

오존을 이용한 오·폐수처리에 관한 연구

황상용, 이규성*, 김병석**

동남보건전문대학, 환경처*, 한국직업훈련관리공단**

A Study on the Ozonation of Organic Materials in Sewage and Waste Water

Sang Yong Hwang, Gyu Seong Lee*, Byoung Suk Kim**,

Dong-Nam Health Junior College, Ministry of Environmental. Korea Vocational Training and Management Agency***

Abstract

Visibility studies are conducted in oxidizing organic compounds with ozone to investigate the oxidation in the waste and sewage water.

While the ozone has been used as one of the major oxidation of the waste and sewage water, it is not effective to distroy the polluted organic compounds with the practical concentration in waste water treatment.

The result are shown follows ;

1. Upon oxidizing organic compound with ozone, the former is much oxidized under three meters and the latter under the ABS waste water.
2. In case of being oxidized organics waste water with ozone codis, much removed under medicine and chemical waste water than anothers of primary treatment process.
3. The final treated waste water of oxidizing organics is higher than that of filtered water or sedimented water. Specially in organics waste water the colority after oxidizing decrease from 95% to 99.9% this suggests that any organic compounds produced during ozonation night be dissdved in the final treated waste water.

I. 서 론

산업발전에 따른 각종 오염물질로 하천·호수 및 해역의 수계는 자정능력을 상실하여 가고 있는 이때 폐수·하수와 오수 중에 함유된 유기물을 오존에 의해 산화분해시킴으로써 수계의 유기물부하량을 감소시켜서 자정능력이 향상되도록 함으로써 수질의 보전과 환경생태계의 보존을 유지시키고자 한다.

오존은 천연물질 중에서 불소다음으로 강한 산화력을 가진 분자로서 이를 이용해 상수의 살균, 폐수의 탈색, 유기물의 산화, 약취물질의 제거 등 여러분야에 사용되고 있다.²⁾ 일반적으로 사용되고 있는 산화제인 염소, 과산화수소, 클로로칼키보다 산화력이 강하고 염소화합물 주입시 트리할로메탄, 염소가스 등의 2차 오염의 우려가 없으며 보존시 안전해 유용성이 높다.^{3,4)}

오존이 우리나라에 도입된 것은 1968년 경이며 특히 수처리 등에 산업적으로 이용되기 시작한 것은 1984년부터라고 볼 수 있다.^{4),5),6)} 그리고 폐수처리에 오존을 이용하는 경우는 전처리와 후처리로 구분할 수 있는데 전처리일 경우는 활성오니법과 응집침전법 등의 보조역할이 주된 기능이고 후처리일 경우는 기존처리가 불완전할 때 최종처리시 오존의 산화력을 이용해 난분해성 유기물을 분해하여 목적하는 폐수의 수질을 유지해야 한다.

본 연구에서는 유기성 폐수를 오존발생기를 오존을 90~2400 g/hr로 발생시켜서 각 산업폐수의 농도특성에 따른 오존을 이용할 경우 독성물질제거, 고분자의 저분자화, BOD의 부하감소, 응집침전의 효율향상을

파악하기 위해 실시하였다.

II. 실험방법

1. 시료채취

폐수의 채취는 1990년 8월부터 1991년 3월까지 7개월간 각 산업장에서 4l용 Polyethylene 병을 이용해 환경오염공정시험법(수질편)의 시료의 채취방법에 의거해 실시했다. 특히 시료용기의 이온성분들의 흡착과 용출을 방지하기 위하여 선정할 때 무색경질의 유리병이나 폴리에틸렌병을 사용하였다.¹⁾

2. 오존발생

공업오존발생기는 고압무성방전 방식인 두 전극사이를 공기가 통과할 때 산소가 전기에너지에 의해 산소분자가 원자화되어서 다른 원자와 결합된 상태로 공기와 함께 오존이 표출되는 것을 이용한 것으로서 자외선 조사법 등에 의해 확인되어지고 있다.^{2),3)} 따라서 본 실험에서는 1차 전압은 110 V, 2차 전압은 8500 V로 유입자 냉식의 형식을 사용해 공기량 3 m³/분으로 주입해 오존을 2000 g/hr 인 10% 정도를 발생시키도록 했다. 이때 방전관은 직경 31 mm, 길이 1000 mm 인 특수연유리를 사용했고 파이프 재질은 sus 304×2t 로서 직경 38.1 mm, 길이 800 mm 를 사용했다.

3. 분석방법

환경오염공정시험법(수질편)에 의한 유기물농도를 산성 100°C에서 과망간산칼륨에 의한 화학적 산소요구량(COD)과, 생물화학적 산소요구량(BOD), 부유물질(SS), 색도

(colority)를 실험분석하였다.

III. 결과 및 고찰

오존은 강한 산화력을 갖고 있기 때문에 폐수중의 살균, 악취제거, 탈색, 제철(除鐵) 제망간, 시안화합물, 페놀류 등의 분해제거와 하·오수의 고도처리에 이용되기도 한다.⁵⁻⁷⁾

1. 오존주입률

조작인자 중에서 크게 산화분해반응에 영향을 주는 인자로 폐수의 성상에 따라 커다란 차이가 있는데⁴⁾⁸⁾ 일반적으로 오존주입률은 음료수 살균시는 1.5~2.5 mg/l, 조류사멸일 경우 3~4 mg/l, 일반세균이 10만~15만 개일 경우 2~2.5 mg/l, 곰팡이 및 원생동물의 세균일 경우 5~6 mg/l, 하수처리시는 일반세균처리일 경우 3 mg/l 대장균 500 개/ml 경우 8~10 mg/l, 페놀폐수(100 mg/l) 처리시는 200 mg/l, 시안폐수처리(1 mg/l)시는 5 mg/l와 유기물처리(200 mg-COD/l)는 성상에 따라 차이가 있어 40~100 mg/l 정도가 필요했고 공업용수처리시는 부패직전 및 악취가 날 경우 10~20 mg/l 정도가 필요하다.

2. 오존흡수율

오존발생기는 Otto Platetype, Tubetype, Lowther Platetype 가 있으며⁶⁻⁸⁾ 코로나 방전을 이용하여 산소를 오존화시에 공기의 기포성, 산기관으로 기포확산기구, 수심, 기액 접촉방법, 유기물 등의 영향을 받는데 일반적으로 85% 이상의 흡수율을 유지한다.²⁾⁸⁾

확산계수는 용존오존농도를 오존가스농도로 나누어 산출하며 일반적으로 20°C에서

0.29, 30°C에서 0.23 정도이다. 오존이 반응중 내에서 물에 흡수되는 현상인 이중경막설에 의한 오존흡수속도(V_{O_3})는 접촉면적 A, 액중의 오존농도차 추진력을 ΔC , 가스중 농도차 추진력을 ΔP 라 하면 다음과 같은 식으로 구한다.²⁾³⁾

$$V_{O_3} = \frac{dw}{dt} = KLA\Delta C = KGA\Delta P$$

또한 오존화 공기중의 오존분압과 평행한 액중의 용존산소 농도를 C^*

$$V_{O_3} = KLA(C^* - C)$$

따라서 물질전단계수(KL)는 기액접촉면적을 a, 시간 t_1, t_2 에 대한 용존오존농도 C_1, C_2 라면 다음식으로 구할 수 있다.

$$KL = \frac{1}{a(t_2 - t_1)} \ln \left(\frac{C^* - C_1}{C^* - C_2} \right)$$

또한 KL 은 3.94×10^{-5} m/sec 정도로서 수심의 증가에 따라 오존흡수율이 증가하나 수심 3m 이상에서는 오존 30 mg/l 로서 COD 150 mg/l 95% 이상 분해되고 거의 일정하게 그림 1 처럼 포화상태를 유지하고 있었다.

3. 오·폐수처리

병원폐수, 축산폐수 등과 일반오수, 골프장오수를 오존으로 접촉산화시켜 BOD 부하를 감소시키며, 생물학적 처리시 활성오니의 독성을 제거할 수 있는데 표 1 처럼 병원폐수는 COD 를 24%, 축산폐수는 20% 일반오수는 40%, 골프장오수는 30%, 제약폐수는 15%, 세제폐수중 LAS 는 20%, ABS 는 99.9% 정도를 제거할 수 있다. 또한 오존원폐수를 전처리시설로서 오존 주입률 40~60 mg/l 로서 반응시간 60~120 분을 유지한 결과 표 2 처럼 제거율은 BOD 는 20~50%, COD 20~66%, SS 20~50% 정도를 나타냈다. 한편 오존으로 전처리설비인 응집침전

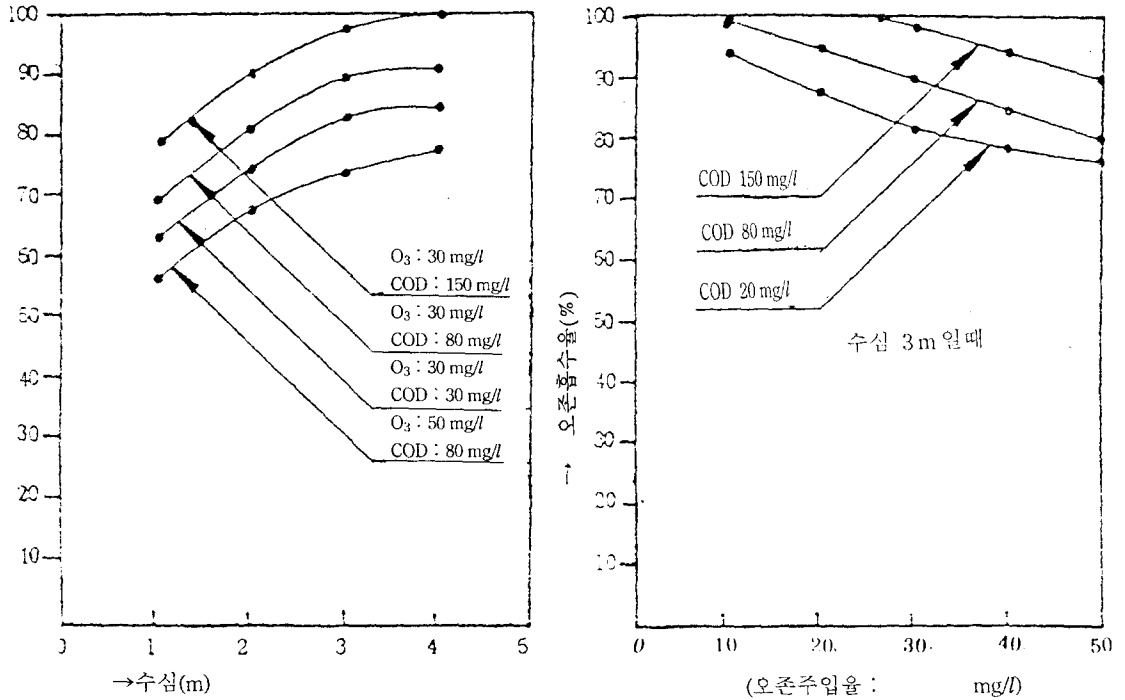


Fig 1. The Correlation of O₃ absorption rate in Height or O₃ feeding weight.

Table 1. Condition of each waste water and sewage

Item Sample	유 량	오존주입률	오존발생기용량	원수농도	처리수농도	제거율
병 원 폐 수	3 m ³ /hr	30 g/m ³	90 g/hr	250 mg/l	190 mg/l	24%
축 산 폐 수	2 m ³ /hr	50 g/m ³	100 g/hr	500 mg/l	400 mg/l	20%
일 반 오 수	10 m ³ /hr	40 g/m ³	400 g/hr	150 mg/l	90 mg/l	40%
골 프 장 오 수	10 m ³ /hr	40 g/m ³	400 g/hr	140 mg/l	98 mg/l	30%
제 약 폐 수	6 m ³ /hr	80 g/m ³	500 g/hr	1300 mg/l	1100 mg/l	15%
A B S 폐 수	3 m ³ /hr	600 g/m ³	1800 g/hr	3000 mg/l	10 mg/l	99.9%
L A S 폐 수	1 m ³ /hr	150 g/m ³	150 g/hr	300 mg/l	240 mg/l	20%

후 활성오니법으로 처리된 폐수를 고도처리 하는 경우에 오존주입률은 40 mg/l 로 60 분 동안 접촉시켜 반응한 결과 BOD 는 20~28 %, COD 는 20~28%, SS 는 20~40%, 색도 는 95%로서 표 3과 같이 제거되었다. 따라서 색도는 전폐수에 아주 우수한 탈색효과

를 나타냈고 BOD, COD, SS 를 똑같이 제거 율을 20% 정도로 나타내 여과장치의 대체 효과를 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그러므로 방지시설은 운전시 역세척, 여과재 체 등의 불편을 줄일 수 있고 고도의 기술 이 필요없으며 부지면적을 적게 차지해 장

Table 2. Removal condition of BOD, COD, SS, in raw waste water.

Item Sample	오존주입농도	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
염 색 폐 수	200~500 mg/l	250~800 (20~37)	300~900 (33~44)	200~600 (25~50)
병 원 폐 수	80~200 mg/l	100~300 (20~33)	100~300 (20~33)	100~200 (20~35)
제 약 폐 수	2000~10000 mg/l		5000~3000 (60~66)	
피 력 폐 수	3000~1500 mg/l	800~3000 (50)	500~2000 (40~50)	1000~2000 (40)
제 지 폐 수 (Kraft)	150~400 mg/l	200~800 (25~50)	200~800 (25~50)	200~600 (25~50)
화 학 폐 수	2000~10000 mg/l		5000~30000 (60~66)	

Table 3. Removal condition of BOD, COD, SS, Colour in treated waste water.

Item Sample		처리전(mg/l)	처리후(mg/l)	제거율(%)
염 색 폐 수	BOD	50~180	40~130	20~28
	COD	50~180	40~130	20~28
	SS	50~100	40~80	20
	색 도	300~800도	100 도이하	30~95
피 력 폐 수	BOD	50~200	40~120	20~40
	COD	50~200	40~120	20~40
	SS	50~100	40~60	20~40
	색 도	300~800도	100 도이하	33~95
제 약 폐 수	BOD	50~160	40~120	20~25
	COD	50~160	40~120	20~25
	SS	50~100	40~80	20
	색 도	300~500도	100 도이하	50~95
제 지 폐 수	BOD	50~180	40~130	20~28
	COD	50~180	40~130	20~28
	SS	50~100	40~80	20
	색 도	200~400도	100 도이하	50~95
수 산 물 폐 수	BOD	50~160	40~120	20~25
	SS	50~160	40~120	20~25

차 오존은 높은 산화분해력 때문에 폐수배출허용기준이 점차 낮아짐에 따라 그유용성은 증대될 것으로 사료된다.

IV. 결 론

각종 오·폐수를 오존에 의해 시험분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 오존반응조의 수심에 따라 오존흡수율이 증가하나 수심 3m 이상으로 유지할 때 85% 이상으로 가장 효과적으로 나타났다.
2. 오·폐수를 오존으로 접촉해 유기물을 산화시켜 COD로 15~30%를 제거시킬 수 있었는데 ABS계 세제폐수에서는 99.9%의 제거율을 나타내었다.
3. 원폐수를 오존으로 전처리한 바 제거율은 BOD 20~50%, COD 20~66%, SS 20~50% 정도이나 제약·화학폐수에는 COD 제거율이 60~66%로 높게 나타났다.
4. 원폐수를 전처리 및 본처리한 처리수를 오존으로 고도처리한 바 제거율은 BOD 및 COD 20~28%, SS 20~40%, 색도 95%로 전폐수의 색도제거율이 아주 높았고 여과장치나 응집침전, 살균 등의 대체효과를 나타낼 수 있어 오존에 의한 처리가 실용화될 수 있다고 기대된다.

Treatment water sewage works, 1972.

3. Griegee. R., The course of Oxidation of unsaturated compounds Record of Chemical Process. 1957.
4. 박광재, 오존에 의한 도시하수의 고도처리에 관한 실험적 연구, 서울대학교논문, 1979.
5. 석정부웅, 오존의 화학적 성질과 그 발생장치, 용수와 폐수, 1964.
6. W.L.Mccabe 외 1인, Unit operation of chemical Engineering, McGraw Hill, 1984.
7. Nadeau 외 2인, The Evaluatïon of Ozonation in the province of Quebec first International symposium on Ozone for water and waste water Treatment, 1973.
8. 차영호, 염소, 이산화염소 및 오존에 의한 조류의 멸살효과에 대하여, 연세대학교 논문, 1988년.

참 고 문 헌

1. 황상용외 7인, 환경오염공정시험법, 고려의학, 1988.
2. H.M.Rosen, Ozone Generation and Its Economical Application to Waste water