



김해진 / 대동공업(주)환경관리인

영남대학원 석사논문
대동공업(주) 환경관리인

오존산화에 의한 도장 폐수 처리 (상)

목 차

1. 서론

2. 문헌연구

- 2.1. 오존의 발생원리
- 2.2. 오존의 분해 메카니즘
- 2.3. 오존의 산화분해반응
- 2.4. 오존산화를 이용한 폐수처리사례

3. 실험

3.1. 실험장치 및 오존발생량 측정

3.1.1 실험장치

3.1.2 오존발생량 및 농도

3.2. 시료 및 유입폐수 특성

3.2.1 시료

3.2.2 유입폐수의 특성

3.3. 실험방법 및 분석

4. 결과 및 고찰

4.1. 오존 발생량 측정

4.1.1 온도변화에 따른 오존흡수량

4.1.2 pH변화에 따른 오존흡수량

4.1.3 오존농도 변화에 따른 오존흡수량

4.2. 온도의 영향

4.3. pH의 영향

4.4. 오존농도의 영향

5. 결론

1. 서론

정부의 경제개발정책과 병행하여 '70년대 부터 사용량이 증가하기 시작한 국내도로 산업은 '80년대를 거쳐 오면서 양적인 성장 뿐만 아니라 기술개발 등의 질적인 성장을 뚜렷하게 나타내고 있다.

도로는 피도물의 보호, 미려한 외관의 향상 등의 면에서 생활환경의 유지와 향상, 산업발전에의 공헌에 필요 불가결한 소재로서 인류문명의 변화와 가장 밀접한 위치에 있다.

따라서 국민의 경제적 수준이 향상되고, 산업이 고도화됨에 따라 기계, 전기, 전자, 토목, 건축분야등의 도로관련 수요시장이 자연적으로 광범위하게 확장되면서 도로생산량이 점차적으로 증가되어지고 있다.

우리나라의 경우 '80년대 후반에 접어들면서 자동차산업의 수출호황에 힘입어 물량적으로나 기술수준면에서 눈부신 발전을 이루었으며, 생산규모의 증가 및 연구개발 투자면에서 경쟁력을 높여가고 있다.

페인트.잉크조합에서 발표된 지난 10년간의 통계자료에 따르면 '80년대(81~90년) 국내에서 생산된 페인트의 총수량은 310만 469톤이며, 국내 페인트 생산량은 매년 14.68%의 평균증가율을 보이며 꾸준히 성장해 온 것으로 분석된다.

도로의 기능이 기존의 미장과 보호기능 위주에서 특수한 고급기능을 부여하는 추세로 전환되어 감에 따라 상대

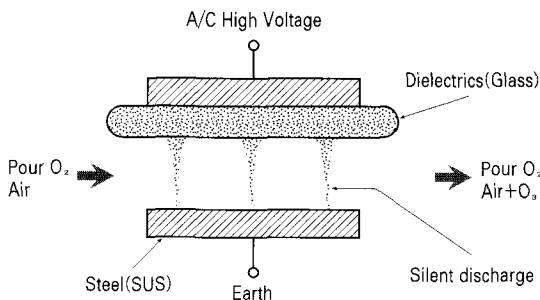
적으로 분체도료, 전착도료, 자동차용 도료, 염화고무계도료, 천연피혁용 및 합성피혁용 도료등 사용용도에 의하여 다양하게 생산되고 있다. 따라서 도료생산공정에서 발생되는 폐수도 페인트 종류에 따라 오염물의 농도변화가 크며, 유기물은 물론 무기물등 각종물질을 다양하게 함유하게 됨에도 불구하고, 지금까지의 처리는 거의 물리화학적인 약품처리에만 의존하여 왔다.

따라서 본 연구에서는 도장폐수를 대상으로 오존산화처리법을 적용시켜 장래수질기준 강화에 대응하며, 양질의 처리수를 방류하기 위한 일환으로 오존처리 방법에 대한 영향인자와 장래 수질관리의 방향제시를 위한 기초적인 자료로 활용 하고자 한다.

2. 문헌연구

2.1. 오존의 발생원리

순수 산소나 공기에 전기적 에너지를 주어 활성화시키면 산소분자가 분리되어 산소원자(O)로 되며, 이 산소원자가 산소분자(O₂)와 결합하여 오존(O₃)이 된다. 전기적인 에너지를 가하는 방법에는 화학적 자외선법, 방사선조사법, 전해법 및 무성방전법 등이 있으나, 그림 2.1과 같이 공업적으로 효율이 높고 경제적인 무성방전법이 많이 사용된다.



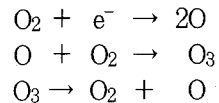
〔그림 2-1. Principle of silent discharge ozone generator〕

무성방전에는 전자를 비롯하여 다양한 여기상태의 원자, 분자, 이온등이 존재하며, 대개의 반응이 짧은 시간내

도료생산공정에서 발생되는 폐수도 페인트 종류에 따라 오염물의 농도변화가 크며, 유기물은 물론 무기물등 각종물질을 다양하게 함유하게 됨에도 불구하고, 지금까지의 처리는 거의 물리화학적인 약품처리에만 의존하여 왔다.

따라서 본 연구에서는 도장폐수를 대상으로 오존산화처리법을 적용시켜 장래수질기준 강화에 대응하며, 양질의 처리수를 방류하기 위한 일환으로 오존처리 방법에 대한 영향인자와 장래 수질관리의 방향제시를 위한 기초적인 자료로 활용 하고자 한다.

에 일어난다. 오존의 일부는 열, 전자의 영향을 받아 산소로 분해되므로 전체의 오존생성은 다음과 같이 간단한 반응식으로 끝이 난다.

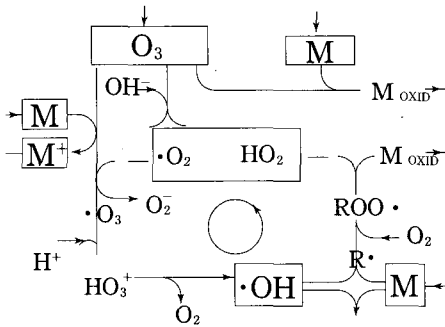


오존생성과 분해는 동시에 일어나므로 오존 농도는 일정한 상태에 머문다. 보통 공기원료에서 10~20g/Nm³, 산소원료에서 20~40g/Nm³의 오존을 포함한 가스를 얻는다. 오존은 산소원자 3개가 결합하여 생성된 물질로서 매우 불안정하여 산소분자와 발생기 산소로 쉽게 분해하며, 이때 생성되는 발생기산소가 특히 강한 산화력을 나타내는 것으로 알려져 있다. 오존을 물에 주입하면 일부는 물과 반응하지만, 그 반응이 매우 느리며, 일부는 분해하여 OH radical을 생성하므로써 유기물과 무기물을 산화시킨다.

2.2. 오존의 분해 메카니즘

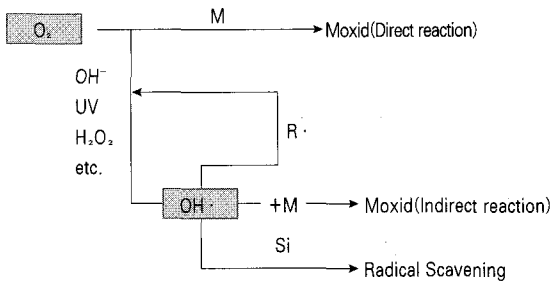
오존의 분해속도는 pH에 크게 영향을 받는데 이것은 수산화기(OH⁻)에 의하여 오존이 스스로 분해될 수 있는 특성(Self-decomposition)을 가지기 때문이다. 즉, 오존은 산성에서는 비교적 안정하나 알칼리성으로 갈수록 분해속도가 빨라지게 된다. 오존은 오염물질이 없는 수용액

상태에서도 수산화기에 의하여 분해가 되기 시작하여 중간 생성물 질로 Hydroperoxy라디칼 (HO₂⁻)과 Superoxide 라디칼(O₂⁻)을 형성하며, 이들은 다시 오존 분자와 반응하여 Ozonide라디칼(O₃⁻)중간경로를 거쳐 OH라디칼을 생성하게 된다. 그림. 2.2에 나타낸 바와 같이 오존은 수산화기 외에 자연수에 함유되어 있는 각종 무기 금속이온이나 유기물에 의해서도 분해가 시작되며 Cyclic 연쇄반응의 경로를 거쳐 여러 라디칼들을 생성하게 되며, 그 중 대표적인 것이 OH라디칼이다.



〔그림 2-2. Mechanism of ozone resolving〕

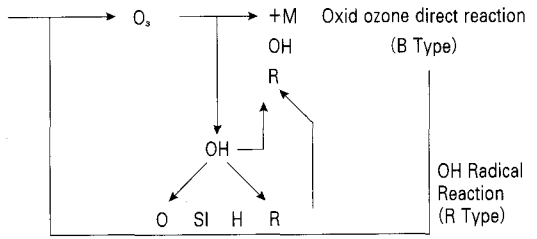
이 중간물질로 생성된 라디칼 중 OH라디칼은 오존 그 자체보다 높은 전위차를 가지며(3.08 V), 거의 모든 유기물과 매우 빠른 속도로 골고루 반응하는 특성이 있다. 반면에 오존은 대다수의 유기물과의 반응이 느리거나, 또는 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 경우가 흔히 있다. 오존산화시 유기물이 제거될 수 있는 경로는 그림. 2-3에서 나타낸 바와 같이 오존분자에 의하여 직접적으로 제거될 수 있는 직접경로(Direct reaction pathway)와 OH라디칼에 의하여 분해되는 간접경로(Indirect reaction pathway)로 구분된다.



〔그림 2-3. Organic removal mechanism by ozone oxidation〕

2.3. 오존의 산화분해반응

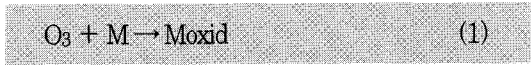
Hoigne 등의 연구자는 물속에서 용해성 유기물과 오존의 반응에는 그림과 같이 오존에 의한 직접 산화반응과 오존이 분해되어 생성된 OH·라디칼에 의한 직접반응 두 가지가 있다고 하였다. 이 둘 두가지 반응경로는 선택성이 다르고, 생성물도 다르다.



〔그림 2-4. Direct oxidated reaction by ozone〕

1) 오존의 직접반응(B형 반응)

어떤 용질(M)은 분자상의 오존에 의해 직접 산화된다.



용질 M과 분자상의 오존의 직접 반응은 오존에 대해서는 1차로, 용질반응에 대해서도 (2)식과 같이 1차에 가까운 식으로 표현된다.

$$- \ln([M]_t/[M]_0) = \eta \cdot k_{o3}[O_3] \cdot \Delta t \quad (2)$$

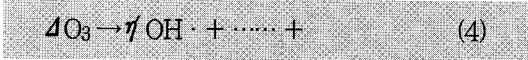
- 여기서 η : 소비 오존당 M의 제거계수(mol/mol)
- [M]₀ : 용질의 초기농도
- [M]_t : Δt때의 용질의 최종농도
- [O₃] : 반응시간(Δt)내의 평균 오존농도
- k_{o3} : 반응속도 정수

D형 반응은 평균오존농도 [O₃], 오존화시간(Δt), 속도 정수 k_{o3}에만 의존한다. 2종의 용질(M₁, M₂)을 동시에 오존으로 처리하는 경우는 식(3)으로 표시된다.

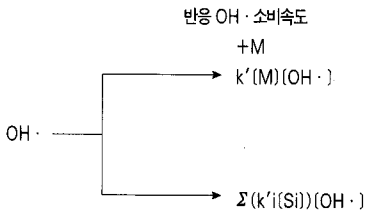
$$\ln([M]_1/[M]_1_0) / \ln([M]_2/[M]_2_0) = K_2 K_1 \quad (3)$$

2) OH· 라디칼 반응(R형반응)

오존은 분해되어 OH· 라디칼을 생성한다.



이 OH· 라디칼이 용질 M을 산화하거나, 또는 수중에 존재하는 CO_3^{2-} , HCO_3^- , Humic acid 등의 라디칼 소비 물질(scavenger)과 반응한다.



여기서 $4O_3$: 처리과정 중에서 분해된 오존
 η : $4O_3$ 로 부터 OH라디칼 생성을
 $[M]$: 용질M의 농도
 k'_M : OH· 과 M과의 반응속도 정수
 $\Sigma(k'_i(Si))$: 오존을 함유하는 각종 용질에 의한 OH· scavenger의 반응속도 이론
 $[Si]$: Si성분의 농도

따라서 OH· 라디칼에 의한 용질의 산화는 scavenger와의 경쟁반응이 되고 $k'_M \ll \Sigma(k'_i(Si))$ 라면 (5)식으로 표현할 수 있다.

$$\ln\left(\frac{[M]}{[M]_0}\right) = \eta \cdot 4O_3 \cdot \frac{k'_M}{\Sigma(k'_i(Si))} \quad (5)$$

2.4. 오존을 이용한 폐수처리 사례

오존은 물과 여러 유기용매에 용해되며, 오존의 자연분해 속도는 높은 온도와 높은 pH에 의해 가속화 된다.

오존은 불소 다음으로 높은 산화/환원력을 가지고 있고, 많은 유기용매와 반응을 하며, 다음의 4가지 현상이 주된 반응이다.

- ① Oxidation(산화작용) : 오존분자가 산소원자들 중 하나에 함유된다.
- ② Ozonolysis(오존분해) : 오존 분자가 2-3개의 결합에 함유되어 오존화물을 형성 하지만 액체상태에서 불안정하므로 곧 분해된다.
- ③ Catalysis(촉매 현상) : 필요한 활동에너지(Activated Energy)를 줄이므로 오존이 산소반응의 동력(Kinetics)을 가속화 한다.
- ④ Formation of Radical(기본구조) : 매질의 조건에 따라 오존은 화합물과 반응하는 Hydroxide (OH)와 Hydro Peroxide(H_2O_2)의 구조를 가져온다.

오존은 산업폐수의 탈색에도 대단한 제거율을 보인다. 많은 화학요소는 색조의 원인이 되며, 발색의 원인물질로는 무기용매와 유기용매의 두가지로 나누어 진다.

무기용매는 기본적인 처리법으로 제거가 가능하지만 유기용매는 종류가 많고 제거하기도 어렵다. 그러나 많은 유기용매가 색조를 띄고 있어도 자외선대는 가시광선대의 스펙트럼보다 흡수영역이 크다.

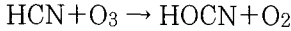
제지산업의 경우 폐수의 탈색을 보면 오존은 색조를 띄는 분자와 반응을 하고 높은 전자밀도를 가진 그룹을 파괴한다. 이러한 그룹들은 휴민산, 테닌산, 리그와 보통 섬유질에 포함되어 있다. 제지산업의 원료에는 물과 많은 종류의 lignin세포 조직이 포함되어 있다. 과적으로 이런 산업단지에서 인공적 색소를 이용해서 나오는 폐수는 매우 오염되어 있고 매우 짙은 색조를 띤다.

오존은 이러한 물질과 강하게 산화작용을 하여 상당히 높은 제거율을 보여준다. 시안 화합물의 경우를 보면 시안은 강한 효소 억제제이고 많은 산업부문에서 유기물의 합성, 제약품 등 광범위하게 사용하고 있다. 뿐만 아니라 시안염은 전자도금물이나, 표면처리 과정에서 발견되는데 시안폐수는 화학적으로 다음의 3가지 그룹으로 나눌 수 있다.

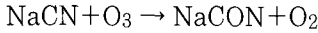
- Hydrocyanic acid(HCN)
- 단순 알카리성 시안화합물(Alkaline cyanides)
- 용존 시안 화합물(Soluble complex cyanide)

시아나화합물에서 시안염으로서의 산화작용은 다음과 같다.

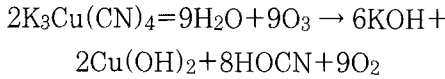
Hydrocyanic acid



Simple cyanide

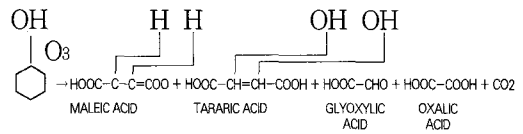
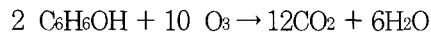


Comolex cyanide

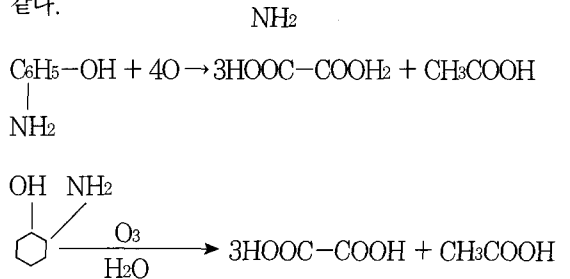


시아나화합물에서 시안염으로 바뀌는 양반응으로 제거속도와 제거율이 매우 높다. 또한, 오존은 중금속 제거에도 이용되고 있다. 오존은 중금속을 빠른 속도로 침전시키고 신속하게 제거할 수 있는 수산화물이나 금속 산화물로 산화시킨다. 서두에서도 말한 바와 같이 오존은 천연물질로서는 불소 다음으로 강한 산화력을 가지므로 그 산화력을 이용하여 오수, 폐수, 상수의 유기물 분해 및 산화에 이용한다. 기존의 생물학적 처리시설(장기폭기법, RBC, HBC)에 응집, 침전이나 여과설비의 보완으로 초기에는 처리가 가능해도 지속적으로 처리수질이 기대에 못미치고 또한 운영관리상의 제반 문제점이 노출되어 근본적인 고도처리 방안이 연구되어 왔다. 특히, 기존의 오수처리 시설중 최종 여과 설비는 생물학적 처리후 용존산소의 결핍으로 유기물, 미세 부유물 등으로 여과조 내부에서의 혐기성 분해로 인해 처리수에 악취(H₂S)를 유발하거나 막힘현상으로 여과불능 및 처리효율의 급격한 저하로 장기적인 사용이 어렵고 또한 생물학적 처리가 불안정 하거나 관리소홀로 인해 유출수의 유기물 농도가 높은 경우 단기간에 여과기 성능이 저하되어 계속 사용이 어려웠다. 그러나 오존 처리후에는 유기물 부하가 줄어들 뿐만 아니라 미세 유기성 부유물의 산화, 수중의 용존 산소의 증가로 NBD COD의 일부 BD COD화로 여과조 내부에 호기성 미생물의 번식으로 잔류 유기물의 제거 효율이 높아지고 여과장치의 수명이 연장되며, 여과장치의 막힘현상을 근본적으로 방지할 수 있어 각종 처리시설의 기능향상 및 처

리효율의 극대화로 고도처리에는 필수적이라 할 수 있다. 또한, 오존처리 후 발생하는 잉여 오존은 오수처리장 내의 배기용 덕트에 연결하여 배출공기의 탈취에도 탁월한 효과가 있으며, 대구, 경북지역에서는 오수 처리장의 탈취시설로서 오존장치가 기본적으로 설계에 반영되기도 한다. 오·폐수처리장에서의 기존처리방식은 화학적 응집, 침전이나 생물학적 처리, 접촉산화 등으로 최근에는 환경규제 강화로 인해서 여과설비를 보완하는 것이 일반적이다. 그러나 화학적 혹은, 생물학적 처리로는 오염물을 처리하는데 한계가 있다. 그것은 약품에 의한 응집, 침전처리나 미생물에 의한 처리가 불가능한 고자 상태의 유기물 즉, 난분해성 유기물이다. 오존에 의한 오·폐수의 고차처리는 2단계에 걸쳐서 유기물의 처리가 진행되며, 그 첫단계는 오존 접촉조에서 이루어 지는데, 난분해성 고분자 유기물과 강력한 산화제인 오존과의 반응으로 유기물이 저분자로 나누어지며, 그 중의 일부는 CO₂, H₂O, O₂등으로 최종 분해가 이루어 진다. 두 번째 단계는 여과설비로서 오존처리된 오·폐수 중에는 육안으로 식별하기는 어렵지만 미세한 산화물이 형성되며, 이 산화물은 약품에 의해서 쉽게 응집 되어 여과 과정(모래여과)에서 제거되며, 용존상태의 잔여 유기물은 오존에 의해서 저분자로 분해된 상태에서 활성탄에 의해 용이하게 흡착, 제거된다. 오존에 의한 페놀(C₆H₆OH)의 산화 과정은 다음과 같다.



오존에 의한 톨루엔(C₆H₄-OH)의 산화 과정은 다음과 같다.



오존이 세계 최초로 수처리에 응용된 것은 1893년 네덜란드의 Oudshoorn 수도였다고 전해진다. 이때의 오존처리 목적은 살균이었지만 그 후, 프랑스의 Nice정수장에서 살균용으로 오존이 이용되어 왔다. 일본의 경우, 어떤 조사기관의 오존 이용상황 자료에 의하면 분뇨처리(23%), 상·하수처리(12%, 단, 하수처리에서는 악취가스 처리가 주목적), 식품공업계통의 처리(19%), 산업폐수처리(18%), 공장용수정화(3%), 기타(25%, 공조 및 반도체공업)으로 나타나 있다. 폐수처리에 있어서 오존은 ① 세균, 바이러스의 살균, ② 유기성 착색성분의 분해(탈색), ③ 악취, 불쾌한 냄새물질의 분해(탈취), ④ COD등의 감소, ⑤ 유독성, 유해물질의 분해 등으로 많은 연구가 진행되어왔다. 이들 연구자중 Labin은 정유공장의 폐수를 기술적인 여과와 오존산화로 거의 제거된다고 설명했으며, Ng 등은 제지폐수를 오존으로 처리하면 색도제거에 매우 효과적이며, 유기물 제거에도 어느 정도 효과가 있음을 알았다. Zeff와 Harris는 농약폐수내의 독성이 있으나, 미생물에 의하여 분해되지 않는 유기물을 오존 및 자외선으로 처리 하므로써 폐수의 재이용 가능성을 타진해 보았다. 그러나 난분해성 유기물을 오존처리 한다고 해서 모두 생분해가 가능한 것만은 아니므로, 각개 유기물별로 확인이 필요하다고 Medley와 Stover의 연구결과 알려졌다.

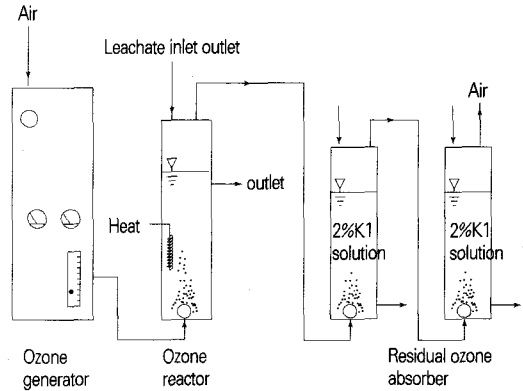
3. 실험

3.1. 실험장치 및 오존발생량 측정

3.1.1. 실험장치

오존처리에 사용된 실험장치 구조는 그림 3.1과 같으며, 오존발생기는 서울챔프로오존엔지니어링(주) 제품(오존발생량 0.9g ~ 1.8g O₃/hr)을 사용하였고, 오존발생원료 가스는 공기를 이용했으며, 오존발생기로 주입되는 공기의 유량을 2ℓ/min로, 그리고 오존발생기의 2차전압은 2(kV)~6(kV)로 변화 시키면서 오존을 발생시켰다. 오존반응조는 내경이 8.8cm이고 높이가 2m인 투명아크릴

관을 이용했으며, 내부바닥 중앙의 산기관을 통하여 오존을 주입하였다. 상부에는 시료주입구와 잉여오존 배출구를 위치시키고, 상부 1.2m지점의 측벽에 유출구를 위치하여 처리수를 채취하였다. 그리고 반응조에서 미반응하는 잉여오존의 양을 측정하기 위하여 2% KI용액을 넣은 각 500ml 삼각플라스크 2개의 흡수조에 직렬로 연결하였다.



(그림 3-1. Schematic diagram of experimental ozonation)

'환경관리인의 배움마당' 신설

월간 <환경관리인>에서는 공부하는 환경인을 찾습니다. 어려운 현실에도 이렇듯 지치지 않고 현장을 지키는 환경파수꾼의 배움흔적을 찾아 '환경관리인의 배움마당'에 소개하고자 하니 환경업무에 종사하면서 석·박사 과정을 이수한 환경인은 학위논문(석·박사)을 보내 주십시오. 여러분의 학위논문을 소중하게 다루어드리기 위해 신실한 '환경관리인의 배움마당'에 환경인 여러분의 많은 참여 바랍니다.

- 원고는 수시로 받습니다.
- 학위논문 발표기간은 상관하지 않습니다.
- 보내주신 원고는 돌려드리지 않습니다.