

오존을 이용한 유기물 산화처리 연구

김기홍, 나상호, 정동관*

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

*우암신소재, 경기도 안성시 미양면 강덕리 산 67-5

nkhkim@kaeri.rc.kr

1. 서론

오존은 강력한 산화력($E_0 = 2.07 \text{ V}$)을 갖고 있고, 오존처리과정에서 생성되는 하이드록실기(OH 라디칼)는 대부분의 유기물을 매우 빠르게 산화시킬 수 있기 때문에 매우 매력적인 물질이다. 그러나 오존은 일부 유기물과의 반응이 느리거나 반응하지 않는 단점도 갖고 있다. 따라서 보통 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 H_2O_2 , UV, Peroxide, 및 촉매 등과 조합하여 사용하기도 한다. 이러한 조합된 공정들은 OH 라디칼의 생성량을 증가시키는데 목적을 갖고 있어서 고급산화공정(고도산화처리 공정, Advanced Oxidation Process)이라 일컬어진다. 본 연구에서는 오존/과산화수소법을 연구하였는데, 적정량의 과산화수소 주입은 유기물의 산화처리 효율을 증가시킬 수 있지만 적정량 이상으로 주입된 과산화수소는 오히려 오존처리공정에서 발생된 OH 라디칼을 흡수하여 소모시키는 scavenger로 작용할 수도 있기 때문에 적절한 과산화수소의 주입량을 구하는 것은 매우 중요하다. 그리고 폐액의 pH, 온도, 유량 및 유기물의 농도, 그리고 주입되는 오존의 농도와 유량, 과산화수소의 농도 그리고 폐액내의 scavenger의 존재 유무에 따라 유기물의 산화처리효율은 커다란 영향을 받게 된다. 본 연구에서는 오존접촉기를 이용하여 유기물 산화처리에 대하여 오존의 적용 가능성을 평가하고 실제의 방사성 유기폐액의 처리를 위한 기초자료를 확보하고자 하였다.

2. 본론

오존의 용해는 우암신소재에서 제작한 PTFE 오존접촉기(membrane contactor)를 이용하였고, 본 연구에서 사용된 오존산화 처리 공정도와 실험장치 사진을 Fig. 1과 2에 나타

냈다. 외부에서 발생된 오존 가스는 30 psi(약 2.0 kg/cm^2)로 membrane contactor 내의 shell side로 공급되도록 하면서 상부에서 하부로 흐르도록 하였고, 반면에 처리용액은 tube side의 상부에서 하부로 흐르도록 공급하였다. 이렇게 count-current flow가 되면서 오존은 membrane을 통해 용액내로 확산되면서 용해되도록 하였다.

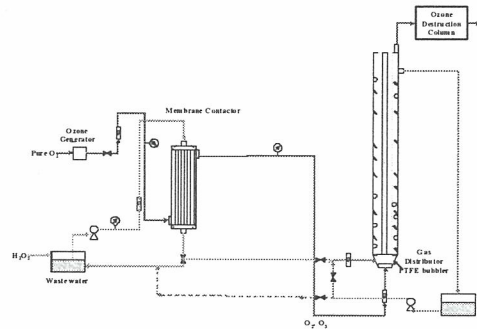


Fig. 1. Experimental setup for ozonation in a membrane contactor.

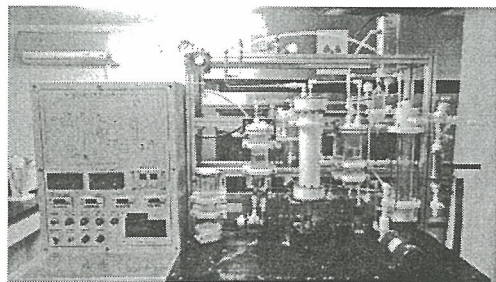


Fig. 2. Photo of ozonation apparatus installed a membrane contactor.

오존발생기(AC-2045), 기체오존의 농도(gFFOZ) 및 용액내 오존농도(dFFOZ) 측정기 등은 IN USA사 제품이며, 용액내 유기물의 TOC는 IL 550 TOC -TN을 사용하였다. 실험

장치로부터 산화처리에 이용되지 않은 상태의 오존은 발생기에서 발생된 오존을 분해 처리할 수 있는 용량의 ozone destructor을 통해 외부로 배출토록 하였다. 유기물산화 처리장치에 공급되는 오존의 농도 및 유량은 각각 122.5 g/m³, 1 l/min이었으며 상온에서 용액의 유량은 1 l/min이었고, 이때의 오존의 용해도는 21.2 ppm이었다. 오존 산화처리에 사용된 유기물은 EDTA로써 농도는 2,500ppm이었다. 과산화수소의 주입량을 처리용액 1리터에 대하여 2.5, 5.0, 7.5, 10 ml로 변화시키면서 과산화수소 주입량에 대한 영향을 살펴본 결과를 Fig.3에 나타냈으며, 과산화 주입량이 2.5 ml를 제외하고는 80% 이상의 산화율을 보였다. 그리고 과산화수소 주입량이 5.0 ml인 경우 반응시간에 따라 산화율 및 용액내에 남아 있는 TOC를 Fig.4에 나타냈다. 오존은 방향족 유기물에 대하여서는 매우 높은 산화율을 보이지만 직선 또는 불포화 탄화수소에는 반응이 느리다고 알려져 있다. 이에 따라 Fig.4에서 보듯이 EDTA에 대한 반응이 느림을 볼 수 있지만 최종 산화율은 84.2 %를 보였다. 하지만 현재의 막접촉기에 비하여 오존 막접촉기내 막의 공극율을 증가시키고, 오존발생기에서 발생하는 오존의 농도를 증가시키면 EDTA에 대한 산화율은 증가되고, 산화시간은 훨씬 짧아질 것으로 판단된다.

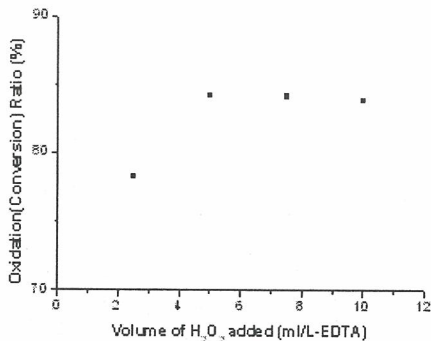


Fig. 3. Oxidation ratio according to the volume of H₂O₂ supply.

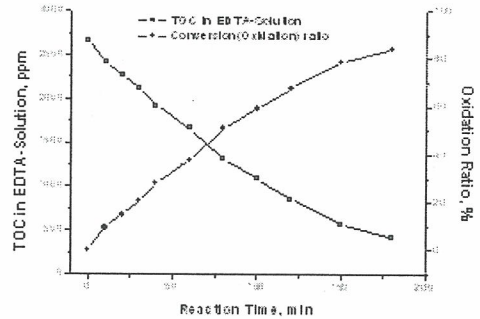


Fig. 4. TOC and oxidation ratio according to the reaction time(H₂O₂ = 5.0 ml).

3. 결론

오존 단독으로도 유기물을 분해할 수 있지만 과산화수소를 주입할 경우가 더욱 유기물 산화에 효과적임을 알 수 있었으며, 과산화수소가 radical scavenger로 작용하지 않도록 가급적 과산화수소를 소량으로 주입하는 것이 바람직하였다. 상온에서 오존 막접촉기를 통해 21.2 ppm의 오존의 용해도를 얻을 수 있었으며, 반응시간에 따라 산화처리율이 서서히 증가하는 것으로 보아 EDTA는 오존에 의해 분해가 느린 화학종임을 알 수가 있었고, 5.0 ml의 과산화수소 주입시에 84.2 %의 산화처리율이 얻어졌다. 본 실험을 통하여 오존 막접촉기가 갖고 있어야 할 특성들을 파악할 수 있었다.

4. 감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원의 창의연구사업의 일환으로 수행되었으며, 본 실험을 위하여 PTFE 오존 막접촉기를 제작하여 주신 우암신소계에 감사를 드립니다.