

초음파와 UV의 조합공정을 이용한 폐수처리



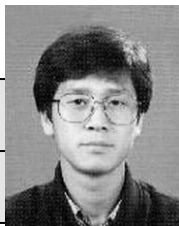
허 필 우

(KIMM 환경설비연구부)

- '85 - '89 경북대학교 전자공학과(학사)
- '89 - '91 경북대학교 전자공학과(석사)
- '98 - '00 경북대학교 전자공학과(박사수료)
- '91 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

임 의 수

(KIMM 환경설비연구부)



- '93 대전산업대학 전자계산기학과(학사)
- '87 - 현재 한국기계연구원 기술기원

1. 서 론

초음파에 의한 처리효율을 높이고 복잡한 산업폐수에 효과적으로 대응하기 위해 최근에 관심이 되고있는 초음파처리와 광촉매를 포함한 UV(자외선)처리를 병용하는 새로운 초음파와 UV의 조합공정 프로세스에 대해 연구를 수행하였다.

본 연구에서는 초음파와 UV의 단독처리 메카니즘을 분석하였으며 이를 토대로 조합공정의 처리특성을 기술하였다. 다음으로 실험에 사용된 초음파발생장치에 대한 종류와 특성을 나타내었다. 공단폐수에 대해 본 장치를 이용한 회분식 실험을 통해 COD, BOD, SS, 색도 처리효과를 제시하였다. 또한 1 톤/일 규모의 연속식 실험장치를 설계·제작하여 공단폐수에 대해 연구를 수행하였다.

2. 초음파와 UV 조합공정 메카니즘

2.1 초음파 처리

수중에 초음파가 조사되면 수십 μm 크기의 cavitation이 생성되고, 수 μsec 후 cavitation이 붕괴되면서 cavitation 내부는 고온·고압의 초임계조건(5000°C , 1000기압)이 형성되는 것으로 보고되고 있다. 이러한 반복적인 cavitation의 생성, 붕괴 과정 중에 수중의 소수성물질은 cavitation 내부 또는 경계면의 고온영역에서 분해가 되고,

친수성물질은 수중에 생성된 OH 라디칼에 의해서 산화가 된다. 따라서 이러한 강력한 분해효과를 가진 초음파가 효과적인 폐수처리의 새로운 방법으로 부상하고 있다.

2.2 UV 처리

UV(자외선)에 의한 TiO₂ 등 광촉매 표면의 정공(正孔)은, +3.0eV의 매우 높은 산화 전위를 가지는 것이 일반적으로 알려져 있다. 그림 1에서와 같이 촉매 표면 근방의 수분자로부터 생성된 OH 라디칼 등에 의해 용액 안의 물질을 산화 분해할 수 있다. 게다가, 광촉매 자체는 열화 되지 않고, 여기할 만큼의 광에너지(파장환산으로 약 385nm 이하의 UV)가 존재하면 반영구적으로 그 효과가 지속된다.

친수기와 소수기가 있는 폐수에 UV와 광촉매가 가해지면, 촉매에는 친수기가 흡착된다. 광촉매에 의해서 생성되는 라디칼류는 수명이 짧고 촉매 근방에만 존재하기 때문에, 촉매에 흡착하는 친수기가 라디칼 공격의 대부분을 받게된다. 따라서, 용액 안에서는 소수성의 중간 생성물이 잔재하게 된다.

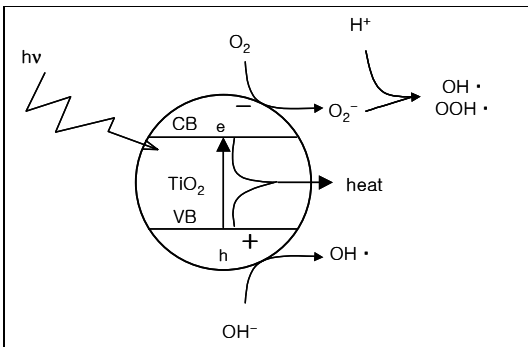


그림 1. UV처리 원리

2.3 초음파와 UV 조합공정 처리

초음파와 UV에 의한 폐수처리 원리는 전술한 바와 같이 상호 보완적으로 작용한다. 즉 초음파를 친수기와 소수기가 있는 폐수에 조사하면 발

생된 아주 작은 기포 안에 소수기가 모여지고, 이 hot spot에서 연소(열분해)반응이 일어나고 친수성 물질은 광촉매와 UV에 의해 분해된다. 때문에, 광촉매에 의한 처리와 초음파 조사가 연속, 혹은 동시에 행해지면 그림 2(a)와 같은 원리에 의해 소수성과 친수성을 갖는 폐수를 완전히 분해할 수 있다.

또, 촉매 입자 현탁액 안에 초음파와 동시에 UV를 조사하면, 음압과 cavitation 붕괴에 동반하는 이젝트류에 의해서 촉매 근방의 경막(境膜)이 감소하고, 촉매 반응이 촉진되는 것도 생각할 수 있다.(그림 2(b))

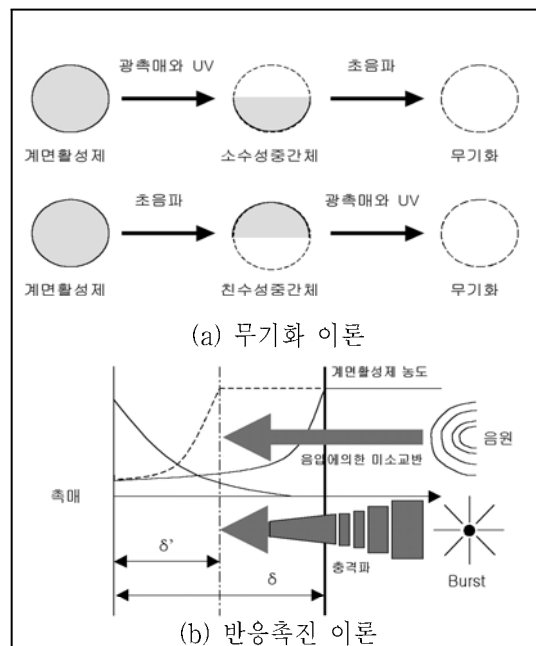


그림 2. 초음파와 UV 조합공정 방식의 무기화 이론과 반응촉진이론

초음파와 UV 조합공정 방식에 의한 COD변화를 살펴보면 처리시간에 지남에 따라 그림 3(a)와 같이 초기에 COD가 증가하다가 차츰 COD가 감소하는 것으로 보고되고 있다. 초기에 COD가 증가하는 이유는 그림 3(b)에서와 같이 A에서 B상태로 될 때 COD측정 불가능한 폐수성분(b')이 COD측정 가능한 폐수성분(b)으로 변화되기 때문인 것으로 보이며, C에서 D상태로 될 때 비로소

생분해성 성분과 COD측정 가능한 폐수성분이 분해되므로 COD가 감소하는 것으로 분석된다.

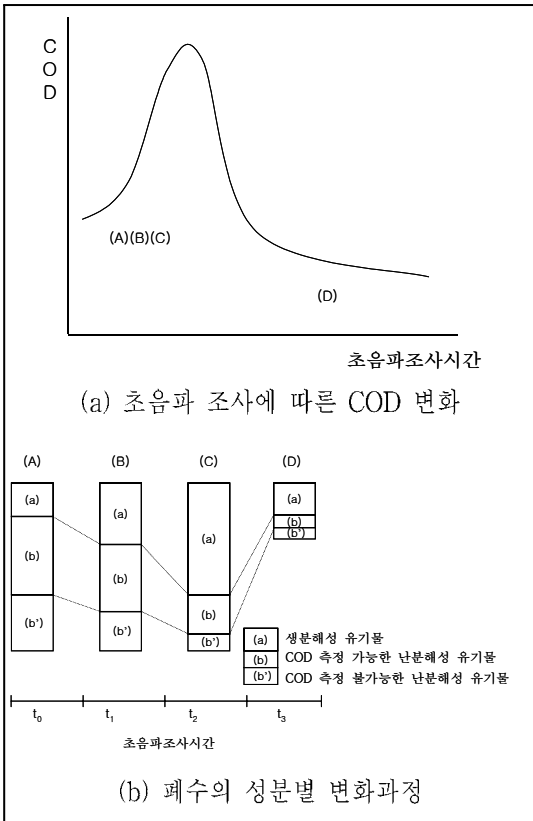


그림 3. 초음파와 UV 조합공정 방식에 의한 폐수분해 과정

3. 실험장치

3.1 개요

초음파는 편의상 100kHz 이하의 저주파수와 100kHz 이상의 고주파수로 분류될 수 있으며, 고주파수에는 high-power화 하기가 상대적으로 어렵기 때문에 현재 폐수처리에 적용이 시도되고 있는 주파수대역은 주로 저주파수이지만, 본 연구팀에서는 다음에 기술하는 바와 같은 특성을 가진 저주파수 transmitter 2종과 고주파수 transmitter 2종을 제작하여 여러 가지 폐수종류에 따른 처리시스템에 효과적으로 적용될 수 있도록 하였다.

3.2 저주파수 초음파 transmitter

그림 4(a)에 저주파수 초음파발생장치용 wing type transmitter를 나타내었으며, 현재 국내·외에 특허 출원중이다. 이 type은 40kHz, 1,000W 급으로서 압전소자의 양쪽에 길이가 1/2 λ의 정수배인 resonator를 설치하여 압전소자로부터 전파되는 종파(longitudinal wave)를 횡파(transverse wave)로 변환시켜줌으로써 초음파가 모든 방향으로 전파할 수 있고, power 또한 기존의 Langevin 진동자(연속 가동 power 약 50W)보다 훨씬 높은 1,000W 이상을 구현할 수 있으며, 초음파조사면의 erosion 문제도 개선할 수 있다. 또한 그림 4(b)는 기존의 세척용 transmitter와 같은 구조의 Langevin 진동자를 이용한 immersible type transmitter(20~100kHz, 600~1, 200W)를 나타낸 것으로서 Langevin 진동자의 두께 mode에 의한 종파가 한 방향으로 전파되는 type이며, STS 케이스의 두께에 따른 진동자간격을 수치해석방법을 통해 1/2 λ 부근의 간격으로 설계함으로써 cavitation에 의한 초음파조사면의 erosion을 방지하고, 종파의 출력을 높일 수 있도록 하였다.

3.3 고주파수 초음파 transmitter

100kHz 이상의 고주파수 대역 중 H₂O₂ 발생량이 많음으로 해서 소수성 폐수성분처리에 가장 효과적인 주파수는 200kHz 부근인 것으로 보고되고 있다.

이에 따라 그림 4(c), (d)와 같은 200kHz 초음파 transmitter를 설계하였으며, 그림 4(c)는 200kHz, 300W급의 front-matched(1/4 λ) air-backing type으로서 no-matching type보다 transmitter의 효율이 우수하지만, 연속구동 시에는 transmitter 내부에 열이 축적되어 고분자 재료의 matching layer가 손상될 수 있으므로 압전세라믹의 발열에 의한 온도상승이 집중되지 않도록

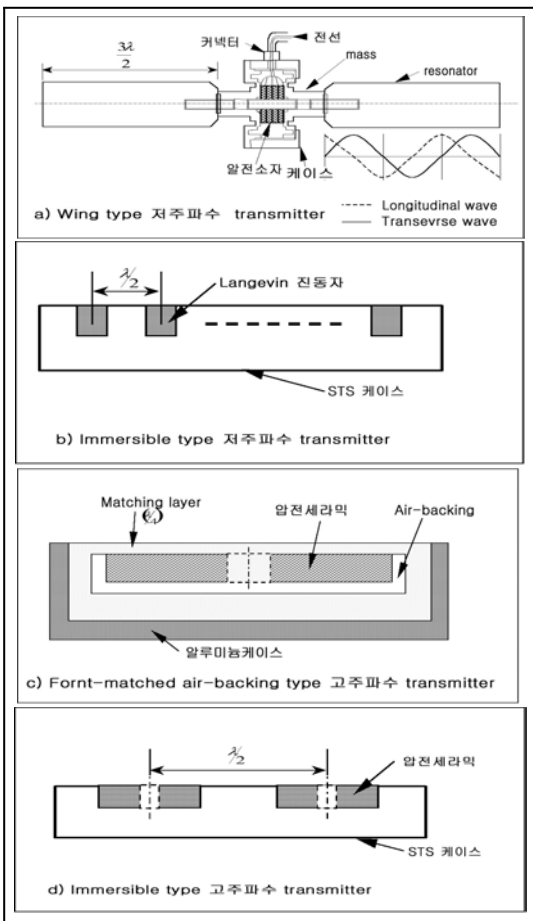


그림 4. 초음파 transmitter

압전세라믹 중앙에 hole을 만들었고, gated continuous waveform으로 구동하는 시스템에 이용될 수 있도록 하였다.

한편 그림 4(d)는 200kHz, 600W급의 immersible type transmitter로서 STS 케이스에 압전세라믹을 직접 부착, 방열이 잘되도록 함으로써 연속구동과 high-power 구동방식에 적합하도록 하였으며, 압전 세라믹간의 간격은 그림 4(b)와 같은 방법을 통하여 $\lambda/2$ 부근의 값으로 설계하였다.

3.4 초음파와 UV 조합공정 실험장치

보완된 초음파실험장치를 이용하여 본 실험에 사용된 초음파와 UV 조합공정 실험장치는 그림 5와



그림 5. 초음파와 UV 조합공정 실험장치

같다. 초음파 처리장치로는 40kHz, 100kHz, 200kHz를 사용하였으며, 40kHz는 그림 4(b), 100kHz와 200kHz는 냉각효과가 좋아서 연속사용에 이점이 있는 그림 4(d)와 같은 구조를 사용하였다.

4. 초음파와 UV 조합공정 실험결과

4.1 회분식 실험결과

A공단폐수에 대해 표 1의 실험조건 하에서 회분식에 의한 초음파와 UV 조합공정의 실험결과는 그림 6과 같다. 40kHz 초음파와 UV 조합공정 처리시 초기 COD 63이 5시간 처리후 8로 떨어졌으며, 100kHz 초음파와 UV 조합공정 처리시 35에서

7로, 200kHz 초음파와 UV 조합공정 처리시 47에서 7로 감소하였다. 여기서 0.5와 1시간에서 COD가 증가하다가 그 이후로 다시 감소하는 현상이 나타났는데 이것은 전술한 과정에 따라 폐수가 분해되고 있음을 보여주는 것으로 분석된다.

실제 현장에서 민원이나 시각상 불쾌감을 유발

표 1. 실험조건

항목	실험조건
폐수량	40 ℓ
초음파	40, 100, 200kHz
UV lamp	192W
air flow rate	10 ℓ/min
pH	4(H ₂ SO ₄)

하여 애로를 겪고 있는 색도에 대한 처리효과를 알아보기 위해 A공단폐수와 축산폐수에 대해 초음파와 UV 조합공정처리를 하였다. 그림 7의 실험결과로 부터 처리전에 옅은 회색이던 시료가 처리후 맑고 투명한 색으로 변화된 것을 알 수 있으며, 처리전후의 수질변화를 살펴보면 그림 8과 같이 COD, BOD, SS가 크게 감소함을 알 수 있다.

축산폐수인 경우 그림 9와 같이 처리전에 검붉은 색이던 시료가 처리후 맑고 투명한 색으로 바뀌었으며, 수질변화를 살펴보면 그림 10에서 보는 바와 같이 COD, BOD 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 본 초음파와 UV 조합공정 방식이 COD, BOD 저감과 함께 색도 처리에 탁월한 효과가 있음을 알 수 있다.

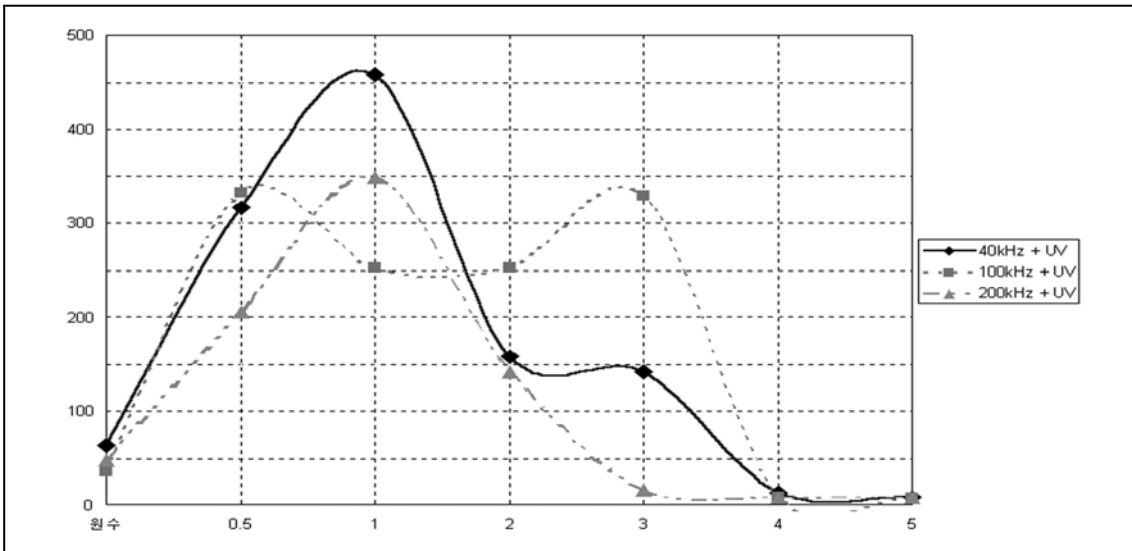


그림 6. 초음파와 UV 조합공정 처리



그림 7. 공단폐수의 색도 변화

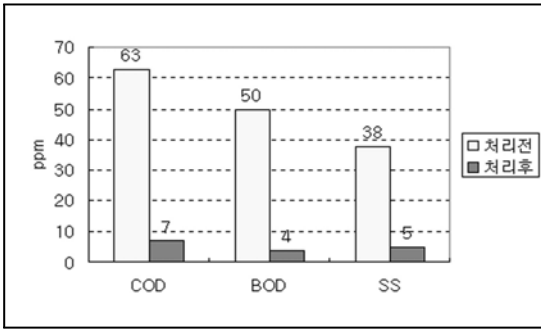


그림 8. 공단폐수 처리전후의 수질 변화



그림 9. 축산폐수의 색도 변화

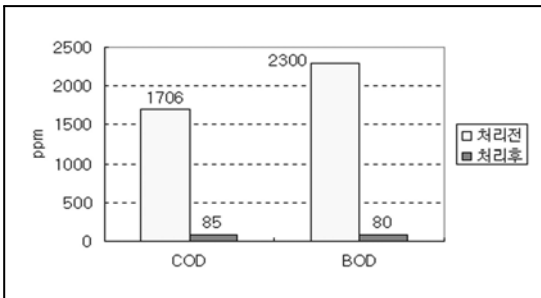


그림 10. 축산폐수 처리전후의 수질변화

4.2 연속식 실험결과

회분식 연구결과를 토대로 A공단폐수에 대해 일일 1톤 처리용량을 갖는 연속식 실험장치를 설계·제작하였다. 본 장치에 의한 실험결과가 그림 11과 같이 처리수의 COD와 BOD, SS가 각각 10.6 ppm(처리율 : 74.9%)과 0.2 ppm(처리율 : 99.1%), 9.3 ppm(처리율 : 83.4%)으로서 공단폐수의 방류기준(COD : 40 ppm, BOD : 30 ppm, SS : 30 ppm)을 충분히 만족하고 있음을 알 수 있다. 그외 탁도, 색도의 처리율도 각각 86.7%, 85.4%로서 우수한 처리효과를 나타냈다. 현재 처리율의 최적화를 위한 실험을 수행하고 있으며 지금까지 결과를 종합하면 pH가 낮을수록 H₂O₂양이 증가할수록 처리가 잘 되지만 방류수 기준과 과도한 양에 의한 역효과 문제를 감안하여 적절한 조건이 필요할 것으로 분석된다. 앞으로 처리용량을 1.5톤/일, 2톤/일 규모로 늘려가면서 연구를 수행할 예정이다.

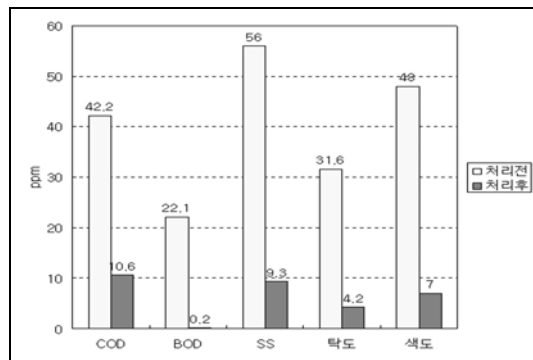


그림 11. 연속식 실험결과

5. 결 론

초음파와 UV 처리는 전술한 바와 같이 상호보완적으로 작용되어 폐수처리에 효과적으로 사용된다. 즉 초음파는 cavitation에 의하므로 소수기 처리에 효과적이며, UV는 친수기 처리에 유리하다. 초음파와 UV의 조합처리장치를 이용하여 공단폐

수를 대상으로 회분식 실험결과 COD, BOD, SS를 크게 감소시켰다. 특히 색도 처리시 우수한 효과가 나타났다. 또한 1톤/일 규모의 연속식 실험장치에 의해서도 COD, BOD, SS의 처리율이 74.9%, 99.1%, 83.4%로 나타났으며, 그외 탁도, 색도도 각각 86.7%, 85.4%의 처리율을 나타냈다. 현재 pH와 H₂O₂ 조절을 통한 최적화 연구를 수행중에 있으며 향후 용량을 1.5톤/일, 2.0톤/일 규모로 점차 늘려가면서 연구를 수행할 예정이다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Suzuki, S. Uchida, “광산화촉매 · 초음파 병용에 의한 신펀수처리 프로세스의 개발”, 초음파 Techno, pp. 37 - 41, 2000. 6.
- [2] E. Naffrechoux, S. Chanoux, C. Petrier, J. Suptil, “Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter”, Ultrasonics Sonochemistry 7, pp. 255 - 259, 2000
- [3] B. David, M. Lhote, V. Faure and P. Boule, “Ultrasonic and photochemical degradation of chlorpropham and 3-chloroaniline in aqueous solution”, Wat. Res. Vol. 32, No. 8. pp. 2451 - 2461, 1998
- [4] H. Harada, “ Sonophotocatalytic decomposition of water using TiO₂ photocatalyst”, Ultrasonics Sonochemistry 8, pp. 55 - 58, 2001
- [5] S. Toma, A. Gaplovsky, J.L. Luche, “The effect of ultrasound on photochemical reactions”, Ultrasonics Sonochemistry 8, pp. 201 - 207, 2001.
- [6] Jian Chen, Wim H.Rulkens and Harry Bruning, “Photochemical elimination of phenols and COD in industrial wastewaters”, Wat. Sci. Tech. Vol. 35, No. 4, pp. 231 - 238, 1997