

염색산업단지 종합폐수처리용 재순환 통합시스템

이은주 · 임광희[†]

대구대학교 화학공학과, 산업 및 환경폐가스 연구소
38453 경상북도 경산시 진량읍 대구대로 201
(2017년 11월 6일 접수, 2017년 11월 18일 수정본 접수, 2017년 11월 21일 채택)

Recirculating Integrated System for the Treatment of Authentic Integrated-textile-dyeing Wastewater from Dyeing Industrial Complex

Eun Ju Lee and Kwang-Hee Lim[†]

Department of Chemical Engineering, Daegu University and Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 201, Daegudae-ro, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk, 38453, Korea

(Received 6 November 2017; Received in revised form 18 November 2017; accepted 21 November 2017)

요 약

D염색공단의 폴리에스테르 알카리 감량폐수 및 호발폐수가 혼합된 실제 종합염색폐수를 처리하기 위하여 D염색공단의 종합폐수처리장 반송슬러지를 고정화 페타이어담체를 충전한 재순환 유동상 바이오필터와 소성된 TiO₂ 코팅-glass bead를 광촉매담체로 적용한 UV/광촉매반응기를 결합한 재순환 통합시스템을 구축하여 운전하였다. 그 결과로서 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율과 총 색도 제거율 추이는 각각 약 81% 및 55% 정도를 유지하였다. 이러한 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율의 제고효과는 각각 최대 약 7% 및 3%로 평가되었다. 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 광촉매반응공정은 총 제거율에 대한 상대기여도로서 각각 총 COD_{cr} 제거율의 약 94% 및 6%를 처리하고, 총 색도 제거율의 약 86% 및 14%를 처리하였다. 이와 같이 재순환 통합시스템의 광촉매반응공정에서는 총 제거율에 대한 색도 제거율의 상대기여도가 COD_{cr} 제거율의 상대기여도보다 약 2.4배 정도 컸다. 따라서 본 연구의 재순환 통합시스템에서 광촉매반응공정은 COD_{cr} 제거보다 아조결합과 같이 염료에서 색을 나타내는 화학결합을 깨는 역할에 더욱 효율성이 있었다. 또한 본 연구의 재순환 통합시스템에서 각 단위공정들의 COD_{cr} 및 색도 제거율, 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 및 색도 제거율에 미치는 영향에 대한 모델식과 대수적 상관관계를 구하고 분석하였다.

Abstract – A recirculating integrated system composed of a fluidized biofilter filled with waste-tire crumb media fixed with return sludge from wastewater treatment facility of D dyeing industrial center, and a UV/photocatalytic reactor packed with calcined TiO₂ coated-glass beads as photocatalyst-support, was constructed and was run to treat authentic textile-dyeing wastewater from D-dyeing industrial center, which was mixed with an alkaline polyester-weight-reducing wastewater and a wastewater from sizing process. As a result, its total removal efficiency(RE(tot)) of COD_{cr} and colors were ca. 81% and 55%, respectively. The synergy effect of the recirculating integrated system to enhance total removal efficiency(RE(tot)) of COD_{cr} and colors were evaluated at most ca. 7% and 3%, respectively. The fluidized biofilter and the UV/photocatalytic reactor were responsible for ca. 94% and 6% of the total COD_{cr} removal efficiency, respectively, and were also responsible for ca. 86% and 14% of the total color-removal efficiency, respectively. Thus, the degree of the UV/photocatalytic reactor-unit process's contribution to RE(tot) of color, was about 2.4 times of that to RE(tot) of COD_{cr}. Therefore, the UV/photocatalytic reactor facilitated the more effective elimination of colors by breaking down the chemical bonds oriented from colors of dyes such as azo-bond, than COD_{cr}. In addition, the effect of the removal efficiency of each unit process(i.e., the fluidized biofilter or the UV/photocatalytic reactor) of the recirculating integrated system on RE(tot) of COD_{cr} and colors, was analysed by establishing its model equation with an analytic correlation.

Key words: Authentic integrated-textile-dyeing Wastewater, Fluidized biofilter, Photocatalytic reactor, Recirculating integrated system, COD_{cr}, Color, Model equation

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@daegu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

일반적으로 연간 7×10^5 ton이 생산되는 염료 사용량의 약 40% 정도가 섬유 염색 공정 중에 염색 폐수로 배출되고 있다[1,2]. 따라서 염색폐수는 일반적으로 높은 화학적 산소요구량(COD_{cr}) (150~10,000 ppm), 생물학적 산소요구량(BOD) (100~4000 ppm), pH (6~10)와 색도(50~2500 ADMI)의 특성을 보인다[3]. 폴리에스테르 알카리 감량폐수와 호발폐수 등이 포함된 종합염색폐수의 경우 염료에 의한 색도, 에틸렌글리콜(ethylene glycol), 소디움테레프탈레이트(sodium terephthalate), 계면활성제, 소디움하이드록사이드(NaOH) 및 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)이 주요 처리대상임으로 종합염색폐수의 생물학적 처리에 사용할 미생물들은 이들 오염원들을 적절히 처리할 수 있는 미생물로 선택되어야 한다. 그러나 특정 미생물을 이용한 염료나 기타 오염물 제거에 대한 연구결과는 현장에 적용하기에는 미흡한 점이 많으며, 기존의 생물학적 염색폐수 처리방법[4]에 대한 최적화는 처리효율을 다소 개선할 수 있으나 근본적으로 처리효율을 극대화하기에는 한계가 있다[5]. 한편 Advanced Oxidation Processes (AOP)는 미생물에 난분해성인 용존 유기물을 발생된 OH 라디칼로 분해하여 작은 Biologically degradable organic compound (BDOC)를 생성시켜서 미생물 처리가 용이하도록 하여준다고 보고되었다[6,7]. 그러나 특정 단일염료나 단일오염물 제거에 대한 연구결과를 현장의 종합염색폐수에 적용하기에는 미흡한 점이 많음에도 불구하고 기존 AOP를 이용한 연구들은 염색폐수에 포함된 오염물질 중 특정 단일성분을 처리한 연구가 많으며 주로 합성폐수를 사용한 연구들이고 실제 종합염색폐수 처리에 대한 적용사례는 미비한 편이다[8-12].

Harrelkas *et al.*[13]은 아조염료(azo dye), 안트라퀴논(antraquinone) 및 프탈로시아닌(phthalocyanine)의 염료용액들을 광촉매반응공정으로 처리하였고, 광촉매반응공정을 통한 염료용액 분해물은 메탄 박테리아(methanogenic bacteria)에 무해하였다고 보고하였다. Chebli *et al.*[14]은 아조염료 AR183 용액을 광촉매반응공정으로 처리하고, 그 처리수의 COD_{cr} 및 BOD₅를 측정하였다. 그 결과로서 광촉매반응공정에서 아조염료의 색도 및 COD_{cr}가 제거되었으나, 광촉매반응공정 처리 후에 아조염료의 분해생성물 축적에 의하여 광촉매반응공정 처리수의 생분해성은 감소하고 독성은 증가하였다고 보고하였다. 그러나 이러한 Chebli *et al.*[14]의 보고는 광촉매반응공정 처리 후에 아조염료의 분해생성물이 축적된 광촉매반응공정 처리수의 BOD₅ 측정을 위한 접종 미생물 대신에 생물학적 처리 미생물의 시간경과에 따른 적응력(adaptability)을 간과하고 고려하지 않았다. Shah[15]는 염색폐수의 최종배출수 처리장에서 취한 최종배출수에서 분리 및 배양한 미생물을 이용하여 Reactive Black 5 아조염료의 색도 및 COD_{cr}를 생물학적으로 처리하고, 광촉매반응공정으로 연속적으로 처리하였다고 보고하였다. Jafari *et al.*[16]는 yeast를 이용한 생물학적처리에 의하여 Reactive Black 5 아조염료를 포함하는 synthetic medium의 색도제거 후에, 광촉매반응에 의하여 Reactive Black 5 아조염료 분해부산물인 방향족 링(aromatic ring)을 COD_{cr}로서 제거하였다고 보고되었다. 이와 같이 Shah[15]과 Jafari *et al.*[16]는 두 가지 단위공정의 연속적 처리로서, 생물학적 공정과, 비 생분해성(non-biodegradability)인 난분해성 염료(recalcitrant dye)의 처리도 가능한 광촉매반응공정을 각각 Reactive Black 5 아조염료 처리공정의 전단 및 후단에 배치함으로써, Reactive Black 5 아조

염료의 생물학적으로 처리가 쉬운 부분을 먼저 생물학적 처리하고, 남겨진 생물학적 처리가 어려운 부분을 광촉매 처리하였다. 그러나 이와 같은 생물학적 전처리는 후처리공정인 광촉매반응공정의 처리효과에 시너지효과를 부여하지 못하였을 뿐만 아니라, 후처리공정 처리수에 존재할 수 있는 독성의 분해생성물을 무기화(mineralization) 시키지 못하고 방류시킨다는 문제점이 있다[17]. 또한 그들의 연구 결과는 특정 단일염료에 대한 연구결과로서 현장의 종합염색폐수에 적용하기에는 미흡하였다.

한편 영가철(zero valent iron)은 아조염료에 대한 환원/분해성 [18-20] 외에도, orange G 및 orange II의 염료의 전처리에 사용할 때에 생물학적 처리에 있어서 색도제거효율이 제고된다고 보고되고 있다[21,22]. Choi *et al.*[23]는 산업폐수처리장의 처리수(색도, 245 ADMI)에 대하여, 모래필터 칼럼(guard column)에서 흡착/여과를 수행한 후에 영가철 칼럼에서 전처리를 수행하고 A/O 공정(anacrobic/aerobic process)을 사용하여 잔여색도를 처리하였다. 실험실규모의 미생물 호흡실험결과로서 영가철 칼럼에서의 전처리가 산업폐수처리장의 처리수에 포함된 난분해성 염료화합물의 생분해성을 제고시켰다고 보고하였다. 그럼에도 불구하고, Choi *et al.*[23]이 반응기의 feed로서 사용한 산업폐수처리장의 처리수는, 이미 물리/화학적 응집 및 생물학적 처리를 거쳐서 COD_{cr} 및 색도가 D염색공단의 실제 종합염색폐수에 비하여 각각 칠분의 일 및 사분의 일 이하인 처리수이고, D염색공단의 실제 종합염색폐수처럼 생물학적으로 난분해성인 폴리에스테르 알카리 감량폐수 등은 언급되지 않았다. 또한 Choi *et al.*[23]은 제안한 산업폐수처리장의 처리수에 대한 처리공정에서, A/O공정 외에도 흡착/여과칼럼과 영가철 칼럼의 전처리공정을 사용하였다. Lim *et al.*[24]은 D염색공단의 폴리에스테르 알카리 감량폐수와 호발폐수 등이 포함된 염색가공폐수와 난분해성 염료 등을 함유한 실제 종합염색폐수를 처리하기 위하여 *Pseudomonas sp.* 및 *Bacillus cereus/thuringiensis*를 고정한 페타이어담체[25]를 충전한 슬러지발생이 적은 유동상 바이오필터를 운전하고, UV/광촉매 반응기와 바이오필터로 이루어진 하이브리드 시스템의 가스상(gas phase)에서의 시너지효과[26,27]를 염색폐수의 액상에서도 반영시키기 위하여, 유리관들을 광촉매담체로서 충전한 광촉매반응기에서 처리된 종합염색폐수를 유동상 바이오필터로 재순환시켰다. 그 결과로서, 종합염색폐수의 색도제거에서 UV/광촉매공정에 의하여 유동상 바이오필터의 효력이 제고되어서 하이브리드 재순환시스템의 시너지효과가 나타났다고 보고되었다.

본 연구에서는 염색 또는 나염공정 외에 호발, 정련, 폴리에스테르 감량공정 및 표백공정 폐수 등이 혼합된 D염색공단의 물리/화학적 침전 전처리공정을 거치지 않은 pH 13의 실제 종합염색폐수를, 중화 외에는 물리/화학적 처리를 거치지 않고 재순환 통합시스템으로 처리하였다. 또한 종합염색폐수의 COD_{cr} 및 색도를 효과적으로 제거할 수 있는 미생물 consortium으로서 특정 미생물이 아니라 D염색공단 폐수처리장의 반응슬러지를 선정하고 미생물담체로서 페타이어담체를 유동상담체로서 충전한, 재순환 유동상 바이오필터(유동상 바이오필터)에서 순차시켰다. 그리고 본 연구에서는 AOP로서, 유리관 광촉매담체보다 광촉매반응기의 정체구간(dead zone) 부피를 감소시키는 구형의 광촉매담체를 충전한 UV/광촉매반응공정과, 유동상 바이오필터를 조합한 통합시스템을 재순환시키는 재순환 통합시스템을 구축하여, D염색공단의 실제 종합염색폐수를 처리대상으로 COD_{cr} 및 색도의 제거특성을 조사하였다. 한편, 본 연구의

재순환 통합시스템에서 단위공정들인 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기의, 1) 재순환 통합시스템으로의 인입부하에 대한 각각의 부하제거능력이 재순환 통합시스템 전체의 종합염색폐수의 COD_{cr} 및 색도 제거효율에 미치는 각각의 기여도 분석, 및 2) 이러한 단위공정들의 COD_{cr} 및 색도 제거효율이 재순환 통합시스템 전체의 종합염색폐수의 COD_{cr} 및 색도 제거효율에 미치는 영향을 모델링하는 선행연구는 지금까지 없었다. 따라서 본 연구에서는 단위공정들의 재순환 통합시스템 전체에 대한 기여도 분석을 통하여 각 단위공정들의 기여도를 산출하고, 재순환 통합시스템 전체의 제거효율에 대한 상대기여도를 조사하였다. 또한 본 연구의 재순환 통합시스템에서 각 단위공정들의 COD_{cr} 및 색도 제거효율이 재순환 통합시스템 전체의 종합염색폐수의 COD_{cr} 및 색도 제거효율에 미치는 영향에 대한 모델식과 대수적 상관관계를 구하고 분석하였다.

2. 실험

2-1. 유동상 바이오필터와 광촉매반응기를 추가한 하이브리드 재순환시스템 구축 및 운전

2-1-1. 미생물담체 제조/미생물 고정화/유동상 담체 충전 유동상 바이오필터공정 구축

본 연구에 사용된 재순환 유동상 바이오필터는 내경 10 cm, 각단의 길이가 13.5 cm인 아크릴관을 4단으로 연결한 총 길이 0.54 m의 반응기로서, 반응기의 2단 및 3단 내부에 50%의 부피 비율로 페타이어 유동상 담체를 충전하였다[유효단 수 및 유효높이: 2단 및 0.27 m]. 본 연구에서는 염색 또는 나염공정 외에 호발, 정련, 폴리에스테르 감량공정 및 표백공정 폐수 등이 혼합된 D염색공단의 실제종합염색폐수를 물리/화학적 처리를 거치지 않고 생물학적으로 직접 처리하여 종합염색폐수의 COD_{cr} 및 색도를 효과적으로 제거할 수 있는 미생물 consortium으로서 D염색공단 폐수처리장의 반송슬러지를 선정하였다.

2-1-2. UV/광촉매반응공정 구축

Pyrex재질로 가운데 UV 램프와 냉각관을 장착할 수 있는 광촉매 반응기로 이루어진 UV/광촉매공정을 구축하였다. UV램프는 출력이 450 W이고 주파장이 365 nm인 UVB 램프를 사용하고 튜빙(tubing)은 viton (Masterflex) 튜브를 사용하였다. 광촉매반응기는 외부지름, 내부지름(냉각관을 포함한 UV 램프 삽입관) 및 유효높이가 각각 130 mm, 70 mm 및 140 mm인 환형의 내부가 TiO₂ 졸(나노팩)로 코팅 및 소성된 pyrex관을 사용하였다. 광촉매 반응기 내부에는 TiO₂ 졸(나노팩)로 코팅 및 소성된 지름 10 mm의 glass beads를 충전하였다. Pyrex관과 glass beads의 TiO₂ 졸(나노팩)로 코팅 및 소성방법은 참고문헌[27]의 방법을 적용하였고 소성된 TiO₂ 광촉매의 XRD 패턴은 Fig. 1과 같고 전형적인 anatase 피크를 보였다.

2-1-3. 재순환 통합하이브리드시스템의 구축 및 적정운전조건 도출

D염색공단의 반송슬러지를, pH 13인 종합염색폐수 원수를 pH 7로 중화시킨 종합염색폐수와 Table 1과 같은 영양소와 함께 유동상 바이오필터에 주입하여 batch상태에서 2일 동안 페타이어담체에 미생물고정화를 시켰다. 그 후에 반송유량(R)을 4 ml/min으로 설정하여 5일 동안 반송율 (R/Q) ∞로 반송슬러지를 침전조로 이송하고

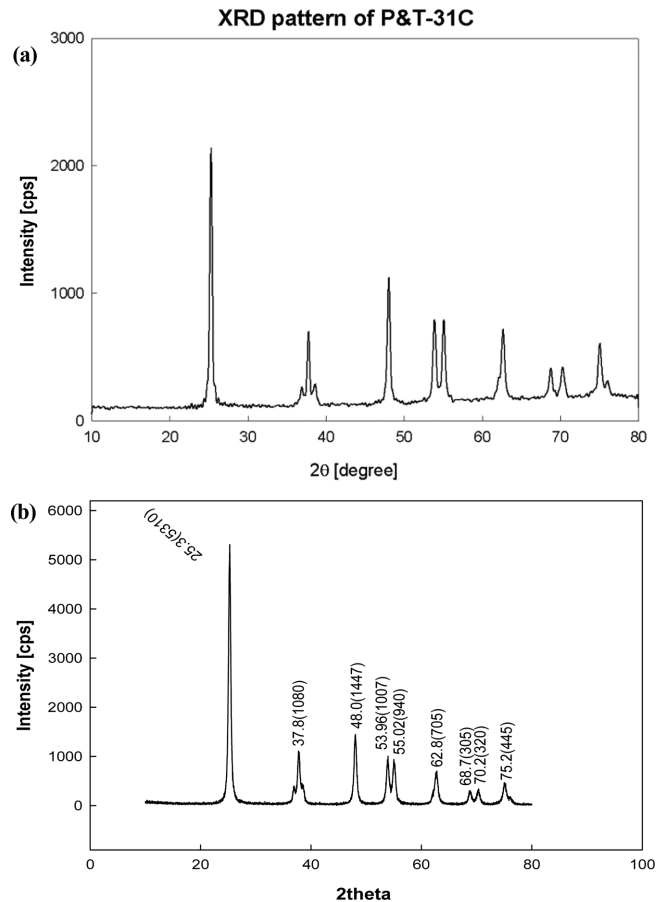


Fig. 1. XRD analysis of TiO₂ photocatalyst obtained by calcination of P&T-31C at 450 °C: (a) Nano-pac; (b) Lee and Lim [27].

Table 1. Composition of nutrients

Nutrients		Concentration
LB media	bacto tryptone	1%
	bacto yeast extract	0.5%
	NaCl	1%
	urea	0.3%
	glucose	0.2%

침전시켜서 유동상 바이오필터로 반송시켰다. 주입된 슬러지의 침전조에서 슬러지의 침전을 도와주고 유동상 바이오필터로의 반송을 원만하게 하기 위하여, 스크류가 달린 교반기로 분당 약 5-8회 가량 교반하여 침전조의 하부에 선회류를 형성시켰다. 유동상 바이오필터 내에 산소를 공급하기 위하여 폭기량을 2 L/min으로 설정하여 유동상 바이오필터 1단 중간의 높이에 설치된 분배관을 통하여 폭기하였다. 또한 반응조의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응조 외부에 설치된 water jacket을 통하여 water recirculator (JEIO Tech., RBC-20)를 사용하여 30 °C의 일정한 온도의 utility water를 일정한 유량으로 순환시켰다.

한편 유동상 바이오필터공정에 UV/광촉매반응공정을 추가하여 Fig. 2와 같은 재순환 통합시스템을 구축하였다. 이와 같이 구축된 재순환 통합시스템에 중성 종합염색폐수를 peristaltic pump (Masterflex, LC-07554-85) 및 tygon관을 이용하여 1 ml/min의 유량(Q)으로 유동상 바이오필터에 주입하였고, 처리수를 4 ml/min의 유량(R)으로 유동상 바이오필터로 반송하였다. 폭기를 위하여 공기 2 L/min을

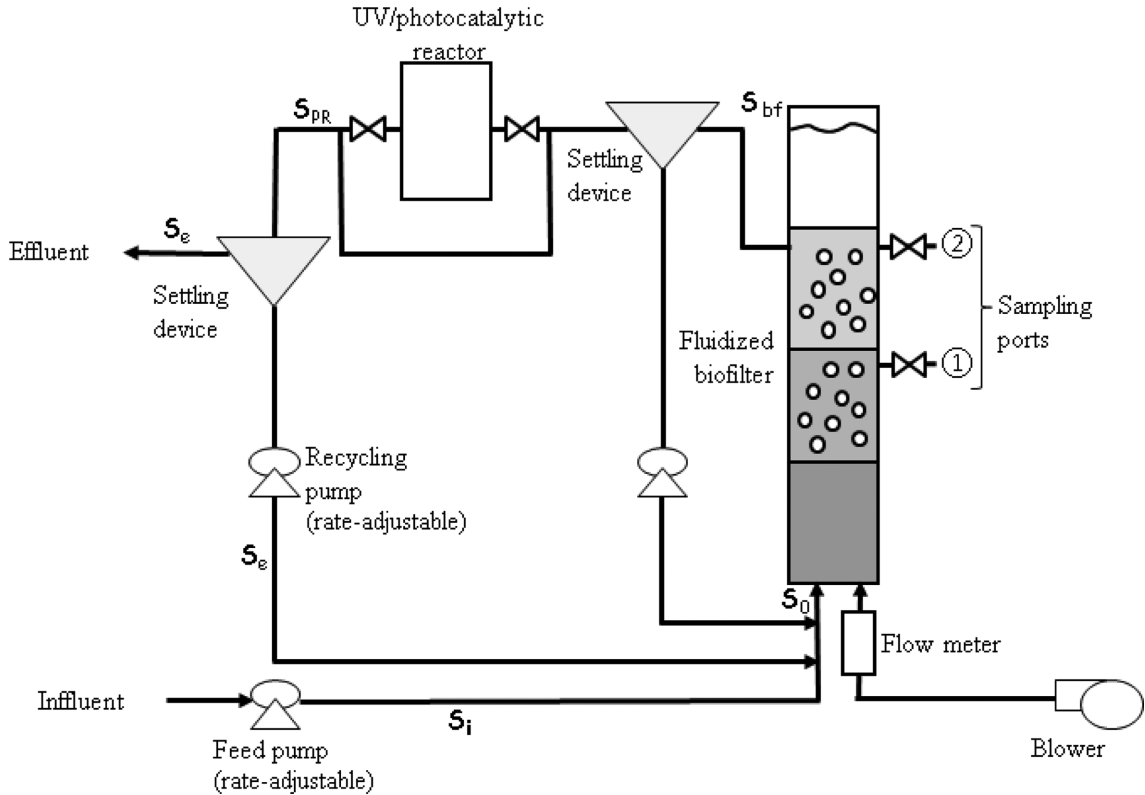


Fig. 2. Schematic diagram of recirculated hybrid system, composed of microbes-carrying-media fluidized biofilter and photocatalytic reactor, treating wastewater integrated with various textile dyes and wastes (ethylene glycol, terephthalic acid, polyvinyl alcohol, various surfactants and etc.) from polyester fiber dyeing processes using alkali treatment and sizing processes, with various sampling ports.

유동상 바이오필터에 공급하였다. 한편 유동상 바이오필터 처리 후 광촉매 산화된 처리수를 0.83 ml/min의 유량(R_p)으로, Fig. 2와 같이 반송비($\frac{R_p}{Q}$)가 0.83의 운전조건으로 재순환하여 24일 간 운전하였다. 유동상 바이오필터의 담체충전율을 고려한 수리학적 체류시간(HRT)은 17.6 h 이었다. Sampling port를 유동상 바이오필터 1과 2단 및 광촉매반응기 입구에 각각 설치하고, 광촉매반응기 처리수 출구에도 설치하여 COD_{cr} 및 ADMI 색도를 수질오염 공정분석법에 따라서 각각 측정하였다.

2-2. 종합염색폐수의 분석방법

재순환 통합시스템 및 각 단위공정의 종합염색폐수 처리효율 등을 나타내기 위하여 종합염색폐수(pH 13)를 pH 7로 중화시킨 유입수 및 처리수의 COD_{cr} 와 색도 측정을 하였다. 한편 재순환 통합시스템의 UV/광촉매공정에 있어서 광촉매활성을 유지하기 위한 전자 수용체로서 재순환 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소 농도 및 pH를 측정하였다. 모든 시료의 분석방법은 standard method 및 수질오염 공정시험방법에 의하여 분석하였다.

2-2-1. COD_{cr} 측정

재순환 통합시스템 및 각 단위공정의 종합염색폐수 처리특성을 조사하기 위하여 closed reflux, colorimetric method에 기준한 COD_{cr} 을 유입수 및 처리수에 대하여 측정하고 Hach사의 0-1500 ppm 범위의 digestion 용액을 사용하여 spectrophotometer (Hach, DR/2010)를 이용하여 처리수 및 유입수의 COD_{cr} 을 각각 측정하여 검증하였다.

2-2-2. 색도 측정

재순환 통합시스템 및 각 단위공정의 염료 제거특성은 UV-spectrophotometer (pharmacia LKB, Biochrom 4060)를 사용하여 측정하였다.

2-2-3. 용존산소 및 pH 측정

재순환 통합시스템 유입수 및 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소는 DO meter (Istek, Model 215D)로 측정하였고 pH 측정은 pH meter (Jenco, Model 1671)을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 및 색도 제거율 모델 및 기여도 모델분석

본 연구의 재순환 통합시스템 및 각 단위공정 또는 복합공정의 COD_{cr} 및 색도 제거율은, S_{PR} 과 S_e 가 같다고 가정하였을 때에 다음과 같은 식으로 구하여 진다.

$$RE(BF) = \frac{S_o - S_{bf}}{S_o} = \frac{Q(S_i - S_{bf}) - R_p(S_{bf} - S_e)}{S_i Q + S_e R_p} \times 100 \quad (1)$$

$$RE(PR) = \frac{S_{bf} - S_e}{S_{bf}} \times 100 \quad (2)$$

$$RE(bf+pr) = \frac{S_o - S_e}{S_o} \times 100 \quad (3)$$

$$RE(tot) = \frac{S_i - S_e}{S_i} \times 100 \quad (4)$$

RE(tot)과 RE(bf+pr)의 관계식인 식 (5)를 식 (3)과 (4)를 사용하여 아래와 같이 나타내었다.

$$RE(tot) = RE(bf+pr) \frac{S_o}{S_i} \left[1 + \frac{R_p}{Q} \right] \quad (5)$$

또한 식(1), (2) 및 (3)을 식 (5)에 대입하여 식 (6)를 유도하였다.

$$RE(tot) = [RE(BF) + RE(PR) - RE(BF)RE(PR)/100] \frac{S_o}{S_i} \left[1 + \frac{R_p}{Q} \right] \quad (6)$$

식 (6)를 간략히 하면 식 (7)과 같다.

$$RE(tot) = [RE(BF) + RE(PR) - RE(BF)RE(PR)/100] \left[1 + \frac{S_o R_p}{S_i Q} \right] \quad (7)$$

마지막으로, 식 (4)를 사용하여 아래 식 (8)을 유도하였다.

$$RE(tot) = \frac{[RE(BF) + RE(PR) - RE(BF)RE(PR)/100] \left(1 + \frac{R_p}{Q} \right)}{1 + [RE(BF) + RE(PR) - RE(BF)RE(PR)/100] \frac{R_p}{100Q}} \quad (8)$$

이와 같이 본 연구의 재순환 통합시스템 전체 제거효율과 각 단위공정의 제거효율 간의 상관관계를 모델 식 (8)과 같이 나타내었다.

그럼에도 불구하고 식 (7)과 (8)은 본 연구의 재순환 통합시스템 전체 제거효율을 표현하는데 있어서, 재순환 통합시스템으로의 인입부하에 대한 각 단위공정의 상대적인 부하제거능력인 재순환 통합시스템 전체의 제거효율에 미치는 기여도의 합으로 나타내어지지 못하였다. 따라서 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기의, 재순환 통합시스템으로의 인입부하에 대한 상대적인 부하제거능력인 재순환 통합시스템 전체의 제거효율에 미치는 기여도를 각각 Re(BF)* 및 Re(PR)*으로 나타내고, 재순환 통합시스템 전체의 제거효율을 식 (9)와 같이 각 기여도들의 합으로 나타내었다.

$$RE(tot) = Re(BF)* + Re(PR)* \quad (9)$$

한편 본 연구에서 요구되는 각 단위공정의 기여도는 아래와 같이 산출되어진다.

$$Re(BF)* = \frac{(S_o - S_{bf})(Q + R_p)}{S_i Q} \times 100 = \left[\frac{S_i - S_{bf}}{S_i} - \frac{(S_{bf} - S_e)R_p}{S_i Q} \right] \times 100 \quad (10)$$

$$Re(PR)* = \frac{(S_{bf} - S_e)(Q + R_p)}{S_i Q} = \left[\frac{S_{bf} - S_e}{S_i} + \frac{(S_{bf} - S_e)R_p}{S_i Q} \right] \times 100 \quad (11)$$

3-2. 종합염색폐수 및 유동상 바이오필터 처리수의 pH 및 용존 산소농도 결과

재순환 통합시스템으로 유입되는 종합염색폐수는 pH 7.0으로 중화시킨 종합염색폐수이고, 유동상 바이오필터 처리수의 경우는 pH 8.0로 약간 증가하였다. 한편 용존산소의 경우는 유동상 바이오필터 유입수(FEED)의 경우 0.1 mg/L로서 비교적 낮았으나, 유동상 바이오필터 내부는 충분한 폭기에 의하여 용존산소 농도가 2.0 mg/L 이상인 호기조건을 유지하였다. 종합염색폐수 처리를 통하여 용존산소가 소모된 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소 농도는 1.5 mg/L이었다.

3-3. 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 제거

본 연구에 있어서 D염색공단의 종합염색폐수에 대한 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 처리 및 총 제거율[RE(tot)] 추이는 Fig. 3과 같다. Figure 4는 종합염색폐수의 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기 공정별 처리 추이를 확대해서 보여주고 있다. Figures 3과 4에서 산으로 중화된 종합염색폐수 원수(FEED), 유동상 바이오필터 중단의 sampling port(Ⓛ)(BF), 유동상 바이오필터 처리수(BFEX) 및 재순환 통합시스템 처리수로서 광촉매반응기 처리수(BFPR)의 COD_{cr} 값 추이는 각각 약 1800, 400~420, 360~390 및 320~360 ppm 범위의 값을 보이고 있다. 따라서 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율[RE(tot)] 추이는 Fig. 3에서와 같이 약 81%를 유지하였다. 한편 유동상 바이오필터 공정의 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율에 미치는 기여도[Re(BF)*], 즉 재순환 통합시스템에 인입된 종합염색폐수 원수의 오염원부하와 비교한 본 유동상 바이오필터공정에 의하여 제거된 오염원부하의 비는 약 76%를 유지하

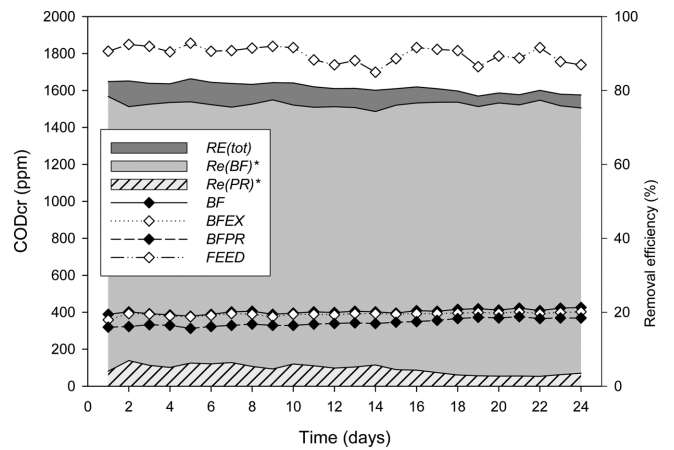


Fig. 3. COD_{cr} at various sampling positions (FEED, Fed pH-neutralized integrated textile dyeing wastewater; BF, Sampling port(Ⓛ) in the middle effective-height of fluidized biofilter(FB); BFEX, Exit of FB; BFPR, Exit of UV/photocatalytic reactor(PR)) and COD_{cr} removal efficiency of recirculating integrated system and each unit (RE(tot), Total removal efficiency; Re(BF)*, Degree of BF's contribution to RE(tot); Re(PR)*, Degree of UV/PR's contribution to RE(tot)).

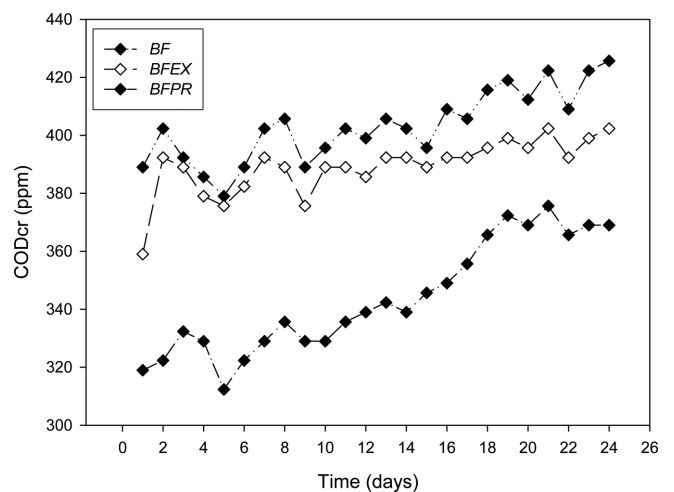


Fig. 4. COD_{cr} at various sampling positions (BF, Sampling port(Ⓛ) in the middle effective-height of fluidized biofilter(FB); BFEX, Exit of FB; BFPR, Exit of UV/photocatalytic reactor).

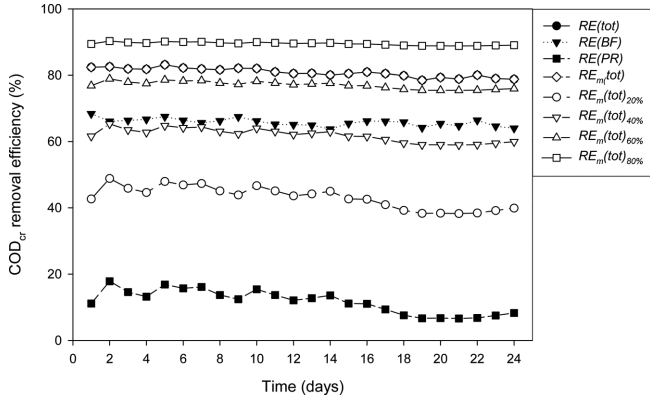


Fig. 5. COD_{cr} removal efficiency of recirculating integrated system (RE(tot), filled circle), fluidized biofilter(RE(BF), filled inverted triangle), and UV/photocatalytic reactor(RE(PR), filled rectangle), and model-predicted total COD_{cr} removal efficiency (RE_m(tot), blank symbol) for RE(BF)=20(blank circle), 40 (blank inverted triangle), 60(blank triangle), this study (blank rhombus) and 80%(blank rectangle).

였다. 광촉매반응공정의 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율에 미치는 기여도[RE(PR)*], 즉 재순환 통합시스템에 인입된 종합염색 폐수 원수의 오염원부하와 비교한 본 광촉매반응공정에 의하여 제거된 오염원부하의 비는, 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율 [RE(tot)] 추이와 유동상 바이오필터 공정의 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 제거율에 미치는 기여도[RE(BF)*] 추이의 차로서 약 5%를 유지하였다. 따라서 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 광촉매반응공정에서 총 COD_{cr} 제거율[RE(tot)]에 대한 상대기여도로서 각각 약 94% 및 6%를 처리하였다.

한편, D염색공단의 종합염색폐수에 대한 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기 단위공정별 COD_{cr} 제거율 추이는 Fig. 5와 같다. 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기의 단위공정별 COD_{cr} 제거율(RE(BF) 및 RE(PR))은 각각 약 66% 및 12%를 유지하였다. 본 연구의 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율 추이[RE(tot)]를 단위공정별 COD_{cr} 제거율의 함수인 모델 식 (8)을 이용하여 Fig. 5에서 RE_m(tot)과 같이 예측하고, 본 연구의 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율[RE(tot)]과 비교하였다. 본 연구의 RE_m(tot)는 RE(tot)과 매우 근사하였다. 단위공정인 유동상 바이오필터의 COD_{cr} 제거율[RE(BF)]을 20%에서 80%까지 변화시켰을 때의 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율[RE_m(tot)_{20-80%}] 변화 추이를 Fig. 5에 나타내었다. RE(BF)이 20%부터 40%까지 증가할 때에는 모델예측 RE(tot)인 RE_m(tot)_{20-40%}가 약 40~50%부터 약 60~65%까지 크게 증가하였고, RE(BF)이 40%부터 60%까지 증가할 때에는 모델예측 RE(tot)인 RE_m(tot)_{40-60%}가 약 60~65%부터 약 75~77%까지 증가하였다. 한편, RE(BF)가 60%에서 본 연구의 RE(BF)인 약 66%를 거쳐서 80%까지 증가할 때에는 RE_m(tot)_{60-80%}의 증가폭이 둔화되었고 최고 RE_m(tot)_{60-80%}이 약 90% 정도이었다.

3-4. 재순환 통합시스템의 색도 제거

종합염색폐수에 대한 재순환 통합시스템의 색도 처리 및 제거율 [RE(tot)] 추이는 Figs. 6 및 7과 같다. Figures 6 및 7에서 산으로 중화된 종합염색폐수 원수(FEED), 유동상 바이오필터 중단의 sampling port(㉠)(BF), 유동상 바이오필터 처리수(BFEX) 및 재순

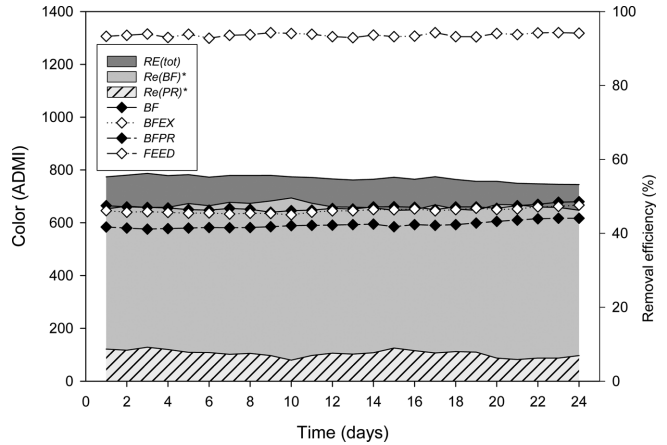


Fig. 6. Color at various sampling positions (FEED, Fed pH-neutralized integrated textile dyeing wastewater; BF, Sampling port(㉠) in the middle effective-height of fluidized biofilter(FB); BFEX, Exit of FB; BFPR, Exit of UV/photocatalytic reactor(PR)) and color removal efficiency of recirculating integrated system and each unit (RE(tot), Total removal efficiency; Re(BF)*, Degree of FB's contribution to RE(tot); Re(PR)*, Degree of UV/PR's contribution to RE(tot)).

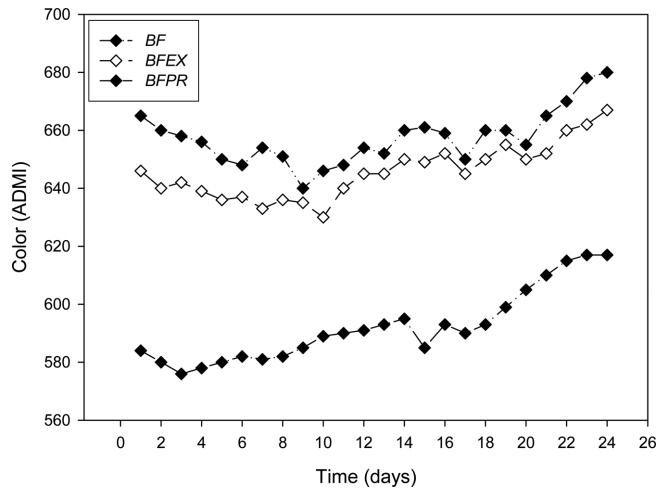


Fig. 7. Color at various sampling positions (BF, Sampling port(㉠) in the middle effective-height of fluidized biofilter(FB); BFEX, Exit of FB; BFPR, Exit of UV/photocatalytic reactor).

환 통합시스템 처리수의 색도인 광촉매반응기 처리수(BFPR)의 색도 값 추이는 각각 약 1350, 640~680, 630~660 및 570~615 ADMI 범위의 값을 보이고 있다. 따라서 재순환 통합시스템의 총 색도 제거율[RE(tot)] 추이는 Fig. 6에서와 같이 약 55% 정도를 유지하였다. 한편 유동상 바이오필터 공정의 재순환 통합시스템의 색도 제거율에 미치는 기여도[Re(BF)*], 즉 재순환 통합시스템에 인입된 종합염색폐수 원수의 색도부하와 비교한 유동상 바이오필터공정에 의하여 제거된 색도부하의 비는 약 47%를 유지하였다. UV/광촉매반응공정의 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 제거율에 미치는 기여도[Re(PR)*]는, 재순환 통합시스템의 총 색도 제거율[RE(tot)] 추이와 유동상 바이오필터 공정의 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 제거율에 대한 기여도[Re(BF)*] 추이의 차로서 약 8%를 유지하였다. 따라서 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 광촉매반응공정에서 총 색도 제거율[RE(tot)]에 대한 상대기여도는 각각 약 86% 및 14%이었다.

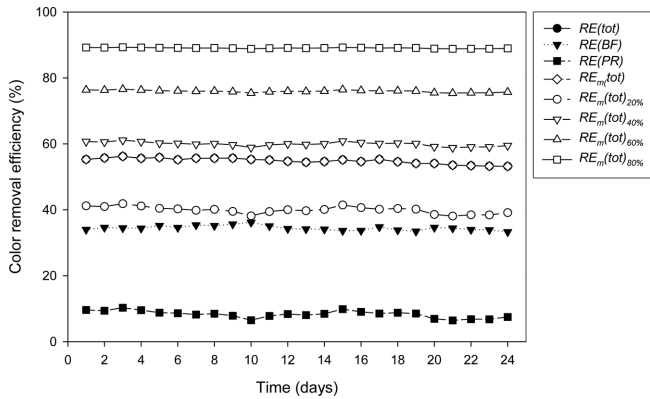


Fig. 8. Color removal efficiency of recirculating integrated system (RE(tot), filled circle), fluidized biofilter(RE(BF), filled inverted triangle) and UV/photocatalytic reactor(RE(PR), filled rectangle), and model-predicted total color removal efficiency (RE_m(tot), blank symbol) for RE(BF)=20(blank circle), this study(blank rhombus), 40(blank inverted triangle), 60(blank triangle) and 80%(blank rectangle).

한편, D염색공단의 종합염색폐수에 대한 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기의 단위공정별 색도 제거율 추이는 Fig. 8과 같다. 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매반응기 단위공정별 색도 제거율은 각각 약 35% 및 8%를 유지하였다. 본 연구의 재순환 통합시스템의 총 색도 제거율[RE(tot)] 추이를, 단위공정별 색도 제거율의 함수인 모델 식(8)을 이용하여 Fig. 8에서 RE_m(tot)과 같이 예측하였다. 유동상 바이오필터의 색도 제거율 [RE(BF)]만을 변화시켰을 때의 재순환 통합시스템의 총 색도 제거율 [RE_m(tot)_{20-80%}] 변화추이를 Fig. 8에 나타내었다. RE(BF)가 20%부터 본 연구의 RE(BF)인 35%를 거쳐서 40%까지 증가할 때에는 모델 예측 RE(tot)인 RE_m(tot)가, 약 40%부터 본 연구의 RE(tot)인 55%를 거쳐서 약 60%까지 크게 증가하였지만, RE(BF)가 60%에서 80%까지 증가할 때에는 RE_m(tot)의 증가폭이 둔화되었고 최고 RE_m(tot)이 약 90% 정도이었다.

3-5. 재순환 통합시스템의 제거효율 평가 및 분석

본 연구의 재순환 통합시스템에서 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율 [RE(tot)] 추이는 각각 약 81% 및 55% 정도를 유지하였다. 단위공정으로서, 유동상 바이오필터공정 및 광촉매공정의 재순환 통합시스템의 COD_{cr} 제거율에 미치는 기여도[Re(BF)* 및 Re(PR)*]는 각각 약 76% 및 5%를 유지하였다. 한편 유동상 바이오필터공정 및 광촉매공정의 재순환 통합시스템의 색도 제거율에 미치는 기여도 [Re(BF)* 및 Re(PR)*]는 각각 약 47% 및 8%를 유지하였다. 따라서, 본 연구의 재순환 통합시스템에 있어서, 유동상 바이오필터 및 광촉매반응공정은, 총 COD_{cr} 제거율[RE(tot)]에 대한 상대기여도로서 각각 약 94% 및 6%를 처리하고, 총 색도 제거율[RE(total)]에 대한 상대기여도로서 각각 약 86% 및 14%를 처리하였다. 이와 같

이 재순환 통합시스템에서 광촉매반응공정은 총 COD_{cr} 제거율에 대한 상대기여도보다 총 색도 제거율에 대한 상대기여도가 약 2.4 배 정도 컸다. 따라서 본 연구의 재순환 통합시스템에서 광촉매반응공정은 COD_{cr} 제거보다 아조결합과 같이 염료에서 색을 나타내는 화학결합을 깨는 역할에 더욱 효율성이 있었다. 한편, 색도를 제거하고 발생한 중간유도부산물은 유동상 바이오필터로 재순환하여 더욱 쉽게 제거되어서, 재순환 통합시스템에서 유동상 바이오필터의 색도제거효율이 제고되는 효과를 보였다[24]. 본 연구의 재순환 통합시스템 운전에서 COD_{cr} 및 색도의 총 제거율, 총 제거율에 대한 각 단위공정의 기여도/상대기여도, 및 각 단위공정의 제거효율 각각의 평균값을 Table 2와 같이 나타내었다. 한편, 유동상 바이오필터공정과 광촉매반응공정을 각각 전처리공정 및 후처리공정으로 하여 직렬로 FEED(실제 종합염색폐수)를 처리하였을 때에 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율 추이는 각각 78% 및 58%이었다[unpublished data]. 이러한 직렬시스템을 본 연구에서와 같이 재순환시켰을 때에, 이러한 직렬시스템을 하나의 plug flow 반응기 및 오염원(COD_{cr} 및 색도) 제거반응을 1차 반응(first order reaction)으로 각각 가정하면 본 연구에서와 같이 재순환된 직렬시스템의 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율은 각각 약 74% 및 52%로 감소하게 된다. 이러한 값들을 Table 2의 재순환 통합시스템에서의 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율과 비교하였을 때에 그 값들은 Table 2에서 각각 약 7% 및 3%가 제고되었다. 따라서 본 연구의 재순환 통합시스템의 단위공정들을 dispersed plug reactor로 간주하였을 때에, 직렬시스템보다 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율의 제고효과는 각각 최대 약 7% 및 3%로 평가되었다.

본 연구에서 광촉매공정은 수분분위기의 광촉매표면에서 하이드록실 음이온(OH⁻)과 정공(h⁺)이 반응하여 생산하는 하이드록실 라디칼(OH[•])의 산화작용에 의한 아조염료의 색도제거 및 분해[28] 뿐만 아니라, 여기된 전자 및 전자가 광촉매 표면에서 산소분자와 반응하여 생성하는 수퍼옥사이드(O₂⁻)의 환원성도, 보고된 영가철의 아조염료에 대한 환원/분해성[18-20]과 마찬가지로 아조염료의 색도제거에 기여한다고 추론된다. 이와 같이 본 연구에서 광촉매반응공정은 산화작용뿐만 아니라, 생물학적 처리공정에서 orange G 및 orange II와 같은 아조염료의 색도제거효율 제고효과를 가져오는 영가철 전처리공정[21,22]과 마찬가지로 환원성에 의하여 색도제거에 시너지를 수반할 수 있다. 그뿐만 아니라, 본 연구의 재순환 통합시스템의 광촉매반응공정은 광촉매 표면에서의 라디칼 산화작용에 의하여 COD_{cr} 처리에도 기여하였고, 본 연구의 재순환 통합시스템 처리수의 COD_{cr} 값은 D염색공단의 종합폐수처리장에서 방류조건에 부합된다고 평가된다.

한편 본 연구의 재순환 통합시스템의 운전조건에서 유동상 바이오필터의 부하용적률(space loading)은, 재순환하이브리드시스템으로 인입되는 종합염색폐수 원수의 COD_{cr}를 1800 ppm로 간주하였을 때에 1.22 kg COD_{cr}/(day·m³)으로 산출되어진다. 이러한 본 연구의 부하용적률 값은 기존 활성오니조의 전형적인 값인 0.2 kg COD_{cr}/

Table 2. Averaged removal efficiency and degree of unit process's contribution to RE(tot) [unit: %]

Pollutant	RE(tot)	Re(BF)*[relative Re(BF)*]	Re(PR)*[relative Re(PR)*]	RE(BF)	RE(PR)
COD _{cr}	80.8(±1.4)[100]	76.2(±0.9)[94.3]	4.6(±1.3)[5.7]	65.8(±1.1)	11.7(±3.6)
Color	54.9(±0.9)[100]	47.4(±0.9)[86.3]	7.5(±1.0)[13.7]	34.5(±0.7)	8.3(±1.1)

-RE(tot), Re(BF)* and Re(PR)* in Figs. 3 and 6, of each day in the experiment were averaged to obtain their average values and standard deviations
 -RE(BF) and RE(PR) in Figs. 5 and 8, of each day in the experiment were averaged to obtain their average values and standard deviations

(day·m³)이하 보다 약 6배 이상 높은 값이며, 본 연구의 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율[RE(tot)]은 이러한 높은 부하용적율 조건에서 도달하였다.

4. 결 론

본 연구의 재순환 통합시스템은 물리/화학적 침전 전처리공정을 적용하지 않았으며 전형적 부하용적율(space loading)의 6배 이상의 운전조건에서 수행되었음에도 불구하고, 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 제거율과 총 색도 제거율 추이는 각각 약 81% 및 55%를 유지하였다. 재순환 통합시스템의 유동상 바이오필터 및 광촉매반응공정은 각각, 총 COD_{cr} 제거율의 약 94% 및 6%를 처리하고 총 색도 제거율의 약 86% 및 14%를 처리하였다. 이와 같이 재순환 통합시스템에서 광촉매반응공정은 총 COD_{cr} 제거율에 대한 상대기여도보다 총 색도 제거율에 대한 상대기여도가 약 2.4 배 정도 컸다. 또한 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 및 총 색도 제거율의 제거효과는 각각 약 최대 약 7% 및 3%로 평가되었다. 한편 재순환 통합시스템의 총 COD_{cr} 및 색도 제거율[RE(tot)] 추이를, 단위공정별 제거율의 함수인 모델 식을 이용하여 예측하였고, 그 예측치는 RE(BR)이 커짐에 따라서 RE_m(tot)의 증가폭이 점점 둔화되었다.

사용기호

FEED	: PH-neutralized integrated textile dyeing wastewater fed to recirculating integrated system [ml/min]
Q	: Flow rate of FEED [ml/min]
FB	: Fluidized biofilter
IFFB	: Influent to FB
R	: Flow rate of FB-treated wastewater recycled to FB [ml/min]
BF	: Sampling port(Ⓛ) in the middle effective-height of FB
BFEX	: Effluent of FB
UV/PR	: U/V photocatalytic reactor
BFPR	: Effluent of UV/PR
R _p	: Flow rate of UV/PR-treated wastewater recycled to FB [ml/min]
EFF	: Effluent from recirculating integrated system
S _i	: COD _{cr} (or color) of FEED [mg/L (or ADMI)]
S _o	: COD _{cr} (or color) of IFFB [mg/L (or ADMI)]
S _{bf}	: COD _{cr} (or color) of BFEX [mg/L (or ADMI)]
S _{pr}	: COD _{cr} (or color) of BFPR [mg/L (or ADMI)]
S _e	: COD _{cr} (or color) of EFF [mg/L (or ADMI)]
RE(tot)	: Total removal efficiency of recirculating integrated system [%]
RE _m (tot)	: Model-predicted total removal efficiency of recirculating integrated system [%]
Re(BF)*	: Degree of FB-unit process's contribution to RE(tot) [%]
Re(PR)*	: Degree of UV/PR-unit process's contribution to RE(tot) [%]
RE(BF)	: Removal efficiency of FB [%]
RE(PR)	: Removal efficiency of UV/PR [%]
RE(bf+pr)	: Removal efficiency of FB and UV/PR in series [%]

References

- Eren, Z., "Ultrasound as a Basic and Auxiliary Process for Dye Remediation: a Review," *J. Environ. Manag.*, **104**, 127-141(2012).
- Jin, X. C., Liu, G. Q., Xu, Z. H. and Tao, W. Y., "Decolorization of a Dye Industry Effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **74**, 239-243(2007).
- Kalra, S. S., Mohan, S., Sinha, A. and Singh, G., "Advance Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: a Review," 2nd International Conference on Environmental Science and Development, Singapore (2011).
- Paprowicz, J. and Słodczyk, S., "Application of Biologically Activated Sorptive Columns for Textile Waste Water Treatment," *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 271-280(1988).
- Wu, C., Kuo, C. and Chang, C., "Decolorization of C. I. Reactive Red 2 by Catalytic Ozonation Processes," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1052-1058(2008).
- Fahmi, Nishihima, W. and Okada, M., "Improvement of DOC Removal by Multi-stage AOP Biodegradation Process, Enviro 2002 & IWA 3rd World Water Conference, Melbourne, Australia (2002).
- Scheck, C. K. and Frimmel, F. H., "Degradation of Phenol and Salicylic Acid by Ultraviolet Radiation/hydrogenperoxide/oxygen," *Water Res.*, **29**(10), 2346-2352(1995).
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X. and Niu, R., "Degradation Efficiencies of Azo Dye Acid Orange 7 by the Interaction of Heat, UV and Anions with Common Oxidants: Persulfate, Peroxymonosulfate and Hydrogen Peroxide," *J. Hazard. Mater.*, **179**, 552-558(2010).
- Chang, S.-H., Chuang, S.-H., Li, H.-C., Liang, H.-H. and Huang, L.-C., "Comparative Study on the Degradation of I. C. Remazol Brilliant Blue R and I. C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe⁰/air Process and Toxicity Evaluation," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1279-1288(2009).
- Peternel, I. T., Koprivanac, N., Bozic, A. M. L., Kusic, H. M., "Comparative Study of UV/TiO₂, UV/ZnO and Photo-Fenton Processes for the Organic Reactive Dye Degradation in Aqueous Solution," *J. Hazard. Mater.*, **148**, 477-484(2007).
- Akyol, A. and Bayramoglu, M., "The Degradation of An Azo Dye in a Batch Slurry Photocatalytic Reactor," *Chem. Eng. Process.*, **47**, 2150-2156(2008).
- Zhang, Y.-G., MA, L.-L., Li, J.-L. and YU, Y., "In situ Fenton Reagent Generated from TiO₂/Cu₂O Composite Film: a New Way to Utilize TiO₂ Under Visible Light Irradiation," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6264-6269(2007).
- Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, M. M., El Khadir, L., Zahraa, O., Pons, M. N. and van der Zee, F. P., "Photocatalytic and Combined Anaerobic-photocatalytic Treatment of Textile Dyes," *Chemosphere*, **72**, 1816-1822(2008).
- Chebli, D., Fourcade, F., Brosillon, S., Nacef, S. and Amrane, A., "Integration of Photocatalysis and Biological Treatment for Azo Dye Removal-application to AR183," *Environmental Technology*, **32**(5), 507-514(2011).
- Shah, M. P., "Combined Application of Biological-photocatalytic Process in Degradation of Reactive Black Dye: An Excellent Outcome," *American Journal of Microbiological Research*, **1**(4), 92-97(2013).
- Jafari, N., Karsa-Kermanshahi, R., Soudi, M. R., Mahvi, A. H.,

- and Gharavi, S., "Degradation of a Textile Reactive Azo Dye by a Combined Biological-photocatalytic Process: *Candida tropicalis* Jks2-TiO₂/UV," *Iranian Journal of Environmental Health Sciences & Engineering*, **9**(33), 1-7(2012).
17. Zhang, X., Wu, Y., Xiao, G., Tang, Z., Wang, M., Liu, F. and Zhu, X., "Simultaneous Photocatalytic and Microbial Degradation of Dye-containing Wastewater by a Novel g-C₃N₄-P25/photosynthetic Bacteria Composite," *PLoS One*, **12**(3), e0172747(doi: 10.1371/journal.pone.0172747)(2017).
18. Ma, L. and Zhang, W. X., "Enhanced Biological Treatment of Industrial Wastewater with Bimetallic Zero-valent Iron," *Environ. Sci. Technol.*, **42**(15), 5384-9(2008).
19. Lin, Y. T., Weng, C. H. and Chen, F. Y., "Effective Removal of AB24 Dye by Nano/micro-size Zero-valent iron," *Sep. Purif. Technol.*, **64**(1), 26-30(2008).
20. Shu, H. Y., Chang, M. C. and Chang, C. C., "Integration of Nano-sized Zero-valent Iron Particles Addition with UV/H₂O₂ Process for Purification of Azo Dye Acid Black 24 Solution," *J. Hazard. Mater.*, **167**, 1178-84(2009).
21. Perey, J. R., Chiu, P. C., Huang, C. P., and Cha, D. K., "Zero-valent Iron Pretreatment for Enhancing the Biodegradability of Azo Dyes," *Water Environ. Res.*, **74**(3), 221-5(2002).
22. Saxe, J. P., Lubenow, B. L., Chiu, P. C., Huang, C. P. and Cha, D. K., "Enhanced Biodegradation of Azo Dyes Using an Integrated Elemental Iron-Activated Sludge System: I. Evaluation of System Performance," *Water Environ. Res.*, **78**(1), 19-25(2006).
23. Choi, Y., Park, B. and Cha, D. K. Cha, "Enhancing Biological Treatment of Dye Wastewater with Zero-valent Iron," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(9), 1812-1817(2015).
24. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Treatment of an Authentic Textile-dyeing Wastewater Utilizing a Fluidized Biofilter and Hybrid Recirculating System Composed of the Fluidized Biofilter and a UV/photocatalytic Reactor," *Korean Chem. Eng. Res.*, **53**(1), 71-77(2015).
25. Lim, K.-H., Jung, Y.-J., Park, L. S. and Min, K.-S., "Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Wastewater Treatment," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(5), 600-606(2001).
26. Lim, K.-H., Park, S. W., Lee, E. J. and Hong, S. H., "Treatment of Mixed Solvent Vapors with Hybrid System Composed of Biofilter and Photo-catalytic Reactor," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(1), 70-79(2005).
27. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Transient Behavior of Hybrid System Composed of a Photo-catalytic Reactor and a Biofilter to Treat Waste-air Containing Highly Concentrated-hydrogen Sulfide with High Loading," *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **46**(9), 636-647(2013).
28. Muruganandham, M. and Swaminathan, M., "Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV Process," *Dyes. Pigm.*, **68**, 133-142(2006).