대한위생학회지. 제15권 제2호(2000)
Korean J. Sanitation. Vol. 15. No. 2, pp34~40(2000)

오존을 이용한 혼산폐수처리에 관한 청정기술개발 및 재이용 물질 회수에 관한 연구

김 재 우
경원전문대학 환경공업과

On the Recycling Substances and a Clean Technology Development for the Treatment of Mixed Acid Waste Water with Ozone

Jae-Woo Kim
Department of Environmental Engineering, Kyungwon Junior College.

Abstract

In the tungsten industry, molybdenum wire which used as the center supporter for coil shape tungsten wire was removed.

Nitric acid dissolution method which used prevalently up to the present, takes nitric acid as major component and use noxious material such as sulfuric acid and hydrochloric acid remove molybdenum wire which used as center supporter by dissolve selectively within the range of no damage on tungsten wire.

Mixed acid waste water occurred to the process were difficult to be decomposed by the conventional methords. This mixed acid waste water was treated by ozene, and It was obtained useing possible by-product through the treatment waste water.

For the three reactors with the same volume ; Blank reactor, Disturbance plate reactor, Packed-bed reactor ; the results were as follows :

For the blank reactor COD removal efficiency in the pH = 4 (HRT : 6hr) was 28.5%, COD removal efficiency in the pH = 7 (HRT : 6hr) was 28.6%, and COD removal efficiency in the pH = 10 (HRT : 6hr) was 27.8%.

For the disturbance plate reactor COD removal efficiency in the pH = 4 (HRT : 60Min.) was 86.5%, COD removal efficiency in the pH = 7 (HRT : 60Min.) was 84.4%, and COD removal efficiency in the pH = 10 (HRT : 60Min.) was 86.8%.

For the packed-bed reactor COD removal efficiency in the pH = 4 (HRT : 40Min.) was 76.0%, COD removal efficiency in the pH = 7 (HRT : 40Min.) was 81.3%, and COD removal efficiency in the pH = 10 (HRT : 40Min.) was 84.6%.

After O_3 treatment using possible by-product(Na_2SO_4) was 150g/ℓ.

I. 서 론

인류의 역사상 최대의 발명품인 빛은 텅스텐선(Tungsten wire)의 길이와 두께에 따라 빛의 강도를 조절할 수 있다.

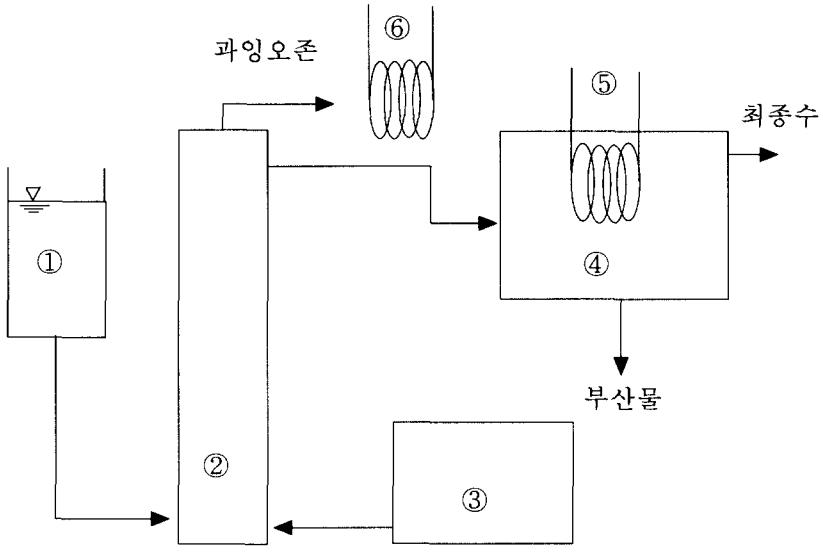
이러한 텅스텐선을 보다 작은 부피로 존재하기 위하여 텅스텐선을 코일형태로 만드는데, 이런 코일형 텅스텐선을 만들기 위하여는 중심지지대로 몰리브덴선(Molybdenum wire)을 사용하며, 이 중심지지대로 사용한 몰리브덴선은 텅스텐선에 아무런 피해 없이 제거하여야 코일형 텅스텐선을 만들 수가 있다. 이때 몰리브덴선을 제거하기 위하여 질산, 염산, 황산을 혼합한 혼산을 이용한다[1~3]. 이렇게 하여 발생된 폐수는 강산이며, 현재까지 처리하기가 곤란한 난 분해성 폐수로 분류되어 왔었다[4,5]. 따라서 본 연구에서는 이러한 난 분해성 폐수인 혼산폐수를 오존을 이용하여 처리할 수 있는 반응기를 개발하고자 한다. 특히 같은 크기의 3가지 서로 다른 반응기 즉 반응기 내부에 아무런 장치가 없는 빈 반응기(Blank reactor)와 유체 흐름 방해판이 부착된 반응기(방해판 반응기 : Disturbance plate reactor)와 유체 흐름 방해판 사이의 공간에 세라믹 재질의 충진물이 충진된 반응기(충진물 반응기 : Packed-bed reactor)를 각각 제작하여, pH, 반응시간, COD 제거율, 사용된 오존의 량 등등을 서로 비교하여, COD 제거율이 양호한 반응기를 개발하고, 이곳에서 처리한 처리수에서 사용 가능한 부산물인 황산나트륨(Na_2SO_4)를 생산하여 보다 경쟁력이 큰 폐수처리시설을 개발하고자 한다.

II. 실 험

1. 실험장치

Fig. 1.은 본 실험에 사용된 반응시스템의 모식도를 나타낸 것이다.

Fig. 1.에서 나타낸 것과 같이 본 실험에 사용된 반응시스템은 크게 5가지로 나눌 수가 있다. 첫째로 처리하고자 한 혼산폐수의 pH를 조절할 수 있는 중화조 탱크가 있으며, 둘째로 중화조 탱크에서



1. Neutralization tank
2. Mian reactor
3. O_3 Generator
4. Sub reactor
5. Cooling equipment
6. Heating equipment

Fig. 1. Schematic diagram of the process.

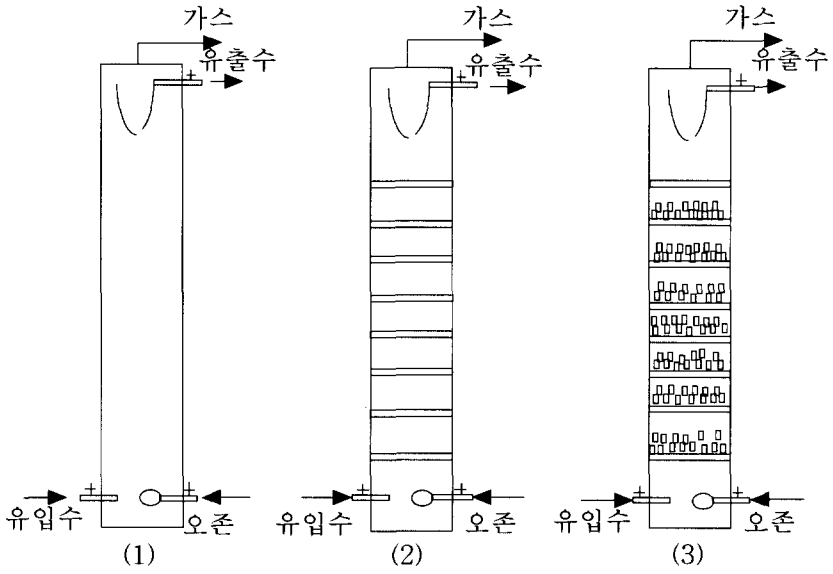
공급되는 혼산폐수를 오존에 의하여 처리할 수 있는 주반응기가 있으며, 셋째로 건조공기를 이용하여 오존을 발생시키는 장치인 오존발생장치가 있고, 넷째로 주반응기에서 미 반응후 배출되는 배기가스(오존포함)는 반응기 상부에 위치한 배기 가스관으로 배출되어 별도로 설치한 가열장치를 통과함으로써 잔류 오존을 완전히 파괴한 후 공기중에 배출시킨 미 반응 오존처리장치가 있고, 다섯째로 주반응기에서 오존처리 한 유출수를 냉각장치가 부착된 부반응기로 공급하여, 이곳에서 사용 가능한 부산물을 효율적으로 생산할 수 있게 제작한 부반응기로 구분할 수 있다.

Fig. 2.는 주반응기를 크게 3가지로 분류하여 제작한 각각의 반응기에 대한 대략적인 설계도이다.

즉 첫 번째 반응기는 빈 반응기(Blank reactor)이며, 반응기 내부에는 아무것도 장착 시키지 않은 반응기이다. 두 번째 반응기는 방해판 반응기(Disturbance plate reactor)로써 기체 상태인 오존과 액체 상태인 폐수가 접촉 시간을 길게 하기 위하여 반응기 내부에 10㎝ 간격으로 서로 다른 2종류의 유체 흐름 방해판을 교대로 부착 시킨 반응기이다. 세 번째 반응기는 충진물 반응기(Packed-bed reactor)로써 두 번째 반응기인 부착 반응기 내부에 유체흐름 방해판과 방해판 사이의 공간에 1/3정도 세라믹 재질의 충진물을 충진 시킨 반응기를 각각 제작 하였다. 또한, 주반응기는 직경(10㎝)×높이(100㎝) (총 유효용량 7,8ℓ)이며, 반응성을 지켜볼 수 있는 아크릴제질로 제작하였으며, 반응기 하단부에는 산기관 필터를 설치하였고, 혼산폐수와 오존은 반응기 하부에서 상부로 흐를 수 있도록 상향류식으로 공급하였으며, 오존의 량은 30g/hr으로 균등하게 공급하여 실험하였다..

2. 실험조건

본 연구에서는 중화조 탱크에서 혼산 폐수를 3종류(pH = 4, 7, 10)로 각각 조절한 후 오존발생장치가 부착된 주 반응기에 pH가 4, 7, 10으로 된 각각의 혼산 폐수를 상향류식으로 주입시켜 COD를 감소시키고, 주 반응기 상단부에서 유출되는 유출수를 부 반응기에 유입시켜, 이곳에서 부산물인 황



1. Blank reactor
2. Disturbance plate reactor
3. Packed-bed reactor

Fig. 2. Schematic diagram of the mian reactor for the three reactors.

산나트륨($Na_2SO_4 \cdot xH_2O$: 한국과학기술연구원 특성분석센타 의뢰)을 응결 침출시킴으로써 난 분해성 강산성 폐수인 혼산 폐수를 용이하게 처리함은 물론 사용가치가 충분히 있는 부산물을 생산하였다.

3. 실험분석방법(오존발생량 측정)[6]

두 개의 밀폐된 용기에 2% KI용액 1ℓ를 각각 채운 후, Sampler통해 오존화 공기의 유량을 확인하면서 정확히 5분간 KI용액에 접촉시킨다. 오존이 KI용액을 통과하면 요오드가 유리되어 노란색으로 변색되면서 점점 짙어진다. 정확히 5분을 통과시킨 후 2,000mℓ(두개의 용기안에 용액을 합하여 하나의 용기로 만듬)로 합하여 황산을 가해 pH를 1~2로 맞춘 뒤 0.1N 티오황산나트륨으로 적정한다. 색깔이 옅어지기 시작하면 1%의 전분용액을 2~3mℓ 넣고, 계속 적정하여 무색이 될 때가 종말점이며, 소비된 티오황산나트륨량으로부터 오존발생량을 계산한다.(청색 → 무색)

* 오존발생량 계산

O_3(mg/hr)=0.1N-$Na_2S_2O_3$소비량×factor×2.4×12

여기서 : 2.4 ; 0.1N-$Na_2S_2O_3$ mℓ = O_3 2.4mg

12 ; 5분을 60분으로 환산

* 오존 측정에 관한 반응식

$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$

$3O_3 + KI \rightarrow KIO_3 + 3O_2$

$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3K_2SO_4 + 3I_2 + 3H_2O$

$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_4 + 2NaI$

Ⅲ. 결과 및 고찰

난 분해성 폐수로 분류된 혼산폐수를 처리하기 위하여 오존을 사용하였으며, 액체인 혼산 폐수와 기체인 오존의 접촉면적을 양호하게 하기 위하여 다음과 같이 3 종류의 주 반응기를 제작하여 각각을 실험하였다.

1. 빈 반응기(Blank reac

Fig. 3.은 빈 반응기(Blank reactor)에서 반응시간에 대한 COD값을 pH가 4, 7, 10인 경우를 서로 비교하였다. Fig. 3에서 나타낸 것과 같이 반응시간이 6시간 지난 후 COD값은 pH = 4 일 때 COD값은 216mg/ℓ이고, pH = 7 일 때 COD값이 222mg/ℓ 이었으며, pH = 11일 때는 COD값이 213mg/ℓ 이었다. 그리고 반응시간이 6시간 이후에도 COD값은 더 이상 감소되지 않았다. 이러한 처리수의 COD값은 배출허용농도인 120mg/ℓ이하인 값에 크게 못 미친다.

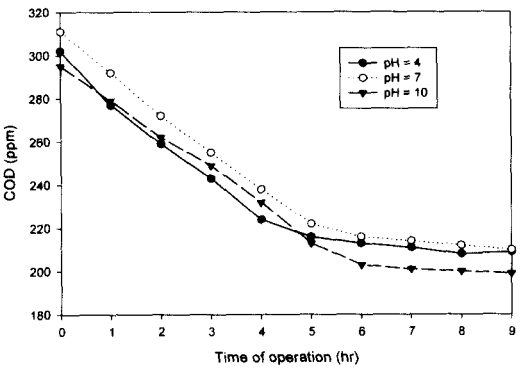


Fig. 3. Vriation of COD with time of operation by pH in blank reactor.

Fig. 4.는 빈 반응기(Blank reactor)에서 pH의 변화에 대하여 반응시간에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 4.에서 나타낸 것과 같이 빈 반응기에서는 반응시간이 6시간 경과 후 pH = 4에서 COD 제거율이 28.5%이었으며, pH = 7에서

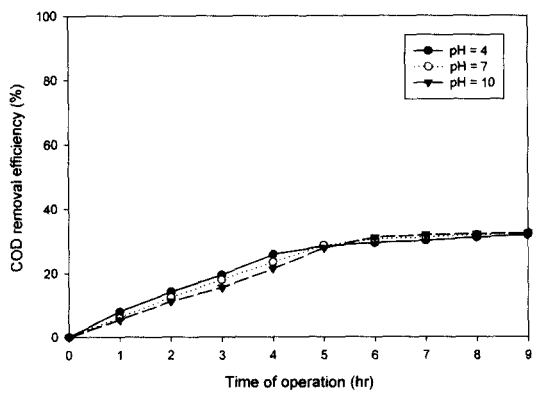


Fig. 4. Variation of COD removal efficiency with time of operation by pH in blank reactor.

COD제거율이 28.6%이었으며, pH = 10에서는 COD제거율이 27.8%이었다. 이는 일반적인 탱크 즉 반응기에서는 액체인 폐수와 기체인 오존의 접촉시간이 매우 짧기 때문에 오존발생기에서 발생되는 오존이 분해되면서 발생되는 발생기 산소의 기능을 제대로 못하고 공기 중으로 유출되어, 장시간(6시간) 동안 반응하여도 COD제거효율이 28% 정도 밖에 안 되었다고 사료된다.

2. 방해판 반응기 (Disturbance plate reactor)

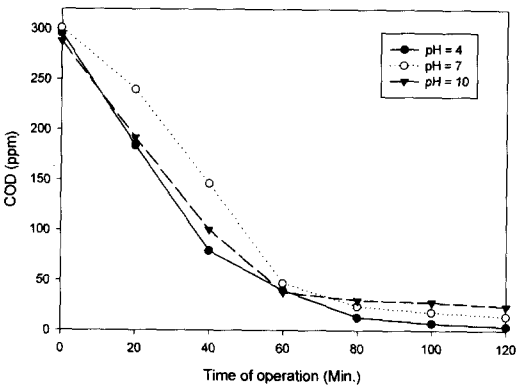


Fig. 5. Variation of COD with time of operation by pH in the disturbance plte reactor.

Fig. 5.는 액체인 혼산 폐수와 기체인 오존의 접촉 시간을 보다 좋게하기 위하여 유체 흐름 방해판을 부착시킨 방해판 반응기(Disturbance plate reactor)에서 pH = 4, 7, 10일 때 반응시간에 대한 처리수의 COD값을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 나타낸 것과 같이 반응시간이 60분이 지난 후 pH = 4 일 때 COD값은 40㎎/ℓ이고, pH = 7 일 때 COD제거율은 47㎎/ℓ 이었으며, pH = 11일 때는 COD값이 38㎎/ℓ이었다. 그리고 반응시간이 60분 이후에도 COD값이 상당히 많이 감소되었다. 반응시간이 60분이 지난 후 COD 배출허용기준인 120 ㎎/ℓ보다 상당히 작은 값을 나타내었다.

Fig. 6.은 방해판 반응기(Disturbance plate reactor)에서 pH의 변화에 대하여 반응시간에 따른

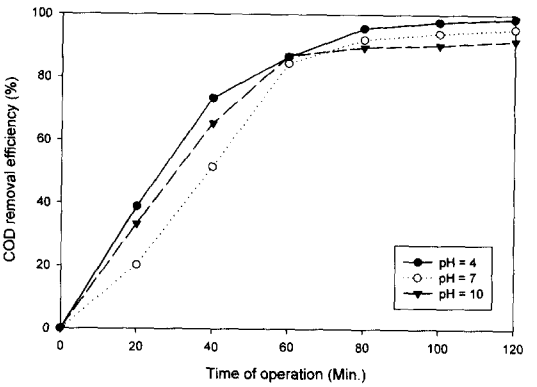


Fig. 6. Variation of COD removal efficieny with time of operation by pH in the Disturbance plate reactor.

COD 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 6.에서 나타낸 것과 같이 방해판 반응기에서는 반응시간이 60분이 경과 후 pH = 4에서 COD 제거율이 86.5%이었으며, pH = 7에서 COD제거율이 84.4%이었으며, pH = 10에서는 COD제거율이 86.8%이었다. 이는 방해판 반응기에서는 액체인 폐수와 기체인 오존의 접촉시간이 상당히 효율적으로 접촉하기 때문에 오존발생기에서 발생되는 오존이 분리되면서 발생되는 발생기 산소의 기능이 재대로 일어나기 때문이라고 생각된다.

3. 충진물 반응기 (Packed-bed reactor)

Fig. 7.은 액체인 혼산 폐수와 기체인 오존의 접촉 시간을 보다 좋게하기 위하여 유체 흐름 방해판을 부착시킨 충진물 반응기(Packed-bed reactor)에서 pH = 4, 7, 10일 때 반응시간에 대한 처리수의 COD값을 나타낸 것이다.

Fig. 7.에서 나타낸 것과 같이 반응시간이 40분이 지난 후 pH = 4 일 때 COD값은 78㎎/ℓ이고, pH = 7 일 때 COD제거율은 57㎎/ℓ 이었으며, pH = 11일 때는 COD값이 49㎎/ℓ이었다. 그리고 반응시간이 40분 이후에도 COD값이 상당히 많이 감소되었다. 또한 반응시간이 40분이 지난 후 COD 배출허용기준인 120㎎/ℓ 보다 상당히 작은 값을 나타내었다.

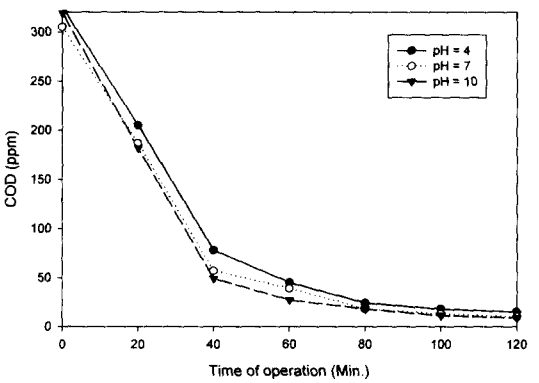


Fig. 7. Varition of COD with time of operation by pH in the Packed-bed reactor.

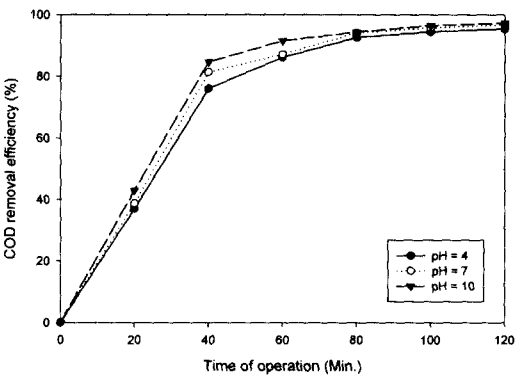


Fig. 8. Variation of COD removal efficieny with operation by pH in the Packed-bed reactor.

Fig. 8.는 충진물 반응기(Disturbance plant reactor)에서 pH의 변화에 대하여 반응시간에 따른 COD 제거율을 나타낸 것이다. Fig. 8.에서 나타낸 것과 같이 충진물 반응기에서는 반응시간이 40분이 경과 후 pH = 4에서 COD 제거율이 76%이었으며, pH = 7에서 COD제거율이 81.3%이었으며, pH = 10에서는 COD제거율이 84.6%이었다. 이는 충진물 반응기에서는 방해판 반응기 보다 액체인 폐수와 기체인 오존의 접촉시간이 상당히 효율적으로 접촉하기 때문에 오존발생기에서 발생되는 오존이 분리되면서 발생되는 발생기 산소의 기능이 훨씬 더 효율적으로 일어나기 때문이라고 생각된다.

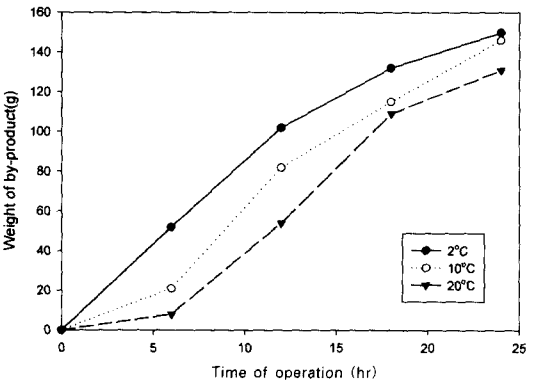


Fig. 9. Variation of weight by-product with time of opertion by temp. from treatment water

Fig. 9.는 혼산 폐수를 오존으로 처리한 처리수로부터 온도의 변화에 대한 부산물인 황산나트륨($Na_2SO_4 \cdot xH_2O$) 결정체로 생성되는 량과 반응시간과의 관계를 나타낸 것이다.

Fig. 9.에서 나타낸 것과 같이 처리수 온도를 2±1℃에서는 반응시간이 6시간 이후부터 결정체가 생성되었으며, 24시간 반응한 후 처리수 1ℓ에 대하여 황산나트륨 결정체가 150g이 생성되었으며, 처리수 온도를 10±1℃에서는 반응시간이 12시간 이후부터 결정체가 생성되었으며, 24시간 반응한 후 처리수 1ℓ에 대하여 황산나트륨 결정체가 146g이 생성되었고, 처리수 온도를 20±1℃에서는 반응시간이 12시간 이후부터 결정체가 생성되었으며, 24시간 반응한 후 처리수 1ℓ에 대하여 황산나트륨 결정체가 120g이 석출되었다. 따라서 난 분해성 폐수인 혼산 폐수를 처리하고, 또한 사용 가능한 부산물인 황산나트륨을 생성하는데 있어서, 처리수의 온도 조건은 낮을수록 많은 량의 결정체를 얻을 수 있었으며, 부산물 석출되는 반응시간은 24시간 정도가 필요함을 알 수 있었다.

Ⅳ. 결 론

코일형 텅스텐선을 생산하기 위하여 중심지지대로 몰리브덴선을 이용하는데, 이렇게 이용된 몰리브덴선은 용해시켜 텅스텐선과 분리시켜야 되는데, 이 과정 중 몰리브덴선을 용해시키는 과정에서 발

생되는 혼산폐수를 처리하기 위하여 같은 크기의 3가지 종류의 반응기 즉 빈 반응기, 방해판 반응기, 충진물 반응기에 대하여 실험결과는 다음과 같다.

1. 3종류의 반응기에 대한 실험 결과 :
   1) 빈 반응기에 대하여 pH = 4(HRT : 6시간)에서 COD 제거율 : 28.5%, pH = 7(HRT : 6시간)에서 COD 제거율 : 28.6%, pH = 11(HRT : 6시간)에서 COD 제거율 : 27.8% .
   2) 방해판 반응기에 대하여 pH = 4(HRT : 60분)에서 COD 제거율 : 86.5%, pH = 7(HRT : 60분)에서 COD 제거율 : 84.4%, pH = 11(HRT : 60분)에서 COD 제거율 : 86.8% .
   3) 충진물 반응기에 대하여 pH = 4(HRT : 40분)에서 COD 제거율 : 76.0%, pH = 7(HRT : 40분)에서 COD 제거율 : 81.3%, pH = 11(HRT : 40분)에서 COD 제거율 : 84.6% .
2. 반응기의 COD 제거율과 COD 배출허용농도 면에서 본다면, 3종류의 반응기 중 충진물 반응기(Packed-bed reactor)가 양호하나, 반응기의 청소 및 사후 관리적 인 면에서는 방해판 반응기(Disturbance plate reactor)가 유용하다고 사료된다.
3. 사용 가능한 부산물인 황산나트륨($Na_2SO_4 \cdot xH_2O$)은 처리수 수온이 2±1℃에서 24시간 방치 한 후 혼산 폐수 1ℓ당 150g이 생성된다.

참 고 문 헌

1. 이시가와 미사오, "관구용코일 필라멘트의 몰리브덴심선의 용해방법", 대한민국 특허청, 특허공보 제528호, 공고번호 80-1407, 1980.
2. Glaze, W.H., "Pilot scale evaluation of photolytic ozonation for trihalomethane precursor removal", Report of cooperative agreement CR-808825, U.S. Environmental protection agency, Municipal evironmental research laboratory, cincinnati, OH., June. 1984.
3. Peyton. G.R. and Glaze, W.H., "Mechanism of photolytic ozonation", In photo-chemistry of evironmental aquatic systems, R.G. Zika & W.J. Cooper, Eds., ACS symposim series 327, pp.76~88.(Washington, DC : Am. Cherm. Soc., 198 6).
4. Taube, H., "Photochemical reactions of ozone in solution", Trans. Faraday So-c., 53 : 656, 1957.
5. Edgar W. Harlan, Jeremy M. Berg, and R. H. Holm, "Thermodynamic fitness of molybdenum (IV, VI) complexes for oxygen atom transfer reactions, including those with enzymatic substrates", J. Am. Chem. Soc. 108, 6992-7000, 19 -86.
6. J.M. Taylor, "Some characteristics of ozene in relation to treatment", J. Institution of Water Engineers, 1(1947).