

## 입상 활성탄을 이용한 오존공정의 개선에 관한 연구

### A study on improvement of ozone process by Granular Activated Carbon

이 유 미\* 이 동 석\*\*  
Lee, Yu-Mi Rhee, Dong Seok

#### Abstract

Ozone/GAC and ozone-GAC 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 UV<sub>254</sub> decrease. UV<sub>254</sub> decrease in all processes was comparatively high with efficiency over 92%. UV<sub>254</sub> decrease in ozone alone process was 85%. DOC removal in Ozone-GAC process was the highest with 75%. Removal by Ozone/GAC, Ozone alone processes were 71% and 33% respectively.

키워드 : 부식질, 오존, GAC, 촉매, 고급산화공정

Keywords : humic substance, ozone, GAC, catalyst, advanced oxidation process(AOPs)

#### 1. 서론

부식질(humic substance)이란 동·식물의 잔여물이 화학적·생물학적 종합반응을 통해 생성되는 천연 고분자 물질로서 모든 환경에 존재하는 자연 화합물이다.

정수처리과정에서 부식질은 응집공정의 교란, 활성탄에의 비가역적 흡착, 중금속과의 착물 형성, 염소살균에 따른 트리할로메탄(THMs)의 생성 등 여러 중요한 문제점들과 관련된다.

최근에 이러한 문제점을 해결하기 위해 오존을 도입하여 부식질을 처리하려는 연구가 진행되고 있다.

오존 처리는 이상한 맛과 냄새나 색도의 제거, 트리할로메탄 생성능의 저감 등에 높은 효과를 나타낸다. 구미 등에서 널리 실시되어 왔으나 우리나라에서도 원수의 수질 악화에 대응하기 위하여 도입이 진행되고 있다.

오존의 산화력은 염소 등 다른 소독제에 비하여 월등히 강하다. 다만 잔류 오존의 지속성이 없기 때문에 우리나라에서는 최종 소독제로는 인정되지 못하고 있다. 또한 오존 처리는 유기물과의 반응에 의하여 알데히드 등의 부산물이 생성되기 때문에 일본에서는 오존 처리 이후에 활성탄 처리가 의무화 되어 있다. 그러므로 실제로는 오존 처리 + 입상활성탄(GAC) 처리나 오존 처리 + 생물활성탄(BAC) 처리의 조합으로 실시되고 있다.

활성탄 흡착은 광범위한 유기 오염물질의 제거를 위해 오존과 함께 상수의 고도처리 공정의 주요 부분으로 인정되고 있다. 부식질의 존재는 제거를 목표로 하는 Target Compound와의 흡착경쟁을

\* (주) 인프라이엔텍 대리

\*\* 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사

한다는 기본적인 영향 외에 전박적인 Carbon Fouling의 주요 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 난분해성 유기물질인 부식산을 처리하기 위하여, 오존 처리와 활성탄 처리를 동시에 수행하는 오존/GAC 공정과 실제 정수장에서 쓰이는 공정의 형태인 오존과 GAC를 분리시켜 순차적으로 반응시키는 오존-GAC 공정을 도입하여 각 공정별 분해특성을 규명하고자 하였다.

## 2. 재료 및 실험

### 2.1 실험재료 및 장치

본 연구의 시료인 부식산은 Aldrich Chemical사의 제품(H1, Lot-No 675-2)을 사용하였다. 이를 1,000ppm stock solution으로 조제한 후 용액의 용해성을 높이기 위해 0.1N NaOH로 pH를  $10 \pm 0.2$ 로 조정하여 24시간 이상 교반시켰다. 이를 GF/C 여과지로 여과하여 불용분을 제거한 후 20ppm으로 희석하여 사용하였다. 촉매로 사용된 활성탄은 D사의 석탄계 입상 활성탄으로, 체가름하여 8~16 mesh를 취하였고, 미세탄소분을 제거하기 위해 여러 번 수세하여 105℃에서 건조시켰다.

오존발생기는 고압기체 방전에 의해 발생하는 Fischer사의 OZ502/10 model을 사용하였으며, 산소(99.999%)가스는 가스필터에 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하여 공급하였다. 오존 주입농도는 2% KI용액을 이용한 Iodometry 법으로 측정하였다. 실험은 시료가 반응조를 거쳐 다시 저장조로 가는 semi-batch식으로 진행하였고, 오존은 시료와 접촉면적을 크게 하기 위해 반응조 하단부에서 bubbling하였다. 반응 후 배출되는 가스는 Deoionizer catalyst를 거쳐 오존을 분해한 뒤에 배출하였다.

오존/GAC 공정의 반응조는 pyrex 재질로 직경 3cm, 길이 60cm인 350ml 용량의 촉매 고정 컬럼 반응조를 사용하였다. 오존-GAC 공정의 경우, 오존 반응조는 오존/GAC 공정과 동일한 것을 사용하였으며, GAC 반응조는 pyrex 재질의 직경 2cm, 길이 40cm인 125ml 용량의 컬럼을 사용하였다. 공정의 반응 모식도는 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다.

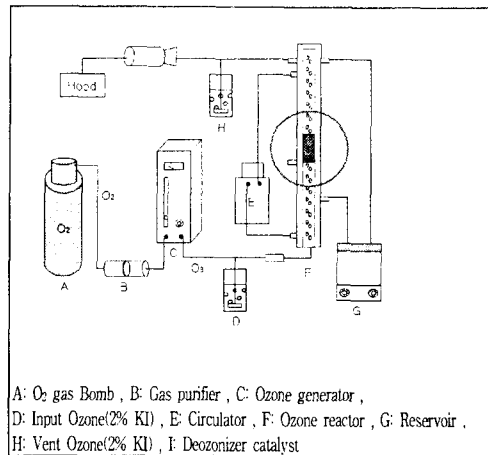


그림 1 Schematic diagram of Ozone/GAC process

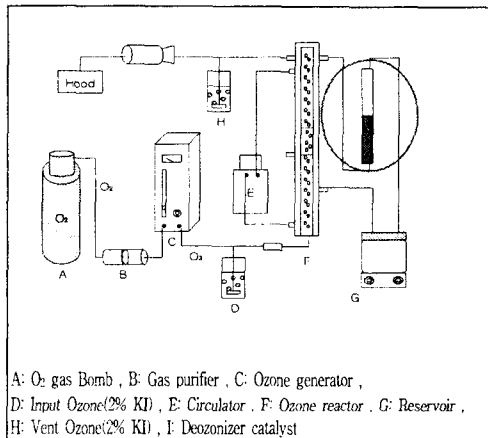


그림 2 Schematic diagram of Ozone-GAC process

그림 2에서 보듯이 오존/GAC 공정의 경우 활성탄을 반응조 중앙에 충전하여 오존 처리와 GAC 처리가 동시에 일어나도록 하였고, 오존-GAC 공정의 경우는 두 개의 반응조를 사용하여, 우선적으로 오존 처리를 거친 부식산이 활성탄 반응조로 유입되도록 설계하였다.

### 2.2 실험 및 분석방법

20ppm 농도의 부식산을 2L 제조하여 초기 pH는 9.0으로 조정하였다. 오존주입농도는 4mg O<sub>3</sub>/min, 활성탄 충전량은 30g(16.5 v/v%)로 하였다. 유량은 30ml/min으로 하여 반응조에 주입하였고, 반응 온도를 20℃로 일정하게 유지하기 위해 외부에 water jacket을 설치하였다.

표 1 Reaction condition

HA	20ppm, 2L
Initial pH	9
Inflow rate	30ml/min
Reaction Time	120min
Catalyst	GAC
GAC amount	30g
Temperature	20°C
Ozone dose	4mg O <sub>3</sub> /min

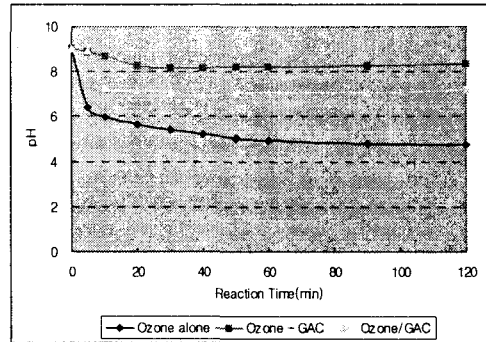


그림 3 pH variation of Ozone-GAC process as compared to Ozone/GAC and Ozone alone for humic acid removal

대조 실험을 위한 오존단독공정은 오존/GAC 및 오존-GAC 공정과 같은 실험 조건에서 활성탄을 충전하지 않은 상태로 수행하였다.

각 공정에서 부식산의 유기물 분해 특성 및 효율을 분석하기 위해 일정시간마다 시료를 채취하여 pH 변화, DOC 제거율, UV<sub>254</sub> 감소율을 살펴보았다.

pH는 pH Meter(ORION 250-A)로 시료 채취 후 5분 이내에 측정하였고, UV<sub>254</sub> 흡광도는 UV/VIS spectro-photometer(Analytikjena, SPEKOL-1200)로 254nm 파장에서의 흡광도를 측정하였다. DOC 분석은 UV-Persulfate 방식을 이용한 TOC analyzer(Tekmar Dohrmann, Phoenix 8000)로 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 부식산을 오존단독공정, 오존/GAC 공정, 오존-GAC 공정에 도입하여 처리하였을 때, 반응시간에 따른 pH 변화 양상을 나타낸 것이다. 오존단독공정의 경우 반응시간이 지남에 따라 pH가 지속적으로 감소하여 산성영역의 pH까지 낮아졌으며, 오존/GAC 공정에서는 반응초기에는 약간 감소하다가 일정시간이 경과하면 다시 증가하여 중성영역까지 pH가 높아졌다. 오존-GAC 공정의 경우는 변화 양상은 오존/GAC 공정과 유사하나 pH의 하락폭이 더 작게 나타났다. 오존단독공정의 경우 부식산이 오존처리 되면서 -COOH의 작용기를 가진 유기산을 형성하여 pH가 감소하는 것으로 사료되며, 오존/GAC 공정과 오존-GAC 공정에서는 활성탄이 유기산 등의 저분자를 흡착하여 pH가 다시 상승하는 것으로 판단된다.

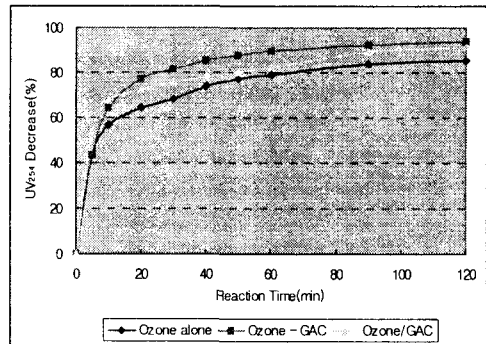


그림 4 UV<sub>254</sub> decrease of Ozone-GAC process as compared to Ozone/GAC and Ozone alone for humic acid removal

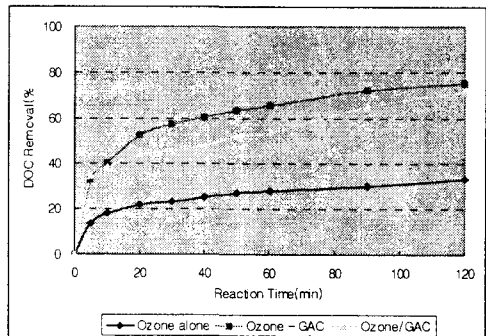


그림 5 DOC removal of Ozone-GAC process as compared to Ozone/GAC and Ozone alone for humic acid removal

그림 4와 그림 5는 각 공정별 반응시간에 따른 UV<sub>254</sub> 감소율과 DOC 제거율을 나타낸 것이다.

탄소사이의 이중결합은 254nm의 UV를 흡수하는 것으로 알려져 있어, UV<sub>254</sub> 감소를 통해 탄소 사이의 이중결합 분해정도를 간접적으로 알 수 있다. UV<sub>254</sub> 감소율은 모든 공정에서 85% 이상의 비교적 높은 감소율을 나타냈다. 오존-GAC 공정이 93%의 제거율로 가장 높았고, 오존/GAC 공정은 이에 약간 못 미치는 91%의 감소율을 나타냈다.

DOC는 물 속에 용존되어 있는 유기탄소로써 완전 산화가 이루어지면 유기탄소는 이산화탄소와 물로 분해가 된다. 따라서 DOC 제거율은 유기물질의 무기화 정도를 살펴볼 수 있는 척도가 된다. DOC 제거율은 오존-GAC 공정이 75%로 가장 높았고, 오존/GAC 공정은 이보다 약간 낮은 71%의 제거율을 보였다. 오존단독공정은 33%로 다른 공정의 절반에도 못 미치는 제거율을 나타냈다. 이로써 오존공정에 있어서 촉매의 역할이 중요함을 확인할 수 있었다.

GAC를 이용한 두 가지 공정을 비교했을 때, 근소한 차이지만 오존-GAC 공정이 제거효율 면에서 좀 더 우수함을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

- 1) 오존/GAC 공정과 오존-GAC 공정에서 pH는 초기에 감소한 후 다시 증가하였는데, 이는 활성탄이 유기산 등의 저분자를 흡착하여 pH가 다시 상승하는 것으로 판단된다.
- 2) GAC를 사용한 오존/GAC 공정과 오존-GAC 공정에서 높은 UV<sub>254</sub> 감소율을 나타내었는데, 이는 촉매를 사용할 경우 OH 라디칼이 형성되어 더 높은 효율을 나타낸 것으로 판단된다.
- 3) DOC 제거율에서 오존-GAC 공정이 75%로 가장 높았고, 오존/GAC 공정은 71%의 제거율을 보였다. GAC를 이용한 두 가지 공정을 비교했을 때, 근소한 차이지만 오존-GAC 공정이 제거효율 면에서 좀 더 우수하다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

- [1] 이동석, “수질계에서의 부식질의 착물거동 (I)-Humic Acid와 금속이온의 착물형성”, *한국환경분석학회지*, 6, 2003.
- [2] 이동석, “수질계의 Humic Acid와 Fulvic Acid의 분리 및 특성”, *분석화학학회지*, 15, 2002.

- [3] 이동석, 정영립, “화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II)”, *분석과학회지*, 13, 2000.
- [4] 이유미, “춘천지역 상수원수 중 휴믹 성분의 분리와 오존처리 특성”, *강원대학교 석사논문*, 2007..
- [5] 최은혜, “Ozone/GAC 공정에서의 부식산의 분해 특성연구”, *강원대학교 석사논문*, 2005.
- [6] 윤태경, 이강춘, 노병일, “고도정수처리공정에서 오존의 유기물 분해능”, *한국환경과학회지*, 14, 2005.
- [7] 김종부, 김계월, 이동석, “부식질의 광산화 및 오존산화에 있어서의 분자량 크기분포 변화 특성에 관한 연구”, *분석과학회지*, 16, 2003.
- [8] 송승주, 오병수, 김경수, 나승진, 이용택, 강준원, “입상 활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에 관한 연구”, *대한환경공학회지*, 26, 2004.