

전기펜톤공정을 이용한 석유화학공장 폐활성슬러지의 감량화 가능성 평가

A study on reduction of excess sludge in activated sludge system from a petrochemical plant using electro fenton process

정종민¹ · 김경일¹ · 심나타리아¹ · 박철희² · 이상협^{1*}

Chung, Chong Min¹ · Kim, Kyung Il¹ · Shim, Natalia¹ · Park, Chul Hee² · Lee, Sang Hyup^{1*}

1. 한국과학기술연구원 환경기술연구단, 2. (주) SK 기술원

(2009년 8월 24일 접수 ; 2009년 10월 6일 수정 ; 2009년 10월 12일 채택)

Abstract

The reduction of excess activated sludge from petrochemical plant was investigated by the electro fenton (E-Fenton) process using electrogenerated hydroxyl radicals which lead to mineralization of activated sludge to CO₂, water and inorganic ions. Factors affecting the disintegration efficiency of excess activated sludge in E-Fenton process were examined in terms of five criteria: pH, H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio, current density, initial MLSS (mixed liquid suspended solids) concentration, H₂O₂ feeding mode. TSS total suspended solid and TCOD_{cr} reduction rate increased with the increasing H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio and current density until 42 and 6.7 mA/cm², respectively but further increase of H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio and current density would reduce the reduction rate. On the other hand, as expected, increasing pH and initial MLSS concentration of activated sludge decreases TSS and TCOD_{cr} reduction rate. The E-Fenton process was gradually increased during first 30 minutes and then linearly proceed till 120 minutes. The optimal E-Fenton condition showed TSS reduction rate of 62~63% and TCOD_{cr} (total chemical oxygen demand) reduction rate of 55~56%. Molar ratio H₂O₂/Fe²⁺ = 42 was determined as optimal E-Fenton condition with initial Fe²⁺ dose of 5.4 mM and current density of 6.7~13.3 mA/cm², initial MLSS of 7,600 mg/L and pH 2 were chosen as the most efficient E-Fenton condition.

Key words : electro fenton (E-Fenton) process, pH, H₂O₂/Fe²⁺ molar ratio, current density, MLSS, H₂O₂ feeding mode

주제어 : 전기펜톤공정, pH, H₂O₂/Fe²⁺ 몰농도비, 전류밀도, 고형물농도, H₂O₂ 주입방법

1. 서론

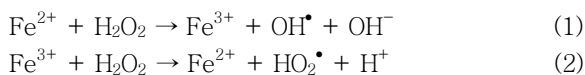
유기성폐수의 처리를 위해 대부분의 하수처리장에서 활성슬러지 공정이 널리 이용되고 있으나 발생하는 잉여슬러지를 처리 및 처분하기 위한 비용이 전체 하수처리비용의 약 50~60% 내외를 차지하는 것으로 알려져 있다

(Mahmood *et al.*, 2006; Buys *et al.*). 이러한 문제를 해결하기 위해 슬러지 감량화 기술에 대한 관심이 점점 높아지고 있으며, 단순매립과 해양투기를 대체할 슬러지 감량화 기술에 대한 다각적인 검토 및 연구가 이루어지고 있다. 특히, 석유화학공장 하수처리장에서 발생하는 잉여활성슬러지의 경우 일반 활성슬러지에 비해 난분해성 물질 및 다양한

* Corresponding author Tel:+82-2-958-6945, Fax:+82-2-958-5839, E-mail: yisanghyup@kist.re.kr(Lee, S.H.)

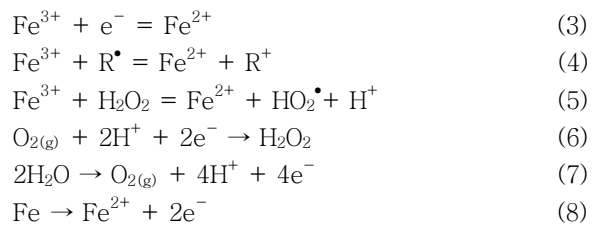
유기물 (petroleum hydrocarbons, benzene hydrocarbons 그리고 nitro-benzene)들이 다량 포함되어 있는 것으로 알려져 있다 (Jirasripongpun, 2002 and Kriipolu *et al.*, 2008). 따라서 석유화학공장에서 발생하는 유기성 잉여활성슬러지에 대한 처분 문제가 중요한 환경 현안이 되고 있으며, 이에 따라 기존의 슬러지 감량화 방법들 (i.e., 알칼리, 열처리, 초음파, cavitation 등)에 비해 더욱 경제적이고 효율적으로 처리할 수 있는 기술개발이 필요한 실정이다 (Jean *et al.*, 2000; Vlyssides, *et al.*, 2004; Hirooka *et al.*, 2009).

고급산화공정 (Advanced Oxidation Processes, AOP)은 OH 라디칼 (OH[•]) 등 강력한 산화제를 생산하여 오염물질을 무해한 이산화탄소, 그리고 무기성 이온으로 산화시키는 공정이다 (Brillas *et al.*, 1998). 특히, 고급산화공정들 중 펜톤산화공정은 H₂O₂ (과산화수소)와 Fe²⁺의 반응에 의해 OH 라디칼을 생산하며, 산화된 Fe³⁺는 H₂O₂와 반응하여 Fe²⁺이온으로 환원되어 지속적으로 반응을 유지하는 공정으로 (식 (1-2)) 화학약품폐수, 염색폐수 그리고 슬러지 개량 등의 처리에 사용되고 있다 (Malik and Saha, 2003; Buyukkamaci, 2004). 그러나 펜톤산화공정의 경우 주입되어진 철 이온에 의한 다량의 수산화물 형태의 슬러지 발생과 H₂O₂의 주입으로 인한 경제성 문제로 인해 높은 산화력을 가짐에도 불구하고 실제 현장적용은 다소 제한적이다 (Hsueh *et al.*, 2005).



최근에는 펜톤산화공정의 문제점들을 보완하기 위하여 여러 연구자들에 의해 전기펜톤산화공정에 대한 연구가 활발히 진행 중에 있으며, 공정의 장점들은 다음과 같다. (I) 식 (1)에 의해 생성된 Fe³⁺ 이온이 음극에서 식 (3-4)에 의해 Fe²⁺ 이온으로 재환원되기 때문에 소량의 철 이온의 주입으로 지속적인 펜톤산화반응을 유지할 수 있어 기존 펜톤산화공정에서 발생하는 수산화물 형태의 슬러지 발생을 최소화 시킬 수 있다 (Huang *et al.*, 2001). (II) graphite,

reticulated vitreous carbon and carbon nanotube 등의 전극을 음극으로 사용할 경우 식 (6-7)에 의해 H₂O₂를 지속적으로 생성하여 H₂O₂ 주입량을 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다 (Zhang *et al.*, 2008). (III) 또한, 철 전극을 양극으로 사용할 경우 식 (8)에 의해 외부에서 철 이온의 주입 없이 지속적으로 Fe²⁺ 이온을 공급할 수 있는 장점을 가지고 있다 (Qiang *et al.*, 2003).



그러나 대부분의 전기펜톤산화에 관한 연구들은 독성물질, 난분해성 유기물질 등에 초점을 맞추고 진행되었으며 (Oturán *et al.*, 2000; Pozza *et al.*, 2005), 슬러지 감량에 적용된 사례는 거의 없다. 이에 본 연구에서는 석유화학공장 폐활성슬러지의 효과적인 감량을 위한 전기펜톤산화공정의 적용 가능성을 평가하였다. 전기펜톤산화공정에 영향을 주는 실험인자로 (I) pH, (II) 주입된 H₂O₂/Fe²⁺ 몰농도비, (III) 전류밀도, (IV) 주입된 MLSS 농도, (V) H₂O₂ 주입방법을 설정하고 최적 감량화 조건을 도출하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상 폐활성슬러지 및 실험시약

본 연구에 사용된 폐활성슬러지는 울산시에 위치한 S사 폐수처리장의 농축조에서 채취하여 협잡물을 제거하기 위해 2 mm sieve로 거른 후 슬러지 성상의 유지를 위해 4°C에서 냉장 보관을 하였다. 대상 슬러지의 기본성상은 Table 1에서 볼 수 있듯이 VSS (volatile suspended solid)/TSS (total suspended solids)비와 SCOD_{cr} (soluble chemical oxygen demand)/TCOD_{cr} (total chemical oxygen demand)비가 40%와 1.3% 내외로 생분해성 유기성물질이

Table 1. Characteristics of activated sludge (Data are averages for triplicate samples)

Parameters	TSS (mg/L)	VSS (mg/L)	TCOD _{cr} (mg/L)	SCOD _{cr} (mg/L)	T-N (mg/L)	T-P (mg/L)	T-Fe (mg/L)	Cl (mg/L)	Alkalinity	Conductivity (μS/cm)	pH
Average	14,400	5,700	8,950	113	1,150	450	19	0.52	2,415	9.8	7.9

상당히 낮은 것으로 나타났다. 반면 T-N, 용존 철농도 그리고 전기전도도가 평균 1,150 mg/L, 19 mg/L, 9.8 S/cm 로 일반 활성슬러지에 비해 높게 나타났다. 대상 폐활성슬러지의 용존 철농도 및 전기전도도가 높아 전기펜톤산화공정에 적합한 것으로 사료된다.

전기펜톤산화반응에 사용된 시약은 H₂O₂ (Junsei chemical, Japan, 35%)와 FeSO₄ · 7H₂O (Junsei chemical, Japan)를 사용하였으며, pH를 조정하기 위해 5N H₂SO₄와 5N NaOH를 사용하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

전기펜톤산화공정에 사용된 실험장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 실험장치는 반응조, 전극, DC 전원공급장치, 교반기 등으로 구성하였다. 반응조는 강화 아크릴 재질로 직경 7 cm, 높이 9.5 cm의 원통형으로 제작하였으며, 전체부피는 1.5 L (유효부피 1.0 L)로 하였다. 반응용액의 균일한 혼합을 위해 모터를 이용하여 70~80 rpm으로 교반시켰으며, 시료 채취를 위해 반응조 하단에서 5 cm 지점에 밸브를 설치하였다. 실험에 사용된 전극 (electrode)은 부식저항 및 전기촉매 활성도가 비교적 높은 titanium에 ruthenium을 코팅한 mesh type 전극 (가로: 5 cm × 세로: 3 cm × 두께 2 mm)을 제작하여 양극 3기, 음극 3기 (유효면적: 150 cm²)를 각각 0.5 cm 간격으로 배열하였다. DC 전원공

급장치는 최대전압 300V, 최대전류 20A의 XANTREX사 (XDC 300-20) 제품을 사용하였다.

실험은 5 부분으로 나누어 진행하였으며, 적용된 실험 조건을 Table 2에 정리하였다. 먼저 폐활성슬러지 감량을 위한 전기펜톤산화공정의 최적 pH 운전조건과 pH에 따른 음극에서 생성되는 H₂O₂ 발생량 (식 (6))을 조사하기 위하여 3차 증류수에 NaCl 시약을 주입하여 전기전도도 (Table 1)를 대상 폐활성슬러지와 같게 유지하며 실험을 진행하였다. 앞선 결과를 바탕으로 H₂O₂/Fe²⁺ 몰농도비, 전류밀도, 주입 MLSS 농도 그리고 H₂O₂ 주입방법을 실험변수로 설정하고 실험을 진행하였다. 본 연구에서는 슬러지 감량율을 나타내는 지표로 TSS, TCOD_{cr} reduction rate를 사용하였다 (식 (9)).

TSS, TCOD_{cr} reduction rate (%) =

$$\frac{[TSS, TCOD_{cr}]_0 - [TSS, TCOD_{cr}]_t}{[TSS, TCOD_{cr}]_0} \times 100 \quad (9)$$

여기서, [TSS]₀와 [TCOD_{cr}]₀는 전기펜톤산화반응 전 주입된 슬러지의 TSS와 TCOD_{cr} 농도이며, [TSS]_t와 [TCOD_{cr}]_t는 전기펜톤산화반응 t시간 후 잔류 TSS와 TCOD_{cr} 농도이다.

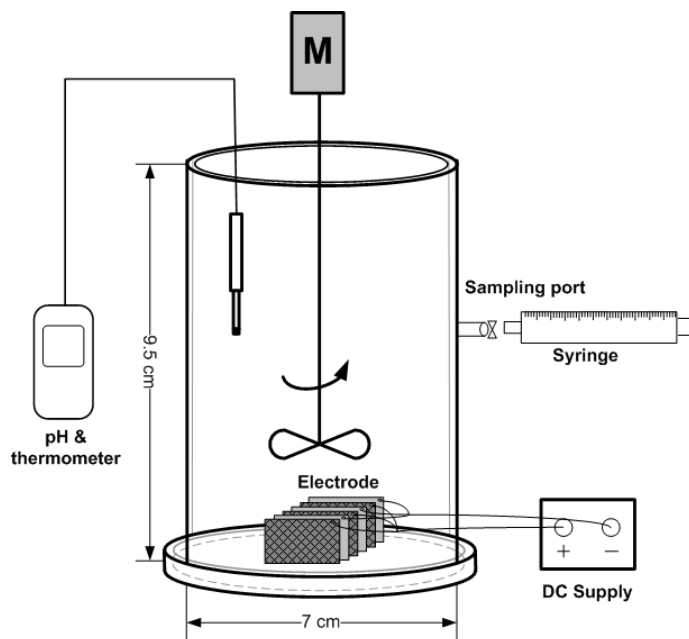


Fig. 1. Schematic diagram of electro fenton process.

Table 2. Condition of each Run for activated sludge reduction

Parameters	Experiments				
	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5
pH	2, 3, 4, 5	2	2	2	2
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ molar ratio	-	14, 28, 42, 56, 70	42	42	42
Current density (mA/cm ²)	3.3	3.3	1.3, 3.3, 6.7, 13.3	6.7	6.7
Initial MLSS concentration (mg/L)	-	7,600	7,600	7,600, 12,100, 15,600, 21,100	7,600
H ₂ O ₂ feeding mode	-	once	once	once	once, twice, three times, four times
Operation time (minute)	30	120	120	120	120

2.3. 분석방법 및 효율계산

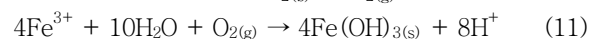
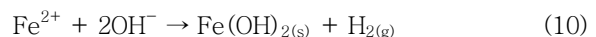
본 연구에서 모든 용존 시료는 원심분리기 (Hanil사, MF-80)를 이용하여 3,000 rpm에서 10분간 원심분리한 후 상등액을 G/FC 필터 (pore size: 0.45 μm)로 여과하여 분석하였다. 전기펜톤산화 후 잔류하는 H₂O₂는 유기물질 측정 시 방해인자로 작용하므로 Na₂SO₃로 전처리하여 방해인자를 제거한 후 유기물질의 농도를 측정하였다. TSS와 VSS는 Standard Method (APHA *et al.*, 1998) 방법으로 분석하였으며, TCOD_{Cr}, SCOD_{Cr}, T-N, T-P, Fe²⁺, Fe³⁺, H₂O₂는 HACH사의 키트를 이용하여 Spectrophotometer (DR/4000, HACH)를 이용하여 측정하였다. pH, 전기전도도 그리고 염도는 pH meter (Orion Model 250A)를 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. pH 따른 용존 철 (Fe²⁺/Fe³⁺)의 변화

펜톤산화공정의 경우 식(1)에 의해 대상오염물질을 산화시킬 수 있는 OH라디칼이 생성되기 때문에 용존 철이 용액 내에서 이온형태로 유지되어야 지속적인 펜톤반응이 일어난다. 본 연구에서는 전기펜톤산화 실험에 앞서 전류밀도 3.3 mA/cm²에서 pH에 따른 용존 철의 농도변화를 조사하기 위해 폐활성슬러지 및 H₂O₂의 주입없이 Run 1 (Table 1)의 조건에서 Fe²⁺와 Fe³⁺의 수중농도를 조사하였으며, pH 조정을 위해 5N H₂SO₄, 5N NaOH 용액을 사용하였다. 실험결과 Fig. 2(a)와 같이 pH가 증가함에 따라 용존 철 이온의 농도가 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. pH 3,

4의 경우 반응시작 5분후 그리고 pH 5의 경우 반응시작과 동시에 용존 철 이온 농도가 급격히 감소하여, 반응시작 후 30분이 경과시점에는 pH 3, 4, 5로 유지된 경우 용존 철 이온 농도가 1.3 mM, 1.2 mM, 0.5 mM 내외로 감소하였다. pH 5.5 이상에서는 Fe²⁺ 이온이 식 (10)에 의해 Fe(OH)_{2(s)}로 침전되며 (Martinez-Huitle and E. Brillas, 2009), pH 1 이상에서는 Fe³⁺가 식 (11)에 의해 Fe(OH)_{3(s)} 형태로 침전되는 것으로 보고된 바 있다 (Daneshvar, 2006). 본 연구에서 pH가 증가함에 따라 용존 철 이온 농도가 감소하는 것은 식 (10-11)에 의해 수산화철 형태로 침전된 것으로 사료된다. 한편, pH 2 조건에서는 반응시간과 무관하게 주입된 용존 철 이온이 지속적으로 이온의 형태로 유지되는 것을 확인하였다. 따라서 전기펜톤산화공정의 경우 주입된 용존 철 이온이 수산화철 형태로 침전되지 않고 이온형태로 유지되어 전기펜톤반응의 촉매로 작용할 수 있는 조건인 pH 2 내외가 최적의 조건으로 도출되었으며, 이는 전기펜톤산화를 위한 최적 pH가 2.8이라는 Oturan 등 (2000)의 연구결과와 유사하다.

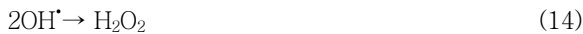


한편, H₂O₂의 외부주입 없이 실험을 진행했음에도 불구하고 Fig. 2(b)에서와 같이 pH 2의 경우 Fe²⁺ 이온이 운전 진행됨에 따라 상당부분이 Fe³⁺ 이온으로 식(1)에 의해 산화된 것으로 나타났다. 이에 대한 원인을 알아보기로자 앞선 실험과 동일한 조건에서 Fe²⁺ 이온의 주입 없이 양극에서

생성되는 H₂O₂의 생성량을 평가하였으며, 결과를 Fig. 2(c)에 정리하였다. 실험결과 전극의 양극에서 식 (6)에 의해 H₂O₂가 생성되는 것을 확인하였다. pH와 무관하게 반응시작 후 5분이 경과한 시점까지 0.12 mM~0.16 mM 내외로 H₂O₂가 증가하며 축적되는 현상을 보이다 그 후 시점부터는 H₂O₂의 축적속도는 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상에 대해 Özcan 등 (2008)은 양극에서 H₂O₂가 O_{2(g)}로 분해되어 축적되는 속도가 감소하는 것으로 보고하였다 (식 (16)). 반응시작 30분경과 후 pH가 2에서 5까지 증가함에 따라 H₂O₂의 축적된 발생량은 0.20 mM에서 0.27 mM로 약간 증가하는 경향을 보였지만, H₂O₂ 발생에 있어 pH에 의한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다 (Özcan *et al.*, 2008). 따라서 Fig. 2(b)에서 Fe²⁺ 이온의 상당부분이 Fe³⁺ 이온으로 산화되어지는 것은 양극에서 생성되는 H₂O₂에 의해 펜톤산화반응이 발생하기 때문으로 사료된다. Liu 등 (2007)은 흑연 양극을 사용하여 전류밀도 0.45 mA/cm², 산소 공급 300 mL/min 조건에서 최대 0.9 mM의 H₂O₂가 발생된다고 보고한 바 있는데, 본 연구에서는 산소의 공급 없이도 비교적 높은 H₂O₂가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. H₂O₂/Fe²⁺ 몰농도비에 따른 영향

일반적으로 펜톤반응에 의해 생성된 OH라디칼의 경우 다양한 경쟁반응에 의해 감소되어 펜톤산화효율이 저감되는 것으로 알려져 있다 (Pozza *et al.*, 2005). 식(12-14)에 의해 주입된 펜톤시약들은 펜톤반응에 의해 생성된 OH라디칼과 반응하여 감소하므로 적절한 H₂O₂와 Fe²⁺의 몰농도비 (R = [H₂O₂]/[Fe²⁺])는 펜톤산화공정에서 중요한 실험인자 중에 하나이다.



본 연구에서는 슬러지 감량을 위한 최적의 R비를 도출하고자 Run 2 (Table 1) 조건에서 실험은 진행하였다. 실험 전 주입된 Fe²⁺의 주입 몰농도는 수산화물 형태의 슬러지 발생을 최소화하기 위해 5.4 mM로 고정하였으며, R 비를 증가시키기 위해 H₂O₂의 주입량을 최대 373 mM까지 증가시키면서 실험을 진행하였다. 실험결과 Fig. 3(a)와 같이 R비가 14에서 42 조건으로 증가함에 따라 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 상승하는 경향을 보였으며, R비가 56, 70 조건에서는 추가적인 증가없이 TSS 감량율의 경우 50% 내외 그리고 TCOD_{cr} 감량율은 55% 내외로 유사한 경향을 보였다.

일반적으로 난분해성 유기물 및 독성물질의 분해를 위한 전기펜톤산화공정의 최적 R비가 2, 33 등이 제시된바 있으나 (Vilve *et al.*, 2009; Malik and Saha, 2002), 본 연구의

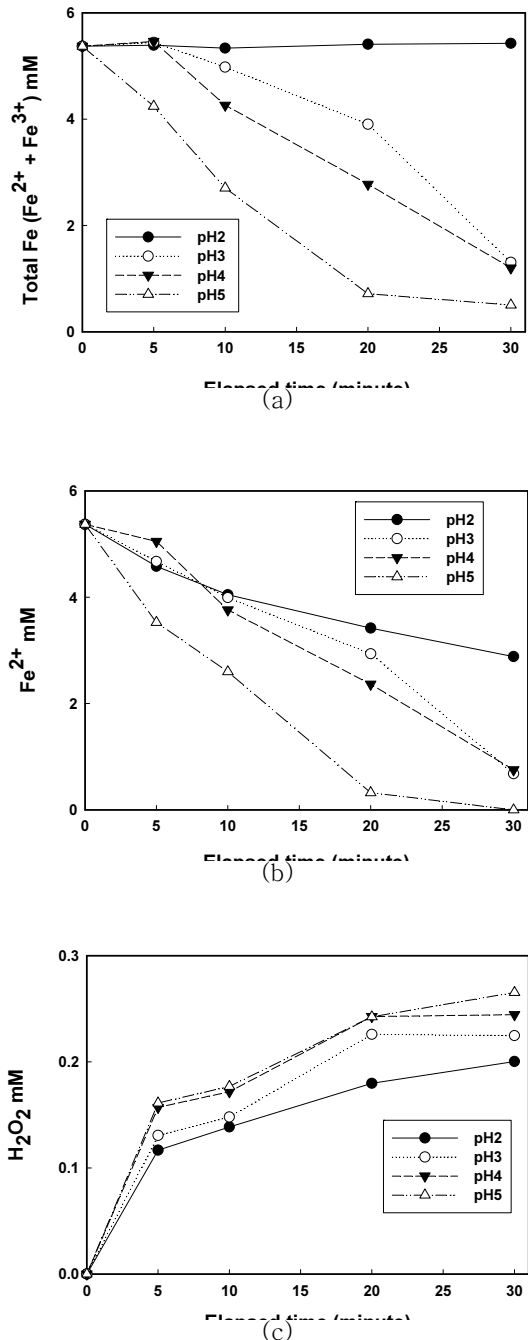


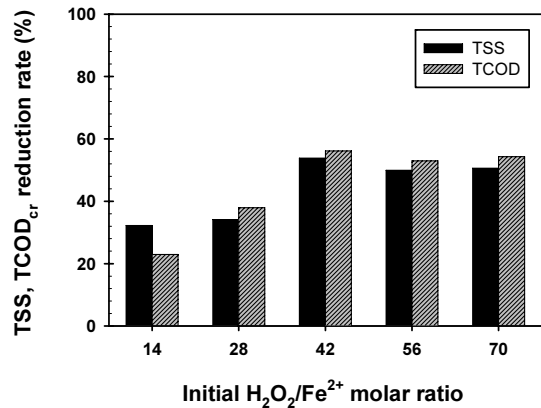
Fig. 2. Variations of total Fe mM (a), Fe²⁺ mM (b), and H₂O₂ mM under different pH during electro fenton oxidation (Current density = 3.3 mA/cm², initial Fe²⁺ = 5.4 mM, initial conductivity-k = 9.8 μS/cm.) (Data points are averages for triplicate samples.)

경우 펜톤반응에 의해 산화된 Fe^{3+} 이온의 전기화학적 재환원 반응을 이용하여 수산화철 형태의 슬러지를 최소화하기 위해 Fe^{2+} 이온을 최소로 주입하였기 때문에 상대적으로 높은 R비 조건에서 가장 높은 TSS 및 $TCOD_{cr}$ 감량율을 보였다.

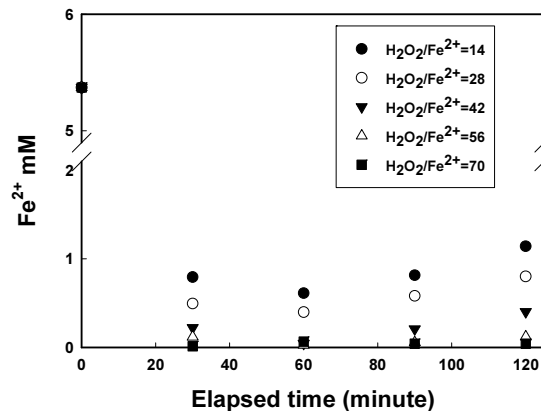
R비가 42 이상의 조건에서 TSS 및 $TCOD_{cr}$ 감량율이 증가하지 않는 원인을 평가하고자 전기펜톤산화반응 중 잔류 Fe^{2+} 이온 몰농도 및 H_2O_2 몰농도를 조사하였으며, 실험 결과를 Fig. 3(b)와 3(c)에 정리하였다. R비가 56, 70 조건의 경우 다량의 H_2O_2 의 주입으로 인해 반응시작 후 Fe^{2+} 이온이 거의 다 소모되어 그 이후 시점부터는 펜톤반응이 거의 이루어지지 않아 H_2O_2 가 잔류하는 것으로 나타났다. 반응기간 동안 R비 56조건인 경우 주입된 H_2O_2 가 12~37 mM, R비 70조건인 경우 54~98 mM 내외로 잔류하는 것으로 나타났다. 잔류하는 H_2O_2 는 식 (13)에 의해 펜톤반응으로 생성된 OH라디칼과 반응하여 생성된 OH라디칼 농도를 감소시키는 것으로 사료된다 (Celin *et al.*, 2003). 반면, R비가 14와 28 조건의 경우 주입된 H_2O_2 의 부족으로 인해 반응기간 동안 지속적으로 펜톤반응이 이루어지지 않을 뿐만 아니라 Fe^{2+} 이온이 R비 14조건인 경우 0.4~0.8 mM, R비 28조건에서는 0.2~0.4 mM 내외로 잔류하여 식 (12)에 의해 펜톤반응으로 생성된 OH라디칼의 scavenger로 작용하여 산화효율을 저감시키는 것으로 사료된다. 한편, 실험 결과 가장 높은 감량율을 보인 R비 42 조건의 경우 Fe^{2+} 이온과 H_2O_2 가 반응시작 30분 이내에 거의 다 반응하여 소모된 후 Fe^{2+} 이온은 지속적으로 재환원되어 반응시작 30분후 0.22 mM에서 반응 120분 후에는 0.40 mM로 증가하였으며, 이는 잔류하는 9 mM 내외의 H_2O_2 와 양극에서 생성되는 H_2O_2 와 지속적으로 펜톤반응을 하여 TSS 및 $TCOD_{cr}$ 감량율이 54%와 56%로 가장 높게 나타난 것으로 판단된다.

3.3. 공급된 전류밀도 및 주입된 고형물농도에 따른 영향

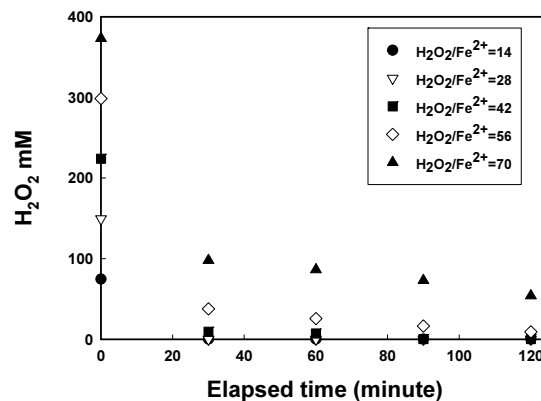
전류밀도 변화에 따른 전기펜톤산화공정의 폐활성슬러지 감량화율을 조사하기 위하여 Run 3 (Table 2)의 운전조건에서 전기펜톤산화를 실시하여 TSS 및 $TCOD_{cr}$ 감량율을 조사하였으며, 실험결과를 Fig. 4(a)에 정리하였다. Fig. 4(a)와 같이 전류밀도가 증가함에 따라 TSS 및 $TCOD_{cr}$ 감량율이 증가하는 경향을 보였는데, 이는 전류밀도가 증가함에 따라 양극에서 높은 산소과전압이 발생하여 물이 산화되어 OH라디칼을 생성할 뿐만 아니라 식 (15), 식 (3)에 의해 산화된 Fe^{3+} 이온이 Fe^{2+} 이온으로 재환원되는 속도가 증가하기 때문에 활발한 펜톤반응을 유도하여 높은 농도의



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. TSS and $TCOD_{cr}$ reduction rate (a), variations of Fe^{2+} mM (b) and H_2O_2 mM (c) under different H_2O_2/Fe^{2+} molar ratio during electro fenton oxidation (Current density = 3.3 mA/cm², initial Fe^{2+} = 5.4 mM, initial MLSS = 7,600 mg/L, pH = 2, initial conductivity:k = 9.8 μ S/cm) (Data points are averages for triplicate samples.).

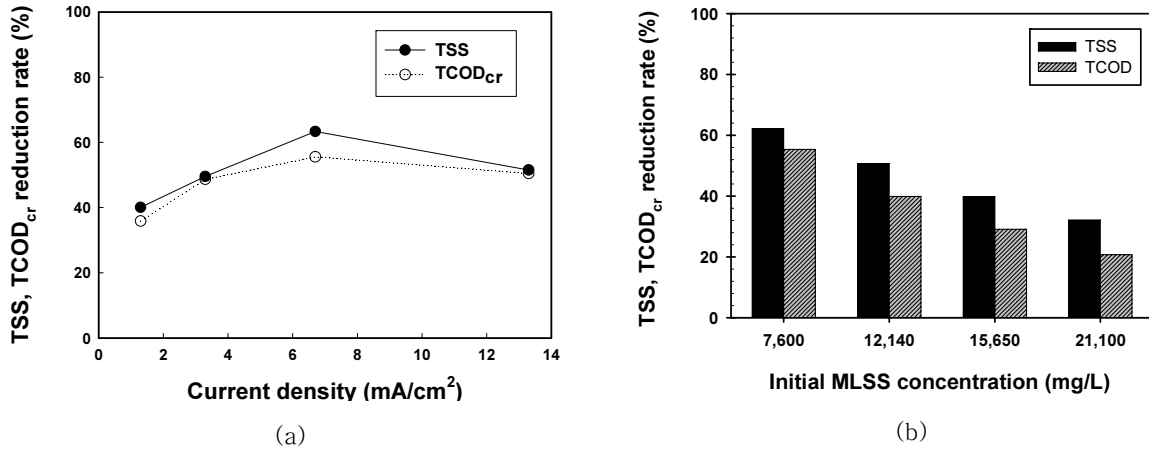


Fig. 4. TSS and TCOD_{cr} reduction rate under different current density (a) and TSS and TCOD_{cr} reduction rate under different initial MLSS concentration (b) during electro fenton oxidation ($H_2O_2/Fe^{2+} = 42$, initial $Fe^{2+} = 5.4$ mM, pH = 2, initial conductivity:k = 9.8 μ S/cm) (Data points are averages for triplicate samples).

OH라디칼이 생성되어진 것으로 판단된다 (Zhang *et al.*, 2006). 또한 Qiang 등 (2003)은 온도가 10°C에서 46°C로 증가함에 따라 Fe^{2+} 이온의 재환원율이 48%에서 80%로 상승한다고 보고한 바 있다. 따라서 전류밀도가 증가함에 따라 전극 주변의 온도가 상승하므로 전기펜톤반응이 더욱 원활히 이루어진 것으로 사료된다. 한편, 전류밀도 13.3 mA/cm²에서는 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 전류밀도 6.7 mA/cm²보다 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 일정 전류밀도 이상에서는 양극으로부터 H₂O₂의 분해에 의한 산소발생반응 (식 (16)) 및 음극으로부터는 수소발생반응 (식 (17))이 우선적으로 발생되어 전류밀도가 증가함에도 불구하고 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 감소되는 것으로 판단된다 (Zhang *et al.*, 2006).



이상의 연구결과 전기펜톤산화공정에 있어 식 (3, 15) 반응을 유도하는 최적의 전류밀도는 존재하며 본 연구에서는 가장 높은 감량화율 (TSS 감량율: 63%, TCOD_{cr} 감량율: 56%)을 보인 6.7 mA/cm² 이상 그리고 13.3 mA/cm² 이하의 범위로 나타났다.

대상 폐활성슬러지의 고형물농도가 전기펜톤산화공정에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Run 4 (Table 2)의 운전조건으로 전기펜톤산화를 실시하여 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율을 조사하였으며 실험결과는 Fig. 4(b)에 정리하였다.

Fig. 4(b)와 같이 주입된 대상 폐활성슬러지의 고형물농도가 증가할수록 전반적인 TSS 및 TCOD_{cr} 제거율이 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 가장 낮은 주입농도인 MLSS 7,600 mg/L에서 TSS 감량율과 TCOD_{cr} 감량율이 62%와 55%로 가장 높은 제거효율을 보였으며, 가장 높은 주입농도인 MLSS 21,100 mg/L에서는 TSS 감량율과 TCOD_{cr} 감량율이 32%와 20%로 상당히 낮은 감량율을 보였다. 대상 폐활성슬러지의 고형물농도가 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율에 영향을 주는 원인은 용액 내 고형물농도가 증가함에 따라 주입된 Fe^{2+} 이온이 잔류 고형물 표면에 흡착되어 펜톤반응을 저해시킬 뿐만 아니라 잔류하는 H₂O₂와 반응하여 H₂O₂의 농도가 현저히 감소하기 때문으로 판단된다 (Tokumura *et al.*, 2009). 또한, 주입된 MLSS 농도가 증가함에 따라 잔류 고형물이 전기분해반응을 저해시켜 산화된 Fe^{3+} 이온의 전기화학적 재환원 반응의 저하 및 양극에서의 H₂O₂ 생성반응을 저해시켜 급격히 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 감소하는 것으로 판단된다.

3.4. 최적의 전기펜톤산화조건에서 H₂O₂의 주입방법 및 반응시간에 따른 폐활성슬러지 감량화 평가

앞선 실험에서 도출된 최적의 전기펜톤산화조건인 Run 5 (Table)의 운전조건에서 H₂O₂의 주입방법이 전기펜톤산화공정에 미치는 영향 및 반응시간에 따른 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율을 평가해 보았다. 앞선 실험을 통해 도출된 최적의 R비 조건인 42를 기준으로 총 주입 H₂O₂ 224 mM을 반응시간 120분을 기준으로 1회 (224 mM), 2회 (112 mM), 3회 (75 mM), 4회 (56mM)로 분할 주입한 후 TSS 및 TCOD_{cr}

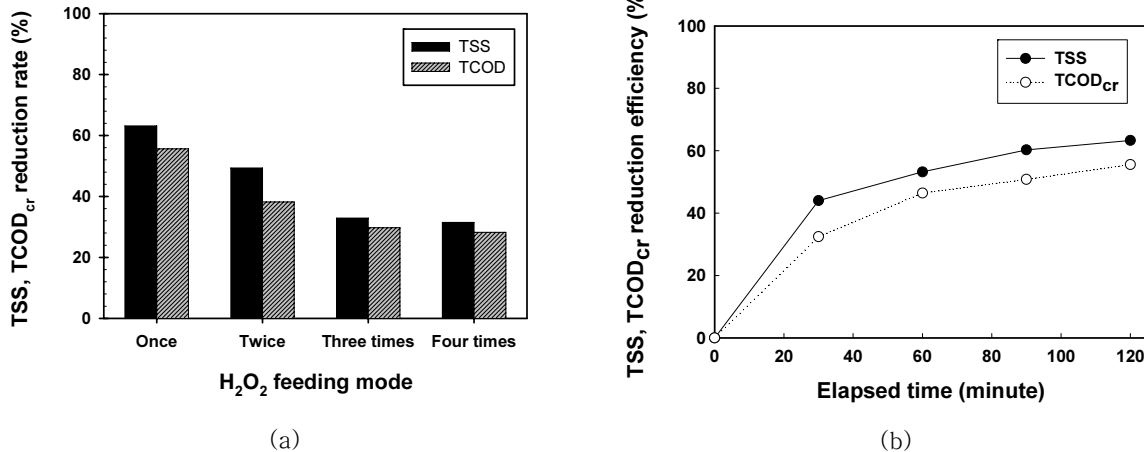


Fig. 5. TSS and TCOD_{cr} reduction rate under different H₂O₂ feeding mode (a) and TSS and TCOD_{cr} reduction rate with once injection of H₂O₂ as a function of time (b) during electro fenton oxidation (H₂O₂/Fe²⁺ = 42, initial Fe²⁺ = 5.4 mM, Current density = 3.3 mA/cm², initial MLSS = 7,600 mg/L, pH = 2) (Data points are averages for triplicate samples).

감량율을 조사하였으며, 실험결과는 Fig. 5에 정리하였다.

Fig. 5(a)와 같이 반응 전 1회 H₂O₂를 주입한 조건에서 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 63%와 56%로 가장 높게 나타났으며, 분할주입 횟수가 증가함에 따라 TSS 감량율과 TCOD_{cr} 감량율이 현저히 감소하는 경향을 보였다. 한편, Zhang 등 (2006)은 H₂O₂를 반응시작 전에 1회 시료에 주입하는 것 보다 일정 시간 간격으로 연속적으로 H₂O₂를 분할 주입하는 것이 처리 효율이 높고 경제적이라 보고하였으나, 본 연구결과는 다르게 나타났다. 이에 대한 원인을 조사하고자 가장 높은 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율을 보인 반응 전 1회 H₂O₂를 주입한 조건에 대해 반응시간에 따른 감량율 변화를 조사하였으며, 실험결과를 Fig. 5(b)에 정리하였다. Fig. 5(b)와 같이 반응시작 30분 이내에 TSS와 TCOD_{cr} 감량율이 44%와 33%로 급격히 감소한 후 감량율이 일정한 속도로 서서히 감소하는 경향을 보였다. 이는 전기펜톤산화 반응은 최초 주입된 최적의 R비 42 (H₂O₂: 224 mM, Fe²⁺: 5.4 mM) 조건에 의해 운전 시작 30분 이내에 주입되어진 H₂O₂ 224 mM과 Fe²⁺: 5.4 mM는 거의 다소모되어지기 때문에 반응초기에 급격한 반응이 일어난 후 이후시점부터는 양극에서 전기화학적으로 생성되어지는 H₂O₂와 음극에서 재환원되어지는 Fe²⁺ 이온에 의해 지속적으로 전기펜톤 반응이 이루어지기 때문으로 판단되어진다 (Fig. 3 (b), (c) 참조). 앞서 언급한바와 같이 주입된 Fe²⁺ 이온에 비해 H₂O₂가 부족하면 Fe²⁺ 이온이 식 (13)에 의해 생성된 OH라디칼의 scavenger로 작용하여 산화효율을 저감시키기 때문에 H₂O₂의 분산주입은 TSS 감량율과 TCOD_{cr} 감량율을 저하시키는 것으로 나타났다.

4. 결론

본 연구에서는 전기펜톤산화공정을 적용하여 석유화학공장 폐활성슬러지의 효과적인 감량을 위한 최적의 운전조건을 도출하고자 하였다. 실험실 규모의 회분식 반응조를 이용하여 pH, H₂O₂/Fe²⁺ 몰농도비, 전류밀도, 슬러지 MLSS 농도, H₂O₂의 주입방법을 변수로 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전기펜톤산화반응에서 최적 pH는 pH가 낮아질수록 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 향상되는 경향을 보였으며, 적정 pH는 2내외의 범위로 나타났다.
- 2) H₂O₂/Fe²⁺ 몰농도비를 14에서 70로 변화시킨 결과 몰농도비 42에서 가장 높은 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율을 보였으며, 그 이상 및 이하의 비에서는 잔류하는 H₂O₂와 Fe²⁺가 전기펜톤반응으로 생성된 OH라디칼의 scavenger로 작용하여 산화효율이 저감되는 것으로 나타났다.
- 3) 전기펜톤산화공정에서 적정 전류밀도 및 대상슬러지 MLSS 농도는 6.7~13.3 mA/cm², 7,600 mg/L이었으며, 대상슬러지의 MLSS 농도가 높아짐에 따라 TSS 및 TCOD_{cr} 감량율이 감소하는 경향이 나타났다.
- 4) 이상의 연구결과 석유화학공장에서 배출되는 잉여활성슬러지를 전기펜톤산화공정으로 처리할 경우 회분식 실험 조건에서 TSS 감량율은 최대 62~63%, TCOD_{cr} 감량율은 최대 55~56% 내외로 나타났다.

본 연구 결과는 잉여활성슬러지 감량에 있어서 전기펜톤산화공정의 적용을 위한 최적 운전조건을 제시하였는데 의의가 있으며, 전기펜톤산화공정을 잉여활성슬러지 감량을

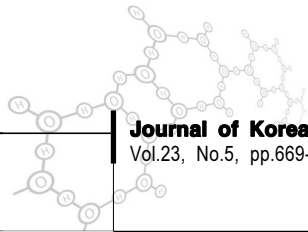
위해 적용할 경우 기존의 펜톤산화 공정에 비해 과다하게 소요되는 약품 비용을 절감하고 과량의 수산화철 형태의 슬러지 발생 문제를 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 (주) SK 에너지의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. APHA, AWWA, and WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed. American Public Health Association, Washington D.C., USA, 1998.
2. Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domenech, X. and Casado, J. (1998) Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Appl. Catal B-Environ.*, **16**, pp. 31-42.
3. Buys, B.R., Klapwijk, A., Elissen, H. and Rulkens, W. H. (2008) Development of a test method to assess the sludge reduction potential of aquatic organisms in activated sludge, *Bioresource Technol.*, **99**, pp. 8360-8366.
4. Buyukkamaci, N. (2004) Biological sludge conditioning by Fenton's reagent, *Process Biochem.*, **39**, pp. 1503-1506.
5. Celin, S. M., Pandit, M., Kapoor, J.C. and Sharma R.K. (2003) Studies on photo-degradation of 2,4-dinitro toluene in aqueous phase. *Chemosphere*, **53**, pp. 63-69.
5. Daneshvar, N. Oladegaragoze, A. and Djafarzadeh, N. (2006) Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater.*, **129**, pp. 116-122.
6. Desucre, V. S. and Watkinson, A. P. (1981) Anodic-Oxidation of Phenol for Wastewater-Treatment, *Can. J. Chem. Eng.*, **59**, pp. 52-59.
7. Hirooka, K., Asano, R., Yokoyama, A., Okazaki, M., Sakamoto, A. and Nakai, Y. (2009) Reduction in excess sludge production in a dairy wastewater treatment plant via nozzle-cavitation treatment: Case study of an on-farm wastewater treatment plant, *Bioresource Technol.*, **100**, pp. 3161-3166.
8. Hsueh, C. L. Huang, Y. H. Wang, C. C. and Chen, C. Y. (2005) Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere*, **58**, pp. 1409-1414.
9. Huang, Y. H., Chen, C. C., Huang, G. H. and Chou, S. S. (2001) Comparison of a novel electro-fenton method with Fenton's reagent in treating a highly contaminated wastewater, *Water Sci. Technol.*, **43**, pp. 17-24.
10. Jirasripongpun, K. (2002) The characterization of oil-degrading microorganisms from lubricating oil contaminated (scale) soil, *Lett. Appl. Microbiol.*, **35**, pp. 296-300.
11. Jean, D.S., Chang, B.V., Liao, G.S. and Tsou, G.W. and Lee, D.J. (2000) Reduction of microbial density level in sewage sludge through pH adjustment and ultrasonic treatment, *Water Sci. Technol.*, **42**, pp. 97-102.
12. Kriipsalu, M., Marques, M. and Maastik, A. (2008) Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications, *J. Mater Cycles Waste*, **10**, pp. 79-86.
13. Liu, H. Wang, C. Li, X. Z. Xuan, X. L. Jiang, C. C. and Cui, H. N. (2007) A novel electro-Fenton process for water treatment: Reaction-controlled pH adjustment and performance assessment, *Environ. Sci. Technol.*, **41**, pp. 2937-2942.
14. Mahmood, T. and Elliott, A. (2006) A review of secondary sludge reduction technologies for the pulp and paper industry, *Water Res.*, **40**, pp. 2093-2112.
15. Malik, P. K. and Saha, S. K. (2003) Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst, *Sep. Purif. Technol.*, **31**, pp. 241-250.
16. Martinez-Huitle, C. A. and E. Brillas (2009) Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review, *Appl. Catal B-Environ.*, **87**, pp. 105-145.
17. Ohmura, N., Matsumoto, N., Sasaki, K. and Saiki, H. (2002) Electrochemical regeneration of Fe(III) to support growth on anaerobic iron respiration. *Appl. Environ. Microb.*, **68**, pp. 405-407.
18. Oturan, M. A. Peiroten, J. Chartrin, P., and Acher, A. J. (2000) Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Environ. Sci. Technol.*, **34**, pp. 3474-3479.



19. Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A. S. and Oturan, M. A. (2008) Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: Comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium, *J. Electroanal. Chem.*, **616**, pp. 71-78.
20. Pozza, A. Ferrantelli, Da P. Merli, C. and Petrucci, E. (2005) Oxidation efficiency in the electro-Fenton process, *J. Appl. Electrochem.*, **35**, pp. 391-398.
21. Qiang, Z. M., Chang, J. H., Huang, C. P. (2003) Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes, *Water Res.* **37**, pp. 1308-1319.
22. Tokumura, M., Katoh, H., Katoh, T., Znad, H. T. and Kawase, Y. (2009) Solubilization of excess sludge in activated sludge process using the solar photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.*, **162**, pp. 1390-1396.
23. Vilve, M., Hirvonen, A. and Sillanpaa, M. (2009) Effects of reaction conditions on nuclear laundry water treatment in Fenton process. *J. Hazard. Mater.*, **164**, pp. 1468-1473.
24. Vlyssides, A.G. and Karlis, P.K. (2004) Thermal-alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion, *Bioresource Technol.*, **91**, pp. 201-206.
25. Zhang, X. W. Fu, J. L. Zhang, Y. and Lei, L. C. (2008) A nitrogen functionalized carbon nanotube cathode for highly efficient electrocatalytic generation of H₂O₂ in Electro-Fenton system, *Sep. Purif. Technol.*, **64**, pp. 116-123.
26. Zhang, H., Zhang, D. B. and Zhou, J. Y. (2006) Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *J. Hazard. Mater.*, **135**, pp. 106-111.