

## 고효율 자외선/광촉매 시스템을 이용한 고농도 유기성 폐수처리

<sup>1</sup>김 중 곤 · <sup>2</sup>정 효 기 · <sup>1</sup>손 주 영 · † <sup>1</sup>김 시 욱

<sup>1</sup>조선대학교 환경공학부, BK21 바이오수소생산 핵심 사업팀, <sup>2</sup>조선대학교 생물신소재학과  
(접수 : 2008. 1. 15., 게재승인 : 2008. 2. 1.)

## Treatment of highly concentrated organic wastewater by high efficiency UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic system

Jung Kon Kim<sup>1</sup>, Hyo-Ki Jung<sup>2</sup>, Joo Young Son<sup>1</sup>, and Si Wouk Kim<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Engineering, BK21 Team for Biohydrogen Production,  
Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

<sup>2</sup>Department of Bio Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received : 2008. 1. 15., Accepted : 2008. 2. 1.)

Food wastewater derived from the three-stage methane fermentation system developed in this lab contained high concentration organic substances. The organic wastewater should be treated through advanced wastewater treatment system to satisfy the "Permissible Pollutant Discharge Standard of Korea". In order to treat the organic wastewater efficiently, several optimum operation conditions of a modified UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic system have been investigated. In the first process, wastewater was pre-treated with FeCl<sub>3</sub>. The optimum pH and coagulant concentration were 4.0 and 2000 mg/L, respectively. Through this process, 52.6% of COD<sub>Cr</sub> was removed. The second process was UV-TiO<sub>2</sub> photocatalytic reaction. The optimum operation conditions for the system were as follows: UV lamp wavelength, 254 nm; wastewater temperature, 40°C; pH 8.0; and air flow rate, 40 L/min, respectively. Through the above two combined processes, 69.7% of T-N and 70.9% of COD<sub>Cr</sub> contained in the wastewater were removed.

**Key Words** : food wastewater, wastewater treatment, FeCl<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic system

### 서 론

일반적으로 가장 두드러진 환경문제 가운데 하나가 폐수처리 및 정화에 관한 문제이며, 폐수는 고농도의 다양한 오염물질을 포함하고 있기 때문에 처리가 쉽지 않다. 혐기성소화는 음식폐기물, 축산폐수 및 농축슬러지와 같은 고농도 유기성 폐기물을 처리하기 위한 대안으로 제시되고 있지만(1-5), 혐기성 소화처리 후 배출되는 처리수는 호기성 처리 공정의 처리수에 비해 처리수의 수질이 나쁘다. 특히

음식폐기물이 혐기성 소화된 후 배출되는 최종 유출수는 고농도의 유기성 폐수이며, 질소와 인 성분이 대단히 높으므로 기존의 폐수처리 공법으로는 처리하기 어렵다. 더욱이 하천의 부영양화를 초래하는 질소와 인 화합물에 대한 방류기준이 최근 들어 엄격히 적용되고 있으므로 이에 대한 고도처리 기술의 개발이 시급한 실정이다.

많은 폐수처리 시설들은 운전비용이 저렴하고 비교적 운전이 쉬운 생물학적 시스템을 사용한다. 하지만, 생물학적 방법으로 고농도의 유기성 폐수를 처리할 경우 난분해성 물질과 중금속 등이 제거되기 어려우며, 고농도의 COD와 BOD로 인한 과부하 현상이 발생할 우려가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 공정과 같은 고도산화법(AOPs : Advanced Oxidation Processes)에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다(6-9). 고도산화법은 OH·과 O<sub>2</sub>와 같은 라디칼을 형성함으로써 거의 모든 유기화합물을 광물질

† Corresponding Author : Department of Environmental Engineering, BK21 Team for Biohydrogen Production, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Tel : +82-62-230-6649, Fax : +82-62-225-6040

E-mail : swkim@chosun.ac.kr

화 할 수 있는 것으로 알려져 있다(10). 특히, 반도체를 이용한 광촉매 공정은 고도산화법의 대표적 공정의 하나이며, TiO<sub>2</sub>는 광촉매 연구와 응용분야에 가장 널리 사용되는 물질이다.

UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매작용에 관한 작용기작은 이미 잘 알려져 있으며(11-16), 간단히 요약하면 다음과 같다. 반도체에 띠틈간격 (band gap) 이상의 에너지를 갖는 파장의 빛으로 조사하면 반도체인 TiO<sub>2</sub>의 가전자대 (valence band)에 있는 전자가 전도대 (conduction band)로 전이되고 가전자대에는 전자가 비어있는 양공 (positive hole)을 남기게 된다. 이 때 전자가 전이되는데 필요한 광 에너지는 띠틈간격에 해당하는 약 3.2 eV 정도의 에너지가 필요하며 390 nm 보다 적은 파장이 이에 해당한다. 이렇게 생긴 e<sup>-</sup>CB (conduction band에 전이된 전자)와 h<sup>+</sup>VB (valence band에 남은 positive hole)은 TiO<sub>2</sub> 표면에서 확산, 이동하게 되는데 이렇게 확산된 h<sup>+</sup>VB은 물속의 수산화이온과 반응해서 OH<sup>-</sup>을 생성하고, 또 물분자와 반응해서 OH<sup>-</sup>과 H<sup>+</sup> ion을 생성하기도 하며, 직접 유기물과 반응하여 유기물을 산화하기도 한다. 또한 e<sup>-</sup>CB는 수중 산소와 반응해서 superoxide radical (O<sub>2</sub><sup>-</sup>)을 만들고 다시 몇 가지 반응 경로를 거쳐 OH<sup>-</sup>로 만들어진다(Fig. 1). 이렇게 만들어진 OH<sup>-</sup>은 높은 산화/환원 전위를 가지고 있기 때문에 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, 휘발성 유기화합물 및 각종 악취 정화에 탁월하고, 축산폐수, 오수, 공장폐수의 BOD, 색도 및 난분해성 오염물질, 환경호르몬 등을 완벽히 제거할 수 있다. 그 뿐 아니라 빛이 조사되면 TiO<sub>2</sub>를 구성하고 있는 산소 2개중 하나와 공기 중의 H<sub>2</sub>O가 반응하여 친수성이 매우 좋은 친수가 (-OH)가 생성되어 TiO<sub>2</sub>표면은 오염물질의 부착을 방지하는 내오염성을 갖게 되며, 부착된 오염물질은 강우나 물에 의해 쉽게 세척되게 하는 자정성 (self-cleaning)을 갖는다. 이러한 TiO<sub>2</sub> 광촉매는 태양에너지 또는 형광 빛에 의해서도 반응이 일어나며, 물체에 부착, 광분해, 재생의 사이클에 의해 영속적인 기능을 발휘하므로 매우 경제적이다.

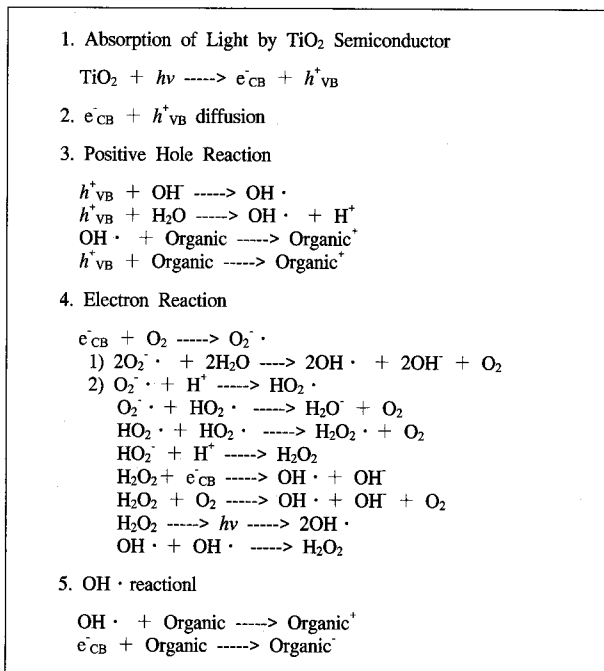


Figure 1. Reaction mechanism of TiO<sub>2</sub> with ultraviolet.

본 연구에서는 음식물 쓰레기를 처리하기 위한 3단계 메탄 발효 후 최종 유출되는 고농도의 유기성 폐수를 화학적 응집 및 침전을 이용하여 전처리한 후 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응을 이용하여 후속 처리를 하였다. 화학적 방법을 이용한 처리시 응집·침전을 이용한 전처리의 유무에 따른 효율을 비교하고 응집제의 투입량을 결정하여 최적의 조건을 도출하였다. 또한 후속처리인 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화공정을 이용하여 폐수를 처리하고자 할 때 폐수내 온도 및 pH, 광촉매 반응기에 투입되는 공기량, 자외선램프의 파장 등의 운전조건을 변화시켜 광촉매 반응효율에 미치는 영향을 알아보고 최적 운전조건을 산출하였다.

### 재료 및 방법

#### 폐수성상 및 전처리

본 실험에 사용된 폐수는 조선대학교 구내식당에서 발생하는 음식물쓰레기를 처리하기 위해 운전 중인 3단계 메탄발효시스템으로부터 발생하는 발효폐액을 사용하였으며, 폐수의 성상은 Table 1에서 보는 바와 같이 고농도의 질소와 COD를 함유한 폐수이다.

광촉매를 이용한 수처리에는 자외선램프를 이용하기 때문에 폐수내 부유물질의 제거가 우선 이루어져야 한다. 따라서 본 연구에 사용된 폐수내의 높은 탁도를 보이는 콜로이드성 물질을 제거하기 위한 전처리로서 응집제를 이용한 화학적 응집·침전에 대한 최적 조건을 조사하였다. 응집·침전실험은 200 rpm으로 약 5분간 급속 교반 한 후 40 rpm으로 줄여 약 30분간 완속 교반하였으며 침전 시간은 약 30분으로 하였다. 응집제로는 FeCl<sub>3</sub>와 alum을 사용하였으며 이들 응집제의 투입 농도에 따른 응집·침전의 효율을 조사하기 위해 FeCl<sub>3</sub>는 각각 500, 1000, 1500, 2000 mg/L로, alum은 각각 500, 1000, 2000, 4000 mg/L로 조절하였다. 또한 폐수의 pH에 따른 화학적 응집·침전효율을 확인하기 위하여 10N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1N NaOH를 이용하여 pH를 각각 4, 6, 8, 10으로 조절하여 실험을 수행한 후 응집·침전 효율을 관찰하였으며, 적정 응집제, 응집제 투입량 및 폐수의 pH에 대한 최적 조건을 도출하였다. 응집·침전에 대한 적정 조건은 응집 후 유기물 제거 정도를 근거로 CODcr을 통하여 결정하였다.

Table 1. Characteristics of effluent from a pilot-scale three stage methane fermentation system for treatment of food waste

Parameter	value
pH	7.46 ± 0.36
T-N (mg/L)	2358 ± 220
NH <sub>3</sub> -N (mg/L)	1904 ± 330
tCOD <sub>cr</sub> (mg/L)	3023 ± 185
sCOD <sub>cr</sub> (mg/L)	2600 ± 150

#### 반응장치

본 연구에 사용된 광촉매 반응기는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 본 연구실에서 개발한 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응시스템을 사용하였다. UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기는 직경이 11 cm,

길이가 70 cm인 pyrex 재질의 유리관으로 제작하였으며, 반응기 중앙에는 중심 파장이 254 nm, 40 W의 자외선 세기를 나타내는 자외선램프 (TUV 36, Philips) 2개를 설치하였다. 이 램프는 pyrex관의 양 끝을 막고 있는 직경 13 cm의 실리콘 마개에 구멍을 뚫어 반응기 외부로 돌출하도록 구성하였다. 반응기 내부에는 TiO<sub>2</sub> (Jupiter F4-APS, Showa Denko Co.)를 코팅한 bentonite bead를 충전시켰다. Bentonite bead는 직경 0.6-1.0 cm정도로 된 구형으로 TiO<sub>2</sub> 용액에 bentonite bead를 담갔다가 상온에서 건조시킨 후 550°C에서 소성시켜 TiO<sub>2</sub>가 탈착되지 못하도록 하였다. 폐수는 저장조 내의 5 L의 폐수를 정량 펌프를 이용하여 반응기 하단부에서 상층부로 순환하는 방식으로 2 L/min의 유속으로 주입하여 24시간 순환시켰다. 기포 주입은 광촉매 반응기 내부의 바닥에 기포 발생기를 설치하여 공기펌프를 이용하여 공기를 주입하였다.

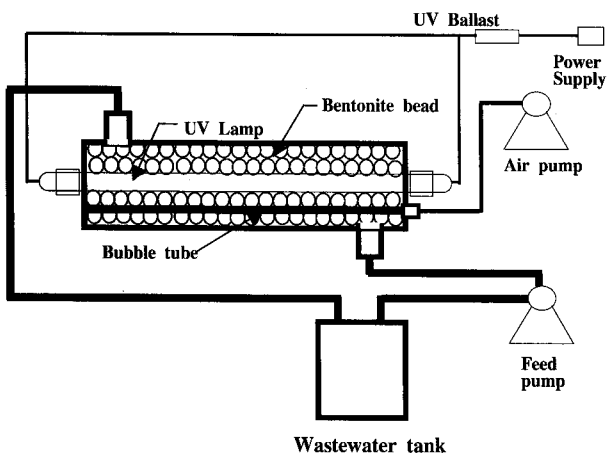


Figure 2. Schematic diagram of UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactor.

**광촉매반응 최적화 조건 탐색**

광촉매반응의 최적 조건을 조사하기 위해 실험 초기에는 전처리를 하지 않은 고농도 유기성 폐수를 사용하였으며, 반응기에 사용된 자외선램프의 파장, 반응기 내에 주입되는 폭기량, 폐수의 온도 및 pH의 영향과 같은 운전조건을 변화시켜 효율적인 광촉매 산화반응 조건을 조사하였다.

자외선램프의 파장에 따른 처리 효율을 알아보기 위하여 중심파장이 254 nm (Tuv 36, 40 W, Philips)와 360 nm (TL 40 W/05, 40 W, Philips)의 파장을 내는 자외선램프를 사용하여 폐수처리 효율을 비교하였으며, 공기의 주입량에 따른 폐수처리 효율을 알아보기 위하여 공기 펌프를 이용하여 광촉매 반응기에 주입되는 공기량을 0, 20 그리고 40 L/min로 조절하여 폐수처리 효율을 조사하였다. 또한 광촉매 반응에 대한 폐수의 온도 및 pH 영향을 조사하기 위하여 폐수의 온도를 Water-bath (WBC-1520A, JEIO TECH)를 이용하여 광촉매 반응기 내부로 들어가는 폐수 저장조 내의 폐수 온도를 각각 20, 30, 40°C로 일정하게 유지시킨 후 실험을 수행하였으며, 폐수의 pH는 10N의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1N의 NaOH를 이용하여 폐수의 pH를 각각 4, 6, 8, 10으로 조절하였다. 이 때 반응기 내부로 40 L/min의 공기를 주입하여 실험을 수행하였다.

**분석방법**

실험에 사용된 모든 폐수의 pH는 pH meter (Orion, 720A)를 사용하여 측정하였으며, T-N, NH<sub>3</sub>-N, COD는 standard method에 준하여 각각 자외선 흡광도법, 이온전극법, 그리고 CODcr으로 분석하였다(17).

**결과 및 고찰**

**응집·침전에 의한 폐수의 전처리**

Fig. 3은 유기성 폐수에 주입되는 응집제의 농도에 따른 응집·침전의 효율을 나타낸 것이다. pH 7로 고정된 후 FeCl<sub>3</sub>를 각각 500, 1000 mg/L 주입하였을 경우 CODcr 제거율은 각각 1.2와 3.3%로 낮은 제거 효율을 나타내었으며, 1500와 2000 mg/L로 조절하였을 경우 각각 8.7와 18.0%로 제거효율이 약간 높아졌다(Fig. 3(A)). 한편 alum을 각각 500, 1000 mg/L 주입하였을 경우의 CODcr 제거율은 각각 10.7과 12.5%로 나타났으며, 2000과 4000 mg/L 주입하였을 경우의 CODcr는 초기 2950 mg/L에서 각각 2410, 2037 mg/L로 감소하여 14.0과 24.4%의 비교적 높은 제거 효율을 보였다(Fig. 3(B)). 따라서 응집제의 주입량이 증가할수록 제거 효율이 좋아지는 것을 알 수 있었다.

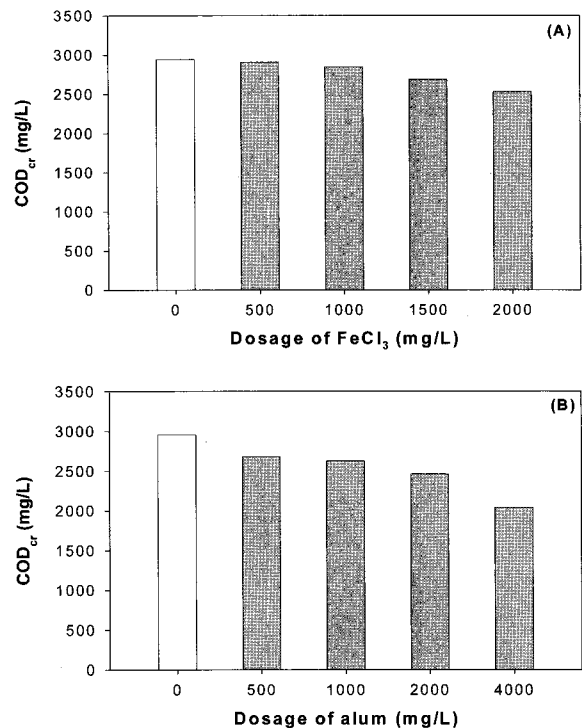


Figure 3. Removal of CODcr by FeCl<sub>3</sub> (A) and alum (B).

Fig. 4의 (A)와 (B)는 응집효율에 대한 pH의 영향을 나타낸 것으로 초기 pH 7.4의 유입수의 pH를 변화시키면서 CODcr 감소량을 나타낸 것이다. 3단계 메탄 발효 후 최종 유출되는 고농도 유기성 폐수에 각각 2000 mg/L의 FeCl<sub>3</sub>와 4000 mg/L의 alum을 주입하고 10N 황산과 1N NaOH를 이용하여 각각의 pH를 4, 6, 8, 10으로 조절하였다. FeCl<sub>3</sub>를 주입한 경우 pH 8과 10에서 제거효율이 3.9와 14.9%, alum

을 주입한 경우에는 26.7과 5.8%로 낮은 제거양상을 보였다. 반면 폐수의 pH를 6으로 조절하였을 경우 FeCl<sub>3</sub>와 alum에 의한 응집효과는 각각 32.8%와 29.9%의 COD<sub>cr</sub> 제거 효율을 보였으며, pH를 4로 조절하였을 경우에는 각각 52.6%와 31.5%의 제거 효율을 나타내어 가장 좋은 COD<sub>cr</sub> 제거 효율을 보였다. 따라서 폐수를 낮은 pH로 조절했을 때 응집 및 침전효율이 더 좋았으며, 사용된 응집제의 종류에 있어서 alum 보다는 FeCl<sub>3</sub>를 사용하는 것이 고농도 유기성 폐수의 전처리에 더 적합한 것으로 사료된다. 이상의 결과를 비취볼 때 3단계 메탄 발효 후 최종 유출되는 고농도 유기성 폐수의 전처리를 위해서는 폐수의 pH를 4로 조절하고, 2000 mg/L의 FeCl<sub>3</sub>를 응집제를 사용하여 처리할 경우에 가장 좋은 전처리 효과를 얻을 수 있었다.

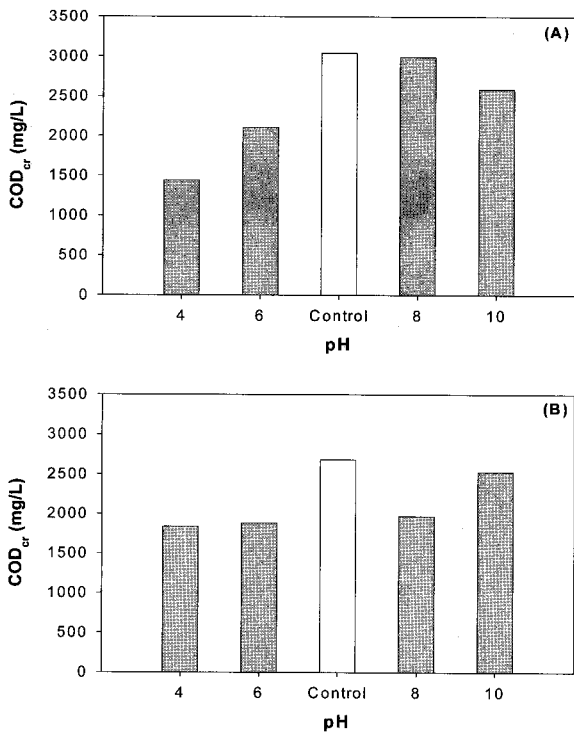


Figure 4. pH-dependent reduction of COD<sub>cr</sub> of wastewater after addition of FeCl<sub>3</sub> (A) and alum (B).

자외선 파장에 따른 유기성 폐수 처리효율

Fig. 5 (A)와 (B)는 자외선램프의 파장이 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화공정에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 중심파장이 254 nm 파장을 지닌 자외선램프를 사용한 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화공정으로 처리 시 3시간 후 T-N과 NH<sub>3</sub>-N는 각각 39.1와 59%의 제거효율을 보였으며 6시간 후에는 각각 67.4와 62.2%의 제거효율을 보였다. 이후 최종적으로 24시간 후에 T-N은 77.1, NH<sub>3</sub>-N은 75%의 제거 효율을 보였다. 한편 360 nm 파장을 지닌 자외선램프를 사용하였을 경우 3시간 후 T-N과 NH<sub>3</sub>-N는 각각 66.3과 51.4%의 제거효율을 보였으며 6시간 후에는 각각 72.4와 65.0%의 제거효율을 보였다. 이후 최종적으로 24시간 후에 T-N은 79.6%, NH<sub>3</sub>-N은 80.6%의 제거 효율을 보였다. 따라서 254 nm파장을 지닌 자외선램프를 사용할 경우 360 nm파장의 자외선램프를 사용할 때 보다 T-N 및 NH<sub>3</sub>-N의 제거 효율이 약간 떨어지는 것이 관찰되

었다. 그러나 360 nm파장의 자외선램프를 사용할 경우 반응 초기에는 제거효율이 높으나 6시간 후부터는 제거효율의 차이가 적고, 이에 비해 254 nm파장의 램프는 비교적 가격이 싸며 반응기 제작이 용이하여 TiO<sub>2</sub> 광촉매 시스템의 실용화 면에서 254 nm파장의 자외선램프를 사용하는 것이 보다 실용적인 것으로 판단되었다. 따라서 차후의 모든 실험은 254 nm파장을 지닌 자외선램프를 이용하여 수행하였다.

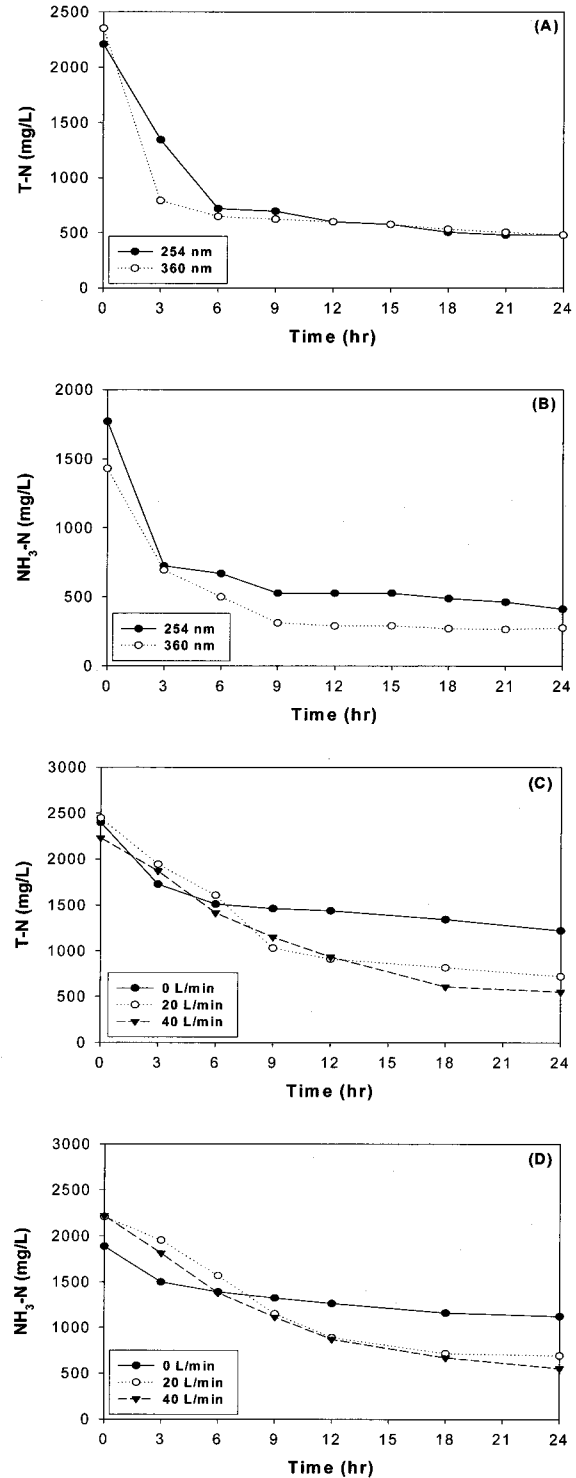


Figure 5. Effects of wavelength (A-B) and aeration (C-D) on the removal of T-N and NH<sub>3</sub>-N during photocatalytic reaction.

공기의 주입량에 따른 폐수 처리효율

고농도 유기성 폐수를 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기로 처리할 경우 반응기 내부로 주입되는 공기에 따른 T-N과 NH<sub>3</sub>-N의 감소량을 Fig. 5의 (C)와 (D)에 나타내었다. 공기를 주입하지 않았을 경우에 T-N은 초기 2400 mg/L에서 24시간 후 1224 mg/L로 49%, NH<sub>3</sub>-N은 초기 1890 mg/L에서 1125 mg/L로 40.5%의 제거효율을 보였지만, 20 L/min으로 주입하였을 경우 T-N과 NH<sub>3</sub>-N은 각각 2448 mg/L과 2210 mg/L에서 720 mg/L과 695 mg/L로 감소하여 70.0%와 69.0%의 제거효율을 나타내었다. 또한 40 L/min으로 공기를 주입했을 때 T-N과 NH<sub>3</sub>-N은 각각 2232 mg/L과 2220 mg/L에서 552 mg/L과 549 mg/L로 77.5%와 74.0%의 제거율을 보였다. 따라서 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에서는 반응기내에 공기를 주입할 경우가 주입하지 않을 경우 보다 T-N과 NH<sub>3</sub>-N의 제거 효율이 훨씬 더 높은 것으로 나타났고, 많은 양의 공기가 주입될수록 제거 효율 역시 증가한 것으로 나타났다. 이것은 주입된 공기 중에 포함된 산소가 전자와 매우 빠르게 반응하기 때문에 전자가 양공과 재결합하는 것을 억제하여 전체의 반응효율이 증가하는 것으로 사료된다(18). 또한 공기주입 시 발생하는 폐수의 난류현상으로 인하여 시료와 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응으로 발생한 OH·과의 반응효율이 증가함에 따라 제거효율이 증가했을 것으로 판단된다.

온도에 따른 폐수 처리효율

Fig. 6의 (A)와 (B)는 처리폐수의 온도가 UV-TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 미치는 영향을 나타내었다. 반응기내에 유입되는 폐수의 유량과 공기량을 각각 2 L/min과 40 L/min로 주입하면서 water-bath (WBC-1520A, JEIO TECH)를 이용하여 저장조 내 폐수의 온도를 각각 20, 30, 40°C로 일정하게 유지시켜 총 24시간 순환시켰다. 20°C와 30°C로 유지한 경우의 T-N은 각각 54.0과 71.7%, NH<sub>3</sub>-N은 67.8과 71.3%의 제거효율을 나타내었다. 한편 온도가 40°C일 때 T-N은 76%, NH<sub>3</sub>-N은 76.9%가 제거되어 가장 좋은 효율을 보였다. 이것은 온도가 올라갈수록 반응속도가 증가하는 일반적인 화학 반응의 경우와 마찬가지로 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에서도 광반응 후 발생하는 OH·과 시료의 산화반응이 온도가 증가할수록 증가하여 T-N 및 NH<sub>3</sub>-N의 제거효율이 증가한 것으로 사료된다.

pH에 따른 폐수 처리효율

Fig. 6의 (C)와 (D)는 폐수의 pH가 UV-TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에 미치는 영향을 나타내었다. 폐수의 pH를 4와 6으로 조절된 경우 T-N은 각각 36.7과 48.9%의 낮은 제거율을 보였다. 한편 pH 8로 조절된 폐수에서는 78.0%의 제거효율을 보였고, pH 10 폐수에서는 80.6%의 높은 제거율을 나타내었다. 반면 CODcr의 경우 pH 4와 6으로 조절된 경우 T-N의 제거량과 마찬가지로 낮은 제거율을 보였다. pH 8로 조절된 경우에 31.0%의 가장 좋은 제거율이 나타났으나, pH 10 폐수에서는 오히려 제거율이 감소하였다. Lee(19)는 광촉매 산화반응에 의한 T-N의 제거에 있어서 폐수의 pH에 의해 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>와 NH<sub>3</sub>가 폐수 중에 존재하는 분율이 달라지며, 질소종이 NH<sub>3</sub>의 형태로 존재하는 조건에서 광촉매 반응이 잘 일어난다고 하였다. 즉 pH가 증가할수록 T-N의 제거 효율이 증가하는 이유는 폐수내 T-N 중 NH<sub>3</sub>의 존재 분율이 높아지기 때문이며, 높아진

NH<sub>3</sub>가 N<sub>2</sub>가스로 제거되기 때문인 것으로 판단된다. 이런 산화 반응 외에도 용존 NH<sub>3</sub>가 대기중으로 탈기되는 것도 제거 효율이 증가 되는 이유 중의 하나로 판단된다. 또한 Andreozzi 등(20)과 Staehelin 등(21)은 유기물질이 과량으로 존재할 경우에 pH 8이상에서는 유기물질의 분해과정에서 생성되는 CO<sub>2</sub>가 수중에서 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 형태로 존재하여 OH·을 소비하는 scavenger 역할을 하기 때문에 유기물질의 제거 효율이 떨어진다고 하였으며, 이는 본 연구의 결과에서 나타난 바와 같이 pH 10의 조건에서는 pH 8의 조건 보다 CODcr 제거효율이 떨어지는 것과 일치하였다.

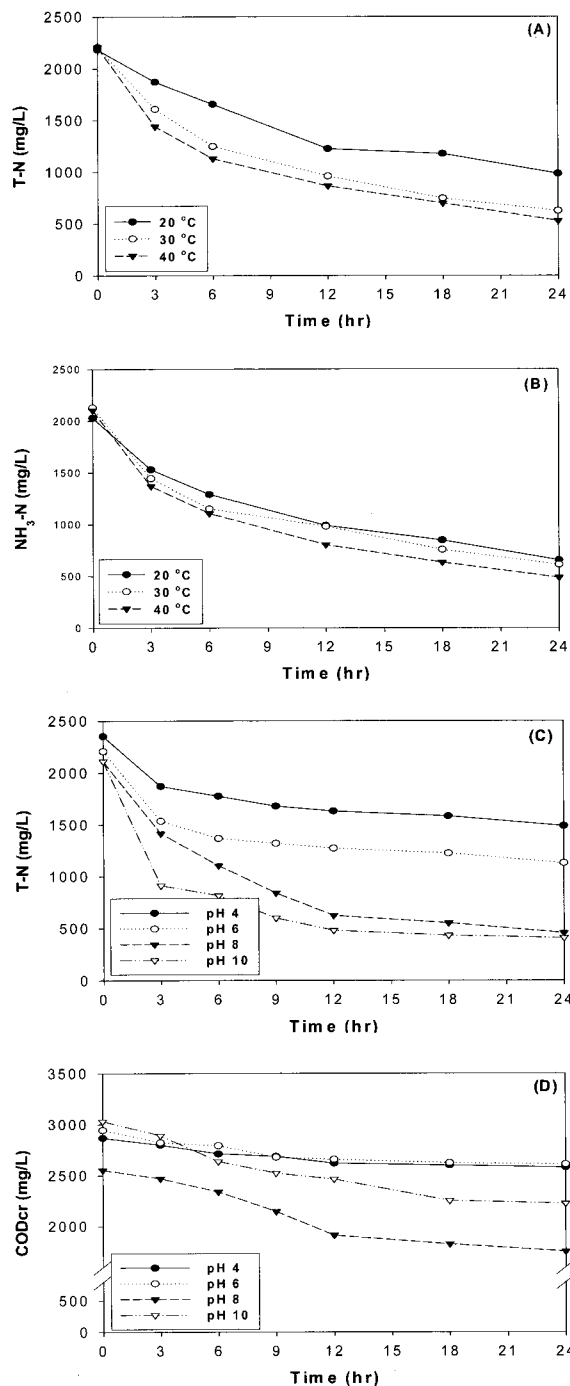


Figure 6. Effects of temperature (A-B) and pH (C-D) on the removal of T-N, NH<sub>3</sub>-N and CODcr during photocatalytic reaction.

### 전처리 후 광촉매 산화공정에 따른 유기성 폐수 처리 효율

3단계 메탄 발효 시스템으로부터 배출된 폐수를 응집·침전시킨 후 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 공정을 이용하여 처리한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 응집제로 2000 mg/L의 FeCl<sub>3</sub>를 사용하고, 폐수의 pH를 4로 유지하면서 3시간동안 응집·침전시킨 결과 초기 COD농도는 2920 mg/L에서 1468 mg/L으로 감소하여 49.7%의 제거효율을 보였으며, T-N의 경우 2496 mg/L에서 2208 mg/L로 감소하여 11.5%의 제거율을 나타내었다. 이후 상등액을 취하여 폐수의 온도 및 pH를 각각 40°C와 pH 8.0으로 조절하고, 중심파장이 254 nm인 자외선램프가 설치된 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응기에서 공기 유입량을 40 L/min으로 하여 24시간 동안 폐수를 처리하였다. 그 결과, 폐수의 COD는 24시간 후 850 mg/L로 감소하여 70.9%의 제거율을 보였고, T-N의 경우 756 mg/L로 69.7%의 제거율을 보였다. 따라서 COD제거의 경우 전처리에 의해 전체적인 제거율이 크게 향상되었지만, UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 공정만을 고려한다면, COD의 제거율은 42%로 전처리를 하지 않은 것에 비해 10% 향상되었다. 그러나 T-N의 경우 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화 공정만을 이용하여 처리한 경우 보다 오히려 제거율이 떨어졌다. 이와 같이 T-N과 유기물의 제거율이 광촉매 산화 공정에서 그다지 높지 않은 이유는 전처리 과정에 사용된 FeCl<sub>3</sub>가 응집 후 잔류하는 염소이온이 광촉매 반응의 저해제로써 작용하기 때문인 것으로 알려져 있다. Park (22) 등의 결과에 의하면 염소이온은 TiO<sub>2</sub> 촉매의 광활성된 부위를 차폐시켜 활성부위 수가 감소되어 광촉매의 활성이 감소한다고 하였고, 염소 이온이 OH· 등의 생성을 방해하여 라디칼에 의한 산화율을 감소시켜서 광촉매 효율이 감소한다고 하였다. 결과적으로 FeCl<sub>3</sub>가 응집반응에서는 우수한 효과를 보였지만, 이것을 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 반응에서 사용하기에는 한계가 있다고 할 수 있다.

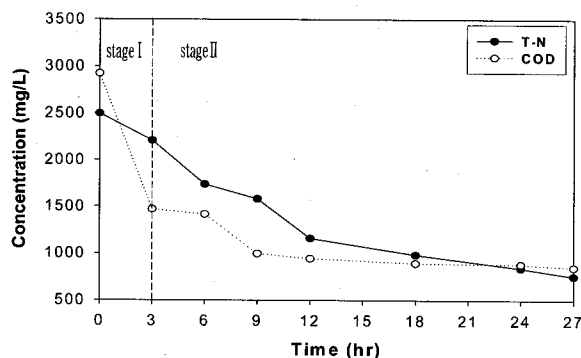


Figure 7. Pre-coagulation with FeCl<sub>3</sub> (stage I) and photocatalytic reaction (stage II) for the reduction of T-N and CODcr.

### 요약

음식물쓰레기를 처리하기 위한 3단계 메탄발효시스템으로부터 유출되는 음식물 발효 폐액은 고농도 유기성 폐수이다. 유기성 폐수는 고도처리 시스템에 의해 방류기준에 적합하게 처리되어야만 한다. 본 연구에서는 유기성 폐

수를 처리하기 위해 고효율 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화공정의 최적 운전 조건을 조사하였다. 첫 번째 공정에서 폐수에 응집제인 FeCl<sub>3</sub>를 전처리 하였으며, 응집을 위한 최적 pH와 응집제의 농도는 각각 pH 4와 2000 mg/L이었다. 이 공정을 통하여 최대 52.6%의 COD가 제거 되었다. 두 번째는 UV/TiO<sub>2</sub> 광촉매 산화공정으로, 최적 운전 조건은 중심파장이 254 nm, 폐수 온도 및 pH가 각각 40°C와 pH 8, 반응기 주입 공기량이 40 L/min인 것으로 조사되었다. 응집제를 이용한 전처리 공정과 광촉매 산화공정을 병합하여 최적 조건에서 폐수를 처리할 경우 T-N과 COD의 제거율은 각각 69.7%와 70.9% 이었다.

### 감사

본 연구는 2005년도 조선대학교 교내학술연구비로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

- Choi, D. W., W. G. Lee, S. J. Lim, B. J. Kim, H. N. Chang, S. T. Chang (2003), Simulation on long-term operation of an anaerobic bioreactor for Korean food wastes. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **8**, 23-31.
- Gallert, C., A. Henning, J. Winter (2003), Scale-up of anaerobic digestion of the biowaste fraction from domestic wastes. *Water Res.* **37**, 1433-1441.
- Nakamura, Y., G. Mtui (2003), Anaerobic fermentation of woody biomass treated by various methods. *Biotechnol. Bioprocess Eng.* **8**, 179-182.
- Neves, L., R. Ribeiro, R. Oliveira, M. M. Alves (2006), Enhancement of methane production from barley waste. *Biomass Bioenerg.* **30**, 599-603.
- Tada, C., S. Sawayama (2004), Photoenhancement of biogas production from thermophilic anaerobic digestion. *J. Biosci. Bioeng.* **98**, 387-390.
- Kositzi, M., I. Poullos, S. Malato, J. Caceres, A. Campos (2004), Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. *Water Res.* **38**, 1147-1154.
- Arana, J., J. A. Herrera Melian, J. M. Dona Rodriguez, O. Gonzalez Diaz, A. Viera, J. Perez Pena, P. M. Marrero Sosa, V. Espino Jimenez (2002), TiO<sub>2</sub>-photocatalysis as a tertiary treatment of naturally treated wastewater. *Catal. Today* **76**, 279-289.
- Blanco, J., S. Malato, P. Fernandez, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J. C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K. H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J. F. Mendes, C. M. Rangel (1999), Compound parabolic concentration technology development to commercial solar detoxification applications. *Sol. Energy* **67**, 317-330.
- Malato, S., J. Blanco, A. Vidal, C. Richter (2002), Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an overview. *Appl. Catal. B: Environ.* **37**, 1-15.
- Gernjak, W., M. I. Maldonado, S. Malato, J. Caceres, T. Krutzler, A. Glaser, R. Bauer (2004), Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-Fenton. *Sol. Energy* **77**, 567-572.
- Alfano, O., D. Bahnemann, A. Cassano, R. Dillert, R. Goslich (2000), Photocatalysis in water environments using artificial and solar light. *Catal. Today* **58**(2-3), 199-230.

12. Chang, C. N., Y. S. Ma, G. C. Fang, A. C. Chao, M. C. Tsai, H-F. Sung (2004), Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chemosphere* **56**, 1011-1017.
13. Serpone, N., A. V. Emeline (2002), Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiolysis. *Int. J. Photoenergy* **4**, 91-131.
14. Herrmann, J. M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* **53**(1), 69-96.
15. Fujishima, A., T. Rao, D, Tryk (2000), Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **1**(1), 1-21.
16. Hoffman, M. S. Martin, W. Choi, D. Bahnemann (1995), Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* **95**(1), 69-96.
17. APHA (1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th ed., American Public Health Association, Washington DC.
18. Chun, H. D. (1994), Advanced oxidation process with TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J. of KSEE* **16**, 809-818.
19. Lee, D. K. (2003), Removal of aqueous ammonia to molecular nitrogen by catalytic wet oxidation. *J. of KSEE* **25**, 889-897.
20. Andreozzi, R., V. Caprio, A. Insola, R. Marotta (1999), Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today*, **53**, 51-59.
21. Staehelin, J., J. Hoigne (1985), Decomposition of ozone in the presence of organic solutes action as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Envir. Sci. Technol.* **19**, 1206.
22. Park, S. W., J. B. Kim (2003), Photocatalytic oxidation reaction in removal of NH<sub>4</sub>-N by using TiO<sub>2</sub>. *J. of the Environmental Sciences* **12**, 1071-1077.