한국환경위생학회지, 제26권 제4호(2000)
Kor. J. Env. Hlth. Soc., Vol. 26, No. 4, pp 29~37(2000)

Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색 폐수의 처리에 관한 연구

조일형† · 고영림 · 이소진 · 이홍근 · 조경덕
서울대학교 보건대학원 환경보건학과

A Study on the Dye-Wastewater Treatment by Fenton and Photo-Fenton Oxidation Process

Il Hyoung Cho†, Young Lim Kho, So Jin Lee, Hong Keun Lee and Kyung Duk Zoh
Department of Environmental Health Graduate School of Public Health, Seoul National University
(Received 29 July 2000 ; Accepted 12 December 2000)

ABSTRACT

Fenton's oxidation process is one of the most commonly applied processes to the wastewater which cannot be treated by conventional biological treatment processes. However, it is necessary to minimize the cost of Fenton's oxidation treatment by modifying the treatment processes or other means of chemical treatment. So, as a method for the chemical oxidation of biorefractory or nonbiodegradable organic pollutants, the Photo-Fenton-Reaction which utilizes iron(l l)salt. H_2O_2 and UV-light simultaneously has been proprosed. Therfore, the purpose of this study is to test a removal efficiency of dye-wastewater and treatment cost with Fenton's and Photo-Fenton's oxidation process. The Fe(11)/H_2O_2 reagent is referred to as the fenton's reagent. which produces hydroxy radicals by the interaction of Fe(11) with H_2O_2. In this experiment, the main results are as followed; 1. The Fenton oxidation was most efficient in the pH range of 3-5. The optimal condition for initial reaction pH was 3.5 for the high CODcr & TOC-removal efficiency. 2. The removal efficiency of TOC and CODcr increased up to the molar ratio between ferrate and hydrogen peroxide 0.2:1, but above that ratio removal efficiency hardly increased. 3. The highest removal efficiency of TOC and CODcr were showed when the mole ratio of ferrate to hydrogen peroxide was 0.2:3. 4. Without pretreatment process, photo-fenton oxidation which was not absorbed UV light was not different to fenton oxidation. 5. And Fenton oxidtion with pretreatment process was similar to Fenton oxidation in the absence of coagulation, the proper dosage of Fe^{2+}:H_2O_2 was 0.2:1 for the optimal removal efficiency of TOC or CODcr. 6. Also, TOC & CODcr removal efficiency in the photo-fenton oxidation with pretreatment was increased when UV light intensity enhanced. 7. Optimum light intensity in the range from 0 to 1200 W/m^2 showed that UV-intensity with 1200 W/m^2 was the optimum condition, when Fe^{2+}:H_2O_2 ratio for the highest decomposition was 0.2:2.5.

Keywords : Dye-wastewater, Fenton oxidation, Photo-Fenton oxidation, Hydrogen peroxide, Ferrate, TOC, CODcr

I. 서 론

최근에 산업이 고도로 발달하고 그 구조가 복잡해지면서 발생하는 폐수의 양이 급속히 증가하고 거기에 포함된 오염물질도 다양화되고 있다. 또한 이들 물질 중에서 난분해성이거나 독성인 물질의 발생비율이 점차로 증가하고 있어, 기존의 처리 공법에서는 이 물질로 인한 여러 가지 심각한 문제가 발생하는 등 폐수처리의 한계를 보이고 있다.[1,2] 그러므로 이러한 난분해성, 독성 물질을 효과적으로 처리할 수 있는 폐수처리기술의 개발이 시급한 실정이다.

염색폐수의 처리 방법으로는 일반적으로 물리화학적 또는 생물학적으로 처리하고 있으나 최근에는 색도를 제거하기 위한 활성탄, 이온교환수지, 실리카겔 등의 흡착제나 염소, 과산화수소 및 표백제 등의 산화제에 의한 처리방법과 오존 및 고분자 막에 의한 처리기술도 개발되었다.[3] 하지만 이런 공정은 경제성 및 효율성에서 볼 때 운영조건이 복잡하고 설치비가 고가이므로 염색폐수를 처리하기엔 부적절하다고 판단된다.[4]

화학적 산화법은 다양한 생물학적 독성 물질의 전처

†Corresponding author : School of Public Health, Seoul National University 28 Yeongun-Dong, Jongro-Gu, Seoul, Korea
Tel: 02-740-8890, Fax: 02-762-8760
E-mail: choil@snu.ac.kr

리 공정과 생물학적 처리에서 미처리된 난분해성 물질의 고도처리 공정에 널리 사용되고 있다.[5] 염색을 다루는 공장에서 발생되는 폐수는 다량의 SS성분과 높은 COD, 탁도, 색도 등으로 인하여 고도처리의 필요성이 증가되고 있는 추세이다.[6] 최근에, 이러한 유기 독성물을 어떤 메디아에 축적시키지 않고 CO_2와 H_2O로 완전히 산화시킬 수 있는 고급산화법(Adavanced Oxidation Processes:AOPs)이 활발히 연구되어 실제 폐수처리에 적용되고 있다. 이미 널리 알려진 고급산화법으로는 Fenton 산화, H_2O_2 또는 O_3의 광분해, 그리고 TiO_2를 이용한 광촉매법 등이 있는데, 이들의 시스템은 유기물질의 산화반응을 개시하는 강한 산화력을 가진 Hydroxyl radical(OH·)을 생성한다.[7,8] 이러한 Hydroxyl radical(이하 OH라디칼로 표기함)을 생성하는 위의 방법들은 각각 고유의 단점들을 가지고 있다. 예를 들면, Fenton 산화법에서 과산화수소가 반응(1)과 같이 Ferrous ion(이하 Fe(II)로 표기함)에 분해되면서 OH라디칼을 생성한다.[9,10]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^- \quad (1)$$

그러나, H_2O_2와 Fe(II)가 화학양론적 몰비(stoichiometric molar ratio)에 따라 반응하여 OH라디칼을 생성하기 때문에 유기물 산화에 충분한 OH라디칼을 생성시키기 위하여 많은 양의 철염이 요구되며 그에 상응하는 철슬러지가 발생된다. 또한, 과잉의 철염이 주입될 경우 반응 (2)와 같이 철염이 OH라디칼에 대하여 스캐빈저(scavenger)로서 작용하여 OH라디칼이 비효율적으로 소모되어 유기물의 제거효율이 제한된다.[9]

$$Fe^{2+} + OH\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-\cdot \quad (2)$$

H_2O_2/UV 시스템에서는 반응 (3)과 같이 과산화수소가 UV에 의하여 OH라디칼로 직접적으로 광분해된다. 이때, UV는 300 nm 미만의 파장범위인 UV-C만이 유효하다.[10]

$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH\cdot \quad (3)$$

또한 Photo-Fenton 반응은 Fenton 반응과 H_2O_2/UV 법이 결합되어 산화제(Oxidant)로서 유기물질들과 비선택적으로 반응하는 OH 라디칼을 생성한다. Fig. 1에 도식으로 나타낸 Photo-Fenton반응의 반응메카니즘에서 OH라디칼은 3가지 반응경로에서 생성된다.[11]

반응 (1)의 Fenton 반응에서 생긴 Ferric hydroxy complexes(이하 Fe(III)로 표기함) 예를 들면, Fe^{3+}, $Fe(OH)^{2+}$ 들은 UV에 의하여 광분해되어 Fe(II)와 OH 라디칼을 생성한다. 그 하나의 예로서 $Fe(OH)^{2+}$는 다음

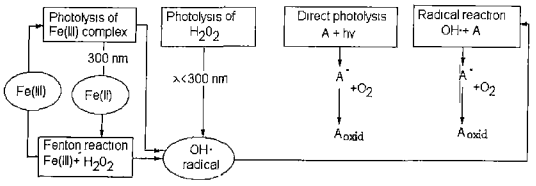

Fig. 1. Schematic reaction mechanism of the Photo-Fenton Oxidation.

과 같이 광분해 된다.[2,12]

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH\cdot \quad (4)$$

Fe(III)이온들은 자외선뿐만 아니라 가시광선의 빛을 흡수하여 그들의 흡수능(adsorption capability)은 각 파장에 의존한다. Faust와 Hoigen[13]의 보고에 의하면 $Fe(OH)^{2+}$의 흡수스펙트럼이 420 nm의 파장까지 나타내며, 대기에서 태양광선에 의하여 Fe(III)의 광반응이 OH 라디칼의 발생원으로 작용한다.

반응 (4)에서 Fe(III)이온들의 광환원에 의해 생성된 Fe(II)는 반응 (1)의 Fenton 반응에 재이용하는데 과산화수소가 존재하는 한 OH라디칼의 주된 발생원이 된다. 과산화수소는 반응 (3)과 같이 300 nm미만의 파장을 지닌 UV에 의하여 수은중압램프(Mercury medium pressure lamp)는 UV-C를 부분적으로 조사하기 때문에 H_2O_2의 직접적인 광분해가 가능하다.

이와 같이 세가지 발생경로를 통하여 Photo-Fenton 반응에서는 기존의 Fenton 반응과 H_2O_2/UV보다 더 많은 양의 OH라디칼이 생성되어 독성 유기물 산화를 가속시킬 것이며, Fe(III)의 광환원에 의하여 Fe(II)가 연속적으로 재생되어 공급되므로 초기 철염의 주입량을 현저히 줄일 수 있고 최종적으로 철슬러지의 발생량이 감소된다. 또한, Fe(II)의 광화학적 재생에 가시광선까지 넓은 범위의 파장을 가진 광선이 이용되므로 램프에서 조사되는 광선을 H_2O_2/UV보다 더 효율적으로 사용할 수 있어 상대적으로 에너지가 절감되는 효과를 가져올 것이다.

그러나, 고도처리공정인 Photo-Fenton 산화반응은 기존의 펜톤산화반응에 UV광을 조사하여 Fe^{2+}와 H_2O_2와의 반응에 의해 생성된 Fe^{3+}를 바로 응집공정에 이용하기 전에 다시 Fe^{2+}로 재환원시켜 더 많은 OH라디칼을 생성토록 함으로써 펜톤산화반응에 비해 뛰어난 산화특성을 가지고 있다.

본 연구에서는 기존의 화학산화법인 펜톤산화와 고급산화법의 하나인 Photo-Fenton을 적용하면서 처리효율과 경제성을 비교하였다. 또한, Fenton 반응과 H_2O_2/UV 시스템의 문제점을 해결하기 위하여 Photo-Fenton 반응을 하나의 대처 반응으로서 제시하며, 이 반응에서

기본적인 반응인자들을 도출하고 이들 인자들이 유기물의 산화에 미치는 영향을 고찰함에 목적이 있다.

II. 실험 방법 및 분석

1. 염색폐수의 시료채취

연구대상으로 선정된 폐수는 N 염색공장 폐수처리장의 스크린조 다음에 존재하는 집수조에서 본 연구의 시료를 채취하였고, 채취한 시료는 4℃로 냉장보관하여 사용하였다.

2. 원폐수의 특성

Table 1은 염색폐수의 성상 분석 결과이다. 이 분석 결과에 의하면 염색폐수의 pH는 9.2 이상의 알칼리이고 다량의 SS성분과 높은 COD, 탁도를 함유하고 있었다.

3. 분석

실험에 사용된 시료의 주요 분석 항목 및 분석방법을 Table 2에 나타내었다.

4. 실험방법 및 재료

(1) 펜톤산화

펜톤산화 공정은 과산화수소 및 철염을 이용하여 유기물과 반응시키는 산화공정과 후속 공정을 위한 pH 조정 및 촉매로 사용된 철염을 제거하기 위한 공정으로 구성된다.

Table 1. Characteristics of Dyeing Wastewater

Compounds	Concentration(mg/*l*)
pH	9.2～9.4
Temperature(℃)	35～38℃
CODcr	1465
COD_{MN}	490
BOD	470
TOC	922
SS	105
N-Hexan	10.5
ABS	10～0

Table 2. Analytical Method

Compounds	Analytic Method
pH	pH Meter
CODcr	Closed Reflux, Titrimetric Method[14]
COD_{MN}	수질오염공정 시험법[15]
BOD_5	수질오염공정 시험법[15]
TOC	TOC analyzer(TOC 5000A, Shimadzu Co.)
Suspended Solids	수질오염공정 시험법[15]

실험은 Jar tester를 이용하였으며 산화공정시 급속교반 150～200 rpm, 철염제거 공정시 pH 8.5로 조정한 후 완속교반 20～40 rpm, 침전 1시간을 적용하였다. pH 조정은 폐수의 성상에 따라 5N H_2SO_4, 0.1N H_2SO_4, 5N NaOH, 또는 0.1N NaOH 등을 사용하였다.

또한 시료의 양은 1 *l*를 사용하였으며, 전반적인 펜톤산화 실험에서 과산화수소의 주입량은 초기 CODcr을 기준으로 하여 주입하였는데 이는 원수의 특성상 유기물 농도 변화가 크기 때문이다.

펜톤산화 반응의 적정 pH는 일반적으로 3～5 범위이며, 폐수의 특성에 따라 약간의 차이를 보이고 있다. 본 실험에서 원 폐수의 pH의 특성에 따른 실험 및 철염과 과산화수소의 적정 주입 비율을 도출하기 위하여 과산화수소와 철염의 주입비율을 고려하여 실험한 후 최적 주입 비율을 결정하였다.

(2) Photo-Fenton 산화법

실험에 사용된 반응기는 순환식반응기를 이용하였으며, Fig. 2에 나타낸 것처럼 반응기컬럼, 자외선램프, 자외선램프 고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 펌프 등으로 구성되어 있다.

반응기컬럼은 용량이 0.44 *l*(20 mm(직경)×1200 mm(길이)×2 mm(두께))인 자외선이 투과가능한 원형 석영관(Quartz tube)을 자외선램프 중앙에 설치하였으며, 반응기컬럼과 자외선램프사이의 거리는 78 mm이었다. 광원은 315～400 nm의 파장영역과 368 nm에서 중심파장을 가지며 직경과 길이가 각각 32 mm, 1200 mm인 40W 자외선램프(blacklight blue lamp: Sankyo Electrics Co., F40T10)를 사용하였다. 반응기컬럼 중앙에서 측정한 자외선램프 1개의 세기는 1.5 mW/cm^2(UVX Digital Radiometer, UVP INC.)이었으며, 자외선램프는 자외선이 외부로 반사되는 것을 차단하고 반응기컬럼 전 영역에 자외선이 균일하게 조사될 수 있도록 직경 50 mm, 길이 145 mm, 두께 3 mm인 아크릴 자외선 램프고정관의 내벽에 고정하였다.

실험 절차는 pH가 원하는 값으로 조정된 폐수를 반응기에 채우고, 황산제일철($FeSO_4$ $7H_2O$)을 주입하여 교반하면서 용해시킨 뒤에, 램프를 켜고 즉시 일정량의 과산화수소(35 v/v%)를 주입하였다. 시료는 5분 또는 10분 간격으로 채취하여 즉시 분석하였다.

(3) H_2O_2/UV 공정

실험에 사용된 반응기는 Fig. 2와 같으며 과산화수소/UV 반응기에서 2시간동안 시간별로 TOC 및 CODcr을 분석하였다.

(4) 응집실험

응집실험은 Jar tester를 이용하여 150～200 rpm으로

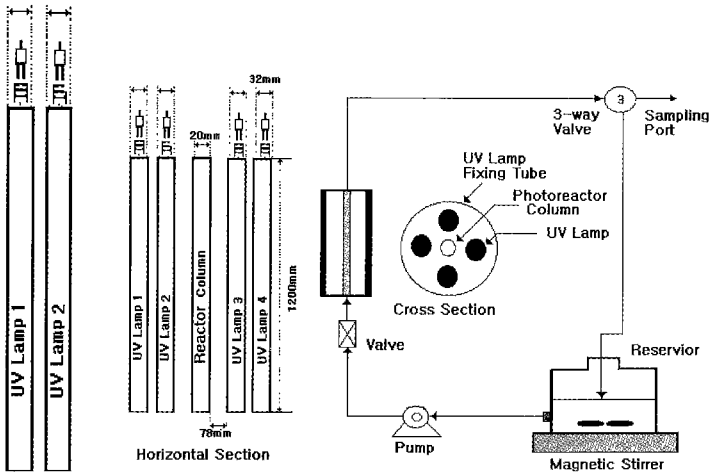

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

5분 동안 급속교반시키고, 20~40 rpm으로 20분 동안 완속교반시킨 후 1시간 동안 침전시켰다. 응집제로는 $FeCl_3$를 사용하였으며 pH 범위 3~12사이에서 수행하여 최적의 pH 및 최적의 철염 주입량을 결정하였다. 이러한 과정을 거쳐 결정된 적정 조건에서 응집제의 효율성을 조사하였고 이 공정의 경제성 및 효율성을 기초로 하여, 펜톤공정의 전처리 공정으로서의 적용가능성에 대하여 검토하였다.

(5) 응집처리수의 펜톤산화법

응집처리한 원수의 펜톤산화 적용은 원수의 응집 실험에서 도출된 적정 조건을 적용하여 응집 침전 처리를 한 후 이 처리수에 펜톤산화방법을 적용하여 펜톤시약 사용량의 저감방안을 조사하였다.

(6) 응집처리수의 Photo-Fenton 산화법

응집처리한 원수의 Photo-Fenton 산화 적용은 역시 원수의 응집 실험에서 도출된 적정 조건을 적용하여 응집 침전 처리를 한 후 이 처리수에 자외선을 이용한 광-펜톤산화방법을 적용하여 펜톤산화법과 비교하였다.

(7) 응집처리수의 H_2O_2/UV 산화법

응집처리한 원수의 H_2O_2/UV 산화 적용은 위 상기 (5), (6)의 방법과 같이 수행하였으며, 적정 과산화수소를 찾고 펜톤산화 및 광-펜톤산화방법과 비교하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 펜톤산화

(1) pH에 따른 영향

Fenton's Reagent로 염색폐수를 처리할 경우 폐수의 pH가 처리효율에 미치는 영향을 파악하기 위하여 과산화수소와 철염을 각각 1:1(Molar ratio)로 조정하여 시료의 pH를 3~12사이에서 수행시키면서 TOC 및 CODcr 등의 제거 실험을 수행하였고 그 결과는 다음의 Fig. 3과 같다.

전반적으로 TOC 및 CODcr의 제거율은 pH 3을 제외한 3.5~11.5 사이에서 TOC는 50.5~53.3%의 제거율을 나타냈으며, CODcr은 41.0~44.5%의 제거율을 나타냈다. 특히, pH 3.5에서 가장 좋은 제거효율을 나타냈다.

본 연구에서 pH 3~5 이외의 영역에서는 유기물질의 산화가 덜 진행되고, 이것은 pH가 너무 낮을 경우 과산화수소가 안정화되어 OH라디칼을 발생하지 않는다는 戶田[16]등의 연구에서 반응개시 초기에만 유기물 분해가 진행되고 그 후에는 거의 정지된다는 결과와 일치한다고 볼 수 있다.

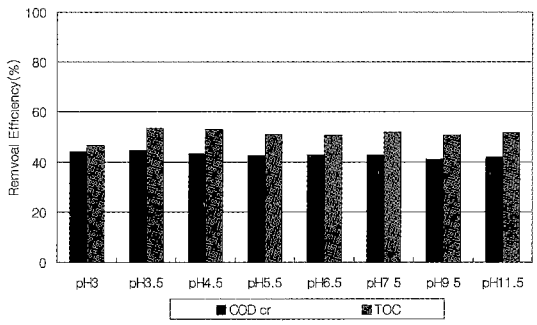

Fig. 3. Change of TOC & CODcr Removal Efficiency by pH(Fe^{2+}/H_2O_2=1:1(molar ratio), Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

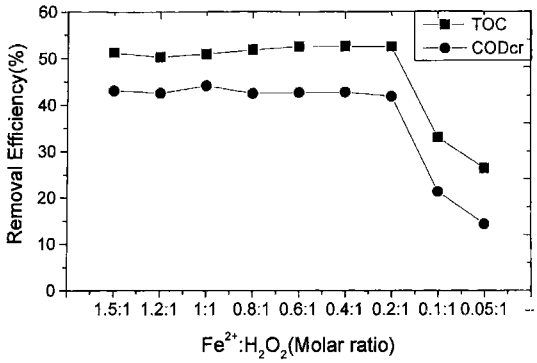

Fig. 4. The Removal Efficiencies of TOC and CODcr according to Molar Ratio (pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

(2) 철염과 과산화수소의 주입비율 변화

Fig. 4는 과산화수소에 대한 철염의 주입비율을 0.05~1.5까지 변화시켰을 때 유기물질의 제거 양상을 나타낸 것이다. 철염의 주입량을 과산화수소와의 mole ratio로 0.2~1.5까지 증가시켰을 경우 TOC 및 CODcr의 제거율은 각각 52.6~50.2%, 41.8~44.1%의 비슷한 양상을 보였으며, 0.2 이하의 주입에서 크게 제거율이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 경제성 및 효율성을 고려해 볼 때 철염 대 과산화수소의 적정 비율은 0.2:1(molar ratio)부근임을 알 수 있다.

(3) 과산화수소의 주입량의 변화

초기 pH 3.5, Fe^{2+}/H_2O_2 주입비를 0.2:1로 고정한 후, 과산화소의 주입량을 변화시키면서 실험을 수행한 결과 다음의 Fig. 5와 같다.

즉, 과산화수소 주입량이 1 m*l* 이상에서 증가할수록 제거율은 증가하였지만 다량의 과산화수소의 투입은 운전비의 상승을 가져오므로, 본 실험에서 최적의 과산화수소의 주입량은 3 m*l*로 판단된다.

(4) Fe^{2+}/H_2O_2의 몰비의 배수에 대한 영향

초기 pH 3.5, Fe^{2+}/H_2O_2 주입비를 0.2:1로 고정한 후, Fe^{2+}/H_2O_2 몰비의 배수를 변화시키면서 실험을 수행한 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6과 같이 몰비의 배수가 초기 1배에서 5배까지 증가할수록 각각 TOC 및 CODcr은 53.1%에서 66.9%까지, 42.5%에서 54.0%까지 제거율이 상승하였으며, 5배 이상의 몰비에서는 제거율이 둔화되었다. 하지만 몰비의 배수의 증가는 상당한 시약량의 증가에도 불구하고, 제거율의 차이가 크게 증가되지 못한 점은 폐수의 특성상 펜톤의 산화반응이 적절하게 일어나지 않았음을 보여준다.

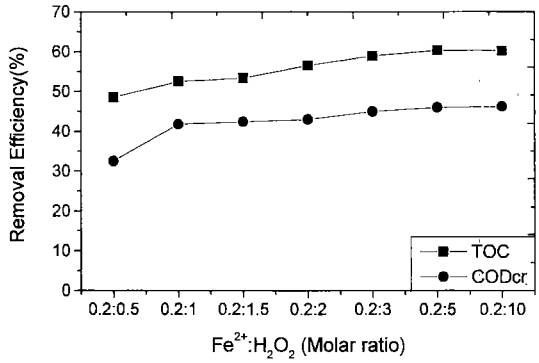

Fig. 5. The TOC & CODcr Removal Efficiency as Dosage of Hydrogen Peroxide increased when Fe^{2+} was fixed. (pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

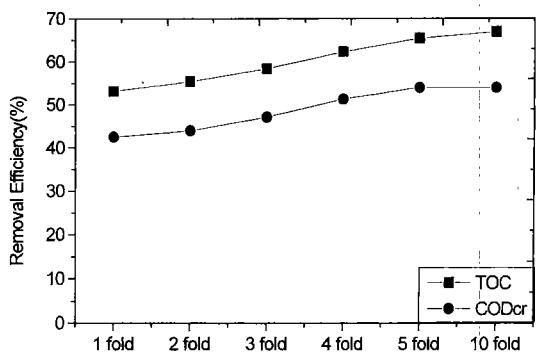

Fig. 6. The TOC & CODcr Removal Efficiency as Fold Magnitude of Molar Ratio increased when Mole Ratio(Fe^{2+};H_2O_2=0.2:1 was fixed (pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1865 mg/*l*).

2. Photo-Fenton 산화법

(1) 자외선 세기의 영향

초기 pH 3.5, Fe^{2+}/H_2O_2 주입비를 0.2:1로 고정한 후 자외선의 세기를 각각 150, 300, 600, 900, 1200 W/m^2로 변화시켜 가면서 실험을 120분 동안 수행한 결과는 Fig. 7과 같다.

Photo-Fenton 반응에서는 Fenton 반응과 다르게 반응(1)에서 OH라디칼의 생성에 필요한 Fe(III)가 외부의 주입에 의존하는 것이 아니라, UV에 의하여 Fe(III)가 Fe(II)로 광환원되어 공급되는 것이므로 Fe(III)의 광환원에 중요한 인자중 하나는 UV강도이다.

즉, UV가 조사되지 않은 경우, Fe(III)의 광환원이 불가능하기 때문에 Fe(II)가 재생되지 않는다. 따라서, Fe(II)의 농도가 반응시간에 따라 증가되지 않고 거의 일정하게 유지되었다. 비록 UV를 조사한 실험의 경우

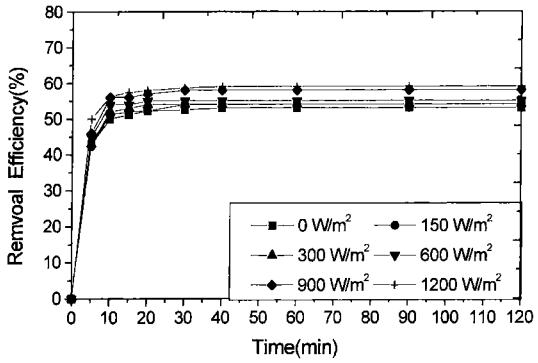

Fig. 7. Effect of UV intensity on the TOC Removal Efficiency (Fe^{2+}/H_2O_2=0.2:1, pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

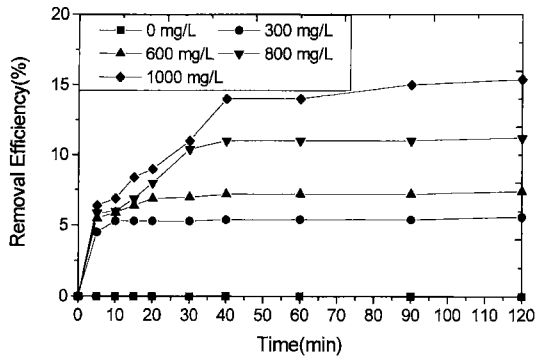

Fig. 8. Effect of H_2O_2 concentration on the TOC Removal Efficiency (pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

UV를 조사하지 않은 경우와 비교하여 전반적으로 유기물질의 감소 현상은 나타났지만 크게 증가되지 않은 것은 본 염색폐수에 존재하는 다량의 현탁물질로 인한 UV의 투과량이 감소되어 Fe(II)/H_2O_2시약이 충분히 빛을 흡수하지 못하게 됨으로써 Fe(III)로의 광환원 작용이 크게 일어나지 못한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구는 우선 UV의 투과율을 맞는 현탁물질의 제거가 우선되어야 될 것으로 판단된다.

(2) H_2O_2/UV 공정

자외선의 강도를 1200 W/m²로 고정한 후 과산화수소의 양을 변화시키면서 120분 동안 실험을 수행한 결과는 다음 Fig. 8과 같다.

여기에서 과산화수소 없이 자외선만 조사한 경우는 거의 제거율에 변화가 없었고, 과산화수소가 증가함에 따라 제거율이 상승하는 것을 확인할 수 있었으며, H_2O_2/UV 공정은 초기 반응 40 min 이내에 반응이 거의 종결되는 것을 알 수 있었다.

본 연구에서도 Photo-Fenton 산화법과 마찬가지로 원수의 현탁물질로 인한 빛의 투과량이 감소하여 과산화수소가 충분한 OH라디칼을 생성시키지 못함으로써 제거율의 효과가 둔화된 것으로 판단된다.

3. 응집공정

(1) pH의 영향

각 응집제의 pH 변화에 따른 영향을 알아보기 위하여 응집제인 $FeCl_3$를 500 mg/*l*로 주입한 후 pH 3~12 사이에서 수행하였으며, 그 결과는 다음 Fig. 9와 같다.

본 실험에서는 pH 7에서 가장 좋은 효율을 나타냈으며 이때 TOC 및 CODcr의 제거율은 각각 51.1%, 40.5%였다. 따라서 최적의 pH는 7임을 확인할 수 있다.

(2) 응집제 주입량의 영향

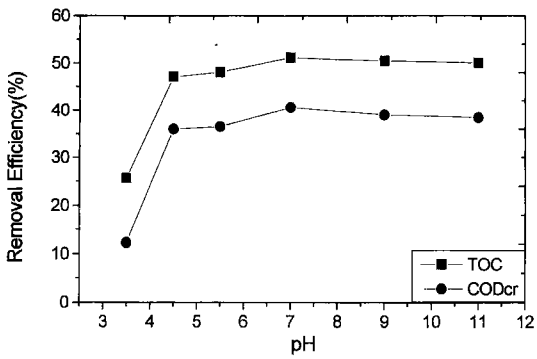

Fig. 9. Change of TOC & COD Removal Efficiency by pH ($FeCl_3$=500 mg/*l*, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0= 1465 mg/*l*).

실험에 의하여 도출된 최적 pH 조건인 $FeCl_3$에 대하여 200~1000 mg/*l*로 변화시켜 실험하였으며 그 결과는 다음의 Fig. 10와 같다.

즉, $FeCl_3$를 600 mg/*l*까지 주입량을 증가시켰을 경우 TOC 및 CODcr은 제거율이 급격히 상승하였으나 600 mg/*l* 이상 주입시킬 경우 제거율이 둔화되었다. $FeCl_3$의 주입량이 600 mg/*l*인 경우 TOC 및 CODcr 의 제거율은 각각 51.6%, 40.0%이었다. 이 결과로 부터 $FeCl_3$의 적정 주입량은 600 mg/*l*임을 확인할 수 있다.

4. 응집처리수의 펜톤산화법

(1) 철염과 과산화수소의 주입비율 변화

응집처리한 후 펜톤산화법을 시행하였으며 과산화수소에 대한 철염의 주입비율을 0.05~1.5까지 변화하였을 때 그 결과는 다음 Fig. 11과 같다.

본 실험에서는 철염의 주입량을 과산화수소와의

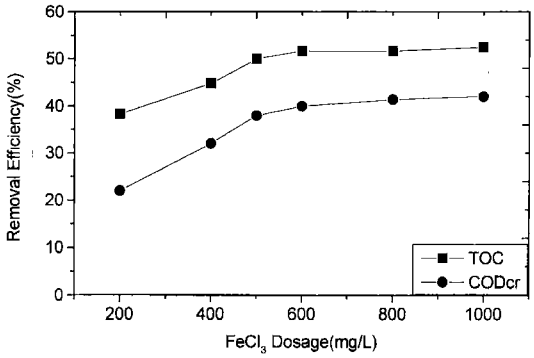

Fig. 10. Change of TOC & CODcr Removal Efficiency by $FeCl_3$ dosage.

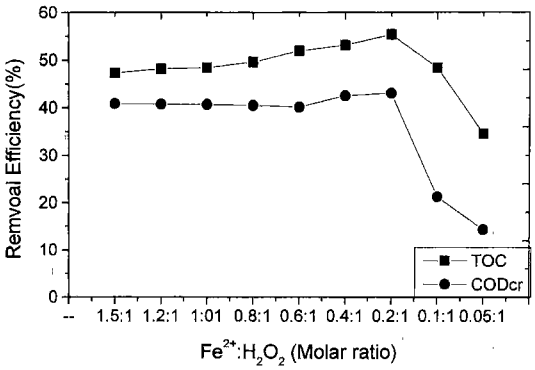

Fig. 11. The Removal Efficiencies of TOC and CODcr according to Molar Ratio (pH=3.5, Initial TOC_0 =922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

molar ratio로 0.2~1.5까지 증가시켰을 경우 TOC 및 CODcr의 제거율은 직접 펜톤산화를 적용시킨 경우와 비교하여 각각 1~5%, 2~3%의 제거율의 상승으로 비슷한 양상을 보였으며, 0.2 이하의 주입에서 크게 제거율이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

따라서, 본 연구에서 경제성 및 효율성을 고려해 볼 때 철염과 과산화수소의 적정 비율은 0.2:1(molar ratio)부근임을 알 수 있었고, 응집처리한 후의 펜톤산화법 또한 직접 펜톤산화법과 비교하여 큰 차이를 나타내지 않았다.

(2) 과산화수소의 주입량의 변화

초기 pH 3.5, Fe^{2+}/H_2O_2 주입비를 0.2:1으로 고정한 후, 과산화소의 주입량을 변화시키면서 실험을 수행한 결과는 다음의 Fig. 12와 같다. 즉, 과산화수소 주입량이 0.2:2 이상까지 제거율이 상승하였으나 그 이상의 증가에서는 제거율이 둔화되었다. 또한 전반적으로 직접 펜톤산화법과 비교하여 제거율이 상승하였으며 0.2:2

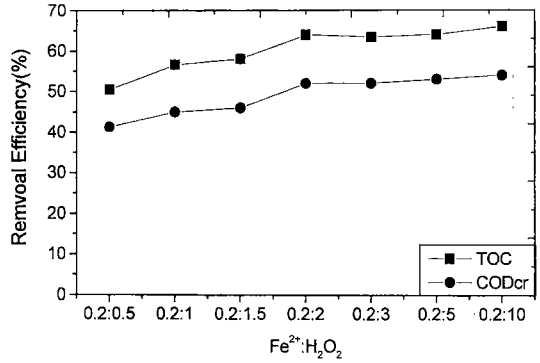

Fig. 12. The TOC & CODcr Removal Efficiency as Dosage of Hydrogen Peroxide increased when Fe^{2+} was fixed (pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

에서 TOC는 8%, CODcr은 6% 정도 상승하였다.

본 연구에서 과산화수소 최적의 주입율은 0.2:2로 나타났으며, 그 이상의 주입율은 과산화수소의 다량 주입으로 인해 약품비의 상승을 초래하므로 비 경제적인 것으로 판단된다.

5. 응집처리수의 Photo-Fenton 산화법

(1) 자외선 세기의 영향

초기 pH 3.5, Fe^{2+}/H_2O_2 주입비를 0.2:2로 고정한 후 자외선의 세기를 각각 150, 300, 600, 900, 1200 W/m^2로 변화시켜 가면서 실험을 120분 동안 수행한 결과 Fig. 13과 같다.

본 연구에서는 자외선의 세기가 증가할수록 TOC의 제거율이 상승되었으며, 1200 W/m^2에서 가장 높은 71%로 나타났다. 이는 직접 Photo-Fenton 산화공정과 비교하여 제거율이 12%정도 상승하였다. 이와 같은 결과는 식 (4)에 따라 Fe(II)/H_2O_2가 충분히 빛을 흡수하여 Fe(III)의 광환원이 가능하기 때문에 Fe(II)가 재생되어 생기는 연속적인 OH라디칼에 의하여 제거율이 상승된 것으로 판단된다.

(2) 과산화수소 농도에 대한 영향

초기 pH 3.5, Fe^{2+}/H_2O_2 몰비에서 철염을 고정한 후, 과산화소의 농도 주입량을 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3.5로 주입량을 변화시키면서 실험을 120분 동안 수행한 결과는 Fig. 14과 같다.

OH라디칼의 생성은 과산화수소의 주입농도와 분해율에 의존하기 때문에 과산화수소의 분해과정을 고찰할 필요가 있다. Photo-Fenton 반응에서 과산화수소 반응(1)과 반응(3)에 따라 분해되므로 UV조사와 철촉매의 주입량에 우선 영향을 받는다. Fig. 14는 UV조사에 따

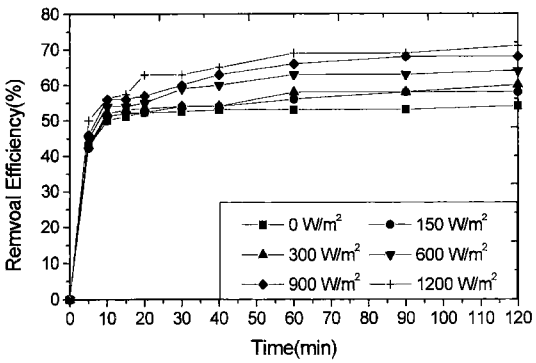

Fig. 13. Effect of UV intensity on the TOC Removal Efficiency (Fe^{2+}/H_2O_2=0.2:1, pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0=1465 mg/*l*).

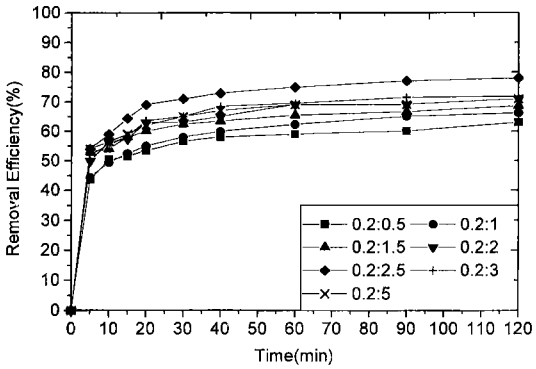

Fig. 14. The TOC & CODcr Removal Efficiency as Dosage of Hydrogen Peroxide increased when Fe^{2+} was fixed. (pH=3.5, Initial TOC_0=922 mg/*l*, Initial COD_0= 1465 mg/*l*).

른 과산화수소의 분해율을 나타낸 것으로 UV조사가 없는 순수 Fenton 반응과 Photo-Fenton 반응에서 과산화수소의 분해속도를 비교할 수 있다.

UV조사가 없는 경우, 과산화수소는 120분의 반응시간에서 몰비 Fe(ll)/H_2O_2=0.2:2에서 TOC는 54.8%의 제거율을 나타냈다. 이는 반응 (1)에 따라 Fe(ll)의 초기 주입량에 의하여 과산화수소의 분해가 제한되고, Fe(ll)의 산화로 생성된 Fe(lll)는 과산화수소의 분해에 크게 기여하지 못함을 알 수 있다.

이와는 반대로, Photo-Fenton 반응에서 1200 W/m^2의 UV강도가 조사될 때 과산화수소는 대부분 40분내의 반응시간에서 완전히 분해되었고, 과산화수농도가 몰비 Fe(ll):H_2O_2=0.2:2.5에서 TOC 및 CODcr의 제거율이 78.0%, 65.0%로 가장 높았으나 그 이상의 주입은 제거율이 감소되거나 둔화되었다.

마지막으로 본 실험에서 Photo-Fenton 반응에서 광의 세기가 1200 W/m^2로 한정되어 있기 때문에 그 이상의 kW/m^2의 광량을 나타내는 고압램프를 사용하여 고농도의 침출수폐수를 이용한 Photo-Fenton 반응을 수행했던 김[4]의 연구를 보면 짧은 시간에 거의 90%이상의 침출수폐수가 제거되었다고 보고하였는데 본 연구는 앞으로 대상 염색폐수를 이용하여 이런 고압 UV램프를 이용하여 실험을 수행할 필요성이 있다고 판단된다.

V. 결 론

생물학적으로 분해가 어려운 또는 분해 불가능한 유기물질을 제거하기 위한 방법으로서 Advanced Oxidation Process인 Fenton 반응과 Photo-Fenton 반응에 대하여 연구를 수행한 결과는 다음과 같다.

1. 펜톤산화공정의 염색폐수의 pH의 영향에서는 pH 3.5에서 가장 높은 제거율을 나타냈고, Fe^{2+}/H_2O_2 주입량을 0.2:1로 고정한 후 과산화수소 농도에 따라 실험을 수행한 결과 최적의 과산화수소 주입은 0.2:3이었고, Fe^{2+}/H_2O_2의 몰비의 배수에 대한 영향에서 5배 이상의 배수는 제거율이 둔화되었다.

2. 전처리 과정 없이 Photo-Fenton 및 H_2O_2/UV 산화공정을 수행하였으나 제거율에 큰 차이는 없었다.

3. 펜톤산화공정의 전처리 공정으로써 응집공정의 도입을 검토한 결과 응집에 의하여 유기물질의 제거가 상당히 이루어짐을 알 수 있었으며, 최적의 pH는 7이고, 응집제 주입량은 600 mg/*l*로 나타났다.

4. 응집후 처리수를 이용한 펜톤산화법이 직접 원수를 이용한 펜톤산화법에 비교하여 제거율의 큰 차이는 없었지만, Fe(ll)/H_2O_2의 적정 비율은 동일한 0.2:1 (molar ratio)로 나타났다.

5. 응집후 처리수를 이용한 펜톤산화법에서 적정 과산화수소 주입량의 변화는 0.2:2에서 제거율이 가장 높았고, 그 이상의 증가는 제거율이 둔화되었다.

6. 응집처리수의 Photo-Fenton 산화법에서 자외선의 세기가 증가할수록 TOC, CODcr의 제거율은 증가하였고, 1200 W/m^2에서 TOC는 78.0%, CODcr은 65.0%로 가장 높은 제거율을 나타냈다.

7. 응집처리수의 Photo-Fenton 산화법에서 과산화수소 적정 주입량은 0.2:2.5였고, 그 이상의 주입에서는 제거율이 둔화되었다.

참고문헌

1) Baxendale. J. H. and J. A. Wilson: The photolysis of

hydrogen peroxide at high light intensities, *Trans. Farad. Soc.*, **53**, 344-356, 1957.
2) Balzani. V. and V. Carassiti: Photochemistry of coordination compounds, Academic Press London. 145-184, 1970.
3) 김선일, 윤영재: 펜톤반응후 후처리로써 막분리에 의한 염색폐수처리, 환국환경과학회지, **7**(1), 74-80, 1998.
4) 김수영: 난분해성 유기오염물질의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton-반응의 기초 연구, 대한환경공학회지, **20**(10), 1998.
5) 윤태일, 장원석: 화학적 산화, 흡착 및 고정상 생물막법에 의한 염색폐수 처리, 대한환경공학회지, **16**(7), 863-875.
6) 간은성, 김도겸, 윤창한: Fenton 및 H_2O_2/UV 공정을 이용한 제지 폐수의 처리 특성, 대한환경공학회 학술대회, 11, 1998.
7) Kim. S. B and Allons. V.: Degradation of organic pollunts by the Photo-Fenton-Process, *Chem. Eng. Technol*, 21, 1998.
8) Mattock. G and Eilbeck. W. J.: Chemical Processes in Wastewater Treatment, Ellis Horowood Ltd, 1987.
9) Barb. W. G., J. H. Baxendale, P. George and K. R. Hargrave.: Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, Part I-The ferrous ion reaction, *Trans. Farad. soc.*, **47**, 462-500, 1951.
10) Walling. C.: Fentons Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, 125-131, 1975.
11) Kim. S-M., S-U. Geissen and A. Vogelpohl: Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction. *Wat. Sci. Tech.*, **35**(4), 239-248, 1997.
12) Langford. C. H. and J. H. Carey: The chargetransfer photochemistry of the hexxaquoiron ion and the μ-dihydroxodimer explored with tert-butyl alcohol scavenging, *Can. J. Chem.*, **53**, 2430-2435, 1975.
13) Faust. B. C. and J. Hoigne: Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of OH radical in clouds, fog and rain, *Atomes. Envion.*, **24A**(1), 79-87, 1990.
14) APHA, AWWA and WPCF: Standard Methods for the Examination ofWater and Wastewater. 18th Edition, Washinton, D.C., 1992.
15) 수질오염공정시험법, 동화출판사, 1996.
16) 戶田陸司, Method of wastewater treatment, Japan Kokai Tokkyo Koho, JP 86197903, 497-501, 1986.