

방전시스템(Discharged Water Generator)을 이용한 난분해성 물질의 생분해능 향상에 관한 연구

Enhancement of biodegradability of the Refractory Organic Substances in Aqueous Solution with Discharged Water Generating (DWG) System

여인호* · 류승민 · 박희경

Inho Yeo* · Seung Min Ryu · Heekyung Park

한국과학기술원 건설 및 환경공학과

(2005년 10월 13일 논문 접수: 2005년 12월 20일 최종 수정논문 채택)

Abstract

Innovated technique to oxidize pollutants has been developed. The technique for this study uses plasma discharge in 2-phase (Air-Water) and is called Discharged Water Generating (DWG) system. It produces electric arc which generates not only the physical decomposing power against the pollutants but also oxidants to sterilize pollutants depending on the inlet gas species. These physical and chemical products play an important role in COD decrease and biodegradability enhancement. The enhancement of biodegradability for the refractory organic substances in aqueous solution was estimated in this study. Argon discharge reduced NBDCOD of EDTA from 58.7mg/L to 38.8mg/L, but oxygen discharge and ozonation reduced it to 37.74mg/L and 38.73mg/L respectively. Furthermore, Argon discharge changed 1181mg/L of NBDCOD of dye effluent into 606mg/L but oxygen discharge and ozonation changed it into 888mg/L and 790mg/L respectively.

Key words: Biodegradability, Refractory Organic Substance, EDTA, Discharged Water Generator, ozone

주제어: 생분해능, 난분해성 물질, EDTA, 플라즈마 방전시스템, 오존

1. 서론

최근 세계적으로 산업화가 이루어지면서 난분해성 유기물에 대한 생산이 많아지고 있다. 난분해성 유기물에 대한 처리를 위해 펜톤 산화, 오존산화, 초음파,

전자선 조사 등이 연구되고 있는데, 이(1996) 등은 침출수 처리 시 펜톤산화에 의해 약 68%의 COD 제거와 61%의 TOC 제거 및 92%의 색도제거가 가능하고 BOD/COD가 0.1에서 0.58로 향상된다고 하였다. 김(1998) 등은 오존산화에 의한 매립지 침출수의 처리에서 30% 이상의 COD 제거율을 보였고 자외선

*Corresponding author Tel: 82-42-869-5660, FAX: +82-42-862-8932, E-mail: yeoin2004@kaist.ac.kr (Yeo, I.H.)

을 조사할 경우 60%이상의 COD 제거가 가능하다고 하였다. 김(1999) 등은 난분해성 유기물 중 TCE, 벤젠, 2-4DCP 등의 분해실험에서 초음파를 사용할 경우 90% 이상의 제거가 가능함을 밝히고 있다. 배(1998)는 난분해성 유기물이 전자선에 의해 작게 조각됨을 발표하였고 이는 생분해능의 향상이 가능함을 나타내고 있다. 또한 전자선 조사를 이용한 매립지 침출수의 난분해성 물질의 분해능 향상에 대해서도 언급하였다.

강력한 산화제로서 우수한 COD 제거효율 및 생분해능 향상율을 나타내는 오존처리의 경우 여러 난분해성 물질의 제거에 폭 넓게 사용되고 있으나, Song(1996) 등은 브롬화 산화물 등의 소독부산물 생성 가능성이 있다고 하였고, 강(1999) 등은 오존처리 후단에 바로 생물학적 처리 공정을 도입할 경우 오존에 의해 미생물의 활성이 억제 될 수도 있으므로 잔존오존을 없애기 위한 Storage Tank 등의 후속공정이 필요하다고 하였다.

본 연구에서는 이러한 소독부산물의 생성이 없고 이 후의 생물학적 공정에서도 부정적 영향이 없는 난분해성 유기물의 생분해능 향상장치로서 방전시스템에 대해서 연구하고자 한다.

2. 연구방법

먼저 증류수를 오존처리, 아르곤 방전처리 및 산소 방전처리를 하여 발생된 오존농도를 측정하여, 각 장치의 분해 반응 원리를 검토하였다. 이 후 난분해성 물질인 EDTA, 염색폐수를 대상으로 선정하여, 방전

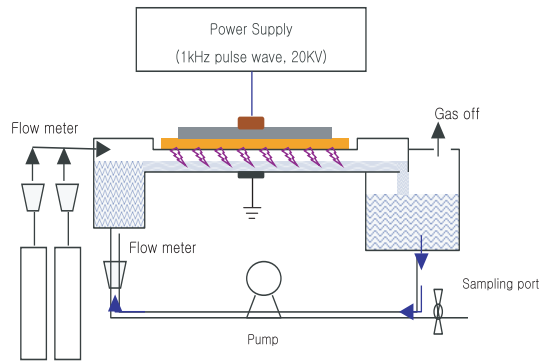


Fig. 1. Apparatus of DWG system.

시스템을 이용한 아르곤 및 산소 방전처리와 오존발생기를 이용한 오존처리를 하여 세 가지 물질들의 생분해능 향상 정도를 비교 측정하였다. 각 실험결과는 3번씩 측정된 결과의 평균값으로 나타내었다.

2.1. 실험장치

플라즈마는 물질의 제4상태로 전자, 음이온, 양이온 등이 결합된 가스의 방전상태를 말한다. 류(2004)는 플라즈마 방전시스템에서 대기 중에 번개가 칠 때 질소성분 및 오존성분이 만들어지는 것과 유사한 현상을 관찰할 수 있다고 하였다.

Fig. 1은 방전시스템의 모식도이다. 산소와 아르곤과 같은 특정 공기와 연결된 상태에서 20°C, 1.8L의 탈 이온수는 펌프에 의해서 순환되고 투입된 공기는 순환되는 용액과 자연스럽게 방전 반응을 일으킨다. 공기층의 두께는 방전이 가장 양호하게 생성되는 5mm를 유지한다. 20kV, 20mA, 1.0kHz 펄스파를 이

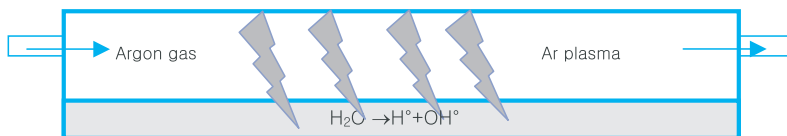


Fig. 2. Ar gas discharge reaction with water.

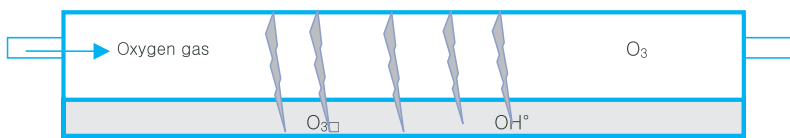


Fig. 3. O₂ gas discharge reaction with water.

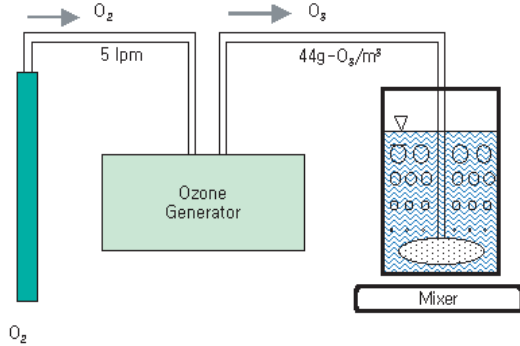


Fig. 4. Apparatus of traditional ozone diffusing system.

용한 플라즈마 방전에 의해 플라즈마 물질 및 오존등이 방전기 내부 대기 중에 생성되고, 이 성분이 플라즈마의 압력에 의해 수체에 용존 되면서 높은 산화력을 가진 오존 및, OH* 등을 생성하게 된다.

Fig. 2와 같이 아르곤 가스는 불활성 기체이지만 방전자체를 매우 활성화시키는 특징이 있으므로 두꺼운 방전의 물리적인 충돌에너지에 의해서 난분해성 물질을 분해 시킬 수 있다.

Fig. 3은 산소 방전두께가 아르곤 방전보다 훨씬 작음을 보여준다. 비록 물리적인 충돌에너지는 방전 크기 만큼 작아지게 되지만, 산소는 아르곤과 달리 활성 기체이기 때문에 방전시 용액 내에 오존 및 OH*과 같은 산화제를 발생시킬 수 있다.

Fig. 4는 오존 발생 시스템의 모습을 보여준다. 방전수와 비교실험을 위해 전형적인 오존 용존 시스템을 제작하여 실험에 적용하였다. 방전수와 생산량

을 동일하게 하기 위해 1.8L의 탈이온수에 폭기된 오존수를 사용하였다. Fig. 2와 같이 순산소가 2lpm의 유량으로 코로나 오존 발생장치에 유입되면 44g/m³의 오존이 발생되고 20°C, 1.8L의 탈이온수에서 교반에 의해 용존 되어 오존수를 만든다.

2.2. 실험 재료

Table 1은 대상 물질의 조성을 보여준다. 모든 대상 물질들은 GF/C(Dia. 4.7cm, pore size 1.2um)로 불용 물질들을 걸러내고 NaOH과 H₂SO₄를 이용하여 pH 7로 조정하였고 Orion 720A 이용하여 pH를 측정하였다.

각각의 고도산화처리에서 발생된 오존의 농도는 KI titration method로 측정하였다. 오존이 발생된 용액에 KI를 2% 투입하여 교반하면 요오드 분자가 생성되어 용액이 노란색으로 변한다. 이 용액을 티오황산나트륨으로 적정하여 노란색이 무색으로 될 때까지 사용된 티오황산나트륨의 양으로 오존농도를 대신 할 수 있다. 오존 1몰당 2몰의 티오황산나트륨이 반응하므로 1mg의 오존에 대해 티오황산나트륨은 6.58mg의 양이 필요하다. 적정할 때 0.1N의 티오황산나트륨을 사용하면 1ml의 티오황산나트륨은 15.8mg의 질량을 갖게 되어 2.4g의 오존과 반응하게 된다. 따라서 용존오존의 농도는 (티오황산나트륨 부피(ml)*티오황산나트륨의 N농도*24)/샘플의 부피(L) 공식을 이용하여 계산하였다.

직접적인 생분해능 평가를 위해 BOD5/COD, BOD5/DOC, UV254, UV280 등을 표준시험법에 의거하여 측정하였다. BOD5는 300mL의 BOD bottle에 충분히 폭기한 방전수 및 미처리수에 희석수를 적당 비율만큼 섞고 희석수를 Blank로 준비 한 후 0.01mL의 활성슬러지 미생물을 주입하고 초기 DO와 5일 후의 DO를 측정하여 결과를 산출하였고 COD는 표준시험법에 의거 측정하였다. DO는 미생물 호흡률 측정기(AER-200, Challenge Environmental System, Inc., Arkansas, USA)를 이용하여 측정하였다.

DOC(Dissolved Organic Carbon)는 0.45µm의 membrane filter로 여과 한 후 TOC analyzer (Dohrmann DC-180)를 이용하여 DC(Dissolved Carbon)와 DIC(Dissolved Inorganic Carbon)를 측정 한 후 그 차를 DOC로 계산하였다.

Table. 1. The characteristics of the target solution

EDTA : Junsei Chemical Co., LTD		
EDTA (w=180)	292.25mg/L	
mineral buffer solution	1mL/L	
* mineral buffer solution		
a. Phosphate buffer solution	KH ₂ PO ₄	8.5g/l
	K ₂ HPO ₄	21.75g/l
	Na ₂ HPO ₄ *7H ₂ O	33.4g/l
	NH ₄ Cl	1.7g/l
b. Magnesium sulfate solution	MgSO ₄ 7H ₂ O	22.5g/l
c. Calcium chloride solution	CaCl ₂	27.5g/l
d. Ferric chloride solution	FeCl ₃ *6H ₂ O	0.25g/l
e. Sodium sulfite solution	Na ₂ SO ₃	1.575g/l

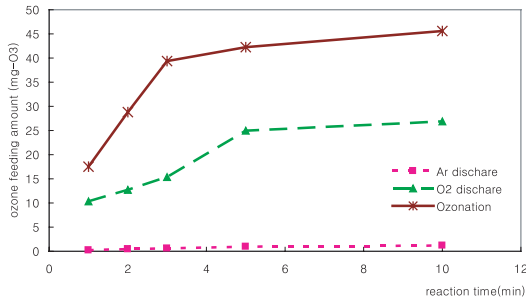


Fig. 5. O₃ production by each AOP.

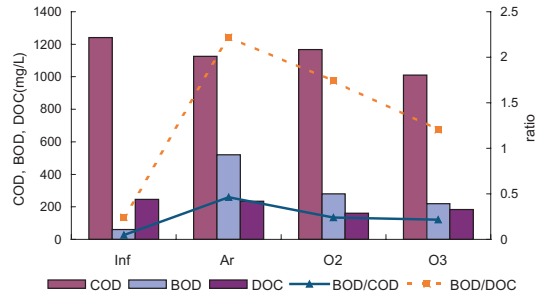


Fig. 6. The biodegradability of Dye wastewater By each AOP.

3. 실험 결과

3. 1. 각각의 고도산화처리에서 발생된 오존농도

Fig. 5에서는 각각의 고도산화처리에 따른 오존의 발생 정도를 나타내고 있다. 10분 동안의 아르곤 방전처리 경우 오존은 1ppm 미만으로 거의 나타나지 않고 있다. 즉 오존과 같은 산화제를 발생시키지 않는다고 할 수 있으므로 방전자체의 물리적인 분해능이 가장 중요한 분해 요소라고 할 수 있다.

산소 방전처리와 오존처리의 경우 아르곤 방전처리보다 오존 발생이 현저히 증가하였다. 10분간의 반응 시간 동안 각각 24ppm, 46ppm의 오존이 발생되었는데, 이는 산소 방전처리의 경우 비록 오존 발생 농도가 오존처리 보다는 적지만, 오존발생으로 인한 화학적 분해능과 비교적 얇은 두께의 방전에 의한 물리적 분해능이 동시에 존재하는 것을 의미한다. 오존처리의 경우는 높은 농도의 오존의 화학적 산화력이 분해 요소라고 할 수 있다.

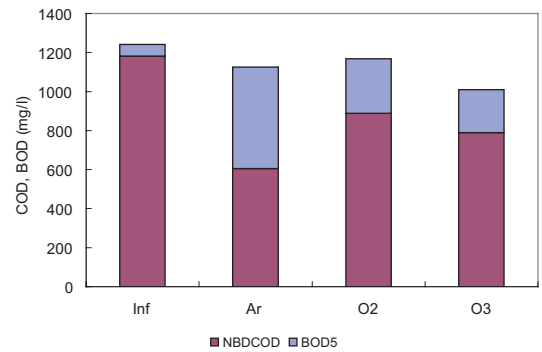


Fig. 7. NDBCOD of Dye wastewater By each AOP.

3. 2. 각각의 고도산화처리에 대한 염색폐수 생분해능 향상정도

Table 2에서 COD 감소율은 오존처리(18.61%)가 가장 높았지만 각각의 고도산화처리 반응 이후의 BOD5는 아르곤 방전처리(520ppm)가 산소 방전처리(280ppm) 및 오존처리(220ppm)보다 월등히 높은 것으로 나타난다. 결국 BDCOD(BOD5)값은 미생물

Table 2. The COD, BOD5, biodegradability and NDBCOD results of Dye wastewater

	initial	Ar discharge	O ₂ discharge	O ₃ treatment
COD(mg/l)	1241.00	1126.00	1168.00	1010.00
BOD5(mg/l)	60.00	520.00	280.00	220.00
DOC(mg/l)	246.80	234.10	160.90	182.70
UV254	1.69	1.51	0.54	0.67
BOD/COD	0.05	0.46	0.24	0.22
BOD/DOC	0.24	2.22	1.74	1.20
NDBCOD	1181.00	606.00	888.00	790.00
COD 제거율	0.00%	9.27%	5.88%	18.61%
DOC 제거율	0.00%	5.15%	34.81%	25.97%
Estimated total COD제거율	4.83%	51.17%	28.44%	36.34%

의 생분해로 인해 제거됨으로 인해서 생분해능은 아르곤 방전처리가 오존처리보다 더 높게 나타날 수 있었다.

고도산화처리를 거친 후 초기 COD값은 무기질화를 통하여 감소하게 된다. 이 후 생분해 가능한 BDCOD와 생분해 불가능한 NBDCOD로 나뉘어 지는데, BDCOD는 미생물에 의해 제거되는 BOD₅를 의미하고 NBDCOD는 생분해 후에도 최종적으로 잔류하는 COD를 말한다.

Estimated total COD 제거율은 COD 초기값에 대해서 무기질화와 미생물에 의한 생분해 모든 공정에 의해 제거가 예상되는 COD의 비율이다. 실제로 BDCOD가 미생물에 의해 제거되는지 알 수 있으려면 고도산화처리 이 후 BAC 등의 후속 공정이 필요하므로 이 값은 실제 실험한 데이터가 아닌 예측되는 값이라고 할 수 있겠다. 아르곤 가스 방전처리가 51.17%로써 산소가스 방전처리(28.44%), 및 오존처리(36.34%)보다 효과가 있을 것으로 추측된다.

생분해능 향상 정도는 아르곤을 방전 시켰을 때가 가장 효율이 좋았다. 즉 COD의 경우 오존의 산화작용이 아르곤 방전의 물리적 분해능 보다 더 큰 영향을 끼쳤다고 할 수 있고, BOD₅의 경우는 방전의 물리적 분해능이 더 높은 효과가 있음을 보여준다. 이는 염색폐수의 생분해능은 COD 감소보다 BOD₅ 증가에 의해 더 많은 영향을 받는 것을 의미한다.

Fig. 6에서는 아르곤 방전처리 된 용액이 생분해능 향상정도가 가장 높음을 알 수 있다. 여기서 아르곤 방전처리 된 염색 폐수는 초기 상태 보다 9.2배 정도 향상된 생분해능(BOD₅/COD) 값을 보여준다. 산소 방전처리와 오존처리는 초기 상태보다 각각 4.8배,

4.4배 정도 향상 되었다.

Fig. 7에서는 아르곤 방전처리는 초기 상태 보다 10.6배의 NBDCOD 감소 효과와 각각 산소 방전처리 및 오존처리보다 1.8배와 1.4배의 NBDCOD 감소 효과가 있었다.

3.3. 각각의 고도산화처리에 대한 EDTA의 생분해능 향상정도

Table 3에서 COD 제거율의 경우 산소 방전처리와 오존처리가 아르곤 방전처리보다 약 2.3배 정도 높았다. 반대로 BOD₅는 아르곤 방전처리가 다른 처리보다 효율이 좋음을 알 수 있다.

Fig. 8은 아르곤 방전처리와 다른 고도산화처리의 생분해능(BOD₅/COD)이 거의 차이가 없음을 보여주고 있다.

Fig. 9에서 각각의 고도산화처리를 한 후 최종적으로 남아 있는 NBDCOD는 모든 반응에서 초기값 보다 약 20ppm 정도 줄었으며, 각각의 반응에 대한

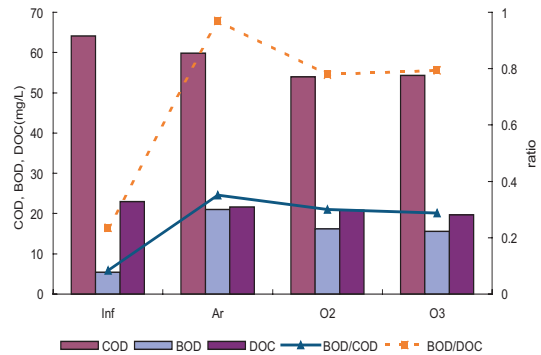


Fig. 8. The biodegradability of EDTA By each AOP.

Table 3. The COD, BOD₅, biodegradability and NBDCOD results of EDTA solution

	initial	Ar discharge	O ₂ discharge	O ₃ treatment
COD(mg/l)	64.10	59.80	53.94	54.33
BOD ₅ (mg/l)	5.4	21	16.2	15.6
DOC(mg/l)	22.95	21.67	20.82	19.65
UV254	0.024858	0.03964	0.054223	0.14878
BOD/COD	0.08	0.35	0.30	0.29
BOD/DOC	0.24	0.97	0.78	0.79
NBDCOD	58.70	38.80	37.74	38.73
COD 제거율	0.00%	6.71%	15.85%	15.24%
DOC 제거율	0.00%	5.58%	9.28%	14.38%
Estimated total COD제거율	8.42%	39.47%	41.13%	39.58%

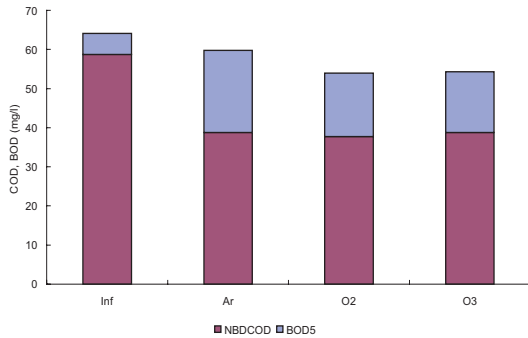


Fig. 9. NDBCOD of EDTA By each AOP.

Estimated total COD 제거율은 약 38ppm 정도로 비슷할 것이라 판단하였다.

4. 결론

플라즈마 방전시스템은 고도산화처리의 일종으로 난분해성 물질 중 염색폐수의 분해 및 생분해능 향상에 기여할 수 있다. 방전시스템으로의 유입가스를 아르곤 및 산소를 이용했을 경우와 기존의 오존발생기로 염색폐수, 및 EDTA를 같은 조건에서 처리했을 경우 각각 선택적인 결과를 나타냈으며, 아르곤 방전처리의 생분해능 향상율은 염색폐수에서 가장 효과적이었다.

EDTA의 경우 오존처리와 아르곤 및 산소 방전처리에 대해 생분해능 향상정도 및 Estimated total COD 제거율은 거의 비슷한 결과를 나타냈다.

염색폐수의 경우 아르곤 방전처리가 산소 방전처리나 오존처리보다 더 높은 생분해능 효율이 있는 것으로 보아 아르곤 방전의 물리적인 충돌분해 효과가 생분해능 향상에 긍정적인 영향을 끼쳤다고 할 수 있다.

1. EDTA를 아르곤 방전시키면 생분해능은 약 440% 증가하고 COD 및 DOC는 각각 7%, 6% 제거되고 생물혼합공정 운영시 약 39%의 이론적인 COD의 제거가 기대된다.

EDTA를 산소 방전시키면 생분해능은 약 380% 향상하고 COD 및 DOC는 각각 16%, 9% 제거되고 생물혼합공정 운영시 약 41%의 이론적인 COD의 제거

가 기대된다.

EDTA를 오존처리하면 생분해능은 약 360% 향상하고 COD 및 DOC는 각각 15%, 14% 제거되고 생물혼합공정 운영시 약 40%의 이론적인 COD의 제거가 기대된다.

2. 염색폐수를 아르곤 방전시키면 생분해능은 약 920% 향상되고 COD 및 DOC는 각각 9%, 5%였고, 생물공정 혼합시 약 51%의 이론적인 COD 제거가 기대된다.

염색폐수를 산소 방전시키면 생분해능은 약 480% 향상되고 COD 및 DOC는 각각 6%, 35% 제거되고 생물혼합공정 운영시 약 28%의 이론적인 COD의 제거가 기대된다.

염색폐수를 오존처리하면 생분해능은 약 440% 향상하고 COD 및 DOC는 각각 19%, 26% 제거되고 생물혼합공정 운영시 약 36%의 이론적인 COD의 제거가 기대된다.

참고문헌

- 강용태, 현길수 (1999) 고율의 미량오염물질 제거를 이취 생물활성탄 공정의 운영방법 개선, *한국수처리기술연구회*, 7(4), pp. 3-11.
- 김수명, 고경숙 (1998) H₂O₂/UV를 이용한 생물학적 난분해성 유기오염물의 산화적 분해, *대한환경공학회*, 20(10), pp. 1425-1434
- 류승민, 박희경, 이봉주 (2004) 2계면 플라즈마 방전시스템(DBD system)의 특징 및 소독제로서 방전수의 사용가능성에 대한 연구, *상하수도학회지*, 18, pp. 529-536.
- 모세영, 김만수, 장홍기, 이경재 (1999) 수용액 속의 난분해성 유기화합물의 초음파분해 특성, *대한환경공학회*, 21(4), pp. 739-752.
- 배병욱, 정의석, 김유리 (1998) 전자선 조사를 이용한 침출수의 난분해성 유기물 처리, *대한환경공학회*, 20(4), pp. 567-574.
- 이찬기, 허인량, 김영광 (1996) Fenton 산화를 이용한 단순 매립지 침출수의 난분해성 유기물과 색도의 제거, *대한환경공학회*, 18(1), pp. 43-54.
- Rengao Song, Chris Donohoe, Roger Minear, Paul Westerhoff, Kenan Ozekin and Gary Amy (1996) Empirical modelin of bromate formation during ozonation of Bromide-containing waters, *Water Research*, 30(5), pp. 1161-1168.
- Idil Arslan Alaton, Isil Akmehmet Balcioglu, Detlef W. Bahnemann (2002) Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: Comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A

- processes, *Water Research*, **36**(6), pp. 1143-1154.
9. J. Pinart, M. Smirdec, M.-E. Pinart, J.J. Aaron, Z. Benmansour, M. Goldman and A. Goldman (1996) Quantitative study of the formation of inorganic chemical species following corona discharge-I. Production of HNO_2 and HNO_3 in a composition- controlled, humid atmosphere, *Atmospheric environment*, **30**(4), pp. 129-132.
10. V. Camel, A. Bermond (1998) The use of ozone and associated oxidation processes in drinking water treatment, *Water Research*, **32**(3), pp. 3208-3222.
11. Yamazaki M., Sawaai T., Yamazaki L., and Kawaguchi, S. (1983) Combined r-Ray Irradiation-Activated Sludge Treatment of Humic Acid Sludge Treatment of Humic Acid Solution from Landfill Leachate, *Water Research*, **17**(12), pp. 1811-1814.