

실제 혼합염색폐수의 유동상 시스템을 활용한 미생물처리와 하이브리드 재순환시스템처리

이은주^{*,**} · 임광희^{*,**,*†}

*대구대학교 화학공학과

712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15

**산업 및 환경폐가스 연구소

712-714 경북 경산시 진량읍 내리리 15

(2015년 1월 2일 접수, 2015년 1월 16일 수정본 접수, 2015년 1월 22일 채택)

Treatment of an Authentic Textile-dyeing Wastewater Utilizing a Fluidized Biofilter and Hybrid Recirculating System Composed of the Fluidized Biofilter and a UV/photocatalytic Reactor

Eun Ju Lee^{*,**} and Kwang-Hee Lim^{*,**,*†}

*Department of Chemical Engineering, Daegu University, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-714, Korea

**Research Institute for Industrial and Environmental Waste Air Treatment, 15 Naeri-ri, Jillyang-eup, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-714, Korea

(Received 2 January 2015; Received in revised form 16 January 2015; accepted 22 January 2015)

요 약

D염색공단의 폴리에스테르 알카리 감량폐수가 혼합된 실제 혼합염색폐수를 처리하기 위하여 *Pseudomonas* sp. 및 *Bacillus cereus/thuringiensis*를 고정화 페타이어담체를 충전한 유동상 바이오필터를 운전하였다. 또한 유동상 바이오필터와 450 W의 UV/광촉매반응기를 결합한 하이브리드 재순환시스템을 구축하여 stage I에서는 UV/광촉매반응기를 바이패스하고 유동상 바이오필터만을, stage II-i, ii, iii에서는 하이브리드 재순환시스템을 각각 운전하였다. 유동상 바이오필터만을 사용하였을 경우에 COD_{Cr} 및 색도 제거효율은 각각 75~80% 및 67%를 나타내었다. 한편 하이브리드 재순환시스템 운전에서 stage I에서 stage II-로 전환되었을 때에 UV/광촉매산화공정의 COD_{Cr} 제거율이 20~30%에 달하여 총 COD_{Cr} 제거율은 75%로부터 80~85%까지 제고되었다. 한편 stage I에서 stage II-로 전환되었을 때에 UV/광촉매산화공정의 색도제거율은 0~5%에 불과하였으나 총 색도제거율은 45~65%로부터 65~70%까지 제고되었다. 색도 제거에서는 COD_{Cr} 제거와 다르게 UV/광촉매산화공정에 의하여 유동상 바이오필터의 효율이 제고되어서 하이브리드 재순환시스템의 시너지효과가 나타났다. 또한 색도제거에서는 COD_{Cr} 제거와 다르게 반응비 증가에 따른 광촉매 비활성화가 관찰되지 않았고, COD_{Cr} 제거에서 반응비 증가에 따른 광촉매 비활성화는 비가역적으로 관찰되었다.

Abstract – A fluidized biofilter was filled with *Pseudomonas* sp. and *Bacillus cereus/thuringiensis*-fixed waste-tire crumb media and was run to treat authentic textile-dyeing wastewater mixed with alkaline polyester-weight-reducing wastewater. As a result, its removal efficiency of COD_{Cr} and color were 75~80% and 67%, respectively. In addition, upon constructing hybrid-recirculating system composed of the fluidized biofilter and a 450 W-UV/photocatalytic reactor, only fluidized biofilter was run bypassing UV/photocatalytic reactor at stage I. Subsequently, the hybrid system was continuously run at stage II-i, ii and iii. At stage II-i, the total removal efficiency of COD_{Cr} was enhanced to be 80~85%, compared to 75% at stage I, owing to 20~30% removal efficiency of the UV/photocatalytic reactor. However, at stage II-i, the total removal efficiency of color was enhanced to be 65~70%, compared to 45~65% at stage I, even though the removal efficiency of the UV/photocatalytic reactor was tantamount to merely 0~5%. As far as the removal efficiency of fluidized biofilter of the hybrid-recirculating system is concerned, its removal efficiency of color was enhanced by the synergy effect of the hybrid-recirculating system unlike COD_{Cr}. Besides, despite of the increase of hybrid-recirculating system-recycle ratio, the deactivation of photo-catalytic activity was scarcely observed to eliminate the color while its irreversible deactivation was observed to eliminate COD_{Cr}.

Key words: Authentic Textile-dyeing Wastewater, Fluidized Biofilter, Photocatalytic Reactor, Hybrid Recirculating System, COD, Color

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khlim@daegu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

섬유산업은 많은 양의 공정수와 염료를 포함한 화학물질을 소비하는데 1톤의 섬유제품 당 약 21~377 m³의 공정수를 사용하고[1], 일반적으로 직물무게의 약 10~100%를 화학물질로서 사용한다[2]. 섬유산업의 발전과 더불어 약 100,000 종류 이상의 염료가 개발되어 연간 7×10⁵ ton이 생산되고 있으며 일반적으로 섬유 염색 공정 중에 염료 사용량의 40% 정도가 염색 폐수로 배출되고 있다[3,4]. 따라서 염색폐수는 일반적으로 높은 화학적 산소요구량(COD_{Cr}) (150~10,000 ppm), 생물학적 산소요구량(BOD)(100~4000 ppm), pH(6~10)와 색도 (50~2500 ADMI)의 특성을 보인다[5]. 염색 폐수 처리는 물리적·화학적·생물학적 방법을 이용할 수 있다. 흡착[6], 화학적 응집과 침전[7] 및 여과 [8] 등의 물리적·화학적 방법은 빠르게 처리할 수 있는 장점이 있지만, 고가의 처리시설과 과다한 유지비가 필요하며, 특히 화학적 처리의 경우 화학약품의 사용에 따른 2차 오염 문제가 있다. 따라서 기존 염색폐수의 생물학적 처리기술[9]과 같은 환경 친화적이며 비용이 저렴한 생물학적 처리가 염색폐수처리에 일반적으로 적용되고 있다. 그러나 기존 생물학적 염색폐수 처리방법에 대한 최적화는 처리효율을 다소 개선할 수 있으나 일반적으로 염료는 생물학적 분해에 안정적이기 때문에 근본적으로 처리효율을 극대화하기에는 한계가 있다[10].

한편 오존처리와는 다르게 Advanced Oxidation Processes (AOP)는 미생물에 난분해성인 용존유기물을 발생된 OH 라디칼로 분해하여 작은 Biologically degradable organic compound (BDOC)를 생성시켜서 미생물 처리가 용이하도록 하여준다고 보고되었다[11,12]. 그러나 특정 단일염료나 단일오염물 제거에 대한 연구결과를 현장의 혼합염색폐수에 적용하기에는 미흡한 점이 많음에도 불구하고 기존 AOP를 이용한 연구들은 염색폐수에 포함된 오염물질 중 특정 단일 성분을 처리한 연구가 많으며 주로 합성폐수를 사용한 연구들이다 [13-17].

본 연구에서는 염색 또는 나염공정 외에 호발, 정련, 폴리에스테르 감량공정 및 표백공정 폐수 등이 혼합된 D염색공단의 실제 혼합염색폐수를 처리 대상으로 유동상 바이오필터를 활용하여 실험을 하였다. 그리고 효율적인 염색폐수 처리방법을 제시하기 위하여 AOP로서의 UV/광촉매반응공정과 유동상 바이오필터를 조합한 하이브리드 재순환시스템을 구축하여 실제 혼합염색폐수에 대한 COD_{Cr} 및 색도의 제거특성을 조사하고 최적화조건을 구축하였다.

2. 실 험

2-1. 유동상 바이오필터와 광촉매반응기를 추가한 하이브리드 재순환시스템 구축 및 운전

본 연구의 혼합염색폐수처리용 유동상 바이오필터는 내경 10 cm, 각 단의 길이가 13.5 cm인 아크릴관을 5 단으로 연결하여 총길이 0.68 m의 반응기로서 반응기의 각 단의 내부에 40%의 부피 비율로 페타이어 유동상 담체[18]를 충전하였다. 유동상 바이오필터의 각 단 사이에는 천공된 partition을 설치하여 각 단에 충전된 유동상 담체가 각 단에서만 순환되도록 하였고, 유동상 바이오필터 가장 위쪽의 5 번째 단의 혼합염색폐수 처리수 출구 앞에는 위어를 설치하여 유동상 담체는 출구로 빠져나가지 못하게 하였다. 유동상 바이오필

Table 1. Composition of nutrients

Nutrients		Concentration
LB media	bacto tryptone	1%
	bacto yeast extract	0.5%
	NaCl	1%
	urea	0.3%
	glucose	0.2%

터 처리수는 출구로 배출되어 침전조에 도달한 후에 본 혼합염색폐수 처리시스템 외부로 배출되었다. 황산을 이용하여 pH 12.5로 측정된 혼합염색폐수(원수)를 pH 7로 중화시킨 혼합염색폐수와 Table 1의 배지조성의 영양원과 함께 발효조에서 48시간 동안 *Pseudomonas* sp. 및 *Bacillus cereus/thuringiensis*[19,20]를 혼합 배양하여 파장이 620 nm에서 10 배 희석 시에 optical density (O.D.)가 0.193일 때의 미생물을 바이오필터에 주입하여 batch 상태에서 2일 동안 페타이어 유동상 담체[18]에 미생물고정화를 시켰다. 그 후에 Yeast Extract 3 g과 KH₂PO₄ 3 g을 중성 혼합염색폐수 5 L에 섞어서 peristaltic pump (Masterflex, LC-07554-85) 및 tygon관을 이용하여 2 ml/min의 유량으로 바이오필터에 주입하였고 반송유량은 8 ml/min으로 설정하여 48시간 동안 운전하였다. 다시 24시간 동안 batch 상태로 고정화시킨 다음에 48시간 동안 중성 혼합염색폐수 5 L에 yeast extract 1 g과 KH₂PO₄ 1 g을 섞어서 주입하였고 그 후부터는 yeast extract 없이 KH₂PO₄ 1 g을 섞어서 2 ml/min의 유량으로 주입하여 HRT가 26 h의 운전조건으로 50일 이상 유동상 바이오필터를 운전하였다. 유동상 바이오필터 내에 산소를 공급하기 위하여 폭기량을 최하단 및 3 단에서 각각 1 L/min 및 2 L/min으로 설정하였다. 또한 유동상 바이오필터의 내부온도를 일정하게 유지하기 위하여 유동상 바이오필터 외부에 설치된 water jacket을 통하여 water circulator (JEIO Tech., RBC-20)를 사용하여 30℃의 항온수를 일정한 유량으로 순환시켰다.

유동상 바이오필터에 UV/광촉매반응기를 조합한 하이브리드 재순환시스템(Fig. 1)의 UV/광촉매반응기에는 출력 및 주파장이 각각

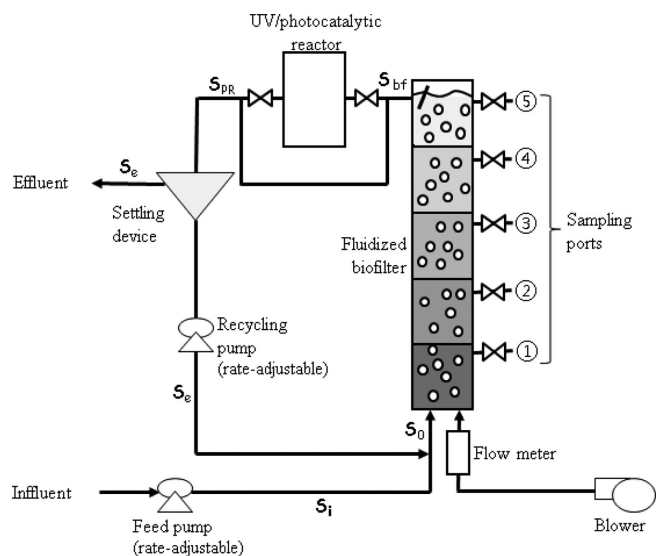


Fig. 1. Schematic diagram of hybrid re-circulating system composed of fluidized biofilter and photocatalytic reactor (S_p , Feed; S_b , Influent to fluidized biofilter; S_{bf} , Effluent of fluidized biofilter; S_{pr} , Effluent of UV/photocatalytic reactor; S_e , Effluent).

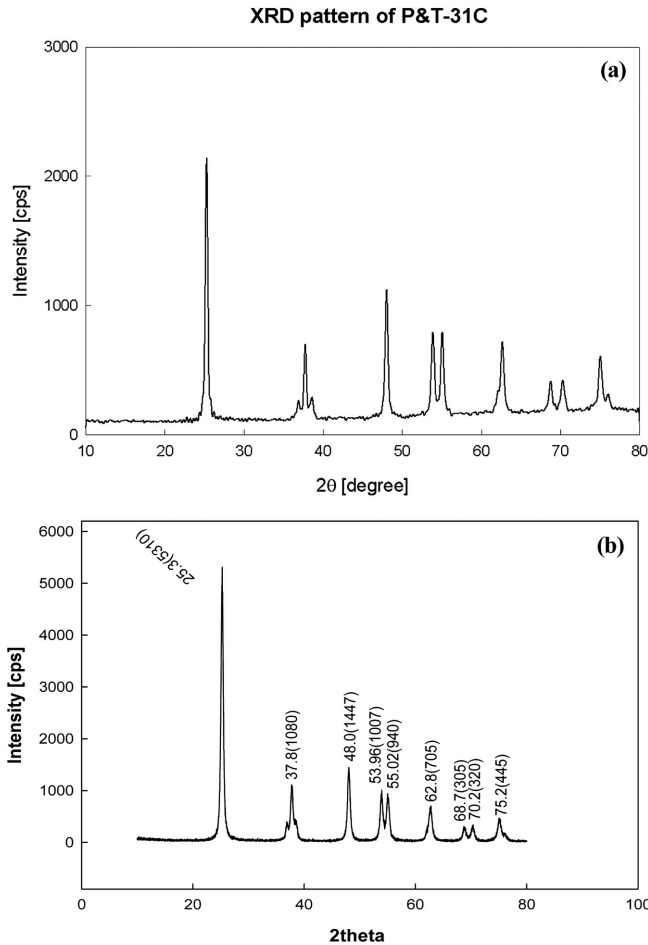


Fig. 2. XRD analysis of TiO_2 photocatalyst obtained by calcination of P&T-31C at 450 °C: (a) Nano-pac; (b) Lee and Lim [21].

450 W 및 365 nm인 UVB 램프(한성자외선)를 삽입하였고 광촉매 반응기는 지름 및 높이가 각각 130 mm 및 140 mm인 환형의 내부가 TiO_2 졸(P&T-31C, 나노팩)로 코팅 및 소성된 pyrex관을 사용하였다. 광촉매반응기 내부에는 마찬가지로 코팅 및 소성된 내경 및 길이가 각각 14 mm 및 20 mm인 유리관 96개를 충전하였다. Pyrex관과 유리관들의 TiO_2 졸(나노팩)로 코팅 및 소성방법은 참고문헌 [21]의 방법을 적용하였고 소성된 TiO_2 광촉매의 XRD 패턴은 Fig. 2와 같고 전형적인 anatase 피크를 보였다. 하이브리드 재순환시스템 (Fig. 1)은 유동상 바이오필터공정을 UV/광촉매산화공정의 전공정으로 설정함으로써 광촉매에 대한 비활성화 인자 농도를 낮추고자 하였다. 또한 UV/광촉매산화공정을 거친 처리수의 유동상 바이오필터공정으로의 재순환은 mixing 효과로 인한 유동상 바이오필터의 제거효율 저하에도 불구하고 실제 혼합염색폐수 처리공정의 안정된 운전을 위하여 고농도의 실제 혼합염색폐수 원수에 존재할 수 있는 미생물에 대한 독성물질의 희석효과 및 UV/광촉매산화공정과 유동상 바이오필터공정으로 이루어진 하이브리드 재순환시스템의 시너지효과를 기대하였다. 본 하이브리드 재순환시스템 운전에 있어서 Table 2와 같은 운전조건으로 stage I에서는 UV/광촉매반응기를 바이패스하여 유동상 바이오필터만을, stage II-i, ii 및 iii에서는 하이브리드 재순환시스템을 각각 운전하였다. 유동상 바이오필터 유입수, 유동상 바이오필터의 5개의 단 각각에 설치된 sampling port, 유

Table 2. Operating condition of fluidized biofilter and hybrid recirculating system

System	Fluidized biofilter	Hybrid recirculating system		
Stage	I	II-i	II-ii	II-iii
Q (mL/min)	2	2	2	2
Recycle ratio (R/Q)	4	4	8	2

동상 바이오필터 처리수(또는 UV/광촉매반응공정 유입수) 및 하이브리드 재순환시스템 처리수의 COD_Cr 및 색도를 측정하였다.

2-2. 혼합염색폐수의 분석방법

페타이어 담체[18]를 충전한 유동상 바이오필터 또는 하이브리드 재순환시스템의 혼합염색폐수 처리효율 등을 나타내기 위하여 혼합염색폐수(pH 13)를 pH 7로 중화시킨 유입수 및 처리수의 COD_Cr 와 색도 측정을 하였다. 한편 하이브리드 재순환시스템의 UV/광촉매공정에 있어서 광촉매활성을 유지하기 위한 전자수용체로서 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소 농도 및 pH를 측정하였다. 유동상 바이오필터 또는 하이브리드 재순환시스템 실험에 있어서 아래와 같은 모든 시료의 분석방법은 standard method 및 수질환경오염 공정시험방법에 의하여 분석하였다.

2-1-1. COD_Cr 측정

유동상 바이오필터 또는 하이브리드 재순환시스템의 혼합염색폐수 처리특성을 조사하기 위하여 closed reflux, colorimetric method에 기준한 COD_Cr 을 유입수 및 처리수에 대하여 측정하고 Hach사의 0~1500 ppm 범위의 digestion 용액을 사용하여 spectrophotometer (Hach, DR/2010)를 이용하여 처리수 및 유입수의 COD_Cr 을 각각 측정하여 검증하였다.

2-1-2. 색도 측정

유동상 바이오필터 또는 하이브리드 재순환시스템에서의 염료 제거특성은 UV-spectrophotometer (pharmacia LKB, Biochrom 4060)를 사용하여 측정하였다.

2-1-3. 용존산소 및 pH 측정

유동상 바이오필터 유입수 및 처리수의 용존산소는 DO meter (Istek, Model 215D)로 측정하였고 pH 측정은 pH meter (Jenco, Model 1671)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 혼합염색폐수 및 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소 및 pH 결과

유동상 바이오필터 유입수는 혼합염색폐수를 pH 7.0으로 중화시킨 혼합염색폐수이고 유동상 바이오필터 처리수의 경우는 pH 8.0으로 약간 증가하였다. 한편 용존산소의 경우는 유동상 바이오필터 유입수의 경우 0.1 mg/L로서 비교적 낮게 나타났다. 그러나 유동상 바이오필터 내부는 충분한 폭기에 의하여 용존산소 농도가 2.0 mg/L 이상인 호기조건을 유지하였고 혼합염색폐수 처리를 통하여 용존산소가 소모된 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소 농도는 1.8 mg/L를 나타내었다.

3-2. 혼합염색폐수의 유동상 바이오필터 처리결과

혼합염색폐수의 유동상 바이오필터 처리와 관련된 유입 및 유출수의 COD_{Cr} 및 색도처리 추이는 각각 Figs. 3 및 4와 같다. Fig. 3은 D염색공단의 혼합염색폐수(원수)를 황산으로 pH 7로 중화한 유동상 바이오필터 유입수 및 처리수의 COD_{Cr} 을 측정된 추세이다. 유입수의 COD_{Cr} 은 2000~2500 mg/L로서 황산으로 중화하지 않은 원수보다 약간 낮았다. 유동상 바이오필터 처리수의 COD_{Cr} 은 약 500 mg/L로서 난분해성인 혼합염색폐수의 75~80% COD_{Cr} 제거효율을 나타내었는데 약품비 및 슬러지 처리비용이 많이 소요되는 화학적 응집 공정 없이 유동상 바이오필터공정만으로 높은 제거율을 보였다. 또한 Fig. 4에서처럼 색도는 유입수의 경우는 약 1500 ADMI를 나타내었고 처리수는 약 500 ADMI를 나타내어서 약 67%의 색도제거율을 보였다. 이와 같이 *Pseudomonas* sp. 및 *Bacillus cereus/thuringiensis* [19,20]를 유동상 담체에 고정한 유동상 바이오필터의 COD_{Cr} 및 색도 제거효율은 각각 75~80 및 67%에 달하였다.

3-3. 혼합염색폐수의 유동상 바이오필터 및 광촉매반응기를 추가한 하이브리드시스템 처리결과

Fig. 5는 유동상 바이오필터 유입수와 유동상 바이오필터 또는 하

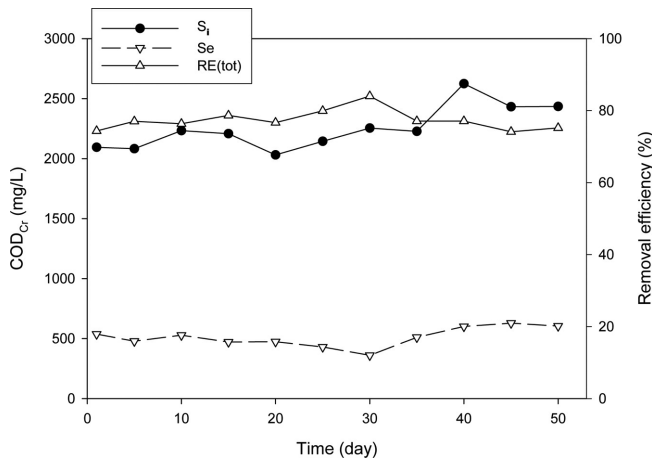


Fig. 3. COD_{Cr} of real textile-dyeing-wastewater influent and fluidized-biofilter treated one (S_f Feed; S_e Effluent; $RE(tot)$, Total removal efficiency).

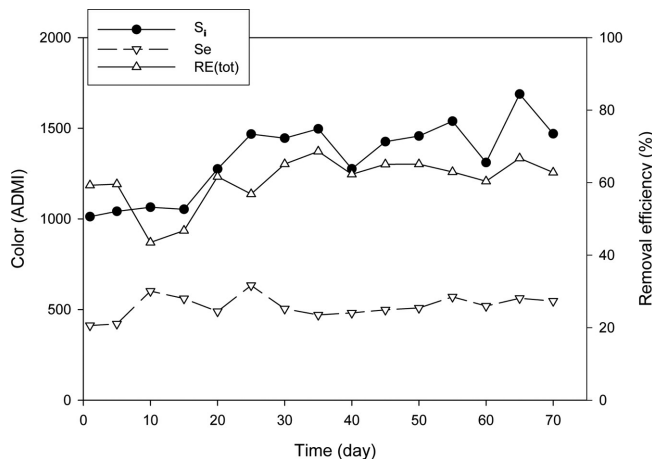


Fig. 4. Color of real textile-dyeing-wastewater influent and fluidized-biofilter treated one (S_f Feed; S_e Effluent; $RE(tot)$, Total removal efficiency).

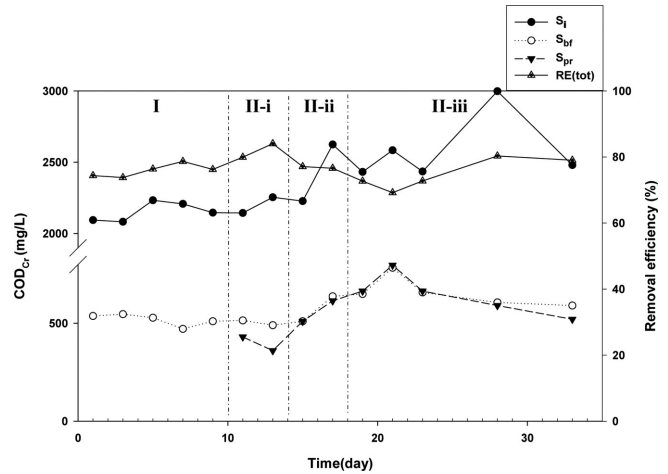


Fig. 5. COD_{Cr} of real textile-dyeing-wastewater influent, fluidized-biofilter treated one, photocatalytic process treated one and total removal efficiency (S_f Feed; S_{bf} Effluent of fluidized biofilter, S_{pr} Effluent of UV/photocatalytic reactor; $RE(tot)$, Total removal efficiency).

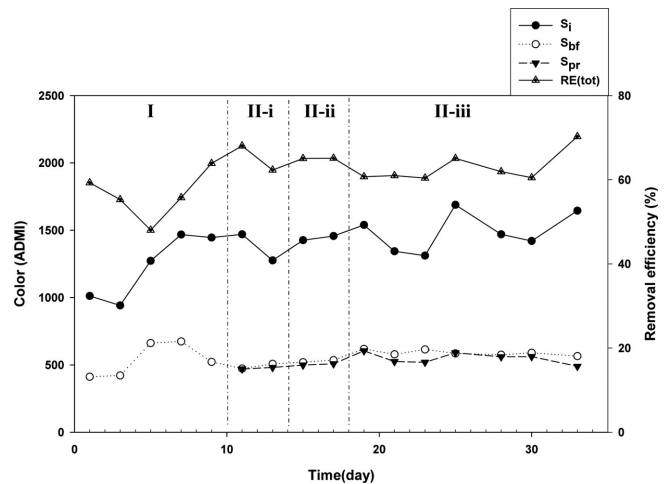


Fig. 6. Color of real textile-dyeing-wastewater influent, fluidized-biofilter treated one, photocatalytic process treated one and total removal efficiency (S_f Feed; S_{bf} Effluent of fluidized biofilter, S_{pr} Effluent of UV/photocatalytic reactor; $RE(tot)$, Total removal efficiency).

이브리드 재순환시스템 처리수의 시간에 따른 COD_{Cr} 추이와 총 COD_{Cr} 제거율을 나타내고 있다. 또한 Fig. 6은 유동상 바이오필터 유입수와 유동상 바이오필터 또는 하이브리드 재순환시스템 처리수의 시간에 따른 색도추이와 총 색도제거율을 나타내고 있다. 한편 Figs. 7과 8은 유동상 바이오필터공정, UV/광촉매산화공정 및 전체공정의 시간에 따른 COD_{Cr} 과 색도에 대한 제거효율을 각각 나타내고 있다.

Fig. 7과 같이 stage I에서 stage II-이로 전환되었을 때 UV/광촉매 산화공정의 COD_{Cr} 제거율이 20~30%에 달하여 총 COD_{Cr} 제거율은 75%로부터 80~85%까지 제고되었다. 그러나 두공정의 시너지 효과로 제고되리라는 예상과 다르게 유동상 바이오필터공정의 COD_{Cr} 제거율은 35~40%에서 35%로 약간 저하되었다. 이것은 유동상 바이오필터 하단에서 버블이 형성되어 버블 계면에 계면활성제가 흡착되고 상승하면서 주성분이 계면활성제인 거품이 유동상

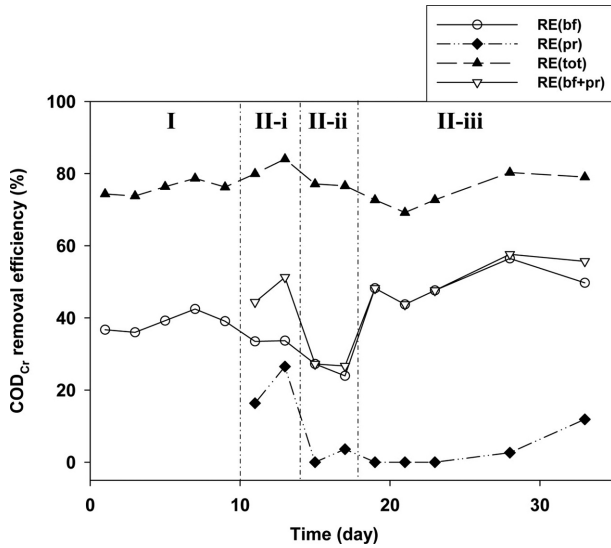


Fig. 7. COD_{Cr} removal efficiency (RE(bf), Removal efficiency of fluidized biofilter; RE(pr), Removal efficiency of UV/ photocatalytic reactor; RE(tot), Total removal efficiency; RE(bf+pr), Removal efficiency of biofilter and UV/photocatalytic reactor in series).

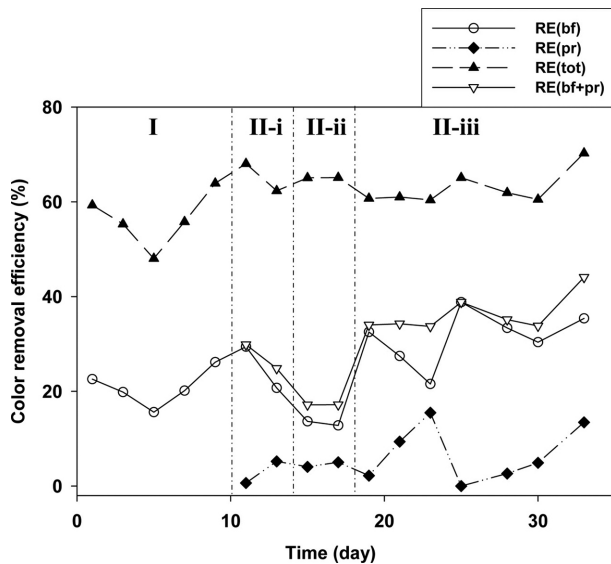


Fig. 8. Color removal efficiency (RE(bf), Removal efficiency of fluidized biofilter; RE(pr), Removal efficiency of UV/photocatalytic reactor; RE(tot), Total removal efficiency; RE(bf+pr), Removal efficiency of biofilter and UV/photocatalytic reactor in series).

바이오필터의 상단부에 생성되어 시간이 가면서 누적되어서 stage I 보다 stage II-i에서 유동상 바이오필터 처리수 COD_{Cr} 농도에 더욱 영향을 주기 때문이다(Fig. 9). 그 결과로서, Fig. 9에서와 같이 유동상 바이오필터 하단부인 첫째 sampling port에서의 COD_{Cr} 는 stage II-i에서 stage I보다 낮았으나 유동상 바이오필터 상단부인 4째와 5째 sampling port에서와 유동상 바이오필터 출구 COD_{Cr} 는 stage II-i에서 stage I보다 높아졌다. 그러나 계면활성제 COD_{Cr} 농도와 무관한 색도는 Fig. 10에서와 같이 유동상 바이오필터 하단부인 첫째 sampling port와 같이 유동상 바이오필터 출구에서도 stage II-i에서 stage I보다 낮아졌다.

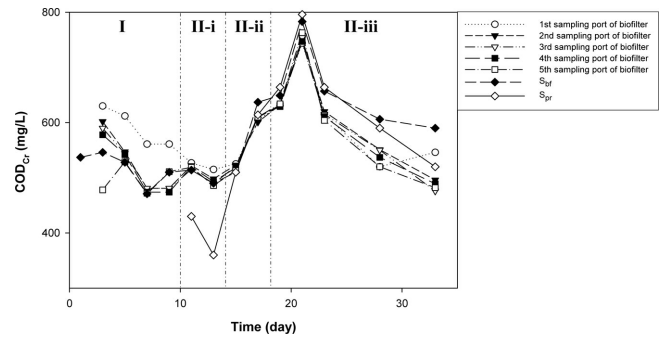


Fig. 9. COD_{Cr} of real textile-dyeing-wastewater treated by fluidized-biofilter and photocatalytic process at each sampling port (S_{bf} , Effluent of fluidized biofilter, S_{pr} , Effluent of UV/photocatalytic reactor).

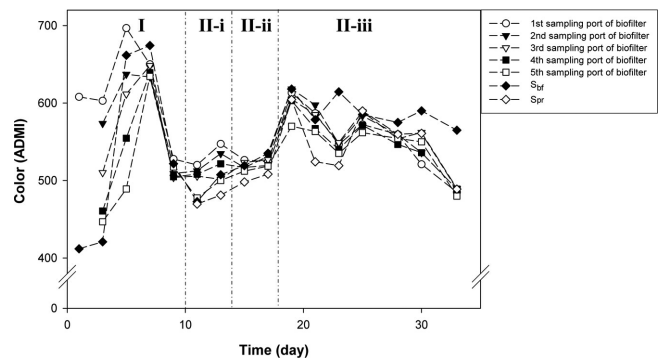


Fig. 10. Color of real textile-dyeing-wastewater treated by fluidized-biofilter and photocatalytic process at each sampling port (S_{bf} , Effluent of fluidized biofilter, S_{pr} , Effluent of UV/photocatalytic reactor).

Stage II-ii로 전환되었을 때에 반송비(recycle ratio)가 증가하여 mixing 효과가 커져서 유동상 바이오필터와 UV/광촉매산화공정의 COD_{Cr} 제거율이 25~30% 및 0~5%로 각각 저하되었다. 유동상 바이오필터와 비교할 때에 UV/광촉매산화공정의 COD_{Cr} 제거율은 더 급격히 저하되었다. 염료농도가 적정농도 이상일 경우에는 용존 염료입자는 광촉매의 촉매활성을 저해한다고 보고되었다[22]. 그 이유는 광촉매에 주어지는 염료부하가 커질수록 광촉매 active site가 중간 생성물 등에 덮여서 염료입자가 OH 라디칼과 반응할 확률은 작아지기 때문이다. 따라서 본 연구에서 UV/광촉매산화공정의 COD_{Cr} 제거율이 급격히 저하된 이유는 친수성인 UV/광촉매 표면에서의 유동상 바이오필터 처리수에 존재하는 친수성인 계면활성제 마이셀 등의 흡착이 반송비 증가에 따라서 광촉매 active site를 급격히 포화시켜서 광촉매의 촉매활성이 저해된 것 즉 광촉매 비활성화에 기인한다고 사료된다. Stage II-iii에서 반송비(recycle ratio)를 감소하였을 때에 유동상 바이오필터의 COD_{Cr} 제거효율은 45~55%까지 증가하였으나 UV/광촉매산화공정의 COD_{Cr} 제거율은 stage II-i만큼 호전되지 않고 5~10%에 머물렀다. 이와 같은 UV/광촉매산화공정의 COD_{Cr} 제거율에 대한 비가역성에 영향을 준 광촉매 활성저해요인은 광촉매 비활성화에 대한 비가역적 요인이라고 추론되어진다.

한편 Fig. 8과 같이 stage I에서 stage II-ii로 전환되었을 때에 UV/광촉매산화공정의 색도(염료)제거율은 0~5%에 불과하였으나 총 색도제거율은 45~65%로부터 65~70%까지 제고되었다. 두공정의 시너지효과로 제고되리라는 예상과 같이 유동상 바이오필터공정의 색

도(염료)제거율은 전술된 COD 제거율과는 다르게 15~25%에서 20~30%로 제고되었다. Stage II-ii로 전환되었을 때에 반송비(recycle ratio)가 증가함에 따른 mixing 효과로 인하여 유동상 바이오필터의 색도(염료)제거율은 10%로 저하되었으나 UV/광촉매산화공정의 색도(염료)제거율은 5%로 변화가 없었다. Stage II-iii에서 반송비(recycle ratio)를 감소하였을 때에 유동상 바이오필터 및 UV/광촉매산화공정의 색도(염료)제거효율은 25~40% 및 5~15%까지 각각 증가하였다. 따라서 혼합염색폐수의 하이브리드공정처리 중에서 광촉매반응에서 색도제거율은 COD_{Cr} 경우와 다르게 반송비(recycle ratio) 증가에 따른 광촉매 비활성화를 보이지 않았다. 이것은 전자수용체인 유동상 바이오필터 처리수의 용존산소가 UV/광촉매공정의 COD_{Cr} 제거효율에서 관찰된 광촉매 비활성화를 발생시킨 광촉매표면의 흡착층에 침투하고 여기된 전자와 작용하여 형성된 superoxide 음이온 라디칼에 의해서 염료의 약 70%를 차지하는 azo-dye의 azo기가 환원 및 분해되어서 색도가 제거되는 것에 기인한다고 사료된다.

4. 결 론

본 연구의 하이브리드 재순환시스템은 유동상 바이오필터공정을 UV/광촉매산화공정의 前공정으로 설정함으로써 광촉매에 대한 비활성화 인자 농도를 낮추고, UV/광촉매산화공정을 거친 처리수를 유동상 바이오필터공정으로의 재순환함으로써 하이브리드 재순환시스템의 시너지효과를 기대하였다. 유동상 바이오필터만을 사용하여 D염색공단의 실제 혼합염색폐수를 처리하였을 때의 COD_{Cr} 및 색도 제거효율은 각각 75~80% 및 67%를 나타내었다. 한편 하이브리드 재순환시스템을 운전하였을 때에 stage I에서 stage II-i로 전환되었을 때에 유동상 바이오필터공정의 COD_{Cr} 제거율은 35~40%에서 35%로 약간 저하되었다. 한편 stage I에서 stage II-i로 전환되었을 때에 유동상 바이오필터공정의 색도제거율은 전술된 COD_{Cr} 제거율과는 다르게 15~25%에서 20~30%로 제고되었다. 따라서 색도제거에서는 COD_{Cr} 제거와 다르게 UV/광촉매산화공정에 의하여 유동상 바이오필터의 효율이 제고되어서 하이브리드 재순환시스템의 시너지효과가 관찰되었다. 또한 색도제거에서는 COD_{Cr} 제거와 다르게 반송비 증가에 따른 광촉매 비활성화를 보이지 않았으며, COD_{Cr} 제거에서는 반송비 증가에 따른 광촉매 비활성화는 비가역적이었다.

감 사

이 논문은 대구대학교 학술연구비지원(혹은 일부지원)에 의한 논문입니다.

Nomenclatures

S_i	: COD_{Cr} (or color) of feed [mg/L (or ADMI)]
S_o	: COD_{Cr} (or color) of influent to fluidized biofilter [mg/L (or ADMI)]
S_{bf}	: COD_{Cr} (or color) of effluent of fluidized biofilter [mg/L (or ADMI)]
S_{pr}	: COD_{Cr} (or color) of effluent of UV/photocatalytic reactor [mg/L (or ADMI)]

S_e	: COD_{Cr} (or color) of effluent [mg/L (or ADMI)]
RE(tot)	: Total removal efficiency as $\frac{S_i - S_e}{S_i} \times 100$ [%]
RE(bf)	: Removal efficiency of fluidized biofilter as $\frac{S_o - S_{bf}}{S_o} \times 100$ [%]
RE(pr)	: Removal efficiency of UV/ photocatalytic reactor as $\frac{S_{bf} - S_{pr}}{S_{bf}} \times 100$ [%]
RE(bf+pr)	: Removal efficiency of biofilter and UV/photocatalytic reactor in series as $\frac{S_o - S_{pr}}{S_o} \times 100$ [%]

References

- Sahunin, C., Kaewboran, J. and Hunsom, M., "Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Photo Oxidation Using UV/H₂O₂/Fe²⁺ Reagents," *Sci. Asia*, **32**, 181-186(2006).
- Ozturk, E., Yetis, U., Dilek, F. B. and Demirel, G. N., "A Chemical Substitution Study for a Wet Processing Textile Mill in Turkey," *J. Clean. Prod.*, **17**, 239-247(2009).
- Eren, Z., "Ultrasound as a Basic and Auxiliary Process for Dye Remediation: A Review," *J. Environ. Manage.*, **104**, 127-141(2012).
- Jin, X. C., Liu, G. Q., Xu, Z. H. and Tao, W. Y., "Decolorization of a Dye Industry Effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **74**, 239-243(2007).
- Kalra, S. S., Mohan, S., Sinha, A. and Singh, G., "Advance Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: a Review," 2nd International Conference on Environmental Science and Development, Singapore(2011).
- Yeh, R. Y.-L., Hung, Y.-T., Liu, R. L.-H., Chiu, H.-M. and Thomas, A., "Textile Wastewater Treatment with Activated Sludge and Powdered Activated Carbon," *Int. J. Environ. Stud.*, **59**, 607-622 (2002).
- Alinsafi, A., Khemis, M., Pons, M. N., Leclerc, J. P., Yaacoubi, A., Benhammou, A. and Nejmeddine, A., "Electro-coagulation of Reactive Textile Dyes and Textile Wastewater," *Chem. Eng. Process.*, **44**, 461-470(2005).
- Metivier-Pignon, H., Faur-Brasquet, C., Jaouen, P. and Le Cloirec, P., "Coupling Ultrafiltration with An Activated Carbon Cloth for the Treatment of Highly Coloured Wastewaters: a Techno-economic Study," *Environ. Technol.*, **24**, 735-743(2003).
- Paprowicz, J. and Słodczyk, S., "Application of Biologically Activated Sorptive Columns for Textile Waste Water Treatment," *Environ. Technol. Lett.*, **9**, 271-280(1988).
- Wu, C., Kuo, C. and Chang, C., "Decolorization of C. I. Reactive Red 2 by Catalytic Ozonation Processes," *J. Hazard. Mater.*, **153**, 1052-1058(2008).
- Fahmi, Nishihima, W. and Okada, M., "Improvement of DOC Removal by Multi-stage AOP Biodegradation Process," *Enviro 2002 & IWA 3rd World Water Conference*, Melbourne, Australia (2002).
- Scheck, C. K. and Frimmel, F. H., "Degradation of Phenol and Salicylic Acid by Ultraviolet Radiation/hydrogenperoxide/oxygen," *Water Res.*, **29**(10), 2346-2352(1995).
- Yang, S., Wang, P., Yang, X., Shan, L., Zhang, W., Shao, X. and Niu, R., "Degradation Efficiencies of Azo Dye Acid Orange 7 by the Interaction of Heat, UV and Anions with Common Oxidants: Persulfate, Peroxymonosulfate and Hydrogen Peroxide," *J. Hazard. Mater.*, **179**, 552-558(2010).

14. Chang, S.-H., Chuang, S.-H., Li, H.-C., Liang, H.-H. and Huang, L.-C., "Comparative Study on the Degradation of I. C. Remazol Brilliant Blue R and I. C. Acid Black 1 by Fenton oxidation and Fe^0 /air Process and Toxicity Evaluation," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1279-1288(2009).
15. Peternel, I. T., Koprivanac, N., Bozic, A. M. L., Kusic, H. M., "Comparative Study of UV/TiO₂, UV/ZnO and Photo-fenton Processes for the Organic Reactive Dye Degradation in Aqueous Solution," *J. Hazard. Mater.*, **148**, 477-484(2007).
16. Akyol, A. and Bayramoglu, M., "The Degradation of An Azo Dye in a Batch Slurry Photocatalytic Reactor," *Chem. Eng. Process.*, **47**, 2150-2156(2008).
17. Zhang, Y.-G., Ma, L.-L., Li, J.-L. and Yu, Y., "In situ Fenton Reagent Generated from TiO₂/Cu₂O Composite Film: a New Way to Utilize TiO₂ Under Visible Light Irradiation," *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 6264-6269(2007).
18. Lim, K.-H., Jung, Y.-J., Park, L. S. and Min, K.-S., "Preparation and Characteristics of Media from Waste Tire Powder for Wastewater Treatment," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(5), 600-606(2001).
19. Lee, H. W. and Lim, D. J., "Characteristics of Aliphatic Micro-organism Developed for Color Removal of Dye," *Textile Coloration and Finishing*, **22**(2), 145-154(2010).
20. Lee, E. J., Lim, D. J., Lee, E. Y. and Lim, K.-H., "Treatment of Dye-wastewater Utilizing Fluidized Biofilter System," 2002 KICHe Fall Meeting, Seoul, Korea(2002).
21. Lee, E. J. and Lim, K.-H., "Transient Behavior of Hybrid System Composed of a Photo-catalytic Reactor and a Biofilter to Treat Waste-air Containing Highly Concentrated-hydrogen Sulfide with High Loading," *J. Chem. Eng. Jpn.*, **46**(9), 636-647(2013).
22. Muruganandham, M. and Swaminathan, M., "Photocatalytic Decolourisation and Degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV Process," *Dyes. Pigm.*, **68**, 133-142(2006).