

물 재이용을 위한 하수처리장 방류수 색도의 자외선처리에 미치는 과산화수소의 영향

Effect of Hydrogen Peroxide on UV Treatment of Color in Secondary Effluent for Reclamation

박기영^{1,*} · 맹승규¹ · 김기팔¹ · 이석현¹ · 권지향² · 안규홍¹

Park, Ki-Young^{1,*} · Maeng, Sung-Kyu¹ · Kim, Ki-Pal¹ · Lee, Seock-Heon¹ · Kweon, Ji-Hyang² · Ahn, Kyu-Hong¹

1 한국과학기술연구원 환경공정연구부

2 건국대학교 공과대학

(2004년 3월 15일 접수, 2004년 5월 3일 최종수정논문 채택)

Abstract

In the present study, a feasibility of an advanced oxidation process using UV/Hydrogen peroxide(H_2O_2) system equipped with a medium pressure lamp for secondary effluent reclamation was investigated. Initial concentration of H_2O_2 and pH were changed to determine the optimum operation condition for the system. The removal efficiency of color was than 80% with 14.3mg/L of initial H_2O_2 and 5 minute of contact time in the UV/ H_2O_2 system. The color removal was analyzed using first-order reaction equation. The dependence of rate constant (k) on initial H_2O_2 represented the rational relationship with maximum value. Residual H_2O_2 caused increase of effluent COD, since analyzing agent, dichromate, reacted with H_2O_2 in the sample. Therefore, excess initial concentration of H_2O_2 would significantly affect effluent COD measurement. At pH variation experiment, both residual H_2O_2 and color showed peak in the neutral pH range with the same pattern. Effect of H_2O_2 dose also enhanced color removal but raised residual H_2O_2 problem in the continuous operation UV system. In conclusion, these results indicated that medium pressure UV/ H_2O_2 system could be used to control color in the secondary effluent for reclamation and reuse.

Key words: hydrogen peroxide, reclamation, photooxidation, UV radiation, secondary effluent,

주제어: 과산화수소, 광산화, 물 재이용, 방류수, 자외선 조사,

1. 서론

2001년말 기준으로 국내 184개소 하수처리장에서 방류되는 2차 처리수는 시설용량 하루 약 2천만톤으로 막대한 양이 하천으로 방류되어 버려지고 있다. 그러나 처리수의 연간 재이용률은 약 1.74억톤으로 2.4%밖에 되지 않는다(환경부, 2002). 처리수의 연간 재이용률을 5% 올릴 경우 약 3.6억톤 유효용량의 댐을 확보하는 결과를 얻을 수 있다. 이러한 상황을 고려할 때 하수처리장 2차 처리수의 재이용은 필수적이라 할 수 있으며 물 부족 현상을 극복할 수 있는 하나의 대안이라 할 수 있다. 하수처리장 2차 처리수의 재이용은 사용된 물을 처리하여 재이용하는 건물단위의 개별 중수도와는 달리 기존의 하수처리장에서 처리되어 방류되는 처리수를 재이용 용도에 맞게 처리한 후 재이용 할 수 있어 손쉽게 많은 양의 용수를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 따라서 잠재적 수자원 또는 대체 수자원으로서의 하수처리장 방류수는 중요하다고 할 수 있다.

재이용의 용도는 세정용수, 살수용수, 조경용수, 하천유지용수, 농업용수 및 냉각용수로 이용될 수 있다. 용도에 따라 처리기준이 조금씩 차이가 나는데 살수용수나 조경용수로 사용될 경우 색도 처리가 필요 없는 반면, 세정용수의 경우는 색도가 20도를 넘지 않아야 한다. 일반적으로 하수처리장의 방류수의 경우 항상 기준치를 초과하는 것은 대장균이고, 그 밖의 항목은 중수도 수질 기준치 보다 낮은 농도를 나타낸다. 그러나, 탁도 및 색도는 변동이 심하고 경우에 따라 기준치를 넘는 경우가 많다. 대장균의 경우 소독처리 및 탁도의 경우 여과처리로 쉽게 제거할 수 있으나 색도의 경우 처리가 용이하지 않다. 색도 처리에는 응집 침전법, 펜톤산화법, 오존처리법, 활성탄 흡착법 및 UV/H₂O₂ 산화법이 많이 이용되고 있다. 이중 살균과 동시에 색도를 처리할 수 있는 방법으로써 오존과 UV/H₂O₂ 산화법이 사용되고 있다. UV/H₂O₂ 산화법은 염소소독에서와 같은 소독부산물인 거의 발생되지 않을 뿐만 아니라 오존처리법에 비하여 설치비가 저렴하여 2차처리수의 소독시 UV가 각광을 받고 있다(김수명과 고경숙, 1998).

정수 및 하수처리수에 UV소독에는 그 동안 저압램프가 많이 적용되어 왔으나 중압램프의 경우 그 사용

빈도가 적었다. 그 이유는 전력소모가 저압램프에 비하여 높기 때문이다(US EPA, 1998). 그러나, 저압램프의 경우 단파장 램프로 254nm에 국한되어 있지만 중압램프의 경우는 다파장으로 185-400nm까지 넓은 파장이 방출되어 소독 및 과산화수소의 분해에 적합한 저파장(>220nm) 영향을 받을 수 있으므로 소독뿐만 아니라 과산화수소를 이용한 색도 제거에 적합하다고 할 수 있다. UV/H₂O₂ 산화방법은 다음 방식과 같이 UV에 의해 H₂O₂가 분해되어 2몰의 OH⁻ 래디칼이 발생되어 원수중의 색도물질을 분해하는 방법이다(US EPA, 1998). 처리효율은 UV의 램프세기, 원수의 pH, 접촉시간(Contact Time), H₂O₂의 주입농도 등에 따라 OH⁻ 래디칼 발생량이 달라져 처리효율이 달라지게 된다.



본 연구는 하수처리장 2차 처리수를 대상으로 중압램프를 이용한 UV/H₂O₂ 산화공정을 이용하여 과산화수소가 색도처리 효율에 미치는 영향을 평가하고자 하였으며, 방류수 재이용에 대한 적용성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 장치

Fig. 1에 나타낸 것처럼 하수처리장의 처리수의 경우 탁도제거와 부유물질로 인한 UV 투과를 높이기 위해서 여과장치를 통하여 부유물질을 최대한 줄이는 것이 일반적이다. 실험은 사여과를 거친 하수처리장 방류수를 2.5L 반응조 내부에 UV 램프 1개를 장착하고, 필요에 따라 교반기를 사용하여 혼합하면서 산화반응을 진행시켰다.

본 연구에서 사용된 UV lamp는 네덜란드 Berson사의 350-W MultiWave[®] 램프를 사용하였다. 램프는 75W의 UV-C 출력을 가지며 185-400nm 넓은 영역에 걸쳐 자외선을 방출하는 다파장인 것을 특징으로 한다(Fig. 2). 과산화수소는 Duksan Pure Chemical사의 28% 일급시약을 사용하였으며 0-60mg/L 농도범위에서 주입하였다.

2.2. 분석방법

본 시스템의 중수도(처리수 재이용) 적용 가능성을 평가하기 위해 중수도 수질기준 항목들을 분석하였으며 사용한 방법 및 기기들은 다음과 같다. COD는 Standard Methods (1992)에 의해 분석하였고, 색도(Color)는 HACH사의 DR/2000 Spectrophotometer를 사용하여 분석하였다. 산화반응에 사용되고 남은 잔류 과산화수소의 농도는 독일 Merck사의 Test Strip (RQFlex2)를 사용하여 측정하였다. 또한 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline 을 (DMP) 이용한 비색

법으로 RQFlex2의 과산화수소 측정값을 확인하였다. pH 조절 실험의 경우 Junsei Chemical사의 H_2SO_4 를 사용하여 pH 3-11의 범위에서 조절하여 반응시켰다. pH Meter는 Hanna Instrument사의 제품을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접촉시간 및 반응속도

본 연구는 하수처리장에서 방류되는 2차 처리수를

Table 1. The characteristics of secondary effluent and reuse standard.

	pH	Turbidity (NTU)	Color (Pt-Co Unit)	COD _{Cr} (mg/L)	Coliform (/100mL)	SS (mg/L) (%)	UV Transmittance	Alkalinity (mg/L as CaCO ₃)
Reuse standard	5.8-8.5	< 2	< 20	< 20 as COD _{Mn}	Not Detected	-*	-*	-*
Secondary effluent	7.2	2.62-5.31	29-33	13.3-16.0	4.2 × 10 ⁴ 7.3 × 10 ⁴	4.5-5.6	>85.2	>134

*Not Applied

대상으로 UV/H₂O₂ 공정 이용시 운전 인자에 따른 효율을 평가하고자 하는 것이다. 본 실험에서 대상으로 하는 하수처리장 처리수의 성상을 파악하기 위하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 Table 1에는 수질분석 항목은 UV와 과산화수소수를 사용시 고려해야 할 수질항목 및 수도법에 제시된 중수도 수질기준을 함께 나타내었다.

Fig. 3은 하수처리장 2차 처리수를 대상으로 접촉 시간과 초기 과산화수소 농도에 따른 색도 제거효과를 나타낸 것이다. 과산화수소가 주입되지 않았을 경우 중앙램프라 하더라도 색도 제거는 어려우며 접촉 시간을 6분 이상으로 아주 길게 주었을 때 농도 변화가 일어나기 시작한다. 과산화수소를 투여하였을 경우 색도는 접촉시간이 증가함에 따라 제거 효율이 증가하는 결과를 나타내었고 약5분 정도 시간 이후의 값은 이미 색도의 상당히 제거되었으므로 속도가 현저히 줄어들었다.

Fig. 4에는 초기 과산화수소의 농도에 대한 색도 제거 속도를 초기 3분 이내 (Initial)와 전체적인 속도 (Overall)로 나누어 나타낸 것이다. 속도상수는 다음 식(2)와 같이 일차식으로 나타낸 것이다.

$$-d[\text{Color}]/dt = k[\text{Color}] \quad \text{식(2)}$$

초기 과산화수소에 따른 일차 반응속도의 변화는 과산화수소의 농도에 따라 증가하다가 최고점을 거친후 다시 감소하는 모양을 나타내었다. 과산화수소 농도 40mg/L을 정점으로 하여 15-60mg/L가 상당히 높은 반응속도를 나타내었다. Fig. 4에서 실험치를 다음 식(3)과 같은 기질해석식과 유사한 분수식 (rational equation)으로 최적화한 결과 초기 과산화수

소에 따른 속도상수의 변화를 예측할 수 있는 상당히 근사한 곡선을 얻을 수 있었다.

$$k = (a + b[\text{H}_2\text{O}_2]) / (1 + c[\text{H}_2\text{O}_2] + d[\text{H}_2\text{O}_2]^2) \quad \text{식(3)}$$

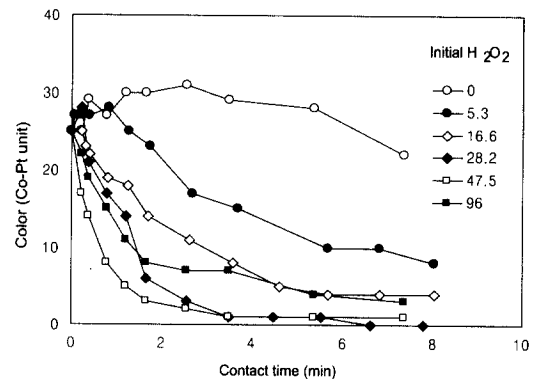


Fig. 3. Color as function of contact time at different H₂O₂ doses.

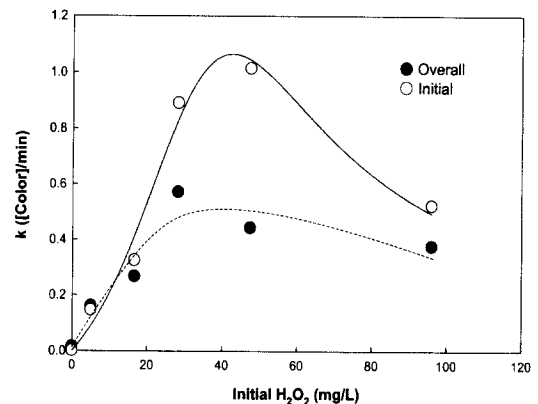


Fig. 4. Plot of k against initial concentration of H₂O₂.

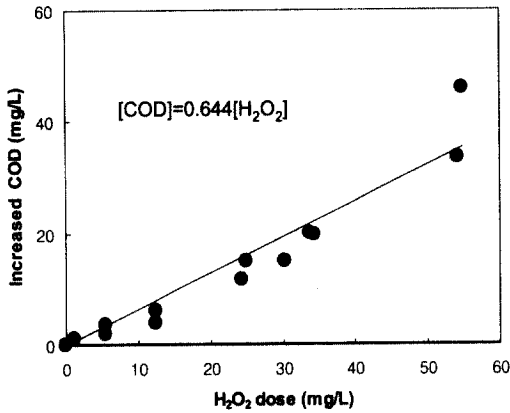
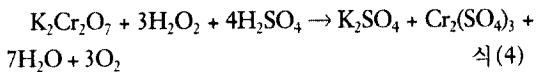


Fig. 5. Measured COD caused by H₂O₂ concentration in secondary effluent.

3.2. 잔류과산화수소

자외선의 조사(照射)에 의해 OH· 라디칼(radical)로 분해되어 유기물의 산화반응에 참여하고 남은 과산화수소가 있다. 이 잔류과산화수소는 자외선과 반응하여 자체적으로 분해 될 수도 있으나 수 시간 동안 안정한 것으로 알려져 있다(Gemeay 등, 1996). 그러므로, 과산화수소가 효과적으로 분해되어 산화반응을 일으키도록 하기 위해 UV 램프의 강도 및 접촉시간 그리고 적정량의 과산화수소등을 결정하는 것이 중요하다고 할 수 있다. 또한 잔류 과산화수소는 처리수의 COD 값을 증가시키는 방해 작용을 하기 때문에 최대한 분해가 가능하도록 해야 한다(Talinli와 Anderson, 1992). Fig. 5에서 보는 바와 같이, 잔류 과산화수소는 약 0.644mg-COD/mg-H₂O₂인 것으로 나타났다. 이는 COD 분석시 다음 식(4)와 같은 반응을 통해 중크롬산칼륨(K₂Cr₂O₇)을 소모시키는 것으로 알려져 있다(Talinli and Anderson, 1992). 식(4)에서는 과산화수소 의한 COD는 0.627mg-COD/mg-H₂O₂인 것으로 계산된다.



접촉시간이 증가함에 따라 과산화수소의 분해효율도 증가하는 경향을 나타내었으나, 어느 정도 시간이 지난 후에는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 잔류

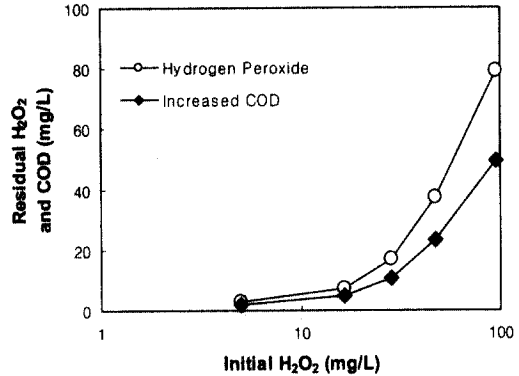


Fig. 6. Effect of residual H₂O₂ on effluent COD.

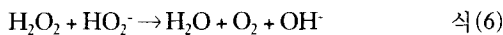
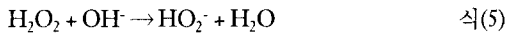
과산화수소는 처리수의 COD값을 증가시키는 방해 작용을 하기 때문에 실제 처리되는 COD는 관측치보다 낮을 것이라 판단된다. Fig. 6은 방류수 처리조건에서 초기 과산화수소 주입량에 대한 잔류 과산화수소 및 이로 인한 COD를 나타낸 것이다. 그림을 보면 잔류 과산화수소는 초기 과산화수소 농도 20mg/L 이상에서 상당히 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 이 값 이상으로 과량의 과산화수소를 주입하면 비록 반응속도는 증가하더라도 잔류 과산화수소가 처리수질의 측정에 상당히 영향을 미칠 것으로 예상된다.

3.3. pH의 영향

색도의 제거와 잔류 과산화수소에 대한 pH의 영향을 받으며, 영향의 정도를 파악하기 위하여 pH를 조절하여 실험한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. pH는 3-11의 범위에서 조절하였으며 pH 7.5는 조절하지 않은 원수를 대상으로 한 실험결과를 나타낸다. 접촉시간은 5분 및 초기 과산화수소 농도는 14.3mg/L로 고정시켰다. 결과에서 보는 바와 같이, 과산화수소 분해의 경우 pH를 조절하지 않은 pH 7.5 근처에서 가장 낮아 잔류량이 높았으며 낮은 pH 및 높은 pH 영역에서 잔류량이 감소하는 역U자형 곡선을 나타내었다. 색도 제거의 경우에도 Fig. 7에 보듯이 pH 3에서 11까지의 변화에서 잔류 과산화수소의 변화와 같은 양상으로 제거되고 유출되는 것으로 나타났다. 또한 pH 5에서 9까지의 중성 범위에서는 전반적으로 pH가 낮을수록 색도 제거 및 낮은 잔류 과산화수소 농도 유지의 잇점이 있으므로, 원수의 pH가 7.5이므

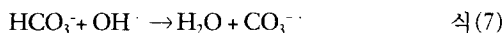
로 좁은 범위에서 pH조정을 실시하는 경우에는 pH를 낮추는 것이 유리할 것으로 생각된다.

이것은 pH 조건에 따른 과산화수소의 분해와 밀접한 관련이 있는 것으로 염기성 조건에서는 UV 조사에 의해 OH radical로 분해되는 것 외에 다음 반응식과 같이 추가적으로 과산화수소가 분해된다 (Alton 등, 2002; Esplugas, 2002; Gehringer와 Eschweiler, 1996).



과산화수소가 수산화이온과 반응, 분해되어 HO_2^- 와 H_2O 를 생성하고 생성된 HO_2^- 는 다시 과산화수소와 반응하여 H_2O , O_2 및 OH^- 를 생성함으로써 분해된다(Alfano 등, 2001). pH가 높아질수록 수산화이온의 농도가 증가하고 따라서 과산화수소의 분해가 많이 일어나게 된다. 이것은 pH 11에서의 분해효율이 높아지는 결과와 일치한다. 산성조건에서는 하수 내에 존재하는 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 가 CO_2 로 변환되어 기포가 발생하고, 이 기포에 의한 탈기(Air Stripping) 효과로 인해 농도가 감소한 것으로 생각된다. 실제로 pH를 조절하여 UV/ H_2O_2 반응이 완료된 후에 미세한 기포들이 상당수 발생하는 것을 본 실험에서 확인하였다.

또한 낮은 pH에서 더 높은 색도 제거 효율을 나타내었는데, 이는 pH가 낮아짐에 따라 알칼리도(Alkalinity)가 감소하여 OH^- 라디칼의 Scavenger로 작용하는 Bicarbonate(HCO_3^-)와 Carbonate(CO_3^{2-})가 Carbonic acid(H_2CO_3)의 형태로 변환, 제거되므로 나타난 결과라고 할 수 있다. 염기성 조건에서 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 는 다음식과 같이 OH^- 라디칼을 포착하여 반응성을 감소시킨다. pH가 높아질수록 CO_3^{2-} 의 농도가 증가하고, 이 CO_3^{2-} 의 경우 HCO_3^- 보다 반응속도가 28배 정도 빠르기 때문에 OH^- 라디칼 소모율이 급격히 증가한다(Wang 등, 2001).



3.4. 연속운전에서 과산화수소의 영향

Fig. 8에는 중압램프를 이용한 하수처리장 방류수

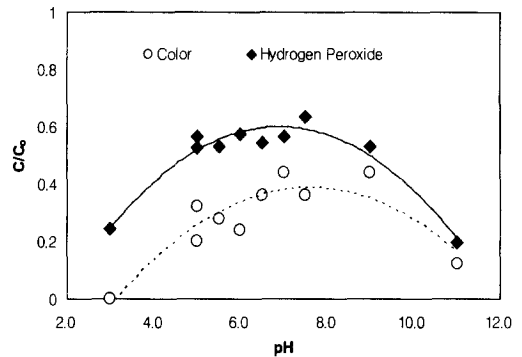


Fig. 7. Effect of pH on color removal and residual H_2O_2 .

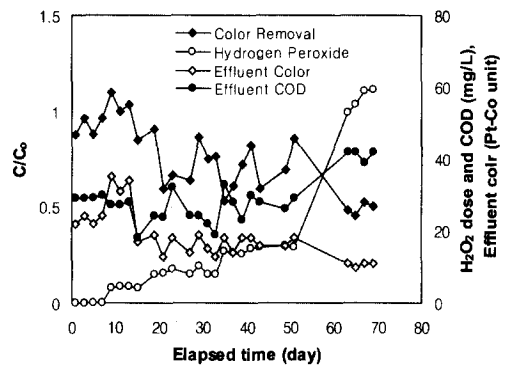


Fig. 8. H_2O_2 dose in the continuous operating system.

의 연속실험 동안의 초기 주입 과산화수소 농도 변화에 따른 색도의 처리 결과 및 최종처리수의 수질을 나타내었다. 과산화수소를 주입하지 않은 원수에 비해 고농도의 과산화수소 주입시 색도에 좋은 효율을 나타냄을 알 수 있다. 실제 연속운전에서는 유입 색도의 변동이 있기 때문에 처리 효율이 상당히 유동적임을 알 수 있다.

유출되는 COD를 살펴보면 20mg/L 이상의 초기 과산화수소 농도에서는 잔류 과산화수소의 영향에 의한 COD의 증가가 뚜렷하지 않았으나 40mg/L 이상으로 높은 경우에는 상당히 높은 값을 나타내었다. 일정한 COD값은 유출되는 잔류 과산화수소에 의한 측정치 증가와 과산화수소의 투여로 인하여 분해되는 COD로 인한 결과로 생각된다. 한편 연속실험에서도 상당량의 과산화수소가 잔류하는 것으로 나타났다. 잔류과산화수소는 유출시 물과 산소로 분해되며 또한 과산화수소 농도가 200mg/L 이하일 경우 조류 및

Bacteria 등 하천환경에 영향을 주지 않는 것으로 알려져 있다(ECETOC, 1992). 그러나, 이와 같이 유출수에 존재하는 반응하고 남은 잔류 과산화수소는 측정되는 값을 증가시켜 수질이 나쁜 것처럼 보이게 되는 경우가 발생할 수 있기 때문에 적정 과산화수소의 농도를 결정하는 것은 중요하다고 할 수 있다.

4. 결론

하수처리장 2차 처리수를 고도산화공정을 이용한 처리에 있어 중압 자외선 램프를 선정하고 과산화수소를 주입하여 접촉기간, 과산화수소 초기농도, pH 등의 운전인자를 변화시키면서 실험한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 사용한 중압 시스템의 방류수 색도 제거는 접촉 시간에 따른 유사 일차 반응 속도로 나타낼 수 있었고 반응속도는 초기 과산화수소 농도 40mg/L에서 최고값을 나타내었다.

2. 잔류 과산화수소는 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$)의 소모를 통해 0.644mg-COD/mg- H_2O_2 의 비율로 COD 측정에 영향을 미치고 초기 과산화수소 농도 20 mg/L 이상은 유출수질의 측정에 상당한 영향을 나타낼 것으로 예상되었다.

3. pH의 영향의 경우, pH를 조절하지 않은 pH 7.5 근처에서 과산화수소 잔류량이 많았으며 낮은 pH 및 높은 pH 영역에서 잔류량이 감소하였다. 색도 제거는 pH 3에서 11까지의 변화에서 잔류 과산화수소의 변화와 같은 양상으로 제거되고 유출되는 것으로 나타났다. 또한 중성근처에 pH를 조절할 경우 pH가 낮을수록 색도 제거 및 낮은 잔류 과산화수소농도 유지에 유리할 것으로 생각된다.

4. 연속실험 동안 과산화수소 주입시 유입 색도의 변동이 있기 때문에 처리 효율이 상당히 유동적이었으나 상당히 효과적으로 색도제거가 가능하였다. 그러나 유출되는 COD는 20mg/L 이상의 초기 농도에서는 잔류 과산화수소의 영향에 의한 COD의 증가가 뚜렷하지 않았으나 40mg/L 이상으로 높인 경우에는

상당히 높은 값을 나타내었다

사사

본 연구는 21세기 프론티어연구개발사업인 수자원의 지속적 확보기술 개발사업단의 연구비 지원(과제번호 4-1-5)을 통한 광주과학기술원 물 재이용 기술센터 지원금에 의해 수행되었습니다. 또한, 본 연구는 경기 광주지방공사의 협조로 실험이 원활히 진행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김수명, 고경숙, (1998) H_2O_2/UV 를 이용한 침출수 속의 생물학적 난분해성 유기 오염물의 산화적 분해, 대한환경공학회지, **20**(10), 1425-1434.
- 환경부 (2002) 하수종말처리장 운영결과 분석보고, 상하수도국 하수도과.
- Alaton, I.A., Balcioglu, I.A. and Bahnemann, D.W. (2002) Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O_3 , $H_2O_2/UV-C$ and $TiO_2/UV-A$ Processes, *Water Research*, **36**, pp. 1143-1154.
- Alfano, O.M., Brandi, R.J. and Cassano, A.E. (2001) Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation, *Chemical Engineering Journal*, **82**, pp. 209-218.
- APHA, AWWA, and WEF (1992) *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th Edn., American Public Health Association, Washington, DC.
- ECETOC (European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemical), (1992) *Joint Assessment of Commodity Chemical No. 22, Hydrogen Peroxide CAS No. 7722-84-1*, Brussels, pp. 1-2.
- Esplugas, S., Gimenez, J., Contreras, S., Pascual, E. and Rodriguez, M. (2002) Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Research*, **36**, pp. 1034-1042.
- Gehring P. and Eschweiler H. (1996) The use of radiation-induced advanced oxidation for water reclamation, *Water Science and Technology*, **34**(7-8), pp. 343-349.
- Gemeay, A. H., Salem, M.A., Salem, I.A. (1996) Activity of silica-alumina surface modified with some transition metal ions, *Colloids and Surfaces A*, **117**, pp. 245-252.
- Talinli, I. and Anderson, G.K. (1992) Interference of hydrogen peroxide on the standard COD test, *Water Research*, **26**(1), pp. 107-110.

US EPA (1998) *Handbook on advanced photochemical oxidation processes*, Office of Research and Development, EPA/625/R-98/004.

Wang, G., Chen H. and Kang, S. (2001) Catalyzed UV oxidation

of organic pollutants in biologically treated wastewater effluents, *The Science of the Total Environment*, 227, pp. 87-94.