

Fe/MgO를 이용한 고도산화공정으로 humic acid와 phenol 산화분해

이지은, 진병석, 조성훈*, 정광덕*, 주오심*, 한성환*
 동덕여자대학교 응용화학과, KIST 촉매화학연구실*, 한양대학교 화학과*

Advanced wet oxidation of Fe/MgO : catalytic ozonation of humic acid & phenol

Ji-eun Lee, Byung-suk Jin, Sung-hoon Cho*, Kwang-deog Jung*, Sung-hwan Han*
 Dept. of Applied Chemistry, Dongduk Women University,
 Catalysis Laboratory, Korea Institute of Science and Technology* and Dept. of Chemistry,
 Hanyang University

서론

산업이 점점 발달하면서 환경오염은 점점 더 심각해지고 있으며 그 중 수질오염으로 생기는 물부족 현상은 우리 생활에 직접 영향을 끼친다. 다양한 수질 오염원 중 자연수 중의 대표적 유기물질인 휴믹물질(humic substance)은 매립지 침출수 중에 비교적 많은 양이 함유되어 있어서 대수층을 오염시킨다. 이를 정화를 위해 기존에 염소로 산화처리를 많이 시도하였으나 염소는 휴믹산을 비롯한 수중의 여러 유기물과 결합하여 트리할로메탄(THM)을 생성하는 문제점이 있기 때문에 고도산화공정을 선호하고 있다. 또한 페놀은 석유 정유 공업, 석유 화학 공업, 플라스틱 공업, 폐놀수지 공업, 코올타르 증류, 살충제의 분해 등에서 발생하는 물질로 매우 낮은 농도에서도 환경에 극한 독성을 가지고 있으며 발암물질이기 때문에 반드시 처리해야 하는 물질이다. 페놀 같이 벤젠고리를 가지고 있는 유기물질은 처리가 용이하지 않고 생물학적 처리공정에 사용되고 있는 미생물에 치명적인 영향을 끼치며 소각이나 흡착시 연소시 발생하는 유해한 가스를 다시 추가 처리해야 한다.

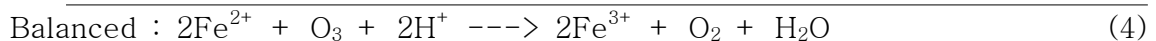
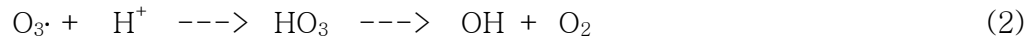
본 연구에서는 휴믹산과 페놀을 촉매와 오존을 함께 사용하는 고급 산화법으로 처리하였다. 그리고 지금까지 많이 사용되었던 구리(Cu)계 촉매 대신 철(Fe)계 촉매를 사용하였다. 휴믹산은 연속 반응기를, 페놀은 벅치 반응기를 이용하여 산화반응 하였다. 촉매는 철을 여러 담체 상에서 각각 소성시켜 제조하였다. 휴믹산과 페놀을 산화반응 시켜 얻은 생성물은 UV-흡광계, TOC(총탄소분석계)와 HPLC(고성능 액체 크로마토그래피)를 이용하여 분석하였다.

이론

수중 유해물질 처리방법으로 기존에는 오존만을 사용하여 산화 처리하는 오존산화법을 많이 사용하였다. 오존산화법은 처리 후 수중에 무기염을 형성하지 않고 오히려 용존 산소를 증가시키는 이점이 있지만 오존 단독 처리만으로는 수중의 유기물을 완전히 탄산가스와 물로 분해 할 수 없으며 수처리 중 부산물을 생성하며, 대다수의 유기물과 반응이 느리거나 어떤 유기물과는 전혀 반응이 일어나지 않는 선택성이 있다는 단점이 있다.

오존산화법의 단점을 보완하기 위하여 새로 도입된 방법인 고급산화공정 (Advanced Oxidation Process, AOP)은 중간체로 생성된 $-OH$ 라디칼을 사용하여 유기물을 산화 처리하여 산화력을 증대시켜 많은 유기 오염물질을 효과적으로 무기화 하여 제거할 수 있다. 이 공정에는 $O_3/High\ pH$, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/촉매$ 등을 이용하는 방법이 있다. 이 중 오존과 촉매를 함께 사용하는 촉매오존산화법(Catalytic Ozonation)은 정수의 살균 및 후처리 침전의 용이성, 기술의 단순성, 운전의 용이성을 가지고 있으며, 산화제의 소모를 줄일 수 있다는 장점을 가지고 있다. 이 산화법 크게 두 가지로 나뉘는데, 용액 내 전이금속을 이용하여 오존을 활성화시켜 산화처리 하는 것과 지지체에 금속이나 금속산화물을 담지시

켜 촉매로 이용하여 산화반응을 촉진시키는 것이다. 두 번째 산화법의 주요 원리는 철을 지지체에 담지시켜 오존과의 반응을 유도함으로써 OH 라디칼을 발생시키는 것이다.



위의 이론을 바탕으로 본 연구에서는 전이금속 Fe를 지지체인 MgO에 담지시켜 사용하여 정수처리에 적용하였다.

실험

1. 시료 및 촉매 제조

휴믹산은 50 ppm, 페놀은 1000 ppm으로 제조하여 산화 처리 물질로 사용하였으며, 촉매 제조 방법은 함침법으로 다음과 같다. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (4.618 g)을 물 50 ml에 용해시킨 후, MgO 10 g을 넣고 30분간 방치시킨다. $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 수용액은 진공 하에서 용매를 증발시킨 후 460 °C에서 5시간 동안 소성시켜 제조하였다. 휴믹산은 Fe/MgO를 다양한 조건(Table 1)에서 성형화하여 산화 반응 시켰고, 페놀 산화 반응에는 Fe/MgO를 분말 형태로 사용하였다. Fe/SM-20과 Fe/zeolite도 Fe/MgO와 동일한 방법으로 제조하여 사용하였다.

2. 실험장치 및 분석

2-1 휴믹산 산화 반응

실험 장치는 연속 반응장치로 휴믹산 수용액은 반응기 하단부에서 산화제와 반응한 후, 중단부에 촉매층을 통과하여 일부는 채취하고 나머지는 폐수로 방류하였다. 상온 상압에서 산화제로는 질소, 산소, 오존을 사용하였다. 모든 산화제는 하단의 미세 확산 장치를 거쳐 반응기에 공급되었다. 반응기의 총 부피는 약 335 ml 이었으며, 그 중 촉매층은 약 70 ml 이었다. 오존의 바탕실험에는 촉매 대신 유리구슬을 사용하였다. 휴믹산 수용액의 주입유량과 산화제의 주입량은 각각 10 ml/min, 2.36 l/min 이었으며, 반응시간은 13시간이었다. 반응 후 시료는 UV와 TOC로 분석하였다.

2-2 페놀 산화 반응

실험 장치는 배치 반응장치로 산화제는 반응기 하단부에서 미세 확산 장치를 통해 주입되었다. 상온 상압에서 산화제로는 질소, 산소, 오존을 사용하였다. 반응기에 산화제를 30 분 정도 주입시킨 후, 촉매와 페놀을 넣어주었다. 촉매 Fe/MgO, Fe/SM-20, Fe/zeolite는 각각 0.5 g 씩 사용하였다. 총 분석시간은 1시간으로 하여 10분 간격으로 시료를 채취하였다. 시료분석은 HPLC로 하였고, 분석 전처리는 0.2 μm PVDF filter paper를 이용하였다. HPLC 분석조건은 다음과 같다. 이동상은 MeCN : H₂O : H₃PO₄ (30 : 70 : 0.5 V %)로 flow rate는 1.0 ml/min 이었다. Column은SYNERGI사의 4 μ polar 80R (254×4.6 mm 4 μ micron)이었다. Detector는 UV-detector로 214 nm, 254 nm의 파장에서 분석하였다.

결과 및 토론

1. 휴믹산 산화 반응

휴믹산을 연속반응을 통해 산화반응 했을 때, 우선 Fe/MgO를 pellet으로 성형화 하는 과정에서 조건(Table 1)을 달리 하여 비교해 보았다. Figure 1에서 휴믹산을 10시간 이상 산

화 반응시켰을 때, sample 3의 촉매가 가장 우수한 분해율을 보였다. sample 3의 촉매를 사용하여 산화제에 따른 분해효과를 관찰하였다. Figure 2는 sample 3의 촉매와 오존을 함께 사용한 결과를 나타낸 것이다. Figure 3은 TOC 결과로 오존과 sample 3의 촉매를 함께 주입하였을 때 처리율이 가장 좋음을 알 수 있었다.

2. 페놀 산화 반응

산화제로 질소와 산소에 촉매를 넣어 산화반응 했을 때, 페놀은 전혀 산화되지 않았다. 오존을 산화제로 했을 경우 페놀이 hydroquinone, catechol, p-benzoquinone 등의 벤젠 고리 화합물질에 -OH 기가 도입된 물질로 분해될 뿐만 아니라 muconic acid, maleic acid, acrylic acid, glyoxal, glyoxalic acid, oxalic acid, malonic acid, formic acid 등의 저분자 물질로 분해될 것으로 예상되며, 이는 촉매와 오존을 함께 사용하였을 경우 월등히 우수한 분해능을 보일 것이다. 분해된 모든 화합물은 HPLC를 통해 정성분석 하였다. 시간에 따라 페놀이 산화 분해되는 전환율을 Figure 4에 나타내었다. 또한 세 가지(Fe/MgO, Fe/SM-20, Fe/zeolite) 촉매를 비교해 보았으며 Fe/MgO가 가장 좋은 촉매임을 알 수 있었다.

결론

오존은 강력한 산화제로 휴믹산과 페놀을 산화 분해 반응에 적합하며 촉매를 같이 사용할 경우 월등히 우수한 분해능을 볼 수 있었다. 특히 촉매 Fe/MgO는 다른 촉매들보다 더 우수한 촉매임을 알 수 있었으며, 또한 이 실험은 휴믹산과 페놀이 상온, 상압에서도 촉매 오존 산화법으로 산화 분해됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Kihool Kang, Hyun-Sang Shin, Heekyung Park, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 22, 6 (2000) 1113-1126
2. Janze Levec, Albin Pintar, *atalysis Today*, 24, (1995) 51-582.
3. B. Legube, N. Karpel Vel Leitner, *Catalysis Today*, 53 (1999) 61-72
4. Joseph P. Gould and Walter J. Weber, Jr, *Journal WPCF*, 48, 1 (1976) 47-60
5. A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat, *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998) 165-173
6. A. Santos, P. Yustos, A. Quintanilla, S. Rodriguez, F. Garcia-Ochoa, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1210 (2002) 1-17
7. GEN-SHUH WANG, SU-TING HSIEH, CHIA-SWEE HONG, *Wat. Res.* 34, 15 (2000) 3882-3887
8. Roberto Andreozzi, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, Raffaele marotta, *Catalysis Today* 53 (1999) 51-59
9. 최동진, 박중현, 박희경, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 20, 3 (1999) 385-396.
10. Howard R. Devlln and Iestyn J. Harris, *Ind. Eng. Chem. Fun7dam*, 23 (1984) 387-392

Table 1. Fe / MgO pellet 제조 조건

		Sample 1	Sample 2	Sample 3
Ingredient(wt%)	C	81	81	74
	SiO ₂	19	19	26
Surface area (m ² / g)		100	52	119
후처리	Dry	130 °C에서 Overnight		
	Calcination	600 °C, 2 h	No calcination	600 °C, 2 h

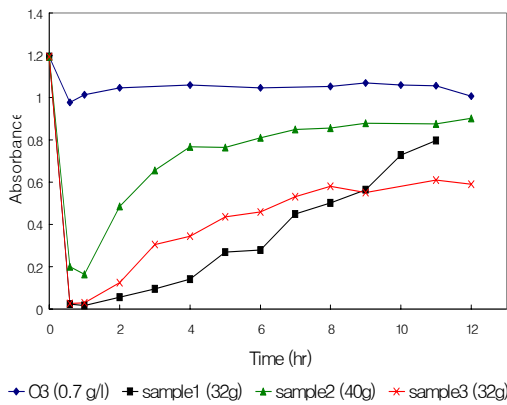


Figure 1. 촉매제조 조건에 따른 humic acid 처리 비교 (UV 254 nm)

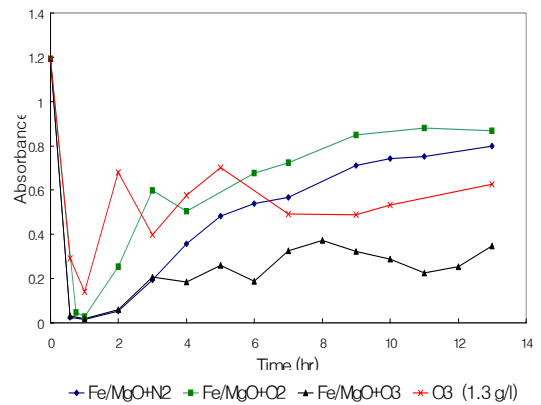


Figure 2. 산화제에 따른 humic acid 처리 비교 (촉매 3 사용, UV 254 nm)

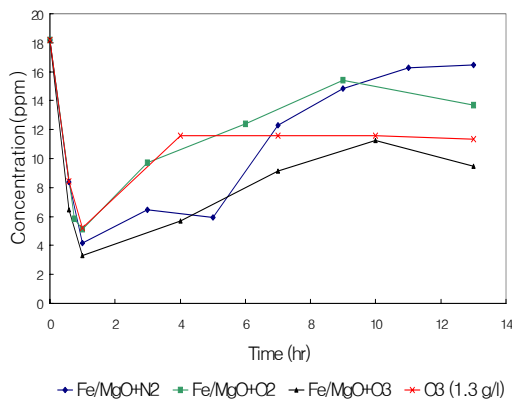


Figure 3. 산화제에 따른 humic acid 처리 비교 (촉매 3 사용, TOC 분석)

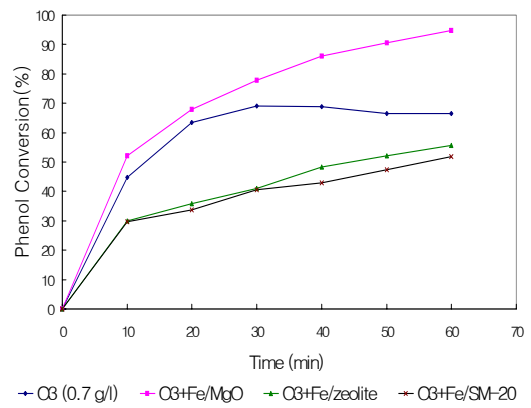


Figure 4. 촉매에 따른 Phenol 산화반응 비교 (HPLC 분석)