

산 처리한 활성탄을 이용한 수중 유기물의 흡착 및 오존 분해

Adsorption and catalytic ozonation of aquatic organic compound by acid-treated granular activated carbon

남 윤 선* 이 동 석**
Nam, Yun-Seon Rhee, Dong-Seok

Abstract

Humic substances is accounted for for the largest proportion in natural organic matter(NOM) and NOM is widely distributed in varying concentration in all aquatic and soil. They can affect water quality adversely in several ways by contributing undesirable color, complexing with metal and yielding metal concentrations exceeding normal solubility. Ozonation is one of the efficient treatments for degradation of humic substances which cause some problems in water treatment. Especially, the combination of ozone and granular activated carbon was applied to degradation humic acid in aquatic system.

The aim of this work to test the available of acid-treated granular activated carbon as catalyst in the ozonation of humic acid.

키워드 : 부식산, 자연 유기 화합물, 오존처리, 고급산화공정, Granular Activated Carbon(GAC)

Keywords : Humic acid, Natural organic carbon, Ozonation, Advanced oxidation process(AOPs), Granular Activated Carbon(GAC)

1. 서론

부식질(Humic Substance)은 동·식물의 분해 잔류물로부터 유래하여 그보다 더욱 안정한 형태로 변화한 자연 유기 화합물(Natural Organic Matter : NOM)로 수질계와 토양계에 널리 분포하고 있다. 부식질은 수질계의 용존 유기 탄소(Dissolved Organic Carbon : DOC)의 가장 많은 부분을 차지하는 거대 분자로서, 혼합된 출발물질과 생성 과정에 기인하여 물리적·화학적 특성이 매우 다르므로 정확한 분자 구조는 알 수 없으며, 다양한 토질이나 수중 환경에 따라 여러 형태로

추출되는 불균일한 생물고분자물질(Biopolymers)이다.

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[1][2].

이러한 유기물질의 처리에 고급산화처리(Advanced Oxidation Process; AOPs)의 이용이 많은 관심의 대상이 되고 있으며, 강력한 산화력을 갖고 있는 OH 라디칼(\bullet OH)을 생성시켜 유기물의 산화 효율을 향상시킨다[3]~[5]. 특히, GAC(Granular Activated Carbon)를 사용한 O_3 /GAC 혼합 공정은 오존 반응조에 활성탄층을 조합한 공정으로, 오존의 산화력 뿐만 아니라 활성탄의 흡착능력을 이용하여 오염물을 분해할 수 있다. 또한 O_3 /GAC 공정에서 오

* 강원대학교 대학원 환경공학과 석사과정

** 강원대학교 환경공학과 교수, 이학박사, 교신
저자

존은 활성탄 표면에 작용기를 활성화 시켜 유기물 제거효율을 향상시킬 수 있으며, 유기물 흡착에 의해 포화된 활성탄은 오존에 의해 재 활성화되어 활성탄의 교체시기를 연장할 수 있다[6].

활성탄은 내부 세공의 대부분이 미세 세공으로 이루어져 있으며 높은 비표면적을 가지고 있다[7]~[9]. 또한 활성탄은 가장 널리 사용되는 세공성 흡착제의 하나로 여러 종류의 흡착물을 넓은 범위로 흡착시키는 능력이 뛰어나므로 환경 분야에서도 널리 사용되고 있다[10]. 특히 수처리 과정에서 아주 작은 크기의 유기 분자들은 금속 전해질에 의해 흡착 제거가 어려우므로 활성탄을 사용하여 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 하지만 표면에서 단순한 물리적인 흡착만이 작용하므로 흡착능력에 한계가 있어[11] 활용범위 및 흡착특성을 향상시키기 위해서는 물리적인 제조방법의 개량 보다는 흡착질의 화학 흡착이 가능하도록 특수한 물질을 첨착 시키거나 표면을 개질하여 흡착능을 향상시킬 필요가 있다[12][13].

따라서 본 연구에서는 산으로 처리하여 개질시킨 활성탄과 표면을 처리하지 않은 활성탄을 각각 오존과 함께 사용하여 수중 유기물인 부식산의 분해정도를 비교분석하였다. 활성탄의 흡착특성을 비교하기 위하여 부식산의 pH 변화, UV₂₅₄ 감소율, TOC 제거율을 통하여 효율을 확인하고자 하였으며, 흡착량 및 흡착속도를 증가시켜 촉매오존공정으로서의 유기물 분해 효율을 향상시키고자 하였다.

2. 연구 방법

2.1 재료 및 실험

2.1.1 실험재료

(1) 부식산

본 연구의 대상 시료인 부식산은 Aldrich Chemical Company (H1, Lot-No675-2)제품을 사용하였다. 부식산은 1000ppm의 Stock solution을 조제하였으며 용해성을 높이기 위해서 0.1N-NaOH 용액을 이용하여 pH 10으로 조정하고 GF/C(1.2 μ m)로 여과하였다. 실험에 사용된 부식산은 Stock solution을 20 ppm으로 희석하여 사용하였으며 0.1N NaOH와 0.1N-H₃PO₄ 용액으로 초기 pH를 10 \pm 0.5로 조정하여 사용하였다.

(2) 활성탄

촉매로 사용한 활성탄은 D사의 석탄계 활성탄(Granular형)으로, 이를 체가름하여 16-8 mesh사이를 취하였고, 미세 탄소분을 제거하기 위해 여러 번 세척한 후 105 $^{\circ}$ C에서 48시간 건조한 것을 사용하였다.

(3) 산으로 처리한 활성탄

활성탄을 증류수로 수차례 세척한 후 105 $^{\circ}$ C에서

24시간 건조하였다. 활성탄은 질산, 염산, 황산, 아세트산을 사용하여 산처리 하였으며, 활성탄과 각각의 용액은 2:5 비율로 하여 3시간동안 반응시켰다. 그 후 여러 번의 수세 작업을 거친 후 105 $^{\circ}$ C에서 24시간 건조하였다. 이러한 과정을 Fig. 1에 나타내었다.

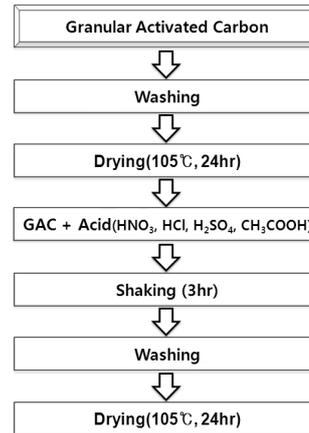


Fig. 1 Manufacture diagram of granular activated carbon with acid treatment

2.1.2 실험장치

반응조는 Pyrex재질이며, 기준 직경 3 cm, 길이 60 cm인 350 ml 용량의 촉매 고정 컬럼 반응조를 사용하였다. 오존 발생장치는 Fischer사의 E502 model을 사용하였으며, 산소는 실험용 산소발생장치를 사용하여 공급하였다. 오존처리는 고압기체 방전으로 오존을 발생시켜 semi-batch 방식으로 이루어졌고, 시료와 오존의 접촉면적을 넓히기 위해 반응조 하단부에서 bubbling 하였으며, 반응 후 배출되는 가스는 농도 측정 후 오존파괴기를 통해 처리하였다. Fig. 2에 오존공정의 반응 모식도를 나타내었다.

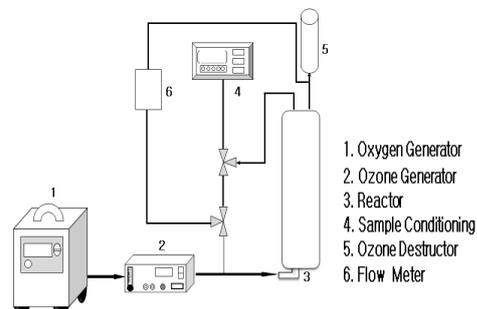


Fig. 2 Schematic diagram of ozone process

2.1.3 실험방법

축매오존공정에서의 부식산의 분해 특성을 알아보기 위하여 산처리하지 않은 활성탄, 산으로 처리한 활성탄(질산처리 : NA-AC, 염산처리 : HA-AC, 황산처리 : SA-AC, 아세트산처리 : AA-AC)을 사용하여 실험을 수행하였다. 본 연구에서는 부식산을 효과적으로 분해하기 위한 적정의 운전조건을 도출하기 위하여 여러 가지 반응인자를 변화시켜 사용하였다. 본 연구에서는 오존주입농도는 0.08~0.12 g O₃/g DOC, 주입활성탄은 10 g, 시료의 초기 pH는 중성영역이나 산성영역에서 보다 알칼리성영역에서 유기물의 분해를 가속화시킨다는 연구를 바탕으로 pH는 10으로 하여 일정한 pH에서 표면을 처리한 활성탄이 유기물 분해효율에 어느 정도 영향을 미치는지 알아보았다. 반응조에 유입되는 시료의 유량은 30ml/min으로 반응시간 2시간 동안 실험을 진행하였으며, 일정 시간동안 반응시료를 채취하여 각각 pH변화, UV₂₅₄ 감소율, TOC 제거율을 살펴보았다. 실험에 사용된 반응 인자들을 Table 2에 나타내었다.

Table 2 Experimental condition

Initial[HA]	20 ppm
Inflow rate	30 ml/min
Initial pH	pH 10
Reaction time	120 min
Catalyst	GAC, NA-AC, HA-AC, SA-AC, AA-AC
Catalytic amount	10 g
Ozone dose	0.08g~0.12 g O ₃ /g DOC

2.1.4 분석방법

본 연구에 사용한 분해 대상물질인 부식산을 활성탄을 촉매로 한 축매오존공정을 사용하여 분해 실험을 하였을 때, 부식산의 분해효율을 알아보기 위하여 일정시간마다 시료를 채취하여 pH 변화, UV₂₅₄ 감소율, TOC 제거율을 알아보았으며, SEM을 통하여 표면의 변화를 알아보았다.

본 연구에서 사용한 실험의 pH는 pH Meter(AB15, Fisher)를 사용하여 시료 채취 후 5분 이내에 측정하였고, UV₂₅₄ 흡광도는 UV/Vis spectro-photometer (UVmini-1240, SHIMADZU)로 측정, TOC는 UV-Persulfate TOC Analyzer (TOC-V CPH, SHIMADZU)를 이용하여 측정하였

다. 활성탄의 표면은 SEM (S-4300, HITACHI)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 각 공정별 유기물 분해 특성 연구

고분자인 부식산은 오존 분해 시 저분자의 유기산과 알데히드를 생성하여 시료의 pH를 감소시키며, 활성탄을 사용한 축매오존공정의 경우는 활성탄에 의한 유기산이 흡착되어 pH가 중성영역을 유지하는 것으로 알려져 있다.

염산으로 활성탄을 처리한 경우 pH가 점차 중성영역으로 변화하며 질산, 황산, 아세트산의 경우는 pH가 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 산 처리로 인하여 활성탄 표면에서 pH에 영향을 미치는 중간생성물질을 흡착하는 흡착능력이 감소된 것으로 판단된다. 이 중에서도 아세트산으로 표면을 처리한 경우에는 표면에 형성된 아세트산 작용기에 의해 서서히 pH가 감소하는 것으로 생각된다. 염산으로 활성탄을 처리한 경우는 실험이 진행되면서 점차 중성영역을 유지하는 것으로 보아 산 처리로 인하여 표면에 영향을 주었으나 중간생성물질을 흡착시키는 흡착능에는 비교적 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각된다.

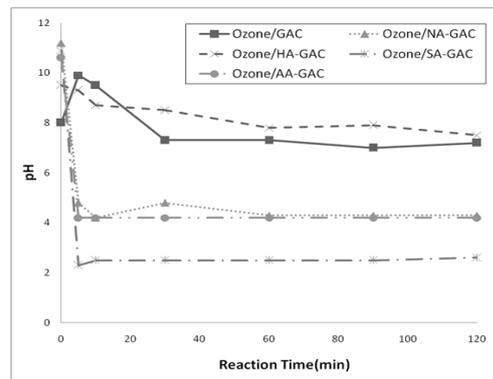


Fig. 3 pH variation of humic acid with reaction time

Fig. 4는 UV₂₅₄ 감소율을 나타낸 것으로, 탄소와 탄소 사이의 이중결합은 254nm의 UV를 흡수하는 것으로 알려져 있으며, UV₂₅₄ 감소율을 통해 탄소-탄소 이중결합의 분해정도를 간접적으로 확인할 수 있다. UV₂₅₄ 감소율은 활성탄과 HA-GAC가 비교적 효율이 높은 것을 확인하였다. 활성탄의 경우는 30분 이후부터 흡착 효율이 더 이상 증가하지 않지만 활성탄 표면을 염산과 아세트산으로 처리한 경우에는 효율이 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다.

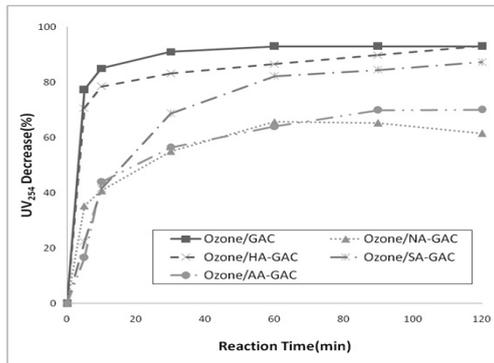


Fig. 4 UV₂₅₄ decrease of humic acid with reaction time

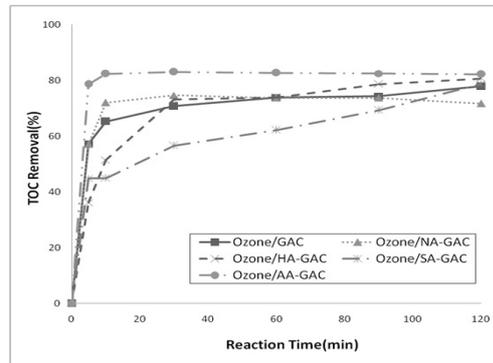


Fig. 5. TOC removal of humic acid with reaction time

처리하지 않은 활성탄의 경우는 짧은 시간 내에 유기물 흡착에 의해 활성탄이 포화되어 일정 시간이 지난 후에는 흡착효율이 크게 증가하지는 않지만, 활성탄을 산으로 처리한 경우에는 유기물의 흡착 효율 향상 및 활성탄 표면의 작용기를 더욱 활성화 시켜 유기물 제거효율을 향상시킨 것으로 판단된다. 이는 표면 처리를 통하여 활성탄의 물리 흡착력을 더욱 개선될 수 있다는 연구와 일치한다.

Fig. 5는 TOC 제거율을 나타낸 그래프로 TOC 제거율은 유기물이 완전 산화되었을 경우 이산화탄소와 물로 분해되므로 TOC 제거율을 통하여 각

공정에서의 유기탄소의 완전 산화정도를 확인할 수 있다. 흡착 현상은 흡착질과 흡착제의 세공 구조, 표면적, 표면성질에 의해 영향을 받게 되는데 아세트산으로 활성탄을 처리한 경우 반응 시작 후 효율이 80%이상으로 나타나며 반응이 진행되는 동안 꾸준히 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 아세트산으로 활성탄을 처리한 경우 초산처리에 의해 활성탄 표면에 카르복실기와 같은 작용기가 표면에 발달되는데 이에 따라 유기물 분해 효율이 높아진 것으로 판단되며, 이는 활성탄 표면에 형성된 산성관능기에 의해 활성탄의 흡착능이 증가하였다는 연구와 유사한 결과를 나타낸다.

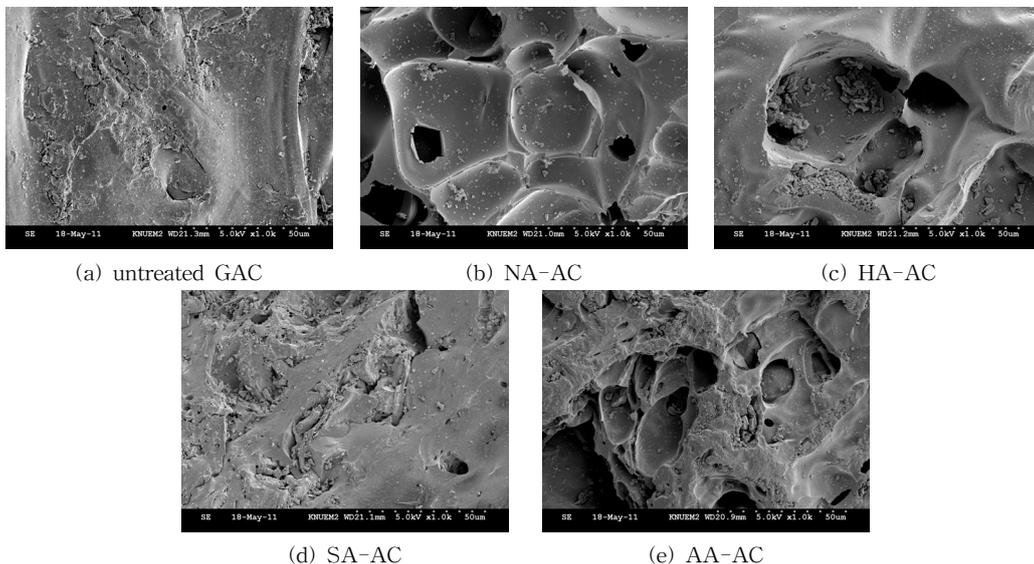


Photo. 1 Scanning electron microscope of granular activated carbon with acid treatment (×1000)

3.2 활성탄의 SEM 특성 비교

질산, 염산, 황산, 아세트산으로 표면이 처리된 활성탄 표면을 SEM을 통하여 1000배율로 각각 관찰하였다.

Photo. 1에서 보면 처리하지 않은 GAC와 산으로 표면을 처리한 경우 표면에 큰 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. NA-AC, HA-AC, AA-AC의 경우 산 처리를 한 후 세공의 크기가 변화한 것을 관찰할 수 있다. 원래 활성탄 표면에 존재하는 세공이 각각의 산 용액과의 반응에 의해 변화되는 과정에서 새로운 형태의 세공이 생성되어 비표면적에 차이를 나타내고, 세공의 형태에 따라 부식산 분해 효율에도 다른 영향을 미치게 된 것으로 생각된다. 일반 활성탄에 표면처리를 함으로써 유기물을 흡착시키는 효율을 향상시키며, 표면이 처리된 활성탄을 오존과 함께 사용하여 효율적으로 부식산을 제거하는 결과를 가져온 것으로 판단된다.

3.3 등온흡착식에 의한 흡착능 평가

활성탄과 표면을 산으로 처리한 활성탄을 이용한 흡착특성을 Freundlich equation을 이용하여 나타내었다.

수처리에 사용되는 활성탄의 흡착특성을 설명할 때 가장 많이 사용되는 식으로 불균일한 표면에 대한 흡착량과 흡착열의 관계를 나타낼 때 사용되

는 방법으로 식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = KC^{1/n} \quad (1)$$

여기서 M은 활성탄 주입량, X는 피흡착물질의 흡착량, C는 흡착이 평형상태에 도달했을 때 남아 있는 피흡착물질의 양을 나타낸다.

식의 양변을 대수로 취하면 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log \frac{X}{M} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad (2)$$

따라서 C대 X/M을 양대수그래프에 플롯하면 근사적으로 직선이 얻어진다. 1/n 은 기울기이고, K는 C=1일 때 절편이다.

위의 식을 토대로 본 실험에서 사용한 GAC의 실험결과를 각각 플롯한 결과 선형관계를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Frundlich 등온흡착식의 상수 1/n 값은 평형 농도에 대한 흡착량의 의존성을 나타내며, 1/n값이 0.1~0.7이면 흡착되기 쉽고 흡착이 오래 지속되며, 1/n값이 2이상이면 비효과적이다[14].

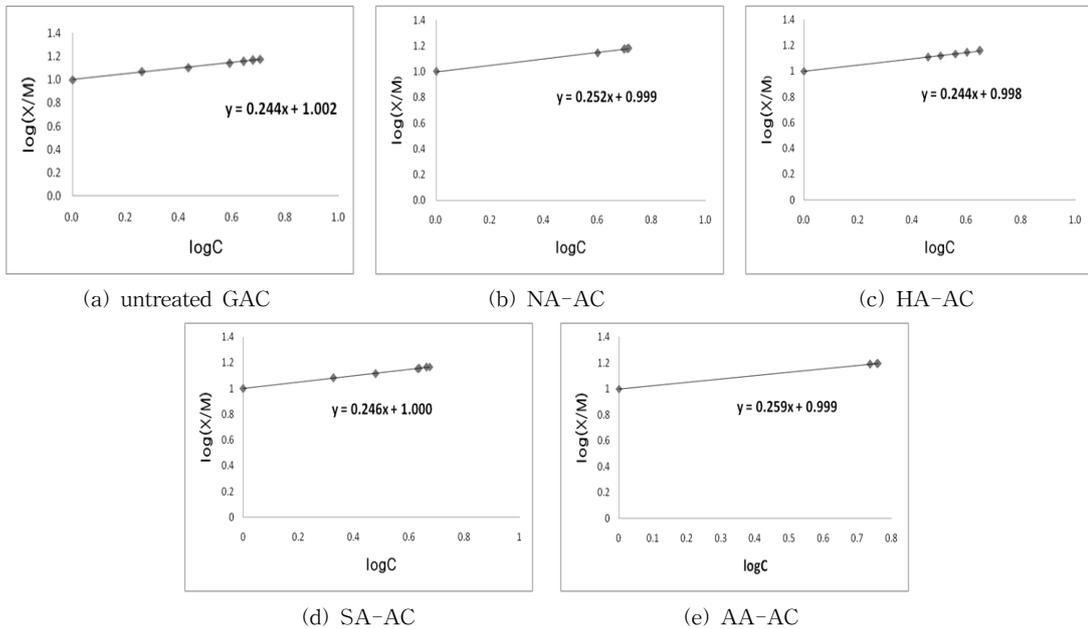


Fig. 6 Freundlich isotherm equation

본 실험에서 사용된 처리하지 않은 GAC와 산으로 처리한 GAC는 대부분이 Freundlich equation을 따르는 것으로 판단되며, $1/n$ 이 0.1~0.3 범위에 포함되므로 효율적으로 흡착이 일어나고 있는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 촉매오존공정에서 사용하는 활성탄을 산으로 처리하여 유기물인 부식산의 분해 효율을 향상시키고자 하였으며, 부식산 분해효율을 pH, UV₂₅₄, TOC를 통하여 알아보았다.

활성탄 표면을 산으로 처리하여 실험한 결과 각각 표면의 변화정도 및 그에 따른 부식산 분해효율에도 큰 차이를 나타내는 것을 확인하였다. 특히 HA-GAC의 경우는 표면에 pH에 영향을 주는 중간부산물을 흡착하는 활성탄의 성질을 변화시키지 않으면서 유기물의 흡착이 지속적으로 이루어질 수 있도록 하였으며, AA-GAC의 경우는 유기물의 흡착 시간을 연장하며 초기 반응시간동안 총 유기탄소 제거율에서 가장 높은 효율을 나타냈다.

HA-GAC 및 AA-GAC를 사용한 공정 모두 활성탄의 구조적인 부분에 영향을 끼치지 않았지만 흡착제 표면의 세공이나 표면에 작용기를 발달시켜 부식산 분해 분해효율 향상에 영향을 미친 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

[1] Khan, S. D. "Determining the role of the humic substance in the fate of pesticides in the environment". *J. Chro. Mat.*, 99, pp. 1071~1090, 1980.

[2] Braun, G. A., Frimmel F. H., and Schulten, H. R., "Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry", *Wat. Res.*, 23(2), pp. 1579~1591, 1989.

[3] Ma J., Nigel J. D. G., "Degradation of Atrazine by manganese catalyzed ozonation: Influence of humic substances", *Wat. Res.*, 33(3), pp.785~793, 1999.

[4] 안복엽, 이동석, 신현상, "소양호에서 추출한 수중 부식질(AHS)의 오존처리에 대한 연구", *대한환경공학회지*, 22(3), pp.463~461, 2000.

[5] Christoph H., Huang C. P., Chiang P. C., "The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment", *Chemosphere*, 47, pp.257~265, 2002.

[6] Lin S. H., Lai C. L., "Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds". *Wat. Res.*, 34(3), pp.763~772, 2000.

[7] M. Smisek and S.Cermy. *Activate Carbon Manufacture, Properties and Application*, Elsevier, 1970.

[8] J.S. Matteeon and K.S.W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity". *Academic Press, London*, 1982.

[9] C.H.Giles, O. Smith, and A. Huitson, *J. Colloid Interface sci.* 35, pp.198, 1997.

[10] 주한신, 이수일. "활성탄의 산 처리에 의한 표면수식 및 중금속의 흡착특성". *응용화학회지*, 4(1), pp.173~176, 2000.

[11] 하기성. *화학공업과 기술*, 14(2), pp.110~119, 1996.

[12] Stanislav, K. and Ladislav, S. "Handbook of chemical equilibria in analytical

[13] I.B. Toledo, J. R. Utrilla, M.A.F.Garcia and C.M. Castilla, *Carbon*, 32, pp.93, 1994

[14] 박함용, 신정훈, 김정우, 이창하, 김우식. "입상활성탄과 활성탄소섬유에 의한 수용액상에서 Cr(II), Pb(II), Ni(II)의 흡착특성". *한국공업화학회지*, 8(4), pp.198~204, 1999.