

H₂O₂와 O₃/UV를 이용한 페놀용액의 처리

신진환[†] · 정영도^{*} · 연익준^{**}

충주대학교 토목공학과

^{*}충북대학교 환경공학과

^{**}충주대학교 환경공학과

Treatment of Aqueous Phenol by H₂O₂ and O₃/UV.

Shin Jin Hwan[†] · Jeoung Young Do^{*} · Yeon Ik jun^{**}

Dept. of Civil Engineering, ChungJu National Univ.

^{*}*Dept. of Environmental Engineering, ChungBuk National Univ.*

^{**}*Dept. of Environmental Engineering, ChungJu National Univ.*

(Received 9 February 2004, Accepted 27 February 2004)

Abstract : Laboratory experiments were performed to investigate oxidation system using ozone and hydrogen peroxide for treating water contaminated with phenol. We were able to greatly improve the oxidation efficiency of the aqueous phenol using hydrogen peroxide and ozone. Two methods were compared and analyzed in this study. In the consequence through the methods, we concluded that the O₃/UV is superior to the hydrogen the results. The decomposition efficiency of aqueous phenol by H₂O₂ was exceeded at 83.3% in the concentration of phenol, 5, 15, 25 ppm, respectively. The rate of decomposition reaction by H₂O₂ was very slow. In the occasion of the fractional life, it was determined the value that $1.61 \times 10^{-5} (\text{l/mol})^{1.172} \text{sec}^{-1}$, $3.75 \times 10^{-5} (\text{l/mol})^{0.792} \text{sec}^{-1}$, $4.11 \times 10^{-5} (\text{l/mol})^{1.782} \text{sec}^{-1}$. The rate of decomposition reaction of aqueous phenol by O₃ was fast compared to the H₂O₂. We concluded that the O₃ method is useful with the consideration of the reaction time 30 minutes. In the occasion of the fractional life, it was determined the value that $1.094 \times 10^{-4} (\text{l/mol})^{0.933} \text{sec}^{-1}$, $2.1 \times 10^{-4} (\text{l/mol})^{0.842} \text{sec}^{-1}$, $7.22 \times 10^{-4} (\text{l/mol})^{1.332} \text{sec}^{-1}$.

keywords : Phenol, H₂O₂, O₃

1. 서 론

최근 산업의 발달로 인한 급격한 도시화와 공업화에 따른 가정하수 및 공장폐수의 유출로 인한 상수원의 오염은 점차 심각해져, 정부에서 양질의 수자원 공급을 위하여 상수원의 오염을 줄이려는 노력을 기울이고 있지만 많은 어려움이 따르고 있다. 그리고 한번 오염된 수질의 정화에는 막대한 경비와 노력이 소요될 뿐만 아니라 원상회복도 어렵고 상수원이 지하수나 용천수와 같이 양호한 수질인 경우에는 그대로 염소 소독 또는 완속여과와 염소처리만으로 급수할 수 있지만, 수원의 오염이 심각한 상황에서 약품주입에 의한 응집침전과 급속여과의 정수공정을 채택하고 있으나, 이 취미나 용존 유기물 등은 완전히 제거되지 않기 때문에 고도처리가 요구되고 있는 실정이다(김, 2000; 김, 2001).

현재 국내에서 이용되고 있는 유기화합물중 휘발성 유기화합물은 지표수에는 미량이 존재하지만, 대기 상으로 유출되어 대기오염문제를 일으키며, 대수층으로 유입되어 지하

수 오염을 일으키고 있으며 이러한 물질 중 페놀류는 제철공장, 석탄·석유공장, 플라스틱공장, 코크스, 가스공업, 목재중류공업, 약품 합성공업, 염료공업, 페놀수지 제조공업, 섬유공업 및 고무회수공업 등에서 발생 된다(이, 1990).

상수중에 미량의 페놀이 혼입되어도 맛과 냄새를 유발하며, 전 염소처리 할 경우 이 취미가 심해지는 특징이 있어 현재 페놀처리에 관심이 집중되고 있으며, 페놀은 정수처리 과정에서 염소와 반응하여 클로로페놀을 형성하여 심한 냄새를 발생시키고, 독성이 특히 심한 페놀류는 분해되기 어려운 방향족 화합물로서 사람의 피부를 통해서도 쉽게 체내에 흡수되며 소량의 섭취에도 급·만성 중독을 일으킬 수 있다(Motguki et al., 2002 ; keith, 1981). 따라서 우리나라에서도 환경보전법에서 페놀을 특정유해물질로 규정하고 있다.

페놀이 함유된 폐수를 처리하는 방법으로는 화학적 산화법, 흡착, 용매추출, 생물학적 처리법, 전기화학법 및 격막법이 있으나, 원수의 특성에 따라 큰 차이가 있을 뿐 아니라 완전한 처리가 어려운 실정이다(신 등, 1995).

페놀의 화학적 산화법 중 H₂O₂는 O₃와 함께 매우 강력한 산화제로 알려져 있는데, 그것은 O₃와 마찬가지로 분해 시 발생하는 hydroxyl radical에 기인한다고 할 수 있고 H₂O₂

[†] To whom correspondence should be addressed.
jshin@chungju.ac.kr

의 분해는 여러가지 경로를 통해서 이루어지는 것으로 알려져 있다(정 등, 2000). 또한 radiation에 의한 방법으로는 자외선에 의한 photolysis와 더 높은 에너지를 가진 X-ray, γ -ray 등에 의한 radiolysis로 나뉘어 진다. hydroxyl radical을 얻는 가장 간단한 방법 중의 하나가 photolysis에 의하여 H_2O_2 를 분해 시키는 것이지만 H_2O_2 의 molar extinction coefficient는 매우 낮기 때문에 높은 hydroxyl radical의 농도를 유지하기 위해서는 H_2O_2 의 초기농도가 충분히 높아야 한다고 보고 되고 있으며(Robson, 1983), 이밖에도 H_2O_2 의 분해반응에 영향을 주는 중요한 요소로는 pH와, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} 등의 금속 이온 등이 있으며 H_2O_2 는 pH 4.5~5 정도의 범위에서 가장 안정하고, 일정한 pH에서는 H_2O_2 의 농도가 클수록 안정한 것으로 알려져 있다(Glaze et al., 1984).

오존이나 UV단독에 의한 수용액내 유기화합물의 여러 가지 산화반응 메카니즘이 그 동안 검토되어 왔는데, 단독 보다는 O_3 와 UV가 결합된 O_3/UV system에서 원칙적으로 더 많은 OH와 HO_2 radical이 생성되고 오존의 산화반응에 있어서 UV에 의한 상승효과는 빈번하게 기술되어 왔으며, 오존만이 존재할 때보다는 UV를 추가해 줌으로써 반응속도가 100~10,000 배 정도 증가된다고 보고 되어 있다(Prengle, 1983).

Kahn은 ortho-와 para-chlorophenols의 분해에 있어 O_3/UV 이 가장 빠르다는 것을 발견하였으며, meta-parachlorophenol은 기대와는 달리 UV 단독 반응에서 가장 빨리 반응한다는 사실을 보고한 바 있다(Kahn, 1983).

따라서 본 연구에서는 수용액에 포함되어 있는 페놀류를 처리하기 위한 화학적 산화법에 관한 연구로서, 산화제로는 H_2O_2 와 O_3/UV 를 이용하여 페놀의 산화분해처리 가능성과 처리 조건 등 처리 공정에 대한 효율성을 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 Fig. 1에 나타내었으며, 반응기부는 내경 10cm, 높이 120cm, 하부 원추부분의 높이는 5cm로 하여 아크릴 칼럼을 사용하여 제작하였다.

내부는 UV 램프가 들어 있는 석영관을 설치 하였다. 또한, 오존 주입용 확산기는 직경 2.0cm의 다공판 확산기를 반응기 하부로부터 5cm의 높이에 설치하였으며, 반응기로 주입된 오존 등의 가스는 기포 형태로 확산되어 반응물에 대한 교반작용을 하며 반응기 상부로 배출되어 후드를 통해 실외로 배기시켰다. 오존 발생기(Ozononia, GTC-0.5C)을 이용하여 순산소로부터 오존을 생성하였으며 발생량은 2 g/hr이다.

UV 램프는 25W Conrad-Honovia사 제품으로 고압수은 증기형으로 UV의 주파장은 약 254nm이며, UV 램프의 초기강도는 10W/in이므로 약 2min정도 예열시킨 후 25W/in의 강도로 높였다.

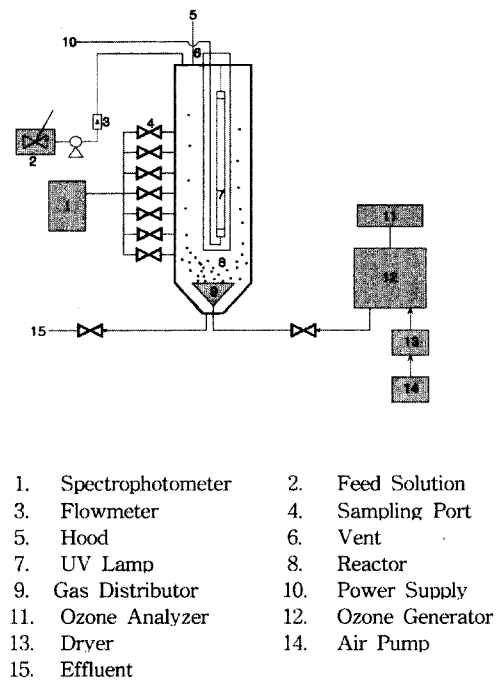


Fig. 1. Experimental apparatus for the reaction.

2.2. 실험방법

2.2.1. H_2O_2 산화반응

Phenol 시료 용액은 1000 mg/L의 stock 용액을 이용하여 실험에 필요한 농도로 희석하여 사용하였다. 또한 H_2O_2 의 첨가량에 대한 phenol의 분해정도를 평가하기 위하여 1 급 시약인 H_2O_2 (35wt.%, Aldrich사)를 반응기의 시료용액에 0~1.0ml(0~357ppm)로 양을 달리하여 가한 후 시료를 분석하였으며, 시간에 따른 phenol의 분해속도를 보기 위하여 H_2O_2 의 양을 0.4ml로 고정된 후 30min~9hr 동안 시료를 채취하여 분석하였다. 반응 후와 전에 수용액에 남아 있는 페놀은 수질공정시험법상의 4-아미노 안티피린법을 적용하여 흡광광도법으로 분석하였으며, 흡광광도계로는 Mecasys (Model-Optizen 2120UV)를 사용하였으며, 시료의 채취량은 반응기의 시료채취구로부터 매 30min~9hr 동안 매시간 시료를 채취하여 분석을 하였다.

2.2.2. O_3/UV 산화 반응

산화제로 오존만을 사용한 경우 시료용액의 전 처리 과정이 끝난 후 연속하여 바로 오존을 오존발생기로부터 주입하였으며, 오존의 주입시 압력은 0.6~0.68kg/cm²이었고, 유량은 1L/min로 일정하게 유지하였다. 실제 오존을 이용한 산화반응시 산소로부터 오존 발생기에서 생성되는 오존의 농도는 2g/hr로 조절하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. H_2O_2 반응

3.1.1. 실험결과

페놀농도는 각각 5ppm, 15ppm, 25ppm으로 하였으며, 페놀분해에 사용된 H₂O₂는 0.1~1ml(0~357ppm)로 변화시키면서 주입하였다. 첨가한 H₂O₂의 143ppm부터는 페놀의 제거율이 25ppm일 때 93.8%, 15ppm일 때 92.1%, 5ppm 일 때 83.3%로 일정하게 유지되었으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다. H₂O₂에 의한 페놀분해의 분해속도를 알아보기 위하여 첨가된 H₂O₂의 농도를 143ppm으로 고정하였으며 페놀의 농도를 각각 25ppm, 15ppm, 5ppm에 대해 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 페놀의 농도가 25ppm인 경우 반응시간이 3시간 이후부터는 반응이 거의 일어나지 않음을 볼 수가 있었고, 페놀의 농도가 15ppm인 경우 반응시간이 4시간 이후부터는 반응이 완만하게 일어났으며, 또한 페놀의 농도가 5ppm인 경우 반응 시간이 2 시간 이후부터 반응이 완만하게 진행되었다. 반응시간 4시간 이후의 페놀의 제거율은 페놀농도 25ppm인 경우 84.0%, 15ppm인 경우 84.4%, 5ppm인 경우 83.3%로 나타났다.

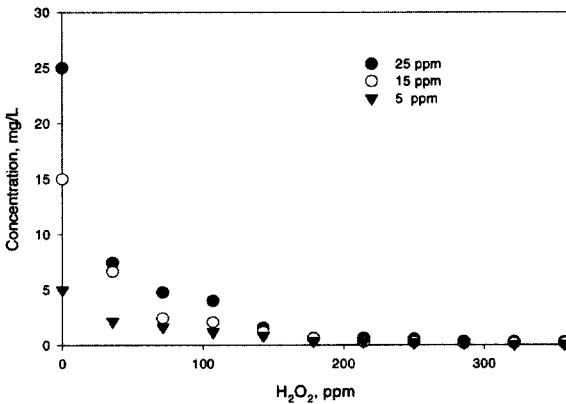


Fig. 2. Decomposition of phenol as a function of hydrogen oxide.

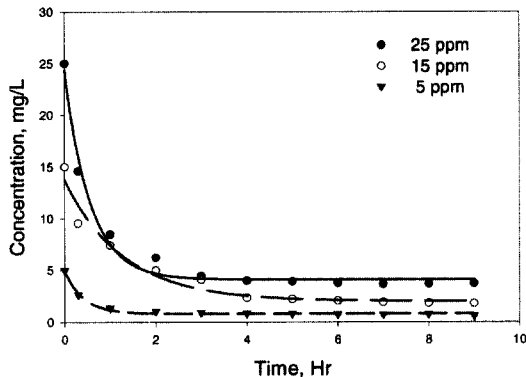


Fig. 3. Decomposition of phenol as a function of reaction time. phenol concentration.

3.1.2. 산화분해 반응 속도상수

페놀이 산화될 경우 여러 연구자들이 발표한 것과 같이 복잡한 반응경로를 거치는 것으로 알려져 있다(정 등, 2000).

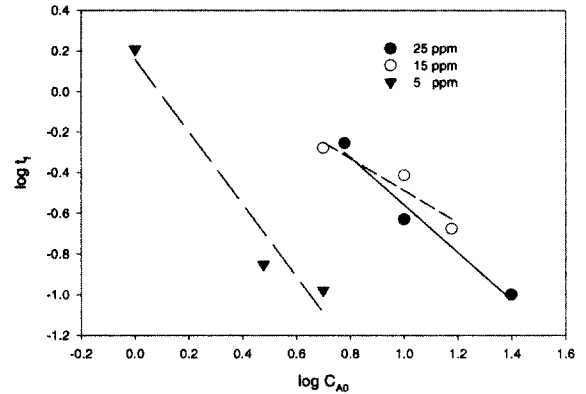


Fig. 4. The results of calculated kinetic constant by fractional life method.

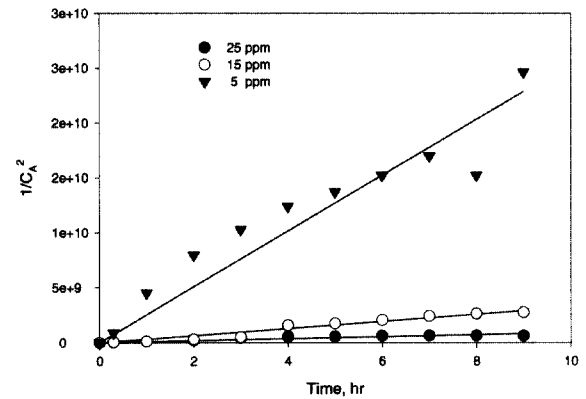
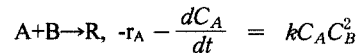


Fig. 5. The results of calculated kinetic constant by irreversible trimolecular-type third-order reaction.

따라서 페놀분해를 위해 가해진 산화제가 페놀과 페놀산 화부산물들과 경쟁적으로 반응을 하므로 반응속도를 계산하기가 매우 어렵기 때문에 본 연구에서는 반응속도를 간단히 알아보기 위하여 반응물중 산화제인 H₂O₂가 충분히 존재하여 H₂O₂ 농도에 의한 반응속도의 영향이 없다는 가정 하에 아래의 방법으로 분율 수명법인

$$t_f = \frac{F^{1-n} - 1}{k(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

과 비가역 3차반응의 하나인



을 도입하여 계산하였다. Table 1.과 Fig. 6, 7에서는 분율 수명법과 비가역 3차 반응을 도입하여 계산한 결과 값이며, 페놀농도가 감소함에 따라 반응속도가 증가하였다. 이는 페놀분해를 위하여 넣어준 H₂O₂의 농도와 페놀의 비가 클수록 반응이 잘 일어난다는 것을 의미하며 H₂O₂의 양이 과잉으로 첨가 되어야 페놀의 분해속도가 증가하는 것으로 나타났다.

3.2. O₃/UV반응

3.2.1. 실험결과

Table 1. Kinetics for phenol destruction by hydrogen oxide

Phenol	fractional life	irreversible third-order reaction
25 ppm	$1.61 \times 10^{-5} \text{ (l/mol)}^{1.172} \text{ sec}^{-1}$	$2.5 \times 10^4 \text{ (l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec)}$
15 ppm	$3.75 \times 10^{-5} \text{ (l/mol)}^{0.792} \text{ sec}^{-1}$	$8.96 \times 10^4 \text{ (l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec)}$
5 ppm	$4.11 \times 10^{-5} \text{ (l/mol)}^{1.782} \text{ sec}^{-1}$	$7.05 \times 10^5 \text{ (l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec)}$

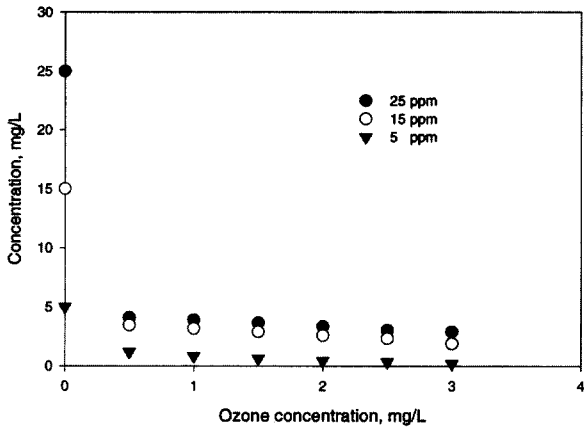


Fig. 6. Decomposition of phenol as a function of ozone concentration.

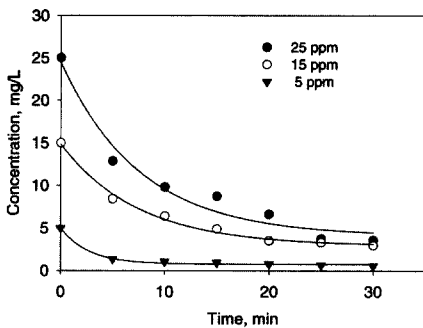


Fig. 7. Decomposition of phenol as a function of reaction time phenol concentration.

O₃/UV를 이용한 페놀분해에 대한 결과는 Fig. 6에 나타난 바와 같이 페놀농도를 5ppm, 15ppm, 25ppm으로 하였으며, 페놀분해에 사용된 O₃은 O₃이 포화되어 있는 용액을 사용하여, O₃의 농도를 0.5~3mg/L로 조정하여 사용하였다. 여기서 반응시간은 30분으로 하였으며 첨가한 O₃의 농도가 0.5mg/L이상부터는 페놀의 제거율이 25ppm일 때 83.68%, 15ppm일 때 77%, 5ppm일 때 76.3% 이상으로 일정하게 유지되었다. 이것은 O₃/UV의 산화반응이 매우 강력하여 페놀을 쉽게 분해한 것으로 사료된다.

또한 시간에 따른 페놀의 분해속도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 페놀농도가 25ppm인 경우 시간에 따라 꾸준히 반응이 진행되는 것을 볼 수가 있었고, 페놀농도가 15ppm인 경우 반응이 좀더 빠르게 진행됨을 볼 수가 있었으며, 5ppm의 경우 반응시간 10분이 되면 반응속도가 완

만해 짐을 볼 수가 있었다. 그리고 페놀의 분해를 위해 O₃/UV산화 방법을 도입할 경우 반응시간 30분이면 본 연구에서 적용한 페놀농도 25, 15, 5ppm에 대해서 반응시간이 충분한 것으로 나타났다.

3.2.2. 산화분해 반응속도상수

산화제인 O₃/UV를 이용하여 페놀을 산화 분해시킬 경우, 페놀농도에 대한 반응속도상수를 Table 2와 Fig. 8, 9에 나타내었다.

이 실험에서 O₃의 농도는 1.5 mg/L로 고정시켰었으며, 오존 포화수를 이용하여 농도를 조정하였다. 또한 과산화수소의 경우와 같이 O₃을 이용한 경우페놀의 농도가 감소함에 따라 반응속도가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 페놀 분해에 O₃이 상승효과를 나타낸 것이며, 다음 식에서와 같이 여러 반응들에 의해 산화성물질들이 생성되어 페놀의 분해를 가속화시킨 것으로 나타났다.

용액에 조사된 UV에 의해 산소분자와 element 형태의 산소가 발생되어 물분자와 반응하여 hydroxy radical의 전체적인 OH라디칼의 농도가 증가함에 따라 페놀분해 효율도 증가된 것으로 해석된다 (Bruno et al.,1991). 또한 O₃이 페놀과 직접반응 할 수도 있지만 반응속도와 초기 O₃의 농도가 낮기 때문에 O₃에 의한 페놀의 분해는 낮은 것으로 나타났다.

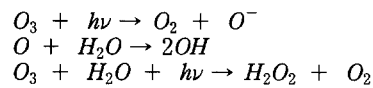


Table 2. Kinetics for phenol destruction by O₃/UV

Phenol	fractional life	irreversible third-order reaction
25 ppm	$1.094 \times 10^{-4} \text{ (l/mol)}^{0.933} \text{ sec}^{-1}$	$3.03 \times 10^5 \text{ (l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec)}$
15 ppm	$2.1 \times 10^{-4} \text{ (l/mol)}^{0.842} \text{ sec}^{-1}$	$4.99 \times 10^5 \text{ (l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec)}$
5 ppm	$7.22 \times 10^{-4} \text{ (l/mol)}^{1.332} \text{ sec}^{-1}$	$1.35 \times 10^7 \text{ (l}^2/\text{mol}^2 \text{ sec)}$

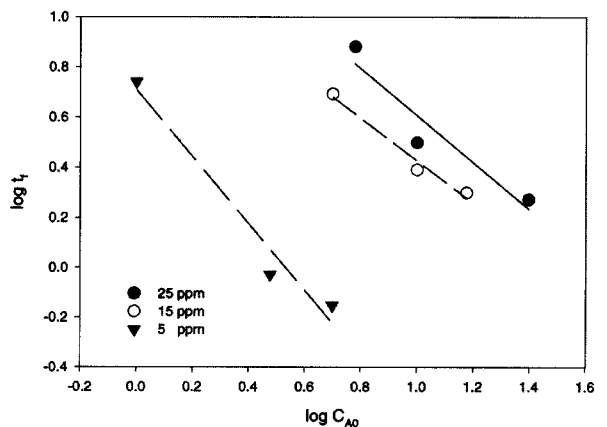


Fig. 8. The results of calculated kinetic constant by fractional life method.

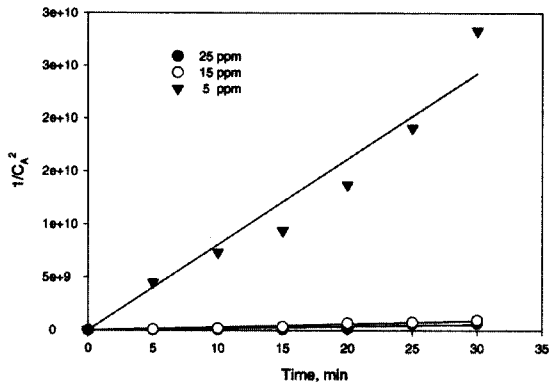


Fig. 9. The results of calculated kinetic constant by irreversible trimolecular-type third-order reaction.

4. 결론

본 연구는 수용액에 함유된 폐놀을 처리하기 위하여 산화제인 H₂O₂와 O₃/UV를 이용하여 처리 공정에 대한 효율성을 비교 분석한 결과 결론은 다음과 같다.

1. 산화제인 H₂O₂와 O₃/UV를 이용하여 폐놀을 분해한 결과 산화제인 H₂O₂ 보다 O₃/UV가 훨씬 더 제거 효율이 우수한 것으로 나타났다.
2. 폐놀의 농도가 5, 15, 25ppm에서 폐놀을 분해하기 위해 H₂O₂용액을 0.1~1ml(0~357ppm)로 변화시키면서 주입하였을 때 폐놀의 농도가 25ppm에서 93.8%, 15ppm에서 92.1%, 5ppm에서 83.3%로 나타났으며, 각각의 경우 모두 H₂O₂용액 143ppm 이상 첨가시 처리 효율이 거의 일정하게 유지된 것으로 보아 본 연구에서 사용한 폐놀 용액 농도 범위내에서 H₂O₂의 적정투여량은 143ppm으로 판단된다.
3. 폐놀을 처리하기 위해 H₂O₂를 사용할 경우 반응속도가 매우 늦기 때문에 분율수명법으로 계산한 경우 각각, $1.61 \times 10^{-5} (\text{l/mol})^{1.172} \text{sec}^{-1}$, $3.75 \times 10^{-5} (\text{l/mol})^{0.792} \text{sec}^{-1}$, $4.11 \times 10^{-5} (\text{l/mol})^{1.782} \text{sec}^{-1}$ 로 측정되었으며, 비가역 3차반응으로 측정된 경우 각각, 2.5×10^4 , 8.96×10^4 , $7.05 \times 10^5 (\text{l/mol})^2 \text{sec}^{-1}$ 로 측정되었다.
4. 폐놀의 농도가 5, 15, 25ppm에서 폐놀을 분해하기 위해 O₃/UV를 사용할 경우 처리효율이 폐놀농도 25ppm에서 83.68%, 15ppm에서 77%, 5ppm에서 76.3%로 나타났다. 이는 H₂O₂에 비해 처리효율이 낮게 보이는 하나 반응

시간이 30분인 것을 고려하면 충분히 높은 처리효율이라고 사료된다.

5. 폐놀을 처리하기 위해 O₃/UV를 사용할 경우 반응속도가 H₂O₂에 비해 매우 빠르며, 분율수명법으로 계산한 경우 각각, $1.094 \times 10^{-4} (\text{l/mol})^{0.933} \text{sec}^{-1}$, $2.1 \times 10^{-4} (\text{l/mol})^{0.842} \text{sec}^{-1}$, $7.22 \times 10^{-4} (\text{l/mol})^{1.332} \text{sec}^{-1}$ 로 측정되었으며, 비가역 3차반응으로 측정된 경우 각각, 3.03×10^5 , 4.99×10^5 , $1.35 \times 10^7 (\text{l/mol})^2 \text{sec}^{-1}$ 로 측정되었다.

참고문헌

1. 김석택, 오존(O₃)을 이용한 악취물질 처리시설의 적용 사례 연구, *대한위생학회지*, **15**(3), pp. 70-74 (2000).
2. 김재우, 고열을 이용한 잔류 오존(O₃)처리에 관한 연구, *대한위생학회지*, **16**(2), pp. 9-16 (2001).
3. 이길철, 폐용제의 적정처리방안에 관한연구, *국립환경연구원보고서*, (1990).
4. Motoyuki Sugano, Rieko Ikemizu, Kiyoshi Mashimo, Effects of the oxidation pretreatment with hydrogen peroxide on the hydrogenolysis reactivity of coal liquefaction residue, *Fuel Processing Technology*, pp. 77-78 (2002).
5. Keith, I.h, AIChE Symposium Series Water 77, 209, pp. 249-258 (1981).
6. 신항식, 임재립, 고급산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(II) (O₃/UV, H₂O₂/UV 처리 중심으로), *대한환경공학회지*, **17**(12), pp. 1189-1198 (1995).
7. 정영도, 윤정효, 오영순, 이면주, γ-선을 이용한 폐놀분해 메카니즘. *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **11**(6), pp. 586-590 (2000).
8. Robson, C.M., article from an unknown source, (1983).
9. Glaze, W. H., Peyton, G. R., Sohm, B. & Meldrum, D. A., Pilot scale evaluation of photolytic ozonation for trihalomethane precursor removal, U.S.E.P.A. Report No. EPA-600/2-84-136, (1984).
10. Prengle, H. W. Jr., *Environ. Sci. Technol.*, **17**, pp. 743-747 (1983).
11. Kahn, S. R., Design of a photoreactor for the oxidation of toxic pollution in water by ozone and ultraviolet radiation, submitted to the faculty of the graduate school of the new jersey institute of technology, (1983).
12. Bruno Langlais, David A. Reckhow, Deborah R.Brink, Ozone in water Treatment, *AWWA*, Lewis publishers (1991).