

일체형 산화철 촉매를 전극으로 하는 전기펜톤산화법

최윤정^{*,**} · 주재백^{**} · 김상훈^{*,***,†}

*한국과학기술연구원 물질구조제어연구센터, **홍익대학교 화학공학과, ***과학기술연합대학교 나노-정보 융합
(2017년 12월 11일 접수, 2017년 12월 13일 심사, 2017년 12월 26일 채택)

An Electro-Fenton System Using Magnetite Coated One-body Catalyst as an Electrode

Yun Jeong Choe^{*,**}, Jeh Beck Ju^{**}, and Sang Hoon Kim^{*,***,†}

**Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea*

***Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Korea*

****Division of Nano & Information Technology, University of Science and Technology, Daejeon 34113, Korea*

(Received December 11, 2017; Revised December 13, 2017; Accepted December 26, 2017)

초 록

하폐수 고도산화처리(AOP, advanced oxidation process) 중 하나인 펜톤산화법과 전기화학적 방법을 결합한 전기펜톤산화법의 cathode에 stainless steel mesh (SUS mesh)를 적용하였다. 난분해성 물질인 염료 methylene blue (MB) 용액에 대해서, SUS mesh의 표면 처리 및 산화철 코팅 여부에 따라 전기펜톤산화 처리의 효율이 어떻게 달라지는지를 비교, 분석하였다. MB분해 반응의 효율 비교를 통해 mesh 표면에 코팅된 산화철의 양이 많을수록 전극의 촉매 특성이 높아짐을 확인하였고, 이는 전극표면에서 in situ로 발생하는 과산화수소의 발생량이 높아지는 것과 연관이 있었다. 전류-전위 순환법(CV)을 통해 개발된 전극의 전기화학적 특성을 평가해 본 결과, mesh 표면에 코팅된 산화철의 양이 많을수록 전기화학적 산화-환원 특성 또한 개선되었고, 이것이 우수한 전기펜톤산화 전극으로서의 성능과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

Abstract

A stainless steel mesh was applied to the cathode of an electro-Fenton system. Methylene blue (MB) solution was chosen as the model waste water with non-biodegradable pollutants. For the model waste water, the degradation efficiency was compared among various SUS mesh cathodes with different surface treatments and magnetite coatings on them. With increasing amount of the magnetite coating on SUS mesh, the degradation efficiency also increased. The improved electro-catalytic characteristic was explained by the increased amount of in situ generated hydrogen peroxide near the cathode surface. Cyclic voltammetry data also showed improved electro-catalytic performance for SUS mesh with more magnetite coatings on them.

Keywords: advanced oxidation process, fenton process, methylene blue, magnetite, sus-mesh electrode

1. 서 론

최근 산업 폐수 및 생활 하수 내 포함되는 오염물질의 종류가 다양해지면서 기존의 물리적, 화학적, 생물학 처리 기법으로는 분해되지 않는 난분해성 오염물질에 의한 수질 오염이 심각한 문제로 대두되고 있다. 이에 대응하기 위하여 고도산화처리기술(advanced oxidation process, AOP)에 대한 연구 개발이 활발히 이루어지고 있다. 그중 가장 널리 알려진 기술로 펜톤산화법(Fenton's reaction)이 있는데, 이 방식에서는 산화제인 과산화수소(H₂O₂)를 철이온으로 활성화 시켜서 폐수 내에서 OH 라디칼 생성시켜 이 라디칼들이 난분해성 물질을 무차별적으로 산화분해한다[1,2]. 최근에는 펜톤산화법의 여러 가지 문제

점들을 해결하기 위하여 전기화학적 방법과 결합한 전기펜톤산화법(electro-Fenton reaction)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[3]. 전기펜톤산화반응은 철이온과 과산화수소를 이용하는 펜톤산화법을 응용하여, cathode에서 물속 용존산소를 환원시켜 과산화수소를 in situ로 발생시키고 외부에서 투입한 철염으로 활성화하는 방법, 또는 anode에서 철이온을 발생시켜서 외부에서 투입된 과산화수소를 활성화하는 방법 등이 있다[4,5]. 하지만 이러한 반응은 과산화수소의 직접 투여로 인한 비용 문제나 추가된 철 이온이 반응 후 슬러지를 형성하는 문제 등을 야기하는 문제점을 가지고 있다[6,7]. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 최근 우리 연구에서는 metal foam을 기본지지체로 하고 그 위에 금속산화물을 코팅한 cathode를 일체형 촉매로 사용하고 전기화학적 방법을 추가하여 과산화수소를 in situ로 생성하고 반응 후 슬러지 발생을 억제하는 전기펜톤산화 시스템을 보고하였다[8]. 그러나 이 연구에 사용된 metal foam은 원래 온도 변화나 기계적 진동의 폭이 심한 극한 환경에 적용되는 용도로 개발된 고가의 재료로, 비록 우수한 특성을 가지기는 하지만 비용문제를 중시할 수밖에

† Corresponding Author: Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea
Tel: +82-2-958-5426 e-mail: kim_sh@kist.re.kr

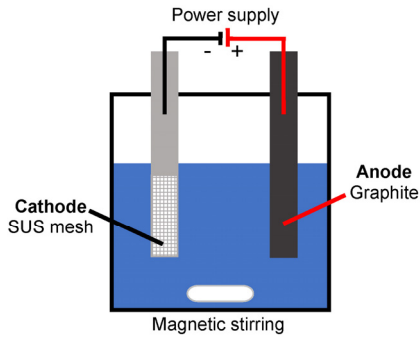


Figure 1. Schematic diagram of our electro-Fenton system.

없는 하폐수처리에 적용하기에는 실질적으로 무리가 있다. 이에 이번 연구에서는 metal foam 대체재로서 구하기 쉽고 비용적 부담이 적은 stainless steel mesh (SUS mesh)를 기판지지체로 cathode에 적용하였고, 지지체 표면 처리 및 열처리 조건에 따라 수처리 효율이 어떻게 달라지는지를 비교, 분석하였다. SUS mesh에 산화철을 안정적으로 코팅하기 위하여 우선 sand-blasting법을 사용하여 SUS mesh 표면을 거칠게 표면처리하고, 이 mesh 위에 wash-coating법을 이용하여 산화철(magnetite)분말을 코팅하였다. 모델 오염물질로는 난분해성 물질로 대표적인 염료 메틸렌블루(methylene blue, MB)를 사용하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에 사용된 시약은 Fe_3O_4 (95%, Sigma-Aldrich), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cl}$ methylene blue solution (0.05 wt% in H_2O , Sigma-Aldrich), Na_2SO_4 ($\geq 99.0\%$, Sigma-Aldrich), H_2SO_4 (99.999%, Sigma-Aldrich), $\text{NH}_4\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$), CH_3COONa (Sigma-Aldrich, $\geq 99.0\%$), 1,10-phenanthroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$), neocuproine ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2$, Sigma-Aldrich, $\geq 98\%$), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, $\geq 98.0\%$), phosphate buffer (SAMCHUN, pH7.2), $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), H_2O_2 (Sigma-Aldrich, 29.0~32.0 wt%, H_2O_2 basis)이었고, CH_3OH (99.8%), $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (99%), CH_3COCH_3 (99.8%)은 대정화금 제품을 사용하였다. 전극은 cathode로 일반적인 방충망이나 체로 사용되는 SUS 304 mesh (60 mesh, $130 \mu\text{m}$) $2 \times 2 \text{ cm}$ 를 사용하였고, anode로는 graphite plate $3 \times 4 \text{ cm}$ 를 사용하였다.

2.2. 실험방법

Cathode 전극은 기본적으로 SUS mesh 표면에 산화철을 코팅한 일체형 촉매를 사용하였다. SUS mesh에 산화철을 코팅하기에 앞서 열처리를 통해 표면을 산화시켰다. 열처리 조건은 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 또는 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 각각 1 h씩, 승온 속도는 $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 Air 분위기로 진행하였다. 그 후 acetone, ethanol, D.I water 순으로 초음파세척하고 평균 $25 \mu\text{m}$ 의 크기의 모래 분말을 이용한 sand-blaster로 표면을 거칠게 만들었다. 이 과정을 통하여 표면적을 극대화시키고 산화철 코팅층과의 접착 특성을 향상시키고자 하였다. 이후 SUS mesh에 산화철을 wash-coating법으로 코팅하였다. Wash-coating법에서는 100 mL의 D.I water와 10 wt%의 산화철을 350 rpm으로 교반시킨 슬러리에 sand-blasting 처리된 SUS mesh를 30 s간 담지한 후 꺼내어 바로 air blowing으로 여분의 슬러리를 제거한 후, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에서 24 h 동안 건조시켰다. Thermogravimetric analysis (TGA)는 Air 분위기에서 주입 속도를 100

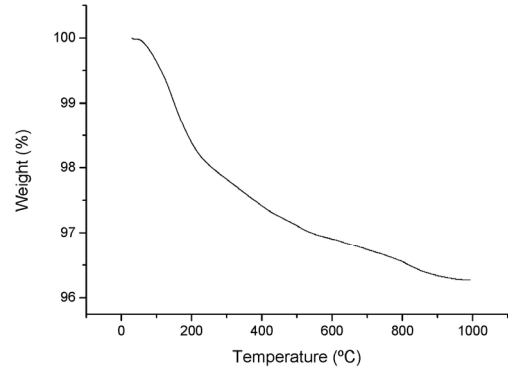


Figure 2. TGA graph of bare SUS mesh.

mL/min, 승온 속도를 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하였다(Q1000, TA Instrument).

본 실험에 사용된 실험 장치는 다음과 같다(Figure 1). 150 mL의 비커에 10 ppm의 메틸렌블루 용액 0.1 L를 담았다. 그 뒤 준비된 cathode와 anode를 용액 안에 담고 그 간격은 3 cm로 고정하였다. 용액을 magnetic stirrer로 300 rpm으로 교반하면서 0.2 M Na_2SO_4 를 전해질로 첨가해 주었다. 이후 양 전극에 3 V의 전압을 건 뒤 시간대 별로 MB의 분해 정도를 측정하기 위해 각 시간대별로 1 mL의 샘플을 채취하여 methanol로 quenching하여 반응을 정지시켰다.

실험 도중 in situ로 발생하는 과산화수소의 양을 측정하기 위하여 같은 방식으로 실험장치를 꾸미고 MB를 투입하지 아니한 순수 D.I water에서 각 시간대별로 각 1 mL씩 샘플을 채취하였고, 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline법을 사용하여 발생한 과산화수소의 농도를 측정하였다. 또한 in situ로 발생한 Fe^{2+} 의 농도를 측정하기 위하여 1,10-phenanthroline법을 사용하였다[9,10].

2.3. 분석방법

Sand-blasting 처리를 한 SUS mesh 표면의 형상 및 조성을 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다(FEI, Insect F50). 용액 내 MB의 농도는 UV-vis spectrophotometer (Cary 100 UV-VIS)를 사용하여 660 nm에서 흡광도를 측정하였고, 생성된 과산화수소의 농도와 용출된 Fe^{2+} 의 농도는 각각 454 nm와 510 nm에서 측정하였다. 개발된 일체형 촉매전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위해서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 ZIVE SP2 (WonATech)로 측정하였다. 개발된 촉매전극을 작동전극(working electrode)으로 두고, 기준전극(working electrode)으로는 Ag/AgCl 전극을, 반대전극(counter electrode)으로는 Pt wire를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SUS mesh 전극 표면 분석

실험방법에서 상술한대로 상온에서 SUS mesh 표면을 sand-blasting 후 산화철 분말을 코팅하기에 앞서, 열처리를 통해 SUS mesh 표면을 산화처리하고 sand-blasting이 용이하게 만들었다. 이 산화처리가 SUS mesh에 미치는 영향을 알아보기 위하여 우선 TGA를 이용한 열분석을 시행하였다(Figure 2). TGA 결과에 따르면 SUS mesh는 $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 무게 변화가 3.7% 정도로 매우 적었다. 이 결과는 표면에 남아있었던 불순물 등이 연소되어 날아간 것 이외에는 mesh 자체의 질량이 감소하지는 않았다는 점을 뜻한다. 즉, $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 SUS mesh의 열적 안정성이 매우 높음을 보여준다. 그러나 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 고온에서

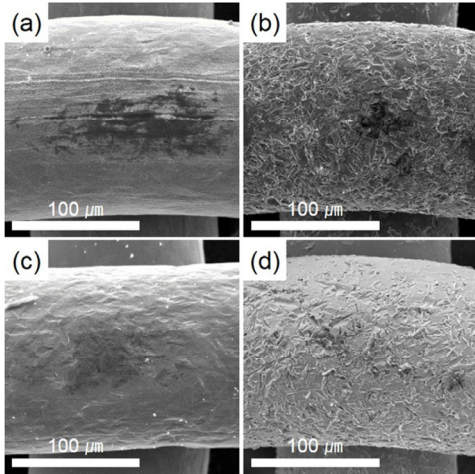


Figure 3. SEM images of (a) 700 °C heat-treatment, (b) 700 °C heat treatment after sand-blasting, (c) 800 °C heat-treatment, (d) 800 °C heat treatment after sand-blasting SUS meshes.

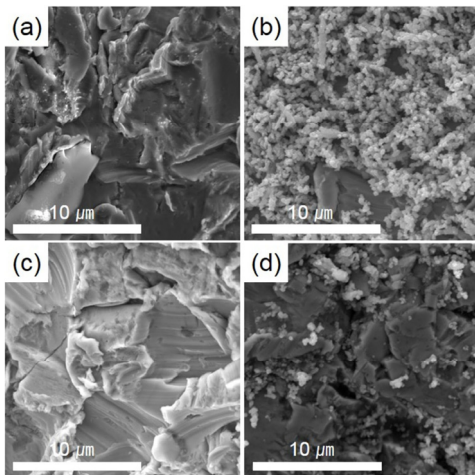


Figure 4. Zoomed in SEM images of (a) before and (b) after wash-coating on 700 °C heat-treatment, (c) before and (d) after wash-coating on 800 °C heat-treatment SUS meshes.

열처리를 하는 경우, SUS mesh의 취성(brittleness)이 높아져 쉽게 부서졌다. 따라서 상온 가공전 열처리는 800 °C 이하로 제한하였고, 열처리를 통해 표면에 산화막을 형성시켰다. Figure 3는 열처리를 통해 산화된 SUS mesh와 sand-blasting 후 SUS mesh의 표면을 보여준다. 700 °C에서 1 h 동안 열처리를 한 SUS mesh의 표면에 수십 nm의 산화물이 코팅된 것을 확인하였다(Figure 3(a)). EDAX (energy dispersive spectrometer)로 산화물의 조성을 확인해 본 결과, 기존 SUS mesh에 비해 산소 함량이 700 °C 열처리 후 19.72 wt%, 800 °C 열처리 후 12.06 wt% 증가한 것을 통해 산화막이 형성된 것임을 알 수 있었다. 열처리를 거친 SUS mesh를 상온에서 평균 25 μm의 크기의 모래 분말을 이용한 sand-blasting으로 표면처리 하였다. 저배율 SEM 이미지인 Figure 3(b), (d)에서 알 수 있듯이 표면처리 후 SUS mesh 표면에 전체적으로 요철이 충분히 형성되었다. Figure 4(a), (c)는 sand-blasting 표면처리 후 SUS mesh 한가닥의 일부 표면을 고배율로 보여주는데, 열처리 온도와 관계없이 표면에 거친 요철들이 잘 형성되어있는 것을 보여준다. 이후 표면처리된 SUS mesh에 산화철을 wash-coating하였다.

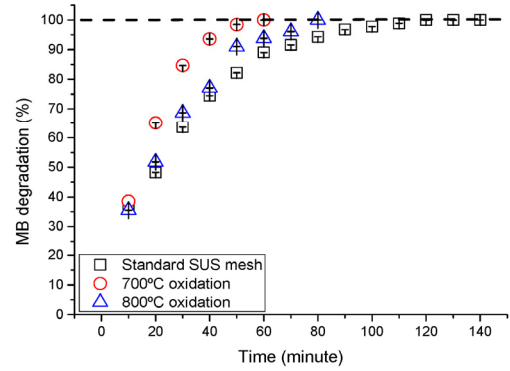


Figure 5. Effect of Cathode types on the removal rate of MB.

wash-coating 후 표면의 형상은 SEM 관찰 결과, 표면에 산화철이 고루 분포되어 있었다. Figure 4(b),(d)가 산화철 wash-coating 후 SUS mesh 한가닥의 일부를 보여주는데, 구형의 산화철 분말들이 요철 구조구석에 전체적으로 잘 코팅되어있는 것을 볼 수 있다. EDAX 분석에서도 아무런 처리를 하지 않은 SUS mesh (standard SUS mesh)와 비교하였을 때 Fe 비율이 증가한 것을 통해 산화철이 코팅되었음을 알 수 있었다. 다만 코팅량은 wash-coating 및 air blowing 정도에 따라 변화가 있었으나, SUS mesh 중량 대비 10~20 wt% 정도의 값을 나타내었다.

3.2. 전기펜톤산화법을 이용한 MB 분해 특성

앞 절에서 준비된 SUS mesh 기반 일체형 촉매들을 cathode 전극에 적용하고 Figure 1과 같은 전기펜톤산화 장치를 꾸민 뒤, 전압을 3 V로 구간거리를 3 cm로 유지한 상태에서 10 ppm의 MB에 대해 산화분해 정도를 측정하였다. 반응 전에 0.2M의 H₂SO₄를 통해 pH를 3으로 맞춘 뒤, UV-Vis 측정으로 시간대별 MB의 농도를 측정하였다(Figure 5). 비교 전극으로는 standard SUS mesh를 사용하였다. MB 100% 분해에 걸리는 시간은 산화철 분말을 코팅을 하지 않은 standard SUS mesh를 이용하였을 때 약 140 min으로 가장 길었고, 700 °C에서 열처리를 한 뒤 산화철을 코팅한 전극의 경우는 약 50 min, 800 °C에서 열처리를 한 뒤 산화철을 코팅한 전극의 경우는 약 80 min 정도였다. 즉, 산화철을 코팅한 전극을 사용했을 때 분해속도가 높아진 것을 확인하였고, 그 중에서도 700 °C에서 열처리 후 산화철을 코팅한 전극이 800 °C에서 열처리를 한 뒤 산화철을 코팅한 전극보다 빠른 MB 분해율을 보였다.

이 차이를 설명하기 위하여 각기 다른 온도에서 열처리한 SUS mesh에 대한 산화철 코팅량을 비교하기 위해 코팅 전후의 무게변화량을 측정하였는데, 700 °C에서 열처리 한 SUS mesh에 대한 코팅량이 SUS mesh 중량대비 12.1%로 800 °C 시료에 대한 8.1% 보다 더 많았다. 즉, 반응에 참여할 수 있는 산화철의 양이 700 °C 시료에 더 많이 존재했다. Figure 6는 MB 분해 도중 cathode 전극의 질량 변화를 보여주는데, 700 °C 시료의 질량감소가 800 °C 시료의 질량감소보다 작았고, 이는 산화철의 SUS mesh 표면에 대한 부착특성도 700 °C 시료가 800 °C 시료보다 뛰어난 것을 뜻했다.

열처리 후 산화철을 코팅한 SUS mesh의 촉매 내구성을 알아보기 위하여 각 전극을 같은 조건하에서 반복해서 MB 분해 제거 실험에 적용하였다(Figure 7). 700 °C 시료 및 800 °C 시료 모두 세 번째 반복 사용까지는 비슷한 경향으로 MB를 분해하는 것을 알 수 있었다. 떨어져 나오는 산화철의 양도 1 ± 0.5 mg으로 변화가 거의 없었다. 이는 1 h 동안 SUS mesh 중량대비 5 wt% 정도인 손실량으로, Figure 6에서와 유사한 값을 보여주었다. 이 분해 반응들의 시간에 따른 감소

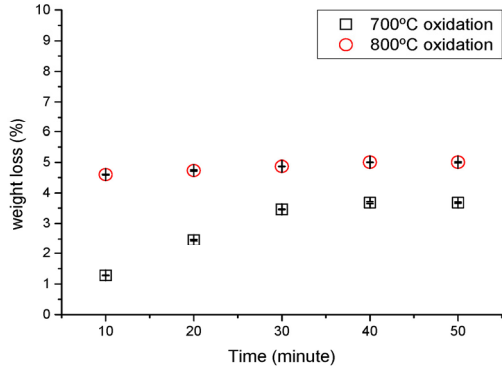


Figure 6. Weight loss comparison of magnetite coated SUS meshes with different heat treatment conditions.

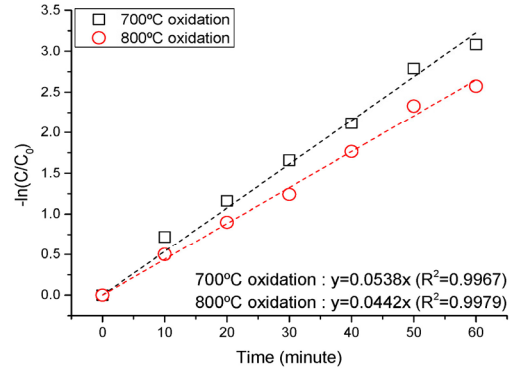
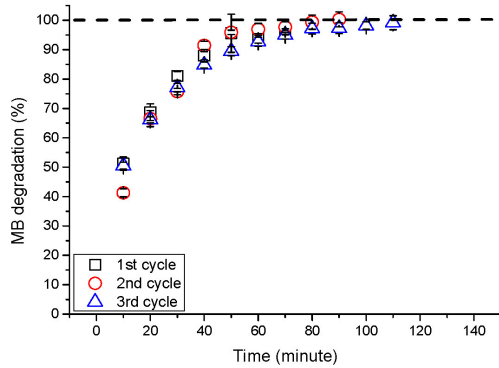
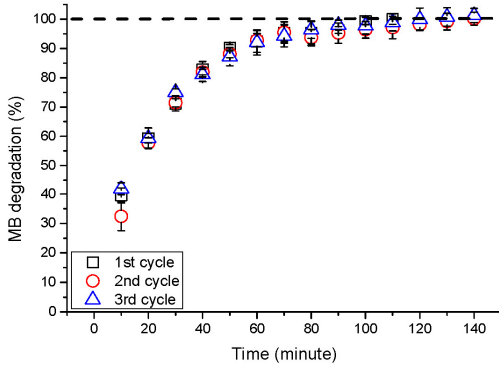


Figure 8. Reaction rate constant comparison.



(a)



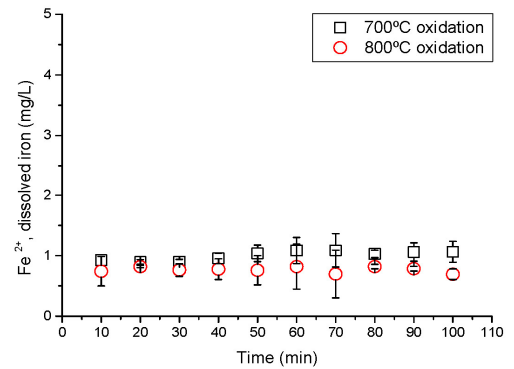
(b)

Figure 7. Reuse of catalyst prepared at (a) 700 °C oxidation and (b) 800 °C oxidation.

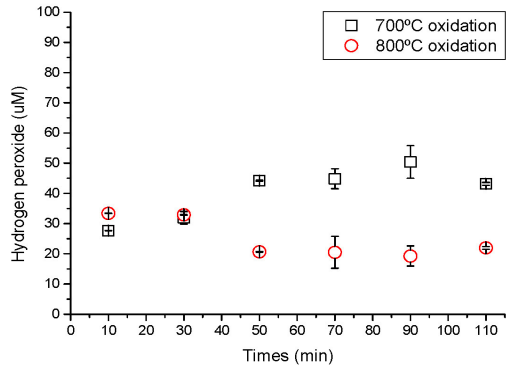
형태를 보았을 때, 유사 1차반응속도 모델로 설명할 수 있을 것으로 판단하였으며, 아래의 유사 1차반응속도 모델에 적용하여 반응 속도 상수 k를 도출하였다.

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad (1)$$

초기 50 min 간의 반응에 대한 k 값들을 비교해 보았을 때, 700 °C에서의 반응 속도 상수 k 값은 0.0538, 800 °C에서는 0.0442 정도의 값을 가졌다(Figure 8). Figures 2, 3 등을 통해 열처리 후 표면조성의



(a)



(b)

Figure 9. (a) Concentration of Fe²⁺ in the blank electro-Fenton system. (b) Concentration of H₂O₂ in the blank electro-Fenton system.

비율이나 sand-blasting 후 형상을 비교해 보았을 때, 열처리 온도에 따른 SUS mesh 표면의 본질적인 차이는 없었던 것으로 판단되므로, 700 °C 시료에서 800 °C 시료보다 반응속도 상수가 높게 나온 것은 700 °C 시료에 산화철 코팅량이 더 많았기 때문이었던 것으로 판단된다.

3.3. 전기펜톤산화 도중 생성되는 부산물 평가

전기펜톤산화 반응 중 생성되는 과산화수소의 양과 산화철에서 침출(leaching)된 Fe²⁺양을 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline법과 1,10-phenanthroline법을 사용하여 측정하였다(Figure 9). Figure 9(a)에서 알 수 있듯이, 침출되는 Fe²⁺양은 전극에 대한 열처리 조건과 상관없이 그 양이 매우 낮았다. 이는 철이온의 소스라고 할 수 있는 산화철 분말이

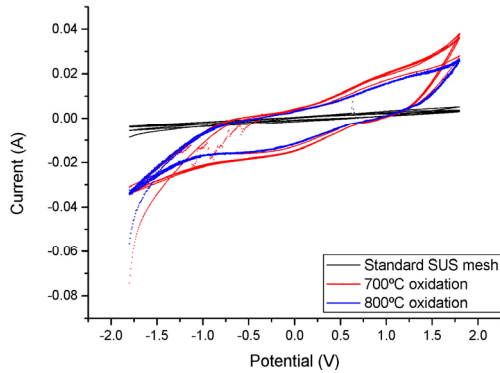


Figure 10. Cyclic voltammetry comparison of SUS meshes.

cathode 표면에 코팅되어 이온화가 되기 힘은 조건이기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 과산화수소의 발생은 Figure 9(b)에서 알 수 있듯이, 700 °C 시료에서 더 많았다. 이는 더 많은 양의 산화철이 코팅된 700 °C 시료에서 더 많은 양의 과산화수소가 산화철 표면에서 아래와 같은 반응식을 통해 in situ로 형성되는 것을 뜻한다[11].

이렇게 in situ로 과산화수소가 발생하는 동시에 cationic 염료인 MB는 cathode 쪽으로 끌려와 대부분 전극 표면 근처에 분포한다[12]. Cathode 전극 표면에서 생성되는 과산화수소는 전극표면에 코팅된 산화철 분말의 표면에서 OH 라디칼로 활성화 되는 것으로 짐작이 되며, 전극 표면 근처에서 집중적으로 생성된 OH 라디칼은 역시 전극 표면에 집중적으로 모여있는 MB를 효율적으로 산화분해 시키는 것으로 판단된다. 700 °C 시료에서 더 많은 과산화수소가 생성되었으므로 MB 산화 분해 속도 또한 800 °C 시료보다 더 빨랐던 것으로 여겨진다.

3.4. 전류-전위 순환법에 의한 촉매특성 평가

전기화학 분석법인 전류-전위 순환법(CV, cyclic voltammetry)을 사용하여 이번 연구에 사용된 전극들의 전기화학적 특성을 고찰하였다. -1.8 V에서 2.0 V 사이 전위에서 주사속도 50 mV/s로 설정하고 SUS mesh 기반 전극들을 작동전극(working electrode)에 걸었을 때, 전류-전위 순환 실험을 한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 산화철이 코팅되지 아니한 SUS mesh 전극에서는 산화 환원 반응이 미미하고, 산화철을 코팅한 전극들은 전기화학적 산화환원 반응이 일어남을 알 수 있다. CV 그래프의 면적으로 산화-환원 전류의 크기를 비교할 때, 700 °C 시료가 800 °C 시료보다 컸으며, 이는 이전 3.2절에서 보았듯이 700 °C 시료의 전기화학적 특성이 800 °C 시료보다 우수함을 보여준다. 또한 Figure 9에 나타난 환원-산화 순환 반응은 CV를 반복해도 일정한 산화-환원 반응 전류크기를 유지하였으며, 이는 전극의 안정성이 우수함을 나타내었다. 이 결과를 볼 때, 산화철 코팅이 전극의 전기화학적 반응성을 높여주고, 높아진 전기화학적 반응성이 전기펜톤반응의 효율 또한 높이는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

이번 연구는 전기펜톤산화 시스템의 cathode로서 SUS mesh가 성공적으로 적용될 수 있음을 보여주었다. 다만 아무런 처리를 하지 않은 SUS mesh의 효율은 낮았으며, mesh의 표면에 산화철을 코팅하였을 때, 그 전기화학적 효율이 높아졌다. 산화철과 SUS mesh 표면의 접합 특성을 향상시키기 위하여 SUS mesh는 산화 및 sand-blasting 처리를

하였다. MB분해 반응의 효율 비교를 통해 mesh 표면에 코팅된 산화철의 양이 많을수록 전극의 촉매 특성이 높아짐을 알 수 있었고, 이는 in situ로 발생하는 과산화수소의 발생량이 높아지는 것과 연관이 있었다. 또한 전류-전위 순환법(CV)을 통해 개발된 전극의 전기화학적 특성을 평가해 본 결과, mesh 표면에 코팅된 산화철의 양이 많을수록 전기화학적 산화-환원 특성이 개선됨을 확인하였고, 이 특성이 전기펜톤산화 전극으로서의 성능과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 한국연구재단의 기초연구사업 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다(2015R1A2A2A04004411).

References

1. M. M. Assadi, Kh. Rostami, M. Shahvali, and M. Azin, Decolorization of textile wastewater by *Phanerochaete chrysosporium*, *Desalination*, **141**, 331-336 (2001).
2. P. V. Nidheesh and R. Gandhimathi, Comparative Removal of Rhodamine B from aqueous solution by electro-Fenton and electro-Fenton-like processes, *Clean (Weinh)*, **42**, 779-784 (2014).
3. S. Naskar, S. A. Pillay, and M. Chanda, Photocatalytic degradation of organic dyes in aqueous solution with TiO₂ nanoparticles immobilized on foamed polyethylene sheet, *J. Photochem. Photobiol. A*, **113**, 257-264 (1998).
4. W.-Y. Park, Y.-S. Kim, and S.-h. Kong, A study on treatment of phenol by Fenton's reaction using magnetite, *Theor. Appl. Chem. Eng.*, **2**, 2179-2182 (1996).
5. Young Sun Mok, Jin-Oh Jo, Seok Tae Kim, Woo Tae Jeong, Duk-Won Kang, Byong-Ho Rhee, and Jin Kil Kim, Decomposition of hydrogen peroxide in Fenton systems, *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **29**, 68-73 (2007).
6. T. M. Do, J. Y. Byun, and S. H. Kim, Magnetite-coated metal foams as one-body catalysts for Fenton-like reactions, *Res. Chem. Intermediates*, **43**, 3481-3492 (2016).
7. M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira, and E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions - a review, *Clay Miner.*, **47**, 285-302 (2012).
8. T. M. Do, J. Y. Byun, and S. H. Kim, An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation, *Catal. Today*, **295**, 48-55 (2107).
9. K. Kosaka, S. Matsui, S. Echigo, and K. Shishida, Comparison among the methods for hydrogen peroxide measurements to evaluate advanced oxidation processes: Application of a spectrophotometric method using copper (II) ion and 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3821-3824 (1998).
10. H. Pyenson and P. H. Tracy, A 1,10-Phenanthroline method for the determination of iron in powdered milk, *J. Dairy Sci.*, **28**, 401-412 (1945).
11. Ch. Zhang, M. Zhou, G. Ren, X. Yu, L. Ma, J. Yang, and F. Yu, Heterogeneous electro-Fenton using modified iron-carbon as catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation: Influence factors, mechanism and degradation pathway, *Water Res.*, **70**, 414-424 (2015).
12. Y.-R. Zhang, Sh.-Q. Wang, Sh.-L. Shen, and B.-X. Zhao, A novel water treatment magnetic nanomaterial for removal of anionic and cationic dyes under severe condition, *Chem. Eng. J.*, **233**, 258-264 (2013).