

電解에 의한 오존-UV高級酸化工程에 관한 研究(I)

金 仁 洙* · 朴 相 潤*

A Study on the Ozone-UV Advanced Oxidation Process by Electrolytic Treatment

I. S. Kim, S. Y. Park

Abstract

A complex oxidaton process in organic wastewater treatment with UV-Electrolytic method, which produce ozone-UV advanced oxidation process by PbO_2 electrode and low pressure mercury lamp, was studied theoretically and confirmed its efficiency to treat organic matters in the complete mixed batch electrolytic reactor.

The oxidation of organic matters in this mechanism was carried out by electrolytic oxidation, UV photolysis, ozonation from U.V. and electolysis, and additional oxidation capacity which obtained for itself from ozone-U.V. advanced oxidation process.

1. 서 론

근래 환경에 대한 관심이 고조되면서 각국의 수질제한규정이 엄격해지고 여기에 맞추어 폐수를 처리하기 위해서는 종래의 활성오니법과 혐기성 슬러지처리 공정으로는 법적규제를 만족시킬 수 없는 경우가 많다. 이런 경우 부가적인 처리공정으로 오존처리나 활성탄 흡착 또는 USB, UASB, 생물막, Bio-filter, 회전원판접촉생물막충전법등 수많은 처리기법이 최근 연구되어 실용화되고 있다.¹⁾

오존처리는 1950년경 공장폐수에 처음 적용된 이래 수많은 연구를 거듭하여 최근에는 상수처리를 비롯

* 한국해양대학교 교수

한 모든 유기물 산화공정에 효율적으로 사용되고 있으며 오존의 화학적 특성과 유기물 분해 메카니즘이 알려지면서 오존의 단독처리외에 UV나 과산화수소등의 처리를 포함시킨 복합적인 산화가 연구되고 있다.²⁾

상수의 고도처리에서 오존은 생물학적으로 난분해성 물질을 분해가능한 물질로 만들어 준다. 즉, 미량 오염물질을 오존으로 산화시키면 이들 화학구조에 산소가 많이 함유한 물질로 전환되고 극성이 더 커지게 되어 수소원자를 함유한 다른 유기화합물과 수소결합을 하게 된다. 이렇게 해서 생성된 유기화합물은 분자량이 크게 되고 물에 대한 용해도는 감소하여 물속에 존재하는 多價의 양이온에 의해 응집된다. 일반적으로 오존처리에서 오존의 자기분해에 의해 오존보다도 더 강력한 산화력을 가진 OH radical을 생성하여 물속의 불순물과 반응한다. 따라서 오존을 이용하여 유기물을 분해할때 유기물이 완전히 분해하여 물과 이산화탄소로 되기는 어렵고 카르본산과 같은 극성이 큰 저분자물질이 잔류하게 된다. 이 잔류물질은 활성탄이나 막등으로 처리하는 것은 어렵고 산화분해에 의한 방법이 가장 효과적으로 알려지고 있다. 그러므로 유기물의 완전분해를 위하여 오존과 다른 처리방법을 병용한 복합산화를 고려할 필요가 있다. 오존을 이용한 복합산화법으로는 자외선, 초음파, 방사선을 병용하거나 과염소산이나 금속염을 함유한 오존 처리법이 많이 검토되고 있다.³⁾

본 연구에서는 물의 전해에 의해 발생된 오존과 자외선의 조사로 파장 254nm의 살균선과 동시에 발생하는 파장 185nm의 오존선에 의해 발생된 오존이 자외선과 함께 오존-UV AOP(Advanced Oxidation Process)를 형성하고 효과적으로 OH radical을 생성함에 의해 유기물을 산화시킬 수 있다는 메카니즘의 이용가능성을 이론적으로 검토하고 회분식 실험장치를 통하여 실험한 결과를 비교 검토하였다. 물의 전해에 의한 오존과 자외선의 광화학 반응에 의한 오존의 발생은 전해산화와 자외선의 광산화에 부가적으로 생성되는 것으로 이것이 자외선과 자연스럽게 오존-UV AOP를 형성하기 때문에 그 처리 효율이 높아 고농도의 난분해성물질의 분해에 적당할 것으로 생각된다.

2. 자외선에 의한 광산화

2-1. 자외선의 살균

자외선에 의한 살균은 음료수살균, 식기소독등 여러 방면에서 사용되고 있다. 이것은 Fig.1, Fig.2의 파장별 살균효과 중 파장 254nm의 살균선에 의한 살균방법으로 자외선을 조사함에 의해 핵산분자의 일부 치민분자가 치민二量體로 변화한다. 이렇게 변화된 치민二量體는 세포분열시에 정상적인 치민으로만 들어가지 않으므로 핵산의 복제가 불가능하여 결국 그 핵산 세포는 증식하지 못하고 사멸한다. 이와 같이 세균세포(핵산)가 살균선을 받으면 핵산분자의 화학적 변화를 초래하고 그 결과 분열에 적당하지 않은 유전장해를 받게 되므로 증식이 불가능하게 되어 사멸 즉 살균되는 것으로 추정된다.⁴⁾

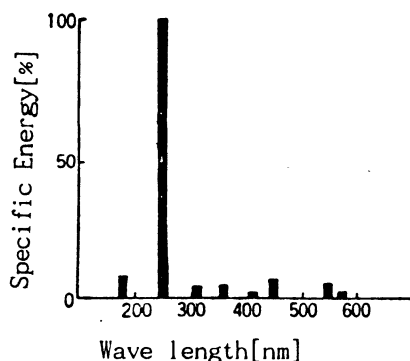


Fig. 1 Specific energy vs wave length for low-pressure mercury lamp.

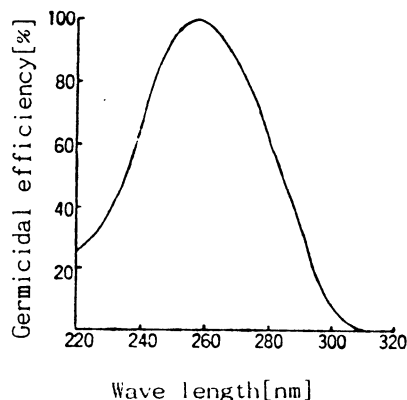


Fig. 2 Specific germicidal efficiency vs wave length (from JIS Z8811).

2-2. 자외선에 의한 오존의 발생

오존의 발생에는 무성방전법, 광화학반응법, 전해법, 방사선법 등이 알려져 있다. 본 연구에서는 Fig.8 에서와 같은 저압수은램프를 사용하여 파장 254nm의 살균선과 동시에 발생하는 파장185nm의 오존선이 수중에 공급되는 기포속의 산소를 여기시켜 아래 식과 같은 반응을 거쳐 오존이 발생하는 광화학적 오존 발생법을 이용하였다.



2-3. 오존 - UV AOP

오존에 의한 유기물분해는 오존자체의 산화력과 오존 - UV의 AOP(Advanced Oxidation Process)에 의한 OH radical의 반응으로 비롯된다.

오존의 화학적 특성과 분해 mechanism이 알려지면서 오존, UV, 과산화수소 등의 혼합산화가 활발히 연구되고 있는 이유는 오존단독처리보다 복합산화시에 OH radical의 증가로 인해 수처리효율을 기대이상으로 얻을 수 있기 때문이다.

Table 1. Rate Constants of Organics with OH Radicals.

Compounds, M	$k_{MOH} \times 10^{-9} M^{-1} s^{-1}$
Benzene	7.8
Toluene	6.8
n-Butanol	4.6
Vinyl Chloride	7.1
Trichloroethylene	4.0
Tetrachloroethylene	2.3

Table 1.은 몇몇 유기물과 OH radical과의 반응속도를 나타낸 것인데 OH radical과 유기물과의 반응속도상수 (K)가 $10^7 - 10^{10} M^{-1}S^{-1}$ 로 크기 때문에 OH radical의 농도가 $10^{-11} - 10^{-12} M$ 만 큼만 존재하여도 미량의 유기물질을 수분내에 제거할 수 있음을 뜻한다. 용존오존이 자외선 에너지에 의해 광분해되는 초기반응의 결과로 과산화수소가 중간물질로 생성된다.^{(5),(6),(7)}



오존은 254nm에서 흡수성이 강하며 1 mol의 오존과 1 mol의 photon이 반응하여 1 mol의 H₂O₂를 생성하며 이 H₂O₂는 (4)식에서와 같은 반응으로 2 mol의 OH radical을 생성한다.



(3)식에서 발생된 H₂O₂가 분해하여 OH radical 과 산소를 발생시키는 과정을 세분하면



또한 유기물은 자외선 자체로도 (12)식과 같은 광분해반응으로 제거될 수 있다. 즉 유기물을 M 이라하면

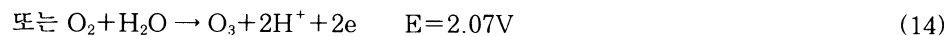
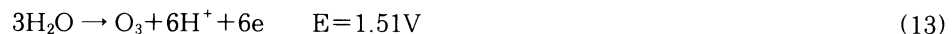


따라서 유기물의 자외선에 대한 몰흡광계수(Molar extrinction coefficient)와 분해수율(Quantum yield)이 높으면 오존 - UV 처리는 매우 효과적인 방법이 될 수 있다.

3. 전해처리

3-1. 오존발생이론

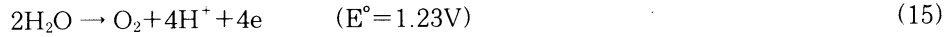
물의 전해처리에 의한 오존의 발생은 Schongbein이 1840년 귀금속전극을 사용하여 황산수용액의 전해를 하던 중 발견되었다. 이 방법은 공업용 오존제조법인 무성방전법에 비해 고농도의 오존을 얻을 수 있고 생성된 오존에 미량금속이 포함되지 않으며 대기오염물질인 NO_x를 발생시키지 않는다는 잇점이 있어 근래 외국에서 주목받고 있는 오존발생방법이다. 오존의 전해에 의한 생성반응은 산성용액에서 다음식과 같다.⁵⁾



[E : 표준전극 전위 (25℃)]

그러나 일반적으로 물을 전해하면 열역학적으로 낮은 전위에서 다음과 같이 용이하게 산소가 발생하며

이 반응이 우선적이다.



이 전극반응의 전위는 pH에 의존한다. 전극의 재료에 따라 (15)식의 산소발생이 늦고 (13), (14)식의 오존발생 반응이 우선적으로 일어나게 하는 것이 오존발생전극의 필요조건이 된다. 또한 전해공업에서는 양극에서의 반응에 대응하여 음극에서의 반응을 (16), (17) 식 등을 적당히 조합시켜 전해를 시킨다.



오존전해생성반응에 이상적인 전극재료와 전해질에 대한 특성은 Fig.3의 오존발생전해조의 전압전류곡선으로 설명할 수 있다. 횡축은 기준전극에 대해 측정된 전위를 나타내고 종축은 그때의 전류를 나타낸다. 종축의 원점 윗쪽은 아노드전류 즉, 산화전류를 가르키고 아래쪽은 캐소드 전류 즉, 환원전류를 가르킨다. Fig.3-a는 아노드에서 물이 분해되어 산소 및 오존을 생성하는 반응의 부분전류-전위곡선(곡선 1 및 곡선 3)이 표시되어 있다. 이들 곡선의 변화는 각 식의 번호와 일치한다. 곡선의 모양은 反應種의 농도, 전극반응속도, 전극면적등에 따라 달라지며 전류가 0인 점의 전위가 평형전위 E_0 가 되어 전해조에 $V_0 = E_0(3) - E_0(5)$ 이상의 전압을 인가해야 전류 I가 흐른다. 전류-전위곡선이 Fig.3-b와 같이 되는 경우 전해조에 V_1 의 전압을 인가하면 I_1 의 전류가 흐르지만 이때 아노드전류는 대부분 산소의 발생에 사용된다. 어떤 전류치가 흐르고 있는 동안의 전극전위를 E 라하면 $\eta = E - E_0$ 를 과전압이라 한다. 과전압은 어떤 일정전류를 전극에 흘리기 위해 인가해야 하는 여분의 전압을 뜻한다. 아노드 과전압은 +, 캐소드 과전압은 -로 나타낸다.

전극 반응의 속도가 빠를수록 전류-전위 곡선의 구배는 커지게 되고 작은 과전압에 의해 큰 전류가 흐른다. 아노드와 캐소드의 전위를 각각 E_{A1} , E_{C2} 로 하면 다음의 관계가 성립한다.

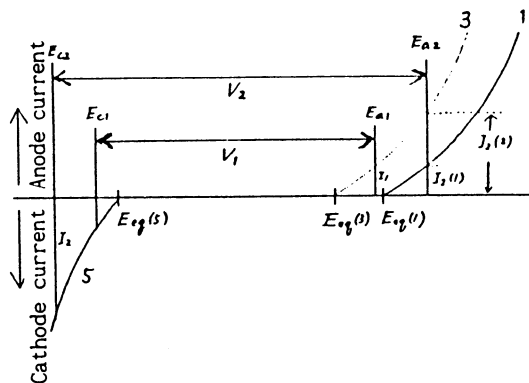


Fig. 3-a

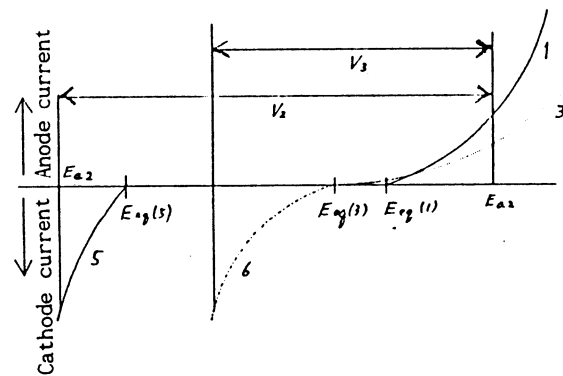


Fig. 3-b

Fig. 3 Voltage vs current in ozon generating electrolysis.

$$\begin{aligned}
 V_1 &= E_{A1} - E_{C1} = E_0(3) + \eta_{A1}(I_1) - \{E_0(5) + \eta_{c1}(I_1)\} \\
 &= V_0 + \{\eta_{A1}(I_1) + |\eta_{c1}(I_1)|\}
 \end{aligned}
 \tag{18}$$

전해조에 전압을 V_2 까지 증가시키면 아노드에서 산소 발생전류($I_2(3)$)와 오존발생전류($I_2(1)$)가 동시에 증가하게 된다. 오존 발생전류효율은 $(I_2(1))/(I_2(3) + I_2(1))$ 가 되며 캐소드전류의 절대치 I_2 는 $I_2 = I_2(3) + I_2(1)$ 로 된다. 이때 전해조의 전압은 다음식과 같다.

$$\begin{aligned}
 V_2 &= E_{A2} - E_{C2} = E_0(3) + \eta_{A2}(I_2(3)) - \{E_0(5) + \eta_{c2}(I_2)\} \\
 &= V_0 + \{\eta_{A2}(I_2(3)) + |\eta_{c2}(I_1)|\} \\
 &= E_0(1) + \eta_{A2}(I_2(1)) - \{E_0(5) + \eta_{c2}(I_2)\} \\
 &= V_0 + \{\eta_{A2}(I_2(1)) + |\eta_{c2}(I_2)|\}
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

여기에서 $V_0 = E_0(1) - E_0(5)$

그러나 이러한 아노드 전류의 대부분은 산소발생에 사용되지만 Fig.3-b의 곡선 3과 곡선 1이 나타내는 전류-전위곡선과 같은 특성을 가진 아노드가 있다면 효율적으로 오존을 발생시킬 수 있다. 즉 이 전극은 산소발생반응의 과전압이 크고 오존발생과전압은 작은 전극이라고 말할 수 있으며, 이 경우 전해조 전압과 과전압과의 관계식으로 (19)식이 사용될 수 있다. 캐소드의 반응에 수소발생반응대신에 산소를 보내 그 환원 반응을 이용하는 방법이 제안되고 있는데 이렇게 하면 Fig.3-b의 곡선(5) 대신 곡선(6)과 같이 되어 같은 전류치에서 전해조에 인가되는 전압은 V_2 에서 V_3 까지 크게 감소하는 것이 가능해진다.

Foller와 Tobias⁸⁾는 5M의 H_2SO_4 용액속에서 각종 Anode재료의 오존발생효율을 측정하였다. 그 결과 Fig.4에서와 같이 $\beta-PbO_2$ 가 가장 좋은 전극으로 나타났고 $\alpha-PbO_2 > SnO_2 > Pt$ 순서로 전류효율이 저

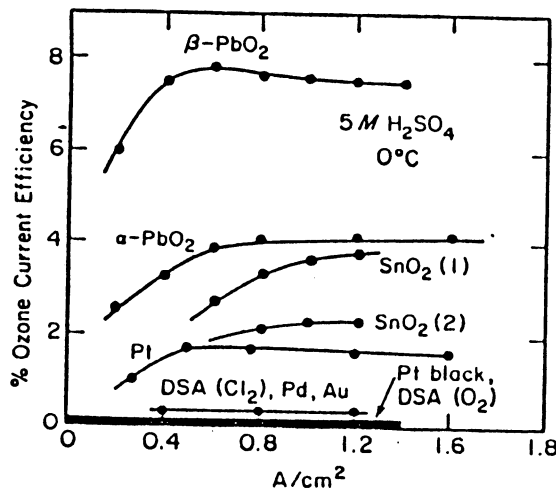


Fig. 4 Ozone current efficiency vs current density in 5M H_2SO_4 solution.

하하였다. PbO_2 에 의한 오존발생전류효율은 太田⁹⁾등에 의해서도 측정되었으나 그 수치가 4%로 Foller의 8%에 비해 낮은 값을 보이고 있다. PbO_2 는 전착법으로 제조하는데 전착의 조건이 달라지면 PbO_2 의 특성이 대단히 달라진다. Fig.5에서 전류밀도에 따른 오존발생전류효율은 루틸형 구조를 가진 $\beta-PbO_2$ 가 사방형구조의 $\alpha-PbO_2$ 보다 훨씬 좋으며 일정전류밀도에 이르면 더 이상 그 효율이 증가하지 않고 일정하게 된다. 또한 Fig.6에서와 같이 NaF를 수중에 첨가함에 의해 H_2SO_4 , H_3PO_4 중의 오존발생율이 증가함을 보이고 있다.

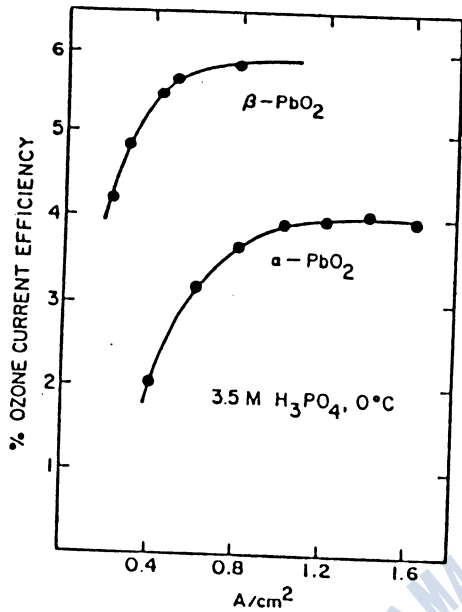


Fig. 5 Ozone current efficiency vs current density in 3.5M H₂SO₄ solution.

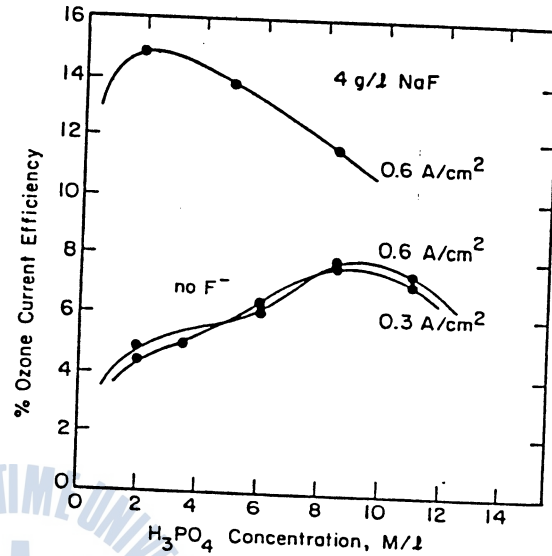


Fig. 6 Ozone current efficiency vs H₃PO₄ concentration with addition of NaF.

3-3. PbO₂ 전극에 의한 오존 발생기구

물의 전해에 의한 오존발생기구는 아직까지 확실히 밝혀진 것은 없으나 산화물전극에서 PbO₂의 경우는 산소이동전극으로 다음과 같이 오존발생기구를 설명하기도 한다.



그러나 Wabner 등은 오존의 산소원자가 전해질의 Anode에서 온 것이 아니고 물분자에서 온 것이라 하여 다음과 같이 오존 발생기구를 설명하고 있다. 즉, 흡착된 OH radical이 H₂O 또는 OH⁻ 이온의 방전에 서 생성된다.



4. 염분함유 폐수의 전극반응

염분을 함유한 폐수를 전해처리하면 그때의 전극반응은 다음과 같다.

(양극반응)

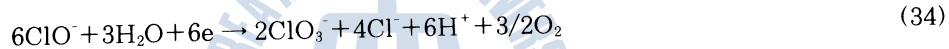


(음극반응)



(30)식과 같은 전극반응에서 생성되는 염소산이온이 1M 생성되는데 6F의 전력이 소비된다.

(33)식의 차아염소산의 양극산화에 의한 직접염소산이 생성함을 화학양론적으로 나타내면 다음과 같다.



(27)식에 의한 염소와 음극반응에서 생긴 OH^- 이온은 다음과 같은 전극반응에 의하여 차아염소산(HOCl) 및 차아염소산이온(OCl^-)을 형성한다.



이 반응은 가역적이며 pH에 의존적이다. 차아염소산과 차아염소산이온은 산화환원반응에 의하여 다음과 같이 염소산이온을 생성한다.



또한 수산이온농도가 증가하면 차아염소산 이온의 농도도 증가하여 차아염소산이온의 방전량이 증가한다. 이 반응의 반응속도식은 다음과 같다

$$d\text{C}(\text{ClO}_3^-)/dt = \text{KC}^2(\text{HOCl}) \times \text{C}(\text{ClO}^-) \quad (38)$$

(37)식은 전해와 직접적인 관계없이 전해액 전체에서 일어나는 반응이다. 고온에서 차아염소산보다 염소산의 생성이 잘되므로 고온에서는 바람직하지 않고 40-50℃가 적당하다.

5. 회분식 실험

5-1. 시료, 및 분석방법

실험에 사용된 시료는 부산시 영도구에 위치한 D-Apart의 생활하수처리장에서 유입중화조내의 생활하

Table 2. Specification of influent wastewater.

Item	Unit	Concentration
BOD ₅	mg/l	420
COD _{cr}	mg/l	360
COD _{Mn}	mg/l	315
PH	mg/l	7.5
SS	mg/l	250
Conductivity	μ mho/cm	1860

수를 시료로 채취하였다. 시료의 성상에 대한 분석 결과는 Table-2와 같으며 실험에 사용된 기자재의 명세와 분석방법은 Table-3와 같다.

5-2. 실험장치

실험에 사용된 전극재료는 Hastelloy-C Metal Cathode와 β-pbO₂ Anode 판으로 이것을 Fig.7과 같이 일정간격으로 마주보게 배치하고 그 사이에 Fig.8 과 같은 오존발생 및 살균용 자외선 저압 수은램프를 설치하여 전해와 광산화가 동시에 일어나게 하였다.

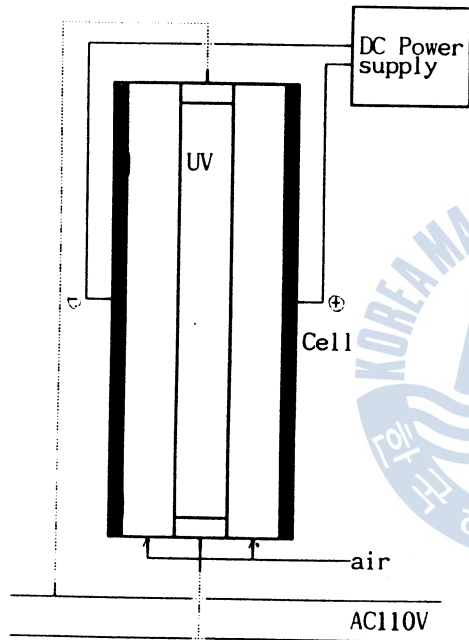


Fig. 7 Schematic diagram of experimental apparatus.

5-3. 결과 및 고찰

인가된 전압과 전해질의 전기전도도에 의존하는

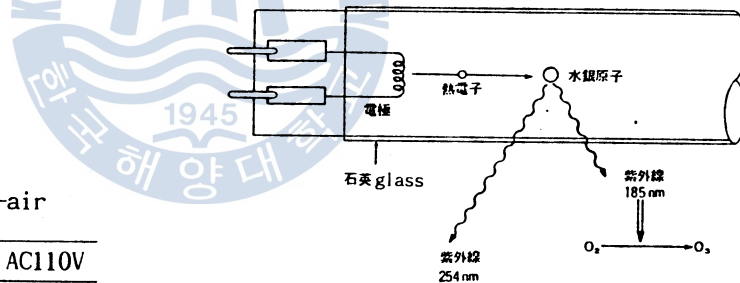


Fig. 8 Schematic diagram of low-pressure mercury lamp.

Table 3. Specification of experimental methods and apparatuses.

Item	Unit	Method	Apparatus
COD _{cr}	mg/l	K ₂ Cr ₂ O ₇ Reflux method	COD Hot plate
BOD ₅	mg/l	Winkler method	BOD Incubator
SS	mg/l	Filtering method	Glass Fiber Filter
Cl	mg/l	Ion cromatograph method	IC

전류 밀도는 Fig.9와 같다. 장치의 경제성과 실용성을 감안할때 최저의 전류밀도로 경제적 처리를 할수있는 수치를 선정할 필요가 있다. 이것은 또한 전극의 간극과도 연관이 있으므로 이부분은 실용화 단계에서 정밀한 고찰이 요구되는 부분이다. 실험인자를 처리수의 COD_{cr}, 전해질의 전기전도도, 인가전압, 처리시간, 전극간극등으로 잡고 각 인자별 처리효율에 미치는 영향을 처리시간별로 측정하여 Fig.10~Fig.12에

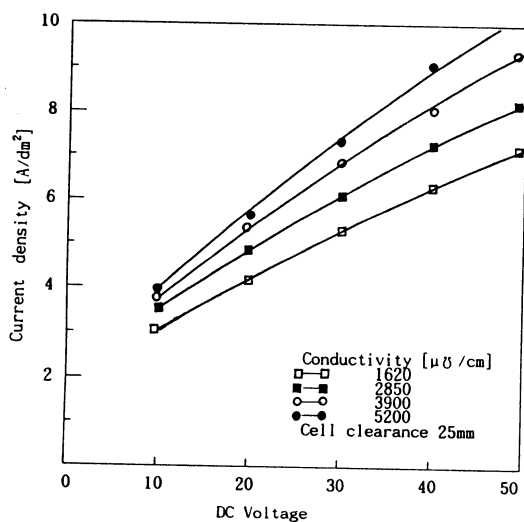


Fig. 9 Voltage vs current density at various conductivity

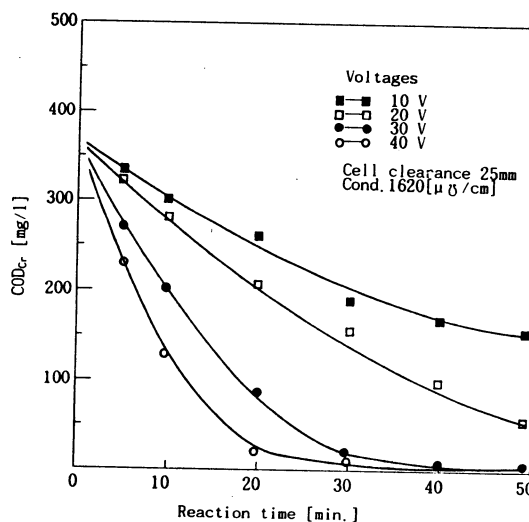


Fig. 10 COD_{cr} vs reaction time at various voltages.

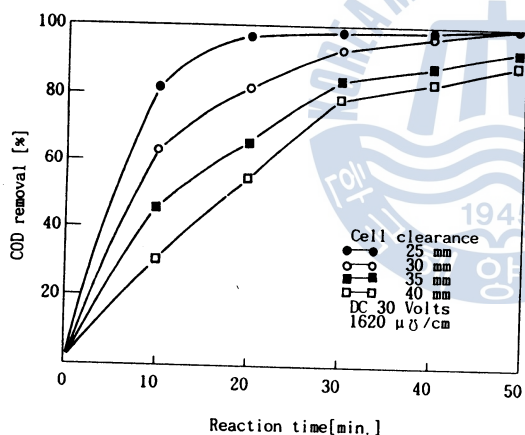


Fig. 11 COD removal vs reaction time at various electrode clearances.

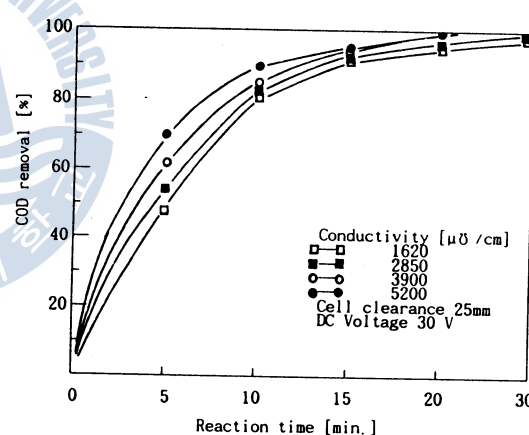


Fig. 12 COD removal vs reaction time at various conductivities.

나타내었다. 또한 UV처리가 전해처리에 미치는 영향을 고찰하기 위해 UV처리 및 전해처리를 단독으로 실시하고 최종적으로 전해-UV 처리를 동시에 실험하여 그 결과를 Fig.13과 Fig.14에 나타내었다. 먼저 Fig.10 에서 가장 경제적인 최적전압이 30V로 나타났으며 그때의 전류밀도는 5.25 A/dm²이었다. 이때의 COD_{cr}은 24mg/l로서 그 처리율이 92%에 달한다. Fig.11의 전극간극 선정실험에서 다른 인자들을 일정하게 유지하고 전극간극을 변화시킨 결과 그림에서와 같이 전극간극 25mm에서 최대가 되어 전극간극이 작을수록 그 처리효율이 높은 것을 알수 있다.

Fig.12는 처리수의 전기전도도를 시약급 NaCl을 첨가하여 증가시키면서 실험한 결과인데 시료의 전기 전도도가 증가하면 전류밀도가 커지고 전해의 효율이 증가하는 것으로 나타났다. 또한 NaCl의 전해로 차아염산 및 염소산이온이 발생하여 유기물의 산화를 가속화 시키는 것으로 이부분에 대해서는 차후 연속된

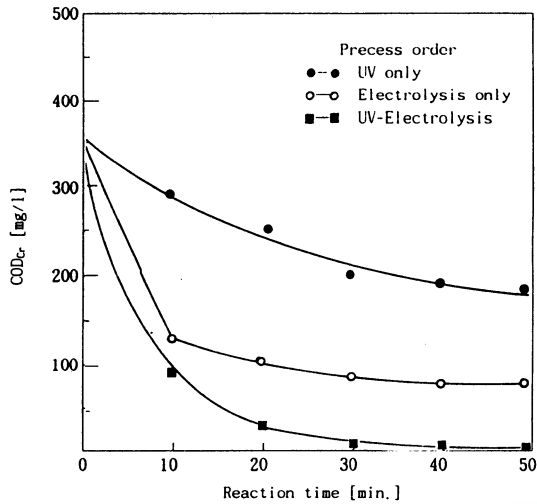


Fig. 13 COD_{cr} vs reaction time at various orders of process.

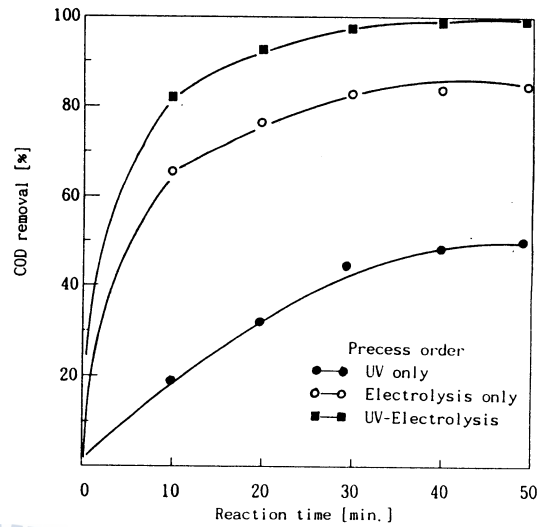


Fig. 14 COD removal vs reaction time at various orders of process.

실험으로 규명하고자 한다. Fig.13, Fig.14는 전해-UV처리장치의 성능을 전해처리와 비교하기 위한 것으로 전해처리에 UV광산화 처리장치를 도입함으로써 그 처리성능을 약 25%증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

6. 결 론

PbO₂, Hastelloy-C Metal 전극을 이용하여 물을 전해시켜 오존을 발생시키고 또한 저압수은 램프를 이용한 UV 및 오존발생기구를 혼합하여 전해산화, UV광산화, 오존 - UV AOP등의 복합적인 유기물 산화처리공정에 대하여 이론적인 검토와 회분식 실험의 결과를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 오존 발생용 전해처리 전극으로는 산소발생과전압이 크고 오존발생과전압이 작은 β -PbO₂가 적당하다.
2. 최적 인가전압은 DC 30V로 나타났으며 그때의 전류밀도는 5.25 A/dm²이었고 최적전극간극은 25mm이었다.
3. 염분의 첨가로 HOCl, OCl에 의한 산화를 촉진시킬 수 있었으며 전해의 효율이 증가하였다.
4. 전해처리에 UV광산화 처리를 첨가함에 의해 처리효율을 약 25%증가시킬 수 있었다.

참고문헌

- 1) 採井敏郎, 糞尿의 高負荷活性汚泥, UF膜法에 의한 處理의 高度化와 管理, 用水와 廢水, Vol.33, No. 10(1991).
- 2) 이춘식, 김형식, 박승조, 오존 및 자외선조사에 의한 오수의 복합산화, 동아대 환경문제연구소 보고서 16권 1호(1993).
- 3) Masten, Susan Jane, 'Mechanisms and Kinetics of Ozone and Hydroxyl Radical Reaction with Model Aliphatic and olefinic compound, DAI 47/12B, p.4815(1986).
- 4) De Mundlak, Elzbieta Zielinski, Biological dosimetry in study of U.V.disinfection under continuous flow operating conditons, DAI 45/09B p.2857(1984).
- 5) 강준원, 오존, 과산화수소 UV를 이용한 고급산화처리공정의 Kinetic에 관한 연구(1), 대한환경공학회지 제 15권 2호(1993).
- 6) P.C.Foller, Handbook of Ozone Technology and Applications, pp 1-85, Ann Arbor Science (1982).
- 7) Grasso, Domenico, Ozonation Dynamics in Water Treatment, PHD study of Michigan University(1987).
- 8) P.C.Foller, M.L.Goodwin and C.W.Tobias, Electrochem. SOC. Extended Abstracts, 83-1, 873(1983).
- 9) 太田健一郎, 貝田浩一, 神谷信行, 電氣化學 pp. 56-741(1990).

