

## 食品工場廢水의 活性汚泥處理中 오존에 依한 酸化分解效果

康京壽\*, 崔永贊\*\*, 河礎桓\*\*\*, 宋大鎭\*\*\*

### The Effect of Oxidative Decomposition by Ozone during Activated Sludge Treatment on Waste Water from Food Industry

Kang Kyung-Soo\*, Choi Young-chan\*\*, Ha Jin-hwan\*\*\*, Song Dae-jin\*\*\*

#### ABSTRACT

For the increase of treatment efficiency when waste water which included residual chlorine was biologically treated with activated sludge, elimination efficiency of COD and change of transmittance by activated sludge method were examined after the treatment of residual chlorine with ozone of 100 volt and 10ℓ-air/min., 0.8g-O<sub>3</sub>/hr. in velocity. The results were as follows.

1) When the sample which included residual chlorine was treated with ozone of 0.8g-O<sub>3</sub>/hr., COD removal rate by the change of pH and ozonization time was more efficient than acidity solution of pH 3.2(20%) and alkaline solution of pH 12.0(10%). Since the COD removal rate become 35% after 50 minutes of ozonization time at neutral solution of pH 7.2.

2) After the residual chlorine included sample was treated with ozone for 50 minutes to make the F/M rate of 0.1kg · BOD/kg · MLSS, the sample was reacted with activated sludge for 3, 6, 9 and 15 hours. The 6 hours reaction gave 85.8% COD elimination which showed higher efficiency than 60.5% by Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> treatment together with shorting efficiency of reaction time.

3) When such sample as polyphenol which gives dark brown color was treated with ozone for 50 minutes after being made into acidic, neutral and alkaline solution, the transmittance increased from 30-40% to 70% and gave better result in alkaline solution.

---

\* 제주환경개발(주)  
\*\* 해양과학대학 해양학과  
\*\*\* 식품공학과

## 序 論

인구의 증가와 高度의 産業發達은 大氣, 水質, 土壤汚染 等 環境汚染을 加重시키고 있고, 이러한 生活環境을 보다 나은 環境으로 개선하기 위하여 環境汚染에 관한 적절한 해결방안이 要求되고 있다. 특히 水質汚染에 관한 해결방안 중 鹽素를 利用한 水處理方法은 鹽素의 강한 酸化力을 利用하여 殺菌(金과 金, 1980), 脫臭, BOD의 除去(崔와 趙, 1978) 等의 目的으로 使用되어 왔으나, 최근에는 淨水場이나 廢水處理場에서의 鹽素處理는 큰 논란을 일으키고 있다(Dore, 1982; Glaze, 1987). 유리염소( $\text{HOCl/OCl}^-$ )는 水中의 有機物과 結合하여 人體에 해로운 鹽素化合物 生成시키며(Dore, 1982), 이들 중에는 發癌物質인 Trihalomethanes 等도 있어(Glaze, 1987; Veenstra et al., 1983; Robertson과 oda, 1983; Trussil과 Umphres, 1979) 다른 酸化劑의 使用이 검토되어 지고 있다(Killops, 1986).

오존은 1906년 프랑스 Nice에서 상수의 殺菌目的으로 使用되어진 이후 (Glaze, 1987) 脫色, 脫臭, 殺菌 等의 處理 그리고 철, 망간 等의 除去 (Richard, 1982)에 使用되어지고 있다. 수중에서 오존은 鹽素보다 酸化力이 強하고 짧은 시간에 自己分解되어 溶存酸素로 잔류함으로 二次公害가 없고, 電氣만 있으면 無聲放電에 의해 오존을 發生시킬 수 있어 수송이나 저장이 不必要하고, 처리장치의 유지관리가 용이하며, 淨化方法이 확실하다는 장점이 있으므로 (松岡, 1977; 牧豊, 1981; 池, 1981) 우리나라에서도 오존을 利用한 水處理 研究(李, 1986; 曹, 1984; 金, 1983)가 있으며 앞으로 도 많이 活用되어 지리라 본다.

廢水處理에 오존을 利用한 研究는 Nebel (1972, 1976)이 부유물질 除去를 爲하여  $20\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 80%의 除去率을, 탁도 除去를 爲하여  $15\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 70%의 除去率을, 色度 除去를 爲하여  $20\text{g-O}_3/\text{m}^3$ 로 30%의 除去率을, 시안化合物 除去에는  $6\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 80% 除去, 아질산염 酸化에는  $60\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 80% 酸化, phenol化合物 除去에는  $10.8\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 93%의 除去효과가 있음을 보고 하고 있다. 또 Gardiner와 Montgomery(1968)는 부유물질의 除去에  $40\text{g-O}_3/\text{m}^3$ 를 주입으로 35%의 除去率을, phenol 除去에  $25.6\sim 28.8\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입하여 780초 동안 反應시켰을 때 77.5~89.5%의 除去率을, 계면 활성제인 Alkyl Benzene Sulfonate (ABS)의 除去에는  $30\text{g-O}_3/\text{m}^3$ 로 65%,  $50\text{g-O}_3/\text{m}^3$ 로 90~100%의 除去효과를 보았고, 또 유기염소살 균제 除去에는  $20\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 300~1200초 동안 反應시켜 16.1~93%까지 제거되고 있어 오존處理에 의한 효과는 매우 좋았음을 보고 하였다. 그러나, 有機物인 COD 및 BOD除去에는 Gomella(1979)가  $9.1\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 540초 동안 處理하여 20%의 COD除去率을 보였으며, 또 Croda(1976)의 보고서에는  $11.8\sim 18.0\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 800~16000초동안 反應시켰을 때 22.1~32.6%의 COD除去를 보였고, Carthy(1975)는  $80\text{g-O}_3/\text{m}^3$  주입으로 3600초 間 反應時 50%의 낮은 除去효과가 있었다고 보고하고 있다. 이와같이 유기물을 제외 하면 脫色, 脫臭, 시안화합물, 아질산염, phenol화합물, Alkyl Benzene Sulfonate 等의 除去에는 탁월한 효과가 있으나, BOD 및 COD 除去에는 큰 효과가 없으므로 오존處理한 다음 잔류하는 有機物을 活性汚泥에 의한 生物學的 處理方法 等으로 處理하고 있다(Stoven

et al., 1982). 廢水處理時 廢水가 함유된 잔류염소가 생물학적처리에서 活性汚泥 生育活動에 억제작용을 일으킴으로 응집제 등 화학약품으로 제거시켜 活性汚泥에 의해 廢水處理를 하고 있으므로 本 研究는 오존으로 廢水 中の 잔류염소를 除去하여 活性汚泥에 의한 生物學的處理의 效率를 높이기 爲하여 오존處理時 pH, 水温의 영향, 티오황산나트륨( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 및 오존( $\text{O}_3$ )으로 前處理한 廢水가 活性汚泥에 의하여 有機物의 除去效果 및 脫臭效果 등을 검토하기 위하여 實驗하였다.

## 材料 및 方法

### 1. 試料

濟州市內 해조류 加工工場의 原廢水를 收去하여 시중에서 판매되는 여포( $\phi 50 \sim 60$  mesh)로 혐잡물을 除去하고 그 여액을 試料로 하였으며 原廢水의 상태는 Table 1과 같다.

Table 1. Pollution level of the raw waste water used in experiment (mg/l)

pH	COD	BOD	SS	OCI <sup>-</sup>	Color
11.2	920.5	870.6	1780.0	1200.0	Dark Brown

### 2. 實驗裝置 및 器具

本 實驗에 使用된 오존發生機(한국오존 Co. 製)는 空氣를 주입 후 無聲方電시켜 오존을 發生하게 하는 것으로 그 原理圖는 Fig.1-1과 같다. 反應槽의 底部에는 散氣管을 Fig.1-2와 같이 設置하여 試料에 對하여 10, 20, 30, 40 및 50分씩 回分式으로 處理하였다.

### 3. 實驗方法

#### 1) pH의 조절

原廢水의 pH는 pH meter(Hach chemical Co. Model No. 12339-00)로 測定하였으며, pH는 수산화나트륨 및 황산(Haysi Co. 製 一級試藥)을 使用하여 조절하였다.

#### 2) COD (Chemical Oxygen Demand)의 分析

COD는 酸性 100°C에서 과망간산칼륨의 소비량에 依하여 分析하는 環境汚染公定試驗法(1983)으로 하였으며 시약은 과망간산칼륨과 수산화나트륨(Junsei Chemical Co. 製, 特急試藥)을 使用하였다.

#### 3) 오존의 濃度測定

오존의 濃度는 Standard Method(1985)에 의하여 測定하였으며, 試藥은 요오드화칼륨, 탄산나트륨(Junsei chemical Co. 製, 一級試藥) 및 티오황산나트륨(Junsei chemical Co. 製, 特級試藥)을 使用하였다.

#### 4) 투과율의 測定

試料를 오존으로 處理하여 여과지(Toyo, No.5C)로 여과하고 그 여액을 400nm에서 투과율로 脫色效果를 比較하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 오존處理에 의한 COD 除去效果

#### 1) pH의 影響

Fig.2는 試料의 水温을 일정하게 유지하면서 전압 100V, 오존發生量 0.8g- $\text{O}_3$ /hr로 試料溶液 3ℓ에 10, 20, 30, 40 및 50分間 反應시켰을 때 pH 變化에 따른 COD 除去效果를 나

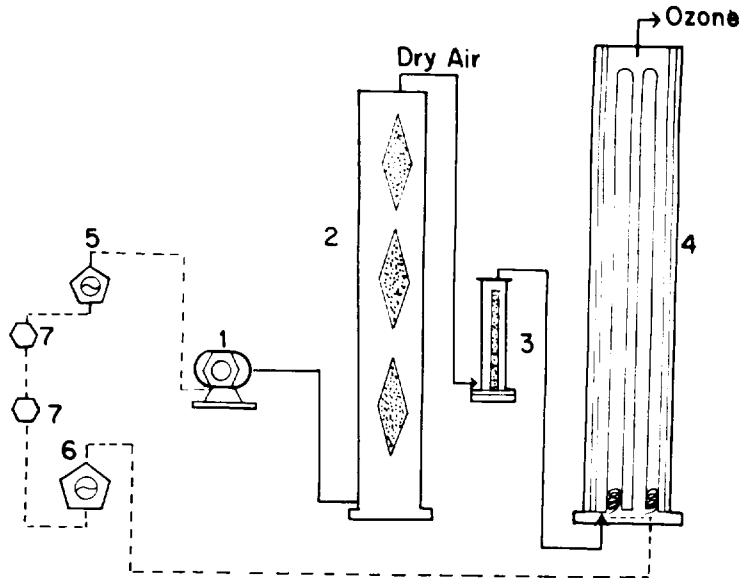
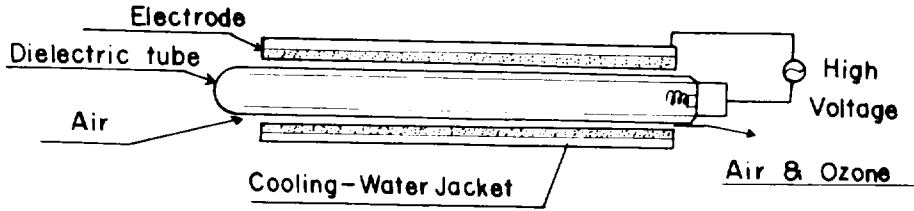


Fig. 1-1. Schematic diagram of apparatus.

1. Air compressor
2. Air dryer
3. Air flow meter
4. Ozone generator
5. Potential transformer
6. Adaptor
7. Timer

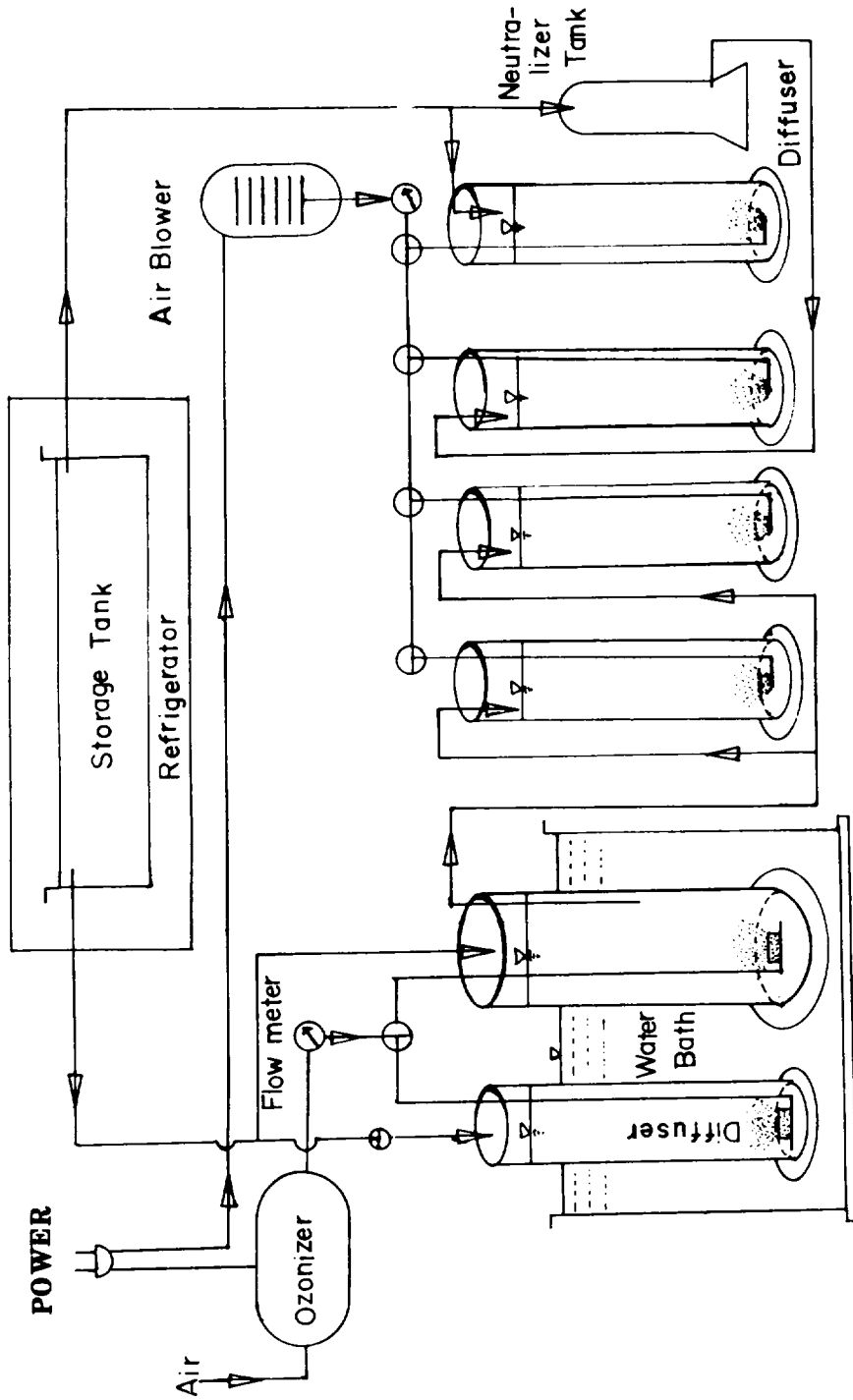


Fig. 1-2. Schematic diagram of experimental unit and apparatus.

타낸 결과이다. 酸性, 中性 및 알칼리성에서 반응시간에 따른 COD 除去率은, 오존反應時間에 비례하여 높아지고 있는데, 中性溶液에서 오존處理時間 50分 후 35%의 除去效果를 나타내어 酸性의 20%, 알칼리성의 10%의 除去效果보다 훨씬 좋았다. 또 오존處理시간 30分에서는 中性溶液에서는 COD가 상승하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Brunet 등(1984)에 의하면 오존에 의해 단백질, 아미노酸, 유기아민, 불포화합물, 방향족화합물 등이 쉽게 酸化 分解되어 Glycol酸, 수산, 초산 등으로 잔류하게 된다고 보고한 것과 관련시켜 볼 때 試料의 유기물이 酸化되는 과정에서 중간생성물의 생성에 의한 영향으로 추측된다.

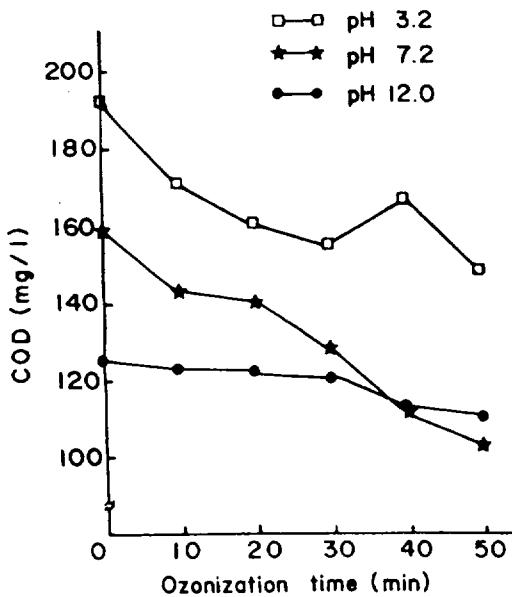


Fig. 2. The effects of ozonization time on COD removal at various pH during ozonization.

## 2) 水温의 影響

Fig.3은 試料溶液의 pH를 7.2로 조정하고 反應槽의 温度를 15, 20, 25, 30°C로 變化시켜 오존處理時間에 따른 COD 除去效果를 조사한 결과이다. 反應槽의 水温이 높을수록 COD 除去效果는 좋아지고 있는데 15, 20, 25°C에서 50分間 오존處理하였을 때 COD 除去率은 15% 내외이고, 30°C에서는 20%의 除去率을 보여 反應槽 水温이 상승함에 따라 오존處理에 의한 COD 除去效果는 좋았다.

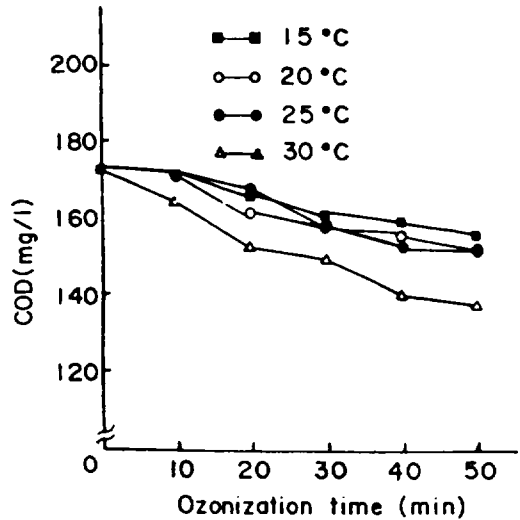


Fig. 3. The effects of ozonization time on COD removal at various temperature during ozonization at pH 7.2

## 2. 活性汚泥에 의한 COD 除去效果

Fig.4, 5는 殘留鹽素의 영향으로 活性汚泥處理가 어려운 廢水를 티오황산나트륨 및 오존으로 殘留鹽素를 除去하여 活性汚泥處理 했을 때 有機物의 除去效果를 比較한 결과이다.

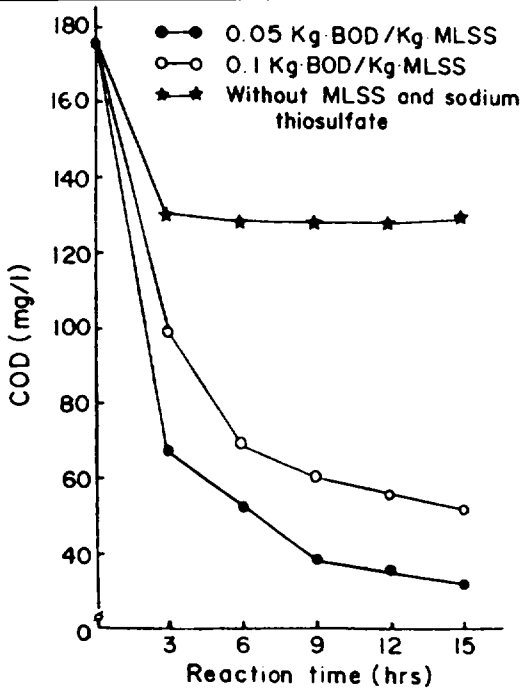


Fig. 4. The effects of reaction time on COD removal during activated sludge treatment compare with sodium thiosulfate.

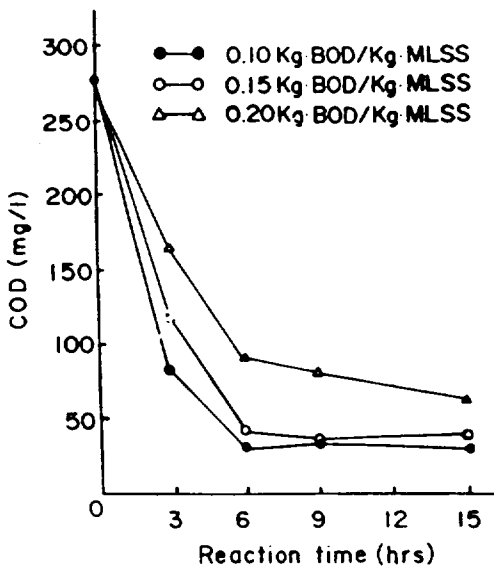


Fig. 5. The effects of reaction time on COD removal during activated sludge treatment after ozonization.

1) 티오황산나트륨으로 殘留鹽素를 處理하였을 때의 活性汚泥에 의한 COD 除去效果

水中에서 차아염소산이온( $OCI^-$ )은 티오황산이온( $S_2O_3^{2-}$ )과 反應하여 염소이온( $Cl^-$ )으로 되는데 그 反應式은 다음과 같다(Kolthoff et al., 1969).

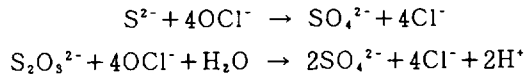


Fig. 4는 잔류염소를 함유한 試料를 티오황산나트륨으로 잔류염소를 除去하고 제주시내 廢水 處理場의 MLSS(Mixed-Liquor Suspended Solids)를 F/M比(Food-to-Microorganism) 0.05 및 0.1 kg · BOD/kg · MLSS로 反應槽에 주입하여 活性汚泥濃도에 의한 有機物의 除去效果를 比較하였으며, 별도로 잔류염소는 함유되고 활성오니가 없는 상태에서 공폭기에 의해 유기물의 제거를 관찰하였다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시작 6시간 후 COD 제거율은 F/M比 0.05와 0.1 kg · BOD/kg · MLSS에서 69.8 및 60.5%로 나타났고 15시간 이후에서는 80.9, 68.6%로 활성오니 농도가 높을수록 COD 제거율이 좋았으며, 별도로 比較實驗한 잔류염소가 함유되지 활성오니가 없는 상태에서 공폭기를 한 것은 폭기시간 3시간 후 COD 제거율 12.0%가 15시간 폭기할 때까지 큰 變化가 없었으므로 試料중에 잔류염소를 除去해야만 活性汚泥에 의해 유기물이 除去될 수 있음을 알 수 있다.

2) 오존으로 殘留鹽素를 處理하였을 때의 活性汚泥에 의한 COD 除去效果

水中에서 오존과 차아염소산이온( $HOCl/OCI^-$ )의 反應式은 다음과 같다.





그래서 本 實驗은 廢水 중에 함유된 철, 망간 等の 無機成分과 polyphenol, carotenoid 等の 色素와 오존이 反應하여 투과율이 어떻게 變化하는가를 보기 위하여 pH의 영향 및 희석에 따른 效果를 比較 검토하였다.

1) pH의 영향

Fig. 6은 試料溶液의 pH를 5.0, 7.2, 11.0으로 調整하여 各 試料를 오존으로 處理한 후 反應時間 별로 투과율을 比較한 結果이다. 酸性溶液 (pH=5.0)에서 20分 反應하여 50%의 투과율을 보인 반면 鹼카리性溶液 (pH=11.0)에서는 60%의 투과율을 보였고, 50分 反應후에는 모든 試料에서 70% 이상으로서 오존으로 處理하지 않은 試料의 투과율 30~40%보다 매우 좋았다. 이러한 結果는 試料溶液의 着色物質이 오존과 反應함에 따라 소멸되는 것으로 생각되어지며 실험과정에서도 肉眼으로 確實히 區別되

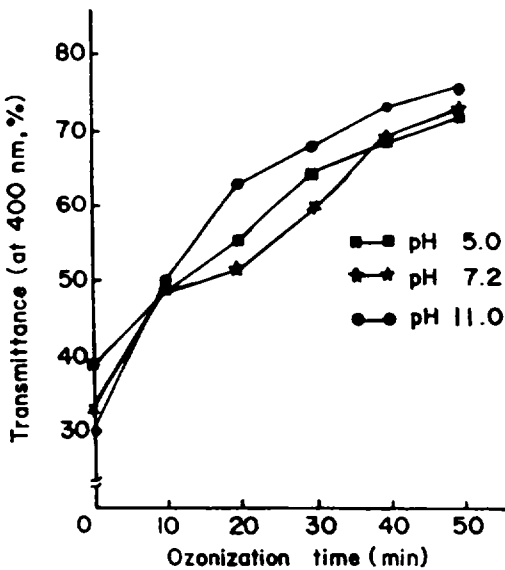


Fig. 6. The effects of ozonization time on transmittance at various pH during ozonization of waste water.

어 지는 것을 보면 오존處理에 의한 着色效果는 매우 좋은 것으로 보여진다. 李 (1986)는 염료 수용액에서 着色效果를 實驗하여 鹼카리性 영역에서 60分 오존處理함으로써 90% 이상 脫色되어졌다는 結果를 보고하였으며, 이는 本 實驗 結果와도 잘 부합된다.

2) 희석에 의한 영향

Fig. 7은 原試料와 증류수를 1:1로 희석하여 pH를 5.0, 7.2, 12.0으로 하여 반응시간 별로 투과율을 比較한 것이다. 酸性溶液 (pH=5.0)에서는 오존處理하지 않았을 때 투과율이 65%인데 反하여 50分 反應 후에는 95%이며, 鹼카리性용액 (pH=12.0)에서는 55%에서 93%로 증가하여 試料를 희석하였을 때에도 鹼카리性영역에서 투과율이 더 좋았다.

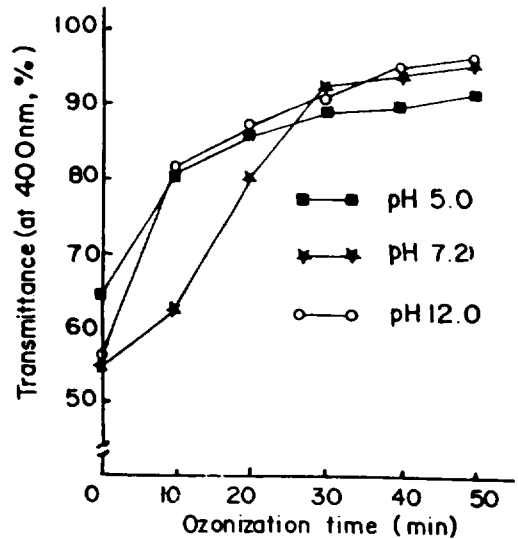


Fig. 7. The effects of ozonization time on transmittance at various pH during ozonization of diluted samples (Sample; Distilled water=1:1).

## 要 約

잔류염소를 함유한 廢水를 活性汚泥에 의한 處理效率를 增加시키기 위하여 전압 100Volt, 유속 10ℓ-air/min, 0.8g-O<sub>3</sub>/hr의 오존으로 처리했을 때 COD의 除去效果 및 투과율의 變化를 實驗한 結果를 要約하면 다음과 같다.

1. 잔류염소를 함유한 시료를 0.8g-O<sub>3</sub>/hr의 오존으로 處理하였을 때 pH의 變化 및 反應時間에 의한 COD의 除去率은 中性溶液(pH=7.2)에서 오존處理時間 50分 후 35%의 除去效果를 나타내어 酸性溶液(pH=3.2)의 20%, 알칼리성溶液(pH=12.0)의 10%의 除去效果보다

좋았다.

2. 잔류염소를 함유한 試料를 오존으로 50分間 處理하여 F/M比 0.1kg·BOD/kg·MLSS로 한 후 3, 6, 9 및 15時間 活性汚泥로 反應시켰을 때 反應時間 6時間 후 85.8%의 COD의 除去效果가 있어 티오황산나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)으로 處理한 試料의 除去率 60.5%보다 좋았으며, 反應時間의 단축효과도 있었다.

3. Polyphenol色素等 暗褐色을 띄는 試料를 酸性, 中性, 알칼리성 溶液으로 하여 오존으로 50分間 處理하였을 때 투과율이 30~40%에서 70% 이상 상승하였으며 알칼리성溶液에서 투과율이 더 좋았다.

## 참 고 문 헌

- 1) APHP, AWWA, WPCF, 1985. Standard Method for the examination of water and wastewater, 16th Ed., American Public Health Association, Washinton, D.C.
- 2) Brunet, R., M.M. Bourbigot and M. Dore, 1984. Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide, *Ozone Sci. & Eng.*, 6; 163-183.
- 3) Croda, 1976. Le traitement des eaux résiduaires par l'ozone in "Ozonization manual for water and wastewater treatment," Masschelein, W.J. edited, A Wiley-Interscience publication, New York.
- 4) 曹鈺鉉, 1984. 오존注入에 의한 不飽和폴리에스테르 合成樹脂 生成水의 COD 除去에 관한 研究, 漢陽大學校 環境科學大學院 碩士學位論文.
- 5) 崔義昭, 趙光明, 1978. 環境工學, 淸文閣, 서울.
- 6) Doré, H., 1982. Ozone and Chlorinated organic compound. "Ozonization manual for water and wastewater treatment," Masschelein, W.J. edited, A Wiley-Interscience Publication, pp.77-80.
- 7) Glaze, W.H., 1987. Drinking-water treatment with ozone. *Environ. Sci. Technol.*, 21(3); 224-230.
- 8) Gardiner, D.K. and H.A.C. Montgomery, 1968. Water and waste treatment, 12.92.
- 9) Gomella, S. 1979. Seminaire Gruttee, Paris, in "Ozonization manual for

- water and wastewater treatment", Masschelein, W. J, edited, A wiley-Interscience publication, New York.
- 10) Haag, W.R. and J. Hoigne, 1984. Kinetics and products of the reactions of ozone with various forms of chlorine and bromine in water. *Ozone Sci. & Eng.*, 6: 103-114.
- 11) 環境汚染公定試験法, 1083, 環境廳, p.59.
- 12) 池畑昭, 1981. 産業排水の酸化處理. 用水廢水ハンドブック, 2: 320.
- 13) 姜泳周·宋大鎮, 1977. 갈조류의 성분조성에 관한 연구. 제주대학 논문집, 9: pp.147~153.
- 14) 金東玟·金秀生, 1980. 廢水處理: pp.124~127. 産業公害研究所, 서울.
- 15) 金富漢, 1983. 오존산화와 활성탄여과에 의한 음료수의 수질개선에 관하여, 영남대학교 대학원 석사학위논문.
- 16) Killops, S.D., 1986. Volatile ozonization products of aqueous humic material. *Water Res.*, 20(2): 153~165.
- 17) 李鉉東, 1986. 染料水溶液의 오존酸化處理에 관한 研究. 漢陽大學校 環境科學大學院 工學碩士學位 論文.
- 18) 宋岡宏昌, 1977. 오존による排水의 高度處理. *PPM*, 2: 49.
- 19) 牧豊, 1981. 오존による上水處理. 用水廢水ハンドブック, 2: 304.
- 20) Kolthoff, I.M., E.B. Sandell, E.J. Meehan and S. Bruckenstein, 1969. *Quantitative chemical analysis*. 4th Ed., MacMillan Co., London, pp.821~822.
- 21) Legube, B., Langlais, B., Sohm, B. and Dore, M., 1981. Identification of Ozonation products of aromatic hydrocarbon micropollutants: Effect on chlorination and biological filtration. *Ozone Sci. & Eng.*, 3: 33~48.
- 22) Martin, G. and M. Elmghari-Tabib, 1982. The use of ozone in wastewater treatment in "Ozonization manual for water and waste water treatment". A wiley-Interscience Publication, pp.248~252.
- 23) McCarthy, J. 1975. Proceedings of 2nd International Symposium on Ozone Technology, Montréal, p.522.
- 24) Nebel, C., R. D. Gottschling, P.C. Unangst, H.J. O'Neill and G. V. Zintel, 1976. Water and sewage Works. in "Ozonization manual for water and wastewater treatment", Masschelein, W. J, edited, A Wiley-Interscience publication, New York.
- 25) Richard, Y., 1982. Important of ozone on oxidation processes for the treatment of potable water interference with other oxidants. *Ozone Sci. & Eng.*, 4: 59~78.
- 26) Robertson, J.L. and A. Oda, 1983. Combined application of ozone and chlorine or chloramine to reduce production of chlorinated organics in drinking water disinfection. *Ozone*

- Sci. & Eng., 5: 79~93.
- 27) Stoven, E.L., L.W. Wang and D. R. Medley, 1982. Ozone assisted biological treatment of industrial wastewater containing biorefractory compounds. Ozone Sci. & Eng., 4: 177~194.
- 28) Trusseil, R.R. and M.D. Umphres. 1979. The formation of trihalomethanes. J. Am. Water Works Assoc., 71(9): 525~529.
- 29) Veenstra, J.N., J. B. Barber and P. A. Khan, 1983. Ozonization: Its effect on the apparent molecular weight of naturally organics and trihalomethane production. Ozone Sci. & Eng., 5: 225~245.