

## 連續式 PCR과 BCR에서 페놀 濃度 增加에 따른 오존 處理 特性에 關한 研究

김용대 · 안재동 · 이 준

서강전문대학 환경위생과, 건국대학교 화학공학과, 건국대학교 공업화학과

### A Study on the Ozonation Characteristics of the Phenol Contaminated Wastewater by Increasing Phenol Concentration in the Continuous PCR and BCR

Yong Dai Kim, Jae Dong Ahn\* and Joon Lee\*\*

*Department of Environmental Hygiene, Seo Kang College*

*\*Department of Chemical Engineering, Kon-Kuk University*

*\*\*Department of Industrial Chemistry, Kon-Kuk University*

#### ABSTRACT

The objectives of this research program were to study the ozonation characteristics of phenol contaminated wastewater in the continuous packed column reactor (PCR) and the bubble column reactor (BCR) using ozone that has a strong oxidizing potential, and to provide the fundamentals of ozonizing the phenol contaminated wastewater.

Among various influencing factors on phenol decomposition through the oxidation by ozone, phenol/ozone mole ratio was chosen as reaction parameters.

Concerning the phenol/ozone mole ratio, as the influent phenol concentration increased from 30 mg/l to 150 mg/l, the phenol removal efficiency decreased from 99% for 30 mg/l to 83.7% for 150 mg/l, in PCR. PCR also showed higher treatment efficiency than BCR by 1% for 30 mg/l and 2.2% for 150 mg/l, respectively. The ozone utilization efficiency of PCR for the phenol concentration 30 mg/l was higher than that of BCR while the efficiency of both reactors was 99.9% for the phenol concentration of 150 mg/l.

**Keywords :** Ozone, phenol/ozone mole ratio, phenol was wastewater, PCR, BCR.

#### I. 緒 論

산업의 고도화, 인구의 도시 집중 그리고 생활 수준의 향상 등으로 용수의 수요량이 증가함에 따라 산업 폐수, 도시 하수, 쓰레기 침출수 등 각종 오염 물질이 하천이나 호수에 방대하게 유입되고 있다. 또한 지하수, 하천, 해역 등의 수계는 자정 능력이 저하되어 도시의 상수와 공업 및 농업용수의 질적 하락과 처리 비용의 증대를 초래하였으며, 종래의 수처리 방법으로는 양질의 물을 공급하기 어렵게 되었다.<sup>1-5)</sup>

특히 석유 정제, 코우크스 제조, 섬유, 도료, 의약품 석탄 전환 공정 등에서 발생하는 폐수 중에는 생

물학적 분해가 어려운 여러 가지 유기화합물이 고 농도로 포함되어 있다. 이러한 유기화합물 중에서 페놀은 강한 독성을 가지고 있어, 인체에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 환경 정책 기본법에 페놀류를 특정 유해 물질로 지정하고 있다.<sup>6-11)</sup> 페놀류가 일정 농도 이상 함유된 물에서는 악취가 발생되며, 염소 화합물이 공존할 경우에는 클로로페놀이 생성되어 더욱 심한 악취를 발생한다. 또한 페놀 화합물이 생물학적 처리에 미치는 한계 농도는 활성오니의 형태 및 상태 등에 따라 다소 차이는 있으나 일반적으로 25~50 mg/l로 알려져 있다.<sup>11-15)</sup>

환경 정책 기본법 시행 규칙에서 규정하고 있는 페놀류의 배출 허용 기준은 5 mg/l 이하이며, 음용수

수질 기준은 0.005 mg/l 이하, 세계 보건기구(WHO)에서는 0.001 mg/l 이하로 규정하고 있다.<sup>8,15)</sup>

페놀을 함유한 폐수의 일반적 처리 방법에는 추출법, 흡착법, 미생물 산화법, 화학적 산화법 등이 있으며,<sup>7,12)</sup> 화학적 산화법은 페놀을 함유한 폐수를 산화제에 의해 산화분해하는 방법으로, 산화제로서 염소(Cl<sub>2</sub>), 이산화염소(ClO<sub>2</sub>)와 오존(O<sub>3</sub>) 등이 사용된다. 이들 산화제중 특히 오존을 이용한 페놀의 산화 처리 방법은 오래 전부터 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>9,11,13-16)</sup>

오존은 천연 화합물중에서 불소 다음으로 강한 산화력을 가진 분자로서, 이를 이용하여 상수의 살균, 폐수의 탈색, 유기물의 산화, 유해 물질의 제거 등 여러 분야에 사용되고 있다. 또한, 일반적으로 사용되고 있는 염소, 과산화수소, 차아염소산칼슘 등에 비해 산화력이 강하고, 염소 주입시 생성되는 트리할로메탄(THM)이나 염소화합물 등에 의한 2차 오염의 우려가 없어 유용성이 매우 높다.<sup>17)</sup> 이런 이유 등으로 오존은 환경 보호적인 측면에서 만족할 만하고 폐수의 정제 목적을 위해서도 잠재력 있는

산화제로 이용되고 있다.<sup>17)</sup>

본 연구에서는 페놀 폐수 제조시 지하수를 사용하여 제조하였으며, 처리 용량을 크게 하여 연속적으로 처리하였다. 또한 접촉 기회를 많이 부여하기 위하여 ceramic raschig ring을 사용한 연속식 충전탑 반응기(packed column reactor, PCR)와 연속식 버블탑 반응기(bubble column reactor, BCR)를 제작하여, 유입 페놀 농도증가에 따른 페놀 제거 효율 및 오존 이용 효율을 비교하여, 페놀 폐수의 오존 처리시 반응기의 분해 특성과 반응기의 우수성을 분해 특성과 반응기의 우수성을 비교하고자 하였다.

## II. 실험 및 분석 방법

### 1. 실험장치

본 실험에 사용한 연속식 bubble column reactor (BCR)와 연속식 packed column reactor(PCR)를 포함한 실험의 전체 공정도는 Fig.1 과 같다. 반응 장치는 크게 반응기 본체, 오존 발생 장치, 페놀 폐수

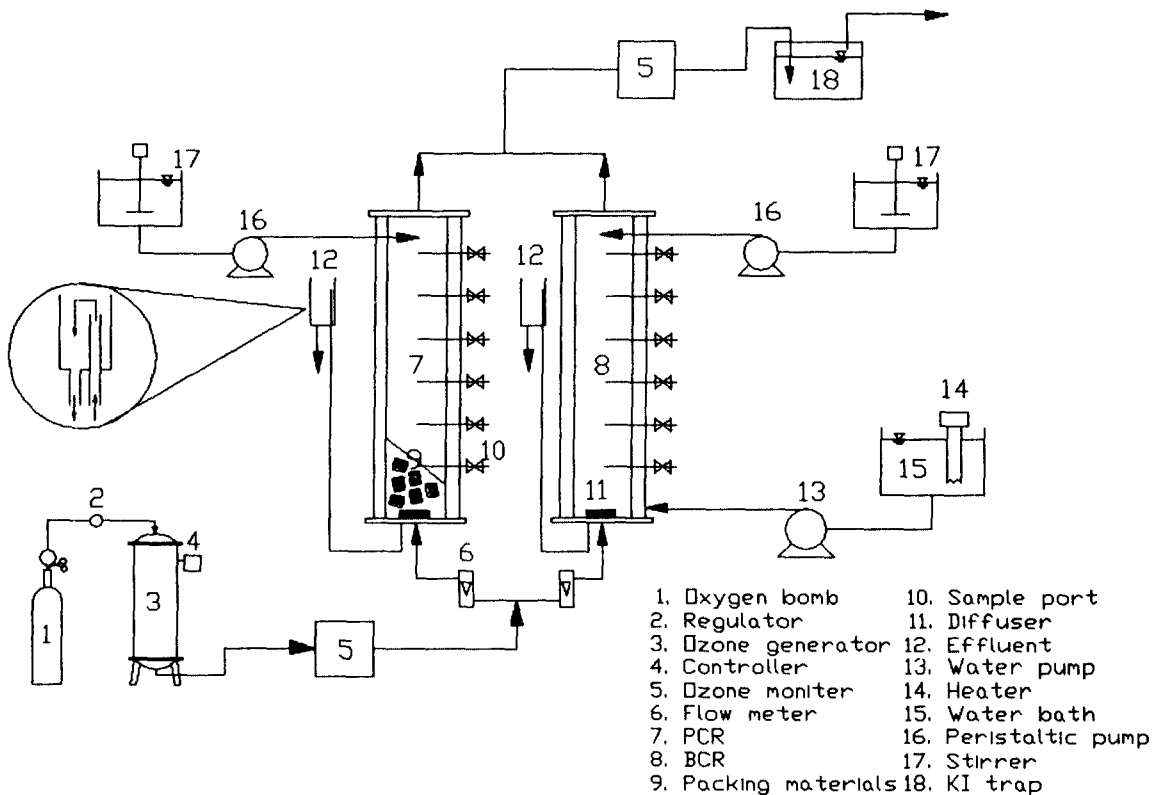


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

공급 장치, 온도 가열장치, 미분해 오존 기체 처리부 등으로 나눌 수 있다.

#### (1) 반응기 본체

반응기는 깊이 100 cm, 내경 12 cm, 부피 11/인 아크릴 원통을 사용하여 2개를 제작하였다. PCR는 충전제로서 ceramic raschig ring을 무작위로 충전하였으며, BCR은 충전하지 않은 원통으로 된 bubble column이다.

반응기 깊이에 따른 페놀의 농도와 반응기내의 pH를 알아보기 위하여 15 cm 간격으로 시료를 채취할 수 있는 sample port를 설치하였다. 오존과 페놀의 효과적인 접촉을 위하여 오존 주입구에 산기 장치(25G3)을 설치하여 기포를 발생시켰으며, 반응기내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기 외부에 water jacket을 설치하였다.

#### (2) 오존 발생 장치

오존 발생 장치((주)아주 환경 제작)는 수직형이며, 발생 장치 상부로 99.9%의 산소를 일정한 압력으로 주입하면서 전압 조절기를 이용하여 원하는 농도의 오존 기체를 발생시키는 장치로써 하부로 오존 기체가 배출된다.

오존 발생기 내부의 압력을 일정하게 유지하기 위해서 regulator를 설치하였고, 오존 기체의 유량을 측정하기 위하여 오존 발생 장치 전후에 유량계(Ko-shima, RK1600R)를 각각 설치하였으며, 반응기 하부의 산기 장치를 통하여 오존 기체가 2개의 반응기에 동시에 주입되도록 하였다.

#### (3) 페놀폐수 공급 장치

제조된 페놀 폐수는 정량 펌프(Furue Science Co., RP-N3)를 사용하여 반응기 상부에 일정하게 주입되었다. 반응기내의 수위가 일정하게 유지되면서 유출되도록 2중 유리관으로 된 처리수 유출구를 제작하여 설치하였다.

#### (4) 미분해 오존 기체 처리부

반응기 상단으로부터 배출되는 미분해 오존 기체를 처리하기 위하여, 오존 모니터 전극관을 통과시킨 후, 배기관을 통하여 KI용액에 흡수시킨 다음 대기중으로 배출시켰다.

## 2. 운전조건

기존의 연구에서는 페놀 폐수를 순수(純水)에 페놀을 용해시켜 제조함으로써 일정한 이온 세기하에서 실험을 실시하였는데, 이러한 결과는 페놀의 오존화에 영향을 미칠수 있는 각종 이온과 여러 가지 물질이 녹아 있는 실제 용수에 적용하는 것은 문제점이 있다고 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서 사용한 페놀 폐수는 일정량의 페놀을 각종 성분이 녹아 있는 지하수에 용해시켜 NaOH와 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 이용하여 pH를 조절하였다.

오존 기체 주입은 미리 반응기 안의 압력을 일정하게 해주기 위하여 regulator 압력을 0.5 kg/cm<sup>2</sup>으로 고정한 후에 산소탱크의 밸브를 열면서 10 mg/l의 농도로 조절된 전압에서 오존 발생 장치를 가동시켜서 1l/min의 유량으로 반응기 하부의 산기 장치를 통하여 오존 기체를 주입하였다.

시료 채취는 유출수에서 일정한 시간(10분 간격)으로 정상 상태에 도달할 때까지 채취하였으며, 또한 반응기 깊이에 따른 단별 시료도 채취하였다. 반응기의 온도는 28℃로 일정하게 유지되었으며, PCR과 BCR에 페놀 폐수를 116.67 ml/min의 유속으로 일정하게 유입시켰다.

페놀 농도에 따른 페놀 분해 특성을 조사하기 위하여 유입폐수의 페놀 농도를 30, 40, 50, 100, 150 mg/l로 증가시키면서 실험을 하였다. 운전 조건은 폐수의 체류 시간 60분, 오존 농도 10 mg/l, 오존기체 유량 1l/min, pH 7로 유지하였다.

## 3. 분석방법

시료 속에 녹아 있는 용존 오존을 제거하여 산화성 반응 생성물이 오존과 더 이상의 반응이 일어나지 않도록 하기 위하여 티오 황산나트륨 입자 2~3개를 시료 채취 용기에 미리 넣어 둔 상태에서 시료를 채취하였다. 또한 시료의 화학적 변화를 방지하기 위하여 즉시 냉장고에 보관한 후 분석하였다.

페놀 농도의 측정은 시료를 채취한 직후 UV-흡광도계(Shimadzu-1201)를 이용하여 흡광도를 측정하여 비교한 후, capillary(Shimadzu CPB-5, 25 m×0.25 mm)가 장착된 가스크로마토그래피(Shimadzu GC14B)를 이용하여 정량 분석을 하였다.

반응기에 주입되는 오존 기체 농도와 반응후 미반응 오존 기체 농도의 측정은 오존 측정기(Orbisphere Laboratories, Model 3600 Analyzer)를 이용하였다.

## III. 결과 및 고찰

유입 폐수중의 페놀 농도를 증가시키기에 따른 두 반응기의 처리 효율을 알아보기 위하여 페놀 농도를 30, 40, 50, 100, 150 mg/l로 증가시키면서 실험하였다. 이때의 실험조건은 오존 기체 주입농도 10 mg/l, 오존 주입 유량 1l/min, 그리고 pH는 7이었다.

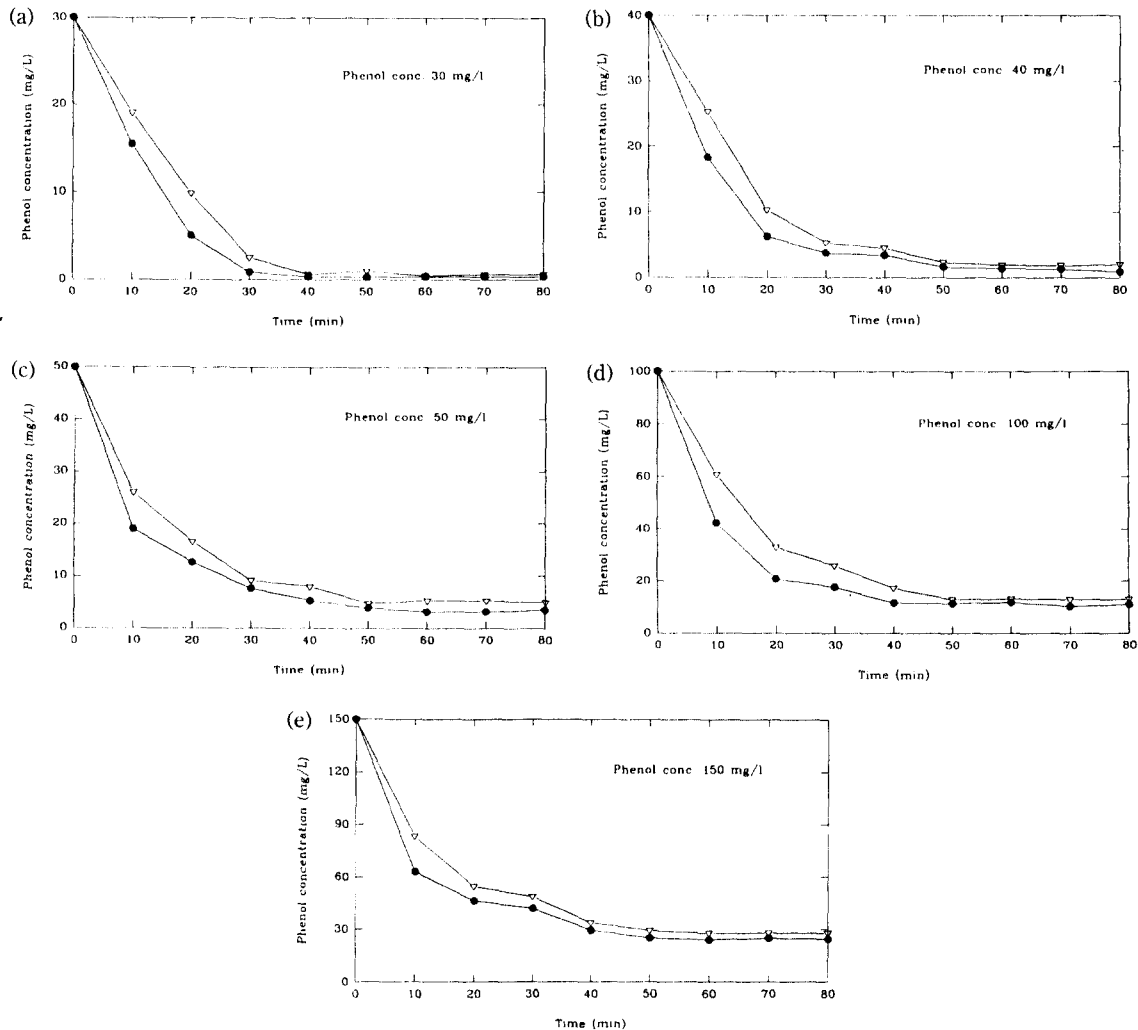


Fig. 2. Variation of phenol concentrations with time in each reactor. (●) PCR, (▽) BCR.

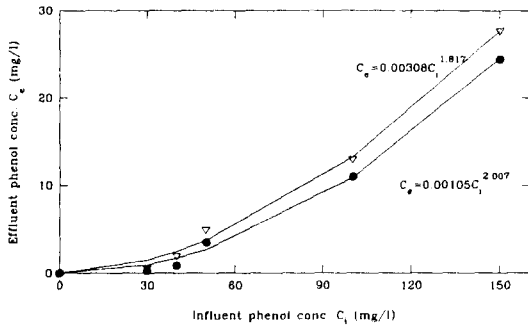
### 1. 페놀 농도 변화의 비교

유입 폐수중의 페놀 농도를 30~150 mg/l로 변화시켰을 때 시간에 따른 각 반응기에서 유출되는 페놀 농도의 변화 모습을 Fig. 2 (a)~(e)에 나타내었다. 유입페놀 농도를 30 mg/l로 실험한 결과를 (a)에 나타내었다. (a)를 통해서 실험을 시작한 후 30분쯤에 이르러 PCR는 일정한 농도의 페놀이 유출되었으며, BCR는 40분 정도에서 일정해짐을 확인할 수 있었다.

정상 상태에서 유출되는 페놀의 농도는 PCR일 경우 0.3 mg/l, BCR는 0.6 mg/l로 98%의 제거 효율을 보여주고 있어, PCR이 1.0% 정도 효율이 높았다.

유입페놀 농도가 40 mg/l 일 때의 두 반응기에서 유출수 페놀 농도의 변화는 (b)와 같다. 실험 시작후 50분 정도에서 유출수중의 페놀 농도가 일정해짐을 확인할 수 있는데, 두 반응기에서 모두 전반적으로 30 mg/l일 때보다 높은 농도를 나타내고 있으며, 정상 상태에 도달하는데 시간이 많이 소요됨을 알 수 있었다. 정상 상태에서 두 반응기의 페놀 제거 효율은 PCR는 97.8%, BCR는 95%를 보였다.

유입 페놀 농도가 50 mg/l일 때의 결과는 (c)에서 보는 것과 같이 약 60분이 지나서 유출수의 페놀 농도가 일정해졌다. 정상 상태에 도달할 때 두 반응기의 페놀 제거 효율은 PCR에서는 3.5 mg/l의 페놀이 유출되어 93.0%의 제거 효율을 보인 반면,



**Fig. 3.** Comparisons of effluent phenol concentrations with influent phenol concentrations in each reactor. (●) PCR, (▽) BCR.

BCR는 90%의 제거 효율을 보여 PCR보다 3% 정도 낮다는 것을 확인하였다.

(d)는 유입 페놀 폐수의 농도가 100 mg/l인 경우의 시간에 따른 두 반응기에서 유출수의 페놀 농도의 변화 모습이다. 오존 기체를 주입한 후 50분부터 페놀 농도가 일정해졌으며, 정상상태에서 PCR가 11.0 mg/l, BCR는 13.0 mg/l를 보여, 제거 효율에 있어서 PCR가 BCR보다 2% 정도 높았다.

유입 페놀 폐수의 농도를 150 mg/l로 증가시켜 주입하였을 때의 두 반응기에서의 유출페놀 농도의 변화 모습은 (e)에 나타내고 있다. 40분 정도에서 80%의 페놀이 제거됨을 알 수 있다. 두 반응기 모두 약 50분쯤에 이르러 정상 상태에 도달하였으며, 제거 효율에 있어서 PCR가 83%로 BCR보다 2.17% 높았다.

정상 상태에 도달하여 유입 폐수의 페놀 농도 증가에 따른 유출 페놀 농도를 정리하면 Fig. 3과 같다. 유입폐수의 페놀 농도를 증가시키기에 따라 유출되는 페놀의 농도는 지수적으로 증가하였다. 이 결과를 두 반응기에 대해 유입 및 유출 페놀 농도에 대한 관계식을 나타내면, 다음과 같다.

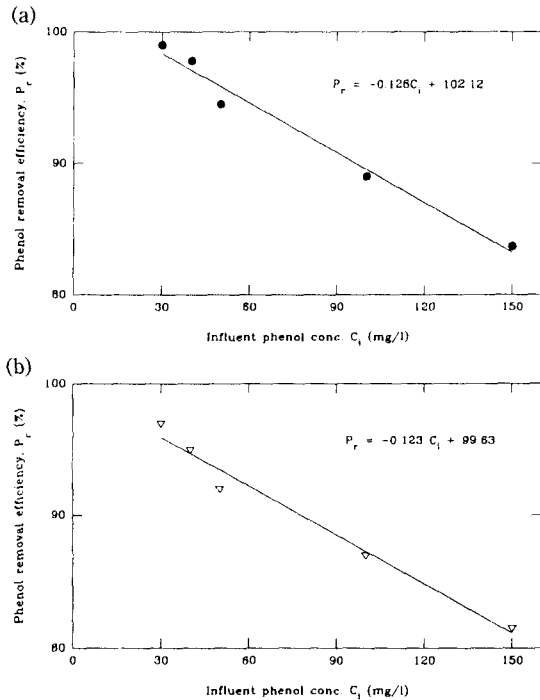
$$C_e = 0.00105 C_i^{2.007} \text{ for PCR}$$

$$C_e = 0.00308 C_i^{1.817} \text{ for BCR}$$

여기서  $C_e$ : Effluent phenol concentration (mg/l)  
 $C_i$ : Influent phenol concentration (mg/l)

그리고 유입 페놀 폐수에 대한 각 반응기의 페놀 제거 효율은 Fig. 4(a), (b)와 같다. 유입 페놀 폐수의 페놀 농도가 증가함에 따라 페놀 제거 효율은 감소하였으며, 두 반응기의 처리 효율에 있어서 PCR가 BCR보다는 더 우수함을 확인하였다.

각 반응기에서 유입 폐수의 페놀 농도 증가와



**Fig. 4.** Phenol removal efficiencies with influent phenol concentrations in PCR (a), and BCR (b). (●) PCR, (▽) BCR.

페놀 제거 효율과의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_r = -178.14 C_i + 101.93 \text{ for PCR}$$

$$P_r = -178.95 C_i + 99.77 \text{ for BCR}$$

여기서  $P_r$ : Phenol removal efficiency (%)

### 2. 미분해 오존 농도의 비교

유입 폐수의 페놀 농도 증가와 시간에 따라 반응기 밖으로 배출되는 미분해 오존 농도를 측정할 결과를 Fig. 5 (a)~(e)에 나타내었다.

유입 페놀 농도가 30 mg/l일 때의 시간에 따라 미분해 오존 기체 농도가 변화하는 모습은 (a)와 같다. 오존을 주입한 후 30분까지는 유입되는 오존의 90% 이상이 이용되는 것을 보여주고 있다.

PCR는 오존 주입 후 50분 쯤에서 일정한 농도의 미분해 오존 기체가 방출되었고, BCR는 60분 정도에서 일정해졌다. 유입 페놀 폐수의 페놀 농도가 낮게 유입됨으로 인하여 이용되지 못한 미분해 오존 기체가 많이 방출되는 것을 알 수 있었다.

정상 상태에서 방출되는 미분해 오존 기체의 농

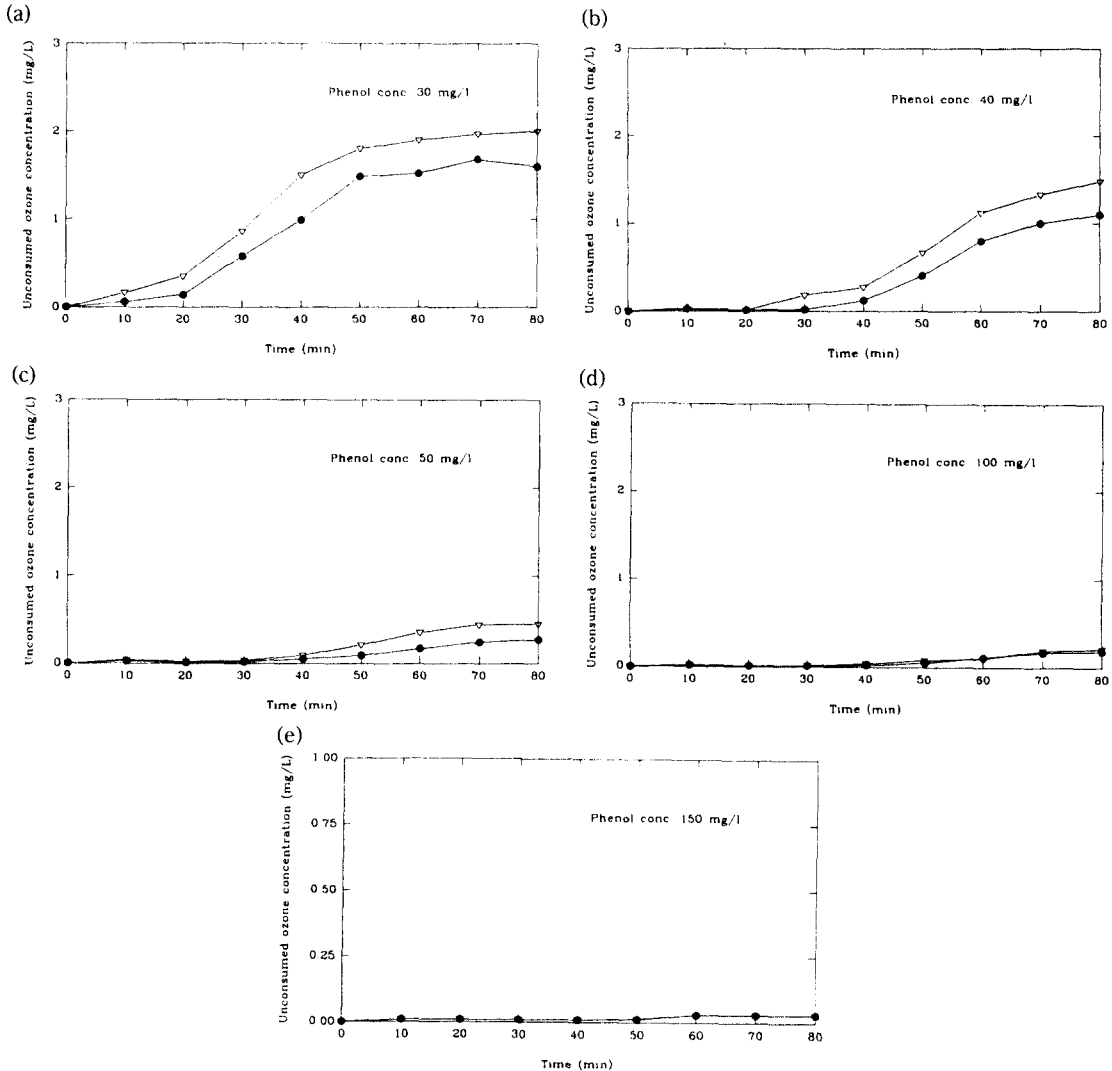


Fig. 5. Variations of unconsumed ozone concentration with time in each reactor. (●) PCR, (▽) BCR.

도는 PCR일 경우 1.6 mg/l, BCR는 20 mg/l로 각각 86.80%의 이용효율을 보여주고 있어, PCR가 6.0% 정도 이용효율이 높음을 알 수 있다.

유입 페놀농도가 40 mg/l인 경우의 미분해 오존 농도를 (b)에 나타내었다. 오존 기체를 주입후 70분 정도에서 미분해 오존 기체 농도가 일정해짐을 볼 수 있다. 그러나 전반적으로 유입 페놀 농도가 30 mg/l일 때보다 낮은 농도를 보이고 있어 유입 페놀 농도가 증가함에 따라 오존 이용 효율이 증가함을 확인할 수 있다.

정상상태에서 오존 이용 효율은 PCR 89%, BCR

85.2%를 보여 PCR가 BCR보다 우수하였다.

유입 페놀 농도가 50 mg/l일 때의 배출되는 오존의 농도를 측정된 결과를 (c)에 나타내었다. 약 70분 정도 시간이 지나서 배출되는 오존의 농도는 일정해져 정상 상태에서, PCR, BCR는 각각 0.27 mg/l, 0.45 mg/l 농도의 오존 기체를 배출시켜, PCR가 BCR보다 오존 이용 측면에서 우수하였다.

(d)는 유입 페놀 폐수의 농도가 100 mg/l일 때 모습으로, PCR와 BCR에서 방출되는 미분해 오존 농도의 차이가 거의 없이, 두 반응기에서 모두 약 98%의 오존이 이용되고 있음을 알 수 있었다.

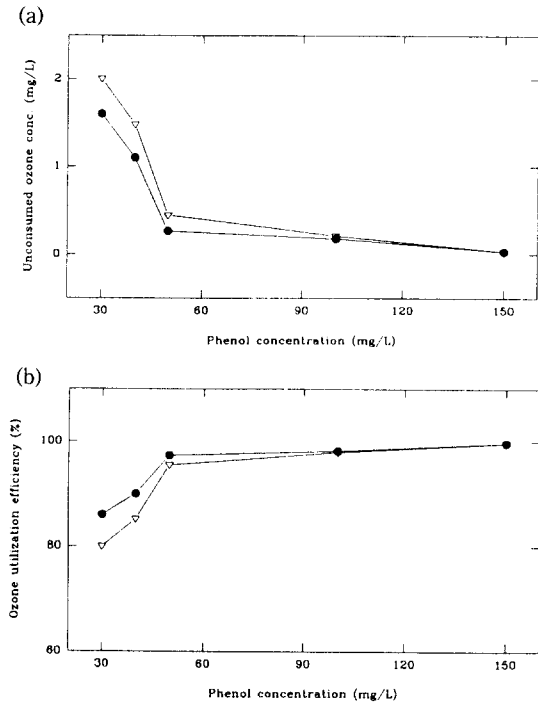


Fig. 6. Comparisons of unconsumed ozone concentrations (a) and ozone utilization efficiencies (b) with phenol concentrations in each reactor. (●) PCR, (▽) BCR.

유입 페놀 폐수의 농도가 150 mg/l일 경우 배출되는 미분해 오존의 농도를 시간에 따라 측정하여 나타낸 결과는 (e)와 같다. 미분해 오존 농도는 매우 낮아, 0~0.03 mg/l 농도의 오존 기체가 방출되었으며, 오존 이용 효율은 99.7% 이상이 되었다.

정상 상태에서 유입 페놀 농도의 증가에 따라 방출되는 오존 기체의 농도 및 이용 효율을 정리하면 Fig. 6 (a), (b)와 같다.

위 결과들을 고찰해 보면, 유입페놀 농도가 증가할수록 반응기내에서 오존과 반응할 페놀과의 반응 기회가 증가됨에 따라 미분해 오존 농도는 감소하였으며, 반응기의 비교면에서 볼 때, 오존의 이용 효율은 오존과 페놀과의 접촉 반응 기회가 큰 PCR가 BCR보다 우수함을 확인할 수 있었다.

오존의 이용 효율은 초기 농도가 30, 40, 50 mg/l까지는 오존 이용효율이 현저히 증가하였으나, 150 mg/l 이상에서는 유입되는 페놀농도가 매우 높기 때문에 주입되는 오존 기체의 거의 전량이 이용이 되기 때문에 반응기에 관계없이 거의 일정하였다. 특히, 150 mg/l이 페놀이 유입될 때, PCR와 BCR은

99.7% 이상의 오존 이용 효율을 나타내었다.

#### IV. 결 론

연속적인 페놀 폐수의 오존 처리시 최적의 반응기와 pH, 유입 오존 유량 등 실제 산업화의 적용시 기초적인 자료를 제시하고자 본 연구에서는 연속식 PCR(packaged column reactor)과 연속식 BCR(bubble column reactor)를 제작하여 운전중 단계적인 분해특성과 각 반응기에서 페놀 농도 변화, 미반응 오존농도를 측정하여, 각 운전 조건에 따른 처리 특성 및 두 반응기의 처리 성능을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 유입 페놀의 농도를 30에서 150 mg/l로 증가시켰을 때, 유입 페놀 농도의 증가와 유출 페놀 농도 변화와의 관계에서

$$C_e = 0.00105 C_i^{2.007} \text{ for PCR}$$

$$C_e = 0.00308 C_i^{1.817} \text{ for BCR}$$

와 같은 관계식을 얻을 수 있었다.

2. 페놀 제거 효율면에서도 PCR인 경우 30 mg/l에서는 99%, 150 mg/l일 때는 83.7%로 페놀 제거 효율이 감소하였으며, 유입 페놀 농도의 증가에 따라 PCR와 BCR의 페놀 제거 효율에 대하여

$$P_r = -178.14 C_i + 101.93 \text{ for PCR}$$

$$P_r = -178.95 C_i + 99.77 \text{ for BCR}$$

와 같은 관계식을 얻었으며, PCR가 BCR보다 약간 높은 제거 효율을 보였다.

3. 유입 페놀 농도가 증가함에 따라 오존 이용 효율은 유입 페놀 농도 30 mg/l에서 PCR가 BCR보다 16% 정도 높았으나, 150 mg/l에서는 99.7%로 반응기 상호간의 차이를 보이지 않았다.

#### 참고문헌

- 李丰星 外: 오존을 이용한 汚·廢水處理에 關한 研究, 環境技術, No. 7, 26-29, 1991.
- 李哲熙: 오존酸化에 의한 水溶液中的 有機시안類의 除去, 東亞大學校博士學位論文, 1984.
- 鄭廣喆: 오존을 이용한 廢水의 色度除去, 全南大學校碩士學位論文, 1990.
- 林恒善: 오존酸化에 의한 淨水處理의 實驗的 研究, 朝鮮大學校碩士學位論文, 1991.
- 高橋信行, 中井 敏博: 有機化合物의 오존酸化による 生物分解成의 變化, 處理技術, Vol. 33, 325-335, 1992.

- 6) A. Shadiakhy and Schmidding-Werke : Ozone Generation at High Concentration, *Ozone Science and Engineering*, (International Symposium on Ozone Oxidation Methods for Water and Wastewater Treatment) 1993.
- 7) 金容大 : 페놀廢水의 오존酸化處理시 溫度와 pH가 페놀分解에 미치는 影響, 建國大大學院 學術論文集 第39輯, 298-303, 1994.
- 8) 環境處 : 環境關係法規, 東和技術, 1994.
- 9) M. D. Gurol and Seyyedhassan Nekoulnaini : Kinetic Behavior of Ozone in Aqueous Solutions of Substituted Phenols, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 23, 54-60, 1984.
- 10) H. R. Eisenhauer : Dephenolization by Ozonolysis, *Water Res.*, Vol. 5, 467-472, 1971.
- 11) K. Y. Li *et al.* : A Kinetic Study of Ozone-Phenol Reaction in Aqueous Solutions, *J. of AICHE.*, Vol. 25, No. 4, 583-590, 1979.
- 12) 金英煥, 金水福 : 廢水處理裝置, 金塔, 166-179, 1989.
- 13) F. J. Beltran, J. M. Encinar and J. F. Garcia-Araya : Ozonation of o-Cresol in Aqueous Solutions, *Wat. Res.* Vol. 24, No. 11, 1309-1316, 1990.
- 14) V. Augugliaro and L. Rizzuti : The pH Dependence of Ozone Absorption Kinetics in Aqueous Phenol Solutions, *Chemical Engineering Science*, Vol. 33, 1441-1447, 1978.
- 15) 保健社會部 : 飲用水 業務便覽, 20, 1991.
- 16) J. E. Whitlow and J. A. Roth : Heterogeneous Ozonation Kinetics of Pollutants in Wastewater, *Envir. Prog.*, Vol. 7, 52-57, 1988.
- 17) L. Forn, D. Bahnemann and E. J. Hart : Mechanism of the Hydroxide Ion Initiated Decomposition of Ozone in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem.*, Vol. 86, No. 2, 255-259, 1982.