

# Dimethyl Phthalate의 오존산화 반응에 관한 연구 A Study of Ozonation of Dimethyl Phthalate

이철규<sup>†</sup> · 송준오

Cheal-Gyu Lee<sup>†</sup> · Jun-O Song

청주대학교 환경공학과

Department of Environmental Engineering, Cheongju University

(2013년 6월 7일 접수, 2013년 10월 4일 채택)

**Abstract :** Ozonation was performed under various experimental conditions that Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts dosage and temperature for removal of DMP in laboratory scale batch reactor. Flow rate of ozone 1.0 L min<sup>-1</sup> and ozone concentration of 300 ± 10 mg L<sup>-1</sup> were maintained constantly, and the pH, COD<sub>Cr</sub> and TOC was measured in 10 min intervals during the 60 min at oxidation processes. As a result, the presence of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than only ozonation increased the removal efficiency of both COD<sub>Cr</sub> and TOC in solution. The pseudo first-order rate constants for the elimination of COD<sub>Cr</sub> and TOC were 3.65 × 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>, 2.52 × 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>, and activation energy was 0.75 kcal·mol<sup>-1</sup> and 0.70 kcal·mol<sup>-1</sup> at 20°C, respectively.

**Key Words :** Dimethyl phthalate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ozonation, Activation Energy

**요약 :** 실험실적 규모의 순환형 회분식 반응기에서 Dimethyl phthalate (DMP)성분을 효율적으로 제거하기 위하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매의 주입 그리고 반응온도의 조건을 달리하여 오존산화 반응을 수행하였다. 산화 반응에서 오존의 유량은 1.0 L min<sup>-1</sup>, 오존 농도를 300 ± 10 mg L<sup>-1</sup>로 일정하게 유지 하였으며, 산화 반응이 진행되는 60분 동안 10분 간격으로 pH, COD<sub>Cr</sub>와 TOC를 측정하여 이를 비교 분석하였다. O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 O<sub>3</sub> 단독 공정에 비해 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 측정값에 기초한 제거효율은 증가하였으며, 20°C에서 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC의 반응속도상수는 3.65 × 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>, 2.52 × 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>, 활성화 에너지는 0.75 kcal·mol<sup>-1</sup>, 0.70 kcal·mol<sup>-1</sup>로 각각 나타났다.

**주제어 :** Dimethyl phthalate, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 오존산화, 활성화 에너지

## 1. 서론

Phthalate acid esters (PAEs)는 일반적으로 플라스틱 제조 공정에서 가소제로 널리 사용되어 폐수에 포함되어 배출되거나 플라스틱의 사용, 처리 및 리칭 과정에 의해 자연환경으로 방출되고<sup>1)</sup> 인체 및 자연생물에 누적될 경우 축적률이 높기 때문에 내분비 교란 물질(mutagenic endocrine disrupting compounds)로 작용하여<sup>2,3)</sup> 생식활동을 방해하는 돌연변이성 유해물질로 작용하는 등 자연환경에 부정적인 영향을 미칠 잠재력이 매우 큰 물질로 발표되었다.<sup>4)</sup> 짧은 사슬 에스터인 디메틸 프탈레이트(Dimethyl phthalate, DMP)는 규명된 PAEs 중에서 해수, 담수의 표면 및 침전물 등에서도 높은 빈도로 검출되는 물질로 알려져 있으며,<sup>5)</sup> 자연환경에 매우 안정적으로 존재하므로 자연적으로 쉽게 분해 및 제거가 되지 않는다.

최근 DMP의 물리적, 화학적 특성, 환경에 미치는 영향 그리고 효율적이고 안정적인 제거방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이와 더불어 오존산화를 이용한 유기물질 제거 효율을 향상시키기 위한 목적으로 UV, 산화제 및 촉매 등을 첨가하여 산화잠재력(oxidation potential)을 증가시킨 촉매오존산화에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>6-8)</sup> 불

균일계 촉매는 촉매회수가 용이하고 효과적으로 유기물질의 처리가 가능하여 이전의 전통적인 고도산화처리 공정을 개선할 수 있는 좋은 대안으로 주목받고 있다.<sup>9,10)</sup>

DMP의 제거에 관한 연구로 Li 등<sup>11)</sup>은 180°C에서 10시간 저온 수열법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>를 사용하여 O<sub>3</sub>/UV/TiO<sub>2</sub> 산화 반응을 수행한 결과 Sol-Gel법으로 제조한 TiO<sub>2</sub>에 비해 DMP의 제거효율이 2.5배 향상시킨다고 보고하였으며, Wang 등<sup>12)</sup>은 Ru/AC 촉매를 사용하여 오존산화 반응을 수행한 결과 DMP의 분해속도를 촉진시킴을 보고하였다. Gao 등<sup>13)</sup>은 생활용수 중의 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 산화공정을 적용하여 좋은 효율을 확인하였으며, Li 등<sup>14)</sup>은 합침법을 통해 Fe/SBA-15 혼합물질 촉매를 제조한 촉매를 사용하여 DMP의 분해속도를 향상시킬 수 있음을 보고하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 대표적인 불균질계 촉매로서 금속촉매 및 담지체로 널리 사용되고 있지만<sup>15,16)</sup> 촉매 성능, 촉매 유기물 흡착 특성, 유기물 분자의 화학적 특성 등에 관한 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

본 논문에서는 오존(O<sub>3</sub>)과 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 이용하여 DMP의 오존산화 반응을 수행하였다. 또한 이들 반응의 특성을 비교하기 위하여 시간의 변화에 따른 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC를 분석하고 반응속도 및 활성화파라미터 등을 구하여, 반응속도론적 연구를 수행하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author E-mail: cglee@cju.ac.kr Tel: 043-229-8572 Fax: 043-229-8572

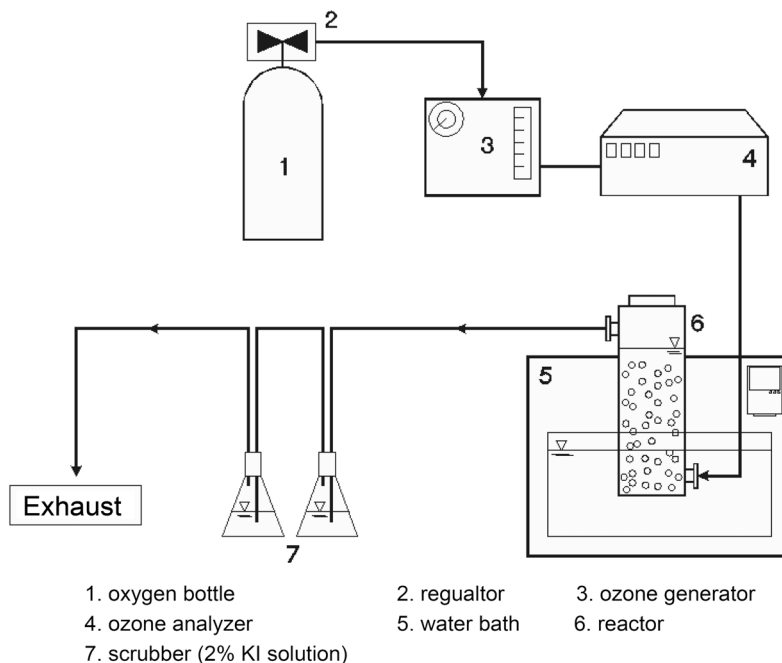


Fig. 1. Schematic diagram of ozone reactor system.

## 2. 실험

### 2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 오존발생장치는 전기방전에 의하여 오존을 발생시키는 Ozonotech사의 LAB-1을 사용하였다. 생성된 오존은 오존분석기(Okitec co., OZM-7000GN, Japan)로 통과시켜 오존농도를 측정된 후 DMP 시료가 포함된 반응조로 유입시켰으며, 가스의 유량은  $1.0 \text{ L min}^{-1}$ , 오존농도는  $300 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$ 로 유지하였다.

회분식 반응기의 반응조는 용량 4.5 L 원통형 스테인레스 재질을 사용하였다. 반응기 저부에는 기-액 접촉효율을 높이기 위해 기계분산노즐을 설치하였고, 항온 water bath (Daihan Scientific Co., WiseCircuTM) 내부에 반응기를 넣어 온도를 조절하였다. 반응 후 잔여 가스는 2% KI용액이 든 2개의 스크리버를 통과시켜 폐오존 가스를 제거하였다. 이상의 오존산화장치 개요도를 Fig. 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 시약

실험에 사용한 Dimethyl phthalate 99.0%와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  99.5%는 Sigma-Aldrich 제품을 구입하여 사용하였다.

#### 2.2.2. 실험과정

본 실험에서는  $0.51 \text{ mM}$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) 농도로 제조한 DMP 용액에 99% 이상의 고순도 산소를 사용하여 발생시킨 오존을 통과시키고 동일한 실험 장치에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를  $5.00 \text{ g L}^{-1}$ 의 농도로 첨가하여 반응시켰다.  $20^\circ\text{C}$ 에서 60분 동안 반응을 진행하였으며, pH,  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  그리고 TOC의 변화를 10분 간격으로 측정하였다. 또한 반응온도에 따른 공정들의 효율

변화를 알아보기 위해  $30, 40^\circ\text{C}$ 에서 실험을 진행하였고, 촉매의 양에 따른 효율을 알아보기 위해 같은 조건에서 주입량을 각각  $1.25 \text{ g L}^{-1}$ ,  $2.50 \text{ g L}^{-1}$ 의 농도로 첨가하여 실험을 진행하였다.

#### 2.2.3. 반응 후 시료 성분 분석

##### 2.2.3.1. COD

$\text{COD}_{\text{Cr}}$ (Chemical Oxygen Demand)는 Standard Method의 중크롬산칼륨( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )법에 준하여 측정하였다.

##### 2.2.3.2. TOC

TOC는 TOC 측정기(Shimadzu co., TOC-V CPH)를 사용하여 측정하였다.

#### 2.2.4. 잉여오존처리

폐 오존은 2% KI 용액이 든 2개의 스크리버를 통과한 후 대기 중으로 배출시켰다. 스크리버 내에 포함된 KI 용액은 식 (1)에 따라 오존과 반응한다. KI 용액의 발색정도에 따라 대기 중으로 폐 오존 배출 여부를 확인하였다.



## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 산화 반응의 pH 변화

DMP가  $\text{O}_3$  및  $\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 의해 각각 산화 반응이 진행되어 분해됨에 따라 변화하는 pH 값을 Table 1에 나타내었다.  $\text{O}_3$  단독 산화 반응의 개시 전 DMP 용액의 pH는 6.43으로

Table 1. Evolution of pH values during oxidation processes at 20°C

Processes	Time (min)						
	0	10	20	30	40	50	60
O <sub>3</sub>	6.43	3.97	3.71	3.61	3.53	3.52	3.39
O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.45	6.18	5.42	4.91	4.53	4.35	4.23

약산성을 나타냈고, 60분 동안 반응이 진행된 후 pH는 3.39로 낮아졌다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 5.00 g L<sup>-1</sup>가 되도록 첨가하면 개시 전에 6.43의 pH가 7.45로 증가하였다. 이와 같은 pH 증가는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 가수분해로 생성되는 OH<sup>-</sup>의 영향인 것으로 사료된다. O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응에서 60분 동안 반응시킨 후의 pH는 4.23으로 O<sub>3</sub> 단독 산화 반응에 의한 경우(pH 3.39)보다 높게 나타났으며, 이는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가에 의한 완충효과 때문으로 사료된다.

또한 DMP와 O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 각각 반응하여 전반적으로 pH가 감소한 것으로부터 반응이 진행되는 동안 DMP가 분해되어 방향족 산 및 짧은 사슬 지방산 등 산생성물이 증가되는 것으로 예측할 수 있으며, 이와 같은 결과는 Chang 등<sup>5)</sup>이 발표한 O<sub>3</sub>/Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응 결과와 일치한다.

### 3.2. 산화 반응의 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 제거율

DMP가 O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 반응하는 과정에서 DMP와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이에 일어나는 흡착정도를 파악하기 위하여 산화 반응과 동일한 조건에서 흡착실험을 수행하였다. 실험결과 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 농도 값이 변화하지 않았으므로, 흡착에 의한 농도 보정은 실시하지 않았다.

O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응에서 DMP 100 mg L<sup>-1</sup>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.25 g L<sup>-1</sup>, 2.50 g L<sup>-1</sup> 그리고 5.00 g L<sup>-1</sup> 인 조건에서 O<sub>3</sub>을 주입시켜 수행한 산화 반응의 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

산화 반응 초기 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC의 농도는 각각 182.65 mg L<sup>-1</sup>, 62.84 mg L<sup>-1</sup>이며, 60분 동안 반응시킨 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC농도 값의 계산된 COD<sub>Cr</sub> 제거율은 각각 58.7%, 66.5%, 73.5% 이고, TOC 제거율은 각각 31.8%, 44.9%, 62.6%로서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 주입량이 증가함에 따라 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 제거율이 모두 증가하였다. O<sub>3</sub> 단독 산화 반응보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.00 g L<sup>-1</sup>첨가시킨 반응에서 제거율이 COD<sub>Cr</sub>의 경우 35.8%에서 73.5%로 TOC의 경우 11.7%에서 62.6%로 증가하는 것을 알 수 있다.

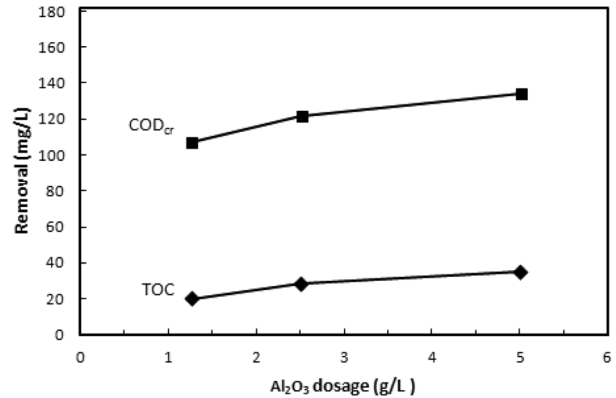


Fig. 2. Variations of removal following oxidation processes by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dosage at 20°C.

Fig. 3에 20°C에서 DMP와 O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응이 진행되는 따라 측정된 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC의 변화를 나타내었다. DMP 용액(100 mg L<sup>-1</sup>)에 순수한 O<sub>3</sub> (300 ± 10 mg L<sup>-1</sup>)을 1.0 L min<sup>-1</sup>의 유량으로 통과시켜 60분 동안 반응시킨 결과 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 값은 각각 117.26 mg L<sup>-1</sup>와 55.47 mg L<sup>-1</sup>로 낮아짐으로써 DMP가 O<sub>3</sub>과 반응하여 분해반응이 일어남을 확인할 수 있었다.

같은 조건에서 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응시켜 나타난 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 값은 각각 48.36 mg L<sup>-1</sup>와 23.49 mg L<sup>-1</sup>로 O<sub>3</sub> 단독 산화 반응 보다 더욱 낮은 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 값이 나타난 것으로부터 DMP가 O<sub>3</sub>에 의해 일어나는 분해반응에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 촉매 작용을 일으키는 것을 확인하였다.

이와 같은 결과가 나타나는 기전으로 Ernst 등<sup>17)</sup>은 O<sub>3</sub>이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면에서 반응을 일으켜 ·OH를 생성하고, 발생된 ·OH는 강한 산화력으로 DMP와 반응하여 분해반응이 진행되는 것으로 제안하였다. 이러한 반응이 진행되는 과정 다음과 같이 추정된다. 먼저, O<sub>3</sub>은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 부착하며 연속적으로 O<sub>3</sub>이 빠르게 분해되어 ·O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ·O<sub>2</sub>H 등의 원자성 활성 산소가 생성된다. 원자성 활성 산소는 알루미늄 표면상의 OH기와 반응하여 O<sub>2</sub>H<sup>-</sup>를 생성하고 또 다른 O<sub>3</sub>과 반응하여 ·O<sub>2</sub>H를 생성할 수 있다. 또한 ·O<sub>2</sub>H는 O<sub>3</sub>과 알루미늄 표면상의 OH기가 직접 반응하여 생성될 수 있다. 그리고 생성된 ·O<sub>2</sub>H는 계속적으로 또 다른 오존 분자와 반응하여 ·O<sub>3</sub>을 발생시킨다. 이 오존성 라디칼(·O<sub>3</sub><sup>-</sup>, ·HO<sub>3</sub><sup>-</sup>)은 산소분

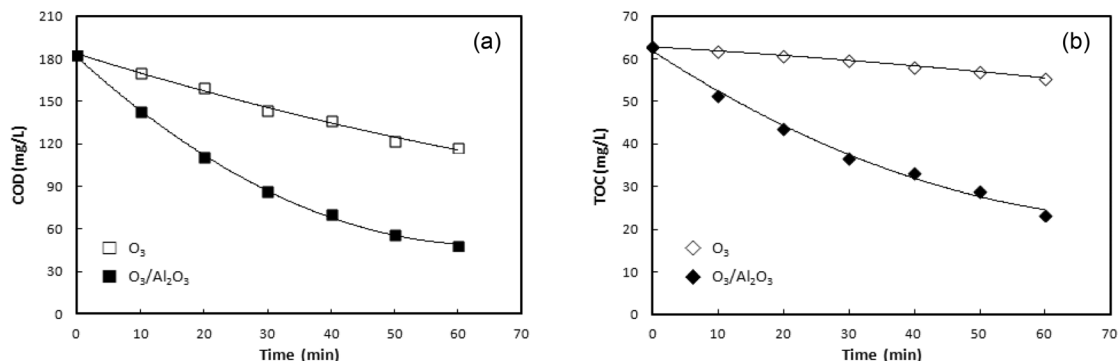


Fig. 3. Variations of (a) COD<sub>Cr</sub> and (b) TOC removal in the oxidation processes at 20°C.

자와 유리·OH로 분해되고 용액 속 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면상의 얇은 층에 존재하는 유기물질들을 산화시키는 것이다.

### 3.3. 촉매 첨가에 따른 COD<sub>cr</sub>/TOC 변화

일반적으로 산화공정에서 COD 및 TOC 농도의 변화는 각각 그 공정에서 진행되는 산화 반응의 정도를 측정하는 지표로 사용된다. 또한 COD/TOC 비율은 대상 유기물의 특성이 될 수 있으므로 다양한 대상물질에 대한 연구결과가 확립된다면 전반적인 분해반응의 경향을 이해할 수 있는 자료로서 활용가능하다.<sup>18)</sup>

DMP와 O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화 반응이 진행되는 동안 10분 간격으로 채취한 용액의 상등액을 분석한 COD<sub>cr</sub> 및 TOC 측정값으로부터 η<sub>COD</sub>와 η<sub>TOC</sub>를 식 (2)와 (3)으로 각각 구하였다.

$$\eta_{\text{COD}} = (\text{COD}_0 - \text{COD}) / \text{COD}_0 \quad (2)$$

$$\eta_{\text{TOC}} = (\text{TOC}_0 - \text{TOC}) / \text{TOC}_0 \quad (3)$$

반응이 진행되는 동안 η<sub>COD</sub>/η<sub>TOC</sub> 변화를 Fig. 4에 나타내었다. O<sub>3</sub> 단독 산화 반응에서 60분 동안 반응 후 η<sub>COD</sub>와 η<sub>TOC</sub>는 각각 35.8%, 11.7%로서 DMP가 분해되어 중간체로 되는 COD<sub>cr</sub> 제거 반응이 탄소가 제거되는 TOC 제거 반응보다 우세함을 알 수 있다. 같은 조건에서 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응에서 나타난 η<sub>COD</sub>와 η<sub>TOC</sub> 값이 각각 73.5%, 62.6%로 나타

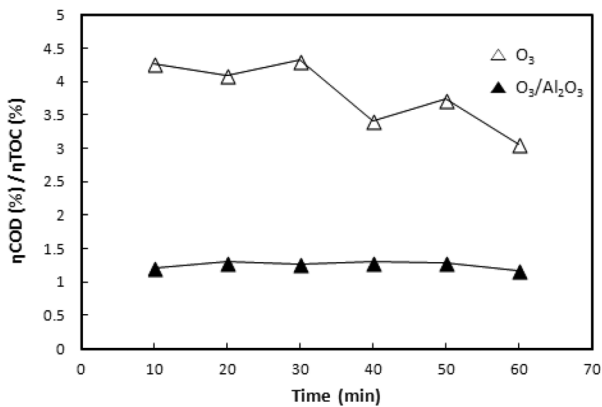
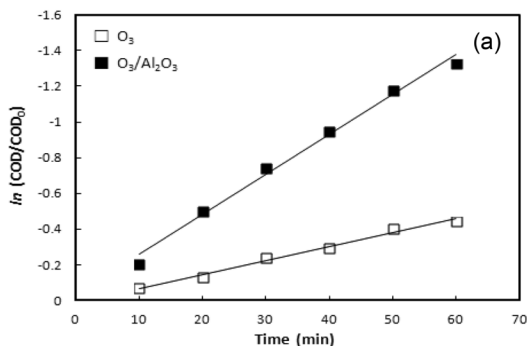


Fig. 4. Variations of η<sub>COD</sub>/η<sub>TOC</sub> for the oxidation processes at 20°C.



난 것으로부터 COD<sub>cr</sub> 제거 반응과 TOC 제거 반응이 유사한 정도로 진행됨을 알 수 있다.

DMP와 O<sub>3</sub> 단독 산화 반응에서 η<sub>COD</sub>가 η<sub>TOC</sub>보다 우세하게 나타나는 현상은 반응 초기 DMP를 O<sub>3</sub>가 공격하여 3-hydroxy dimethyl phthalate를 생성하고, 연속적으로 벤젠고리를 파괴시켜 3,4-di-methyloxycarbonyl 2,4-hexadienedioic acid 등의 유기물 중간체를 생성하는 반응이 빠르게 진행된 결과로 Chen 등은 설명하고 있다.<sup>19,20)</sup>

DMP와 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화 반응 실험결과 η<sub>TOC</sub>가 크게 증가하여 η<sub>COD</sub>/η<sub>TOC</sub>의 비율이 반응초기부터 1에 가까운 값을 나타내는 것은 O<sub>3</sub> 단독 산화 반응보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해 발생된 ·OH이 DMP 및 유기물 중간체를 비선택적으로 공격하여 강한 산화 반응을 일으켜 COD<sub>cr</sub>를 제거시키고, TOC도 제거시키는 반응을 동시에 촉진시키기 때문인 것으로 예측할 수 있다. 이와 같은 결과는 Balcioglu 등<sup>21)</sup>의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV 촉매를 이용한 섬유 공업 폐수의 처리와 Chen 등<sup>19)</sup>의 O<sub>3</sub>/UV/silica zeolite 촉매를 이용한 DMP의 처리에 대한 연구 결과와 일치한다.

### 3.4. 오존산화 반응속도

반응속도상수의 계산은 Zhu 등<sup>22)</sup>이 물질의 분자에너지와 COD<sub>cr</sub> 제거율, 반응 동역학의 관계를 이용하여 유사일차반응을 유도한 방법을 사용하였다.

오존산화 반응이 진행되는 동안 화합물들은 많은 중간생성물(intermediate)을 생성시킨다. 이것은 단순히 오존분자에 의한 산화 반응이 아닌 ·OH이 초기화합물과 모든 중간생성물과 반응하며, 최종생성물로 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 생성되기 때문이다. 오존산화 반응에서 화합물 i와 모든 중간생성물을 포함한 반응물의 종합적인 반응속도가 유사 1차 반응으로 진행된다면 식 (4)이 된다.<sup>23)</sup>

$$\ln(\text{COD}_i / \text{COD}_{i0}) = -k_{\text{COD},i} t \quad (4)$$

같은 방법으로 TOC 제거율에 기초한 반응속도식을 적용하면 식 (5)이 된다.

$$\ln(\text{TOC}_i / \text{TOC}_{i0}) = -k_{\text{TOC},i} t \quad (5)$$

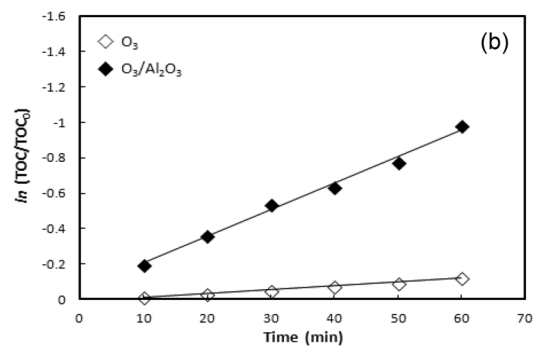


Fig. 5. The relationship between (a) ln(COD/COD<sub>0</sub>), (b) ln(TOC/TOC<sub>0</sub>) and oxidation time of DMP at 20°C.

Fig. 5에 20°C에서의 오존분해 시간에 대한 DMP의  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$ 와  $\ln(\text{TOC}/\text{TOC}_0)$ 를 도시하였으며, 그 결과 좋은 직선관계가 나타난 것으로부터 유사 1차 반응으로 진행됨을 확인하였다.

### 3.5. 산화 반응들의 온도의존성

O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응에서 온도의 영향을 알아보기 위하여 20°C, 30°C 그리고 40°C에서 실험을 진행하였으며, 각각의 산화 반응의 반응속도상수  $k_{\text{COD}}$  값을 식 (4),  $k_{\text{TOC}}$  값을 식 (5)로부터 구하여 Table 2에 나타내었다. 계산된  $k_{\text{COD}}$ 와  $k_{\text{TOC}}$  값은 O<sub>3</sub> 단독 산화반응보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가 반응속도가 크게 나타난 것으로부터 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 DMP 오존산화 반응의 촉매로 작용함을 알 수 있다. 그리고 20, 30, 40°C 조건에서 각각의 실험결과 온도가 증가함에 따라  $k_{\text{COD}}$ 와  $k_{\text{TOC}}$  값이 증가하였다. 또한 식 (6)에 나타난 Arrhenius 관계식에 따라  $1/T$ 에 대한  $\ln k_{\text{COD}}$ ,  $\ln k_{\text{TOC}}$  값을 도시하여 Fig. 6에 나타내었으며, 좋은 온도 의존성을 나타내었고 기울기로부터  $E_a$ 를 구하였다.

활성화 엔탈피( $\Delta H^\ddagger$ ), 활성화엔트로피( $\Delta S^\ddagger$ ) 및 활성화 자유에너지( $\Delta G^\ddagger$ )는 다음 식 (7)~(9)에 의하여 계산하였다.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (6)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T \quad (7)$$

$$\ln A = 1 + \ln \frac{k_b \cdot T}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \quad (8)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \cdot \Delta S^\ddagger \quad (9)$$

Table 2. Rate constants  $k$  for the O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Processes	Temperature (°C)	$k_{\text{COD}} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$	$k_{\text{TOC}} \times 10^4 \text{ sec}^{-1}$
O <sub>3</sub>	20	1,300	0,367
	30	2,017	0,483
	40	2,133	0,517
O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	3,650	2,517
	30	3,667	2,600
	40	3,967	2,717

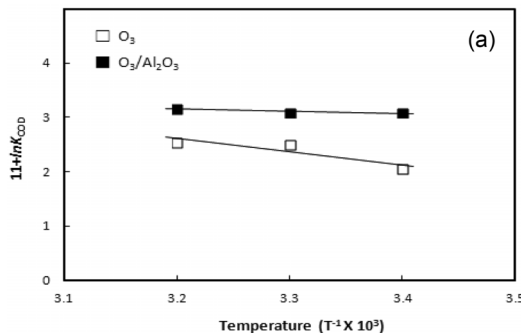


Table 3. Activation parameter for the O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Processes	Parameters	$k_{\text{COD}}$ bases	$k_{\text{TOC}}$ bases
O <sub>3</sub>	$E_a$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	4,55	3,15
	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	3,97	2,57
	$\Delta S^\ddagger$ (e·u)	-0,063	-0,070
	$\Delta G^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	22,33	23,08
O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$E_a$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	0,75	0,70
	$\Delta H^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	0,17	0,11
	$\Delta S^\ddagger$ (e·u)	-0,074	-0,75
	$\Delta G^\ddagger$ (kcal·mol <sup>-1</sup> )	21,77	21,98

여기서  $k_b$ 는 Boltzman 상수( $1.380 \times 10^{-16} \text{ erg} \cdot \text{deg}^{-1}$ ),  $h$ 는 Plank 상수( $6.624 \times 10^{-27} \text{ erg} \cdot \text{sec}$ ) 그리고  $R$ ( $1.987 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ )은 기체상수를 나타낸다. DMP의 산화분해 반응들에 대한 온도변화에 따른 반응속도로부터 활성화파라미터를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3에 나타난 바와 같이 DMP가 O<sub>3</sub>의 반응에서  $k_{\text{COD}}$  및  $k_{\text{TOC}}$ 에 기초해서 계산한  $E_a$  값은 각각 4.55 kcal·mol<sup>-1</sup>, 3.15 kcal·mol<sup>-1</sup>이고 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응에서  $E_a$  값이 0.75 kcal·mol<sup>-1</sup>, 0.70 kcal·mol<sup>-1</sup>으로 O<sub>3</sub> 단독 반응보다 낮게 나타났다. 이와 같은 결과는 DMP와 O<sub>3</sub>의 직접 반응보다 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가된 반응은 DMP 및 DMP 분해 중간생성물과 증가한 ·OH이 비선택적으로 강력하게 반응함으로써  $k_{\text{COD}}$  및  $k_{\text{TOC}}$ 에 기초한  $E_a$  값이 3.80 kcal·mol<sup>-1</sup>, 2.45 kcal·mol<sup>-1</sup>로 각각 더 낮은 값을 나타내는 것으로 설명할 수 있고, COD<sub>cr</sub> 성분 및 TOC 성분 분해과정에  $\Delta S^\ddagger$ 가  $E_a$  값에 더 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

각각의 반응 시스템에서 존재하는 O<sub>3</sub> 및 ·OH, 오존분해 중간 생성물, 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매 사이에 일어나는 화학반응이 복잡 다양하기 때문에 반응장치의 구성 및 실험 조건의 영향을 고려한 활성화 인자를 일관성 있게 비교 설명을 하기에는 지속적으로 많은 연구가 필요하다.

### 4. 결론

본 연구에서는 Dimethyl phthalate를 안전하고 효율적으로 처리하기 위한 방법을 강구하기 위하여 DMP (100 mg L<sup>-1</sup>)

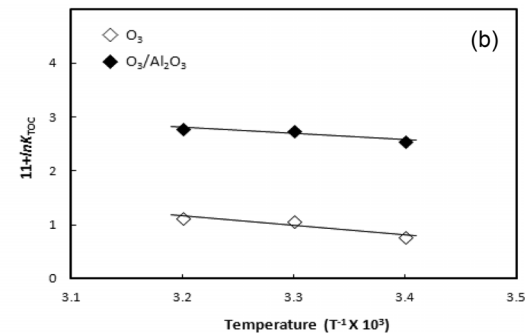


Fig. 6. Plots of (a)  $\ln k_{\text{COD}}$  and (b)  $\ln k_{\text{TOC}}$  versus  $1/T$  for the oxidation processes of DMP.

용액에 순수한 O<sub>3</sub> (300±10 mg L<sup>-1</sup>)을 1.0 L min<sup>-1</sup>로 통과되  
게 60분 동안 O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응을 수행한 결과는  
다음과 같다.

1) O<sub>3</sub> 및 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응이 진행됨에 따라 DMP가 분  
해되어 방향족 산 및 짧은 사슬 지방산 등 형성된 산생성물  
의 생성으로 pH의 감소 경향이 나타났다.

2) 동일한 실험 조건에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 DMP의 흡착은 무시할  
수 있고, O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 사이 표면반응에 의해 산화력이 강하고  
비선택적으로 공격하는 ·OH의 생성을 촉진시켜 O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
산화 반응에서 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC의 제거에 효과적임을 확인  
하였다.

3) DMP와 O<sub>3</sub> 단독 산화 반응에서 DMP의 분해 반응이  
진행되는 동안 COD<sub>Cr</sub> 제거 반응이 TOC 제거 반응보다 우세  
하고, O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응에서는 η<sub>COD</sub>/η<sub>TOC</sub> 값이 1에 가까  
운 값으로 나타내는 것으로 부터 ·OH이 DMP 분자, DMP  
의 분해 생성 중간체 등을 비선택적으로 공격하여 COD 및  
TOC 제거 반응을 촉진시키는 것을 확인하였다.

4) 20℃에서의 COD<sub>Cr</sub> 및 TOC 농도에 기초한 DMP의 공  
정별 분해 반응속도는 O<sub>3</sub> 단독 산화 반응의 경우 1.30 × 10<sup>-4</sup>  
sec<sup>-1</sup>, 0.37 × 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>, O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 반응의 경우 3.65 × 10<sup>-4</sup>  
sec<sup>-1</sup>, 2.52 × 10<sup>-4</sup> sec<sup>-1</sup>로서 O<sub>3</sub> 단독 공정에 비해 빠르게 일어  
났으며, k<sub>COD</sub> 및 k<sub>TOC</sub>에 기초하여 계산한 Ea 값은 O<sub>3</sub> 단독 산  
화 반응의 경우 4.55 kcal·mol<sup>-1</sup>, 3.15 kcal·mol<sup>-1</sup>, O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
산화 반응의 경우 0.75 kcal·mol<sup>-1</sup>, 0.70 kcal·mol<sup>-1</sup>로 더 낮  
은 값을 나타내었다. 그리고 COD 성분 및 TOC 성분 분해과  
정에 ΔS<sup>‡</sup>가 Ea 값에 더 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

## 사사

이 논문은 2012학년도 충주대학교 산업과학연구소가 지원  
한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음.

KSEE

## 참고문헌

- Mo, C. H., Cai, Q. Y., Wu, Q. T., Zeng, Q. Y. and Katsoyi-  
annis, A., "Occurrence of organic contaminants in sewage  
sludges from eleven wastewater treatment plants," *China,  
Chemosphere*, **68**(9), 1751~1762(2007).
- Roslev, P., Vorkamp, K., Aarup, J., Frederiksen, K. and Ni-  
elsen, P. H., "Degradation of phthalate esters in an activa-  
ted sludge wastewater treatment plant," *Water Res.*, **41**(5),  
969~976(2007).
- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F. and Adams,  
W. J., "The environmental fate of phthalate esters: a litera-  
ture review," *Chemosphere*, **35**(4), 667~749(1997).
- Bolte, M., Bajt, O. and Mailhot, G., "Degradation of dibutyl  
phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in  
aqueous solution," *Appl. Catal. B: Environ.*, **33**(3), 239~248  
(2001).
- Chang, C. C., Chiu, C. Y., Chang, C. Y., Chang, C. F., Chen,  
Y. H., Ji, D. R., Yu, Y. H. and Chiang, P. C., "Combined  
photolysis and catalytic ozonation of dimethyl phthalate in  
a high-gravity rotating packed bed," *J. Hazard. Mater.*, **161**  
(1), 287~293(2009).
- Zhang, A. M., Dong, Y. M., He, K., Zhao, B., Yin, Y. and  
Yin, L., "Catalytic ozonation of azo dye active brilliant red  
X-3B in water with natural mineral brucite," *Catal. Commun.*,  
**8**(11), 1599~1603(2007).
- Wu, C. H., Kuo, C. Y. and Chang, C. L., "Decolorization  
of C. I. Reactive Red 2 by catalytic ozonation processes," *J.  
Hazard. Mater.*, **153**(3), 1052~1058(2007).
- Moussavi, G., and Mahmoudi, M., "Degradation and bio-  
degradability improvement of the reactive red 198 azo dye  
using catalytic ozonation with MgO nanocrystals," *Chem.  
Engineering J.*, **152**(1), 1~7(2009).
- Li, L. S., Li, X. K., Zhang, Q. Y., Tang, L. L., Lu, P. and  
Sun, F. Q., "Catalytic ozonation of *p*-chlorobenzoic acid by  
activated carbon and nickel supported activated carbon pre-  
pared from petroleum coke," *J. Hazard. Mater.*, **163**(1), 115~  
120(2009).
- Nawrocki, J., Kasprzyk-Hordern, B. and Ziolk, M., "c,"  
*Appl. Catal. B: Environ.*, **46**(4), 639~669(2003).
- Li, L. S., Jing, Y., Zhang, Q. Y., Lu, P., Liu, P. H. and Lü,  
X. H., "Photocatalytic ozonation of dimethyl phthalate with  
TiO<sub>2</sub> prepared by a hydrothermal method," *J. Hazard. Ma-  
ter.*, **189**(1-2), 40~47(2011).
- Wang, J. B., Zhou, Y. R., Zhu, W. P. and He, X. W., "Ca-  
talytic ozonation of dimethyl phthalate and chlorination di-  
sinfestation by product precursors over Ru/AC," *J. Hazard.  
Mater.*, **166**(1), 502~507(2009).
- Gao, N. Y., Xu, B., Cheng, H. F., Xia, S. J., Rui, M. and  
Zhao, D. D., "Oxidative degradation of dimethyl phthalate  
(DMP) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process," *J. Hazard. Mater.*, **162**(2-3),  
954~959(2009).
- Li, L. S., Huang, R. H., Yan, H. H., Deng, D. Y., Shu, Y. H.  
and Zhang, Q. Y., "Catalytic activity of Fe/SBA-15 for ozo-  
nation of dimethyl phthalate in aqueous solution," *Appl. Ca-  
tal. B: Environ.*, **106**, 264~271(2011).
- Zhou, Y. R., Zhu, W. P., Liu, F. D., Wang, J. B. and Yang,  
S. X., "Catalytic activity of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ozonation of dime-  
thyl phthalate in aqueous solution," *Chem.*, **66**(1-2), 145~150  
(2007).
- Tong, S. P., Shi, R., Zhang, H. and Ma, C. A., "Kinetics of  
Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalytic ozonation of the herbicide 2-(2,  
4-dichlorophenoxy) propionic acid," *J. Hazard. Mater.*, **185**  
(1), 162~167(2011).
- Ernst, M., Lurot, F. and Schrotter, J. C., "Catalytic ozo-  
nation of refractory organic model compounds in aqueous so-  
lution by aluminum oxide," *Appl. Catal. B: Environ.*, **47**(1),  
15~25(2004).
- Eckenfelder, W. W., *Industrial Water Pollution Control*, Mc-

- Graw-Hill, New York, pp. 302~306(1989).
19. Chen, Y. H., Shang, N. C. and Hsieh, D. C., "Decomposition of dimethyl phthalate in an aqueous solution by ozonation with high silica zeolites and UV radiation," *J. Hazard. Mater.*, **157**(2-3), 260~268(2008)
  20. Chen, Y. H. Hsieh, D. C. and Shang, N. C., "Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst," *J. Hazard. Mater.*, **192**(3), 1017~1025(2011).
  21. Balcioglu, I. A. and Arslan, I., "Application of photocatalytic oxidation treatment to pretreated and raw effluents from the Kraft bleaching process and textile industry," *Environ. Pollut.*, **103**(2-3), 261~268(1998).
  22. Zhu, S. Y., Zheng, X. S., Li, D. T. and Cai, W. M., "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).
  23. Lee, C. G. and Kim, M. C., "A study of ozonation characteristics of Bis(2-chloroethyl) Ether," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **21**(6), 610~615(2010).