

페놀의 촉매오존산화 반응에 관한 연구 Catalytic Ozonation of Phenol

이철규[†] · 우정훈
Cheal-Gyu Lee[†] · Jeong-Hun Woo

청주대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Chongju University

(2011년 8월 23일 접수, 2011년 10월 26일 채택)

Abstract : In this study AOPs of O₃/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation and O₃/MgO/UV radiation system for phenol treatment in aqueous solution was performed in a laboratory scale circulating batch reactor. Flow rate of ozone 1.0 L/min, ozone concentrations 150 ± 10 mg/L was maintained constantly at the above-mentioned oxidation processes. During the oxidation processes the COD_{Cr} and TOC was measured in the composition. The pseudo first-order rate constants of the processes was 5.12 × 10⁻⁵, 1.19 × 10⁻⁴ and 1.79 × 10⁻⁴ sec⁻¹, and the activation energy was 3.03, 1.79 and 2.32 kcal · mol⁻¹ at 20°C, respectively. It was found that both Mg(OH)₂ and MgO had remarkable accelerations on degradation of phenol and removal of COD in water. On this basis, O₃/MgO/UV system is an effective and feasible routes for catalytic ozonation of phenol in water.

Key Words : Phenol, AOPs, Mg(OH)₂, MgO, Activation Energy

요약 : 본 논문에서는 실험실적 규모의 순환형 회분식 반응기에서 수용액상 phenol을 처리하기 위해 O₃/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation 그리고 O₃/MgO/UV radiation 고급산화공정(AOPs)에 대한 연구를 수행하였다. 오존의 유량은 1.0 L/min, 오존 농도를 150 ± 10 mg/L로 일정하게 유지 하였으며, 산화반응에 나타나는 COD_{Cr} 및 TOC를 각각 측정하였다. 20°C에서 O₃/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation 그리고 O₃/MgO/UV radiation에 대한 유사 1차 반응속도 상수는 각각 9.31 × 10⁻⁵ sec⁻¹, 1.19 × 10⁻⁴ sec⁻¹ 그리고 1.79 × 10⁻⁴ sec⁻¹, 활성화 에너지는 각각 3.03 kcal · mol⁻¹, 1.79 kcal · mol⁻¹ 그리고 4.23 kcal · mol⁻¹로 나타났다. 수용액상에서 Mg(OH)₂와 MgO가 phenol의 분해와 COD의 제거에 현저한 촉진작용을 나타낸다는 것을 확인하였다. 이러한 실험 결과에 기초하여 O₃/MgO/UV 시스템이 수용액상 phenol을 처리하기 위한 효율적이고 용이한 방법임을 제시하였다.

주제어 : Phenol, 고급산화공정, Mg(OH)₂, MgO, 활성화에너지

1. 서론

페수의 오염은 주로 PAH (polycyclic aromatic hydrocarbons), 염료, 할로겐화 탄화수소, phenol의 합성물 등과 같은 유기오염물질의 존재에 기인한다.^{1,2)} 염료산업, 석유 정제, 농약, 유기약품제조 등과 같은 많은 산업 공정의 폐수에 phenol이 존재하고 있으며 phenol 화합물은 호흡기, 발암, 심장병 등 심각한 건강문제를 일으키고 독성과 냄새를 유발시키기 때문에 미국 EPA에서는 고독성 및 발암성 난분해성 오염물로 나타내었다.^{3,4)}

Phenol 폐수 처리 방법으로는 습식 과산화,^{1,5)} 촉매 습식 공기산화,⁶⁻⁸⁾ 흡착⁹⁾ 그리고 오존산화반응^{10,11)}이 많이 연구되고 있으며 그 중에서도 오존산화반응은 수중의 무기화 된 유기오염물질 처리에 널리 사용되는 방법이다. 그러나 phenol은 오존산화에 의해서 효과적으로 산화되지 않고 그들 부산물의 생성으로 인하여 독성과 난분해성이 증가하고 무기화 수준이 더 낮아지게 된다.¹²⁾ 이 문제를 해결하기 위하여 고도산화처리인 O₃/UV, O₃/H₂O₂ 그리고 촉매 오존산화처리공정이 제안 되었다. 이들 처리 공정은 ·OH을 발생시켜 phenol을 높은 반응 속도로 분해시킬 수 있다.^{13,14)}

오존은 단일결합으로 이루어진 화합물, -COOH와 NO₂ 등의 작용기를 포함하는 방향족 화합물에 대하여 반응성이 매우 낮기 때문에 오존의 직접반응은 유기물 산화에 비교적 선택적인 특징이 있다.¹⁵⁾ 반면, ·OH은 오존 보다 높은 산화전위(2.80 V)를 가지며 비선택적으로 유기물과 반응하기 때문에 화학적 산화 처리에 효과적으로 적용될 수 있으므로¹⁶⁾ ·OH을 이용하여 유기물질을 제거하는 방법인 고급산화처리공정(AOPs : Advanced oxidation process)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁷⁾ O₃/UV radiation 혼합 공정은 오존 단독 공정에서 일어나는 반응과 UV radiation이 동시에 일어나도록 구성된 공정으로 ·OH의 생성을 극대화시켜 오존 단독 공정의 한계를 극복할 수 있는 고급산화처리 공정 중 하나이다.

최근 난분해성인 염료와 같은 난분해성 유기 오염물질들의 무기화와 제거를 위해 촉매 오존산화반응에 관한 논문이 발표되었으며 촉매 오존산화 반응이 효과적인 것으로 기술하였다.¹⁸⁻²¹⁾ 또한 다른 오염물질 제거하는데 있어서 촉매오존산화 공정의 효율성을 개선하기 위해 새로운 촉매 연구에 관심이 집중되고 있다.

Phenol 폐수의 오존산화 처리에 널리 사용되는 촉매는 전

[†] Corresponding author E-mail: cglee@cju.ac.kr Tel: 043-229-8572 Fax: 043-229-8572

이 금속 산화물²²⁻²⁴⁾, 금속 이온^{25,26)} 등이 널리 사용된다. 금속산화물 촉매는 용액 상에서 금속이온이 용출됨으로 균질 촉매와 마찬가지로 유기 오염물의 산화 과정에서 발생하는 짧은 고리의 산과 반응하여 이차 오염을 유발시키거나 촉매 비활성화를 일으키기도 한다. Assalin²³⁾ 등은 망간(II)과 구리(II)를 사용한 phenol의 촉매 오존산화반응을 연구하였고 두 금속이온이 명확하게 phenol의 분해속도를 촉진시킨다고 결론지었다. Okawa²⁶⁾는 금속이온의 존재는 아세트산 용액에 포함된 phenol의 오존산화분해 반응에 명확한 촉매효과가 있다고 하였다. Takehira 등²⁷⁾은 hydrotalcite 전구물질을 회화시켜 제조한 Cu/Fe/Al 혼합산화물 촉매가 수중에서 phenol과 oxalic acid를 무기화시키는데 높은 활성도를 나타낸다는 것을 발견하였다. Zhang 등²⁸⁾은 Co_3O_4 를 촉매로 사용하여 오존산화 반응을 수행한 결과 phenol의 분해속도를 촉진시킨다고 보고하였다.

최근 나노 크기의 알칼리 토금속 산화물은 높은 표면 반응성과 흡착용량²⁹⁾ 그리고 강한 수착성^{30,31)} 때문에 촉매 물질로서 관심이 집중되고 있다. Hsu 등²⁵⁾은 칼슘을 첨가한 phenol의 오존산화 반응에서 칼슘이온이 phenol의 분해속도를 증가시키는 촉매적 작용을 한다고 보고하였으며 phenol의 오존 산화분해 메카니즘과 칼슘이온이 첨가된 촉매오존산화 반응에 대한 메카니즘을 기술하였다. He 등³²⁾은 phenol 수용액에 원광석 brucite와 magnesia를 첨가하여 수행한 오존처리 연구결과 이들 광물이 phenol을 분해시키고 COD를 제거시키는 촉매작용을 나타낸다고 발표하였다.

오존산화 처리를 위하여 촉매의 높은 안정도와 활성도를 향상시키기 위한 촉매 개발 연구와 난분해성이고 독성 물질의 대표적인 산업폐수로 알려진 phenol을 효율적이고 안전하게 처리하기 위하여 현재 수많은 연구가 진행되고 있지만 COD 및 TOC 제거 관점에서 실제의 처리에 유용하게 적용될 수 있는 기초자료로 응용 될 수 있는 반응속도론적 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 phenol의 고도처리에 관한 연구로서 생체 필수금속으로 밝혀진 Mg 성분을 함유하는 $Mg(OH)_2$ 와 MgO를 각각 phenol 용액에 첨가시키고 오존과 UV radiation을 조합한 산화반응을 진행하였으며 이들 반응의 특성을 비교하기 위하여 COD와 TOC를 분석하고 반응속도론적 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생장치는 전기방전(코로나효과)에 의하여 오존을 발생시키는 Enotech사의 BSDE-200을 사용하였다. 유량은 1.0 L/min, 오존농도를 150 ± 10 mg/L로 유지하였으며, 생성된 오존은 오존분석기(Seki Electronics co., SOZ-6300)로 유입되어 오존농도가 측정되고 오존분석기를 통과한 가스는 phenol 시료가 포함된 반응기로 유입된다.

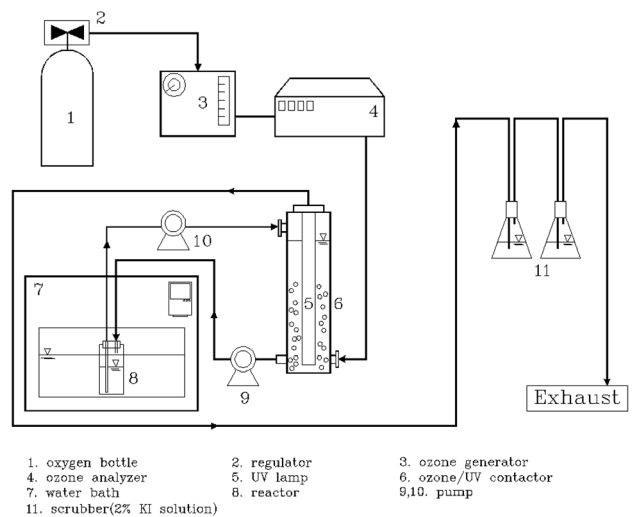


Fig. 1. Schematic diagram of ozone/UV reactor system.

O_3 /UV반응기는 내경 8 cm, 높이 85 cm이며 용량 4.5 L 원통형 스테인레스 제품을 설치하였으며 UV시스템은 길이가 84 cm, 직경 2 cm인 39 W의 저압수은램프(low pressure mercury lamp)를 254 nm 파장의 자외선원으로 사용하였고 기-액 접촉효율을 높이기 위해 기체분산노즐을 반응기 저부에 설치하였다.

항온 water bath (Daihan Scientific co., WiseCircuTM) 내부의 2 L의 원통형 유리 제품 용기에서 반응용액의 온도를 조절하고 펌프를 이용하여 반응기로 순환 시켰다. 방출되는 오존가스는 2% KI용액이 든 2개의 스크리버를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰다. O_3 /UV 산화장치 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 시약

실험에 사용한 시약은 phenol (KANTO chem. Co.) 그리고 $Mg(OH)_2$ 와 MgO는 (SHINYO PURE Co.) 제품을 구입하여 사용 하였다.

2.2.2. 실험과정

본 실험에서는 100 mg/L 로 제조한 phenol 용액에 99% 이상의 순도를 가지는 산소를 사용하여 발생시킨 오존을 통과시키고 UV 조사를 조합한 실험과 동일한 실험장치에 촉매를 첨가한 산화반응 실험을 각각 진행하였다. 촉매로서 사용된 $Mg(OH)_2$ 와 MgO는 각각 0.5 g 첨가되었다. 10°C, 20°C 그리고 30°C에서 각각 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min 그리고 60 min 동안 반응시켰으며 오존산화 반응에 따른 pH, COD_{Cr} 그리고 TOC의 변화를 측정하였다.

촉매가 첨가된 O_3 / $Mg(OH)_2$ /UV radiation, O_3 /MgO/UV radiation 시스템에서 라디칼 생성 반응의 가능성을 확인하기 위한 라디칼 포획제 첨가 실험은 3 g/L의 tert-butanol을 제조하여 동일한 실험 장치에 100 mL 포함시켜 촉매오존 산화 반응과 동일하게 실험하였다.

2.2.3. 반응 후 시료 성분 분석

(1) COD_{Cr}

COD (Chemical Oxygen Demand)는 Standard Method의 중 크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)법으로 수행하였다.

(2) TOC

TOC는 Shimadzu co., TOC-V CPH를 사용하여 측정하였다.

2.2.4. 잉여오존처리

폐 오존은 2% KI용액이 든 2개의 스크리버를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰다. 그 속에 포함된 KI용액은 식 (1)에 따라 오존과 반응한다. KI 용액의 발색정도에 따라 대기 중으로 폐 오존 배출 여부를 확인하였다.



3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매 첨가에 따른 pH의 변화

Phenol의 O₃/UV radiation 산화반응 및 Mg(OH)₂와 MgO를 각각 첨가한 O₃/UV radiation 산화반응을 수행하였으며 반응이 진행되는 동안 측정한 pH 값을 Table 1에 나타내었다.

반응 전 초기 pH는 순수 phenol 용액이 6.54, Mg(OH)₂와 MgO를 각각 0.5 g을 첨가 하였을 경우에는 10.2, 10.6 이었다. 순수 phenol 용액에서 O₃/UV radiation 산화 반응이 진행되는 동안에 pH는 6.54에서 3.95로 감소되었으며 Mg(OH)₂를 첨가 하였을 경우 pH는 10.2에서 8.64로 감소하였으나 MgO를 첨가하여 반응이 진행되는 동안 10.7 정도로

일정하게 유지되었다. 이러한 결과는 He 등³²⁾의 천연알칼리 광석인 브루사이트와 회화생성물인 마그네시아 촉매 첨가 반응 실험결과에서 나타나는 pH 변화 경향과 일치한다.

3.2. 촉매 첨가에 따른 COD 및 TOC 제거효율

20℃에서 Mg(OH)₂와 MgO의 존재 및 부재 하에 phenol의 O₃/UV radiation 산화 반응이 진행되는 동안 시간에 따른 COD 및 TOC 농도변화를 Fig. 2에 나타내었다. Mg(OH)₂를 첨가하여 60분 O₃/UV radiation 산화 반응 후에 COD 및 TOC 제거율은 촉매 부재 반응보다 각각 6.6%, 16.1% 증가하고, MgO를 첨가하면 COD 및 TOC 제거율이 각각 17.7%, 24.5% 증가한 결과를 나타냄으로서 Mg(OH)₂가 포함된 용액보다 MgO가 포함된 phenol용액의 산화반응의 COD 및 TOC 제거효율이 높게 나타났다.

3.3. 오존 직접산화 반응과 ·OH 반응

Mg(OH)₂와 MgO에 의한 ·OH 생성을 확인하기 위하여 *tert*-butanol 첨가 여부를 달리한 phenol 용액의 오존산화반응을 수행하였다.^{33,34)} 실험결과 나타나는 COD 제거율을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a), (b)에서 MgO 및 Mg(OH)₂가 각각 포함되고 *tert*-butanol이 추가된 phenol 용액을 60분 동안 오존산화반응 실험결과 COD/COD₀ 값이 각각 55.4%, 33.9%로 COD 제거율이 Mg(OH)₂보다 MgO가 크게 나타났다. 그리고 MgO용액에 *tert*-butanol의 첨가여부가 다른 실험결과에서 COD 제거율의 차이는 8.2%로서 Mg(OH)₂ 실험결과 나타난 2.1% 보다 크게 나타났다. MgO 포함용액이 Mg(OH)₂ 용액보다 *tert*-butanol의 영향이 크게 나타난 것으로부터 MgO가 포함된 용액이 Mg(OH)₂ 용액보다 ·OH 형성에 의한 phenol 산화반응이 우세한 것을 알 수 있다.

Table 1. Evolution of pH values during O₃/UV radiation and catalytic ozonation

Processes	Time (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
O ₃ /UV radiation	6.54	4.43	4.35	4.31	4.13	4.02	3.95
Mg(OH) ₂ addition	10.2	9.77	9.45	9.24	8.91	8.74	8.64
MgO addition	10.6	10.7	10.7	10.7	10.7	10.8	10.7

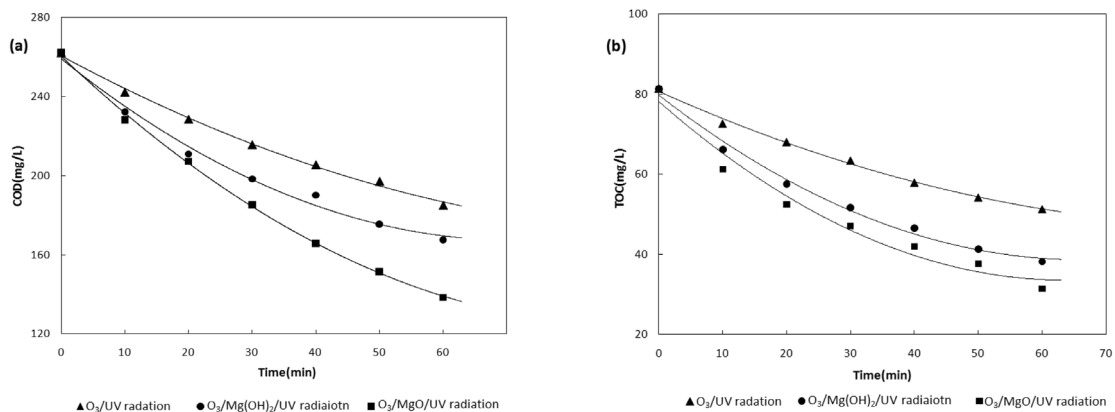


Fig. 2. The effects of Mg(OH)₂ and MgO on the (a) COD removal, (b) TOC removal during ozonation at 20℃.

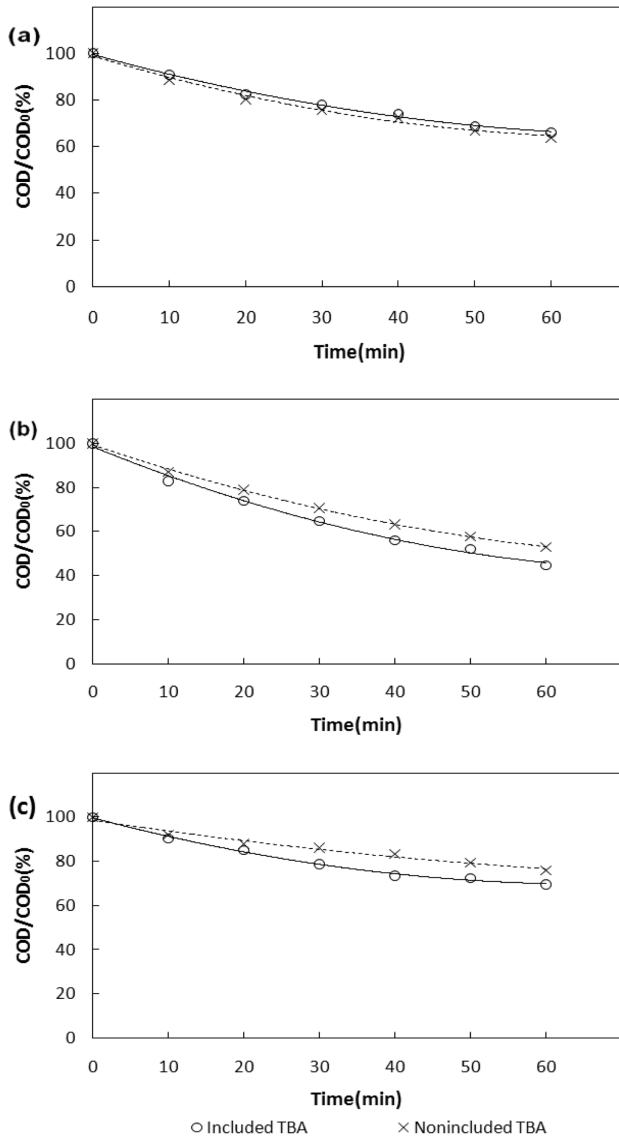
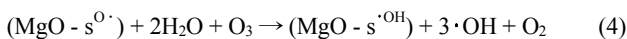
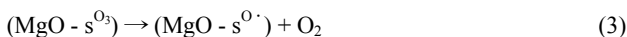
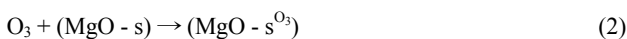


Fig. 3. Influence of *tert*-butanol on degradation of phenol (a) O₃/Mg(OH)₂/UV radiation, (b) O₃/MgO/UV radiation, (c) O₃/NaOH/UV radiation.

Table 1에 나타난 바와 같이 MgO가 반응용액에 첨가되면 가수분해 반응에 의해서 용액의 pH는 증가하였고 실험이 진행되는 동안 용액의 pH는 Mg(OH)₂ 반응용액 보다 pH변화가 매우 적게 나타났다. He 등³²⁾은 오존산화반응에서 pH가 10 이상인 실험 조건에서 촉매가 존재하면 ·OH 생성이 촉진되어 O₃의 분해 반응이 더 활성화 되는 실험결과와 일치한다.

Moussavi 등²¹⁾은 식 (2)~(4) 과정을 통하여 오존과 MgO가 반응하여 라디칼이 생성됨을 제안하였다.



여기서 MgO-s의 s는 MgO의 표면에서의 Lewis산을 의미한다. 식 (2)~(4)의 주요반응에서 모두 라디칼이 생성되고 이러한 라디칼은 단일 오존 산화반응보다 높은 비율로 유기물의 간접적인 산화를 일으켜 결과적으로 용액 중 유기물 분해를 향상 시킨다고 제안하였다.^{14,20,35)} 또한 Faria 등³⁶⁾도 활성탄을 촉매로 사용한 oxamic acid과 oxalic acid의 오존 산화반응에 대해 서로 비슷한 라디칼 생성 메커니즘을 제안하였다. 이와 일치하게 MgO가 첨가되면 O₃/UV radiation 반응은 ·OH의 생성으로 인하여 반응이 촉진되고 MgO가 존재하지 않는 radiation 반응보다 COD 제거율이 92.3% 증가하였다.

MgO 및 Mg(OH)₂가 각 포함된 phenol의 O₃/UV radiation 반응에 대한 실험결과를 비교해 볼 때 MgO 반응용액에서 COD 제거율이 크게 나타났다. 이와 같이 MgO가 포함된 반응용액에서 COD의 제거율이 크게 나타난 것은 반응이 진행되는 동안 pH가 영향을 미친 것으로 예측할 수 있다.

오존산화반응이 진행되는 동안 pH가 반응에 미치는 영향을 파악하기 위하여 ·OH와 반응성이 큰 *tert*-butanol 첨가 반응이 크기 때문에(반응속도상수 6 × 10⁸ M⁻¹sec⁻¹) ·OH생성 판단근거로 많이 사용된다. *tert*-butanol을 phenol 용액에 첨가하고 NaOH 용액을 MgO 용액과 동일한 pH 10.7로 조절하여 대조실험을 진행한 실험결과를 Fig. 3(c)에 나타내었다. 60분 동안 반응 후 나타난 COD 제거율은 MgO가 포함된 용액이 55.4%, NaOH가 포함된 용액이 29.5%으로 MgO가 포함된 phenol-용액이 NaOH가 포함된 용액보다 큰 값을 나타냈다.

tert-butanol 여부를 달리한 MgO와 NaOH 포함 용액에서 일어나는 COD/COD₀ 값은 MgO가 포함된 반응 용액에서 COD 제거율의 차이가 8.2%, NaOH가 포함된 반응 용액에서 6.3%로서 ·OH 생성효과가 유사하게 나타났다. 이와 같이 *tert*-butanol을 첨가시킨 MgO 반응 용액과 NaOH 반응 용액의 O₃/UV radiation 산화반응에서 COD 제거율이 높게 나타난 것은 O₃와 OH의 상호 작용으로 생성된 ·OH이 phenol의 분해를 촉진시키는 것으로 판단할 수 있다.

또한 phenol의 O₃/UV radiation 산화반응에 MgO 함유 반응 용액이 NaOH 함유 반응 용액보다 pH 조건이 유사함에도 불구하고 COD 제거율이 더 큰 값을 나타내는 것은 pH 영향 이외에 Mg와 phenol 또는 phenol 분해 중간생성물 등이 착물을 형성하여 O₃ 및 생성된 ·OH과 반응성을 증대시키는 것으로 예측 할 수 있다.

Mg(OH)₂ 및 MgO를 각각 첨가한 용액에서 O₃/UV radiation 산화반응이 진행됨에 따라 반응용액이 무색에서 적갈색으로 변한 후 다시 열리는 것으로부터 Mg²⁺가 phenol 분해 중간생성물과 착물을 형성되고 다시 분해됨을 가시적으로 확인할 수 있다. Okawa 등²⁶⁾은 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP)의 오존산화 반응에 관한 연구에서 Mn²⁺과 Fe³⁺이 첨가되면 각각 금속 이온이 없을 때보다 2.4배 4.5배 분해속도가 증가한 것은 아세트산에서 2,4-DCP와 Fe³⁺의 반응으로 오존과 높은 반응성을 가지는 Fe³⁺-phenolate 착물이 생성되기 때문으로 설명한 결과와 일치한다.

3.4. 오존산화 반응속도

반응속도상수의 계산은 Z. Shiyun³⁷⁾ 등이 물질의 분자에너지와 COD제거율, 반응 동역학의 관계를 이용하여 유사일차 반응을 유도한 방법을 사용하였다.

오존산화반응이 진행되는 동안 화합물들은 많은 중간생성물(intermediate)을 생성시킨다. 이것은 단순히 오존분자에 의한 산화반응뿐만 아니라 ·OH이 초기화합물과 모든 중간생성물과 반응하며, 최종생성물로 CO₂와 H₂O가 생성되기 때문이다. 오존산화반응에서 화합물 i 와 모든 중간체를 포함한 반응물의 종합적인 반응속도가 유사 1차 반응으로 진행된다면 식 (5)로 나타낼 수 있다.³⁸⁾

$$\ln(\text{COD}_i/\text{COD}_0) = -k_{\text{COD},i} t \quad (5)$$

같은 방법으로 TOC 제거율에 기초한 반응속도식을 적용하면 식 (6)이 된다.

$$\ln(\text{TOC}_i/\text{TOC}_0) = -k_{\text{TOC},i} t \quad (6)$$

Phenol의 오존분해 속도상수를 결정하기 위하여 반응의 진행에 따른 $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 와 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 를 도시한 결과 좋은 직선관계가 나타난 것으로부터 유사 1차 반응으로 진행됨을 확인하였다. Fig. 4에 20°C에서의 오존의 분해 시간에 대한 phenol의 $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 를 도시하여 나타내었다. 이와

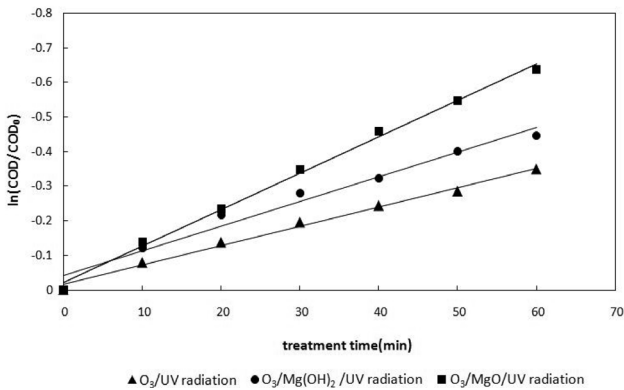


Fig. 4. The relationship between $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ and ozonation time of Phenol at 20°C.

같은 방법으로 $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 를 구하였으며 그래프의 기울기로부터 구한 각각의 반응속도상수(K)를 Table 2에 나타내었다.

3.5. 오존산화 반응의 온도의존성

본 논문에서는 O₃/UV radiation 산화 반응의 온도 영향을 알아보기 위하여 10°C, 20°C 그리고 30°C 조건하에서 각각 실험을 진행하였다. Mg(OH)₂와 MgO를 촉매로 온도를 변화시켜 오존산화반응을 수행한 phenol의 COD 제거 속도상수를 Table 2에 나타내었고 $\ln k_{\text{COD}}$ 를 Fig. 5에 나타내었다.

10°C, 20°C 그리고 30°C에서 구한 각각의 반응속도 상수로부터 Arrhenius 식 (7)을 사용하여 활성화 에너지(Ea)를 계산하였으며, 활성화 엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger) 및 활성화자유에너지(ΔG^\ddagger)는 다음 식 (8), (9), (10)에 의하여 계산하였다.

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (7)$$

$$\Delta H^\ddagger = Ea - R \cdot T \quad (8)$$

$$\ln A = \ln \left(1 + \frac{k_b \cdot T}{h} \right) + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (9)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (10)$$

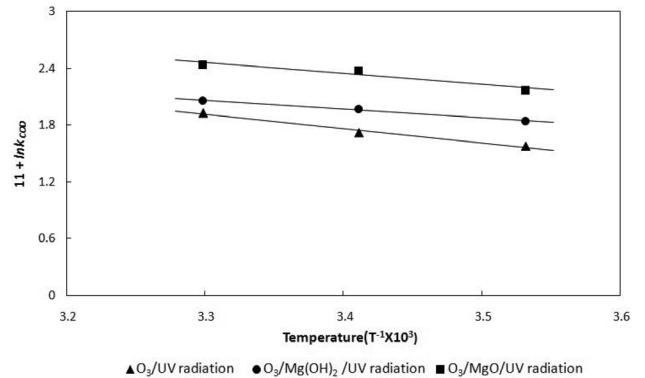


Fig. 5. A plot of $\ln k$ versus $1/T$ for the AOPs of phenol

Table 2. Rate constants k for the O₃/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation and O₃/MgO/UV radiation of phenol

Processes	Temperature (°C)	$k_{\text{COD}} \times 10^5, \text{sec}^{-1}$	$k_{\text{TOC}} \times 10^5, \text{sec}^{-1}$
O ₃ /UV radiation	10	8,06	11,0
	20	9,31	12,7
	30	11,5	15,7
O ₃ /Mg(OH) ₂ /UV radiation	10	10,5	17,8
	20	11,9	20,3
	30	13,1	24,0
O ₃ /MgO/UV radiation	10	14,6	20,0
	20	17,9	24,2
	30	19,2	28,0

Table 3. Activation parameter for the O₃/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation, O₃/MgO/UV radiation of phenol

Processes	Parameter	k _{COD}	k _{TOC}
O ₃ /UV radiation	Ea (kcal · mol ⁻¹)	3,03	3,01
	ΔH [≠] (kcal · mol ⁻¹)	2,44	2,42
	ΔS [≠] (e · u)	-0,069	-0,068
	ΔG [≠] (kcal · mol ⁻¹)	22,67	22,36
O ₃ /Mg(OH) ₂ /UV radiation	Ea (kcal · mol ⁻¹)	1,79	2,53
	ΔH [≠] (kcal · mol ⁻¹)	1,21	1,95
	ΔS [≠] (e · u)	-0,072	-0,061
	ΔG [≠] (kcal · mol ⁻¹)	22,31	19,83
O ₃ /MgO/UV radiation	Ea (kcal · mol ⁻¹)	2,32	2,87
	ΔH [≠] (kcal · mol ⁻¹)	1,74	2,29
	ΔS [≠] (e · u)	-0,069	-0,067
	ΔG [≠] (kcal · mol ⁻¹)	21,97	21,93

여기서 k_b는 Boltzman 상수(1.380 × 10⁻¹⁶ erg · deg⁻¹), h는 Plank 상수(6.624 × 10⁻²⁷ erg · sec) 그리고 R (1.987 cal · mole⁻¹ · deg⁻¹)은 기체상수를 나타낸다. phenol의 오존산화분해 반응에 대한 온도변화에 따른 반응속도로부터 활성화파라미터를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

O₃/UV radiation 촉매 반응 시스템에서 존재하는 O₃ 및 ·OH, 오존분해 중간 생성물, 그리고 Mg(OH)₂ 및 MgO의 각각 촉매 이온종 사이에 일어나는 화학반응이 복잡 다양하기 때문에 반응장치의 구성 및 실험 조건의 영향을 고려한 활성화 인자를 일관성 있게 비교 설명을 하기 위해서는 지속적으로 많은 연구가 필요하다.

4. 결론

본 연구에서는 phenol을 안전하고 효율적으로 처리하기 위한 방법을 강구하기 위하여 동일 실험조건에서 O₃/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation, O₃/MgO/UV radiation 등의 여러 가지 실험방법으로 연구하였다. phenol의 산화분해 반응에 관한 결과는 다음과 같다.

1) Mg(OH)₂ 및 MgO 촉매를 O₃/UV radiation 산화처리공정에서 시간에 따른 pH 변화를 측정하고 COD 제거율과의 관계를 비교한 결과 반응용액 내에는 O₃, 촉매종, Mg²⁺, OH⁻, ·OH, phenol, phenol 분해 중간생성물 사이에 수많은 화학반응이 진행되어 phenol의 분해가 효과적으로 촉진됨을 확인하였다.

2) 반응이 진행되는 동안 phenol 용액의 COD_{Cr} 및 TOC 분석에 기초한 phenol의 오존산화능력은 O₃/UV radiation 처리 보다 Mg(OH)₂, MgO 등의 촉매 첨가 시 증가하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 phenol의 분해 반응 시 촉매의 화학적 특성에 의해 반응용액의 pH가 증가하고 phenol 및 phenol 분해 중간생성물이 오존에 의한 선택적 반응보다는 오존보다 산화력이 크고 수중 유기 및 무기물질과 비선택적으로 반응하는 hydroxyl radical(·OH) 생성이 유리해져

효과적으로 반응하기 때문으로 판단된다.

3) tert-butanol을 첨가한 실험을 통하여 MgO가 phenol의 O₃/UV 산화반응에서 pH를 증가시켜 ·OH 생성을 촉진시키고 오존 및 ·OH과 높은 반응성을 가지는 Mg-phenol 착물을 생성함으로써 phenol의 분해반응이 효과적으로 촉진됨을 확인하였다.

4) COD 농도 및 TOC 농도에 기초한 Phenol의 분해속도는 O₃/MgO/UV radiation, O₃/Mg(OH)₂/UV radiation, O₃/UV radiation 순으로 빠르게 나타났다. 20°C에서 COD에 기초한 각각의 반응속도상수는 1.79 × 10⁻⁴ sec⁻¹, 1.19 × 10⁻⁴ sec⁻¹, 9.31 × 10⁻⁵ sec⁻¹이고 TOC에 기초한 반응속도상수는 2.42 × 10⁻⁴ sec⁻¹, 2.03 × 10⁻⁴ sec⁻¹, 1.27 × 10⁻⁴ sec⁻¹ 순으로 구분 농도에 따른 phenol 분해속도의 경향성은 일치하였다.

5) 온도 변화에 따른 COD와 TOC의 제거속도에 기초하여 구한 phenol의 산화 반응에 대한 활성화 인자를 이해하기 위해서는 더 많은 연구를 통한 데이터의 축적이 요구된다.

KSEE

사 사

이 논문은 2010학년도 청주대학교 학술연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

참고문헌

1. J. A. Zazo, J. A. Casas, A. F. Mohedano, and J. J. Rodr" L1.guez, "Catalytic wet peroxide oxidation of phenol with a Fe/active carbon catalyst," *Appl. Catal., B.*, **65**(3-4), 261~268 (2006).
2. A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, and F. Garcia-Ochoa, "Wet oxidation of phenol, cresols and nitrophenols catalyzed by activated carbon in acid and basic media," *Appl. Catal., B.*, **65**(3-4), 269~281(2006).

3. A. H. Scragg, "The effect of phenol on the growth of *Chlorella vulgaris* and *Chlorella* VT-1," *Enzyme Microb. Technol.*, **39**(4), 796~799(2006).
4. U. S. EPA, Federal Register, Washington., **52**(131) 25861~25962(1987).
5. Kari Pirkanniemi, and Mika Sillanpää, "Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review," *Chemosphere.*, **48**(10), 1047~1060(2002).
6. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, G. Ruiz, and F. Garcia-Ochoa, "Study of the copper leaching in the wet oxidation of phenol with CuO-based catalysts: causes and effects," *Appl. Catal. B.*, **61**(3-4), 323~333(2005).
7. A. Santos, P. Yustos, T. Cordero, S. Gomis, S. Rodr"Li.guez, and F. Garc"Li.a-Ochoa, "Catalytic wet oxidation of phenol on active carbon: stability, phenol conversion and mineralization," *Catalysis Today.*, **102-103**, 213~218(2005).
8. A. Quintanilla, J. A. Casas, A. F. Mohedano, and J. J. Rodr"-Li.guez, "Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst," *Appl. Catal. B.*, **67**(3-4), 206~216(2006).
9. A. Tor, Y. Cengeloglu, M. E. Aydin, and M. Ersoz, "Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud," *J. Colloid Interf. Sci.*, **300**(2), 498~503(2006).
10. M. Carbajo, F. J. Beltr "L an, F. Medina, O. Gimeno, and F. J. Rivas, "Catalytic ozonation of phenolic compounds: the case of gallic acid," *Appl. Catal. B.*, **67**(3-4), 177~186(2006).
11. T. Poznyak, and J. Vivero, "Degradation of aqueous phenol and chlorinated phenols by ozone," *Ozone Sci. Eng.*, **27**, 447~458(2005).
12. C. R. Huang, and H. Y. Shu, "The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes," *J. Hazard. Mater.*, **41**(1), 47~64(1995).
13. B. Legube, and N. Karpel Vel Leitner, "Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment," *Catal. Today.*, **53**(1), 61~72(1999).
14. B. Kasprzyk-Hordern, M. Zio"Li. lek, and J. Nawrocki, "Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment," *Appl. Catal. B.*, **46**(4), 639~669(2003).
15. Bruno, L., David, A. R., And Deborah, R. B., Ozne in water treatment, "The united Sataes of america: Lewis publisher," *Colorado*, p.12(1991).
16. J. W. Kang, "고도산화기술(AOT: Advanced oxidation technology) 의 수 처리 응용," *J. Korean. Che. Soc.*, **39**(6), 35~50 (1999).
17. Glaze, W. H., Kang, J. W., and Chapin, D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation," *Ozone Sci. & Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
18. Y. Dong, K. He, B. Zhao, Y. Yin, L. Yin, and A. Zhang, "Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red X-3B in water with natural mineral brucite," *Catal. Commun.*, **8**(11), 1599~1603(2007).
19. K. Yong, J. Wu, and S. Andrews, "Heterogeneous catalytic ozonation of aqueous reactive dye," *Ozone Sci. Eng.*, **27**(4), 257~263(2005).
20. C. H. Wu, C. Y. Kuo, and C. L. Chang, "Decolorization of C. I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes," *J. Hazard. Mater.*, **153**(3), 1052~1058(2008).
21. Gholamreza Moussavi, and Maryam Mahmoudi, "Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals," *Chem. Eng. J.*, **152**(1), 1~7(2009).
22. F. J. Beltr "L an, J. F. Garcia-Araya, and I. Giraldez, "Gallic acid water ozonation using activated carbon," *Appl. Catal. B.*, **63**(3-4), 249~259(2006).
23. M. R. Assalin, P. L. da Silva, and N. Duran, "Comparison of the efficiency of ozonation and catalytic ozonation (Mn II and Cu II) in phenol degradation," *Quim. Nova*, 2924~2927(2006).
24. C. Cooper, and R. Burch, "An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation," *Water Res.*, **33**(18), 3695~3700(1999).
25. Y. C. Hsu, J. H. Chen, and H. C. Yang, "Calcium enhanced COD removal for the ozonation of phenol solution," *Water Res.*, **41**(1), 71~78(2007).
26. K. Okawa, T. Y. Tsai, Y. Nakano, and W. Nishijima, M. Okada, "Effect of metal ions on decomposition of chlorinated organic substances by ozonation in acetic acid," *Chemosphere.*, **58**(4), 523~527(2005).
27. M. Shiraga, T. Kawabata, D. Li, T. Shishido, K. Komaguchi, T. Sano, and K. Takehira, "Memory effect-enhanced catalytic ozonation of aqueous phenol and oxalic acid over supported Cu catalysts derived from hydrotalcite," *Appl. Clay Sci.*, **33**(3-4), 247~259(2006).
28. Y. Dong, G. Wang, P. Jiang, A. Zhang, L. Yue, and X. Zhang, "Catalytic Ozonation of Phenol in Aqueous Solution by Co₃O₄," *B. Korean. Chem. Soc.*, **31**(10), 2830~2834(2010).
29. R. Richards, R. S. Mulukutla, I. Mishakov, V. Chesnokov, A. Volodin, V. Zaikovskii, N. Sun, and K. J. Klabunde, "Nanocrystalline ultra high surface area magnesium oxide as a selective based catalyst," *Scripta Mater.*, **44**(8-9), 1663~1666(2001).
30. I. V. Mishakov, A. F. Bedilo, R. M. Richards, V. V. Chesnokov, A. M. Volodin, V. I. Zaikovskii, R. A. Buyanov, and K. J. Klabunde, "Nanoparticleline MgO as a dehydrohalogenation catalyst," *J. Catal.*, **206**(1), 40~48(2002).
31. B. Nagappa, and G. T. Chandrappa, "Mesoporous nanocrystalline magnesium oxide for environmental remediation" *Microporous Mater.*, **106**, 212~218(2007).
32. K. He, Y. M. Dong, Z. Li, L. Yin, A. M. Zhang, and Y. C. Zheng, "Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesia," *J. Hazard. Mater.*, **159**(2-3), 587~592(2008).
33. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and W. P. Ross, "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17**, 513~531(1988).
34. J. Hoigné, and H. Bader, "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I: Non-disso-

- ciating organic compounds,” *Water Res.*, **17**(2), 173~183(1983).
35. B. Kasprzyk-Hordern, M. Ziolk, J. Nawrocki, “Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **46**(4), 639~669(2003).
36. P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, and M. F. R. Pereira, “Catalytic ozonation of sulfonated aromatic compounds in the presence of activated carbon,” *Appl. Catal. B: Environ.*, **83**(1-2), 150~159(2008).
37. Shiyun, Z., Suesong, Z. and Daotang, L., “Ozonation of naphthalene sulfonic acids in aqueous solution. Part II Relationships of COD, TOC removal and frontier obial energieies,” *Water Res.*, **37**(5), 1185~1191(2003).
38. C. G. Lee, and M. C. Kim, “Bis (2-chloroethyl) Ether (BCEE) 의 오존특성에 관한 연구,” *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **21**(6), 610~615(2010).