

사진현상폐수의 UV-자유반사 반응조에서의 UV/H₂O₂ 고급산화처리

최경애 · 김영주

경북대학교 환경공학과

(1999년 7월 21일 접수, 1999년 10월 29일 채택)

UV/H₂O₂ Advanced Oxidation of Photo Processing Chemicals in a UV-free Reflecting Reactor

Kyung-Ae Choi · Young-Ju Kim

Department of Environmental Engineering, Kyungpook National University

ABSTRACT

In this study, UV-catalyzed H₂O₂ oxidation and H₂O₂ oxidation to remove contaminants from photo processing chemicals were investigated at various conditions. Photo processing chemicals contains high concentrations of organic compounds and has very low biodegradability. Hydrogen peroxide is subjected to gradual decomposition as metastable substance. In the process, short-lived and highly reactive hydroxyl radicals are formed. The decomposition can be significantly accelerated by use of appropriate catalyst, such as ultraviolet radiation.

The experiments were conducted in a UV-free reflecting reactor in batch and a high-pressure mercury lamp was used as UV source. Mixing, cooling and ventilation of the reactor were operated during experiments.

In UV/H₂O₂ oxidation and H₂O₂ oxidation, the removal efficiencies of COD_{Cr}, TOC and chromaticity increased with the increase of H₂O₂ dosage and were higher in the controlled pH condition of 3 than in original pH condition of 8.

In UV/H₂O₂ oxidation under the optimum condition of pH 8 and 1.3 stoichiometric H₂O₂ dosage, the removal efficiencies of COD_{Cr}, TOC and chromaticity were 47.5%, 75.0% and 91.5% respectively and BOD/COD_{Cr} ratio was significantly increased from 0.04 to 0.21.

Key Words : UV-H₂O₂ Oxidation, Photo Processing Chemical, UV-free Reflecting Reactor

요 약 문

난분해성 폐수인 사진현상폐수의 UV/H₂O₂ 및 H₂O₂의 고급산화에 의한 오염물질의 제거 실험을 실시하였다. UV/H₂O₂ 산화에서 H₂O₂의 분해로 OH[·] 라디칼이 발생되는데 파장 190~300 nm의 UV가 반응의 촉매 역할을 한다. OH[·] 라디칼은 수명은 짧으나 강력한 산화력을 갖고 있는데, 이 산화력은 폐수처리에서 폐수나 액상 폐기물의 유기물질을 제거하는데 이용된다.

본 연구에서 기존의 tube형 반응조의 단점을 보완한 UV-자유반사 반응조를 제작하여 사용하였으며 UV원으로는 수은 고압램프가 이용되었다.

본 실험에서는 반응시간과 H₂O₂ 주입량 및 pH 변화에 따른 오염물의 처리효율의 변화를 조사하였는데 H₂O₂의 주입량이 증가할수록 처리효율이 높았으나 그 차이는 미미하였으며, pH 8에서 보다는 3에서 처리효율이 약간 높았으나 그 차이 역시 크지 않았다. 본 연구에서 사진현상폐수 처리의 적정 운전조건은 pH 8, H₂O₂ 주입량은 유입수의 COD를 기준으로 한 1.3배 화학량론적 주입으로 나타났는데, 5시간의 처리에서 COD_{Cr}, TOC 및 색도의 제거효율은 각각 약 47.5%, 75.0% 및 91.5%로 나타났다. 반응 후 생분해성의 지표인 BOD/COD 비는 초기 0.04에서 0.21로 약 5.3배 증가하였다.

주제어 : 사진현상폐수, UV/H₂O₂ 산화, UV-자유반사 반응조

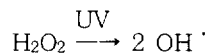
1. 서 론

사진현상폐수는 필름이 인화지로 현상되는 과정에서 발생하는 강력세척보충제, 발색스타터제, 발색보충제, 인화지세척액 등의 여러 액상사진현상제의 혼합액으로 은 함유량이 많고, 높은 COD_{Cr}에 비해 BOD가 낮은 생물학적 난분해성 폐수이다. 난분해성 폐수는 재래식 처리보다는 고급산화로 보다 효과적으로 처리할 수 있다.

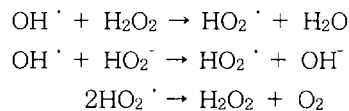
고급산화란 기존 산화처리의 한계를 극복하기 위하여 자외선과 산화제, 광촉매 또는 기타 방법 등을 이용하여 일반 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 가진 반응성 OH 라디칼을 생성시켜 수중에 함유된 유기물질을 산화시키는 공법으로 미국과 일본, 캐나다에서는 이미 10년 전에 실용화되어, 미국 EPA로부터 인증을 받고 있다.^{1,2)} H₂O₂의 물에 대한 용해도가 거의 무한대이고, 가스나 슬러지의 발생이 없는 환경친화적 물질이며, 강한 산화력과 색도제거 등이 탁월하여 장차 산업폐수처리에서의 적용이 더욱 증가될 전망이다.

UV/H₂O₂ 공정은 주입되는 UV의 촉매 작용으로 산화제 H₂O₂로부터 발생하는 여러 free 라디칼(HO₂[·], OH[·])의 강력한 산화력으로 미생물을 비

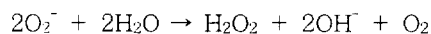
롯한 여러 유기물질, 금속염 등 폐수 속의 오염물질을 최종적으로 CO₂와 H₂O, mineral ac.ds 등의 무해한 화합물로 산화시키는 일종의 고급산화이다. OH[·]은 일반적으로 파장 370 nm 이하의 UV의 조사로 다음과 같이 연쇄적으로 생성된다.



생성된 OH 라디칼은 주입된 H₂O₂와 반응하여 다른 라디칼들을 생성하기도 하고, 라디칼들은 다시 H₂O₂로 결합되기도 한다.^{3~5)}



폐수내의 물 역시 산소와 결합하여 H₂O₂를 생성시킨다.



본 연구에서는 촉매 UV와 산화제 H₂O₂를 사용하여 사진현상폐수의 광화학 산화처리실험을 실시하

였다. 본 연구에서는 산화반응조로 기존의 Tube형 UV산화반응조의 단점을 개선한 자유반사 반응조를 제작하여 사용하였다. UV원으로 수은 고압램프를 사용하였으며, 조사강도는 실험중 일정하게 유지시켜 H₂O₂의 주입량과 UV 조사시간, pH 변화에 따른 스카벤저 농도변화와 유기물 제거효율 등을 조사하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 시료의 성상

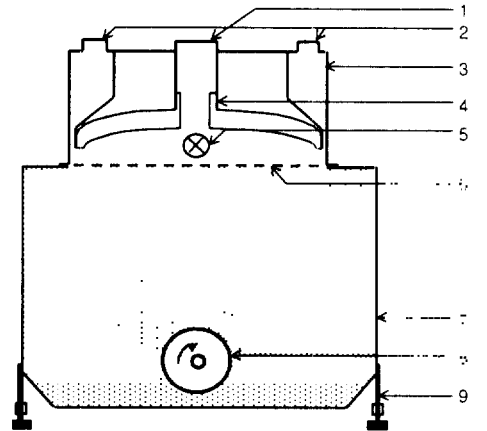
사진현상폐수 원수의 pH는 약 7.9로 약염기성을 띠었으며, BOD가 484 mg/L, COD_{Cr}이 11,000 mg/L인 난분해성 화학약품폐수로 BOD/COD_{Cr} 비가 약 0.044로 생분해도가 매우 낮았다. DS/TS 비는 약 1.0으로 고형물은 거의 없었다. TOC는 약 2,300 mg/L이었으며, TIC는 거의 존재하지 않았다. T-N과 T-P는 각각 약 1,300 및 49 mg/L이었다. 중금속은 Cr⁶⁺가 약 20.1 mg/L로 높았으며 기타 Mn, Pb 및 Zn은 각각 약 4.3, 0.24 및 1.6 mg/L의 농도로 나타났다.

Table 1에 실험에 사용된 사진현상폐수 원수의 성상을 나타내었다.

2.2. 실험장치

본 실험에서는 UV산화반응조로서 Fig. 1의 모형도와 같은 UV-자유반사 반응조를 제작하여 사용하였다.

UV-자유반사 반응조는 기존의 UV-Tube 반응조



- 1. cooling air inlet
- 2. exhausted air outlet
- 3. cooling facility
- 4. UV-reflector
- 5. UV-lamp
- 6. lamp protecting quartz plate
- 7. main reactor
- 8. mixer
- 9. reactor props

Fig. 1. Schematic diagram of experimental UV-free reflecting reactor.

Table 1. Characteristics of photo processing chemicals

Parameter	Unit	Value	Parameter	Unit	Value
pH	-	7.96	T-P	mg/L	49
Acidity	mg/L	465	Density	kg/L	1.0
Alkalinity	mg/L	550	Na	mg/L	204
BOD	mg/L	484	Ag	mg/L	0.1
COD _{Cr}	mg/L	11,000	As	mg/L	0.1
BOD/COD	-	0.044	Cd	mg/L	0.01
TOC	mg/L	2,300	Cr	mg/L	20.1
Chromaticity	kg/L	1.012	Cu	mg/L	0.11
SS	mg/L	9.6	Fe	mg/L	30.2
DS	mg/L	13.854	Mn	mg/L	4.31
TS	mg/L	13.864	Pb	mg/L	0.243
Phenol	mg/L	0.50	Zn	mg/L	1.55
T-N	mg/L	1,300			

의 단점을 보완한 것으로서 다음과 같은 특징을 갖고 있다.

- UV 램프는 폐수저장탱크 상부에 폐수의 수표면과 일정한 간격을 두고 설치되어 조사되는데, 이때 램프의 후면에 설치된 특수열처리 알루미늄 반사체가 광선을 반사시켜 UV 광선의 조사 효율을 최대화시킨다.
- UV 자유반사 반응조에서는 램프가 폐수와 직접 접촉하지 않기 때문에 램프 오염으로 인한 투광도 감소가 없으며, 또한 램프 표면세척의 필요가 없다.
- UV 조사부분이 반응조 몸체에 개폐식으로 부착되어 있어 분리가 간단하며, 유사시 램프 세척과 교환이 용이하다.
- 램프의 냉각이 용이하기 때문에 고출력 램프의 사용으로 인한 램프의 효율을 높일 수 있다.
- 고점도 및 고부유물 함유 폐수의 적용이 쉽다.

본 실험에서 제작된 UV-자유반사 반응조는 크게 폐수저장조(반응조)와 조사장치(UV램프)와 램프의 전력공급장치(power supply) 및 램프냉각장치로 나눌 수 있다. 총 용량이 약 180 L인 실험장치는 약 8 L 용량의 소반응조의 설치가 가능하도록 제작되어 있어 경우에 따라 소량의 폐수로도 실험이 가능하도록 하였다.

각 부분의 특성과 제원은 다음과 같다.

- 폐수저장조(반응조, 저탄소강 316 L) : 대반응조 약 180 L, 소반응조 약 8 L
- UV 조사장치
 - 램프 : UV 고압 수은 램프(인조 석영), 조사 길이 200 mm, 출력 3 kW(150 W/cm)
 - 반사체 : 특수 열처리 알루미늄판, 1/4원형 2개를 램프상부에 반원형태로 설치
- 전력공급장치(power supply)
 - 전압 : 3상 400 V, UV 램프 전압 가변가능
- 기타
 - 램프의 냉각(UV 램프의 과열방지) : 주입 및 흡입 냉각환풍기(400 m³/hr)

2.3. 실험방법

반응조는 시료의 수급문제상 약 8 L의 소형용기를 사용하였으며, 시료는 원 폐수를 약 20배 희석하

여 사용하였다. 실험은 회분식으로 진행하였다. 희석된 시료의 pH는 약 8이었는데, 시료의 pH가 산화반응에 미치는 영향을 조사하기 위하여 농황산으로 pH를 3으로 조절하여 같은 조건하에서 별도로 실험하였다. H₂O₂는 실험시작 전에 유입시료의 COD_{Cr}의 농도 11,000 mg/L를 기준으로 1.0배에 대하여 H₂O₂를 11.7 g/L로 실험시작 전 일시에 화학량론적으로 주입하였다.

소형 반응조의 시료 혼합을 위해서 반응조 하부에 포드를 부착하고 이를 원심펌프에 호스로 연결하여 펌프를 가동시킴으로써 연속적으로 시료가 순환되도록 하였다.

시료 채취는 시료에 H₂O₂를 주입한 후 즉시 및 그 후 1~2시간 간격으로 채취하였으며 시료의 일부로 H₂O₂의 농도를 측정하여 산화반응의 진행을 추정하였다.

반응조의 운전은 시료내의 H₂O₂의 농도가 소멸될 때까지 진행시켰으며, UV 산화반응 후 시료를 별도로 약 13시간 교반시켜 후속반응이 일어나는지의 여부를 조사하였다.

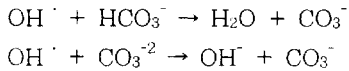
수질분석은 수질오염 공정시험방법⁶⁾과 Standard Methods⁷⁾ 등에 준하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. COD_{Cr} 제거

3.1.1. pH의 영향

폐수의 알칼리도가 높은 경우에는 반드시 pH 변화에 따른 탄산염(CO₃²⁻), 중탄산염(HCO₃⁻) 등의 농도분포 변화를 고려하여야 하는데, 고급산화의 궁극적인 목표인 OH[·]를 높은 농도로 생성하더라도 OH[·] 스카벤저로 작용하는 알칼리도 역시 증가한다면 효율적인 운전을 기대하기 어렵기 때문이다. 일반적으로 pH가 높아질수록 중탄산염(HCO₃⁻, pK1=6.4)보다 탄산염(CO₃²⁻, pK2=10.3)이 증가하는데, 탄산염-OH[·]의 반응속도가 중탄산염-OH[·]의 반응속도보다 40배 이상 빠르기 때문에 pH가 높아질수록 OH[·] 소모율이 급격히 증가한다.



그러므로 알칼리도가 높은 폐수의 경우에는 고급산화 적용 이전에 lime softening 방법 등으로 스카벤저를 제거하여 효율을 극대화시킬 수 있는 방안도 검토하여야 할 것이다. 또한, 폐수의 특성에 따라 pH가 높아질수록 단위 유기물 제거량당 소모되는 H₂O₂의 양이 증가^{8,9)}하므로 pH변화에 따른 처리효율변화 특성을 반드시 고려하여야 한다.

본 논문에서는 pH가 약 8인 시료를 농황산을 사용하여 pH를 3.0으로 조절하여 pH가 8인 경우에 비하여 제거효율이 어떻게 영향을 받는지 실험하였으며, 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

원수의 COD_{Cr}는 약 11,000 mg/L이었는데, Fig. 2에 나타난 바와 같이 폐수의 COD_{Cr} 농도를 기준으로 한 H₂O₂ 2.0배, 1.3배, 1.0배의 화학량론적 주입순으로 제거효율이 높게 나타났다. pH가 4 이하로 떨어짐에 따라 폐수의 색이 짙은 적포도주색에서 어두운 노란색으로 변화하였으나, pH를 3.0으로 조절한 원수는 색도가 조금 증가하였을 뿐 다른 변화는 없었다.

pH를 3으로 조절한 경우, pH를 조절하지 않은 경우와 마찬가지로 H₂O₂ 화학량론적 주입 2.0배, 1.3배, 1.0배의 순으로 제거율이 높게 나타났다.

pH가 8이고 H₂O₂를 2.0배, 1.3배 및 1.0배 화학량론적으로 주입한 경우와 전혀 주입하지 않은 경우의 COD_{Cr} 제거효율은 각각 68.4%, 47.5%, 45.2%

및 7.7%이었는데, pH를 3으로 조절한 경우에는 각각 69.7%, 50.3%, 48.2% 및 6.7%로 H₂O₂를 주입하지 않은 경우를 제외하고는 pH가 산성인 경우에 제거효율이 더 높은 것으로 나타났다. pH를 3으로 조절하였음에도 불구하고 그렇지 않은 경우에 비하여 제거효율의 증가가 그리 크지 않은 것은 원폐수의 알칼리도가 낮아서 pH변화에 따른 OH[·] 스카벤저의 영향을 그다지 받지 않기 때문으로 보인다.

3.1.2. 반응시간의 영향

Fig. 2에서와 같이 COD_{Cr} 제거율은 반응시간이 길어질수록 크며 특히 반응시작 1시간 이내의 제거율은 0.5 이상으로 나타났다.

반응시작 후 5시간이 경과되면 유기물질의 대부분이 제거되며 10시간에 거의 완료된다.

UV/H₂O₂ 산화반응 후 단순히 유출수를 교반하여 후속 반응의 발생 여부를 확인하였다. 13시간의 교반만으로도 pH 8일 때 폐수의 COD_{Cr} 농도를 기준으로 한 H₂O₂의 0.0배, 1.0배, 1.3배 및 2.0배 화학량론적 주입의 경우에 각각 6.7%, 44.8%, 46.2% 및 66.0%에서 7.7%, 45.2%, 47.5% 및 68.4%로 효율이 조금씩 증가하고 이와 비슷하게 pH가 3인 경우에도 각각 5.4%, 47.0%, 49.7% 및 69.7%에서 6.7%, 48.2%, 50.3% 및 69.7%로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 반응조에 남아있는 라디칼들에 의한 지속적인 산화의 결과로 사료된다.

3.1.3. H₂O₂ 주입량의 영향

H₂O₂의 과도한 주입은 오히려 OH[·] 생성을 저해시키므로 폐수의 특성에 따른 적절한 주입이 필요하다. 실험결과, COD_{Cr}으로 대표되는 유기물질 제거는 pH 8과 pH 3의 경우 모두 2.0배 주입시 가장 높은 효율을 나타냈다.

3.2. BOD/COD비 증가

생물학적 분해도의 지표라 할 수 있는 폐수의 BOD/COD 비를 고급산화처리 전과 후에 측정, 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 원폐수의 COD_{Cr}은 11,000 mg/L, BOD는 484 mg/L로 BOD/COD

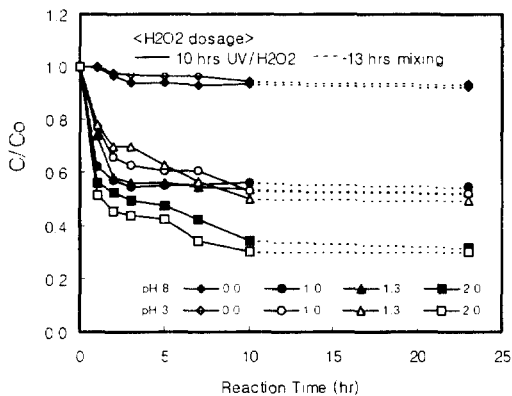


Fig. 2. COD_{Cr} removal rate vs. reaction time regard to H₂O₂ dosage.

의 비가 0.04로 매우 낮았다. 이것은 사진현상폐수가 대부분 화학약품처리에서 발생하기 때문으로 사료된다.

BOD 측정에 있어서 고급산화처리시 주입한 H₂O₂는 미생물에 독성을 끼쳐 UV/H₂O₂ 실험의 시간별 채취 시료와 H₂O₂만 주입한 실험의 23시간 교반 후의 채취 시료의 BOD 측정이 불가능하여 UV/H₂O₂ 실험의 최종 유출수만을 BOD 측정대상으로 하여 H₂O₂ 주입량에 따른 생분해도의 향상을 관찰하였다.

UV/H₂O₂ 실험 후의 유출수들은 대부분이 pH 3 정도의 산성이므로 식중 미생물의 성장에 적합하지 않으므로 중화과정이 필요하리라는 당초의 예상과 달리 회석 과정에서 중성으로 조절되어 별도의 염기성 용액의 첨가없이 하천수 식중 후 5일간 배양하여 BOD를 측정할 수 있었다.

3.2.1. pH의 영향

Fig. 3에 나타난 바와 같이 pH를 조절하지 않은 경우에는 H₂O₂ 화학량론적비 2.0 배로 주입한 경우에 BOD/COD 비가 0.284로 가장 높았으며, H₂O₂ 1.3배, 1.0배, 0.0배 주입시에 각각 원폐수보다 약 5배, 2배, 2배로 생분해성이 어느 정도 향상되는 것으로 나타났다.

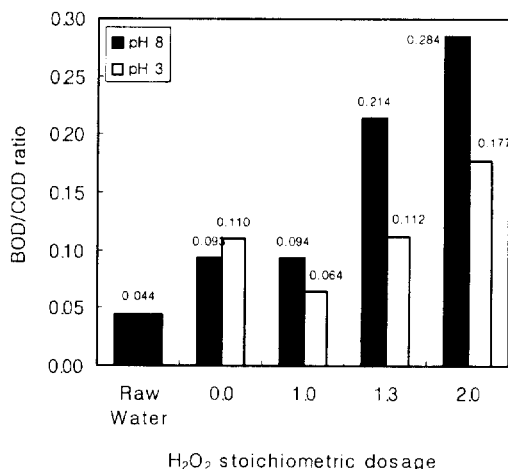


Fig. 3. Comparison of BOD/COD ratio of photo processing chemicals before and after treatment regard to H₂O₂ dosage.

pH를 3으로 조절한 경우에는 조절하지 않은 경우보다 전반적으로 BOD/COD비가 낮았는데, H₂O₂ 화학량론적주입 2.0배의 경우에 BOD/COD 비가 0.177로 가장 높았으며, 원폐수보다 약간씩 생분해도가 향상되는 것으로 나타났다.

3.2.2. 반응시간의 영향

H₂O₂가 첨가될 경우 과산화수소가 분해되면서 산소를 공급하므로 생분해도의 향상 정도를 짐작할 수가 없고 고농도의 H₂O₂는 그 자체로 미생물에 독성을 가지므로, H₂O₂가 완전히 분해될 수 있는 충분한 반응시간이 필요하다고 하겠다.

3.2.3. H₂O₂ 주입량의 영향

생분해도 향상은 pH를 조절하지 않은 경우에는 과산화수소 화학량론적주입 2.0배, 1.3배, 1.0배 및 0.0배의 순으로 높았고, pH를 3으로 조절한 경우에는 2.0배, 1.3배, 0.0배 및 1.0배의 순으로 높게 나타났다.

3.3. TOC의 제거

3.3.1. pH의 영향

1) UV/H₂O₂ 산화

원수의 TOC는 약 2,300 mg/L이었다. Fig. 4에 반응시간 경과에 따른 TOC 제거효율이 나타나 있는데, COD_{Cr} 제거의 경우와는 달리 대체적으로 H₂O₂ 화학량론적 주입량에 비례하여 제거효율이 높게 나타났다.

pH가 8이고 H₂O₂를 0.0배, 1.0배, 1.3배 및 2.0배 화학량론적으로 주입한 경우의 TOC 제거효율은 각각 40.6%, 74.4%, 75.0% 및 76.9%이었는데, pH를 3으로 조절한 경우에는 각각 22.1%, 76.8%, 76.1% 및 80.8%로 H₂O₂를 주입하지 않은 경우를 제외하고는 pH가 산성인 경우에 제거효율이 조금 더 높은 것으로 나타났다.

2) H₂O₂ 산화

UV를 조사하지 않고 H₂O₂만을 주입하여 교반한 경우에도 UV/H₂O₂ 실험과 마찬가지로 H₂O₂의 주입량에 따라 TOC의 제거효율이 대체적으로 비례하

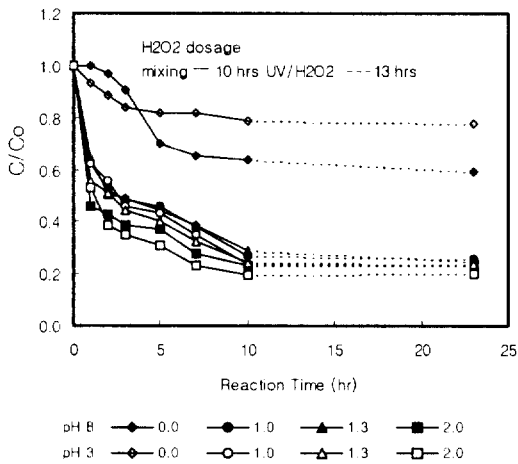


Fig. 4. TOC removal rate vs. reaction time regard to H₂O₂ dosage.

는 것으로 나타났다.

H₂O₂ 만을 주입한 실험에서는 pH를 조절하지 않은 경우에 1.0배, 1.3배, 2.0배 주입시 TOC 제거효율이 각각 4.8%, 12.0% 및 20.1%이었는데, pH를 3으로 조절한 경우에는 각각 14.2%, 16.6% 및 31.6%로 pH가 3인 경우에 조금 더 높은 제거효율을 보였다.

3.3.2. 반응시간의 영향

Fig. 4와 같이 반응시간에 따라 제거효율도 증가하는 것으로 나타났는데, 반응 1시간 내 TOC 제거가 급격하게 나타났으며 이후 제거율은 조금씩 낮아졌다.

반응시작 후 5시간이 지나면 TOC의 대부분이 제거되었고 10시간에 대부분이 완료된다.

10시간의 광촉매 산화반응을 진행시킨 후에 별다른 조치없이 13시간의 교반만으로도 pH 8일 때 H₂O₂ 화학량론적 주입 0.0배, 1.0배, 1.3배 및 2.0배의 경우에 각각 36.1%, 73.2%, 71.2% 및 76.8%에서 40.6%, 74.4%, 75.0% 및 76.9%로 효율이 조금씩 증가하고 이와 비슷하게 pH가 3인 경우에도 각각 21.3%, 76.5%, 76.0% 및 80.6%에서 22.1%, 76.8%, 76.1% 및 80.8%로 증가하는 것으로 나타났다.

3.3.3. H₂O₂ 주입량의 영향

pH 8 및 3에서 TOC의 제거는 COD_{Cr} 제거효율

이나 BOD/COD비의 증가에서와 마찬가지로 2.0배 화학량론적 H₂O₂ 주입에서 그 효율이 가장 높게 나타났다.

3.4. 색도 제거

3.4.1. 반응시간의 영향

원수의 색도(Chromaticity)는 약 1.012이었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 반응 시작 후 1시간 동안 색도가 급격히 제거되어 대부분 70% 이상의 높은 제거율을 보였으며, UV조사시간이 길어짐에 따라 제거효율도 증가하는 것으로 나타났다.

별다른 조치없이 13시간의 교반만으로도 pH 8일 때 H₂O₂ 화학량론적 주입 1.0배, 1.3배 및 2.0배의 경우에 각각 88.1%, 89.2% 및 92.5%에서 90.4%, 91.5% 및 93.3%로 효율이 증가되었다.

pH가 3으로 조절된 경우에도 각각 92.7%, 94.8% 및 97.3%에서 94.5%, 96.1% 및 97.7%로 제거효율이 어느 정도 증가하는 것으로 나타났다.

3.4.2. H₂O₂ 주입량의 영향

색도 제거는 TOC제거와 비슷한 경향으로 pH 8과 pH 3의 경우 모두 2.0배 화학량론적 주입시 가장 높았으며, 주입량의 증가에 따라 제거율도 증가하였으나 주입량에 따른 제거율의 차이는 그다지 높

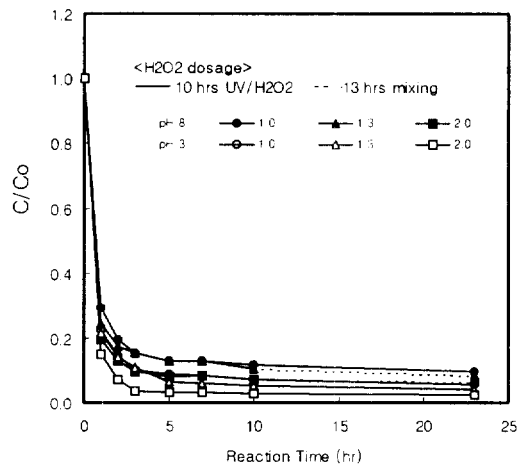


Fig. 5. Chromaticity removal rate vs. reaction time regard to H₂O₂ dosage.

지 않게 나타났다.

3.4.3. pH의 영향

UV/H₂O₂ 및 H₂O₂ 단독처리시 모두 pH 8보다는 pH 3에서 제거율이 약간 높게 나타났다.

UV/H₂O₂ 처리시는 모두 0.9 이상의 처리율을 보였으며 H₂O₂의 단독산화에서는 이보다 약 20% 낮은 0.7 내외의 제거율을 나타냈다.

3.5. 최적 운전조건

사진현상폐수의 UV/H₂O₂ 산화에서 H₂O₂는 반응 시작 후 처음 1~2시간 내에 급격히 분해되다가 차츰 완만하게 거의 다 분해되는 것으로 나타났는데, 알카리 영역에서보다 산성 영역에서 분해 속도가 더 완만한 것으로 나타났다.

또한, UV/H₂O₂ 산화는 H₂O₂ 주입량에 따라 어느 정도 제거율의 차이는 있으나, 그다지 큰 차이는 나지 않았으며 pH도 큰 영향을 주지 않았다. 결과적으로 사진현상폐수의 고급산화는 pH를 조절하지 않고 H₂O₂ 1.3배 화학량론적 주입이 가장 경제적이고 효율적인 것으로 사료된다.

Table 2에 본 연구에서 사진현상폐수의 처리방법으로 선정된 H₂O₂를 1.3배 주입한 pH 8의 처리수의 성분 분석이 나타나 있는데, COD가 약 5,775

mg/L로 약 반으로 감소하는 반면, BOD는 1,235 mg/L로 원수에 비해 3배 가량 증가하여 생분해성이 어느 정도 향상되는 것으로 나타났다. TOC는 574 mg/L로 전반적으로 유기물의 농도가 높아 후속적인 생물학적처리의 적용이 요망된다.

또한, 알카리도에 의한 H₂O₂ 소모량을 감소시키기 위하여 폐수를 산성으로 조절하여 처리하는 경우에는 후속 생물학적 처리공정을 적용하기 위한 중화와 알카리도의 보충이 필요하리라 사료된다.

SS가 유입수에서는 거의 없었던 것에 비해 380 mg/L로 높아진 것은 OH 라디칼로 인한 수산화물이 침전되어 측정된 것으로 생각된다.

페놀은 거의 다 제거되었고, 질소와 인이 각각 870 mg/L 및 32 mg/L로 약 35% 및 33% 정도 제거되는 것으로 나타났으며 나머지는 후속 생물학적 처리에 의한 제거가 요망된다.

기타 중금속들은 거의 같은 농도를 보이거나 약간씩 감소하는 것으로 나타났다.

4. 결 론

난분해성 사진현상폐수의 오염물질 제거와 후속적인 생물학적처리를 위한 생분해성 향상을 위해 UV-자유반사 반응조를 이용한 UV/H₂O₂ 산화 실험

Table 2. Characteristics of effluent

Parameter	Unit	Value	Parameter	Unit	Value
pH	-	2.92	T-P	mg/L	32
Acidity	mg/L	842	Density	kg/L	1.0
BOD	mg/L	1,235	Na	mg/L	1.97
COD _{Cr}	mg/L	5,775	Ag	mg/L	0.051
BOD/COD	-	0.214	As	mg/L	ND
TOC	mg/L	574	Cd	mg/L	ND
Chromaticity	kg/L	86	Cr	mg/L	15.1
SS	mg/L	380	Cu	mg/L	0.103
DS	mg/L	13,620	Fe	mg/L	28.1
TS	mg/L	14,000	Mn	mg/L	1.43
Phenol	mg/L	ND	Pb	mg/L	ND
T-N	mg/L	870	Zn	mg/L	1.06

을 실시하였다. 운전요소로 반응시간과 H₂O₂ 주입량 및 pH 등에 변화를 주었는데 연구 결과는 다음과 같다.

- 1) 사진현상폐수의 오염물질 제거효율은 UV/H₂O₂ 산화가 H₂O₂ 만의 산화에서보다 월등히 높은 것으로 나타났다.
- 2) 반응시간에 따라 유기물 및 색도의 제거는 증가하였다. 반응 1시간 이내에 오염물질의 대부분이 제거되고 5시간 이내에 반응이 거의 완료되는 것으로 나타났다.
- 3) 유기물질 제거효율은 pH 8에서보다 pH 3에서 전반적으로 높았으나, 그 차이는 미미하게 나타났다.
- 4) 주입량의 증가에 따라 유기물 및 색도의 제거 효율도 상승하였으나 거의 차이가 나지 않았다. 사진현상폐수를 UV/H₂O₂ 고급산화로 처리할 경우에는 H₂O₂를 화학량론적 주입 2.0 배로 과도하게 주입하는 것보다는 1.3 배를 적용하는 것이 효율적이고 경제적으로 사료되며 잔류유기물질과 영양소의 제거를 위해 후속의 생물학적처리공정이 적용이 필요한 것으로 판단된다.
- 5) BOD/COD의 비는 처리 전 0.04에서 UV/H₂O₂ 산화처리 후 그 비가 0.064~0.284로 나타나 생분해도가 약 1.5~6.5배 향상되는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Ferguson, D. W., M. J. McGuire, B. Koch, R. L. Wolfe, and E. M. Aieta, "Comparing PEROXONE and Ozone for Controlling Taste and Odor Compounds, Disinfection By-products, and Microorganisms," *Journal of American Water Works Association*, **82**(4), 181(1990).
2. Glaze, W. H., J. W. Kang, "Advanced Oxidation Processes for Treatment of Groundwater Contaminated with Trichloroethylene and Tetrachloroethylene," *Journal of American Water Works Association*, **80**(5), 57(1988).
3. P. Neta, R. E. Huie, and A. B. Ross, "Rate constants for reactions of inorganic radicals in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**(1988).
4. 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. Engrg.*, **9**, 335~352(1987).
5. Jian Chen, *Advanced Oxidation Technologies Photocatalytic Treatment of Wastewater*(1997).
6. 수질오염 공정시험방법, 환경부.
7. Standard Methods, APHA-AWWA-WEF (1995).
8. G. R. Peyton, F. Y. Huang, J. L. Buleson and W. H. Glaze, "Destruction of Pollutants in Water with Ozone in Combination with Ultraviolet Radiation," *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 448(1982).
9. 김영주, "UV광촉매/과산화수소수 습식산화에 의한 강하액체막 반응기에서의 화약약품 제조 공정폐수 처리에 관한 연구," *한국수질보전학회지*, **12**(3), 249~255(1996).

1. Ferguson, D. W., M. J. McGuire, B. Koch, R. L. Wolfe, and E. M. Aieta, "Comparing PEROXONE and Ozone for Controlling Taste and Odor Compounds, Disinfection