

제지 폐수의 난분해성 COD 제거를 위한 기법 연구

강광호, 김형진

국민대학교 임산공학과

1. 서 론

제지산업은 용수다소비 산업으로서 다량의 폐수가 발생하며, 폐수 발생량 저감 및 무방류화를 위한 다양한 연구가 이루어지고 있다. 현재 제지공장의 폐수처리는 운전성이나 경제성을 고려하여 생물학적 처리방법을 주로 적용하고 있으나, 생물학적 2차 처리만으로는 COD(Chemical Oxygen demand)부하를 저감하기 어려운 문제점이 있어 3차 Fenton처리 공정 및 기타 폐수처리 방법을 부가하여 NBDCOD (Non-Biodegradable Chemical Oxygen Demand)제거를 위한 추가처리를 적용하고 있다.

TiO₂는 널리 알려진 광촉매로써 수분의 존재 조건하에서 UV 광선이 조사되면, 수용액 중에서 산화·환원 반응을 유도하여 유기물을 분해하는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. TiO₂ 광촉매는 빛에 의해 전자가 VB(Valence band)에서 CB(Conduction band)로 여기 되면서 에너지가 증가하고, 이 에너지를 이용하여 물을 분해하거나, 유기물의 산화·환원 반응을 유도하게 된다.

본 연구에서는 TiO₂와 UV를 이용한 광촉매·산화기법 이용하여 COD 고부하량을 갖는 골판지 원지생산 공정의 폐수처리공정에 접목하여 폐수처리의 효율성을 평가하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 실험 재료

본 실험에 사용된 폐수는 A사의 2차 생물처리 후의 폐수와 3차 Fenton처리 후의 폐수를 채취하여 사용하였다. UV-Lamp는 253.7nm의 UV를 방사하는 Sankyo Denki사의 G10T5L/357/4P를 사용하였다. TiO₂는 anatase 100%, 320m²/g의 비표면적을 가지고 있는 Ishihara Sangyo Kaisha의 ST-01을 사용하였으며, 광촉매로 주로 사용되는 Degussa P-25와 Ishihara ST-01의 구조상 성질과 결정 크기는 Table 1과 같다. 반응

용 셀은 Fig. 1에서와 같이 자체 제작하여 사용하였다.

Table 1. BET surface area and crystallite size of Degussa P-25 and Ishihara ST-01

Catalyst	BET Surface area(m ² /g)	Crystallite size(nm)
Degussa P-25	52	20.7(anatase), 29.9(rutile)
Ishihara ST-01	300	10.4

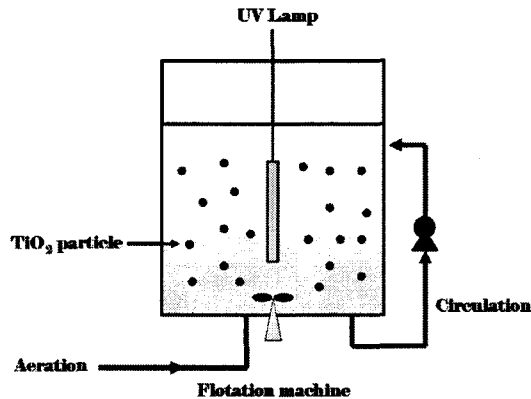


Fig. 1. Wastewater reaction cell for TiO₂ and UV photocatalysis system.

2.2 실험 방법

2.2.1 TiO₂와 UV를 이용한 광촉매 반응

A사로부터 분양받은 생물학적 처리 후의 폐수와 Fenton처리 후의 폐수 20L를 반응 용 셀에 넣고 Ishihara사의 ST-01 TiO₂를 각각 0g/L, 0.5g/L, 1g/L, 2g/L을 투입한 후, 대기 중의 산소로 폭기 시키고, UV 조사 및 교반을 실시하였다.

2.2.2 폐수의 수질분석

총 8시간 동안 광촉매 처리된 폐수를 1시간 간격으로 시료를 채취하여 COD를 분석하였다. 분석에 사용한 여액은 GF/C filter로 여과하여 solid물질을 제거 시킨 후 사용하였다. COD는 HACH사의 DR/2500 spectrophotometer를 이용하여 Reactor Digestion Methods로 측정하였고, 전기전도도는 ORION사의 model 120 Conductivity meter를 사용하여 측정하였다. 탁도는 HACH사의 2100P Turbidimeter를 사용하여 측정하였고, pH는 Thermo Orion사의 Model 420의 pH meter를 사용하여 측정하였다. 총 알칼리도

는 준비한 여액을 교반하면서 MR혼합 지시약 3~5방울을 가한 후 적자색을 띠 때 까지 0.02N 황산용액으로 적정한 후 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$Alkalinity(mg/L) = \frac{a \times f \times 1000}{V} \times 1.0$$

a: 0.02N 황산용액의 검액량 ml

f: 0.02N 황산용액의 역가 / factor=0.42

V: 0.02N 황산용액의 검수량 ml

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 투입량에 따른 2차 생물학적 처리 후의 폐수처리

Fig. 1의 반응 셀을 이용하여 A사의 2차 생물학적 처리 후의 폐수 20L를 넣고, TiO₂를 0g/L, 0.5g/L, 1g/L, 2g/L를 투입하였다. 반응 시 대기 중의 산소로 폭기 시키며, UV 조사하였고 총 8시간 동안 처리하였다.

Fig. 2에서와 같이 COD의 경우 TiO₂의 투입량이 2g/L일 때, 가장 높은 COD제거 효율을 나타냈다. 2시간 반응 동안 COD 부하는 390ppm에서 265ppm으로 감소하여 32.05%의 가장 높은 제거효율을 나타내었고, 8시간 동안 반응 시켰을 시 390ppm에서 223ppm으로 42.82%의 제거효율을 나타냈다. TiO₂ 투입량 1g/L, 0.5g/L, 0g/L의 경우에서도 COD 저감효과를 나타냈으나, TiO₂의 투입량이 많을수록 COD 제거효율이 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 3에서와 같이 탁도의 경우 TiO₂ 투입량이 2g/L일 때, 가장 높은 탁도 저감효율을 나타냈다. 탁도는 1시간 처리 동안 6.62NTU에서 3.08NTU로 감소하여 가장 높은 제거 효율을 나타냈고, 8시간 동안 반응 시켰을 경우, 2.88NTU까지 감소하였다. TiO₂ 투입량 1g/L, 0.5g/L, 0g/L의 경우에서도 탁도 저감 효과를 보였으며, TiO₂의 투입량이 많을수록 탁도 제거효율이 높게 나타났다.

Fig. 4에서와 같이 전기전도도의 경우 TiO₂ 투입량을 증가시킬수록 지속적으로 감소하였고 2시간 반응 이후부터는 거의 일정한 전기전도도 값을 나타냈다.

Fig. 5는 TiO₂와 UV 광촉매 처리를 하였을 경우 처리된 폐수의 pH는 증가하는 경향을 나타냈으며, TiO₂ 투입량과 상관없이 일정한 pH 증가를 보였으며, 1시간 반응 조건에서 가장 높은 pH 증가를 나타냈다.

Fig. 6에서와 같이 총알칼리도는 2시간 반응 동안 급격히 감소하였으나 그 이후부터는 점차 완만한 감소 경향을 나타냈다. TiO_2 를 투입한 조건에서는 거의 비슷한 감소율을 보였고, UV만 조사되었을 경우에도 총 알칼리도가 낮아지는 것을 알 수 있었다.

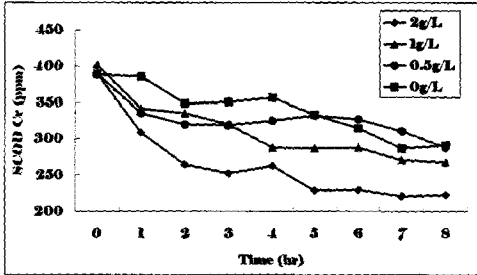


Fig. 2. Changes of SCOD Cr by addition amounts of TiO_2

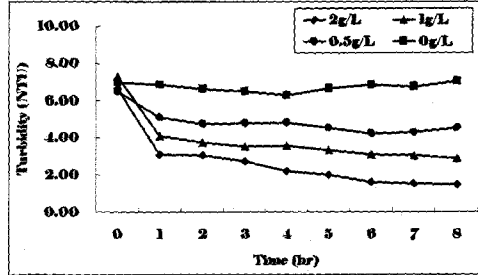


Fig. 3. Changes of turbidity by addition amounts of TiO_2

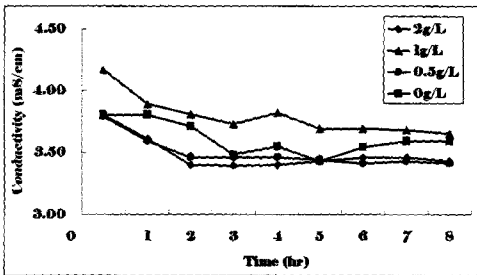


Fig. 4. Changes of conductivity by addition amounts of TiO_2

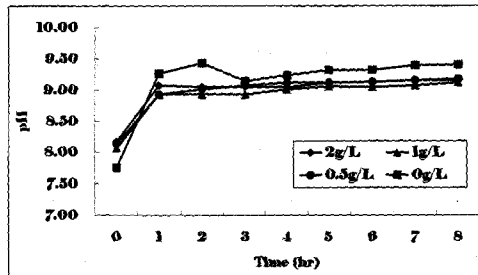


Fig. 5. Changes of pH by addition amounts of TiO_2

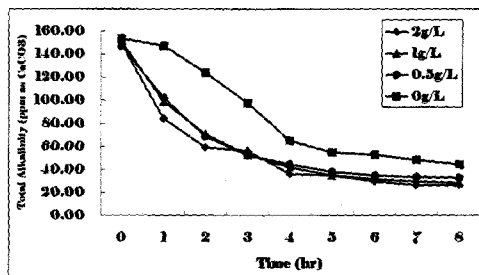


Fig. 6. Changes of Alkalinity by addition amounts of TiO_2

3.2 TiO₂ 투입량에 따른 3차 Fenton 처리 후의 폐수처리

2차 생물학적 처리에서와 같이 반응 셀을 이용하여 A사의 3차 Fenton 처리수에 TiO₂를 0g/L, 0.5g/L, 1g/L, 2g/L를 각각 투입하고 대기 중의 공기로 폭기 시키며, UV를 조사하고 총 8시간 동안 처리하였다.

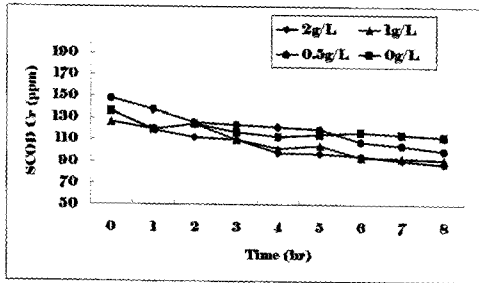


Fig. 7. Changes of SCOD Cr by addition amounts of TiO₂

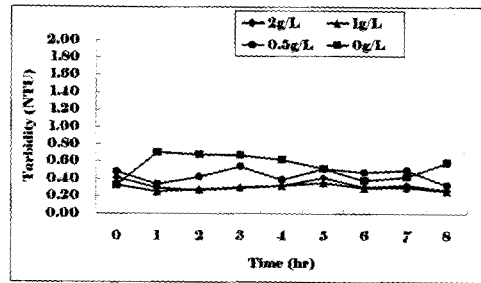


Fig. 8. Changes of turbidity by addition amounts of TiO₂

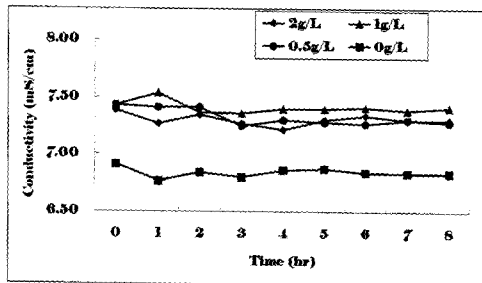


Fig. 9. Changes of conductivity by addition amounts of TiO₂

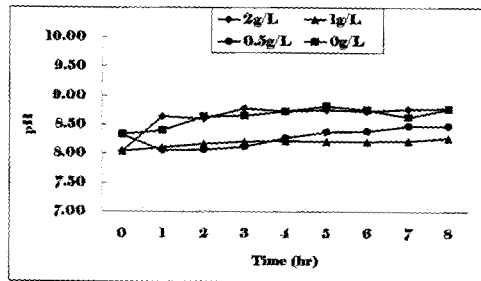


Fig. 10. Changes of pH by addition amounts of TiO₂

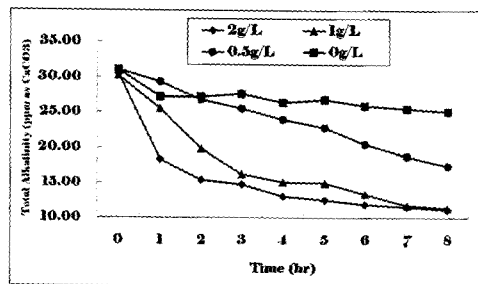


Fig. 11. Changes of Alkalinity by addition amounts of TiO₂

Fig. 7에서와 같이 COD 변화는 TiO_2 의 투입량을 2g/L으로 조절하였을 때, 가장 우수한 COD제거 효율을 나타냈다. 2시간 반응조건에서 COD 변화는 136ppm에서 119ppm으로 감소하여 12.5%의 제거효율을 나타냈으며, 8시간 동안 반응시켰을 경우, 136ppm에서 88ppm으로서 35.29%의 제거효율을 나타냈다. TiO_2 투입량에 있어서는 1g/L, 0.5g/L, 0g/L의 경우에도 COD 저감효과가 있었으나, TiO_2 투입량이 많을수록 COD 제거효율도 높게 나타났다.

Fig. 8에 나타낸 탁도의 경우 반응시간에 따른 차이는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 3차 Fenton처리는 탁도를 유발시키는 물질이 이미 상당량 제거되어 광촉매 효과가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 또한, 전기전도도와 pH의 경우도 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 반응시간 경과에 따른 변화는 거의 나타나지 않았다.

총 알칼리도의 경우 Fig. 11에서와 같이 TiO_2 첨가량을 2g/L, 1g/L로 조절한 경우 2시간 동안 급격히 감소하다가 점차 완만하게 감소하는 경향을 나타냈고, 0.5g/L 투입조건인 경우 지속적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 또한, TiO_2 미첨가시 총 알칼리도의 변화는 나타나지 않았다. Fig. 7에서와 같이 COD 변화는 TiO_2 의 투입량을 2g/L으로 조절하였을 때, 가장 우수한 COD제거 효율을 나타냈다. 2시간 반응조건에서 COD 변화는 136ppm에서 119ppm으로 감소하여 12.5%의 제거효율을 나타냈으며, 8시간 동안 반응시켰을 경우, 136ppm에서 88ppm으로서 35.29%의 제거효율을 나타냈다. TiO_2 투입량에 있어서는 1g/L, 0.5g/L, 0g/L의 경우에도 COD 저감효과가 있었으나, TiO_2 투입량이 많을수록 COD 제거효율도 높게 나타났다.

Fig. 8에 나타낸 탁도의 경우 반응시간에 따른 차이는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 3차 Fenton처리는 탁도를 유발시키는 물질이 이미 상당량 제거되어 광촉매 효과가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 또한, 전기전도도와 pH의 경우도 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타낸 바와 같이 반응시간 경과에 따른 변화는 거의 나타나지 않았다.

Fig. 11에서의 총 알칼리도의 경우 TiO_2 첨가량을 2g/L, 1g/L로 조절한 경우 2시간 동안 급격히 감소하다가 점차 완만하게 감소하는 경향을 나타냈고, 0.5g/L 투입조건인 경우 지속적으로 감소하는 경향을 나타냈다. 또한, TiO_2 미첨가시 총 알칼리도의 변화는 나타나지 않았다.

4. 결 론

최근 제지공정의 용수 폐쇄화 시스템으로 인해 공정 내 수계에는 난분해성 물질의 누적에 따라 재활용수나 방류수의 목표 COD까지 저감시키기 어려운 상황이 야기되는 등 폐수 처리에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 본 실험에서는 고도산화처리공정 (Advanced Oxidation Process : AOP)인 TiO_2 와 UV의 광촉매 기법을 사용하여 난분해성 물질의 저감 효과를 분석하고자 하였다.

폐수처리 공정 중 2차 생물학적 처리 후의 폐수에 적용 실험한 결과, TiO_2 를 2g/L 첨가하고 8시간 동안 처리하였을 때 COD는 390ppm에서 223ppm으로 42.82% 정도 제거 효과를 얻었으며, 탁도는 6.62NTU에서 1.47NTU으로 전기전도도는 3.80mS/cm에서 3.56mS/cm로 감소하는 것으로 나타났다. 총 알칼리도는 TiO_2 2g/L 첨가 시 149.10 ppm as CaCO_3 에서 26.04 ppm as CaCO_3 으로 82.54% 감소하였다.

3차 Fenton 처리 후의 폐수에 적용 실험한 결과, 탁도, 전기전도도, pH의 변화는 나타나지 않았으며, TiO_2 2g/L 투입 시에 COD가 136ppm에서 88ppm으로 35.29% 제거되었다. 총 알칼리도는 TiO_2 2g/L 첨가 시 30.56 ppm에서 11.20 ppm으로 63.35%로, 1g/L 첨가 시 30.24 ppm as CaCO_3 에서 11.34 ppm as CaCO_3 으로 62.50% 감소하였다.

따라서 TiO_2 와 UV를 이용한 광촉매·산화 기법의 폐수처리 방법은 폐쇄화가 높은 제지 폐수처리에 새로운 대안이 될 것으로 사료된다.

5. 참 고 문 헌

1. Masahiro Katoh, Hironori Aihara, Toshihide Horikawa, Tahei Tomida, "Spectroscopic study for photocatalytic decomposition of organic compounds on titanium dioxide containing sulfur under visible light irradiation, Journal of Colloidal and Interface Science.", (2006).
2. Thammanoon Sreethawong, Yusuke Yamada, Tetsuhiko Kobayashi, Susumu Yoshikawa, "Catalysis of nanocrystalline mesoporous TiO_2 on cyclohexene epoxidation with H_2O_2 : Effects of mesoporosity and metal oxide additives.", Journal of Molecular Catalysis, (2005).
3. Seung-Min Kim, Tae-Kwan Yun, Dae-Il Hong, "Effects of calcination temperature on TiO_2 photocatalytic activities.", Journal of the Environmental

Science, (2005).

4. Leah Kanzic Boyd, Catherine bothe Almquist, "The application of photocatalysis on TiO_2 for degrading COD in paper mill wastewater.", TAPPI Jornal, VOL 3: No.9, (2004).
5. Malmquist A., Temstrom A., Welander T., "In mill biological treatment for paper mill closure.", Water Science Technology 40(11-12), pp. 43-50, (1999).