大韓環境工學會誌 · 논문 · pp. 184~190. 2005.

펜톤 산화에 의한 하수 슬러지로부터 유기산 생성에 관한 연구

한금석 · 남영우†

승실대학교 환경 · 화학공학과

(2004년 11 30일 접수, 2005년 2월 5일 채택)

A Study on the Production of VFAs from Sewage Sludge by Fenton's Oxidation

Kum-Seok Han · Young-Woo Nam†

Department of Chemical and Environmental Engineering, SoongSil University

ABSTRACT : A new VFAs production process from sewage sludge using Fenton's oxidation was investigated. Optimum concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} as well as optimum reaction temperature for VFAs production were studied. In the presence of Fe^{2+} as catalyst, the VFAs formation rate increased about 4 times compared to H_2O_2 oxidation process without Fe^{2+}. Optimum concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} were 0.62 M and 0.007 M, respectively. VFAs formation reaction proceeded rapidly within 1 min and VFAs formed degraded partly to acetic acid and CO_2, which exhibited series reaction characteristics. Based on the economic aspect, reaction temperature of 25℃ and 10 min of reaction time were thought to be proper reaction conditions. The effect of initial pH in the range of 3~6.3 on the VFAs formation was not observed.

Key Words : *Fenton's Oxidation, Sewage Sludge, VFAs, H_2O_2 Oxidation, OH Radical*

요약 : 하수 슬러지를 펜톤 산화공정으로 처리하는 새로운 VFAs 생산 공정을 연구하였다. 과산화수소와 촉매인 Fe^{2+}의 적정농도를 실험하고, 최적 반응온도 및 반응시간에 대한 기초 자료를 얻고자 하였다. 기존의 과산화수소를 액상산화제로 사용한 공정보다 저농도의 Fe^{2+}를 촉매로 사용하는 펜톤 산화공정으로 과산화수소의 사용량을 대폭 감소시키고도 VFAs 생성량이 4배 정도 증가하는 결과를 얻었다. 과산화수소와 Fe^{2+}의 적정 농도는 각각 0.62 M과 0.007M 이었다. VFAs 생성반응은 초기 1분 이내에서 빠르게 진행되었으며 생성된 VFAs의 일부가 초산과 CO_2로 분해되는 연속반응의 특성이 나타났다. 경제성을 감안하면 반응온도는 25℃, 반응시간은 10분 정도가 적절한 반응조건으로 생각된다. 초기 pH 3~6.3에서 VFAs의 생성에 미치는 pH의 영향은 관찰되지 않았다.

주제어 : 펜톤 산화, 하수 슬러지, 유기산, H_2O_2 산화, OH 라디칼

1. 서 론

하수 슬러지로부터 유기산을 생성시켜 이를 탈질공정의 외부 탄소 원으로 사용하고자하는 연구가 진행되어 왔다. 이 중에서 혐기성 발효는 혐기성 조건에서 슬러지를 가수분해 한 후 초산화 단계에서 유기산(VFAs, Volatile Fatty Acids)을 생성하는 방법이며,[1,2] 유기산 생성 시간이 2일에서 5일 정도로 운전시간이 길어지는 단점을 지니고 있다.[3] 습식 산화법은 고온 고압의 조건에서 난분해성 물질을 처리하는데 사용되어 왔으며 최근 처리과정중 중간 생성물로 생성되는 유기산을 얻는 방법이 연구되고 있다.[2,4] 그러나 습식산화는 고온 고압에서 조업되므로 운전비용이 많이 소요되며 장치의 안전성이 문제가 된다. 과산화수소에 의한 유기산 생성은 고온 고압에서 조업되는 습식산화와 비교하여 저온 및 상압에서 조업할 수 있고 반응시간이 짧은 장점이 있으나[5] 과산화수소가 많이 사용되고 과산화수소만 사용할 경우 유기산 생성율이 별로 높지 않은 것이 단점이다.

본 연구에서는 과산화수소만 사용하는 것보다 철 촉매를 사용하는 펜톤 산화 공정을 도입하는 것이 유기산 생성에 더 유리할 것으로 생각하여 이에 관한 연구를 최초로 수행하게 되었다. 펜톤 산화 공정은 오랜 전부터 사용해온 공정으로[6~11] 매립지 침출수의 처리,[6,7] 유기세정약품의 처리[8] 등 난분해성 물질을 무해한 이산화탄소와 물로 완전산화시키는 공정이다.

일반적인 습식산화에 의한 유기물 분해 경로를 Fig. 1에 나타내었다. 액상산화제인 과산화수소를 사용한 습식산화나 펜톤 산화 반응은 모두 라디칼에 의한 반응으로 펜톤 산화의 경우 과산화수소와 Fe^{2+}이 반응하여 OH 라디칼이 생성이 되며 이 OH 라디칼에 의해 용존 유기물로부터 알코올, 케톤 및 알데히드 등이 생성되며 이들로부터 초산 등의 유기산이 생성되고 최종 산물로 이산화탄소와 물이 발생되는 유사한 경로를 보인다.[12]

펜톤 산화 공정은 공기를 산화제로 사용하는 습식산화공

† Corresponding author
E-mail: ywnam@ssu.ac.kr
Tel: 02-820-0616 Fax: 02-812-5378

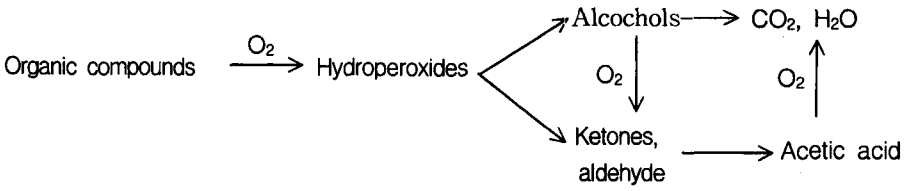


Fig. 1. Reaction path for degradation of organic compounds.

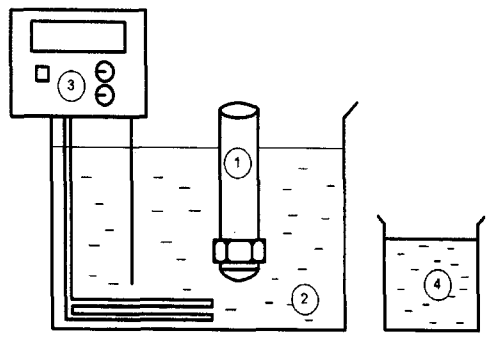
정[13,14]의 고온 고압 조건에 비해 저온 및 상압조건에서 유기산 생성이 가능하며, 철을 촉매로 이용하기 때문에 과산화수소만 이용한 경우에 비해 유기산 생성율이 더 높을 것으로 생각된다. 또한 생물학적 처리인 발효에 비해 유기산 생성 시간이 20분 이내로 짧아 유기산 생성 시간을 단축시키는 효과를 보일 것으로 생각된다. 또한 철 촉매 사용을 통해 과산화수소만 사용한 경우보다 과산화수소의 농도나 사용량의 감축과 유기산 생성율의 증가가 기대된다. 유기산은 펜톤 산화에서 중간 생성물이고 펜톤 산화반응이 연속-평행반응의 특성을 가지므로 유기산 생성 농도를 최대로 하기위한 반응조건의 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 펜톤 산화공정에서 펜톤 시약의 적정량, 적정 반응시간 및 반응온도, pH의 영향 등을 연구하여 새로운 유기산 생성 공정에 관한 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 실험장치 및 재료

펜톤 산화에 사용된 실험 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 실험 장치는 반응기, 항온수조(RBC-10, JEIO Tech.), 저온수조 및 온도조절기(Omega, DP14TC)등으로 구성되어 있다. 반응기는 외경 23.65 mm, 내경 20 mm의 stainless steel 316 재질의 관으로 유효 부피는 10 mL이다. 항온수조는 자동온도 조절기(Techne, TC-8D controller/c)로 원하는 온도에서 ±1℃내로 유지되도록 하였다. 반응 후 반응 진행을 멈추기 위해 저온수조를 사용하였다.

실험에 사용한 생 슬러지(1차 슬러지)는 표준 활성 슬러지 공법으로 처리되고 있는 서울시 S 하수 처리장에서 발생되는 것으로 시료 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 슬러지는 채취한 후 polyethylene 용기에 담아 운반 하였고 실험실에서 슬러지 성상의 유지를 위해 4℃에서 냉장 보관을 하였다.



① Reactor ② Water bath ③ Temperature controller and monitor
④ cooling bath

Fig. 2. Schematic experimental setup for Fenton's oxidation.

2.2. 실험 방법 및 분석

펜톤 산화에 의한 유기산 생성 특성을 알아보기 위해 반응온도 25~60℃, 반응 압력은 상압 조건하에서 반응시간 0~20분, 펜톤 시약으로 과산화수소는 0.21~2.08 M, Fe^{2+}는 0.002~0.023 M의 농도 범위에서 실험을 수행하였다. 또한 초기 pH 조정은 황산(시약용)을 1000 mL 슬러지에 투입하여 pH 측정기로 pH를 측정하면서 초기 pH를 조정하였다.

생성된 유기산은 GF/C로 여과한 후 GC(Agilent 6890)를 사용하여 분석하였고 분석조건을 Table 2에 나타내었다. 펜톤 산화에 의한 슬러지의 가용율 변화를 알아보기 위해 SCOD와 TCOD를 Spectrophotometer(DR/4000, HACH)로 분석하였으며, TSS와 VSS는 공정시험법으로 측정하였다.

Table 1. Characteristics of primary sludge

Items	Concentration
TCODo	32,000 mg/L
Acetic acid	13-20 mg/L
Propionic acid	5-10 mg/L
Butyric acid	5-10 mg/L
pH	6.3-6.8
VSS/TSS_0	63%
moisture constant	97-98%
SCOD	900-1,300 mg/L

Table 2. Analysis conditions of GC

Column	HP-INNOWAX, 0.25 mm I.D.×30 m×0.25 μm F.T.
Detector	FID
Carrier flow rate	1.8 mL/min(Helium)
Make up flow rate	30 mL/min
Injection volumn	1 μL
H_2 flow rate	33 mL/min
Air flow rate	330 mL/min
Injector temperature	250℃
Detector temperature	300℃
Oven temperature	120℃(isothermal)

3. 결과 및 고찰

3.1. 펜톤 시약의 적정농도

펜톤 산화에 의한 주 반응기구는 다음과 같다.[15]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH\cdot + OH^- \quad (1)$$

$$OH\cdot + Fe^{2+} \rightarrow OH^- + Fe^{3+} \quad (2)$$

$$RH + OH\cdot \rightarrow H_2O + R\cdot \quad (3)$$

$$R\cdot + Fe^{3+} \rightarrow R^+ + Fe^{2+} \quad (4)$$

일반적으로 펜톤 산화공정은 반응 (1)과 같이 과산화수소와 Fe^{2+}이 반응하여 OH·이 생성된 후 유기물과 OH·이 반응하여 물과 R·이 발생하는 반응 (3)이 진행된다. 최종적으로 R·이 Fe^{3+}과 반응하여 반응 (4)와 같이 Fe^{2+}을 생성한다. OH 라디칼 일부는 반응 (2)에서 소모된다. 반응 (2)보다 반응 (1)과 (3)을 촉진하기 위해서는 Fe^{2+}의 농도가 중요한 변수이다. 즉, Fe^{2+}가 고농도인 경우 반응 (2)가 더욱 진행되어 OH 라디칼 생성을 억제하는 역할을 하는 작용을 하게 된다.

Fig. 3에 반응온도 25℃, 0.007 M Fe^{2+}에서 과산화수소 농도에 따른 유기산 생성을 나타내었다. 과산화수소 농도가 0.21 M일 경우 VFAs 생성이 저조하였고, 과산화수소 농도가 0.62 M일 때 VFAs 생성이 가장 많았으며, 과산화수소 1.04 M 이상인 경우 VFAs 생성이 과산화수소 0.62 M일 때에 비해 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이상의 결과로부터 과산화수소 농도가 반응에 영향을 주는 인자로서 작용을 하며, 완전산화가 아닌 중간 생성물인 VFAs 생성에 목적에 둔 본 연구에서 과산화수소 적정농도가 본 연구의 실험조건에서는 0.62 M임을 확인 할 수 있었다.

고농도의 과산화수소 사용시 생성된 유기산 농도가 낮은 이유를 확인하기 위하여 CO_2 검지관을 이용하여 각 조건에서 생성된 CO_2 농도를 측정하였다. 거의 반응이 종결되는 반응시간 10분까지 과산화수소 농도가 0.21 M일 때 400 ppm, 0.62 M일 때 약 500 ppm, 1.04 M일 때는 약 700 ppm의 CO_2가 생성되었음을 확인하였다. 이를 통해 과산화수소 농도가 증가할수록 최종산물인 CO_2 발생량이 증가하는 것이 확인되었다. 그러나 발생된 CO_2가 용존 유기물로부터 온 것인지 아니면 생성된 유기산이 분해된 것인지 확인하기 위하여 농도 0.62 M 과산화수소를 사용하여 초산과 프로피온산 각각 1,000 ppm을 10분간 펜톤 산화시켰다. 그 결과 초산은 거의 분해되지 않았고 프로피온산은 8.5% 정도가 분해되어 CO_2(4.6%)와 초산(3.9%)이 생성되었다. 이 결과로부터 유기산 중 일부가 CO_2로 분해되며 과산화수소를 고 농도로 사용하면 유기산의 분해율이 더 커질 것으로 생각된다.

반응온도 25℃, 과산화수소 0.62 M에서 Fe^{2+} 농도에 따른 유기산 생성을 Fig. 4에 도시하였다. 과산화수소에 Fe^{2+}을 주입하지 않은 경우와 비교해 볼 때 반응 시간 10분에서 0.007 M Fe^{2+}을 주입한 경우에 유기산 생성이 2배 이상 증가하였다. Fig. 4에서 과산화수소가 0.62 M일 때 Fe^{2+} 적정농도가 0.007 M임을 확인할 수 있었다.

Fe^{2+}의 농도가 높으면 착화합물이 생성될 가능성이 있다.[7] 즉 처리수 속에 Phosphate, Fluoride 같은 성분이 존재하면 철 이온과 반응하여 착화합물 혹은 침전물이 생성되어 촉매의 활성을 저하시키므로 적정한 Fe^{2+} 농도가 요구가 된다. 원 등은 펜톤 산화 공정에서 Fe^{2+} 주입 농도가 0.05 M로 본 연구에 비해 7배 이상으로 하여 침출수 처리를 하였으며,[6] Anabela 등은 약 0.038 M Fe^{2+}를 사용하였지만[16] 본 연구에서는 0.007 M Fe^{2+}로도 충분히 VFAs가 생성되므로 펜톤 산화시 슬러지는 거의 발생하지 않을 것으로 생각된다.

탈수 슬러지로부터 과산화수소를 사용하여 유기산을 제조한 남과 박[5]의 연구와 비교하여 본 연구에서는 Fe^{2+}를 촉매로 사용함으로써 약 3.7배 정도 과산화수소 농도를 낮추는 효과를 가져왔다. Fe^{2+}가 수산화 라디칼을 형성하는 것을 활성화 시켜서 산화력을 촉진시켜주기 때문에 촉매를 사용함으로써 과산화수소 농도를 낮추는 효과를 보인 것으로 생각된다.

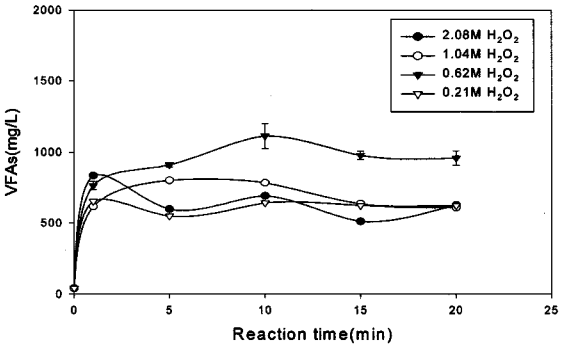


Fig. 3. Effect of H_2O_2 concentration on VFAs production with reaction time(0.007M Fe^{2+}, 25℃).

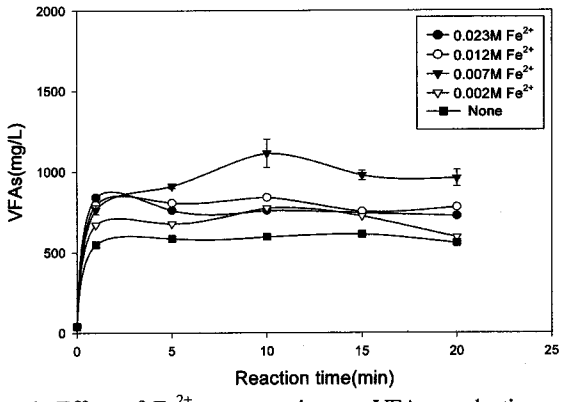


Fig. 4. Effect of Fe^{2+} concentration on VFAs production with reaction time(0.62 M H_2O_2, 25℃).

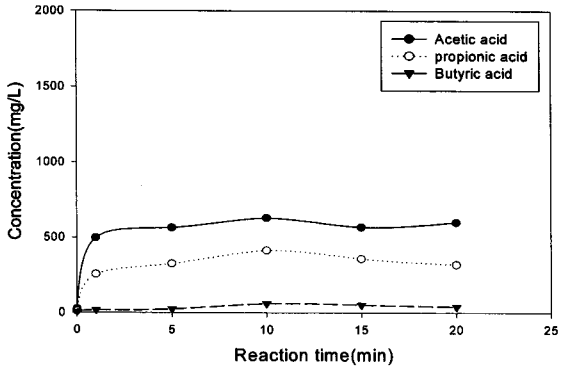


Fig. 5. Composition change of VFAs with reaction time (0.62 M H_2O_2, 0.007 M Fe^{2+}, 25℃).

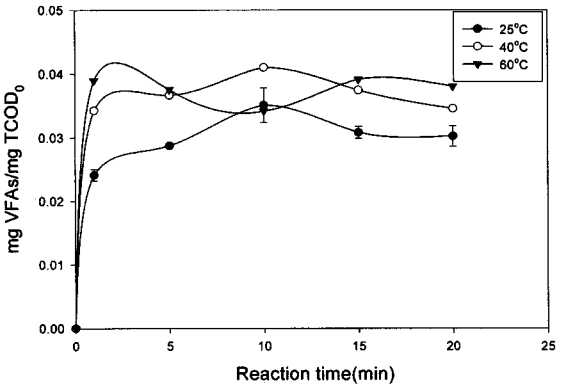


Fig. 6. Effect of reaction temperature on acidification rate.

최적 반응조건에서 생성된 VFAs의 조성을 Fig. 5에 나타내었다. VFAs는 초산, 프로피온산, 및 부틸산으로 구성되었으며 반응시간 10분에서 VFAs의 조성은 초산이 54.6%, 프로피온산이 43.8%로 대부분을 차지하고 있으며 부틸산은 1.6%로 생성량이 미미하였다. 이는 남 등[2]이 과산화수소를 전 처리로 사용한 발효공정에서 생성된 유기산 조성과 유사한 결과이다. 그러나 순수 혐기성 발효에서 초산이 79%, 프로피온산이 16%, 부틸산 5%이 생성된 것과는 다른 조성을 보여주었다. 발효에 의한 유기산 생성의 경우 가용화 단계를 거친 후 초산화 단계에서 혐기성 미생물에 의해 유기산이 생성되지만, 과산화수소나 펜톤 산화의 경우 OH 라디칼이 생성된 후 OH 라디칼에 의해 유기물이 분해하여 중간생성물로 초산, 프로피온산 등이 생성된다. 즉, 슬러지 내에 존재하는 유기물의 반응과정이 다르므로 생성되는 유기산 성분이 차이가 나는 것으로 생각된다.

3.2. 반응 온도의 영향

Fig. 6에 반응 온도별 유기산 생성율을 나타내었다. 모든 온도에서 반응시간 1분 내에 급격히 반응이 진행되었으며 반응 초기에는 반응 온도가 증가할수록 산생성율이 증가하였다. 특히 25℃와 40℃에서는 반응시간 10분에서 유기산 농도가 최대값을 보인 후 이후 서서히 농도가 감소하였다. 이 결과는 유기물이 유기산을 거쳐 CO_2로 분해되는 연속반응의 특성을 보인 것으로 이해된다.

최대 산생성율은 반응온도 40℃, 반응시간 10분에서 0.04 mg VFAs/mg TCODo이었다. 김 등[1]이 하수 슬러지를 이용한 유기산 발효 연구에서 얻은 0.0068 mg VFAs/mg TCODo 보다 산생성율이 6배 정도 높았다. 또한 발효공정으로 하수 슬러지로부터 유기산을 생성한 남 등[2]의 연구에서 얻은 0.039 mg VFAs/mg TCODo 보다 약간 더 큰 산 생성율을 얻어 발효공정보다는 펜톤 산화공정이 하수 슬러지로부터 유기산을 단 시간 내에 얻을 수 있는 우수한 공정임을 확인하였다.

펜톤 산화에 의한 VFAs 생성 최적 조건에서 1.69 mg VFAs/g primary sludge가 얻어졌으며 이를 슬러지 건조중량으로 환산하면 56 mg VFAs/g dry primary sludge이다. Quitain 등[17]는 고온고압의 습식 산화시 과산화수소를 첨가하여 42 mg acetic acid/g dry waste fish entrails를 얻었으며, 탈수 슬러지를 과산화수소로 처리한 남과 박[5]의 연구에서 13.7 mg VFAs/g dry dewatered sludge가 생성이 되어 본 연구에서 건조 중량 기준 약 4배 이상 유기산 생성이 증가되었다.

비록 최대 산생성율이 40℃, 반응시간 10분에서 나타났지만 Fig. 6에서 반응시간 5분 이후에는 모든 온도에서 산생성율이 0.03～0.04 mg VFAs/mg TCODo 범위에 있으므로 산생성율에 미치는 반응온도의 영향은 거의 없는 것으로 생각된다. 따라서 하수처리장에서 생 슬러지를 펜톤 산화시킨다면 25℃에서 10분 정도 처리하는 것이 좋을 것으로 생각된다.

3.3. 가용율 변화 및 슬러지 감량효과

Fig. 7에 반응온도별 가용율 변화를 나타내었다. 산화반응에 의하여 하수 슬러지의 고형물이 분해 후 용해성 물질로 전환되어 가용율은 초기에는 증가하지만 반응시간이 길어질수록 가용율은 감소가 된다. 모든 온도에서 반응초기에 가용율이 증가하다가 반응시간 5분 이후 가용율이 떨어지는 것을 볼 수 있는데 용해성 물질이 VFAs나 최종산물인 이산화탄소로 전환되는 것이 하나의 원인인 것으로 생각된다. 반응 온도 25℃, 0.62 M H_2O_2, 0.007 M Fe^{2+}에서 이산화탄소 검지관을 이용하여 10분간 발생한 이산화탄소를 측

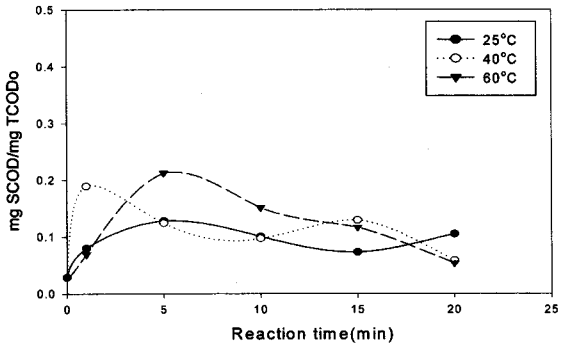


Fig. 7. Variation of degree of solubilization according to reaction time and temperature.

Table 3. Effect of H_2O_2 concentration on removal of VSS

H_2O_2 concentration	Removal of VSS (%)
2.08 M	63
1.04 M	56
0.62 M	47
0.21 M	44

정한 결과 약 500 ppm 이었으며, 반응온도 40℃ 및 60℃에서 각각 약 1,000 ppm과 1,400 ppm의 이산화탄소가 발생됨을 확인하였다. 이를 통해 반응온도가 증가할수록 유기물 분해에 의한 이산화탄소 생성량이 증가하고 이에 따라 가용율이 감소되는 것으로 추측된다. 최대 가용율은 반응온도 60℃, 반응 시간 5분에서 0.22 mg SCOD/mg TCODo (가용율 22%)를 보였다.

펜톤 산화 반응에 의해 VFAs가 생성되는 동안 하수 슬러지 내의 유기물 무게 감량이 얼마나 되는지 알아보았다. 펜톤 산화공정에 의하여 난분해성 유기물들이 용존 되면서 반응 후 남아 있는 고형분 속의 유기물은 감소할 것으로 판단된다. Table 8은 반응 온도 40℃, 반응 시간 10분, 0.007 M Fe^{2+}에서 과산화수소 농도에 따라 제거되는 VSS를 나타내었다. VFAs 생성과는 달리 과산화수소 농도가 높을수록 제거되는 VSS가 증가하였다. 펜톤 산화 시 VFAs가 최대로 생성된 0.62 M H_2O_2에서 제거되는 VSS는 약 47%였고 2.04 M H_2O_2에서는 유기물의 63%가 감량되어 펜톤 산화가 슬러지 감량차원에서도 효율적인 방법임을 알 수 있다.

3.4. pH의 영향

일반적으로 난분해성 물질의 처리를 목적으로 하는 펜톤 산화 반응은 pH의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Gogate 등에 의하면 pH에 따라 OH 라디칼의 활성은 pH의 영향을 받으며 펜톤 산화 반응은 초기 pH 3~5 정도에서 산화 반응이 잘 진행되는 것으로 알려져 있다.[18]

본 연구는 일반적인 펜톤 산화의 완전 산화 개념이 아닌 중간 생성물인 유기산 생성을 목적으로 하므로 pH의 영향이 일반적인 펜톤 산화 반응과는 다르게 나타날 가능성이 있다. 이를 확인 하고자 VFAs 생성에 초기 pH가 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 실험을 수행하였으며 초기 pH 3, 5 및 6.3에서 실험한 결과를 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 유기산의 생성농도나 시간에 따르는 농도변화는 초기 pH 값에 관계없이 거의 유사하였다. 따라서 초기 pH 3~6.3에서는 pH의 영향은 거의 없다고 생각된다.

3.5. 유사 펜톤 산화 공정

펜톤 산화에서 주로 Fe^{2+}이 촉매로 사용되고 있지만 Fe^{2+} 대신 다른 전이금속(구리, 알루미늄, 아연 등)을 촉매로 사용해도 OH 라디칼의 생성을 촉진시켜 산화력을 높일 수 있다고 알려져 있다.[15] 본 연구에서는 세 종류의 전이금속(구리, 알루미늄, 아연)을 촉매로 사용하여 Fe^{2+}와 유기산 생성 특성을 비교하였다. 전이금속에 의한 OH 라디칼 생성반응 기구는 다음과 같다.[19]

$$M(X) + O_2^{\cdot -} \rightarrow M(X-1) + O_2 \quad (5)$$

$$2\ O_2^{\cdot -} + 2H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (6)$$

$$M(X-1) + H_2O_2 \rightarrow M(X) + OH\cdot + OH^- \quad (7)$$

전이 금속이 reactive oxygen species 의해 반응 (5)와 (6)에서 환원이 된 후에 과산화수소와 반응하여 반응(7)에서 OH 라디칼을 생성한다.[19] 생성된 OH 라디칼이 유기물을 산화시키는 유사 펜톤 산화 반응이 진행된다.

펜톤 시약의 적정농도인 과산화수소 0.62 M, 반응온도 25℃에서 전이금속을 각각 0.007 M 주입하여 실험한 결과를 Fig. 9에 수록하였다. 세 전이금속 촉매의 경우 모두 반응시간 1분 후에는 유기산 농도가 거의 변화가 없어 반응은 1분 정도면 종료되는 것으로 보인다. 유기산 생성농도는 Fe촉매와 비교하면 약간 감소되는 경향을 보여주고 있다. 그러나 유사 펜톤산화 반응에 의해서도 유기산이 생성됨을 확인하였고 Fe 사용시 발생될 수 있는 슬러지 증가문제를 해결할 수 있으므로 경우에 따라서는 Fe 대신 촉매로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

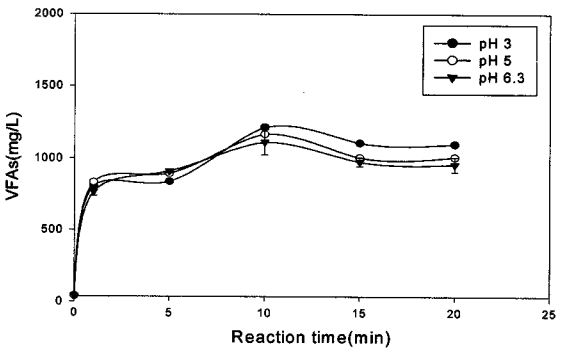


Fig. 8. Effect of initial pH on VFAs production with reaction time (0.62 M H_2O_2, 0.007 M Fe^{2+}, 25℃).

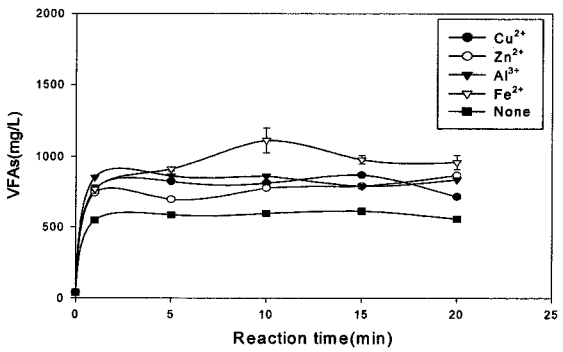


Fig. 9. Effect of transition metal catalyst on VFAs production with reaction time(0.62 M H_2O_2, 25℃).

Table 4. Comparison of VFAs production processes[2,5]

Processes	Sludge type	Reaction temp.(℃)	Reaction press.(atm)	Reaction time	mg VFAs/ mg TCODo	SCOD/ TCODo(%)
Fermentation	Concentrated	35	1	36 hr	0.039	6
WAO	Concentrated	140	15	15 min	0.004	14
	Dewatered	230	33	10 min	0.024	46
H_2O_2 oxidation	Concentrated	80	1	10 min	0.015	85
	Dewatered	90	1	5 min	0.052	80
Fenton's oxidation	Primary	40	1	10 min	0.04	12

3.6. 다른 유기산 생산 공정과의 비교

슬러지를 처리하여 유기산을 생성하는 방법으로 생물학적 발효공정, 고온 및 고압에서 운전하는 습식산화공정, 과산화수소를 산화제로 사용하는 액상산화공정 등이 연구되어 왔다. 발효공정은 유기산 생성에 2~5일 정도의 시간이 필요하므로[3] 장치가 대형화 할 수밖에 없다. 또한 하수 슬러지의 유기물 함량이 낮기 때문에 슬러지에 다른 유기물원(음식쓰레기, 축산폐기물 등)을 혼합하여 처리하는 쪽으로 연구가 진행되고 있다. 습식산화는 고농도 유기물이나 난분해성 물질의 처리에 적합한 공정이며, 일반적인 운전조건은 180~315℃, 5~200 기압, 반응시간은 15~200 min이다. 고온 및 고압이 필요하므로 운전비와 장치비가 고가이며 반응기 부식 및 안전관리의 문제점이 있어 운전조건의 완화에 관한 연구가 진행되고 있다.[4]

본 연구실에서는 여러 종류의 슬러지(농축, 탈수, 1차)를 대상으로 발효, 습식산화(저압), 과산화수소에 의한 액상산화 및 펜톤 산화공정을 수행하여 유기산 생성에 관한 연구를 수행하여 왔다. 연구 결과를 Table 4에 수록하였다. Table 4에서 유기산 생성율은 과산화수소 산화공정이 가장 높았으나 슬러지 대비 10~50%의 과산화수소가 투입된 경우로 과산화수소 사용량이 과도하기 때문에 경제성이 의문시 된다. 펜톤 산화와 비슷한 산 생성율을 보인 발효공정도 앞에서 언급한 바와 같이 체류시간이 펜톤 산화의 200배 이상이 소요되어 실용화 가능성이 떨어진다. 습식산화공정은 고온과 고압이 필요하여 안전성이 문제가 될 뿐만 아니라 운영비와 장치비가 가장 많이 소요되는 공정으로 생각된다. 따라서 유기산 생성에는 적합하지 않고 난분해성 물질의 처리 등 특수한 경우에 사용할 수 있는 공정으로 판단된다. 펜톤 산화공정은 소요되는 펜톤 시약이 소량이고, 실온에서도 조업이 가능하므로 에너지 비용이 저렴하며, 반응시간이 10분 정도이므로 소규모 설비로도 조업이 가능한 장점이 있다. 따라서 공정의 비용과 성능을 감안하여 실용화 가능성을 평가한다면 펜톤 산화공정이 가장 우수하다고 생각된다.

4. 결 론

펜톤 산화공정에 의한 하수처리장 1차 슬러지로부터 유기산 생성특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 저 농도의 Fe를 촉매로 사용하는 펜톤 산화반응으로 1차 슬러지를 처리시 촉매를 사용하지 않은 경우와 비교하여 과산화수소 농도를 3.7배 낮추고도 유기산 생성량을 4배 정도 증가시킬 수 있었다.

2) 펜톤 시약의 적정농도는 0.62 M H_2O_2, 0.007 M Fe^{2+} 이었으며, 반응온도는 25℃, 반응시간은 10분 정도가 적당한 것으로 생각된다.

3) 가용율은 반응초기에 증가하다가 반응시간 5분 이후 감소하였으며 최대 가용율은 반응 온도 60℃, 반응 시간 5분에서 0.22 mg SCOD/mg TCODo(가용율 22%)를 보였다. VSS는 2.04 M H_2O_2 사용시 최대 63%가 감량되어 펜톤 산화가 슬러지 감량차원에서도 효율적인 방법임을 알 수 있다.

4) 초기 pH 3~6.3에서 유기산 생성에 미치는 pH의 영향은 관찰되지 않았다. 세 종류의 전이금속(구리, 알루미늄, 아연)을 촉매로 사용하여 Fe^{2+}와 유기산 생성 특성을 비교한 결과 유사 펜톤 반응의 경우 유기산 생성농도가 Fe^{2+} 사용 시보다 약간 감소하였으나 필요할 경우 Fe 이외의 전이금속도 촉매로 사용할 수 있을 것으로 생각된다.

5) 하수 슬러지로부터 유기산을 생산할 때 발효공정, 습식산화, 과산화수소 산화공정과 비교하여 펜톤 산화공정이 고농도의 유기산을 단 시간 내에 제조할 수 있는 경제성 있는 우수한 공정임을 확인하였다.

사 사

본 연구는 숭실대학교 교내연구비 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김형석, 송영채, 성낙창, "1차 하수슬러지의 유기산 발효에 미치는 HRT의 영향," 폐기물자원화, **10**(3), 68~73(2002).
2. 남영우, 박태욱, 한금석, "발효와 습식산화에 의한 농축 슬러지로부터 유기산 생성 특성에 관한 연구," 한국폐기물학회지, **21**(3), 223~233(2004).
3. 민경석, 정용준, 압둘라만칸, "일차슬러지, 분뇨 및 축산폐수를 혼합한 산발효," 대한토목학회논문집, **21**(1-B), 75~83(2001).
4. 안재환, 조완선, 지재성, 배우근, 이미경, "습식산화 반응에서 촉매 및 pH가 하수 슬러지의 분해에 미치는 영향", 대한환경공학회지, **26**(10), 1086~1092(2004).
5. 남영우, 박태욱, "과산화수소에 의한 탈수 슬러지로부터 유기산 생성 특성," 대한환경공학회지, **26**(6), 649~656(2004).
6. 원종철, 이종윤, 안웅헌, 남궁원, 윤조희, "Feton 산화공정을 이용한 매립지 침출수 처리," 한국폐기물학회지, **16**(3), 314~321(1999).

7. 조민정, "펜톤 산화에 의한 침출수처리의 반응속도론적 해석," 고려대학교 석사학위논문(1999).
8. 김동현, 이경혁, "펜톤 산화반응을 이용한 유기산세정 약품 처리," 한국수질보전학회, **14**(1), 13～19(1998).
9. Meric, S., Kaptan, D., and Olmez, T., "Color and COD Removal from Wastewater Containing Reactive Black 5 using Fenton's Oxidation Process," *Chemosphere*, **54**, 435～441(2004).
10. 원찬희, 차승원, 이순영, "펜톤 산화 및 백색부후균을 이용한 축산폐수 중의 난분해성 물질의 제거," 대한환경공학회지, **25**(6), 670～675(2003).
11. 이상호, 문혜진, 김유미, "펜톤 산화 방법에 따른 염색폐수 처리 효율 향상에 관한 연구", 대한환경공학회지, **25**(1), 87～93(2003).
12. Debellefontain, H., Chakchouk, M., Foussard, N., Tissot, D., and Striolo, P., "Treatment of Organic Aqueous Wastes : Wet Air Oxidation and Wet Peroxidation Oxidation," *Environ. Pollut.*, **92**(2), 155～164(1996).
13. Friedman, A. A., "64 Characteristics of Residues from Thermally Treated Anaerobic Sludges," *Proc. 42nd Industrial Waste Conf.*, Perdue University, 629～649(1987).
14. Joglekar, H. S., Samant, S. D., and Joshi, J. B., "Kinetics of Wet Air Oxidation of Phenol and Substituted Phenols," *Water Res.*, **25**(2), 135～145(1991).
15. Neyens, E., Baeyens, J., Weemaes, M., Deheyder, B., "Pilot-scale Peroxidation (H_2O_2) of Sewage Sludge," *J. Hazard., Mater.*, **B98**, 91～106(2003).
16. Anabela, M. F. M., Madeira, L. M. P., Boaventura, R. A. R., and Coasta, C. A. V., "Fenton Oxidation of Cork Cooking Wastewater-Overall Kinetic Analysis," *Water Res.*, **37**, 3061～3069(2003).
17. Quitain, A. T., Faisal, M., Kang, K. Y., Daimon, H., and Fujie, H., "Low-Molecular-Weight Carboxylic Acids Produced from Hydrothermal Treatment of Organic Waste," *J. Hazard. Mater.*, **B93**, 209～220(2002).
18. Gogate, P. R. and Pandit, A. B., "A review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions," *Adv. Environ. Res.*, **8**, 501～551(2004).
19. Stohs, S. J., and Bagchi, D., "Review Article - Oxidation Mechanism in the Toxicity of Metal Ions," *Free Radical Biol. Med.*, **18**(2), 321～336(1995).