

Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 세라믹 촉매와 오존을 이용한 4-클로로페놀의 분해특성

박병기[†] · 이정민 · 서동수*

한국화학연구원 화학공정연구센터

*충남대학교 재료공학과

(2004년 5월 3일 접수; 2004년 6월 9일 승인)

Decomposition Characteristics of 4-Chlorophenol Treated in Fe₂O₃ Supported γ-Alumina Catalyst and O₃

Byung-Ki Park,[†] Jung-Min Lee, and Dong Soo Suhr*

Center of Chemical Engineering, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-343, Korea

*Department of Materials Engineering, Chung-Nam National University, Daejeon 305-795, Korea

(Received May 3, 2004; Accepted June 9, 2004)

초 록

비정질알루미나와 기공형성제를 물과 혼합하여 원통형으로 성형하고 수화, 건조 및 소성하여 직경 5 mm의 γ-알루미나 펠릿을 제조하였다. 이를 Fe(NO₃)₃·9H₂O 용액과 CH₃COOH 혼합용액에 침적시키고 200°C 온도로 3시간 수열처리 하여 펠릿을 담지시킨 후 건조와 소성공정을 통하여 촉매를 제조하였다. 이와 같이 수열법에 의해 제조된 산화철 담지 γ-알루미나 촉매를 환경촉매로 적용하기 위해 4-chlorophenol과 같은 난분해성물질을 촉매를 사용하지 않는 오존단독공정과 촉매를 사용하는 촉매오존(catalytic ozonation)공정으로 구분하여 OH[·] 라디칼 전환반응 개시제로서의 기능과 그 분해특성을 비교하였다.

ABSTRACT

We prepared cylindrical γ-alumina pellets using amorphous alumina and pore generating agent. The pellets were immersed in an aqueous solution of the mixture of Fe(NO₃)₃·9H₂O and CH₃COOH. They were then hydrothermally treated at 200°C for 3 h in autoclave, dried and calcined. For the application of environmental catalyst for its, we investigated the decomposition characteristics of 4-chlorophenol and the initiation characteristics of OH[·] conversion action in O₃ environment with or without the Fe₂O₃ supported γ-alumina catalyst and O₃ molecule.

Key words : γ-alumina, Catalytic support, Iron oxide catalyst, 4-chlorophenol decomposition, Catalytic ozonation

1. 서 론

γ-알루미나는 화학적 조성이 Al₂O₃·nH₂O(0 < n < 0.6)로 표시되며 충분한 비표면적(100~600 m²/g)과 제조방법에 따라서는 30~1,000 Å 정도의 수많은 기공을 포함하고 전체 기공부피가 0.3~1.1 cc/g 정도 되며, 표면화학적 활성, 분산성 및 물리적, 기계적 성질이 아주 우수하기 때문에 활성 금속과 금속산화물을 담지시켜 화학반응 및 환경촉매로 많이 이용된다.¹⁻⁶⁾ γ-알루미나 펠릿에 질산철과 초산용액을 침적시켜 수열처리하면 충분한 비표면적(100~300 m²/g)과 100~1,000 Å 사이의 수많은 기공을 포함하며, 전체기공부피가 0.8~1.2 cc/g 정도 되고, 기계적 강도 및 내열특성이

상당히 향상된 산화철 담지 γ-알루미나 촉매를 제조할 수 있다. 또한 γ-알루미나 고유의 산점 이외에 새로운 산점이 형성되어 표면화학적 활성이 증가하기 때문에 화학반응 및 오존의 OH[·] 라디칼 전환반응을 이용한 수 처리용 환경촉매로 이용하는데 매우 유리하다.^{1-3,5,8,9)}

γ-알루미나 펠릿 담체의 기공부피 및 기계적 강도 등과 같은 물리적 특성을 향상시키고, 새로운 산점을 형성시켜 촉매의 화학적 활성을 향상시키기 위해서 초산과 같은 산용액에서 수열처리 하는 것이 바람직하다.^{26,27)} 초산은 감마알루미나의 Al³⁺ 이온과 결합하여 수열분위기에서 무정형의 겔을 형성시키고, 시간의 증가와 함께 의사베마이트로 재결정 되면서 기공부피를 증가시키는 역할을 한다. γ-알루미나 펠릿 담체에 Fe²⁺ 산화철을 담지시키기 위해 질산철(Fe(NO₃)₂·9H₂O)을 사용하였고, 초산의 양을 조절하여 공침시킴으로써 최적의 기공구조, 기계적 강도를 갖는 촉매를 제조하고자 하였다. 수열과정에서 초산의 작용

[†]Corresponding author : Byung-Ki Park
E-mail : bkpark@kriect.re.kr
Tel : +82-42-860-7022 Fax : +82-42-860-7590

에 의해 가역적으로 의사베마이트로 재결정 되었던 담체를 산화분위기에서 다시 400~650°C로 소성하면 X-선 회절강도가 증가한 γ -알루미나가 생성되게 되고, 질산철은 Fe^{2+} 산화철로 산화되어 산화철 담지 γ -알루미나 촉매가 제조되게 된다.^{22,26,27)}

본 연구에서는 이와 같이 수열법에 의해 제조된 산화철 담지 γ -알루미나 촉매의 활성을 조사하고, 환경촉매로의 응용을 위해 4-chlorophenol과 같은 난분해성 물질을 촉매를 사용하지 않는 오존단독공정과 촉매를 사용하는 catalytic ozonation공정으로 구분하여 OH^{\cdot} 라디칼 전환반응 개시제로서의 기능과 그 분해특성을 조사하였다. 실험과정에서 분해효율의 측정은 베오존의 농도를 분석하여 공급가스 오존농도와 비교하였고, model organic으로 사용한 4-chlorophenol의 분해반응 전·후 농도분석은 acetonitrile과 phosphate를 buffer로 사용하여 HPLC(High-Performance Liquid Chromatograph)로 분석하였다.

산화철 담지 감마알루미나 촉매를 사용한 4-chlorophenol과 같은 난분해성 유기물의 catalytic ozonation 반응에서 Fe^{2+} 는 O_3 분자를 산화력이 한층 더 강한 OH^{\cdot} 라디칼로 전환시키는 개시제로 작용하는 것으로 알려져 있다.^{20,28)} 따라서 오존분자 단독으로는 제거가 곤란한 난분해성 유기물질도 OH^{\cdot} 라디칼로는 제거가 가능하기 때문에 촉매 오존에 의한 OH^{\cdot} 라디칼 생성반응에 있어서 OH^{\cdot} 라디칼의 전환효율을 높일 수 있는 촉매연구 및 반응장치의 설계가 필요하다. 촉매에 있어서는 오존과 유해물질이 잘 접촉되도록 100~1,000 Å 사이의 기공분포도를 높였으며, 전체기공부피가 1.2 cc/g 정도 되도록 담체를 제조하였다. 또한 불균일 표면(heterogeneous surface)을 형성시켜 촉매의 접촉효율을 높이기 위해 펠릿 표면에 수많은 개기공이 형성되도록 하였다. 촉매반응장치에 있어서는 오존이 용액 속에서 잘 분산되도록 촉매탑 하단에 미세기포장치를 설치하였으며, 오존 공급관을 반응탑 중간에 설치하여 오존 및 유해물질의 유속 차이에 의한 접촉효율 저하를 방지하였다.

본 연구에서는 산 용액에서 수열처리 하여 제조한 산화철 담지 γ -알루미나 촉매의 특성을 조사하기 위해 4-chlorophenol 용액에서 Fe^{2+} 담지 γ -알루미나 촉매가 오존과 반응하여 난분해성 유기물의 분해반응에 어떻게 기여하는가를 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. γ -알루미나 펠릿의 제조

Gibbsite를 급속 열분해하고 이를 분쇄하여 평균입자 3 μm 크기의 비정질알루미나 분말을 제조하였다. 비정질알루미나 분말에 아자카 활성탄 분말과 폴리에틸렌 분말을 첨가하고 고속믹서에서 잘 혼합한 다음, 물을 첨가하

Table 1. Physical Properties of γ - Al_2O_3 Pellet and Fe_2O_3 Supported γ - Al_2O_3 Pellet

Analysis item	γ - Al_2O_3	Fe_2O_3/γ - Al_2O_3
Phase of Al_2O_3	γ	γ
BET surface area (m^2/g)	215	159
Pore volume (cc/g)		
>10,000 Å	0.17	0.05
5,000~10,000 Å	0.07	0
1,000~5,000 Å	0.30	0.04
100~1,000 Å	0.34	0.86
<100 Å	0.39	0.17
Total	1.26	1.13
Pellet diameter (mm)	5.15	5.05
Crushing strength (MPa)	1.06	1.29
Average pore diam. (Å)	170	233
Porosity (%)	84	82

여 사출성형기에서 직경 5 mm의 펠릿으로 성형하였다. 펠릿을 수분챔버에서 120°C로 숙성하고 90°C 물 속에서 5시간 수화한 후, 150°C로 건조하고 650°C에서 소성하여 시료용 γ -알루미나 펠릿을 제조하였다. 이에 대한 기본적인 물성값은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 수열법에 의한 Fe_2O_3/γ - Al_2O_3 세라믹촉매 제조

Fe_2O_3 전구물질로써 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 2.55 mole을 28.57% CH_3COOH 용액에 용해시켰다. 이를 γ -알루미나 펠릿 1.7 kg과 함께 rotary evaporator에 넣고 상온에서 진공상태로 3시간동안 침적시켜 기포를 완전히 제거하였다. 계속 진공을 유지하면서 60°C까지 승온하여 산용액/ Al_2O_3 무게비가 1.05가 되도록 증류한 후, 시료를 유리병에 넣고 잘 밀봉하였다. 유리병을 물이 들어 있는 고압반응기 속에 넣고 200°C 온도로 3시간 유지하여 수열처리를 실시한 다음, 상온으로 냉각하였다. 시료를 꺼내어 150°C에서 3시간 건조하고 650°C 온도로 2시간 소성하여 물성의 변화를 분석하였다. 결과는 Table 1에 나타난 바와 같으며, 실험의 모든 과정은 Fig. 1에 나타난 바와 같다.

2.3. 촉매오존 반응탑 설계 및 장치제작

Fe^{2+} 산화철 촉매를 오존 분해반응의 개시제로 사용하여 오존을 hydroperoxide radical(HO_2^{\cdot})과 superoxide anion radical($O_2^{\cdot-}$)로 전환시켜 분해반응을 촉진시킴으로써 고효율의 OH^{\cdot} 라디칼을 생성시킬 수 있는 촉매반응 시스템을 Fig. 2와 같이 설계하여 제작하였다. 원료가스는 산소 또는 공기를 사용할 수 있는데, 고농도의 오존을 사용할 경우에는 산소를 사용하고, 저농도일 경우는 공기를 사용할 수 있도록 제작하였다. 원료가스는 실리카겔이 채워진 수분제거 trap을 통과시켜 가스 속에 포함된 수분을 제거한

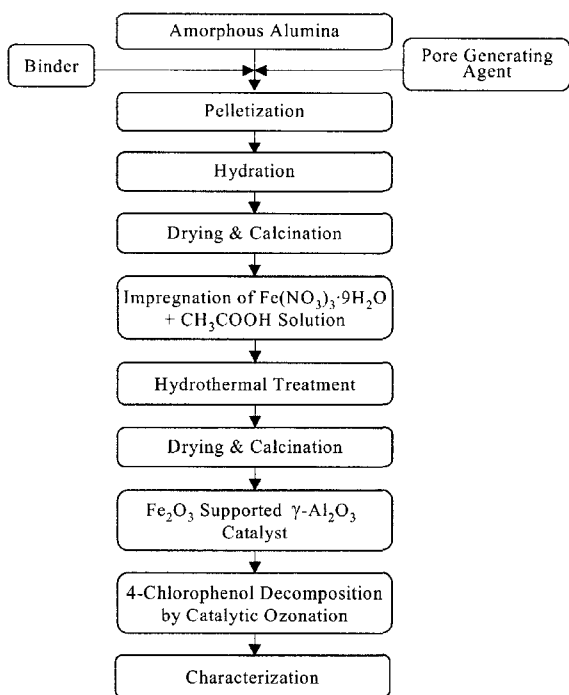
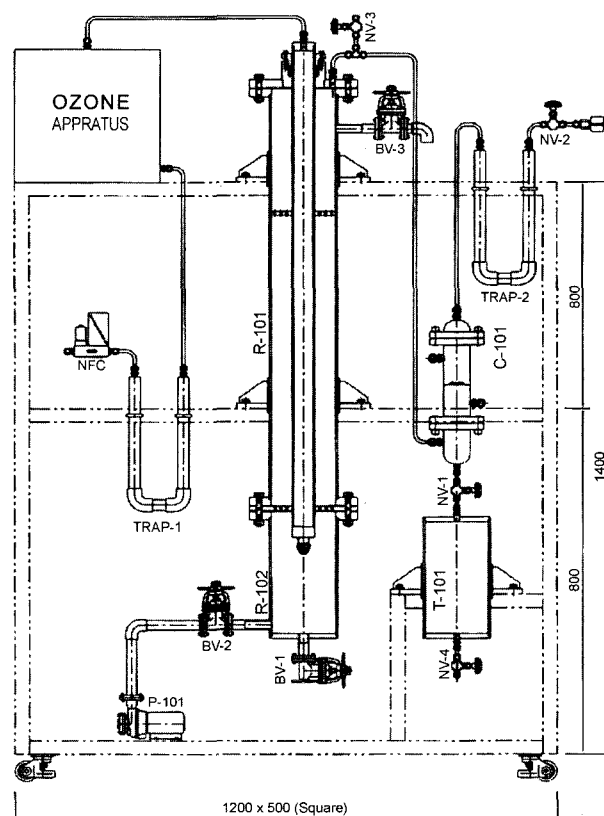


Fig. 1. Flow diagram for preparation of Fe₂O₃ supported γ-Al₂O₃ pellet by hydrothermal treatment and 4-chlorophenol decomposition by catalytic ozonation.

후, mass flow controller를 통하여 유량을 정확히 제어하여 오존발생기에 공급되도록 하였다. 공급된 원료가스는 오존발생기에서 코로나 방전을 통하여 오존이 발생되는데, 오존발생기는 산소를 사용하였을 경우 2.2 g/h의 오존을 생산할 수 있는 용량의 제품을 사용하였다. 촉매반응기에 오존의 공급은 반응기 중앙에 직경 50 mm의 deep pipe를 거쳐 촉매반응기 하단의 glass distributor에서 미세하게 분산 될 수 있도록 하였으며, raschig ring을 설치하여 불균일 표면을 만들어 줌으로써 오존의 용존 효율을 높일 수 있도록 하였다. Raschig ring column을 통과한 가스는 촉매 층을 통과하면서 분해가 촉진될 수 있도록 설계하였으며, 분해 후 배오존의 농도를 분석함으로써 공급 오존의 분해효율을 측정할 수 있도록 시스템을 구성하였다. 촉매 층을 통과하여 배출되는 가스는 산소, 이산화탄소, 질소산화물 및 미분해 된 오존과 다량의 수분이 포함되어있기 때문에 이를 직접 오존농도분석기로 분석할 수 없다. 따라서 shell & tube type의 cold trap을 거쳐 수분을 완전히 제거할 수 있도록 설계하였으며, 미분해 배오존은 MnO₂ 촉매탑에서 완전히 파괴시켜 배출하였다.

2.4. 분자오존공정과 촉매오존공정을 이용한 4-chlorophenol의 회분식 분해

제조한 촉매에 대한 오존의 OH· 라디칼 전환특성을 평가하기 위해 model organic으로써 난분해성 화학물질인 4-



R-101, R-102: Catalyst Reactor, T-101: Condensated Water Reservoir, C-101: Cold Trap, P-101: Proportional Diaphragm pump, Trap 1, 2: Moisture Trap, MFC: Mass Flow Controller, NV-2: Flow Meter.

Fig. 2. Catalytic ozonation reaction system for OH· conversion of ozone.

chlorophenol을 선정하였다. 1000 ppm 4-chlorophenol을 100 l 제조한 다음, 순환식 batch 반응으로 분해시켜 촉매를 사용하지 않았을 경우와 촉매를 사용하였을 경우를 비교하였다. 사용된 공급가스의 오존농도와 유량은 각각 20 g/m³ 및 2.0 l/min이었고, 4-chlorophenol 용액은 2.3 l/min로 순환하여 공급하였으며, 촉매는 1.7 kg을 충전시켰다.

시간의 경과에 따른 공급가스 오존농도와 배오존의 시간에 따른 농도 변화를 비교 측정하고 4-chlorophenol의 농도를 분석하여 분자오존 및 촉매오존에 의한 1000 ppm 4-chlorophenol의 회분식 분해효율을 분석하였다.

2.5. 분자오존공정과 촉매오존공정을 이용한 4-chlorophenol의 연속식 분해

연속반응을 통한 오존의 OH· 라디칼 전환특성을 평가하기 위해 50 ppm 4-chlorophenol 용액을 제조하고, 이를 1.15 l/min 속도로 연속공급하면서 촉매를 사용하지 않고 분자오존만을 이용하여 분해한 경우와 촉매를 사용하여 분해하였을 때를 구분하여 분해효율을 비교 측정하였다. 또한 유량의 변화에 따른 4-chlorophenol의 분해거동을 관

찰하기 위해 2.3 l/min로 유량을 증가시켜 분해효율을 측정하였고, 이때 사용된 촉매의 양과 공급가스의 오존농도는 각각 1.7 kg과 20 g/m³이었으며, 오존의 공급량은 2.0 l/min로 하였다. 시간의 경과에 따른 공급가스 오존농도와 배오존의 시간에 따른 농도 변화를 비교하고, 4-chlorophenol의 농도를 분석하여 분자오존 및 촉매오존에 의한 50 ppm 4-chlorophenol의 연속식 분해효율을 측정하였다.

2.6. 분석 및 관찰

원료와 각 반응조건에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위하여 X선 회절분석기(XRD: D/MAX-III B, Rigaku, Japan)를 사용하였고, γ -알루미나 펠릿과 산화철 담지 γ -알루미나 촉매의 비표면적은 N₂ BET법(ASAP 2000, Micro. Inst.)으로 측정하였으며, 기공크기와 기공부피는 수은침투법(Porosimeter, AutoPore IV 9500 Micro. Inst.)에 의해 측정하였다. 기계적 강도 측정은 grain crushing test(Geomechanic)를 이용하여 1개 시료 당 20개씩 취하여 파괴강도를 측정하였으며, 최고 값과 최하 값을 버린 나머지를 평균하여 구하였다. 공급가스의 오존농도와 배출가스의 오존농도는 자외선 감응방식의 오존분석기(OKITRONICS, UV Ozone Monitor)를 사용하여 시간이 경과함에 따라 일정한 값에 수렴하는 수치를 측정하고 이들 값을 plotting하여 분석하였다. Model organic으로 사용한 4-chlorophenol의 반응 전·후 농도분석은 액체크로마토그래피(HPLC)로 분석하였다. 이 때 UV 파장은 280 nm였으며, column은 Water Spherisorb 5 μ m ODS2 4.6 \times 150 mm를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순수에서 오존의 촉매오존 분해 거동

순수에서 오존의 반감기는 20분 정도 되기 때문에 오존을 분해시킬 수 있는 물질(scavenger)이 포함되어 있지 않다면 대부분 분자오존으로 존재하고 일부만 분해 될 것이다. 또한 미분해 된 오존은 물보다 가볍기 때문에 대부분 배오존으로 배출되어 더 이상 물속에 체류할 수 없게 된다. 따라서 분자오존 상태로 물속에 체류하고 있는 동안 오존을 분해시켜 산화력이 강한 OH \cdot 라디칼로 전환하는 것이 바람직하다.

본 연구에서는 난분해성 유기물질의 분해에 앞서 순수에서 오존의 분해 거동을 관찰하기 위해 순수를 2.3 l/min 속도로 정량 공급하면서 농도가 20.0 g/m³인 공급오존을 2 l/min로 column을 통과시켜 배오존의 농도를 120분 동안 측정했을 때, 촉매를 사용하지 않은 경우와 촉매 1.7 kg을 사용하였을 경우 각각에 대한 시간에 따른 농도의 변화를 측정하여 분해효율을 비교하였다. 이에 대한 결과는

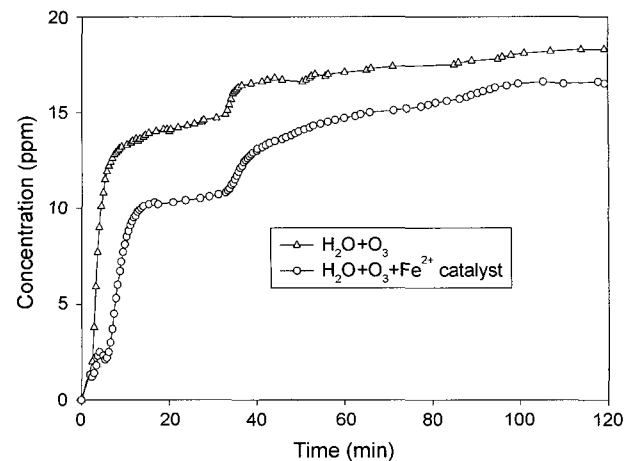


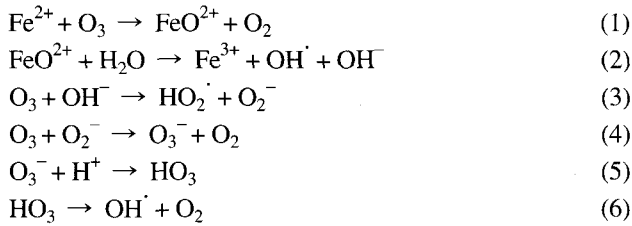
Fig. 3. The O₃ concentration profiles for exhaust gas through the model water.

Fig. 3에 나타낸 바와 같으며, 시간이 경과함에 따라 배오존의 농도는 증가하는 경향을 보였다. 측정 후 약 100분이 경과하면서부터 배오존 농도는 일정한 값에 수렴되었으며, 이 때 나타내는 값을 배오존 농도로 정의하였다.

Fig. 3의 시간에 따른 농도의 변화 그림에서 촉매를 사용하지 않았을 경우 배오존의 농도는 18.3 g/m³으로 오존 분해율은 약 8.5%로 나타났다. 반면 촉매를 사용하였을 경우 배오존의 농도는 16.5 g/m³이었고, 이 때 오존 분해율은 약 17.5%로 촉매를 사용하지 않았을 경우 대비 약 2배 이상의 증가를 나타냈다.

이와 같은 결과로부터 γ -알루미나의 불균일 표면은 오존의 용해도를 증가시키며, Fe₂O₃가 O₃와 반응하여 FeO²⁺와 O₂를 생성하고, FeO²⁺는 물과 반응하여 Fe³⁺와 OH \cdot 라디칼 및 OH \cdot 라디칼을 생성시키는 일련의 반응이 개시 반응에 앞서 진행되는 것으로 예상된다.²⁸⁾ 상기 반응에서 생성된 OH \cdot 라디칼은 O₃와 반응하여 hydroperoxide radical (HO₂ \cdot)과 superoxide radical anion(O₂ \cdot^-)을 생성시키고, HO₂ \cdot 는 다시 O₂ \cdot^- 와 H⁺로 이온화되는 개시반응이 뒤따르는 것으로 보여진다. 이와 같은 개시반응은 연속반응을 수반하면서 오존이 HO₂ \cdot 와 O₂ \cdot^- 로 용해되고, O₂ \cdot^- 는 다른 오존분자에 전자를 제공하여 O₃ \cdot^- 을 형성시키며, O₃ \cdot^- 은 H⁺ 이온과 결합하여 HO₃를 만들고, HO₃는 O₂ 분자를 배출함으로써 OH \cdot 라디칼을 생성시키는 것으로 판단된다. 촉매를 사용하지 않았을 경우는 이와 같은 반응을 개시 또는 촉진시킬 수 있는 순환반응(cyclic reaction)기구가 형성되어 있지 못하기 때문에 오존의 분해는 매우 느리게 진행될 것이다. 또한 Fe²⁺ 담지 γ -알루미나 촉매가 HO₂ \cdot 및 O₂ \cdot^- 생성반응 개시제로서의 역할 뿐 아니라, 펠릿 형태의 촉매자체 또는 촉매표면에 형성된 기공으로 인한 불균일 표면이 오존과 물의 접촉효율을 높임으로써 오존의 분해 반응 속도를 증가시키는 것으로 보여진다.

Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 촉매의 존재 하에서 오존의 분해반응은 다음과 같은 과정을 수반할 것으로 예상된다.



식 (1)~(6)과 같이 일련의 OH[·] 라디칼 생성반응은 용액 내에 OH[·] 라디칼 scavenger인 유기물이 존재할 때 더욱 촉진될 것으로 보이며, 이러한 반응은 Hoigne 등이 나타낸 바와 같이 cyclic 반응형태로 계속 발생할 것이다.⁵⁾

촉매와 오존분자와의 개시반응이 잘 일어나게 하기 위해서는 공급되는 오존을 물속에서 미세화 시켜 촉매표면과 접촉효율을 높이는 것이 필요하다. 또한 물과 오존이 반응할 때 통과할 때 원형단면의 중심부 유속은 원주방향보다 빠르게 나타난다. 따라서 촉매반응기 단위면적당 오존 및 물의 유속 차이에 의한 접촉효율 저하를 방지하기 위한 설계가 필요하다. 본 연구에서는 직경 150 mm 반응기 중심부를 50 mm의 오존 공급관으로 매운 도넛 형태의 단면구조를 갖도록 하여 문제를 해결하였다.

3.2. 분자오존공정과 촉매오존공정에 의한 4-chlorophenol의 회분식 분해거동

난분해성 유기물인 4-chlorophenol의 분자오존 및 촉매오존에 의한 분해거동을 회분식, 연속식으로 구분하여 고찰하였고, 연속식에 있어서는 유량의 변화에 따른 분해거동을 배오존 농도와 4-chlorophenol의 농도를 분석하여 비교함으로써 관찰할 수 있었다.

먼저, 15°C에서 1000 ppm의 4-chlorophenol 100 l를 회분

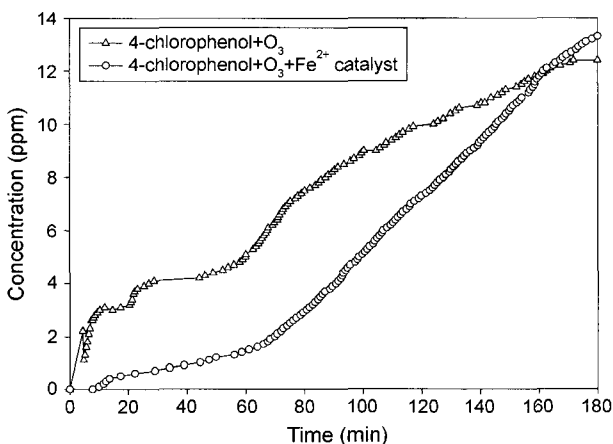


Fig. 4. The O₃ concentration profiles for exhaust gas through the 4-chlorophenol solution of 1000 ppm in batch operated reaction.

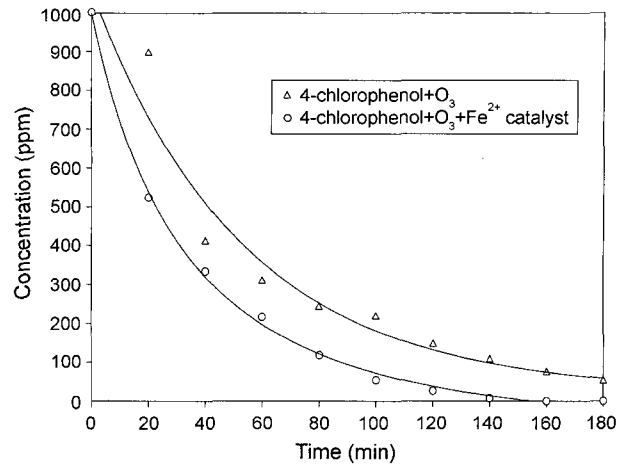


Fig. 5. Comparison of 4-chlorophenol concentration profiles in batch operation reaction.

식으로 반응시켜 촉매 존재 여부에 따른 실험결과, Fig. 4에서 보는 바와 같이 촉매를 사용한 경우 반응을 시작하여 160분까지는 배오존의 오존농도가 낮게 나타났다. 이는 촉매의 OH[·] 라디칼 전환 작용이 촉진되어 4-chlorophenol의 분해를 촉진시킨 결과이다. 촉매를 사용하지 않았을 경우는 160분까지 배오존의 오존농도가 높게 나타났으나, 160분 이후부터는 촉매를 사용했을 때보다 낮게 나타나는 것을 알 수 있다. 상기 현상은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 1000 ppm의 4-chlorophenol이 완전 분해되었기 때문이다. 그림에서 촉매를 사용하지 않았을 때는 180분 이후에도 70 ppm을 유지하여 완전분해가 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 실험결과 촉매를 사용하지 않았을 경우는 약 230분 후에 완전분해가 이루어져 촉매를 사용했을 경우보다 70분 정도 더 소요되었다. 오존소모량을 비교하면 2.0 l/min로 산소를 공급하면서 20 g/m³의 오존을 발생시켰을 때 160분까지의 오존소모량은 6.4 g이고, 230분 후 오존소모량은 9.2 g이 되어 촉매를 사용하지 않았을 경우는 2.8 g의 오존이 더 소비되게 된다. 따라서 촉매를 사용하지 않고 1000 ppm의 4-chlorophenol을 완전히 분해하기 위해서는 촉매를 사용하였을 경우보다 1.43배의 오존이 더 필요하게 되고, 반대로 촉매를 사용하였을 경우는 촉매를 사용하지 않았을 경우보다 43% 정도 오존 소모량을 감소시킬 수 있다.

Fig. 6은 촉매를 사용하지 않았을 때와 촉매를 사용하였을 때로 구분하여 50 ppm의 4-chlorophenol 용액을 1.15 l/min 속도로 연속 공급하면서 분해했을 때 배오존의 농도윤곽을 나타낸 그림이다. 그림에서 촉매를 사용하지 않았을 경우는 20 g/m³의 원료 오존 중 12 g/m³이 4-chlorophenol 분해반응에 기여하여 8 g/m³이 배오존으로 배출됨으로써 원료오존의 약 60%가 소모되었으며, 촉매를 사용했을 경우는 16 g/m³이 반응에 기여하고 4 g/m³만이 배오존

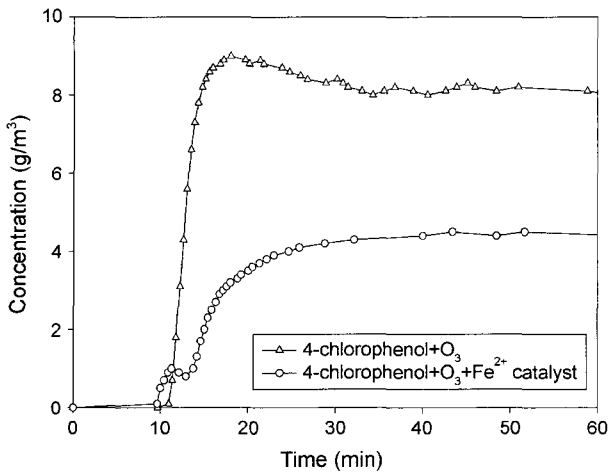


Fig. 6. The O₃ concentration profiles for exhaust gas through the 4-chlorophenol solution of 50 ppm in continuous operation reaction.

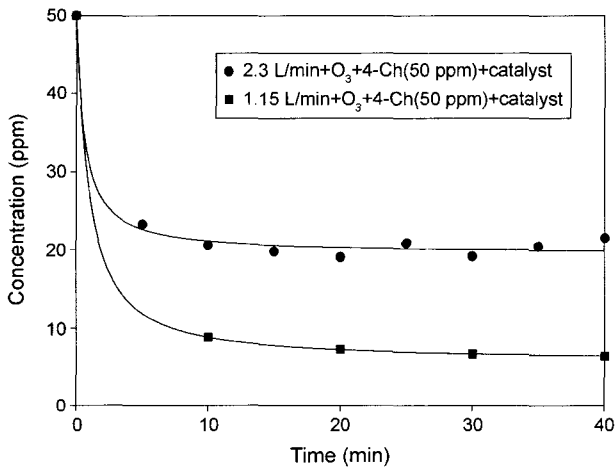


Fig. 7. The 4-chlorophenol concentration profiles through the catalyst column with different flow rate in continuous operation reaction.

으로 배출되어 공급되는 오존의 약 80%가 소모되었다. 따라서 촉매를 사용함으로써 20% 정도의 분해효율을 높일 수 있었는데, 이는 촉매의 작용으로 OH· 라디칼 생성이 촉진되어 배오존의 농도가 낮게 나타났기 때문이다.

3.3. 분자오존공정과 촉매오존공정에 의한 4-chlorophenol의 연속식 분해거동

Fig. 7은 50 ppm의 4-chlorophenol 용액의 유량을 변화시키면서 촉매오존에 의한 연속반응을 실시했을 때 유량변화에 따른 분해효율을 나타내었다. 용액의 유량을 2.3 l/min로 공급했을 때 촉매반응 후 4-chlorophenol의 농도는 22 ppm으로 56%의 분해효율을 나타내지만, 유량이 1.15 l/min일 때 촉매반응 후 4-chlorophenol의 농도는 약 7 ppm 정도로 86% 정도의 분해효율을 나타내었다. 상기 결과는

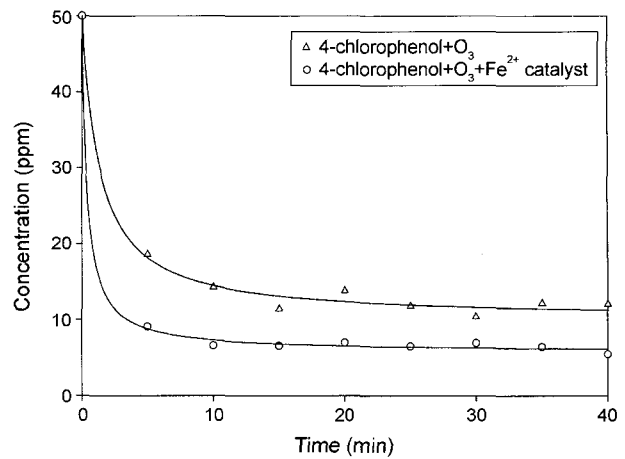


Fig. 8. Comparison of 4-chlorophenol concentration profiles in continuous operation reaction.

촉매와의 접촉시간이 OH· 라디칼 생성에 직접적 관계가 있었다. 그러므로 유량이 증가할수록 촉매의 양과 촉매탑의 길이를 충분히 증가시켜 촉매와 반응물 간 접촉시간을 늘리는 것이 필요하다. 또한 4-chlorophenol과 촉매와의 접촉효율을 높일 수 있도록 불균일 표면구조를 갖는 촉매의 설계가 필수적이라고 추정된다.

Fig. 8은 50 ppm의 4-chlorophenol 용액을 1.15 l/min 속도로 연속 공급하면서 촉매를 사용하였을 경우와 촉매를 사용하지 않았을 경우의 분해효율을 분석한 그림이다. 촉매를 사용하지 않았을 경우 반응탑을 통과한 용액의 4-chlorophenol 농도는 15 ppm 정도로 70%의 분해효율을 나타내었고, 촉매를 사용했을 때는 4-chlorophenol의 농도가 5 ppm 정도로 약 90%의 분해효율을 보였다. 촉매를 사용하지 않았을 경우는 70% 이상 분해효율을 기대할 수 없지만, 촉매를 사용하였을 경우 촉매의 양을 늘려 기존의 1.7 kg 보다 많은 양의 촉매를 충전시켜 촉매반응탑의 높이를 증가시키면 분해효율을 한층 더 높일 수 있다. 따라서, 난분해성 유기물의 농도와 처리용량을 고려하여 촉매의 양을 설계한 후 촉매반응기를 제조하는 것이 바람직하다. 결론적으로 촉매를 충분히 충전시켜 반응물과 촉매와의 접촉시간을 길게 하면 오존의 OH· 라디칼 전환반응이 용이하게 되어 분자오존 대부분이 OH· 라디칼로 전환됨으로써 오염물질의 분해속도와 분해효율이 증가하게 된다.

4-chlorophenol의 catalytic ozonation 분해반응기구를 종합하면 먼저 식 (1)~(6)과 같은 반응경로를 거치면서 Fe²⁺가 오존의 OH· 라디칼 분해반응에 기여하여 Fe³⁺로 되고, 4-chlorophenol이 O₃ 분자와 직접적 반응하거나 또는 OH· 라디칼과 반응함으로써 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene과 4-chloro-1,2-dihydroxybenzene으로 변화된다. Fig. 9에서처럼 second compound인 intermediates는 특히 OH· 라디칼이 4-chlorophenol의 ortho-position을 선택적으로 공격하여 생

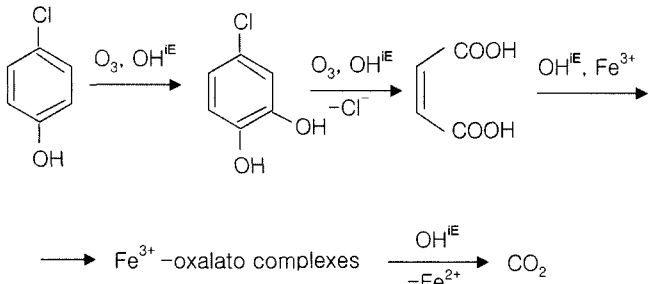


Fig. 9. General reaction pathway proposed for the 4-chlorophenol mineralization by O₃ and ozonation catalyzed with Fe²⁺.

성을 촉진시키고, OH· 라디칼은 second compound의 C-Cl 결합을 파괴함으로써 maleic acid를 생성하고 Fe³⁺와 oxalic complexes를 형성한다. 이와 같은 oxalic complexes는 OH· 라디칼에 의해 CO₂로 분해되고, Fe³⁺는 Fe²⁺로 다시 환원되어 미분해 된 4-chlorophenol을 cyclic reaction 형태로 계속 분해하는 것으로 판단된다. 한편, C-Cl 결합이 파괴되면서 생성된 maleic acid는 다른 free OH· 라디칼과도 반응하여 oxalic acid를 만들고, 최종적으로는 CO₂로 중화되는 것으로 사료된다.

4. 결 론

순수에서 Fe²⁺ 담지 γ-알루미나 촉매는 HO₂· 및 O₂⁻ 생성반응의 개시제로서의 역할 뿐 아니라, 펠릿 형태의 촉매자체 또는 촉매표면에 형성된 기공으로 인한 불균일 표면이 오존과 물의 접촉효율을 높임으로써 오존의 분해반응 속도를 증가시켰으며, 오존의 OH· 라디칼 전환에 기인한 오존 분해효율은 17.5%로 촉매를 사용하지 않았을 때의 8.5% 보다 배 이상 높게 나타났다.

Catalytic ozonation에 의한 4-chlorophenol의 분해는 Fe²⁺가 오존을 OH· 라디칼로 분해하여 Fe³⁺로 되고, OH· 라디칼이 4-chlorophenol의 ortho-position을 선택적으로 공격함으로써 4-chloro-1,3-dihydroxybenzene과 4-chloro-1,2-dihydroxybenzene의 생성을 촉진시켰으며, OH· 라디칼이 이들 intermediates의 C-Cl 결합을 파괴함으로써 Fe³⁺와 oxalic complexes를 형성하며 분해되었다. Oxalic complexes는 OH· 라디칼에 의해 CO₂로 중화되었고, Fe³⁺는 Fe²⁺로 환원되면서 cyclic 분해반응에 계속 관여하였으며, 반응조건에 따른 결과는 다음과 같다.

1. 1000 ppm의 4-chlorophenol 용액을 batch식으로 완전 분해했을 때, 촉매를 사용한 경우는 촉매를 사용하지 않았을 때보다 분해시간이 70분 단축되어 43% 정도 오존 소모량을 감소시켰다.

2. 50 ppm의 4-chlorophenol 용액을 1.15 l/min 속도로 연속식으로 분해했을 때, 촉매를 사용하지 않았을 경우는

70% 이상의 분해효율을 기대할 수 없지만 촉매를 사용했을 경우는 90% 이상의 분해효율을 나타내었다. 그러므로 촉매의 양을 증가시킬 경우 완전한 분해가 가능할 것으로 추정된다.

REFERENCES

1. B. C. Lippens and J. J. Steggerda, "Active Alumina, Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts," **4** 171-211 (1970).
2. R. K. Oberlander, "Aluminas for Catalysts-their Preparation and Properties," *Appl. Ind. Catalysis*, **3** 63-111 (1984).
3. P. Nortier and M. Soustelle, "Alumina Carriers for Automotive Pollution Control, pp. 275-300, in Catalysis and Automotive Pollution Control, Ed. by A. Crucq and A. Frennet, Elsevier Sci., Amsterdam, B. V. (1987).
4. T. Yoshida, "Selection and Design of Advanced Granulation Machine," *KICHE Sym.*, **129** (1988).
5. B. Langlais, D. A. Reckhow, and D. R. Brink, "Ozone in Water Treatment," *Application and Engineering, 2nd Ed., American Water Works Association Research Foundation: Compagnie* (1991).
6. H. J. Chun, "Catalysis and Introduction," 3rd ed. (1995).
7. R. B. Bagwell and G. L. Messing, "Critical Factors in the Production of Sol-Gel Derived Porous Alumina," *Key Eng. Mater.*, **115** 45-64 (1996).
8. C. Misra, "Aluminum Oxide (Hydrate)," *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 4th Ed., **2** 317-30 (1992).
9. L. K. Hudson, C. Misra, and K. Wefers, "Aluminum Oxide," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th Ed., **A1** 557-94 (1985).
10. R. D. Woosley, "Activated Alumina Desiccants," pp. 241-250, in *Alumina Chemicals*, 2nd Ed., Ed. by L. D. Hert, *Am. Ceram. Soc.*, Vidalia, LA (1990).
11. D. K. Kim, J. M. Lee, and B. S. Lee, "The Study Using Rotating Pan Granulator on Growth of Spherical Particle," *J. Kor. Chem. Eng.*, **29** [2] 159-65 (1991).
12. S. Y. Kim and Y. S. Kim, "Formation Mechanism of Amorphous Alumina by Rapid Calcination of Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32** [9] 1065-75 (1995).
13. S. Y. Kim and Y. S. Kim, "Properties of Amorphous Alumina as Precursor of Catalyst Support," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [1] 92-100 (1996).
14. N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic, and A. Terlecki-Baricevic, "Properties of Activated Alumina Obtained by Flash Calcination of Gibbsite," *J. Coll. Interface. Sci.*, **150** [1] 36-41 (1992).
15. Z. J. Galas, S. Janiak, W. Mista, J. Wrzyszczyk, and M. Zawadzki, "Morphological and Phase Changes of Transition Aluminas During their Rehydration," *J. Mat. Sci.*, **28** 2075-78 (1993).
16. C. C. Huang and H. O. Kono, "Granulation and Rehydration of Rehydratable Alumina Powders," *Ind. End. Chem. Res.*, **28** 910-19 (1989).
17. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Rehydration Properties of Amorphous Alumina Powder in Low

- Water/Alumina Ratio," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [10] 1085-93 (1998).
18. M. Absi-Halabi, A. Stanislaus, and Al-Zaid, "Effect of Acidic and Basic Vapors on Pore Size Distribution of Alumina under Hydrothermal Conditions," *Appl. Catalysis A: Gene.*, **101** 117-28 (1993).
 19. C. Cooper and R. Burch, "An Investigation of Catalytic Ozonation for The Oxidation of Halocarbon in Drinking Water Preparation," *Wat. Res.*, **33** [18] 3695-700 (1999).
 20. R. Sauleda, "Enric Brillas Mineralization of Aniline and 4-chlorophenol in Acidic Solution by Ozonation Catalyzed with Fe^{2+} and UVA Light," *Appl. Catalysis B: Env.*, **29** 135-45 (2001).
 21. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "The Characteristic of Amorphous Alumina Hydrated in Alkali Solution," *Kor. Ceram. Soc.*, **P-9** (2001).
 22. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of High-Capacity Ceramic Catalytic Support from Gibbsite," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 245-51 (2002).
 23. H. J. Noh, J. K. Lee, D. S. Seo, and K. H. Hwang, "Preparation of Zirconia Nanocrystalline Powder by the Hydrothermal Treatment at Low Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [3] 308-14 (2002).
 24. J. Y. Yun, H. D. Kim, and C. H. Park, "Fabrication of Double-Layered Porous Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [10] 919-27 (2002).
 25. B. K. Park, J. K. Suh, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of Mesoporous Boehmite Nano Particles by Hydrothermal Synthesis," *Kor. Ceram. Soc.*, **F7** (2002).
 26. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Preparation of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [7] 683-89 (2003).
 27. B. K. Park, J. M. Lee, and D. S. Suhr, "Effect of CH_3COOH Concentration on Characteristics of Fe_2O_3 Supported γ -Alumina Catalyst by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [8] 758-64 (2003).
 28. E. Piera, J. C. Calpe, E. Brillas, X. D. Nech, and J. Peral, "2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Degradation by Catalysed Ozonation : $TiO_2/UVA/O_3$ and $Fe(II)UVA/O_3$ Systems," *Appl. Catalysis B: Env.*, **27** 169-77 (2000).