

PHOTO-FENTON 공정을 이용한 축산폐수처리시 운전인자의 최적조건

박재홍[†] · 장순웅^{*} · 조일형^{**}

고려대학교 환경기술·정책연구소

^{*}경기대학교 환경공학과

^{**}경기지방공사

Optimal Condition of Operation Parameter for Livestock Wastewater Treatment using Photo-Fenton Process

Jae-Hong Park[†] · Soon-Woong Chang^{*} · Il-Hyoung Cho^{**}

Research Institute for Environmental Technology and Sustainable Development, Korea University, Seoul, Korea

^{*}Department of Environmental Engineering, Kyonggi University

^{**}New Town Development Division, Gyeonggi Innovation Corporation, Suwon, Korea

(Received 21 February 2005, Accepted 18 March 2005)

Abstract

In this study, photochemical advanced oxidation processes (AOPs) utilizing the Photo Fenton reaction ($Fe^{2+}+H_2O_2+UV$) were investigated in lab-scale experiments for the treatment of livestock wastewater. For the experiments, the livestock wastewater was pretreated by coagulation with 3,000 mg/L $FeCl_3$. The optimal conditions for Photo-Fenton processes were determined: pH was 5, the concentration of ferrous ion (Fe II) was 0.01 M. The concentration of hydrogen peroxide was 0.1 M, and molar ratio (Fe^{2+}/H_2O_2) was 0.1. The optimal reaction time was 80 min. Under the optimal condition of Photo-Fenton process, chemical oxygen demand (COD), color and fecal coliform removal efficiencies were about 79, 70, and 99.4%, respectively and sludge production was 7.5 mL from 100 mL of solution.

keywords : Livestock wastewater, Photo-fenton process

1. 서론

축산농가에서 발생하는 폐수는 발생량은 비록 작지만 오염물의 농도는 점오염원중 발생량이 가장 많은 도시하수의 50~150배(Choi et al., 2001) 정도 되어 오염부하량은 상당히 높은 수준이다.

축산폐수는 축산폐수처리장에서 단독으로 처리되거나 분뇨 또는 하수와 연계처리되며 일부는 액비·퇴비형태로 농지에 환원되고 있다. 하지만 처리시설용량이 발생량에 비해 부족하여 상당부분은 미처리상태로 토지나 수계로 유입되는 것으로 추정되고 있다. 결국 이러한 미처리부분에 의해 오염물질이 토양에 축적되거나 지하수 및 지표수의 오염을 초래하게 된다. 이러한 이유로 인해 최근 축산폐수가 수질 오염의 주요 오염원 중 하나로 인식되고 있다.

축산폐수문제는 국내 뿐 아니라 전세계적으로 관심의 대상이 되고 있는데 1998년 미국의 한 오염원조사(EPA, 1998)에서 하천수 오염의 60%, 호소수 오염의 45%가 농경지역에서 유발되며 특히 집단가축사육시설 (concentrated animal feeding operations (CAFOs))이 주요오염원으로 추정되었다.

고농도의 유기물을 함유하고 있는 축산폐수는 대부분 생물학적 처리공정을 통해 처리되고 있다. 하지만 생물학적 처리수내에는 폐수내에 초기부터 존재하였거나 생물학적 처리를 거치면서 난분해성(non-biodegradable 또는 inert) 유기물이 발생(Artan et al., 1989; Chudoba, 1985; Orhon et al., 1989)되어 축산폐수를 방류수 기준 이하로 처리하는데 있어 장애요인으로 작용될 수 있다.

생물학적 처리법의 한 대안으로서 OH 라디칼(hydroxyl radicals)에 의해 오염물질을 강력하게 산화시키는 고급산화처리법(AOP, advanced oxidation process)이 적용될 수 있는데 고급산화처리법은 오존/과산화수소, 오존/UV, 펜톤등 다양한 방법들이 제시되고 있으며 난분해성, 독성, 위해성 물질의 처리분야에 다양하게 적용되고 있다(Bauer et al., 1999; Engwall et al., 1999; Kang et al., 2000; Kim et al., 1997; Oh et al., 1994).

고급산화법의 하나로 본 연구에서 적용한 Photo-Fenton 공정은 기존의 Fenton 공정에 자외선광원(자외선 램프 또는 태양광, 본 연구에서는 자외선 램프를 사용)을 조사하여 OH 라디칼의 생성을 향상시킴으로써 처리효율을 상승시킬 수 있으며 자외선광원으로 태양광을 사용할 경우 자연친화적인 처리공법으로 이용될 수 있고 기존 고급산화법과 비교할 때 경제적인 장점을 지닌다.

[†] To whom correspondence should be addressed.

jhong@korea.ac.kr

현재까지는 국·내외적으로 축산폐수에 대한 적용사례가 없어 lab-scale 규모의 실험을 바탕으로 full-scale 규모의 처리가 가능할 경우 축산폐수의 효과적인 처리방법으로 적용될 수 있을 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구는 lab-scale 규모의 반응조를 이용하여 축산폐수를 대상폐수로 Photo-Fenton 공정의 다양한 운전 변수에 대한 실험을 통해 최적인전조건을 파악하고 이를 바탕으로 주요 제어 항목인 유기물, 색도, 대장균의 제거 효율과 반응 종료 후에 발생하는 슬러지의 발생량을 파악하여 실제 적용가능성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. Photo-Fenton 반응조

본 실험에 사용된 Photo-Fenton 반응기는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 CPC(Compound Parabolic Collector) 형태인 순환형태의 회분식 반응기로서 반응기컬럼, 자외선램프, 자외선램프 고정관 등으로 구성된 반응기와 용액저장조, 교반기, 순환펌프 등으로 구성되어 있다.

용액저장조의 축산폐수는 정량펌프(Master Flex 7592-50, Cole-Parmer Instrument Co.)를 이용하여 1 L/m의 속도로 반응기 컬럼으로 유입되도록 하였으며, 반응기컬럼 유출부에서 나오는 유출수는 3방 밸브를 이용하여 시료 채취와 용액 저장조로의 이송이 가능하도록 하였다. 반응기컬럼은 자외선이 투과 가능한 내경 8 mm, 외경 10 mm, 길이 1,500 mm의 석영관(Quartz tube)이며, 자외선램프의 3 cm 하부에 8개를 설치하였다. 광원은 254 nm의 중심파장을 갖는 직경 32 mm, 길이 1,200 mm인 40 W 자외선램프(Sankyo Denki Co., Ltd.)를 사용하였으며 자외선 광량은 4.325 mW/cm^2 로 고정하였다. 자외선의 조사를 극대화시키기 위해 석영관 컬럼의 3 cm 상부에 자외선 램프를 설치하였고 조사된 자외선의 반사를 유도하여 2차적으로 컬럼에 조사될 수 있도록 컬럼 하부의 반응조 바닥에는 알루미늄재질의 자외선 반사장치를 설치하였다. 용액저장조는 축산폐수의 완전한 혼합이 이루어 질 수 있도록 교반기를 사용하여 실험이 종료될 때까지 지속적으로 혼합시켰다.

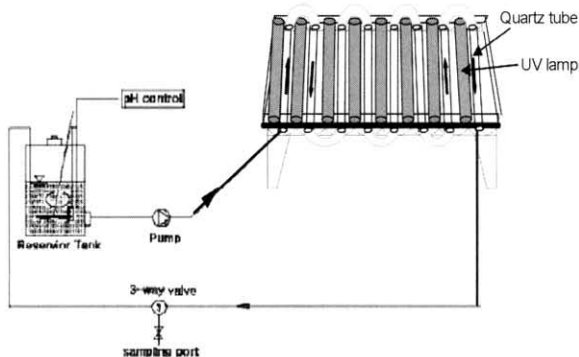


Fig. 1. Schematic diagram of the Photo-Fenton reactor.

2.2. 실험방법

실험에 사용된 축산폐수는 경기도 소재 Y 축산폐수처리장의 원수를 사용하였으며 고형물질을 제거하기 위해 응집제(FeCl_3)로 전처리하여 상등액을 Photo-Fenton 공정의 원수로 사용하였다. 전처리 후 축산폐수의 성상은 COD $5,320 \text{ mg/L}$, fecal coliform $3.5 \times 10^{10} \text{ number/100 mL}$ 이었으며, 색도는 UV Vis-spectrophotometer로 0.3215 abs 를 나타내었다.

pH는 황산(H_2SO_4 , reagent grade, Duksan)과 수산화나트륨(NaOH , reagent grade, Duksan)을 사용하여 조절하였다. Photo-Fenton 반응은 Fenton reagent 인 황산제이철($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, Duksan)과 과산화수소(H_2O_2 , 30 wt%, from Merck)를 축산폐수에 주입하여 컬럼을 통해 축산폐수를 1 L/m의 속도로 순환시키면서 램프에서 조사된 자외선과 접촉함으로써 산화반응이 일어나도록 하였다. 산화반응동안 축산폐수는 $25\sim 27^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지되었다. 반응이 종료된 후 주입된 철염의 제거를 위해 NaOH 6 N, 1 N을 사용하여 pH를 9.0으로 맞추고 교반한 후 2시간 동안 침전시키고 침전이 완료된 후 상등액 200 mL을 취하여 분석용 시료로 사용하였다.

COD와 fecal coliform은 상등액 자체를 사용하여 측정하였으며 색도는 $0.2 \mu\text{m}$ membrane filter로 여과한 용액을 UV Vis-spectrophotometer를 사용하여 200~1,100 nm에서 흡광도를 측정하여 가장 높은 감도를 나타낸 355 nm에서의 흡광도를 기준으로 축산폐수원수와 비교하여 상대값으로 나타내었다.

2.3. 분석방법

UV 강도는 radiometer(VLX-3W Radiometer 9811-50, Cole Parmer Instrument Co.)를 사용하여 254 nm에서 측정하였으며 pH는 pH meter (Orion 525 A)를 사용하여 ± 0.02 수준까지 측정하였다. 색도는 UV Vis-spectrophotometer (Shimadzu UV-1201, absorption at λ_{max} , 355 nm)로 측정하였으며 COD와 fecal coliform은 *Standard Methods* (APHA, 1998)에 제시된 분석법에 따라 측정하였다(APHA, 1998).

3. 결과 및 고찰

3.1. pH의 영향

Photo-Fenton 공정에서 pH는 산화전위와 pH값의 상관관계($E^\circ = 2.8 \text{ V}$ and $E^{14} = 1.95 \text{ V}$)로 말미암아 OH 라디칼의 산화전위에 중요한 영향을 미친다(Kim et al., 1997). 또한 철염의 존재형태가 pH값에 크게 영향을 받기 때문에 처리효율에 있어서 pH가 중요한 영향을 미친다(Kim et al., 1997).

Photo-Fenton 공정에 미치는 pH의 영향을 파악하기 위하여 Fe^{2+} 의 주입량을 0.01 M, H_2O_2 의 주입량을 0.1 M로 하고 pH를 2~7까지 변화시켜 실험을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. pH 5에서 처리효율이 가장 높게 나타나 COD 제거율이 83%를 나타내었으며 반응시간별로는 반응초기 30분경까지는 COD제거율이 급격히 증가하였으며 약 80

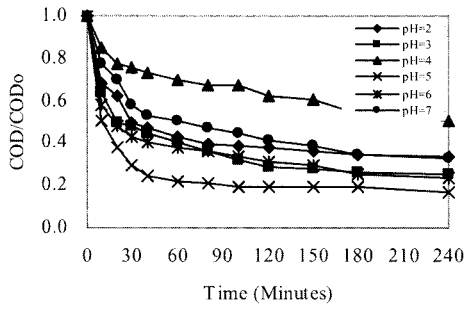


Fig. 2. Effect of pH on COD removal in Photo-Fenton oxidation ($Fe^{2+} = 0.01$ M, $H_2O_2 = 0.1$ M, reaction time = 240 min, UV_{254} intensity = 4.325 mW/cm²).

분 이후부터는 거의 제거가 이루어지지 않았다. 반면 pH가 상대적으로 낮은 2~4와 상대적으로 높은 6~7의 범위에서는 낮은 제거효율을 나타내었다.

이는 4이하의 낮은 pH영역에서는 철염이 Fe^{3+} 의 형태로 주로 존재하여 Fe^{2+} 로 환원될 때 발생하는 OH 라디칼의 양이 감소되고 H_2O_2 가 안정되어 분해가 어려워져 OH 라디칼의 생성이 감소하게 되어 처리효율이 감소하는 것으로 판단된다. 또한 pH 6이상에서는 수산화철의 침전물이 형성되어 자외선의 흡수가 방해받으며 Fe^{2+} 로 환원되는 철이온의 양이 감소되어 처리효율이 떨어지는 것으로 판단된다.

3.2. 철염 주입에 따른 영향

Photo-Fenton 공정에 주입되는 철염의 양은 처리효율에 많은 영향을 미치는데 철염의 주입량이 너무 낮으면 오염물질을 효과적으로 분해시키지 못하며 반면 철염을 너무 높게 주입하면 슬러지 발생량이 증가하고, OH 라디칼의 재결합이 일어나며 또한 철염자체가 scavenger로 작용하게 된다(Walling, 1975). 따라서 철염의 최적주입량은 위의 사항들을 고려하여 적절하게 결정 되어져야 한다.

최적의 철염주입량을 산정하기 위하여 pH를 5, H_2O_2 를 0.1 M로 고정하고 $Fe(II)$ 의 주입량을 0.025, 0.05, 0.01, 0.02, 0.05 M로 변화시켜가며 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. $Fe(II)$ 의 주입량이 0.01 M인 경우 제거효율이 가장 높게 나타났는데 반응초기에는 제거율이 높게 나타났으나 약 80분 이후로는 제거효율에 거의 변화가 나타나지 않았다. $Fe(II)$ 를 과량(0.02~0.05 M)으로 주입한 경우는 반응도

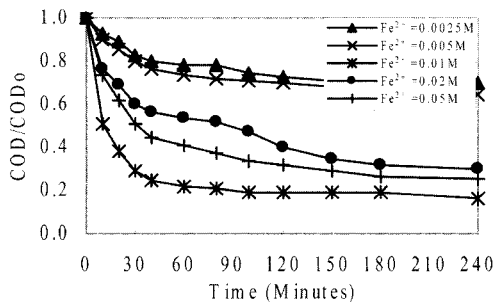
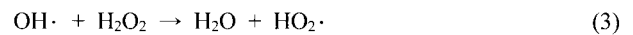


Fig. 3. Effect of Fe^{2+} dosage on COD removal in Photo-Fenton oxidation (pH = 5, $H_2O_2 = 0.1$ M, UV_{254} intensity = 4.325 mW/cm²).

중에 수산화철($Fe(OH)_3$)이 다량 생성되어 UV의 조사에 영향을 미치게 되어 제거효율이 낮게 나타난 것으로 판단된다. 한편, $Fe(II)$ 를 소량(0.0025~0.005 M)으로 주입한 경우는 반응시간에 따라 제거율이 지속적으로 증가하고 있으나 일정한 수준의 제거효율을 얻기 위해서는 처리시간이 증가하게 되어 공정의 효율성이 저하될 것으로 판단된다.

3.3. 과산화수소(H_2O_2) 주입에 따른 영향

전자수용체로서 과산화수소는 식 (1)에 나타낸 바와 같이 전자와 반응하여 유기성 오염물질을 무기화 시킬 수 있는 OH 라디칼을 형성한다. 과산화수소가 300 nm이하의 자외선을 흡수하게 되면 식 (2)에 나타낸 바와 같이 OH 라디칼로 전환된다.



그렇지만 과산화수소의 농도가 너무 높게 되면 과산화수소의 자가분해와 식 (3)에서와 같이 OH 라디칼의 재결합이 일어나게 되어 최적의 제거효율을 나타내지 못하게 된다.

Fig. 4는 COD 제거효율에 미치는 과산화수소의 영향을 살펴보기 위해 pH 5, Fe^{2+} 0.01 M, UV_{254} intensity 4.325 mW/cm²의 조건에서 과산화수소의 주입량을 0.01, 0.05, 0.1, 0.2 M로 변화시켜 가며 실험한 결과를 나타내었다.

과산화수소를 0.01 M 주입한 경우는 240분의 반응시간 동안 약 20%의 COD제거율을 보였으며, 0.05 M 주입시는 약 55%, 0.1 M을 주입한 경우는 최대의 제거효율을 나타내어 약 80%의 COD 제거율을 나타내었다. 반면 0.2 M을 주입한 경우는 약 62%로 제거율이 감소하였는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 과잉으로 주입한 과산화수소가 OH 라디칼의 scavenger로 작용하기 때문이다.

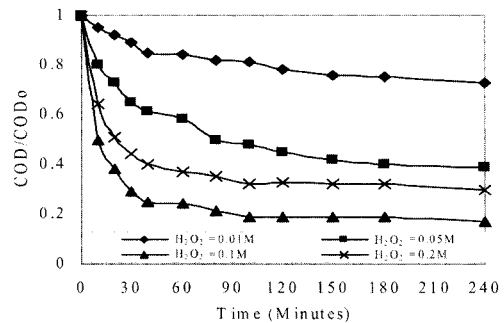


Fig. 4. Effect of H_2O_2 dosage on COD removal in Photo-Fenton oxidation (pH = 5, $Fe^{2+} = 0.01$ M, UV_{254} intensity = 4.325 mW/cm²).

3.4. $Fe(II)$ 주입에 따른 색도제거효과

철염의 주입에 따른 색도제거효율을 파악하기 위해 철염 주입량을 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.015, 0.02 M로 변화시켜 실험하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 철염주입량이

0.005 M 이내에서는 철염의 주입량이 증가할수록 색도 제거율도 증가하였다. 심지어 철염을 주입하지 않을 경우에도 색도는 약 25%가량 제거되었는데 이러한 현상은 식 (2)에서 나타낸 바와 같이 H₂O₂가 300 nm 이하의 자외선을 흡수하였을 때 H₂O₂의 광분해가 일어나서 유기성 오염물질을 분해시키고 이러한 과정에서 색도가 제거되는 것으로 판단된다. 그렇지만 철염의 주입량이 0.005 M 이상이 되면 철염의 주입량이 증가하여도 색도제거효율은 증가하지 않는 데 이는 과잉의 철염주입으로 인해 갈색의 탁도가 발생되며 또한 철염자체가 자외선의 흡수를 방해하기 때문이다.

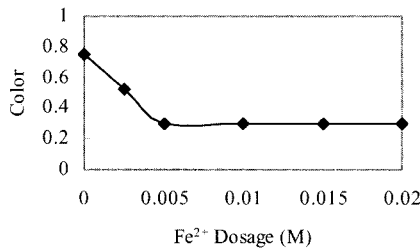


Fig. 5. Variation of color removal with Fe²⁺ dosage in Photo-Fenton oxidation (pH = 5, H₂O₂ = 0.1 M, UV₂₅₄ intensity = 4.325 mW/cm²).

3.5. 슬러지 발생량

Photo-Fenton 공정에서 슬러지 발생량은 철염의 주입농도에 크게 좌우되는데 최적운전조건에서 80분간의 반응시간 동안 철염의 주입농도에 따른 슬러지 발생량을 Fig. 6에 나타내었다. 철염의 주입량이 증가함에 따라 슬러지의 발생량도 급격히 증가하였는데 COD제거의 최적 철염주입조건인 0.01 M에서 슬러지발생량은 축산폐수 100 mL 당 7.5 mL로 5.6 mg/L의 농도를 나타냈다.

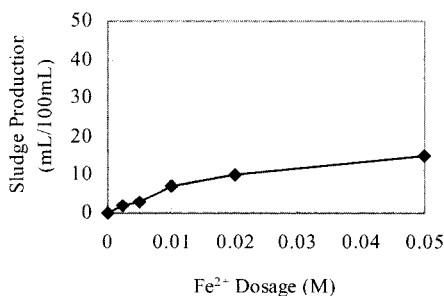


Fig. 6. Production of sludge with Fe²⁺ dosage in Photo-Fenton's oxidation (pH = 5, reaction time = 80 min, H₂O₂ = 0.1M, UV₂₅₄ intensity = 4.325 mW/cm², settling time = 3 hr).

3.6. 대장균(fecal coliform) 제거 효과

Fig. 7은 최적운전조건에서 UV조사 시간에 따른 대장균의 제거효과를 나타내었다. 자외선의 조사 시간이 증가함에 따라 대장균의 제거효율은 증가하였는데 자외선이 조사된 후 초기 5분 이내에는 급격한 감소추세를 나타내어 대장균의 약 90%이상이 감소하였으며 5분 이후부터는 완만한 제거율을 나타내어 약 80분의 자외선 조사로 거의 완벽한

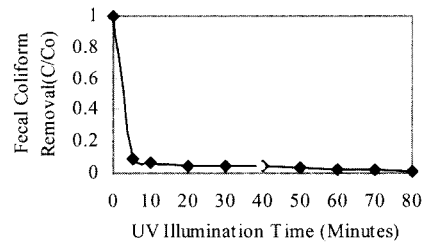


Fig. 7. Variation of fecal coliform removal with UV illumination time in Photo-Fenton's oxidation at the optimal conditions (pH = 5, molar ratio (Fe²⁺/H₂O₂) = 0.1 (Fe²⁺/H₂O₂ = 0.01 M/0.1 M), UV₂₅₄ intensity = 4.325 mW/cm²).

(99.5%이상) 대장균제거가 가능하였다. Fig. 7의 결과로부터 대장균제거율과 Photo-Fenton process의 운전효율 측면을 고려할 때 적절한 자외선 조사시간은 5~20분 이내로 운전하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

4. 결론

고급산화공정중 Photo-Fenton 공정을 적용하여 축산폐수를 처리한 연구결과 다음의 결과를 도출하였다.

1. Photo-Fenton 공정의 운전조건을 분석한 결과 pH 5, 반응시간 80분, ferrous salt 0.01 M, 과산화수소(H₂O₂) 0.1 M 주입에서 COD 제거의 최적 조건을 나타내었다.
2. 최적조건에서 각 항목별 처리효율은 COD 79%, 색도 70%, fecal coliform 99.4%의 제거율을 각각 나타내었다.
3. 최적조건에서 80분간의 반응시간 동안 슬러지 발생량은 반응액 100 mL 당 7.5 mL로 약 5.6 mg/L의 슬러지가 발생되었다.

이상의 결과로부터 전처리 과정을 통해 자외선 조사를 방해할 수 있는 폐수내의 고형물을 제거시킨다면 기존의 생물학적 처리법의 효과적인 대안으로 적용시킬 수 있을 것으로 판단되며 나아가 자외선 광원으로 자외선 램프대신 태양광을 사용한다면 보다 경제적이고 친환경적인 축산폐수 처리공법으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

APHA, AWWA and WEF., *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Eds., APHA, Washington D.C., USA, pp. 5-13~18, 9-70~78 (1998).

Artan, N. and Orhon, D., The Effects of Reactor Hydraulics on the Performance of Activated Sludge Systems. II-The Formation of Microbial Products, *Water Research*, **23**, p. 1511 (1989).

Bauer, R., Waldner, G., Fallmann, H., Hanger, S., Klare, M. and Krutzler, T., The Photo-Fenton Reaction and the TiO₂/UV Process for Wastewater Treatment - Novel Developments, *Catalysis Today*, **53**, pp. 131-144 (1999).

- Choi, Y. S., Hong, S. W., Kim, S. J. and Chung, I. H., Development of a Biological Process for Livestock Wastewater Treatment using a Technique for Predominant Outgrowth of Bacillus Species, *Wat. Sci. Tech.*, **45**, pp. 71-78 (2001).
- Chudoba, J., Quantative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activated Sludge Microorganisms, *Water Research*, **19**, p. 37 (1985).
- Engwall, M. A., Pignatello, J. J. and Grasso, D., Degradation and Detoxification of the Wood Preservatives Creosote and Pentachlorophenol in Water by the Photofenton Reaction, *Water Research*, **33**, pp. 1151-1158 (1999).
- Kang, Y. W. and Hwang, K. Y., Effects of Reaction Conditions on the Oxidation Efficiency in the Fenton Process, *Water Research*, **34**, pp. 2786-2790 (2000).
- Kim, S. M., Geissen, S. U. and Vogelpohl, A., Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction, *Wat. Sci. Tech.*, **35**, pp. 239-248 (1997).
- Oh, D., Jun, S., Park, S. and Yoon, T., Effects of Reaction Conditions on Wastewater Treatment Efficiency in Fenton Oxidation, *J. Korean Society of Environmental Engineering*, **16**, pp. 51-59 (1994).
- Orhon, D., Artan, N. and Cimitit, Y., The Concept of Soluble Residual Product Formation in the Modeling of Activated Sludge, *Wat. Sci. Tech.*, **21**, p. 339 (1989).
- US EPA, Feedlot Industry Sector Profile Revised Draft Report (1998).
- Walling, C., Fenton's Reagent Revisited. *Acc. Chem. Res.*, **8**, pp. 125-131 (1975).