

# 오존/촉매 산화공정에서 비스페놀 A의 분해와 생성된 과산화수소의 농도 비교

최재원 · 이학성<sup>†</sup>

울산대학교 화학공학부  
(2017년 8월 17일 접수, 2017년 9월 5일 심사, 2017년 9월 5일 채택)

## A Comparison between the Decomposition of Bisphenol A and the Concentration of Hydrogen Peroxide Formed during Ozone/Catalyst Oxidation Process

Jae Won Choi and Hak Sung Lee<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea  
(Received August 17, 2017; Revised September 5, 2017; Accepted September 5, 2017)

### 초 록

본 연구에서는 하이드로퍼옥시 라디칼 생성단계에서 반응 부산물로 생성되는 과산화수소를 정량하여 수산화라디칼의 생성 및 비스페놀 A (BPA)의 분해특성을 조사하였다. 라디칼 연쇄반응이 일어나지 않는 조건에서는 Criegee mechanism 과 동일하게 오존에 의한 직접산화반응만이 BPA를 분해시키는 것으로 나타났다. 라디칼 연쇄반응이 일어나는 pH 6.5 및 9.5의 조건에서는 비선택적 산화반응이 일어나 수산화라디칼의 생성을 간접적으로 확인할 수 있었다. 투입된 촉매에 의한 BPA의 분해효율은  $O_3/PAC \geq O_3/H_2O_2 > O_3/high\ pH > O_3\ alone$  공정 순으로 나타났다. 오존/촉매공정들의 산화반응 동안에는 0.03~0.08 mM의 과산화수소가 지속적으로 측정되었다.  $O_3/high\ pH$  공정의 경우, BPA가 반응시작 50 min 만에 완전히 분해되었지만, TOC (총유기탄소) 제거율은 29%로 산화반응 중 생성된 중간물질을 충분히 산화시키지 못하는 것으로 나타났다(선택적 산화반응).  $O_3/H_2O_2$  및  $O_3/PAC$  공정에서는 BPA가 반응시작 40 min 만에 완전히 분해되었으며, TOC 제거율은 각각 57% 및 66% 정도로 반응 중간체들을 산화(비선택적 산화반응)시키는 것으로 나타났다.

### Abstract

In this study, the formation of hydroxyl radical and decomposition characteristics of bisphenol A (BPA) was investigated by quantifying hydrogen peroxide formed as a reaction by-product during the formation stage of hydroperoxyl radical. The direct oxidation reaction by ozone only decomposed BPA just like the Criegee mechanism under the condition where radical chain reactions did not occur. Non-selective oxidation reactions occurred under the conditions of pH 6.5 and 9.5 where radical chain reactions do occur, confirming indirectly the formation of hydroxyl radical. The decomposition efficiency of BPA by the added catalysts appeared in the order of  $O_3/PAC \geq O_3/H_2O_2 > O_3/high\ pH > O_3\ alone$ . 0.03~0.08 mM of hydrogen peroxide were continuously measured during the oxidation reactions of ozone/catalyst processes. In the case of  $O_3/high\ pH$  process, BPA was completely decomposed in 50 min of the oxidation reaction, but reaction intermediates formed by oxidation reaction were not oxidized sufficiently with 29% of the removal ratio for total organic carbon (TOC, selective oxidation reaction). In the case of  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3/PAC$  processes, BPA was completely decomposed in 40 min of the oxidation reaction, and reaction intermediates formed by the oxidation reaction were oxidized with 57% and 66% of removal ratios for TOC, respectively (non-selective oxidation reactions).

**Keywords:** AOP, radical chain cycle, selective oxidation reaction, OH radical reaction, reaction intermediates

## 1. 서 론

화학적 수처리 방법에서 가장 진보된 고급산화공정(advanced oxidation process : AOP)은 다양한 촉매를 이용하여 공정의 효율을 높이고 있는 추세이며, 고급산화공정에서 촉매의 역할이 중요해지는 이유

는 오존의 단점이 부각되고 있기 때문이다[1-3]. 오존은 주로 정수처리장에서 원수의 수질악화(맛, 냄새), THM (트리할로메탄) 및 조류번식 억제에 효과적으로 사용되고 있지만, 단일결합으로 이루어진 화합물이나 방향족 화합물에는 반응성이 매우 낮기 때문에 선택적 산화반응을 일으킨다[4,5]. 이러한 이유로 오존에 의한 직접적인 산화(direct reaction) 효과보다는 간접산화반응(OH radical reaction)에서 생성되는 수산화라디칼(hydroxyl radical :  $\cdot OH$ )을 이용하는 방법이 대두되고 있다[5,6]. 대표적으로 수산화라디칼의 생성을 증가시키는 공법으로는 펜톤 산화공정( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ), 광촉매 산화공정( $TiO_2/UV$ ) 및 오존/촉매 산화공정( $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/high\ pH$ ,  $O_3/PAC$ ) 등이 있다. 펜톤 산화공정은

<sup>†</sup> Corresponding Author: University of Ulsan,  
School of Chemical Engineering, Ulsan 44610, Korea  
Tel: +82-52-259-2252 e-mail: hslee@mail.ulsan.ac.kr

2가 철 이온을 촉매로 하여 과산화수소와 반응시켜 수산화 라디칼의 생성을 증가시킨다. 장점은 염색 폐수와 같은 고농도, 고형물질이 많은 난분해성 폐수 처리에 효과적이지만, 촉매로 사용하는 철로 인하여 슬러지 생성량이 많고 과산화수소, 산 등의 약품비가 많이 든다. 80년대 이후 많은 연구가 이루어진 광촉매 공정( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )은 광촉매에 자외선을 조사하여 수산화 라디칼을 생성하여 유기물질을 산화 분해하며, 슬러지 발생량이 적고, 약품비가 적으나 공정의 반응속도가 느리다. 또한 대기오염 물질을 분해하기에는 좋으나 상대적으로 짧은 체류시간을 갖는 폐수에 적용시 반응속도가 느리고 수중 탁도나 부유물질 존재 시, 자외선 강도의 저하로 효율이 현저히 떨어지는 문제점이 있다[6-8]. 오존/촉매 산화공정은 오존 산화공정에  $\text{H}_2\text{O}_2$ , high pH, UV, 활성탄 및 전자빔(E-beam) 등과 같은 촉매를 사용하여 라디칼 연쇄반응(radical chain reaction)을 지속적으로 유지시키거나, 수산화 라디칼의 생성을 증가시키는 공정이다[9,10]. 오존촉매산화공정에 사용되는 촉매들은 펜톤 산화공정에 비해 슬러지 발생량이 적고, 수산화 라디칼의 생성량이 높은 것으로 알려져 있다[11,12]. 오존/촉매 산화공정에서 수산화라디칼의 생성 메커니즘은 다음과 같이 설명된다. 1단계 반응으로 주입된 오존이 수산화 이온과 반응하여 슈퍼옥사이드 라디칼(superoxide radical,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) 및 하이드로퍼옥시 라디칼(hydroperoxyl radical,  $\text{HO}_2^{\cdot}$ )을 생성한다. 2단계 반응은 계속해서 주입되는 오존이  $\text{O}_2^{\cdot-}$ 와 반응하여 오존아이드 라디칼(ozonide radical ion,  $\text{O}_3^{\cdot-}$ )을 생성한다. 3단계는  $\text{O}_3^{\cdot-}$ 이 수중의 수소 이온과 반응하여 수산화 라디칼 형성의 중간체인  $\text{HO}_3^{\cdot}$ 를 생성한다. 4단계는  $\text{HO}_3^{\cdot}$ 가 분해되어 강력한 산화력을 가지는 수산화 라디칼( $\text{OH}^{\cdot}$ )을 생성한다. 이렇게 생성된 수산화라디칼은 높은 산화환원전위에 의해 매우 짧은 시간( $10^{-5}$  s)에 유기물과 비 선택적으로 반응한다[11-14]. 그러나 오존을 이용한 고급산화공정에서 핵심 산화제인 수산화라디칼 분석은 쉽지 않은 과제로 남아있다. 수산화라디칼 분석방법은 비 전자쌍(unpaired electron)을 가진 라디칼 화학종을 직접 검출하는 ESR (electron spin resonance) 분석기와 WQP (water quality parameter)방법 및 루미놀(luminol)을 이용하여 분석하는 방법 등이 있다[15-18]. 이러한 분석방법은 고가의 장비를 운용해야 하며 실험방법이 매우 복잡하다는 단점을 가지고 있다. 최근에는 수산화라디칼을 직접적으로 분석하는 방법보다는 라디칼 연쇄반응에서 생성되는 과산화수소를 측정하여 간접적으로 수산화라디칼의 생성량을 추정하는 방법이 사용되기도 한다[19-22]. 과산화수소는 오존이 수산화기에 의해 분해되면서 생성되거나, 라디칼을 trap하는 화합물이 없는 상태에서 라디칼과 라디칼이 반응하여 생성된다[22,23].

따라서 본 연구에서는 첫째, 하이드로퍼옥시 라디칼 생성단계에서 반응 부산물로 생성되는 과산화수소를 분석하여 라디칼 연쇄반응의 진행 및 BPA 분해특성을 비교하였다. 둘째, 오존산화공정에  $\text{H}_2\text{O}_2$ , high pH, 활성탄을 추가로 투입하였을 시, 생성 및 소멸되는 과산화수소와 비스페놀 A (BPA)의 분해특성을 조사하였다. 셋째, 오존과 함께 투입된  $\text{H}_2\text{O}_2$ , high pH 및 활성탄의 촉매효과를 조사하기 위하여 TOC (총유기탄소)와 중간생성물질의 농도변화를 측정하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료 및 장치

본 실험의 제거 목표물질인 비스페놀 A는 Sigma-Aldrich (USA)사의 특급시약을 구입하여 사용하였다. 실험에 앞서 100 mg/L 모액(stock solution)을 제조하였으며, 실험조건에 맞게 희석하여 사용하였

다. 촉매로 사용한 과산화수소와 수산화나트륨은 Samchun Pure Chemical (Korea)사의 시약을 사용하였다. 활성탄은 표면적이 넓고 용매회수율이 높은 신기화학(주)의 조립활성탄(pelletized activated carbon: PAC)을 사용하였다. 실험 전 20~30 mesh 크기의 활성탄을 3차 증류수로 세척하고  $100 \pm 5$  °C에서 완전 건조한 후 사용하였다. 오존접촉 반응기는 설계유량, 오존주입량, 오존화 공기농도, 접촉조 형태 및 재질을 고려하여 직경 6 cm, 높이 120 cm, 반응기 총 부피 3,400  $\text{cm}^3$ 인 원통형의 유리로 제작하였다. 오존은 황정환경(Model-20, Korea)의 오존발생기(2 g/hr)를 이용하여 1.5 L/min으로 공급하였으며, 오존 발생기에 유입되는 공기는 내경 2.5 cm, 길이 10 cm인 원형 실리카겔관에 통과시켜 수분을 제거하여 오존생성 효율을 높였다. 기-액 접촉 효율을 높이기 위해서 반응기 아래 부분에 다공성 산기장치(diffuser)를 이용하여 상향류 흐름으로 주입하였다. 반응시간은 60 min으로 고정하여 진행하였으며, high pH 공정만 인위적으로 pH를 10으로 조정하였다. 나머지 실험에 영향을 미치는 주요 운전변수 및 실험장치 그림은 앞서 발표한 논문에서 상세히 제시하였다[24]. 잔류 BPA 및 과산화수소 농도 분석은 반응기 중간부분에 설치한 튜브를 이용하여 채취하였다. 실험 개시 5 min까지는 매 1 min 단위로 채취하였으며, 이후 10 min 단위로 60 min까지 채취하였다.

### 2.2. 분석조건 및 방법

BPA와 중간생성물질의 분석은 UV/Vis 검출기가 장착된 영린기기의 HPLC (YL9100 HPLC System, Korea)를 이용하였다. 분석방법은 앞서 연구한 논문의 분석방법 중, KDP (potassium dihydrogen phosphate:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) 용액 분석법에서 메탄올과 KDP 용액을 30 : 70의 비율로 혼합한 이동상 용액을 1.0 mL/min으로 고정하여 주입하였다. 칼럼은  $\text{C}_{18}$  역상칼럼을 사용하였으며, 274 nm의 파장에서 분석하였다. 분광광도계 및 TOC 분석기기는 Analytikjena사의 Specord plus 210 제품과 Shimadzu사의 TOC-5000A를 사용하였다. 과산화수소 농도분석은 샘플 용액, A 용액 및 B 용액을 2 : 1 : 1로 혼합 후 발색하였으며, 350 nm에서 측정된 흡광도를 이용하여 농도를 결정하였다. A 용액은 KI 33 g + NaOH 1 g +  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1 g을 증류수에 용해시켜 500 mL로 제조하였으며, B 용액은 potassium hydrogen phthalate (KHP) 10 g을 증류수에 용해시켜 500 mL로 제조하였다[22,23].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BPA 분해 경향과 과산화수소 생성농도 비교

본 실험에 앞서 오존단독 산화공정으로 BPA를 분해할 경우, 생성되는 과산화수소 농도와 BPA 제거효율을 측정하였다. Figure 1은 오존에 의한 직접산화반응과 간접산화반응의 분해특성을 비교하기 위하여 라디칼 연쇄반응이 형성되지 않는 조건과, 라디칼 연쇄반응이 형성되는 조건을 인위적으로 조절하였다. 대조군으로 모액에서 희석한 BPA 10 mg/L (pH 6.5  $\pm$  0.5)를 이용하였으며, 라디칼 연쇄반응을 억제하는 조건은 BPA 10 mg/L (pH 4  $\pm$  0.2)에 t-BuOH (0.01 M)를 첨가하였으며, 반대로 수산화라디칼의 생성을 증가시키기 위해 BPA의 pH를 9.5  $\pm$  0.5로 조절하여 실험을 진행하였다. 실험결과 모든 pH 조건에서 BPA가 감소하는 경향을 나타내었다. pH 4와 6.5는 60 min 반응에서 각각 3.0 mg/L와 7.3 mg/L의 BPA를 분해시켰으며, pH 9.5는 50 min만에 BPA를 완전히 산화시키는 결과를 나타내었다. pH 4에서 분해된 BPA는 직접산화반응에 의한 결과로 설명할 수 있으며, pH 9.5는 액상에 다량 존재하는 수산화기( $\text{OH}^-$ )에 의해 오존이 빠르게 분

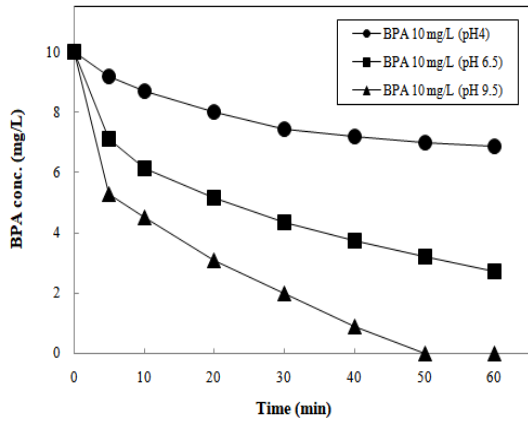


Figure 1. Effect of initial pH for BPA decomposition (initial BPA concentration = 10 mg/L, t-BuOH = 0.01 M, initial pH 4, 6.5 ± 0.5, 9.5 ± 0.5).

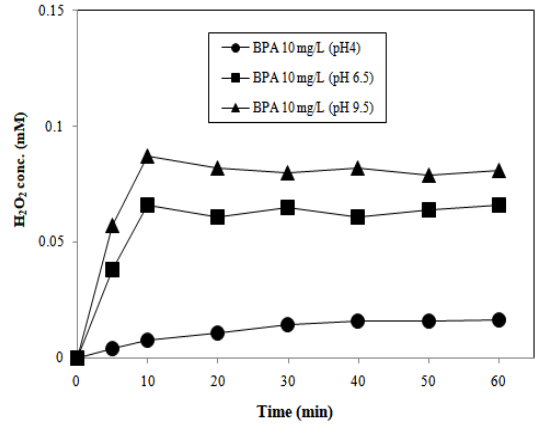


Figure 3. Effect of initial pH for formation of hydrogen peroxide in the BPA solution (initial BPA concentration = 10 mg/L, t-BuOH = 0.01 M, initial pH 4, 6.5 ± 0.5, 9.5 ± 0.5).

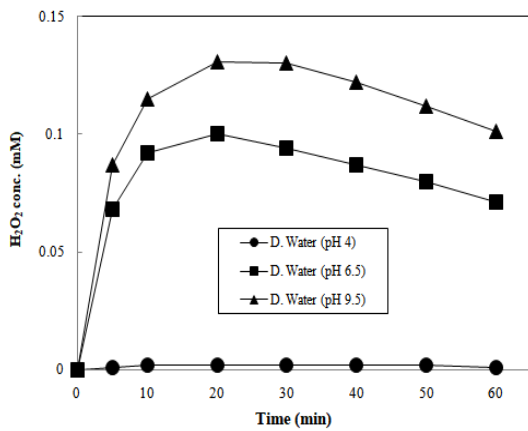


Figure 2. Effect of initial pH for formation of hydrogen peroxide in the distilled water (t-BuOH = 0.01 M, initial pH 4, 6.5 ± 0.5, 9.5 ± 0.5).

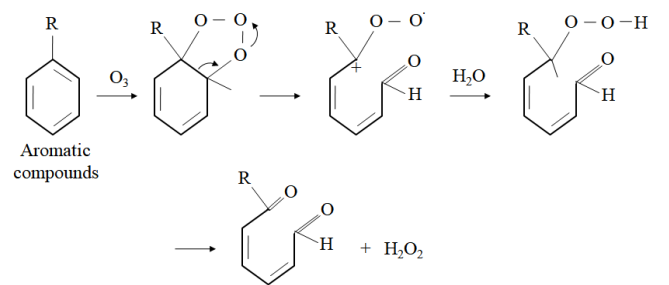
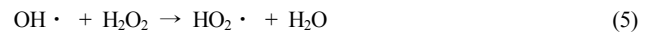


Figure 4. Reaction pathway of aromatic compounds in ozonation.

해되어 라디칼 연쇄반응을 형성하기 때문에 BPA의 분해효율이 높은 것으로 판단된다[25,26].

Figure 2에는 증류수에 오존을 주입하였을 경우, 수용액 상에 잔류하는 과산화수소 농도를 나타내었다. BPA 분해실험과 동일하게 증류수를 해당 조건에 맞추어 실험을 진행하였다. pH 4에서 생성된 과산화수소는 무시할 수 있을 정도의 농도가 검출되었으며, pH 6.5와 9.5에서는 실험개시 20 min 만에 최대 생성농도를 나타내었고, 이후 시간이 경과함에 따라 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었다. Figure 3은 오존과 BPA의 산화반응 중 생성되는 과산화수소를 분석한 결과이며, pH 4에서 생성된 과산화수소는 실험개시 30 min까지 점차적으로 증가하여, 0.02 mM에서 평형상태를 유지하였다. pH 6.5와 9.5는 실험개시 10 min 동안 0.07~0.08 mM로 급격하게 증가하였으며, 이후 반응시간에서 각각 평형상태를 유지하는 것으로 나타났다. 오존은 pH 4의 수용액상에서 안정적으로 존재하기 때문에 분해 부산물인 과산화수소의 생성이 관찰되지 않지만, 본 실험에서는 소량의 과산화수소 생성을 확인할 수 있었다. pH 4에서 생성된 과산화수소는 Figure 4의 반응경로(Criegee mechanism)를 통해서 생성되는 것으로 판단된다 [27,28]. pH 6.5 및 9.5에서는 Hoigné-Staehelin-Bader (HSB) mechanism[29] 및 식 (1)~(3)의 반응에 의해 과산화수소가 생성되며, 평형 농도를 유지하는 것으로 판단된다. 즉 과산화수소의 생성 및 유지는

라디칼 연쇄반응이 지속적으로 일어난다는 것을 보여준다. 또한 pH 6.5와 9.5의 구간에서 증류수 공정보다 잔류 과산화수소 농도가 낮은 이유는 첫째, 식 (4)와 같이 과산화수소가 해리되어 라디칼 연쇄반응에 재투입되거나, 식 (5)처럼 라디칼 연쇄반응의 주 생성물인 수산화 라디칼의 스캐빈저(scavenger)로 작용할 수 있다. 둘째, BPA의 분해 부산물 및 식 (6)과 같이 자유라디칼(free radical)과 반응하여 소모되기 때문에 증류수 공정에 비해 잔류 과산화수소 농도가 낮은 것으로 판단된다[29-31].



### 3.2. 오존촉매산화공정에서 촉매특성에 따른 분해

Figure 5는 오존 산화공정에 high pH (pH 9.5 ± 0.5), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.2

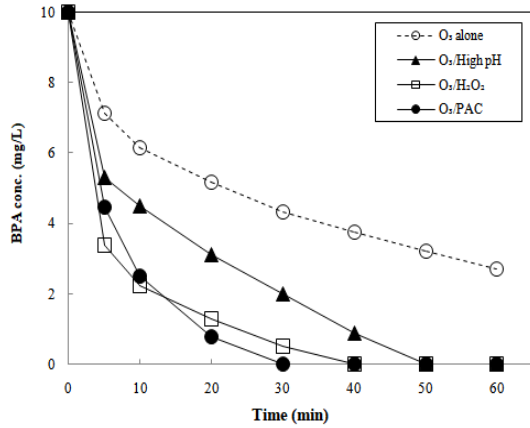


Figure 5. Effect of ozone/catalytic oxidation processes on BPA decomposition (initial BPA concentration = 10 mg/L, PAC = 20 g/L,  $H_2O_2 = 0.2$  mM, initial pH  $6.5 \pm 0.5$ ,  $9.5 \pm 0.5$ ).

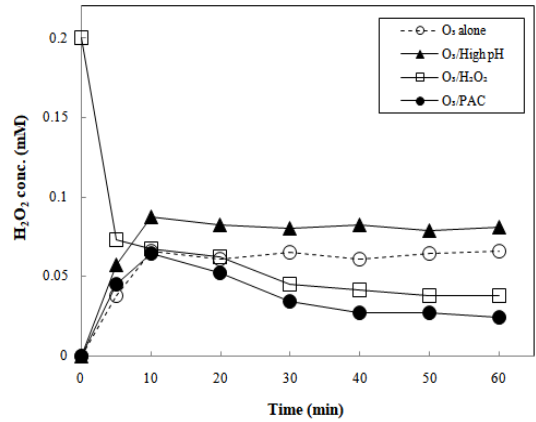


Figure 6. Concentration of hydrogen peroxide formed during ozone/catalytic oxidation processes (initial BPA concentration = 10 mg/L, PAC = 20 g/L,  $H_2O_2 = 0.2$  mM, initial pH  $6.5 \pm 0.5$ ,  $9.5 \pm 0.5$ ).

mM) 및 PAC (20 g/L) 촉매를 사용하여 BPA 10 mg/L를 분해시킨 결과이며, Figure 6은 오존/촉매 산화공정에서 생성되는 과산화수소 농도를 나타내었다.  $O_3$ /high pH 공정은 실험 개시 5 min 만에 BPA의 46%가 분해되었으며, 50 min 경과 후 BPA가 완전히 분해되었다.  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3$ /PAC 공정에서는 반응 5 min 만에 각각 64%와 55%의 BPA가 분해되었으며, 각각 40 min과 30 min에서 BPA가 완전히 분해되는 것으로 나타났다. 이는 투입한 촉매가 오존단독 산화공정에 비해 매우 우수한 분해특성을 가지는 것으로 나타났다. 특히  $O_3$ /PAC 공정은 수산화기에 의한 개시반응과 투입한 활성탄의 2차 표면반응[32]에 의해 라디칼 연쇄반응의 개시제가 다량 생성되기 때문에 반응시간에 따른 BPA 분해효율이 가장 우수한 것으로 판단된다.

오존/촉매 산화공정에서 과산화수소 생성농도를 살펴보면, 실험 초기(0~10 min)  $O_3$ /high pH 공정은 0.08 mM,  $O_3$ /PAC 공정은 0.07 mM이 생성되었으며,  $O_3/H_2O_2$  공정은 주입한 과산화수소의 약 65%가 분해되었다. 이후 모든 촉매공정에서 20 min까지 농도가 다소 감소하였으며, 30 min 이후부터는 과산화수소의 생성농도가 일정하게 유지되는 경향을 나타내었다.  $O_3$ /high pH 공정은 주입된 오존이 높은 알칼리 조건에 의해  $HO_2 \cdot$  (hydroperoxyl radical)와  $O_2^-$  (superoxide radical)로 분해되면서 라디칼 연쇄반응을 구축하는데, 이 과정에서 생성된 과산화수소가 다른 촉매공정에 비해 생성량이 높은 것으로 판단된다.  $O_3/H_2O_2$  공정은 투입한 과산화수소가 실험개시 5 min 만에 식 (4)와 같이  $HO_2^-$  (pKa=11.8)로 해리되며, 이후 식 (7)과 같은 중간물질을 생성하게 된다. Wang 등[33]은 라디칼 연쇄반응에서 생성된  $HO_2 \cdot$ 와  $O_3 \cdot$ 가 산소 분자와 반응하여 비선택적으로 유기물질을 공격하는 수산화라디칼을 생성한다고 보고하였다[33,34]. 이러한 이유로 실험초기(0~10 min)  $O_3/H_2O_2$  공정의 BPA 분해효율이 가장 높게 나타났으며, 과산화수소의 촉매효과가 라디칼 연쇄반응을 촉진하기에 유리한 조건인 것으로 사료된다.  $O_3$ /PAC 공정은 전체적으로 과산화수소 생성량이 가장 낮았지만 BPA 분해효율은 가장 높게 나타났다. 앞서 언급하였듯이 과산화수소의 생성과 소모는 유기물이 분해되어지고 있다는 증거이며, 라디칼 연쇄반응이 지속적으로 이루어지고 있음을 의미한다.  $O_3$ /PAC 공정은 수중에서 활성탄과 오존이 반응하여 생성된 중간물질이 라디칼 연쇄반응을 형성하며, 이 과정에서 생성된 과산화수소의 일부가 다시  $HO_2^-$ 와  $H^+$ 로 해리되는 비율이 타 공정에 비해 높은 것으로 판단된다[32]. 따라서  $O_3$ /PAC 공정은 반응시간이 경과할수

록 잔류 과산화수소의 농도는 낮으며, BPA 분해효율은 높은 것으로 판단된다.

### 3.3. 오존/촉매 산화공정의 반응 부산물 및 TOC 변화

오존단독 산화공정 및 오존/촉매 산화공정에서 BPA는 실험조건 및 촉매특성에 의해 분해되어지며, 과산화수소 또한 반응 메커니즘에 의해 생성 및 소모되는 것을 알 수 있었다. 그러나 선행 연구자들에 의하면 BPA가 분해되면서 반응 부산물(중간물질 및 기타 유기물 등)이 생성된다는 것을 보고하였다[20,34]. 따라서 본 연구에서는 투입된 촉매가 BPA를 분해시키는 과정에서 생성되는 중간물질(벤젠, 페놀, 카테콜, 하이드로퀴논 및 잔존 유기물) 및 TOC 분석을 통해 오존/촉매 산화공정의 유기물 분해특성을 비교해 보았다. 중간물질의 농도는 KDP 용액 분석법으로 분석한 반응 부산물의 총면적비(HPLC area: Mv.s)를 활용하였다[24]. Figure 7에서는 오존단독 산화공정의 분해특성으로써, 실험개시 10 min 만에 30%의 TOC를 제거하였으며, 이후 일정하게 유지되었다. 반면, 중간물질은 반응이 진행되는 동안 지속적으로 증가하여 최종 188의 면적비를 나타내었다. 이는 오존에 의한 선택적 산화반응에 의해 수중 유기물의 농도가 증가하는 것으로 판단된다. Figure 8에서는  $O_3$ /high pH 공정의 결과로써, 오존단독 공정과 비슷한 경향을 나타내었지만, 중간물질의 생성량이 반응시간에 따라 단계적으로 증가하는 것으로 나타났다. 중간물질이 증가하는 이유는 산화제의 선택성에 기인한다고 볼 수 있다. Hoigne 등[11-14]은 수중에서 용해성 유기물과 오존의 반응은 반응경로에 따라 선택성과 생성물의 성분이 달라질 수 있다고 주장하였다.  $O_3$ /high pH 공정의 경우, 수산화기에 의해 분해된 오존이 빠르게 라디칼 연쇄반응을 진행하지만, BPA의 분해 부산물과 비선택적 산화반응을 진행하지 못하는 것으로 판단된다[35]. 또한 실험초기 대량으로 생성된 과산화수소가 식 (5)와 같이 수산화라디칼의 스캐빈저로 작용할 수 있기 때문에 중간물질의 농도가 증가한다. 이러한 결과로 인해 오존단독 산화공정과  $O_3$ /high pH 공정의 총유기탄소량은 일정하거나 소량 감소하는 것으로 나타났다.

Figure 9와 10은  $O_3/H_2O_2$  및  $O_3$ /PAC 공정의 결과이며, 두 공정 모두 비슷한 경향의 분해특성을 보였지만,  $O_3$ /PAC 공정이 TOC 제거율과 중간물질의 생성억제 측면에서 다소 우수한 것으로 나타났다.  $O_3/H_2O_2$  및  $O_3$ /PAC 공정은 실험초기 각각 38%와 43%의 TOC를 제거하였으며, 60 min 반응에서 최종적으로 각각 57%와 66%의 TOC를

Table 1. Decomposition Characteristics of Ozone/Catalytic Oxidation Processes

	Ozone alone	O <sub>3</sub> /high pH	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub> /PAC
BPA decomposition	Not Bad	Good	Good	Good
Main initiator	O <sub>3</sub>	OH <sup>-</sup>	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Catalyst (PAC)
Main reaction	O <sub>3</sub> + M → M <sub>oxid</sub>	O <sub>3</sub> + OH <sup>-</sup> → O <sub>2</sub> <sup>-</sup> · + HO <sub>2</sub> ·	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> <sup>-</sup> → OH · + O <sub>2</sub> <sup>-</sup> + O <sub>2</sub>	Surface reaction
Radical chain reaction	X	O	O	O
By-product	Not decomposition	Not decomposition	Decomposition	Decomposition

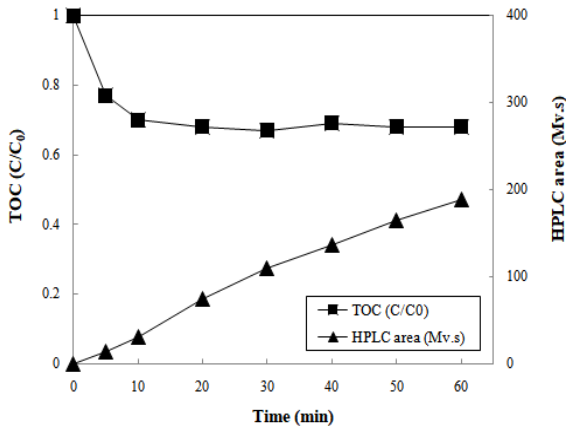


Figure 7. TOC removal rate and intermediate concentration with ozonation (initial BPA concentration = 10 mg/L, initial pH 6.5 ± 0.5).

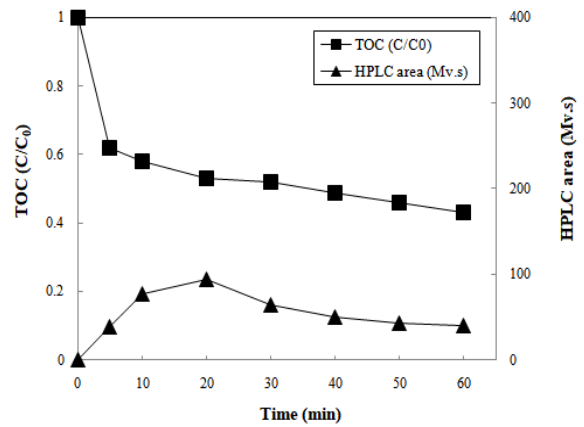


Figure 9. TOC removal rate and intermediate concentration with O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process (initial BPA concentration = 10 mg/L, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 0.2 mM, initial pH 6.5 ± 0.5).

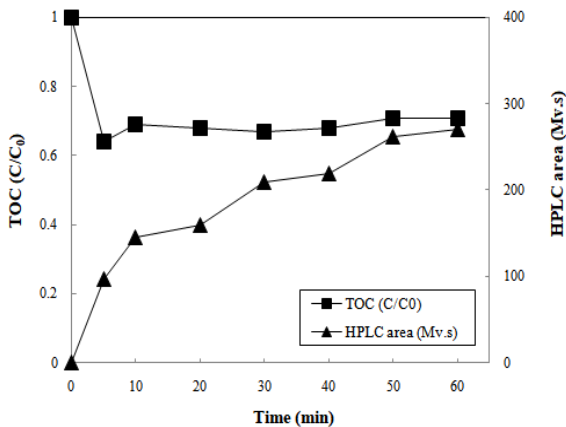


Figure 8. TOC removal rate and intermediate concentration with O<sub>3</sub>/high pH process (initial BPA concentration = 10 mg/L, initial pH 9.5 ± 0.5).

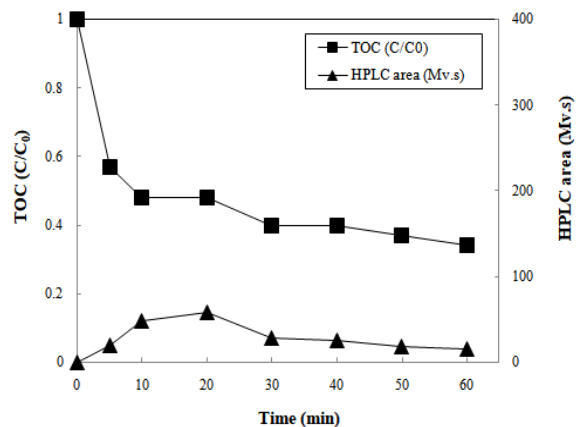


Figure 10. TOC removal rate and intermediate concentration with O<sub>3</sub>/PAC process (initial BPA concentration = 10 mg/L, PAC = 20 g/L, initial pH 6.5 ± 0.5).

제거하는 것으로 나타났다. 중간물질의 생성경향은 두 공정 모두 실험개시 20 min까지 증가하였으며, 이후 60 min까지 서서히 감소하는 것으로 나타났다. O<sub>3</sub>/high pH 공정의 BPA 및 TOC 제거율 결과로부터 추정해 보면, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub>/PAC 공정에서도 실험초기 많은 양의 중간물질이 생성되었을 것으로 예측되지만, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub>/PAC 공정에서는 라디칼 연쇄반응을 통해 생성된 수산화라디칼이 지속적으로 중간물질과 비선택적으로 반응하여 생성 농도가 낮은 것으로 판단된다[35]. 여러 가지 오존/촉매 산화공정의 BPA 분해특성을 Table 1에 종합적으로 나타내었다. 촉매의 추가에 의해 BPA 분해효율은 매우 증가하였으며, 과산화수소 생성유무로 확인한 라디칼 연쇄반응은 모

든 촉매공정에서 확인할 수 있었다. 다만, O<sub>3</sub>/high pH공정에서는 반응 부산물과 완전히 반응하지 못하기 때문에, 추가 공정이 필요한 것으로 판단된다. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 O<sub>3</sub>/PAC 공정에서는 투입한 촉매가 반응 개시재료의 역할을 지속적으로 수행하는 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 오존/촉매 산화공정에서 생성되는 과산화수소를 분석하여 라디칼 연쇄반응의 형성 유·무를 확인하였다. 또한 TOC 및 중간물질을 분석하여 투입한 촉매의 유기물 분해특성을 비교하였으

며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 라디칼 연쇄반응이 일어나지 않는 조건과 라디칼 연쇄반응이 일어나는 조건을 인위적으로 조절하여 실험을 진행한 결과, pH 4의 조건에서는 Criegee mechanism과 같이, 오존에 의한 직접산화반응만이 BPA를 분해시키는 것으로 나타났다. pH 6.5와 9.5의 조건에서는 과산화수소의 생성을 확인할 수 있었으며, 그 결과 라디칼 연쇄반응에 의해 BPA 분해효율이 증가하는 것으로 나타났다.

2. 투입된 촉매에 의한 분해특성은  $O_3/PAC \geq O_3/H_2O_2 > O_3/high\ pH > O_3\ alone$  공정 순으로 나타났다. 본 실험에서 투입한 촉매들은 오존단독 산화공정에 비해 BPA 분해효율이 뛰어났으며, 라디칼 연쇄반응의 진행 유·무를 확인할 수 있는 인자인 과산화수소의 생성을 확인할 수 있었다.

3. 수중 유기물의 오염척도가 되는 TOC와 중간물질의 생성율을 고려해 보면,  $O_3/high\ pH$  공정은 BPA 분해효율이 우수하지만, 수산화라디칼의 비선택적 산화반응에 의한 분해특성이 관찰되지 않았다. 반면  $O_3/H_2O_2$  및  $O_3/PAC$  공정은 수용액상의 모든 유기물들과 반응하여 분해시키는 것으로 나타나, 다른 촉매공정에 비해 우수한 고급산화공정임을 알 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2016년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

## References

1. W. H. Glaze and J. W. Kang, Advanced oxidation process, description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semi-batch reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**, 1573-1580 (1989).
2. E. Carlsen, A. Giwercman, N. Keiding, and N. E. Skakkebaek, Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years, *Br. Med. J.*, **305**, 609-613 (1992).
3. N. V. Raghavan and S. Steenken, Electrophilic reaction of the hydroxyl radical with phenol. Determination of the distribution of isomeric dihydroxycyclohexadienyl radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 3495-3499 (1980).
4. W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, The chemistry of water treatment involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone Sci. Eng.*, **9**, 335-352 (1987).
5. K. H. Barbara, M. Ziólek, and J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B*, **46**, 639-669 (2003).
6. H. Allemane, B. Delouane, H. Paillard, and B. Legube, Comparative efficiency of three systems ( $O_3$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/TiO_2$ ) for the oxidation of natural organic matter in water, *Ozone Sci. Eng.*, **15**, 419-432 (1993).
7. B. Gozmen, M. A. Oturan, N. Oturan, and O. Erbatur, Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3716-3723 (2003).
8. V. J. Pereira, H. S. Weinberg, K. G. Linden, and P. C. Singer, UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1682-1688 (2007).
9. J. H. Baxendale and J. A. Wilson, The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 344-356 (1957).
10. J. Staehelin and J. Hoigne, Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676-681 (1982).
11. R. E. Buehler, J. Staehelin, and J. Hoigne, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1.  $HO_2/O_2^-$  and  $HO_3/O_3^-$  as intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2560-2564 (1984).
12. J. Staehelin, R. E. Buehler, and J. Hoigne, Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 2. OH and  $HO_4$  as chain intermediates, *J. Phys. Chem.*, **88**, 5999-6004 (1984).
13. J. Hoigné and H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: Non-dissociating organic compounds, *Water Res.*, **17**, 173-183 (1983).
14. J. Hoigné and H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II: Dissociating organic compounds, *Water Res.*, **17**, 185-194 (1983).
15. J. Hoigné and H. Bader, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: Inorganic compounds and radicals, *Water Res.*, **19**, 993-1004 (1985).
16. J. Staehelin and J. Hoigne, Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 1206-1213 (1985).
17. Q. Huang and J. Weber, Transformation and removal of bisphenol A from aqueous phase via peroxidase-mediated oxidative coupling reactions: efficacy, products, and pathways, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6029-6036 (2005).
18. W. H. Glaze, Y. Lay, and J. W. Kang, Advanced oxidation processes - A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 2314-2323 (1995).
19. J. W. Kang and K. H. Lee, A kinetic model of the hydrogen peroxide UV process for the treatment of hazardous waste chemicals, *Environ. Eng. Sci.*, **14**, 183-192 (1997).
20. E. J. Rosenfeldt and K. G. Linden, Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 5476-5483 (2004).
21. X. Zhang, Y. Ding, H. Tang, X. Han, L. Zhu, and N. Wang, Degradation of bisphenol A by hydrogen peroxide activated with  $CuFe_2O_4$  microparticles as a heterogeneous Fenton-like catalyst: efficiency, stability and mechanism, *Chem. Eng. J.*, **236**, 251-262 (2014).
22. S. Y. Mo, H. K. Chang, K. J. Lee, G. E. Jang, and J. R. Sohn, Measurement of the quantity of hydrogen peroxide produced in the ultrasound-irradiated aqueous solution of organic compounds, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **22**, 61-71 (2000).
23. H. Nomura, S. Koda, K. Yasuda, and Y. Kojima, Quantification of ultrasonic intensity based on the decomposition reaction of porphyrin, *Ultrason. Sonochem.*, **3**, S153-S156 (1996).
24. J. W. Choi and H. S. Lee, Decomposition characteristics of bisphenol A by a catalytic ozonation process, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 463-469 (2015).
25. H. S. Shin, K. W. Kim, and D. S. Rhee, Degradation of humic acids by ozone/high pH, ozone/hydrogen peroxide and ozone/hydrogen carbonate system, *Anal. Sci. Technol.*, **13**, 652-658 (2000).
26. K. W. Kim and D. S. Rhee, Formation of hydrogen peroxide by

- the ozonation of aqueous humic acid, *Anal. Sci. Technol.*, **13**, 659-665 (2000).
27. M. J. Lundqvist and L. A. Eriksson, Hydroxyl radical reactions with phenol as a model for generation of biologically reactive tyrosyl radicals, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 848-855 (2000).
  28. S. P. Mezyk, T. Neubauer, W. J. Cooper, and J. R. Peller, Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of sulfa drugs in water: absolute kinetics and efficiencies of hydroxyl radical and hydrated electron reactions, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 9019-9024 (2007).
  29. B. Langlais, D. A. Reckhow, and D. R. Brink, *Ozone in Water Treatment: Application and Engineering*, 11-54, Lewis Publishers Inc., New York (1991).
  30. H. Paillard, R. Brunet, and M. Dore, Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system, *Water Res.*, **22**, 91-103 (1988).
  31. R. Brunet, M. M. Bourbigot, and M. Dore, Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide, *Ozone Sci. Eng.*, **6**, 163-183 (1984).
  32. U. Jans and J. Hoigne, Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals, *Ozone Sci. Eng.*, **20**, 67-90 (1998).
  33. X. Wang, X. Huang, C. Zuo, and H. Hu, Kinetics of quinoline degradation by O<sub>3</sub>/UV in aqueous phase, *Chemosphere*, **55**, 733-741 (2004).
  34. J. R. Peller, S. P. Mezyk, and W. J. Cooper, Bisphenol A reactions with hydroxyl radicals: diverse pathways determined between deionized water and tertiary treated wastewater solutions, *Res. Chem. Intermed.*, **35**, 21-34 (2009).
  35. F. J. Beltran, J. F. Garcia-Araya, and B. Acedo, Advanced oxidation of atrazine in water-I. Ozonation, *Water Res.*, **28**, 2153-2164 (1994).