

제강분진을 촉매로 활용한 펜톤유사산화에 의한
고농도 *para*-Nitrophenol의 처리

Treatment of High Strength *para*-Nitrophenol using Fenton-like
Oxidation Catalyzed by Steeler's Dust

배범한 · 정재훈*, · 이성재** · 장윤영*** · 박규홍** · 장윤석****

경원대학교 토목환경공학과
* 경원대학교 산업·환경 연구소
** 중앙대학교 대학원 토목공학과
*** 광운대학교 환경공학과
**** 포항공과대학교

ABSTRACT

Fenton-like oxidation of *para*-nitrophenol(PNP) was studied using hydrogen peroxide in combination with steeler's dust substituted for ferrous iron in Fenton's reaction. Various factors critical in the degradation of PNP were studied, including hydrogen peroxide dosage, concentration of steeler's dust, and initial pH. Experimental results showed that 1,000mg/L PNP and its oxidation intermediate could be mostly decomposed within 30min by 10g/L steeler's dust, 0.25% hydrogen peroxide, and initial pH of 3.0. The reaction rate constant (k) of CODcr concentration were calculated with the addition of steeler's dust($0.0059 \text{ min}^{-1}(\text{g/L})^{-1}$) and hydrogen peroxide($0.2965 \text{ min}^{-1}(\%)^{-1}$), respectively.

Key words : Fenton-like oxidation, hydrogen peroxide, PNP, steeler's dust, kinetics,

I. 서론

화학적산화공정은 다양한 화합물에 적합하고 적용하기 쉽기 때문에 폐수 및 지하수 내 유기오염물질의 처리를 위하여 폭 넓게 사용되고 있다^{1,2)}. 펜톤산화에서는 Fe^{2+} 와 과산화수소의 혼합용액을 이용하여 유기물을 산화시키지만 촉매로 사용되는 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생과 과다한 약품 사용비등을 개선하기 위해, 전이금속 이온형태의 균일상 촉매를 전이금속 촉매로 대체하는 펜톤유사반응

(Fenton-like oxidation) 연구가 특히 주목되고 있다³⁾.

본 연구에서는 환원상태의 철을 50% 이상 함유한 제강분진을 이용, 과산화수소 주입량, 제강분진 첨가량 등의 주요반응조건을 변화시키며 인공 PNP(*para*-nitrophenol) 오염 폐수를 대상으로 기초 처리실험을 통한 반응특성 연구를 수행하였으며, 산화제투입량-제강분진-제거율 등고선도 작성을 통한 최적화하고 환경조건이 미치는 영향을 정량화 하였다.

II. 실험방법

본 산화반응실험에서는 1L 회분식반응조를 사용하였으며, lab stirrer를 이용하여 완전혼합 교반(200rpm)이 이루어지도록 장치를 준비하였다. 실험은 처리대상 용액을 반응기에 주입하고 제강분진 일정량을 첨가한 후, pH를 H_2SO_4 및 1N NaOH를 이용하여 적정 pH로 조절한 후, 초기 CODcr과 PNP 농도측정을 위해 시료를 채취하였다. 그리고 과산화수소 일정량을 주입하여 반응을 개시하였으며, 시료는 산화반응의 세기를 고려하여 초기에는 짧은 간격으로 채취하다가 점차 그 시간을 늘렸고, 시료의 채취는 5mL syringe를 이용하였으며, 채취한 시료는 0.2 μ m PTFE syringe filter (Whatman社)에 통과시켜 고형물을 제거한 후, 여액을 사용·분석하였다. CODcr 분석은 Standards Methods의 closed reflux colorimetric method를 사용하였고⁶⁾, PNP 농도는 HPLC(영린기기 Model No. 9600L)와 Nova-Pak C-18 칼럼(Waters. 3.9 \times 300mm, 4 μ m)을 사용하여 측정하였다. 그리고 중금속 농도는 ICP Atomic Emission Spectrometer (Jovon Yvon JY-24, France)를 이용하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 산화반응과정 중 pH의 변화

펜톤산화반응의 최적 pH는 3.0 부근이고, 범위로 나타낸다면 pH 3~5에 해당된다고 말할 수 있다.⁴⁾ 본 실험의 경우 초기 pH를 3.0으로 조절한 후, Fe^0/H_2O_2 시스템에서 pH의 변화는 반응이 진행됨에 따라 점차 낮아지다가 반응이 완료되는 시기부터 다소 증가하는 경향을 보였고, Fig. 1과 같이 모든 산화반응의 경우 pH 2~5의 범위를 유지하였다. 이는 제강공정에서 발생하는 BOF(Basic Oxygen Furnace) 슬래그를 이용 펜톤유사반응을 수행한 LI등⁵⁾과 유사한 결과를 나타내었다.

2. Fe^0/H_2O_2 시스템에 따른 CODcr 및 PNP 제거효율

Fig. 2는 PNP 인공폐수를 1,000mg/L, pH 3.0으로 조절한 후, 제강분진 첨가 및 과산

화수소 주입량에 따른 PNP 제거효율을 나타냈는데, 제강분진을 첨가한 경우에는 10 분내에 반응이 완료되었다. Fe^0/H_2O_2 시스템에서 제강분진 첨가 및 과산화수소 주입 량에 따른 등고선도 작성을 통하여 유기물 및 PNP 오염원의 제거효율 등을 정량화 하였는데(Fig. 3, 4), 산화반응 개시 10분 후 과산화수소 주입량 0.1% 이하에서는 제강 분진 첨가량의 증가에 상관없이 CODcr 및 PNP 제거효율이 거의 일정하였고, 제강분 진 첨가량 5g/L 미만에서도 과산화수소 주입량은 CODcr 및 PNP 제거효율에 영향을 미치지 않았다. 또한, 반응개시 30분 후 유기물을 80%, 10분 후 PNP 90% 이상 제거 하기 위해서는 과산화수소 주입량 0.25%, 제강분진 첨가량 10g/L이 최적임을 알 수 있었다. 또한, 반응초기에는 CODcr 제거효율이 급격히 증가하다가 20분 후부터는 점 차 완화된다는 경향을 나타내었는데, 이는 pH값이 초기 3.0에서 산화반응이 진행됨에 따라 pH 값이 감소하다가 증가 혹은 일정해지는 시점과 일치하였다. CODcr 제거속도 상수 k_{obs} 변화는 제강분진 첨가량 및 과산화수소 주입량에 대해 1차 함수로 나타났으 며, 이때의 기울기 k 값은 $0.0059 \text{ min}^{-1}(\text{g/L})^{-1}$, $0.2965 \text{ min}^{-1}(\%)^{-1}$ 로 각각 산출되어 제 강분진을 이용한 펜톤유사반응의 경우 제강분진 첨가량 증가보다 과산화수소 주입량 변화가 유기물 CODcr 제거에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3. 상징수내 중금속 및 폐슬러지 침강성

산화반응특성 실험완료 후 상징수 내 중금속(Cu, Zn, Cd, Pb)농도를 측정된 결과 4 가지 항목 모두 먹는물 수질기준을 만족하였으며, 폐슬러지의 침강특성 및 슬러지 발 생량을 검토한 결과 인공 PNP 폐수의 제거효율이 가장 높은 조건([pH]=3.0, $[H_2O_2]_0=0.25\%$, $[steeler's \text{ dust}]_0=10\text{g/L}$)에서 가장 우수한 침전효율을 나타내었다.

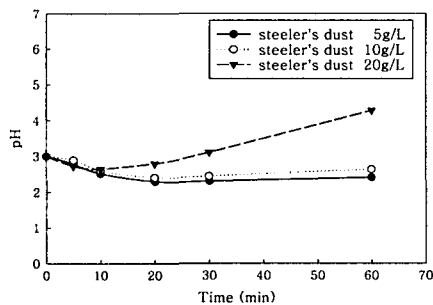


Fig. 1 Temporal pH change with degradation of PNP in Fe^0/H_2O_2 system ($[PNP]_0=1,000\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0=0.25\%$)

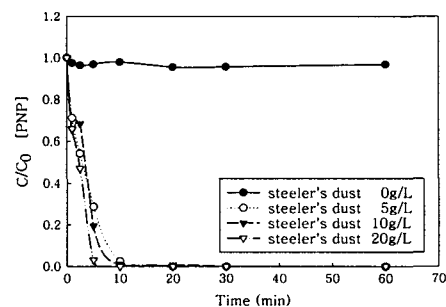


Fig. 2 Effect of steeler's dust concentrations on the degradation of PNP wastewater ($[PNP]_0=1,000\text{mg/L}$, $[H_2O_2]_0=0.25\%$)

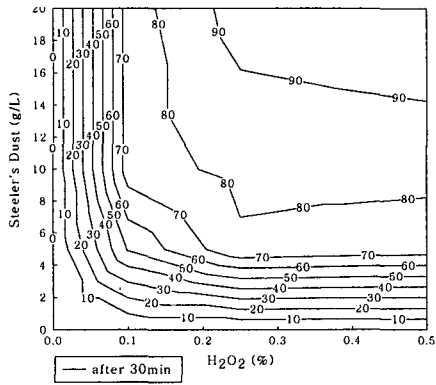


Fig. 3 Contour plot of CODcr removal with degradation of PNP in Fe⁰/H₂O₂ system

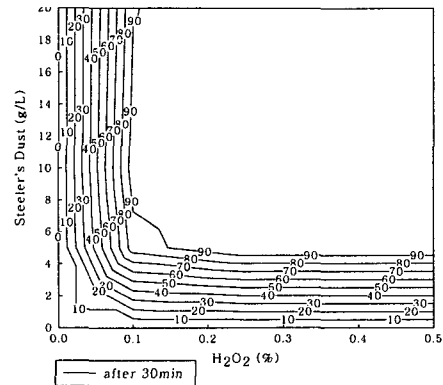


Fig. 4 Contour plot of PNP removal with degradation of PNP in Fe⁰/H₂O₂ system

참 고 문 헌

- 1) Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center(GWRTAC), "In Situ Chemical Treatment" , Technology Evaluation Report-TE-99-01, July(1999)
- 2) Mishra, V. S., Mahajani, V. V., and Joshi, J. B., "Wet Air Oxidation" , Ind. Eng. Chem. Res. 34, pp. 2~48(1995)
- 3) Doong, R. and Chang, W. H., "Photoassisted Iron Compound Catalytic Degradation of Organophosphorous Pesticides with Hydrogen Peroxide" , Chemosphere, 37, pp. 2563~2572(1998)
- 4) Henri Roques, "Chemical Water Treatment, Principles and Practice" , VCH Publishers, Inc., pp. 504~516(1996)
- 5) Li, Y. S., You, Y. H., and Chung, H. Y., "Degradation of 2,4-Dichlorophenol Wastewater by Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Oxygen Furnace Slag" , Enviro. Eng. Sci., 16(4), pp. 275~285(1999)
- 6) APHA-AWWA-WPCF, "Standard Methods" , 19th ed., American Public Health Association(1995)