

제강분진을 이용한 침출수의 화학적 산화처리

장윤영 · 강정우 · 정재현 · 배범한* · 박규홍 · 장윤석**

광운대학교 환경공학과

*경원대학교 토목환경공학과

**포항공과대학 환경공학부

ABSTRACT

제철소에서 매년 대량 발생되어 주로 매립처분되고 있는 제강분진의 재활용 방안으로서, 폐수처리분야에 널리 사용되고 있는 펜톤산화공정의 반응촉매원인 Fe 공급원으로서 제강분진의 활용 가능성에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 포항제철소에서 제철부산물로 발생되는 제강분진을 전처리 없이 산화촉매로 사용하여 김포 수도권 매립지의 침출수 처리 공정에서 펜톤산화조에 유입되는 원수를 대상으로 과산화수소에 의한 산화처리 실험을 수행하였다. 반응은 회분식으로 수행하였으며, 일반적으로 알려진 펜톤산화반응의 주요 반응조건인 운전 pH, 과산화수소 주입량 및 분할주입, 제강분진의 주입량 등의 변화에 따른 각 조건별 시간에 따른 반응결과를 알아보았다. 또한 기존의 Fe 공급원으로 사용되고 있는 $FeSO_4$ 와 처리성능 및 적용조건에 대한 비교 실험도 수행하였다. 침출수 수질변화는 TOC (Total Organic Carbon) analyzer를 사용하여 측정된 TOC값으로 나타냈으며, pH controller와 정량펌프를 사용하여 HCl과 NaOH주입을 통해 반응기간동안 일정 pH를 유지하였다. 본 연구결과, 최적 pH 조건인 4에서 최대 75% TOC 제거율을 나타내었으며, 대부분의 반응은 30분 이내에 이루어졌다. 주어진 실험조건에서 $FeSO_4$ 와 비교하여 반응속도와 처리효율에서 향상된 결과를 나타내었으며 반응 후 응집침전실험에서도 보다 높은 처리효과를 얻을 수 있었다. 결론적으로, 과산화수소/제강분진 시스템을 이용한 화학적 산화처리방법은 경제성과 처리성능에서 기존의 펜톤산화공정의 대체방안으로서 향후 적용가능성이 높을 것으로 기대된다.

key words : 펜톤산화반응, 제강분진, 침출수, 화학적 산화처리, TOC

I. 서론

난분해성 물질을 다량 함유하고 있는 침출수의 처리는 일반적으로 화학적 방법과 생물학적 방법을 연계하여 복합적으로 이루어진다. 복합 시스템의 경우, 화학적 방법을 이용한 일차 처리에 의해 난분해성 물질의 완전 파괴 또는 생물학적 분해가 가능한 저분자 물질로의 전환을 통해 생물학적 처리효율의 증대와 처리비용 경감 등의 효과를 기대할 수 있다.¹⁾

유해물질의 고도처리를 위한 대표적 화학식 처리기술로 알려진 고급산화공정 (Advanced Oxidation Process ; AOP)은 오존, 과산화수소 등과 같은 산화제의 분해로 발생하는 hydroxyl radical($\cdot OH$)을 이용하여 수중의 각종 유기물질을 산화, 파괴시켜 오염물의 저감 효과를 극대화시키는 공정으로서,²⁾ 이 가운데 펜톤산화공정은 과산화수소와 $\cdot OH$ 의 발생

촉진을 위한 Fe²⁺ 형태의 철염을 폐수 내에 주입하여 수중의 유기물질을 빠르게 산화, 제거하는 효과적인 처리공정으로 알려져 있다.³⁾ 그러나 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생과 액상형태로 주입되는 펜톤시약의 과다 사용비 등이 기술의 제약점으로 지적되고 있다.

최근에 이온형태의 균일상 촉매를 대신하여 0가 금속형태의 촉매를 반응기내에 담지하여 과다한 시약의 투입을 개선하기 위한 연구들이 시도되고 있다.^{4) 9)} 펜톤유사반응(Fenton-like oxidation)으로 알려진 이 방법은 과산화수소의 분해촉진 효과가 있는 것으로 알려진 Cu, Zn, Fe, Al 등의 금속 촉매를 이용하는데, 이 중 반응성과 경제성에서 Fe가 적용효과가 높은 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

펜톤유사반응을 이용한 처리기술은 펜톤산화반응기술과 비교하여 몇 가지 장점들이 보고되고 있는데, 철염 형태의 철 이온을 주입한 기존의 Fenton 산화반응에 비해 약 50%정도의 촉매 시약 사용량의 감소와 수산화물 형태의 슬러지 발생 억제효과, 그리고 FeCl₂나 FeSO₄를 사용할 때 발생하는 Cl⁻ 이나 SO₄²⁻ 등의 부산물 발생 방지 등을 들 수 있다.^{4), 5)}

본 연구에서는 대표적 제철부산물인 제강분진을 사용하여 난분해성 폐수로 알려진 침출수를 대상으로 펜톤산화반응에 의한 TOC 제거특성을 주요 반응조건별 알아보았다.

II. 실험방법

1. 재료

펜톤산화반응의 과산화수소 분해촉매제인 Fe 공급원은 포항제철소에서 수집한 제강분진(약 100 μm 내외의 입경분포)을 사용하였으며, 실험에 쓰인 산화제는 30-35% 시약용 과산화수소(Junsei chem.)를 사용하였다. 침출수 시료는 김포 수도권 매립지 침출수 처리공정에서 혐기성 공정을 거친 후 펜톤산화조에 유입되는 이차 처리수를 채취하여 1일간 정지시킨 후, 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 부유물을 일차 제거한 후 실험에 사용하였다.

2. 실험방법 및 분석

본 회분식 산화반응실험에 사용된 반응기는 1 L 비이커를 사용하였으며, 항온조가 설치된 Jar tester에서 반응온도(20±1°C)를 일정하게 유지하며 용액의 완전혼합 교반이 이루어지도록 장치를 준비하였다. 실험은 pH 조절한 처리대상 용액을 반응기에 주입하고 제강분진을 반응조건에 따라 일정량 첨가한 후, 잠시 완전 혼합이 이루어지도록 교반하였다. 그리고 바로 과산화수소를 일정량 주입하여 반응을 개시하였는데 이때 pH controller가 설치된 peristaltic pump를 이용하여 HCl과 NaOH를 주입하며 반응기간동안 pH를 일정하게 유지하였다. 시료는 산화반응의 속도를 고려하여 15, 30, 60분 간격으로 채취하였으며, 채취한 시료는 0.45 μm membrane filter를 통과시켜 여액의 용존 TOC를 TOC analyzer를 사용하여 분석하였다.

III. 실험결과 및 고찰

실험에 적용된 각 반응조건, pH(2, 3, 4, 5), 제강분진 주입량(0, 10, 20, 30g/L), 과산화수소 주입량(0, 1,000, 2,000, 3,000mg/L) 그리고 과산화수소의 분할주입에 따른 침출수의 TOC 제거효과를 Fig. 1 - 4에 나타내었다. 본 실험에서 얻은 최적 반응 pH는 4였으며, 제강분진의 주입농도는 일정 값 이상에서는 반응효율에 큰 영향을 나타내지 못하였다. 또한 주어진 과산화수소의 주입농도의 변화에 따른 처리효율의 변화는 적었으며, 과산화수소의 분할주입

으로 처리속도와 제거효율에서 약간의 상승효과를 나타내었다.

그 외 FeSO_4 사용과 비교하였을 때, 제강분진 20g/L 주입조건에서 FeSO_4 5000mg/L 주입조건과 비슷한 처리효율을 얻었으며, 응집침전의 속도 및 최종 SS 제거율은 제강분진의 경우 더 높은 값을 나타내었다. 또한, 반응으로 손실된 제강분진의 양은 초기 질량(20g/L)의 약 20%정도로 추정되며 나머지 80%이상은 연속적으로 재사용이 가능하다.

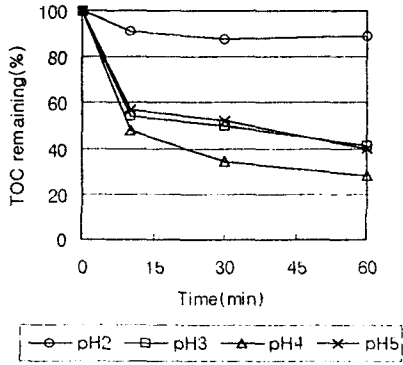


Fig. 1 Effect of pH condition on the TOC removal (dust=20g/L, H_2O_2 =3000mg/L)

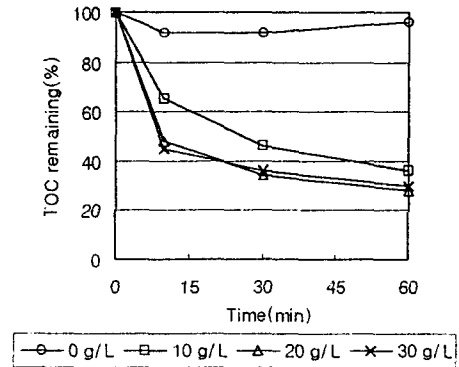


Fig. 2 Effect of dust dosage on the TOC removal (pH=4, H_2O_2 =3000mg/L)

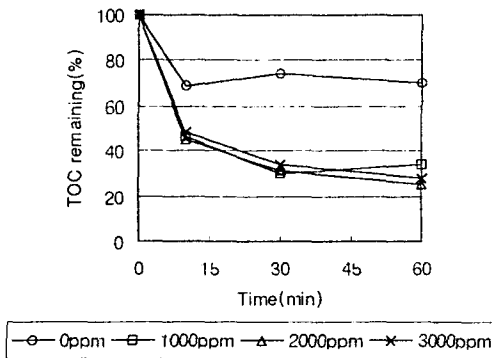


Fig. 3 Effect of H_2O_2 dosage on the TOC removal (dust=20g/L, pH=4)

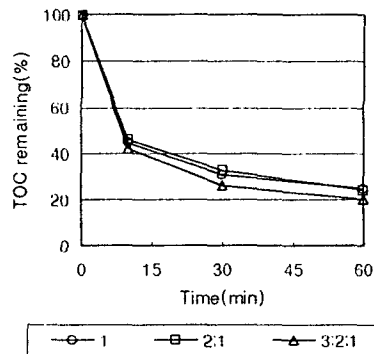


Fig. 4 Effect of H_2O_2 dosage intervals on the TOC removal (dust=20g/L, pH=4, H_2O_2 =2,000ppm)

3. 고찰

이상에서 살펴본 바와 같이, 펜톤산화반응에서 제강분진을 과산화수소의 분해촉진을 위한 Fe 공급원으로 사용한 결과, 처리속도와 제거효율에서 기존의 철 염 대용으로 적용 잠재성이 매우 큰 것으로 판단된다. 또한, 고형체로서의 반응촉매 담지는 액상 주입에 비하여 운전과 경제성에 있어서 상대적으로 유리한 점들이 많아, 연속실험을 통한 최적 반응조건에서의 구체적인 경제성 평가와 현장적용을 위한 공정설계기술에 대한 발전적인 연구가 필요할 것으로 보인다.

IV. 참고문헌

1. Henri R., *Chemical Water Treatment, Principles and Practice*, VCH Publishers, Inc., pp.504-516 (1996).
2. 오동규, 펜톤시약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리, 인하대 화학공학과, 공학박사학위 논문 (1993).
3. Mishra, V. S., Mahajani, V. V., Joshi, J. B., "Wet air oxidation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34, pp.2-48, (1995).
4. Wada, *et al.*, "Oxidation of chemical stable COD compounds by hydrogen peroxide with iron powder catalyst", *Suishitsu Odaku Kogyo*, Vol. 16, pp.892-897 (1993).
5. Luching, F., Koser, H. Jank, M., Ritter, A., "Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution", *Water Research*, Vol. 32, No. 9, pp.2607-2614 (1998).
6. Brou, M. Craig, B., Ashcroft, T., "An advanced oxidation process using hydrogen peroxide and heterogeneous catalysts", *Proceedings Industrial waste conference*, 47th, pp.301-308 (1992).
7. Murphy, A. P., Boegil, W. J., Price, M. K., Moody, C. D., "A Fenton-like reaction to neutralize formaldehyde waste solutions", *Environ. Sci. Technol.* Vol. 23, pp.166-169 (1989).
8. 장윤영, 정동철, 정민정, 최상일, "Fe⁰ /H₂O₂ 시스템을 이용한 펜톤유사반응의 특성에 관한 기초연구". *한국물환경학회지*, Vol. 15, No. 4, pp.591-599 (1999).
9. Watts, R J. and Dilly, S. E., "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils", *J. Haz. Mat.*, Vol. 51, pp.209-224 (1996).
10. Doong R. and Chang, H., "Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide". *Chemosphere*, Vol. 37, pp.2563-2572 (1998).
11. Choi, S., Chang, Y., Kim, J., and Hwang, K., "Rapid Reductive Destruction of Hazardous Organic Compounds by Nanoscale Fe⁰", *Chemosphere*, 42, 367-372, 2001.