



난분해성 산업폐수 처리를 위한 고도산화기술

Advanced oxidation technologies for the treatment of nonbiodegradable industrial wastewater

김민식¹·이기명¹·이창하^{*}

Min Sik Kim¹·Ki-Myeong Lee¹·Changha Lee^{*}

서울대학교 화학생물공학부, 화학공정신기술연구소, 공학연구원

School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Process (ICP), Institute of Engineering Research, Seoul National University

ABSTRACT

Industrial wastewater often contains a number of recalcitrant organic contaminants. These contaminants are hardly degradable by biological wastewater treatment processes, which requires a more powerful treatment method based on chemical oxidation. Advanced oxidation technology (AOT) has been extensively studied for the treatment of nonbiodegradable organics in water and wastewater. Among different AOTs developed up to date, ozonation and the Fenton process are the representative technologies that widely used in the field. Based on the traditional ozonation and the Fenton process, several modified processes have been also developed to accelerate the production of reactive radicals. This article reviews the chemistry of ozonation and the Fenton process as well as the cases of application of these two AOTs to industrial wastewater treatment. In addition, research needs to improve the cost efficiency of ozonation and the Fenton process were discussed.

Key words: Advanced oxidation technology, Fenton process, Industrial wastewater, Nonbiodegradable organics, Ozonation

주제어: 고도산화기술, 펜톤산화, 산업폐수, 난분해성 유기오염물질, 오존산화

Received 16 September 2020, revised 16 November 2020, accepted 18 November 2020.

¹These authors contributed equally to this work.

^{*}Corresponding author: Changha Lee (E-mail: leechangha@snu.ac.kr)

• 김민식 (박사후연구원) / Min Sik Kim (Postdoctoral Researcher)
서울시 관악구 관악로 1, 08826
1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Republic of Korea

• 이기명 (연구원) / Ki-Myeong Lee (Researcher)
서울시 관악구 관악로 1, 08826
1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Republic of Korea

• 이창하 (교수) / Changha Lee (Professor)
서울시 관악구 관악로 1, 08826
1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Republic of Korea

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

1. 서 론

산업이 고도화되고 다양화됨에 따라 산업폐수 내 오염물질들도 다양해지고 분해가 어려운 화합물들을 다수 포함하게 되었다. 특히 화학산업의 발전에 따라 해마다 수많은 신규 화학물질들이 합성되고 있고, 이 중 상당수는 난분해성 화합물들에 해당한다. 현재 Chemical Abstracts Service(CAS)에 등록된 유기 화합물들의 수는 1억 6천만종을 넘어섰으며, 이 중 수백만 종 이상이 상업적으로 생산되고 있다 (www.cas.org). 이러한 화학물질들은 생산과정에서 발생하는 다양한 부산물들과 함께 해당 산업의 폐수에 포함되어 유출될 수 있다.

산업폐수는 사업장 내에서 자체적으로 처리하거나 공공하수처리시설과 연계하여 처리한다. 산업폐수를 자체 처리하는 경우에도 비용이 적게 드는 생물학적 처리공정(활성 슬러지 공정)을 우선적으로 활용한다. 그러나 생물학적으로 난분해성 오염물질들이나 미생물들에게 독성을 가지는 오염물질들이 포함된 경우 생물학적 처리가 어려워진다. 이 경우, 상대적으로 높은 처리비용을 감안하더라도 화학적 처리공정의 적용이 필요하다.

지난해 개정된 물환경보전법 시행령 및 시행규칙에 따라 폐수 내 유기물 지표가 화학적 산소요구량(Chemical Oxygen Demand, COD)에서 총유기탄소(Total Organic Carbon, TOC)로 올해부터 2022년까지 단계적으로 전환된다. TOC는 COD에 비해 넓은 범위의 유기물을 정량화할 수 있는 지표이다. 특히, 폐수 내 난분해성 유기오염물질들이 많이 포함되어 있는 경우 COD에서 TOC로의 전환율이 높게 나타날 수 있다(즉, COD로 측정되지 않던 유기물이 TOC에 반영될 수 있다). 이러한 수질 지표의 변화에 따라 난분해성 유기오염물질을 효과적으로 처리하기 위한 화학적 수처리 기술의 필요성이 더욱 높아졌다.

고도산화기술(Advanced Oxidation Technology, AOT)은 생물학적으로 처리하기 어려운 난분해성 유기오염물질들을 강력한 산화력을 가진 화학종을 통해 산화분해하는 기술이다. 고도산화기술은 정수처리, 하폐수처리, 토양 및 지하수 정화, 초순수 제조공정 등 다양한 영역에 적용되고 있다. 본 총설에서는 고도산화기술의 개념에 대하여 간단히 살펴보고, 대표적인 상용화 산화기술인 오존산화 및 펜톤(Fenton)산화기술들

그리고 이들로부터 파생된 여러 고도산화기술들의 원리와 적용사례(산업폐수 적용 사례를 중심으로)를 살펴보고자 한다.

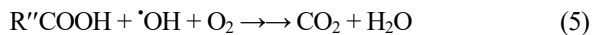
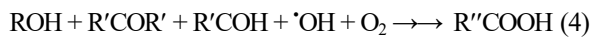
2. 고도산화기술

고도산화기술은 수산화라디칼(hydroxyl radical, $\cdot\text{OH}$)을 이용하여 수중 난분해성 유기오염물질들을 산화하여 분해하는 화학적 수처리 기술이다. 수산화라디칼은 (열)화학반응, 광화학반응, 전기화학반응, 그리고 고전압 방전이나 방사선 조사 등을 통한 화학반응 등 다양한 방법에 의해 발생 가능하며, 이에 따라 다양한 기술들이 존재한다. 수산화라디칼은 주로 과산화수소나 오존과 같은 산화제들의 자발적인 산화/환원 반응들에 의해 생성되며, 산소나 물과 같은 안정적인 분자들을 전구체로 하여 비자발적인 반응들에 의해서도 만들어질 수 있다. 대표적인 고도산화기술로는 오존/과산화수소($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) 및 오존의 광분해(UV/ O_3)와 같은 오존 기반 고도산화(ozone-based AOP) (Ikehata and El-Din, 2005), 펜톤산화 (Zepp et al., 1992; Lin and Lo, 1997), 과산화수소의 광분해(UV/ H_2O_2) (Wols et al., 2013; Li et al., 2019), 광촉매 산화 (Kim et al., 2010; Dagher et al., 2013) 등이 있다. 이 중 단독 오존, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, UV/ O_3 , 그리고 UV/ H_2O_2 기술들은 미량유기오염물질 제거를 위한 고도정수처리 공정에 주로 사용되고, 펜톤산화의 경우 산업폐수 처리에 주로 활용된다. 오존관련 기술의 경우 하수 내 잔류성 미량오염물질의 처리나 일부 산업폐수 처리를 위해 적용되기도 한다.

수산화라디칼은 강한 산화력을 가지는 화학종으로서 1전자 환원반응에 대해 2.8 V의 높은 산화환원전위를 나타낸다 ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2.8 \text{ V}_{\text{NHE}}$, Bard et al., 1985). 이러한 강한 산화력을 바탕으로 수산화라디칼은 수중에서 다양한 유기 화합물들과 비선택적으로 빠르게 반응한다. 수산화라디칼의 반응은 대부분의 유기 화합물들과 $10^8\text{-}10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ 의 이차반응속도 상수를 나타낸다 (Buxton et al., 1988). 수산화라디칼은 주로 유기 화합물의 수소 원자를 빼앗는 기작으로 반응을 진행하는데(반응식 1), 이를 통해 생성된 유기 라디칼($\text{R}\cdot$)은 수중 산소와의 추가 반응들을 통해 산화과정이 전개된다 (반응식 2, 3). 산화과정에서 생성된 부산물들은 다시 수산화라디칼과의 반응과 산소와의 결합 과정을 반복하면서 최종적으로는 이산화탄소와 물



로 무기화된다 (반응식 4, 5).



3. 오존 산화기술

3.1. 오존을 활용한 수처리

오존은 1전자 및 2전자 환원반응에 대해 각각 1.03 V_{NHE} (Koppenol et al., 2010)과 2.08 V_{NHE} (Bard et al., 1985)의 환원전위를 갖는 기체 형태의 강력한 산화제이며 수중에서 자가분해(self-decomposition)되어 오존보다 반응성이 높은 수산화라디칼을 생성할 수 있다. 오존 기체를 수중에 혼입하여 오존 그 자체와 부가적으로 생성되는 수산화라디칼을 동시에 이용하는 오존 산화기술은 주로 수중 병원성 미생물의 불활성화 및 유기오염물질의 산화분해를 목적으로 활용되어왔다. 수처리 기술로서의 오존 산화기술은 역사적으로 1891년 독일 Martinikenfeld 지역에서 오존의 소독능에 대한 파일럿 테스트를 거쳐 1893년 네덜란드 Oudshoorn 지역 정수 처리장의 소독 공정으로 처음 적용된 사례 이후 유럽과 미국을 중심으로 정수 처리 공정의 단위 공정으로서 보편화되었다 (Rice et al., 1981). 우리나라의 경우 1990년대 페놀, 벤젠, 톨루엔 등과 같은 난분해성 유해영양 유기물질들이 낙동강 수계로 유출되는 수질오염사건들을 계기로 전국의 정수 처리장에 오존을 활용한 고도정수처리공정의 도입 및 확대가 이루어져 왔다. 최근 오존 산화기술은 정수 처리장뿐만 아니라 하수 처리장에서도 그 적용이 확대되고 있다. 하수 처리장의 유입 원수에는 다양한 종류의 화학물질들(환경호르몬, 의약품, 살충제 등)이 포함되어 있으며 (Lee and von Gunten, 2016), 이들은 기존의 활성슬러지공법에 의한 생물학적 분해가 어려운 난분해성 유기물질들이다. 때문에 하수 처리 방류수에는 처리되지 못한 미량 수준(ng/L – $\mu\text{g/L}$)의 유기오염물질들이

잔류하고 있으며 (Joss et al., 2006), 이들이 별도의 처리과정을 거치지 않고 자연수계에 방류될 경우 수생태계를 교란시키거나 상수원의 수질을 악화시킬 수 있다 (Schwarzenbach et al., 2006). 이 같은 미량유기오염물질은 오존 산화와 같은 고도산화공정이 하수 처리공정의 후단부에 위치할 경우 효과적으로 제어될 수 있다. 오존 산화기술은 또한 유기물 부하가 높은 다양한 산업폐수의 처리를 위해 활용되기도 한다 (오존 산화기술을 이용한 산업폐수의 처리는 3.3.절을 참조).

3.2. 수처리에서 오존의 화학반응

오존 산화기술을 활용한 수중 대상 오염물질의 효과적인 제어를 도모하기 위해서는 오존의 화학반응(ozonation chemistry)에 대한 이해가 필요하다. 오존 산화에 의한 오염물질 분해는 아래 식 6과 같이 대상 오염물질(Contaminant, C)과 산화제(오존 및 수산화라디칼)의 2차 속도상수(k_{O_3} 및 k_{OH})와 산화제 노출량(시간에 따른 산화제 농도의 적분 값: $\int[\text{O}_3]dt$ 및 $\int[\cdot\text{OH}]dt$)의 함수로 나타낼 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{[C]}{[C]_0}\right) = k_{\text{O}_3} \int[\text{O}_3]dt + k_{\text{OH}} \int[\cdot\text{OH}]dt \quad (6)$$

2차 속도 상수의 경우 수많은 유기오염물질에 대한 방대한 데이터베이스가 구축되어 있을 뿐만 아니라, 작용기 기여법(Group Contribution Method, GCM, Minakata et al., 2009), 정량적 구조-활성 관계(Quantitative Structure-activity Relationship, QSAR, Lee and von Gunten, 2012), 양자화학 기반 계산법(Quantum chemical calculations, Lee et al., 2015) 등과 같은 다양한 방법을 통해 신종 유기오염물질에 대한 k_{O_3} 와 k_{OH} 의 예측이 가능하다. 반면, 산화제 노출량은 오존이 접촉하는 물의 수질(pH, 유기물의 농도 및 성상 등)에 따라 변화하기 때문에 다양한 수질 조건에서 오염물질의 분해 효율을 결정하는 오존의 화학적 안정성을 이해하는 것은 매우 중요하다.

수중에서의 오존의 분해는 초순수에서의 분해와 다양한 수질인자가 존재하는 원수(자연수 혹은 하폐수)에서의 분해로 구분할 수 있다. 전자의 경우 오존의 분해는 오존과 수산화이온의 반응을 통해 개시된다 (반응식 7) (Fig. 1a). 개시반응의 결과 초과산화 이온(Superoxide radical anion, $\text{O}_2^{\cdot-}$)과 초과산화 이온의 짝산인 과산화기(Hydroperoxyl radical, HO_2^{\cdot})가 생성된다.

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

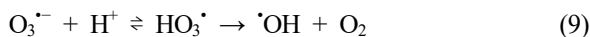
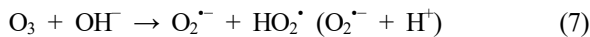
pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

생성된 초과산화 이온은 다른 오존 분자와 반응하여 오존나이드 라디칼 음이온(Ozonide ion, $O_3^{\cdot-}$)을 만들고 이는 수산화라디칼로 자가분해된다 (반응식 8, 9). 여기서 생성된 수산화라디칼은 또 다른 오존 분자와 반응하여 초과산화 이온을 발생시킨다 (반응식 10). 반응식 2 이후 생성되는 초과산화 이온과 수산화라디칼은 반응식 8-10이 반복되는 라디칼 연쇄반응을 유도함으로써 오존 분해를 가속화시킨다. 초순수에서의 오존 분해 개시반응은 이후의 반응들에 비해 속도가 매우 느리기 때문에 반응식 7이 오존 분해의 속도결정단계가 된다. 따라서 pH가 높을수록 오존의 분해 속도가 빨라진다 (Fig. 1b).



초순수와 다르게 용존 유기물(Dissolved Organic Matter, DOM)이 포함된 원수에서의 오존 분해는 일반적으로 수 초 내로 급격히 감소하는 초기 단계(Initial phase)와 이후 상대적으로 느리게 감소하는 두 번째

단계(Second phase)로 구분된다. Fig. 2a는 동일한 장소(울산시 회야 정수장)에서 다른 일시(2011과 2016년)에 채취된 두 원수에서의 오존 분해를 나타낸 그래프이다. 두 원수의 용존 유기 탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)의 농도가 거의 같음($\approx 2 \text{ mg C/L}$)에도 불구하고 각 단계 별로 서로 다른 오존 분해양상을 나타내는 것은 원수를 구성하는 유기물의 화학적 조성 차이로 설명될 수 있다.

초기 단계에서 오존과 용존 유기물의 직접반응에 의해 급격히 소모되는 오존의 양을 순간 오존 요구량(Instantaneous Ozone Demand, IOD)이라 한다. IOD는 용존 유기물의 농도뿐만 아니라 유기물의 화학적 조성에도 영향을 받는데, 오존과의 반응 속도가 빠른 작용기들(알켄(Alkene), 아민(Amine), 페닐(Phenyl) 등)을 포함하는 유기물이 많을 수록 큰 IOD 값을 나타낸다 (Buffle and von Gunten, 2006). 일반적으로 자연수 내에 존재하는 천연유기물질(Natural Organic Matter, NOM)은 주로 탄소 단일 결합과 이중 결합(혹은 삼중 결합)이 번갈아가면서 연결된 공액 불포화 탄화수소(Conjugated unsaturated hydrocarbon)와 선형으로 연결된 페닐 고리들(Phenyl rings)의 화합물인 부식산(Humic acid)으로 구성되어 있다 (Świetlik and Sikorska, 2004; He et al., 2009). 천연유기물질 내 알켄 성분과 오존의 산화반응

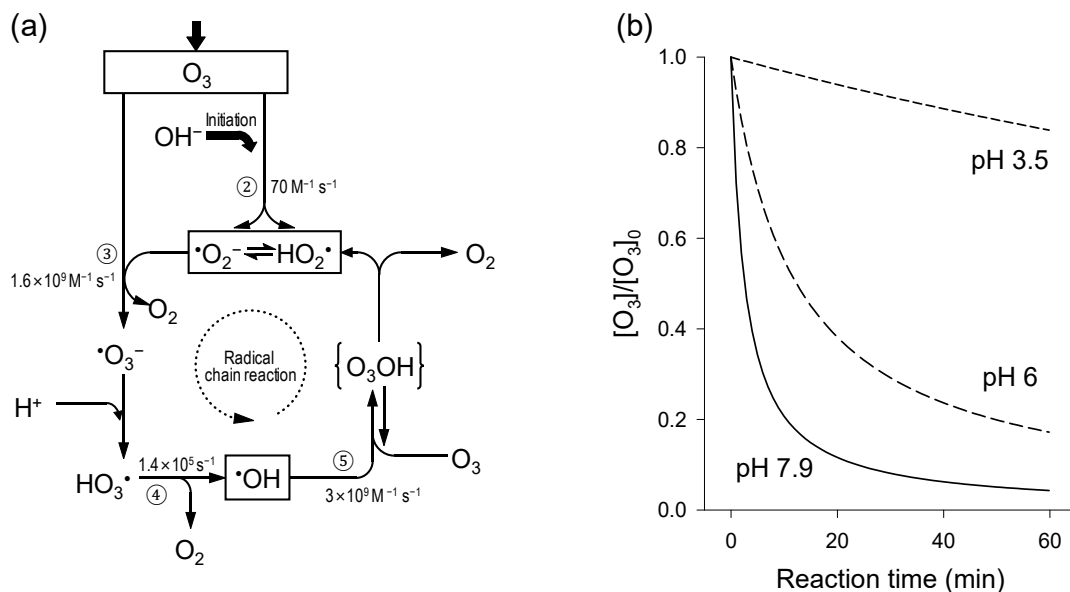


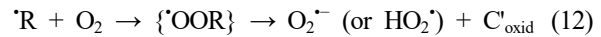
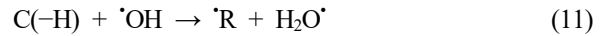
Fig. 1. (a) Reactions of ozone decomposition in pure water, (b) time-dependent profiles of ozone decomposition in pure water at different pH conditions (Figs. 1a and 1b were taken and from Staehelin and Hoigne (1985) and Ershov and Morozov (2009), respectively, and were reconstructed).



은 오존의 친전자성 첨가(Electrophilic addition)반응을 시작으로 크리게 중간체(Criegee intermediate)와 몰로조나이드 중간체(Molozonide intermediate)를 거쳐 두 개의 카보닐(Carbonyl) 화합물을 생성하는 크리게 기작(Criegee mechanism)으로 진행되며 (Criegee, 1975), 1당량의 알켄 성분이 1당량의 오존을 소모한다. 그러나 천연 유기물질 내 페닐 성분의 오존 산화반응에서는 오존과 페닐 고리의 크리게 중간체로부터 라디칼 연쇄반응을 일으키는 초과산화 이온, 오조나이드 라디칼 음이온, 그리고 과산화수소를 생성시킬 수 있기 때문에 (Bailey, 1982), 페닐기 성분이 많은 유기물질은 오존을 많이 소모하여 보다 큰 IOD 값을 나타낼 수 있다.

두 번째 단계에서의 오존 분해는 유사 1차 반응속도(Pseudo-first-order reaction kinetics, k_2)를 따라 점진적으로 감소하며, 이는 초기 단계에서 산화된 유기물이 오존과의 반응속도가 상대적으로 느린 화학적 조성이 우점적인 상태로 변화되었기 때문이다. 이 구간에서의 오존의 분해는 유기물과 수산화라디칼의 반응 특성에 의해 가속화될 수도 있고 반대로 지연될 수도 있다 (Fig. 2b) (Staelin and Hoigné, 1985). 어떤 유기물이 수산화라디칼과의 산화반응 이후 초과산화 이온(혹은 과수산기)을 발생시킴으로써 라디칼 연쇄반응을 통해 오존의 분해를 가속화시키는 경우(반응식 11,

12), 해당 유기물을 오존 분해 촉진제(Promoter)라고 한다. 대표적인 오존 분해 촉진제로는 1, 2차 알코올(Primary and secondary alcohols)과 아릴기 화합물 등이 있다.



반면, 수산화라디칼과 반응하여 초과산화 이온을 생성하지 않는 유기물들은 라디칼 연쇄반응을 차단하여 오존 분해를 지연시키므로 오존 분해 억제제(Inhibitor)로 구분할 수 있으며, 이에 해당하는 유기 화합물로는 3차 알코올(Tertiary alcohol)과 지방족 알킬(Aliphatic alkyl) 화합물 등이 있다.

이처럼 오존의 분해 및 수산화라디칼의 생성은 원수 내 유기물의 정성 및 정량적 특성에 따라 다르게 나타난다. 다시 말하자면 앞서 언급된 (식 6)의 오존 및 수산화라디칼의 산화제 노출량은 원수 내 배경 유기물의 특성에 의해 결정된다는 것을 의미한다. 오존의 노출량은 시간에 따른 오존 농도의 변화를 258 nm에서 물 흡광 계수 $3000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 를 활용하여 관찰하거나 지시약인 인디고(Indigo) 시약을 사용하여 측정할 수 있다 (Elovitz and von Gunten, 1999; Bader

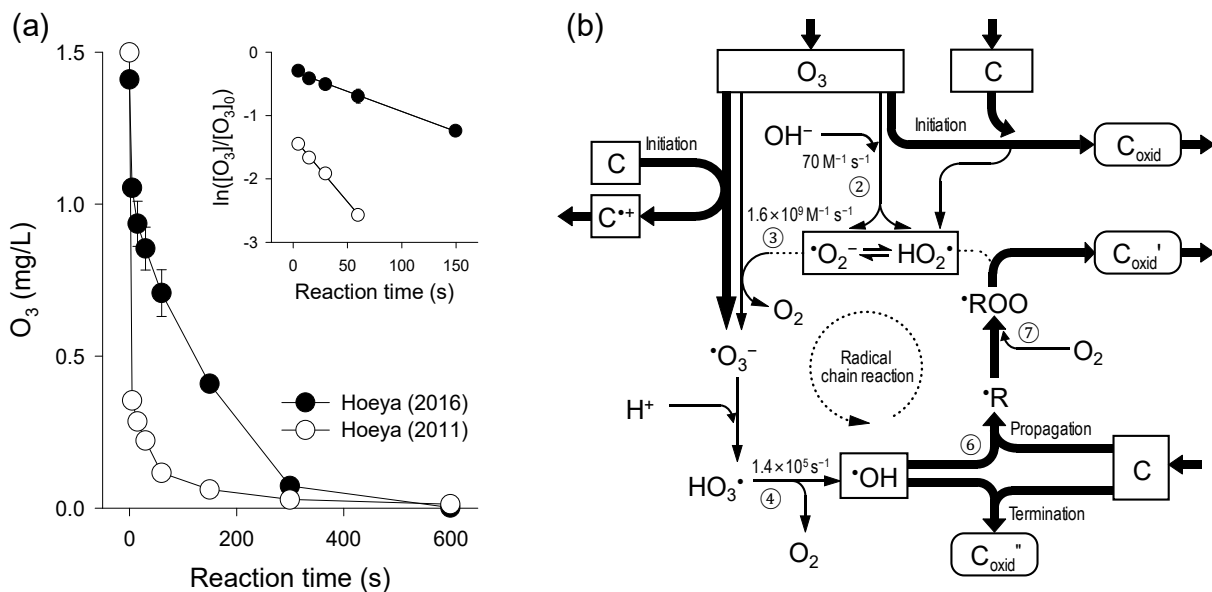


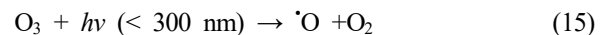
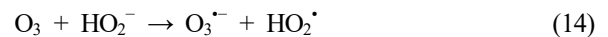
Fig. 2. (a) Time-dependent profiles of ozone decomposition in Hoeya natural waters sampled in 2011 and 2016, (b) reactions of ozone decomposition in the presence of organic contaminant C (Figs. 2a and 2b were taken and from Kim et al. (2020) and Staelin and Hoigné (1985), respectively, and were reconstructed).

and Hoigné, 1981). 수산화라디칼의 노출량은 파라-클로로벤조산(*para*-chlorobenzoic acid, *p*-CBA)과 같이 오존과는 반응성이 거의 없고($k_{O_3,p-CBA} \leq 0.15 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Yao and Haag, 1991) 수산화라디칼과는 빠른 속도로 반응($k_{OH,p-CBA} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, Neta and Dorfman, 1968)할 수 있는 유기화합물을 미량으로 주입하여 그 분해 정도를 측정함으로써 계산할 수 있다 (식 13).

$$[\cdot\text{OH}]\text{dt} = -\ln([p\text{-CBA}]/[p\text{-CBA}]_0)/k_{\cdot\text{OH},p\text{-CBA}} \quad (13)$$

오존 산화공정에서 산화제 노출량을 알 수 있게 되면, (식 6)을 통하여 대상 오염물질의 제거 효율을 예측할 수 있다. 예측된 오염물질의 제거 효율을 바탕으로 최적의 오존 주입량(Optimal ozone dose)을 결정하는 것은 다음과 같은 이유 때문에 매우 중요하다: 최적의 오존 주입량보다 낮은 양(Underdose)의 오존을 주입하면 대상 오염물질의 충분한 제거가 이뤄지지 않고, 반대로 과한 양(Overdose)의 오존을 주입하면 그에 따른 불필요한 공정운영 비용이 발생할 뿐만 아니라 브롬산염과 같이 유해한 산화 부산물의 생성이 증가할 수도 있다 (Von Gunten and Hoigné, 1994). 그러나 실시간으로 변화하는 원수의 수질에 대해 오존과 수산화라디칼의 노출량을 실험적으로 결정하는 것은 실제 수처리장의 상황을 고려하였을 때 매우 어려운 일이다. 이와 같은 어려움을 해소하기 위해, 수처리장에서 일상적으로 모니터링하는 기초 수질인자들을 바탕으로 경험적 모델을 수립하여 오존과 수산화라디칼의 노출량을 예측하는 연구들이 지속적으로 이뤄지고 있다 (Siddiqui et al., 1994; Sohn et al., 2004; Kim et al., 2020). 하지만 현재까지 개발된 경험적 예측 모델들은 유기물의 성상이 오존과 수산화라디칼에 미치는 영향을 반영하고 있지 않기 때문에, 특정 원수로부터 개발된 예측 모델이 다른 지역의 원수에 대해 낮은 예측율을 보이며 호환되지 않는 한계가 있다. 향후 이와 같은 한계를 뛰어 넘기 위해서는 유기물의 성상을 신속하고 구체적으로 특성화(Characterization)할 수 있는 분석항목(예, 형광 분광법)의 적용과 더불어 다양한 지역 원수의 여러 수질인자들로부터 획득 가능한 방대한 양의 산화제 관련 데이터를 처리할 수 있는 인공 지능을 기반의 빅데이터 처리 기술의 도입이 필요하다.

한편 오존 산화공정을 통해 제어하고자 하는 대상 오염물질이 오존과의 직접 반응속도가 빠른 경우 오존에 의해 쉽게 제거될 수 있지만, 그렇지 않은 대상 오염물질의 경우 수산화라디칼과의 간접 반응에 전적으로 의존해야한다. 즉 오존으로 분해하기 어려운 난분해성 유기물을 효과적으로 처리하기 위해서는 가급적 많은 양의 오존을 수산화라디칼로 전환시키는 것이 유리하다. 이처럼 오존의 수산화라디칼로의 전환을 극대화시키기 위해 오존 산화공정에 과산화수소를 주입(O_3/H_2O_2)하거나 자외선을 조사(UV/O_3)하는 공정들을 오존 기반 고도산화공정이라 한다 (Ikehata and El-Din, 2005). 오존과 과산화수소의 짝염기($HO_2\cdot$)의 반응은 오존나이드 라디칼 음이온과 과수산기를 생성시켜(반응식 14), 반응식 8, 9를 통해 수산화라디칼을 생성한다. 300 nm 이하의 자외선에 의한 오존의 광분해는 반응식 14, 15을 통해 과산화수소를 생성하고, 이는 O_3/H_2O_2 공정으로 유도된다.



하지만 일반적인 원수의 pH가 7-8 범위임을 고려했을 때, 근중성(Circumneutral) pH 영역에서 11.6의 높은 pK_a 를 갖는 과산화수소는 대부분 H_2O_2 의 형태로 존재한다. 오존과 과산화수소의 반응은 상당히 느린 반응이기 때문에($k_{O_3,H_2O_2} < 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), O_3/H_2O_2 와 UV/O_3 공정은 pH 8 이상의 높은 pH를 갖는 원수에서 효과가 있다고 볼 수 있다. 예를 들어, pH 8에서의 오존과 과산화수소 반응의 겉보기 2차 속도상수는 $1.5 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 인데 반해 pH 7에서는 $150 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 으로 매우 낮다 (Stachelin and Hoigné, 1982). 따라서, 오존 기반 고도산화공정의 적용 시 대상 오염물질의 오존 및 수산화라디칼과의 반응성과 함께 원수의 pH도 함께 고려되어야 한다.

3.3. 오존 산화기술을 활용한 산업폐수 처리

앞선 3.1.절에서 언급한 바와 같이 오존 산화기술은 주로 유기물의 부하가 낮은 정수 공정과 하수 처리 방류수의 처리 공정에서 소독과 미량유기오염물질의 제어를 목적으로 활용된다. 한편, 다양한 산업에서 발생하는 폐수는 각 산업 특성에 따라 특정 난분해성



pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

유기화합물들이 매우 높은 농도로 존재한다. 산업별 폐수 내 난분해성 유기화합물들의 대략적인 조성은 다음과 같다 (Amor et al., 2019). 염색 폐수의 경우 취급되는 염료의 종에 따라 아조(Azo), 안트라퀴논(Anthraquinone), 프탈로시아닌(Phthalocyanine) 등의 화학 구조를 갖는 다양한 염료물질들이 COD의 많은 부분을 차지한다. 올리브유 제분과 양조산업을 포함한 식품관련 농공산업 폐수에서는 화학구조를 특정하기 어려운 폴리사카라이드(Polysaccharides), 당(Sugar), 폴리알코올(Polyalcohols), 단백질류(Proteins), 유기산류(Organic acids), 긴사슬 지방산류(Long-chain fatty acid) 등이 산업에 따라 다양한 비율로 존재한다. 펄프 및 제지 폐수에서는 타닌(Tannins)과 리그닌(Lignin) 같이 분자량이 매우 큰(> 1000 g/mol) 유기화합물이 고농도로 존재한다. 이 같은 산업폐수들의 유기물 농도는 COD 기준으로 적게는 100 mg/L에서 많게는 5000 mg/L에 이른다. 비록 주된 적용 대상은 아니지만, 강력한 산화제인 오존과 수산화라디칼을 이용할 수 있는 오존 및 오존 기반 고도산화공정은 산업폐수의 높은 유기물 부하를 낮추기 위한 목적으로 연구 및 활용되어 왔으며, 폐수의 유형 별 연구 사례를 Table 1과 같이 정리하였다.

오존 산화기술이 가장 활발하게 적용되는 산업폐수는 직물 산업의 염색 폐수(Textile wastewater)이다. 이는 염료(Dye) 화합물 내 발색단(Chromophore) 역할을 하는 작용기들, 특히 전체 염료의 60-70%를 차지하는 아조 염료(Azo-dye)의 질소 이중결합이 오존과 빠르게 반응하여($\sim 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 염료 폐수를 효과적으로 탈색시킬 수 있기 때문이다 (Tizaoui and Grima, 2011). 또한, 대부분의 염료 폐수의 pH가 상대적으로 염기성 영역(8-12)이기 때문에 높은 오존 노출량에 의한 대상 염색 오염물질의 효과적인 제거가 가능하다. 염색 폐수의 COD농도 범위는 120-430 mg/L 수준으로 다른 산업폐수에 비해 낮은 유기물부하를 갖는다. 염색 폐수의 종류와 처리 조건에 따라 차이가 존재하지만, Perkowski et al. (1996)의 연구에 따르면, 170 mg/L의 오존 주입량에 의해 폐수 내 염료가 100% 탈색되었다. 그러나 염색 폐수의 유기물 제거 효율은 탈색 효율보다 항상 낮게 나타나는데, 이는 유기물이 무기화(Mineralization) 되기 위해서는 훨씬 더 많은 산화제가 소모됨을 의미한다.

오존 산화공정을 이용하여 매립 침출수와 두 가지

다른 종류의 제지 폐수를 처리한 Baig and Liech (2001)의 연구에서는 각 폐수의 COD 값이 대략 400 mg/L로 비슷한 수준을 보인다. 하지만, COD 60%를 제거하기 위해 소모된 오존의 양은 각각 800, 900, 350 mg O₃/L으로 상당한 차이를 보이며, 이는 폐수 내 유기물의 성상이 오존 소모량을 결정하는 중요한 인자임을 나타낸다.

오존 및 오존 기반 고도산화공정들을 이용하여 TOC 1254 mg/L를 갖는 양조 폐수를 처리한 Lucas et al. (2010)의 연구에서는 오존 기반 공정 별로 톤 당 TOC 1 g의 무기화에 요구되는 비용을 평가 및 비교하였다. 오존, UV/O₃, UV/O₃/H₂O₂ 공정 중 수산화라디칼을 가장 많이 생성할 수 있는 UV/O₃/H₂O₂ 공정이 가장 큰 TOC 제거 효율과 동시에 가장 저렴한 운영 비용을 보였으며, 이는 유기물 부하 저감에는 오존 보다 수산화라디칼이 더 유리한 산화제임을 의미한다.

4. 펜톤 산화기술

펜톤 산화기술은 2가 철과 과산화수소의 반응(이를 펜톤반응이라 함)으로부터 수산화라디칼을 생성하여 다양한 유기오염물질을 산화 분해하는 기술을 일컫는다. 펜톤반응은 1894년 처음 반응을 보고한 Henry John Horstman Fenton의 이름에서 유래하였다. Fenton (1894)의 연구에서 2가 철 이온과 과산화수소의 반응으로 인해 타타르산(Tartaric acid)의 농도가 감소되었으며, 이를 통해 두 물질간의 반응으로 강력한 산화제가 생성됨이 보고되었다. 이후, Eisenhauer (1964)의 연구를 기점으로 펜톤 반응을 이용한 오염물질의 제어 연구가 활발히 진행되기 시작하였다. 폐수처리를 위한 펜톤 산화기술의 적용 가능성은 현재까지 많은 연구자들에 의해 평가되어 왔으며 (Table 2), 국내에서도 다양한 종류의 폐수를 처리하기 위한 고도산화처리 기법으로 자리매김하고 있다 (Table 3).

펜톤 산화기술을 활용한 폐수처리의 효과적인 공정 운영을 위해서는 펜톤 화학반응(Fenton chemistry)에 대한 이해가 요구된다. 기본적으로 펜톤 산화기술은 철이온의 산화환원 순환(Redox cycling)을 중심으로 수산화라디칼을 생성하는 촉매 반응의 연속이라 할 수 있다. 펜톤 반응은 2가 철 이온이 과산화수소에 의해 3가 철로 산화되는 동시에 1전자 환원된 과산화수소가

Table 1. Summary of literature related to the ozonation and ozone-based AOPs for treating various industrial wastewaters

| Target | Wastewater quality | System | Treatment condition | Degradation efficiency | Reference |
|--------------------------------|--|--|--|--|-----------------------------|
| Textile wastewater | COD = 160 mg/L, pH = 10–12 | Ozonation | 15 mg O ₃ /L (35 L O ₂ /h) | DC ^a 90–100% in 2 h, COD 36% removal in 2 h | Gähr et al., 1994 |
| Textile wastewater | Dye (Acid Black 52 + Direct Blue 80) = 500 mg/L, pH = 7 | Ozonation | 10 mM O ₃ /mM dye | DC 90.4% and TOC 35.7% | Adams and Kanzelmeyer, 1995 |
| | | O ₃ /H ₂ O ₂ | 10 mM O ₃ /mM dye, [O ₃]:[H ₂ O ₂] = 2:1 | DC 98.3% and TOC 41% | |
| | | UV/O ₃ | 10 mM O ₃ /mM dye, 254 nm (0.83 W/L) | DC 90.4% and TOC 25.6% | |
| PAH ^b wastewater | TOC = 750 mg/L, pH = N.A. ^c | O ₃ /H ₂ O ₂ | 145 mg O ₃ /L (50 L O ₃ /h), [H ₂ O ₂] ₀ = 30 g/L | TOC 25% in 1 h | Gulyas et al., 1995 |
| Pure TCMP ^d | [TCMP] = 0.3%, Adjusted pH = 7 | Ozonation | 140 mg O ₃ /L (50 L O ₃ /h) | TCMP 20% in 4 h | |
| | | O ₃ /H ₂ O ₂ | 140 mg O ₃ /L (50 L O ₃ /h), [H ₂ O ₂] ₀ = 2.3 g/L | TCMP 100% in 2 h | |
| TCMP contained wastewater | [Ethanol] = 0.9%, [Sugar] = 0.3%, [TCMP] = 0.3%, Adjusted pH = 7 | Ozonation | 140 mg O ₃ /L (50 L O ₃ /h) | TCMP 11.8% in 4 h, DOC 22.4% in 4 h | |
| | | O ₃ /H ₂ O ₂ | 140 mg O ₃ /L (50 L O ₃ /h), [H ₂ O ₂] ₀ = 2.3 g/L | TCMP 24.5% in 4 h, DOC 28.8% in 4 h | |
| Textile wastewater | COD (Brown dye) = 120 mg/L, pH = 7.7 | Ozonation | O ₃ dose < 600 mg/L | DC N.A., COD 26.3% at 600 mg O ₃ /L | Perkowski et al., 1996 |
| | COD (Grey dye) = 430 mg/L, pH = 8.2 | | | DC 100% at 170 mg O ₃ /L, COD 43.4% at 600 mg O ₃ /L | |
| Landfill leachate | COD = 400 mg/L, pH = 8.3 | Ozonation | O ₃ dose < 800 mg/L | COD 60% at 800 mg O ₃ /L | Baig and Liechti, 2001 |
| Paper mill effluent A | COD = 440 mg/L, pH = N.A. | | O ₃ dose < 900 mg/L | COD 60% at 900 mg O ₃ /L | |
| Paper mill effluent B | COD = 376 mg/L, pH = N.A. | | O ₃ dose < 350 mg/L | COD 60% at 350 mg O ₃ /L | |
| Red-meat processing wastewater | COD = 1900–2200 mg/L, pH = 6.5, Light transmission = 9.6%, TSS ^f = 1300–1700 mg/L, Total coliforms = 4.6–7 × 10 ³ CFU/mL | Ozonation | Gas pressure = 75.8 kPa, Gas flow rate = 0.63 L/min, O ₃ % in gas = 0.2–0.8 wt% | CT ^e for 99% inactivation = 4.13 mg O ₃ min/L, COD 10.7% + no change in light transmission and TSS at 185 mg O ₃ /L | Wu and Doan, 2005 |
| Textile wastewater | [Congo red dye] = 300 mg/L, pH = 8.7 | Ozonation | 2.7 g O ₃ /h | DC 98% in 4 min, TOC 50% in 5 min | Khadhraoui et al., 2009 |
| | | O ₃ /H ₂ O ₂ | 2.7 g O ₃ /h, [H ₂ O ₂] ₀ = 7.5 mM | DC 92% in 4 min, TOC N.A. | |
| Winery wastewater | TOC = 1254 mg/L, pH = 4 | Ozonation | 0.68 g O ₃ /min | TOC 4.4% in 5 h, Operating cost: 16.7 Euro m ⁻³ g ⁻¹ of TOC mineralized | Lucas et al., 2010 |
| | | UV/O ₃ | 0.68 g O ₃ /min, 254 nm (15 W) | TOC 8.4% in 5 h, Operating cost: 12.4 Euro m ⁻³ g ⁻¹ of TOC mineralized | |
| | | UV/O ₃ /H ₂ O ₂ | 0.68 g O ₃ /min, COD:H ₂ O ₂ (w/w) = 4 | TOC 48% in 5 h, Operating cost: 2.32 Euro m ⁻³ g ⁻¹ of TOC mineralized | |
| | | | 0.68 g O ₃ /min, COD:H ₂ O ₂ (w/w) = 2 | TOC 87% in 5 h, Operating cost: 1.31 Euro m ⁻³ g ⁻¹ of TOC mineralized | |
| Textile wastewater | COD = 147.7 mg/L, pH = 7.4–7.9 | Ozonation | O ₃ dose = 35 mg/L | DC 50% at 10 mg/L | Qi et al., 2011 |
| Textile wastewater | Reactive Red 198; COD = 200 mg/L, pH = 10 | O ₃ /H ₂ O ₂ | O ₃ = 0.25 g O ₃ /h, [H ₂ O ₂] ₀ = 0.03 mM | DC 100%, COD 55% | Karami et al., 2016 |
| Textile wastewater | Reactive Black 5; COD = 915 mg/L, pH = 12, Conductivity = 36.9 mS/cm | Ozonation | O ₃ = 5 mg O ₃ /L (Q = 20 L/h) | DC 95% and COD 30% in 60 min | Bilińska et al., 2019 |
| DDNP ^g wastewater | COD = 861.7 mg/L, pH = 10 | O ₃ /H ₂ O ₂ | O ₃ = 18.9 mg O ₃ /min, [H ₂ O ₂] ₀ = 18 mM | COD 82.3% in 8 min | Gu et al., 2019 |

^a Decolorization; ^b Polycyclic aromatic hydrocarbons; ^c Not available; ^d 1,1,1-trichloro-2-methyl-2-propanol; ^e Contact time; ^f Total suspended solid; ^g Dinitrodiazophenol.

**Table 2.** Selected literatures about the treatment of industrial wastewaters by the Fenton process

| Target | Wastewater quality | Treatment condition | Degradation efficiency | Reference |
|--|---|---|------------------------|-----------------------|
| MAA ^a contained wastewater | [COD] ₀ = 13400 mg/L, pH = 3.0 | [Fe ²⁺] ₀ = 1.65 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 5 g/L | COD 87.8% in 1.5 h | Barbusinski, 2005 |
| 2-EHA ^b contained wastewater | [COD] ₀ = 2005 mg/L, pH = 3.5 | [Fe ²⁺] ₀ = 2.5 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 5 g/L | COD 86.3% in 1.5 h | |
| UFRA ^c contained wastewater | [COD] ₀ = 1494 mg/L, pH = 3.5 | [Fe ²⁺] ₀ = 1.32 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 4 g/L | COD 88.6% in 1.5 h | |
| Agricultural pesticides contained wastewater | [COD] ₀ = 234 mg/L, pH = 3.2 | [Fe ²⁺] ₀ = 1.65 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 5 g/L; | COD 71.7% in 1.5 h | |
| Pistachio processing wastewater | [COD] ₀ = 15000-18000 mg/L, pH = 3 | [Fe ²⁺] ₀ = 1.32 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 19.2 g/L | COD 79.9% in 0.5 h | Bayar et al., 2018 |
| Pharmaceutical wastewater | [COD] ₀ = 362000 mg/L, pH = 4 | [Fe ²⁺] ₀ = 0.3 M, [H ₂ O ₂] ₀ = 3 M | COD 56.4% in 1.5 h | Martinez et al., 2003 |
| Industrial container and drum cleaning industry wastewater | [COD] ₀ = 14200 mg/L, pH = 3 | [Fe ²⁺] ₀ = 3 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 35 g/L | COD 97% in 70 min | Gunes et al., 2018 |
| Cock plant wastewater | [COD] ₀ = 800-900 mg/L, pH = 3 | [FeSO ₄] ₀ = 1 g/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 6 g/L | COD 61.96% in 2 h | Peng et al., 2017 |

Table 3. Full scale applications of the Fenton process in Korea

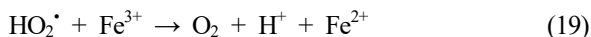
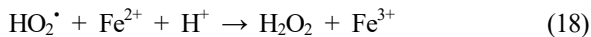
| Wastewater | Capacity | Process |
|--|------------------------------|--|
| Paper industry wastewater ¹ | 15000 m ³ /hr | Fenton |
| 1,4-Dioxane contained wastewater ² | 100 m ³ /day | Fenton |
| Industrial effluent ³ | 19000 m ³ /day | C/F ^a + A ₂ /O ^b + Fenton |
| Etching and coating process effluent ⁴ | - | Fenton + A/O ^c + Fenton |
| Chemical plant wastewater ⁵ | 120 m ³ /day | Fenton |
| Fine chemical plant wastewater ⁵ | 150 m ³ /day | Fenton + MLE ^d + Fenton |
| Tannery wastewater ⁶ | 960 m ³ /day | C/F + Fenton + C/F |
| Animal wastewater ⁶ | 600-700 m ³ /day | Flotation + Activated sludge + Fenton + Sand filtration |
| Evaporated/condensed wastewater from wastewater treatment plant ⁶ | 65-80 m ³ /day | C/F + Fenton + C/F + Filtration |
| Artificial leather manufacturing wastewater ⁶ | 350 m ³ /day | Coagulation + Activated sludge + Fenton + DAF ^e |
| Leather processing wastewater ⁶ | *200 m ³ /day | C/F + Fenton + C/F |
| Laundry wastewater ⁶ | *19.8 m ³ /day | C/F + Fenton + C/F |
| Textile wastewater ⁶ | 500-1500 m ³ /min | C/F + Fenton + C/F |

¹ source: www.techwin.co.kr; ² source: http://lucent.clickcorp.kr; ³ source: www.kolonglobal.com; ⁴ source: www.samsungsdi.co.kr; ⁵ source: www.hscleantech.com; ⁶ source: www.konetic.or.kr; ^a C/F: coagulation & flocculation or coagulation & flotation process; ^b A₂/O: Anaerobic-anoxic-aerobic process; ^c A/O: anaerobic-oxic process; ^d MLE: modified ludzack ettinger process; ^e DAF: dissolved air flotation process; * wastewater quantity flowing into wastewater treatment facility.

하나의 수산화라디칼 분자를 생성함으로써 개시된다 (반응식 16). 생성된 3가철 이온은 상대적으로 고농도의 과산화수소에 의해 1전자 환원되어 다시 2가철 이

온으로 재생되는 동시에 과수산기를 생성한다 (반응식 17). 생성된 과수산기는 2가철을 산화시켜 과산화수소를 생성하거나(반응식 18), 3가 철을 2가 철로 환

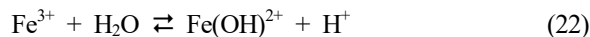
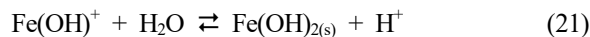
원시킴으로써(반응식 19), 펜톤반응을 재차 유도한다; 3가 철과 과산화수소로부터 수산화라디칼을 생성을 유도하는 반응을 유사펜톤반응(Fenton-like reaction)이라 한다.



그러나 유사펜톤반응은 펜톤반응에 비해 훨씬 느리기 때문에($k_{17} = 53 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{16} = 0.01 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at pH 2, Ingles, 1972), 철 이온이 실질적인 촉매로서의 역할을 온전히 수행한다고 보긴 어렵다. 실제로 반응 초기에 주입한 2가 철 이온이 과산화수소에 의해 빠르게 산화된 이후 수산화라디칼의 발생속도는 급격히 느려진다. 오염물질의 제거가 대부분 펜톤반응에 의존하기 때문에 펜톤 산화공정에서는 많은 양의 2가 철의 지속적인 주입이 필요하다.

한편, 철 이온은 수중에서 6개의 물분자와 배위결합된 착화합물의 상태로 존재하며, pH가 높아짐에 따라 배위결합하는 수산화기의 수는 증가한다. 이 같은 철 착화합물은 산성 영역에서 양 전하를 띤 용존 이온 형태로 존재하다가 pH가 중성에 가까워질수록 2가

및 3가 철 별로 각각 $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ 및 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 으로 침전되어(2가 철: 반응식 20, 21, 3가 철: 반응식 22-24) 실질적인 균일계 펜톤반응에 참여하지 못하게 된다. 따라서 펜톤반응을 이용한 산화공정의 운영은 산성 pH 조건으로 제한된다.



펜톤 산화반응의 수산화라디칼 생성이 산성 pH영역으로 제한됨에 따라 펜톤산화를 이용한 폐수처리 공정의 전후에 pH조절 과정이 수반된다. 2가 철염과 과산화수소가 투입되기 전에 처리 대상 폐수의 pH는 4이하로 조절하고 펜톤 산화반응 이후 처리수의 pH는 중성으로 조절한다. 처리수의 pH가 중성으로 상승함에 따라 반응 종료 후 남아있는 용존 철은 슬러지 형태로 침전되며, 처리수로부터 중력침강에 의해 분리될 수 있다 (Fig. 3). 유입 및 유출수의 pH 조절을 위해 소모되는 산/염기 약품과 생성된 철 슬러지의 처리 비용은 펜톤산화 공정의 주된 운전비용으로 손꼽힌다.



Fig. 3. Production of iron sludge after the Fenton process (Source: Prof. Y.H. Huang, National Cheng Kung University, Taiwan).



위 언급된 펜톤 산화기술의 단점들은 크게 느린 유사펜톤반응과 중성 pH 영역에서 철의 침전에 의한 반응중단 및 철 슬러지의 생성으로 요약될 수 있으며, 이들 단점을 극복하기 위해 다음과 같은 다양한 방법들이 연구되어 왔다: (i) 유사펜톤반응 속도를 가속하기 위한 외부 에너지(전기 혹은 광)의 활용 (Zepp et al., 1992; Brillas et al., 2009), (ii) 중성영역에서 철의 용존이 가능케하고 높은 수산화라디칼 생성을 유도하는 리간드의 활용 (Wang et al., 2013; Messele et al., 2019), (iii) 슬러지의 발생을 감소시킬 수 있는 유동상 공정의 활용 (Su et al., 2011; Anotai et al., 2012) 등. 본 총설의 4.1.과 4.2.절에서는 전통적인 펜톤 산화기술의 단점을 보완하기 위한 다양한 개선 공정들 중에서 각각 전기 펜톤(Electrochemical Fenton) 공정과 유동상 펜톤(Fluidized bed Fenton) 공정을 살펴보고자 한다.

4.1. 전기 펜톤 공정

전기 펜톤은 반응기 내에서 2가 철 또는 과산화수소수를 전기화학적으로 자체 공급함으로써 펜톤반응을 유도하는 방법이다. 2가 철 이온은 철 전극을 양극산화(Anodic oxidation)시켜 용액으로 공급할 수 있다 (반응식 25). 펜톤반응 이후 생성된 3가 철은 음극(Cathode)에서 전기화학적으로 환원하여 2가 철 이온을 다시 공급한다 (반응식 26). 과산화수소수의 경우, 음극에서 산소를 전기화학적으로 환원시켜 생성할 수 있다 (반응식 27).



2가 철 및 과산화수소의 전기화학적 생성 외에도, 전기 펜톤을 통해 양극에 의한 오염물질의 직접산화 및 물분해, 음극에서의 수소기체 발생 등 부수적으로 유용한 전기화학 반응들을 동시에 유도할 수 있다. 이 중, 양극에 의한 직접 산화(반응식 28)와 물분해를 통한 수산화라디칼의 생성(반응식 29)은 오염물질 분해에 도움을 주어 전체 오염물질 제거효율을 높일 수 있다.



위 반응식 25-27의 주된 활용에 따라 전기 펜톤 공정은 anodic Fenton, fered-Fenton, 그리고 electro-Fenton로 세분화 될 수 있다 (Fig. 4) (Brillas et al., 2009).

Anodic Fenton은 철 전극을 양극으로 사용하여 전기화학적으로 2가 철을 공급한다 (반응식 25) (Fig. 4a). 이 때, 과산화수소는 외부에서 공급된다. 철 양극은 오염물질의 전기화학적 직접산화 또는 물분해를 통한 수산화라디칼의 생성 반응은 미약하지만, 전기화학적으로 공급된 철에 의한 응집-침전 효과를 부수적으로 기대할 수 있다.

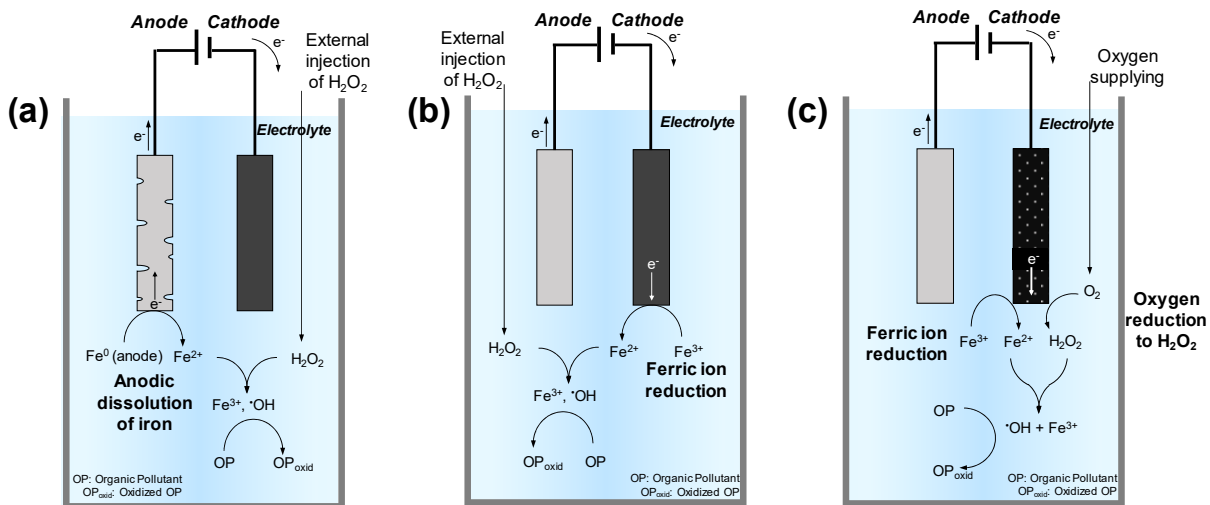


Fig. 4. Schematic illustrations of (a) Anodic Fenton, (b) Fered-Fenton, and (c) Electro-Fenton.

pp. 393-402
pp. 403-410
pp. 411-423
pp. 425-435
pp. 437-443
pp. 445-462
pp. 463-471
pp. 473-480
pp. 481-493
pp. 495-502
pp. 503-512

Fered-Fenton은 반응 용액 내 존재하는 3가 철 이온을 음극에서 2가 철로 환원(반응식 26)시켜 펜톤반응을 유도하는 방법이다 (Fig. 4b). Anodic Fenton과 마찬가지로 외부에서의 과산화수소의 공급이 필요하다. 전통적인 펜톤 공정과는 다르게 fered-Fenton은 음극에서 지속적으로 3가 철을 2가 철로 환원시키기 때문에 적은양의 철이온으로도 높은 제거율을 달성할 수 있다. 또한, 양극에 대한 선택이 비교적 자유로우므로 적절한 양극을 활용 시 반응식 28과 29를 통한 오염물질을 제거를 기대할 수 있다.

Electro-Fenton은 음극에서 3가 철 및 산소의 환원반응으로부터 각각 2가철과 과산화수소를 생성한다 (반응식 26, 27) (Fig. 4c). 과산화수소의 효과적인 생성을 위해서는 용액 내에 충분한 양의 산소가 요구됨과 동시에 산소의 음극과의 접촉이 원활해야 한다. 이를 위해, 산소를 반응기에 폭기하거나 가스확산전극(Gas diffusion electrode)을 활용하여 산소를 직접 전극으로 통과시키는 방법이 사용되고 있다. 가스확산전극의 높

은 과산화수소 생성효율로 인해, 최근의 electro-Fenton 연구는 주로 가스확산전극을 통해 이루어지고 있다. 2015년에 개정된 화학물질관리법으로 인하여 과산화수소의 보관이 과거보다 까다로워진 상황에서, 과산화수소의 전기화학적 원위치 공급은 공정 운영상의 불편함을 해소할 수 있을 것으로 기대된다. Electro-Fenton 공정 또한 양극에 대한 선택이 비교적 자유롭기 때문에 펜톤반응과 더불어 전기화학적 반응을 통해서 오염물질을 더욱 효과적으로 제거할 수 있다.

전기 펜톤 공정은 펜톤 시약들의 원위치 생성을 통해 화학제 사용량을 줄일수 있으므로, 전통적 펜톤 공정에 비해 효과적인 오염물질의 처리가 가능하다. 전기 펜톤 공정을 활용한 실제 폐수 처리 사례들을 Table 4와 같이 나타내었다.

전기 펜톤 공정은 염료 폐수, 산업폐수 및 하수처리 슬러지 등 다양한 폐수에 적용되었으며, 특히 유(油) 성분이 포함된 폐수(예, Bilge water, palm oil effluent, lube oil processing wastewater, cutting fluids)에 적용된

Table 4. Selected literatures about the treatment of industrial wastewaters by electrochemical Fenton processes

| Target | Wastewater quality | Treatment condition | Degradation efficiency | Reference |
|-------------------------------------|---|--|------------------------|---------------------------|
| Textile wastewater | [COD] ₀ = 1310 mg/L, pH = 3 | Anodic Fenton, anode = iron, cathode = graphite, [H ₂ O ₂] ₀ = 500 mg/L, 200 mA | COD 82.1% in 40 min | Ghanbari and Moradi, 2015 |
| Waste sludge | [COD] ₀ = 7150 mg/L, pH = 3 | Anodic Fenton, anode = iron, [H ₂ O ₂] ₀ = 57.2 mM, 2 A | COD 72.3% in 2 h | Godini et al., 2013 |
| Acrylonitrile production wastewater | [COD] ₀ = 1236 mg/L, pH = 2.8 | Anodic Fenton, anode = iron, SnO ₂ , cathode = graphite, [H ₂ O ₂] ₀ = 2,000 mg/L, 4 V | COD 85% | Yan-Yang et al., 2009 |
| Bilge water | [COD] ₀ = 2250 mg/L, pH = 3 | Anodic Fenton, anode = iron, cathode = iron, [H ₂ O ₂] ₀ = 500 mg/L, 1.0 A | COD 71% in 1 h | Ulucan and Kurt, 2015 |
| Palm oil effluent | [COD] ₀ = 6710 mg/L, pH = 5.3 | Fered-Fenton, anode = RuO ₂ , cathode = stainless steel, [Fe ²⁺] ₀ = 3 mM, H ₂ O ₂ added, 0.05 A/cm ² | COD 46% in 2 h | Babu et al., 2010 |
| Lube oil processing wastewater | [COD] ₀ = 25200 mg/L, pH = 5.3 | Fered-Fenton, anode = metal oxide anode, cathode = graphite, [Fe ²⁺] ₀ = 3.6 mM, [H ₂ O ₂] ₀ = 25.6 mM, 50 mA/cm ² | COD 70.0% in 2.5 h | Boopathy and Das, 2018 |
| Textile industrial wastewater | [COD] ₀ = 349 mg/L, pH = 3 | Electro-Fenton, anode = Pt, cathode = carbon felt, [Fe ²⁺] ₀ = 0.2 mM, air purged, 0.3 A | COD 91.25% in 6 h | Maamar et al., 2015 |
| Cutting fluids | [COD] ₀ = 400 mg/L, pH = 3 | Electro-Fenton, anode = Pt, cathode = graphite, [Fe ²⁺] ₀ = 50 mM, O ₂ purged, 0.15 A | COD 93% in 3 h | Chachou et al., 2015 |



사례들이 주로 확인되었다.

전기 펜톤 공정의 처리 대상 산업 폐수의 COD농도의 범위는 349-25200 mg/L이며, 전기 펜톤 공정의 종류에 따라 적용되는 초기 COD농도의 범위는 각각 다음과 같이 다르게 나타났다: 1) Anodic Fenton의 경우 1236-7,150 mg/L, 2) Fered-Fenton의 경우 6710-25,200 mg/L, 3) Electro-Fenton의 경우 349-400 mg/L.

Electro-Fenton 공정은 COD가 상대적으로 낮은 폐수에 적용되는 것으로 보여진다. 이는 과산화수소가 외부로부터 공급되는 다른 전기 펜톤 공정과는 다르게, electro-Fenton공정은 과산화수소가 환원극에서의 전기화학 반응(반응식 27)에 의해 내부에서 생성되어 그 농도가 낮게 유지되기 때문인 것으로 여겨진다.

전기 펜톤 공정에서 양극의 선택은 철 이온을 철 전극의 양극산화를 통해서 공급해야 하는 anodic Fenton을 제외하고는 백금, 금속산화물 전극 등이 사용되었다. 백금은 물의 전기화학적 산화에 대한 낮은 과전압을 가지고 있어 공정에 소모되는 전기에너지를 감소시킬 수 있는 이점이 있다. 또한 백금은 electro-Fenton에서 양극으로 적용되어 물의 전기분해를 통한 산소의 부수적인 공급효과를 유도할 수 있다. 금속산화물 전극(RuO_2 , IrO_2 등)은 염소이온(Cl^-)을 전기화학적으로 산화시켜 염소(Cl_2)를 발생시킬 수 있으며, 염

소는 수중에서 하이포아염소산(HOCl)과 같은 염소계 산화제로 전환되어 COD 감소에 부가적으로 기여할 수 있다.

4.2. 유동상 펜톤 공정

유동상 펜톤 공정은 기존의 펜톤 산화기술을 유동상 공정에 적용한 형태로서 (Fig. 5), 유동상 반응조의 특성을 이용하여 철슬러지의 발생 부피를 감량할 수 있다. 여기서 유동상 공정이란 상향류 컬럼형 반응기 내 고체입자가 지속적인 유체의 흐름으로 인하여 액체처럼 움직이면서 유체에 비해 높은 밀도에 의해 지속적으로 반응조 내 머물러있게 되는 공정을 의미한다. 유동상 펜톤 공정에서 유동층을 형성하는 고체입자는 펜톤 반응후에 발생한 철산화물이다. 철산화물이 없는 공정의 운영 초기에는 철슬러지의 핵이 될 시드(Seed) 물질을 반응기에 넣어 준다. 주로 사용되는 시드 물질로는 이산화규소(SiO_2)가 일반적이며, 경우에 따라 산화알루미늄(Al_2O_3), 자갈, 철폐기물 등의 입자상 물질들이 사용될 수도 있다 (Garcia-Segura et al., 2016). 반응기내 처리하고자 하는 폐수와 함께 2가 철 및 과산화수소가 주입되면 펜톤 반응에 의해 오염물질이 제거된다. 이때 펜톤 반응으로 이후 생성된 3가

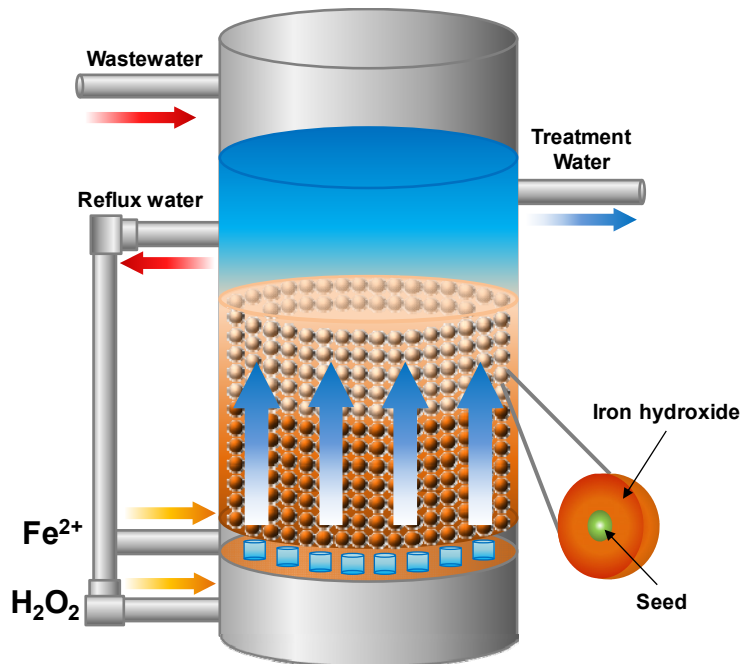


Fig. 5. Schematic illustration of fluidized Fenton process (Source: MercuryTec, <http://www.mercutec.com>).

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

Table 5. Selected literatures about fluidized Fenton process for industrial wastewater treatment

| Target | Wastewater quality | Treatment condition | Degradation efficiency | Reference |
|---------------------|--|---|------------------------|-------------------|
| Textile wastewater | [COD] ₀ = 314–404 mg/L, pH = 3 | [Fe ²⁺] ₀ = 298 mg/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 2493 mg/L, seed = SiO ₂ , retention time = 20 min | COD 86.7% | Su et al., 2011 |
| Flax wastewater | [TOC] ₀ = 350 mg/L, pH = 3.0 | [Fe ²⁺] ₀ = 300 mg/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 600 mg/L, seed = SiO ₂ | TOC 89% | Chen et al., 2012 |
| Silicone wastewater | [COD] ₀ = 439.3 mg/L, pH = 3.5 | [Fe ²⁺] ₀ = 138 mg/L, [H ₂ O ₂] ₀ = 1142 mg/L, seed = quartz sand, retention time = 60 min | COD 95% | Liu et al., 2014 |

Table 6. Full scale applications of fluidized Fenton process in Taiwan¹

| Wastewater | Capacity (m ³ /day) | Influent COD (mg/L) | COD removal (%) |
|--|--------------------------------|---------------------|-----------------|
| Dyeing and finishing wastewater | 120 | 200 | 70 |
| TFT-LCD wastewater | 400 | 500 | 30 |
| Electronics wastewater | 3000 | 120 | 60 |
| Leather industrial wastewater | 1200 | 300 | 67 |
| Shoes materials manufacturing wastewater | 4800 | 250 | 68 |
| Paper industrial wastewater | 5700-86000 | 180-800 | 61-88 |
| ABS resin wastewater | 1050-5000 | 120-140 | 29-70 |

¹ source: www.itriwater.org.tw.

철 수산화물(Ferric hydroxide)이 시드 표면에 침전되고 결정화(Crystallization) 반응이 진행된다 (Boonrattanakij et al., 2011). 유동상반응조의 특징으로 인해 시드는 반응조 내부에 잔류하고, 지속적으로 유입되는 화학제에 의한 펜톤반응에 의해 시드 표면에서 3가철 수산화물의 침전과 결정화가 반복되며 성장한다. 이렇게 형성된 철화합물의 고형입자는 기존 펜톤 공정에서 생성되는 철 슬러지에 비해 함수율이 낮고 철 함량이 높으며, 일반적인 펜톤 공정에 비해 약 70–80% 적은 부피를 지닌다.

보고된 문헌에 따르면, 유동상 펜톤 공정은 직물, 아마(亞麻) 및 실리콘 관련 폐수에 대하여 2가철 138–300 mg/L와 과산화수소 600–2493 mg/L를 주입하여 COD 또는 TOC를 86.7–95% 가량 제거하였다 (Table 5). 유동상 펜톤 공정의 산업폐수에 대한 실적용은 대만의 사례가 유일한 것으로 보여진다. 대만에는 현재 EVER-CLEAR社와 ITRI社에서 유동상 펜톤 공정을 활용하여 다양한 실패수를 처리하고 있으며, ITRI社에서 공개된 유동상 펜톤 공정의 구체적인 운영 규모와 제어효율을 Table 6과 같이 나타내었다.

5. 결 언

난분해성 산업폐수들의 발생량이 증가하고, 폐수 내 유기물 지표가 COD에서 TOC로 전환됨에 따라 난분해성 폐수처리를 위한 고도산화기술의 필요성이 높아지고 있다. 지난 수십 년간 고도산화기술에 대한 수많은 연구들이 진행되었고 다양한 기술들이 개발되었다. 그 중 오존산화 및 펜톤산화 기술은 대표적인 상용화 고도산화기술들로서 정수처리 및 하폐수처리에 적용되어 왔다. 또한 전통적인 오존산화 및 펜톤산화 기술을 기반으로 수산화라디칼의 발생량을 더욱 높이기 위한 개선된 기술들(예, UV/O₃, O₃/H₂O₂, 전기펜톤 및 광펜톤 기술 등)도 개발되었다. 그러나 여전히 고도산화기술은 생물학적 수처리 기술들에 비해 높은 비용이 드는 비싼 기술로 인식되고 있다. 뿐만아니라 다양한 성상을 지닌 산업폐수들에 대해 최적의 고도산화기술 선택 혹은 산화기술별 최적의 처리조건에 대한 체계적 정보가 부족한 실정이다.

오존산화 및 펜톤산화 기술의 비용 효율을 높이기 위해서는 지속적인 연구개발을 통한 기술의 혁신이



필요하다. 오존산화의 경우 오존의 수산화라디칼 전환을 가속화할 수 있는 촉매와의 결합(촉매오존산화)을 생각해볼 수 있다. UV/O₃ 및 O₃/H₂O₂ 기술은 오존을 빠르게 수산화디칼로 전환할 수 있으나 추가적인 에너지(UV조사로 인한) 및 약품(과산화수소)의 투입이 요구된다. 촉매오존산화 기술에 대한 기존 연구들이 다수 있으나 기술의 상용화를 위해서는 보다 효율적이고 경제적인 촉매 소재의 개발이 요구된다. 또한, 펜톤산화의 경우 산성 pH 영역에서만 활성을 가진다는 점이 가장 큰 단점이다. 반응 전후 pH 조절을 위한 설비 및 약품의 소모로 인해 펜톤산화공정의 경제성이 크게 낮아진다. 따라서 중성 pH 영역에서 활성을 가지는 펜톤산화 기술의 개발이 필요하며 이는 새로운 불균일계 펜톤촉매의 개발을 통해 이루어질 수 있다. 이러한 기술의 혁신은 단기간에 이루어지기 힘들며 장기적인 관점에서 근본적인 화학반응 기작 연구로부터 기반을 쌓아가야 한다. 난분해성 폐수처리의 효율을 높이기 위한 보다 현실적인 방안으로, 기존 기술들(생물학적 수처리 기술 및 막분리 기술과 같은 물리적 처리 기술 등)과 고도산화기술의 적절한 조합을 통한 공정 최적화도 고려해볼 수 있다. 나아가 개발된 개별 고도산화기술 혹은 조합 공정들이 어떤 업종의 폐수처리에 가장 효과적인지를 판단할 수 있고 어떤 조건에서 가장 높은 처리효율을 나타내는지에 대해 상호 비교가능한 데이터 베이스의 구축을 위한 연구들이 필요하다.

사 사

본 결과물은 환경부의 재원으로 한국환경산업기술원의 상하수도 혁신 기술개발사업(과제번호: 2019002710003)의 지원을 받아 연구되었습니다.

References

- Adams, C.D., Fusco, F., and Kanzelmeyer, T. (1995). Ozone, hydrogen peroxide/ozone and UV/ozone treatment of chromium- and copper-complex dyes: Decolorization and metal release, *Ozone Sci. Eng.*, 17(2), 149-162.
- Amor, C., Marchão, L., Lucas, M.S., Peres, J.A. (2019). Application of advanced oxidation processes for the treatment of recalcitrant agro-industrial wastewater: A review, *Water*, 11(2), 205.
- Babu, B.R., Meera, K.S., Venkatesan, P., and Sunandha, D. (2010). Removal of fatty acids from palm oil effluent by combined electro-fenton and biological oxidation process, *Water Air Soil Pollut.*, 211(1-4), 203-210.
- Baig, S. and Liechti, P.A. (2001). Ozone treatment for biorefractory COD removal, *Water Sci. Technol.*, 43(2), 197-204.
- Bailey, P.S. (1982). *Ozonation in Organic Chemistry Volume II Nonolefinic Compounds*. Academic Press Inc., New York.
- Barbusiński, K. (2005). Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent, *Pol. J. Environ. Stud.*, 14(1), 11-16.
- Bard, A.J., Parsons, R., and Jordan, J. (1985). *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker Inc., New York and Basel.
- Barder, H. and Hoigné, J. (1981). Determination of ozone in water by the indigo method, *Water Res.*, 15(4), 449-456.
- Bayar, S., Massara, T.M., Boncukcuoglu, R., Komesli, O.T., Malamis, S., and Katsou, E. (2018). Advanced treatment of industrial wastewater from pistachio processing by Fenton process, *Desalin. Water Treat.*, 112, 106-111.
- Bilińska, L., Blus, K., Gmurek, M., Ledakowicz, S. (2019). Coupling of electrocoagulation and ozone treatment for textile wastewater reuse, *Chem. Eng. J.*, 358, 992-1001.
- Boonrattanakij, N., Lu, M.C., and Anotai, J. (2011). Iron crystallization in a fluidized-bed Fenton process, *Water Res.*, 45(10), 3255-3262.
- Boopathy, R., and Das, T. (2018). New approach of integrated advanced oxidation processes for the treatment of lube oil processing wastewater, *Arab. J. Sci. Eng.*, 43(11), 6229-6236.
- Brillas, E., Sirés, I., and Oturan, M.A. (2009). Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chem. Rev.*, 109(12), 6570-6631.
- Buffle, M.O. and von Gunten, U. (2006). Phenols and amine induced HO generation during the initial phase of natural water ozonation, *Environ. Sci. Technol.*, 40(9), 3057-3063.
- Bühler, R.E., Staehelin, J., and Hoigné, J. (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. HO₂/O₂⁻ and HO₃/O₃⁻ as intermediates, *J. Phys. Chem.*

- 88(12), 2560-2564.
- Criegee, R. (1975). Mechanism of ozonolysis, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 14(11), 745-752.
- Chachou, L., Gueraini, Y., Bouhalouane, Y., Poncin, S., Li, H.Z., and Bensadok, K. (2015). Application of the electro-Fenton process for cutting fluid mineralization, *Environ. Technol.*, 36(15), 1924-1932.
- Chen, M., Ren, H., Ding, L., and Gao, B. (2015). Effect of different carriers and operating parameters on degradation of flax wastewater by fluidized-bed Fenton process, *Water Sci. Technol.*, 71(12), 1760-1767.
- Daghrir, R., Drogui, P., and Robert, D. (2013). Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: a review, 52(10), 3581-3599.
- Eisenhauer, H.R. (1964). Oxidation of phenolic wastes, *J. Water Pollut. Control. Fed.*, 36(9), 1116-1128.
- Elovitz, M.S. and von Gunten, U. (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. I. The R_{ct} concept, *Ozone Sci. Eng.*, 21(3), 239-260.
- Ershov, B.G. and Morozov, P.A. (2009). The kinetics of ozone decomposition in water, the influence of pH and temperature, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 83(8), 1295-1299.
- Fenton, H.J.H. (1894). LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc. Trans.*, 65, 899-910.
- Garcia-Segura, S., Bellotindos, L.M., Huang, Y.H., Brillas, E., and Lu, M.C. (2016). Fluidized-bed Fenton process as alternative wastewater treatment technology—A review, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 67, 211-225.
- Ghanbari, F., and Moradi, M. (2015). A comparative study of electrocoagulation, electrochemical Fenton, electro-Fenton and peroxi-coagulation for decolorization of real textile wastewater: electrical energy consumption and biodegradability improvement, *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(1), 499-506.
- Godini, K., Azarian, G., Rahmani, A.R., and Zolghadmasab, H. (2013). Treatment of waste sludge: a comparison between anodic oxidation and electro-Fenton processes, *J. Res. Health. Sci.*, 13(2), 188-193.
- Gähr, F., Hermanutz, F., and Oppermann, W. (1994). Ozonation – An important technique to comply with new german laws for textile wastewater treatment, *Water Sci. Technol.*, 30(3), 255-263.
- Gu, Z., Wang, Y., Feng, K., and Zhang, A. (2019). A comparative study of dinitrodiazophenol industrial wastewater treatment: Ozone/hydrogen peroxide versus microwave/persulfate, *Process Saf. Environ.*, 130, 39-47.
- Gulyas, H., von Bismarck, R., and Hemmerling, L. (1995). Treatment of industrial wastewaters with ozone/hydrogen peroxide, *Water Sci. Technol.*, 32(7), 127-134.
- Güneş, E., Çifçi, D.İ., and Çelik, S.Ö. (2018). Comparison of Fenton process and adsorption method for treatment of industrial container and drum cleaning industry wastewater, *Environ. Technol.*, 39(7), 824-830.
- He, D., Guan, X., Ma, J., and Yu, M. (2009). Influence of different nominal molecular weight fractions of humic acids on phenol oxidation by permanganate, *Environ. Sci. Technol.*, 43(21), 8332-8337.
- Ikehata, K. and El-Din, M.G. (2005). Aqueous pesticide degradation by ozonation and ozone-based advanced oxidation processes: A review (Part I), *Ozone Sci. Eng.*, 27(2), 83-114.
- Ingles, D.L. (1972). Studies of oxidation by Fenton's reagent using redox titration. I. Oxidation of some organic compounds, *Aust. J. Chem.*, 25(1), 87-95.
- Perkowski, J., Kos, L., and Ledakowicz, S. (1996). Application of ozone in textile wastewater treatment, *Ozone Sci. Eng.*, 18(1), 73-85.
- Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdeall, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A., and Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme, *Water Res.*, 40(8), 1686-1696.
- Karami, M.A., Amin, M.M., Nourmoradi, H., Sadani, M., Teimouri, F., Bina, B. (2016). Degradation of reactive red 198 from aqueous solutions by advanced oxidation process: O₃, O₃/H₂O₂, and persulfate, *Int. J. Environ. Health Eng.*, 5, 26.
- Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, N., Bouguerra, S., and Elleuch, B. (2009). Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a possible water reuse, *J. Hazard. Mater.*, 161(2-3), 974-981.
- Kim, J., Lee, C.W., and Choi, W. (2010). Platinized WO₃ as an environmental photocatalyst that generates OH radicals under visible light, *Environ. Sci. Technol.*, 44(17), 6849-6854.
- Kim, M.S., Cha, D., Lee, K.M., Lee, H.J., Kim, T., and Lee, C. (2020). Modeling of ozone decomposition,



- oxidant exposure, and the abatement of micropollutants during ozonation processes, *Water Res.*, 169, 115230.
- Koppenol, W.H., Stanbury, D.M., and Bounds, P.L. (2010). Electrode potentials of partially reduced oxygen species, from dioxygen to water, *Free Radical Bio. Med.*, 49(3), 317-322.
- Lee, M., Zimmermann-Steffens, S.G., Arey, J.S., Fenner, K., and von Gunten, U. (2015). Development of prediction models for the reactivity of organic compounds with ozone in aqueous solution by quantum chemical calculations: the role of delocalized and localized molecular orbitals, *Environ. Sci. Technol.*, 49(16), 9925-9935.
- Lee, Y. and von Gunten, U. (2012). Quantitative structure-activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment, *Water Res.*, 46(19), 6177-6195.
- Lee, Y. and von Gunten, U. (2016). Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects, *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, 2, 421-442.
- Li, M., Li, W., Wen, D., Bolton, J.R., Blatchley, E.R., and Qiang, Z. (2019). Micropollutant degradation by the UV/H₂O₂ process: kinetic comparison among various radiation sources, *Environ. Sci. Technol.*, 53(9), 5241-5248.
- Lin, S.H. and Lo, C.C. (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater, *Water Res.*, 31(8), 2050-2056.
- Liu, J., Li, J., Mei, R., Wang, F., and Sellamuthu, B. (2014). Treatment of recalcitrant organic silicone wastewater by fluidized-bed Fenton process, *Sep. Purif. Technol.*, 132, 16-22.
- Lucas, M.S., Peres, J.A., and Puma, G.L. (2010). Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes (O₃, O₃/UV and O₃/UV/H₂O₂) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics, *Sep. Purif. Technol.*, 72(3), 235-241.
- Maamar, M., Naimi, I., Mkaem, Y., Souissi, N., and Bellakhal, N. (2015). Electrochemical oxidation of bromothymol blue: Application to textile industrial wastewater treatment, *J. Adv. Oxid. Technol.*, 18(1), 105-113.
- Martinez, N.S.S., Fernández, J.F., Segura, X.F., and Ferrer, A.S. (2003). Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, 101(3), 315-322.
- Messele, S.A., Bengoa, C., Stüber, F.E., Giralt, J., Fortuny, A., Fabregat, A., and Font, J. (2019). Enhanced degradation of phenol by a Fenton-like system (Fe/EDTA/H₂O₂) at circumneutral pH, *Catalysts*, 9(5), 474.
- Minakata, D., Li, K. and Westerhoff, J.C. (2009). Development of a group contribution method to predict aqueous phase hydroxyl radical (HO[•]) reaction rate constants, *Environ. Sci. Technol.*, 43(16), 6220-6227.
- Neta, P. and Dorfman, L.M. (1968). Pulse radiolysis studies. XIII. Rate constants for the reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions, *Adv. Chem.*, 81, 222-230.
- Peng, R., Yu, P., and Luo, Y. (2017). Coke plant wastewater posttreatment by Fenton and electro-Fenton processes, *Environ. Eng. Sci.*, 34(2), 89-95.
- Qi, L., Wang, X., Xu, Q. (2011). Coupling of biological methods with membrane filtration using ozone as pre-treatment for water reuse, *Desalination*, 270(1-3), 264-268.
- Rice, R.G., Robson, C.M., Miller, G.W., and Hill, A.G. (1981). Uses of ozone in drinking water treatment, *J. Am. Water Works Ass.*, 73(1), 44-57.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., and Wehrli, B. (2006). The challenge of micropollutants in aqueous systems, *Science*, 313(5790), 1072-1077.
- Siddiqui, M., Amy, G., Ozekin, and K., Westerhoff, P. (1994). Empirically and theoretically-based models for predicting brominated ozonated by-products, *Ozone Sci. Eng.*, 16(2), 157-178.
- Sohn, J., Amy, G., Cho, J., Lee, Y., and Yoon, Y. (2004). Disinfection decay and disinfection by-products formation model development: chlorination and ozonation by-products, *Water Res.* 38(10), 2461-2478.
- Stahelin, J. and Hoigné, J. (1982). Decomposition of ozone in water: Rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, 16(10), 676-681.
- Stahelin, J. and Hoigné, J. (1985). Decomposition of ozone in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 19(12), 1206-1213.

pp. 393-402

pp. 403-410

pp. 411-423

pp. 425-435

pp. 437-443

pp. 445-462

pp. 463-471

pp. 473-480

pp. 481-493

pp. 495-502

pp. 503-512

- Su, C.C., Pukdee-Asa, M., Ratanatamskul, C., and Lu, M.C. (2011). Effect of operating parameters on the decolorization and oxidation of textile wastewater by the fluidized-bed Fenton process, *Sep. Purif. Technol.*, 83, 100-105.
- Świetlik, J. and Sikorska, E. (2004). Application of fluorescence spectroscopy in the studies of natural organic matter fractions reactivity with chlorine dioxide and ozone, *Water Res.*, 38(17), 3791-3799.
- Trizaoui, C. and Grima, N. (2011). Kinetics of the ozone oxidation of Reactive Orange 16 azo-dye in aqueous solution, *Chem. Eng. J.*, 173(2), 463-473.
- Ulucan, K. and Kurt, U. (2015). Comparative study of electrochemical wastewater treatment processes for bilge water as oily wastewater: a kinetic approach, *J. Electroanal. Chem.*, 747, 104-111.
- von Gunten, U. and Hoigné, J. (1994). Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: interaction of ozone and hydroxyl radical reactions, *Environ. Sci. Technol.*, 28(7), 1234-1242.
- Wols, B.A., Hofman-Caris, C.H.M., Harmsen, D.J.H., and Beerendonk, E.F. (2013). Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Water Res.*, 47(15), 5876-5888.
- Wu, J. and Doan, H. (2005). Disinfection of recycled red-meat-processing wastewater by ozone, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80(7), 828-833.
- Yan-yang, C., Yi, Q., and Mao-juan, B. (2009). Three advanced oxidation processes for the treatment of the wastewater from acrylonitrile production, *Water Sci. Technol.*, 60(11), 2991-2999.
- Yao, C.C.D. and Haag, W.R. (1991). Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants, *Water Res.*, 25(7), 761-773.
- Zepp, R.G., Faust, B.C., and Hoigné, J. (1992). Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction, *Environ. Sci. Technol.*, 26(2), 313-319.