

## PF10) 페톤-유사 반응과 광-페톤-유사 반응을 이용한 염료의 탈색 비교

박영식\*, 김동석<sup>1</sup>

대구대학교 보건과학부, <sup>1</sup>대구가톨릭대학교 환경과학과

### 1. 서 론

화학적 산화법 중 잘 알려진 페톤 산화공정은 과산화수소와 OH·의 발생 촉진을 위한 Fe<sup>2+</sup> 형태의 철염을 폐수 내에 주입하여 수중의 유기물질을 빠르게 산화, 제거하는 공정으로 각종 화학약품폐수와 매립지 침출수, 염화화합물로 오염된 토양 정화에 이르기까지 폭 넓게 이용되고 있다.(장윤영 등, 2002; Luching et al., 1998) 그러나 페톤시약의 과다 투입과 반응 후 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생 등이 문제이다. 이를 보완하기 위하여 환원 상태의 철(Fe<sup>0</sup>)와 과산화수소를 이용한 페톤-유사 산화반응(Fenton-like oxidation)이 개발되고 있는데, 슬러지의 생산이 많은 철염대신 금속 Fe를 사용하기 때문에 기존 페톤 산화반응에서 생기는 수산화물 형태의 슬러지 발생을 최소화시키고 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 등의 부산물 발생 또한 억제할 수 있는 장점이 있다(Kang et al, 2002; 이웅 등, 2003).

광-페톤 반응은 페톤 반응과 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응이 결합된 형태로 OH·을 생성하여 유기물을 산화시키는 반응으로 페톤 반응에서 생성되는 Fe<sup>3+</sup>가 UV에 의해 환원되면서 OH·이 생성되어 초기 주입되는 철염을 줄일 수 있고 UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 반응에 의해 처리율이 높다는 장점이 있다.(이상호 등, 2002) 광-페톤-유사 반응은 광-페톤 반응에서 Fe<sup>2+</sup> 형태의 철 대신 입자 형태의 영가 철(Fe<sup>0</sup>)이나 F<sup>3+</sup>의 철을 이용하여 페톤-유사 반응과 광-페톤 반응의 장점을 가지고 있다.(Chu et al., 2005)

본 연구에서는 난분해성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 대상으로 페톤-유사 반응의 최적 조건과 광-페톤-유사 반응의 최적조건을 각각 구하고 성능을 비교하여 보았다.

### 2. 재료 및 실험 방법

본 실험에 사용한 염료는 Rhodamine B(RhB)를 사용하였으며, 페톤-유사반응과 광-페톤-유사 반응에 사용한 반응촉매제인 철 분말은 약 10-100 μm의 입경분포를 가지는 시약용 환원철(Junsei Chem.)을, 과산화수소는 30% 시약용 과산화수소(Junsei Chem.)을 사용하였으며, 실험조건에 따라 주입량을 달리하여 동시에 주입하였다. pH는 2 N 황산과 가성소다 용액을 조제하여 조절하였다.

페톤-유사 반응 실험은 여러 반응조건을 동시에 비교 실험할 수 있는 Jar-tester를 이용하였으며, 교반속도를 250 rpm으로 고정하여 실험하였다. 광-페톤-유사 반응 실험에 사용한 반응기는 직육면체 형태로 되어 있으며, 아크릴로 제작하였고, 유효용적은 1.5 L이었다. 철 염의 내부 순환을 위하여 반응기 상부에 교반장치를 설치하여 교반봉을 이용하여 200

rpm의 속도로 교반시켰다. 광원으로 254 nm의 UV-C lamp 1-3개 (8 W)를 반응기 중간에 장착하였다. RhB 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm를 측정하여 검량선을 사용하여 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 펜톤-유사 반응의 최적 조건

Fig. 1 (a)에  $H_2O_2$ 를 10 mmol로 pH를 3으로 고정한 조건에서 펜톤-유사 공정에서 철 입자 최적 투입량을 나타내었다. Fig 1. (a)에서 보듯이 철 입자 투입량에 따라 RhB 농도가 감소하였으며, 25 g/L의 철 입자 투입시 평형 농도는 1.75 mg/L, 50 g/L의 경우 1.67 mg/L, 75g은 1.60 mg/L로 나타나 최적 철입자 투입량은 25 g/L인 것으로 나타났다. Fig. 1 (b)에 pH를 3으로 고정한 조건에서 최적  $H_2O_2$  투입량을 고찰하기 위하여 10-70 mmol로 변화시켜 RhB 농도 감소를 고찰하였다.  $H_2O_2$  농도 증가에 따라 RhB 감소량이 증가하였으며, 60 mmol 이상의  $H_2O_2$  농도에서는 RhB가 감소되지 않아 최적  $H_2O_2$  투입량은 60 mmol인 것으로 나타났다.

본 실험은 70 mmol까지 수행하였으며, 70 mmol에서는 scavenging 효과는 나타나지 않았으나 70 mmol 이상의  $H_2O_2$ 농도에서는 나타날 것이라고 사료되었다. RhB의 최종적인 색 감소를 위해서는 0가 철의 투입량 증가보다는  $H_2O_2$ 의 투입량에 영향을 더 받는 것으로 나타났다.

정 등(1999)은 0가 철을 이용한 펜톤-유사반응에서 철을 산세척하는 것이 분말 철 표면에서의 산화피막을 제거하여 반응표면적이 증가되어 반응속도가 빨라진다고 보고한 자료와 비교할 때 0가 철을 이용한 펜톤-유사 반응에서는 0가 철이  $Fe^{2+}$ 의 전환이 율속단계라고 사료되었다.

#### 3.2. 광-펜톤-유사 반응의 최적 조건

Fig. 2 (a)에 광-펜톤-유사 반응에서  $H_2O_2$  주입량을 0.625 mmol로 고정하고 최적 철 입자 주입량에 따른 RhB 농도 감소를 나타내었다. 그림에서 보듯이 광-펜톤-유사 반응에서 철 입자 농도에 따른 RhB 농도 감소는 크지 않은 것으로 나타났으며, 최적 철 입자 투입량은 0.25 g/L인 것으로 사료되었다. RhB가 100% 제거되는 시간은 철 입자가 투입되지 않은 UV/ $H_2O_2$ 의 경우는 60분이 소요되고 철 입자가 0.25 g/L 투입된 경우는 광-펜톤-유사 반응의 경우는 30분으로 나타나 UV/ $H_2O_2$  공정에 철 입자를 투입한 광-펜톤-유사 반응은 UV/ $H_2O_2$  반응보다 초기 반응속도가 빠르고 반응종결시간도 줄여주는 것으로 사료되었다.

Fig. 2 (b)는 철 입자를 0.25 g/L 투입하고  $H_2O_2$  양을 0.156-1 mmol로 변화시켰을 때 RhB 농도 감소를 나타내었다. 그림에서 보듯이  $H_2O_2$  양이 증가할 때 RhB 농도 감소가 증가하는 경향을 보였으나 농도가 증가할수록 증가 폭은 줄어들어 0.625 mmol에서 더 이상 증가하지 않았다. 0.313 mmol의 경우 반응 종결시 93.9%의 제거율을 얻어 RhB의 완전 색 제거를 위해서는 0.625 mmol 이상이 필요한 것으로 사료되었다. 0.8 mmol의  $H_2O_2$  투입량부터 초기 반응속도가 감소하고 반응종결시간도 증가하는 것으로 나타나  $H_2O_2$ 의 scavenging 효과가 나타나는 것으로 사료되었다.

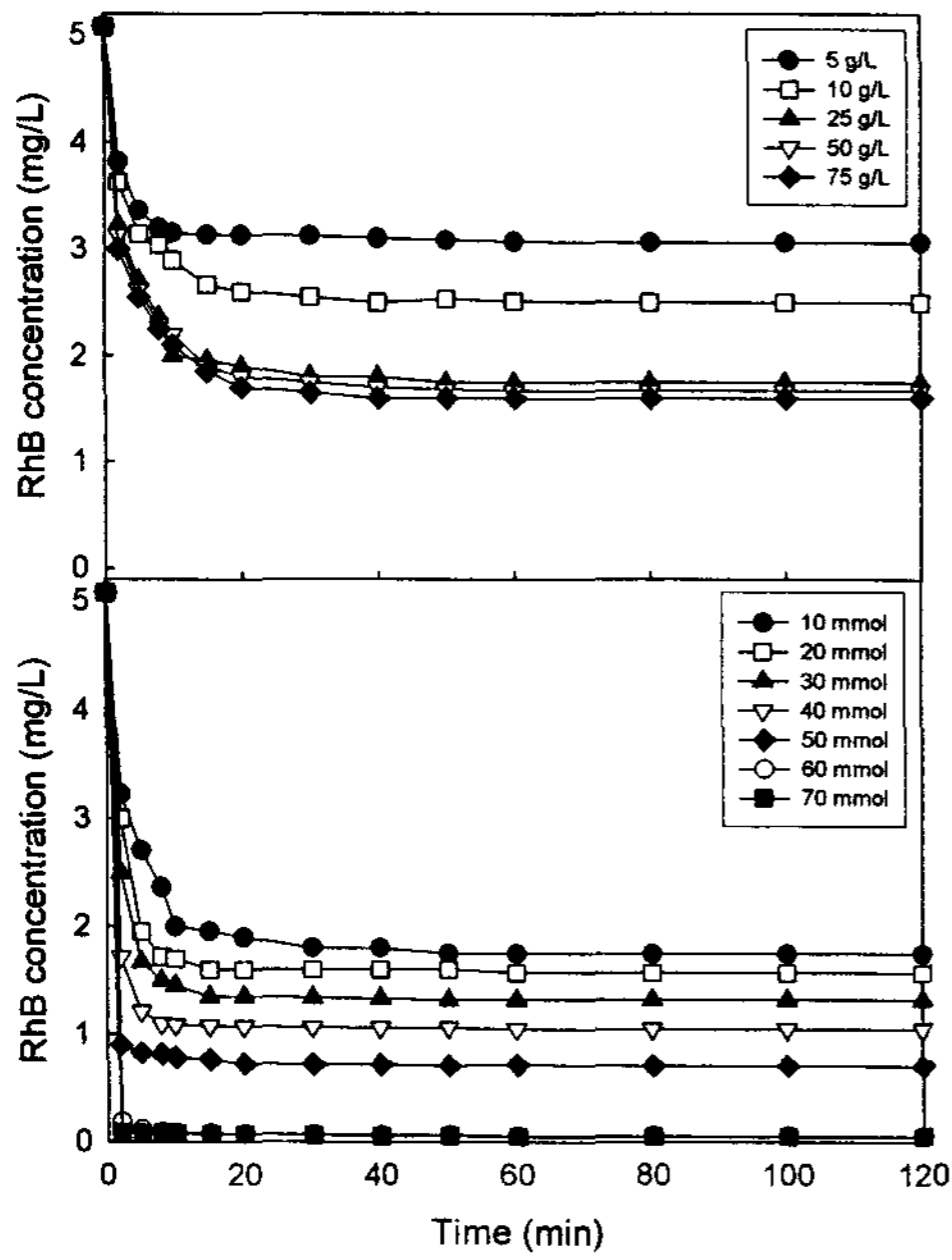


Fig. 1. Effect of Fe<sup>0</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on the decolorization in fenton-like process. (a) Effect of Fe<sup>0</sup> dosage (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mmol) (b) Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage (Fe<sup>0</sup>, 25 g/L)

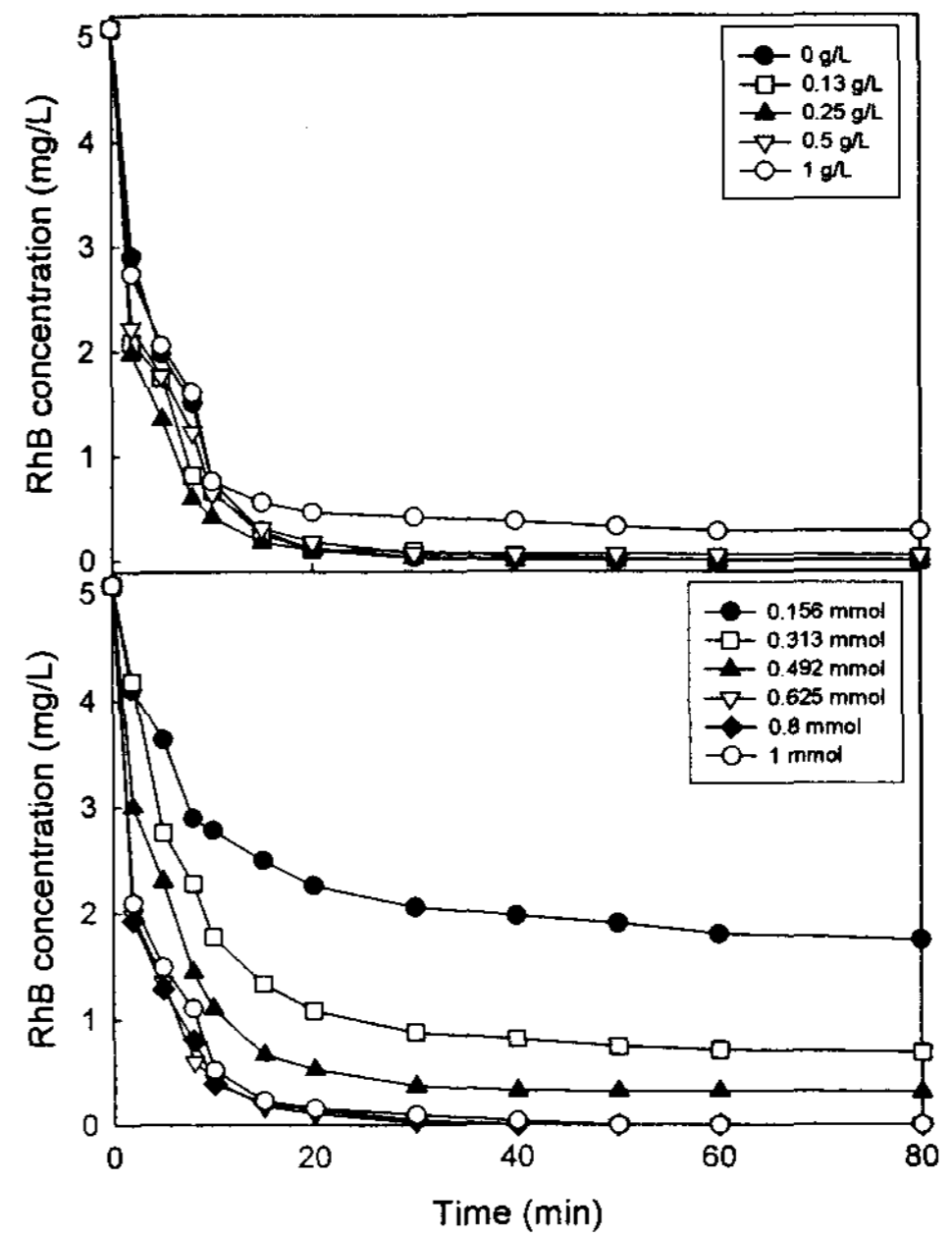


Fig. 2. Effect of Fe<sup>0</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on the decolorization in photo-fenton-like process. (a) Effect of Fe<sup>0</sup> dosage (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10.625 mmol) (b) Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage (Fe<sup>0</sup>, 0.25 g/L)

펜톤-유사 반응의 최적 철 입자 양과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량은 각각 25 g/L, 60 mmol로 나타났고, 광-펜톤-유사 반응의 최적 철 입자 양과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양은 각각 0.25 g/L 와 0.625 mmol로 나타나 철 입자 양은 100배, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양은 96배 차이가 나 펜톤-유사 반응의 경우 다량의 철 입자와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 소비로 인해 RhB의 탈색에는 적절하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 UV를 함께 적용한 광-펜톤-유사 반응의 경우 철 입자 양과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양이 적어 적절한 것으로 사료되었다.

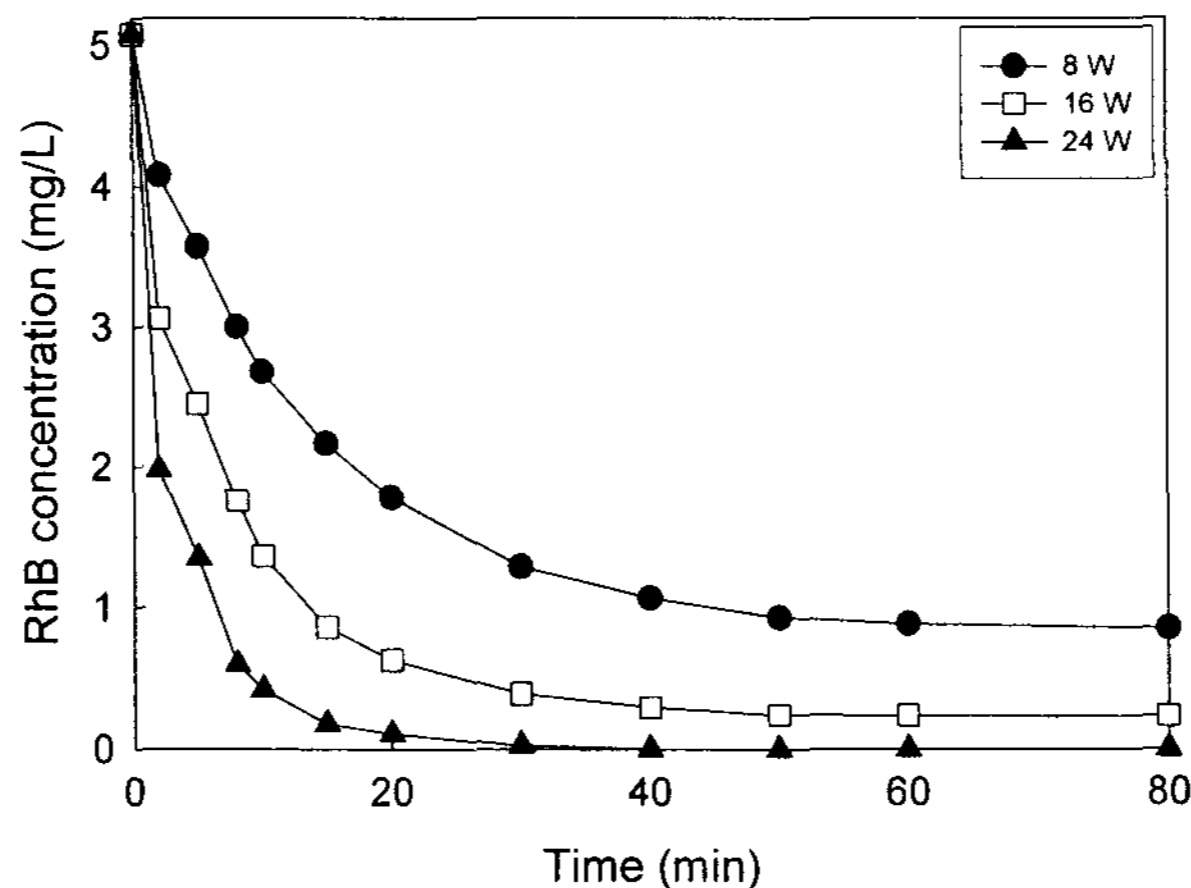


Fig. 3. Effect of UV power on the decolorization in photo-fenton-like process.

Fig. 3에 8W UV 등 개수를 1-3개로 바꾸어 UV 등 전력을 8-24 W 로 변화시켰을 경우의 RhB 농도 감소를 나타내었다. UV 등 전력이 증가함에 따라 RhB 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. UV 등 전력에 따라 초기 반응속도와 RhB 탈색의 정도가 달라지는 것은 UV에 의한 RhB의 직접 분해, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 UV의 반응에 의한 OH·의 생성 및 Fe<sup>3+</sup>의 Fe<sup>2+</sup>로의 광 환원으로 인한 OH·의 발생이 영향을 받기 때문에 UV 등 전력의 영향이 큰 것을 알 수 있었다. 8 W와 16 W의 경우는 80분의 반응시간에서 RhB의 완전한 탈색이 일어나지 않기 때문에 완전한 탈색을 위해서는 적절한 UV 등 전력이 필요하다고 사료되었다.

#### 4. 요 약

펜톤-유사 반응의 최적 철 입자 양과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량은 각각 25 g/L, 60 mmol로 나타났고, 광-펜톤-유사 반응의 최적 철 입자 양과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양은 각각 0.25 g/L 와 0.625 mmol로 나타나 철 입자 양은 100배, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양은 96배 차이나 펜톤-유사 반응의 경우 다량의 철 입자와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 소비로 인해 RhB의 탈색반응에는 적절하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 UV를 함께 적용한 광-펜톤-유사 반응의 경우 철 입자 양과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양이 적어 적절한 것으로 사료되었다. RhB의 완전한 탈색을 위해서는 적절한 UV 등 전력이 필요하다고 사료되었다.

#### 참 고 문 헌

- 장운영, 최상일 이철효, 2002. 매립지 침출수처리를 위한 펜톤유사반응에 관한 연구, 한국물 환경학회지, 16(3), pp. 413-420.
- Luching, F., Koser, H., Jank, M., and Ritter, A., 1998. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution, *Wat., Res.*, 32(9), pp. 2607-2614.
- Kang, G. G., Kim, S. Y., Chang, Y. Y., Bae, B. H., Chang, Y. S., 2002. Steelers' dust-catalyzed oxidative treatment of landfill leachate, *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 7(1), pp. 25-31.
- 이웅, 이성재, 박규홍, 배범한, 장운영, 장윤석, 2003. 제강분진을 이용한 4-chlorophenol의 펜톤유사 산화반응, *한국물환경학회지*, 19(4), pp. 401-414.
- 이상호, 최봉종, 이승목, 김영운, 2002. Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정의 매립지 침출수 처리효율 비교, *대한환경고학회지*, 24(3), pp. 467-475.
- Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H., and Kam, S. K., 2005. A study of kinetic modeling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-fenton-like oxidation, *J. of Hazardous Materials*, B, 121, pp. 119-126.
- 정동철, 장운영, 최상일, 1999. 0가 철에 의한 난분해성 유기물질의 펜톤유사반응에 관한 연구, *대한환경공학회 추계학술발표회 논문집*(1), pp. 29-30.