

## Fenton 산화공법을 적용한 염색폐수처리 연구

안준수<sup>1\*</sup>, 박태술<sup>1</sup>, 조정호<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>대진대학교 환경공학과, <sup>2</sup>공주대학교 화학공학부

### A study on the dye wastewater treatment by Fenton oxidation process

June-shu Ahn<sup>1\*</sup>, Tae-sool Park<sup>1</sup> and Jung-ho Cho<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, Daejin University

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Kongju National University

**요약** 본 연구는 염색폐수 처리시설에서 생물학적공정(2차) 처리를 거쳐 배출되고 있는 방류수 중에 미처리되어 잔존하고 있는 난분해성 유기물(COD) 성분을 제거하기 위하여, 고도처리공법으로서 Fenton 산화공정을 적용하여, 공법의 적용 가능성과 최적의 운전조건을 얻고자, 실험실 실험과 Pilot Plant 현장 운전을 실시하였다. 본 Fenton 산화실험의 원수로 사용된 생물학적(2차) 처리수의 수질은 실험기간동안 COD<sub>Mn</sub> 30~50mg/L으로 측정되었다. Fenton 산화반응 실험 결과, 최적의 반응조건은 pH 3~3.5, 반응시간 2~2.5시간, 약품 주입량비(FeCl<sub>2</sub>(33%)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35%)) 3 : 1 로 나타났다. 약품 주입량 비가 적정조건일 때, 슬러지 발생량(SV<sub>2hr</sub>)은 전체 양의 21~28% 범위인 것으로 측정되었다. Pilot Plant 실험 결과, 산화반응조의 체류시간 변화에 따라 처리효율이 크게 영향을 받고 있었으며, 적정 체류시간은 2.0시간 이었다. 현장에 Pilot Plant(2m<sup>3</sup>/d)를 설치하여 연속운전을 실시한 결과, COD 농도가 제거효율 면에서 60~70%를 나타내었고, 처리수질은 20mg/L 이하로 측정되어, 대체로 안정적이고 양호한 처리효율을 나타내고 있었다.

**Abstract** In this study, Fenton reaction was studied for the possibility of applying as advanced treatment and its optimal condition for the removal of refractory organics from the dye wastewater.

Fenton reaction was applied to remove refractory organics after the bio-treatment (secondary treatment) inside test laboratory and on-site pilot plant. Wastewater from the secondary treatment was used and its COD<sub>Mn</sub> was measured as 30~50mg/L. After the Fenton reaction, the optimal condition was found as pH 3~3.5, reaction time 2~2.5hr, chemical input ratio of (FeCl<sub>2</sub>(33%)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35%)) was 3 : 1. When chemical input ratio of (FeCl<sub>2</sub>(33%)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35%)) was at its optimal, amount of sludge volume (SV<sub>2hr</sub>) was 21~28%. With pilot plant test, removal rate was heavily influenced by the hydraulic retention time(HRT), and optimum value of HRT was 2.0 hr. When pilot plant(2m<sup>3</sup>/d) was placed on-site and operated continuously, it showed steady and fairly good treatment of COD where COD removal rate was 60~70%, treated water showed below 20mg/L.

**Key Words** : Fenton Process, Dye wastewater, Pilot Plant Test

### 1. 서론

지속적인 경제 발전으로 인하여, 각종 산업의 발전과 더불어 대단위 장치산업화가 이루어짐에 따라서 필연적

으로 발생하는 유해 산업폐수는 질적·양적으로 급격히 증가하고 있다. 이와 같은 산업폐수의 배출량 증가와 질적인 다양성은 기존의 폐수처리시설의 운영에 한계와 처리 효율 등에서 많은 문제점들이 상존하고 있는 실정이다.

본 논문은 2011학년도 대진대학교 학술연구비 지원에 의한 것임.

\*교신저자 : 안준수(jsahn@daejin.ac.kr)

접수일 11년 07월 27일

수정일 (1차 11년 08월 25일, 2차 11년 08월 30일)

게재확정일 11년 09월 08일

한편, 우리나라 섬유·염색산업의 폐수량은 전체 산업 폐수 발생량의 절반 가까이를 차지하고 있으며, BOD, COD, 색도 및 pH 등의 오염 유발 물질을 많이 함유하고 있다. 기존의 대부분의 염색폐수 처리기술들은 주로 미생물을 이용한 생물학적 처리방법을 기본 공정으로 적용하고 있으나, 염색폐수는 생물학적으로 처리하기 어려운 난분해성 유기화합물이 다량 함유되어 있어, 일반적으로 생분해성 물질이 함유된 성분에 대해서는 처리기술이 입증되어 비교적 양호한 처리효율을 나타내지만, 새로운 구조를 갖고 있는 특정성분을 함유한 폐수는 효과적으로 처리하지 못하는 경우가 점점 증대되고 있다. 그러므로 이와 같은 과제를 해결하기 위해서는 물리·화학적 처리방법을 병행하여야 하는데, 효과적으로 처리할 수 있는 기술로서는 자외선 조사, 전자빔, Fenton 산화공법, 플라즈마, 광촉매를 이용한 산화법(ZnO, TiO<sub>2</sub>) 등이 있다. 이들 처리기술들은 처리효과는 비교적 양호한 것으로 나타나고 있으나, 운전의 신뢰성과 장치의 구조적 문제 및 경제성 등이 주요 장애 요인으로 지적되고 있다[1-3].

Fenton 산화공법은 폐수 중에 함유된 COD 및 색도 성분 등 난분해성 유기물질을 용이하게 분해시킴으로서, 그 응용범위가 염색폐수 뿐만 아니라 축산폐수, 펄프제지공업 및 석유화학공업 폐수 등에 광범위하게 적용시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fenton 시약이라고 불리는 과산화수소와 철염을 사용하므로, 폐수 중에 난분해성물질을 제거하기 위하여 과량의 과산화수소와 철염을 사용함으로써 소모 약품비용의 증가로 폐수처리 비용이 상승하게 된다 [3-8].

본 연구대상 염색폐수는 기존의 처리공정으로는 COD 성분이 설계기준에 맞출 수 없는 한계상황에 직면해 있어서, 이를 처리하기 위한 고도처리 기술로서 Fenton 산화공법을 선정하여, 이에 대한 적용 가능성과 최적의 운전 조건을 파악하기 위하여 연구를 실시하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 염색 오염물질 종류 및 염색폐수의 특성

염료는 양이온성, 비이온성(non-ionic) 및 음이온성 등 여러 가지 구조를 갖는다. 음이온성 염료에는 직접, 산성, 반응성 염료들이 포함된다. 색깔이 연하고, 물에 용해되는 반응성 염료 및 산성 염료의 경우, 기존의 처리 시스템으로는 정상적으로 처리되지 않는다는 점에서 가장 문제가 된다. 호기성 처리 시스템은 이들 염료의 처리에 효과가 없다는 보고도 있다. 비이온성 염료에는 분산성 염

료가 있는데, 이는 산성 조건에서 이온화하지 않는 특성을 갖는다. 많은 염료들이 Benzidine 같은 발암물질이나 다른 방향족 화합물로부터 만들어지기 때문에 특별히 관심 대상이 되어 왔다. 안트라퀴논 염료는 방향족 고리 구조 때문에 분해시키기가 매우 어렵다. 일부 분산 염료는 생체에 축적되는 것으로 보고되었다.

염색폐수의 일반적인 특성은 색도와 알칼리도, BOD, COD<sub>Mn</sub>, 온도 등이 매우 높은 반면, 상대적으로 SS 농도는 낮은 편이다. 오염물질의 대부분은 원료에서 추출된 불순물과 생산공정에서 사용된 화학약품들이 주류를 이루고 있다.

염색가공 공정에서 발생하는 폐수는 가공방법 및 소재 등이 계절별, 시대별로 변화하여 폐수의 성상도 이에 따라 자주 변한다. 또한 일간 오염 부하변동이 심하여 폐수처리의 최적상태를 유지하는데 상당한 어려움이 있다.

하절기의 염색폐수 수온은 40℃를 넘는 고온이며, pH가 11.5~12인 강알칼리성이다. 또한 염색 가공공장에서 배출되는 폐수에는 미생물에 의해 분해가 되지 않거나 분해속도가 매우 느린 염료와 각종 고분자 유기화학 물질이 다량 함유되어 있고, BOD, COD, 색도 등이 높아 심각한 오염원으로 분류되고 있다. 염료 종류에 따라 폐수 중에 함유된 오염물질의 주요 성분들을 아래 표 1에 수록하였다.

[표 1] 염료종류에 따른 오염물질 성분  
[Table 1] Contents of pollutants according to the types of dye

염료 종류	오염물질 성분
직접염료	· 염료, 계면활성제, 망초, 염료고착제
염기성 염료	· 염료, 탄닌, 토주석, 초산
Naphthol	· 염료, 활성제, 가성소다, 염산, 초산소다, 아질산소다
황화염료	· 염료, 황화소다, 망초, 소다회
VAT염료	· 염료, 가성소다, hydro-sulfide, 과산화수소, 호제
산성 (합금속) 염료	· 염료, 망초, 초산
산성매염 염료	· 염료, 초산, 중크롬산소다
분산염료	· 염료, 계면활성제, carrier, hydro-sulfide

한편, 일반적인 염색공정에서 발생하는 대표적인 오염물질의 배출공정과 오염물질의 종류 및 그것들이 폐수로

배출되었을 때 수질오염의 지표로서 나타내는 측정항목들과 연계하여 표 2에 나타내었다 [1, 9-11].

[표 2] 오염물질 배출공정 및 종류

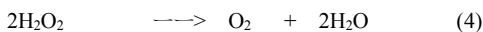
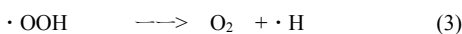
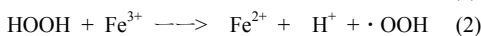
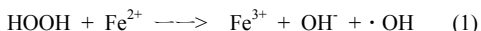
[Table 2] Source of contamination and the types of pollutants

측정항목	배출공정	오염물질 종류
색도	세모, 정련, 염색가공	염료 색소
pH	실켈트가공, 머씨라이징	산, 알칼리
BOD	호제제거공정	호제(전분), 단백질, 유기산, 염료
COD	염색가공, 유연, 염료용해, 마무리가공	유기산, 용제, 호제, 염료, 수지, 계면활성제,
질소, 인	탈색, 중화, 정련, 염색가공	암모니아, 아민, 인산계 염색조제
유해물질	산화발색, 매염, 수지, 염색, 마무리가공	중크롬산염, 페놀, 염료, 계면활성제

### 2.2 Fenton 산화반응 메카니즘

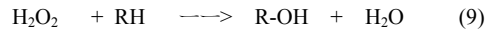
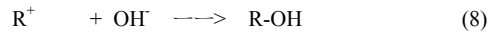
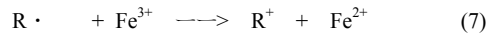
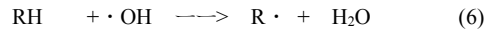
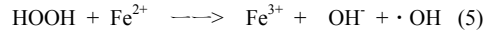
난분해성 유기물을 분해시키고자 할 때에는, 일반적으로 고급산화법이 사용되고 있다. 고급 산화법에서 사용하고 있는 산화제로는 일반적으로 오존, 과산화수소, 과망간산칼륨, 염소, 차아염소산 나트륨, 이산화염소 등이 있다. 이 중에서 과산화수소는 현장에서 취급과 저장에 용이하며 다양한 유기물과의 반응성이 좋고 이차적인 오염물질을 생성시키지 않는 이점이 있다.

산성조건에서 철(II)과 과산화수소를 혼합하면 ·OH 라디칼이 생성 된다는 것을, Fenton이 처음으로 발견하여, 이 약품을 Fenton 시약이라고 명명하게 되었으며, 이것을 폐수처리에 적용하면서, 오늘날의 Fenton 산화공정으로 명명하게 되었다. Fenton 산화반응에 대한 초기의 메카니즘은 반응물에 유기물이 존재하지 않을 때, Fenton 시약의 반응은 다음과 같은 연쇄반응이 일어난다. 이를 Haber-Weiss cycle 이라 부른다.



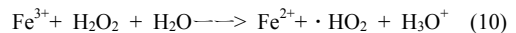
이 반응식에 따라 과산화수소는 철 이온 존재하에서, 물과 산소로 최종 분해된다.

그러나 반응물에 유기물(RH)이 존재하면, 유기물은 다음 반응식과 같이 치환 생성물이 형성된다.



즉, 유기물(RH)의 H기는 OH<sup>-</sup>기로 치환되고 자신은 산화된다. 이와 같은 산화반응에 의해, 폐수 중 함유된 COD 성분은 산화되어 제거된다.

과산화수소 분해를 위한 촉매로는 Fe<sup>3+</sup>도 사용이 가능하다. 일반적으로 Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>가 같은 반응기내에서 공존하는 것으로 예측되어지고 있다. 결국 Fe<sup>2+</sup>이온이나 Fe<sup>3+</sup>이온은 모두 같은 반응 메카니즘에 의해서 반응하므로, 같은 시스템이라고 말할 수 있으나, 다만 다음과 같은 개시반응이 추가적으로 있게 된다.



실 플랜트에서 Fenton 산화반응의 촉매로 사용되고 있는 약품은 반응속도와 경제성 등으로 인하여 보통 2가 철염(Fe<sup>2+</sup>)이 사용되고 있다.

Fenton 산화공법에 의한 폐수중의 COD 제거는 주로 산화제에 의한 유기물의 산화라고 말할 수 있다. 그러나 폐수에 따라서는 첨가한 철 이온과 유기물이 반응하여 착물 형성 또는 흡착 그리고 응집효과 등의 복합반응에 의해서 COD 제거효율을 향상시키고 있다 [3-8].

### 3. 실험 장치 및 방법

본 실험은 Fenton 산화에 필요한 기초자료를 얻기 위하여 1차적으로 실험실에서 회분식 실험(Jar-Test, 1L)을 수행하였으며, 여기에서 얻어진 자료를 기초로 Pilot Plant를 설계·제작하여, 폐수처리장 현장에서 연속식 실험을 수행하였다. 회분식 실험의 절차 및 조건을 아래 표 3에 수록하였다. 또한, 연속식 Pilot Plant 장치에 대하여 표 4에 각 공정과 특성 및 용량 등의 설계조건을 수록하였으며, 그림 1에는 장치의 현장 설치 사진이 나타나 있다. Pilot 장치는 1일 24시간 운전 시, 2m<sup>3</sup>/d의 폐수를 처

리할 수 있도록 설계되었으며, 아크릴 재질로 제작하였다.

한편, 시료의 분석은 수질오염 공정시험법에 따라 측정하였으며, COD 성분은 우리나라 공정시험법에 따라 COD<sub>Mn</sub>으로 분석하였다.

[표 3] 회분식 실험 절차 및 조건

[Table 3] Reaction procedure and conditions for batch reactor

실험 절차	실험 조건
1. 시료채취	시료량 : 1L
2. 1차 pH 조정	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 투여, pH 4~5로 조정
3. 철염주입	FeCl <sub>2</sub> (33%)
4. 과산화수소 주입	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (35%)
5. 2차 pH 조정	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 투여, pH 3~4로 조정
6. Fenton 반응(교반)	RPM : 350, 교반시간 : 1.5hr
7. pH 중화	NaOH 투여, pH : 6~7로 조정
8. 응 집	A-Polymer 투여
9. 침 전	침전시간 : 2hr(상등수채취)

[표 4] 연속식 Fenton Pilot Plant 제원

[Table 4] Design condition for continuous Fenton Pilot Plant

공정명	내 용	용량(L)	HRT(분) (유량:2m <sup>3</sup> /d 기준)
pH 조정조	황산으로 원수의 pH 조정	15	10
철염 투입조	철염 주입	15	10
Fenton 반응조	과산화수소 주입 및 반응	125	90
pH 중화조	처리수 pH 중화	42	30
응집조	고분자 응집제로 폐슬러지 응집	15	10
침전조	응집된 철염슬러지 침전 제거	166	120



[그림 1] 연속식 Fenton Pilot Plant 전경

[Fig. 1] Continuous Fenton Pilot Plant

## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4.1 실험대상 폐수 유량 및 수질

본 실험대상 폐수처리시설에서 발생하는 일 최대 폐수량은 13,400m<sup>3</sup>/d로 측정되었다. 발생하는 하·폐수의 종류로는 공장폐수, 생활하수, 지하수 유입량, 침출수로 구분할 수 있으며, 이 중에서 공장폐수의 유량이 11,900m<sup>3</sup>/d로서, 전체 폐수량의 대부분을 차지하고 있었으며, 그 다음은 지하수가 1,200m<sup>3</sup>/d를 나타내고 있었다. 생활하수와 침출수 발생량은 각각 270, 30 m<sup>3</sup>/d로서, 상대적으로 매우 적은 유량을 나타내고 있었다.

본 폐수처리장의 유입원수와 최종 방류수의 설계수질 조건은 표 5와 같다. 기존의 폐수처리장에서 배출되고 있는 최종 방류수의 COD 농도는 약 30~40mg/L으로서, 법적 방류수 수질기준인 40mg/L 이내로 존재하나, 환경영향평가 협의기준인 20mg/L 또는 설계 방류수 수질 18.2mg/L보다 상회하고 있으므로, 이들 수질기준에 적합하도록 하기 위하여, 고도처리공법으로서 이전에 오존처리공법을 적용하였으나 목표 설계수질에 이르지 못하여, Fenton 산화공법에 대하여 적용 가능성을 알아보고자 본 연구를 실시하였다.

한편, 아래 표 5에 수록되어 있는 방류수 수질기준 항목은 생분해성 유기물 지표인 생화학적 산소요구량(BOD), 난분해성 유기물 지표인 화학적 산소요구량(COD), 수중 부유고형물 지표인 부유물질(SS), 질소성분의 총합인 총질소(T-N), 인성분의 총합인 총인(T-P)이 있으며, 이들 각 성분들에 대한 분석은 수질오염 공정시험법에 따라 측정하였다.

[표 5] 유입원수 및 방류수의 설계기준  
 [Table 5] Design parameters of influent/effluent

[단위 : mg/L]

구분	BOD	COD	SS	T-N	T-P
계획유입수 수질	510	490	210	46	18
설계유입수 수질	450.8	440.1	193	41.5	15.7
설계방류수 수질	15.6	18.2	9.4	17.3	0.9
환경영향평가 협의기준	20	20	20	15	2.0
법적 방류수 수질기준	30	40	30	60	8

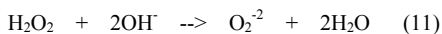
4.2 회분식 Fenton 산화(Jar-Test) 실험 결과

Fenton 산화반응에 있어서 반응속도와 난분해성 유기물 성분의 제거에 미치는 주요 인자로는 산화반응조 pH, 산화반응 시간, Fenton 시약의 주입량비(과산화수소/철염) 등으로서, 이들 인자들은 폐수 특성에 따라 다양하게 변하므로 실험을 통하여 최적조건을 구하여야 한다. 그러므로 현장의 연속실험에 적용하기 전에 실험실에서 Jar-Test를 실시하여 이들 인자들에 대한 최적 조건을 도출하였다 [4-8].

한편, 본 회분식 실험에 사용한 시료는 현장에서 직접 채수하여 실험을 실시하였으며, 수질농도는 COD 30~56 mg/L, BOD 4~6 mg/L를 나타내고 있었다.

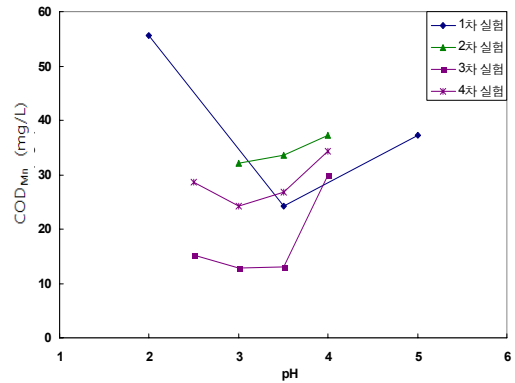
4.2.1 반응 pH별 COD의 제거 특성

일반적인 Fenton 산화반응에서 최적의 pH 조건은 3~4로 알려져 있다. 이 pH 영역에서는 주입된 과산화수소가 OH<sup>-</sup> 이온에 대해서 안정적이며 또한 주입된 철 이온도 수산화철로 석출이 되지 않는 조건이다. 이러한 효과로 인하여 본 pH 영역에서 COD 제거효율이 보다 좋은 것으로 나타나고 있다. 그러나 반응 pH가 4 이상이 되면 과산화수소는 다음식과 같이 서서히 자가분해가 시작되며, 철 이온은 수산화철을 형성하여 석출되기 시작한다. 이와 같은 관계로 이 범위의 pH 조건에서는 효율적인 Fenton 산화반응이 이루어 지지 않는다.



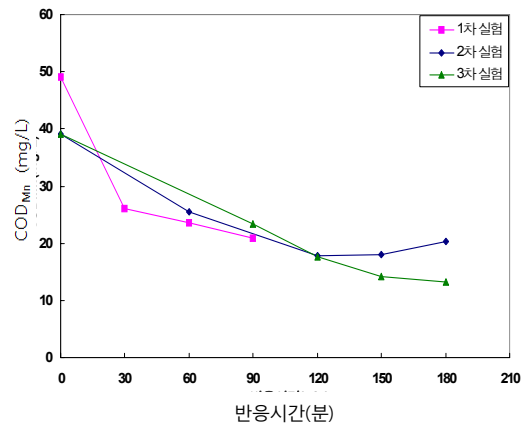
pH 변화에 따른 COD 제거특성에 대하여 그림 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 pH 4보다 낮아질 때 제거효율은 향상되었으며, 또한 1차, 3차 및 4차 실험에서와 같이 pH가 3이하로 낮아질 경우 오히려

COD 농도가 증가하는 경향을 나타내어, pH 3~3.5 사이에서 처리수의 COD 농도가 가장 낮은 것으로 관측되었다. 따라서 본 폐수에 대한 최적의 Fenton 산화반응 pH 조건은 3~3.5 범위임을 알 수 있었다.



[그림 2] 반응 pH별 COD 제거 특성

[Fig. 2] Characteristics of COD removal according to the reaction pH



[그림 3] 산화반응 경과시간별 COD 제거특성

[Fig. 3] Characteristics of COD removal according to Fenton reaction time

4.2.2 반응시간별 COD 제거 특성

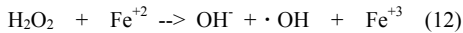
본 폐수에 대한 Fenton 산화반응조의 최적 체류시간을 결정하기 위하여, 다른 인자들은 동일한 조건하에서, 산화 반응시간을 0.5~3.5시간까지 변화시키면서 실험한 결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 산화반응 시간이 경과함에 따라 처리수의 COD 농도는 서서히 감소하다가, 반응시간이 120~150분 범위일

때 대체적으로 처리수의 COD 농도가 일정하게 되는 수렴치를 보이고 있었다. 따라서 Fenton 산화반응조의 최적 체류시간은 2~2.5시간으로 관측되어졌다. Fenton 산화반응조의 일반적인 체류시간은 실험실적으로 보통 1시간 정도이다. 그러나 본 실험에서는, 이보다 긴 반응시간이 소요되는 것으로 나타났다.

#### 4.2.3 과산화수소와 Fe<sup>+2</sup> 주입량의 결정 실험

Fenton 산화법에 있어서 과산화수소에 대한 Fe<sup>+2</sup>의 주입비 결정은 대단히 중요하다. 왜냐하면 철 이온에 비하여 과산화수소의 양이 상대적으로 많으면 제한된 반응시간 이후에 처리수에 과산화수소가 잔류하게 되어 침전조에서의 슬러지 부상과 이물질들이 COD로서 검출되어 최종 방류수의 COD 농도를 높게 하기 때문이다. 반면에, 상대적으로 과산화수소의 주입량이 적어지면 처리수에 Fe<sup>+2</sup>이 잔류하게 되어 COD 제거효율의 저하와 최종 방류수 및 수용하천에서 붉은 미세 슬러지가 석출 및 침전되어 심미적으로 유해하게 나타나게 된다.

이들 약품 주입량에 대한 이론적인 비는 다음 반응식과 같이 1 : 1 당량비이다.

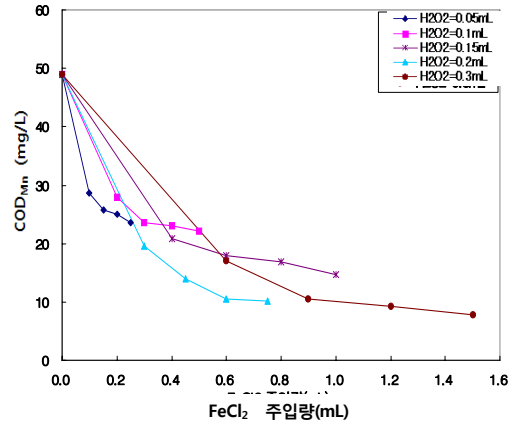


그러나 폐수에는 다양한 오염물질들이 함유되어 있어, 이 비율이 달라질 수 있다. 왜냐하면 폐수 중에 함유된 어떤 오염물질은 이들 Fenton 시약의 어느 한쪽과 선택적으로 우선 반응하거나 또는 방해하는 경우가 있기 때문이다. 따라서 이 주입비는 일반적으로 실험에 의하여 결정되어진다. 본 실험에서 사용한 Fenton 시약의 등급은 향후 현장에서 곧바로 적용이 가능하도록 공업용 시약을 선택하였으며, 과산화수소 농도는 35%, 염화철(2가) 농도는 33% 제품이었다.

본 회분식 실험에서 동일한 Fenton 산화반응 시간 조건에서 과산화수소의 주입량을 폐수시료 1 L당 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3 mL까지 변화시키면서, 이에 따라 철염을 주입하여 실험한 결과를 그림 4에 나타내었다.

과산화수소 주입량에 따른 적정 철염 주입량의 결정은 COD 농도 저감곡선에서 수렴치가 개시되는 시점을 선정하여 표 6에 각각 나타내었다.

표에서 과산화수소와 철염의 주입량 비에 따른 COD 제거효율 결과에 나타난바와 같이, 과산화수소 주입량이 증가함에 따라 제거효율은 증가하였으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 2mL이고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeCl<sub>2</sub> 주입비가 1 : 3일 때 최고 제거율을 나타내었다. 즉, 처리효율을 극대화 할 수 있는 효과적인 과산화수소와 철염과의 최적 주입비는 약 1 : 3인 것으로 나타났다.



[그림 4] H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ FeCl<sub>2</sub> 주입비에 따른 COD 제거 특성  
 [Fig. 4] Characteristics of COD removal according to the added ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ FeCl<sub>2</sub>

[표 6] H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ FeCl<sub>2</sub> 주입비에 따른 COD 제거효율  
 [Table 6] Characteristics of COD removal according to the added ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ FeCl<sub>2</sub>

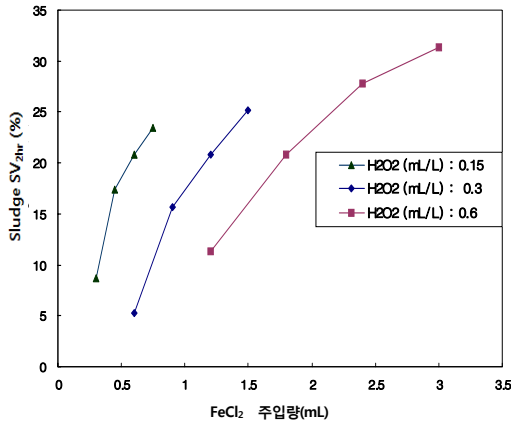
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	COD (mg/L)	COD 제거효율(%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / FeCl <sub>2</sub> 주입비
0.05	49 → 23.6	51.8	1 : 5
0.1	49 → 23	53.1	1 : 4
0.15	49 → 18.5	62.2	1 : 3
0.2	49 → 14.0	71.4	1 : 3
0.3	49 → 14.2	71.0	1 : 2.5
평 균			1 : 3.5

#### 4.2.4 Fenton 슬러지 발생량

Fenton 산화반응 후 침전한 슬러지의 발생량을 그림 5에 나타내었다. Fenton 슬러지의 발생량은 산화반응 종결 후, 주입된 가성소오다에 의해 철이온이 수산화철 {Fe(OH)<sub>3</sub>}로 석출되고 폐수 중의 SS를 응집하여 침전한 침전물이다.

Fenton 산화공법은 타 산화공법에 비하여 처리효율과 운전의 신뢰성 등에서 우수한 장점을 많이 갖고 있으나, 최대의 단점은 반응 종료 후 주입된 철염에 의해 슬러지가 많이 발생하는 점이다. 따라서 슬러지 발생량을 최소화시키는 것이 매우 중요하다. 슬러지 발생량의 최소화에는 1차적으로 과산화수소와 철염 주입량을 최적화하여 철염 사용량을 줄이는 방법과, 2차적인 방법으로는 발생된 철염슬러지를 재사용하는 방법이 있다.

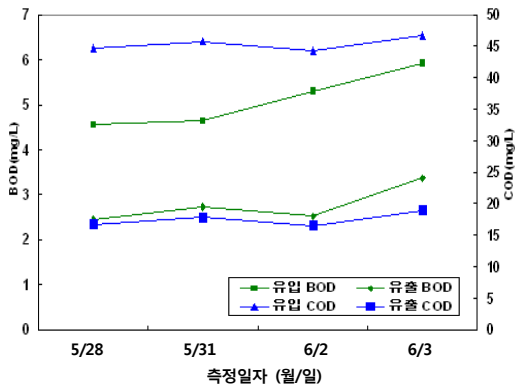
그림 5는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub>의 주입비를 변화시키면서 발생한 슬러지량을 측정할 결과로서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 FeCl<sub>2</sub>의 주입량 비가 1 : 3.5 일 때, 슬러지 발생량(SV<sub>2hr</sub>)은 전체 양의 21~28% 범위인 것으로 나타났다.



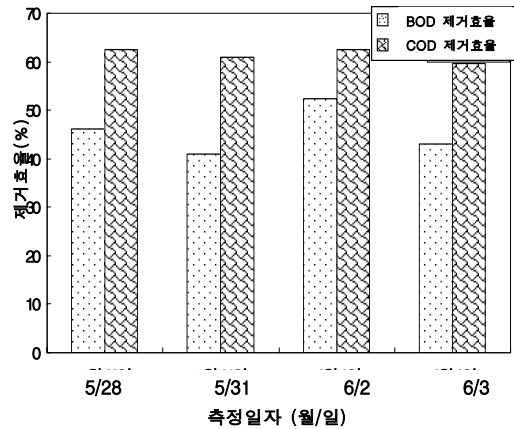
[그림 5] H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ FeCl<sub>2</sub> 주입비에 따른 슬러지 발생량 추이  
[Fig. 5] Production rate of sludge according to the added ratio of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ FeCl<sub>2</sub>

#### 4.2.5 연속식 Fenton 산화공법의 BOD, COD 제거효율 비교

본 실험은 동일한 시료에 대하여 Fenton 산화 반응시켰을 경우, 처리수에서의 COD와 BOD의 제거특성을 각각 파악하고자 하였다. 그림 6과 7에서 볼 수 있는 바와 같이, Fenton 실험 후 최종 방류수에서 BOD는 평균 45% 제거되었으며, COD는 평균 61%가 제거되었다.



[그림 6] Fenton 산화 반응 전·후의 BOD, COD 농도 변화  
[Fig. 6] Variation of BOD, COD before and after the Fenton reaction



[그림 7] Fenton 산화공법의 BOD, COD 제거 효율  
[Fig. 7] Removal rate of BOD and COD with Fenton treatment

이와 같은 실험결과로부터 Fenton 산화공법은 BOD 성분보다는 COD 성분을 보다 효율적으로 처리할 수 있는 공법임을 입증할 수 있었다.

#### 4.3 연속식 Pilot Plant Fenton 산화 실험

실험실에서 얻은 실험 자료를 기초로 하여 연속식 Pilot Plant를 설계·제작하여, 폐수처리장 현장에서 연속 실험을 수행하였다. 실험에 사용한 Pilot 장치의 규모는 표 4와 같이 처리 용량이 2m<sup>3</sup>/d 이며, 육안 관찰이 용이하도록 투명 아크릴로 제작하였으며, 아래 표 7에 장치에 대한 운전조건을 수록하였다.

[표 7] 연속식 Pilot Plant 운전조건  
[Table 7] Operating condition of continuous Pilot Plant

구분	조건
유입원수의 종류	생물공정 처리 상등수
유입원수의 COD 농도	30~50mg/L
COD 제거효율	31~71%
산화반응조 체류시간	1.0~2.5hr
Fenton 산화반응조 pH	3~3.5

표 8은 다른 Fenton 산화조건은 일정하게 유지하면서, Fenton 산화 반응조의 체류시간을 1.0에서 2.5 시간까지 점진적으로 증가시키면서 연속식 Pilot Plant를 실험한 결과, 대표적인 결과값을 나타낸 것이다. 이때 COD 제거효율은 31.4%에서 71.4%까지 매우 크게 향상되었다.

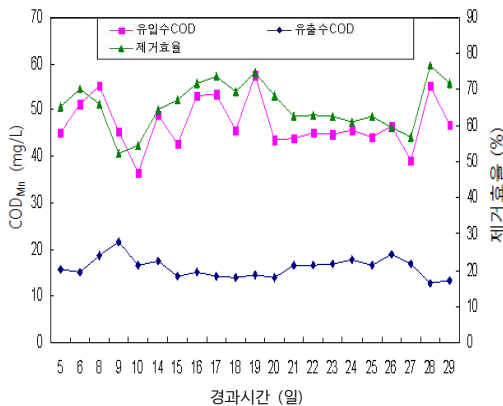


[표 8] 산화반응 경과시간별 COD 제거 특성  
 [Table 8] Characteristics of COD removal according to the reaction time

Fenton산화반응조 체류시간 (hr)	유입원수 COD (mg/L)	처리수 COD (mg/L)	제거효율 (%)
1.0	40.5	27.8	31.4
1.5	44.2	17.7	60.0
2.0	47.0	13.3	71.7
2.5	46.5	13.3	71.4

일반적으로 Fenton 산화는 보통 1시간 이내에서 이루어지며, 체류 시간을 증가시켜도 처리효율에 큰 개선효과를 보이지 않으나, 본 실험에서는 철염이 적절하게 존재하는 상태에서 체류시간을 증대시킴에 따라 COD 제거효율이 크게 향상되었다. 이러한 경향은 회분식 실험결과와 유사하나 처리효율 면에서는 보다 큰 차이를 보이고 있었다.

그림 8은 현장에서 연속운전을 실시한 결과를 경과일수에 따라 측정 결과를 나타낸 그림이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 원수(생물반응조 처리수)의 COD 농도는 대체로 30~50mg/L를 나타내고 있었고, 이들 원수에 대한 Fenton 처리 결과, 환경영향평가 협의 농도인 20mg/L, 또는 설계 방류수 수질인 18.2mg/L 이하로 처리되고 있음을 관측할 수 있었다. 또한 제거효율면에서도 60~70%를 나타내고 있어, 대체로 안정적이고 양호한 처리효율을 나타내고 있음을 알 수 있었다.



[그림 8] 연속식 Pilot Plant 현장 실험 결과  
 [Fig. 8] On-site test results of continuous Pilot Plant

## 5. 결론

본 연구는 염색폐수 처리시설에서 생물학적공정(2차) 처리를 거쳐 배출되고 있는 방류수 중에 미처리되어 잔존하고 있는 난분해성 유기물(COD) 성분을 제거하기 위하여, 고도처리공법으로서 Fenton 산화공정을 적용하여, 공법의 적용 가능성과 최적의 운전조건을 얻고자, 실험실 실험과 함께 Pilot Plant를 설계·제작하여 현장 운전을 실시하였으며, 그 실험결과는 다음과 같다.

1. 본 Fenton 산화실험의 원수로 사용된 생물학적(2차) 처리수의 수질은 실험기간동안 COD<sub>Mn</sub> 30~50mg/L로 측정되었다.
2. Fenton 산화반응 실험 결과, 최적의 반응조건은 pH 3~3.5, 반응시간 2~2.5시간, 약품 주입량비(FeCl<sub>2</sub> (33%)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(35%)) 3 : 1로 나타났다.
3. 약품주입량 비가 적정조건일 때, 슬러지 발생량 (SV<sub>2hr</sub>)은 전체 양의 21~28% 범위인 것으로 측정되었다.
4. Pilot Plant 실험 결과, 산화반응조의 체류시간의 변화에 따라 처리효율이 크게 영향을 받고 있었으며, 적정 체류시간은 2.0 시간 이었다.
5. 현장에 Pilot Plant(2m<sup>3</sup>/d)를 설치하여 연속운전을 실시한 결과, 처리수의 COD 농도가 제거효율 면에서 60~70%를 나타내었고, 처리수질은 20mg/L 이하로 측정되어, 대체로 안정적이고 양호한 처리효율을 나타내고 있었다.

## References

- [1] Yong-woon, Yang, "Color Removal of Dye Using Electron Beam Accelerator", J. of Environmental Hi-Technology, 11, pp. 2~10, 1996.
- [2] Igarashi, J., Yoshida, T., Watanabe, H., "Oxidative Degradation of Lubricating Oils", INFORM, Vol. 7, No. 9, pp. 1001~1008, 1996.
- [3] Kotronarou, A., Mills, G., Hoffmann, R., "Decomposition of Parathion in Aqueous Solution by Ultrasonic Irradiation", Env. Sci. Tech., Vol. 26, No. 7, pp. 1460~1462, 1992.
- [4] In-ryang, Huh, Yeong-kwan, Kim, Chan-ki, Lee, "Removals of Refractory Organics and Color in Improperly Managed Landfill Leachate by Fenton Oxidation", J. of KSEE, Vol. 18, No. 1, pp. 43~54, 1996.
- [5] Sims, A. F. E., "Phenol Oxidation with Hydrogen



Peroxide", Effluent and Water Treatment Journal, Vol. 21, No. 3, pp. 109~112, 1981.

- [6] Wang, Y. T., "Effect of Chemical Oxidation on Anaerobic Biodegradation of Model Phenolic Compound", Environ. Sci. Tech., Vol. 64, No. 3, pp. 268~273, 1992.
- [7] Bowers, A. R., et al., "Treatment of Toxic or Refractory Wastewaters with Hydrogen Peroxide", Water Sci. Tech., Vol. 21, pp. 477~486, 1989.
- [8] Sedlak, D. L., and Andren, A. W., "Oxidation of Chlorobenzene with Fenton's Reagent", Environ. Sci. Tech., Vol. 25, No. 4. pp. 777~782, 1991.
- [9] Jong-hyun, Lee, Hyun-jun, Lee, Hai-uk, Nam, Tae-joo, Park, "Characteristics of COD and Color Removal of Pigment Wastewater using Fenton Oxidation", J. of KSEE, Vol. 21, No. 5, pp. 1013~1021, 1999.
- [10] Dong-gyu, Oh, Tai-il, Yoon, "Treatment of Dye-Wastewater with Fenton's Reagent", J. of KSEE, Vol. 13, No. 2, pp. 123~132, 1991.
- [11] Tai-il, Yoon, Won-seok, Chang, "Dyestuff Wastewater Treatment by Chemical Oxidation, Absorption, and Fixed Bed Biofilm Process", J. of KSEE, Vol. 16, No. 7, pp. 863~875, 1994.

**안 준 수(June-Shu Ahn)**

[정회원]



- 1982년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1986년 8월 : 연세대학교 본대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1994년 8월 : 연세대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1993년 3월 ~ 현재 : 대진대학교 공과대학 환경공학과 교수
- 1998년 3월 ~ 2001년 2월 : 대진대학교 환경연구소장
- 2002년 2월 ~ 2004년 12월 : 대진대학교 산학협력원 원장
- 2005년 1월 ~ 2008년 4월 : 경기대진테크노파크 원장

<관심분야>

정수 및 하폐수 처리

**박 태 술(Tae Sool Park)**

[정회원]



- 1988년 2월 : 전남대학교 공과대학 공업화학과 정밀화학전공 (공학사)
- 1991년 2월 : 한양대학교 환경공학과 대기공학전공 (공학석사)
- 2002년 2월 : 경희대학교 환경학과 대기오염전공 (이학박사)
- 1991년 12월 ~ 1993년 2월 : 국립환경연구원 대기연구부 환경연구사
- 1993년 3월 ~ 현재 : 대진대학교 공과대학 환경공학과 부교수

<관심분야>

환경측정분석

**조 정 호(Jungho Cho)**

[정회원]



- 1988년 2월 : 한양대학교 공과대학 화학공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학석사)
- 1998년 2월 : 서울대학교 공과대학 화학공학과 (공학박사)
- 1991년 1월 ~ 1997년 2월 : 대림산업(주) 공정부 과장
- 1997년 3월 ~ 2000년 2월 : 경인여자대학 산업환경공학부 전임강사
- 2000년 3월 ~ 2008년 2월 : 동양대학교 공과대학 생명화학공학과 조교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 공주대학교 화학공학부 부교수

<관심분야>

열역학, 공정 Simulation