

# 고정생물막공법과 AOP공법을 이용한 고차처리 공정개발에 관한 연구

(2)

박태주

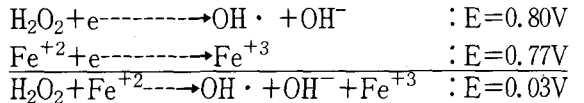
부산대학교 환경공학과 교수

— 목 차 —

제 1 장 서론
제 1 절 연구목적 및 필요성
제 2 절 연구내용 및 범위
제 2 장 Fenton 산화공정과 관련된 문헌고찰
제 1 절 Fenton 산화반응에 있어서 OH radical 반응 메커니즘
제 2 절 Fenton 산화의 특징 및 적용의 예
제 3 장 실험재료 및 방법
제 1 절 Fenton 산화 실험
제 2 절 고정생물막공법 실험
제 3 절 고정생물막 반응기의 운전
제 4 장 결과 및 고찰
제 1 절 Fenton 산화실험
제 2 절 회분식(Batch) 고정생물막 반응기 실험
제 3 절 연속 고정생물막 반응기 실험
제 5 장 결론
제 6 장 기대효과 및 활용방안
제 1 절 기대효과
제 2 절 활용방안

히 분해 되었으며 그 다음이 pH 3.7 이었다. 이것을 좀 더 설명하면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 빨리 분해되면 폐수 속의 오염원과 적절히 반응하지 못하고 다른 형태의 부반응에 소모되어 OH radical 반응효율이 좋지 못하며, pH 4 이상의 범위에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>분해 과정에서 산소분자들이 많이 만들어져서 Fe(OH)<sub>2</sub>와 Fe(OH)<sub>3</sub>의 침전을 억제시킨다. pH 3 이하의 범위에서는 녹아있는 Fe이온이 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해를 촉진시킬 뿐만 아니라 OH radical Scavenging에 의해 산화에 이용될 OH radical의 양을 줄인다.

Barb<sup>5)</sup> 등은 pH3 이하의 범위에서 pH를 증가시키면 전체의 분해속도는 증가한다고 주장하였고, Bishop et al.<sup>11)</sup> 66°C에서 Fe<sup>3+</sup>에 의해 개시된 분해 반응의 경우 분해속도는 pH 4에서 최소였다고 주장하였으며, Feuerstein 등은 pH 3~4범위에서 분해속도가 pH에 매우 예민하다고 발표하였다. Fenton 산화반응은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 FeSO<sub>4</sub>의 이온이 반응하여 OH radical을 생성하는 것으로 시작되며 이 반응은 다음과 같이 두 개의 반응으로 나누어 생각할 수 있다.



OH radical이 생성되는 전체반응의 전위 E<sub>overall</sub>(표준전극전위)값은 pH가 증가할수록 커진다. 용액의 pH가 증가하면 Fe(OH)<sub>3</sub>(S)와 Fe(OH)<sub>2</sub>(S)의 생성에 의해 Fe 이온농도가 감소하게 된다.

반면 OH radical이 생성되는 전위는 pH가 증가할수록 커진다. 이상과 같은 현상을 고려할때 Fenton 산화 반응에서 최적 pH영역은 상당히 존재할 것임을 예측할 수 있다.<sup>16)</sup>

즉, pH가 증가할수록 OH radical이 생성되는 전위 E는 증가(자발적인 반응)하지만 Fe(OH)<sub>3</sub>(S)과 Fe

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 제 1 절 Fenton 산화실험

#### 1. 반응 pH의 영향

Fenton 산화반응의 pH 의존성을 알기 위해 FeSO<sub>4</sub>의 양을 일정하게 한 상태에서 pH 1.8~9.2의 범위에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 분해실험을 행하였다. 그 결과 그림 4.1에서 보여주는 바와 같이 pH 1.9와 pH 8.1에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 너무 빨리 분해되었고, pH 3.1에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 가장 천천

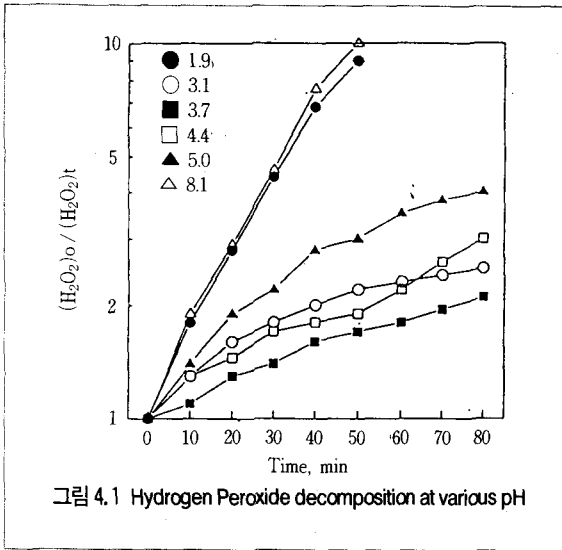


그림 4.1 Hydrogen Peroxide decomposition at various pH

(OH)<sub>2</sub>(S)의 침전에 의해 촉매의 양이 감소하게 되어 처리효율은 떨어지게 된다. 반대로 pH가 0쪽으로 감소하면 OH radical이 발생되는 반응의 전위 E값이 작아져 OH radical 생성이 어렵게 되어 촉매의 기능은 떨어지는 것으로 판단된다. 이상의 결과에 의하여 Fenton 산화반응의 최적 pH는 3 근방이고 범위로 나타낸다면 pH 3~5에 해당된다고 말할 수 있다.

## 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 COD의 제거효율

그림 4.2는 FeSO<sub>4</sub> 주입량을 100mg/L, pH는 3, 반응시간을 30분으로 고정된 후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 COD 제거효율과 주입한 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 양에 소비된 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 비율 나타내는 반응효율을 나타낸 것이다. Eisenhauser<sup>17)</sup>와 Sims<sup>2)</sup>는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 많을수록 반응속도와 처리효율이 증가한다고 주장하였으며 David L. Sedlak and Anders W. Andren<sup>7)</sup>은 반응계에 산소가 존재하면 더 빠른 경로로 산화반응이 진행되며 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 소요량도 적을 것이라고 하였다. Barb<sup>6)</sup> 등은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>의 비가 작으면 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 Fe<sup>2+</sup>를 Fe<sup>3+</sup>로 산화시키는데 소모되기 쉬우며 이 값이 커지면 OH radical의 전파반응이 촉진되어 반응이 효율적이라고 발표하였다. 본 실험에서는 초기 유입 COD 110 mg/L와 146 mg/L의 경우 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 200 mg/L까지는 주입량에 비례하여 제거효율이 증가하였으나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 300~1000 mg/L 범위에서는 초기 유입 COD 110mg/L의 경우는 47.7~49%, 초기 유입 COD 146 mg/L의 경우는 53.1~54.2%로 제거효율의 변화가 없었다. 반응효

율에 있어서 초기 유입 COD 110 mg/L의 경우 88.9~93%, 초기 유입 COD 146 mg/L의 경우는 88.1~93.1%로 두 경우 모두 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 석유화학 폐수처리장 2차 유출수와 비교적 반응성이 좋은 것을 보여주었다. 그림 4.3은 FeSO<sub>4</sub> 주입량을 100 mg/L, pH는 3, 반응시간을 2시간으로 고정된 후 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 COD 제거효율과 반응효율을 나타낸 것이다. 초기 유입 COD 146 mg/L로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 150 mg/L까지는 주입량에 비례하여 유기물 제거 효율이 증가하였으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량이 200~400 mg/L의 범위에서는 60~62.8%로 완만한 증가를 보였다. 그림 4.2는 반응시간을 30분으로 한 경우이고 그림 4.3은 반응시간을 2시간으로 한 경우로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>에 의한 각 농도별의 산화 정도는 COD 값의 변화 정도로 조사하였는데 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 주입량이 증가할수록 처리효율은 증가하나 어느 한계 이상으로 주입량을 증가시켰을 때에는 처리효율에 큰 변화가 없었다. 또한, COD 제거효율은 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 양이 200 mg/L 이상에서는 COD 값이 거의 일정한 수준을 보여주었다. 또한, 석유화학 폐수처리장의 2차 유출수의 경우 생산공정에서 방향족화합물을 사용하며 생산품 역시 방향족화합물로 생물학적으로 잘 분해되지 않는 물질이 대부분이다. 그리고 David L. Sedlak and Anders W. Andren<sup>7)</sup>에 의하면 방향족 화합물 중의 하나인 Chlorobenzene을 Fenton 산화반응 시켰을 때 반응시간 50분 이내에 생분해가 더 잘되는 여러 형태의 물질로 변

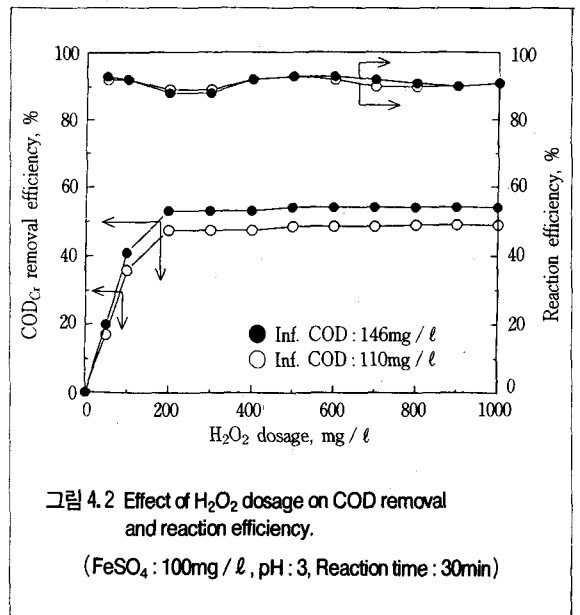


그림 4.2 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on COD removal and reaction efficiency.

(FeSO<sub>4</sub>: 100mg/l, pH: 3, Reaction time: 30min)

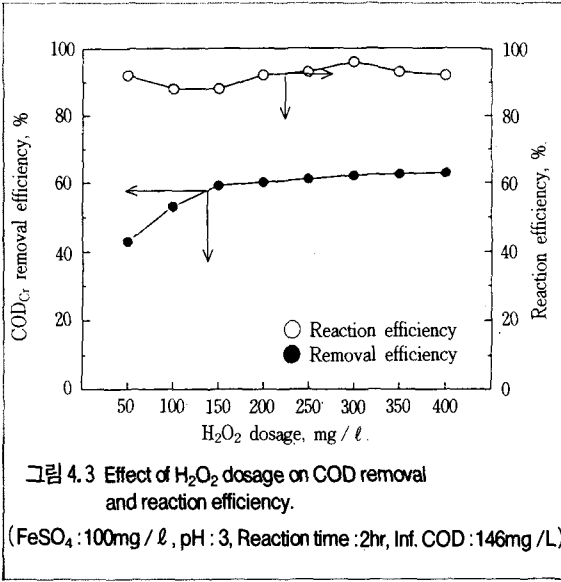


그림 4.3 Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage on COD removal and reaction efficiency.

(FeSO<sub>4</sub>: 100mg/L, pH: 3, Reaction time: 2hr, Inf. COD: 146mg/L)

화되었다고 하였다. 본 실험에서는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 200 mg/L에서 반응시간 2시간의 경우 COD제거효율 60.2%, 반응시간 30분의 경우 COD제거효율 53.1%로 전처리조건으로 반응시간이 30분 정도이면 반응이 거의 완결점에 도달하므로 경제적인 면을 고려한다면 Fenton 산화전처리 반응시간으로 30분이면 충분할 것으로 생각된다.

### 3. FeSO<sub>4</sub>주입량에 따른 COD의 제거효율

그림 4.4는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량을 200 mg/L, pH는 3, 반응시간을 30분으로 고정할 때 초기 유입 COD 135 mg/L와 초기 유입 COD 42 mg/L에서 FeSO<sub>4</sub> 주입량에 따른 COD의 제거효율을 나타낸 것이다. 초기 유입 COD 135 mg/L인 경우 FeSO<sub>4</sub> 주입량이 100 mg/L까지는 유기물 제거효율이 0~50.1%로 급격히 증가하였으나 FeSO<sub>4</sub> 주입량이 150~400 mg/L까지는 유기물 제거효율이 50.1~51%로 거의 비슷한 값을 보였고, 초기 유입 COD 42 mg/L인 경우에도 FeSO<sub>4</sub> 주입량이 100 mg/L까지는 유기물 제거효율이 0~36.3%로 급격히 증가하였으나 FeSO<sub>4</sub> 주입량이 150~400 mg/L까지는 유기물 제거효율이 38.2~38.2%로 동일한 값을 나타내어 초기 유입 COD 135 mg/L와 비슷한 양상을 보여주었다. Merz와 Waters<sup>18)</sup>, 그리고 Walling과 Kato<sup>19)</sup>는 가능한 한 Fe<sup>2+</sup>/RH(유기물)비를 낮게 유지할 필요가 있다고 제안하였고, FeSO<sub>4</sub>를 과량으로 주입하면 역효과가 나타나며 이는 OH radical이 과잉의 FeSO<sub>4</sub>이온과 반응하기 때문이라고 설명하였다. 또한, FeSO<sub>4</sub>의 주입량을 증가시키면 처리효율이 증가하다가 어느 한계를 넘으면 처리효율이 완만하게 떨어진다고 주장하였다. 이는 OH radical이 과량의 Fe<sup>2+</sup>와 반응하여 소모되기 때문이라고 설명하였다. 본 실험에서 적용한 석유화학 폐수처리장 2차 유출수에 대한 실험결과에 의하면 FeSO<sub>4</sub>의 주입량을 증가시킬수록 처리효율은 증가하였으나 100 mg/L 이상에서는 처리효율에 큰 변화가 없어 FeSO<sub>4</sub>주입량의 증가에 따라 어느 한계에 가서는 제거효율이 떨어진다는 Merz와 Waters<sup>18)</sup>, 그리고 Walling과 Kato<sup>19)</sup>의 주장과는 본 실험범위에서 상반되는 결과를 보여주었다.

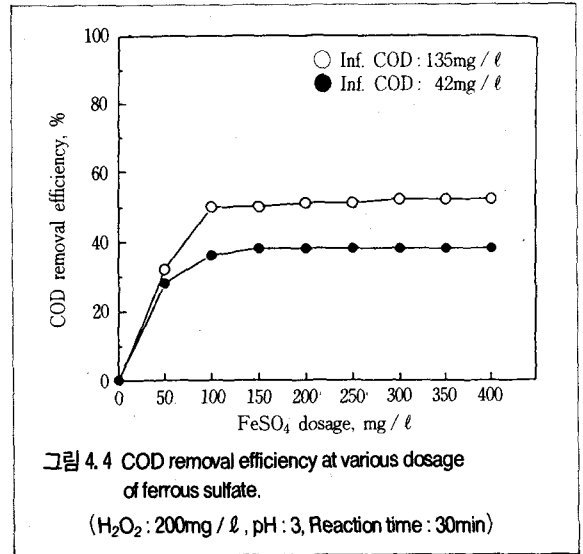


그림 4.4 COD removal efficiency at various dosage of ferrous sulfate.

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 200mg/L, pH: 3, Reaction time: 30min)

### 4. COD와 TOC의 관계

그림 4.5는 반응시간에 따른 TOC와 COD의 감소경향을 나타낸 그림으로, 초기 유입 COD 42 mg/L, FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L, pH는 3으로 하여 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 400 mg/L을 비교할 때 반응시간 80분에서 TOC의 경우 1mg/L, COD의 경우 1.5 mg/L의 차이를 보여 COD나 TOC의 감소경향에 있어 큰 차이가 없음을 보여주었다. Fenton 산화반응이 진행되는 동안 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200mg/L에서 COD는 반응시간 20분까지는 초기유입 COD의 33.3%가 제거되면서 급격히 감소하였으며 반응시간 30분부터 60분까지는 COD제거효율이 38.0%~42.8%로 계속적으로 완만히 감소하는 반면에 TOC의 경우는 반

응시간 20분에서 초기유입 TOC의 21.4%가 제거되었고 반응시간 30분에서 60분까지는 제거효율 28.5%로 일정한 값을 나타내었다. TOC의 경우 어느 정도의 반응시간이 지나도 TOC의 값이 일정하게 유지되는데 이는 최종적인 전환( $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ )이 없다는 것을 의미한다.

또한, 그림 4.6도 반응시간에 따른 TOC와 COD의 감소경향을 나타낸 것으로, 초기 유입 COD 106 mg/L,  $\text{FeSO}_4$ 주입량 100 mg/L, pH는 3으로 하여 반응시간 30분에서  $\text{H}_2\text{O}_2$ 주입량 200 mg/L과  $\text{H}_2\text{O}_2$ 주입량 400 mg/L을 비교할 때 TOC의 경우 1 mg/L, COD의 경우 5 mg/L의 차이를 보여 그림 4.5와 동일한 경향을 보여주었다.  $\text{H}_2\text{O}_2$  주입량 200 mg/L에서, Fenton 산화반응이 진행되는 동안 COD는 반응시간 20분까지는 초기유입 COD의 39.6%가 제거되면서 급격히 감소하였고 반응시간 30분에서 60분까지는 45.2%~47.6%로 계속적으로 완만히 감소하는 반면에 TOC의 경우는 반응시간 20분까지는 26.6%가 제거되었고 반응시간 30분에서 60분까지는 33.3~33.6%로 거의 일정한 값을 보여 그림 4.5와 비슷한 경향을 보였다. COD 농도는 꾸준히 떨어지는 반면에 TOC의 농도가 어느 정도의 반응시간이 지나고 나서는 일정한 값을 나타낸다는 것은 초기 난분해성 유기물이 구조적으로

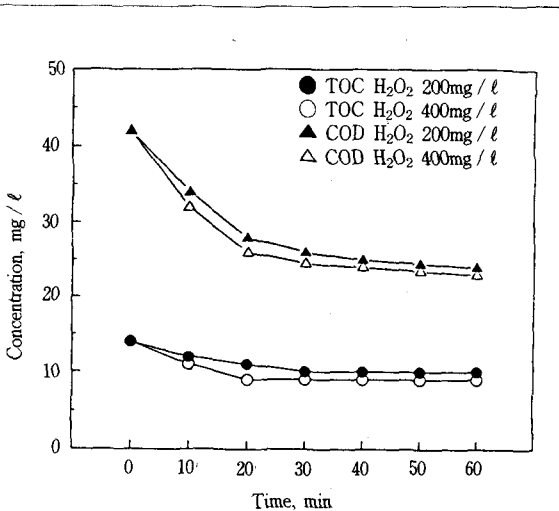


그림 4.5 COD and TOC concentration at various reaction time.  
(Inf. COD : 42mg / l,  $\text{FeSO}_4$  : 100mg / l, pH : 3)

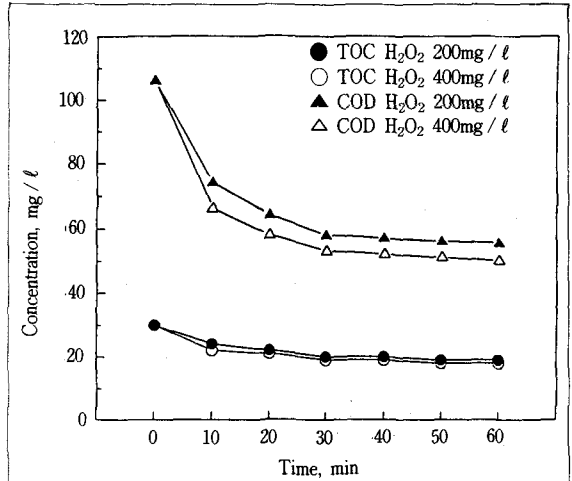


그림 4.6 COD and TOC concentration at various reaction time.  
(Inf. COD : 106mg / l,  $\text{FeSO}_4$  : 100mg / l, pH : 3)

변화되는 일차분해가 일어나 초기 난분해성물질이 부분적으로 산화되었음을 의미한다.

따라서, 석유화학 폐수처리장 2차 유출수에 적용한 Fenton 산화처리공정이 어느 정도의 반응시간이 경과한 후에는 유기물을 산화시켜  $\text{CO}_2$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 로 완전히 전환시킬 수 없는 것을 알았으며, Fenton 산화반응의 목적인 최종전환에 소모되는 산화제에 비해 비교적 적은 산화제의 양으로 생물학적으로 분해가능한 상태로의 전환을 유도할 수 있음을 알았다.

## 5. BOD/COD비

생물학적으로 분해가 용이하고 분해속도가 빠른 유기물은 BOD/COD비가 높지만 반대로 생물학적으로 분해되기 어렵고 독성이 있는 유기물의 BOD/COD비는 낮다. 따라서 비율이 높은 것은 생물학적 처리에 적합하지만 낮은 것은 생물학적 처리를 해도 정화가 충분히 되지 않는다. BOD/COD비(對比)의 값으로 생물학적 처리여부를 즉시 판단할 수는 없지만 각기 하·폐수에 있어서의 이 대비는 비교적 일정하기 때문에 사용방법에 따라 하나의 지표로 이용할 수 있다. Symons은 생물학적 처리를 위한  $\text{BOD}_5/\text{COD}_{\text{Cr}}$ 비의 한계를 최소한 "0.4"로 정의하였다.<sup>20)</sup> 그림 4.7은  $\text{H}_2\text{O}_2$ 와  $\text{FeSO}_4$ 의 주입량에 따른 COD, BOD 그리고 BOD/COD비의 변화를 보여주는 것으로 초기 유입 COD 42 mg/L, pH는 3, 반응시간 30분으로 하여

Fenton 산화전처리 하지 않은 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 200 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 200 mg/L로 하여 Fenton 산화처리하지 않은 경우 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비가 0.214에서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L로 Fenton 산화처리시 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비가 0.423으로 2배 이상 증가되어 생분해도가 향상되었음을 보여주었다.

그림 4.8도 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 FeSO<sub>4</sub>의 주입량에 따른 COD, BOD 그리고 BOD/COD비의 변화를 나타낸 것으로 초기 유입 COD 106 mg/L, pH는 3, 반응시간 30분으로 하여 Fenton 산화전처리 하지 않은 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L로 한 경우, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 100 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 200 mg/L로 한 경우 그리고, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 200 mg/L로 하여 Fenton 산화처리 하지 않은 경우 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비가 0.21에서, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>주입량 200 mg/L와 FeSO<sub>4</sub>주입량 100 mg/L로 Fenton 산화처리시 BOD<sub>5</sub>/COD<sub>Cr</sub>비가 0.48로 증가되어 앞의 경우보다 생분해도를 더 높인 것으로 나타났다.

## 6. 산화제능력의 평가

일반적으로 산화반응의 과정을 직접적으로 관찰할

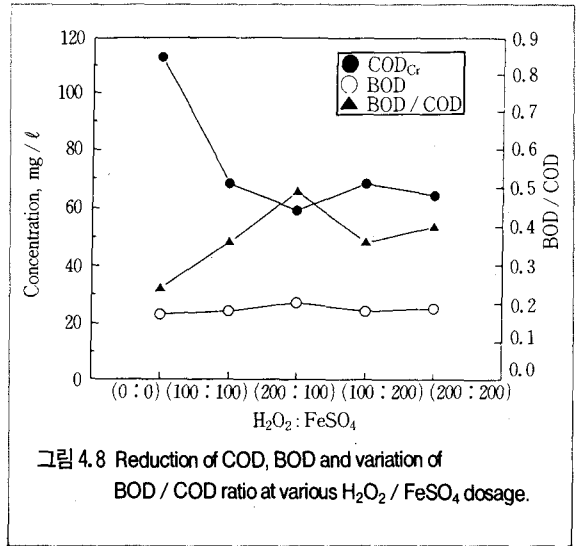


그림 4.8 Reduction of COD, BOD and variation of BOD / COD ratio at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / FeSO<sub>4</sub> dosage.

수는 없다. 실제 반응하는 물질을 측정하는 것은 일차 분해를 나타내는 반면에, 이것이 반응생성물의 독성과 분해의 정도를 나타내는 것은 아니다. TOC(Total Organic Carbon)와 COD(Chemical Oxygen Demand)와 같은 전통적인 변수들은 산화의 최종전환(TOC)과 산화정도를 정량적으로 나타낸다. 게다가 다양한 물질이 혼합된 폐수에서 유기탄소의 평균산화 상태는 다음과 같이 표현할 수 있다<sub>1</sub>).

$$OX(\text{Oxidation state}) = 4(\text{TOC} - \text{COD}) / \text{TOD} \quad (12)$$

(based on molar ratio)

또한, 혼합폐수(생물학적 처리가 적합한 유기물과 적합하지 않은 유기물이 혼합된)속에서, 어떤 성분들이 변화하는 가는 알 수가 없다. 따라서, 반응의 정도와 폐수의 생물학적 처리 가능성간의 관계를 양적으로 나타내기는 더욱 어렵다. BOD시험은 식종이 필요하고, 폐수가 독성이 강하고 난분해성이기 때문에 초기 난분해성의 정도를 측정하기 위해, BOD를 사용하는 것은 타당하지가 않다. 산화제와 반응시, 이러한 초기 성분들은 부분적으로 분해되고 더 생물학적으로 분해가 잘되는 성분으로 바뀐다. 그리고 반응 후에 BOD의 큰 증가가 없는 경우에는 화학적 산화 과정을 고려해 보아야 한다. 또한 이렇게 전처리된 폐수에 순화된 활성슬러지를 사용하여 계속적으로 공정을 평가해야만 한다.

지금까지 실험결과를 정리하면 표 4.1과 같으며 이 값을 식(12)에 적용하여 그림 4.9를 그렸으며 그림 4.9

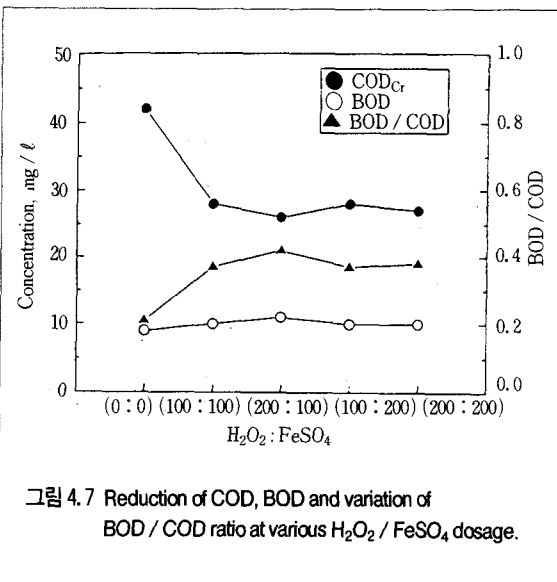


그림 4.7 Reduction of COD, BOD and variation of BOD / COD ratio at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / FeSO<sub>4</sub> dosage.

는 산화상태(Oxidation State)에 따른 COD/TOC의 물 비를 나타낸 것으로, 유입된 시료의 농도에 따른 산화상태의 변화를 알 수가 있었다. Run 1의 경우 -1.63에서 1.07로 가장 큰 변화( $\Delta OX=2.7$ )를 보여주었고, Run 3의 경우는 -1에서 0.25로 가장 작은 변화( $\Delta OX=1.25$ )를 보여주었다. 각 유입수 농도에 따른 산화 정도의 폭을 조사한 결과 대부분 산화 정도가 고르게 나타났으며 이 결과로써 산화제로 사용된  $H_2O_2$ 가 본 2차 유출수와 반응을 잘하는 것으로 나타났으며 생물학적 처리전 전처리를 거치게 되면 처리효율이 증가할 것으로 예상할 수 있었다.

표 4.1 Chemical oxygen demand and reduction of total organic carbon

Wastewater	Initial COD mg/l	Final COD mg/l	COD(%) reduction	Initial TOC mg/l	Final TOC mg/l	TOC(%) reduction
Run 1	184	78	60.1	49	38	22.4
Run 2	106	58	47.4	30	24	20
Run 3	84	50	40	25.1	20	20
Run 4	42	26	38.2	130	10.9	15.8

$H_2O_2$ : 200mg/L,  $FeSO_4$ : 100mg/L, Reaction Time: 30min

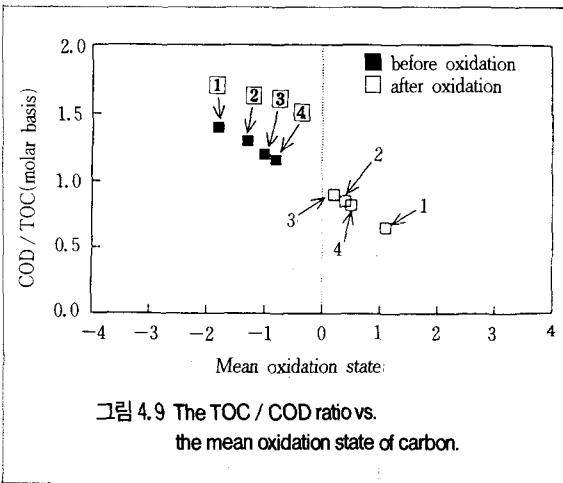


그림 4.9 The TOC / COD ratios. the mean oxidation state of carbon.

### 제 2 절 회분식(Batch) 고정생물막 반응기 실험

그림 4.10은 Fenton 산화 전처리를 하지 않은 경우 석유화학 폐수처리장 2차 유출수의 희석비율이 고정 생물막 반응기에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 반응 시간 12시간에서 석유화학 2차 유출수의 비율이 20%, 30%, 60% 그리고 100%인 경우를 비교할 때 COD 제거효율면에 있어 각각 87.8%, 81.9%, 65.2% 그리고 환경관리인. 1995. 1

58.1%를 나타내었다. 최대 희석비율 20%와 희석을 하지 않은 원수비율 100%인 경우를 비교하면 27.9%의 차이를 보여 주었다. 석유화학 2차 유출수의 비율이 20%, 30%, 60% 그리고 100% 모두 반응시간 6시간까지는 급격한 COD 제거효율 향상을 보여주고, 반응시간 12시간까지는 완만한 COD 제거효율 향상을 보여 주었다.

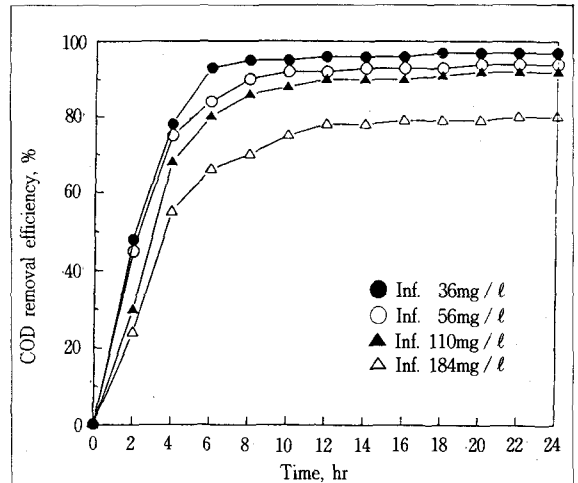


그림 4.10 Effect of dilution ratio on COD removal efficiency without Fenton oxidation.

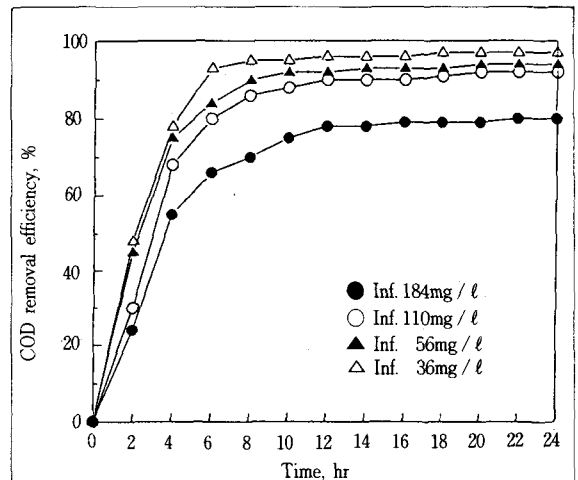


그림 4.11 Effect of dilution ratio on COD removal efficiency with Fenton oxidation.

( $H_2O_2$ : 200mg/l,  $FeSO_4$ : 100mg/l, Reaction time: 30min)

그림 4.11은 Fenton 산화 전처리를 한 경우 석유화학 폐수처리장 2차 유출수의 회석비율이 회분식 고정 생물막 반응기에 미치는 영향을 나타낸 것으로, Fenton 산화 전처리를 한 경우는 반응시간 12시간에서 석유화학 2차 유출수의 비율이 비율이 20%, 30%, 60% 그리고 100%인 경우를 비교할 때 COD제거효율면에 있어 각각 96.1%, 92.3%, 89.8% 그리고 77.8%를 나타내었다. 최대 회석비율 20%와 회석을 하지 않은 원수비율 100%인 경우를 비교하면 18.3%의 차이를 보여 주었다. 그리고, 그림 4.10의 Fenton 산화 전처리를 하지 않은 경우와 그림 4.11 Fenton 산화전 처리를 한 경우의 석유화학 2차 유출수의 비율이 100%인 경우를 비교하면 COD 제거효율면에 있어 Fenton 산화 전처리를 한 경우가 19.7%만큼 높은 값을 보여주어, Fenton 산화 전처리가 생물학적 난분해성물질의 생분해도를 향상시키는데 효율적임을 알았다. 석유화학 2차 유출수속의 기질이 대부분 난분해성이고 독성효과를 유발할 것으로 생각했었는데 예상외로 Fenton 산화 전처리를 할 경우 약 80%정도의 기질이 생물학적으로 안정화될 수 있음을 알았다. 또한, 폐수처리장에서 배출되는 방류수속에 잔존하는 COD의 구성 성분은 생물학적 처리과정에 있어서 미생물의 대사결과 최종적으로 남게 되는 유기물과 유기물을 처리하는 과정

에 미생물에 의해서 생성되는 중간 생성물이 대부분이며 대개의 경우 난분해성 물질들이 대부분이다. 그리고, 잔존하는 COD의 90% 이상이 생물학적 대사작용에 의해서 궁극적으로 분해가 가능한 물질이라는 확인된 사실을 재확인할 수 있었다.

그림 4.12는 초기 유입 COD106 mg/L, FeSO<sub>4</sub> 100 mg/L, pH는 3, 반응시간을 30분으로 하여 Fenton 산화전처리 반응에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 0~500 mg/L까지 변화시킬 때 회분식 고정 생물막 반응기에서 COD의 감소경향을 나타낸 것이다. 반응시간 12시간 이상에서는 더 이상 COD의 감소경향을 보이지 않았고, Fenton 산화전처리 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량 200 mg/L와 500 mg/L를 비교하면, 반응시간 24시간 전체에 걸쳐 평균 6 mg/L차이를 보여주었다.

그림 4.13은 초기 유입 COD 84 mg/L, FeSO<sub>4</sub> 100 mg/L, pH는 3, 반응시간을 30분으로 하여 Fenton 산화전처리 반응에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도를 0~500 mg/L까지 변화시킬 때 회분식 고정 생물막 반응기에서 COD의 감소경향을 나타낸 그림이다. 그리고, 그림 4.13 유입수의 농도가 84 mg/L인 경우, 반응시간 24시간 전체에 걸쳐 평균 5 mg/L차이를 보였다. 따라서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량 200 mg/L와 500 mg/L를 비교할 때 약간의 차이를 보여 최적조건이 200 mg/L임을 알 수 있었다.

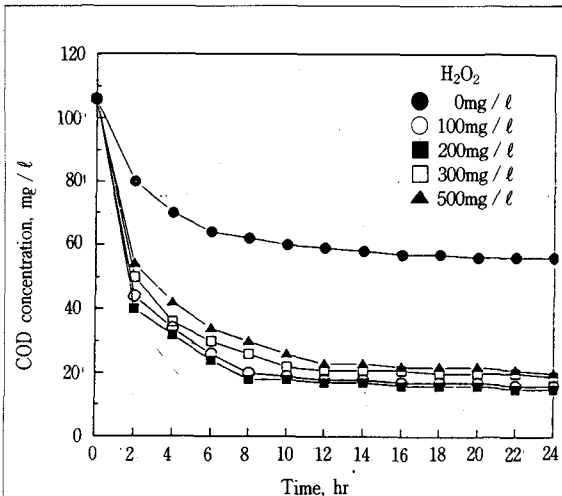


그림 4.12 Reduction of COD in batch fixed-film reactor at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage.

(Inf. COD: 106mg/L, FeSO<sub>4</sub>: 100mg/L, pH: 3, Reaction time: 30min)

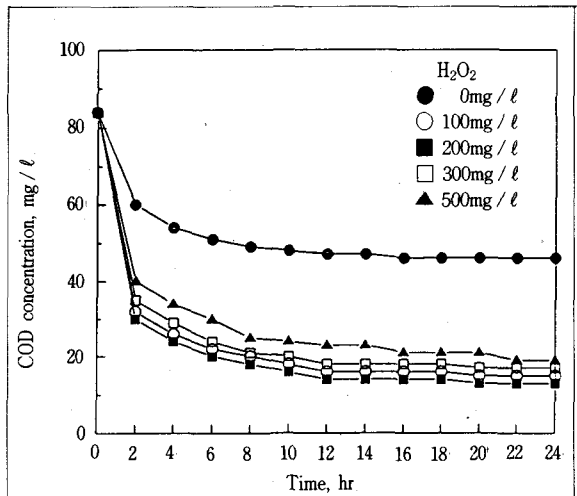


그림 4.13 Reduction of COD in batch fixed-film reactor at various H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage.

(Inf. COD: 84mg/L, FeSO<sub>4</sub>: 100mg/L, pH: 3, Reaction time: 30min)