

플라즈마 장치를 이용한 폐수의 COD 및 색도 제거

이한섭* · 김낙주** · 윤철훈†

*용인대학교 자연과학대학 환경보건학과

**서울산업대학교 자연생명과학대학 정밀화학학과

†대진대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 11월 21일 접수 ; 2006년 11월 25일 채택)

A Study on the Removal of COD and Color to Wastewater Using Plasma Generator

Han-Seob Lee* · Nack-Joo Kim** · Cheol-Hun Yoon†

*Department of Environmental Health, Yong In University, Yongin 119-714, Korea

**Department of Fine Chemistry, Seoul National University of Technology,
Seoul 139-743, Korea

†Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea
(Received Nov. 21, 2005 ; Accepted Nov. 25, 2006)

Abstract : Water quality has been deteriorated by the increasing amount of industrial waste water that is due to the better standard of living. In order to lessen the polluted water and substantially reutilize it at factories, a new method is needed. The plasma generator, which uses discharge current below 1,500 voltage and processes at extremely low temperature, has more strong oxidization than current method and an advantage of miniaturizing the apparatus in dealing with waster water by producing carrier gas at room temperature. This study were measured on the 3 kinds of waster water to the plasma generator for 120 minutes. As results, COD was almost decreased and removed in 15 minutes. The results suggest that the plasma generator can be used reduce COD and removal of color for various waster water, which can be reutilized as industrial water, It would be of benefit to the country like Korea in which qualified water is deficient.

Keywords : plasma generator, COD, wastewater, removal of color.

1. 서 론

전 세계적으로 수질의 기준에 대하여 정부와 기업 등의 규제 강화와 노력에도 불구하고 산업 폐수로 인한 수질오염은 계속 증가하고 있다.

생활수준이 높아지면서 여러 산업체로부터 배출되어 나온 독성 유기화합물 등 상수원의 오염이 커다란 사회적 문제로 대두되고 있으며, 하천을 오염시키는 요인은 더욱 증가되어 커다란 사회적 문제점으로 대두되고 있다. 현재 우리나라의 하천오염에서 큰 비중을 차지하고 있는 산업 폐수로는 섬유폐수, 피혁 및 도금폐수 등이며

†주저자 (e-mail : ych520@daejin.ac.kr)

폐수처리에 있어서 고도의 처리기술이 필요한 폐수이기도 하다. 이들 중에서도 폐수배출량에 있어서 16.6%로 높은 비율을 차지하는 것이 염색 또는 염료폐수인데 색도 등의 문제로 인하여 기존의 방법으로는 재사용에 있어서 많은 어려움을 겪고 있다[1,2].

폐수에 있어서 구성성분은 다양하게 나타나며, 이를 처리하기 위한 방법들이 다양하게 소개되고 있으나, 적합한 기준 수질과 경제적인 가장 적합한 처리방법을 도입하여야 한다[3]. 산업폐수 중에서 염색폐수는 섬유산업에서 폐수배출량이 가장 많으며, 폐수 중의 오염물질 농도도 높다. 국내 가죽제품 또한 제조공정에서 사용되는 원료 중 많은 양이 중금속과 오염물질을 함유하고 있다.

현재 염색폐수처리의 대부분은 물리·화학적 처리공정과 생물학적 처리공정으로 주로 유기물과 영양염류 및 색도 등을 제거하고 있다. 산업폐수의 처리기술로 고급산화공정[advanced oxidation process : AOP]의 기능을 가지고 많은 연구가 되고 있다. 이 방법에는 오존방법과 O₃/UV, UV/H₂O₂의 방법 있다[4,5]. 산업폐수 중에서 피혁폐수는 유기물 농도가 고농도이기 때문에 변화의 폭이 크며 크롬 및 계면활성제의 농도가 높아 생물학적 처리에 어려움이 많은 실정이다. 또한 염색폐수는 염료의 종류나 방법 및 시간에 따른 폐수의 양과 질이 크게 변하기 때문에 처리에 있어 많은 어려움을 갖고 있다. 또한 제지폐수는 주로 생물학적인 활성슬러지공법이 주로 사용되나 BOD(biochemical oxygen demand)의 제거에는 효과적이지만 COD(chemical oxygen demand)의 감소에는 한계가 있다. 염색폐수의 색도 제거 방법에는 물리적, 화학적, 생물학적 원리로 다량의 화학약품을 사용해서 응집시켜 사용하는데 이를 처리 후 슬러지의 장, 단점이 있으며, 생물학적 처리로는 불가능하여 물리·화학적 처리방법을 함께 병행하여 처리하고 있다[6-9].

본 실험에서는 현재 문제제되고 있는 각종 산업폐수의 오염도를 고도의 기술을 통해서 처리하도록 하여 환경오염인 폐수를 폐수의 배출 허용치 이하로 오염을 낮추고 공장의 재활용수로 이용할 수 있도록 하기 위해 폐수에 오존만을 이용하여 효율적인 COD 및 색도 제거효율을 보기 위한 실험[7]으로 저온 플라즈마 장치를 이용하여 각 공장에서 배출되는 폐수를 처리

실험을 하여, 오염물질 제거 및 시간에 따른 색도 제거 효율을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시료 및 장치

본 실험은 의정부에 소재한 피혁(A), 염색(B) 및 섬유(C) 공장의 폐수를 각각 20.0L씩 표본 추출하여 준비하였다.

2.1.1. 플라즈마 장치의 구조

폐수처리를 위해 본 연구에서 설계 제작한 플라즈마 반응기의 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 반응기는 고주파 저전압 장치이며, 이 반응조는 아크릴 재질이고 사용전원 AC 220V 단상에서 사용하며 주파수는 50 또는 60Hz를 겸용할 수 있고, 전력소비량은 1.5Kw당 750watt, 방전관에 인입 되어지는 압력은 0.5~1.3kg/cm², 오존 발생량은 100g/hr로 설계되어 있다. 또한 안정된 방전을 유지하기 위해 고주파 발전기를 사용하였다. 반응기에는 공기와 가스의 압력을 제어하기 위하여 air filter, 조절밸브, pressure regulator가 설치되어 있다.

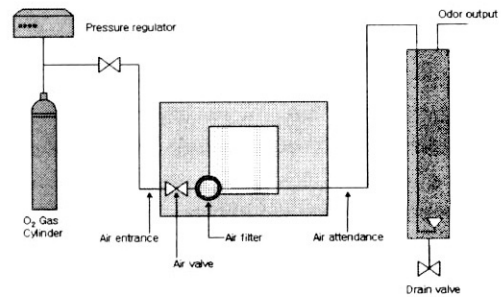


Fig. 1. Schematic diagram of plasma reactor.

2.1.2. 플라즈마 기기의 분석

Fig. 2는 본 실험에 사용되어진 플라즈마 장치 중 내부 방전관의 구성을 단면도로 나타낸 것이다. 방전관의 길이가 오존 방전관[10,11]에 비해서 그 길이가 짧으며 전극이 원형으로 구성되어 있다. 기존 플라즈마 반응기에서 오존 발생관이 유리관 외피와 파이프 내면에서만 방전을 일으키는 것과 달리 본 실험에서 사용한 플라즈마 반응기는 일정한 평행된 공간이 존재치

않으므로 코일 상 쪽대기에서는 매우 강력한 방전이 지속되나 내부의 대부분 공간에서는 방전이 일어나지 않아 저밀도의 방전특성을 계속해서 유지할 수 있다. 원료 산소는 유리 파이프의 벽면을 소용돌이치며 출구를 향해 전진하다가 공기의 소용돌이는 코일 형상의 내부 전극 쪽대기의 면과 접촉하게 되어 carrier gas가 형성되고 이로 인해 먼지나 이 물질 등이 강력한 코로나에 의해 뒤쪽으로 밀려나가다 끝내는 출구로 빠져나간다. 이 내부 전극과 유전체를 외부에서 둘러싸고 있는 외부전극에 고주파를 걸고 내부 전극에 carrier gas인 공기나 산소를 투입하면 공기나 산소는 내부전극을 통과하는 사이에 고주파를 만나게 되고 이 전기적 코로나의 에너지에 의해서 플라즈마 형태로 변화하게 되어 출력되는 것이다. 여기서 출력되어진 플라즈마를 폐수 속에 인입하여 폐수를 분해 처리하게 된다. 전원으로 사용하는 고주파 저전압 발생장치는 20~50KHz 정도의 고주파를 사용하였으며 전압은 3,000볼트의 평균전압을 사용하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1. 반응기의 운전조건

실험에 사용한 폐수에서 각각의 종류별 폐수를 비이커에 2.0L씩 담아서 반응조에 채우고 carrier gas의 양을 5kgf/min 주입시켜 플라즈마

발생장치에서 나오는 오존으로 120분까지 접촉시켜 폐수의 COD값 변화와 그에 따른 색도 제거 효율을 측정하였다.

2.2.2. 실험방법 및 계산

실험을 위해 수질분석에 사용된 수질오염공법은 COD_{Mn}(chemical oxygen demand)으로 Standard method[12]에 따른 분석으로 실험하였다. COD_{Mn}의 실험 측정원리는 시료를 황산산성으로 하여 KMnO₄을 일정량 과량으로 넣고 30분간 수욕 상에서 가열 반응시킨 다음, 소비된 KMnO₄로부터 이에 상당하는 산소의 양을 측정하는 방법이다. 시간별로 채취한 시료 중 적당량을 COD 병에 취한 후, 물을 가해 100.0mL로 만들고 진한 황산(1+2) 10.0mL 와 AgSO₄ 분말 1.0g을 가해 흔들어 수분 간 방치한 후, 0.025N KMnO₄ 10mL를 정확히 취하여 넣고, 수욕 상에서 30분간 가열시켰다. 30분 경과 후 수욕조에서 꺼낸 다음 0.025N Na₂Cr₂O₄ 10.0mL를 정확히 취해 넣고 60~80℃상에서 0.025N KMnO₄로 적정하였다. 종말점을 적색이 되는 시점까지 적정하였다. 동일 조건 하에 바탕시험으로 보정하였으며, 아래의 식으로부터 KMnO₄에 의한 산소 소비량의 ppm을 계산하였다.

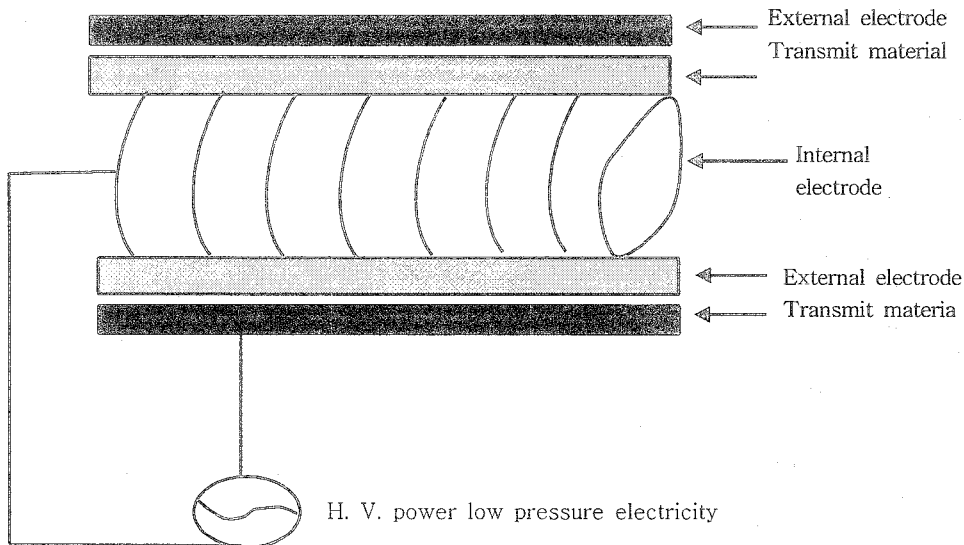


Fig. 2. Schematic of discharge tube inside.

$$\text{COD} = (b-a) \times f \times \frac{1000}{V} \times 0.2$$

- a ; 0.025N KMnO₄(mL) 기준용액
- b ; 0.025N KMnO₄(mL) 적정용액
- f ; 0.025N KMnO₄(mL) 변수값
- V ; 적정에 사용한 부피(mL)

2.2.3. 색도

색도는 미관으로 확인할 수 있는 것으로 물 중의 광합성에 대하여 많은 영향을 받게 된다. 일반적인 무기 및 유기용집체로 색소의 성분을 제거하기란 힘들며, 폐수 중에 미량의 물질들에 존재하여 색을 나타내는 경우에는 문제점이 있다[13].

오존발생기로부터 발생된 오존의 농도와 오존에 의한 염료분해시의 염료농도 변화를 보기 위하여, 사용된 Chroma meter(DAEGO, J C 801)는 각종 시료의 색채를 정량적으로 측정하여 색채의 절대치와 필요에 대응하는 기준 색채 등의 차를 계산하는 방법을 사용하였다[14].

3. 결과 및 고찰

3.1. 시간에 따른 COD 농도의 변화

3.1.1. 피혁 A 폐수의 농도변화

피혁폐수는 의정부에 위치한 A 공장의 폐수를 각각 2.0L씩 취하여 반응조에서 120분 동안 운전한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 공장서 나오는 원수의 농도 값이 시료 채취한 날짜와 시간에 따라 폐수의 조건이 변화하므로 폐수(A~C)를 3회에 걸쳐 채취한 후 1회에 3번씩 반응시켜, 그 평균값을 산출하였다.

반응시간이 점차 길어짐에 따라 샘플링 날짜 별로 실험한 결과 COD 농도에 약간의 차이는 있지만, 농도변화에 있어서는 세 가지 모두 처음 방류되어 나온 폐수의 농도에서 점차적으로 COD 농도가 현저하게 떨어지는 것을 알 수 있었다. 피혁공정에서 배출하는 폐수를 플라즈마로 처리하지 않았을 때의 농도는 150mg/L 정도로 반응시간 10분에서 COD의 농도 변화가 확연하게 떨어지는 것을 알 수 있으며, 시간에 따라 점차적으로 농도의 변화를 보이다 2시간 이후 더 이상의 변화되지 않음을 알 수 있었다. 플라즈마 장치를 이용한 경우 피혁폐수의 COD의 제거효율은 2시간 정도 접촉에서 84% 정도

로 우수하였다. Fig. 4는 접촉시간에 따른 COD 농도의 변화를 나타낸 결과로서 반응속도는 반응물의 농도가 시간에 따라 진행되는 1차 반응이었으며, 1차 반응속도식을 만족하는 속도상수는 $k=-0.0131$ 로 얻어졌다.

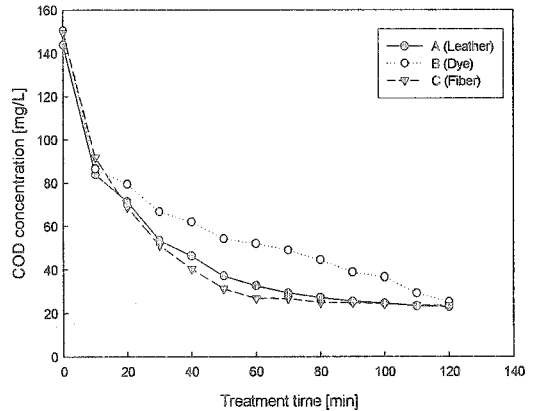


Fig. 3. Leather wastewater graph of COD concentration change according to contact time.

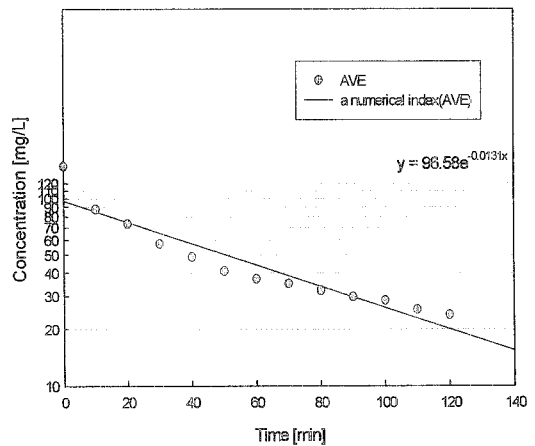


Fig. 4. Leather wastewater graph of COD concentration change according to contact time.

3.1.2. 염색 B 폐수의 농도변화

염색폐수는 의정부에 위치한 B 공장폐수에서 배출되는 폐수를 각각 2.0L 씩 취하여 반응조에서 120분 동안 운전한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 실험은 피혁폐수와 같은 방법으로 하여 그 평균값을 얻었다. 염색폐수는 접촉시간에 따

른 농도변화에 있어서는 세 가지 모두 처음 방류되어 나온 폐수의 농도보다 점차적으로 COD 농도가 현저하게 떨어지는 것을 그래프에서 볼 수 있었다. 초기 염색폐수의 농도는 100mg/L였으며, 10분마다 COD의 농도 변화가 일정하게 떨어지다가, 역시 2시간 이후 더 이상의 변화되지 않음을 알 수 있었다. 염색폐수에서 COD 농도 제거효율을 보면 피혁폐수와 비슷한 84% 정도의 효율을 나타내었다. Fig. 6에서 염색폐수의 반응속도는 반응물의 농도가 시간에 따라 진행되는 1차 반응이었으며, 1차 반응 속도식을 만족하는 속도상수는 $k=-0.0141$ 로 피혁폐수와 거의 비슷한 값을 나타내었다.

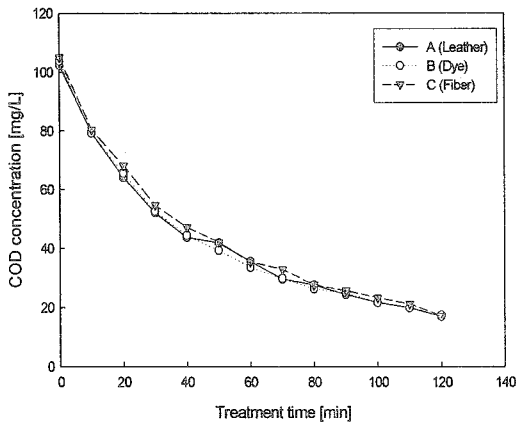


Fig. 5. Dye wastewater graph of COD concentration change according to contact time.

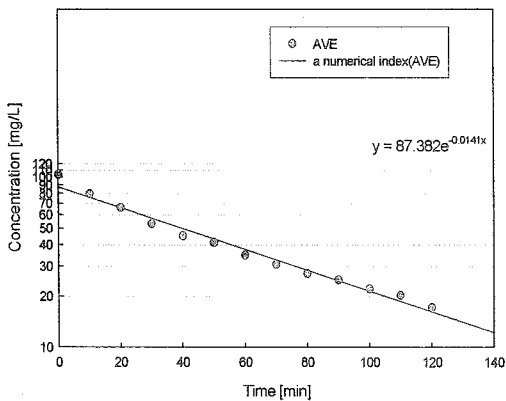


Fig. 6. Dye wastewater graph of COD concentration change according to contact time.

3.1.3. 섬유 C 폐수 농도변화

섬유폐수는 의정부에 위치한 C 공장폐수에서 배출한 폐수를 처리한 결과를 Fig. 7에 나타내었으며, 그 평균값을 구하였다. 섬유폐수도 염색폐수와 비슷하게 COD 농도가 현저하게 떨어지는 것을 그래프에서 확인할 수 있었다. 섬유폐수가 배출하는 폐수의 농도는 40~50mg/L 정도로, 2시간 이후부터 더 이상 변화되지 않음을 알 수 있었다. 섬유폐수의 COD 농도의 제거효율은 2시간에 걸쳐 75% 정도로 약간 낮게 나타났다. Fig. 8에서 섬유폐수의 반응속도는 반응물의 농도가 시간에 따라 진행되는 1차 반응이었으며, 1차 반응 속도식을 만족하는 속도상수는 $k=-0.0105$ 로 계산되었다.

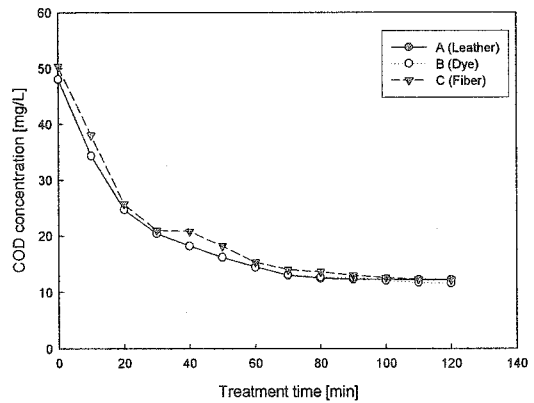


Fig. 7. Fiber wastewater graph of COD concentration change according to contact time.

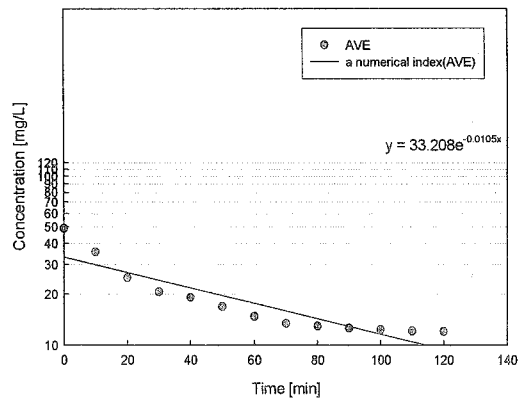


Fig. 8. Fiber wastewater graph of COD concentration change according to contact time.

3.2. 폐수별 색도제거

3.2.1. 피혁 A 폐수의 색도

Fig. 9는 피혁폐수의 접촉시간에 따른 폐수의 색도 제거 효율을 나타낸 것이다. 피혁폐수는 진한 노란색으로 색도는 92.52정도로 시간에 따른 색도의 처리 효율에 변화 값을 실험하였다 [15,16]. 시료의 명도는 120분에서 98.32로 가장 높은 값을 나타내어 유의적으로 가장 밝게 평가되었다($p < 0.0001$). 그러나 시료 20분에서 90분까지의 명도 값은 거의 변화를 나타내지는 않았다. 시간별로 보았을 때 시료 10분 정도에서 색도 제거 효율이 가장 높았고 그 이후로는 별다른 차이를 나타내지 않음을 알 수 있었다.

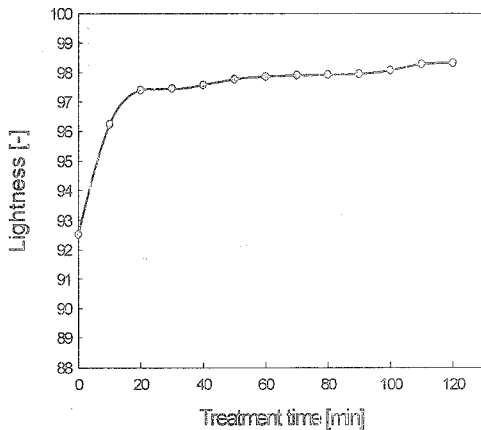


Fig. 9. Removal effect of color according to contact time on the leather.

3.2.2. 염색 B 폐수의 색도

Fig. 10은 염색폐수의 시간별에 따른 폐수의 색도 제거 효율의 경향을 나타낸 것이다. 초기 염색폐수의 짙은 노란색으로 명도는 89.72로 접촉시간이 증가하면서 120분에서는 98.10으로 가장 높게 나타났으며, 접촉 초기 10~20분 사이에서 거의 색도가 빠르게 제거됨을 확인할 수 있었다.

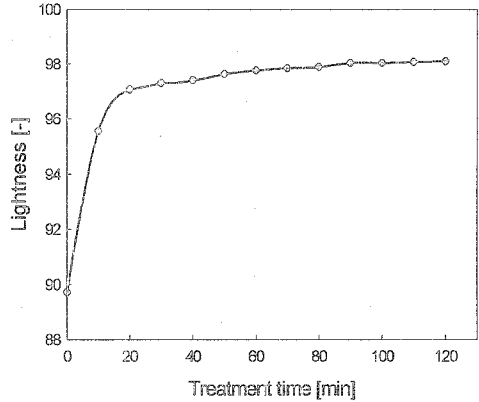


Fig. 10. Removal effect of color according to contact time on the dye.

3.2.3. 섬유 C 폐수의 색도

Fig. 11은 섬유폐수로서 초기에는 옅은 노란색으로 접촉시간별에 따른 색도 제거 효율의 변화 값을 나타낸 것인데, 초기 시료의 명도 값은 90.53으로 시간이 경과함에 따라 증가하여 2시간 정도에서 96.72로 가장 높은 값을 보여주었다. 섬유폐수도 초기에 제거효율의 큰 변화를 나타내다가 60분 이후에서는 약간의 증가 경향을 나타내었다.

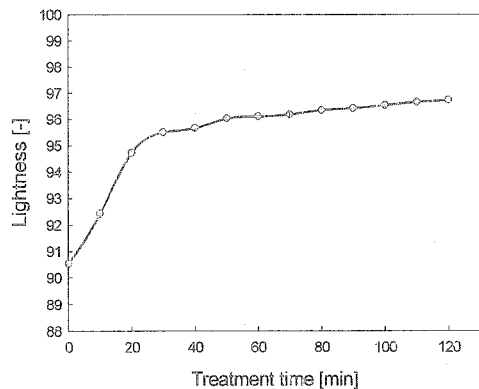


Fig. 11. Removal effect of color according to contact time on the fiber.

4. 결론

본 연구에서는 플라즈마 장치를 적용하여 폐수의 COD 및 색도를 처리하기 위하여 실험하였으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 저온 플라즈마 장치는 고온 장치에 비해 낮은 방전전압이 사용되었으며, 운전비용이 매우 저렴하여 대용량이라도 단상 220V이면 충분히 운전이 가능하였다.
2. 저온 플라즈마 장치를 폐수의 COD 및 색도 제거에 적용한 결과 매우 높은 효율이 나타났음을 알 수 있었다. 즉, 폐수별로 2시간 반응시켰을 때 COD_{Mn}의 제거율은 각각 피혁 A 폐수는 84%, 염색 B 폐수는 84%, 섬유 C 폐수는 75%로 비교적 높은 제거율을 나타내었다.
3. 색도의 제거는 접촉 시간의 경과에 따라 제거율이 증가하는 경향을 보였으며, 반응 시간 15분 정도에서 색도가 빠르게 제거됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. P. J. Hoyle, Color Removal from Dye house Effluents Using Synthetic Effluent. Cooper, pp. 171~184 (1995).
2. J. F. Kouba and P. Zhuang, Color Removal for Dye Wastewater. Book Pap. International Conference Exhibition. AATCC, pp. 351~355 (1994).
3. W. S. Jang, "Dyestuff wastewater treatment by chemical oxidation, adsorption and fixed bed biofilm Process", M. S. dissertation, InHa Univ., Incheon, Korea (1993).
4. W. H. Glaze and J. W. Kang, Advanced Oxidation Processes for Treatment of Groundwater Contaminated with Trichloroethylene and Tetrachloroethylene. *J. Amer. Water Works Asso.*, 80(5), 57 (1988).
5. J. Hoigme, and J. Staebelin, Decomposition of Ozone in Water in the Presence of Organic Solute Acting as Promoters and Inhibitors of Radical Chain Reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 19(12), 1206 (1985).
6. J. H. Lee, H. J. Lee, H. U. Nam and T. J. Park, Characteristics of COD and Color Removal of Pigment Wastewater using Fenton Oxidation, *J. of KSEE*, 2(5), 1013 (1999).
7. W. H., Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone Sci. Eng.*, 9(4), 335 (1987).
8. R. N. Kinman. Ozone in water and wastewater Treatment. *Ann Arbor Science*, chap., 7, 124 (1972).
9. J. J. Proter, Treatment of Textile Waste with Activated Carbon. *Am. Dyestuff Rep.*, 61, 8 (1972).
10. C. G. Hewes and R. R. Davison, Kinetics of Ozone Decomposition and Reaction Organic with Organics in Water. *AIChE J.*, 17(1), 335 (1971).
11. Heinz Gerisher and Adam Heller, The Role of Oxygen in Photooxidation of Organic Molecules on Semiconductor Particles. *J. Phys. Chem.*, pp. 5261~5267 (1991).
12. R. A. Corbitt, "Standard Handbook of Environment Engineering", 2nd ed., pp. 1~1216, McGraw-Hill Companies, Inc., New York (1998).
13. W. G. Kou, Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent Wat. *Research note*, 26(7), 881 (1992).
14. M. Matsui, T. Hibino, and K. Shibata, *J. Soc., Dyers Color* 104, 482 (1998).
15. J. F. Kouba and P. Zhuang, Color Removal for Textile Dyeing Wastewater. *J. Water Pollut Control*, 7(3), 87 (1994).
16. G. McKay, M. S. Otterburn, and A. G. Sweeney, The Removal of Color from Effluent using Various Adsorbents. *Process Biochemistry*, 31(5), 435 (1978).