J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 87-93

담지체를 달리한 오존/촉매 AOP공정에서 디클로로아세트산의 제거 특성

박진도*・이학성†

울산대학교 생명화학공학부, *울산과학대학 환경생활화학과
(2008년 11월 22일 접수, 2009년 1월 23일 채택)

Removal Characteristics of Dichloroacetic Acid at Different Catalyst Media with Advanced Oxidation Process Using Ozone/Catalyst

Jin Do Park* and Hak Sung Lee†

School of Chemical Engineering & BioEngineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea
**Department of Environmental & life Chemistry, Ulsan College, Ulsan 680-749, Korea*
(Received November 22, 2008; accepted January 23, 2009)

팔라듐 금속을 활성탄과 알루미나에 담지시켜 Pd/AC (Pd/활성탄), Pd/AO (Pd/알루미나) 촉매를 제조하고, 오존/촉매공정에 적용하여 담지체의 종류에 따른 촉매 특성을 비교하였다. 담지체를 달리한 촉매 일정량을 오존포화수에 투입하고 오존분해능을 비교해 본 결과, 담지체의 종류에 따른 효율의 변화는 없었다. 오존단독공정과 Pd/AC, Pd/AO 촉매를 이용한 오존/촉매공정에서 dichloroacetic acid (DCAA)의 분해율 및 산화특성(TOC, COD_{Cr})을 비교해 본 결과, 오존/촉매공정의 제거효율이 높았으며, 담지체에 따른 특성변화는 거의 없었다. DCAA 농도를 일정하게 하고 오존공급량을 변화시켜 제거율을 확인한 결과, 어느 수준까지는 오존공급량 증가에 따라 제거율이 상승하였지만, 1.0 L/min 이상의 오존공급량에서는 공급량에 비례하여 제거율이 상승하지 않았다. 이러한 원인은 DCAA의 완전산화에 의해 생성된 중탄산염과 분해과정에서 발생된 염소이온이 하이드록실 라디칼(・OH)의 스케빈저(scavenger)로 작용한 것 같았다.

Pd/activated carbon (Pd/AC) and Pd/alumina (Pd/AO) catalysts were prepared by the impregnation of palladium into activated carbon and alumina. The catalytic characteristics according to the kinds of support materials were compared. The decomposition efficiencies of ozone according to kinds of support materials are about the same when these were compared by adding 10 g of catalysts into the water saturated with ozone. The decomposition efficiencies and the oxidation characteristics (TOC, COD_{Cr}) of dichloroacetic acid were compared with the ozone only process and the catalytic ozonations using Pd/activated carbon and Pd/alumina catalysts. The decomposition efficiencies of dichloroacetic acid by catalytic ozonations were better than the one by ozone only process, but there was slight difference of the one between Pd/activated carbon and Pd/alumina catalyst. The decomposition efficiency of dichloroacetic acid was increased with increasing ozone dose at a constant concentration of dichloroacetic acid, but the one was little increased with increasing ozone dose at more than 1.0 L/min of ozone dose. It was seemed that the bicarbonate and the chloric ion formed throughout the decomposition of dichloroacetic acid acted as the scavenger of hydroxyl radical.

***Keywords**: Pd/activated carbon, Pd/alumina, dichloroacetic acid, O_3/Catalyst process*

1. 서　　론

화학제품 제조공정에서 탄화수소화합물과 염소화합물을 반응시켜 제품을 생산하는 공정폐수 중에는 난분해성 염소화합물이 다량 함유되어 있다. 이들 중 haloacetic acid 물질은 난분해성물질로 생물학적 폐수처리공정에서는 제거가 되지 않고, 자연수계로 흘러들어가 미생물에 독성을 나타내어 생태계에 많은 영향을 미친다. 또한 디클로로아세트산(dichloroacetic acid; DCAA)은 국제암연구기관(IARC)에 의해 인간에 대해 발암의 가능성이 있는 Group 2B로 분류되어 있는 화학물질이며, USEPA에서 유해폐기물로 분류하고 있어 이들을 함유한 산업폐수의 처리공정 개발이 요구되어지고 있다[1,2].

난분해성 폐수는 미생물에 의해 분해되기 어려운 유기물오염 폐수를 총칭하는 것으로 유기물 자체가 난분해성인 경우와 분해성이면서 미생물 활동을 저해하는 독성 물질이 함유되어 있는 경우로 대별될 수 있다. 난분해성 물질은 생물학적 처리가 곤란하므로 여타의 공법을 이용하여 무해한 물질로 처리하거나 생물학적 처리가 가능한 무독성저분자물질로 전환시켜 생물학적 처리를 실시하고 있다[3]. 난분해성 물질을 제거하기 위해서 오존 단독공정을 이용할 경우, 이들 유기물의 제거효율은 높지 않다. 오존은 강한 산화력(전위차 : 2.07 V)을 가지고 있으며, 모든 유기물질을 CO_2와 H_2O로

† 교신저자 (e-mail: hslee@mail.ulsan.ac.kr)

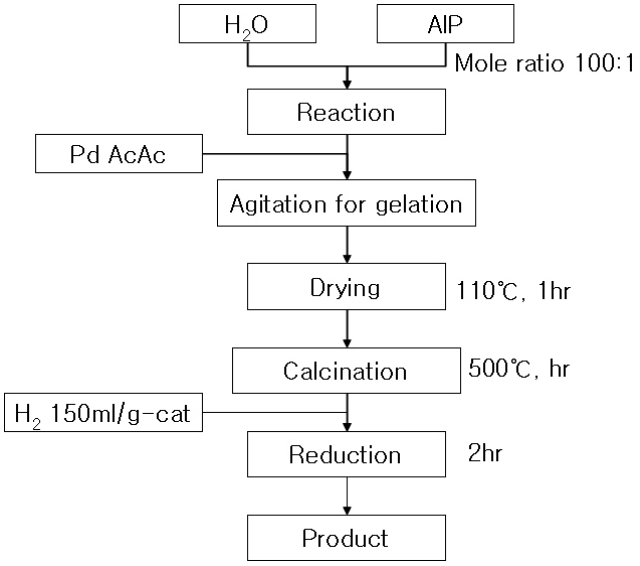


Figure 1. Synthesis of Pd/AO catalyst by Sol-gel method.

완전 분해할 수 있는 이론적 특성에도 불구하고 실제로는 대다수의 유기물과 반응이 느리거나, 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 선택성을 가지고 있다[4]. 이러한 단점을 보완하기 위해서 최근에 오존/촉매공정(catalytic ozonation) 개발에 대한 연구가 진행되어지고 있다. 이 공정에 사용되어지는 고체상의 촉매는 titanium dioxide, alumina 및 clay, 활성탄 등의 담지체에 각종 금속 및 금속산화물을 물리화학적으로 담지시켜 고급산화공정에 활용하고 있다. 촉매를 이용한 반응공정은 오존을 분해하여 하이드록실 라디칼(·OH)을 생성시켜 분해반응에 이용한다. 하이드록실 라디칼은 오존 자체보다 높은 산화력(전위차 : 3.08 V)을 가지며, 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 반응한다. 또한 오존/촉매공정은 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/activated carbon) 및 Pd/AO (Pd/alumina) 촉매를 제조하고, 촉매의 오존분해능, 담지체의 종류에 따른 DCAA의 제거효율과 촉매가 가지는 특성, 산화반응 특성, 산화효율을 저감하는 요인에 대해서 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 시약

제거 대상물질인 DCAA와 촉매제조에 사용된 aluminum isopropoxide (AIP), palladium acetylacetonate (PdAcAc), palladium chloride ($PdCl_2$)는 Sigma-Aldrich사의 제품을 구입하여 사용하였으며, 오존 측정을 위한 KI, Na_2SO_3 등과 COD_{Cr}을 분석하기 위한 $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, Mohr법의 의한 염소이온 측정에 사용된 시약은 시판중인 특급시약을 구매하여 사용하였다.

2.1.2. 촉매제조

O_3/catalyst 공정에 사용된 팔라듐 촉매의 담지체는 원형의 조립

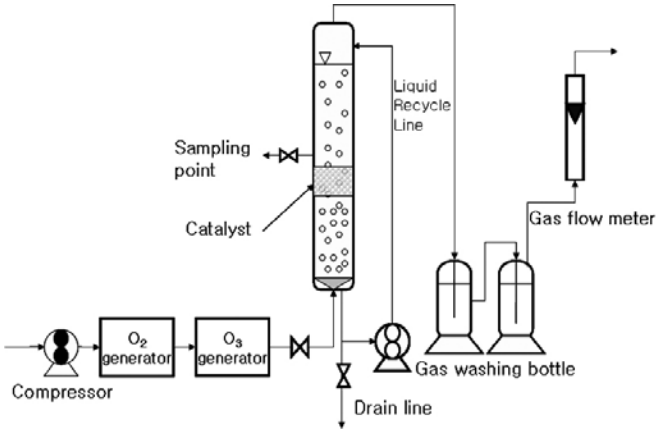


Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Characteristics of Synthetic Wastewater

DCAA (mg/L)	pH	COD_{Cr} (mg/L)	TOC (mg/L)	Temperature (℃)
200 ± 5	9	65 ± 2	33 ± 2	20～25

활성탄(SZ-35, φ 3.5 mm, 신기화학공업(주))과 알루미나를 이용하여 제조하였다. 활성탄 담지촉매의 제조과정은 $PdCl_2$ 1 g을 20% HCl 1 L에 용해시키고, 활성탄 800 g과 함께 밀폐용기에 투입하고 진공펌프로 감압하면서 활성탄 macro pore에 존재하는 기체를 뽑아내면서 팔라듐을 침지시켰다. 침지된 팔라듐은 환원제($NaBH_3$)로써 금속팔라듐으로 환원시켰다. 증류수로 촉매의 표면에 붙어 있는 이물질을 세척하고, 100 ± 5 ℃에서 2 h 동안 건조하여 제조하였다[5].

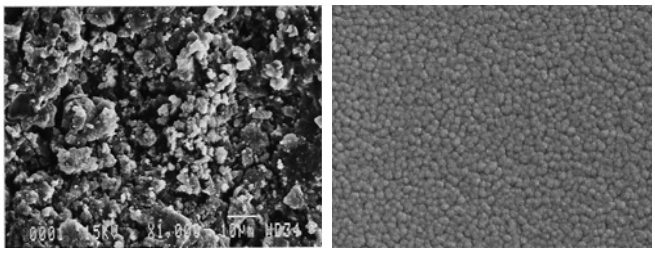
Pd/AO 촉매는 Figure 1과 같이 졸-겔법[6]으로 제조하였다. Aluminum isopropoxide를 과량의 증류수(H_2O/AIP = 100 mol ratio)로 85 ℃에서 수화시킨 후 질산으로 해교시켰다. 해교 후 투명한 알루미나 졸(sol)용액에 에탄올에 용해시킨 palladium acetylacetonate 수용액을 혼합한 후 85 ℃에서 1 h 동안 교반하였다. 교반 후 상온에서 에탄올 등의 용매를 제거하면서 24 h 동안 겔화시켰다. Pd/Al_2O_3 겔을 110 ℃오븐에서 12 h 건조하고 500 ℃까지 0.83 ℃/min의 승온속도로 가열하였으며, 500 ℃에서 5 h 동안 공기를 흘려주면서 소결시켰다. 그리고 시료를 Pyrex 반응기에 옮긴 후, 400 ℃에서 2 h 동안 수소를 150 mL/g-cat로 흘려주면서 환원시켰다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 실험장치 및 실험방법

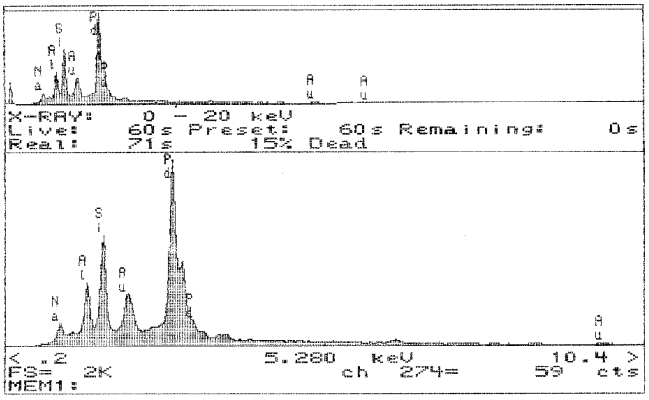
실험에 사용된 반회분식 반응장치를 Figure 2에 나타내었다. 오존접촉 반응기는 직경 6 cm, 높이 120 cm, 반응기 총 부피 3400 cm^3인 원통형의 유리로 제작되었다. 오존발생기(Model-20, 황정환경, Korea)를 이용하여 10 mg/L의 오존가스를 제조하였으며, 오존가스는 반응조건에 따라 0.5～1.5 L/min으로 공급하였고, 기-액 접촉효율을 높이기 위해서 반응기 아래 부분에 설치된 diffuser를 통하여 미세한 기포 형태로 만들어 상향류 흐름으로 주입하였다. Table 1과 같이 조제한 합성폐수 3.0 L를 주입하고, 순환펌프를 이용하여 반응기 내부의 폐수를 순환시켜 혼합하였다.

0.1 N-NaOH 용액을 이용하여 초기 pH를 9.0으로 조절하였으며,

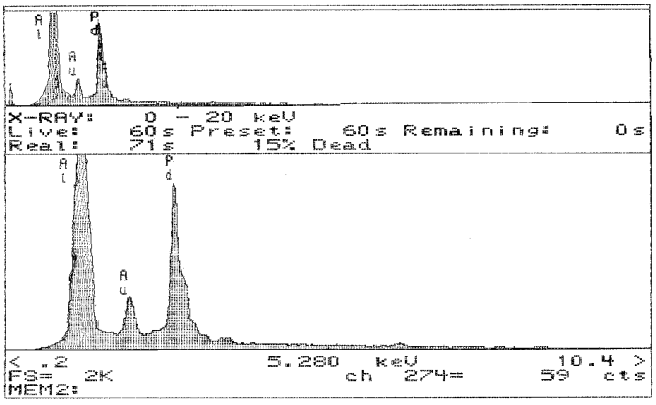


(a) (b)

Figure 3. SEM image of Pd/AC catalyst (a) and Pd/AO catalyst (b).



(a)



(b)

Figure 4. EPMA pattern from Pd/AC catalyst (a) and Pd/AO catalyst (b).

반응 중에는 인위적으로 pH를 조절하지 않았다. 팔라듐을 담지한 활성탄(Pd/AC) 및 알루미나(Pd/AO) 촉매의 투입량은 주입된 폐수를 기준으로 하여 10 g-cat./L로 반응기 중간 부위의 층에 충전하였다.

2.2.2. 분석방법

반응기 중간 부분에서 일정한 시간마다 시료를 채취하여 DCAA 농도, COD_{Cr}, TOC (total organic carbon) 및 pH를 측정하였다. DCAA의 농도분석 방법(EPA 552.2)은 ECD (electron capture detector) 검출기가 부착된 GC (gas chromatograph, Varian star 3800)를 이용하였고, Rtx-1701 (30 m × 0.32 mm I.D) 칼럼을 사용하였으며, 오븐온도는 60 ℃에서 4 ℃/min의 증가율로 150 ℃까지 증가시켰고, 150 ℃에서 8 ℃/min의 증가율로 280 ℃까지 상승시켰다. 검출기 온도는 280 ℃, flow rate는 1.7 mL/min으로 하였다. COD_{Cr} 분석은 Standard Method 5220D의 표준분석법 절차에 따라 시험하였다[7]. TOC는 TOC 분석기 (TOC-5000, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다. 반응기에 공급되는 오존함유 공기 중의 오존농도는 Standard Method 2350E[7]의 분석법에 따라 측정하였다.

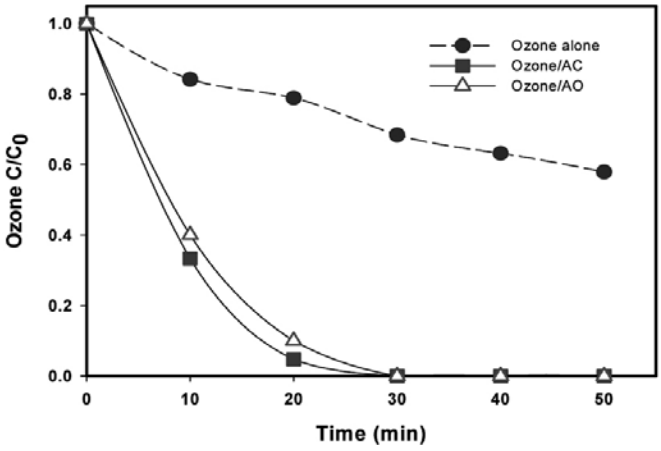


Figure 5. Comparison of the ozone decomposition by different AOP processes ($[O_3]_0$: 2.0 mg/L, catalyst : 10 g-cat./L).

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.

3. 실험결과

3.1. 촉매의 특성 확인

제조된 촉매의 표면을 SEM으로 관찰하였고, EDS를 이용하여 Pd의 분산상태를 확인하였다. Figure 3(a)는 Pd/AC 촉매의 표면을 관찰한 것이고, Figure 3(b)는 Pd/AO 촉매의 SEM image이다. EPMA를 이용하여 표면에 존재하는 Pd을 분석한 결과, Figure 4에서 보는 것과 같이 Pd의 peak를 확인하였고, 제조된 Pd/AC 촉매 및 Pd/AO 촉매 표면에서 Pd의 함량은 각각 0.65 wt%, 0.68 wt%로 존재하였다.

3.2. 촉매의 오존분해능 측정실험

수중 오존의 분해메커니즘에서 수산화이온은 오존분해 개시자(initiator) 역할을 한다고 알려져 있다[8]. 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 오존농도가 약 2.0 mg/L (1.9∼2.1 mg/L)인 오존 포화수에 팔라듐을 담지시킨 Pd/AC, Pd/AO 촉매를 각각 폐수에 대하여 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. 활성탄과 알루미나 담지체의 종류에 따른 오존분해능은 크게 차이가 없는 것으로 관찰되었다. 송 등[9]의 망간담지촉매에 의한 오존분해능 실험에서 입상활성탄의 오존분해능은 크지 않은 것으

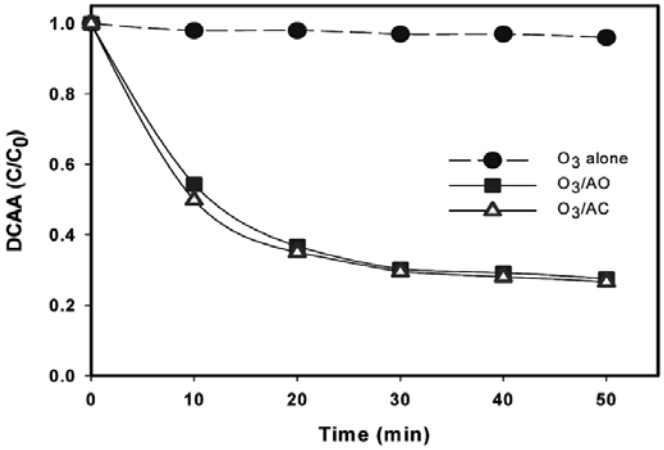


Figure 6. Comparison of the decrease of DCAA by different AOP processes at pH 9 (initial DCAA concentration : 200 mg/L, O_3 concentration : 10 mg/L, catalyst : 10 g-cat/L).

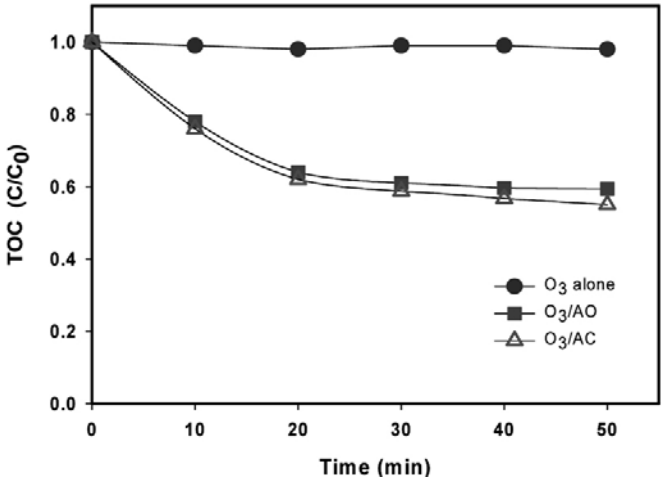


Figure 7. Comparison of TOC removal with ozone alone, ozone/AO and ozone/AC processes at pH 9 (TOC_0 : 33 mg/L, catalyst : 10 g-cat/L).

Table 2. Comparison of Oxidation Ratio with Pd/AC and Pd/AO

Type of catalyst	⊿ DCAA (mg/L)	⊿ TOC (mg/L)	⊿ThOC (mg/L)	⊿TOC/⊿ThOC ratio
Pd/AC	147	15	27	0.556
Pd/AO	145	12	27	0.444

로 보고되었다. 이에 반해 박 등[5]의 고급산화공정실험에서 오존/과산화수소 고급산화공정과 금속이 담지 되지 않은 활성탄을 이용한 유기물분해실험에서 활성탄에 의한 오존분해능이 있는 것으로 보고되었다. 본 실험에서도 담지체의 종류에 따른 오존분해능은 활성탄 담지체가 반응 초기에 조금 높았지만 큰 차이가 없었다. 이는 담지체의 영향보다 금속팔라듐의 촉매작용으로 오존분해능이 증가하여 하이드록실 라디칼(·OH)의 발생량을 높일 것으로 판단되었다.

3.3. 촉매에 따른 DCAA의 분해특성

오존단독공정과 팔라듐담지촉매를 이용한 오존산화공정의 DCAA 분해특성을 살펴보았다. Figure 6은 오존단독 산화와 오존/촉매 고급산화공정에 담지체를 달리하여 제조한 팔라듐촉매를 폐수에 대하여 각 10 g-cat./L을 반응기에 투입하고, 초기 DCAA 농도를 200 mg/L, 초기 pH를 9로 조절하고, 오존가스의 유량을 0.5 L/min (초기 오존농도 : 2.0 mg/L)으로 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 10 min후 활성탄 담지체가 0.49, 알루미나 담지체가 0.54로 나타났으나 반응이 완료되는 시점에서는 DCAA 제거율은 전반적으로 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. Leon 등[10]은 하이드록실 라디칼이 식 (1)과 (2)와 같이 직쇄의 유기물에서 탈수소 반응에 의해 유기라디칼을 만들고, 이 유기라디칼이 오존 또는 산소와 반응하여 산화생성물을 만든다고 보고하였다.

$$\cdot OH + RH \rightarrow \cdot R + H_2O \quad (1)$$

$$\cdot R + O_3(O_2) \rightarrow \text{Oxidized Product} \quad (2)$$

일반적으로 오존 단독공정에서는 전혀 반응하지 않는 초산도 하이드록실 라디칼에 의한 반응속도 정수(8.5×10^7 L/mol · sec)가 높은 것으로 알려져 있다. 이러한 결과는 팔라듐이 담지 된 촉매에 의해 오존이 분해되어 하이드록실 라디칼(·OH)로 전환되고, 생성된 하이드록실 라디칼이 DCAA와 반응하여 산화력이 증가된 것으로 판단할 수 있다.

3.4. 촉매산화공정의 산화 분해 특성

Figure 7은 DCAA 고급산화반응과정에서 TOC의 변화를 관찰한 것이다. 초기 TOC의 농도는 33 mg/L (DACC : 200 mg/L), 초기 pH 9로 조절하였다. 오존단독산화공정에서 TOC는 거의 감소가 일어나지 않았다. 촉매산화공정에서 촉매에 따른 TOC의 감소는 유사하게 나타났으며, O_3/AC촉매의 최종 TOC 감소가 조금 높게 나타났다. TOC의 감소는 유기탄소가 완전 산화되어 CO_2의 형태로 변화하는 것을 나타내는데 오존단독 산화공정의 경우 완전산화는 거의 일어나지 않았으며, 팔라듐 담지체를 달리한 촉매산화공정에서는 두 촉매 모두 약 40%의 TOC 감소가 일어났다.

각 공정별 실험에서 제거된 DCAA의 양과 제거된 TOC의 변화를 Table 2에 나타내었다. DCAA 중에 포함된 이론적 유기탄소(ThOC)의 양과 제거된 TOC의 비는 유기성탄소가 무기성탄소(CO_2)로 완전산화된 비율로 나타낼 수 있다. Pd/AO 촉매산화공정에서는 0.444로 나타났고 이에 비해 Pd/AC 촉매산화공정이 0.556으로 Pd/AO 촉매산화공정에 비해 높은 산화율을 나타내었다. Figure 6에서 DCAA의 제거율은 Pd/AC와 Pd/AO가 비슷하였으나 TOC 제거

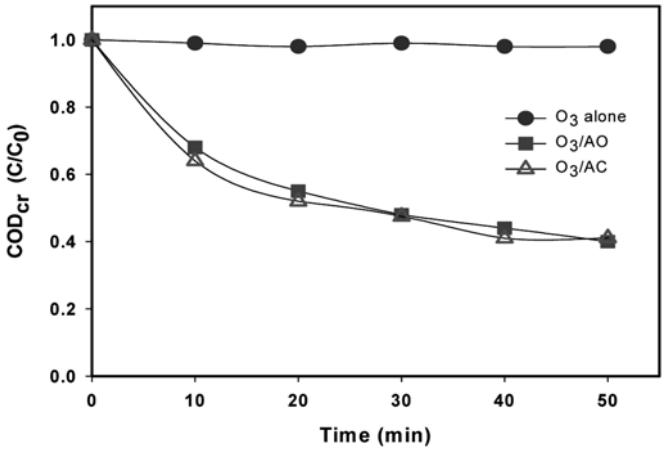


Figure 8. Comparison of COD_{Cr} removal with ozone alone, ozone/AO and ozone/AC processes at pH 9 (COD_{Cr0} : 60 mg/L, catalyst : 10 g-cat/L).

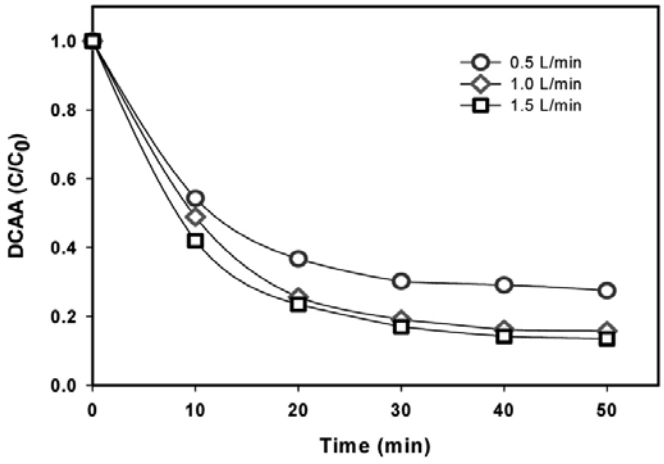


Figure 9. Removal efficiencies of DCAA according to ozone dose and contact time (initial DCAA concentration 200 mg/L, Pd/AO process).

율은 Pd/AO가 낮게 나타났다. 촉매 표면에서 팔라듐의 함량이 유사한 조건에서 완전산화율이 높다는 것은 알루미나 담지체보다 활성탄 담지체가 완전산화율에 기여하는 것으로 판단되어진다. 송 등[11]의 하수종말처리장의 방류수를 오존단독공정과 오존/활성탄 공정 비교실험 결과 오존단독공정에서는 TOC의 제거효과를 볼 수 없었으나, 오존/활성탄 공정에서 활성탄에 의한 오존의 분해가 활발해져 OH 라디칼을 생성시키고 이로 인하여 약 30% 정도 제거율이 향상 되었다고 보고하였다. 본 실험에서도 촉매담지체를 활성탄으로 사용한 공정에서 TOC 제거율이 조금 높게 나타났다.

Figure 8은 고급산화 반응과정에서 COD_{Cr}의 농도변화를 나타낸 것이다. 초기 COD_{Cr} 농도는 60 mg/L 이었다. 오존단독 산화공정에서 COD_{Cr}의 제거는 거의 일어나지 않았지만, 오존/촉매공정에서는 반응 10 min 후 초기단계에서는 활성탄 담지체에서 조금 높은 제거율이 나타났지만 반응이 완료되는 시점에서는 담지체에 관계없이 거의 유사하게 약 60%의 제거율을 나타내었다.

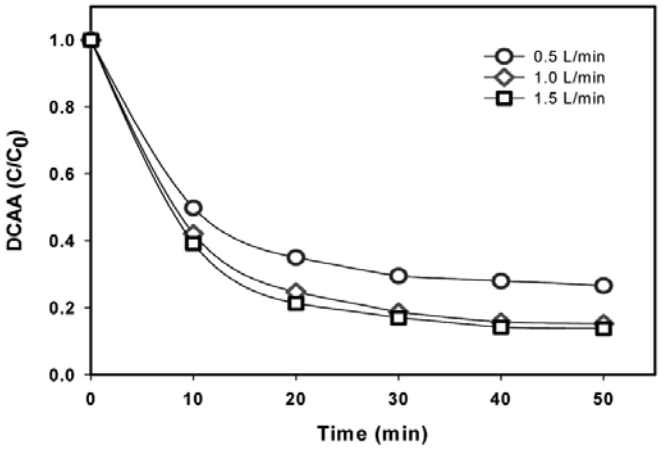


Figure 10. Removal efficiencies of DCAA according to ozone dose and contact time (initial DCAA concentration 200 mg/L, Pd/AC process).

3.5. 오존공급량 변화에 따른 제거율

Figures 9와 10은 DCAA의 초기농도를 200 ppm, Pd/AO 및 Pd/AC 촉매를 폐수에 대하여 10 g-cat/L을 투입하고, 오존 공급량을 0.5~1.5 L/min으로 변화시켜 반응시간에 따른 DCAA의 제거율을 나타낸 것이다. DCAA의 제거는 두 촉매 모두 유사한 제거 경향을 나타내었다.

Table 3은 오존의 공급유량을 달리하여 반응시켰을 때 제거된 DCAA (⊿ DCAA mg)단위 무게 당 총 공급 된 오존량과의 비(O_3 mg/⊿ DCAA mg)를 나타내었다. 동일한 DCAA의 농도에서 오존의 공급량을 증가시키면 이에 따라 제거율이 상승하여야 하지만 공급된 오존량에 비례하여 제거율은 증가하지 않았다. Pd/AO 촉매공정에서 오존유량을 0.5 L/min으로 공급하여 50 min간 반응시킬 때 총 투입된 오존의 양은 321 O_3 mg 이었고, 이때 제거된 DCAA의 양은 146 mg으로 나타나 총 공급 오존량과 제거된 DCAA의 비(O_3 mg/⊿ DCAA mg)는 2.317로 나타났으며, 1.0 L/min으로 공급하였을 때는 3.232, 1.5 L/min일 때 4.639로 나타났다. Pd/AC공정에서도 유사한 경향을 나타내었다.

오존/과산화수소, 오존/초음파, 오존/금속촉매 등의 고급산화공정은 오존을 하이드록실 라디칼로 전환시켜 대상물질의 제거율을 상승시키는 공정이다. 하이드록실 라디칼을 이용하는 방법에도 결점이 있다. 목적물질 이외의 공존물질이 하이드록실 라디칼과 반응하여 효율을 저감시킨다. 이러한 물질들 중 특히 유기물질이 하이드록실 라디칼에 의해 완전산화 되면서 발생한 CO_2가 pH의 조건에 따라 다양한 형태로 존재하는 탄산이온(CO_3^{-2}), 중탄산이온(HCO_3^-) 및 할로겐이온이 하이드록실 라디칼의 스케빈저(scavenger)로 작용한다[10]. 본 실험에서 오존공급량을 0.5 L/min에서 1.0 L/min으로 증가시켰을 때 제거율은 Pd/AC공정에서 11.0%, Pd/AO공정에서 11.7%로 제거율이 향상되었지만, 1.0 L/min에서 1.5 L/min으로 오존공급량을 증가시켰을 때 Pd/AC공정에서 1.5%, Pd/AO공정에서 2.3%로 증가시킨 오존의 양에 비하여 DCAA의 제거율은 상승되지 않았다. 이러한 원인은 유기물질이 완전산화 분해되면서 CO_2가 발생되고, 반응기 내부 용액의 pH가 7.6이었으므로 중탄산이온(HCO_3^-)의 형태로 존재한다. 중탄산이온의 존재 하에서 오존처리를 하면 하이드록실 라디칼에 의한 간접반응이 억제되고 분자상 오존에 의한 직접반응이 먼저 일어나는 스케빈저(scavenger)로 작용하기

Table 3. Removal of DCAA through O_3/catalyst Oxidation using Pd/AC and Pd/AO with Varying dose O_3

Type of catalyst	Ozone flow rate (L/min)	Ozone dose (O_3 mg)	Removal DCAA (⊿ DCAA mg)	O_3 mg/ ⊿ DCAA mg
Pd/AO	0.5	312	146	2.137
	1.0	543	168	3.232
	1.5	798	172	4.639
Pd/AC	0.5	302	145	2.083
	1.0	555	169	3.284
	1.5	783	173	4.526

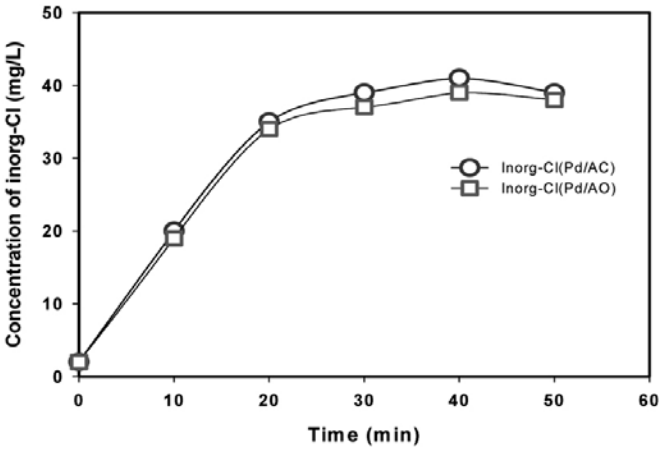


Figure 11. Change in the release concentration of chloride according to the ozonation (initial concentration of DCAA : 200 mg/L, ozone dose : 302 mg O_3).

때문에 DCAA의 제거율이 증가되지 않은 것으로 판단된다. 또한 하이드록실 라디칼에 의해 DCAA가 완전 산화되면서 분자 내에 존재하는 염소가 염소이온(Cl^-)으로 전환되어 스케빈저로 작용할 것으로 예상되어 DCAA의 분해과정에서 발생되는 염소이온의 농도변화를 살펴보았으며, 이를 Figure 11에 나타내었다. Adams 등[12]도 여러 형태의 염소화페놀을 오존처리를 하였을 때 탈염소화가 일어나 용액 중의 염소이온의 농도가 증가한다고 보고하였다.

염소이온의 농도는 반응 20 min 까지 급격히 증가하다가 그 이후의 증가율은 둔화되었다. Figure 7의 TOC 농도변화 경향을 살펴보면 유기물의 완전산화율도 반응 20 min까지 급격히 증가하다가 그 이후에 둔화되므로 유기물의 완전산화율과 염소이온의 농도변화는 상관관계를 갖는 것으로 판단된다. 하이드록실 라디칼을 이용하여 유기염소화합물을 산화분해 시킬 때 염소이온의 영향을 배제할 수 있는 방안을 마련하여야 제거효율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

전이금속인 팔라듐을 활성탄에 침지시킨 Pd/AC 촉매, 알루미나를 담지체로 이용한 Pd/AO 촉매를 제조하고, 이들 촉매의 담지체에 따른 촉매의 특성, DCAA의 제거특성 및 산화분해 특성, 산화반응을 저해하는 요인에 대한 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 촉매의 담지체를 활성탄 및 알루미나로 제조하여 오존분해특성 영향을 비교한 결과 담지체에 의한 효과는 나타나지 않아 촉매효과는 팔라듐에 의한 것으로 판단되었다.

2) 오존 단독공정과 오존/촉매공정의 DCAA 제거율 비교 실험에서 오존단독공정에서는 거의 제거가 일어나지 않았지만, 팔라듐 촉매를 담지한 실험에서는 약 73%의 제거효율을 나타내었다.

3) TOC 및 COD_{Cr}의 제거율도 DCAA의 제거특성과 동일한 양상을 나타내었으며, 촉매담지체에 따른 완전산화율(⊿TOC/⊿ThOC)은 활성탄담지체가 0.556으로 알루미나 담지체 0.444보다 다소 높게 나타났다.

3) 오존공급량 변화실험에서 일정량까지는 오존공급량의 증가에 따라 제거율은 상승하지만 그 이상의 오존이 공급될 경우 오존증가량에 비례하여 제거율 상승은 일어나지 않았다. DCAA가 하이드록실 라디칼의 작용으로 완전산화되어 용액의 pH 조건에 따라 생성된 탄산(CO_3^{-2}), 중탄산(HCO_3^-)과 분해과정에서 생성된 염소이온(Cl^-)이 하이드록실 라디칼의 스케빈저로 작용하여 오존공급량에 비례하여 제거율이 감소에 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 울산대학교의 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. I. Stefan and J. R. Bolton, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 1588 (1998).
2. L. Prager and E. Hartmann, *J. Photochem. Photobio. A*, **138**, 177 (2001).
3. J. D. Park, J. H. Suh, and H. S. Lee, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **17**, 1108 (2005).
4. W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, *Ozone Sci. & Eng.*, **9**, 335 (1987).
5. J. D. Park, J. H. Suh, and H. S. Lee, *J. the Environ. Sci.*, **15**, 193 (2006).
6. Y. S. Baek, S. W. Park, H. J. Kim, and S. K Moon, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **6**, 1029 (1995).
7. L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, and A. D. Eaton, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., Water Environment Federation, Washington DC, 397, (1998).
8. J. Staehelin and J. Hoigne, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676 (1982).
9. S. J. Song, B. S. Oh, S. J. Na, E. T. Lee, and J. W. Kang, *J. Korean Soc. on Water Advanced*, **20**, 176 (2004).
10. L. M. Dorfman and G. E. Adams, Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions, NSRDS-NBS-46, U.S Goverment Printing Office, Washington, 46 (1973).

11. S. J. Song, B. S. Oh, K. S. Kim, S. J. Na, E. T. Lee, and J. W. Kang, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**, 52 (2004).
12. C. D. Adams, R. A. Cozzens, and B. J. Kim, *Wat. Res.*, **31**, 2655 (1997).