

정유 공장에서 발생된 폐수 슬러지의 최적 감량화 방안 연구

Study of optimal reduction plan for wastewater sludge generated from oil refinery

최재우¹ · 정종민¹ · 심나탈리아¹ · 이상협^{1*} · 박철희²

Jae-woo Choi¹ · Jong-min Jung¹ · Natalia Shim¹ · Sang-hyup Lee^{1*} · Cheol-hee Park²

1 한국과학기술연구원 환경본부 물환경센터, 2 (주)SK 기술원 Energy R&D Center

(2010년 6월 22일 접수 ; 2010년 7월 29일 수정 ; 2010년 8월 6일 채택)

Abstract

In this study, anaerobic digestion, electro-oxidation and electro-fenton oxidation processes were investigated to reduce oily refinery sludge. Anaerobic digestion process was not suitable for oily activated sludge reduction because of characteristics itself and, as experimental results revealed, reduction efficiency was low for electro-oxidation process. However, 40% total suspended solid reduction of oily activated sludge was obtained by electro-fenton oxidation process, operating at pH=1, 0.5 A and Fe²⁺: H₂O₂ ratio = 1:30. In addition, higher reduction efficiency was obtained as reaction time was increased (30, 60, 90, 120 min) despite of low H₂O₂ concentration. From the results, it has been investigated that electro-fenton oxidation is efficient process for oily activated sludge reduction.

Key words : Electro-fenton oxidation, Hydrogen peroxide, Oily activated sludge, pH

주제어 : 전기펜톤 산화, 과산화수소, 유기활성 슬러지, 수소이온농도 지수

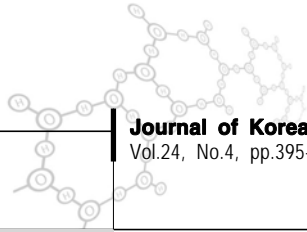
1. 서론

최근 1996년 런던협약 의정서 발효와 함께 폐기물의 해양배출기준이 강화되었으며 2012년부터 하수슬러지의 해양배출이 금지되는 등 슬러지 처리에 대한 관심이 고조되고 있는 것과 동시에 실제적인 처리 방안에 대한 다양한 연구가 수행되고 있다. 슬러지를 처리하는 방식에 있어서 육상 직매립 금지와 해양 배출 금지로 인해 소각과 재활용의 비중이 높아지는 추세에 있으나, 소각의 경우 별도의 소각장을 건설해야 하며 이로 인해 발생하는 높은 유지비용과 민원 제기 등의 문제를 유발하게 된다. 한편 슬러지의 재활용

에 대해서는 그 수요처에 한계가 있다는 문제점에 부딪히게 된다. 따라서 슬러지 배출을 줄이기 위한 방안을 강구하는 것과 동시에 발생하는 슬러지 양을 감소시키려는 연구가 복합적으로 이루어져야만 한다. 또한 이러한 슬러지 처리 문제는 일반 하수종말처리장에서 발생하는 것 뿐 아니라 공업 단지 등에서 배출되는 것도 역시 규제의 대상이 되므로 산업 현장도 예외는 아니라 할 수 있을 것이다.

일반적으로 석유 정류 공장에서 발생하는 폐수를 처리하려고 할 때 원유의 0.4~1.6 배의 물이 소모되며, 이 때 상당한 오일 슬러지가 발생하게 된다. 또한 위의 공정에서 발생하는 폐수는 기름 성분(oil), 폐놀류 물질, 많은 용매류와

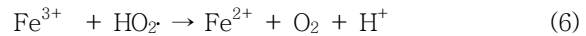
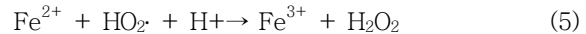
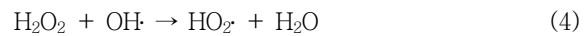
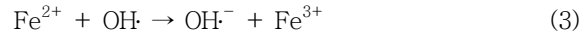
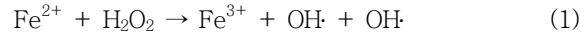
* Corresponding author Tel:+82-2-958-6945, Fax:+82-2-958-5839, E-mail: yisanghyup@kist.re.kr(Lee, S.)



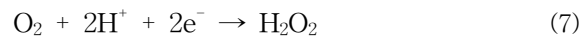
독성 물질을 포함하고 있는 것으로 알려져 있다(Toril, 2001; Zhao, 2006). 이러한 과정을 통해 발생하는 폐수를 처리하기 위하여 생물학적 활성 슬러지 공정이 많이 적용되고 있는데, 이는 여타 처리 방법과 비교하였을 때 경제적이고 효율적 측면에서 우수하기 때문이다(Jou, 2003). 그러나 이러한 활성 슬러지 공정을 거친 유출수라고 하더라도 방류되기 전에 폐놀류 등과 같은 난분해성 물질을 제거하기 위해 활성탄 흡착, 용매 흡착, 화학적 산화, 전기화학적 방법 등을 적용하여야만 한다(Abdelwahaba, 2009). 따라서 정유 공장의 폐수 처리시설을 통해 배출되는 잉여 활성 슬러지 역시 난분해성 물질과 독성 물질 등을 포함하고 있는 것으로 예측할 수 있다.

발생된 슬러지를 감량화하는 방안으로는 슬러지를 기질에 적합하도록 전처리를 하거나 공동 소화 등의 혐기성 소화 공정을 채택하는 것이 가장 효율적이고 일반적이다. 그러나 혐기성 소화 공정은 별도의 소화조 설치가 필요하며 또한 반응조의 운전 조건 역시 어렵다. 또한 혐기성 미생물은 독성 물질에 큰 영향을 받으므로 일정 농도 이상의 저해 인자가 포함된 기질의 경우 혐기성 소화 공정으로 처리하는 것은 어려울 수 있다. 즉 정유 공장에서 발생하는 슬러지의 경우 기질의 독성을 중화시키는 과정 없이 혐기성 분해 처리를 시도하는 것은 현실적으로 불가능하다.

슬러지를 생물학적 방법으로 제거하는 방식 중 혐기성 소화를 제외하면 물리화학적 전처리를 통해 감량화하는 방식이 있다. 그 중에서도 강력한 산화제를 생성하여 물질을 산화시키는 감량화 방식이 있는데, 그 중에서도 대표적인 방식 중 하나인 전기 산화는 주로 난분해성 물질의 제거에 사용되며 여러 종류의 양극판과 산화제가 함께 있을 때 큰 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 주된 적용 범위는 색도성 물질이나 난분해성 물질 그리고 유기물을 분해하는 것으로 알려져 있다(Vlyssides, 1997). 그러나 일반적으로 전기 산화는 산화제 발생량이 다른 고도 산화 공정에 비해 그리 크지 않아 전체적인 산화력이 상대적으로 약하다는 단점이 있다. 이것에 대한 대안으로 강력한 라디칼을 생성하여 산화시키는 방식인 펜톤 산화가 개발되었다. 펜톤 산화는 과산화수소와 2가 철 이온을 반응시켜 가장 강력한 산화제 중 하나인 OH· 라디칼을 생성시키는데, OH· 라디칼은 오존이나 염소에 비하여 강력한 산화제로 알려져 있으며 산화 속도 역시 오존과 염소에 비해서 각각 2,000배와 3,000배 빠른 특성을 가지고 있다(Parsons, 2004). 또한 넓은 처리 면적이 요구되지 않으며, 과산화수소와 철은 고가의 물질은 아니기 때문에 경제성을 인정받고 있다. 펜톤 산화 공정에서 일어나는 주요 반응 기작은 다음과 같다.



기존 펜톤 산화의 문제점은 산화된 3가 철 이온이 2가 철 이온으로 환원되는 속도가 느림으로 인해 Fe^{2+} 는 감소하고 Fe^{3+} 는 축적되어 철 슬러지의 과다한 발생을 유발한다는 것이다. 실제로 식 (1)의 경우, 반응 속도는 $53\sim 76 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 이며 식 (2)의 반응속도는 $0.01 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 으로 알려졌다(Rigg, 1954; Sun, 1993; Walling, 1973). 또한 생성된 OH·에 의해 2가 철 이온은 쉽게 산화될 수 있는데 이때 반응 속도는 $3.2\sim 4.3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$ 로 알려져 있다(Buxton, 1988; Sun, 1993). 따라서 펜톤 산화의 장점에도 불구하고 과다한 철 슬러지가 발생하는 문제점으로 인해 슬러지 감량을 위한 방법으로는 한계를 지니고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 개발된 것이 전기 펜톤 산화이다. 전기 펜톤 산화의 경우 위에서 열거한 반응들이 동일하게 일어난다. 그리고 추가적으로 전기 셀 내에 전자의 흐름으로 인하여 다음과 같은 반응이 발생하게 된다.



양극판에서 용존 산소, 전자와 수소 이온이 결합하여 과산화수소를 발생시키고 3가 철 이온을 2가 철 이온으로 환원시켜 식 (1)의 반응에 참여하도록 한다. 이러한 반응은 과산화수소 투입량을 줄이고, 발생하는 양으로만 라디칼을 생성시킬 수 있다는 점에서 기존 펜톤 산화의 단점을 보완할 수 있는 기법이라 할 수 있다. 또한 철이 환원됨으로 인하여 보다 적은 철염을 사용할 수 있어 철 슬러지의 발생을 줄일 수 있다는 이점도 있다. 또한 산화력의 측면에서 전기 산화와 펜톤의 기법을 통해 얻을 수 있는 COD제거율 보다 전기 펜톤 산화에 의한 것이 더 높다는 연구 결과도 발표된 바 있다(Zhang, 2006). 음극판에 철 전극을 사용할 경우 철염을 주입하지 않고도 2가 철 이온을 발생시킬 수 있다(식 9).



이에 본 연구는 정유 공장의 폐수 처리 시설에서 발생하는 잉여 활성 슬러지를 대상으로 이를 감량화하기 위한 방안을

모색하는 것을 목표로 하고 있다. 일반 하수 처리장의 활성 슬러지와 성상을 비교하여 대상 슬러지의 특성을 확인하고, 대상 기질을 혐기성 소화와 전기 산화 그리고 전기 펜톤 산화에 적용하였을 경우 얻게 되는 각각의 효율을 비교하고자 한다. 또한 최적 감량화가 예상되는 전기 펜톤 산화의 효율 향상을 위한 운전 기초 인자를 확인하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 실험 재료

2.1.1 폐수 잉여 슬러지

본 실험에서 사용된 슬러지는 울산 O 정유 공장의 폐수 처리 시설에서 배출된 활성 슬러지(Oily activated sludge)였다. 전기 펜톤 산화에 적용할 경우에는 활성 슬러지의 농축조에서 채취한 뒤 희석하여 고형물의 농도가 TCOD 기준으로 10,000 mg/L가 되도록 하였다. 대상 기질의 대조군으로 일반 하수 슬러지는 서울 J 하수처리장에서 채취 하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

2.2.1 혐기성 소화

Fig. 1은 혐기성 소화 장치를 나타낸 모식도이다. 반응조의 총 부피는 3 L이며 유효 부피는 2 L가 되도록 제작하였다. 가스 측정은 수압을 이용하여 이루어졌으며, 전체적인 구성은 혐기 반응조, pH와 온도를 조절하는 controller, 가스 수집부로 구성되었다.

2.2.2 전기 (펜톤) 산화 장치

본 실험에 사용된 회분식 전기 (펜톤) 산화 실험 장치는 Fig. 2와 같은 형태이다. 반응조의 부피는 2 L이었으며 유효 부피는 1 L이었다.

전기 산화 장치에 사용된 전극판 가운데 음극판(cathode)은 스테인레스 스틸 재질을 사용하고, 양극판(anode)은 염소 가스 발생 및 극판의 전자 방출로 인하여 유발되는 극판 부식을 방지하기 위해 티타늄(Ti)에 이리듐(Ir)을 전착한 불용성 극판(Dimensionally Stable Anode, DSA)을 사용하였다. 전압경사의 분포를 유지하면서 유체

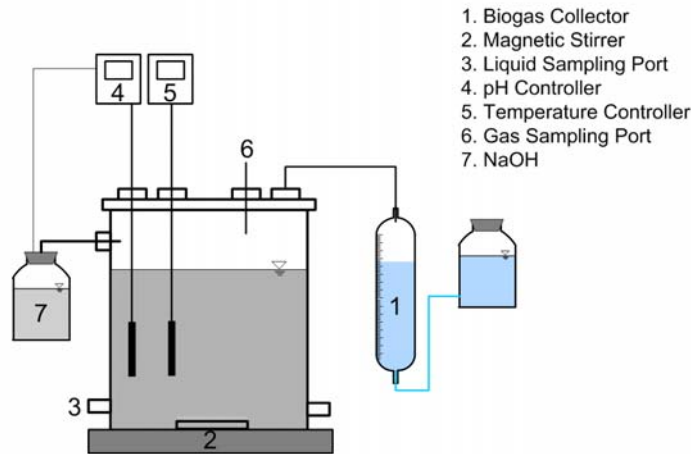


Fig. 1. Schematic diagram of anaerobic digestion apparatus

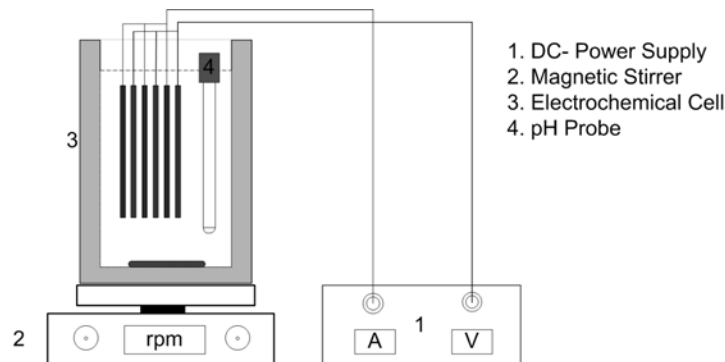


Fig. 2. Schematic diagram of electro-fenton oxidation apparatus

저항을 줄이기 위해 스크린 형태의 극판을 사용하였다. 양극과 음극과의 간격은 20 mm로 유지하였으며 아크릴로 제작된 고정판에 부착하였다. 각 전극판의 면적은 20 cm²이었으며 음극판과 양극판은 3개씩 고정판에 부착되었다. 전기 펜톤 산화의 경우의 전극판의 구성은 음극판에 철 전극을 사용한 것을 제외하고는 전기 산화의 셀과 동일한 크기와 전극을 사용하였다.

2.2.3 실험 방법 및 분석 항목

혐기성 반응조는 35°C의 조건에서 운전하였으며, pH는 7.5를 기준으로 그 값이 감소하였을 때 NaOH가 자동으로 주입되도록 설계되었다. 서울 J 하수처리장 혐기성 소화 슬러지를 3일간 starvation 시킨 후 혐기 슬러지와 기질의 비율을 1:3으로 하여 운전하였다.

전기 펜톤 산화의 경우 실험은 상온에서 이루어졌으며 pH meter (Fisher scientific, AR15)를 통해 반응 시간 동안 일정한 pH 조건이 유지되는지 확인하였다. pH 조절은 1.0 M의 H₂SO₄와 NaOH를 이용하였다. 반응 과정에서의 균질성을 위해 200rpm의 속도로 교반 시켜주었으며 과산화수소를 주입한 후에 전기 펜톤 산화 장치 전기를 투입하였다.

전기 산화 장치를 이용하는 실험에서는 슬러지에 염(NaCl)을 추가하여 5 g-NaCl/L 용액으로 만든 후에 5A 까지 전류를 증가시켰을 때의 변화를 살펴보았다.

슬러지에 존재하는 고형물과 유기물 농도의 변화를 파악하기 위해 전기 전도도, pH, COD, TSS, VSS, NH₃-N,

T-N, T-P를 분석하고, 실험 조건 변화에 따른 철 이온과 과산화수소 농도 변화를 확인하기 위해 H₂O₂, Fe-T, Fe²⁺ 농도 등을 분석하였다. NH₃-N, H₂O₂, Fe-T, Fe²⁺의 농도 측정을 위해 시료를 3,000 rpm에서 30 분 동안 원심분리 후 상등액을 추출하여 GF/C 필터로 거른 후 분석하였다. 전기 전도도는 YSI 30 Conductivity/Temperature/Salinity 미터기를 사용하여 측정하였다. 그 외 모든 항목은 Standard Methods(Clescerl, 1992)에 준하여 측정하였다.

2.2.3 실험 계획

대상 기질을 대조군과 함께 성상을 분석하고 먼저 혐기성 소화의 적용 가능성을 확인하였다. 다음으로 두 기질을 전기 산화를 적용하였을 경우에 발생하는 감량화 효율을 비교하였다. 마지막으로 전기 펜톤 산화에 오일 잉여 활성 슬러지를 적용하여 보았다. pH, Current, Fe : H₂O₂ 비율, 그리고 시간에 따른 효율의 변화를 확인하였다. 또한 철 전극 사용 시 철과 과산화수소 발생 경향을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 슬러지 성상 분석

분석된 슬러지의 성상은 Table 1과 같다. 비슷한 총 고형물 농도에도 불구하고 휘발성 고형물이 차지하는 비율은 오일 슬러지가 상당히 낮았다. 또한 가용화 성분이 차지하는 비중 역시 낮음을 알 수 있었다. 상대적으로 총 질소의 농도

Table 1. Characteristics of oily activated sludge and sewage activated sludge

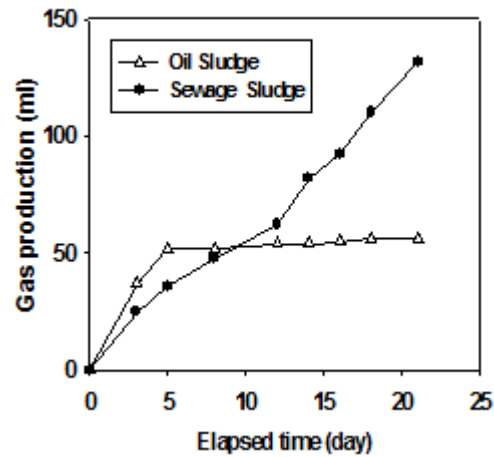
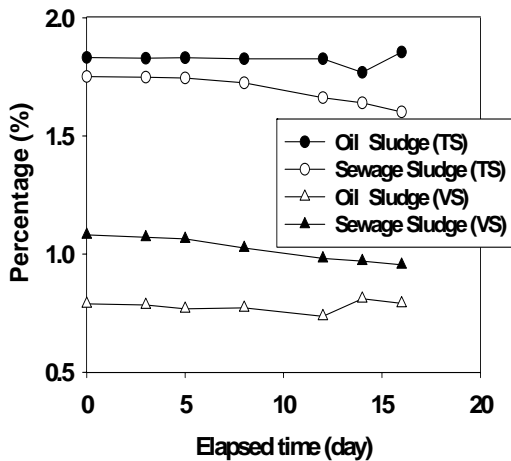
Item	Oily activated sludge	Sewage activated sludge
TSS (mg/L)	14,407	12,850
VSS (mg/L)	5,720	8,340
COD _t (mg/L)	8,953	13,184
COD _s (mg/L)	113	755
T-N (mg/L)	1,150	100
T-P (mg/L)	450	367
T-Fe (mg/L)	19	3.7
Cl (mg/L)	0.52	1.6
Conductivity (mS/cm)	9.8	3.5
pH	7.9	8.7

가 높은 점 역시 특이한 부분이라 할 수 있다. 총 철 이온의 농도가 일반 하수 슬러지보다 높고 전기 전도도 역시 높다는 것은 대상 기질을 전기 펜톤 산화에 적용함이 이점이 있다는 것을 의미한다.

3.2 혐기성 소화

오일 슬러지와 일반 하수 슬러지의 혐기성 소화 적용의 결과는 Fig. 3와 같다. 일반 하수 슬러지가 기질로 사용된 경우, 정상적인 슬러지 감량화와 바이오 가스 발생을 확인할 수 하였다. 반면 오일 슬러지는 혐기성 소화를 통해서 바이오 가스로 전환되는 현상이 실험이 진행되는 동안 거의 일어나지 않았다. 이는 혐기성 기질로 오일 슬러지가 적합하지 않음을 의미하며, 궁극적으로는 다른 기법을 이용하여

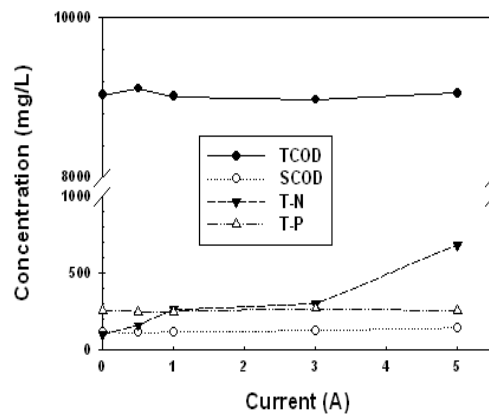
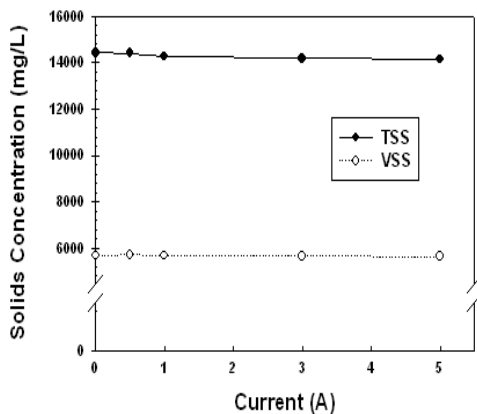
고형물의 저감을 이루어야 함을 의미한다. 이러한 결과가 나타난 것은 우선 기질 내에 전체 고형물 중 휘발성 고형물 함량이 상당히 낮은 것에 원인을 둘 수 있다. 오일 슬러지 성상을 살펴보면 대조군인 하수 슬러지의 65%의 비해 상당히 낮은 휘발성 고형물 함량(40%)을 나타냈으며, 이러한 결과는 비슷한 고형물 농도에도 불구하고 TCOD값의 차이로 나타났다. 또한 슬러지 내에 독성 물질이 존재하였기 때문에 판단된다. 실제로 GC-MS 분석 결과 PAH 중 Benzo(a)anthracene이 10 ng/g 이상 존재하는 것으로 확인되었다. 이는 활성 슬러지 공정으로 완전히 생분해되지 못한 독성 물질이 슬러지 내에 포함되어 있으며 이러한 독성 물질이 혐기성 소화 공정에 적용될 경우에는 저해 인자가 될 수 있음을 짐작할 수 있었다.



(a) TS, VS (%)

(b) Gas Production

Fig. 3. Anaerobic digestion of sewage activated sludge and oily activated sludge (a) TS, VS (%), (b) Gas Production



(a) solid concentration

(b) COD, T-N, T-P

Fig. 4. Variation of (a) solid concentration and (b) COD, T-N, T-P in oily activated sludge by electro-oxidation

3.3 전기 산화

오일 슬러지에 전류에 따른 전기 산화를 적용하여 본 결과, 전류의 증가는 고형물 감량 효과에 영향을 주지는 않는 것으로 확인되었다(Fig. 4). 가장 높은 전류인 5A에서 TSS와 VSS가 각각 2%, 0.7%로 감량되는 등 전체적으로 낮은 효율을 나타내었다. 이러한 결과는 공급된 전류와 무관하게 TCOD의 변화가 없다는 것과 관련 있다. 또한 가용화의 측면에서 볼 때 5A에서 SCOD의 값이 처리하지 않은 시료보다 22% 증가하였으나 전체 COD값을 고려할 때 낮은 효율을 나타내었다고 볼 수 있다. 반면에 동일한 조건에서 하수 슬러지에 적용하였을 경우 31%의 TSS 감량 효율을 나타냈다(Fig. 5). 결국 오일 슬러지 감량화를 위해서는

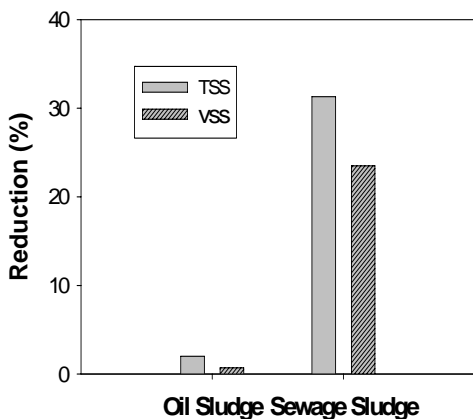
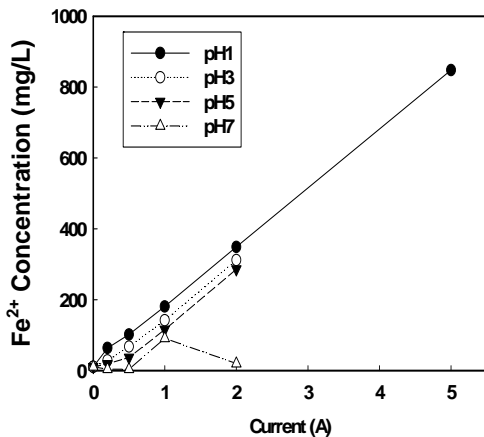
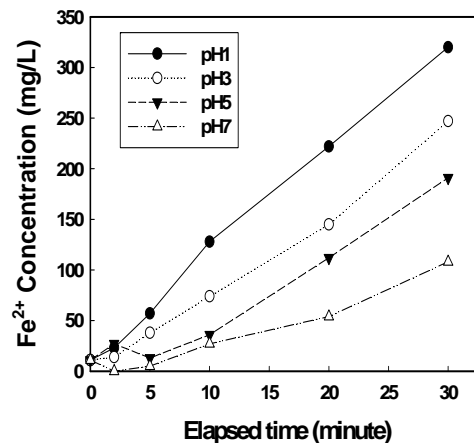


Fig. 5. Reduction of oil sludge and sewage sludge in electro-oxidation



(a) current



(b) reaction time

Fig. 6. Concentration of Fe²⁺ by (a) Current and (b) reaction time

전기 산화 보다 강력한 산화력을 가진 공정이 필요함을 알 수 있다.

3.4 전기 펜톤 산화

3.4.1 철 전극 사용 시 철 이온의 변화와 과산화수소 농도 변화

철염 주입 대신 철 전극 사용의 가능성을 확인을 하고자 증류수에 염(NaCl)을 첨가하여 철의 용출과 과산화수소의 발생량을 확인해 보았다. 그 결과는 (Fig. 6, 7, 8)에 도시하였다.

우선 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼을 생성시키는 Fe²⁺이온은 전류가 증가함에 따라 선형적으로 증가하였다. 그리고 반응 시간을 변수로 하였을 경우에도 시간이 늘어남에 따라 농도 값의 증가를 나타내었다. pH의 경우, 그 값이 높을수록 동일한 전류와 시간에서 낮은 Fe²⁺ 농도값을 보였다. 이것은 pH가 높을 때 수산화철의 형태로 침전되는 현상으로 인한 것으로 판단된다(식 10, 11).



특히 pH가 7일 때 전류가 1A 이상의 흐를 경우 오히려 2가 철 이온의 농도가 감소하므로 중성 부근의 pH에서 2가 철 이온 발생을 위한 철 전극의 사용이 용이하지 않음을 알 수 있었다. 동일한 조건에서 Fe³⁺이온 변화를 살펴보면 실험 조건에 상관없이 50 mg/L 이하로 존재하고 있었다. 이는 양극판에서 발생되는 과산화수소의 양이 200 mg/L 이하로 극히 적었기 때문에 Fe²⁺와 반응하는 양 역시 적었기

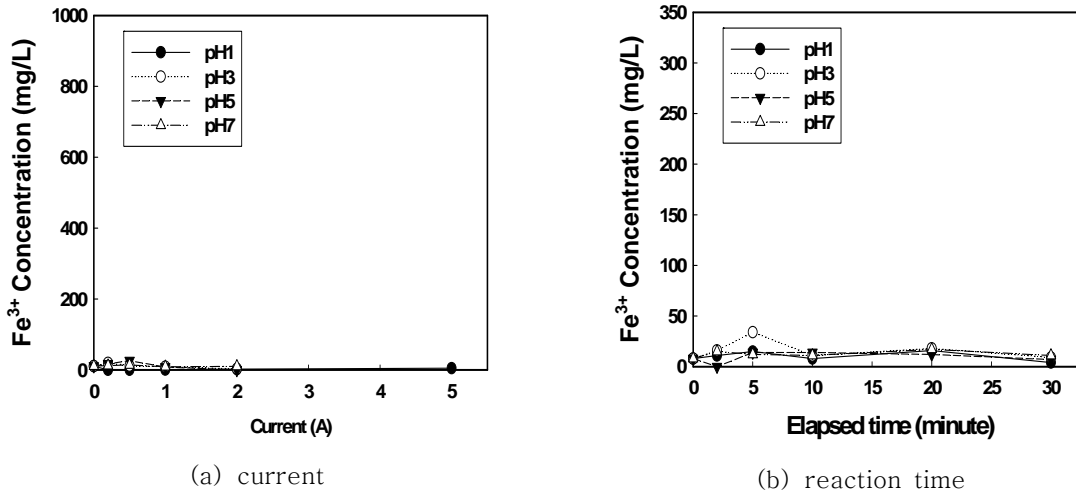


Fig. 7. Concentration of Fe³⁺ by (a) Current and (b) reaction time

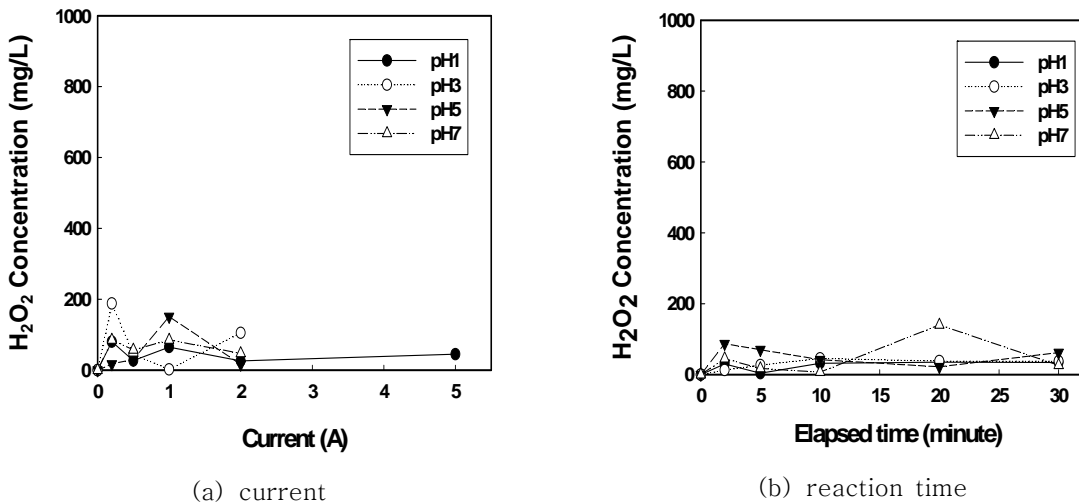


Fig. 8. Concentration of H₂O₂ by (a) Current and (b) reaction time

때문으로 생각할 수 있다. 이는 철 전극판에서 Fe²⁺ 이온이 발생하는 속도(식 9)와 Fe³⁺에서 Fe²⁺로 전환되는 속도(식 8)가 발생된 Fe²⁺로부터 과산화수소와 반응하여 Fe³⁺로 산화되는 속도(식 5)와 평형을 이루어 시간과 전류가 증가함에 따라 그 값이 일정하게 증가하는 양상과 관련된 것으로 볼 수 있다. 또한 양극판에서 발생된 과산화수소의 양이 200 mg/L 수준이었다는 것은 현재의 실험 조건에서는 과산화수소의 외부주입이 반드시 필요함을 알 수 있었다.

3.4.2 오일 활성 슬러지의 전기 펜톤 산화 적용

3.4.2.1 pH의 영향

여러 문헌에 의하면 펜톤 산화에서 가장 중요한 인자 중

하나는 pH라고 밝혀졌으며 적용되는 pH 영역은 기질에 따라 차이가 있으나 일반적으로 2~4로 알려져 있다(Zhang, 2005). 본 연구에서는 1~3의 범위의 pH 조건에서 그 효과를 검증하고자 하였으며 Fig. 9와 같은 결과를 확인할 수 있었다. 전체적으로 효율만을 고려했을 때 pH가 1인 경우가 가장 높은 값을 나타내어 적합한 조건으로 판단되었다. 전류를 0.5A로 고정하였을 경우 pH 1에서부터 3까지의 감량화 효율은 TSS를 기준으로 각각 40%, 20%, 10% 수준으로 나타났다. 또한 pH 1 영역이 전류에 따른 감량화 효율에 가장 많은 영향을 주었으며 pH 2와 3의 경우에는 전류가 증가함에 따라 다소 증가하거나 거의 변화가 없는 일정한 감량화 효율을 나타냈다. 또한 SCOD의 증가로 보아 가용

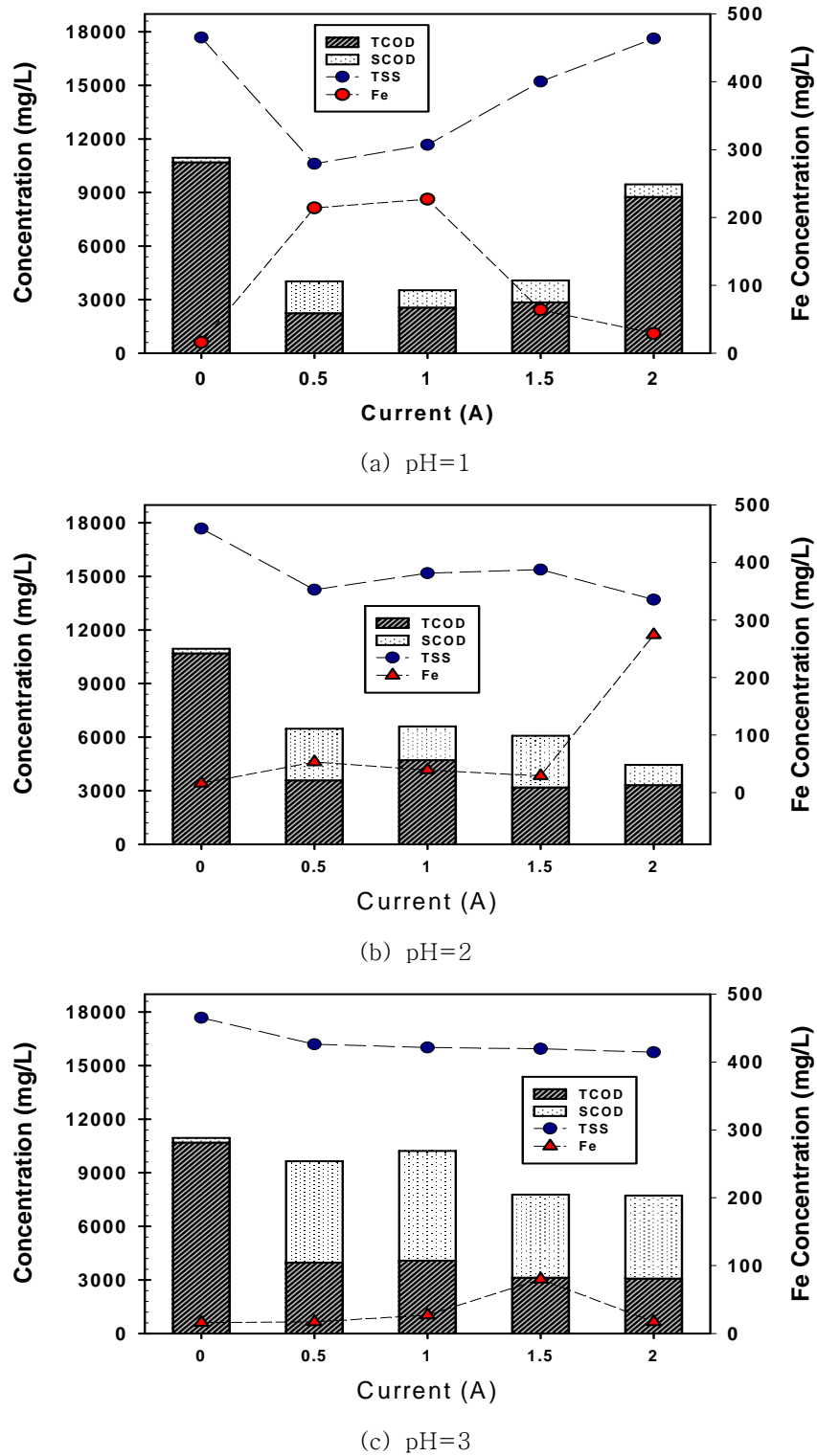


Fig. 9. Effect of pH in sludge reduction in (a) pH 1, (b) pH 2 and (c) pH 3

화 효율은 pH 3에서 가장 큰 것으로 확인되었다. 이러한 결과를 통해 과산화수소가 철 이온과 반응할 때 발생된 OH 라디칼은 무차별적으로 슬러지의 플럭을 분쇄하여 CO₂의 형태로 완전히 산화시키기 때문에, 가장 높은 슬러지 감량화 효율을 보이는 pH 1의 조건이 오히려 큰 SCOD 증가를 보이지 않고 pH 3의 조건에서 가장 높은 SCOD 증가를 나타내었을 것으로 판단된다. 전기 펜톤 산화 반응 가운데 철의 거동을 살펴보면 pH가 낮을 때 가장 높은 값을 보이고 실험 범위 내 가장 높은 pH인 3일 때 전체적으로 가장 낮은 농도를 보였다. 이것은 pH 2.5에서부터 Fe(OH)₃(s)이 생기기 시작해서 pH가 3일 때는 거의 대부분의 Fe³⁺가 침전하여 이온으로 존재하지 않는다는 사실과 일치하는 결과이다(Qiang, 2003). 이러한 사실은 pH가 높을 경우 Fe³⁺이온이 Fe²⁺로 환원될 수 있는 조건이 형성되지 않음을 의미하며 전기 펜톤 산화의 목적과 배치된다. 결국 Fe²⁺이온의 재형성과 높은 산화력을 고려할 때 pH 1일 때가 최적의 조건이라고 할 수 있다.

3.4.2 전류의 영향

Fig. 10에 도시된 바와 같이 전류는 pH가 2~3인 조건에서 TSS 감량화에 큰 영향을 주지는 못하지만 pH 1인 경우에는 큰 영향을 미친다. 0.5A에서 최대 효율을 보이다가 그보다 높은 전류에서 급격하게 슬러지 감량화 효율이 감소함을 알 수 있다. pH가 2와 3일 경우에는 0.5A를 기준으로 전류에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 현상은 부반

응(side reaction)과 분극화(polarization)에 의한 것이라 판단된다. 또한 전체적인 실험 결과를 고려하여 보았을 때 전류와 pH의 영향을 따로 분리해서 효율의 변화를 판단하기 어렵고 함께 고려해야 하는 인자임을 알 수 있다.

3.4.3 Fe : H₂O₂ : TCOD 비의 영향

슬러지 농도, 즉 유기물의 농도를 일정하게 유지시키고 철과 과산화수소의 농도 비율에 따른 영향을 살펴보았다(Fig. 11). 철과 과산화수소의 농도 비는 펜톤 산화에서도 중요한 인자 가운데 하나라고 알려져 있다(Tang, 1996). 일반적으로 과산화수소가 많을 경우에는 반응 속도가 빠르다고 알려져 있지만 철과 과산화수소가 OH 라디칼을 생성하는 데에만 이용되지 않고 scavenger로 사용되기도 하기 때문에 일반화시킬 수 없다. 문헌에 의하면 실제 반응에서는 주입에 의해 계산된 철과 과산화수소 비가 최적 비보다 더 높다고 알려져 있다(Pozzo., 2005). 이러한 현상이 발생하는 원인은 식 (3, 4)에서와 같이 생성된 OH 라디칼이 2차 철 이온이나 과산화수소와 반응하기 때문인 것으로 사료된다.

일반적으로 펜톤 산화에서는 1:10의 비율이 적절한 비율로 알려져 있는데(Tang, 1996; Wang, 2001) 본 연구에서는 1:20의 비율이 최적으로 나타났다. 과산화수소의 주입량이 1:20 비율의 경우보다 더 높은 조건에서는 과산화수소가 상당량 존재하였다. 이러한 현상이 나타나는 것은 철 이온 중 2가 철 이온은 거의 존재하지 않고 대부분이 3가

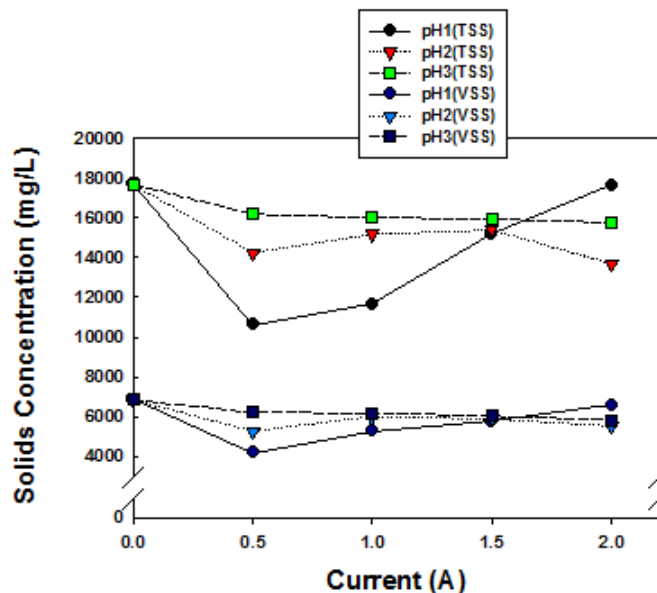


Fig. 10. Effect of Current in reducing oily sludge

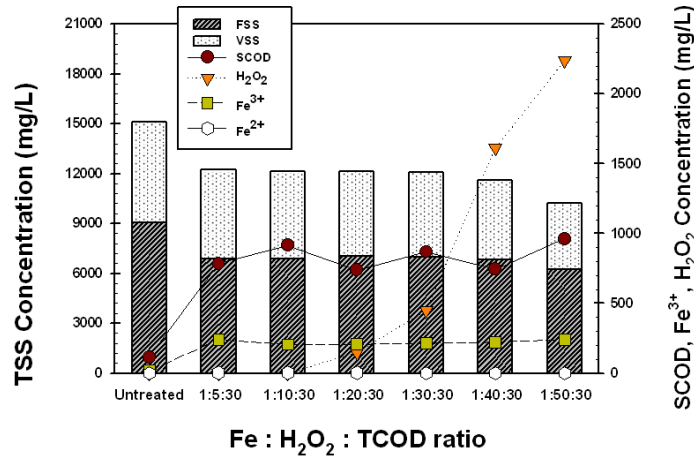


Fig. 11. Comparison of Fe : H₂O₂ : TCOD ratio in electro-fenton oxidation

철 이온의 형태로 존재한다는 것을 고려해 본다면 철염에 비해 과산화수소를 더 많이 주입하였기 때문이라고 생각할 수 있다. 산화된 3가 철에서 2가 철로 환원시키는 여러 가지 기작과 관련된 속도와 존재하는 2가 철이 과산화수소와 반응하여 3가 철로 산화되는 속도가 반응 시간 동안에 평형을 이루었기 때문이다. 따라서 잔존하는 과산화수소를 처리하기 위해 30분이었던 반응 시간을 더 길게 할 필요가 있을 것으로 판단된다.

3.4.4 반응 시간의 영향

슬러지 농도는 일정하게 유지하고 철 이온 : 과산화수소 : 슬러지 농도(TCOD)의 비율을 1:20:30, 1:30:30, 1:40:30으로 하여 120분 동안 반응시켜 보았다. 실험 시간이 증가함에 따라 고형물 저감이 TSS, TCOD의 감소로 나타났다(Fig. 12). 30분이 경과된 이후에도 라디칼에 의한 산화 반응이 활발하게 일어나고 있으며 과산화수소의 농도가 높은 경우 감량화 되는 속도가 빠름을 알 수 있었다. 이와 관련하여 각 조건에서 Fe²⁺와 Fe³⁺의 농도는 시간에 따라 거의 일정하였으나 과산화수소는 시간에 지남에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 철 이온들 사이의 반응 속도의 평형이 일정하게 유지되었고 존재하던 과산화수소가 분해하여 OH⁻ 라디칼을 생성함을 의미한다. 초기 주입량에 따라 과산화수소의 농도가 0에 도달하는 시점이 다르며, 과산화수소가 거의 존재하지 않는 시간에도 계속해서 고형물의 감량화가 이루어지는 것은 양전극판에서 자체적으로 과산화수소가 발생하며 OCl⁻와 같은 산화제가 생성되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 고형물의 감량화와 잔존 과산화수소의 농도 등을 고려할 때 반응 시간 역시 전기 펜톤 산화에 있어서 중요한 인자임을 알 수 있었다.

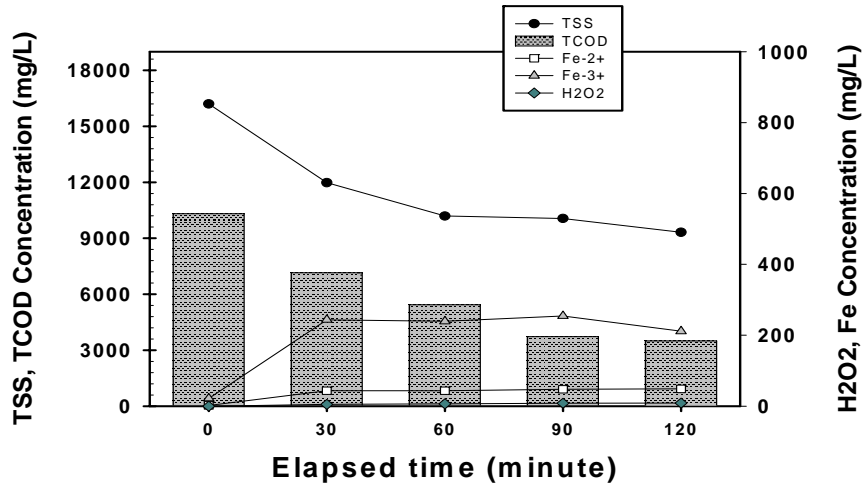
4. 결 론

본 연구에서는 정유 공장의 폐수 처리시설에서 발생하는 잉여 오일 슬러지에 대한 저감 방안으로서 전기 펜톤 산화를 적용하여 처리 효율을 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

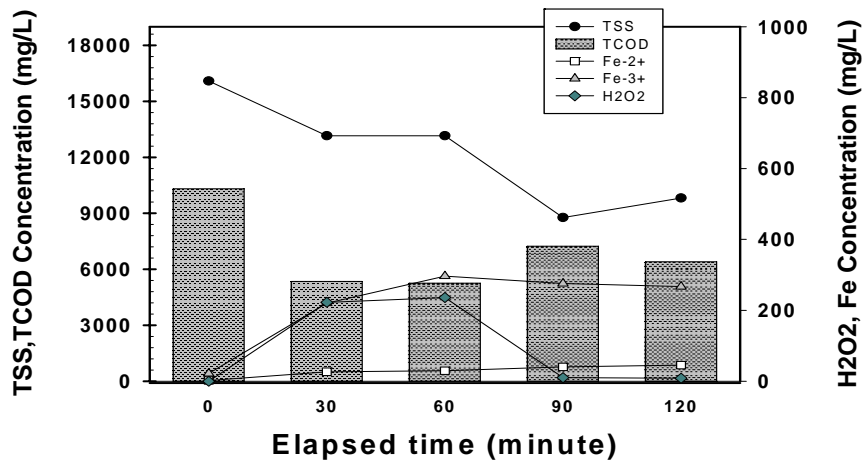
일반적인 하수 슬러지가 혐기성 소화와 전기 산화에 큰 감량 효율을 나타낸 것에 비해 오일 슬러지는 거의 분해가 이루어지지 않았다. 이는 기질의 낮은 가용 성분과 다량의 휘발성 물질 등 독성 물질의 함유로 인한 것으로 사료된다.

슬러지 없이 양극판으로 철 전극을 사용하고 DSA 전극을 음극판으로 사용하였을 경우 과산화수소의 발생량은 500 mg/L 이하로 나타나 외부 주입이 필요함을 알 수 있었으며, 철 이온의 발생량은 전류와 시간에 비례하였다. 이를 통해 정량적으로 철 이온 발생량을 결정하는 것이 가능하다고 판단되었다. 한편 오일 슬러지에 전기 펜톤 산화를 적용시켰을 때 최적의 pH와 전류 조건은 pH 1, 0.5A로 문헌의 값과 큰 차이를 보이지 않았으며, 이 때 TSS는 18,000 mg/L에서 110,000 mg/L로 저감되어 감량 효율은 40% 수준을 보였다.

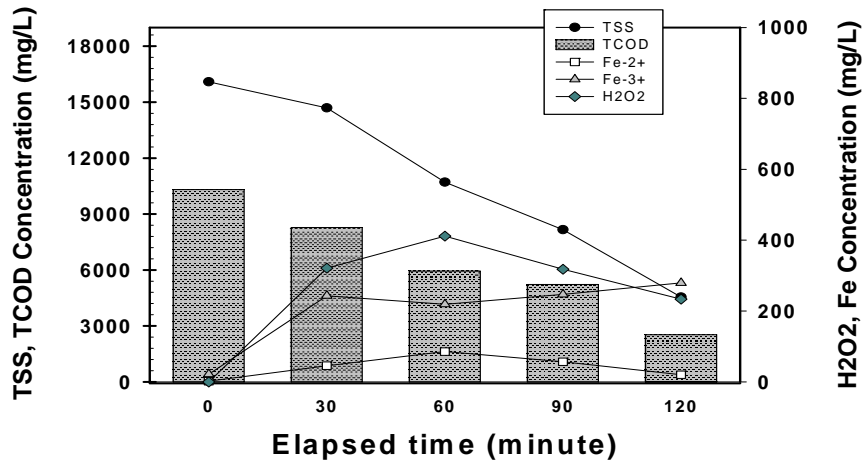
철과 과산화수소의 비율은 1:20일 때 시료 내에 과산화수소 양이 거의 남지 않았으며 슬러지 감량율의 측면에서 최적의 비율로 확인되었다. 이는 펄프 산화의 일반적인 비율인 1:10에 비하여 철 이온의 농도가 낮으며 결국 전기 펜톤 산화의 이점이라고 평가할 수 있었다. 또한 반응 시간을 30분에서 2시간으로 증가시켰을 때 존재하는 과산화수소가 분해되어 지속적인 산화 반응이 진행되었으며, 철과 과산화수소의 비율이 1:20인 경우 과산화수소가 거의 존재하지 않았지만 전극판에 발생하는 과산화수소로 인하여 지속적인 산화 반응이 가능하였다.



(a) Fe : H₂O₂ : TCOD ratio - 1 : 20 : 30

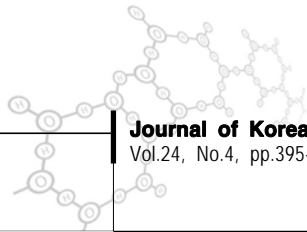


(b) Fe : H₂O₂ : TCOD ratio - 1 : 30 : 30



(c) Fe : H₂O₂ : TCOD ratio - 1 : 40 : 30

Fig. 12. Effect of elapsed time on each Fe: H₂O₂ :TCOD ratio (a) 1:20:30, (b) 1:30:30 and 1:40:30 (철 전극 사용, pH 1, Current = 0.5A)



참고문헌

- Clescerl L.S., Greenberg A.E., Eaton A.D. (1992) *Standard Methods for the Examination of water and wastewater*. 18th Ed. Washington, D.C.
- Abdelwahaba O., Aminb N.K., El-Ashtoukhyb E.S.Z. (2009) Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater. *J. Hazard. Mater.*, **163**, pp.711-716
- Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. (1988) Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}-$) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, pp.513-886.
- Jou C.H.G and Huang G.C. (2003) A pilot study for oil refinery wastewater treatment using a fixe-dfilm bioreactor, *Adv. Environ. Res.*, **7**, pp.463-469.
- Parsons S. (2004) *Advanced Oxidation Process for Water and Wastewater Treatment*. IWA publishing, IWA.
- Pozzo A.D., Ferrantelli P., Merli C., Petrucci E. (2005) Oxidation efficiency in the electro-Fenton process, *J. Appl. Electrochem.*, **35(4)**, pp.391-398.
- Qiang Z.M., Chang J.H., Huang C.P. (2003) Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes, *Water Res.*, **37**, pp.1308-1319.
- Rigg T., Taylor W., Weiss J. (1954) The rate constant of the reaction between hydrogen peroxide and ferrous ions, *J. Chem. Phys.*, **22**, pp.575-577.
- Sun Y., Pignatello J.J. (1993) Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2,4-D by $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, *Environ. Sci. Technol.*, **27**, pp.304-310.
- Tang W.Z. and Huang C.P. (1996) 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent, *Environ. Technol.*, **17**, pp.1371-1378.
- Toril I.R.U. (2001) Chemical characterization of produced water from four off-shore oil production platforms in the North Sea, *Chemosphere*, **39**, pp.2593-2606.
- Vlyssides A.G., Israilides C.J., Loizidou M., Karvouni G., Mourafeti V. (1997) Electrochemical treatment of vinasse from beet molasses, *Water Sci. Technol.*, **36**, pp.271-278.
- Wang Q. and Lemley A.T. (2001) Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **35**, pp.4509-4514.
- Walling C. and Goosen A. (1973) Mechanism of the ferric ion catalysed decomposition of hydrogen peroxide: effects of organic substrate, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, pp.2987-2991.
- Zhang H., Choi H.J., Huang C.P. (2005) Optimization of Fenton process for the treatment of landfill leachate, *J. Hazard. Mater.*, **125**, pp.166-174.
- Zhang H., Zhang D., Zhou J. (2006) Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method, *J. Hazard. Mater.*, **135**, pp.106-111.
- Zhao R., Wang Y., Ye Z., Borthwick A.G.L., Ni J. (2006) Oil field wastewater treatment in biological aerated filter by immobilized microorganism, *Process Biochem.*, **41**, pp.1475-1483.