

응집 및 Fenton 산화공정을 연계한 축산폐수처리에 관한 연구

조창우[†] · 유재웅 · 정팔진^{*}

전라북도 보건환경연구원

^{*}전북대학교 환경공학과

A study on Treatment of Livestock Wastewater using Coagulation and Fenton Oxidation Process

Chang-Woo Cho[†] · Jae-Woong Ryou · Paul-Gene Chung^{*}

Public Health Environment Institute of Jeollabuk-do

^{*}Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

(Received 27 August 2004, Accepted 21 September 2004)

Abstract : The objective of this study was to remove organics and color in livestock wastewater using coagulation and Fenton oxidation process. After coagulation process as 1st treatment, organics in 1st treatment water were removed by using OH radical produced in Fenton oxidation process. Removal efficiencies of COD_{Mn} and color were 87.2% and 95.7% separately. At that time, the ratio of Fe²⁺/ H₂O₂ was 0.8~1.0, and range of reaction pH was effective at the pH of 3.5 ~ 3.8. The Reaction time of 120min more than 60min or 90min was sufficient in Fenton process. Removal efficiency of organics was higher two- or multi-stage treatment than one-stage treatment.

keywords : OH radical, Coagulation, Fenton oxidation process, Livestock wastewater

1. 서론

고도의 산업화 및 경제 성장으로 인해 생활수준이 향상되고 그에 따른 식생활 문화도 과거 곡류위주에서 점점 육류 및 유가공제품의 소비형태로 증가하고 있다. 가축 분뇨 중 특히 돼지는 BOD기준으로 인간분뇨에 비해 5배가 넘는다. 이처럼 오염 부하량이 폐수 발생량에 비하여 크기 때문에 적정 처리를 하지 않고 공공수역에 방류하게 되면 하천의 수질악화 및 호수의 부영양화를 초래하며 악취 및 해충 피해 등의 원인이 되어 심각한 환경오염의 주원인이 될 수 있다.

2001년 기준으로 축산폐수 발생량은 130,912m³/day이고, 그 중 전북 지역의 발생량은 13,427m³/day로 전체 10%를 차지하고 있다(환경부, 2002).

우리나라 축산업의 경우, 일반 농가에서는 보통 규제규모 미만(소8두, 돼지36두미만)의 소수의 가축을 사육하고 있기 때문에 대부분 처리시설을 거치지 않고 하천으로 방류되어 하천오염을 가중시키고 부영양화의 원인으로 대두되고 있다. 이에 따라 규제미만 축산농가에 대한 관리와 질소·인에 대한 규제강화 그리고 축산폐수 공공처리시설의 확충 및 개별농가에 대한 지원 등 오염저감을 위한 정부차원의 지원이 점차적으로 이루어지고 있다(Chung, 2001).

국내의 축산폐수 처리방법의 경우 주로 생물학적 처리방법을 이용하고 있으며 축산폐수 내의 영양소 제거를 위한 연구는 SBR, A/O공정, 간헐포기공정, A₂O 공정 등에 활성슬러지를 이용하여 수행 중에 있으며 축산폐수의 생물학적 인제거의 어려움을 극복하기 위해 화학적 및 물리적 처리방법도 병행하여 수행하고 있다(최, 2001).

2002년을 기준으로 전라북도 내 축산폐수 공공처리장 8개소에서 축산폐수처리방법으로는 주로 액상부식법(5개소)이 이용되며 그 외 막분리법, B₃, 호기성 생물학적 처리법이 이용되고 있다(전라북도보건환경연구원, 2002).

질소 및 인에 대한 방류수 수질규제가 1999년부터 질소·인의 기준이 60mg/L와 8mg/L로 강화되고, 이 농도의 1/2수준까지로 초고도 처리수질을 요구하고 있다(나, 2001). 그러나, 기존 생물학적 처리방법으로는 상당량의 난분해성 물질을 함유하고 있는 축산폐수를 처리하여 방류수 수질기준을 만족시키기엔 어려움이 있다. 따라서 새로운 고도처리 기술을 이용하여 축산폐수 내 난분해성(Non-degradable) 유기물질을 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) 산화공정을 이용하여 폐수 내 유기물질 및 색도 제거를 목적으로 연구를 수행하였다.

[†] To whom correspondence should be addressed.
chodoctor@hanmail.net

2. 실험재료 및 방법

본 실험에 사용된 폐수는 생물학적 처리공법으로 운전되고 있는 전북 왕궁축산폐수 공동처리장의 폐수로서 유량균 등조에서 응집·침전조로 유입되기 전 축산폐수를 이용하였다.

Table 1은 본 연구에 사용된 축산폐수의 성상을 나타내었다.

분석방법은 Table 2와 같으며 Standard Method(APHA, 1992)와 수질공정시험법(환경부, 2000)에 근거하여 분석을 수행하였다.

본 실험은 축산폐수 원수를 1차처리로 응집·침전 공정을 실시한 후 2차 처리로 1차 처리수에 잔존해 있는 유기물질, 인 그리고 색도제거를 위해 Fenton 산화공정을 이용하였다. 실험에 사용된 폐수는 전북 익산 왕궁축산폐수 처리장으로 유입되는 축산폐수 원수이며 응집·침전 공정에 사용된 응집제는 염화철염($FeCl_3$, 36%)이며, Fenton 산화공정에 사용된 Fenton reagent는 황산철염($FeSO_4$, 6.4%)와 과산화수소(H_2O_2 , 35%)를 이용하였다. pH 조절 및 철염과 과

Table 1. Characteristics of W. Livestock Wastewater

Parameters	Range(mg/L)
pH	7.4 ~ 8.0
BOD	2,240 ~ 2,592
COD _{Mn}	2,840 ~ 3,160
COD _{Cr}	9,620 ~ 10,490
SS	9,850 ~ 11,050
T-N	630 ~ 700
T-P	250 ~ 350
NH ₃ -N	540 ~ 610
NO ₂ -N	0.1 ~ 0.3
NO ₃ -N	0.2 ~ 0.6
Alkalinity	3,150 ~ 3,950

Table 2. Analytical method of water quality analysis

Parameter	Analytical Method
pH	pH meter
COD _{Mn}	Winkler-adzide method (5-day BOD test)
COD _{Cr}	Korean Standard Method (Acidic Method)
SS	Korean Standard Method (Dried at 105°C)
T - P	Korean Standard Method (Ascorbic acid method at 880nm)
Alkalinity	Standard Method (2320P, Titration Method)
Color	Korean Standard Method (Adams-Nickerson Method)

Table 3. Operation condition of coagulation and sedimentation process

Step	Reaction Condition	
	velocity (RPM)	Time (min)
Rapid Mixing	220 ~ 250	2
Slow Mixing	50 ~ 70	20
Sedimentation	-	60

Table 4. Operation condition of Fenton oxidation process

Step	Reaction Condition	
	velocity (RPM)	Time (min)
pH adjustment	100	10
Rapid Mixing	220 ~ 250	90
Neutralization	100	10
Slow Mixing	50 ~ 70	30
Sedimentation	-	90

산화수소의 주입이 용이하게 하기 위해 응집 및 Fenton 산화공정 실험시 Jar-tester를 사용하였다.

응집·침전 공정에서는 1L 비이커에 축산원수를 각각 1L씩 담아 놓고 응집제를 단계별로 주입한 후 급속교반과 완속교반 그리고 침전의 공정을 거친 후 상등수를 sampling하여 분석하였다.

Fenton 산화공정은 응집·침전 공정 처리수 1L에 황산철염과 과산화수소를 각각 주입하고 pH 조정, 급속교반, 중화, 완속교반, 침전의 순서로 하여 실험을 실시한 후 상등수를 가지고 분석하였다. 응집 및 Fenton 산화공정의 운전 조건은 다음 Table 3과 Table 4와 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 응집침전 공정

본 실험에서는 대상폐수를 우선 1차 처리로 응집 침전공정을 수행하였다. 염화철염을 응집제로 하여 응집제 주입량을 단계별(360.0~2,520.0mg $FeCl_3$ /L) 증가시켜 주입하고 실험을 한 결과 TCOD_{Mn}, TCOD_{Cr}, SS, T-P 제거효과를 Fig. 1~Fig. 4에 나타내었으며 침전 pH에 따른 TCOD_{Mn}의 제거효과는 Fig. 5에 나타내었다.

그림에서 나타냈듯이 응집제의 주입량이 증가함에 따라 각 성분의 제거효과는 증가하였으나 적정 주입량 이상으로 주입시에는 오히려 제거효과가 감소하는 경향을 보였다. 또한 철염으로 인한 슬러지양이 증가하는 점을 고려하여 적정 주입량은 1,800mg $FeCl_3$ /L로 선택하였다.

이 경우 TCOD_{Mn}, TCOD_{Cr}, SS은 각각 92.0%, 84.8%, 99.3%의 제거효율을 보였으며 색도는 진한 암갈색에서 약간 진한 노랑색을 띄었다. 또한 T-P는 294mg/L에서

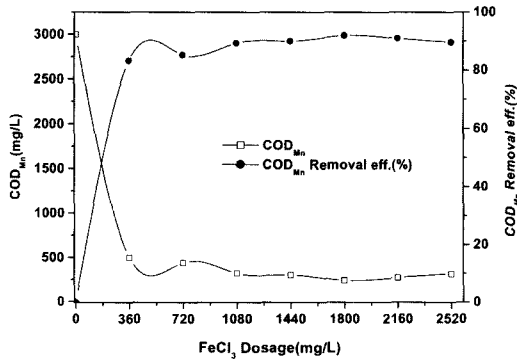


Fig. 1. COD_{Mn} removal efficiency for increasing FeCl₃ dosage.

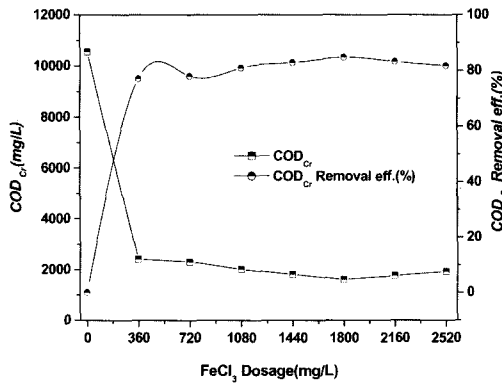


Fig. 2. COD_{Cr} removal efficiency for increasing FeCl₃ dosage.

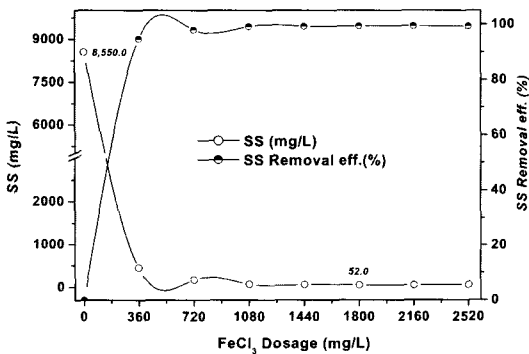


Fig. 3. SS removal efficiency for increasing FeCl₃ dosage.

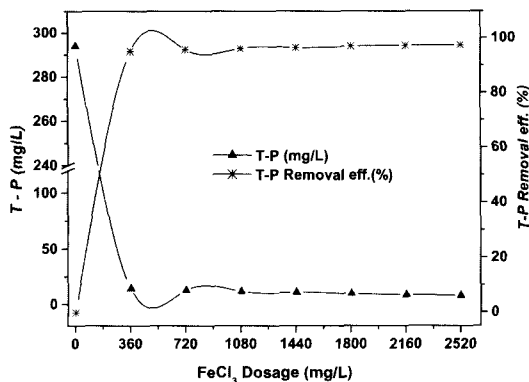


Fig. 4. T-P removal efficiency for increasing FeCl₃ dosage.

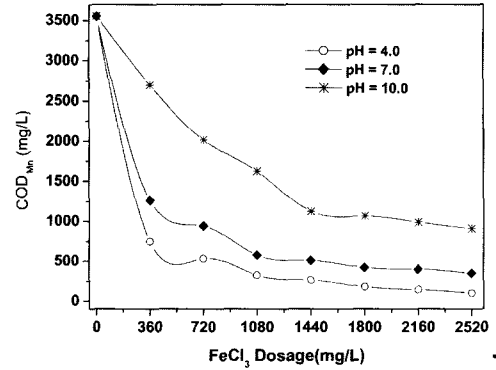


Fig. 5. Effect of flocculation pH on COD_{Mn} removal.

9.2mg/L로 97% 이상의 제거효율을 보여주었다.

슬러지 발생량은 처리수량의 약 18%~20%를 차지하였다.

그러나 응집공정을 거친 처리수에 존재하는 유기물질과 부유물질은 여전히 방류수 수질 기준을 넘는 상태이며 색도 또한 진한 노랑색을 띄고 있으며 BOD₅/COD_{Cr} ratio도 0.22~0.33으로 여전히 생물학적 처리가 어려운 폐수이므로 후속처리를 필요로 하였다.

Fig. 5와 같이 floc을 원활하게 멩치게 하기 위해 완속 교반을 할 경우 pH를 각각 산성, 중성, 알칼리성 상태로 하여 침전을 시켰다.

그 결과 pH가 산성일 때 즉 응집제 주입 후 pH 조절이 없는 경우가 중성이나 알칼리성 상태보다 유기물 제거면에서 좋은 결과를 보였으며 후속처리공정으로 산성상태에서 수행하는 Fenton 산화공정을 이용해야 하므로 굳이 pH 조절을 할 필요가 없었다.

3.2. Fenton 산화공정

1차 처리수를 원수로 하여 2차 처리공정으로는 Fenton 산화공정을 이용하였으며 Fenton reagent(FeSO₄와 H₂O₂)의 주입비, 주입량에 따른 대상물질의 제거효과를 측정하고 산화반응시간 및 반응 pH 그리고 침전 pH를 단계별로 변화를 주어 실험을 실시하여 적정 반응시간과 pH를 알아보았다. 또한 Fenton 산화반응에서 scavenger로 작용하는 알칼리도의 영향에 대해서도 알아보았다.

Fe²⁺/H₂O₂ ratio를 0.35, 0.55, 0.75, 1.0 그리고 2.0의 5단계로 단계별로 주입한 결과 Fig. 6과 같이 주입비가 0.75인 경우 COD_{Mn}의 제거효율이 가장 좋았으며 주입비가 1.0이상일 경우에는 철이온의 과잉 주입 때문에 OH 라디칼을 소모하게 되어 유기물을 산화시키는데 필요한 OH 라디칼이 적게 반응하게 되므로 COD_{Mn}이 증가하게 되었다.

Fig. 7과 나타냈듯이 산화 반응시간별에 따른 COD_{Mn}의 제거효과를 살펴보면 반응시간이 증가할수록 제거 효과면에서는 좋으나 120분 이후의 제거효과 차이는 거의 나지 않기 때문에 적정 반응시간을 120분으로 하였다.

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.

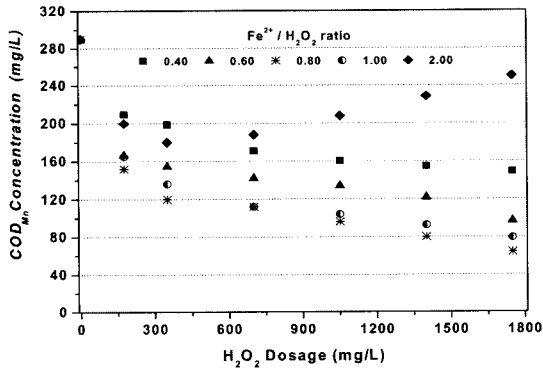


Fig. 6. Variation on COD_{Mn} removal at difference Fe²⁺/H₂O₂ ratio.

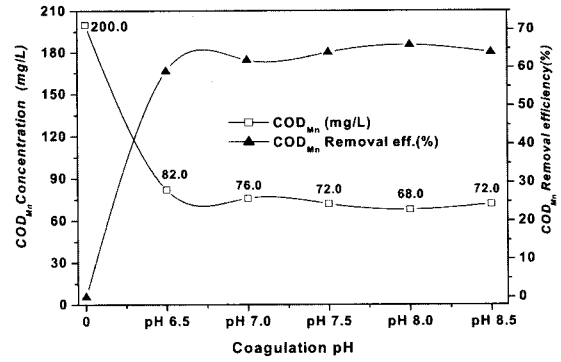


Fig. 9. Variation on COD_{Mn} at each difference coagulation pH.

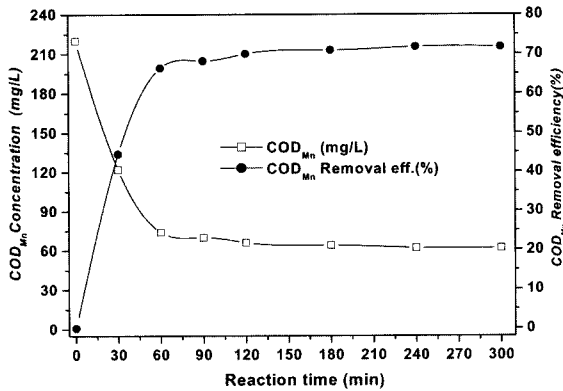


Fig. 7. Variation on COD_{Mn} at each difference reaction time.

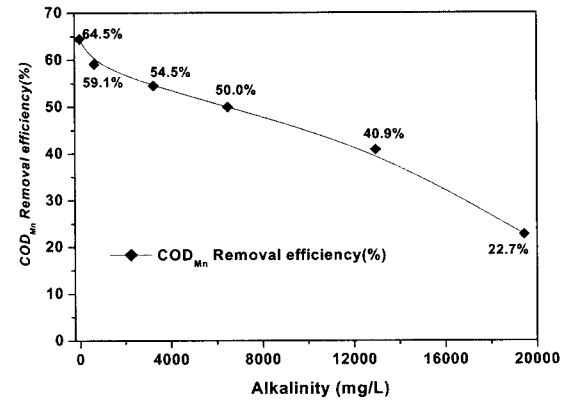


Fig. 10. Variation on COD_{Mn} for increasing alkalinity.

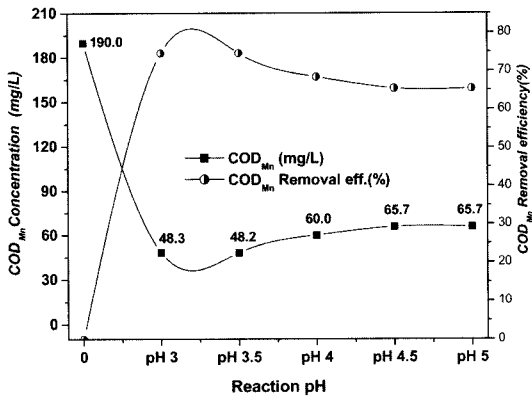


Fig. 8. Variation on COD_{Mn} at each difference reaction pH.

Fig. 8에서 나타냈듯이 반응 pH는 3.0에서 4.0사이에서 제거효과가 좋으며 pH가 점점 높아지는 경우 제거효과도 감소하는 것을 알 수 있다.

pH를 조정하기 위해 사용되는 약품비를 고려하여 적정 pH는 3.5에서 3.8사이였다.

침전시 pH의 범위는 Fig. 9와 같이 pH6.5~7.0에서는 제거효과가 높지 않았으나 pH가 7.0이상에서는 효율 및 색도 제거에도 효율적이었으나 차이가 거의 나지 않으므로 침전시 적정 pH는 7.2~7.5로 선택하였다.

Fenton 산화 처리시 알칼리도의 영향을 알아보면 폐수 중의 중탄산 이온(HCO₃⁻)이 다량으로 존재하는 경우에는

OH 라디칼과 우선적으로 반응하여 상대적으로 유기물분해에 방해조건으로 작용한다.

Fig. 10는 단계적으로 알칼리도가 증가함에 따라 COD의 제거효과에 대해 나타내고 있다.

알칼리도가 증가함에 따라 COD의 제거효과도 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

4. 결론

응집 및 Fenton 산화공정을 이용하여 축산폐수의 유기물질 및 색도제거에 관한 연구 결과는 다음과 같다.

1. 응집제로 FeCl₃를 이용한 응집·침전 공정을 이용한 실험 결과 적정 주입량은 1,800mgFeCl₃/L이며 TCOD_{Mn}, TCOD_{Cr}, SS와 T-P 각각 92.0%, 84.8%, 99.3%, 96.9%의 제거효율을 보였으나 방류수 수질기준에는 적합하지 않으며 색도 또한 진한 노랑색을 띠므로 후속공정이 필요하였다.
2. 후속처리로 Fenton 산화공정을 이용한 결과 적정 주입비(Fe²⁺ / H₂O₂ ratio)는 0.75~0.80범위이며 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%(34.5mg/L), SS는 96.0%(2mg/L)이며 인은 98.9(0.1mg/L) 색도는 육안으로 확인시 투명한 처리수를 얻었다.

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

3. 응집 및 Fenton 산화공정으로는 폐수내에 존재하는 질소성분을 제거할 수 없기 때문에 질소제거 목적으로 제올라이트 양이온 흡착제를 이용한 후속공정이 필요하였다.
4. Fenton 산화공정에서 발생하는 슬러지를 처리하기 위한 방법으로 슬러지를 Fenton 시약으로 재이용할 수 있는 연구가 요구되었다.

사 사

본 연구는 전라북도 보건환경연구원 3차년도 연구사업 중 1차년도 연구과제로 추진되었으며 연구가 원활하게 수행할 수 있도록 도움을 주신 전라북도 보건환경연구원 원장님 이하 모든 직원분들에게 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- 강준원, 고급산화법(AOP)의 수처리 응용, *환경기술*, 1월 (1994).
- 나종균, *활성탄 전해 및 오존촉매산화 공정에 의한 돈사폐수의 고농도 질소성분제거*, 경성대학교 대학원 석사학위논문 (2001).
- 전라북도 보건환경연구원, 2002년 축산폐수 수처리 실태조사 (2002).
- 최의소, 우리나라의 현안문제, *축산폐수 문제해결을 위한 기술 및 정책 심포지엄*, 고려대학교 부설 환경기술정책연구소 (2001).
- 환경부, *수질오염공정시험법* (2000).
- 환경부, *환경통계연감*, 제16호 (2003).
- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and wastewater*, 19th, New York (1995).
- Chung, Sung-Won, *The phosphate behavior on feeding methods of External Carbon Source and Fenton's Oxidation as Post-treatment for Piggery waste water treatment using SBR*, Pusan National University (2001).
- Fenton, H. J. H., Oxidation of Tartaric Acid in the presence of Iron, *J. Chemistry Soc.(Brit)*, **65**, pp. 899 (1894).
- Harber, F. and Weiss, J., The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc., Roy., Soc.* **A147**, pp 332 ~ 351 (1934).