

축산폐수 생물학적 처리수의 후처리를 위한 물리·화학적 단위 공정 비교

최용수* · 홍석원[†]*** · 권기한* · 정일호***

*한국과학기술연구원 수질환경 및 복원연구센터

**서울대학교 지구환경시스템 공학부

*** (주) 대경엔텍

Comparisons of Physical and Chemical Methods for Dealing with Biologically Pre-Treated Livestock Wastewater as a Post-Treatment

Yong-Su Choi* · Seok-Won Hong[†]*** · Gi-han Kwon* · Il-Ho Jung***

^{*}Water Environment and Remediation Center, Korea Institute of Science and Technology

^{**}The School of Civil, Urban & Geo-Systems Engineering, Seoul National University

^{***}Dae Kyung En-Tech Co., Ltd.

Abstract : The combination of biological and physical/chemical technologies is a promising technique to reduce highly concentrated pollutants in livestock wastewater. It is suggested to treat livestock wastewater efficiently as follows: firstly, biodegradable organic matters, nitrogen and some of phosphorus should be removed by a biological treatment process and then residual non-biodegradable organic matters, color and phosphorus be eliminated by physicochemical technologies. In this study, therefore, the integrations of chemical coagulation, activated carbon adsorption, Fenton oxidation and ozonation were evaluated to provide appropriate post-treatment processes for biologically pre-treated livestock wastewater. After chemical coagulation followed by ozonation or Fenton oxidation process, the quality of treated wastewater could meet the discharge limit in Korea. However, a yellowish brown color still remained in the treated wastewater after a single method such as coagulation and Fenton oxidation was applied. The ozonation was found to be the most effective technology for the decolorization. Neither simple biological nor physicochemical treatment provides adequate decolorization and sufficient depletion of organics in livestock wastewater so far. Consequently, the integration of Fenton oxidation and ozonation with a biological treatment process is recommended to treat livestock wastewater in terms of removal efficiency.

keywords : Biologically Pre-treated Livestock Wastewater, Color, Non-biodegradable Organic Matters, Phosphorus, Physicochemical Technologies

1. 서 론

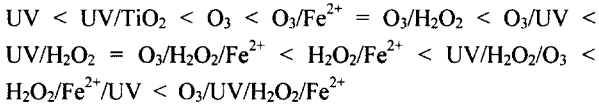
축산폐수를 생물학적으로 처리하고자 할 경우 폐수 자체가 미생물에 의해 분해되기 힘든 난분해성 유기물질(Non-biodegradable organic compounds)을 일부 포함하고 있기 때문에 이를 제거하기 위한 부수적인 단위 공정이 필수적이다. 일반적으로 축산분뇨에는 생물학적으로 처리가 불가능한 부식질(Humic substance)이라는 교질상의 복잡한 고분자 물질이 존재하며 이것이 폐수 전체 COD(Chemical Oxygen Demand)에서 차지하는 비율은 최소 3~3.5 % 정도이다. 따라서 생물학적으로 완벽히 처리할지라도 이로 인하여 발생하는 처리수의 COD_{Cr}농도는 약 160~1,200 mg/L이며, 이는 COD_{Mn}으로 40~300 mg/L 정도가 된다.¹⁾ 이러한 축산폐수의 특성을 감안할 때 생물학적 처리공정만으로는 방류수 수질기준을 만족시킬 수 없을 뿐만 아니라 수계

오염에 미치는 영향을 최소화하기 어렵다. 또한 잔류하는 부식질로 인하여 나타나는 특유한 색(갈색 또는 암갈색) 때문에 이를 적절히 제거하지 않고 방류할 경우 빈번한 민원이 발생함에 따라 수질 기준에 포함되어 있지 않은 색도의 처리가 요구되는 실정이다.

이에 폐수중의 난분해성 유기물질 및 색도를 처리하기 위해서는 화학적산화법(Chemical Oxidation Processes) 또는 고도산화처리법(Advanced Oxidation Processes, AOPs)등과 같은 3차 처리의 적용이 불가피하다. 고도산화처리의 정의는 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 또는 일차 산화제(Primary oxidant)를 이용하여 다양한 수질오염물질을 산화시키는 방법이다.²⁾ AOP는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 폐수중의 오염물질을 산화시킬 때 반응매체는 액상이므로 액상이외에 고체의 존재 여부에 따라 homogeneous와 heterogeneous 시스템으로 나눌 수 있다. Homogeneous 시스템은 O₃/UV, H₂O₂/UV, Electron beam, Ultrasonic(US), H₂O₂/US, O₃/H₂O₂, H₂O₂/Fe 등이다. 반면 heterogeneous 시스템으로는 TiO₂/O₂/UV, TiO₂/H₂O₂/UV, Electro-Fenton, Solid Catalyst

[†] To whom correspondence should be addressed.
swhong@kist.re.kr

(SC)/O₂, SC/H₂O₂ 등을 들 수 있다. 이밖에 전기화학적 방법에 의한 폐수처리, 촉매 습식 산화, 초입계 산화 등을 이용한 난분해성 폐수처리기술이 실용화되고 있다. Beltran-Heredia 등³⁾은 유지 폐수에 대한 고도산화 비교 실험을 통하여 다음과 같이 산화력에 대한 순위를 나타내었다.



이와 같이 산화제가 관여하는 반응들은 OH 라디칼과 자유 라디칼의 생성을 통하여 산화력이 최대가 되도록 하는데 그 목적이 있다.

현재에도 고도산화처리에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며 일부는 상용화 단계에 있다. 이러한 기술들을 실제적으로 적용할 경우 폐수 성상에 따른 적절한 기술의 선택이 가장 중요한데 이는 처리능과 경제성에 대한 검토를 토대로 한다. 예를 들어 오존공정은 탈색, 탈취 및 생분해성 향상에 대하여 장점을 가지고 있어 상수처리뿐만 아니라 염색폐수 처리에 널리 이용되고 있다. 한편 기술의 경제성을 좌우하는 것은 산화반응을 가능하게 하기 위한 반응조건인데 초입계 산화나 습식산화는 높은 처리효율을 나타내는 반면 폐수를 200℃ 이상과 10기압 이상의 고온, 고압에서 처리하여야 하기 때문에 에너지 비용이 많이 소요된다. 또한 고온, 고압의 운전조건을 만족시키기 위하여 특수 재질의 고가 반응기를 사용하여야 하기 때문에 초기 시설비 및 운영비가 높다는 단점이 있다.

본 연구에서는 축산폐수의 생물학적 처리수중의 난분해성 물질, T-P 및 color를 제거하기 위해 응집침전, 오존 산화, 펜톤 산화, 활성탄 흡착 등을 조합시켜 각 단위공정의 제거효율을 비교함으로써 후처리 공정으로의 활용 가능성에 대해 평가해 보고자 하였다.

2. 재료 및 방법

모든 실험에서의 원수는 C군 환경사업소에서 운전한 Pilot-scale 생물학적 처리공정의 유출수를 이용하였다. 실험은 다음과 같이 몇 개의 물리·화학적 방법을 조합하여 수행하였다: 1) 응집·침전, 오존 산화 및 활성탄 흡착, 2) 펜톤 산화 및 활성탄 흡착, 3) 펜톤 및 오존산화, 그리고 4) 응집·침전 및 오존/과산화수소.

2.1. 응집·침전법

무기응집제로는 현재 보편적으로 사용되고 있는 PAC (Poly Aluminium Chloride, 10%)와 FeCl₃·6H₂O(30%)을 사용하였으며 Polymer로는 음이온성 고분자 응집제를 사용하였다. 이 때 고분자 응집제의 농도는 약 0.1% (w/w)로 하였으며 최적 응집 조건의 도출을 위해 Jar-test를 수행하였다. 본 실험에서는 응집제 주입량과 초기 pH 등에 변화를 주었으며 급속 및 완속 교반을 각각 15분과 10분간 실시하였다. 이후 약 60분간 침전시킨 후 상정수를 분석하였으며, 모든 실험에서 주입된 Polymer 농도는 8 mg/L이었다.

2.2. 오존 산화법

본 실험에 사용된 F社 오존 발생기의 최대 오존 발생량은 1 g/hr(Air 사용시)이고 풍량은 최대 2 L/min이며 Pyrex 재질의 500 mL 용기를 반응기로 사용하였다. 그리고 pore size가 10 μm인 diffuser를 사용하여 오존 전달효율을 높였다. 한편 T社 오존 발생기의 발생량과 풍량은 각각 8~15 g/hr(Air 사용시)와 4~40 L/min이었으며 투명 아크릴 재질의 용량이 60 L인 반응기를 사용하였다. 상기 장치의 특징은 오존 접촉조(용량: 4L)가 따로 있고 순환 펌프를 가동하여 폐수와 발생된 오존이 접촉하도록 설계되었다. Fig. 1(a: F社, b: T社)에 위 두 가지 오존 반응기의 개요도를 나타내었다.

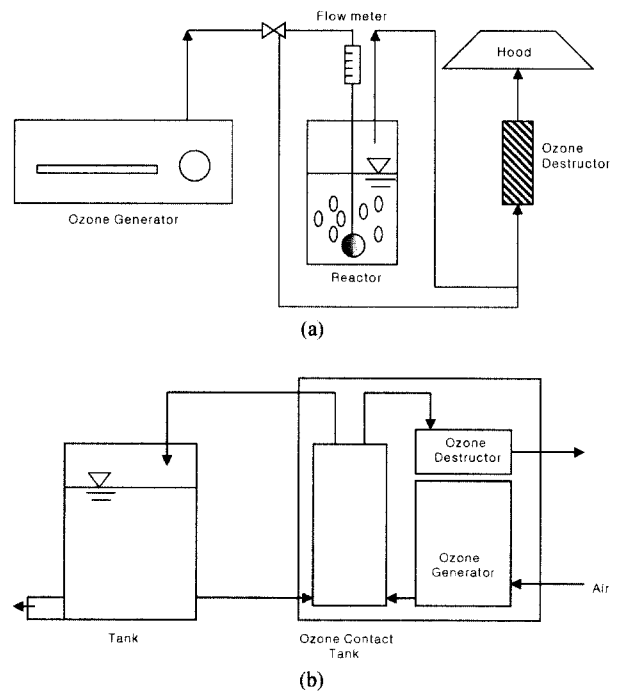


Fig. 1. Schematic of the ozonation setup.

2.3. 펜톤 산화법

펜톤 산화반응에서 약품의 주입량과 반응 pH는 매우 중요한 인자이므로 이에 대해 조건을 달리하여 Jar tester를 이용한 실험을 수행하였다. 본 실험에서 사용된 시약은 황산철염(FeSO₄·7H₂O, 20%)과 과산화수소(Junsei, 35%)이며 pH를 조정하기 위하여 10N과 1N의 황산(H₂SO₄)과 6N과 1N의 수산화나트륨(NaOH)을 사용하였다.

펜톤산화는 크게 1) 원폐수의 pH 조정(pH 3.0~3.5), 2) 황산철염과 과산화수소를 이용한 산화 반응, 3) 중화 (pH 7.5~8.0) 그리고 4) 고분자 응집제(음이온성, 0.1%) 첨가에 의한 응집, 침전 등의 단계로 나눌 수 있다. 본 실험에서는 펜톤 시약을 첨가한 후 60분 동안 급속 교반(120 rpm)을 실시하였으며 중화를 시킨 다음 고분자 응집제를 첨가하여 약 20분간 완속 교반(30 rpm)을 실시하였다. 마지막으로 60분간 침강시킨 후 상정수를 채취하여 분석하였다.

일반적으로 산화 반응은 온도가 높을수록 향상되며 펜톤

산화도 이에 따르나⁴⁾ 너무 높을 경우 과산화수소의 분해가 빨라 산화분해 효율을 저감시킬 수 있으며⁵⁾ 상온에서도 산화 반응은 잘 일어난다고 알려져 있다.⁶⁾ 따라서 모든 실험은 상온(20~25℃)에서 수행하였다.

2.4. 활성탄 흡착법

활성탄의 흡착력을 평가하기 위하여 Freundlich 등은 흡착식의 상수와 파과곡선(Breakthrough curve)을 얻고자 회분식 실험과 고정상 흡착 칼럼(Fixed Bed Adsorption Column)을 이용하는 실험을 수행하였다. 본 실험에서는 분말상 코코넛 활성탄을 사용하였으며 이것의 충전 밀도(Bulk density)는 0.43~0.48 g/cc, 건조감량(Moisture)은 5%, 비표면적(Specific surface area)은 1,100 m²/g, 평균 세공직경(Average pore diameter)은 14~18 Å 정도이다.

회분식 실험에서는 서로 다른 양의 활성탄을 초기 농도가 같은 시료 200 mL에 넣고 24시간 동안 Shaking Incubator(150 rpm)에서 흡착시켰다. 또한 고정상 흡착 실험에서는 아크릴 재질의 직경이 3 cm이고 높이가 11 cm인 칼럼을 사용하였으며 이때 EBCT(Empty Bed Contact Time)는 15 min으로 하였다.

한편, 시료의 주요 분석 항목 및 방법은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Analytical Methods

Items	Analytical Methods
COD _{Cr}	K ₂ Cr ₂ O ₇ Closed Reflux, Titrimetric Method (Standard methods)
COD _{Mn}	Heat acidic medium permanganate method (수질공정시험방법)
TOC	TOC 5000A Analyzer (Shimduz)
Color	APHA Platinum-Cobalt Standard Method (HACH : Method 8025)
T-P	Stannous Chloride Method (Standard methods)
GPC	Spectra System P2000 (Spectra-Physics) with GF-510 HQ Column SP 4200 Computing Integrator (Spectra-Physics)

3. 결과 및 고찰

3.1. 응집·침전, 오존 산화 및 활성탄 흡착공정

3.1.1. 응집·침전법

Fig. 2(a)는 PAC를 응집제로 사용하여 Jar-test를 수행한 결과이며 COD와 TOC, color 및 T-P 농도를 응집제 주입량에 따라 나타낸 것이다. PAC 주입량의 증가와 함께 COD 농도는 886에서 280 mg/L까지 감소하였다. 플록 크기, 침강 특성, 약품비 등을 고려하여 볼 때, 최적 PAC 주입 농도는 250 mg as PAC/L로 판단되며 이 때 COD 제거

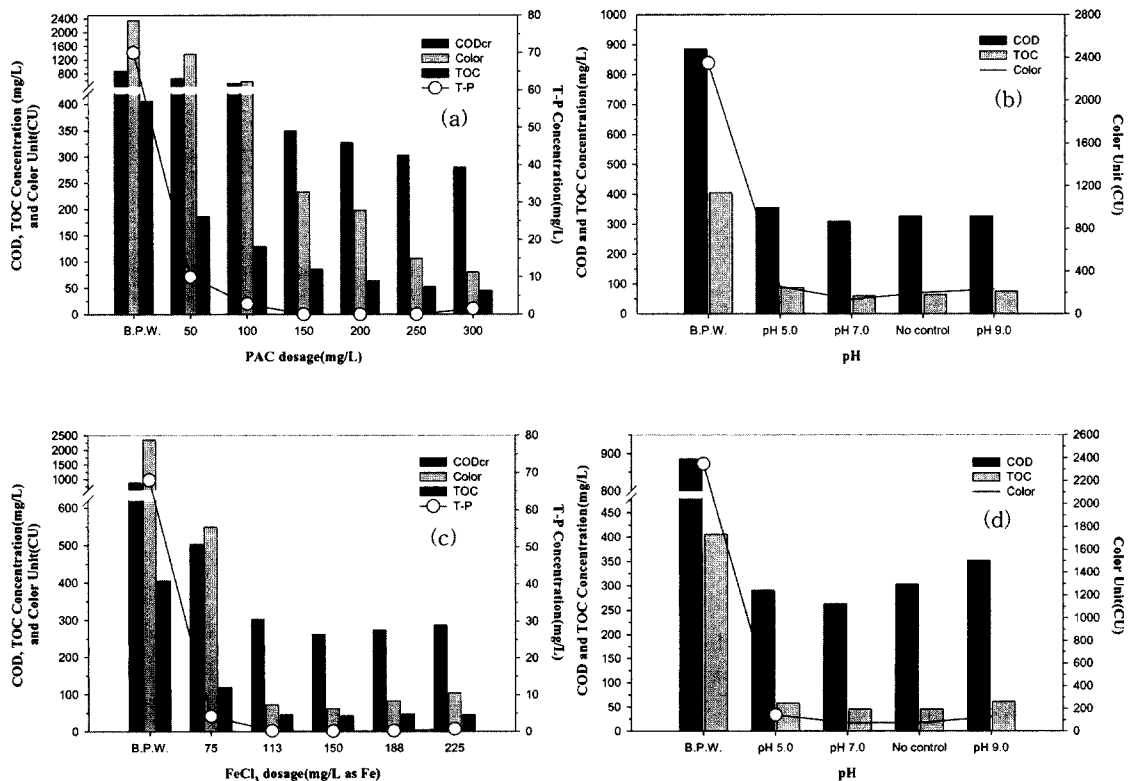


Fig. 2. Results of chemical coagulation using PAC and FeCl₃ · 6H₂O as a coagulant for biologically pre-treated livestock wastewater; (a) and (c) with different dosage of coagulants, and (b) and (d) at different initial pH values (B.P.W. : Biologically Pre-treated Wastewater).

울 및 농도는 각각 65.8 %와 303 mg/L로 나타났으며 이와 유사한 경향을 보인 TOC 제거율은 87.2 %로 나타났다. 생물학적 처리수의 T-P 농도는 70 mg/L이었으나 PAC 주입 농도가 200~250 mg/L일 때 모두 검출되지 않았다. 반면 PAC 농도를 300 mg/L까지 증가시킨 경우 처리수중의 T-P 농도가 약간 상승하였는데 이는 플록 크기가 작고 침강성이 악화됨에 따라 상징수 중에 미세한 플록이 존재하기 때문이라고 판단된다. 생물학적 처리수의 색도는 2,347 CU (Color Unit)이었으며, COD 및 TOC 농도의 감소 경향과 마찬가지로 응집제의 주입량의 증가와 함께 감소하였다. PAC 주입량이 250 mg/L일 때 색도는 106 CU로 분석되어 95.5 %의 제거율을 보여 주었으나, 색의 변화는 짙은 갈색에서 옅은 노란색으로 여전히 어느 정도의 색을 포함하고 있어 응집·침전법만으로는 맑고 투명한 처리수를 얻을 수 없었다.

Fig. 2(b)는 황산과 수산화나트륨을 이용하여 pH를 조절 한 후 응집실험을 실시한 결과이다. 일반적으로 폐수의 종류 및 수질에 따라 최적 pH는 변화될 수 있으므로 Jar-tester를 통하여 실험적으로 최적 조건을 결정하여야 한다. 하지만 pH 변화에 따라 COD, TOC 및 color 제거효율에 큰 변화는 없는 것으로 나타나 본 실험에 적용된 생물학적 처리수의 응집처리에 있어서는 추가적인 pH(초기 pH = 7~8)의 조절 없이 응집이 가능한 것으로 판단된다.

Fig. 2(c)는 염화 제2철을 응집제로 사용하여 위의 실험과 동일한 방법으로 응집 실험을 수행한 결과이다. 그 결과 COD 및 TOC 농도는 응집제의 농도가 150 mg as Fe/L 일 때 263과 43 mg/L로 분석되었으나, 응집제의 농도가 150 mg/L 이상일 경우에는 생성된 플록의 크기와 침강성이 악화됨에 따라 상징수에 부유하는 미세 입자의 증가로 인하여 COD 농도가 각각 274, 287 mg/L로 증가하였다.

철의 주입 농도가 150 mg/L인 경우 잔류 color와 T-P 농도는 각각 62 CU 와 0.1mg/L로 분석되었다. 그러나 주입된 철의 농도가 150 mg/L 이상일 때는 COD 경우와 마찬가지로 잔류 색도와 T-P 농도 역시 약간 상승하였다. Fig. 2 (d)는 pH가 응집에 미치는 영향에 대한 실험결과로 pH 7 일 때 COD 263 mg/L, TOC 45 mg/L 와 color 73 CU로 처리효율이 가장 높았으며, 이는 pH(7.8 내외) 조정 없이 실시한 Jar-test 결과와 비교해 볼 때 COD 농도를 기준으로 약 13% 정도 제거율이 상승한 것으로 관찰되었다.

응집제로 PAC와 염화 제2철을 이용하여 처리한 결과를 종합하여 볼 때 최적 주입량에서 T-P 제거율은 거의 비슷하게 나타난 반면 유기물과 color의 제거에 있어서는 염화 제2철을 응집제로 사용하였을 경우 COD과 color의 제거율이 PAC를 이용한 실험결과에 비해 각각 13%와 42% 향상되었다. 하지만 염화 제2철을 응집제로 사용한 경우에는 약 10 시간 후에 잔류 철이 석출되어 주황색의 침전물이 생성되었다.

3.1.2. 오존 산화법

다음으로 C군 환경사업소내 Pilot plant에 설치한 T社 오

존 발생기를 사용하여 위의 응집·침전법으로 처리한 폐수에 대해 오존 산화를 실시하여 잔류 COD 및 색도를 제거하였다. 본 실험에 사용된 생물학적 처리수의 성상은 COD 910 mg/L, TOC 243 mg/L, color 2,763 CU, T-P 65 mg/L이었으며, PAC농도를 250mg/L로 하여 응집처리한 후의 성상은 COD 340 mg/L, TOC 61 mg/L, 색도 273 CU, T-P 0.2 mg/L이었다. 또한 응집 전후의 pH는 각각 8.1과 6.0이었으며 오존산화 후의 pH는 7.2로 약간 감소하였다. 오존 산화 실험에서는 Fig. 1의 (b)에 나타난 바와 같이 반응조에 20 L의 응집처리수를 넣고 오존 산화반응 시간을 100분까지 하여 매 20분마다 0.1 L의 시료를 채취하여 분석하였다.

Fig. 3(a)는 COD, TOC 및 color의 변화를 반응시간과 주입 오존량에 따라 도시화한 것이다. COD는 산화반응시간과 오존 주입농도가 증가함에 따라 지속적으로 105 mg/L까지 감소하였다. 그러나 TOC 제거의 경우 COD 제거에 비해 매우 느리게 진행되었는데 이는 Koch⁷⁾ 등이 오존 산화법을 이용한 염료폐수의 처리에서 주장한 바와 같이 이러한 산화반응 조건하에서 고분자 물질의 분해로 생성된 저분자 유기물질들이 완전히 무기화되지 못하였거나 폐수 중에 존재하는 고분자 물질들을 산화 분해시킬 수 있는 정도의 충분한 오존이 공급되지 못하였기 때문이라고 판단

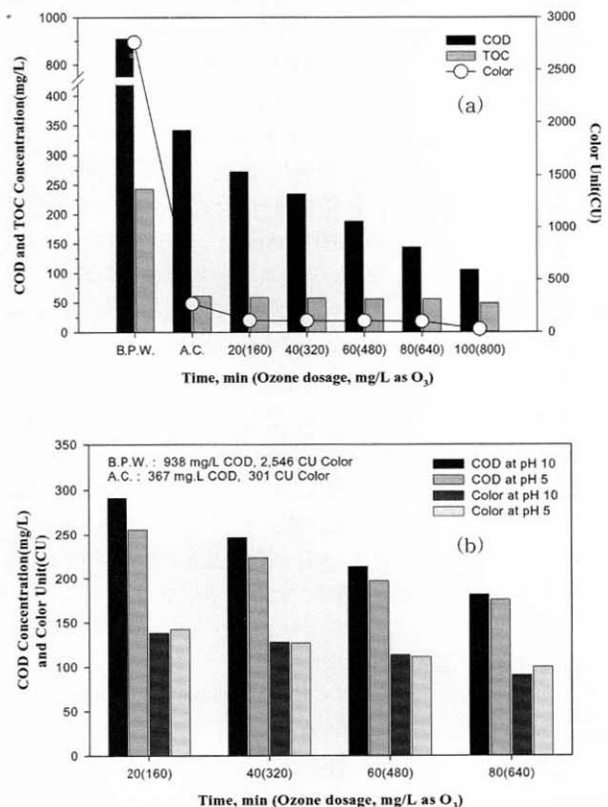


Fig. 3. Results of ozonation for livestock wastewater pre-treated with biological and chemical coagulation; (a) at different ozone contact time, and (b) at different ozone contact time with different initial pH values(A.C. : After Chemical Coagulation with PAC).

된다. 한편 color의 경우 초기 10분과 마지막 10분 동안 급격하게 감소되었는데 이것은 색도 유발물질 중 일부는 오존에 의해 쉽게 산화 분해되지만 완벽한 색도 제거를 위해서는 충분한 오존이 주입되어야 할 것으로 판단된다.

오존의 자기분해 및 유기물 분해반응에 있어 pH는 중요한 인자중의 하나이다. 이는 pH가 증가할수록 수산화 라디칼에 의한 오존의 자기분해 반응이 가속화되기 때문으로 불순물이 존재하지 않는 물에서 미량 유기물의 분해시 초기 pH는 물질의 종류에 따라 분해기작과 분해율에 가장 큰 영향을 주는 인자로 알려져 있다. 이러한 오존과의 직접반응성과 수산화 라디칼과의 간접반응성에 의한 오존 산화분해의 효율은 처리대상 폐수중에 존재하는 유기물의 종류에 따라 변화한다. 따라서 응집처리수의 pH를 5와 10으로 조정하여 COD와 color 제거에 대한 초기 pH의 영향을 파악하고자 오존 산화 실험을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3(b)에 나타내었다.

먼저 COD 농도를 비교하면 초기 pH가 10일 경우 초기 pH 5일 때에 비해 10% 내외로 높게 나타났지만 반응 시간이 길어질수록 그 차이는 미미하게 관찰되었다. 한편 색도 제거면에 있어서는 초기 pH의 영향이 제거율에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 결론적으로 초기 pH에 따른 전반적인 COD 및 color의 감소경향에 큰 차이를 나타내지 않기 때문에 상기 폐수와 같이 성분이 다양하고 생물학적으로 처리된 폐수에 대해서는 pH의 영향이 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 이는 직접, 간접반응의 영향이 어느 한 방향으로 우세하게 작용하고 있지 않음을 의미한다.

염화 제2철을 응집제로 하여 처리한 후 오존 산화를 적용하였을 경우 반응 중에 주황색의 침전물과 부유물질들이 생성되어 처리수가 혼탁하였다. Arslan⁸⁾의 연구결과에 의하면 염색 폐수 처리에 있어 오존과 철 이온을 동시에 사용할 경우 촉매 작용에 의하여 유기물 및 color의 제거효율이 향상된다고 하였다. 그러나 이와는 반대로 Contreras *et al.*⁹⁾와 Maletzky *et al.*¹⁰⁾의 연구결과에 의하면 염화 제2철이 응집제로 사용될 때 잔류 염소가 OH 라디칼의 Scavenger로 작용하게 되고 철 이온 역시 과다하게 주입되면 방해 작용으로 인하여 처리효율이 감소된다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서는 염화 제2철로 응집처리하여 오존 산화를 행하였을 경우 과다 잔류 염소 또는 철 이온에 의해 산화 분해반응이 방해받을 것으로 판단된다.

3.1.3. 활성탄 흡착

위의 두 단계를 거친 축산폐수의 생물학적 처리수 수질은 현재 축산폐수 공공처리시설에 적용되고 있는 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있었으나 화학적 응집과 오존 산화법(오존 접촉시간: 60분)에서 처리되지 않고 잔류하는 유기물질, 특히 약간의 색도를 나타내는 화합물을 제거하고 처리수의 수질변동을 최소화시키고자 활성탄을 이용하여 흡착실험을 수행하였다. 회분식 실험과 모형 칼럼 실험을 통하여 Freundlich 등은 흡착식과 파파 곡선을 얻을 수 있었으며 이 때 시료의 초기 TOC 농도와 color는 각각 64

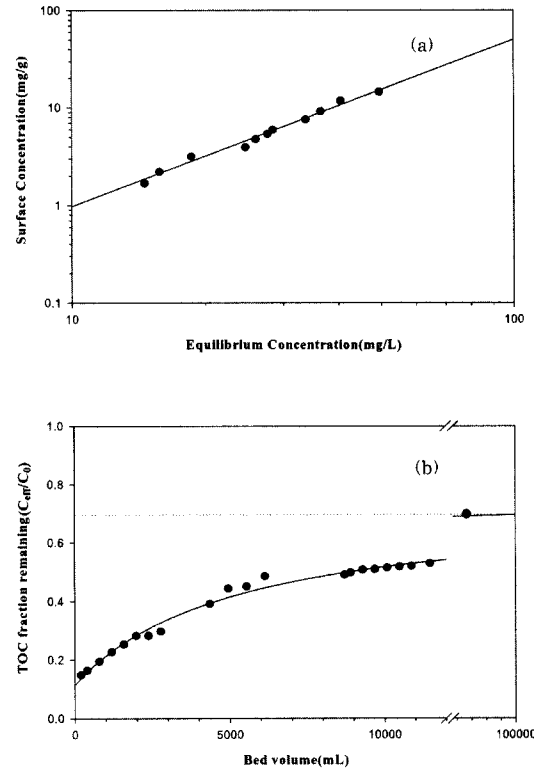


Fig. 4. Adsorption isotherm(a) and breakthrough curve(b) for livestock wastewater pre-treated by biological, chemical coagulation and ozonation.

mg/L과 105 CU이었다.

등은 흡착식의 상수를 구하기위한 회분식 실험 결과 $q = K C_e^{1/n}$ 로 표현되는 Freundlich 등은 흡착식의 상수 K와 $1/n$ 은 등은 흡착 곡선(Fig. 4(a))을 도식한 결과 각각 0.0188과 1.7147임을 알 수 있었다. 또한, Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 EBCT가 15 분일 때 Bed volume 90,000에서 칼럼이 steady-state 상태에 이르게 되었고 도달시간은 약 19일 정도이다. 한편 이 때 최종처리수의 색도는 28 CU로 분석되었다.

3.2. 펜톤 산화 및 활성탄 흡착

본 실험에서는 축산폐수의 생물학적 처리수를 펜톤 산화법과 코코넛 활성탄을 이용한 흡착법을 병행하여 처리하였다.

3.2.1. 펜톤 산화법

먼저 펜톤 산화의 최적 조건을 알아보기 위하여 과산화수소의 농도를 일정하게 하고 황산철(II)의 농도를 1,000부터 6,000 mg/L까지 변화시켜 주입하였다. 이 때 과산화수소의 농도는 시료 COD 농도의 약 1.0배로 하여 1,000 mg/L을 주입하였으며 그 결과는 Fig. 5(a)에 나타난 바와 같다. 원수의 COD 농도는 895 mg/L이었으나, 주입 황산철(II)의 농도가 증가할수록 195에서 76 mg/L까지 지속적으로 감소하였다. 하지만 황산철(II)이 5,000 mg/L 이상으로 주입될 경우에는 4,000 mg/L에 비해 슬러지 발생량이 급격히 증가

한 반면 잔류 COD는 크게 변화하지 않았다. TOC와 color의 경우 역시 COD의 제거와 유사한 경향을 나타내었으며 황산철(II)의 농도를 4,000 mg/L로 주입하였을 때 TOC와 color는 59 mg/L와 107 CU로 분석되었다. 이후 황산철(II)의 주입 농도가 증가할수록 TOC와 color는 각각 45 mg/L, 84 CU까지 감소하였으나 제거율 상승폭에 비해 발생하는 슬러지 양이 비교적 많은 것으로 관찰되었다.

위의 실험결과를 바탕으로 황산철(II)의 주입량은 4,000 mg/L로 일정하게 하고 과산화수소의 주입량을 500에서 4,000 mg/L까지 증가시켜 최적 약품 주입량과 그 비율을 찾기 위한 실험을 수행하였다. 이 때 반응시간, 반응 pH, 고분자 응집제 주입량 등은 이전의 실험조건과 동일하게 하였다.

실험 결과는 Fig. 5(b)와 같으며 COD는 처리 전 895 mg/L에서 과산화수소 주입량의 증가와 함께 155, 91, 82, 75 mg/L로 감소하다가 115 mg/L까지 다시 증가하였다. 또한 과산화수소의 주입량을 2,000 mg/L까지 증가시켰을 때 TOC와 color는 52 mg/L와 90 CU까지 점차 감소하였다. 하지만 이후 첨가된 과산화수소량이 증가할수록 그 값은 각각 63 mg/L와 161 CU까지 점차 상승하였는데 산화반응에 사용되지 않은 미반응 잔류 과산화수소가 COD값으로 나타나고 이것이 과량으로 첨가될 경우에는 OH 라디칼의 Scavenger로 작용하여 유기물 및 색도 제거율이 감소된 것

으로 판단된다. 또한 침전단계에서도 지속적으로 가스가 방출됨으로써 슬러지의 침전성이 악화되며 부상하는 현상이 관찰되었다.

위의 두 실험결과를 미루어 볼 때 과산화수소와 황산철(II)의 최적 주입비는 1:4로 나타났으며 이를 바탕으로 비율에 따른 최적 주입량을 확인하고자 과산화수소/황산철(II)의 농도를 ① 500/2,000, ② 1,000/4,000 ③ 1,500/6,000, ④ 2,000/8,000 mg/L로 변화시켜 가며 동일한 조건에서 실험을 수행하였다.

그 결과는 Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이 COD는 처리 전 895 mg/L에서 처리 후 181에서 68 mg/L까지 지속적으로 감소하였고, T-P 농도는 모든 경우에서 0.3 mg/L 이하로 분석되었으며 color의 제거율은 최저 88.6%, 최고 97.8%로 관찰되었다. 과산화수소/황산철(II)의 농도가 1,000/4,000 mg/L일 때 색도는 107 CU이었으며 그 농도가 1,500/6,000에서 2,000/8,000 mg/L로 증가할수록 각각 71과 63 CU로 감소되었다.

결과적으로 제거효율, 약품 주입량에 대한 경제성, 슬러지 발생량 등을 고려해 볼 때 생물학적으로 처리된 축산폐수의 펜톤 산화반응을 위한 과산화수소/황산철(II)의 최적 주입비는 1:4로 판단되며 그 농도는 처리 전 시료의 COD 농도(약 1,000 mg/L)를 기준으로 각각 1,000과 4,000 mg/L로 나타났다. 위의 조건에서 처리된 축산폐수의 COD_{Mn},

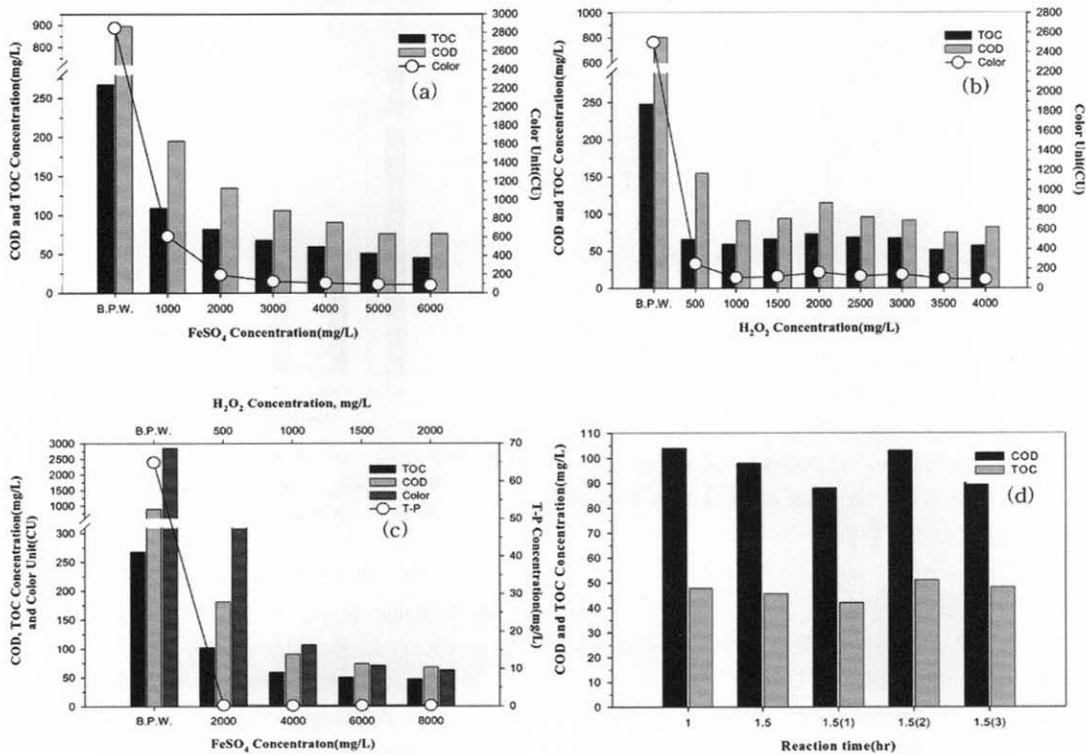


Fig. 5. Results of Fenton oxidation for biologically pre-treated livestock wastewater; (a) at different FeSO₄/H₂O₂(fixed) ratio, (b) at different FeSO₄(fixed)/H₂O₂ ratio (c) at different FeSO₄/H₂O₂ concentration, and (d) at different reaction time and reagent injection method.

SS 그리고 T-P 농도는 각각 36, 7, 0.2 mg/L로 분석되어 현재 이에 대한 우리나라 방류수 수질기준항목을 만족시킬 수 있었다.

Mohanty와 Wei⁽¹¹⁾에 의하면 펜톤 시약의 다단계 주입방법은 일시 주입에 비해 처리효율을 다소 증가시킬 수 있다고 하였다. 이는 OH 라디칼의 Scavenger로 작용하는 과산화수소의 농도를 최소화시켜 공급함으로써 산화반응을 증진시킬 수 있기 때문이다. Fig. 5(d)에 나타난 바와 같이 1회 주입에 대한 COD 농도는 107 mg/L이고 분할 주입실험 (1) 30분 간격 2회 (2) 15분 간격 3회 그리고 (3) 20분 간격 3회로 분할 주입에 대한 각각의 COD 농도는 115, 105, 108 mg/L로 분석되었다. 반응 후 잔류 과산화수소의 농도는 1회 주입시 3 mg/L, 분할 주입시에는 세 경우 모두 약 8mg/L 이하로 분석되었다. 결과적으로 위의 조건에서 과산화수소의 분할 주입에 의한 효과는 없는 것으로 관찰되었으며 이는 펜톤 산화 반응시 주입된 과산화수소의 농도가 OH 라디칼의 Scavenger로 작용할 만큼 높지 않음을 알 수 있다. 하지만 반응시간을 1.5시간으로 증가시킨 경우 COD가 97 mg/L로 분석되어 1시간에 비해 제거율이 약 1% 상승하였으며 과산화수소를 반응초기와 30분 후 2회에 걸쳐 투입하였을 때는 COD가 88 mg/L까지 낮아져 제거율이 2% 정도 향상되었다.

3.2.2. 활성탄 흡착

위에서 언급한 바와 같이 펜톤 산화 후 처리수의 COD, SS 및 T-P 농도는 수질기준 이하로 분석되었지만 색도가 100 CU 이상으로 비교적 높게 나타나 다음 단계로 활성탄 흡착을 이용한 color 제거 실험을 수행하였다. 본 실험에서의 초기 TOC 농도 및 색도는 각각 40 mg/L와 107 CU이었다. 그 결과 Fig. 6(a)의 등온 흡착 곡선을 얻을 수 있었고 여기서 도출된 K와 1/n 값은 각각 1.6289와 0.0244이었다. 이러한 상수 n 값은 응집침전과 오존 산화를 거친 것에 비해 매우 높게 나타났는데 이는 흡착 강도가 떨어짐을 의미한다. Fig. 6(b)는 펜톤 산화반응 후의 처리수에 대한 파과곡선을 나타낸 것이며 EBCT가 15분일 때 bed volume 120,000에서 칼럼이 steady-state 상태에 이르게 된다. 이 때 처리수의 색도는 82 CU로 분석되었다. 응집침전과 오존 처리의 다음 단계로 활성탄 흡착을 적용시킨 이전의 실험결과와 비교해 볼 때 bed volume 15,000에서 29 CU의 색도를 나타냄으로서 파과점을 약 30 CU으로 하였을 경우 bed volume 역시 1/6 이하로 감소됨을 알 수 있다.

3.3. 펜톤 산화 및 오존 산화

위에서 언급한 바와 같이 펜톤 산화 처리수의 수질은 현재 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있었으나 잔류하는 색도를 처리하고자 본 실험에서는 오존 산화법을 적용하여 보았으며 그 결과는 다음 Fig. 7에 나타난 바와 같다.

먼저 COD와 TOC는 펜톤 산화 전 960과 235 mg/L에서 처리 후 143과 53 mg/L로 감소되었고 색도는 2,865에서 112 CU로 감소되었다. 이 후 F社의 오존 발생기를 이용하

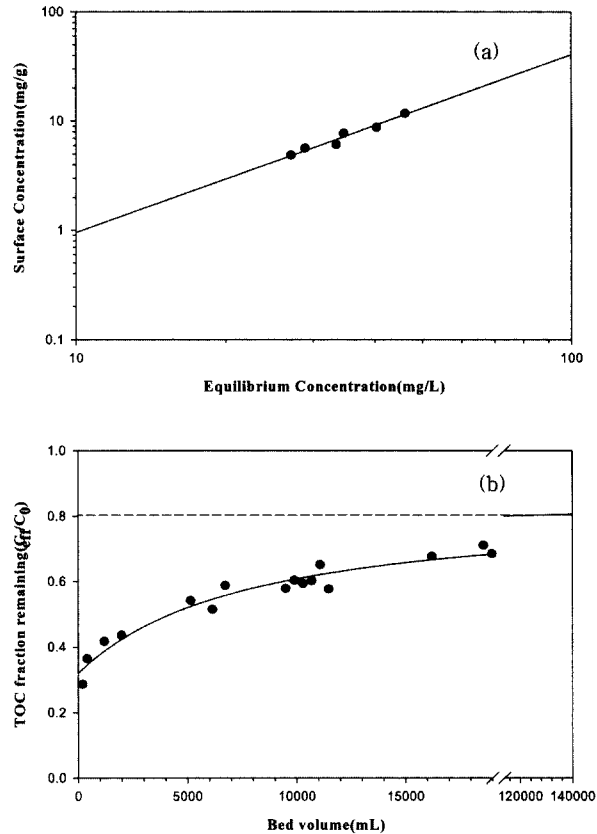


Fig. 6. Adsorption isotherm(a) and breakthrough curve(b) for livestock wastewater pre-treated by biological method and Fenton oxidation.

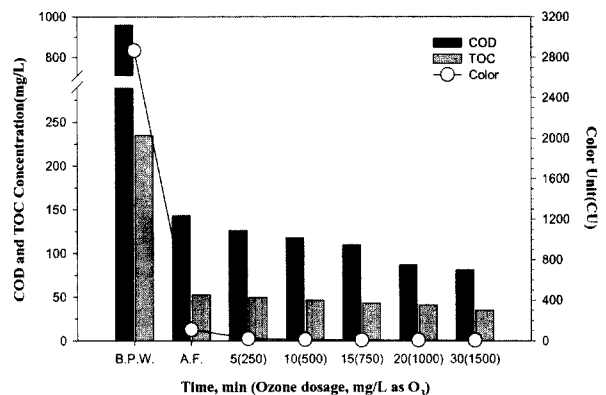


Fig. 7. Results of Fenton oxidation and ozonation for biologically pre-treated livestock wastewater(A.F. : After Fenton oxidation).

여 분당 20 mg/L의 오존을 주입하면서 산화반응에 의한 유기물 및 color 변화를 관찰하였다. 반응시간이 늘어남에 따라 COD, TOC 및 color는 지속적으로 감소하였는데 COD의 경우 5, 10, 15, 20, 30분에서 각각 126, 118, 110, 87, 81 mg/L로 분석되었다. 또한 TOC 농도 역시 30분 산화반응 후 약 34%가 감소한 35 mg/L로 분석되었다. 색도는 오존 산화 반응시간 5, 10, 15, 20, 30분에서 각각 23, 13, 8, 7, 5 CU로 분석되어 유기물에 비해 매우 높은 제거효율을 보여 주었다. 결과적으로 펜톤 산화 처리수중의 색도를 제

거하는데 있어 오존 산화법의 적용은 매우 효과적임을 알 수 있었다.

3.4. 응집·침전법 및 오존/과산화수소

다음에서는 먼저 축산폐수의 생물학적 처리수를 응집·침전법으로 처리하고 고도산화공정의 한 종류인 오존과 과산화수소를 동시에 이용하는 방법을 적용하여 잔류 유기물 및 색도를 저감시키고자 PAC를 응집제로 하여 처리한 생물학적 처리수를 오존으로 처리하였다. 그 결과 Fig. 8에 나타난 바와 같이 오존 접촉시간(오존 주입량, mg/L)을 0, 15(750), 30(1,500), 45(2,250), 그리고 60(3,000)분으로 하였을 때 COD 농도는 301, 181, 125, 109, 94 mg/L로 점차 감소되는 반면 TOC의 제거효율은 상대적으로 낮았다. 따라서 처리대상 물질 또는 오존반응 부산물의 대부분이 H₂O와 CO₂로 쉽게 무기화될 수 없는 고분자 물질일 것으로 예상된다. 한편 색도는 오존 산화처리 전 138 CU에서 산화반응이 진행됨에 따라 98, 44, 30, 14 CU로 감소되었다.

오존 산화처리시 과산화수소 첨가에 따른 영향을 파악하기 위하여 과산화수소 대 오존의 물 비를 0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5로 하여 실험을 행하였다. 그 결과 COD의 경우 과산화수소의 첨가 유무에 따른 큰 차이는 나타나지 않았으며 오히려 과산화수소 대 물 비가 0.05 이상일 경우에는 그 값이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 Fig. 8에

나타낸 바와 같이 잔류 과산화수소의 농도가 COD의 증가를 유발시킨 것으로 판단된다. 한편 TOC의 경우 과산화수소 대 오존의 물 비가 0.3까지 증대됨에 따라 지속적으로 그 값이 56에서 40 mg/L까지 감소하였으나 물 비가 0.5일 때는 54 mg/L로 증가하였다. 색도는 과산화수소의 투입량이 증가함에 따라 29, 22, 15, 8, 2, 1 CU로 분석되어 과산화수소가 첨가되지 않은 경우(44 CU)에 비해 효과적으로 감소하였다.

결과적으로 오존 산화처리시 과산화수소의 첨가는 TOC 및 color 제거에 있어서 효과적으로 나타났으나 과산화수소 자체가 COD 유발물질로서 적절한 양이 투입되지 않으면 오히려 이로 인하여 처리수의 COD가 증가하는 것으로 관찰되었다.

3.5. GPC(Gel Permeation Chromatography) 분석

3.5.1. 응집·침전, 오존 산화 및 활성탄 흡착

Fig. 9(a)는 생물학적 처리수와 후처리 공정의 각 단계별 처리수를 GPC로 분석한 결과를 나타낸 것이다. 응집 처리 결과 생물학적 처리수중 약 90%를 차지하는 17,950~30,822 범위의 분자량을 갖는 물질이 약 53% 줄어든 반면 분자량이 17,950이하가 되는 물질이 차지하는 비율이 약 70% 정도 증가하였다. 즉 응집과정에서 저분자 물질에 비해 고분자 물질이 효과적으로 처리됨을 알 수 있다. 그리고 오존 산화(100분) 전후의 Peak 면적을 비교해 보면 총 면적이 약 75% 감소된 것으로 나타나 산화반응이 원만히 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 최종적으로 잔류하는 대부분의 물질이 분자량 17,950~30,822 범위에서 분포되어 있는 것으로 나타났고 이러한 물질이 처리수중의 색을 유발하는 특성을 가진 것으로 판단되며 또한 생물학적뿐만 아니라 물리·화학적으로도 완전 분해되기 힘든 난분해성 물질(Recalcitrant compound)로 사료된다.

3.5.2. 펜톤 산화 및 활성탄 흡착 공정

Fig. 9(b)는 생물학적, 펜톤 산화 및 활성탄 흡착 처리수를 GPC로 분석한 결과이다. 펜톤 산화 전후의 총 면적을 비교하여 볼 때 약 85% 정도 감소됨을 알 수 있었는데 이는 펜톤 산화과정에서 생물학적 방법으로 처리되지 못한 다량의 고분자 물질이 산화 분해된 것으로 해석할 수 있다. 하지만 위의 결과(오존산화 후)와 마찬가지로 펜톤 산화 후 잔류하는 물질들 중 분자량 17,950 이상의 것이 차지하는 비율은 전체 대비 91.3%로 매우 높았다. 즉 위에서 언급한 바와 같이 펜톤 산화 처리수의 잔류 유기물 중 가장 큰 부분을 차지하는 것은 색도 유발물질이며 활성탄 흡착과정에서 시간이 지남에 따라 이 Peak 면적이 급속히 넓어지는 현상을 보임으로써 이로 인해 빠르게 파괴점에 도달하는 것으로 나타났다.

3.5.3. 펜톤 산화 및 오존 산화

Fig. 9(c)는 생물학적, 펜톤 산화 및 이후 5, 15, 30분 동안의 오존 산화를 행한 처리수를 GPC로 분석한 결과가

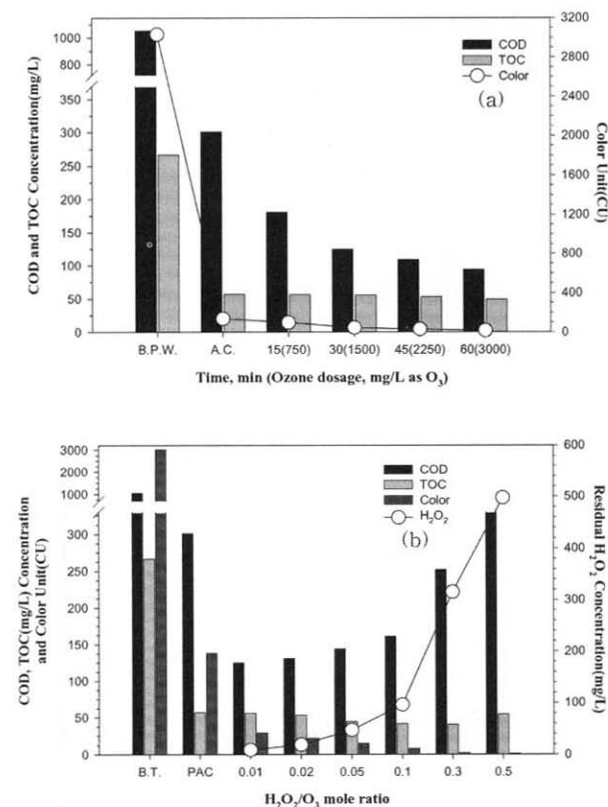


Fig. 8. Results of ozonation with (a) and without (b) addition of H₂O₂ for biologically pre-treated livestock wastewater followed by chemical coagulation with PAC.

4. 결론

본 연구에서 축산폐수의 생물학적 처리과정에서 처리되지 못한 생물학적 난분해성 유기물, T-P, color 등을 제거하기 위하여 화학적 응집, 활성탄 흡착, 오존 산화 및 펜톤 산화법을 조합하여 실험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 위의 결과를 종합해 볼 때 펜톤 산화 및 오존산화법이 각각 축산폐수 생물학적 처리후 잔류하는 생물학적 난분해성 유기물과 색도 제거에 있어 가장 효율적인 단일 공정으로 나타났다.
- 펜톤 산화법을 적용하여 위에서 언급한 최적의 조건에서 실험한 결과 축산폐수 생물학적 처리수의 COD(895 mg/L), SS(420 mg/L), T-P(65 mg/L) 농도를 각각 90(COD_{Mn} : 36), 7, 0.2 mg/L까지 저감시킬 수 있어 현재 방류수 수질기준을 만족시킬 수 있었다. 그리고 잔류하는 색도를 처리하고자 오존 산화법과 활성탄 흡착을 각각 적용한 결과 완벽한 색도 제거가 이루어졌다.
- PAC를 응집제로 사용한 응집침전 이후에는 SS와 T-P에 대하여 수질기준을 만족시킬 수 있었고 연속된 오존 산화공정에서 추가적인 유기물질의 제거가 이루어져 COD 항목에 대해서도 기준치 이하로 처리할 수 있었다. 하지만 이 경우에서도 색도는 완벽히 제거되지 않았으며 추가적인 색도의 처리를 위해서는 오존 접촉 시간을 충분히 길게 하거나 활성탄 흡착과 같은 또 하나의 단위공정이 필요할 것으로 판단된다.
- 위의 결과를 종합해 볼 때 축산폐수 생물학적 처리수의 후처리 공정으로 단일 공정만을 적용하였을 경우 COD 및 색도를 충분히 제거하기는 매우 어렵기 때문에 위의 처리능을 고려함과 동시에 경제성 분석을 통하여 두 가지 이상의 단위공정이 병행되어야 할 것이다.

참고문헌

1. 국무총리 수질개선 기획단, 제2차 물관리정책토론회 발표자료 (2001).
2. Ledakowicz, S., Solecka, M., and Zylla, R., Biodegradation, Decolourisation and Detoxification of Textile Wastewater Enhanced by Advanced Oxidation Processes, *Journal of Biotechnology*, **89**(2-3), pp. 175-184 (2001).
3. Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., and Peres, J. A. (2001) Comparison of the Degradation of p-hydroxybenzoic Acid in Aqueous Solution by Several Oxidation Processes, *Chemosphere*, **42**(4), pp. 351-359 (2001).
4. Lee, Y., Lee, C., and Yoon, J., High Temperature Dependence of 2,4-dichlorophen- Oxyacetic Acid Degradation by Fe³⁺/H₂O₂ System, *Chemosphere*, **51**(9), pp. 963-971 (2003).
5. Guedes, A., Madeira, L. M. P., Boaventura, R. A. R., and Costa, C. A. V., Fenton Oxidation of Cork Cooking Wastewater Overall Kinetic Analysis, *Water Res.*, **37**(13),

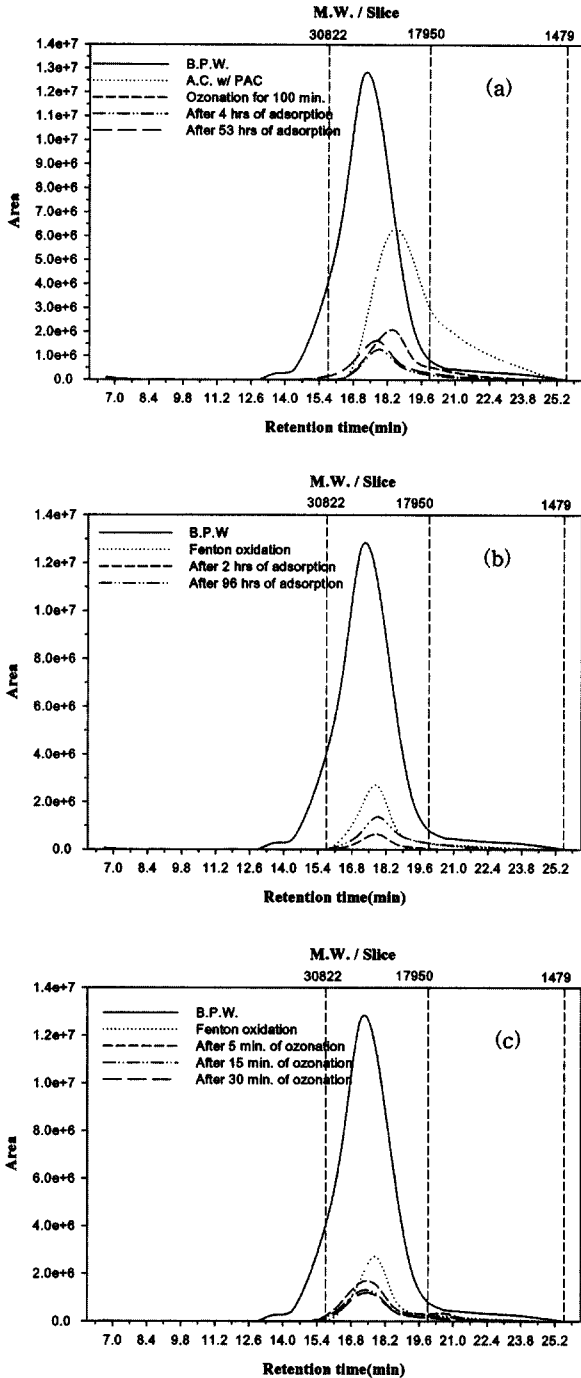


Fig. 9. Gel permeation chromatograms of physically and chemically treated wastewater.

다. 펜톤 산화 전후를 비교해 볼 때 각 분자량의 물질들이 차지하는 총 Peak 면적이 약 85% 감소하였으며 이것을 다시 오존으로 산화 시켰을 경우에는 그 면적이 점차 줄어들어 30분 동안의 오존 산화를 거친 후에는 펜톤 산화 후에 비해 전체 면적이 약 45%가 감소하였다. 하지만 오존 산화 반응시간이 길어질수록 그 감소 폭은 점차 줄어들었다. 이때 잔류하는 물질 역시 위의 두 경우에서 나타난 것과 유사한 분자량대의 것들로써 고도 산화 처리법으로도 완전히 분해시키기 힘든 물질로 판명된다.

- pp. 3061-3069 (2003).
6. Rivas, F. J., Beltran, F. J., Gimeno, O., and Alvarez, P., Optimisation of Fenton's Reagent Usage as a Pre-Treatment for Fermentation Brines, *Journal of Hazardous Materials*, **96**(2-3), pp. 277-290 (2003).
 7. Koch, M., Yediler, A., Lienert, D., Insel, G., and Kettrup, A., Ozonation of Hydrolyzed Azo Dye Reactive Yellow 84 (CI), *Chemosphere*, **46**(1), pp. 109-113 (2002).
 8. Arslan I., Treatability of a Simulated Disperse Dye-Bath by Ferrous Iron Coagulation, Ozonation, and Ferrous Iron-Catalyzed Ozonation, *Jour. Hazardous Materials*, **85**, pp. 229-241 (2001).
 9. Contreras, S., Fodriguez, M., Esplugas, S., and Casado, J., Oxidation of Nitrobenzene by O₃/UV: the Influence of H₂O₂ and Fe(II). Experiences in a Pilot Plant. *Wat. Sci. & Tech.*, **44**(5), pp 39-46 (2001).
 10. Maletzky, P., and Bauer, R., The Photo-Fenton Method-Degradation of Nitrogen Containing Organic Compounds. *Chemosphere*, **37**(5), pp. 899-909 (1998).
 11. Mohanty, N. R., and Wei, I. W., Oxidation of 2,4-dinitrotoluene using Fenton's Reagent: Reaction Mechanisms and Their Practical Applications, *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, **10**(2), pp. 171-184 (1993).