한국환경위생학회지, 제23권 제4호 (1997)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 23, No. 4, pp 127~132 (1997)

회분식 오존 공정에서 페놀의 분해 속도에 관한 연구

안재동 · 강동수*
한국자원연구소 자원활용소재연구부 Post-Doc., 동해전문대학 환경공업과*

A Study on the Decomposition Rate of Phenol in the Batch Type Ozonation

Jae-Dong Ahn and Dong-Soo Kang*
Mineral Utilization Division Post-Doc., Korea Institute of Geology, Mining & Materials(KIGAM)
*Department of Environmental Industry, DongHae Junior College**

ABSTRACT

The characteristics of the ozone treatments of phenol were studied in a laboratory scale wastewater treatment system. The ozone treatment of wastewater was carried out in a batch-type reactor. The initial pH of wastewater(7~10), volumetric flow rate(1~2 *l*/min) and ozone concentration(20~30 mg/*l*) of aerating gas were considered as experimental variables in the ozone treatment. Phenol was decomposed easily by the ozone in a batch treatment, where the rate determining step was the COD removal that is decomposition of intermediates formed by the ozonation of phenol. Phenol decomposition and COD removal could be expressed by the first order reaction for the phenol concentration and COD, respectively. Rate constants of phenol decomposition and COD removal increased with the initial pH, volumetric flow rate and ozone concentration of aeration gas. Under the present experimental condition, their relationships could be given by

for the phenol decomposition ; $k'=4.46\times10^{-9}[pH]_o^{3.94}[O_3]^{1.42}Q_{O3}^{1.57}$

for the COD removal ; $k=2.46\times10^{-10}[pH]_o^{5.19}[O_3]^{1.15}Q_{O3}^{1.19}$

Keywords : Ozonation, Phenol decomposition, COD removal.

I. 서 론

오존은 1785년 독일의 Van Marum에 의해 발견되었으며[1], 오존의 구조는 결합 각도 116.8°, O-O 결합 거리 1.278 Å, 혼성 결합체로 구성되어 있다.[2] 오존은 천연 화합물중에서 불소와 OH기 다음으로 강한 산화력을 가지고 있어 백금과 은을 제외한 모든 금속과 미생물 및 유기물질 등을 산화시킬 수 있는 특징을 가지고 있어 이의 응용력의 폭이 매우 넓다.

강력한 산화력을 가지고 있는 오존은 상수도 물의 살균, 폐수의 탈색, 유기물의 산화, 유해 물질의 제거 등 여러 분야에 사용되며, 일반적으로 사용되고 있는 염소, 과산화수소, 차아염소산칼슘 등에 비해 산화력이 강하고, 염소 주입시 생성되는 THM이나 염소화합물 등에 의한 2차 오염의 우려가 없어 유용성이 매우 높다.[3-5]

한편 페놀은 오존의 친전자성 공격(electrophilic attack)을 받아 pyrocatechinol, hydroquinone으로 산화되며, 계속적인 오존공격에 의해 개환(decrystalization)이 일어나 muconic acid, muconic aldehyde, maleic acid 등으로 분해된다. 계속적인 오존주입에 의하여 glyoxalic acid, oxalic acid 등으로 산화되어 최종적으로 이산화탄소와 물로 전환된다.[6]

Eisenhauer는 페놀이 오존에 의해 분해될 때 초기 pH가 3에서 10으로 증가시 페놀제거속도가 약 3배로 증가됨을 확인하였으며[7], 이런 증가는 낮은 pH에서보다도 높은 pH에서 오존에 공격받기 쉬운 phenolate이온이 증가하기 때문이라고 보고하였다.

Gould와 Walter[8]는 인산염 완충액을 사용하여 pH를 조절한 후 pH증가에 따라 실험적 속도상수가 증가함을 확인한 결과 pH가 4에서 pH 7로 증가할 때 반응속도상수가 2배임을 확인하였다. 또한 높은 pH에서 페

놀과 오존의 반응메커니즘은 매우 복잡하며, 오존의 OH* radical로의 분해와 페놀의 phenolate 이온으로의 해리로 인해 낮은 pH에서의 반응속도 상수보다 더 큰 반응속도 상수를 나타낸 것으로 보고하였다.

Hoignè와 Bader[9]는 초기 pH 3이하에서 페놀과 오존의 직접반응에 대하여 연구한 결과 오존과 페놀의 반응은 1차임을 확인하였다. 알칼리성 pH에서 페놀의 오존산화시 산성 pH영역에서의 페놀제거속도와 비교하여 볼 때 그 속도가 크게 증가하였으며, pH가 높을 때 오존과 빠른 반응을 하는 phenolate ion이 형성되기 때문이거나, 반응성이 큰 OH radical에 의한 간접반응으로 페놀제거속도가 증가하는 것으로 보고하였다.

페놀의 오존처리에서 분해관점을 기존의 결과에서는 페놀과 COD의 연관관계를 고려치 않고 단지 페놀의 제거효율만을 다루고 있다. 이에 본 연구는 페놀을 오존으로 분해할 때 오존처리시스템의 처리효율에 영향을 미치는 영향인자 중 초기 pH, 주입오존농도, 주입오존가스유량의 변화에 따른 각각의 반응속도상수와 페놀분해특성을 고찰하였다.

이때 페놀 또는 COD에 대하여 페놀이 회분식 오존처리시 반응시간에 따라 지수적으로 감소하고 페놀농도 또는 COD에 대하여 1차반응으로 표현될 경우 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{d[P]}{dt} = -k' \cdot [P] \text{ 또는}$$

$$\frac{d[COD]}{dt} = -k \cdot [COD] \quad (1)$$

초기조건 :

시간 t=0, $[P]=[P]_o$ 또는 $[COD]=[COD]_o$

$$[P]=[P]_o e^{-k't} \text{ 또는 } [COD]=[COD]_o e^{-kt} \quad (2)$$

여기서

[P] 또는 [COD] : 회분식 반응조내의 페놀 또는 COD 농도 [mg/l]

$[P]_o$ 또는 $[COD]_o$: 초기 [P] 또는 [COD] [mg/l]

k' 또는 k : 페놀 또는 COD 분해 반응속도상수 [1/min]

t : 반응시간 [min]

II. 실험방법

1. 실험장치

오존처리장치는 Fig. 1과 같이 크게 반응기, 오존발생장치, 온도조절장치, 미분해오존처리부 등으로 구분될 수 있다. 오존반응기는 직경 12 cm, 높이 100 cm, 부피 11 l인 아크릴원통을 사용하여 제작하였으며, 오존과 페놀의 효과적인 접촉을 위하여 오존 주입구에 포말기(25G3)를 설치하여 기포가 발생하게 하였다. 반응기내의 온도를 일정하게 유지시키기 위하여 반응기 외부에 water jacket을 설치하였다.

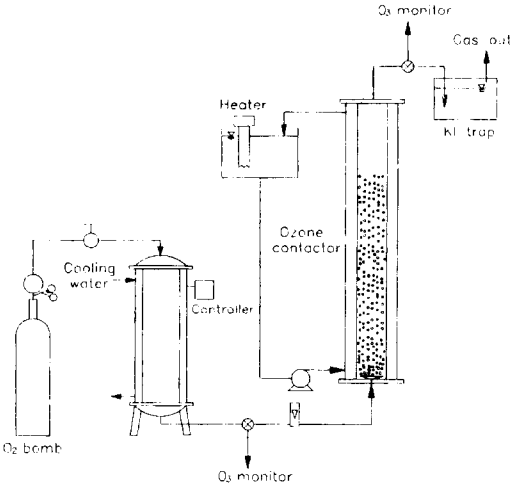

Fig. 1. Schematic diagram of the ozone treatment system.

오존발생장치(아주환경제작)는 수직형이며, 오존발생장치 상부로 산소를 일정한 압력으로 주입하면서 전압조절기를 이용하여 원하는 농도의 오존가스를 발생시켰다. 한편 오존발생기의 과열을 방지하기 위하여 냉각수를 오존발생기의 상부에서 하부로 주입시켰다. 오존반응에 대한 온도영향을 방지하기 위하여 반응기의 온도를 30℃로 일정하게 유지하였으며, 반응기외부에 water jacket을 설치하여 가열된 물을 펌프를 사용하여 순환시켰다. 반응기 상단으로부터 배출되는 미분해오존농도는 미분해 오존의 배출을 방지하기 위하여 배출가스중의 오존은 KI용액을 통과시켜 제거되었다.

2. 실험방법

페놀이 오존에 의해 분해되는 특성을 고찰하기 위하여 조성과 농도가 일정한 페놀폐수를 제조하여 사용하였다. 페놀폐수는 페놀(Tedia, USA)시약을 사용하여 600 mg/l을 제조하여 사용하였다. 페놀폐수의 pH는 0.1N-NaOH를 사용하여 조절하였다.

오존처리에서 초기 pH, 주입오존농도, 주입오존가스유량이 페놀분해에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 Table 1과 같은 조건에서 실험을 하였다. pH

Table 1. Experimental conditions for the kinetic study on the ozonation.

Initial pH	O_3 conc. (mg/*l*)	O_3 flow rate (*l*/min)	Ozonation time (min)	Phenol conc. (mg/*l*)
7.0, 8.5, 10.0	30	1.5	140	600
10.0	20,30,40	1.5	140	600
10.0	30	1.0, 1.5, 2.0	140	600

변화에 따른 페놀분해속도를 측정하기 위하여 페놀폐수의 pH를 7.0, 8.5, 10.0으로 변화시키면서 실험을 하였으며, 이때 오존농도는 30 mg/*l*, 오존가스유량은 1.5 *l*/min, 유입페놀농도는 600 mg/*l*의 조건에서 140분간 회분식 오존처리하였다.

3. 분석방법

페놀은 가스크로마토그래피(Hewlett Packard, 5890-II)의 수소염이온화검출기(FID)를 이용하여 측정하였다. 사용된 칼럼은 capillary column(HP-5 crosslinked 5% PH Me silicon, 30 m×0.32 mm)이었으며, 시료는 micro syringe를 사용하여 1 μ*l* 주입하였다.

COD(chemical oxygen demand)는 채취한 시료를 원심분리기(Precision, M-10-y)를 사용하여 원심분리한 후, 상등액을 미국 공중보건협회 표준시험법(Standard Methods)[10]에서 중크롬산칼륨을 산화제로 사용한 Dichromate Reflux Method를 이용하여 측정하였다.[11]

오존농도는 오존측정기(Orbisphere Laboratories/Switzerland, Model 3600 Analyzer)를 이용하여 연속적으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

본 연구에서는 페놀을 오존으로 분해할 때 오존시스템의 처리효율에 영향을 미치는 영향인자 중 초기 pH($[pH]_o$), 주입오존농도($[O_3]$), 주입오존가스유량(Q_{O3})을 각각 변화시키면서 반응속도상수와 페놀의 분해특성을 고찰하였다.

1. 페놀의 분해반응속도

Fig. 2는 초기페놀농도 600 mg/*l*, 오존농도 30 mg/*l*, 오존가스유량 1.5 *l*/min, 오존산화시간 140분일 때 페놀폐수의 초기 pH를 7.0, 8.5, 10.0으로 증가시키면서 회분식 오존산화반응 동안의 페놀농도 변화를 나타낸다. 초기 pH가 7.0일 때 반응후 처리수중의 페놀농도는 442 mg/*l*로 감소되어 26.3%의

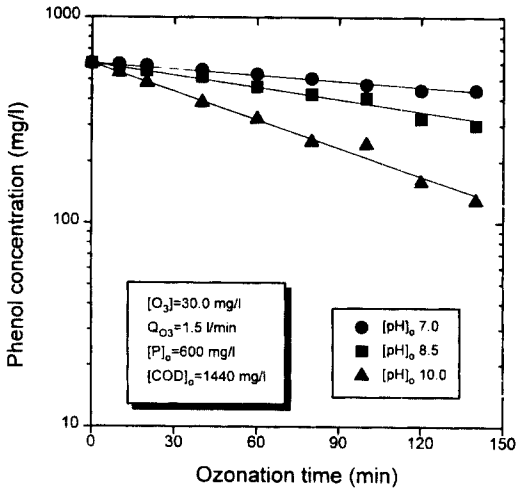

Fig. 2. Effect of the initial pH on rate of phenol removal.

페놀제거효율을 보였다. 동일한 조건에서 페놀의 분해는 초기 pH가 증가할수록 더 빠르게 진행되었으며, 초기 pH가 각각 8.5, 10.0일 때 처리후 페놀농도는 299, 128 mg/*l*, 페놀제거효율은 50.2, 78.7%를 나타냈다. 초기 pH 7.0을 기준으로 초기 pH 8.5, 10.0에서 각각 1.9, 3.0배의 처리효율증가를 나타냈으며, Eisenhauer[7]의 실험에서 얻은 결과와 유사하였다.

모델식 (1)에서 나타내는 것과 같이 페놀농도는 반응시간에 따라 지수적으로 감소하며, 반응속도상수는 초기 pH 7.0, 8.5, 10.0에서 각각 2.26×10^{-3}, 4.58×10^{-3}, 10.57×10^{-3} /min으로 나타났다.

Fig. 3은 초기페놀농도 600 mg/*l*, 초기 pH 10.0, 오존가스유량 1.5 *l*/min, 오존산화시간 140분일 때 오존농도를 20, 30, 40 mg/*l*로 증가시키면서 오존산화반응 동안의 페놀농도변화를 나타낸다. 주입오존농도가 20 mg/*l*일 때 반응후 페놀농도는 243 mg/*l*로 감소되어 59.5%의 페놀제거효율을 보였다. 동일한 조건에서 반응후 페놀농도는 주입오존농도가 증가할수록 감소하였으며, 페놀의 제거효율은 증가하였다. 주입오존농도가 각각 30, 40 mg/*l*일 때 처리후 페놀농도는 128, 78 mg/*l*, 페놀제거효율은 78.7, 87.

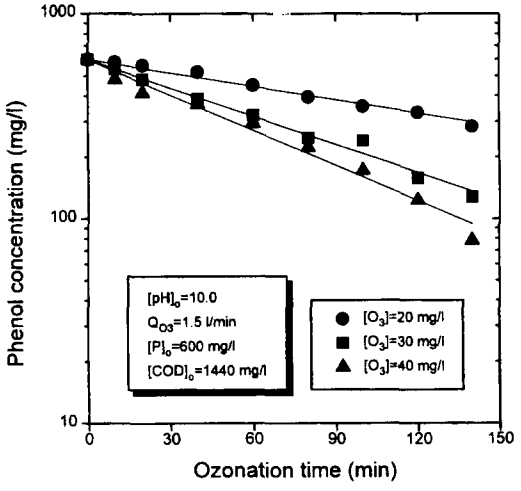

Fig. 3. Effect of ozone concentration on rate phenol removal.

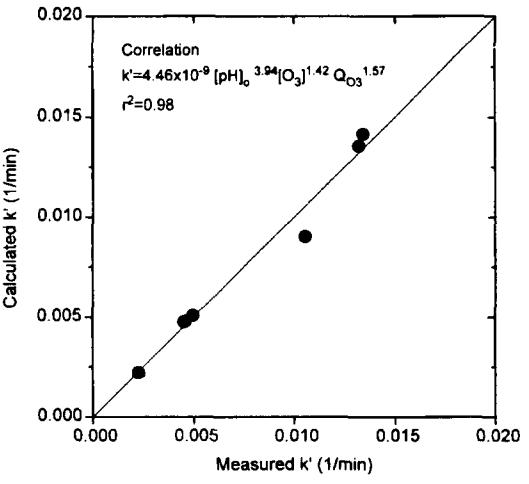

Fig. 5. Comparison of kinetic constant with measured and calulated as a parameter based on the phenol concentration.

0%를 나타냈다. 주입오존농도 20 mg/*l*를 기준으로 30, 40 mg/*l*에서 각각 1.30, 1.46배의 처리효율증가를 나타냈다.

반응속도상수는 주입오존농도 20, 30, 40 mg/*l*에서 각각 4.99×10^{-3}, 10.57×10^{-3}, 13.21×10^{-3}/min으로 나타났다.

Fig. 4는 초기페놀농도 600 mg/*l*, 초기 pH 10.0, 오존농도 30 mg/*l*, 오존산화시간 140분일 때 오존가스유량을 1.0, 1.5, 2.0 *l*/min로 증가시키면서 오존산화반응 동안의 페놀농도변화를 나타낸다. 주입오존가스유량이 1.0 *l*/min일 때 반응후 페놀농도는 310

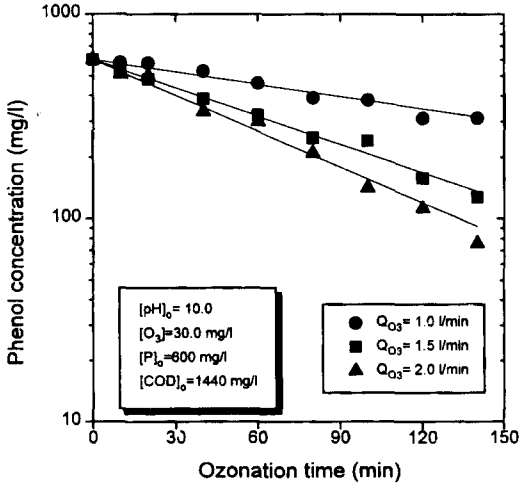

Fig. 4. Effect of ozone gas flow rate of phenol removal.

mg/*l*로 감소되어 48.3%의 페놀제거효율을 보였다. 동일한 조건에서 반응후 페놀농도는 주입오존가스유량이 증가할수록 감소하였으며, 페놀제거효율은 증가하였다. 주입오존가스유량이 각각 1.5, 2.0 *l*/min일 때 처리후 페놀농도는 128, 75 mg/*l*, 페놀제거효율은 78.7, 87.5%를 나타냈다. 주입오존가스유량 1.0 *l*/min를 기준으로 1.5, 2.0 *l*/min에서 각각 1.6, 1.8배의 처리효율증가를 나타냈다.

반응속도상수는 주입오존가스유량 1.0, 1.5, 2.0 *l*/min에서 각각 4.75×10^{-3}, 10.57×10^{-3}, 13.37×10^{-3}/min으로 나타났다.

각 실험조건에서 얻어진 반응속도상수는 초기 pH, 오존농도, 오존가스유량에 의해서 다음의 상관식으로 표현될 수 있다. Fig. 5는 측정된 반응속도상수와 상관식에 의해서 계산된 값의 비교를 나타내며, 오차의 범위가 낮은 것을 볼 수 있다.

$$k' = 4.46\times10^{-9}[pH]_o^{3.94}[O_3]^{1.42}Q_{O3}^{1.57} \quad (3)$$

여기서

k' : 페놀분해 반응속도상수 [1/min]

$[pH]_o$: 페놀폐수의 초기 pH [-]

$[O_3]$: 오존농도 [mg/*l*]

Q_{O3} : 오존가스유량 [*l*/min]

2. COD의 분해반응속도

Fig. 6은 초기페놀농도 600 mg/*l*(=1,440 mg/*l* COD),

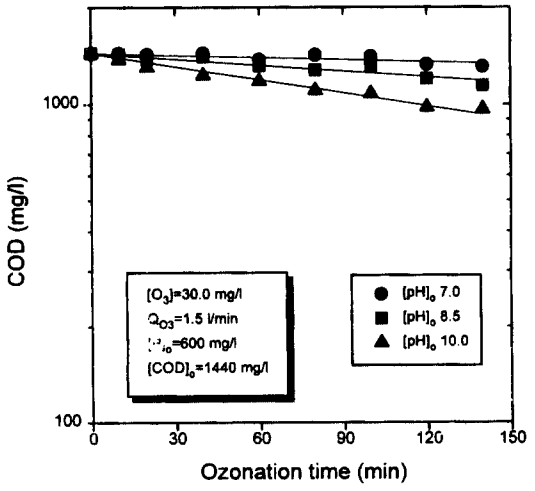

Fig. 6. Effect of the initial pH on rate of COD removal.

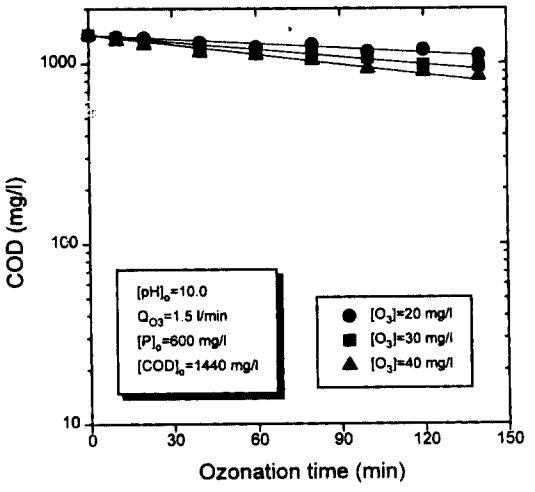

Fig. 7. Effect of the ozone concentrtion on rate of COD removal.

오존농도 30 mg/*l*, 오존가스유량 1.5 *l*/min, 오존산화시간 140분일 때 페놀폐수의 초기 pH를 7.0, 8.5, 10.0으로 증가시키면서 회분식 오존산화반응 동안의 COD변화를 나타낸다. 초기 pH 7.0일 때 140분의 오존반응후 처리수중의 COD는 1,315 mg/*l*로 감소되어 8.68%의 COD제거효율을 보였다. 동일한 조건에서 COD의 감소는 초기 pH가 증가할수록 더 빠르게 진행되었으며, 초기 pH가 각각 8.5, 10.0일 때 처리후 COD는 1,145, 965 mg/*l*, COD제거효율은 20.5, 33.0%를 나타냈다.

페놀제거효율(Fig. 2)은 각각 26.3, 50.2, 78.7%인 반면 COD제거효율은 8.7, 20.5, 33.0%로 유기물(COD)의 감소속도가 느리게 일어나고 있음을 보여준다.

모델식 (1)에서 나타내는 것과 같이 COD는 반응시간에 따라 지수적으로 감소하며, 반응속도상수는 초기 pH 7.0, 8.5, 10.0에서 각각 0.48×10^{-3}, 1.39×10^{-3}, 3.13×10^{-3}/min으로 나타났다.

Fig. 7은 초기페놀농도 600 mg/*l*, 초기 pH 10.0, 오존가스유량 1.5 *l*/min, 오존산화시간 140분일 때 오존농도를 20, 30, 40 mg/*l*로 증가시키면서 오존산화반응 동안의 COD변화를 나타낸다. 주입오존농도가 20 mg/*l*일 때 반응후 COD는 1,108 mg/*l*로 감소되어 23.1%의 COD제거효율을 보였다. 동일한 조건에서 반응후 COD는 주입오존농도가 증가할수록 감소하였으며, COD제거효율은 증가하였다. 주입오존농도가 각각 30, 40 mg/*l*일 때 처리후 COD는 965, 844 mg/*l*, COD제거효율은 33.0, 41.4%를 나타냈다. 주입오존농도 20 mg/*l*를 기준으로 30, 40 mg/*l*에서 각각 1.4, 1.8배의 처리효율증가를 나타냈다.

반응속도상수는 주입오존농도 20, 30, 40 mg/*l*에서 각각 1.91×10^{-3}, 3.13×10^{-3}, 4.20×10^{-3}/min으로 나타났다.

Fig. 8은 초기페놀농도 600 mg/*l*, 초기 pH 10.0, 오존농도 30 mg/*l*, 오존산화시간 140분일 때 오존가스유량을 1.0, 1.5 2.0 *l*/min로 증가시키면서 오존산화반응 동안의 COD변화를 나타낸다. 주입오존가스유량이 1.0 *l*/min일 때 반응후 COD는 1,096 mg/*l*로

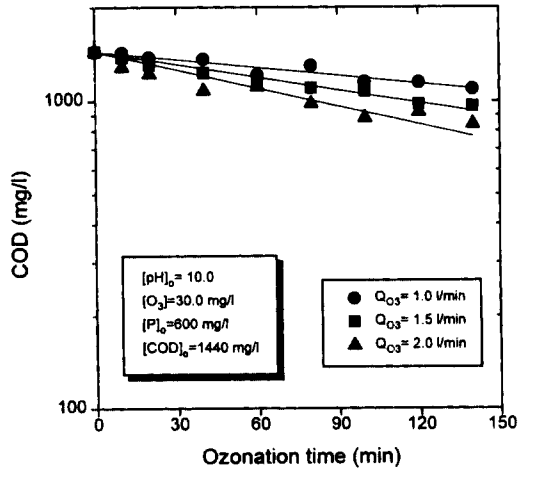

Fig. 8. Effect of the ozone gas flow rate on rate of COD removal.

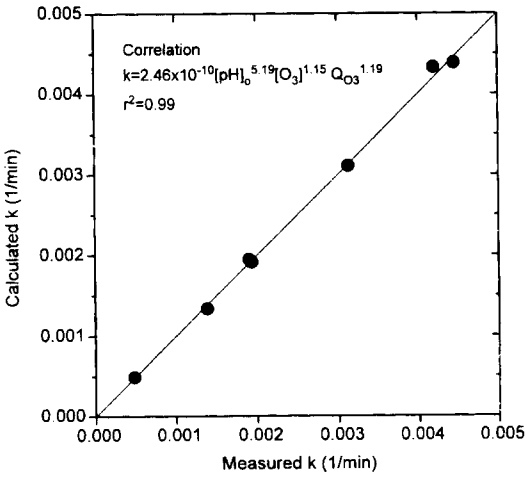

Fig. 9. Comparison of kinetic constant with measured and calulted as a parameter based on the COD.

감소되어 23.9%의 COD제거효율을 보였다. 동일한 조건에서 반응후 COD는 주입오존가스유량이 증가할수록 감소하였으며, COD제거효율은 증가하였다. 주입오존가스유량이 각각 1.5, 2.0 *l*/min일 때 처리후 COD는 965, 840 mg/*l*, COD제거효율은 32.8, 41.7%를 나타냈다.

반응속도상수는 주입오존가스유량 1.0, 1.5, 2.0 *l*/min에서 각각 1.93×10^{-3}, 3.13×10^{-3}, 4.46×10^{-3}/min으로 나타났다.

각 실험조건에서 얻어진 COD분해 반응속도상수는 초기 pH, 오존농도, 오존가스유량에 의해서 다음의 상관식으로 표현될 수 있으며, Fig. 9는 측정된 반응속도상수와 상관식에 의해서 계산된 값의 비교를 나타낸다.

$$k=2.46\times10^{-10}[pH]_o^{5.19}[O_3]^{1.15}Q_{O3}^{1.19} \quad (4)$$

여기서

k : COD분해 반응속도상수 [1/min]

$[pH]_o$: 페놀폐수의 초기 pH [-]

$[O_3]$: 오존농도 [mg/*l*]

Q_{O3} : 오존가스유량 [*l*/min]

IV. 결 론

페놀을 오존으로 분해할 때 오존처리시스템의 처리효율에 영향을 미치는 영향인자 중 초기 pH ($[pH]_o$), 주입오존농도($[O_3]$), 주입오존가스유량(Q_{O3})의 변화에 따른 각각의 반응속도상수와 페놀분해특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

오존에 의한 페놀처리는 페놀의 분해보다는 주로 중간생성물인 유기물(COD)의 분해속도에 지배를 받는다. 회분식 오존분해에서 페놀과 COD 분해반응은 각각 페놀농도와 COD에 대해서 1차반응으로 표현될 수 있다. 본 실험범위에서 페놀분해반응 및 COD감소 속도상수는 초기 pH, 오존농도 및 오존가스유량이 증가함에 따라 증가하였으며, 다음의 상관식으로 표현되었다.

페놀 분해속도상수 ;

$k'=4.46\times10^{-9}[pH]_o^{3.94}[O_3]^{1.42}Q_{O3}^{1.57}$

COD 분해속도상수 ;

$k=2.46\times10^{-10}[pH]_o^{5.19}[O_3]^{1.15}Q_{O3}^{1.19}$

위의 본 실험조건중 오존에 의한 페놀과 COD분해 반응속도상수중에서 최대치는 초기 pH 10.0, 주입오존농도 30 mg/*l*, 주입오존가스유량 2.0 *l*/min의 조건에서 얻어졌다.

참고문헌

1) 青木豊明 : 各國におけるオゾンの用手處理の歷史と利用現況, 用水と廢水, 34(4), 1992.
2) 安藥辛一, 小林辛夫, 牧豊 : オゾン處理の特徵と異臭味の處理, 用水と廢水, 28(5), 1973.
3) 李佳星外 : 오존을 利用한 汚·廢水處理에 關한 硏究, 環境技術, 7, 1991.
4) J. J. McCarty and C. H. Smith : A review of ozone and its application to domestic wastewater treatment, J. AWWA, 718-725, 1974.
5) 오현재 : 오존을 이용한 고도정수처리 공정, 첨단환경기술, 12-23, 1994.
6) H. R. Eisenhauer : The ozonation of phenolic wastewater, J.WPCF, 40, 1968.
7) H. R. Eisenhauer : Increased rate and efficiency of phenolic waste ozonation, J.WPCF, 43, 200-208, 1971.
8) J. P. Gould and W. J. Walter : Oxidation of phenols by ozone, J.WPCF, 48(1), 1976.
9) J. Hoigné and H. Bader : Rate constants of reactions of ozone with organics and inorganic compounds in water, Wat. Res., 17(2), 1983.
10) Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th Ed., 1992.
11) 최규철 : 수질오염공정시험법주해, 동화기술, 185-191, 1994.