

펜톤 산화에 의한 하수 슬러지로부터 유기산 생성특성

한금석, 남영우*, 박태욱
 송실대학교 환경화학공학과
 (ywnam@ssu.ac.kr*)

A Characteristic on the production of VFAs in sewage sludge by Fenton's Oxidation

Kum-Seok Han, Young-Woo Nam*, Tae-Uk Park
 Department of Chemical and Environment Engineering SoongSil University
 (ywnam@ssu.ac.kr*)

I. 서론

하수 처리장에서 발생하는 하수 슬러지는 2001년 5,216 ton/day, 2002년 5,689 ton/day으로 증가를 하고 있다. 하수 슬러 처리의 대부분은 육상매립과 해양배출에 의존하는데 2003년 7월부터 일일 만톤이상 처리하는 하수 처리장에서 발생하는 슬러지는 육상매립이 금지되었으며 해양배출의 경우 '96개정령서가 강화되면 금지될 것으로 사료된다. 따라서 하수 슬러지 처리가 큰 문제로 대두되고 있다[1]. 또한 국내의 하수처리장은 C/N 비가 낮아 하수도법 시행규칙이 오는 2008년 이후 하수처리장의 방류수 수질기준이 강화됨으로써 하수처리장에서는 고도 처리공정이 도입되고 있어 탈질을 위한 외부탄소원의 공급이 필요하다. 국내의 일부 하수처리장에서 고도처리가 도입되어 탈질을 위한 탄소원 부족으로 외부탄소원인 methanol 사용을 하고 있으며 이로 인한 운전비용 증가를 가져올 것으로 판단된다.

펜톤 산화 공정[2-4]은 오랜 전부터 사용해온 공정으로 매립지 침출수[2-3] 유기산 세정 약품[4] 난분해성 물질을 완전 산화하여 중간 생성물질인 acetic acid 등 유기산(VFAs) 생성 과정을 거쳐 이산화탄소와 물 등의 최종 산물이 생성되는 연구를 진행해 오고 있다.

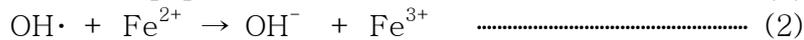
펜톤 산화 공정은 공기를 산화제로 사용한 습식산화공정[5]의 고온 고압 조건에 비해 저온, 상압조건에서 생성이 가능하며, 철을 촉매로 이용하기 때문에 과산화수소만 이용한 경우에 비해 유기산 생성율이 더 높을 것으로 판단되며, 또한 생물학적 처리인 발효에 비해 반응 시간이 20분 이내로 짧아 유기산 생성 시간을 단축시키는 효과를 가져올 것으로 판단된다.

따라서 본 연구에서는 기존의 공기를 산화제로 이용한 습식산화, 과산화수소를 산화제로 이용한 습식 산화법과 혐기성 발효 대신 유기산 생성 연구가 미미했던 펜톤 산화 공정을 유기산 생성에 도입함으로써 반응 조건을 상압과 저온으로, 반응시간 단축, 단위 시간당 유기산 생성량 증대를 가져올 새로운 유기산 생성 공정을 도입하여 펜톤 산화에 의한 유기산 생성 특성에 관한 기초 자료를 제공하고자 하였다.

II. 본론

1. 펜톤 산화 이론

펜톤 산화에 의한 반응 mechanism은 다음과 같다[6].



일반적으로 펜톤 산화공정은 반응 (1)과 같이 과산화수소가 Fe^{2+} 와 반응하여 OH 라디칼을 생성시킨 후 유기물과 OH 라디칼이 반응하여 물과 R 라디칼이 발생하는 반응 (3)이 일어난다. 최종적으로 R 라디칼이 Fe^{3+} 과 반응하여 반응(4)와 같은 경로를 보인다, OH 라디칼 일부는 반응(2)와 같이 반응이 일어난다. 반응 (2)보다 반응 (1)과 (3)을 촉진하기 위해서는 Fe^{2+} 의 농도가 중요한 변수이다, 즉, Fe^{2+} 가 고농도인 경우 반응 (2)가 더욱 진행이 되어 OH 라디칼 생성을 억제하는 역할을 하는 작용을 하게 된다. 과산화수소의 경우도 Fe^{2+} 이 Fe^{3+} 으로 산화되어 OH 라디칼이 많이 생성되어 활성이 가장 좋을 때 농도를 선정하는 것으로 중요한 변수라 판단된다.

2. 실험 방법

펜톤 산화에 의한 유기산의 생성 특성을 알아보기 위해 실험에 사용된 대상 시료는 표준 활성 슬러지 공법으로 처리되는 서울시 S 하수처리장의 최초침전지에서 발생하는 생슬러지로 하였으며, 사용된 반응기는 stainless steel 316이며 외경 1.27cm 내경 1.18cm, 길이 10cm인 것을 사용하였다. 반응하는 동안 항온 조건을 유지하기 위해 Water bath(MC-11, Jeio Tech)를 사용하였다. 유효부피를 10mL인 반응기를 이용하여 실험은 반응온도 25 ~ 60°C, 반응 압력은 상압 조건하에서 반응시간 0 ~ 20분으로 펜톤 시약에 따른 유기산 생성에 관한 실험을 수행하였다[7]. 반응이 끝난 후 반응을 중단하기 위해 냉각수를 이용하여 반응의 진행을 멈추도록 하였다.

3. 분석 방법

펜톤 산화를 통해 생성된 VFAs 분석은 Agilent 6890s GC(Gas Chromatography)로 하였다. TCOD, SCOD 분석은 DR/4000 spectrophotometer(HACH)으로 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 펜톤 시약의 영향

펜톤 산화 공정에서 펜톤 시약의 농도가 유기산 생성에 어떤 영향을 미치는지 알아보았다. Fig. 1은 반응온도 25°C, 0.007M Fe^{2+} 에서 과산화수소 농도에 따른 유기산 생성을 나타내었다. 과산화수소 농도가 0.21M일 경우 VFAs 생성이 저조하지만 과산화수소 0.62M일 때 VFAs 생성이 가장 많았으며, 과산화수소 1.04M이상인 경우 VFAs 생성이 과산화수소 0.62M일 때에 비해 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 과산화수소 농도가 반응에 영향을 주는 인자로서 작용을 하며, 완전산화가 아닌 중간 생성물의 VFAs 생성에 목적에 둔 본 연구에서 과산화수소 적정농도가 0.62M임을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2에서 보면 과산화수소 0.62M일 때 Fe^{2+} 적정농도가 0.007M임을 확인할 수 있었다. 0.007M 이하농도에서는 촉매의 역할을 하기엔 저농도이며, 그 이상의 농도에서는 촉매의 활성을 저하시켜 VFAs의 생성이 떨어지는 것으로 즉 펜톤 산화 반응 mechanism에서 반응(2)가 반응(1)보다 진행이 빨리되어 OH 라디칼에 의한 산화반응이 늦어지는 것으로 판단된다.

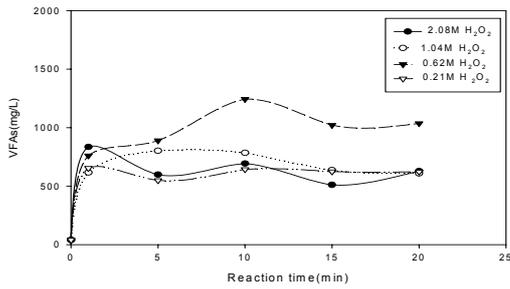


Fig. 1. VFAs variations for reaction time & H₂O₂ concentration at 0.007M Fe²⁺, 25°C.

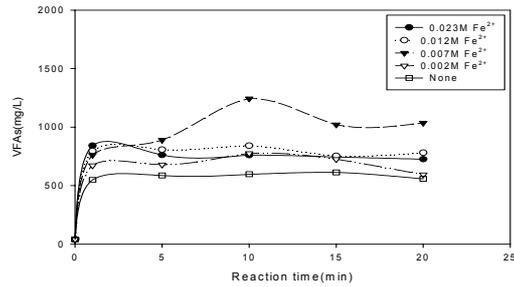


Fig. 2. VFAs variations for reaction time & Fe²⁺ concentration at 0.623M H₂O₂, 25°C.

2. 반응 온도의 영향

Fig. 3는 반응 온도별 산생성율을 나타내었다. 반응 온도가 증가할수록 짧은 반응 시간에 산생성율이 증가하는 것으로 볼 수 있었다. 이는 반응시간 10분 이내에 VFAs 생성이 되며, 그 이후에는 안정화되는 것으로 보이며, 반응시간 10분 이후부터는 완전 산화 쪽으로 반응이 진행되는 것으로 판단이 되고, 반응시간 10분 이후에 유기산 농도가 감소되지 않는 이유는 Martin등[8]에서 펜톤 산화에서 OH 라디칼에 의해 산화되지 않는 난분해성 물질로 초산, 아세트 등 있다고 언급한 것처럼 아세트산 등의 VFAs가 일부 분해 되지 않고 존재하기 때문에 일정한 VFAs 생성 경향을 보여 산생성율이 일정한 것으로 판단된다. 최대 산생성율은 반응 온도 40°C, 반응시간 10분에서 0.04 mg VFAs/mg TCODo이었으며, 성 등[9]의 하수 슬러지를 이용한 유기산 발효 연구에서 0.0068 mg VFAs/mg TCODo 보다 산생성율이 높음을 알 수 있었다. 이는 펜톤 산화에 의한 하수 슬러지 가용율이 발효에 의한 가용율보다 높아 산생성율이 더 높게 나온 것으로 판단된다.

3. pH의 영향

일반적으로 펜톤 산화 반응은 pH의 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Gogate 등[10]에 의하면 pH에 따라 OH 라디칼의 활성이 증가하거나 감소하는 것으로 나타나 있으며 펜톤 산화 반응은 초기 pH 3- 5 정도에서 OH 라디칼이 활성이 가장 좋은 조건으로 완전산화 반응이 잘 이루어진 것으로 알려져 있다[3, 10]. 본 연구에서는 VFAs 생성에 초기 pH가 어떤 영향을 주는지 알아보기 위해 실험을 수행한 결과를 fig. 4에 나타내었다. 본 연구는 일반적인 펜톤 산화의 완전 산화 개념이 아닌 중간 생성물을 생성하는 반응으로 pH에 따른 VFAs 생성에 영

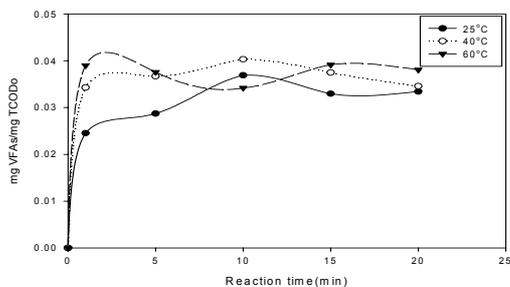


Fig. 3. Acidification rate variation at various time and temperature at H₂O₂/Fe²⁺ (0.62M/0.007M).

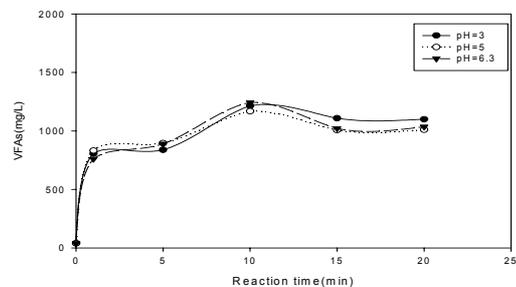


Fig. 4. Effect of pH on VFAs variations for reaction time at H₂O₂/Fe²⁺ (0.62M/0.007M), 25°C.

향을 본 결과 fig. 4와 같이 pH에 의한 유기산 생성은 비슷함을 보여 pH가 중요한 변수가 아님을 알 수 있었다.

IV. 결론

하수 슬러지를 펜톤 산화공정을 이용하여 VFAs 생성 및 외부 탄소원으로 활용가능성에 대해 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

- 1) 펜톤 시약 농도 및 온도에 따른 VFAs의 생성을 본 결과 0.62M H₂O₂, 0.007M Fe²⁺, 반응온도 40℃, 반응 시간 10분에서 최대 생성 농도 1300mg/l이었으며, 최대 산생성을 0.04 mg VFAs/mg TCODo임을 보여 펜톤 산화를 이용한 VFAs의 생성이 되어 난분해성 유기물 제거뿐만 아니라 VFAs가 생성됨을 확인하여 하수 슬러지 재활용의 가능성을 확인하였다.
- 2) VFAs 생성에 초기 pH의 영향을 본 결과 pH는 따른 VFAs의 생성에는 영향이 없었다.

참고문헌

1. 환경부 상하수도국 하수도과, 하수슬러지, 앞으로는 소중한 자원이 된다.(2003.7)
2. 원종철, 이종윤, 안웅현, 남궁원, 윤조희, Fenton 산화공정을 이용한 매립지 침출수 처리, 한국폐기물학회지 16(3), pp 314-321(1999)
3. 조민정, 펜톤 산화에 의한 침출수처리의 반응속도론적 해석, 고대 석사학위(1999)
4. 김동현, 이경혁, 펜톤 산화반응을 이용한 유기산세정약품 처리, 한국수질보전학회, 14(1), p13-19(1998)
5. Friedman, A. A., 64 Characteristics of residues from thermally treated anaerobic sludges, Proc. 42nd Industrial Waste Conf. Perdue University, pp. 629-649(1987)
6. E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De heyder, Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge, Journal of Hazardous Materials B98,p 91-106(2003)
7. Nora San Sebastián Martínez, Josep Fíguls Fernández, Xavier Font Segura and Antoni Sánchez Ferrer, Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent, Journal of Hazardous Materials, 101(3), Pages 315-322(2003)
8. L.R. Martin, M.P. Easton, J.W. Foster and M.W. Hill, Oxidation of hydroxymethansulfonic acid by Fenton's reagent, Atm. Environ, 23(3), 563-569(1989)
9. 김형석, 송영채, 성낙창, 1차 하수슬러지의 유기산 발효에 미치는 HRT의 영향, 폐기물자원화, 제 10권, 제 3호, pp. 68-73(2002)
10. Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit, A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions, Advances in Environmental Research 8, pp. 501-551(2004)