

제강분진을 이용한 매립지 침출수의 산화처리

강정우¹ · 김성용¹ · 장운영^{1*} · 배범한² · 장운석³

¹광운대학교 환경공학과, ²경원대학교 토목공학과,

³포항공과대학 환경공학부

Steelers' Dust-catalyzed Oxidative Treatment of Landfill Leachate

Jungwoo Kang¹ · Sungyong Kim¹ · Yoonyoung Chang^{1*}

Bumhan Bae² · Yoonseok Chang³

¹Dept. of Envir. Eng., Kwangwoon Univ.

²Dept. of civil Eng., Kyungwon Univ.

³School of Env. Eng., POSTECH.

ABSTRACT

This study attempts to elucidate the possibility of treating landfill leachate by steelers' dust/H₂O₂ system in a well-mixed batch reactor. Experiments were conducted to investigate the effects of operating variables such as pH, dust and H₂O₂ dosages and H₂O₂ injection method on the treatment efficiency. Contaminant concentrations were identified by TOC(Total Organic Carbon) analyzer. Experimental observations showed the possibility of steelers' dust as a catalytic reagent in the H₂O₂/dust system. The batch experiments showed that the optimal H₂O₂ and dust dosage, 20g/L dust + 2,000mg/L H₂O₂ removed about 75% of initial TOC concentration(250mg/L) within 60 min. And the TOC removal in the H₂O₂/dust system effectively proceeded only within a limited pH range of 3-4. The steelers' dust-catalyzed oxidative treatment of landfill leachate was more efficient compared with the FeSO₄-catalyzed system(Fenton oxidation) for the removal rate and the cost.

Key Words : Steelers' dust, Fenton-like oxidation, landfill leachate, TOC

* Corresponding author : yychang@daisy.kwangwoon.ac.kr

원고접수일 : 2001.10.5 게재승인일 : 2002. 1. 5

요 약 문

본 연구는 제강분진/H₂O₂ 시스템을 이용한 매립지 침출수의 화학적 산화처리 효과를 알아보려고 하였다. 먼저 회분식 실험을 통해 산화촉매로서의 제강분진의 활용 가능성을 확인하였으며, 반응의 주요 변수인 pH, 제강분진과 과산화수소의 주입농도, 그리고 과산화수소의 분할주입 등의 조건변화에 따른 매립지 침출수의 처리효율과 최적 반응조건을 알아보았다. 최적 H₂O₂와 제강분진의 주입조건인 20g/L dust + 2,000mg/L H₂O₂에서 반응시간 60분내에 초기 TOC 농도(250mg/L)의 75%가 제거되었으며, 이 때 H₂O₂/dust 시스템의 최적 반응 pH는 3-4였다. 철염을 반응촉매로 사용하는 펜톤산화반응과 비교하였을 때, 제강분진을 반응촉매로 사용하는 경우가 반응성과 경제성에서 더 유리한 것으로 나타났다.

주제어 : 제강분진, 펜톤유사반응, 매립지 침출수, TOC

1. 서 론

매립지에서 발생하는 침출수는 매립된 폐기물의 종류와 매립 년 수에 따라 그 성분 구성이 다양하게 나타나는데, 일반적으로 오염 부하량이 높아 처리에 많은 어려움을 나타내고 있다. 또한 침출수 내에는 난분해성 유기물질이 다량 함유되어 있어 매립 5년까지는 생물학적인 처리가 효율적이지만 10년이상된 매립지 침출수의 경우에 생물학적 처리보다는 주로 물리화학적 처리에 의존하고 있다¹.

침출수 중의 유기 오염물질의 농도를 낮추기 위한 방법으로 혐기 및 호기성 조건에서의 생물학적 처리와 응집·침전, 활성탄 흡착, 역삼투압법, 화학적 산화 등의 물리·화학적 처리방법이 적용되고 있다. 일반적으로 침출수 내에 존재하는 성분이 복잡하고 난분해성 유기물질이 고농도로 함유되어 있는 경우에 단일공정으로 처리하기가 어렵고 생물학적 처리와 연계한 화학적 복합처리 공정이 채택되고 있다².

침출수의 대표적인 화학적 처리방법 가운데 펜톤산화공정은 높은 처리속도와 안정적인 프로세스로 잘 알려져 있어, 현재까지도 대부분의 침출수 처리공정에서 널리 선택되어 사용되고 있다³. 그러나 기존의 펜톤산화공정은 산화제로 투입되는 과산화수소의 OH라디칼로의 분해속도를 촉진하기 위해 FeSO₄나 FeCl₂ 형태

로 Fe²⁺을 과량으로 주입하므로써 공정중에 Fe의 침전 수산화물이 대량으로 발생하는 단점을 나타내고 있다. 또한 철염 형태로 주입되는 공정의 특성상 이온형태의 부산물들이 배출수 중에 상당히 포함될 수 있다. 최근에 과산화수소와 0가 철(Fe⁰) 형태의 Fe 공급원을 이용하여 유기 오염물을 효과적으로 산화처리하기 위한 펜톤유사 산화반응에 대한 연구들이 시도되고 있는데, 본 연구에서는 높은 Fe 함량을 나타내는 산업 폐기물을 이용한 산화공정을 개발하여 매립지 침출수의 화학적 처리공정 개선과 폐기물의 자원화 효과를 동시에 얻고자, 현재 포항종합제철에서 제철 부산물로 발생하는 제강분진을 펜톤시약 대체 촉매로진을 이용한 산화반응의 가능성에 대한 연구를 시도해 보았다.

활용한 침출수의 산화처리공정 개발 가능성에 대한 실험을 수행하였다. 이를 위해 회분식 반응기에서 주요 반응인자의 조건변화에 따른 적정 침출수 처리조건 파악과 반응성과 경제성을 토대로 기존의 펜톤산화공정의 대체 가능성을 알아보았다.

2. 펜톤유사 산화반응

펜톤유사반응(Fenton-like oxidation)은 펜톤반응에서 과산화수소의 분해를 촉진하기 위해 사용되는 Fe²⁺의 공급원으로 기존의 철염 대신에 Fe⁰ 또는 자연

적으로 존재하는 산화철 형태의 Fe 그리고 Cu, Zn 등의 전이금속촉매 등을 사용하는 반응으로서, 기존의 펜톤산화반응에서 생기는 수산화물 형태의 슬러지 발생을 최소화하고 Cl⁻ 이나 SO₄²⁻ 등의 반응 부산물의 발생을 최대한 억제할 수 있는 이점이 있다⁴. 이러한 펜톤유사반응의 반응메커니즘은 Katajima⁵ 등에 의해 제안되었으며 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Reaction mechanism of Fenton-like oxidation (S: transient metal)

$S+H_2O_2 \rightarrow S^+ + OH + OH \cdot$	(1)
$OH \cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2 \cdot$	(2)
$S^+ + \cdot O_2 \rightarrow S + O_2$	(3)
$S + HO_2 \cdot \rightarrow S^+ + HO_2^-$	(4)
$S^+ + HO_2^- \rightarrow S + HO_2 \cdot$	(5)

3. 실험방법

3.1 실험재료

본 연구에 사용된 침출수 시료는 김포 수도권 매립지 침출수 처리공정에서 생물학적 처리과정을 거친 후 펜톤산화조에 유입되는 일차 처리수를 채취하여 1일간 정치시킨 후, 0.45 μ m membrane filter를 통과시켜 부유물을 일차 제거한 후 실험에 사용하였다. 침출수 원수의 TOC(Total Organic Carbon)는 평균 250 mg/l 이었으며, pH는 6~8정도로 중성을 나타내었다.

실험에 쓰인 산화제는 30-35% 시약용 과산화수소 (Junsei chem.)를 사용하였으며, 펜톤산화반응의 과산화수소 분해촉매제로 사용한 포항제철소에서 수집한 제강분진(약 100 μ m 내외의 입경분포)의 구성성분은 Table 2에 나타내었다.

3.2 회분식 산화실험

연속식 반응조건을 위한 기초 설계자료를 얻기 위하여 산화반응의 주요 반응조건인 pH, 제강분진의 주입

Table 2. Composition of steelers' dust

Composition	content(w/w%)
Fe	55.8
FeO	15.3
Fe ₂ O ₃	13.3
CaO	9.06
SiO ₂	1.23
Al ₂ O ₃	0.28
MgO	1.58

양, 과산화수소의 주입농도, 과산화수소의 분할주입 등의 변화에 따른 제강분진의 적용효과를 회분식 실험을 통해 알아보았으며, 펜톤시약(FeSO₄ · 7H₂O)과의 반응성 비교를 위한 실험도 함께 수행하였다. 회분식 산화반응실험은 반응온도(20 \pm 1 $^{\circ}$ C)가 일정하게 유지되도록 항온조가 설치된 Jar tester에서 1 L 비이커를 사용하여 완전혼합 교반이 이루어지도록 설치된 장치에서 진행하였다. 반응기간동안 일정한 pH조절은 pH controller가 설치된 Peristaltic pump를 이용하여 HCl과 NaOH를 사용하여 이루어졌다. (Fig. 1)

분석을 위한 반응시료의 채취는 15, 30, 60분 간격으로 이루어졌으며, 채취한 시료는 0.45 μ m membrane filter를 통과시켜 부유물을 제거한 후 여과액의 용존 TOC를 TOC analyzer(TOC - 5000A, Shimadzu Co.)를 사용하여 측정하였다. 시료의 pH는 ORION사의 pH meter를 사용하여 측정하였다.

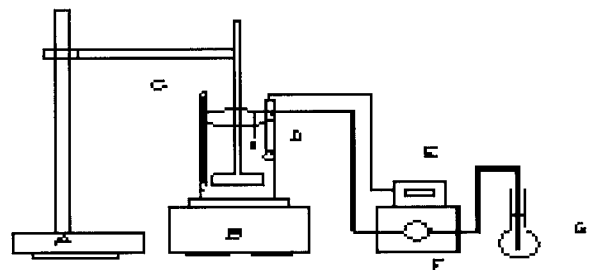


Fig. 1. The schematic diagram of the batch test (A: stand, B: heating stirrer, C: thermometer, D: pH probe, E: pH controller, F: pump, G: acid buffer solution)

3.3 침강 실험

적정 반응조건에서 60분간 산화반응시킨 침출수 처리수를 각각 pH 4, 6, 8, 10으로 조정 한 후, 메스실린더로 옮겨서 부유물질의 침강성 시험을 수행하였다. 이 때 펜톤시약인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 로 처리한 처리수와와 침강성 비교실험도 수행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 산화반응실험

먼저 다양한 반응 pH 조건에서 제강분진을 이용한 침출수의 TOC 제거효과를 알아보기 위해, 제강분진 20g/L, H_2O_2 3,000mg/L의 초기 주입조건에서 pH를 각각 2, 3, 4, 5로 일정하게 유지하면서 반응을 진행하였으며, 각 조건에서 시간에 따른 침출수의 TOC 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 본 실험조건에서는 침출수의 TOC 제거반응을 위한 최적의 pH 조건은 4로 나타났으며, 이러한 결과는 기존의 펜톤산화반응 연구에서 나타난 최적 pH 범위와 유사함을 보여주었다^(7,8).

Fig 3은 반응 pH를 4로 일정하게 유지하고 과산화

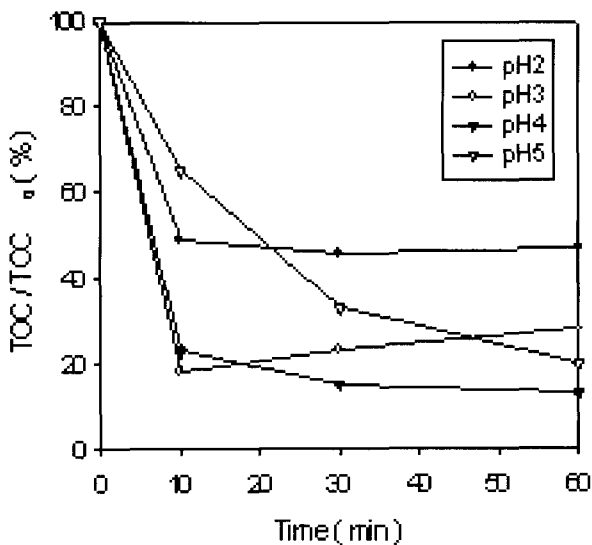


Fig. 2. Effect of pH condition on the TOC removal (dust=20g/L, H_2O_2 =3000mg/L)

수소를 3,000mg/L로 주입한 조건에서 제강분진의 초기 주입농도에 따른 침출수 TOC의 제거효율을 나타낸 것이다. 결과에서 보듯이, 제강분진의 낮은 주입농도 범위에서는 TOC 제거속도와 처리효율은 제강분진의 주입농도에 비례하여 증가하나 일정 값(20g/L) 이상

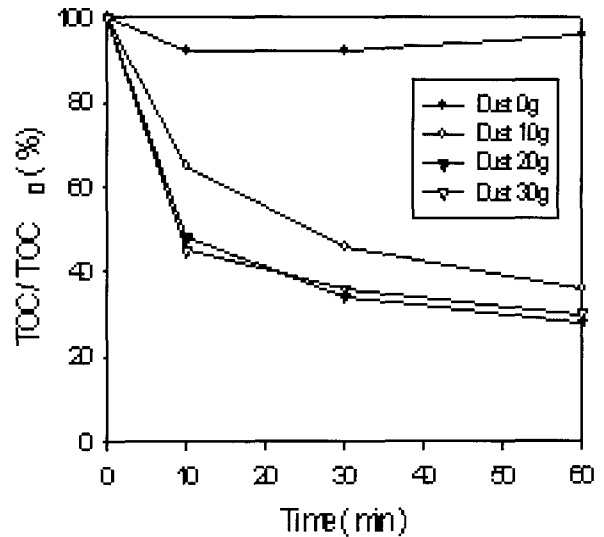


Fig. 3. Effect of dust dosage on the TOC removal (pH=4, H_2O_2 =3000mg/l)

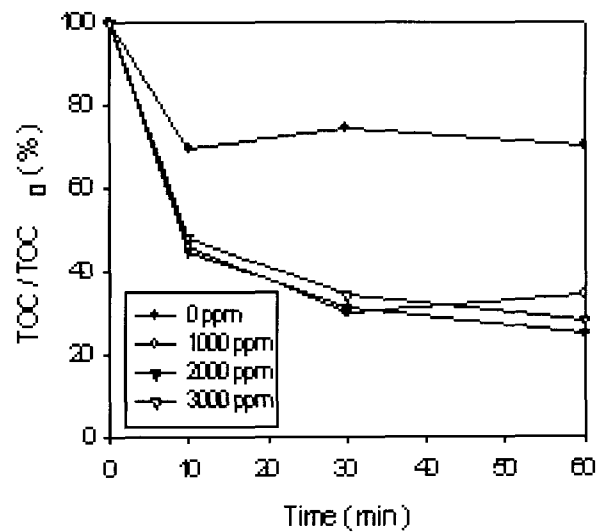


Fig. 4. Effect of H_2O_2 dosage on the TOC removal (dust=20g/L, pH=4)

에서는 주입농도의 증가에 따른 반응성 향상효과는 관찰되어지지 않았다. 즉, 본 실험 조건에서는 제강분진의 주입농도를 20g/L 이상으로 주입하는 경우에 침출수 TOC의 제거속도가 제강분진의 농도 변화에 대해 일정하여(0 차식) 제강분진의 최대 적정 주입농도가 존재함을 알 수 있었다.

침출수의 TOC 제거반응에 직접적으로 참여하는 과산화수소의 초기 주입농도 조건에 따른 반응성의 변화를 알아보기 위하여, 이전 실험에서 얻은 최적 반응조건인 pH 4와 제강분진 주입농도 20g/L 조건에서 과산화수소의 초기 주입농도를 각각 1,000, 2,000, 3,000 mg/L로 조절하여 반응을 진행하였다(Fig 4).

결과 그래프에서 보듯이, 이전의 실험결과에서 나타난 산화반응에 미치는 pH와 제강분진의 주입농도의 영향에 비하여, 본 과산화수소의 주입범위에서는 과산화수소의 초기 주입농도에 따른 반응효율의 변화가 적게 나타났다. 이는 초기에 과잉으로 주입된 과산화수소 중 일부가 발생 OH 라디칼의 scavenging 효과에 관여하여 반응성의 향상에 방해작용으로 나타났기 때문인 것으로 추정되어진다.

따라서 이와 같은 초기 과산화수소의 과잉주입으로 인한 OH 라디칼의 scavenging 효과를 줄이고 과산화수소의 반응 참여효과를 높이기 위해, 과산화수소 전체 양을 한번에 주입하지 않고 질량 비로 2:1, 3:2:1로 나누어 전체반응 시간을 등할하여 분할주입한 결과에 따른 침출수의 TOC 제거속도 향상효과를 알아 보았다(Fig. 5).

실험결과에서 보여주듯이, 큰 차이는 아니지만 분할 횟수가 증가함에 따라 반응성과 제거효율에 있어서 약간의 증가효과를 보여주었다. 이와 같은 과산화수소의 분할주입 효과는 반응에 필요한 전체 과산화수소의 주입량이 많고, 오염물의 제거반응속도가 낮을수록 크게 나타날 것으로 예상된다.

Fig 6은 pH 4, H₂O₂ 주입농도 2,000mg/L 조건에서 제강분진(20g/L)을 반응촉매로 사용하여 침출수를 처리한 결과와 펜톤산화에서 Fe 공급원으로 사용되는 FeSO₄·7H₂O를 각각 1000, 2,000, 3,000, 4,000, 5,000 mg/L로 주입하여 침출수를 처리한 결

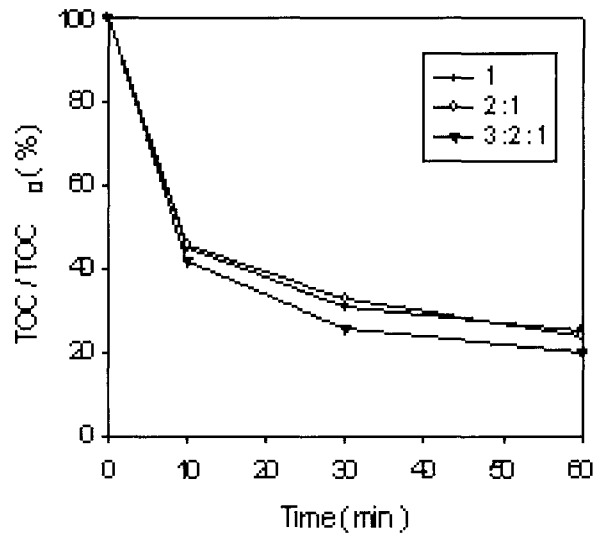


Fig. 5. Effect of split injection of H₂O₂ (dust = 20g/L, pH=4, H₂O₂= 2,000ppm)

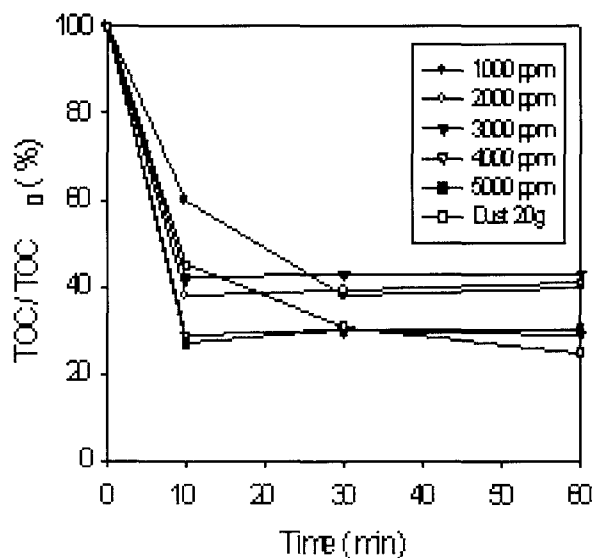


Fig. 6. TOC removal with FeSO₄·H₂O/H₂O₂ and dust/H₂O₂ respectively(pH=4, H₂O₂=2,000ppm)

과를 비교하여 나타낸 그래프이다.

FeSO₄·7H₂O 4,000 mg/L이상의 주입조건과 비교하여 보면 TOC의 초기 제거반응속도에 있어서는

FeSO₄ · 7H₂O를 사용하였을 때가 높게 나타나 대부분의 TOC 제거반응이 초기에 이루어진 반면에, 제강분진을 사용한 경우에는 그 이후에도 지속적으로 진행되어 반응 60분에 이르러서는 TOC의 제거효과가 더 크게 나타났다. 이러한 결과는 FeSO₄ · 7H₂O 경우, 초기에 고농도로 존재하는 Fe 이온에 의한 과산화수소의 급격한 분해가 이루어져 용액 중 과산화수소의 농도가 크게 감소한 반면에(과산화수소의 농도변화 그래프 생략) 과산화수소 분해로 생성된 OH 라디칼의 Fe 이온 등에 의한 scavenging 효과로 인해 TOC의 산화반응속도가 크게 감소한 것으로 추정된다.

이에 반해 제강분진의 경우는 초기에 제강분진 성분 중 CaO가 표면에서 빠르게 용출되어 제강분진표면 부근의 pH를 일시적으로 상승시켜 이로 인한 산화반응의 둔화현상이 일어난 것으로 추정되며, 반응이 진행됨에 따라 표면에서의 CaO의 용출현상은 저감되는데 반해 미 반응된 잔여 과산화수소의 분해촉진 반응이 제강분진 중의 Fe에 의해 지속적으로 이루어졌기 때문인 것으로 판단된다.

4.2 처리수의 침강성 실험

제강분진의 적정 반응조건(제강분진 20g/L, H₂O₂ 2,000mg/L, pH 4)에서 60분간 산화 처리한 처리수 중의 SS(Suspended Solids) 농도를 제거하기 위하여 여러 pH 조건에서 응집침전을 수행하였다. 또한 응집침전에 의한 SS의 처리효율을 펜톤반응(FeSO₄ · 7H₂O, 3,000mg/L)으로 처리한 처리수와 비교하기 위하여 제강분진과 같은 조건에서 60분간 산화반응시킨 처리수의 응집처리 실험을 여러 pH 조건에서 동시에 수행하였다.

pH 조정이 이루어진 후 용존 Fe 이온의 수산화물 형성으로 대부분의 경우에 바로 용액 전체에 응집물의 형성이 이루어졌으며, 시간이 경과함에 따라 응집물의 침전에 따른 응집 부유층이 점차 가라앉으면서 상부에 맑은 층이 형성되었다. 이때 펜톤시약과 제강분진을 각각 사용하여 처리한 처리수의 pH 조정에 따른 각 시간별 부유층의 높이를 측정하여 처리수 중의 부유농도의 침전제거효과를 비교하였다(Fig. 7과 8).

제강분진을 반응촉매로 사용한 경우와 펜톤시약을

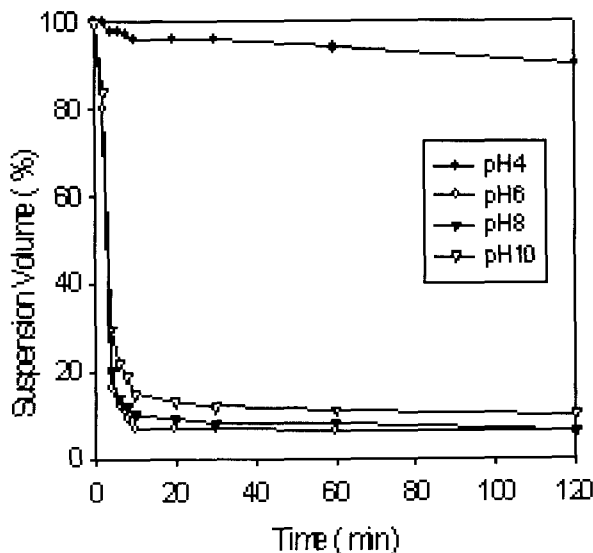


Fig. 7. Precipitation treatment of the oxidatively treated effluent by pH adjustment (dust/H₂O₂ system)

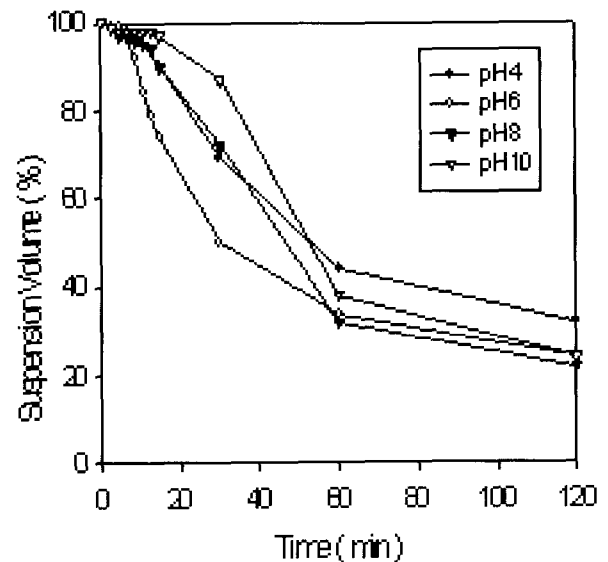


Fig. 8. Precipitation treatment of the oxidatively treated effluent by pH adjustment (FeSO₄ · 7H₂O/H₂O₂ system)

사용하여 처리한 처리수 중의 SS 응집침전 효율은 모두 pH 6에서 가장 높게 나타났으며, pH 조정에 의한 발생 슬러지의 침강성 효과는 제강분진의 경우에 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 제강분진의 경우에 용출된 Fe 이온뿐만 아니라 제강분진 내에 있는 CaO 성분도 응집효과에 기여했기 때문으로 추정된다.

5. 결 론

제강분진을 산화촉매로 활용한 침출수의 산화처리 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 제강분진을 Fe 공급원으로 이용한 침출수의 펜톤유사반응의 적정 pH는 펜톤산화반응의 조건과 유사함을 알 수 있었으며,
2. 주어진 반응조건에서 제강분진의 주입량 증가에 따른 반응성 향상은 일정 농도이상에서는 나타나지 않음을 보여주었다.
3. 본 연구의 초기 과산화수소 농도범위조건에서는 과산화수소 주입농도의 증가에 따른 반응성 향상은 크지 않았으며, 이는 초기 높은 농도의 과산화수소에 의한 OH 라디칼의 scavenging 효과와 관련이 있는 것으로 추정된다.
4. 실험으로 얻어진 최적 반응조건에서 수행된 펜톤시약($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)과의 반응성 비교실험에서는 반응성과 경제성에서 제강분진의 산화반응촉매로서의 충분한 잠재성을 보여주었으며,
5. 마지막으로 제강분진을 이용하여 산화처리한 처리수의 pH 조정에 의한 2차 침전처리효과도 좋은 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 (주)포항종합제철의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 1) 환경처, 전국 폐기물 발생 및 처리 현황(1996)
- 2) 오동규, 펜톤시약을 이용한 폐수중 유기물의 산화처리, 인하대 화학공학과, 공학박사학위논문(1993).
- 3) Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., and Hargrave, K.R., "Reactions of Ferrous And Ferric Ions with Hydrogen Peroxide, Part 1. -The Ferrous Ion Reaction", Trans. Faraday Soc., 46, pp.462-500(1950).
- 4) Luching, F., Koser, H., Jank, M. and Ritter, A., "Iron power, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution", Water Res., 32(9), pp. 2607-2614 (1998)
- 5) Katajima, N., Fukuzumi, S., and Ono, Y., J. Phys. Chem., 82, p.1505(1978).
- 6) Jeffery, G.H., Basset, J., and Denny, R.C., Vogels Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th ed. Longman Sci. and Tech., New York. pp368-395 (2000).
- 7) Potter, F.J., Roth, J.A., "Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent", Hazard. Waste Hazard. Mater., 10, pp.151-159(1993).
- 8) Sedlak, D.L., Andren, A.W., "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent", Environ. Sci. Technol., 25, pp.777-783(1991).