

## Bacillus subtilis를 이용한 폐수처리 효과연구: 오존의 영향을 중심으로

박 영 규  
대전대학교 화학공학과<sup>1)</sup>

### Study of wastewater-treatment's efficiency using *Bacillus subtilis*: with an effect of ozonation

Young-G. Park  
Department of Chemical Engineering, Daejin University

#### Abstract

Advanced oxidation of wastewater was studied with a purpose to remove TOC and color by the ozone-assisted Fenton reaction. The optimal conditions were determined by hydrogen peroxide and ozone concentrations. Experimental results indicate that the ozone treatment after Fentons process was found to provide very efficient removal efficiency in the process, avoiding the exclusive ozone treatment. The combined process of ozone in the Fenton oxidation respectively was increased removal efficiencies of 10.7% in comparison with exclusive Fenton oxidation. Also, the treatments of ozone after Fenton's oxidation respectively had increased the removal efficiencies of 16.0%. As a result, the treatment of ozone after Fentons oxidation had the best removal efficiency of approximately 96%. Removal efficiency of color was significantly increased as much as 26% by the advanced Fenton's oxidation in comparison with exclusive Fenton's oxidation. The removal efficiencies in the biological treatment using *Bacillus subtilis* after Fenton's oxidation and after Fenton's and ozone's oxidation were increased by 14% and 19% respectively. Although these combined *Bacillus subtilis*-assisted Fenton's oxidation was determined to be effective method to treat the dyeing wastewater in an economic point of view, the choice of wastewater treatment can be varied depending on water quality.

Key Word: Fenton's oxidation, ozonation, biological treatment

#### I. 서 론

염색폐수와 같은 난분해성 폐수를 처리하기 위해서는 일차적으로 응집침전을 이용한 폐수처리 공정이 일반적으로 가장 널리 사용하는 물리화학적 처리 방법이다<sup>1)</sup>. 화학응집제에 의한 응집침전법은 흡착 및 전하의 중화, 응집, 입자간 가교결합의

1. Corresponding author  
E-mail: ypark@road.daejin.ac.kr  
Tel: 031-533-1970-1 Fax: 031-536-6676

메카니즘에 의해 오염물질의 제거반응이 일어나며, 특히 철이나 알루미늄과 같은 금속성염을 이용한 응집반응에서는 흡착 및 전하의 중화에 의한 응집 메카니즘이 주를 이루고 있다. 투입되는 화학응집제로서 고분자 응집제 및 황산알루미늄, 황산철, 수산화나트륨 등의 응집제는 폐수의 성상에 따라 사용 응집제의 양이 달라지며 침강속도와 발생하는 슬러지의 양이 문제가 되고 있다.

염색폐수의 경우는 기존의 응집침전처리 방법 이외에도 화학적인 산화방법에 의한 폐수 처리하는 방안이 산·학의 여러 분야에서 연구되어 왔다. 이러한 화학적 산화방법은 오존, 과산화수소 등의 산화제를 이용하는 방법과 이들 산화제를 병용하여 산화력을 높히거나 화학적인 산화처리방법 후에 2차 처리를 실시하는 방법 등이 연구되고 있다. 여기서 오존은 강력한 산화제로서 어떤 화합물과는 폭발적으로 산화반응하는 반면에 경우에 따라서는 반응이 매우 더디게 나타날 수도 있다.

이러한 오존처리를 보완하기 위하여 오존이 분해될 때 발생하는 OH라디칼은 오존보다 산화력이 높고 유기물과의 반응성도 높아 오존의 단독공정을 보완할 수 있다. 그러므로 OH 라디칼의 반응을 보완하는 방법이 필요하다. 흔히 산화처리방법을 보완하기 위하여 고급산화 처리방법 중 폐수처리에 많이 사용하는 방법으로는 UV와 오존<sup>2)</sup>, UV와 과산화수소<sup>3)</sup>, 오존과 과산화수소<sup>4)</sup> 등을 이용하는 방법이 주로 검토되고 있다. 또한 과산화수소와 철염을 이용하는 펜톤산화법에 의한 폐수처리가 염색폐수처리 과정에서 많이 적용되고 있다<sup>1)</sup>. 그러므로 본 논문에서는 기존의 펜톤산화법에 의한 폐수 처리방법에 오존을 동시에 적용하는 경우를 처리방법으로 고려하고 있다.

본 논문에서 사용하는 염색폐수는 난분해성 유기화합물을 다량 함유한 폐수로서 기존의 생물학적 처리방법도 중요하지만 산화반응에 의한 처리방법을 함께 적용하는 것이 효과적이다. 이와같은 난분해성 폐수를 처리하기 위해서 일차적으로 시도된 펜톤산화에 의한 처리방법이 이미 발표<sup>1)</sup>된 적이 있고 이를 바탕으로 좀 더 효과적인 처리방법을 모색하기 위해서 기존의 폐수처리장에서 적용 가능한 박테리아를 이용하는 것 뿐 만 아니라

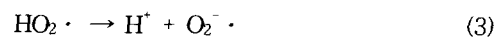
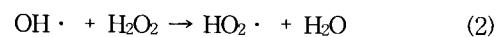
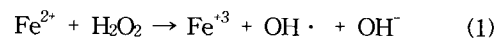
인위적으로 *Bacillus subtilis*균주를 주입하여 처리하는 방법을 모색하게 되었다.

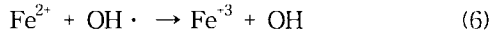
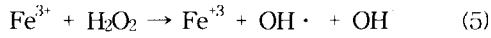
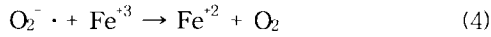
본 연구에서 사용될 염색폐수와 같은 난분해성 폐수는 기존의 응집침전처리 방법 외에도 펜톤산화 처리방법에 의한 폐수를 처리를 좀 더 원활히 하기 위해서 오존 등의 산화제를 적절히 이용하는 방법 등이 수행되었다. 이들 산화제를 병용하여 산화력을 높히거나 화학적인 산화처리방법 후에 2차 처리를 실시하는 방법 등이 본 논문에서 연구되어야 할 것이다. 특히, 오존은 강력한 산화제로서 어떤 화합물과는 빠르게 산화반응하기 때문에 기존의 난분해성 유기물이 생물학적 분해를 증진시키는 역할도 하고 있다. 이러한 점을 이용해서 펜톤산화 뿐 만 아니라 오존처리를 통해 산화력도 높히고 유기물과의 반응성도 높힘으로써 펜톤산화의 단독공정을 보완할 수 있기 때문이다. 이러한 OH 라디칼의 이중반응을 통하게 되면 생물학적 처리효과를 보완할 수 있기 때문에 펜톤산화 처리공정의 개선방법으로 연구하게 되었다.

본 논문의 목적은 기존의 염색폐수는 색상 등으로 인해 미관을 해치고 있고 생물학적으로 처리가 제대로 이루어지고 있지 않기 때문에 난분해성 용존유기물과 색도를 처리하기 위해서 물리화학적 처리방법과 생분해도가 향상된 처리공법으로 *Bacillus subtilis* 등을 이용한 생물학적 처리를 통해 TOC 및 색도 제거효율을 공정별로 비교분석하는 것이다. 이러한 고도산화의 방법들을 비교분석 후에 *Bacillus subtilis* 등을 투입하여 용존성 유기물내의 난분해성 유기물을 제거시키는 방법을 실시할 예정이다.

## II. 산화반응 메카니즘

펜톤시약으로 과산화수소와 황산제일철을 사용하여 Harber와 Weiss<sup>5)</sup>가 제안한 산화반응의 메카니즘을 연쇄반응으로 나타내면 반응의 메카니즘은 아래와 같다.

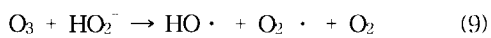
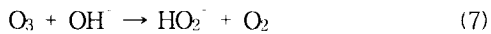




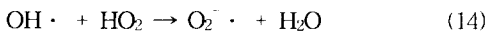
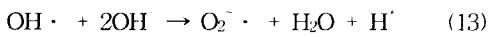
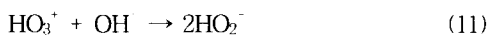
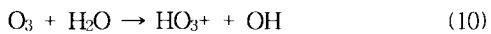
펜톤 산화반응에 의한 폐수내 유기물 제거율은 과산화수소의 주입량에 따라 변화하여 과산화수소의 주입량이 적을 경우에는 효과적으로 유기물을 산화시킬 수 없으며, 과산화수소를 과량으로 주입하면 TOC와 색도의 제거에는 효과적이나 비용이 많이 소요되고 또한 분해되지 않고 남아 있는 과산화수소로 인하여 높은 TOC 값을 나타낼 수 있다. 따라서 본 실험은 적정 pH에서 과산화수소와 황산철(II)의 적정 주입량을 파악하여야 할 것이다.

과산화수소는 수중에서 불완전하여 라디칼이 생성되고 이들의 생성을 촉진시키거나 지속적으로 많은 양을 발생시키기 위해서는 오존, 과산화수소 등을 혼합공정으로 조합하여 반응속도를 증진시키는 고도산화방법이 모색될 필요가 있다. 이러한 고도산화반응 메카니즘은 많은 연구자들<sup>2)</sup>에 의해 밝혀졌으며 이들을 효과적으로 펜톤산화반응과 조합하는 방법은 현재까지 진행중에 있다.

수중의 수산화기와 오존과의 반응은 아래와 같은 반응으로부터 시작된다. 과산화수소는 약산이므로 수중에서 식(8)와 같이 분해가 일어나 오존과의 반응으로 자유라디칼이 생성된다.



펜톤산화반응을 촉진시킬 수 있는 자유라디칼 OH·와 O<sub>2</sub><sup>-</sup>·들이 수중에서 오존과 반응을 통해 식(9), (12)~(14) 등에 나타난 식들에서 보듯이 자유라디칼 생성량이 증가하고 이들은 펜톤산화반응의 식(4)~(6)의 반응속도를 촉진시킨다.



이와같은 일련의 산화반응식들을 이용하여 펜톤 산화반응, 오존산화반응, 펜톤산화반응 + 오존산화반응, 펜톤산화반응후 오존산화반응 등을 열거하여 펜톤고도산화반응의 처리효율을 높이기 위한 방안을 모색하기 위한 실험을 위한 기초자료로 이용될 예정이다.

### III. 실험방법

#### 1. 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 염색폐수는 양주군내 염색 공장 폐수를 사용하였다. 사용된 폐수는 TOC가 500mg/ℓ에서 3,000mg/ℓ으로 변화가 심하며 색도 역시 300에서 1,000 Pt-Co색도를 갖는 난분해성 폐수이다.

펜톤산화공정은 과산화수소와 철염을 이용하여 유기물과 반응시키는 산화공정으로서 실험은 급속 교반 장치내에서 실험이 수행되었다. 급속 교반속도는 200 rpm이상으로서 pH 6.5로 조정된 후 침전시간이 60분까지 경과하도록 침전을 유도하였다. 특히 과산화수소 주입량의 결정은 TOC를 기준으로 주입량을 결정하였다. 철염과 과산화수소의 적정 주입비율을 도출하기 위하여 주입비율을 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O의 몰비율이 0~10으로 하여 주입비에 따라 최적 주입비율을 결정하였다.

#### 2. 실험방법 및 측정방법

오존농도의 측정은 가스상과 용존상에서 측정되었으며 가스상의 농도는 UV photometer가 장착된 PCI제품의 오존측정기를 이용하여 측정하였다. 용존상의 오존농도는 습식법을 이용하여 KI용액을 오존과 접촉한 후, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 적정하는 인디고 색도법이 적용되었으며 적정시약은 HACK사의 제품을 사용하였다. 색상은 파란색으로 탈색하여 600nm에서 UV흡광도기기를 이용하여 측정하였다. TOC측정은 Shimadzu사의 제품(TOC 5000A)을 사용하여 측정하였다. 색도는 600 nm에서 HACH사에서 제공된 UV흡광도기기를 이용한 Pt Co표준 방법으로 측정하였으며 색도의 단위는 "PtCo color" 단위로 나타냈다. 폐수의 탁도는 탁도계를 이용하였고 수질오염공정 시험법에 준하여 측정하

였다.

오존발생기는 최대오존발생용량 20 g/hr을 가진 오존발생기(PCI제품의 HOS-20V, USA)를 사용하였고, 수중에서 1 ppm이하의 오존의 농도를 유지하도록 제어하였다. 오존발생기에서 3g/hr로 발생되는 오존을 반응조에서 2ℓ의 시료와 90분간 반응시켰으며 오존접촉조에서 유입하는 오존의 양은 UV Photometer(Wedeco, Germany)를 통하여 측정이 이루어 졌다.

미생물접종을 위해 사용된 *Bacillus subtilis*는 한국유전자 은행에서 구입되었으며 미생물접종을 위한 배지조성은 다음과 같다. Glucose, 20g; Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.5g; MgSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, 0.15g; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 1.5g; NaCl, 1.5g; CaCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, 0.45g; Peptone, 2.5g 배양액은 페수내 일정량씩 평량하여 넣고 밀봉하여 진탕기내에 고정시켜 30±0.5 °C, 220 rpm 으로 1일 동안 교반시켜 배양하였으며 주입 *Bacillus subtilis*를 이용하여 단백질생성을 확인하였다. 펠톤시약을 만들기 위해 과산화수소는 35 % 농도를 사용하였고 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O는 0.1 N농도로 조절하여 사용하였다. 그리고 pH는 HCl과 NaOH 를 주입하여 조정하였다.

### 3. 폐수처리 실험장치

본 연구에 사용된 실험장치의 구성을 Fig. 1에 나타내었다. 펜톤산화반응조는 응집·침전을 유도

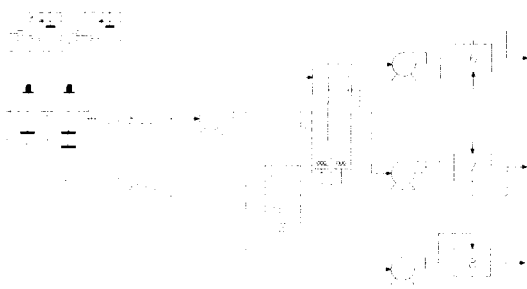


Fig. 1. Schematic diagram for the experimental apparatus

- 1: Mixing tank, 2: Fenton's reactor, 3: Sediment tank, 4: Ozone generator, 5: Ozone contactor, 6: Chemical input tank of NaOH, 7: Chemical input tank of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

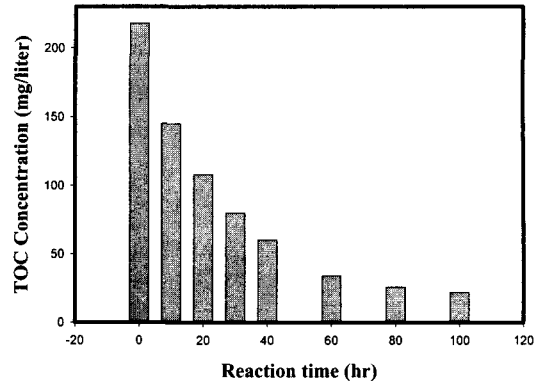


Fig. 2. TOC variation in the concentrations of 5.4mM FeSO<sub>4</sub> and 58.8 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the reaction time increases.

하기 위한 물리화학적 처리조로 사용하였고 교반기의 회전속도가 200rpm이고 반응시간 20분 동안 교반한 후 30분이상 침전하도록 구성하였다. 화학제로는 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O가 사용되었고 산화공정의 적정 pH는 3~5로서 참고문헌<sup>4)</sup>을 통해 본 실험에서는 pH 3.5를 유지하였다. 화학제의 주입량은 250~1000mg/ℓ의 범위에서 적정 주입토록 장치를 구성하였다. 오존접촉조는 펠톤 산화처리 후에 반응을 위해 사용하였고 오존 발생기(PCI, USA), 공기압축기, 아크릴판으로 제작한 오존접촉조는 직경 12cm, 높이 150cm의 사각형 오존 접촉조로 구성하였으며, 공기는 공기압축기를 통해 오존발생기에 주입하여 오존을 발생토록 하였다. 이러한 과정을 거쳐 결정된 적정조건에서 응집제별로 처리효율을 조사하고 공정의 효율성을 연구 검토하였다. 최종적으로 생물학적 처리를 위한 생물반응기를 위치시켜 처리 효율을 증진시키기 위해 *Bacillus subtilis*를 주입하여 처리하였다.

오존접촉조는 용적이 5ℓ가 되도록 폭이 30cm이고 높이가 150cm인 아크릴로 제작하였다. 접촉조 상단에는 유입수 주입구와 가스배출구를 설치하고 하부에는 시료 채취구를 설치하였으며 오존 발생기에서 발생되는 오존은 반응조 바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였다.

오존발생기(PCI제품)는 공기로부터 무선방진법으로 오존을 발생시키며 발생되는 오존의 양은 주입되는 공기의 양에 따라 0~10g/min로 조정하였

다. 과산화수소(Junsei Chemical Co.)는 필요한 농도로 희석한 후에 반응기 내부로 주입되었고 또한 실험장치에서 오존에 내구성이 강한 아크릴판 및 테프론 밸브 등을 재료로 한 반응기를 사용하였다.

펜톤산화 및 오존산화 그리고 미생물배양조의 실험장치의 형태는 연속공정으로 이루어졌으며 (Fig.1 참조), 오존반응조는 분당 20리터를 처리할 수 있으며 미생물배양조의 용량은 약 25리터로 이루어졌다. 오존접촉조 내부에는 오존량을 조절할 수 있는 산기관을 장착시켰고 오존접촉조에 넣고 분당 1~3mg/ℓ의 오존이 용해되도록 하여 0~20분으로 조절하여 접촉시켰다. 오존 산화반응후 미생물접촉이 폐수처리에 미치는 영향을 알아보기 위한 여러 가지 방법들의 실험을 수행하였다.

#### IV. 결과 및 고찰

##### 1. 펜톤산화반응에 의한 폐수처리효과

FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 5.4mM/ℓ와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 58.8mM/ℓ을 주입하고 염색폐수를 반응시간별로 폐수처리효율을 점검해 본 결과, 반응시간 10분까지는 처리효율이 40%이상 크게 증가하다가 20분에 도달하는 경우에 50%이상 처리효율이 안정적으로 처리되는 것으로 나타났다. 결국, 반응시간에 따른 펜톤 산화반응의 TOC제거율은 반응개시 3분 후부터 16.3%로 일정하게 나타나 펜톤산화반응에 의한 용존유기물의 산화는 2가의 철이온이 3가의 철이온

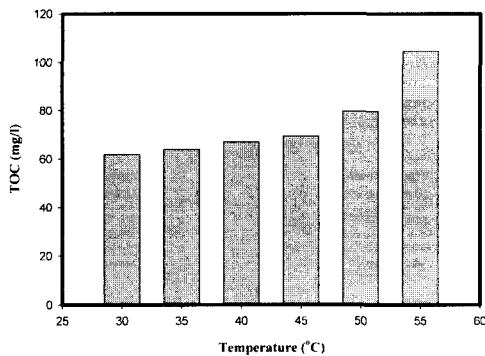


Fig. 3. TOC variation in the concentrations of 5.4mM FeSO<sub>4</sub> and 58.8 mM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as the reaction temperature increases.

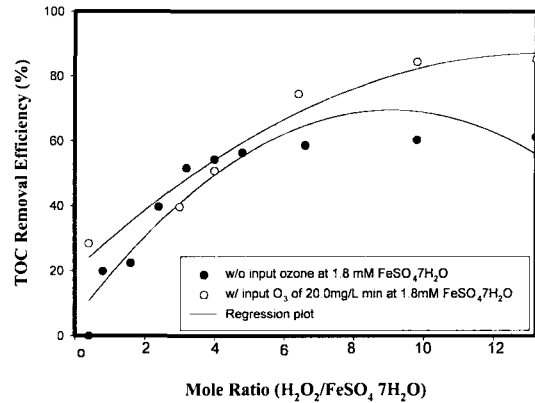


Fig. 4. Determination of optimal input mole ratio of FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under the condition of input concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (29.5 mM/ℓ) in order to maximize TOC removal efficiency

으로 완전히 산화될 수 있도록 충분한 시간인 40분으로 결정하였다. 또한 반응온도별 폐수처리효과를 알아보기 위하여 pH 6.5로 조절한 시료에 과산화수소 117.6 mM/ℓ와 FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 10.8 mM/ℓ로 주입하고 반응온도를 30 ℃에서 55 ℃까지 5 ℃씩 상승시켜 실험을 수행하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 반응온도가 30 ℃~55 ℃로 상승함에 따라 TOC 제거율은 72 %에서 51.8 %로 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 펜톤 산화반응의 온도는 30 ℃이하의 온도에서 반응하는 것이 바람직하며 온도가 50 ℃이상 증가시키는 경우에 TOC 제거율은 급격히 증가하는 것으로 나타났다.

폐수내 난분해성 유기물을 분해시킬 수 있는 최적의 반응인자로서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 Fe<sup>2+</sup>의 주입비 및 주입량 등을 조사하였다. 폐수의 시료는 pH를 6.5로 조절한 후에 과산화수소를 29.5 mM/ℓ로 일정하게 주입하고, 황산철의 주입량을 몰비(FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)로 0.06~0.36범위에서 변화시켜 TOC의 제거율을 검토하였다. Fig. 4에 나타난 실험결과와 같이 황산철(II)주입의 몰비(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)가 4.17에서 8.31로 증가시키에 따라 TOC의 제거율은 각각 37.1%와 51.3%로 증가하는 것으로 나타나고 있다. 그러나 황산철(II)주입의 몰비(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O)가 8.31와 2.77로 증가시키에 따라 TOC 제거율은 각각 50.9%와 47.7%로 약간 감소하는 경향을 나

타나고 있다. 그러므로 폐수처리효율을 극대화하기 위해서는 황산철(II) 및 과산화수소의 적정 주입비율이 필요하며 본 실험결과로는  $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 의 몰비가 8.3인 경우에 최적의 효과를 나타내고 있다.

또한, 과산화수소가 폐수처리효율에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH 3.5로 조절한 시료에 과산화수소의 주입량을 4 mM/l ~ 60 mM/l 범위에서 변화시키고 황산철(II)을 7.2 mM/l로 일정하게 주입하여 TOC의 제거율을 조사하였다. Fig. 4에 나타낸 실험결과와 같이 과산화수소의 주입량을 9.6 mM/l, 24.5 mM/l, 49.0 mM/l으로 증가시키에 따라 TOC 제거율은 각각 47.2 %, 70.0 % 및 77.1 %로 증가하였다. 그러나 과산화수소의 량을 64 mM/l 이상으로 주입하였을 경우 TOC의 제거율은 오히려 감소하거나 변화를 보이지 않는 것으로 나타났다.

이상의 실험결과로부터 경제성을 고려할 경우에 주입 황산철(II)염이 5.0mM/l에서 과산화수소의 주입량은 41.7mM/l 정도인 경우에 TOC 제거효율이 70%로 나타났으며 시료의 pH가 6.5인 조건하에서 철이온을 수산화물로 침전 분리한 상등액을 분석한 결과 무기염이 1mg/l 이하인 것으로 나타났다.

## 2. 오존처리에 의한 폐수처리효과

오존산화법을 이용한 오존산화방법은 폐수내 용존유기물처리에 있어서 오존의 효과는 크지 않았다. 이는 염색폐수에서 염료는 벤젠링이나 나타리움산의 연쇄탄소구조를 가지고 있다. 용존유기물과 오존의 반응은 수중에서 오존라디칼로 전환되거나 pH의 변화에 따라 수산화라디칼을 가지고 있기 때문에 폐수내 용존유기물이 직·간접적으로 분해가 가능하므로 염료분자성상 등은 선형구조나 불완전한 구조를 가지게 된다. 이러한 분자구조의 변화를 통해 폐수내 색도는 초기에 20%이상 감소하나 TOC 제거효율이 눈에 띄게 나타나지 않는다. Fig. 5는 오존의 주입량을 20.0mg/l·min로 하여 시간에 따른 TOC와 색도 제거를 나타낸 그림이다. 이 경우에 오존의 영향에 의해 색도가 급격히 감소하여 45.0%이상 제거가 이루어 지나 TOC 제거

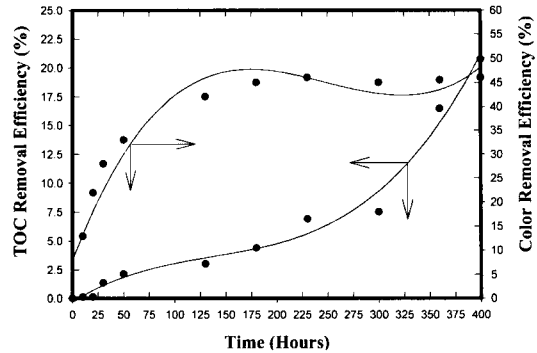


Fig. 5. TOC and color removal efficiencies by ozonation in the raw wastewater (Input amount of ozone: 20.0 mg/l·min)

효율은 21%정도인 것으로 나타났다. 이상의 결과를 놓고 볼 때, 오존만을 이용한 염색폐수 처리방법은 펜톤 산화처리에 의한 처리결과 (Fig.4의 TOC와 색도 제거율 참조)보다 경제적 뿐 만 아니라 처리효율 면으로도 적합한 방법은 아닌 것으로 나타났다.

이를 개선하기 위해서 산화제에 오존을 이용하는 산화기술이 펜톤 산화과정에서 과산화수소의 적절한 양 뿐 만 아니라 오존의 적절한 조합에 의해 산화반응의 적정조건을 도출하기 위한 실험이 수행되었다. 과산화수소의 분해과정에서 발생하는 수산화이온은 오존과의 반응에 의해서 폭발적인 반응을 나타내며 이는 다시 펜톤 산화반응에 나타나는  $O_2^-$ ,  $HO_2 \cdot$ ,  $OH \cdot$ 의 라디칼반응(식 2)~5))과 결합하여 시너지 효과를 나타나는 것으로 밝혀졌다. 오존과 과산화수소와의 반응은 반응속도상수가  $OH^-$ 에 의해 분해속도가 이루어지며 반응속도는 빠르게 증가하고 식 10)의 오존과 과산화수소에 의한 수산화라디칼 생성과 식 6)의 환원반응으로 수산화라디칼이 증가한다. 이것은 색도와 유기물의 분해가 빠르게 증가하는 것으로 나타나고 있다. 과산화수소를 과량 투입하는 경우에 펜톤산화와 오존과의 산화반응을 동시에 이루어 지기 때문에 폐수내 TOC 농도가 낮게 나타났다. 결과적으로 Fig. 4에서 보듯이 오존투입량이 20.0 mg/l·min인 경우에 pH가 6.5에서 유기물의 제거효율이 최대 82.7%만큼 감소하는 것으로 나타났다.

이번에는 펜톤 산화 처리후 오존처리공정을 후

속 처리하는 경우에 대해 실험을 수행하였다. 펜톤 산화 처리한 상등액을 2차로 오존처리 한 후에 최종 처리수에 대한 유기물의 제거율을 오존의 주입량과 오존반응시간별로 실험을 수행하였다. 펜톤 산화처리 조건인 몰비 ( $H_2O_2/FeSO_4 \cdot 7H_2O$ )가 11.1인 경우, 즉  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  5.4 mM/ℓ와  $H_2O_2$  58.8 mM/ℓ의 주입농도조건에서 오존의 주입량을 1.3 mg/ℓ에서 16.2mg/ℓ로 변화시켰을 경우에 반응시간별로 TOC제거율을 측정하였다. 그 결과 오존처리에 의한 유기물 제거효율은 오존 주입량이 많을 경우에 처리 효율이 크게 증가하는 것으로 나타나고 있다.

예를 들면 오존주입농도가 1.3mg/ℓ · min인 경우에 오존반응시간이 60분인 경우에 22.0 %의 처리효율을 나타내고 있으나 오존의 농도가 9.8mg/ℓ · min에서 16.2mg/ℓ · min으로 증가하는 경우에 처리효율은 각각 53.0 %, 84.4 %로 나타났다. Fig. 6은 오존주입량이 16.2mg/ℓ · min에서 오존반응 접촉시간이 60 분이상 증가하는 경우에 처리효율이 85%이상 처리효율이 증가하는 것으로 나타나고 있다. 이상의 결과를 놓고 볼 때 오존의 주입량이 16.2mg/ℓ · min에서 오존접촉 반응시간이 1시간인 경우에 TOC농도가 15mg/ℓ 이하이었으며 안정적으로 처리되는 것으로 나타나고 있다.

그 결과, 펜톤 산화에 의한 TOC의 제거효율은 80.9%의 제거효율을 얻게 되었으며 펜톤 산화 처리후 오존으로 재처리하는 경우에 처리효율이 증

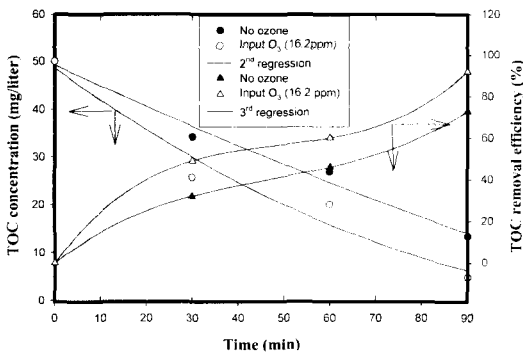


Fig. 6. TOC removal effects in the wastewater treated by ozonation after Fenton's treatment

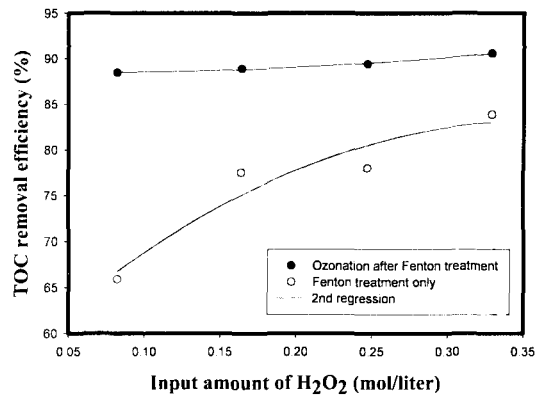


Fig. 7. Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the TOC removal efficiencies by ozonation

가한다. Fig. 7은 pH 6.5에 117.6mM/ℓ의 과산화수소농도에 20.0mg/ℓ · min의 오존농도로 반응시켰을 경우에 오존반응 접촉시간 40분 경과 후의 유기물 처리효율은 과산화수소의 농도가 65mM/ℓ인 경우에 TOC제거효율이 86.3%로 나타나고 주입농도를 125mM/ℓ까지 높힌 결과, 처리효율은 92.3%까지 높게 나타났으며 처리농도는 15mg/ℓ 이하로 나타났다. 과산화수소의 농도가 250mM/ℓ에서는 오존과의 반응을 촉진 시킬 수 있는 최적의 조건이나 330mM/ℓ로 과산화수소의 농도를 과잉으로 주입하였을 경우에는 오히려 scavenger 효과로 인해 과산화수소로 인한 수산화 라디칼 농도가 소모되는 것으로 밝혀졌다<sup>2)</sup>. 이상의 결과를 놓고 볼 때, TOC 제거효율은 96.0%이상 나타났으며 이 경우가 최대 제거효율을 나타냈고 이 경우에 잔존 TOC농도는 2.5mg/ℓ로 낮게 나타났다. 주입오존의 농도가 증가할수록 TOC제거효율은 더욱 증가하는 것으로 나타났다. 예를 들면, pH 6.5에서 오존의 농도가 10.6mg/ℓ · min에서 45.6mg/ℓ · min으로 증가하는 경우에 TOC제거효율이 10%까지 증가하는 것으로 나타났다. 펜톤 산화 처리 후에 오존산화반응은 Fig. 6에서 보는 것과 같이 펜톤 산화처리만 실시하는 경우와 비교하여 25.0%까지 TOC를 제거하는 것으로 나타났으며 이는 더욱 효과적인 것으로 나타났다.

펜톤 산화 처리하는 경우에 적절한 pH에서 과산화수소의 분해과정이 철염의 산화과정에 반영되어 최적의 처리효과를 나타냈다. 그러나 펜톤 산화처

리 후에는 이러한 펜톤 산화 과정의 화학반응 메카니즘에 의해 폐수처리효율이 증가하기 보다는 수중에 존재하는 수산화라디칼과 오존과 과산화수소를 적절히 조합하는 경우에, pH가 6.5에서 과산화수소의 농도가 250mM/ℓ로 주입하게 되면 전체적인 TOC 제거효율은 96.0%로 가장 높게 나타났다. 이미 앞서 언급 하였듯이 오존만을 사용하였을 경우에 21.0% 그리고 펜톤산화처리에 의해서는 80.9% 마지막으로 펜톤과 오존의 조합에 의한 처리 조건 중 최적의 조건은 96.0%인 것으로 나타났다. 이상의 실험결과를 놓고 볼 때, 오존과 펜톤처리를 반응기내에서 동시에 산화 반응시키는 경우가 펜톤 산화처리 후 처리수를 다시 오존으로 재처리하는 경우보다 TOC 제거효율이 높게 나타났다.

동시에 위의 처리 방법을 폐수 내 색도제거를 목적으로도 실시하였다. Fig. 5는 펜톤 산화처리를 하지 않고 오존만을 처리하는 경우에 색도의 제거효율이 크게 증가하지 않았지만 펜톤 산화 처리하는 경우에 색도제거효율은 최대 81.7% 정도의 제거효율을 나타냈다. 색도제거효율에 있어서도 펜톤산화 반응시 오존을 동시에 처리하는 경우에 91.8%의 제거효율이 나타났고 펜톤 산화 반응후에 오존을 이용하는 경우는 95.0%까지 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 그러므로 고도 펜톤 산화처리를 하는 경우는 TOC처리효율보다 색도제거효율에서 크게 증가하는 것으로 나타났다.

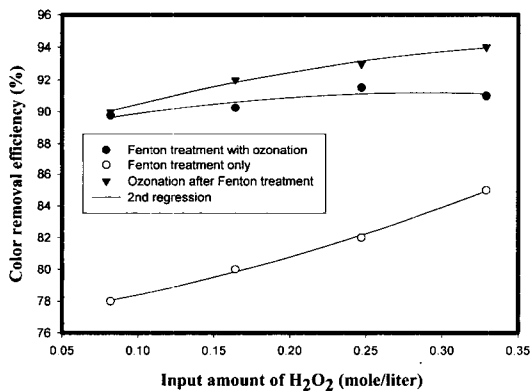


Fig. 8. Effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration in the color removal efficiencies by ozonation

### 3. 생물학적처리에 의한 폐수처리효과

염색폐수의 경우 펜톤시약은 원수보다 생물학적 처리수에 대해 더 강한 산화력을 가지고 있다고 판단할 수 있으며 펜톤산화 처리수를 다시 생물학적 처리공정과 조합할 경우 생물학적 처리공정의 안정적인 운전이 가능하다면 전처리나 중간처리 보다는 후처리 공정으로 이용하는 것이 유리하다고 판단할 수 있다.

우선, 염색폐수를 펜톤산화 처리후에 폭기조의 미생물을 이용하여 생물학적 처리만을 하였을 경우와 *Bacillus subtilis*를 함께 주입하여 처리한 경우를 비교실험을 수행하였다. 그 결과 생물학적 처리만을 이용한 경우에 장시간의 반응시간이 소요되고 TOC 처리효율도 87% 정도의 처리효율을 나타내지만 *Bacillus subtilis*를 함께 주입하여 실험한 결과가 TOC 제거효율이 7% 이상 증가하는 것으로 나타났다. 산소의 용해도도 15% 이상 더 소모하는 것으로 나타났다. 펜톤산화처리후 *Bacillus subtilis*에 의한 색도제거효율은 20% 제거되었으며 전체적으로는 84% 제거되는 것으로 나타났다.

염색폐수의 펜톤산화 및 오존처리후의 생물학적 처리효율이 폐수의 펜톤산화처리 만 하였을 경우와 비교하였을 경우에 유기물의 제거효율이 높게 나타났다. 고도 펜톤산화 공정후 오존처리의 경우에 오존의 강한 산화력으로 인해 생물학적 공정의 안정적인 운전이 가능한 것으로 판단된다.

염색폐수를 펜톤 산화처리에 의한 응집·침전 후 처리수를 오존처리하는 경우와 오존으로 처리하지 않는 두가지 경우에 *Bacillus subtilis*의 균을 이용한 생물학적 처리 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 그 결과, 오존처리수를 이용해 박테리아 미생물을 이용해 처리한 결과가 오존을 처리하지 않은 결과와 비교해 처리한 결과가 Fig. 9에서 보듯이 15~20% 이상 처리효율이 높게 나타났다. 결국, 오존처리수에 의한 생물학적 처리결과는 크게 증가하는 것으로 나타났으며 오존처리수에 의한 처리결과가 생물학적 분해능이 증가하는 것으로 나타났다.

특히 폐수의 오존처리수를 pH의 변화가 2.27에서 10.06으로 변화하는 경우에 TOC 제거효율이 다르게 나타나는 것으로 나타났다. 오존처리를 하지 않는 경우에 pH가 2.27에서 보다 pH가 10.06인



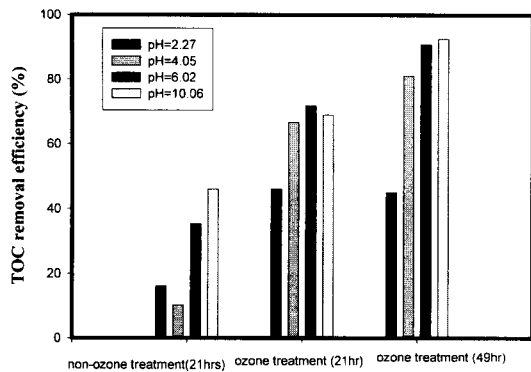


Fig. 9. pH effects in the TOC removal efficiencies by biological treatment of *Bacillus subtilis* at ozonation/non-ozonation

경우에 TOC제거효율이 최대4배가량 증가하는 것으로 나타났으며 시간이 지남에 따라 pH변화에 따라 *Bacillus subtilis*균의 발육정도가 산성보다는 약알칼리성에서 성장이 지속되기 때문에 TOC처리 효율도 크게 증가하는 것으로 나타났다. 오존처리수와 비오존처리수와와 *Bacillus subtilis*균을 이용한 생물학적처리 효과도 다르게 나타나고 있다. pH가 2.27인 경우에, 비오존처리수에 생물학적 처리한 결과가 오존처리수와 TOC처리효율을 비교한 결과는 최대 2배이상 처리효율이 증가하는 것으로 나타났다. 더욱이 pH가 2.27에 비해 pH가 10.06으로 높아지는 경우에는 TOC제거효율이 60%정도 증가하는 것으로 나타났다. 이상의 결과를 놓고 볼 때, TOC제거효율은 오존처리수를 생물학적 처리와 조합하였을 경우 전체적으로 TOC 처리효율이 99%까지 증가하는 것으로 나타났지만 색도의 제거효율은 크게 증가하지 않고 96% 제거 되었다.

## V. 결론

염색폐수를 펜톤 산화법과 오존처리후 생물학적 분해실험을 수행한 결과를 요약정리하면 다음과 같다.

1. 일반적으로 오존에 의한 폐수처리시 색도는 약 50%정도 제거되고 펜톤만으로 폐수내 TOC 제거효율은 Fig. 2에서 보듯이 80%정도이지만 고

도펜톤산화의 경우에 오존투입량이 20.0mg/l · min에서 pH가 6.5인 경우에 유기물의 제거효율이 90.7%만큼 감소하는 것으로 나타났다. 과산화수소의 광반응(UV)에 의해 펜톤 산화반응을 동시에 반응시켰을 경우에 폐수내 TOC는 pH 6.5에서 85.2%까지 감소하는 것으로 나타났다.

2. 펜톤산화 반응후 오존을 처리하는 경우에, 펜톤산화 처리를 하지 않고 오존을 처리하는 경우와 비교하였다. 그 결과, 펜톤산화 처리하는 경우에 TOC처리효율은 60%정도의 처리효율이 증가하지만 펜톤산화 반응후에 오존을 이용하는 경우에 처리효율이 96%까지 증가하는 것으로 나타났다.
3. 염색폐수를 펜톤산화반응 처리후 *Bacillus subtilis*를 함께 주입하여 처리한 경우를 비교한 시험결과가 전체 TOC 처리효율은 94%처리효율을 나타냈으나 색도제거효율은 84%로 나타났다. 그러나 염색폐수 처리시 오존산화 반응처리후에 *Bacillus subtilis*를 이용한 생물학적 분해후 용존유기물의 처리효율을 측정한 결과 처리효율이 99%가량의 처리효율과 97%의 색도제거효율을 각각 나타냈다.

이상의 결과를 놓고 볼 때, 펜톤산화 반응후에 *Bacillus subtilis*를 이용하여 생물학적 처리를 하는 경우 보다 펜톤산화 및 오존처리후 *Bacillus subtilis*를 이용한 생물학적 처리의 경우가 최대의 TOC 및 색도 제거효율을 나타냈다. 결국, 오존을 투입하는 경우에는 용존 유기물의 제거와 97%이상의 색도제거를 이룩할 수 있으므로 폐수 재이용 정도를 충분히 고려하여 오존공정을 선택하는 것이 바람직 할 것이다.

## 감 사

본 논문은 2002학년도 대전대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Park, Y.: treatment by combined processes of chemical oxidation and membrane filtration, *Environ. Eng. Res.*, 7(2), 21~32, 2002.
2. 김수명, 전기임: 오존/자외선에 의한 도시 쓰레기 매립지 침출수의 난분해성 유기물 제거. 한국폐기물학회, 16(3): 280~286, 1999.
3. 간은성, 박성범, 강준원: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV 공정을 이용한 난분해성 물질의 처리에 있어서 UV lamp별 처리특성. 한국폐기물학회, 16(2): 197~203, 1999.
4. 변종수, 박수영, 조광명: 퍼로존공법에 의한 폐수중 난분해성 유기물의 제거. 한국폐기물학회, 16(3): 247~252, 1999.
5. Harber, F and Weiss, J.: Kinetics of Fenton's oxidation. *J. Proc. Roy. Soc.*, 147, 332-339, 1934