Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 26, No. 4, pp.580-584 (2010)

산업폐수 재이용을 위한 고급산화공정 시스템 연구

김성준 · 김명희*,† · 원찬희 · 황정석 · 이길용

전북대학교 환경공학과
*중국 연변대학교

A Study of Advanced Oxidation Process for Reuse of Industrial Wastewater

Sung-Joon Kim · Ming-Ji Jin*,† · Chan-Hee Won · Jeong-Seok Hwang · Gil-Yong Lee

Department of Environmental Engineering, Chonbuk National University
**Department of Forestry Science, Agricultural college of Yanbian University, China*
(Received 3 November 2009, Revised 4 June 2010, Accepted 17 June 2010)

Abstract

As water becomes more scarce around the world the reuse of treated wastewater is being recenlty considered as indispensible trend we need to follow. Especially, industrial area consuming large amount of water has been encouraged to reuse the treated wastewater to secure sufficient water for the production of merchandise. In this study, a study of advanced oxidation process for treatment of industrial wastewater. The treatment performance of UV and ozoznation and five types advanced oxidation processes such as UV/AC, UV/Catalyst, O_3/Catalyst, UV/O_3/Catalyst was experimentally investigated for reuse of industrial wastewater. The removal efficiency of COD_{Cr}, color were relatively evaluated in each treatment unit simulated outflow water of wastewater treatment area. UV/O_3/Catalyst process showed the highest COD_{Cr} remaval and color remaval among proposed oxidation process.

keywords : AOPs, Catalyst, Industrial wastewater reuse, Ozonation, UV

1. 서 론

최근 OH 라디칼(Hydroxyl radical)의 높은 산화력을 이용하는 고도산화처리기술(advanced oxidation process, AOP)은 수중의 유기오염물질을 CO_2와 H_2O로 분해하기 때문에 2차 오염을 유발하지 않으며, 난분해성 물질을 처리할 수 있다는 장점이 있다(조일형 등, 2003; Glaze and Kang, 1988)

유기화합물을 많이 함유하는 폐수의 고도처리방법은 산화력이 큰 OH 라디칼(Hydroxyl radical)을 오존(O_3), 과산화수소, 자외선, 철염, 이산화티탄(TiO_2)과 같은 화합물질을 단독으로 사용하여 생성시키거나 과량의 OH 라디칼(Hydroxyl radical)을 Ozone/high pH, Ozone/Hydrogen Peroxide, Ozone/UV, Hydrogen Peroxide/UV등의 병합하는 방법으로 생성시켜 폐수 속의 분자성 유기화합물을 이산화탄소와 물로 완전분해시키는 방법이다(그러나 단독처리 방법은 폐수 속에 포함되어 있는 분자성 유기화합물을 분해시킬 수 있는 충분한 양의 OH 라디칼(Hydroxyl radical). 생성이 어렵거나 또는 많은 유기물과 선택적으로 반응하여 처리효율이 낮아지는 단점 등으로 완벽한 폐수처리를 위해서는 과량의 화학물질을 주입해야 하므로 높은 초기투자비와 운영관리비가 요구된다. 또한 병합처리 방법은 단독처리 방법보다 소규모 처리시설에서는 처리효율이 좋으나 대규모 처리용량을 처리할 경우에는 초기투자비의 상승, 높은 유지관리비, 처리효율의 문제점 등의 이유로 일부분만 실용화되고 있다.

재활용을 위한 처리수의 유기물 제거 및 소독을 위하여 기존에 도입되고 있는 방식은 오존처리공정과 활성탄 처리공정이 별도로 설치 운영되고 있고, 이로 인해 과다한 부지면적과 운영비용이 문제점으로 지적되고 있다(안규홍 등, 1996).

유기물을 제거하기 위하여 기존에는 활성탄에 미생물을 흡착/활성화 시킴으로써 활성탄의 세정주기 및 교체시기를 연장하는 생물활성탄공정(BAC)이 개발되어 보급되고 있다(송승주 등, 2004). 그러나 수온이 낮아지는 경우에는 부착미생물의 활성도가 저하되어 처리효율이 떨어지고 미생물이 유출될 가능성의 문제점이 있다. 따라서 본 연구에서는 온도에 영향을 받지 않으면서 UV Lamp 조사에 의해 생성되는 오존(O_3)과 오존의 분해과정에서 생성되는 OH 라디칼(Hydroxyl radical)의 산화력을 이용한 소독과 촉매의 흡착능력을 동시에 활용하고 최적의 조합을 통한 난분해성 유기물질을 다량 포함하고 있는 산업폐수의 재이용에 적합한 실규모 Pilot Plant의 고급산화반응조 조합을 찾고자 한다.

2. 연구 방법

2.1. 실험재료 및 대상시료

본 연구에서 분석에 사용한 모든 시약 및 기구는 “수질

† To whom correspondence should be addressed.
jinmingji@ybu.edu.cn

오염 공정시험법"에 준하는 등급 이상을 사용하였고, 사용된 활성탄은 입상활성탄으로 (주)삼천리 탄소에서 제조한 입상 활성탄이며, TiO_2는 Anatase 형태의 Degussa Chemical Co.의 분말을 사용하였다. 본 연구에 사용된 활성촉매는 세공이 잘 발달되어 있는 Zeolite, Alumina(Si-Al)를 기본 담체로 하고, 광촉매로 널리 쓰이고 있는 Anatase 형태의 TiO_2(2%)와 흡착능력을 향상시키기 위하여 제올라이트를 혼합하여 만든 직경이 4~5 mm 정도의 Ball-type 촉매이다. 이 Ball-type의 촉매에 물속에 녹아있는 유기화합물을 효과적으로 분해시키기 위해 MnO_2와 Fe_2O_3를 첨가하여 제조하였다. 또한 Alumina(Si-AL), 지올라이트 등은 98% 함량 이상의 시약을 사용하였으며, 오존은 OZONIA사의 Ozone generator를 이용하여 오존을 주입하였다. 또한, 본 연구에 사용 장착된 UV-Lamp는 254 nm 파장이 주로 방출되는 UV-C Lamp(65W)와 단순 UV만을 방출하는 일반 UV Lamp(65W)를 사용하였다. Lamp의 사용수명은 9,000시간이고, 램프의 주요 물리적 특성은 Fig. 1에 나타냈다.

본 연구를 수행하기 위해 다양한 산업폐수가 유입되고 있는 I 폐수종말처리장 유출수를 대상폐수로 이용하였으며 (Table 2) 고급산화반응에 악영향을 끼치는 SS제거를 위해 UF막으로 전처리를 실시하였다. 최적의 고급산화반응조를 구성하기 위하여 UV/O_3/Catalyst/AC 고급산화공정을 바탕으로 대상폐수를 처리하고자, UV, O_3, UV/활성탄, UV/Catalyst, O_3/Catalyst, UV/O_3/Catalyst/ 등 총 6개 공정에 대한 비교 실험을 실시하였다. 비교 실험의 반응시간(HRT)은 6시간으로 하였다. 이는 기초실험에 의하면 6시간 이후에는 거의 모든 항목에서 처리효율 변화가 미미하였기에 효율적인 실험을 위하여 적정 HRT를 6시간으로 적용 실험하였다. 본 실험은 최적의 고급산화공정의 조합을 위한 실험으로 대상폐수 COD_{Cr}과 색도의 제거율을 비교 분석하여 최적의 고급산화공정 조합을 도출하였다.

Table 2. Characteristics of used wastewater effluent

(unit : mg/L)

Component	pH	COD_{Cr}	Color
Wastewater	8	78	380 ADMI unite

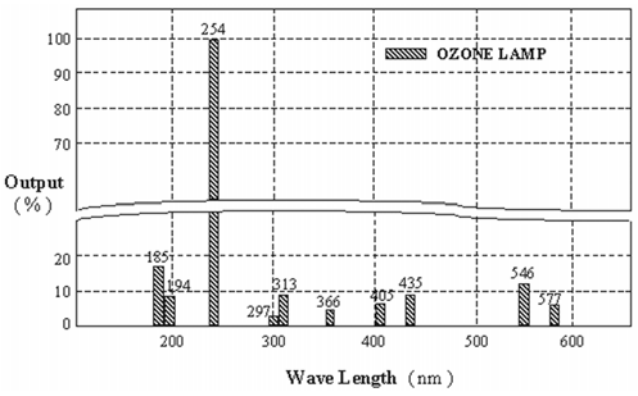
2.2. 실험장치

본 연구는 난분해성 산업폐수 재이용을 위한 처리장치의 산화반응조 운전의 최적 인자 도출과 다양한 폐수의 적용 가능성을 평가하기 위하여 Batch test용 Lab Scale 실험 장치를 이용하였다. Lab Scale 실험 장치의 재질은 아크릴로 직경 100 mm, 높이 1 m의 원통형으로 제작하였다, 광원으로 사용되는 UV-Lamp는 석영관에 삽입되어 반응조 중심에 위치시켜 전 영역에 걸쳐 UV가 균일하게 조사될 수 있도록 하였다. 산화반응에 필요한 공기 및 오존(O_3)을 주입하기 위하여 반응기 하부에 공기주입장치 및 산기석, 오존(O_3)발생기를 이용하였으며, 유입수가 반응조 내에 골고루 분사될 수 있도록 분사 노즐 2개를 설치하였다. Fig. 2는 Lab Scale 실험 장치를 나타냈다.

2.3. 실험방법

본 실험은 주로 254 nm의 중심파장을 가지는 65W UV lamp 1개를 사용하였으며, 공기주입을 위한 펌프를 사용하여 10 L/min씩 주입하였으며, 오존(O_3)은 4 mg/L을 주입하였고, 시료는 총 8 L를 사용하였다. 또한, 활성촉매량과 입상활성탄은 각각 6 L를 사용하였다. I 폐수종말처리장 유출수에 UV조사와 O_3 주입, 촉매를 주입하여 회분식으로 운전을 실시하였고, 산업폐수내 유기물과 색도를 위주로 처리 효율을 비교 분석하였다. 유기물 처리 효율로는 COD_{Cr} 제거 효율을 가지고 판단하였으며 Standard Method에 준하여 실시하였으며 색도 측정은 HACH사의 DR-2500을 이용하여 분석하였다.

(a) UV-Lamp for photocatalysis



(b) Wave length of UV-Lamp

Fig. 1. Physical characteristics of UV-Lamp.

Table 1. Characteristics of used UV-Lamp

Odering code	Wattage (W)	Tube length (mm)	Ultraviolet output ($\mu W/cm^2$)	Ozone generation (g/hr)	Average life (hr)
G64T5VH	65	1553	200	7.2	9,000

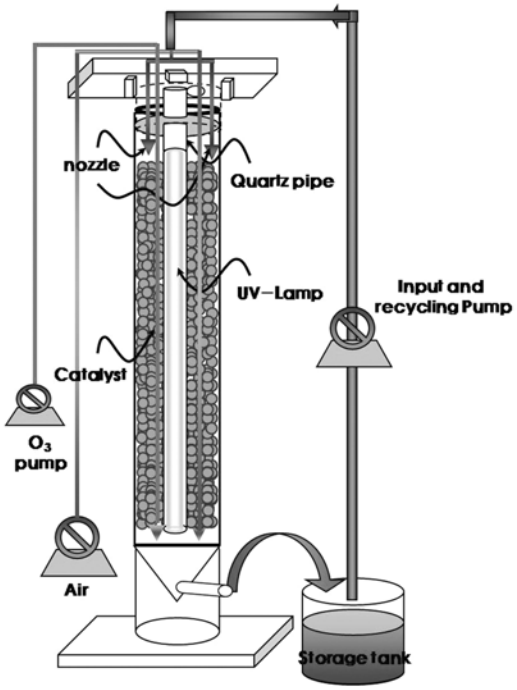


Fig. 2. Lab scale plant of the AOPs system for industrial wastewater treatment.

3. 결과 및 고찰

3.1. UV 단독 처리 공정

오존(O_3)이 자체 방출되는 UV-C Lamp의 단독처리시 대상폐수 COD_{Cr}와 색도의 제거율을 Fig. 3에 나타내었다. 시간에 따른 전반적인 처리효율은 COD_{Cr}의 경우 약 12% 내외, 색도의 경우 5% 내외의 제거율을 나타냈으며, 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 이는 박세준 등(2004)의 실험과도 유사한 경향을 보였으며 처리효율을 놓고 판단했을 경우 단순 UV램프에서 발생되는 높은 단파장의 빛 에너지와 오존(O_3)만으로는 오염물질의 처리효율이 낮아 다른 처리공법과 Hybrid system을 구축해야 될 것으로 판단된다.

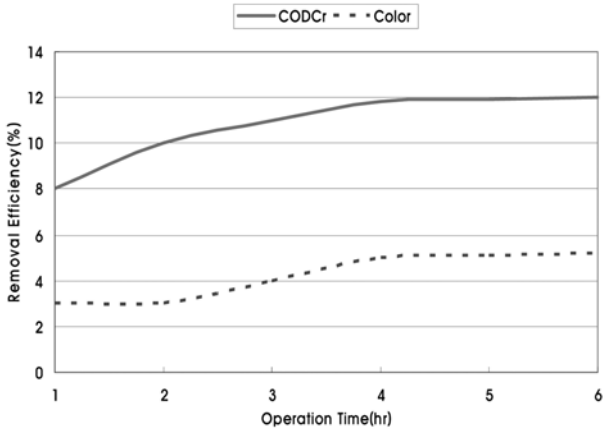


Fig. 3. Removal efficiency of COD_{Cr} and color in UV process.

3.2. 오존(O_3) 단독 처리 공정

오존(O_3)을 이용한 단독처리시 대상폐수 COD_{Cr}와 색도의 제거율을 Fig. 4에 나타내었다. 시간에 따른 전반적인 처리효율은 COD_{Cr}의 경우 약 25% 내외, 색도의 경우 7% 내외의 제거율을 나타냈으며, 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 처리효율을 놓고 판단했을 경우 오존(O_3) 단독 공정으로는 오존(O_3)이 발생되는 UV램프 단독 공정보다는 처리효율이 좋았지만 오존(O_3)만으로는 오염물질을 처리률이 낮게 나타났다.

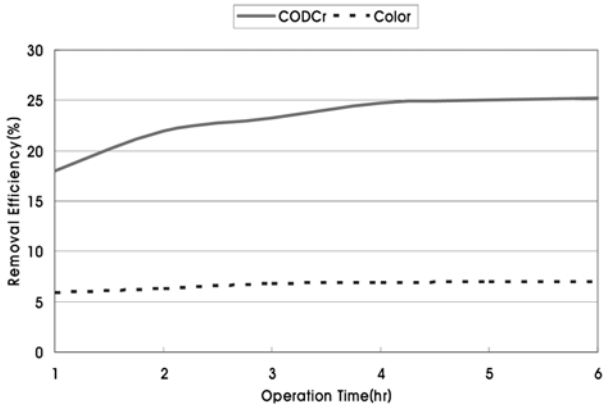


Fig. 4. Removal efficiency of COD_{Cr} and color in O_3 process.

3.3. UV/활성탄 처리 공정

UV 단독공정에서 볼 수 있듯이 단순 광에너지와 램프에서 발생된 오존(O_3)을 가지고 OH 라디칼(Hydroxyl radical)을 발생시켜 대상폐수를 처리시 낮은 처리효율을 보완하기 위하여 오염물질과 OH 라디칼(Hydroxyl radical)의 접촉시간을 높이기로 하였다. 활성탄을 이용하여 활성탄에 흡착된 오염물질과 OH 라디칼(Hydroxyl radical)의 접촉시간 및 접촉면적을 높여 실험을 실시하였다. 본 실험을 통한 대상폐수의 COD_{Cr}와 색도의 제거율을 Fig. 5에 나타내었다. 시간에 따른 전반적인 처리효율은 COD_{Cr}의 경우 약 35% 내외, 색도의 경우 18% 내외의 제거율을 나타냈으며, 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 처리효율은 UV단독 공정이나 오존(O_3) 단독 공정보다는 처리효율이 10~20% 정도 향상된 결과를 나타내었다. 고급산화처리의 주요 특성처럼 처리효율은 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 발생량과 오염물질과 OH 라디칼(Hydroxyl radical)의 접촉시간과 면적을 높여야 한다는 것을 알 수 있었다.

3.4. UV/Catalyst 처리 공정

오염물질과 접촉시간 및 면적을 최대한 높이면서 좀더 많은 양의 OH 라디칼(Hydroxyl radical)을 발생시켜 산화력을 극대화하고자 Anatase 형태의 TiO_2와 MnO_2, Fe_2O_3, 그리고 흡착능력을 향상시키기 위하여 제올라이트와 알루미나를 혼합하여 만든 직경이 4~5 mm 정도의 Ball-type 촉매에 단순 UV를 조사하면서 오염물질의 제거 실험을 실시하였다. 본 실험을 통한 대상폐수의 COD_{Cr}와 색도의 제거율

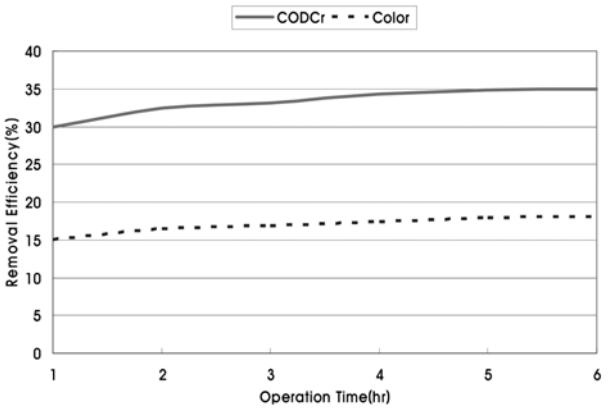


Fig. 5. Removal efficiency of COD_{Cr} and color in UV/AC process.

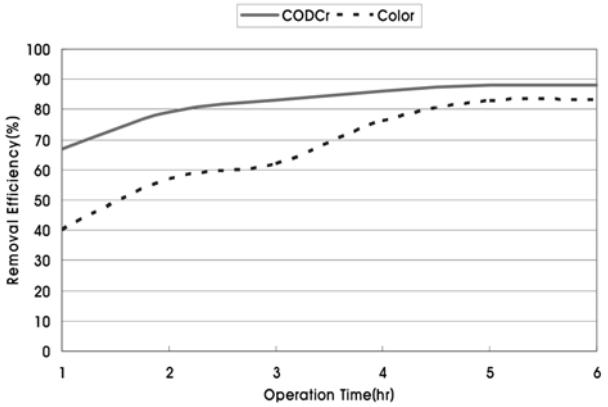


Fig. 6. Removal efficiency of COD_{Cr} and color in UV/Catalyst process.

을 Fig. 6에 나타내었다. 시간에 따른 전반적인 처리효율은 COD_{Cr}의 경우 약 88% 내외, 색도의 경우 83% 내외의 높은 제거율을 나타냈으며, 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 처리효율은 UV단독 공정이나 O_3 단독 공정, UV/AC 공정보다 매우 높은 처리효율을 볼 수 있었다. 이는 다른 공정보다 지올라이트 및 칼슘 등이 오염물질의 흡착능력과 분해제거를 높이는 상승작용을 일으킨다고 볼 수 있으며, 특히 촉매에 포함되어 있는 TiO_2가 UV간의 광촉매 반응에 의해 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성이 촉진되었기 때문으로 판단된다(강준원 등, 1995). 다음은 TiO_2의 광촉매에 UV를 조사했을 때의 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성 메카니즘이다.

$$TiO_2 + hv(UV) \rightarrow h^+(\text{정공}) + e^-(\text{전자}) \quad (1)$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH\cdot(\text{OH radical}) \quad (2)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow OH\cdot + H^+ \quad (3)$$

3.5. O_3/Catalyst 처리 공정

본 O_3/Catalyst 처리 공정은 UV/Catalyst 공정과 UV없이 단순 O_3과 촉매만으로 처리가 가능한지와 각각의 처리 효

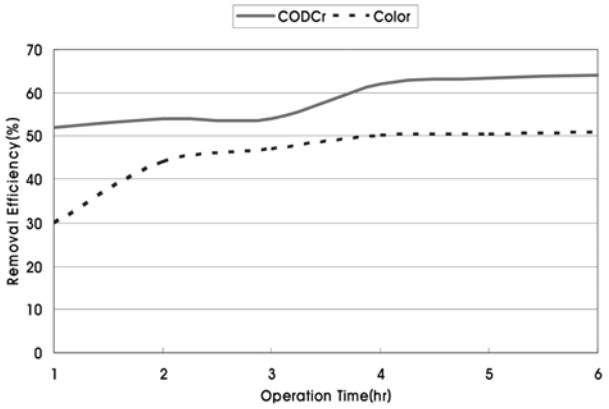


Fig. 7. Removal efficiency of COD_{Cr} and color in O_3/Catalyst process.

율을 비교하기 위하여 실시하였다. UV/Catalyst 처리 공정 실험과 같이 Anatase 형태의 TiO_2와 MnO_2, Fe_2O_3, 그리고 흡착능력을 향상시키기 위하여 제올라이트와 알루미나를 혼합하여 만든 직경이 4~5 mm 정도의 Ball-type 촉매를 사용하여 대상폐수의 처리 실험을 실시하여 처리 효율을 조사하였다. 본 실험을 통한 대상폐수의 COD_{Cr}와 색도의 제거율은 Fig. 7에 나타내었다. 시간에 따른 전반적인 처리효율은 COD_{Cr}의 경우 약 64% 내외, 색도의 경우 51% 내외의 제거율을 나타냈으며, 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다. 처리효율은 UV단독 공정이나 O_3 단독 공정, UV/AC 공정 보다 높은 처리 효율을 볼 수 있었으나, 촉매의 활성을 높여주는 광이 부족하여 UV/Catalyst 공정보다 처리 효율이 떨어졌다. 광의 부족으로 인해 촉매에 포함되어 있는 TiO_2의 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성이 원활하지 못한 것으로 사료된다.

3.6. UV/O_3/Catalyst 처리 공정

기존의 AOP처리 시스템은 주로 UV/AC, O_3/AC, O_3/H_2O_2 등을 이용하여 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성과 유기물질의 흡착력을 극대화 시키고 있다. 본 연구에서는 새로운 촉매를 이용하여 UV/Catalyst 처리 공정과 O_3/Catalyst 처리 공정 실험에서 알 수 있듯이 고급산화반응조의 폐수처리를 위해서는 충분한 광 조사와 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성을 최대로 극대화했으며, 접촉면적과 접촉시간을 최대한 늘려 주도록 하였다. 본 공정은 활성탄을 사용한 AOP 공정과 달리 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성이 Catalyst에 포함되어 있는 MnO_2와 Fe_2O_3에 의해서도 촉진되어 처리효율을 증가시켜주는 역할을 하고 있어 기존의 AOP공정보다 효과적이라 할 수 있다. 비교 실험 결과 I 폐수종말처리장 유출수의 산업폐수 재이용을 위한 고급산화공정 최적 시스템은 UV/O_3/Catalyst 공정이라고 판단된다.

본 실험을 통한 대상폐수의 COD_{Cr}와 색도의 제거율은 Fig. 8에 나타내었고 UV/Catalyst 처리 공정과 O_3/Catalyst 처리 공정, UV/O_3/Catalyst 처리 공정의 시간에 따른 반응효율을 비교 분석한 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 시간에 따른 전반적인 처리효율은 COD_{Cr}의 경우 약 90% 내외, 색

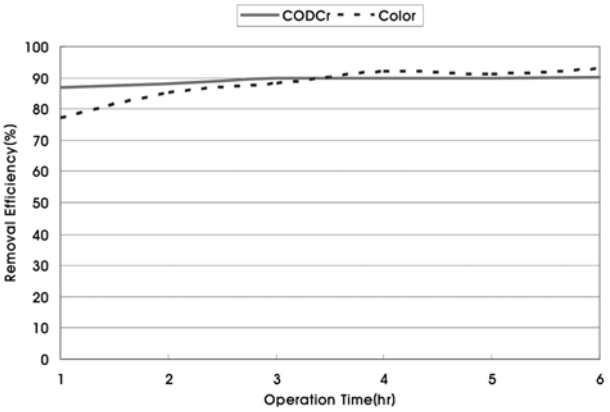
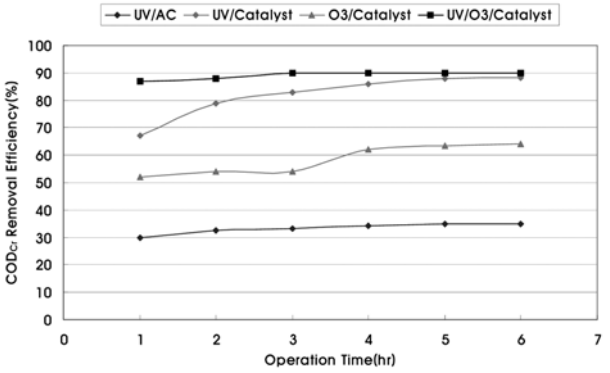
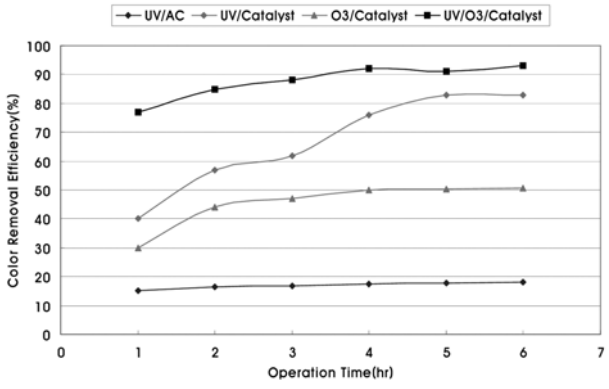


Fig. 8. Removal efficiency of COD_{Cr} and color in UV/O_3/Catalyst process.



(a) Removal efficiency of COD_{Cr}



(b) Removal efficiency of color

Fig. 9. Comparison effect of UV/AC, UV/Catalyst, O_3/Catalyst and UV/O_3/Catalyst process.

도의 경우 93% 내외의 아주 높은 제거율을 나타냈으며, 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

4. 결 론

UV/O_3/Catalyst/AC 고급산화공정을 바탕으로 대상폐수를 처리하였을 때 최적의 공정을 도출하고자, UV, O_3, UV/활성탄, UV/Catalyst, O_3/Catalyst, UV/O_3/Catalyst/ 등 총 6개 공정에 대한 비교 실험을 실시하였고 본 연구를 위해 I 폐수종말처리장 유출수를 가지고 실폐수 적용 실험을 해본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) UV 단독 처리 공정의 경우 유기물(COD_{Cr})은 약 12% 내외와 색도의 경우 약 5% 내외의 제거율을 나타냈다.
2) O_3 단독 처리 공정의 경우 유기물(COD_{Cr})은 약 25% 내외와 색도의 경우 약 7% 내외의 제거율을 나타냈으며 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다.
3) UV/활성탄 처리 공정의 경우 유기물(COD_{Cr})은 약 35% 내외와 색도의 경우 약 18% 내외의 제거율을 나타냈으며 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다.
4) UV/Catalyst 처리 공정의 경우 유기물(COD_{Cr})은 약 88% 내외와 색도의 경우 약 83% 내외의 제거율을 나타냈으며 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다.
5) O_3/Catalyst 처리 공정의 경우 유기물(COD_{Cr})은 약 64% 내외와 색도의 경우 약 51% 내외의 제거율을 나타냈으며 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다. UV/Catalyst 처리 공정보다 광의 부족으로 인해 촉매에 포함되어 있는 TiO_2의 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 생성이 원활하지 못한 것으로 사료된다.
6) UV/O_3/Catalyst 처리 공정의 경우 유기물(COD_{Cr})은 약 90% 내외와 색도의 경우 약 93% 내외의 제거율을 나타냈으며 접촉시간을 길게 할수록 조금씩 증가하는 경향을 보였다.

대상 폐수의 pH는 평균 8이였으며, 각각 공정에서 반응시간에 따른 유출수의 pH는 약 8.5~9.0 정도로 변화가 크지 않았다. 각각의 처리 공정을 살펴본 결과 본 I 폐수종말처리장 유출수의 산업폐수 재이용을 위한 고급산화공정 최적조합은 UV/O_3/Catalyst 공정이 가장 적합하다고 판단되며, 전처리로서 AOPs처리시 방해가 되는 부유물질을 제거한 후 처리시 난분해성 유기물질과 색도가 높은 산업폐수의 재이용에 다양하게 적용 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

강준원, 박훈수, 최광호(1995). 이산화티나늄 광촉매에서의 광분해반응에 의한 유기물 제거에 관한 연구. *J. of KSEE*, **17**(3), pp. 283-294.

박세준, 오병수, 강민구, 주설, 정연정, 윤홍식, 강준원(2004). 하수 처리장 방류수 재이용을 위한 오존, 오존/UV, UV 공정 적용성 평가. *공동춘계학술발표회 논문집*, 한국물환경학회 · 대한상하수도학회, pp. 185-188.

송승주, 오병수, 김경숙, 나승진, 이응택, 강준원(2004). 입상활성탄을 이용한 오존/촉매 고급산화공정에 관한 연구. *대한환경공학회지*, **26**(1), pp. 52-57.

안규홍(1996). *처리수 재이용 시스템 기반기술개발, 선도기술개발사업 제1단계 3차년도 최종보고서*. 한국과학기술연구원.

조일형, 박재홍, 김영규, 이홍근(2003). 반응표면 분석법을 이용한 염색폐수의 광촉매 산화처리 조건의 최적화. *수질보전 한국물환경학회지*, **19**(3), pp. 257-270.

Glaze, W. H. and Kang, J. W. (1988). Advanced oxidation processes for treating groundwater contaminated TCE and PCE : Laboratory studies. *J. Am. Water Works Assoc.*, **80**(5), pp. 57-63.