

최종보고서

22-01-04-02-14

수 질

**한강수계 폐수처리장 미량유기오염물질 제거를  
위한 전기화학적 공정 기술개발**

2022. 11. 23.

장 민



환경부지정  
서울녹색환경지원센터  
Seoul Green Environment Center

## 제 출 문

서울녹색환경지원센터장 귀하

본 보고서를 “한강수계 폐수처리장 미량유기오염물질 제거를 위한 전기화학적공정 기술개발”에 관한 연구보고서로 제출합니다.

연구기관명 : 광운대학교 산학협력단

연구책임자 : 장 민 교수(광운대 환경공학과)

연 구 원 : 누하슬리나

공동연구기관명 : 맑은환경산업주식회사

# 요 약 문

## I. 연구개요

국내에서 사용되고 있는 의약품 및 생활화학제품(Pharmaceuticals and Personal Care Products, PPCPs)을 생산하는 전체 제조업체의 수는 지속적으로 증가하고 있으며, 서울시 경계 내 4개의 하수처리장(중랑, 탄천, 난지, 선남)과 한강 주류 4개소(잠실, 한남, 마포, 행주)에서 의약품을 비롯한 미량유기오염물질들이 검출되는 것이 모니터링 되고있어 대책이 필요함. 기존 재래적인 수처리 기술로는 미량유기오염물질의 효과적인 제거 및 분해가 어렵기 때문에, 보다 효율적이며 경제적인 수처리 기술개발이 필요함. 본 연구는 환경 친화적이며 효과적인 전기-오존촉매를 개발하고, 오존산화 혹은 전기분해 산화공정 단독 사용시 발생하는 한계점 극복을 위한 결합공정 프로세스를 개발하여, 두 고도산화공정의 결합을 통해 미량오염물질의 완전한 저감에 대한 시너지 효과를 창출하는 새로운 수처리 프로세스로 수질 향상을 기대할 수 있음.

## II. 연구의 목적 및 필요성

산업 활동 및 생활수준의 발달, 농업 및 축산업, 의약품, 생활화학 제품 및 살충제 등의 인간 활동으로 인해 수많은 미량오염물질이 국내 수계로 방출되어 수자원 오염문제가 발생하고 있음. 전 세계적으로 미량오염물질은 환경에서  $\mu\text{g/L}$ 에서  $\text{ng/L}$  미만 범위의 미량 농도로 검출되고 있으며, 미량오염물질은 미량 농도로도 수생태계에 악영향을 미칠 뿐 아니라, 체내에서 생물학적으로 활성화되어 신경계, 내분비계 및 면역계에 유해한 영향을 미칠 수 있음 (Hofman-Caris 외, 2017). 대부분의 음용수는 지표수를 이용하여 생산하기 때문에, 이와 관련하여 하 · 폐수 내 미량오염물질 제거는 글로벌 문제로 대두되고 있음. 따라서 환경 및 인체위해성 저감을 위해 하 · 폐수 내 미량오염물질의 효율적인 처리가 필요한 실정임.

미량오염물질은 기존 하수처리장에서 사용되고 있는 재래적인 수처리 기술로는 효과적인 처리가 어려워 자연 수계로 그대로 방류되고 있는 실정임. 미국과 유럽에서는 미량오염물질의 처리를 위해 실 규모로 적용 가능한 방법으로 흡착과 오존산화공정을 이용하고 있지만 흡착은 친수성 미량오염물질에 대한 제거효율이 낮으며, 오존산화의 경우 높은 에너지 소모량, 일부 내오존성 특성을 가지는 미량유기오염물질에 대한 낮은 총 유기탄소(TOC) 제거율, 그리고 강력한 산화력을 가진 활성 산소종인 수산화라디칼로의 낮은 전환효율뿐만 아니라 브롬산염(bromate)과 NDMA (N-nitrosodimethylamine)과 같은 독성 부산물 발생과 같은 단점을 가지고 있음. 따라서 기존의 수처리 기술들은 미량오염물질의 완전한 저감에 있어 효과적이지 못하기 때문에, 경제적이며 미량오염물질의 제거에 효율적인 기술개발이 필요함.

## III. 연구의 내용 및 범위

본 연구는 폐수처리장 유출수 내 미량오염물질의 제거를 위해, 오존산화 또는 전기분해 공정 단독 사용 시 발생하는 한계점 극복을 위한 전기분해 및 오존산화 공정이 결합된

고도산화공정 시스템의 개발을 목적으로 함. 본 연구는 내오존성 미량오염물질이자 대표적인 제초제인 아트라진(ATZ, Atrazine)의 제거를 목적으로 함. 아트라진 제거효율 및 탈염효율은 고성능 액체 크로마토그래피(HPLC, high-performance liquid chromatography)와 총 유기탄소 분석법(TOC, Total organic carbon)을 이용하여 평가되었음. 또한, 본 연구를 통해 전기분해와 오존산화 결합 공정의 시너지 기작을 검증하고자 함.

#### IV. 연구결과

수중 ATZ 분해 및 TOC 제거에 있어 본 연구에서 수행된 전기-오존촉매 공정은 단독 전기분해 내지 오존에 비해 상대적으로 높은 처리 효율을 보이며 두 단독 공정의 단순한 합보다 높은 시너지 효과를 얻었음. 또한, 개발된 공정을 이용한 실제 수처리 공정 운영의 확장성을 확인하기 위해 연속 흐름 실험을 실시한 결과, 유입 TOC 29 mg/L에서 4.9 mg/L까지 30분 이내로 저감된 후 운전 내내 지속적으로 약 85%의 효율로 처리됨을 확인함. 중랑하수처리장에서 수거된 실재 폐수 유출수를 이용하여 ATZ 분해와 TOC 제거 실험을 실시한 결과 전기-오존촉매 공정은 각각 2와 3.33의 높은 시너지 계수를 얻었음. 본 연구에서 합성된  $\text{NiCeO}_x$  촉매는 화학적 공침 및 초음파 처리를 통해 간단하게 합성하여 카본펠트에 매우 안정적으로 코팅됨을 확인함. FTIR 및 SEM 분석 결과,  $\text{NiCeO}_x$  촉매는 카본펠트 전극에 균일하게 코팅되었으며 합성과정 중 탄소가 활성화되어 친수성 특성을 띄며 수중 오존과의 반응성을 높일 수 있는 환경을 제공함. 특히,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$  촉매는 보다 높은 친수성과 함께, 높은 산소공석 및  $\text{Ce}^{3+}$  함량을 지녀 전기 화학적 오존과의 반응에 유리할 수 있으며, XPS 분석 결과 얻은 산소공석 내지  $\text{Ce}^{3+}$  함량을 이용한 ATZ 제거 속도와의 상관관계 분석에 의해 매우 높은  $R^2$  ( $>0.95$ ) 값으로 선형적인 관계를 확인함. 전기-오존촉매 공정의 에너지 효율은 149 kWh/mg으로, 오존 처리(960 kWh/mg) 및 전기 분해(229 kWh/mg)에 비해 높았고, 타 AOP 기술보다 현저히 낮았음. 본 과제의 연구결과들은 전기-오존촉매 공정이 경제성과 효율성, 그리고 현장적용성이 높은 수처리 기술로 향후 하수처리시설 유출수 대상 미량유기오염물질 및 규제되고 있는 TOC 제어에 적용 가능함을 시사함.

#### V. 연구결과의 활용계획

전기오존촉매 및 전기-오존촉매 공정은 효과적으로 미량오염물질을 제거하여 높은 총 유기탄소(TOC) 제거율을 달성하였음. 본 연구에서 제시한 결합공정의 미량오염물질 분해 복합 메커니즘을 조사하여, 관련 연구 자료를 이용해 새로운 전기-오존촉매 공정의 국산화를 달성할 수 있을 뿐만 아니라 공중보건 및 환경 개선에 기여할 수 있을 것으로 사료됨. 본 연구과제의 수행을 통해 도출된 연구결과는 SCI 논문 1편 게재 및 특허 출원 1건에 사용될 예정임.

# 목 차

## <본문목차>

|  |    |
|--|----|
| <b>제1장 서 론</b> .....                             | 1  |
| 1.1 연구 필요성 .....                                 | 2  |
| 1.2 연구 목적 .....                                  | 4  |
| 1.3 국내외 연구 동향 .....                              | 5  |
| <b>제2장 연구 내용</b> .....                           | 6  |
| 2.1 연구 목표 .....                                  | 7  |
| 2.2 재료 및 연구 방법 .....                             | 9  |
| 2.3 전기-오존촉매 공정 실험방법 .....                        | 10 |
| 2.3 분석방법 .....                                   | 10 |
| <b>제3장 연구 결과</b> .....                           | 12 |
| 3.1 전기촉매 공정을 이용한 ATZ 제거 결과 .....                 | 13 |
| 3.2 전기-오존촉매 공정에서 오존농도와 촉매에 따른 ATZ 제거 결과<br>..... | 14 |
| 3.3 전기촉매 및 전기-오존촉매 공정에 따른 TOC 제거 결과 .....        | 15 |
| 3.4 전기-오존촉매 결합 공정에서의 시너지 효과 .....                | 16 |
| 3.5 촉매 재사용 시험 결과 .....                           | 17 |
| 3.6 전기-오존촉매 공정의 ATZ 제거 기작 .....                  | 18 |

|                                   |    |
|-----------------------------------|----|
| 3.7 재료의 물리화학적 특성 .....            | 23 |
| 3.8 연속 흐름 실험 .....                | 29 |
| 3.9 실 폐수 처리 실험 .....              | 31 |
| 3.10 타 미량오염물질 제거 결과 .....         | 32 |
| 3.11 타 AOP 기술과의 경제성 평가 및 비교 ..... | 33 |
| <b>제4장 연구 결론</b> .....            | 35 |
| 4. 결론 .....                       | 36 |
| <b>제5장 참고문헌</b> .....             | 37 |

## <표목차>

|   |    |
|---|----|
| 표 1. 2021년 서울시 의약품 제조업 현황 (서울 열린 데이터 광장) .... | 2  |
| 표 2. 연차별 연구개발 목표 및 내용 .....                   | 7  |
| 표 3. 연구 추진 일정(1-4개월) .....                    | 8  |
| 표 4. 전기-오존촉매 공정 배치실험 조건 .....                 | 10 |
| 표 5. 전극 재료의 비표면적 및 공극크기와 부피 .....             | 25 |
| 표 6. 전기-오존촉매 연속흐름 실험 조건 .....                 | 30 |
| 표 7. 실 폐수 처리 실험 조건 .....                      | 31 |
| 표 8. AOP 기술의 ATZ 제거에 따른 에너지 효율성 .....         | 34 |

## <그림목차>

|   |    |
|---|----|
| 그림 1. 전기-오존촉매 제조 .....  | 9  |
| 그림 2. 전기-오존촉매 실험 .....  | 10 |
| 그림 3. Agilent Technologies 1200 Series HPLC 분석 장비 .....   | 11 |
| 그림 4. Shimadzu corporation TOC-VAnalyzer .....  | 11 |
| 그림 5. NEXSA XPS system .....  | 12 |
| 그림 6. BET 분석용 Micromeritics 3 FLEX Surface Characterization.  | 13 |
| 그림 7. FTIR (SHIMADZU) .....   | 13 |
| 그림 8. 전기촉매 단일공정을 이용한 미량오염물질(ATZ) 제거 결과<br>그래프, 실험조건 : 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 전압 : 3 V .....  | 13 |
| 그림 9. 오존 농도에 따른 미량오염물질(ATZ) 제거 결과, (가) 오존 농도<br>1.5g (0.5h)에서의 미량오염물질 제거 결과 비교 그래프 (나) 오존<br>농도 2.0g (0.5h)에서의 미량오염물질 제거 비교 그래프 (다) 오존<br>농도 2.5g (0.5h)에서의 미량오염물질 제거 비교 그래프, 실험조건<br>: 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 전압 : 3 V<br>..... | 15 |
| 그림 10. (가) 오존산화와 $\text{NiCeO}_x$ 를 전기-오존촉매로서 사용한 전기분해<br>단일공정 및 전기-오존촉매 공정을 이용한 TOC(Total organic<br>carbon) 제거 결과 (오존 주입시간: 30분, 오존 주입량: 2.0g   |    |

(0.5h) 전압: 3V) (나) 오존산화와  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 를 전기오존촉매로서  
사용한 전기-오존산화 공정의 TOC 제거결과 그래프 (오존  
주입시간: 60분, 오존 주입량: 4.0g (1h), 전압: 3V)

..... 16

그림 11. 오존산화와  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 를 전기-오존촉매 공정을 이용한 ATZ  
제거 결과, 실험조건: 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 오존 주입시간 =  
30분, 오존 농도 = 2.0g (0.5h), 전압 = 3V ..... 17

그림 12. 전기-오존촉매 공정에서 전기-오존촉매의 재사용 실험 (가)  
재사용 실험에서의 ATZ 제거 결과, (나) 재사용 실험에서의  
TOC(Total organic carbon) 제거 결과, 실험조건: 초기농도(ATZ) =  
3 mg/L, 오존 주입시간 = 30분, 오존 농도 = 2.0g (0.5h), 전압 =  
3V ..... 18

그림 13. 오존산화 및 전기-오존촉매 결합공정에서의 잔류 용존  
오존농도 (실험조건: 초기농도(ATZ) = 1 mg/L, 오존 주입시간 =  
30분, 오존 농도 = 2.0g (0.5h), 전압 = 3V) ..... 19

그림 14. 오존산화 및 전기분해/오존산화 결합공정에서의  $\text{H}_2\text{O}_2$  생성 및  
분해 그래프 (실험조건: 초기농도(ATZ) = 1 mg/L, 오존 주입시간  
= 30분, 오존 농도 = 2.0g (0.5h), 전압 = 3V) ..... 19

그림 15. ATZ 분해에 끼치는 ROS 영향 파악을 위한 스캐빈저 실험  
결과 ..... 20



|  |    |
|--|----|
| 그림 16. ESR 결과 a) DMPO-OH, b) TEMP- <sup>1</sup> O <sub>2</sub> .....   | 21 |
| 그림 17. 전기-오존촉매 산화 결합공정에서의 미량오염물질(ATZ) 제거<br>기작 .....   | 22 |
| 그림 18. 전극표면 SEM image 이미지 .....  | 24 |
| 그림 19. FTIR 분석 (a) 전극표면의 접촉각 분석 (b) 결과 .....   | 25 |
| 그림 20. 전극 물질의 질소 isotherm 및 공극 크기 분포 .....   | 26 |
| 그림 21. 전극 재료의 XRD .....  | 27 |
| 그림 22. 전극 재료의 XPS 분석 O1s (a) Ni <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub> (b) Ni <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub> (c).<br>Ni <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.6</sub> O <sub>x</sub> (d) 사용후 Ni <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub> , 그리고 (d) ATZ 분해 속도<br>상수와 O <sub>v</sub> (%)의 상관관계 ..... | 28 |
| 그림 23. 전극재료의 XPS 분석 Ce3d (a) Ni <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub> (b) Ni <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub> (c)<br>Ni <sub>0.2</sub> Ce <sub>0.6</sub> O <sub>x</sub> (d) 사용후 Ni <sub>0.6</sub> Ce <sub>0.2</sub> O <sub>x</sub> 그리고 (d) ATZ 분해 속도<br>상수와 Ce <sup>3+</sup> (%)의 상관관계 .....  | 28 |
| 그림 24. 연속흐름실험 (a) 실험 설정, (b) ATZ 분해 결과, (C) TOC 결과<br>.....  | 30 |
| 그림 25. a) 각 공정별 ATZ의 분해 b) TOC 제거 (탈염) 및 c)<br>속도상수의 비교 .....  | 32 |
| 그림 26. a) 각 공정별 ATZ의 분해 b) TOC 제거 (탈염) 및 c)<br>속도상수의 비교 .....  | 32 |

## 제 1 장 서 론

---

|                     |   |
|---------------------|---|
| 1.1 연구 필요성 .....    | 2 |
| 1.2 연구목적 .....      | 4 |
| 1.3 국내외 연구 동향 ..... | 5 |

---

# 1. 서론

## 1.1 연구 필요성

### 1.1.1 미량오염물질 오염 문제

전 세계적으로 미량오염물질은 의약품, 살충제 및 생활화학 제품의 사용과 같은 인간 활동의 결과로 인하여 수계에서 자주 검출되고 있음. 수계로 유입된 미량오염물질이 생태계에 영향을 미치고, 동시에 사람들이 오염된 수원을 직/간접적으로 이용하는 과정에서 인체에 유해한 영향을 줄 수 있음.

표 1. 2021년 서울시 의약품 제조업 현황 (서울 열린 데이터 광장)

| 기간   | 자치구  | 의약품 제조업 현황 |     |      |      |     |
|------|------|------------|-----|------|------|-----|
|      |      | 제조업소       |     |      |      |     |
|      |      | 계          | 의약품 | 의약외품 | 의료기기 | 화장품 |
| 2021 | 계    | 1,707      | 75  | 65   | 933  | 634 |
|      | 종로구  | 36         | 2   | 2    | 19   | 13  |
|      | 중구   | 41         | —   | —    | 28   | 13  |
|      | 용산구  | 28         | —   | —    | 11   | 17  |
|      | 성동구  | 124        | 2   | 3    | 83   | 36  |
|      | 광진구  | 49         | —   | —    | 23   | 26  |
|      | 동대문구 | 74         | 39  | —    | 23   | 12  |
|      | 중랑구  | 46         | —   | 1    | 21   | 24  |
|      | 성북구  | 33         | 1   | 3    | 13   | 16  |
|      | 강북구  | 13         | —   | —    | 3    | 10  |
|      | 도봉구  | 16         | —   | 2    | 4    | 10  |
|      | 노원구  | 43         | 2   | 2    | 20   | 19  |
|      | 은평구  | 28         | —   | 1    | 6    | 21  |
|      | 서대문구 | 24         | 2   | 1    | 10   | 11  |
|      | 마포구  | 86         | —   | 2    | 30   | 54  |
|      | 양천구  | 29         | 1   | 3    | 9    | 16  |
|      | 강서구  | 91         | 6   | 6    | 44   | 35  |
|      | 구로구  | 132        | 3   | 5    | 102  | 22  |
|      | 금천구  | 281        | 10  | 15   | 193  | 63  |
|      | 영등포구 | 89         | —   | 6    | 50   | 33  |
|      | 동작구  | 25         | —   | 2    | 13   | 10  |
|      | 관악구  | 24         | —   | 2    | 8    | 14  |
|      | 서초구  | 92         | 3   | 1    | 53   | 35  |
|      | 강남구  | 153        | 3   | 3    | 85   | 62  |
|      | 송파구  | 107        | 1   | 3    | 64   | 39  |
|      | 강동구  | 43         | —   | 2    | 18   | 23  |

2015년 기준 국내 의약품 및 생활용품 제조업체는 총 3,151 개이며, 이 중 62%에 해당하는 업체가 서울, 인천, 경기도를 비롯한 수도권 지역에 위치하고 있음 (MFDS, 2016). 2021년 서울시 조사 결과, 서울시 내에 존재하는 전체 의약품 제조업체는 1,707개소임 (표 1). 또한 2008년 조사결과 서울시 경계 내 4개의 하수처리장 (중랑, 탄천, 난지, 성남) 및 한강 주류 4개소 (잠실, 한남, 마포, 행주) 에서 시메티딘 (cimetidine), 카페인 (caffeine), 아세트아미노펜 (acetaminophen), 그리고 설파메톡사졸 (sulfamethoxazole) 등 미량오염물질이 다량 검출되었음. 이와 같은 미량오염물질은 인체에 유해하고 환경에 악영향을 끼칠 수 있으므로, 미량오염물질뿐만 아니라 부가적으로 발생될 수 있는 부산물들의 효과적인 제거를 위한 수처리 기술 개발이 필요함.

### 1.1.2 기술 개발의 필요성

수자원 및 폐수 내 미량오염물질의 효과적인 제거를 위해 다양한 수처리 기술이 적용되고 있음. 현재 하수처리장에서 사용되고 있는 생물학적 처리를 비롯한 기술과 산화공정은 미량오염물질의 처리를 목적으로 설계되지 않아 미량오염물질의 제거 및 완전한 분해가 어려움. 생물학적 처리공정의 경우 다른 수처리 기술에 비해 비용이 저렴하고 환경친화적인 기술이지만, 살충제와 같은 저항성 유기화합물의 제거에는 적합하지 않음. 유럽과 미국에서는 이러한 미량오염물질의 처리를 위해 일반적으로 흡착과 오존산화 공정을 이용하고 있음. 하지만 흡착공정은 친수성 미량오염물질에 대한 제거효율이 낮으며 재생비용 및 폐 흡착제의 폐기 등의 단점을 가지고 있으며, 오존산화공정의 경우 불활성화 방향족과 같은 일부 생분해성 유기화합물과 오존의 반응속도가 느려 제거가 어렵다는 점과 낮은 용해도, 높은 에너지 소모와 같은 한계점을 가지고 있음. 또한 내오존성 특성을 가진 미량오염물질의 경우 오존산화 공정만으로는 완벽한 제거가 어려워 처리 후에도 수중에 잔류하며, 긴 처리시간과 오존공급량을 필요로 함. 내오존성 미량오염물질의 제거에 있어 전기분해와 같은 다른 고도산화공정의 경우에도 총 유기탄소 저감을 위해 많은 에너지와 처리시간을 필요로 함. 따라서 기존의 재래적인 수처리 기술들은 미량오염물질의 완전한 저감에 있어 효과적이지 못하기 때문에, 경제적이며 효율적인 수처리 기술개발이 필요함.

## 1.2 연구 목적

### 1.2.1 전기분해와 오존산화공정의 결합으로 시너지 효과 창출

오존산화 단일공정이 가지고 있는 한계점의 보완을 위해 추가적인 프로세스가 필요한 실정이며, 이를 극복하기 위한 방법으로 고도산화공정(AOPs, advanced oxidation process)과의 결합 공정을 개발하는 방향으로 다양한 연구가 진행되고 있음. 오존산화공정은 일반적으로 초음파, 전기분해, UV 및 과산화수소( $H_2O_2$ )와 같은 다른 고도산화공정과 결합되어 강력한 산화력을 가진 활성 산소종인 수산화라디칼( $E^0 = 2.8 \text{ V vs SHE}$ )의 생성을 촉진시켜 미량오염물질 제거성능을 향상시킬 수 있음. 특히 전기분해와 오존산화공정의 결합은 각기의 단점을 상쇄시키고 원위치  $H_2O_2$  생성을 통해 미량오염물질의 제거 및 분해를 크게 향상시키는 등 시너지 효과를 보이는 것이 증명된 바 있음. 전기분해/오존산화 결합 공정은 미량오염물질의 탈염에 있어 다음과 같은 장점을 가지고 있음.

- 전기분해/오존산화 결합 공정은 탄소 기반 음극을 이용하여 산소환원(ORR, Oxygen reduction reaction)을 통한 원위치  $H_2O_2$  생산이 가능하며, 오존과  $H_2O_2$  사이의 반응으로 인해 활성 산소종(ROS, Reactive oxygen species) 생성이 증대될 수 있음.
- 전기분해/오존산화 결합 공정은 오존의 용해도 및 수산화라디칼( $\bullet OH$ )로의 전환효율을 향상시켜 높은 미량오염물질 제거율을 기대할 수 있음.
- 원위치  $H_2O_2$  생성은 기존의 오존/ $H_2O_2$  공정과 비교하였을 때 외부 케미컬 주입이 필요하지 않아 공정 운전에 드는 비용을 절감할 수 있으며, 저장 · 운송 및 취급과정 중 발생할 수 있는 안전사고의 위험성이 낮음.

이러한 이유로 본 연구는 폐수처리장 유출수 내 미량오염물질 제거능력 향상을 위해 최적의 전기-오존촉매 개발 및 새로운 전기분해/오존산화 결합 수처리 프로세스로 수질 향상을 통해 자연환경을 보전하고 수자원의 향상 및 공중보건 향상을 목적으로 함.

### 1.3 국내외 연구 동향

국외의 경우 다양한 고도산화기술을 통해 폐수처리장의 미량오염물질을 제거하고 있음. 기존 고도산화기술의 한계점 극복을 위해 전기분해와 오존산화 결합공정을 포함한 다양한 결합공정들이 제안되고 있는 실정임. 전기분해/오존산화 결합공정을 이용한 미량오염물질 저감과 관련하여 아래와 같은 논문들이 제출되었음.

(1) Shangyi Li, Jun Huang, Yujue Wang, Gang Yu, Role of in-situ electro-generated  $H_2O_2$  bridge in tetracycline degradation governed by mechanochemical Si-O anchoring  $Cu^{2+}$  as electron shuttle during E-peroxone process, Applied Catalysis B: Environmental, Volume 304, 120930, 2022

(2) Qing Yang, Mengya Li, Jingwei Wang, Haiou Huang, Synergistic electro-catalytic oxidation of ibuprofen in electro-peroxone system with flow-through carbon nanotube membrane cathode, Chemical Engineering Journal, Volume 435, 135180, 2022

(3) Qing Yang, Haiou Huang, Kuiling Li, Yujue Wang, Jun Wang, Xiaoyuan Zhang, Ibuprofen removal from drinking water by electro-peroxone in carbon cloth filter, Chemical Engineering Journal, Volume 415, 127618, 2021

국내의 경우 미량오염물질의 제거를 위해 폐수처리장에서 물리적 처리, 화학적 처리, 생물학적 처리방법이 주로 사용되고 있음. 현재 미량오염물질 처리를 위한 다음과 같은 여러 고도산화공정을 이용한 다수의 연구가 수행되었음.

(1) 김운연, 이훈희, 박영식, 김동석, Electro-peroxone 공정을 이용한 아세트아미노펜 분해 효율 비교, 한국환경과학회지, Volume.26, 2017

(2) 이훈희, 김운연, 김동석, 박영식, Electro-peroxone 공정에 의한 아세트아미노펜 분해시 에너지 소비효율 비교, 한국환경과학회지, Volume.26, 2017

(3) 이훈희, 박영식, 김동석, 오존 용존율을 높인 전기-페록손 공정을 이용한 아세트아미노펜 분해, 한국환경과학회지, Volume. 27, 2018

## 제 2 장 연구 내용

---

|                      |    |
|----------------------|----|
| 2.1 연구 목표 .....      | 7  |
| 2.2 재료 및 연구 방법 ..... | 9  |
| 2.3 분석 방법 .....      | 10 |

---

## 2. 연구 내용

### 2.1 연구 목표

#### 2.1.1 연구 개발의 목표

본 연구는 환경 친화적이고 효과적인 전기-오존촉매의 개발과 해당 촉매를 이용하는 전기분해/오존산화 결합 공정 시스템 개발 및 최적화를 목적으로 함. 전기분해와 오존산화공정의 결합으로 내오존성 특성을 가지는 미량오염물질의 완전한 저감에 대한 시너지 효과를 창출하고자 함.

오존산화 혹은 전기분해 산화공정 단독 사용 시 발생하는 한계점의 극복을 위한 결합 공정 프로세스를 개발하고, 결합공정의 시너지 기작 및 미량오염물질 저감 기작을 검증하고자 함.

#### 2.1.2 연차별 연구 개발의 목표 및 내용

표 2. 연차별 연구개발 목표 및 내용

| 구 분                                  | 연구개발 목표  | 연구개발 내용  |
|--------------------------------------|--|--|
| 1차년도<br>(2022.04.12 ~<br>2022.11.11) | 폐수처리장 유출수 내 미량오염물질의 저감을 위한 전기분해/ 오존산화 결합 공정 시스템 개발 | ○ 전기분해/오존산화 결합 공정 시스템용 전기오존촉매 개발<br>○ 미량오염물질의 제거에 있어 전기분해 또는 오존산화 단일공정 사용 시 발생하는 한계점의 극복을 위한 전기분해/오존산화 결합 공정 프로세스 개발 |

#### 2.1.3 연구의 정량적 목표

- 전기분해 단독사용 제거율이 약 50%에 불과한 내오존성 미량오염물질인 아트라진(ATZ)의 제거 효율을 90%로 증가.
- 오존 단독사용 제거율이 약 10%에 불과한 TOC 제거 효율을 60%로 증가.



## 2.1.4 사업진도 및 추진 일정

표 3. 연구 추진 일정(1-4개월)

| 연구내용              | 추진 일정(개월) |   |   |   |   |   |   |
|-------------------|-----------|---|---|---|---|---|---|
|                   | 1         | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 촉매 합성 및 배치실험      |           |   |   |   |   |   |   |
| 재료 최적화 및 검증       |           |   |   |   |   |   |   |
| 특성 분석 및 시스템 효율 검증 |           |   |   |   |   |   |   |

- 미량오염물질 제거를 위한 전기-오존촉매 개발 및 최적화
- 제조된 전기-오존촉매를 이용한 미량오염물질(ATZ) 및 총 유기탄소(TOC) 제거 실험을 통한 최적화
- 수중 미량오염물질 제거와 전기분해/오존산화 결합 공정에 최적화된 전기-오존촉매 개발 및 합성법 확립
- 기존 고도산화기술과 개발된 전기-오존촉매 공정의 미량오염물질(ATZ) 분해율과 TOC 제거율(%) 비교를 위한 배치실험 진행 및 분석
- 미량오염물질 제거율을 향상시키기 위한 최적의 배치실험 조건 도출
- 오존산화, 전기분해 및 전기-오존촉매 배치실험 결과를 이용한 미량유기오염물질 제거효율 비교 및 촉매 사용 시 시너지 계수 계산 및 비교
- 실제 하수처리장 유출수를 이용한 실험을 통한 현장적용성 평가 및 재활용 실험을 통한 촉매 안정성 평가

## 2.2 재료 및 연구 방법

### 2.2.1 전기-오존촉매 제조

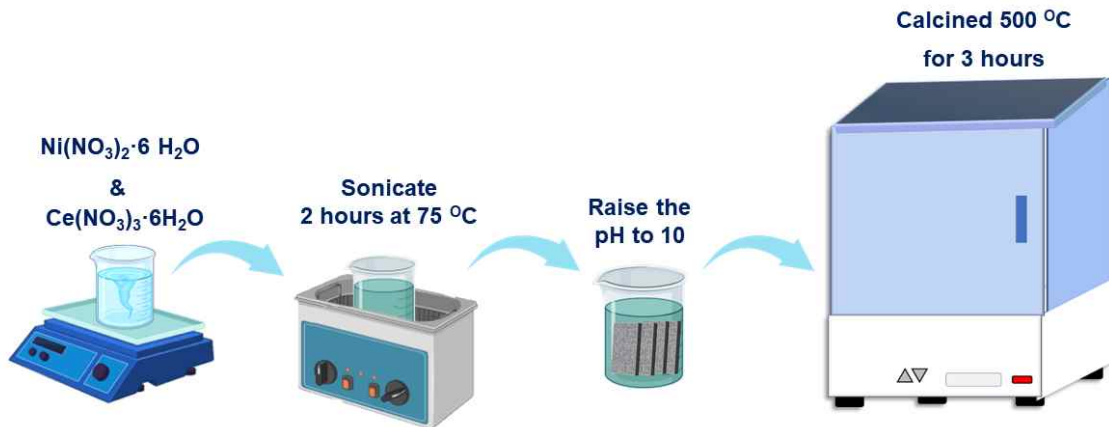


그림 1. 전기-오존촉매 제조

니켈산화세륨(Nickel cerium oxides,  $\text{NiCeO}_x$ )을 음극(anode) 전기-오존촉매로 선정하여 제조함 (그림 1).  $\text{NiCeO}_x$  전극은 공침과 하소를 통해 Ni대 Ce 몰 비율(Ni:Ce, 0.6:0.2, 0.2:0.2 및 0.2:0.6)을 다르게 하여 초음파화학 처리법으로 제조하였음. 먼저  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  및  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액을 75° C에서 2시간 동안 초음파 처리 후, 암모니아수를 이용해 pH를 9까지 적정하였음. 다음으로, 카본 펠트(Carbon felt)를 수용액에 딥 코팅한 후 500° C 에서 3시간 동안 하소함. 마지막으로, 하소한 carbon felt를 탈 이온수로 완전히 세척하여 표면의 과잉 전기-오존촉매 코팅을 제거하고, 100° C 에서 건조하였음.

### 2.2.2 실험 장치 및 조건

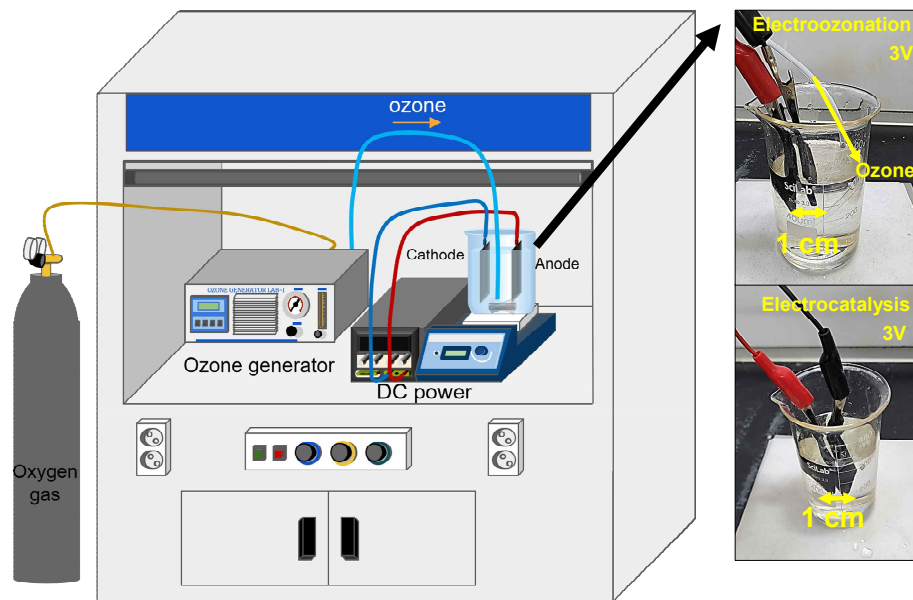


그림 2. 전기-오존촉매 실험

## 2.3 전기-오존촉매 공정 실험방법

표 4. 전기-오존촉매 공정 배치실험 조건

| 부피     | 산소 순도     | 초기농도                  | RPM |
|--------|-----------|-----------------------|-----|
| 0.3 L  | 99.5%     | 3 mg/L                | 300 |
| 오존 농도  | 오존 유량     | 전극 크기                 | 전압  |
| 2 g/hr | 50 mL/min | 4 x 7 cm <sup>2</sup> | 3 V |

## 2.3 분석방법

- 수중 미량오염물질(아트라진, ATZ)의 농도 측정은 HPLC (High-performance liquid chromatography) (HPLC, 1200 Series, Agilent Technologies, USA)를 이용하여 분석하였음.
- ATZ 분석 시 이동상은 탈 이온수와 아세토니트릴(Acetonitrile)을 40/60 (v/v)의 비율로 사용하였으며 0.8 ml/min의 유속으로 분석을 진행하였음.
- SMX 분석 시 이동상은 탈 이온수와 아세토니트릴(Acetonitrile)을 35/65 (v/v)의 비율로 사용하였으며 0.45 ml/min의 유속으로 분석을 진행하였음.
- BPA 분석 시 이동상은 탈 이온수와 아세토니트릴(Acetonitrile)을 40/60 (v/v)의

비율로 사용하였으며 0.4 ml/min의 유속으로 분석을 진행하였음.



그림 3. Agilent Technologies 1200 Series HPLC 분석 장비

- 수중 TOC(Total organic carbon)의 농도 측정은 TOC(Total Organic Carbon) Analyzer(Shimadzu corporation TOC-V CSH)를 이용하여 분석하였음.



그림 4. Shimadzu corporation TOC-V Analyzer

- 화학적 산소 요구량(COD, Chemical oxygen demand)의 분석은 수질오염공정시험기준법에 명시된 적정법-산성과망간산칼륨법 및 다이크롬산칼륨법을 따랐으며 UV-VIS 분광광도계(UV-2600i, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 분석하였음.

### **X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)**

- XPS 분석을 전극 표면 촉매의 화학 성상과 특정 금속의 산화수를 확인하기 위함이며, 기계 및 분석의 사양은 아래 표에 설명되어 있음.



그림 5. NEXSA XPS system

|               |   |
|---------------|---|
| Model         | <i>NEXSA XPS system, Thermofisher scientific UK</i> |
| X-RAY source  | Monochromatic Al K $\alpha$ (1486.6ev)              |
| Base pressure | $2.0 \times 10^{-7}$ Torr                           |
| Beam size     | 400 nm  |
| Pass energy   | 50eV  |
| Dwell time    | 50 ms   |
| Step          | 0.1 eV/ steps                                       |
| Flood gun     | ON  |

### X-ray diffractometer (XRD)

– XRD(X'Pert Pro MPD, PANalytical, UK)는 40 kV의 전압 및 40 mA의 방출 전류에서 작동되는 Cu K  $\alpha$  방사선( $\lambda = 1.54051$  Å)을 이용함. XRD 패턴은  $0.0263^\circ$ 의 step 크기로  $4.989^\circ$ 에서  $99.999^\circ$ 까지 기록함. 시료의 interplanar 간격(d)은 브래그의 법칙(Eq. (1))에 의해 계산됨.

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

여기서 n은 반사 차수,  $\lambda$ 는 X선 복사의 파장,  $\theta$ 는 XRD 패턴의 피크 위치임.

### XRD 분석 조건

|                         |               |
|-------------------------|---------------|
| Anode material          | Cu            |
| K-Alpha1 wavelength     | 1.540598      |
| K-Alpha2 wavelength     | 1.544426      |
| Ratio K-Alpha2/K-Alpha1 | 0.5           |
| Divergence slit         | Fixed, 0.19mm |
| Monochromator used      | NO            |
| Generator voltage       | 40            |
| Tube current            | 30            |

|                |            |
|----------------|------------|
| Scan range     | 4.98–100   |
| Scan step size | 0.0262606  |
| No. of points  | 3618       |
| Scan type      | CONTINUOUS |
| Phi            | 229.5      |
| Time per step  | 197.115    |

## BET

– 제조된 working 전극 촉매의 비표면적, 기공 구조 및 기공 분포를 조사하기 위해 기공 측정 시스템 (BELSORP-mini, MicrotracBEL, Japan)을 사용하여 423 K 온도에서 8시간 동안 질소( $N_2$ ) 흡 탈착 분석을 수행함.



그림 6. BET 분석용 Micromeritics 3 FLEX Surface Characterization.

## FTIR

– 제조된 전극의 표면 작용기를 이해하기 위해 FTIR 분석을 수행함. 준비된 전극의 표면 작용기는 Fourier-transform infrared (FTIR) 분광 광도계(QATR-S, SHIMADZU, Japan)를 사용하여 분석하고  $4000-700\text{ cm}^{-1}$  범위에서 스캔함.



그림 7. FTIR (SHIMADZU)

## 제 3 장 연구 결과

---

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 3.1 전기-오존촉매 공정을 이용한 미량오염물질 제거 결과 | 13 |
| 3.2 오존농도와 촉매에 따른 미량오염물질 제거 결과    | 14 |
| 3.3 촉매에 따른 TOC 제거 결과             | 15 |
| 3.4 전기-오존촉매 공정에서의 시너지 효과         | 16 |
| 3.5 촉매 재사용 시험 결과                 | 17 |
| 3.6 전기-오존촉매 공정의 ATZ 제거 기작        | 18 |
| 3.7 재료의 물리화학적 특성                 | 23 |
| 3.8 연속 흐름 실험                     | 29 |
| 3.9 실 폐수 처리 실험                   | 31 |
| 3.10 타 미량오염물질 제거 결과              | 32 |
| 3.11 타 AOP 기술과의 경제성 평가 및 비교      | 33 |

---

### 3. 연구 결과

#### 3.1 전기촉매 공정을 이용한 ATZ 제거 결과

그림 5는 전기촉매 내 Ni와 Ce 몰비율을 달리하여 제조한  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}$ ,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}$ ,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}$ 를 입힌 전극과 전기촉매를 코팅하지 않은 상용 카본펠트(Carbon felt)를 양극으로서 사용한 전기분해 단일공정을 이용하여 미량오염물질(ATZ)을 제거한 결과임. 전반적으로 전기분해 공정의 경우 2시간 동안 30-40%의 제거율을 보임. 대조군인 카본펠트의 경우 30%로 제일 낮은 제거율을 보였음.  $\text{NiCeO}_x$  촉매 중에서는  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}$ 의 비율이 ATZ 제거에 있어 제일 높은 제거효율을 보였음. 제거결과를 1차 반응식에 대입해 계산한 결과로 카본펠트 =  $2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6} = 3.6 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.2} = 3.3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 그리고  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2} = 4.0 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 의 속도상수를 얻어,  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}$ 의 비율의  $\text{NiCeO}_x$  촉매가 제일 높은 제거속도 상수를 보임. 이는  $\text{NiCeO}_x$  촉매 내 높은 니켈의 비율이 촉매의 전도성을 증가시켜 전기분해 공정 내 전자의 양을 증가시켰으며, 이에 따라 촉매의 미량오염물질 제거속도가 향상된 것으로 사료됨.

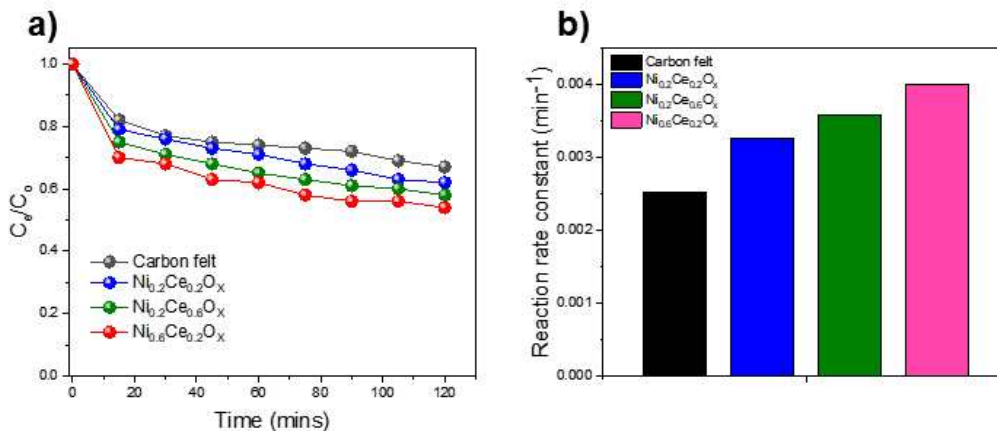


그림 8. 전기촉매 단일공정을 이용한 미량오염물질(ATZ) 제거 결과 그래프, 실험조건 : 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 전압 : 3 V



### 3.2 전기-오존촉매 공정에서 오존농도와 촉매에 따른 ATZ 제거 결과

그림 9은 전기-오존촉매의 Ni와 Ce 비율과 전기-오존촉매 공정에 투입되는 오존의 농도를 1.5, 2.0, 그리고 2.5 g (0.5h)로 다르게 하여 ATZ 제거를 진행한 결과임. 모든 전기-오존촉매 공정에서 오존은 30분 동안만 주입되었으며, 3 V의 전압으로 ATZ 제거 실험을 진행함. 공정에 주입되는 오존의 농도가 증가함에 따라 미량오염물질의 제거속도가 증가하는 것을 확인함. 전기-오존촉매로 사용된  $\text{NiCeO}_x$  중 최고의 성능을 보인  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}$ 을 적용한 전기-오존촉매 공정에서 1.5 g(0.5h)의 오존을 주입했을 경우 105분 후 모든 ATZ이 완전히 제거되었으며 (제거율 100% 달성), 2.0 g(0.5h)의 오존 주입량의 경우 90분 후 100%의 제거율을 달성하였고, 2.5g (0.5h)의 오존 주입량의 경우 75분 후 모든 ATZ이 완전하게 제거되었음을 확인함.

그림 9d와 같이 ozone 주입량에 따른 kinetic 값들을 각 촉매별로 그래프를 그린 결과, 오존 단독의 경우 오존 적용량을 증가시키는데도 변화가 없는 반면, Ni과 Ce이 담지된 촉매가 적용된 경우 선형적인 증가 경향을 보임. 특히  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}$ 의 경우 보다 가파른 기울기를 보이며 증가하는 것으로 보아 오존량의 증가는 촉매와의 반응이 증가하여 ATZ을 제거 가능한 ROS의 증가에 기인한 것으로 파악됨.

전반적으로 전기-오존촉매 공정의 경우 전기분해 단일공정과 비교하였을 때 보다 향상된 미량오염물질 제거성능을 보였음. 이는 전기-오존촉매 내 세륨(Ce)의 영향일 것으로 판단됨. 촉매 내 산화 세륨( $\text{CeO}_2$ )의 첨가는 촉매의 표면구조를 변화시키고 니켈(Ni) 기반 촉매의 촉매활성을 향상시킬 수 있다고 보고된 바 있으며, Ce의 산화환원 쌍(redox pair)이 오존에 대해 높은 반응성을 보이기 때문에 오존촉매로서 적합한 물질임. 촉매 제조과정에서 Ce의 산화수가 +4에서 +3으로 감소할 때 환원 과정 중 산소 원자가 방출되어 산소 결손(oxygen vacancy,  $\text{O}_v$ )을 형성하고, 이는 촉매의 전기촉매 활성도를 향상시킬 수 있음.  $\text{CeO}_2$ 의 redox 특성은 Ni과 같은 전이금속을 첨가함으로써 향상될 수 있음. 본 연구에서는 “탄소기반 촉매 표면의 Ni와 Ce의 동시개질은 용존 산소의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 로의 환원을 가속화할 수 있음”이라는 가설을 검증하고자 함 (Zhang 외, 2020).

수용액에서 오존의 용해도는 제한적이기 때문에 오존 주입량의 증가가 수산화라디칼(Hydroxyl radicals,  $\bullet\text{OH}$ )의 생성 속도를 선형적으로 증가시키지 않을 수 있음. 또한, 고농도의 오존은  $\bullet\text{OH}$ 과 반응하여 용액 내에 낮은 반응성을 가지는 하이드로페록시 라디칼(hydroperoxyl radical,  $\bullet\text{HO}_2^-$ )을 생성하고, 또한 음극 전위를 증가시키고 음극에서의 산소 환원을 제한할 수 있음. 본 연구에서 오존 주입량은 ATZ 제거 효율과 오존량의 상관관계가 있는 것으로 밝혀졌으나, 에너지 효율 측면에서 나머지 배치실험들은 2.0 g/h의 오존 주입량으로 수행되었음.

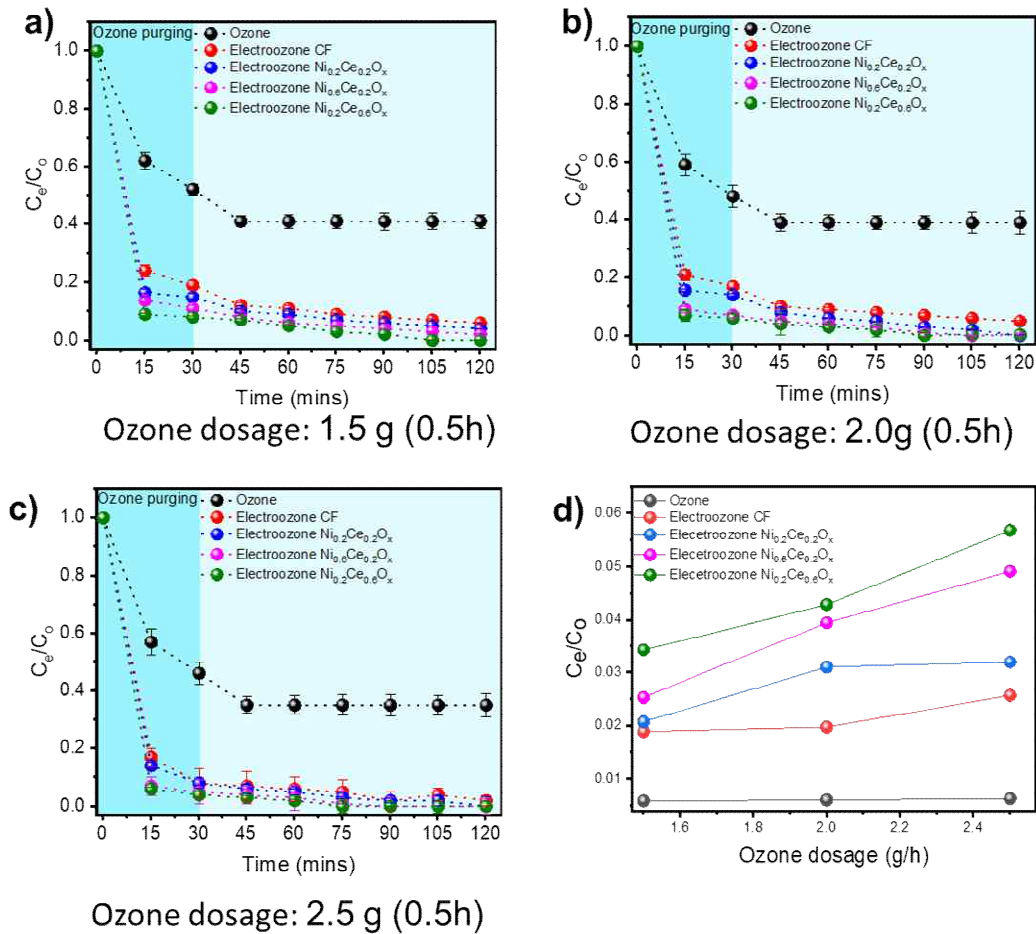


그림 9. 오존 농도에 따른 미량오염물질(ATZ) 제거 결과, (가) 오존 농도 1.5g (0.5h)에서의 미량오염물질 제거 결과 비교 그래프 (나) 오존 농도 2.0g (0.5h)에서의 미량오염물질 제거 비교 그래프 (다) 오존 농도 2.5g (0.5h)에서의 미량오염물질 제거 비교 그래프, 실험조건 : 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 전압 : 3 V

### 3.3 전기촉매 및 전기-오존촉매 공정에 따른 TOC 제거 결과

그림 10(좌)는 다양한 비율의 NiCeO<sub>x</sub>를 전기-오존촉매로서 사용하고 오존을 30분 동안 주입한 전기-오존촉매 공정을 이용해 총 유기탄소(TOC)를 제거한 결과이며, 그림 10(우)는 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>를 전기-오존촉매로서 사용하고 오존을 60분 동안 주입한 결과임. ATZ의 제거에서와 마찬가지로 전기-오존촉매에 따른 전기-오존촉매 공정의 TOC 제거 성능은 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub> > Ni<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> > Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> 순으로 높게 나타났음. 오존 주입 시간을 60분으로 증가시켰을 때 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>를 사용한 전기-오존촉매 공정의 TOC 제거율이 50%에서 70%로 향상됨을 확인하였음.

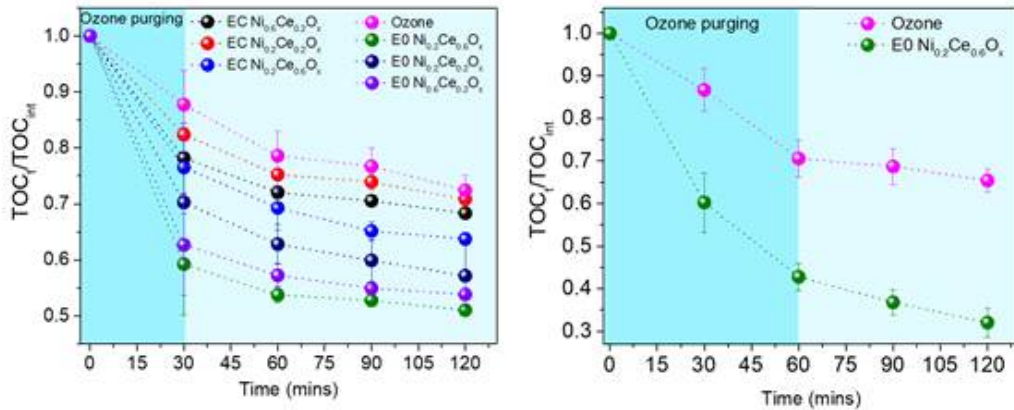


그림 10. (좌) 오존산화와 NiCeO<sub>x</sub>를 전기-오존촉매로서 사용한 전기분해 단일공정 및 전기-오존촉매 공정을 이용한 TOC(Total organic carbon) 제거 결과 (오존 주입시간: 30분, 오존 주입량: 2.0g (0.5h) 전압: 3V) (우) 오존산화와 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>를 전기오존촉매로서 사용한 전기-오존산화 공정의 TOC 제거결과 그래프 (오존 주입시간: 60분, 오존 주입량: 4.0g (1h), 전압: 3V)

### 3.4 전기-오존촉매 결합 공정에서의 시너지 효과

그림 11은 오존산화, 전기촉매 그리고 전기-오존촉매 공정을 통해 ATZ 제거성능 비교를 통해, 전기촉매와 오존산화 공정을 결합함으로써 창출된 시너지 효과를 보여줌. 앞서 가장 높은 제거효율을 보였던 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>를 전기촉매 및 전기-오존촉매로서 사용하여 ATZ 제거결과를 비교하였음. 제거결과를 1차 반응식에 대응해 계산한 결과로 속도상수는 오존산화 공정이  $1.0 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 전기분해 공정이  $4.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ , 그리고 전기-오존촉매 공정이  $4.2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 얻어져, 오존산화와 전기분해 공정을 결합함으로써 미량오염물질 제거속도가 크게 향상되었음을 확인함. 다음 식에 각 공정의 속도상수를 대입 계산한 결과, 전기-오존촉매 공정의 시너지 계는 2.87로 1보다 높아 높은 시너지 효과를 얻는 것으로 파악됨.

$$\text{Synergistic factor(시너지 계수)} = \frac{k_{\text{전기분해/오존산화}}}{k_{\text{전기분해}} + k_{\text{오존산화}}}$$

전기 분해와 오존 결합 시 사용 가능한 •OH을 증가시켜 ATZ의 분해를 촉진하는 시너지 효과를 얻는 것으로 판단됨. 추후 실험을 통해 ATZ 처리 기작에 대한 추가적인 검증이 필요함.

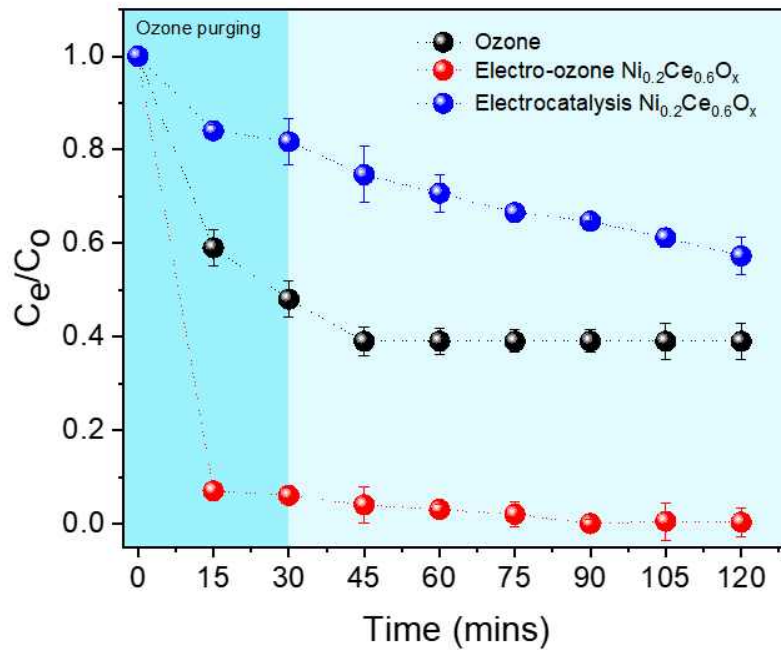


그림 11. 오존산화와  $Ni_{0.2}Ce_{0.6}O_x$ 를 전기-오존촉매 공정을 이용한 ATZ 제거 결과, 실험조건: 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 오존 주입시간 = 30분, 오존 농도 = 2.0 g (0.5h), 전압 = 3V

### 3.5 촉매 재사용 시험 결과

그림 12는 전기-오존촉매 공정에서의 전기-오존촉매 재사용 실험을 통해 얻어진 ATZ 제거 및 TOC 제거 결과임. 최적의 전기-오존촉매로 선정된  $Ni_{0.2}Ce_{0.6}O_x$ 의 안정성 및 실용성 파악을 위해 3 cycle의 촉매 재사용 실험을 수행함. 실험 후 전기오존촉매는 증류수로 3회 세척 후, 다음 cycle을 위해 60° C 오븐에서 건조시켜 재사용함.  $Ni_{0.2}Ce_{0.6}O_x$ 은 3 cycle의 재사용 실험 동안 일정한 ATZ 제거효율 및 TOC 제거효율을 보여, 안정적인 전기-오존촉매임을 입증함.

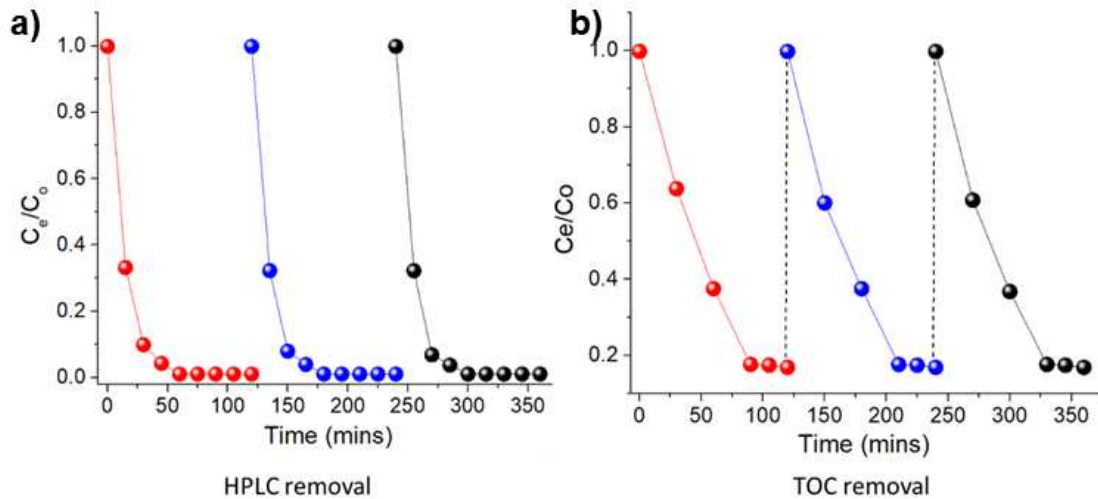


그림 12. 전기-오존촉매 공정에서 전기-오존촉매( $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ )의 재사용 실험 (가) 재사용 실험에서의 ATZ 제거 결과, (나) 재사용 실험에서의 TOC(Total organic carbon) 제거 결과, 실험조건: 초기농도(ATZ) = 3 mg/L, 오존 주입시간 = 30분, 오존 농도 = 2.0 g(0.5h), 전압 = 3V

### 3.6 전기-오존촉매 공정의 ATZ 제거 기작

#### 3.6.1 잔류 오존 및 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 분석 결과

그림 13은 오존산화 단일공정 및 전기-오존촉매 공정을 이용한 ATZ 제거 실험에서의 용존 오존농도를 나타냄. 다양한 비율의 전기오존촉매 중에서도  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$  사용 시, 오존산화 단일공정 및 타 전기-오존촉매를 사용한 경우와 비교하였을 때 용존 오존 농도가 제일 낮게 나타나, 전기-오존촉매의 사용으로 인해 오존이 효과적으로 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )로 분해되었음을 확인함.

오존산화 단일공정 및 전기-오존촉매 공정에서 발생하는 과산화수소( $\text{H}_2\text{O}_2$ )의 측정을 위해 비색법(colorimetric method)을 이용함 (Kormann 외, 1988). 0.1 M의 potassium hydrogen phthalate 용액을 용액 A로서 제조하고, 0.4 M의 potassium iodide, 0.06 M의 sodium hydroxide, 그리고 0.0001 M의 ammonia molybdate tetrahydrate를 혼합하여 이를 용액 B로 명명함. 각 여과된 샘플 2 mL를 0.75 mL의 용액 A 및 0.75 mL의 용액 B와 혼합하여 5분 동안 반응시킨 후, UV-VIS 분광광도계 (UV-2600i, SHIMADZU, Japan)를 이용하여 352 nm의 파장에서 샘플의 흡광도를 측정함.

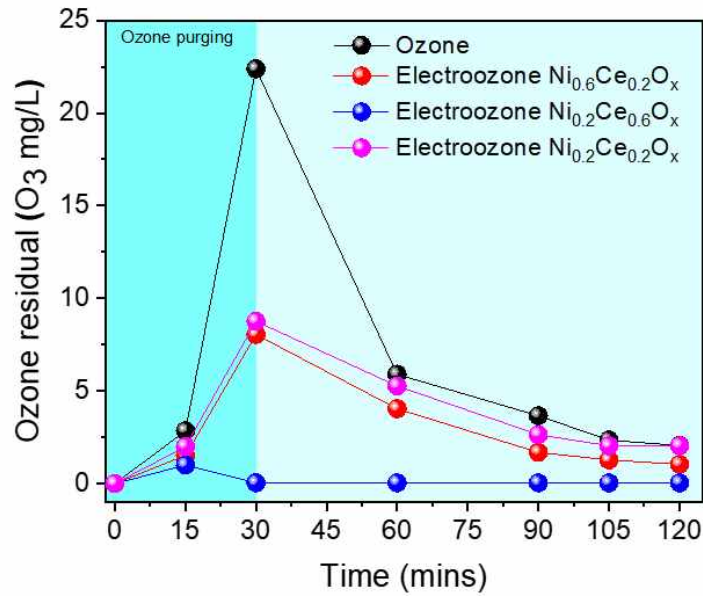


그림 13. 오존산화 및 전기-오존촉매 결합공정에서의 잔류 용존 오존농도 (실험조건: 초기농도(ATZ) = 1 mg/L, 오존 주입시간 = 30분, 오존 농도 = 2.0 g (0.5h), 전압 = 3V)

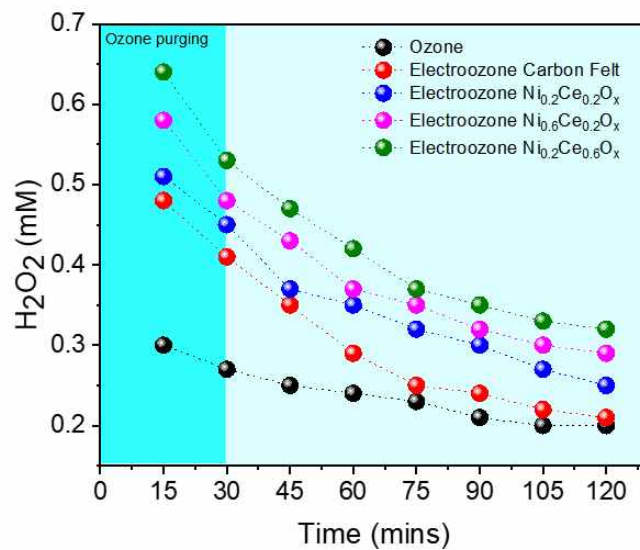


그림 14. 오존산화 및 전기분해/오존산화 결합공정에서의  $\text{H}_2\text{O}_2$  생성 및 분해 그래프 (실험조건: 초기농도(ATZ) = 1 mg/L, 오존 주입시간 = 30분, 오존 농도 = 2.0g (0.5h), 전압 = 3V)



그림 14는 오존산화 단일공정 및 전기-오존촉매 공정에서 발생한  $H_2O_2$ 의 생성 및 분해 정도를 비교한 결과임. 전기-오존촉매 공정에서  $H_2O_2$  농도는 점점 감소하는 것으로 나타났으며, 오존산화 단일공정과 비교 시 상대적으로 더 많은  $H_2O_2$ 가 생성되었음을 확인함. 전기-오존촉매 공정에서  $H_2O_2$ 는 아래 식과 같이 생성 및 분해된다고 가정할 수 있으며,  $H_2O_2$ 는 오존의 분해로부터 발생하는 것이기 때문에 초기  $H_2O_2$  농도가 더 높게 나타났으며  $H_2O_2$ 의  $\bullet OH$ 로의 분해가 진행됨에 따라 점차 감소한 것으로 보임.



### 3.6.2 스캐빈저(Scavenger) 실험 결과

전기-오존촉매 공정에서 ATZ의 제거에 우세하게 작용한 활성 산소종(ROS) 조사를 위해 스캐빈저 실험을 수행함. 스캐빈저 실험을 위한 각 스캐빈저는 1 mM의 농도로 ATZ 제거실험을 진행함. 스캐빈저를 사용하지 않은 전기-오존촉매 공정의 경우 속도상수는  $4.3 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 였으며, superoxide( $\bullet O_2^-$ ) 스캐빈저(benzoquinone)는  $2.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $\bullet OH$  스캐빈저(tert-Butyl alcohol, TBA)는  $7.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ,  $H_2O_2$  스캐빈저(sodium pyruvate)는  $1.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , singlet oxygen 스캐빈저(sodium azide)를 사용한 경우  $1.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 그리고 electron 스캐빈저를 사용한 경우  $2.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 로 얻어짐. 한편, 스캐빈저 없는 전기분해 단일공정의 경우  $3.6 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ 였으며 전자(electron) 스캐빈저( $AgNO_3$ )를 사용한 경우  $1.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 로 나타남. 따라서, ATZ 제거에 있어 superoxide가 가장 큰 역할을 하며 그 다음으로  $\bullet OH > \text{singlet oxygen} > H_2O_2 > \text{electron}$ 의 순으로 제거에 영향을 주는 것으로 판단됨.

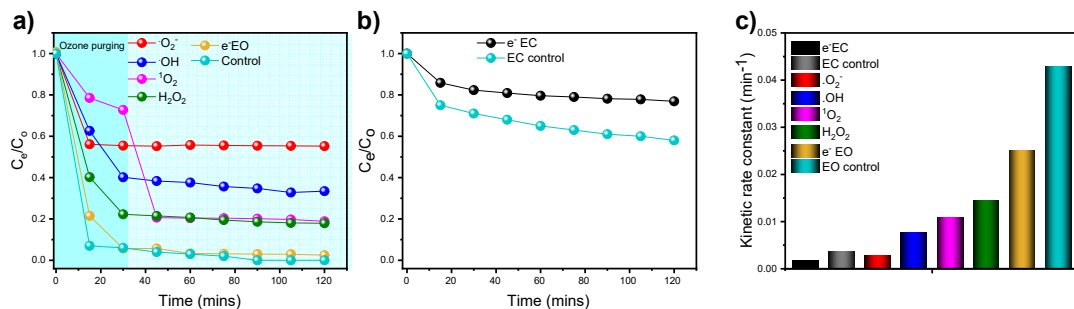


그림 15. ATZ 분해에 끼치는 ROS 영향 파악을 위한 스캐빈저 실험 결과

### 3.6.3 ESR 실험 결과

전기-오존촉매 공정에 대한 DMPO-OH의 ESR 신호는 단일 오존 처리보다 9배 더 높으며, 이는 전기-오존촉매 시스템이 오존 시스템 단독에 비해  $\bullet\text{OH}$ 를 더 많이 생성함을 보여줌. 오존, 오존촉매, 그리고 전기-오존촉매 공정에서 TEMP- $^1\text{O}_2$  신호를 감지하였으나, TEMP- $^1\text{O}_2$ 의 강도에는 큰 변화가 없었음.

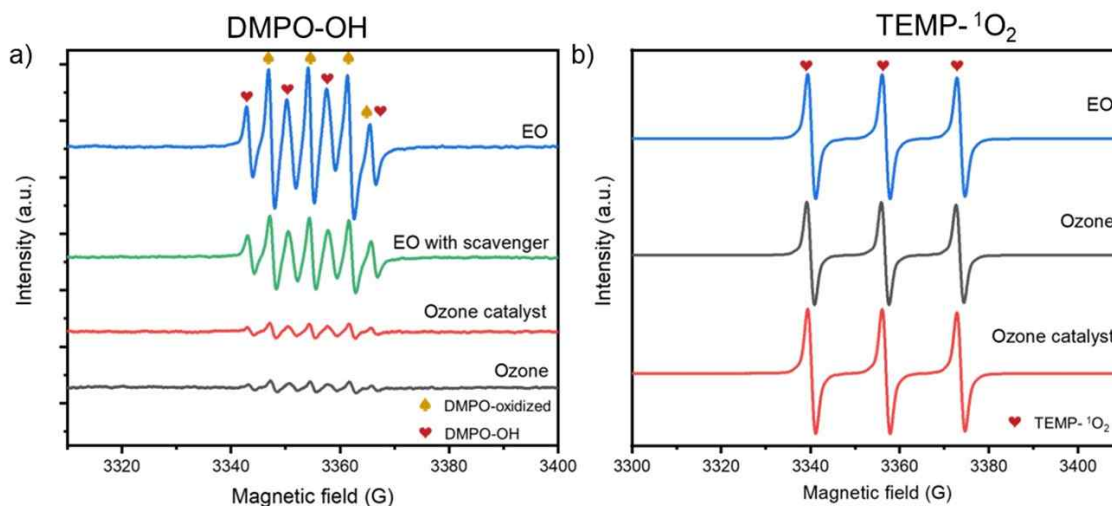
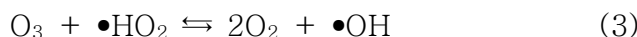
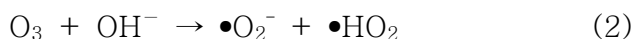
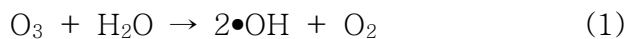


그림 16. ESR 결과 a) DMPO-OH, b) TEMP- $^1\text{O}_2$

### 3.6.4 전기-오존촉매 공정에서의 미량오염물질 제거 기작

전기-오존촉매 공정을 이용한 다양한 반응성 ROS 형성은 ATZ 분해에 중요한 역할을 함. 스캐빈저 실험에 따르면  $\bullet\text{O}_2^-$ 은 전기-오존촉매 과정에서 ATZ 분해에 가장 중요한 역할을 하며, 그 다음으로  $\bullet\text{OH}$  임. 따라서, 이러한 결과는, 오존 분자의 분해가  $\bullet\text{O}_2^-$  및  $\bullet\text{OH}$ 을 주로 생성하기 때문임(식 1-5) (Qu, Soomro et al. 2020). 식 5는 전기-오존촉매 시스템에서  $\bullet\text{O}_2^-$ 를 생성하는 주요 반응임. 또한 문헌에서  $\bullet\text{O}_2^-$ 라디칼은 ATZ 이염 소화에 중요한 역할을 함 (Xie, Tang et al. 2021). 본 연구에서  $\bullet\text{O}_2^-$ 는  $\text{O}_3$  자체 분해와  $\bullet\text{OH}$ 과의 반응에서 비롯됨 (Hayyan, Hashim et al. 2016). 또한 일반적으로 2.73V vs NHE의 높은 산화환원 전위를 갖는  $\bullet\text{OH}$ 도 TOC 제거에 있어 중요함.





단독 오존 처리에서는 오존 분해 반응에서  $\bullet\text{OH}$ ,  $\bullet\text{O}_2^-$  및  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 형성될 수 있음. 하지만, 이러한 오존 분해 과정은 반응속도가 느림.

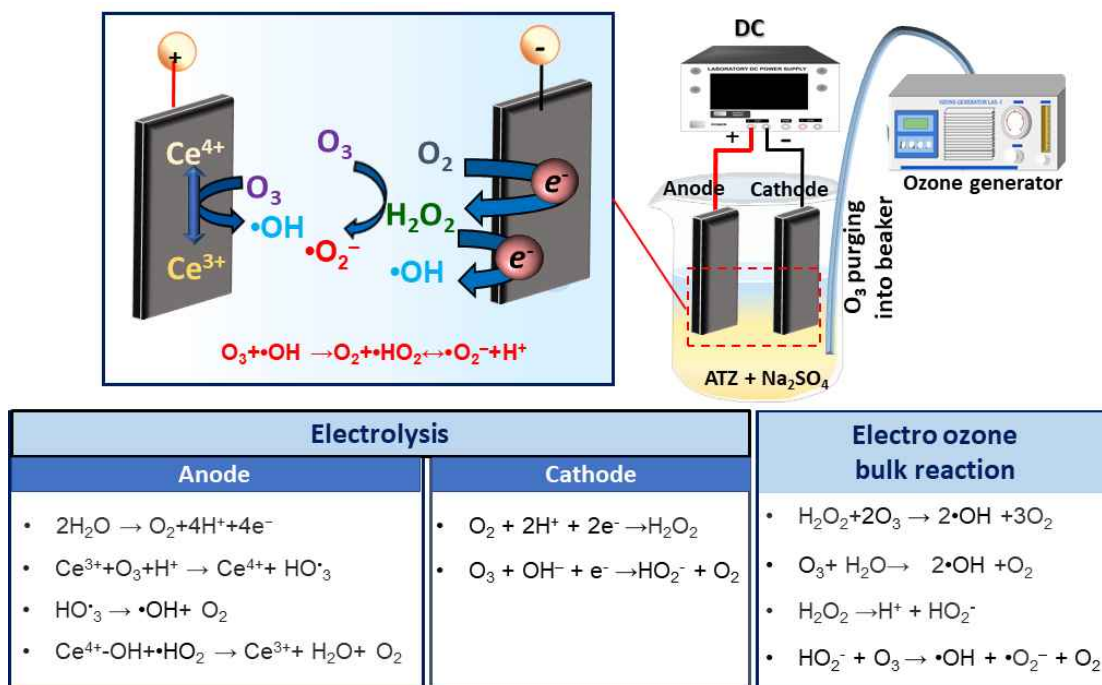
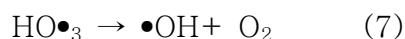
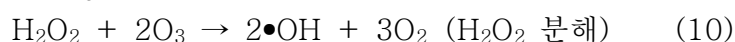
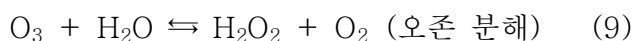


그림 17. 전기-오존촉매 산화 결합공정에서의 미량오염물질(ATZ) 제거 기작

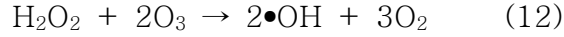
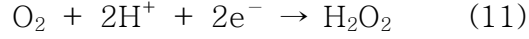
한편, 양극 부분의 전기촉매에서는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 가 생성될 수 있음 (Qu, Soomro et al. 2020). 전기분해와 오존 처리의 조합으로 보다 높은 ATZ의 탈염 기작은 (i) 양극의 촉매에 의한 계면 전환, (ii) 양극과 음극에서 생성된 ROS를 포함하여  $\text{O}_3$  분해를 향상시키기 위한 3 phase에서 나타나는 반응에 의함. 전기 분해 중 (i) 음극 계면 반응은  $\text{O}_3$ 의 전환을 향상시키는데, 문헌에 따르면  $\text{CeO}_2$ 내  $\text{Ce}^{3+}$  species는 오존과의 반응을 통해  $\bullet\text{OH}$ (반응식 6-8)를 형성하도록 하는데 있어 활성도가 높음 (Wang, Quan et al. 2019)



전기-오존촉매 공정에서 오존 및  $\text{H}_2\text{O}_2$  측정을 통해  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$  비율의 촉매가 오존 단독 및 다른 촉매에 비해 가장 빠르게 오존을 분해함. 이와 같은 결과는 전기분해가 더 높은  $\text{H}_2\text{O}_2$  수율로 분자 오존 분해를 향상시킬 수 있음을 시사함. 한편, 전기분해 시스템에서 생성된  $\text{H}_2\text{O}_2$ 는 용존 오존과 상호작용하여 보다 많은  $\bullet\text{OH}$ 을 형성함.



(iii) 용액내 오존과 함께하는  $O_2$ 는 양극에서의 2전자 환원반응으로  $H_2O_2$ 가 생성됨(식 11).  $O_3$ 와 추가 반응을 통해  $\bullet OH$ 를 생성함(식 12).



### 3.7 재료의 물리화학적 특성

X선 회절(XRD), X-선 광전자 분광법(XPS), 주사 전자 현미경(SEM), 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR) 분석을 통해 제조된 전극 재료의 특성을 분석함.

#### 3.7.1 SEM 분석

그림 18(a)는 카본펠트, (b)  $Ni_{0.6}Ce_{0.2}O_x$ , (c)  $Ni_{0.2}Ce_{0.2}O_x$ , (d)  $Ni_{0.2}Ce_{0.6}O_x$ 로 코팅된 카본펠트(실험전), 그리고 (e)  $Ni_{0.2}Ce_{0.6}O_x$ 로 코팅된 카본펠트(실험후)의 SEM 이미지임. 또한, (f-j)는  $Ni_{0.2}Ce_{0.6}O_x$ 의 Ni, Ce, 그리고 oxygen의 EDX mapping임. 카본펠트 전극 섬유는 약  $15 \mu m$  두께의 막대형 구조와 매끈한 표면을 보였지만, Ni/Ce 촉매가 담지된 표면(b-d)에서는 거칠어짐이 관찰됨.  $NiCeO_x$ 는 높은 밀도로 탄소 섬유 표면에 균일하게 분포되고 침착되었음. SEM 분석 시 원자 퍼센트(atomic percentage)를 확인한 결과, Ni는 13.97%, Ce는 28.82%, 그리고 O는 57.21%임. 이에 따라, Ni:Ce의 몰비는 1:2로 제조 시 설정한 몰비인 1:3 보다 낮았음.

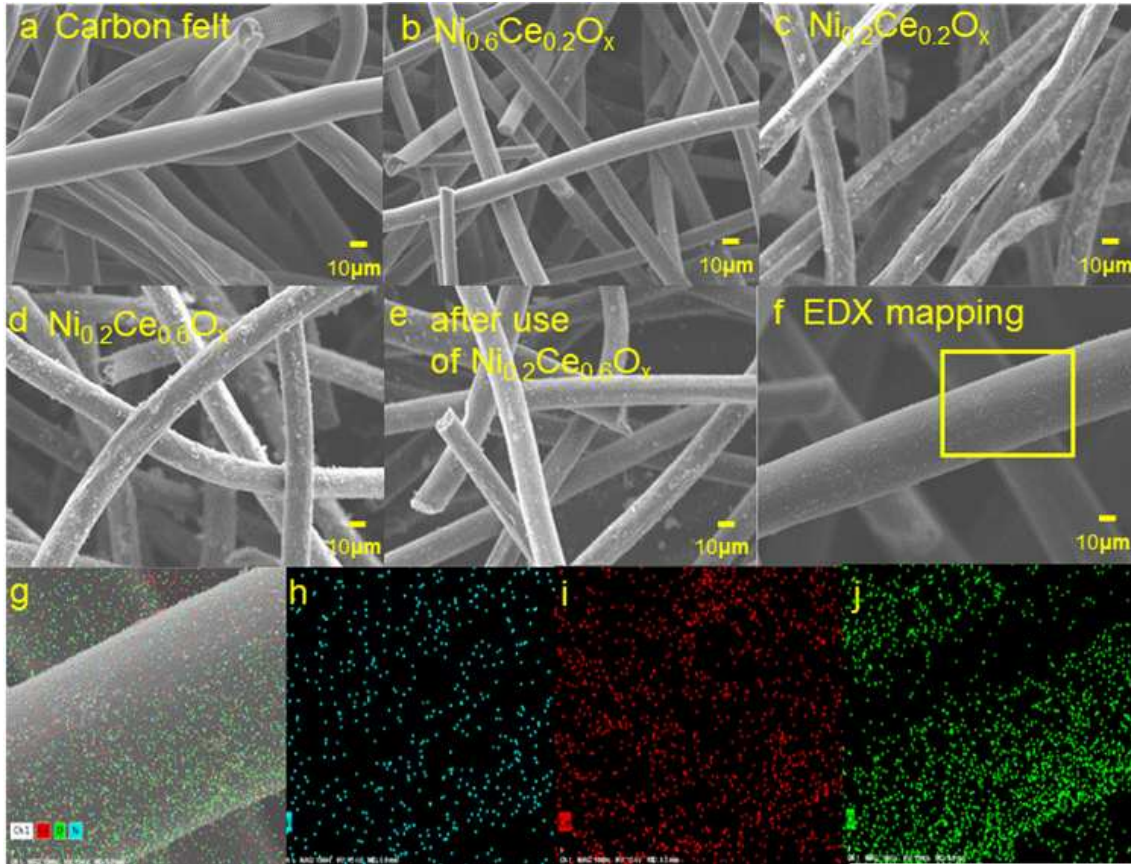


그림 18. 전극표면 SEM image 이미지

### 3.7.2 FTIR 및 contact angle 분석

그림 19은 전극 재료의 FTIR 결과로, O-H와 C-H는  $3472-3861\text{ cm}^{-1}$ 와  $2764-3154\text{ cm}^{-1}$ 에서, 그리고 C=O는  $1428-1581\text{ cm}^{-1}$ , CH<sub>2</sub>는  $1166-1300\text{ cm}^{-1}$ , 그리고 C-O-C는  $951-1135\text{ cm}^{-1}$ 에서 감지되었음. 대조용 카본 펠트에 비해 Ni/Ce 합성체를 코팅한 재료들은 위의 다양한 작용기 피크가 증가함. 이는 재합성시 pH를 높이기 위해 암모니아가 첨가되어 하소됨에 따라, 탄소 전극 표면이 활성화되어 나타난 현상이며 특히나, 최적조건의 재료인 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>의 경우 가장 많은 량의 작용기들이 발생하여 상대적으로 탄소 표면의 활성도가 높아졌음을 의미함.

탄소표면 활성화는 상대적으로 친수성이 높아지는 결과를 가져오기 때문에 전극 표면의 접촉각을 측정함 (그림 18). 카본 펠트의 접촉각은  $122^{\circ}$ 로 가장 높았으며, FTIR 결과 산소 작용기가 가장 컸던 Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>의 접촉각은  $117^{\circ}$ 로 가장 낮았음. 따라서, Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub>로 코팅된 전극 표면의 활성화는 보다 더 친수성으로 변화되어 투입되는 오존과의 반응에 유리해질 수 있음 (Park et al., 2023).

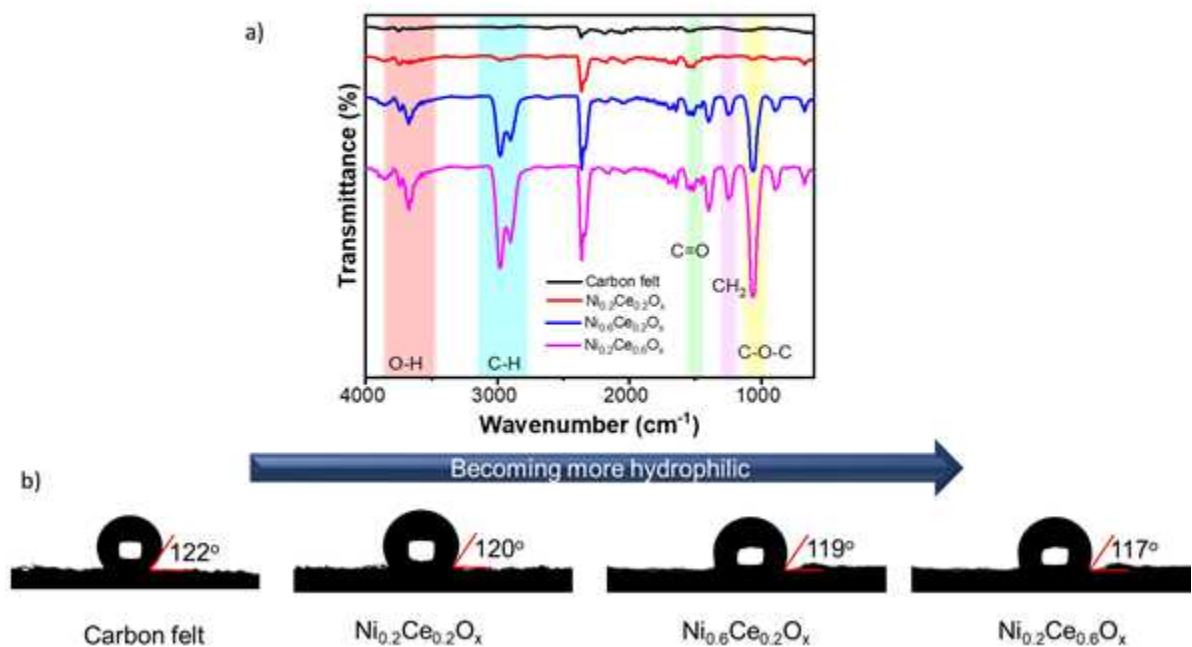


그림 19. FTIR 분석 (a) 전극표면의 접촉각 분석 (b) 결과

### 3.7.3 BET 분석결과

그림 20는 질소 흡탈착 등온선을 이용하여 재료의 비표면적 및 공극크기와 부피를 측정 한 결과로, Ni/Ce 합성체를 카본펠트 표면에 도핑시 질소가스의 부분압 증가에 따른 흡착량이 증가함. 특히나, 기공 구조가 유형 I에서 유형 IV로 변화되었으며,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 의 경우 큰 기공이 잘 발달되어 있음을 보여줌.

표 5. 전극 재료의 비표면적 및 공극크기와 부피

| 시료   | Surface area, BET (m <sup>2</sup> /g) | Pore Volume, VP (cm <sup>3</sup> /g) | Pore size dp (Å) | Type of Isotherm |
|--|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|
| $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$ | 8.1799                                | 0.006766                             | 25.588           | IV               |
| $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$ | 2.6466                                | 0.003222                             | 15.818           | IV               |
| $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ | 5.2294                                | 0.009409                             | 18.720           | IV               |
| CF   | 1.3709                                | 0.000826                             | 14.037           | I                |

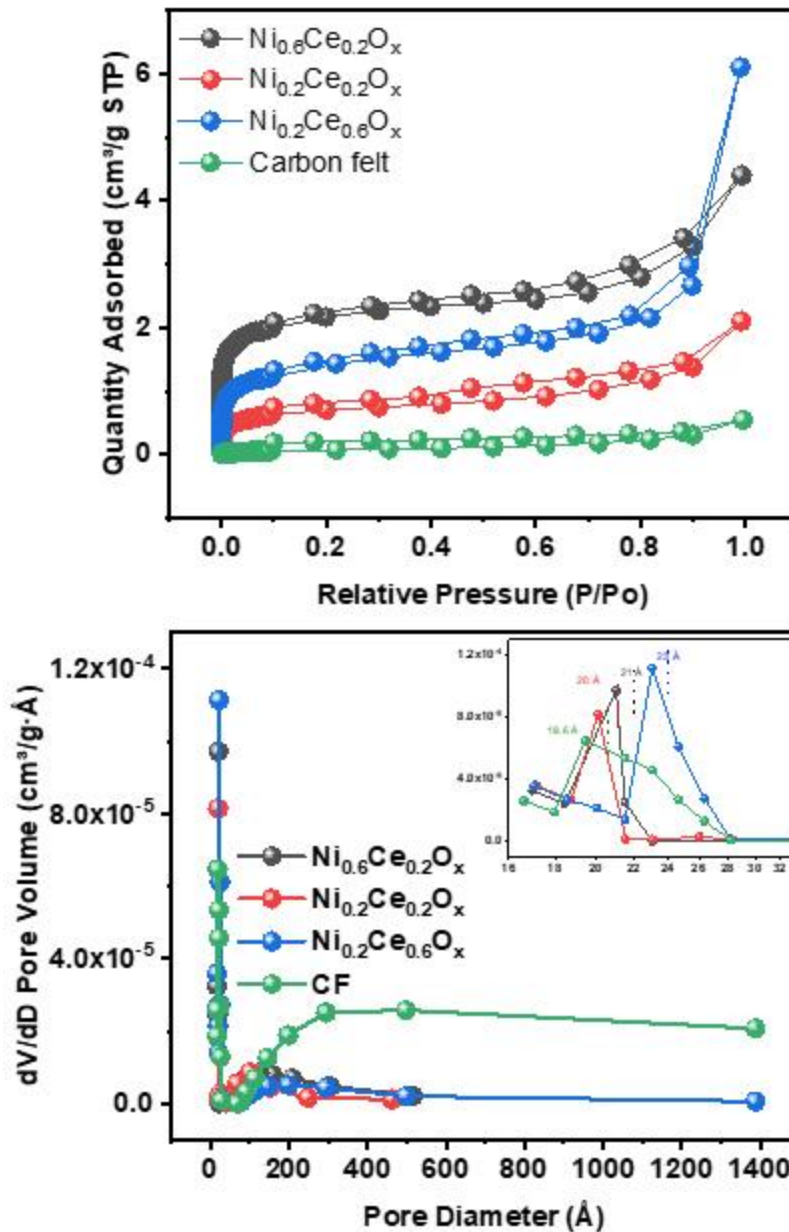


그림 20. 전극 물질의 질소 isotherm 및 공극 크기 분포

#### 3.7.4 XRD 분석결과

그림 21는 XRD 분석 결과로, 카본 펠트 표면에 NiO와 CeO<sub>2</sub>가 성공적으로 담지, 결정화되었음. XRD 패턴 분석결과, 28.54, 33.07, 47.47, 56.33, 59.07, 69.40, 76.68° 에서 발생한 피크는 Cerium이 CeO<sub>2</sub>의 입방체 상(00-034-0394, JCPDS)으로, 그리고 37.23, 43.26, 62.24, 75.37° 에서 발생한 피크는 니켈이 cubic 상(01-078-0423,

JCPDS)의 NiO로 관찰됨.  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 의 경우 전기-오존촉매 실험 후, XRD 패턴 관찰 결과 큰 차이가 없어 전극 매질의 안정성이 확보되었음을 보여줌.

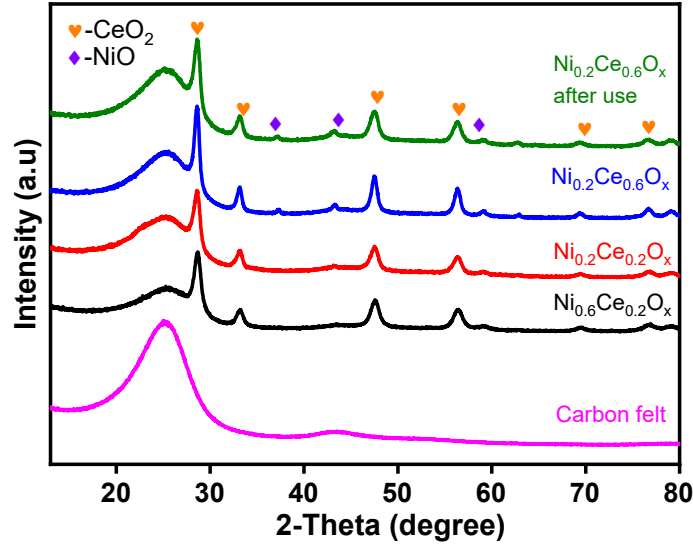
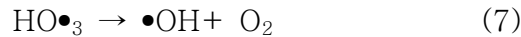
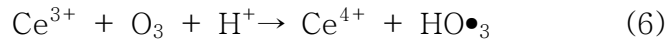


그림 21. 전극 재료의 XRD

### 3.7.5 XPS 분석결과

앞서서 진행한 ATZ 제거 실험에서  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 는 가장 높은 효율을 보였고 이는 음극의 Ni/Ce 합성 촉매 특성에서 기인하며, 재료 내에 포함된 산소공석(oxygen vacancy)와  $\text{Ce}^{3+}$ 의 함량은 오존 분해에 있어 결정적인 원인으로 작용함. 따라서, XPS 분석을 통해 O1s와 Ce3d 피크 deconvolution을 통해 각 재료별 산소공석과  $\text{Ce}^{3+}$ 의량을 분석하고 이를 ATZ 제거 속도 상수와 비교함.

전기 분해 중 (i) 음극(anode) 계면 반응은  $\text{O}_3$ 의 전환을 향상시키는데, 문헌에 따르면  $\text{CeO}_2$ 내  $\text{Ce}^{3+}$ 는 오존과의 반응을 통해  $\bullet\text{OH}$ (반응식 6-8)를 형성하는데 있어 활성도가 높음 (Wang, Quan et al. 2019).



또한, 산소공석(oxygen vacancy) 역시 전기적인 charge와 물리적인 공석으로 인해 수증 오존과의 표면 흡착을 원활하게 하기 때문에 오존 분해에 있어 매우 중요한 원인을 제공함. 그림 22의 O1s의 deconvolution 결과,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 의 산소공석은 48.2%로  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$  (29.3%) 및  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$  (40.5%) 보다 높은 산소공석 함량을 보였으며,



ATZ 제거 속도 상수와 선형회귀 결과 높은  $R^2$  값(0.9779)로 선형적 관계를 보임. 또한, 그림 23의 XPS Ce3d Peak를 deconvolution한 결과,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 의 총 Ce 대비  $\text{Ce}^{3+}$  함량은 42.3%로  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$  (27.5%) 및  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$  (40.1%) 보다 높은  $\text{Ce}^{3+}$  함량을 보였으며, ATZ 제거 속도 상수와 선형회귀 결과 높은  $R^2$  값(0.965)로 선형적 관계를 보였음. 또한,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$ 의 경우 전기-오존촉매 실험후, O1s와 Ce3d의 deconvolution 결과 얻은 산소공석 및  $\text{Ce}^{3+}$  함량이 실험 전과 큰 차이를 보이지 않아 전극 매질의 안정성이 확보되었음을 시사함.

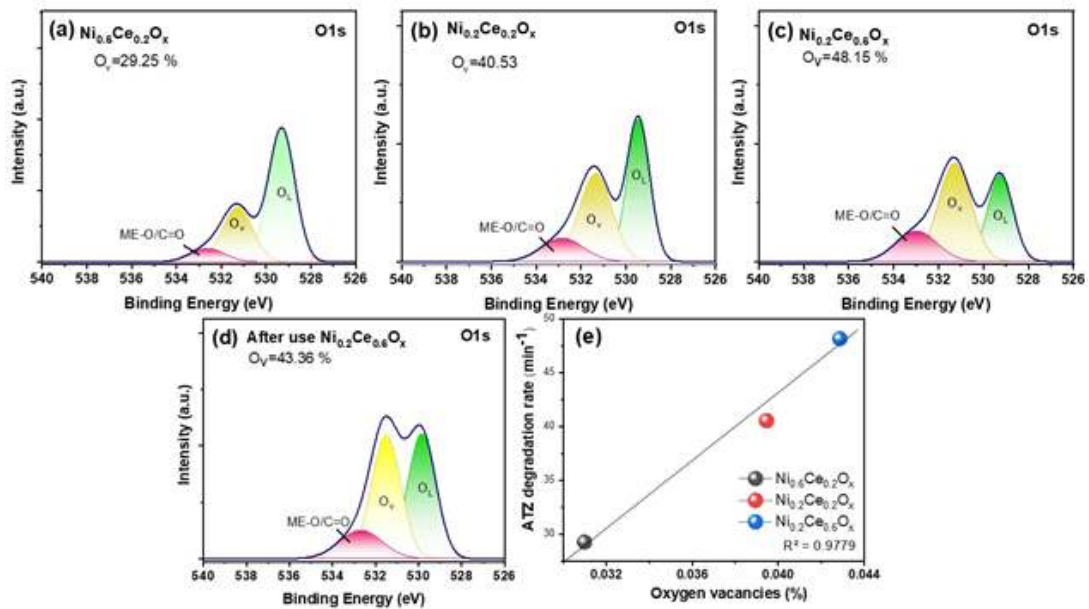


그림 22. 전극 재료의 XPS 분석 O1s (a)  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$  (b)  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$  (c).  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$  (d) 사용후  $\text{Ni}_{0.6}\text{Ce}_{0.2}\text{O}_x$ , 그리고 (e) ATZ 분해 속도 상수와  $\text{O}_v(\%)$ 의 상관관계

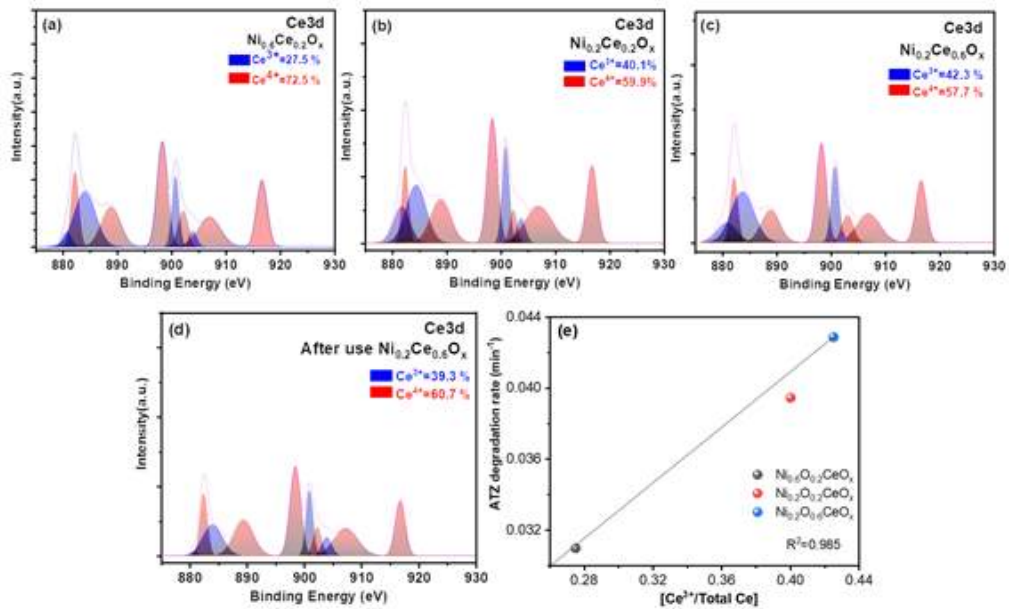


그림 23. 전극재료의 XPS 분석 Ce3d (a) Ni<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> (b) Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> (c) Ni<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.6</sub>O<sub>x</sub> (d) 사용후 Ni<sub>0.6</sub>Ce<sub>0.2</sub>O<sub>x</sub> 그리고 (e) ATZ 분해 속도 상수와 Ce<sup>3+</sup> (%)의 상관관계

### 3.8 연속 흐름 실험

표 6는 전기-오존촉매 연속흐름 실험조건임. 그림 24a는 연속 흐름 실험의 개략도와 실제 사진이며, 그림 24b는 RT 30분인 연속 흐름 조건에서 오존의 주입량을 4 g/h와 6 g/h으로 달리하여 얻은 ATZ 제거 결과이며, 그림 24c는 오존 6 g/h조건에서 얻은 TOC 결과임.

실험 결과 ATZ 은 4 g/h 조건에서는 초기에 45%에서 점차 제거효율이 증가하여 약 60%의 제거효율을 얻은 반면, 6 g/h 조건으로 처리 시 30분 안에 95%의 높은 제거효율을 보였고 운전 내내 지속적으로 안정적인 처리효율을 보였음. 또한, TOC 결과에서는 초기에 29 mg/L에서 약 5 mg/L로 30분 이내로 떨어져 83%의 처리 효율을 보였으며 운전 내내 지속적이며 안정적인 처리 효율을 보였음.



표 6. 전기-오존촉매 연속흐름 실험 조건

| Parameter      |            |
|----------------|------------|
| Ozone dosage   | 2 & 3 g/h  |
| Retention time | 30 min     |
| DC power       | 3V         |
| Pump flow      | 10 ml/ min |
| Initial        | 29 mg/L    |

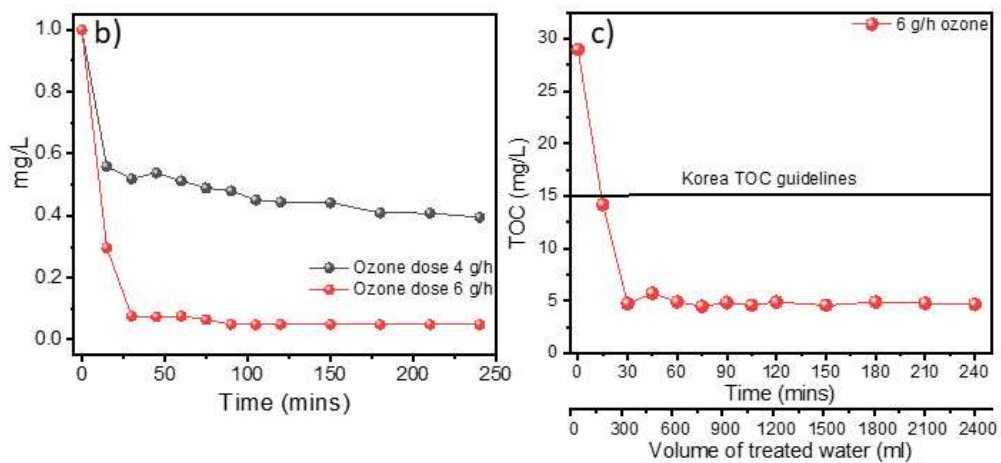
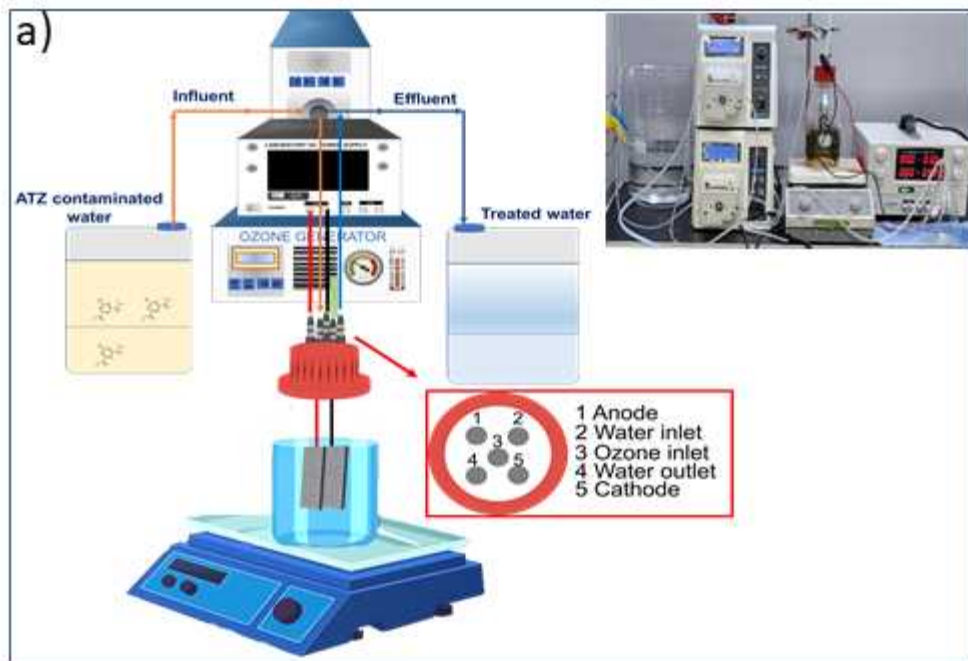


그림 24. 연속흐름실험 (a) 실험 설정, (b) ATZ 분해 결과, (C) TOC 결과

### 3.9 실 폐수 처리 실험

수중 ATZ오염 실험 폐수를 대상으로 전기-오존 촉매 공정의 효과성을 검증하기 위해 서울 중랑 하수 처리장에서 수집된 하수처리장 유출 폐수에 ATZ를 추가하여 실험함. 폐수의 수질은 아래 표 7과 같음.

초기 폐수 TOC는 32 mg/L 이며, ATZ 넣은 후 TOC는 54 mg/L로 증가함. 전기-오존 촉매 공정의 시너지 계수를 ATZ 제거 속도 및 TOC 제거 속도 상수를 대상으로 산출함.

전기-오존촉매 공정의 경우 전기분해(10%) 및 오존 단독공정(60%)에 비해 높은 제거 효율(90%)을 보였으며 ATZ 제거 속도상수를 이용한 시너지 계수는 2로 상승효과를 확인함.

$$Synergistic\ factor(\text{시너지 계수}) = \frac{k_{\text{전기분해/오존산화}}}{k_{\text{전기분해}} + k_{\text{오존산화}}} = \frac{0.015\text{ min}^{-1}}{0.0005\text{ min}^{-1} + 0.007\text{ min}^{-1}} = 2$$

TOC 제거의 경우 전기-오존촉매 공정 적용 2시간 동안 약 40%, 그리고 전기분해와 오존은 각각 3%와 10%로 비교적 낮은 처리효율을 보였으나, 탈염(TOC) 시너지 계수는 3.33으로 높은 상승효과를 보였음.

$$Synergistic\ factor(\text{시너지 계수}) = \frac{k_{\text{전기분해/오존산화}}}{k_{\text{전기분해}} + k_{\text{오존산화}}} = \frac{0.003\text{ min}^{-1}}{0.0002\text{ min}^{-1} + 0.0007\text{ min}^{-1}} = 3.33$$

실험 폐수를 이용한 시너지 계수(2)는 수중 존재하는 nitrate과 유기물로 인해 앞서 진행한 인공폐수를 이용하여 얻은 시너지 계수(2.87)에 비해 낮은 값을 보임. 이는 수중 nitrate와 유기물은 공정에서 발생한 주요 라디칼들을 소비하는 스캐빈징 효과를 갖으며, 처리효율 저하의 원인이 됨. 따라서, 앞서서 확인한 오존 주입량에 따른 수처리 결과와 같이 오존 주입량을 높이면 보다 높은 처리효율을 기대할 수 있음.

표 7. 실험 폐수 처리 실험 조건

| Parameter                                    | Reading |
|--|---------|
| pH   | 7.45    |
| Dissolved oxygen (mg/L)                      | 5.42    |
| Redox potential (mV)                         | 268.7   |
| Electrical conductivity ( $\mu\text{S/cm}$ ) | 480     |
| Nitrate (mg/L)                               | 54      |

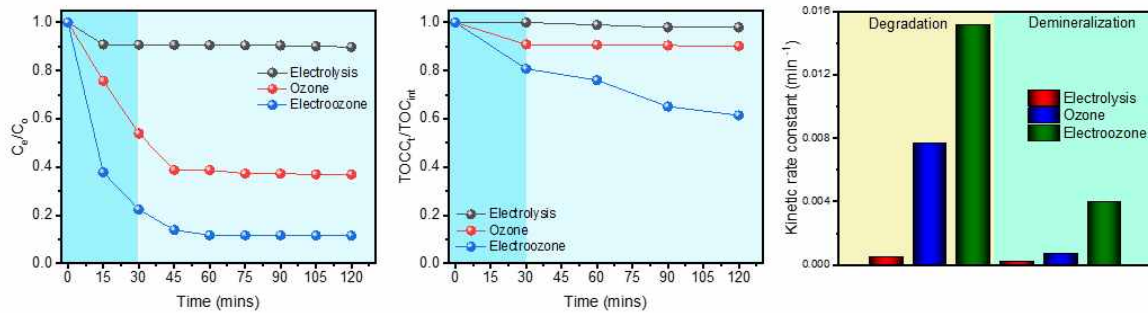


그림 25. a) 각 공정별 ATZ의 분해 b) TOC 제거 (탈염) 및 c) 속도상수의 비교

### 3.10 타 미량오염물질 제거 결과

전기-오존촉매 공정의 실제 현장 적용 가능성 조사를 위해, 하수처리장 유출 폐수에 존재할 수 있는 타 미량오염물질[SMX (sulfamethoxazole) 및 BPA (bisphenol A)]의 제거효율 및 COD 제거 실험을 수행함. 그림 26에서와 같이, 전기-오존촉매 공정은 15분 안에 SMX와 BPA를 완전히 제거하여 100%의 제거율을 보였음. 또한, 전기-오존촉매 공정은 120분 후 SMX와 BPA 각각 90%와 91%의 COD 제거율을 보였음. 따라서 전기-오존촉매 공정은 ATZ 뿐만 아니라 SMX 및 BPA와 같은 하수처리장 유출 폐수에 존재할 수 있는 타 미량오염물질의 제거 및 분해에도 효과적인 기술임을 입증함.

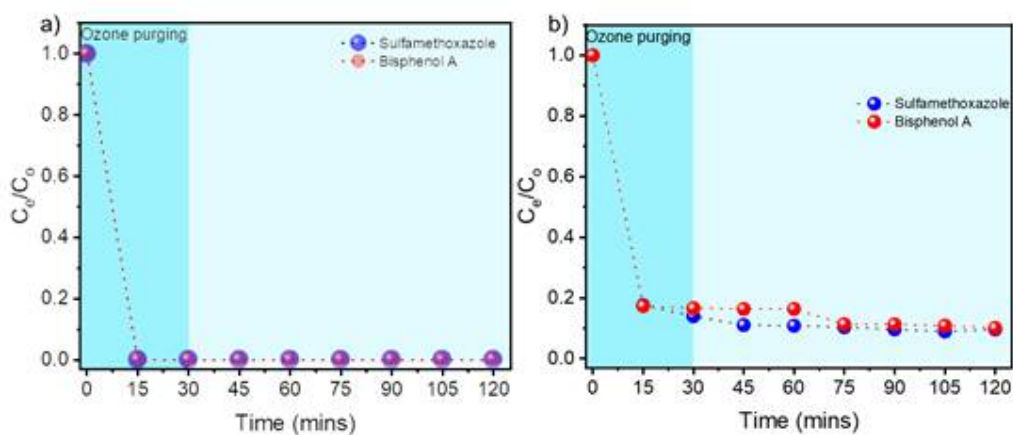


그림 26. a) 전기-오존촉매 공정의 SMX 및 BPA 분해 b) COD 제거 (탈염)

### 3.11 타 AOP 기술과의 경제성 평가 및 비교

전기-오존촉매 공정의 에너지 효율은 실제 현장에 적용 가능성 검토에 있어 매우 중요한 변수임. 따라서 ATZ 제거에 필요한 에너지 효율을 계산하고 타 AOP와의 효율 비교를 실시함 (표 8).

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(C_i/C_f)}$$

여기서 P는 AOP 시스템의 정격 전력(kW), t는 처리 시간(분), V는 처리된 물의 부피(L),  $C_i$  및  $C_f$ 는 오염물질의 초기 및 최종 농도임.

분석결과, 전기-오존촉매 공정의  $E_{EO}$  값은 149 kWh/mg으로, 오존 처리(960 kWh/mg) 및 전기 분해(229kWh/mg)에 비해 낮았으며 또한, 타 AOP 기술보다 현저히 낮았음. 따라서, 전기-오존촉매 공정은 수중 미량유기오염물질 처리에 있어 에너지 효율성이 높은 수처리 기술로 확인됨.

표 8. AOP 기술의 ATZ 제거에 따른 에너지 효율성

| Technology                                  | Experimental condition                             | Energy efficiency (kWh/mg)                                   | Ref   |
|---|--|--|---|
| Electro-ozone                               | Initial conc.: 1 mg/L<br>System volume: 0.3 L      | EO: 149<br>ozonation:960<br>electrolysis:229                 | This study  |
| O <sub>3</sub>                              | Initial conc.: 1 mg/L<br>System volume: 0.5 L      | 1280   | (Liu, Yang, Demeestere, & Van Hulle, 2021)                      |
| UV/O <sub>3</sub>                           | Initial conc.: 5 mg/L<br>System volume: 1 L        | 181.6  | (Wen, Chen, & Liu, 2021)  |
| UV  | Initial conc.: 2 mg/L<br>Volume of reactor: 0.1 L  | 1342.83  | Science of The Total Environment (2021) (B. Zhang et al., 2021) |
| UV  | Initial conc.: 10 mg/L<br>Volume of reactor: 0.1 L | 644.168  | Chemical Engineering Journal (2017) (Jo & Selvam, 2017)         |
| Ozone & Ozone/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Initial conc.: 3 mg/L<br>System volume: 0.5 L      | Ozonation: 2000<br>Ozone/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : 750 | (Katsoyiannis, Canonica, & von Gunten, 2011)                    |

## 제 4 장 연구 결론

|              |    |
|--------------|----|
| 4.0 결론 ..... | 36 |
|--------------|----|

## 4. 결론

수중 ATZ 분해 및 TOC 제거에 있어 본 연구에서 수행된 전기-오존촉매 공정은 단독 전기분해 내지 오존에 비해 상대적으로 높은 처리 효율을 보이며 두 단독 공정의 단순한 합보다 높은 상승 효과를 얻었음. 또한, 개발된 공정을 이용한 실제 수처리 공정 운영의 확장성을 확인하기 위해 연속 흐름 실험을 실시한 결과, 유입 TOC 29 mg/L에서 4.9 mg/L까지 30분 이내로 저감된 후 운전내내 지속적으로 약 85%의 효율로 처리됨을 확인함. 중량하수처리장에서 수거된 실재 폐수 유출수를 이용하여 ATZ 분해와 TOC 제거 실험을 실시한 결과 전기-오존촉매 공정은 각각 2와 3.33의 높은 시너지 계수를 얻었음. 본 연구에서 합성된  $\text{NiCeO}_x$  촉매는 화학적 공침 및 초음파 처리를 통해 간단하게 합성하여 카본펠트에 매우 안정적으로 코팅됨을 확인함. FTIR 및 SEM 분석 결과,  $\text{NiCeO}_x$  촉매는 카본펠트 전극에 균일하게 코팅되었으며 합성과정 중 탄소가 활성화되어 친수성 특성을 띄며 수중 오존과의 반응성을 높일 수 있는 환경을 제공함. 특히,  $\text{Ni}_{0.2}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_x$  촉매는 보다 높은 친수성과 함께, 높은 산소공석 및  $\text{Ce}^{3+}$  함량을 지녀 전기 화학적 오존과의 반응에 유리할 수 있으며, XPS 분석 결과 얻은 산소공석 내지  $\text{Ce}^{3+}$  함량을 이용한 ATZ 제거 속도와의 상관관계 분석에 의해 매우 높은  $R^2$  ( $>0.95$ ) 값으로 선형적인 관계를 확인함. 전기-오존촉매 공정의 에너지 효율은 149 kWh/mg으로, 오존 처리(960 kWh/mg) 및 전기 분해(229 kWh/mg)에 비해 높았고, 타 AOP 기술보다 현저히 낮았음. 본 과제의 연구결과들은 전기-오존촉매 공정이 경제성과 효율성, 그리고 현장적용성이 높은 수처리 기술로 향후 하수처리시설 유출수 대상 미량유기오염물질 및 규제되고 있는 TOC 제어에 적용 가능함을 시사함.

## 제 5 장 참고문헌

- An, T. C., Yang, H., Li, G. Y., Song, W. H., Cooper, W. J., & Nie, X. P. (2010). Kinetics and mechanism of advanced oxidation processes (AOPs) in degradation of ciprofloxacin in water. *Appl. Catal. B.*, 94(3-4), 288-294. doi:10.1016/j.apcatb.2009.12.002
- Asgari, G., Seid-mohammadi, A., Rahmani, A., Samadi, M. T., Alizadeh, S., Nematollahi, D., & Salari, M. (2021). Carbon felt modified with N-doped rGO for an efficient electro-peroxone process in diuron degradation and biodegradability improvement of wastewater from a pesticide manufacture: Optimization of process parameters, electrical energy consumption and degradation pathway. *Separation and Purification Technology*, 274, 118962. doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118962>
- Chopra, S., & Kumar, D. J. H. (2020). Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon*, 6(6), 04087.
- Dhandole, L. K., Kim, S. G., Bae, H. S., Ryu, H. I., Chung, H. S., Seo, Y. S., . . . Jang, J. S. (2020). Simultaneous and synergistic effect of heavy metal adsorption on the enhanced photocatalytic performance of a visible-light-driven RS-TONR/TNT composite. *Environ Res*, 180, 108651. doi:10.1016/j.envres.2019.108651
- Gopinath, K. P., Madhav, N. V., Krishnan, A., Malolan, R., & Rangarajan, G. (2020). Present applications of titanium dioxide for the photocatalytic removal of pollutants from water: A review. *J. Environ. Manage.*, 270, 110906. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110906
- Henry, T., & Black, M. (2008). Acute and chronic toxicity of fluoxetine (selective serotonin reuptake inhibitor) in western mosquitofish. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 54(2), 325-330.
- Hofman-Caris, C., Siegers, W., van de Merlen, K., De Man, A., & Hofman, J. J. C. E. J. (2017). Removal of pharmaceuticals from WWTP effluent: Removal of EfOM followed by advanced oxidation. 327, 514-521.
- Katsoyiannis, I. A., Canonica, S., & von Gunten, U. (2011). Efficiency and energy requirements for the transformation of organic micropollutants by ozone, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Research*, 45(13), 3811-3822. doi:<https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.038>
- Kim, U.-Y., Lee, H.-H., Park, Y.-S., & Kim, D.-S. (2017). *Electro-peroxone 공정을 이용한 아세트아미노펜 분해 효율 비교*. Paper presented at the Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference.



- Kormann, C., Bahnemann, D. W., & Hoffmann, M. R. (1988). Photocatalytic production of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>, ZnO, and desert sand. *Environ. Sci. Technol.*, 22(7), 798–806.
- Lee, H.-H., Kim, U.-Y., Kim, D.-S., & Park, Y.-S. (2017). *Electro-peroxone 공정에 의한 아세트아미노펜 분해시 에너지 소비효율 비교*. Paper presented at the Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference.
- Lee, H.-H., Park, Y.-S., & Kim, D.-S. (2018). *오존 용존율을 높인 전기-페록손 공정을 이용한 아세트아미노펜 분해*. Paper presented at the Proceedings of the Korean Environmental Sciences Society Conference.
- Li, S., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2022). Role of in-situ electro-generated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · · · bridge in tetracycline degradation governed by mechanochemical Si-O anchoring Cu<sup>2+</sup> as electron shuttle during E-peroxone process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 304, 120930.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120930>
- Liu, Z., Yang, X., Demeestere, K., & Van Hulle, S. (2021). Insights into a packed bubble column for removal of several ozone-persistent TrOCs by ozonation: removal kinetics, energy efficiency and elimination prediction. *Separation and Purification Technology*, 275, 119170.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119170>
- Miklos, D. B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., & Hübner, U. J. W. r. (2018). Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment-A critical review. 139, 118–131.
- Park, S.-G., Rhee, C., Jadhav, D. A., Eisa, T., Al-Mayyahi, R. B., Shin, S. G., . . . Chae, K.-J. (2023). Tailoring a highly conductive and super-hydrophilic electrode for biocatalytic performance of microbial electrolysis cells. *Science of The Total Environment*, 856, 159105.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.159105>
- Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Adeel, M., & Iqbal, H. M. N. (2019). Environmentally-related contaminants of high concern: Potential sources and analytical modalities for detection, quantification, and treatment. *Environ Int*, 122, 52–66. doi:10.1016/j.envint.2018.11.038
- Wen, D., Chen, B., & Liu, B. (2021). An ultrasound/O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> process for atrazine manufacturing wastewater treatment: a multiple scale experimental study. *Water Science and Technology*, 85(1), 229–243.  
doi:10.2166/wst.2021.633
- Yang, Q., Huang, H., Li, K., Wang, Y., Wang, J., & Zhang, X. (2021). Ibuprofen removal from drinking water by electro-peroxone in carbon cloth filter. *Chemical Engineering Journal*, 415, 127618.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127618>
- Yang, Q., Li, M., Wang, J., & Huang, H. J. C. E. J. (2022). Synergistic

electro-catalytic oxidation of ibuprofen in electro-peroxone system with flow-through carbon nanotube membrane cathode. *435*, 135180.

Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B.-G., & Snyder, S. A. (2010). Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River (Seoul, South Korea). *Science of The Total Environment*, *408*(3), 636–643. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.10.049>

Zhang, M., Zhang, L., Wang, H., & Bian, Z. (2020). Hybrid electrocatalytic ozonation treatment of high-salinity organic wastewater using Ni-Ce/OMC particle electrodes. *Science of The Total Environment*, *724*, 138170. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138170>

## 주 의

1. 이 보고서는 서울녹색환경지원센터에서 시행한 연구개발사업의 보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 서울녹색환경지원센터에서 시행한 연구개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.
4. 본 보고서 내용은 서울녹색환경지원센터에서 주지하는 내용과 다를 수 있습니다.



### 서울녹색환경지원센터

주소 : 서울시 동대문구 서울시립대로 163 서울시립대학교 제2공학관 215호

전화 : 02-6490-5400 팩스 : 02-6490-5407

홈페이지 : <http://sgec.uos.ac.kr>