

변형 펜턴산화법을 이용한 유기폐수의 처리

김지연, 윤태일, 박세진

인하대학교 환경공학과

(1999년 5월 1일 접수, 1999년 6월 2일 채택)

Organic Wastewater Treatment Using Modified Fenton's Oxidation

Ji Yeon Kim, Tai Il Yoon and Se Jin Park

Department of Environmental Engineering, In-ha University

요 약

펜턴산화는 산화력이 매우 우수한 $\text{OH}\cdot$ 을 생성하여, 난분해성 유기폐수의 생분해성을 향상시킬 수 있으므로 다양한 용존 유기오염물질을 함유하고 있는 산업폐수의 처리에 널리 이용되고 있지만, 철염과 과산화수소 등의약품비용과 Sludge 처분비용 때문에 현재로서는 그리 경제적인 공정이라고 볼 수 없다. 본 연구에서는 펜턴산화의약품비용을 줄이고, 적은약품으로 처리효율을 향상시키기 위한 변형 펜턴산화법과 혼합한 슬러지 재이용의 가능성을 제시하고자 하였다.

본 연구는 펜턴산화에서 사용되는 철염용액에 NaOH 용액을 첨가하였더니 철염용액의 폭발적인 반응을 보고 이를 펜턴산화에 응용하게 되었다. 본 연구에서 제안하는 변형 펜턴산화 공정이란 펜턴산화에서 사용되는 철염용액에 NaOH 를 넣어 적정 pH로 조정하여, 수산화물을 형성시킨 후 처리대상 시료에 주입하여 과산화수소와 반응시켜 $\text{OH}\cdot$ 을 형성시키는 방법이다. 이 때 대상시료로서는 대표적인 오염물질인 페놀을 사용하였고 자연수의 이온강도와 유사한 수준으로 맞추기 위하여 NaHCO_3 를 적량 첨가하여 페놀 인공폐수를 조제하였다. 이를 이용하여, DO의 영향, 이온강도의 영향, 과산화수소 주입횟수에 따른 영향을 알아보았다. 또한, 침출수와 염색폐수에 적용시켜 본 결과 기존의 펜턴산화보다 더 나은 처리효율을 얻을 수 있었으며, 변형 펜턴산화법과 슬러지 반송을 조합하여 실험한 결과 철염을 50%만 주입하여도 기존의 펜턴산화와 유사한 수준의 처리효율을 얻을 수 있었다.

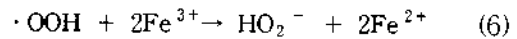
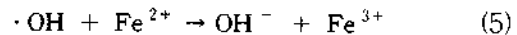
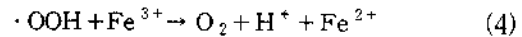
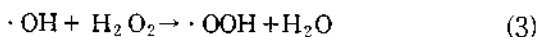
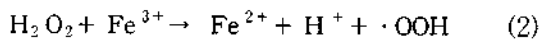
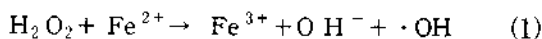
ABSTRACT : Fenton's oxidation can improve the biodegradability of refractory organic wastewater by generating $\text{OH}\cdot$ which is one of the most reactive species. Fenton's reagent is used to treat a variety of industrial waste containing a range of toxic organic compounds. But this process cannot be economical because of high chemical cost of H_2O_2 , ferrous ion solution and high sludge disposal cost. In this study, we proposed a modified Fenton's oxidation process which can reduce the reagent cost and obtain better removal efficiencies with less Fenton's reagents, and have a good potential of sludge recycling. In modified Fenton reaction, ferrous ion solution

is adjusted to optimal pH with NaOH. Then it added to the sample and reacted to H₂O₂. For the experiment, synthetic wastewater made of phenol, which is one of the typical water pollutants, was used and the ionic strength of this wastewater was controlled by adding NaHCO₃. The effects of DO, ionic strength, and H₂O₂ dosing methods were investigated. As a result, modified Fenton's treatment efficiencies are better than conventional Fenton's reaction treating leachate and dyeing wastewater. And modified Fenton's treatment efficiencies combined to the sludge recycling for a half of Iron dosage are as good as the conventional Fenton's for a normal Iron dosage.

1. 서 론

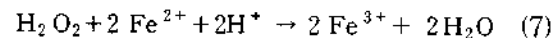
환경오염에 대한 인식이 날로 커지고 산업폐수의 유기 오염물질 처리에 대한 규제가 점점 강화되면서, 난분해성 유기화합물을 포함한 산업폐수의 처리에 대한 관심이 커지고 있다. 이들 산업폐수는 생물학적 처리만으로는 완벽히 처리될 수 없기 때문에, 화학적 처리가 필요하게 되며 화학적 처리는 단독으로 또는 생물학적 처리와 조합하여 이용되고 있다[1].

생물학적 처리의 전 단계로서 화학적 처리가 이용될 경우, 화학적 처리의 주목적은 독성을 제거시켜 생분해성을 향상시키는데 이용되고, 단독으로 화학적 처리를 할 경우에는 강력한 산화력을 이용하여 유기물을 산화, 안정시키는데 사용된다[2]. 이러한 역할을 모두 만족시키는 공정 중 하나가 과산화수소를 이용한 방법으로, 이에 는 펜턴산화(철+과산화수소), 오존+과산화수소, UV+과산화수소 등 다양한 Advanced Oxidation Process(AOPs)가 있다[3]. 위에 열거한 공정은 산화력이 우수한 OH·을 이용하는 방법으로 과산화수소와 Fe²⁺이온의 혼합을 펜턴시약이라고 처음 명명한 것이 1894년 Fenton에 의해서였으며[4], 그는 산성조건에서 Fe²⁺이온과 과산화수소를 혼합하면 강한 산화력을 지니는 OH·이 생성된다는 것을 처음 발견하였다[5]. 그 후, Haber와 Weiss[6]는 이 반응의 이론적인 반응 메카니즘인 'Haber-Weiss mechanism'을 제안하였고, 이 반응 메카니즘은 Barb[7]에 의해서 다음과 같이 수정되어 졌다.



만일 강산성에서 과량의 Fe²⁺ 이온과 유기물이 포함되어 있는 액상계에 과산화수소가 첨가된다면 위 반응과 더불어 더욱 복잡한 산화-환원 반응이 일어나게 될 것이다[8].

펜턴산화반응은 낮은 pH에서 Fe²⁺가 촉매작용으로 H₂O₂를 분해하고, OH·을 생성하는 free radical chain process를 만들게 된다. 이를 Walling[2]이 모든 Fenton 반응의 화학식을 단순화시켜 제시하였다.



식(7)에서 H₂O₂를 분해하는데 H⁺가 요구된다. 이는 최대의 OH·을 생성하기 위해 산성조건이 필요함을 지적한 것이다[9]. 그러나, 펜턴산화공정은 철염, 과산화수소 등 약품비용 뿐 아니라, 그 뒤에 따르는 응집공정을 거치면서 발생하는 Sludge 처분비용 때문에 현재로서는 그리 경제적인 공정이란고는 볼 수 없다. 이를 보완하기 위하여 기존의 펜턴산화 공정보다 적은 약품비용으로 더 나은 처리효율을 얻을 수 있는 처리 공정과 슬러지를 재이용할 수 있는 방안을 제안하고자 한다.

본 연구에서 제안하는 변형 펜턴산화 공정이란 기존의 펜턴산화 mechanism과 같은 원리로 다만 철염용액에 NaOH를 넣어 적정 pH로 조정하며, 수산화물을 형성시킨 후 처리대상 시료에 주입하여 과산화수소와 반응시키는 방법이며, 이 변형 펜턴산화법을 응용하여 Figure 1과 같은 방법으로 슬러지를 재이용하여 실험하여 보았다.

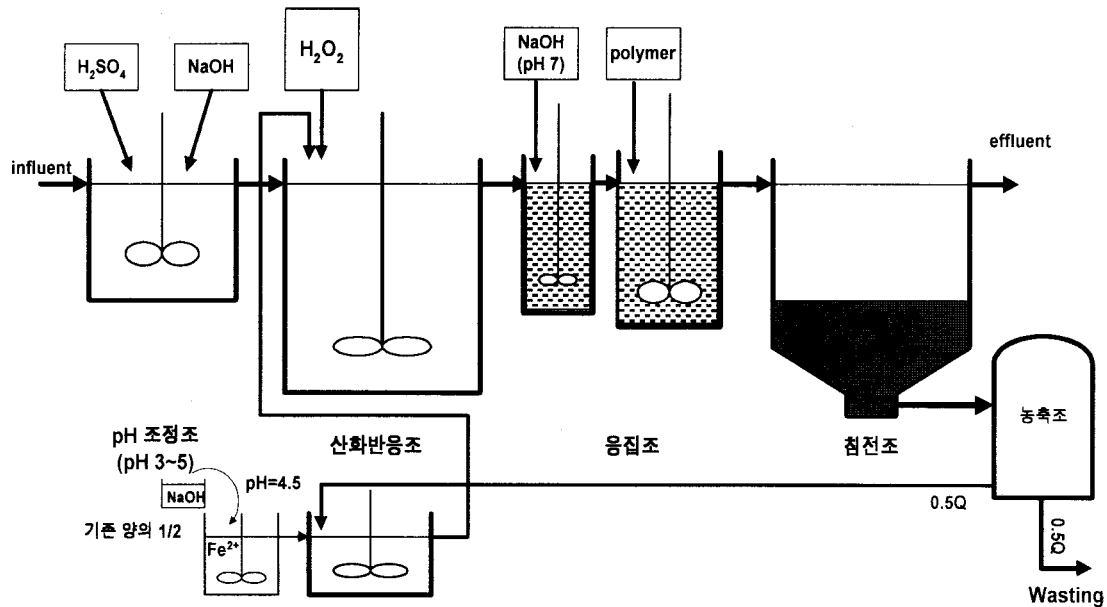


Fig.1. Schematic diagram of modified Fenton's oxidation using sludge recycling.

2. 실험

2.1 재료

대상시료로는 phenol(98%, 德山藥品工業株式會社)을 waterbath(60~70℃)에서 녹인 후 증류수에 섞어 400 mg phenol/L로 하였으며 NaHCO₃(99.6~100.3%, DAEJUNG(株))와 NaCl을 사용하여 이온강도를 조절하였고, 매 실험마다 제조하여 즉시 사용하였다. 또한 침출수 시료는 수도권 매립지의 침출수 중 Aerated Lagoon 유출수를 채취하였고, 염색폐수는 B염색폐수 처리장의 유입수로 pH 조정조로 유입되기 전의 것을 채취하였으며, 모두 4℃에서 냉장보관 하였다.

펜턴시약은 과산화수소(H₂O₂; 35%, DAEJUNG(株))와 황산철염(FeSO₄ · 7H₂O; 98~102.5%, YAKURI(株)) 또는 염화제일철(FeCl₂ · nH₂O; B 염색폐수 처리장에서 사용하는 16.7%의 액상철염)을 사용하여 반응 시켰고, 변형 펜턴시약은 철염용액의 pH를 4~5 부근으로 조정된 후 사용하였다. pH 조정을 위한 시약은 6.25 N, 1 N 황산(H₂SO₄)과 6 N, 0.6 N 가성소다(NaOH), 1000 mg/L 수산화칼슘(Ca(OH)₂) 용액을 제조하여 사용하였다. 보조 응집

제로서 음이온성 고분자 응집제 (A-721P)를 사용하였다.

2.2 실험장치 및 실험방법

본 연구에서 모든 실험은 jar-test 장치를 사용하여 실험하였다. 변형 펜턴산화에 사용되는 철염용액은 기존의 pH 2.5~3 부근의 철염용액에 NaOH를 사용하여 거품이 일지 않도록 천천히 교반하여 pH 4.5부근으로 맞춘 후, 즉시 사용하였다. Fenton 산화반응의 실험은 원수를 산성 pH로 조정하고, 펜턴시약과 변형 펜턴시약을 주입한 후 적절히 혼합하여 OH· radical을 생성하고, 유기물과 반응하여 연쇄반응을 일으킬 수 있는 충분한 교반강도인 200 rpm으로 급속교반을 하였다.[10] 반응이 일어난 후 중화와 응집을 위하여 pH 7부근으로 조정하였고, 고분자 응집제 1 mg/L를 응집보조제로 주입한 후 50 rpm으로 10분 동안 완속교반을 하고 30분간 침전시켜 그 상등액 300 mL를 취하여 분석하였으며, 수질 분석은 수질오염 공정시험법과 미국의 Standard Methods[16]에 준하여 실시하였고, H₂O₂의 영향을 배제하기 위하여 실험 즉시 H₂O₂의 양을 측정하여 제거하였다. 이 때 TOC는 Shimadzu

TOC-5000을 이용하여 측정하였고, COD_{Cr} 과 BOD_5 는 Standard Methods에 준하여 측정하였으며, phenol은 Standard Methods의 'Direct Photometric Method'로, DO는 DO meter(YSI Model 58)를 이용하여 측정하였다.

위와 같은 실험방법을 이용하여 변형 펜턴산화의 철염용액의 최적 pH 결정 실험과, 두 산화반응의 DO의 영향, 과산화수소 주입회수의 영향 및 산화능력을 평가하여 보았고, 위의 결과를 바탕으로 침출수와 염색폐수의약품 주입량 및 반응 pH, 과산화수소 주입회수의 영향을 알아보았다.

슬러지 재이용 실험은 침출수를 이용하여 펜턴산화와 변형 펜턴산화 실험을 각각 실시하고, 슬러지를 2시간 농축시킨 후 농축된 슬러지를 부피로 환산하여, 재이용 방법과 주입비 결정 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폐놀 인공폐수에 대한 처리조건의 영향

3.1.1 약품 주입량의 영향

Figure 2에 이온강도를 고려하지 않은 phenol 400 mg/L인 인공폐수를 사용하여 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 와 과산화수소의 적정 약품 주입량을 결정하기 위한 실험 결과를 나타내었다. 1 mg/L phenol당 약 2

mg/L 이상의 과산화수소가 필요하기[11] 때문에 과산화수소의 주입량을 1000 mg/L로 고정하고, 반응 pH와 응집 pH는 각각 3과 7.5, Fe^{2+} 의 주입량은 25 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L, 200 mg/L, 500 mg/L, 1000 mg/L로 변화시키며 실험을 실시하였다. Figure 2에 나타난 바와 같이 펜턴산화의 경우에는 Fe^{2+} 의 농도 25 mg/L에서 200 mg/L까지 COD_{Cr} 은 25% 이내로 뚜렷한 차이가 없었고 500 mg/L와 1000 mg/L에서 약 50%의 제거효율을 보였으며, TOC의 경우 Fe^{2+} 의 농도가 500 mg/L까지는 Fe^{2+} 의 농도가 커짐에 따라 제거효율이 선형적으로 증가하는 경향을 보이며 증가하였다. 또한, COD_{Cr} 과 TOC 모두 1000 mg/L에서는 500 mg/L와 비교할 때 큰 차이가 없이 완만한 직선을 보여주었다.

변형 펜턴산화의 경우 동일한 폐놀 인공폐수에 대해서 과산화수소를 1000 mg/L로 고정하고, $FeSO_4$ 용액의 pH를 4.5로 조정하고, Fe^{2+} 로 25, 50, 100, 200, 500, 1000 mg/L 까지 증가시키면서, 반응 pH 3에서 30분 동안 반응시키고, 응집 pH NaOH를 사용하여 7로 조절하여 실험을 하였다[12].

Figure 2에 나타난 바와 같이 변형 펜턴산화의 경우에는 COD_{Cr} 은 Fe^{2+} 500 mg/L까지는 60% 정도의 제거효율을 보이다가 1000 mg/L에서는 90%로 제거효율이 급격히 증가함을 알 수 있고, TOC의 경우도 Fe^{2+} 500 mg/L까지는 30%정도였고, 1000

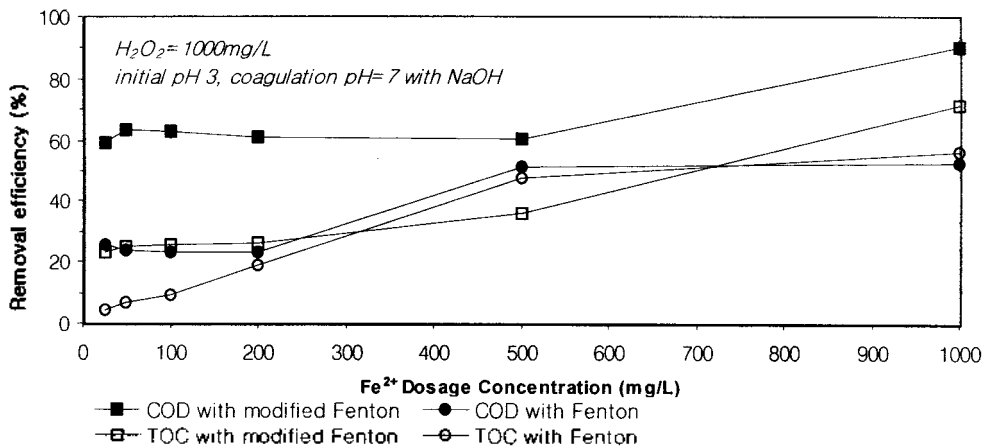


Fig. 2. Comparison of removal efficiency between Fenton's oxidation & modified Fenton's oxidation for different reagent dosage.

mg/L일때 73%의 제거효율을 보이고 있다. 이는 펜턴산화와 비교할 때, COD_{Cr}은 최고 20%까지, TOC의 경우 최고 40%정도까지 더 좋은 제거효율을 보이고 있다. 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 Fe²⁺ 주입량에 따른 COD_{Cr}과 TOC의 제거효율을 살펴보면, 펜턴산화, 변형 펜턴산화의 경우 Fe²⁺주입량에 따른 영향이 유사한 경향을 보여주고 있음을 확인할 수 있었다.

3.1.2 응집 pH의 영향

phenol의 경우 펜턴산화 도중에 Hydroquinone이라는 착물이 형성되어[13] NaOH로 응집 pH를 높일 경우에 그 착물을 제거할 수 없기 때문에 일반적으로 착물을 제거하기 위해서 Ca(OH)₂를 사용하여 응집을 한다[14].

자연수와 유사한 이온강도 0.02를 지니는 phenol 400 mg/L의 인공폐수에 FeCl₂용액의 pH를 2 부근으로 조절하여 Fe²⁺로 200 mg/L와 H₂O₂ 1000 mg/L를 주입하여 30분간 반응시킨 후 응집 pH를 3.5, 4.5, 5.5, 6.5, 7, 8로 올렸다. pH 7과 8부근의 제거효율을 살펴보면 TOC는 각각 90.8%, 91.6%, COD_{Cr}은 각각 95.8%, 96.4%, BOD는 각각 97.7%, 97.8%로 들어간 약품 주입량에 비해 제거효율이 차이가 없었고, pH 7이상에서는 COD_{Cr}과 BOD는 95% 이상, TOC는 90% 이상의 처리효율을 얻을 수 있었으므로 응집 pH를 7로 정하여 실험을 하였다.

3.1.3 변형 펜턴산화에서 철염용액의 최적 pH

NaHCO₃를 사용하여 이온강도를 0.02로 조절 한 폐물 인공폐수를 이용하여 변형 펜턴산화의 가장 중요한 인자인 최적 pH 결정실험을 하였다.

1) FeSO₄ · 7H₂O를 이용한 경우

이온강도가 0.02인 폐물 인공폐수의 초기 반응 pH를 3으로 조절하고, Fe²⁺ 1000 mg/L와 H₂O₂ 1000 mg/L를 넣어 30분간 반응시키고 응집 pH는 Ca(OH)₂를 사용하여 7로 조절하였다. 여기서 FeSO₄ · 7H₂O의 pH는 3, 3.5, 4.5, 5.5, 6으로 조절하였다. Figure 3에는 철염용액의 pH에 따른 각 농도간의 처리효율을 나타내었다. Figure 3에 나타난 바와 같이 각 처리효율간의 차이가 없어 FeSO₄용액의 최

적 pH를 비교하는데 어려움이 있었다.

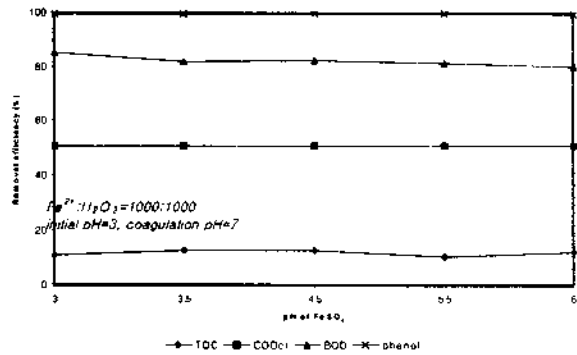


Fig. 3. pH effect of FeSO₄ on phenol removal.

따라서 앞의 Figure 2를 다시 고려하여, 제거효율이 상승하기 전의 주입량인 Fe²⁺ 200 mg/L와 H₂O₂ 1000 mg/L를 사용하여 다시 실험을 하였다. Fe²⁺ 용액의 pH를 3(pH 조정하지 않음), 4, 4.5, 5.5, 6.5, 7로 하여 실험을 하였을 때의 제거효율을 Figure 4에 나타내었다. 펜턴산화에서의 TOC, COD_{Cr}, phenol의 제거효율은 91.8%, 96.1%, 94.8%였고, pH 4.5부근으로 조절한 것의 TOC, COD_{Cr}, phenol의 제거효율은 95.5%, 96.9%, 97.6%로 모두 높게 나타났다.

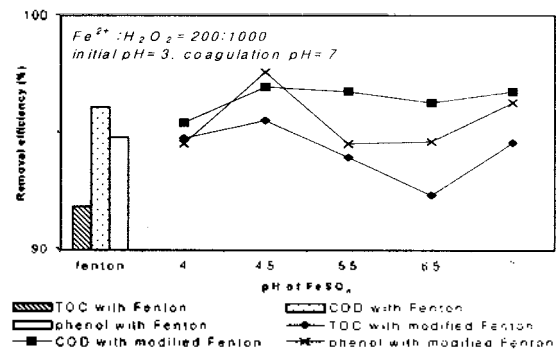


Fig. 4. pH effect of FeSO₄ on phenol removal.

2) FeCl₂용액을 이용한 경우

FeSO₄용액 이외에 다른 철염용액에도 적용가능한지 알아보기 위하여 B염색폐수 처리장에서 사용하는 공업용 FeCl₂용액을 사용하여 실험을 하였

다. 이 FeCl_2 용액은 16.7%로써 농도가 높아 초기 pH 측정이 불가능한 매우 강한 산성을 나타내었다.

FeSO_4 용액을 이용한 실험과 같은 조건에서 pH를 조정하지 않은 FeCl_2 용액과 pH를 2, 3, 3.5, 4.5, 5 부근으로 조정한 FeCl_2 용액을 Fe^{2+} 200 mg/L와 H_2O_2 1000 mg/L를 넣어 반응시키고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 응집 pH를 7로 조정하였다. 펜턴산화의 경우 TOC, COD_Cr , BOD, phenol의 제거효율이 각각 84.4%, 92.4%, 96.3%, 92.7%인 반면 FeCl_2 용액의 pH가 2부근인 경우에는 TOC, COD_Cr , BOD, phenol의 제거효율이 91.9%, 95.9%, 97.2%, 96.7%로 다소 높았다. 따라서 본 실험으로 철염의 pH를 조정하여 주입하면 더 낮은 처리효율을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 하지만 본 실험에서는 $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 로는 정확한 Fe^{2+} 의 양을 정량할 수 없기 때문에 부득이하게 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 실험을 하였다.

3.1.4 반응 pH의 영향

이온강도 0.02를 지니고 있는 phenol 400 mg/L인 인공폐수에 FeSO_4 용액의 pH를 4.5로 조정 한 후 Fe^{2+} 200mg/L와 H_2O_2 1000 mg/L를 주입하여 30분간 반응시키고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 응집 pH를 8로 조정하였다. 이때 반응 pH의 영향을 알아보기 위하여 시료의 pH는 3, 4, 5, 6, 7로 조정 한 시료와 pH를 조정하지 않은 원수(이때의 원수의 pH는 8.5임)를 그대로 사용하여 실험을 하였다. 응집 pH는 위에서 7부근으로 결정하였으나 시료의 반응 pH를 조절하지 않고 산화를 시킨 경우 반응 후의 pH가 7.5부근이었으므로 이보다 높은 pH인 8로 조정하여 응집을 하였다. 이때 시료의 pH가 5인 경우 TOC, COD_Cr , BOD가 각각 96.5%, 98.8%, 99.3%로 가장 좋은 제거효율을 보여 굳이 pH를 3까지 내릴 필요가 없다고 판단되었다.

3.1.5 DO의 영향

1) 시료의 폭기

DO가 펜턴산화에 미치는 영향을 알아보기 위

하여 산소 공급장치를 이용하여 30분 동안 폭기시켜 DO를 포화시킨 후 실험을 하였다. 이 때 반응 시간 약 15분 정도까지 DO가 감소하다가 그 이후 부터 DO가 증가함을 보였다.

이는 펜턴산화 중간에 일어날 수 있는 Haber-Weiss mechanism[6] 중 식(4)의 반응이 진행되고 있음을 확인할 수 있었다. 따라서 H_2O_2 를 넣은 초반에는 폐수중의 DO를 소모하다가 반응이 진행되면서 O_2 가 발생되기 때문에 반응이 종결될수록 DO의 값은 점점 커지게 된다[15].

또한, 변형 펜턴산화의 경우 기존의 펜턴산화보다 반응중의 DO의 변화가 좀 더 큼을 알 수 있었다. 이는 DO의 변화 폭이 클수록 $\text{OH} \cdot$ radical에 의한 산화반응이 활발히 일어나고, 제거효율과도 관련되어 더 좋은 제거효율이 나타나게 된다고 볼 수 있다.

시료의 pH를 5로 조정 한 후 산소공급장치를 이용하여 30분간 산소를 공급하고 철염용액의 pH를 4.5로 조정 한 변형 펜턴산화와 펜턴산화를 동시에 실험하였다. 이때 Fe^{2+} 200 mg/L와 H_2O_2 1000 mg/L를 넣어 30분간 반응시키고, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 를 사용하여 응집 pH를 7.5부근으로 조정하였다. Table 1에 시료만 폭기시켰을 경우 펜턴산화와 변형 펜턴산화시의 처리수 농도를 나타내었다. 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 TOC, COD_Cr , BOD의 농도차이는 크지 않았다. 따라서 폭기는 펜턴산화, 변형 펜턴산화의 처리효율에 영향을 주지 않음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Comparison of effluent quality between Fenton & modified Fenton's oxidation for phenol synthetic wastewater with aeration

	TOC(mg/L)		COD_Cr (mg/L)		BOD(mg/L)	
	inf.	eff.	inf.	eff.	inf.	eff.
Fenton	230.8	18.8	100.8	32	911	38.3
Modified Fenton		17.97		28.8		37.1

2) 철염용액과 시료 모두를 폭기시킨 경우

위와 동일한 시료와 동일한 조건에서 Figure 5에는 철염용액과 시료 모두를 폭기시켰을 경우 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 DO 변화를 나타내었다. 주목할 만한 것은 변형 펜턴산화의 경우, 5분 경에 DO가 증가하였다가 다시 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 Fe³⁺를 가지고 펜턴산화를 할 경우에 보이는 현상[15]으로 변형 펜턴산화에서 Fe²⁺ 용액의 pH를 4.5부근으로 조정하는데 이는 Fe²⁺와 Fe³⁺의 중간 영역으로 DO에 굉장히 민감하게 반응하기 때문에 DO를 공급하면 펜턴산화에 사용되는 Fe²⁺ 용액보다 변형 펜턴산화에서 사용하는 Fe²⁺용액이 더 쉽게 Fe³⁺로 변한다고 볼 수 있다.

앞의 식 (2)를 보면 Fe³⁺가 초기에 과산화수소와 반응하면 첫째로 HOO·을 형성하게 된다. 이 HOO·은 Fe³⁺와 반응하여 O₂와 Fe²⁺를 생성하기 때문에 DO가 증가하였다가 환원된 Fe²⁺가 펜턴산화 반응에 다시 참여하기 때문에 반응 초기현상과 같이 다시 DO가 떨어지게 된다.

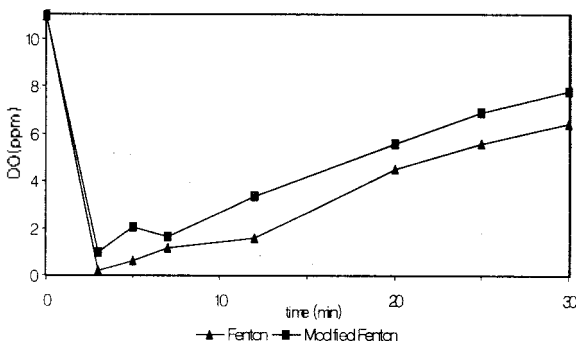


Fig. 5. Comparison of DO change between Fenton & modified Fenton.

다음 Table 2의 결과를 보면 두 산화반응의 제거효율이 철염용액을 폭기시키지 않았을 경우보다 다소 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 폭기 중 철염용액의 Fe²⁺가 Fe³⁺로 일부 변형되었기 때문에 Fe³⁺를 이용한 펜턴산화와 유사한 경향으로 TOC, COD_{Cr}, BOD의 경우 처리효율이 오히려 펜턴산화 처리수의 농도가 더 낮게 나타났다고 사료된다.

Table 2. Comparison of effluent quality between Fenton & modified Fenton's oxidation for both wastewater and Fe²⁺ solution with aeration

	TOC(mg/L)		COD(mg/L)		BOD(mg/L)	
	inf.	eff.	inf.	eff.	inf.	eff.
Fenton	230.8	19.64	1008	35.2	911	39.6
Modified Fenton		20.09		36.4		38.9

3) DO를 낮춘 경우

Na₂SO₃를 넣어 산소를 제거할[15] 경우 질소로 purging 하는 것보다 더 완벽히 제거할 수 있지만, Na₂SO₃를 첨가할 경우 인공폐수에 녹아 새로운 이온강도를 형성하게 되고, 다른 scavenger로 작용할 수 있으므로 질소를 사용하여 purging한 후 DO를 0.02로 낮추어 실험하였다.

DO가 10.6인 폐놀 인공폐수를 질소로 purging하여 0.45로 낮추고, 철염용액의 pH는 4.5로 조절하고, DO를 0.3으로 낮춘 후 실험을 하였다. 반응조건 1은 시료의 DO를 낮추었을 때의 펜턴산화이고, 반응조건 2는 시료의 DO를 낮추고, 철염용액의 pH를 4.5로 조정한 변형 펜턴산화, 반응조건 3은 시료와 철염용액의 DO를 모두 0.02로 낮추었을 때의 변형 펜턴산화이다. 반응조건 1, 2, 3의 처리수의 TOC는 각각 11.24 mg/L, 12.74 mg/L, 19.5 mg/L이었고, COD_{Cr}은 각각 62.82 mg/L, 51.54 mg/L, 67.65 mg/L이었고, DO를 조절하지 않은 경우의 처리수의 농도와 비교해 보았을 때 비슷한 수준이거나 더 높은 처리수의 농도를 보여 주고 있다. 그러나, 철염용액의 DO를 낮춘 경우 처리수의 농도가 가장 높은 값을 나타내었고, 이는 앞의 폭기한 경우와 마찬가지로 철염용액에 DO 변화를 주면 반응에 좋지 않은 영향을 미치게 됨을 확인할 수 있었다.

3.1.6 이온강도의 영향

실제 난분해성 산업 폐수에는 많은 중금속과

다양한 염류들이 존재한다. 이러한 수중에 존재하는 염들을 이온강도로 나타내는데, 이온강도는 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 제거효율을 평가하는데 중요한 의미를 지닐 수 있다.

따라서 이온강도 0.02~0.7까지 변화시키면서 반응 pH 5, Fe^{2+} 200 mg/L, H_2O_2 1000 mg/L를 주입한 후 30분간 반응시키고, $Ca(OH)_2$ 를 사용하여 응집 pH 7로 조정하여 변형 펜턴산화반응을 하였다. 변형 펜턴산화의 경우는 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 pH를 4.5로 조정하고, 펜턴산화와 동일한 조건에서 실험을 하였다. 이때 0.02~0.2까지는 $NaHCO_3$ 를 이용하였고, 이온강도가 강한 0.4와 0.7의 경우는 $NaHCO_3$ 가 과량이 들어가게 되어 pH를 낮출 경우 HCO_3^- 가 CO_2 로 전환되어 기체상태로 대기 중으로 방출되기 때문에 정확한 이온강도의 영향을 알 수가 없으므로 펜턴산화에서 scavenger로 작용한다고 알려져 있는 Cl^- 를 함유한[17] $NaCl$ 을 사용하여 이온강도를 높였다. Figure 6 부터 Figure 7 까지 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 이온강도에 따른 BOD, COD_{Cr} 의 제거효율을 각각 나타내었다. 이 때 0.7의 경우는 이온강도 0.4일 때와 큰 차이가 없어 생략하였다. 여기서 응집의 영향을 배제하고 두 반응의 산화능력을 알아보기 위하여 펜턴산화반응이 끝난 후, 응집하기 전의 시료와 응집공정을 거친 후의 시료를 나누어 채취하였다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 BOD의 경우, 기존의 펜턴산화와 그리 큰 차이는 없지만, 변형 펜턴산화보다 더 낮은 농도를 나타내고 있어 변형 펜턴산화에 의해 생분해성이 더 개선됨을 알 수 있었다. Figure 7에 나타난 COD_{Cr} 의 제거효율은 다른 data와 비교해서 뚜렷한 제거효율차이를 보여주고 있다. 특히 펜턴산화만을 볼 때 두 반응의 차이가 최고 약 10% 정도로 변형 펜턴산화의 제거효율이 높았고, 응집공정을 거친 후 제거효율은 이온강도가 강할수록 두 반응의 차이가 커지면서 이온강도 0.4일 때 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 처리효율이 각각 77.2%, 82.9%로 약 6%의 차이를 보여주었다.

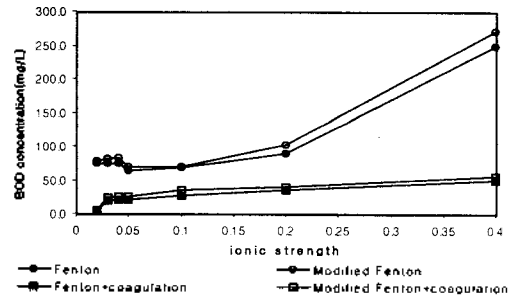


Fig. 6. BOD removal efficiencies of Fenton & modified Fenton's oxidation for phenol synthetic wastewater.

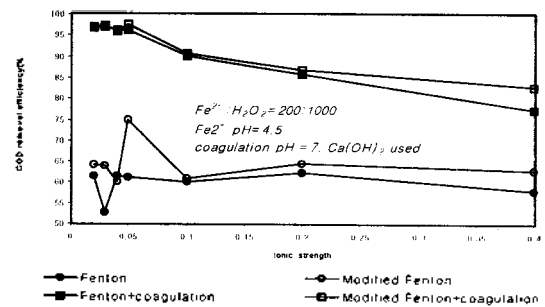


Fig. 7. COD_{Cr} removal efficiencies of Fenton & modified Fenton's oxidation for phenol synthetic wastewater.

3.1.7 과산화수소의 주입횟수에 따른 영향

과산화수소를 초기에 단독으로 주입하는 것보다 단계적으로 동등한 양을 주입할 경우 더 효율적이라는 이론을 확인하고[11,18], 변형 펜턴산화의 경우에도 적용가능한지 알아보기 위하여 과산화수소 1000 mg/L를 1회, 2회, 3회로 분할 주입하고, 이온강도를 0.02~0.7까지 단계적으로 높여가면서 반응시킨 후 pH 7.5부근에서 응집한 후 처리수를 분석하였다. Figure 8에는 뚜렷한 차이를 볼 수 있는 단독주입과 3회 분할 주입시의 이온강도에 따른 제거된 COD_{Cr} 의 양을 나타내었다. 두 산화반응 모두 과산화수소를 3회 분할 주입한 처리수의 제거된 COD_{Cr} 의 양이 많았고, 단독 주입했을 때와 비교하면 이온강도가 0.4일 경우 제거된 COD_{Cr} 의 양이 최고 50 mg/L 이상의 차이를 보여주고 있었다. 따라서 과산화수소를 분할 주입하고 후에 응집공정을

거치면, 기존의 단독으로 주입하여 처리하고 응집을 하였을 때보다 더 좋은 제거효율을 얻을 수 있었다. 또한 이온강도가 약할 경우 단독주입과 3회 분할 주입시의 제거된 양은 펜턴산화나 변형 펜턴산화 모두 큰 차이를 보이지 않지만, 이온강도가 강할수록 두 반응 모두 단독으로 주입하여 처리하는 것보다 3회로 분할 주입하여 처리하는 것이 더 좋은 제거효율을 얻을 수 있었다. 이는 과산화수소를 분할 주입하게 되면 쓸데없는 OH·의 소비를 막을 수 있게 되어 더 좋은 제거효율을 얻을 수 있었다고 생각된다.

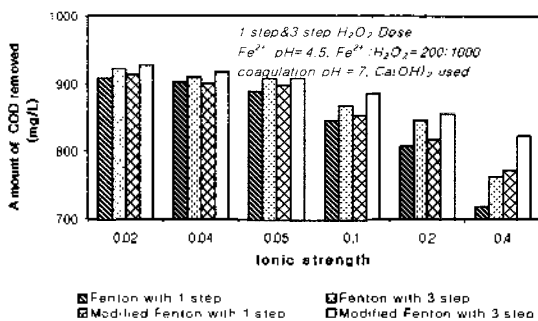


Fig. 8. Amount of COD_{Cr} removed according to H₂O₂ dosing method.

3.2 실제 폐수에 대한 적용

위의 변형 펜턴산화가 실제 폐수에도 적용이 가능한지 알아보기 위하여 실제 폐수처리 공정에서 펜턴산화를 사용하고 있는 침출수와 염색폐수를 시료로 선정하고, 이 시료에 대해 펜턴산화와 변형 펜턴산화를 실험하여 비교 분석하였다.

3.2.1 침출수에 대한 적용

1) 주입량의 영향

먼저 침출수의 펜턴산화에 사용되는 약품의 주입량을 알아보기 위하여 시료의 반응 pH를 3으로 조정 후 1시간 동안 반응시켰다. 응집을 위하여 pH를 7로 올린 후 응집을 하였다. 본 실험에서 주입량 결정을 위하여 Fe²⁺(mg/L):H₂O₂(mg/L)를 600:600, 700:700, 800:800, 900:900, 1000:1000으로

변화키면서 실험하였다[19]. 처리수의 TOC, COD_{Cr}, BOD의 농도가 Fe²⁺ 1000 mg/L, H₂O₂ 1000 mg/L인 경우와 큰 차이가 없어, 경제적인 면을 고려하여 Fe²⁺ 600 mg/L, H₂O₂ 600 mg/L를 주입량으로 결정하였다.

2) 반응 pH의 영향

초기 시료의 반응 pH를 얼마로 조정할 것인지를 결정하기 위하여 원수의 반응 pH를 3, 4, 5, 6, 7로 조정 후 위와 동일한 조건으로 실험하였다. COD_{Cr}의 농도가 펜턴산화에서는 pH 5 이상에서 제거된 양이 크게 감소하고, 변형 펜턴산화의 경우에는 pH 3, 4, 5에서는 제거된 양이 거의 같지만, pH 6부터는 제거된 양이 현저하게 적었다. 따라서 펜턴산화는 반응 pH가 4일 때 최적이고, 변형 펜턴산화의 경우에는 반응 pH가 5일 때 최적임을 알 수 있었다. 여기서 두 실험의 약품 주입량을 동일하게 하기 위하여, 시료의 반응 pH를 4로 조정할 때와 5로 조정할 때는 6.25 N H₂SO₄로 약 5 ml의 차이가 난다는 사실을 고려하여 반응 pH를 5로 하여 실험하였다.

3) 과산화수소 주입횟수의 영향

과산화수소의 주입횟수를 1, 2, 3회로 나누고 Fe²⁺ 600 mg/L, H₂O₂ 600 mg/L를 주입하고, 1시간 반응시킨 뒤 NaOH를 사용하여 pH를 7로 올린 후 응집을 하고, 침전을 시켰더니 침전시간 10분 경과 후에 과산화수소를 2회와 3회로 분할 주입한 반응기의 flocc이 반응하지 않고 남아있는 잔류과산화수소의 영향 때문에 위로 떠오르는 현상이 나타났다. 그리하여 2회와 3회로 분할 주입한 시료의 잔류과산화수소의 양을 측정하여 본 결과 60 mg/L의 잔류과산화수소가 남아 있었다. 이는 응집 침전 공정과 시료 분석 과정에서 방해가 된다고 생각되어 1회 단독 주입하는 반응기에는 최적 주입량인 H₂O₂ 600 mg/L를 모두 넣고, 2회와 3회로 분할 주입하는 반응기에는 540 mg/L를 넣어 실험을 하였다. 이 때의 Fe²⁺의 양은 600 mg/L를 주입하였다. 펜턴산화의 경우 과산화수소의 양에 민감하기 때문에 분할 주입한 경우와 단독 주입한 경우가 별 차이가 없

었다. 변형 펜턴산화의 경우 3회 주입했을 때에 더 적은 과산화수소의 양에도 불구하고 단독주입보다는 COD_C, COD_{Mn} 모두 더 낮은 농도를 나타내었다. 특히 3회 주입했을 때, 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 COD_C값이 각각 274.28 mg/L, 246.53 mg/L 이었고, COD_{Mn}값은 115 mg/L와 106.25 mg/L의 차이를 보여주었다.

Table 3에는 1 mg/L 과산화수소당 제거된 COD_C의 양과 반응 중에 소모되는 NaOH의 양을 가격으로 환산해보았다. 변형 펜턴산화가 펜턴산화보다 H₂O₂ 1 mg/L당 제거된 COD_C의 양이 더 많음을 알 수 있다. 펜턴산화에서 경제적으로 가장 부담이 되는 약품이 과산화수소라는 사실과, 응집 pH를 높일 때 드는 NaOH 비용을 고려해보면, 변형 펜턴산화가 펜턴산화보다 더 경제적인 처리공정임을 나타내고 있다.

Table 3. Amount of COD_C Removed with H₂O₂ 1 mg/L & Treatment Cost of Used NaOH

H ₂ O ₂ Dose step	Fenton			Modified fenton		
	1	2	3	1	2	3
Removal COD _C /unit H ₂ O ₂	0.9	0.99	0.99	0.92	1.03	1.04
NaOH, won/ton	240	232	232	232	221	211

3.2.2 염색폐수에 대한 적용

1) 주입량의 영향

기존의 펜턴산화 방식으로 원수의 pH를 3부근으로 내린 후 Fe²⁺의 양은 200 mg/L로 고정하고, H₂O₂의 주입량을 100, 200, 300, 500, 700, 1000 mg/L로 변화시키면서 주입하여, 30분간 반응시킨 후 pH를 7로 올리고 응집을 하였다. 이 때, COD_{Mn}, COD_C의 농도가 H₂O₂ 200 mg/L일 때 각각 190 mg/L, 393 mg/L 이었고, H₂O₂ 가 300 mg/L, 500 mg/L일 때 농도가 다시 증가하였으며, H₂O₂ 주입량이 700 mg/L일 때 COD_{Mn}과 COD_C이 각각 170 mg/L와 410 mg/L였으며 생물학적 처리의 가능성을

평가하는 BOD/COD_C의 비가 200 mg/L일 때 0.28로 가장 높은 값을 나타내었다. 경제적인 면을 고려하여 H₂O₂의 양을 200 mg/L로 결정하였다.

2) 반응 pH의 영향

원수의 반응 pH를 3, 4, 5, 6, 7로 조정 한 후 Fe²⁺ 200 mg/L, H₂O₂ 200 mg/L를 주입하고 30분간 반응시킨 후 pH를 7로 조정하고 응집을 하였다. 제거된 COD_C양은 펜턴산화의 경우 pH 3에서 가장 많이 제거되었으며, 변형 펜턴산화의 경우는 pH 4에서 가장 많이 제거되었다. BOD/COD_C의 비는 변형 펜턴산화의 경우 생물학적 분해가 쉬운 0.4 이상의 값을 보였고, 펜턴산화는 그 수준에 미치지 못하였다. 또한 색도는 배출허용기준 400 unit PtCo를 두 반응 모두 만족시켰다. 두 산화반응의 반응 pH는 제거효율은 물론 생분해성과 경제성을 고려하였을 때 펜턴산화의 반응 pH는 3, 변형 펜턴산화의 반응 pH는 4임을 알 수 있었다. 염색폐수에는 색소화합물과 PVA 등의 조염제, 합성세제 및 호료 등 난분해성 이거나 독성인 물질들이 함유되어 있기 때문에[6] 페놀 인공폐수와 침출수의 반응 pH보다 낮은 반응 pH를 가진다고 볼 수 있다.

3) 과산화수소 주입횟수의 영향

과산화수소의 주입횟수를 1, 2, 3회로 나누고 동일한 조건에서 실험을 하였다. 펜턴산화에서 단독주입과 3회 분할 주입했을 때의 COD_C의 농도는 148.42 mg/L, 142.11 mg/L로 3회 분할 주입했을 경우 더 좋은 제거효율을 보였으며 마찬가지로 변형 펜턴산화의 경우에도 COD_C의 농도가 135.79 mg/L, 126.32 mg/L로 단독주입과 3회로 분할 주입할 때 처리수 농도의 차이를 보여 주었으며, 3회 주입시에 더 좋은 제거효율을 보여주었다. BOD/COD_C의 비도 펜턴산화보다는 변형 펜턴산화가, 단독주입보다는 3회로 분할 주입했을 때가 더 높아 생분해성이 개선됨을 알 수 있었다. COD_{Mn}은 펜턴산화의 경우 단독 주입과 2회 주입했을 때는 74 mg/L로 같은 값을 보였고, 오히려 3회 분할 주입했을 때의 농도가 86 mg/L로 더 높은 값을 나타내었다. 변형 펜턴산화에서는 2회 주입했을 때는 펜턴산화보다 더 높

은 80 mg/L를 나타내었으며, 1회와 3회로 분할 주입하였을 경우 68 mg/L로 가장 낮은 값을 보여주었다. 과산화수소 주입회수에서는 펜턴산화의 경우 단독으로 주입하는 것이, 변형 펜턴산화의 경우는 단독으로 주입했을 때와 3회로 분할 주입하였을 때의 색도가 149.3 unit PtCo 110.1 unit PtCo 로 3회로 분할 주입하는 것이 더 좋은 결과를 나타내었다. 유기물 제거면에서 보면 변형 펜턴산화에서 3회로 분할 주입하는 것이 가장 유리한 공정이라고 볼 수 있었다.

Table 4에는 H₂O₂ 1 mg/L당 COD_{C_r}의 제거량과, 반응에 소모되는 NaOH를 처리비용으로 환산하여 나타내었다. 변형 펜턴산화의 경우 단위 H₂O₂당 제거된 COD_{C_r}의 양이 펜턴산화와 비교해 볼 때 상당히 높음을 알 수 있다. 따라서 염색폐수도 앞의 침출수와 마찬가지로 변형 펜턴산화가 경제성이 있고, 단독 주입보다는 3회로 분할 주입했을 때가 더 경제적인 공정임이 밝혀졌다.

Table 4. Removed COD_{C_r} Concentration with H₂O₂ 1 mg/L & Treatment Cost of Used NaOH

H ₂ O ₂ Dose step	Fenton			Modified fenton		
	1	2	3	1	2	3
Removal COD _{C_r} /unit H ₂ O ₂	1.78	1.82	1.82	1.85	1.88	1.89
NaOH, won/ton	292	297	301	290	296	289

3.3 슬러지를 재이용한 변형 펜턴산화 가능성 평가

위의 침출수의 실험을 바탕으로 하여 슬러지 재이용 실험을 하였다. 이 때 철염의 양은 생성된 농축 슬러지의 부피로 환산하여 주입하였다. condition 1은 슬러지만 주입하고, condition 2는 슬러지에 H₂SO₄를 사용하여 pH를 4.5부근으로 낮추어서 주입하고 condition 3는 슬러지와 Fe²⁺ 용액을 1:1로 섞은 후 주입하였으며, condition 4는 슬러지

와 Fe²⁺ 용액을 1:1로 섞어서 pH를 4.5 부근으로 낮추어 주입하였고, condition 5는 슬러지와 pH를 4.5로 조정된 Fe²⁺ 용액을 1:1로 섞어서 주입하였다. 주입된 슬러지와 철염의 양은 모두 600 mg/L가 되게 하였다. Figure 9에는 위의 조건에 따른 COD_{C_r}과 COD_{M_n}값을 나타내었다. condition 1, 2와 같이 슬러지만을 이용할 경우 산화 반응은 일어나지 않았다고 볼 수 있다. 또한 condition 5의 경우, COD_{C_r}, COD_{M_n} 모두 변형 펜턴산화의 처리수 만큼은 아니지만, 기존의 펜턴산화의 처리수 농도와 비슷한 수준을 얻을 수 있었다.

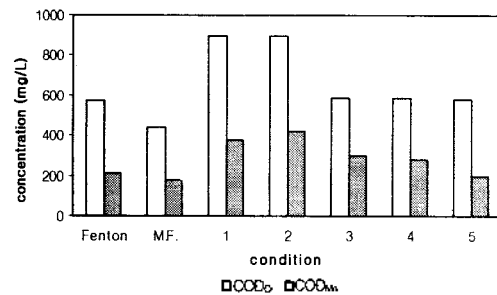


Fig. 9. Concentration of COD_{C_r} & COD_{M_n} using sludge recycling.

4. 결론

펜턴산화와 본 연구에서 개발한 변형 펜턴산화의 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 펜턴산화에서 사용되는 철염용액에 NaOH를 넣어 적정 pH로 조정하여 수산화물을 형성시킨 후 대상 시료에 주입하고 과산화 수소와 반응시켜 OH·를 생성시키는 공정인 변형 펜턴산화 공정을 본 연구에서 개발하였으며 기존의 펜턴산화 공정보다 난분해성 폐수처리 효율이 좋았고 경제적이었다.

2. 변형 펜턴산화에서 사용되는 철염용액의 최적 pH는 FeSO₄ 용액의 경우 농도에 상관없이 pH 4.5부근이며, FeCl₂ 용액의 경우 pH 2부근임을 알 수 있었다. 폐물 인공폐수에 대하여 실험한 결과, 철염용액에 따른 TOC의 제거효율은 펜턴산화

의 경우 FeSO_4 , FeCl_2 용액이 각각 91.8%, 84.4% 이었고, 변형 펜턴산화는 각각 95.5%, 91.9% 이었다. COD_{Cr} 의 제거효율은 펜턴산화는 각각 96.1%, 92.4%, 변형 펜턴산화는 각각 96.9%, 95.9%를 나타내었다. 따라서, FeCl_2 도 변형 펜턴산화의 철염용액으로 사용이 가능하다고 판단된다.

3. phenol 400 mg/L인 인공폐수에서 적정 약품 주입량은 Fe^{2+} 200 mg/L, H_2O_2 1000 mg/L이고, 반응 pH는 5이었으며, 이는 이온강도가 강한 폐수에서도 동일하게 적용할 수 있었다. 침출수는 적정 약품 주입량 Fe^{2+} 600 mg/L, H_2O_2 600 mg/L이었고, 반응 pH는 펜턴산화와 변형 펜턴산화가 각각 pH 4와 pH 5를 나타내었다. 염색폐수는 적정 약품 주입량 Fe^{2+} 200 mg/L, H_2O_2 200 mg/L일 때, 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 반응 pH가 각각 pH 3과 pH 4임을 알 수 있었다.

4. 페놀 인공폐수를 폭기하여 산화시킨 경우, 폭기를 하지 않고 반응시킨 경우와 제거효율의 차이는 없었다. 그러나, 철염용액을 폭기시킬 경우 변형 펜턴산화는 제거효율이 떨어졌고, 펜턴산화는 제거효율의 차이가 없었으며, DO를 제거한 경우에도 산화반응에는 도움이 되지 못하였다. 따라서 산화반응에서 DO의 조작용은 필요 없음을 밝혀졌다.

5. 과산화수소를 분할 주입한 경우, 주입횟수를 증가시킬수록 처리수의 제거효율이 높아지는 경향은 펜턴산화보다 변형 펜턴산화에서 뚜렷하였으며, 응집공정에도 긍정적인 효과를 주었다. 또한 이온강도가 강한 페놀 인공폐수에서 단독주입과 3회 분할 주입시 처리수 COD_{Cr} 의 농도는 펜턴산화는 각각 221 mg/L, 176.84 mg/L이었고, 변형 펜턴산화는 각각 167.34 mg/L, 116.84 mg/L로 이온강도가 강한 폐수일수록 과산화수소의 주입횟수에 따른 처리수 농도의 차이가 커짐을 알 수 있었다.

6. 침출수에서 3회로 분할 주입할 경우의 주입량은 Fe^{2+} 600 mg/L, H_2O_2 540 mg/L로 과산화수소의 주입량을 줄일 수 있었다. 이 때의 펜턴산화와 변형 펜턴산화의 처리수의 COD_{Mn} 농도는 각각 115 mg/L, 106 mg/L 이었다. 또한 H_2O_2 1 mg/L당 제거된 COD_{Cr} 의 양(mg/L)은 과산화수소를 3회로 분할

주입할 경우, 펜턴산화는 0.99, 변형 펜턴산화는 1.04이었고, 응집 pH를 조정하는데 소모되는 NaOH의 양도 상대적으로 더 적게 소비되었다. 따라서 변형 펜턴산화로 3회 분할 주입할 경우 경제적인 처리방법이 될 수 있다고 판단되었다.

7. 염색폐수의 경우 색도는 두 산화반응 모두 배출 허용기준 400 unit PtCo를 만족하였고, COD_{Mn} 농도는 펜턴산화 74 mg/L, 변형 펜턴산화는 68 mg/L 이었다. 또한 H_2O_2 1 mg/L당 제거된 COD_{Cr} 의 양(mg/L)은 3회로 분할 주입할 경우, 펜턴산화는 1.82, 변형 펜턴산화는 1.89였으며, 색도의 경우 3회 분할 주입하였을 때 펜턴산화는 149.8 unit PtCo, 변형 펜턴산화는 110.1 unit PtCo였다. 따라서 염색폐수에서도 변형 펜턴산화를 3회 분할 주입할 경우 경제적인 처리방법이 될 것이라고 생각된다.

8. 슬러지 재이용 실험에서 변형 펜턴산화 후 농축된 슬러지와 pH를 4.5로 조정된 Fe^{2+} 용액을 1:1로 섞어 주입할 경우 기존의 펜턴산화와 유사한 수준의 처리수 농도를 얻을 수 있었다.

9. 본 실험에서는 변형 펜턴산화가 기존의 펜턴산화보다 더 좋은 제거효율을 나타냄을 확인할 수 있었지만, 그 원인은 아직 밝혀지지 못하였다. 추후에 이를 규명할 수 있는 연구가 계속 진행되어야 한다고 사료된다.

감 사

본 연구는 98년도 인하대학교 교내 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Belhatche, D. H. : "Choose appropriate wastewater treatment technologies", Ind. Chem. Eng. Process Des. Develop., 34, 32~51(1995).
2. Walling, C. : "Fenton's reagent revisited", Acct. Chem. Res., 8, 125-131(1975).
3. Vogelpohl, A. and Geissen, S. U. : "Oxidation

- technologies for water and wastewater treatment" The International Conference on Oxidation Technology for Water and Wastewater Treatment, Germany, Clausthal-Zellerfeld, pp. 12~15(1996).
4. Jacob, N., Balakrishnan, I. and Redd, M. P. : "Characterization of the hydroxyl radical in some photochemical reactions", *J. Phys. Chem.*, 81, 17~22(1977).
 5. Fenton, H. J. H. : "Oxidation of tartaric acid in the presence of iron", *J. Chem. Soc.(Brit)*, 65, 899(1894).
 6. Haber, F. and Weiss, J. : "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proc. Roy. Soc.(London)*, 147, 332~351(1934).
 7. Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P. and Hargrave, K. R. : "Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, Part 1. The ferrous ion reaction", *Ind. Eng. chem: Process Des. Develop.*, 47, 462~500(1951).
 8. Walling, C. and Kato, S. J. : "The oxidation of alcohols by Fenton's reagent: The effect of copper ion", *J. Amer. Chem. Soc.*, 93, 4275~4281(1971).
 9. Walter, Z. T. and Stephanie, T. : "Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent", *Wat. Res.*, 31, 1117~1125(1997).
 10. Walling, C. and Amarnath, K. : "Oxidation of mendelic acid by Fenton's reagent", *J. Amer. Chem. Soc.*, 104, 4275~4281(1982).
 11. E. I. du Pont de Nemours & Co. Inc., Dept. of Chemicals and Pigments, Wastewater Treatment Information, Wilmington, Delaware pp. 1~45(1989).
 12. Eitbeck, W. J. and Mattock, G. : *Chemical Processes in Wastewater Treatment*, John Wiley & Sons, New York(1987).
 13. 신용호, 장윤영, 황경엽 : "축매습식 산화공정을 이용한 난분해성 물질 처리", *대한환경공학회지*, 19(5), 591~600(1997).
 14. Chen, J., Rulkens, W. H. and Bruning, H. : "Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters", *Wat. Sci. Tech.*, 35(4), 231~238(1997).
 15. Potter, F. J. and Roth, J. A. : "The behavior of dissolved oxygen during Fenton's oxidations", *J. Amer. Chem. Soc.*, 110, 91~111(1988).
 16. APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th Ed., New York(1995).
 17. 윤계용 : 매립지 침출수처리를 위한 펜턴반응 연구, 한국 과학재단(1997).
 18. Bowers, A. R., Gaddipati, P., Eckenfelder, W. W. and Monsen, R. M. ; "Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide", *Wat. Sci. Tech.*, 21, 477~486(1998).
 19. 오동규 : 펜턴사약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리, 박사학위 논문, 인하대학교 (1993).