

펜톤 산화반응에 의한 염색폐수처리 연구

박 영 규

대진대학교 화학공학과

Treatment Study of Textile Wastewater by Fenton's Oxidation

Young Gue Park

Department of Chemical Engineering, Daejin University

Abstract

The wastewater treatment for the purpose of water-recycling was performed using Fenton's & ozone's methods. These methods were used to increase the treatment efficiency of textile wastewater and to search for the optimal operating conditions. The optimal conditions by Fenton process were determined so that input amounts of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 were 7.2 mM/ℓ and 49.0 mM/ℓ respectively, treatment by ozone process had 92% removal efficiency at ozone concentration of 9.73g/min and 130mM/ℓ of H_2O_2 .

I. 서 론

염색폐수와 같은 난분해성 폐수를 처리하기 위해서는 일차적으로 응집 침전을 이용한 처리공정이 수처리 공정 전반에서 가장 널리 사용하는 물리화학적 처리 방법이다¹⁾. 일반적으로 화학응집제에 의한 염색폐수의 처리는 흡착 및 전하의 중화, 응집, 입자간 가교결합의 메카니즘에 의해 오염물질의 제거반응이 일어나며, 특히 철이나 알루미늄과 같은 금속성염을 이용한 응집반응에서는 흡착 및 전하의 중화에 의한 응집메카니즘이 주를 이룬다. 고분자 응집제를 비롯하여 황산알루미늄, 황산철, 수산화나트륨 등의 응집제를 투여한 응집침전 방식은 폐수의 성상에 따라 사용 응집제의 양이 달라지며 침강속도와 발생하는 슬러지의 양이 문제가 되고 있다.

그러나 염색폐수는 기존의 응집침전처리 방법

외에도 화학적인 산화방법에 의한 폐수 처리하는 방안이 산·학의 여러 분야에서 연구되어 왔다. 이러한 화학적 산화방법은 오존, 과산화수소 등의 산화제를 이용하는 방법과 이들 산화제를 병용하여 산화력을 높이거나 화학적인 산화처리방법 후에 2차 처리를 실시하는 방법 등이 연구되어 왔다. 오존은 강력한 산화제로서 어떤 화합물과는 폭발적으로 산화반응하는 반면에 경우에 따라서는 반응이 매우 더디게 나타날 수도 있다. 이러한 오존만의 처리점을 보완하기 위하여 오존이 분해될 때 발생하는 OH 라디칼은 오존보다 산화력이 높고 유기물과의 반응성도 높아 오존의 단독공정을 보완할 수 있다. 그러므로 이러한 OH 라디칼의 반응을 보완하는 방법이 필요하다.

흔히 여러 가지 산화처리방법에 보완하기 위한 고급산화 처리방법 중 폐수처리에 많이 사용하는 방법으로는 UV와 오존²⁾, UV와 과산화수소³⁾, 오존

과 과산화수소⁴⁾ 등을 이용하는 방법이 주로 검토되고 있다. 또한 과산화수소와 철염을 이용하는 펜톤산화법에 의한 폐수처리가 염색폐수처리 과정에서 많이 적용되고 있다¹⁾.

본 연구에서는 난분해성 유기물이 다량 포함되어 있는 염색폐수를 기존의 펜톤처리법을 이용하여 폐수를 응집·침전시킨 후, 상등액을 오존을 이용하여 2차 처리한 후에 최종 처리수를 재이용하기 위한 연구가 시도되었다. 그러므로 본 논문에서는 염색폐수 재활용에 필요한 펜톤 산화법의 최종 화학응집조성 및 공정조건과 오존처리에 맞는 처리조건을 규명하기 위한 연구이다.

II. 실험방법

1. 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 구성을 Fig. 1에 나타내었는데 응집침전 처리조와 오존 산화조로 크게 구분되며 응집침전조는 5ℓ의 반응기에 온도 조절이 가능하도록 water jacket을 부착하였으며 응집·침전실험은 교반기의 회전속도가 200rpm이고 반응시간 20분동안 교반한 후 30분이상 침전되도록 구성하였다. 응집제로는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 가 사용되었고 응집공정의 적정 pH는 4~12로서 본 실험에서는 pH 6.5를 유지하였다. 응집제의 주입량은

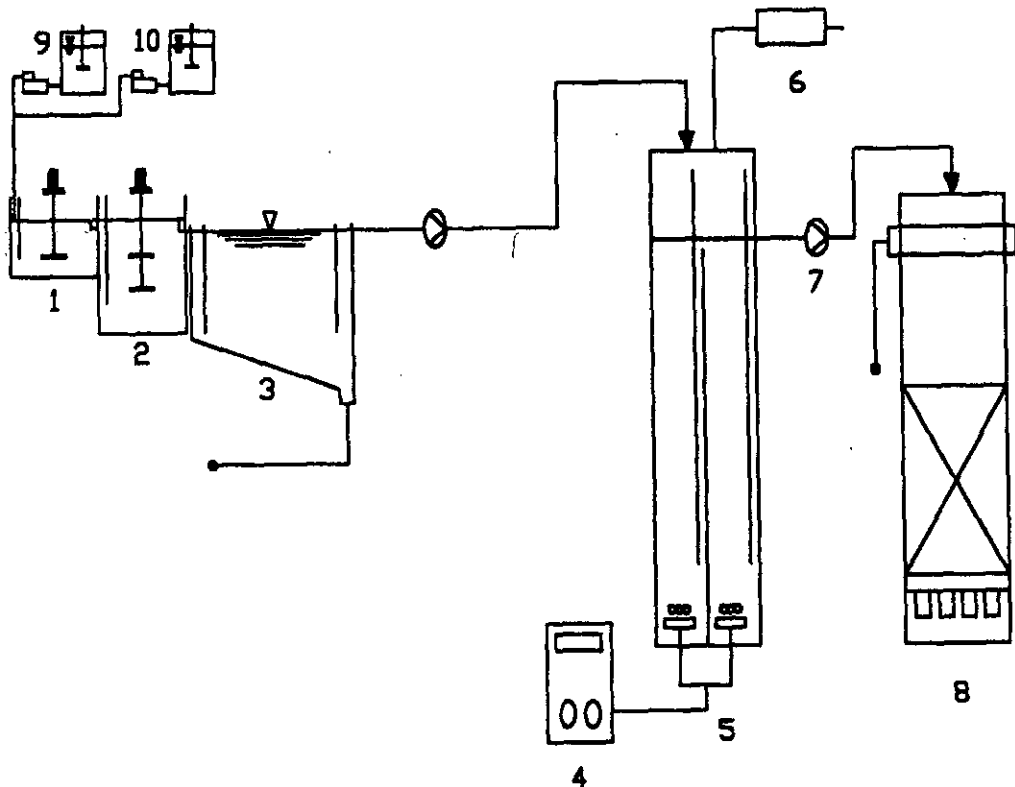


Fig. 1. Schematic diagram for the experimental apparatus

- 1. Mixing tank, 2. Fenton's reactor, 3. Sediment tank, 4. Ozone generator,
- 5. Ozone contactor, 6. Treatment tank of exhausted gas, 7. pump,
- 8. Treatment tank, 9. Chemical input tank of NaOH, 10. Chemical input tank of H_2SO_4

250~1000mg/l의 범위에서 적정 주입량을 연구하였다. 이러한 과정을 거쳐 결정된 적정조건에서 응집제별로 처리효율성을 조사하고 이 공정의 효율성을 연구 검토하였다.

오존접촉조는 용적이 5ℓ가 되도록 폭이 30cm이고 높이가 150cm인 아크릴로 제작하였다. 접촉조 상단에는 유입수 주입구와 가스 배출구를 설치하고 하부에는 시료 채취구를 설치하였으며 오존발생기에서 발생하는 오존은 반응조 바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였다.

오존발생기(PCI제품)는 공기로부터 무선방전법으로 오존을 발생시키며 발생하는 오존의 양은 주입되는 공기의 양에 따라 0~10g/min로 조정하였다. 과산화수소(Junsei Chemical Co.)는 필요한 농도로 희석한 후에 반응기 내부로 주입되었고 또한 실험장치에서 오존에 내구성이 강한 아크릴판 및 테프론 밸브 등을 재료로 한 반응기를 사용하였다.

2. 실험조건

본 연구에서 사용된 염색폐수는 양주군내 염색공장 폐수를 사용하였다. 펜톤산화공정은 과산화수소와 철염을 이용하여 유기물과 반응시키는 산화공정으로서 실험은 급속교반 장치내에서 실험이 수행되었다. 급속 교반속도는 200rpm이상으로서 pH 6.5로 조정할 후 침전시간이 60분까지 경과하도록 침전을 유도하였다. 특히 과산화수소 주입량의 결정은 TOC를 기준으로 주입량을 결정하였다. 철염과 과산화수소의 적정 주입비율을 도출하기 위하여 주입비율을 $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 몰비율이 0~10으로 하여 주입비에 따라 최적 주입비율을 결정하였다.

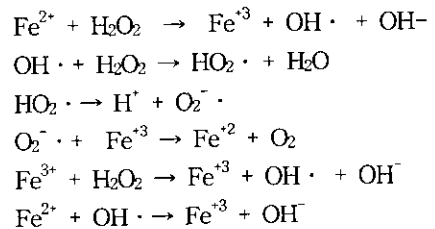
오존농도의 측정은 가스상과 용존상에서 측정되었으며 가스상의 농도는 UV photometer가 장착된 PCI제품의 오존측정기를 이용하여 측정하였다. 용존상의 오존농도는 습식법을 이용하여 KI용액을 오존과 접촉한 후, $Na_2S_2O_3$ 로 적정하는 인디고 색도법이 적용되었으며 적정시약은 HACK사의 제품을 사용하였다. 색상은 파란색으로 탈색하여 600nm에서 UV흡광도기기를 이용하여 측정하였다. TOC측정은 Shimadzu사의 제품(TOC5000A)을 사용하여 측정하였다.

3. 실험방법

오존발생기는 최대오존발생용량 20g/hr을 가진 오존발생기(PCI제품의 HOS-20V)를 사용하였고, 수중에서 1ppm이하의 오존의 농도를 유지하도록 제어하였다. 오존발생기에서 3g/hr로 발생하는 오존을 반응조에서 2ℓ의 시료와 90분간 반응시켰으며 오존접촉조에서 배출하는 폐오존은 UV Photometer를 이용하여 분석을 하였다. 주입되는 오존 및 반응조에서 반응하지 않고 배출되는 오존은 습식법 시약을 이용하여 측정하였다. 원수는 수질오염공정시험법에 준하여 측정하였다.

4. 반응메카니즘

펜톤시약으로 과산화수소와 황산제일철을 사용하여 Harber와 Weiss⁵⁾가 제안한 산화반응의 메카니즘을 연쇄반응으로 나타내면 반응의 메카니즘은 아래와 같다.



펜톤 산화반응에 의한 폐수내 유기물 제거율은 과산화수소의 주입량에 따라 변화하여 과산화수소의 주입량이 적을 경우에는 효과적으로 유기물을 산화시킬 수 없으며, 과산화수소를 과량으로 주입하면 COD와 색도의 제거에는 효과적이거나 비용이 많이 소요되고 또한 분해되지 않고 남아 있는 과산화수소로 인하여 높은 COD 값을 나타낼 수 있다. 따라서 본 실험은 적정 pH에서 과산화수소와 황산철(II)의 적정 주입량을 파악하여야 한다.

III. 결과 및 고찰

1. 황산철(II)의 첨가효과

펜톤 산화반응 실험에 사용한 염색폐수 시료의 TOC는 218.8mg/l이었으며 이에 따른 황산철(II)의

주입량 별로 폐수처리효율에 미치는 영향을 고찰하였다. 폐수의 시료는 pH를 6.5로 조절한 후에 과산화수소를 29.5mM/l로 일정하게 주입하고, 황산철의 주입량을 1.8mM/l ~ 10.8mM/l 범위에서 변화시켜 TOC의 제거율을 검토하였다. Fig. 2에 나타난 실험결과와 같이 황산철(II)의 주입량을 1.8 mM/l에서 3.6mM/l로 증가시킴에 따라 TOC의 제거율은 각각 37.1%와 51.3%로 증가하는 것으로 나타나고 있다. 그러나 황산철(II)의 주입량을 7.2mM/l와 10.8mM/l로 증가시킴에 따라 TOC 제거율은 각각 50.9%와 47.7%로 약간 감소하는 경향을 나타나고 있다. 그러므로 폐수처리효율을 극대화하기 위해서는 황산철(II) 및 과산화수소의 적정 주입비율이 필요하며 본 실험결과로는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}_2$ 의 몰비가 0.25인 경우에 최적의 효과를 나타나고 있다.

2. 과산화수소의 첨가효과

과산화수소가 폐수처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 6.5로 조절한 시료에 과산화수소의 주입량을 4mM/l ~ 60mM/l 범위에서 변화시키고 황산철(II)을 7.2mM/l로 일정하게 주입하여 TOC의 제거율을 조사하였다. Fig. 3에 나타난 실험결과와 같이 과산화수소의 주입량을 9.6mM/l, 24.5mM/l, 49.0mM/l로 증가시킴에 따라 TOC 제거율은 각각 47.2%, 70.0% 및 77.1%로 증가하

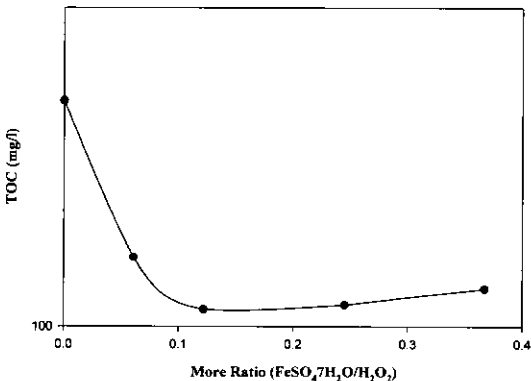


Fig. 2. TOC variation in the concentration of 58.8 mM H_2O_2 as the concentration of FeSO_4 increases.

였다. 그러나 과산화수소의량을 64mM/l 이상으로 주입하였을 경우 TOC의 제거율은 오히려 감소하거나 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다.

이상의 실험결과로부터 과산화수소의 주입량은 40.8mM/l 정도가 적정함을 알 수 있었으며 시료의 pH이 6.5인 조건하에서 철이온을 수산화물로 침전 분리한 상등액을 분석한 결과 무기이온이 1mg/l 이하 것으로 나타났다.

3. 산화반응시간과 반응온도별 처리효율

Fig. 4는 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.4mM/l와 H_2O_2 58.8

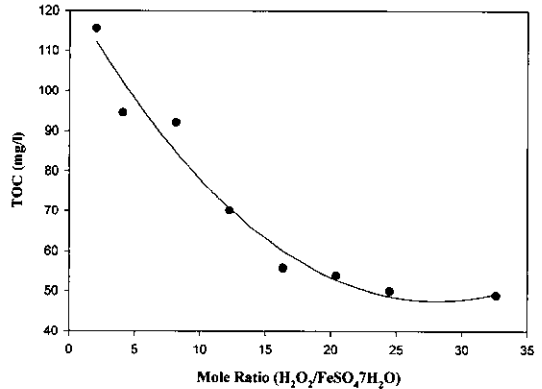


Fig. 3. TOC variation in the concentration of 3.6mM FeSO_4 as the concentration of H_2O_2 increases.

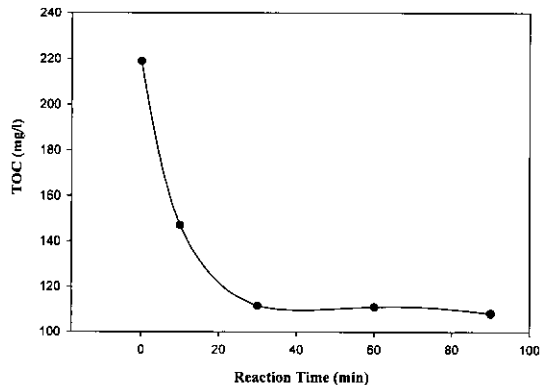


Fig. 4. TOC variation in the concentrations of 5.4mM FeSO_4 and 58.8 mM H_2O_2 as the reaction time increases.

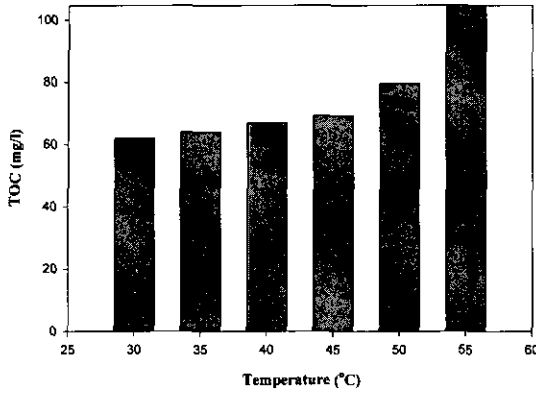


Fig. 5. TOC variation in the concentrations of 5.4mM FeSO₄ and 58.8 mM H₂O₂ as the reaction temperature increases.

mM/l 을 주입하고 염색폐수를 반응시간별로 폐수 처리효율을 점검해 본 결과, 반응시간 10분까지는 처리효율이 40%이상 크게 증가하다가 20분에 도달하는 경우에 50%이상 처리효율이 안정적으로 처리되는 것으로 나타났다. 또한 반응온도별 폐수 처리효과를 알아보기 위하여 pH 6.5로 조절한 시료에 과산화수소 117.6mM/l 와 FeSO₄ · 7H₂O 10.8mM/l 로 주입하고 반응온도를 30°C에서 55°C 까지 5°C씩 상승시켜 실험을 수행하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도가 30°C에서 55°C로 상승함에 따라 TOC 제거율은 72%에서 51.8%로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 펜톤 산화반응의 온도는 30°C이하의 온도에서 반응하는 것이 바람직하며 온도가 50°C이상 증가시키는 경우에 TOC제거율은 급격히 증가하는 것으로 나타났다.

4. 오존반응시간에 따른 처리효율

3.2절과 3.3절에 나타난 펜톤 산화처리 실험결과를 토대로 펜톤 산화처리한 상등액을 2차로 오존처리한 후에 최종처리에 대한 유기물의 제거율을 오존의 주입량과 오존반응시간별로 Fig. 6에 나타났다. Fig. 6은 펜톤산화처리 조건인 FeSO₄ · 7H₂O 5.4mM/l 와 H₂O₂ 58.8mM/l 의 주입농도조건에서 오존의 주입량을 1.3mg/l 에서 16.2mg/l 로 변화시켰을 경우에 반응시간별로 TOC제거율을 측정하였다. 그 결과 오존처리에 의한 유기물 제거효

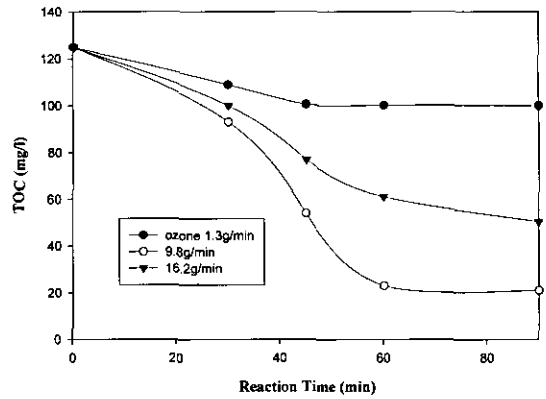


Fig. 6. TOC variation in the concentrations of 1.8mM FeSO₄ and 88.2 mM H₂O₂ as the input ozone concentration increases.

율은 오존 주입량이 많을 경우에 처리 효율이 크게 증가하는 것으로 나타나고 있다. 예를 들면 오존주입농도가 분당 1.3g인 경우에 오존반응시간이 60분인 경우에 22%의 처리효율을 나타나고 있으나 오존의 농도가 분당 9.8g에서 16.2g으로 증가하는 경우에 처리효율은 각각 53%, 84.4%로 나타났다. 오존주입량이 분당 16.2g에서 오존반응 접촉시간이 60분이상 증가하는 경우에 처리효율이 85% 이상 처리효율이 증가하는 것으로 나타나고 있다. 이상의 결과를 놓고 볼 때 오존의 주입량이 16g/min에서 오존접촉 반응시간이 1시간인 경우에 TOC 농도가 15mg/l 이하였으며 안정적으로 처리되는 것으로 나타나고 있다.

5. 과산화수소 주입에 따른 오존처리 효과

오존처리하기 이전에 과산화수소 주입농도별 오존처리효과를 비교 검토하였다. 주입 과산화수소의 농도는 8mM/l ~130mM/l 범위에서 펜톤 산화처리한 후에 오존의 농도는 9.73g/min에서 오존반응 접촉시간 15분 경과 후의 유기물 처리효과를 나타낸 그림이 Fig. 7이다. Fig. 7에서 과산화수소의 농도가 65mM/l 인 경우에 TOC 제거효율이 86.3%로 나타나고 주입농도를 130mM/l 까지 높힌 결과, 처리효율은 91.3%까지 높게 나타났으며 처리농도는 15mg/l 이하로 나타났다. 오존의 주입농도가

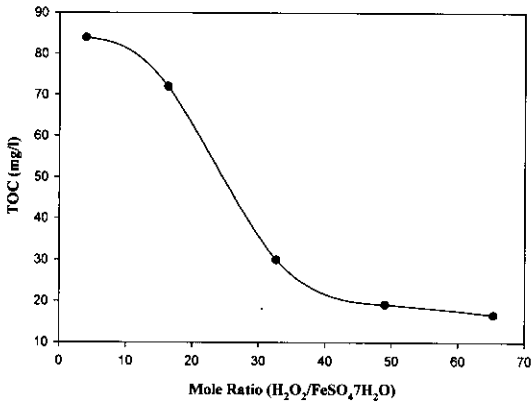


Fig. 7. TOC variation in the concentrations of 1.8mM FeSO₄ and 9.73g/min of input ozone as the concentration of H₂O₂ increases.

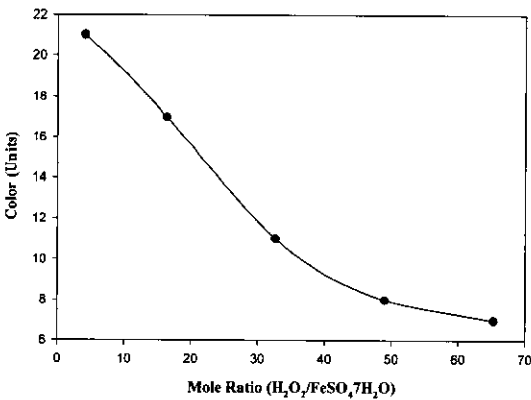


Fig. 8. Color variation in the concentrations of 1.8mM FeSO₄ and 9.73g/min of input ozone as the concentration of H₂O₂ increases.

16.2g/min, 과산화수소의 농도가 130mM/ℓ에서 TOC 제거율은 98%이상 나타났으며 TOC 농도는 2.5mg/ℓ로 나타났다.

결과적으로 오존처리하기 전인 펜톤 산화처리를 때와 비교해서 Fig. 8에서 나타난 것과 같이 과산화수소 주입에 따른 색도의 변화관계를 나타내고 있으며 색도는 10도이하로 낮게 나타났다.

IV. 결 론

본 펜톤 산화법과 오존처리를 이용한 염색폐수

의 처리효과를 분석한 결과는 다음과 같다.

- 1) 염색폐수 처리시 펜톤 산화반응의 최적조건은 pH 6.5에서 황산철과 과산화수소의 주입량이 각각 7.2 mM/ℓ 및 49.0 mM/ℓ 이었다. 반응시간은 20분정도에서 효과적인 산화분해반응이 일어났으며 반응온도 50℃까지는 처리효율이 서서히 증가하다가 50℃이상에서 처리효율이 급격히 떨어지는 결과를 얻었다.
- 2) 펜톤 산화처리 후 응집 침전된 상등액을 다시 오존의 주입농도와 주입량에 따른 실험을 수행하였다. 그 결과 오존의 농도는 농도가 높을수록 비례적으로 처리효과가 높게 나타났고 오존의 농도 9.73g/min에서 오존반응 접촉시간 15분 경과 후 과산화수소의 농도가 130mM/ℓ에서 처리효율은 91.3%까지 높게 나타나며 TOC 농도는 2.5mg/ℓ 이하로 낮게 나타났다. 또한 색도 역시 오존처리하기 전인 펜톤 산화처리 했을 때와 비교해서 과산화수소 주입농도가 130mM/ℓ인 경우에 처리효율이 75%이상 처리되었다.
- 3) 2)의 실험결과를 토대로 펜톤 산화처리후 응집·침전시킨 후 얻어진 상등액을 오존처리한 경우에 미국의 음용수처리 수준에는 미흡하지만 중수도로서 사용이 가능한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 이병진, 조순행: 응집 및 화학적 산화공정을 적용한 염색폐수처리, 대한환경공학회, 19(9), 1219~1232, 1997
2. 김수명, 전기임: 오존/자외선에 의한 도시 쓰레기 매립지 침출수의 난분해성 유기물 제거, 한국폐기물학회, 16(3), 280~286, 1999
3. 간은성, 박성범, 강준원: H₂O₂/UV 공정을 이용한 난분해성 물질의 처리에 있어서 UV lamp별 처리특성, 한국폐기물학회, 16(2), 197~203, 1999
4. 변종수, 박수영, 조광명: 퍼로존공법에 의한 폐수중 난분해성 유기물의 제거, 한국폐기물학회, 16(3), 247~252, 1999
5. Harber, F and Weiss, J.: *J. Proc. Roy. Soc.*, 147, 332, 1934