

## 다양한 고급산화 공정에 의한 아세트산 분해연구

박보배, 권태옥, 김선희, 문일식\*  
 순천대학교 공과대학 화학공학과  
 (ismoon@sunchon.ac.kr\*)

### Comparison of Several Advanced Oxidation Processes for Destruction of Acetic acid in the Aqueous Solution

Bo-Bae Park, Tae-Ouk Kwon, Sun-Hee Kim, Il-Shik Moon\*  
 Department of Chemical Engineering, Sunchon National University  
 (ismoon@sunchon.ac.kr\*)

#### 1. 서론

유기물의 산화처리 과정에서 중간생성물로 발생하는 Acetic acid는 습식 산화법에서 대표적인 난분해성 물질로 알려져 있으며[1,2,3], 강력한 수산화 라디칼( $\cdot\text{OH}$ )의 산화력을 이용하여 유기물을 분해시키는 Photo Catalytic Oxidation, Ozone Oxidation, Fenton Oxidation 과 같은 기존의 고급산화공정(Advanced Oxidation Process)으로도 잘 분해가 되지 않는 것으로 알려져 있다[4,5]. 최근 산업폐수의 청정처리 및 생물학적 처리공정의 전처리 공정으로 고급산화 공정의 적용이 증가함에 따라 기존의 고급산화 공정의 유기물 분해 능력을 향상시키기 위해 Photo-Fenton Oxidation(UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe) 또는 Photo-Chemical Ozonation(UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Catalytic Ozonation(O<sub>3</sub>/Fe, Cu, Mn)공정과 같은 다양한 고급산화 공정의 조합 및 새로운 형태의 개선된 고급산화 공정들에 의한 유기물 분해연구가 시도되고 있다[6,7]. 이에 본 연구에서는 다양한 조합의 개선된 고급산화 공정에 의한 Acetic acid 의 분해연구를 수행하고 기존 고급산화 공정과 개선된 고급산화 공정의 유기물 분해 효율 및 고급산화공정에서의 직접산화와 라디칼에 의한 간접산화의 영향을 비교 검토 하였다.

#### 2. 실험 및 방법

##### 2.1. 실험 장치 및 방법

실험에 사용한 UV 반응기는 40W, 144  $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 의 TUV 36 SP T5(253.7 nm, Philips, USA) Lamp 6개와 Pyrex 재질의 1L 용량 Cylinder type 광 반응기가 장착된 실험 장치를 사용하였으며, Ozone(O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> mixture gas)은 최대 20 g/h의 발생량을 가지는 PC-56 Ozone generator(Ozone Tech. Co. Ltd., Korea)를 이용하였으며, 주입되는 Ozone의 용해도와 산화율을 높이기 위해 Ceramic 재질의 Diffuser를 사용하였다. Acetic acid는 HPLC 급의 시약을 구입하여(99%, J. T. Baker, USA) 3차 증류수로 희석하여 CODcr 기준 1,000 ppm으로 제조하여 분해실험에 사용하였다. 산화제로 사용한 FeSO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 각각 특급시약(Junsei Chemical, Co. Ltd, Japan)을 구입하여 사용하였다. Fig. 1에 실험에 사용된 고급산화 공정 실험 장치를 나타내었다.

##### 2.2. 시료의 분석

고급산화공정 반응 전 후 Acetic acid의 농도 및 성분 분석은 CODcr와 HPLC 측정 방법을 이용하여 수행하였다. Acetic acid 성분의 분석은 ODS C-18 Column(Shim-pack, Japan)과 SPD-UV Detector(Shimadzu, Japan)가 장착된 HPLC-Avp (Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, 이동상으로는 pH 2.5의 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(0.1 M)/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Buffer를 사용하였다. 유량은 1

ml/min, 분석온도는 40 °C로 하여 UV 파장 210 nm에서 분석을 수행하였다. 반응 전 후 유기물의 전체 농도 및 분해효율은 COD<sub>cr</sub> 측정을 통해 수행하였다.

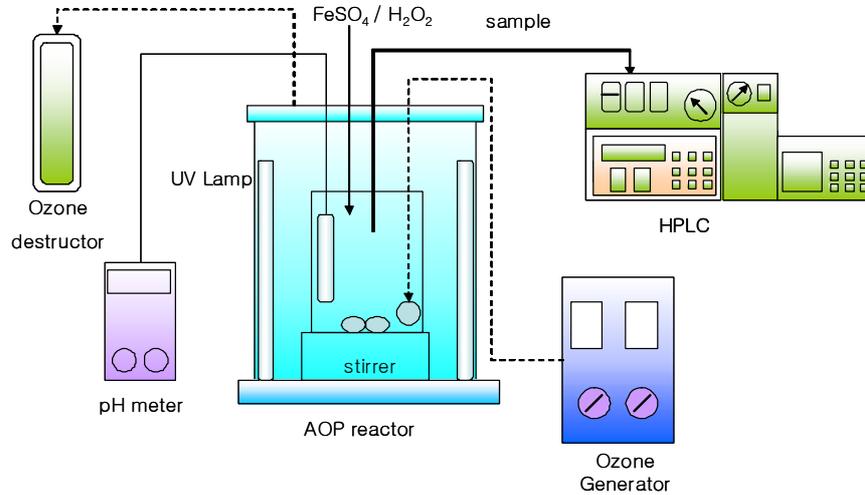


Fig. 1. Schematic diagram of AOP system.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> system에 의한 Acetic acid의 분해반응 결과를 나타내었다. O<sub>3</sub> 단독 공정에 의한 Acetic acid의 분해율은 약 5 %로 강력한 산화력(2.02 V)을 가진 O<sub>3</sub>에 의해서도 Acetic acid가 잘 분해되지 않음을 알 수 있다. 또한 UV/O<sub>3</sub> 공정에 의해서는 약 18 % 정도의 분해율을 보이고 있으나 큰 차이가 없음을 알 수 있다. Fig. 3에 UV/O<sub>3</sub>/FeSO<sub>4</sub> system에서의 Acetic acid 분해결과를 나타내었다. 초기 pH 약 3.5에서 O<sub>3</sub>는 0.26 g/min, FeSO<sub>4</sub>의 주입량은 0.25 ~ 0.75 mM로 증가시켜가며 실험을 수행하였다. FeSO<sub>4</sub>의 주입량을 증가시켰음에도 불구하고 Acetic acid의 분해율은 오히려 UV/O<sub>3</sub> system 보다 감소하였으며, FeSO<sub>4</sub>의 주입량이 분해율에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. Fig. 4에 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서의 Acetic acid 분해실험 결과를 나타내었다. O<sub>3</sub>의 주입량을 0.26 g/min, 초기 pH는 3.4에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량을 0 ~ 28 mM로 증가시켰을 때 O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub>/FeSO<sub>4</sub> system과 달리 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서는 Acetic acid가 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량 증가에 따라 효과적으로 분해됨을 볼 수 있다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량이 28 mM 일 때 약 180 min 안에 Acetic acid가 완전히 분해되는 것으로 나타났으며, Acetic acid의 농도가 1/2로 감소하는 시점은 약 40 min으로 나타났다. Fig. 5에 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 Direct oxidation과 Indirect oxidation의 영향을 나타내었다. O<sub>3</sub>과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량은 각각 0.26 g/min, 28 mM, 초기 pH는 3.5에서 Radical scavenger로 Tert-butyl alcohol을 이용하여 실험을 수행하였다. Fig. 5에 나타난 바에 의하면 UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system에서 Indirect oxidation 보다는 Direct oxidation에 의한 영향이 큰 것으로 나타났으며, Acetic acid의 분해에는 UV/O<sub>3</sub> system에 추가 산화제로 주입된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 영향이 큰 것으로 나타났다. 이와 같이 AOP 시스템의 조합에 따라 Acetic acid의 분해율이 큰 영향을 받는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> system 과 같이 보다 다양한 조합의 AOP system 및 Sequence method와 같은 공정 최적화를 통해 고농도의 Acetic acid 함유폐수의 효과적 분해결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

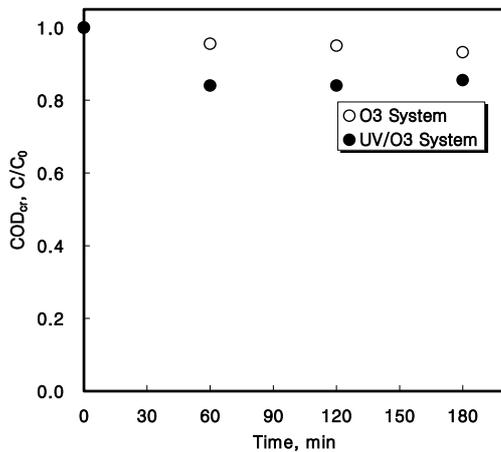


Fig. 2. Destruction of Acetic acid by Ozone and Photo assisted Ozonation.

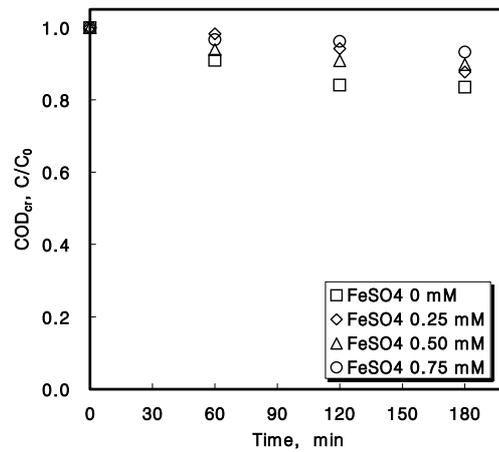


Fig. 3. Destruction of Acetic acid by Photo-catalytic Ozonation.

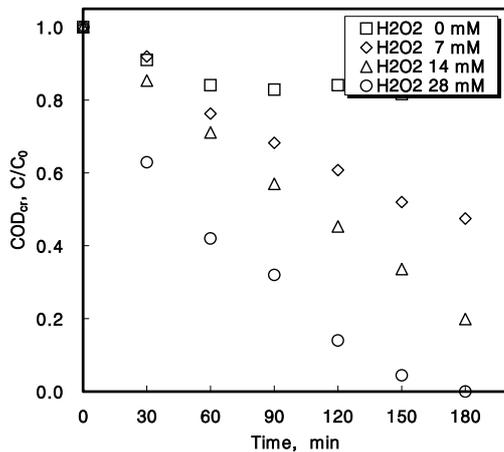


Fig. 4. Destruction of Acetic acid by Photo-Chemical Ozonation.

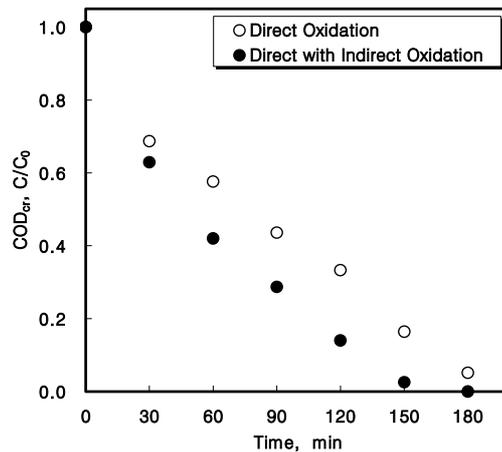


Fig. 5. Effect of direct and Indirect Oxidation on Photo-Chemical Ozonation.

#### Acknowledgement

본 결과물은 산업자원부의 출연금으로 수행된 지역협력연구사업의 연구결과입니다.

#### 4. 참고문헌

- [1]. Smith. M. A., Savage, P. E., "Kinetics of acetic acid oxidation in supercritical water", *Environ. Sci. Technol.*, 29, 216-221(1995).
- [2]. Savage, P. E., Sudhama, G., Tahmid, I. M., Christoher, J. M. and Eric, E. B., "Reaction at supercritical conditions, Applications and Fundamentals", *AIChE*, 41, 1723-1778(1995).
- [3]. 전관수, 원양수, "초임계수산화에서 Acetic Acid 분해특성과 반응속도", *한국 폐기물학 회지*, 22, 3, 301-307 (2005).
- [4]. M.D. Nikolaki, D. Malamis, S.G. Pouloupoulos, C.J. Philippopoulos, "Photocatalytic degradation of 1,3-dichloro-2-propanol aqueous solutions by using an immobilized TiO<sub>2</sub>

- photoreactor”, *Journal of Hazardous Materials*, Corrected Proof, Available online 1 April (2006).
- [5]. V. Kavitha, K. Palanivelu, “Destruction of cresols by Fenton oxidation process”, *Water Research*, 39, 3062-3072 (2005).
- [6]. Enric Brillas, Pere-Lluís Cabot, Rosa maria Rodriguez, Conchita Arias, Jose Antonio Garrido, Ramon Oliver, “Degradation of the herbicide 2,4-DP by catalyzed ozonation using the  $O_3/Fe^{2+}/UVA$  system”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 117-127(2004).
- [7]. M. Carbajo, F.J. Beltrán, F. Medina, O. Gimeno and F.J. Rivas, “Catalytic ozonation of phenolic compounds: The case of gallic acid”, *Applied Catalysis B: Environmental*, In Press, Corrected Proof, Available online 8 June (2006).