

펜톤, 펜톤-유사 및 광-펜톤-유사 반응을 이용한 Rhodamine B의 탈색

김동석 · 박영식*†

대구가톨릭대학교 환경과학과, *대구대학교 보건과학부

Decolorization of Rhodamine B by Fenton, Fonton-like and Photo-Fenton-like Oxidation

Dong Seog Kim · Young Seek Park*†

Department of Environmental Science, Catholic University of Daegu, Gyeongbuk

*Division of Health Science, Daegu University, Gyeongbuk

(Received January 9, 2007/Accepted March 5, 2007)

ABSTRACT

The chemical and photochemical decolorization of Rhodamine B (RhB) in water has been carried out by Fenton, Fenton-like and photo-Fenton-like process. The effect of applied H_2O_2 , Fe^{2+} dosage (Fenton process), H_2O_2 , Fe^0 dosage (Fenton-like and photo-Fenton-like process), UV light power (photo-Fenton-like process) pH (all processes) have been studied. The results obtained showed that more than 98% of color removal was obtained for the RhB solutions in every process. However, Fenton-like process was not suitable for the color removal of RhB because Fenton-like process was required much more reagents than Fenton and photo-Fenton-like process. The Fenton and photo-Fenton-like process showed similar reagents need. Optimum pH for three processes in this study is about pH 3. The relative order of sensitivity for pH of each process was: Fenton-like > photo-Fenton-like > Fenton.

Keywords: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton-like, optimum condition, pH

I. 서 론

염색폐수는 유기물 농도는 낮지만 탈색이 잘 되지 않는 염료가 다량 함유되어 있어 색도로 인한 시각적, 심미적인 영향이 크며 강 알칼리성을 띠는 경우가 대부분이다. 하천에 방류될 경우 확산성이 매우 높아 햇빛을 흡수하고 미생물에 의한 자연정화작용을 방해하여 하천의 오염도를 증가시킨다. 그리고 하천의 생물체에 적합하지 않은 pH를 가진 물이 유입되어 생태계를 파괴할 수 있어 색도와 pH가 중요한 인자로 대두되고 있다.^{1,2)}

염색폐수는 그 구성성분이 다양하고 중금속, 산화환원제, 농약, 유기용제 등 독성물질과 계면활성제, 염료, 수지, 합성호제(Polyvinylalcohol 등), 생물학적 난분해

성 물질도 다량 포함되어 있어 처리하기 어려운 것으로 알려져 있다.³⁾ 계절과 유행에 따라 염색 공정별로 폐수의 배출량이나 성상이 다른 새로운 염료의 개발과 사용으로 다량의 폐수가 배출되고 있으며 하절기에는 폐수의 온도가 40°C를 넘는 경우가 많아 수질환경보전법상 방류수 수질기준이하로 처리하는데 어려움이 많다.⁴⁾

국내의 염색공장에서 발생하는 염색폐수는 주로 응집-활성슬러지 공정, 순산소 활성슬러지-펜톤 공정 등으로 처리하고 있다. 폐수처리 분야에서 광범위하게 이용되고 있는 활성슬러지 공정의 경우 폐수 내의 분해성 유기물의 제거에는 효과적이거나 난분해성 유기물과 색도 제거에는 효과적이지 못하여 처리 후 색도가 문제가 야기될 수 있다.⁴⁾

화학적 산화법으로 유기물을 완전 산화시키는데는 처리비용이 과다 소요되기 때문에 생물학적 처리방법과 병행하여 처리하기도 한다. 그러나 유해 물질을 산화시켜 유해성이 낮은 물질로 전환시키는 공정으로 화학적

†Corresponding author : Division of Health Science, Daegu University

Tel: 82-53-650-8043, Fax: 82-53-650-8049

E-mail : ysparkk@daegu.ac.kr

산화법을 적용할 경우 유용한 처리법이 될 수 있다.^{5,6)}

일반적으로 산업 폐수의 화학적 산화처리에는 오존, 과산화수소, UV/O₃, UV/TiO₂, 펜톤 시약 등이 산화제로 적합하다고 알려져 있고,⁷⁾ 이들 중 과산화수소가 가장 경제적이며 취급하기 쉽고, 독성 물질이나 발색 물질을 생성하지 않는 장점을 갖고 있다.^{8,9)}

화학적 산화법 중 잘 알려진 펜톤 공정은 과산화수소와 OH·의 발생 촉진을 위한 Fe²⁺ 형태의 철염을 폐수 내에 주입하여 수중의 유기물질을 빠르게 산화, 제거하는 공정으로 각종 화학약품폐수와 매립지 침출수, 염화화합물로 오염된 토양 정화에 이르기까지 폭넓게 이용되고 있다.^{10,11)} 그러나 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생과 액상형태로 주입되는 펜톤 시약의 과다주입 등은 기술의 제약점으로 지적되고 있다.

이를 보완하기 위하여 환원 상태의 철인 금속 철(Fe⁰)과 과산화수소를 이용한 펜톤-유사 공정(Fenton-like oxidation)이 개발되고 있는데, 슬러지의 생산이 많은 철염대신 금속 Fe를 사용하기 때문에 기존 펜톤 반응에서 생기는 수산화물 형태의 슬러지 발생을 최소화시키고 Cl⁻, SO₄²⁻ 등의 부산물 발생 또한 억제할 수 있는 장점이 있다.^{12,13)}

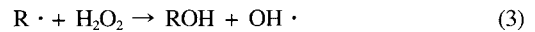
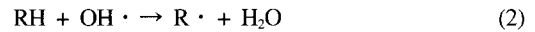
광-펜톤 공정은 OH·을 생성해 유기물을 산화시키는 반응으로 펜톤 반응에서 생성되는 Fe³⁺가 UV에 의해 환원되면서 OH·이 생성되어 초기 주입되는 철염을 줄일 수 있고 UV/H₂O₂ 반응에 의해 처리율이 높다는 장점이 있다.¹⁴⁾ 광-펜톤-유사 공정은 펜톤 반응과 UV/H₂O₂ 반응이 결합된 형태인 광-펜톤 반응에서 Fe²⁺ 형태의 철 대신 입자형태의 금속 철(Fe⁰)이나 Fe³⁺ 철을 이용하여 펜톤-유사 반응과 광-펜톤 반응의 장점을 갖고 있다.¹⁵⁾

본 연구에서는 난분해성 염료인 Rhodamine B(RhB)를 대상으로 펜톤, 펜톤-유사 및 광-펜톤-유사 공정의 최적 조건을 각각 구하고 RhB 농도 감소를 펜톤 공정의 최적 조건과 비교하여 펜톤-유사 공정과 광-펜톤-유사 공정의 타당성을 고찰하였다.

II. 이 론

1. 펜톤과 펜톤-유사 반응

펜톤 반응은 과산화수소가 반응식 (1)과 같이 Fe²⁺에 분해되면서 OH·을 생성하고, OH·이 식 (2)와 같이 유기물(R)과 반응하여 유기라디칼(R·)을 형성하고, 이 유기라디칼은 H₂O₂나 용존산소와 반응하여 산화된다.^{4,16,17)}



H₂O₂와 Fe²⁺가 화학양론적 몰비에 따라 반응하여 OH·을 생성하기 때문에 금속 철을 이용하는 펜톤-유사 반응은 과산화수소의 분해촉진을 위하여 수용액상에서 Fe⁰(zero valent iron)의 원활한 부식반응이 필요하며, Fe⁰는 이러한 반응을 통해 식 (5)~(7)과 같이 Fe²⁺와 Fe³⁺ 및 H₂를 형성한다.¹⁸⁾

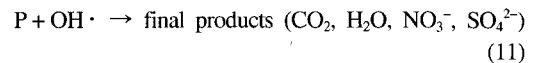
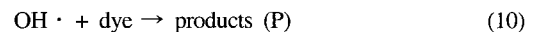
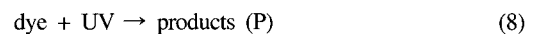


이때 25°C에서 식 (5)의 표준 산화환원전위(ORP)는 440 mV로 수용액 중에 환원 오염물이 존재하는 경우 반응이 비교적 용이하게 진행되며 특히, 낮은 pH에서 반응이 빠르게 진행된다. 또한 Fe⁰의 촉매반응은 철 표면 특성에 따라 달라지는 것으로 알려져 있으며, Fe⁰의 반응성은 입자의 비표면적 크기에 따라 비례적으로 증가하는데 1차 함수로 나타내어진다.¹⁹⁾

식 (5)와 (7)에 의해 발생한 Fe²⁺ 이온이 식 (1)에서와 같이 펜톤 반응에 이용된다.

2. UV/H₂O₂ 반응

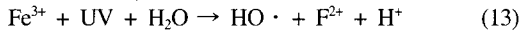
염료는 UV 광자(photon)와 OH·에 의해 공격을 받는데, 아래와 같이 단순화한 반응식에 나타난 바와 같이 UV 광에 의해 직접 분해되거나 H₂O₂의 광분해로 인해 생성된 OH·이 염료를 분해시키는 것으로 알려져 있다.²⁰⁾



3. 광-펜톤 반응과 광-펜톤-유사 반응

광-펜톤 공정에서 OH·형성의 주요 반응은 식 (1)~(4)의 펜톤 반응에 의해 발생하는 OH·과 식 (9)의 H₂O₂의 광분해(photolysis)로 인해 발생하는 OH·와 식 (13)과 같이 ferric ion의 광환원(photoreduction)으

로 인해 발생하는 OH이다.^{21,22)}



0가 철(Fe^0)인 금속 철을 이용한 광-펜톤-유사 반응은 식 (5)~(7)에서 생성된 Fe^{2+} 와 식 (1)에서 H_2O_2 와 반응하여 생성된 OH·이 염료와 반응하며, 식 (8)에서 UV에 의한 염료의 직접산화 및 식 (9)~(12)에서 H_2O_2 와 UV의 반응에 의해 생성되는 OH·이 염료와 반응하며, 식 (13)에 의하여 Fe^{3+} 가 UV에 의해 Fe^{2+} 로 환원되고 환원된 Fe^{2+} 가 펜톤 반응식인 식 (1)에 의해 다시 반응한다.

III. 연구방법

1. 실험재료 및 실험방법

본 실험에 사용한 염료는 Rhodamine B(RhB)를 사용하였으며, 펜톤 반응에 사용한 Fe^{2+} 는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chem.)을, 펜톤-유사반응과 광-펜톤-유사 반응에 사용한 반응촉매제인 철 분말은 약 10~100 μm 의 입경 분포를 가지는 시약용 환원철(Junsei Chem.)을, 과산화수소는 30% 시약용 과산화수소(Junsei Chem.)을 사용하였으며, 실험조건에 따라 주입량을 달리하여 동시에 주입하였다. pH는 2 N 황산과 2 N NaOH 용액을 조제하여 조절하였다.

펜톤 반응 및 펜톤-유사 반응 실험은 여러 반응조건을 동시에 비교 실험할 수 있는 Jar-tester를 이용하였으며, 교반속도를 250 rpm으로 고정하여 실험하였다. 광-펜톤-유사 반응 실험에 사용한 반응기는 직육면체 형태로 되어 있으며, 아크릴로 제작하였고, 유효용적은 1.5 l이었다. 철염의 내부 순환을 위하여 반응기 상부에 교반장치를 설치하여 교반봉을 이용하여 200 rpm의 속도로 교반시켰다. 광원으로 254 nm의 UV-C lamp(8 W) 1~3개를 반응기 중간에 설치하였다.

2. 분석 및 측정

RhB의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(Genesis 5, Spectronic)를 사용하여 RhB의 최대 흡수파장인 554 nm에서 측정하여 나타내었다.

IV. 결과 및 고찰

1. 펜톤 반응의 최적 약품주입 조건

펜톤 반응의 최적 조건을 고찰하기 위하여 Fe^{2+} 와 H_2O_2 농도를 변화시켜 RhB 농도 감소를 Fig. 1에 나

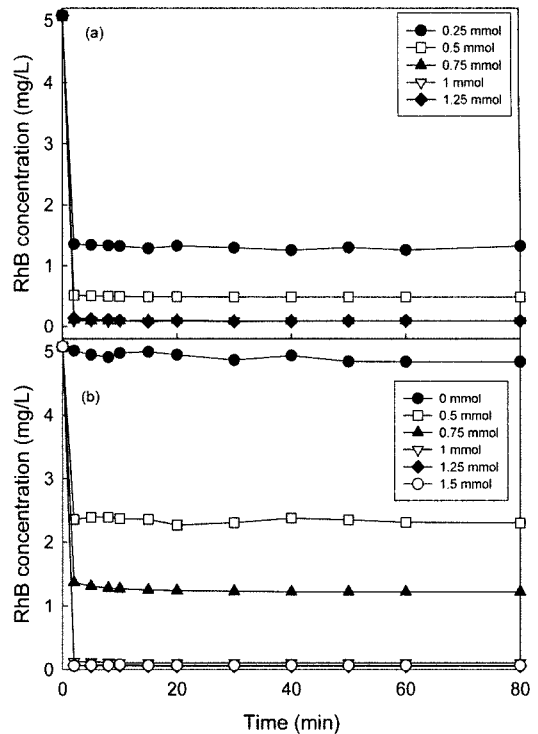


Fig. 1. Effect of Fe^{2+} and H_2O_2 dosage on the decolorization in Fenton process. (a) Effect of Fe^{2+} dosage (H_2O_2 , 10 mmol), (b) Effect of H_2O_2 dosage (Fe^{2+} , 0.75 mmol)

타내었다. Fig. 1(a)는 H_2O_2 농도를 10 mmol로 고정하고 Fe^{2+} 농도를 0.25~1.25 mmol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.069~0.348 g/l)로 변화시켜 최적 Fe^{2+} 농도를 고찰하였는데, Fe^{2+} 농도 증가에 따라 RhB 농도가 빠르게 감소되어 0.75 mmol($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.209 g/l)에서 대부분의 RhB의 색도가 제거되는 것으로 나타났다. 그러나 0.75 mmol 이상의 Fe^{2+} 농도에서는 RhB 농도감소가 발생하지 않았다.

실험한 전체 Fe^{2+} 농도에 대한 반응시간은 2분 내에 종결되는 것으로 나타났다. Fig. 1(b)에 Fe^{2+} 농도를 0.75 mmol로 고정시키고 H_2O_2 농도 변화에 따른 RhB 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 H_2O_2 가 주입되지 않은 경우 약 4.7%의 색도 제거율을 나타내었는데, 이는 펜톤 반응이 발생하지 않아 RhB 농도 감소는 Fe^{2+} 에 흡착되어 제거된 것으로 사료되었다. H_2O_2 가 0.5 mmol 첨가되자 약 53%의 색도 제거율을 나타내었고, 1 mmol이 주입되자 평형에서 97.8%의 제거율을 나타내었다. 1.25 mmol 주입시 98.9%의 제거율을 나타내었고, 1.5 mmol 주입시 98.7%의 제거율을 나타내었는데 이는 scavenging 효과가 나타난 결과이다. 펜톤 반응에

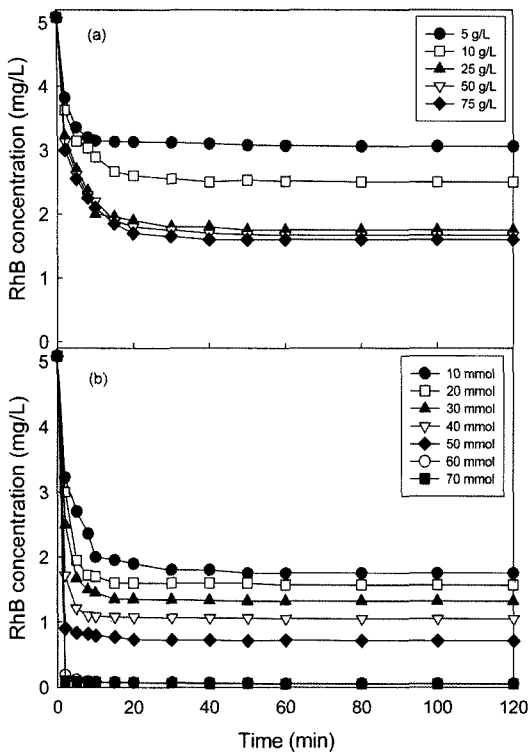


Fig. 2. Effect of Fe⁰ and H₂O₂ dosage on the decolorization in Fenton-like process. (a) Effect of Fe⁰ dosage (H₂O₂, 10 mmol), (b) Effect of H₂O₂ dosage (Fe⁰, 25 g/l).

서 최적 철염과 H₂O₂ 농도는 각각 0.75 mmol (FeSO₄ · 7H₂O, 0.209 g/l)과 1 mmol인 것으로 사료되었다.

2. 펜톤-유사 반응의 최적 약품주입 조건

Fig. 2(a)에 H₂O₂를 10 mmol, pH를 3으로 고정 한 조건에서 펜톤-유사 공정에서 철입자(Fe⁰) 최적주입량을 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보듯이 철입자 주입량에 따라 RhB 농도가 감소하였으며, 25 g/l의 철입자 주입시 평형 농도는 1.75 mg/l, 50 g/l의 경우 1.67 mg/l, 75 g/l은 1.60 mg/l로 나타나 최적 철입자 주입량은 25 g/l인 것으로 나타났다. 펜톤 반응에서 보고되고 있는 잉여 철에 의한 OH·의 scavenging 효과는 나타나지 않았다.²³⁾

Fig. 2(b)에 pH를 3으로 고정 한 조건에서 최적 H₂O₂ 주입량을 고찰하기 위하여 10~70 mmol로 변화시켜 RhB 농도 감소를 고찰하였다. H₂O₂ 농도 증가에 따라 RhB 감소를 나타내었고, 60 mmol 이상의 H₂O₂ 농도에서는 RhB 농도가 감소되지 않아 최적 H₂O₂ 주입량은 60 mmol인 것으로 나타났다. 일반적으로 유기화합물의 분해속도는 H₂O₂ 농도가 임계값에 도달될 때까지 H₂O₂

의 농도 증가에 따라 증가된다, 그러나 임계 농도에 도달되면 유기화합물의 분해속도는 식 (12)와 같이 scavenging 효과에 의해 감소된다.²⁴⁾

본 실험은 70 mmol까지 수행하였으며, 70 mmol에서는 scavenging 효과는 나타나지 않았으나 70 mmol 이상의 H₂O₂ 농도에서 나타날 것이라고 사료되었다. 펜톤-유사 반응의 경우 RhB의 최종적인 색 감소를 위해서는 철입자 주입량 증가보다는 H₂O₂의 주입량에 영향을 더 받는 것으로 나타났다.

정 등²⁵⁾은 철입자를 (Fe⁰) 이용한 펜톤-유사 반응에서 철을 산세척하는 것이 분말 철 표면에서의 산화피막을 제거하여 반응표면적이 증가되어 반응속도가 빨라진다고 보고한 자료와 비교할 때 철입자를 이용한 펜톤-유사 반응에서는 식 (5)~(7)에서 나타난 바와 같이 철입자가 Fe²⁺로의 전환이 율속 단계라고 사료되었다. 펜톤-유사 반응의 적용 타당성을 고찰하기 위하여 펜톤 반응에서의 최적 조건을 구하여 비교한 결과 펜톤 반응의 최적 Fe²⁺ 농도는 0.75 mmol(FeSO₄ · 7H₂O, 0.209 g/l), 최적 H₂O₂ 농도는 1 mmol로 나타나 RhB의 색도 감소를 위한 펜톤-유사 반응의 적용은 철염을 지속적으로 주입하지 않는 장점이 있지만 H₂O₂의 주입량이 크게 차이나기(59 mmol) 때문에 타당성은 없는 것으로 사료되었다.

3. 광-펜톤-유사 반응의 최적 조건

Fig. 3(a)에 광-펜톤-유사 반응에서 H₂O₂ 주입량을 0.625 mmol로 고정하고 최적 철입자 주입량을 나타내었다. 그림에서 보듯이 광-펜톤-유사 반응에서 철입자 농도에 따른 RhB 농도 감소는 크지 않은 것으로 나타났다.

초기 pH 7, 온도 20°C, RhB 농도 5.08 mg/l인 조건에서 반응초기 10분 동안의 반응초기 속도식을 1차 식으로 하여 초기 반응속도상수를 구한 결과 철 주입량이 0 g/l일 경우 0.169 l/min (R²=0.956), 0.13 g/l은 0.191 l/min (R²=0.939), 0.25 g/l은 0.236 l/min (R²=0.969), 0.5 g/l은 0.178 l/min (R²=0.931), 1.0 g/l은 0.168 l/min (R²=0.927)로 나타나 0.5 g/l 이상의 철입자 주입량일 경우 반응속도 상수가 감소하는 것으로 나타났다. 1.0 g/l의 경우 반응 최종농도가 철입자를 주입하지 않은 경우보다 높은 것으로 나타나 최적 철입자 주입량은 0.25 g/l인 것으로 사료되었다. 이와 같은 결과는 최적 농도 이상의 철입자는 UV광의 흡수를 막고, Fe³⁺ 이온의 광-환원을 방해하기 때문인 것으로 판단되었다.²⁶⁾ RhB가 100% 제거되는 시간은 철입자가 주입되지 않은 UV/H₂O₂ 공정의 경우 60분이 소요되고

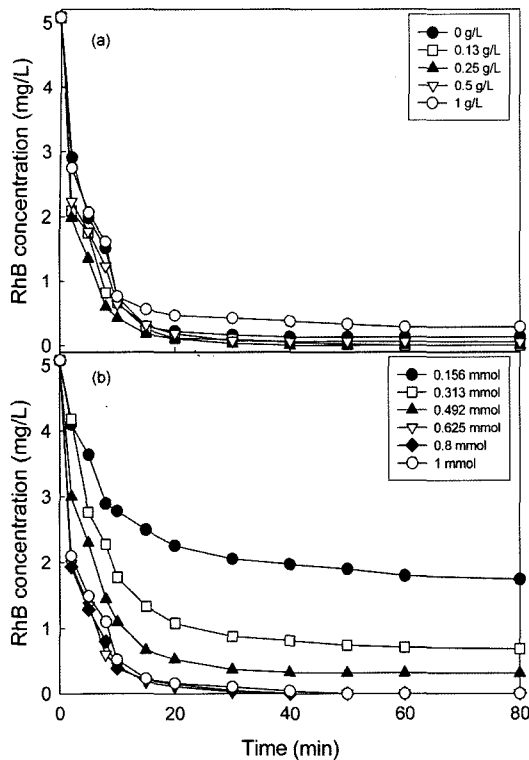


Fig. 3. Effect of Fe⁰ and H₂O₂ dosage on the decolorization in photo-Fenton-like process. (a) Effect of Fe⁰ dosage (H₂O₂, 0.625 mmol), (b) Effect of H₂O₂ dosage (Fe⁰, 0.25 g/l).

철입자가 0.25 g/l 주입되어 구성되는 광-펜톤-유사 반응의 경우는 30분으로 나타나 UV/H₂O₂ 공정에 철입자를 주입한 광-펜톤-유사 반응은 UV/H₂O₂ 반응보다 초기 반응속도가 빠르고 반응종결시간도 감소해주는 것으로 사료되었다.

Fig. 3(b)는 철입자를 0.25 g/l 주입하고 H₂O₂ 량을 0.156~1 mmol로 변화시켰을 때 RhB 농도 감소를 나타내었다. 그림에서 보듯이 H₂O₂ 양이 증가할 때 RhB 농도 감소하는 경향을 보였으나 농도가 증가할수록 증가 폭은 줄어들어 0.625 mmol에서 더 이상 증가하지 않았다. 초기 pH 7, 온도 20°C, RhB 농도 5.08 mg/l 인 조건에서 초기 반응속도상수를 구한결과 H₂O₂ 주입량이 0.156 mmol인 경우 0.059 l/min (R²=0.969), 0.313 mmol은 0.104 l/min (R²=0.989), 0.625 mmol은 0.236 l/min (R²=0.969), 0.8 mmol은 0.228 l/min (R²=0.953), 1 mmol은 0.196 l/min (R²=0.929)로 나타나 0.625 mmol의 주입이 초기 반응속도가 가장 높음으로 나타났다. 0.313 mmol의 경우 반응종결시 93.9%의 RhB 제거율을 얻어 RhB의 완전 색도 제거를 위해서는

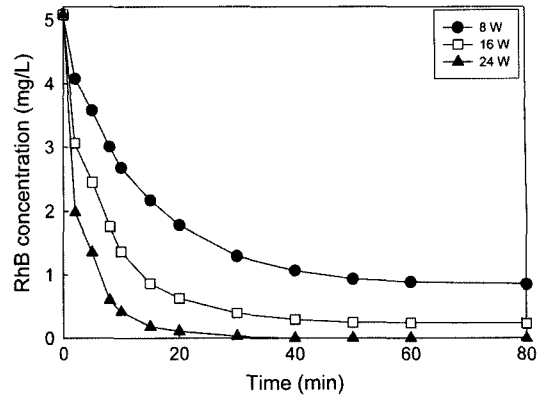


Fig. 4. Effect of UV power on the decolorization in photo-Fenton-like process.

0.625 mmol 이상이 필요한 것으로 사료되었다. 0.8 mmol의 H₂O₂ 주입량부터 초기 반응속도가 감소하고 반응종결시간도 증가하는 것으로 나타나 H₂O₂로 인한 scavenging 효과가 나타나는 것으로 사료되었다. 이와 같은 결과는 Fe³⁺를 이용한 광-펜톤-유사 반응에서 procaine penicillin G의 분해 반응에서 scavenging 효과를 보고한 Arslan-Alaton²⁶⁾과 일치하였다.

Fig. 4에 8 W UV 등 개수를 1~3개로 바꾸어 UV 등 전력을 8~24 W로 변화시켰을 경우의 RhB 색 감소를 나타내었다. UV 등 전력이 증가함에 따라 RhB 농도가 감소되는 경향을 나타내었다. 초기 반응속도상수는 8 W는 0.061 l/min (R²=0.986), 16 W는 0.121 l/min (R²=0.965) 및 24 W는 0.236 l/min (R²=0.969)로 나타났다. UV 등 전력에 따라 초기 반응속도와 RhB 탈색의 정도가 달라지는 것은 식 (8)에서와 같이 UV에 의한 RhB의 직접 분해, 식 (9)의 H₂O₂와 UV의 반응에 의한 OH·의 생성 및 식 (13)에서 Fe³⁺의 Fe²⁺로의 광환원으로 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.

세 반응 모두 최적 조건에서 98% 이상의 RhB의 색 감소를 얻을 수 있었으나 각 반응에 소요되는 시약의 양을 비교해 본 결과 펜톤 반응의 최적 철입 농도는 0.75 mmol, H₂O₂는 1 mmol로 나타났고, 펜톤-유사 반응의 최적 철입자 양과 H₂O₂ 주입량은 각각 25 g/l, 60 mmol, 광-펜톤-유사 반응의 최적 철입자 양과 H₂O₂는 각각 0.25 g/l와 0.625 mmol로 나타나 펜톤-유사 반응의 경우 다량의 철입자와 H₂O₂ 소비로 인해 RhB의 탈색반응에는 적절하지 않은 것으로 나타났다. 그러나

펜톤 반응과 광-펜톤-유사 반응의 경우 주입하는 철입자 양과 H₂O₂ 양이 적어 적절한 것으로 사료되었다. 펜톤 반응과 광-펜톤-유사 반응을 비교해 보면 펜톤 반응의 철염 주입량은 0.75 mmol(FeSO₄ · 7H₂O, 0.209 g/l)에 비해 광-펜톤-유사 반응의 철입자 주입량은 0.25 g/l로 주입량이 약간 많지만 철염은 1회성인데 반해 철입자는 여러번 사용이 가능하기 때문에 철염 주입량을 줄일 수 있고, H₂O₂ 주입량은 두 공정의 경우 1 mmol과 0.625 mmol로 나타나 광-펜톤-유사 공정의 시약 주입량이 펜톤 주입량보다 다소 적은 것으로 나타났다. 그러나 UV 등 시설비와 유지비를 감안할 경우 최종적인 경제성은 좀 더 자세하게 조사할 필요성이 있는 것으로 사료되었다.

4. 펜톤-유사 반응과 광-펜톤-유사 반응의 최적 pH

펜톤 반응에서 최적 pH는 일반적으로 3 부근이라고 알려져 있다.^{27,28)} 펜톤 반응, 펜톤-유사 반응 및 광-펜톤-반응의 최적 조건을 알아내기 위하여 pH 변화에 따른 RhB 농도변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 보듯이 펜톤 반응의 경우 pH가 3으로 감소할수록 RhB 농도가 감소하는 것으로 나타났고, pH가 낮을수록 초기 반응이 빠른 것으로 나타났다. 펜톤 반응의 경우 pH 변화에 대해 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, 빠른 반응종결 시간과 99% 이상의 RhB 색도 제거를 위해서는 pH 5 이하에서 운전하는 것이 유리하다.

펜톤-유사 반응의 경우 Fig. 5(b)에서 보듯이 pH가 낮아질수록 RhB 농도 감소가 큰 것으로 나타났다. pH 7~9 범위에서는 RhB 농도감소가 크지 않은 것으로 나타났고, RhB의 완전한 색 감소를 위해서는 pH 3에서 운전하여야 하는 것으로 나타났다. Hsueh 등²⁴⁾은 Fe³⁺를 이용한 펜톤-유사반응에서 Azo 염료인 Red MX-5B의 제거를 위한 최적 pH는 2.5-3.0이며, 4.5 이상의 경우 pH에서 제거율이 낮았다는 보고와 유사한 결과를 얻었다.

펜톤-유사 반응에서 산성영역의 pH 범위에서 반응이 중성이상 영역에서의 pH보다 빠른 것은 철입자의 부식 반응이 낮은 영역의 pH에서 원활하게 일어났기 때문이라고 사료되었다. 펜톤 반응과는 다르게 펜톤-유사 반응은 pH에 가장 큰 영향을 받는 것으로 나타났고 낮은 pH에서 적절한 철 부식반응[식 (5)~(7)]이 선결조건이라고 판단되었다.

Fig. 5(c)는 광-펜톤-유사 반응에서 pH 변화에 따른 RhB 농도변화를 나타내었다. 광-펜톤-유사 반응도 pH가 감소함에 따라 RhB 농도가 감소되는 것으로 나타

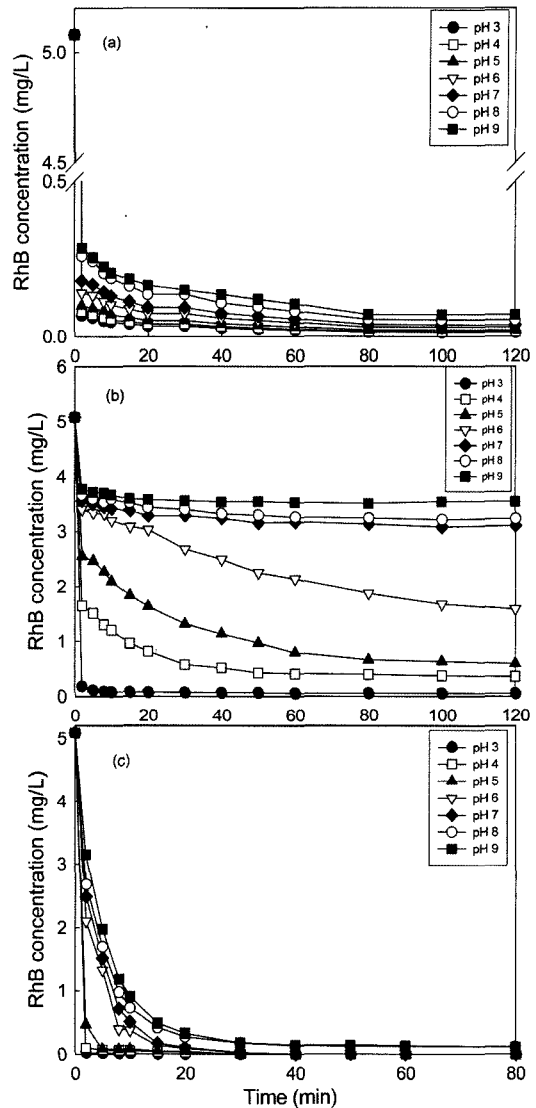


Fig. 5. Effect of pH on the decolorization in Fenton, Fenton-like and photo-Fenton-like process. (a) Fenton, (b) Fenton-like, (c) Photo-Fenton-like process.

났다. 5 이하의 pH에서는 초기 반응속도가 펜톤-유사 반응과 같이 매우 빠르고 RhB 완전 탈색시간도 5분 이내로 빠른 것으로 나타났다. pH 6과 7은 초기 반응속도와 완전 탈색시간이 5 이하의 pH보다 느린 것으로 나타났으나 30분이면 RhB의 완전 탈색이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 8 이상의 pH에서는 RhB 제거율이 98% 정도로 대부분의 색이 없어지지만 완전한 탈색은 어려운 것으로 사료되었다. Neamtu 등²⁹⁾은 높은 pH에서 낮은 반응성은 광-펜톤 반응의 전개를 방해하

는 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 형성과 침전 때문이라고 보고하였으며, Fe^{3+} 가 다른 pH 값의 용액에서 다른 형태의 복합체를 형성하고 Fe^{3+} 에 의한 광 흡수(light absorption)의 양자 수율(quantum yield)이 광 흡수의 원인이 되는 특정 종들에 직접 영향을 받기 때문에 반응활성도가 낮아진다고 보고한 Perez 등³⁰⁾의 결과와 유사한 결과를 얻었다.

V. 결 론

1. 펜톤 반응에서 최적 철염과 H_2O_2 농도는 각각 0.75 mmol($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.209 g/l)과 1 mmol인 것으로 사료되었다. 펜톤-유사 반응에서 최적 철입자 주입량은 25 g/l, 최적 H_2O_2 주입량은 60 mmol인 것으로 나타났다. 광-펜톤-유사 반응에서 최적 철입자와 H_2O_2 주입량은 각각 0.25 g/l, 0.625 mmol로 나타났고, 철입자를 주입하지 않은 UV/ H_2O_2 와 비교할 경우 광-펜톤-유사 반응은 UV/ H_2O_2 반응보다 초기 반응속도가 빠르고 반응종결시간도 감소하였다.

2. 실험한 세 반응 모두 98% 이상의 RhB 색 제거율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 펜톤-유사 반응은 재사용가능한 철입자를 사용할 수 있는 장점이 있으나 H_2O_2 농도가 펜톤 반응이나 광-펜톤-유사 반응에 비해 다량 소요되므로 실제 공정에서 적용 타당성이 없는 것으로 사료되었다. 펜톤 반응과 광-펜톤-유사 반응에 소요되는 시약 양은 비슷하게 나타났다.

3. 광-펜톤-유사 반응은 UV 등 전력에 따라 UV에 의한 RhB의 직접 분해, H_2O_2 와 UV의 반응에 의한 $\text{OH} \cdot$ 의 생성 및 Fe^{3+} 의 Fe^{2+} 로의 광 환원으로 인한 $\text{OH} \cdot$ 의 발생이 영향을 받기 때문에 완전한 탈색을 위해서는 적절한 UV 등 전력의 필요하다고 사료되었다.

4. 세 반응 모두 최적 pH는 3인 것으로 나타났다. 펜톤 반응은 pH 변화에 대해 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났으나, 빠른 반응종결시간과 99% 이상의 RhB 색도 제거를 위해서는 pH 5 이하에서 운전하는 것이 유리하다. 펜톤-유사 반응은 낮은 영역에서의 pH에서 철입자의 부식반응이 원활하게 이루어지므로 RhB의 완전한 색도 감소를 위해서는 pH 3에서 운전하여야 하는 것으로 나타났다. 광-펜톤-유사 반응도 pH가 감소함에 따라 RhB 농도감소가 커지는 것으로 나타났다. pH 7 이하에서 운전할 경우 RhB의 완전 탈색이 가능한 것으로 나타났고 세 반응 중 운전 pH 범위가 넓게 나타났다. 세 반응의 pH에 대한 민감도는 펜톤-유사 반응 > 광-펜톤-유사 반응 > 펜톤 반응으로 나타났다.

참고문헌

1. 박영식, 안갑환 : 오존, 오존 및 UV 후처리가 염색폐수의 COD와 색도제거에 미치는 영향. 한국환경위생학회지, 27(4), 93-98, 2001.
2. 김선희, 이상호 : 펜톤산화와 오존산화 조합에 따른 염색폐수의 유기물질 및 색도 처리효율 비교 평가에 관한 연구. 상하수도학회지, 18(6), 778-784, 2004.
3. 황병호, 강명근, 김현경, 원호식, 공성호, 배우근 : 생물학적 및 Fenton 공정에 의한 염색종합폐수의 유기물질 및 색도 제거특성. 대한환경공학학회지, 25(9), 1085-1091, 2003.
4. 오동규, 윤태일 : Fenton's Reagent를 이용한 염색폐수의 처리. 대한환경공학학회지, 13(2), 123-129, 1991.
5. 이상호, 문혜진, 김유미 : 펜톤 산화 방법에 따른 염색폐수 처리 효율 향상에 관한 연구. 대한환경공학학회지, 25(2), 87-93, 2003.
6. 조일형, 고영림, 이소진, 이홍근, 조경덕 : Fenton 및 Photo-Fenton 산화공정을 이용한 염색폐수의 처리에 관한 연구. 한국환경위생학회지, 26(4), 29-37, 2000.
7. Adams, C. E., Ford, D. L. and Eckenfelder, W. W. : Development of design and operation criteria for wastewater treatment. *Environmental Press, Inc.*, Nashville, 1981.
8. Sims, A. F. E. : Phenol oxidation with hydrogen. *Effluent and Water Treatment Journal*, 21(3), 109-121, 1981.
9. Wang, Y. T. : Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds. *Environmental Science Technology*, 64(3), 268-273, 1992.
10. 장윤영, 최상일, 이철호 : 매립지 침출수처리를 위한 펜톤유사반응에 관한 연구. 한국물환경학회지, 16(3), 413-420, 2000.
11. Luching, F., Koser, H., Jank, M. and Ritter, A. : Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Research*, 32(9), 2607-2614, 1998.
12. Kang, G. G., Kim, S. Y., Chang, Y. Y., Bae, B. H. and Chang, Y. S. : Steelers' dust-catalyzed oxidative treatment of landfill leachate. *Korean Society of Soil and Groundwater Environment*, 7(1), 25-31, 2002.
13. 이용, 이성재, 박규홍, 배범한, 장윤영, 장윤석 : 제강분진을 이용한 4-chlorophenol의 펜톤유사 산화반응. 한국물환경학회지, 19(4), 401-414, 2003.
14. 이상호, 최봉중, 이승목, 김영운 : Fenton 공정과 Photo-Fenton 공정의 매립지 침출수 처리효율 비교. 대한환경공학학회지, 24(3), 467-475, 2002.
15. Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K. H. and Kam, S. K. : A study of kinetic modeling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation. *Journal of Hazardous Materials, B*, 121, 119-126, 2005.
16. Bossmann, S. H., Oliveros, E., Gb, S., Siegwart, S., Dahlen, E. P., Payawan, L., Straub, M., Wnrer, M., Braun, A. M. : New evidence against hydroxyl radi-

- cals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions. *Journal of Physical Chemistry A.*, **102**, 5542-5550, 1998.
17. 임학규, 남궁규철, 윤제용 : 펜톤 화학 반응의 이론적 이해. *공업화학*, **16**(1), 9-14, 2005.
 18. 배법한, 정재훈, 이성재, 장윤영, 박규홍, 장윤석 : 제강분진을 촉매로 활용한 펜톤유사산화에 의한 고농도 para-nitrophenol의 처리. *대한환경공학회지*, **23**(10), 1749-1760, 2001.
 19. 장윤영, 최승희, 황경엽 : 나노크기 미세 철입자를 이용한 질산오염수의 고속탈질처리. *한국물환경학회지*, **14**(4), 463-468, 1998.
 20. Malik, P. K. and Sanyal, S. K. : Kinetics of decolorization of azo dyes in wastewater by UV/TiO₂ process. *Separation and Purification Technology*, **36**, 167-175, 2004.
 21. Kang, S. F., Lioa, C. H. and Po, S. T. : Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere*, **41**, 1287-1294, 2000.
 22. Faust, B. C. and Hoigne, W. H. : Photolysis of Fe complexes as sources of OH radicals in clouds, fog, and rain III. *Atmospheric Environment. A*, **24**, 79-89, 1990.
 23. 박성호, 한인섭 : Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺/H₂O₂ 시스템을 이용한 침출수의 Fenton 산화반응. *대한환경공학회지*, **27**(4), 402-408, 2005.
 24. Hsueh, C. L., Huang, Y. H., Wang, C. C. and Chen, C. Y. : Degradation of azo dyes using low iron concentration of fenton and fenton-like system. *Chemosphere*, **58**, 1409-1414, 2005.
 25. 정동철, 장윤영, 최상일 : 0가 철에 의한 난분해성 유기물질의 펜톤유사반응에 관한 연구. *대한환경공학회 추계학술발표회 논문집*(1), 29-30, 1999.
 26. Arslan-Alaton, I. and Gurses, F. : Photo-fenton-like and phto-fenton-like oxidation of Procaine Penicillin G formulation effluent. *Journal Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, **165**, 165-175, 2004.
 27. Sevimli, M. F. and Kinacl, C. : Decolorization of textile wastewater by ozonation and Fenton's process. *Water Science Technology*, **45**(12), 279-286, 2002.
 28. 성일화 : 펜톤산화 반응에 의한 복합폐수의 처리효율 연구. *한국환경보건학회지*, **32**(5), 446-450, 2006.
 29. Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I. and Kettrup, A. : Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **161**, 87-93, 2003.
 30. Perez, M., Torrades, F., Domenech, X. and Peral, J. : Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, **36**, 2703-2710, 2002.