

Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ / H₂O₂ 시스템을 이용한 침출수의 Fenton 산화반응

박성호 · 한인섭[†]

서울시립대학교 환경공학과

(2005년 1월 5일 접수, 2005년 4월 18일 채택)

Fenton Oxidation of Landfill Leachate by Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺ / H₂O₂ Systems

Sung-Ho Park · Ihnsup Han[†]

Department of Environmental Engineering, The University of Seoul

ABSTRACT : This investigation aimed at selecting the optimum catalyst and reaction conditions used in Fenton oxidation for landfill leachate treatment and was carried out at ambient temperature using a lab-scale experiment. The investigation led to the following results: 1) The optimum pH and dose for each iron catalyst were as follows: Fe²⁺ = 1,200 mg/L, H₂O₂ = 1,200 mg/L, initial pH = 3.0; Fe³⁺ = 1,200 mg/L, H₂O₂ = 1,500 mg/L, initial pH = 4.5; Fe⁰ = 1,200 mg/L, H₂O₂ = 900 mg/L, initial pH = 4.0, respectively. 2) The progress of Fenton oxidation could be instrumentally monitored by measuring redox potential evolution during leachate oxidation, thus, indicating the possibility of an on-line process monitoring. 3) A simple acid-base titration of Fenton-treated leachate proved that a relevant fraction of by-products formed during the treatment was made of acidic compounds in the optimum reaction condition for each catalyst used, thus demonstrating that the higher the extent of Fenton oxidation the greater was the amount of acids formed. 4) With the aim of selecting the optimum catalyst among Fe⁰, Fe²⁺ and Fe³⁺, removal efficiency of each parameter in the optimum reaction conditions was considered. Although Fe³⁺ was higher than other catalysts (Fe⁰, Fe²⁺) in removal efficiency, Fe⁰ was a optimum catalyst with a view of cost effectiveness.

Key Words : Catalyst, Fenton Oxidation, Landfill Leachate, Redox Potential

요약 : Fenton 산화공정을 매립지 침출수에 적용하여 최적의 촉매를 선정하고 최적의 반응조건을 도출하기 위해 Lab scale로 상온에서 실험하였다. 본 실험의 연구 결과, 다음의 결과를 얻을 수 있었다. 1) TOC의 제거효율로 최적 pH를 살펴본 결과 Fe²⁺는 pH 3.0, Fe³⁺는 pH 4.5, Fe⁰는 pH 4.0으로 각각 관찰되었다. 2) 각 촉매별 최적 주입량을 결정하고 반응특성을 살펴보기 위하여 TOC, COD_{Cr}, UV₂₅₄를 변수로 보았고, 2가철의 경우 H₂O₂ : Fe²⁺ = 1,200 mg/L : 1,200 mg/L로 결정되었다. 또한 3가철의 경우 H₂O₂ : Fe³⁺ = 1500 mg/L : 1200 mg/L, 0가철의 경우 H₂O₂ : Fe⁰ = 900 mg/L : 1200 mg/L로 각각 결정되었다. 3) 최적조건에서 3가철(Fe³⁺)이 TOC와 COD_{Cr}에서 가장 높은 제거효율을 나타냈지만 0가철(Fe⁰)과 큰 제거율 차이를 나타내지 않았다. 이에 따라 경제적인 측면을 고려할 때 0가철(Fe⁰)이 동일한 철염주입량에서 가장 적은 과산화수소 주입량이 필요하므로 상대적으로 우수한 것으로 나타났다. 4) 실험에 적용된 최적 pH를 검증하기 위해 처리수를 pH 중화제(NaOH)로 적정했을 때 각 촉매별로 실험에 사용된 pH가 최적조건임을 확인할 수 있었다. 5) 촉매별로 시간에 따른 redox potential을 사용하여 모든 촉매에 대해 산화반응의 정도 및 반응이 일어나고 있는 계의 산화환원력을 간접적으로 측정할 수 있었다. 이에 따라 실제 Fenton 공정을 적용할 때 "on-line monitoring"의 기초 자료로써 산화환원전위를 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : 철 촉매(Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁰), Fenton산화, 매립지 침출수, 산화환원전위

1. 서론

폐기물 처리/처분 문제가 심화되면서 종량제의 실시, 재활용 그리고 소각시설의 확충 등으로 매립지로 운반되는 쓰레기의 양을 최소화하기위한 노력이 계속되고 있지만 어떠한 형태론든 쓰레기는 최종적으로 매립지에 처분될 수밖에 없다. 이렇게 처분된 폐기물 매립지에서 우수와 함께 배출되는 침출수는 매립지 인근의 토양과 지하수를 오염시키는 문제점을 유발시키고 있으므로 적절한 처리가 요구된다.

다.^{1,2)} 침출수는 난분해성 유기물과 독성물질을 함유하는 매우 복잡한 성상을 가지므로 생물학적 난분해성 물질을 화학적 산화에 의하여 생물학적 처리가 용이한 형태로 바꾸어 주거나, 또는 후처리로서 응집, 침전, 부상, 흡착, 화학적 산화 등과 같은 물리화학적 처리와 병행하여 처리하여야 한다. 난분해성 유기폐수의 화학적 산화처리에 고도산화공정(Advanced Oxidation Processes ; AOPs)이 사용되어 왔다. AOPs는 여러 가지 형식이 조합되어 적용될 수 있는데 몇 가지를 살펴보면 1) 두 가지의 산화제를 결합하는 형식(예: O₃ + H₂O₂), 2) 촉매와 산화제를 결합하는 형식(예: Fe²⁺ + H₂O₂), 3) UV와 산화제를 결합하는 형식(예: H₂O₂ + UV), 4) 광촉매와 산화제를 UV와 결합하는 형식(예: H₂O₂

[†] Corresponding author
E-mail: ishan@uos.ac.kr
Tel: 02-2210-2418

Fax: 02-2244-2245

+ TiO₂+fiv), 5) 초음파와 산화제를 결합하는 형식(예: H₂O₂ + ultrasound) 등이 존재한다. UV와 오존, 초음파를 사용하는 방식은 높은 에너지가 요구되고 따라서 필연적으로 처리비용이 상승하게 된다.³⁾ 그러므로 좀 더 경제적이고 효율적으로 OH radical을 발생시킬 수 있는 공정이 필요하다.

고도산화공정(AOPs)중 과산화수소와 철염을 이용한 Fenton 산화공정은 강력한 산화력을 가진 OH radical을 발생시켜 유기물을 분해시키는 것으로서 크게 Fenton 시약에 의한 산화반응, pH 중화, 그리고 산화된 Fe³⁺를 제거하기 위한 응집 공정 등 세 단계로 나눌 수 있다.⁴⁾ Fenton 시약은 유해성 유기물처리에 널리 적용되는데 시안, 황화물 및 포름알데히드 외에도 클로로페놀, 하이포클로라이트 페수, 계면활성제(ABS), 도시폐수 중의 잔류 유기화합물, 고분자 수지 함유폐수 및 섬유 염색공장 폐수 등의 처리에 적용되고 있다.⁵⁾ Fenton 시약을 사용하여 폐수 중에 함유되어 있는 유기화합물을 분해하는 방법은 여타의 고도산화 방법에 비하여 부대장치가 과다하게 소요되지 않아 사용하기에 편리하고, 높은 반응도를 가져 유기물 및 색도 제거를 위해 널리 이용되고 있으나 상대적으로 슬러지 발생량이 크고 Fenton 시약이 고가라는 단점을 가지고 있다.⁶⁾ 또한 Fenton 산화 공정을 적용하는 염색폐수나 침출수 같은 난분해성 폐수는 원수의 성상이 매우 다양하므로 촉매로 사용되는 여러 가지 철염에 대한 이해가 필요하다.^{7,8)} 이에 원수 특성에 따른 Fenton 시약의 투입조건과 철염의 종류(Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁰)에 따른 처리효율 및 반응특성을 관찰함으로써 촉매에 따른 특성을 파악하기위한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 처리효율의 향상 및 경제적인 처리조건을 얻기 위해 촉매제로써 Fe³⁺와 Fe²⁺ 및 Fe⁰을 이용한 Fenton 산화반응을 매립지 침출수에 대하여 수행하였다. 각 촉매별 반응조건에 따른 난분해성 유기물질의 제거와 촉매의 종류에 따른 반응특성을 고찰하여 침출수 처리에 있어서 적정 촉매를 선정하고자 하였다. 또한 후처리로서의 Fenton공정의 적용가능성과 Fenton 산화공정의 최적조건을 도출하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용한 원수는 김포시 수도권매립지 침출수중 생물 반응조를 거친 1차 침전지 유출수를 2004년 5월부터 2004년 8월에 걸쳐 채취하여 사용하였으며 채취한 시료는 4℃에서 냉장 보관하여 사용하였다. Fenton 반응 실험은 Jar-tester를 사용하였으며 실험에 사용한 시약은 과산화수소(H₂O₂, 30%)와 황산제일철(FeSO₄ · 7H₂O), 염화제일철(FeCl₃), 금속철(Iron powder; 0가철)을 사용하였으며 pH 조절을 위해 H₂SO₄(98%), H₂SO₄(1+15), 10 N-NaOH를 조절, 희석하여 사용하였다. 특히 0가철의 경우 흡착에 의한 영향을 조사하였으며 그 제거영향이 무시할만하다는 것을 관찰하였다. Table 1에 원수 분석 결과를 나타내었다.

Table 1. Water quality of the landfill leachate used

Parameter	Concentration / Value	
	Range	Average
pH	7.7~7.9	7.8
COD _{Cr} (mg/L)	450~705	577.5
BOD(mg/L)	7~8	7
SS(mg/L)	50~63	56
T-N(mg/L)	153~190	170
NH ₄ ⁺ -N(mg/L)	3~5	4
NO ₂ -N(mg/L)	0	0
NO ₃ -N(mg/L)	4~140	97
Alkalinity(mg/L)	762~882	824
Cl(mg/L)	3,722	3,722
TOC(mg/L)	156~180	168

2.2. 실험방법

2.2.1. Fenton산화

H₂SO₄(98%)를 사용하여 pH를 조절한 시료 1 L를 Jar-tester로 200 rpm으로 교반하면서 철염과 과산화수소를 주입하고 pH의 변화가 있으면 H₂SO₄(98%), H₂SO₄(1+15), 10 N-NaOH, 1 N-NaOH로 ±0.05범위에서 조절한 후 2시간동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 20분간 침전시키고 침전이 끝난 시료의 상정액을 채취해 분석하였다. Fenton 산화반응 외의 제거기작(예를 들면, 흡착 또는 침전)에 의한 영향을 조사하기 위해 반응시간 후의 시료 일부를 취하여 pH 8로 조절하고 5분간 30 rpm으로 완속 교반한 후 20분간 침전, 상정액을 취하여 비교 분석하였다. 그 결과, Fenton 반응 이외의 제거기작에 의한 영향은 매우 작음을 관찰하였다.

2.2.2. 분석항목 및 분석방법

각 촉매(Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁰)를 사용한 Fenton 산화반응 후 채취한 상정수의 TOC, COD_{Cr}, UV₂₅₄를 분석하였다. TOC는 TOC analyzer(TOC-V, CPH)를 사용하였고, UV₂₅₄는 UV/VIS Spectrophotometer(UV-2101PC, Schmatzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 흡광광도가 기기의 적정 측정 범위를 벗어날 때에는 희석하여 적정 측정 범위가 되도록 하였다. 또한 COD_{Cr}는 Reactor Digestion Method(USEPA)로 분석하였고, pH와 ORP(Oxidation-reduction potential)는 pH meter와 pH/ISE(730P, Istek)를 사용하였다. 원수분석에 사용한 각 수질항목별 분석은 수질오염공정시험법과 Standard Methods에 따라 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매(Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁰)에 따른 적정 pH

Fenton 시약은 pH 변화에 영향을 크게 받으며 일반적으로 pH 3.0~5.0에서 효율이 가장 좋다고 알려져 있다.⁸⁾ 각 촉매별 최적 pH를 선정하기 위해 Fenton 시약의 농도를 1

:1의 비율인(H_2O_2/Fe^{2+} , H_2O_2/Fe^{3+} , H_2O_2/Fe^0) 900 mg/L씩 주입하였으며 pH를 3.0~5.5로 변화를 주었다. 그 결과 각 촉매별 최적 pH는 2가철, 3가철 및 0가철에 대해 각각 pH 3.0, pH 4.5 및 pH 4.0인 것으로 도출되었다.

3.2. Fenton시약의 최적주입량

도출된 각 촉매별 적정 pH에서 H_2O_2 와 철 촉매(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0)의 주입비를 1:1로 하였을 때 TOC(%)의 변화를 살펴보았다. 그 결과 각 촉매(Fe^{2+} , Fe^{3+} , Fe^0)와 H_2O_2 의 1:1 주입비율에서 최적주입량은 2가철(Fe^{2+}), 3가철(Fe^{3+}) 및 0가철(Fe^0)에 대해 각각 1,200 mg/L, 1,500 mg/L 및 900 mg/L로 도출되었다.

2가철에 대해 최적주입량에서 과산화수소의 농도를 고정시키고 철 촉매 주입량의 변화에 따른 각 농도의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 잔류 COD_{Cr} (%)가 2가철의 주입량이 증가함에 따라 일정구간 감소했지만, 1,200 mg/L 이상 과량 주입될 경우(H_2O_2/Fe^{2+} 질량비=1 이상)는 2가철이 OH radical의 스캐빈저로서 작용해^{9,10} 잔류 COD_{Cr} (%)의 감소 정도가 작아지는 결과를 보였다. 또 잔류 TOC(%) 및 UV_{254} (%) 값은 2가철 주입량 1,200 mg/L까지는 지속적으로 감소하는 경향이 관찰된 후 1,200 mg/L 이후에는 거의 감소하지 않았다. 이에 따라 2가철과 H_2O_2 의 최적 주입량을 1200 mg/L : 1200 mg/L로 선정되었다. 최적주입량에서 잔류 TOC(%)는 55.7%, COD_{Cr} (%)는 60%, UV_{254} (%)는 13.2%로 나타났다.

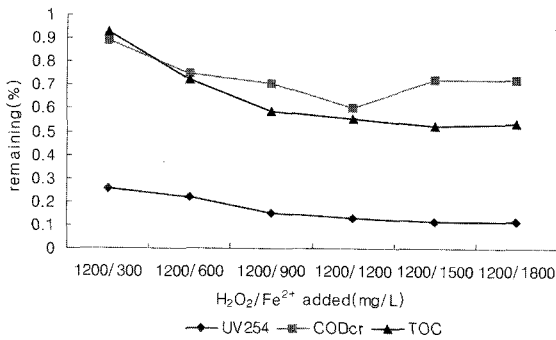


Fig. 1. Effect of Fe^{2+} dosage on leachate treatment. All the experiments were carried out in batch reactors at initial pH=3.0 for 2 hr.

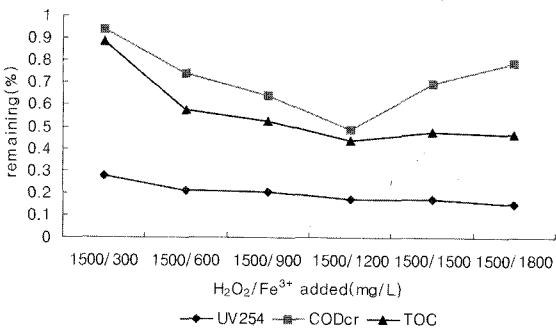


Fig. 2. Effect of Fe^{3+} dosage on leachate treatment. All the experiments were carried out in batch reactors at initial pH=4.5 for 2hr.

또한 TOC와 COD_{Cr} 을 비교하면 2가철의 주입량 900 mg/L부터 1,200 mg/L 범위에서 COD_{Cr} 의 기울기가 TOC보다 훨씬 큰 것을 볼 수 있는데 이것은 이 범위에서 유기물이 산화되는 정도 즉, 완전히 이산화탄소와 물로 변화하는 비율이 900 mg/L 이하의 주입량보다 적음을 알 수 있다.¹¹⁾

2가철의 경우와 동일하게 3가철에 대해 철염의 주입량변화에 따른 각 농도의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. H_2O_2 의 농도를 1,500 mg/L로 고정하고 3가철의 농도를 300~1800 mg/L로 변화시키면서 각 농도의 변화를 살펴보았다. 3가철의 주입량 1,200 mg/L까지는 세 가지 수질 parameters의 뚜렷한 감소를 관찰할 수 있지만 1,200 mg/L 이상에서 OH radical 스캐빈징 효과로 COD_{Cr} 이 감소하는 정도가 작은 경향을 나타냈다.¹²⁾ 또한 900~1,200 mg/L의 주입범위에서 TOC(%) 및 UV_{254} (%)에 비하여 COD_{Cr} (%)의 감소율이 더 큰 것이 관찰되는데 이것은 3가철의 주입량 900~1,200 mg/L의 범위에서 지속적인 유기물의 산화가 일어나지만 완전히 CO_2 로 전환되는 비율은 300~900 mg/L사이의 비율보다 낮음을 보여주는 것이다. 이에 따라 3가철과 H_2O_2 의 최적주입량을 1,200 : 1,500 mg/L로 도출하였다.

Fig. 3은 1:1의 주입량 실험에서 결정된 H_2O_2 의 농도를 900 mg/L로 고정시키고 0가철의 주입량을 300~1,800 mg/L의 범위로 변화시키면서 각 농도별로 살펴본 결과이다. 0가철의 주입량 1,200 mg/L까지 각각의 수질 parameters의 농도는 뚜렷한 감소경향을 나타내었고 이후 주입량이 증가하여도 제거효율은 증가하지 않았다. 따라서 0가철과 H_2O_2 의 최적주입량을 1,200 : 900 mg/L로 결정하였고, 이때의 잔류 TOC(%), COD_{Cr} (%) 및 UV_{254} (%)는 각각 43.6%, 56.6% 및 13.2%로 나타났다. 2가철이나 3가철에서 관찰되는 OH radical 스캐빈징 효과는 관찰되지 않았다.

선정된 수질 parameters인 TOC, COD_{Cr} , UV_{254} 를 고찰하여 각 촉매별 최적 주입량을 결정하였고, Fe^{2+} , Fe^{3+} 의 경우 주입비에 따른 불완전 산화 구간이 관찰되었다. 즉, 이 구간에서 작은 주입량보다 산화부산물인 CO_2 와 H_2O 로 완전히 산화되는 비율이 낮다는 것을 의미한다. 일반적으로 Fenton 산화의 부산물이 유기산인 점을 고려한다면¹³⁾ 처리수를 생물학적공정으로 반송시 불완전 산화구간에서 주입량을 조절해서 부산물인 유기산을 외부

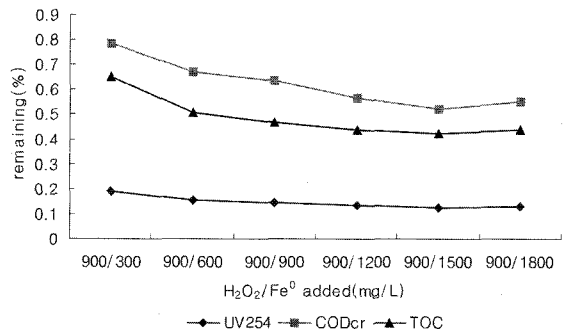


Fig. 3. Effect of Fe^0 dosage on leachate treatment. All the experiments were carried out in batch reactors at initial pH=4.0 for 2 hr.

탄소원으로써 사용할 수 있는 가능성을 타진할 수 있으리라 판단된다.¹⁴⁾ 또한 Fe⁰의 경우 OH radical 스캐빈징이나 불완전 산화구간이 0가철의 과잉주입에 따른 흡착의 영향과 상쇄되어 나타나지 않은 것으로 판단된다.

3.3. 최적주입량에서 각 촉매별 TOC, UV₂₅₄, COD_{Cr} 제거 효율

본 연구에서 제시한 3가지 촉매로 침출수를 처리할 경우 가장 효율적이고 경제적인 철염을 선정하고자 최적주입량에서 TOC, UV₂₅₄, COD_{Cr} 제거효율을 살펴보았다.

Table 2에 나타낸 것처럼 전체적으로 UV₂₅₄는 각 촉매별로 큰 차이를 보이지 않았지만 TOC와 COD_{Cr}은 2가철의 경우 각각 44.3% 및 40%, 0가철의 경우 각각 56.4% 및 43.4%의 제거효율을 나타낸 것에 반해 3가철은 56.4%와 51.5%로 가장 좋은 효율을 나타내었다. 그러나 가장 경제적이면서 효율적인 Fenton 시약을 선정한다는 관점에서 주

Table 2. Removal efficiency of each parameter in the optimal dosage

Parameter	Catalyst		
	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Fe ⁰
TOC (%)	44.3	56.4	56.4
COD _{Cr} (%)	40	51.5	43.4
UV ₂₅₄ (%)	86.8	82.9	86.8

입량만을 고려할 때 비슷한 제거효율에서 과산화수소의 주입량이 더 적은 0가철이 침출수의 Fenton 산화처리에 있어 가장 경제적인 촉매임을 확인할 수 있다.

3.4. Fenton 산화반응에서 초기 pH의 영향

Fenton 산화반응의 적정 pH를 검증하기 위해 침출수의 초기 pH에 따라 소요되는 중화제의 양을 살펴보았다. 일반적으로 Fenton 산화의 최종 부산물은 카르복실산이므로 넓은 범위의 유기물질이 산화되고 높은 산화효율을 보이는 초기 pH에서 반응 후 더 많은 산성의 산화부산물을 형성하게 된다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 초기 pH를 다르게 조정하여 산화반응 시킨 후 처리수를 500 mL 채취해 1 N-NaOH로 적정하였다.

Fig. 4에 2가철의 최적조건에서 반응 후 NaOH로 중화하는데 필요한 중화제의 양을 나타내었다. 초기 pH 2.0에서 pH 7.68까지 중화하는데 NaOH 36 meq/L가 소요되었고, 초기 pH 3의 경우 pH 7.35까지 중화하는데 42.8 meq/L, 초기 pH 4의 경우 pH 7.57까지 중화하는데 22 meq/L의 중화제가 소요되었다. 반응 전 pH 3에서 가장 많은 중화제가 소요되었으므로 가장 많은 산성의 산화 부산물이 형성되었고 2가철에 대해 전체 반응조건으로 설정한 pH 3.0이 Fenton 산화반응의 최적효율을 가지는 최적조건임을 확인하였다.

Fig. 5는 3가철의 최적조건에서 반응 후 중화제를 투입하면서 pH 변화를 관찰한 적정곡선이다. 3가철의 최적 pH는

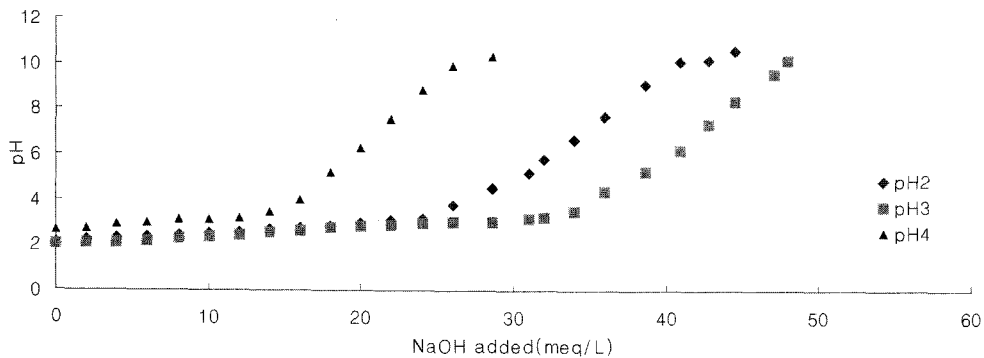


Fig. 4. Titration curves of leachates treated by Fe²⁺/H₂O₂ at different initial pH conditions. Experimental conditions: H₂O₂ = 1200 mg/L, Fe²⁺ = 1200 mg/L, contact time = 2 hr.

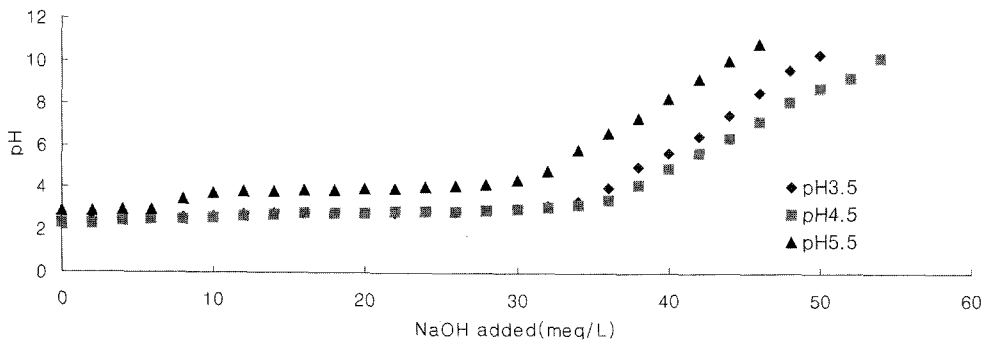


Fig. 5. Titration curves of leachates treated by Fe³⁺/H₂O₂ at different initial pH conditions. Experimental conditions: H₂O₂ = 1500 mg/L, Fe³⁺ = 1200 mg/L, reaction time = 2 hr.

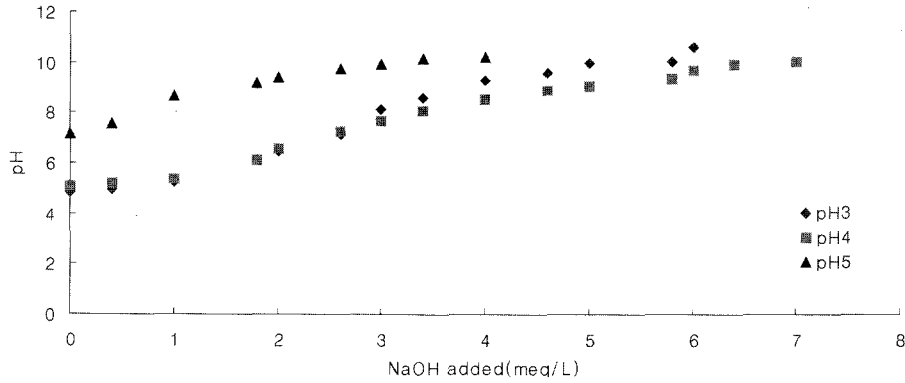


Fig. 6. Titration curves of leachates treated by Fe^0/H_2O_2 at different initial pH conditions. Experimental conditions: $H_2O_2 = 900$ mg/L, $Fe^0 = 1,200$ mg/L, reaction time = 2 hr.

4.5로 설정되었기 때문에 pH 4.5 ± 1 의 범위에서 실시하였다. 초기 pH 3.5의 경우 pH 7.5까지 높이는데 44 meq/L의 중화제가 소요되었고 초기 pH 4.5와 pH 5.5에 대하여 각각 pH 7.18과 pH 7.32까지 높이는데 필요한 중화제의 양은 각각 46 meq/L와 38 meq/L로 관찰되었다. 3가철에 대해서도 반응조건으로 설정한 pH 4.5가 최적조건임을 확인할 수 있다.

Fig. 6에 2가철 및 3가철과 동일하게 0가철에 대해 반응 후 1 N-NaOH로 적정된 결과를 나타내었다. 미리 설정한 pH 4.0이 최적조건임을 확인할 수 있었지만 일반적인 Fenton 반응 후 pH 하락경향^{17,18)}과는 달리 반응 후 pH가 상승하는 경향을 보였다. 초기 pH 4.0에서 pH 7.27까지 높이는데 소요되는 중화제의 양은 2.6 meq/L였고, 초기 pH 3.0과 pH 5.0의 경우 각각 pH 7.18과 pH 7.56까지 올리는데 소요되는 중화제의 양은 각각 2.6 meq/L와 0.4 meq/L로 확인되었다. 또한 Fenton 공정은 필수적으로 중화공정이 따르게 되는데 세 가지 촉매를 비교해 볼 때 영가 철이 다른 철염보다 현저히 적은 양의 중화제가 소요되므로 최적주입량 뿐만 아니라 중화제의 소요량에서도 경제적인 최적 촉매임을 알 수 있다.

3.5. 반응시간에 따른 ORP, TOC, COD_{Cr} 의 변화

본 연구에서 사용된 반응시간을 검증하고 실제 Fenton

산화에 적용될 때 각 철 촉매별로 “on-line monitoring”의 기초 자료로써 활용될 수 있도록 전체 반응시간에 따른 redox potential, TOC, COD_{Cr} 의 변화를 살펴보았다. 전체 400분의 반응기간에서 80분이 경과했을 때 잔존 $COD_{Cr}(\%)$ 와 TOC(%)가 각각 62.4%와 56.4%를 나타내었고, 이후 반응시간이 경과함에 따라 농도의 큰 변화를 보이지 않았다(실험데이터를 보이지 않았음). 또한 80분이 경과하였을 때 가장 큰 redox potential(526 mV)을 보여서 80분의 반응시간이 반응계의 산화반응이 가장 최고점에 도달하는 시간이며, 따라서 2시간의 반응시간으로 반응계의 산화반응을 충분히 확인할 수 있다. 또한 redox potential을 이용하면 반응의 모니터링이 가능함을 알 수 있다.

3가철도 마찬가지로 반응시간 중 80분이 경과했을 때 잔류 $COD_{Cr}(\%)$ 와 TOC(%)가 각각 49.2%와 43.2%를 나타내었고 이후 반응시간이 경과함에 따라 적은 감소효과를 보였다(실험데이터를 보이지 않았음). Redox potential을 살펴본 결과 110분이 경과하였을 때 가장 큰 569 mV를 나타내 3가철은 110분의 반응시간이 계의 산화반응이 가장 최고점에 도달하는 시간임을 확인할 수 있었다. 또한 영가 철에 대하여 시간에 따른 COD_{Cr} , TOC, redox potential의 변화를 살펴본 결과 전체 반응기간에서 40분이 경과했을 때 잔존 $COD_{Cr}(\%)$ 와 TOC(%)가 각각 58.4%와 47.2%를 나타내었고 이후 반응시간이 경과하여도 큰 차이를 보이지

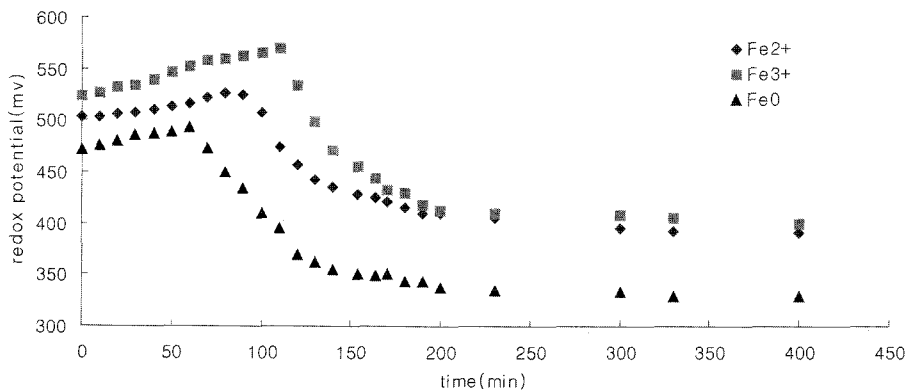


Fig. 7. Change of redox potential as a function of reaction time for Fenton oxidation. (catalyst; Fe^{2+} , Fe^{3+} and Fe^0)

않았다. Redox potential은 60분이 경과 하였을 때 가장 큰 493 mV를 나타내 60분의 반응시간이 거의 산화반응이 가장 최고점에 도달하는 시간임을 확인할 수 있었다. 0가철이 평형에 도달하는 시간이 가장 짧게 나타나 우수한 촉매임을 보였다. 또한 각 촉매의 산화반응시간, COD_{Cr}, TOC, redox potential과 최적주입량 소요되는 중화제의 양 등을 종합적으로 고려해 볼 때 Fenton 반응에서 영가 철이 가장 경제적이고 효율적인 촉매임을 확인할 수 있었다.¹²⁾

Fig. 7에 Fenton 반응에 사용된 각 촉매별 시간에 따른 redox potential을 정리하였다. 3가철이 적용된 최적주입량에서 가장 큰 redox potential을 나타내었다. 또 0가철이 가장 작은 redox potential을 나타내었는데 앞에서 언급한 것처럼 제거효율은 비슷한 결과를 나타내었기 때문에 0가철에 의한 유기물질 제거 기작이 OH radical 형성에 따른 산화반응뿐만 아니라 흡착에 의한 제거 기작이 상당한 부분을 차지하고 있는 것으로 판단된다. 각 촉매별로 redox potential의 거동을 살펴보면 과산화수소와 각 철염이 주입되자마자 radical이 발생하는 initiation 단계가 진행되고, 곧 이어 생성된 radical이 유기물을 산화시키는 동시에 다른 radical을 생성시키는 propagation 단계가 진행된다.¹⁹⁾ 따라서 radical의 수는 더욱 더 증가하여 redox potential 값이 증가하게 된다. 각 철염이 Fe³⁺로 산화되면서 방출하는 전자로 인하여 과산화수소가 소진되면 radical의 생성이 없으므로 redox potential 값이 급격히 감소한다. 결과적으로 redox potential 값을 이용하면 radical의 생성 정도를 간접적으로 해석할 수 있으리라 판단된다. redox potential은 사용된 모든 촉매에서 산화반응의 정도를 간접적으로 판단하는 지표로 사용될 수 있으므로 “on-line monitoring”의 기초 자료로써 활용될 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 Fenton 산화공정을 각 촉매별(Fe²⁺, Fe³⁺, Fe⁰)로 수행하여 반응조건에 난분해성 유기물질의 제거와 촉매의 종류에 따른 반응특성을 고찰하여 적정 촉매를 선정하고 Fenton산화의 최적조건을 도출하고자 하였다. 또한 생물반응조에 이어지는 후처리의 개념으로써 Fenton 공정의 적용여부와 redox potential을 통한 촉매별 산화반응을 모니터링하여 “on-line monitoring”의 기초자료로써 redox potential의 적용가능성을 살펴보았다.

1) 본 연구에서 결정된 Fenton산화의 최적조건은 TOC의 제거효율로 최적 pH를 살펴본 결과 Fe²⁺는 pH 3.0, Fe³⁺는 pH 4.5, Fe⁰는 pH 4.0으로 각각 관찰되었다. 최적 주입량의 경우 2가철은 H₂O₂ : Fe²⁺ = 1,200 mg/L : 1,200 mg/L로 선정하였고, 1,200 mg/L 이상으로 2가철을 주입할 경우 철염이 스캐빈저로써 작용해 오히려 COD_{Cr}의 제거율이 감소하는 경향을 보였다. 또한 최적 주입량보다 작은 구간에서 유기물질의 불완전 산화가 관찰되었다. 3가철의 경우 H₂O₂ :

Fe³⁺ = 1,500 mg/L : 1,200 mg/L, 0가철의 경우 H₂O₂ : Fe⁰ = 900 mg/L : 1,200 mg/L로 도출되었다.

2) 최적조건에서 3가철(Fe³⁺)이 TOC와 COD_{Cr}에서 가장 높은 제거효율을 보였지만 0가철(Fe⁰)과 큰 제거율차이를 나타내지 않았다. 이에 따라 경제적인 측면을 고려할 때 0가철(Fe⁰)이 동일한 철염주입량에서 가장 적은 과산화수소 주입량을 나타냄으로써 침출수의 Fenton 산화처리에 있어 최적의 촉매임을 판단할 수 있었다.

3) 실험에 적용된 최적 pH를 검증하기 위해 처리수를 중화제로 적정했을 때 각 촉매별로 실험에 사용된 pH가 최적조건임을 확인할 수 있었다. 또한 2가와 3가철보다 0가철이 처리수를 중화하는데 소요되는 중화제가 현저하게 적은 양이 사용됨으로써 0가철이 경제적인 면에서 우수함을 보여주었다. 또한 이러한 pH 적정법을 이용하여 넓은 범위의 유기물이 산화 될수록 더 많은 산성의 산화부산물이 생겼음을 간접적으로 유추하였다.

4) 촉매별로 시간에 따른 수질을 분석한 결과 2시간이 충분한 산화반응을 확인할 수 있는 시간이었으며 영가 철(Fe⁰)이 다른 철 촉매에 비해 평형에 도달하는 시간이 가장 짧으므로 반응시간의 차원에서도 경제성을 가지고 있음을 보였다. 또한 redox potential을 사용하여 모든 촉매에 대해 산화반응의 정도를 간접적으로 측정하여 반응이 일어나고 있는 거의 산화환원력을 간접적으로 측정할 수 있었다. 이에 따라 실제 Fenton 공정을 적용할 때 “on-line monitoring”의 기초 자료로써 활용될 수 있을 것이라고 판단하였다.

사 사

이 논문은 2004년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 허인량, 김영관, 이찬기, “Fenton 산화를 이용한 단순매립지 침출수의 난분해성 유기물과 색도의 제거,” 대한환경공학회지, **18**(1), 43~54(1996).
2. 김수명, “난분해성 유기오염물의 화학적 산화를 위한 Photo-Fenton 반응의 기초 연구,” 대한환경공학회지, **20**(10), 1385~1394(1998).
3. Lopez, A., Pagano, M., Volpe, A., and Pinto, A. C. D., “Fenton’s Pre-treatment of Mature Landfill Leachate,” *Chemosphere*, **54**, 1005~1010(2004).
4. 이상호, 문혜진, 김유미, “Fenton 산화 방법에 따른 염색폐수 처리 효율 향상에 관한 연구,” 대한환경공학회지, **25**(1), 87~93(2003).
5. 김형영, 김종신, 원찬희, “응집공정과 Fenton 산화공정에 의한 침출수 처리,” 대한환경공학회지, **23**(6), 979~987(2001).

6. Neyens, E. and Baeyens, J., "A Review of Classic Fenton's Peroxidation as an Advanced Oxidation Technique," *J. Hazard. Mater.*, B986.
7. Lin, S. H. and Lo, C. C., "Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater," *Water Res.*, **31**(8), 2050~2056(1997).
8. Kang, Y. W. and Hwang, K. Y., Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Res.*, **34**(10), 2786~2790(2000).
9. 김태민, 김성준, 이태희, "광촉매 현탁식 UV/TiO₂/H₂O₂ 시스템을 이용한 페놀의 분해," *대한환경공학회지*, **23**(3), 393~406(2001).
10. 강준구, 황태문, 임형남, 오현재, 강준원, "고도정수처리를 위한 오존/AOP(오존/H₂O₂)공정 적용시 H₂O₂가 오존 소모특성에 미치는 영향," *대한환경공학회 2002 춘계 학술연구 발표회 논문집(I)*, 전문대학교, 3~4(2002).
11. 장윤영, 정동철, 정민정, 최상일, "Fe⁰/H₂O₂ 시스템을 이용한 Fenton 유사반응의 특성에 관한 기초 연구," *한국물환경학회지*, **15**(4), 591~599(1999).
12. Murphy, A. P., Boegli, W. J., Price, M. K., and Moody, C. D., A Fenton-like Reaction to Neutralize Formaldehyde Waste Solutions, *Environ. Sci. Technol.*, **23**(2), 166~169(1989).
13. Mohanty, N. R. and Wei, I. W., "Oxidation of 2,4-Dinitrotoluene Using Fenton's Reagent : Reaction Mechanism and Their Practical Applications," *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, **10**(2), 171~183(1993).
14. Chamapro, E., Marco, A., and Esplugas, S., Use of Fenton Reagent to Improve Organic Chemical Biodegradability, *Water Res.*, **35**(4), 1047~1051(2001).
15. San, N., Martinez, S., and Fernandez, J. F., Pre-oxidation of an Extremely Polluted Industrial Wastewater by the Fenton's Reagent, *J. Hazard. Mater.*, **B101**, 315~322(2003).
16. Lau, I. W. C., Wang, P., and Fang, H. H. P., Organic Removal of Anaerobically Treated Leachate by Fenton Coagulation, *J. Environ. Eng.*, **127**(7), 666~669(2001).
17. Gozzo, F., Radical and Non-radical Chemistry of the Fenton-like Systems in the Presence of Organic Substrates, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, **17**, 11~22(2001).
18. Kang, S. F., Liao, C. H., and Chen, M. C., Pre-oxidation and Coagulation of Textile Wastewater by the Fenton Process, *Chemosphere*, **46**, 923~928(2002).
19. Bac, J. H., Kim, S. K., and Chang, H. S., "Treatment of Landfill Leachates : Ammonia Removal via Nitrification and Denitrification and Further COD Reduction via Fenton's Treatment Followed by Activated Sludge," *Water Sci. Technol.*, **36**(12), 341~348(1997).