

OF3) O_3/H_2O_2 와 $O_3/Catalyst$ 고급산화공정에서 1,4-dioxane의 제거 특성 연구

박진도*, 서정호¹, 이학성

울산대학교 생명화학공학과, ¹울산과학기술대학교 환경생활화학과

1. 서 론

고급산화처리공정은 주로 난분해성 유기오염물질을 분해 시키는데 널리 사용되는 방법이다. O_3/H_2O_2 고급산화공정은 과산화수소는 OH라디칼의 생성원으로 작용하며, 라디칼이 반응개시제로 작용하여 라디칼 연쇄반응을 일으키며 몇 단계의 분해반응을 거쳐 탄산가스와 물로 완전 산화된다. 하지만 과량으로 존재하는 H_2O_2 는 OH 라디칼의 scavenger로 작용하며, 또한 가격이 고가이어서 공정운전 비용이 증가되는 단점도 있다. 이러한 단점의 해소를 위해서 $O_3/catalyst$ 고급산화공정이 개발되고 있는데, 이때 사용되는 촉매는 OH 라디칼을 형성하며, 오존 단독공정에 비해 반응속도를 빠르게 하는 역할을 한다. 따라서, 본 연구에서는 전이금속인 Pd를 담지시킨 활성탄 촉매를 이용한 $O_3/catalyst$ 공정과 O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 1,4-dioxane(1,4-D)의 제거특성을 비교하는 실험을 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

O_3/H_2O_2 및 $O_3/catalyst$ 고급산화공정의 반응을 비교하기 위해 1,4-D의 초기농도를 100 mg/L로 조제하였으며, 오존주입량은 4 mg O_3/L -min 고정하였으며, pH는 NaOH를 이용하여 6~10으로 조절하였다. 실험은 20~25°C의 실온에서 실시하였다. O_3/H_2O_2 공정에서 과산화수소는 3.52 mM로 투입하였으며, $O_3/catalyst$ 공정에 투입한 팔라듐 담지 활성탄 촉매는 115 g/L로 column 중간부위의 tray에 충전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성실험

조립활성탄에 팔라듐(Pd)을 흡착시켜 촉매를 제조하고, EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)를 이용하여 표면의 성분을 확인한 결과 Pd이 0.65 wt.%로 나타났다.

본 실험에서 촉매담체로 사용된 활성탄에 의한 촉매 영향을 확인하기 위해서 조립 활성탄 115 g/L을 반응기에 투입하여 금속이 담지된 조립활성탄과 비교 실험을 실시하였다. 1,4-D의 농도 100 mg/L, pH를 8로 조절한 합성폐수 2.5 L을 반응기에 투입하고 $O_3/catalyst$, $O_3/Activated\ carbon$ 및 O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 1,4-D의 제거는 $O_3/catalyst$ 고급산화공정이 가장 효과가 좋았으며, O_3/H_2O_2 고급산화공정보다 활성탄에 의한 제거효율이 높게 나타났다. 본 비교 실험에서 Pd 담지촉매를 이용한 $O_3/catalyst$ 고급산화공정의 산화효율이 다른 고급산화공정에 비해 효율이 높은 것을 확인하였다.

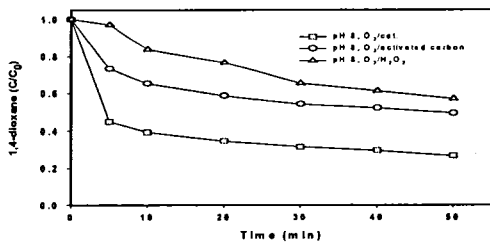


Fig. 1. Comparison of the decrease of 1,4-dioxane by O_3 /catalyst, O_3 /activated carbon and O_3/H_2O_2 Advanced Oxidation Process at initial pH 8.

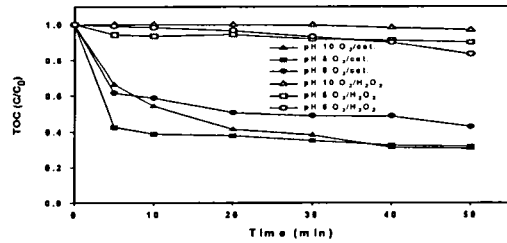


Fig. 2. Effect of initial pH, catalyst and H_2O_2 on the decrease of TOC according to reaction time.

유기물 중에 포함된 이론적 유기탄소(ThOC) 양과 산화과정에서 제거된 TOC 양의 비는 기질의 완전 산화율로 표현될 수 있다. O_3/H_2O_2 및 O_3 /catalyst 고급산화공정에서 제거된 TOC와 산화분해에 의해 제거된 1,4-D 중에 포함된 이론적 유기탄소(ThOC)와의 비($\Delta TOC/\Delta ThOC$)를 Table 1에 나타내었다. 완전 산화율은 O_3 /catalyst 고급산화공정이 가장 높게 나타났다.

Table 1. Comparison of oxidation ratio with O_3/H_2O_2 and O_3 /catalyst AOP

| Type of AOP | Initial pH | Δ 1,4-dioxane(mg/L) | Δ TOC(mg/L) | Δ ThOC(mg/L) | $\Delta TOC/\Delta ThOC$ |
|-----------------|------------|----------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| O_3 /catalyst | 10 | 66.2 | 24.30 | 35.0 | 0.68 |
| | 9 | 68.5 | 36.20 | 37.0 | 0.98 |
| | 8 | 71.0 | 36.30 | 38.4 | 0.95 |
| | 6 | 61.0 | 30.30 | 32.9 | 0.92 |
| O_3/H_2O_2 | 10 | 53.0 | 11.44 | 28.62 | 0.40 |
| | 8 | 44.0 | 8.49 | 23.76 | 0.36 |
| | 6 | 43.0 | 2.00 | 23.22 | 0.09 |

4. 요약

O_3/H_2O_2 고급산화공정에서 1,4-D의 제거는 반응시간에 따라 완만하게 감소하였으나, O_3 /catalyst 고급산화공정에서는 전체 제거량의 약 50~75%가 반응 초기 5분 내에 제거되어 O_3/H_2O_2 공정에 비해 초기 반응속도가 현저히 빠른 것을 알 수 있었다. O_3/H_2O_2 고급산화공정은 $\Delta TOC/\Delta ThOC$ 의 비는 0.09~0.40으로 나타났으며, O_3 /catalyst 고급산화공정에서는 $\Delta TOC/\Delta ThOC$ 의 비가 0.68~0.98로 나타나 O_3 /catalyst 고급산화공정이 O_3/H_2O_2 고급산화공정에 비해 유기물의 산화력이 우수한 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

- Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin D. H., 1987, The Chemistry of Water Treatment Process Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. & Eng.*, **9**(4), 335~325.
- Suh, J. H., Mohseni, M.,A, 2004, study on the relationship between biodegradability enhancement and oxidation of 1,4-dioxane using ozone and hydorgen peroxide, *Water Research*, **38**, 2596~2604.