

<연구논문>

오존접촉산화 공정과 Peroxone AOP 공정을 이용한 염색폐수방류수 고도산화 처리특성 연구

박준형 · 신동훈 · 류승한 · 조석진 · 이상현[†]

한국염색기술연구소 친환경연구팀

Study on Treatment Characteristic of Advanced Oxidation Process using Ozone Oxidation and Peroxone AOP Process for Waste Dyeing Water Effluent Treatment

Jun Hyung Park, Dong Hoon Shin, Seong Han Ryu, Seog-Jin Jo and Sang Hun Lee[†]

Department of Ecofriendly Research, Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea

(Received: November 23, 2011/Revised: December 7, 2011/Accepted: December 12, 2011)

Abstract— Effect of pH on ozone oxidation and peroxone AOP(Advanced Oxidation Process) process was analyzed and the optimal efficiency for both processes was obtained at pH 7.5. In case of ozone oxidation process, the efficiencies of color, COD_{Mn} and BOD₅ removal were measured to 93%, 70% and 89% at a reaction time of 50 min(ozone dosage of 111.67mg/ℓ). When reaction time increased to 90 min(ozone dosage of 201mg/ℓ), the efficiencies of color, COD_{Mn}, and BOD₅ removal were increased by 3~5 %, indicating that the increment of removal efficiency was insignificant considering longer reaction time. Similarly, the ozone/H₂O₂ ratio was optimized to 0.5 for peroxone AOP process. Removal efficiencies of color, COD_{Mn} and BOD₅ were measured 95%, 81% and 94% at a reaction time of 50 min(ozone dosage of 111.67mg/ℓ). When reaction time increased to 90min(ozone dosage of 201mg/ℓ), the removal efficiency of color, COD_{Mn}, and BOD₅ increased slightly by 1~5%.

Keywords: ozone, ozone oxidation, dyeing wastewater, peroxone AOP, advanced oxidation process

1. 서 론

1.1 연구의 목적

염색폐수는 염색 가공공정이나 사용되는 염료 등에 따라 폐수발생량 및 성상의 변화가 심하기 때문에 처리에 많은 어려움이 있다. 현재 대다수 염색공단에서 채택 운영중인 염색폐수 처리공정은 기본적으로 응집/침전과 같은 물리·화학적공정과 미생물의 생분해능을 이용한 생물화학적 처리로 이어지는 복합공정으로 이루어져 있다²⁾. 이러한 공정은 1970년대부터 운영되고 있는 재래식 폐수처리공정으로 효과적이고 효율적이어서 전 세계적으로 널리 사용되고 있다. 그러나 최근에 들어 사회가 고도화 되고 삶의 질이 향상됨에 따라 더 나은 환경을 요구하는 목소리가 커지고 있다. 따라서 환경보존

의 중요성이 강조되고 있으며, 우리나라의 경우 저탄소 녹색성장이라는 슬로건 아래 모든 사업에 환경적 의미를 접목시키는 등 환경을 복원/유지 하고자 하는 노력을 하고 있으며, 실질적으로 폐수처리 방류수 수질규제 강화와 같은 구체적인 대책이 마련되고 있다. 따라서 환경오염물질을 배출하는 사업장은 정부의 강화된 수질기준을 만족시키기 위하여 처리효율을 증대하기 위한 노력을 기울이고 있다. 그러나 재래식 폐수처리공정으로는 그 처리특성의 한계 때문에 고도산화 공정을 접목시키지 않고서는 강화되는 수질기준을 만족할 수 없다^{6,7)}. 특히 염색산업 폐수의 경우 높은 색도, 난분해성물질로 인한 높은 오염부하로 기존 공정만을 고집하고서는 처리효율 증대는 기대할 수 없다. 따라서 강화되는 수질기준을 만족하기 위해서는 추가공정이 불가피 하며, 일반적인 대안으로 검토

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3930; Fax.: +82-53-350-3787; e-mail: lsh002@dyetec.or.kr

되고 있는 공정은 고도산화공정(AOP ; Advanced Oxidation Process)을 통한 효율증대와 물재이용 공정이 있다. 그러나 염색폐수의 경우 그 성상이 매우 복잡하고 막 폐쇄의 원인물질인 유/무기성 고분자 물질이 다량 포함되어 있어 물재이용 공정을 바로 적용하기에는 상당한 문제점을 안고 있다²⁻⁴⁾. 따라서 그 대안으로 유력한 것이 고도산화 공정과 물재이용 공정의 전처리 공정으로 이용하는 연구가 이루어지고 있다. 특히 고도산화 공정중에서 산화잠재력(Oxidation potential)이 높아 뛰어난 효율을 보이는 오존과 OH 라디칼(Hydroxyl radical)을 이용하는 기술이 주목받고 있다. 따라서 본 연구는 기존의 재래식 염색폐수공정이 가지고 있는 문제점을 개선하고 강화되는 수질기준을 만족하기 위하여 오존과 OH 라디칼(Hydroxyl radical) 이용 고도산화 기술을 적용하여 염색폐수 성상의 다양성과 적용 목적을 충분히 고려한 염색산업 폐수처리장 방류수의 고도산화 처리특성을 연구 하였다.

1.2 이론적 배경

1.2.1 오존접촉산화공정

오존(O₃)은 불안정하여 온도와 pH에 따라 자기분해 속도가 증가한다. 이 분해에 촉매작용을 하는 것은 수화물 이온(OH⁻), 오존(O₃)의 라디칼 분해생성물, 유기용질 분해생성물, 그리고 고체 알칼리, 전이금속, 금속산화물, 탄소와 같은 물질 등이다. 실제적으로 포화 탄화수소의 할로젠화 지방족 화합물과 같은 비교적 비 반응성 화합물은 오존만으로는 완전 산화되지 않아 원수에 적용하기는 어려우나 방류수의 경우 비 반응성 화합물이 거의 존재하지 않고 산화 분해된 잔류 유기물만이 존재하기 때문에 방류수에 적용하기에 적합한 공정이라고 할 수 있다. 또한 오존접촉산화 공정의 활성화 pH 영역은 6 ~ 9정도로 중성 및 알칼리성 조건에서 유리한 고도산화공정이므로 공법적용과 경제성을 고려할 때 적합한 공정이라 할 수 있다.

오존은 산성에서는 비교적 안정한 편이나 알칼리성에는 불안정해져 OH radical을 생성한다.

이러한 반응을 고려하여 이론상 pH를 증가시킬수록 OH 라디칼 생성속도가 빨라져야하나 실제 pH가 어느 이상 증가하면 오히려 생성속도가 감소하는 현상이 일어나는데 이는 Scavenging Effect 때문이다¹⁾.

Table 1. Comparison of oxidation potentials

Oxidant	Oxidation potential (Volt)	Relative oxidation power
Fluorine	3.03	2.23
Hydroxy radical	2.80	2.06
Ozone	2.07	1.52
Hydrogen peroxide	1.77	1.30
Perhydroxyl radical	1.70	1.25
Chlorine dioxide	1.57	1.15
Chlorine	1.36	1.00
Oxygen	1.20	0.88

탄산염과 중탄산염은 OH 라디칼과의 반응성이 높은 대표적인 scavenger인데 pH가 증가할수록 탄산염과 중탄산염의 농도가 증가하여 OH 라디칼을 소모하게 되는 것이다³⁻⁸⁾. 탄산염이 중탄산염에 비해 Scavenging Effect가 수십 배 더 크므로 pH가 높을수록 이러한 현상이 두드러진다. 따라서 오존산화법을 사용하는 경우에는 수중의 알칼리도를 고려하여 적정 pH에서 반응을 진행시켜야 하며, 염색폐수의 경우 중성상태에 최적의 효율을 나타내는 것으로 보고되어져 있어 본 공정을 적용할 경우 pH 조절 없이 공정을 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

1.2.2 Peroxone AOP

고급산화공정 중 Peroxone AOP 공정은 과산화수소와 오존을 함께 사용하기 때문에 peroxone 이라고 명명되어진 공정으로서 오존접촉산화공정의 경우 주 반응물질을 오존이나 peroxone 공정의 경우 OH 라디칼이 주 반응물질로 작용한다. 오존과 과산화수소는 서로 반응이 매우 느리지만 HO₂⁻가 발생하면 오존분해가 활발히 일어나게 된다. 오존과 과산화수소 투입비는 공정 효율에 큰 영향을 미치는데 과산화수소 농도가 낮으면 오존분해가 원활하지 않아 radical 생성이 저해되고 반면에 높으면 과산화수소가 오히려 scavenger로 작용해 역효과를 일으키기 때문이다. 따라서 peroxone AOP 공정을 적용하기 위해서는 오존과 과산화수소의 투입비는 중요한 인자로 작용되는 것으로 알려져 있으므로 본 연구에서는 적정 pH, 적정 투입비를 고려한 공정최적화에 초점을 맞추고 연구를 진행하였으며, 다양한 반복 실험을 통한 공정 최적 조건을 도출하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

본 연구에서 사용된 시료는 Table 2와 같이 D시 염색공단 1, 2단지 폐수처리장에서 발생하는 최종방류수를 사용하였으며, 발생량에 따른 비율로 두 종류의 폐수를 섞어서 사용하였다. D시 염색공단 1단지에서 배출되는 폐수는 평균 62,000 ton/day이며, 2단지에서 배출되는 폐수는 평균 13,000 ton/day이다. 따라서 방류수의 통합 고도산화공정(1, 2단지 방류수의 통합처리공정)을 모사하기 위하여 각각의 단지에서 채취한 염색폐수방류수를 배출비율(약 4.8 : 1)에 따라 섞어서 시료로 사용하였다.

2.2 실험장치

2.2.1 오존접촉방법

본 연구에서 사용한 오존접촉 방법은 인젝터 방식과 산기관방식을 혼용하여 사용하였다. 일반적인 오존접촉방법은 스프레이탑(spray tower), 충전탑(packed bed), 다공판탑(bubble plate), 기계적 혼합장치(mechanical mixer), 인젝터(injector), 산기관(diffuser) 방식이 있지만 대부분의 오존 접촉(contacting) 방법은 산기관 또는 인젝터 방식 중 하나를 채택한다. 산기관 방식은 에너지 투입량이 적어 동력비가 적게 소요되나 혼합효율은 낮은 편이며, 인젝터 방식은 에너지 투입량이 상대적으로 높지만 혼합효율은 비교적 높은 장점이 있다. 이러한 장/단점을 고려하여 본 연구에서는 산기관과 이젝터 방식을 동시에 적용하여 연구를 수행하였다.

2.2.2 오존접촉산화공정

본 연구에서 적용한 오존접촉산화실험장치는 Fig. 1과 오존발생장치, 오존접촉산화조(유효용적: 7.2ℓ), 순환조(유효용적: 20ℓ)로 구성하였다. 오존발생장치는(OzoneTech, PC-57L)을 사용하였으며, 오존접촉산화조는 원통형으로 제작하였으며, 유효용적이 7.17ℓ(4.78(r) cm × 100 cm)이다.

오존발생장치는 2.638 g/h(압력 0.5kg/cm², SV 30%, PV 31W, 유량 1ℓ/min 기준)의 오존을 유량 1ℓ/min으로 Diffuser(산기관)와 Venturi tube (인젝터)에 공급하였으며, 염색폐수 방류수는 정량펌프(Master-Flex, 7452-45)를 이용하여 정확하게 500ml/min으로 유입하였다. 접촉시간에 대한 처리효율을 평가하기 위하여 방류수는 순환조를 통하여 반응시간 동안 순환되도록 구성되었으며, HRT는 약 15 min 이다.

2.2.3 Peroxone AOP 공정

Peroxone AOP는 Fig. 2에 나타내었다. 기본적인 공정구성은 오존접촉산화공정과 동일하게 구성하였으며, 방류수가 Venturi tube에 유입될 때 정량펌프(Masterflex, 7452-45)를 이용하여 과산화수소(DukSan chemical, 35%)를 주입하였다. 주입량은 과산화수소/오존(ozone/H₂O₂)의 비율 (Weight ratio)은 0.2 ~ 1이 되도록 0.032 ~ 0.128 ml/min이 주입하였으며, 그에 따른 방류수 처리 효율을 평가 하였다.

2.3 실험조건 및 내용

2.3.1 오존접촉산화공정(Ozone oxidation)

염색폐수 방류수에 대한 오존접촉산화공정 제어인자는 pH와 주입량에 따른 처리특성을 평가

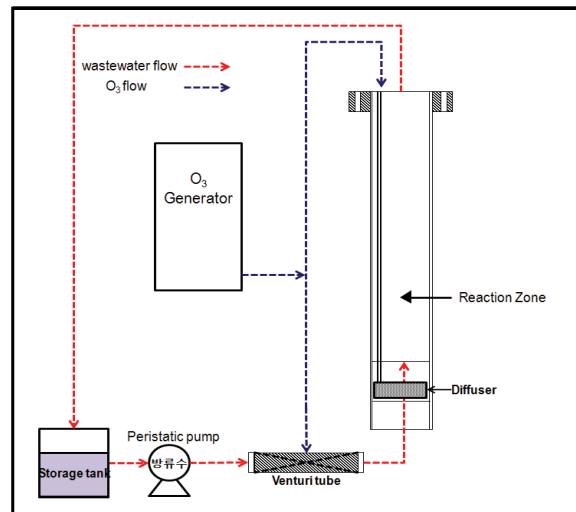


Fig. 1. Ozone oxidation process.

Table 2. Water quality of mixed dyeing waste water effluent

Item	pH	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS
Unit	-	C.U.	mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ	mg/ℓ
Effluent quality	7.5	352	56	13	32	0.09	36

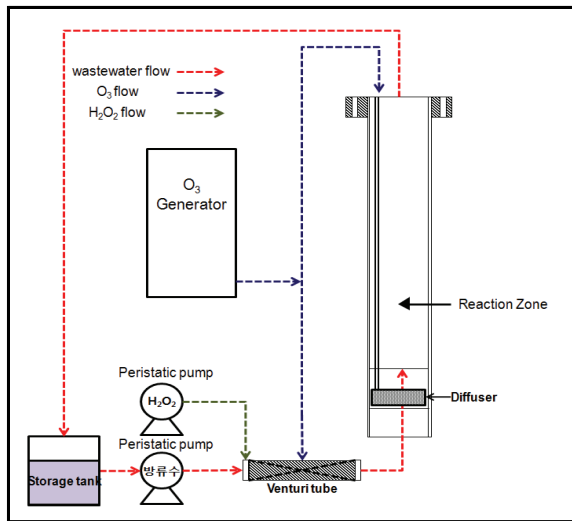


Fig. 2. Diagram of peroxone AOP.

하여 도출하였으며, 오존 접촉시간에 따른 처리효율을 평가하여 오존접촉산화공정의 설계인자를 도출하였다. 본 연구의 오존접촉산화공정의 초점은 아래의 연구내용에 맞추어 실험을 수행하였다.

가) 최적주입농도 도출

오존접촉시간에 따른 오존주입량을 산정하여 처리효율을 평가 대비 최적의 오존주입량을 도출 하였다.

나) 최적오존처리 운전 인자도출

오존접촉산화법의 경우 pH에 영향을 많이 받는 것으로 보고되고 있으므로 pH에 따른 염색공단 방류수의 처리효율을 평가하여 최적의 pH를 도출 하였다

2.3.2 Peroxone AOPs

Peroxone AOP는 오존접촉산화공정에 과산화수소를 주입하는 방식으로 구성하였으며, 오존 발생장치에서 발생하는 오존을 접촉시간에 따른 농도 주입량과 과산화수소 주입량을 산정하여 그 처리효율을 평가하였다. Peroxone AOP의 제어인자는 아래의 연구내용에 맞추어 Table 3 과 같이 실험을 수행하였다.

가) 오존/과산화수소 비율에 따른 처리효율평가

오존접촉시간과 과산화수소 주입량에 따른 처리효율을 평가하였으며, 최적의 오존주입량과 과산화수소 주입량을 비율로 산출하여 최적의 주입비율을 도출하였다.

나) 최적오존처리 운전 인자도출

Table 3. Experimental condition of ozone oxidation and peroxone AOP

Process	Condition
Ozone oxidation	- Ozone generator capacity : 2.68g/hr
	- pH range : 6 - 9
	- Ozone dosage : 0 ~ 200 mg/L
Peroxone AOP	- Ozone generator capacity : 2.68g/hr
	- pH range : 6 - 9
	- Ozone dosage : 0 ~ 200 mg/L - H ₂ O ₂ /Ozone ratio : 0.25 ~ 1

2.4 분석

본 연구에서는 모든 시료분석은 수질오염공정시험기준에 의거하여 분석을 수행하였으며, 그 기준과 분석기기는 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Experimental methods and analysis

List of analysis	Methods	Analyzer
Color	Official test methods of water quality	UV/VIS spectrophotometer
COD _{Mn}	Official test methods of water quality	-
BOD ₅	Official test methods of water quality	-
T-N	Official test methods of water quality	UV/VIS spectrophotometer
T-P	Official test methods of water quality	UV/VIS spectrophotometer
SS	Official test methods of water quality	dry oven

3. 결과 및 고찰

3.1 오존접촉산화공정

본 연구에서는 pH에 의한 오존접촉산화 최적화를 도출하기 위하여 여러 가지 pH 범위에서 실험을 수행하였으며, 그 범위는 약산성인 pH 6에서 약 알칼리인 pH 9까지 pH를 변화시켜 실험을 수행하였다. 산성상태에서는 오존은 안정된 상태로 존재하기 때문에 실험은 오존이 불안해지는 시점인 약산성인(pH 6)에서 실험을 시작하였으며, 탄산염에 의한 Scavenging effect를 피하기 위하여 약 알칼리인 9 범위까지 실험을 수행하였다. Fig. 3과 같이 pH 7.5에서 오존접촉산화 공정에 의한 방류수 처리효율이 최대인 것으로 나타났다. Witte(2009) 등은 pH가 증가하면 오존에 의한 OH 라디칼 생성량이 증가하여 처

리효율이 증대되어야 하지만 pH가 증가할수록 탄산염과 중탄산염의 농도도 같이 증가하므로 오히려 OH 라디칼이 소모되는 Scavenging effect에 의하여 처리효율이 감소하는 결과를 초래한다고 보고하였으며, 본 연구에서도 그와 같은 결과를 얻었다¹⁾. 김(2004) 등과 권(2005) 등의 연구결과를 살펴보면 염색폐수의 경우 pH 7.5 ~ 8 정도에서 최적의 효율을 얻을 수 있다는 연구결과를 보고하였으며, Fig. 4와 같이 pH에 따라 색도와 BOD₅는 처리효율은 그 차이가 미미하였지만 COD_{Mn}의 경우 그 차이가 두드러지는 것으로 나타났다. COD_{Mn}의 경우 염색폐수 중 난분해성 물질의 제거특성을 확인하는데 가장 주요한 인자이며, 본 연구에서 OH 라디칼에 의한 방류수 처리특성을 비교하기 위한 인자로 선정하여 관찰하였다.

Fig. 5과 같이 색도, BOD₅의 경우 모든 pH 영역에서 유사한 처리특성이 나타났으며, pH 영역에 따라 처리효율은 최대 약 5% 정도 차이를 보이는 것으로 나타났다. COD_{Mn}의 경우 반응시간 50분에서 처리효율이 최대 20% 이상 차이가 났으며, pH 7.5일 때 처리효율은 최대인 것으로 나타났다. T-N, T-P의 경우 처리효율은 20% 미만으로 나타나 추가공정이 필요한 것으로 사료된다. 반응시간(오존주입농도)에 따른 처리특성을 살펴본 결과 색도, COD_{Mn}, BOD₅의 경우 약 50분(오존농도 111.7 mg/L)을 기점으로 나누어져 50분 이전에는 처리효율이 급격하게 증가하는 것으로 나타났으며, 50분 이후부터는 처리효율 증가분이 급격하게 감소되었다. 따라서 본 연구에서 pH에 따른 오존산화공정의 처리특성을 비교한 결과 오존주입량 대비 최적의 효율은 pH 7.5인 것으로 나타났으며, 이때 반응시간은 50분 오존주입농도는 111.7 mg/L인 것으로 나타났다.

3.2 Peroxone AOP

3.2.1 pH와 반응시간의 영향

pH에 따른 Peroxone AOP의 처리특성을 살펴본 결과 pH에 의한 영향은 오존접촉산화공정과 같이 7.5에서 최적인 것으로 나타났다. 그러나 오존산화공정은 달리 처리효율의 차이가 거의 없는 것으로 나타났다.

Peroxone AOP의 경우 공정구성이 오존접촉산화공정과 유사하지만 처리효율이 차이가 나는 것은 유기물 분해기작에서 차이가 나기 때문이다.

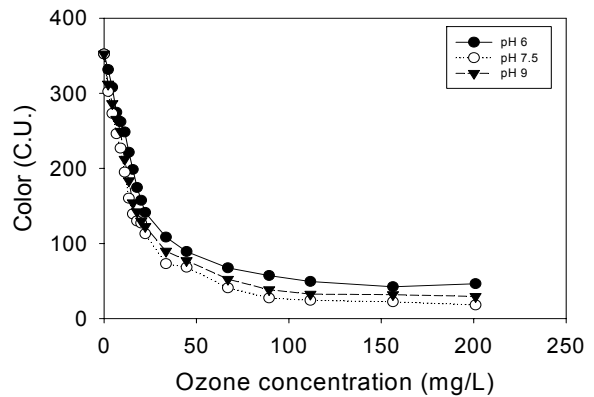


Fig. 3. Effect of pH on color in ozone oxidation process.

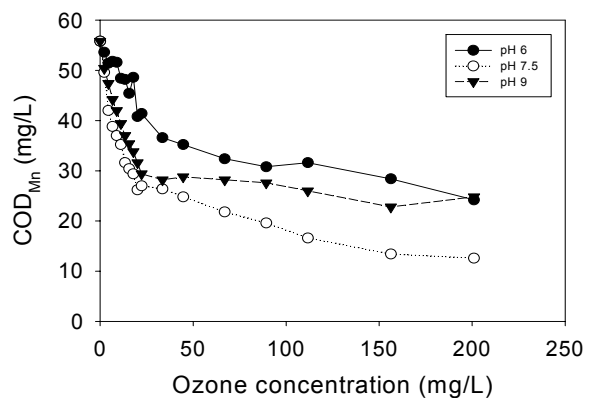


Fig. 4. Effect pH on COD_{Mn} in ozone oxidation process.

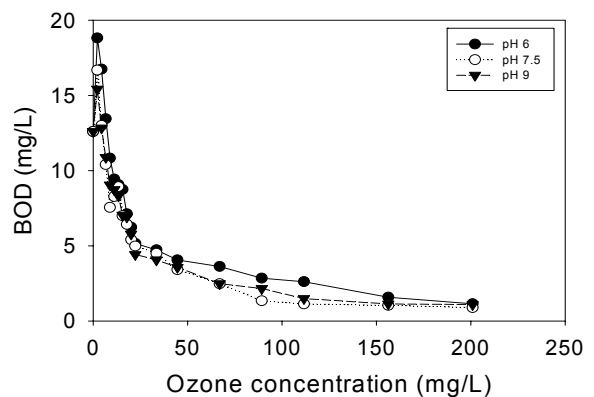


Fig. 5. Effect pH on BOD₅ in ozone oxidation process.

오존접촉산화 공정에서 유기물 분해에 관여하는 산화제는 오존이나, peroxone AOP의 경우 유기물 분해에 관여하는 산화제는 오존과 OH 라디칼이 사용되기 때문에 그러한 결과가 나타난 것으로 사료된다. 산화제에 의한 산화력은 산화잠재력(Oxidation potential)에 기인하는 것으로 유기물 분해기작에서 오존에 의한 산화효과 보다는 OH 라디칼에 의한 산화효과가 매우 큰 것으로 알려져 있다^{10,11)}. 오존접촉산화공정의 경우 오존이 유기물 분해에 직접적으로 관여하지

만 peroxone AOP의 경우 오존은 직접적으로 산화에도 관여하지만 오존의 직접적인 분해보다 OH 라디칼 활성화에도 관여하는 비중이 더욱 크기 때문에 오존접촉 산화공정 보다 pH의 영향이 적은 것으로 사료된다. 그러나 peroxone AOP의 경우 기본공정이 오존접촉산화 공정과 유사한 원리로 운전되기 때문에 pH의 영향과 전혀 관련이 없는 것은 아니다. 그 이유는 오존이 OH 라디칼 활성화에 영향을 미치므로 오존이 활성화 되는 pH 영역 내에서는 그 차이가 적을 지라도 오존 활성화 pH 영역 밖에서는 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다⁹⁻¹²⁾. Figs. 6-8과 같이 peroxone AOP의 경우 실험에 적용된 모든 pH 영역(오존 활성화 pH 영역)에서 처리특성이 유사한 형태로 나타났으며, 오존접촉산화공정에 비하여 처리효율면에서는 최대 약 5배 정도 증가한 것으로 나타났다. 이는 OH 라디칼이 오존보다 산화잠재력이 약 1.5배 정도 높기 때문에 발생한 결과로 사료되며, 더불어 오존에 의하여 OH 라디칼 활성화도가 증가하여 효율면에서 더욱 큰 폭으로 상승된 것으로 사료된다. 그러나 오존이 활성화 되는 pH 영역에서는 OH 라디칼에 의한 처리효율은 거의 유사한 것으로 나타났으며, 이는 pH 변화에 민감한 오존보다 OH 라디칼이 유기물 분해에 더욱 직접적으로 관여하였기 때문으로 사료된다. 또한 산화잠재력의 차이보다 처리효율이 증가된 이유는 오존이 OH 라디칼의 활성화도를 증가시켰기 때문으로 사료된다. 따라서 peroxone AOP의 최적 pH는 오존이 활성화 되는 pH 영역인 6 ~ 9인 것으로 나타났으며, 경제성의 논리로 접근해 볼 때 pH의 변화 없이 공정을 적용할 수 있는 7.5 영역이 최적인 것으로 사료된다. peroxone AOP의 경우 최적의 반응시간은 오존접촉산화공정과 같이 약 50분(오존농도 111.7 mg/L) 정도인 것으로 나타났으며, 반응시간이 증가하면 처리효율이 급격히 감소하는 것으로 나타나 오존접촉산화공정과 같은 결과가 나타났다. 이 결과로 미루어 볼 때 peroxone AOP는 오존에 의한 OH 라디칼 활성화도가 처리효율에 중요한 영향을 미치며, 기본적으로 오존 접촉시간 처리효율에 영향을 미치는 가장 중요한 인자인 것으로 나타났다. Table 5-7를 보면 T-N, T-P의 경우 거의 처리가 되지 않는 것으로 나타났으며, T-N과 T-P의 경우 오존존재하에서 존재형태의 변화만 있을 뿐 제어 되지 않는 것으로 나타났다. 일반적으로

T-N, T-P의 화학적 제거 공정은 T-N의 경우 무산소 상태에서 질소형태를 N₂로 변화 시켜 탈기시키는 공정을 사용하며, T-P의 경우 응집/침전을 이용하여 제거하는 것으로 알려져 있다. 본 연구 결과 오존접촉산화공정과 peroxone AOP로는 T-N과 T-P를 제거하기 어려운 것으로 나타나 추가공정이 필요한 것으로 사료된다. 따라서 peroxone AOP의 경우 pH에 따른 처리특성을 살펴본 결과 최적의 pH는 7.5, 오존주입농도는 111.7 mg/L(접촉시간 50분)로 나타났다.

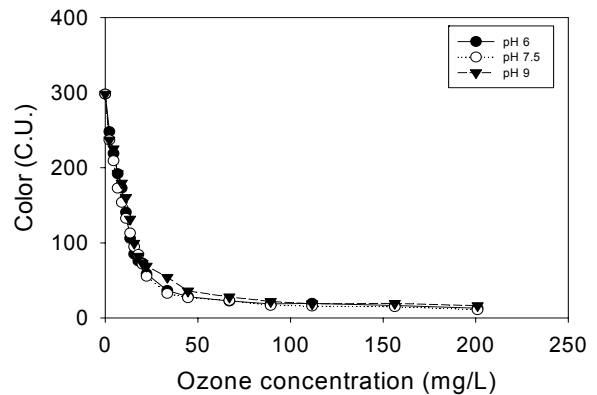


Fig. 6. Effect pH on color in peroxone AOP process.

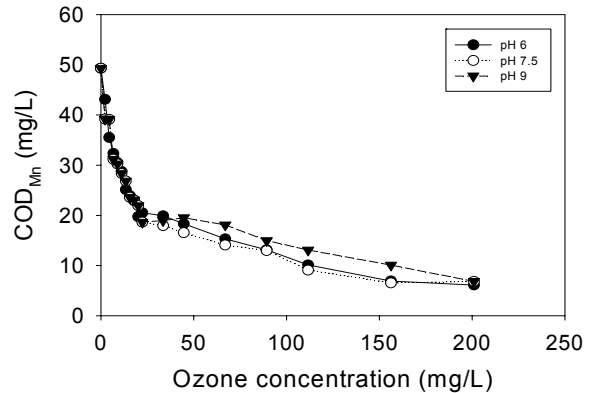


Fig. 7. Effect pH on COD_{Mn} in peroxone AOP process.

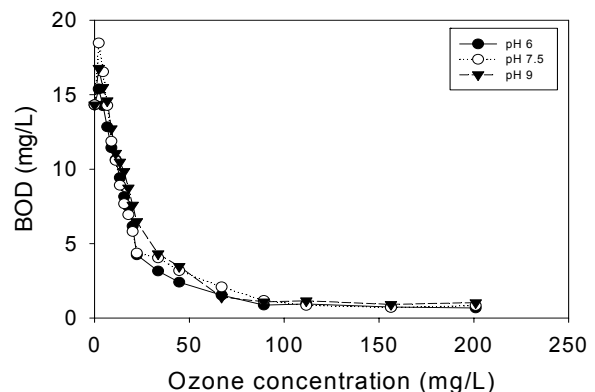


Fig. 8. Effect pH on BOD₅ in peroxone AOP process.

Table 5. Influence of pH on removal characteristic in ozone oxidation process

pH		pH 6						pH 7.5						pH 9						
Item	Time	Ozone conc.	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS
Unit	min	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Effluent quality	0	0	352.24	55.80	12.60	32.40	0.09	36.00	352.24	55.80	12.60	32.40	0.09	36.00	352.24	55.80	12.60	32.40	0.09	36.00
Removal characteristic of ozone oxidation by pH	1	2.23	331.45	53.60	18.82	32.47	0.10	17.00	302.26	49.60	12.60	32.40	0.09	36.00	312.14	50.40	15.42	31.80	0.09	18.00
	2	4.47	307.81	51.40	16.74	33.14	0.09	14.00	273.18	42.00	16.68	33.80	0.09	14.00	286.28	47.40	12.83	38.42	0.10	17.00
	3	6.70	274.63	51.80	13.45	34.56	0.09	15.00	246.13	38.80	13.00	32.48	0.08	18.00	265.32	44.20	10.88	33.54	0.12	14.00
	4	8.93	262.15	51.60	10.83	36.47	0.09	11.00	226.96	37.00	10.40	33.68	0.08	14.00	249.43	42.00	9.05	34.82	0.09	10.00
	5	11.17	248.35	48.40	9.43	33.48	0.09	8.00	194.92	35.20	7.55	32.47	0.08	14.00	212.12	39.40	8.74	32.16	0.08	16.00
	6	13.40	221.42	48.20	9.07	34.13	0.09	9.00	160.18	31.60	8.27	32.54	0.08	11.00	183.54	37.00	8.32	33.14	0.09	19.00
	7	15.63	198.45	45.40	8.74	36.12	0.09	12.00	139.37	30.40	8.93	32.71	0.08	6.00	154.28	35.40	7.04	31.28	0.08	9.00
	8	17.87	174.56	48.60	7.13	35.14	0.09	16.00	130.03	29.40	7.00	32.34	0.08	7.00	142.34	33.80	6.92	30.49	0.08	11.00
	9	20.10	157.38	40.80	6.23	33.68	0.09	14.00	127.18	26.20	6.42	32.48	0.08	7.00	129.85	31.60	5.78	28.49	0.08	10.00
	10	22.33	141.36	41.40	5.16	32.47	0.09	13.00	112.90	27.00	5.40	31.23	0.08	7.00	122.74	29.40	4.42	31.28	0.08	14.00
	15	33.50	108.45	36.60	4.73	33.44	0.09	12.00	73.09	26.40	4.98	31.32	0.08	10.00	89.82	28.20	4.06	33.42	0.09	16.00
	20	44.67	89.35	35.20	4.06	32.17	0.09	15.00	68.24	24.80	4.50	30.74	0.08	9.00	77.34	28.80	3.57	31.47	0.08	17.00
	30	67.00	67.58	32.40	3.62	32.41	0.09	13.00	40.95	21.80	3.41	30.07	0.08	7.00	52.43	28.20	2.48	30.88	0.08	14.00
	40	89.33	57.32	30.80	2.85	33.17	0.08	17.00	27.32	19.60	2.48	30.65	0.08	19.00	38.42	27.60	2.16	31.49	0.07	12.00
	50	111.67	49.48	31.60	2.61	32.98	0.08	16.00	24.26	16.60	1.34	29.85	0.08	13.00	32.47	26.00	1.49	31.47	0.08	11.00
	70	156.33	42.49	28.40	1.58	31.42	0.08	14.00	22.33	13.40	1.13	29.83	0.07	10.00	31.78	22.80	1.13	28.56	0.07	10.00
90	201.00	46.48	24.20	1.14	30.84	0.08	13.00	18.07	12.60	1.04	30.14	0.08	10.00	29.48	24.80	1.09	24.16	0.07	9.00	

Table 6. Influence of pH on removal characteristic in peroxone AOP process

pH		pH 6						pH 7.5						pH 9						
Item	Time	Ozone conc.	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS
Unit	min	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Effluent quality	0	0	298.00	49.32	14.32	28.43	2.14	28.00	298.00	49.32	14.32	28.43	2.14	28.00	298.00	49.32	14.32	28.43	2.14	28.00
Removal characteristic of Peroxone AOP by pH	1	2.23	248.02	43.12	15.38	28.16	2.86	12.00	236.87	39.20	18.47	28.88	2.16	13.00	231.36	38.41	16.78	28.47	2.08	8.00
	2	4.47	218.94	35.52	14.26	28.41	2.89	10.00	209.34	39.14	16.54	28.34	2.27	11.00	225.11	39.14	15.49	24.46	2.14	9.00
	3	6.70	191.89	32.32	12.84	24.14	2.34	8.00	172.87	31.17	14.27	26.57	2.49	16.00	192.15	31.17	14.59	27.19	2.14	8.00
	4	8.93	172.72	30.52	11.44	25.38	1.65	7.00	153.79	30.25	11.87	27.16	2.09	10.00	179.60	30.25	12.72	26.34	2.12	7.00
	5	11.17	140.68	28.72	10.63	28.44	1.85	8.00	132.47	28.34	10.58	28.45	1.82	9.00	160.36	28.34	11.07	24.45	2.01	7.00
	6	13.40	105.94	25.12	9.42	27.68	1.94	7.00	112.88	26.83	8.92	28.92	1.99	6.00	131.43	26.83	10.48	28.34	2.17	6.00
	7	15.63	85.13	23.92	8.16	25.47	1.82	8.00	94.81	23.60	7.68	27.16	2.14	5.00	99.52	23.60	9.85	27.41	2.14	9.00
	8	17.87	75.79	22.92	7.48	26.43	1.64	8.00	84.37	23.08	6.94	26.34	2.08	8.00	82.15	23.08	8.74	26.58	2.19	6.00
	9	20.10	72.94	19.72	6.17	25.79	1.68	9.00	71.58	21.94	5.81	25.42	2.11	7.00	72.54	21.94	7.59	26.29	2.04	5.00
	10	22.33	58.66	20.52	4.25	25.97	1.72	8.00	55.34	18.65	4.36	26.88	2.14	6.00	68.97	18.65	6.48	25.48	2.12	10.00
	15	33.50	36.54	19.92	3.16	26.43	1.71	7.00	32.49	17.95	4.04	26.54	2.07	8.00	54.16	18.95	4.32	26.42	1.92	11.00
	20	44.67	28.32	18.32	2.41	25.44	1.52	8.00	26.81	16.54	3.18	25.47	2.00	9.00	35.84	19.54	3.47	25.47	1.88	8.00
	30	67.00	22.43	15.32	1.54	26.83	1.67	6.00	23.18	14.10	2.09	26.71	1.92	4.00	27.98	18.10	1.41	24.39	1.69	9.00
	40	89.33	18.84	13.12	0.87	24.85	1.82	7.00	16.48	12.98	1.18	25.69	1.89	9.00	21.93	14.98	1.09	26.41	1.74	6.00
	50	111.67	19.33	10.12	0.95	26.14	1.58	7.00	15.74	9.09	0.85	25.83	2.14	6.00	18.79	13.09	1.16	25.77	1.62	9.00
	70	156.33	16.49	6.92	0.74	24.36	1.65	6.00	14.85	6.54	0.71	24.68	1.71	7.00	19.27	10.09	0.92	22.14	1.85	8.00
90	201.00	12.81	6.12	0.68	24.12	1.47	7.00	10.87	6.83	0.84	26.89	1.65	8.00	16.27	6.83	1.04	23.29	1.83	7.00	

Table 7. Influence of ozone/H₂O₂ ratio on removal characteristic in peroxone AOP

Ratio			Ozone/H ₂ O ₂ ratio 0.25					Ozone/H ₂ O ₂ ratio 0.5					Ozone/H ₂ O ₂ ratio 0.75							
Item	Time	Ozone conc.	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS	Color	COD	BOD	T-N	T-P	SS
Unit	min	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	C.U.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Effluent quality	0	0	298.00	49.32	14.32	28.43	2.14	28.00	298.00	49.32	14.32	28.43	2.14	28.00	298.00	49.32	14.32	28.43	2.14	28.00
Removal characteristic of Peroxone AOP by Ozone/H ₂ O ₂ ratio	1	2.23	242.02	45.12	18.38	24.13	2.24	13.00	236.87	39.20	18.47	28.88	2.16	13.00	225.55	57.92	19.10	24.53	2.08	12.00
	2	4.47	217.94	38.52	16.26	26.28	2.26	12.00	209.34	39.14	16.54	28.34	2.27	11.00	214.77	58.14	17.70	24.62	2.09	8.00
	3	6.70	186.89	33.32	15.84	25.32	2.54	8.00	172.87	31.17	14.27	26.57	2.49	16.00	182.31	50.12	17.08	24.83	2.16	9.00
	4	8.93	165.72	34.52	17.44	25.42	2.04	6.00	153.79	30.25	11.87	27.16	2.09	10.00	169.98	49.33	14.76	26.57	2.07	6.00
	5	11.17	136.68	33.72	12.63	26.12	2.17	7.00	132.47	28.34	10.58	28.45	1.82	9.00	150.89	47.20	13.05	24.45	1.84	7.00
	6	13.40	103.94	27.12	16.42	26.24	2.18	7.00	112.88	26.83	8.92	28.92	1.99	6.00	121.58	45.69	12.22	26.54	2.04	8.00
	7	15.63	82.13	29.92	13.16	26.18	2.16	8.00	94.81	23.60	7.68	27.16	2.14	5.00	91.05	42.86	11.36	27.16	2.19	8.00
	8	17.87	69.79	26.92	9.48	26.31	2.04	6.00	84.37	23.08	6.94	26.34	2.08	8.00	73.59	41.80	10.16	26.43	2.13	9.00
	9	20.10	69.94	22.72	12.17	24.14	2.01	9.00	71.58	21.94	5.81	25.42	2.11	7.00	63.79	40.48	8.92	25.82	2.17	8.00
	10	22.33	65.66	22.52	7.25	25.18	1.98	10.00	55.34	18.65	4.36	26.88	2.14	6.00	60.84	37.39	7.52	26.17	1.87	7.00
	15	33.50	37.54	22.92	5.16	26.32	1.72	18.00	32.49	17.95	4.04	26.54	2.07	8.00	43.71	38.25	3.82	25.42	1.76	8.00
	20	44.67	32.32	24.32	3.41	25.43	1.63	8.00	26.81	16.54	3.18	25.47	2.00	9.00	28.19	37.79	3.05	25.71	1.88	9.00
	30	67.00	27.43	16.32	5.54	24.36	1.54	7.00	23.18	14.10	2.09	26.71	1.92	4.00	20.26	36.83	1.00	26.43	2.17	12.00
	40	89.33	20.84	17.12	1.87	24.72	1.52	6.00	16.48	12.98	1.18	25.69	1.89	9.00	14.99	34.11	0.62	26.28	2.16	8.00
	50	111.67	25.33	12.12	1.45	23.81	1.63	9.00	15.74	9.09	0.85	25.83	2.14	6.00	11.63	31.85	1.03	25.31	2.14	10.00
	70	156.33	18.49	8.92	1.04	24.13	1.71	8.00	14.85	6.54	0.71	24.68	1.71	7.00	10.95	28.47	0.76	24.13	2.01	10.00
	90	201.00	15.81	8.12	0.88	24.52	1.62	9.00	10.87	6.83	0.84	26.89	1.65	8.00	8.15	25.25	0.67	23.46	1.69	9.00

본 연구 결과 오존접촉산화공정과 peroxone AOP로는 T-N과 T-P를 제거하기 어려운 것으로 나타나 추가공정이 필요한 것으로 사료된다. 따라서 peroxone AOP의 경우 pH에 따른 처리특성을 살펴본 결과 최적의 pH는 7.5, 오존주입농도는 111.7 mg/L(접촉시간 50분)로 나타났다.

3.2.2 Peroxone AOP와 오존접촉산화조의 처리특성 비교

오존과 OH 라디칼에 의한 산화력을 비교해 보기

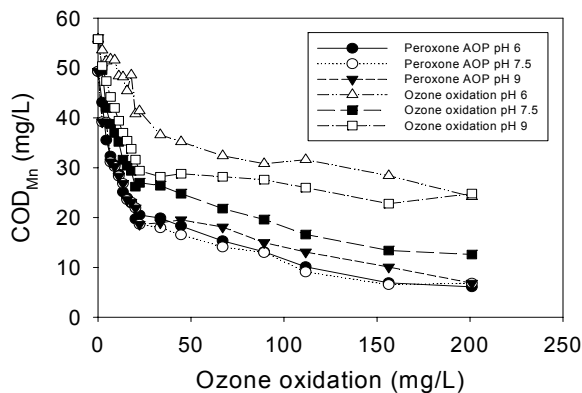


Fig. 9. Effect pH on COD_{Mn} removal in ozone oxidation and peroxone AOP processes.

위하여 peroxone AOP와 오존접촉산화 공정의 처리 효율을 Figs. 9, 10과 같이 비교해 보았다.

Peroxone AOP의 경우 오존접촉산화 공정보다 모든 항목에서 처리 효율이 높은 것으로 나타났으며, pH 7.5 영역에서 가장 효율이 높은 것으로 나타났다. 색도의 경우 두 가지 공정 비교한 결과 모든 pH 영역에 처리특성은 유사한 형태로 나타났으나 Peroxone AOP가 오존산화공정보다 약 10%정도 처리효율이 증대한 것으로 나타났다.

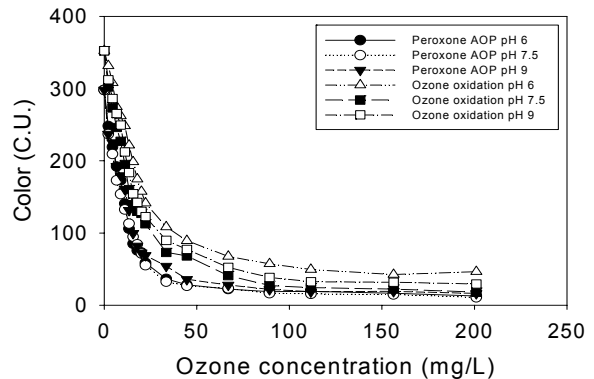


Fig. 10. Effect pH on color removal in ozone oxidation and peroxone AOP processes.

오존접촉 산화공정의 경우 pH에 따른 처리특성이 두드러지게 차이가 나는 것으로 나타났으며, Peroxone AOP의 경우 모든 pH 영역에서 처리효율이 유사한 것으로 나타났다. COD_{Mn}의 경우 처리 효율의 차이가 더욱 두드러지게 나타났으며, 공정간 효율은 최대 약 30% 정도의 차이가 나는 것으로 나타났다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 peroxone AOP의 처리 효율이 높은 이유는 유기물 산화에 관여하는 산화제인 OH 라디칼이 오존보다 산화잠재력이 높은 효과 인 것으로 사료된다.

3.2.3 Ozone/H₂O₂ 비율의 영향

최적의 pH 영역인 7.5에서 과산화수소/오존 비율에 따른 방류수의 고도산화 처리특성을 Figs. 11-13과 같이 살펴본 결과 색도와 BOD₅의 경우 유사한 처리특성을 나타내는 것으로 나타났으며, 최적의 비율은 0.5인 것으로 나타났다. 그러나 COD_{Mn}의 경우 주입비율에 따른 처리 효율은 큰 차이를 보였으며, 이는 산화되지 않고 잔류하는 과산화수소에 의한 COD_{Mn} 증가분으로 사료된다.

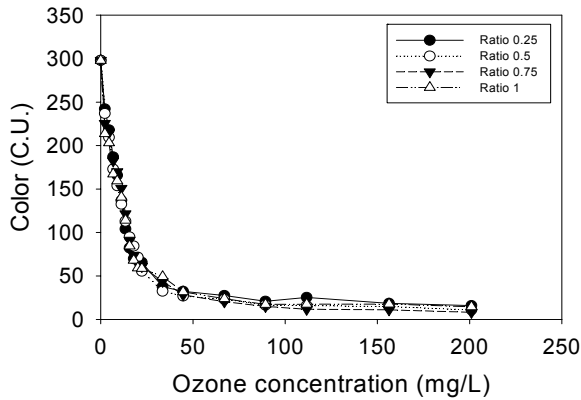


Fig. 11. Effect ozone/H₂O₂ ratio on color removal in ozone oxidation and peroxone AOP processes.

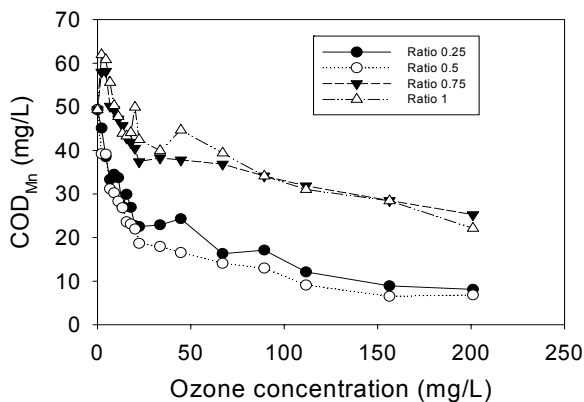


Fig. 12. Effect ozone/H₂O₂ ratio on COD_{Mn} removal in ozone oxidation and peroxone AOP processes.

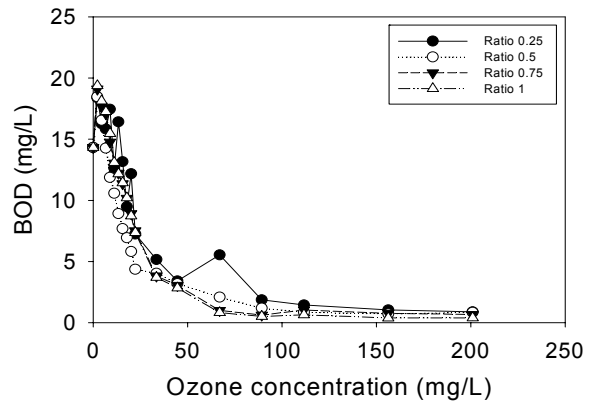


Fig. 13. Effect ozone/H₂O₂ ratio on BOD₅ removal in ozone oxidation and peroxone AOP processes.

과산화수소가 과량 첨가되면 COD_{Mn}를 측정할 때 과산화수소산화에 산화력이 대부분 소모되어 COD_{Mn}가 증가하는 결과를 초래할 수 있는데 본 연구결과도 그러한 이유에 의하면 과산화수소/오존(Ozone/H₂O₂) 비율 0.5 이상부터는 과산화수소가 과량 첨가되어 COD_{Mn}가 증가한 것으로 사료된다. 따라서 최적의 과산화수소/오존(Ozone/H₂O₂) 비율은 0.5인 것으로 나타났으며, 그 이상의 비율로 운전될 경우 COD_{Mn}가 증가되는 역 효과가 나타날 것으로 사료된다.

4. 결 론

오존접촉산화공정에서 pH에 의한 영향을 살펴본 결과 pH 7.5에서 최적의 효율을 보였으며, pH에 따라 영향이 큰 것으로 나타났다. pH 7.5에서 색도의 제거효율은 최적 반응시간인 50분(111.67 mg/L)에서 93%, COD_{Mn} 70%, BOD₅ 89%인 것으로 나타났다. 반응시간 90분(201 mg/L)에서는 색도 95%, COD_{Mn} 77%, BOD₅ 92% 제거효율로 나타났다.

Peroxone AOP에서 pH에 의한 영향을 살펴본 결과 pH 7.5 영역에서 최적의 효율을 보였으며, 과산화수소/오존(Ozone/H₂O₂) 비율 0.5에서 최적의 효율을 보였다. 이때 색도의 제거효율은 최적 반응시간인 50분(111.67 mg/L)에서 95%, COD_{Mn} 81%, BOD₅ 94%인 것으로 나타났다. 반응시간 90분(201 mg/L)에서는 색도 96%, COD_{Mn} 86%, BOD₅ 94% 제거효율로 나타났다. 오존접촉산화공정의 경우 유기물 산화에 관여하는 산화제는 오존이므로 pH에 의한 영향이 큰 것으로 나타났으며, peroxone AOP의 경우 유기물을 산화시킬 때 오존보다 OH 라디칼의 영향을 크게 받는 것으로 나타

나 오존접촉산화공정보다 pH에 의한 영향이 적은 것으로 나타났다. 그러나 peroxone AOP의 경우도 오존을 기반으로 한 고도산화 공정이므로 오존이 활성화 되는 pH 영역(6~9)에서 영향이 적은 것으로 나타났으며, 오존활성화 pH 영역 밖에서는 처리효율이 급격히 감소하는 것으로 관찰되었다. 오존접촉산화공정과 peroxone AOP를 비교한 결과 두 공정 모두 오존 투입량에 따른 처리효율은 거의 차이가 없는 것으로 나타났으며, 두 공정 모두 색도와 COD 저감에 뛰어난 효율을 보였다. 따라서 염색폐수 방류수에 대한 공정적용은 약품사용 등 경제성을 고려할 경우 오존접촉산화 공정이 더욱 뛰어난 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 대경권 물산업클러스터 ‘대경권 난분해성 산업폐수의 재이용기술 개발’ 사업의 연구비를 지원받아 연구를 수행하였습니다.

참고문헌

1. B. D. Witte, J. Dewulf, K. Demeestere, and H. V. Langgenhove, Ozonation and Advanced Oxidation by the Peroxone Process of Ciprofloxacin in Water, *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 701-708(2009).
2. D. H. Shin, W. S. Shin, Y. H. Kim, M. H. Han and S. J. Choi, Application of a Combined Process of Moving-bed Biofilm Reactor (MBBR) and Chemical Coagulation for Dyeing Wastewater Treatment, *Water Science and Technology*, **54**(9), 181-189(2006).
3. E. M. Golet, I. Xifra, H. Siegrist, A. C. Alder, and W. Giger, Environmental Exposure Assessment of Fluoroquinolone Antibacterial Agents from Sewage to Soil, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 3243-3249(2003).
4. H. W. Lee and D. J. Lim, Characteristics of Akalophilic Microorganism Developed for Color Removal of Dye, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(2), 145-154(2009).
5. K. Kümmerer, A. Al-Ahmad, and V. Mersch-Sundermann, Biodegradability of Some Antibiotics, Elimination of the Genotoxicity and Affection of Wastewater Bacteria in a Simple Test, *Chemosphere*, **40**, 701-710(2000).
6. S. Castiglioni, R. Bagnati, D. Calamari, R. Fanelli, and E. Zuccato, A Multiresidue Analytical Method using Solid-phase Extraction and High-pressure Liquid Chromatography Tandem Mass Spectrometry to Measure Pharmaceuticals of Different Therapeutic Classes in Urban Wastewater, *J. Chromatogr.*, **A 1092**, 206-215(2005).
7. R. Andreozzi, L. Campanella, B. Frayssé, J. Garric, A. Gonnella, R. Lo Giudice, R. Marotta, G. Pinto, and A. Pollio, Effects of Advanced Oxidation Processes (AOPs) on the Toxicity of a Mixture of Pharmaceuticals, *Water Sci. Technol.*, **50**, 23-28(2004).
8. M. C. Dodd, M. O. Buffle, and U. Von Gunten, Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: Moiety-specific Reaction Kinetics and Application to Ozone Based Wastewater Treatment, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 1969-1977(2006).
9. P. R. Gogate and A. B. Pandit, A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment II: Hybrid Methods, *Adv. Environ. Res.*, **8**, 553-597(2004).
10. N. Yasunaga, S. Furukawa, Y. Kawaai, and J. Hirotsuji, New Approach for Optimization of Ozone-Hydrogen Peroxide Water Treatment, *Ozone Sci. Eng.*, **28**, 95-103(2006).
11. M. S. Elovitz and U. Von Gunten, Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes I, *Ozone Sci. Eng.*, **21**, 239-260(1998).
12. A. Lopez-Lopez, J. S. Pie, H. Bendelkacem, and H. Debellefontaine, Influence of T-butanol and pH on Hydro Dynamic and Mass Transfer Parameters in an Ozonisation Process, *Chem. Eng. Process.*, **46**, 649-655(2007).
13. J. S. Park, H. Choi, and J. Cho, Kinetic Decomposition of Ozone and *para*-Chlorobenzoic Acid (pCBA) during Catalytic Ozonation, *Water Res.*, **38**, 2285-2292(2004).