

## 방사성 세탁폐액내 세제제거를 위한 오존/UV/과산화수소 공정연구

### A Study of O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Process for Detergent Removal from Laundry Radwaste

김 종 빈, 박 종 길, 박 세 문, 이 명 찬

한국원자력환경기술원  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

방사성세탁폐액 처리를 위한 주 공정인 역삼투막에서의 주요 막오염을 유발하는 세제를 제거할 수 있는, 전처리 공정 선정연구의 일환으로 파일럿트 규모의 오존/UV/과산화수소 공정을 사용하였으며, 본 공정을 이용함에 있어 세제제거를 위한 오존의 적정 투입량 결정, 분해하려는 세제와 오존의 최적 접촉시간의 결정 그리고 첨가되는 과산화수소의 최적 주입량, 초기폐액의 pH농도 결정 등의 최적공정 변수도출 결과를 기술하였다.

#### ABSTRACT

To develop a pre-treatment technique for prevention fouling of reverse osmosis membrane which can be a main treatment process for liquid laundry radwaste, O<sub>3</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process was studied for detergent removal using a simulated liquid waste. The pilot scale of the process was designed and tested. This paper described the result of optimum parameters yielded from the test using this process. The parameters included the optimum ozone injection dose, the contact time between detergent and ozone, the optimum concentration of hydrogen peroxide and pH of the initial simulated solution.

#### 1 서론

원자력 발전소에서 발생하는 처리 대상 세탁폐액은 소량의 방사성물질과 함께 피복성분인 셀룰로오스, 먼지, 유분 등 많은 불용성 입자를 함유하고 있으며 특히, 세탁시 사용한 세제 성분 때문에 그 처리가 기술적으로 상당히 어렵고 여과, 흡착, 이온교환으로 처리할 경우 다량의 2차 폐기물을 발생시키는 문제를 안고 있다. 역삼투막법은 처리수의 일반적인 정화에는 뛰어난 능력을 갖고 있으나 세제를 함유하고있는 폐액을 처리할 경우, 농축도가 증가함에 따라서 세제 성분으로 인한 막의 농도분극이 발생하여 막오염이 심각하게되어 배제율이 저하될 뿐 아니라 처리 유량이 감소되게 된다. 따라서 "역삼투막을 이용한 액체방사물 처리기술 개발"을 위해서 전처리를 통한 방사성폐액내의 세제 제거기술 개발의 중요성이 강조되고 있다[1].

방사성폐액내 존재하는 유기물의 종류인 세제의 분해를 위하여 일반적인 화학산화법, 즉 Potassium permanganate, chlorine, chlorine dioxide 또한 황산구리 같은 촉매와 함께 과산화수소(Fenton 산화)등을 사용할 수 있으나 이러한 공정은 폐액처리 후 철이온 슬러지 및 염화유기물이 생성되는 단점을 갖고 있다[2]. W.H. Galze[3]에 의하여 정의된 대표적 고급산화법은 반응성이 높은 라디칼 중간생성물, 특히 수산화라디칼(OH·) 생성과 관련된 상온에서의 공정으로서 이 라디칼이 폐액내의 유기물을 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 혹은 무해한 중간물질로 분해시키는, 오존의 촉매에 의한 분해, 오존

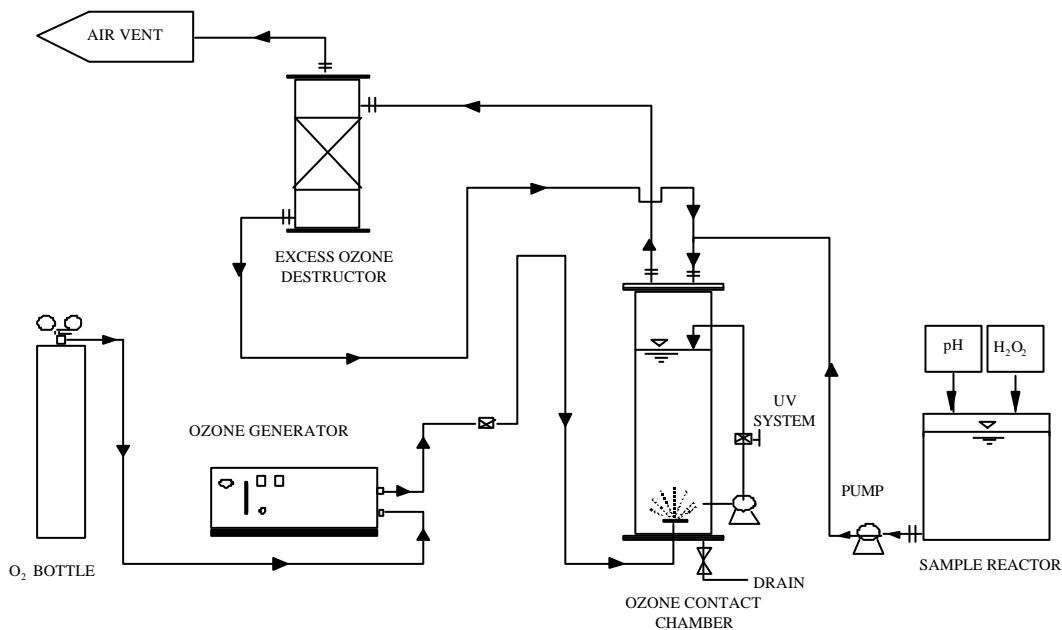
/과산화수소 공정, UV에 의한 과산화수소의 광분해법 등을 꼽을 수 있으며 이러한 공정들은 근래에 들어 지하수, 산업폐수 및 매립지 침출수 등의 폐액의 유기물 분해에 적용사례가 점차 늘고 있다 [4,5,6,7]. 오존분자의 분해로부터 파생되는 라디칼에 의한 유기물의 간접산화일 경우, 이러한 라디칼은 특정 UV의 파장에서 오존의 여기로부터 [8,9], 높은 pH에서의 오존의 분해로부터 [10] 또는 오존/과산화수소의 반응으로부터 [11] 생성될 수 있다.

방사성세탁폐액 처리를 위한 주 공정인 역삼투막에서의 주요 막오염을 유발하는 세제를 제거할 수 있는, 전처리 공정 선정연구의 일환으로 오존/UV/과산화수소 공정을 사용하였으며 본 고에서는 이들 공정을 사용함에 있어 세제제거를 위한 오존의 적정 투입량 결정, 분해하려는 세제와 오존의 최적 접촉시간의 결정 그리고 첨가되는 과산화수소의 최적 투입량, 초기폐액의 pH농도 결정 등의 최적공정 변수도출 결과를 기술하였다.

## II. 실험재료 및 방법

오존/UV/과산화수소 공정을 이용한 전처리 설비는 그림 [1]에서 보여주는 바와 같이 오존발생장치, 오존점촉조, UV반응기 등으로 구성되어 있다. 오존점촉조는 2m의 높이와 15cm의 내경을 갖는 아크릴로 제작되었으며, 50g/hr의 오존 발생용량(OZONIA, Model : OZAT CF-0B)를 갖는 산소식 오존발생장치를 사용하였으며 그의 사양은 표 [1]에 수록하였다. 오존 점촉조내의 폐액처리 부피는 20 liters로 고정하였으며 과산화수소, pH 조절약품(HCl, NaOH) 등은 별도의 화학탱크를 통하여 폐액탱크에 주입, 교반 한 후 펌프를 이용하여 폐액을 오존점촉조로 이송하는 형식의 방법을 택하였다. 오존은 폐액과의 접촉시간을 최대로 늘리기 위해 점촉조 하단의 diffuser를 통해 상부쪽(윗)으로 부상되도록 하였다.

비연속식 실험에서는 처리폐액을 오존점촉조내에 20리터를 채우고 오존을 투입시키는 동시에 UV 반응기로 오존점촉조내의 폐액을 7 liters /min.의 유속으로 순환시켰다. 연속실험에서의 폐액은, 점촉조의 상단으로 주입되어 점촉조의 하단으로부터 유출되도록 하였으며 오존점촉조내의 폐액부피를 일정하게 유지시키기 위하여 유출되는 배관의 높이를 오존점촉조내의 폐액의 수면과 동일하게 하여 20L/hr의 유량을 유지시켰다.



그림[1] : 오존/UV/과산화수소 결합공정 장치도

이러한 폐액의 배출 유속을 설정한 이유는 비연속실험에서 20리터로 폐액부피를 고정시키고 오존점촉시간을 1시간으로 하는 경우의 오존투입량 1000 ppm, UV반응기를 통과하는 유속 등, 실험 조건을 연속, 비연속 공정에서 동일하게 적용하여 폐액내 TOD제거율을 비교하려는 목적이다.

사용된 UV램프는 출력이 65W짜리인 254nm의 파장을 갖는 수은 저압용 램프 3개가 직렬로 연결배치된 것을 사용하였다. 사용한 UV램프에 대한 사양을 표[2]에 제시하였다. 1회 처리부피가 20리터였으므로 이공정에서의 UV처리용량은 처리폐액 1리터당 UV램프의 출력은 9.75W였다. 궁극적으로 UV/D<sub>3</sub>의 결합공정의 효과를 UV 단독 그리고 오존 단독으로 세제를 분해하는 능력과 비교 평가하기 위해서 우선 UV램프에 의한 폐액처리시 pH의 영향 및 초기 과산화수소의 농도 영향을 조사하였다.

Bubble된 오존에 의해 생성된 거품은 오존점촉조 상부의 배관을 통하여 거품제거조에 유입되도록 하였으며 뜨거운 공기를 이용하여 파괴된 후 기체상태의 과잉오존은 배기구로 응축된 물은 펌프를 통하여 오존점촉조내부로 재 유입되게 설계되었다.

사용된 모의 폐액은 전력연구원 실험실 수돗물에 현장에서 사용 중인 세제를 혼합한 것으로서 약 85ppm의 총유기탄소(TOC)를 포함하도록 제조하였다.

표 [1] : 오존 발생용량(OZONIA, Model : DZAT CF-0B)의 사양

Nominal Production	50 g O <sub>3</sub> /hr.
Noninal Ozone concentration	6 wt%
Adjustment range of the ozone production	5 ~100 %
Oxygen Requirement	~ 0.6 m <sup>3</sup> /hr.
Cooling Media Requirement	65 l/hr.
Temperature of the cooling media	12 °C (inlet)
Electrical Power Requirement	630 W

표[2] : UV 램프사양

Type	Germical lamp 75W
Made in,	Purifics Environmental Technologies Inc.
Degradation	30% at 8000hrs, of steady state use,
Max eff,	39%
Wave length	254nm

### III. 결과 및 고찰

#### (1) 초기 과산화수소 농도의 영향

그림 [2]는 모의폐액에 첨가하는 과산화수소의 농도를 증가시켜가면서, 시간별로 UV 산화법에 의하여 처리된 폐액의 세제 분해율을 TOD(총유기탄소) 제거율로 나타낸 그림이다. 과산화수소의 첨가없이 UV 단독으로 폐액을 1시간 처리 할 때 10% 정도의 TOD 분해율을 얻을 수 있지만, 초기 폐액의 과산화수소 농도가 500ppm의 경우 약 35% 까지의 TOD 분해율을 얻을 수 있었다. 일반적으로 초기 과산화수소 농도의 증가와 함께 세제의 분해율은 증가하는 추세를 보이고 있으나 어느 적정량이 존재함을 나타내고 있다. 즉 초기 폐액의 과산화수소 농도가 1000ppm의 경우는 300ppm의 경우보다는 월등한 효과를 가져다주고 있으나, 500ppm의 경우와 비교하여 볼 때 그 효과는 낮은 편으로서 과량의 투입이라 결론지을 수 있다.

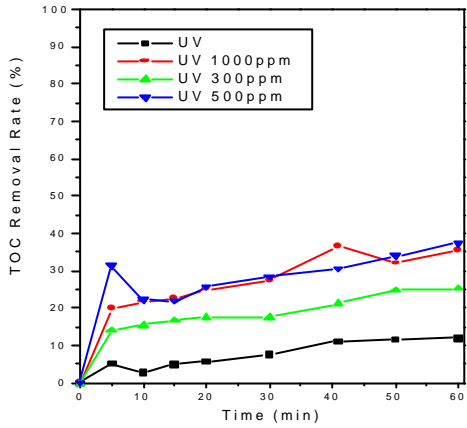


그림 [2]. UV처리에 따른 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 효과

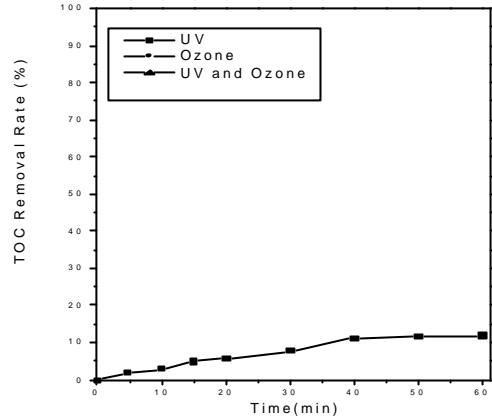


그림 [3]. 고급산화법 공정에 의한 처리수의 TOC 제거율

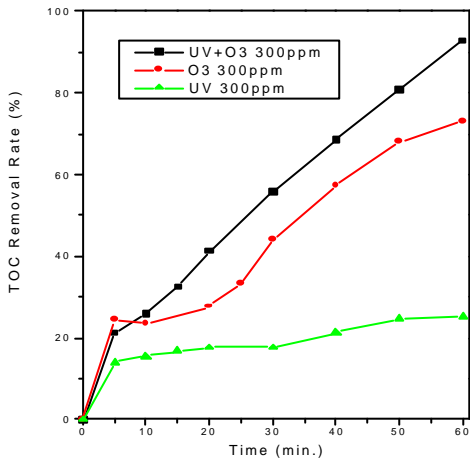


그림 [4]. AOP 공정별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 300 ppm의 TOC 제거 효과,

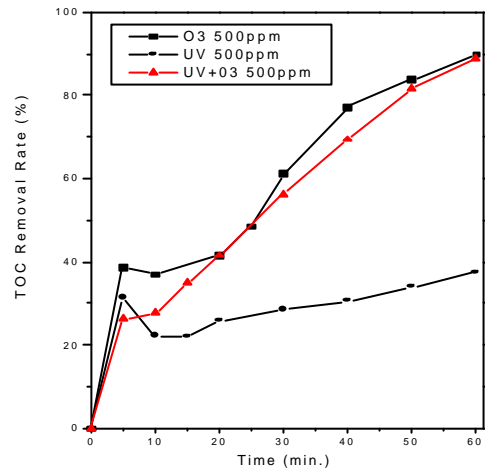


그림 [5]. AOP 공정별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 500 ppm의 TOC 제거 효과,

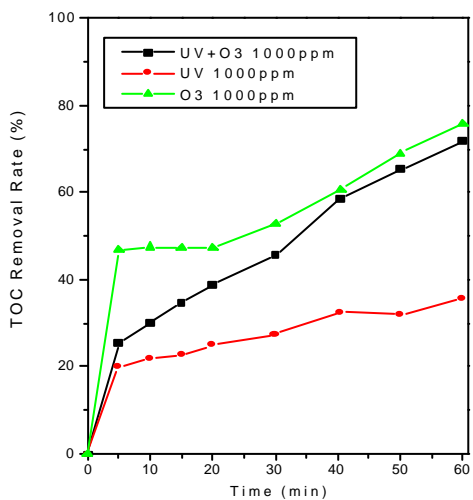


그림 [6]. AOP 공정별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 1000 ppm의 TOC 제거 효과,

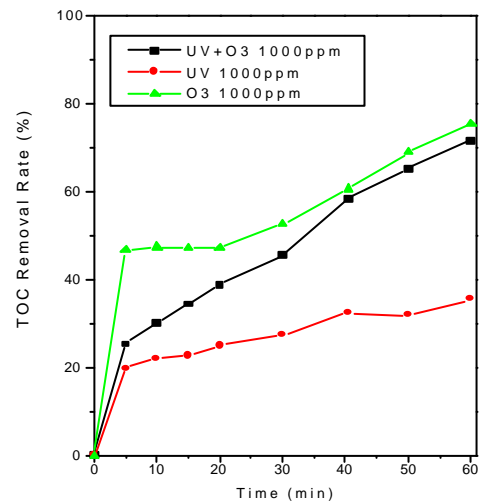


그림 [6]. AOP 공정별 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 농도 1000 ppm의 TOC 제거 효과,

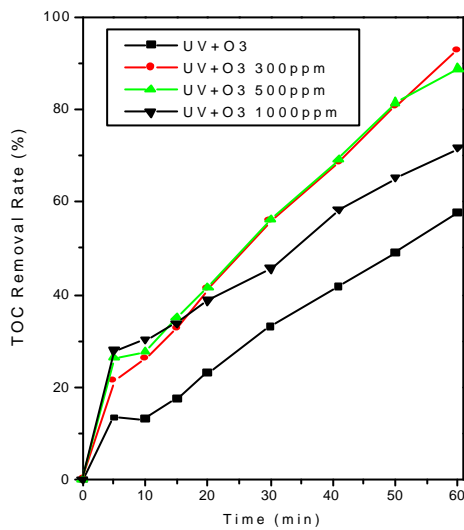


그림 [7]. UV/오존 공정에서의 과산화수소농도별 TOC 제거 효과.

과산화수소의 기대효과를 고려하지않은, 즉 전혀 과산화수소를 투입하지않은 원폐액의 TOC 제거율 측정을 위하여, UV 단독공정 및 오존 단독공정의 효과를 UV/오존 결합 공정의 결과와 비교할 수 있는 실험결과를 그림 [3]에 도시하였다. UV단독공정 실험 및 오존 단독공정의 실험을 각각 수행한 후 동일한 실험상태에서 두공정의 실험을 결합한 것이다. 즉 오존 점측조의 20리터의 모의 폐액을 채우고 오존점측조 하단으로 오존을 투입하면서 또다른 오존점측조의 하단에 연결된 배관을 통하여 폐액을 UV 반응기로 통과시켜 다시 오존점측조의 상부로 재 순환되는 형식의 회분식 실험이었다. 그림에서 표시된 하단 x축의 단위는 처리 시간으로 나타내었다. 실험에 사용한 오존 투입량은 시간당 20g이었고, 총 폐액처리량이 20리터 였으므로 투입 오존농도는 1000ppm이다.

그림 [2,3]에서 보듯이 9.5W/L 처리용량의 UV단독 공정의 결과는 1시간을 처리하더라도 10%정도의 분해율을 나타내고 있으나, 오존 단독공정이나 UV/오존 결합공정에서 얻은 결과는 월등함을 볼 수있다. 이 그림에서 주목할 것은 UV 단독공정 또는 오존 단독공정에 대한 결과 곡선을 보면 어느 최대효과의 (처리시간 40분)점을 지나서 완만한 TOC제거율의 값을 갖고 있으나, UV/오존 결합공정에서의 결과는 처리시간의 증가와 함께 밀직선으로 증가 하고 있음을 알수 있다.

상기의 실험은 전혀 과산화수소를 투입하지 않은 폐액을 사용하였으나 그림 [4,5,6]의 결과는 이 세가지 공정(UV 단독공정, 오존 단독공정, UV/오존 결합공정)의 TOC 제거율 비교를 위하여 초기 폐액에 각각 300, 500, 1000ppm의 과산화수소 농도를 투입한 후의 실험결과를 나타내었다. 투입된 과산화수소의 농도가 300ppm일때, 처리시간과 오존 투입량의 변화에 따른 TOC제거율을 그림[3]에 나타낸 것과 같이 세가지공정 중에서 UV/오존결합공정이 두 개의 다른 공정의 결과보다 좋게 나타났으며 500, 1000 ppm의 경우엔(그림 5,6 참조) 오존단독 공정이 가장 효율적이었다.

그림 [4,5,6]의 결과 중에서 오존/UV 결합공정에서 얻은 것만을 모아 초기 폐액의 과산화수소 농도의 변화에 따른, TOC 제거율을 처리 시간별, 오존 투입량별의 결과를 그림 [7]에 종합·비교하였다. 그림에서와 같이 폐액내 초기 과산화수소의 효과는 세제의 TOC 제거율에 분명하게 효과적임을 알 수 있다. 그러나 그의 효과는 첨가된 과산화수소의 량과는 비례하지 않음을 나타낸다. 예로서 300, 500ppm의 과산화수소농도에서는 거의 같은 효과의 최대치를 보이고 있으나, 과량인 1000ppm에서는 소량인 300, 500ppm의 과산화수소농도보다 그의 효과가 못 미치고 있음을 나타낸다. 이 실험의 결과대로라면 300ppm의 과수농도의 폐액을 UV/오존 결합공정에서 1시간 처리 할 경우 세제내의 TOC를 약 95% 제거할 수 있다는 결론을 얻을 수 있음을 나타내고 있다.

## (2) pH 및 초기 과산화수소농도의 영향

오존 또는 UV단독공정에서 폐액내의 pH의 값이 9.5 일 때 최대의 TOC 분해율 효과를 얻은 경험을 바탕으로 이들 공정의 효과를 UV/오존 결합공정의 효과와 비교하기 위하여 처리폐액의 pH값을 9.5로 조절하였다. 이러한 폐액에 첨가 과산화수소의 양을 증가시켜가면서 처리시간별로 UV 단독공정에의한 TOC 분해율을 조사한 결과를 그림 [8]에 나타내었다. UV 단독공정에 의한 결과는 전반적으로 낮은 TOC 제거율을 보여 주고 있다. 특히 pH 9.5에서의 폐액을 UV 단독공정으로 처리할 경우, 과산화수소가 아주 과량투입(그림 8의 1000ppm)된 경우를 제외하고는 일반적으로 반대적인 효과, 즉 과산화수소의 영향은 TOC제거에 역효과를 가져다준다는 것을 알 수 있다.

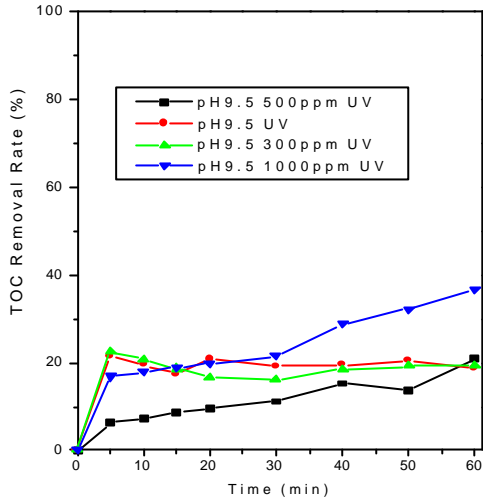


그림 [8]. 초기폐액의 pH가 9.5일 때 UV공정에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 효과

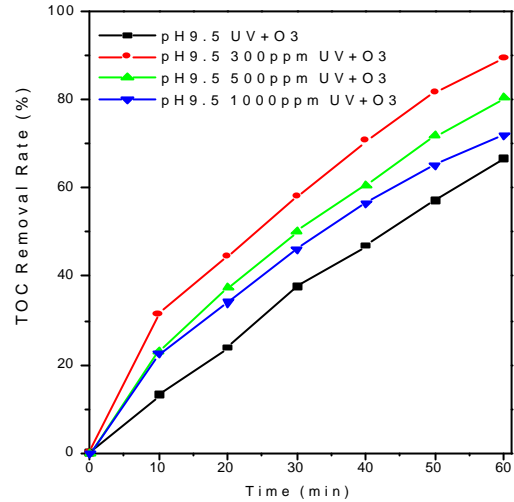


그림 [9]. UV/오존 결합공정 에서의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 효과(pH가 9.5일때)

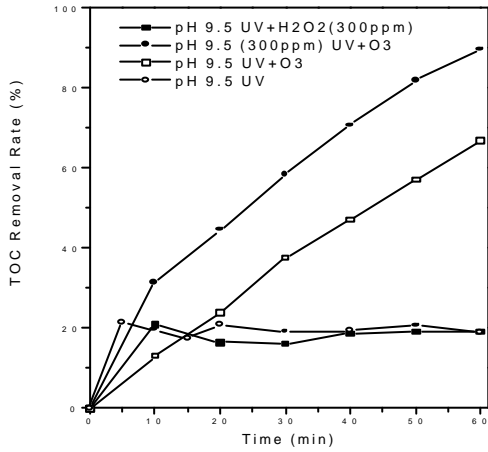


그림 [10]. 초기폐액의 pH가 9.5일 때 AOP 공정별 과산화수소의 효과

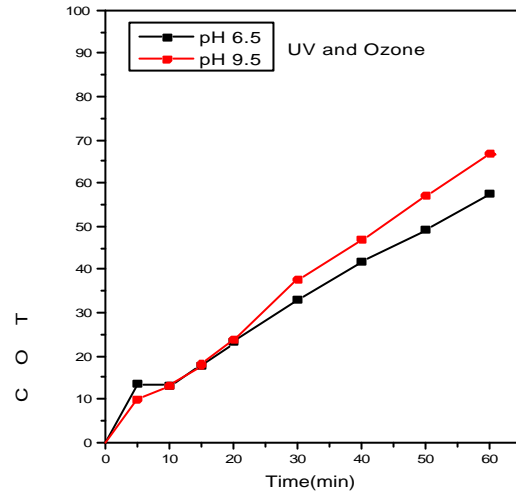


그림 [11] : UV/O<sub>3</sub> (과수 0ppm)

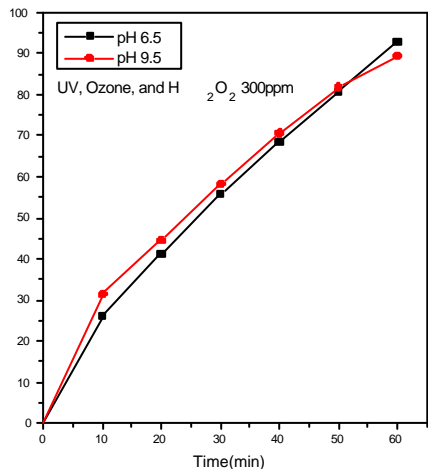


그림 [12] : UV/O<sub>3</sub> (과수 300 ppm)

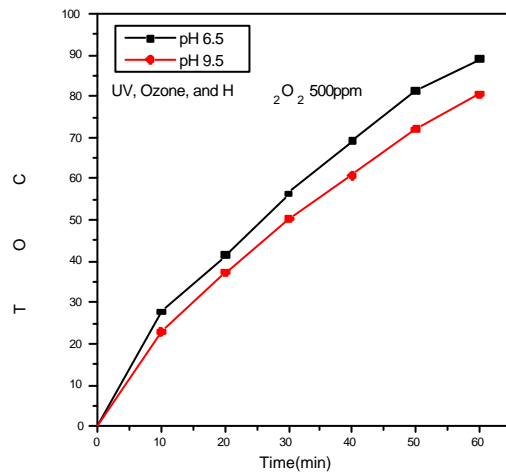


그림 [13]. UV/O<sub>3</sub> (과수 500 ppm)

이와는 반대로, 이러한 폐액을 UV/오존 결합공정으로 처리할 경우의 결과를 종합하여 그림 [9]에 나타내었다. 초기 pH 9.5의 폐액에 첨가되는 과산화수소는 TOC제거율에 상당한 효과를 가져다 주고 있다. 이 그림의 결과 중에서도 폐액의 초기 과산화수소의 농도가 약 300 ppm일 때 최적의 TOC 제거율을 나타내고 있음에 유의해야한다.

pH 9.5의 폐액 및 초기 과산화수소농도가 0 또는 300ppm일 때, TOC제거율의 종합적인 결과의 비교를 UV단독공정 UV/오존의 결합공정으로 처리할 경우를 비교한 결과를 그림 [10]에 도시하였다. 이 그림의 결과에서 주목할수 있듯이 pH 9.5의 폐액중에 포함된 과산화수소의 농도가 300 ppm 일때 UV/오존의 결합공정으로 처리것이 가장 좋은 결과를 가져다주는 것을 알 수 있다. 또한 pH 9.5의 폐액을 UV/오존의 결합공정으로 처리할 경우 초기 과산화수소의 영향은 처리 전반에 걸쳐 과산화수소를 첨가하지않았을때에 비교하여 약 20%이상의 세제 분해율 증가 시킬 수 있음을 증명하고 있다.

초기폐액의 과산화수소농도가 각각 0, 300, 500, 1000 ppm일 때 UV/오존의 결합공정을 이용하여 처리한 폐액내의 세제분해율을 초기폐액의 pH가 6.5, 9.5일때의 결과를 비교하여 그림 [11,12,13,14]에 도식하여 보았다. UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 결합공정에서의 pH 시너지효과는 그림에서와 같이 거의 영향이 없거나, 설사 효과가 있다고 하더라도 약 10% 미만으로 미미한편임을 알수 있다.

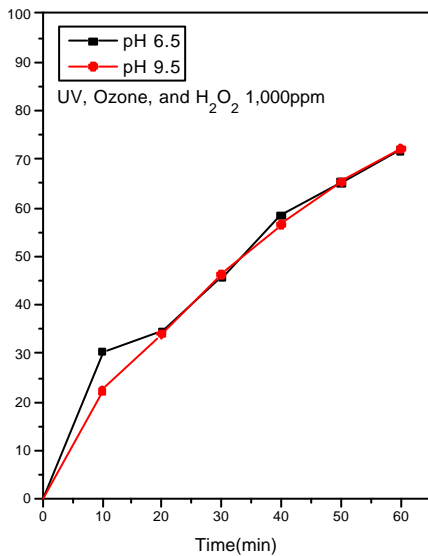


그림 [14]. UV/O<sub>3</sub> (과수 500 ppm)

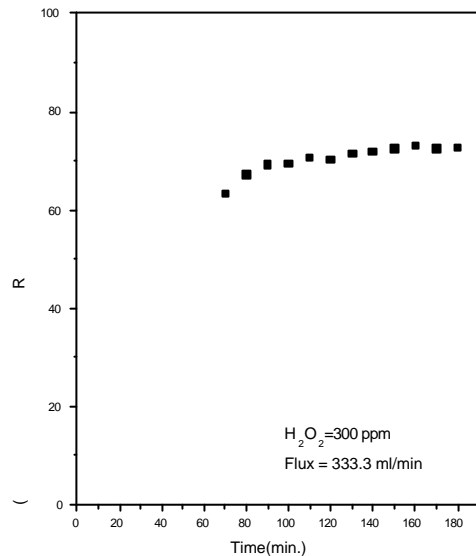


그림 [15]. UV/오존 결합공정의 TOC 제거율(연속식)

### III. 결론

고금산화법의 밑중인 오존/UV/과산화수소 공정을 이용한 폐액내의 세제제거를 위하여 수행되었던 본 실험에서는 다음과 같은 몇가지를 주목할 수가 있었다.

- 1) 초기폐액내의 pH 시너지효과는 거의 영향이 없거나, 설사 효과가 있다고 하더라도 약 10% 미만으로 미미한 편임을 알수 있다.
- 2) 폐액의 pH값이 6.5 또는 9.5일 경우, 폐액에 투입된 초기 과수의 농도가 증가함에 따라 세제의 분해율은 증가하는 추세를 보이거나 어느 적정량 이상의 과량일 경우에는 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 결국 우리가 원하고자하는 폐액내의 세제를 제거함에 있어서 초기 과산화수소의 농도와 폐액내의 pH는 늘 밀접한 관계를 갖고있다고는 말할 수 없다. 그러나 결과에서 처럼 동일하게 주어졌던 본 실험의 조건하에서는, 오존/UV/과산화수소 공정의 경우에는 초기폐액의 pH의 농도 조절없이 과산화수소의 첨가량이 300ppm일 때, 약 1000 ppm의 오존투입으로서 95%의 세제제거율을 얻

을 수 있었다.

이러한 최상의 결과를 바탕으로 동일한 실험조건으로 수행한 연속식 실험결과를 그림 [15]에 도식한 것 처럼 비연속실험결과에 비해 약 30%가 낮은 60%정도의 TDC 제거율을 나타내고 있으며, 처리시간 1시간 30분, 즉 투입오존농도가 약 1500 ppm이상이 되어야 밀정한 최대치인 약 70%의 제거율을 보이고 있으며 처리 시간을 더 연장하더라도 그 이상의 효과가 없음을 보여 주고 있다.

이러한 연속식 실험결과를 바탕으로 1ton의 폐액을 처리한다고 가정할 경우 적어도 1.5 kg/hr의 오존발생장치를 사용하여 1시간 정도 처리 할 경우 약 70%의 TDC 제거율을 얻을 수 있다고 판단된다. 그러나 이 결과는 본 실험에 사용된 모의폐액, 즉 현장에서 사용하는 동일한 세제가 연구원에서 사용하는 수돗물을 사용하였기 때문에 약 100 ppm의 부유물질 성분과 그외의 불순물(기름 때 등)을 포함하는 현장의 실제폐액을 처리할 경우와는 상당한 차이가 있으리라고 판단되기 때문에 향후 현장실증실험을 통한 결과가 주목된다.

## 참고문헌

1. 김 증빈, 박세운, '98 춘계 학술발표회 논문집(한국원자력학회), p241
2. Jack D. Zeff *et al.*, *Water poll. Res. J. Canada*;1992 Volume 27, No.1, 139-150).
3. W.H. Glaze *et al.*, *Ozone Sci. Eng.*, 9(4), 335(1987)
4. 이원권 *Chemical industry and Technology Vol.15 No. 6. 1997/527*
5. 간은선, 김도경, 윤창한 *Chemical industry and Technology Vol.15 No. 6. 1997/533*
6. Bigot, V., *et al.*, *Proc. 12th World Congress of IOA(Lille, France)*, 439(1995)
7. Brower. G.R *et al.*, *Water poll. Control Fed. Alexandria, VA. 1986*
8. J. Hoigne *et al.*, *Water Research*, 10, 377-386, 1976
9. H.W. Prengle *et al.*, *I.O.I., Cleveland, Ohio*, 286-295(1977)
10. S. Nakayama *et al.*, *Ozone Science and Engineering*, 1, 119, 1979
11. R. A. Hango, *et al.*, *Proc. 5th Ozone World Congress, Berlin*, 304-313, 1981