

색도물질과 옥살산의 오존분해를 위한 고효율 Jet Loop 반응기의 적용

변석종 · Sven-Uwe Geissen* · Alfons Vogelpohl* · 조순행** · 윤제용*** · 김수명**** †

한국과학기술연구원 (KIST)

*Institut fuer Thermische Verfahrenstechnik, Technical University Clausthal, Germany

**아주대학교 환경건설교통공학부

***서울대학교 응용화학부

**** (주)삼보 이엔텍

Application of High-performance Jet Loop Reactor for the Decolorization of Reactive black 5 and Mineralization of Oxalic Acid by Ozone

Seok-jong Byun · Sven-Uwe Geissen* · Alfons Vogelpohl* · Soon-haing Cho** · Je-yong Yoon*** · Soo-Myung Kim**** †

Korea Institute of Science Technology (KIST)

*Institut fuer Thermische Verfahrenstechnik, Technical University Clausthal, Germany

**Division of Environmental, Civil and Transportation Engineering, Ajou University

***Seoul National University, School of Chemical Eng.

**** SAMBO EN-Tec. Co., Ltd.

Abstract : As an ozone contactor, we newly adopted HJLR (High-performance Jet Loop Reactor) for the decolorization of Reactive black 5 and the mineralization of oxalic acid, which has been applied exclusively in biological wastewater treatments and well-known for high oxygen transfer characteristics. The ozonation efficiency for organic removals and ozone utilization depending on the mass transfer rate were compared to those of Stirred bubble column reactor, which was controlled by varying energy input in the HJLR and Stirred bubble column reactor. The results were as follows; first, the decolorization rate of Reactive black 5 in the HJLR reactor was nearly proportional to the increasing $k_L a$. When the $k_L a$ was increased by 25 % from 13.0 hr^{-1} to 16.4 hr^{-1} , 30 % of the k' (apparent reaction rate constant) was increased from 0.1966 to 0.2665 min^{-1} (Stirred bubble column; from 0.1790 to 0.2564 min^{-1}). Ozone transfer was found to be a rate-determining step in decolorizing Reactive black 5, which was supported by that no residual ozone was detected in all of the experiments. Second, the mineralization of oxalic acid was not always proportional to the increasing $k_L a$ in the HJLR reactor. The rate-determining step for this reaction was $\cdot\text{OH}$ (OH radical) production with ozone transfer, because residual ozone was always detected during the ozonation of oxalic acid in contrast with Reactive black 5. This result indicates that the increase of $k_L a$ in the HJLR reactor is beneficial only when there are in ozone transfer limited regions. In addition, regardless of $k_L a$, the mineralization of oxalic acid was nearly accomplished within 60 minutes. It was interpreted as that the longer staying of residual ozone by whirling liquid in the HJLR reactor contributed to an high ozone utilization(83-94%), producing more OH radicals.

keywords : HJLR reactor, Mass transfer, Ozone, Oxalic acid, Reactive black 5

1. 서 론

산업체에서 배출되는 폐수는 점점 더 그 종류가 다양하고 복잡해져 가고 있다. 이들 폐수는 난분해성 유기물을 함유하고 있어 생물학처리와 같은 단일공정으로는 목표처리효율 달성을 어렵게 한다. 따라서 보다 강력한 산화제나 새로운 화학산화방식이 요구되고 있다.

오존은 다양한 산화제 중에서 $\cdot\text{OH}$ (OH radical) 다음으로 강력한 산화제이다. 폐수처리에서 오존은 난분해성 유기물의 생분해도를 높이기도 하며, 탁월한 색도제거 능력이 있

다. 또한 pH 조절, 과산화수소와 함께 사용되는 경우 2차 산화제인 $\cdot\text{OH}$ 을 생성시켜 유기물을 이산화탄소와 물로 완전분해까지 달성하게 한다. 오존 반응기로는 일반적으로 Bubble column 반응기가 사용된다.¹⁾ 그러나, Bubble column 반응기의 경우 반응속도 결정단계(rate-determining step)는 대체로 기체-액체 사이의 오존물질전달(ozone mass transfer)에 달려있으며, 오존전달률이 낮은 경우 경제적인 오존처리를 어렵게 한다. 따라서 오존전달효율을 향상시키기 위한 방안이 요구되고 있는데, 다양한 오존전달장치와 오존반응기들이 꾸준히 연구되어 오고 있다.²⁻⁴⁾ 여러 가지 반응기 중에서 고효율 Jet Loop 반응기는 지금까지 생물학적 처리에서만 사용되어온 반응기이다. 본 연구에서는 고효율 Jet Loop 반응기를 처음으로 오존처리를 위한 물리·화

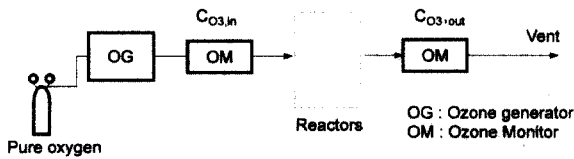
† To whom correspondence should be addressed.
smkim@samboet.com

학적처리 반응기로 적용하였다. 고효율 Jet Loop 반응기는 에너지투입을 통하여 물질전달항상이 가능하다. 따라서 고효율 Jet Loop 반응기에서 향상된 물질전달률이 색도물질과 유기물의 오존분해에서 어떠한 영향을 미치는 지를 조사하였다. 폐수처리 적용에 앞서 대상물질을 선정하였고, 참고반응기로 사용된 Stirred bubble column 반응기와 함께 유기물 분해특성과 오존이용률을 비교하였다.

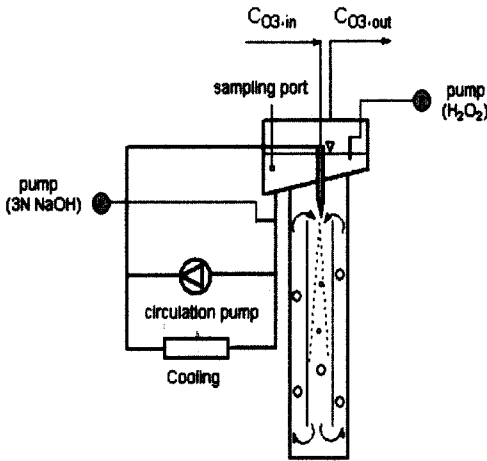
2. 연구 방법

2.1. 실험 장치

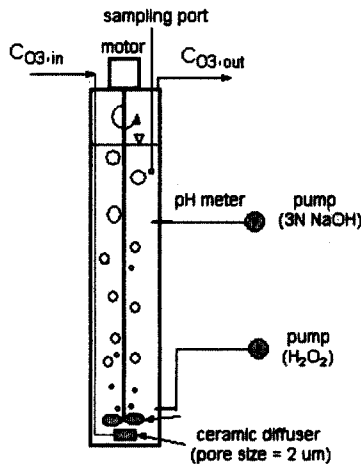
Fig. 1은 본 연구에서 사용된 전체적인 오존실험장치와 고효율 Jet Loop 반응기 및 Stirred bubble column 반응기를 나타낸 것이다.



a) Overall experimental setup for ozonation apparatus



b) High-performance Jet Loop Reactor (HJLR)



c) Stirred bubble column reactor

Fig. 1. Schematic diagram of the HJLR and Stirred bubble column reactor.

본 연구에 사용된 오존 발생장치는 SORBIOS Inc.의 GSF 50.2 model을 사용하였으며, 최대 오존생산용량은 50 g/hr이다. 또한 Fig. 1a)에 나타낸 바와 같이 실험에 사용된 오존 반응기에는 반응기 전·후에 가스 오존 자동분석기 (ozone monitor, SORBIOS Inc.)를 설치하여, 물질수지체크와 오존 유입 및 배가스 농도를 실시간 모니터링 하였다.

고효율 Jet Loop 반응기 용량은 15 L이며, 주요 재질은 acrylic glass (thickness = 1 cm)로 제작하였다. 오존가스는 강한 부식특성을 띄고 있기 때문에, 이음 배관 및 집합부는 오존에 저항성이 강한 Teflon[®]과 Viton[®]으로 만들었다. 또한, pH meter(pH 91, WTW)와 NaOH 및 H₂O₂를 자동 주입할 수 있는 정량 펌프(Miniplus 2, GILSON pump)를 설치하였다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 액체를 순환시키는 펌프(circulation pump)는 잔류오존에 의한 부식을 방지하기 위하여 stainless 재질로 만들어졌다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 가스주입 방식은 오존투입(injection) 방식으로 운전하였다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 반응기 직경에 대한 원통관(draft tube) 비(D_D/D)는 대체로 0.4-0.6이며⁵⁾, 본 연구에서는 0.5로 설계되었다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 물질전달변화를 주기 위하여 펌프유량조절을 통해서 노즐 유속을 조절하였고, 이에 따라 운동에너지(energy dissipation rate, E/V_R)에 변화를 주었다. 운동에너지는 식 (E/V_R = Q_L (v²/2))⁶⁾을 통하여 구하였다.

Stirred bubble column 반응기는 보편적인 오존반응기로 사용되는 Bubble Column 반응기에서 에너지투입에 따른 오존산화효율 비교를 위하여 도입되었고, 고효율 Jet Loop 반응기와 동일한 재질과 용량(15 L) 및 직경(diameter = 0.14 m)을 가졌다. 그러므로 두 반응기는 유입 오존가스 유입량 (Q_{gas})에 대한 superficial gas velocity가 동일한 조건에서 사용되었다. Stirred bubble column 반응기에서 가스 전달을 위하여 사용된 디퓨저는 모공크기가 2 μm이며, 가스최대유량(Q_{gas})은 10 L/min이다. 디퓨저 재질은 세라믹으로 이루어졌다. Stirred bubble column 반응기에 에너지투입 조건에 변화를 주기위하여 프로펠러를 장착하였다. 이때 사용된 프로펠러는 stainless 재질로 구성되었고, 3-blade (diameter = 0.11 m) 형태이다. 프로펠러는 Fig. 1c)에 나타낸 바와 같이 오존가스가 배출되는 디퓨저 상부에 설치되었다. 프로펠러 회전을 위해 S9190 GSH-TCE(SPG Co. Ltd, 90 W, 3 ph) 모터를 설치하였고, 속도를 제어하기 위해 RPM controller를 부착하였다. Stirred bubble column 반응기의 모든 실험조건은 고효율 Jet Loop 반응기와 동일하다. Stirred bubble column에서 프로펠러 교반에 따른 물리적 교반에너지는 Rushton 식 (E/V_R = K_T n³D⁵)⁷⁾를 이용하여 구하였다. Stirred bubble column 반응기에서 에너지투입은 고효율 Jet Loop 반응기와 동일한 스케일의 조건에서 선정하였다. Rushton 식에서 K_T 값은 3-blade의 프로펠러에서 문헌연구⁷⁾⁸⁾로부터 "1"의 값으로 선정하였고, 프로펠러 직경은 0.11 m를 사용하였다. 그 밖에 대상물질 오존산화 실험결과의 이해를 돕기 위해서 Batch 반응기를 사용하였다. 이때 사용된 반응기 용량은 2 L(D = 14 cm)이고,

Stirred bubble column 반응기와 직경이 동일하며, 높이 (height)는 20 cm이다. Batch 반응기에서 물질전달률의 차이조건을 만들기 위하여 7 cm 마그네틱 stirrer를 사용하여 700 rpm으로 교반하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 물질전달률 측정

반응기에서 물질전달특성을 알아보기 위하여 산소전달률과 오존전달률을 측정하였다. 산소전달률은 반응기 용량이 비교적 큰 고효율 Jet Loop 반응기와 Stirred bubble column 반응기에서 측정되었으며, 2 L 반응기에서는 오존전달률을 직접측정하였다. 산소전달률은 산소전달계수 (k_{LaO_2})로 평가하였다. 산소전달계수는 물 속에 용존산소 농도를 거의 "0"으로 만든 후 공기(air)를 주입하였을 때 시간경과에 따른 용존산소 농도를 측정하였고, $k_{LaT^{\circ}C} = k_{La20^{\circ}C} \times 1.02^{(T-20)}$ 식을 사용하여 20°C에서 보정되었다. 오존전달계수는 3차 증류수를 사용하여 오존의 자가분해가 일어나지 않는 pH 2조건에서 실험되었고, 오존주입에 따라 일정시간 간격으로 잔류오존을 측정하였다.

2.2.2. 대상물질 선정

오존분해를 위해서 선정된 대상물질은 색도물질과 옥살산이다. 색도물질은 염료(dye)인 Reactive black 5 (Aldrich chemical 55%, λ_{max} 597)를 선택하였다. Reactive black 5는 2개의 아조기(N=N)를 갖고 있으며, 주요 특성으로는 반응성 염료 중 대표적인 염료에 해당된다. 실험에 사용된 Reactive black 5의 농도는 100-300 mg/L였다.

옥살산(COOH)₂은 오존과의 직접반응이 매우 느리며, 거의 대부분 'OH에 의해서 제거된다. 따라서 고효율 Jet Loop 반응기에서 물질전달 변화에 따른 오존 AOP ('OH) 산화특성을 조사하였다. 연구에서 사용된 옥살산 농도는 10-180 mg/L였으며, TOC로는 7-36 mg/L였다.

2.2.3. 오존실험 및 분석

모든 오존실험은 semi-batch 방식으로 수행하였으며, 각

반응기에 15 L 시료를 채운 후 수행하였다. 오존은 고순도 산소를 이용하여 오존발생기를 통해 연속으로 공급하였고, 시료는 일정시간 간격으로 시료 채취구를 통하여 주사기 (syringe)로 채취하였다(Fig. 1 참조). 채취된 시료는 채취병에 옮겨진 후, 분석할 때까지 냉장 보관하였고, 일부 시료는 현장에서 즉시 측정하였다. 오존 산화방식은 두 가지로 진행되었다. 색도제거를 위한 오존 단독산화방식과 TOC 제거를 위해서는 오존 AOP(Advanced Oxidation Process) 방식을 적용하였다. 오존 AOP 산화에서는 'OH 반응을 유도하기 위해서는 다양한 개시자(initiator)가 필요한데, 본 연구에서는 OH⁻ 또는 HO₂⁻의 개시반응에 의한 오존/pH, 오존/과산화수소 방식을 선택하였다. 오존/pH의 경우 기초실험을 통하여 최적 산화조건인 pH9.0 - 9.5(옥살산)조건에서 실험하였고, pH 조절은 NaOH를 사용하였다. 오존과 과산화수소의 주입비율은 0.5(mole ratio)⁹⁾로 선택하였다.

시료분석은 잔류오존, UV absorbance, TOC (Total Organic Carbon), 잔류과산화수소, pH를 측정하였다. 물 속에서 잔류오존 분석은 indigo 시약 (indigo trisulfonate)에 의한 탈색 방법을 사용하였다.¹⁰⁾ Reactive black 5의 색도측정은 600 nm에서 UV 흡광도 (UV Spectrophotometer, UV 1202 PC, Shimadzu Inc.)를 이용하여 측정하였으며, TOC 및 IC (Inorganic Carbon)는 TOC analyzer (TOC 5000, Shimadzu Inc.)를 이용하여 측정하였다. TOC 분석에서 과산화수소 영향을 확인한 결과 그 오차범위가 ± 1% 이내에 있었기 때문에 Na₂SO₃를 첨가하지 않았다. 과산화수소 측정은 420 nm에서 Ti⁴⁺를 이용한 색도법에 의해 이루어졌다.¹¹⁾ pH는 pH 측정기(pH meter WTW 91)로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1. 반응기별 물질전달률 특성

Table 1은 반응기별 에너지와 가스 유량증가에 따른 산소전달계수 (k_{LaO_2})와 오존전달계수 (k_{LaO_3}) 값을 나타낸 것이다. 산소전달률 측정에서 가스유량 (Q_{air})은 25 L/hr에서 200 L/hr까지 변화시켰으며, 2 L 반응기에서는 25 L/hr에서만 오존전달률을 측정하였다. Table 1에서 k_{La} 값은 고

Table 1. Mass transfer rate versus gas flow rate (Q_g) and energy dissipation (E/V_R) in various reactors(15 L)

Q_g (L/hr)	High-performance Jet Loop Reactor (k_{LaO_2} , hr ⁻¹)		Stirred bubble column reactor (k_{LaO_2} , hr ⁻¹)			Batch reactor [*] (k_{LaO_3} , hr ⁻¹)	
	Energy dissipation rate (E/V_R , kW/m ³)		Propeller energy (E/V_R , kW/m ³)			Stirrer mixing (rpm)	
	0.52	1.0	0.2	0.5	1.0	0	700
25	13.0	16.4	12.6	20.4	27.4	6.6 ^{***}	12.5 ^{***}
50	15.8	20.1	16.5	24.3	28.1	-	-
70	20.6	25.8	18.9	25.2	29.0	-	-
100	28.2	33.2	22.7	27.7	31.8	-	-
200	- ^{**}	63.5	-	-	-	-	-

* Reactor volume ; 2 L

** -; no data

*** ozone transfer rate (hr⁻¹)

효율 Jet Loop 반응기에서는 13 hr⁻¹ (at 25 L/hr)에서 최대 63 hr⁻¹ (at 200 L/hr)까지 증가하였다. Stirred bubble column 반응기에서는 k_{La} 값은 최대 31.8 hr⁻¹ (at 100 L/hr)까지 변화하여, 가스유량과 반응기에서 에너지투입 특성에 따라 크게 달라지는 것을 볼 수 있다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 물질전달은 가스유량 뿐만 아니라 액체순환 펌프에 의해 생성된 액체 운동에너지의 영향을 받는다. 운동에너지는 노즐부분에서 액체유속에 따라 변화된다. 운동에너지의 일부는 열로써 반응기 외부로 방출되며, 일부는 미세기포를 생성시키는 데 쓰인다. 미세기포는 노즐이 끝나는 지점에서 Jet stream에 의해 gas와 액체의 전단력 증가와 함께 서로 충돌할 때 생성된다. 노즐부분에서 1차 확산과 함께 반응기 내부에서 순환흐름을 만들며, 원통관을 통과한 후 다시 노즐부분에서 2차 확산을 생성시킨다.^{5,12)}

고효율 Jet Loop 반응기에서 에너지투입 증가는 가스의 물질전달 향상에 기여하는 주요 핵심인자 중 하나이다. 또한 반응기에서 액체의 운동에너지 조절은 액체순환펌프 (Fig. 1b 참조)의 유량조절에 의해서 이루어진다. 본 연구에서 에너지투입 실험조건은 실험여건을 고려하여 0.52 kW/m³에서 1 kW/m³의 두 조건으로 설정되었다.

3.2. 색도물질 분해

Fig. 2는 고효율 Jet Loop 반응기에서 액체순환펌프 유량 증가에 의한 에너지투입 증가와 함께 오존산화 반응시간에 따른 dye 색도 감소특성을 나타낸 것이다.

고효율 Jet Loop 반응기에서 dye 제거 특성을 살펴보면, 대략 600 초 동안에 0.52 kW/m³ 에너지 조건에서 색도의 87 %가 제거되었으며, 1.0 kW/m³에서는 94 % 이상 대체로 높은 제거율을 나타냈다. 에너지가 1.0 kW/m³ 정도 투입되면, 오존에 의해 dye는 대략 10 분 동안 거의 제거됨을 알 수 있다.

Table 2는 고효율 Jet Loop 반응기에서 에너지투입과 k_{La}, 반응속도 상수 (k'), R² (>0.99)을 요약하여 나타낸 것이다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 물질전달 영향에 따른 색도제거특성을 파악하기 위하여 Fig. 2의 결과를 이용하여 반응속도 상수 (k')를 구하였다. 반응속도 상수는 식 (1)에

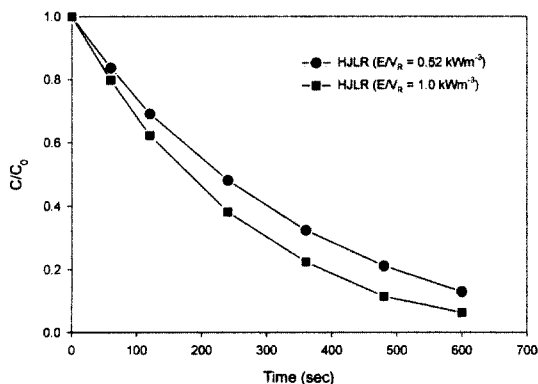


Fig. 2. Color removal vs. time with the energy input in the HJLR reactor (C_{dye} = 100 mg/L, C_{O₃} = 60 mg/L, Q_{gas} = 25 L/hr, initial pH 6.0, temp. = 20±1 °C).

Table 2. k_{La} and k' depending on the energy input in the HJLR reactor (C_{dye} = 100 mg/L, initial pH 6.0, C_{O₃} = 60 mg/L, Q_{gas} = 25 L/hr)

E/V _R (kW/m ³)	k _{LaO₂} (hr ⁻¹)	k'(min ⁻¹)	R ²
0.52	13.0	0.1966	0.99
1.0	16.4	0.2665	0.99
1.0	16.4	0.2594	0.99

서 나타낸 바와 같이 dye 농도에 대해 pseudo first order로 나타내었다.

$$-\frac{dC_{Color}}{dt} = k' C_{Color} \quad \text{식 (1)}$$

고효율 Jet Loop 반응기의 에너지투입 증가는 k_{La}를 13.0 hr⁻¹에서 16.4 hr⁻¹로 25 % 증가시키는 경우 반응속도 (k')가 거의 비례적으로 30 % 가량 증가하는 것을 볼 수 있다. 오존과 dye의 반응체계는 대체적으로 fast 또는 instantaneous¹⁾이며, 본 연구에서 Danckwerts 이론에 의해 H_a (Hatta number)와 E_i (instantaneous factor)의 관계식¹³⁾을 통해 오존 반응체계를 구해보면, 오존과 dye의 반응체계는 H_a > 3, H_a < 10E_i 조건에서 빠른 오존반응을 하는 것으로 나타났다. 또한 모든 실험조건에서 잔류오존이 측정되지 않아 가스상에서 수용액상으로의 오존전달이 반응속도 결정 단계가 됨을 알 수 있었다. 따라서 오존과 반응체계가 빠른 경우 오존전달이 반응속도결정단계가 되면, 고효율 Jet Loop 반응기에서 에너지증가와 함께 향상된 k_{La}는 dye 제거속도 (k')에 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

이러한 dye 제거결과가 반응기 특성에 기인한 것인지 혹은 dye 농도 영향에 의한 물질전달향상 (mass transfer enhancement)¹⁴⁾에 의한 것인지를 알아보기 위하여 각각 Stirred bubble column 반응기와 2 L Batch 반응기를 사용하여 확인실험을 하였다. Fig. 3은 고효율 Stirred bubble column 반응기에서 오존산화시간에 따른 dye 제거 특성을 나타낸 것이다.

Fig. 3에서 프로펠러 교반에 의한 에너지 증가에 따라

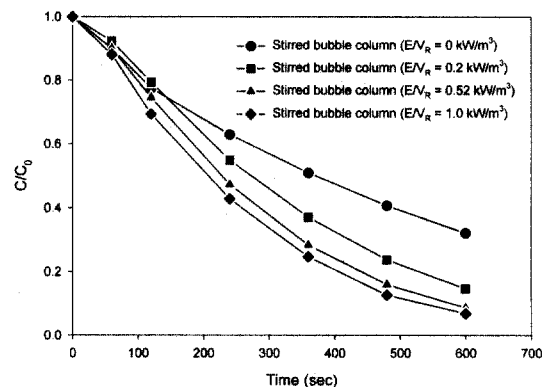


Fig. 3. Color removal vs. time with the energy input in the Stirred bubble column (C_{dye} = 100 mg/L, C_{O₃} = 60 mg/L, Q_{gas} = 25 L/hr, initial pH 6.0, temp. = 20±1 °C).

dye는 뚜렷한 제거차이를 나타냈다. Stirred bubble column 반응기에서 교반에너지 투입증가에 따라 dye 제거속도 (k)는 0.1790 min^{-1} (at $k_{La} = 12.6 \text{ hr}^{-1}$)에서 0.2564 min^{-1} (at $k_{La} = 27.4 \text{ hr}^{-1}$)까지 k_{La} 에 거의 비례적으로 증가하였으며, 고효율 Jet Loop 반응기의 결과와 유사하게 에너지투입에 따라 dye 제거속도가 증가하였다. 따라서 오존과 비교적 빠른 반응을 하는 색도물질은 물질전달이 증가하는 만큼 제거효율이 증가한다고 할 수 있다. 그러므로 폐수처리에서 물질전달률이 향상된 반응기 또는 에너지를 사용하여 물질전달률을 향상시키는 것은 오존을 이용한 색도제거에서 가장 중요한 오존산화영향인자 중 하나임을 알 수 있다.

Table 3은 고효율 Jet Loop 반응기와 Stirred bubble column 반응기에서 에너지투입에 따른 오존이용률과 dye 제거율을 나타낸 것이다. 오존이용률은 오존량 (mg/min) 유입과 유출농도에 대한 이용률로 나타냈다.

고효율 Jet Loop 반응기에서는 에너지투입 변화에 관계없이 대체로 오존이용률이 항상 99 - 100 %이다. 반면, Stirred bubble column 반응기는 고효율 Jet Loop 반응기와는 다르게 프로펠러 에너지투입에 따라 k_{La} 가 12.6 hr^{-1} 에서 27.4 hr^{-1} 까지 증가하였는데 이에 따라 오존이용률은 71 %에서 94 %까지 거의 비례적인 증가를 보였다. 따라서 고효율 Jet Loop 반응기에서 에너지 조건에 관계없이 거의 일정하게 높은 오존이용률을 보이는 것은 반응기의 구조적인 특성이 오존이용률에 큰 영향을 미친다고 볼 수 있다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 dye 제거율은 87 - 94 % 가량을 나타냈지만, Stirred bubble column 반응기에서는 오존

이용률에 따라 dye 제거율은 68 %에서 93 %까지 완만한 비례관계를 나타냈다. Table 4는 dye 농도에 따른 오존이용률의 관계를 알아보기 위하여 나타낸 결과이다. 2 L 반응기를 사용하여 Dye 초기농도 (100, 300 mg/L)와 오존전달률 변화에 따라 오존이용률을 관찰해본 결과, 오존전달이 증가하는 경우 오존이용률은 최대 60 % 가량 증가시키는 것은 가능하였지만, 고효율 Jet Loop 반응기 (Table 3)에서처럼 99 - 100 %의 높은 오존이용률을 보이지는 않았다. Table 4에 나타내지는 않았지만, 오존전달률과 dye 제거특성을 관찰한 결과, k_{LaO_3} 가 6.6 hr^{-1} 에서 12.5 hr^{-1} 까지 2 배 가량 증가되는 경우 dye 제거속도가 0.027 min^{-1} 에서 0.046 min^{-1} 까지 2 배 가량 증가하였다. 이 경우 잔류오존은 측정되지 않았다.

3.3. 옥살산 분해

오존에 의한 옥살산 분해에서 에너지투입에 따른 물질전달증가와 옥살산 제거특성을 관찰하기 위하여 오존/pH 조절, 오존/과산화수소에 의한 AOP (advanced oxidation process) 산화를 적용하였다. 또한 고효율 Jet Loop 반응기와 Stirred bubble column 반응기에서 에너지투입 증가에 따른 옥살산의 제거특성과 오존이용률 특성을 동시에 비교하였다.

3.3.1. 오존/pH 및 오존/과산화수소

Fig. 4는 오존/pH 조절에 의한 옥살산 분해에서 고효율 Jet Loop 반응기와 Stirred bubble column 반응기에서 에너

Table 3. Ozone utilization and removal % depending on the energy input in the HJLR and Stirred bubble column reactor ($C_{dye}=100 \text{ mg/L}$, initial pH 6.0, $C_{O_3} = 60 \text{ mg/L}$, $Q_{gas} = 25 \text{ L/hr}$, temp. = $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$)

E/V_R (kW/m^3)	High-performance Jet Loop Reactor		Stirred bubble column Reactor	
	Ozone utilization (%)	Removal (%)	Ozone utilization (%)	Removal (%)
0	-	-	71	68
0.2	-	-	80	85
0.52	99	87	90	91
	99	94	91	92
1.0	100	94	92	93
			94	93

$$\eta_r = (m_i - m_o) / m_i \times 100$$

(η_r = ozone utilization (%), m_i = ozone input (mg/min), m_o = ozone output (mg/min))

Table 4. Comparison of ozone utilization (%) and residual ozone depending on the k_{LaO_3} in 2 L batch reactor (ozonation time = 30 min)

Initial dye concentration (mg/L)	k_{LaO_3} (hr^{-1})			
	0 rpm		700 rpm	
	Ozone utilization (%)		Residual ozone (mg/L)	
300 mg/L	52	60	n.d.	n.d.
100 mg/L	40	48	n.d.	n.d.

n.d.; not detected

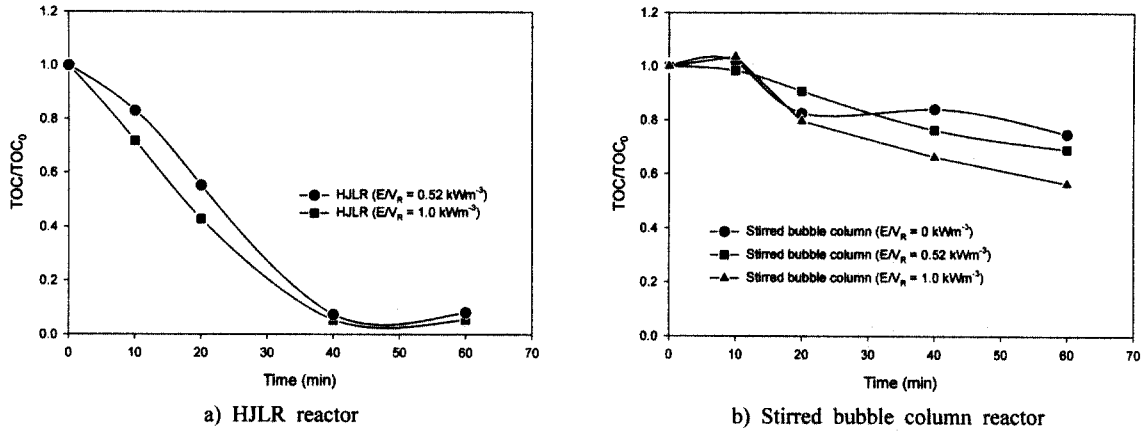


Fig. 4. Mineralization of oxalic acid by O₃/pH9.5 depending on the energy input (C₀ = 180 mg/L, C_{TOC} = 36 mg/L, CO_{3,in} = 100 mg/L, initial pH = 9.5, Q_{gas} = 50 L/hr, temp. = 20±1°C)

지투입과 옥살산 분해특성을 나타낸 것이다.

고효율 Jet Loop 반응기의 경우 (Fig. 4a) 옥살산 분해특성을 살펴보면, 오존산화 40분 정도에서 물과 이산화탄소로 완전분해되어 99 % 가량 제거되었으며, Stirred bubble column 반응기의 경우 (Fig. 4b) 최대 약 47 % 가량 제거되었다. 옥살산은 실험결과 오존직접반응에서는 거의 제거가 되지 않았으므로, 오존과 수산화이온 (OH⁻)의 자가분해에 의해 생성된 ·OH에 의해서 제거되는 것을 의미하였다. 또한 고효율 Jet Loop 반응기에서 노즐을 통과하는 액체유량에 의한 에너지투입 증가에 따라 k_{La}가 15.8 hr⁻¹에서 20 hr⁻¹까지 증가하였음에도 옥살산의 분해특성에는 큰 차이를 나타내지 않았다. Stirred bubble column 반응기에서 오존산화시간 60 분경과 후 옥살산 분해율을 살펴보면, dye의 분해결과 Fig. 3과 비교해 볼 때, 반응기의 에너지투입 증가에 따라 뚜렷한 차이를 나타내지 않았다. 이는 색도제거 결과와는 달리 오존과 옥살산의 반응에서 오존전달이 반응속도 결정단계가 아님을 나타낸다. Fig. 5는 오존전달이 반응속도 결정단계가 되는 지 여부를 알아보기 위하여 옥살산 분해시 물 속에서 잔류오존 측정 예를 나타낸 것이다.

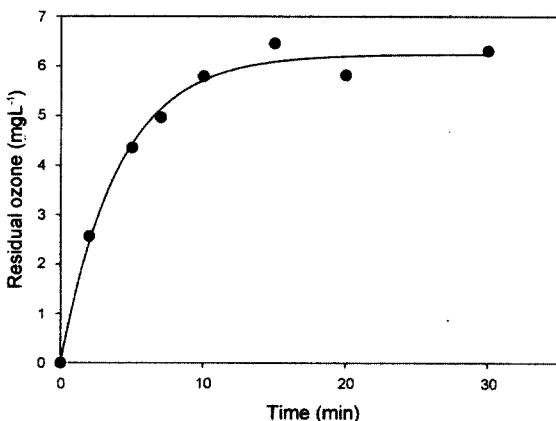


Fig. 5. Residual ozone during the ozonation of oxalic acid in the HJLR reactor (C₀ = 90 mg/L, CO_{3,in} = 60 mg/L, Q_{gas} = 50 L/hr, pH 2, temp. = 20±1°C).

오존산화가 시작되자마자 물 속에서 잔류오존은 급격하게 증가하고 있음을 알 수 있다. 그 외 모든 옥살산 분해 실험에서 물 속에 잔류오존이 항상 존재하였으므로 오존과 옥살산의 낮은 분해속도로 인하여 오존과 수산화이온과의 반응이 반응속도 결정단계가 되고 있음을 알 수 있었다. 즉, 오존과 옥살산의 반응속도 (k_b, ≤ 4×10⁻² M⁻¹s⁻¹ at pH 5 - 6)¹⁵⁾가 느려서 오존이 쉽게 포화되며, 반응기에서 에너지투입 증가에 의한 오존전달 증가보다는 오존과 수산화이온과의 반응(자가분해반응)에 의해 ·OH 생성속도 (70 M⁻¹s⁻¹)가 반응속도 결정단계가 되어 옥살산 분해에 영향을 미치고 있음을 의미한다.

Fig. 6은 오존/과산화수소 산화에서 고효율 Jet Loop 반응기와 Stirred bubble column 반응기의 에너지 사용에 따른 옥살산 분해특성을 나타낸 것이다.

고효율 Jet Loop 반응기(Fig. 6a)에서 옥살산은 오존/pH (Fig. 4a)의 결과와 동일하게 거의 99 % 가량의 옥살산이 분해되고 있으며, Stirred bubble column 반응기에서는 오존산화 80 분 동안에 최대 60 % 가량 분해되었다. 고효율 Jet Loop 반응기는 오존/과산화수소의 경우에도 반응기 에너지투입 증가에 따라 완전분해되었기 때문에 옥살산의 분해율에는 큰 차이를 나타내지 못했지만, 옥살산 분해속도는 약간 증가시켰다(Fig. 6a). Stirred bubble column 반응기에서 교반에너지를 사용하지 않는 경우, 옥살산은 거의 분해되지 않았고, 교반에너지를 사용하는 경우에는 오존/pH (Fig. 4b)의 결과와는 다르게 대략 24.3 hr⁻¹의 k_{La} 증가(0 kW/m³에서 0.52 kW/m³)는 옥살산 분해율을 30 % 가량 증가시키는 것을 볼 수 있다.

Fig. 7은 잔류오존과 과산화수소가 동시에 존재하는 경우 물 속에서 농도변화를 나타낸 것이다. 과산화수소를 연속주입하는 경우, 물 속에서 잔류 과산화수소농도는 증가하였지만, 잔류오존은 초기 10 분 동안 약간 관찰되다가 그 후 측정되지 않았다. 오존과 과산화수소의 반응속도(2.2×10⁶ M⁻¹s⁻¹)는 오존과 OH⁻ 반응속도(70 M⁻¹s⁻¹) 보다 훨씬 빠르기 때문에 오존과 과산화수소에 의한 ·OH 생성반응에서 오존전달이 반응속도 결정단계가 되고 있음을 의미한다.

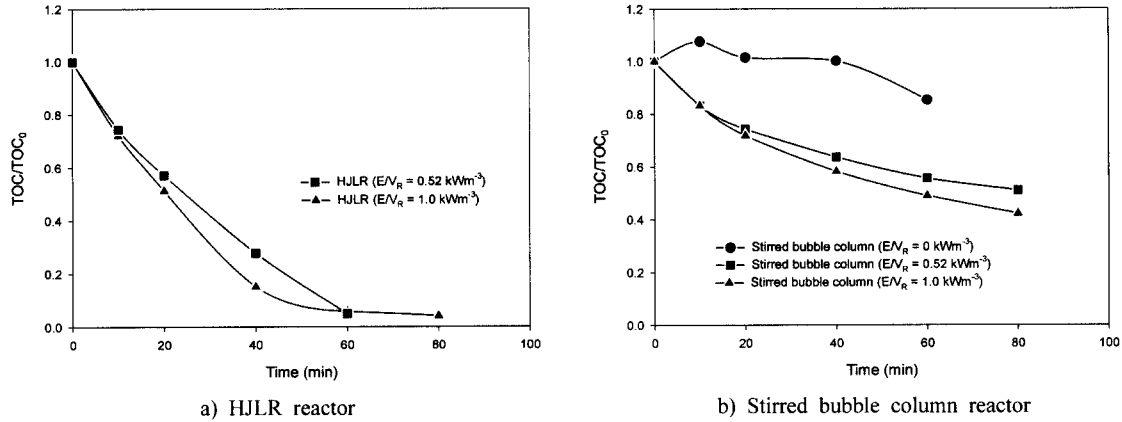


Fig. 6. Mineralization of oxalic acid by O₃/H₂O₂ depending on the energy (C₀ = 180 mg/L, C_{TOC} = 36 mg/L, C_{O₃,in} = 100 mg/L, initial pH = 9.5, O₃:H₂O₂ = 1:0.5 (mole ratio), Q_{gas} = 50 L/hr, temp. = 20±1 °C).

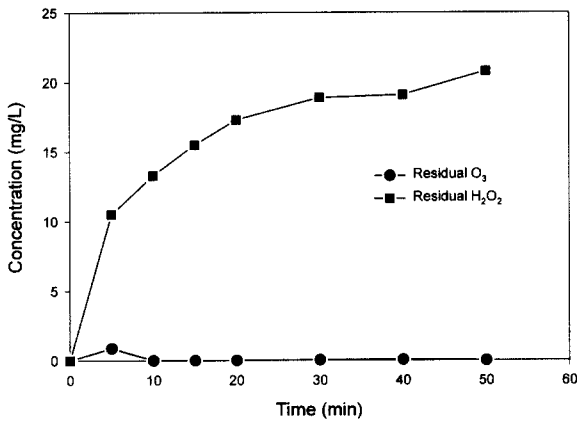


Fig. 7. Residual ozone and hydrogen peroxide during the mineralization of oxalic acid in the HJLR reactor (C₀ = 90 mg/L, E/V_R = 0.52 kW/m³, C_{O₃} = 75 mg/L, O₃:H₂O₂ = 0.5 (mole ratio), Q_{gas} = 25 L/hr, pH 9.5, temp. = 20±1 °C).

따라서 오존/과산화수소에 의한 옥살산 분해에서처럼, 오존전달이 반응속도 결정단계가 되는 경우는 고효율 Jet

Loop 반응기에서 에너지투입증가에 따른 물질전달항상이 유기물 제거에 중요한 인자가 될 수 있다. 이러한 경향은 Stirred bubble column 반응기의 결과(Fig. 6b)에서도 동일하게 확인될 수 있었다. 또한 오존/과산화수소 산화조건에서는 ·OH 반응에서는 오존전달뿐만 아니라 오존의 화학적 인자에 의해 영향을 받을 수 있는데, 오존/pH에 의한 옥살산 산화결과(Fig. 4a)는 오존/과산화수소(Fig. 6a)의 결과보다 옥살산의 분해시간을 20 분 정도 단축시킴을 알 수 있다. 이에 대한 근본적인 원인은 다양한 오존산화인자들이 미칠 것으로 예상되지만, Fig. 7에서처럼 과량의 과산화수소는 옥살산 분해시 식 (·OH + H₂O₂ → O₂ + H₂O, k = 3.8×10⁷ M⁻¹s⁻¹) 등에서처럼 ·OH scavenger로 작용하였기 때문인 것으로 보인다. 이러한 경우는 반응기의 에너지투입을 증가시켜 오존전달률을 증가시키거나 과산화수소 주입비를 다소 조절하는 것이 필요하다.

3.3.2. 오존이용률

Table 5는 고효율 Jet Loop 반응기와 Stirred bubble column 반응기에서 오존을 이용한 옥살산 분해시 반응기

Table 5. Ozone utilization and removal % for the mineralization of oxalic acid in the HJLR and Stirred bubble column reactor (40 min)

Oxidation method	E/V _R (kW/m ³)	High-performance Jet Loop Reactor		Stirred bubble column Reactor	
		Ozone utilization (%)	Removal (%)	Ozone utilization (%)	Removal (%)
O ₃ /pH 9.5	0	-	-	66	16
	0.52	83	93	85	24
	1.0	85	95	70	41
O ₃ /H ₂ O ₂	0	-	-	75	0
	0.52	91	93	85	19
		92	72	-	-
	1.0	94	-	93	38
		91	85	-	-

※ Ozone utilization in 2 L batch reactor at 700 rpm (k_{1,aO₃} = 12.6 hr⁻¹); 30.7 %
- ; no data

에너지투입에 따른 옥살산 제거율 및 오존이용률 관계를 나타낸 결과이다. 오존/pH와 오존/과산화수소 산화에서 40 min 동안 사용된 오존이용효율 (%)과 옥살산 제거율을 나타냈다. 오존이용률(η_r)은 Table 3에서와 같은 방식으로 계산하였다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 에너지투입과 오존이용률의 관계를 보면, 오존/pH 및 오존/과산화수소 산화에서 오존이용률은 각각 83 - 85 %, 91 - 94 % 정도로 에너지투입 증가에 따라 큰 차이를 나타내지 못했다. Stirred bubble column 반응기는 오존/pH 산화에서 에너지투입에 따라 오존이용률은 뚜렷이 비례적인 관계를 나타내지 못했지만, 오존/과산화수소 산화에서는 에너지투입 증가에 따라 오존이용률이 75 %에서 93 %로 향상되었다. 이는 Fig. 6에서 설명한 바와 같이 오존전달이 반응속도 결정단계가 되는 반응이기 때문이다. 과산화수소가 존재하게 되면, 오존이용률이 증가하였는데, 반응기 에너지투입에 의한 영향보다 오존과 해리된 과산화수소와 빠른 직접반응($O_3 + HO_2 \cdot \rightarrow HO_2 \cdot + O_3$, $k = 2.2 \times 10^6 M^{-1}s^{-1}$)으로 오존이용률이 증가되었음을 알 수 있다. 또한, 고효율 Jet Loop 반응기는 에너지투입에 관계없이 거의 모든 조건에서 Stirred bubble column 반응기와 비교하여 높은 옥살산 제거율을 나타내고 있다. 따라서 오존에 의한 옥살산 분해에서 오존이용률이 반응기 에너지투입 증가에 따른 k_{La} 증가보다는 오존과 옥살산의 화학적 반응특성과 반응기 구조에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 고효율 Jet Loop 반응기에서 오존이용률(83 - 94 %)이 다소 높기 때문에, 반응기의 액체순환구조에 의한 물질전달향상은 'OH에 의한 옥살산의 산화에 매우 유리한 것임을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구는 고효율 Jet Loop 반응기를 색도물질과 옥살산을 제거하기 위한 오존반응에 적용하였다. 주요 연구결과를 살펴보면, 고효율 Jet Loop 반응기에서 오존에 의한 색도물질 제거시 에너지투입에 의해 향상된 물질전달만큼 비례적으로 색도를 제거하였다. 0.5 kW/m³에서 1.0 kW/m³까지 변화시킬 때, 산소전달계수가 13.0 hr⁻¹에서 16.4 hr⁻¹까지 25 % 증가되며 동시에 반응속도상수(k')는 0.1966에서 0.2665 min⁻¹까지 30% 가량 증가하였다(Stirred bubble column 반응기; 0.1790~0.2564 min⁻¹). 오존과 색도유발물질은 빠른 반응을 하였고, 모든 실험조건에서 잔류오존이 측정되지 않아 색도 제거 반응의 경우는 오존전달이 반응속도 결정단계가 되었다. 옥살산 분해시 반응기 에너지투입에 따라 증가된 물질전달률은 옥살산 제거율에 거의 차이를 나타내지 않았다. 이는 색도제거와는 달리 물 속에 잔류오존이 항상 존재하여 오존전달과 더불어 전달된 오존을 이용한 'OH 생성반응이 반응속도 결정단계가 되기 때문이다. 따라서 오존전달이 반응속도 결정단계가 되는 조건에서만 고효율 Jet Loop 반응기의 장점을 충분히 살릴 수 있음을 의미한다. 또한 고효율 Jet Loop 반응기는 모든 실험조건에서 40 분의 오존산화시간 동안 옥살산을 93 - 95 % (Stirred bubble

column 반응기; ≤ 41 %)까지 제거하였다. 오존과 옥살산의 낮은 직접반응속도에도 불구하고, 고효율 Jet Loop 반응기에서 높은 옥살산 제거율을 보이는 이유는 반응기 내부에서 원통관을 순환하는 순환액체에 의해 오존이용률(83 - 94 %)을 증가시켜 'OH 생성에 기여하였기 때문이다.

참고문헌

- Gottschalk, C., Libra, A., Saupe, A., *Part B: Ozone Applied, Ozonation of Water and Waste Water, Wiley- VCH*, pp. 39-79 (2000).
- Baron, J. Martin-lonesco, N., Puznava, N., Fargeas, P., Peraudeau, M., *The Flottazone Process to Combine Flotation and Ozonation in the Same Reactor, Proceedings of the 13th Ozone World Congress, Kyoto, 1*, pp. 43-48 (1997).
- Wright, Ph. C., Meeyoo, V. and Soh, W. K., *A Study of Ozone Mass Transfer in a Cocurrent Downflow Jet Pump Contactor, Ozone Sci. & Eng.*, **20**, pp. 17-33 (1998).
- Lee, S. Y., Ruutel, P., Barratt, P. A. and Tsui, Y. P., *Impinging Zone Reactor And Its Mathematical Model For Ozonation of Waste Water, Ozone Science & Engineering*, **21**, pp. 501-522 (1999).
- Wachsmann, U., Rabiger, N. and Vogelpohl, A., *The Compact Reactor - a Newly Developed Loop Reactor with a High Mass Transfer Performance, Ger. Chem. Eng.*, **7**, pp. 39-44 (1984).
- Gaddis, E. S. and Vogelpohl, A., *The Impinging-stream Reactor: A High Performance Loop Reactor For Mass Transfer Controlled Chemical Reactions, Chemical Engineering Science*, **47**(9-11), pp. 2877-2882 (1992).
- Rushton, J. H., *Mixing of Liquids in Chemical Processing, Industrial & Engineering Chemistry*, **44**(12), pp. 2931 (1952).
- Yocum, F. H., *Ozone Mass Transfer in Stirred Vessel, 86th National Meeting of American Institute of Chemical Engineering* (1979).
- Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H., *The Chemistry of Water Treatment Process Involving Ozone, Hydrogen peroxide and Ultraviolet Radiation, Ozone Science & Engineering*, **9**, pp. 335-352 (1987).
- Bader, H and Hoigné, J., *Determination of Ozone in Water by the Indigo Method, Wat. Res.*, **15**, pp. 449-456 (1981).
- Kim, S. M., Geissen, S. U. and Vogelpohl, A., *"Landfill Leachate Treatment by a Photoassisted Fenton Reaction," Water Science & Technology*, **35**(4), pp. 239-248 (1997).
- 변석중, 조순행, 윤계용, 김수명, 고효율 Jet Loop 반응기 및 수처리 응용, *첨단환경기술*, **11**(10), pp. 88-95 (2003).
- Beltrán, F. J., Gmez-Serraxo, V and Durn A., *Degradation Kinetics of p-nitrophenol Ozonation in Water, Wat. Res.*, **20**(1), pp. 9-17 (1992).
- Wu, J. and Wang, T., *Ozonation of Aqueous Azo Dye in a Semi-Batch Reactor, Wat. Res.*, **35**(4), pp. 1093-1099 (2001).
- Hoigné, J. and Bader, H., *Rate Constants of Reactions of Ozone with Organic and Inorganic Compounds in Water-I, Wat. Res.*, **17**, pp. 173-183 (1983).