

## 고급산화법을 이용한 Tetrachloroethylene의 처리

## Removal of Tetrachloroethylene using Advanced Oxidation Processes

신항식\* · 임재림\*\*

Hang-Sik Shin · Jae-Lim Lim

## Abstract

The effect of  $O_3$ ,  $O_3/pH$ , and  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ , and  $H_2O_2/UV$  advanced oxidation process(AOP) were investigated for the treatment of tetrachloroethylen(PCE) at various condition. The removal efficiency of 10, 20, and 30ppm PCE by ozonation were almost same, only about 60%. And pseudo first-order rate constants,  $k_o$  for overall oxidation was about  $0.097(\text{min}^{-1})$ . In the  $O_3/pH$  AOP experiment for the 20ppm PCE, the removal rate of PCE increased with the increase of pH. However, mineralization rate of PCE at pH 7 was higher than at pH 10. In the  $O_3/H_2O_2$  AOP, the removal rate of PCE was the highest at peroxide-to-ozone dosage ratio of about 0.9, which PCE was removed over 99.95%. Despite 42% of PCE was directly photolyzed by the UV irradiation, the removal efficiency of PCE by  $O_3/UV$  AOP was only about 70%. In  $H_2O_2/UV$  AOP, the removal efficiency of PCE increased to about 98% in proportion to the  $H_2O_2$  injection concentration at constant UV intensity of 5W/l.

## I. 서 론

최근 들어 환경오염에 대한 국민들의 관심이 증대됨과 더불어 법규제가 계속 강화되고 있으며, 이의 일환으로 1993년 1월부터 염소계 유기용제중 trichloroethylene(TCE)와 tetrachloroethylene(PCE)에 대한 규제가 실시되었

다. 특히 이들은 생물학적으로 분해되기 어렵고 발암성으로 알려진 난분해성 물질임에도 불구하고 농약제조, 플라스틱 제조, 섬유제조, 산업용매 제조업체들 뿐만 아니라 드라이클리닝에서 반도체, 신소재 등의 첨단산업에까지 널리 사용되고 있는 실정이므로 이에 대한 처리대책이 시급하다.

현재까지 널리 알려진 처리기술로는 1) 공기 및 증기 탈기법, 2) 활성탄 흡착법, 3) 생물학적 처리법, 4) 습식산화법 등이 있으나 폐수의 성질과 농도에 따라 처리비용에 큰 차이가 있

\* 한국과학기술원 토목공학과 교수

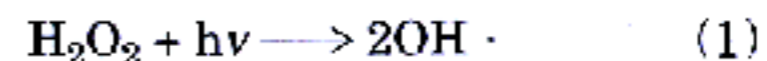
\*\*한국과학기술원 토목공학과 박사과정



을 뿐만 아니라 넷넷 방식을 제외하고는 완전한 처리법이 되지 못하며, 2차 오염을 유발하기도 한다.<sup>1,2)</sup> 최근 들어 미국, 일본 등에서 TCE와 PCE로 오염된 지하수 정화를 위한 경제적이고 효율적인 처리법으로 고급산화법의 적용에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고급산화법(Advanced Oxidation Processes, AOPs)이란 인위적으로 오존의 분해를 유발시키거나 광분해 등과 같은 방법으로 반응성이 높은 OH radical을 생성시켜 유기물을 산화분해시켜 제거하는 처리법으로서 오존만으로 제거될 수 없는 오염물질을 처리하는데 유용하게 이용될 수 있다.<sup>3)</sup> 널리 알려진 고급산화법의 종류로는  $O_3/pH$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ ,  $H_2O_2/UV$  그리고  $H_2O_2/Fe$  시스템 등이 있다. 따라서 본 고에서는 사용범위가 광범위하고 사용량이 급증하고 있는 PCE에 대한 고급산화법들의 처리성을 비교해 보고자 한다.

오존은 원래 불안정하여 물 속에서 자기분해되거나  $OH^-$ ,  $HO_2^-$ ,  $Fe^{2+}$ , UV 등에 의해 분해가 개시될 수 있다. 오존은  $HO_2$  radical을 비롯한 여러 가지 산화 종을 형성하면서 연쇄적으로 분해되어 OH radical을 생성하며, 생성된 OH radical과 유기물과의 반응은 오존과의 직접반응에 비하여 대부분 106~109배 이상의 빠른 속도로 진행된다.<sup>4)</sup>  $O_3/pH$  AOP는 물 속의  $OH^-$ 의 농도를 높여 오존의 분해를 가속화 시킴으로서 OH radical의 생성을 증가시키는 공정으로서 OH radical의 생성을 저해하지 않는 한계 pH까지는 pH가 증가할수록 반응속도가 증가하게 된다. 가장 널리 알려진 OH radical의 scavenger는 탄산염과 중탄산염 이온으로서 OH radical과 반응하여 탄산염 radical을 형성하여 안정화되므로 더 이상의 오존분해반응이 일어나지 않게 된다.<sup>5)</sup> 따라서 알칼리도가 높은 경우 적절한 pH를 유지시켜 반응속도의 저하를 방지해야 한다. Staehelin과 Hoigne(1985)에 의하면 오존의 분해율은 오존에 대해 일차반응이고  $HO_2^-$ 의 농도에 의존하므로 오존과  $HO_2^-$ 에 대한 2차 속도상수 값은  $OH^-$ 에 의해 개시되는 오존 분해반응보다 훨씬

크다고 한다. 그러므로 매우 낮은 농도의  $HO_2^-$ 도 오존분해를 개시하는데 매우 효과적이다. 즉  $O_3/H_2O_2$  AOP의 총괄반응에서는 2개의 오존분자와  $H_2O_2$ 의 결합에 의해 2개의 OH radical이 형성된다. 실제로  $H_2O_2$ 는 약산이기 때문에 이온화되어  $HO_2^-$  이온을 형성하며,  $H_2O_2$ 와 오존과의 직접반응은 매우 느리지만 이온화에 의해 생성된  $HO_2^-$ 는 반응성이 매우 높기 때문에  $OH^-$ 보다 훨씬 빠르게 오존을 분해하여 OH radical을 생성한다고 한다.  $O_3/UV$  AOP는 오존이 자외선(UV radiation)을 흡수하여 광분해(photolysis)되어 생성된 OH radical을 이용하여 오염물질을 처리하는 방법이다. 즉, 오존은 광분해되어 중간생성물로서  $H_2O_2$ 를 생성하며,  $H_2O_2$ 는 앞서 언급한  $O_3/H_2O_2$  AOP와 동일한 경로 또는 자외선에 의해 직접 광분해되어 OH 라디칼을 생성하게 된다.<sup>6)</sup> 이때 UV는  $O_3$ 의 activator로서 작용하나 물 속에 존재하는 유기물에도 영향을 미친다. 즉, 유기물들은 UV에 의해 직접 분해되거나 유기물 라디칼과 같은 중간 생성물을 형성할 수 있도록 활성화된다. 마지막으로  $H_2O_2/UV$  방법은 1몰의  $H_2O_2$ 가 1몰의 photon 에너지로 2몰의 OH radical을 생성하는 방법으로서 다른 방법에 비해 OH radical을 생성하는 메커니즘이 매우 간단하다.<sup>9)</sup>



$O_3$ 과  $H_2O_2$ 의 단위 생성량당 소요되는 비용은 비슷하지만  $H_2O_2$ 는 물에 완전히 섞이기 때문에 상업적으로 30-50wt%의 용액을 이용할 수 있다. 그러나 이 방법의 가장 큰 단점은 254nm의 파장에서 과산화수소의 몰흡광계수(molar extinction coefficient)가 작아 흡수성이 저조하다는 것이다. 즉 오존의 경우 UV(254nm)에 대한 몰흡광계수가  $3,300M^{-1}cm^{-1}$ 인 반면에 과산화수소는  $19.6M^{-1}cm^{-1}$ 에 불과하므로 요구되는 양의 OH radical을 생성하기 위하여 상대적으로 많은 양의 과산화수소가 필요하다고 한다.<sup>7,8)</sup>



## II. 실험 방법

### 1. 실험장치

본 실험에 사용된 반응기는 외경이 20cm이고 높이가 53cm(유효 용적 15L)인 원통형으로서 스테인레스 스틸로 제작되었다. 반응기 저부에 직경이 12cm인 분산판을 설치하여 주입된 오존을 효과적으로 산기 시켰으며, 시료수와 오존 및 투입된 약품의 효과적으로 접촉될 수 있도록 원통 중앙에 임펠라식 교반장치를 설치하였고 교반속도는 200rpm으로 유지시켰다. 반응조 내부에 방전판 길이가 45cm이고 램프 watts가 15w이며 주요 파장이 254nm인 저압수은램프(UV lamp) 4개를 설치하였다. 반응기 상단에 가스 배출구와 시약 주입구를 설치하였으며, 미반응 상태로 배출되는 오존가스를 흡수 포착하기 위해 2개의 KI 흡수액이 들어 있는 삼각플라스크 2개를 직렬로 연결시켜 이용하였다. 3-방(way) 밸브를 이용하여 매 실험시 오존공급량을 측정하였으며, 반응기에

서 나오는 배기가스는 KI 흡수용액으로 통과시켜 오존을 흡수시킨 후 배출시켰다. 반응기의 모든 배관은 TCE 흡착성이 없고, 오존에 부식성이 없는 스테인레스 스틸 또는 테프론으로 하였다. 본 실험의 개요도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

### 2. 실험방법

본 실험은  $O_3/pH$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/UV$ , 그리고  $H_2O_2/UV$  AOP에 의한 TCE 처리특성을 평가하기 위하여 실험조건을 변화시키면서 최분식으로 실시하였다.

#### (1) 시료 준비 및 채취

본 실험에서는 각각 12l의 인공폐수를 이용하였으며, PCE의 불에 대한 용해도가 매우 낮기 때문에 200mg/l stock solution을 12시간 이상 교반시켜 완전히 용해시킨 후 이용하였다.  $O_3/H_2O_2$  AOP 경우 5,000mg/l의  $H_2O_2$  stock solution을 니랑 정량펌프(Lsmatec, cat. no. H-78001-40)를 이용하여 조건에 따라 주입속도를 변화시켜 가며 연속 주입하였다.

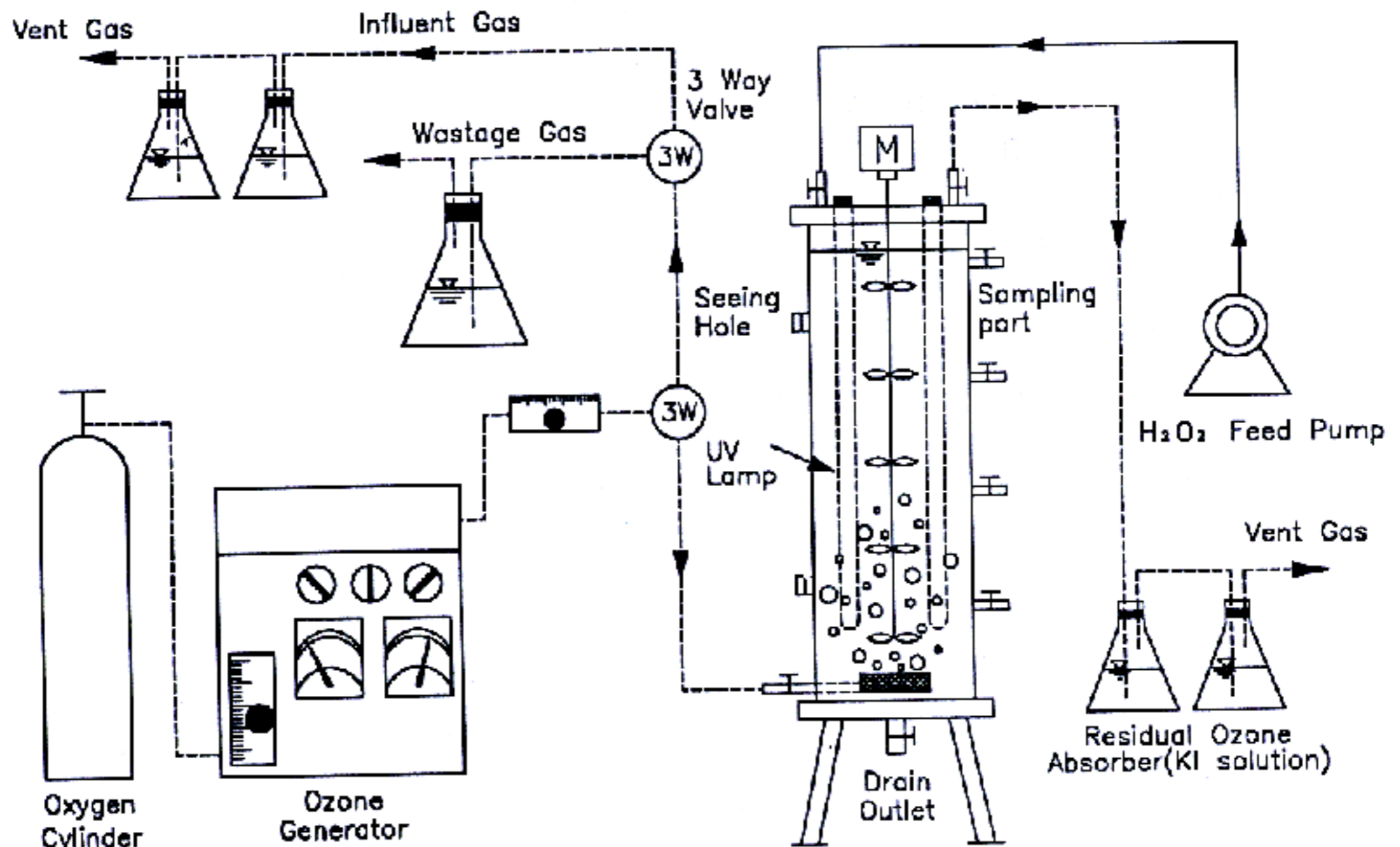


Fig. 1. Schematic diagram of advanced oxidation processes for the PCE treatment



반응중 일정한 시간 간격으로 시료를 채취하였으며 이때 미반응 상태의 radical, 오존, 과산화수소에 의한 계속적인 산화를 방지하기 위하여 오존을 이용한 경우 미리 5% sodium thiosulfate( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 용액 몇 방울을 시료 채취병에 주입하였고, 과산화수소를 이용한 경우 적당량의 potassium iodide(KI)와 ammonium molybdate 촉매를 주입하였다. 이때 시료는 병에 빈 공간 없도록 가득 채취하였으며, 냉장고에 보관하면서 PCE 분석 및 다른 분석에 이용하였다.

## (2) 실험조건

PCE 농도 변화에 따른 처리효율을 파악하기 위하여 상온 ( $20-25^\circ\text{C}$ )에서 오존을  $3.2\text{mg}/\text{min}/\text{l}$ 로 주입하고 농도를 10, 20, 30ppm으로 변화시켜가며 실험하였다. 20ppm PCE에 대한 오존처리의 적정 pH를 선정하기 위하여 pH를 3, 7, 10으로 변화시켜 가며 처리효율을 비교평가 하였다. pH 7과 10은 각각  $0.1\text{M K}_2\text{HPO}_4$ 와  $0.025\text{M borax}$ 에  $0.1\text{M NaOH}$ 를 혼합하여 만든 완충용액을 사용하여 산화 후 pH 강하를 방지하였으며, pH 3은 pH 조절없이 실험시 반응 개시 후 2분 이내에 pH가 5정도에서 3정도로 지하되는 것을 고려하여 pH를 조절하지 않았다.  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  AOP의 경우 20ppm PCE 처리를 위하여 pH 7 조건하에서 오존을  $1.8\text{mg}/\text{min}/\text{l}$ 로 연속적으로 주입하면서 반응시간(10min) 동안 공급된 과산화수소와 오존의 무게비가가 0.27-3.33이 되도록 과산화수소를 연속적으로 주입하여 최적 무게비를 결정하였다.  $\text{O}_3/\text{UV}$  AOP에서는 PCE 20ppm에 대해  $5\text{W}/\text{l}$ 의 강도 하에서  $1.8\text{mg}/\text{min}/\text{l}$ 의 오존을 주입하면서 처리성을 평가하였으며, 아울러 UV 조사에 의한 PCE 직접분해효과를 평가하기 위하여 UV만을 조사시킨 실험도 병행하였다.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  AOP에서는  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입농도가 30-60ppm이 되도록 일시주입하며 pH 조절 없이  $5\text{W}/\text{l}$  강도의 UV를 조사시키면서 실험하였다.

## (3) 분석방법

오존 발생량 및 미반응상태로 배출된 오존량은 2% KI 용액에 기체상태의 오존을 흡수시켜 산성 조건하에서  $0.1\text{N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하여 측정하는 요오드법<sup>10)</sup>을 이용하여 측정하였다. 염소 이온농도는 시료를 pH  $2.5 \pm 0.1$ 의 산성으로 하여 지시약으로 할색시킨 후  $0.0141\text{N mercuric nitrate}(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2)$ 로 적정하여 분석하는 질산수은법<sup>10)</sup>을 이용하여 측정하였다.

총 반응시간은 10분이었으며, 2 또는 3분 간격으로 처리수를 시료병에 가득 채취하여 1시간 이내에  $20\text{ml}$  앰플병에서 pentane으로 추출하여 약 150rpm 정도의 속도로 3시간 동안 shaking 후 1시간이상 정치시킨 다음 냉장고에 보관하여 분석하였다. PCE는 기체크로마토그래프(HP 5890)의 전자포획검출기(ECD)로 분석하였고, 컬럼은 capillary Ultra 1을 이용하였으며, 내부표준물로 1,3-dibromopropane를 이용하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. PCE 농도변화와 pH 변화에 따른 오존처리 효과

PCE 농도변화에 따른 오존처리 효과를 살펴보기 위하여  $3.2\text{mg}/\text{min}/\text{l}$  속도로 오존을 주입하면서 PCE 초기농도를 10, 20, 30ppm으로 변화시켜 실험한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 각각의 농도에서 시간에 따른 PCE 제거율이 거의 일치하였으나 10분 반응 후의 총 제거율은 약 60%로 오존과의 직접반응에 의한 PCE 제거율이 다소 저조함을 알 수 있다. 오존산화에 의한 PCE의 총 제거율을 semi-log 방식으로 표시해본 결과 Y축( $\ln(C/C_0)$ )과 X축(시간-분)의 관계가 직선을 나타내었다. 즉, 오존에 의한 PCE 제거반응은 가 일차반응(pseudo first-order reaction)으로 볼 수 있으며, PCE에 대한 제거속도상수  $k_0$ 는 PCE의 초기농도 증가에 따라 약간 감소하였으나 평균  $0.097(\text{min}^{-1})$ 임을 알 수 있었다.

유기물과 오존의 반응은 pH에 크게 좌우된



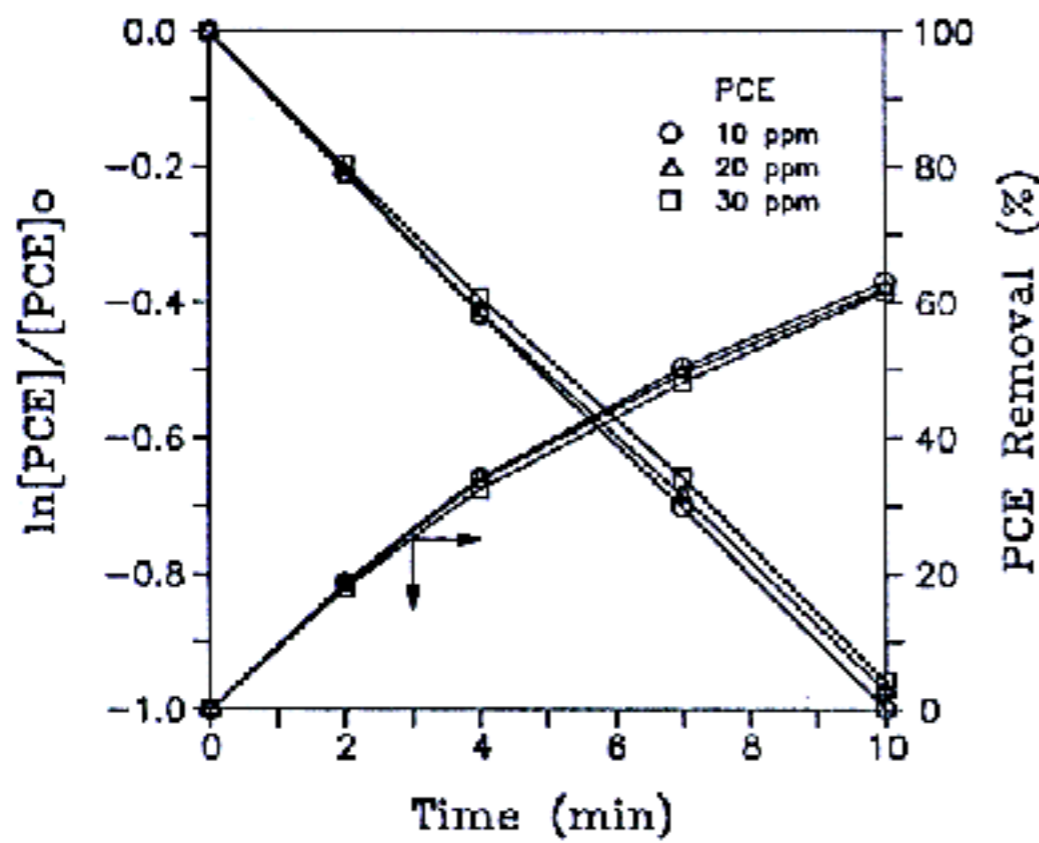


Fig. 2. PCE removal as a function of initial concentration by ozonation( $O_3$  dose: 3.2 mg/min/l)

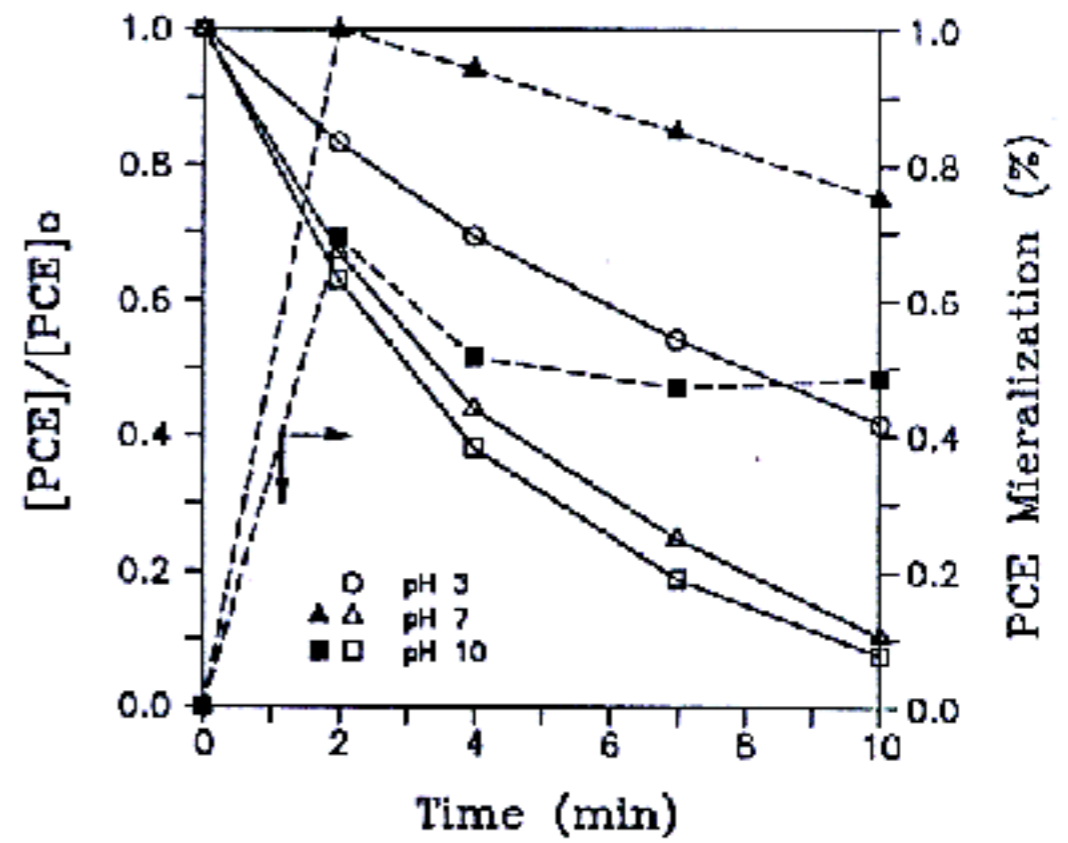


Fig. 3. Effect of pH on the removal and mineralization rate of PCE by ozonation( $O_3$  dose: 1.8 mg/min/l)

다. 산성영역에서는 오존의 자기분해가 잘 일어나지 않아 주로 오존분자와의 직접반응에 의해 제거되는 반면 염기성 조건하의 한계 pH 이하에서는 OH radical과 같은 오존분해 중간생성체가 중요한 산화제가 되어 유기물과 반응한다. OH 라디칼은 오존분자에 비해 비선택적으로 반응하며, OH 라디칼 자체의 높은 산화환원 전위에 의해 매우 짧은 시간( $10^{-5}$  sec)에 방향족, 불포화탄화수소, 지방족 알코올 등과 함께 매우 빠르게 반응한다. 따라서 pH를 높여 오존분해를 가속화시켜 더욱더 많은 OH 라디칼을 생성시키는 것도 고급산화법 중의 하나라고 볼 수 있다. Fig. 3은 오존주입율이 1.8mg/min/l일 때 pH 변화에 따른 PCE제거율과 무기화율을 보여주고 있다. 산성조건 하에서 제거율은 약 58%로 매우 저조하였으나 pH가 증가할수록 제거율도 85% 이상으로 증가함을 알 수 있다. 특히 주목할 만한 것은 pH 10 조건하에서의 PCE 제거율이 pH 7에서 보다 다소 높음에도 불구하고 무기화율은 pH 7에서 월등하였다. 여기서 무기화(mineralization)이란 PCE가 이산화탄소와 염산으로 완전히 분해되었을 경우에 대하여 이론적으로 구한 염소이온 농도와 실제 측정된 염소이온 농도비율 나타낸 것으로서 모화합물(parent compound)의

전환율은 pH 10에서 더 높으나,  $CO_2$ 와 HCl로 무기화 되는 반응속도는 pH 7에서 더 빠르다는 것을 알 수 있다. 즉, pH 10 조건하에서는 분해된 PCE 중 약 50% 만이 무기화 되고 나머지는 염소이온을 포함한 PCE 분해 중간생성체들로 존재한다는 것을 알 수 있다. 위 결과로부터 PCE는 오존과의 직접반응보다 OH 라디칼과의 간접반응에 의해 더 빠르게 분해됨을 알 수 있으며, 따라서 pH를 7 또는 10으로 조절하여 처리시 오존주입량을 감소시키고 처리시간을 단축시킬 수 있어 더 경제적으로 처리할 수 있다.

### 2. $O_3/H_2O_2$ AOP에 의한 PCE 처리

$O_3/H_2O_2$  반응에서 오존과 과산화수소의 무게비( $H_2O_2/O_3$ (w/w)) 또는 몰비는 처리효율에 영향을 미치는 요인 중의 하나로서 과산화수소의 증가는 오존 전달효율을 증가시켜 유기물과의 반응속도를 변화시킬 수 있다. 그러나 과산화수소는 OH 라디칼의 생성을 저해하는 scavenger로 작용할 수 있기 때문에 과량의 과산화수소 주입은 오히려 반응속도를 감소시키는 역할을 할 수 있다. 따라서 pH 7 조건하에서 오존을 1.8mg/min/l 속도로 주입하고 10분 동안 주입된 과산화수소 농도가 0, 5, 15, 30ppm이 되도록 연속적으로 주입하며 실험하였다.



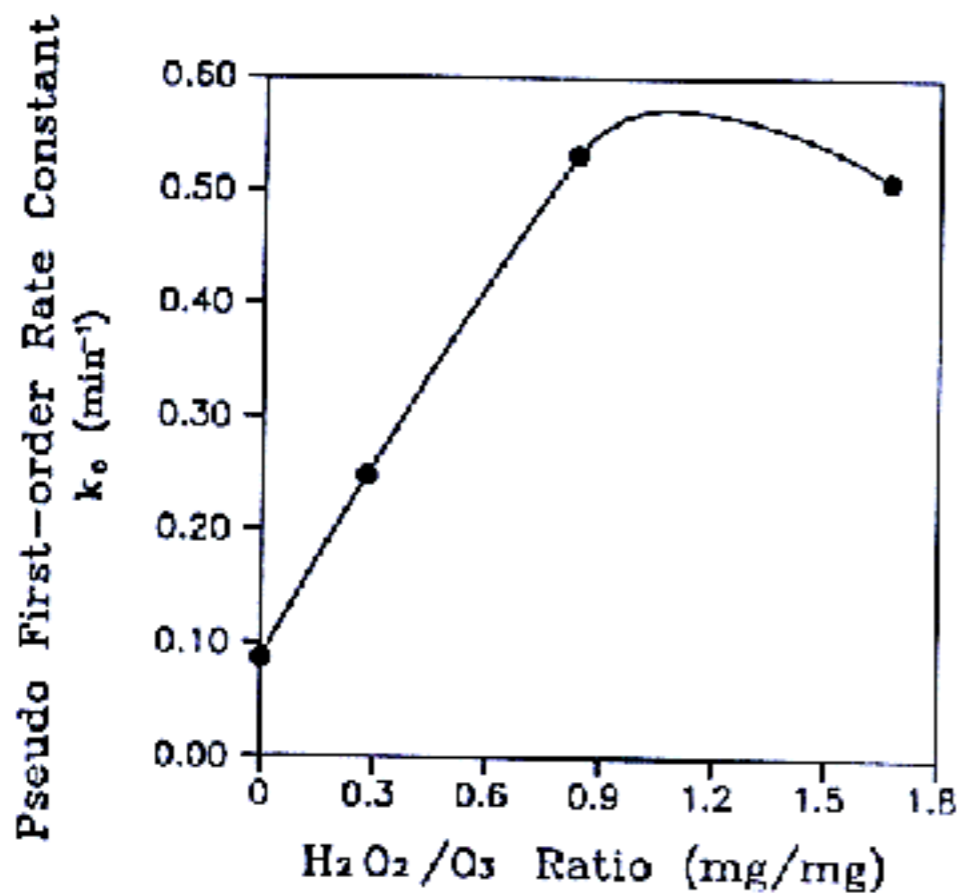


Fig. 4. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the pseudo first-order rate constants in O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AOP(O<sub>3</sub> dose: 1.8mg/min/l; pH 7)

Fig. 4는 PCE 제거율을 semi-log 방식으로 표현하여 얻은 과산화수소와 오존의 무게비에 대한 가 일차 반응속도상수 값을 나타낸 것으로서 무게비가 약 0.9일 때까지 증가하다가 다시 감소하는 경향을 보였다. 이는 오존과 과산화수소의 화학당량점 이상으로 과산화수소가 공급될 경우 과산화수소의 OH 라디칼 scavenger 역할로 오히려 반응이 저해된다는 Kang 등의 (311) 연구를 입증해 주는 결과로서 폐수 특성과 반응기의 물리석 특징에 따라 과산화수소의 오존과의 무게비를 적절하게 유지하는 것이 중요함을 알 수 있다.

Fig. 5는 각각의 과산화수소 투입농도에 따른 제거율을 보여주고 있는 것으로서 앞선 산성조건하에서의 처리효율과 비교시 과산화수소를 5ppm 투입하더라도 제거율이 33.5% 이상 증가되었음을 알 수 있다. pH 7 조건하에서 과산화수소 5ppm을 투입시 10분 반응 후 PCE 제거율이 89.4%에서 91.8%로 약간 증가하였으나 15ppm을 투입시 7분 반응 후 99.95% 이상 제거되었음을 알 수 있다. 그러나 앞서 언급했듯이 과산화수소 농도가 30ppm으로 증가되었을 때 처리효율이 다소 감소하는 경향을 보였다. 따라서 20ppm의 PCE는 과산화수소의

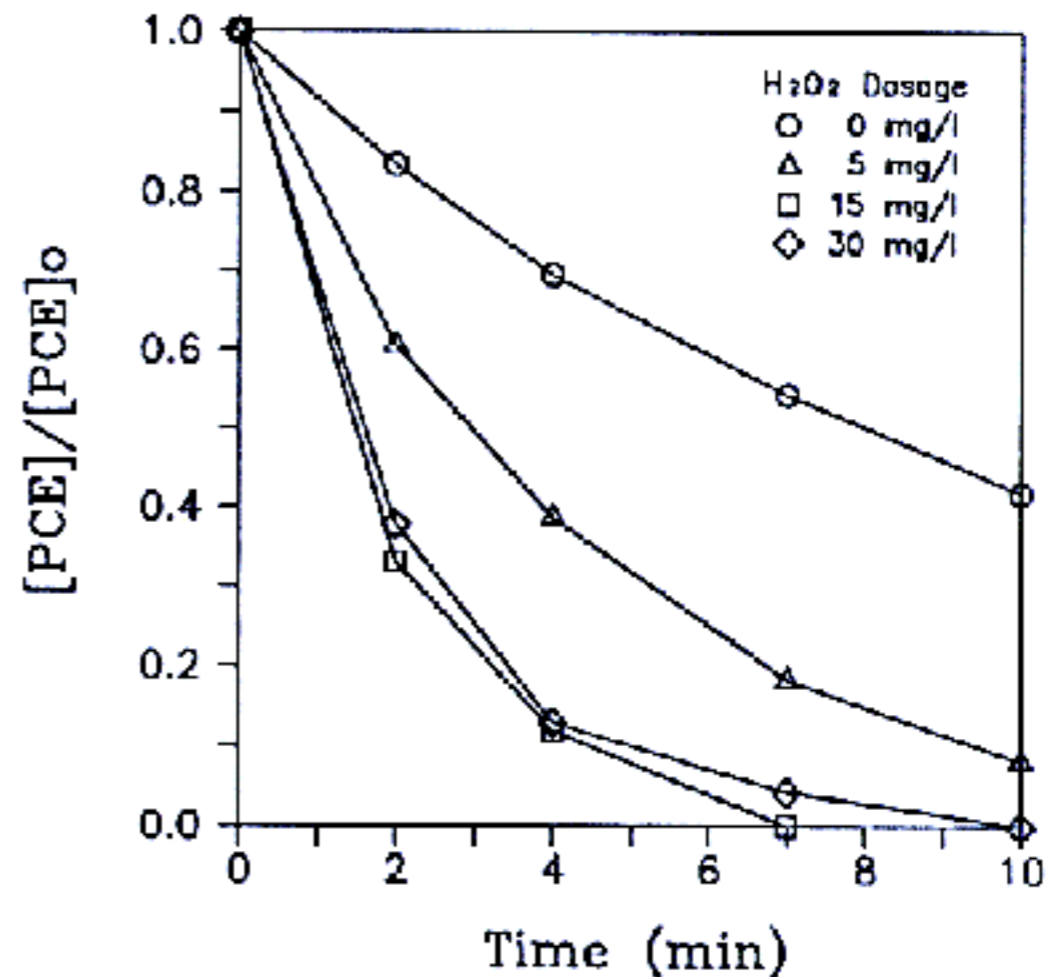


Fig. 5. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the removal rate of PCE in O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> AOP(O<sub>3</sub> dose: 1.8mg/min/l; pH 7)

오존과의 무게비를 0.9 ± 0.05로 조절하여 주입시 가장 경제적이고 효율적으로 처리될 수 있을 것으로 사료된다.

### 3. O<sub>3</sub>/UV AOP에 의한 PCE 처리

O<sub>3</sub>/UV AOP에 있어서 PCE의 제거반응은 UV 조사에 의해 광분해(k<sub>O3</sub>)되는 경로, 과량의 오존분사에 의해 직접 산화(k<sub>O3</sub>)되는 경로, 라디칼에 의한 제거경로(k<sub>UV</sub>, k<sub>O3</sub>), 그리고 탈기(K<sub>e</sub>)에 의한 제거경로로 구분되며, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.<sup>6)</sup>

$$-\frac{dM}{dt} = k_{UV}I^a(M)^b + k_{O_3}(O_3)^c(M)^d + k_{UV,O_3}I^eD^f(M)^g + k_e(M) \quad (2)$$

여기서 M은 제거대상 유기물인 PCE를 의미하며, I와 D는 각각 UV 조사량과 오존주입을 의미한다. 이때 유기물에 대한 반응차수 b, d, g가 1일 경우 위 (2)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{d(\ln M)}{dt} = k_0 = k_{UV}I^a + k_{O_3}(O_3)^c + k_{UV,O_3}I^eD^f + k_e \quad (3)$$



즉, 위 식 (3)은 유기물이 시간에 따라 일차 반응으로 제거됨을 나타낸 것으로서  $k_0$ 는 가 일차 제거 속도상수(pseudo-first order rate constant)를 의미한다. Fig. 6은 5W/l 강도의 UV 조사 하에서 1.8mg/min/l의 속도로 오존을 주입하여 실험한 결과와 동일한 강도의 UV만 조사한 경우 그리고 오존만을 주입한 실험결과를 semi-log 방식으로 표시하여 regression하였으며 그 결과, 기울기가 직선으로 나타났다. 이는 각각에 의한 PCE 제거반응이 일차반응임을 의미하며, 이때 가 일차 제거속도 상수  $k_0$ 는 각각 0.1183, 0.1012, 0.0867( $\text{min}^{-1}$ )이었다. 주목할 만한 사실은 UV에 의한 PCE의 직접 분해속도가 오존에 의한 분해속도 보다 더 빠르다는 것이다. 즉 PCE를 오존처리시 10분 후 제거율이 58.1%인 반면에 UV만을 조사시켰을 경우 63.5%로 PCE 제거율이 다소 증가하였다. 이는 PCE가 UV 에너지에 대한 흡광계수(molar extinction coefficient)와 양자수득율(quantum yield)이 높기 때문인 것으로 볼 수 있다. 특히 치환된 할로겐 원소의 수가 증가할수록 광분해속도가 증가하기 때문에 4개의 염소원자를 가진 PCE의 경우 trichloroethylene(TCE)보다 UV 조사처리가 효과적이라고 보고되고 있다.<sup>11)</sup> 그러나 UV 조사에 의한 분

은 분해율에도 불구하고  $\text{O}_3/\text{UV}$  AOP에 의한 PCE 제거율은 약 70% 정도에 불과하였다. 오존과 UV 반응은 오존 mass transfer limited reaction 즉, 기상에서 액상으로의 오존전달속도에 의해 반응속도가 제한되며, 식 (2)에서 알 수 있듯이  $\text{O}_3/\text{UV}$  AOP에서 유기물의 분해율은 UV 강도와 오존주입률에 관련이 있다. 따라서 위 경우 UV 강도에 비해 오존주입률이 다소 부족하여 오존과 UV 반응사이에 mass transfer limited reaction이 진행된 것으로 사료되며, 오존주입률을 증가시킬 경우 PCE 제거율이 향상될 것으로 사료된다.

#### 4. $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ AOP에 의한 PCE 처리

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  방법은 가장 간단한 고급산화법으로서 UV에 의해 과산화수소가 분해되어 2분자의 OH 라디칼을 생성하므로써 오염물질을 제거할 수 있는 공정이다. 이 방법은 다른 AOP에 비해 장치가 간단하고 설치비 및 유지비가 저렴하다는 점과 sparging을 하지 않기 때문에 휘발성 물질이 탈기되지 않는다는 장점을 지니고 있다. 본 실험에 이용된 UV 램프는  $\text{O}_3/\text{UV}$  AOP에 이용된 것과 같은 강도의 것으로 주요 파장은 254nm이다. 앞서 언급했듯이 파장의

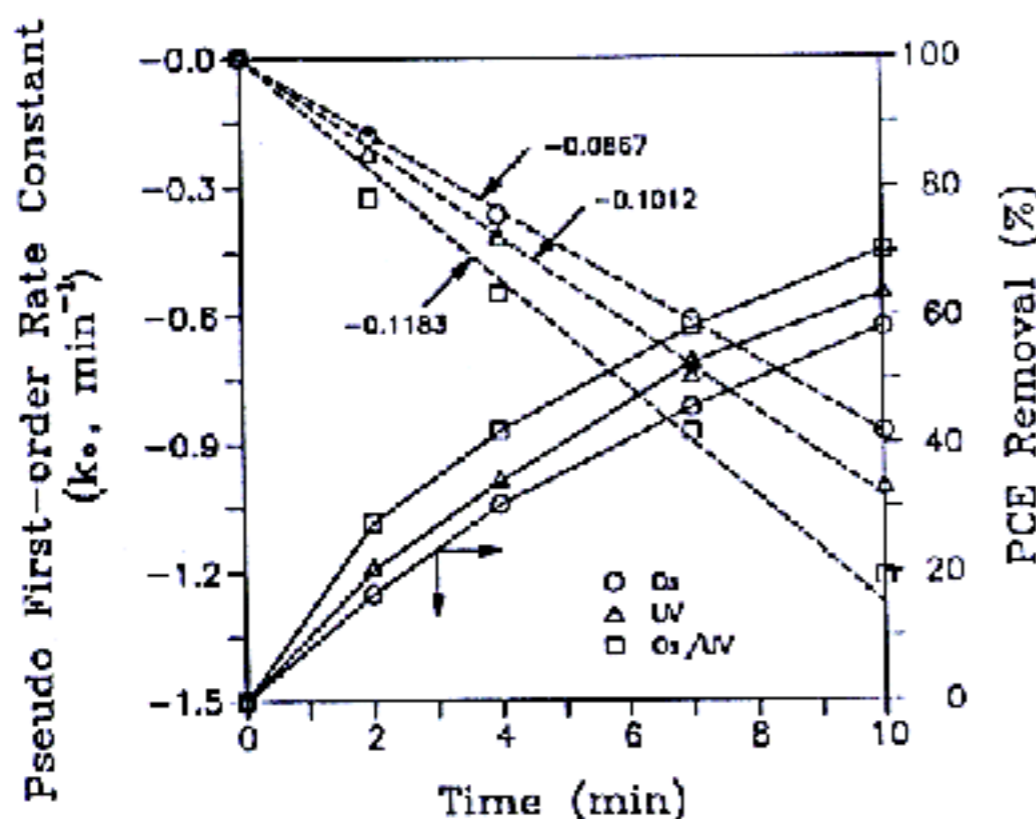


Fig. 6. Comparison of the removal rate of PCE on ozonation, UV irradiation, and  $\text{O}_3/\text{UV}$  AOP( $\text{O}_3$  dose: 1.8mg/min/l; UV intensity: 5 W/l)

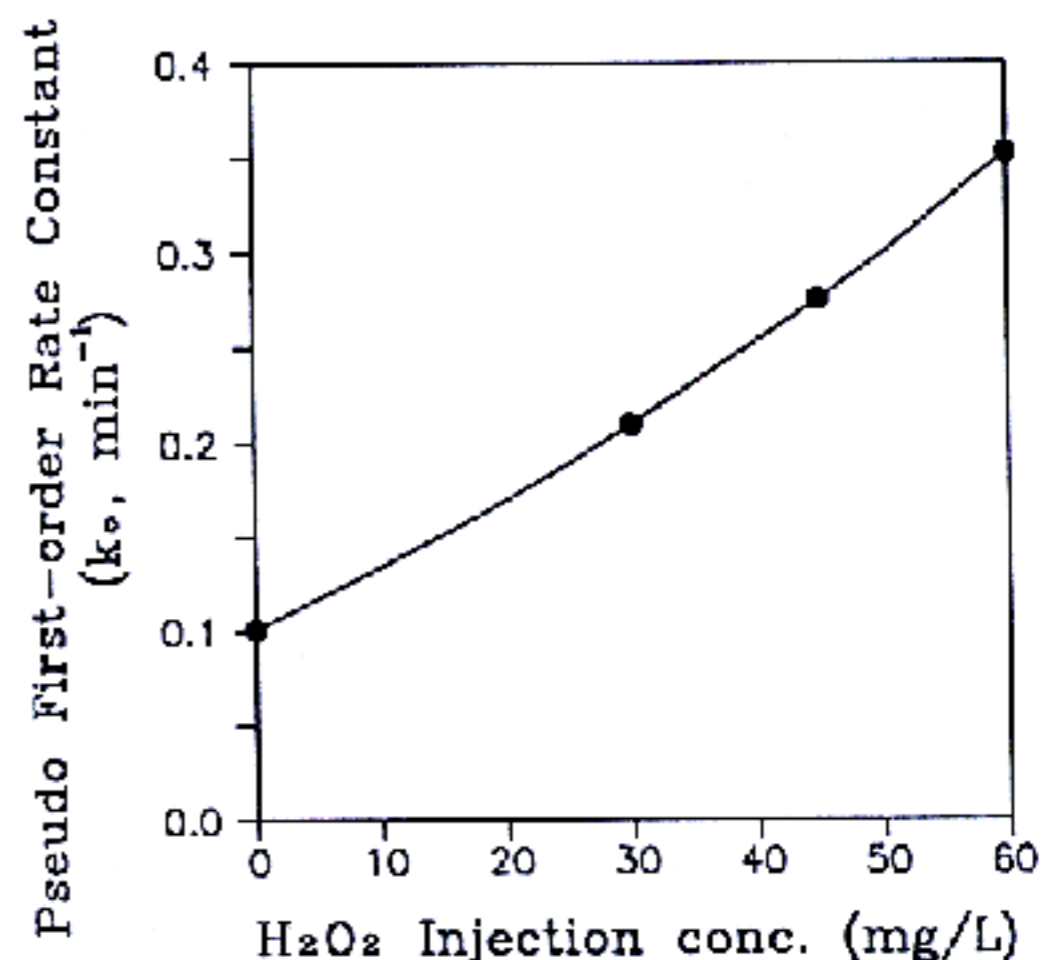


Fig. 7. Effect of  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration on the pseudo first-order rate constants in  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  AOP (UV intensity: 5W/l)



과산화수소는 OH 라디칼의 scavenger로 작용할 수 있기 때문에 PCE 제거에 가장 효과적인 과산화수소 주입량을 결정하기 위하여 과산화수소의 농도를 30, 45, 60ppm으로 변화시키면서 실험하였다. Fig. 7은 과산화수소 주입량과 PCE 제거 속도상수의 관계를 보여주고 있는 것으로서  $O_3/H_2O_2$  AOP와 달리 고농도의 과산화수소가 주입되었음에도 불구하고 과산화수소의 농도가 증가함에 따라 PCE의 가 일차 제거속도상수 값이 계속 증가하였다. 이는 아직 최적 과산화수소 주입량에 도달하지 않은 것으로서, 이 경우 적어도 최적 과산화수소 주입량이 60ppm 이상임을 알 수 있다.

Fig. 8은 각각의 과산화수소 주입농도에 대한 PCE 제거율을 나타낸 것으로서 60ppm의 과산화수소를 주입한 경우 10분 반응 후 PCE 제거율이 98% 이상이었다. 30ppm을 주입한 경우의 제거율도 약 88%로  $O_3/UV$  AOP 보다 처리효율이 더 우수하였다. 특히 오존을 포함한 고급산화법들의 경우 오존이 계속 sparging되므로 탈기되는 유기물의 양도 제거율에 포함되기 때문에 실제 산화에 의해 제거된 PCE의 양은 다른 방법에 비해 많을 것으로 사료된다. 그러나 PCE 제거속도는 오존 및 OH 라디칼에

의한 산화, UV에 의한 직접분해 또는 탈기 등 다양한 반응들의 경쟁반응에 의해 결정되기 때문에 각각의 반응에 의한 PCE 제거율을 정확하게 측정하기는 어렵다.

#### IV. 결 론

1) PCE의 오존처리는 가 일차반응을 따르며, PCE 농도에 관계없이 일정한 속도로 제거된다.

2) 오존처리시 PCE의 제거율은 한계 pH까지는 pH를 증가시킬 수록 증가하나,  $CO_2$ 와 HCl로 분해시키는 무기화율은 중성조건 하에서 더 높다.

3)  $O_3/H_2O_2$  AOP에서 PCE를 효율적으로 처리하기 위한 과산화수소와 오존과의 적정 무게비는  $0.9 \pm 0.05$ 이며, 이 때 제거율은 99.95% 이상이다.

4)  $O_3/UV$  AOP에서 PCE는 가 일차반응으로 제거되며, OH 라디칼의 생성을 증가시켜 PCE의 제거효율을 증가시키기 위해서는 조사되는 UV 강도에 대해 충분한 양의 오존이 주입되어야 한다.

5)  $H_2O_2/UV$  AOP에서 일정한 강도의 UV 조사시 한계 농도까지는  $H_2O_2$  주입농도를 증가시킬수록 PCE 제거율이 증가하나, 동일한 제거효율을 얻기 위해서  $O_3/H_2O_2$  AOP보다 고농도의  $H_2O_2$ 를 필요로 한다. 결론적으로 본 연구에 이용된 고급산화법들 중 PCE를 가장 경제적이고 효율적으로 처리할 수 있는 공정은  $O_3/H_2O_2$  시스템이며, 좋은 처리효율을 유지하기 위해서는 적절한 약품주입량과 pH 조건이 유지되어야 한다.

#### 참고문헌

1. Blaney, B. L., "Alternative Techniques for Managing Solvent Wastes", Hazardous Waste Management, Vol. 36, No. 3, pp. 275~285, 1988.
2. Allen, C. C. and Blaney, B. L., "Techniques for Treating Harzardous Wastes to Remove Volatile Organic Constituents", Hazardous Waste

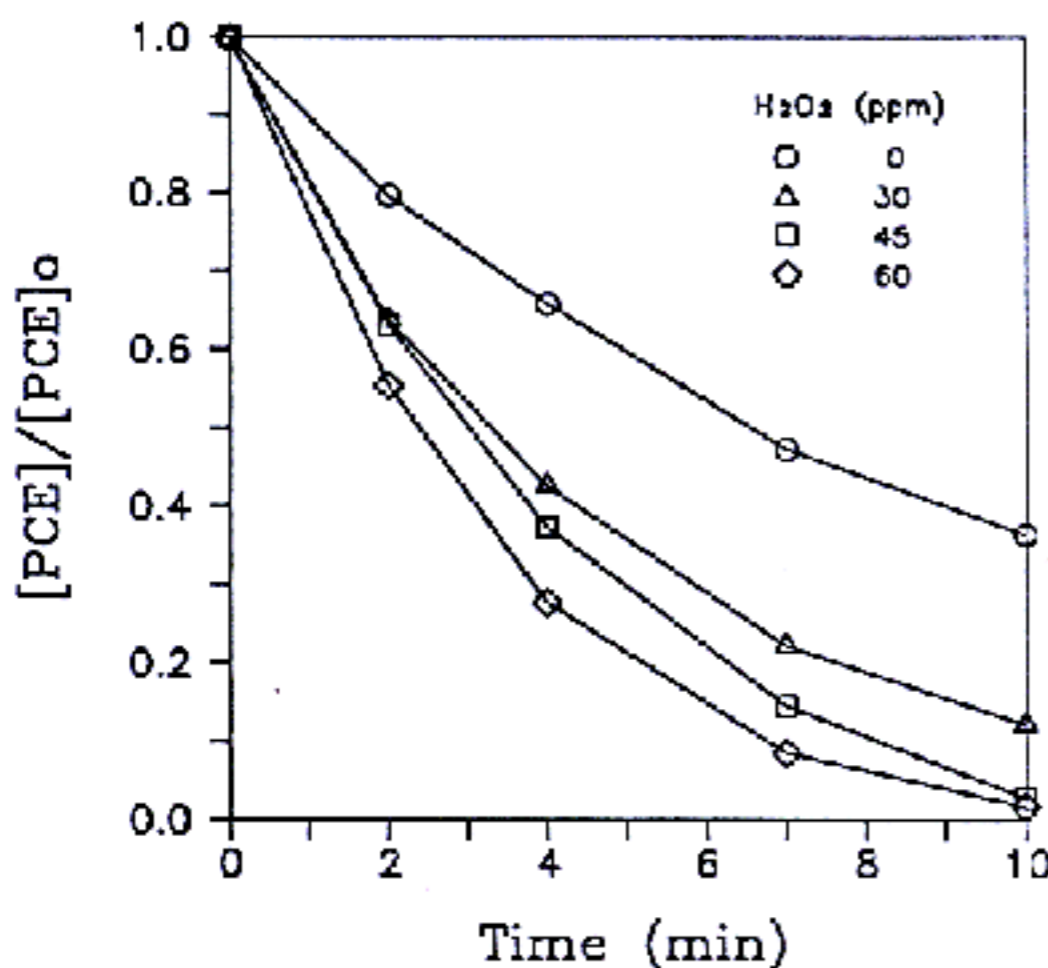


Fig. 8. Effret of  $H_2O_2$  concentration on the removal rate of PCE in  $H_2O_2/UV$  AOP (UV intensity: 5W/l)



- Mangement, Vol. 35, No. 8, pp. 841~848, 1988.
3. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., "The Chemistry of Water Treatment Processes INvolving Ozone Hydrogen, Peroxide and Ultraviolet Radiation", *Ozone Sci. Engrg.*, Vol. 9, pp. 335~352, 1987.
  4. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solute Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions", *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 12, pp. 1206~1213, 1985.
  5. Glaze, W. H., "Drinking Water Treatment with Ozone", *Environ. Sci. & Technol.*, Vol. 21, No. 3, pp. 214~230, 1987.
  6. Peyton, G. R. Huang, Y, Burlison, J. L. and Glaze, W. H. "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 1. General Principles and oxidation of Tetrachloroethylene", *Environ. Sci. Technol.*, Vo. 16, No. 8, pp. 448~453, 1982.
  7. K. V. Topudurti, N. M. Lewis, and S. R. Hirsh, "The Applicability of UV/Oxidation Technologies to Treat Contaminated Groundwater", *Environmental Progress*, Vol. 12, No. 1, pp. 54~60, 1993.
  8. Ogata, Y, Tomizawa, K., and futuda, K., "Photochemistry and Radiation Chemistry of Peroxides", *The Chemistry of Peroxides*, S. Patai(Ed.), JOHN WILEY & SONS, pp. 711~775, 1983.
  9. Kang, J. W., "Kinetic Studies of the Advanced Oxidation Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation (I)", *J. of Korean Society of Environmental Engineers*, Vol. 15, No. 2, pp. 501~510, 1993.
  10. STANDARD METHODS for the examination of water and wastewater, 17th ed., APHA, AWWA, WPCF, 1989.
  11. 강준원, "고급산화법(AOP)", 이산화염소와 오존을 이용한 고도정수기술에 관한 연구, 한국건설기술연구원 보고서, pp.13~75, 1987.