

Fenton 처리에 의한 페놀의 분해 특성

최석순 · 염승호* · 차형준*

용인공업전문대학 제지공업과 · *서울대학교 화학공학과

Characteristics of Phenol Degradation by Fenton Treatment

Suk-Soon Choi · Sung-Ho Yeom* · Hyung-Joon Cha*

*Department of Paper Technology, Yongin Technical College, Yongin, 449-040, Korea***Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea*

Abstract

Phenol, often discharged from petroleum and fine chemical industries is potential carcinogen and was classified into priority pollutant by EPA in USA. It causes serious environmental and health problem if discharged to the environment such as soil or aquifer. The removal efficiency of phenol and COD using Fenton treatment (Hydrogen Peroxide and Ferrous Sulfate) was observed and biodegradability (BOD_5/COD_{cr}) of reaction products were also examined. When 50 mg/l of phenol was treated by Fenton's Reagent (50 mg/l of hydrogen peroxide and 900 mg/l of ferrous sulfate), the removal efficiency of phenol and COD was 100 % and 80 % respectively in 10 minutes, which suggested this method can be used as actual phenol removal process. The initial biodegradability of 500 mg/l phenol solution was 0.7 but decreased as hydrogen peroxide was increased.

I. 서 론

유기물 중에서 페놀계 화합물은 석유정제, 석탄전환, 페인트, 화학약품 등의 산업에서 널리 사용되고 있는 오염물질로서 선형 유기물과 달리 벤젠 고리를 갖고 있기 때문에 자연계에서 쉽게 분해되지 않는 난분해성 물질로서 존재한다.^(1,2)

특히 상수원에 미량이라도 유입되면 염소 소독시 Chlorophenol이 생성되어 심한 악취, 구토 및 독성을 유발한다고 보고되었다.⁽³⁾ 이 페놀계 화합물이 신체에 1-2 g만 섭취되어도 중독 현상이 나타나며 치사량은 10-15 g으로 알려졌다.⁽⁴⁾ 따라서 고도의 폐수 처리가 요구되는 공해 물질 중의 하나이다.

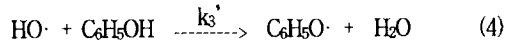
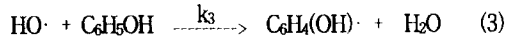
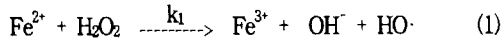
페놀계 화합물의 처리 방법은 생물학적 처리법, 화학적 처리법, 활성탄 흡착법, 추출에 의한 방법 등이 이용되어 왔다.^(4,5,6) 저 농도 페놀 폐수는 생물학적 처리법에 의하여 처리가 가능하나 화학공장의 폐수는 대부분 폐수 성상의 변동 폭이 심하고 독성이 있는 경우가 많기 때문에 생물학적 처리를 적용하는데 어려움이 따른다. 한편 활성탄 흡착법은 활성탄의 재생문제 및 고농도의 경우에는 처리에 한계가 있다.^(7,8,9) 따라서 실제로 페놀계 화합물을 주로 다루는 화학공장에서는 페놀의 화학적 산화에 의한 처리법이 널리 쓰이고 있다. 이러한 화학적 처리 방법에는 산화제로서 Hydrogen Peroxide, Chlorine Dioxide, Ozone, Potassium Permanganate 등이 사용된다. 그 중 Hydrogen Peroxide는 사용하기에 경제적이며 취급하기가

쉬울 뿐만 아니라 부산물 또한 독성과 색깔을 띠지 않는 장점을 가진다.^(7,8)

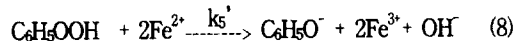
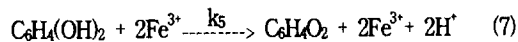
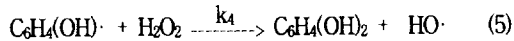
Fenton's Reagent란 과산화수소에 철염(FeSO₄·7H₂O)가 촉매로서 작용한 것으로 이를 폐수처리에 적용시키면 강력한 산화작용에 의하여 폐수 중의 유기물 및 색도 제거에 매우 효과적이라고 알려졌다.^(10,11,12) 따라서 본 연구에서는 Fenton's Reagent를 이용하여 폐놀과 같은 독성 물질을 함유한 폐수를 효과적으로 처리할 수 있는 방법을 제시하고 이를 토대로 실제 폐수처리장에 적용시키고자 한다.

II. 이론적 고찰

폐놀은 Fenton 처리에 의하여 활성 물질로서 OH와 HO₂ Radical가 존재할 때 다음과 같은 반응 경로에 의해서 분해된다.^(13,14)



식 (1)에서 OH Radical이 발생하며 이 OH Radical은 식 (2), (3), (4)에서 경쟁적인 반응으로 소비된다. 한편 식 (5)에서 생성된 C₆H₄(OH)₂는 환원성 물질로서 식 (7)의 제일철 이온을 환원시킨다. 또한 식 (6)에서 생성된 C₆H₅OOH는 산화성 물질이며 식 (8)의 제일철 이온을 산화시킨다.



또한 식 (1)과 (2)로부터 생성된 ·OH, C₆H₄(OH)·, C₆H₅O·에 관하여 정상 상태로 가정하면 $\sum k_3 = k_3 + k_3'$ 로 놓을 수 있으며, ·OH, HO₂·, C₆H₅OH의 각각에 대하여 다음과 같이 전개시킬 수 있다.

$$\frac{d[\text{HO}\cdot]}{dt} = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] - k_2[\cdot\text{HO}][\text{H}_2\text{O}_2] - (k_3 + k_3')[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}][\text{HO}\cdot] \quad (9)$$

$$\frac{d[\text{HO}_2\cdot]}{dt} = k_2[\text{HO}\cdot][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (10)$$

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = k_3[\text{HO}\cdot][\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] + k_3'[\text{HO}\cdot][\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] \quad (11)$$

식 (9), (10), (11)은 정상상태에서 $k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] = k_2[\text{HO}\cdot][\text{H}_2\text{O}_2]$ 의 관계를 얻을 수 있다. 또한 여기서 식 (12)을 얻을 수 있다.

$$[\text{HO}\cdot] = \frac{k_1[\text{Fe}^{2+}]}{k_2} \quad (12)$$

식 (12)에 식 (11)을 대입하여 정리하면 아래와 같은 폐놀의 분해 속도식을 얻을 수 있다.

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]}{dt} = \frac{k_1 \sum k_3}{k_2} [\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}] [\text{Fe}^{2+}] \quad (13)$$

III. 재료 및 방법

1. 실험 방법

본 실험의 시료는 인공적으로 제조한 폐놀 용액(50, 500 mg/l)을 이용하였으며, 이 시료의 물리적 특성을 Table 1.⁽¹⁵⁾에 나타내었다. 실험에 사용된 Jar Test는 회전 속도가 1200-1500 rpm의 급속 교반으로 산화 반응을 진행시켰다. 또한 입자의 침강성을 좋게 하기 위해 고분자 응집제를 주입하여 완속 교반 20 rpm으로 30분간 완속 교반 후 침강시키고 상등액의 COD 및 폐놀의 농도를 분석하였다.

폐놀 용액의 산화 반응은 과산화수소와 철염의 주입량에 의존하는데 과산화수소의 주입량이 적을 경우 효과적으로 폐놀을 분해시킬 수 없으며 또한 과산화수소를 과량 주입할 경우 많은 비용이 소요될 뿐만 아니라 산화반응 후 잔존 과산화수소에 의하여 높은 COD 값을 나타낼 수 있다. 따라서 COD 제거를 위한 최적의 주입량 실험이 필요하게 되었다.

Fenton 처리에 의한 폐놀 산화 반응의 최적 pH를 구하기 위하여 5 l 비이커에 시료를 분취한 후 자석식 교반

Table 1. Physical Properties of Phenol.

Component	Properties	value
C ₆ H ₅ OH	Molecular weight	94.11
	Melting point	41 °C
	Boiling point	182 °C
	Specific gravity	1.07
	Solubility	82 g/l at °C

기를 이용하여 목표하는 pH에 가깝게 황산(95%)으로 조정하였다. 여기서 50 mg/l의 페놀 용액을 pH (2, 3, 4, 5, 6)변화에 의하여 산화 반응을 시킨 후 COD 제거량을 관찰하였다.

반응시간 변화에 의한 페놀의 산화반응은 실제 폐수처리 공정에서 매우 중요한 인자로서 속도론적 고찰에 필요한 것이다. 따라서 본 실험에서는 50 mg/l의 페놀 용액에 과산화수소와 철염 일정량을 주입시키고 반응시간 (5, 10, 20, 40, 60분)의 변화에 따른 COD 제거량을 살펴 보았다.

고농도 페놀 용액의 생분해성을 파악하기 위하여 500 mg/l의 페놀 용액에 철염의 농도를 300 mg/l로 고정시킨 후 과산화수소의 주입량을 300 mg/l에서 700 mg/l까지 증가시켰으며 이 때의 생분해도를 Lyman의 비율로 측정하였다.⁽¹⁶⁾

2. 분석 방법

페놀 농도는 Standard Method 중 Chloroform Extraction을 이용하였으며 전 처리한 시료 (100 ml)를

정확히 취하여 염화암모늄-암모니아 완충용액과 혼합하였다. 이 때 pH를 10으로 조절하였으며 또한 4-아미노안티피린(2 w/v %) 2.0 ml과 페리시안화 칼륨을 혼합시킨 후 안티피린계 색소의 흡광도를 이용하여 UV-Visible Spectro Photometer의 파장 460 nm에서 페놀의 농도를 측정하였다.^(17,18)

COD 분석은 Standard Method중에서 Closed Reflux Colorimetric Method를 이용하였으며 이 때 420 nm의 파장에서 COD 농도를 측정하였으며 또한 BOD 분석은 Standard Method에 의하여 생분해를 구하는데 이용하였다.⁽¹⁸⁾

IV. 결과 및 고찰

1. 반응 pH 및 반응 시간에 따른 COD 제거효율

50 mg/l 페놀 용액에 과산화수소의 농도를 50 mg/l, 철염의 농도를 900 mg/l이 되도록 인공적으로 폐수를 제조한 후 이 용액에 pH를 변화시키면서 COD 제거 실험을 수행하였다. 초기 50 mg/l 페놀 용액의 COD값은 115 mg/l이었으며, pH 2에서 산화 반응 후 처리수 COD는 52 mg/l로서 55%의 제거 효율을 보였다. 또한 pH 3-5의 영역에서 COD 제거효율이 급격히 증가하여 80%를 나타내었다. 한편 pH 2와 같이 낮은 pH 영역의 산화 반응에서는 과산화수소가 안정화되어서 OH Radical을 발생하지 않기 때문에 COD 제거효율이 떨어짐을 알 수 있었다.⁽¹³⁾ pH 변화에 의한 페놀 용액의 COD 제거 효율을 Table 2에 나타낸 것과 같이 COD 제거를 위한 최적 pH는 3-5의 영역임을 알 수 있었다.

Table 2. Effect of pH on COD Removal Efficiency in Phenol Solution.

pH	COD(mg/l)		Removal Efficiency(%)
	Before Treatment	After Treatment	
2	115	52	55
3	115	25	78
4	115	22	81
5	115	25	78
6	115	28	76

#. Phenol; 50 mg/l, H₂O₂; 50 mg/l, FeSO₄·7H₂O; 900 mg/l, reaction time; 1 hour

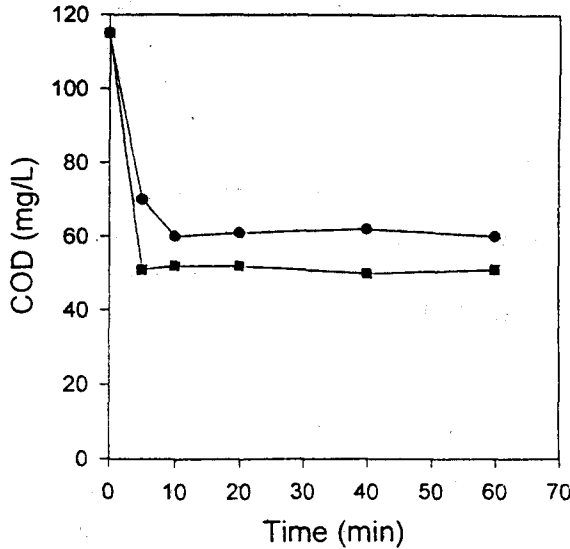


Fig. 1 Effect of reaction time on COD removal at 50 mg/l of phenol solution.

(● : 300 mg/l of FeSO₄·7H₂O, ■ : 900 mg/l of FeSO₄·7H₂O)

50 mg/l 페놀 용액에 과산화수소 주입량을 50 mg/l, 철염 주입량을 300, 900 mg/l로 반응시키면서 반응 시간(5, 10, 20, 40, 60분)에 따른 COD 제거량을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. COD 제거의 최적 산화 반응 시간은 반응 초기 단계인 5-10분으로서 그 이상 반응을 진행시켜도 COD 제거량에는 크게 영향을 미치지 못하였다. 따라서 Fenton 처리에 의한 페놀 산화 반응은 반응 초기에 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

2. 과산화수소와 철염의 주입량 변화에 의한 COD 제거효율

페놀 농도 50 mg/l의 용액을 제조하여 과산화수소의 농도를 25, 50, 100, 200, 300 mg/l이 되도록 주입량을 변화시키고, 또한 철염의 농도를 300, 900, 1500 mg/l로 변화시키면서 COD의 제거 효율을 구한 결과 Fig. 2와 같이 나타내었다. 철염의 주입 농도를 300 mg/l로 고정시켰을 경우 과산화수소의 농도가 높을수록 COD 제거효율이 증가하였다. 또한 200 mg/l의 과산화수소를 주입시켰을 경우 81%의 최대 COD 제거 효율을 나타내었으며 그 이상의 과산화수소를 주입시켰을 경우 COD 제거효율은 증가하지 않음을 알 수 있었다. 한편 900 mg/l의 철

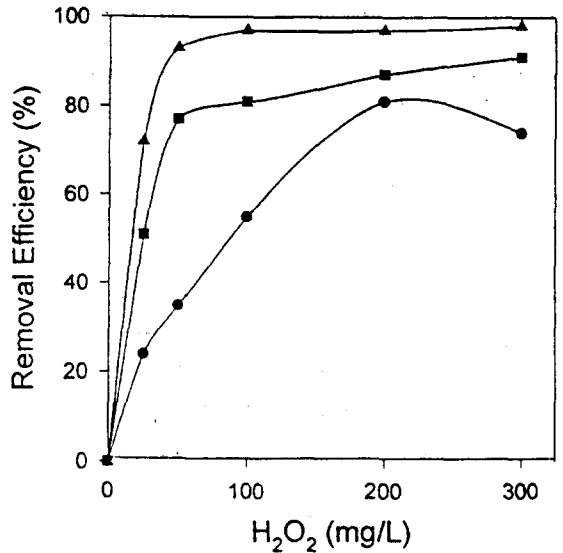


Fig. 2 Effect of H₂O₂ and FeSO₄·7H₂O dosage on COD removal efficiency.

(Initial phenol concentration : 50 mg/l, reaction time : 1 hour, ● : 300 mg/l of FeSO₄·7H₂O, ■ : 900 mg/l of FeSO₄·7H₂O, ▲ : 1,500 mg/l of FeSO₄·7H₂O)

염을 50 mg/l의 페놀 용액에 적용시켰을 때에는 과산화수소의 농도가 높을수록 COD 제거효율이 증가하였다. 그리고 300 mg/l의 과산화수소를 주입시켰을 때에는 91%의 최대 COD 제거 효율을 얻을 수 있었다. 또한 철염의 농도를 1500 mg/l까지 증가시켜 본 결과 100 mg/l의 과산화수소에서는 97%의 COD 제거 효율을 나타내었으며 그 이상의 농도에서는 과산화수소를 증가시켜도 COD 제거효율이 거의 변함이 없었다.

또한 철염의 농도가 300 mg/l < 900mg/l < 1500 mg/l의 순서로서 COD 제거효율이 증가함을 알 수 있었다.

3. 과산화수소 농도 변화에 의한 페놀 및 COD의 제거효율

50 mg/l의 페놀 용액에 철염을 300 mg/l로 고정시키고 과산화수소의 농도를 25, 50, 100, 200, 300 mg/l까지 주입량을 증가시키면서 페놀 및 COD의 제거 효율을 구한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 200 mg/l의 과산화수소를 주입시켰을 경우 81%의 최대 COD 제거 효율을 나타내었으나 그 이상의 과산화수소 농도에서는 오히려 COD 제거효율이 떨어짐을 나타내었다. 이것은 잔존 과산화수소에 의하여 용액 속의 COD가 증가하였기 때문이

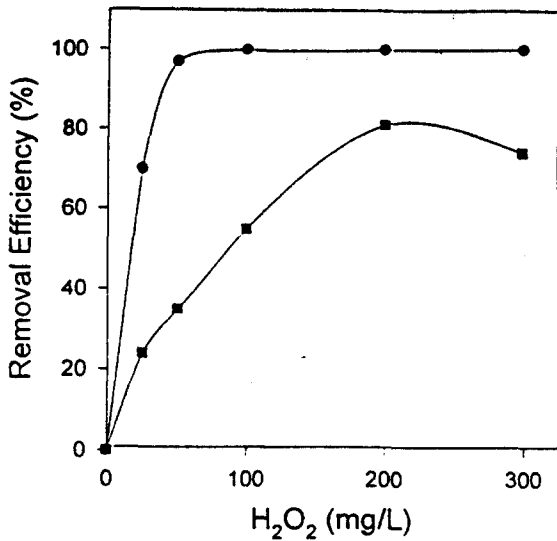


Fig. 3 Effect of H₂O₂ dosage on removal efficiency of phenol and COD.

(● : removal efficiency of phenol, ■ : removal efficiency of COD)

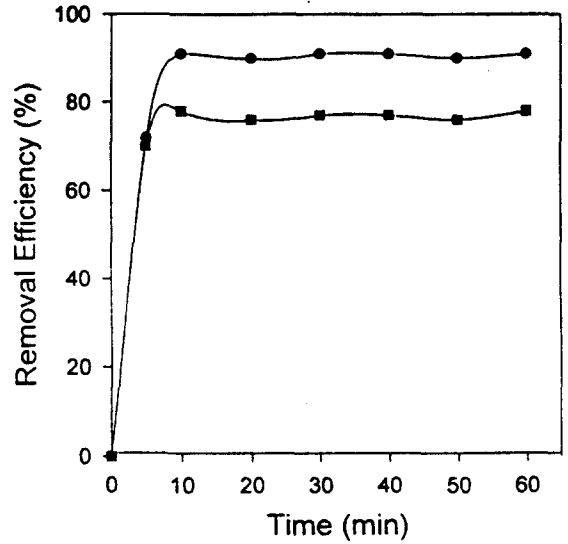


Fig. 4 Effect of reaction time on removal efficiency of phenol and COD.

(● : removal efficiency of phenol, ■ : removal efficiency of COD)

다. 한편 50 mg/l의 과산화수소를 주입시켰을 경우 페놀을 거의 분해시켰으나 COD 제거효율은 35 %를 보였다. 따라서 유기물의 완전 분해를 위해서는 과산화수소의 주입량을 점차적으로 증가시켜야 함을 알 수 있었다. 한편 과산화수소 50 mg/l을 주입시킨 산화반응에서 페놀 제거효율이 97 %를 나타내었으므로 효과적인 페놀 제거를 위해서는 그 이상의 과산화수소를 주입할 필요가 없음을 알 수 있었다.

4. 반응 시간 변화에 의한 고농도 페놀 분해 및 생분해도

500 mg/l 고농도 페놀 용액의 속도론적 고찰을 위하여 300 mg/l의 철염과 500mg/l의 과산화수소를 주입시킨 후 반응시간에 따른 COD와 페놀의 제거 효율을 Fig. 4에 나타내었다. 반응 10분 경과 후 78 %의 COD 제거 효율을 보였으며 그 이후는 거의 비슷한 제거 효율을 보였다. 한편 반응 5분 경과 후 페놀은 72 %의 제거 효율을 보였으며 반응 10분 경과 후 91 %의 높은 제거 효율을 나타내었고 그 이후 페놀 제거 효율은 크게 변하지 않았다.

이러한 현상은 고농도 페놀 용액이 반응 초기 단계인 10 분에 이르면 OH Radical의 경쟁적인 반응에 의하여 매우

빠르게 분해되고 그 이후에는 정상 상태에 도달한다고 판단되었다.

고농도 페놀 용액의 생분해성을 파악하기 위하여 반응 시간 10분 동안 500 mg/l의 페놀 용액에 철염을 3000 mg/l로 고정시키고 과산화수소 주입량을 300 mg/l에서 700 mg/l까지 증가에 따른 BOD와 COD 감소 변화

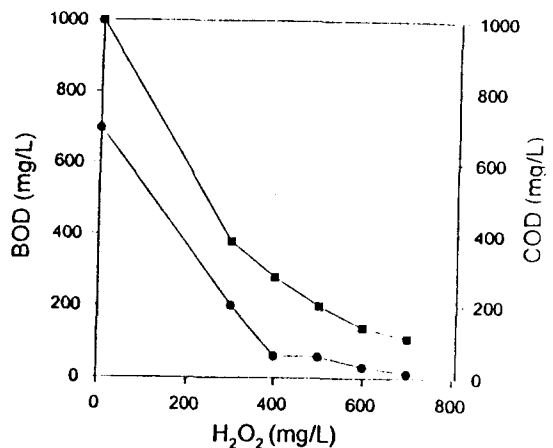


Fig. 5 Effect of H₂O₂ dosage on removal of BOD and COD (● : BOD, ■ : COD)

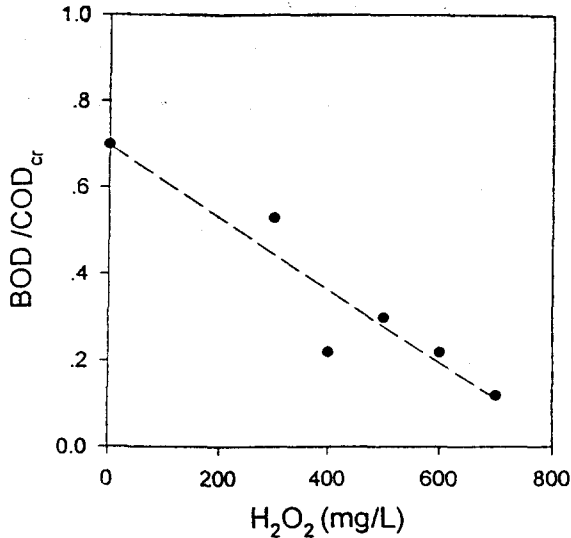


Fig. 6 Effect of H₂O₂ on biodegradability at 500 mg/l of phenol solution
(● : biodegradability)

를 Fig. 5에 나타내었다. 또한 BOD와 COD 값에 의한 Lyman비율⁽¹⁶⁾의 생분해도를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 500 mg/l 페놀 용액의 초기 생분해도는 0.70로서 생분해성이 매우 높은 물질이 있으나 과산화수소의 농도가 증가할수록 생분해도가 감소하는 경향을 보였으며, 700 mg/l의 과산화수소를 주입하였을 경우에는 0.12까지 낮아짐을 보였다. 이러한 현상은 잔존하는 과산화수소에 의하여 생분해도가 떨어지는 것으로 판단되었다.

V. 결론

Fenton 처리에 의한 페놀 용액이 분해에 의하여 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 50 mg/l 페놀 용액은 900 mg/l 철염과 50 mg/l 과산화수소와의 산화반응에 의하여 페놀과 COD 제거효율이 각각 100, 80 %를 나타내었다. 이 때의 최적 산화 반응조건은 다음과 같다.
① 반응 pH ; 3-5 ② 반응 시간 ; 10분 ③ 철염/과산화수소 비 ; 18:1(중량비)
2. 500 mg/l 페놀 용액에 3000 mg/l의 철염과 500

mg/l의 과산화수소를 주입시켰을 때 반응 초기 단계인 10분에서 페놀과 COD 제거효율이 각각 91, 78 %를 보임으로서 Fenton처리에 의한 고농도 페놀 폐수의 적용 가능성을 나타내었다.

3. 500 mg/l 페놀 용액의 초기 생분해도는 0.70으로서 매우 생분해성이 높은 물질이었으나 과산화수소의 농도가 증가할수록 생분해도가 감소하는 경향을 보였으며, 700 mg/l 과산화수소를 주입하였을 경우 0.12까지 생분해도가 낮아짐을 알 수 있었다.

참고 문헌

- (1) 염승호, 최석순 : 충진층 반응기를 이용한 폐수처리에서 페놀의 분해 특성, 대한위생학회지, 11(3), 13-19, 1996.
- (2) Ehrhardt, H. M. and Rehm, H. J. : Semicontinuous and continuous degradation of phenol by *Pseudomonas Putida* P8 adsorbed on activated carbon, Appl. Microbiol. Biotechnol., 30(2), 312-317, 1989.
- (3) 이건, 이상준, 이종근 : 토양에서 분리한 Phenol 분해세균의 수치분류, 산업미생물학회지, 19(6), 624-630, 1991.
- (4) 환경청 : 유해화학약품 해설집, 1, 511-513, 1986.
- (5) 강선태, 김정목 : *Pseudomonas* sp. B3를 이용한 Phenol 함유 폐수의 처리, 한국생물공학회지, 11(4), 476-480, 1996.
- (6) Yang, R. and Humphrey, A. E. : Dynamic and Steady State Studies of Phenol Biodegradation in Pure and Mixed Cultures, Biotechnol. Bioeng., 17(2), 1211-1235, 1975.
- (7) Zilli, M., Converti, A., Lodi, A., Del Borghi, M. and Ferraiolo, G. : Phenol Removal from Waste Gases with a Biological Filter by *Pseudomonas putida*, Biotechnol. Bioeng., 41(1), 693-699, 1993.
- (8) Worden, R. M. and Donaldson, T. L. : Dynamics of a Biological Fixed Film for Phenol Degradation in a Fluidized-Bed Bioreactor, Biotechnol. Bioeng., 30(4), 398-412, 1986.
- (9) 허형우, 신흥배 : 페놀含有 石油化學廢水の 오존酸化, 대한환경공학회지, 18(7), 813-825, 1996.

- (10) A. Fe Sims : Phenol Oxidation With hydrogen Peroxide, Effluent and Water Treatment, 21(3), 109-112, 1981.
- (11) Hugh R. Eisenhauer : Oxidation of Pheolic Wastes, Journal of water Pollution, 36(9), 1117-1127, 1964.
- (12) Saugier, R. K. and A. M. Gegega : Color Removal from Bleath Plant Effluent Meeting the Challenge with Peroxygens, TAPPI Proceedings Environ. conference, 375, 1991.
- (13) 山崎清 : 유기물 함유 폐수의 처리방법, JP. 83114791, 585-588, 1983.
- (14) Haber, F. and Weiss, J. : The Catalytic Decomposition of Irons, Jour. Chem. Soc., 65, 899, 1984.
- (15) Karel Verschueren : Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals, Prentice Hall, 420-423, 1983.
- (16) Wang, Y. T. : Effect of Chemical Oxidation on Anaerobic Biodegradation of Model Phenolic Compound, Environ. Sci. Technol., 64(3), 268-273, 1992.
- (17) 김남천 : 하폐수 분석, 동화기술, 285-293, 1984.
- (18) Andrew D. Eaton : Standard Methods for the Examination of Water and wastewater, American Public Health Association, 6, 97-101, 1985.