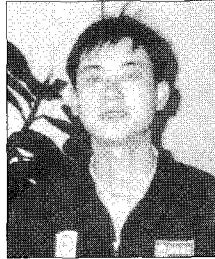


오존산화에 의한 도장 폐수 처리(중)



김해진 대동공업(주)환경관리인, 영남대학교원 석사논문

목 차

- 1. 서론
- 2. 이론연구
 - 2.1. 오존의 발생원리
 - 2.2. 오존의 분해 메카니즘
 - 2.3. 오존의 산화분해반응
 - 2.4. 오존산화를 이용한 폐수처리사례
- 3. 실험
 - 3.1. 실험절차 및 오존발생량 측정
 - 3.1.1 실험절차
 - 3.1.2 오존발생량 및 농도
 - 3.2. 시료 및 유입폐수 특성
 - 3.2.1 시료
 - 3.2.2 유입폐수의 특성
 - 3.3. 실험방법 및 분석
- 4. 결과 및 고찰
 - 4.1. 오존 발생량 측정
 - 4.1.1. 온도변화에 따른 오존흡수율
 - 4.1.2. pH변화에 따른 오존흡수율
 - 4.1.3. 오존농도 변화에 따른 오존흡수율
 - 4.2. 온도의 영향
 - 4.3. pH의 영향
 - 4.4. 오존농도의 영향
- 5. 결론

3.1.2. 오존발생량 및 농도

(1) 오존 발생량 측정

먼저 2%-KI용액 1L를 500ml 흡수병 2개에 채운 후 KI용액 20g을 1,000ml의 증류수에 녹인다. O₃을 발생시켜 2%-KI용액에 흡수시키면 KI용액에서 I⁻가 유리되어 노란색에서 갈색으로 변한다. 설정한 기간(ex 2~3분)을 흡수 시킨 후, H₂SO₄ 5ml를 가하여 pH 1 이하가 되도록 한다. H₂SO₄을 가하는 것은 미흡수된 O₃의 방출을 막기 위한 것이다.

다음 순서로 0.1N-Na₂S₂O₃(티오황산나트륨)로 적정한다. 이때 용액의 색깔이 갈색에서 무색으로 변한다. 종말점이 가까워지면 전분용액을 넣는다. 이때 용액의 색깔이 흑색으로 변한다.

0.1 N-Na₂S₂O₃로 적정을 계속하여 용액의 색깔이 흑청색에서 무색으로 변할 때가 종말점이 된다.

$$\text{오존발생량 mg/hr} = A \times F \times 60 \text{ min} / B \times 2.4$$

A : 0.1N-Na₂S₂O₃ 소비량(ml)

B : 설정시간(ex. 2~3분)

F : 0.1N-Na₂S₂O₃ factor

2.4 : 0.1N-Na₂S₂O₃Na 1ml에 O₃ 2.4mg이 소비됨.

(2) 오존농도

오존을 생산하는 원료가스로는 공기와 산소를 이용할 수 있고 총 공급하는 공기나 산소중에 함유되어 있는 오존의 양을 백분율의 단위로 나타낸 것을 오존농도를 표시

하는 국제표준 단위로는 Weight %, O₃ g/Nm³ Air, O₃ g/Nm³ O₂의 3가지 단위를 사용한다.

$$\text{즉, } \frac{\text{생산되는 총 오존량(무계단위)}}{\text{총 원료공기량(무계단위)}} \times 100 = \text{Weight\%}$$

공기를 원료로 했을 때의 오존농도 계산법은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} 1\% \text{의 오존농도} &= \frac{100\text{g의 오존}}{10,000\text{g의 공기}} = \frac{100\text{g의 오존}}{10,000\text{g} \div 28.84 \times 22.4\text{m}^3} \\ &= \frac{100\text{g}}{7.76\text{m}^3} = 12.9 \text{ O}_3 \text{ g/Nm}^3 \text{ Air} \end{aligned}$$

여기서 ∴ 28.84 : 공기의 분자량

22.4 : 분자 1몰의 부피

3m³/MIN의 공기를 공급하여 4.500 g/hr의 오존을 생산시 오존농도를 계산하는 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} 3 \text{ m}^3/\text{MIN} &= 180 \text{ m}^3/\text{hr} \quad \therefore \frac{4,500 \text{ g/hr 오존}}{180 \text{ m}^3/\text{hr의 공기}} = 25 \text{ g O}_3/\text{m}^3 \\ &= \frac{4,500 \text{ g/hr}}{180 \text{ m}^3/\text{hr} \times 1,000 \text{ l/m}^3 \div 22.4 \text{ l/mole} \times 28.84 \text{ g/mole}} = \\ &= \frac{4,500 \text{ g/hr O}_3}{231,750 \text{ g 공기}} \times 100 = 1.94\% \end{aligned}$$

3.2. 시료 및 유입폐수의 특성

3.2.1 시료

실험에 사용된 시료는 대구광역시 달성군 달성공단에 위치한 D공업 폐수처리장에서 채취한 것으로, 이 회사는 Spray 및 정전도장 공정을 모두 가동하고 있어 일반적인 도장폐수와 그 성질이 유사하다 할 수 있다.

이 폐수를 1차 화학적처리(7% NaOH, 7% Al₂(SO₄)₃ 및 고분자 응집제 사용)후 급속교반(120 rpm) 5분, 완속 교반 (60rpm) 15분을 수행하여 30분 침전 후 상정액을 실험에 사용하였다.

일반도장공정은 그림 3.2 및 표 1과 같이 몇가지 공정으로 분류된다.

이들 각 공정마다 배출되는 오염물질의 용도에 따라 종류와 농도의 변화가 크다.

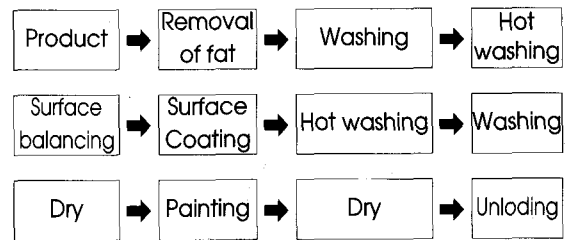


그림 3.2. Flow chart of painting line

[표 1. Influent waste water of painting process]

Process Items	Removal of fat	Hot washing	washing	Surface balancing	Surface Coating	Oven	Vantilation	Painting	
Raw Material	강알카리 규산제	공업용수	공업용수 (초순수)	약산성 수산염	인산이연	LPG	공기	페인트	
Component	기성소다+계 면활성제	-	-	티탄 콜로이드	인산, 제1인산 아연 산화제	-	-	폴리우레탄, 에나멜 페인트	
Conc.	수용액 3.5%	-	-	수용액1%	수용액 5%	-	-	-	
pH	13	-	상온	6.5~7.0	3~4	-	-	-	
Temp.(℃)	60±5	60±5	215	상온	60±5	130~140	상온	상온	
Waste water Conc. (mg/l)	TOC	538	231	69	93	143	-	-	761
	BOD	165.6	76	158.5	30	46.2	-	-	391.5
	COD	449.3	182.6	56.5	78.5	111.6	-	-	456.4
	SS	182.6	60.5		170	111.8	-	-	12.9
Use	Removal of fat	Hot washing	washing						

3.2.2. 유입폐수의 특성

폐수원수 및 1차 화학적 처리수의 성상은 배출시간대 별로 다소 차이는 있으나 비교적 표 2와 같다. 그리고 측정치의 오차를 줄이기 위하여 주 단위로 가장 안정된 폐수가 배출되는 수요일에 1회씩 총 5회 실시하였다.

3.3. 실험방법 및 분석

도장폐수시료 일정량을 취하여 오존반응조에 넣고 pH, 반응시간 및 오존농도를 변경시키면서 실험하였고, 반응온도는 자동온도조절장치를 사용하여 실시하였다. Ozone demand flask법에 의한 회분식실험은 시료수에 일정량

의 오존을 계속 공급하면서 10분단위로 100분간 시료를 채취하여 분석 하였으며, 시료수에 포함되어 있는 잔여오존을 분리하기 위해 질소가스를 통과시켜 제거하였다. 또한, 도장폐수는 화학적처리로 비교적 오염물질 제거가 용이하기 때문에 본 실험에서는 화학적처리 후에도 오염물의 농도가 높은 COD_{MN}, TOC, BOD, T-N, T-P, 색도에 대해서만 오존제거율을 구해 보았다.

수질분석 방법에 있어서는 pH 및 TOC는 계측기를 이용하였고, 그 외의 분석 항목은 표 3에 나타 내었다.

[표 2. Result of raw water and 1st treatment quality analysis]

Items	raw water		1 st treatment water	
	Range	Average	Range	Average
pH	7.8~9.8	8.8	6.8~7.3	7.05
Temp.	36.2~42.4	39.3	32.3~33.8	33.05
COD-Mn	108.5~163.3	135.9	35.5~78.1	56.8
TOC	144~184	164	56~100	78
BOD	99.8~131.4	115.6	17.7~70.4	44.05
SS	166.9~198.1	182.5	17.8~21.3	19.55
N-H	3.4~5.12	4.26	0.8~1.4	1.1
Pb	0.81~2.03	1.42	0.03~0.38	0.205
F	0.012~0.031	0.0215	0.56~0.92	0.74
phenol	0.03~0.545	0.2875	0.004~0.044	0.024
CN	0.003~0.008	0.0055	0.001~0.005	0.003
T-N	11.02~14.81	12.915	22.06~45.9	33.98
T-P	6.65~9.90	8.275	1.31~4.35	2.83
Zn	12.25~19.9	16.075	3.2~8.62	5.91
Cu	0.120~0.325	0.223	0.008~0.032	0.02
Mn	0.011~0.03	0.021	0.002~0.01	0.006
Cr	0.01~0.054	0.032	0.001~0.003	0.002
Cr6+	0.004~0.007	0.0055	N.D	N.D
Cd	N.D	N.D	"	"
As	"	"	"	"
Hg	"	"	"	"
Fe	1.08~1.345	1.213	0.39~1.67	1.03
Color(degree)	166~131	148.5	15~23	19

[표 3. Sample analysis methods]

Items	Apparatus and Method
pH	DMS pH meter
TOC	TOC 500A Analyzer(Shimatzu)
BOD	Winkler Azide Modification
COD _{Mn}	KMnO ₄ Demend at acid state
T-N	UV-rays absorption Method
T-P	Ascorbic acid Reduction Method
Color	UVIKON 931 (KONTRON)

4. 결과 및 고찰

4.1. 오존 발생량 측정

조건의 변화에 따른 오존의 산화율을 비교하여 실증 시료수에 적용하고자 아크릴 접촉조 $\phi 100 \times 1,000H$ 에 증류수를 5l 채운 후 하부에 산기관을 부착하여 온도, pH 및 오존농도의 변화에 따른 오존흡수율을 실험하였다. 이때 반응시간은 5분으로 고정하였다.

4.1.1 온도 변화에 따른 오존 흡수율

자동온도조절 장치를 이용하여 수온을 20℃, 30℃, 40℃로 변화를 주면서 실험을 실시 하였다

[표 4.1. Ozone absorption as a various temprature.]

Items	Condition	Amount of surplus ozone	Efficiency of ozone absorption(%)
Temp.(℃)	pH 7, 1.3g O ₃ /hr	0.036g O ₃ /hr	97.23
20		0.053g O ₃ /hr	95.9
30		0.114g O ₃ /hr	91.2
40			

4.1.2 pH변화에 따른 오존 흡수율

H₂SO₄와 NaOH를 사용하여 pH를 조정하여 실험을 실시 하였다.

[표 4.2. Ozone absorption as a various pH.]

Items	Condition	Amount of surplus ozone	Efficiency of ozone absorption(%)
pH	Temp. 30℃, 1.3g O ₃ /hr	0.007g O ₃ /hr	91.8
5		0.053g O ₃ /hr	95.9
7		0.029g O ₃ /hr	97.8
9			

4.1.3. 오존농도 변화에 따른 오존 흡수율

2차 전압을 조정하여 오존농도를 변화 시키면서 실험을 실시 하였다.

[표 4.3. Ozone absorption as a various ozone concentration.]

Items	Condition	Amount of surplus ozone	Efficiency of ozone absorption(%)
O ₃ Conc.	Temp.30℃, pH 7	0.071g O ₃ /hr	92.1
0.9g O ₃ /hr		0.053g O ₃ /hr	95.9
1.3g O ₃ /hr		0.036g O ₃ /hr	98.0
1.8g O ₃ /hr			

이상의 3가지 기초실험에서 pH 및 오존농도에 비례하여 오존 흡수율이 높고, 수온은 높을수록 오존 흡수율이 낮은 것을 알 수 있으며, 이 실험을 토대로 다음의 실증실험에 이용해 보았다.

4.2 온도의 영향

유기물이 오존과 반응할 때 반응온도의 영향을 검사하기 위해 온도의 변화에 따른 유기물 제거 효율을 표 4 및 그림. 4.1~4.6에 나타내었다.

이 때 반응시간은 100분, pH는 7, 오존 발생량은 0.9g O₃/hr(6.27g O₃/m³)로 고정하였다.

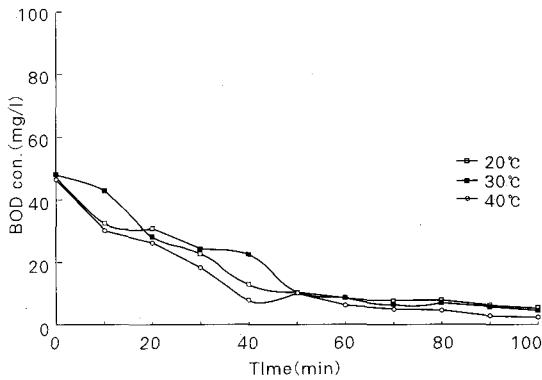


그림. 4.1. BOD Removal as a various Temperature

그림. 4.1에서 보는 바와 같이 반응온도가 20°C일때 48.4mg/l에서 6.0mg/l로 87.7%, 30°C일때 5.3mg/l로 89.18%, 35°C일때 3.1mg/l로 93.53%의 제거효율을 나타내었으며, 반응온도가 높음에 따라 BOD 제거효율은 높아짐을 알 수 있다.

이는 수용액중 오존기체의 용해도는 그림. 4.2와 같이 온도상승에 따라 감소하여 유기물과 반응할 수 있는 오존의 농도는 줄어들지만 BOD제거 효율이 증가 하는 것은 일반적으로 반응온도와 반응속도는 비례하기 때문이다.

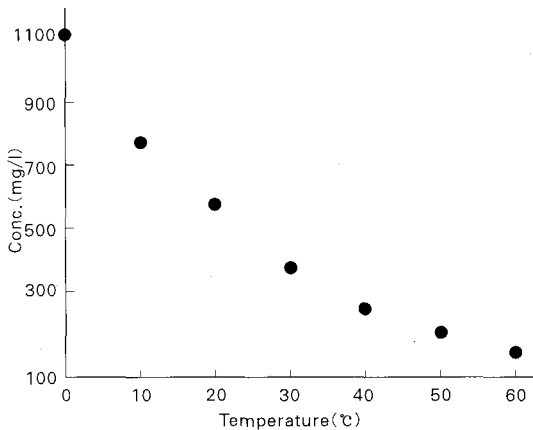


그림. 4.2. Solubility of ozone in water

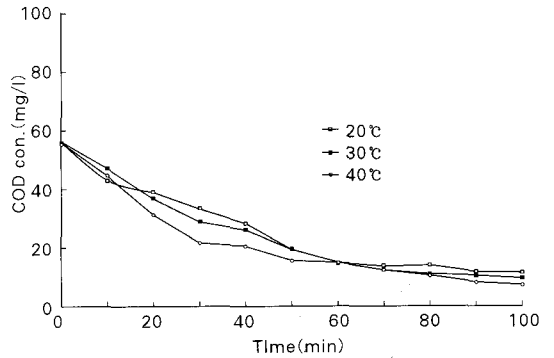


그림. 4.3. COD Removal as a various Temperature

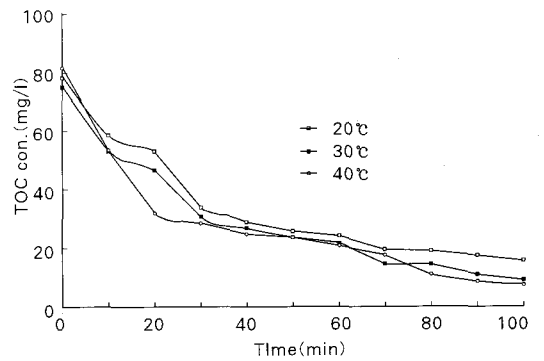


그림. 4.4. TOC Removal as a various Temperature

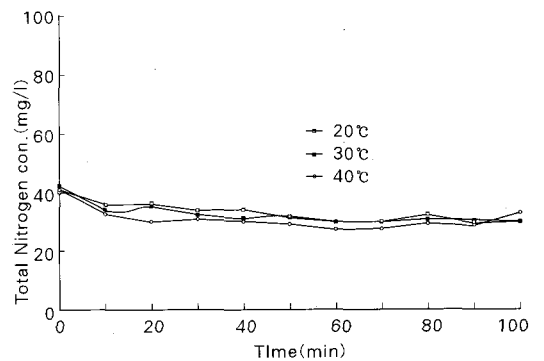


그림. 4.5. T-N Removal as a various Temperature

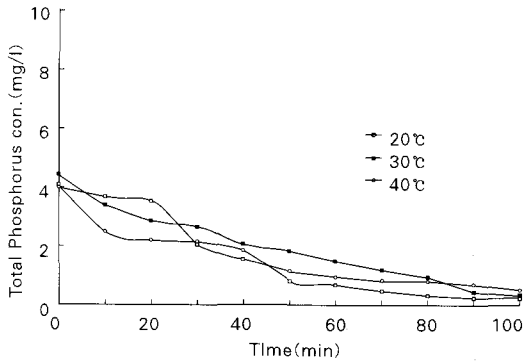


그림 4.6. T-P Removal as a various Temperature

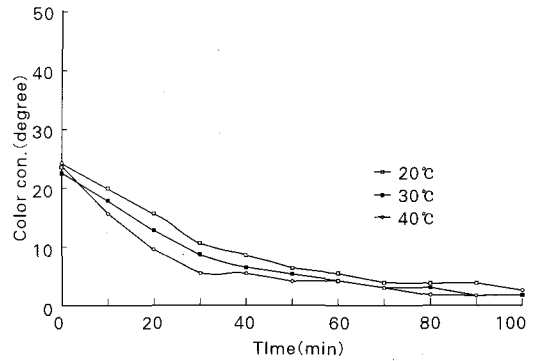


그림 4.7. Color Removal as a various Temperature

[표 4.4. Removal as a various temperature]

Items	Temp. (°C)	Time (min)											Removal (%)
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
TOC (mg/l)	20	78.0	58.0	52.5	34.2	29.9	26.3	24.9	20.1	19.5	18.3	16.5	78.85
	30	74.8	53.0	46.7	30.8	27.0	24.0	22.3	16.0	15.0	12.5	11.09	85.17
	40	80.5	53.5	32.4	28.7	25.5	24.4	21.5	18.6	12.1	9.3	8.55	89.38
COD (mg/l)	20	55.8	43.1	38.0	32.6	26.7	18.5	12.5	12.0	11.7	9.1	8.4	84.95
	30	56.0	46.32	36.1	28.3	24.6	18.2	12.4	11.0	8.8	7.8	6.03	89.23
	40	55.4	44.04	30.4	21.2	18.74	14.05	13.0	10.5	8.4	6.0	4.8	91.34
BOD (mg/l)	20	48.4	32.6	30.3	24.5	22.3	10.0	9.2	8.5	8.0	6.5	6.0	87.7
	30	49.0	42.6	28.4	22.6	12.8	10.1	9.1	6.94	7.3	6.0	5.3	89.18
	40	47.9	30.8	26.3	18.5	8.3	9.9	7.0	6.0	5.5	3.4	3.1	93.53
T-N (mg/l)	20	39.7	36.0	35.6	34.3	34.7	32.0	30.5	31.0	32.5	30.1	30.3	24.18
	30	41.3	34.24	34.8	33.0	31.5	32.4	30.8	30.9	31.0	31.3	29.8	27.85
	40	40.26	32.8	30.24	31.2	30.5	29.8	28.0	28.9	30.09	29.4	32.6	19.03
T-P (mg/l)	20	3.92	3.6	3.44	2.0	1.48	1.1	0.92	0.77	0.75	0.6	0.44	88.78
	30	4.3	3.3	2.8	2.6	2.0	1.8	1.42	1.12	0.87	0.4	0.24	94.42
	40	4.02	2.4	2.1	1.81	1.44	0.8	0.63	0.42	0.3	0.21	0.18	95.52
Color (degree)	10	24	20	16	11	9	7	6	5	5	5	4	83.33
	30	23	18	13	9	7	6	5	4	3	3	3	83.33
	40	24	16	10	6	6	5	5	4	4	3	3	97.5

‘환경관리인의 배움마당’ 신설

월간 <환경관리인>에서는 공부하는 환경인을 찾습니다. 어려운 현실에도 이렇듯 지 않고 현장을 지키는 환경파수꾼의 배움흔적을 찾아 ‘환경관리인의 배움마당’에 소개하고자 하오니 환경업무에 종사하면서 석·박사 과정을 이수한 환경인은 학위논문(석·박사)을 보내 주십시오. 여러분의 학위논문을 소중하게 다루어드리기 위해 신설한 ‘환경관리인의 배움마당’에 환경인 여러분의 많은 참여 바랍니다.

♣ 원고는 수시로 받습니다. ♣ 학위논문 발표기간은 상관하지 않습니다. ♣ 보내주신 원고는 돌려드리지 않습니다.