

셀룰로오스 기반 유사-그래핀과 과황산염에 의한 압연류 폐수내 총유기탄소(TOC) 흡착 및 분해효과 연구

김송이^a, 신지영^a, 박경철^a, 양재규^b, 김동수^{c†}

Effects of Adsorption and Decomposition on the Removal of Total Organic Carbon (TOC) in Oil Wastewater by Cellulose-based Pseudo Graphene and Persulfate

Song-I Kim^a, Ji-Young Shin^a, Kyung-Chul Park^a, Jae-Kyu Yang^b, Dong-Su Kim^{c†}

(Received: Mar. 18, 2024 / Revised: Jul. 31, 2024 / Accepted: Aug. 9, 2024)

ABSTRACT: Chemical oxygen demand (COD), an organic material measurement index, has a limit to the management of the total amount of all organic materials including non-degradable organic materials due to low oxidation rate. So total organic carbon (TOC) that can measure organic materials more accurately is introduced and used as a measurement index. Several environmental companies including company A in Gyeonggi-do dilute raw wastewater first and then treats it with chemicals. And an activated carbon is used at the rear stage to treat total organic carbon even though various treatment processes can be applied to reduce TOC in wastewater. There are some problems such as use of a lot of diluting water and generation of an excessive amount of sludge, so it is urgent to come up with an alternative plan. Therefore, in this study, an application experiment was conducted on two different methods for improving the TOC reduction efficiency of waste water from Company A. The first method is the evaluation of the substitution potential of powered activated carbon(PAC), an adsorbent currently used, by manufacturing cellulose-based graphene like carbon (CGLC). This first study showed that CGLC had about 10% higher TOC adsorption efficiency than commercial PAC, showing the possibility of being applied as an alternative adsorbent for PAC in water treatment sites. The second method relates to the removal of TOC by sulfate radicals produced by persulfate (PS) activation. Two activation methods were applied: using CGLC and PAC as carbon-based catalyst and using the high temperature of wastewater for PS activation. As a result of using PAC and CGLC as PS activation materials, the TOC removal rate was lower than the adsorption amount of TOC by CGLC and PAC due to excessive chlorine ions present in the real wastewater. However, as a result of using the high water temperature (55~60°C) of the field wastewater for PS activation, it showed a much greater TOC removal efficiency than PAC alone, CGLC alone, and using a carbon-based catalyst for PS activation. When PS was injected more than 0.5%, it showed a TOC removal efficiency of 95% or more within 24 hr. In addition, when PS was injected more than 0.3%, the TOC concentration could be lowered to less than 75 ppm, which is the wastewater discharge standard applied to company A. When these results were summarized, raw wastewater of high temperature can be treated with a simple process of only adding of PS and discharged by treating TOC below the wastewater discharge standard applied to company A.

Keywords: TOC, COD, PAC, adsorption, persulfate

^a 광운대학교 환경공학과 박사과정 (Ph. D. Student, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

^b 광운대학교 환경공학과 교수 (Professor, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

^c 광운대학교 환경공학과 연구교수 (Research Professor, Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University)

† Corresponding author(e-mail: maree@kw.ac.kr)

초 록: 유기물 측정지표인 화학적산소요구량(COD)은 산화율이 낮아 난분해성 유기물까지 포함한 전체 유기물질의 총량관리에 한계를 가지고 있어 보다 정확한 측정이 가능한 총유기탄소(TOC)가 측정지표로 도입되어 사용되고 있다. 폐수 내 TOC 저감을 위해서는 여러 공정들이 적용가능하나 경기도 소재의 A사를 비롯한 여러 환경업체에서는 원폐수를 먼저 희석한 후 약품처리에 의한 응집침전과정을 거치고 후단에 활성탄을 사용하여 총유기탄소를 처리하고 있는 실정이다. 현장에서는 많은 물 사용과 약품사용으로 인한 슬러지가 과다하게 발생하는 문제가 있어 이를 대체할 수 있는 방안도출이 시급한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 A사 실폐수의 TOC 저감효율 증진을 위해 두 가지 다른 방법을 적용하였다. 첫 번째 방법은 셀룰로오스 기반 유사-그래핀(CGLC)을 제조하여 현재 사용되고 있는 흡착제인 분말활성탄(PAC)의 대체가능성 평가에 관한 것이다. 첫 번째 연구를 통해서 CGLC가 상업용 PAC보다 TOC 제거율에서 약 10% 정도의 높은 성능을 보여 수처리 현장에서 PAC의 대체 흡착제로 적용될 수 있는 가능성을 보여주었다. 두 번째 방법은 persulfate(PS) 활성화에 의해 생성되는 황산라디칼에 의한 TOC 제거에 관한 것이다. PS 활성화를 위해 CGLC와 PAC을 사용하는 것과 폐수의 높은 온도를 이용하는 두 가지 방법을 적용하였다. PAC과 CGLC를 PS 활성화물질로 사용한 결과, TOC 제거율은 실험폐수내 존재하는 과량의 염소이온에 의해 CGLC와 PAC에 의한 TOC의 흡착제거량 보다 낮게 나타났다. 그렇지만 PS 활성화를 위해 현장 폐수의 높은 수온(55~60°C)을 이용한 결과 PAC 단독, CGLC 단독 그리고 PS 활성화에 탄소계 매질을 사용한 것보다 훨씬 큰 TOC 제거능을 보였으며, PS를 0.5% 이상 주입시 24 시간 이내에 95% 이상의 TOC 제거능을 보였다. 또한 PS를 0.3% 이상 주입시 A사의 폐수 배출기준인 75 ppm 이하로 TOC 농도를 낮출 수 있었다. 이러한 결과를 종합하면, 높은 온도의 원폐수에 PS만 첨가하는 간편한 공정으로도 TOC를 A사의 폐수 방류기준 이하로 처리하여 배출할 수 있는 것으로 나타났다.

주제어: TOC, COD, PAC, 흡착, 과황산염

1. 서 론

수질오염을 유발시키는 물질들은 다양하게 존재 하지만 그중 중요한 것 중의 하나가 유기물질이다. 유기물질은 C, H, O, N으로 구성된 탄소화합물로 물에 들어가면 미생물에 의해 분해되며 물속의 산소를 소모하게 되어 혐기성 세균이 번식하여 메탄, 황화수소 등과 같은 유독물질을 생성하여 수질오염을 악화시킨다. 그렇기 때문에 유기물질 관리는 수질정화의 중요한 요인 중 하나이다. 유기물 측정지표인 Chemical Oxygen Demand(COD)는 산화율이 낮아 난분해성 유기물까지 포함한 전체 유기물질의 총량관리에 한계점을 가지고 있다. 이에 환경부는 보다 정확한 측정이 가능한 Total Organic Carbon(TOC)을 측정지표로 도입하여 기존 공공폐수처리 시설은 2021년도부터 적용하였고, 기존 폐수배출시설은 2022년도부터 적용하였다¹⁾.

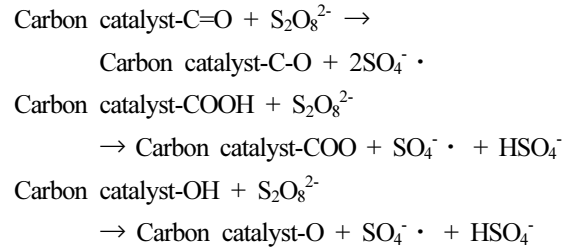
유기물함유 오염수를 처리하는 공법으로는 생물학적 처리와 함께 흡착, 막 분리, 고급산화 공정(AOP) 등의 여러 물리-화학적 방법 등이 있으나, 대상 폐

수의 성상과 유기물의 화학적 특성 등에 따라 생분해성이나 물리화학적 처리공정의 효율이 떨어지는 문제가 있고 최적 운전조건이 상이하여 수처리 공정의 운전 및 유지관리에서 기술적인 어려움이 있는 실정이다. 흡착공정에 의한 유기물 제거시 일반적으로 분말 및 입상 활성탄을 흡착제로 많이 이용하고 있는데 최근에는 비표면적이 매우 발달되어 있으며 바이오매스로부터 열분해방법에 의해 비교적 쉽게 제조할 수 있는 유사-그래핀(Graphene-like Carbon, GLC)을 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있다²⁾. Cellulose는 바이오매스의 기본 구성 요소(cellulose, hemicellulose, lignin) 중의 하나로서 탄소가 풍부하며, 저렴하고 구하기 쉽다는 장점을 가진다. 본 연구진의 선행 연구에서는 유사그래핀 제조시 템플릿(Template) 역할을 하는 FeCl₃와 높은 비표면적을 형성하는 ZnCl₂을 cellulose에 첨가한 후 열분해하여 높은 비표면적의 유사-그래핀(CGLC)을 제조하였고 이를 Rhodamin B 및 Congo Red 등이 함유된 오염수 처리에 적용한 경험이 있다³⁾. 고급산화공정(Advanced Oxidation Process, AOP)은 보통의 산화공정에서 사용되는 산화제 보다 반응성이

종고 산화력이 강한 수산화 라디칼($\cdot\text{OH}$)을 생성시켜 용존 유기오염 물질을 CO_2 나 H_2O 와 같은 무해한 물질로 분해시키는 오존/High pH, 오존/ H_2O_2 (Peroxone), 오존/UV, 철염/ H_2O_2 (Fenton), H_2O_2 /UV, 광촉매/UV 등의 방법 등을 말한다. 이러한 여러 AOP 공정에 의해 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼의 산화/환원 전위는 NHE 대비 1.8-2.7 V로 큰 편이며 비선택적으로 유기물과 반응하는 특성을 보이지만, AOP 장치의 설치비용이 고가인 점과 $\cdot\text{OH}$ 라디칼의 반감기가 20 ns로 매우 짧은 것이 실용화 측면에서 제한적인 사항이다.

따라서 최근에는 기존 AOP 공정의 제한성을 극복할 수 있는 방안으로 과황산염(persulfate, PS) 음이온($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)의 활성화로 생성되는 sulfate radical($\text{SO}_4^{\cdot-}$)을 기반으로 한 AOPs 기술인 황산라디칼-고급산화 공정(Sulfate Radical-Advanced Oxidation Process, SR-AOP)이 많이 주목을 받고 연구가 되고 있다. Sonia Guerra-Rodriguez 등의 연구에 따르면 황산라디칼은 미세오염 물질 및 미생물 제거로 membrane전단에 전 처리로 적용시 membrane의 fouling을 줄일 수 있다고 추론하였다⁴⁾. 황산라디칼은 기존의 수산화 라디칼보다 높은 산화환원전위를 가지고, 반감기가 크며, 넓은 적용 pH 범위를 가지고 있다는 장점이 있다. 과황산염의 활성화로 생성되는 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 라디칼의 산화환원전위는 $\cdot\text{OH}$ 라디칼과 비교하였을 때 활성화 방법에 따라 유사하거나 더 높은 수준(2.5-3.1 V)이며 $\cdot\text{OH}$ 라디칼의 반감기가 20 ns로 매우 짧은 반면 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 라디칼의 경우 30-40 μs 로 약 1,500-2,000 배 더 긴 반감기를 가질 뿐만 아니라 $\cdot\text{OH}$ 라디칼보다 더 높은 선택성을 가지며 더 안정적이기 때문에 수중에서 확산되어 유기오염물질과 접촉 후 산화하는데 더 용이한 화학종이다⁵⁾.

Yuan Gao 등의 연구에 따르면 과황산염을 활성화하는 방법으로는 열, UV, 금속 촉매, 탄소 기반 촉매 등에 의한 활성화가 있으며 이 중 탄소 기반 촉매는 carbon powder, graphene 기반 물질, carbon nanotubes, 활성탄 등이 활용 가능하다⁶⁾. 탄소 기반 물질 표면의 산소 함유 관능기(ketone, carboxyl, hydroxyl groups)는 과황산염을 활성화할 수 있으며 반응 기작은 아래와 같다.



또한 탄소 기발 물질의 구조적 결함 sp^2 탄소 결합의 결함 또는 sp^3 , 빈격자 자리(vacancies) 등에서 비롯된 전자는 과황산염의 peroxy bond를 끊음으로써 활성화를 유도하고 $\text{SO}_4^{\cdot-}$ 라디칼을 형성할 수 있다⁷⁾.

본 연구에서 사용한 실패수는 경기도 소재 A사의 압연류 폐수로 수온이 높고, Oil이 70 ppm 정도이며 또한 TOC 농도도 470 ppm 정도로 높은 편이다. 현재 A사 현장에서는 이 폐수를 희석하여 pH를 조정 후 polymer를 사용하여 응집침전을 하고 마지막 후단에 상업용 분말흡착제(PAC)로 처리하여 TOC를 방류기준에 맞추어 배출하고 있다. 현장에서는 희석수 사용과 약품 사용으로 인한 물사용량 및 슬러지 발생 과다의 문제를 가지고 있어 현장 여건에 부합되는 간편한 방법으로 TOC를 저감하고 배출하는 것이 필요한 실정이다. 따라서 이러한 현장 상황을 고려하여 본 연구에서는 1) 셀룰로오스로부터 제조한 유사-그래핀(CGLC)과 상용분말활성탄(PAC)을 이용한 TOC의 흡착제거와 2) 탄소계매질(PAC 및 CGLC)에 의한 PS 활성화 방법으로 TOC를 제거(흡착 및 분해)하는 것과 폐수의 높은 수온에 의한 PS 활성화 방법으로 TOC를 분해시키는 방법을 적용하고 비교하였다. 최근 황산라디칼이 유기 오염 물질을 제거하는데 효율적이라는 강력한 연구 결과에도 불구하고 대규모로 폐수를 처리하는 것은 여전히 주목을 받고 있다⁸⁾. 본 연구를 통해 현재 실제 현장에서 사용하고 있는 흡착제인 PAC을 CGLC로 대체가 가능한 것인지에 대한 평가와, 탄소계 매질 및 A사 폐수의 고온(55~60°C)을 PS 활성화제로 사용하였을 때의 TOC 제거능에 대한 비교 평가를 통해 현장여건을 가장 잘 반영한 최적공정을 도출하도록 하였다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1. 실험 재료 및 폐수의 성상

기존 선행연구에서 제시된 최적조건에 따라 셀룰로오스 바이오매스를 사용하여 분말형의 유사-그래핀(CGLC)을 제조하였다⁶⁾. 그리고 분말활성탄(PAC)은 Jacobi에서 구입하였으며 BET 비표면적 값은 650 m²/g 이었다. CGLC와 PAC을 흡착제 겸 과항산염(PS) 활성화제로 사용하였다. 산업용 고온의 폐수는 일반적으로 금속가공, 화학공정, 식음료 산업 및 발전소등 많은 산업 공정에서 배출될 수 있다. 본 연구에서 사용된 폐수는 제철소 A사의 폐수로 철을 강판이나 선재로 만드는 압연공정에서 발생한 압연유가 많이 함유 되어있는 폐수로서 온도는 55~60°C 범

위의 고온이고, SS 함량은 321 ppm, Oil 함량은 70 ppm이고 또한 TOC 농도가 470.2 ppm이었다. 따라서 TOC 제거시의 방해 요인을 최소화하기 위해 대부분의 실험은 0.45 µm 멤브레인 여과지를 사용하여 여과시킨 시료를 사용하였다. TOC 측정은 Shimadzu TOC-L CPH를 사용하였다.

2.2. CGLC 제조

기존 연구에서 알려진 방법에 따라 cellulose 10 g을 FeCl₃ · 6H₂O와 ZnCl₂의 무게비 2:1로 혼합한 수용액 15~20 mL에 넣고 섞어준 후 80°C에서 2시간 동안 가열시킨 후 100°C 오븐에서 완전히 건조시켜 주었다³⁾. 이렇게 만들어진 전구체를 튜브형(Ø80×1,000mm) 강열기(2.5KW, 최대가열온도 1,200°C)에 넣고 열분해하였다. 열분해 온도는 앞선 연구를 참조하여 최적온도인 800°C로 설정하였다. 또한 상온에서 최종온도까지 5°C/min의 속도로 상승시켰다. 이때 N₂ 가스를 200 mL/min의 유량으로 강열기 내부에 흘려주어 산소가 제한된 상태로 만들어주었다. 열분해가 끝난 물질은 16~18%의 HCl 150 mL에 24시간 이상 교반하여 철과 아연을 완전히 씻어준 뒤 증류수로 pH가 변하지 않을 때까지 여러 번 세척 후 80°C에서 1시간 동안 건조시켜 cellulose-derived graphene-like carbon(CGLC)를 제조하였다.

제조된 CGLC 표면의 관능기를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였다. 또한 CGLC 표면의 화학적 구성을 확인하고자 XPS를 실시하였다.

2.3. CGLC와 PAC의 TOC 제거능 비교 평가

폐수내 TOC에 대한 흡착성능을 평가하기 위해 상용 PAC과 제조한 CGLC를 사용하여 실험을 진행하였다. 실험은 회분식으로 탄소계 흡착제 주입비, 반응시간, pH 변화, 등온흡착실험, 열역학 파라미터 도출실험을 진행하였다.

TOC 흡착에서 최적 pH 조건을 결정하기 위하여 25°C 조건에서 PAC와 CGLC를 각각 2 g/L를 투입하여 pH 3, 7, 10 조건에서 24시간 동안 흡착실험을 진행하였다. 또한 최적 주입량을 확인하기 위하여 일정한 pH와 온도에서 PAC과 CGLC를 0.1~20 g/L을

Table 1. Characteristics of Industrial Wastewater of Company A

구분	여과전 원액	여과 후(0.45 µm)
pH	6.10	6.20
TOC	470.2 mg/L	125.8 mg/L
COD _{Mn}	180 mg/L	94 mg/L
탁도	800 NTU 이상	3.1 NTU
SS	321 mg/L	0.4 mg/L
Ca	18.31 mg/L	19.29 mg/L
K	13.25 mg/L	14.23 mg/L
Fe	18.73 mg/L	2.139 mg/L
P	2.672 mg/L	1.824 mg/L
Cu	0.127 mg/L	0.088 mg/L
Si	2.815 mg/L	2.797 mg/L
Zn	0.110 mg/L	0.208 mg/L
As	0.216 mg/L	0.202 mg/L
Mn	0.220 mg/L	0.219 mg/L
Mg	4.409 mg/L	4.566 mg/L
Na	231 mg/L	234 mg/L
Sr	0.098 mg/L	0.104 mg/L
Cd	ND	ND
Pb	ND	ND
SO ₄	2.750 mg/L	2.750 mg/L
Cl	385 mg/L	385 mg/L
alk	28 mg/L	28 mg/L

* ND: Not Detected, alk: 알칼리도, NTU: Nethelometric Paultity Unit

투입 후 24시간 동안 흡착실험을 진행하였다.

흡착반응속도 실험을 위해 TOC 농도가 125.8 mg/L 인 실패수에 PAC과 CGLC를 2 g/L로 주입하여 상온 조건하에서 흡착평형 시간까지 시간별로 실험을 진행하였다. 흡착반응의 속도론적인 해석을 위해 실험결과를 속도모델식인 pseudo-first-order(PFO) 및pseudo-second-order(PSO) model에 대입하여 적절히 모사되는 반응식을 선정하였다^{7,8)}. PFO model 식은 다음과 같다.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{식 1})$$

여기서, $k_1(\text{min}^{-1})$ 은 PFO의 반응속도 상수를 의미한다. 그리고 q_e 와 q_t 는 각각 평형시간 및 반응경과 시간 t 에서 흡착제 단위 g당 흡착된 TOC의 양(mg/g)이다. PSO model 식은 다음과 같다.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{식 2})$$

여기서, $k_2(\text{g/mg} \cdot \text{min})$ 는 PSO의 반응속도 상수를 의미한다.

PAC과 CGLC의 등온흡착 실험을 위해 흡착제의 주입량을 0.1~20 g/L로 투입하여 상온조건에서 24시간 동안 흡착실험을 진행하였다. 평형상태에서의 흡착결과를 Freundlich 및 Langmuir 반응식에 대입하여 흡착제와 흡착질 사이의 반응메커니즘을 파악하였다.

TOC 흡착에 대한 온도의 영향을 조사하기 위해 앞선 실험들과 같은 조건에서 온도만 298K, 308K, 318K로 변화시켜 흡착실험을 진행하였다. 열역학 파라미터 도출을 위해 온도에 따른 흡착량 변화를 이용하여 엔탈피 변화(ΔH), 엔트로피 변화(ΔS) 그리고 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG)를 계산하였고 이를 통해 흡착 메커니즘을 파악하고자 하였다.

Gibbs 자유에너지 변화는 다음 식으로 구할 수 있다.

$$\Delta G = -RT \ln k_d \quad (\text{식 3})$$

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{식 4})$$

$$\ln k_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{식 5})$$

여기서, K_d 는 분배계수이고 R 은 이상기체상수 (8.314 J/mol · K), T 는 절대온도 (K)이다. ΔG (kJ/mol)은 반응에서의 Gibbs 자유에너지 변화, ΔS^0 (J/mol · K)는 엔트로피 변화 그리고 ΔH^0 (kJ/mol)은 엔탈피 변화를 나타낸다.

2.4. 황산라디칼-AOP(SR-AOP)에 의한 TOC 저감 평가

첫 번째 SR-AOP 방법은 PS 활성화제로 탄소계 매질(CGLC 및 PAC)을 사용하여 발생하는 황산라디칼을 이용하는 것으로서, 실패수에 PAC과 CGLC를 2 g/L로 넣고, PS를 1%, 3%, 5%로 주입 후 1 hr, 5 hr, 12 hr 간격으로 샘플링을 진행하여 잔류 TOC를 측정하였다. 두 번째 SR-AOP 방법은 PS 활성화에 실패수의 높은 수온(55~60°C)을 이용하여 발생하는 황산라디칼을 이용하는 것으로서, 실패수에 PS를 0.1~3.0% 농도로 투입 후 현장조건과 동일하게 온도를 55~60°C로 맞추어 1 hr, 2 hr, 4 hr, 5 hr, 7 hr, 24 hr 간격으로 샘플링을 진행하여 잔류 TOC를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. CGLC의 물리화학적 특성

CGLC 표면의 관능기를 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였다. Fig. 1에서 CGLC의 FT-IR 스펙트럼이 나타나 있다. 셀룰로오스의 그래핀화가 잘되어서 CGLC 표면에는 관능기가 거의 존재하지 않음을 확인할 수 있다. CGLC 표면의 화학적 구성을 확인하고자 실시한 XPS 분석결과를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a)의 spectrum을 보면 C_{1s} 와 O_{1s} 피크가 검출된 것을 알 수 있다. 이때 CGLC의 탄소(C)/산소(O) 원자 비율은 18.68로 일반적인 reduced graphene oxide (rGO)의 C/O 원자 비율(<6.93)보다 훨씬 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)의 C_{1s} spectrum을 보

면 284.6 eV, 285.4 eV 그리고 286.2 eV 피크가 나타났고, 각각 C sp², C sp³ 그리고 C-O와 관련한 피크이다. Table 2에 나타난 C sp²와 C sp³의 면적을 비교하면 C sp²가 더 큰 값을 가진 것을 볼 수 있는데 이

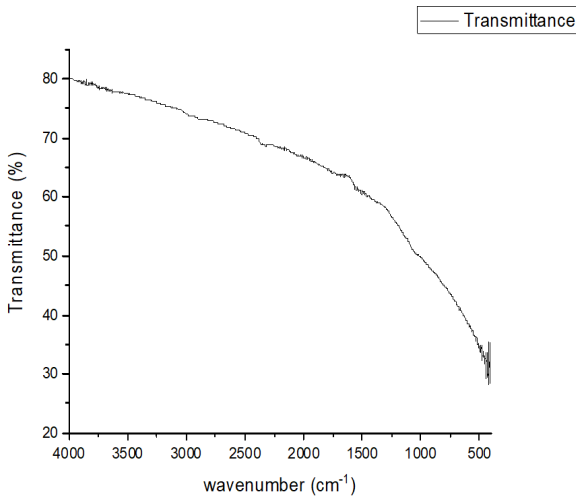


Fig. 1. FT-IR spectrum of CGLC.

것은 CGLC 표면에서 그래핀화가 잘 이루어졌다는 의미이다³⁾.

3.2. CGLC와 PAC의 TOC 흡착능 평가

3.2.1. pH와 흡착제 주입량 변화에 따른 흡착 성능 평가

PAC과 CGLC에 의한 폐수내 TOC의 흡착특성을 조사하기 위하여 pH 영향 실험을 진행하였다. Fig. 3은 pH 변화(3, 7, 10)에 따른 두 흡착제의 TOC 흡착 성능 그래프이다. 수용액의 pH는 TOC 흡착의 중요한 변수 중 하나이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 두 흡착제 모두 pH가 낮을수록 TOC 제거능이 증가하였다. 일반적으로 흡착제 표면의 pH_{zpc}보다 낮은 pH에서는 흡착제 표면이 양의 하전을 갖게 된다. 따라서 A사 폐수내 TOC의 제거능이 폐수의 pH가 낮을수록 증가한 것은 TOC를 구성하는 유기물이 음하전을 갖기 때문에 나타난 현상으로 여겨진다⁹⁾.

흡착제의 주입량에 따른 흡착성능을 평가하기 위

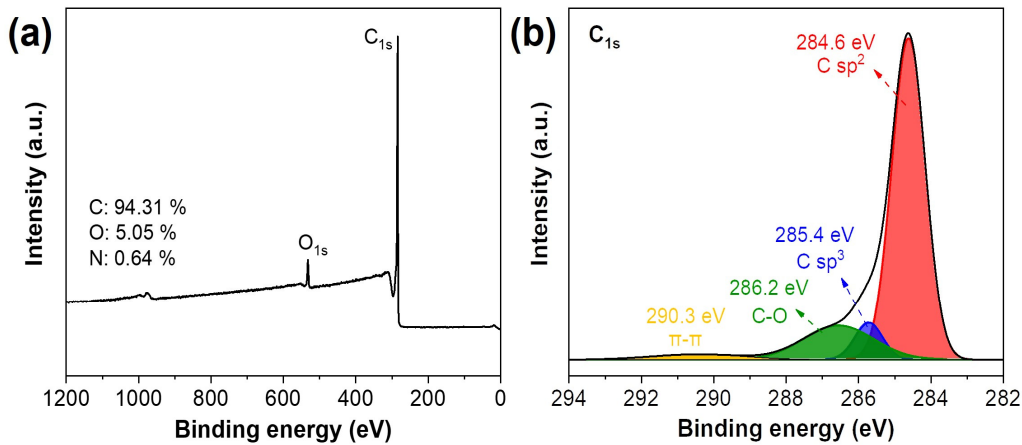


Fig. 2. (a) XPS analysis result and (b) deconvoluted C_{1s} spectrum of CGLC³⁾.

Table 2. Surface Chemical Composition of CGLC³⁾

	Binding energy(eV)	Assignment	Area %
C _{1s}	284.6	C sp ²	73.85
	285.4	C sp ³	5.50
	286.2	C-O	14.11
	290.3	π - π	6.54
	Total	-	100.00

하여 PAC과 CGLC를 각각 0.1부터 20 g/L의 범위까지 주입량을 달리하여 흡착실험을 진행하였다. Fig. 4에서와 같이 PAC의 경우 흡착제의 주입량 1.0 g/L부터 제거율이 평균 60±5%가 되었고, CGLC의 경우 0.5 g/L부터 제거율이 60±5%가 되었다. 이는 흡착제의 양이 증가할수록 흡착할 수 있는 흡착제의 흡착점이 증가하기 때문이다. 또한 2 g/L까지는 가파른 기울기를 보였지만 그 이후로는 완만한 그래프를 확인할 수 있다. Fig. 4를 통하여 알 수 있는 것은 80% 정도의 TOC는 탄소계 매질에 의해 흡착이 되지만, 20% 정도의 TOC 성분은 탄소계 매질에 의한 제거가 효율적이지 않은 물질로 판단된다. 효율적인 측면을 고려하여 주입량 실험 결과에 따라 이후의 흡착실험은 모두 2.0 g/L로 진행하였다.

3.2.2. 흡착반응속도 평가 결과

PAC과 CGLC의 TOC 제거능에 대한 흡착반응속도 실험을 위해 시간에 따른 흡착실험을 진행하였다. PAC와 CGLC 모두 반응이 시작된 뒤 60분까지 흡착량이 증가하였고, 300분에 흡착평형에 도달하였다. Fig. 5는 PAC와 CGLC의 흡착반응속도 실험결과 및 모델링 결과를 나타낸 그래프이다. Table 3의 결정계수 (R^2)로 알 수 있듯이 두 흡착제 모두 PSO 모델에 적합한 것으로 나타났다. 실제 실험으로 구한 흡착평형 농도인 $q_{e,exp}$ 와 모델식을 이용하여 구한 $q_{e,cal}$ 을 비교하였을 때에도 PSO 모델식으로 구한 값이 더 비슷한 것을 확인할 수 있다⁽⁹⁾.

Intra-particle diffusion model을 적용한 결과를 Fig. 6과 Table 4에 나타냈다. PAC과 CGLC의 흡착단계

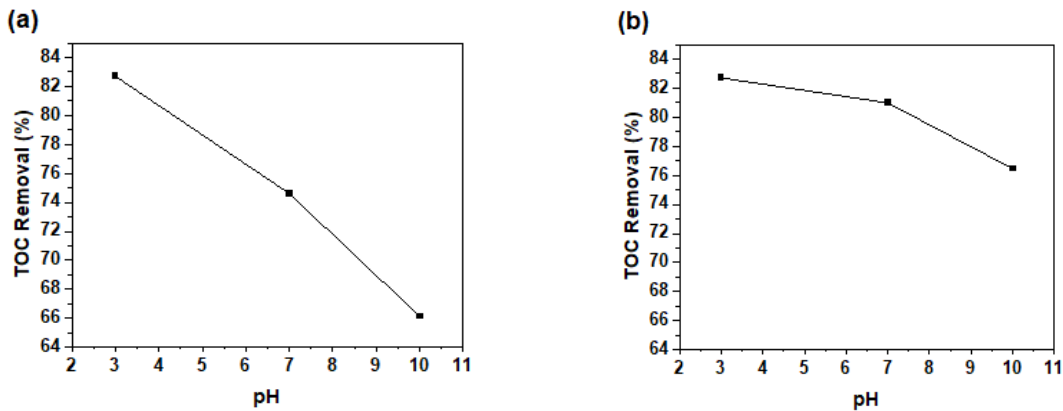


Fig. 3. TOC removal efficiency by (a) PAC and (b) CGLC at different solution pH (298K, 24 hr).

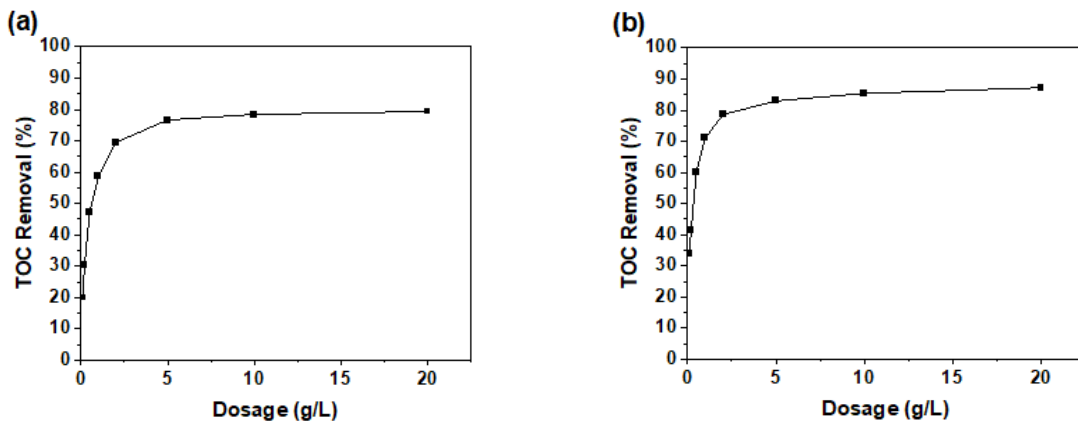


Fig. 4. Effect of (a) PAC and (b) CGLC dosage on the removal of TOC (298K, 24 hr).

는 기울기가 2개인 직선으로 나타났다. 두 흡착제 모두 첫 번째 단계는 60분까지 빠르게 흡착되었다. 두 번째 단계 60분 후부터는 평형상태로 급격히 느려졌

다. 첫 번째 단계는 용액상에서 흡착제 표면으로 확산 되는 단계이며, 두 번째 단계는 흡착제 표면에서 기공내부로 확산되는 단계로 표현된다. 따라서 본 실

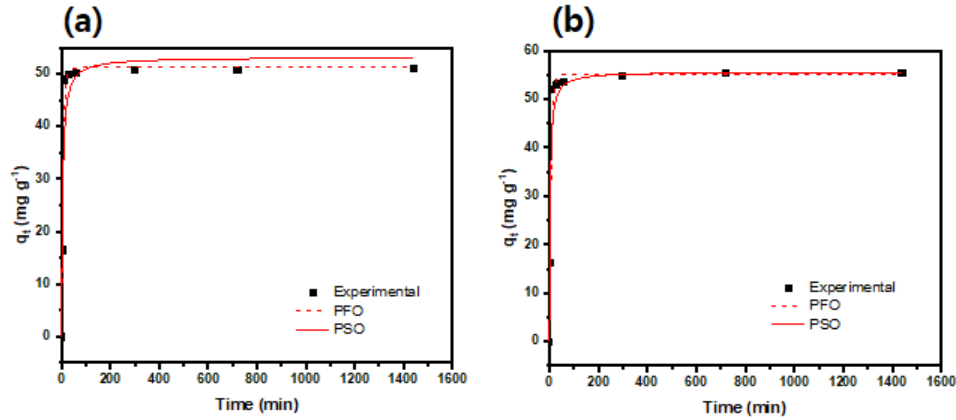


Fig. 5. Adsorption kinetics of TOC removal by (a) PAC (2.0 g/L, 298K) and (b) CGLC (2.0 g/L, 298K) and model prediction by PFO and PSO equations.

Table 3. Kinetic Parameters for TOC Adsorption on PAC and CGLC

		PAC	CGLC
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	50.79	54.88
	R^2	0.7715	0.5191
PFO	$q_{e,cal}$ (mg/g)	51	56.32
	k_1	0.0018	0.0007
	R^2	0.963	0.8543
PSO	$q_{e,cal}$ (mg/g)	50.8	54.64
	k_2	0.0491	0.0313

Table 4. Parameters of Intra-Particle Diffusion Model for TOC Adsorption on PAC and CGLC

		PAC	CGLC
1 st step	R^2	0.9203	0.9605
	k_{p1} (mg/g · t ^{0.5})	0.2917	0.3593
	C	30.955	33.799
2 nd step	R^2	0.0097	0.0386
	k_{p2} (mg/g · t ^{0.5})	0.001	0.0057
	C	33.678	37.699

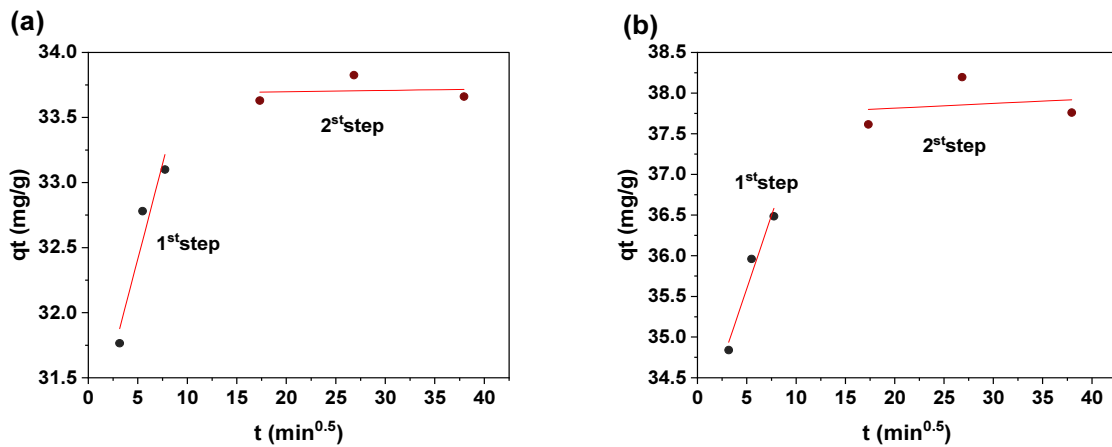


Fig. 6. Adsorption capacity and intra-particle diffusion model prediction for adsorption of TOC by (a) PAC and (b) CGLC.

험의 모델링 결과 두 번째 단계의 기울기가 첫 번째 단계보다 완만하여 입자 내 확산 단계가 속도 지배 단계임을 알 수 있었다¹⁰⁾.

3.2.3. 등온흡착 성능 평가 결과

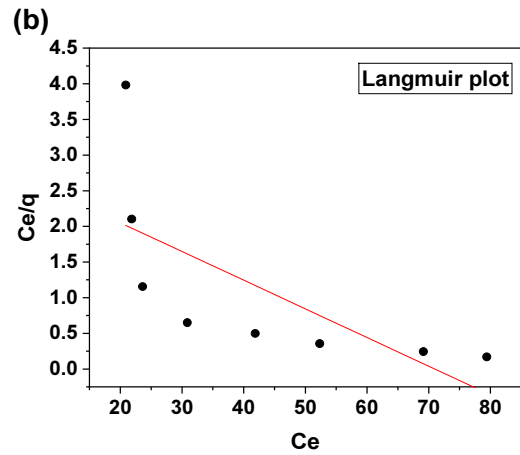
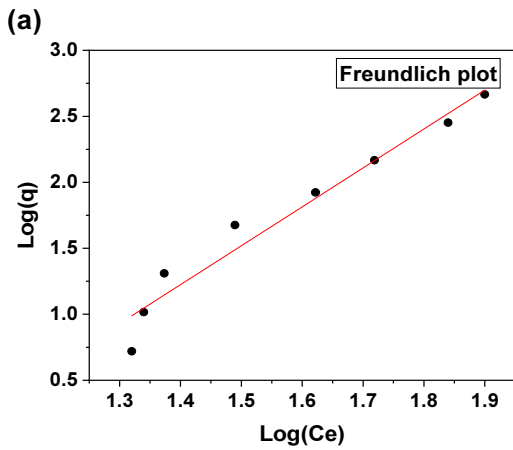
TOC 흡착 메커니즘을 파악하기 위해 PAC과 CGLC의 등온흡착 실험결과를 나타냈고, Fig. 7은 PAC의 등온흡착 실험결과를 나타냈고, Fig. 8은 CGLC의 등온흡착 실험결과를 Freundlich 및 Langmuir 모델에 적용한 그래프이다. Table 5에서와 같이 결정계수(R^2)를 비교한 결과 PAC과 CGLC 모두 Langmuir 모델보다는 Freundlich 모델로 잘 묘사된 것으로 나타났다. 이

것은 두 흡착제에 대한 TOC 흡착이 단층이 아니라 다층으로 이루어진다는 것을 의미이며 두 흡착제와

Table 5. Parameters of Adsorption Isotherms for PAC and CGLC

		PAC	CGLC
	R^2	0.465	0.491
Langmuir	q_{max} (mg/g)	-	-
	K_L (L/mg)	0.2889	0.533
	R^2	0.945	0.964
Freundlich	n	0.3647	0.3974
	K_F (mg/g)(L/mg) ^{1/n}	0.002	0.0119

* q_{max} : 흡착제 단위질량당 흡착된 최대 흡착질의 양



* C_e : 흡착평형 후 잔류농도, q : 흡착량

Fig. 7. (a) Freundlich model prediction of PAC, (b) Langmuir model prediction of PAC.

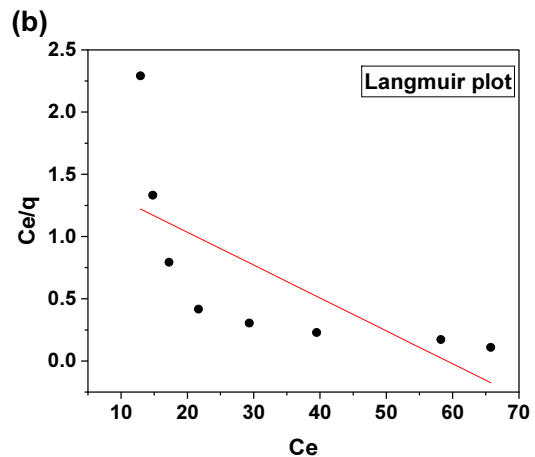
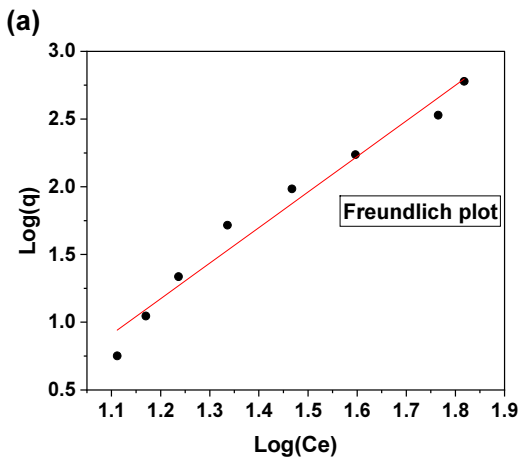


Fig. 8. (a) Freundlich model prediction of CGLC, (b) Langmuir model prediction of CGLC.

흡착질 사이에 작용하는 약한 van der Waals 힘에 의한 물리적 흡착임을 제시한다¹¹⁾.

3.2.4. 열역학 파라미터 도출실험 결과

열역학 파라미터 도출실험은 흡착공정에서의 자발성을 평가하기 위한 것으로서 현장에서의 공정 운전 에 적용할 수 있는 중요한 지표가 된다. 온도에 따른 흡착실험을 통해 작성한 그래프를 Fig. 9에 나타냈고, 이를 적용하여 계산한 Gibbs 자유에너지 변화(ΔG), 분배계수(K_d), 엔트로피 변화(ΔS), 엔탈피 변화 (ΔH)를 Table 6에 나타내었다.

K_d 값은 PAC의 경우 폐수 온도가 높을수록 증가 하였으나, CGLC의 경우는 폐수 온도가 높을수록 감소하였다. 또한 ΔG 값은 두 흡착제 모두 음의 값을 나타내어 자발적인 공정임을 알 수 있으며, 두 흡착제 모두 흡착온도가 올라갈수록 ΔG 의 음의 크기가

증가하였다. 일반적으로 ΔG 값이 -20~0 kJ/mol 범위는 물리적 흡착, -80 ~-400 kJ/mol 범위는 화학적 흡착으로 판단한다. 실험결과 두 흡착제 모두 Table 6에서 볼 수 있듯이 ΔG 값이 -20~0 kJ/mol 범위 안의 값으로 두 흡착제에 의한 TOC 제거는 물리적 흡착반응에 의해 일어나는 것을 제시한다. 이 결과는 등온흡착식에서 얻은 결과와도 일치한다. ΔH 값은 PAC의 경우 양의 값으로 TOC 제거는 흡열반응을 의해 이루어지는 것으로서, 온도가 올라감에 따라 흡착성능도 증가함을 의미한다. 또한 CGLC는 ΔH 값이 음의 값으로서 흡착제에 의한 TOC 제거는 발열반응에 의해 이루어지며 온도가 올라감에 따라 흡착성능이 떨어 짐을 의미한다. ΔS 는 분자 배열의 무질서도를 나타내는 값으로 PAC과 CGLC의 ΔS 은 각각 14.31 J/mol/K, 4.8 J/mol/K이므로 0보다 큰 값으로 흡착질의 무질서도가 증가한다는 것으로 해석된다¹²⁾.

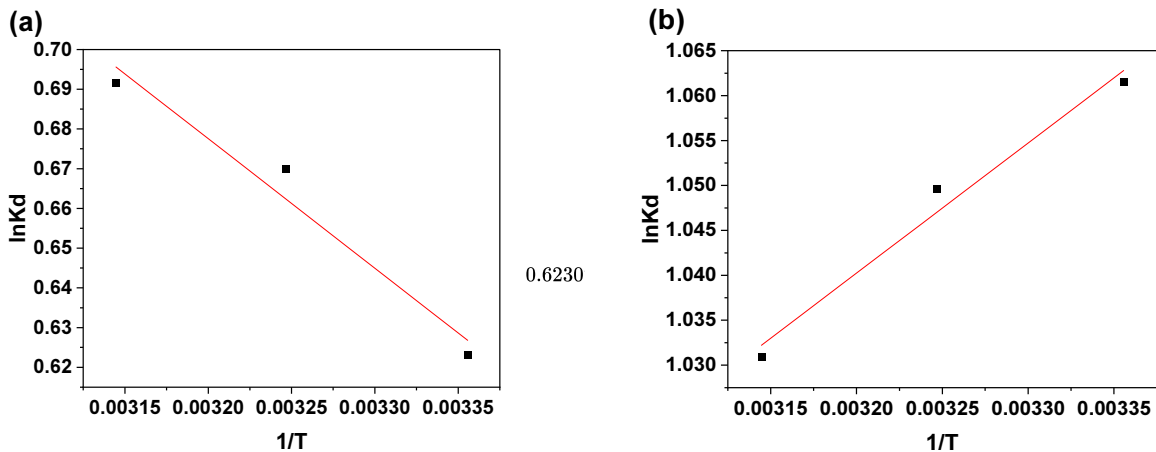


Fig. 9. (a) Plots of $\ln K_d$ against $1/T$ for adsorption of TOC on PAC, (b) Plots of $\ln K_d$ against $1/T$ for adsorption of TOC on CGLC.

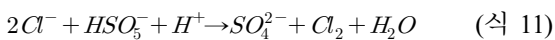
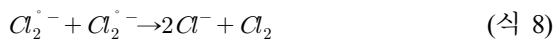
Table 6. Thermodynamic Parameters for Adsorption of TOC by PAC and CGLC

	Temperature (K)	K_d	ΔG (kJ/mol)	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol/K)
PAC	298	1.86	-1.54		
	308	1.95	-1.72	2.71	14.31
	318	2.00	-1.83		
CGLC	298	2.89	-2.63		
	308	2.86	-2.69	-1.2	4.8
	318	2.80	-2.73		

3.3. 황산라디칼-AOP에 의한 TOC 저감 결과

3.3.1. 여과 후 원수에서 TOC 제거속도

첫 번째 방법으로 PS 활성화를 위해 PAC 혹은 CGLC를 실온의 폐수에 주입하여 TOC 제거실험을 진행하였다. 폐수는 앞선 흡착실험과 동일하게 0.45 μm 멤브레인 여과지를 사용하여 여과한 후 실험을 실시하였다. 1% PS에 PAC 혹은 CGLC를 각각 2 g/L 투입하여 시간별로 TOC 잔류농도를 측정하였다. 실험결과, 반응시간이 지날수록 TOC 제거율은 증가하였지만 PAC과 CGLC를 단독으로 사용한 흡착에 의한 제거율보다 오히려 낮게 나타났다. 이것은 폐수 성상 실험결과를 나타낸 Table 1에서와 같이 높은 염소농도에 의한 것으로 판단된다. 염소 음이온은 비라디칼 경로보다 유리 라디칼 경로에 더 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 특히 높은 염소농도는 SO₄^{•-}를 제거하고 식(6)~(11)에 기초하여 분해효율을 감소시킬 수 있다. 또한 염소 음이온의 존재는 트리할로메탄(trihalomethane)과 같은 독성 할로젠 부산물을 생성할 수 있으며, 염소의 공존은 분해 메커니즘을 바꿀 수 있다고 보고된 바 있다¹³⁾.



두 번째 방법으로 현장과 똑같은 조건으로 폐수 온도 55~60°C에서 PS를 0.1~3.0% 농도별로 주입하여 시간별로 TOC를 측정하였다. 폐수는 첫 번째 방법과 동일하게 0.45 μm 멤브레인 여과지를 사용하여 여과한 후 실험을 실시하였다. 실험결과 PS를 0.5% 이상으로 투입시 24시간 이후 TOC 제거율이 95% 이상으로 나타났다. A사는 폐수 배출량이 2000 m³/일 미만인 사업장으로 폐수 내 TOC 처리기준은 (나)지역 방류기준인 75 ppm 이하가 된다. 실험결과, PS 0.3% 농도 이상 투입 시 (나)지역 방류기준인 75 ppm 이하로 제거할 수 있음을 보여주었다¹⁴⁾. 이것은 앞서 실

험을 진행한 PAC 단독 및 CGLC 단독에 의한 흡착 결과보다 TOC 제거능이 우수하였는데 Fig. 10을 통해 확인할 수 있다.

Fig. 11은 반응속도 실험결과로 PS 주입 농도에 따른 1차 반응속도 상수를 식(12)를 활용하여 구한 후 그래프로 나타낸 것이다.

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (식 12)$$

PS 주입량이 0.1~2%까지는 반응속도상수가 선형적으로 증가하였으나 그 이후 주입량에서는 일정

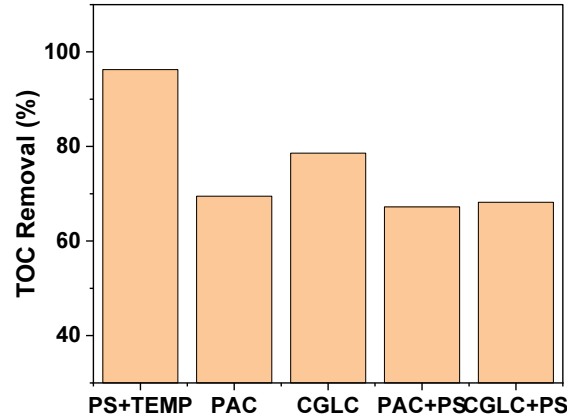


Fig. 10. TOC removal efficiency after 24 hr reaction by PS+Temp, PAC-alone, CGLC-alone, PAC+PS, CGLC+PS.

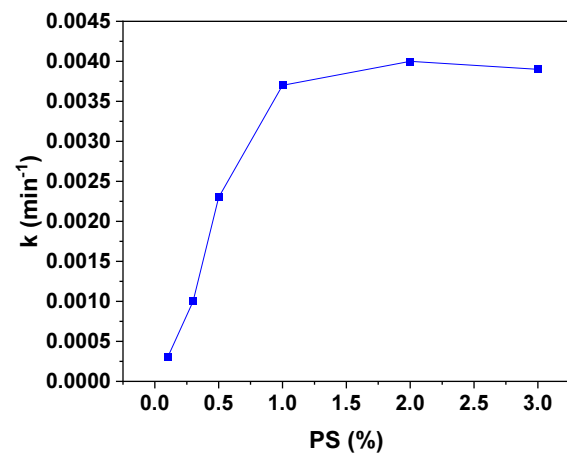
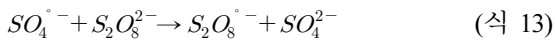


Fig. 11. First-order rate constant at different PS concentration.

한 값을 보였다. 이것은 PS를 과량 주입하였을 때 아래의 식과 같이 황산라디칼이 스카빈저(Scavenger)로 작용하거나 황산라디칼의 중합에 의하여 나타난 결과로 판단된다. 황산라디칼이 과황산라디칼로 변하는 경우 TOC에 대한 산화능력이 상대적으로 낮아지게 되므로 나타난 결과로 여겨진다³⁾.



3.3.2. 여과 전 원수에서 TOC 제거속도

여과 전 폐수를 사용하여 A사 폐수의 높은 수온에 의한 PS 활성화(SR-AOP)와 이로 인한 TOC 제거 실험을 실시하였다. PS를 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3%로 각각 주입 후 현장과 똑같은 조건으로 폐수온도 55~60°C로 맞추어 24시간 동안 TOC 분해실험을 진행하였다. PS 0.3% 농도 이상에서 24시간 경과 후 TOC 잔류농도는 폐수 방류기준인 75 ppm 이하로 검출되었다⁴⁾. PS 0.5% 농도 이상에서는 24시간 경과 후 TOC 제거율이 98% 이상 제거가 되는 것을 Fig. 12를 통해서 확인할 수 있었다.

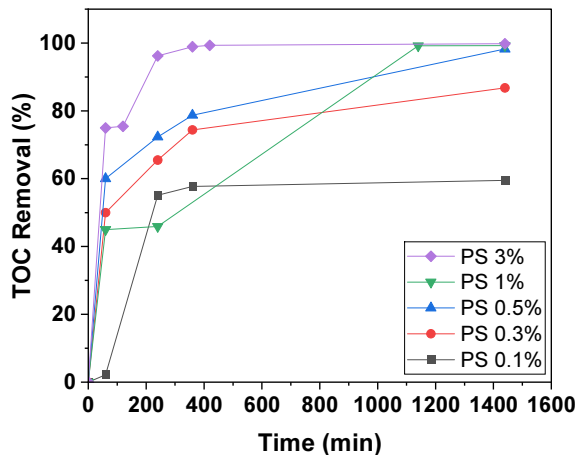


Fig. 12. TOC removal(%) over time after adding 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1%, 3% PS in the raw wastewater.

4. 경제성 평가

본 연구에서 사용한 두 흡착제와 PS의 경제적 효과를 비교하기 위해 나라장터의 평균 단가를 계산하여 비교하였다. 기존 수처리에 사용했던 PAC은 g당 1.3원이고, CGLC의 제조비용은 g당 52.6원이다. CGLC 가격이 g당 제조비용이 상대적으로 높았다. PS의 가격은 g당 1.5원으로 PAC보다는 가격이 높지만 CGLC보다는 가격이 낮았다. 앞서 실험한 두 흡착제의 적정 주입량 2 g/L 투입시 최대 제거량이 각각 PAC 69.49%, CGLC 78.58%이므로 1원당 TOC 제거량은 PAC이 57.09mg/원, CGLC가 1.51mg/원이다. 또한 0.3%의PS 주입에 의한 폐수 처리시 75.16% TOC 제거율로 나타났다. 여과 전 폐수에 PS를 0.3% 투입시 방류기준인 75 ppm 이하로 검출되었고, TOC 제거율은 87.63%으로 나타났다. 폐수를 여과 후 PS 주입에 의한 1원당 TOC 제거량이 63.09mg/원, 여과 전 폐수는 274.7mg/원으로 확인하였다. 모든 조건을 확인하였을 때 기존 수처리에 사용하는 PAC은 재활용이 어렵고, 약품이 추가적으로 사용되어야 한다. 반대로 원폐수에 PS를 투입하는 것은 기존 공정처럼 추가적으로 약품을 안해도 되기 때문에 경제성이 높을 것으로 판단된다. 본 연구를 바탕으로 PS를 활용하여 TOC농도를 95%이상 제거할 수 있고 재사용 가능 여부가 반복적인 실험을 통해서 입증된다면, 기존 사용하던 PAC보다 높은 경제성을 가질 수 있을 것으로 기대할 수 있을 것이다.

5. 결론

본 연구에서는 TOC 저감효율 개선 및 기존 수처리 공정의 간략화 및 대체가능성 도출에 목적을 두고 셀룰로오스를 바이오매스로 사용하고 두 가지 금속염을 담지한 후 열분해시켜 제조한 CGLC를 기존 사용하던 분말흡착제(PAC) 대체 흡착제로서의 가능성에 대해 연구하였다. 그리고 과황산염(PS)의 활성화를 위해 PAC 및 CGLC를 사용하는 것과 폐수의 높은 수온을 이용하는 두 가지 다른 활성화 방법으로 황산라디칼($SO_4^{\cdot-}$)을 발생시켜 TOC 제거성

능을 비교 평가하였다.

첫 번째 연구의 분말흡착제(PAC) 대체 흡착제로서 CGLC 사용가능성에 대한 비교 평가결과 두 흡착제 모두 pH가 낮을수록 TOC 제거효율이 증가하였으며 Langmuir 보다는 Freundlich 모델로 잘 모사가 된 점과, 열역학파라미터 도출실험을 통한 Gibbs Free Energy 결과를 토대로 할 때 두 흡착제에 의한 TOC 제거는 물리흡착에 의해 이루어지는 것을 알 수 있었다. PAC 과 CGLC의 TOC 흡착량 및 흡착성능은 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

두 번째 연구는 Persulfate 활성화 방법을 달리한 SR-AOP에 의한 TOC 저감 평가결과는 Persulfate를 활성화하기 위해 PAC과 CGLC를 각각 사용한 SR-AOP 실험 결과, 두 탄소계 매질의 PS 활성화에 의해 생성되는 황산라디칼에 의한 TOC 제거율은 PAC과 CGLC를 각각 단독으로 사용하여 TOC를 흡착시켜 얻은 제거율 보다 낮게 나타났다. 이는 폐수 내에 존재하는 고농도 염소이온에 의한 것으로 배경물질의 종류나 농도가 SR-AOP에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 반면 폐수의 높은 수온(55~60°C)에 의한 PS 활성화 방법을 적용하였을 때에는 매우 높은 TOC 제거율을 보였다. 여과 전 고온의 폐수에 PS만을 가하여 TOC를 SR-AOP 방법으로 처리하여 나타난 결과는 기존 여러 공정 사용에 따른 복잡성을 단순화시킬 수 있는 것은 물론 처리비용 절감 가능성도 있다고 판단된다.

사 사

이 논문은 과학기술정보통신부 한국연구재단(RS-2023-00237769) 재원의 일부 지원을 받아 수행되었으며, 서울녹색환경지원센터(SGEC) 연구개발사업의 일환으로 일부 지원받아 수행하였습니다.

References

1. Ministry of Environment, Guidance on switching organic material metrics (COD to TOC), <http://me.g>

- o.kr/home/web/main.do (Accession date: February 17, 2024)
2. Kong, X., Zhu, Y., Lei, H., Wang, C., Zhao, Y., Huo, E., Lin, X., Zhang, Q., Qian, M., Mateo, W., Zou, R., Fang, Z., and Ruan, R., "Synthesis of graphene-like carbon from biomass pyrolysis and its applications", *Chemical Engineering Journal*, 399, pp. 125808. (2020).
3. [김세희, "셀룰로오스 기반 유사-그래핀을 이용한 수중 양이온 및 음이온성 염료 제거에 관한 연구" 광운대학교]. Kim, S. H., "Adsorptive removal of cationic and anionic dyes using cellulose-derived graphene-like carbon (CGLC)", Kwangwoon University, pp. 5~29. (2021).
4. Guerra-Rodriguez, S., Rodriguez, E., Devendra, N. S., and Rodriguez-Chueca, J., "Assessment of Sulfate Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment: A Review", *Water*, 10(12), pp. 1828 (2018).
5. Gao, Y., Wang, Q., Ji, G., and Li, A., "Degradation of antibiotic pollutants by persulfate activated with various carbon materials", *Chemical Engineering Journal*, 429, pp. 1~3. (2022).
6. Xia, X., Zhu, F., Li, J., Yang, H., Wei, L., Li, Q., Jiang, J., Zhang, G., and Zhao, Q., "A Review Study on Sulfate-Radical-Based Advanced Oxidation Processes for Domestic/Industrial Wastewater Treatment: Degradation, Efficiency, and Mechanism", *Front Chem.*, 8 (2020)
7. Ho, Y. S., and McKay, G., "Pseudo-second order model for sorption processes", *Process Biochemistry*, 34(5), pp. 451~465. (1999).
8. Simonin, J.-P., "On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics", *Chemical Engineering Journal*, 300, pp. 254~263. (2016).
9. [오희소, 장재수, "MgCl₂ 전처리를 이용한 표면 개질을 통한 바이오차의 Congo red 흡착성능 향상", *대한환경공학회지*, 42(10), 472~481] Oh, H. S., and Chang, J. S., "Enhancement of the Congo

- Red Adsorption Capacity of Biochars by Surface Modification with $MgCl_2$ Pretreatment”, *Journal of the Korean Society of Environmental Engineers*, 42(10), pp. 472~481. (2020).
10. Zhong, Z., Yu, G., Mo, W., Zhang, C., Huang, H., Li, S., Gao, M., Lu, X., Zhang, B., and Zhu, H., “Enhanced phosphate sequestration by Fe(III) modified biochar derived from coconut shell”, *RSC Advances*, 9(18), pp. 10425~10436. (2019).
 11. Kim, Y.-S., and Kim, J.-H., “Isotherm, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of paclitaxel onto Sylopute”, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 130, pp. 104~113. (2019).
 12. Singh, T. S., and Pant, K. K., “Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina”, *Separation and Purification Technology*, 36(2), pp. 139~147. (2004).
 13. Yuan, G., Qing, W., Guozhao, J., and Aimin, L., “Degradation of antibiotics pollutants by persulfate activated with various carbon materials”, *Chemical Engineering Journal*, 429, 132387. (2022).
 14. Ministry of Environment. “Regulations on the Enforcement of the Water Environment Conservation Act.” [Effective April 17, 2023; Ministry of Environment Ordinance No. 1032.] [April 17, 2023; Amendments from Other Laws] Appendix 13.