

해수 응집과 펜턴 산화에 의한 유수지 수환경 개선에 관한 연구

김진한* / 전세진** / 임지영*** / 송연민**** /
유근우***** / 정종태***** / 박정환*****

A Study on the Improvement of Water Environment in Retention Pond by Seawater Flocculation and Fenton Oxidation

Jin Han Kim** / Se Jin Jun** / Ji Young Lim*** / Yun Min Song**** /
Kun Woo Yoo***** / Jong Tai Jung***** / Jung Hwan Park*****

요약 : 본 연구는 인천광역시에 위치한 A 유수지의 효율적인 수환경 개선 방안을 모색하기 위해 수행되었다. 유수지 수질 및 저니질의 개선을 위해서 약품 응집과 해수 응집, 펜턴 처리 실험 등을 수행하였다. 실험 결과 해수 응집을 위한 최적 pH는 11이었으며, 해수 응집에 의해 SS, TP 항목 모두 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 저니토의 오염물질 제거를 위해서는 펜턴 산화 처리를 수행하였다. 저니토를 직접 펜턴 처리하는 경우와 용출 후 펜턴 처리하는 경우에 대한 처리효과를 비교한 결과, 제거-COD/H₂O₂는 단순 펜턴 처리하는 경우 0.55인 반면 용출 후 펜턴 처리하는 경우 0.69를 나타내어 용출 후에 산화 처리하는 방법이 처리효율 면에서 약 25% 보다 우수한 것으로 나타났다. 이들 두 처리로 유수지 수질을 호소수질기준 VI등급(매우 나쁨)에서 III등급(보통)의 수준으로 개선할 수 있었다.

핵심용어 : 유수지 수환경개선, 해수 응집, 펜턴 산화

Abstract : This study was performed to figure out what would be effective to improve water environment in a retention pond which was located in Incheon. Chemical coagulation, seawater flocculation and Fenton treatment were carried out to improve water and sediment quality for the retention pond. Experimental results showed that pH of 11 was optimum pH for seawater flocculation and the high removal rates in terms of SS and T-P can be obtained by seawater flocculation. To eliminate the pollutants from the sediments we applied Fenton oxidation process. We compared whether direct oxidizing the sediments would be more effective than oxidizing them after elution. By Fenton oxidation only, the COD removal rate was 0.55 grams per one H₂O₂ gram. Whereas the removed COD grams per one H₂O₂ gram were 0.69 by Fenton oxidation after elution. It showed that the oxidizing after elution was about 25% more effective than the oxidizing without elution. Both treatments could improve the water quality of a retention pond from a level 6(very bad) to a level 3(normal) of Lake Water Quality Standard.

Keywords : Improvement of water environment in Retention pond, seawater flocculation, Fenton oxidation

+ Corresponding author : jinhan@incheon.ac.kr
* 정희원 · 인천대학교 도시환경공학부
** 누리환경기술(주)
*** 인천대학교
**** 인하대학교 환경공학과
***** 장안대학 환경보건과
***** 인천대학교 도시환경공학부
***** 인하공업전문대학 화공환경과

1. 서 론

우리나라 연안에는 홍수방지와 만조시 유출수의 원활한 방류를 목적으로 많은 유수지가 설치되어 있다. 그러나 이들 유수지는 유역으로부터 유입된 오염물질의 축적으로 대부분의 유수지 수질이 악화되는 등 이에 의한 민원도 증가하고 있는 실정이다. 특히 이와 같이 해안에 위치한 유수지의 경우 오염된 물이 해안으로 방류되면서 연안의 해양수질에도 악영향을 미칠 수 있다. 본 연구는 인천광역시에 위치한 A 유수지의 수질 및 저니질 개선을 통한 수환경 개선 방안을 모색하기 위하여 수행되었다. 송도 경제자유구역과 인접한 실험 대상 유수지는 하천의 최하단에 위치해 있으며 서해 바다와 인접한 지리적 특성을 가지고 있다. 본 유수지는 조성 초기, 홍수 예방을 위해 조성되었으나 시간이 경과함에 따라 주변 공단 폐수 및 하수의 유입, 유입수의 긴 체류시간과 이로 인한 조류의 대량 발생 등으로 오염 정도가 점차 심화되고 있어 수질 개선이 시급한 실정이다.

본 연구에서는 해안에 위치한 유수지를 연구 대상 유수지로 선정하고 이의 수질 및 저니질 개선을 통하여 환경친화적 친수 공간을 조성하고자 하였다. 이를 위해 호소의 수질 개선(김성훈 등, 1988) 약품으로 일반적으로 많이 사용되고 있는 알룸(aluminium sulfate, 이하 알룸)에 의한 응집 실험(Jun과 Yim, 1999)과 실험 대상 유수지가 해안에 인접한 특성을 이용한 해수 응집(이상일 등, 1991; 이상일 등 1992)에 의한 수처리 실험을 수행하고 이들 실험 결과를 비교 분석하였다. 또 수질 및 저니질의 개선 방법으로 화학적 산화 방법인 펜턴 산화법의 효율적 적용 방법을 검토하고 이들 실험 결과로부터 A 유수지의 경제적인 수질 및 저니질의 개선 방안을 제시하고자 함이 본 연구의 목적이다.

2. 시료 채취 및 분석

본 연구의 대상으로 선정한 유수지의 위치도와

시료 채취지점을 Fig. 1에 나타내었다. 해안에 인접한 본 실험 대상 유수지의 역사를 살펴보면, 1960년대에는 해안에 인접한 지역에 제방을 쌓고 염전으로 이용하였고, 1970년대~1980년대에는 이를 간척하여 농경지로 이용하였다. 1990년대에 이르러 이를 개발하여 주거단지와 공업단지를 조성하고 이에 따른 홍수의 방지를 위하여 유수지를 건설하게 되었다. 조성된 유수지의 총면적은 616,328m²이며 저수 용량은 3,748,000m³이다. 실험 대상 유수지는 서쪽으로는 서해 바다와 인접해 있으며, 북쪽으로는 하수 처리장이 위치해 있어 하수처리장 유출수가 유입되고 있다. 동쪽으로는 하천과 공단이 위치해 있어 공단의 우수와 함께 처리되지 않은 공단폐수를 무단방류할 경우 본 연구 대상 유수지로 유입될 가능성이 있다.

실험을 위한 시료는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 유수지 상층 수 5개 시료와 함께 저니토 분석을 위한 3개 시료를 채취하여 분석하였다. 실험실에서의 처리 실험은 주로 Jar-test를 이용하여 실험하였으며, 사용한 Jar는 Gator's Jar이다. 규격은 가로 11.5cm, 세로 11.5cm, 높이 20cm의 직육면체 형태로 용량 2ℓ이다. 분석 방법 및 사용기기는 Table 1에 정리하였다. 수질분석은 주로 우리나라의 수질오염공정 시험방법과 American Standard Methods에 따랐으며, 저니토의 분석은 폐기물공정시험방법과 American Standard Methods에 따라 분석하였다. 또 처리 실험을 위한 시료는 각 지점에서 채취한 시료를 같은 부피 비로 혼합하여 실험 대상 시료로 사용하였다.

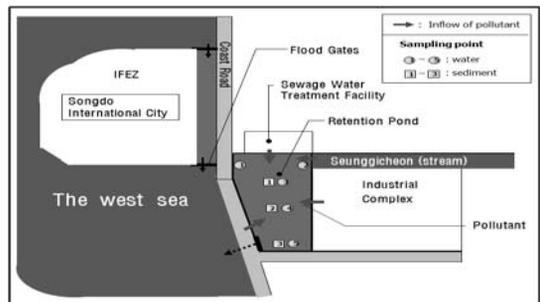


Fig. 1 Location and sampling points

Table 1 Analytical methods

Items	Methods and instruments
BOD ₅	Standard Methods ¹⁾
TN	Standard Methods ¹⁾
TP	Standard Methods ¹⁾
PO ₄ -P	Standard Methods ¹⁾
SS	Standard Methods ¹⁾
Turbidity	Standard methods(DRLANGE, Nephla)
COD _{Cr}	Closed Reflux, Colorimetric Method (HACH, DR-2700)
COD _{Mn}	Standard Methods ¹⁾
Chlorophyll-a	Standard Methods ¹⁾
Cd	Inductively Coupled Plasma(Seiko, SPS 1200-A)
Cu	Inductively Coupled Plasma(Seiko, SPS 1200-A)
Mn	Inductively Coupled Plasma(Seiko, SPS 1200-A)
Zn	Inductively Coupled Plasma(Seiko, SPS 1200-A)
Cr ⁶⁺	Inductively Coupled Plasma(Seiko, SPS 1200-A)
Fe	Atomic Absorption Spectrophotometer(Shimadzu)
Salinity	American Standard Methods(Argentometric Method)
<i>E. Coli</i>	American Standard Methods

¹⁾ Korean Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater

3. 결과 및 고찰

3.1 유수지 수질 분석 결과

유수지 수질 분석 결과를 Table 2에, 저니토의 분석결과를 Table 3에 각각 나타내었다. 유수지의 수질 등급을 나타내는 특별한 기준은 없으나 분석 결과를 우리나라 호소수질기준과 비교해 볼 때, COD_{Mn}, TN, TP 모두 호소수질기준 VI 등급 이하의 매우 나쁜 수질임을 알 수 있다. 또 유수지가 해안에 인접해 있어 만조에 수위가 높아지는 밀물의 경우 수문을 열면 해수가 유입될 수 있는데, 유수지의 염도 분석결과에서 알 수 있듯이 이미 유수지로 해수가 많이 유입되었음을 확인할 수 있다.

3.2 응집에 의한 수질 개선 실험

응집제로는 일반적으로 많이 사용되고 있는 알룸에 의한 응집 처리 실험을 수행하고 그 결과를 Fig. 2~4에 나타내었다. 알룸 주입량 20mg/L에서 탁도, Chlorophyll-a 제거 효율은 약 90%, TP, SS, PO₄-P는 약 80%의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 적은 알룸 주입량(20mg/L)에서도 이미 높은 처리효율을 보임으로 인하여 알룸 주입량을 늘려도 처리효율의 큰 증가는 관찰되지 않았으며, 응집 후 침전성이 양호한 슬러지를 얻기 위한 적정 알룸 주입량은 60mg/L로 판단되었다. 응집 처리에 의한 COD 제거율은 약 50%였으며 주입량을 늘림에 따라 제거율도 조금씩 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 PO₄-P, Chlorophyll-a, SS 및 탁도의 처리 효율과 비교해 볼 때 비교적 낮은 처리효율(Fig. 3)을 보였는데 이는 수중 용존 유기물 함량이 많음에 기인한 것으로 생각된다.

Table 2 Water quality for the A retention pond

Items	Sampling points				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
pH (-)	7.8	7.7	7.7	7.7	7.8
BOD ₅ (mg/L)	4.51	18.9	17.0	19.0	33.0
COD _{Mn} (mg/L)	16.9	33.5	30.9	30.7	34.7
SS (mg/L)	16.25	27.67	14.0	14.0	114.6
T-N (mg/L)	4.99	12.33	7.21	5.96	7.34
T-P (mg/L)	0.66	1.31	1.05	1.0	0.86
Cd (mg/L)	N.D. ¹⁾	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Cu (mg/L)	0.007	0.020	0.045	0.047	0.132
Mn (mg/L)	0.405	0.168	0.159	0.153	0.168
Zn (mg/L)	N.D.	0.054	0.210	0.202	1.352
Fe (mg/L)	N.D.	N.D.	0.024	N.D.	N.D.
Cr ⁶⁺ (mg/L)	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Salinity (‰)	17.83	5.29	4.82	4.86	2.84
<i>E. coli</i> (colony/100mL)	N.D.	2200	3000	3500	5000

¹⁾ N.D. : Not detectable

Table 3 Sediment quality for the A retention pond

Items	Sampling points		
	No. 1	No. 2	No. 3
pH (-)	7.8	7.7	7.7
CN (ppm)	0.01	0.118	0.006
Cu (ppm)	0.011	0.007	0.029
Cr ⁶⁺ (ppm)	N.D. ¹⁾	N.D.	N.D.
Hg (ppm)	0.021	0.035	0.013
Ignition loss (%)	76.8	82.9	81.0
Organics (%)	23.7	19.7	28.3
Oil (%)	1.8	6.0	5.33
Water (%)	69.6	78.7	73.5
T-N (ppm)	10.53	252.7	276.6
T-P (ppm)	1.51	0.47	1.39

¹⁾ N.D. : Not detectable

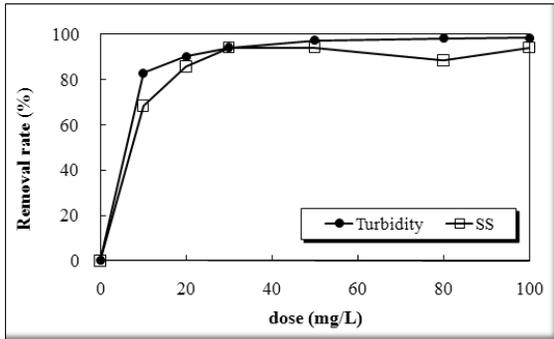


Fig. 2 Chemical coagulation with aluminium sulfate (1)

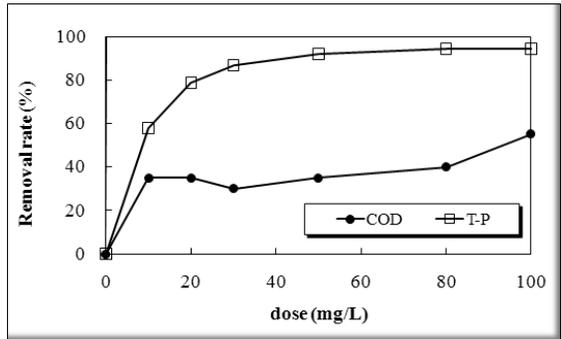


Fig. 3 Chemical coagulation with aluminium sulfate (2)

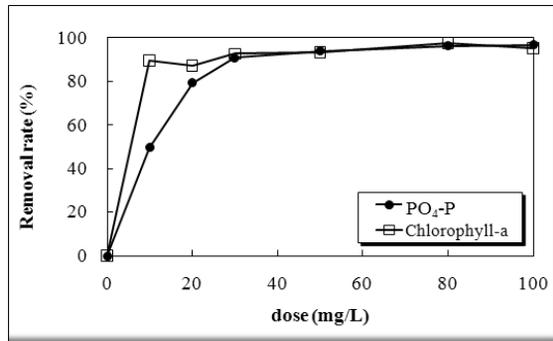


Fig. 4 Chemical coagulation with aluminium sulfate (3)

3.3 해수 응집에 의한 수질 개선 실험

전술한 수질 분석 결과에서 알 수 있듯이 실험 대상 유수지가 해안에 인접되어 있어 유수지 중에는 해수가 이미 많이 함유되어 있다. 본 실험에서는 해수 중 마그네슘과 칼슘이 함유된 수질 특성을 이용하여 해수 응집에 의한 수질 개선 실험을 수행하였다. 즉, 알람과 같은 응집 약품을 별도로 첨가하지 않고 시료에 단순히 알칼리를 첨가하여 수산화마그네슘 및 수산화칼슘 응집을 유도하였다. 해수 응집에 의한 수질 특성 변화 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 실험 결과 pH 11에서 탁도 및 TP 제거 효율 약 90%, SS 제거 효율 80%의 높은 처리효율을 얻을 수 있었다. COD 제거 효율은 TP, 탁도, SS 보다는 낮은 60%를

나타내었으나 알람 응집에 의한 COD 제거효율인 50% 보다는 약 10% 높게 나타났다. Fig. 7은 알람 응집(60m/L)과 해수 응집(pH=11) 결과를 비교하여 나타낸 것이다. TP, 탁도, SS 등의 제거 효율은 두 방법 모두 유사함을 알 수 있다. Fig. 8은 유수지 시료의 중화 곡선을 나타낸 것이다. pH 11까지는 적은 양의 알칼리를 첨가하여도 비교적 쉽게 pH가 변화됨을 알 수 있다.

3.4 펜턴 산화에 의한 수질 및 저니질 개선 실험

3.4.1 저니토의 산처리에 의한 용출 실험

펜턴 산화법은 과산화수소(H₂O₂)와 철(Fe²⁺)로부터 생성되는 OH 라디칼(OH·)의 산화력을 이용

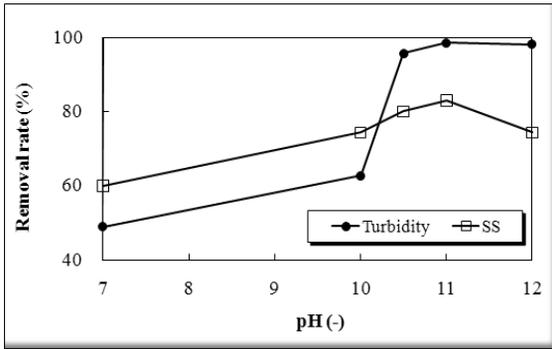


Fig. 5 Results of seawater flocculation (1)

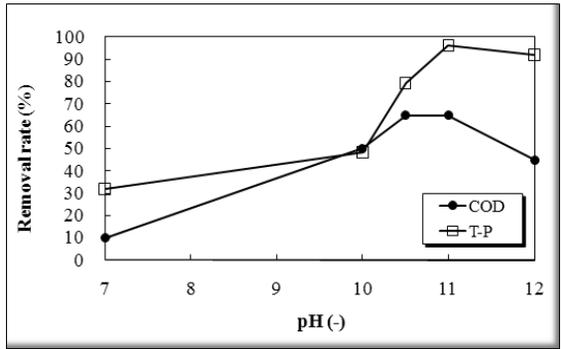


Fig. 6 Results of seawater flocculation (2)

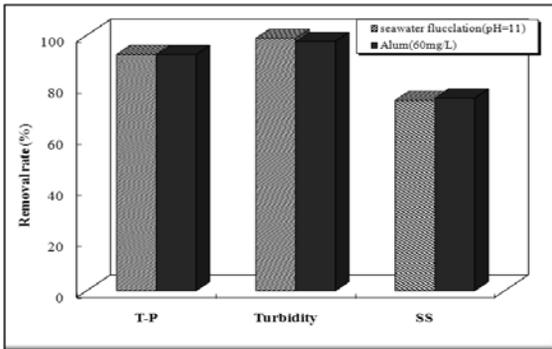


Fig. 7 Comparison of chemical coagulation and seawater flocculation

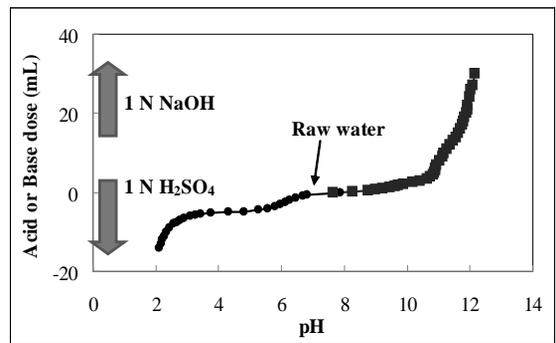


Fig. 8 Neutralization curve for sample

하여 수중의 유기물, 특히 생물난분해성의 유기물질을 산화 처리하는 방법이다(Haber와 Weiss, 1934). 펜턴 산화 처리에서 유기물의 제거효율에 영향을 미치는 반응인자로는 반응 pH, 과산화수소 및 Fe^{2+} 의 주입량, 반응시간 등 여러 인자들 수 있다(오동규, 1993; 전세진 등, 1996; Yoon 등, 2001). 이들 조건 중 일반적으로 알려진 적정 반응 pH는 3~5이다. 본 실험에서는 시료의 pH를 산성으로 조정함에 따라 저니토에 함유되어 있는 유기물과 TP가 어느 정도 용출되어 나오는 지 확인하고자 하였다. 저니토 함유 시료에 황산을 첨가하여 pH를 낮추면서 각각의 pH에서 상등액으로 용출되는 유기물과 TP를 분석하고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 시료의 pH가 4보다 낮아지면 유기물과 TP의 용출이 급속히 증가됨을 확인 할 수 있다.

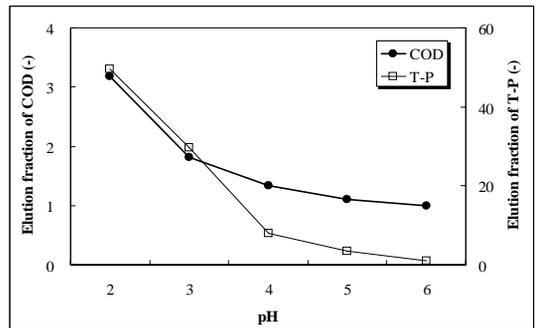


Fig. 9 Elution fraction of COD and TP

3.4.2 펜턴 산화 처리

유수지 수환경 개선을 위해서는 수질 뿐 아니라 저니토에 대한 개선이 함께 병행되어야 한다. 저니토 중에는 생물학적으로 분해가 어려운 물질이 많이 함유되어 있을 뿐 아니라 이를 신속히 처

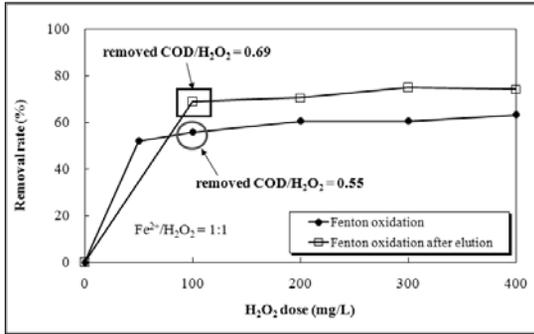


Fig. 10 Comparison of Fenton oxidation and Fenton oxidation after elution

리하기 위해서는 수분~수집 분의 빠른 시간 내에 처리할 수 있는 방법의 적용이 필요하다. 본 실험에서는 이러한 조건을 충족하는 처리 방법으로 펜턴 산화법을 이용한 처리 방법의 효율적 적용 방법을 조사하고자 하였다. 채수한 유수지 상등액 시료와 저니토가 함유된 시료를 pH 3으로 하여 유기물을 용출시킨 후 이 둘 두 시료에 대하여 펜턴 처리 실험한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 유수지 시료를 직접 펜턴 처리한 시료의 제거

-COD/H₂O₂는 0.55인 반면, 먼저 용출시키고 난 후에 산화 처리하는 경우의 제거-COD/H₂O₂는 0.69를 각각 나타내었다. 이 결과로부터 산 용출 후에 펜턴 처리하는 방법이 단순히 펜턴 처리하는 방법에 비해 처리비용 면에서 약 25% 보다 경제 적임을 알 수 있었다.

3.5 경제성을 고려한 유수지 수환경 개선 공정

전술한 실험 결과들로부터 본 연구 대상 유수지의 수환경 개선을 위한 효율적인 처리 방법으로 Fig. 11에 나타낸 처리 공정을 제안할 수 있었다. 본 연구 대상 유수지의 수질을 개선하기 위한 방법으로는 해수 응집을 적용한다. 저니질 개선을 위해서는 저니토 중 오염이 심한 상층부(약 30cm)를 먼저 산 처리하여 유기물과 TP를 용출 시킨 후 상등액을 펜턴 산화 처리하는 공정으로 구성되어 있다. 본 연구에서 제안하는 공정은 호소의 퇴적토 처리를 위해 일반적으로 많이 사용되는 준설과 비교해 볼 때 경제성이 있을 것으로 기대된다.

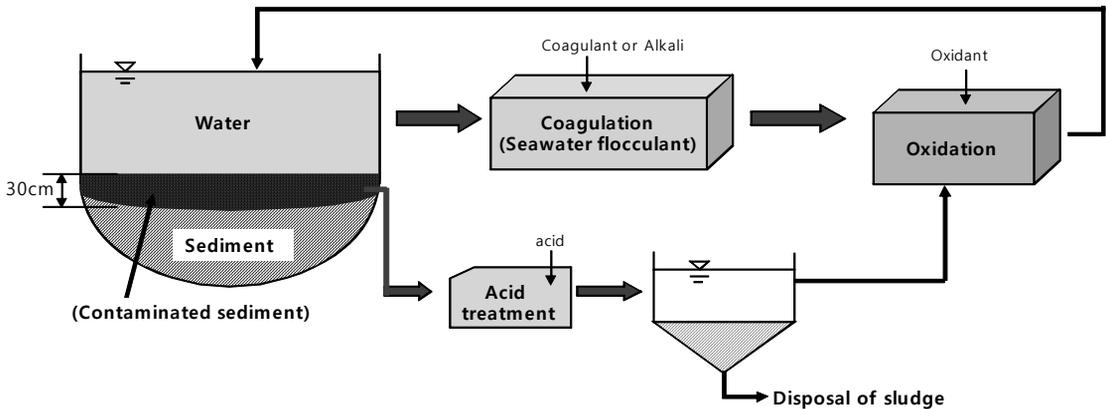


Fig. 11 Proposal process to improve water and sediment quality for A retention pond

4. 결 론

해안에 인접한 A 유수지의 수환경 개선을 위해 수질 및 저니질 분석, 알람에 의한 약품 응집과 해수 응집, 펜턴 산화 처리 실험을 수행한 결과

다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 수질 및 저니질 특성을 호소수질기준과 비교한 결과 실험 대상 유수지 수질은 호소수질등급 VI 등급인 매우 나쁜 수질로 이의 개선이 필요한 것으로 판단되었다.

- 2) 해안에 위치한 유수지 중 함유된 해수의 수질 특성을 이용한 해수 응집 실험 결과, 알럼과 같은 응집 약품을 별도로 첨가하지 않고 단순히 pH 조정만으로도 탁도, TP, SS 항목 모두 80%~90%의 높은 제거 효율을 나타내었으며, COD 제거효율은 약품 응집보다 해수 응집에서 조금 더 높게 나타났다. 그러므로 해안에 위치한 유수지 수질 개선 방법으로 해수 응집을 효율적으로 활용할 수 있을 것으로 판단되었다. 해수 응집에 의한 처리로 유수지 수질은 처리전 호소수질등급 VI 등급(매우 나쁨)에서 III 등급(보통) 또는 항목에 따라 그 이상의 양호한 수질로 개선될 수 있을 것으로 기대되었다.
- 3) 펜턴 산화법을 적용하는 경우 저니토 함유 시료를 먼저 산으로 처리하여 유기물을 용출시킨 후 펜턴 처리하는 방법이 처리효율 면에서 보다 효율적인 처리 방법임을 알 수 있었다.
- 4) 해안에 인접한 유수지의 수환경 개선을 위한 경제적인 처리 방법으로 해수 응집과 화학적 산화법을 조합한 처리 공정을 제안하였다. 본 연구에서 제안하는 수질 개선 방법은 단순히 해수를 이용하므로 일반적으로 호소 및 유수지의 수질 개선을 위해 많이 사용되는 약품 처리와 비교할 때 경제성이 있을 것으로 판단되며, 또 호소의 퇴적토 처리를 위한 일반적 방법인 준설과 비교해 볼 때 경제성이 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. 김성훈, 오경미, 유금환, 박희경, “소규모 연못의 수질개선 방안에 관한 연구 : 사례연구”, J. KWSQ, 한국물환경학회, 제14권, 제3호, pp. 297~304, 1988.
2. Jun, S. J., and Yim, S. S., “A Study on the Coagulation of Wastewater Containing Fine Silica Particles With the Waste Slurry from Soda Ash Manufacturing Industries“, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 27, No. 7, pp. 1073-1078, 1999.
3. 오동규, “펜턴시약을 이용한 폐수 중 유기물의 산화처리”, 인하대학교 대학원 박사학위논문, 1993.
4. 이상일, 서인석, 조항문, “바닷물에 의한 약알칼리성 산업폐수와 강알칼리성 산업폐수의 혼합 처리”, 한국폐기물학회지, 제8권, 제2호, pp. 145~152, 1991.
5. 이상일, 서인석, 조항문, “Seawater flocculation of alkaline wastewater”, 한국환경공학회지, 제14권, 제1호, pp. 41~46, 1992.
6. 전세진, 오동규, 김동훈, 고흥범, 윤태일, “펜턴 산화법과 철-촉매 공기 산화법을 이용한 NO₂⁻ 함유 매립지 침출수의 처리”, 대한환경공학회지, Vol. 18, No. 2, pp. 1455-1466, 1996.
7. 환경부, 수질환경공정시험기준, 환경부고시 제 2008-99호, 2008.
8. Eaton, Andrew D. et al., “Standard Methods for Examination of Water & Wastewater”, Amer Public Health Assn, 2007.
9. Haber, F. and Weiss, J., "The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts", *Proc. Roy. Soc.(London)*, A 147, pp. 332-351, 1934.
10. Yoon, J., Lee, Y. and Kim, S., “Investigation of the reaction pathway of OH radicals produced by Fenton oxidation in the conditions of wastewater treatment”, *Water Science and Technology*, Vol. 44, No. 5, pp. 15-21, 2001.

○논문접수일 : 09년 11월 16일
 ○심사의뢰일 : 09년 11월 20일
 ○심사완료일 : 10년 04월 30일