



축산폐수 전처리를 위한 펜톤산화 적정조건에 관한 연구

김종오[†], 정성욱^{*}

경상대학교 건설공학부(도시)/환경지역발전연구소, 경상대학교 대학원 환경보건학과/경남보건환경연구원^{*}
(2005년 11월 21일 접수, 2005년 12월 12일 채택)

A Study on Proper Fenton Oxidation Conditions for Pretreatment of Livestock Wastewater

Jong Oh Kim[†], Seong Uk Jeong^{*}

Division of Construction Eng./EDRI, Gyeongsang National Univ., Dept. of Environment Protection, Gyeongsang National Univ./GIHE^{*}

ABSTRACT

The objective of this study was to investigate the proper operation conditions of fenton oxidation such as initial pH, H_2O_2/Fe^{2+} ratio, H_2O_2/Fe^{2+} dosage amount, and neutralizing agent for pretreatment of the livestock wastewater. Fenton oxidation reagents were reacted with the livestock wastewater for 2 hours at 120 rpm and the settling was performed for 2 hours using jar-tester apparatus under the different experimental conditions. And then the supernatant was sampled and measured for the residual H_2O_2 , COD_{Cr} , and SS. The results are as follows: optimum initial pH=4, optimum H_2O_2/Fe^{2+} ratio=10:1, optimum H_2O_2/Fe^{2+} dosage amount=5,000/500 mg/L and $Ca(OH)_2$ as proper neutralizing agent. The removal efficiency of COD_{Cr} and SS were 43% and 84% under those optimal fenton oxidation conditions.

Keywords : Livestock wastewater, Fenton oxidation, Optimal reaction conditions, Pretreatment

초 록

본 연구에서는 펜톤산화 공정을 축산폐수의 전처리 시스템으로 활용하고자 초기 pH, H_2O_2/Fe^{2+} 비율, H_2O_2/Fe^{2+} 약품주입량, 응집 및 침전을 위한 중화제 등과 같은 펜톤산화의 적정 운영조건을 도출하는 실험적 연구를 실시하였다. 적정 조건을 도출하기 위해 교반시험기를 이용하여 120 rpm에서 2시간 동안 각 조건을 변화시키면서 펜톤산화 반응을 진행한 후 2시간 동안 침전시켜 그 상등액의 잔류 과산화수소, COD_{Cr} , SS 등을 분석하였다. 실험결과 도출된 최적조건은 초기 pH는 4, H_2O_2/Fe^{2+} 비율은 10:1, H_2O_2/Fe^{2+} 약품

[†]Corresponding author (kjo1207@gsnu.ac.kr)

주입량은 5,000/500mg/L 그리고 중화제로는 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 양호한 것으로 나타났다. 이러한 최적 조건에서 펜톤산화에 의해 축산폐수의 COD_{Cr} 제거율은 43% 그리고 SS는 84%의 제거율을 나타내었다.

핵심용어 : 축산폐수, 펜톤산화, 최적조건, 전처리

1. 서론

국내 축산폐수 발생량은 125,100 톤/일로 오폐수 포함 전체 발생량에 비해 0.7%밖에 차지하고 있지 않으나, BOD 배출부하량은 357 톤/일로 7.9%을 차지해 축산폐수에 의한 하천 오염의 우려가 높다.^{1,2,3)} 축산폐수의 정화처리방법으로는 물리·화학적 처리방법과 생물학적 처리방법으로 구분되며, 현재까지 대부분의 축산분뇨 처리장에 적용된 공법은 혐기성 및 호기성 처리법들을 혼합한 형태의 생물학적 처리방법이 많이 이용되고 있다. 그러나 축산폐수는 유기물과 질소, 인 등의 영양염과 난분해성 물질도 다량 함유하고 있어 기존의 생물학적 처리방법으로 처리가 어려운 실정에 있다.

특히, 분과 뇨 및 세척수가 혼합된 고농도 유기성의 슬러리 돈사폐수는 밀도와 점도가 높을 뿐만 아니라 입자상의 고형물로 인해 생물학적 공법 등을 동원하여 높은 처리효율로 유도하기 위해서는 전처리공정에서 고액분리가 필수적으로 선행되어야 한다. 축산폐수 내의 고체와 액체를 분리하기 위한 방법으로는 자연적 증발법인 건조상(drying bed)을 이용한 물리적인 방법과 기계적인 방법 등이 이용되고 있다. 자연적인 방법은 축산농가에서 실행하기가 곤란하며, 스크린, 진공여과, 벨트프레스, 스크류프레스, 스크류데칸터, 원심분리 등과 같은 기계적인 고액분리 방법을 많이 사용하는 데, 주오염원인 미세입자들의 제거효율이 낮은 것으로 나타나고 있다.^{3,4,5)}

따라서, 본 연구에서는 유기물 제거와 생물학적 분해가 어려운 난분해성물질을 생물분해가 가능한 물질로의 전환 및 응집 및 침전에 의한 고액분리 효과를 동시에 달성할 수 있는 펜톤산화^{6,7,8,9,10)}를 축산폐수의 전처리 공정으로 활용코자 펜톤산화에 따른 축산폐수의 적정 처리조건들을 도출하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 축산폐수 시료

본 연구에 사용된 축산폐수는 경남 K시의 축산폐수공공처리장에서 전처리시설인 협잡물종합처리 및 원심분리기를 거쳐 고액분리되어 저류조에 저류되어 있는 축산폐수를 채수하여 시료로 사용하였으며, 유입원수 및 고액분리된 축산폐수의 주요 특성은 [Table 1]과 같다.

2.2 펜톤산화 실험

일반적으로 펜톤산화공정은 pH 조정, 산화, 중화 및 응집, 침전의 단계로 이루어지며, 유기물질은 산화공정에 의해서 뿐만 아니라 응집 및 침전공정에 의해서도 제거된다. 따라서, 효과적인 펜톤산화에 의한 처리효율을 구하기 위하여 [Fig. 1]과 같은 순서로 펜톤산화 실험을 실시하였다. 1000mL 비이커에 축산폐수 시료 500mL를 취해 jar-tester 실험장치를 이용하여 120 rpm에서 2시간 동안 펜톤산화반응을 진행시킨 후 2시간 동안 침전시켜 그 상등액으로 잔류 과산화수소, COD_{Cr} , SS 등을 분석하는 방법으로 초기 pH에 따른 영향, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 비율, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 약품 주입량 및 중화제에 따른 영향을 고찰하고자 하였다.

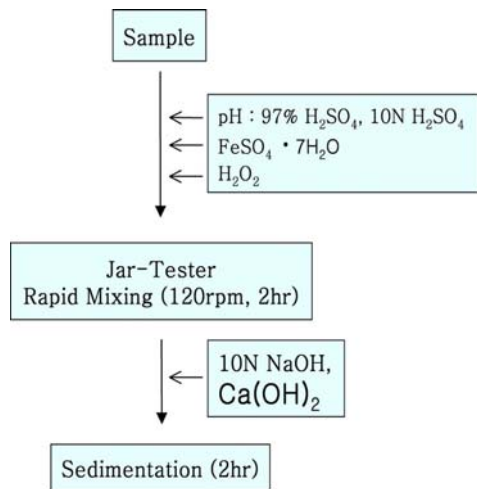
축산폐수를 우선 97%의 농황산(H_2SO_4)으로 pH를 대략적으로 조정한 후, 10N H_2SO_4 을 사용하여 pH를 2~7로 조정하여, 각 초기 pH 조건에서 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fe^{2+} 로서) 750mg/L 및 H_2O_2 7,500mg/L을 주입하여 초기 pH에 따른 영향을 먼저 살펴보았다. 또한 적정 pH 조건하에서 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ 의 최적비를 구하기 위하여 H_2O_2 농도를 7,500mg/L로 고정하고 Fe^{2+} 의 농도를 250, 500, 750, 1,000, 2,000mg/L로 다르게 하여 실험하였다. 한편 최적 약품주입량을 결정하기 위하

[Table 1] Characteristics of Livestock Wastewater in Public Livestock Wastewater Treatment Plant of K-City

Parameters	Raw livestock wastewater	Livestock wastewater after pretreatment*	Removal rate (%)
Temperature(°C)	8~31 (17)	8~28 (17)	-
pH	7.2~9.5 (8.5)	7.9~9.4 (8.6)	-
SS (mg/L)	653~16,600 (4,741)	1,050~5,810 (2,618)	44.8
VSS (mg/L)	540~11,233 (3,486)	780~4,100 (1,984)	43.1
Alkalinity (mg/L)	2,510~21,000 (11,990)	5,490~19,900 (11,673)	2.6
COD _{Mn} (mg/L)	787~5,520 (3,119)	120~4,413 (2,809)	9.9
TCOD _{Cr} (mg/L)	6,291~44,100 (14,504)	4,880~28,400 (13,033)	10.1
SCOD _{Cr} (mg/L)	3,350~34,900 (10,805)	4,420~24,800 (9,741)	9.8
T-N (mg/L)	693~9,165 (3,662)	1,800~5,832 (3,388)	7.5
NH ₄ -N (mg/L)	600~6,228 (2,889)	1,125~4,598 (2,463)	14.7
T-P (mg/L)	27~418 (131)	26~402 (124)	5.6

()는 평균값.

* 펜톤산화 실험을 위한 시료로 활용



[Fig. 1] Experimental procedure for Fenton oxidation.

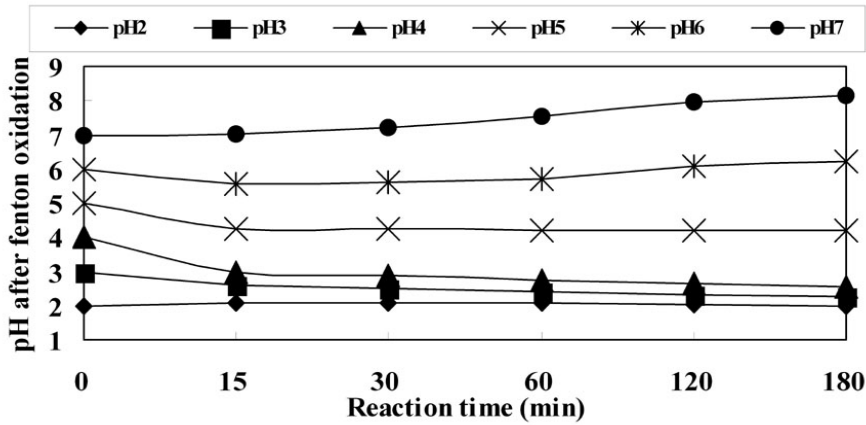
여 위의 실험으로 얻은 H₂O₂/Fe²⁺의 최적비를 기준으로 하여 H₂O₂/Fe²⁺의 비를 고정하고 H₂O₂ 및 Fe²⁺의 농도를 달리하여 실험하였다. 그리고 펜톤산화 후 중화를 위한 중화제로서 10N NaOH와

Ca(OH)₂를 사용하여 응집 및 침전에 의한 처리효율이 양호한 중화제를 선정하고자 하였다.

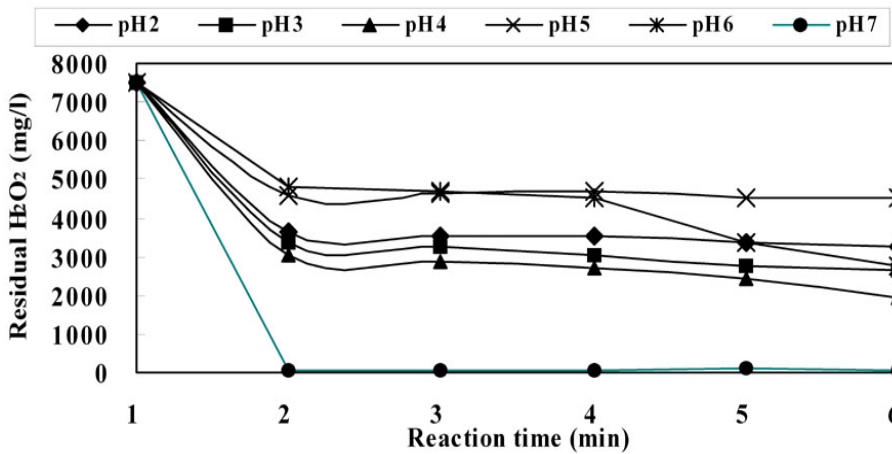
3. 결과 및 고찰

3.1 pH에 따른 영향

펜톤산화반응은 pH의 영향을 크게 받으며, 대상 물질에 따라 적정 pH 조건이 다르지만 일반적으로 산성영역에서 반응이 활발히 진행되는 것으로 보고되고 있다.^{11,12)} 따라서 pH 8.2 정도의 축산폐수에 97% H₂SO₄ 및 10N H₂SO₄으로 pH 2~7까지 단계별로 조정 한 후 FeSO₄ · 7H₂O 750mg/L 및 H₂O₂ 7,500mg/L을 주입하여 pH의 영향을 살펴 보았다. Pignatello¹³⁾는 펜톤산화반응이 진행됨에 따라 반응용액의 pH가 저하된다고 보고하고 있는데, 본 실험에서는 [Fig. 2]와 같이 산성영역 pH 2~5영역에서는 pH가 저하되는 것으로 나타나고 있으나 pH 6 이상에서는 다소 pH가 상승하는 것으로 나타나고 있다. 잔류 과산화수소의 농도는 [Fig. 3]과 같이 적정 펜톤산화공정의 pH 범위인



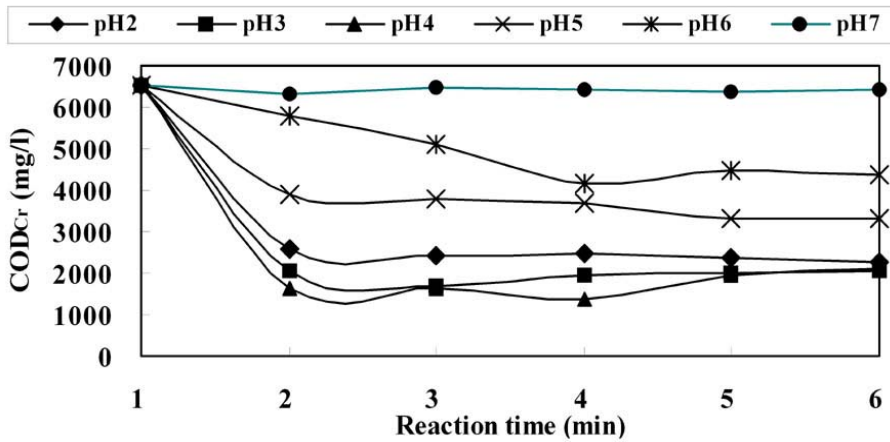
[Fig. 2] pH variation after fenton oxidation under the different initial pH conditions.



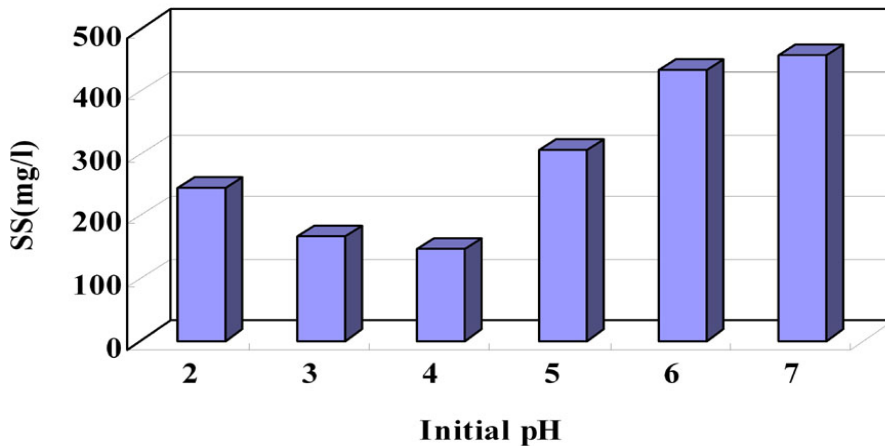
[Fig. 3] Variation of the residual H₂O₂ concentration under the different initial pH conditions.

산성영역 pH 2~4에서 3,480mg/L, 3,012mg/L, 2,589mg/L로 감소하여 펜톤산화반응이 충분히 일어나는 것으로 판단된다. 그러나 pH 5에서 4,594mg/L로 증가함으로써 펜톤산화반응이 감소하다 pH 6 이상에서는 과산화수소의 자체 분해작용에 의하여 잔류 과산화수소의 양이 현격히 감소하였다. COD_{Cr}은 초기 6,537mg/L농도가 [Fig. 4]와 같이 pH 2~4에서 각각 2,279mg/L, 2,026mg/L, 2,103mg/L로 감소하다가 pH 5이상

에서는 각각 3,310mg/L, 4,344mg/L, 6,401mg/L로 증가하였으며, 또한 SS인 경우도 초기 1,344mg/L농도가 [Fig. 5]와 같이 145mg/L, 168mg/L, 148mg/L로 감소하다가 pH 5이상에서 305mg/L, 435mg/L, 458mg/L로 증가하는 것으로 나타나고 있어 최적 pH=4로 결정하였다. 이것은 Meeker¹⁴⁾가 과산화수소의 pH값이 3.0~4.0의 영역에서 가장 안정하며 2.0보다 작거나, 5.0보다 큰 영역에서는 자체 분해속도가



[Fig. 4] Variations of COD_{Cr} concentration under the different initial pH conditions.



[Fig.5] Variation of SS under the different initial pH conditions.

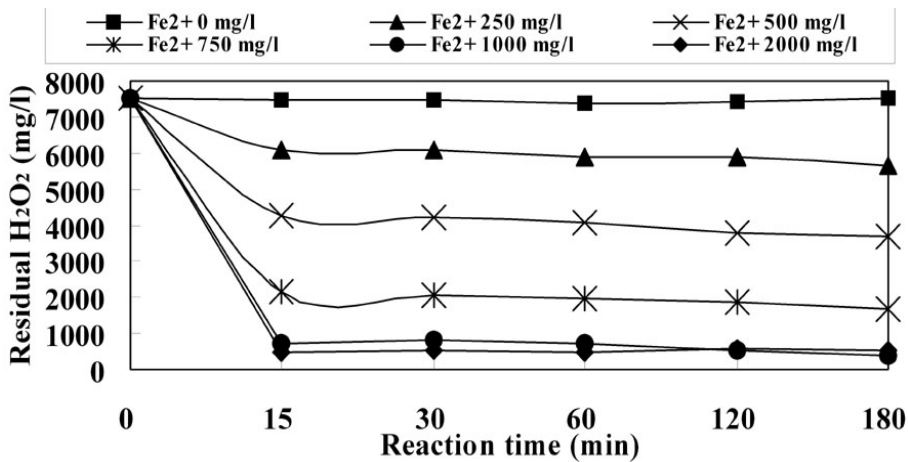
매우 증가한다고 하였으며, 또한 Randtke¹⁵⁾가 반응 pH값이 5이상인 경우에는 과산화수소의 자체 분해속도가 증가하여 산화에 의한 COD 제거율이 감소하게 될 뿐만 아니라, pH가 증가 할수록 수산화이온이 많아져 철수산화물로 유기물질의 흡착이 잘 일어나지 않게 되어서 응집에 의한 COD 제거율이 급격히 떨어지게 된다고 보고한 것에 의한 것으로 판단된다.

3.2 H₂O₂/Fe²⁺의 최적비

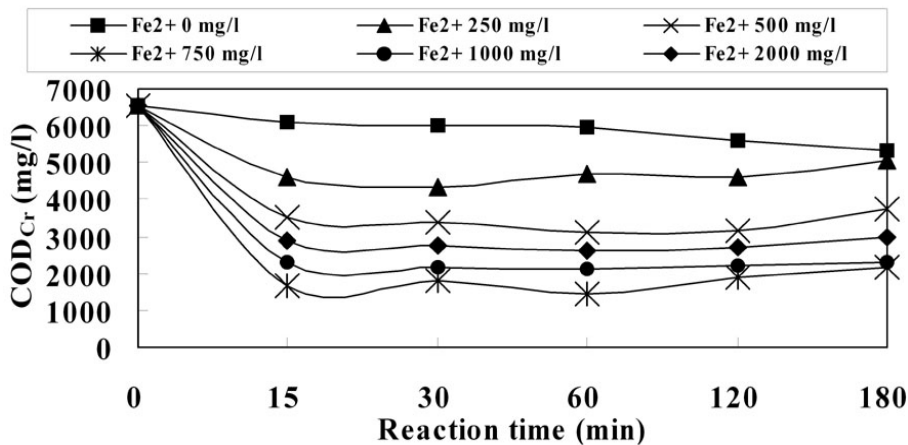
Merz와 Waters¹⁶⁾ 그리고 Walling과 Katto¹²⁾는 가능한 한 Fe²⁺/RH 비를 낮게 유지할 필요가 있다고 제안하였으며, 松本 등¹⁷⁾도 Fe²⁺ 이온을 과량으로 주입하면 역효과가 나타나며 이는 OH 라디칼이 과잉의 Fe²⁺ 이온과 반응하기 때문이라고 보고하였다. 따라서, [Fig. 6]에는 pH에 따른 영향에서 도출한 적정 pH=4로 시료를 조정하고 H₂O₂=7,500mg/L로 고정한 후 Fe²⁺의 농도를

250, 500, 750, 1,000, 2,000mg/L로 다르게 하여 H₂O₂/Fe²⁺의 최적비 도출을 위한 실험을 실시하였다. Fe²⁺을 0~1000mg/L까지 각각 주입한 결과 과산화수소의 잔류농도는 7,453mg/L, 5,921mg/L, 4,004mg/L, 1,942mg/L, 629mg/L로 급격히 감소하였으나 Fe²⁺ 2,000mg/L을 주입한 경우 511mg/L로 감소폭이 현저히 감소하였다. COD_{Cr}은 [Fig. 7]에 나타난 바와 같이 Fe²⁺을 0mg/L에서 750mg/L까지 단계별로 주입후 초기 COD_{Cr} 6,537mg/L에서 각각 5,810mg/L,

4,658mg/L, 3,386mg/L, 1,803mg/L로 감소하다가 Fe²⁺ 1,000mg/L이상의 주입량에서 각각 2,228mg/L, 2,793mg/L으로 증가하는 경향을 나타내어 H₂O₂/Fe²⁺의 최적비는 10:1로 결정하였다. 이러한 결과는 펜톤반응에서 분해의 주요 공격 물질은 OH 라디칼이나 Fe²⁺을 과량으로 주입함으로써 초기 OH 라디칼 생성시 동시에 생성되는 OH 이온과 철이온이 반응함으로써 [즉 FeSO₄+2OH⁻→Fe(OH)₂+SO₄²⁻] OH 라디칼 생성반응 및 유기물 분해반응의 순환을 저해하는데 그 원인이 있는



[Fig. 6] Variation of the residual H₂O₂ concentration under the different Fe²⁺ conditions.



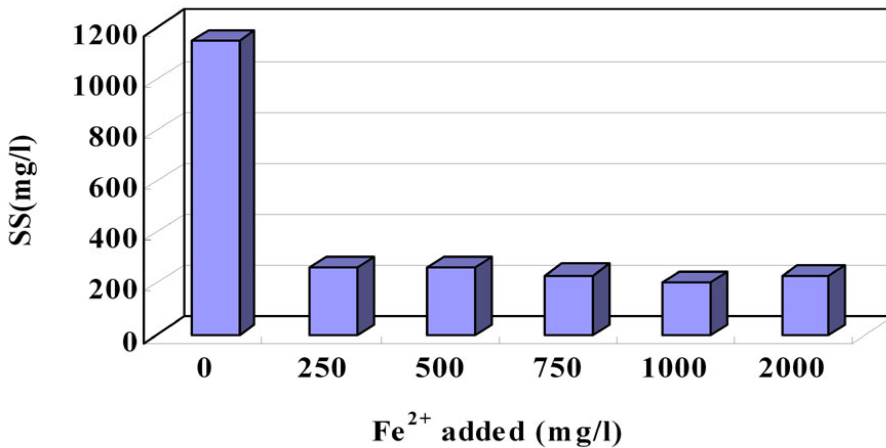
[Fig.7] Variations of COD_{Cr} under the different Fe²⁺ conditions.

것으로 판단된다. 그러나 [Fig. 8]에 나타난 바와 같이 초기 SS 1,344mg/L에 H₂O₂만 주입된 Fe²⁺ 0mg/L상태에서 SS가 1,155mg/L로 현저히 높지만 Fe²⁺ 250mg/L이상에서는 각각 261mg/L, 261mg/L, 234mg/L, 206mg/L, 232mg/L로 비슷한 농도를 나타내었다.

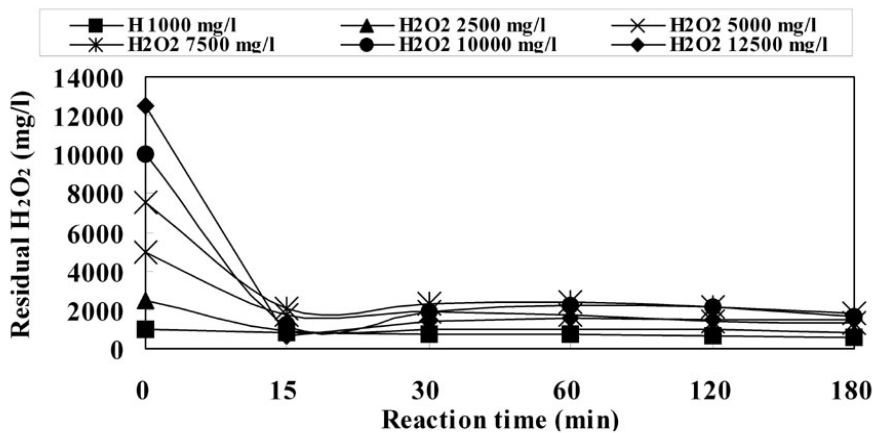
3.3 H₂O₂/Fe²⁺의 최적 약품 주입량

시료를 pH=4로 조정한 후 앞서 결정된 H₂O₂/Fe²⁺ 비율을 10으로 고정하고 과산화수소와

철염의 농도를 각각 1,000/100, 2,500/250, 5,000/500, 7,500/750, 10,000/1,000, 12,500/1,250mg/L로 달리 주입하여 최적 약품 주입량을 결정하였다. 과산화수소의 잔류량은 [Fig. 9]와 같이 H₂O₂/Fe²⁺비가 7,500/750mg/L일 때까지 각각 710mg/L, 954mg/L, 1,645mg/L, 2,147mg/L 증가하다가 그 이상의 농도에서는 1,966mg/L, 1,495mg/L로 감소하는 현상을 나타내고 있는데 이것은 강운환⁶⁾이 보고한 펜톤산화의 응집에 의해 제거된 유기물을 다시 산화시켜 불필요한 과산화수



[Fig.8] Variations of SS under the different Fe²⁺ conditions.

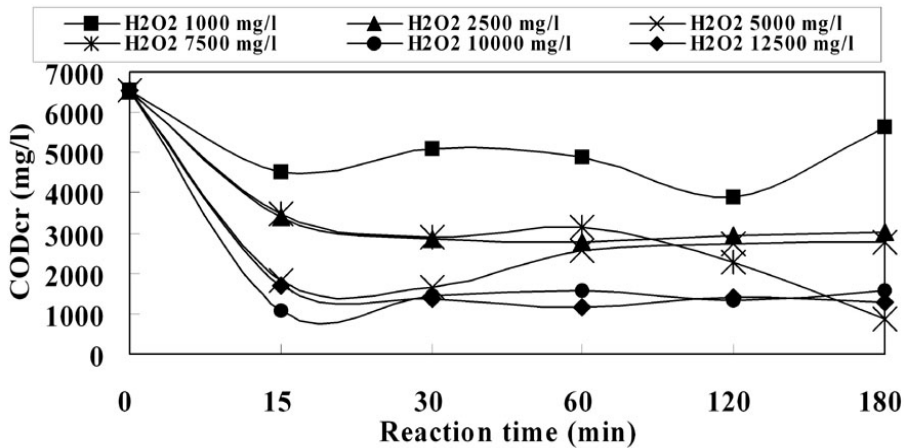


[Fig. 9] Variation of the residual H₂O₂ concentration under the different H₂O₂/Fe²⁺ dosage.

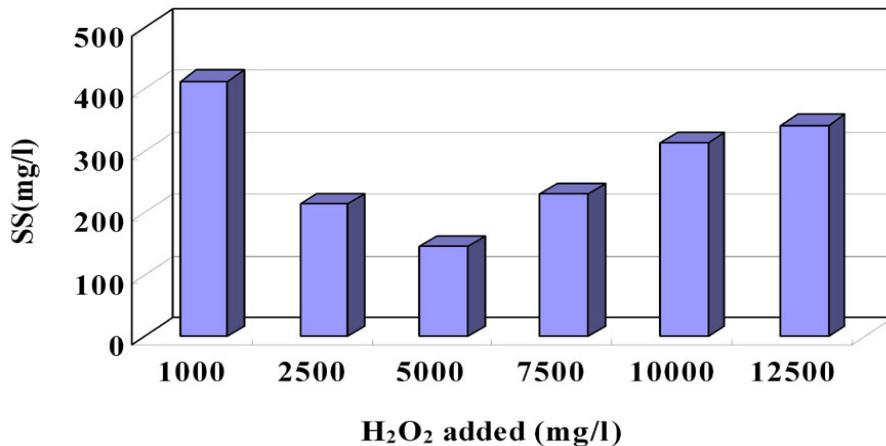
소를 소모하기 때문인 것으로 판단된다. COD_{Cr}인 경우 [Fig. 10]과 같이 H₂O₂/Fe²⁺비가 5,000/500mg/L까지 각각 4,805mg/L, 2,997mg/L, 2,322mg/L로 급속히 감소하다 그 이상에서는 제거속도가 다소 떨어지는 것으로 나타나고 있으며, SS는 [Fig. 11]과 같이 H₂O₂/Fe²⁺비가 5,000/500mg/L에서 146mg/L로 가장 양호한 처리결과를 나타내어 H₂O₂/Fe²⁺의 최적 약품주입량을 5,000/500mg/L로 결정하였다.

3.4 펜톤산화후 중화

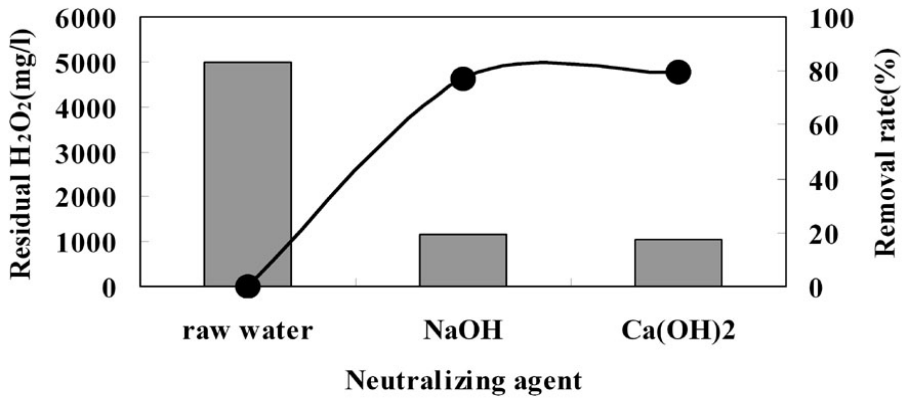
중화단계에서는 산화반응 후 촉매로 이용된 철염을 제거하기 위한 공정으로 일반적으로 NaOH를 사용하여 Fe³⁺의 용해도가 낮은 pH 7.5~8로 조정하고 응집 및 침전을 통하여 처리수와 슬러지를 고액분리하는 것으로 보고되고 있다.¹⁸⁾ 하지만 본 연구에서는 10 N NaOH와 Ca(OH)₂를 이용하여 pH 8로 중화시켜 중화제의 종류에 따른 처리효율을 고찰하였다. 잔류과산화수소 및 COD_{Cr}, SS의 처리효율은 [Fig. 12], [Fig. 13], [Fig. 14]에



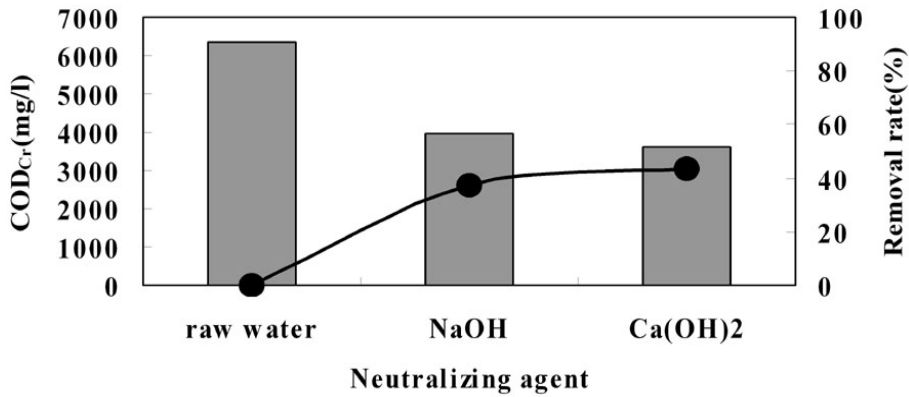
[Fig.10] Variation of COD_{Cr} under the different H₂O₂/Fe²⁺ dosage.



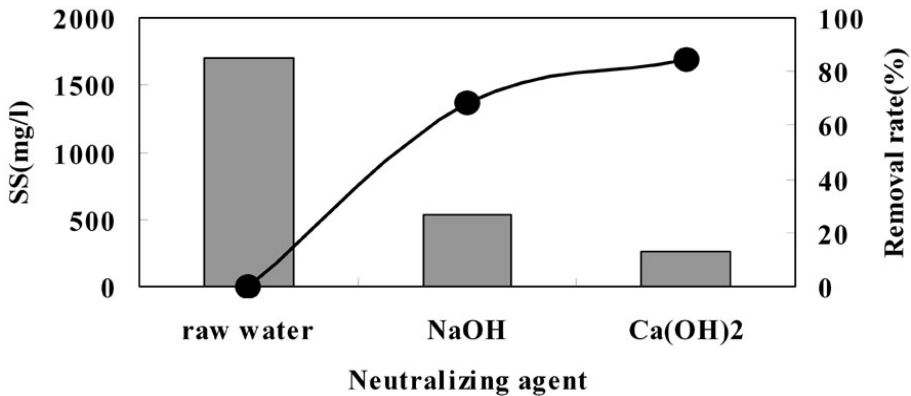
[Fig.11] Variation of SS under the different H₂O₂/Fe²⁺ dosage.



[Fig. 12] Variation of the residual H₂O₂ concentrations under the different neutralizing agents.



[Fig.13] Variation of COD_{Cr} under the different neutralizing agents.



[Fig.14] Variation of SS under the different neutralizing agents.

각각 나타나 있듯이 NaOH보다 Ca(OH)₂의 처리 효율이 높은 것으로 나타나고 있는데, 이것은 Ca(OH)₂가 응집제로서 응집의 효과가 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

축산폐수의 고액분리와 동시에 난분해성 유기물의 제거하기 위한 전처리 개념으로 펜톤산화 적정 조건을 도출하기 위해 초기 pH, H₂O₂/Fe²⁺비, H₂O₂/Fe²⁺ 약품주입량, 중화제를 달리하여 실험분석하였다. 연구결과 초기 pH는 4, H₂O₂/Fe²⁺비는 10:1 그리고 H₂O₂/Fe²⁺ 약품주입량은 5,000/500mg/L, 중화제로는 Ca(OH)₂가 적정한 것으로 나타났다. 이러한 최적 조건에서 펜톤산화에 의해 축산폐수의 COD_{Cr} 제거율은 43% 그리고 SS는 84%의 제거율을 나타내었다.

사사

본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구(과제번호 R01-2002-000-00401-0)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. 환경부, “환경백서”, (2002).
2. 박완철, “축산폐수의 합리적인 처리방안 및 처리기술 현황”, Livestock Wastewater Symposium, Feb. 23, (2001).
3. 김종찬 외 7명, “축산폐수 적정처리방법 연구”, 경기도 보건환경연구원, (2002).
4. 김남천 외 6명, “Micro-bubbles의 부상 공법에 의한 소규모 축산폐수의 고액분리 시스템 개발”, 농림부, (2001).
5. 민경석, “양돈폐수의 고액분리 증진에 관한 연구”, 광운대학교, (2001).
6. 강윤환, 조민정, 손창호, 황경엽, “응집에 의한 유기물 제거에 미치는 펜톤시약의 영향에 관한

- 연구”, 한국폐기물학회지, 16(2), pp. 133~140 (1999).
7. 이병진, 조순행, “응집 및 화학적 산화공정을 적용한 염색폐수의 처리”, 대한환경공학회지, 19(9), pp. 1219~1232 (1997).
8. 김선희, 배준삼, 이상호, “염색폐수의 생물학적 전처리 처리방법에 따른 펜톤처리 효율 비교 연구”, 대한환경공학회 2004 춘계학술연구 발표회 논문집, pp. 69~70 (2004).
9. 이철태, 홍정선, 김홍철, “Fenton 시약에 의한 도시 쓰레기 매립지 침출수의 COD 제거에 관한 연구”, 한국폐기물학회지, 13(3), pp. 375~385 (1996).
10. 김성권, 이상현, “펜톤산화에 의한 제지폐수의 COD 저감”, 응용화학, 1(2), pp. 562~565 (1997).
11. Sedlak, D. L, and Andren, A. W, “Oxidation of Chlorobenzen with Fenton’s Reagent”, Environ. Sci. & Technol., ACS, 25(4), pp. 777~782 (1991).
12. Walling, C. and Kato, S., “The Oxidation of Alchols by Fenton’s Reagent. The Effect of Copper Ion”, J. Amer. Chem. Soc., ACS, 93(17), pp. 4275~4281 (1971).
13. Pignatello, J. J., “Dark and Photo-assisted Fe³⁺-catalyzed Degradation on Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide”, Environ. Sci. & Technol., ACS, 26(5), pp. 944~951 (1992).
14. Meeker, R. E., “Stabilization of Hydrogen Peroxide”, US Pat. 3,208,606 (1965).
15. Randtke, S. J., “Organic Contaminant Removal by Coagulation and Related Process Combinations”, J. Am. Wks. Assoc., 80(50), pp. 40~56 (1988).
16. Merz, J. H, and Waters, W. A.,

“Some Oxidations Involving the Free Hydroxyl Radical”, Jour. Chem. Soc., 93, pp. 2427~2433 (1949).

17. 松本 豊, 戸塚 好之, 下野 健一, “難分解性物質の微生物處理に關する研究-PVA廢水の處

理”, 静岡縣 工業技術センタ研究報告, 第29號, pp. 53~60 (1985).

18. 김병대, “Fenton 산화를 이용한 금속폐수의 난분해성 유기물질 처리”, 한양대학교 환경대학원 공학 석사학위논문, (2003). 