

단 신

## 수산화라디칼과 오존에 의한 수중 천연 지방산 분해 제거 연구

Latifatu Mohammed · 원정하 · 김용주 · 고장면<sup>†</sup> · 송근한\* · 이창훈\*

한밭대학교 화학생명공학과  
305-719 대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1  
\*(주) 브이케이테크  
305-719 대전광역시 유성구 테크노1로 11-3 배재대학교 산학협력관 S103호  
(2013년 5월 15일 접수, 2013년 6월 17일 채택)

## Purification of the Waste Water Containing Natural Fatty Oil by Hydroxy Radical and Ozone

Latifatu Mohammed, Jung Ha Won, Yong Joo Kim, Jang Myoun Ko<sup>†</sup>, Keun Han Song\* and Chang Hoon Lee\*

Department of Chemical Engineering, Hanbat University, San 16-1 Deongmyeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea  
\*VK-Technology Corporation, S103 Pai Chai SanHak, 11-3 Techno 1-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea  
(Received 15 May 2013; accepted 17 June 2013)

### 요 약

본 연구에서는 수질정화 기술개발을 위하여 수산화라디칼 및 오존 발생기를 이용하여 수중에 존재하는 천연 지방산 분해 제거 연구를 수행하였다. 천연 지방산은 수산화라디칼 및 오존에 의하여 1차 분해반응 형태로 제거되었으며, 천연 지방산의 분해반응에서 수산화라디칼 단독으로 사용하는 것 보다 오존과 함께 사용한 경우 분해 효율을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 또한, 천연 지방산이 수산화라디칼과 오존에 의해 분해되는 화학반응 기구를 제안하였다.

**Abstract** – In order to purify the waste water containing natural fatty oil, hydroxy radical and/or ozone are used to remove the fatty oil dispersed in the waste water. The fatty oil is decomposed by oxidation reaction through hydroxy radical and ozone, and eliminated as a function of first order reaction. It is clearly confirmed that the fatty oil in waste water can be effectively removed much more in the use of both hydroxy radical and ozone than only hydroxy radical as an oxydant. In addition, the decomposition chemical reaction mechanism of the fatty oil by hydroxy radical and ozone is proposed.

Key words: Hydroxy Radical, Ozone, Fatty Oil, Waste Water, Water Purification

### 1. 서 론

최근 수질 환경오염으로 인하여 발생하는 녹조 현상으로 인하여 고도의 수질 정화 기술개발이 요구되고 있다. 특히 수중에 포함된 유기물은 음식물 조리 공정이나 산업용 공정으로부터 발생량이 날로 증가하여 수질 오염에 미치는 영향이 증대되고 있다[1].

지금까지 산업용 유기물 제조공정과 섬유가공 및 염료 그리고 염색산업 등에서 발생하는 지방성 폐유 폐수처리는 주로 생물학적 처리공정을 이용한 유기물 분해 효율 향상을 위한 새로운 미생물 균주의 분리 및 공정을 중심으로 연구가 수행되어 왔으나 처리속도가 느리고, 넓은 처리시설 및 다량의 슬러지 발생과 같은 문제점이 있다[1-5]. 최근 이러한 단점을 개선하고자 감마선을 이용한 방사선 처리, 초임계 유체를 이용한 공정, 매개금속을 이용한 산화공정 및 고급산화 공정(advanced oxidation process, AOP)을 이용하여 폐유 등 난분해성 산업폐수를 처리하고자 하는 연구가 시도되고 있다[1, 6-11]. 이

가운데 고급 산화 공정은 UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>와 같은 다양한 산화제 또는 Fe<sup>2+</sup>와 같은 촉매와의 조합에 의해 강력한 산화력의 수산화 라디칼(hydroxyl radical, ·OH)을 유기물의 분해에 이용하는 기술로서 최근 정수처리 분야뿐만 아니라 다양한 난분해성 산업폐수의 청정처리에 이르기까지 널리 적용되고 있다[1,12-16]. 특히 오존을 이용하는 고급산화 공정은 오존 분자가 가지는 높은 산화력과 오존의 분해로 인해 발생하는 수산화 라디칼을 동시에 유기물 분해에 이용할 수 있어 높은 이용가치를 가지는 것으로 평가되고 있다[1,16].

오존을 이용한 고급산화 공정에서는 오존 분자에 의한 직접산화와 수중에서 오존분자의 자가해리 또는 다른 산화제와의 반응에 의해 생성된 수산화 라디칼에 의한 간접산화 반응에 의해 유기물이 물(H<sub>2</sub>O)과 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)로 분해된다. 일반적으로 오존분자에 의한 직접산화 반응은 유기물과 선택적으로 작용하는 반면 수산화 라디칼은 빠르게 산소로 환원되며 매우 강한 산화력을 가지게 되어 유기물과 비선택적으로 직접반응을 하게 된다[1,16].

최근 Kwon 등[1]의 연구에 의하면 방향족 유기물 분해 제거에 있어 오존 또는 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 단독 공정에서 보다 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 또는 오존과

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jmko@hanbat.ac.kr

UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 결합된 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 공정에서 더 많은 수산화 라디칼이 발생되며, 오존을 이용한 고급산화공정에서 UV 또는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 첨가에 의해 유기물 분해효율을 효과적으로 향상시킨 사례가 보고되어 있다.

본 연구에서는 수산화 라디칼과 오존을 중심으로 한 복합 고급산화공정에 의한 수중에 존재하는 고농도의 천연지방산 분해효과를 연구하였다. 고농도의 천연지방은 음식물 조리 과정에서 다량 발생함으로써 본 연구결과는 음식물 조리과정에서 발생하는 폐유로부터 수질정화를 위한 기술 개발에 크게 기여할 것으로 사료된다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험장치

복합 고급 산화공정에 사용한 실험장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 (주)브이케이테크 사의 모델 EK900을 사용하여 수행하였다. 실험에 사용한 UV 광반응 장치는 G6T5 UV-C 램프를 3개 직렬로 연결하였으며, G4T5 UV-C 램프를 광촉매가 코팅된 인라인 믹서의 좌우에 조사가 이루어지도록 장착하였다.

실험에 필요한 수산화라디칼 발생을 증가시키기 위하여 광촉매가 코팅된 유리 섬유의 표면적을 증가시켜 UV-C 램프 조사가 이루어지도록 제조하였으며, 효과를 향상시키기 위해 습윤 공기를 불어 넣어 제조하였다. 수산화라디칼 발생기에 60 L/min의 부피속도로 공기를

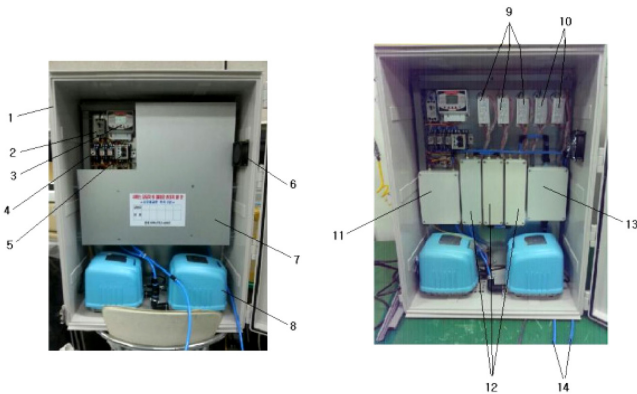


Fig. 1. Hydroxy radical and ozone manufacturing equipments.

- |                            |                                  |
|----------------------------|----------------------------------|
| 1: control box             | 7: inside plate                  |
| 2: time display PCB        | 8: air generation equipment      |
| 3: electric leak protector | 9,10: lamp stabilizer            |
| 4: relay                   | 11: ozone generator(outdoor)     |
| 5: timer                   | 12,13: hydroxy radical generator |
| 6: cooling fan             | 14: line pipe                    |

공급하였고, 또한 오존은 광촉매가 코팅된 인라인 믹서에 60 L/min의 공기를 통과시켜 UV 램프에 의하여 조사가 이루어지도록 제조하였다.

수중 지방분해 제거 실험에서는 분해 반응기 내부로 도입되는 수산화라디칼과 오존의 용해도 증가 및 지방산과의 접촉면적을 증대시키기 위하여 세라믹(ceramic) 재질의 분산기(diffuser)를 장착하였다.

### 2-2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용한 지방산은 식용유로 널리 사용되는 콩기름을 사용하였다. Table 1에 천연 콩기름에 포함된 지방산의 구성 성분을 나타내었다. 천연지방산은 포화 및 불포화 지방산과 폴리불포화 지방산의 혼합물임을 알 수 있다.

지방산의 분해 반응기는 가로 20 cm, 세로 20 cm, 높이 55 cm로 제조된 아크릴 수조에 물 10 L와 용으로부터 얻은 지방산 100 mL를 교반시켜 지방산이 1% 함유된 시료를 준비하였다. 지방산 분해 장치의 분산기를 폐수의 수면과의 높이 25 cm 이상으로 확보하여 아크릴 수조 내부에 설치하였다. 이후 지방산 분해장치를 작동시켜 수산화라디칼과 오존을 반응기 속에 분산시켰다. 또한, 산화제로 수산화라디칼 단독 또는 오존과 함께 사용하였다.

분해한 지방산의 양은 수산화라디칼의 처리 전후에 지방과 물을 상 분리하여 지방의 부피를 측정하여 제거율을 계산하였다. 수산화라디칼과 오존의 분산 시간에 따른 지방산의 분해율을 측정하기 위하여 5시간 간격으로 반응조의 용액 200 mL를 취하여 메스실린더를 이용하여 지방산의 부피를 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

Fig. 2는 수산화라디칼을 단독으로 사용한 경우와 오존을 함께 사용한 경우의 수중에 분산된 지방산의 분해속도를 시간의 함수로 나타낸 것이다. 모두 시간에 따라 지수함수로 지방산이 감소하는 경향을 보여주고 있으며, 특히 수산화라디칼을 오존과 함께 사용한 경우가 더 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 감소하는 속도는 지수함수로 감소하는 것으로 보아 일차 반응 속도식을 따라 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 경향은 본 연구에서 분해원으로 사용한 수산화라디칼이 매우 효과적으로 수중 지방을 분해할 수 있음을 의미한다. 특히 오존과 함께 사용하는 경우 더욱 효과적으로 유분을 산화시켜 분해하여 제거할 수 있음을 알 수 있다. 또한, 분해

Table 1. Chemical compositions of the oils obtained from the natural plants

	Total fat	Saturated	Mono-unsaturated fat	Polyunsaturated fat
Sunflower oil	100 g	11 g	20 g (84 g in high oleic variety)	69 g (4 g in high oleic variety)
Soybean oil	100 g	16 g	23 g	58 g
Canola oil	100 g	7 g	63 g	28 g
Olive oil	100 g	14 g	73 g	11 g
corm oil	100g	15 g	30 g	55 g
Peanut oil	100 g	17 g	46 g	32 g
Rice bran oil	100 g	25 g	38 g	37 g
Vegetable shortening (hydrogenated)	71 g	23 g (34%)	8 g (11%)	37 g (52%)
Lard	100 g	39 g	45 g	11 g
Suet	94 g	52 g (55%)	32 g (34%)	3 g (3%)
Butter	81 g	51 g (63%)	21 g (26%)	3 g (4%)

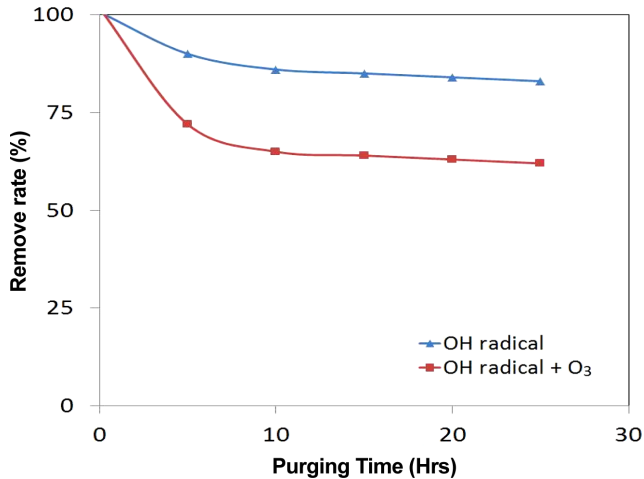


Fig. 2. Fatty oil remove rate as a function of purging time of oxidants.

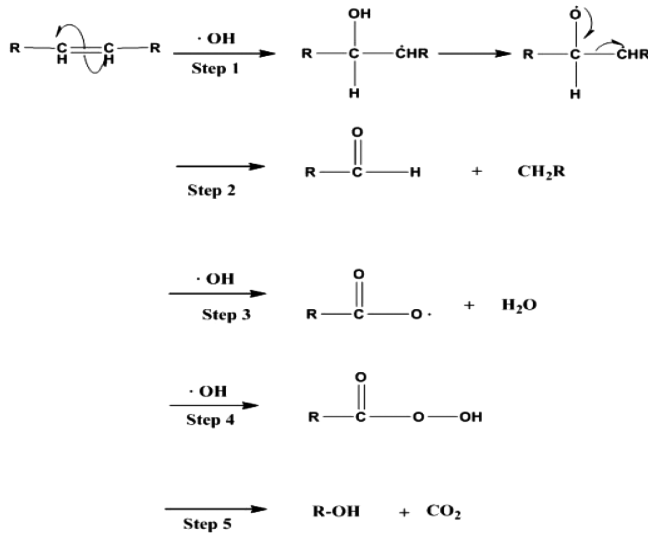


Fig. 3. Fatty oil decomposition chemical reaction mechanism by hydroxy radical.

속도는 시료와 산화제의 접촉시간에 크게 의존하므로 분해 반응조의 설계조건에 따라 분해속도를 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 3과 같이 수산화라디칼이 지방을 분해하는 화학식을 제시할 수 있다. 즉 산화 반응성이 매우 강한 수산화라디칼이 지방을 화학적으로 산화시켜 점차적으로 저분자로 분해하고 저분자는 최종적으로 물과 이산화탄소 분해되어 제거된다. 이를 아래 화학반응식으로 상세히 설명하면 다음과 같다. 1단계와 2단계에서 수산화라디칼이 지방분자 가운데 존재하는 2중 결합과 반응하여 지방산을 분해한다. 3단계에서 수산화라디칼이 산소를 포함한 분해물과 반응하여 물과 분해지방 라디칼을 생성시키고, 4단계에서 3단계에 생성된 지방 라디칼과 수산화라디칼이 반응하여 peroxide 형태가 생성되어, 5단계와 같이 최종적으로 이산화탄소가 생성되게 된다. 이와 같이 순간적으로 모든 단계 반응이 반복되면서 수중 지방산은 물과 이산화탄소로 분해된다.

오존의 경우는 복합적인 다양한 경로로 지방을 이산화탄소와 물로 분해한다. 첫째, 직접 지방산을 산화시켜 지방산을 물과 이산화탄소로 분해하기도 하고, 둘째, 물 분자를 산화시켜 다량의 수산화라디

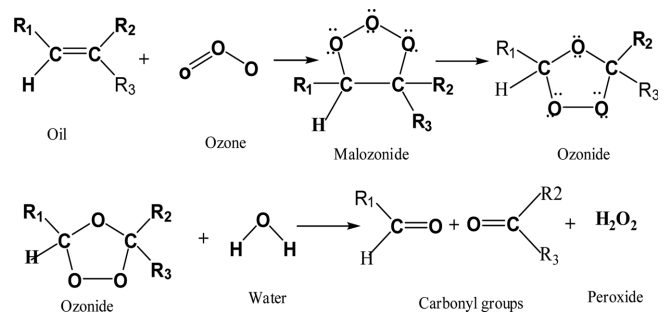
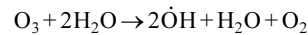


Fig. 4. Decomposition reaction mechanism of unsaturated fatty oil by Ozonide reaction.

칼을 생성시켜 앞서 설명한 바와 같이 지방산을 분해함으로 분해 효율을 촉진시키는 작용을 하며, 셋째, Fig. 4에 나타난 바와 같이 오존 나이드(ozonide) 반응을 통해서 탄소 간의 2중 결합을 쉽게 효율적으로 분해하여 긴 불포화 탄화수소를 저분자로 분해하여 최종적으로 유기지방산을 물과 이산화탄소로 분해한다[17,18].



#### 4. 결 론

본 연구에서는 수산화라디칼 및 오존 발생기를 이용하여 수중에 존재하는 천연 지방산 분해 제거 연구를 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 천연 지방산은 수산화라디칼 및 오존에 의하여 1차 분해반응 형태로 제거되었다.
- (2) 천연 지방산의 분해반응에서 수산화라디칼 단독으로 사용하는 것 보다 오존과 같이 사용하는 경우 분해 효율은 급격히 증가하였다. 이와 같은 결과로부터 수산화라디칼과 오존에 의하여 수중에 존재하는 천연 지방산 오일을 효과적으로 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

#### References

1. Kwon, T. O., Park, B. B. and Moon, I. S., "Advanced Oxidation Process for the Treatment of Terephthalic Acid Wastewater using UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>: Organic and Color Removal Studies," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **45**(6), 648-655(2007).
2. Ryu, W. R., Cho, M. H., Choi, J. S. and Yang, Y. W., "A Study on Physicochemical Treatment of Terephthalic Acid in Polyester Weight-loss Wastewater," *J. KSEE*, **20**(7), 927-936(1998).
3. Kang, D. Z., Hong, Y. P. and Lee, J. H., "PCR Detection of Terephthalic Acid Degrading Comamonas Testosterone in Soil," *Kor. J. Microbiol. Biotechnol.*, **31**(2), 177-181(2003).
4. Kim, J. H., Rhee, C. H., Woo, C. J., Joo, G. J., Seo, S. K. and Park, H. D., "Isolation and Characterization of Terephthalic Acid Degrading Bacteria," *Kor. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **27**(2), 118-123 (1999).
5. Wang, J., Chen, L., Shi, H. and Qian, Y., "Microbial Degradation of Phthalic Acid Esters Under Anaerobic Digestion of Sludge," *Chemosphere*, **41**(8), 1245-1248(2000).

6. Lee, S. M., Jo, H. J., Kim, J. G. and Jung, J. H., "Radiation Treatment of Terephthalic Acid Andethylene Glycol by Using Gammaray," *J. KSWQ*, **20**(5), 452-456(2004).
7. Lee, J. W., Chung, S. J., Balaji, S., Kokovkin, V. V. and Moon, I. S., "Destruction of EDTA Using Ce(IV) Mediated Electrochemical OXidation: A Simple Modeling Study and Experimental Verification," *Chemosphere*, **68**(6), 1067-1073(2007).
8. Choi, J. W., Song, H. K., Lee, W., Koo, K. K., Han, C., Na, B. K., "Reduction of COD and Color of Acid and Reactive Dyestuff Wastewater Using Ozone," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**, 398-403 (2004).
9. Ramesh, T., Kwon, T. O., Jun, J. C., Balaji, S., Matheswaran, M. and Moon, I. S., "Application of Several Advanced Oxidation Processes for the Destruction of Terephthalic Acid (TPA)," *J. Hazard. Mater.*, **142**(1-2), 308-314(2006).
10. Andreozzi, R. and Marotta, R., "Removal of Benzoic Acid in Aqueous Solution by Fe(III) Homogeneous Photocatalysis," *Water Res.*, **38**(5), 1225-1236(2004).
11. Ramesh, T., Kwon, T. O. and Moon, I. S., "Degradation of Phthalic Acids and Benzoic Acid from Terephthalic Acid Wastewater by Advanced Oxidation Processes," *J. Environ. Sci. Health Part A*, **41**(8), 1685-1697(2006).
12. Ramesh, T., Kwon, T. O. and Moon, I. S., "Degradation of Phthalic Acids and Benzoic Acid from Terephthalic Acid Wastewater by Advanced Oxidation Processes," *J. Environ. Sci. Health Part A*, **41**(8), 1685-1697(2006).
13. Guzzella, L., Feretti, D. and Monarca, S., "Advanced Oxidation and Adsorption Technologies for Organic Micropollutant Removal from Lake Water Used as Drinking-water Supply," *Water Res.*, **36**(17), 4307-4318(2002).
14. Behnajady, M. A., Modirshahla, N. and Fathi, H., "Kinetic of Decolorization of an azo dye in UV Alone and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Processes," *J. Hazard. Mater. B*, **136**(3), 816-821(2006).
15. Hwang, S. H., Bouwer, E. J., Larson, S. L. and Davis, J. L., "Decolorization of Alkaline TNT Hydrolysis Effluents Using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *J. Hazard. Mater. B*, **108**(1-2), 61-67(2004).
16. Jung, J. H., Suh, H. and Mohseni, M., "A Study on the Relationship Between Biodegradability Enhancement and Oxidation of 1,4-dioxane Using Ozone and Hydrogen Peroxide," *Water Res.*, **38**(10), 2596-2604(2004).
17. Criegee, R., "Mechanism of Ozonolysis," *R. Angew. Chem.*, **87**, 745-752(1975).
18. Yoa, S. J., Cho, Y. S. and Kim, J. H., "Photocatalytic Degradation of Toluene with Ozone Addition," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**, 364-369(2005).