

# 부식산의 오존처리시 포름알데히드 생성에 관한 연구

## A Study on the Formation of Formaldehyde from Humic Acid by Ozonation

임용섭\*                      이정주\*                      이동석\*\*  
 Lim, Yong-Sub              Lee, Jung-Joo              Rhee, Dong-Seok

### Abstract

Chemical oxidation of humic acid by ozonation process was investigated in the batch reactor. Aldehydes and ketone were identified as PFBOA derivatives in ozonated humic acid solutions using gas chromatography with PDECD. The formaldehyde was quantified as a main by-product of ozonation. The characteristics of the formaldehyde production were discussed with respect to concentration at different experimental conditions.

키워드 : 부식산, 오존, 포름알데히드, 기체 크로마토그래피  
 Keywords : Humic Acid, Ozonation, Formaldehyde, Gas Chromatography

### 1. 서론

일반적으로 사용되는 수처리 기술에는 미생물을 이용하는 생물학적 처리와 응집, 침전, 여과 또는 흡착 등의 물리화학적 처리방법이 있는데 이러한 방법들은 초기설비 투자비가 크고 슬러지 발생량이 많으며, 운전관리비용이 많이 든다. 이에 대해 또는 대안의 하나로 유기물의 완전한 분해를 위하여 화학적 산화방법에 대한 연구가 이루어지고 있다. 처리대상 물질 중 지하수, 산업폐수 및 침출수 등 모든 수질계에 산재하며, 용존유기화합물의 주된 성분인 부식산(Humic Acid)은 생물학적으로 분해가 어려운 물질로 알려져 있다. 또한 염소처리과정에서 유해한 THMs(Trihalomethanes)을 형성하며, 응집공정을 교란하고, 색도를 유발하는 물질로 알려져 있다.

이러한 부식산의 처리를 위해 고급산화공정(AOP : Advanced Oxidation Process)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고급 산화법은 직접 주입한 산화제로부터의 처리 외에 반응중간물질로 생성된, 반응성이 매우 큰 OH라디칼에 의해 오염물질 산화처리 공

법을 말하는데, 많은 경우 반응조건을 조절하여 OH 라디칼의 생성농도를 극대화하고자 노력하고 있다. 이러한 오존에 의한 화학물질의 산화반응 메카니즘을 Fig. 1에 나타내었다.

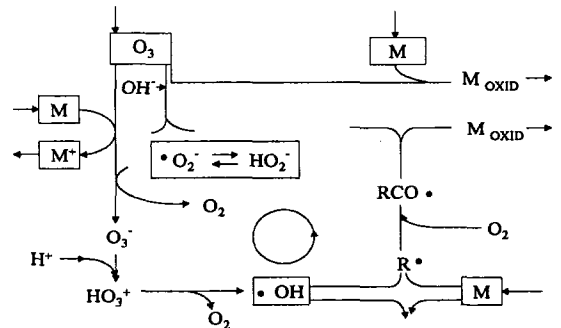


Fig. 1. Chain Mechanism of Ozonation

오존을 이용한 수처리의 고급산화법은 오존만을 적용하는 경우 외에도  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ , Metal ion/ $O_3$ ,  $O_3/UV/H_2O_2$  등 여러 시스템을 생각할 수 있다.

오존에 의한 수처리에서 오존 자체는 처리 후 무기염을 형성하지 않고 오히려 용존산소를 증가시키는 효과도 있으나, 처리조건 및 대상물질에 따라 여러 가지 부산물을 생성하는 것으로 알려져 있으며, 대표적인 오존처리부산물에는 알데히드류, 케톤류, 브롬

\* 강원대학교 공과대학 환경·생물공학부  
 \*\* 강원대학교 공과대학 환경·생물공학부 부교수

화합물 등을 들 수 있다.[1],[2],[3]

이는 오존이 알켄과 반응하면 오존화물을 생성하고 오존화물은 불안정하여 가수분해하면 두 종류의 카르보닐 화합물을 생성한다. 오존에 의한 산화는 이중결합이 있는 곳에서 이루어지며 이중결합이 끊어지면서 1차 탄소는 알데히드, 2차 탄소는 케톤을 형성한다. 알데히드와 케톤은 카르보닐기(>C=O)를 갖는 화합물로서 유사한 성질을 나타내기도 하나 알데히드는 산화되기가 쉬운 반면 케톤은 산화되기가 어렵다. 오존과 알켄의 반응 예로써 2-methylpropene의 오존화 반응은 Fig. 2에 보인 바와 같이 아세톤과 포름알데히드를 생성한다. 이렇게 해서 생성된 알데히드류가 산화반응을 지속하면 카르복실산을 형성하게 된다.

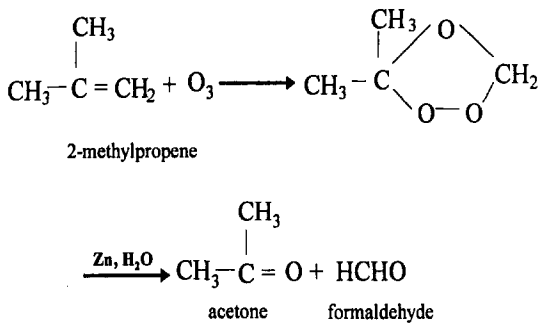


Fig. 2. Ozonation of 2-methylpropene

알켄의 오존화에서는 주로 포름알데히드, 아세트알데히드, 아세톤, 글리옥살, 메틸글리옥살 등이 검출되며 이들 물질은 생분해성은 높으나 생물시험관내 테스트에서 발암성, 유전독성, 변이원성 등을 나타내는 것으로 알려져 있다.[4]

본 연구에서는 수중 부식산의 고급산화법 (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/high pH, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)에 따른 부산물 중 포름알데히드 생성에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험 장치 및 방법

### 2.1 시료 제조

부식산은 Aldrich-HI, 675-2를 사용하였고, HA를 칭량하여 1000ppm의 모용액을 제조한 후 50배 희석하여 20ppm의 용액을 만들어 사용하였다. 증류수는 상용의 Burdick & Jackson사의 것을 사용하였다.

### 2.2 실험 방법

#### (1) 부식산의 오존처리

본 실험에서 사용한 오존 발생장치는 Fischer사의 E502 model을 사용하였으며, 실험용 고순도 산소(99.999%)는 가스 여과장치를 통과시켜 수분과 탄화수소를 제거하여 공급하였다.

Fig. 3은 오존처리 실험장치의 모식도를 나타낸 것이다. 오존반응조는 직경 5cm, 길이 60cm인 pyrex로 제작된 것을 사용하였다. 20ppm의 HA수용액을 오존처리한 후 시간계획에 따라 반응조에서 시료를 취하였으며, 반응후 오존은 탈오존장치를 통과한 후 후드를 통해 배출하였다.

본 실험 중 O<sub>3</sub>/high pH 시스템에서의 pH는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 NaOH를 사용하여 pH 5, 7, 9로 조정하였으며, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 시스템에서는 28% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 2.8%로 희석하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>(w/w)비를 0.5, 1.0, 1.5로 하여 실험하였다. pH 변화시 O<sub>3</sub>/HA비는 0.5이었고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>량의 변화시 O<sub>3</sub>/HA비는 0.5, pH는 7이었다

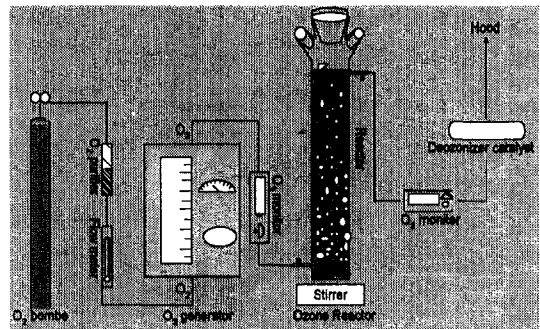


Fig. 3. Schematic Diagram of Ozonation System

#### (2) 알데히드의 전처리 방법

부식산을 오존처리하는 경우 생성되는 카르보닐 화합물(포름알데히드, 아세트알데히드)을 분석하기 위해 유도화 시약 PFBOA(O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamine)를 이용하였다.[5]

오존 반응조에서 채취한 시료 5ml에 0.1M 티오황산나트륨 0.1ml와 PFBOA-HCl 0.5ml를 넣어 30°C에서 2시간 정도 유도화 시킨 후에 18M 황산 0.05ml를 넣고 1ppm의 Internal Standard 1ml를 첨가한 다음 20분 정도 방치한다. 이 용액을 헥산으로 추출한 후 다시 0.1N 황산 5ml를 넣은 다음 재추출하였다.[6] 이렇게 추출한 시료를 GC/PDECD로 분석하였다.

#### (3) 기체 크로마토그래피 분석

알데히드류 분석을 위한 기체 크로마토그래피의 조건을 Table. 1에 표시하였다.

Table. 1 GC/PDECD Conditions

Gas Chromatography	DS 6200
Column	HP-5 (0.32mm×30m×0.25μm)
Carrier Gas (He)	Column : 1.5ml/min
	Dopant Gas : 2ml/min (5% Methane in He)
	Discharge : 30ml/min
	Split Ratio = 1 : 20
Temperature	Injector : 200℃
	Detector : 280℃
	Oven : 100℃ (2min)-5℃/min-140℃-35℃/min -200℃ (3min)-5℃/min-240℃ (5min)

### 3. 실험 결과 및 고찰

부식산의 오존화처리에 따라 생성되는 수증 부산물 중 기체 크로마토그래피분석(GC/PDECD)을 통하여 확인한 알데히드와 케톤, 세가지 화합물을 Fig. 4에 나타내었다. 이 중 포름알데히드를 정량하기 위하여, 내부표준물질(ISD)과의 면적비를 통한 검량선은 Fig. 5와 같다.

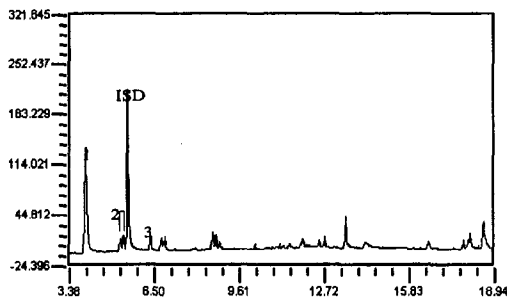


Fig. 4. Chromatogram for Ozonation Product of HA by GC/PDECD  
 (1: Formaldehyde 2: Acetaldehyde 3: Acetone)

### 3.1. O<sub>3</sub>/HA 시스템에서의 포름알데히드 생성 변화

초기 pH는 7.0으로 조절한 후, 초기 O<sub>3</sub>/HA(w/w)비를 변화시키기에 따른 포름알데히드의 농도변화는 Fig. 6과 같다.

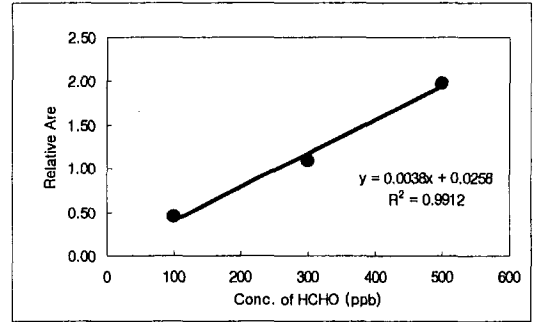


Fig. 5. Calibration Curve for HCHO by Relative Area

오존접촉시간이 8분일 때 O<sub>3</sub>/HA(w/w)비가 0.5와 0.8에서 포름알데히드의 농도는 급격히 증가하여 각각 360ppb, 220ppb까지 증가하고, 8분 이후에는 감소하여 20분이 지나면 90ppb, 84ppb로 감소하였다.

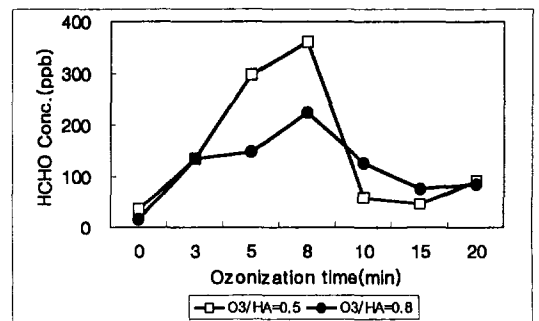


Fig. 6. Formaldehyde Concentration with Different O<sub>3</sub>/HA Ratio (initial pH 7.0±0.2)

이는 반응초기에 부식산중 분자 크기가 큰 부분이 오존처리에 따라 적은 크기의 분자로 변하면서 포름알데히드의 생성 농도가 증가하지만, 10분이 지나면서부터는 생성되었던 포름알데히드가 오존에 의해 다시 산화되어 반응이 더 진행되는 것으로 생각된다.

### 3.2. O<sub>3</sub>/high pH 시스템에서의 포름알데히드 생성 변화

초기 O<sub>3</sub>/HA(w/w)비는 0.5로 조정하고, 초기 pH를 변화시키면서 부식산을 오존처리하였을 경우, 포름알데히드의 농도변화는 Fig. 7과 같았다.

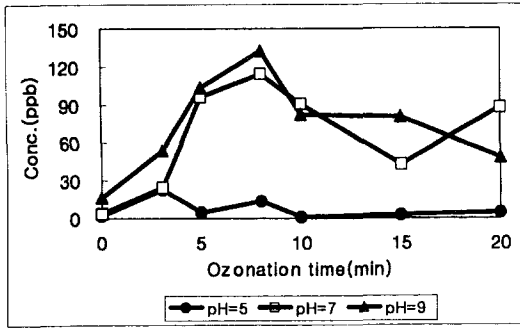


Fig. 7. Formaldehyde Concentration with Various Initial pH Values ( $O_3/HA(w/w)=0.5$ )

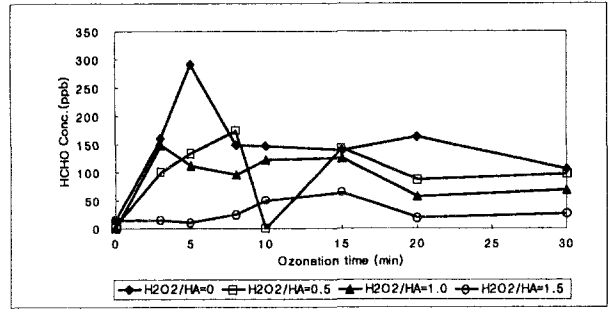


Fig. 8. Formaldehyde Concentration with Various Initial  $H_2O_2/O_3(w/w)$  Ratio (initial pH  $7.0 \pm 0.2$ ,  $O_3/HA(w/w)=0.5$ )

위의 실험결과, 산성 영역(pH 5)에서 포름알데히드의 농도는 최대 20ppb로 증가와 감소가 반복적으로 나타났다. 그러나 중성(pH 7)과 알칼리성 영역(pH 9)일 때는 산성 영역에서보다 6배정도 높게 나타났으며, pH 9에서는 7보다 미량이지만 조금 더 높은 포름알데히드의 농도를 나타냈다.

수중에서 오존의 용해도는 pH가 높아질수록 증가하며 부식산의 분해 메카니즘에 중요한 역할을 하는 (Fig. 1 참조), OH라디칼의 생성을 보면 pH가 증가할수록 오존분해가 가속화되어 더욱 많은 OH라디칼을 생성한다. 이로써 pH증가에 따라 포름알데히드의 생성 농도가 증가하는 것으로 생각된다.

### 3.3. $O_3/H_2O_2$ 시스템에서의 포름알데히드 생성 변화

오존산화공정에 과산화수소를 첨가하는  $H_2O_2/O_3$  시스템은 초기 pH를 7.0으로 조절하고,  $O_3/HA(w/w)$  비를 0.5로 고정한 조건에서 실험하였으며, 이때 생성되는 포름알데히드의 농도변화는 Fig. 8과 같았다.

실험의 결과,  $H_2O_2/O_3(w/w)$ 비가 증가할 수록 포름알데히드의 생성 농도는 감소함을 볼 수 있다. 특히 질량비가 1.5인 경우 포름알데히드의 최대 생성 농도는 65ppb로, 다른 질량비에서 30분 경과 후에 나타나는 농도의 약 70% 정도밖에 되지 않는다.

질량비가 1.5인 경우를 제외한 다른 경우에는 증가와 감소가 반복적으로 나타나면서 감소하는 경향을 보였다. 과산화수소가 많이 첨가되었을 경우에 포름알데히드의 생성 농도가 상대적으로 작은 범위에서 변하는 것은 첨가한 과산화수소의 분해가 오히려 OH라디칼 반응을 방해하며[7], 라디칼 메카니즘을 거치는 부식산의 분해로 인한 포름알데히드의 생성을 감소시키는 것으로 생각할 수 있다.

## 4. 결론

본 실험에서는 부식산을 Ozone 및 Ozone/high pH,  $H_2O_2/O_3$  시스템에서 처리하였을 때 생성되는 포름알데히드의 농도변화를 살펴보았다. 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

①  $O_3/HA(w/w)$ 가 0.5와 0.8일 경우 모두 오존접촉 시간 8분에서 포름알데히드는 최대농도를 나타내었으며, 오존접촉시간 10분 후에는 오존에 의해 생성된 포름알데히드의 산화가 진행되는 것으로 생각된다.

② Ozone/high pH 시스템의 경우, 초기 pH가 증가할 수록 생성되는 포름알데히드의 농도 역시 증가하였다. 중성 영역(pH7)이나 알칼리성 영역(pH9)에서의 포름알데히드 생성농도가 산성 영역(pH5)에 비하여 6배 정도 높게 나타났다.

③  $H_2O_2/O_3$  시스템의 경우, 과산화수소의 투여량이 증가하면 생성되는 포름알데히드의 농도는 오히려 감소하였다.

본실험의 결과를 살펴볼 때, 부식산은 오존과 반응하여 포름알데히드를 생성하고, 그 농도는 반응 초기(10분 이내)에 최대에 이르게 되며 10분 이후에는 오존에 의한 산화가 더 진행되어 유기화합물의 반응 메카니즘을 고려할 때 카르복실산으로 전환되기도 하고 무기화 되어 최종적으로 이산화탄소와 물을 생성하는 것으로 생각된다.

## 참고 문헌

- [1] W. H. Glaze, M. Koga, and D. Cancilla, "Improvement of an Aqueous-Phase Derivatization Method for the Detection of Formaldehyde and Other Carbonyl Compounds formed by the Ozonation of Drinking Water", *Environ. Sci. Technol.*, **23**, pp. 838~847, 1989
- [2] P. C. Singer and M. D. Gurol, "Dynamics of the

- Ozonation of Phenol — I (Experimental Observation)",  
*Water Res.* 17, pp. 1163~1171, 1983
- [3] M. D. Gurol and P. C. Singer, "Dynamics of the  
Ozonation of Phenol — II (Mathematical Simulation)",  
*Water Res.* 17, pp. 1173~1181, 1983
- [4] 이동석 외 3명, "오존처리시 부식산의 흡광도 및 총유기  
탄소량 변화에 관한 연구", 산업기술연구소(강원대학교  
산업기술연구소 논문집), 제18집, pp. 417~423, 1998
- [5] H. Yamada and I. Sorniya, "The Determination Of  
Carbonyl Compounds In Ozonated Water by The  
PFBOA Method", *Ozone Science & Engineering*, 11,  
pp. 127-141, 1989
- [6] 최동진, 박중현, 박희경, "Humic acid를 포함한 상수의  
오존처리에 따른 Aldehyde류의 생성에 관한 연구", J.  
of KSEE, 20, pp. 385~396, 1998.
- [7] P. Roche, C. Volk, F. Carbonnier, H. Paillard, "Water  
Oxidation By Ozone Or Ozone/Hydrogen Peroxide  
Using The "OZOTEST" Or "PEROXOTEST"  
Methods", *Ozone Science & Engineering*, 16, pp.  
135~155, 1994