수중 오존의 분해에 관한 연구

김 영배, 조 국희, 서 길수, 이 형호
한국전기연구소

A study on dissolved ozone in water

Young-Bae Kim, Kook-Hee Cho, Kil-Soo Seo, Hyeong-Ho Lee
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - Ozone is widely used to sterilize food and tap water because ozone is a strong oxidizer. To date, it has been difficult to dissolve a high concentration of ozone gas in water because the large size of the bubbles limits the contact area between the ozone gas and liquid water. The measurements of dissolved ozone can be used to control water quality and ozone dosage. Therefore the dissolved ozone measurement of most interest is that of residual ozone at the discharge point of a particular treatment chamber.

1. 서 론

오존은 자기분해의 과정에서 생기는 원자상태 산소의 작용에 의해 강력한 산화력을 유지하고 있기 때문에 미생물의 불활성화 및 화학반응등에 널리 이용할 수 있다. 또한 오존 기체를 수중에 용해시켜 오존수로서도 이용할 수 있기 때문에 여러 가지 목적에 대응해 사용할 수 있는 이점을 가지고 있다. 특히, 오존수는 식품살균 및 실내의 소독과 탈취을 할 수 있으므로 응용범위가 넓다. 일반적으로 기체를 수중에서 용해시키는 식은 (흡수속도)=(계수)(기액계면적)(농도차)으로 표현할 수 있다.

오존가스를 수중에 접촉시키는 방법은 크게 산기판(diffuser)방식과 흡인(injection)방식이 있다. 산기관 방식인 기포탑을 이용해서 기체상태의 오존을 수중에 효율적으로 용해하는 경우, 오존농도를 위로 상승시키는 것이 필요하므로 기포직경을 작게해서 기체와 액체의 접촉계면적을 증대시키는 것이 효과적이다. 기포직경이 크면 수중에서 상승속도가 저하되므로 잔여시간이 증가하고 결과적으로 용해량도 증가한다. 수중에서 용해된 오존의 경우는 자기분해에 대한 개념을 이해하는 것이 필요하다.

본 연구에서는, 효율적으로 고농도의 오존수를 생성하기 위해 기액 접촉장치의 기포직경을 작게 해서 기액 접촉면적을 비례적으로 증가시킬수 있는 기술을 응용해 기포탑을 제작하였다. 고농도 오존 생성수 생성장치의 개발을 목적으로 오존수 농도의 변화 및 오존흡수효과 등에 대해서 실험적으로 검토하였다.

2. 본 론

2.1 오존의 수처리 이용

2.1.1 상수처리

상수에서 오존을 수처리에 이용하는 경우는 가스중의 오존과 처리수의 효율적인 접촉반응에 대한 연구가 필요하며, 이에대한 접촉방식은 산기판 방식과 흡인 방식이 현재 널리 이용되고 있다. 산기관 방식은 기포탑 형식의 기액접촉조 하부에 세라믹 산기판과 금속 산기관을 설치하고, 오존발생기에서 오존화된 공기, 또는 산소를 수중에 압출해, 미세한 기포와 접촉하는 방식이다. 흡인 방식은 처리수를 접촉조에 도입하는 파이프 도중에 가스 흡인기를 연결하여 오존화 가스를 흡인해 기액혼합류와 접촉시킨 방식이다. 오존발생기는 대부분 무성방전 방식으로 원료가스는 공기 또는 산소이다. 원료가스중의 수분은 오존발생율을 저하시키므로 노점 -60℃까지 건조하기 위해 흡착방식과 냉동방식을 조합시켜 사용하고 있다. 또한 방전부의 발열은 수냉식과 공냉식을 사용한다. 이와 같은 조건일 때 오존발생기에서 소비되는 전력은 약 50[g/kWh]이다. 표 1에 상수용의 원수에 함유되어 있는 오탁성분과 오존의 주입량, 제거효과 및 접촉시간을 나타내었다.

표 1 오존의 주입율과 제거효과

대상물질	오존주입율 [ppm]	제거효과 [%]	접촉시간 [min]
살균	1~3	90~99	5분이상
탈황,탈미	1~2.5	80	1분이상
탈색	2.5~3.5	90~99	5분이상
철,망간	0.5~2	90	1분이상
유기물	1~3	40	5분이상
시안	2~4	90	3분이상
음이온 계면활성제	2~3	95	10분이상
페놀	1~3	95	10분이상

이와 같이 상수에 대한 오존처리는 우수한 성능을 가지고 있으므로 고효율,저비용의 오존 발생법 개발, 오존산화의 반응촉진 등의 연구가 필요하다. 오존반응촉진에는 자외선, 전자선등의 방사선과 촉매의 연구가 행해지고 있는데 오염도가 높은 원수의 처리에는 미생물처리, 활성탄 흡착, 의집처리 등의 효과적인 조합에 의한 처리 프로세스도 연구할 필요가 있다.

2.1.2 하수의 고도처리

하수처리장에서는 부유물을 제거하기 위한 1차처리, 용해유기물을 생물처리에 의해 제거하는 2차처리를 하여 방류하지만, 하수 2차 처리수의 환경오염이 사회적으로 문제가 되고 있다. 하수 2차 처리수는 유기물, 암모니아성 질소 및 인 화합물을 함유하고 있어, 하천, 호수 및 해수를 부영양화하고, 적조 및 조류등의 이상발생원인이 나타나고 있다. 이것에 대처하기 위해 2차처리수를 정화하기 위한 고도처리의 필요성이 높아지고 있다. 도시의 물 수요가 증대하므로서 수자원 측면에서는 부족한 현상이 나타나고 새로운 수자원으로서 산업배수 및 하수의 재생이용이 필요하기 때문에 고도처리기술개발이 요구되고 있다. 그리고 하수의 고도처리는 환경보존, 수자원 보수의 중요한 의미가 있지만 수자원화를 목적으로 한 경우는 유기물, 암모니아성 질소 및 인 화합물을 제거함으로서 탈색, 탈황, 소독, 살균 및 유독미량성분의 제거 등 상수기준으로 볼 때의 수질을 얻을 수 있는 처리법이 요구된다. 오존산화처리는 오염물질에 대해 우수한 정화능력을 보유하고 있어 효율적인 면에서 연구가 진행중에 있다

2차 처리수중의 유기물질은 고분자물질로 존재하고 있으나 오존산화에 의해 저분자가 되고 오존에 대해 비교적 안정하므로 활성탄에 비교적 양호한 흡착성을 보유하고 있어, 오존처리와 활성탄, 미생물처리를 조합시켜 유기물을 고도로 제거하는 것이 필요하다. 그리고 2차 처리수의 착색성분, 유황성분에 대한 오존의 작용은 단시간(수분이내)에 완전히 탈색, 탈황된다. 또한 2차처리수중의 박테리아, 원생동물 및 조류 등의 미생물에 대한 오존의 작용은 효과적으로서 20[ppm]정도의 오존을 첨가해 단시간에 완전히 사멸하며, 처리수중에 용존 오존이 극미량 존재하므로 외부에서 혼입할 수 있는 박테리아 및 조류는 생길 수 없다. 오존발생기에서 오존농도 30[g/㎥] 및 오존발생량 150[g/hr]을 생성하는 오존과 다른 방법들과의 차이에 대한 최종처리수의 수질을 표 2에 비교하였다.

표 2. 공정 처리수의 수질 [ppm]

제거대상	2차 처리수	오존 처리수	활성탄 처리수	식용수 기준
PH	7.4	7.5	7.2	5.8~8.6
COD	16.4	6.8	0	50
BOD	17.4	4.3	3.5	30
NO_3	2.0	8.2	16	10
Cu	0.03	0.03	0.01	1
Mn	0.03	0	0	0.3
Bacteria	16.4	0	0	100
Phenol	0.02	0.0004	0	0.005
탁도	11	1.4	0.6	2.0

표 2에 나타난 것처럼 식용수를 기준으로 할 때 효율과 유지보수 비용 및 관리 차원에서 오존이 많이 이용되고 있다.

2.1.3 산업배수의 처리

산업배수에 대한 오존처리의 대표적인 예는 시안 화합물, 페놀류의 처리 및 염료·염색공장 배수 등의 탈색처리이다. 그 밖에 철, 망간배수, 제지·펄프공업배수 및 약품배수 등의 처리에도 이용되고 있다.

시안 화합물은 도금공장, 가스공장 및 금속정련공장 등에서 많이 발생하고 있다. 시안 화합물의 오존산화에 관한 초기의 연구는 Tyler에 의해 행해졌고 배수의 상태, 량 및 입지조건 등에 대해서 염소보다 우수한 효과가 나타남에 따라 미국을 중심으로 보급되었다. 시안 화합물은 오존과 적용하여 산화된 시안산을 발생한다. 시안산은 오존에 잘 분해되지만 속도는 시안의 경우에 비해 작다. 이것을 반응식으로 표기하면 다음과 같다.

$$CN^- + O^3 \rightarrow OCN^- + O_2$$

$$2OCN^- + 3O_3 + H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + N_2 + 3O_2$$

철 시안에 대해서는 오존과 광조사를 병행해서 사용하면 효과가 상승한다. 이것은 광조사에 의해서 시안구조가 분해되어, 오존과 용이하게 반응하여 따로 떨어져 시안을 해리하기 때문인 것으로 사료된다.

페놀류는 제철, 석탄석유, 제약 및 단조공업등 많은 공장에서 배출된다. 이전의 페놀 배수처리는 염소계 산화제에 의한 산화 분해법 등을 이용하였다. 그러나 식용수에 미량만 존재하여도 불결한 맛을 내고 문제가 발생하여 최근에는 오존 산화법이 주목받고 있다. 전자선이나 γ선 등의 방사선 조사를 병행하면 오존산화를 촉진할 수 있으며, 수중에서 방사선을 조사하면 HO_2 래디칼을 생성한다. HO_2 래디칼은 오존보다 약한 산화제이지만 오존과 작용해서 강력한 산화력의 OH 래디칼로 변환되며, 이것에 의해 페놀의 산화를 촉진한다.

$$HO_2 + O_3 \rightarrow HO + 2O_2$$

오존과 방사선의 단독처리는 제거율이 40[%]정도 이지만 병행처리하면 100[%]에 달한다. 이와같이 방사선 병행처리는 우수한 성능을 보유하고 있으므로 난 분해성 유기물의 분해등에 이용할 수 있으리라 사료된다.

2.2 실험장치 및 방법

정전기포화 현상을 응용한 오존수 생성장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다.

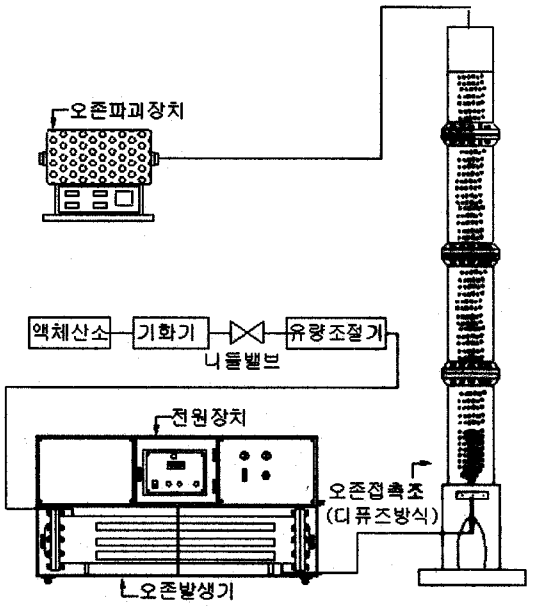

그림 1. 실험장치 개략도

오존생성용 원료가스로서는 산소를 이용하였고, 니들밸브로 유량을 조절해 플로우 메터에서 유량을 측정한 후 파이렉스 오조나이저를 통과해 오존화시킨 후, 주사침 노즐에서 직경 300[mm], 높이 4,000[mm]의 아크릴제 흡수탑내의 증류수중에서 유출한다. 여기서 기포를 미세하게 하기 위해 상용주파 전원을 사용하였다. 본 실험에 사용된 오조나이저는 그림 2의 구조로서 내부직경이 65와 55[mm]이고 길이가 1,300[mm]인 원통형 유전체 2개를 이용한 3전극 3갭 형태이다. 유전체 사이의 전극에서 연면방전과 무성방전을 중첩시킨 중첩방전형과 외부 유전체와 접지전극 사이의 무성방전을 이용해 오존을 생성시켰다.

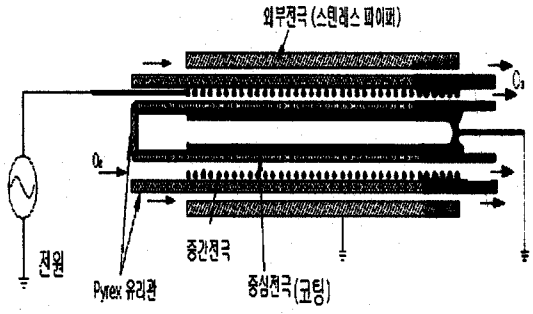

그림 2. 오존방전관 구조

인가전압은 10[kV], 상용 주파수로 일정하게 유지하였을 때 농도는 40[g/㎥]이고 발생량은 150[g/h]을 생성할 수 있다. 기상중에서 오존농도의 연속적인 측정은 물리적 수법으로서 자외흡수법, 오존과 에틸렌과의 반응에 의한 화학발광법 등이 있지만 본 실험에서는 기상오존의 연속적인 측정이 필요하므로 고농도의 오존가스 경우에서도 적용할 수 있는 자외선 흡수법으로 오존농도를 측정하였다. 수중의 오존농도 측정도 분광광도계와 석영을 이용한 자외흡수법을 이용하였다.

2.3 실험결과 및 고찰

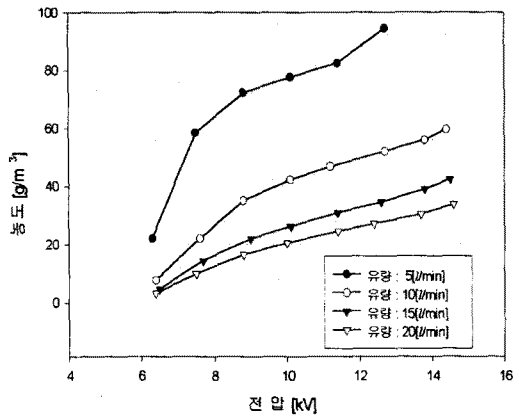

그림 3. 인가전압에 따른 오존농도

그림 3은 3Electrode-3Gap의 전극구조에서 원료가스의 유량과 인가전압의 변화에 따른 농도의 그래프를 나타낸 것이다. 측정된 그래프와 같이 유량은 적을수록 농도가 상승하였다. 이것은 유량이 증가함에 따라 방전공간 내에서 오존의 생성에 영향을 미치는 여기산소분자의 수는 증가하지만, 산소분자가 방전영역에서 체류하는 시간이 짧아져 전자와의 접촉시간 감소로 인해 오존농도의 상승률이 떨어진 것이다.

유량10[ℓ/min] 및 전압 10[kV]에서 측정된 결과를 보면 농도가 40[g/m³]으로 측정 되었음을 알 수 있다.

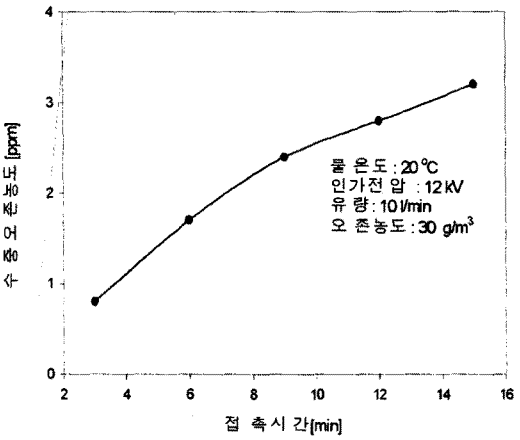

그림 4. 접촉시간에 의한 생성 오존 농도의 변화

그림 4은 원료가스 유량을 10[ℓ/min]로 일정하게 하고 접촉시간에 대한 오존수농도의 변화를 나타내었다. 접촉시간이 증가함에 따라 오존수의 농도는 증가하는 현상을 나타났고 접촉시간 3분과 15분을 비교했을 때 4배의 차이로서 이것은 기액경계면이 증가한 것으로 사료된다. 기액계면적과 오존의 흡수효율 관계를 구하기 위해서는 전압 인가시 오존수농도와 전압 무인가시 오존수농도의 비를 측정해야 하고, 또한 전압 인가시 가스단위체적의 기액계면적과 전압 무인가시 기액계면적의 비로서 경향을 알 수 있다.

그림 5는 폐수의 탈색제거 시험과정을 나타내었다. 시간은 5분 단위로 오존을 주입하였으며 왼쪽으로 갈수록 탈색의 효과가 나타났고 그 결과 95[%]이상 탈색되었음을 알 수 있었다. 오존이 물에 용존된 후 10[%]의 잉여오존은 열분해법(온도 500[℃])인 오존파괴장치로 완전히 제거한 후 대기로 배출하였다.

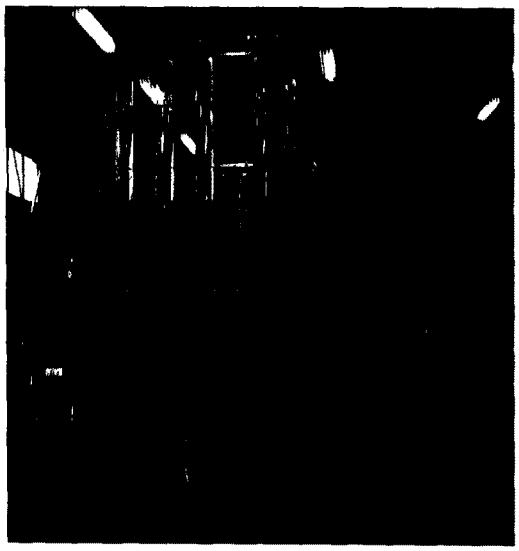

그림 5. 오존접촉시간에 따른 폐수의 탈색 시험

3. 결 론

유량은 클수록 농도가 저하하는 것은 유량이 증가함에 따라 방전공간 내에서 오존의 생성에 영향을 미치는 여기산소분자의 수는 증가하지만, 산소분자가 방전영역에서 체류하는 시간이 짧아져 오존농도가 작아진 것이다. 오존을 폐수에 투입했을 때 접촉시간이 증가함에 따라 오존수의 농도는 증가하는 현상을 나타났고 접촉시간 3분과 15분을 비교했을 때 4배의 차이로서 이것은 기액경계면이 증가한 것으로 사료되었다. 따라서 효율보다 고농도의 오존수를 생성하기 위해서는 원료가스 유량을 작게 하고, 동시에 인가전압에 대한 기포경을 작게 하므로서 기액계면적을 증가시키는 것이 중요하다. 탈색과정은 시간을 5분 단위로 오존을 주입한 결과 시간이 경과할수록 탈색의 효과가 확실하게 나타났고, 95[%]이상 탈색되었음을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

[1] 池畑 昭, "オゾンの環境汚染處理への応用", 靜電氣學會誌, 第 7卷, 第 3号, pp. 167~175, 1983

[2] B.S. Kirk and R. Mcnabney, "Ozone in Water and Wastewater Treatment", Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, pp. 61, 1972

[3] B. Eliasson, M.Hirth and U. Kogelschatz, "Ozone Synthesis from Oxygen in Dielectric-Barrier Discharges", BBC Brown Boveri and Company, pp. 1~69, 1986

[4] Moo Been Chang, "Experimental Study on Ozone Synthesis via Dielectric Barrier Discharges", Ozone Science and Engineering, Vol.19, pp.241 ~ 254, 1997

[5] 吐合一德, "二重放電方式を用いた大氣壓擴散形グロー放電による オゾン生成特性", T.IEE Japan, Vol.117-A, No.12, pp.1194 ~ 1199, 1997

[6] 山部長兵街, "沿面放電型オゾナイザの放電およびオゾン生成特性", ED-94-14, pp.63 ~ 69, 平年6年

[7] 井關昇, "オゾナイザにおけるオゾン生成機構と今後の課題", 靜電 氣學會誌, Vol. 7, No. 3, pp.142 ~ 149, 1993

[8] 조국희, 김 영배, 서 길수, 이형호, "동축형 전극길이 변화시의 연면무성방전에 의한 오존발생특성", 대한전기학회 논문지 제 48권, 제 12호, pp.791 ~ 797, 1999