

連續式 PCR과 BCR에서 氣·液 接觸 方法 및 注入 오존 流量 에 따른 페놀廢水의 오존 處理特性

김용대·안재동*·이 준**

서강전문대학 환경위생과, 건국대학교 화학공학과*, 건국대학교 공업화학과**

The Characteristics of the Ozonation of the Phenol Wastewater in the Continuous PCR and BCR

Yong-Dae Kim, Jae-Dong Ahn* and Joon Lee**

Department of Environmental Hygiene, SeoKang College

*Department of Chemical Engineering, KonKuk University

**Department of Industrial Chemistry, KonKuk University

ABSTRACT

The main objectives of this research program were to study the ozonation characteristics of phenol wastewater in the continuous packed column reactor(PCR) and the bubble column reactor (BCR) using ozone and to provide the fundamentals of ozonizing the phenol wastewater.

Among various influencing factors that affect on phenol decomposition through the oxidation by ozone, contacting method, and ozone flow rate were chosen as reaction parameters.

The results were obtained from two different types of contacting methods where the countercurrent flow was more efficient than the cocurrent flow in both the phenol removal efficiency and the ozone utilization efficiency. Furthermore, PCR showed the phenol removal efficiency 1.6 to 3% higher than that of BCR in both contacting methods, as well as the ozone utilization efficiency, suggesting that the countercurrent flow is more efficient than the cocurrent flow.

The phenol removal efficiency and the ozone utilization efficiency were reduced in both reactors as the influent ozone flow rate increased. Upon varying flow rate from 0.5 l/min to 2.0 l/min by 0.5 l/min, the phenol removal efficiency was reduced approximately from 8.5% to 10.5% and the ozone utilization efficiency was reduced approximately from 6% to 8% in both reactors. The performance of PCR was superior to that of BCR in the aspects of phenol removal and ozone utilization efficiency.

Keywords : Ozonation, countercurrent, cocurrent, phenol wastewater, ozone flow rate.

I. 서 론

페놀폐수는 석유 정제, 코우크스 제조, 섬유, 도료, 의약품, 석탄 전환 공정 등에서 발생되며, 페놀은 수계 생물 및 인체에 미치는 영향이 매우 크기 때문에 환경 정책 기본법에 페놀류를 특정 유해 물질로 지정하고 있다.¹⁾ 페놀은 생물 분해가 어려울 뿐만 아니라, 염소 화합물이 공존할 경우에는 클로로페놀이 생성되어 더욱 심한 악취가 발생되기도 한다. 페놀은 미국 EPA에서 대표적인 오염물질로 간주되어 있으며, 수질관리상 매우 엄격히 관리되고 있다. 이에 환

경 정책 기본법 시행규칙에서의 배출 허용 기준은 5 mg/l이하이며, 음용수 수질 기준은 0.005 mg/l이하, 세계 보건 기구(WHO)에서는 0.001 mg/l이하로 규정되어 있다.^{2,3)}

페놀폐수는 추출법, 흡착법, 미생물 산화법, 화학적 산화법 등에 의해 처리될 수 있지만,^{4,5)} 추출법과 흡착법은 고농도이며 대량의 페놀폐수를 처리하기 힘들 뿐만 아니라 경제성에 문제가 된다. 미생물 산화법도 고농도의 페놀폐수일 경우 장기간의 폭기와 미생물의 순화 문제로 인하여 방류수 수질 기준 이하로 떨어뜨리기가 매우 힘들다.

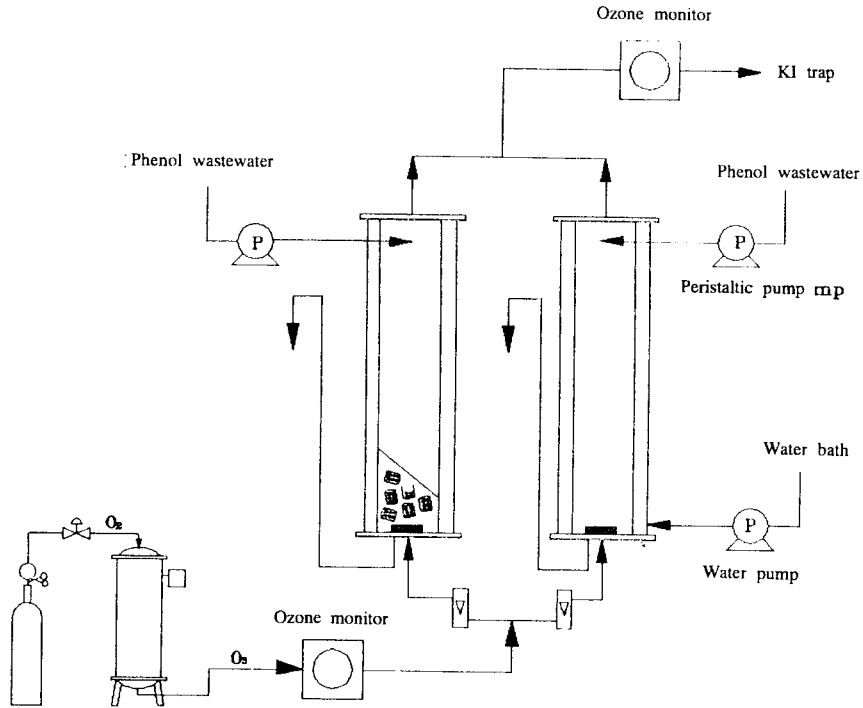


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental apparatus.

그러나 불소(F_2), 염소(Cl_2), 이산화염소(ClO_2)와 오존(O_3) 등과 같은 강력한 산화제를 이용하여 페놀 폐수를 처리할 경우, 페놀을 쉽게 분해할 수 있기 때문에 많이 이용이 되어 왔다. 여러 산화제중 특히 오존은 불소 다음으로 강력한 산화력을 가지고 있으며, 물속에서 분해시 산소로 분해되어 무해하며, 쉽게 발생시킬 수 있기 때문에 여러 산업 폐수의 처리에 많이 이용이 되어 왔다.^{1,6,7)}

현재 국내에서는 1986년 부산의 화명 정수장에 약 160만톤/일 규모의 오존 처리 공정이 도입된 이후 다른 정수장에서도 고도 정수 처리의 일환으로 오존 처리 공정의 도입을 활발히 검토하고 있다.⁸⁾ 특히, 1991년 6월 낙동강 페놀폐수의 방류 사건과 영산강의 물고기 떼죽음 사건 및 목포시 몽탄 취수장의 암모니아성 질소, 페놀류 등의 검출 사건 이후 수돗물에 의한 불신이 확산되고 있어 오존 처리 공정은 확대 보급될 전망이다. 아직까지 우리나라의 기술 수준이 낮고 기술개발은 초보적인 실정이다.⁸⁾

상수 처리 외에도 오존 처리 공정은 분뇨 처리, 하수처리, 식품공업의 살균 및 악취 물질의 제거, 산업

폐수의 처리, 공장 용수 정화, 반도체 산업 등에 다양하게 이용되고 있다.⁹⁾

지금까지의 주된 연구는 회분식 형태의 여재를 충전하지 않은 반응기에서 실험하였기 때문에 반응기의 구조상 오존과 페놀의 접촉 기회를 많이 부여할 경우 오존에 의한 페놀의 제거효율을 상승시킬 수 있을 것이다.

이에 본 연구에서는 처리 용량을 크게 함과 동시에 연속적으로 처리하며, 접촉 기회를 많이 부여하기 위하여 ceramic raschig ring을 충전한 연속식 충전탑 반응기(packed column reactor, PCR)와 연속식 버블탑 반응기(bubble column reactor, BCR)를 제작하여 실험을 하였다. 폐수 처리를 위한 오존 시스템에서 폐수와 오존 가스간의 접촉 방법, 즉 향류식과 병류식은 매우 중요한 설계인자이다. 또한 같은 양의 오존을 주입시 유입 유량의 설정은 오존 시스템의 운전시 매우 중요하다. 이에 본 실험에서는 위의 두 가지를 확립하기 위하여 기·액 접촉 방법(향류식, 병류식)과 유입 오존 기체 유량을 증가시키면서 실험을 하였다. 이에 위의 자료를 기초로 적합한 기액접촉

Table 1. Experimental conditions of reactors

Phenol conc. (mg/l)	Ozone conc. (mg/l)	Ozone flow rate(l/min)	pH	Gas-liquid contact type
50	10	1.0	7	Counter, cocurrent flow
50	20, 10, 6.7, 5.0	0.5, 1.0 1.5, 2.0	7	Countercurrent flow

방법 및 주입 오존 유량을 결정하여 실제 산업 폐수 적용시 기초 자료를 제공하고자 하였다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 충전에 의한 반응기의 처리효율을 비교 고찰하기 위하여, 충전을 하지 않은 BCR와 raschig ring으로 충전한 PCR을 제작하여 실험을 동시에 하였으며, 실험장치를 개략적으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

1. 실험장치

반응기는 깊이 100 cm, 내경 12 cm, 부피 11 l이며, 주입되는 오존 가스의 분산을 위하여 산기 장치 (25G3)를 설치하여 미세한 기포를 발생시켰다. 반응기내의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기 외부에 water jacket을 설치하였다.

오존 발생기는 수직형이며, 상부로 산소가스가 주입되어 하부로부터 오존 가스가 방출된다. 오존 발생기 내부의 압력을 일정하게 유지하기 위해서 regulator를 설치하였고, 오존 발생기 전후에 유량계 (Koshima, RK1600R)를 각각 설치하였으며, 산기 장치를 통하여 반응기에 오존 기체를 일정하게 주입하였다.

오존가스와 유체간의 접촉 방식에 따른 페놀폐수의 처리특성을 고찰하기 위하여 페놀폐수는 정량 펌프(Furue Science Co., RP-N3)에 의해 반응기 상부에서(향류식), 반응기 하부에서(병류식) 각각 주입되었다.

반응기 하부로 유입된 오존 가스는 페놀폐수와 반응 후, 디반응 오존 가스는 반응기 상단으로 배출되었으며, 배출된 오존가스에 의한 대기 공해를 줄이기 위해 미분해 오존 가스는 배기관을 통하여 KI용액에서 오존은 흡수된 후, 대기중으로 배출되었다.

2. 페놀폐수 제조

본 연구에서는 기액접촉 방법 및 주입 오존 가스 유량에 따른 페놀폐수의 처리특성을 연구하기 위하여, 유입되는 페놀폐수의 조성이 일정해야 한다. 이

에 페놀폐수를 제조하여 사용하였으며, 제조된 페놀폐수의 pH를 일정하게 조절하기 위하여 NaOH와 H₂SO₄용액을 이용하였다.

3. 운전 조건

페놀폐수의 오존 처리시 공정상 제일 먼저 선택할 것은 오존가스와 페놀폐수와의 접촉 방식, 즉 향류식 또는 병류식일 것이다. 이에 본 실험에서 기액접촉 방법에 따라 페놀폐수의 제거효율 및 오존 이용효율을 고찰하여 적절한 기액접촉방법을 제공하기 위하여 향류식(countercurrent flow)과 병류식(cocurrent flow)으로 구분하여 실험을 하였다. 이때 페놀폐수의 주입 속도는 0.117 l/min으로 고정하였다.

또한 주입되는 오존 가스 유량의 증가에 따라 페놀폐수의 오존 처리에 대한 영향을 알아보기 위하여 주입되는 오존의 총량은 10 mg/l로 고정시키고, 주입 오존 유량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 l/min으로 증가시키면서 실험을 하였다. 위의 두 가지 실험조건을 정리하면 Table 1과 같다.

4. 분석방법

시료는 일정한 시간 간격으로 채취되었으며, 페놀의 농도를 측정하기 위하여 시료를 다음과 같은 전처리 과정을 통하여 보관되었다. 시료속에 녹아 있는 용존 오존을 제거하여 생성물이 오존과 더 이상의 반응이 일어나지 않도록 하기 위하여 티오 황산나트륨 입자 2~3개를 시료 채취 용기에 미리 넣어둔 상태에서 시료를 넣은 후, 시료는 성분변화 방지를 위하여 즉시 냉장고에 보관되었다.

페놀 농도의 측정은 시료를 채취한 직후 UV-흡광광도계(Shimadzu-1201)를 이용하여 흡광도를 측정하여 비교한 후, GC(Shimadzu GC14B)를 이용하여 정량분석을 하였다.

GC에서 사용된 컬럼은 Capillary(Shimadzu CPB-5, 25 m×0.25 mm)였으며, 주입구, 컬럼, 검출기의 온도는 각각 250, 100, 250°C였다. UV-흡광광도 측정 방법은 시료 1 ml를 취해서 NH₄Cl-NH₄OH 완충액으로 pH를 10±0.2로 고정시키고, 4-아미노안티피

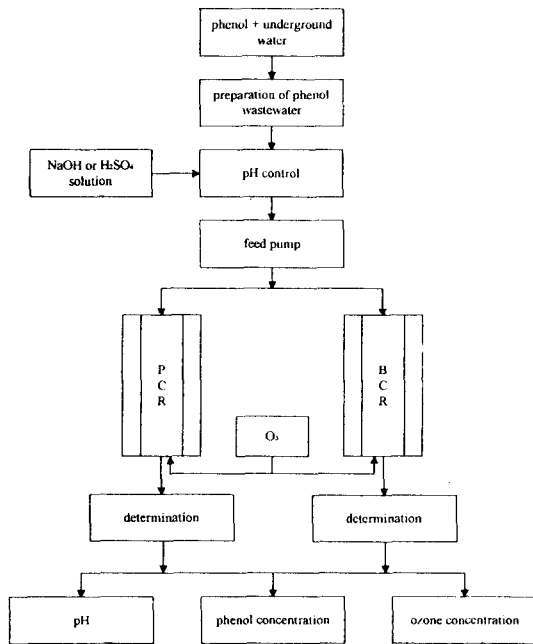


Fig. 2. Schematic diagram of the experimental procedure.

린과 페리시안화 칼륨으로 발색시켜 3분간 정치한 후, 510 nm에서 흡광도를 측정하였다.

오존 측정기(Orbisphere Laboratories, Model 3600 Analyzer)를 이용하여 반응기에 주입되는 오존 기체 농도와 반응 후 미반응 오존 기체 농도를 측정하였다. 위의 분석 과정 및 실험의 전반적인 흐름을 Fig. 2에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 기액접촉방법에 따른 처리 특성

페놀폐수와 오존 가스간의 접촉 방법은 크게 두 가지로 구분된다. 병류식은 주입되는 폐수와 주입되는 오존가스가 동시에 접촉하므로써 고농도의 페놀과 고농도의 오존가스가 접촉하므로써 처리되는 것이며, 반면 향류식은 반응기 상부에서 페놀폐수가 계속 유입되어 반응기 하부로 내려가면서 유입되는 고농도의 오존가스에 의해 미처리된 페놀과 접촉하여 페놀을 제거하게 된다.

향류식과 병류식에 대한 구체적인 실험결과가 없기 때문에 오존 시스템의 설계시 문제가 된다. 이에 본 실험에서는 위의 두 가지 방법을 실시하여 산업

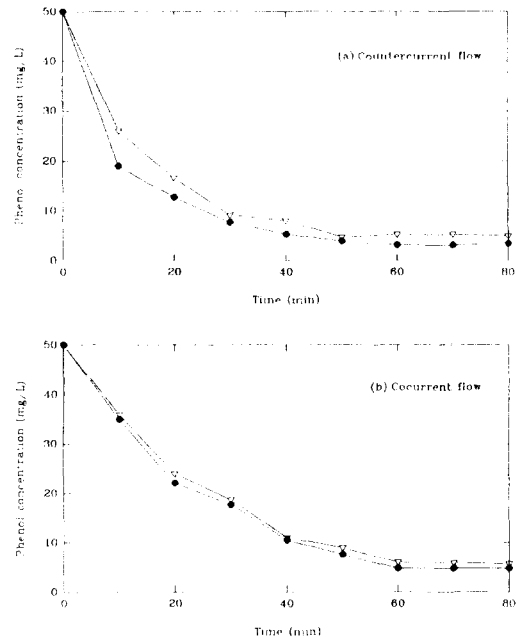


Fig. 3. Variations of phenol concentrations with time in each reactor. (●):PCR, (▽):BCR.

폐수의 오존처리 시스템의 설계에 기초 자료를 제공하고자 하였으며, 이때의 운전조건은 유입오존농도 10 mg/l, 오존 주입유량 1.0 l/min, 유입 페놀농도는 50 mg/l였다.

(1) 페놀 농도 변화의 비교

PCR과 BCR에서 오존 기체와 폐수의 접촉 방법이 향류와 병류일 때의 접촉 시간에 따른 페놀 농도 변화를 Fig. 3 (a), (b)에 나타내었다.

(a)에 나타낸 바와 같이 향류 접촉일 때 접촉 시간에 따른 유출수 중의 페놀 농도는 두 반응기 모두 초기에 급격히 감소된 후 약 50분이 지나면 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 두 반응기를 비교할 때, 유출수 중의 페놀 농도는 PCR이 BCR보다 약 1.5 mg/l 정도 낮게 유지된다.

(b)에 나타난 바와 같이 병류 접촉일 때, 접촉 시간에 따른 유출수 중의 페놀 농도는 향류 접촉일 때와는 달리 반응 초기부터 페놀 농도가 완만하게 감소되는 경향을 보였으며, 접촉 시간 60분쯤 후에 유출수중 페놀 농도가 일정하게 유지되었다. 두 반응기에서 병류 접촉 방법에 따른 처리 경향은 향류 접촉 방법과 같이 PCR이 BCR보다 우수하였으며, 정상 상태에서 PCR이 BCR보다 0.95 mg/l정도 낮게

Table 2. Phenol concentrations and removal efficiencies with flow types at steady state

Flow type	Eff. phenol conc.(mg/l)		Removal efficiency(%)	
	PCR	BCR	PCR	BCR
Cocurrent flow	4.82	5.8	90.3	88.4
Countercurrent flow	3.5	5.0	93.0	90.0

Table 3. Ozone utilization efficiencies with flow types at steady state

Flow type	PCR		BCR	
	PCR	BCR	PCR	BCR
Cocurrent flow	0.42	0.51	95.8	94.9
Countercurrent flow	0.27	0.45	97.3	95.5

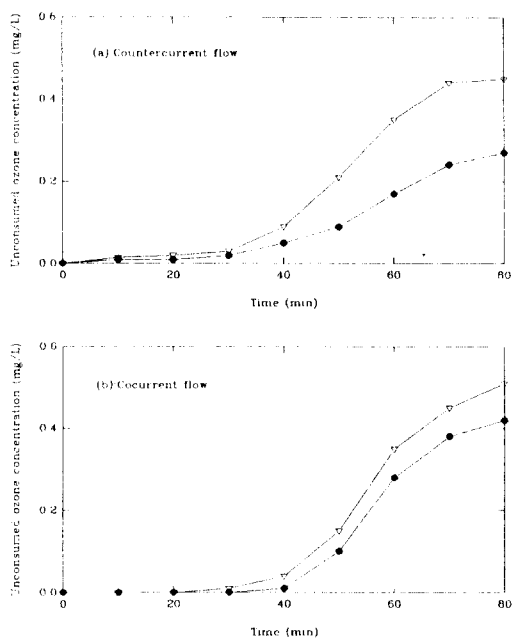


Fig. 4. Variations of unconsumed ozone concentrations with time in each reactor. (●): PCR, (▽):BCR.

유출됨을 알 수 있다.

정상 상태에서 두 반응기의 접촉 형태에 따른 유출수 중 페놀 농도와 페놀 제거 효율을 Table 2에 나타내었다. 정상 상태에서 향류 접촉시 PCR의 경우 페놀 제거율이 93%이었고, 병류 접촉시는 페놀 제거효율은 90.3%로 향류 접촉이 병류 접촉일 때 보다 3%정도 높은 제거 효율을 나타내었다. 이것은 향류 접촉이 병류 접촉때보다 기·액 접촉이 잘 이루어지기 때문으로 생각된다.

기·액 접촉 방법에 따른 페놀폐수의 오존 처리는

향류 접촉이 병류 접촉보다 우수하며, 두 접촉 방법에서 같이 PCR이 BCR보다 처리효율이 1.6~3% 높게 나타났고, 정상 상태에서 PCR의 향류 접촉시 페놀 제거 효율은 93%를 나타내었다.

(2) 미분해 오존 농도의 비교

PCR과 BCR에서 오존 기체와 폐수의 접촉 방법이 향류 접촉과 병류 접촉일 때, 접촉 시간에 따른 미분해 오존 농도를 Fig. 4 (a), (b)에 나타내었다.

(a)와 (b)에 나타난 바와 같이, 반응기에서 유출되는 미분해 오존농도는 접촉 방법에 관계없이 초기에는 검출되지 않다가, 약 40분 이후부터 감지되기 시작하여, 그 이후에 약간 증가하였으며, 접촉 시간이 80분일 때 유출수중 미분해 오존 기체의 농도는 약 0.5 mg/l이하임을 알 수 있다.

그러나 정상 상태에 도달했을 때 측정된 미분해 오존 기체의 농도는 Table 3에 나타내었듯이, 병류일 때가 향류일 때보다 약간 높음을 보여주었다. 따라서, 두 반응기에서 병류 접촉과 향류 접촉의 오존 이용 효율을 비교하여 보면, 향류 접촉이 병류 접촉보다 PCR일 경우 1.8%정도, BCR은 0.6%정도 오존 이용 효율이 높음을 알 수 있었다.

이상의 실험 결과를 볼 때, 폐수와 오존 기체와의 접촉 방법에 따라 페놀 제거 효율 및 오존이용 효율이 달라짐을 알 수 있다. 향류 접촉이 병류 접촉일 때 보다 페놀 제거 효율과 오존 이용 효율이 약간 높게 나타났고, PCR이 BCR보다 처리효율이 높게 나타났다.

따라서 PCR과 BCR에서 폐수와 오존의 접촉 방법에 따른 실험 결과 접촉 방법이 향류식일때, 반응기 형태는 충전식이 처리 효율이 높으므로, 페놀폐수를 오존 처리할 때 적합한 반응기 형태는 향류식 충전탑 반응기가 우수하다는 결론을 얻을 수 있다.

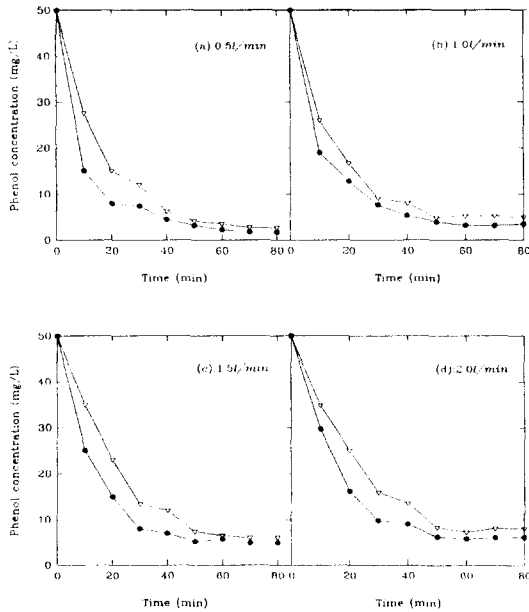


Fig. 5. Variations of phenol concentrations with time in each reactor. (●):PCR, (▽):BCR.

2. 주입 오존 유량에 따른 처리특성

오존 기체의 주입 유량을 변화시키기에 따라 오존과 페놀과의 반응성은 변화하게 되며, 오존 주입 유량을 증가시키므로써 생성되는 오존 기체의 버블의 크기는 커지게 된다. 즉, 오존 기체의 버블이 커지면 액체와 접촉하는 전체 표면적이 작아지기 때문에 그에 따른 처리 효율이 감소하게 된다.

오존 기체의 주입 유속을 변화시키기에 따라 반응속도 상수는 변화하며, 반응속도 상수는 오존 주입 유속에 반비례한다. 이것은 기포의 생성 주기가 일정하다는 가정하에, 낮은 유속에서 단위 시간당 생성되는 기포수는 유속에 따라 감소하며, 기포의 생성 주기가 일정할 때, 기포의 크기는 유속에 따라 증가한다.¹¹⁾

주입되는 폐수와 오존 기체와의 접촉 방법에 따라 처리 효율이 달라질 것이 예상되기 때문에 본 실험에서는 오존 기체의 유속과 페놀폐수의 처리효율 관계를 알아보려고 오존의 총량을 10 mg/l로 일정하게 유지하고, 오존 기체의 유량을 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 l/min으로 증가시키면서 실험을 하였다.

(1) 폐놀 농도 변화의 비교

오존의 총량을 일정하게 유지하면서 유량을 변화시켜 유출수중의 페놀의 농도를 측정할 결과를 Fig.

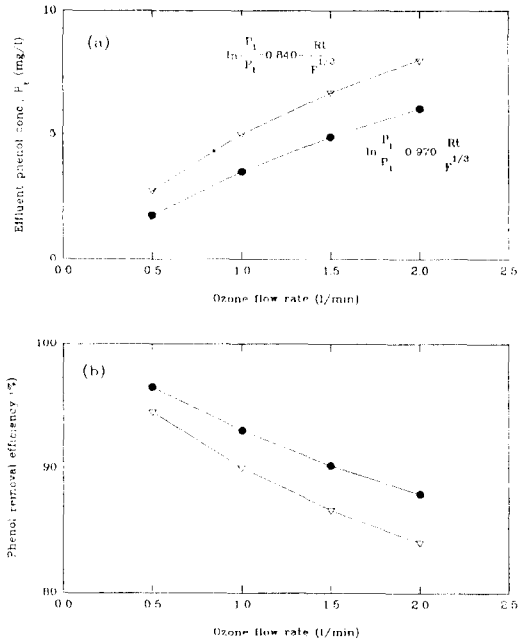


Fig. 6. Comparisons of effluent phenol concentrations (a) and phenol removal efficiencies (b) with ozone flow rates in each reactor. (●):PCR, (▽):BCR.

5 (a)~(d)에 나타나어 고찰하였다.

오존 기체의 유량을 0.5 l/min, 오존 농도를 20 mg/l로 조절하여 반응기에 주입하였을 때 반응시간에 따른 페놀 농도 변화는 (a)와 같다. 실험을 시작한 후 40분까지는 급격한 감소를 보이다가 서서히 안정되는 것을 볼 수 있다. 유출수의 페놀 농도는 PCR이 1.75 mg/l로 BCR보다 1.01 mg/l 낮게 페놀 폐수가 유출되는 것을 볼 수 있다.

오존 기체의 유량이 1.0 l/min, 오존 농도를 10 mg/l로 하였을 경우 유출수의 페놀 농도를 측정할 결과는 (b)에서 보는 것처럼 (a)와 비슷한 경향을 나타내고 있으며, 정상 상태에서 유출되는 페놀의 농도는 PCR인 경우 3.5 mg/l로 88%의 제거 효율을 보였으며, BCR은 84%를 보였다.

(c)는 오존 기체의 유량을 1.5 l/min, 오존 농도를 6.7 mg/l로 실험하여, 유출되는 페놀 농도를 보여 주고 있다. 50분 정도에 이르러 일정한 농도의 페놀폐수가 유출되었지만, 정상 상태에서 페놀의 유출 농도는 그림(b)의 경우보다 약 2~3%정도 높았다.

오존 기체의 유량을 2.0 l/min, 오존 농도를 5 mg/l로 하였을 경우, 유출되는 페놀 농도를 보여주

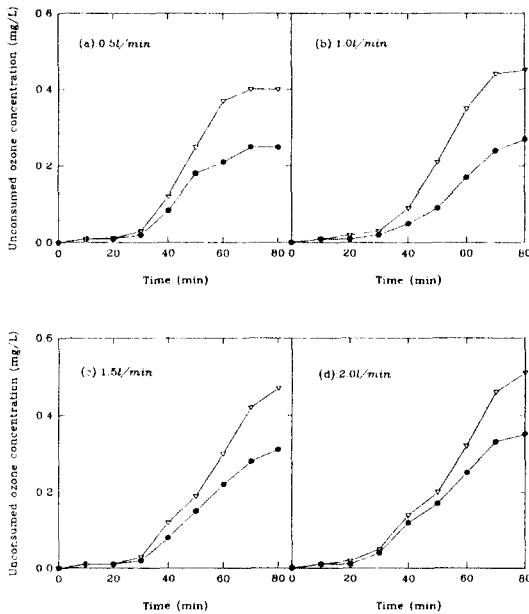


Fig. 7. Variations of unconsumed ozone concentrations with time in each reactor. (●): PCR, (▽):BCR.

는 (d)는 (c)와 비슷한 형태를 보였으며, 반응 50분 정도에서 안정화되었다. 정상 상태에서 PCR의 페놀 폐수의 유출 농도는 6.05 mg/l로 그림 (c)에서보다 페놀 농도가 1.15 mg/l 더 유출되고 있음을 알 수 있다.

정상 상태에서의 주입 오존 유량의 증가에 따른 페놀의 유출 농도 및 제거 효율은 Fig. 6 (a), (b)와 같다. 즉, 유입되는 오존 기체의 유량이 0.5~2.0 l/min으로 증가함에 따라 유출되는 페놀의 농도는 PCR인 경우 1.75 mg/l에서 6.05 mg/l까지 증가하여 제거 효율이 96.5%에서 87.9%로 8.6%정도 감소함을 보였다. 반면 BCR인 경우도 오존 유량이 2.0 l/min에서 처음 조건보다 10.5%정도 페놀 제거 효율이 감소함을 보였다. 그러나 전체적으로 두 반응기를 비교해 보면 PCR이 BCR보다 우수하였다.

유출되는 페놀의 농도와 주입되는 오존의 유량에 대한 정상 상태에서 관계식을 구하면 다음과 같다

$$\ln \frac{P_i}{P_f} = 0.970 \frac{Rt}{F^{1/3}} \text{ for PCR}$$

$$\ln \frac{P_i}{P_f} = 0.840 \frac{Rt}{F^{1/3}} \text{ for BCR}$$

여기서 P_i : 유입 페놀 농도(mg/l), P_f : 유출 페놀

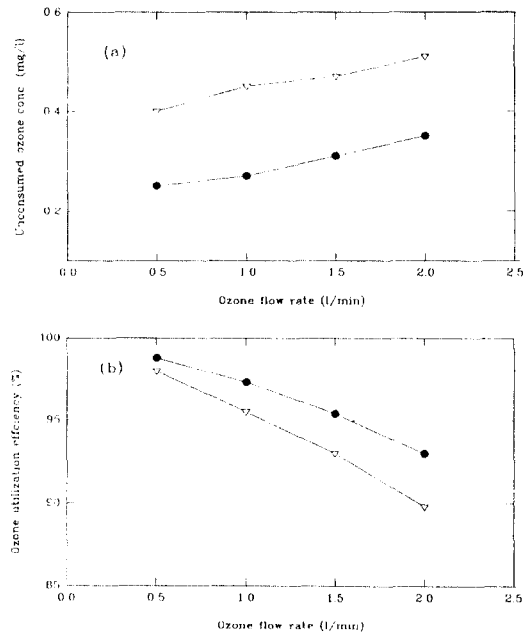


Fig. 8. Comparisons of unconsumed ozone concentrations (a) and ozone utilization efficiencies (b) with ozone flow rates in each reactor (●): PCR, (▽): BCR.

농도(mg/l), R: 오존주입율 (mol O_3 /mol phenol. min), t: 시간(min), F: 주입 오존 유량 (l/min).

(2) 미분해 오존 농도의 비교

오존의 총 주입량을 일정하게 유지하면서 오존 기체의 유량과 농도를 변화시켜 측정된 미분해 오존 농도 변화는 Fig. 7 (a)~(d)와 같다.

오존 기체의 유량을 0.5 l/min, 오존 농도를 20 mg/l로 하였을 경우, 방출되는 미분해 오존 농도를 측정된 결과는 (a)와 같다. 미분해 오존의 농도는 실험 시작 후 40분까지는 미량 배출되는 것을 알 수 있는데 이것은 미분해 오존 농도도 기포의 입자의 크기가 작아 기·액 접촉이 잘 이루어져 미분해 오존 농도가 0.1 mg/l의 낮은 농도로 방출됨을 확인할 수 있다. (a)에서 처럼 유출 페놀 농도가 일정해지는 40분 이후부터는 방출되는 오존 기체도 PCR인 경우 0.25 mg/l, BCR인 경우 0.4 mg/l로 일정하였다.

오존 기체의 유량을 1.0 l/min, 오존 농도를 10 mg/l로 주입하였을 때, 방출되는 미분해 오존 농도를 시간에 따라 측정된 결과를 (b)에 나타내었다. 오존 기체 주입 후 30분부터 미분해 오존이 방출되었고, 정상 상태에서 배출되는 미분해 오존 기체의 농

도는 PCR일 경우 0.27 mg/l로 97.3%의 제거 효율을 보였으며, BCR은 95.5%를 보였다.

오존 기체의 유량을 1.5 l/min, 오존 농도를 6.7 mg/l로 하여 주입한 경우, 유출되는 미분해 오존 농도 변화 모습을 (c)에 나타내었는데 실험 실시후 50분쯤에 정상 상태에 도달하여 PCR은 미분해 오존 농도가 0.31 mg/l로 95.4%의 이용 효율을 보여, BCR보다도 1.4%정도 높은 이용 효율을 보였다.

오존 기체의 유량을 2.0 l/min, 오존 농도를 5 mg/l로 하였을 때, 유출되는 미분해 오존 농도의 변화를 (d)에 보여주고 있다. 정상 상태에서 PCR에서 배출되는 미분해 오존농도는 0.35 mg/l로 BCR인 0.51 mg/l보다 0.16 mg/l정도 낮게 방출되었으며, 오존 이용 효율면에서도 3.2%정도 우수하였다.

정상 상태에서의 주입 오존 유량의 증가에 따른 방출되는 미분해 오존 농도 및 이용 효율을 정리하면 Fig. 8 (a), (b)와 같다. 즉, 유입되는 오존의 유입 유량에 따라 페놀의 분해 효율과 오존 이용 효율을 비교하여 볼 때, 유입 오존 기체 유량의 증가에 따라 기포의 크기가 증가함으로 인하여 오존 기체의 기체 표면적의 감소로 인하여 기·액 접촉 기회가 감소하게 됨으로 오존 이용 효율이 감소하였으며, 두 반응기의 비교에서도 충전된 담체의 효과로 인하여 PCR이 BCR보다 오존 이용율면에서 약 2~4%정도 우수하게 나타났다.

IV. 결 론

연속적인 페놀폐수의 오존 처리시 기액접촉방법에 의한 최적의 반응기와 유입 오존 유량 등 실제 산업화의 적용시 기초적인 자료를 제시하고자 본 연구에서는 연속식 PCR과 연속식 BCR을 제작하여 각 운전 조건에 따른 처리특성 및 두 반응기의 처리 성능을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 페놀폐수의 오존 처리시 기·액 접촉 방법에 따라 향류식이 페놀 제거 효율과 오존 이용 효율면에서 병류식보다 우수하였으며, 반응기 측면에서도 PCR이 BCR보다 향류나 병류에서 페놀 제거 효율과 오존 이용 효율이 우수하였다.

2) 유입되는 오존 기체의 유량이 0.5 l/min에서 2.0 l/min으로 증가함에 따라 페놀 제거 효율은 8.

5~10.5%정도 감소하였고, 오존 이용 효율도 두 반응기에서 6~8%정도 감소하였다. 유출되는 페놀의 농도와 주입되는 오존의 유량에 대한 정상 상태에서 관계식은 다음과 같았다.

$$\ln \frac{P_i}{P_t} = 0.970 \frac{Rt}{F^{1/3}} \text{ for PCR}$$

$$\ln \frac{P_i}{P_t} = 0.840 \frac{Rt}{F^{1/3}} \text{ for BCR}$$

결론적으로 오존을 이용한 페놀폐수의 처리시 충전물을 충전한 연속식 PCR이 연속식 BCR보다 모든 처리면에서 우수하였고, 향류식과 병류식에서 향류식이 우수하였다. 즉, 연속식 향류 충전탑 반응기에서 낮은 주입 오존 유량의 조건에서 오존을 이용한 페놀폐수 처리에 적합한 것으로 사료된다.

참고문헌

- 1) Li, K.Y. : A Kinetic Study of Ozone-Phenol Reaction in Aqueous Solutions, *J. of AIChE.*, Vol.25, No.4, 583-590(1979).
- 2) 환경관리연구소 : '95환경산업총람, 210-211(1995).
- 3) 保健社會部, 飲用水 業務便覽, 20(1991).
- 4) 金容大 : 페놀廢水の 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集, 298-303(1994).
- 5) 金英煥, 金水福, 廢水處理裝置, 金塔, 166-179(1989).
- 6) Beltran, F.J, Encinar, J.M. and Garcia-Araya, J.F. : Ozonation of o-Cresol in Aqueous Solutions, *Wat. Res.* Vol. 24, No.11, 1309-1316(1990).
- 7) Whitlow, J.E. and Roth, J.A. : Heterogeneous Ozonation Kinetics of Pollutants in Wastewater, *Envir. Prog.*, Vol.7, 52-57(1988).
- 8) 吳現濟 : 오존을 利用한 高度淨水處理 工程, 尖端環境技術, 12-23(1994).
- 9) 安武 重雄 : 廢水處理におけるオゾン利用, 用水と廢水, Vol. 34, No. 4, 315-320(1992).
- 10) Somiya, I. : Ozonation of Organic Substances in Water and Wastewater Treatment and By-products, *Korean Society of Environmental Engineers*, 13-25(1990).
- 11) Roth, J.A., Moench, W.L., Kenneth, J. and Debalak, A. : Kinetic Modeling of the Ozonation of Phenol in Water, *WPCF*, Vol. 54, No.135-139(1982).