

## 펜톤산화에 따른 복합폐수의 처리효율연구

성일화<sup>†</sup>

가천의과대학교 보건환경시스템학과

# Treatment Efficiency of Complex Wastewater by Fenton's Oxidation Condition

Il Wha Sung<sup>†</sup>

Department of Sanitary & Environmental System Engineering, Gachon University of Medicine and Science  
(Received August 10, 2006/Accepted October 22, 2006)

### ABSTRACT

In order to treat the wastewater containing organic compound, pre-treatment system connected with MSP(molecular separation process) was investigated. With the aim of selecting an optimum process of Fenton's oxidation, removal efficiency of each process in the optimum reaction condition was recommended. The Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(ferric sulfate to hydrogen peroxide)reagent is referred to as the Fenton's reagent, which produces hydroxyl radicals by the interaction of Fe with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. The powerful oxidizing ability and extreme kinetic reactivity of the hydroxyl radical was well established. Increasing dosage of Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> increased removal efficiency as molar ratio of Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> between 0.2 and 2.5. Optimum dosage of molar ratio was 1. The removal efficiency for reaction condition was increased as pH decreased when the molar ratio of Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 1.7. Fenton's oxidation was most efficient in the reaction time 35 min for complex wastewater. Also, coagulation aid experiments using kaolin resulted in 3% of kaolin dosage.

**Keywords:** Fenton's oxidation, complex wastewater, organic compound

## I. 서 론

난분해성 유기물을 함유한 폐수의 처리방법에는 산화처리공정이 보편적으로 사용되고 있으며, 일반적으로 오존, 과산화수소, 과망간산칼륨, 염소, 차아염소산나트륨, 이산화염소 등이 잘 알려진 산화제이나 산화처리공정의 한계로 인하여 최근에는 기존의 산화처리공정을 보완한 고급산화법이 적용되고 있다. 고급산화법이란 OH라디칼을 중간생성물질로 생성하여 수중의 유기물을 산화처리하는 방법으로서 과산화수소는 철이온과 반응하여 강력한 산화력을 나타내는 ·OH라디칼을 발생시키고, 이 라디칼이 폐수중의 유기물과 산화반응을 일으켜 최종적으로 물과 탄산가스로 분해시킨다.

과산화수소는 취급하기 쉽고 현장에서 저장이 가능하

며 다양한 유기물과 반응성이 높으며, 독성물질이나 발색물질을 생성하지 않는 장점이 있으며 비교적 경제적이다. 또한, 기존의 산화제인 염소, 이산화염소, 과망간산칼륨 등보다 강한 산화력 갖고 있을 뿐 아니라 오존만 사용하는 경우보다 경제적이고 효율적이며 수처리 응용의 범위가 넓다. 그외에 UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/high pH, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>/UV 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 등으로 조합하여 난분해성 물질이 함유된 폐수를 분해시키는 연구가 활발하다.

본 연구에서는 난분해성의 복합폐수를 MSP(molecular separation process)로 처리하는 폐수처리업체의 유입폐수를 대상으로 하였다. 현재 국내에는 이와 같은 고가의 장비로 처리하는 업체가 드물고, 다양한 종류의 폐수가 수탁됨으로서 난분해성의 폐수처리에 대한 축적된 기술도 미미하며 인력 또한 부족한 상태에서 운영상의 어려움을 겪고 있다.

따라서 기존의 난분해성 유기물을 제거시키는 공정에서 경제적이고 간편하며 효과적으로 처리할 수 있는 수처리 공정으로 펜톤산화처리를 부가시킴으로서 전체 공

<sup>†</sup>Corresponding author : Department of Sanitary & Environmental System Engineering, Gachon University of Medicine and Science  
Tel: 82-32-820-4262, Fax: 82-32-820-4261  
E-mail : iwsung@gachon.ac.kr

정의 효율을 높이고자 한다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험 재료

본 실험에서는 인천시 서구 목재단지내 소재하는 폐수처리업체의 유입폐수를 대상으로 하였다. MSP 공정의 처리원리는 Fig. 1과 같이 산업체로부터 수거된 수탁폐수를 감압상태의 진공증발농축기에서 저비점의 화합물을 분리해 내는 전처리공정을 거친 후 1차 및 2차 R/O system에서 막분리를 수행하며, 처리량은 5000 kg/hr로 방류하는 시스템이다. 유입수의 성상은 Table 1과 같다.

### 2. 실험 방법

펜톤산화실험을 위해 6개의 교반장치를 갖춘 Jar-Tester를 사용하였고, 사용된 응집제로는 황산 제2철 ( $Fe(SO_4)_3$ )과 과산화수소이었으며, 보조응집제로 카오린을 사용하였다. 운전조건은 150 rpm으로 15분간, 50 rpm에서 20분간 교반 후 1시간 침전 후 상등액에서 pH, 탁도,  $COD_{Mn}$ , Cl 및 Fe를 수질오염공정시험법으로 분석하였다.

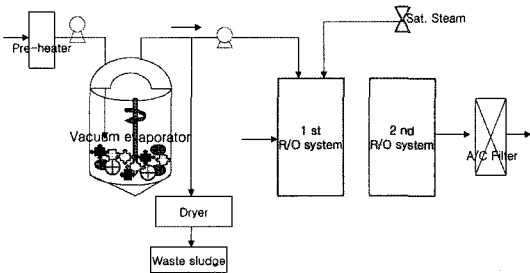


Fig. 1. Schematic diagram of MSP.

Table 1. Characteristics of wastewater

Parameter	Range	Average
pH	10.62-11.82	11.8
$COD_{Mn}$ (mg/l)	5,600-7,000	6,200
Turbidity (NTU)	84-94	90
TS (mg/l)	54,880-58,040	56,493
VS (mg/l)	29,048-35,132	31,659
SS (mg/l)	2,700-4,200	2,760
VSS (mg/l)	1,590-2,804	1,650
Fe (mg/l)	87-79	72
Cl (mg/l)	2,730-3,500	2,411

## III. 결과 및 고찰

### 1. 주입량에 따른 처리효과

펜톤산화반응으로 난분해성 유기물을 분해시킬 수 있는 황산 제이철의 농도는 250 mg/l에서 2500 mg/l로 과산화수소의 농도는 500 mg/l에서 5000 mg/l로 변화시키므로서  $Fe_2(SO_4)_3$ 와  $H_2O_2$  최적의 몰 비를 구하고자 하였다.  $Fe_2(SO_4)_3$ 와  $H_2O_2$  몰 비는 0.2에서 2.5로 변화시킨 후의 처리효과를 Fig. 2에 나타내었다. 응집제로 황산 제이철을 선택한 것은 적용되는 pH 범위가 4에서 12 정도로 광범위하여 유입원수의 pH가 변화의 폭이 큰 복합폐수에 적합하기 때문이었으며, 유기물 처리효율은 원액의 농도가 높은 관계로 처리효율은 저조하였으나  $Fe/H_2O_2$ 의 몰 비 1까지는 증가하다가 몰 비 1.7 이후로는 증가율이 둔화되었다. 이는 정 등<sup>2)</sup>의 연구에서도 동일하며, Fenton 주입비율에서  $H_2O_2$ 와보다 과잉의 Fe가 주입되면 잔존하는 Fe가 유기물의 제거에 이용되어야 하는 OH라디칼의 scavenger로 작용하여 처리효율이 낮아지고  $H_2O_2$ 의 주입량이 Fe에 비해 많을 경우  $H_2O_2$ 와의 분해속도가 늦어져 반응시간이 길어지게 되며 침전에 방해로 주는 인자로 작용하여 슬러지 부상의 문제점으로 지적되고 있다고 한다.<sup>3,6)</sup> 따라서 철염의 주입량이 많을 경우 철염에 의해 생성되는 슬러지의 처리비용이 높아지므로  $H_2O_2$ 의 주입량과 철염의 주입량이 결정되어야 한다.

이러한 이유에도 불구하고  $Fe/H_2O_2$ 의 몰 비 1 이하로 낮추었을 때 Fig. 3에서 보여주는 것과 같이  $Fe/H_2O_2$ 의 몰 비가 0.3부터 처리효율이 좋아지는 것을 알 수 있었다. 또한 반응 후의 pH 측정에서 pH 7.2는 곧바로 pH 조정없이도 다음 공정에 유입될 시 안정적인 pH 값을 가지게 한다.

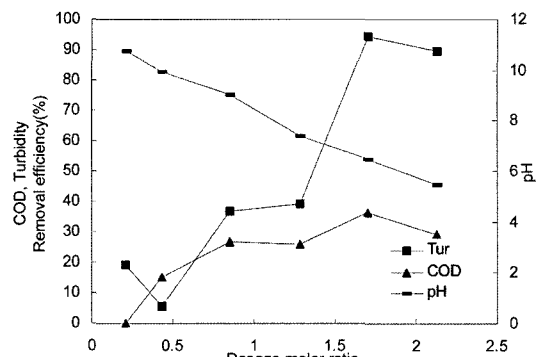


Fig. 2. Effect of  $Fe/H_2O_2$  Molar ratio on the treatment efficiency.

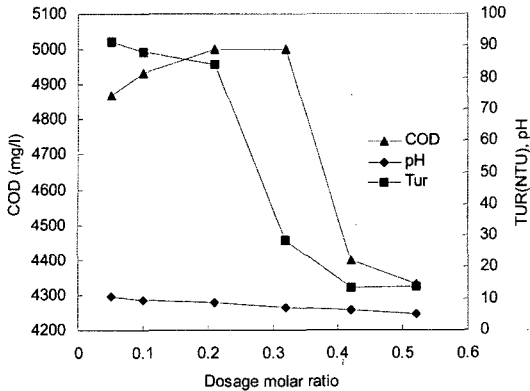


Fig. 3. Effect of Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Molar ratio on the treatment efficiency.

2. pH에 따른 처리효과

본 실험에서 처리효율이 높은 Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 몰 비가 1.7에서 pH에 따른 처리효율은 Fig. 4와 같다. 반응 pH가 낮아질수록 처리효율이 향상되는 추세를 보였으며, 안 등<sup>3)</sup>은 매립지 침출수에 대한 펜톤산화반응 실험 결과에서 반응 pH가 낮아질수록 처리효율이 향상되었다고 하며 특히 pH 3-3.5 범위에서 적정이라고 하였다.

pH 4.5 이상에서 제거율이 떨어지는 경향을 보이는데 이는 주입된 철이온이 Fe(OH)<sub>3</sub>로 침전되거나 Fe(III) 착물이 형성되어 촉매로 작용하지 못하여 라디칼 반응이 진행되지 않아 펜톤산화반응의 효율이 떨어지게 되는 것이라고 하였으나<sup>4)</sup> 본 실험에서는 pH 5에서도 처리효율이 높았다.

난분해성 유기물질의 제거와 Fe<sup>0</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>의 종류에 따른 촉매별 최적의 pH 조건을 도출한 실험<sup>8)</sup>에서 TOC 제거율에 대한 최적의 pH를 보면 Fe<sup>2+</sup>는 pH 3; Fe<sup>+3</sup>는 pH 4.5, Fe<sup>0</sup>는 pH 4.4라고 발표하였는데, 본

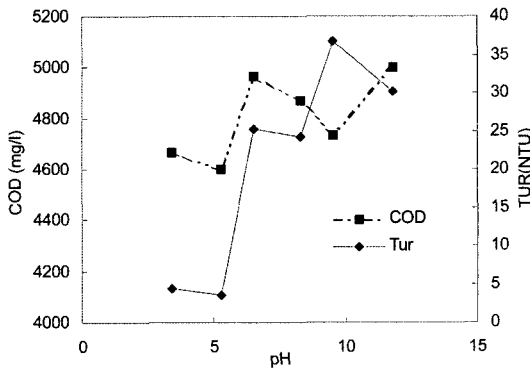


Fig. 4. Effect of pH on the treatment efficiency.

실험에 사용된 폐수의 pH가 11.8인 강 알칼리성이기 때문에 펜톤산화반응을 위해 pH를 낮추어야 하고 반응 후에는 후처리를 위해 다시 중화시켜야 하므로 pH 조절에 드는 비용을 감안한다면 pH 5로 정하는 것이 pH 3.5로 정하는 경우보다 경제적인을 알 수 있다.

3. 응집보조제의 영향

펜톤산화반응에 사용되는 황산제이철과 과산화수소 이외에 흡착능을 이용하여 더 높은 처리효율을 얻고자 후 처리로 zeolite를 사용하는데, zeolite는 이온교환능력과 물리화학적 특성이 뛰어난 천연 양이온 교환수지로서 특히 암모니아성 질소에 선택성이 매우 높고 다른 공정에 비해 제거속도가 빠르며, 온도변화에 대한 영향이 적다. 특히 암모니아성 질소는 10분 반응에 65%, 2시간 반응에 91%를 제거되었다고 하였다.<sup>4)</sup> 본 실험에서는 카오린의 흡착능을 이용한 증금속의 제거연구<sup>12)</sup>에 이용되며, 특히 유기화합물과 표면 친화력이 우수한 카오린을 사용하였으며, Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰 비 1.06에서 카오린의 농도변화는 0.5%에서 5%로 주입하였으며, 150 rpm에서 15분간, 50 rpm에서 20분간 교반하여 1시간 침전시킨 후 상등액에서 pH, 탁도, COD<sub>Mn</sub>, Cl를 측정하여 처리효율 변화를 실험하였다. Fig. 5는 카오린 주입량이 3%까지는 카오린이 증가될수록 탁도와 COD 값이 동일하게 높아지다가 그 이후로는 감소하였으며, pH와 Cl 농도 변화는 없었다.

따라서 카오린은 3% 이상을 주입하는 것이 적절하다고 보이며, 특히 카오린 투입량에 따른 pH 변화가 없는 것은 수소이온의 흡착이 동시에 일어난 것으로 후 처리로 생물학적 처리 시에 pH 조절하는데 유리한 조건이 된다.

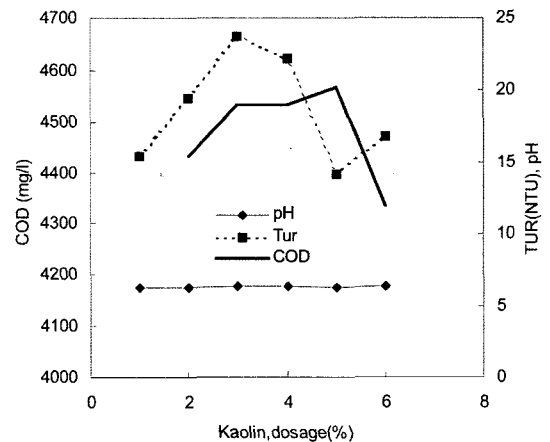


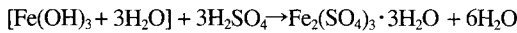
Fig. 5. Effect of coagulant aid on the treatment efficiency.

그러나 COD 제거율이 저조한 것은 원액의 고형물 및 COD와 Cl 농도가 상당히 높은 고농도로 인해 펜톤처리효율에는 한계가 있으므로 펜톤처리한 후 생물학적처리를 고려해야 하는 것으로 판단된다.

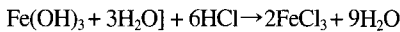
**4. 폐용집슬러지의 재사용**

응집제로 사용된 황산제이철이 들어있는 폐용집슬러지를 산처리 하여 철염을 회수하여 펜톤산화공정에 재사용함으로써 응집제사용량과 발생하는 폐용집슬러지량을 저감시키고자 하였다. 폐용집슬러지에 황산의 비율은 0.9(v/v)%되도록 넣고 30분간 100 rpm으로 교반하여 황산제이철 폐용집슬러지에서 철염을 회수하였다.

황산 재생:



염산 재생:



폐용집슬러지에 황산은 1.25 ml/l에서 6.25 ml/l까지, 염산은 3.75 ml/l에서 18.75 ml/l에 이르기까지 주입하여 철염을 회수한 실험결과, 황산의 경우 2.5 ml/l, 염산의 경우 7.5 ml/l 이상에서 50% 이상을 회수하였으며, 황산이 염산보다 1.86배 가량 양호한 것으로 나타나 황산을 선택하였다.<sup>1)</sup>

산처리된 황산제이철 폐용집슬러지에서 회수된 철염을 다시 원액에 Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰 비 2.1에서 폐용집슬러지를 0.5%에서 3%가 되도록 주입한 결과는 Fig. 6, 7에 나타내었다.

폐용집슬러지의 주입농도를 높여도 COD의 처리효율은 미미하였으며, Cl 농도는 2.5% 이상에서 증가되었는데 그 원인은 더 연구해야 할 것으로 보인다.

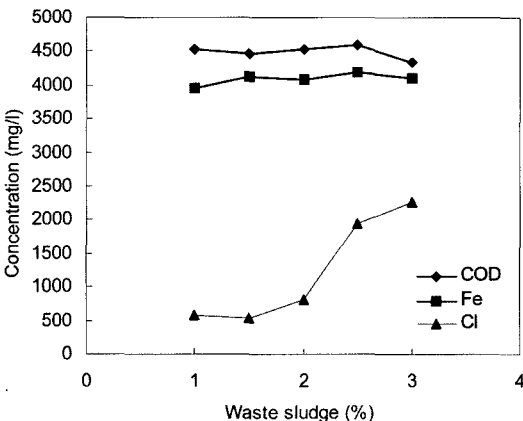


Fig. 6. Effect of waste sludge on the treatment efficiency.

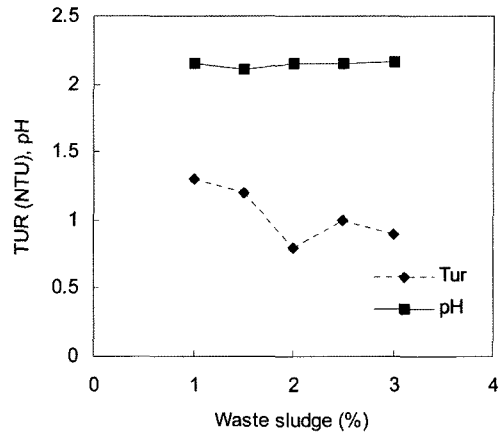


Fig. 7. Effect of waste sludge on Turbidity and pH.

반면 상등액에서의 높은 탁도제거율은 앞으로 펜톤산화과정에서 나오는 폐용집슬러지에서 회수된 철염을 펜톤산화반응에 재사용할 수 있음을 확인해 주었다.

**IV. 결 론**

난분해성의 복합폐수를 MSP(molecular separation process)를 통해 다양한 종류의 폐수가 수탁 처리하는 폐수처리 대행업체의 유입폐수를 대상으로 증발농축기를 거쳐 R/O system으로 유입되는데 있어서 가장 큰 문제를 일으키는 막 오염원으로 미세물질과 같은 입자성물질과 유기물의 축적을 최소화시킬 수 있는 경제적이고 간편한 펜톤산화처리를 하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 펜톤산화반응에서 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 몰 비는 0.2에서 2.5로 변화시킨 결과 Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰 비 1에서 처리효율이 높았으며, Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰 비가 0.3부터 처리효율이 좋아지는 것을 알 수 있었다. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와보다 과잉의 Fe가 주입되면 잔존하는 Fe가 유기물의 처리효율이 낮아지고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량이 Fe에 비해 많을 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와의 분해속도가 늦어져 반응시간이 길어지게 되는 결과를 나타냈다.

2. 최적반응 pH를 얻기위해 Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 몰 비 1.7에서 pH에 따른 처리효율은 pH가 낮아질수록 처리효율이 향상되는 추세이며, pH 5에서 높은 처리효율을 보였는데 기존의 연구에서 제시한 pH 3.5보다 pH를 5로 정하는 것이 pH를 낮추거나 실험 종료 후 다시 올려야 하는 점을 고려할 때 경제적인을 알 수 있었다.

3. 효율적인 펜톤산화반응에 소요되는 시간은 35분이었고, 또한 펜톤산화과정에서 나오는 폐용집슬러지를

강산으로 약품을 재생하여 펜톤산화반응에 재사용의 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 중금속의 제거능과 유기화합물과의 표면 친화력이 우수한 흡착능을 갖는 카오린을 응집보조제로 사용한 실험에서는 카오린량을 3% 이상 주입하는 것이 적절하다고 사료된다.

### 참고문헌

1. 성일화, 민달기 : 염색폐수처리 슬러지로부터 약품회수에 관한 연구. 한국환경관리학회지, **6**(3), 341-346, 2000.
2. 정동환, 조일형, 김익수, 한인규, 정분호 : Fenton 산화를 이용한 김포매립지 침출수내 난분해성 유기물질 제거에 관한 연구. 한국환경위생학회지, **26**(4), 49-57, 2000.
3. 안문수, 김형진, 배성렬 : 펜톤산화반응에 의한 쓰레기 매립지 침출수중의 난분해성 COD 제거에 관한 연구. 한국폐기물학회지, **12**(5), 595-604, 1995.
4. 조영하, 권재현 : 소규모쓰레기 매립장 침출수의 효율적인 처리반안에 관한 연구. 한국환경위생학회지, **28**(1), 51-66, 2002.
5. 최봉중, 이승목, 이상호 : 산성폐광폐수를 이용한 매립지 침출수의 응집처리. 한국환경위생학회지, **26**(4), 129-133, 2000.
6. 배준삼, 이상호 : 염색폐수의 생물학적 전처리 조건변화에 의한 최적 펜톤시약 투입량 결정에 관한 연구. 한국환경과학회지, **14**(7), 683-689, 2005.
7. 조창우, 김병용, 채수천, 김선애, 정팔진 : 전응집 및 산화공정을 이용한 축산폐수의 난분해성물질 제거특성에 관한 연구. 한국물환경학회지, **22**(1), 66-73, 2006.
8. 박성호, 한인섭 :  $Fe^0$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2$  시스템을 이용한 침출수의 Fenton 산화반응. 대한환경공학회지, **27**(4), 402-408, 2005.
9. 김영환, 윤태일, 성동모 : 펜톤산화와 고정상 생물막법을 이용한 침출수 처리에 관한 연구. 대한환경공학회지, **23**(1), 79-91, 2001.
10. 정승현, 정병근 : 오존산화가 매립지 침출수내 용존성 유기화합물의 생분해도에 미치는 영향. 한국물환경학회지, **21**(1), 1-6, 2005.
11. 원찬희, 차승헌, 이순영 : 펜톤산화 및 백색부후균을 이용한 축산폐수 중의 난분해성 물질의 제거. 대한환경공학회지, **25**(6), 670-675, 2003.
12. Kim, M. S. and Chung, J. W. : Removal of Copper(II) ion by kaolin in aqueous solutions. *Korean Society of Environmental Engineers*, **7**(1), 49-57, 2002.