

난분해성 유기물질 제거를 위한 오존/촉매 공정의 비교에 관한 연구

A Comparative Study of Catalytic Ozone processes for Removal of Refractory Organics

이 규 환* 이 유 미** 이 동 석***
Lee, Gyu-Hwan Lee, Yu-Mi Rhee, Dong-Seok

Abstract

Ozone alone and catalytic ozone processes were introduced for treatment of humic acid, which is representative refractory organic compound. The treatment efficiencies of humic acid in each process were analyzed in pH variation, DOC removal, and UV₂₅₄ decrease. Mn loaded GAC catalyst was prepared by loading potassium permanganate onto the granular activated carbon surface. BCM-GAC and BCM-Silica gel catalyst were prepared by BCM. UV₂₅₄ decrease in all processes was comparatively high with efficiency over 87%. DOC removal in ozone/GAC process was the highest with 78%, and removal rates for other processes followed the order ozone/BCM-GAC(62%) > ozone/BCM-silica gel(45%) > ozone/silica gel(43%) > ozone/Mn Loaded GAC(42%) > ozone alone(37%).

키워드 : 부식질, 오존, GAC, 촉매, 고급산화공정
Keywords : humic substance, ozone, GAC, catalyst, advanced oxidation process(AOPs)

1. 서론

부식질(humic substance)은 동·식물의 분해 잔류물로부터 유래하여 그보다 더욱 안정한 형태로 변화한 자연 유기화합물(natural organic matter, NOM)로, 수질계와 토양계에 널리 분포하고 있다 [1]. 또한, 부식질은 분자크기 분포가 매우 넓고, 혼합된 출발물질과 생성과정에 기인하여 물리·화학적 특성이 출처에 따라 다르므로(site-specific) 정확한 분자 구조는 알 수 없으나, 생태계 및 환경 기술적 관점에서 물리·화학적 또는 생물학적 작용을 이해하고 설명하는데 필요한 부분적인 분자

구조를 규명하려는 연구가 이루어지고 있다[2]. 부식질은 산과 알칼리에 대한 용해성 정도에 따라 모든 pH 영역에서 불용성인 휴민(humin), 모든 pH 영역에서 가용성인 풀빅산(fulvic acid), 중성영역 및 산성영역에서는 불용성이나 알칼리 영역에서는 가용성인 부식산(humic acid)로 분류된다.

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[3]. 또한, 분자량 크기분포가 500 daltons이하인 저분자 부식질은 막 표면에 흡착될 뿐만 아니라 미생물의 성장을 촉진하여 정밀여과막(nanofiltration membrane)의 급격한 압력증가를 유발하는 것으로 알려져 있다 [4]. 특히, 부식질은 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있으며, 염소소독시 부산물로 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)과 같은 발암성 유기염소

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

계 화합물을 형성하는 전구물질로 수(水)처리시 많은 문제점을 일으킨다[3].

최근에 이러한 문제점을 해결하고자 오존을 도입하여 부식질을 처리하려는 시도가 증가하고 있으며, 연구가 진행되고 있다. 수(水)처리에서 오존(전위차 : 2.07 V)의 역할은 ① 일부 유기물을 완전산화로 제거, ② NBDOC (non-biodegradable Dissolved Organic Carbon) 일부를 저분자 크기로 분해시켜 BDOC (biodegradable DOC)로 전환, ③ 유입수에 존재할 수 있는 병원성 미생물에 대한 살균, ④ 용존산소의 농도 증가, ⑤ 금속이온과 무기물질의 산화, ⑥ 응집능력 향상 등으로 요약될 수 있다[5].

하지만, 오존은 일부 유기물과의 반응이 매우 선택적이라는 결점이 지적되고 있으며, 이러한 단점을 극복하고자 오존단독공정보다 경제적, 효율적으로 응용가능성이 높은 고급산화공정(Advanced Oxidation Process, AOPs)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[6]. 고급산화공정은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 중간물질로 생성되는 강력한 산화제인 OH 라디칼($\bullet\text{OH}$, 전위차 : 2.80 V)에 의존하여 난분해성 물질을 처리하거나 병원성 미생물을 제거하는 방법으로, 오존/High pH, 오존/ H_2O_2 , 오존/UV, 오존/ TiO_2 , 오존/전자빔, 오존/불균일 촉매 등이 있다[7].

또한, 균일 촉매로 Mn(II), Fe(II), Fe(III), Cr(III), Ag(I), Cu(II), Zn(II) 등과 같은 촉매를 사용하고 있다. Gracia et al.은 전이 금속을 사용한 수중 부식질의 오존처리에 관한 연구에서 촉매로써 Mn(II)를 사용하면 효과적인 총 유기탄소(Total Organic Carbon, TOC) 제거율을 얻는다고 보고하였다[8]. Jun Ma et al.은 적은 양의 Mn(II)가 atrazine의 감소율을 크게 증가시키고, MnO_2 와 같은 망간화합종과 매우 큰 산화 전위를 가진 OH 라디칼 중 등의 중간생성물을 통해 오존을 분해할 수 있다고 밝혔다[9].

본 연구에서는 난분해성 유기물질인 부식산을 처리하기 위한 오존공정에서 흡착제로 널리 알려진 활성탄과 silica gel을 촉매로 사용하였으며, 촉매활동도를 높이기 위해 망간을 코팅한 활성탄과 silica gel을 제조하여 오존/촉매 공정에 도입하였다. 대조실험으로는 오존단독공정을 수행하였으며, 오존처리 시스템에서 반응시간에 따른 pH 변화, DOC 제거율, UV_{254} 감소율을 통해 각 공정에서의 부식산 분해 효율을 살펴보았다.

2. 재료 및 실험

2.1 실험재료 및 실험장치

본 연구의 대상 시료인 부식산은 Aldrich Chemical사(HI, Lot-N675-2)제품을 사용하였다.

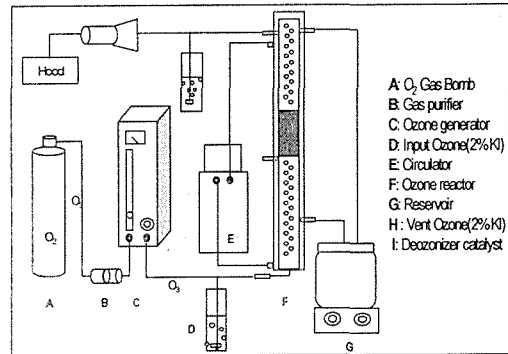


Fig. 1 Schematic diagram of Ozone process

부식산의 용해성을 높이기 위해 0.1N-NaOH로 pH를 10 ± 0.2 로 조정하여 1000mg/L의 Stock solution을 조제한 후 24시간동안 교반하여 GF/C(1.2 μm)로 여과하였다. 실험에 사용된 부식산은 Stock solution을 80 mg/L(DOC : 32 mg/L, UV_{254} : 1.825, 색도 : 285.5)으로 희석하여, 0.1 N-NaOH와 0.1 N- H_3PO_4 용액으로 초기 pH를 9 ± 0.2 로 조정하였다.⁴⁾ 또한 촉매로 사용한 활성탄은 D사의 석탄계 활성탄(Granular형)으로, 이를 제거를 하여 16~8 mesh사이를 취하였고, 미세 탄소분을 제거하기 위해 여러 번 세척한 후, 105°C에서 하루이상 건조시키는 과정을 여러 번 반복하여 사용하였다. Silica gel은 K사의 제품으로 세척 후 건조하여 사용하였다. 모든 실험에 사용된 물은 2차 증류 후 Milli-Q plus (Millipore Corp., ZEMQ 05001)를 통과시킨 초순수 물을 사용하였다.

<Fig. 1>은 Ozone 공정의 반응 모식도를 나타낸 것이다. 반응조는 Pyrex재질이며, 직경 3 cm, 길이 60 cm인 350 mL 용량의 촉매 고정 컬럼 반응조를 사용하였다. 본 실험에서 사용한 오존 발생장치는 Fischer사의 E502 model을 사용하였으며, 실험용 일반 산소를 가스필터에 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하여 공급하였다. 또한 오존처리는 고압기체 방전으로 오존을 발생시켜 semi-batch로 이루어졌고, 오존은 시료와 접촉면적을 크게 하기 위해 반응조 하단부에서 bubbling 하였으며, 반응 후 배출되는 가스는 Deoxygenizer catalyst를 거쳐 오존을 분해한 뒤 배출하였다.

2.2 촉매 제조방법

2.2.1 Mn Loaded Granular Activated Carbon 제조방법

Mn loaded GAC는 활성탄을 담체로 하여 제조하였다. 제조과정은 <Fig. 2>에 나타난 바와 같이 0.5 M KMnO_4 500 mL와 활성탄 250 mL를 반응조에 넣고 하루 동안 교반시킨 후, 숙성시간과 건

조온도를 달리하여 제조하였다[10]. 제조한 Mn loaded GAC는 수세 및 건조 과정을 거쳐 사용하였다.

2.2.2 BCM-GAC 및 BCM-Silica gel 제조방법

BCM-GAC 및 BCM-Silica gel 제조과정은 망간 산화물의 특성을 이용한 Birnessite Coating Method(BCM)를 사용하였으며, <Fig. 3>에 나타내었다. GAC 및 silica gel 250 mL를 0.5 M KMnO₄ 500 mL와 함께 pyrex 반응조에 넣고 격렬하게 교반시키며 가열하고, 용액이 끓기 시작하면 2 M에 해당하는 HCl 용량을 산정하여 20분에 걸쳐 천천히 반응조에 떨어뜨리며 주입시킨다. HCl을 주입 한 후 추가적으로 10분간 더 끓인 뒤 수세 및 건조 과정을 통해 공정에 도입하였다[11].

2.3 실험방법

2.3.1 실험조건

실험의 반응인자인 유입유량, 초기 pH, 반응 온도, 촉매 충전율, 오존주입농도는 선행실험을 통해 결정되었으며, 반응조 곁에 water jacket을 두어

반응조 온도를 20℃로 유지하였다. 실험조건은 <Table 1>에 요약하였다.

Table 1 Reaction condition

Initial[HA]	80 ppm
Inflow rate	30 mL/min
Initial pH	9±0.2
Reaction time	120 min
Catalyst	GAC, Silica gel
Catalytic amount	30 g
Temperature	20 ℃
Ozone dose	0.08 g O ₃ /g DOC

2.3.2 분석방법

오존단독공정, 오존/촉매 공정에서 부식산의 유기물 분해특성 변화를 비교하기 위하여 일정시간마다 sample을 채취하여, pH, UV₂₅₄, DOC를 분석하였다. pH는 pH Meter(ORION250-A)를 사용하여 시료 채취 후 5분 이내에 측정하였다. UV₂₅₄ 흡광도는 UV/Vis spectro-photometer(Analytikjena, SPEKOL-1200)로 254nm에서 측정하였고, DOC는 UV-Persulfate TOC Analyzer(Tekmar-dohrmann, Phoenix 8000)로 측정하였다.

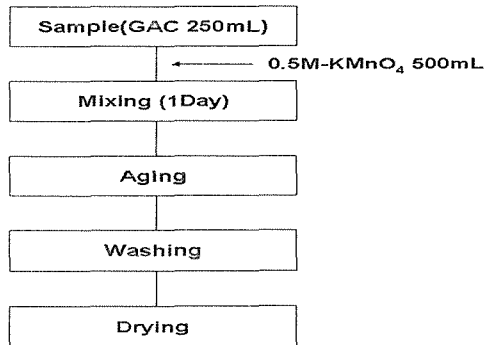


Fig. 2 A manufacturing process of Mn Loaded GAC

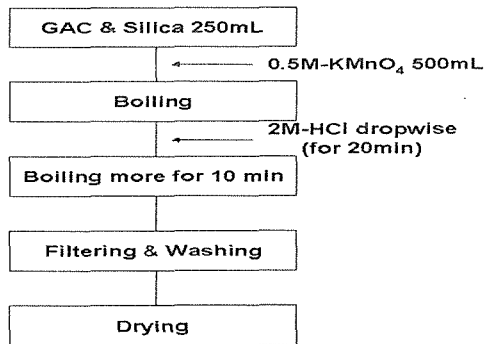


Fig. 3 Manufacturing processes of BCM-GAC and BCM-Silica gel

3. 결과 및 고찰

3.1 Mn Loaded GAC 제조방법에 따른 효율

<Fig. 4>는 숙성시간과 건조온도를 달리하여 제조한 Mn loaded GAC를 공정에 도입하였을 때의 pH 변화를 나타낸 것이다. 모든 촉매들이 공정에 적용시켰을 때 초기에는 pH가 급격히 증가하다가 반응시간이 지남에 따라 점점 낮아지는 양상을 보였으며 특히 105℃ 2일 숙성한 Mn-GAC가 pH 8 까지 낮아지다가 다시 pH 9로 증가하였다. 반응초기에는 Mn에 의한 영향으로 pH가 증가하고 반응이 진행됨에 따라 유기물이 오존에 의해 분해되어 pH가 감소하는 것을 알 수 있었다.

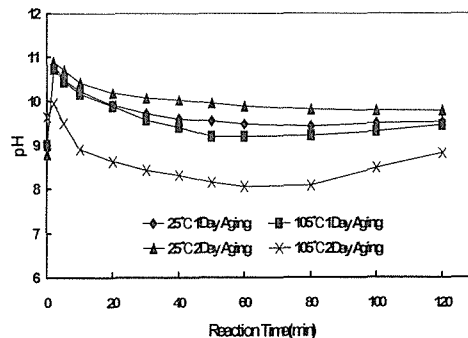


Fig. 4 pH variation with reaction time at different aging time and temperature

<Fig. 5>과 <Fig. 6>는 각각 제조방법에 따른 Mn loaded GAC의 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율을 나타낸 것이다. 수중에 존재하는 유기물이 254 nm의 자외선을 상당부분 흡수한다는 것을 이용하여, UV₂₅₄ 흡광도를 통해 탄소-탄소 이중결합의 분해 정도를 간접적으로 확인할 수 있고, DOC는 시료의 용존된 유기탄소를 나타내는 것으로 유기물질의 무기화 정도를 살펴볼 수 있는 척도이다. <Fig. 5>과 <Fig. 6>에서 보는 바와 같이 105°C에서 2일간 숙성시킨 GAC의 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율이 상대적으로 높았다. 따라서 추후 실험은 105°C 2일 숙성한 Mn loaded GAC를 실험에 사용하였다.

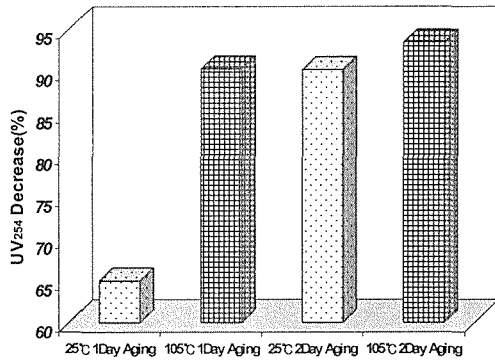


Fig. 5 UV₂₅₄ decrease with reaction time at different aging time and temperature

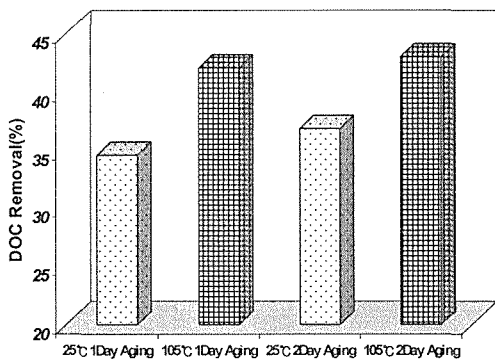


Fig. 6 DOC removal with reaction time at different aging time and temperature

3.2 오존단독공정 및 오존/GAC 공정, 오존/Silica gel 공정에서의 pH 변화 및 효율 비교

<Fig. 7>은 부식산의 분해를 위한 오존단독공정 및 오존/GAC 공정, 오존/Silica gel 공정에서 반응

시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 오존단독 공정은 반응이 진행됨에 따라 pH가 지속적으로 낮아져 pH 4.4의 산성영역으로 일정해지며, 오존/Silica gel 공정은 pH가 40분까지 낮아지다가 그 이후 높아지나 그 폭이 미미하고 반응시간 120분 까지도 산성영역에 머물렀다. 오존/GAC 공정은 반응초기에 pH가 9.6까지 높아졌으나 반응시간이 지남에 따라 조금씩 낮아지고, 40분 이후에 다시 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 GAC 자체의 pH가 9-11이기 때문에 반응 초기에 pH가 높아진 것이며, 반응이 진행됨에 따라 오존에 의한 부식산분해로 생성되는 유기산에 의해 pH가 감소하고, 그 후 GAC에 유기산이 흡착되어 pH가 증가하는 것으로 사료된다.

<Fig. 8>과 <Fig. 9>는 각각의 공정에서 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율을 나타낸 것이다. 오존단독 공정, 오존/GAC 공정 그리고 오존/Silica gel 공정에서 UV₂₅₄ 감소는 87% 이상으로 모든공정이 비교적 높은 효율을 나타내었으며, 오존/GAC 공정이 가장 높은 효율(93%)을 보였다. DOC 제거율은 오존/GAC 공정이 78% 정도로 가장 높았으며, 오존/Silica gel 공정은 약 43%로 비교적 낮은 효율을 보였다. 오존단독공정은 37% 정도로 가장 낮은 효율을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터 부식산의 제거를 위한 오존/촉매 공정이 오존단독공정보다는 효율이 좋지만 silica gel 보다는 GAC가 훨씬 좋은 촉매제로 이용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

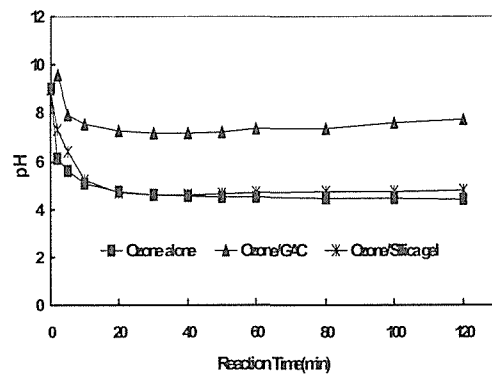


Fig. 7 pH variation of Ozone processes as compared to Ozone/GAC and Ozone/Silica gel and Ozone alone for humic acid decomposition

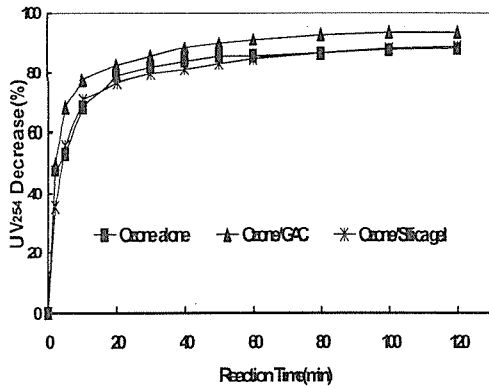


Fig. 8 UV₂₅₄ decrease of Ozone processes as compared to Ozone/GAC and Ozone/Silica gel and Ozone alone for humic acid decomposition

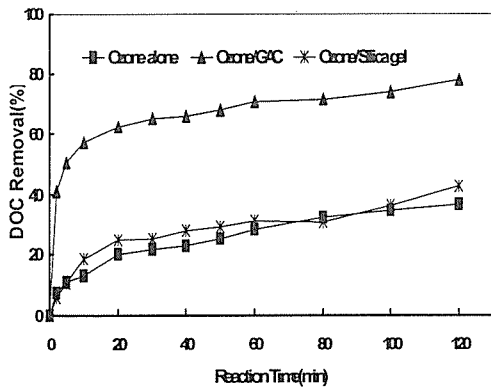


Fig. 9 DOC removal of Ozone processes as compared to Ozone/GAC and Ozone/Silica gel and Ozone alone for humic acid decomposition

3.3 제조된 촉매를 이용한 오존/촉매 공정에서의 pH 변화 및 효율 비교

망간산화물을 이용하여 제조한 Mn loaded GAC와 BCM-GAC, BCM-Silica gel 촉매를 오존/촉매 공정에 도입하였을 때의 pH 변화는 <Fig. 10>에 나타내었다. 오존/BCM-GAC 공정과 BCM-Silica gel 공정은 반응이 진행됨에 따라 pH가 낮아져 산성영역으로 일정해졌다. 오존/GAC에 비해 오존/BCM-GAC의 pH가 두드러지게 낮아지는 것은 코팅방법이 산성조건하에서 진행되기 때문이다. 오존/Mn Loaded GAC 공정에서는 pH가 반응 초기에 10까지 높아지고, 반응시간이 지남에 따라 조금씩 낮아지는 것을 알 수 있는데, 이는 활성탄 자체의 pH와 KMnO₄의 pH 영향에 의한 것으로 판단된다.

오존/GAC 공정은 앞서 설명한 바와 같이 pH가 반응시간이 지남에 따라 조금씩 낮아지다가 높아지는 것을 알 수 있다.

<Fig. 11>과 <Fig. 12>는 각각의 공정에서 UV₂₅₄ 감소율과 DOC 제거율을 나타낸 것이다. 모든 공정에서 UV₂₅₄ 감소율은 약 87-93%로 높은 효율을 나타내었으며, 그 중에서 오존/GAC 공정과 오존/Mn Loaded GAC 공정이 약 93%의 높은 효율을 보였다. DOC 제거율은 오존/GAC 공정(78%) > 오존/BCM-GAC 공정(62%) > 오존/BCM-Silica gel 공정(45%), 오존/Mn Loaded GAC(42%) 공정 순으로 나타났으며, 이와 같은 결과로 KMnO₄를 이용하여 코팅한 촉매를 이용한 오존공정이 GAC를 이용한 오존공정보다 효율이 매우 낮음을 알 수 있었다.

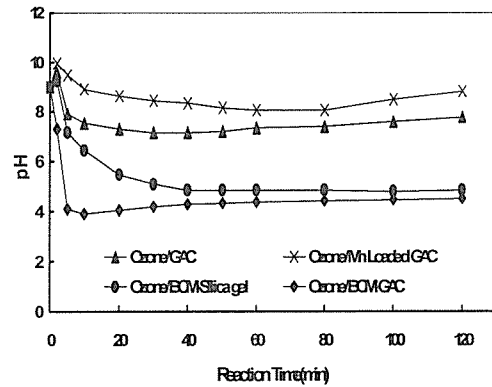


Fig. 10 pH variation of Catalytic Ozone processes for humic acid removal

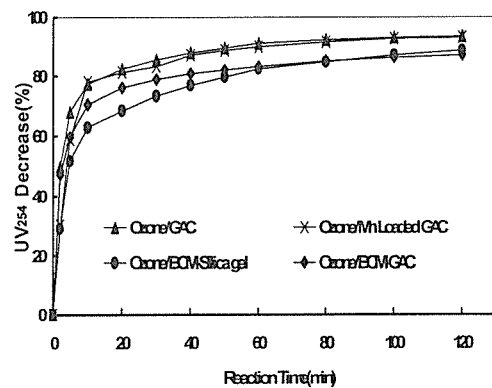


Fig. 11 UV₂₅₄ decrease of of Catalytic Ozone processes for humic acid removal

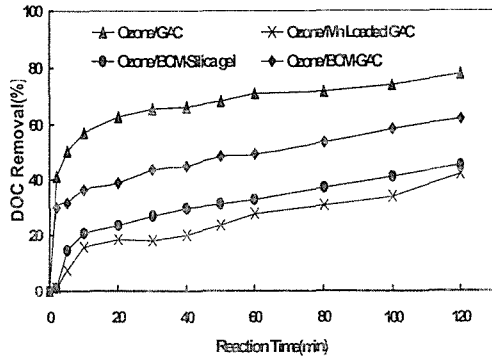


Fig. 12 DOC removal of Catalytic Ozone processes for humic acid removal

4. 결론

1) 입상 활성탄 및 Silica gel에 KMnO_4 를 이용하여 망간산화물이 코팅된 Mn loaded GAC와 BCM-GAC, BCM-Silica gel을 제조하였다. Mn loaded GAC는 코팅 방법에 따라 효율이 변화하였으며, 숙성시간 및 온도가 증가함에 따라 공정에서의 효율이 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

2) 본 연구에서 촉매로 사용한 GAC는 생성된 알데히드나 유기산을 흡착하여 pH가 다시 높아지는 경향을 나타낸다. 하지만, 산성영역에서 진행되는 BCM 코팅방법에 의한 BCM-GAC 촉매는 반응초기에 pH가 급격하게 낮아지며, Mn loaded GAC는 활성탄 자체의 pH와 KMnO_4 의 pH로 인하여 알칼리성 영역을 유지하였다. 오존/Silica gel 공정과 오존/BCM-Silica gel 공정은 오존단독공정과 유사한 경향을 보이고 있어, 유기산이 거의 흡착되지 않으며 코팅을 하여도 pH와는 관련이 적은 것으로 판단된다.

3) UV_{254} 감소율은 모든 공정이 87-93%의 비교적 높은 효율을 나타내었다. 이는 UV_{254} 감소율이 OH 라디칼에 의한 반응보다는 오존의 직접산화에 의하여 영향을 받는 것으로 판단되며, 촉매가 UV_{254} 감소율에 미치는 영향이 적다는 것을 보여준다.

4) 유기물이 무기화 정도를 측정하기 위한 지표로 DOC 제거율을 살펴 본 결과, 부식산의 분해를 위한 오존공정에서 촉매가 존재할 경우 오존단독공정보다는 효율이 좋지만 silica gel 보다는 GAC가 훨씬 좋은 촉매로 이용될 수 있다는 것을 알 수 있었다. 오존/GAC 공정은 78%로 다른 촉매 공정보다 높은 효율을 나타내었다. 촉매의 활동도를

높이기 위하여 BCM 코팅법과 담지법을 이용하여 망간산화물을 코팅하였으나, GAC의 경우 코팅을 함으로써 오히려 DOC 제거율이 약 16-36%가 감소하는 결과를 보였다. 이는 향후 추가적으로 망간산화물의 농도를 달리하여 제조한 GAC 촉매를 사용하여 실험이 진행되어야겠지만, 망간이 오히려 OH 라디칼의 생성을 방해하는 역할을 하여 부식산의 분해를 저해하고, 활성탄 자체의 표면에 작용기를 상실시켜 흡착에 의한 2차적인 촉매 역할을 방해하여 유기물을 분해하는데 큰 영향을 주지 못한 것으로 판단된다. Silica gel의 경우에는 코팅 전에 비해 코팅 후의 DOC 제거율이 약간 상승하기는 하였지만 변화 폭이 적었다.

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.16-42, 2002.
- [3] 이동석, 정영립, "화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II)", 분석과학학회지, 제13권, 제2호, pp.241-249, 2000.
- [4] 최은혜, "Ozone/GAC 공정에서의 부식산의 분해 특성연구", 강원대학교 석사논문, 2005.
- [5] 윤태경, 이강춘, 노병일, "고도정수처리공정에서 오존의 유기물 분해능", 한국환경과학회지, 제14권, 제3호, pp.327-333, 2005.
- [6] 송승주, 오병수, 김경수, 나승진, 이용택, 강준원, "입상 활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에 관한 연구", 대한환경공학회지, 제26권, 제1호, pp.52-57, 2004.
- [7] 김충부, 김계월, 이동석, "부식질의 광산화 및 오존산화에 있어서의 분자량 크기분포 변화 특성에 관한 연구", 분석과학학회지, 제16권, 제6호, pp.292-298, 2003.
- [8] R. Gracia, J.L. Aragues and J.L. Ovelheiro, "Mn(II)-Catalysed Ozonation of RAW EBRO River water and its Ozonation by-Products", Water Research, Vol.32, No.1, pp.57-62, 1998.
- [9] Jun Ma and Nigel J.D., Graham, "Degradation of Atrazine by Manganese-Catalysed Ozonation Influence of Radical Scavengers", Water Research, Vol.34, No.15, pp.3822-3828, 2000.
- [10] Jun Ma, Ming-Hao Sui, Zhong-Lin Chen, and Li-Ning Wang, "Degradation of Refractory Organic Pollutants by Catalytic

산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집), 제26권 A호, 2006.

난분해성 유기물질 제거를 위한 오존/촉매 공정의 비교에 관한 연구

Ozonation Activated Carbon and Mn-Loaded Activated Carbon as Catalysts”, *Ozone: Science and Engineering*, Vol.26, pp.3-10, 2004.

- [11] Dingfang Lin, Zheng Teng, John J. Sansalone, Member, ASCE, and Frank K. Cartledge, “Surface Characteristics of Sorptive-Filtration Storm Water Media. I: Low-Density($\rho_s < 1.0$) Oxide-coated Buoyant Media”, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 27, No.10, pp.868-878, 2001.