

## PEROXONE (Ozone/Hydrogen Peroxide)공정에서의 부식산 분해 및 포름알데히드의 생성

김 계 월 · 이 동 석\*  
강원대학교 공과대학 환경공학과  
(2000. 12. 29 접수)

### Degradation of Humic Acid and Formation of Formaldehyde in PEROXONE Processes

Kei Woul Kim and Dong Seok Rhee

Department of Environmental Engineering, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea  
(Received December 29, 2000)

**요 약:** 본 연구에서는 자연수 중에 존재하는 용존 유기물 중 난분해성 물질인 부식산을 효과적으로 분해 처리하기 위한 한 방법으로 PEROXONE 공정을 적용하였다. 이 공정의 적용시  $H_2O_2$ 의 농도,  $H_2O_2$ 의 주입시기, 그리고 수용액의 초기 pH 및 알칼리도를 변화시키며 TOC와  $UV_{254}$  변화율 측정함으로써 부식산의 분해를 조사하였다. 동시에 GC/ECD를 사용하여 각 조건에서 생성되는 포름알데히드의 농도 변화를 살펴본다. 이 실험을 통해 PEROXONE 공정 적용시  $H_2O_2$ 의 주입농도와 주입시기 그리고 초기 pH가 부식산의 제거율을 높이는 데 매우 중요함을 확인하였다. 초기  $H_2O_2$  농도가 5 mg/L,  $H_2O_2$  주입시점이 5분, 초기 pH가 10.5인 강알칼리성 영역에서 TOC 제거율이 가장 높았으며 수중에 알칼리도가 존재할 경우에는 유기물 분해율이 감소하였다. 반응 중 생성되는 포름알데히드의 농도는 오존단독 처리에 비해 PEROXONE 공정에서 더 낮게 나타났으며, 본 연구에서 실험한 pH 영역 중 pH 5.0에서 상대적으로 많은 포름알데히드가 생성되었다.

**Abstract:** This research was studied the action of the coupling ozone-hydrogen peroxide on aqueous humic acid. PEROXONE process is enhanced the generation of hydroxyl radicals which is effective for degradation of organic matters. Therefore the changes of  $UV_{254}$  and TOC were investigated through the change of concentrations, injection time of  $H_2O_2$ , initial pH of aqueous humic acid and concentrations of radical scavenger as  $HCO_3^-$  in the PEROXONE processes. And the GC/ECD was used to detect the formaldehyde formed by ozonation of humic acid. From the experimental results, concentrations and injection time of  $H_2O_2$  and initial pH in solution in the PEROXONE processes were very important for enhancing the efficiency of degradation in humic acid. The results indicated that removal efficiency of TOC was the highest when concentration of  $H_2O_2$  was 5 mg/L, injection time of  $H_2O_2$  was 5 minutes and initial pH in solution was 10.5. And presence of alkalinity in solution was reduced the efficiency of treatment. The formaldehyde were formed less PEROXONE processes than only ozone. When initial pH in solution were changed from 3.5 to 10.5, the formaldehyde were formed the highest concentration at pH 5.

**Key words:** humic acid, ozonation by-products, formaldehyde, TOC,  $UV_{254}$ , PEROXONE process

\* Corresponding author  
Phone : +82-(0)33-250-6356 Fax : +82-(0)33-254-6357  
E-mail : dsrhee@cc.kangwon.ac.kr

## 1. 서 론

부식질은 다양한 토양이나 수중 환경에 따라 여러 형태로 추출되는 불균일한 생물고분자물질(biopolymers)이다. 또한 이들은 서로 다른 환경질(environmental substances)에 따라 특이한 물리적, 화학적 성질을 갖는 비결정질의 유기물질이다.<sup>1</sup>

부식산은 수처리 과정에서 염소처리시 발암성 물질인 THMs을 형성할 뿐만 아니라 생물학적 난분해성 물질로 알려져 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 수처리 공정에 오존과 같은 강력한 산화제를 사용하고 있다.<sup>2</sup> 오존의 반응은 오존 분자가 탄소간 이중결합을 함유한 지방족 또는 방향족 탄소 화합물을 직접 산화시키거나 또는 라디칼 반응이 진행되는 메커니즘을 갖는다.<sup>3,4</sup> 그러나 많은 화합물들이 오존에 의해 부분적으로만 산화되거나 전혀 산화되지 않기도 한다. 그러므로 자유라디칼 산화에 의한 비선택적 분해를 제공하는 ozone-hydrogen peroxide와 ozone-UV 공정을 적용하고 있다.<sup>3</sup>

Ozone-hydrogen peroxide 혼합공정은 오존 단독의 직접반응으로는 분해하기 어려운 알코올, 지방족 유기산, 알데히드, 기타 미량오염물질(atrazine과 같은)과 염소처리된 용매의 분해에 뛰어나다.<sup>5</sup>

OH라디칼은 유기 오염물질에 비선택적이고 강력한 산화제로 용존 오존의 반응에 의해서 뿐만 아니라 OH<sup>-</sup> 또는 HO<sub>2</sub><sup>-</sup>와의 반응에 의해서 생성된다. 수용액 속에서 오존은 OH<sup>-</sup>와의 반응에 의해 HO<sub>2</sub>라디칼과 O<sub>2</sub><sup>-</sup>을 생성한다.<sup>6</sup>

오존처리 공정은 염소소독에서 나타나는 THMs은 생성하지 않지만 자연유기물질(Natural organic matter; NOM)과의 반응에서 유기 오존부산물(Ozonation by-products; OBPs)을 생성한다.<sup>6</sup> OBPs로 정의되는 유기 화합물에는 알데히드와 옥소산 그리고 카르복실산 등이 있으며 그 중 포름알데히드, 아세트알데히드, 그리고 글리옥살과 같은 알데히드류는 돌연변이성 그리고 발암성 물질로 의심받고 있다. 카르복실산은 직접적인 독성학적 위험 물질은 아니지만 유기산은 배수계통에서 미생물의 성장을 강화시킬 수 있으며 염소와 반응하여 원치않는 유기염소화합물을 형성한다.<sup>2,7</sup> 그러나 자연수의 오존처리에 따라 발생하는 부생성물의 특성 규명은 거의 행해지지 않고 있으며, 오존을 사용한 처

리공정에서 부생성물의 발생 연구도 매우 미미한 실정이다.<sup>8</sup> 국내에서도 정수공정 중 염소소독 부산물에 대한 연구 등에 따라 일부 오존처리 공정이 증가하고 있으나 수처리 과정에서의 반응 특성규명은 미약하다.

본 실험에서는 자연수 중에 존재하는 난분해성 물질인 부식산의 처리율을 증가시키기 위해 PEROXONE (ozone/hydrogen peroxide) 공정을 적용하였으며, 적용 시 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입시기, 그리고 초기 수용액의 pH, 알칼리도를 변화시키며 TOC와 UV<sub>254</sub>를 측정함으로써 부식산의 분해를 조사하였다. 또한 본 연구실에서 수중 부식산을 오존처리한 후 생성되는 알데히드류를 GC/MS를 통해 분석한 결과 포름알데히드가 가장 많이 생성되었다.<sup>2</sup> 따라서 본 실험에서는 각 조건에서 생성되는 포름알데히드 농도를 GC/ECD 분석을 통해 확인하였다.

## 2. 실험방법

부식산의 오존처리장치 및 방법은 앞서 발표한 논문<sup>2,9</sup>에 상세히 제시되어 있다. 오존접촉속 내로 주입되는 오존 농도는 standard method 2350B의 iodometry method에 의해 측정하였다. 처리대상 물질인 부식산(Aldrich H1)은 1,000 ppm의 모용액을 제조하여 20 ppm으로 희석하여 실험하였다.

PEROXONE 공정의 운전조건은 다음과 같다. 먼저, 주입되는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도는 각각 0, 5, 10, 15 mg/L로 변화시켰으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입시간에 따른 처리효율과 포름알데히드 농도 변화를 관찰하기 위해 오존처리시 각각 0, 3, 5, 7분에 5 mg/L의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하여 운전하였다. 그리고 PEROXONE 공정에서 가장 좋은 처리효율을 나타낸 5 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 조건에서 부식산 수용액의 초기 pH 변화를 3.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 각기 1N-HCl과 1N-NaOH를 사용하여 조정하였으며 같은 조건에서 수중 알칼리도의 농도에 따른 변화를 살펴보기 위해 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도를 20, 50, 100 mg/L로 변화시켜 오존처리하였다. 이때 주입되는 오존농도는 10 ± 1 mg O<sub>3</sub>/min · L로 조절하여 처리하였다.

PEROXONE 공정에 따른 부식산의 분해 특성은 TOC와 UV<sub>254</sub>를 측정하여 부식산의 제거율을 판단하였고 오존부생성물의 변화를 포름알데히드 농도를 통해 살펴보았다. 먼저, TOC의 분석은 DOHRMANN사의 Phoenix 8000 UV-persulfate TOC analyzer로 수행

하였으며 UV<sub>254</sub>는 UV/Vis spectrometer (Varian, Cary 3)로 측정하였다. 또한 포름알데히드의 분석은 Varian사의 GC/ECD를 사용하였다. GC/ECD의 조건 및 오존처리된 수용액 중의 알데히드 전처리 방법인 PFBOA (pentafluorobenzyl hydroxylamine)법은 앞서 발표한 논문<sup>2,9</sup>에 자세히 서술되어 있다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입농도에 따른 부식산의 처리효율 및 포름알데히드의 농도 변화

Fig. 1과 Fig. 2는 PEROXONE 공정에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도

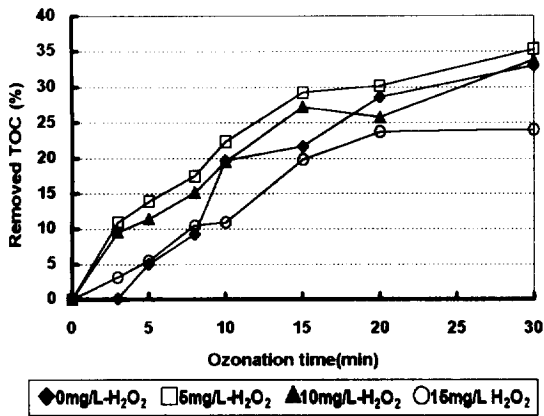


Fig. 1. TOC removal rate with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration at initial pH = 7.0 ± 0.2.

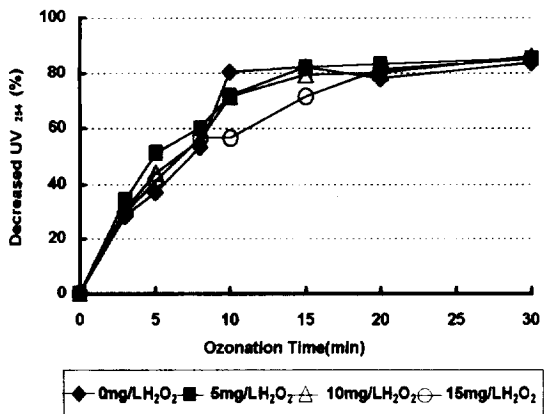


Fig. 2. UV<sub>254</sub> decrease rate with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration at initial pH = 7.0 ± 0.2.

를 변화시켰을 경우 TOC, UV<sub>254</sub> 분석을 통해 부식산의 처리율을 나타낸 것이다. 오존처리시간 30분을 기준으로, TOC의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도가 5 mg/L일 때 35%로 가장 좋은 처리율을 나타내었으며 그 이상으로 과산화수소가 투여될수록 처리율은 감소하였다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 15 mg/L일 때는 오히려 과산화수소를 투여하지 않고 오존처리만 한 경우보다 10% 가량 낮은 처리 효율을 나타내었다.

UV<sub>254</sub>의 경우에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투여농도에 따른 처리율의 차이가 처리시간 20분 이후에는 뚜렷하지 않으나 10분 이전의 결과를 분석해 볼 때, UV<sub>254</sub>의 경우에도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 투여량이 증가할수록 처리율이 감소하고 있음을 볼 수 있다. TOC와 UV<sub>254</sub>에서의 이 결과는 이전의 논문<sup>10,11</sup>에서도 설명하였듯이 과량의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 OH라디칼 스케빈저 역할을 한다는 것을 보여준다.

이 실험에서 생성되는 포름알데히드의 생성량 변화는 Fig. 3에 나타내었다. 그래프에서 보듯이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 투여농도가 증가할수록 생성되는 포름알데히드의 농도는 감소하는 것을 볼 수 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투여하지 않고 오존처리만 하였을 경우에는 반응시간 5분에 300 ppb까지 증가하였다가 오존처리가 진행되면서 100-150 ppb까지 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도가 15 mg/L인 경우에는 전 반응시간에 걸쳐 생성되는 포름알데히드 농도가 50 ppb 이하로 매우 낮은 것을 알 수 있다.

시간 경과에 따른 포름알데히드 농도 감소는, 반응 초기에는 부식산의 탄소-탄소 이중결합과 오존과의

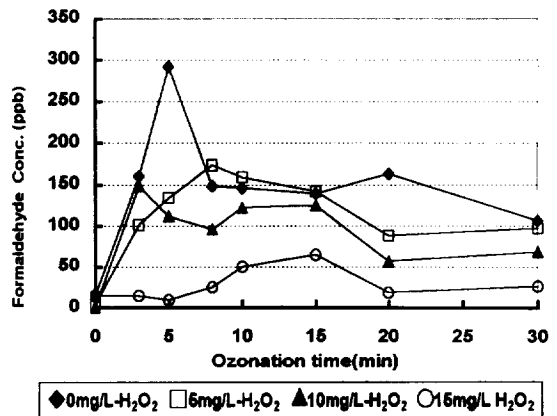


Fig. 3. Formaldehyde concentrations with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations at initial pH = 7.0 ± 0.2.

반응에 의해 이중결합이 끊어지면서 케톤이나 알데히드를 생성<sup>12</sup>하므로 포름알데히드의 농도가 증가하지만, 반응이 진행되면서 이렇게 생성된 알데히드는 오존이나 OH라디칼 등과 반응하여 카르복시산으로 산화되고, 이러한 산화가 더 진행되면 최종산물인 이산화탄소와 물을 생성하기 때문에 포름알데히드의 농도가 점차 감소하는 것으로 설명할 수 있다.<sup>9</sup>

또한 오존 단독 처리에 비해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 투입된 경우 더 많은 OH라디칼이 생성되고 이 OH라디칼은 오존과 부식산과의 반응에 의해 생성된 알데히드와 추가적으로 반응함으로써 산화가 진행되어 시간이 지남에 따라 카르복시산을 생성하는 것으로 판단된다.

### 3.2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입시기에 따른 부식산의 처리효율 및 포름알데히드의 농도 변화

일반적으로 오존처리는 2단계로 일어나는 것으로 설명되고 있다. 첫 번째 단계에서, 오존은 초기에 존재하는 산화제 요구물질(initial oxidant demand present)을 급격하게 파괴시킨다. 이로 인해 기체상태로부터 용액 속으로의 오존 이동율(transfer rate)이 증가한다. 이 첫 단계에서 추가 OH 자유라디칼의 첨가는 최소화해야 한다. 왜냐하면 이미 산화제로서 오존이 존재하기 때문에 추가로 주입되는 과산화수소는 초기에 주입된 오존분자와 경쟁적으로 반응하기 때문이다. 두 번째 단계에서는 유기물이 첫 번째 단계에서보다 훨씬 느리게 산화된다. 두 번째 단계가 진행되는 동안 과산화수소를 첨가하면 오존과 과산화수소의 반응에 의해 화학반응속도를 향상시킬 수 있는 OH라디칼을 생성하기 때문에 총괄 산화효율을 높일 수 있는 것으로 보고되고 있다.<sup>15</sup>

본 실험에서는 오존에 의한 부식산의 산화반응에서 10분 이내의 UV<sub>254</sub> 감소율이나 TOC 분해율 증가가 크게 나타나므로 10분 이내(3, 5, 7분)에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 투입하여 유기물 분해에 미치는 영향을 Figs. 4, 5에서 살펴보았다. 실험 결과, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입하기 전에는 모두 낮은 TOC 제거율을 보이지만 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입시킨 후에는 급격하게 TOC 제거율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 주입시점이 3분 이후인 경우 초기에 주입한(0분) 경우와 큰 차이가 나지는 않지만 5분, 7분의 경우는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입한 후 TOC 제거율이 급격하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 특히 주입시점이 5분 후인 경우, TOC 제거율은 반응시간 20분 후 약 50%로 가

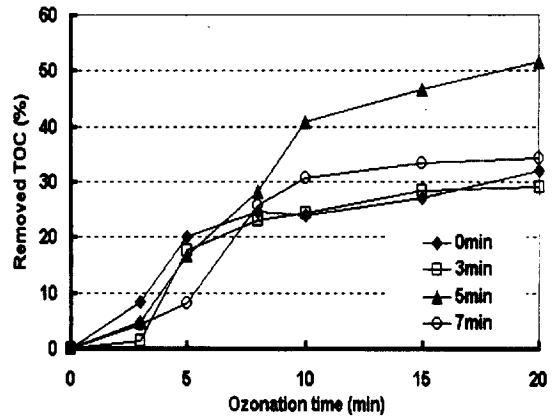


Fig. 4. TOC removal rate with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection time at initial pH=7.0±0.2 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mg/L.

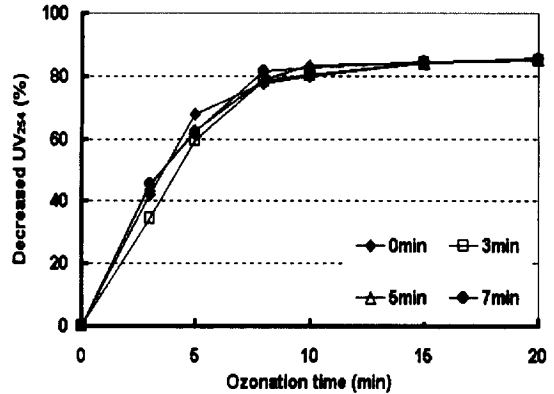


Fig. 5. UV<sub>254</sub> decrease rate with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection time at initial pH=7.0±0.2 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mg/L.

장 높은 효율을 나타냈으며 이는 반응초기(0분)에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>를 주입시킨 것(TOC 제거율 30%)에 비해 20% 이상 증가한 것이다.

UV<sub>254</sub>의 경우에는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입시기에 따라 흡광도 감소율에 큰 차이를 보이지는 않고 반응시간 10분 이후에는 거의 같은 감소율을 나타내었다. 이는 TOC 제거는 오존분자의 직접반응과 OH라디칼의 간접반응 모두에 의해 영향을 받는데 비해, UV<sub>254</sub> 감소는 오존분자의 직접반응에 의해 더 많은 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다.<sup>14</sup>

위의 실험을 통해 PEROXONE 공정에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입시기 결정도 유기물 처리효율에 많은 영향을 끼칠 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러므로 실제 PERO-

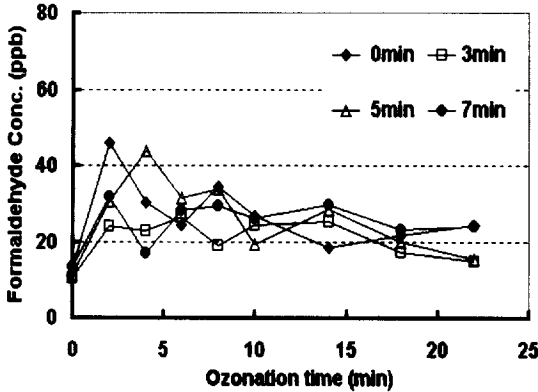


Fig. 6. Formaldehyde concentrations with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> injection time at initial pH=7.0±0.2 and [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mg/L.

XONE 공정을 수처리에 적용할 경우, 오존 반응조 설계시 과산화수소의 주입 단계에 대한 신중한 검토가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 6은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입시간에 따른 포름알데히드의 농도변화를 살펴본 그래프이다. 실험 결과, 생성된 포름알데히드 농도는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입시기에 따라 일정한 경향없이 15-50 ppb 범위에서 분산된 결과를 보였다.

### 3.3. 용액의 초기 pH 변화에 따른 부식산의 처리 효율 및 포름알데히드 농도 변화

주입 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도를 5 mg/L로 고정시킨 후 수용액의 pH를 3.5, 5.0, 7.0, 9.0, 10.5로 변화시켰을 경우 조사된 부식산의 처리율을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. PEROXONE 공정에서 초기 pH가 증가할수록 TOC 제거 및 UV<sub>254</sub> 감소율은 증가하였다. 강알칼리성 영역인 pH 10.5에서는 TOC와 UV<sub>254</sub> 모두 반응초기 8분 이전에는 다른 pH에 비해 처리율이 낮았으나 반응시간이 진행되면서 TOC의 경우에는 pH 5-9에 비해서는 10% 정도, 강산성인 pH 3.5에 비해서는 20% 정도 처리율이 높아졌으며 UV<sub>254</sub>의 경우에도 강산성 영역(pH 3.5)에 비해 5% 이상 처리율이 높게 나타났다.

이러한 결과는 오존 단독처리시 부식산 용액의 pH를 증가시켰을 경우와 마찬가지로 PEROXONE 공정에서도 pH가 높아질수록 OH<sup>-</sup>가 오존분자 분해를 가속화시키므로 OH라디칼을 많이 생성하게 된다.<sup>15</sup> 그러므로 pH가 증가할수록 부식산이 많이 분해되는 것으로 판단된다. 또한 반응초기에 강알칼리성 영역에서

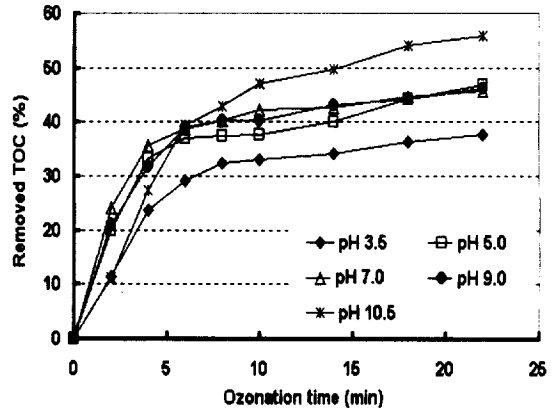


Fig. 7. TOC removal rate with various initial pH's at [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mg/L.

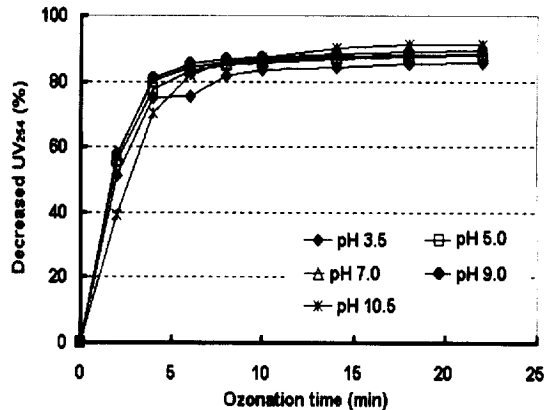


Fig. 8. UV<sub>254</sub> decrease rate with various initial pH's at [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=5 mg/L.

처리효율이 다른 pH 영역에 비해 낮은 이유는 너무 많은 OH<sup>-</sup>가 주입되어 수용액 내에 존재하는 세 화학종인 오존, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, OH<sup>-</sup>가 서로 경쟁반응<sup>13</sup>을 하게 되므로 부식산의 처리율이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 9는 PEROXONE 공정에서 초기 pH를 변화시켰을 경우 생성되는 포름알데히드의 농도변화를 나타낸 것이다. 그래프에서 보듯이 모든 pH 영역에서 반응 초기에 생성된 포름알데히드 농도가 최고에 이른 후 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 초기 pH 5.0일 때 반응시작 2분 후에 가장 많은 포름알데히드(300 ppb)가 생성되었으며, 그 다음 pH 9.0, pH 7.0의 순으로 나타났다. 강산성(pH 3.5)과 강알칼리성(pH 10.5)

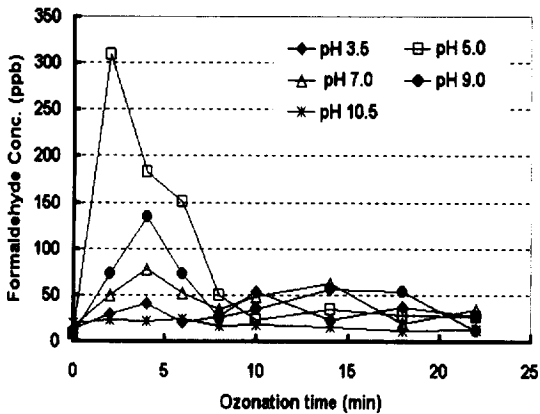


Fig. 9. Formaldehyde concentrations with various initial pH's at  $[H_2O_2] = 5 \text{ mg/L}$ .

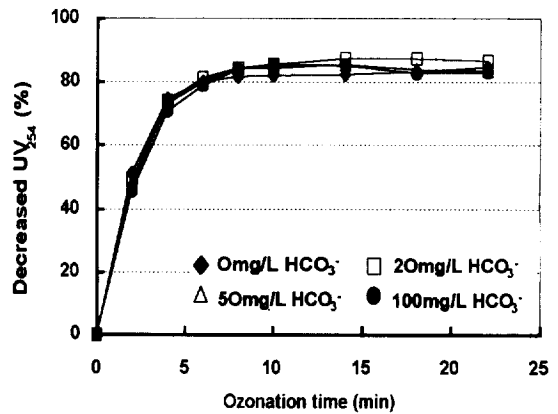


Fig. 11.  $UV_{254}$  decrease rate with various  $HCO_3^-$  concentrations at initial  $pH = 7.0 \pm 0.2$  and  $[H_2O_2] = 5 \text{ mg/L}$ .

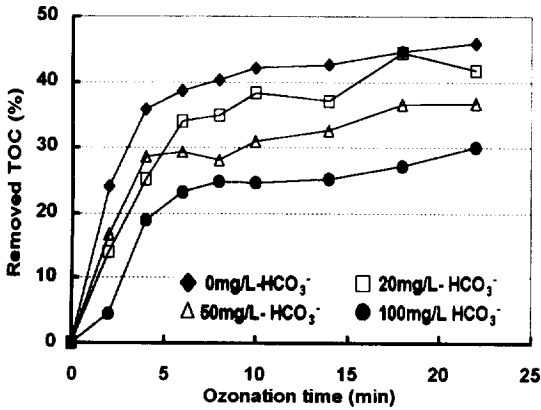


Fig. 10. TOC removal rate with various  $HCO_3^-$  concentrations at initial  $pH = 7.0 \pm 0.2$  and  $[H_2O_2] = 5 \text{ mg/L}$ .

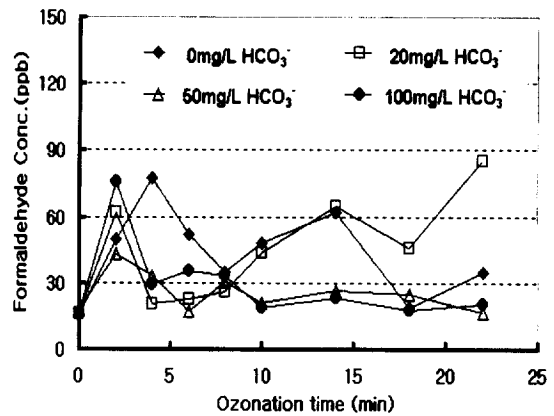


Fig. 12. Formaldehyde concentrations with various  $HCO_3^-$  concentrations at initial  $pH = 7.0 \pm 0.2$  and  $[H_2O_2] = 5 \text{ mg/L}$ .

영역에서는 생성된 포름알데히드 농도가 매우 낮았으며 농도의 변화도 거의 없었다.

초기 pH가 약산성 영역 (pH 5.0)에서 가장 많은 포름알데히드가 생성되는 이유는 오존분자가 산성영역에서 안정한 성질과 관계가 있는 것으로 판단된다.<sup>16,17</sup> 알칼리성 영역에서는 오존분자가  $OH^-$ 와 반응하여 생성된 OH라디칼 반응만이 지배적이던 비해 산성영역에서는 라디칼 반응과 더불어 오존분자가 직접 탄소-탄소 이중결합과 반응하는 직접반응 메커니즘을 거친다.<sup>12</sup> 그러므로 알칼리성 영역보다 산성영역에서 포름알데히드가 많이 생성되는 것으로 생각된다. 그러나 용액 속에서 해리하는 대부분의 유기화합물이 오존

분자와의 직접반응 메커니즘을 통해 반응하는 속도는 pH 4 이하 영역에서 감소한다는 것이 실험결과 보고되어 있다.<sup>18</sup> 그래서 pH 3.5에서 포름알데히드의 생성량이 적은 것으로 생각된다.

### 3.4. 수중 알칼리도가 존재할 경우 부식산의 처리효율 및 포름알데히드 농도 변화

본 실험에서는 PEROXONE 공정 적용시 OH라디칼 스캐빈저인 알칼리도가 수중에 존재할 경우 부식산의 분해에 미치는 영향을 알아보기로 하였다. Fig. 10과 Fig. 11은  $H_2O_2$  농도가 5 mg/L일 때  $HCO_3^-$ 의 농도 변화에 따른 부식산의 처리효율을 나타낸 것이다.

실험 결과,  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도가 증가할수록 TOC 제거율 및  $\text{UV}_{254}$  감소율은 줄어들었다. 특히  $\text{HCO}_3^-$ 의 영향은  $\text{UV}_{254}$ 의 경우보다 TOC가 훨씬 큰 영향을 받음을 볼 수 있었다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 TOC 제거가  $\text{UV}_{254}$  감소에 비해 OH라디칼이 관여하는 간접반응 경로에 의해 더 많이 영향을 받음을 시사하는 것이다.

수중 알칼리도를 변화시켰을 경우 생성되는 포름알데히드 농도는 일정한 경향없이 15-80 ppb까지 증·감을 반복하는 것으로 나타났으나 그 중 50 ppm과 100 ppm  $\text{HCO}_3^-$ 의 경우에는 반응시간 2분에 60-80 ppb까지 증가하였다가 반응시간 10분 이후에는 약 20 ppb 정도로 일정한 농도를 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 PEROXONE 공정에서 주입  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도 변화,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 주입시점, 반응 용액의 초기 pH 및  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도를 변화시켰을 때의 부식산 분해특성을 TOC,  $\text{UV}_{254}$ , 그리고 생성되는 포름알데히드의 농도 변화를 통해 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 본 실험조건에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 농도가 5 mg/L일 때 TOC 제거율이 35%로 가장 좋았다. 과량의 과산화수소는 OH라디칼 생성 촉진보다는 스캐빈저 역할을 함을 확인하였다.

2.  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입시점이 반응시작 5분 후일 때의 TOC 제거율이 반응초기(0분)에 주입시킨 경우보다 20% 이상 증가하였다. 이는 반응초기에 주입된 과산화수소는 오존과 반응함으로 인해 초기 부식산의 분해율을 저해시키는 것으로 판단된다.

3. 수용액의 초기 pH가 강알칼리성 영역(pH 10.5)에서 TOC 제거율 및  $\text{UV}_{254}$  감소율이 가장 높았다. 이는 알칼리성 영역에서 오존분자의 분해속도가 가속화되므로 산성영역에서 보다 많은 OH라디칼이 생성되기 때문인 것으로 판단된다.

4. OH라디칼 스캐빈저로 알려져있는 알칼리도( $\text{HCO}_3^-$ )가 증가할수록 부식산의 분해율은 감소하였다.

5. OH라디칼의 생성 촉진 및 억제조건( $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 주입시점, 초기 pH,  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도변화)의 변화에 따라 TOC 제거율은 크게 영향을 받는 반면에  $\text{UV}_{254}$  감소율은 큰 영향을 받지 않았다. 이는 부식산의 오존처리

에서 반응을 결정하는 주된 반응경로가,  $\text{UV}_{254}$  감소의 경우는 오존분자에 의한 직접산화 메커니즘이고, TOC 제거는 오존분자의 직접반응경로 뿐만 아니라 OH라디칼이 관여하는 간접반응경로에 의해 많은 영향을 받기 때문인 것으로 판단된다.

6. PEROXONE 공정에서 오존처리의 부생성물인 포름알데히드의 농도는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 주입하지 않고 오존처리만 한 경우에 비해 낮게 검출되었다. 또한 반응용액의 초기 pH를 변화시킨 경우, pH 5.0일 때 300 ppb 이상으로 가장 많은 포름알데히드가 생성되었으며 강산성 및 강알칼리성 영역에서는 매우 낮은 농도가 검출되었다.  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입시기 및 알칼리도를 변화시켰을 경우에는 일정한 경향없이 낮은 농도로 증가와 감소를 반복하였다. 자연 유기물의 오존처리시 생성되는 부생성물에 관한 연구는 복잡하고 확인하기 어려운 많은 물질들이 미량으로 발생하는 등 연구에 어려움이 따르나 인체에 미치는 영향은 적지 않으므로 이에 관한 연구가 심도있게 수행되어야 할 것으로 생각된다.

#### 감사의 글

본 연구는 디스코프코리아(주)를 통한 산업자원부의 1999년도 산업기반기술 개발사업 과제 결과의 일부이며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. M. D. Paciolla, G. Davies and S. A. Jansen, *Environ. Sci. Technol.*, **33**(11), 1814-1818 (1999).
2. 이동석, 정영림, *분석과학*, **13**(2), 241-249 (2000).
3. R. J. Spangord, D. Yao and T. Mill, *Environ. Sci. Technol.*, **34**(3), 450-454 (2000).
4. H. Gulyas, R. von Bismarck and L. Hemmerling, *Wat. Sci. Tech.*, **32**(7), 127-134 (1995).
5. C. Volk, P. Roche, J. C. Joret and H. Paillard, *Wat. Res.*, **31**(3), 650-656 (1997).
6. J. Staehelin and J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681 (1982).
7. G. A. Gagnon, S. D. J. Booth, S. Peldszus, D. Mutti, F. Smith and P. M. Huck, *Journal of AWWA*, **89**(8), 88-97 (1997).
8. H. S. Weinberg, W. H. Glaze, S. W. Krasner and M. J. Scilimenti, *Journal of AWWA*, **4**(5), 72-85 (1993).

9. 임용섭, 이정주, 이동석, *산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집)*, **19**, 409-413 (1999).
10. 김계월, 한미덕, 신성희, 이동석, *산업기술연구(강원대학교 산업기술연구소 논문집)*, **18**, 417-423 (1998).
11. B. Y. Ahn, D. S. Rhee and H. S. Shin, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **22**(3), 453-461 (2000).
12. N. Katsuhiko, U. Hitoshi, N. Michiko and S. Yasuyoshi, *Chemosphere*, **20**(5), 525-531 (1990).
13. EPA Guidance Manual-Alternative Disinfectant and Oxidants, 1999.
14. 이동석, 김계월, *대한환경공학회지, 대한환경공학회, '99 추계학술연구발표회 논문집(I)*, 511-512 (1999).
15. W. H. Glaze, J. W. Kang and D. H. Ghapin, *Ozone Sci. & Eng.*, **9**, 335-352 (1990).
16. R. Brunet, M. M. Bourgigot and M. Dore, *Ozone Sci. & Eng.*, **6**, 163-183 (1984).
17. C. Yurteri and M. D. Gurol, *Ozone Sci. & Eng.*, **10**, 277-290 (1988).
18. J. Hoign, In: Rice RG, Netzer A (ed) *Handbook of ozone technology and application*, Ann Arbor Science, Ann Arbor. Michigan, USA, 1982.