

PF4) 담지체를 달리한 오존/촉매 AOP공정에서 디클로로아세트산의 제거 특성

박진도, 이학성^{1*}

울산과학기술대학교 환경생활화학과, ¹울산대학교 생명화학공학부

1. 서 론

화학제품 제조공정에서 생산되는 디클로로아세트산(DCAA)은 국제암연구기관(IARC)에 의해 인간에 대해 발암의 가능성이 있는 Group 2B로 분류되어 있는 화학물질이며, 난분해성 물질로 분류되고 있다. 난분해성 물질은 생물학적 처리가 곤란하므로 여타의 공법을 이용하여 무해한 물질로 처리하거나 생물학적 처리가 가능한 무독성저분자물질로 전환시켜 생물학적 처리를 실시하고 있다. 난분해성 물질을 제거하기 위해서 오존 단독공정을 이용할 경우, 이들 유기물의 제거효율은 높지 않다. 오존은 강한 산화력(전위차 : 2.07V)을 가지고 있으며, 모든 유기물질을 CO₂와 H₂O로 완전 분해할 수 있는 이론적 특성에도 불구하고 실제로는 대다수의 유기물과 반응이 느리거나, 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 선택성을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 최근에 ozone/catalyst 공정(catalytic ozonation) 개발에 대한 연구가 진행되어지고 있다. 이 공정에 사용되어지는 고체상의 촉매는 titanium dioxide, alumina 및 clay, 활성탄 등의 담지체에 각종 금속 및 금속 산화물을 물리화학적으로 담지시켜 고급산화공정에 활용하고 있다. 촉매를 이용한 반응공정은 오존을 분해하여 하이드록실 라디칼(\cdot OH)을 생성시켜 분해반응에 이용한다. 하이드록실 라디칼은 오존 자체보다 높은 산화력(전위차 : 3.08 V)을 가지며, 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 반응한다. 또한 ozone/catalyst 공정은 오존단독반응에서 전혀 반응하지 않았던 초산까지도 제거되는 특성을 가졌다.

따라서, 본 연구에서는 오존/촉매공정에서 DCAA를 다량 함유한 화학제품 제조공정의 폐수를 효율적으로 처리하기 위해 전이금속인 팔라듐(Pd)을 활성탄과 알루미나를 담지체로 한 Pd/AC (Pd/active carbon) 및 Pd/AO (Pd/alumina) 촉매를 제조하고, 촉매의 오존 분해능, 담지체의 종류에 따른 DCAA의 제거효율과 촉매가 가지는 특성, 산화반응 특성, 산화효율을 저감하는 요인에 대해서 조사하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 촉매제조

O₃/catalyst 공정에 사용된 팔라듐 촉매의 담지체는 원형의 조립활성탄(SZ-35, ϕ 3.5mm, 신기화학공업(주))과 알루미나를 이용하여 제조하였다. 활성탄 담지촉매의 제조과정은 PdCl₂ 1g을 20%-HCl 1L에 용해시키고, 활성탄 800g과 함께 밀폐용기에 투입하고 진공펌프로 감압하면서 활성탄 macro pore에 존재하는 기체를 뽑아내면서 팔라듐을 침지

시켰다. 침지된 팔라듐은 환원제(NaBH_3)로써 금속팔라듐으로 환원시켰다. 증류수로 촉매의 표면에 붙어 있는 이물질을 세척하고, $100 \pm 5^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 건조하여 제조하였다. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 Fig. 1과 같이 졸-겔법으로 제조하였다. Aluminum isopropoxide를 과량의 증류수 ($\text{H}_2\text{O}/\text{AIP}=100$ mol ratio)로 85°C 에서 수화시킨 후 질산으로 해교시켰다. 해교 후 투명한 알루미나 졸(sol)용액에 에탄올에 용해시킨 palladium acetylacetonate 수용액을 혼합한 후 85°C 에서 약 1시간 동안 교반하였다. 교반 후 상온에서 에탄올 등의 용매를 제거하면서 약 24시간 동안 겔화시켰다. $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 겔을 110°C 오븐에서 12시간 건조하고 500°C 까지 $0.83^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 가열하였으며, 500°C 에서 5시간 동안 공기를 흘려주면서 소결시켰다. 그리고 시료를 Pyrex 반응기에 옮긴 후, 400°C 에서 2시간 동안 수소를 150 ml/g-cat 로 흘려주면서 환원시켰다.

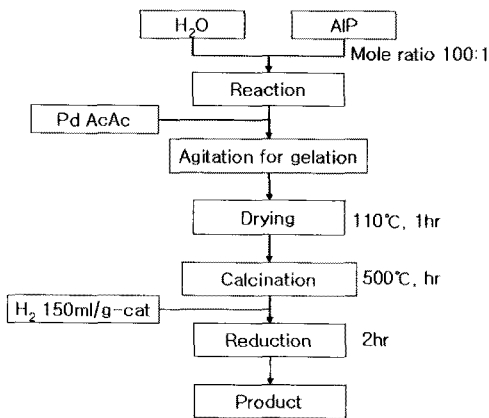


Fig. 1. Synthesis of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst by Sol-gel method.

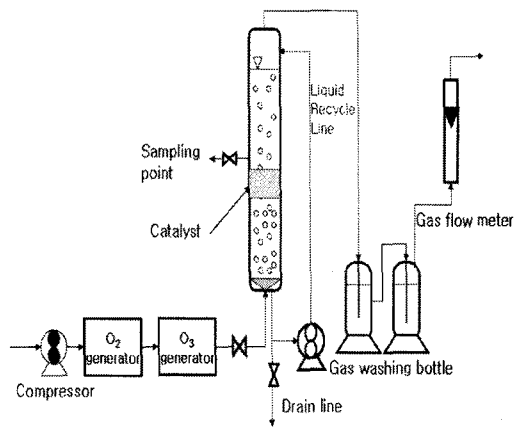


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

2.2. 실험방법

실험에 사용된 반회분식 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다. 오존접촉 반응기는 직경 6cm, 높이 120cm, 반응기 총 부피 $3,400 \text{ cm}^3$ 인 원통형의 유리로 제작되었다. 오존발생기는 (Model-20, 황정환경, Korea)를 이용하여 10 mg/L 의 오존가스를 제조하였으며, 오존가스는 반응조건에 따라 $0.5 \sim 1.5 \text{ L/min}$ 으로 공급하였고, 기-액 접촉효율을 높이기 위해서 반응기 아래 부분에 설치된 diffuser를 통하여 미세한 기포 형태로 만들어 상향류 흐름으로 주입하였다. Table. 1과 같이 조제한 합성폐수 3.0 L를 주입하고, 순환펌프를 이용하여 반응기 내부의 폐수를 순환시켜 혼합하였다. 팔라듐을 담지한 활성탄 (Pd/AC) 및 알루미나 (Pd/AO) 촉매의 투입량은 주입된 폐수를 기준으로 하여 10 g-cat/L 로 반응기 중간 부위의 tray에 충전하였다. TOC (total organic carbon)는 TOC 분석기 (TOC-5000, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다. 촉매 표면관찰은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Jeol, JSM-820)을 사용하였고, 촉매표면에서 팔라듐의 분산상태를 확인하기 위해 EPMA (electron probe microanalyzer : EPMA-1400)을 사용하였다. 염소이온 농도 분석은 모어법 (Mohr)을 이용하여 측정하였다.

Table 1. Characteristics of synthetic wastewater

DCAA (mg/L)	pH	COD _{cr} (mg/L)	TOC (mg/L)	Temp (°C)
200 ± 5	9	65 ± 2	33 ± 2	20~25

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 확인

제조된 촉매의 표면을 SEM으로 관찰하였고, EDS를 이용하여 Pd의 분산상태를 확인하였다. EPMA를 이용하여 표면에 존재하는 Pd를 분석한 결과 Fig. 3에서 보는 것과 같이 Pd의 peak를 확인하였고, 제조된 촉매 Pd/AC 및 Pd/AO 표면에서 Pd의 함량은 각각 0.65wt.%, 0.68wt.%로 존재하였다.

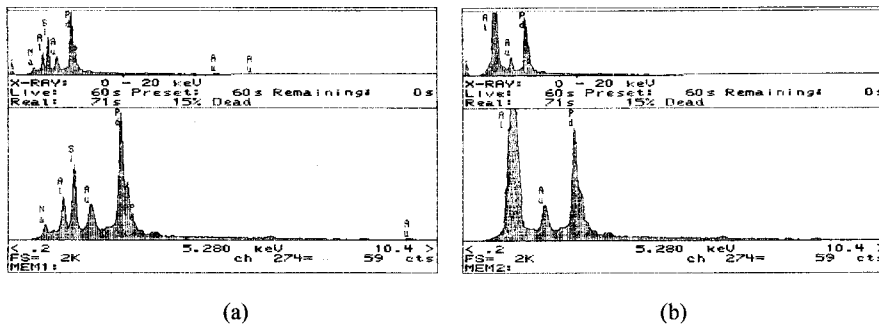


Fig. 3. EPMA pattern from Pd/activated carbon (a) and Pd/alumina (b).

3.2. 촉매의 오존분해능 측정실험

수중 오존의 분해메커니즘에서 수산화이온은 오존분해 개시자(initiator) 역할을 한다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 수산화이온의 오존분해 영향을 배제하기 위해서 pH 5.8의 산성조건에서 제조한 촉매의 오존분해능을 측정하였다. pH를 조절한 증류수 3 L을 반응기에 투입하고 충분한 오존을 주입하여 수중의 오존 농도가 약 2.0 mg/L (1.9~2.1mg/L)인 오존 포화수에 팔라듐을 담지시킨 Pd/AC, Pd/AO 촉매를 폐수에 대하여 각각 10 g-cat./L을 투입하고 시간에 따른 잔류오존의 농도를 측정하여 분해경향을 조사하였다. 팔라듐촉매가 존재하지 않는 실험군에서는 오존의 분해속도가 낮았으나, 촉매가 존재할 경우 오존의 분해속도가 향상되었다. 담지체의 종류에 따른 오존분해능은 활성탄 담지체가 반응 초기에 조금 높았지만 큰 차이가 없었다. 이는 담지체의 영향보다 금속팔라듐의 촉매작용으로 오존분해능이 증가하여 하이드록실 라디칼($\cdot\text{OH}$)의 발생량을 높일 것으로 판단되었다.

3.3. 촉매에 따른 DCAA의 분해특성

오존단독공정과 팔라듐담지촉매를 이용한 오존산화공정의 DCAA 분해특성을 살펴보았다. Fig. 6은 오존단독 산화와 O₃/catalyst 고급산화공정에 담지체를 달리하여 제조한 팔라

뚝촉매를 폐수에 대하여 각 10 g-cat./L을 반응기에 투입하고, 초기 DCAA 농도를 200 mg/L, 초기 pH를 9로 조절하고, 오존가스의 유량을 0.5 L/min으로 공급하면서 반응시간에 따른 DCAA의 제거율을 비교한 것이다. 오존단독산화공정에서 DCAA의 제거는 거의 일어나지 않았으나 팔라듐촉매를 투입한 고급산화공정에서는 제거율이 높게 나타났다. 촉매 담지체의 종류에 따른 제거율 변화는 반응 10분후 활성탄 담지체가 0.49, 알루미나 담지체가 0.54로 나타났으나 반응이 완료되는 시점에서는 DCAA 제거율은 전반적으로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 오존단독산화공정에서 TOC는 거의 감소가 일어나지 않았다. 촉매산화공정에서 촉매에 따른 TOC의 감소는 유사하게 나타났으며, O₃/AC촉매의 최종 TOC 감소가 조금 높게 나타났다. TOC의 감소는 유기탄소가 완전 산화되어 CO₂의 형태로 변화하는 것을 나타내는데 오존단독 산화공정의 경우 완전산화는 거의 일어나지 않았으며, 팔라듐 담지체를 달리한 촉매산화공정에서는 두 촉매 모두 약 40%의 TOC 감소가 일어났다.

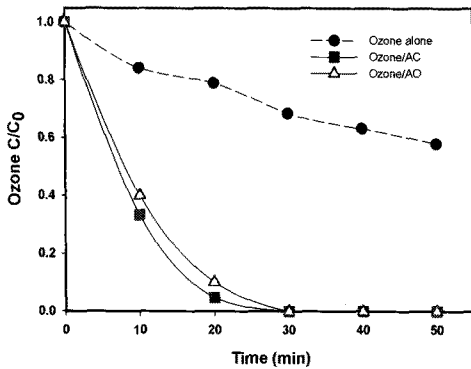


Fig. 4. Comparison of the ozone decomposition by different AOP processes ($[O_3]_0$: 2.0 mg/L, catalyst : 10 g-cat./L).

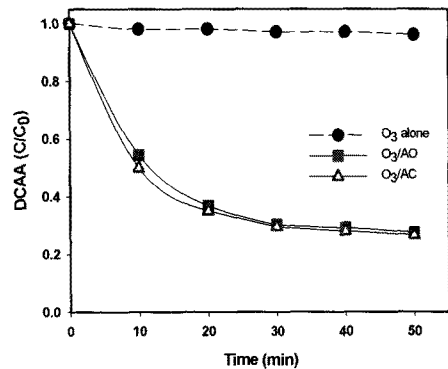


Fig. 5. Comparison of the decrease of DCAA by different AOP processes at pH 9([DCAA]₀ : 200 mg/L, catalyst. : 10 g-cat./L).

참 고 문 헌

- Stefan, M. I. and Bolton, J. R., 1998, Mechanism of the degradation of 1,4-dioxane in dilute aqueous solution using the UV/hydrogen peroxide process, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588-1595.
- Prager, L., and Hartmann, E., 2001, New route for degradation of chlorinated ethylenes in exhaust gases from ground water remediation, *J. Photochem. Photobio. A*, **138**, 177-183.
- 박진도, 서정호, 이학성, 2005, O₃/H₂O₂를 이용한 고급산화공정에서 초기 H₂O₂ 농도에 따른 1,4-dioxane의 제거특성, *대한환경공학회지*, **17**(10), pp1108-1113.
- 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.