대한환경공학회 2004 추계학술연구발표회
논문집, 전북대학교, 2004. 11. 4 ~ 11. 6 pp. 787-793

Fenton 산화공정과 Zelolite를 이용한 축산폐수의 유기물 및 질소제거

Removal of Organics and Nitrogen in Livestock Wastewater using Fenton Oxidation Process and Zeolite

조창우 · 유재웅 · 김윤정 · 정팔진*
전라북도 보건환경연구원, * 전북대학교 환경공학과

1. 서론

산업의 발전과 인구의 증가 그리고 국민소득의 증대로 인하여 식생활 문화도 과거 곡류위주에서 육류위주 및 유가공제품의 소비가 증가하고 있다.

2002년 기준으로 축산폐수 발생량은 128,491㎥/day이고, 그 중 전북 지역의 발생량은 12,925㎥/day로 전체 10%를 차지하고 있다(환경부, 2003). 축산농가는 증가하고 있으나, 빈약한 재정과 운전관리의 전문성 결여 등 여러 문제점을 내포하고 있다.(신, 2001)

국내의 축산폐수 처리방법의 경우 주로 생물학적 처리방법을 이용하고 있으며 축산폐수 내의 영양소 제거를 위한 연구는 SBR, A/O공정, 간헐포기공정, A_2O 공정 등에 활성 슬러지를 이용하여 수행 중에 있으며 축산폐수의 생물학적 인제거의 어려움을 극복하기 위해 화학적 및 물리적 처리방법도 병행하여 수행하고 있다(최, 2001).

폐수내에 존재하는 난분해성 물질이 많이 포함된 폐수를 처리하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며(Christian et. al., 1999) 그 예로 O_3, O_3/UV, O_3/H_2O_2 등의 공법들이 주를 이루고 있고, 이 외에도 고급산화공정중에 하나인 펜톤 산화처리공정에 대한 연구가 국내에서도 많이 이루어지고 있다(조성호 등 1994; 김성권 등, 1997; 간은성 등, 1999).

2002년을 기준으로 전라북도 내 축산폐수 공공처리장 8개소에서 축산폐수 처리방법으로는 주로 액상부식법(5개소)이 이용되며 그 외 막분리법, B_3, 호기성 생물학적 처리법이 이용되고 있다(전라북도보건환경연구원, 2002). 그러나, 기존 생물학적 처리방법으로는 난분해성 물질 및 고농도의 영양물질을 함유하고 있는 축산폐수를 처리하여 방류수 수질기준을 만족시키기엔 어려움이 있다. 따라서 새로운 고도처리 기술을 이용하여 축산폐수 내 난분해성(Non-degradable) 유기물질 및 영양염류를 제거하여 배출수질에 적합한 최적 처리방안이 도출되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 응집 및 고급산화법(AOP, 강, 1994) 중에 하나인 Fenton(Fenton, 1894; Harber and Weiss, 1934) 산화공정과 양이온 흡착력이 뛰어난 제올라이트를 이용하여 폐수내 난분해성 물질 및 암모니아성 질소를 제거하는 목적으로 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

본 연구에 사용된 대상폐수는 전북 W축산폐수처리장으로 유입되는 축산폐수이며, 각 성분분석 결과는 Table 1에 제시하였다.

Table 1. Characteristics of W. Livestock Wastewater

Parameters	Range (mg/L)	Average (mg/L)
pH	7.4 ~ 8.0	7.7
BOD_5	2,240.0 ~ 2,592.0	2,416.0
$TCOD_{Mn}$	2,840.0 ~ 3,160.0	3,000.0
$TCOD_{Cr}$	9,620.0 ~ 10,490.0	10,552.5
SS	9,850.0 ~ 11,050.0	10,405.0
T-N	630.0 ~ 700.0	660.0
T-P	250.0 ~ 350.0	294.0
NH_3-N	540.0 ~ 610.0	500.0
Alkalinity	3,150.0 ~ 3,950.0	3,552.0
$TBOD_5/TCOD_{Cr}$	0.23 ~ 0.25	0.24

실험은 총 3단계로 수행하였으며 1단계로 응집침전 공정, 2단계로 Fenton 산화공정 그리고 마지막 단계로는 제올라이트 흡착공정을 이용하였다. Fenton 산화공정 순서 및 사용되어진 시약은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Operation condition of Fenton Oxidation process

Step	Reaction Condition		Reagent
	Velocity (RPM)	Time (min)	
pH adjustment	100	10	$FeSO_4$ (6.4%), H_2O_2(35%), NaOH
Rapid Mixing	220～250	90	-
Neutralization	100	10	NaOH
Slow Mixing	50～70	30	anion polymer
Sedimentation	-	90	-

Table 1을 나타낸 각 항목별 분석방법은 Standard Method(APHA, 1992)와 수질공정시험법(환경부, 2000)에 근거하여 분석을 수행하였다. 응집 및 Fenton 산화공정에 사용된 실험장치는 Jar-tester를 사용하였으며 zeolite 흡착공정에 사용된 실험장치는 내경 50mm, 외경 60mm, 높이 550mm인 원통형 반응기를 이용하여 실험을 수행하였다.

크기가 4×10mesh인 Zeolite를 이용한 흡착공정의 운전조건은 폐수 유입은 상향류식으로 유입속도는 6, 12, 25ml/min의 3단계로 실시하였다. 재생은 화학적 재생법을 이용하였고 재생수는 NaOH용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 응집침전 공정

대상폐수인 축산폐수를 1차 처리로 응집침전공정을 적용하였다. 폐수 내에 부유물질 및 유기물질이 다량으로 존재하므로 철염을 단계별로 주입하여 각 성분분석 결과 제거효율 및 약품비를 고려하여 적정 응집제 주입량을 선택하였다.

Fig. 1과 2에서는 응집제인 염화철염 주입량의 증가에 따른 COD_{Mn}과 SS의 제거효과를 보여주었다. 그림에서 알수 있듯이 적정 주입량은 1,800mg$FeCl_3$/L이었으며 적정 주입량 이상으로 주입시에는 오히려 제거효과면에서 역효과를 나타내었므며 다량의 슬러지가 발생하였다.

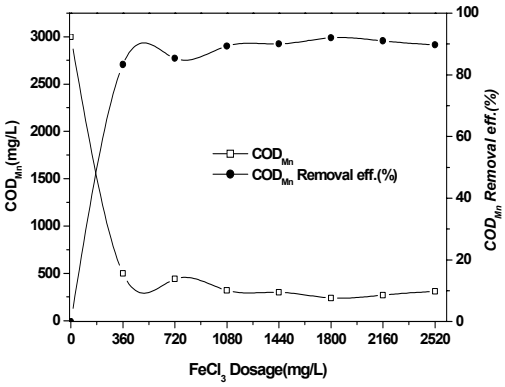

Fig. 1. COD_{Mn} removal efficiency for increasing $FeCl_3$ dosage.

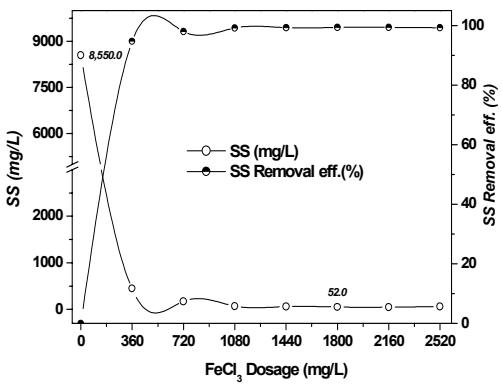

Fig. 2. SS removal efficiency for increasing $FeCl_3$ dosage.

3.2 Fenton 산화공정

본 연구에서는 Fenton reagent를 이용하여 주입비, 주입량, 반응 pH, 반응시간 등 다양한 조건에서 유기물 및 색도제거에 대해 알아보았다. Fenton 산화반응에서 scavanger로 작용하는 알칼리도의 영향에 대해서도 측정하였다.

대상폐수는 축산폐수를 응집공정을 이용하여 1차 처리한 처리수를 이용하였다. 촉매제인 $FeSO_4$와 산화제인 H_2O_2의 주입비를 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 그리고 2.0 범위에서 실험을 수행한 결과 Fig. 3에 나타냈듯이 Fe^{2+}/H_2O_2 ratio가 0.8인 경우에 COD_{Mn}의 제거효과가 높은 결과를 나타내었다.

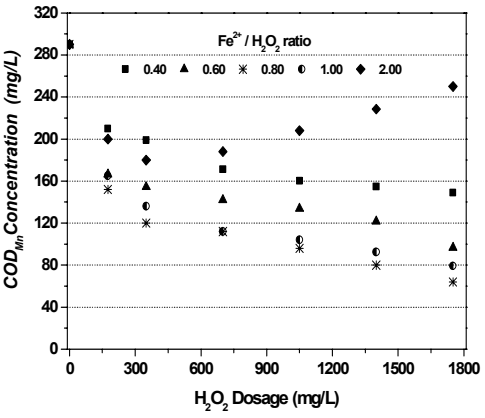

Fig. 3. Variation on COD_{Mn} removal at each difference Fe^{2+}/H_2O_2 ratio.

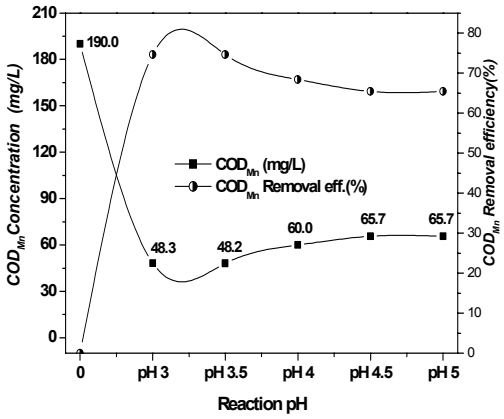

Fig. 4. Variation on COD_{Mn} at each difference reaction pH.

적정 주입비 이상으로 주입하는 경우 철이온의 과잉주입 때문에 OH라디칼을 소모하게 되어 유기물을 산화시키는데 필요한 OH 라디칼이 적게 반응하게 되어 오히려 COD_{Mn}이 증가하게 되었다.

Fig. 4와 5는 Fenton 산화공정시 적정 반응 pH와 적정 응집 pH를 나타내었다.

적정 반응 pH와 침전 pH를 알아보기 위해 반응시 pH는 3.0부터 5.0까지 0.5씩 단계별로 증가시켰으며 침전 pH는 6.5~8.5범위에서 5단계로 나누어 실험을 실시하였다.

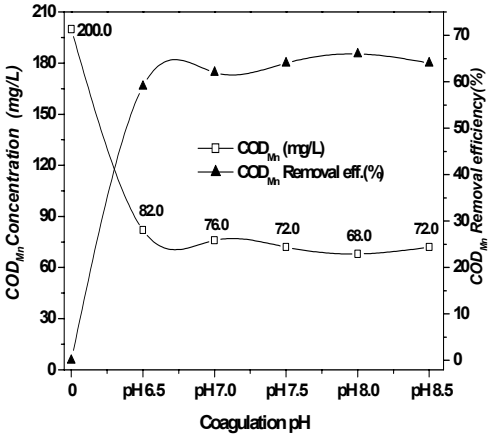

Fig. 5. Variation on COD_{Mn} at each difference coagulation pH.

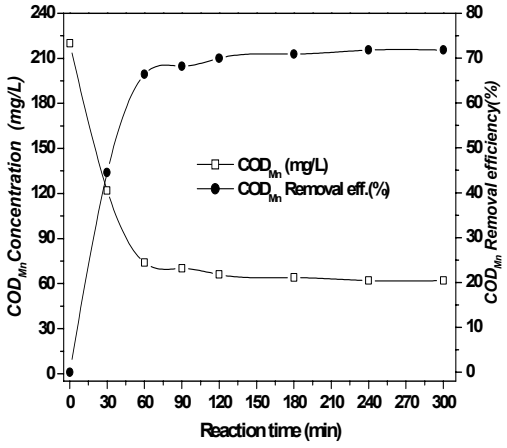

Fig. 6. Variation on COD_{Mn} at each difference reaction time.

그림에서 알 수 있듯이 적정 반응 pH는 pH 3.0~3.7이지만 pH를 조정하기 위해 사용되는 약품비를 고려하여 pH 3.5~3.7로 선택하였으며, Fenton 산화공정 중 응집 및 침전단계에서 pH 범위는 7.5~8.0에서 가장 적절하였다.

반응시간별 유기물 제거효과는 Fig. 6에 제시하였다. 초기 산화반응시간이 60분인 경우 COD의 제거효과가 매우 높았으나 반응시간이 120분 이상에서는 제거효과면에서 큰 차이를 나타내지 않았다.

따라서 적정 반응시간은 120분으로 선택하였다.

Fenton 산화공정시 scavenger로 작용하는 알칼리도의 영향을 알아보면 폐수 중의 중탄산 이온(HCO_3^-)이 다량으로 존재하는 경우에는 OH 라디칼과 우선적으로 반응하여 상대적으로 유기물분해에 방해조건으로 작용한다.

Fig. 7은 단계적으로 알칼리도 증가에 따른 COD의 제거율의 변화에 대해 나타내고 있다.

그림에서 나타냈듯이 알칼리도가 증가함에 따라 COD의 제거율도 비례적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

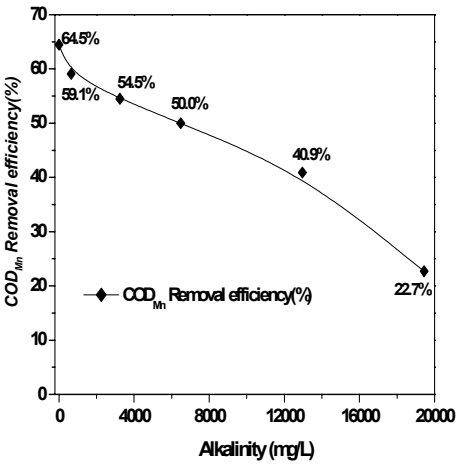

Fig. 7. Variation on COD_{Mn} for increasing alkalinity.

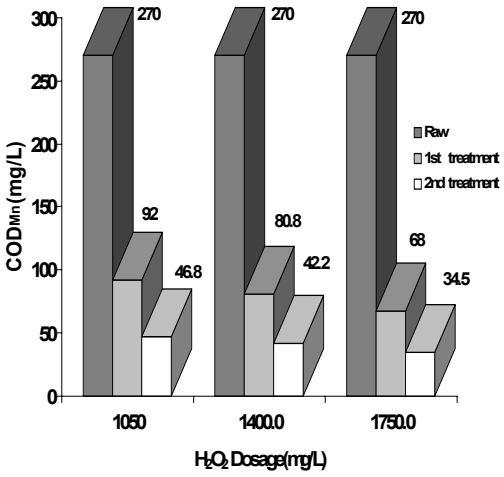

Fig. 8. Variation on COD_{Mn} by 2nd treatment of Fenton oxidation at each difference H_2O_2 dosage.

Fenton 산화공정에서 대상물질 처리시 1단 처리보다는 다단처리로 하는 경우 처리효과가 더 좋은 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fenton 공정으로 대상폐수를 2단 처리한 후 COD_{Mn}의 분석 결과를 나타내었다.

과산화수소를 적정량을 주입하고 2단 처리를 하는 경우 1단 처리를 하는 경우보다 제거 효율면에서 더 좋았다.

3.3 제올라이트 흡착공정

대상폐수 내에 존재하는 총질소 중 대부분이 암모니아성 질소로 구성되어 있다. 제올라이트는 뛰어난 양이온 교환수지 능력을 가지고 있어 본 연구에서는 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소제거 실험을 수행하였다.

pH 변화에 따른 NH_4^+-N의 흡착효과는 Fig. 9에 나타내었다. pH가 알칼리성 상태에서는 NH_4^+-N는 암모니아 가스형태로 전환되어 흡착되기가 어렵다.

따라서 NH_4^+-N가 제올라이트에 흡착이 원활하게 수행되기 위해서는 대상폐수의 pH는 산성 또는 중성인 상태가 적합하였다.

Fig. 10은 pH 7인 중성에서 Freundrich 등온공식을 이용하여 등온흡착식을 나타내었다.

여기서 X/M은 흡착제 단위무게당 흡착된 피흡착제의 양이며 c는 흡착이 평형상태에 도달했을때에 용액 내에 남아있는 피흡착제의 농도이다.

제올라이트가 충진된 원통형 반응기에 대상폐수의 유입유량을 12ml/min으로 하여 통과시킨 후 처리수의 NH_4^+-N의 분석한 결과는 Fig. 11에 나타내었다.

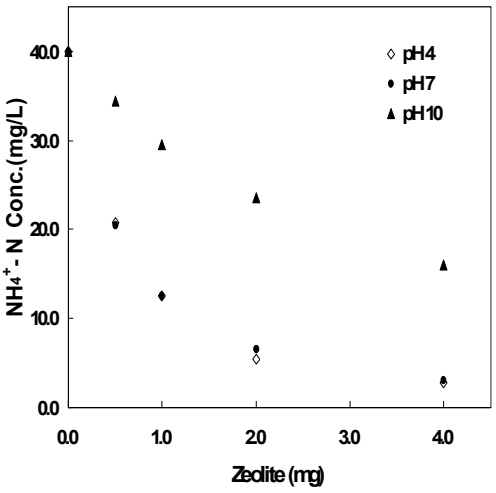

Fig. 9. Effect of variation of pH on NH_4^+-N ion removal by zeolite.

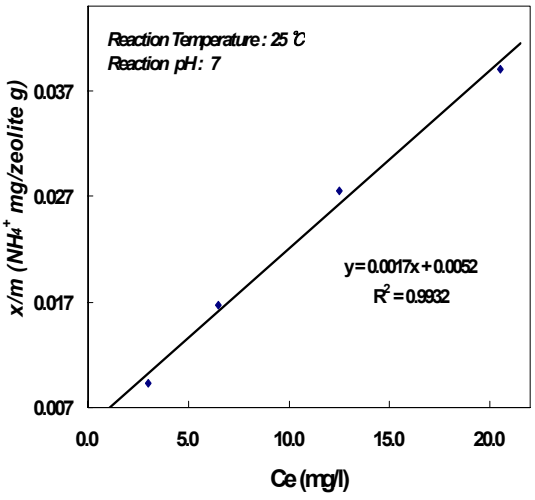

Fig. 10. Adsoption isotherm at 7 of pH by Freundrich isotherm formula.

제올라이트가 충진된 원통형 반응기에 대상폐수의 유입유량을 12ml/min으로 하여 통과시킨 후 처리수의 NH_4^+-N의 분석한 결과는 Fig. 11에 나타내었다.

원수가 660mg/L인 대상폐수가 제올라이트 컬럼을통과한 유출수의 NH_4^+-N의 농도는 2.5~2.8mg/L로 99.6%이상의 제거율을 보였다. 유출수의 NH_4^+-N의 농도는 24시간까지는 일정값을 유지하였으나 25시간이후부터는 유출수의 NH_4^+-N 농도가 점점 증가하여 30시간 이후에는 급격히 증가하였다. 위 data를 근거로 제올라이트의 컬럼내에서 암모니아성 질소의 유효 이온교환 용량은 10.18mg/g zeolite였다.

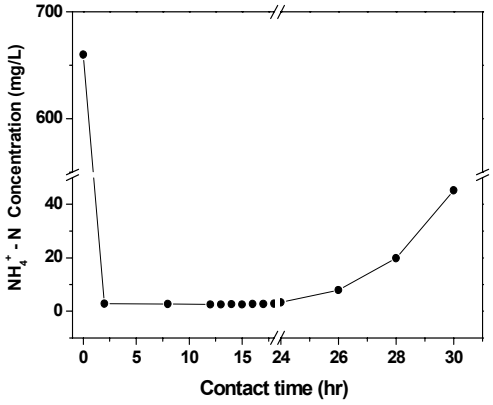

Fig. 11. Variation of NH_4^+-N removal by zeolite column in case of 12ml/min of inlet flow rate.

3.4 연속 공정 후 성분별 제거효과

축산폐수를 응집, Fenton 산화 그리고 제올라이트 공정을 이용하여 연속적으로 처리한 후 각 성분별 분석결과는 Table 4에 제시하였다.

Table 4. Summary of lab-test result

Step \ Items	BOD_5(mg/L)	COD_{Mn}(mg/L)	SS(mg/L)	NH_4^+-N(mg/L)	T-P(mg/L)
Raw	**2,416**	**3,000**	**8,550**	**660**	**294**
Coagulation	**380**	**290**	**52**	**655**	**9.2**
Fenton Oxidation	**27.3**	**34.5**	**4.0**	**645**	**0.1**
Zeolite Adsorption	**22.3**	**25.6**	**3.8**	**3.6**	**0.1**

응집, Fenton, 제올라이트 공정으로 처리한 후 SS, T-P, NH_4^+-N는 99.5%이상, COD_{Mn}, BOD_5는 99.0%이상의 제거효율을 보였다. 색도는 진한 암청색에서 투명한 처리수를 얻었다.

4. 결론

응집, Fenton 산화 그리고 Zeolite 공정을 이용한 축산폐수 처리 결과는 다음과 같다.

1. $FeCl_3$를 이용한 응집 공정을 이용한 실험 결과 적정 주입량은 1,800mg$FeCl_3$/L이며 $TCOD_{Mn}$, $TCOD_{Cr}$, SS와 T-P 각각 92.0%, 84.8%, 99.3%, 96.9%의 제거효율을 보였으나 T-N은 제거효과가 미미하며 색도 또한 진한 노랑색을 띠므로 후속공정이 필요하였다.

2. 2차처리로 Fenton 산화공정을 이용한 결과 적정 주입비(Fe^{2+}/H_2O_2 ratio)는 0.75~0.80 범위이며 반응시간은 120분, 반응 pH는 3.5~3.8, 최종 응집 pH는 7.0~7.5이며, 적정 주입조건으로 실험한 결과 처리수의 $TCOD_{Mn}$의 제거효율은 88.1%, SS는 96.0%이며 T-P는 98.9, 색도는 육안으로 확인 시 투명한 처리수를 얻었다.

알칼리도가 높은 경우에는 중탄산이온이 OH 라디칼과 반응하게 되어 Fenton 시약의 주입량이 증가하게 되며 제거효과 또한 감소하였다.

3. T-N 중 NH_4^+-N을 제거하기 위해 양이온 흡착력이 뛰어난 Zeolite를 이용한 결과 원수가 660mg/L에서 3.6mg/L의 처리수를 얻었다.

4. 응집, Fenton 산화 그리고 zeolite 흡착공정을 이용한 축산폐수 처리 결과 5개 항목(BOD_5, COD_{Mn}, SS, T-N, T-P)모두 방류수 수질기준에 적합하였으며, 색도 또한 진한 암청색의 원수에서 투명한 처리수를 얻었다.

5. 참고문헌

1. 환경부, 환경통계연감, 2003 (제16호) (2003).
2. 신정훈, 정윤철, 노수홍, 이상민, 손대희, MBR을 이용한 축산폐수중의 유기물 및 질소제거, 대한환경공학회지, 23(8), pp. 1275~1284 (2001).
3. 최의소, 우리나라의 현안문제, 축산폐수 문제해결을 위한 기술 및 정책 심포지엄, 고려대학교 부설 환경기술 정책 연구소 (2001).
4. Christian, H. Mobins, Wastewater biofilters used for advanced treatment of papermill effulent, Water Science and Technology, 40(11~12), pp. 101~108 (1999).
5. 조성호 등, 오존발생장치 및 오・폐수 처리 적용현황(2), 환경기술, 3월 pp.24~32 (1934)
6. 김성권 등, 펜톤산화에 의한 제지폐수의 COD저감, 한국공업화학회, 1, pp. 562~1123 (1997)
7. 간은성 등, Fenton 및 H_2O_2/UV 공정을 이용한 제지폐수의 처리특성, 한국폐기물 학회지, 16(5), pp. 474~947
8. 전라북도 보건환경연구원, 2002년 축산폐수처리 실태조사 (2002).
9. 강준원, 고급산화법(AOP)의 수처리 응용, 환경기술, 1월 (1994).
10. 6. Fenton, H. J. H., Oxidation of Tartanic Acid in the presence of Iron, J. Chem. Soc.(Brit), vol. 65, pp.899 (1894).
11. Harber, F. and Weiss, J., The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, Proc., Roy., Soc., A147, pp 332~351 (1934).
12. Standard Method 18 Edition, APHA AWWA WEF (1992).
13. 환경부, 수질오염공정시험법 (2000).