

## 석유화학공장 방류수내 난분해성 유기물의 Fenton 산화처리

이규훈 · 정대영 · 박태주

부산대학교 환경공학과  
(1995년 8월 4일 접수)

### Fenton's Reagent Oxidation of Refractory Organics in Petrochemical Plant Effluent

Kyu-Hoon Lee, Dae-Young Jung and Tae-Joo Park

Dept. of environmental engineering, College of Engineering, Pusan National University,  
Pusan, 609-735, Korea  
(Manuscript received 4 August 1995)

#### Abstract

The purpose of this study was to evaluate the partial oxidation of the biological treatment plant effluents using Fenton's reagent as a pretreatment step prior to a tertiary biological oxidation of these effluents. Fenton's reagent was evaluated as a pretreatment process for inhibitory or refractory organics. Based on the Fenton oxidation system, the petrochemical wastewater treatment plant effluent was shown to have significant improvement in toxicity after oxidation with hydrogen peroxide. For example, at range of 42~184 mg/L COD of petrochemical plant effluents, the COD removal efficiencies were from 38.2% to 60.1% after reaction with hydrogen peroxide 200 mg/L and  $Fe^{2+}$  100 mg/L and reaction time was 30 minutes. The total TOC reduction were about 15.8~22.4% with same test condition and difference between the overall removal rate and BOD/COD ratio after Fenton's oxidation established in the biodegradation and otherwise meets the discharge standard or reuse for cooling tower make-up water.

Key Words : Fenton's reagent, pretreatment process, hydrogen peroxide, COD and TOC removal efficiency

#### 1. 서 론

울산 공업단지와 같이 공업용수가 부족한 지역에서는 각종 공장에서 배출되는 폐수를 법적 규제치 이하로 처리하여 방류하기 앞서 3차 처리를 실시하여 냉각수(Cooling Water) 또는 공업단지 내의 기타 여러가지 용수로 사용할 수 있다. 현재 울산공단 지역의 공업용수는 태화강과 낙동강에서의 전량을 다 수용하고 있으나 강의 오염과 공단

의 확장에 따라 앞으로의 공업용수 총량은 다른 지역에서 끌어다 쓰거나 2차 처리수를 고차 처리하여 재사용하는 방법밖에 없다. 1992년 현재 울산시, 군의 공업용수 수요량은 84만 ton/day이지만, 공급량은 57만ton/day에 불과하다. 현재로도 공업용수는 27만 ton/day이 부족한 실정이다. 울산시와 수자원 공사에서는 94년말까지 낙동강 계통의 용수확장사업을 통해서 77만 ton/day를 추가 공급할 계획이나 전체적인 공업용수의 부족 현상

은 앞으로 더욱 심화될 전망이다. 특히 울산석유화학 공단에 가동중인 40여개의 폐수처리장은 대부분 2차 처리후 법적 배출허용기준 이내로 방류하고 있다. 따라서, 울산지역의 공업용수 부족에 대비하고 상기의 문제점을 해결하기 위한 대안의 하나로 폐수처리장의 2차 유출수를 고차처리하여 재사용하는 방안을 검토할 수 있는 시점이다.

공장의 폐수처리장에서 배출되는 폐수는 적절히 처리되어 배출되고 있으며, 방류수의 전부 또는 일부를 3차 처리하여 냉각용수나 공정용수로 사용할 수 있다. 그러나, 2차처리수를 다시 3차처리해서 사용할 때에는 사용처에 따른 물의 특성을 고려해야 한다. 특히, 석유화학관련공장의 최종방류수질은 유입수질, 처리방법, 배출허용기준 등에 따라 다양한 변화를 보이고 있다. 따라서 2차 처리수를 재처리하는 공정은 방류수질과 재이용시 요구되는 오염물질의 처리정도에 따라 하나 혹은 여러 개의 처리공정을 거쳐야 한다.

폐수처리장 유출수의 재사용을 위한 고차처리공정의 개발에 있어서 고려되어야 할 점은 우선 경제적인 공법이어야 한다. Fenton 산화에 의한 유기물 제거방법은 2가 철이온과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 혼합용액을 이용하여 유기물을 산화시키는 반응으로 1984년 영국의 화학자 H. J. H. Fenton에 의해 발견되었으며, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 취급하기 쉽고 현장에서 저장 가능하며, 다양한 유기물과 반응성이 높으며, 독성물질이나 색도 유발물질을 생성하지 않는 이점과 비교적 경제성이 있는 산화제로 알려져 있다(Sims, 1981; Bowers *et al.*, 1989).

따라서 본 연구에서는 석유화학공장의 2차 생물학적 처리공정을 거친 방류수내의 잔존하는 난분해성 유기물질을 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe<sup>2+</sup>를 이용하여 고급산화처리를 실시하여 최적 pH, Fenton 산화제의 최적주입량과 주입비율을 정량적으로 고찰하고 잔존 유기물질의 처리정도를 규명하여 3차 처리수를 공정수나 냉각수로 재이용할 수 있는 가능성을 검토하였다.

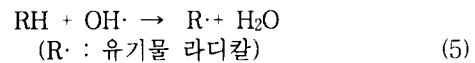
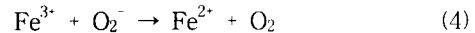
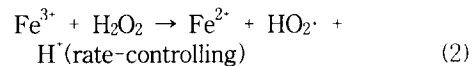
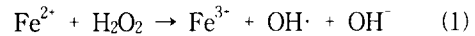
## 2. Fenton 산화반응

Fenton 산화실험은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 철염을 이용하여 유

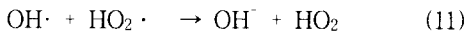
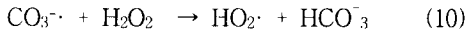
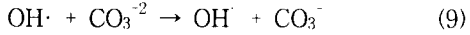
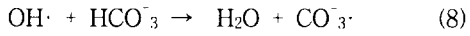
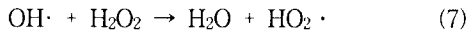
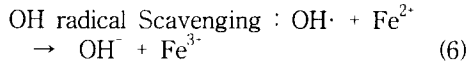
기물을 분해하는 공정으로 산화반응, 중화반응 및 응집의 3단계로 진행된다. Fenton 산화반응으로 알려진 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe<sup>2+</sup>의 전형적인 반응은 매우 빠르게 진행되며 이런 반응의 전형적인 메커니즘에는 유기화합물을 공격할 수 있는 OH 라디칼중간체가 형성된다(Fenton, 1984; Wang, 1992).

Fenton 산화반응에서는 반응 pH와 과산화수소 주입량과 같은 인자들이 폐수처리효율에 결정적인 영향을 미치기 때문에 폐수처리 조건과 관련하여 Fenton 산화반응의 메커니즘을 이용하는 것이 Fenton 산화를 효율적이고 경제적인 방법으로 설계하는 데 필수적인 것이다.

그리고, 이때에 생성된 OH·은 빠르게 반응을 하고 비선택적으로 반응을 한다(Sedlak과 Anderson, 1991). Fenton 산화반응에 있어서의 OH 라디칼의 반응 mechanism은 다음과 같다.



Fe<sup>2+</sup>과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 반응하여 Fe<sup>2+</sup>이 Fe<sup>3+</sup>로 산화되고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 OH 라디칼과 수소화기(OH<sup>-</sup>)로 분해된다는 것을 식(1)에서 볼 수 있다. 식(2)는 Fe<sup>3+</sup>가 미반응상태의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 Fe<sup>3+</sup>가 Fe<sup>2+</sup>로 환원되어 촉매로서의 작용을 할 수 있으나 이 반응은 천천히 진행된다. 식(2)에서 생성된 HO<sub>2</sub>· 라디칼(hydroperoxyl 라디칼)은 식(3)에서와 같이 반응하여 O<sub>2</sub><sup>-</sup>(superoxide ion)를 만들고, 이 O<sub>2</sub><sup>-</sup>는 식(4)에서 Fe<sup>3+</sup>를 환원시켜 Fe<sup>2+</sup>로 만들어 촉매로서의 기능을 가질 수 있게 한다. 식(5)에서 대부분의 유기화합물(RH)속에 포함된 수소를 OH 라디칼이 수소추출(H-abstraction)반응 또는 탄소와 탄소(C-C)의 불포화결합에 첨가됨으로써 빠르고 비선택적인 반응을 한다(Ikemizu *et al.*, 1987; Morooka *et al.*, 1988).



또한, OH 라디칼은 촉매로 작용하는  $\text{Fe}^{2+}$ 와의 반응 또는 다른 OH 라디칼 제거제(scavenger)와의 반응에 의해 없어지는 것을 반응식으로 나타내면 식(6)~(11)과 같이된다(Bishop *et al.*, 1968). 그리고 OH 라디칼은 식(1)에서 처럼  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의해서 생성되기도 하지만,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의해서 소모되는 것을 식(7)에서 볼 수 있다. 따라서,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 OH 라디칼 생성 유발체(initiator)이면서 제거제(scavenger)도 되는 것이다. 또한, OH 라디칼의 반응효율은 알칼리도에 크게 좌우된다. 식(8)에서 OH 라디칼은 수중의 중탄산이온( $\text{HCO}_3^-$ )과 반응하여 제거되고, 식(9)에서 탄산( $\text{CO}_3^{2-}$ )이온과 반응하여 OH 라디칼이 소모된다. 중탄산이온( $\text{HCO}_3^-$ )과 탄산( $\text{CO}_3^{2-}$ )이온과 같은 OH 라디칼 제거제가 존재하지 않을 경우 OH 라디칼이 유기오염원과 더 많이 반응할 수 있다. 따라서 알칼리도가 낮은 증류수에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 반감기가 짧고 잔류성도 적어진다. 자연수중에서 중탄산이온은 매우 중요한 수질구성 성분중의 하나이며 OH 라디칼과 반응하여 중요한 제거제로 작용한다. OH 라디칼의 생성면에서 본다면 pH를 증가시킬수록  $\text{H}_2\text{O}_2$ 의 분해속도가 가속화되어 더욱 많은 OH 라디칼이 생성되지만 pH를 높인다고 해서 정상상태에서 반드시 높은 OH 라디칼농도를 유지할 수는 없다. 그 이유는 pH를 높임에 따라 OH 라디칼의 소모반응이 더 증가될 수 있기 때문이다. 구체적으로 설명하면, 자연수에서 탄산염과 중탄산염의 농도분포는 pH에 의존하며 평형상수(equilibrium constant :  $p(k_{a1})$ )의 값이 10.3이상에서 pH를 더 높이면 중탄산염이 탄산염으로 전환되게 된다(Zepp, 1992). OH 라디칼과 탄산염의 반응속도는 중탄산염과의

반응속도보다 수십배 빠르기 때문에 pH를 높일 경우 표준전극전위 E의 값이 증가하여 OH 라디칼 생성면에서는 이점이 있지만 탄산염과의 반응으로 인해 OH 라디칼 소모면에서 좋지 않다(Kang, 1989). 반응식(11)은 OH 라디칼과  $\text{HO}_2$ 가 반응하여 OH기와 hydroperoxyl ion을 생성하면서 OH 라디칼이 소모되는 반응을 보여준다.

Fenton 반응에 의한 폐수처리 가능성은 폐수의 조성에 따라 달라질 수 있다. Fenton 산화법은 많은 유기물, 특히 라디칼이 공격할 수 있는 불포화 탄화수소를 효과적으로 산화시키며, 어떤 경우에는 COD는 감소되지만 BOD는 감소되지 않고 증가되기도 하는데 이는 난분해성 유기물이  $\text{H}_2\text{O}_2$ 에 의해 부분산화되어 생분해도가 높은 물질로 바뀌기 때문이다. 그리고  $\text{Fe}^{2+}$  이온이 착물을 형성할 수 있는데 phosphate, fluoride와 같은 성분이 있으면  $\text{Fe}^{2+}$  이온과의 착물이나 침전물이 형성되어 촉매의 활성도를 저하시키게 되므로 이들 성분을 함유하고 있는 폐수를 처리하고자 하는 경우에는 철염을 과량으로 사용할 필요가 있다.

### 3. 실험재료 및 방법

#### 3.1 유입폐수의 특성

본 실험에 적용한 석유화학공장 2차 유출수의 성상은 Table 1에 나타난 바와 같이 pH가 8.16, COD<sub>Cr</sub>이 42~184 mg/L, SS가 18~46 mg/L 그리고 N과 P가 각각 12~17 mg/L과 6~9 mg/L이

Table 1. Characteristics of petrochemical plant effluent

| Items                    | Average | Range  |
|--------------------------|---------|--------|
| pH                       | 8.16    |        |
| COD <sub>Cr</sub> (mg/L) | 112     | 184~42 |
| COD <sub>Mn</sub> (mg/L) | 54      | 86~20  |
| SS (mg/L)                | 24      | 46~18  |
| Mn (mg/L)                | 2.8     | 4~2    |
| N (mg/L)                 | 15      | 17~12  |
| P (mg/L)                 | 7       | 9~6    |

다. 그리고 공정축매로 사용되는 Mn 과 Co가 미량 포함되어 있다.

### 3.2 실험방법

Fenton 산화실험은 크게 pH 조정, 산화반응, 중화반응 및 응집침전의 세단계로 구분하여 실험하였다. Fenton 산화실험은 Fig. 1과 같이 수행되었다. pH 조정은 황산(대성화학, 95%)을 희석하여 사용하였으며,  $H_2O_2$ (함량 : 30%)를 유기물량에 따라 주입량을 변화시키면서 상온( $20\sim 30^\circ C$ )에서 실험을 실시하였고 Fenton 산화반응이 상온( $20\sim 30^\circ C$ )에서는 큰 영향이 없는 것으로 보고되었기에 (Sedlak과 Anderson, 1991; 오동규, 1993) 별도의 온도조절은 하지 않았다.  $H_2O_2$ 와 철염 주입량의 비를 달리하면서 유기물제거 정도를 관찰하였으며, 반응시간은 Fenton 산화반응의 표준시간인 30분을 기준으로 하여 최대 2시간의 반응시간으로 실험을 하였다. Fenton 산화반응의  $H_2O_2$  반응성을 알아보기 위해  $H_2O_2$ 의 잔류량을 정량화하는 방법으로 강산화제인  $KMnO_4$ 를 이용하여 산성상태에서  $H_2O_2$ 양을 분석하는 방법을 사용하였다. 실험 절차는 300mL 비이커에 일정량의 시료를 넣고,  $H_2O_2$ 를 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 mg/L를 주입한 후  $Fe^{2+}$ 의 양은 100 mg/L으로 일정하게 하고 반응시간을 30분과 2시간으로 하여 Fenton 산화반응 후에 남아있는  $H_2O_2$ 량을 적정하고 COD도 분석하였다. 그리고  $FeSO_4$ 의 최적 주

입량 산정을 위해 여러 반응조건을 동시에 비교 실험할 수 있는 Jar Test기를 사용하여  $FeSO_4$ 의 주입량을 각기 달리하여 150 rpm의 교반속도로 반응시간에 따라서 COD를 분석하였다. 또한 TOC의 분석은 전탄소(全炭素)  $1\sim 1000$  mg/L의 범위에서 NDIR (nondispersive infrared analyzer)측정 방법으로 분석에 소요되는 시간은 3.5분이 소요되었다. COD의 경우는  $K_2Cr_2O_7$ 을 사용하는 방법, BOD는 텡클러 아지드 변법을 사용하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 반응 pH의 영향

Fenton 산화반응의 pH 의존성을 알기 위해  $Fe^{2+}$ 의 양을 일정하게 한 상태에서 pH 1.8~9.2의 범위에서  $H_2O_2$  분해실험을 행하였다. 그 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 pH 1.9와 pH 8.1에서는  $H_2O_2$ 가 너무 빨리 분해되었고, pH 3.1에서  $H_2O_2$ 가 가장 천천히 분해되었으며 그 다음이 pH 3.7 이었다. 이것을 좀더 설명하면  $H_2O_2$ 가 빨리 분해되면 폐수 속의 오염원과 적절히 반응하지 못하고 다른 형태의 부반응에 소모되어 OH 라디칼 반응효율이 좋지 못하며, pH 4 이상의 범위에서는  $H_2O_2$ 분해 과정에서 산소분자들이 많이 만들어져서  $Fe(OH)_2$ 와  $Fe(OH)_3$ 의 침전을 억제시킨다. pH 3 이하의 범위에서는 녹아있는  $Fe^{2+}$ 이  $H_2O_2$ 의 분해를 촉진시킬 뿐만 아니라 OH 라디칼 scavenging에 의해 산화에 이용될 OH 라디칼의 양을 줄인다.

Sedlak과 Anderson(1991)은 pH 3 이하의 범위에서 pH를 증가시키면 전체의 분해속도는 증가한다고 주장하였고, Bishop *et al.*(1968)은  $66^\circ C$ 에서  $Fe^{3+}$ 에 의해 개시된 분해 반응의 경우 분해속도는 pH 4에서 최소였다고 주장하였으며, pH 3~4범위에서 분해속도가 pH에 매우 예민하다고 발표하였다.

즉, pH가 증가할수록 OH 라디칼이 생성되는 전위 E는 증가(자발적인 반응)하지만  $Fe(OH)_3$  (S)과  $Fe(OH)_2$ (S)의 침전에 의해 축매의 양이 감소하

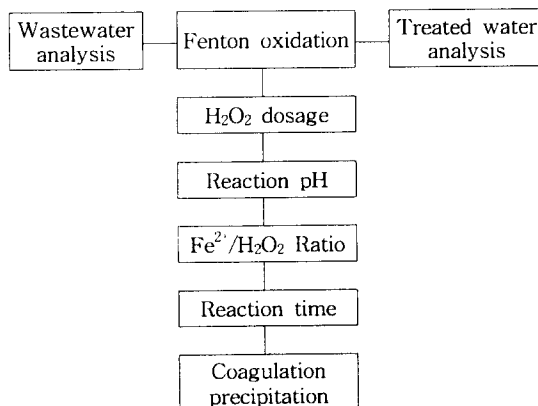


Fig. 1. Experimental process of Fenton oxidation.

게 되어 처리효율은 떨어지게 된다. 반대로 pH가 0쪽으로 감소하면 OH 라디칼이 발생하는 반응의 전위 E값이 작아져 OH 라디칼 생성이 어렵게 되어 촉매의 기능은 떨어지는 것으로 판단된다. 이상의 결과에 의하여 Fenton 산화반응의 최적 pH는 3부근이고 범위로 나타낸다면 pH 3~5에 해당된다고 말할 수 있다.

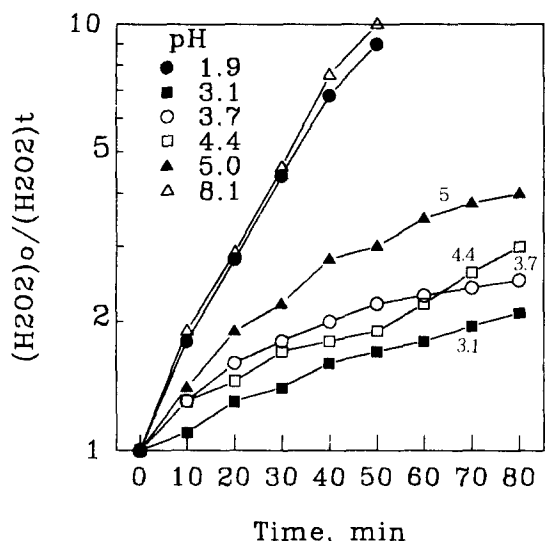


Fig. 2. Hydrogen Peroxide decomposition at various pH.

#### 4.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 COD의 제거효율

Fig. 3은 Fe<sup>2+</sup> 주입량을 100 mg/L, pH는 3, 반응시간을 30분으로 고정한 후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 COD제거효율과 주입한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양에 소비된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 비를 나타내는 반응효율을 나타낸 것이다. Eisenhauser (1964)와 Sims(1981)는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 많을 수록 반응속도와 처리효율이 증가한다고 주장하였으며, Sedlak과 Anderson(1991)은 반응계에 산소가 존재하면 더 빠른 경로로 산화반응이 진행되며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 소요량도 적을 것이라고 하였다. 본 실험에서는 초기유입 COD 110 mg/L와 146 mg/L의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 200 mg/L까지는 주입량에 비례하여 제거효율이 증가하였으나

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 300~1000 mg/L 범위에서는 초기유입 COD 110 mg/L의 경우는 47.4~49%, 초기유입 COD 146 mg/L의 경우는 53.1~54.2%로 제거효율의 변화가 없었다. 반응효율에 있어서 초기유입 COD 110 mg/L의 경우 88.9~93%, 초기유입 COD 146 mg/L의 경우는 88.1~93.1%로 두 경우 모두 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 석유화학 폐수처리장 2차 유출수와 비교적 반응성이 좋은 것을 보여주었다.

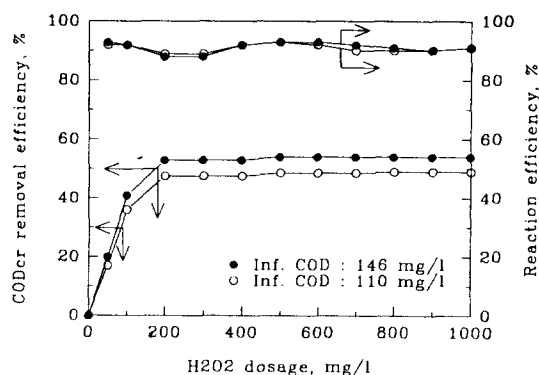


Fig. 3. Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on COD removal and reaction efficiency. (Fe<sup>2+</sup> : 100mg/L, pH : 3, Reaction time : 30min)

Fig. 4는 Fe<sup>2+</sup> 주입량을 100 mg/L, pH는 3, 반응시간을 2시간으로 고정한 후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 COD제거효율과 반응효율을 나타낸 것이다. 초기유입 COD 146 mg/L로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 150 mg/L까지는 주입량에 비례하여 유기물제거효율이 증가하였으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 200~400 mg/L의 범위에서는 60~62.8%로 완만한 증가를 보였다. Fig. 3은 반응시간을 30분으로 한 경우이고 Fig. 4는 반응시간을 2시간으로 한 경우로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 각 농도별의 산화 정도는 COD 값의 변화 정도로 조사하였는데 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량이 증가할수록 처리효율은 증가하나 어느 한계 이상으로 주입량을 증가시켰을 때에는 처리효율에 큰 변화가 없었다. 또한, COD 제거효율은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양이 200 mg/L 이상에서는 COD값이 거의 일정한 수준을 보여주었다. 또한, 석유화학 폐수처리장의 2차 유출수의 경우 생산공정에서 방향족화합물을 사용하며 생산품 역시 방향족화합물로 생물학적으로 잘 분해되지 않

는 물질이 대부분이다. 그리고 Sedlak 과 Anderson (1991)에 의하면 방향족 화합물중의 하나인 Chlorobenzene을 Fenton 산화반응 시켰을 때 반응시간 50분 이내에 생분해가 더 잘되는 여러 형태의 물질로 변화되었다고 하였다. 본 실험에서는  $H_2O_2$  200 mg/L에서 반응시간 2시간의 경우 COD 제거효율 60.2%, 반응시간 30분의 경우 COD제거효율 53.1%로 전처리조건으로 반응시간이 30분 정도이면 반응이 거의 완결점에 도달하므로 경제적인 면을 고려한다면 Fenton 산화전처리 반응시간으로 30분이면 충분할 것으로 생각되었다.

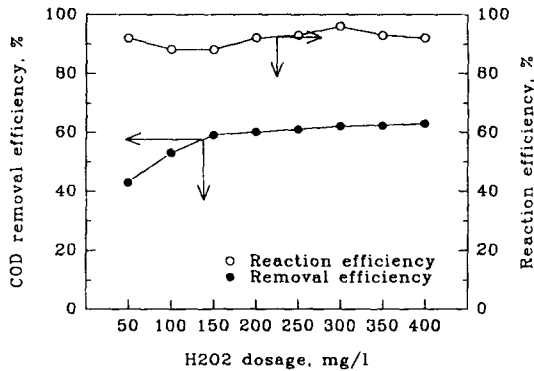


Fig. 4. Effect of  $H_2O_2$  dosage on COD removal and reaction efficiency. ( $Fe^{2+}$  : 100mg/L, pH : 3, Reaction time : 2hr, Inf.COD : 146mg/L)

#### 4.3 $Fe^{2+}$ 주입량에 따른 COD의 제거효율

Fig. 5는  $H_2O_2$  주입량을 200 mg/L, pH는 3, 반응시간을 30분으로 고정할 때 초기 유입 COD 135 mg/L와 초기 유입 COD 42 mg/L에서  $Fe^{2+}$  주입량에 따른 COD의 제거효율을 나타낸 것이다. 초기 유입 COD 135 mg/L인 경우  $Fe^{2+}$  주입량이 100 mg/L까지는 유기물제거효율이 0~50.1%로 급격히 증가하였으나  $Fe^{2+}$  주입량이 150~400 mg/L까지는 유기물제거효율이 50.1~51%로 거의 비슷한 값을 보였고, 초기 유입COD 42 mg/L인 경우에도  $Fe^{2+}$  주입량이 100 mg/L까지는 유기물 제거효율이 0~36.3%로 급격히 증가하였으나  $Fe^{2+}$  주입량이 150~400 mg/L까지는 유기물제거효율

이 38.2%로 동일한 값을 나타내어 초기 유입 COD 135 mg/L와 비슷한 양상을 보여주었다. Walling과 Kato(1971)는 가능한 한  $Fe^{2+}/RH$ (유기물)비를 낮게 유지할 필요가 있다고 제안하였고,  $Fe^{2+}$ 를 과량으로 주입하면 역효과가 나타나며 이는 OH 라디칼이 과잉의  $FeSO_4$ 이온과 반응하기 때문이라고 설명하였다. 또한,  $Fe^{2+}$ 의 주입량을 증가시키면 처리효율이 증가하다가 어느 한계를 넘으면 처리효율이 완만하게 떨어진다고 주장하였는데, 본 실험결과에서는 그러한 경향은 나타나지 않았다.

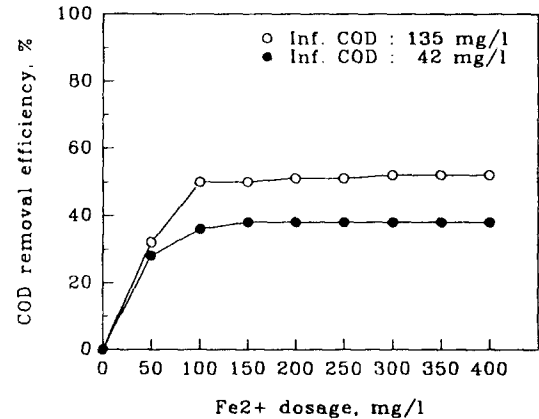


Fig. 5. COD removal efficiency at various dosage of ferrous sulfate. ( $H_2O_2$  : 200mg/L, pH : 3, Reaction time : 30min)

#### 4.4 BOD/COD비

생물학적으로 분해가 용이하고 분해속도가 빠른 유기물은 BOD/COD비가 높지만 반대로 생물학적으로 분해되기 어렵고 독성이 있는 유기물의 BOD/COD비는 낮다(Park과 Song, 1992). 따라서 비율이 높은 것은 생물학적 처리에 적합하지만 낮은 것은 생물학적처리를 해도 정화가 충분히 되지 않는다. BOD/ COD비의 값으로 생물학적 처리 여부를 정확하게 판단하는 것은 어려우나 각종의 하·폐수에 대한 이러한 비는 비교적 일정하기 때문에 사용방법에 따라 하나의 지표로 이용할 수 있는 것으로 사료된다. Symons(1986)는 생물학적 처

리를 위한 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>비의 한계를 최소한 “0.4”로 정의하였다. Fig. 6은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe<sup>2+</sup>의 주입량에 따른 COD, BOD 그리고 BOD/COD비의 변화를 보여주는 것으로 초기 유입COD 42 mg/L, pH는 3, 반응시간 30분으로 하여 Fenton 산화전처리 하지 않은 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 200 mg/L로 한 경우 그리고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 200 mg/L로 하여 Fenton 산화처리하지 않은 경우 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>비가 0.214에서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 100 mg/L로 Fenton 산화처리시 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>비가 0.423으로 2배 이상 증가되어 생분해도가 향상되었음을 보여주었다.

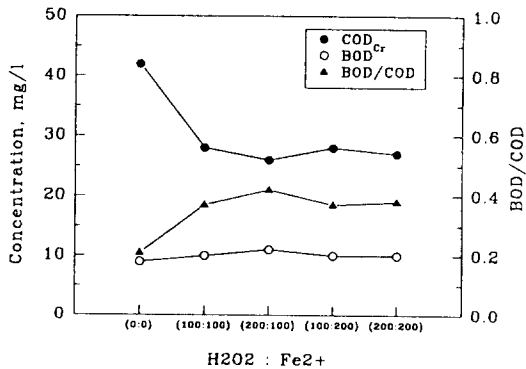


Fig. 6. Reduction of COD, BOD and variation of BOD/COD ratio at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> dosage.

Fig. 7의 경우도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe<sup>2+</sup>의 주입량에 따른 COD, BOD 그리고 BOD/COD비의 변화를 나타낸 것으로 초기 유입 COD 106 mg/L, pH는 3, 반응시간 30분으로 하여 Fenton 산화전처리 하지 않은 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 200 mg/L로 한 경우 그리고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 200 mg/L로 하여 Fenton 산화처리하지 않은 경우 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>비가 0.21에서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 Fe<sup>2+</sup>주입량 100 mg/L로 Fenton 산화처리시 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>cr</sub>비가 0.48

로 증가되어 앞의 경우보다 생분해도를 더 높인 것으로 나타났다.

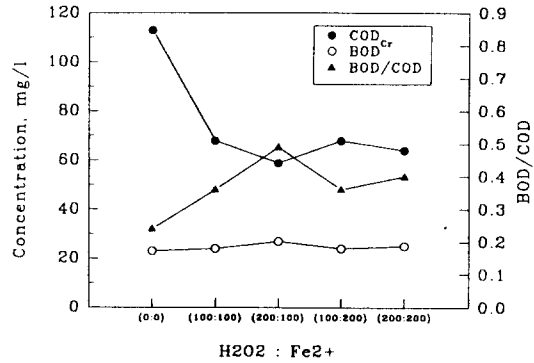


Fig. 7. Reduction of COD, BOD and variation of BOD/COD ratio at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> dosage

#### 4.5 산화제능력의 평가

일반적으로 산화반응의 과정을 직접적으로 관찰할 수는 없다. 실제 반응하는 물질을 측정하는 것은 일차분해를 나타내는 반면에, 이것이 반응생성물의 독성과 분해의 정도를 나타내는 것은 아니다. TOC(Total Organic Carbon)와 COD(Chemical Oxygen Demand)와 같은 전통적인 변수들은 산화의 최종전환(TOC)과 산화정도를 정량적으로 나타낸다. 게다가 다양한 물질이 혼합된 폐수에서 유기탄소의 평균산화 상태는 다음과 같이 표현할 수 있다(Bowers *et al.*, 1989).

$$OX(\text{Oxidation state}) = 4 \left( \frac{\text{COD}}{\text{TOC}} \right) \quad (12)$$

지금까지 실험결과를 정리하면 Table 2와 같고, 식(12)를 이용하여 Fenton 산화처리 실험결과에 기준한 산화상태(Oxidation State)를 COD/TOC의 몰비로 계산하여 Fig. 8에 나타내었다. Run 1의 경우 산화상태는 -1.63에서 1.07로 가장 큰 변화(ΔOX=2.7)를 보여주었고, Run 3의 경우는 -1에서 0.25로 가장 작은 변화(ΔOX=1.25)를 나타내어 각 유입 COD농도에 따른 산화정도를 알 수 있었으며, Fenton 시약이 본 실험대상 유출수와의 반

Table 2. Chemical oxygen demand and reduction of total organic carbon

| Wastewater | Initial COD<br>mg/L | Final COD<br>mg/L | COD(%)<br>reduction | Initial TOC<br>mg/L | Final TOC<br>mg/L | TOC(%)<br>reduction |
|------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Run 1      | 184                 | 78                | 60.1                | 49                  | 38                | 22.4                |
| Run 2      | 106                 | 58                | 47.4                | 30                  | 24                | 20                  |
| Run 3      | 84                  | 50                | 40                  | 25.1                | 20                | 20                  |
| Run 4      | 42                  | 26                | 38.2                | 130                 | 10.9              | 15.8                |

$H_2O_2$  : 200mg/L,  $Fe^{2+}$  : 100mg/L, Reaction Time : 30 min

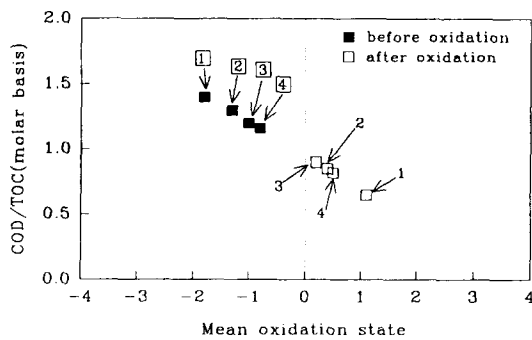


Fig. 8. The TOC/COD ratio vs. the mean oxidation state of carbon.

용성이 우수한 것으로 사료되었다. 따라서 실험대상 폐수를 Fenton 산화처리후 후처리로 생물학적 처리를 거치게 되면 유기물 제거효율이 증대되어 난분해성 유기물질의 추가적인 제거가 가능하고, 따라서 처리수의 재사용이 가능할 것으로 예상할 수 있었다.

## 5. 결론

석유화학공장 방류수를 고차처리하여 재이용하기 위한 공법개발의 일환으로 전처리를 위해 Fenton 산화처리도 실험을 실시한 결과 Fenton 산화반응의 적정 pH 범위는 3~5 이고, 최적 pH는 3 부근으로 나타났으며 초기 COD 106~146 mg/L,  $H_2O_2$  주입량 50~1000 mg/L, 반응시간 30분에서 초기 주입  $H_2O_2$ 의 88.3~93.1%가 소비되어 본 실험폐수는  $H_2O_2$ 와 비교적 반응성이 좋은 것으로 나타났다. COD 제거효율은  $H_2O_2$  주입량 200

mg/L 이상에서는 거의 변화가 없었으며, 초기 COD 42~184 mg/L 범위에서,  $H_2O_2$  200 mg/L,  $Fe^{2+}$  100 mg/L 주입시 COD 제거효율이 가장 우수하였고, COD와 TOC의 제거효율은 각각 38.2~60.1%, 15.8~22.4%의 범위를 나타내었다.

Fenton 산화처리에서  $H_2O_2$  200 mg/L과  $Fe^{2+}$  100 mg/L의 조건으로 실험한 결과 실험범위의 유입수 조건에서 BOD/COD비가 초기평균 0.21에서 처리후 0.45로 증가하여 Fenton 산화처리를 통하여 생분해도가 높아졌음을 알 수 있었고, 산화상태에 따른 COD/TOC의 비의 경우 산화상태의 변화정도인  $\Delta OX$ 가 1.25~2.70으로 나타나 석유화학 공장 2차 유출수에 대해 Fenton 산화전처리한 결과 사용된  $H_2O_2$ 가 2차 유출수와 반응을 잘 일어나는 것으로 나타나 Fenton 산화처리가 방류수내의 난분해성 유기물질의 제거에 유효함을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 1994년도 두산그룹 연강재단의 학술연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 박태주, 송승구, 1992, 호기성 고정생물막 반응기에서 난분해성 유기물질이 동력학 계수 및 COD/BOD비에 미치는 영향, *JKSEE*, 14(3), 243~251.



- 오동규, 1993, “펜턴試藥을 利用한 廢水중 有機物의 酸化處理”, 인하대학교 대학원, 박사학위논문.
- Bishop, D. F., G. Stern, M. Fleischman and L. S. Marshall, 1968, Hydrogen peroxide catalytic oxidation of refractory organics in municipal wastewaters, *Ind. Eng. Chem., Process Design Devel.*, 7, 110~117.
- Bowers, A. R., P. Gaddipati, W. W. Eckenfelder and R. M. Monsen, 1989, Treatment of toxic or refractory wastewaters with hydrogen peroxide, *Wat. Sci. Technol.*, 21, 477~486.
- Eisenhauser, H. R., 1964, Oxidation of Phenolic Wastes, *JWPCF*, 36(9), 1117~1127.
- Fenton H. J., 1984, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc., Brit*, 65, 892~899.
- Ikemizu K., S. Morooka and Y. Kato, 1987, Decomposition rate of ozone in water with ultraviolet radiation, *J. Chem. Engng.*, Japan, 20, 77~81.
- Kang J. W., 1989, A kinetic model of the ozone-hydrogen peroxide process for treatment of groundwater, University of California, Los Angeles, Ph. D. Dissertation.
- Morooka, S., K. Kusakabe, K. Ikemizu and Y. Kato, 1988, Degredation rate of polyoxyethylene in water by ozone under UV radiation, *Kagaku Ronbunshu* 14, 427~430.
- Pignatello, J. J., 1992, Dark and photoassisted  $Fe^{3+}$ -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26(5), 944~951.
- Sedlak, D. L. and A. W. Anderson, 1991, Oxidation of chlorobenzene with fenton's reagent, *Environ. Sci. Technol.*, 25(4) 777~782.
- Sims, A. F., 1981, Phenol oxidation with hydrogen peroxide, *Effluent and Water Treatment Journal*, 21(3), 109~112.
- Symons, J. M., 1986, A Procedure for determination of the biological treatability of industrial wastes, *JWPCF*, 32(8), 234~238.
- Walling, C. and S. Kato, 1971, The oxidation of alcohols by fenton's reagent. The effect of copper ion, *J. Am. Chem. Soc.*, 93(17), 4275~4281.
- Wang, Y. T., 1992, Effect of chemical oxidation on anaerobic biodegradation of model phenolic compounds, *Environ. Sci. Technol.*, 64(3), 268~273.
- Zepp, R. G., 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.