

Cu-Zn 금속 합금의 산화·환원 반응에 의한 난분해성 COD처리에 관한 연구

송주영[†] · 박지원 · 김종화

창원대학교 화공시스템공학과
(2013년 1월 8일 접수; 2013년 3월 24일 수정; 2013년 3월 25일 채택)

A Study on the Treatment of Refractory Organics by Redox Reaction of Cu-Zn Metal Alloy

Ju-Yeong Song[†] · Ji-Won Park · Jong-Hwa Kim

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
Changwon, Gyeongnam, 641-773, Korea*

(Received January 8, 2013 ; Revised March 24, 2013 ; Accepted March 25, 2013)

요약 : 본 연구는 압연공정에서 발생하는 폐수 중에 함유되어있는 난분해성 COD 물질을 80 μ m 두께의 극세사 형태로 제조된 Cu-Zn 금속합금의 산화 작용으로 인하여 발생하는 OH 라디칼을 이용하여 처리하는 방법에 관한 기초 연구이다. OH 라디칼은 유기화합물(RH) 속에 포함된 수소를 수소추출반응(H Abstraction) 또는 탄소와 탄소(C-C)의 불포화 결합에 첨가됨으로써 빠르고 비 선택적인 반응을 수행하는 것으로 알려진 것처럼 난 분해성 유기화합물의 처리에 효과적인 것으로 나타났다. 금속합금 반응 물질은 극세사 형태로 표면적이 넓어서 1회 처리만으로도 수용액의 pH를 평형에 도달하게 하여서 반응 효율성이 높은 것으로 나타났다. COD처리 효율은 중성 pH에 가까운 pH 7, pH 6에서 최고치를 보였으며 산성분위기인 pH 5이하 및 알칼리성 분위기인 pH 8이상에서는 낮은 효율을 보였다. 실제 압연 폐수의 응집 침전을 이용한 COD 처리에서도 redox 반응장치의 유무에 따라 2배 이상의 처리효율의 차이를 보였다

주제어 : Redox, 난분해성 COD, 압연공정폐수, 금속합금, OH 라디칼

Abstract : The purpose of this study is to evaluate the treatment ability of refractory organics in hot rolling process waste water by redox(reduction and oxidation) reaction. Metal is oxidized in an aqueous solution to generate electron which can reduce water to generate hydroxy radical. These hydroxy radical is very effective to conduct hydrogen abstraction reaction and addition reaction to the carbon - carbon unsaturated link. The surface area of metal alloy reaction material is more than enough to get equilibrium at a single treatment. The efficiency of COD treatment by redox reaction showed maximum at mild pH of pH 7 and pH 6. But it was not effective in acidic atmosphere of pH 3, 4, 5 and basic atmosphere of pH 8 or over. Redox reaction system is much more helpful in a commercial coagulation sedimentation treatment than exclusive system.

Keywords : Redox, Refractory organic, Hot rolling wastewater, Metal alloy, Hydroxy radical

[†]주저자 (E-mail : jusong@changwon.ac.kr)

1. 서론

광양소재 P 제철에서는 선박용 강판이나 자동차용 강판 등을 압연과정을 통하여 제조하는데 이 압연과정 중에 압연 폐수가 발생하고 산세척 공정에서 산성 폐수가 발생하고 있다. 이들 폐수는 통상 응집 침전 공정을 통하여 COD를 처리하고 있는데 압연폐수는 난분해성 COD물질의 존재로 인하여 일반 응집침전 만으로는 처리효율이 많이 떨어지고 있는 실정이라서 용수 재활용을 할 수 없는 실정이다. 따라서 이 COD 폐수의 처리 방법의 하나로 폐수를 Cu-Zn 합금 금속의 산화 환원 반응(redox반응)을 이용하여 COD 처리 효율을 높이고자하였다.[1, 2] 금속은 Cu-Zn 합금인 Muntz metal을 두께 80 μ m 정도의 극세사 형태로 제조하여 사용하였다.

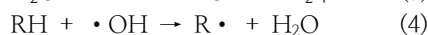
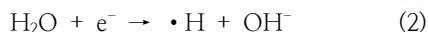
일반적으로 난분해성 유기물의 처리는 미생물을 이용한 생물학적 처리와 여과, 응집, 침전 등의 물리화학적 처리에 의해 이루어지고 있는데 많은 양의 슬러지 발생이나 고가의 설비투자 및 처리비용의 과다발생 등의 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 난분해성 폐수 처리를 기존에 사용하던 생물학적 처리법에서 향상된 생물학적 난분해성 폐수처리, OH 라디칼을 중간물질로 생성하여 유기물을 산화시키는 AOP(Advanced Oxidation Process) 처리방법, electron beam을 이용한 난분해성 폐수처리법 등의 방식이 시도되고 있다.[3-5]

AOP 처리법은 중간 생성물질로써 발생하는 OH 라디칼을 이용하여 난분해성 유기물을 산화 처리하는 방법으로 오존, 과산화수소, 이산화염소 등 산화력이 강한 물질에 의해 난분해성 물질을 산화 분해하는 방법과 같은 원리로 처리하는 효율적인 방법이다. 그러나 유기물의 제거 효율이 완벽하지 못하기 때문에 생물학적 처리나 응집 침전 처리법의 전처리로 활용될 수 밖에 없고 고농도 유기물 폐수 처리에는 한계가 있다. 특히 AOP에 사용되는 산화제가 오존, 과산화수소 등의 고가의 물질을 사용하기 때문에 고농도 폐수와 대량의 산업폐수를 처리하기 위해서는 많은 비용이 투입되는 단점이 있다.[6-8] 본 연구에서는 금속의 산화 환원 반응의 결과로 발생하는 OH라디칼을 난분해성 유기물 처리에 적용하고 그 처리효율을 높이고자 하였다.

일반적으로 OH 라디칼은 통상 오존이나 과산화수소보다 최대 10억배까지 반응성이 좋기 때문에 처리비용과 장치규모를 대폭 감소시킬 수 있는 이점이 있다.[3]

실험 결과는 응집 처리 전에 이미 redox 반응 만으로도 10% 정도의 COD 가 처리되는 결과를 얻었으며 현장 실험 결과를 통하여 redox 반응 유무에 따른 응집침전에 적용할 경우 redox 반응 장치를 적용하였을 경우 난 분해성 COD 처리에 2배 이상의 효과가 있는 것으로 나타났다.

2. 이론



(R· : 유기물 라디칼)

금속의 산화반응에 의하여 발생하는 전자가 물을 환원시키면서 수소가스와 OH 라디칼을 발생시키고, 이 OH 라디칼은 유기화합물(RH) 속에 포함된 수소를 OH 라디칼이 수소추출반응(H Abstraction) 또는 탄소와 탄소(C-C)의 불포화 결합에 첨가됨으로써 빠르고 비 선택적인 반응을 수행하는 것으로 알려져 있다. [9-11]

수소 라디칼이나 OH 라디칼 등이 유기물의 말단에 작용하여 생성되는 탄소 양이온을 중심으로 β 탄소와 γ 탄소 사이의 탄소-탄소 결합이 절단되는 β fission rule에 의하여 분자량이 작아지고 결과적으로 산화 처리가 쉬운 저분자 유기물로 분자량을 떨어뜨린다.[12] 동시에 OH라디칼은 저 분자화된 유기물을 산화시켜서 난분해성 유기물을 처리할 수 있게 된다. 고분자 유기물의 저분자화는 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 이용하여 분석해야 하지만 본 연구에서는 용매가 물인 관계로 인하여 간접적인 방법으로 액체의 점성계수를 측정하여 유기물의 고분자가 저분자화 되었다는 가정 하에 폐수의 redox 반응 처리전과 후의 점도를 측정하여 저 분자화 정도를 간접적으로 확인하고자하였다. [13]

3. 실험장치 및 방법

실험 장치는 Fig. 1과 같이 제작하여 실험하였다. 반응기 부피는 160 cm³로 제작하여 사용하였다. pump는 동서과학(DP-200)에서 제작한 peristaltic pump를 사용하였으며, pump를 가동시킬 때에는 규격 12 mm(24) 실리콘 튜브를 사용하였다. 유량계는 Dwyer에서 제작하고 유량 범위가 0.35 L/min에서 2.4 L/min인 것을 사용하였다. Redox reactor 안의 소재량은 50 g으로 하여 실험하였으며, reservoir의 부피는 20 L를 사용하였다.

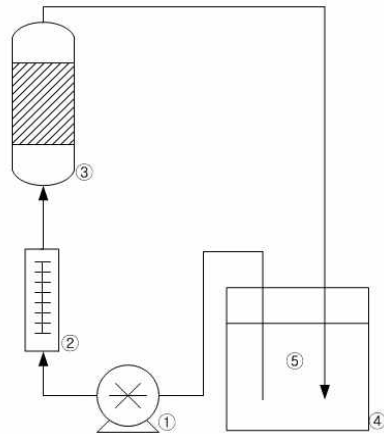


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for continuous system
- ① pump ② flow meter ③ Redox reactor ④ reservoir ⑤ synthetic waste water

3.1. 점도 변화 실험

점도 실험은 합성폐수를 제조하여 실험하였으며 난분해성 물질로 알려진 ethylene glycol 0.4 g 을 3 L의 물에 용해시켜서 원액을 제조하였다. 수용액 중 ethylene glycol 등에 함유된 알킬 chain이 끊어져서 chain의 길이가 줄어들면 용액의 점성계수 강하가 나타나며 폐수의 응집 침전 처리가 상대적으로 용이해진다.[14]

실험에 사용한 점도측정기는 'Brookfield'사의 DV-E를 사용하였고, 저 점도 측정을 위하여 사용된 adaptor는 동사의 No. M06-084 제품을 사용하였다.

3.2. 유량에 따른 COD 처리 실험

실험을 위한 폐수 원액은 증류수 2700 mL에 합성 폐수 300 mL를 더해 전량을 3000 mL로 준비하였다. Pump를 가동시켜 반응기에서 1차 처리되어 나오는 폐수 100 mL 채취하고, 이후 순환실험에서는 1시간에서 10시간까지의 폐수를 매 시간마다 100 mL씩 채취하여 시료들의 pH를 측정하고 COD를 측정하였다. 유량은 400 mL/min로 실험을 행하였으며 초기 pH는 7 정도로 고정하여 실험을 진행하였다. COD 분석은 COD_{Mn} 법으로 행하였다.[15]

3.3. pH에 따른 COD 처리 실험

증류수 2700 mL에 시료 300 mL를 더해 전량을 3000 mL로 하고 염산으로 초기 pH를 조절 (pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 8, pH 9)하여 실험하였다. 실험은 연속식 순환실험을 하였으며 매 시간 채취한 시료들의 pH를 측정하고 COD를 측정하였다.

3.4. 실제 폐수의 COD 전처리 실험

산 폐수 및 압연 폐수는 광양소재 P 제철의 산 세척 공정과 압연 공정의 압연 유를 택하여 실험을 하였다. 압연 유에는 상당한 양의 기름성분이 존재하는데 유수 분리기를 통하여 기름을 제거하고 난 후의 압연유를 응집침전 공정에 적용하기 전의 전처리 공정으로 redox 반응만으로 처리되는 COD의 정도를 실험하고자하였다. 분석 방법은 3-2에 언급된 방법과 동일한 방법으로 행하였다.

3.5. 실제 압연폐수의 COD 제거 실험

광양 소재 P 제철에서 압연용으로 사용한 폐수를 집수하여 25톤 용량의 집수조에 저장한 폐수의 COD 제거 실험을 본 연구에서 개발된 redox 장치를 설치하였는데, 5 L 용량의 반응장치를 병렬로 4개 장치하여 상업용으로 제작하여 처리에 적용하였다. 처리 방법은 기본적으로 응집 침전 방식인데 redox 반응 장치의 사용 유무에 따른 COD 제거 능력을 비교함으로써 redox 반응 장치의 효율을 시험하고자하였다. 실험 방법은 집수조에서 일부의 폐수를 내부 순환 방식으로 100 L/min의 유속으로 redox 반응 장치로 통과시키고, 처리한 폐수를 기존의 응집침전으로 처리하는 방법으로 효율을 실험하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. COD 처리에 따른 점도변화

Ethylene glycol이 함유된 수용액을 redox 반응 장치를 통과시켜서 얻은 결과는 Fig. 2 에 표시하였다. Fig. 2에서 보듯이 점성계수가 35%가량 줄어드는 것을 알 수 있고 이 결과는 곧 수용액 중에 함유된 COD 원인 물질이 처리가 상대적으로 용이한 짧은 chain으로 변하고 있음을 간접적으로 보여준다. COD 처리 결과에서도 비슷한 경향을 보임으로서 redox 반응 장치가 용액의 COD 처리에 사용될 수 있고 가정된 β fission mechanism 이 COD 물질 처리에도 적용 가능한 것으로 사료된다.

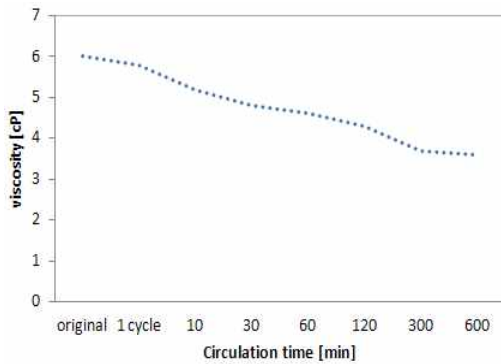


Fig. 2. Viscosity change of synthetic waste water with respect to the operation time.

4.2. 유속에 따른 COD 처리 실험 결과

합성 폐수를 유량을 달리 하여 10시간에 걸쳐 실험을 하였으나 유량과 COD 처리 능력의 상관관계를 확인할 수 없었다. 본 실험에서 확인할 수 있었던 것은 Table 1과 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 1회 처리에서 이미 평형 상태의 pH 변화와 COD 처리 능력을 보인다는 것이다. 시간이 지남에 따라 큰 차이를 확인할 수 없었고 최대로 약 20% 정도가 처리되는 결과를 얻을 수 있었다. 이 결과는 redox 반응 소재의 표면적이 충분히 넓어서 1회의 통과만으로도 평형에 도달할 정도의 반응 결과를 얻는다는 것이다. 따라서 본 실험에서 유량과 COD 처리 능력의 상관관계를 확인할 수 없었던 것은 유량을 달리하여도 반응기를 거쳐 나올 때의 속도와 무관하게 평형에 도달하여 나오기 때문이라고 사료된다.

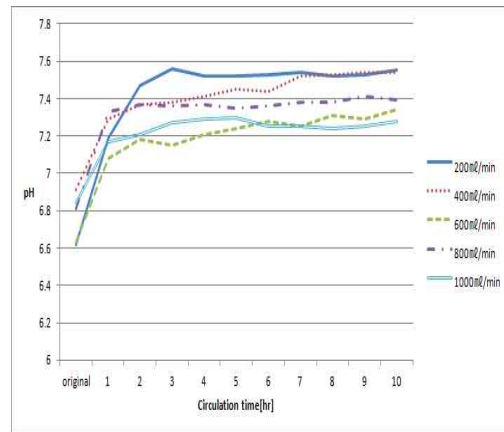


Fig. 3. pH change according to the flow rate in the continuous COD treatment.

Table 1. COD treatment rate according to the flow rate in the single pass treatment

flow rate	original COD[mg/L]	single treatment COD[mg/L]	COD removal efficiency(%)
200ml/min	109	95	13
400ml/min	73	65	11
600ml/min	59	53	10
800ml/min	63	51	19
1000ml/min	81	69	15

Fig. 4에서는 유속에 따른 용액의 COD 변화를 나타내었는데 COD 변화는 유속에 영향을 거의 받지 않는 것으로 나타났다. 아울러 1회 통과 처리만으로도 거의 평형에 가까운 처리효과를 얻을 수 있어서 redox 반응 속도가 높음을 간접적으로 나타내고 있다.

4.3. pH 변화에 따른 용액의 COD 처리결과

1회 통과와 redox 반응으로 처리할 수 있는 COD의 70% 이상을 처리할 수 있다는 결론을 가지고 초기 pH의 변화에 따른 용액의 pH 변화와 COD 처리 효율을 실험한 결과 Fig. 5처럼 모든 초기 pH에서 30분간 순환시킨 결과 최종 pH는 약 7 정도로 약 알칼리성으로 수렴하는 것을 볼 수 있다.

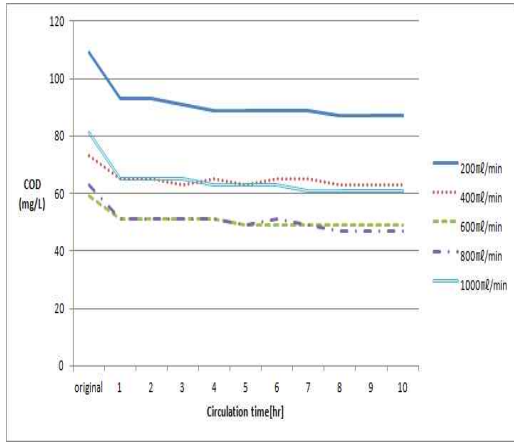


Fig. 4. COD change according to the flow rate in the continuous COD treatment experiment.

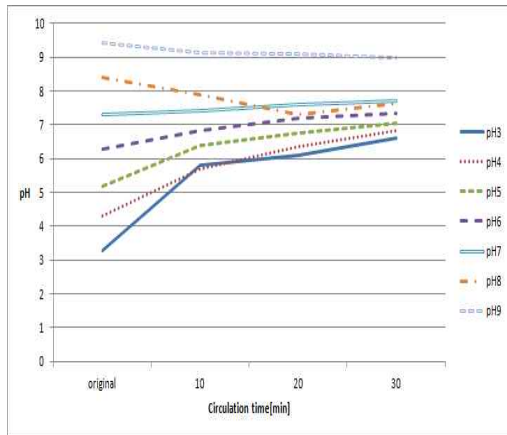


Fig 5. pH change of synthetic waste water according to the various initial pH in the different circulation time.

이 결과와 Table 2의 결과를 종합하면 산화가 원활하게 일어날 수 있는 pH 영역인 pH 6-7 정도에서 COD 처리 또한 잘 일어나고 초기 pH가 산성인 경우는 1회 처리의 경우 산성 분위기에서 금속이 산화되기 때문에 상대적으로 COD 처리가 덜 되는 것으로 나타났으며 초기 pH가 알칼리 영역인 경우는 산화 환원 작용이 일어나지 않아서 COD 처리는 거의 일어나지 않은 것으로 나타났다. 따라서 1회 통과 실험으로 얻어진 COD 처리 결과를 Table 2에 표시하였다.

Table 2. COD treatment rate according to the various initial pH in a single treatment

pH	original COD[mg/L]	single treatment COD[mg/L]	treatment rate(%)
pH3	167	147	12
pH4	173	149	14
pH5	173	149	14
pH6	237	199	16
pH7	313	253	19
pH8	161	161	0
pH9	159	159	0

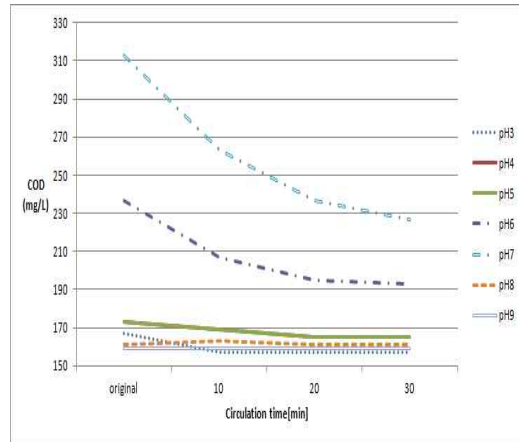


Fig. 6. COD change according to the treatment time at different initial pH in the continuous treatment experiment.

Fig. 6은 초기 pH를 달리 하면서 실험한 COD 처리 결과인데 30분간 순환시켰을 경우의 결과이다. 초기 pH가 7일때 처리된 COD가 약 27%로 가장 처리결과가 좋은 것을 확인할 수 있었다. 또한 pH 6에서도 약 19%로 높은 처리 효율을 보였다. 이 결과와 Table 2의 결과를 비교하면 30분 정도 순환시킨 경우에도 1회 처리 효율을 많이 벗어나지 않음을 보여서 본 연구에서 개발된 반응소재의 COD 처리 능력이 크진 않지만 대단히 빠른 시간 내에 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 합성폐수의 경우 산성 폐수의 경우는 1회 처리에서는 처리효과가 있는 것으로 보였지만 효과가 미미하였고 염기성 폐수의 경우는 처리효

과를 거의 확인할 수 없었다. 이와 같은 결과를 얻은 이유는 두 가지로 생각된다. 첫째, 강한 산성 폐수의 경우에는 소재를 통해 순환할 때 도리어 금속 소재를 산화시켜 버리기 때문에 1회 처리에서는 처리 효과가 있는 것처럼 보였으나 시간이 지날수록 처리 효과가 떨어지는 것으로 보인다. 둘째, 염기성 폐수의 경우에는 이미 환원반응이 일어날 수 있는 pH 영역 밖에 있어서 더 이상의 반응은 미미한 것으로 나타났다. 이러한 이유들로 중성과 중성에 가까운 pH 7, pH 6에서의 처리 효과가 가장 큰 것으로 판단된다.

4.4. 산폐수와 압연폐수의 COD 처리 실험

Fig. 7에서는 광양 소재 P 제철의 산 폐수와 압연 폐수를 이용하여 redox 반응 소재만으로 처리하였을 경우의 COD 처리 실험을 하였는데, 순환실험을 행하였을 때 두 폐수의 pH 변화는 크게 나타나지 않았다. 산 폐수의 경우에는 COD 처리효과가 거의 없는 것을 확인할 수 있었으나 압연 폐수의 경우에는 COD 처리효율이 있어도 미미한 것으로 나타났다. 이 결과는 합성 폐수와는 다소간 차이가 있는 결과로서 합성폐수와는 달리 실제폐수의 성상이 redox 반응만으로는 처리가 잘되지 않음을 의미한다.

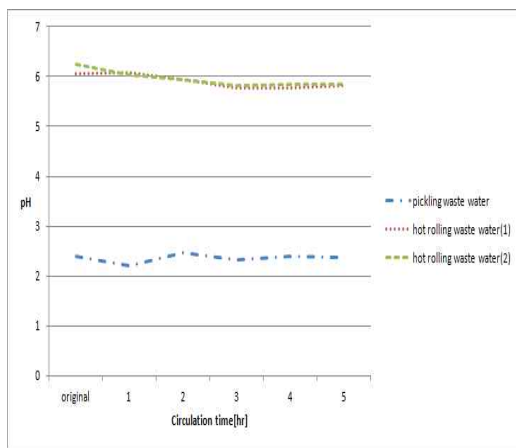


Fig. 7. pH change of acid & emulsion waste water in the continuous COD treatment experiment.

4.5. 실제 폐수 실험

광양 소재 P 제철에서 압연용으로 사용한 폐수를 집수하여 현장 집수조에 저장한 폐수의 COD

제거 실험을 상업용 redox 장치를 적용하여 처리한 결과 Table 3처럼 redox 반응장치의 유무에 따라 2배 이상의 처리 능력의 차이를 보였다. 이 결과는 응집 침전을 거쳐서 최종으로 처리된 COD 결과이기 때문에 redox 반응장치 만에 의한 결과는 아니며, 이 결과는 redox 반응 장치가 없으면 응집침전을 시키더라도 만족할 만한 결과를 가져오지 못한다는 것을 의미한다.

Table 3. COD treatment result of hot rolling waste water

	COD(mg/L)				remark
	Original	1 hr treatment (treatment rate)	2hr treatment (treatment rate)	3hr treatment (treatment rate)	
w/o REDOX	1,100	750 (32.8%)	750 (32.8%)	740 (33.7%)	
w REDOX	1,100	330 (70.0%)	300 (72.7%)	295 (73.2%)	

5. 결론

1. redox 반응 장치의 표면적이 충분히 넓어서 1회의 통과만으로도 평형에 도달할 정도의 반응 결과를 얻는다.
2. redox 반응에 의하여 수용액 중에 함유된 COD 원인 물질이 처리가 상대적으로 용이한 짧은 chain으로 변하고 있음을 확인하였으며 β fission mechanism이 논리적이라는 것을 확인하였다.
3. redox 반응에 의한 COD 처리효율은 중성과 중성에 가까운 pH 7, pH 6에서의 처리 효과가 가장 큰 것으로 나타났다.
4. 실제 압연 폐수의 응집 침전을 이용한 COD 처리에서도 redox 반응장치의 유무에 따라 2배 이상의 처리효율의 차이를 보였다

감사의 글

이 논문은 2011년 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. Y. Song and J. H. Kim, "A Study on the Sea Water Sterilization by Redox Reaction." *J. of Oil Chemistry Society*, **28(1)**, 29-34, (2011).
2. J. Y. Song, J. H. Kim and S. H. Lee, "A Study on the Scale Prevention in a Pipe by Cu-Zn metal fiber." *J. of Oil Chemistry Society*, **27(1)**, 70-75, (2010).
3. S. Y. Kim, "A Fundamental Study on the Treatment of Recalcitrant Organic Compounds in Wastewater." *J. of Industrial Technology*, **1(1)**, 211-216, (1996).
4. S. H. Lee, S. S. Mun, J. C. Shin, K. K. Choi, S. J. Sim, D. W. Park and J. W. Lee, "Removal of Dissolved Organic Matter by Ozone-biological Activated Carbon Process." *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **18(3)**, 211-216, (2003).
5. D. G. Han, Y. J. Cho, W. K. Bae, B. H. Hwang and Y. W. Lee, "Refractory Textile Wastewater Treatment Using Cell-immobilized Polyethylene glycol Media." *J. of Korean Society of Environmental Engineering*, **28(3)**, 345-350, (2006).
6. S. H. Han, J. H. Han, M. J. No, C. M. Jung and Y. H. Shin, "Treatment of Thick Refractory Organics by Supercritical Water Oxidation." *Bullitin of Korean Environmental Manager Federation*, **177**, 62-68, (2001).
7. D. G. Han, W. K. Bae, Y. J. Cho, H. S. Won and Y. J. Lee, "Treatment of Refractory in Dyeing Wastewater by Using Cell immobilized Pellets." *J. of Korean Society of Environmental Engineering*, **27(9)**, 917-922, (2005).
8. T. K. Seo, S. M. Park, N. B. Park and H. B. Jun, "Removal of Color Non-biodegradable Organic Matter from Biologically Treated Effluent by Coagulation." *J. of Institute of Construction Technology*, **27(1)**, 149-159, (2008).
9. K. Ikemizu, S. Morooka and Y. Kato "Decomposition rate of Ozone and Water with Ultraviolet Radiation., *J. of Chem. Engng.*, **20**, 77-81, (1987).
10. S. Morooka, K. Kusakabe, K. Ikemizu and Y. Kato, "Degradation rate of Polyoxyethylene in Water by Ozone under UV Radiation, *Kagaku Ronbunshu*, **14**, 427-430, (1988).
11. K. H. Lee, D. Y. Jung and T. J. Park, "Fenton's Reagent Oxidation of Refractory Organics in Petrochemical Plant Effluent", *J. of the Korean Environmental Science Society*, **5(1)**, 51-59, (1996).
12. Y. O. Kim, W. S. Ko, J. H. Park and K. B. Jung(2002), *Organic Industry Chemistry*, 1st Ed., 49, Dong Hwa Ki Sul, Korea.
13. S. C. Kim(1994), *High Polymer Engineering*, 1st Ed., 137, Hee Jung Dang, Seoul, Korea.
14. S. E. Chung, Y. C. Lee and I. J. Chung, "The Effect of Polydispersity on Rotational Diffusivity and Viscosity of Slightly Flexible Rod-like Polymer in Semidilute and Concentrated Solutions", *The Korean Journal of Rheology*, **1(1)**, 54-62, (1989).
15. W. Y. Jung(1993) *Standard methods for the Examination*, 18th Ed., 129, Dong Hwa Ki Sul, Korea.