

석유화학 폐수의 생물학적 처리시간 단축을 위한 오존 산화의 적용

홍은식 · 김현석 · 이상희* · 정진석 · 신은우 · 류근갑 · 유익근[†]

울산대학교 생명화학공학과 · *한화석유화학(주)

(2006년 2월 9일 접수, 2006년 4월 5일 채택)

Application of Ozone Oxidation to Reduce the Biological Treatment Time of Petrochemical Wastewater

Eun Silk Hong · Hyun Suk Kim · Sang Hee Lee* · Jin Suk Chung · Eun Woo Shin · Keungarp Ryu · Ik-Keun Yoo[†]

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan · *Hanwha Chemical Co.

ABSTRACT : The efficacy of integrated ozone oxidation-biodegradation treatment was examined in the treatment of petrochemical wastewater with a special focus on the overall treatment time. When raw wastewater with chemical oxygen demand(COD) of 70-80 mg/L was oxidized by ozone, approximately 20% of initial COD was removed in less than 1.5 min at a dosing rate of 400 mg O₃/L · h. No further decrease in COD was observed for the extended ozone treatment up to 30 min. Biological treatment alone showed a rapid reduction of COD to 40-50 mg/L, subsequently resulting in the decreased rate of COD removal. Pre-treatment by ozone before biological treatment did not significantly affect the specific rate of COD removal in a biological treatment. When ozone oxidation followed biological treatment, the extent of COD removal by ozone oxidation was greater compared to that of biologically-treated wastewater for a shorter time. Taken together, it was decided that the biological treatment time could be reduced if the treatment processes of concern will be properly arranged.

Key Words : Ozone, Petrochemical Wastewater, Biological Treatment

1. 서론

최근 고도처리의 한 방법으로 오존 산화를 이용한 다양한 수처리 방법이 활발히 연구되고 있다. 대표적으로 오존 산화/활성탄흡착 복합공정이 상수원 오염으로 인한 염소 소독의 문제점을 해결할 수 있는 방법으로 제시되어 신규 정수장에 설치되고 있으며, 산업폐수, 매립지 침출수 등의 난분해성 폐수를 처리하기 위한 방법으로도 오존 산화를 비롯한 화학적 산화 공정이 연구되고 있다.^{1,2)} 이는 오존이 강력한 산화력을 가지고 있어 이론적으로 유기물을 CO₂ 및 H₂O로 완전 분해할 수 있는 잠재력이 있고 부산물을 생성하지 않는 장점이 부각되고 있기 때문이다. 한편으로는 오존의 화학적 특성과 분해 메커니즘이 차츰 밝혀지면서 오존과 일부 유기물과의 반응이 선택적으로만 나타나거나 반응속도가 느리다는 단점도 알려지고 있다.³⁾ 오존에 의한 유기물의 산화 반응은 오존 자체의 산화력에 의해 일어나기도 하지만 최근에는 중간생성 물질인 OH 라디칼에 의한 산화력의 중요성이 좀 더 강조되고 있다. OH 라디칼의 생성을 보다 촉진하기 위한 방법으로는 오존 산화에 덧붙여서 과산화수소, UV 에너지를 추가로 투입하는 형태도 고급산화(Advanced Oxidation Process, AOP)

법의 일종으로 많은 관심을 끌고 있다.⁴⁻⁷⁾

오존 산화와 같은 화학적 산화법은 생물학적 처리만으로는 완벽한 처리가 어려운 폐수를 대상으로 주로 연구되어 왔는데, 예를 들어 침출수와 같이 난분해성 유기물 함량이 높은 폐수 처리에 화학적 산화와 생물학적 처리를 조합한 복합공정이 이용되었다. 또한 화학적 산화를 전처리로 거친 폐수를 생물학적 공정으로 처리하거나,⁴⁾ 생물학적 처리 이후에 펜톤 공정이나 오존 산화법을 후처리 공정으로 도입하는 등 다양한 형태로 연구되었으며 결국 생물학적 난분해성 성분을 화학적 산화에 의해 분해, 처리하는 개념이다.^{8,9)} 본 연구에서는 COD 농도가 비교적 낮고 생물학적으로 처리되고 있는 석유화학 폐수를 대상으로 화학적 산화, 그 중에서도 오존 산화가 생물학적 처리 시간을 단축하는 수단으로서 효율적인지 검토하였다. 연구 대상 폐수는 고분자 중합 반응기에서 배출되는 폐수로서 기존 폐수처리장에서 호기성 생물학적 처리에 의해서 COD를 제거, 공정수로 재이용하고 있는 폐수이다. 본 연구에서는 이를 대상으로 생물학적 처리, 오존 산화 처리, 생물학적 처리/오존 산화의 복합 처리 결과를 각각 비교하였으며, 오존 산화가 어느 정도 효율적인지, 복합 공정에서 처리 시간을 단축시킬 수 있는지 가능성을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 장치

[†] Corresponding author

E-mail: ikyoo@uou2.ulsan.ac.kr

Tel: 052-259-2251

Fax: 052-259-1689

오존산화 장치는 500 mL pyrex 반응기에 산기관을 설치하고 오존 발생기에서 발생된 오존 가스가 산기관을 통해 반응기로 주입되도록 하였다. 미반응된 배출 오존은 후드 안에서 2% KI 용액에 흡수시켜 처리하였다. 오존 발생기는 캐나다 AZCO 사에서 제작된 소형 제품(model #: HTU500ACE)으로 건조 공기를 이용하여 방전식으로 오존을 발생시켰다. 오존 발생기는 공기 유입량이 고정된 상태에서 가변토출 조절기에 의해 10단계로 오존 발생량이 조절되도록 설계되었으며, 본 연구에서는 2단계로 일정하게 부하를 고정시키고 반응기에서 폐수와 접촉시간을 조절하는 방법으로 실험하였다. 실험에 앞서 오존 발생기의 성능을 확인하기 위하여 시간에 따라 발생하는 오존의 양을 측정하여 결과 약 1.2 mgO₃/min의 생성능을 나타내었다. 각각의 오존 산화 실험에서 반응기에 투입된 폐수의 양은 200 mL로 고정시키고 1.2 mgO₃/min의 생성능을 기준으로 일정한 시간동안 오존 발생기를 가동시켜 반응기에 주입되는 오존량을 조절하였다.

생물학적 처리 실험은 35°C, 120 rpm으로 유지되는 진탕 배양기에서 플라스크를 이용한 회분식 처리 방법으로 수행되었다. 1 L 플라스크에 발포 폴리우레탄 담체를 적당량 넣고(약 4 mL 부피의 직육면체 모양) 대상 폐수에 슬러지를 적응시킨 후 실험을 시작하였다. 각각의 실험은 복수의 플라스크에 동일한 부피의 담체를 넣고 실시하였으며, 실험에 따라 2-3개의 플라스크에서 얻은 결과를 평균하였다.

2.2. 폐수 및 분석방법

사용한 원폐수는 고분자 중합 반응기의 배출수를 1차 침전지에서 침전시킨 폐수로서 COD_{Cr} 기준으로 약 70-80 mg/L, BOD 기준으로 25-30 mg/L, SS 10 mg/L 내외였으며, 질소 농도는 15-20 mgN/L로 측정되었다. 또한 정성 분석 결과는 PVA(poly vinyl alcohol) 4.5-10 mg/L, 유기과산화물로 neodecanoate 류, PVC 안정제인 benzene acid 류가 약간 검출되었다. 생물학적 처리 실험에서는 이와 같은 조성의 원폐수 혹은 원폐수를 오존 산화에 의해 전처리한 폐수를 각각 이용하였다. COD는 측정 kit(HACH Co., DR-4000)를 이용하여 COD_{Cr} 농도로서 측정하였으며, 간헐적으로 TOC 농도와 비교, 확인하였다(TOC-5000A, Shimadzu Co.).

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존 산화에 의한 COD 제거

Fig. 1은 75-80 mgCOD/L 농도의 원폐수를 생물학적 처리 없이 오존 산화에 의해서만 처리했을 때, 오존 산화 반응기에서 오존과의 접촉시간에 따른 COD 감소 곡선을 나타낸 것이다. Fig. 1의 실험에 앞서 오존 발생기의 부하를 변화시켜 6-25 mg O₃/L · min 범위에서 변화시켜 가며 COD 감소 곡선을 관찰해보았으나 오존 부하의 변화와 COD 감소율은 큰 상관관계를 보이지 않았다. 이는 반응기의 폐수 부피를 200 mL로 유지한 상태에서 오존 주입 속도를 증가시킨다고 하더라도 과량의 오존이 폐수와 산화 반응에 이용되지 못하

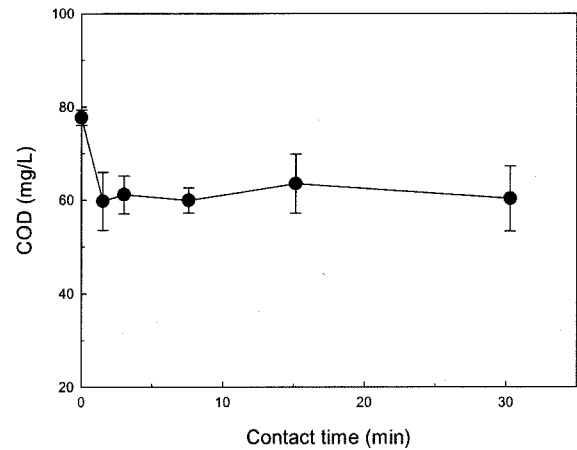


Fig. 1. Variation of COD according to the retention time in ozone contactor.

고 배출되기 때문이라고 판단된다. 따라서 오존 산화에 의한 COD 제거 효과를 알아보기 위한 Fig. 1의 실험에서는 오존 부하를 약 6 mg O₃/L · min로 고정시키고 반응기에서 폐수와 접촉시간을 30분까지 연장해가며 실험한 결과이다. 4번의 실험값을 평균한 결과, 약간의 편차는 있었지만 대체로 1-2분 내에 오존에 의해 산화될 수 있는 유기물은 모두 제거되는 것으로 보인다. COD 제거의 경우 약 10-25 mgCOD/L 정도가 오존 산화에 의해 감소되었으며 접촉 시간을 30분까지 연장하더라도 더 이상의 COD 감소 효과는 크지 않았다. 실험에서 이용한 대상 폐수의 COD는 약 76-82 mg/L 정도로 오존 산화에 의해 평균적으로 60 mg/L 내외까지 제거할 수 있었으며, 그 이하의 COD는 오존 산화에 의해서는 제거되지 않는 것으로 나타났다. 이를 오존 투입량과 비교해보면 약 10 mg O₃/L 정도의 오존 주입에 의해 10-25 mgCOD/L의 COD를 제거하는 것으로 나타났다. COD가 더 이상 감소되지 못하는 이유는, 실험에 사용된 폐수의 COD가 비교적 낮아 유기물의 양 자체가 적은데다 다양한 분자량의 중합고분자 잔류물 및 중합 첨가물이 폐수의 주 성분이므로 오존 산화에 의해 분해될 수 있는 유기물의 종류가 한정되기 때문일 것이다. 정성 분석에서는 PVA가 약 1-2 mg/L, 질소가 3-6 mg/L 정도 산화되는 것으로 나타났으며, 고분자 중합 잔류물들의 산화 특성을 정성 분석으로 나타내기는 어려웠다. 본 실험에서 얻은 중요한 사실은 비록 오존 산화에 의해서 제거될 수 있는 COD는 전체 COD의 약 15-25% 정도이지만, 1-3분 정도의 짧은 접촉시간에 의해 COD를 제거할 수 있었다는 점이다. 이를 비 COD 감소율로 계산해보는다면(실험 샘플에 따라 편차가 크게 나타나는 하지만) 최소 200 mgCOD/L · h의 속도로 계산된다.

3.2. 생물학적 처리에 의한 COD 제거

본 연구의 대상 폐수는 고정화 담체를 이용한 호기성 생물학적 처리 및 침전조를 거쳐 COD를 80 mg/L에서 30 mg/L 내외로 낮추고 후단에 여과, 이온교환 등의 복합 처리를 거쳐 COD 농도를 10-20 mg/L까지 더욱 감소시키는 공정으

로 처리되고 있었으며, 처리된 폐수를 다시 공정수로 재이용하는 zero discharge 시스템으로서 운영되고 있다. 생물학적 처리만 놓고 본다면 유입수의 농도가 BOD 기준으로는 25-30 mg BOD/L 내외로 매우 낮아 폭기조에서의 미생물 수율 및 성장속도가 낮게 유지될 수밖에 없다. 따라서 폭기조의 효율은 낮게 유지되는데, 이는 통상적인 하수 처리장 폭기조의 유입수 및 방류수 BOD 농도가 각각 70-120 mg/L, 15-25 mg/L 정도라는 점에 비추어 보면 상당히 낮은 농도 범위라고 할 수 있다. 그러나 일정량의 COD를 기존의 생물학적 처리시설로 처리할 수 있고, 생물학적 처리에 의한 COD 제거로 후단의 여과, 이온교환 처리에 발생하는 부하를 감소시키는 의미가 크다. 본 연구에서는 기존의 생물학적 처리 시스템을 유지하면서도 폐수의 부하 변동 및 증설에 대비한 효율 개선책의 일환으로 생물학적 처리에 화학적 산화를 도입하여 개선점을 찾으려는 연구이다. 오존 산화 및 생물학적 산화의 복합 처리에 앞서 우선 대상 폐수의 시간에 따른 생물학적 처리 특성을 확인하기 위해 플라스크 배양에 의해 회분식으로 폐수를 처리해보았다. 실험방법에 기술한 바와 같이 슬러지 및 담체를 투입하여 해당 폐수를 반복 회분식으로 주기적으로 교체하면서 3-4주간 미생물을 적응시킨 후 data를 얻기 위한 실험을 실시하였다. Fig. 2는 2개의 플라스크를 이용한 생물학적 처리 결과를 평균한 값이다. 초기 2시간 동안의 COD 제거 속도가 상대적으로 매우 크고 그 이후에 COD가 대체로 40-50 mg/L 이하로 낮아지면서 COD 제거 속도(specific decrease rate of COD)는 급격히 감소하였다. 초기 2시간 동안의 COD 감소 속도는 대체로 10-15 mg/L · h 정도이지만 이후에는 2-4 mg/L · h로 감소되어 그 차이가 매우 크게 나타났다. 이는 고분자 폐수 중에 포함된 유기물 중에서 성분 별로 생물 분해속도의 차이가 다양하게 분포함을 의미하고 또한, 유기물 농도가 점차 낮아짐에 따라 포화상수(Monod 식에서 K_s 값)에 보다 가까워지기 때문에 기질 분해속도가 감소하는 복합적인 효과에 의한 것으로 판단된다. 후반부에 처리속도가 급격히 감소하긴 하지만 오존 산화에 대해서는 폐수의 COD가 30 mg/L 내외까지 감소되었으며 BOD는 10 mg/L 이하로, PVA 농도는 1-1.5 mg/L 범위까지 감소되었다.

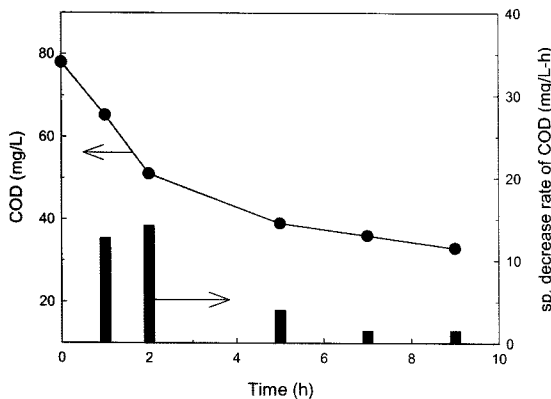


Fig. 2. Variation of COD and specific decrease rate of COD in a biological treatment of petrochemical wastewater.

3.3. 오존산화 및 생물학적 복합처리에 의한 COD 제거

생물학적 처리에 의해 폐수의 COD를 30 mg/L까지 제거할 수 있었으나 낮은 COD 범위에서 처리속도가 감소하는 문제가 있고, 오존 산화는 순간적인 COD 제거속도는 빠르지만 60 mg/L 이하에서의 COD 제거 효율이 낮게 나타났다. 따라서 생물학적 처리와 오존 산화를 적절히 연계하여 생물학적 처리시간을 단축시킬 수 있는지 가능성을 검토하였다. Fig. 3은 오존 산화에 의해 전처리를 한 1차 처리수와, 전처리하지 않은 원폐수에 대해 동일한 조건의 생물학적 처리를 했을 때, 각각 2개 플라스크의 실험 결과에 대한 평균값이다. Fig. 1, 2에서 이용했던 폐수에 비해서 현장 조업 조건이 달라져 대상 폐수의 초기 COD 값은 70 mg/L 내외로 약 8-10 mg/L 정도 낮게 나타났다. 오존 산화 전처리에 의해 감소한 COD의 농도도 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 약 7-8 mg/L 내외로 Fig. 1의 COD 감소량에 비해 낮았으나, 오존 산화 후의 최종 COD는 60 mg/L를 약간 초과하는 정도로 Fig. 1과 비슷한 범위를 보였다. 결국 앞의 실험과 마찬가지로 폐수 중에 약 60 mg/L의 COD를 차지하는 성분은 오존만으로는 산화되기 어려운 성분임을 재확인하였고, 결국 생물학적 산화와 연계해야만 COD를 낮은 범위로 감소시킬 수 있었다. COD 감소 속도를 보면 초기 1시간 동안의 COD 제거 속도는 오존 처리를 한 폐수가 더 낮았으나, 이후에는 5-6 mg/L · h로 비슷하게 유지되었다. 이는 본 연구의 대상 폐수에서 오존으로 일정한 양의 COD를 산화, 제거할 수는 있었으나, 폐수 성상의 변화를 유발시켜 생물 분해성이 향상되는 효과는 미약했음을 뜻한다. 오존 산화에 의해서는 앞에서 언급한 바와 같이 고분자 중합 잔류물의 산화, PVA 및 질소의 산화가 일어났는데, 이로 인해 오존 처리한 폐수의 초기 1시간의 COD 감소 속도가 원폐수에 비해 낮게 나타나는 것으로 판단되었다. 그러나 그 이후에도 COD 농도가 원폐수에 비해 조금씩 낮게 나타난 이유는 생물학적 처리가 어려운 성분, 예를 들어 중분자량의 고분자 중합 잔류물 등이 오존 산화에 의해 일부 제거되었기 때문으로 추측된다. 오존 산화에 의한 생물 분해성의 향상에 대해서는 연구자 별로 조금씩 다른 결론을 내리고 있다. 예를 들어 Wu 등⁹⁾의 연구에서는 침출수의 전오존 처리에 의해 BOD₅/COD 비가 증가되었으며

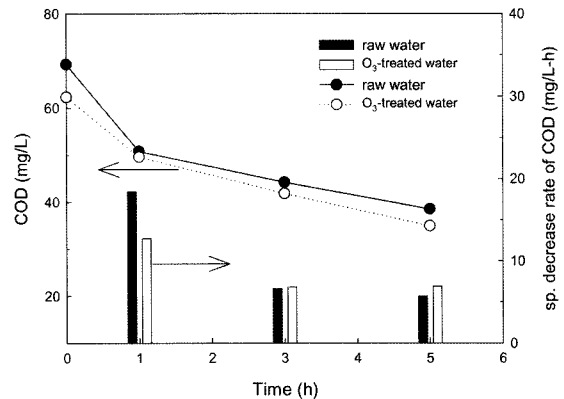


Fig. 3. Comparison of biological COD removals between raw wastewater and ozone-treated wastewater.

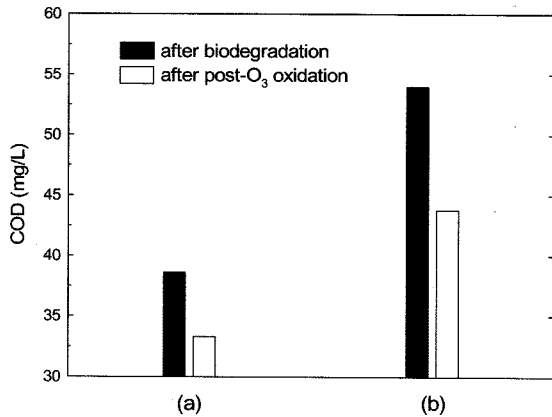


Fig. 4. Removal of COD by integrated treatment of biodegradation and post-ozone oxidation, (a) 5 h biodegradation + 1.5 min ozone-oxidation (b) 2 h biodegradation + 1.5 min ozone-oxidation.

저분자화로 인해 생분해도 향상 효과를 가져온다고 하였으나, Medley 등¹⁰⁾의 연구에서는 난분해성 유기물을 처리한다고 해서 모두 생분해도가 향상되는 것은 아니어서 유기물별로 확인이 필요하다고 하였다. Fig. 3에서와 같이 5시간의 생물학적 처리 후에 측정된 COD 농도는 오존에 의해 전처리를 한 폐수의 경우 처리하지 않은 원폐수에 비해 대체로 2-6 mg/L 정도 낮게 측정되었다.

COD가 높은 범위에서 생물학적 처리 효율이 증가하기 때문에 이번에는 오존 산화를 생물학적 처리 후에 적용해보았다. Fig. 4는 일정한 시간의 생물학적 처리 후에 오존 산화를 시도하여 오존 산화 전후의 COD 농도를 각각 측정한 결과이다. 2시간의 생물학적 처리후 오존 산화에 의한 COD 감소량이 5시간 처리 후의 오존 산화에 비해 크게 나타났으나, 5시간 생물학적 처리 후 40 mg/L 이하의 COD 농도에서도 오존 처리로 5-7 mg/L의 COD를 제거할 수 있었다. 이는 앞에서 오존 단독 산화에 의해서 COD를 더 이상 제거할 수 없었던 점에 비추어보면, 폐수에 처음부터 포함되어 있던 생물학적 난분해성 성분이 오존에 의해 산화되었다기보다는, 생물학적 분해 활성에 의해 새로 생성된 유기물 성분이 오존에 의해 추가로 산화됨에 따라 나타난 현상으로 보인다. 즉, 생물학적 처리 속도가 시간에 따라 빠르게 감소하므로 효율을 최대화하기 위해서는 전처리보다는 후처리로 오존 산화를 도입하는 것이 바람직해 보인다.

4. 결론

COD_c 기준으로 70~80 mg/L 내외의 석유화학 폐수(고분자중합 반응기 배출수)를 30 mg/L 내외로 낮추기 위한 생물학적 처리 공정에서는 COD 농도가 낮을수록 처리 속도가 감소하는 단점이 있었다. 따라서 전체 생물학적 처리 시간이 장기화되는 점을 보완하기 위해 오존 산화와 생물학적 분해의 복합 처리를 검토하였다. 6시간 이상의 단독 생물학적 처리에서는 COD 농도가 30 mg/L까지 서서히 감소하였다. 반면에 오존 산화 처리에서는 2-3분 정도의 짧은 접촉 시간동안

60 mg/L까지 COD가 빠르게 감소하였으나 그 이하로의 COD 농도 제거는 일어나지 않았다. 원폐수에 비해서 전오존 처리를 거친 폐수의 생분해성이 특별히 향상되지는 않았으며, 생물학적 처리 후에 2-3분 정도의 후오존 처리에서는 일정 농도의 COD를 효율적으로 제거할 수 있었다. 따라서 처리 목표 COD의 범위에 따라 생물학적 처리 시간을 적절히 조절하고 2-3분 정도의 짧은 후오존 처리를 병행한다면, 효율적으로 저 농도의 COD를 제거하여 단독 생물학적 처리에 비해 처리시간을 단축시킬 수 있을 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 교육인적자원부 지방대학혁신역량강화사업 및 한화석유화학(주)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. 최은혜, 김계월, 김석규, 이동석, “활성탄 흡착, 오존 단독, 그리고 오존/활성탄 혼합 공정에서 부식산의 분해 특성,” 대한환경공학회지, **27**(9), 989~994(2005).
2. 정승현, 정병곤, “오존 산화가 매립지 침출수내 용존성 유기화합물의 생분해도에 미치는 영향,” 한국물환경학회지, **21**(1), 1~6(2005).
3. 강준원, “오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구(I),” 대한환경공학회지, **15**(2), 501~510(1993).
4. Adams, C. D., Scanlan, P. A., Secrist, N. D., “Oxidation and biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using hydrogen peroxide and ozone,” *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1812~1818(1994).
5. Pera-Titus, M., Garcia-Molina, V., Banos, M. A., Giménez, J., Esplugas, S., “Degradation of chlorophenols by of advanced oxidation processes : a general review,” *Applied Catalysis B: Environ.*, **47**, 219~256(2004).
6. Santiago E., Jaime G., Sandra C., Esther P., Miguel R., “Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation,” *Water Res.*, **36**, 1034~1042(2002).
7. Shu, J. H., Mohseni, M., “A study on the relationship between biodegradability enhancement of 1,4-dioxane using ozone and hydrogen peroxide,” *Water Res.*, **38**, 2596~2604(2004).
8. 신항식, 임재림, “고급 산화법을 이용한 Trichloroethylene 함유 폐수의 처리(I) (O₃/High pH, O₃/H₂O₂ 처리 중심으로),” 대한환경공학회지, **17**(11), 1079~1088(1995).
9. Wu, J. J., Wu, C-C., Ma, H-W., Chang, C-C., “Treatment of landfill leachate by ozone-based advanced oxidation processes,” *Chemosphere*, **54**, 997~1003(2004).
10. Medley, D. R., Stover, E. L., “Effects of ozone on the biodegradability of biorefractory pollutants,” *J. WPCF*, **55**(5), 489~494(1983).