

화학적산화 및 생물학적처리법에 의한 사진폐액의 처리

정경훈 · 최형일*

조선대학교 자연과학대학 환경학과, *조선대학교 공과대학 환경공학과

Treatment of Photographic Wastewater by Chemical Oxidation and Biological Treatment process

Kyung-Hoon Cheong and Hyung-Il Choi*

Department of Environmental Science, *Department of Environmental Engineering,
Chosun University, Kwangju, Korea

ABSTRACT

A laboratory experiments were performed to investigate the treatment of photographic processing wastewater by chemical oxidation and biological treatment system. The effect of reaction conditions such as hydrogen peroxide dosage, ferrous sulfate dosage and pH on the COD removal in Fenton oxidation were investigated. The optimal dosage of hydrogen peroxide was 2.58 M and 3.87 M for the developing and fixing process wastewater, respectively. The Fenton oxidation was most efficient in the pH range of 3-5 and the optimal condition for initial reaction pH was 5 for a developing process wastewater. With iron powder catalyst, the COD for a developing process wastewater was removed in lower pH than with ferrous sulfate catalyst. The removal efficiency of COD for refractory compounds such as Diethyleneglycol, Benzylalcohol, Hydroxylamine Sulfate, Ammonium Thiosulfate, Ammonium Ferric EDTA and Disodium EDTA in the photographic wastewater was found than 90% except Potassium Carbonate. When the photographic processing wastewater after pretreatment by Fenton oxidation was treated with batch activated sludge process, the addition of KH_2PO_4 as a phosphorous compound improved the removal efficiency of COD. During the continuous biological treatment of developing and fixing process wastewater after pretreatment by Fenton oxidation, the effluent COD concentration less than 100 mg/l was obtained at 0.425 and 0.25 kg-COD/m³ · d, respectively.

Keywords : Chemical oxidation, Fenton oxidation, Photographic wastewater, Biological treatment

I. 서 론

사진 현상소에서 배출되는 폐수로는 현상, 표백, 정착공정에서 발생하는 폐액과 세척공정에서 발생하는 수세폐수로 크게 나눌수 있으며 사진폐액은 고농도의 유기 및 무기 약제를 포함하고 있다. 일반적으로 사진폐액의 처분은 전문처리업자에게 위탁되어 銀 등의 유기물을 회수한 후에 drum dryer를 이용하여 증발 농축시켜 처리하고 있는 실정이다. Drum dryer를 사용하는 경우에는 심한 악취문제를 유발할 뿐만 아니라 폐액중의 고농도의 황성분 때문에 파이프 등이 손상 되기도 한다.

사진 폐액은 COD가 25,000~80,000 mg/l이며 BOD는 8,000~12,000 mg/l로 생물학적으로 처리 곤란한 난분해성 물질이기 때문에 사진폐액을 처리 하기 위해서는 생물학적처리법보다는 화학적처리법을 적용하는 것이 바람직한 것으로 검토되고 있다.¹⁾

화학적처리법은 반응속도가 빠르며, 탈색 및 탈취 효과가 있고 단시간에 고농도의 오염물질을 처리할 수 있어서 공장폐수의 처리 및 폐수의 재이용 분야에 널리 이용되고 있다. 화학적 산화제로는 오존, 과산화수소, 과망간산칼륨, 염소 및 이산화염소 등이 널리 쓰이고 있으나 특히 산업폐수의 처리에 쓰이는 염소화합물은 2차 오염물질을 부생할 우려가 있기

도 하다. 그러나 과산화수소는 그 자체는 산화력이 약하나 철 촉매하에서는 강력한 산화력을 나타내는 OH 라디칼기가 발생되며 이 OH 라디칼기가 유기물의 산화반응에 관여한다. 이것은 Fenton 산화반응으로 알려져 있다.²⁾ Fenton 반응 후에는 2차 오염물질이 생성되지 않기 때문에 난분해성 물질을 화학적으로 처리한 후에 생물학적으로 처리할 수 있는 잇점도 있다. 이러한 Fenton 산화반응을 적용한 예로서는 페놀폐수,^{3,4)} 염색폐수,^{5,6)} 클로로벤젠,⁷⁾ 프린터 제조공정의 폐수⁸⁾ 및 사진폐수⁹⁾ 등을 들 수 있으나, 생물학적 난분해성 물질인 사진폐수를 Fenton 처리한 후에 생물학적 처리 가능성을 조사한 연구는 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 생물학적으로 처리가 곤란한 사진폐액을 처리하기 위하여 화학적 산화법인 Fenton반응을 이용하였으며, Fenton 산화반응시 COD제거율에 미치는 pH, 과산화수소 및 철염 주입량 등의 영향을 조사하고 또한 생물학적처리 가능성을 검토하기 위하여 Fenton 산화 후의 처리액에 대한 인의 첨가에 미치는 영향 및 생물학적 연속처리 실험을 행하였다.

II. 재료 및 방법

1. Fenton 산화반응

Fenton 산화실험은 1 l의 비이커에 일정량의 시료를 넣고 H_2SO_4 로 pH를 조절한 후 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 일정량 투입하였으며, Jar tester로 교반(200 rpm)하면서 H_2O_2 (함량 : 35%)를 주입하였다. 반응 종료 후 NaOH로 반응을 정지시키고 동시에 생성된 Fe를 수산화철로서 침전시킨 다음 상정액을 GF/C filter로 여과 한 후에 여액을 분석하였다.

2. 생물학적 처리

1) 회분식 실험

회분식 실험은 투명 아크릴로 제작한 반응기(부피: 500 ml)에 활성슬러지를 넣고 Fenton 산화처리한 현상폐액 및 정착폐액을 투여하여 반응기 밑부분에서 공기를 공급하면서 실험을 행하였다

2) 연속식 실험

연속식 실험장치는 Fig. 1과 같이 투명한 아크릴로 제작한 반응조(1 l)와 침전조로 구성되어 있다. 반응조에는 반응조 밑부분에서 diffuser로 폭기하였으며 침전조 상부에는 활성슬러지가 월류하지 못하

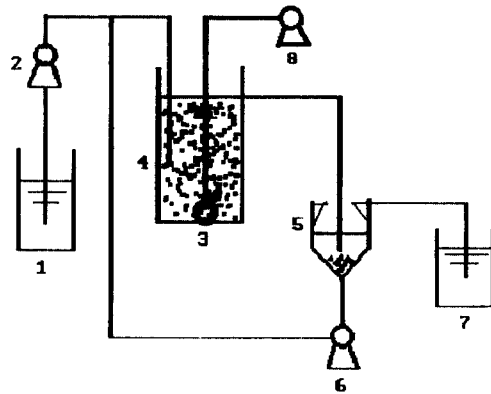


Fig. 1. Schematic diagram of activated sludge treatment system.

도록 역원추의 구조로 되어 있다. 또한 침전조에서 활성슬러지의 축적을 방지하기 위하여 교반(20 rpm) 하였다. 유입폐수는 정량펌프에 의해 반응조로 유입되고 침전조에서 고액분리가 이루어지며 반응율은 100%로 하였다. 반응조는 현상액과 정착액을 처리하기 위하여 2조를 제작하였다.

실험기간 동안 반응조의 MLSS는 약 3000 mg/l로 유지시켰으며 4일에 1회 MLSS를 측정하여 증가된 분 만큼 잉여슬러지로서 배출시켰다. 유입수 및 반응조의 pH는 여러단계의 HCl과 NaOH로 조절하였다.

3. 분석방법

COD_{Cr}(이하 COD)는 DR-4000 Spectrophotometer (HACH, U.S.A., Reactor Digestion Method)를 사용하여 420 nm에서 측정하였다.¹⁰⁾ pH 측정은 pH meter (TOA Co, HN-20S)를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. H_2O_2 주입량에 따른 COD 제거율

Fig. 2는 사진현상폐액(A)과 정착폐액(B)의 H_2O_2 주입량에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. 현상폐액인 경우 pH 5로 조절하고, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 는 35.72 mM이 되도록 주입하였으며, H_2O_2 는 0.645M~2.58M 까지 주입하였다. 반응시간은 예비실험결과 실험개시 2시간 이후부터는 COD 제거율이 거의 일정하였기에 2시간으로 하였다.

실험초기의 COD는 26,000 mg/l이며 H₂O₂ 주입량이 0.645, 1.935, 2.580M일때 COD 제거율은 각각 75.8, 76.4, 79.8%로 H₂O₂ 주입량이 증가할수록 COD 제거율은 증가하는 현상을 나타냈다.

정착폐액인 경우 pH는 5이며, FeSO₄ · 7H₂O는 89.3mM이 되도록 주입하였으며, H₂O₂는 0.645~5.16M이 되도록 주입하였다. 반응시간은 2시간이며 반응초기 COD는 64,000 mg/l이다. H₂O₂ 투여량이 0.645, 1.290, 1.935, 2.58, 3.87, 5.16M일 때 COD 제거율은 각각 64.3, 63.0, 70.6, 73.2, 75.0, 72.7%로 H₂O₂ 주입량이 3.87M까지는 H₂O₂ 주입량이 증가할수록 COD 제거율이 증가하였으나, H₂O₂ 5.16M일때는 COD 제거율이 감소하였다.

Eisenhauer¹¹⁾와 Sims¹²⁾는 과산화수소 주입량이 많을수록 반응속도와 처리효율은 증가한다고 하였으며, 오 등⁶⁾은 염색폐수의 Fenton처리에서 마찬가지로 과산화수소의 주입량이 증가할수록 처리효율은 증가하나 어느 이상의 농도에서는 처리효율에 큰 변

화가 없음을 나타내었다. 현상폐액인 경우 H₂O₂투여량이 증가할수록 COD 제거율이 증가하였고, 정착폐액인 경우에는 H₂O₂ 3.87M을 투여하였을 때 COD 제거율이 가장 높았으며, H₂O₂ 5.16M일 때는 COD 제거율이 떨어졌다. 이는 和田 등⁸⁾이 잔류 과산화수소 때문에 COD가 증가한다고 보고한 바와 같이 본 실험에서도 주입된 H₂O₂ 5.16M에서는 유기물과 반응하고 남은 H₂O₂가 COD로 나타나기 때문에 제거율이 감소한 것으로 사료된다.

한편 반응개시전에 적자색이던 현상폐액은 반응개시와 함께 흑갈색이 되었다가 반응이 진행됨에 따라서 갈색 또는 황색으로 변화하였으며, 반응종료 후에는 무색으로 변화하여 반응의 진행을 눈으로 관찰할 수가 있었다.

2. FeSO₄ · 7H₂O 주입량에 따른 COD 제거율

Fig. 3은 사진현상폐액(A)와 정착폐액(B)의 FeSO₄ · 7H₂O의 주입량에 따른 COD 제거율을 나타

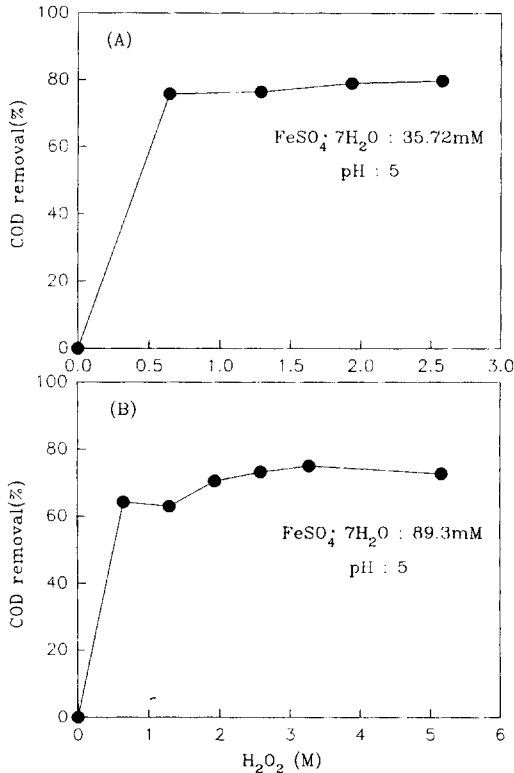


Fig. 2. Effect of H₂O₂ dosage on COD removal for color developing (A) and color print fixing (B) process wastewater.

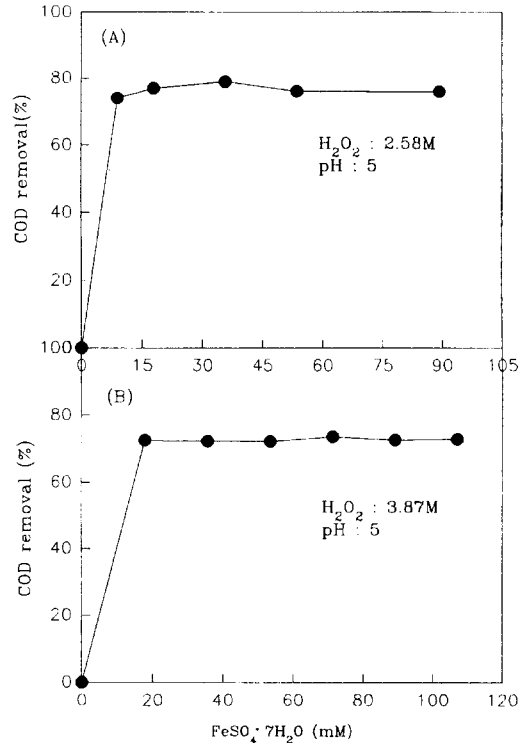


Fig. 3. Effect of FeSO₄ · 7H₂O dosage on COD removal for color developing (A) and color print fixing (B) process wastewater.

낸 것이다. 현상폐액인 경우 pH는 5이고 H_2O_2 는 2.58M이 되도록 주입하였으며, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 는 8.93mM~89.3mM이 되도록 주입하였다.

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 8.93, 17.86, 35.7, 53.6, 89.3mM이 되도록 주입하였을 때 COD 제거율은 각각 74.0, 77.0, 79.0, 76.2, 76%로 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 35.7mM일 때 COD 제거율이 가장 높았으나, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 53.6mM이상에서는 COD 제거율이 거의 일정하였다.

정착폐액의 경우 pH는 5이고, H_2O_2 는 3.87M이며, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 는 17.86mM~107.2mM까지 주입하였다. 본 실험의 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 주입량 조건하에서의 COD 제거율은 72.5~72.8%로 거의 비슷한 제거율을 보였다. Merz 와 Waters,¹²⁾ Walling와 Kats¹³⁾은 가능한한 Fe^{2+}/RH 유기물 비를 낮게 유지할 필요가 있다고 보고하였고, Fe^{2+} 를 과량으로 주입하면 역효과가 나타나며 이는 OH 라디칼이 과잉의 Fe^{2+} 와 반응하기 때문이라고 설명하였다. 또한 Fe^{2+} 의 주입량을 증가시키면 처리효율이 증가하다가 어느 한계를 넘으면 처리효율이 완만하게 떨어진다고 하였다. 본 실험에서는 현상폐액인 경우 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 35.7mM 이상에서는 이러한 현상이 나타났으나 정착폐액인 경우에는 나타나지 않았다.

3. pH에 따른 COD 제거율

Fenton 산화반응의 pH의 의존성을 알아보기 위하여 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 및 H_2O_2 의 양을 일정하게 한 상태에서 각각의 pH에서 COD 제거율을 조사하였다.

Fig. 4는 현상폐액의 pH변화에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. H_2O_2 는 2.58M, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 는 35.72mM이 되도록 하였으며 pH는 2~7로 조절하였다.

반응전 COD는 26,000 mg/l이며, pH 2~7에서 COD 제거율은 56.2~82.0%로 pH 3~5일 때 COD 제거율이 높은 경향을 나타내고 있고, pH 5 일 때 가장 높음을 알 수 있다.

和田 등⁸⁾은 프린트기판 제조공정의 폐수를 대상으로 Fenton 처리하였을 때 최적 pH 범위는 2~4로 보고하였으며, 소¹⁴⁾는 침출수에 대한 Fenton 산화반응시 pH 3이 최적 조건임을 보고하였다. 또한 오 등⁹⁾은 Fenton산화에 의한 염색폐수의 처리에서 최적 pH가 3~5임을 나타내었다.尹永 등⁹⁾은 사진폐액의 Fenton 산화처리시 pH 1에서 4까지는 COD 제거율에 있어서 현저한 차이는 없으나 높은 pH에서는 충분히 산화처리가 되지 않음을 보고하

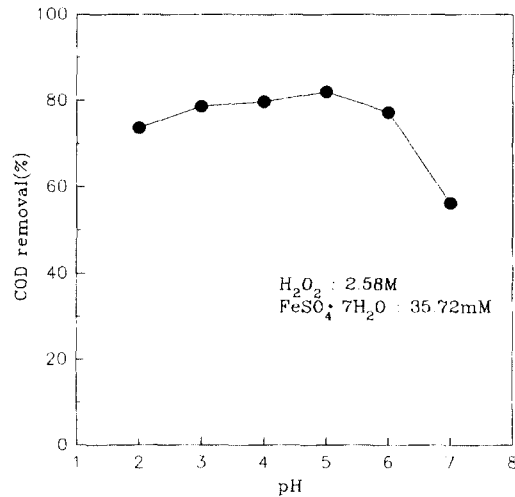


Fig. 4. Effect of pH on COD removal for color developing process wastewater.

였으며, 이것은 철(II) 이온이 수산화 철(III)이 되어 침전되기 때문에 Fenton시약으로서 기능할 수 없는 것으로 보고하였다. 즉, pH가 증가할수록 OH 라디칼이 생성되는 전위는 증가하지만 $FeOH_2S$ 과 $FeOH_2S$ 의 침전에 의해 촉매의 양이 감소하게 되어 처리효율은 떨어지게 되며 반대로 pH가 0쪽으로 감소하면 OH 라디칼의 발생되는 반응의 전위가 작아져 OH 라디칼생성이 어렵게 되어 촉매의 기능은 떨어지는 것으로 생각된다. 이처럼 Fenton산화에 있어서는 처리하고자 하는 시료의 특성에 따라 적정 pH 범위는 제한적으로 존재할 것으로 예측되며, 본 실험의 사진폐액을 대상으로 한 경우에는 Fenton 산화반응의 최적 pH는 5이고 범위는 pH 3~5로 볼 수 있다.

4. Iron Powder 주입에 따른 COD 제거율

Fenton 산화반응시 철 촉매로서 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 가 널리 사용되고 있다. 본 실험에서는 철 촉매인 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 대신에 iron powder를 사용하여 촉매로서의 가능성을 조사하였다. 현상폐액(COD: 26,000 mg/l)에 H_2O_2 2.58M을 주입하여, 여기에 iron powder를 5000 mg/l이 되도록 하였으며, pH는 2~7로 조절하여 반응시켰다. Fig. 5에 Iron powder를 촉매로 사용하였을 때의 pH에 따른 COD 제거율을 나타내었다. pH 2~7일 때 COD 제거율은 58~78%이며 pH 4일 때 78%로 가장 제거율이 높았다. Fig. 4에서 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 촉매로 하였을 때는 최적

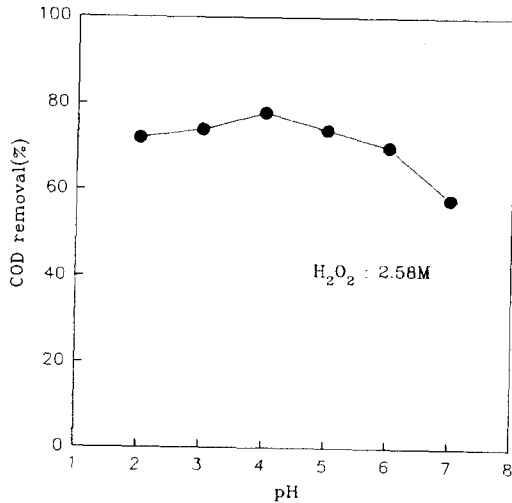


Fig. 5. Effect of pH on COD removal for color developing process wastewater using iron powder (5000 mg/L).

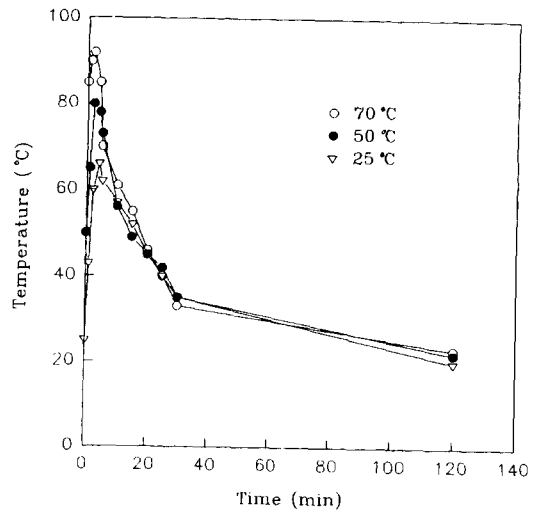


Fig. 6. Time course of temperature for color developing process wastewater. Reaction conditions : H₂O₂ : 2.58M, FeSO₄ · 7H₂O : 35.92mM.

pH가 5이었으나 iron powder를 사용하였을 때는 FeSO₄ · 7H₂O를 사용하였을 때보다 최적 pH 값이 낮았다.

이처럼 iron powder를 사용할 때의 최적 pH가 낮은 것은 和田 등⁸⁾의 보고에서처럼 iron powder를 사용하는 경우 Fenton 반응에 필요한 Fe²⁺이온이 pH가 낮을수록 용출이 쉽게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 또한 和田 등⁸⁾은 난분해성 COD 함유 물질의 Fenton 산화반응에서 iron powder를 촉매로 사용하였을 때 FeSO₄ · 7H₂O를 촉매로 사용하는 것 만큼이나 비슷한 처리효율을 나타냈으며, 이는 iron powder가 철이온 뿐만 아니라 반응 용액중에 분산하여 철분과 과산화수소 사이에서 Fenton 반응을 일으켜 COD를 저감시킨다고 보았다.

본 실험에서는 반응용액 중의 Fe 농도를 측정하지 않아 FeSO₄ · 7H₂O를 촉매로 사용하였을 때와 직접적인 비교는 할 수 없지만 사진폐액을 Fenton 산화 반응시킬 때 iron powder가 촉매로서의 기능을 확인할 수 있었다.

5. 반응 온도에 따른 COD 제거율

Fig. 6, 7은 초기 반응온도에 따른 온도변화와 COD 제거율을 나타낸 것이다. FeSO₄ · 7H₂O는 53.58mM, H₂O₂는 2.58M, pH 5의 조건에서 각각 초기 반응온도 25, 50, 75°C로 조절하여 실험을 행하였다.

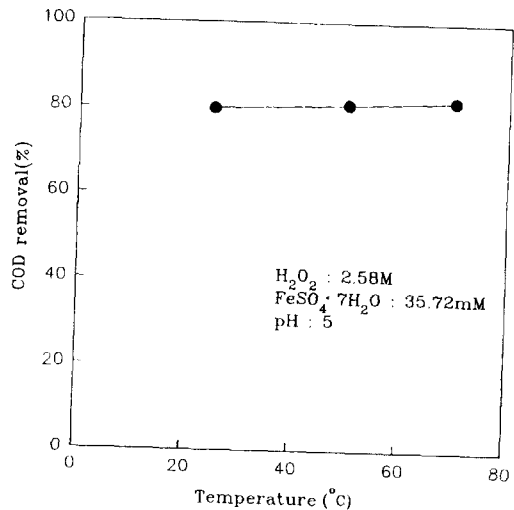


Fig. 7. Effect of reaction temperature on COD removal for color developing process wastewater.

반응이 시작됨과 동시에 온도가 상승하기 시작하여 반응 5분 후에는 초기온도 25, 50, 75°C에 있어서 각각 66, 80, 92°C까지 상승하였으며 그 후 점차 감소하여 반응 30분 후에는 반응액의 온도가 약 35°C로 같은 온도에 도달하였고, 반응 2시간 후의 반응액의 온도는 실온의 온도와 비슷한 25°C였다.

한편 Fenton 반응 2시간 후의 COD 제거율을 보

면 초기 반응액 온도 25, 50, 75°C에 있어서 각각 78, 79, 80%로서 초기 반응액 온도에 상관없이 COD 제거율은 거의 같았다.

原田 등¹⁵⁾은 트리할로메탄 생성의 억제방법에 관한 연구에서 산화반응은 온도가 높을수록 반응속도가 빠르나 너무 높을 경우 과산화수소 분해가 빨리 일어나 생성된 OH 라디칼이 유기물 산화에 기여하지 못할 수도 있으며, 상온에서도 산화반응이 잘 진행된다고 보고하였다. 또한 水丸 등¹⁶⁾도 화학반응은 일반적으로 온도가 상승하면 반응속도가 크며 실제의 처리 프로세스에서 온도제어가 가능하다면 수온을 높게하여 처리하는 것이 바람직하다고 보고하였고, 伊永 등⁹⁾은 초기 반응온도가 높을수록 처리효율이 높고 반응온도가 낮을수록 처리효율이 낮음을 보고하였다.

본 실험에서는 초기 반응온도에 상관없이 2시간후의 COD 제거율은 큰 차이가 없었다.

6. 사진폐액 함유물질의 Fenton 산화반응

사진폐액에는 여러종류의 화학물질이 함유되어 있으며 필름 제조회사에 따라 또는 사진현상소마다 사용하는 화학물질과 양이 다를 수 있다.

본 실험에서는 사진폐액의 함유물질로서 城田 등¹⁷⁾의 生物活性炭에 의한 사진폐액의 처리와 洪 등¹⁸⁾의 廢水排出施設 표준원단위 조사연구(II)의 사진폐액에 함유되어 있는 화학물질을 선정하여 Fenton 산화반응을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 8과 같다.

현상폐액에 함유되어 있는 물질로는 Diethyleneglycol, Benzylalcohol, Potassium Carbonate, Hydroxylamine Sulfate를, 정착폐액에 함유되어 있는 물질로는 Ammonium Thiosulfate, Ammonium Ferrie EDTA, Disodium EDTA를 선정하였다. 각각의 화학물질을 5000mg/l가 되도록 조제하였으며, pH 5, FeSO₄ · 7H₂O 17.86mM, H₂O₂ 1.290M이 되도록 주입하여 반응시켰다. 현상폐액에 함유되어 있는 물질의 Fenton 산화반응을 보면 본 실험의 조건에서는 Potassium Carbonate를 제외하고 80~90%의 COD 제거율을 나타냈으며 Potassium Carbonate인 경우에는 약 45%의 제거율을 나타내었다. 한편 정착폐액에 함유되어 있는 물질인 경우에는 Disodium EDTA가 98.4%, Ammonium Thiosulfate이 90.7%이며 Sodium Thiocyanate는 89%의 제거율을 나타내었다.

伊永 등⁹⁾은 사진폐액중의 난분해성 물질로서

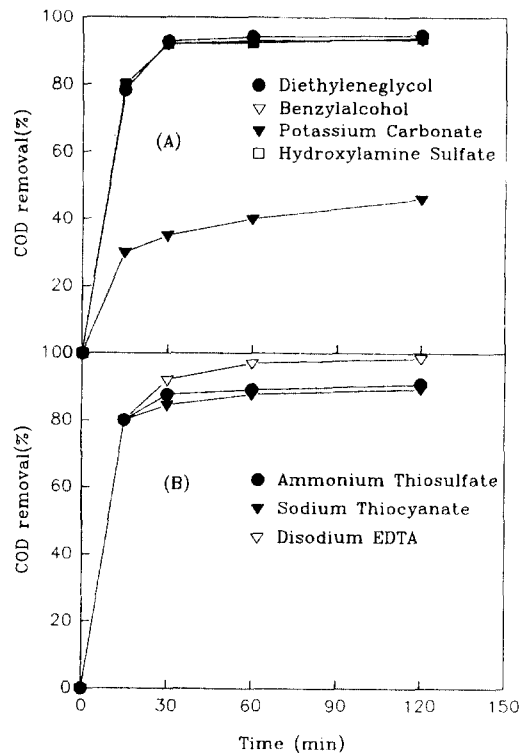


Fig. 8. Time course of COD removal for refractory compounds contained in color developing (A) and color print fixing (B) process wastewater.

Benzylalcohol, Phenidone, Hydroquinone을 선정하여 Fenton 산화반응 시킨 결과 97%의 높은 COD 제거율과 함께 반응 중간체에 대해서 확인은 못했지만 COD가 상당히 제거되는 것으로 보아 유해물질이 생성될 가능성은 희박하다고 보고하였다. 그러나 사진폐액 중에는 Potassium Carbonate처럼 여러 다른 난분해성 물질이 함유되어 있기 때문에 몇 종류의 함유물질만을 처리한 결과를 가지고 사진폐액이 Fenton반응에 의해 완전히 처리된다고 볼 수 없기 때문에 이후 보다 자세한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

7. 생물학적 처리

사진폐액의 현상폐액과 정착폐액의 COD는 각각 26,000 mg/l와 6,4000 mg/l로 매우 높기 때문에 생물학적처리법 단독으로 처리하는 데에는 어려움이 많다. 화학적처리를 하더라도 원래 사진폐액 자체의 농도가 높기 때문에 화학적 처리에서 80%이상의

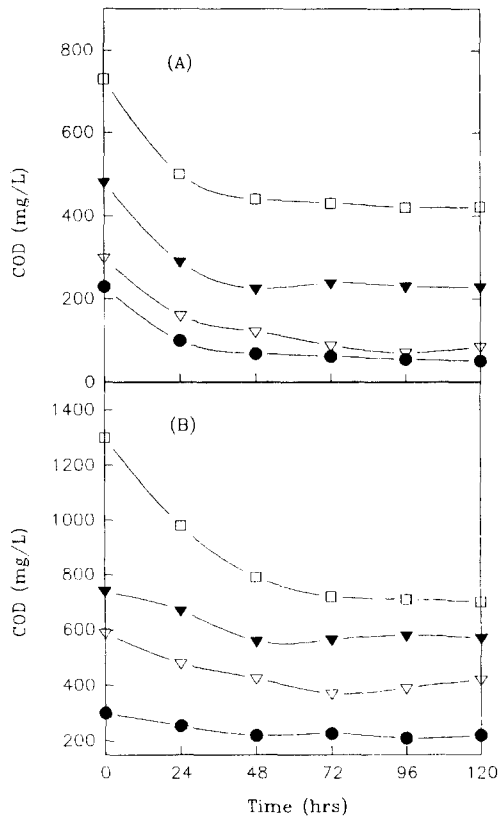


Fig. 9. Time course of COD value in various initial concentration by activated sludge for color developing (A) and color print fixing process wastewater after pretreatment by Fenton oxidation.

COD 제거율을 나타내어도 처리수 농도는 높을 수 밖에 없다.

본 실험에서는 사진폐액을 전처리로서 화학적 처리인 Fenton 산화반응을 시킨 후에 상등액을 다시 농도를 저감시키고자 생물학적처리를 행하였다.

현상폐액은 H_2O_2 2.58M, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 35.7mM, pH 5의 조건에서, 정착액은 H_2O_2 3.87M, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 89.3mM, pH 5의 조건에서 처리한 상등액을 생물학적처리의 유입수로 하였다.

Fenton 산화반응 후의 현상폐액 및 정착폐액의 평균 COD는 각각 3,900 mg/l와 9,170 mg/l이다. Fig. 9는 활성슬러지를 사용하여 전처리한 현상폐액과 정착폐액의 농도에 따른 COD 처리결과를 나타낸 것이다. 현상폐액은 5.34~16.9배 희석하였으며, 정착폐액인 경우에는 7~30.6배 희석하였다. 현상폐액

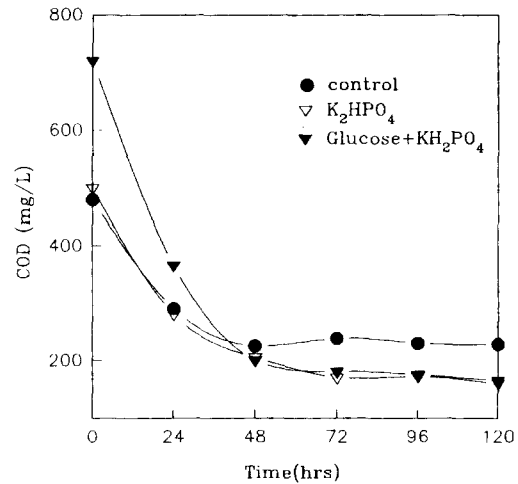


Fig. 10. Effect of phosphate and glucose on COD treatment by activated sludge.

과 정착폐액 모두 실험 2일까지만 분해되고 이후부터는 거의 분해되지 않았다. 현상폐액에 있어서 실험 120시간 까지의 분해율을 보면 초기 COD 농도 230, 300, 480, 730 mg/l일 때 각각 77.8, 71.7, 52, 42%로 희석율이 클수록 제거율이 높았으며, 정착폐액인 경우 초기 COD 농도 300, 590, 740, 1,300 mg/l일 때 제거율은 26.7, 28.8, 22.9, 46.1%로 현상폐액 보다 COD 제거율이 낮았다.

Fig. 10은 현상액을 콘트롤로 하고 현상폐액에 KH_2PO_4 를 첨가하였을 때와 글루코스와 KH_2PO_4 를 첨가하였을 때의 COD변화를 나타낸 것이다.

본 실험에서 전처리한 현상폐액인 경우 질소량 T-N로서 평균 197 mg/l이며 T-P는 평균 3.7 mg/l로서, BOD : N : P가 100 : 5.1 : 0.09로 인 성분이 매우 낮았다. 따라서 본 실험에서는 BOD : N : P가 100 : 5 : 1이 되도록 KH_2PO_4 를 현상폐액에 첨가하여 실험을 행하였다.

사진폐액에는 난분해성 물질이 고농도로 함유되어 있기 때문에 활성슬러지에서 사진폐액을 기질로 사용하였을 때에는 탄소원이 모자랄 것으로 예상하여 글루코스를 첨가한 계에 대해서도 실험을 행하였다. 실험 120시간 후의 KH_2PO_4 를 첨가한 반응조에서 COD 제거율은 68%로 콘트롤 반응조의 COD 제거율 52%보다 약 16%정도 제거율이 높았으며, 글루코스와 KH_2PO_4 를 첨가한 계에 있어서도 KH_2PO_4 를 첨가한 계와 비슷한 처리효율을 나타내었다. 글루코스와 KH_2PO_4 를 첨가한 계에서는 글루코스의 첨가

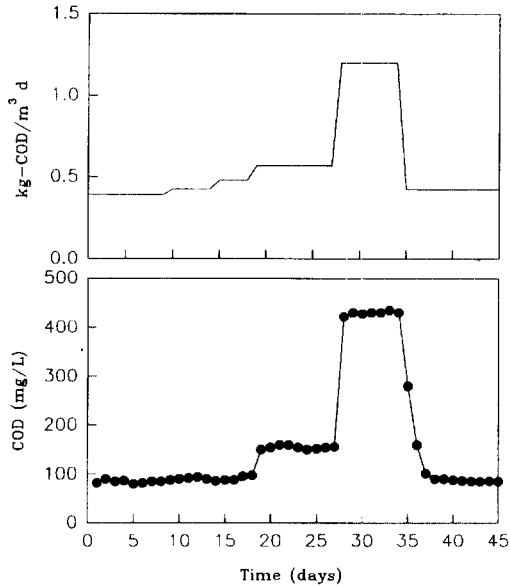


Fig. 11. Changes of organic loading rates and effluent COD concentrations during continuous treatment by activated sludge for color developing process wastewater.

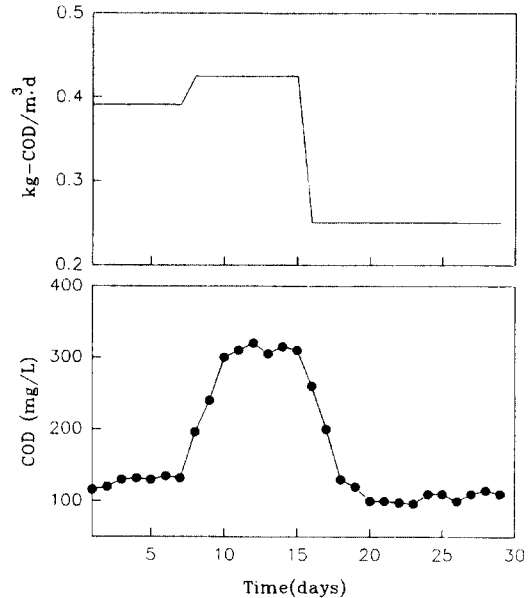


Fig. 12. Changes of organic loading rates and effluent COD concentrations during continuous treatment by activated sludge for color developing process wastewater.

로 인해 초기 COD 값이 높은 것으로 사료된다.

본 실험의 결과 전처리한 사진폐액의 생물학적 처리에 있어서는 외부에서의 다른 탄소원을 투입 할 필요가 없으며, 또한 적어도 COD : N : P가 100 : 5 : 1이 되도록 인을 투여하는 것이 바람직하다고 판단된다. 이후의 전처리한 사진폐액의 연속실험에서는 KH₂PO₄를 첨가하여 실험을 행하였다.

Fig. 11는 화학적으로 전처리한 현상폐액의 연속 처리를 나타낸 것이다. 초기 COD는 391.4 mg/l이며 HRT는 1일로 하였고, 유기물부하는 유량을 일정하게 하고 농도를 높여가면서 증가시켰다.

실험개시 때의 유기물부하는 0.391 kg-COD/m³·d이며 실험 8일 후에는 0.425 kg-COD/m³·d로 증가시켰다. 유기물부하 0.391 kg-COD/m³·d에서의 COD 제거율은 78.3%이며 유기물부하 0.425 kg/m³·d에서는 78.5%이었다. 실험 19일 후 유기물부하를 다시 0.57 kg-COD/m³·d로 증가시켰을 때 COD 제거율은 72.9%이었으나, 유출수 평균 COD가 154 mg/l로 증가하였으며, 유기물 부하 1.20 kg-COD/m³·d에서는 유출수 COD가 429 mg/l까지 증가하였다. 유출수 농도의 증가로 인해 유기물부하를 0.425 kg-COD/m³·d로 내려서 운전하였을 때 유출수 COD는 점차

감소하여 평균 87 mg/l로 100 mg/l이하로 안정하게 처리할 수 있었다.

Fig. 12은 전처리한 정착폐액의 연속처리 결과를 나타낸 것이다. 초기 COD는 480 mg/l이며 HRT 1일로하여 실험을 시작하였다. 실험초기 유기물부하는 0.39 kg-COD/m³·d이며, 이 때 유출수 COD는 127 mg/l로 73%가 제거 되었다. 실험 8일 후 유기물 부하를 0.425 kg-COD/m³·d로 증가 시켰으나 유출수 COD는 311 mg/l로 높아졌다. 다시 유기물부하를 실험초기 부하보다도 낮은 0.25 kg-COD/m³·d로 내려 운전하였을 때 유출수 COD는 평균 100 mg/l로 되었으나 정착폐액은 화학적처리를 한 후에 생물학적처리를 하더라도 좀처럼 처리되지 않음을 알 수 있었다.

이처럼 현상폐액을 화학적처리를 한 후에 생물학적처리를 하면 유기물부하 0.48 kg-COD/m³·d에서 COD 100 mg/l이하의 유출수를 얻을 수 있지만, 정착 폐액인 경우에는 유기물부하 0.425 kg-COD/m³·d에서도 유출수 COD가 높기 때문에 정착액을 처리하고자 할 때에는 생물학적처리외에 다시 화학적처리를 한다든지 또는 활성탄 흡착에 의한 처리를 고려할 필요가 있다고 사료된다.

IV. 결 론

사진 현상소의 현상공정과 정착공정에서 배출되는 사진폐액을 처리하기 위하여 화학적처리와 생물학적처리 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 현상폐액의 Fenton 산화반응시 최적 H_2O_2 주입량은 2.58M이고 정착폐액인 경우에는 3.87M이었다.
2. Fenton 산화반응의 적정 pH는 3~5이고 최적 pH는 5이었다.
3. Iron powder는 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 대신 촉매로서 사용 가능하였으며 최적 pH는 4이었다.
4. 초기 반응온도에 상관없이 COD 제거율은 거의 같았다.
5. 사진폐액에 함유되어 있는 난분해성 물질을 Fenton 산화처리한 결과 Potassium Carbonate를 제외하고 80~90%의 제거율을 얻을 수 있었다.
6. Fenton 전처리 현상폐액을 생물학적으로 처리할 때 인을 첨가하면 COD제거율을 높일 수 있었으며, 생물학적 연속처리에서는 현상액인 경우 유기물 부하 0.425 kg-COD/ $m^3 \cdot d$ 에서 유출수 COD 100 mg/l이하를 얻을 수 있었으나, 정착액인 경우에는 유기물부하 0.25 kg-COD/ $m^3 \cdot d$ 에서 달성되었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 및 1995년도 조선대학교 우수연구센터의 기기 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 和田洋六: 水のオイグル, 地人書館, 28, 1992.
- 2) H. J. H. Fenton: Oxidation of Tartaric Acid in the Presence of Iron, J. Chem. Soc.(Brit), **65**, 892-899, 1984.
- 3) Y. P. Wang, : Effect of Chemical Oxidation on Anaerobic Biodegradation of Model Phenolic Compounds, Environ. Sci. Technol., **64**(3), 268-273, 1992.
- 4) A. F. Sims: Phenol oxidation with hydrogen peroxide, Effluent and Water Treatment Journal, **21**(3), 109-112, 1981.
- 5) 北尾高嶺, 八橋亮介: Fenton 試薬による 染料の脱色 水処理技術, **17**, 735-739, 1976.
- 6) 오동규, 윤태일: Fentons Reagent를 이용한 염색폐수의 처리, 대한환경공 학회지, **13**(2), 123-132, 1991.
- 7) D. L. Sedlak and A. W. Andren: Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent, Environ. Sci. Technol., **25**, 777, 1991.
- 8) 和田 洋六, 直井 利之, 本間 隆夫: 鐵分過酸化水素酸化難分解性 COD成分 含有廢水酸化處理, 水環境學會誌, **16**(12), 892-897, 1993.
- 9) 伊永 隆史, 竹内 文章, 黒瀬 節夫, 明道 勉, 高橋 照男: フェントン法による寫眞廢液の酸化分解, 水質汚濁研究, **12**(4), 233-238, 1989.
- 10) Hach company: DR-4000 Spectrophotometer Procedures Manual, 449, 1995.
- 11) H. R. Eisenhauer: Chemical Removal of ABS from Wastewater effluents, J. WPCF, **37**(11), 1567~1577, 1985.
- 12) J. H. Merz and W. A. Waters: Some oxidations Involving the free hydroxy radical, J. Chem. Soc., **93**, 2427-2433, 1949.
- 13) C. Walling and S. Kato, : The oxidation of Alcohols Fenton's reagent. The effect cupper ion, J Am. Chem. Soc., **93**(17), 4275-4281, 1971.
- 14) 소정화: Fenton법에 의한 침출수 처리, 조선대학교 대학원 석사 학위 논문, 1995.
- 15) 原田省三: Trihalomethana生成の抑制方法, Japan Kokai Tokkyo koho, JP 87273098, 529~531, 1987.
- 16) 水丸隆雄, 北尾高嶺: Fenton試薬を用いた 廢水の化學酸化處理に 關する 基礎的研究, 下水道協會誌, **18**(207), 20-29, 1981.
- 17) 成田久岳, 岸野拓男, 浮田正夫, 中西弘: 生物活性炭における寫眞廢液の處理, 水質汚濁研究, **14**(10), 700-708, 1991.
- 18) 홍정선 외: 폐수배출시설 표준원단위 조사연구, 144, 1989.