

불균일 촉매를 이용한 부식산의 오존 처리

Ozonation of Humic Acid with Heterogeneous Catalysts

이 동 석*

Rhee, Dong Seok

Abstract

The efficiency of heterogeneous catalysts has been investigated in ozonation process for organic removal. Heterogeneous catalytic ozonation was conducted for the degradation of humic acid in the presence of Granular Activated Carbon or Zeolite as a solid catalyst. And the results were compared to those of ozonation alone and adsorption alone without ozonation. The degradation characteristics of humic acid in each process were examined with the values of pH, TOC, UV₂₅₄ and COD_{Cr}.

키워드 : 부식산, 오존처리, 촉매, 활성탄, 제올라이트

Keywords : *Humic Acid, Ozonation, Catalyst, Activated Carbon, Zeolite*

1. 서론

자연수에 존재하는 유기물의 구성성분 중 약 80%정도가 다양한 유기산의 복합체인 부식질에서 기인한다. 부식질 중 일부는 정수 공정 중 염소 살균 처리 시 THM 등의 유기 염소계 화합물인 발암성 물질을 생성하는 것으로 알려져 있으며, 또한 부식질은 노란색 또는 짙은 갈색의 색도를 유발하여 심미적 위해성을 가져다 줄 수 있다.[1],[2] 특히 수처리 공정 중에 부식산의 존재는 생물학적

난분해성 물질과 중금속 및 유기물과의 착물 형성, 응집 처리 시 교란 등의 특성으로 인해 여러 문제점을 야기시키므로 새로운 수처리 기술이 요구되고 있다.[3]

그 중 수처리에서 새로이 도입되고 있는 공정이 오존처리 공정이다. 그 이유는 오존이 다른 산화제보다 월등한 산화력과 THM 생성억제, 맛, 응집침전 개선효과 및 생물학적 활성도 증대효과 등의 여러 이점이 있기 때문이다. 그러나, 실제로 오존을 적용할 경우 대다수 유기물과 반응이 느리거나, 혹은 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 등 매우 선택적 반응을 하는 결점이 있기 때문에 이러한 단점을 보완하고 처리효율을 더 향상시킬 수 있는 방법으로 촉매오존에 대한 많은 연구가 진행 중이다.[2],[4] 촉매오존연구는 촉매로 인한 오존의

* 강원대학교 지구·환경공학부 환경공학전공 교수, 이학박사

급속한 분해, 오존단독처리보다 더 강력한 산화력, 오존과의 직접적 반응과 함께 간접적 반응의 효과, 촉매 표면 자체의 직접반응 등의 기대효과를 가진다.

따라서 본 연구에서는 촉매오존의 효과를 살펴 보려고 한다. 촉매는 활성탄과 제올라이트를 선택하였다. 이는 촉매효과 뿐만 아니라 오존 처리 시 생성되는 OH radical이 넓은 비표면적을 갖는 활성탄과 제올라이트에 흡착되어 처리수 안에 좀 더 오래 머물러 있으면서 유기물을 분해하도록 해주는 흡착효과 등으로 단독 오존처리공정에서 처리하지 못한 유기물을 처리하여 제거효율을 높일 수 있을 것이라 생각되었다.

또한 제올라이트는 국내에서 제조된 천연 제올라이트를 사용했기 때문에 국내품의 수처리 적용 가능성을 평가할 수 있을 것이라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 생물학적 난분해성 물질인 부식산을 시료로 하여 각각의 O₃ 및 활성탄, 제올라이트 단독공정과 O₃/GAC, O₃/Zeolite 처리공정으로 유기물을 처리하였고, 그 처리수의 pH, TOC, COD_{Cr}, UV₂₅₄ 흡광도를 측정하여 각각 공정들의 부식산 처리효율을 비교해 보았다.

2. 재료 및 실험

2.1 실험 재료

(1) 활성탄

활성탄은 YAKURI사의 Charcoal Activated Carbon의 Granular형을 사용하여, 체가름을 하여 16~35mesh사이를 취하였고, 미세 탄소분을 제거하기 위하여 여러번 수세하여 105°C에서 하루이상 건조시키는 과정을 여러번 반복하여 사용하였다.

(2) 제올라이트

제올라이트는 다음과 같이 CWT-MSB40(이하 MSB), CWT-AB(이하 AB)로 분류하여 실험을 하였고, 각각의 특징은 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

본 실험에서는 부식산을 시료로 하여 O₃ 및 활성탄, 제올라이트 단독공정과 O₃/GAC, O₃/Zeolite 처리공정을 수행하였다.

Table 1. Characteristics of Zeolite

Item	CWT-MSB40	CWT-AB
Composition	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , + Alkali, Alkali earth metal	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Na ₂ O, Ag, Zn
Particle Size	0.5~0.8mm	0.8~1.4mm
Surface Area	< 30 m ² /g	550±50 m ² /g
Intensity	< 2.0 kg _f /cm ²	3-4 kg _f /cm ²
Water Content	< 8.6 (105°C, 1.5hr)	

시료로 사용한 부식산은 Aldrich Chemical사(H1, Lot-No675-2)로부터 구입하여 사용하였다. 부식산은 1000ppm의 Stock solution을 조제하여 12시간이상 교반하여 부식산의 용해성을 높인 후 필터링하였다. 이렇게 만든 Stock solution을 50ppm으로 희석하여 실험하였다.

모든 실험에 사용된 물은 2차 증류 후 Milli-Q plus (Millipore Corp., ZEMQ05001)를 통과시킨 초순수 물을 사용하였다. 그리고 실험에 사용된 반응조는 Pyrex재질의 직경 5cm, 길이 28cm인 250ml

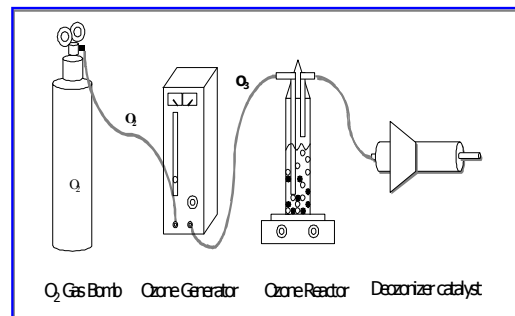


Fig. 1. Schematic diagram of ozonation system

용량의 실린더를 사용하였다.

본 실험에서 사용한 오존 발생장치는 Fisher사의 E502 model을 사용하였으며, 실험용 일반산소를 가스필터에 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하여 공급하였다. 본 실험에서 오존처리는 고압기체 방전으로 오존을 발생시켜 회분식으로 이루어졌고, 오존은 시료와 접촉면적을 크게 하기 위해 실린더

하단부에서 bubbling 하였고, 시료와 반응한 후 배출되는 오존가스는 Deozonizer catalyst를 거쳐 오존을 분해한 뒤 배출하였다. 시료를 측정 시 잔류 오존의 영향을 없애기 위해 오존 처리한 시료에 질소를 purging 하였다. 오존 주입농도는 2%-KI용액을 이용한 Indometry 법으로 측정하여 8.28mg O₃/min으로 주입하였다.

활성탄 공정과 제올라이트 공정은 시료와 함께 활성탄과 제올라이트(MSB, AB)를 각각 0.4g씩 시료와 함께 반응조에 넣고 교반기로 교반시켰으며, O₃/GAC, O₃/Zeolite 공정은 오존단독공정과 활성탄, 제올라이트 단독공정을 병합한 것으로 활성탄과 제올라이트를 시료와 함께 반응조에 넣고 교반시키면서 오존처리를 하였다.

각 실험은 위의 동일한 실험조건에서 200ml 시료를 1min, 2min, 3min, 5min, 8min, 10min, 15min, 20min, 30min동안 반응시켜 pH, TOC, COD_{Cr}, UV₂₅₄흡광도를 측정하였다.

pH는 pH meter(ORION 250-A)로 시료채취 후 5분 이내에 측정하였고, UV₂₅₄흡광도는 UV/Vis spectrophotometer(Varian, Cary 3 Bio)로 254nm에서 측정하고, TOC는 The UV-Persulfate TOC Analyzer (Phoenix 8000)으로 측정하였다. 그리고 COD_{Cr}은 Closed Reflux Method 중 Titrimetric Method으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 O₃/GAC 처리공정

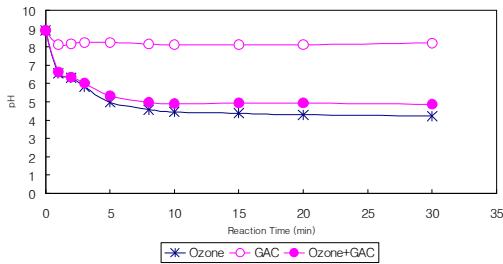


Fig. 2. Variation of pH with reaction time

Fig. 2는 시간에 따른 pH 변화를 나타냈다. 오존공정의 경우 시료의 pH는 반응시간 5분까지 급격히 내려가다가 차후 완만한 양상으로 pH가 내려가는 것을 관찰할 수 있었다. 이에 반해 활성탄 공정은 반응시간 1분까지 pH가 약간 내려가다가 그 이

후 거의 일정한 양상을 나타내었다. O₃/GAC 공정은 오존공정과 비슷한 양상을 나타내었으나, 오존공정보다는 pH가 약간 높게 나타났다. 이는 활성탄이 오존처리 시 발생하는 부산물 중 유기산과 같은 산성분을 흡착하여 완충작용을 한 것으로 사료된다.

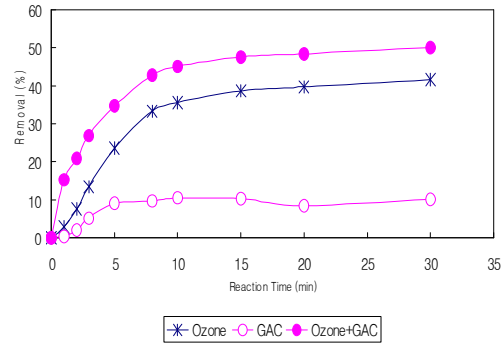


Fig. 3. Removal of TOC with reaction time

Fig. 3은 시간에 따른 TOC 제거율을 나타낸다. 반응시간 30분 동안 오존공정은 40%의 제거율을 나타내었으나, 활성탄 공정은 10%의 제거율을 나타내었고, O₃/GAC 공정은 50%까지 제거율이 증가하였다. 오존공정과 O₃/GAC 공정의 TOC제거율은 반응시간 8분까지 급격히 상승하다가 그 이후 완만한 양상을 나타내었고, 활성탄 공정은 반응시간 5분까지 증가하다 거의 일정한 수준을 유지했다. 위의 실험결과는 O₃/GAC 공정에 의한 TOC제거율이 오존단독공정에 비해 1.25배, 활성탄 공정에 비해서는 5배의 효과를 나타냈다.

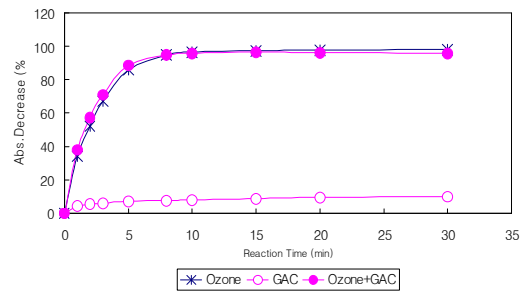


Fig. 4. Decrease of absorbance at 254nm with reaction time

Fig. 4는 시간에 따른 UV₂₅₄흡광도 감소율을 나타낸다. 오존공정과 O₃/GAC 공정은 거의 같은 양상으로 반응시간 8분까지 급격히 감소하여 100%에 가까운 감소율을 나타내었다. 반면에, 활성탄 공정은 반응시간 20분 동안 완전한 감소율을 보이다가 20분 이후 10% 감소율로 일정해졌다.

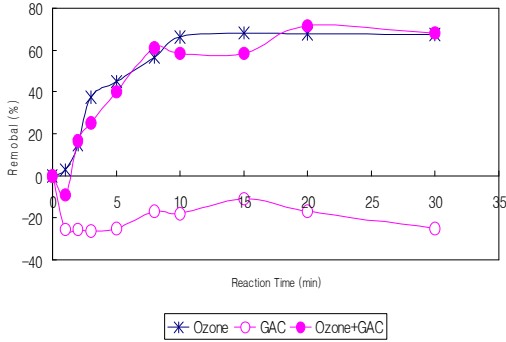


Fig. 5. Removal of COD_{Cr} with reaction time

Fig. 5는 시간에 따른 COD_{Cr}제거율을 나타낸다. 다른 측정항목에 비해 측정치가 일정하지 않았으나 오존공정의 COD_{Cr} 제거율은 반응시간 10분까지 급격히 증가하다 거의 일정해지는 양상을 보였다. 반면 활성탄 공정은 공정을 진행시킴에 따라 오히려 원액보다 COD_{Cr}이 늘어났다. 이는 활성탄 자체가 탄소화합물이기 때문에 COD_{Cr} 측정에 영향을 미쳐 이러한 결과가 나오는 것으로 생각되어 활성탄의 영향을 줄여보기 위해 활성탄을 여러 번 수세하여 사용했지만 별효과가 없었다. O₃/GAC 공정은 반응초기에 활성탄의 영향으로 COD_{Cr}이 증가하였지만, 반응시간 3분부터 8분까지는 급격한 제거율 증가를 보였다. 전반적으로 오존공정은 반응시간 30분동안 최고 67%의 제거율을 보였으나, O₃/GAC 공정은 반응시간 20분에 70%까지 제거율을 보여 COD_{Cr} 제거면에서는 활성탄의 영향이 아주 미약했다.

3.2 O₃/Zeolite 처리공정

Fig. 6은 시간에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. MSB공정의 pH가 가장 높고 그 다음은 AB공정과 O₃/MSB 공정, O₃/AB 공정, 오존 공정 순이었다.

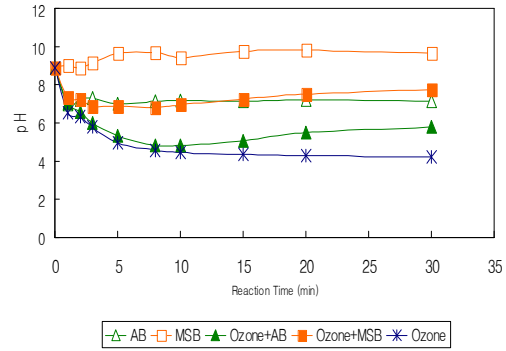


Fig. 6. Variation of pH with reaction time

이는 제올라이트의 완충능력 때문이라 생각된다. 반응이 진행됨에 따라 AB와 MSB의 pH는 반응초기에만 약간 변하고 거의 일정한 양상을 나타내었고, 오존공정의 pH는 시간이 지남에 따라 감소하다 일정해지는 양상을 보였고, 제올라이트가 첨가된 오존공정은 pH는 감소하다 다시 증가하는 양상을 보였다.

Fig. 7은 시간에 따른 TOC 제거율을 나타내었다. O₃/MSB공정이 52%로 가장 높았고, 오존공정은 40%, O₃/AB공정은 39%정도를 나타내었다. 위 세 반응은 모두 반응시간 8분까지 급격한 제거율을 보이다 이후 완만한 양상을 나타내었다. 제올라이트 단독공정의 TOC 제거율은 10%미만으로 미미하였고, MSB의 제거율이 AB의 제거율보다 높았다.

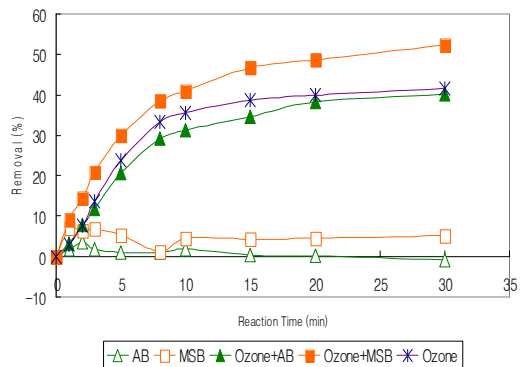


Fig. 7. Removal TOC with reaction time

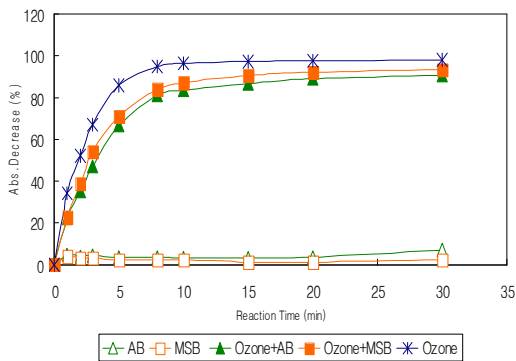


Fig. 8. Decrease of absorbance at 254nm with reaction time

Fig. 8은 시간에 따른 UV₂₅₄흡광도 감소율을 나타낸다. 오존공정이 100%에 가까운 감소율을 보였고, O₃/MSB, O₃/AB 공정은 90%정도의 감소율을 보였다. 이는 오존단독공정과 비교할 때 제올라이트가 첨가된 촉매오존공정이 탁도가 증가되어 UV₂₅₄흡광도가 증가한 것으로 보인다. O₃/MSB 공정이 O₃/AB공정보다 약간 높은 UV₂₅₄제거율을 나타내었다. 위 세 공정은 TOC제거율과 마찬가지로 반응시간 8분까지 급격한 UV감소율을 보이다가 그 이후 일정한 양상을 보였다. 제올라이트공정의 흡광도 제거율은 10%미만으로 미미하였으며, 두 제올라이트를 비교해 볼 때, AB의 감소율이 MSB의 감소율보다 약간 높았다.

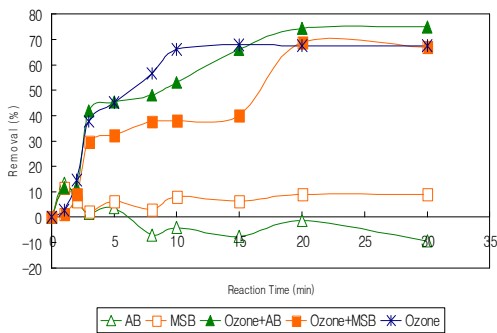


Fig. 9. Removal of COD_{Cr} with reaction time

Fig. 9는 시간에 따른 COD_{Cr}제거율을 나타낸다. Fig. 9에서 보듯이 제거율의 변동이 컸다. 오존공정은 반응 시간 10분까지 COD_{Cr}제거율이 급격히 증가하다가 그 이후 일정한 양상을 보이고, O₃/Zeolite 공정은 급격한 제거율을 보이는 구간이

두 군데 있으며, 두 제올라이트를 비교해 볼 때 O₃/MSB 공정이 O₃/AB 공정보다 높은 제거율을 보인다. 반응시간 15분까지는 오존단독공정의 COD_{Cr}제거율이 가장 높으며, 그 이후에는 O₃/MSB 공정의 제거율이 가장 높았다. 두 제올라이트 공정의 COD_{Cr}제거율은 미약했으며, AB의 COD_{Cr}은 오히려 증가하였다. 이는 AB의 구성성분 중 산화 될 수 있는 은과 아연이 산화되어 COD_{Cr}이 증가한 것으로 보인다.

3.3 촉매로서의 활성탄과 MSB의 비교

더 높은 처리효율을 나타내는 불균일 촉매제를 알아보기 위해 활성탄과 MSB(MSB가 AB보다 더 높은 처리효율을 나타냈으므로)를 비교하였다.

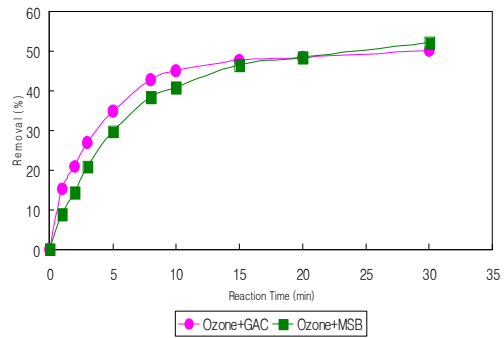


Fig. 10. Removal of TOC with reaction time

Fig. 10은 시간에 따른 활성탄과 MSB의 TOC제거율을 비교하였다. 반응초기에는 활성탄의 TOC 제거율이 MSB의 TOC제거율보다 높다가 반응시간 20분부터는 MSB의 제거율이 약간 더 높았다.

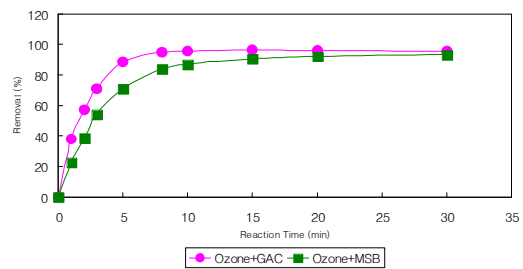


Fig. 11. Decrease of absorbance at 254nm as a function of reaction time

Fig. 11은 시간에 따른 활성탄과 MSB의 UV₂₅₄

흡광도 감소율을 비교하였다. 반응초기에는 활성탄의 감소율이 MSB의 감소율보다 높았으나, 반응시간 30분에는 비슷한 감소율을 보였다.

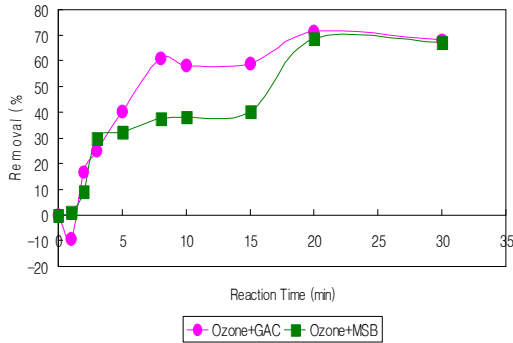


Fig. 12. Removal of COD_{Cr} as a function of reaction time

Fig. 12는 시간에 따른 활성탄과 MSB의 COD_{Cr} 제거율을 나타내었다. 반응시간 1분까지는 활성탄 자체가 탄소화합물이기 때문에 COD_{Cr} 측정에 영향을 미쳐 활성탄의 COD_{Cr}의 제거율이 (-)값을 가지다가 반응시간 3분부터는 MSB보다 더 높은 제거율을 보였다. 반응시간 20분경부터는 활성탄과 MSB의 제거율이 거의 같았다.

위의 결과들을 살펴볼 때 반응초기에는 활성탄이 유기물을 무기화 시키는 효율이 MSB보다 크지만, 반응시간이 지날수록 두 불균일 촉매제의 효율이 비슷해짐을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서 오존공정과 활성탄, 제올라이트 및 이들의 혼합공정을 이용하여 부식산을 처리하여 각 공정들을 비교, 평가해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) O₃ 및 GAC, Zeolite 단독처리에 비해 O₃/GAC와 O₃/Zeolite공정이 부식산을 무기화하는데 더 효율이 높았다.
- 2) O₃/Zeolite공정에서 particle size가 작은 CWT-MSB40이 CWT-AB보다는 촉매로써의 효과가 더 높았다.
- 3) Zeolite와 GAC를 비교하였을 때 활성탄이 좀 더 효과가 좋았지만 거의 같은 양상을 보였다. 따

라서 향후 경제성을 고려하여 촉매를 선택하는 것이 바람직하다.

4) 단일 촉매를 사용한 O₃/GAC 처리공정과 O₃/Zeolite 처리공정을 통하여 인하여 오존 및 활성탄, 제올라이트 단독공정보다 높은 유기물 제거 효율을 기대하였으나, 오존공정과 활성탄, 오존공정과 제올라이트 공정의 효율을 더한 값에 상응하는 효율을 나타냈을 뿐 그 이상의 시너지 효과는 없었다. 따라서, 향후 시너지 효과를 얻기 위한 혼합 촉매시스템 등에 관한 연구가 수행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- [1] 이동석, 정영림, “화학적 산화법에 의한 부식산의 분해처리 기술에 관한 연구(II)” *분석과학*, 13, 2000.
- [2] 강준원, 박훈수, 옥지훈, “오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화기법 개발” *대한환경공학회지*, 18, 827~839, 1996.
- [3] 신항식, 임재림, “고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I)” *대한환경공학회지*, 17, 1079~1088, 2000.
- [4] 박종섭, 황은희, 최희철, 안규홍, “수용액상에서의 오존과 오존 촉매 산화를 이용한 유기산과 자연 유기물의 분해” *대한환경공학회 2002 춘계학술연구발표회 논문집 (I)*, 157~158, 2002.
- [5] Beltrain F.J., Rivas F.J., Montero-de-espino a R., “Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor.” *App. Catal. B* 39, 221~231, 2002.
- [6] Ernst M., Lurot F., Schrotter J., “Catalytic Ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide,” *Appl. Catal. B*, 47, 15~25, 2004.