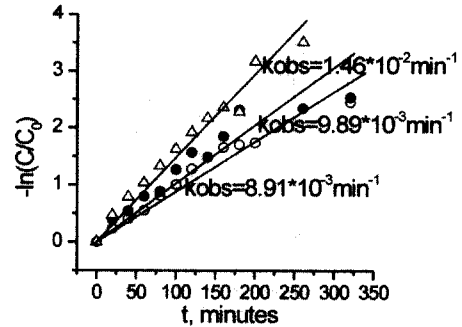
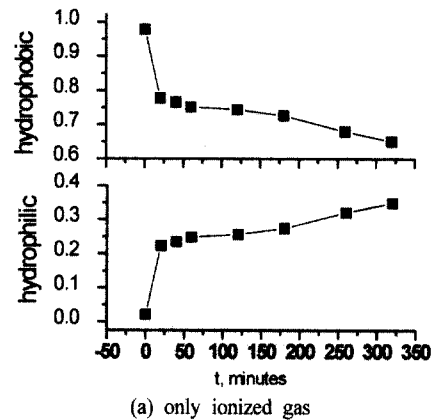


Fig. 8. The reaction rate constant with various activated carbon dosage and ionized gas at HA 100ppm. (○: ac 30g, ●: ac 50g, △: ac 70g)

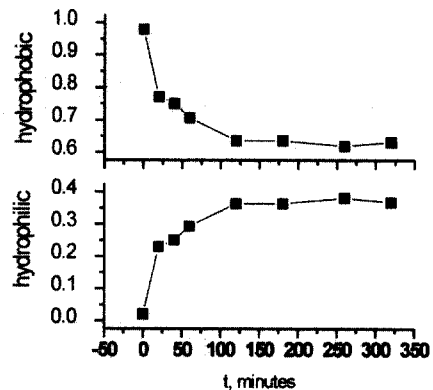
$1.46 \times 10^{-2}/\text{min}$ 로 증가되었고, 이온화가스만을 접촉한 경우에 비해서 최대 3.17배가 빨라져, humic acid의 초기농도가 100ppm인 경우 역시, 활성탄의 유효화를 이용하여 Humic acid의 처리효율을 높일 수 있는 것으로 나타났다.

### 4.3. 친수성·소수성 유기물분류

친수성·소수성유기물 분류시 XAD-8수지에 흡착된 물질을 소수성물질, XAD-8수지를 통과한 물질을 친수성물질로 분류할 수 있는데, 휴믹산내 친수성·소수성 유기물을 분류한 실험결과를 Fig. 9의 (a), (b)에 나타내었다. HA 50ppm



(a) only ionized gas



(b) addition AC 30g

Fig. 9. The variation of hydrophilic and hydrophobic fraction by XAD-8 adsorption according to reaction time of humic acid.

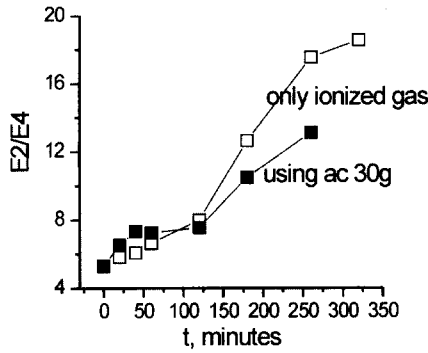


Fig. 10. E2/E4 variations.

에 대하여 이온화가스만을 접촉한 경우와 AC 주입량을 30g으로 하여 이온화가스를 접촉한 경우의 시간에 따른 친수성과 소수성분율을 나타낸 결과로, 초기 98%이상을 차지하고 있는 소수성분율이 이온화가스접촉시간에 따라 65%, 63%까지 감소하였고, 35%, 37%로 친수성분율은 증가하는 경향이 나타나 AOP의 주요한 산화제인 오존처리시와 마찬가지로 이온화가스도 유기물의 친수성화를 증가시키는 것으로 나타났다.

Humic acid의 이온화가스처리에 대하여 humic acid의 산화정도를 파악할 수 있는 254nm, 465nm의 흡광도비인 E2/E4 분석결과를 Fig. 10에 나타내었다.

자외-가시선에서의 흡광도비인 E2/E4의 결과(Fig. 10)로부터 이온화가스접촉시간이 증가할수록 두 경우 모두 E2/E4 값이 증가하였는데, 방향족구조를 가진 휴믹산은 자외선영역에서 높은 흡광도를 나타내기 때문에<sup>18)</sup> 휴믹산화가 진행될수록 E2/E4비가 증가하는 것으로 판단된다.

#### 4.4. HA회수량

HA의 초기농도 50ppm에 대한 HA회수량을 나타낸 Fig. 11에서, AC 30g을 첨가하여 이온화가스접촉을 한 경우쪽이 낮은 것으로 나타났으며, 이것은 AC의 첨가가 HA의 산화를 좋게 한 것으로 위에서의 UV<sub>254</sub> 속도식 결과와 일치하는 나타났다.

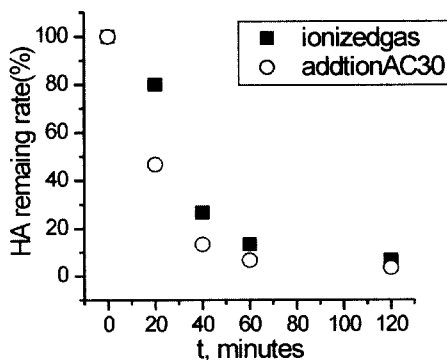


Fig. 11. HA remaining rate of ionized gas treatment and addition AC 30g.

## 5. 결론

휴믹산에 대하여 이온화가스만으로 처리한 경우와 활성탄을 첨가하여 처리한 경우에 대한 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 간단한 UV<sub>254</sub> 측정으로부터, Humic acid 농도, SCODcr 농도를 구할 수 있다.
- 2) 이온화가스접촉시간에 따른 UV<sub>254</sub> 반응속도상수는 Humic acid의 농도가 10ppm, 50ppm, 100ppm일 경우  $8.98 \times 10^{-3}/\text{min}$ ,  $5.62 \times 10^{-3}/\text{min}$ ,  $4.6 \times 10^{-3}/\text{min}$ 로 나타나 초기농도와 반비례 관계가 있다.
- 3) 일정량의 활성탄첨가하여 이온화가스로 처리한 경우 UV<sub>254</sub> 반응속도상수는 초기농도 10ppm, 50ppm, 100ppm 일 때, 4.13, 3.65, 3.15배나 증가되어, 활성탄의 유효화를 이용한 경우 Humic acid의 제거효율을 높일 수 있는 것으로 나타났다.
- 4) Humic acid를 이온화가스로 처리시, 활성탄을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우 모두, 초기 98%를 차지하던 소수성분율이 접촉시간증가에 따라서 63~65%로 감소하고, 친수성분율이 35~37%로 증가하는 것으로 나타났다.

## 사 사

이 논문은 전북대학교 부설 공학연구원 도시 및 환경연구센터지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참고문헌

1. J.P. Aguer, C.Richard, O. Trubetskaya et al., Photoinductive efficiency of soli extracted humic and fulvic acids, *Chemosphere*, **49**, pp. 259-262 (2002).
2. Leenheer, J.A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewater, *Water. Sci. Tech.*, **5**(5), pp. 578-587 (1981).
3. 환경부, 하수처리장의 탈질·탈인 공정상용화 기술 개발 (2002).
4. Eun-Ju Lee, Min-Jeong Kim and Paul-Gen Chung, Study on the characteristics of organic matter by ionized gas for livestock wastewater, *IWA international speciality symposium on strong nitrogenous and agro-wastewater*, pp. 823-830 (2003).
5. Langlasi D and Reckhow et al., Ozone in water treatment, *Lewis Publishers*, Chelsea, MI. (1991).
6. Zappi M. and Teeter C. et al., Treatability of Nine Avenue Superfund Site Groundwater, report# MP-EL-91-8, *US Army Engineerings Waterways Experiment Station* (1991).
7. Knoll M., Properties measurement and biolimatic action of small multi-molecular atmospheric ions. *Adv. Electron Electron Phys.*, **19**, pp. 35-42 (1964).
8. Challenger O et al., Negative air ionisation and the generation of hydrogen peroxide, *The Science of Total Environment*, **177**, pp. 215-219 (1996).

9. Goldstein, N.I. and R.N. Coldstein et al., Negative air ions as a source of superoxide. *Int. J. Biometerol.*, **36**; pp. 118-122 (1992).
10. R. Apak, M. Hügel, J. *Chem.Tech. Biotechnol.* **67**, p. 221 (1996).
11. P.Schuttle, V.Michael, K. Frank, *WLB Wasser Luft Boden*, **35**, p. 55 (1991).
12. Gulyas, H., Bismarck, R., and Hemmerling, L., Treatment of industrial wastewater with ozone/hydrogen peroxide, *Wat. Sci. Tech*, **32**(7), pp. 127-134 (1995).
13. Edwards, A.C and Cresser, M.S., Relationships between ultra-violet absorbance and total organic carbon in two upland catchments, *Water research*, **21**, pp. 49-56 (1987).
14. 신성교, 김종구, 박청길, Humic acid 제거를 위한 국산입상활성탄의 흡착성능평가에 관한 연구, *한국환경과학회지*, **2**(1), pp. 73-81 (1993).
15. Yung-Chien Hsu, Jia-Tsween Chen et al., Ozone decolorization of mixed-dye solutions in a gas-induced reactor. *Water environment research*, **73**(4), pp. 494-503.
16. Roche, P., Volk, C., Carbonnier, F., Paillard, H., Water oxidation by ozone or ozone/hydrogen peroxide using the ozotest or peroxotest methods, *Ozone Sci& Eng.*, **16**, pp. 135-155 (1994).
17. Sheng H. L. and Cheng L.L., Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds, *Wat. Res.*, **34**(3), pp. 763-772 (2000).
18. Schnitzer, M., Khan, S.U., Humic Substances in the Environment. *Marcel Dekker*, New York (1972).