

Fenton 산화공정과 Zeolite 흡착공정을 연계한 축산폐수처리에 관한 연구

조창우[†] · 김윤정 · 정팔진^{*}

전라북도 보건환경연구원

^{*}전북대학교 환경공학과

A Study on Treatment of Livestock wastewater using Fenton Oxidation and Zeolite Adsorption Process

Chang-Woo Cho[†] · Youn-Jeong Kim · Paul-Gene Chung^{*}

Public Health Environment Institute of Jeollabuk-do

^{*}Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

(Received 28 April 2005, Accepted 15 June 2005)

Abstract

The objective of this study was to remove non-biodegradable matters and ammonia ion in livestock wastewater using Fenton oxidation and Zeolite adsorption process. After coagulation process as 1st treatment, non-biodegradable matters remained after 1st treatment were removed by using OH radical produced in Fenton oxidation process. Zeolite as cation adsorption process was used to remove ammonia ion in 2nd treatment water. As a result of treatment using these processes, NBDCOD removal efficiency was over 90% and ammonia ion was almost removed. Most aromatics or polynuclear aromatics like benzene, phenol and scatol in livestock wastewater wasn't detected after Fenton oxidation process.

keywords : Coagulation, OH radical, Fenton oxidation process, Zeolite, NBDCOD

1. 서론

산업의 발전과 인구의 증가 그리고 국민소득의 증대로 인하여 식생활 문화도 많은 변화가 일어났다. 산업화 이전의 곡류위주의 식 습관에서 점점 육류 위주 및 유가공제품의 소비가 증가하며 그에 따른 축산폐수도 더불어 증가하고 있는 추세이다. 2002년 기준으로 축산폐수 발생량은 150,483 m³/day이고, 그 중 전북 지역의 발생량은 13,837 m³/day로 전체 9.2%를 차지하고 있다(환경부, 2004). 축산농가는 증가하고 있으나, 빈약한 재정과 운전관리의 전문성 결여 등 여러 문제점을 내포하고 있다(신 등, 2001).

국내의 축산폐수 처리방법의 경우 주로 생물학적 처리방법을 이용하고 있으며 축산폐수 내의 영양소 제거를 위한 연구는 SBR, A/O공정, 간헐포기공정, A₂O 공정 등에 활성슬러지를 이용하여 수행 중에 있으며 축산폐수의 생물학적인 제거의 어려움을 극복하기 위해 화학적 및 물리적 처리방법도 병행하여 수행하고 있다(최, 2001).

폐수 내에 존재하는 난분해성 물질이 많이 포함된 폐수를 처리하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며(Christian, 1999) 그 예로 O₃, O₃/UV, O₃/H₂O₂ 등의 공법들이 주를 이루고 있고, 이 외에도 고급산화공정 중에 하나인 펜톤(Fenton, 1894) 산화처리공정(조, 1997; 김, 1997; 간, 1999)

에 대한 연구가 매립지 침출수 처리(원 등, 1999) 및 유기세정약품의 처리(김 등, 1998)에 많이 응용되고 있다.

2002년을 기준으로 전라북도 내 축산폐수 공공처리장 8개소에서 축산폐수처리방법으로는 주로 액상부식법(5개소)이 이용되며 그 외 막분리법, B₃, 호기성 생물학적 처리법이 이용되고 있다(전라북도보건환경연구원, 2002). 그러나, 기존 생물학적 처리방법으로는 축산폐수에 존재하는 난분해성 물질 및 고농도의 영양물질을 효과적으로 처리하는데는 어려움이 있다. 따라서 고도처리 기술을 이용하여 축산폐수 내 난분해성(Non-degradable) 유기물질 및 영양염류를 제거하여 배출수질에 적합한 최적 처리방안이 도출되어야 한다. 따라서 본 연구에서는 응집 및 고급산화법(AOP) 중에 하나이며 난분해성이거나 독성물질을 함유한 폐수에 사용되는 Fenton 산화공정과(Gulyas, 1997; Kim et al., 2000) 양이온 흡착력이 뛰어난 제올라이트를 이용하여 폐수 내 난분해성 유기물질의 분해특성 및 암모니아성 질소를 제거하는 목적으로 연구를 수행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 성상분석

본 연구에 사용된 대상폐수는 활성슬러지공법으로 운전되고 있는 전북 왕궁축산폐수 공동처리장의 축산폐수로 유량균등조에서 채취하였으며, 연구에 관련된 각각의 성분분

[†] To whom correspondence should be addressed.
chodoctor@hanmail.net

Table 1. Characteristics of W. Livestock Wastewater

Parameters	Average(mg/L)
pH	7.7
BOD ₅	2,416.0
TCOD _{Mn}	3,000.0
TCOD _{Cr}	10,552.5
SS	8,550
NH ₄ ⁺ -N	660.0
NBDCOD	8,359.2
TBOD ₃ /TCOD _{Cr}	0.23

석 결과의 평균값을 Table 1에 제시하였다.

실험은 총 3단계로 수행하였으며 1단계로 응집침전 공정, 2단계로 Fenton 산화공정 그리고 마지막 단계로는 제올라이트 흡착공정을 이용하였다.

각 단계별로 사용되어진 시약은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Chemicals and Adsorbents used in this study

Process	Chemicals and Adsorbent
Coagulation	FeCl ₃ (36%)
Fenton Oxidation	FeSO ₄ (6.4%), H ₂ O ₂ (35%)
Zeolite Adsorption	Clinoptilolite Zeolite

2.2. 실험 방법

Table 1에 나타난 각각의 항목별 분석방법은 Standard Method(APHA, 1995)와 수질공정시험방법(환경부, 2000)에 근거하여 분석을 수행하였다. 또한 각 공정별 처리수에 존재하는 유기화합물의 분포를 알아보기 위해 가스크로마토그래피/질량분석기(GC/MS)를 이용하였다.

GC는 HP6890 GC/HP 5973MSD로 구성된 장비를 사용하였으며, column은 J&W DB5(30 M×250 μm×225 μm)를 이용하였다. 응집 및 Fenton 산화공정에 사용된 실험장치는 Jar-tester를 사용하였으며 zeolite 흡착공정에 사용된 실험장치는 내경 50 mm, 외경 60 mm, 높이 550 mm인 원통형 반응기를 이용하여 실험을 수행하였다. Fenton 산화공정의 운전조건은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Operation condition of Fenton oxidation process

Step	Reaction Condition	
	velocity (RPM)	Time (min)
pH adjustment	100	10
Rapid Mixing	220~250	60
Neutralization	100	10
Slow Mixing	50~70	20
Sedimentation	-	60

크기가 4×10 mesh인 Zeolite를 이용한 흡착공정의 운전 조건은 폐수유입은 상향류식으로 유입속도는 6, 12, 25mL/min의 3단계로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응집침전 공정

1차 처리공정으로 응집제 FeCl₃를 단계별로 증가시켜 응집침전공정을 수행한 결과 Fig. 1과 같이 주입량이 1,800 mg FeCl₃/L에서 COD_{Cr}의 제거율이 가장 높았으며 적정 주입량 이상으로 주입하는 경우 오히려 제거효율 면에서 역효과를 나타내었으며 슬러지 발생량도 증가하였다. Fig. 2와 같이 철염주입량 증가에 따라 pH도 감소하는데 Fenton 산화공정에서 Fenton reagent를 주입하면 pH는 1.5~2.0정도가 감소하므로 Fenton 산화반응 pH범위가 3.0~3.8정도로 감안하면 응집 pH 범위는 4.5~5.5가 적절하였다.

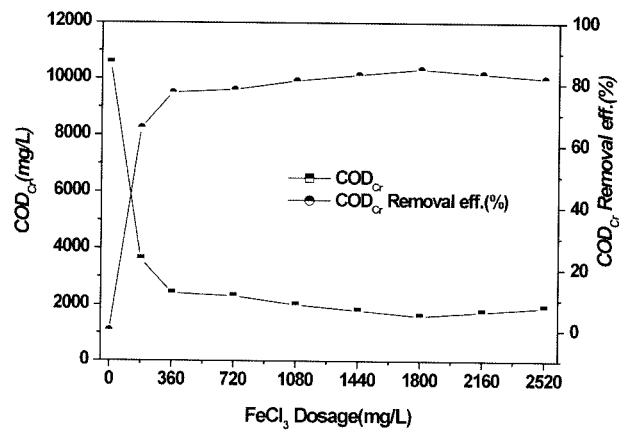


Fig. 1. Variaton of TCOD_{Cr} and removal efficiency for increasing Iron(III) Chloride dosage.

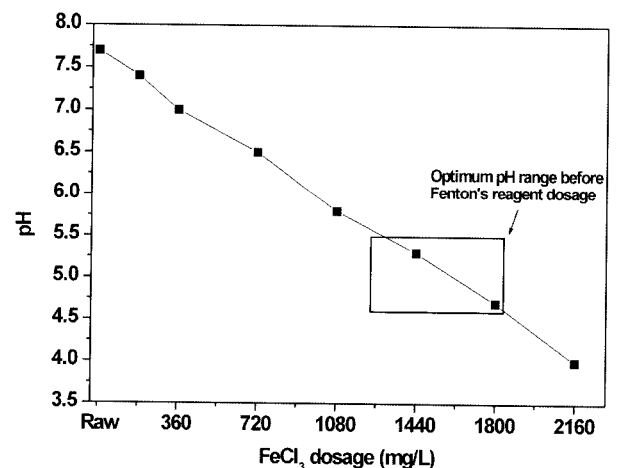


Fig. 2. Optimum coagulation pH range (□) after Iron(III) Chloride dosage.

3.2. Fenton 산화 공정

3.2.1. 난분해성 유기물질 분해특성

응집공정 후 처리수의 BOD₅/COD_{Cr} ratio는 0.31~0.33으로 순양을 필요로 하거나 생물학적 처리가 어려운 상태이므로 2차 처리공정으로 Fenton 산화공정을 선택하였다.

Fenton reagent를 반응 주입비, 주입량, 반응 pH, 반응시간 등 다양한 조건에서 Fenton 산화공정을 수행한 후 난분

해성 물질제거변화를 알아보았다. Fenton 산화공정 중 반응 pH 3.5~3.7에서 촉매제인 FeSO₄와 산화제인 H₂O₂의 주입비를 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 그리고 2.0 범위에서 실험을 수행한 결과 Fig. 3와 Fig. 4와 같이 H₂O₂의 주입량이 1,750 mg/L이며 Fe²⁺/H₂O₂ ratio가 0.8인 경우에 COD_{Cr} 및 난분해성 물질의 제거효과가 가장 높은 결과를 나타내었다. 적정 주입비 이상으로 주입하는 경우 철이온의 과잉주입 때문에 OH 라디칼을 소모하게 되어 유기물을 산화시키는데 필요한 OH 라디칼이 적게 생성되어 유기물과의 반응기회가 줄어들어 COD_{Cr}의 제거효율이 떨어지게 된다.

Fig. 5는 Fenton 산화공정 시 적정 응집 pH를 나타내었다. Fenton 산화공정후 처리수에 존재하는 이온형태의 철을 철염으로 전환시켜 침전시켜야 한다. 그러나 pH가 너무 낮은 경우에는 COD 및 색도에 영향을 줄 수 있다. 따라서 적정 침전 pH를 알아보기 위해 pH는 5.5~8.5범위에서 7 단계로 나누어 실험을 실시하였다.

그림에서 알 수 있듯이 Fenton 산화공정 중 응집 및 침전단계에서 pH 범위가 6.5~8.5사이에서는 제거 효율면에서 큰 차이가 없지만 pH를 높이기 위해 주입되는 NaOH의약품 주입량을 절감하는 면에서 pH 범위를 6.5~7.0으로 선택하였다.

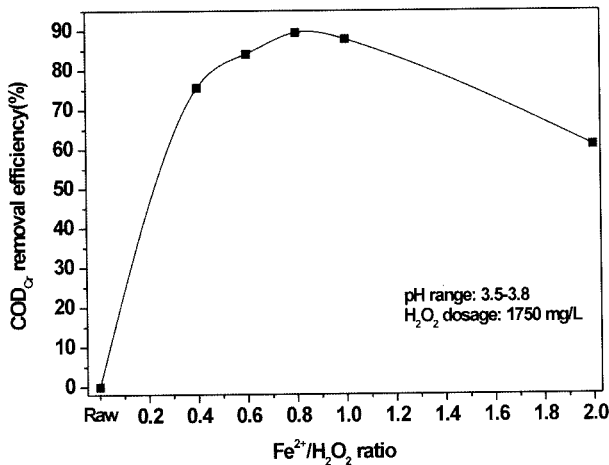


Fig. 3. Variations of TCOD_{Cr} removal efficiency at difference Fe²⁺/H₂O₂ ratio.

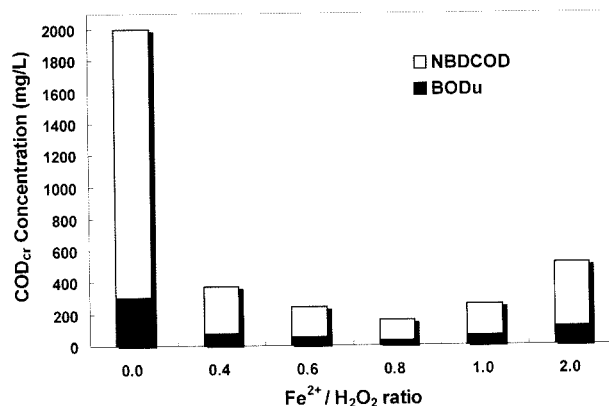


Fig. 4. NBDCOD Variations at difference Fe²⁺/H₂O₂ ratio at 1750 mg/L of H₂O₂ dosage.

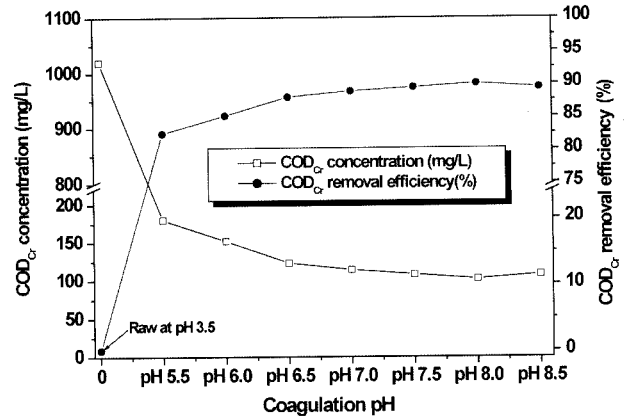


Fig. 5. Variation on COD_{Cr} at difference coagulation pH after Fenton oxidation.

3.2.2. GC/MS 분석

연구에 사용된 축산폐수원수 및 응집공정 그리고 Fenton 산화공정처리 후 각각의 시료에 대하여 GC/MS 분석결과는 Fig. 6~Fig. 9까지 나타내었으며 주요 유기화합물질은 Table 4에 나타내었다.

GC/MS 분석결과 Fig. 7과 같이 원수에 존재하는 대부분의 Carbon 그룹은 C₆부터 C₃₂범위까지 검출되었으며 phenol, benzene 그리고 scatol과 같이 분변에서 나오는 방향성 악취물질 화합물이나 tetramethyleylene sulfone이나 dilauryl phthalate와 같이 피부에 자극을 일으키는 물질들이 검출되었으나 Fenton 산화공정처리를 한 처리수에서는 검출되지 않았으며 Fig. 9에 나타내었다.

Table 4. Distribution of organic compounds in livestock wastewater from GC/MS

Retention time(min)	Name	Formula
5.96	Phenol	C ₆ H ₆ O
7.87	Phenol, 4-methyl-(p-Cresol)	C ₇ H ₈ O
8.63	Cyclohexanecarboxyl acid (Benzoic acid, hexahydro)	C ₇ H ₁₂ O ₂
9.55	Phenol, 2-ethyl-(o-Ethylphenol)	C ₈ H ₁₀ O
10.30	Thiophene, tetrahydro, 1,1 dioxide(tetramethylene sulfone)	C ₄ H ₈ O ₂ S
11.68	1H-Indole(Ketole)	C ₈ H ₇ N
13.00	1H-Indole(Scatole)	C ₉ H ₉ N
14.36	3-methylindole-2(3H)-one	C ₉ H ₉ NO
16.37	(+)-1-(p-Cyanobenzylidene)-2,3:4,5:6,7,tribenzocyclohepta-2,4,6-triene	C ₉ H ₉ N
18.11	6-Aza-5,7,12,14-tetrahiapentacene	C ₁₇ H ₉ NS ₄
19.54	Didodeceyl phthalate	C ₃₂ H ₅₄ O ₄
20.52	octa-Sulfur(Octathioane)	S ₈

3.3. 제올라이트 흡착공정

대상폐수 내에 존재하는 총질소 중 대부분이 암모니아성 질소로 구성되어 있다. 제올라이트는 뛰어난 양이온 교환수

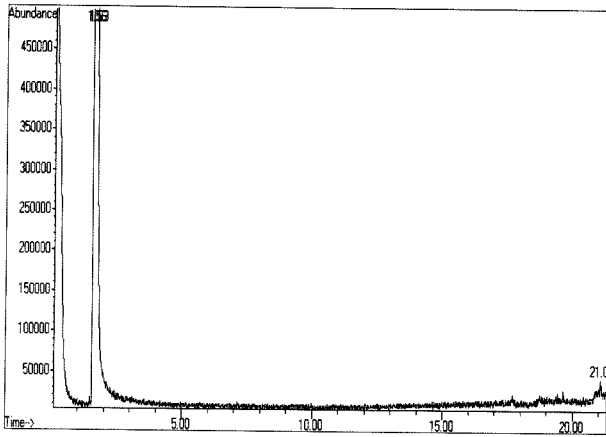


Fig. 6. Analysis of GC/MS result for standard solution.

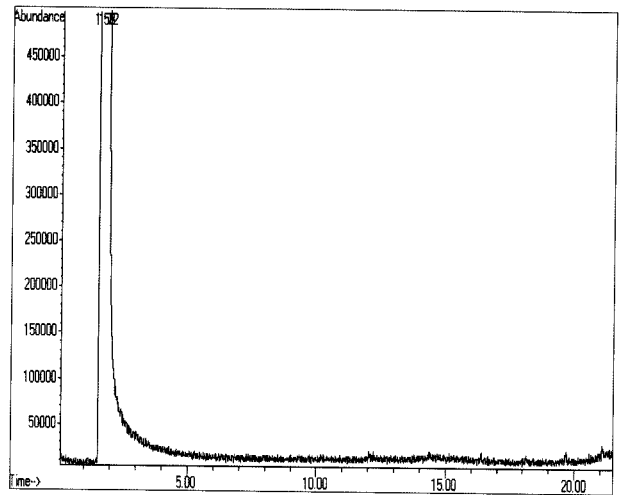


Fig. 9. Analysis of GC/MS result for Fenton oxidation treatment water.

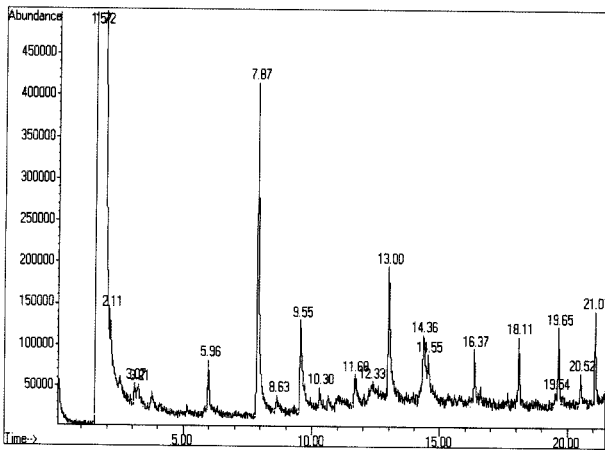


Fig. 7. Analysis of GC/MS result for livestock wastewater.

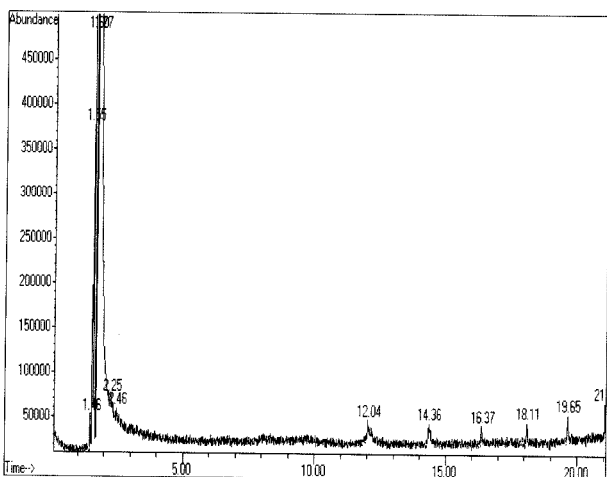


Fig. 8. Analysis of GC/MS result for coagulation treatment water.

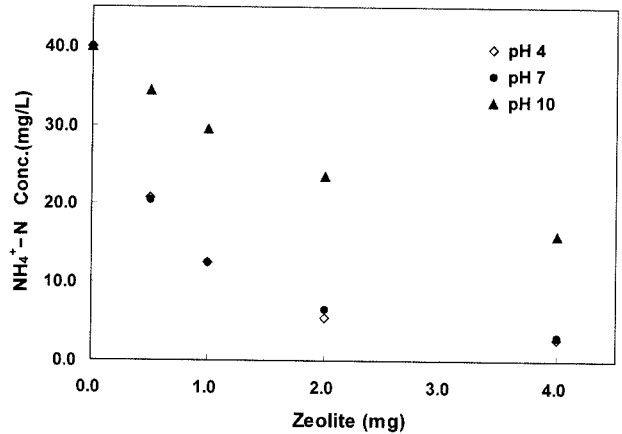


Fig. 10. Effect of variation of pH on ammonium removal by zeolite.

따라서 NH₄⁺-N가 제올라이트에 흡착이 원활하게 수행되기 위해서는 대상폐수의 pH는 산성 또는 중성인 상태가 적합하였다.

Fig. 11은 pH 7인 중성에서 Freundlich 등온흡착식을 이용하여 등온흡착식을 나타내었다. 여기서 X/M은 흡착제 단위 무게당 흡착된 피흡착제의 양이며 C_e는 흡착이 평형상태에 도달했을때 용액 내에 남아있는 피흡착제의 농도이다. 이때 흡착시간은 제올라이트와 암모니아 이온이 충분히 반응할 수 있도록 진탕기에서 24시간동안 반응시켰다.

Fenton 산화공정 후 pH 7인 처리수를 대상폐수로 하여 제올라이트가 충전된 원통형 반응기에 유입유량을 12 mL/min으로 하여 통과시킨 후 처리수의 NH₄⁺-N의 분석한 결과는 Fig. 12에 나타내었다.

원수가 660 mg/L인 대상폐수가 제올라이트 컬럼을 통과한 유출수의 NH₄⁺-N의 농도는 3.4~3.8 mg/L로 99.5%이상의 제거율을 보였다. 유출수의 NH₄⁺-N의 농도는 24시간까지는 일정값을 유지하였으나 25시간이후부터는 유출수의 NH₄⁺-N 농도가 점점 증가하여 30시간 이후에는 급격히 증가하였다. 위 data를 근거로 제올라이트의 컬럼내에서 암모

지 능력을 가지고 있어 본 연구에서는 제올라이트를 이용한 암모니아성 질소제거 실험을 수행하였다.

NH₄Cl 시약을 이용하여 NH₄⁺-N 농도가 40 mg/L인 합성 폐수를 제조하여 pH 변화에 따른 NH₄⁺-N의 흡착효과를 Fig. 10에 나타내었다. pH가 알칼리성 상태에서는 NH₄⁺-N는 암모니아 가스형태로 전환되어 흡착되기가 어렵다.

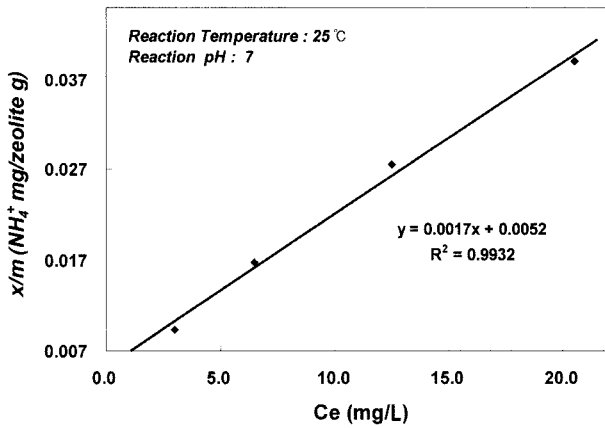


Fig. 11. Adsorption isotherm at pH 7 by Freundlich isotherm formula.

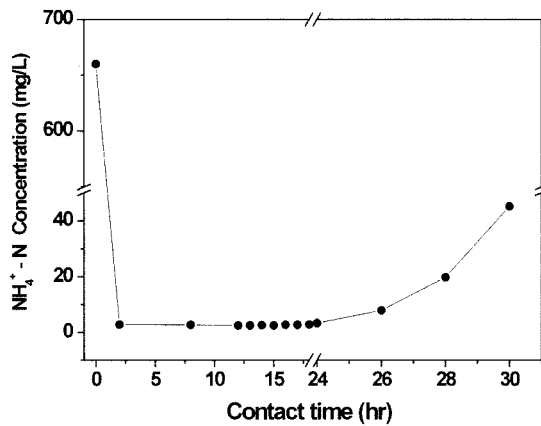


Fig. 12. Variation of NH_4^+ -N removal by zeolite column in case of 12 mL/min of inlet flow rate.

니아성 질소의 유효 이온교환 용량은 11.21 mg/g zeolite였다. 다른 두 조건으로 유입유량이 6 mL/min와 25 mL/min 경우 모두 암모니아성 질소의 제거효율은 99.5%이상이었으나 총 유효이온교환용량은 각각 10.18과 7.8 mg/g zeolite으로 유입유량은 12 mL/min인 경우보다 낮았다.

3.4. 연속 공정 후 성분별 제거효과

축산폐수를 응집, Fenton 산화 그리고 제올라이트 공정을 이용하여 연속적으로 처리한 후 각 성분별 분석결과는 Table 5와 같이 축산폐수처리시설 방류수 수질기준을 만족하였으며 색도는 원수의 색도가 1120ADMI에서 91.2ADMI로 투명한 처리수를 얻었다.

Table 5. Summary of lab-test result (Unit : mg/L)

	BOD	COD _{Mn}	SS	NH ₄ ⁺ -N	T-P
Raw	2,416	3,000	8,550	660	294
Coagulation	380	290	52	655	9.2
Fenton Oxidation	34.5	27.3	4.0	640.2	0.1
Zeolite Adsorption	25.6	22.3	3.8	3.6	0.1

3.5. 성상이 다른 폐수와의 유기물 제거효율 비교

폐수의 유기물 성상이 다른 염색폐수(정, 1995), 매립장 침출수(최, 1999) 그리고 축산폐수에 각각 적용된 Fenton 산화공정의 유기물 제거효과에 대해 Table 6에 나타내었다. 각각의 폐수에 적절한 조건을 선택하여 Fenton 산화공정을 수행한 결과 과수 1 mg에 대한 유기물 제거량은 축산폐수의 경우가 0.78 mg로 가장 높게 나왔으며 Fe²⁺/H₂O₂ ratio 또한 가장 적은 비율로 주입되어 슬러지 발생이 상대적으로 적게 발생하였다. 이것은 성상이 다른 폐수에 같은 조건으로 Fenton 산화공정을 적용할 수 없으며 폐수 특성에 맞는 조건을 선택해야하는 것을 의미한다.

Table 6. Degradation Characteristics of organics at different wastewater using Fenton oxidation process(정, 1995; 최, 1999)

	Livestock Wastewater	Leachate Wastewater	Dying Wastewater
Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ratio	0.8	1.5	6.0
Reaction time(min)	90	180	60
COD _{Cr} Influent(mg/L)	1520	390	790
COD _{Cr} Effluent(mg/L)	160	180	40
COD _{Cr} removal eff.(%)	89.5	53.8	94.9
removal COD _{Cr} (mg)/H ₂ O ₂ (mg)	0.78	0.12	0.63

4. 결론

응집, Fenton 산화 그리고 Zeolite 공정을 이용한 축산폐수 처리 결과는 다음과 같다.

- 1) FeCl₃를 이용한 응집 공정을 이용한 실험 결과 주입비 및 유기물 제거효율을 고려하여 적정 주입량은 1,800 mg FeCl₃/L이다. 그러나 응집처리수가 방류수 수질기준에 적합하지 않았으며 T-N의 제거효과가 미미하고 BOD₅/COD_{Cr} ratio범위가 0.31~0.33이므로 후속공정이 필요하였다.
- 2) 2차처리로 Fenton 산화공정을 이용한 결과 적정 주입비 (Fe²⁺/H₂O₂ ratio)는 0.75~0.80 범위이며 반응시간은 90 분, 반응 pH는 3.5~3.7, 최종 응집 pH는 6.5~7.0이며, 적정 주입조건으로 실험한 결과 처리수는 총질소를 제외하고는 방류수 수질기준(BOD, COD, SS, T-P)에 적합하였다.
- 3) 축산폐수원수 및 응집공정 그리고 Fenton 산화공정처리 후 각각의 시료에 대하여 GC/MS 분석결과 원수에서는 여러 종류의 방향족 탄소화합물질들이 검출이 되었으나 Fenton 산화 처리 후 이러한 방향족 화합물질 대부분이 불검출되었다.
- 4) Fenton 산화처리 후 잔존한 T-N 중 NH₄⁺-N을 제거하기

- 위해 Zeolite를 이용한 결과 640.2 mg/L의 원수가 유입되어 이온교환을 거쳐 나온 처리수는 3.6 mg/L 이었다.
- 5) 응집, Fenton 산화 그리고 Zeolite 흡착공정을 이용한 축산폐수 처리 결과 5개 항목(BOD₅, CODMn, SS, T-N, T-P)모두 방류수 수질기준에 적합하였으며, 색도는 Adams-Nickerson시험법에 의한 분석할 결과 원수의 색도가 1120ADMI에서 25.0ADMI로 투명한 처리수를 얻었다.
- 6) 본 연구에 사용된 축산폐수의 COD_{Cr} 1 mg을 제거하는데 약 H₂O₂ 1.3 mg이 소요되므로 원수에 Fenton 산화공정을 직접 적용하는 것 보다는 방류수에 적용하는 것이 약품비 및 슬러지 발생량을 줄이는 데 더 효율적이라고 생각된다.

사 사

본 연구는 전라북도 보건환경연구원 연구사업으로 추진하여 2004. 7월 특허를 취득하였다. 연구활동 및 특허 취득이 원활하게 수행할 수 있도록 도움을 주신 전라북도 보건환경연구원장님 이하 폐기물분석과 직원들에게 감사의 뜻을 전합니다.

참고문헌

- 간은성, Fenton 및 H₂O₂/UV 공정을 이용한 제지폐수의 처리 특성, *한국폐기물학회지*, **16**(5), pp. 474-477 (1999).
- 김동현, 이경혁, Fenton 산화반응을 이용한 유기산 세정약품 처리, *한국수질보전학회*, **14**(1), pp. 13-19 (1998).
- 김성권, 펜톤산화에 의한 제지폐수의 COD저감, *한국공업화학회지*, **1**, pp. 562-1123 (1997).
- 신정훈, 정윤철, 노수홍, 이상민, 손대회, MBR을 이용한 축산폐수중의 유기물 및 질소제거, *대한환경공학회지*, **23**(8), pp. 1275-1284 (2001).
- 원종철, 이종윤, 안용현, 남궁원, 윤조희, Fenton 산화공정을 이용한 매립지 침출수 처리, *한국폐기물학회지*, **16**(3), pp. 314-321 (1999).
- 전라북도 보건환경연구원, *전라북도 축산폐수처리 실태조사*, pp. 3-10 (2002).
- 정준, *Fenton Process*에 의한 염색폐수처리에 관한 연구, 연세대학교 산업대학원 석사학위논문 (1995).
- 조성호, 오존발생장치 및 오·폐수 처리 적용현안(2), *환경기술*, **3**, pp. 24-32 (1997).
- 최의소, *우리나라의 현안문제 : 축산폐수 문제해결을 위한 기술 및 정책 심포지엄*, 고려대학교 부설 환경기술 정책연구소 (2001).
- 최환세, 화학응집 및 펜톤산화공법을 이용한 침출수 중 유기물제거에 관한 연구, 연세대학교 산업대학원 석사학위논문 (1999).
- 환경부, *수질오염공정시험방법* (2000).
- 환경부, *환경통계연감*, **16**, pp. 39-40 (2004).
- APHA, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 19th ed.s, New York (1995).
- Christian, H. Mobins, Wastewater Biofilters used for Advanced Treatment of Papermill Effluent, *Water Science and Technology*, **40**(11~12), pp. 101-108 (1999).
- Fenton, H. J. H., Oxidation of Tartanic Acid in the Presence of Iron, *J. Chem. Soc.(Brit)*, **65**, p. 899 (1894).
- Gulyas, H., Processes for the Removal of Recalcitrant Organics from Industrial Wastewater, *Water Sci. Tech.*, **36**, pp. 9-16 (1997).
- Harber, F. and Weiss, J., The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts, *Proc., Roy., Soc.*, **A147**, pp. 332-351 (1934).
- Kim, S. M. and Vogelpohl, A., Degradation of Organic Pollutants by the Photo-Fenton Oxidation Technology *Chemosphere*, **41**, pp. 1287-1297 (2000).