

고급산화공법을 이용한 독성 및 난분해성 유기오염 물질 처리 기술

영창건설주식회사 환경사업부

1. 서 론

벤젠, 페놀, TCE등과 같은 독성 및 난분해성 유기 발암성 물질이 수원지의 상수원수, 지하수 및 토양에 오염된 사건이 국내에서 가끔 발생되고 있다. 이들 오염 사건이 터질 때마다 그 대책 마련에 분주하나 확실하고 경제적인 처리 방안이 제시되지 못하고 있는 실정이다.

다행히도 최근 국내에서 지하수, 먹는샘물, 상수원수, 하수 및 각종 산업폐수 중에 함유된 인체에 유해한 난분해성 및 독성 유기 물질을 정화하기 위한 고급산화공법 연구가 활발히 진행 중에 있다.

고급산화공법(Advanced Oxidation Technologies : AOTs)은 산화공정에서 사용되는 일반 산화제보다 더욱 강력한 산화력을 지닌 Hydroxyl Radical($\cdot\text{OH}$)을 수중에 생성시켜, 수중에 오염되어 있는 각종 독성, 난분해성 유기물질을 산화, 파괴시키는 최신 수처리 기술을 말한다.

국내에서는 비광화학 산화공법(Non-photochemical Oxidation Processes : NPCOP)인 Fenton 산화법, 오존산화법이 상업화되어 있을 뿐 AOTs기술을 아직까지 기초 연구단계 수준에 있으나, 미국 및 캐나다에서는 이미 10년전에 UV를 이용한 균일계 광분해 산화 시스템인 AOT 공법(Homogeneous Photolysis: UV/Oxidation AOT)이 실용화되어 독성 및 난분해성 유기물질 정화에 널리 적용되고 있다. 또한 최근 선진국에서는 균일계 시스템 이외에 반도체 성질의 광촉매를 활용한 불균일계 광촉매 산화 시스템(Heterogeneous Photocatalysis : UV/TiO₂)과 전자광선 조사 시스템(Electron-Beam Irradiation:E-beam)에 대한 연구를 활발히 진행하고 있으며 이의

실용화 개발을 추진하고 있다.

AOTs 시스템의 활용 분야는 크게 지하수 오염, 먹는샘물 오염, 상수원수 오염 처리를 포함한 정수처리 분야와 폐수처리 분야의 2가지로 나눌 수 있다. 정수처리에서는 미량 독성유기물의 제거, 맛이나 냄새 유발물질 제거, 발암성물질인 THM의 제거 및 생성 방지 등을 목적으로 하는 고도정수처리의 한분야로서 활용이 가능하며, 폐수처리에 있어서는 염색폐수, 제지폐수, 염료폐수, 전자/반도체폐수, 석유화학폐수, 각종 화학약품폐수 등 저농도에서부터 고농도까지의 독성 및 난분해성 유기물질 처리에 그 활용이 가능하다.

여기서는 AOTs에 대한 최근의 연구 동향 및 기술을 소개하고 미국 환경보호청(EPA)으로 부터 완전히 검증 받은 기술(Proven technology)이며 미국 산업재해법(OSHA)상의 안전, 보건 및 환경 인증을 받은 250기 이상 설치 운전 중인 UV/Oxidation AOT시스템에 대한 기술을 소개함으로써 국내에서의 적용을 통해 깨끗하고 안전한 음용수를 생산하고, 각종 산업 폐수의 맑고 안전한 방류에 기여코자 하며, 또한 AOTs 국산화 기술 개발을 앞당기는데 조금이나마 보탬이 되기를 기대한다.

2. 고급산화공법(Advanced Oxidation Technologies : AOTs)의 원리

2.1 AOTs의 정의

UV와 산화제(과산화수소, 오존 등), UV와 광촉매, 고전압 전자가속기 및 기타 방법등을 이용하여 강력한 산화력을 지닌 반응식 라디칼(Hydroxyl Radical: $\cdot\text{OH}$, Hydrated Electron: ea_q^- 등)을

생성시켜, 수중에 함유된 유기물질을 산화, 파괴시켜 최종적으로 CO₂ 와 H₂O, Mineral Acids 등의 무해한 화합물로 분해 시키는 고도 수처리 기술을 말한다.

2.2 AOTs의 기본 분류 및 그 반응 Mechanism

산화공정에서 사용되는 일반산화제(과산화수소, 오존, 과망간산칼륨, 이산화염소, 염소 등) 보다 더 강력한 산화력을 지닌 Hydroxyl Radical(\cdot OH) 발생 방법에 따른 분류를 하면 아래와 같다. Table 1 에 산화제 별 산화력 비교(Oxidation Potential of Oxidants) 를, Table 2에 AOTs의 분류를 나타내었다.

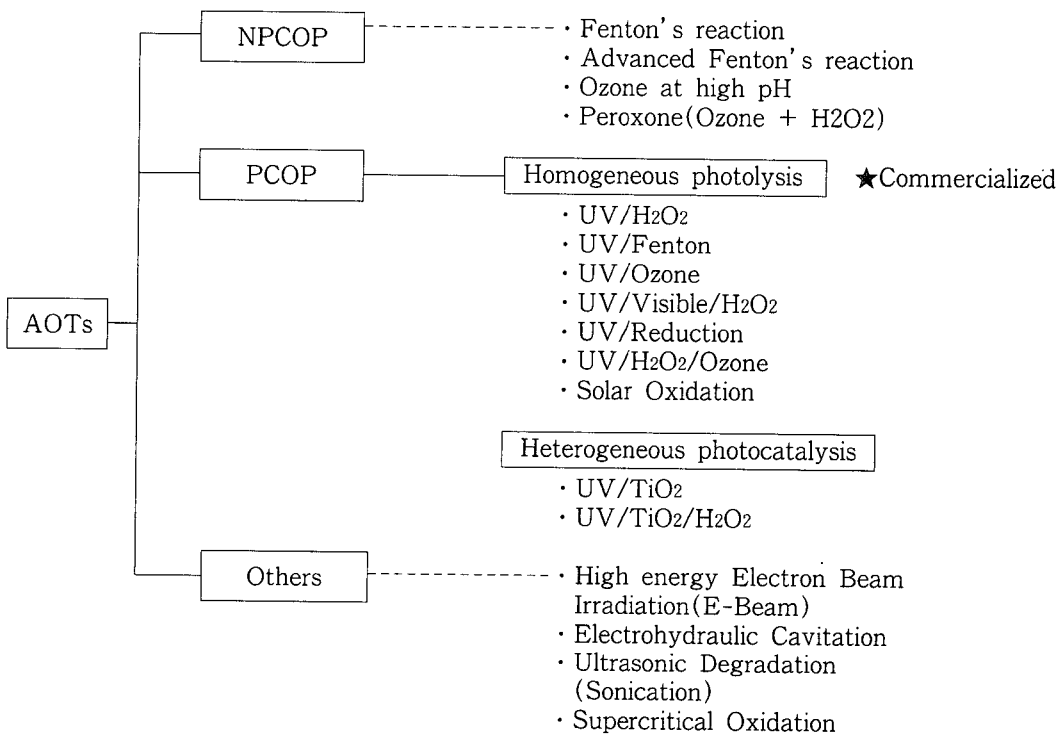
2.2.1 비광화학 산화공법(Non-Photochemical Oxidation Processes : NPCOP)

광에너지를 사용하지 않고 Hydroxyl Radical(\cdot OH)을 발생하는 방법으로서 널리 알려진 아래의 3

Table 1. Oxidation Potential of Oxidants

Relative Oxidation Power	Species	Oxidative Potential(volts)
2.23	Fluorine	3.03
2.06	Hydroxyl Radical	2.80
1.78	Atomic Oxygen	2.42
1.52	Ozone	2.07
1.31	Hydrogen Peroxide	1.78
1.25	Perhydroxyl Radical	1.70
1.24	Permanganate	1.68
1.17	Hypobromous Acid	1.59
1.15	Chlorine Dioxide	1.57
1.10	Hypobromous Acid	1.49
1.07	Hypoiodous Acid	1.45
1.00	Chlorine	1.36
0.88	Oxygen	1.20
0.80	Bromine	1.09
0.39	Iodine	0.54

Table 2. Classification of AOTs by methods for generating highly reactive radical intermediates(\cdot OH, etc.)



가지 방법과 현재 연구 개발 초기 단계에 있는 비교적 알려지지 않은 전기수력학 캐비테이션 (Electrohydraulic Cavitation)법, 초음파 분해 (Ultrasonic Degradation or Sonication)법, 초임계 산화(Supercritical Oxidation)법 등이 있다.

1) Fenton 산화법

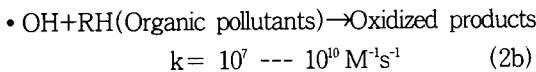
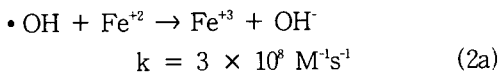
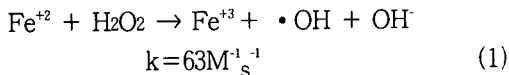
국내에서 동양화학에 의해 최초로 상업화 개발된 Fenton산화법은 현재 염색, 제지, 염료, 화학, 피혁폐수 등 약 50기가 설치되어 운전 중에 있다.

펜턴 산화공정은 과산화수소와 2가 철이온이 반응하여 발생한 OH라디칼의 강한 산화력을 폐수 내에 존재하는 난분해성 물질의 분해에 효과적으로 이용되고 있으나, 반응의 촉매로 사용되는 철에 의해 수산화물 형태의 슬러지가 다량으로 발생하는 단점이 있다.

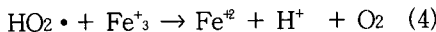
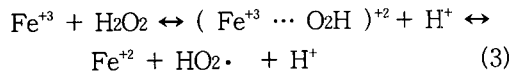
그러나, 기존 Fenton산화법의 단점을 개선하기 위해 동양화학이 수년간 연구하여 개발한 AFP (Advanced Fenton Process)공법은 슬러지의 발생량을 현저히 감소시키고, 약품 사용량을 크게 감소시킨 경제적인 수처리 시스템으로 현재 각종 산업폐수 처리에 적용되고 있다.

널리 알려진 Fenton 산화반응의 Mechanism은 다음과 같다.

* Fe(II)/H₂O₂ reagents :



* Fe(III)/H₂O₂ reagents :



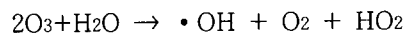
상기 Mechanism 중 2가 철이온/과산화수소와 3가

철이온/과산화수소의 유기물 산화 반응속도를 비교하여 보면 2가 철이온이 3가 철이온 보다 훨씬 빠르다. 이것은 과산화수소에 대한 Ferricion(3가 철이온)의 반응성이 낮기 때문이다.

최근에는 Fenton산화법의 처리 효율을 개선하기 위해 Fenton 산화법에 UV또는 Visible light를 추가한 공법을 실용화한 UV/Fenton 및 UV/Visible light / catalyed peroxide 시스템이 수처리에 널리 적용되고 있다. 이러한 공법을 "Photo-fenton Reaction"이라 부른다.

2)Ozon at high pH

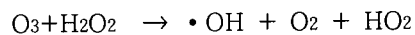
오존에 의한 OH라디칼 생성은 비교적 높은 pH(강알칼리성)영역에서 얻어진다. 그러나 OH라디칼 생성률이 비교적 낮아 경제적이기 못하다. 또한 오존은 일부 유기물과의 반응이 느리거나, 어떤 유기물과는 전혀 반응을 하지 않는 등 유기물과의 반응에서 선택적인 결점이 있으며, 특히 독성 가스로서 물에 대한 용해도가 제한적인 단점이 있다고 보고되고 있다. 경제적인 측면에서 오존발생기는 비교적 고가이며, 운전 측면에서는 오존 누출로 인한 작업자의 불평에 유의해야 하며, 건강과 작업 환경 관점에서 특별한 대책이 요구된다.



3)Ozone + Hydrogen peroxide(Peroxone법)

일반적으로 Ozone/H₂O₂ 혼합법을 PEROXONE법이라 부르며 오존 단독처리법을 개선시킨 공법이다.

상수중에 미량 함유된 독성 및 난분해성 유기 물질 제거에 비교적 효과적이거나, 여러가지 ion과 중간체 분자들(H⁺, HO₂⁺, O₃⁺, O₂⁺, HO₃, 등)과 함께 OH라디칼이 생성되어 UV/Oxidation를 이용한 AOT보다 OH라디칼 생성율이 낮고 반응속도가 느린 단점이 있다.



2.2.2 광화학 산화공법(Photochemical

Oxidation Processes:PCOP)

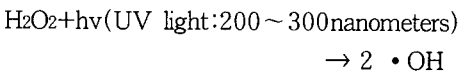
UV를 이용한 광화학 산화공법에 의한 수처리 기술을 엄격한 의미로 AOTs라 부른다. UV의 잇점은 유기물질을 직접 광분해(Direct Photolysis) 할 수 있으며, 슬러지가 발생하지 않고 2차 오염을 유발하지 않으며, OH라디칼을 발생시키는데 있어서 전기 소모량이 작고, 투자비가 적으며 시스템이 매우 Compact 하는 등 여러가지 장점이 있다.

1)균일계 광분해 산화 시스템(Homogeneous Photolysis : UV/H2O2)

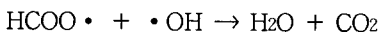
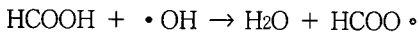
UV/Oxidation AOT 시스템 (UV/reduction, UV/fenton등의 Photo-Fenton Reaction포함)이라고 부르며 실용화된 유일한 기술이다. 미국 EPA의 인증된 기술(Proven Technologies)로서 미국, 캐나다 등에 현재 약 250기 이상이 설치되어 운전중에 있다.

반응 Mechanism은 아래와 같다.

* UV/H2O2 Process :



For the reaction of formic acid with UV/H2O2 :



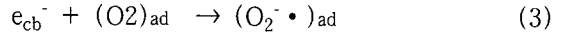
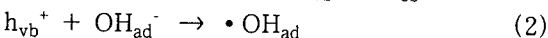
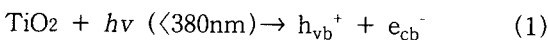
Quantum yield per $\cdot OH$ radical ; 1.0

Moles $\cdot OH$ per kWh ; 1.4

2)불균일계 광촉매 산화 시스템(Heterogeneous Photocatalysis : UV/TiO2)

아직까지 상업화 되었다는 보고는 없으나, 많은 학자에 의해 광촉매 산화시스템 연구가 활발히 진행중에 있다.

UV와 반도체 성질의 TiO2(anatase) 광촉매를 이용한 불균일계 AOT시스템으로서 그 반응 Mechanism은 아래와 같다.



where; hv : UV light

vb : valence band

cb : conduction band

ad : adsorbed

h_{vb}^+ :mobile hole in the valence band

e_{cb}^- :mobile electron in the conduction band

Quantum yield per $\cdot OH$ radical : 0.04

Moles $\cdot OH$ per kWh : 0.086

반도체 성질의 TiO2(anatase)를 수중에 현탁 (Suspension)시키거나, Glass fiber matrix같은 Support상에 고정시켜 380nm이하의 UV를 조사하면, TiO2광촉매 입자 표면상에 OH라디칼을 생성한다. 즉, 상기(1), (2), (3)식과 같이 380nm이하의 Photon을 흡수하면, 광촉매는 여기상태(exited state)가 되어 자신이 지니고 있는 전자들로 가득채워져 있는 valence band로부터 전자가 비워있는 conduction band로 전자(electron)가 이동하여 valence band에는 mobile hole(h_{vb}^+)이 생기고, conduction band에는 mobile electron(e_{cb}^-)이 생성되어 광촉매 표면에는 hole-electron쌍이 생성된다. 이들 charge carriers는(2),(3)식과 같이 반응전에 광촉매 표면에 갇혀(trapped)있게 된다. Mobile hole은 자신의 표면에 흡착된 물분자의 hydroxyl ion(OH_{ad}^-)와 반응하여 OH라디칼($\cdot OH_{ad}$)을 발생시킨다. 이렇게 생성된 OH라디칼은 또한 촉매 입자 표면에 흡착된 오염 유기 물질과 반응하여 이들을 분해시킨다.

그러나, 불행히도 상기(4)식이 항상 일어나기 때문에 OH radical발생의 quantum yield가 UV/Oxidation AOT의 1.0보다 아주 작은 0.04에 불과하는 커다란 문제점이 있다고 보고되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 개선하기 위해 UV/TiO2 + H2O2 시스템으로 연구 방향을 전환하고 있으나, 현재까지 $\cdot OH$ quantum yield를 0.22까지 끌어 올린 수준이며 TiO2의 물질전달(mass transfer)문제가 여전히 남아 있다.

2.2.3 High Energy Electron-Beam Irradiation :E-beam

최근 미국, 러시아 등에서 고에너지 전자빔(E-Beam)을 이용한 폐수처리 기술 개발 연구가 활발히 진행 중에 있다.

고전압 전자가속기(high voltage electron accelerator)에 의해 만들어 지는 전자빔을 유기 오염물질수용액에 조사(irradiate)시키면 물분자들은 다음과 같이 여러가지 반응성 radical(·OH등)과 수화된 전자(hydrated electron) 및 수소 원자로 분해되며 이들 라디칼이 유기 오염물질과 반응하여 이들을 산화 분해 시킨다.

$H_2O \rightarrow e_{aq}^- + H \cdot + \cdot OH + H_2 + H_2O_2 + H^+$
단위 시간당 발생하는 전자의 수는 beam current에 직비례 하며 전자빔에 의한 ·OH radical 생성 G값

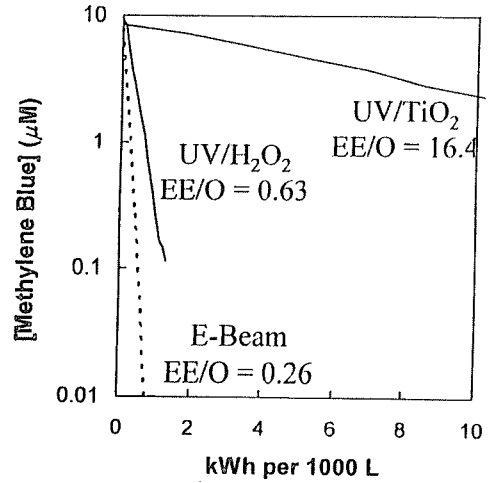
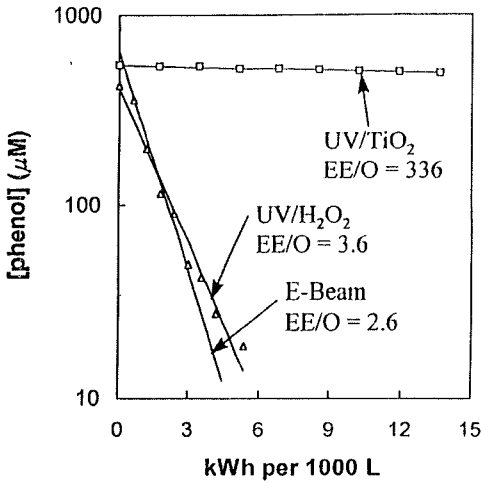
은 100eV 전자 에너지 당 2.7로 알려지고 있다. 즉, 1.0MeV 전자는 약 $2.7 \times 10^4 \cdot OH$ radical을 발생시킬 수 있다. 또한 E-beam시스템에서 kWh 당 약 1.0Moles ·OH를 발생시킨다고 알려지고 있다. (UV/Oxidation AOT : kWh당 약 1.4Moles ·OH임).

3. 요약

광화학 산화 공법의 균일계(Homogeneous) UV/H₂O₂, 불균일계(Heterogeneous) UV/TiO₂ 시스템 및 전자빔(Electron Beam)시스템의 대표적 3가지 AOT에 대한 특성을 Table 3 에 요약하였으며, 폐수용액 중의 Phenol 과 Methylen Blue에 대한 이들의 성능을 실증한 실험 Data를 그림에 나타내었다. 표와 그림에서 보는 바와 같이, kWh당 OH 라디칼 발생 Mole수는 UV/H₂O(1.4mole), E-beam(1.0mole)은 비슷한 반면, UV/TiO₂(0.08

Table 3. Summary of the Characteristic of the Three AOTs considered

Characteristic	UV/H ₂ O ₂ Homogeneous Process	UV/TiO ₂ Heterogeneous Process	Electron beam process
Wavelength Range	200 - 300 nm	< 385 nm	NA
Quantum yield per ·OH radical	1.0	0.04	NA
Moles ·OH per kWh	1.4	0.086	1.0
Dependence of quantum yield on light intensity	Independent	Decreases as the square root of the light intensity	NA
Requires added chemicals?	Yes-H ₂ O ₂ at > 250ppm	No, but quantum yield increased by addition of H ₂ O ₂	NO
Is there a mass-transfer problem?	Not usually; however, the reactor must be designed to have good radial mixing	Yes, particularly with immobilized catalysts.	NO
EE/O(kWh/order/m ³)	<3 for most pollutants	>50 for most pollutants	< 3 for most pollutants
Any separation required after treatment ?	No	Yes, if a suspension of TiO ₂ is used	NO
Capital cost ?	Moderate	Moderate	High
Commercially Installed Systems	>200	2(?)	(?)



6mole)는 매우 낮은 수준이며, 폐수 1,000L중에 함유된 Phenol과 Methylene Blue 제거 실험에서도 OH라디칼 발생 mole 실험과 거의 같은 결과를 가져왔다.

경제성의 투자비 측면에서는 UV/H₂O₂ 시스템과 UV/TiO₂ 시스템은 비슷한 반면, 전자가속기를 이용하는 E-beam 시스템은 매우 고가로 알려지고 있다.

4. UV/Oxidation AOT 소개

상기에서 살펴 본 바와 같이 UV/Oxidation AOT를 제외한 다른 여러가지 AOTs는 현재 기초 연구 단계 내지는 상업화 전단계인 Pilot 실험 단계로서 아직까지 실용화되지 않았기 때문에, 실용화 되고 경제성(투자비 및 운전비용) 측면에서 가장 유리하며 미국EPA로부터 검증받은 기술(Proven technology)인 UV/Oxidation AOT에 대해 소개하고자 한다.

4.1 설계 및 성능 Factors

UV/Oxidation AOT의 설계는 일반적인 수처리 시스템의 설계와 마찬가지로 처리하고자 하는 폐수의 특성, 오염물질의 종류와 원수의 농도 및 최종방류수의 목표치에 따라 시스템의 성능, 운전조건, 경제성을

고려하여 최적의 설계를 하여야 한다. 시스템의 성능 및 운전비용에 영향을 받는 주요인자는 다음과 같다.

- * 오염된 수질의 특성 : 오염물질의 종류 및 농도, 폐수의 탁도, 용존 무기물질의 형태 및 농도.
- * 설계 및 운전 조건 : UV Dose 및 H₂O₂ 주입량, pH 및 온도, Mixing 효율, 촉매의 종류 및 사용량.

4.1.1 UV Dose

UV Dose는 UV/Oxidation 시스템을 설계하는 인자로서, 폐수 1m³를 처리하는데 요구되는 UV Lamp power(kWh)의 크기를 뜻한다. 반응기 내부에 석영관 집(Quartz sleeve)이 있으며 이 속에 고강도의 UV lamp가 장착되어 있다. UV Dose는 실험에 의해 아래와 같이 계산할 수 있다.

- * UV Dose(Batch) =
Lamp size(kW) × Times(Hrs) / Volume(m³)
- * UV Dose(Flowthrough) =
Lamp size(kW) / Flow Rate(m³/hr)

4.1.2 Electrical Energy per Order(EE/O)

EE/O는 여러가지 AOT의 처리효율을 비교하거나, 시스템을 Scale-up할 때 사용되는 설계 Parameter로서, 폐수 1m³중에 함유된 어떤 주어진 유기물질을 90%산화, 파괴(예 : 100ppm에서 10ppm으로 감소)

특집 - 2

시키는데 필요한 전기에너지(kWh/m³/order)를 말한다.

$$\bullet \text{ EE/O} = \text{UV Dose} / \log(C_i/C_f) = P \times T \times 1000 / V \times 60 \times \log(C_i/C_f)$$

여기서 : P=Lamp power(kW), T=Irradiation time(min), V=Total volume(L)

C_i=Initial concentration,

C_f=Final concentration

EE/O가 낮을수록 전기에너지가 적으며 처리효율도 증가된다. Table 4에 여러가지 유기오염물질에 대한 EE/O를 나타내었다.

4.2 처리시스템 종류 및 특성

Table 5에 Process Flow Schematic을, Table 6에 처리시스템의 종류를 나타내었다. UV/Oxidation AOT의 특성을 요약하면 다음과 같다.

- * 미국 EPA 및 OSHA로부터 검증된 기술이다.
- * 초고속의 반응시간(2분 이내)으로 독성 및 난분해성 유기오염 물질을 완전히 산화, 파괴시킨다.
- * 2차적인 공해문제를 야기시키지 않는다.
- * 활성탄 흡착법 및 Air stripping으로 제거할 수 없는 오염물질을 파괴시킨다.

* 완전자동으로 운전하며, Lamp cleaning 시스템을 갖춘 시스템이다.

* 설치면적이 적은 Skid-mounted의 Compact 한 시스템이다.

* 다른 수처리공정(Bio-system, GAC 등)과 연결하여 사용할 시 운전 비용의 절감과 처리 효율을 향상 시킬 수 있다.

Table 4. Typical EE/Os for Contaminant Destruction

Compound	EE/O(kWh/100 USgal/order)
1,4-Dioxane	2 - 6
Atrazine	10 - 30
Benzene	2 - 5
Chlorobenzene	5
Chloroform	15*
DCA	15*
DCE	2 - 5
Freon	10*
Iron Cyanide	10 - 40
NDMA	2 - 5
PCE	2 - 8
PCP	5 - 10
Phenol	5
TCE	2 - 4
Toluene	2 - 5
Xylene	2 - 5
TCA	15*
TNT	12
Vinyl Chloride	2 - 3

* Reduction catalyst required

Table 5. UV/Oxidation AOT
Typical Process Flow Schematic

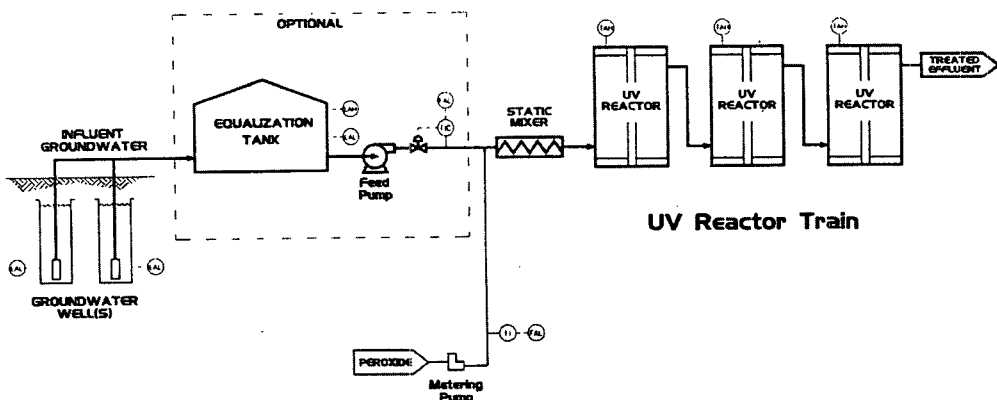


Table 6. Summary of UV Enhanced Treatment Processes

CCOT Process Tradename	Type of Treatment	Typical Contaminants
Rayox [®]	Direct UV Photolysis	NDMA
Rayox [®] / perox - pure [™]	UV catalyzed peroxide	TCE, PCE, vinyl chloride, BTEX, 1,4-dioxane
Rayox [®] -F(patented)	UV and Iron catalyzed peroxide(UV/Fenton)	aromatics and phenols
Rayox [®] -T (patent pending, not discussed in chapter 6)	Catalytically enhanced peroxide	aromatics and chloroalkenes in high COD waters
Rayox [®] -A(patented)	UV and Visible light catalyzed peroxide	aromatics, ketones, ethers, chloroalkenes and alkanes, TOC in waters with high background UV absorbance
Rayox [®] -R(patented)	Ultraviolet Reduction	TCA, DCA, chloroform, carbon Tetrachloride, dichloromethane
Rayox [®] -O	UV/Ozone	TNT, color removal, PCP

『실무환경』 투고(投稿) 안내

“환경보전”지는 환경관계자들에게 유익한 정보를 제공하기 위해 열심히 노력하고 있습니다. 본지는 환경업무에 종사하는 실무자 여러분에게 보다 유익한 정보를 제공하고자 『실무환경』란을 신설하였습니다. 독자 여러분들과 회원사 여러분들께서는 실무에 도움이 될 수 있는 환경기술 및 사례, 그밖에 관련내용들로 집필하여 적극적인 투고(投稿)를 바랍니다. 특히 환경관리 및 방지사설에 있어서 현장(사업장 등)에서 꼭 필요한 기술 및 성공사례, 친화기업 지정 사례(ISO-9000, 14000인증 획득 사례) 등으로 동종의 업종에서 종사하는 환경관련인들과의 정보교류의 장이 될 수 있도록 적극적인 참여를 부탁드립니다.

— 아 래 —

- ◆ 제 목 : 제한없음
- ◆ 분 량 : 워드 80컬럼×24줄 6매 내외(200자원고지 45매)
- ◆ 마 감 : 매달 20일
- ◆ 참 고 :
 - 원고는 원본과 플로피 디스켓 저장본과 함께 우편으로 보내주시면 됩니다.
 - 컴퓨터 통신 e-mail를 통해 보내주실 경우,
 - ◁ ID : 하이텔 - KEPA, 천리안 - DKEPA
 - ◁ Internet e-mail : KEPA@hitel.kol.co.kr
 - 원고와 관련된 참고사진과 집필자의 사진, 약력, 주민등록번호, 주소 및 전화번호를 원고와 함께 보내 주시기 바랍니다.
- ◆ 보내주실 곳
 (130-035)서울 동대문구 답십리 5동 497-66 서울상공회의소 동부지소빌딩 환경보전협회 홍보부
 Tel : 02-216-3882, 02-249-5265/6 Fax : 02-249-5267
- ※ 채택된 원고에 대해서는 소정의 원고료와 “환경보전”지를 보내 드립니다.