

고급산화공정을 이용한 염료폐수의 처리기술 연구

강태희 · 오병수 · 박세준 · 강민구 · 김종성* · 강준원†

연세대학교 환경공학과

*LG 환경안전연구원

A Study on the Dye Wastewater Treatment by Advanced Oxidation Process

Tae Hee Kang · Byung Soo Oh · Sei Joon Park · Min Gu Kang · Jong Sung Kim* · Joon-Wun Kang†

Department of Environmental Engineering, Yonsei University

*LG ESI

(Received 1 February 2005, Accepted 15 March 2005)

Abstract

Dye wastewater generally contains strong color and non-biodegradable materials. Therefore, the conventional wastewater treatment plant can hardly meet the regulation of wastewater effluent water. In this study, a pilot plant of the conventional process followed by advanced oxidation process (AOP), was set up to treat the dyeing wastewater. The treatment efficiencies on the various candidate processes, such as ozone alone, UV alone, ozone/UV, ozone/H₂O₂, H₂O₂/UV and ozone/UV/H₂O₂, were investigated in the various ozone and H₂O₂ doses. As the results, the ozone/H₂O₂ process, among the tested processes, showed the highest efficiency for removing color and COD_{Cr}. For color removal, the ozone alone process was enough without combining UV or H₂O₂. No significantly enhanced efficiency for removing color and COD_{Cr} by UV irradiation was observed because of the very low transmittance of UV light in dye wastewater.

keywords : Dye wastewater, Advanced oxidation process (AOP), Ozone, UV, Hydrogen peroxide

1. 서론

염료폐수는 염료가공 공정의 특성상 난분해성 물질이 다량 함유되어 있으며, 원료의 성상 및 시간에 따른 수질의 변동이 크기 때문에 기존의 처리공정으로 사용되고 있는 화학적 응집공정과 생물학적 공정을 연계하여 처리할 경우, 배출허용기준을 초과하여 방류하는 경우가 발생할 수 있다. 또한 응집제 및 약품사용의 증가로 인한 처리 비용의 상승은 제품의 원가상승 원인이 되어 경쟁력 약화의 악순환을 겪게 되기도 하며(박 등, 1981), 최근 환경부에서는 폐수종말처리시설에서 배출되는 방류수의 수질기준을 단계적으로 강화시키는 계획을 공포하였다(환경부, 2003). 따라서 염료폐수를 포함한 산업폐수의 안정적인 처리를 위해서는 고도처리에 대한 연구가 필요한 실정이다.

오존은 강력한 산화력(전위차: 2.07 V)을 가지고 있으나, 모든 유기물을 CO₂와 H₂O로 완전분해 할 수 있는 이론적 특성에도 불구하고 실제로 오존은 대다수 유기물과의 반응이 느리거나 선택적인 결점이 있다(강, 1993). 그러나 오존의 화학적 특성 및 분해 메커니즘을 이해하고 중간생성 물질인 OH 라디칼의 중요성을 인식함에 따라 UV 및 과산화수소와의 혼합 산화방법을 이용한 수처리 기술이 개발되기

시작하였다. 이와 같은 방법을 고급산화공정(Advanced Oxidation Process (AOP))이라고 하며, 이들의 공통점은 직접 투입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기 보다는 중간물질로 생성된 OH 라디칼에 의한 수처리 효과를 기대하는 것이다(Glaze et al., 1987).

그동안 오존, 과산화수소, UV, Fenton 산화, 광촉매 등의 AOP 공정을 이용하여 염료폐수를 처리하기 위한 많은 연구가 진행되었다. 본 연구에서는 AOP 공정에서 생성되며 산화능력이 탁월한 OH 라디칼(전위차: 2.80 V)을 이용하여 폐수 내에 존재하는 유기물(COD_{Cr})과 색도물질을 효과적으로 제어하기 위해, 오존/UV/과산화수소 혼합공정을 이용한 고급산화공정의 적용 가능성 및 처리기술에 대하여 알아보았다. 실험장치로는 오존/UV/과산화수소 혼합공정 운전 및 반회분식(semi-batch)·연속식 실험이 모두 가능하도록 제작된 100 L 용량의 소규모 pilot-plant를 사용하였다. 또한 plant를 염료 생산업체 내의 폐수처리 시설에 직접 설치하였으며, 향후 실제 처리기술로써 적용 가능한 연구를 목표로 실험을 진행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 염료폐수의 성상 및 특성

본 연구에서는 경기도 S 공단 내 염료폐수 생산업체의

† To whom correspondence should be addressed.

jwkang@dragon.yonsei.ac.kr

최종 방류수를 대상으로 실험을 진행하였다. 본 업체의 염료폐수는 1단계(1차 화학응집), 2단계(생물학적 폭기조), 3 단계(2차 화학응집)의 처리공정을 거친 후 최종적으로 방류되고 있었으나, 방류수의 수질이 시간에 따라 매우 불안정하였다. 따라서 본 염료폐수에 대한 고급산화공정의 적용 가능성을 평가하고 pilot-plant를 설계하기 위하여 온도, pH, 색도(UV₄₁₀), COD_{Cr}, SS, 알칼리도 등을 측정하였다.

2.2. 실험장치의 구성

본 연구에서 제작한 pilot-plant의 규모는 가로 6 m, 세로 1.5 m로 미국 GDT사의 시스템을 도입하였으며, 연속식 실험시 본 연구에서 결정한 목표 처리유량 3 m³/day를 만족시킬 수 있는 소용량 처리에 적합하도록 제작되었다. 시스템은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 오존발생기, Mazzei injector, GDT vessel, degassing separator, 과산화수소 주입장치, UV 반응기, 아크릴 저류조 및 시스템 각 부분을 제어하는 여러 밸브로 구성되었다. 오존발생기는 OZONIA사의 CFS-1 모델을 사용하였으며, 순도 99.9% 이상의 고순도 산소를 사용하였다. 오존은 venturi-type의 Mazzei injector를 사용하여 반응기 내에 주입하였으며, 압력차에 의한 오존가스의 강력한 흡입을 유도하였다. GDT vessel은 오존가스와 염료폐수를 접촉시키는 반응조이며, degassing separator를 UV 반응기 전단에 설치하여 반응에 불필요한 잔류 오존 가스나 기포를 제거하여 UV 조사에 의한 OH 라디칼 생성을 극대화하고자 하였다(Mazzei et al., 1995; Mazzei injector corporation, 1995). 또한 본 시스템에서 injector, vessel 및 degassing 장치는 P1, P2, P3의 압력이 각각 2.2~2.3, 1.2, 1.0 kg/cm² 일 때 가장 효율적으로 작동하도록 설계되었다. 과산화수소는 Gilson사의 peristaltic pump를 사용하여 고농도의 stock solution이 소량으로 일정하게 반응기 내에 주입되도록 하였다. UV 반응기는 용량이 12 L, UV 램프의 길이가 900 mm이며 총 4개로 구성된 WEDECO사의 LBA-15 모델을 사용하였으며, 과산화수소 주입장치 후단에 설치하였다. 또한 UV 반응기의 물리적 인자를 평가하고자 과산화수소 actinometry법을 이용하여 조사량과 유효 투과거리를 측정하였다(Kang et al., 1997). 측정 결과, 본 반응기에 조사된 유효 UV intensity는 4.24×10⁻⁵ einstein

L⁻¹s⁻¹(20.0 W/L)이며, 유효 투과거리는 9 cm이었다. 또한 아크릴 저류조를 사용하여 반응기 내의 전체유량을 쉽게 조절할 수 있었으며, 염료폐수의 색도 제거과정도 육안으로 관찰할 수 있었다. Degassing 장치의 상단에는 배오존 가스의 농도를 측정할 수 있는 KI trap을 설치하여, 반응기 내에서 염료폐수와 반응하는 오존량을 측정할 수 있었다. 염료폐수의 유입유량은 항상 30 L/min를 유지하였으며, 실험시 반응기의 전체유량은 100 L로 고정하여 운전하였다.

2.3. 분석 방법

염료폐수의 색도는 UV/Vis Spectrophotometer(Varian사 Cary 50)를 사용하여 일반적으로 색도의 지표로써 사용되고 있는 UV₄₁₀ 값을 측정하였다(Beltran et al., 1999). COD_{Cr}는 Kit(HACH사) 시약을 사용하여 DR-2500(HACH사)으로 측정하였으며, SS는 수질오염공정시험법에 의거하여 시료 200 mL를 여과지에 통과시킨 후의 무게와 여과 전 여과지의 무게 차이를 측정하여 분석하였다. 알칼리도는 시료 100 mL에 methyl orange 지시약을 적정량 주입한 후 0.02 N-H₂SO₄로 적정하여 측정하였다. 잔류 오존농도는 indigo method를 이용하여 측정하였으며(Bader et al., 1981), 잔류 과산화수소의 농도는 titanium sulfate와 과산화수소가 반응하여 노랗게 발색되는 titanium sulfate calorimetric method를 이용하였다. 발색된 시료는 405 nm에서 흡광도를 측정하여 분석하였으며, 과산화수소 표준용액을 제조하여 농도에 따른 흡광도로부터 검량선을 작성하였다. 또한 유기물 및 색도제거 경향을 확인하기 위하여 COD_{Cr}와 색도(ADMI)를 측정하였으며, 색도는 샘플 25 mL를 pore size 0.45 μm의 membrane filter로 필터링한 후 HACH사의 DR-4000을 이용하여 분석하였다.

2.4. 과산화수소에 의한 COD_{Cr} 간섭 효과 배제

일반적으로 과산화수소는 COD_{Cr}를 증가시키는 요인(positive interference)으로 알려져 있으므로, 본 연구에서는 인위적으로 주입된 과산화수소에 의한 잔류농도와 COD_{Cr}의 상관관계를 알아보고자 하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 과산화수소의 농도가 5 mg/L에서 250 mg/L로 증가하였을 때, COD_{Cr}는 2 mg/L에서 113 mg/L로 선형적으로 증가하여 과산화수소와 COD_{Cr}는 높은 상관관계를 갖는 것을 알

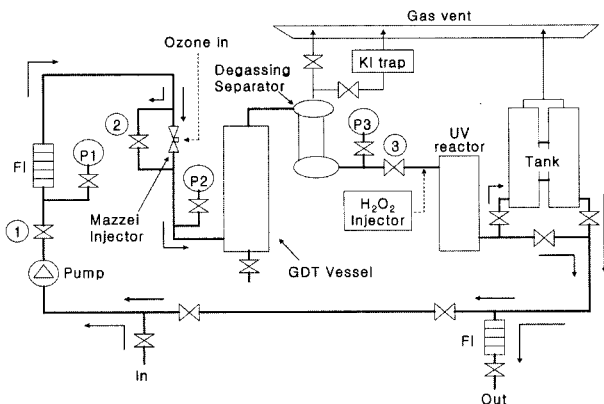


Fig. 1. Schematic diagram of pilot-plant.

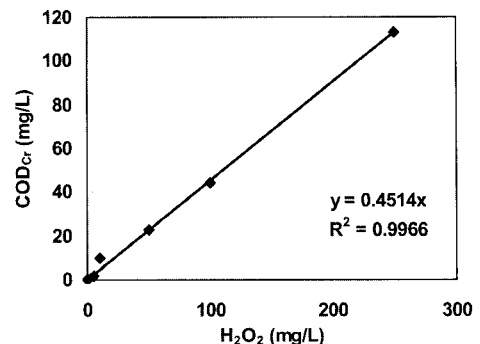


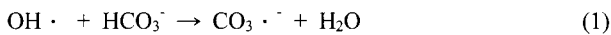
Fig. 2. Relationship between concentration of H₂O₂ and COD_{Cr}.

수 있었다. 이와 같은 결과로부터 잔류 과산화수소에 의한 증가분을 보정하여 COD_{Cr}를 계산할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염료폐수의 기본특성 및 고급산화 공정 적용 가능성

대상원수의 기본적인 수질 특성은 Table 1과 같으며, 표에서 보는 바와 같이 원수의 성상이 불안정하기 때문에 COD_{Cr} 등 각 인자들의 측정값 범위가 크게 나타났다. 또한 유입되는 염료의 종류에 따라 다양하고 강한 색도를 나타내었고, SS가 다량으로 존재하였다. 한편 pH 6.0~7.0 구간에서 주요 알칼리도 유발물질은 bicarbonate(HCO₃⁻)이므로, 본 연구에서 사용한 대상원수의 총알칼리도를 bicarbonate로 환산한 결과 0.1~0.8 mM-HCO₃⁻로 나타났다. 다음의 식 (1)은 고급산화공정 적용시 유기물의 완전산화에 관여하는 OH 라디칼이 bicarbonate에 의해 scavenging되는 과정을 나타낸 것이다.



즉 수중의 bicarbonate 농도가 높을수록 OH 라디칼은 유기물 제거에 효과적으로 사용되지 못하고 bicarbonate와의 불필요한 반응을 하게 된다. 그러나 본 연구에서 분석한 원수의 bicarbonate 농도는 낮게 측정되었기 때문에, 고급산화공정의 도입은 효과적일 것으로 판단되었다(이, 2003).

Table 1. Characteristics of raw water

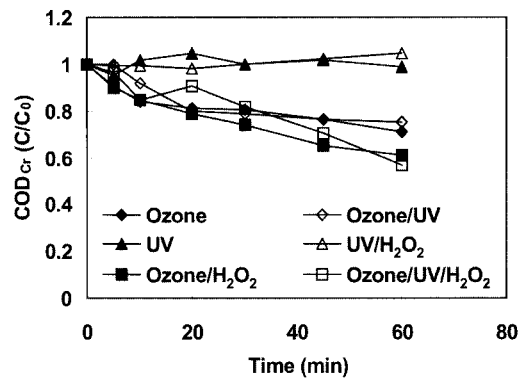
Parameters	Values
Temperature (°C)	15 ~ 20
pH	6.0 ~ 7.0
COD _{Cr} (mg/L)	100 ~ 200
UV ₄₁₀ (cm ⁻¹)	0.0125 ~ 0.0440
SS (mg/L)	60 ~ 163
Alkalinity (mM-HCO ₃ ⁻)	0.1 ~ 0.8

3.2. 반회분식(semi-batch) 실험을 통한 COD_{Cr}와 색도의 제거효율 평가

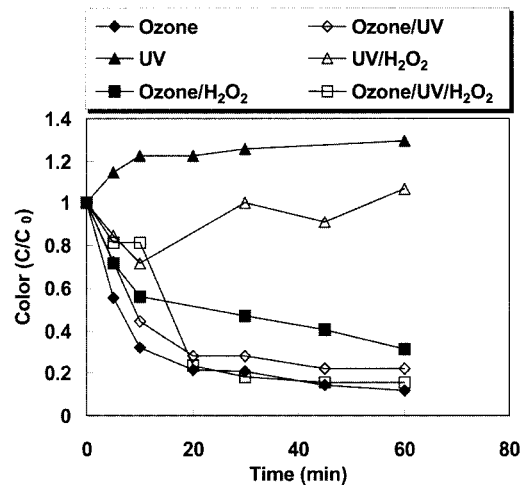
3.2.1. 각 공정별 제거효율 평가

본 연구에서는 오존/UV/과산화수소 고급산화공정을 바탕으로 염료폐수를 처리하였을 때 최적의 효율을 나타내는 공정을 도출하고자, 오존, 오존/UV, UV, UV/과산화수소, 오존/과산화수소, 오존/UV/과산화수소 등 총 6 공정에 대한 비교 실험을 실시하였다. 실험 조건을 동일하게 하기 위하여 오존 주입 농도는 2.80 mg/L-min, 과산화수소 주입 농도는 0.13 mg/L-min, UV 조사량은 20 W/L로 고정된 상태로 총 60분간 처리실험을 실시하였다.

각 공정별 COD_{Cr}와 색도를 측정하여 비교 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 (a)에서 보는 바와 같이 60분 동안 처리하였을 경우(오존 주입 농도: 168 mg/L)



(a)



(b)

Fig. 3. Removal efficiency of (a) COD_{Cr} and (b) Color in variable AOP process (ozone dose rate = 2.80 mg/L-min, H₂O₂ dose rate = 0.13 mg/L-min, UV intensity = 20 W/L, initial COD_{Cr} value = 115 ~ 165 mg/L, initial color value = 18 ~ 78 ADMI).

UV 및 UV/과산화수소 공정에서는 COD_{Cr}의 제거효과가 전혀 나타나지 않았으나, 오존과 오존/UV 공정에서는 원수 대비 약 30%, 오존/과산화수소와 오존/UV/과산화수소 공정에서는 약 40%의 제거효율을 나타내었으며 이후에도 반응이 지속될 것으로 예상되었다. 따라서 COD_{Cr} 제거를 위해서는 오존의 의한 직접적인 산화 및 잔류 오존에 의한 오존/UV/과산화수소 복합공정이 반드시 필요한 것을 알 수 있었다. 그러나 UV 조사에 의한 각 공정의 COD_{Cr} 제거 효율 증대는 관찰할 수 없었는데, 이것은 염료폐수의 투과율이 2%로 낮아서 UV와 수중의 오존 및 과산화수소의 효과적인 광분해가 일어나지 못했기 때문인 것으로 판단되었다(Peyton et al., 1986; Glaze et al., 1988). 또한 오존, 오존/UV 공정보다 오존/과산화수소 및 오존/UV/과산화수소의 COD_{Cr} 제거효율이 높은 것으로 나타났으며, 오존과 과산화수소를 적절한 비율로 주입하는 것이 중요할 것으로 생각되었다.

색도는 Fig. 3의 (b)에서 보는 바와 같이 UV, UV/과산화수소를 제외한 각 공정에서 60분간 처리시 약 70~90%의 높은 제거효율을 나타내었으며, 특히 오존 단독 공정만으로

도 충분히 90% 정도의 색도를 제거할 수 있는 것으로 나타났다.

따라서 COD_{Cr} 제어를 위해서는 오존/과산화수소 공정, 색도 제거에는 오존 단독공정을 적용하는 것이 적절할 것으로 나타났으나, UV 광분해에 의한 오존 및 과산화수소의 OH 라디칼 생성효과는 염료폐수의 낮은 투과도로 인하여 불리할 것으로 판단되었다.

3.2.2. 과산화수소 주입량에 따른 오존/UV/과산화수소 공정 평가

Stachelin 등(1982)은 과산화수소의 착염기인 HO₂가 오존을 분해시키는 initiator로 작용하여 OH 라디칼을 생성할 수 있다고 하였다. 본 실험에서는 오존 주입 농도를 2.6~2.8 mg/L-min으로 일정하게 고정된 상태에서 과산화수소 주입 농도를 각각 0.13, 0.32, 0.64 mg/L-min으로 변화시키면서 오존/과산화수소 및 오존/UV/과산화수소 공정을 비교 평가하였으며, 또한 UV 조사를 통한 잔류 오존 및 과산화수소 광분해 효과에 대해서도 조사해 보았다.

Fig. 4의 (a), (b)는 각 공정별로 UV 조사 유무 및 과산화수소의 주입농도 변화에 따른 잔류 오존 및 과산화수소의 농도를 나타낸 그래프이다. Fig. 4의 (a)에서 보는 바와 같이 잔류 오존 농도는 2 mg/L 이하로 낮게 측정되었으며, 반응이 진행될수록 감소되었다. 이것은 인위적으로 주입된 과산화수소 및 UV에 의해서 오존의 분해반응이 복합적으로 일어나기 때문인 것으로 판단되었으나, 염료폐수의 낮은 투과도로 인하여 UV에 의한 영향은 명확하게 확인할 수 없었다.

Fig. 4(b)의 경우 0.13 mg/L-min의 과산화수소를 주입한 두 공정의 과산화수소 잔류 농도는 전혀 검출되지 않았으며, 고농도의 과산화수소가 주입될수록 잔류 농도도 높게 나타났다. 잔류 농도가 없다는 것은 오존 보다 상대적으로 적은 양의 과산화수소가 주입되었기 때문이며, 고농도의 과산화수소가 주입된 경우에는 반응에 소모된 후 남은 과산화수소가 수중에 잔류하였다. 그러나 UV 조사에 의한 잔류 오존 및 과산화수소의 농도변화 추이는 (a)와 마찬가지로 (b)에서도 특징적인 경향을 찾아볼 수 없었다.

Fig. 5의 (a), (b)는 COD_{Cr}와 색도의 제거 경향을 나타낸 그래프이다. Fig. 5(a)의 COD_{Cr}는 UV 조사 유무에 상관없이 각각의 오존/UV/과산화수소 혼합 공정에서 오존 주입 농도가 약 150 mg/L 일 때 20~40%의 유사한 제거 경향을 나타내었다. 과산화수소 주입 농도를 0.13 mg/L-min으로 낮게 주입하였을 때 오히려 제거효율이 40%로 가장 높게 나타났으며, COD_{Cr}의 제어를 위해서 고농도의 과산화수소를 주입하는 것은 적절하지 않다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5(b)의 색도는 과산화수소를 0.13 mg/L-min 주입한 오존/과산화수소공정을 제외하면 약 50 mg/L의 오존을 주입하였을 때 각 공정별로 80~90%의 높은 제거효율을 나타내었다. UV 조사에 의한 제거 효율은 약 10% 정도 상승한 것을 확인하였으나, (a)의 결과와 동시에 판단해 보았을 때 UV에 의한 추가적인 효과는 기대하기 어려울 것으로 판단

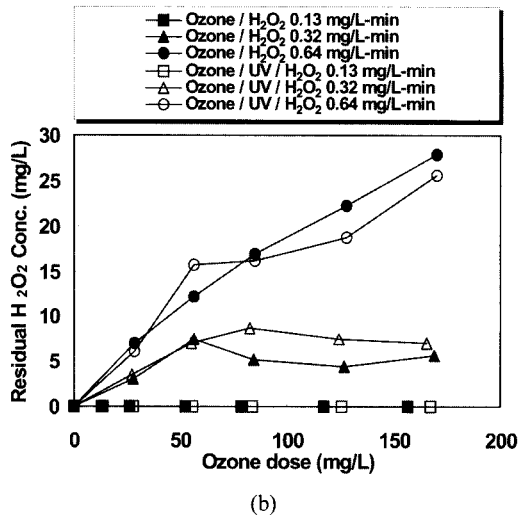
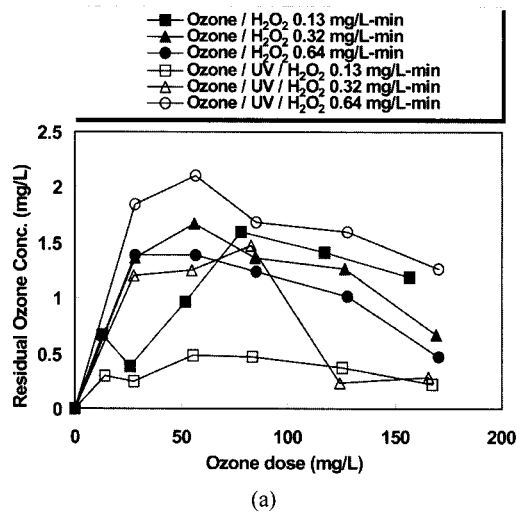


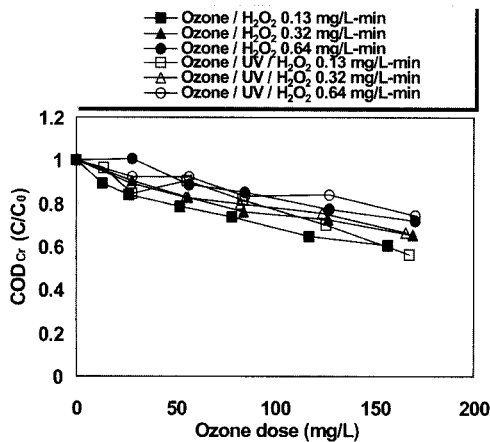
Fig. 4. Residual concentration of (a) Ozone and (b) H₂O₂ in ozone/UV/H₂O₂ process (ozone dose rate = 2.6~2.8 mg/L-min, UV intensity = 20.0 W/L).

되었다.

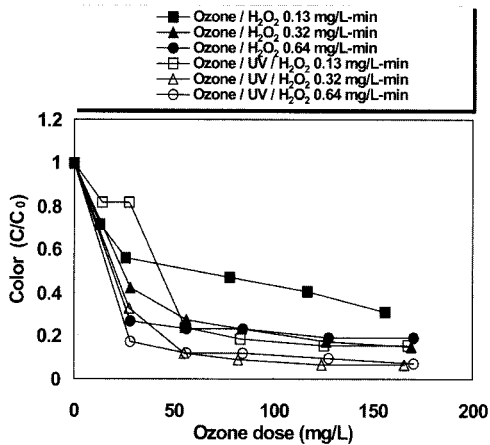
3.2.3. 오존 주입량에 따른 오존/UV/과산화수소 공정 평가

과산화수소의 농도가 오존에 비하여 매우 낮으면 오존분해가 활발하지 못하고, 반면에 매우 높으면 오히려 OH 라디칼 scavenger로 작용하므로 오존과 과산화수소의 주입비율을 적절하게 유지하는 것이 매우 중요하다. 본 실험에서는 과산화수소의 주입 농도를 1.30 mg/L-min으로 일정하게 유지한 상태에서 오존 주입 농도를 변화시키면서 염료폐수에 대한 오존/UV/과산화수소 고급산화공정을 비교 분석하였다.

Fig. 6의 (a)는 동일한 과산화수소 주입 농도 조건에서 각 공정별 잔류 오존 농도를 나타낸 그래프로써, 모든 공정의 잔류 오존 농도는 Fig. 4(a)의 경향과 유사하게 2 mg/L 이하로 유지되었다. Fig. 6의 (b)는 각 공정별 잔류 과산화수소의 농도를 나타낸 그래프로써 오존의 주입 농도가 높을수록 과산화수소의 분해경향이 활발하였으며, 고농도의 오존이 과산화수소와 반응하여 OH 라디칼을 생성시



(a)

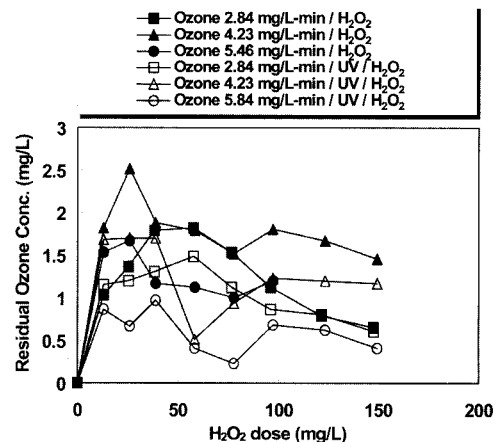


(b)

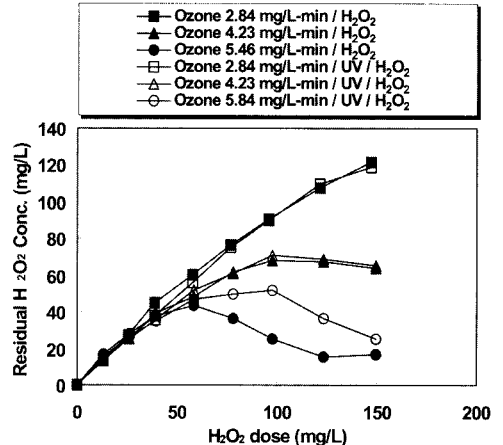
Fig. 5. Removal efficiency of (a) COD_{Cr} and (b) Color in ozone/UV/ H_2O_2 process (ozone dose rate = 2.6~2.8 mg/L-min, UV intensity = 20.0 W/L, initial COD_{Cr} value = 115~200 mg/L, initial color value = 26~92 ADMI).

키는데 사용되었을 것으로 판단되었다. 또한 오존 주입 농도를 5.84 mg/L-min으로 높게 주입한 경우, 과산화수소를 약 100 mg/L 주입한 이후 오존/UV/과산화수소 공정의 잔류 과산화수소의 농도가 오존/과산화수소 공정 보다 약 20 mg/L 정도 높게 나타났다. 이것은 오존의 몰흡광계수($\epsilon = 3300 M^{-1}cm^{-1}$)는 과산화수소($\epsilon = 17 M^{-1}cm^{-1}$)에 비하여 194배 정도 높기 때문에, 과산화수소 보다 상대적으로 고농도로 주입된 오존이 낮은 투과도 조건에서도 UV 광분해에 의하여 과산화수소를 생성시키기 때문인 것으로 해석할 수 있었다.

오존 주입 농도 변화에 의한 COD_{Cr} 의 제거 경향을 알아본 결과 Fig. 7의 (a)와 같이, 오존 주입량을 2.84 mg/L-min에서 5.46 mg/L-min으로 증가시켰을 때 COD_{Cr} 의 제거 효율은 오존 주입 농도에 따라 약 10%씩 증가하는 경향을 나타냈으며, 과산화수소를 150 mg/L까지 주입하였을 때 제거 효율은 최고 80%까지 증가하였다. 환경부에서는 폐수종말처리시설의 방류수 COD 기준을 40 mg/L 이하로 규제하고 있으므로(환경부, 2003), 위와 같은 실험 조건으로



(a)



(b)

Fig. 6. Residual concentration of (a) Ozone and (b) H_2O_2 in ozone/UV/ H_2O_2 process (H_2O_2 dose rate = 1.30 mg/L-min, UV intensity = 20.0 W/L).

염료폐수를 처리할 경우, 시간에 따라 수질 변동이 심한 염료폐수의 COD_{Cr} 를 40 mg/L 정도로 유지하여 방류수 기준에 근접하여 방류할 수 있을 것으로 판단되었다. 또한 오존을 5.84 mg/L-min으로 주입한 오존/UV/과산화수소 공정의 COD_{Cr} 제거 효율은 오존을 5.46 mg/L-min으로 비슷하게 주입한 오존/과산화수소 공정 보다 낮게 나타났다. 이것은 Fig. 6의 (b)에서 설명한 바와 같이, 일정량의 오존이 UV에 의해서 과산화수소로 전환되어 COD_{Cr} 제거에 효과적으로 사용되지 못했기 때문인 것으로 판단되었다.

Fig. 7(b)의 색도 제거 경향은 과산화수소를 약 50 mg/L 주입하였을 때 공정별로 80~100%의 높은 제거효율을 보였으며, 오존과 과산화수소를 저농도로 주입하여도 수질변동이 심한 염료폐수의 색도를 안정적으로 제어할 수 있을 것으로 예상되었다. 또한 본 실험의 결과로부터 UV 조사에 의한 제거효율 증대효과는 찾아볼 수 없었으며, 고급산화공정을 이용하여 염료폐수를 처리할 경우 오존과 과산화수소의 주입비율 및 최적의 오존 주입 농도를 결정하는 것이 중요하다는 것을 알 수 있었다.

또한 본 연구에서 활용한 오존/UV/과산화수소 공정과 다른 AOP 공정들의 처리효율을 비교해 본 결과, 모든 공정

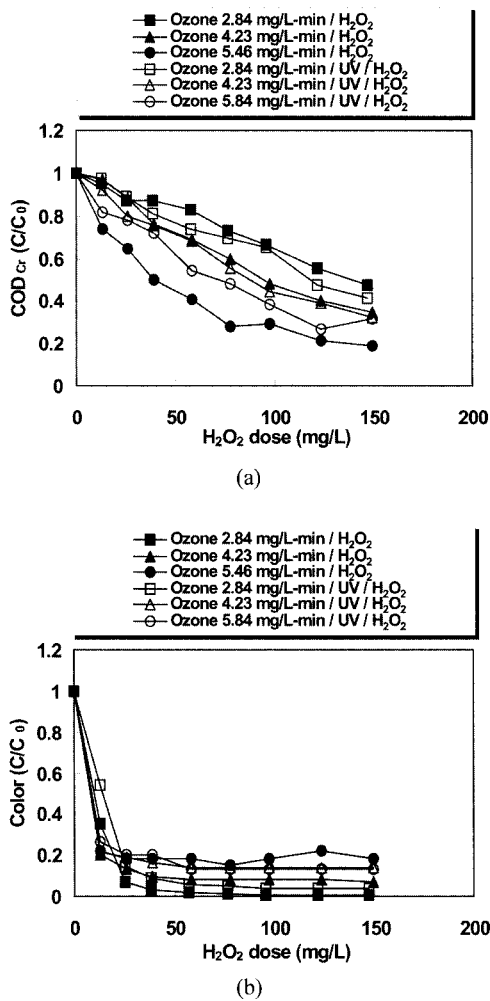


Fig. 7. Removal efficiency of (a) COD_{Cr} and (b) Color in ozone/UV/H₂O₂ process (H₂O₂ dose rate = 1.30 mg/L-min, UV intensity = 20.0 W/L, initial COD_{Cr} value = 98~158 mg/L, initial color value = 27~102 ADMI).

에서 색도의 제거효율은 높게 나타났다. 그러나 UV/과산화수소 공정에서는 유기물의 제거효율이 낮았으며, 펜톤산화 공정에서는 처리 후 슬러지의 발생, TiO₂ 광촉매 공정에서는 제거효율의 극대화를 위해 pH를 산성조건으로 운전해야 하는 등의 문제점을 확인할 수 있었다.

4. 결론

염료폐수의 COD_{Cr}와 색도 제거를 목표로 소규모 pilot-plant를 제작하여 다양한 조건에서 오존/UV/과산화수소 고급산화공정 평가를 실시하였으며, 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 다양한 오존/UV/과산화수소 공정을 이용하여 염료폐수의 처리 실험을 실시한 결과, COD_{Cr}는 오존과 오존/UV 공정에서 약 30%, 오존/과산화수소와 오존/UV/과산화수소 공정에서는 약 40%의 제거효율을 나타내었다. 색도는 UV 단독 및 UV/과산화수소 공정을 제외한 각 조건에서 약 70~90%의 높은 제거효율을 나타내었으며, 오

존 단독 공정만으로도 색도를 90% 제거할 수 있었다. 그러나 UV 광분해에 의한 OH 라디칼 생성효과는 염료 폐수의 낮은 투과도로 인하여 불리할 것으로 판단되었다. 따라서 COD_{Cr}을 제어하기 위해서는 오존/과산화수소 공정, 색도를 제어하기 위해서는 오존 단독공정이 적절할 것으로 판단되었다.

2) 과산화수소 주입농도 변화에 따른 오존/과산화수소 및 오존/UV/과산화수소 공정을 비교 분석한 결과, 과산화수소 주입 농도 증가에 의한 COD_{Cr}의 제거 효율 증대는 확인할 수 없었다. 색도의 경우 각 공정별로 80~90%의 높은 제거효율을 나타내었으나, UV 조사에 의한 제거효율은 약 10% 정도 상승한 것으로 확인되었다. 따라서 염료폐수의 COD_{Cr} 및 색도 제어를 위하여 과산화수소 주입 농도를 증가시키거나 UV를 조사하는 것은 비효율적인 것으로 판단되었다.

3) 오존 주입 농도에 따른 오존/과산화수소 및 오존/UV/과산화수소 공정을 비교 분석한 결과, COD_{Cr}의 제거효율은 오존 주입 농도를 증가시켰을 때 80%까지 제거가 가능하였다. 이것은 폐수종말처리시설의 방류수 COD 기준인 40 mg/L를 만족시킬 수 있는 조건으로 사료된다. 색도는 저농도의 오존 및 과산화수소의 주입만으로도 80~100%의 높은 제거효율을 나타내었다. 또한 오존 주입 농도를 제어 인자로 하여 오존과 과산화수소의 주입 비율을 결정하는 것이 중요하였으며, 본 조건에서도 UV 조사에 의한 제거효율 증대는 확인할 수 없었다.

사 사

본 연구는 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(Eco-technopia 21 project)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 강준원, 오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구(1), *대한환경공학회지*, **15**(2), pp. 501-510 (1993).
- 박영규, 이철희, 이종달, 이무강, 조병락, 대규모 염색공업단지의 폐수의 종합처리에 관하여, *환경연구*(영남대학교), **1**, pp. 24-34 (1981).
- 이흥구, 하수 처리장 방류수 재이용을 위한 고급산화공정 평가, 연세대학교 대학원 석사논문, pp. 47-50 (2003).
- 환경부, 폐수종말처리시설 설치 및 운영관리지침(개정), pp. 1-10 (2003).
- Bader, H. and Hoigne, J., Determination of Ozone in Water by the Indigo Method, *Water Res.*, **15**(4), pp. 449-456 (1981).
- Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F., Frades, J., Alvarez, P. and Gimeno, O., Effects of Single and Combined Ozonation with Hydrogen Peroxide or UV Radiation on the Chemical Degradation and Biodegradability of Debittering Table Olive Industrial Wastewaters, *Water Res.*, **33**(3), pp. 723-

- 732 (1999).
- Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide, and Ultraviolet Radiation, *Ozone Sci. Eng.*, **9**(4), pp. 335-352 (1987).
- Kang, J. W. and Lee, K. H., A Kinetic Model of the H_2O_2/UV Process for the Treatment of Hazardous Waste Chemicals, *Environ. Eng. Sci.*, **14**(3), pp. 183-192 (1997).
- Mazzei A. L. and R. Michael Meyer, Mass Transfer of High Concentration Ozone with High Efficiency Injectors and Degassing Separators, IOA Pan American Group 1995 Annual Conference, Cambridge, Massachusetts, Nov (1995).
- Mazzei Injector Corporation, Applications and Installations of High Efficiency Mazzei Injectors with Laval-Mazzei Degassing Separators, *J. Am. Water Works Assoc.*, 1995 Annual Conference, Anaheim, California, Jun (1995).
- Peyton, G. R. and Glaze, W. H., Destruction of Pollutants in Water by Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone, *Environ. Sci. Technol.*, **22**(3), pp. 761-767 (1988).
- Peyton, G. R. and Glaze, W. H., Mechanism of Photolytic Ozonation, *Photochemistry of Environmental Aquatic Systems*, R. G. Zika and W. J. Cooper (Eds.), ACS Symposium Series 327, pp. 76-88 (1986).
- Stahelin, J. and Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ion and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**(10), pp. 676-681 (1982).