

제강분진을 반응촉매로 이용한 침출수의 연속산화처리공정

강정우 · 장윤석 · 지원현 · 김성용 · 배범한* · 장윤영**

포항공과대학 환경공학부

*경원대학교 토목환경공학과

**광운대학교 환경공학과

요약문

본 연구에서는 포항제철소에서 제철부산물로 발생하는 제강분진을 전처리 없이 산화촉매로 사용하여 김포 수도권 매립지의 침출수 처리공정에서 펜톤산화조에 유입되는 원수를 대상으로 과산화수소를 이용한 연속식 산화처리 실험을 수행하였다. 먼저 회분식 실험결과를 바탕으로 최적 반응조건에서 lab-scale 연속식 기초반응실험과 자체 설계·제작한 연속산화공정에서의 처리실험을 수행하였다. 또한 기존의 펜톤산화공정에서 Fe 공급원으로 사용되고 있는 $FeSO_4 \cdot 7(H_2O)$ 와의 반응성 비교실험도 수행하였다. 반응기간동안 일정 pH를 유지하기 위해 pH controller를 사용하였으며 침출수 수질은 CODcr로 나타내었다. 반응 pH 3.5, 체류시간 1 hr, 과산화수소 주입량 1,500mg/L에서 제강분진과 $FeSO_4 \cdot 7(H_2O)$ 를 각각 주입하여 수행한 연속처리 기초실험에서는 제강분진을 산화반응촉매로 사용한 경우에 침출수 CODcr 처리율 62%, 과산화수소의 분해율 52%를 나타내었다. $FeSO_4 \cdot 7(H_2O)$ 를 산화반응촉매로 사용한 경우에는 약 65-70%정도의 다소 높은 처리효율을 나타낸 반면에 과산화수소의 소비량은 제강분진의 경우보다 약 20%이상의 높은 값을 나타내었다. 연속산화공정 실험에서는 운전 3시간 이후에 유출수 중의 CODcr과 H_2O_2 의 농도가 안정된 값을 나타내었다. 이 때 산화 반응조의 침출수 CODcr 제거효율은 약 43%이었으며, 처리수의 농도는 현재의 침출수 방류기준 이하로 나타났다. 결론적으로 침출수의 연속식 산화처리 실험결과, 처리효율과 경제성에서 제강분진의 산화촉매활용 공정의 개발 가능성이 매우 높은 것으로 나타났다.

Key words : 펜톤산화반응, 제강분진, 침출수, CODcr, 산화촉매, 연속식 산화공정

I. 서론

매립지에서 발생하는 침출수는 그 성분이 다양하고 매립된 폐기물의 종류에 따라 주변환경에 독성을 나타낼 수 있다. 또한 침출수 내에는 난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있어 매립 5년까지는 생물학적인 처리가 효율적이지만 10년 이상이 경과하면 생물학적 처리가 어렵고 물리화학적인 처리에 의해서만 처리가 가능하다. 이렇듯 난분해성 물질을 다량 함유하고 있는 침출수는 화학적 방법을 이용한 일차 처리에 의해 난분해성 물질을 완전파괴 또는 생물학적 분해가 가능한 저분자 물질로의 전환을 통해 생물학적 처리효율의 증대와 처리

비용 경감 등의 효과를 기대할 수 있기 때문에 일반적으로 화학적 방법과 생물학적 방법을 연계하여 복합적으로 이루어진다¹⁾.

침출수 처리에 적용되고 있는 대표적 화학적 처리기술인 펜톤산화공정은 과산화수소와 OH 라디칼의 발생촉진을 위한 Fe^{2+} 형태의 철 염을 폐수 내에 주입하여 수중의 유기물질을 빠르게 산화시켜 제거하는 처리공정으로 알려져 있다²⁾. 그러나 기존의 펜톤산화는 과산화수소의 촉매제로 사용되는 철(Fe^{2+})을 $FeSO_4$ 나 $FeCl_2$ 형태로 주입하기 때문에 액상형태로 주입되는 펜톤시약의 과다 사용과 다량의 슬러지 발생, 그리고 이 후 생물학적 처리공정에 미치는 악영향 등의 문제점들을 나타내고 있다.

최근에 이온형태의 균일상 촉매를 대신하여 0가 금속형태의 철(Fe^0)을 산화촉매제로 사용하여 과다한 시약의 투입을 개선하기 위한 연구들이 시도되고 있다^{3) 8)}. 펜톤유사반응으로 알려진 이 방법은 과산화수소의 분해촉진 효과가 있는 Cu, Zn, Fe, Al 등의 전이금속촉매를 이용하는데, 이 가운데 반응성과 경제성에서 Fe가 가장 적용효과가 높은 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 공정의 현장 적용성 제고와 폐기물의 자원화를 위하여 순수 철 분말인 Fe^0 대용으로 현재 포항종합제철에서 매년 대량으로 발생하는 제철 부산물 중 높은 철 함유량을 나타내고 있는 제강분진을 사용하여 난분해성 폐수로 알려진 침출수를 대상으로 연속식 산화처리 실험을 수행하였다.

II. 실험방법

1. 실험재료

본 연구에 사용된 침출수 시료는 김포 수도권 매립지 침출수 처리공정에서 생물학적 처리과정을 거친 후 펜톤산화조에 유입되는 일차 처리수를 채취하여 1일간 정치시킨 후, $0.45\mu m$ membrane filter를 통과시켜 부유물을 일차 제거한 후 실험에 사용하였다. 침출수 원수의 TOC는 평균 250 mg/l, CODcr은 800-1,000 mg/l이었으며, pH는 6~8정도로 중성을 나타내었다. 실험에 쓰인 산화제는 30-35% 시약용 과산화수소(Junsei chem.)를 사용하였으며, 포항제철소에서 수집한 제강분진의 입경은 약 $100\mu m$ 내외를 나타내었다.

2. 실험방법 및 분석

1) 연속식 기초실험

연속식 기초실험장치는 2L규모의 반응기와 자성교반 날이 부착된 교반기로 구성된 완전 혼합형 연속반응기로서, pH controller를 사용하여 pH를 일정하게 유지하도록 하였다. 반응은 자성교반 날에 일정한 양의 제강분진을 부착한 후 pH를 일정하게 조절한 시료를 과산화수소와 일정 비율로 반응기에 주입하였으며, 반응기간동안 일정 간격으로 유출수의 일부를 채취하여 시간에 따른 수질의 변화를 측정하였다. 제강분진과 비교실험을 위해 기존의 펜톤시약인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 Fe공급원으로 사용하여 산화반응을 수행하였다. 채취한 시료는 $0.45\mu m$ membrane filter를 통과시켜 과산화수소의 농도와 CODcr을 동시에 측정하였으며 반응이 정상상태에 도달하면 처리수중 일부를 취하여 pH를 6으로 조절하여 응집침전에 따른 제거효과를 측정하였다.

2) 연속 산화처리 공정

반응시스템은 4개의 혼합조로 이루어진 산화 반응조와 응집침전조로 구성되어 있으며 산화 반응조의 규모는 폐수의 체류시간을 2시간으로 운전하였을 때 시간당 15L의 폐수를 처리하도록 설계·제작하였으며, 응집침전조의 규모는 4시간의 체류시간을 갖도록 설계하였다. 산

화반응조의 각 조에서의 폐수의 혼합은 제강분진이 부착된 자성 교반날에 의해 이루어져 제강분진 촉매와 폐수간의 원활한 혼합이 이루어지도록 설계하였다.

실험은 pH 3.5, 과산화수소 농도 1,500mg/L로 조절된 침출수 원수를 산화 반응조에 채우고 반응을 개시한 후, 동시에 침출수 원수를 체류시간이 2시간이 되도록 유입시켰다. pH controller를 작동시켜 반응조 내 pH를 3.5로 일정하게 유지하도록 하였다. 그리고 시간에 따른 산화반응조의 침출수 처리율을 알아보기 위하여 유출수 중의 CODcr 및 H₂O₂ 농도와 pH의 값을 30분 간격으로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 연속식 기초반응실험

침출수의 pH 3.5, 체류시간 1hr, 과산화수소 주입량 1,500mg/L조건에서 2 L 규모의 연속 반응기에 제강분진 30g과 FeSO₄ · 7(H₂O) 1500ppm을 각각 주입하여 연속처리를 실행한 결과를 Fig 1과 Fig 2에 나타내었다. 결과에서 보듯이, 제강분진을 산화반응촉매로 사용한 반응조건에서는 침출수의 CODcr 처리율은 큰 변화없이 약 62% 내외의 값을 나타내었으며 과산화수소의 분해율은 약 52%정도였다. 이에 반해 FeSO₄ · 7(H₂O)를 사용한 경우 약 70% 내외의 처리효율을 안정되게 나타내어 제강분진의 경우보다 다소 높은 처리효율을 보여주었으나 과산화수소의 소모량은 제강분진보다 20%이상 더 높게 나타났다.

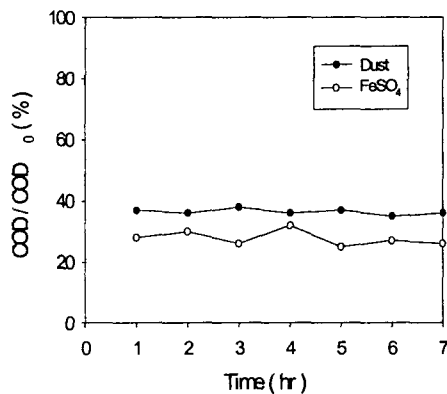


Fig 1. Comparison of CODcr removal with steelers' dust and Fe₂SO₄ respectively.

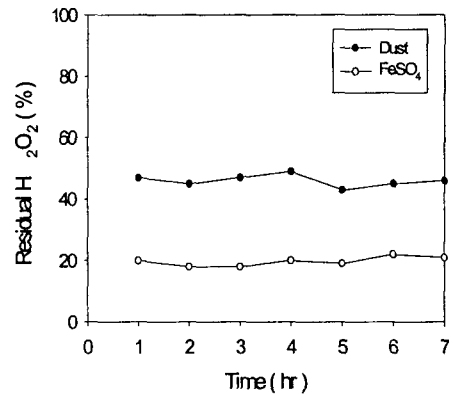


Fig 2. Comparison of H₂O₂ consumption in the catalytic reactions with steelers' dust and Fe₂SO₄

2. 연속 산화공정 실험

연속 산화공정의 처리실험결과, 운전 후 약 3시간이 경과한 후부터 유출수 중의 CODcr과 H₂O₂의 농도가 안정되게 나타났으며, 이 때 산화 반응조를 통과한 침출수 CODcr 제거효율은 약 43% 내외로 연속식 기초실험결과에 비하여 처리율은 낮게 나타났으나 침출수 방류수 기준은 만족하였으며, 이 때 H₂O₂의 분해율은 약 53% 내외였다. 이전의 연속 기초실험에서 얻은 실험결과와 비교하여 처리효율에 차이가 나타나는 이유는 반응조의 scale up에 따른 반응조의 단위 체적당 담지된 제강분진의 표면적의 비 즉, 비 표면적의 감소에 따른 것

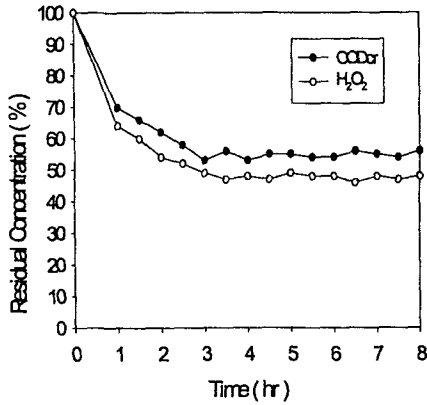


Fig 3. Degradation of COD_{Cr} and H₂O₂ in the steelers' dust-catalyzed oxidation process.

으로 사료된다. 또한 과산화수소의 분해정도를 비교해볼 때, 기초 연속실험에 비하여 연속산화 공정에서 과산화수소의 scavenging 효과가 상대적으로 더 크게 나타났기 때문인 것으로 추정된다.

결론적으로, 제강분진을 활용한 산화공정은 처리효율과 경제성에서 현장적용가능성이 매우 높은 것으로 나타났으며, 나아가 현재 대량으로 발생되어 폐기처분되고 있는 제강분진의 환경소재로서 자원화 효과를 고려할 때 산업적으로 파급 효과가 클 것으로 기대된다.

참고문헌

1. Henri R., Chemical Water Treatment, Principles and Practice, VCH Publishers, Inc., pp.504-516(1996)
2. Mishra, V. S., Mahajani, V. V., Joshi, J. B., "Wet air oxidation". Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 34, pp.2-48(1995)
3. Wada, et al., "Oxidation of chemically stable COD compounds by hydrogen peroxide with iron powder catalyst". Suishitsu Odaku Kekiyu, Vol. 16, pp.892-897(1993)
4. 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)
5. Broup, M. Craig, B., Ashcroft, T., "An advanced oxidation process using hydrogen peroxide and heterogeneous catalysts", Proceedings Industrial waste conference, 47th, pp.301-308(1992)
6. 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)
7. 장운영, 정동철, 정민정, 최상일, "Fe⁰/H₂O₂ 시스템을 이용한 펜톤유사반응의 특성에 관한 기초연구". 한국물환경학회지, Vol. 15, No. 4, pp.591-599(1999)
8. 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)
9. Doong R. and Chang, H., "Photoassisted iron compound catalytic degradation of organophosphorous pesticides with hydrogen peroxide", Chemosphere, Vol. 37, pp. 2563-2572(1998)