

초음파를 이용한 난분해성 유해폐수물질 처리기술 개발

(Treatment of nondegradable substances in wastewater by ultrasound)

연구기관:한국기계연구원, 참여기업:자연건설(주), (주)일산썬텍

기술개발요약

초음파에 의한 난분해성 유해폐수물질처리효과는 실험실차원에서는 이미 확인된 단계이며, 본연구에서는 초음파를 이용하여 일일처리능력 1.0톤/unit 용량의 산업폐수처리공정 개발을 목표로 하고 있다. 연구의 주요내용은 크게 초음파트랜스듀서자체의 출력향상과 초음파처리시스템처리효율 개선으로 나눌 수 있으며, 또한 제작된 처리시스템에 의한 적정 폐수처리조건과 미생물처리와의 조합공정 조건을 도출하는 것이 중요하다. 폐수처리의 성능향상을 위해서는 초음파출력향상이 우선적으로 중요하며 이를 위해서는 고효율초음파트랜스듀서 개발이 필수적으로 요구된다. 처리시스템의 성능향상과 관련하여 처리조 구조와 초음파트랜스듀서 설치위치 선정에 따른 처리조내부의 음장형성에 대한 고려가 요구된다. 1차년도에는 개발된 초음파처리조로 인공시료(벤젠, 페놀 등)에 대해 성능실험한 결과 벤젠의 경우 95% 이상의 높은 처리효과를 나타냈다. 현재 현장시료에대한 미생물처리와의 조합공정처리기술과 관련된 연구가 수행 중에 있다.

1. 서 론

초음파를 물에 조사하면 물속에 고온고압의 캐버티가 생성되어 수증기를 흡수하며 캐버티가 붕괴될 때 형성되는 초고온·고압의 조건에서 수증기가 분해되어 라디칼이 생성된다. 또한 캐버티에 흡수된 다른 유기물들은 순식간에 연소하여 탄산가스가 된다. 즉, 물에 초음파를 조사하면 아초산이온(NO_2^-)이 생성되고 이어서 초산이온(NO_3^-)이 생성된다. 이것은 물에 용해된 질소의 연소반응에 의한 것으로 물속에 수천도의 반응장이 존재하고 있음을 나타낸다. 초음파 조사에 의해 외관은 상온이지만 미소영역에서 $5,000^\circ\text{C}$, 1,000기압의 극히 특수한 초임계반응장이 형성되며 이것을 이용하여 유해화학물질의 분해가 가능하다. 여기서 캐버티의 지속시간을 μs 라 하면, 냉각속도가

$5 \times 10^9^\circ\text{C/s}$ 로 되어 다른 초급랭법과 비교하더라도 극히 빠른 특징이 있다.

현재, 수백만을 넘는 화학물질들이 환경중에 방출되고 있고, 이들은 대기중에서는 거의 태양광이나 OH 라디칼에 의해 분해되고, 액상에서는 미생물에 의해 분해되고 있다. 미생물에 의한 난분해성 폐수의 선택적 처리를 위한 연구도 활발히 진행중에 있으나 이러한 방법에 의한 폐수처리는 전처리단계에서 미생물처리에 적합하도록 수 십배로 원폐수를 희석하거나, pH와 온도 등 여러 가지 반응조건에 대한 고려가 요구되고 이를 위한 부가설비가 요구되는 문제가 있다.

환경오염물질의 분해기술로서는 미량이라도 다이옥신 등의 독성, 발암성, 변이원성물질을 만들지 않는 프로세스, 에너지를 그다지 소비하지 않는 프로세스, 오염물질의 수송이 필요없고, 또 환경중에 배출되어

확산하지 않도록 배출발생원에 가까운 장소에서의 처리가 가능한 프로세스가 요구된다.

따라서, 상기의 이유로 2차 오염의 위험이 없는 초음파를 이용한 난분해성 유해폐수 처리기술의 확보가 시급히 요구되고 있다. 초음파에 의한 분해처리 특성을 살펴보면 boiling point가 낮고, 소수성인 폐수성분은 cavitation 근방의 높은 온도(2000℃)에 의해 기화된 후, cavitation 내부로 흡입되어 초임계조건(5000℃, 1000기압)에 의해 연소가 되므로 분해속도가 빠르다. boiling point가 높고, 친수성인 폐수성분은 cavitation 외부의 라디칼(OH 등)에 의해 산화되기 때문에 분해속도가 조금 떨어지며 이런 특성을 갖는 물질은 고주파수처리가 요구된다. 본연구에서는 기존의 연구결과를 토대로 초음파폐수처리의 실용화를 위한 scale-up 기술을 중심으로 연구를 수행하고 있으며, 작년에 수행한 1차년도 연구결과를 중심으로 소개하고자 한다.

2. 연구방법

이제까지의 연구결과들은 모두 실험실규모의 결과들로서 초음파처리를 대용량으로 실현하는데는 초음파 출력의 한계로 인하여 어려움이 있어왔다. 이를 해결하기 위한 연구가 세계적으로 치열한 경쟁속에 전개되어 왔는데, 최근 외국에서 출력을 대폭 증강시킨 초음파 발생장치가 개발되어 난분해성 유해폐수처리분야와 같은 초음파의 동력적 응용분야에 획기적인 응용이 기대되고 있다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 초음파출력 향상기술을 독자적으로 개발하고 이를 기반으로하여 처리시스템을 scale-up할 수 있는 시스템기술을 개발함으로써 초음파를 이용한 난분해성 유해폐기물질 처리기술의 실용화에 기여코자 한다.

3. 연구개발결과

3.1 초음파출력 향상기술개발

- 고출력이라 함은 한개 초음파 unit 당의 초음파출력이 높은 것을 말하며, 초음파출력은 편의상 초음파트랜스듀서의 정격 입력파워로 나타내고 있음.
- 초음파를 이용한 폐수처리에 있어서는 처리효과가 초음파출력에 비례하게 되므로 보다 더 강력한 초음파를 발생시키는 것이 핵심기술임.
- 그러나 기존의 Langevin type은 통상 정격입력과 파워가 50W 정도에 불과하며, 이것을 여러개 조합하여 immersible type으로도 사용해오고 있으나 부착거리, 설치조건에 따라 초음파출력이 변화하고 장시간 사용시 표면부식문제 등이 야기됨.
- 따라서 정격입력과 파워가 1,000W/unit 급의 고출력인 동시에 상기의 문제들을 해결할 수 있는 고출력 초음파발생장치의 개발이 필요하게 됨.
- 개발방법으로는 외국의 commercial 제품을 분석하고 거기에 기초하여 초음파트랜스듀서 FEM 해석 및 설계과정을 거쳐서 시제품 4 set를 제작하였으며, 시제품은 본 1차년도 연구의 폐수처리실험에 응용하였음.
- 고출력트랜스듀서와 관련하여 주관연구기관에서는 다음의 2가지 type을 국내외에 특허출원 하였음.

- power ultrasonic transducer (출원 98.12.)
- wing type ultrasonic transducer (출원 99.8)

3.2 scale-up 연구용 실험장치 설계 · 제작

- 100 l 규모의 batch식 처리조 내부에 본 연구에서 개발한 고출력 초음파발생장치와 기존의 Langevin type으로 구성된 immersible type 초음파발생장치

- 를 동시에 사용하여 각각의 특징을 살리도록 설계·제작함
- 초음파처리효과는 처리수의 온도가 상승함에 따라 저하되므로 처리수를 냉각하기 위해 펌프를 이용하여 순환시키고, 열교환기를 이용하여 냉각시키도록함
- 순환시키는 중간에 flow type 초음파처리조를 이용하여 처리조 외부에서 한번 더 초음파 처리를 할 수 있도록 함
- 또한 aeration을 위해 blower를 설치하고 DO와 pH 계측센서를 설치하여 monitoring 할 수 있도록 함
- 처리계통도는 그림 1과 같음.

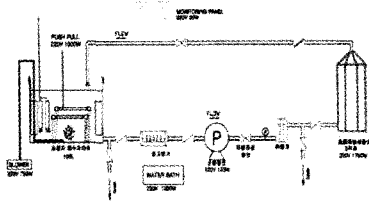


그림 1. 처리 계통도

- 본 연구에서는 에너지밀도에 따른 실험 등이 가능하도록 다음과 같은 3종의 처리조를 제작하였음.
 - 100 ℓ 처리조 (아크릴제, 고출력과 immersible type 초음파발생장치 병용)(그림 2)
 - 10 ℓ 처리조 (아크릴제, 고출력과 immersible type 초음파발생장치 병용/ 기초실험용)
 - 10 ℓ 처리조 (SUS제, 고출력 초음파발생장치 전용/ 기초실험용)

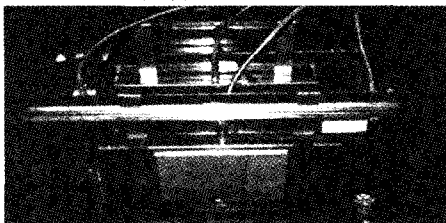


그림 2. 100 ℓ 처리조(아크릴, 5.6kW)

3.3 폐수처리실험

3.3.1 인공시료실험 (벤젠+증류수처리)

3.3.1.1 처리효율

- 시료는 증류수에 순수한 벤젠을 혼합시켜서 벤젠 수용액을 만듦.
- 실험장치는 100 ℓ 처리조를 이용함.
- 초음파발생을 위한 입력파워는 총 5.6kW 중 64% 정도인 3.6kW만 사용하여 실험함. 따라서 에너지 밀도는 0.036W/ml 정도임.
- 벤젠의 초기농도는 94.3ppm, pH는 6.8로 하고, 온도는 약 40℃로 유지하였으며, blower를 이용하여 aeration함.
- 1시간 처리효율은 95% 이상이며, 실험결과를 다음 그림 3에 나타내었음.
- 시료의 농도는 GC를 이용하여 측정하였으며 GC peak에서 환산된 농도로부터 처리효율을 산출하였고, 여기서 초기농도는 t 시간후의 농도를 나타내며 그림 3에 시간에 따른 처리효율을 표시하였음.

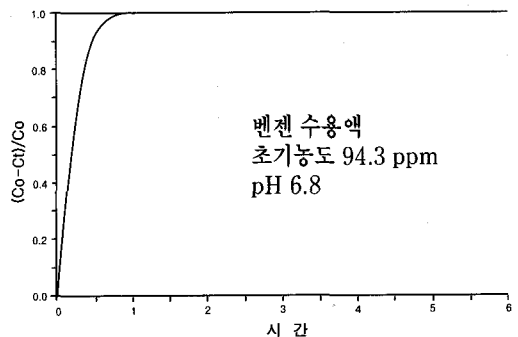


그림 3. 초음파를 이용한 벤젠 처리효율

3.3.1.2 초기농도의 영향

- 실험장치는 100 ℓ 처리조를 이용함

- 초음파발생을 위한 입력파워도 전술한 바와같이 64% 정도만 사용함.
- 초기농도를 50.7 ppm, 304.3 ppm 변화시켜서 실험함.
- pH는 6.8, 온도는 약 40°C로 유지하고, aeration은 하지않음.
- 실험결과, 상기 2가지 초기농도에서는 거의 같은 처리효율을 나타내었으며 그 결과는 그림 4와 같음.

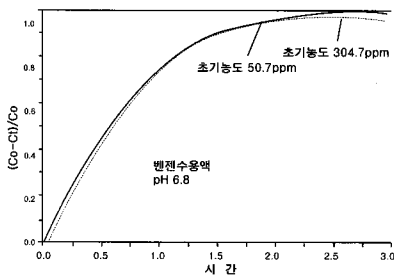


그림 4. 초기농도의 영향

3.3.1.3 pH의 영향

- 실험장치 및 입력파워는 전과 동일하게 함
- pH의 영향을 알아보기 위해 pH buffer 용액을 이용하여 pH 4와 pH 9로 조절하여 실험함.
- 실험결과 pH 4와 pH 9 사이에는 처리효율에 큰 차이가 없는 것으로 나타났으며 그 결과는 그림 5와 같음.

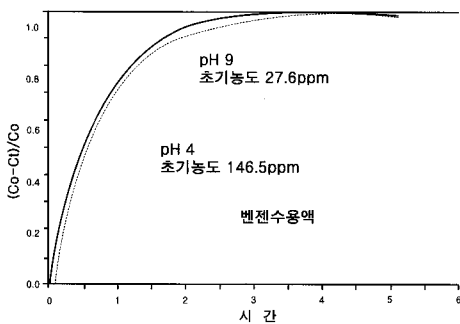


그림 5. pH의 영향

3.3.2 인공시료실험 (페놀+증류수처리)

- 페놀의 처리효과를 알아보기 위해 증류수에 페놀을 혼합시킨 페놀수용액을 만들어 시료로 사용함.
- 초음파실험장치는 이제까지의 25~40kHz 저주파형 대신에 350kHz, 150W의 고주파수 Clean bath형을 사용.
- 에너지밀도는 0.1W/ml 임.
- 초기농도는 979.7 ppm으로 하였고, bath 내의 온도를 26~28°C로 유지하였으며, 산기장치를 이용하여 aeration함.
- 6시간 처리후의 처리효율은 그림 6과 같이 약 41% 정도로 나타났으며, 이와 같이 처리효율이 비교적 낮게 나타난 것은 초음파감쇠가 많이 발생하는 Clean bath형의 실험장치의 사용과 에너지 밀도가 낮은 것이 주요원인으로 분석되고 있으며, 처리효과를 개선하기위해 처리조내에 직접투입하여 사용할 수 있는 200kHz 대역의 front matched - air backing type에 대한 연구가 현재 진행중임.

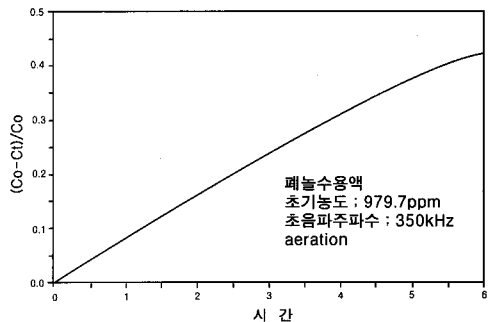


그림 6. 초음파를 이용한 페놀처리효율

3.3.3 실험수실험 및 생분해성 검토

3.3.3.1 나주 LG화학 현장시료(EPA) 특성분석

- 화학물질명 : 2-ETHYL 3-PROPYL ACROLEIN

- 분자식 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}-\text{CHO}$



- 비등점 : 130 ~ 140°C
- 분자량 : 126.19
- 상대밀도 : 액체(물=1.0) - 0.848
- 원래 소수성이지만 온도에 따라 친수성

3.3.3.2 EPA 원수 저주파수 실험 및 생분해성검토

- 주파수 : 20kHz, 25kHz, 40kHz
- 초음파처리조 : 10 l
- 음향강도 : 0.44 W/ml
- 실험결과
- 저주파초음파처리 2시간 후 미생물처리시 67시간에서 미생물단독처리시예비해 COD 저감비율이 약 1.6배 상승
- 초음파+미생물처리 공정에 의한 폐수처리효과

시료	미생물처리시간	미생물처리시간						
		1시간	10시간	17시간	33시간	41시간	58시간	67시간
원수	COD	57.9	51.5	46.9	52.4	48.5	46.2	43.1
	TOC	15	8.4	8	4.9	4.7	3.7	2.6
2시간 초음파처리	COD	57.8	59.7	54.5	45.7	49	37.3	26.5
	TOC	11.2	7.5	7.2	5.2	6.1	1.6	0

- 원수와 처리수(2시간 초음파처리)의 미생물처리에 대한 COD 변화(그림7)

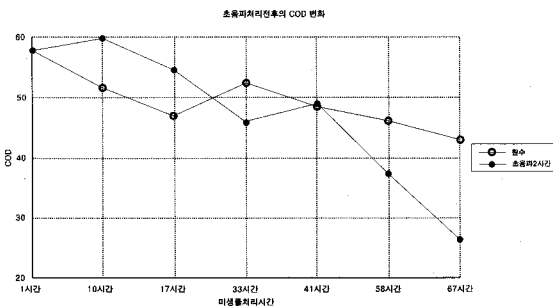


그림 7. 미생물처리에 따른 COD 변화

3.4 scale-up 시스템 설계인자 도출

지금까지의 연구결과를 토대로하여 scale-up 시스템의 설계에 필요한 요소들을 정리하면 다음과 같음.

3.4.1 음향강도유지를 위한 고출력초음파발생장치

- 기초실험에서 구현한 초음파처리효율을 scale-up 시스템에서도 확보하기 위해서는 음향강도를 그대로 유지되도록 하는 것이 관건임. 그러기 위해서는 보다 많은 초음파발생장치를 사용해야 하지만, 이렇게 되면 초음파처리방법의 경제성이 악화되므로 unit당 보다 더 강력한 초음파를 발생시키는 염가의 고출력 초음파발생장치가 필요하게 됨.
- 본 연구를 통하여 고출력 초음파발생장치를 개발하였으며, 2차년도에는 좀더 보완해 나갈 예정임.

3.4.2 강력한 음장을 형성하기 위한 시스템기술

- 동일한 개수의 초음파발생장치를 가지고도 좀더 강력한 음장을 형성할 수 있으며, 이를 위해서는 초음파의 위상에 따른 반사강도와, 반사경로 등을 고려하여

- 처리조를 설계하고
- 기존 type의 트랜스듀서와 고출력트랜스듀서의 적당한 배열과 설치가 되도록 시스템기술이 적용되어야함

3.4.3 생물학적 처리와의 연계

- 초음파 단독으로 처리하는 경우의 처리시간을 단축하기 위해 생물학적 처리방법과 연계하는 방안이 바람직한 것으로 보이며, 그 연계효과가 연구결과로서 어느 정도 확인된 단계이기 때문에 2차년도 연구수행에 반영하고 있음.

4. 기술개발 효과 및 적용분야

4.1 기술개발효과

- 고효율 초음파발생기술확보로 강력초음파 응용분야의 시장확대 기대
- scale-up 처리시스템 개발의 기반조성으로 실용화 연구를 진일보

4.2 적용분야

- 반도체 등의 미세정밀세척
- 초음파에너지에 의한 화학반응촉진
- 균일한 입자크기를 갖는 파우더 제조
- 유기화학제조분야의 고도폐수처리에 우선 활용

5. 결론 및 향후 전망

- 초음파는 특히 VOC(벤젠 등) 처리에 우수한 효과를 나타냄.
- 벤젠에 대한 1시간 처리효율은 95% 이상임.
- 실험결과는 pH 값에 큰 영향을 받지 않음.
- 현재 에너지밀도가 높고 처리조내에 직접투입이

가능한 200kHz 대역의 front matched - air backing type을 개발중이며, 이를 이용하면 non-volatile의 분해율도 개선이 기대됨.

- 초음파 단독처리시의 처리비용을 절감하기 위하여 초음파와 생물학적처리를 병행하는 연구를 수행중이며, 현장폐수에 대한 1차 실험결과 병행처리를 함으로써 약 1.6배의 COD 저감 효과를 얻었으며, 최적화 실험과정을 통하여 새로운 처리공법으로 발전시키고자 함.

참여기업소개

기업명	자연건설(주)	대표자	장재필
주소	광주광역시 남구 주월1동 1287-25	연락처	062) 663-8052
설립년월일	1998. 08. 01	주관업종	환경처리설비
기술보유현황		주요생산제품	
환경처리설비설계·제작		토목건축, 환경관련엔지니어링	
홈페이지			

기업명	(주)인산전텍	대표자	이재길
주소	경기도 군포시 당정동 357	연락처	(031) 458-2171
설립년월일	1990. 09. 10.	주관업종	초음파응용기기
기술보유현황		주요생산제품	
환경처리설비설계·제작		초음파진동자, 초음파세척기	
홈페이지			

제63회 환경 관리 기술사 합격자 명단

- 대기관리(3명) : 김종호, 서영민, 이용기
- 수질관리(5명) : 김용한, 김정호, 전건, 정인호, 최원덕
- 폐기물처리(3명) : 오윤관, 정진남, 허명준
- 소음진동 (2명) : 남경훈, 박영철

합격을 진심으로 축하 드립니다.