



Ferrate(VI)를 이용한 발전소 탈황폐수 처리에 관한 연구

A study on the desulfurization wastewater treatment using Ferrate(VI)

조은영·박찬규*

Eun-young Jo·Chan-gyu Park*

한국산업기술시험원 환경기술본부 환경융합기술센터

Environmental convergence technology center, Department of environmental engineering, Korea Testing Laboratory

ABSTRACT

Wastewater treatment using ferrate (VI) solution is becoming a promising technology for several years, because it is high efficient and harmless technology. In this study, the ferrate (VI) solution was tested to treatment of desulfurization wastewater. The effluent from desulfurization wastewater treatment process of power plant was used as raw water, and the COD and T-N removal efficiency of ferrate(VI) solution were investigated. In the test, as the injection rate increased from 0.1 to 1.0%, the removal efficiency of COD also slightly increased, about 80% of COD were removed in 1.0% of injection rate. In the case of T-N, about 50% of T-N was removed in the condition of 1.0% of injection rate. The removal efficiency of COD and T-N also affected by reaction time, maximum removal efficiency was shown in 30 min of treatment. From these results, the wastewater treatment with ferrate(VI) solution can be great solutions for treatment of non-biodegradable pollutants in wastewater, especially for the 3rd treatment of wastewater.

Key words: COD removal, Desulfurization wastewater, Ferrate(VI), T-N removal, Wastewater treatment

주제어: 철산염(VI), 탈황 폐수, 폐수 처리, COD 제거, T-N 제거

1. 서 론

습식스크러버 기술은 약 90% 이상의 높은 SOx 처리효율을 가지고 있어 연소시설에서 발생하는 배기가스의 탈황설비에 가장 널리 쓰이는 방법이다. 습식스크러버를 통해 제거된 SOx 및 일부 NOx 가스는 세정액 내에서 N-S COD 및 디티온산이온(S₂O₆²⁻) 등으로 전환되며, 이는 기존의 폐수처리 기술로 처리가 매우 어려운 난분해성 유기물이다(Gulberlet et al, 1996). 이러한 난분해성 오염물질의 처리를 위해 대부분의 발전소에서는 높은 비용과 긴 시간이 소요되

는 복잡한 폐수처리 공정을 운영하고 있다(Cha et al, 2013).

난분해성 유기물질을 제거하기 위한 다양한 방법들이 많은 연구자들로부터 고안되었으며, 그중 고도산화처리공정(Advanced oxidation process, AOP)은 오염물질을 무해화 할 수 있는 강력한 처리 기술로써 널리 이용되고 있다(Esplugas et al, 1994). AOP 기술은 OH 라디칼과 같이 높은 반응성과 비선택성을 가지는 산화제의 발생에 기반하여 연구되고 있다(Masten and Davies, 1994), OH라디칼의 생성은 오존, 과산화수소, UV조사, 철 및 철염, TiO₂ 등의 촉매, 전기화학적 방법 등을 통해 산화제를 생성함으로써 진행된다(Park et al, 2015, Jo et al, 2016).

Received 15 June 2017, revised 28 July 2017, accepted 1 August 2017

*Corresponding author: Chan-gyu Park(E-mail: pcg6189@hotmail.com)

pp. 273-279

pp. 281-287

pp. 289-296

pp. 297-301

pp. 303-310

pp. 311-319

pp. 321-328

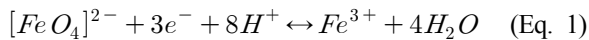
pp. 329-338

pp. 339-346

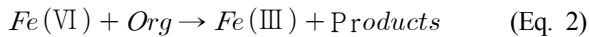
pp. 347-356

pp. 357-362

최근 6가 철을 이용한 고도산화 수처리 기법을 이용하여 폐놀 등의 난분해성 물질의 처리에 대한 연구가 진행되고 있다(Sun et al, 2016). 이는 ferrate(VI)라고도 불리며, 수중에서 FeO_4^{2-} 의 형태로 존재한다. 일반적인 수중 철의 형태와 달라 산화력이 매우 강하고 반응이 끝난 후에 유해한 2차 생성물이 발생하지 않아 친 환경적인 고도산화 공법으로 최근 다양한 연구가 진행되고 있다. Fe^{6+} 이온은 중성 및 산성 조건에서 매우 불안정하기 때문에 아래와 같은 반응식에 따라 Fe^{3+} 로 분해된다(Eq. 1)(Wulfsberg, 1991). 이 때의 산화환원전위는 2.20V로 오존보다 높은 산화력을 가진 것으로 알려져있다(Sharma, 2002)



앞선 선행과제에서 밝히기를 ferrate(VI)에 의한 유기물의 산화반응은 최대 1시간까지 일어나며, Fe(VI)가 유기물을 산화시키는 반응은 다음의 식(Eq. 2)과 같이 나타낼 수 있다(이용훈, 2017)



이러한 환경친화적 산화제로서의 ferrate(VI)의 특징이 부각됨에 따라 이를 이용하여 항생제, 내분비교란물질, 독성물질 등을 무해화 하기 위한 많은 선행연구가 진행된 바 있다(Zhou and Jiang, 2015, Barışçi et al, 2016, Karlesa et al, 2014, Al-Abduly and Sharma, 2014, Kim et al, 2015, Jiang et al, 2014, Sailo et al, 2015, Sharma et al, 2008, 김일규, 2015, 남주희 외, 2012), 또한 반응 후에 Fe^{6+} 가 환원되어 생성된 Fe^{3+} 는 수중 비소, 구리, 카드뮴, 코발트 등 중금속을 제거할 수 있는 강한 응집제 역할을 할 수 있기 때문에, 추가적인 수처리 효율을 기대할 수 있다(Jain et al, 2009, Pucek et al, 2015). 이 밖에도 ferrate(VI)를 이용한 고도산화 공정은 소독부산물을 생성하지 않는 효과적인 소독 기술 중 하나이며, 이에 따른 소독능을 평가한 연구가 진행된 바 있다(Sharma et al, 2014, Gan et al, 2015, Sharma 2007).

본 연구에서는 발전소 탈황시설에서 발생하는 탈황폐수 중의 난분해성 유기물을 처리하기 위하여 ferrate(VI) 용액을 이용한 고도처리 공정을 고안하였으며, 연구실 규모 테스트를 통해 용액 주입율 및 처리 시간이 COD 및 T-N 제거효율에 미치는 영향을 고찰하는 데 그 목적이 있다.

2. 연구재료 및 방법

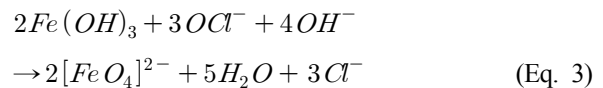
2.1 연구재료 및 분석방법

본 연구에서는 ferrate(VI) 용액을 이용한 폐수처리에서 주입율 및 처리시간에 따른 COD, T-N 제거효율을 확인하였다. 실험에 사용한 폐수는 현재 가동 중인 석탄 화력발전소 내 탈황설비에서 발생하는 폐수처리시설의 2차 처리 반류수를 채수하여 본 실험의 원수로 사용하였다. COD 및 T-N의 분석은 Hach 사의 DR5000을 이용하여 분석하였으며, 분석 방법은 아래 표와 같다.

Table 1. Analytical methods

Analysis items	Method
Chemical Oxygen Demand	Reactor Digestion Method
Total Nitrogen	Persulfate Digestion Test N Tube Method

실험에 사용한 ferrate(VI) 용액은 아래 식의 메커니즘에 따라 NaOH의 존재 하에 NaClO와 $Fe(OH)_3$ 를 가열하는 방법으로 제조하여 사용하였다(Eq. 3)(Wulfsberg, 1991).



2.2 실험 방법

본 연구에서는 ferrate(VI) 주입율 및 처리 시간의 두 가지 영향인자가 폐수 처리 효율에 미치는 영향을 알아보았다. 모든 실험은 1 L volume의 jar tester를 이용하여 수행되었다. Ferrate(VI) 주입율에 따른 처리 효율의 변화를 관찰하기 위하여, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0%의 주입율에 따른 처리 효율을 확인하였다. 이때 처리 시간은 25분(급속교반 5분, 완속교반 20분)으로 고정하였다. 처리시간이 미치는 영향을 확인하기 위하여 10, 20, 30, 60, 90분의 처리 후 샘플링하여 성상을 분석하였다. 이 때의 ferrate(VI) 주입율은 1%로 고정하였으며, 강한 교반으로 인한 응집물질의 재용출을 방지하기 위해 급속교반은 최대 10분이 넘지 않도록 조절하였다. 모든 실험은 5회 반복 수행하였다. 처리시간에 따른 효율을 비교하기 위한 실험에서 급속 및 완속교반 시간을 아래 표에 나타내었다.



Table 2. Test condition of reaction time test.

Total reaction time (min)	10	20	30	60	90
Time of rapid mixing (110 rpm) (min)	3	5	7	10	10
Time of slow mixing (50 rpm) (min)	7	15	23	50	80

3. 결과 및 고찰

3.1 Ferrate(VI) 주입율에 따른 처리 효율

Ferrate(VI) 주입율에 따른 영향을 확인하기 위해, 각 주입율 조건에서의 COD 제거 효율을 분석하였다. 최초 COD 농도는 116.4 ± 12.1 mg/L로 나타났으며, 주입율에 따른 COD 제거 효율 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 0.1% 주입 조건에서 25분 처리 후 약 65%의 COD가 제거됨을 확인할 수 있다. 주입율이 증가함에 따라 COD 제거 효율 또한 증가하여, 주입율 1.0% 조건에서 COD 제거 효율은 약 80%로 나타났다. 편차를 고려하였을 때 1.0%와 2.0% 조건에서의 COD 제거효율은 큰 차이를 보이지 않아, 1.0% 이상 주입하였을 때 추가적인 COD 제거 효과는 미미한 것으로 판단된다.

Ferrate(VI) 용액 주입율에 따른 T-N 처리효율을 Fig. 2에 나타내었다. 원수의 초기 T-N 농도는 39.4 ± 3.6 mg/L였으며, T-N 제거효율의 경우에도 COD와 마찬가지로 주입율을 증가에 따라 서서히 증가함을 확인할 수 있다. 1.0%의 주입율 조건에서 T-N 제거효율은 약 50% 전후로 나타났다. COD 제거효율과 마찬가지로 1% 이상 주입 조건에서 더 이상의 제거효율 증가는 나타나지 않았기 때문에, 이를 토대로 1%의 주입량이 최적의 조건이라고 판단하였다.

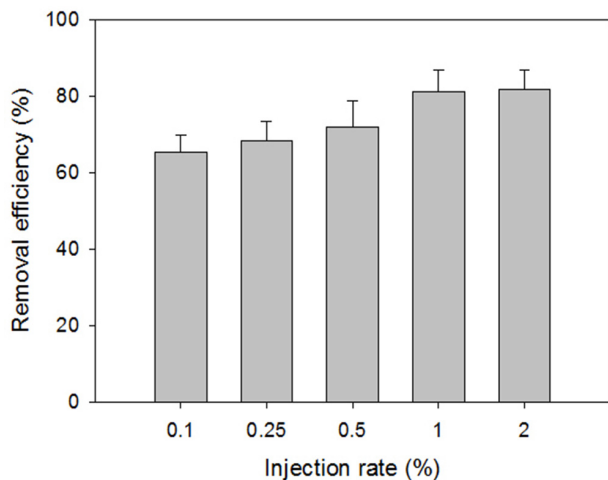


Fig. 1. The removal efficiency of COD(%) as injection rate(%).

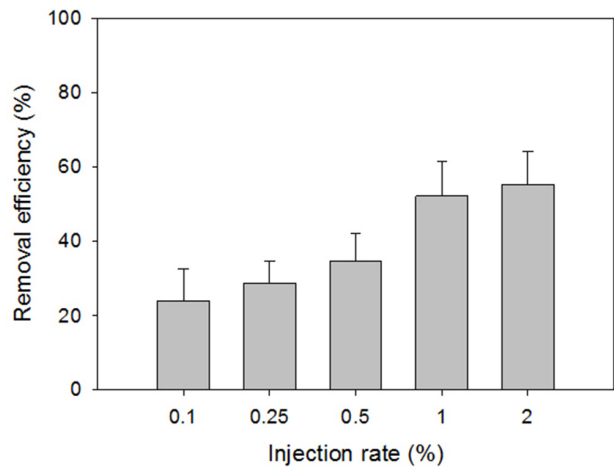


Fig. 2. The removal efficiency of T-N(%) as injection rate(%).

3.2 반응 시간에 따른 처리 효율

반응 시간이 COD 제거효율에 미치는 영향을 확인하기 위하여 각 조건에서의 처리수 COD 분석을 통해 결과를 아래 그림에 나타내었다. Fig. 3에서 10분에서 90분 까지의 처리 조건 간의 큰 제거효율 차이는 나타나지 않았다. 처리시간이 높아짐에 따라 평균 COD 제거효율값이 약간 증가하였으나, 편차를 고려하였을

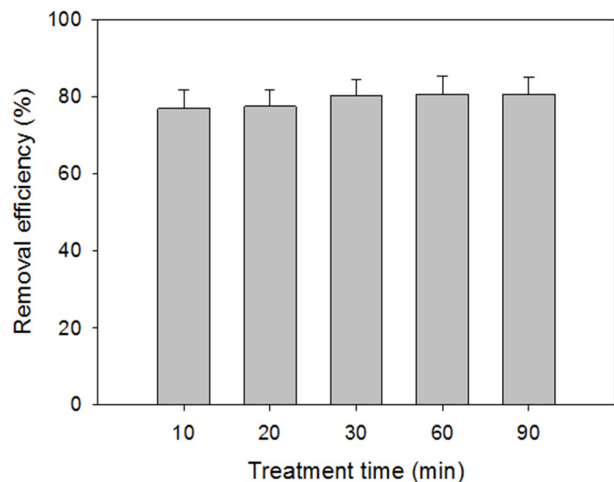


Fig. 3. The removal efficiency of COD(%) as treatment time (min).

pp. 273-279

pp. 281-287

pp. 289-296

pp. 297-301

pp. 303-310

pp. 311-319

pp. 321-328

pp. 329-338

pp. 339-346

pp. 347-356

pp. 357-362

때 유의한 차이는 아닌 것으로 판단된다. 10분간 처리 조건에서, 평균 약 77%의 COD가 제거되었으며, 처리 시간 30분 조건에서는 약 80%의 COD 제거효율을 보였다. 이용훈의 논문에서 하수를 대상으로한 실험에서 처리 조건에 따라 최소 21%에서 최대 75%의 COD가 반응 1시간 이내 제거되었다. 또한 ferrate(VI)가 환원되어 생성된 Fe(III)와의 응집·침전 반응을 통해 반응 4시간 후까지 유기오염물질이 감소하였다고 보고하였다(이용훈, 2017).

Fig. 4에 반응 시간이 T-N 제거효율에 미치는 영향을 나타내었다. 10분 및 20분 처리 조건에서 총 5번의 실험값 간의 높은 편차를 확인할 수 있다. 이는 30분 미만의 처리 시 산화제와 오염물질간에 반응할 수 있는 충분한 시간이 부족한 것으로 판단된다. 또한 T-N 제거효율은 30분 처리 이상 조건에서 편차가 적어지며 반응이 안정된 것으로 보였는데, 이는 COD 제거효율의 변동보다 뚜렷하게 나타났다. Sun 등의 논문(2016)에서 ferrate(VI)를 이용한 폐놀 제거실험 결과, 최대 처리효율은 45분간 처리 조건에서 약 70%로 나타났다며 이후 처리효율의 변화가 나타나지 않았음을 보고한 바 있다. 본 연구결과에서 30분 이후 처리효율의 증가가 나타나지 않은 것 또한 같은 이유로 판단되며, ferrate(VI)의 낮은 지속시간으로 인해 30분 이후의 처리효율 증가가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 한편 이용훈의 연구(2017)에서는 초기오염물질농도와 반응속도와의 상관관계를 보고하였는데, 초기 유기오염물질 농도가 높을수록 반응속도식에서 k값이 낮게 나타났다. 이는 초기오염물질 농도가 높을수록 반응

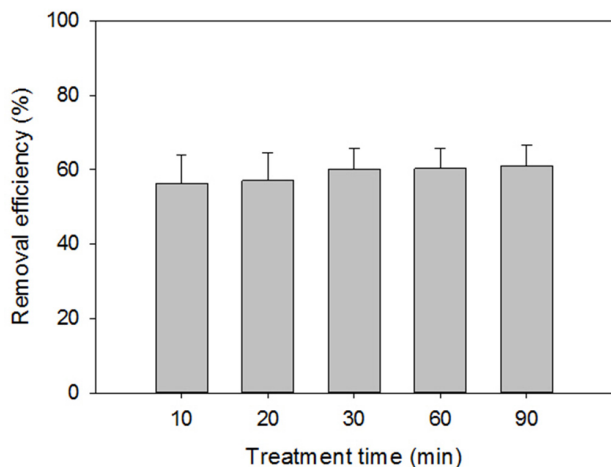


Fig. 4. The removal efficiency of T-N(%) as treatment time(min).

속도가 느려져 반응완료시점이 늦어질 수 있음을 시사한다. 본 연구에서도 비교적 오염도가 낮은 2차 처리수를 사용하였기 때문에 처리속도가 빨랐던 것으로 판단되며, ferrate(VI)를 이용한 처리 시 오염물질의 초기 농도 및 반응완료 시간, ferrate(VI)의 지속시간 등을 복합적으로 고려하여 공정을 설계해야 할 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 ferrate(VI)용액을 이용한 발전소 탈황폐수 2차처리수의 처리 효율을 평가하였다. 실험을 통해 도출한 결론은 아래와 같다.

- 1) ferrate(VI) 용액 주입량에 따른 실험 결과, 0.1%에서 1.0% 주입 조건까지 COD 제거 효율이 증가하였으며, 1% 주입 시 약 80% 이상의 COD가 제거되었음을 확인하였다.
- 2) T-N의 경우 전반적으로 COD 제거효율보다 낮은 처리효율을 보였으나, COD와 마찬가지로 주입율 증가에 따라 제거효율이 증가하는 경향을 보였다. 1.0% 주입 조건에서 평균 50%의 제거 효율을 보였으며, 1.0% 주입율 조건에서 최적의 제거 효율을 기대할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 처리 시간에 따른 영향 비교 결과, COD와 T-N 모두 큰 변화를 보이지는 않았으나, 약 30분 이후 처리 효율이 안정되었음을 확인하였다.

사 사

본 연구는 중소기업청 민관공동투자기술개발사업의 지원(S2364366)을 받아 수행한 결과물이며, 이에 감사드립니다.

References

Al-Abduly, A., and Sharma, V. K. (2014). Oxidation of benzothiophene, dibenzothiophene, and methyl-dibenzothiophene by ferrate (VI). *Journal of hazardous materials*, 279, 296-301.

Barışçı, S., Ulu, F., Sillanpää, M., and Dimoglo, A. (2016). The usage of different forms of ferrate (VI) ion for amoxicillin and ciprofloxacin removal: density functional theory based modelling of redox decomposition. *Journal of chemical technology and biotechnology*, 91(1), 257-266.



- Cha, G. E., Noh, D. J., Seo, J. H., Lim, J. H., Lee, T. Y., & Lee, J. K. (2013). Electrochemical Treatment of COD and TN in Wastewater from Flue Gas Desulfurization Process. *Journal of Environmental Science International*, 22(9), 1073-1078.
- Espugas, S., Yue, P. L., & Pervez, M. I. (1994). Degradation of 4-chlorophenol by photolytic oxidation. *Water Research*, 28(6), 1323-1328.
- Gan, W., Sharma, V. K., Zhang, X., Yang, L., and Yang, X. (2015). Investigation of disinfection byproducts formation in ferrate (VI) pre-oxidation of NOM and its model compounds followed by chlorination. *Journal of hazardous materials*, 292, 197-204.
- Gulberlet, H., Finkler, S., Paetsch, B., Van Eldik, R., and Prinsloo, F. (1996). Formation of Sulphur Compounds and Sulphur-Nitrogen Compounds in Flue Gas Desulphurization Systems and Their Influence on the Kinetics of Sulphite Oxidation. *VGB KRAFTWERKSTECHNIK-ENGLISH EDITION*, 76, 126-133.
- Jain, A., Sharma, V. K., and Mbuya, O. S. (2009). Removal of arsenite by Fe (VI), Fe (VI)/Fe (III), and Fe (VI)/Al (III) salts: Effect of pH and anions. *Journal of hazardous materials*, 169(1), 339-344.
- Jiang, W., Chen, L., Batchu, S. R., Gardinali, P. R., Jasa, L., Marsalek, B., and Sharma, V. K. (2014). Oxidation of microcystin-LR by ferrate (VI): kinetics, degradation pathways, and toxicity assessments. *Environmental science & technology*, 48(20), 12164-12172.
- Jo, E. Y., Lee, T. K., Kim, Y., and Park, C. G. (2016). Effect of anions on the removal of bisphenol A in wastewater by electro-oxidation process. *Desalination and Water Treatment*, 57(60), 29500-29508.
- Karlesa, A., De Vera, G. A. D., Dodd, M. C., Park, J., Espino, M. P. B., and Lee, Y. (2014). Ferrate (VI) oxidation of β -lactam antibiotics: reaction kinetics, antibacterial activity changes, and transformation products. *Environmental science & technology*, 48(17), 10380-10389.
- Kim, C., Panditi, V. R., Gardinali, P. R., Varma, R. S., Kim, H., and Sharma, V. K. (2015). Ferrate promoted oxidative cleavage of sulfonamides: kinetics and product formation under acidic conditions. *Chemical Engineering Journal*, 279, 307-316.
- Kim I. K. (2015) Degradation of perchloroethylene by ferrate(VI), *Journal of Korean society of water and wastewater*, 29(1), pp. 39-46.
- Lee Y. H. (2017) A study on the treatment of organic compound and phosphorus in sewage using ferrate(VI), *The Graduate school of Gwangwoon University*.
- Masten, S. J., & Davies, S. H. (1994). The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environmental science & technology*, 28(4), 180A-185A.
- Nam J. H., Kwon B. H., and Kim I. K. (2012) Degradation of trichloroethylene in aqueous phase by electrochemical ferrate(VI), *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*. 26(3), pp. 453-461.
- Park, C. G., Jo, E. Y., Park, S. M., Jeon, H. W., and Ko, K. B. (2015). Degradation of bisphenol A by UV/H₂O₂ oxidation in aqueous solution containing nitrate and alkalinity. *Desalination and Water Treatment*, 54(4-5), 1022-1028.
- Prucek, R., Tucek, J., Kolářik, J., Hušková, I., Filip, J., Varma, R. S. and Zboril, R. (2015). Ferrate (VI)-prompted removal of metals in aqueous media: mechanistic delineation of enhanced efficiency via metal entrenchment in magnetic oxides. *Environmental science & technology*, 49(4), 2319-2327..
- Sailo, L., Pachua, L., Yang, J. K., Lee, S. M., and Tiwari, D. (2015). Efficient use of ferrate (VI) for the remediation of wastewater contaminated with metal complexes. *Environmental Engineering Research*, 20(1), 89-97.
- Sharma V. K. (2002), Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant, *Advances in Environmental Research*, 6(2), pp. 143-156.
- Sharma, V. K. (2007). Disinfection performance of Fe (VI) in water and wastewater: a review. *Water science and Technology*, 55(1-2), 225-232.
- Sharma, V. K., Li, X. Z., Graham, N., and Doong, R. A. (2008). Ferrate (VI) oxidation of endocrine disruptors and antimicrobials in water. *Journal of water supply: research and technology-AQUA*, 57(6), 419-426.
- Sharma, V. K., Zboril, R., and McDonald, T. J. (2014). Formation and toxicity of brominated disinfection byproducts during chlorination and chloramination of water: A review. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49(3), 212-228.
- Sun, X., Zhang, Q., Liang, H., Ying, L., Xiangxu, M., and Sharma, V. K. (2016). Ferrate (VI) as a greener oxidant: Electrochemical generation and treatment of phenol. *Journal of hazardous materials*, 319, 130-136.
- Wulfsberg, G. (1991). *Principles of descriptive inorganic chemistry*. University Science Books.
- Zhou, Z., and Jiang, J. Q. (2015). Treatment of selected pharmaceuticals by ferrate (VI): Performance, kinetic studies and identification of oxidation products. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 106, 37-45.