

난분해 유기성 폐수처리기술



柳在根

〈국립환경연구원 수질연구부장〉

1. 서론

난분해성 물질인 방향족 화합물, 염화탄화수소, 농약, 세제 및 염료 등과 같은 생명체에 낯선 화합물(Xenobiotic)과 리그닌과 같은 천연화합물 등은 자연 환경중에서 매우 안정하기 때문에 난분해성 물질로 분류하고 있다. 이들 난분해성 물질의 처리기술 개발은 환경오염을 줄이기 위해서 꼭 필요한데 이들이 자연 생태계 내에서 어떠한 변화를 받을 수 있는가.

방향족 화합물의 분해에 관여하는 중요한 미생물중의 하나는 Pseudomonas속의 미생물들이다. 이 종류의 박테리아 등은 아주 많은 종류의 플라스미드를 가지고 있기 때문에 우수한 분해능력을 가진다.

활성슬러지 공법에서 폐놀을 처리할 때 용존산소농도는 매우 중요하다. 100ppm의 폐놀이 함유된 폐수에서 용존산소 농도가 낮을 때는 폐놀이 원생동물에 독성작용을 가졌지만 700ppm으로 높아져도 용존산소농도가 높으면 독성은 거의 없을 것으로 나타났다.

농약제조업소의 폐수의 생분해성은 매우 다양하다. 유기염소계 농약은 현재는 제조, 판매, 사용이 금지되어 있지만 그 잔류성으로 아직까지 문제가 되고 있다. 유기인계 농약은 강력한 살충력을 가지며 Choline esterase의 활성저해제로 역시 신경독제로 작용한다.

유기인계 화합물의 대표적인 장점은 적당한 조건이면 수시간내에 미생물에 의하여 분해된다. 활성슬러지에 적용하는 미생물은 Bacillus, Escherichia와 Pseudomonas 등은 파라치온과 같은 유기인계 농약을 분해시킨다.

세제의 생분해되는 합성세제의 주성분은 합성세제의 주성분을 LAS(Linear alkyl sulfonate), AS(Alkyl sulfonate) 및 ABS(Alkyl benzene sulfonate)인데 ABS는 경성 세제에 사용되던 것으로 폐수처리과정 방류수 평균 50% 정도만 제거되어 거품을 일으켜서 폐수처리장과 자연수중의 정화작용을 방해하고 미관을 해친다. 따라서 경성세제보다 분해속도가 약 5배 빠른 연성세제(LAS)를 사용하게 되었는데 우리나라에서는 1980년 11월부터 연성화가 진행되었다. 그러나 연성세제도 일주일이 경과한 후에야 세제의 대부분이 제거된다.

유기염료의 생분해 염료는 주로 섬유산업과 안료공업 폐수에서 배출되는데, 염료가 환경에 미치는 영향은 몇가지 인자들을 고려하여야 한다. 즉, 배출되는 양, 수생생물 독성, 자연계의 미생물에 대한 독성 그리고 먹이연쇄를 통한 생물농축 등이 그것이다. 염료의 생분해는 두가지 면에서 중요하다. 하나는 식용색소에 노출된 포유류의 대사과정이고, 다른 하나는 자연계 혹은 처리장의 미생물에 의한 분해이다.

본 논문에서는 주로 자연계 및 처리장의 미생물에 의한 색소의 분해에 대하여 서술한다.

일반적으로 색소들은 골격이 되는 구조에 치환기가 바뀌면서 색깔이나 그 물질의 안정성 그리고 생물독성 등이 변화되기 때문에 먼저 치환기나 골격 구조의 변형이 일어나야 한다. 일반적으로는 혐기적 분해에 의하여 기본구조의 결합이 끊어지고 이후에 호기적 분해에 의하여 완전분해가 일어나는 것으로 알려져 있다.

난분해성 물질을 함유한 폐수의 처리는 수환경의 보

전을 위해서 필수적인 기술인데, 폐수중에 포함되어 있는 난분해성 물질을 일차적 분해 혹은 완전분해시키는 기술과 난분해성 물질을 물과 분리시키는 기술로 크게 나눌 수 있다. 또한 난분해성 물질을 분해시키는 기술은 혐기처리와 호기처리 및 자외선 이용 기술 등의 물리화학적 처리기술로 다시 나누어진다. 이밖에 난분해성 물질의 처리를 위해서 고려되고 있는 방법으로 물의 재이용 기술과 단위 공정별로 발생하는 오염 물질의 개별 처리기술 등을 소개하고자 한다.

2. 호기성 처리기술

난분해성 물질의 처리를 위한 생물학적 방법은 크게 호기성 처리, 혐기성처리로 나눌 수 있다. 난분해성 물질은 일반적으로 활성슬러지와 같은 호기적 조건에서는 잘 분해되지 않는 물질들이기 때문에 호기적 조건으로 처리하는 경우에는 특별한 분해미생물의 선별 주입이 필요한 경우가 많다. 특히 난분해성 화합물을 대사할 수 있는 미생물을 분리 배양하거나 유전 공학적으로 분해균을 만들어서 폐수 처리에 응용할 수 있다.

2-1. 분해균주의 이용기술

특정미생물을 이용하는 처리는 다음과 같은 이점이 있다. (1) 처리공정에서 생산되는 미생물은 단백질 차원으로 유효하게 이용할 수 있고, (2) 특정 미생물의 종류에 따라서는 고농도 폐수를 그대로 처리할 수 있으며, (3) 그 미생물에 적합한 처리조건을 설정함으로써 운전관리가 편리해지고, (4) 특정 기질의 분해활성을 현저하게 증대시킬 수 있으며, (5) 운전이 필요한 전문인력의 부족을 매울 수 있다. 그러나 이들 특정 분해미생물에 의한 처리는 일반적인 생물처리에 비하여 다음과 같은 불리한 점도 있다. 즉 (1) 일반적으로 분해미생물에 의한 처리만으로는 활성오니 처리수와 같은 정도의 깨끗한 처리수를 면치 못하는 경우가 많다. 따라서 혼합배양계의 일반적인 생물처리에 조합시키든가 또는 2차처리가 필요하며, (2) 분해미생물의 최적조건을 맞추어 주기 위한 노력이 필요하고, (3) 분해미생물을 분리 배양하여 대량배양이 가능해져도 일반적으로는 일정량의 미생물체를 확보하는 것이 어렵

Plug-flow 접촉조는 활성오니조의 약 1/20정도 되는 용량으로 여기에 슬러지를 반송하면서 원폐수를 유입시키면 사상균보다 증식속도가 빠른 flocc형성균이 많이 증식되어 슬러지 팽화현상을 억제하는 방법으로 도시하수 처리에서 유용할 뿐 아니라 제품의 공정에 따라 원폐수의 조성이 달라지는 산업폐수처리장에서도 유용하게 사용할 수 있는 방법이다. 이때 접촉조는 그 공정에서 배출되는 난분해성 또는 독성 유기물질을 분해할 수 있는 균주가 우선적으로 증식할 수 있는 선택배양조의 역할을 하게 된다.

다. 그리고 (4) 폐수에서 배양한 미생물은 침강만으로는 분리할 수 없는 경우가 많아서 원심분리나 막분리 등의 조작이 필요하다.

국립환경연구원에서는 이러한 분해균주를 이용하기 위하여 1986년부터 1988년까지 환경오염물질을 분해하는 분해균주를 개발하였는데, 이 연구에서 개발한 균주들은 섬유소를 자화하는 세균인 *Cytophaga hutchinsoni* Ch-3를 비롯하여 폐물분해균 등이 있는데 이중에서 대표적인 것을 표 1에 나타냈다.

표 1. The selected microorganism for degrading recalcitrant material by NIER

대상 오염물질	분 해 균 주 명
섬유소	<i>Cytophaga hutchinsoni</i> Ch-3
Benzoate	<i>Pseudomonas</i> sp. Ben 6-2
Salicylate	<i>Pseudomonas</i> sp. Sal 7
Camphor	<i>Pseudomonas</i> sp. Cam 10, Cam 104
Oil	<i>Acinetobacter</i> sp. DJ-13, B-37, B-38, B-62
Phenol	<i>Pseudomonas</i> sp. Ph-1-16
Organo chlorine	<i>Bacillus</i> sp., <i>Arthrobacter</i> sp. <i>Acinetobacter</i> spp., <i>Pseudomonas</i> sp. Chl-1, -3, -4, -6, -7, -9, -12, -15
Toluate	<i>Pseudomonas</i> spp. Tol 2

2-2. 활성슬러지 공정변화 기술

위에서 서술한 바와 같이 일반적인 활성슬러지로는 난분해성 물질이 함유된 폐수를 처리하기가 어렵다. 따라서 여러가지 변형 활성 슬러지 공법이 개발되어왔다. 이 종류의 기술로는 먼저 활성슬러지에서 우수 분해균주의 적응성을 높이기 위한 방법으로 채택되는 기술을 들 수 있는데, 목표 화합물을 분해하는 분해균주를 증식시키기 위하여 제2의 생물 반응조인 선택배양조(Selector)를 사용하는 기술로, 여기에서 숫적 또는 유전공학적으로 증강된 형태의 세균들이 주반응조인 활성오니조에 첨가되므로 난분해성 물질들을 효과적으로 분해하여 처리효율을 향상시킨다. 또한 벨기에의 로우마인 카톨릭대학교의 Van de Eynde는 슬러지 팽화현상을 효과적으로 제어할 수 있는 기술로 사상균인 *Sphaerotilus natans*와 비슷한 생화학적 특성을 가졌지만 분해활성이 높은 균주인 *Arthrobacter sp*를 혼합배양하는 기술을 제안한 바 있다.

2-3. Plug-flow 접촉조 설치

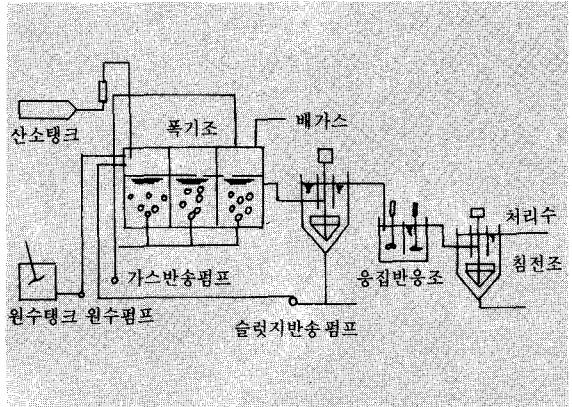
Plug-flow 접촉조는 활성오니조의 약 1/20 정도 되는 용량으로 여기에 슬러지를 반응하면서 원폐수를 유입시키면 사상균보다 증식속도가 빠른 flocc형성균이 많이 증식되어 슬러지 팽화현상을 억제하는 방법으로 도시하수 처리에서 유용할 뿐 아니라 제품의 공정에 따라 원폐수의 조성이 달라지는 산업폐수처리장에서도 유용하게 사용할 수 있는 방법이다.

이때 접촉조는 그 공정에서 배출되는 난분해성 또는 독성 유기물질을 분해할 수 있는 균주가 우선적으로 증식할 수 있는 선택배양조의 역할을 하게 된다. 접촉조의 형태는 완전혼합인 circular type보다 plug-glow type인 rectangular type이 효과적이다.

2-4. 순산소 포기법

난분해성 물질을 처리하기 위해서는 포기조내의 미생물 농도를 높게 유지하고, 미생물의 체류시간을 길게 할 필요가 있으며, 처리 후 발생하는 슬러지의 침강성과 탈수성이 우수해야 한다. 포기조내의 미생물 농도를 높이는 방법의 하나로 고농도의 산소를 공급하여 용존산소를 높이는 산소활성 슬러지법이 연구되고 있다. 이 시스템을 이용한 산소활성슬러지 응집공정은

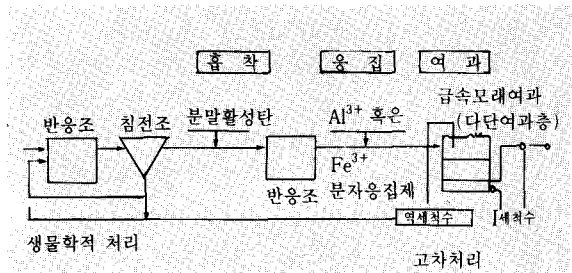
다음의 그림과 같다.



이 방법으로 COD720-1,198(평균 874mg/l)인 종합염색폐수를 처리했을 때 유출수의 COD는 약 200mg/l 이었고, 연속적으로 Alum응집처리한 결과 평균 67mg/l의 COD인 방류수를 얻을 수 있었다.

2-3. 활성슬러지 흡착-응집 공정

활성슬러지 흡착-응집 및 여과 공정으로 결합된 처리공정도는 아래 그림과 같다.



이 공법은 독일에서 개발된 것으로 생물학적으로 처리된 유출수에 분말활성탄을 주입하여 흡착이 일어날 수 있도록 충분한 접촉시간을 유지한 후, 부유상태로 존재하는 분말활성탄을 Alum으로 응집시킨 후 급속 모래 여과탑 혹은 다단여과탑을 통과시켜 유기물이 흡착된 활성탄과 처리수를 분리한다. 활성탄이 포함된 역세정수는 활성슬러지 시스템으로 순환시켜 포기시킨다. 여기서 과잉의 슬러지를 폐기하기 전까지 분말 활성탄은 유기물을 더욱 흡착한다. 이와 같은 공정에

의하여 활성탄의 흡착능력을 충분히 이용할 수 있다. 이 방법은 탈색효과도 높은 공법으로 알려져 있다.

2-6. SBR공법

연속회분식 활성슬러지 공법(SBR)은 금세기 초 영국에서 시작된 방법이지만, 1970년대에 이르러 새로운 밸브와 배관장치 등 주변장치의 개발로 공정자동화가 이루어지면서 주목되기 시작하였다. SBR은 회분식 반응조를 연속적으로 운전할 수 있도록 고안된 것이다.

SBR은 처리수 배출이 간헐적이어서 처리수의 수질이 목표수질에 도달하지 못한 경우 오랫동안 가두어서 처리수 수질향상을 도모할 수 있고 슬러지 반송을 위한 펌프가 필요없어서 배관과 동력비용이 절감되며, 유입수가 채워지는 동안 산소농도가 0에 가까워져 산소전달 효율을 높일 수 있고, 사상성 미생물의 성장을 억제하여 슬러지 팽화현상을 초래하지 않으며, 혐기 호기상태가 교차됨에 따라 질산화·탈질반응이 진행되어 질소, 인의 효율적인 제거가 가능하다.

이러한 장점을 가지고 있는 SBR은 표 2와 같이 여러가지 산업폐수의 처리에 적용될 수 있다. 즉 낮은 생분해도를 보이는 유기물이 다량 함유된 폐수나 저농도의 특정한 유기물을 함유한 폐수의 처리에 SBR이 우수성을 가진다. SBR을 산업폐수에 적용할 때 설계인자는 일반화하기 어렵고 각 폐수의 특성에 따라 달라져야 하며, 각 폐수의 영양물질 균형을 유지하는데 주의해야 한다.

3. 혐기성 처리기술

최근에 혐기성미생물을 고농도로 유지할 수 있는 새로운 기술이 개발됨에 따라서, 혐기성 처리의 단점이었던 처리시간이 많이 단축되고 혐기성 처리의 적용범위가 넓어지고 있어서 크게 주목되고 있다.

혐기성 미생물은 pH, 온도, 독성물질 및 난분해성 물질 등에 대하여 호기성 미생물보다 강한 적응력을 가지고 있기 때문에, 혐기성 미생물을 이용한 난분해성 물질의 처리기술은 그 효과가 기대되고 있다. 혐기성 미생물 처리반응조는 고정상, 유동상 등의 생물막법과 UASB법으로 대표되는 현탁미생물법으로 대별 환경관리인. 1994. 1

표 2. SBR에 의한 산업폐수 처리

Waste	Design Flow(m ³ /d)	Remark
Slaughterhouse	Unknown	on-line(1980년 이전)
Dairy	Unknown	on-line(1980년 이전)
Dairy	830	on-line(4/87)
Domestic waste	150	on-line(7/86)
Chemical leachate and Hazardous	380	on-line(7/86)
Food preparation	80	on-line(5/84)
Food preparation	570	on-line(4/88)
Food preparation	1140	on-line(8/86)
Explosive	40	on-line(11/85)
Paper	3790	on-line(8/85)
Alcohol	910	on-line(2/88)
Herbicide	40	on-line(1/58)
Chemical	380	under construction

Note : Data provided by JET Tech., Inc, Industrial Airport, KS.
(신항식, 1993, 첨단환경기술 Vol 1, No. 1 p.13으로부터 재인용)

표 3. New technologies in anaerobic treatment

I. 균체 부착(attachment)	
a. 고정성 충전물체의 부착	상승류 혐기성 고정상(AF) 하강류 혐기성 고정상(DSFF)
b. 유동 입상 담체의 부착	유동상 반응기(FB) 부상 베드 시스템(Floating bed system) 혐기성 가스 리프트 반응기(AGLR)
II. 균체 응집	
(그래놀화, 플록 형성)	혐기성 베플드 리액터(ABF) 상승류 혐기성 고정상(AF) 상승류 슬랩 블랑케트 리액터(UASB)
III. 기타	
	포괄 고정화 미생물 시스템 막분리(UF, MF막)반응기

할 수 있다. 이러한 기술들은 신세대형 혐기성 처리기술이라고도 부르며, 균체의 고정화 및 보지 방법에 따라서 분류하면 다음식 표 3과 같다.

3-1. UASB법

UASB법의 기본적인 특징은 침강성이 뛰어난 입상의 혐기성 미생물 증식체를 형성시켜서, 생물량을 고농도로 유지시킨 리액터라는 점이다. 입상오니가 건전하게 발달하고, 적절하게 운전관리되는 UASB반응기는 경이적인 처리능력을 발휘한다. 즉, 고농도 유기성 폐수로부터 독성물질이나 난분해성 물질이 많이 함

유되어 있는 화학공장 폐수, 제지폐수, 아세톤 제조폐수 등의 처리에서도 뛰어난 처리효과를 나타낸다.

이 방법을 다른 혐기성 처리기술과 비교하면 다음과 같은 장점이 있다. (1) 곤오도로 생물량을 유지시켜서 고용적 부하를 처리할 수 있다. (2) 장치가 간단하여 교반, 유출수 순환, 오토반송 등의 기계적 설비가 불필요하기 때문에 건설비용이 저렴하고, 유지관리도 용이하다. 또 설계, 스케일업도 용이하다. (3) 혐기성 고정법과 같은 고가의 충전재가 불필요하다. 이는 반응기의 투자 경제성을 고려할 때 중요한 점이다. 또 공급막힘이 없어서 충전재에 의한 반응조 유효용량의 손실도 없다. (4) 수량수질의 부하쇼크에 강하고, 장기간 기아상태로 되어도 안정하기 때문에, 계절 가동형 산업폐수에도 적당하다. 입상 구조의 안정성은 UASB의 재운전 용이성이나, 독성물질, 저해성 물질에 대한 충격흡수에 중요한 인자이다.

그러나, 소화하수오니를 식중오니로 사용하는 경우 운전을 시작할 때 운전조작 방법이 곤란하고, 그 기간도 길다(일반적으로 3~4개월). 이를 극복하기 위해서 입상오니를 운전개시에 맞추어 충전하는 방법도 권장되고 있다. 또 부유성물질, 단백질, 지방성분이 많은 폐수에서는 오니의 입상화가 일어나기 어려워, 현재로는 적용할 수 있는 폐수가 한정되어 있으며 Ca^{2+} 이온이 곤오도로 존재하면 역시 입상 형성이 저해된다.

3-2 혐기·호기식 처리법

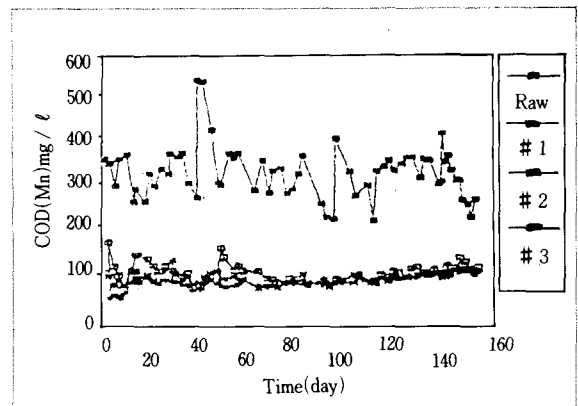
이 방법은 국립환경연구원에서 난분해성인 염색폐수를 효과적으로 처리하기 위하여 개발 중인 기술로 난분해성물질이나 독성물질이 함유되어 활성오니조의 처리효율이 저해되고 있는 폐수를 처리하는데 적용하기 위한 기술이다. 시스템의 개략적인 구조는 아래 그림과 같이 물리화학적 전처리과정이 생략되고 곧바로 혐기성 처리조로 폐수가 유입되게 되어 있고, 혐기성 처리조에서 일차 처리된 폐수가 활성오니조에 유입되어 처리효율이 향상되는 시스템이다.



이 시스템은 혐기조에서 염색색소화합물의 구조를

변경시키는 일차분해산을 일으키거나, 생물학적 독성을 감소시켜, 활성오니조의 처리효율을 향상시키는 것이 초점이다. 따라서 이 방법에서는 상대적으로 짧은 혐기조 체류시간으로 처리용량에 대한 부지나 시설 비용이 적게 들고, 물리화학적 전처리 과정이 생략된 채 생물학적 공정만으로 구성되어 있어서 운전경비가 적게 든다. 또, 유기물 농도나 미생물농도가 매우 낮은 상태로 운전되기 때문에 발생하는 슬러지의 양도 적어서 폐기물 처리비용도 절감된다. 또 고온(약 40°C)으로 배출되는 폐수의 온도를 혐기조에서 이용하므로써 온도완충 효과까지 있다. 다만, 현재까지 여러 가지 종류의 폐수에 대한 실증작업이 이루어져 있지 않고, 폐수의 체류시간이 약 30시간 정도로 약간 길다.

이 시스템을 이용하여 실제 염색폐수를 처리한 결과 다음의 그림에서 보는 바와 같은 결과를 얻었는데 원 폐수의 COD는 약 300mg/ℓ 이던 것이 처리수는 65mg/ℓ 로 개선되었다.



4. 막분리 기술

정밀여과, 한외여과, 역삼투, 전기투석, 기체분리 등의 막분리 기술은 클린텍으로서 중요한 위치를 차지하고 있으며 앞으로 산업폐수처리나 공업용수 제조 등에서 이용이 크게 늘어날 것으로 예측하고 있다. 특히, 산업폐수 처리에서는 25배, 수처리에서는 2.5배로 증가될 것으로 예상되고 있다. 이러한 증가의 이유는 막분리 기술이 응집이나 살균같은 수처리공정과는 달

리 화학물질을 투입하지 않고 폐수에 함유된 유효물질이나 물 및 에너지를 회수하여 재사용할 수 있고, 폐액의 양과 부피를 감소시키기 때문이다. 이러한 막분리 기술은 1) 펄프 및 제지 폐수, 2) 섬유폐수막분리 기술, 3) 전기도금폐수, 4) 자동차 전착도로 폐수, 5) 전분폐수, 6) 치즈유당폐수, 7) 오일폐액, 8) 고분자 라텍스 폐수, 9) 응집 또는 활성슬러지 공정 후의 고액 분리 및 여과수 재이용, 10) 당밀폐수, 11) 빌딩 하수의 중수제조 등 주로 난분해성물질이나 독성물질이 함유된 폐수의 처리와 재이용 분야에 많이 이용되고 있다.

막분리 기술에 이용되는 막모듈은 1) 관형(tubular type), 2) 중공사형(Hollow Fibre Type), 3) 나선형(Spiral Tube Type), 4) 평판형(Plate and Frame Type)의 네 가지가 있는데, 각각 설계 및 작동특성이 다르므로 각 모듈의 특성을 파악하여 특정한 용도에 적합한 모듈을 선정해야 경제적이며 효율적인 산업폐수처리를 달성할 수 있다.

관형모듈은 유로의 직경이 커서(수 mm에서 수십 mm) 비교적 큰 부유물질을 함유한 용액을 처리할 수 있고, 난류조건 하에서 운전이 가능하여 여과수의 높은 Flux를 얻는데 유리하고 세척이 용이하다. 단 높은 유속에 의한 압력손실로 에너지 소모가 가장 크다.

중공사형은 막의 두께가 200 μm 정도이고 유로직경은 0.2~1.5mm로 가장 작기 때문에 유로가 막히기 쉽다. 단위 부피당 막면적이 가장 크므로 설치면적이 작고 Holdup부피가 작으며, 고분자 막으로도 역세척이 가능하고, 작업을 중단하지 않고도 부분 세척을 할 수 있지만, 중공사가 하나만 파열되어도 모듈 전체를 교환해야하는 단점도 있다.

나선형은 상대적으로 낮은 압력강하와 순환속도로 작동되기 때문에 전력소모면에서 경제적이지만, 세척이 어렵고 유로가 막히는 문제점이 있어 부유물질이 적은 용액의 처리에 적합하다.

평판형은 각각의 막을 투과한 여과수와 분리된 관을 통하여 수집되어 새는 막을 쉽게 찾아내어 그 막만 교환할 수 있고, 나선형과 관형의 중간정도의 전력소모를 보인다. 필요로 하는 막의 면적을 쉽게 조절할 수 있으며 관형이나 중공사 막보다 가격이 저렴하다.

활성슬러지와 막을 조합한 폐수처리공정은 활성슬

러지 공법에서의 고·액 분리방법인 침전조 대신 막을 채택한 것으로서 미세한 기공을 지니는 막을 이용함으로써 처리수로 유실되는 SS가 거의 없으며, 반응조내의 MLSS 농도를 10,000~15,000mg/L 정도의 고농도로 유지할 수 있으므로 유기물-SS부하를 낮출 수 있고 반응조 용량도 줄일 수 있으므로 장소가 협소한 곳에서도 처리가 가능하다. 또한 막에 의하여 병원성 세균 및 대장균도 제거되며, 처리효율이 슬러지 침전성과 관계 없기 때문에 난분해성 유기물도 체류시간을 길게하여 유기물-SS부하를 낮게하면 처리가 가능하며 활성슬러지 반응조에서 간헐 폭기에 의해 질소제거도 가능하다. 막에 의한 폐수처리는 양호한 처리수질을 얻을 수 있으나 가장 문제시 되는 점은 슬러지의 막 부착, 눈막힘 현상에 의한 투과속도의 감소로서 이를 개선하기 위한 막면유속, 차압-부하량 등에 대한 많은 연구가 이루어져야 할 것이다.

5. 고급산화법(Advanced Oxidation Process; AOP)

물 중에 존재하는 유기물은 오존분자에 의하여 직접적으로 제거되는 경로와 오존의 분해에 의해 생성되는 반응성이 큰 OH radical에 의해 간접적으로 제거된다. 직접제거는 유기물에 대하여 선택성이 강한 반면에 OH radical에 의한 제거는 오존에 비하여 비선택적으로 반응하지만 래디칼 자체의 높은 산화·환원전위에 의해 매우 빠른 시간에 유기물과 반응한다. 고급산화법이란 O_3 , H_2O_2 , UV 등을 혼합사용하여 OH radical 생성을 증가시키므로써 난분해성 오염물질 등의 처리에 이용하는 공정을 말하며, $\text{O}_3/\text{high pH}$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/UV 그리고 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 방법이 고급산화법에 속한다.

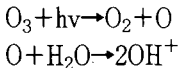
5-1. $\text{O}_3/\text{high pH}$ AOP

오존은 기질과 분자상 오존상태로 직접반응하거나 한계 pH이상일 때는 기질과 반응하기 전에 자기분해된다. 오존은 원래 불안정하여 물속에서 자기분해반응으로 연속적인 산화반응을 일으켜 반응성이 더 큰 화학종을 만든다. 즉 오존분자는 오염되지 않은 물에서도 수산화기에 의해 분해가 시작되어, 중간생성물로 hydroperoxide radical(HO_2^\cdot)과 superoxide radical

$l(O_2)$ 을 형성하게 된다. 이들 래디칼들은 다시 오존 분자와 반응하여 ozonide radical(O_3^-)을 형성하는 중간 경로를 거쳐 OH래디칼을 생성하게 된다. 즉 pH가 증가함에 따라 오존분해 속도는 가속화된다. 이러한 원리를 이용하여 난분해성 물질이나 독성물질의 분해처리에 이용되는 방법이다.

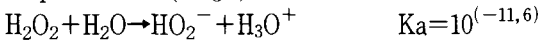
5-2. O_3/UV AOP

오존의 자외선에 에너지에 의해 광분해되어 OH radical을 생성되는 것을 이용하는 방법이다. 이때 UV의 파장은 253.7nm에서 가장 효율이 좋다. 이 시스템의 특징은 유기물의 자외선 에너지에 대한 몰흡광계수(Molar Extinction Coefficient)와 분해수율(Quantum Yield)이 높은 경우 UV만에 의해서도 유기물질이 직접 제거될 수도 있다는 점이다. UV와 오존과의 반응은 다음과 같다.



5-3. O_3/H_2O_2 AOP

과산화수소는 약산이기 때문에 물에서 이온화되어 hydroperoxide ion(HO_2^+)을 형성한다.



과산화수소와 오존과의 직접반응은 매우 느리지만 이온화에 의해 생성된 HO_2^- 는 반응성이 매우 높기 때문에 H_2O_2 에 의한 오존의 분해율은 pH가 증가함에 따라 증가한다.

5-4. H_2O_2/UV AOP

이 방법은 1몰의 과산화수소가 1몰의 양자에너지로 2몰의 수산화 래디칼을 생성시키는 방법인데, 이 때 UV는 과산화수소의 activator로서 작용하지만 물 속에 존재하는 유기물에도 영향을 미친다. UV에 의해 활성화된 유기물들은 흡착 또는 해리에 의해 직접적으로 산화되거나 유기물 래디칼과 같이 활성화된 중간 생성물을 형성하게 된다. 따라서 충분한 시간과 반응물이 있을 때 유기물질들은 물과 이산화탄소로 완전히 분해된다.

그러나 과산화수소는 UV에 대한 낮은 흡수계수를 가지기 때문에 UV의 이용이 상대적으로 비효율적이

고, 다른 AOP에 비해 OH래디칼이 광분해단계를 거쳐 비교적 간단히 생성되지만 상당량이 물속에 함유되어 있는 Background Organic Compound(BOC)나 Background Inorganic Compound(BIC)에 의해서도 이용되기 마련이다.

참고문헌

- 강문형; 혐기성 여상법에 의한 고농도 유기질 폐수의 효율적 처리, 첨단환경기술, 1993, 1:15-19
- 권숙표, 합성세제와 환경 및 인간, 제1회 합성세제에 관한 국제 심포지엄-품질수준과 환경-논문자료집, 1992, 1-8
- 김정규, 임연택, 류재근, 서운수; 혐기, 호기성 염색 폐수처리, '93환경문제, 심포지엄 '난분해성 산업폐수처리 및 하·폐수 슬러지 소각', 1993, 19-30
- 박대원, 정윤철; 난분해성 고농도 유기폐수 처리기술, '93환경문제 심포지엄 '난분해성 산업폐수처리 및 하·폐수 슬러지 소각', 1993, 39-52
- 박영규, 이철희; 염색종합폐수 처리기술, '93환경문제 심포지엄 '난분해성 산업폐수처리 및 하·폐수 슬러지 소각', 1993, 1-18
- 송준상; 난분해성 산업폐수의 생물학적 처리를 위한 미생물의 활성, 증진, 효과, 서울대학교 대학원 박사학위 논문, 1992, p.125
- 신항식, 연속회분식 활성슬러지 공법에 의한 고도처리, 첨단환경기술, 1993, 1:10-14
- 신항식; 염색계 유기산업폐수의 처리공정 개발, '93 환경문제 심포지엄 '난분해성 산업폐수처리 및 하·폐수 슬러지 소각', 1993, 69-80
- 이정학; 산업폐수처리에 있어서 막분리 기술의 역할, '21세기를 향한 수질보전 정책 및 기술 발전 전망', 국립환경연구원, 한국수질보전학회, 1990, 147-166
- 전희동; TiO_2 촉매에 의한 유기염소화합물의 광산화, '93환경문제 심포지엄 '난분해성 산업폐수처리 및 하·폐수 슬러지 소각', 1993, 53-68
- 한국건설기술연구원; 합성세제가 상수처리공정에 미치는 영향에 관한 연구, 1991