

오존에 의한 활성오니처리 방류수의 탈색처리 연구

최희철 · 광정훈 · 최동윤 · 권두중 · 김형호 · 이덕수 · 강희설 · 최영수 · 천상석* ·

김용국** · 김선림***

축산기술연구소

Decolorization System of Effluent of Activated Sludge Process Using Ozone

Choi, H. C., Kwag, J. H., Choi, D. Y., Kwon, D. J., Kim, H. H., Lee, D. S.,

Kang, H. S., Choi, Y. S., Chun, S. S.*, Kim, Y. K.** and Kim, S. L.***

National Livestock Research Institute, RDA, Suwon, Korea 441-350,

Summary

Decolorization system using ozone was developed to reduce the pollutants and dark brown color remained in effluent of activated sludge process for pig wastewater. The results are as follows.

1. Wastewater temperature was increased during the ozone treatment from 31°C to 41.9°C.
2. Oxidation reduction potential(ORP) at the beginning time was 148mV, but it was increased to 330mV according to the ozone treatment.
3. 11mg/ℓ of BOD₅ in effluent of activated sludge process was decreased to 1mg/ℓ by ozone treatment, COD_{MN} also decreased from 83mg/ℓ to 1.0mg/ℓ.
4. 442 unit(dark brown color) of color in effluent of activated sludge process was changed to 6 units(colorless), and color removal efficiency was 98.6%.

(Key words : Ozone, Livestock, Wastewater, Activated sludge process, Effluent, BOD₅, Color)

서 론

축산분뇨처리시설 설치농가는 74,237호로서 이중 자원화시설을 설치한 농가는 59,048호이고 정화처리하여 방류하는 농가는 9,448호이며 이중 5,300 농가가 축산분뇨처리시설

을 적정하게 가동하지 않고 가동불량이거나 가동이 중단되어 있다(01. 농림부). 축산폐수 정화처리의 대표적인 방법은 활성슬러지법으로서 처리수가 짙은 갈색을 띠어 방류시 혐오감을 유발하며 인근 농가로부터 많은 민원을 야기하고 있다⁶⁾, 한편 오존은 산화력이

* (주)다인엔지니어링(Dyne Engineering)

** 충남대학교(Choongnam Nat. Univ.)

*** 작물시험장(National Crop Experiment Station)

강하여 살균, 탈취, 탈색, 무·유기물 분해 등 많은 분야에서 이용되고 있으며 오존은 유기물과 직접 반응하여 미처리된 오염물질을 산화시키거나 자기분해과정에서 생성된 OH 라디칼이 산화제로서 난분해성 색도 구성물질을 분해하는 것으로 알려지고 있으며^{1,3,5)} 하수의 오존처리시²⁾ 색도를 목표 색도인 10도 이하로 용이하게 낮출 수 있다고 했으며, 정수처리에 오존 적용시에도⁹⁾ 음용수 중의 조류제거, 살균, 탈색, 유기물 분해 등이 일어난다고 했으며, 활성오니처리를 한 방류수에 오존처리시⁴⁾ 색도를 1/3 수준으로 낮출 수 있다고 했다. 따라서 오존을 활용하여 축산폐수 방류수의 탈색처리시스템을 개발하고자 본 연구를 수행하였다.

재료 및 방법

1. 실험장치

본 시험에 사용된 실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같으며 4개의 오존처리조와 폭기조, 침전조 등으로 구성된 pilot 시스템은 처

리조 총 용량이 594.5 ℓ로서 1일 200 ℓ씩 처리 하였으며 HRT는 3일이었다. 시간당 오존 발생량이 20g인 고전압방전식 오존발생기를 사용하였으며 발생된 오존은 각 처리조 내부에 설치된 수증모타 토출구를 통해서 투입되어 반응조에서 처리대상물과 회전하면서 반응하도록 하여 반응시간이 길게 유지되도록 하였으며 정량펌프에 의하여 처리대상물이 정량적으로 투입되어 자연 유하식에 의거 각 처리단계를 거쳐 처리되도록 하였다.

2. 공시재료

본 시험에 공시된 시료는 경기도 화성의 S 양돈농장에서 돼지 뇨오수를 활성오니처리를 한 BOD 11, SS 8mg/ℓ, 색도가 442도 정도인 갈색의 방류수를 사용하였다.

3. 분석방법

오존의 발생량과 각 처리조별 투입량을 측정하기 위하여 Ozone Gas Detector(ATI/USA)를 이용하였으며 오존처리중의 용존오존농도

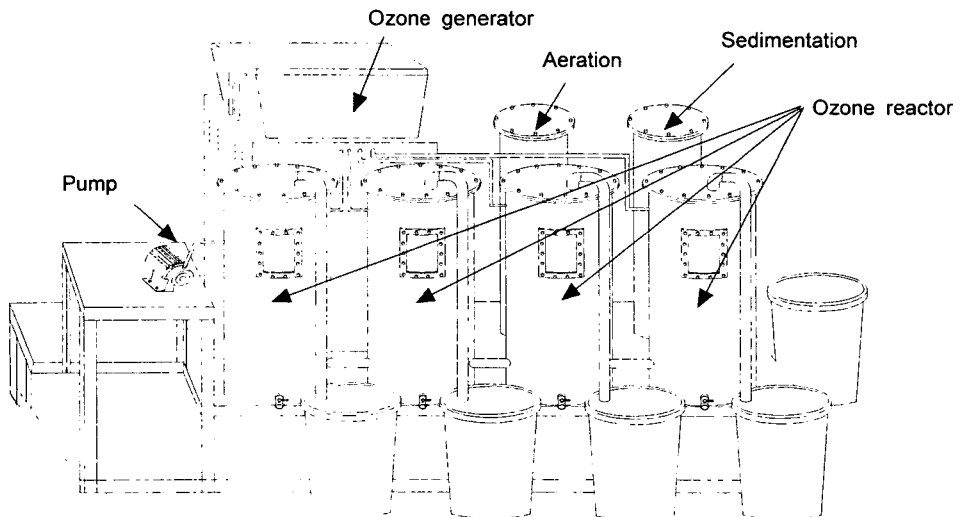


Fig. 1. Diagram of ozonization pilot system.

Table 1. Instruments and analysis conditions for molecular distribution of livestock wastewater

Instruments	Shimadzu SPD - 7AV UV detector Shimadzu LC - 7A pump Shimadzu SCL - 6B system controller
Wave length	220nm
AUFS	0.04
Column	Iron - Exclusion(300×7.8mm, WATERS, USA
Column temperature	50℃
Mobile phase	0.009N H ₂ SO ₄
Flow rate	0.7ml/min.

측정을 위하여 Dissolved Ozone Monitor (ATI/USA)를 이용하였다. 오존처리시 오존은 산화제로서의 역할을 하기 때문에 처리중의 산화환원전위를 측정 하였으며 ORP meter(SP-701, Sntax사/Taiwan)를 이용하였다. 용존 산소량과 탁도 측정은 Water Quality Checker (TOA사, Japan)를 이용하였으며 BOD, SS, COD_{MN}, 색도 등은 수질오염공정시험법(1992)⁹⁾으로 분석하였다. 처리과정중의 구성물질의 분포를 알아보기 위하여 이온배제컬럼이 장착된 UV detector를 이용하여 분자의 분포를 분석하였으며 분석조건은 Table 1에서 보는 바와 같다.

결과 및 고찰

1. 오존처리중의 활성오니처리 방류수 특성 변화

활성오니처리 방류수를 오존처리시 반응열에 의하여 처리중의 온도가 증가하였으며 처리전에 31.0℃이였으나 처리중에는 41.9℃까지 증가하여 10℃ 이상의 온도 증가가 되었으며 pH도 처리 과정 중에 계속적으로 증가했는데 이는 오존이 자기분해할 때 생성되는

OH라디칼에 의한 것으로 사료된다. 산화적 처리방법인 오존처리시 산화환원전위차는 처리전에 148mV였으나 처리중에 증가하여 330 mV까지 증가하였으며 처리가 완료된 후 방류조에서는 다시 감소하였다.

2. 오존처리중의 활성오니처리 방류수 정화효과

활성오니처리 방류수를 오존처리시 오염물질의 정화효과가 있었으며 특히 색도 구성물질이 분해되어 무색투명의 맑은 물을 방류할 수 있었다. BOD의 경우 처리전 11 mg/l였으나 처리후에 1mg/l로 90.9%의 처리효율을 보였으며 COD_{MN}의 경우에도 83mg/l에서 1.0mg/l으로 98.8%의 처리효율을 보였다. 특히 색도의 경우 활성오니처리 방류수의 경우 442도로 진한 갈색이었으나 오존처리후에는 6도로서 맑고 투명한 물로 색깔이 바뀌어 98.6%의 색도 제거효율을 보였다. 이러한 결과는 일본초지시험장⁴⁾의 색도가 300도 정도인 활성오니처리 방류수 390 l를 자외선램프 16개와 과산화수소 200mg를 첨가한 시험에서 색도가 100도까지 탈색되어 제거율이 66%라고

Table 2. Characteristic changes of effluent of activated sludge process during the ozone treatment

Item	EASP*	Mixing	O ₃ 1	O ₃ 2	O ₃ 3	O ₃ 4	Effluent
O ₃ (mg/ℓ)	-	-	9.3	12.3	9.2	9.9	-
Temp.(℃)	31.0	29.9	38.1	40.0	41.9	40.9	32.0
pH	7.33	7.52	7.44	7.49	8.00	8.20	8.44
ORP(mV)	148	218	204	330	251	237	93
DO(mg/ℓ)	1.6	2.8	10.0	10.8	-	-	4.2
Dissolved O ₃ (mg/ℓ)	-	-	0.237	0.360	0.337	0.265	0.0

* EASP : effluent of activated sludge process.

Table 3. Changes of water pollutants concentration and color during ozone treatment

Item	EASP*	Mixing	O ₃ 1	O ₃ 2	O ₃ 3	O ₃ 4	Effluent
BOD(mg/ℓ)	11	14	7	2	2	2	1
COD _{MN} (mg/ℓ)	83	82	18	5	2	2	1
SS (mg/ℓ)	8	6	9	23	40	49	30
T - N (mg/ℓ)	11	13	11	10	10	10	10
T - P (mg/ℓ)	8.6	7.1	7.5	1.8	3.6	3.0	0.6
Color	442	456	85	53	22	6	6

* EASP : effluent of activated sludge process.

보고한 결과보다 높았으며, 원 등⁶⁾의 전기 분해에 의한 색도 제거시 전극면적이 커질 수록 처리시간이 경과할수록 높은 색도 제거효율을 보였으며 64.6~99.1%의 색도 제거를 보였다고 보고했으며, 전⁷⁾ 등이 전기 분해시 전극의 종류에 따라 색도 제거효율이 다르다고 했으며 색도제거율은 철전극 35%, 알루미늄전극 86%이라고 보고했다.

3. 오존처리중의 양돈폐수의 분자량의 분포 변화

활성오니처리와 오존처리시의 양돈폐수의 분자의 분포를 알아보기 위하여 이온배제컬럼을 장착한 UV detector을 이용하여 분석하였으며 활성오니 처리전 원수는 4.085분에 형성된 peak의 물질을 주성분으로 하여 여러

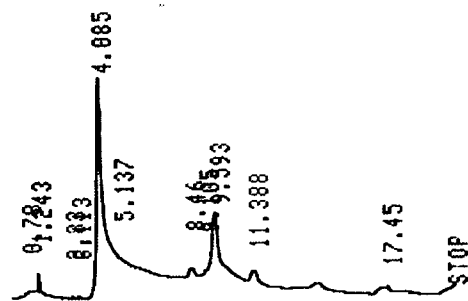


Fig. 2. Chromatogram of fresh wastewater of pig.

곳에서 peak가 나타나는 것으로 보아 분자크기가 다양한 여러물질이 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 활성오니처리를 하였을 경우에는 4.037분에 형성된 피크는 처리 과정 중에 분해되어 약간 높은 peak를 형성하



Fig. 3. Chromatogram of effluent of activated sludge process.

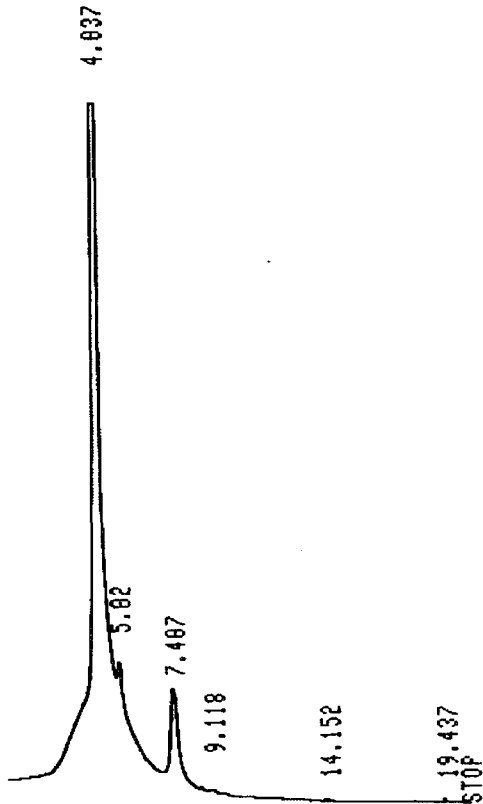


Fig. 4. Chromatogram of effluent treated by ozonization system.

였으나 나머지 물질은 대부분 정화되어 없어져 원수에서 보였던 많은 피크가 대부분 사라진 것을 볼 수 있다. 또한 활성오니처리

방류수를 오존처리하였을 경우에도 4.037분에 나타난 주요 구성물질은 오존처리중 분자가 깨져서 아주 높은 peak를 형성하였으나 그 외의 대부분의 물질은 분해되어 없어진 것을 볼 수 있다.

적 요

활성오니처리를 한 양돈폐수 방류수의 잔여오염물질을 정화하고 색도 구성물질을 분해하고자 4개의 오존처리조와 폭기조, 침전조 등으로 구성된 처리조 총 처리조용량이 594.5 l 이고 1일 200 l 씩 처리가 가능한 20g/hr의 오존발생기가 부착된 오존이용 탈색 시스템을 개발하였으며 그 시험 결과는 다음과 같다.

1. 오존처리시 온도는 반응열에 의하여 처리전 31.0℃에서 처리중에는 41.9℃까지 증가하였으며 pH도 처리 과정 중에 계속적으로 증가했다.

2. 산화환원전위차는 처리전에 148mV였으나 처리중에 증가하여 330mV까지 증가하였으며 처리가 완료된 후 방류조에서는 다시 감소하였다.

3. BOD의 경우 처리전 11mg/l 였으나 처리후에 1mg/l 로 낮아졌으며 COD_{MN}의 경우에도 83mg/l 에서 1.0mg/l 으로 낮아졌다.

4. 활성오니처리 방류수의 색도는 442도였으나 오존처리후에는 색도가 6도로 98.6%의 높은 색도제거효율을 보였다.

인 용 문 헌

1. Graze, W. H., J. W. Kang and D. H. Chapin. 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone Sci. and Engrg.*, 9(4):335.
2. Sakai Yashio, Kunishima Yasunan, Nakao

- Akio, Fuse Tatsuo & Honda Kazuyoshi. 1994. 오존의 하수처리 적용. 첨단환경기술 1994(3):43-49.
3. 宗宮 功. 1993. 新版 Ozone 利用의 新技術. 三秀書房.
4. 日本草地試驗場. 1999. 가축뇨오수의 정화 처리수를 대상으로 한 오존과 자외선 처리 탈색기술.
5. 강준원. 1994. 고급산화법의 수처리 이용. 첨단환경기술 1994(1):5-15.
6. 원승건, 박재민, 김창혁, 가천홍, 신중서, 라창식. 2002. 축산폐수 처리시스템 유출수의 전기분해에 의한 색도제거 효율성 평가 및 최적 조건 도출. 한국동물자원과 학회 학술발표회. p. 208.
7. 전영규, 강광남, 박근원, 윤용수. 1998. 전기분해에 의한 양돈폐수의 색도 제거, 대한환경공학회 '98 추계학술발표대회논문초록집 p. 7~8.
8. 환경부. 1992. 수질오염공정시험법.
9. 형 훈. 1998. 한외여과를 이용한 정수처리 공정에서 전오존처리가 막투과 유속과 처리수 수질에 미치는 영향에 관한 연구. 서울대학교 석사학위논문.