Appl. Chem. Eng., Vol. 29, No. 4, August 2018, 432-439
https://doi.org/10.14478/ace.2018.1037

Article

오존촉매산화공정에서 금속 담지촉매에 의한 수산화라디칼 생성연구

이선희 · 최재원 · 이학성†

울산대학교 화학공학부
(2018년 4월 2일 접수, 2018년 4월 18일 심사, 2018년 4월 25일 채택)

A Study on the Formation of OH Radical by Metal-supported Catalyst in Ozone-catalytic Oxidation Process

Sun Hee Lee, Jae Won Choi, and Hak Sung Lee†

School of Chemical Engineering, University of Ulsan, Ulsan 44610, Korea
(Received April 2, 2018; Revised April 18, 2018; Accepted April 30, 2018)

초 록

활성탄의 화학적 흡착 및 오존촉매반응의 작용기를 향상시키기 위해 Fe, Co, Mn 및 Pd 금속들을 활성탄에 담지하여 금속촉매 활성탄을 제조하였다. 고급산화공정의 실험결과에서 페놀 분해속도, 용존 오존 분해율 및 TOC (총유기탄소) 제거율은 Pd-AC > Mn-AC > Co-AC > AC > Fe-AC의 순서로 나타났다. BET 분석에서 금속담지활성탄의 물리적 특성은 오존촉매반응에 영향을 미치지 않았으며, 촉매효과는 담지한 금속의 종류에 따라 상이한 결과를 나타내었다. RCT (생성된 OH radical과 오존의 비율) 값 측정은 OH radical과 쉽게 반응하지만 오존과는 매우 느리게 반응하는 probe compound로 알려진 파라-클로로벤조산(*p*-chlorobenzoic acid)의 분해결과로부터 구할 수 있었으며, 오존단독 공정은 5.48×10^{-9}, 활성탄 공정은 1.47×10^{-8}로 측정되었고, Fe-AC, Co-AC, Mn-AC 및 Pd-AC 공정은 각각 2.13×10^{-9}, 1.51×10^{-8}, 4.77×10^{-8} 및 5.58×10^{-8}로 측정되었다.

Abstract

Metal catalysts such as Fe, Co, Mn, and Pd supported on the activated carbon (AC) were prepared to improve functional groups for the chemical adsorption and catalytic ozonation. Following ascending orders of the phenol decomposition rate, dissolved ozone decomposition ratio and TOC (total organic carbon) removal from experimental results of advanced oxidation process (AOP) were observed: Fe-AC < AC < Co-AC < Mn-AC < Pd-AC. BET analysis results showed that the physical properties of the metal impregnated activated carbon had no effect on the catalytic ozonation, and the catalytic effect was dependent on the kind of impregnated metal. The ratio of the formed concentration of OH radical to that of ozone (RCT) was measured by using the decomposition outcome of *p*-chlorobenzoic acid, a probe compound that reacts rapidly with OH radical but slowly with ozone. The measured values of RCT were 5.48×10^{-9} and 1.47×10^{-8} for the ozone alone and activated carbon processes, respectively, and 2.13×10^{-9}, 1.51×10^{-8}, 4.77×10^{-8}, and 5.58×10^{-8} for Fe-AC, Co-AC, Mn-AC, and Pd-AC processes, respectively.

***Keywords**: AOP, Catalytic ozonation, OH Radical, Phenol, p-Chlorobenzoic acid*

1. 서 론

고급산화공정에 의한 수처리가 많은 연구자들에 의해 효율적이라는 사실이 알려지면서, 다양한 산화제 및 촉매를 접목시킨 산화공정이 연구되어지고 있다[1]. 지금까지 알려진 대표적인 고급산화공정은 오존/과산화수소, 오존/high pH, 오존/초음파, 오존/UV, UV/H_2O_2 및 오존/촉매 산화공정 등이 있다[2,3]. 특히 촉매에 의한 오존산화는 수중의 금속이온이 오존을 활성화 시키는 균일계 촉매와 담체에 담지된 금속산화물을 촉매로 한 불균일계 촉매로 구분할 수 있다[1,4,5].

균일계 촉매공정에 사용되는 촉매는 주로 Fe(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Cu(II), Ag(II), Cr(II), Zn(II) 등과 같은 전이금속류이며, 전이금속에 의해 공정의 반응속도뿐만 아니라 선택도 및 오존 분해도가 결정될 수 있다[1]. 또한 수중에 존재하고 있는 전이금속이 OH radical 생성을 촉진시키는 역할을 하여 유기물 제거에 효과적이다[1]. 그러나 반응 후 촉매의 회수를 위한 추가적인 공정을 거쳐야 한다.

불균일계 촉매공정은 금속산화물(MnO_2, TiO_2, Al_2O_3)과 금속산화물을 담체로 한 금속원자 또는 금속산화물(Cu-Al_2O_3, Cu-TiO_2, Ru-CeO_2, V-O/TiO_2, V-O/silica gel, TiO_2/Al_2O_3, Fe-Al_2O_3, Fe_2O_3/Al_2O_3)을 혼합한 것이다[1]. 또한 제조된 촉매 이외에도 자연계에 존재하는 다양한 물질들을 촉매 공정에 이용한다면 불균일계 촉매물질의 적용

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

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2018 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

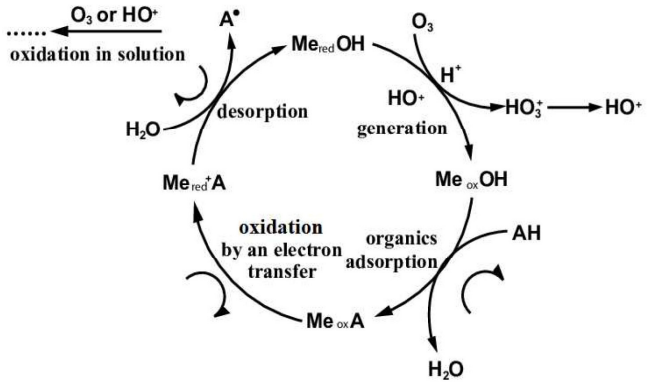


Figure 1. Generation of OH radical and other radical species by catalytic ozonation, and decomposition process of organic matters.

가능성은 훨씬 다양할 것으로 여겨진다. 하지만 불균일계 촉매를 이용하는 경우, 촉매에 의한 라디칼 연쇄반응뿐만 아니라 촉매 표면에서 일어나는 표면반응 및 흡착 등도 고려해야 하므로, 균일계 촉매 반응보다 메카니즘이 복잡하고 아직까지 명확한 규명이 되어있지 않다[1]. 또한 촉매표면의 성질, 용액의 pH에 크게 의존하며, 촉매 표면적, 기공크기 및 분포 등 물리적 특성과 화학적 안정성, 활성표면 등 화학적 특성이 중요한 역할을 한다. 그럼에도 불구하고 불균일계 촉매는 오존 분해 및 OH radical 반응에 의한 유기물 분해가 우수하며, 사용 후 회수가 용이하고 재생과정을 거쳐 재사용이 가능하다는 장점이 있어, 실제 수처리 공정에 많이 도입되고 있는 추세이다[1].

Legube[6] 등은 촉매에 의한 유기물 분해 원리는 산화제가 존재할 경우, 촉매 표면에 흡착된 유기물이 산화제와 반응하여 저분자 화합물로 분해된다고 보고하였다. 촉매가 단지 흡착제로써의 역할만을 하는 경우와 촉매가 오존뿐만 아니라 흡착되어진 유기물들과도 반응하는 경우를 제시하였는데, 각각의 가능성과 관련된 그림은 Figure 1에 나타내었다. AH와 A•은 각각 임의의 유기산과 임의의 유기 라디칼들을 의미하며, Me_{red}와 Me_{ox}는 환원상태의 금속촉매와 산화상태의 금속촉매를 의미한다. 환원상태의 촉매는 오존과 반응하여 산화되면서 OH radical을 생성시키며, 이때 산화된 촉매에는 유기산이 흡착되게 된다. 산화상태의 촉매는 전자전달반응(electron transfer reaction)에 의해 다시 환원되게 된다[6]. 반응 중 생성되는 유기 라디칼들은 촉매로부터 쉽게 탈착이 일어날 뿐만 아니라, 오존 또는 OH radical에 의해서 산화반응도 일어나는 것으로 알려져 있으며[6,7], 이러한 메카니즘을 이용한 연구 성과들이 보고되고 있다[1,7-9]. 팔라듐 담지활성탄은 박[7] 등의 연구에서 1,4-dioxane의 분해효율이 뛰어난 것으로 보고되었고, 망간 담지촉매는 강[8] 및 우[9] 등의 연구에서 난분해성유기물 분해에 효과적인 것으로 보고하였다. 코발트 및 철 촉매는 흡착 및 펜톤산화공정에 효과적이지만, 오존/촉매 산화공정에서 진행된 연구는 거의 없는 것으로 나타났다[1,6].

따라서 본 연구에서는 난분해성유기물 분해에 적합한 불균일계 촉매를 제조하기 위해 코발트, 철, 망간 및 팔라듐을 활성탄에 담지하였으며, 특히, 철 담지 활성탄촉매는 저렴한 제조비용과 환경에 미치는 영향이 작아서 선택되었다. 페놀 등 난분해성유기물 분해에 고급산화공정에 적용할 경우, 유기물 분해효율이 높고, 2차 오염피해가 적으면서 반영구적인 금속담지촉매 활성탄을 제조하는데 목적을 두었다. 따라서 향후 다양한 금속촉매를 담지하기 위한 연구의 시발점이 되며, OH radical의 생성농도를 추산하여 금속담지 활성탄의 촉매효과를 객관적인 지표로 나타내기 위한 연구를 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

담지 활성탄 제조 시 담체로 사용한 활성탄은 석탄계의 미분말로부터 20~30 mesh 크기의 펠릿 형태로 성형된 조립 활성탄(Shinki Chemical, Korea)이며, 3차 증류수를 이용하여 세공 내의 미분말을 제거하고 100 ± 5 ℃에서 완전히 건조한 후 담지체로 사용하였다. Pd 촉매로 사용된 palladium chloride ($PdCl_2$)와 Mn 촉매로 사용된 manganese chloride ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) 및 파라 클로로벤조산(p-chlorobenzoic acid)은 Sigma-Aldrich (USA)사의 제품을 사용하였으며, Co 촉매로 사용된 cobalt chloride ($CoCl_2$)와 Fe 촉매로 사용된 ferrous chloride ($FeCl_2 \cdot 4H_2O$)는 Samchun Pure Chemical (Korea)사의 제품을 사용하였다. 담지된 금속을 환원시키기 위해 사용한 $NaBH_4$는 Sigma-Aldrich사의 제품을 이용하였다.

수용성의 방향족 화합물인 페놀(Daejung Chemical, Korea)은 실험에 앞서 1,000 mg/L 모액(stock solution)을 제조하였으며, 실험조건에 따라 농도별로 희석하여 사용하였다. pH 조절에 사용된 HCl 및 NaOH 용액은 Samchun Pure Chemical (Korea)사의 제품을 사용하였다. 상기 언급된 모든 제품들은 각 제조사들의 특급시약만을 구입하여 실험에 사용하였다.

2.2. 장치

오존접촉 반응기는 설계유량, 오존주입량, 오존화 공기농도, 접촉조 형태 및 재질을 고려하여 직경 6 cm, 높이 120 cm, 반응기 총 부피 3,400 cm^3인 원통형의 유리로 제작하였다. 오존은 황정환경(Model-20, Korea)의 오존발생기(2 g/h)를 이용하여 1.5 L/min으로 공급하였으며, 오존 발생기에 유입되는 공기는 실리카겔이 충전된 원형관(내경 2.5 cm, 길이 10 cm)을 통과하면서 수분이 제거되어 오존생성 효율을 높였다. 기-액 접촉 효율을 높이기 위해서 반응기 아래 부분에 다공성 산기장치(diffuser)를 이용하여 상향류 흐름으로 주입하였다. 나머지 실험에 영향을 미치는 주요 운전변수 및 실험장치는 앞서 발표한 논문에 상세히 제시하였다[10,11]. 잔류 페놀 및 TOC 농도분석은 반응기 중간부분에 설치한 시료 채취구로부터 채취한 시료를 사용하였다.

2.3. 분석조건 및 방법

페놀 및 중간물질의 분석은 UV/vis detector가 장착된 영린기기의 HPLC (YL9100 HPLC System, Korea)를 이용하였다. 분석방법은 앞서 연구한 논문[10]의 분석방법 중, KDP 용액 분석법을 이용하였으며, 이동상 용액은 1.0 mL/min으로 고정하여 주입하였다. 칼럼은 C_{18} 역상칼럼을 사용하였으며, 274 nm의 파장에서 분석하였다[10]. 분광광도계 및 TOC 분석기기는 Analytikjena사의 Specord Plus 210 제품과 Shimadzu사의 TOC-5000A를 사용하였다.

제조된 촉매의 표면은 주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy: FE-SEM, Carl Zeiss, SUPRA 40)으로 관찰하였으며, EDS (energy dispersive X-ray spectrometry, Oxford Model: INCA Energy for S-3000N)를 이용하여 금속염의 분산 상태를 확인하였다. 담지 활성탄의 금속 함유량을 분석하기 위해서 전 함량 분석법을 이용하였다[12,13]. 담지 활성탄 0.1 g에 37% 염산(HCl) 1.8 mL와 68% 질산(HNO_3) 0.6 mL를 넣고 항온진탕기에서 3 h 동안 80 ℃ (90 rpm)로 가열한 후 상온 냉각하였다. 이후 상온에서 냉각한 활성탄을 증류

Table 1. BET Surface Area, Average Pore Size and Total Pore Volume of Activated Carbons Impregnated Metals

Catalyst	BET surface area (m^2g^{-1})	Average pore size (Å)		Total pore volume (cm^3g^{-1})
		pore width	pore diameter	
AC	1185.22	22.28	28.6	0.622
Co-AC	1025.42	17.65	23.1	0.530
Fe-AC	1010.35	16.71	21.8	0.524
Mn-AC	972.67	17.92	22.3	0.515
Pd-AC	982.18	17.11	23.7	0.507

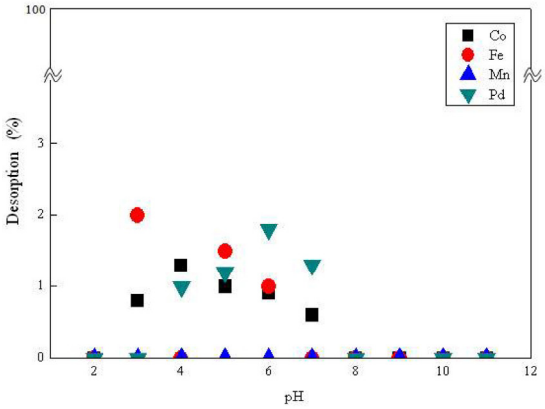


Figure 2. Dissolution of metal from adsorbents with variation of pH (Gaseous ozone concentration = 23 g/m^3, time 60 min, AC = 15 g/L, pH control = NaOH or HCl).

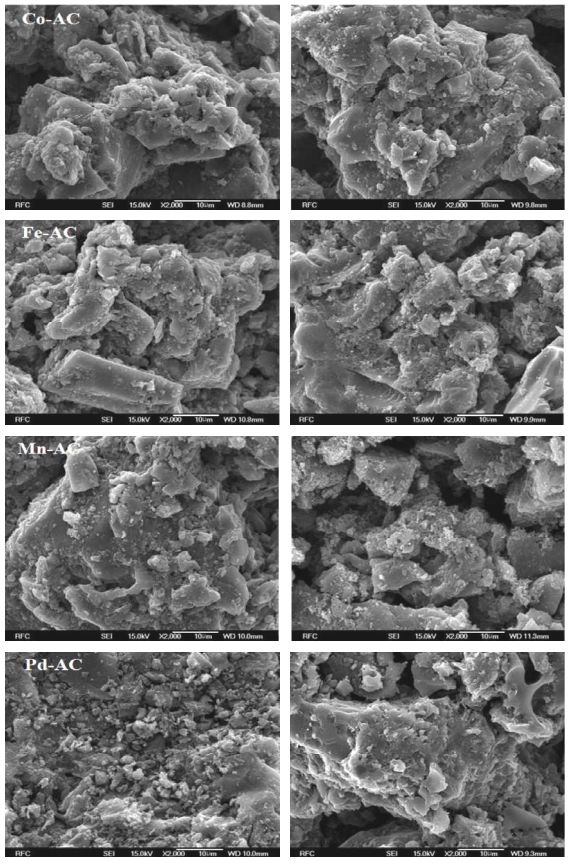
수에 넣어 총 부피가 10 mL가 되게 하였다. 이 중 일부를 채취하여 AAS (AA-7000, Shimadzu, Japan) 및 ICP-OES (Optima- 4300DV, Perkin Elmer. U.S.A) 분석기기를 이용하여 금속 함량을 측정하였다. 또한 활성탄의 비표면적과 기공부피를 확인하기 위해 BET (ASAP 2020, Micromeritics, USA) 분석장비를 이용하여 금속담지 활성탄을 측정하였다. OH radical 실험에 사용된 자연수는 울산시에 위치한 회야댐의 상수도 취수원수를 채취하여 여과(0.45 μm, Toyo Roshi Kaisha, Japan)하였으며, 대상원수의 수질조건은 pH 6.8, TOC 2.85 mg/L, alkalinity 22 mg/L이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 금속담지 활성탄의 제조 및 촉매 특성 확인

오존/활성탄 공정에서 활성탄의 화학적 흡착 및 촉매반응의 작용기를 향상시키기 위해 균일계 촉매공정에서 주로 사용되는 금속촉매(Fe, Al, Mg 및 Mn)와 불균일계 공정에서 사용되는 금속촉매(Co, Pd 및 Pt) 중 Co, Fe, Mn 및 Pd을 선정하여 활성탄에 담지하였다. 즉 기존의 활성탄 표면 및 세공 내벽에 금속 또는 특정한 금속염을 담지시킴으로써, 촉매적 기능 및 화학적 활성을 증가시켜 특정 성분에 대한 선택적 흡착성 증가를 유도하였다.

금속담지 촉매는 금속염화물을 각각 20% 염산용액에 용해시킨 후, 활성탄 100 g과 함께 회전진공 증발기에 넣고 진공펌프를 이용하여 감압하면서 제조하였다. 이후 담지된 금속을 $NaBH_4$를 사용하여 환원시키고, 3차 증류수로 3회 이상 세척하였다[10]. Figure 2는 금속촉매가 담지된 활성탄을 오존 처리할 경우, 표면에서의 용출 특성을 확인



(a) 0 min (b) 60 min

Figure 3. Comparison of surfaces of activated carbon before and after AOP.

하였다. 다양한 pH 조건에서 진행된 실험에서 채취한 시료를 원자흡광분광기(AAS) 및 유도결합플라즈마-분광분석기(ICP-OES)를 이용하여 각각의 금속 농도를 측정하였다. 모든 pH 조건에서 3회씩 반복하여 실험한 결과, 1회 실험에서 Figure 2의 결과 값을 나타내었다. 2회 실험부터는 모든 pH 조건에서 Co, Fe, Mn 및 Pd은 분석기기의 검출한계 이하의 값을 나타내었다. 이는 담지한 금속촉매의 용출에 따른 2차적 수질오염의 원인을 사전에 차단하므로, 추가적인 환경문제가 발생하지 않을 것으로 판단된다. Figure 3은 Figure 2에서 사용된 금속담지 활성탄의 SEM image이다. Figure 3 (a)는 실험 전(0 min) 촉매의 SEM image이며, (b)는 실험 종료 후(60 min)이다. 실험 후 금속담지 활성탄들의 표면에 절삭의 흔적 및 미세기공이 발달하는 것으로 나타났다. 특히 Mn-AC 및 Pd-AC에서 미세기공의 발달이 두드러졌다.

Table 2. Effect of Catalyst According to the Kinds of Metal Impregnated on Activated Carbon

	AC	Co-AC	Fe-AC	Mn-AC	Pd-AC
k1 (min^{-1})	0.0343	0.0442	0.0302	0.0654	0.0870
Decomposition ratio of dissolved O_3	31%	45%	42%	48%	52%
Removal efficiency of phenol (%)	86%	92%	81%	100%	100%
TOC (C/C_o)	0.33	0.31	0.40	0.28	0.23

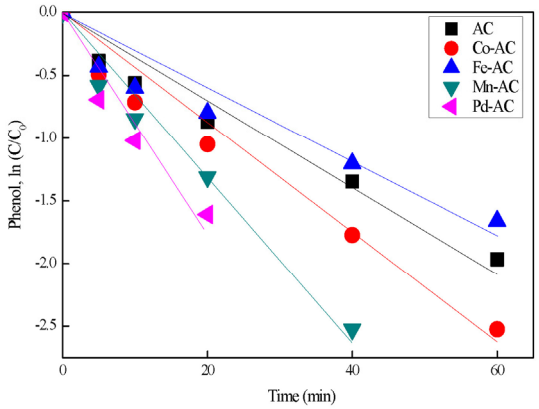


Figure 4. Phenol decomposition in catalytic ozonation (initial phenol concentration = 100 mg/L, metal catalyst = 15 g/L, pH 7).

그러나 제조된 금속담지 활성탄의 SEM image만으로는 담지된 금속촉매의 특징 및 분포율을 정확히 확인할 수는 없었다. 따라서 담지체 내 존재하는 금속촉매의 함유량을 분석하기 위해서 전 함량 분석법을 이용하였다[12,13]. 분석결과 Co-AC는 Co가 15.44 mg/g이 담지된 것으로 나타났으며, Fe-AC, Mn-AC 및 Pd-AC는 각각 13.60 mg/g, 12.82 mg/g 및 10.41 mg/g의 금속촉매가 담지된 것으로 나타났다. 촉매 담지율은 Co > Fe > Mn > Pd 순으로 나타났지만, 금속담지활성탄의 촉매특성에는 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다[14]. Table 1은 활성탄의 비표면적과 기공부피를 확인하기 위해 BET 분석장비를 이용하여 금속담지 활성탄을 측정하였다. 분석결과 일반 활성탄에 비해 약 10 % 정도 비표면적이 감소하였지만, 이는 금속촉매를 담지시키기 위하여 사용한 성분과 촉매의 담지량에 의한 차이로 판단된다. Total pore volume 역시 금속촉매가 기공의 가장자리에 연속적으로 담지되면서 기공의 깊이를 막은 것으로 판단된다. 전체적으로 일반 활성탄에 비해 금속촉매를 담지한 활성탄은 활성탄 특유의 특성은 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 본 연구에서는 활성탄의 흡착성능보다는 활성탄의 개시자 역할에 중점을 두었기 때문에 금속촉매 담지활성탄의 물리적 특성은 크게 차이나지 않는 것으로 판단된다.

3.2. 금속담지 활성탄의 페놀 분해특성 비교

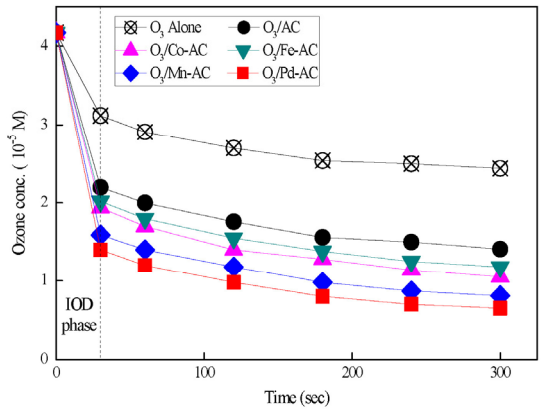
Figure 4는 금속담지 활성탄을 사용하여 페놀의 분해효율을 측정한 결과이며, 유사 1차 반응속도상수 k_1 값을 구하기 위해 선형의 그래프로 나타내었다. Fe-AC를 사용한 오존촉매공정은 10 min까지 일반 활성탄보다 페놀 분해효율이 높게 나타났지만, 이후 반응부터는 오히려 분해효율이 떨어지는 것으로 나타났다. Co-AC 오존촉매공정은 일반 활성탄을 사용한 공정에 비해 페놀 분해효율이 6% 증가하였다. Mn-AC 및 Pd-AC를 사용한 오존촉매공정은 각각 60 min과 40 min에서 페놀이 완전 산화되는 결과를 나타내었다. 즉 Fe-AC 촉매를 제외한 나머지 금속촉매에서는 담지한 금속에 의한 촉매효과가 나타나는 것으로 판단된다[15,16]. 또한 실험초기(5~10 min) 추세선과 실험적으로 구해진 값이 일치하지 않는 이유는 오존의 급격한 농도 감소에 의한 것으로 보여 진다. 이러한 원인은 활성탄 및 금속촉매 담지활성탄에 의해 생성된 OH radical이 페놀의 분해를 가속화시키기 때문이다. 그 결과 10 min 이후부터 페놀의 중간물질 및 반응부산물과 OH radical이 비선택적으로 산화반응을 진행하여 페놀의 분해속도가 다소 감소하는 것으로 나타났다[10].

Table 2는 Figure 4의 실험에서 구해진 속도 상수, 용존 오존 분해율 및 TOC 제거율을 나타내었다. Table 2에 나타낸 결과를 토대로 금속담지 활성탄의 촉매효과를 살펴보면 Pd-AC > Mn-AC > Co-AC > AC > Fe-AC로 나타났다. 따라서 금속 촉매의 담지율 및 BET 분석에서 나타난 담지활성탄의 물리적 특성은 오존촉매공정에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되며[17], 촉매효과는 담지한 금속의 종류에 따라 상이한 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

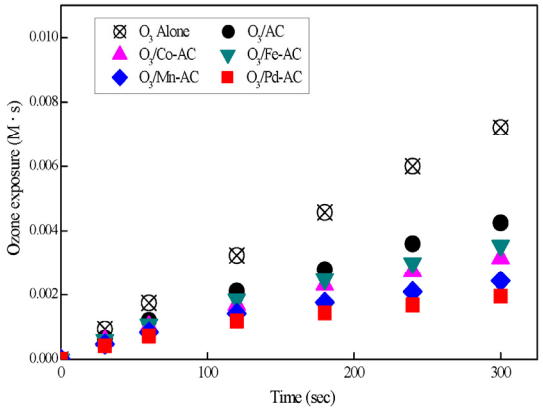
3.3. 금속담지 활성탄의 OH radical 생성농도

고급산화공정의 주요 메카니즘은 OH radical의 생성량을 증가시켜 제거물질의 분해효율을 증가시키는 것이다. 따라서 오존촉매산화공정의 OH radical 생성량을 파악하는 것이 매우 중요하지만, OH radical은 나노 초(10^{-9} s) 정도의 매우 짧은 수명을 가지고 있기 때문에 현실적으로 직접 측정하는 것은 매우 어렵다. 그러므로 Elovitz 및 Gunten [18,19] 등의 연구자에 의해 제안된 간접적인 측정방법이 사용된다. 이 방법은 OH radical과 쉽게 반응하지만 오존과는 매우 느리게 반응하는 probe compound 물질로 알려진 파라-클로로벤조산(*p*-chlorobenzoic acid; *p*CBA)의 분해결과로부터 구할 수 있다. *p*CBA와 OH radical과의 이차반응 속도상수는 5.2×10^9 $M^{-1}s^{-1}$이며, *p*CBA와 오존과의 이차반응 속도상수는 1×10^{-1} $M^{-1}s^{-1}$ 이다[18]. 또한 오존을 수중에 주입하면 수질특성에 따라 30 s 내에 일정량의 오존이 순간적으로 소모되는데 이것을 순간오존요구량(IOD : instantaneous ozone demand)이라고 한다. IOD 이후 단계에서는 오존과 *p*CBA의 분해가 서서히 진행되며, IOD가 모두 소진된 30 s 이후 반응에서는 오존이 유사 1차 반응(pseudo-first order reaction)의 형태로 감소하게 된다. 30 s 이후 반응의 오존분해 속도상수는 실험을 통해서 구할 수 있으며, k_2 (s^{-1})로 나타내었다.

본 연구에서는 금속촉매 활성탄에 의해 OH radical이 지속적으로 생성되는지를 확인하기 위해 IOD가 모두 소진된 30 s 이후의 오존분해특성을 집중적으로 조사하였다. R_{CT}는 대상원수의 오존분해특성을 나타내는 지표 값으로 식 (1)과 같이 오존 노출농도(잔류농도 × 접촉시간)와 OH radical의 노출농도의 비율(농도의 시간에 대한 적분 값)로 정의된다[4,5,18]. 오존의 노출농도는 IOD가 모두 소진된 30 s 이후부터 t시간까지의 오존 농도변화를 나타내며, 실험적으로 구해진 데이터를 이용하여 구할 수 있다. OH radical의 노출농도는 OH radical과 *p*CBA의 반응속도 상수 및 *p*CBA의 제거율을 이용하여 구할 수 있

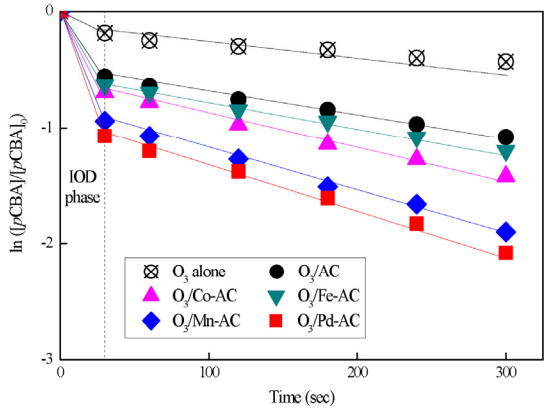


(a)

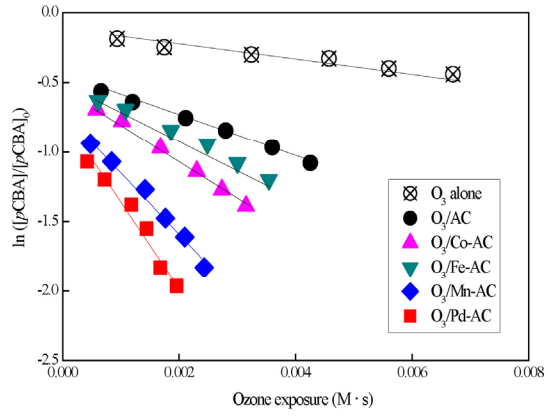


(b)

Figure 5. Variation of O_3 concentration (a) and O_3 exposure (b) in catalytic ozonation ([ozone]$_0$ = 41.7 μM, [pCBA]$_0$ = 2 μM, metal catalyst = 1 g/L, pH = 7, Temp. = 20 ℃).



(a)



(b)

Figure 6. *p*CBA concentration with time and Determination of the R_{CT} parameter in ozone catalytic oxidation process ([ozone]$_0$ = 41.7 μM, [pCBA]$_0$ = 2 μM, metal catalyst = 1 g/L, pH = 7, Temp. = 20 ℃).

으므로 식 (2)~(4)을 이용하여 계산할 수 있다[18].

$$R_{CT} = \frac{\int [\cdot OH]_t dt}{\int [O_3]_t dt} \quad (1)$$

$$-\frac{d[pCBA]}{dt} = k_h [\cdot OH] [pCBA] \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0}\right) = -k_h \int [\cdot OH] dt \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0}\right) = -k_h R_{CT} \int [O_3] dt \quad (4)$$

여기서 [*p*CBA]는 파라-클로로벤조산의 농도이며, kh는 *p*CBA와 OH radical과의 반응속도 상수(5.2×10^9 $M^{-1}s^{-1}$)이며, [· OH]는 t시간에서의 OH radical 농도를 나타낸다. 식 (2)를 적분하면 식 (3)을 얻을 수 있으며, 식 (1)과 식 (3)을 결합하여 정리하면 최종적으로 식 (4)를 구할 수 있다[20,21]. 결국 R_{CT} 값은 시간에 따라 측정한 ln[*p*CBA]/[*p*CBA]$_0$와 ∫[O_3]dt를 도시하여 나타나는 선형의 기울기 값에 kh를 나누어주면 R_{CT} 값을 구할 수 있다[22-25].

Figure 5는 250 mL의 pyrex flask를 사용하여 회분식 반응으로 진행되었으며, 실험 농도에 맞게 희석한 오존수와 *p*CBA을 동시에 주입함으로써 실험이 개시되었다. 실험결과 주입된 오존은 30 s 이내에 30~60%의 오존이 IOD 구간에서 소모되었으며, 활성탄 및 금속촉매를 담지한 활성탄에서 더욱 증가하는 것으로 나타났다[26]. 일반적으로 수중에 고농도의 오존이 주입되면 IOD의 농도는 증가하며, k_2는 감소하는 경향을 나타내지만, 수용액상 오존의 분해를 증가시키는 촉매가 투입된 공정에서는 IOD 단계 이후에서도 오존의 분해속도가 소폭 증가하는 것으로 나타났다. 오존단독 공정의 k_2는 $9.15 \times 10^{-4} s^{-1}$이었으며, 일반 활성탄을 사용한 실험은 $1.67 \times 10^{-3} s^{-1}$로 나타났다. 금속촉매를 담지한 활성탄들은 Fe-AC < Co-AC < Mn-AC < Pd-AC 순으로 분해속도가 증가하였다. Figure 5 (b)는 시간에 따른 오존의 노출농도(exposure, M · s)를 나타내었다. 오존의 노출농도는 반응시간과 잔류오존농도의 곱으로 표현할 수 있으며, OH radical의 생성농도를 측정하기 위한 중요한 매개변수이다. 실험결과 활성탄 및 금속촉매를 담지한 활성탄의 오존 노출농도가 오존단독 공정의 노출농도보다 낮게 측정되었다. 이는 수중에 잔류하는 오존이 활성탄에 의해서 소모되어지는 것으로 판단된다[27].

Figure 6(a)은 IOD 구간 및 IOD 이후 구간에서 시간에 따른 *p*CBA의 분해경향을 log scale로 나타내었다. 실험결과 *p*CBA는 IOD 구간

Table 3. Various Parameters Obtained from Decomposition Experiments of O_3 and *p*CBA

	IOD (mg/L)	k_2 (s^{-1})	k_{O3} ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{\cdot OH}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	R_{CT}
O_3 alone	0.50	9.15×10^{-4}	2.68×10^{-5}	1.90×10^{-13}	7.09×10^{-9}
O_3/AC	0.94	1.67×10^{-3}	1.33×10^{-5}	3.62×10^{-13}	2.72×10^{-8}
O_3/Co-AC	1.07	2.37×10^{-3}	9.51×10^{-6}	5.05×10^{-13}	5.31×10^{-8}
O_3/Fe-AC	1.03	2.02×10^{-3}	1.09×10^{-5}	4.08×10^{-13}	3.74×10^{-8}
O_3/Mn-AC	1.24	2.63×10^{-3}	7.23×10^{-6}	6.23×10^{-13}	8.62×10^{-8}
O_3/Pd-AC	1.32	3.07×10^{-3}	5.70×10^{-6}	6.50×10^{-13}	1.14×10^{-7}

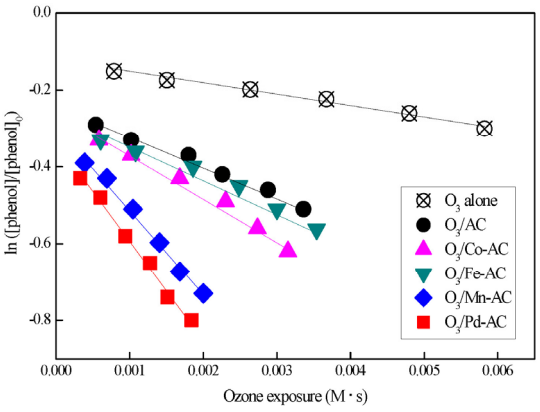


Figure 7. Linear fit of O_3 exposure with the concentration of *p*CBA in catalytic ozonation ($[phenol]_0$ = 100 mg/L, $[ozone]_0$ = 41.7 μM, metal catalyst = 1 g/L, pH = 7, Temp. = 20 ℃).

및 IOD 이후 구간에서 유사 1차 반응의 형태로 감소하였으며, 금속촉매를 담지한 활성탄을 사용한 공정에서 *p*CBA의 분해속도가 증가하는 것으로 나타났다. Figure 6(b)은 OH radical의 생성농도를 측정하기 위해 필요한 파라미터인 R_{CT} 값을 구하기 위해 도시한 그래프이다. $\ln([pCBA]/[pCBA]_0)$와 오존 노출농도($\int[O_3]dt$)로부터 구해진 R_{CT} 값은 오존단독 공정이 7.09×10^{-9}, 일반 활성탄 공정이 2.72×10^{-8}로 나타났으며, Fe-AC, Co-AC, Mn-AC 및 Pd-AC 공정은 각각 5.31×10^{-8}, 3.74×10^{-8}, 8.62×10^{-8} 및 1.14×10^{-7}로 측정되었다. 따라서 Figure 5 및 Figure 6의 실험에서 구해진 실험값들을 Table 3에 나타내었다.

Figure 7은 3차 증류수를 이용하여 제조한 페놀 100 mg/L을 대상수로 선정하여 실험한 결과이며, Table 4는 실험에서 구해진 실험값을 정리하여 나타내었다. Khuntia 등의 연구결과[21-23]에 의하면 페놀과 오존의 반응속도 상수는 1.4×10^2 M^{-1} s^{-1}이며, OH radical과 페놀의 반응속도 상수는 6.6×10^9 M^{-1} s^{-1}로 나타내었다. 상기의 반응속도 상수와 식 (5)~(7)의 계산식을 이용하면 OH radical의 생성농도를 구할 수 있다[18,21].

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_h\,[\cdot OH][D] + k_{O3}\,[O_3][D] \tag{5}$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = k_h\,R_{CT}\,[O_3][D] + k_{O3}\,[O_3][D] \tag{6}$$

$$-\frac{d[D]}{dt} = (k_h\,R_{CT} + k_{O3})[O_3][D] \tag{7}$$

여기서 [D]는 페놀의 농도이며, k_h는 6.6×10^9 M^{-1} s^{-1}이며, 나머지 주요 인자는 식 (1)~(4)와 동일하다. 실험결과 순간오존요구량은 오존단독 공정이 0.74 mg/L, 일반 활성탄공정이 1.14 mg/L로 나타났다. 금속촉매를 담지한 활성탄 공정에서는 Fe-AC 및 Co-AC는 취수원수의 결과와 동일하였으며, Mn-AC 및 Pd-AC 공정만 각각 0.14 mg/L, 0.15 mg/L가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 IOD 단계 이후, 오존의 분해속도가 소폭 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 수용액상 고농도로 존재하는 페놀에 의해 TOC 및 알칼리도가 증가하기 때문에 오존의 소모량이 증가하는 것으로 판단된다[27]. R_{CT} 값은 오존단독 공정이 5.48×10^{-9}, 일반 활성탄 공정이 1.47×10^{-8}로 측정되었으며, Fe-AC, Co-AC, Mn-AC 및 Pd-AC 공정은 각각 2.13×10^{-9}, 1.51×10^{-8}, 4.77×10^{-8} 및 5.58×10^{-8}로 측정되었다. R_{CT} 값을 비롯해서 k_{O3} 및 $k_{\cdot OH}$의 값도 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 취수원수 및 페놀용액을 대상으로 진행한 실험은 수중의 오존이 분해되면서 OH radical이 생성되는 것으로 나타났으며, 오존단독 공정에 비해 활성탄 및 금속촉매 공정에서 R_{CT}와 $k_{\cdot OH}$가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Table 3과 4를 통해서 k_2 및 k_{O3}의 감소가 $k_{\cdot OH}$의 감소로 이어지는 것을 알 수 있기 때문에 식 (8)~(9)을 통해서 반응시간에 따른 오존 및 OH radical의 생성비율(%)을 구할 수 있다[21].

$$f_{\cdot OH} = \frac{k_{\cdot OH-P}[\cdot OH][P]}{k_{\cdot OH-P}[\cdot OH][P] + k_{O3-P}[O_3][P]} = \frac{k_{\cdot OH-P}R_{CT}}{K_{\cdot OH-P}R_{CT} + k_{O3} - P} = \frac{k_h \times R_{CT}}{k_h \times R_{CT} + k_{O3}} \tag{8}$$

$$f_{O3} = \frac{k_{O3-P}[O_3][P]}{k_{\cdot OH-P}[\cdot OH][P] + k_{O3-P}[O_3][P]} = \frac{k_{O3-P}}{k_{\cdot OH-P}R_{CT} + k_{O3-P}} \tag{9}$$

여기서 $k_{\cdot OH\text{-}P}$는 페놀과 OH radical의 반응속도 상수이며, $k_{O3\text{-}P}$는 페놀과 오존의 반응속도 상수이다[28]. [P]는 페놀의 농도이고, 나머지 주요인자는 식 (1)~(4)와 동일하다. 계산된 실험결과는 Table 5에 나타내었다.

오존단독 공정에서 분해된 페놀의 효율을 100%로 환산할 경우, 오존에 의한 영향은 79.5%이었으며, OH radical에 의한 영향은 20.5%로 볼 수 있다. 오존/활성탄 공정은 오존 및 OH radical에 의한 영향이 59.1% 및 40.9%로 나타났으며, 금속촉매를 담지한 활성탄 공정의 경

Table 4. Various Parameters Obtained from Decomposition Experiments of O_3 and Phenol

	IOD (mg/L)	k_2 (s^{-1})	k_{O3} ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_{\cdot OH}$ ($M^{-1}s^{-1}$)	R_{CT}
O_3 alone	0.74	8.70×10^{-3}	1.86×10^{-5}	1.02×10^{-13}	5.48×10^{-9}
O_3/AC	1.14	1.85×10^{-3}	1.04×10^{-5}	1.53×10^{-13}	1.47×10^{-8}
O_3/Co-AC	1.07	2.33×10^{-3}	9.51×10^{-6}	2.03×10^{-13}	2.13×10^{-8}
O_3/Fe-AC	1.03	2.00×10^{-3}	1.09×10^{-5}	1.65×10^{-13}	1.51×10^{-8}
O_3/Mn-AC	1.38	2.56×10^{-3}	5.79×10^{-6}	2.76×10^{-13}	4.77×10^{-8}
O_3/Pd-AC	1.47	2.63×10^{-3}	5.20×10^{-6}	2.90×10^{-13}	5.58×10^{-8}

우, Fe-AC < Co-AC < Mn-AC < Pd-AC 순으로 OH radical의 영향이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 상기의 분석결과를 종합해 보면 오존단독 공정에 비해 활성탄을 투입한 공정에서 페놀의 분해효율이 증가하였으며, 활성탄에 금속촉매를 담지 할 경우, 오존촉매산화공정의 효율은 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 활성탄에 철, 코발트, 망간 및 팔라듐 촉매를 담지하면 페놀의 분해속도, IOD, k_2 및 R_{CT}가 증가하기 때문에 OH radical에 의한 분해특성이 향상되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

대표적인 난분해성 유기물인 페놀을 오존촉매산화공정으로 처리할 경우, 페놀의 분해속도, OH radical의 생성에 대한 촉매 효과는 다음과 같다.

1. 제조된 금속담지 활성탄의 촉매 담지율은 Co > Fe > Mn > Pd 순으로 나타났으며, BET 분석결과 일반 활성탄에 비해 약 10% 정도 비표면적이 감소하였다. 이는 금속촉매를 담지시키기 위해 사용한 화합물과 촉매의 담지량에 의한 차이로 판단되며, 일반 활성탄에 비해 활성탄 특유의 특성이 소폭 감소하였다. 그러나 본 연구에서는 활성탄의 흡착성능보다는 활성탄의 개시자 역할에 중점을 두었기 때문에 담지활성탄의 물리적 특성에 따른 오존분해특성 및 촉매효과에는 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

2. 금속담지 활성탄을 사용하여 페놀의 분해효율을 측정하였다. 실험결과 Fe-AC 공정은 10 min까지 일반 활성탄보다 페놀 분해효율이 높게 나타났지만, 이후 반응부터는 오히려 분해효율이 떨어지는 것으로 나타났다. Co-AC 공정은 일반 활성탄을 사용한 공정에 비해 페놀 분해효율이 6% 증가하였다. Mn-AC 및 Pd-AC를 사용한 공정은 각각 60 min과 40 min에서 페놀이 완전 산화되는 결과를 나타내었다. 즉 Fe-AC 촉매를 제외한 나머지 금속촉매에서는 담지한 금속촉매에 의한 촉매효과가 나타난 것으로 판단된다.

3. *p*CBA를 이용하여 간접적으로 OH radical의 생성농도를 측정하였으며, $\ln [pCBA]/[pCBA]_0$와 $\int [O_3]_t$를 도시하여 구해진 선형의 기울기 값으로부터 R_{CT}를 계산하면 Pd-AC 오존촉매공정이 가장 우수한 것으로 나타났다.

4. 페놀을 대상수로 선정하여 진행된 실험에서는 IOD 단계 이후, 오존의 분해속도가 소폭 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 수중에 존재하는 페놀에 의해 TOC 및 알칼리도가 증가하기 때문에 오존의 소모량이 증가하는 것으로 판단된다. R_{CT} 값은 오존단독 공정이 5.48×10^{-9} 이었으며, O_3 alone < O_3/AC < O_3/Fe-AC < O_3/Co-AC < O_3/Mn-AC < O_3/Pd-AC (5.58×10^{-8})의 순서로 증가하였다.

Table 5. Contribution of O_3 and $\cdot OH$ on Phenol Oxidation

	f_{O3} (%)	$f_{\cdot OH}$ (%)
O_3 alone	79.5	20.5
O_3/AC	59.1	40.9
O_3/Co-AC	49.9	50.1
O_3/Fe-AC	58.4	41.6
O_3/Mn-AC	30.7	69.2
O_3/Pd-AC	27.6	72.5

감 사

이 논문은 2017년 울산대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. B. K. Hordern, M. Ziółek, and J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment, *Appl. Catal. B*, **46**, 639-669 (2003).
2. 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).
3. 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).
4. H. Park, T. Hwang, H. Oh, and J. Kang, Characterization of raw water for the ozone application measuring ozone consumption rate, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **23**, 1125-1132 (2001).
5. T. Kang, B. Oh, S. Kwon, B. Sohn, and J. Kang, A study on the ozone consumption rate for drinking water treatment process with ozone application, *Environ. Eng. Res.*, **27**, 663-669 (2005).
6. B. Legube and N. K. Leitner, Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catal. Today*, **53**, 61-72 (1999).
7. J. Park, J. Suh, and H. Lee, Removal characteristics of 1,4-dioxane with O_3/H_2O_2 and O_3/catalyst advanced oxidation process, *J. Environ. Sci.*, **15**, 193-201 (2006).
8. S. Song and J. Kang, Degradation of oxalic acid by homogeneous catalytic ozonation using various metallic salt, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**, 588-593 (2004).
9. C. Lee and J. Woo, Catalytic ozonation of phenol, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **33**, 731-738 (2011).
10. J. Choi, J. Yoon, J. Park, and H. Lee, Removal characteristics of

phenol at advanced oxidation process with ozone/activated carbon impregnated metals, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 302-307 (2012).
11. J. Choi and H. Lee, A study on the decomposition of dissolved ozone and phenol using ozone/activated carbon process, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 490-495 (2012).
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. 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).
17. 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).
18. M. S. Elovitz and U. Gunten, Hydroxyl radical/ozone rations during ozonation process. I. The Rct concept, *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 239-260 (1999).
19. M. S. Elovitz and U. Gunten, Hydroxyl radical/ozone ratio during ozonation process. II. The effect of temperature, pH, alkalinity and DOM properties, *Ozone Sci. Eng.*, **22**, 123-150 (2008).
20. M. Kwon, H. Kye, Y. Jung, Y. Yoon, and J. Kang, Performance characterization and kinetic modeling of ozonation using a new method: $R_{OH,O3}$ concept, *Water Res.*, **122**, 172-182 (2017).
21. S. Khuntia, S. K. Majumder, and P. Ghosh, Quantitative prediction of generation of hydroxyl radicals from ozone microbubbles, *Chem. Eng. Res. Des.*, **98**, 231-239 (2015).
22. J. Shin, Z. R. Hidayat, and Y. Lee, Influence of seasonal variation of water temperature and dissolved organic matter on ozone and OH radical reaction kinetics during ozonation of a lake water, *Ozone Sci. Eng.*, **38**, 100-114 (2015).
23. R. A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Petrier, and C. Pulgarin, A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionized and natural waters, *J. Hazard. Mater.*, **146**, 546-551 (2007).
24. 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).
25. H. Paillard, R. Brunet, and M. Dore, Optimal conditions for applying an ozone-hydrogen peroxide oxidizing system, *Water Res.*, **22**, 91-103 (1988).
26. H. Lee, H. Lee, and C. Lee, Characteristic behaviors of ozone decomposition and oxidation of pharmaceuticals during ozonation of surface waters in Ulsan, *J. Korea Soc. Water Wastewater*, **27**, 39-47 (2013).
27. 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).
28. Y. Ahn, H. Oh, Y. Yoon, W. K. Park, W. Yang, and J. Kang, Effect of graphene oxidation degree on the catalytic activity of graphene for ozone catalysis, *J. Environ. Chem. Eng.*, **5**, 3882-3894 (2017).