

## 축산폐수 중의 난분해성 물질 및 암모니아 제거를 위한 Fenton 산화와 Zeolite 이온교환 공정의 적용 가능성

조창우<sup>†</sup> · 김병용 · 채수천 · 정팔진<sup>\*</sup>

전라북도 보건환경연구원

<sup>\*</sup> 전북대학교 환경공학과

## Applicable Feasibility of Fenton Oxidation and Zeolite Ion Exchange Processes for Removal of Non-Biodegradable Matters and Ammonia in Livestock Wastewater

Chang-Woo Cho<sup>†</sup> · Byoung-Young Kim · Soo-Choen Chae · Paul-Gene Chung<sup>\*</sup>

Public Health Environment Institute of Jeollabuk-do

<sup>\*</sup>Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University

(Received 17 May 2007, Accepted 16 August 2007)

### Abstract

Livestock wastewater containing concentrated organic matters and nutrients has been known as one of the major pollutants. It is difficult to apply the conventional activated sludge process to treat livestock wastewater because of high Non-biodegradable (NBD) matter and ammonia. The objectives of this study are to remove NBD matters including aromatic compounds and ammonia in livestock wastewater using Coagulation-Fenton oxidation-Zeolite (CFZ) processes and ascertain applicable feasibility in the field through pilot plant experiment. NBD matters and color remained in the treated water were removed over 92% by Fenton oxidation as the second treatment process. Ammonia was removed by over 99.5% in the zeolite ion exchange process as the last treatment method. From UV<sub>254</sub>, E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio and GC/MS analyses of treated water at each process, the aromatic compound was converted to aliphatic and aromaticity was decreased. In pilot scale test, organics and ammonia removal efficiencies were not much different from the result of lab-scale test at various operation conditions. Furthermore, reaction time and dosage of Fenton reagent in pilot scale experiment reduced by 40 min and 50% rather than in lab-scale test. BOD<sub>5</sub>, COD<sub>Mn</sub>, SS, T-N and T-P of treated water in the pilot-scale experiment also met the effluent standards.

**keywords** : Fenton oxidation, Livestock wastewater, Non-biodegradable (NBD) matter, Zeolite ion exchange

## 1. 서 론

예로부터 우리나라는 농사일을 가장 으뜸으로 하여 1960년 말까지 대부분이 농업에 의존해 왔다. 그러나 1970년대에 들어 고도의 산업화 및 경제 성장으로 식생활 문화가 과거 곡류위주에서 점점 육류 및 유제품의 소비형태로 증가함에 따라 축산폐수 발생량도 증가하고 있다.

축산폐수는 발생원, 수거방법 등에 따라 그 성상이 상당히 달라질 뿐만 아니라 고농도의 유기성 폐수이기 때문에 기존 생물학적 처리로는 한계가 있어 적절한 처리를 위해 고급산화처리(AOP; 강, 1994)의 병행이 요구되어 진다.

축산폐수와 같은 난분해성 유기물질이 많이 포함된 폐수를 처리하기 위한 많은 연구가 진행되었으며(Christian, 1999) 그 예로 O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 등의 공법들이 주를 이루고 있으며, 최근에는 이온화가스를 이용한 처리공법도 연구가 활발히 진행되고 있다(이, 2004; 정 등, 2004). 이 외에도 고급

산화공정 중의 하나인 Fenton 산화처리 공정에 대한 연구가 국내에서도 많이 이루어지고 있다(간, 1999; 김, 1997; 조, 1997).

Fenton(Fenton, 1894) 산화공정이란 촉매제인 황산철(FeSO<sub>4</sub>)과 산화제인 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 사용하여 난분해성 물질을 산화 분해하여 생물학적처리가 용이한 이분해성 물질로 전환시키는 방법으로 사용되거나 최종 공정에 도입하여 미분해된 유기물을 비선택적으로 제거하여 보다 유해성이 적은 물질로 전환시켜 수질의 안정화를 도모하는 처리 방법이다.

본 연구에서는 기존 처리시설의 보강 및 고도산화처리 기술과 양이온 교환능이 뛰어난 zeolite를 이용하여 축산폐수 내 난분해성 유기물질 및 영양염류를 제거하여 배출수질에 적합한 최적 처리방안을 도출하고 시범시설(pilot plant)를 통하여 현장적용가능성에 중점을 두었다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 대상폐수 성분특성

회분식 실험에 사용된 축산폐수는 전라북도 W 축산폐수

<sup>†</sup> To whom correspondence should be addressed.  
chodoctor@hanmail.net

공동처리장으로 유입되는 축산폐수 중 유량 균등조에서 채취하였으며, 연속식실험에 사용된 대상폐수는 처리장에서 생물학적 처리 후 배출되는 방류수를 채취하였다. 연속식에 사용된 유입수는 회분식실험에서 응집침전공정으로 처리한 1차 처리수의 성질과 대부분이 비슷하였다. 각각의 대상폐수의 성질은 Table 1에 제시하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 회분식 실험방법

실험실규모의 실험은 총 3단계로 수행하였으며 1단계로 FeCl<sub>3</sub>을 이용한 응집침전 공정과 후단에 Fenton 산화공정 및 zeolite 흡착공정(전라북도 보건환경연구원, 2005)을 이용하였다.

FeCl<sub>3</sub>를 이용한 응집 공정과 Fenton 산화공정의 운전조건은 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

Zeolite 흡착공정의 운전조건은 내경 50 mm, 외경 60 mm, 높이 550 mm인 원통형 column에 4×10 mesh zeolite를 약 1,100 g을 충전시키고 Fenton 산화처리수를 유입속도가 12 mL/min로 상향류식으로 통과시켰다(전라북도 보건환경연구원, 2005).

2.2.2. 연속식 실험방법

연속식 실험에 사용된 시범시설은 크게 Fenton 산화조, pH 조정조, 중화조, 응집부상조, 제올라이트 흡착탑으로 구성되어 있으며 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. Fenton 산화공정에 사용된 시약은 실험실 실험에서 사용한 종류와 같은 황산철(6.4% FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)과 과산화수소(35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 이용하였으며, 황산철의 경우 액체상태에서 15°C 이하의 온도에서 장시간 노출 시 결정석출이 생성되는 것을 고려하여 조건별 실험을 실시하는 당일 황산 제1철 분말 정량을 녹여서 사용하였다.

양이온 이온교환 공정의 경우에는 Zeolite column 용적은 0.97 m<sup>3</sup>(900 W×900 L×1,200 H)로 충전 높이가 900 mm에 도달 시까지 제올라이트를 충전한 후 Fenton 산화 처리수를 상향류 식으로 이동시켰다.

Table 1. Characteristics of influent used for lab scale and pilot scale experiment

Parameters	Mean (mg/L)	
	Lab-test	Pilot plant
pH	7.7	7.6
BOD <sub>5</sub>	2,416.0	215.0
BOD <sub>U</sub>	3,160.0	277.0
TCOD <sub>Mn</sub>	3,000.0	368.5
TCOD <sub>Cr</sub>	10,550.0	880.2
NBDCOD	7,390.0	603.2
T-N	660	410.6
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	520	369.8
NO <sub>2</sub> -N	1.2	1.0
NO <sub>3</sub> -N	1.8	2.2
T-P	294.0	29.5
BOD <sub>5</sub> /COD <sub>Cr</sub>	0.23	0.28

Table 2. Operation conditions of coagulation process

Step	Reaction condition	
	Velocity (RPM)	Time (min)
Rapid mixing	220 ~ 250	2
Slow mixing	50 ~ 70	5
Sedimentation	-	30

Table 3. Operation conditions 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

2.3. 분석항목 및 방법

각각의 항목별 분석방법은 수질공정시험방법(환경부, 2000)과 Standard Methods(APHA, 1995)에 근거하여 분석

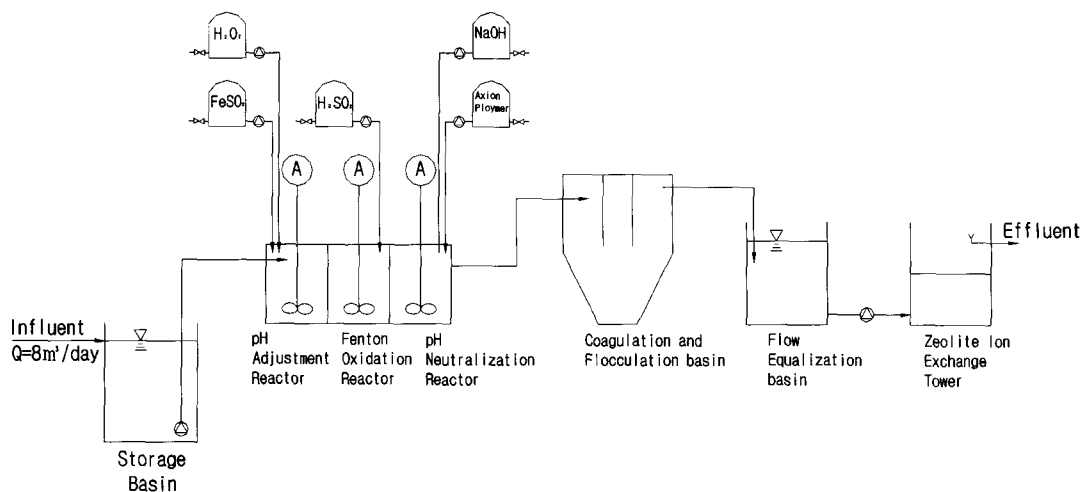


Fig. 1. Schematic diagram for the pilot scale continuous experiment system.

을 수행하였다. 또한 각 공정별 처리수에 존재하는 유기화합물의 특성 및 분포를 알아보기 위해 UV scanning 및 가스크로마토그래피/질량분석(GC/MS)을 이용하였다.

2.3.1. UV scanning

수중의 유기물질의 특성을 파악하기 위해 UV-Vis Spectrophotometer(JASCO V-530)를 이용하여 파장범위 190~900nm에서 흡산원수 및 각 공정별 처리수에 대하여 조사하였다. 각각의 시료는 GF/C로 여과 후 분석하였다. 단 흡산폐수원수와 응집 처리수는 여과 후 각각 15배와 5배 희석하여 사용하였다.

2.3.2. GC/MS 분석

GC분석은 HP6890 GC/HP 5973MSD로 구성된 장비를 사용하였으며, column은 J&W DB5(30 M × 0.25 mm × 0.25 μm)를 이용하였다. 전처리 과정에서 용매제로 Dichloromethan 300을 이용하여 추출한 각각의 시료를 다음과 같은 운전조건(안, 2003)으로 분석을 수행하였다. 운반가스(carrier gas)로 사용되는 불활성 He의 흐름은 24.97 psi와 1 mL/min로 선택하고 oven의 온도는 70°C로 4분간 유지한 후, 10°C/min씩 300°C 높인 후 300°C 3분간 유지되도록 조정하였다. 주입기(injector)의 온도 및 압력은 200°C와 24.97 psi이며 시료주입은 10 μL 실린지(syringe)가 부착된 Auto Sampler로 2 μL씩 자동 주입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식 실험결과

3.1.1. 응집침전공정

1차 처리공정으로 응집제 FeCl<sub>3</sub>를 단계별로 증가시켜 응집침전공정을 수행한 결과 Fig. 2와 같이 응집제 투입량이 증가함에 따라 COD<sub>Cr</sub>의 제거효과가 높아졌으나 360 mg FeCl<sub>3</sub>/L이상 투입하는 경우 제거효과면에서 큰 변화가 없었다. 보통의 경우 철염 투입량이 증가할수록 pH도 감소하는데 2차 처리로 Fenton 산화공정을 선택하는 경우 Fenton reagent를 주입하면 pH는 1.5~2.0정도가 감소하므로 Fenton 산화반응의 적정 pH범위가 3.0~3.8정도로 감안할 때 Fig. 3

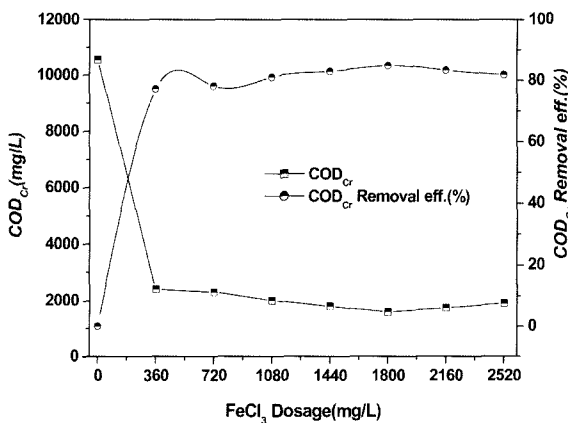


Fig. 2. Effect of FeCl<sub>3</sub> dosage on COD<sub>Cr</sub> removal.

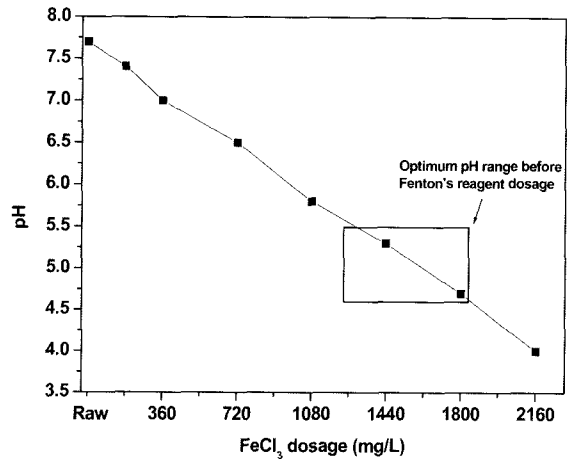


Fig. 3. Optimum coagulation pH range (□) before Fenton's reagent dosage.

과 같이 응집제 투입량에 따른 적정 pH 범위는 4.5~5.5가 적절하다고 판단되므로 적정 응집제 투입량은 1,800 mgFeCl<sub>3</sub>/L로 선택하였다(전라북도 보건환경연구원, 2005).

3.1.2. Fenton 산화 공정 및 Zeolite 양이 은교환공정

1차 응집공정 처리 후 처리수의 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비는 0.31~0.33으로 흡산폐수 원수보다 증가하였으나 여전히 순양을 필요로 하거나 생물학적 처리가 어려운 상태이므로, 후속공정으로 OH라디칼을 발생시키는 Fenton 산화공정을 적용하였다.

Fenton reagent의 반응 주입비, 투입량, 반응시간 조건을 변화시킨 후 난분해성 유기물질제거변화를 조사하였다. Fenton 산화공정 중 반응 pH 3.5~3.7에서 FeSO<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입비를 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 그리고 2.0 범위에서 실험을 수행한 결과 Fig. 4와 같이 주입비가 0.8인 경우 COD<sub>Cr</sub>의 반응속도상수 및 제거효과가 가장 높은 결과를 나타내었다. 이때의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 1,750 mg/L을 주입하였다. 철염을 적정 주입량 이상으로 주입하면 식 (1)과 같이 Fe<sup>2+</sup>는 OH 라디칼과 반응하여 Fe<sup>3+</sup>으로 변환되는 종결단계가 촉진되어 OH 라디칼의 산화력이 감소하여 COD<sub>Cr</sub>의 제거효율이 떨어지는 것으로 사료된다.

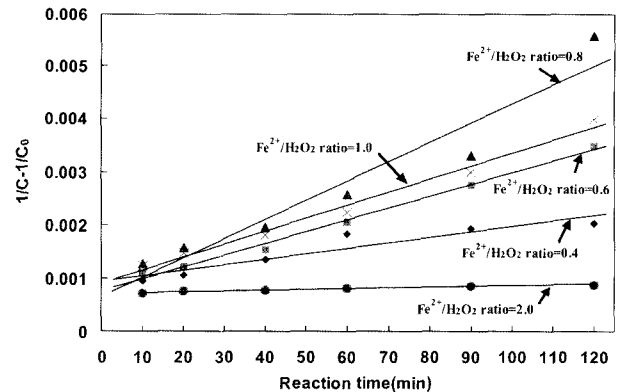


Fig. 4. Second order plot of COD<sub>Cr</sub> on the variation of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ratio for treated water (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage=1750 mg/L).

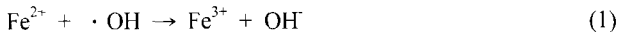


Fig. 5와 같이 난분해성유기물질의 제거량이 최종 BOD 보다 높은 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 다음과 같다. Fenton 산화과정에서 발생하는 OH 라디칼은 유기물을 산화 분해하는데 사용된다. 그러나 산화단계가 많이 진행된 유기산이나 3차 알코올에는 효과적인 분해가 일어나지 않는다(Bowers et al., 1987). 이러한 이유로 대부분이 고분자량의 환원성 상태로 존재하는 축산폐수의 경우 OH 라디칼에 의해 효과적으로 난분해성 물질을 산화되어 제거되므로 생분해성물질보다 제거량이 높은 것으로 사료된다.

Fenton 산화반응시간에 따른 유기물제거효과는 Fig. 6과 같이 반응시간이 60분 이후에서는 제거 효율이 큰 차이를 나타내지 않으므로 60분으로 선택하였다. Zeolite 실험결과 유입유속이 12 mL/min이고 선속도(LV)가 18.3 cm/hr인 조건에서 암모니아성 질소는 660 mg/L에서 2.8 mg/L로 99.6%의 제거효율을 보였으며 반응접촉 후 28시간 이후부터 처리수의 암모니아성 질소의 농도가 점차 증가하였다.

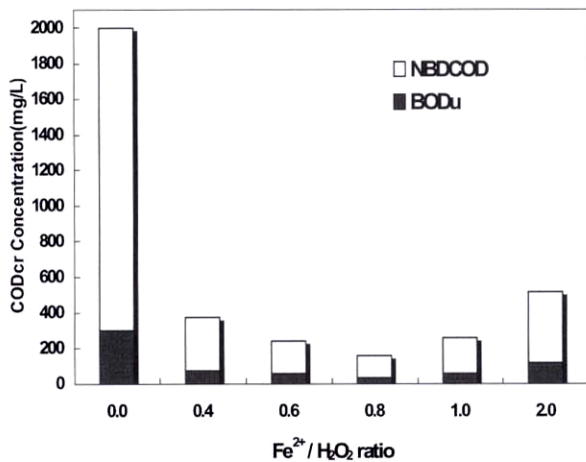


Fig. 5. Effect of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage ratio on NBDCOD removal.

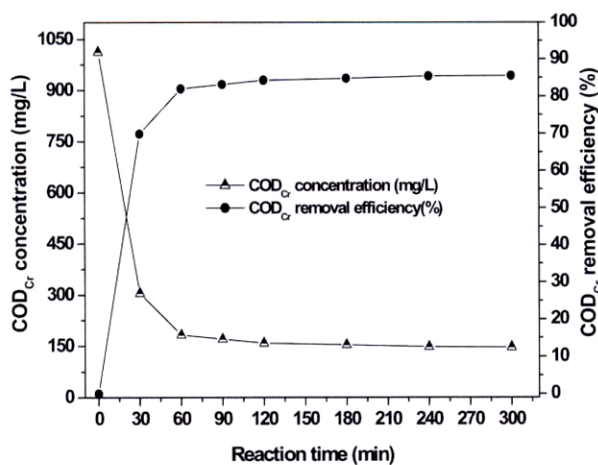


Fig. 6. Effect of oxidation reaction time on remained COD<sub>Cr</sub> removal.

### 3.1.3. 공정별 처리수의 기기분석

#### 3.1.3.1. UV scanning

수중에 존재하는 유기물 특성을 파악하기 위해 15배 희석한 축산폐수 원수 및 각각의 공정별 처리수(응집, Fenton 산화, zeolite)를 UV spectrophotometer를 이용하여 UV 파장범위를 200에서 900 nm까지 전파장으로 scan을 하였다. 측정 결과 Fig. 7과 같이 축산폐수 원수에 비해 Fenton 산화와 Zeolite 공정으로 처리한 처리수의 흡수 봉우리가 매우 낮게 측정된 것을 알 수 있다. 이 때 축산폐수 원수는 특정파장에서 흡수봉우리가 나타나지 않고 파장이 저파장으로 감소함에 따라 흡광도의 값은 점차 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 축산폐수는 단일화합물이 아닌 방향족 화합물이나 다른 유기화합물로 구성되어있어 여러 가지 화학적 기능기를 갖는 물질로 인하여 흡광도가 연속적으로 변하기 때문이다(김, 1997).

Fig. 8은 축산폐수를 각각의 처리공정에 따라 처리하였을 때 처리수의 254 nm에서 UV scan 분석 결과 값과 COD<sub>Cr</sub> (C/C<sub>0</sub>)의 제거에 대해 나타내었다. 이 경우 peak 값이 클수록 농도 또한 높다는 것을 의미한다.

축산폐수 원수를 응집, Fenton 산화 그리고 zeolite 흡착

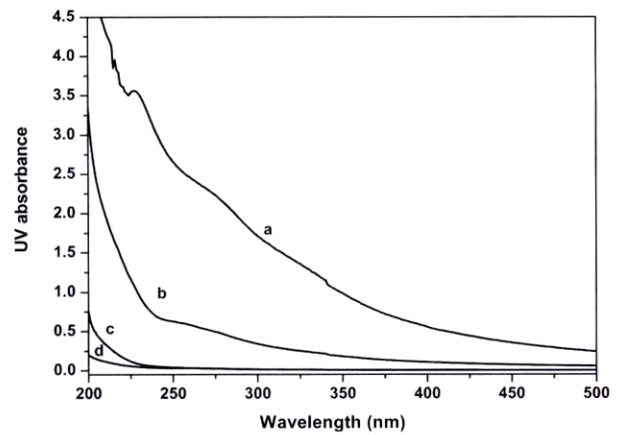


Fig. 7. Absorption spectra of livestock wastewater (a), coagulation treatment water (b), Fenton treatment water (c), zeolite treatment water (d).

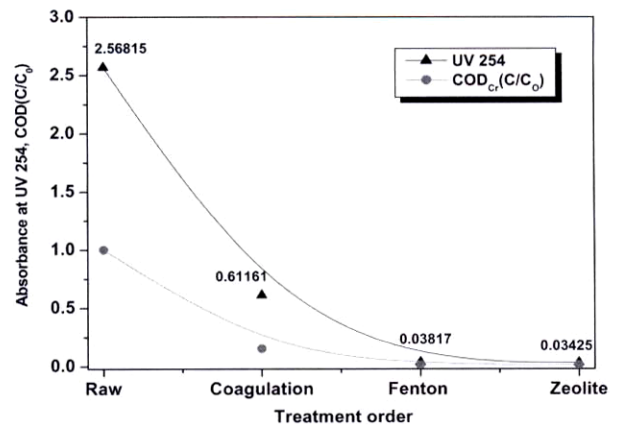


Fig. 8. Absorbance and COD<sub>Cr</sub>(C/C<sub>0</sub>) in different treated water including livestock wastewater. at 254 nm.

공정으로 처리한 후 254 nm에서 흡광도는 2.56815에서 0.03425로 감소하여 98.7%의 제거효율을 보여주었으며 이는 COD<sub>Cr</sub>(C/C<sub>0</sub>)의 제거효과와 비슷한 경향을 나타내었다. 즉 응집공정처리 후 처리수에 잔존해 있는 난분해성 물질은 Fenton 산화공정에서 발생하는 OH 라디칼에 의해 대부분이 분해되었거나 방향족 고리화합물의 무기화(mineralization)를 의미한다.

Peuravuori 등(1997)은 식 (2)와 같이 Humic 물질과 관련하여 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio(absorbance at 250 and 365 nm)와 방향성과는 관계가 있다고 보고하였다.

$$\text{Aromaticity} = 52.509 - 6.780 \cdot (E_2/E_3) \quad (2)$$

식 (2)에서 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio가 낮을수록 분자량이 크고 방향성 정도가 높은 경우를 의미한다. 반대로 처리수의 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio가 원수에 비해 상대적으로 큰 경우에는 방향성을 나타내는 유기물질의 양도 감소하였음을 의미한다. 따라서 축산폐수 원수 및 각 공정별 처리수의 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio(absorbance at 250 and 365 nm)의 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 앞에서 언급한 것과 같이 원수를 각 공정별로 처리한 결과 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio가 높아지며, 방향성 정도가 낮아지는 것을 알 수 있다.

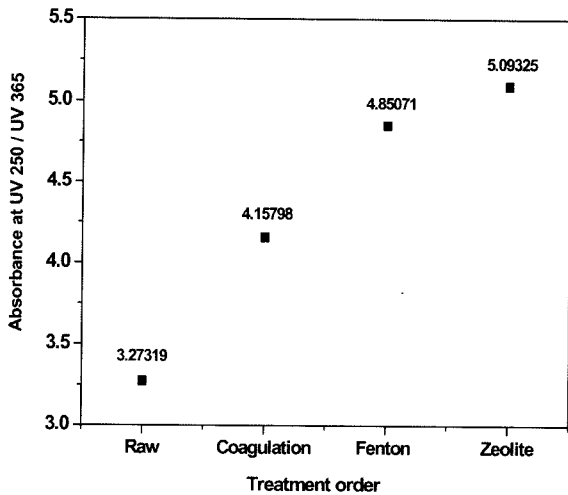
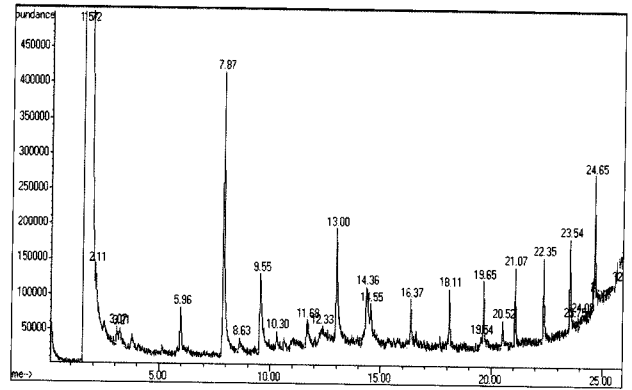


Fig. 9. Variations of E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub> ratio (absorbance at 250 and 365 nm) in different treated water including livestock wastewater.

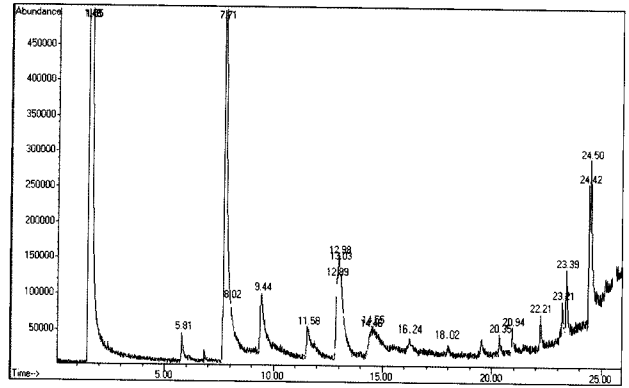
3.1.3.2. GC/MS 분석

Fig. 10부터 Fig. 11까지는 축산폐수원수 및 응집공정, Fenton 산화공정 및 제올라이트 공정으로 연계처리한 각각의 처리수에 대한 GC/MS 분석결과이며 주요 유기화합물은 Table 4에 나타내었다.

GC/MS 분석결과 Fig. 10(a)과 같이 원수에 존재하는 대부분의 C 그룹은 C<sub>6</sub>부터 C<sub>32</sub>범위까지 검출되었으며 phenol, benzene 그리고 scatol과 같이 분변에서 나오는 방향성 악취물질 화합물이나 tetramethylene sulfone이나 dilauryl phthalate와 같이 피부에 자극을 일으키는 물질들이 검출되었으며 Fig. 10(b)와 같이 응집 공정처리 후 일부 phen류는

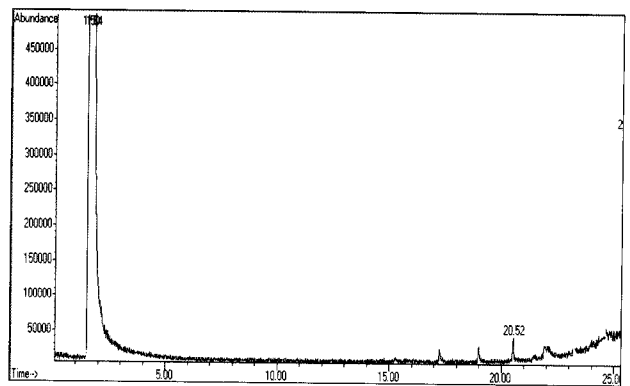


(a)

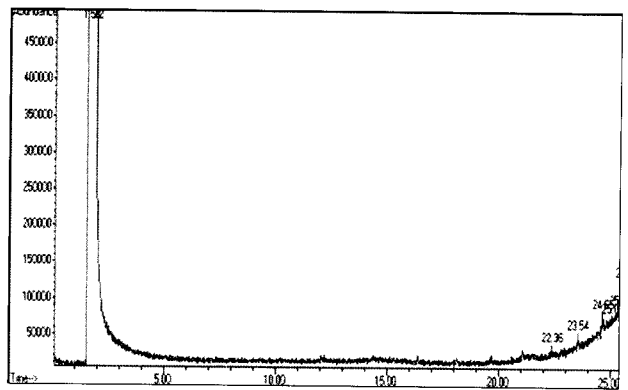


(b)

Fig. 10. Result of GC/MS Analysis for livestock wastewater (a) and Coagulation treatment water (b).



(a)



(b)

Fig. 11. Result of GC/MS Analysis for Fenton oxidation treatment water (a) and Zeolite treatment water (b).

**Table 4.** Distribution of organic compounds for livestock wastewater and each treated water from GC/MS

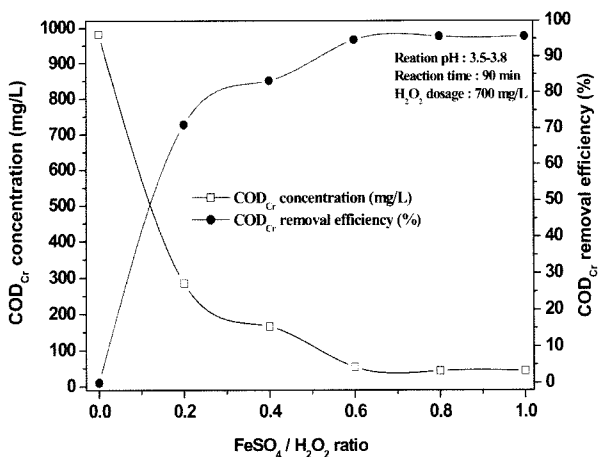
Retention time(min)	Name	Formula
5.81	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
5.96	Phenol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O
7.87	Phenol, 4-methyl-(p-Cresol)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O
9.44	Phenol, 4-ethyl-	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
9.55	Phenol, 2-ethyl-(o-Ethylphenol)	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O
10.30	Thiophene, tetrahydro, 1,1 dioxide (Tetramethylene sulfone)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S
11.57	Benzonitrile, 2-methyl-	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
11.68	1H-Indole (Ketole)	C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> N
13.00	1H-Indole (Scatole)	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N
14.36	3-methylindole-2(3H)-one	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO
16.37	(+)-1-(p-Cyanobenzylidene)-2,3:4,5:6,7, tribenzocyclohepta-2,4,6-triene	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> N
18.11	6-Aza-5,7,12,14-tetrathiapentacene	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> NS <sub>4</sub>
19.54	Didodecyl phthalate	C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>4</sub>
20.52	octa-Sulfur (Octathiocane)	S <sub>8</sub>
21.07	1H-Indole, 5-methyl-2-phenyl-	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N
22.35	1,4-Bis(trimethylsilyl)benzene	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> Si <sub>2</sub>
23.54	1H-Indole, 2-methyl-3-phenyl-	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N

제거되었으나 여전히 다수의 방향족 물질은 검출되었다. 그러나 Fig. 11(a)에 나타낸 것처럼 Fenton 산화공정처리된 한 처리수에서는 phenol류는 검출되지 않았으며 대부분의 방향족화합물질도 제거되었음을 알 수 있다.

**3.2. 연속식 실험결과**

회분식 실험결과를 이용하여 Fenton 산화와 Zeolite 양이온 교환공정을 수행한 결과 Fig. 12에 나타낸 것처럼 회분식 실험결과에 같이 FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 비가 0.8인 경우 가장 높은 제거효과를 얻었다.

회분식 실험과 약품 투입량을 비교하면 회분식 반응인



**Fig. 12.** Effect of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage ratio on COD<sub>Cr</sub> removal in pilot scale experiment.

경우 적정 과산화수소의 투입량이 1,750 mg/L에 비해 연속식 반응 시 과산화수소 투입량은 700 mg/L로 약품투입량이 약 60% 절감되는 것을 알 수 있다. 이것은 회분식에 비해 연속식의 경우 Fenton reagent가 일정하게 투입되면서 Fenton 산화반응 상태를 계속해서 유지해주고 있어 유기물질의 제거가 더 용이하다고 판단된다.

반응시간별 COD 제거효과는 최초 10분이 경과한 후 COD<sub>Mn</sub>은 원수가 466 mg/L에서 192.6 mg/L로 약 58.7%의 제거효율을 보였으며, 50분이 경과 후 처리수가 28.0 mg/L로 약 94.0%의 제거효율을 보였으며 방류수 수질기준(30 mg COD<sub>Mn</sub>/L)에도 적합하였다. 반응시간이 50분 이후에는 약간의 제거효과를 보였으나 거의 차이를 나타내지 않았다.

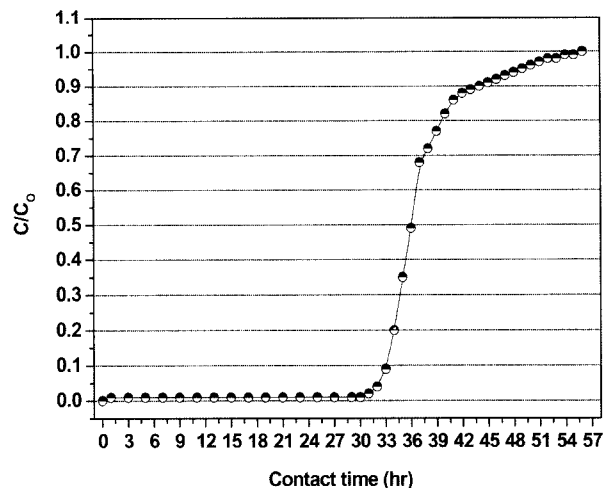
Eisenhauer(1965)는 ABS의 약 80%가 반응시간 약 10분 정도에서 제거가 가능하며 Fenton reagent를 연속적으로 투입하면 반응시간을 단축시킬 수 있다는 주장하였으며 이것은 연속실험이 회분식 실험에 비해 반응시간을 단축시킬 수 있는 이유로 사료된다.

제올라이트 컬럼으로 유입되는 대상 원수 내 존재하는 암모니아성 질소의 농도는 평균적으로 430 mg/L이며, 우기 때를 제외하고는 원수의 농도는 큰 차이를 보이지 않았다.

선속도(LV)는 22.2 cm/hr이며 공탑체류시간(EBCT)은 약 240분이었다.

암모니아성 질소의 거동은 Fig. 13에 나타냈으며 포화상태에 이른 파과 곡선(breakthrough curve)은 S형태를 나타내었다. 수차례 현장반복 실험결과 파과 시점은 유출수의 암모니아성 질소의 농도가 20%(C/C<sub>0</sub> = 0.2)가 되는 접촉 34시간째 지점을 선정하였다. 암모니아성 질소 농도 제거 면에서 대상원수의 농도가 430 mg/L에서 접촉 29시간까지는 2.6 mg/L 이하였으나 이 후 점점 증가하여 접촉 34시간 후 BV(Bed Volume)였으며, 이 후 제올라이트 처리수는 농도가 점점 증가하여 원수의 암모니아성 질소 농도와 같게 되었으며 총 이온 교환량은 10.08 mg/g-zeolite이었다.

연속식 실험 결과 Table 5에 나타낸 것처럼 처리수는 방류수 수질기준에 모두 적합하였다.



**Fig. 13.** The breakthrough curve of ammonium in pilot scale continuous experiment.

**Table 5.** The analysis data of treated water using Fenton oxidation process and zeolite ion exchange process (Unit : mg/L)

Item	BOD <sub>5</sub>	COD <sub>Mn</sub>	SS	T-N	T-P
Raw	290.0	410.0	660.2	400.2	35.7
Fenton oxidation process	11.5	31.0	6.6	375	0.2
Zeolite adsorption process	10.1	28.0	6.0	19.5	0.2
Removal efficiency (%)	96.5	93.1	99.1	95.1	99.4
Water quality standard	30	50	30	60	8

#### 4. 결론

축산폐수를 대상폐수로 하여 응집 침전, Fenton 산화 및 제올라이트 이온교환공정을 조합한 CFZ (Coagulation - Fenton Oxidation - Zeolite Ion Exchange) 공정을 이용한 실험실 규모의 회분식 공정과 시범시설 규모의 연속식 반응조 운전 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

##### 4.1. 회분식 실험

- 회분식 실험에 사용된 축산폐수의 특성은 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 비의 범위가 0.23~0.26으로 생물학적 처리에 적합하지 않은 폐수로, 유기물 중 난분해성 물질은 72.2~78.0%로 높게 나타났다.
- 응집침전공정에서 응집제 주입량에 따라 부유 물질 및 유기물질의 제거효과는 높았으나 처리수의 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> 비는 0.25~0.30 범위로 생물학적 처리 보다는 화학적 처리가 바람직한 것으로 나타났다.
- 화학적 처리법인 Fenton 산화공정 처리 후 적정 조건에서 난분해성 물질은 92% 이상이 제거되고, 암모니아는 zeolite 이온교환 공정으로 99.5% 이상이 제거되었다. 또한 CFZ 공정 후 처리수의 수질은 방류수 수질기준에 적합하였다.
- GC/MS, UV scanning 그리고 E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>를 이용한 각 공정별 처리수의 기기분석 결과 방향족 유기물질은 지방족 화합물이나 저분자 물질로 분해되었다.

##### 4.2. 연속식 실험

- 연속식 실험에 사용된 대상폐수는 W축산폐수 처리장에서 생물학적 처리 후 배출되는 방류수로서 총 유기물질 중 난분해성 물질이 70%를 차지하고 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub> ratio가 0.2~0.3으로 낮아 생물학적 처리가 어려운 것으로 판명되었다.
- 시범시설규모의 연속식 Fenton 산화공정은 실험실규모의 회분식 공정에 비해 약품 주입량은 약 60% 정도 감소하였으며, 처리수의 수질은 방류수 수질기준에 모두 적합하였다.
- 유기물질 및 암모니아의 제거효과는 다양한 조건에서도

제거율이 양호하여 현장 적용가능성을 보였으며, 축산폐수 원수의 전처리 공정보다는 생물학적 처리 공정 방류수의 잔존 유기물질 및 암모니아를 제거하기 위한 후처리공정으로 적합하다고 판단된다.

#### 사 사

연구사업이 원활하게 수행될 수 있도록 도움을 주신 전라북도 보건환경연구원장님 이하 직원여러분들에게 감사의 뜻을 전합니다.

#### 참고문헌

- 간은성, Fenton 및 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 공정을 이용한 제지폐수의 처리 특성, *한국폐기물학회지*, **16**(5), pp. 474-947 (1999).
- 강준원, 고급산화법(AOP)의 수처리 응용, *환경기술*, **1**, pp. 5-7 (1994).
- 김명철, 오존처리에 따른 부식산의 특성변화연구, 석사학위논문, 강원대학교 (1997).
- 안병준, 백색부후균의 변이주인 *Phanerochaete Chrysosporium* PSBL-1을 이용한 축산폐수내 질소제거 및 난분해성 물질 분해특성에 관한 연구, 석사학위논문, 전북대학교 (2003).
- 이은주, 이산화가스과 응집공정을 조합한 축산폐수의 처리 시 용존 유기물의 특성에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **20**(6), pp. 708-713 (2004).
- 전라북도 보건환경연구원, *Fenton 산화와 Zeolite를 이용한 난분해성 폐수처리공법에 관한 연구(중간보고서)*, 전라북도보건환경연구원보(제16호) (2005).
- 정팔진, 이은주, 김민정, 이산화가스에 의한 축산폐수 처리 특성에 관한 연구, *한국물환경학회지*, **20**(1), pp. 37-41 (2004).
- 조성호, 오존발생장치 및 오·폐수 처리 적용현안(2), *환경기술*, **3**, pp. 24-32 (1997).
- 환경부, 수질오염공정시험방법 (2000).
- APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th eds., New York (1995).
- Bowers, A. R., Gaddipati, P., Eckenfelder, W. W. and Monsen, R. M., *Evaluating Chemical Oxidation of Toxic Industrial Wastewater*, Presented at the 60th Annual Conference of the Water Pollution Control Federation, Philadelphia, PA., October, pp. 4-7 (1987).
- Christian, H. Mobins, Wastewater Biofilters used for Advanced Treatment of Papermill Effluent, *Water Science and Technology*, **40**(11-12), pp. 101-108 (1999).
- Eisenhauer, H. R., Chemical Removal of ABS from Wastewater Effluents, *Jour. of WPCF*, **37**(11), pp. 1567-1577 (1965).
- Fenton, H. J. H., Oxidation of tartanic acid in the presence of iron, *J. Chem. Soc.(Brit)*, **65**, pp. 899 (1894).
- Peuravuori, J. and Pihlaja, K., *Anal. Chim. Acta.*, **337**, pp. 133 (1997).