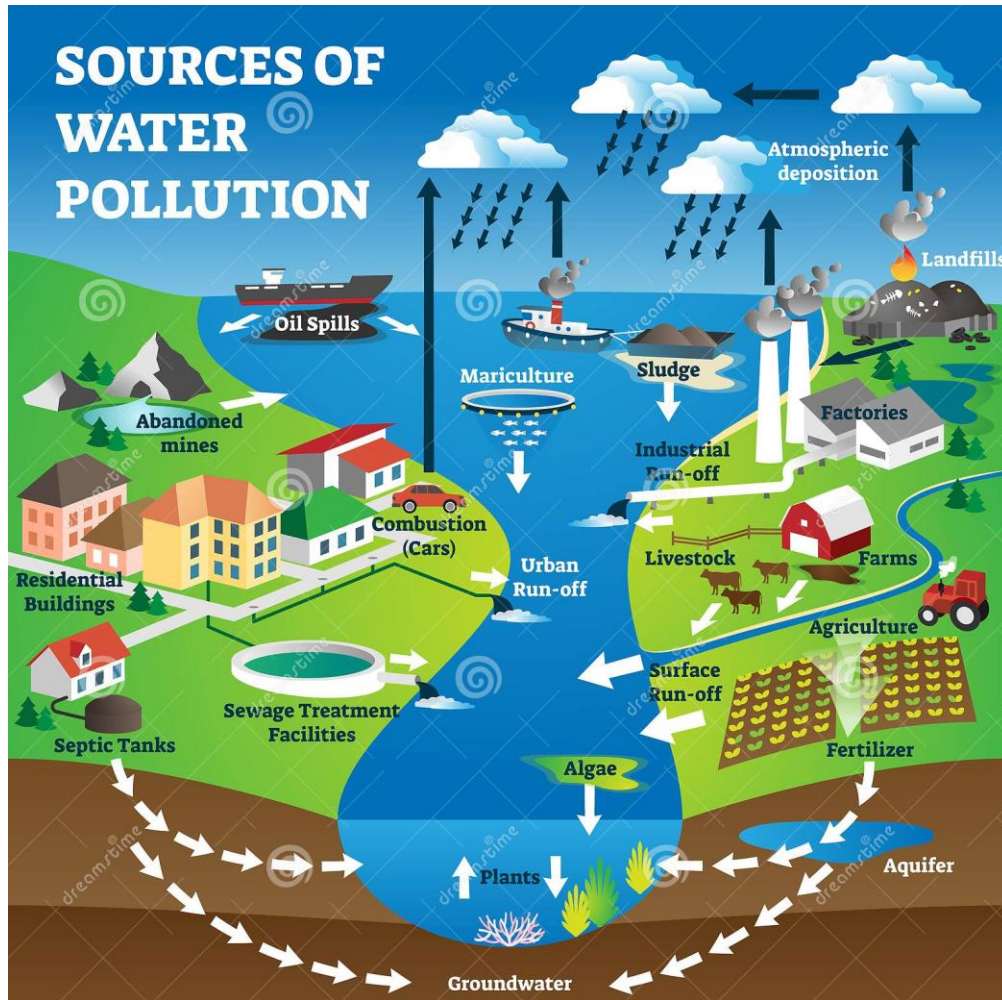


흡착과 산화 공정을 이용한 수질오염처리연구

2021. 6. 29

발표자: 안용태

수질오염이란?

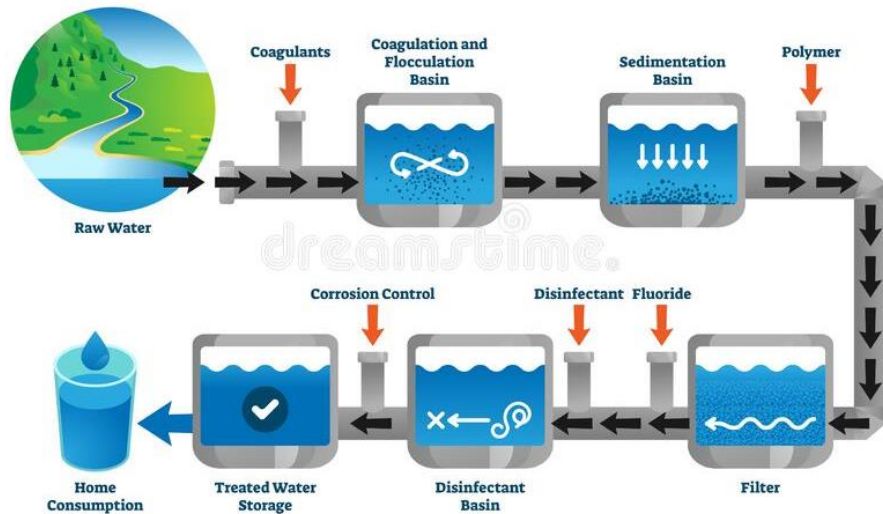


(Resource: Dreamstime.com)

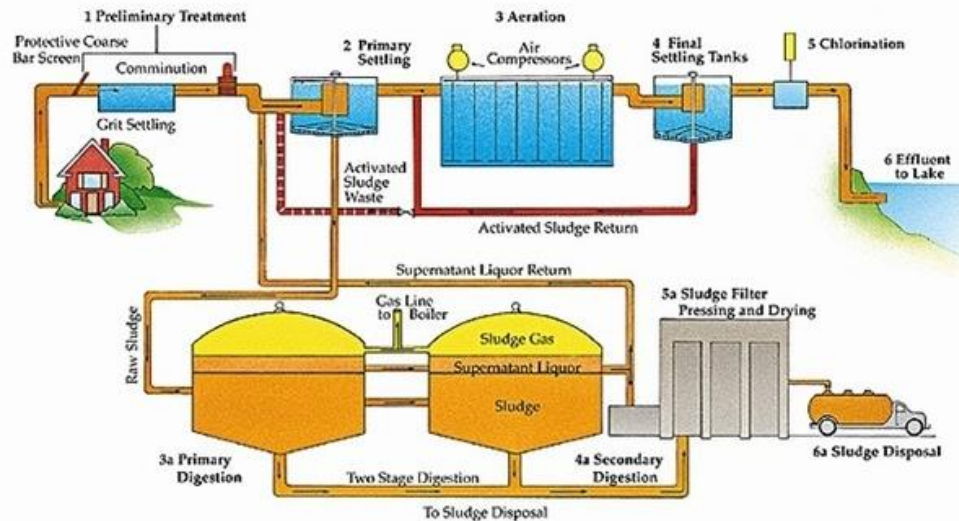
- **인간의 활동**으로 인해 발생하는 폐수가 수계에 유입되어 **수질 저하**되는 현상.
- 수질오염은 **인간의 건강과 생활 환경 수준**을 직간접적으로 악영향을 미침.
- 수질오염원은 **점오염원** (point source) 과 **비점오염원** (non-point source) 으로 나누어짐.
- 점오염원은 오염지점이 특정된 것으로 오염물질이 하수도와 관로를 통해 이동함.
- 비점오염원은 면으로 분포하는 오염원으로 오염지점이 특정되지 않고, 주로 강우시 오염물질이 이동함.
- 오염물질은 크게 유기오염물질과 중금속으로 나눌 수 있음.

수질오염처리 기술 개요

- 수질오염처리 기술은 수질의 오염 수준을 낮추는 기술로 오염처리 목적에 따라 정수처리 공정과 폐수처리 공정으로 나눌 수 있음. 오염물 처리 원리에 따라 크게 물리적, 화학적, 생물학적처리 공정으로 나눌 수 있음.
- 물리적 처리는 혼합, 희석, 침전, 부상, 여과 등이며, 화학적 처리는 환산화, 흡착, 산화, 환원, 이온 교환 등임. 생물학적 처리공정은 산소 이용 유무에 따라 호기성 공정과 혐기성 공정으로 나눌 수 있음.



<Drinking water treatment process>



<Wastewater treatment process>

Adsorption process

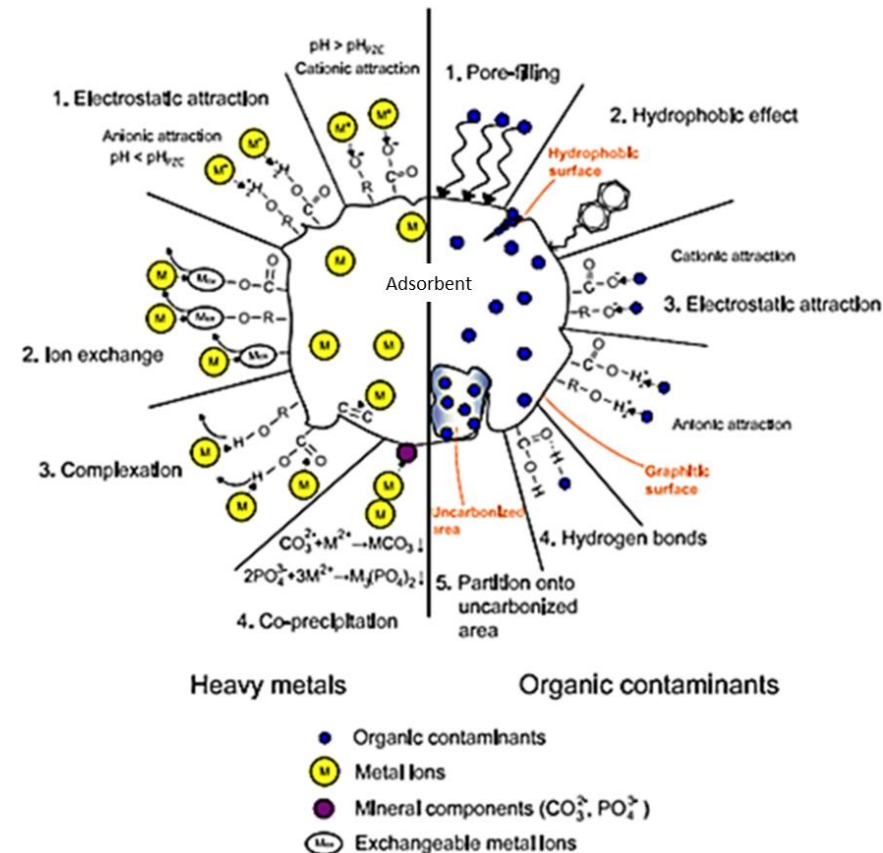
개요

- 수용액의 오염물질을 흡착제 표면에 결합시켜 제거
- 흡착 현상에 적용되는 기작에 따라 물리적 흡착과 화학적 흡착으로 구분됨
- 대상 오염물질의 특성에 따라 흡착제 적용해야함
- 부산물 발생이 없고, 공정 운전이 쉬우며, 반복 사용이 가능

처리대상물질: 유기오염물질, 중금속, 이온류 등

제약조건

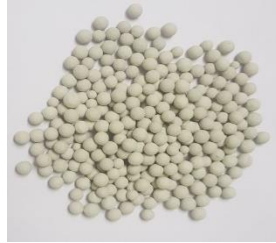
- 사용된 흡착제는 폐기 처리 필요
- 재생시 재생설비가 필요할 수 있음
- 수용액 내 휴믹물질이 고농도로 존재하는 경우 전처리 필요



Adsorption process

흡착제

- 액상 및 기상의 오염물질을 흡착에 사용되는 물질
- 단일 물질로 적용되기도하며, 그 성능을 향상시키기 위해 추가적인 처리 및 합성을 하여 사용

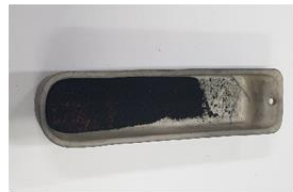


Acid mine sludge

800 °C, 10°C/min 2 hours
with N₂ gas



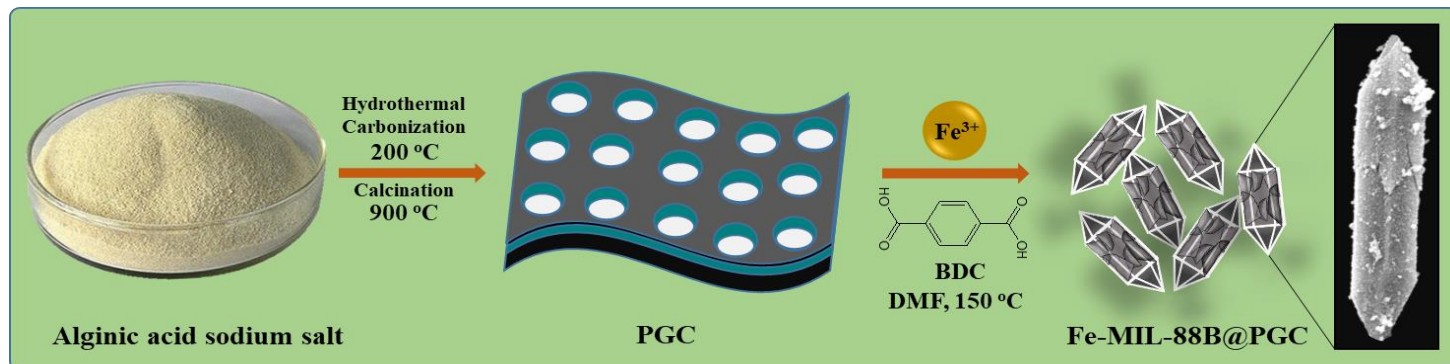
Spent coffee waste



Metal biochar

<Various adsorbents (GAC, zeolite, red mud, iron oxide)>

<Metal-Biochar fabrication>



<Metal-Organic Frameworks fabrication>

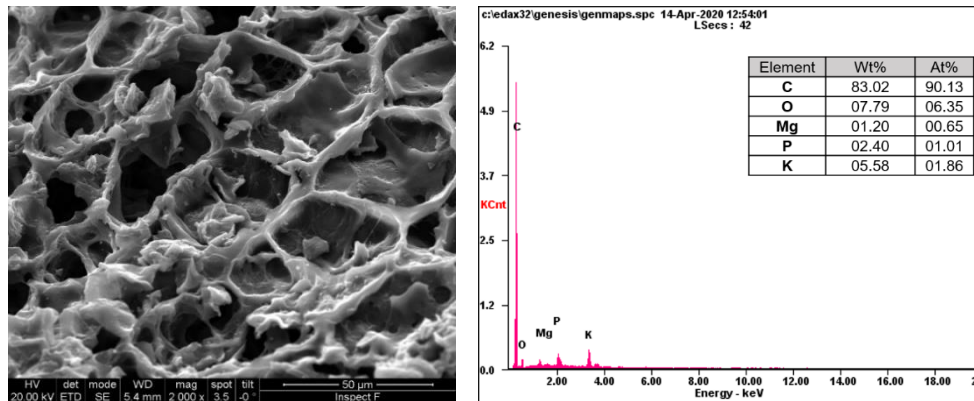
Adsorption process

(Ahn et al., 2020, JCP)

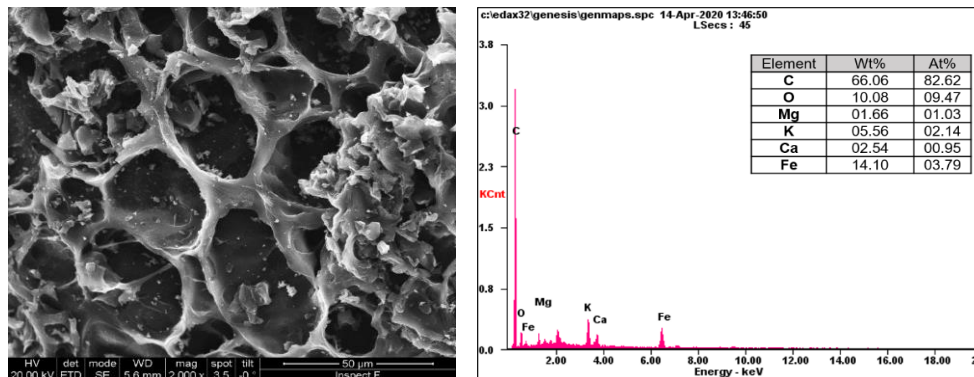
흡착제 특성 분석 (1)

- 흡착제 구조, 표면 특성을 평가하기 위해 다양한 분석 수행

분석 항목	분석기기 및 분석 방법
구성 광물	Motar를 이용하여, 물질을 powder 형태로 만들고, XRD를 이용하여 분석
표면 형태	SEM를 이용하여, 물질의 표면형태를 마이크로단위로 분석, BET를 이용하여 표면적 분석, QELS를 이용하여 입자 크기 분석
표면 화학조성	SEM-EDS, XRF 등을 이용하여 물질의 화학조성 분석
표면 작용기	FTIR, XPS를 이용하여 물질 표면의 작용기 분석



(a)



(b)

<SEM analysis results (a) biochar, (b) biochar/AMDS>

<BET analysis results>

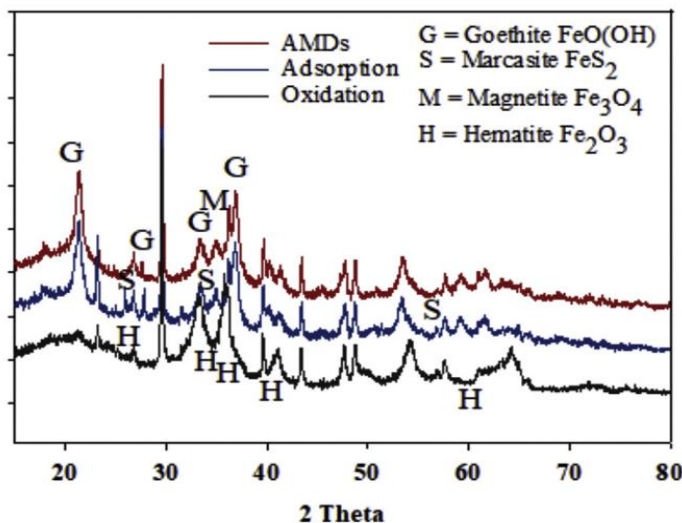
Sample	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (nm)
AMDS	155.65	0.167	3.784
Silica blue	139.7	0.210	6.02
Zeolite 13X	515	0.454	110.0
Iron-exchanged zeolite	350	0.250	281.8
Sand	0.706	0.00375	21.25
Iron-exchanged sand	2.526	0.00858	13.59

- SEM과 BET는 대표적인 흡착제의 물리적 특성 분석 방법으로 흡착제의 표면과 구조를 분석

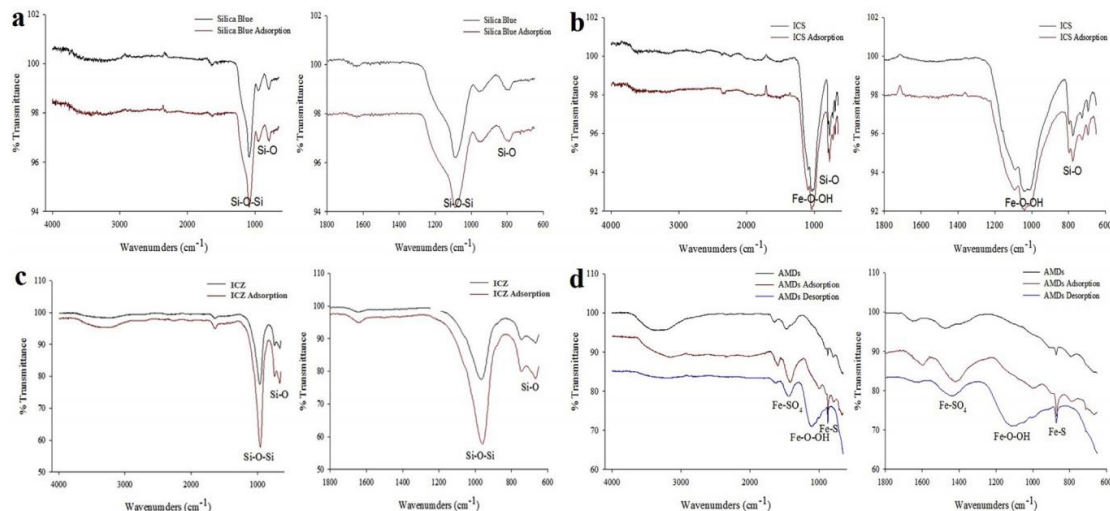
Adsorption process

(Ahn et al., 2020, JCP; Ahn et al., 2021 under review)

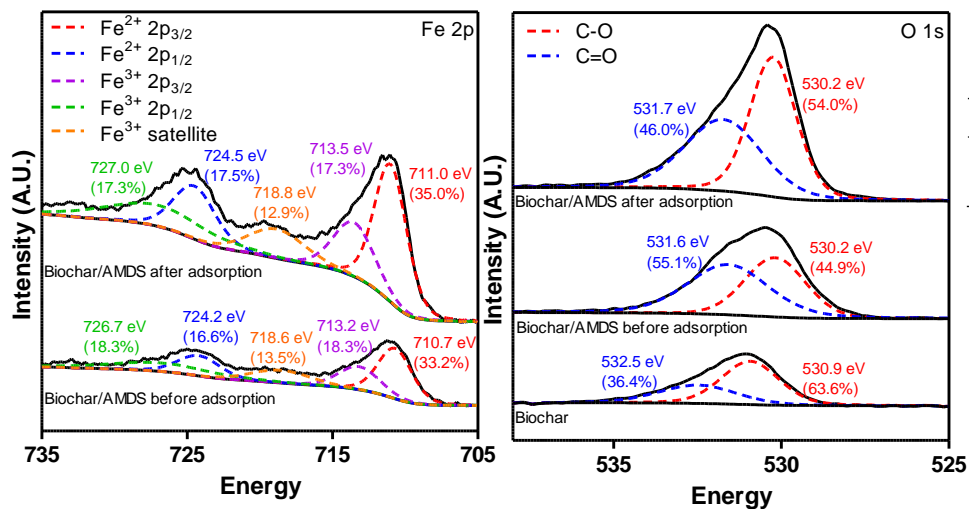
흡착제 특성 분석 (2)



<XRD analysis results>



<FTIR analysis results>



<XPS analysis results>

<XRF analysis results>

Elements	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	V ₂ O ₅	MnO	Fe ₂ O ₃	Co ₂ O ₃	NiO	ZnO	SrO	Y ₂ O ₃
Chemical composition (%)	0.88	3.63	4.63	0.10	0.94	0.18	30.2	0.01	2.19	56.6	0.04	0.06	0.23	0.28	0.11

- XRD, FTIR, XPS, XRF는 대표적인 흡착제의 광물학적/화학적 특성 분석 방법으로 흡착제의 광물학적 특성과 표면 작용기, 화학적 구성, 화학적 상태를 분석

Adsorption process

(Ahn et al., 2020, JCP)

흡착 실험 (1)

- 흡착제의 성능과 다양한 환경 요인들의 흡착 성능 영향을 평가하기 위해 수행하는 실험
- 일반적으로 수용액의 접촉시간, 오염물질의 농도, 온도, pH, 흡착제의 량, 흡착 경쟁물질 존재시 영향 등 평가
- 오염물질이 포함된 매질이 수용액, 대기, 퇴적토 등이 대상으로 회분식 실험과 컬럼 실험 등으로 구분



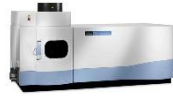
uv/vis spectro
photometer



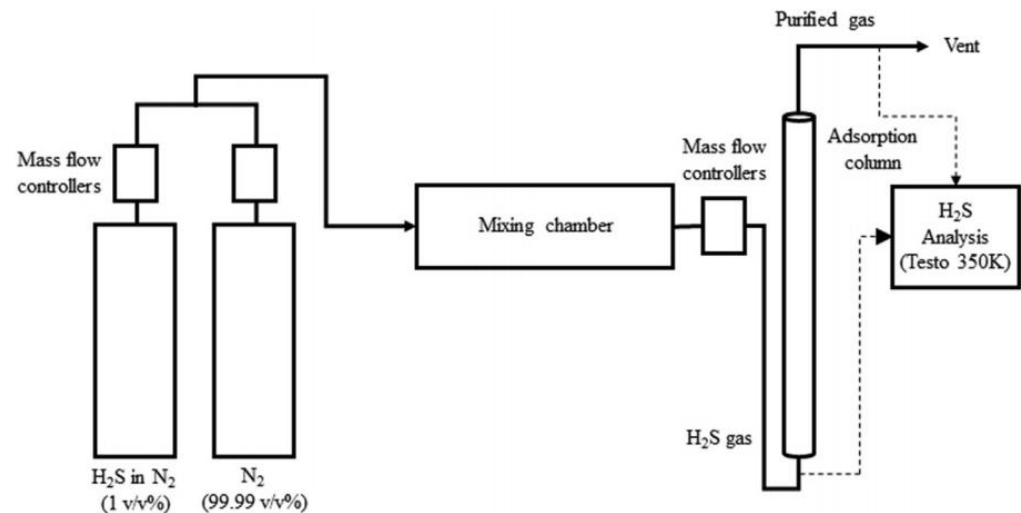
GC-FID/UVD/MS



LC-UVD/MS



ICP-OES/MS

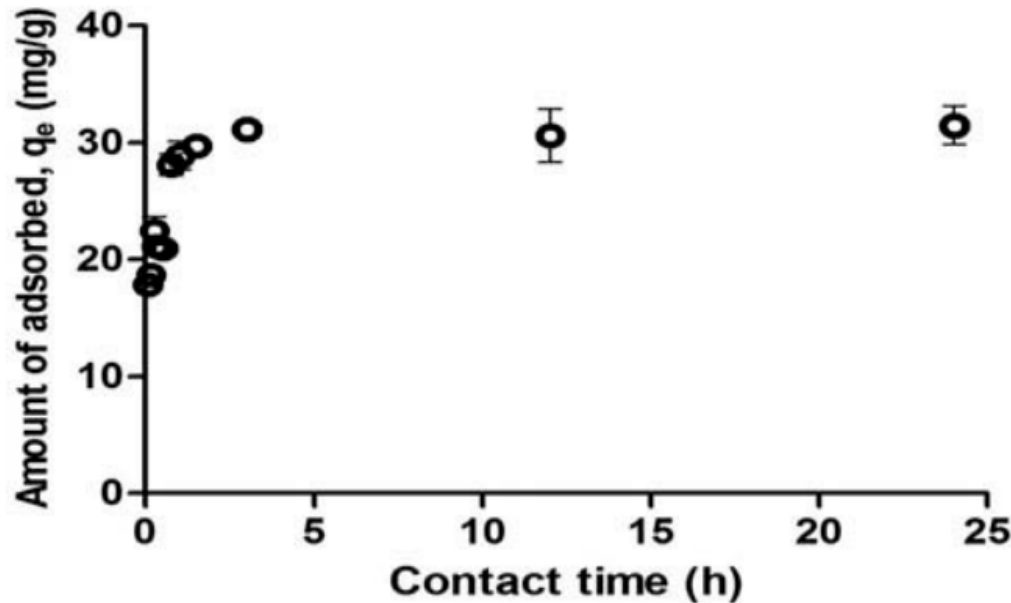


<Adsorption experiment set-up>

Adsorption process

(Ahn et al., 2016, SS&T)

흡착 실험 (2)



<Kinetic experiment results (Cr(VI) adsorption by M-nOG)>

<Pseudo-first-order and Pseudo-second-order kinetic model results>

	q_e (exp) (mg/g)	$K_f \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	q_e (cal) (mg/g)	R^2
Pseudo-first-order	33.83	0.12	8.07	0.482
Pseudo-second-order		0.61	31.65	0.999

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

<Adsorption capacity calculation equation>

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_f}{2.303} \cdot t$$

<Pseudo-first-order kinetic model>

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$$

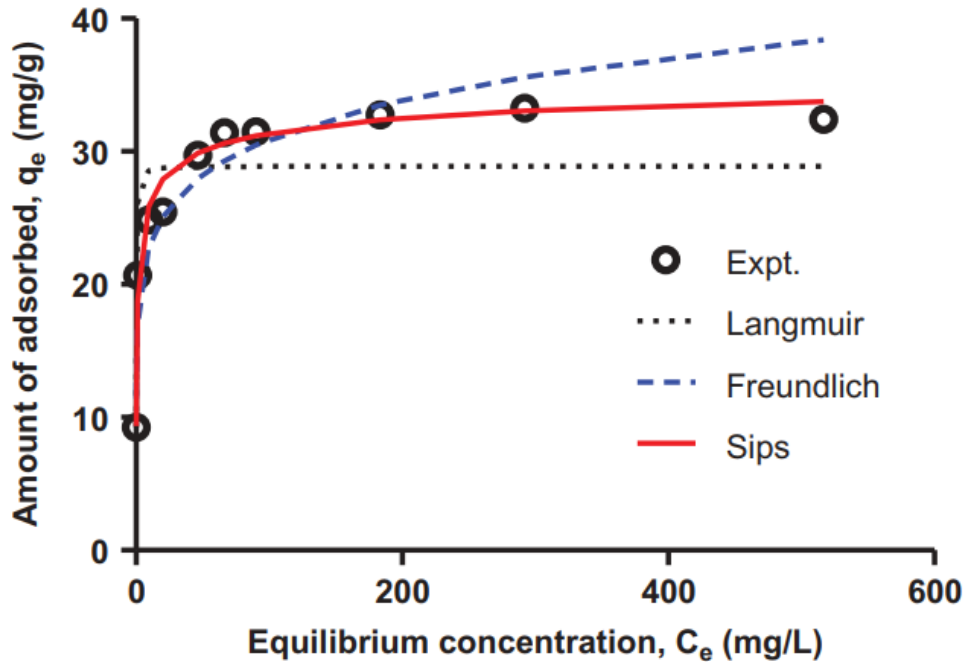
<Pseudo-second-order kinetic model>

- 흡착제의 접촉시간에 따른 흡착능을 평가하는 실험
- Pseudo-first-order 와 Pseudo-second-order kinetic model은 동역학 흡착 실험 결과를 평가할때 가장 많이 사용되는 모델임
- 이 외에도 접촉시간 평가에 사용되는 흡착 모델링으로 Elovich, Weber and Morris, Bangham model 등이 있음

Adsorption process

(Ahn et al., 2016, SS&T)

흡착 실험 (3)



<Isotherm experiment results (Cr(VI) adsorption by M-nOG)>

<Isotherm model results>

Isotherm type	Isotherm parameters	25°C
Langmuir	Q_L (mg/g)	28.90
	b (L/mg)	8.87
	R^2	0.9574
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) $^{1/n}$	16.83
	$1/n$	0.13
	R^2	0.9005
Sips	Q_s (mg/g)	37.11
	K_s	0.9958
	s	0.37
	R^2	0.9957

$$q_e = \frac{Q_L b C_e}{1 + b C_e}$$

<Langmuir isotherm model>

$$q_e = K_F (C_e)^{1/n}$$

<Freundlich isotherm model>

$$q_e = \frac{Q_s K_s C_e^s}{1 + K_s C_e^s}$$

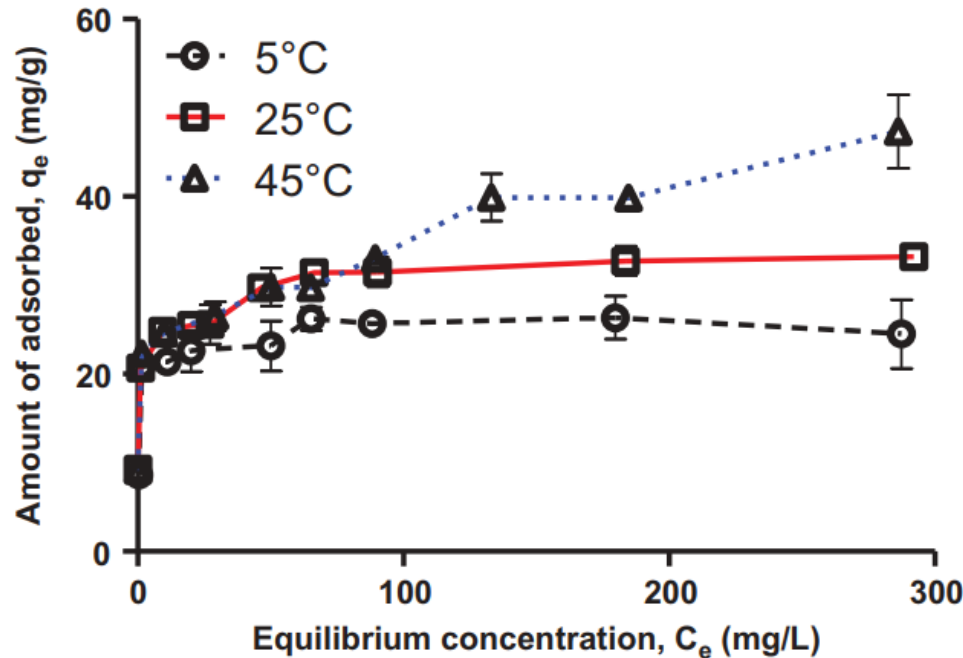
<Sips isotherm model>

- 오염물질의 농도에 따른 흡착제의 흡착능을 평가하는 실험
- Langmuir, Freundlich model는 흡착 등온 실험 결과를 평가할 때 가장 많이 사용되는 모델임
- 이 외에도 흡착 등온 실험 결과 평가에 사용되는 흡착 모델링으로 Temkin, Toth, Dubinin-Radushkevich model 등이 있음

Adsorption process

(Ahn et al., 2016, SS&T)

흡착 실험 (4)



<Thermodynamic experiment results (Cr(VI) adsorption by M-nOG)>

< Thermodynamic model results>

Temp. (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol/K)
278.15	-17.92	10.59	102.89
298.15	-20.35		
318.15	-22.00		

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

<free-energy change calculation equation >

$$\ln K^\circ = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

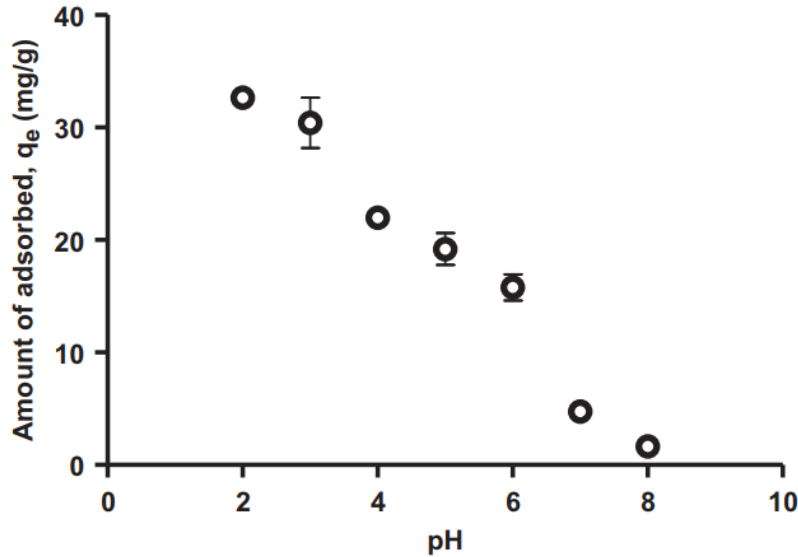
<standard enthalpy change (ΔH°) and standard entropy change (ΔS°) calculation equation >

- 매질의 온도에 따른 흡착제의 흡착능을 평가하는 실험
- Thermodynamic model을 통해 흡착이 자발성과 흡착 기작이 물리흡착 또는 이온 교환인지 평가 가능

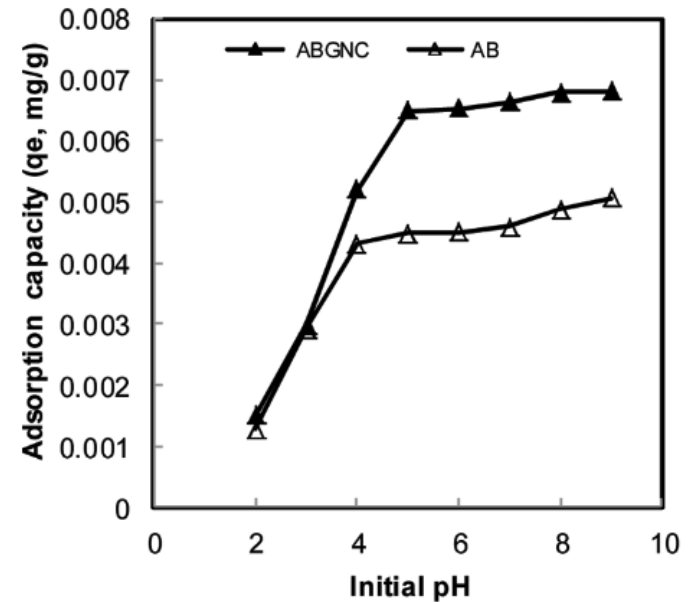
Adsorption process

(Ahn et al., 2016, SS&T, Khan et al., 2013, CEC)

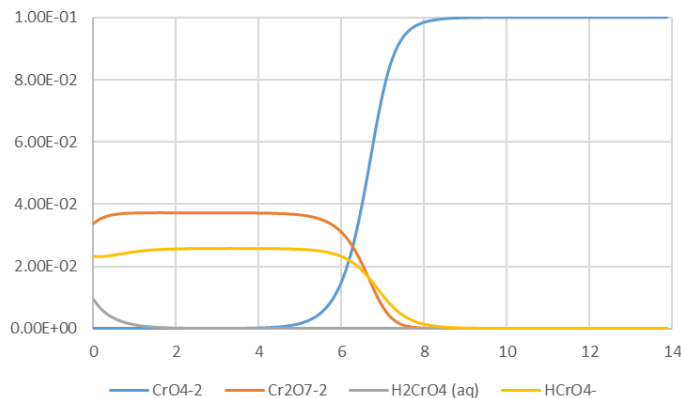
흡착 실험 (4)



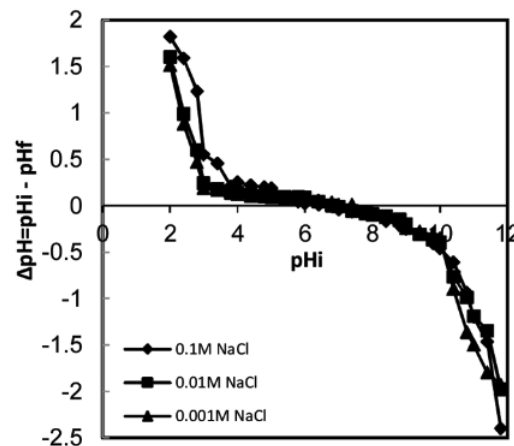
<pH edge experiment results (Cr(VI) adsorption by M-nOG)>



<pH edge experiment results (Co adsorption by ABGNC)>



<pc-pH of Cr(VI)>



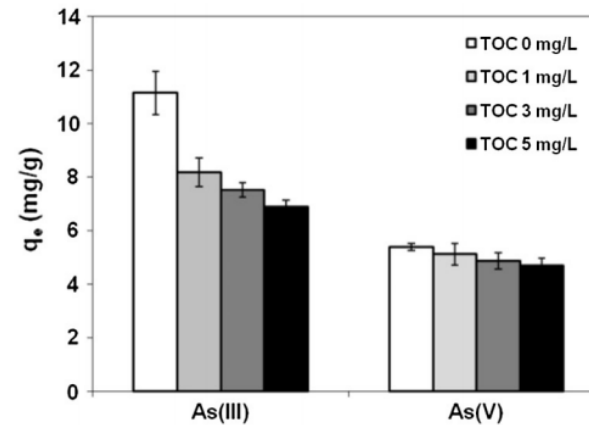
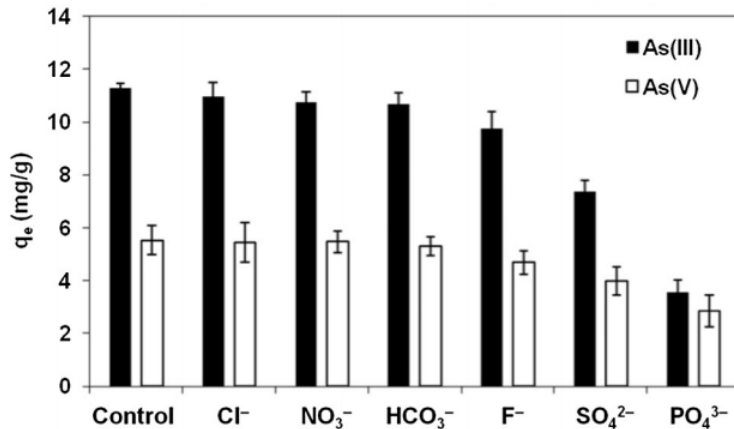
<pH_{pzc} of ABGNC>

- 수중의 pH에 따른 흡착제의 흡착능을 평가하는 실험
- pH edge 실험을 통해 흡착제에 의한 대상 흡착물질의 최적 pH 도출 가능
- 최적 pH는 대상 흡착물질의 pH별 존재형태, 흡착제의 pH_{pzc} 등에 따라 결정됨

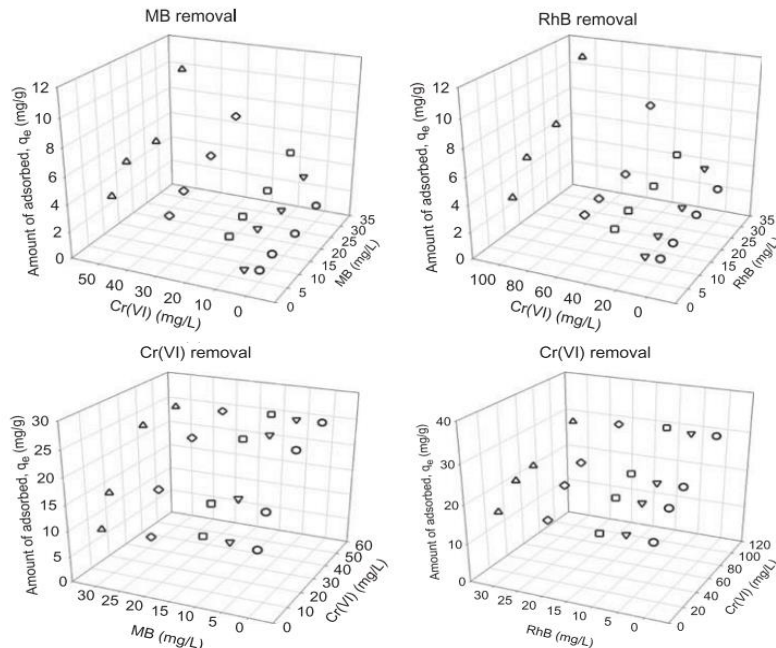
Adsorption process

(Yoon et al., 2017, S&PT, Ahn et al., 2016, SS&T)

흡착 실험 (5)



<Competing experiment results (As adsorption by M-nOG)>



- 수중의 흡착 경쟁물질 존재에 따른 흡착제의 흡착능을 평가하는 실험
- 흡착 경쟁물질 실험을 통해 다른 물질 존재시 흡착제의 대상 흡착물질의 흡착능 감소율 확인 가능
- 대상 오염물질의 특성에 따른 흡착 경쟁물질과 유기물 존재시 평가를 수행
- 일부 흡착 시스템에서는 흡착능 상승 효과가 나타나기도 함

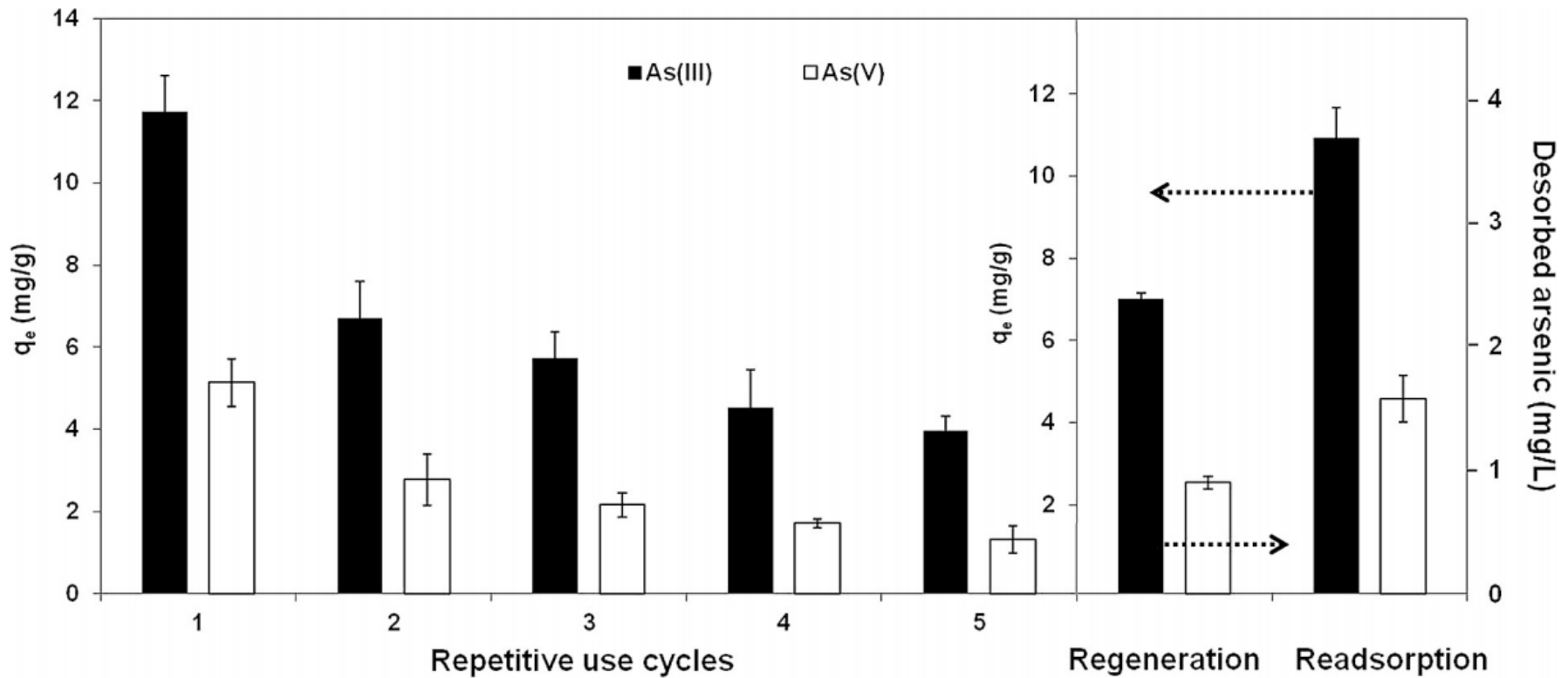
<Competing experiment results (Cr(VI) adsorption by M-nOG)>

Adsorption process

(Yoon et al., 2017, S&PT)

흡착 실험 (6)

- 흡착제의 재사용 성능을 평가하기 위해 수행하는 실험
- 흡착 대상물질과 흡착제의 특성에 따라 재생방법 상이



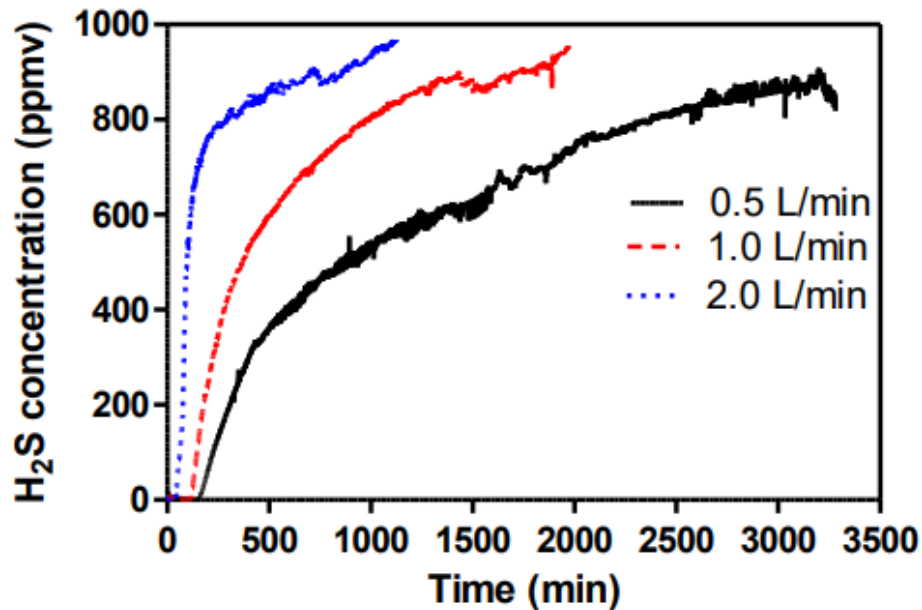
<Reusability and regeneration experiment results (As adsorption by M-nOG)>

Adsorption process

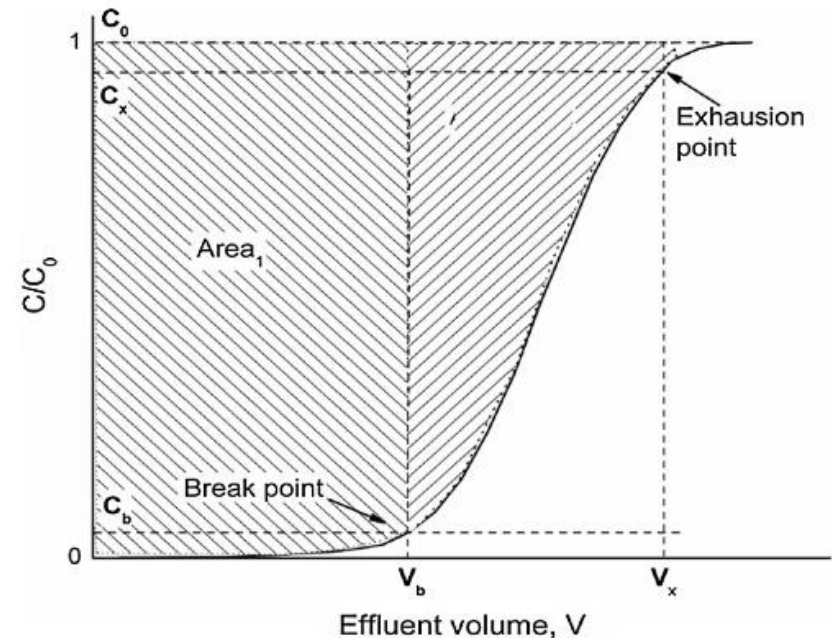
(Ahn et al., 2020, JCP)

컬럼 실험

- 회분식 실험에서 평가하기 힘든 실제 적용시 거동을 평가하기 위해 컬럼 실험 수행
- 흡착 공정의 운영인자를 도출하는 실험
- 유입 유속, 유입 농도, 흡착제 충전량, 흡착제 높이 등의 인자들을 조절하여 실험 수행



<Column experiment (H₂S adsorption by AMDS)>



<Ideal breakthrough curve (Patel, 2019)>

Oxidation Process

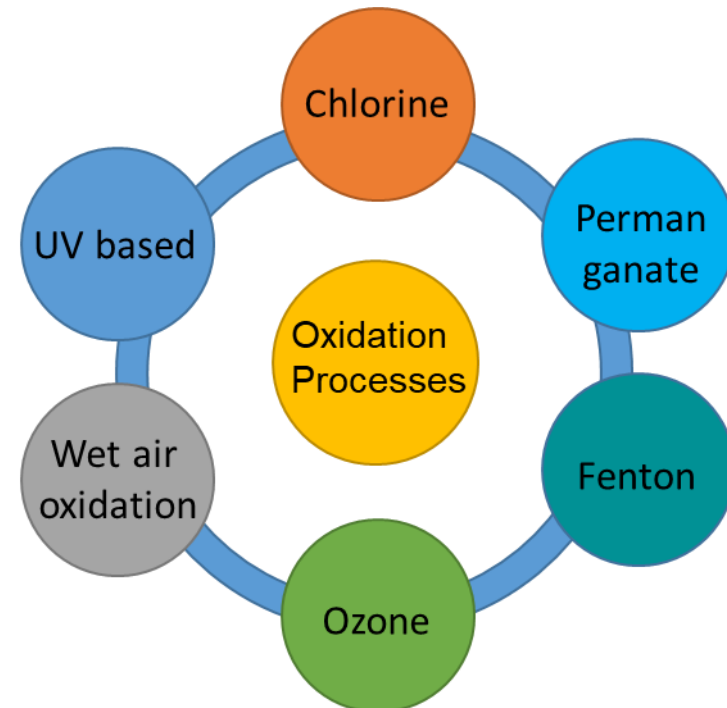
개요

- 수용액의 오염물질을 산화시켜 위해도를 낮춤.
- 유기물은 최종적으로 이산화탄소로 분해되며, 악취물질들은 비악취물질로 변환되고, 중금속은 비수용성 형태로 변환되어 침전됨.
- 반응성이 높은 라디칼($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot$ 등) 생성이 포함되는 것에 따라 산화공정과 고도산화공정으로 구분됨.
- 산화제로 chlorine, chlorine dioxide, hydrogen peroxide, permanganate 등을 사용하며
- 고도산화시 ozone, UV/hydrogen peroxide, fenton 등을 사용함.

처리대상물질: 유기오염물질, 악취물질, 색도물질, 중금속 등

제약조건

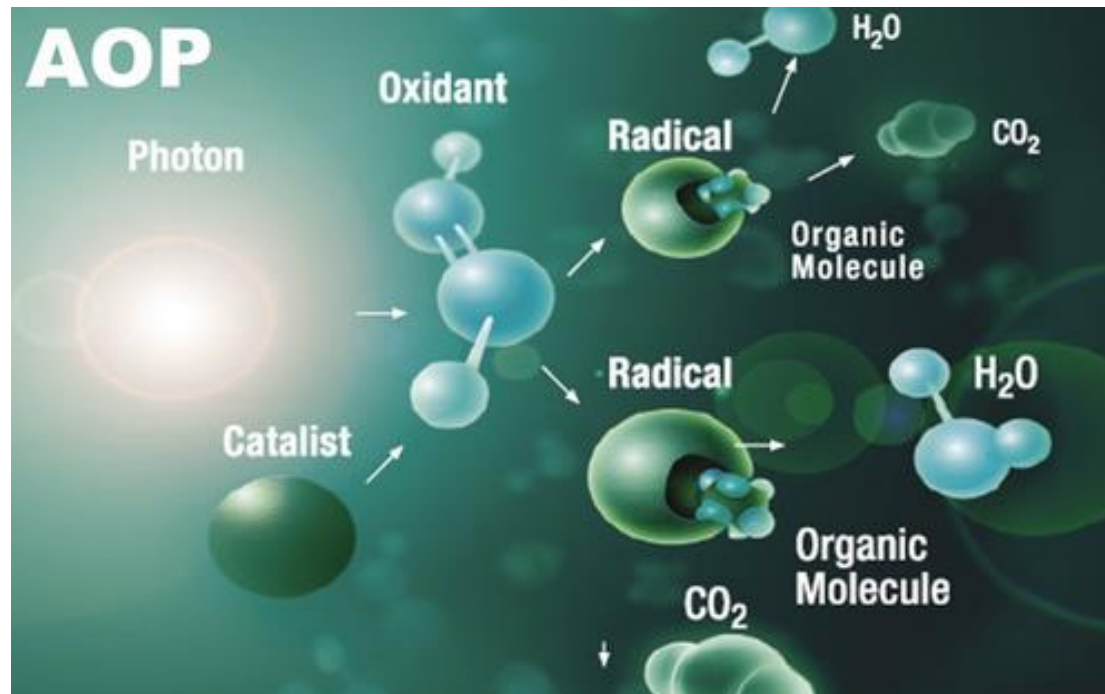
- 산화부산물 발생
- 수용액 내 휴믹물질이 고농도로 존재하는 경우
전처리 필요
- 후처리 공정 필요
- 고도산화공정은 비선택적 제거 경향으로
경쟁물질 존재시 대상오염물질 제거능 감소



Advanced Oxidation Process

고도산화공정

- 고도산화공정은 주로 유해한 합성유기물을 무해화하기 위해 적용
- 반응성이 높은 라디칼($\cdot\text{OH}$, $\text{SO}_4\cdot$ 등) 생성을 통한 공정
- 고도산화공정은 대상 유기물을 CO_2 , H_2O 등으로 분해
- 흡착이 안되거나, 휘발성이 높은 물질도 분해 가능
- 비선택적인 산화로 방해물질이나 경쟁물질 존재시 제거 효율이 크게 낮아짐
- 대표적인 공정으로 ozone, ozone/ H_2O_2 , ozone/catalyst, UV/ H_2O_2 , UV/ TiO_2 , Fenton 등이 있음

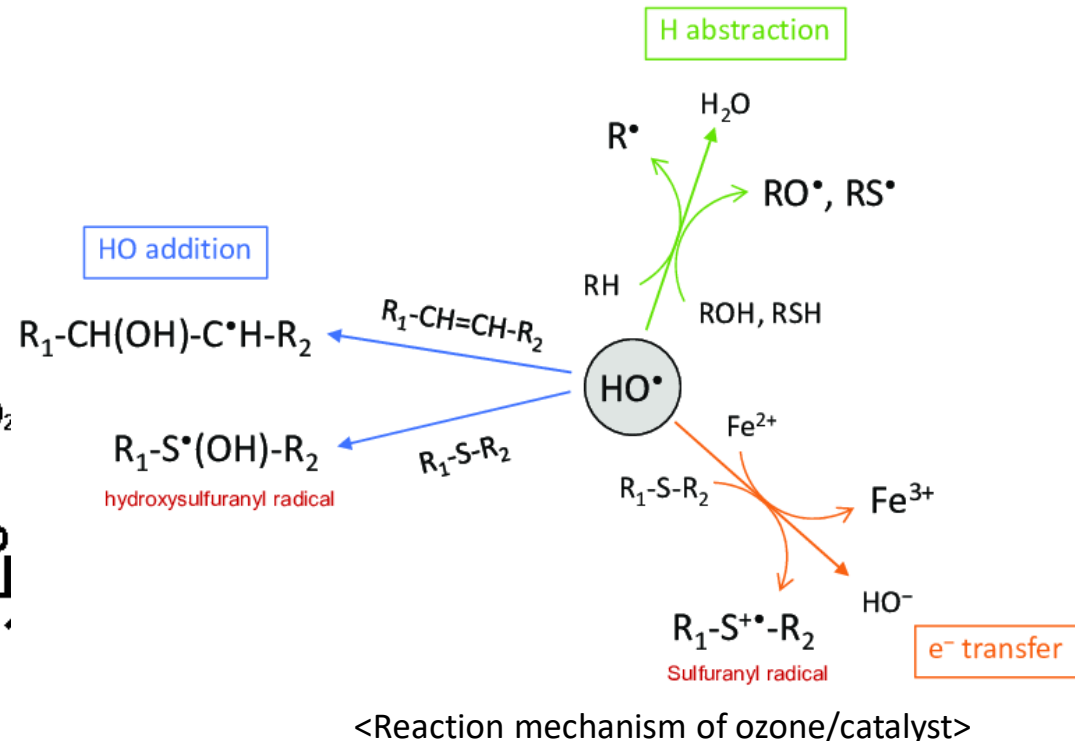
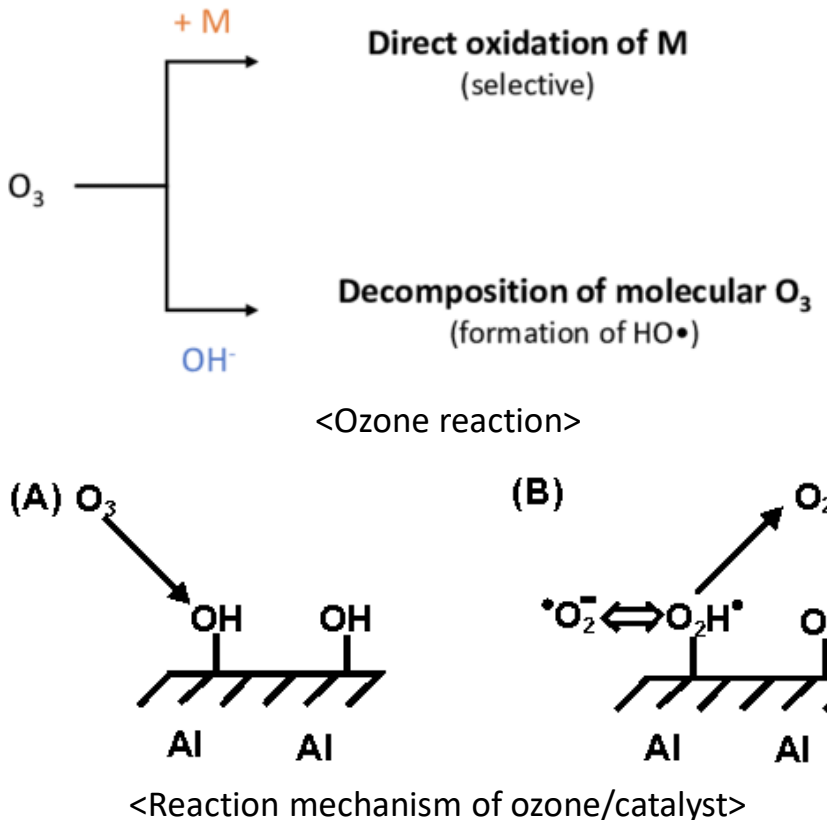


Advanced Oxidation Process

(Guo et al., 2012, JEAT; Collin, 2019, IJMS)

고도산화공정

- 오존 공정은 오존에 의한 산화와 오존 분해에 의해 생성되는 $\cdot\text{OH}$ 에 의한 산화로 오염물질 제거
- 오존/촉매 공정에서는 오존과 촉매 표면의 작용기가 반응하여 $\cdot\text{OH}$ 이 오존 단독 공정에 비해 추가적으로 생성됨
- $\cdot\text{OH}$ 의 오염물질 산화 메커니즘은 HO addition, H abstraction, electron transfer임
- 용액의 pH, 온도, oxidant 농도, 광원 파장, 조사 강도 등이 라디칼 생성량에 영향을 미침

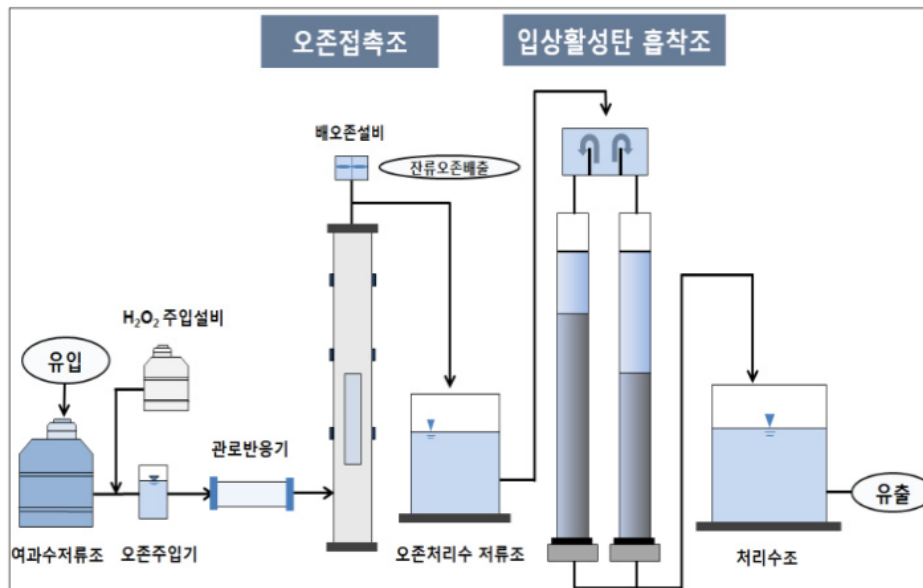


Advanced Oxidation Process

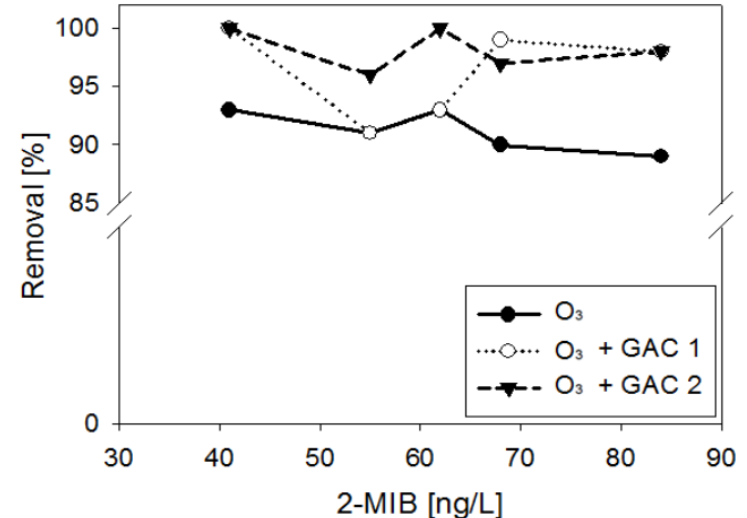
(Ham et al., 2012, JKSWW; Ahn et al., 2015, WASP)

오존/활성탄 공정

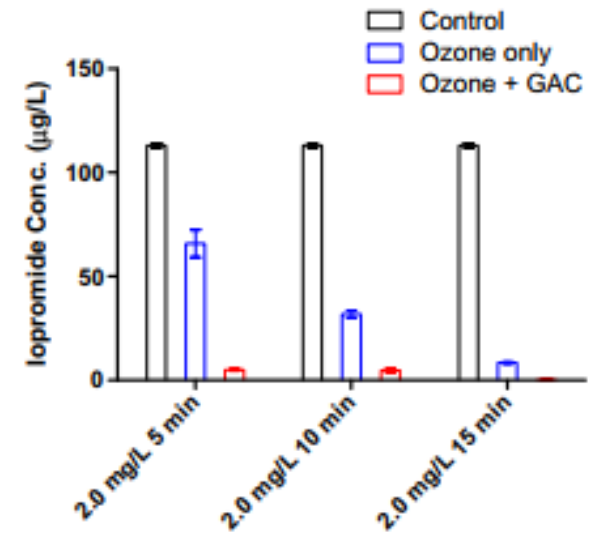
- 국내 정수처리장에 가장 많이 적용되고 있는 공정
- 다양한 오염물질 처리에 적용 가능
- 산화 후 잔류 오염물질을 후단의 활성탄으로 제거 가능
- 산화에 의해 발생가능한 위해물질들을 후단의 활성탄으로 제거 가능
- 실제 공정 사용시 배오존 해결 필요



<Schematic diagram of ozone/GAC process>



<Effect of 2-MIB concentration (Ozone: 1 mg/L, ozone contact time: 20 min, GAC column)>



<Effect of ozone concentration on iopromide removal by preozone GAC>

Advanced Oxidation Process

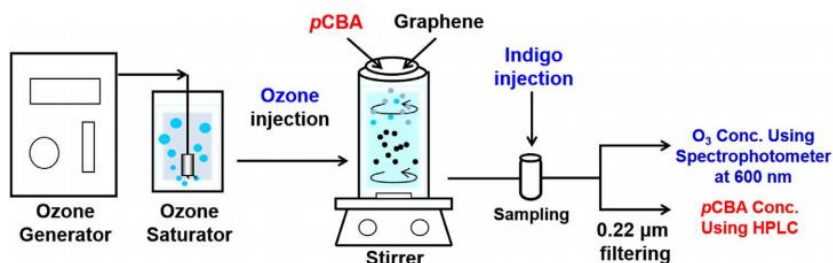
(Ahn et al., 2017, JECE)

오존/촉매 공정

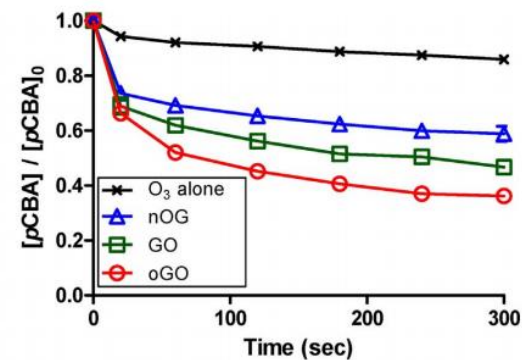
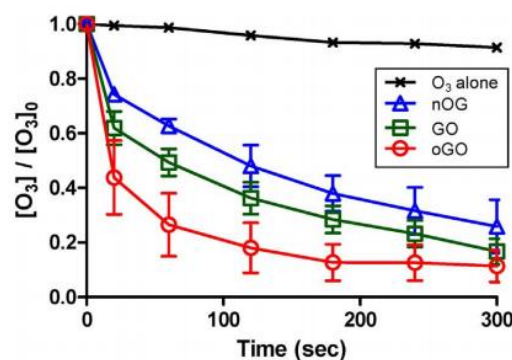
- 오존 분해와 $\cdot\text{OH}$ 발생을 증가 시키기 위해 촉매를 주입하는 공정
- 추가적인 설비 없이 Ozone 공정에 적용 가능
- 다양한 carbon 기반 촉매 (activated carbon, graphene, carbon nano tube 등), metal 촉매 등이 적용됨
- 촉매 특성 분석 필요 (SEM, FTIR, XPS, BET 등)
- 오존 단독으로 제거되지 않는 오염물질 제거 가능



<Ozone catalysts(metal base catalyst, carbon base catalyst) >

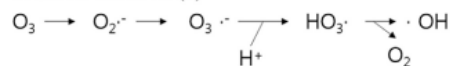


<Schematic diagram of O₃/graphene experiment>

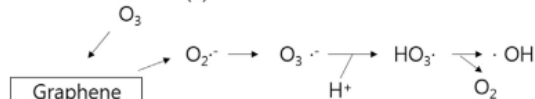


<Ozone decomposition and pCBA removal by O₃/graphene>

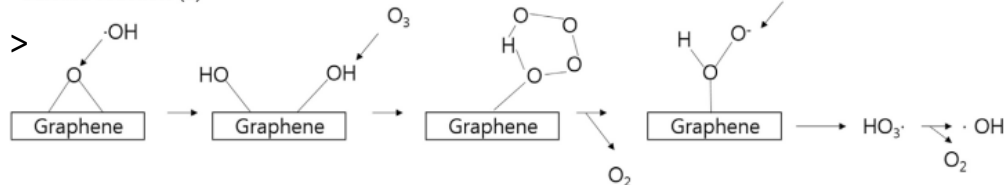
Solution reaction (1)



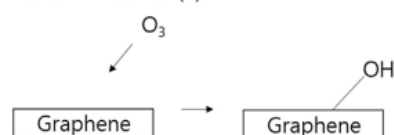
Solution reaction (2)



Surface reaction (1)



Surface reaction (2)



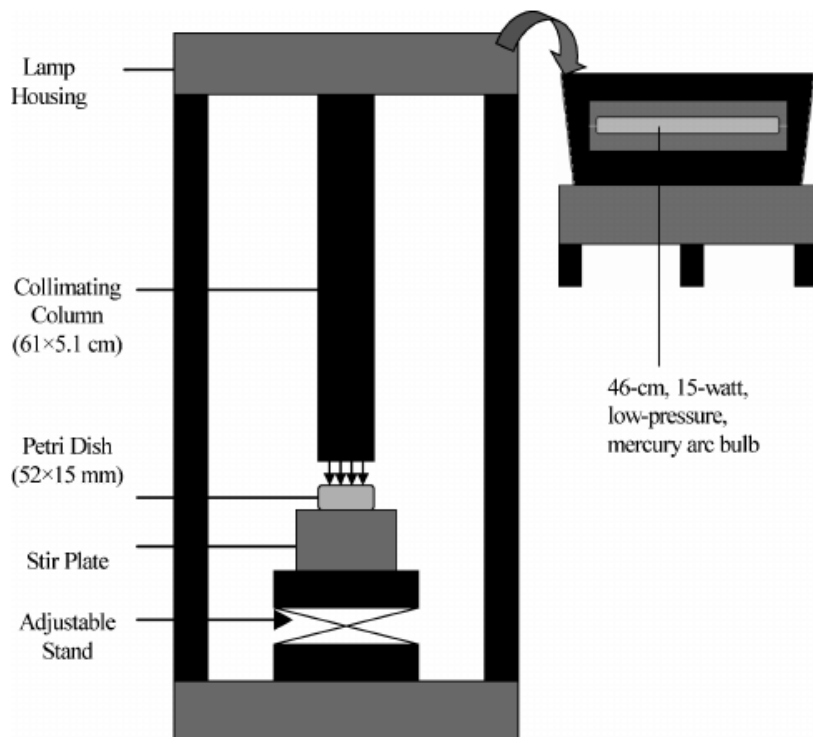
<Reaction pathways of O₃/graphene in aqueous solution>

Advanced Oxidation Process

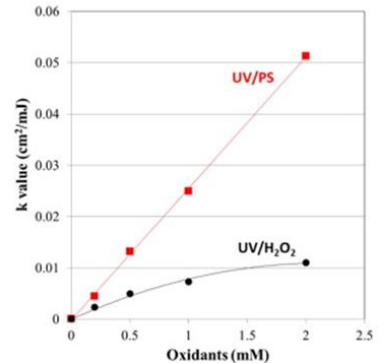
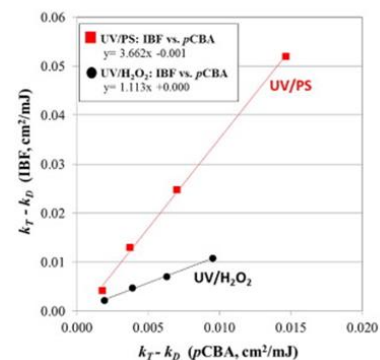
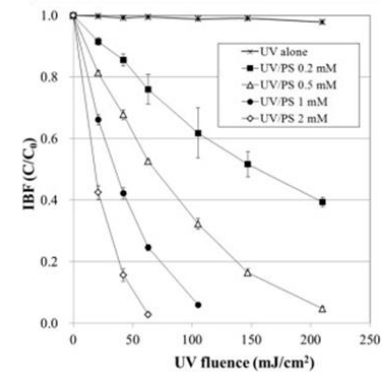
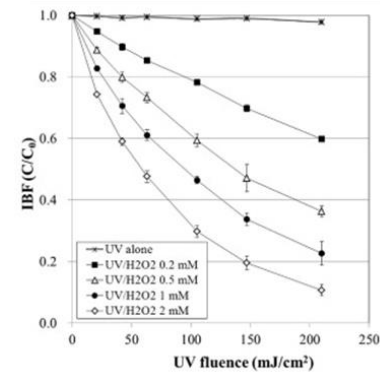
(Kwon et al., 2015 CEJ)

UV/H₂O₂, UV/PS 공정

- 국내 정수처리장에 가장 많이 적용되고 있는 공정
- H₂O₂는 oxidant로 가장 많이 적용되며, 안정성이 좋아 장기간 보관이 가능함
- S₂O₈²⁻와 HS₂O₅⁻는 ·OH, SO₄·가 생성가능한 oxidant로 강한 산화력 보유
- UV의 특성에 따라 탁도가 높은 경우 제한적으로 적용



<Schematic diagram of UV/oxidant experiment>



<Comparison of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/PS>

경청해 주셔서 감사합니다