

## 유기성 폐수의 오존전해처리에 관한 연구

정흥기 · 이태호\*

삼성정밀화학(주), \*대구보건전문대학교수

### A Study on the Treatment of Organic Wastewater by Ozone Electrolysis

Hong-Ki Jeong · Tae-Ho Lee\*

*Sam Sung Fine Chemical Co., Ltd*

*\*Tae Gu Health Junior College*

#### Abstract

To treat certain wastewater that has alcohol and phenol, we performed the ozone electrolysis by using the titanium electrode. In this experiment, we examined decomposition voltage of organics, time for electrolysis, and removal efficiency of organics. In addition we compared the ozone oxidation, electrolysis. The followings are results;

1. When it comes to the alcohol treatment in wastewater, ozone electrolysis showed higher removal efficiency than ozone oxidation or electrolysis.
2. After comparing the decomposition rate of methylalcohol, ethylalcohol, and propylalcohol in ozone electrolysis, we knew the fact that increasing carbon number made the decomposition rate slow.
3. According to the treatment of alcohol by ozone electrolysis, decomposition voltage was 50V, time for electrolysis was three hours, and treatment acidity was neutral (pH 6.5 - 8.1).
4. Ozone electrolysis was effective to the phenol treatment. When we treated phenol by using ozone electrolysis for three hours, TOC treatment efficiency was 95%. However, ozone oxidation just showed 45% treatment efficiency.

## I. 서 론

화학공장에서 발생하는 폐수는 성상이 다양하고 유해성 물질을 함유하므로 이들 폐수는 수중에 미생물이나 조류등 생태계에 위협이 되고 있다<sup>1)</sup>. 이와같은 폐수는 생물학적 처리방법을 적용할 경우 상당한 효과를 기대할 수 있으나, 소규모 사업장의 경우에는 소요부지가 적고 처리효율이 높으며 안정적인 처리방법이 필요하다.

오존이 수처리에 이용된 것은 100여년 전이며, 상수의 살균, 탈색 및 탈취뿐만 아니라 최근에는 폐수, 하수처리에도 이용이 되고 있다. 오존은 상온, 상압에서 산화력이 다른 산화제와 비교하여 현저하게 높으며 수중에 있는 오존의 표준산화환원 전위는 천연원소중 불소 다음이며, 이것을 이용하여 유기물분해, 탈취 등에 폭넓게 이용되고 있다. 유기물 분해에 있어서 오존자체 산화력만으로는 난분해성의 물질을 분해하기에는 어렵기 때문에 산화력을 증가하기 위하여 자외선<sup>2)</sup>, 초음파<sup>3)</sup> 등과의 병용, 과산화수소첨가법 등이 보고 되고 있다.

전해법은 전기에너지를 투입하여 산화, 환원, 응집, 분해 등으로 폐수처리 하는 방법으로 소규모 처리장에서는 부지소요가 적기때문에 우수한 방법으로 고려되어 박<sup>4)</sup> 등<sup>5)</sup> 등은 암모니아, 비소 등을 처리하여 그 결과를 보고 한 바 있다.

따라서 본 연구에서는 오존을 이용한 산화법과 전해법의 특성을 고려하여 처리방법을 병용하면, 산화력 증대로 유해성 물질의 처리효과와 처리시간이 단축될 것으로 기대되어 오존전해실험을 하여 A 화학 공장에서 발생하는 폐수를 처리하기 위한 기초 연구를 할 목적으로 티타늄 전극을 사용하여, 유기물의 분해전위, 전해 소요시간, 유기물 처리율 등을 오존산화법과 상호 비교하여 그 결과를 기술하였다.

## II. 실험

### 1. 실험장치

오존전해의 실험장치 개략도를 Fig.1에 나타내었다. 사용된 장치는 DC.공급기, 전류계, 전압계, 그리고 통전량을 측정하기 위하여 동전량계를 사용하였다.

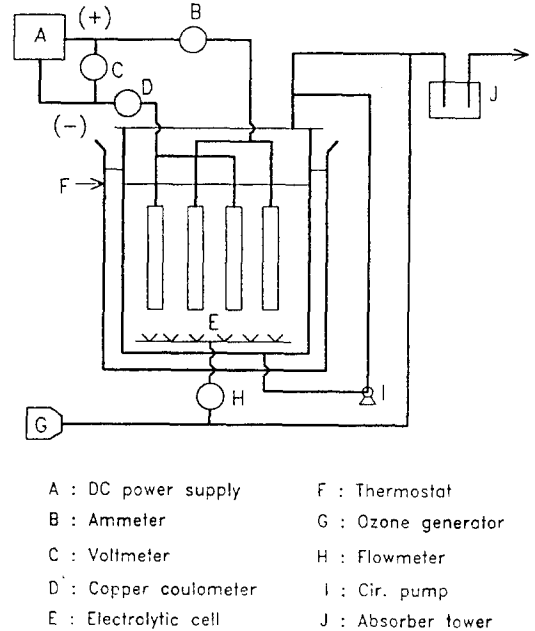


Fig.1. Schematic diagram for electrolysis apparatus

전해조는 용량 6ℓ의 아크릴수지 원통(200ID×250H)으로 하여 항온조내에 설치하고, 하부에 오존을 포함한 가스는 분배기를 통하여 투입하므로써 액의 교반을 도모하고, 잉여 오존은 요소드칼륨 용액에 흡수시킨후 대기로 방출하였다. 전극은 용출성이 적은 티타늄전극(100×50)을 사용하였으며 전극과 전극간의 거리는 일정하게 유지하였다.

### 2. 실험 및 분석방법

오존전해에 사용된 시료는 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜 및 페놀로 하였으며, 이것을 각각 인공조제하여 실험에 사용하였다. 또한 전해질 용액으로서는 NaCl3g/ℓ을 가하여 반응용액에 전도성을 부여하였다. 투입되는 오존가스량은 3~4ℓ/min로 하고 전해조 하부에 설치된 분배기를 통하여 고르게 분산되도록 하였다. 전해인가전압은 100Volt로 하고, 반응용액은 6ℓ, 전해온도는 20±2℃

가 되도록 항온조내에 전해조를 설치하여 실험하였다.  
 분석은 TOC분석계(동지테크만-102형), pH-Meter를 사용하여 측정하였으며, COD<sub>Cr</sub>은 Standard method<sup>6)</sup>에 따라 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 시간경과에 따른 전해

오존전해시 전극은 용출이 심하지 않는 티타늄전극을 사용하였으며 알콜이 분해되는 분해전위를 측정하여 Fig.2에 나타내었다.

Fig.2는 메틸알콜의 초기농도  $5 \times 10^{-3}$  mole/l 에서 30, 40, 50, 및 70V로 전해처리 하였는데 1시간 경과후 각각 50, 80, 90, 92% 분해되었으며, 1.5시간 전해처리한 결과는 60, 88, 97, 99% 분해되었다. 따라서 분해전위는 50V가 적당하였다. Fig.3은 탄소수 1~3의 알콜류에 대하여 분해전위 50V를 가하여 전해처리한 것으로 농도에 따른 처리시간과의 관계를 나타내었다.

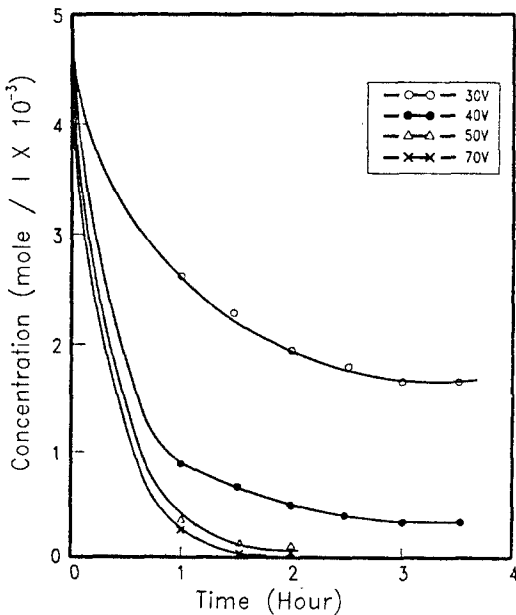


Fig.2. Concentration of CH<sub>3</sub>OH vs. electrolysis time of titanium electrode

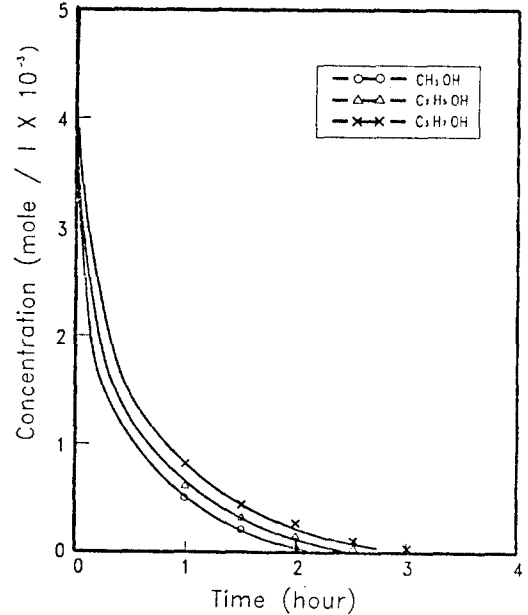


Fig.3. Concentration of alcohol vs. electrolysis time at 50 volt

Fig.3에 의하면 메틸알콜은 2시간, 에틸알콜은 2.5시간, 프로필알콜은 3시간이 경과된 후 분해가 완료됨을 알 수 있었는데, 알콜은 탄소수가 증가 할수록 분해시간이 지연되고 있음을 알 수 있었다. 또한 분해시 pH는 6.5~8.1의 중성영역에서 효과가 탁월함도 알 수 있었다.

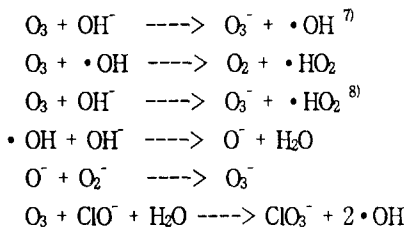
오존은 산소원자 3개가 결합된 분자이며, 4가지 형상의 공명구조로 된 물질로서 상당히 불안정하여 대기중 또는 수중에서 자기 분해된다. 수중에서의 안정성은 pH의 영향이 크고 알칼리성에서 불안정하다. 또한 폐수처리에 이용가치가 높으며 독특한 자극성을 띠고 0.2~0.5ppm에서 장시간 노출될 경우 인체에 유해하다. 오존의 특성을 Table 1에 나타내었다.

오존산화법과 다른 방법과의 병용에 대해서는 오존을 산화제로 직접 이용하는 것이 아니고 오존의 분해과정에서 생긴 활성기를 이용하는 것이며, 오존전해법에 대해서

Table 1. Properties of ozone

Description	Properties
Molecular weight	48
Boiling point	-111.9°C
Melting point	-192.7 ± 2°C
Critical temperature	-12.1°C
Critical pressure	52.8 atm
Liquid density(-183°C)	1.571g/l
Vapor density(-183°C)	2.144g/l
Ion potential	12.8 eV

는 오존과 전극표면에서의 반응, 오존과 전해반응에 의해 생성된 염소화합물의 상호작용에 의한 것으로서 하기와 같은 반응이 일어난다.



상기반응중  $\cdot OH$ ,  $\cdot HO_2$ ,  $O_3^-$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$  등의 활성기가 유기물을 분해시키며, 또한 pH는 중성부근이며, 이것은 전해시 생성된  $OH^-$ 가 상기반응식과 같이 소비되는 것으로 보고되고 있다<sup>9)</sup>.

## 2. 처리법 비교

오존산화법, 전해법 및 오존전해법으로 알콜류를 1시간 처리하여 TOC와의 관계를 Fig.4에 나타내었으며  $COD_{Cr}$ 과의 관계를 Fig.5에 도시하였다. Fig.4에서 알 수 있는 바와 같이 오존산화법과 전해단독법에서는 TOC 제거는 없었으며, 오존전해법은 메틸알콜 65%, 에틸알콜 50%, 프로필알콜 37%가 제거되어 탄소수가 증가됨에 따라서 처리율이 떨어지고 있음을 알 수 있었다. Fig.5는 오존산화법, 전해법 및 오존전해법에서  $COD_{Cr}$  제거가 가능하였으며, 특히 오존전해법은 오존산화법 또는 전해단독법의 경우보다  $COD_{Cr}$  제거율이 우수하게 나타났다. 알콜류는 알콜, 알데히드, 카르복실산으로 반응이 진행되어 최종적으로  $CO_2$ 와  $H_2O$ 로 산화되는 것으로 추정되며, 전

해법에서 카르복실산은 아래와 같은 반응이 진행되어  $CO_2$ 가 발생되는 것으로 생각된다.

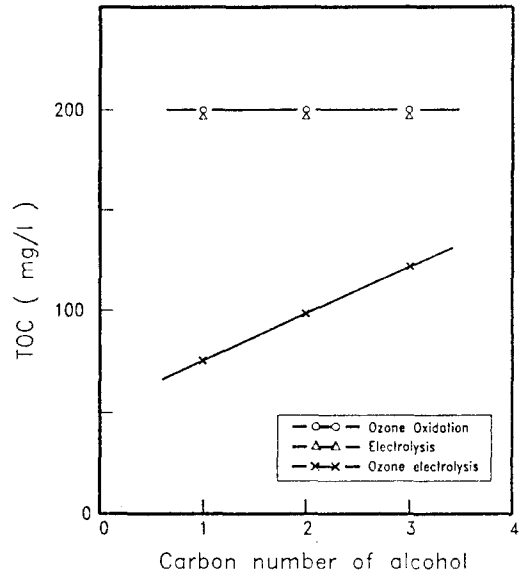


Fig.4. TOC vs. carbon number of alcohol after treatment for 1 hour

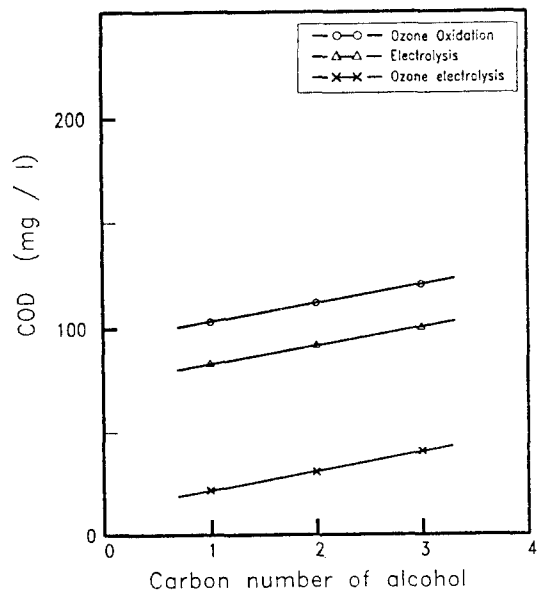


Fig.5. COD vs. carbon number of alcohol after treatment for 1 hour

이상과 같이 알콜류는 분자량이 증가함에 따라서 TOC 및 COD<sub>Cr</sub> 제거율은 낮게 나타났는데 이것은 반응이 진행됨에 따라 복잡한 중간물질이 생성되어 산화가 지연되는 것으로 생각되며, 오존전해법에서는 각 단독법보다 제거율이 높게 나타났다.

### 3. 페놀처리

페놀의 오존산화와 다른 처리법과의 병용에 관한 보고는 다수 있으며, 이와 같은 방법들은 TOC 및 COD<sub>Cr</sub> 제거에 상당히 유효한 것으로 평가되고 있는데, 여기서는 오존전해법과 상호 비교하였다.

Fig.6은 페놀처리에 관하여 오존전해법, 오존산화법 및 전해법을 비교하였는데 TOC제거에 있어서는 전해법은 효과가 없었으나, 오존산화법은 제거가 가능하였다. 오존산화법에서 페놀이 분해되어 확인된 생성물은 하이드로키논 등 10여종 이상이 되는 것으로 알려져 있고 최종적으로 개미산은 오존에 의하여 탄산가스로 분해되어 TOC가 감소되며 페놀 1몰 처리하는데 5~6몰의 오존이 필요한 것으로 알려져 있다<sup>10)</sup>.

본 실험에서 오존산화법은 3시간 경과후 TOC가 45% 제거되었으나, 오존전해법은 95%가 제거되어 제거율이 우수하게 나타났는데, 그 이유는 오존산화와 전해법이 병용됨으로 인한 상승효과에 기인된 것으로 추정된다.

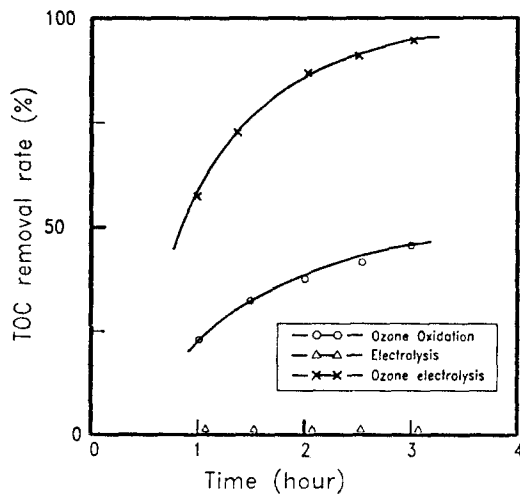


Fig.6. TOC removal rate of phenol vs. treatment time.

## IV. 결론

알콜 및 페놀이 함유된 특정폐수를 처리하기 위하여 티타늄전극을 사용하여 오존전해실험을 하였다. 이 실험에서 유기물의 분해전위, 전해 소요시간, 유기물처리율 등을 조사하고, 오존산화법, 전해법과 처리율 등을 상호 비교한 결과를 종합하면 다음과 같다.

1. 폐수중의 알콜류처리에 있어서 오존전해법은 오존산화법 또는 전해법보다 처리율이 우수하였다.
2. 오존전해법에 있어서 메틸알콜, 에틸알콜 및 프로필알콜의 분해속도를 비교한 결과 탄소수가 증가함에 따라 분해속도가 늦었다.
3. 알콜류의 오존전해에서 분해전위는 50V, 전해소요시간은 3시간이었으며 그때의 처리액성은 중성(pH6.5~8.1)이었다.
4. 오존전해법은 페놀처리에 대해서도 효과가 좋았으며, 3시간 오존전해 하였을때 TOC처리율은 95%이었으나, 오존산화법은 45%이었다.

## 참고 문헌

1. Lawrence A.Klapow and Robert H.Lewis. : Journal WPCF, 51, pp.1592, 1979.
2. H.William Prengle. : Environ.Sci.Technol., 17, pp.743, 1983.
3. E.Dahi. : Water Research, 10, pp.667, 1976.
4. 朴勝祚, 鄭洪基. : 大韓環境工學會誌, 7, 1, pp28, 1985.
5. 朴勝祚, 裴成根. : 大韓環境工學會誌, 6, 1, pp36, 1984.
6. APHA, AWWA, WPCF. : Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 15th ed. 1981.
7. Weiss, J. : Trans. Far. Soc., 31, pp668, 1935.
8. Gorbenko Germanov D.S. and Kozlova I.V. : Dokl. Akad.Nauk.SSSR, 210, pp851, 1973.
9. 高橋信行, 香月收. : 用水と廢水, 29, 7, pp15, 1987.
10. 松元寛即, 依岡熱, 安武重雄. : PPM, 6, pp31, 1976.