

## 이온화가스에 의한 축산폐수 처리 특성에 관한 연구

정팔진 · 이은주<sup>\*</sup> · 김민정

전북대학교 환경화학공학부

## Study on the Characteristics of Livestock Wastewater Treatment by Ionized Gas

Paul-Gene Chung · Eun-Ju Lee<sup>\*</sup> · Min-Jeong Kim

Division of Environmental and Chemical Engineering, Chonbuk National University

**Abstract** : This paper was studied about the characteristics of treatment by ionized gas for livestock wastewater, aiming at the effects of ionized gas on organic matter, hydrophobic and hydrophilic organic matter in livestock wastewater when the new process of advanced oxidation process was applied for meeting the improved the quality of effluent.

The organic matter within treated livestock wastewater by ionized gas was partially mineralized according to the time increasement. The TCOD<sub>Mn</sub> in the livestock wastewater was decreased from 840mg/L to 340mg/L when treated by ionized gas by the enhancement of time.

We occupied the equations of TCOD<sub>Cr</sub>, SCOD<sub>Cr</sub>, TCOD<sub>Mn</sub> and SCOD<sub>Mn</sub> as to ionized gas treated time.

As TCOD<sub>Mn</sub> increasing ionized gas treated time, the concentration did not meet the water quality, COD<sub>Mn</sub> 40mg/L. So, for removing of the remaining organic matter in the effluent after ionized gas, following process is necessary.

After treating the livestock wastewater by ionized gas, coagulation was considerable for organic matter removal up to regulation water quality.

From UV scans of the treated livestock wastewater by ionized gas, the wastewater has low aromaticity and good colour.

**keywords** : Hydrophilic, Hydrophobic organic matter; Ionized gas; Livestock wastewater

### 1. 서 론

수계의 오염원관리시 점오염원과 비점오염원으로 구분되어서 관리되는데, 점오염원으로는 인구, 축산, 산업, 비점오염원으로는 토지등이 있다. 발생하는 축산분뇨는 사육규모에 따라 신고, 허가, 허가미만으로 구분되어 각 규모에 맞는 분뇨자원화방법으로 처리되어 수계에 어떤 형태로든지 오염을 가중시키고 있다. 발생하는 축산폐수는 생물분해가 불가능한 물질을 상당량 함유하고 있으며, 이러한 원수특성으로 인하여 기존의 보편적인 생물학적 처리를 어렵게 하지만, 기존의 축산폐수 공공처리장의 주요한 처리로는 생물학적 처리가 주된 것으로 강화된 방류수 수질기준을 맞추기 위해서 후처리공정으로 고도처리공법이 도입되어 처리된다.

또한 생물학적 처리시 BOD/COD<sub>Cr</sub> 비 역시 중요하나, 축산폐수 원수내 이러한 비율이 낮고, 생물분해가 불가능한 유기물의 비율 또한 높은 특성이 고려되지 않은 채 운전되고 있다.

이에, 현재의 연구는 폐수로부터의 생물분해가 어려운 유기물제거에 있어서 고급산화법(AOPs)이 폭넓게 연구중이며, 고급산화법의 하나인 이온화가스를 이용한 처리방법으

로 전기적 방전을 통한 이온화가스 입자의 형성원리에 기초하여 새로운 수처리방법인 이온화가스로 축산폐수를 처리하였을 때의 유기물특성 및 처리특성에 대한 평가를 하고자 한다.

### 2. 이론적 배경

화학적 산화공정들은 폐수내의 오염물질과 농도의 수준을 감소시키며, 많은 폐수에 대한 적용이 활발해지고 있다.

화학적 산화공법들은 고도산화공법으로 불리며, 오존을 주요한 산화제로 하여 유기물을 산화하여 최종적으로 무기화한다.<sup>1,2)</sup>

이온화가스는 전기적으로 +, -전하를 띄며, 원자 또는 분자상태의 차원으로 있는 공기내에 단순히 또는 복합적으로 전하를 띄는 입자를 말한다. 이러한 단분자이온들은 Knoll<sup>3)</sup>에 의해서 확인되었는데, +전하를 띄는 입자로는 O<sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>3</sub><sup>+</sup>; N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>3</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub><sup>+</sup>; NO<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> 등이며, -전하를 띄는 입자로는 O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>; NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 OH<sup>-</sup>가 있다. 이온화가스장치에서 발생하는 반응성의 산소종들은 super-oxide와 hydroxyl과 같은 산소가 중심이 되는 라디칼을 포함하며, 산소에서 유도된 라디칼이 아닌 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>도 포함한다.<sup>4)</sup> Goldstein<sup>5)</sup> 등은 순산소를 10<sup>6</sup> ion/cm<sup>3</sup>으로 이온화하였을 때, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 발생가능성을 보여주었다. Knoll<sup>3)</sup>

<sup>\*</sup> To whom correspondence should be addressed.  
lejcmk@hanmail.net

도 단분자의 이온을 감지할 수 있었고, 그것들 중에는 -이온을 띄는 것으로  $O^-$ ,  $O_2^{2-}$ 임을 밝혔다. 이러한 -전하를 띄는 이온들이 산화공정에서 중요한 역할을 하며, 낮은 이온화율에서도 과산화수소의 발생을 감지할 수 있는 것으로 나타났다.

### 3. 실험재료 및 방법

실험에 사용된 원수로는 전라북도에 위치한 W공공처리장의 원수를 사용하였다.

본 연구에 사용된 이온화가스 발생장치는 동보기연(주)에서 제조한 것으로서 대기중의 공기를 이용하는 코로나 방식이다. 이온화가스 발생장치의 구조는 220volt의 교류전압을 사용하며, 약 15,000volt의 고압으로 상승시키는 고압발생부, 승압된 전압을 일정하게 방전부로 유도하는 장치인 정전압 유도부 및 이온화가스 상태를 유도하기 위해 방전을 시키는 방전부로 구성되어 있다. 방전부의 내부형태는 파라볼라 형태와 침상형 음극을 진공상태의 석영관 속에 장착하여 전구형태로 제작하였고, 전구주위에 약 1~2mm 정도 이격을 두어 전자와 충돌된 기체를 진공펌프를 통해 반응기로 연속적으로 유입하게 하였다. 실험반응기는 아크릴을 사용하여 직경이 36cm, 높이는 100cm 원통형으로 제작하였고 반응 용적은 40L로 하였으며, 이온화가스의 유량을 조절하기 위한 유량계와 저부에서 유입되는 이온화가스를 효과적으로 분산시키기 위한 산기석을 설치하였다. 반응기 상부에는 반응중에 생성·소멸되는 여러 가스 및 radical을 포집할 수 있는 가스포집관과, 수용액의 성질의 변화를 측정하기 위한 pH meter전극, ORP전극을 설치하였다(Fig. 1). 반응기로 유입되는 공기의 유량은 80L/min으로 하였다.

이때, 이온화가스장치에서 발생하는 이온화가스중 오존량은 0.0269%이다.

이온화가스 발생장치에서 발생하는 이온화가스를 이용하여 축산폐수 원수를 처리함으로써 나타나는 수질특성과 제거효율을 파악하기 위하여,  $COD_{Cr}$ ,  $COD_{Mn}$ , UV scanning, UV<sub>260</sub>, FT-IR, 원소분석 및 XAD-8수지를 이용한 친수성, 소수성분율을 파악하여, 이온화가스처리로 인한 용존성 유기물의 특성을 또한 파악하고자 하였다(Table 1).

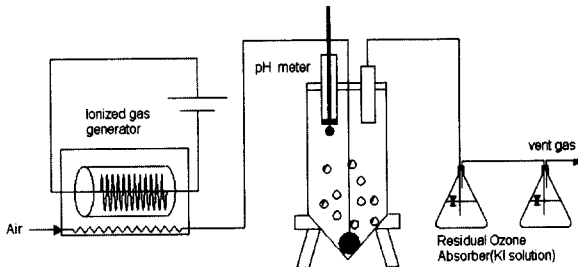


Fig. 1. Schematic diagram.

Table 1. Methods and equipment of water analysis

Water analysis	Methods and equipment
COD	the bichromate method
All absorbance	a Perkin-Elmer dual-beam UV-VIS spectrometer
Elemental analysis	an Elemental Analyzer, Flash EA 1112series/ CE
Infrared spectroscopy	a Mattson galaxy 5000 FT-IR spectrophotometer
hydrophobic and hydrophilic organic matter	the methods of Leenheer <sup>6,7</sup> , which used XAD macroreticular resin

### 4. 실험결과

#### 4.1. 이온화가스 접촉에 따른 pH와 ORP변화

실험에 사용한 축산폐수처리장 원수의 초기 pH와 ORP는 8.4, -80mV이었고, 알칼리도는 1,400mg/L이었다. 색도는 1020 Pt-Co units, SS는 1720mg/L이었다. 이온화가스 접촉 시간을 증가시키에 따라 pH는 9.2, ORP는 -120mV로 일정해졌다. 이것은 발생하는 이온화가스중  $OH\cdot$ 에 의한 것으로, ORP의 변화는 발생하는 이온화가스의 전자수 증가로 인하여 전자의 활동도가 큰 영역으로 이동한 것을 의미한다.<sup>8)</sup>

#### 4.2. 이온화가스 접촉시간에 따른 SS 변화

Fig. 2는 이온화가스 접촉시간에 따른 SS변화를 나타내는 것으로 초기 1,720mg/L의 SS가 276mg/L로 감소하였고, 시간에 따른 SS농도와와의 관계식은 다음과 같다.

$$SS(mg/L) = 276.83 + 1,720e^{-t/3.66} \quad (1)$$

여기서 t : 이온화가스 접촉시간(hr)

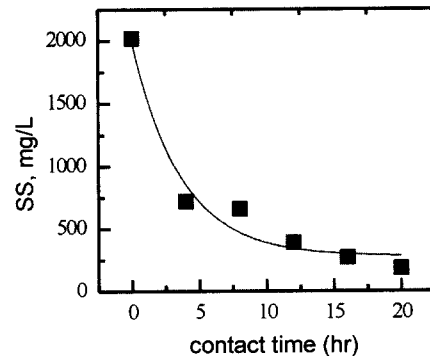


Fig. 2. SS variation by ionized gas contact time.

#### 4.3. 이온화가스 접촉시간에 따른 $TCOD_{Cr}$ 과 $SCOD_{Cr}$ 의 변화

초기 2,900mg/L의  $TCOD_{Cr}$ 이 이온화가스접촉시간을 증가시키에 따라 650mg/L로 감소하였고,  $SCOD_{Cr}$ 은 초기 920mg/L에서 이온화가스접촉시간을 증가시키에 따라

180mg/L로 감소하였고, 이온화가스접촉시간과  $TCOD_{Cr}$  (mg/L) 및  $SCOD_{Cr}$ (mg/L)의 관계식은 다음과 같다.

$$TCOD_{Cr} = 698.94 + 2,194.27e^{-t/3.268} \quad (2)$$

$$SCOD_{Cr} = 227.19 + 689.56e^{-t/2.73} \quad (3)$$

여기서 t: 이온화가스 접촉시간(hr)

또한, 도출된 식 (2), (3)로부터 이온화가스접촉을 증가시킴에 따라 유기물의 부분적인 무기화를 기대할 수 있음을 알 수 있다.

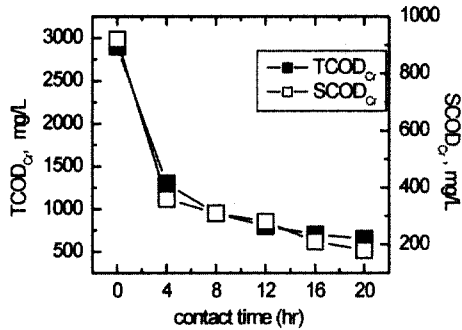


Fig. 3.  $TCOD_{Cr}$  and  $SCOD_{Cr}$  variations by ionized gas contact time.

#### 4.4. 이온화가스접촉시간에 따른 $TCOD_{Mn}$ 와 $SCOD_{Mn}$

이온화가스접촉에 따라  $TCOD_{Mn}$ ,  $SCOD_{Mn}$ 은 각각 초기 840에서 340mg/L로, 120mg/L에서 100mg/L로 감소하였으며, 이온화가스 접촉시간에 따른  $COD_{Mn}$ 의 관계식은 다음과 같다.

$$TCOD_{Mn} = 116.93 + 766.33e^{-t/13.81} \quad (4)$$

$$SCOD_{Mn} = 100 + 20e^{-t/0.11066} \quad (5)$$

여기서 t: 이온화가스접촉시간(hr)

이온화가스 접촉시간이 증가함에 따라 방류수 수질기준인  $TCOD_{Mn}$  40mg/L의 수준을 맞추는 것은 한계가 있음으로 후속공정이 요구되는 것으로 판단된다.

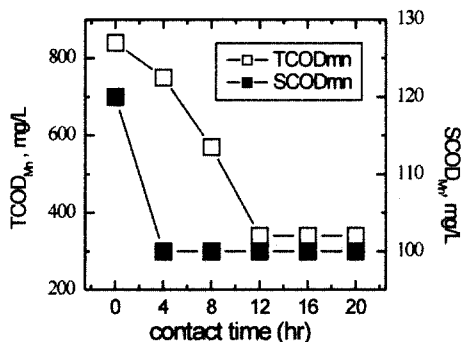


Fig. 4.  $TCOD_{Mn}$  and  $SCOD_{Mn}$  variations by ionized gas contact time

#### 4.5. 이온화가스 접촉시간에 따른 UV scanning

이온화가스 접촉시간에 따른 UV scan을 수행하였는데, 축산폐수는 UV-Vis range(190-800nm)에서 강한 abs 가지고 있음을 확인할 수 있었고, 방향족화합물 및 다른 유기화합물이 존재하고 있는 것<sup>9,11)</sup> 또한 알 수 있었다(Fig. 5).

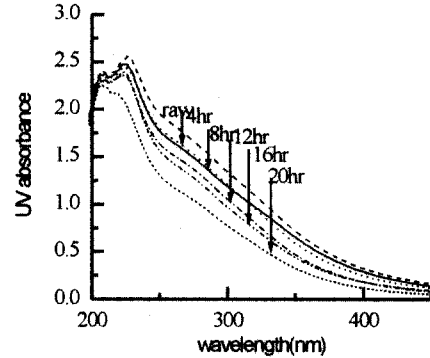


Fig. 5. Ultraviolet scans of contact time of livestock wastewater with ionized gas contact time.

원수의 abs값이 이온화가스로 처리된 폐수보다도 높게 나타났고, 이러한 차이는 파장이 증가함에 따라 감소하였는데, 이것은 방향성이 낮아지며, 색도 또한 감소하는 것을 의미한다.<sup>12)</sup> UV abs를 SCOD비로 나누어서 표현한 normalised scans<sup>12)</sup>의 Fig. 6에서는 이온화가스접촉시간을 4hr으로 한 경우, 피크의 값이 원수의 경우보다 커지며, 이 시간 이후로는 abs값이 감소하는 것을 볼 수 있으나, 250-300nm의 범위의 shoulder는 모든 경우에 감지되었다.

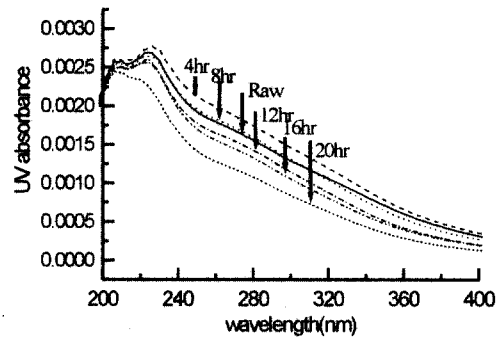


Fig. 6. Normalized ultraviolet scans of contact time of livestock waste-water with ionized gas contact time.

#### 4.6. 이온화가스 접촉시간에 따른 UV<sub>260</sub>

260nm 파장에서의 UV abs값은 UV<sub>260</sub>으로 표현할 수 있으며, 이 값의 의미는 유기물질중 방향성의 C=C를 나타내는 것으로, 치환된 벤젠이나 폴리페놀내의  $\pi \rightarrow \pi^*$ 의 전환이 이 파장에서 나타나기 때문이다.<sup>13)</sup> Fig. 7은 260nm의 abs값을 이온화가스 접촉시간에 따라 나타낸 것으로 처리된 축산폐수는 원수내의 고분자 유기물질을 분자량이 낮은 유기물로 저분자화되는 것으로 판단할 수 있으며, 앞에서 언급한 UV scanning에서 볼 수 있듯이 이온화가스 접촉을 증가시킴에 따라 이러한 방향성을 나타내는 피크의 abs값

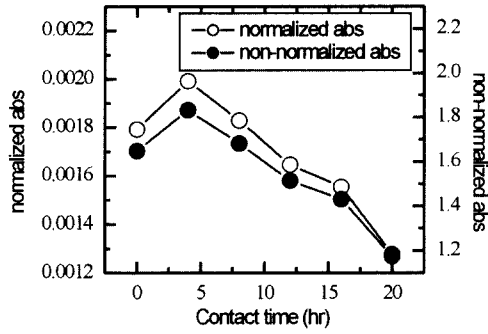


Fig. 7. Normalised and non-normalised and UV<sub>260</sub> according to contact time(hr).

이 낮아지는 것을 알 수 있다. 원수내 고분자로 구성되어 있는 난분해성물질이 분해되면서 방향성을 나타내는 저분자로 그 구성물질이 많아지나 이온화가스 접촉을 증가시키에 따라 방향성을 나타내는 유기물질의 양도 감소하는 것으로 사료된다.

4.7. 이온화가스 접촉 시간에 따른 원소분석

Table 2는 이온화가스 접촉 시간에 따른 폐수내 원소분석 결과를 나타낸 것이다. 이온화가스 접촉 시간이 증가함에 따라 H/C의 비율이 증가하는데, 이것은 처리된 폐수는 원수와 비교해 볼 때, 방향성을 나타내는 화합물의 양이 감소함을 의미하며, 또한 탄소함량이 감소함은 고분자의 구성물질이 이온화가스의 지속적인 주입으로 인하여 저분자 화됨을 나타내는 지표라 할 수 있다.

Table 2. Elemental composition(%) of ionized gas for live-stock wastewater

contact time(hr)	N	C	H	O	H/C	O/C
0	5.3	41.5	6.3	47.0	1.81	0.85
4	6.3	27.3	5.4	61.0	2.38	1.67
8	6.9	24.6	6.0	62.5	2.91	1.91
12	7.1	19.0	4.8	69.2	3.02	2.73
16	6.8	18.7	5.5	69.1	3.51	2.77
20	7.3	20.4	6.1	66.1	3.57	2.43

4.8. 이온화가스 접촉 시간에 따른 FT-IR

Fig. 8은 축산폐수 원수와 이온화가스 접촉시간을 20hr으로 한 폐수에 대한 IR 분석결과를 나타낸 것이다. 원수와 이온화가스로 처리된 폐수에서 나타나는 band는 유사한 것으로 나타났다. 처음 나타나는 2,950cm<sup>-1</sup>, 2,880cm<sup>-1</sup>은 C-H 지방족 stretching과 관련이 있는 것으로 이온화가스로 처리된 폐수에는 이러한 band의 세기가 약한 것으로 나타났고, 1,660 - 1,630cm<sup>-1</sup> band는 amide group의 C=O stretching, quinones의 C=O 그리고 conjugated ketone의 H와 결합되어 있는 C=O를 나타내는데, 처리된 폐수에는 이 band역시 세기가 약한 것으로 나타났고, 1,280 - 1,000cm<sup>-1</sup>은 ester의 C-O stretching과 alcohol과 COOH내 OH 변형을 의미하며, aryl ether내 C-O stretching을 또한 나타낸다.<sup>14,15)</sup>

또한 1,170 - 950cm<sup>-1</sup>은 다당류나 다당류와 유사한 물질내 C-O stretching을 나타내는 것으로 그 세기가 약해지는 것으로 보아 원수내 불포화탄화수소로 구성된 부분들이 이온화가스 접촉에 따라 C=O의 결합이 끊어져 C-O의 결합으로 나타나는 것으로 사료된다. 이것은 원수내 고분자물질로 구성된 부분이 저분자물질로 전환됨을 의미하며, 처리수내 유기물질의 감소또한 이것으로 설명할 수 있다. 이온화가스를 통하여 산화력이 큰 OH·이 이러한 활동을 야기시키는 것으로 판단된다.

4.9. 이온화가스 접촉시간에 따른 친·소수성 분율 변화

Fig. 9는 XAD-8 수지 방법으로 측정된 원수 및 처리수내 친소수성 분율을 나타낸다.

축산폐수 원수내 HPL(hydrophilic organic matter)의 분율이 53.2%, HPO(hydrophobic organic matter) 분율은 46.8%로 나타났으며, 초기 4hr동안의 이온화가스 접촉으로 인하여 HPL 분율이 45.1%, HPO분율이 54.9%로, 소수성유기물질의 분율이 증가하는 것으로 나타났으며, 이것은 UV scans 결과와 일치하는 것이며, 지속적인 이온화가스 접촉에 의해서 12hr까지 HPL 분율이 최대 62.5%로 증가하다가 16hr째에는 원수에서와 같은 수준의 분율로 존재하다가 접촉시간을 20hr으로 하였을 때 친수성 분율을 나타내는 HPL이 62.5%로 증가하는 것으로 나타났다.

오존과 유기물질의 반응에서는 접촉시간이 증가함에 따라

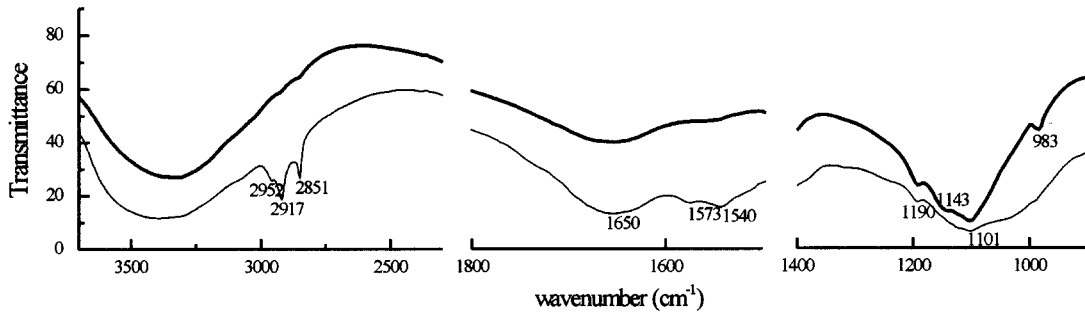


Fig. 8. IR spectra of raw ( - ) and the treated wastewaters( - ) by ionized gas.

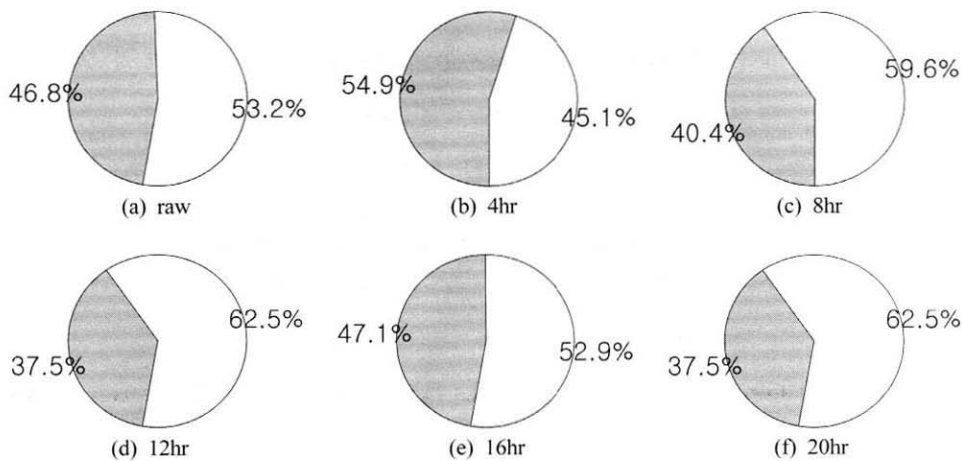


Fig. 9. The XAD-8 fractions variations in livestock wastewater by ionized gas (■: HPO, □: HPL)

친수성 분율이 증가하는 것으로 나타나는 반면, 이온화가스에 의하여는 이러한 분율이 변하는 것은 원수내 존재하는 고분자물질의 저분자화시 나타나는 현상으로 보이며 축산폐수의 특성으로 인한 것으로 판단된다. Pureau<sup>16)</sup> 등은 소수성유기물질이 친수성유기물질보다 응집에 의해서 보다 많이 제거된다고 보고하고 있는데, 이온화가스 처리후 후속공정으로는 응집공정을 고려할 수 있다.

## 5. 결론

고급산화법의 하나인 이온화가스를 이용한 처리로 축산폐수를 처리한 결과로부터 이온화가스 접촉시간에 따른 SS와 TCOD<sub>Cr</sub>, SCOD<sub>Cr</sub> 및 TCOD<sub>Mn</sub>, SCOD<sub>Mn</sub>에 대한 관계식을 유도할 수 있었다.

이온화가스에 의한 유기물의 부분적인 무기화는 가능하나, 축산폐수의 방류수 수질인 TCOD<sub>Mn</sub> 40mg/L를 맞추기 위해서는 후속공정이 필요하며, 소수성물질제거에 효과적인 응집공정이 후속공정으로 고려된다.

이온화가스로 처리한 폐수의 원수분석결과, 원수에서보다 방향성이 낮아지며, 색도 또한 낮아졌고, FT-IR결과 또한 일치하는 것으로 나타났다.

## 사 사

이 논문은 전북대학교 부설 공학연구원 도시 및 환경연구센터 지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참고문헌

- Langlasi D. and Reckhow et al., Ozone in water treatment, Lewis Publishers, Chelsea, MI. (1991).
- Zappi M. and Teeter C. et al., Treatability of Nine Avenue Superfund Site Groundwater, report# MP-EL-91-8, US Army Engineering Waterways Experiment Station (1991).

- Knoll M., Properties measurement and biolimitic action of small multimolecular atmospheric ions. *Adv. Electron Phys.*, **19**, pp. 35-42 (1964).
- Challenger O. et al., Negative air ionisation and the generation of hydro-gen peroxide, *The Science of Total Environment*, **177**, pp. 215-219 (1996).
- Goldstein, N.I. and R.N. Coldstein et. al., Negative air ions as a source of superoxide. *Int. J. Biometeorol.*, **36**, pp. 118-122 (1992).
- Leenheer, J.A and Ahlrichs, J. L., *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **35**, pp. 700-705 (1971).
- Leenheer J. A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewater. *Environ. Sci. Technol.*, **15**, pp. 578-587 (1981).
- Environmental Agency, Commercialization Technical Development of process system to remove the nitrogen and phosphorus in sewage. (2002).
- Schnitzer M. and Khan S. U., Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York. (1972).
- Traina S. J. and Novac J. et al., An ultraviolet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J. Environ. Qual.*, **19**, pp. 151 (1990).
- Gu B. and Schmitt J. et al., Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, pp. 219 (1995).
- Rositano J. and Newcombe G. et al., Ozonation of NOM and algal toxins in four treated waters. *Wat. Res.*, **35**(1), pp. 23-32 (2001).
- Schnitzer M. and Khan S. U., Humic substances in the environment. Marcel Dekker, New York. (1972).
- Canonica S. and Hoigné J., *Environ. Sci. Technol.*, **7**, pp. 1822 (1995).
- Canonica S. and Hoigné J., *Chemosphere*, **30**, pp. 2365 (1995).
- Purnendu B. and David A. R., Adsorption of natural organic matter on performed aluminum hydroxide flocs. *J. Environmental Engineering*, **124**(9), pp. 803 (1998).