

유기산의 고급산화공정에 의한 분해반응 연구

박주영, 이인화*, 이범규¹

조선대학교 에너지환경공학부 BK21 바이오가스기반 수소생산 전문인력양성사업팀,
¹조선대학교 화학과
(ihlee@chosun.ac.kr*)

Study on Decomposition Reaction Utilizing advanced oxidation process by Organic acid

Ju Young Park, In Hwa Lee*, Beom Gu Lee¹

Department of Environmental Engineering,
BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University
¹Department of Chemistry, Chosun University
(ihlee@chosun.ac.kr*)

서론

반도체 에칭과정에서 발생하는 아세트산과 말론산은 유기산의 최종산화물로서 더 이상 분해되기 어려운 난분해성 물질이다. 유기물을 분해하기 위한 화학적 처리방법으로 최근 고급산화공정(AOP: advanced Oxidation on Processes)이 도입되고 있으며 고급산화공정으로는 펜턴산화, 오존, 광촉매반응 등이 이에 속한다. 본 연구에서는 아세트산과 말론산을 Photo-Fenton 반응과 광촉매반응을 이용하여 분해효율과 반응속도를 연구하였으며 실제 공정 설계에 필요한 기초자료를 확립하고자 하였다.

실험방법

Fig 1은 실험에서 사용된 반응기는 가로 960mm, 세로 70mm로 되어있으며, 반응기의 상부 중앙에 39W 수은저압 램프 (Philips, USA)가 1개 설치되어 있고, 램프는 광원의 몸체가 반응 시료와의 접촉을 피하기 위하여 석영관 (길이 1000mm, 두께 1.7mm, 내경 20.7mm, 외경 25.0mm) 안에 놓았다. 온도를 20℃로 일정하게 유지하기 항온조 (Thermostat)를 연결하였고, 반응기 특성상 교반을 위하여 air pump를 부착하였다. 그리고 반응기 중간 부분에 시료를 채취할 수 있는 콕밸브가 달려있다.

HPLC는 C18(M) 25CM Column 과 UV 검출기가 부착된 Shimazu LC 10A를 사용하였으며,

이때 용리액은 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 0.1M(pH 2.5 H_3PO_4)를 1.0mL/min 로 흘려주었다. COD_{Cr} 는 Cr을 사용한 분광학적 방법(HACH, DR 4000)으로 측정하였고, pH는 corning 320을 사용하였다. UV는 philips사(USA)의 39W 저압수은램프를 사용하였고, H_2O_2 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 는 용액으로 제조하지 않고 시료인 아세트산과 말론산의 농도에 기준하여 화학 양론적 몰 비에 따라 반응을 수행하였다. 모든 시료는 10분 또는 30분 간격으로 시료를 채취하였으며, 전체 반응시간은 120분으로 하였다. 채취한 시료는 즉각 COD_{Cr} 과 pH를 측정하였으며, 광촉매 반응과 Photo-Fenton 반응에서는 반응 후 채취한 시료의 TiO_2 와 철염의 제거하기 위하여 $0.45\mu\text{l}$ 로 filtering 한 후 COD_{Cr} 과 pH를 측정하였다.

결론

아세트산의 COD 변화와 농도 변화를 관찰한 결과 아세트산의 분해효율이 UV- H_2O_2 반응 > Photo-Fenton 산화 반응(Fe^{2+} - H_2O_2 -UV) \geq 광촉매 반응(TiO_2 - UV- H_2O_2) 순으로 나타났으며, 말론산의 경우 Photo-Fenton 산화 반응(Fe^{2+} - H_2O_2 -UV) > UV- H_2O_2 반응 \geq 광촉매 반응(TiO_2 -UV- H_2O_2) 결과가 나왔다. 39W UV 저압 수은 램프를 사용한 본 반응에서의 UV이 조사시간은 약 80분이면 아세트산과 말론산의 분해반응이 거의 완료됨을 확인할 수 있었으며, 과산화수소와 UV를 함께 사용할 때가 가장 효율적인 유기산의 분해가 일어남을 알 수가 있었다. 또한 Photo-Fenton 산화 반응을 제외하고 과산화수소를 이용하는 다른 고급산화방법에서 $\cdot\text{OH}$ 생성속도가 느려 반응 초기의 남아있는 과산화수소로 인하여 오히려 초기 COD 값이 증가하는 현상을 보였다. 그러나 Photo-Fenton 산화반응에서는 과산화수소가 철염의 산화에 소모되므로 초기 COD의 증가는 나타나지 않았다.

Fig. 2는 아세트산과 과산화수소가 1:10의 몰 비로 반응시킬 때 여러가지 고급산화법에 의한 반응속도를 나타낸 그래프이다. 모든 반응이 1차 반응임을 확인할 수 있었으며, 직선의 기울기로부터 이에 따른 반응속도는 UV- H_2O_2 반응 > Photo-Fenton 산화반응(Fe^{2+} - H_2O_2 -UV) > 광촉매 반응(TiO_2 -UV- H_2O_2)순으로 나타났으며, 각각 1.06×10^{-2} , 4.64×10^{-3} , 2.87×10^{-3} 의 1차반응속도 상수값을 구할 수 있었다. 아세트산의 경우 UV- H_2O_2 반응이 광촉매 반응과 Photo-Fenton 반응에 비해 각각 3.5배, 2배 정도 반응속도가 빠름을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 말론산과 과산화수소가 1:10의 몰 비로 반응시킬 때 여러 가지 고급산화법에서 반응속도를 나타낸 그래프이다. 아세트산의 반응과 같이 모두 1차 반응이 일어났으며, 이에 따른 반응속도는 아세트산의 경우와는 다르게 Photo-Fenton 산화반응(Fe^{2+} - H_2O_2 -UV) > UV- H_2O_2 반응 > 광촉매 반응(TiO_2 -UV- H_2O_2) 순으로 나타났고, 각각 3.30×10^{-2} , 1.08×10^{-2} , 7.55×10^{-3} 의 1차 반응속도 상수값을 얻었다. 말론산의 분해반응은 Photo-Fenton 산화반응이 광촉매 반응과 UV- H_2O_2 반응에 비해 각각 3.3배, 3.0배 정도 반응속도가 빠름을 확인할 수 있었다.

참고문헌

- 1) Kim, S. M.; Geissen, S, U.; Vogelpohl, A. Wat. 1997, Sci. Tech., 35, 4.
- 2) Oh, D. K. Oxidation of Organics in Wastewaters with Fenton's Reagent: Ph. D Thesis, Inha Univ, 1993.
- 3) Bauer, R.; Waldner, G.; Fallmann, H., Hager, S.; Klare, M.; Krutzler, T.; Malato, S.; Maletzky, P. Catal. Today, 1999, 53, 131.
- 4) Nedoloujko, A.; Kiwi, J, J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 1997, 110, 149-157
- 5) Carey, J. H. Water Poll. Res. J. Can., 1997, 1, 1.

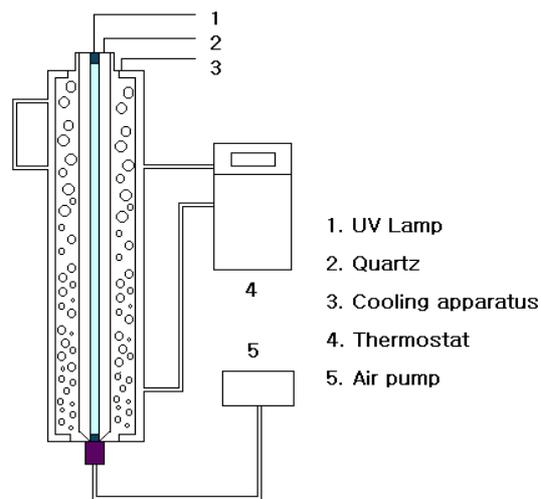


Fig 1. Diagram of experimental apparatus.

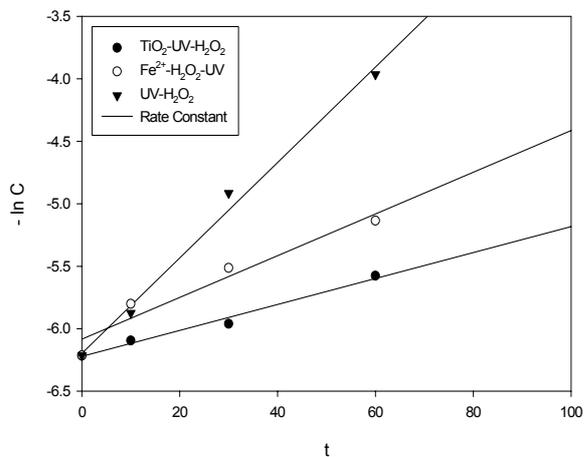


Fig 3. Plot of Pseudo first order rate constant for the decomposition of aqueous acetic acid solution in the various system. Acetic acid 4.17mmol: TiO₂ 4.17mmol: Fe²⁺ 4.17mmol: H₂O₂ 41.7mmol

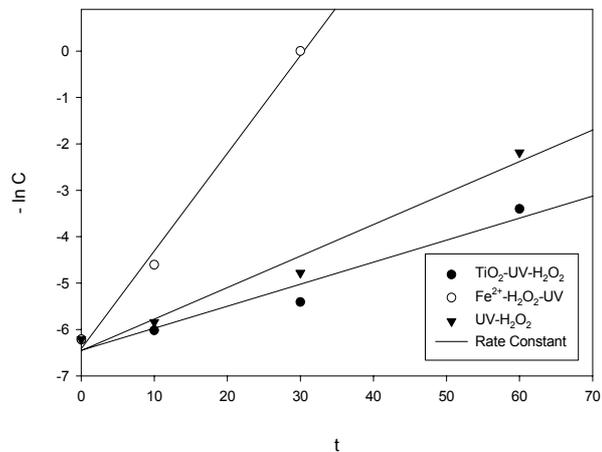


Fig 2. Plot of Pseudo first order rate constant for the decomposition of aqueous malonic acid solution in the various system. Malonic acid 4.17mmol: TiO₂ 4.17mmol: Fe²⁺ 4.17mmol: H₂O₂ 41.7mmol