

## 망간담지촉매를 이용한 오존/촉매 고급산화공정 평가

송승주 · 오병수 · 이승진\* · 이응택\* · 강준원†

연세대학교 환경공학과  
\*제오텍(주)

### Evaluation of Advanced Oxidation Processes by Catalytic Ozonation with Mn-doped GAC

Seung-Ju Song · Byung-Soo Oh · Seung-Jin Na\* · Eung-Taek Lee\* · Joon-Wun Kang†

Department of Environmental Engineering, Yonsei University  
\*Zeotech Co., Ltd

**Abstract** : The purpose of this study was to investigate the heterogeneous catalytic ozonation of oxalic acid by manganese (Mn) doped-granular activated carbon (GAC). In order to observe the effect of the amount of Mn doped on GAC, catalysts were manufactured by varying the impregnated Mn concentration. In this paper, the following had labeled all sorts kinds of Mn-doped GAC were labeled with suitable names according to the amount (mM) of the concentration of dipping solution: They were each named as 'Mn20', 'Mn50', 'Mn100' and 'Mn200'. These experiments were performed in a batch reactor (0.5 L) and a semi-batch reactor (1 L) and Mn-free GAC was used as a blank catalyst. The ozone decay properties of each manufactured catalyst were firstly investigated to find out the reactivity between the aqueous ozone and the catalysts. Oxalic acid removal by catalytic ozonation was then performed to demonstrate the oxidative efficiencies of each catalyst.

**keywords** : Catalytic Ozonation, Mn-doped GAC, Ozone, Catalysts, Oxalic Acid

## 1. 서 론

수처리에서 오존을 도입시키려는 시도가 늘어나고 있으며, 실제로 정수처리 및 폐수처리 등에서 오존을 적용하는 사례가 많이 보고 되어있다(靑木 豊明, 1994). 오존이 분명히 수중의 유기물 제거를 위해 효과적인 산화제이기는 하지만, 오존은 다수의 유기물과 반응이 느리거나 반응성이 전혀 없기 때문에, 오존만 단독으로 사용하기 보다는 원수의 특성에 따라 오존에 과산화수소, UV 등을 혼합사용하는 경우가 많다. 이를 고급산화공정(AOP: Advanced Oxidation Process)이라고 하는데, 직접 주입한 산화제의 효과가 아닌 반응중간에 발생하는 OH 라디칼을 이용하여 오존이 지닌 선택적인 반응성을 극복하는 방법이다(강, 1993). 근래에는 새로운 고급산화공정으로서, 오존과 고체 촉매를 함께 적용시킨 오존/촉매에 의한 수처리 방법이 여러 연구자들에 의해 소개되고 있다. Pines et al.(2003)은 오존에 고체상으로 된 여러 가지 금속산화물들을 촉매로써 적용시켜 수중의 p-chlorobenzoic acid(pCBA) 제거효과를 비교하였으며, Lim et al.(2002)은 물속에 soil slurry가 함께 존재하면 오존분해 시 OH 라디칼 발생이 보다 활발해지는 것을 확인하였다. 고체 촉매에 의한 오존/촉매 공정을 적용시키면

오존 단독공정보다 OH 라디칼 발생이 많아지므로 산화력이 높아질 뿐만 아니라, 경우에 따라서 고체 촉매에 의한 추가적인 산화 또는 흡착효과도 동시에 피할 수 있다. 오존에 의한 부산물인 동시에 오존과 반응성이 매우 낮은 것으로 알려진 oxalic acid, acetic acid, pyruvic acid 등을 처리하는데도 오존/촉매 공정이 효과적인 것으로 확인되었으며(Andreozzi et al., 1996, 1998, 2001), 오존 단독공정과는 달리 산성 pH조건인 경우 혹은 라디칼 scavenger 존재 시에도 비교적 높은 효과를 보이는 것으로 알려져 있다(Ma et al., 2000).

본 연구의 수행을 위해서 담지농도를 다양하게 하여 망간담지촉매를 제조하였다. 촉매가 가지게 된 물리·화학적 특성들을 관찰하였으며, 오존 단독공정과 오존/촉매 고급산화공정에 대한 효능의 비교를 위하여 model compound로써 oxalic acid 이용하여 제거실험을 진행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 촉매 제조용 입상 활성탄과 제조된 망간담지촉매

본 연구에서 사용된 망간담지촉매를 제조하기 위하여 압축처리를 거쳐 제조된 입상 활성탄을 담체로써 사용하였으며, Z사에서 특허기술로 가지고 있는 함침(impregnation)법을 이용하여 망간을 담지 시켜주었다. 입상 활성탄이 지니

\* To whom correspondence should be addressed.  
jwkang@dragon.yonsei.ac.kr

**Table 1.** Physical characteristics of GAC

Item	Unit	Values
Particle size distribution (No.4*8)	wt%	98
Bulk density	g/mL	0.46
Moisture content	wt%	4.9
Hardness number	wt%	98
Iodine adsorption	mg/g	950
Benzene adsorption	wt%	30

고 있는 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다.

망간을 담지 시킬 때에는  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (Ducksan pure chem.社, 99+%) 용액을 썼으며, 활성탄 내에 담지 시키려는 망간의 농도를 달리해주기 위하여 이 용액의 농도가 20mM, 50mM, 100mM, 200mM인 것들을 이용하였다. 본 논문에서는 dipping solution인  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  용액의 농도에 맞게, 제조한 망간의 명칭들을 각각 'Mn20', 'Mn50', 'Mn100', 'Mn200'으로 정하였다.

고급산화공정 평가를 위한 실험의 대조군으로써 망간이 담지 되지 않은 입상 활성탄도 오존/촉매 공정에 적용시켜 보았으며, 망간담지촉매와 입상 활성탄 모두 사용하기 전에 충분히 세척하여 미분을 제거하고 완전건조 후에 사용하였다.

2.1.2. 고급산화공정 평가를 위한 model compound

oxalic acid와 OH 라디칼과의 반응에 의한 반응속도상수 ( $k_{Ox/OH} = 1.4 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$ )는 oxalic acid와 오존과의 반응에 의한 반응속도상수 ( $k_{Ox/O_3} < 4 \times 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ )보다 비교적 큰 것으로 알려져 있다(Hoigné et al., 1983). 실험을 수행하기 위한 model compound로써 오존 단독공정이나 흡착에 의해서 제거가 잘 안되는 oxalic acid(Sigma社, 99+%)를 사용하였으며, oxalic acid 용액은 초순수를 이용하여 150mM 농도

인 stock solution을 미리 제조하여 실험에 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 오존발생을 위한 장치의 구성

오존의 발생은 고순도 산소(순도 99.9% 이상)를 원료로 하였으며 방전식으로 구성된 OZONIA社의 오존발생기를 이용하였다. 반응기는 500mL와 1L 용량의 pyrex 재질로 제작되었으며, 오존주입이 가능하도록 diffuser를 설치하였다. 이때 주입되는 오존 가스의 유량은 flow meter를 이용하여 0.5 L/min으로 고정시켰다. 본 실험에서 사용한 실험 장치의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

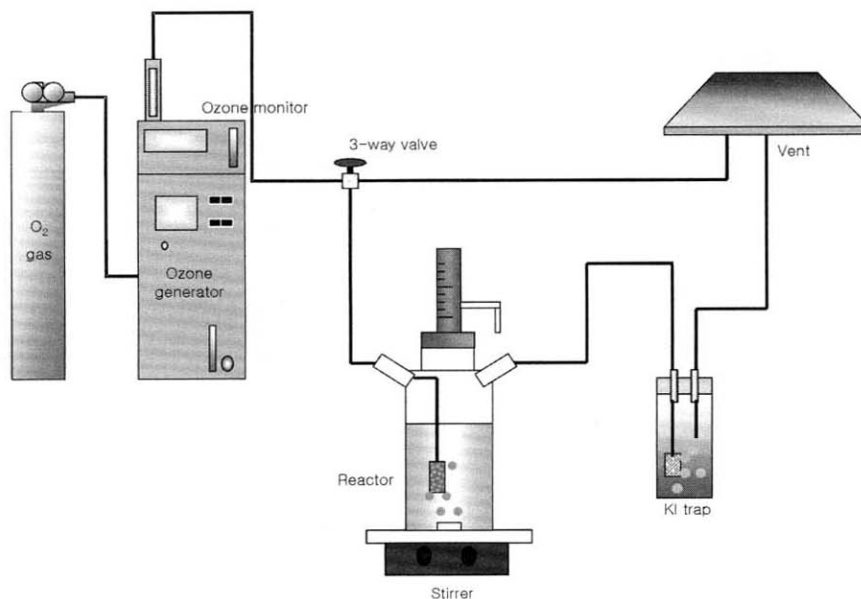
2.2.2. 실험관련 분석 방법

촉매의 담체인 입상 활성탄과 제조되어진 망간담지촉매의 구조를 육안으로 비교·관찰하고자 주사전자현미경(Scanning electron microscopy, Nissei Sangyo社, S-4200) 측정을 실시하였으며, 촉매 내 정확한 망간담지 정도를 확인하기 위해서 전자미세현미분석기(Electron probe micro analyzer, Shimadzu社, EPMA-1600)를 이용하였다. 수중에 존재하는 오존 농도 또는 oxalic acid의 농도를 분석하기 위하여 dispenser를 사용하여 일정한 시간 간격으로 샘플을 채취하였다. 잔류 오존 농도는 indigo method를 이용하여 측정하였다(Bader et al., 1981). 수중에 존재하는 oxalic acid의 농도 측정을 위해서는  $C_{18}$  Reverse column을 장착하고 Gilson社의 HPLC를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 특성 확인

입상 활성탄과 망간담지촉매의 기공 및 표면의 형태를 관찰하기 위한 SEM 측정사진들을 Fig. 2에 나타내었다.



**Fig. 1.** Schematics of experimental apparatus.

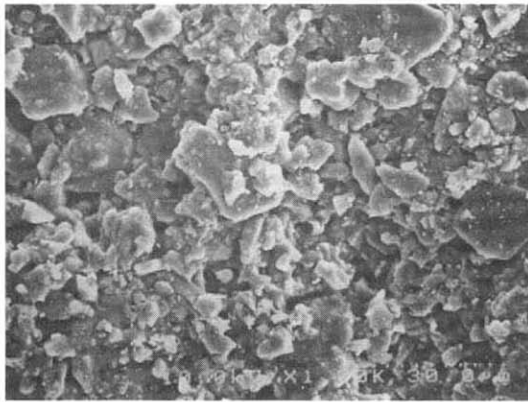
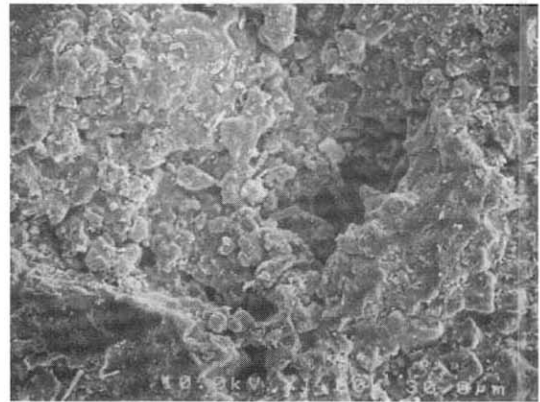
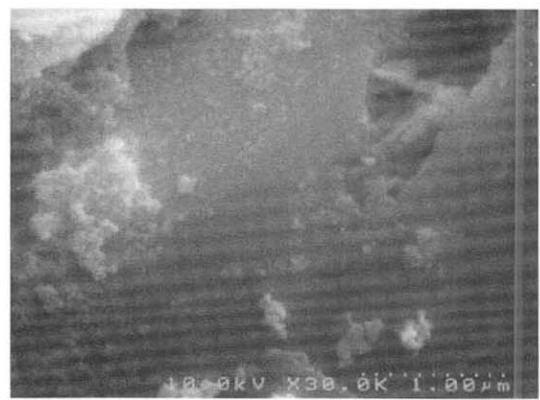
(a) GAC ( $\times 1000$ )(b) Mn200 ( $\times 1000$ )(c) GAC ( $\times 3000$ )(d) Mn200 ( $\times 3000$ )

Fig. 2. SEM photographs of GAC and Mn200 ; (a) GAC ( $\times 1000$ ), (b) Mn200 ( $\times 1000$ ), (c) GAC ( $\times 3000$ ), (d) Mn200 ( $\times 3000$ ).

Fig. 2의 (a)와 (c)는 입상 활성탄의 SEM 사진들이며, (b)와 (d)는 제조한 망간담지촉매 중 한 종류인 Mn200의 SEM 사진들인데, 각각 1000배와 3000배인 배율에서 관찰한 모습이다. 1000배의 배율에서도 이 두 물질의 표면구조에 관한 차이를 대략적으로 확인할 수 있었으나, 3000배의 배율에서는 보다 뚜렷한 차이를 확인할 수 있었다. 입상 활성탄의 표면이 매끄럽게 보이는 것과 달리 Mn200의 표면은 고르지 못한 면이 많았으며 비교적 거친 것으로 확인되었다. 그러나 Mn200의 SEM 사진들로부터 망간화합물로 여겨질 만한 점착물질들을 명확하게 구분하기는 어려웠다.

SEM 측정을 통하여서도 정확하게 망간담지의 유무를 확인할 수 없었으므로, 입상 활성탄과 망간담지촉매들이 지니는 화학적인 성분들을 확인하기 위하여 전자미세현미분석기를 이용하였다. 가속전압이 15 kV이고, Beam Size가 20  $\mu\text{m}$ 인 조건에서 전자미세현미분석기로부터 검출된 원소들은 C, Mn, Na, Mg, Fe, Al 등인 것으로 확인되었다. 본 연구에서는 망간담지촉매 내에 존재하면서 오존/촉매 고급산화공정의 효과를 증진시켜주는 것으로 알려진(Andreozzi et al., 1996; Legube et al., 1999) 망간과 이산화망간( $\text{MnO}_2$ )에 관한 성분위주로 결과확인을 하였는데, 망간성분에서 Mn (II)와 Mn(IV) 등을 따로 구별하지는 않았다. 담체역할을 하는 입상 활성탄의 주성분인 탄소원자 분석도 병행하

였다.

전자미세현미분석기를 이용한 분석결과, dipping solution의 농도를 높여줄수록 망간금속의 담지량이 많은 것으로 판명되었고, 상대적으로 담체성분인 탄소원자의 양은 줄어들었다. 이러한 결과는 Fig. 3을 통해서 확인할 수 있었다. 입상 활성탄에서는 망간이 거의 없는 것으로 나타났으며, 망간담지촉매들에서는 몰%로 0.47~3.10% 만큼의 망간이 검출되었다. 그리고 촉매 내에 존재하는 망간과 이산화망간의 무게%도 확인해보았는데, dipping solution의 농도가 높을수록 망간이나 이산화망간이 차지하는 양이 많아진다는 것을 Fig. 4에 의해 알 수 있었다. 망간담지촉매들로부터 무게%로 1.28~1.87% 만큼의 망간과 1.78~2.56% 만큼의 이산화망간이 검출되었다. 또한, 수용액상인 dipping solution에 존재하는 금속농도 대비 실제 촉매제조에 사용되는 금속농도의 비율이 다르게 관찰되었다. dipping solution의 농도가 20mM인 경우에는  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 망간이 대부분 입상 활성탄에 담지 될 것으로 여겨지지만, 50mM이상으로 하여 점점 고농도의 dipping solution을 이용하는 경우에는 담지 되어지는 망간원자의 비율이 줄어들 것임을 예측할 수 있었다. 대량으로 담지촉매를 제조할 경우에는 담체와 전이금속간의 상관관계에 맞추어 dipping solution의 농도를 조절하는 게 중요할 것으로 사료된다.

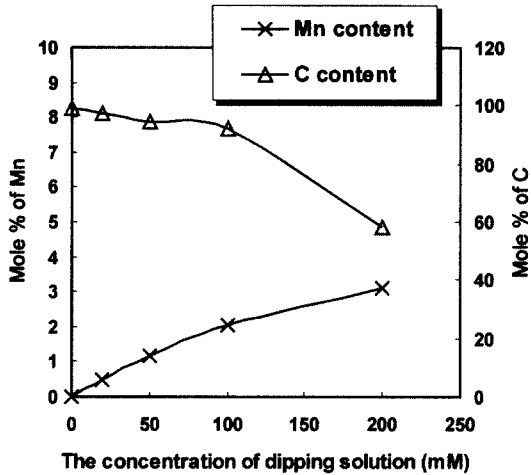


Fig. 3. Electron probe microanalysis of catalysts: Dependence of mole % of manganese and carbon on the concentration of dipping solution.

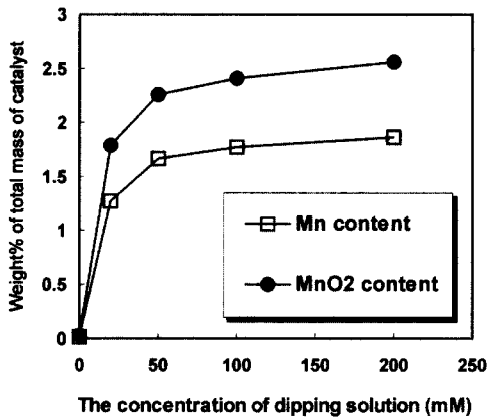


Fig. 4. Electron probe microanalysis of catalysts: Dependence of weight% of manganese and manganese dioxide on the concentration of dipping solution.

### 3.2. 오존 단독공정과 오존/촉매 공정에서 수중 오존 분해의 관찰

수중 오존분해의 메커니즘에서 수산화이온은 오존분해를 위한 개시자(initiator) 역할을 한다고 알려져 있다(Stahelin et al., 1982). 따라서, 오존분해와 밀접한 관계에 있는 수산화이온의 영향을 배제시키기 위하여 본 연구에서는 산성인 pH조건들에서 수중 오존의 분해경향을 관찰하였다. 오존만 사용하는 오존 단독공정과 오존에 입상 활성탄이나 망간담지촉매를 병행 사용하는 오존/촉매 공정의 오존 분해경향을 비교하였는데, 그 결과는 Fig. 5와 같다. 초기 수중 잔류오존의 농도가 약 2.2mg/L 정도인 오존 포화수를 이용하였고, Fig. 5의 (a)는 pH 3.8로 조절한 경우이며, (b)는 pH 5.8로 조절한 경우이다. 500mL 용량의 회분식 반응기 내에 증류수를 채운 뒤 인산 완충용액을 이용하여 pH상태를 조절하였으며, 시간에 따른 수중 잔류오존의 농도를 측정해가며 실험을 진행하였다. 이때 오존/촉매 실험에서 첨가된 활성탄 또는 망간담지촉매의 양은 모두 0.5g씩 이었다.

pH 3.8과 pH 5.8인 두 경우 모두 오존 단독공정보다 오

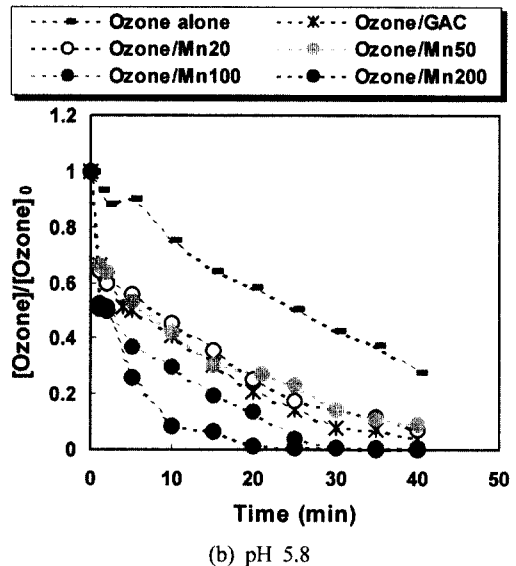
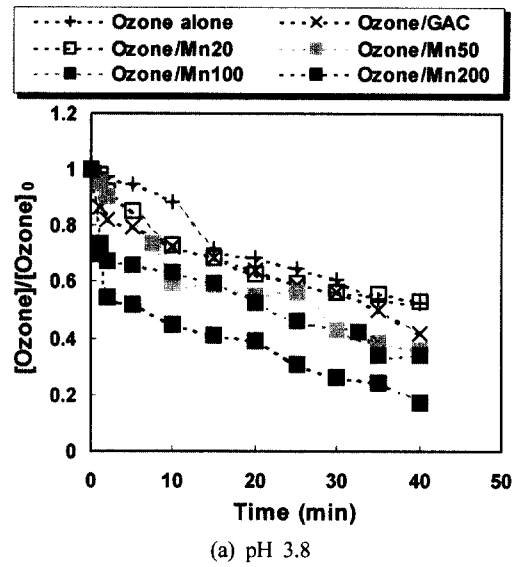


Fig. 5. Comparison of the ozone decomposition by several processes at (a) pH 3.8 and (b) pH 5.8 ([O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> : 2.2mg/L, [Catalyst]<sub>0</sub> : 0.5g/0.5L).

존/촉매 공정에서 오존의 분해속도가 빠른 것으로 관찰되었다. 같은 오존/촉매 공정이라 하더라도 입상 활성탄보다 망간담지촉매를 사용하는 경우가 오존 분해효과가 탁월하였고, 일부의 경우를 제외하면 대체적으로 망간금속의 담지량이 많아질수록 더욱 빠른 오존 분해경향을 보여주었다. 결과적으로, 촉매에 의해서 오존분해가 가속화되었으며 오존 단독공정보다 오존/촉매 공정에서 OH 라디칼 발생량이 높을 것으로 생각된다.

Heisig et al.(1997)은 전이금속을 담지 시킨 촉매가 함께 존재할 경우에 일어나는 오존의 분해는 촉매에 의한 표면 흡착과 산화가 동시에 기인할 것이라고 추측하였다. 또한, Legube et al.(1999)은 오존이 환원상태의 금속촉매를 산화시키면서 OH 라디칼을 발생시키고 촉매표면에 유기물이 흡착되어진 후, 다시 환원상태의 금속촉매로 돌아가기 위하여 전자전달반응(electron-transfer reaction)에 의해 유기물을

산화시킨다고 설명하였다. 오존/촉매 공정에서 일어나는 반응의 메커니즘은 아직까지도 확실히 규명되지 못했지만, 오존과 고체촉매를 함께 사용한 대부분의 연구결과에서 오존 단독공정보다 산화능이 향상되는 것으로 보고하고 있다(박 등, 2002; Chung et al., 2002; Ping et al., 2002).

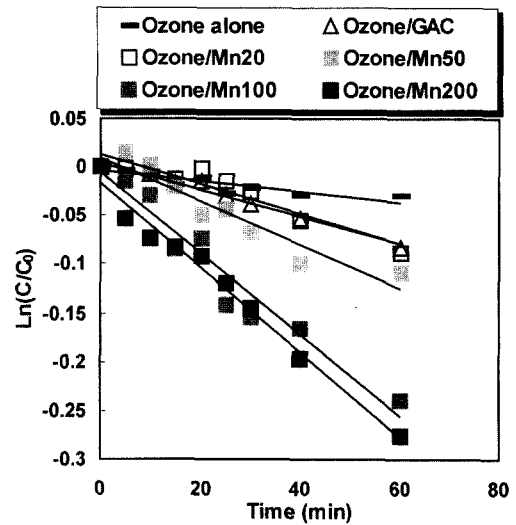
즉, 수중 오존의 분해효율에 관한 촉매효과의 원인은 수용액상에서 오존과 활성탄이 공존할 때에는 활성탄에 의한 표면반응과 흡착 등으로 인해 오존의 분해가 오존 단독공정보다 가속화, 활성화되었기 때문이라고 생각된다. 오존과 망간담지촉매가 공존하면 촉매의 지지체역할을 하는 활성탄뿐만 아니라 활성탄에 침지되어지는 담체인 망간금속도 함께 오존과 반응하였기 때문에 보다 높은 오존분해 효율을 나타내는 것으로 추측된다. 여기서 망간담지촉매의 경우에는 망간금속에 의해 표면이나 내부의 공극들이 비교적 많이 막혀있어서 활성탄에 비해 흡착능력이 떨어질 것으로 사료되지만, 산화반응의 활성이 높은 전이금속인 망간으로 인한 이차적인 촉매역할이 흡착반응보다 오존저감에 탁월하기 때문에 이와 같은 결과가 얻어진 것 같다.

### 3.3. 망간담지촉매를 이용한 고급산화공정에 의한 옥살산 제거

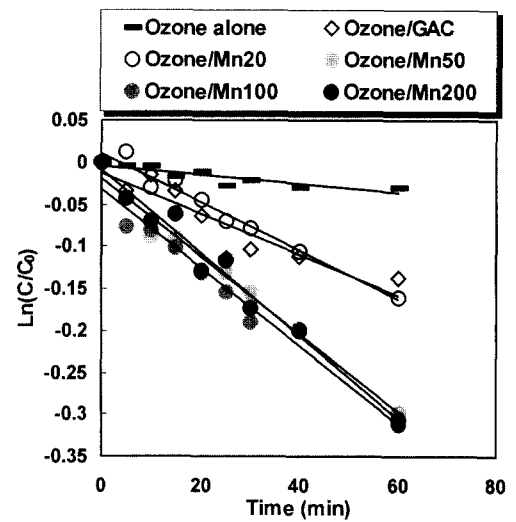
촉매효과에 의해 향상된 오존분해 효율을 확인하였는데, 과연 오존이 더 많이 분해 되어지는 공정들에서 OH 라디칼 생성이 더욱 활발해져서 수중 유기물의 산화효율을 향상시킬 수 있을지 관찰하고자 oxalic acid를 model compound로 하여 제거실험을 진행하였다. 오존 주입률(ozone feed rate)을 1.3mg/L-min으로 유지하면서 1L 용량의 반응기를 이용하여 반복분석으로 수행하였으며, 여기서 반복분석 실험을 위한 오존 주입방법은 앞서 실시한 회분식 실험(수중 오존분해 관찰) 방법과 동일하였다. 미리 제조된 stock solution을 알맞게 주입하여 반응기내의 초기 oxalic acid 농도가 1.5mM이 되도록 하였고, oxalic acid의 농도가 비교적 고농도였으므로, 완충용액의 별도첨가 없이도 반응 동안에 조건이 pH 3으로 고정되어 있었다.

반응시간 60분 동안, 시간에 따른 oxalic acid 제거경향은 유사 일차반응(pseudo-first order reaction)에 맞게 선형으로 나타났으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6의 (a)는 촉매의 첨가량이 1g/L인 경우이고, (b)는 촉매의 첨가량이 2g/L인 경우이다. 각 공정 시 첨가된 입상 활성탄 또는 망간담지촉매의 양만을 달리하여 반복실험을 실시함으로써 사용된 촉매에 따른 적절한 첨가량도 파악하였으며, 이는 Fig. 7을 통해 확인할 수 있었다.

Fig. 6에서 확인되어진 오존 또는 오존/촉매의 산화효과에 의한 oxalic acid 제거경향은 촉매에 의해 오존분해가 가속화되는 것으로 확인되었던 Fig. 5의 경향과 유사하게 나타났다. 오존 단독공정보다 오존/촉매 공정에서 oxalic acid의 제거효율이 증가하였으며, 망간의 담지량이 높은 촉매일수록 산화효능이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 본문에 따로 나타내지는 않았지만, 대조실험으로써 오존을 전혀 사용하지 않고 입상 활성탄이나 망간담지촉매에 의한



(a) [Catalyst]<sub>0</sub> : 1g/L



(b) [Catalyst]<sub>0</sub> : 2g/L

Fig. 6. Degradation of oxalic acid by catalytic ozonation ([Oxalic acid]<sub>0</sub> = 1.5mM, ozone feed rate = 1.3mg/L-min, pH= 3, [Catalyst]<sub>0</sub> = (a) 1g/L and (b) 2g/L).

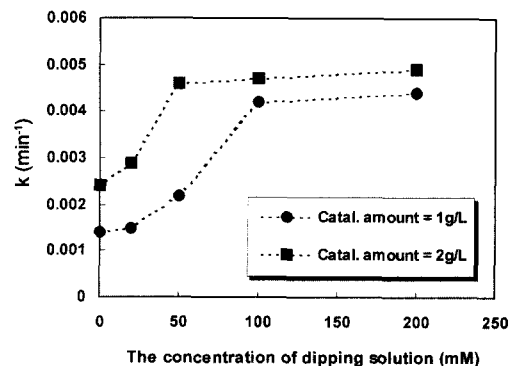


Fig. 7. Depletion rate constants of oxalic acid on the concentration of dipping solution (pH = 3, [Oxalic acid]<sub>0</sub> = 1.5mM, ozone feed rate= 1.3mg/L-min).

흡착실험도 실시하였다. 60분 동안에 흡착만으로는 오존 단독공정처럼 oxalic acid의 제거효과가 거의 없는 것으로 확인되었다.

그리고 Fig. 7에 나타난  $k(\text{min}^{-1})$ 값들은 다음 식으로부터 구해졌다.

$$\begin{aligned} & -\frac{d[OA]}{dt} \\ &= k_{OA/OH} \cdot [OA][OH \cdot] + k_{OA/O_3}[OA][O_3] \\ &= (k_{OA/OH} \cdot [OH \cdot] + k_{OA/O_3}[O_3])[OA] \\ &= k[OA] \end{aligned}$$

여기서  $k_{OA/OH}$ 는 oxalic acid와 OH 라디칼의 이차반응 상수이고  $k_{OA/O_3}$ 는 oxalic acid와 오존의 이차반응상수이며,  $k$ 는 위의 식을 정리하면서 얻어진 유사 일차반응의 상수이다.

Fig. 7에 나타난 바와 같이 망간담지촉매 제조 시 사용되었던 dipping solution의 농도와  $k$ 값의 상관관계를 통해서 적절한 촉매를 선택할 수 있었다. 물론, 오존/촉매 공정에서 망간의 담지량이 높을수록 높은 산화효과를 보이고 있지만, Fig. 7의 그래프에서는  $k$ 값이 꾸준히 상승하다가 증가폭이 둔화되면서 급격히 꺾이는 부분들이 관찰되었다. 따라서, 본 연구조건과 같은 경우에서 촉매의 첨가량이 1g/L일 때는 Mn100이 알맞을 것으로 생각되며, 촉매의 첨가량이 2g/L일 때에는 Mn50이 적절한 촉매일 것으로 여겨진다.

촉매자체 만에 의한 흡착 및 산화와 오존 단독공정에 의한 산화효능만큼을 제외시키더라도 오존/촉매 공정에 의한 oxalic acid의 향상된 제거효과를 본 연구를 통해 확인할 수 있었다. 결과적으로 입상 활성탄이나 망간담지촉매는 오존이 지닌 산화효능을 높여주기 위한 촉매로써 적용가능하리라 여겨진다. 망간담지촉매를 사용하는 오존/촉매 공정을 적용시키면 오존의 부산물인 oxalic acid의 완전산화에 더욱 근접할 것으로 기대되며, 경제성과 실용성 등의 검토만 이루어진다면 고급산화공정으로서 충분히 적용가능성이 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

- 1) 입상 활성탄과 Mn200에 대하여 SEM 측정을 실시한 결과, 입상 활성탄의 표면이 매끄럽게 보이는 것과 달리 Mn200의 표면은 고르지 못한 면이 많았으며 비교적 거친 것으로 확인되었다. 그러나 Mn200의 SEM 사진들로부터 망간화합물로 여겨질 만한 점착물질들을 명확하게 구분하기가 어려웠고, 망간담지의 유무를 확인하지 못했다.
- 2) 전자미세현미분석기를 이용한 분석결과, dipping solution의 농도를 높여줄수록 망간금속의 담지량이 많은 것으로 판명되었으며, 담체 내에 망간이나 이산화망간이 차지하는 양이 많아진다는 것을 알 수 있었다. 그리고

수용액상인 dipping solution에 존재하는 금속농도 대비 실제 촉매제조에 사용되는 금속농도의 비율이 다르게 관찰되었다.

- 3) 오존분해와 밀접한 관계에 있는 수산화이온의 영향을 배제시키고 산성인 pH조건들에서 오존 단독공정과 오존/촉매 공정의 오존 분해경향을 비교하였는데, pH 3.8과 pH 5.8인 두 경우 모두 오존 단독공정보다 오존/촉매 공정인 경우에서 오존의 분해속도가 빠른 것으로 관찰되었다. 같은 오존/촉매 공정이라 하더라도 입상 활성탄보다 망간담지촉매를 사용하는 경우가 오존 분해효과가 탁월하였고, 대체적으로 망간금속의 담지량이 많아질수록 더욱 빠른 오존 분해경향을 보여주었다.
- 4) oxalic acid를 model compound로 하여 제거실험을 진행한 결과, 시간에 따른 oxalic acid 제거경향은 유사 일차반응에 맞게 선형으로 나타났으며, 오존 단독공정보다 오존/촉매 공정에서 oxalic acid의 제거정도가 높게 관찰되었다. 그리고, 망간의 담지량이 높은 촉매일수록 산화효능이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 망간담지촉매 제조 시 사용되었던 dipping solution의 농도와  $k$ 값의 상관관계를 통해서 적절한 촉매를 선정하였으며, 본 연구조건에서 촉매의 첨가량이 1g/L일 때는 Mn100이 선택되었고, 촉매의 첨가량이 2g/L일 때에는 Mn50이 적절한 촉매로 선택되었다.

#### 사 사

본 연구는 2002년도 연세대학교 매지화술연구소 학술지원비로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. 青木 豊明, 오존의 용수처리역사와 이용상황, *첨단환경기술 1월호*, pp. 26-31 (1994).
2. 강준원, 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구(I), *대한환경공학회지*, **15**(2), pp. 501-510 (1993).
3. Pines, David S., Reckhow, David A., Solid Phase Catalytic Ozonation Process for the Destruction of a Model Pollutant, *Ozone Sci. & Eng.*, **25**, pp. 25-39 (2003).
4. Lim, Hyung-Nam, Choi, Hechul, Hwang, Tae-Moon, Kang, Joon-wun, Characterization of ozone decomposition in a soil slurry: kinetics and mechanism, *Water research*, **36**, pp. 219-229 (2002).
5. Andreozzi, R., Insola, A., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V., The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution, *Appl. Catal. A*, **138**, pp. 75-81 (1996).
6. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R., Tufano, V., The ozonation of pyruvic acid in aqueous solutions catalyzed by suspended and dissolved manganese, *Water research*, **32**(5), pp. 1492-1496 (1998).

7. Andreozzi, R., Caprio, V., Marotta, R., Tufano, V., Kinetic modeling of pyruvic acid ozonation in aqueous solutions catalyzed by Mn(II) and Mn(IV) ions, *Water research*, **35**(1), pp. 109-120 (2001).
8. Ma, J., Graham, N. J. D., Degradation of atrazine by manganese-catalysed ozonation - Influence of radical scavengers, *Water research*, **34**(15), pp. 3822-3828 (2000).
9. Hoigné, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water I: non dissociating organic compounds, *Water research*, **17**(2), pp. 173-183 (1983).
10. Hoigné, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water II: dissociating organic compounds, *Water research*, **17**(2), pp. 185-194 (1983).
11. Hoigné, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water III: inorganic compounds and radicals, *Water research*, **19**(8), pp. 993-1004 (1985).
12. Bader, H., Hoigné, J., Determination of Ozone in Water by the Indigo method, *Water research*, **15**(4), pp. 449-456 (1981).
13. Staehelin, J., Hoigné, J., Decomposition of Ozone in Water: Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**(10), pp. 676-681 (1982).
14. Heisig, C., Zhang, W., Oyama, S. T., Decomposition of ozone using carbon-supported metal oxide catalysts, *Appl. Catal. B*, **14**, pp. 117-129 (1997).
15. Legube, B., Leitner, K. V., Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment, *Catal. Today*, **53**, pp. 61-72 (1999).
16. 박종섭, 최희철, 안규홍, 김인수, 오존과 촉매오존산화에 의한 p-chlorobenzoic acid 분해 특성, *대한환경공학회지*, **24**(8), pp. 1431-1437 (2002).
17. Chung, Hung-Ho., Jung, Jinho, Yoon, Jeong-Hyo, Lee, Myun-Joo, Catalytic ozonation of PCE by clay from tidal flat sediment, *Catal. Lett.*, **78**, pp. 77-79 (2002).
18. Ping, Tong Shao, Hua, Leng Wen, Qing, Zhang Jian, Nan, Cao Chu, Catalytic ozonation of Sulfosalicylic Acid, *Ozone Sci. & Eng.*, **24**, pp. 117-122 (2002).