

펜톤유사산화반응을 이용한 4-Chlorophenol 분해과정 예측

이 · 이성재 · 박규홍, 배범한*

중앙대학교 토목공학과, *경원대학교 토목환경공학과

leew@ms.cau.ac.kr

요 약 문

The batch experiments showed that 0.515mM 4-chlorophenol and its oxidation intermediates could be totally decomposed within 60 minutes by 1g/L steelers' dust and 0.485mM hydrogen peroxide at pH 2.7. The rate constants in the simplified kinetic model proposed in this study were estimated by fitting to the experimental data obtained in H₂O₂/steelers' dust system. Using the estimated kinetic rate constants, the simulation of 4-chlorophenol, ferrous iron, hydrogen peroxide, and hydroxyl radical concentration was performed. The predicted concentrations of 4-chlorophenol and hydrogen peroxide corresponded to the actual concentrations.

Key word: H₂O₂/steelers' dust system, 4-chlorophenol, hydroxyl radical, rate constant

1. 서 론

본 연구에서는 높은 FeO 함유율을 가지고 있는 산업폐기물 중 하나로 국내의 P종합제철에서 발생하는 제강분진을 펜톤시약의 대체 촉매로 이용하여 난분해성 유기오염물질의 산화처리공정 개선과 동시에 폐기물의 재활용을 통한 자원화 효과를 동시에 추구할 수 있는 가능성을 조사하는 기초연구를 수행하였다. 특히 산성조건에서 제강분진에 함유된 FeO가 산화된 Fe(II)와 H₂O₂가 반응하여 생성되는 OH 라디칼에 의한 유기오염물질의 분해과정을 확인하기 위해 대부분의 폐수에 포함된 대표적인 방향족 할로젠 화합물인 4-Chlorophenol의 산화과정에서 생성되는 4-Chlorocatechol과 같은 중간부산물의 농도와 4-Chlorophenol이 분해되는 과정에서의 4-Chlorophenol, H₂O₂, Fe(II), 총 철(Total Iron)의 농도를 측정하여 반응속도 모델로 예측한 4-Chlorophenol, H₂O₂, Fe(II)의 농도와 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에서 사용된 인공폐수는 시약용 4-Chlorophenol(C₆H₅ClO, m.p. 43.5 °C, b.p. 220 °C, Sigma社, 99+ %)을 3차 증류수로 희석하여 농도 조건에 맞게 준비하였다. 실험에 사용된 산화제는 35% 시약용 과산화수소(H₂O₂, Junsei Chem.)를 이용하였고, 펜톤산화반응의 반응촉매로 국내 P종합제철에서 수집한 약 100 μ m 내외의 입경분포를 가진 습식 제강분진을 사용하였으며, ICP로 분석한 제강분진의 성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Major Compositions of Steelers' Dust

Material	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO
Weight (%)	55.85	15.28	13.28	9.06	1.23	0.28	1.58

3. 실험결과

3.1 4-Chlorophenol이 분해되는 과정에서 중간부산물의 농도변화

Fig. 1은 펜톤산화반응에 의해 분해되는 4-Chlorophenol의 농도변화와 4-Chlorophenol 분해 과정에서 발생하는 부산물인 4-Chlorocatechol과 Cl⁻의 시간에 대한 농도변화를 함께 나타낸 것이다.

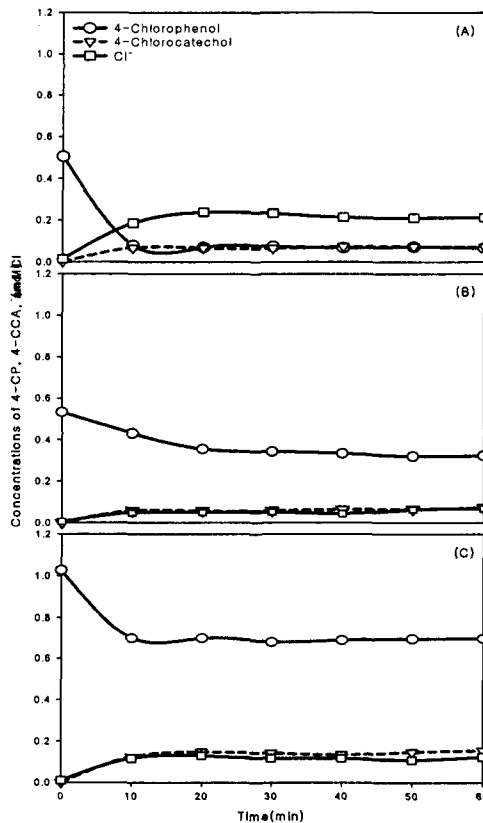


Fig. 1 Concentration changes of 4-chlorophenol, 4-chlorocatechol, Cl⁻ at pH=2.7
 (A) 4-chlorophenol=0.515mM, H₂O₂=0.485mM, steelers' dust=1g/L (B) 4-chlorophenol=0.515mM, H₂O₂=0.243 mM, steelers' dust=1g/L (C) 4-chlorophenol=1.03mM, H₂O₂= 0.485mM, steelers' dust=1g/L. Symbols represent the experimental data. Lines are smoothed curves fitted to the experimental data.

Fig. 1의 (A)와 (B)는 같은 조건에서 H₂O₂의 주입량만 변화시킨 경우로 최종 분해산물인 Cl⁻의 발생량을 통해서 H₂O₂의 주입량 부족으로 4-Chlorophenol을 산화하는데 필요한 OH 라디칼을 충분하게 형성시키지 못했으며, 4-Chlorophenol의 주입량을 (A)의 2배로 주입한 (C)의 경우 4-Chlorophenol이 산화되면서 발생하는 중간부산물인 4-Chlorocatechol의 농도가 증가할수록 분해되는 과정에서 생성되는 중간부산물의 농도도 비슷한 비율로 증가하는 것으로 나타났으나, 최종 분해산물인 Cl⁻의 경우 (A)가 0.213mM 생성된 것에 반하여 오염물질의 초기주입 농도가 2배인 (C)는 0.124mM로 (A)의 약 50%정도가 측정되었다.

또한 Fig. 1과 동일한 조건에서 4-Chlorophenol이 분해되는 과정에서 소모되는 H₂O₂와 생성

되는 Fe(II), Total Fe의 농도변화를 비교한 결과 H₂O₂농도변화의 경우 반응개시 직후 급격한 농도감소를 보이다가 30분이 경과하면서 완전히 소모되는 것으로 나타났으며, Fe(II) 발생농도의 경우 주입된 H₂O₂의 초기농도에 의존하여 시간에 대해 거의 직선적으로 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 4-Chlorophenol의 초기농도 변화에 따른 H₂O₂와 생성되는 Fe(II), Total Fe의 농도변화 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

3.2 4-Chlorophenol이 분해되는 과정에서 4-Chlorophenol, H₂O₂, Fe(II)농도변화 예측

측정된 4-Chlorophenol, H₂O₂, Fe(II)의 시간의 변화에 따른 농도값을 Finite-Difference Jacobian Method를 이용한 Modified Levenberg-Marquardt Algorithm에 대입하여 각 단계 반응속도상수를 Table 2와 같이 구하고, 이러한 과정을 통하여 구한 반응속도상수를 Fifth-Order Runge-Kutta-Verner Method에 대입하여 4-Chlorophenol, H₂O₂, Fe(II)의 농도변화를 예측하였다. 모델에 적용한 반응속도상수 k₁값의 경우 기존의 여러 연구자들에 의해 규명된 값인 k₁ = 76L/M · sec=4.56L/mM · min을 사용하였다.

Table 2 Reaction Rate Constants of Degradation of 4-Chlorophenol for Different Steelers' Dust Dosages (4-Chlorophenol=0.515mM, H₂O₂=0.485mM, pH=2.7)

	Steelers' Dust=0.5g/L	Steelers' Dust=1.0g/L	Steelers' Dust=2.5g/L
k ₀ (mM ⁻¹ min ⁻¹)	0.007	0.006	0.010
k ₁₇ (mM ⁻¹ min ⁻¹)	1.000	1.000	0.000
k ₁₈ (mM ⁻¹ min ⁻¹)	0.049	0.000	0.094

Fig. 1과 동일한 조건에서 제강분진 주입량에 따른 4-Chlorophenol이 분해되는 과정에서 소비되는 H₂O₂와 생성되는 Fe(II)의 농도변화를 각각 실험에서 측정된 결과와 모델예측 결과를 비교한 결과 (A), (B), (C) 세 경우 모두 반응개시 직후부터 H₂O₂의 농도가 급격히 감소하면서 Fe(II)의 농도가 거의 직선적으로 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 반응속도모델로 예측된 결과는 반응개시 후 초기에는 Fe(II)농도가 거의 증가하지 않다가 10~20분 후부터 직선적으로 급증하는 경향을 보이고 있어 실제측정값에 비해 과소예측추세를 보였다. 하지만 4-Chlorophenol과 H₂O₂의 경우는 실험값과 모델예측값이 거의 일치하는 경향을 나타내었다.

4. 결론

1. 제강분진의 불균질성 문제에도 불구하고 본 연구에서 적용한 실험조건에서 반응성 측면과 폐기물의 재활용 측면에서 제강분진은 펜톤유사산화반응의 촉매로서 사용가능성이 매우 높다는 것을 확인하였으며, 제강분진의 주입량 증가는 분해과정에 대한 반응속도론적 해석에 중요한 인자이기는 하지만 분해속도에 영향을 미치는 인자가 아니라는 것을 확인하였다.
2. 실험에서 측정된 4-Chlorophenol, H₂O₂, Fe(II)의 시간의 변화에 따른 농도값에 반응속도모델을 적합화(fitting)하여 추정된 각 단계별 반응속도상수를 제시하였으며, 이렇게 추정된 반응속도상수들을 이용하여 반응속도모델로 시뮬레이션한 결과 Fe(II) 농도에 대해서는 실험값과 모델예측값에 다소 차이가 있었지만, 4-Chlorophenol, H₂O₂의 농도변화에 대해서는 잘 일치함을 보여주었다.

5. 참고문헌

1. Gallard, H. and Laat, J. D., Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ Oxidation Reactions in Dilute Aqueous Solution Using Atrazine as a Model Organic Compound, *Water Research*, **34**(12), pp.3107-3116(2000).
2. Hironoven, A., Trapido, M., Hentunen, J., and Tarhanen, J., Formation of Hydroxylated and Dimeric Intermediates During Oxidation of Chlorinated Phenols in Aqueous Solution, *Chemosphere*, **41**, pp.1211-1218(2000).
3. Huling, S. G., Arnold, R. G., Sierka, R. A., and Miller, M. R., Measurement of Hydroxyl Radical Activity in a Soil Slurry Using the Spin Trap α -(4-Pyridyl-1-oxide)-N-tert-butylnitron, *Environmental Science & Technology*, **32**(21), pp.3436-3441(1998).
4. Laat, J. D. and Gallard, H., Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Fe(III) in Homogeneous Aqueous Solution: Mechanism and Kinetic Modeling, *Environmental Science & Technology*, **33**(16), pp.2726-2732(1999).
5. Li, Y. S., You, Y. H., and Chung H. Y., Degradation of 2,4-Dichlorophenol Wastewater by Hydrogen Peroxide in the Presence of Basic Oxygen Furnace Slag, *Environmental Engineering Science*, **16**(4), pp.275-285(1999).