

技術情報

오존 利用 水處理 技術

李 錫 憲* · 朴 柱 錫**

1. 總 說

1.1. 水處理에 관련된 오존利用의 現況

오존은 1886년경 프랑스에서 水處理에 이용되기 시작하였다. 그 후 1906년에는 니스의 Bon Voyage에서 1.9만 t/일 규모의 淨水場에서 실용화 되었고, 1916년에는 오존을 이용하는 淨水場이 49개소로 늘어났고 그 중 29개소가 프랑스에 있었다. 또 1940년에는 119개로 늘어났고, Rice의 보고에 의하면 1977년경 1,000개소 정도가 되었다.

1977년에 조사한 결과는 표 1과 같이 1,000개소의 반 이상이 프랑스에 있고 주로 오존이 1차 殺菌용으로 이용되고 있다. 나머지 반은 消毒 이외의 脫色 및 脫臭, 철 및 망간의 酸化를 목적으로 하여 이용되고 있다. 이 표에는 미국의 예가 5개소로 되어 있지만, 1985년 5월 시점으로는 근년의 THM 대책과 原水 水質악화 대책을 목적으로 오존처리가 도입된 건설중인 것을 포함하여 25개소가 된다. 일본에서 淨水 조작에의 적용 예를 보면, 오존의 이용 목적은 정수 공정보다 汚水處理 공정에의 적용이 많은 편이다.

1981년에 일본에서 판매된 오존 發生機의 적용분야는 표 2와 같다. 분뇨처리와 工場排水處理에서는 脫色과 微量 有機物(COD)의 제거 등 高度處理를 목적으로하며, 박테리아의 殺菌 뿐만 아니라, 비루스의 滅菌도 용이하므로 處理場내 처리수의 재이용에 부족하지 않는 공정이 되고 있다.

한편, 우리나라에서 오존을 淨水處理에 이용

하고 있는 예로는 부산의 화명정수장으로 약 60만톤 규모의 淨水處理工程에 오존처리를 도입하고 있다.

水處理 분야에 있어 오존처리의 주요 목적을 분류하면 이하와 같이 정리할 수 있다.

- ① 細菌, 비루스, 藻類 등의 殺菌, 殺藻, 消毒
- ② 脫色
- ③ 異臭味 제거
- ④ 有機物, 無機物의 酸化 分解
- ⑤ 有毒物, 有害物의 酸化 分解
- ⑥ 難分解性 물질의 生物易分解性化
- ⑦ 凝集조작의 개선

1.2. 오존의 利用 分解

오존 이용에 관하여 오늘날 주목을 받는 분야와 연구에 대해 간단히 개관해 보면 다음과 같다.

1.2.1. 오존處理 反應生成物

특히 오존을 도입하지 않아도 되는 경우를 제외하고 水處理工程에 오존이 쉽게 수용되지 않는 이유 중 하나는 水中有機物이 오존의 강력한 酸化力에 의해 분해되면서 有毒性物質이 생성되는지의 여부가 정확히 알려지지 않았기 때문이다. 이러한 이유로, 오존 처리에 의해 부차적으로 생성되는 反應生成物의 내용이 주목되고 있으며, 특히 그 毒性에 대해 環境變異原性의 조사 연구가 행해지고 있다. 오존의 중간 反應生成物로서, 케톤 및 알데히드류가 생성된다는 것은 잘 알려져 있다.

Legube 등은 2次 處理水를 오존처리할 경우 생성되는 반응 생성물군을 그림 1과 같이 GC/MS 크로마토그램으로 나타내었다. 처리 후에 각 피크의 높이가 낮아지고, 오존처리에 의해 芳香族의 대부분과 單純不飽和化合物이 줄어들

* 서울大學校 博士過程

** 서울산업대학 환경공학과 부교수

표 1. 各국의 오존의 利用現況(1977년 시점 Rice의 조사보고)

국	가	오존이용 淨水場水 (괄호는 회답수)	이 용 목 적						
			消 毒	비루스의 不活性化	철, 망간 제	脫臭味	脫 色	有機物 化	濁度 제거
영	국	18 (6)	2 (0)	1	2	1	6		
벨	지 음	9 (1)	(0)	1		1	1	1	
네	덜 란 드	12 (7)	2 (1)	2	1(철)	6(味) 4(臭氣)	6	3	1
오	스트 리 아	42 (5)	5 (4)	2			1	1	
스	위 스	120 (9)	6 (1)	5		4 1(味) 1(臭氣)	2	3	
서	독	136(31)	27(10)	8	8 1(철) 1(망간)	11 5(味)	5	16	6
프	랑 스	593(64)	60(28)	37	5 2(철) 1(망간)	31 5(味) 1(脫臭)	21	23	9
카	나 다	20(18)	13 (3)	0		15 3(味)	3	4 2(페놀)	
미	국	5	2 (2)			5			

표 2. 일본의 오존발생기 適用分野(1981년)

적용 분야	糞尿處理	工場排水 處 理	가스脫臭氣	기 타
수	79	67	85	25

고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 오존처리
에 의해 不飽和化合物은 飽和化合物로 되고 또,
疏水性 物質은 親水性이 된다. 오존의 有機物質
변환능력은 水處理에 있어 처리 곤란한 難分解
性有機物을 易分解性物質로 변환시키는 능력으
로 파악되며, 汚水의 前處理로서 고려되고 있다.

1.2.2. 用水處理工程에의 利用

上水處理分野에서는 주로 前鹽素處理法의 대
체법으로서 뿐만아니라 脫色效果, 脫臭效果, 消
毒(H₂O₂, UV와의 병용) 效果, 凝集劑의 節減
效果, THM 抑制效果 등이 검토되고 있다. 또
한 地域排水의 再利用과 건물내에서의 循環再利
用에서는 비루스 대책이 중요시 되고, 이때 오
존 처리가 고려되고 있다.

工業用水處理分野에서는 冷却水의 관리, 특히
냉각탑과 콘덴서에서의 Biofouling 방지를 위해
오존을 주입하는 것이 검토되고, 실용화 되고
있다. 또, 超純水製造工程에서도, 殺菌과 微量

有機物의 無機化를 목적으로 이용되고 있다.

1.2.3. 産業排水處理와 再利用

오수를 처리하여 재이용하는 시스템의 개발에
있어 비루스 분리, 脫色, 微重有機物의 質變化
기능에 관해서는 오존을 증가하는 것이 없고,
현장에서 필요한 양만을 필요한 때에 제조하여
얻을 수 있다는 특징 때문에 高度處理 과정에서
는 필수적인 것이 되고 있다. 또, 水産業과 관
련해서 양어장과 양식장의 排水를 처리할 때에
오존처리를 도입하고, 처리수를 環再利用하는
것도 이미 행해지고 있고, 염소처리보다 효과적
으로 消毒과 유기물 제거가 행해지고 있다.

1.2.4. 食品分野

冷凍食品과 鮮魚의 保存에 이용되고 있다. 오
존이 가진 살균작용을 냉장과정에 적용시키기
위해, 오존을 함유하는 물로 식품을 消毒 세정
시키거나, 얼음 자체에 포함시키거나, 냉장고 내
부 공기중의 세균을 不活性化 시키거나 하는 공
정에 이용되고 있다. 肉類, 계란, 치즈, 魚貝類,
야채, 과일 등의 냉동 보존시에 수 mg/l 정도의
농도로 이용되고 있다. 이들 중에는 식품을 수
일간 보존하기 위해 이용하거나, 臭氣를 억제하
기 위해 이용되는 경우도 있다.

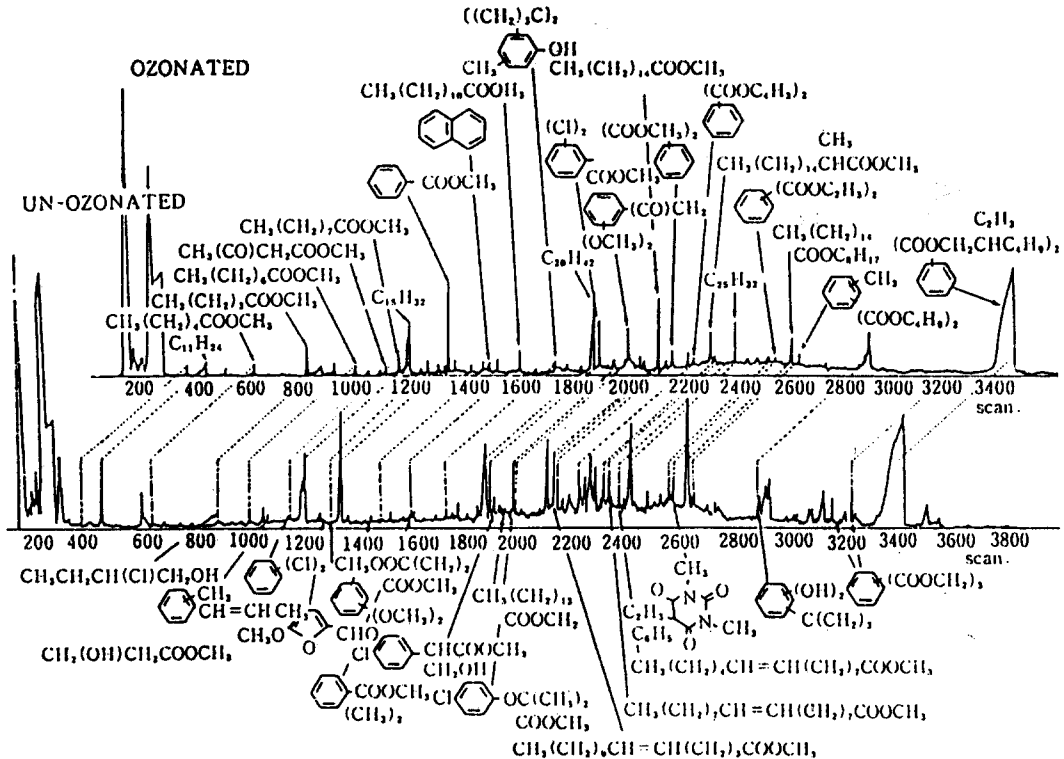


그림 1. 2차 處理水를 오존注入率 11.8mg/l로 處理한 경우의 GC/MS 크로마토그램

1. 2. 5. 大氣分野

生活環境 또는 作業環境에서의 오존 가스 농도에 대해서는 그 독성 때문에 충분한 주의를 하여야 한다. 이런 이유로 廢가스處理法은 오존의 이용법과 함께 개발을 요하는 분야이다.

최근에는 熱分解法, 活性炭 吸着法, 光分解法 등이 고안되고 실용화 되는 동시에 그 효율을 높여려 하고 있다. 또, 下水處理場, 펌프장, 병원, 학교, 호텔 등에서 臭氣의 억제와 汚染된 室內의 정화를 위해 오존처리가 도입되고 있다.

1. 2. 6. 醫學分野

醫學分野에서는 患部 처치에 이용되고 있으며, 1930년경부터 독일을 중심으로 하여 1970년대에 들어서는 오존이용 醫療協會가 결성되고, 오스트리아와 스위스에서 같은 협회가 생겨 활동을 하고 있다.

치료대상은 肝, 氣管支, 骨, 火傷, 原爆症, 肺病, 婦人科 治療, 血液 酸化 處理, 循環期系

統 處置, 齒牙 등 여러가지이다. 일본과 미국에서는 생각보다 널리 이용되고 있지는 않지만 일종의 경험 치료법으로 생각되고 있다.

2. 오존의 特性

2. 1. 오존 分子

오존은 산소의 불안정한 同素體로서 분자식 O₃로 표시되고, 분자량은 48이다. 밀도는 2.14 kg/m³(0°C, 1 atm), 융점은 -192±2°C(760 mmHg), 비점은 -111.9°C(760mmHg)이고 常溫에서 두터운 층을 이루면 청색을 띄지만, 통상은 무색의 기체로서 자극성 냄새(기체중에 0.01~0.1ppm에서도 냄새가 감지된다)를 내며, 공기 또는 산소와 섞여 희박한 상태로 존재하고 있다.

오존의 標準生成自由에너지는 높고, 逆反應이 自發的으로 진행되어 모든 온도에서 오존을 산

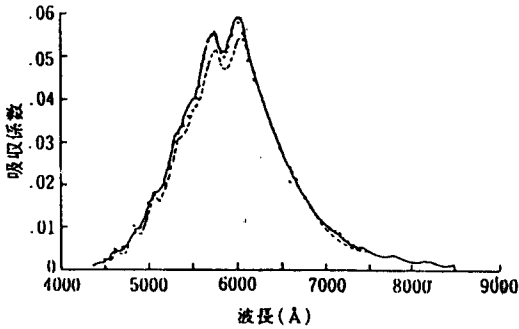


그림 2. 오존의 可視部 吸收特性(Chappius 帶)

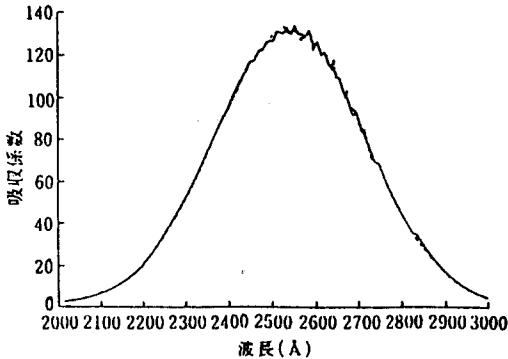
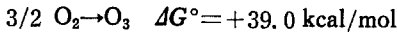


그림 3. 오존의 紫外部 吸收特性(Hartley 帶)

소로 분해된다. 오존이 酸化劑로서 작용하는 때에는 생성물로서 산소를 생성하는 反應과 有機 오존化合物을 형성하는 경우와 같이 3개의 O가 모두 反應하여 최종적으로 생성되는 물질의 중량에 더해지는 反應이 있다.



2.2. 光吸收特性과 光分解

마이크로파에서부터 진공자의선에 이르기까지 다수의 광흡수가 주로 기상 오존에 관하여 알려져 있다. 可視領域인 550~610nm에서 Chappius 帶에 의한 흡수가 있고, 그림 2에서 보듯이 602, 573nm에서 최대 흡수를 나타내며 이 可視光의 흡수가 오존이 청색을 띄는 원인이 된다.

近紫外域인 300~374nm에서는 Huggius 帶라고 불리는 약한 흡수가 알려져 있다. 紫外域인 220~300nm에서는 그림 3과 같이 Hartley帶라 불리는 약한 흡수가 있고, 이 특성은 오존의 定

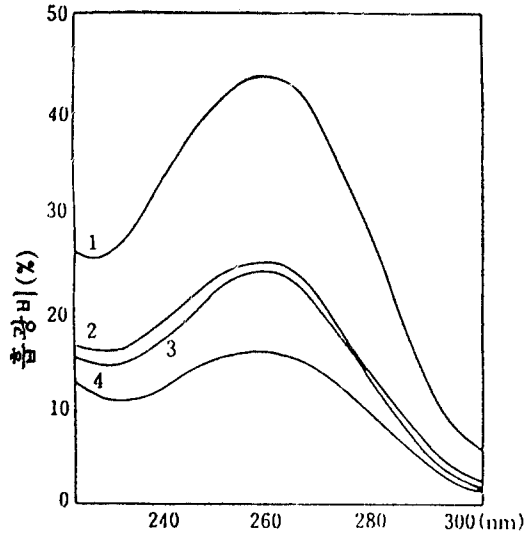
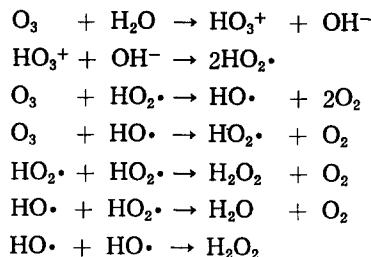


그림 4. 水中오존의 紫外部 吸收特性
(오존濃度(mmol/l): 1=0.258, 2=0.129, 3=0.120, 4=0.078)

量法에 이용되고 있다. 흡수 피크 위치는 255nm 부근이고 수중에 용해된 오존에서는 그림 4와 같이 약한 흡수 피크 위치가 260nm 부근에 있고, 몰흡광계수도 크게 된다. 오존은 이들 광흡수에 의해 분해되며 그 과정에 기저상태의 산소 분자와 산소원자 등의 활성화합물을 생성하고, 이것이 오존의 反應性을 높인다.

2.3. 오존의 水中에서의 分解

수중에서의 오존은 酸性 溶液中에서는 어느정도 안정하지만, 온도 상승 및 pH 상승에 따라서 급속히 분해한다. 그 기구는 복잡하며, 가수분해에 의해 히드록시라디칼(hydroxy radical)을 생성하고 이것이 개시가 되어 다음과 같은 연쇄 反應에 의해 분해한다.



위 反應에서 생긴 히드록시라디칼(HO·)은 오

존 분자보다 높은 酸化還元電位를 가지고 있다. 또, 히드로퍼옥시라디칼(HO₂·)은 오존보다 약한 酸化劑이지만 그것은 위 反應式에서 보듯이 HO·를 생성한다. 따라서 오존의 강력한 酸化力은 오존 분자의 直接反應과 오존의 분해에 의해 생기는 自由라디칼 HO· 및 HO₂·의 反應에 의한 것이다.

2.4. 오존의 물에 대한 溶解度

오존의 물에 대한 溶解度는 0.57g/l(20°C)로 산소에 비해 수 배 내지 10배 정도 크며, Henry의 법칙을 따른다. 수온 20°C의 물에 농도 20 mg/l의 오존화 가스를 불어 넣으면 평형상태에서 오존의 농도는 5.7mg/l 정도가 된다.

2.5. 오존의 反應性

오존의 分子構造는 그림 5에 보듯이 結合角이 116°50'±30'이고, 원자간 간격이 1.27±0.003Å

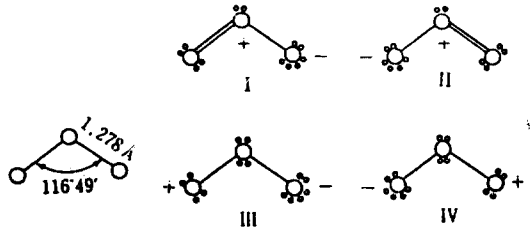


그림 5. 오존 分子의 構造

이다. 따라서 오존의 결합은 單結合과 二重結合의 중간이라고 생각되고, 그 共鳴構造는 그림 5에 보인 네개의 極限構造의 混成狀態로 생각된다. 이 구조중에 I~IV는 求核的, III과 IV는 求電子的 또는 1,3-雙極子로서 反應한다. 특히 뒤의 두개의 기능은 중요하다.

그림 6은 炭素 二重結合과 오존의 反應을 나

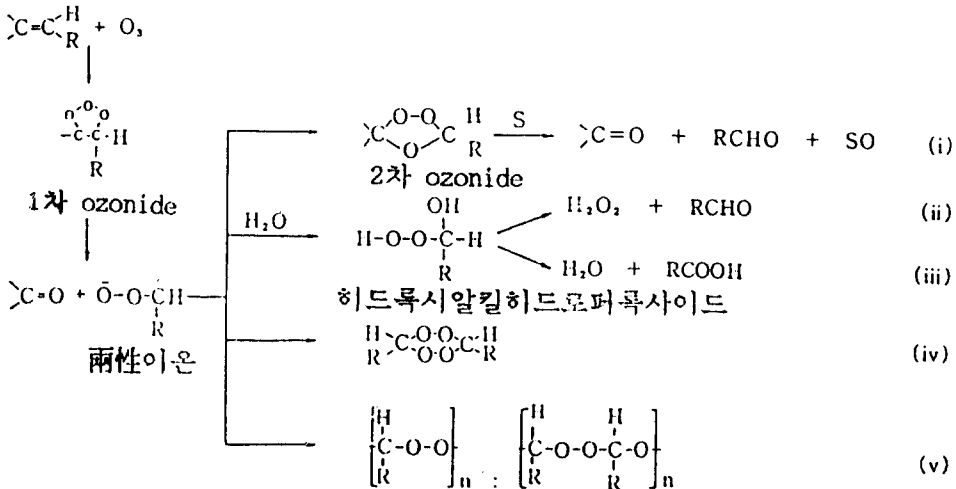


그림 6. 二重結合의 오존에 의한 分解

타내고 있다. 오존과 有機物의 反應에서 잘 알려져 있는 것은 C=C 二重結合과 芳香고리를 깨뜨리는 反應이고, 먼저 1,3-雙極子の 고리부가 反應에 의해 1차 오존이드(ozonide)를 생성한다. 이 화합물은 불안정하여 兩性이온과 같이 몇 개의 反應이 진행되는 수용액 중에서는 α-히드록시알킬히드رو퍼옥사이드가 생성되고, (ii) (iii) 경로를 따라 알데히드 또는 카르본산으로 분해된다.

3. 오존의 定量

오존을 水處理에 이용할 경우에는 오존 반응조에 공급하는 오존화 가스와 배가스중의 오존 농도 및 오존처리수중의 殘留 오존농도를 측정할 필요가 있다.

표 3에 대표적인 오존의 분석법을 나타내었다. 氣相 및 液相中의 오존 측정에는 오래전부터 각종 방법이 제안되고 있지만 현재로서는 각 방법

표 3. 오존 濃度 分析法

方 法	原 理	對 象
紫 外 部 吸 光 度 法	紫外線영역에서 오존의 고유 흡수 스펙트럼을 이용	氣相, 液相
化 學 發 光 法	에틸렌, 일산화질소등이 오존과 반응할 때 발생하는 化學發光量을 이용	氣 相
熱 量 法	니켈, 철, 망간 등의 酸化物인 觸媒로 오존을 분해할 때 발생하는 熱量을 이용	氣 相
氣 相 滴 定 法	오존과 일산화질소를 반응시켜 余剩의 일산화질소 또는 생성된 이산화질소를 정량	氣 相
요드법 { 요드 滴 定 法 요드 吸 光 度 法 電 流 法 비소逆 滴 定 法 D P D 法	$O_3 + 2I \rightarrow O_2 + I_2 + O^2$	氣相, 液相
비 소(III) 直 接 法	$As_2O_3 + 2O_3 \rightarrow As_2O_5 + 2O_2$	氣相, 液相
發 色 法 { 인 디 고 法	오존이 인디고트리졸폰酸과 반응하여 脫色시키는 것을 이용 (600nm에서 측정)	液 相
A C V K 法	ACVK의 脫色(550nm에서 측정)	液 相
플 라 로 그 래 피 法		液 相
멜 타 전 극 법		液 相

의 장단점이 있어 계속해서 개량, 재검토되고 있다. 따라서 분석시에는 오존의 濃度, 共存 物 質, 요구되는 程度 등에 따라서 목적에 맞는 방법을 선택할 필요가 있다.

4. 오존의 發生方法

1785년 Van Marum은 전기 불꽃이 날릴 때에 미묘한 냄새가 발생하는 것을 알아내었다. 당시 과학자의 관심을 모았지만, 이 현상은 단지 전기특성의 하나로 그 이후 문제가 되지 않았다.

1801년 Cruikshank가 물의 電氣分解時 양극에서 발생하는 가스가 Van Marum에 의해 발견된 냄새와 같다는 것을 알아냈다. 1804년 Schobein 이 그 냄새의 특질을 오존이라 명명하였다.

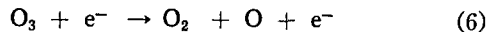
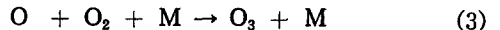
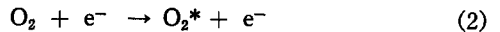
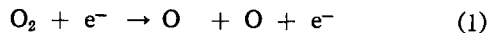
그 이후 오존의 발생 수단이 여러가지 밝혀졌다. 無聲放電法, 電解法, 光化學法, 高周波電界法, 放射線照射法 등이다. 공업적으로는 무성방전법이 널리 이용되고 있다.

4.1. 無聲放電法

이 방법은 電極사이에 유리 또는 세라믹스 등의 誘電體를 넣고, 산소함유기체를 전극사이에 흘리면서 6~18kV의 交流 高電壓을 가해준다

방법으로, 구조는 그림 7과 같다.

방전 공간 사이의 反應은 다음과 같다.



電極에서 방출된 전자는 산소분자와 충돌하여 식 (1)과 같이 산소를 원자로 분리하거나, 식 (2)와 같이 여기산소분자를 생성한다. 산소원자 및 여기산소분자는 다른 산소분자와 反應하여

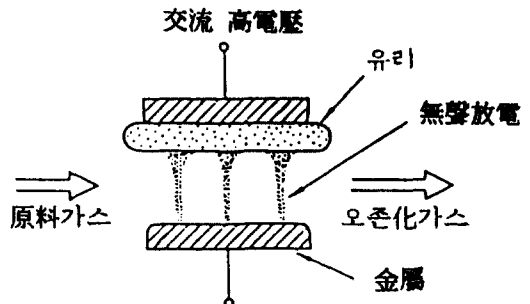


그림 7. 無聲放電式 오존 發生裝置의 구조

(3), (4)식으로 오존을 생성한다. 방전공극 사이에서는 이 오존生成反應과 함께 (5)~(7)의 오존分解反應도 일어난다. (5)식은 오존과 산소원자, (6)식은 오존과 전자 (7)식은 산소원자의 충돌에 의한 것으로 방전에 의한 오존생성에 대한 역효과가 된다.

이 방법을 적용할 경우 오존生成效率는 생성되는 오존의 농도에 따라 다르지만 공기를 원료로 한 경우 12~20g/m³, 산소를 원료로 한 경우 30~60g/m³의 실용오존 농도범위이고, 방전 소비전력은 공기 원료로 ~13Kwh/kg 오존, 산소 원료로 ~6kwh/kg 오존 이다.

4. 2. 電解法

황산의 電氣分解에 의해 오존이 생성되는 것이 1840년에 발견되었다. 1907년에 행한 電解法은 그림 8의 장치를 이용하였고 電極에 백금을 電

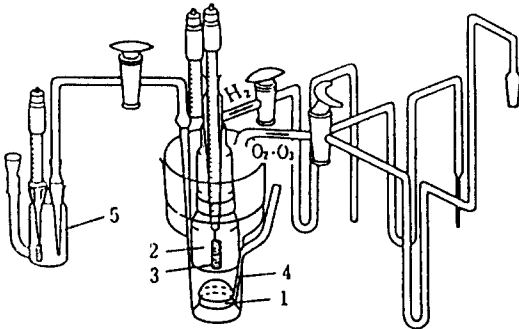


그림 8. 電解式 오존 發生裝置의 構造
1:陰極, 2:다이아프램, 3:陽極,
4:熱電對用管, 5:水素電極

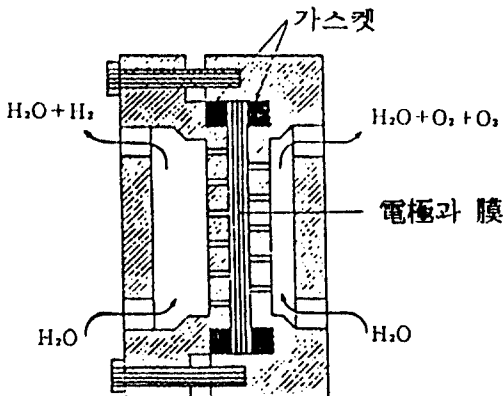
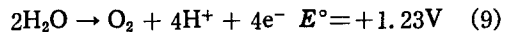


그림 9. 燃料電池型 電解式 오존발생기

解液에 황산 또는 염산의 수용액을 써서 電氣分解에 의해 음극측에 산소와 오존의 혼합가스가 생성된다. 오존의 生成效率는 20°C에서 140~350Kwh/kg·오존, -75°C에서 40~60Kwh/kg·오존이다.

최근에는 새로운 電解質 오존發生裝置가 연구 개발되고 있다. 그 하나는 固體電解質을 이용한 그림 9의 장치이고 음극에는 백금 촉매를 덧붙인 전해질 膜을 접촉시킨 다공질 그래파이트, 양극은 二酸化鉛층을 붙인 다공질 티탄으로 전해질 膜에 접촉시킨다. 양극의 主反應은 아래 (8)과 같이 오존을 생성하고, 副反應으로 산소를 생성한다. 이 방식에 의한 총소비전력으로 20°C에서 58~71Kwh/kg 오존의 값이 얻어지고 있다.

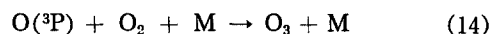
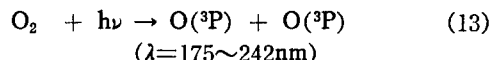
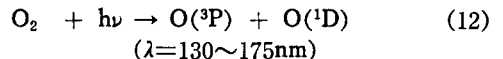


이러한 電氣分解式 오존발생 방법은 無聲放電法에 비해 소비전력이 크지만, 장치가 간단하고 소형화가 용이하여 설비비가 적고, 酸化물이 생성되지 않는 특징을 가진다. 최대 35%의 오존이 얻어진다는 보고도 있다.

4. 3. 光化學反應法

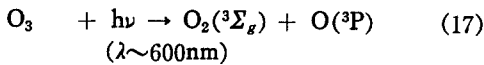
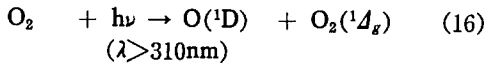
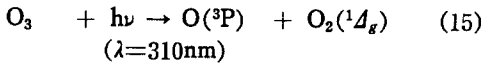
이 방법에 의한 오존 생성은 成層圈에서의 오존생성기구로 잘 알려져 있다. 즉, 산소 가스에 紫外線을 照射하면 산소분자가 산소원자로 분리하고, 이 산소원자가 산소분자와 反應하여 오존을 생성한다. 반응식은 (12), (13)이고, 산소 분자에 130~175nm 紫外線이 照射되면 基底狀態의 산소 원자와 勵起狀態의 산소원자로 분리하며, 175~242nm의 紫外線이 照射되면 2개의 基底狀態 산소원자로 분리한다.

이렇게 생성된 基底狀態의 산소원자 (³P)가 제 3 물질(공존가스)의 존재하에서 (14)산소 분자와 反應하여 오존을 생성한다.



또한, 오존이 210~300 nm의 Hartley帶 및 300~374nm의 Huggins帶의 紫外線을 흡수하면 (15)(16)의 光分解가 일어난다. Hartley帶에서는 1重項의 勵起酸素分子와 1重項의 산소원자가 생성되고, Huggins帶에서는 3重項의 基底狀態의 산소 원자와 1重項의 勵起酸素分子가 생성된다. 역으로 생성된 산소원자가 다시 오존의 생성에 작용하는 등 복잡한 反應經路를 거친다.

또, 오존의 광분해는 可視領域에서도 일어난다. 550~610nm의 Chapplus대의 광흡수에 의해 오존은 식 (17)과 같이 基底狀態의 산소분자와 산소원자로 분리한다. 생성된 산소 원자는 식 (18)과 같이 오존을 분해한다.



오존 發生用 램프를 이용한 경우는 그림 10과 같다. 수은을 넣은 유리 램프 內에서 電極間에 放電을 일으키고, 가속된 전자와 수은 원자의 충돌에 의해 여기상태 2^3P_1 , 2^1P_1 로부터 정상상태 1^1S_0 에 되돌려진 수은 원자로부터 수은 공명선 185nm와 254nm의 자외선이 방출되어, 석영

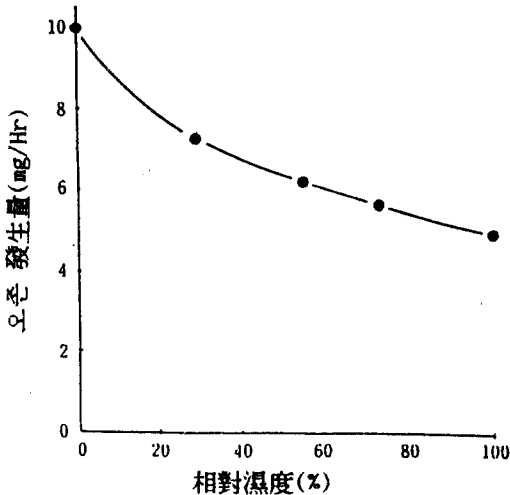


그림 10. 紫外線에 의한 오존 發生時 水蒸氣의 영향 (光源: 6W 저압수은)

유리를 통해 램프밖의 공기에 오존을 생성한다.

이들 광분해가 병행하여 일어나기 때문에 0.5%이하의 低濃度 오존밖에 제조되지 않고, 따라서 전체적인 오존 생성의 효율은 550Kwh/kg 오존으로 낮다. 또, 光化學反應에 의한 오존의 생성에는 수증기의 공존이 악영향을 미쳐 건조 상태에 비해 상대 습도가 50%로 되면 약 40%로 오존 생성량이 줄어든다.

4.4. 放射線照射法

방사선조사법은 이온화에 의해 勵起된 산소분자가 생성되고, 완전히 光化學反應法과 같은 메카니즘에 의해 오존을 생성한다. 이 방법은 放射線源이 존재하면 전력은 불필요하므로 오존생성비용이 적다. 단, 線源의 관리가 어렵고, 반응기의 재질에 대해 방사선이 악영향을 주고, 高濃度 오존을 제조할 수 없는 등의 이유로 실용에 이르지 못하고 있다.

4.5. 高周波電界法

高周波電界場에 산소 가스를 통과시키면 오존이 생성되는 것이 알려져 있다. 이 공정에 관한 상세한 연구는 적으며, 실험실 규모에서 사용되는 정도이다.

5. 오존에 의한 酸化分解反應

5.1. 오존直接反應과 Hydroxy radical (HO) 間接反應

Hoigne들은 물속에서의 용해성 유기물과 오존의 反應에는 1) 오존에 의한 直接反應, 2) 오존이 분해하여 생성된 Hydroxy radical(HO)에 의한 間接反應 두가지가 있다고 하였다. 이들 두가지의 反應經路는 선택성이 다르고 또 생성물도 다르다.

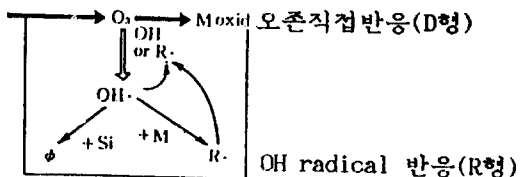
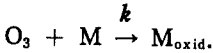


그림 11. 反應經路

5. 1. 1. 오존 直接反應(D型 反應)

(1) 反應速度

어떤 물질(M)이 분자상오존에 의해서 다음과 같이 直接酸化가 된다면,



溶質 M과 분자상 오존의 직접반응은 오존에 관하여 1차이고, 溶質의 농도에 관하여도 1차가 같고 다음의 식으로 표시된다.

$$-\ln([M]_t/[M]_0) = \eta \cdot K_{O_3} [O_3] \cdot t$$

여기에서, η : 소비된 오존당 M의 제거계수 (mole/mole)

[M]₀: 溶質의 초기농도

[M]_t: Δt 시간후의 溶質의 농도

[O₃]: 反應시간동안(Δt)의 평균 오존 농도

K_{O₃}: 反應速度整數

이 D형의 反應에 관계되는 것은 평균오존농도 [O₃], 오존과의 反應時間(Δt), 速度整數(K_{O₃}) 뿐이다.

두 종류의 溶質(M₁, M₂)을 동시에 오존처리한 경우는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

$$\ln([M_1]_t/[M_1]_0) / \ln([M_2]_t/[M_2]_0) = k_2/k_1$$

또, 溶質의 농도를 초기값의 37% (1/e)까지 낮추는데 필요한 오존접촉시간을 τ로 나타내면 다음의 식이 성립한다.

$$\tau = 1/\eta \cdot [O_3] \cdot K_{O_3}$$

앞의 식들을 기초로 水中의 反應에 대해 얻어

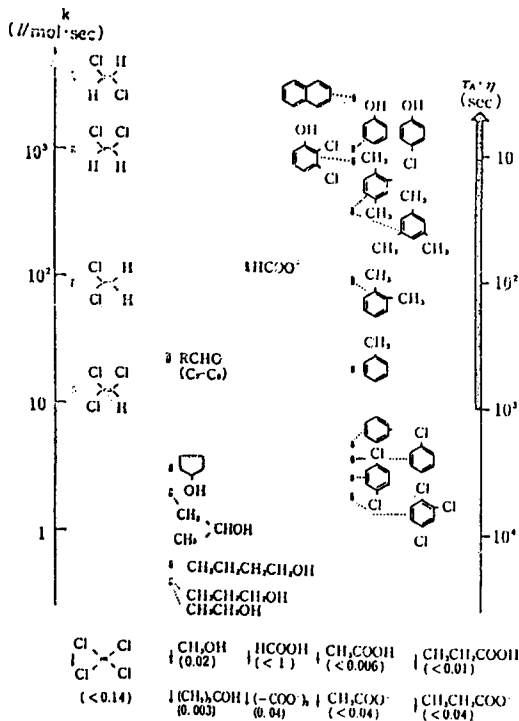


그림 12a. 각종 化合物(C/H/O/Cl)의 오존 直接酸化에 의한 反應速度整數

k: O₃+M→M_{oxid}의 2차 速度整數

τ_A: O₃ 농도 10⁻⁴mol/l(5gm/m³)일 때 1/(k_{O₃}·[O₃])

τ_A·η: 溶質 M을 초기농도의 37%(1/e)까지 제거하는데 필요한 반응시간(η=1~3)

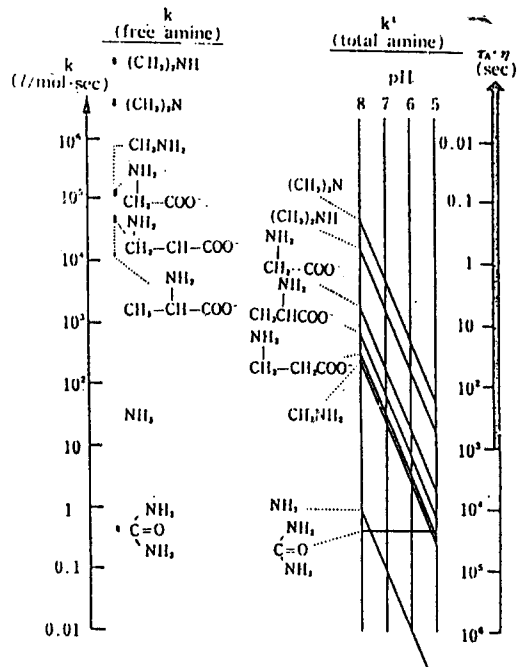


그림 12b. 오존 直接酸化에 의한 아민화합물의 反應速度整數

k: O₃+M→M_{oxid}의 2차 速度整數

τ_A: O₃ 농도 10⁻⁴mol/l(5gm/m³)일 때 1/k_{O₃}·[O₃])

τ_A·η: 溶質 M을 초기농도의 37%(1/e)까지 제거하는데 필요한 반응시간(η=1~3)

진 속도정수는 그림 12와 같다. 오존의 농도가 10^{-4} mole/l ($5 \text{ g O}_3/\text{m}^3$)의 경우에 필요한 오존의 접촉시간을 τ_A 로 표시하고, η 은 올레핀 二重結合에서는 1, 벤젠유도체와 지방족화합물에서는 2~3, NH_3 에서는 4 이상의 값을 판정하면, 그림에서와 같이 반응속도정수(k)에 대응하여 $\tau_A \cdot \eta$ 가 얻어진다. $\tau_A \cdot \eta$ 좌표에서 검게 채워진 부분은 실제와 처리공정에서 제거된 범위를 보여 준다.

(2) 온도에 따른 影響

그림 13은 여러 종류의 용질과 오존의 직접반응에서 속도정수와 온도의 관계를 나타내고 있다. 페놀 등은 온도가 상승함에 따라 속도정수가 커지는 것을 보여준다. 이들 화합물의活性化에너지(activation energy)는 $35 \sim 50 \text{ kJ/mol}$ 이다.

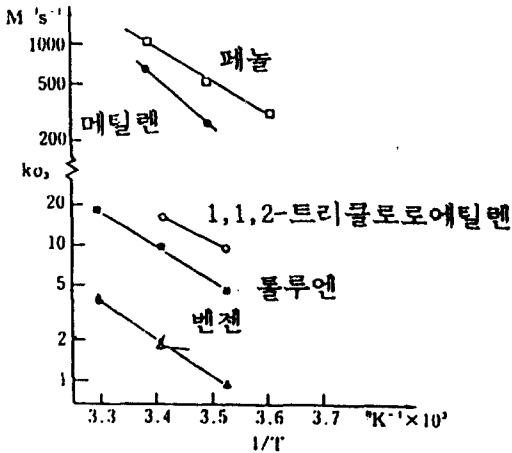


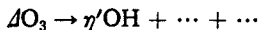
그림 13. 속도정수 k_{O_3} 와 온도의 관계

속도정수에 미치는 온도의 영향은 오존의 분해속도정수에도 영향을 주지만, 용질과 반응하는 양과 비교하면, 오존의 분해량은 거의 변화하지 않는 것처럼 보인다.

5.1.2. OH radical 反應(R型 反應)

(1) 反應속도

오존은 분해하여 OH radical을 만든다.



(ΔO_3 : 처리과정중 분해한 O_3)

(η' : O_3 로부터 OH radical의 생성률)

이 OH radical이 용질 M을 酸化시키거나 수

중에 존재하는 CO_3^{2-} , HCO_3^- , Humic Acid 등의 radical을 소비하는 물질(scavenger)과 反應한다.

反應 OH·消費속도

$$OH \cdot \left[\frac{+M}{+S_i} \frac{k'_M [M] [OH \cdot]}{\sum (k'_i [S_i]) [OH \cdot]} \right]$$

[M] : 용질의 농도

k'_M : OH·와 M의 反應속도정수

$\sum (k'_i [S_i])$: O_3 를 포함하는 각종 용질에 의한 OH· scavenger의 反應속도

[S_i] : i 성분의 농도

따라서, OH radical에 의한 용질의 酸化는 scavenger와의 競合反應이고, $K_M' \ll k_i [S_i]$ 이면 다음의 식으로 표시된다.

$$\ln([M]_t/[M]_0) = \frac{\eta' \cdot \Delta O_3 \cdot k_M'}{\sum (k'_i [S_i])}$$

그림 14는 OH radical 反應에서의 反應속도정수를 나타낸다. OH radical은 O_3 보다 酸化還元電位가 높고, 따라서 반응성이 높다는 것은 앞에서 언급한 바와 같다. 反應속도정수를 보아도 벤젠의 오존에 의한 直接酸化는 매우 천천히 진행되고, OH radical에 의한 反應은 급속히 진행

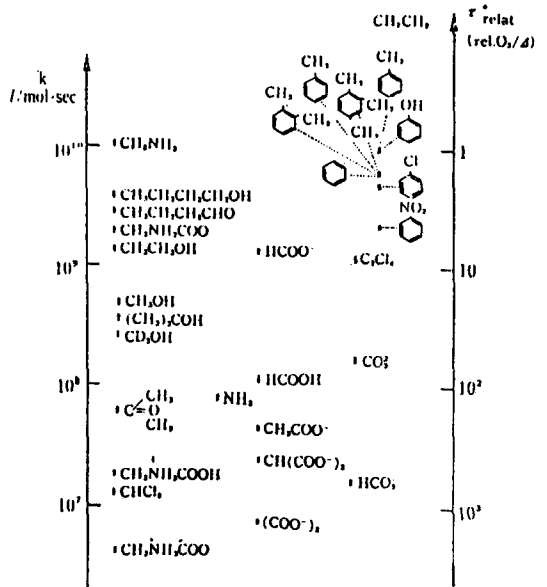


그림 14. 각종 화합물의 OH radical 反應속도정수 k : $OH \cdot + M \rightarrow \text{Prod.}$ 의 2차 속도정수

되는 것을 그림으로부터 알 수 있다. 또, 같은 처리시간으로 오존보다 많은 화합물이 제거되며, OH radical의 反應速度는 오존이 수중에서 분해하는 속도에 의존한다. 따라서, 오존이 주입되는 한은 pH를 상승시키면 反應은 촉진된다.

(2) 水中에서의 酸化競合

OH radical 反應은 선택적이지 않고, CO₃²⁻, HCO₃⁻, NH₃ 및 Humic Acid 등의 scavenger와도 反應하는 것은 이미 앞에서 말하였으므로, 처리를 목적으로 하는 유기물과 그 외의 共存物質과의 競合反應에 대하여 검토한다.

이제 酸化競合值를 다음과 같이 표시하면

$$\Phi_M = \frac{\Sigma(k_i' [S_i])}{\eta' \cdot k_M'}$$

위 두 식으로부터 다음을 얻는다.

$$\ln([M]_t/[M]_0) = \Delta O_3 / \Omega_M$$

Ω_M 은 M이 그 초기값의 37%의 농도까지 낮아지는데 필요한 ΔO_3 의 양이고, M의 농도에는 의존하지 않는다.

그림 15와 그림 16은 벤젠을 處理目的物質로

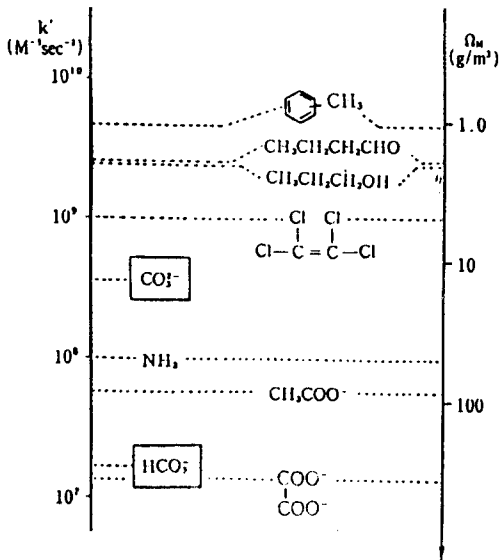


그림 15. OH radical형 反應의 水中 酸化競合值

k : OH· + M → Prod.의 2차 速度整數

Ω_M : 특별한 水溶性物質 M을 37%까지 제거하는데 필요한 분해오존의 相對量으로, 이 척도는 특히 良質의 表流水에 대해 얻은 값 $\Omega_{benzene} = 1.0$ 에 대해 보정되어 있다.

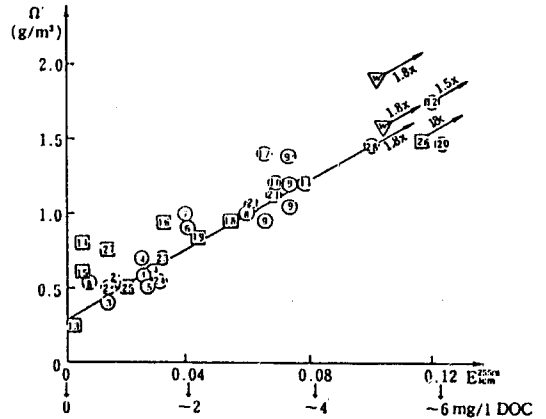


그림 16. 각종 水道原水의 酸化競合值 (基準 微量汚染物質을 benzene으로)

하여 일정량을 물에 첨가하여 구한 OH radical형 反應에서의 Ω 값을 보인다. 그림 16은 自然水 및 處理水 등 여러 경우의 Ω 값을 나타내며, OH radical을 소비하는 모든 不純物濃度의 총계를 나타낸다. 溶解性有機炭素(DOC, Dissolved Organic Carbon)가 포함되지 않은 경우에도 약 0.25mg의 비율로 오존을 소비한다.

또, 호소수의 Ω 값은 0.5~2.2mg/l, 지하수에서는 0.3~2mg/l이다.

5.2. 反應速度의 決定段階

오존의 반응기구는 擴散律速과 反應律速으로 나누어진다.

5.2.1. 擴散律速反應

이 반응기구에서는 화학반응에 의한 오존의 소비속도는 기체상태로부터의 오존의 吸收速度보다 빠르다. 따라서 水中의 오존농도는 무시할 정도로 낮다. 이 기구는 다음의 조건 가운데 한 가지 또는 그 이상이 만족되면 성립된다. 즉, a) 오존의 物質移動係數 K_{La} 가 작다. b) 溶質의 反應성이 높다. c) 反應溶質의 농도가 높다. d) 물이 강한 알칼리성이다. e) 오존처리가 UV와 같이 병용하여 사용된다.

(1) 溶質의 反應성이 높거나, 농도가 높은 경우에 생기는 擴散律速條件:

溶質의 酸化反應이 擴散律速條件下에서 주로 水中에서 일어나는 때에는 溶質의 제거속도는

오존의 물속으로의 吸收速度만에 의해 결정되고, 反應速度整數는 전혀 의미를 가지지 않는다. 2 개 또는 그 이상의 溶質의 同時酸化가 일어나는 조건하에서는 각각의 化合物의 제거속도는 물질 이동 parameter와 같이 오존酸化速度整數에 의해 결정된다. 페놀계 化合物에 대하여 여러 종류의 溶質을 동시에 오존酸化처리할 때에는 가장 빨리 反應하는 溶質이 어느 정도까지 酸化되고, 보다 많은 오존이 殘存溶質의 反應을 위해 이용가능하게 된 후에, 그것의 제거속도가 상승한다.

오존이 기체상태에서 물속으로 이동하는 사이에 酸化反應이 擴散膜內에서 대부분 일어나는 때에는, 오존의 흡수속도 및 그 결과로서의 溶質의 제거속도는 확산막에서 농도 구배가 보다 급할 경우에 빨라진다. 예를 들면 pH11에서 시안화합물의 제거속도는 시안의 初期濃도가 100 mg/l까지의 범위에서는 농도차에 의한 영향이 거의 무시되는 정도이지만, 1,000mg/l가 되면 약 5배가 상승한다.

(2) 오존의 分解에 의해 생기는 擴散律速條件:

오존이 반응성 free-radical을 生成하는 조건에서는, free-radical과 목적하는 처리대상물질의 反應은 그것과 競合하는 有機, 無機의 共存溶質에 영향을 받고, 速度整數는 系(system)에 따라 다르다.

5.2.2. 反應律速

수처리에서 오존의 이용에 의해 만일 수중의 오존농도가 상당한 정도로 유지된다면, 溶質의 제거속도는 $K_L a$, 가스유속, 送入오존농도, 시간, 반응기의 수용량, 溶質의 화학반응성, Henry 整數(H)에 의해 측정된 溶質의 揮發性 및 물의 화학적 조성에 의해 결정된다. 특히 반응성이 낮은 溶質의 제거는 揮發性이 증가함에 따라 상당히 개선된다.

6. 오존의 自己分解反應 (Self-Decomposition Reaction)

오존은 수중에서 불안정한 化合物이고, 빠른 속도로 自己分解를 한다. 특히 pH가 中性보다

높은 경우에 pH가 상승함에 따라 分解速度는 급속히 증가하여, 거의 순간적으로 分解하게 된다.

이런 조건하에서는 오존이 수중에 殘留하는 시간뿐만 아니라 가스흡수속도와 平衡濃度も 自己分解反應의 영향을 받게 된다.

오존의 自己分解反應은 화학량론적으로 (stoichiometrically)는 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 와 같이 나타내지지만, 실제로는 많은 要素反應이 관여하는 것으로 알려져 있다. 反應이 복잡하고, 反應機構에 대한 解明 또한 불충분한 이유로 자기 分解反應速度의 定量的 表現은 기본적인 反應次數에 있어서도 연구자들사이에 일치할 보지 못하고 있다.

또, 오존의 自己分解 反應은 다음에 기술하는 바와 같이 溶存物質의 酸化反應과도 무관하지 않다고 생각되며, 이것이 自己分解反應을 더욱 취급하기 어렵게 하고 있다.

연구결과들로부터 反應次數, pH의 영향 및 온도의존성의 각 측면에 대하여 정리한 것이 표 4, 5, 6과 같다. 표 4에 대해서는 연구 예가 많으므로 1970년 이후에 발표된 것에 한한다.

이들의 표에서 보면 反應次數는 오존농도에 대하여, 1~2차 수산이온(OH⁻) 농도에 대하여 0.12~1.0차 임을 알 수 있다.

또, $R=A \cdot \exp(-E/RT)$ 의 식으로부터 反應速度의 온도에 따른 변화를 活性化에너지(E)에 대하여 나타내고 그 값의 범위를 7.74~26.7kcal/mol로 얻었다.

Roth들은 이와 같이 과거의 연구결과들을 再解析하여, 오존에 관한 반응차수가 1차, 1.5차 및 2차의 경우에 대해 적합성이 큰 차이가 없다고 하여 실제의 경우에는 pH에 따른 變化整數 b를 써서

$$d[O_3]/dt = -k \{ \exp(-E/RT) \} [O_3][OH^-]^b$$

와 같이 정리하였다. 그러나, Gurol들은 앞에서 본 결과들이 일치하지 않는 이유를 시약중의 不純物質, 溶存오존의 측정법, 완충액의 종류 및 이온강도(ionic strength)의 차이로부터라고 생각하여, 이들의 因子를 고려한 실험을 행하고, 다음과 같은 오존에 대해 2차인 반응식을 구하였다.

$$d[O_3]/dt = -k[O_3][OH^-]^{0.55}$$

표 4. 오존의 自己分解反應 反應次數

發 表 者	發 表 年	pH	溫 度(°C)	차 수
Rogozhkin	1970	9.6~11.9	25	1
Hewes & Davison	1971	2~4	30~60	2
		6	10~50	3/2 or 2
		8	10~20	1
Mekulova et al.	1971	0.22~1.9	5~40	1 or 2
池畑 외	1971	6.35~6.72	15.8~29.1	2
堀江 외	1973	5.8 ~8.15純水	20	3/2
Wen	1974	2.7 ~11.0	15~34.8	3/2
Shambaugh et al.	1976	9	20	1
河 原	1977	1.2 ~ 4.6	20	2
		5.4 ~ 7.9	20	1.5
		9.6	20	1
Rizzuti et al.	1977	8.8 ~13.5	18~27	3/2
Li	1977	2.1 ~10.2	25	1
Sullivan & Roth	1979	0.5 ~10.0	25	1~2
Teramoto & Imamura	1979	酸性알카리성	3.5~60	1
高橋, 香月	1981	3.1, 5.8, 7.0	13.5, 20, 25.0	1
Stahelin & Hoigene	1982	8~10	20	1
Gurol & Singer	1982	2~10	20	2
Roth & Sullivan	1983	0.45~10.2	0.5~60	1

표 5. 自己分解反應에 대한 pH의 影響

研 究 者	發 表 年	反 應 速 度 式	pH
Sennewald	1933	$k[\text{OH}]^{0.36}[\text{O}_3]^2$	5.29~ 7.00
Weiss	1935	$k[\text{OH}^-][\text{O}_3] + k_2[\text{OH}^-]^{0.5}[\text{O}_3]^{1.5}$	酸性-알카리성
Alder & Hill	1950	$k[\text{OH}^-]^{0.5}[\text{O}_3]$	1.01~ 2.73
Stumm	1954	$k[\text{OH}^-]^{0.75}[\text{O}_3]$	7.6 ~10.4
池畑	1971	$k[\text{OH}^-]^{2/2}[\text{O}_3]^2$	6.35~ 6.72
Wen	1974	$k[\text{OH}]^{0.42}[\text{O}_3]^{3/2}$	8.4 ~11.0
Li	1977	$k[\text{OH}^-]_x[\text{O}_3]^{3/2}$	2.7 ~10.2 (0.12 < x ≤ 0.89)
Sullivan & Roth	1979	$k[\text{OH}^-]^{0.12}[\text{O}_3]$	0.45~10.2
Teramoto & Imamura	1979	$k[\text{OH}^-]^{0.88}[\text{O}_3]$	9 이상
Gurol & Singer	1982	$k[\text{OH}^-]^{0.56}[\text{O}_3]^2$	2~10
Stahelin & Hoigne	1982	$k[\text{OH}][\text{O}_3]$	8~10
Roth & Sullivan	1983	$k \exp(-E/RT)[\text{OH}^-]^x[\text{O}_3]$	0.45~10.2 (0.123 ≤ x ≤ 0.217)

표 6. 自己分解反應의 活性化에너지

研究者	發表年	pH	溫度(°C)	活性化에너지(kcal/mol)	反應次數
Alder	1949	1.01~ 2.73	0~27	9.9	1
Alder & Hill	1950	1~ 4	0~27	16.8	1
Stumm	1954	7. 6~10. 4	1. 2~19. 8	26. 7	1
Hewes & Davison	1969	8. 0	10~60	16. 8	1
		6. 0	10~50	23. 0	2
		4. 0	30~60	23. 1	2
		2. 0	40~50	19. 4	2
		2. 10~ 8. 05	10~60	15. 3	1
Merkulova	1971	0. 22~ 1. 9	5~40	14. 2	1
Wen	1974	2. 70~11. 0	15. 2~34. 8	16. 4	3/2
Sullivan & Roth	1979	0. 45~10. 2	3. 5~60	11. 1	1
		0. 45~10. 2	3. 5~60	15. 5	3/2
		0. 45~10. 2	3. 5~60	20. 2	2

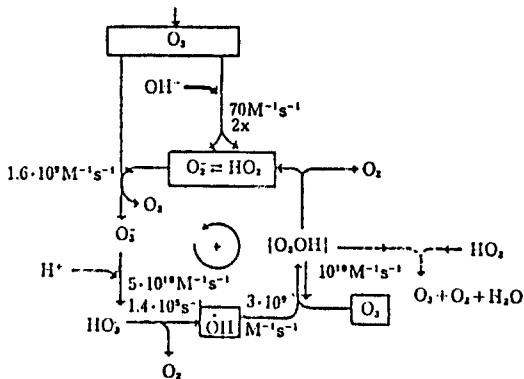


그림 17. 純水中에서 自己分解反應(그림에서 숫자는 反應速度定數이고, 2x는 radical이 2개임을 표시)

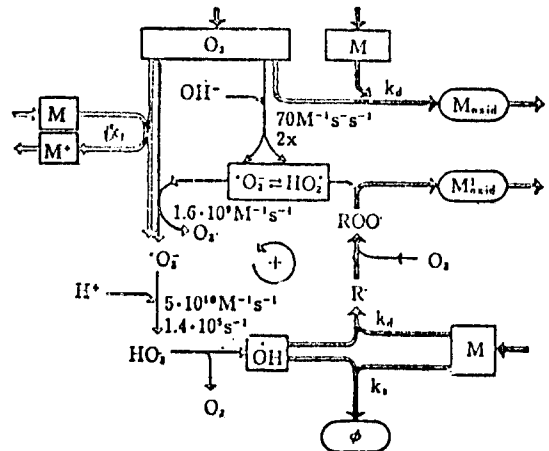


그림 18. 溶質(M)이 存在하는 경우 自己分解反應(그림에서 숫자와 k_1, k_2 등은 反應速度定數이고, 2x는 radical이 2개임을 표시. ϕ 는 $\cdot\text{OH}$ 捕捉劑와의 反應生成物)

이와 같이 아직까지 반응차수에 관하여도 定說이 없는 상태이다. Staehelin들은 純水中 및 被酸化물이 존재하는 조건하에서 自己分解反應의 모델을 제안하고 있다. 이들의 반응 모델은 그림 17, 18과 같다. 그림에 보인 바와 같이 많은 遊離基와 被酸化물이 自己分解反應에 관여하고 있다고 생각되며, 실험적으로도 radical의 보조제인 碳酸鹽과 제 3 부틸알코올의 첨가는 自己分解反應을 억제하고, 포름산, 메탄올 등의 물질은 반응을 촉진하는 것이 알려졌다.

이상으로 알 수 있듯이, 自己分解反應에는 溶

存物質의 영향이 크다, 그래서 실제 처리에 있어서 自己分解速度的 예를 淨水處理 및 下水의 二次處理한 경우에 대해 그림 19 및 20에 보인다. 이들의 경우에는 반드시 自己分解反應만 에 의해 溶存 오존이 감소하는 것은 아니지만, 淨水와 下水 二次處理水 모두 농도가 반감하는 시간이 다르고, 또 下水二次處理水의 경우는 殘留 COD에 따라 시간이 다르다,

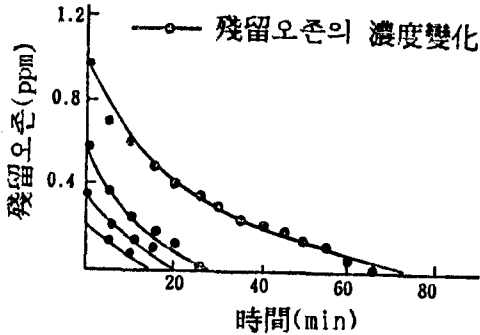


그림 19. 淨水中에서 오존의 分解時間

이와 같이 의해 실제의 처리에 있어서, 自己 分解反應을 문제로 하는 경우는 개개의 구체적

또 비루스에 대해서는 직접 RNA 및 DNA를 절단 損傷시키고, 不活性化 시킨다. 단 오존은 殘留性이 없기 때문에, 上水工程에서는 그 사용후에 鹽素 등의 殘留性이 있는 消毒劑를 더해 殺菌狀態를 유지할 필요가 있다. 또, 오존 처리는 有機物의 生分解性이 개선되기 때문에, 세균의 제오염에 의해 처리전보다 生菌의 수가 증가하는 경우도 있다. 종래의 연구 결과를 이용해 오존의 消毒效果를 표 7에 정리하였다. 이하 표 7 등을 이용해 오존의 消毒效果 및 그것에 미치는 영향인자에 대하여 기술한다.

7. 1. 1. 오존濃度

微生物의 不活性化에 미치는 농도의 영향을 보기 위해 표 7의 데이터를 그림 21에 나타내었

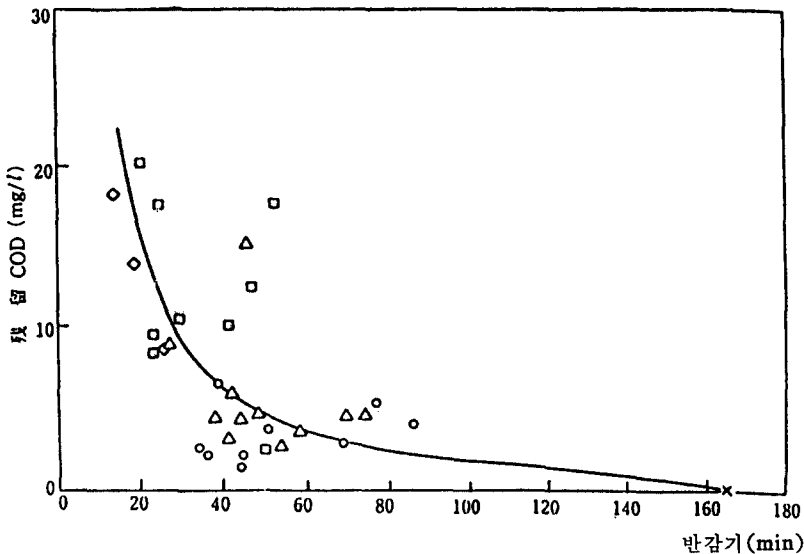


그림 20. 下水의 각종 處理水中 오존의 반감기

조건에 대해 검토를 행하는 이외에는 충분한 예측은 아직 곤란한 상태이다.

7. 오존처리에 의한 水處理 特性

7. 1. 消毒效果

오존은 염소와 함께 중요한 消毒劑이다. 오존에 의한 살균의 메카니즘은 세포벽 등 원형질의 직접 파괴작용에 의한 것이고, 代謝系의 효소에 영향을 주어 不活性化 시키는 염소와는 다르다.

다. 微生物을 수분 이내에 99% 不活性化하는 殘留 오존농도는, 回分(bath식) 處理로 약 0.005~0.05mg/l, 連續處理로 약 0.1~0.3mg/l인 것을 알 수 있다. 回分 處理로는 오존 농도가 시간이 지남에 따라 감소하기 때문에 殘留 오존농도는 실제로 작용하는 농도보다도 적은 값이 된다. 그러나 注入(초기) 오존농도로 不活性化 조건을 조사하면 거의 0.03~8mg/l로 殘留濃度보다 1~2자리가 큰 값이다.

또, 실 플랜트에서 連續式處理는 接觸槽가完

표 7. 99% 殺菌에 필요한 오존처리조건

生 物 種	接觸方式	시 료	殘留O ₃ 濃度 (mgO ₃ /l)	時 間 (min)	pH (-)	水 溫 (°C)	參考文獻
비루스							
1a Poliolirus I	I	A	0.008	0.17	7.0	20	6
	I	A	0.008	0.13	7.0	20	7
			-0.017	-0.10			
	I	A	0.015	0.5	7.0	20	8
	II	A	0.1~0.21	2~0.2	7.2	20	9
1b Poliovirus II	III	A	0.23~0.26	0.5	7.0	24	10
	II	A	0.15	4.83	7.2	20	11
	I	D	0.005	0.17	7.0	20	6
2a Coxsackievirus A9	I	A	0.027	0.17	7.0	20	6
	I	A	0.012	0.33	7.0	20	7
			-0.023	-0.087			
2b Coxsackievirus B5	I	A	0.018	0.33	7.0	20	8
	II	A	0.15	0.12	7.0	20	11
	II	A	0.15	0.48	7.2	20	11
2c Coxsackievirus	II	A	0.075	—	7.2	20~22	12
	III	A, B	0.070~0.075	—	7.2	20~22	12
3 Porcine picornavirus	I	A	0.018	0.5	7.0	20	6
4a Echovirus 1	II	A	0.15	1.02	7.2	20	11
4b Echovirus 5	II	A	0.15	0.22	7.2	20	11
5 Bactreriophage f ₂	I	A	<0.056	0.17	7.0	20	7
	I	A	<0.045	0.17	0.7	20	8
細 菌							
6 一般細菌	III	C	<0.29	—	7.2	20~22	12
7a 大腸菌群	I	D	0.007	0.33	7.0	20	6
	III	B	0.25	—	—	—	2
	III	B	0.1~0.2	—	—	—	13
7b <i>Escherichia coli</i>	I	A	<0.011	0.17	7.0	20	6
	I	A	0.003	0.46	7.0	20	7
			-0.019	-0.13			
	I	A	<0.014	0.17	7.0	20	8
	II	A	<0.020	—	7.2	20~22	12
	III	A	<0.65	—	7.2	20~22	12
8 <i>Sarcina Lutea</i>	III	A	0.23~0.26	<0.1	7.0	24	10
	III	A	0.130	—	7.2	20~22	12
	III	A	0.23~0.26	<0.1	7.0	24	10
9 <i>Salmonella typhimurium</i>	III	A	0.23~0.26	<0.1	7.0	24	10
放線肉							
10 <i>Mycobacterium fortum</i>	III	A	>0.23~0.26	0.5	7.0	24	10
	III	A	1.1	1	7.0	20	14
酵 母							
11 <i>Candida parasilosis</i>	III	A	0.23~0.26	<0.1	7.0	24	10
原生動物의 Cyst							
12 <i>Naegleria gruberi</i>	I	A	0.3 ~1.2	4.3~1.1	7.0	25	5
13 <i>Ciardia muris</i>	I	A	0.03~0.15	9~1.8	7.0	25	5

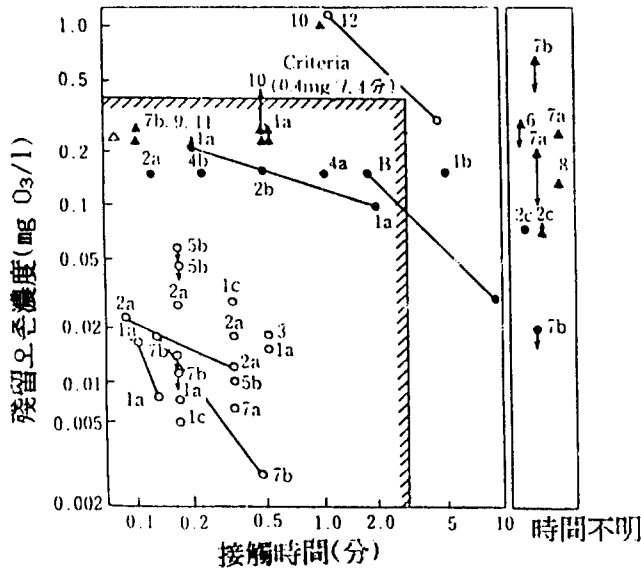


그림 21. 微生物을 99%까지 殺菌하기 위한 오존처리조건
(사선부분은 WHO, 프랑스 公衆衛生局의 기준)

全混合型이 되고, 回分式處理는 完全押出型에 상당한다. 99% 不活性化를 消毒의 목표로 하면, 처리 방식에 따라 0.1~0.3mg/l 정도의 殘留 오존 농도가 필요하다고 알려져 있다. 단, 방선균의 일부는 그 이상의 조건이 필요하다고 한다. 0.4mg/l의 溶存 오존 농도에서 최저 4분간 유지하는 것(그림 21 중 사선부)은 오존消毒을 위해서 WHO와 프랑스 공중위생국에 채용되고 있는 기준이며 그것은 이 자료로 보아도 꽤 타당한 것이다.

7.1.2. 接觸時間

오존은 세포 原形質을 직접 파괴하기 때문에 효소 반응계에 작용하는 염소 등에 비해, 효과의 發現이 신속하다. 예를 들면, 대장균을 효과적으로 殺菌하는 시간으로서 오존은 1분 이내, 염소는 15분 이내라는 결과가 있다. 일반적으로 염소로는 수분 내지 수십분의 접촉 시간이 필요하지만 오존으로는 길어야 수분 수준이다.

오존의 消毒效果는 단일 微生物種(세균, 비루스)의 경우 초기 수십초 이내에 높게 나타나고 (10⁻³ 정도 이하로 감소), 그 이후는 死滅率이 저하하여 편대수축상에서 L자형의 死滅 곡선

(그림 22)을 나타내는 것이 일반적이다. 단, 공존물질이 존재하는 경우는 역으로 접촉 초기에 不活性化 효과가 느리게 된다. 한편, 실제의 下水 二次處理水를 이용한 連續處理實驗에서는 0.5분, 3분, 12분 이내로 그 값이 다르지만, 단 시간에 대장균의 殺菌效果가 일정하게 된다는 보고가 있다. 이들 연구를 기초로 WHO와 프랑스 공중위생국에서는 4분간 접촉을 기준으로 하고 있다.

微生物을 일정한 不活性化率 m(많은 경우 99%)이 되도록 하는 消毒劑 농도 C_m과 접촉시간 t와의 관계를 나타내는 이하의 Watson식이 있다.

$$C_m^n \cdot t = \text{일정}$$

오존에 대해서는 n=1이 되는 경우와 그렇지 않은 경우(n=3.4)가 있지만, n=1로한 C₉₉·t의 값에 양자의 영향을 가미한 오존의 효과가 표현될 수 있다. 표 8은 이 값에 오존과 각 형태의 염소를 비교한 것으로, 오존은 값이 0.002~2 (mg/l)·(min)으로 각형태의 염소에 비해 강력한 살균력을 가지는 것을 알 수 있다.

한편, 不活性化速度를 오존 농도와 微生物濃度 初期值로 나타내는 방법이 있다. 消毒에 관

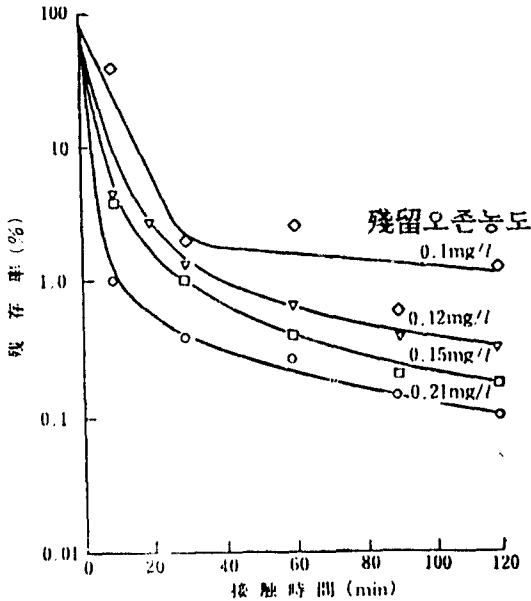


그림 22. 폴리오비투스 I형의 不活性化에 미치는 시간의 영향(20°C, pH=7.2)

한 중요한 식으로 다음의 Chick의 식이 있는데,

$$dN/dt = -kN$$

$$N = N_0 \cdot \exp(-kt)$$

이 식은 그림 22와 같이 오존의 경우에는 반드시 성립되지는 않아, 몇개의 연구에서는 그것을 변형하여 微生物 농도 N의 a승에 비례시켜 다음의 식으로 표현하고 있다.

$$dN/dt = -k' CN^a$$

a의 값으로는 0.54, 1, 0.65, 0.73가 보고 되었다. 不活性化의 모델로는 이외에도 몇 개가 제안되어 있지만, 범용적인 것은 아직 없다.

7.2. 脫色, 脫臭 效果

오존의 강력한 酸化力은 수중의 溶存 有機物 質을 酸化하여 脫色, 脫臭를 가능하게 한다.

7.2.1. 脫 色

물의 着色 원인은 자연광(백색광)으로부터 특정한 파장의 빛을 수중에서 흡수, 혹은 散亂하는 것에 의한 것이다. 착색 원인 물질은 無機質, 有機質, 그것들의 착물 등이고, 수중에서는 콜로이드 입자로 현탁되어 있는 경우와 물에 溶解되어 있는 경우가 있다.

표 8. 消毒劑로서 오존과 염소의 비교(5°C)

消毒劑	腸內細菌	비루스	胞子	아메바
오존	0.002	2	0.5	2
염소(HOCl)	0.05	1	2	20
(OCl)	5	50	2,000	2,000
(NH ₂ Cl)	10	200	50	50

단위 : C₉₀·t (mg/l)·(min)

물에 着色이 문제가 되는 경우는 상수에서는 철, 망간의 산화물이 콜로이드상으로 포함되어서赤水, 黑水가 되는 경우, 腐植土로부터 용출된 후민질에 의해 적갈색으로 着色되는 경우이다. 공장 排水에서는 염색 염료 관계의 합성 염료, 제지 펄프 공장 排水에서는 적갈색의 리그닌, 분뇨, 하수처리장에서는 후민질 이외에도 담즙 색소가 着色의 원인이 된다.

물의 脫色 방법은 着色 원인이 되는 콜로이드 상 물질, 착색 고분자 물질, 溶存 착색물질을 凝集 沈澱, 濾過, 吸着 등에 의해 물리적으로 제거하는 방법과, 특정 파장의 빛을 흡수하는 溶存 착색 물질의 화학 구조를 酸化劑로 酸化 제거하는 화학적 방법이 있다.

수중의 착색물질 자신은 특정한 빛을 흡수하는 發色團, 助色團 등으로 불리는 二重結合, 三重結合을 가지며, 예를 들면 二重結合을 가지는 有機物은 빛 흡수에 의해 勵起되고, 수중의 오존과는 전기적으로 반응하기 쉬운 구조가 된다. 이 이중 결합과의 반응은 빠르고, 불안정한 오조니드 화합물을 거쳐 알데히드 有機酸 등 작은 분자로 분해한다. 이 반응은 염소, 과산화 수소 등의 脫色, 漂白反應 보다 매우 빨리 진행된다.

7.2.2. 脫 臭

嗅覺은 화학물질이 인간의 鼻嗅粘膜에 도달하여 일어나는 현상이고, 嗅覺의 강도는 다음의 Weber-Fechner식과 같이 화학 물질 농도의 대수에 비례한다.

$$I = k \log C \quad (I: \text{자극량}, C: \text{농도}, k: \text{상수})$$

이 때문에 제거 효과가 대수적으로 표현되지 않으면 脫臭의 의미가 없다. 오존의 脫臭 효과는 기상에 비해, 액상에 대해 빠르고, 유럽도 상수에 오존을 이용하는 목적 중에 異臭味 제거

를 포함시키고 있다. 上水原水의 富營養化로 인한 Geosmin, 2-MIB 및 페놀과 같은 化學物質 등 臭氣問題를 일으키는 水中 揮發性 물질이 문제가 되고 있다.

수도수에서 문제가 되는 臭氣는 원수에 포함된 것, 정수 공정에서 생성되는 것 등으로, 芳香性臭氣, 植物性臭氣, 土臭, 곰팡이 냄새, 물고기 냄새, 藥品性臭氣, 金屬臭氣, 腐敗性臭氣 등으로 구분된다.

原水에는 이 외에도 많은 微量 揮發性 물질이 검출되며, 臭氣強度 91~154의 凝集上澄水의 경우 오존 주입률 2mg/l로 14 정도까지 제거된다. 溶存有機物, 懸濁有機物을 많이 포함하는 경우 酸化反應에 의해 알데히드, 케톤, 카르보닐류가 생성되고, 물에 단맛, 과일 냄새를 유발한다.

工場排水에는 各種의 臭氣物質이 포함된 경우가 있다. 소규모 廢水에 臭氣 문제를 일으키는 예로서, LPG用器 耐壓檢査場이 있다. LPG 봄베에는 가스누출에 의한 폭발 사고를 방지하기 위해, 메르캅탄계의 착취제를 첨가하여 사용하고 있다.

이 LPG 봄베는 정기적으로 내압 검사를 받아, 안전성을 확인한다. 이 내압 검사는 용기 내에 물을 넣어 수압을 가해 행하는데, 이때 용

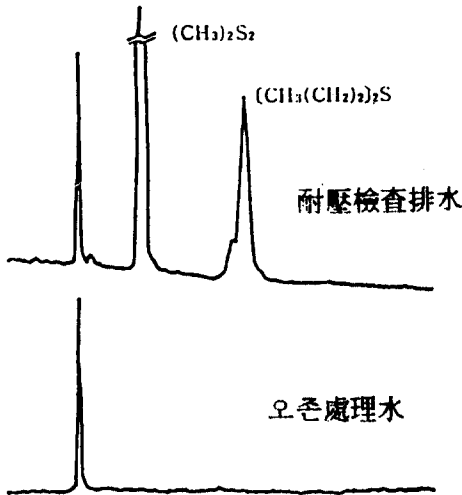


그림 23. LPG 容器 耐壓檢査 排水의 오존脫臭 (첫번째 peak는 benzene中的 不純物)

표 9. 檢査排水의 오존처리에 의한 臭氣변화

오존消費量 (mg/l)	試料									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
0 (原水)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2.0	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4.5	+	-	-	+	+	+	+	+	+	-
7.5	-	-	-	+	+	+	-	-	-	-
15.0	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-

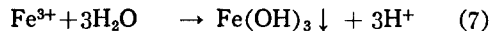
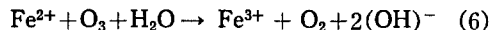
기 내벽에 부착, 殘留하고 있는 油狀物質과 着臭劑가 물에 溶解되거나 에멀전 상태로 배출된다. 이 檢査排水를 場外에 放出하면 着臭劑에 의해 냄새가 발생한다. 排水의 오존 처리에 의한 탈취예를 그림 23과 표 9에 보인다. 오존 주입률 10mg/l 정도로 충분한 脫臭 효과를 얻고 있다.

7.3. 無機物의 酸化

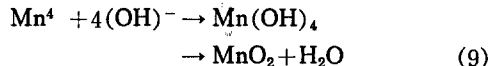
7.3.1. 철·망간 이온의 酸化

철 이온, 망간 이온은 水道原水에 共存해 있는 경우가 많으며 금속 냄새, 赤水, 黑水의 원인이 된다. 수중의 철·망간은 중탄산염으로 용해돼있는 것, 후민질 등 有機物과 錯化合物로 되어 있는 것, 수산화물로서 콜로이드 상태로 포함되어 있는 것, 또는 규산, 암모니아 등과 공존하고 있는 것 등이 있다. 이들은 地下水, 湖水의 低層水에 많이 들어 있고, 工場排水가 원인이 되는 것도 있다.

Fe²⁺이온은 오존에 의해 酸化되면, Fe³⁺로 되며, 水和, 凝集, 沈澱한다.



Mn²⁺이온도 오존에 의해 Mn⁴⁺로 되면, 溶性의 이산화 망간이 된다.



철이온, 망간 이온은 단순히 폭기에 의해 酸化 제거할 수 있지만, 후민질 등과 결합된 상태인 경우는 산화력이 강한 것이 아니면 처리할 수 없다.

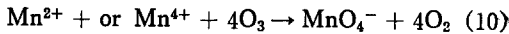
망간 化合物을 과잉 오존으로 酸化하면, 물에

표 10. 각 單位操作의 除去特性 비교

對象成分	處理法	既 孝 處 理		高 度 處 理				膜 處 理	
		緩速濾過	凝集沈澱 急速濾過	오존처리	活 性 炭 處 理	폭 기	生 物 膜 理	膜 處 理	
								UF 膜	RO 膜
철		◎	◎	◎	◎	×	△	◎	◎
망간	간	◎	◎	◎	×	×	△	◎	◎
페놀	놀	×	×	◎	◎	×	×	×	×
陰이온界面活性劑		△	×	◎	◎	△	△	△	×
암모니아性窒素		×	×	×	×	△	◎	×	◎
냄새	새	◎	×	◎	◎	×	◎	×	×
THM 前驅物質		×	△	◎	◎	×	△	△	◎
揮發性有機염소		×	×	△	◎	◎	×	×	△
非揮發性有機염소		×	×	△	◎	×	×	×	△
遊離炭素		×	×	△	×	◎	×	×	×
細菌類		△	×	◎	×	×	×	△	◎
蒸發殘留物		×	×	×	×	×	×	×	◎
KMnO ₄ 消費量		◎	△	◎	◎	×	◎	△	◎

(◎ : 제거효과 큼, △ : 어느 정도 제거효과 있음, × : 제거효과 없음)

녹기 쉬운 망간산 이온을 생성하고 물은 분홍색이 된다.



망간산 이온은 용存有機物과 반응하고 이산화망간이 되므로, 처리후 15~30분 滯留시키면 좋다. 또, 직접 活性炭層에 통과시키며, 층의 상부에 還元된 不溶性 이산화망간이 수 cm의 층으로 생성축적된다. 망간 이온의 오존에 의한 酸化는 pH, 수온의 영향도 적다.

7. 4. 有機物의 酸化分解

오존에 의해 酸化되는 有機物로서는 a) 不飽和結合을 가지는 올레핀계와 아세틸렌계 化合物 b) 芳香族單環縮合化合物 c) 탄소-질소 二重結合을 가지는 化合物 d) 아민, 황화물 등의 求核類 e) 알콜, 에틸, 알데히드 등이 알려져 있다. 이들 가운데 탄소-탄소 二重結合을 가지는 化合物이 확실히 반응성이 높지만, 탄소-질소 二重結合을 가지는 것과 求核類 중에는 이보다 반응성이 높은 化合物이 존재하지 않으면 탄소-수소 결합도 酸化된다.

오존은 강력한 酸化劑이지만 그것만으로는 완전히 有機物을 물과 탄산가스로 분해할 수는 없고, 실제의 오존 처리 조건에서는 酸生成段階에

서 그치는 경우도 많다.

그림 24는 p-톨루엔 술폰산(음이온계면활성제의 모델 化合物) 1mmol/l 수용액을 pH 3, 25°C, 오존 투입량 24mg-min에서 오존처리 행할 때의 p-톨루엔 술폰산의 농도, TOD 및 COD의 시간

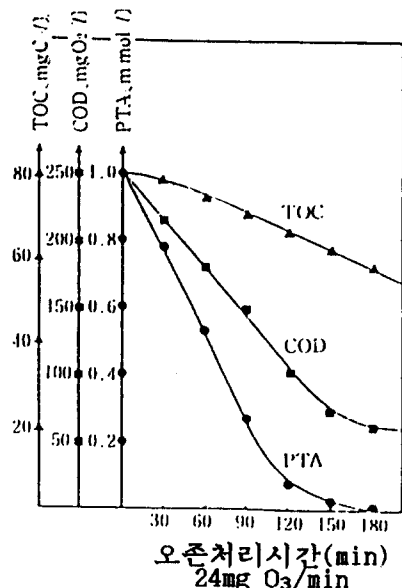


그림 24. p-톨루엔 술폰산의 오존처리시 농도, TOC, COD(cr)의 시간에 따른 변화(초기 pH 3)

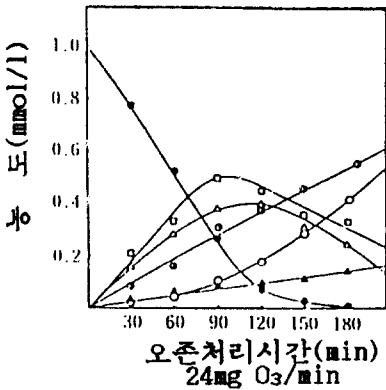


그림 25. *p*-톨루엔 술폰산의 오존처리시 酸化생성물의 시간에 따른 변화(초기 pH 3)

에 따른 변화를 나타내면, 그림 25는 그때의 酸化生成物の 생성 상황을 나타낸다.

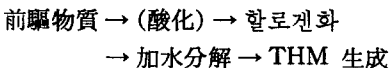
이들을 보면 *p*-톨루엔 술폰산이 소멸된 시점에도 메틸그리옥살, 포름산은 그 생성된 일부가 더 分解되고 있지만, 피루빈산, 초산 등의 각 생성량은 증가하고 있다. 따라서, 酸化의 정도를 나타내는 COD(Cr)지표로 26% 殘存率, TOCp로는 약 80%의 殘存率을 보인다.

7.5. THM前驅物質의 低減

水道水の 염소처리에 의해 발생하는 THM을 억제하는 생성능을 가지는 前驅物質의 제거를 생각할 수 있다.

水道 原水 등을 오존 처리한 후 염소 처리한 경우 THM 생성 억제 효과에 대한 많은 실험 연구에 있다. 오존 처리의 THM생성 억제 효과에 대해서는 실험에 따라 견해 차이가 있으며 그 원인은 水原間의 水質 차이와 오존적용 조건의 차이에 있다고 할 수 있다.

淨水工程에 있어 THM 前驅物質은 식물 관련 腐植土에 기인하는 Humic acid, Fulvic acid, 藻類에 기인하는 有機物, 生活排水 및 工場排水와 그 처리수 중의 각종 난분해성 有機物 등이다. 이들은 염소 처리 후 THM을 생성하며 그 生成經路에 대해서는 다음의 반응이 생각되고 있다.



할로젠화 반응은 빠르고, 위 반응에서 酸化反應과 加水分解反應은 이에 비해 느린 것으로 반응 속도를 결정짓는 律速段階가 된다.

그런데, 有機物과 염소와의 반응의 최종산물은 원래 化合物보다 탄소수가 작은 카르복산이 생성되고, 그 이상은 염소와 반응하지 않는다. 따라서 THM 등 염소 化合物을 생성하기 쉬운 有機物은 酸化되기 쉬운 물질이고 오존에 의해 쉽게 酸化된다. 이때 염소와의 반응보다 강한 酸化反應이 진행된다면 더이상 염소와 반응하지 않게 되고, 위의 THM 생성 반응의 산화단계까지를 오존으로 진행시키게 되면 당연히 그 生成物은 염소와 빠르게 반응을 일으켜, 염소만 반응할 경우보다 빠른 속도로 THM을 생성하게 될 것이다.

7.6. 生物分解性 및 活性炭 吸着特性

오존처리는 活性炭濾過와 함께 이용되는 경우가 많다. 이 경우 活性炭濾過 공정에서는 活性炭에 의한 이화학적 吸着 이외에 活性炭 표면에서 성장하는 微生物에 의한 정수 효과도 기대할 수 있다. 이 경우 前오존-生物活性炭處理라 부르며, 오존 처리에 의해 處理對象 水中에 포함된 有機物의 일부를 생물학적으로 쉽게 분해할 수 있는 低分子物質로 변환하는 동시에 溶存 산소도 더해 주어, 後段의 生物活性炭의 濾過層 안에 존재하는 微生物에 의한 生分解와 活性炭에 의한 物理化學的 吸着 양자에 의해 효과적인 처리를 행할 수 있는 동시에 活性炭의 수명을 연장할 수 있다.

8. 오존 處理 시스템

앞서 오존의 수처리 특성에서 살펴본 바와 같이 다양한 목적에 오존처리가 도입될 수 있으며, 이때 오존 처리 장치(시설)가 수처리 계통의 어느 위치에 도입될 것인가가 문제가 된다.

8.1. 淨水 處理

종래 淨水處理 공정에 채용되고 있는 표준적인 단위 조작은 염소처리, 凝集沈澱, 急速砂濾過法이었다. 원수가 자연적인 원인에 의해서 汚濁되거나 人爲的인 원인에 의해 오염된 경우 그

정도가 심하지 않으면 큰 문제가 되지 않지만 최근 水源의 汚濁에 수반한 富營養化의 문제와, 難分解性物質의 혼입이 우려되고 있다.

예를 들면, 2-MIB, Geosmin 등의 臭氣成分, 트리할로메탄과 트리클로로에틸렌, 테트라클로로에틸렌 등의 揮發性 有機鹽素化合物, 非揮發性物質에 의한 水源의 오염으로 상징되는 微量水準의 有機物에 대처하지 않으면 안되는 경우가 늘고 있다. 맛있는 물에 대한 사회적 관심의 고조와 함께, 수질 규제는 다른 차원의 수질 개선 향을 모색해야 할 상황이다.

이와 같은 경우에 종래의 淨水處理, 活性炭處理, 生物處理, 曝氣, 膜處理 등의 고도처리를 검토하여 행할 필요가 있다. 처리 목적에 대한 각 단위 조작의 제거 특성은 표 10과 같다. 오존은 특히 微量 有機物에 대해 강력한 分解除去 효과를 발휘하지만, 새로운 오존의 기능으로서 有機物의 생분해성의 증대, 다른 酸化劑 병용에 의한 산화력의 증대(복합산화), 凝集性 향상, 복합 처리시의 상승효과에 대한 평가도 높아지고 있다.

8.1.1. 前오존處理

종래의 대규모 淨水場에서 전염소처리는 原水消毒, 臭氣成分 대책, 트리할로메탄 대책, 凝集性 향상 등을 목적으로 하고 있지만, 臭氣 성분의 제거와 트리할로메탄 前驅物質의 저감을 위해 이 처리공정의 대체법으로 오존처리가 쓰이고 있다. 전오존처리는 기본적으로 다음과 같은 시스템이 된다.

① 오존 + 急速濾過

② 오존 + 凝集沈澱 急速濾過

③ 오존 + 緩速濾過

그림 26과 같이 파리지 교외의 Mery-Sur-Oise 淨水場은 오존의 3단 처리를 하고 있으며, 처리 능력 270,000m³/day 이고, 하천의 물을 취수하여 2~3일간 저수하지만, 하천으로부터 취수시에 0.5~1.0mg/l 정도의 오존을 주입하고 있다. 이貯水池로부터 취수된 물은 凝集沈澱-砂濾過를 한 후 중간 오존처리(1.0~3.0mg/l) 하고, 입상활성탄 처리 한 후 살균용으로 다시 오존처리(0.4mg/l)하여, 최종적으로 이산화염소(0.5mg/l)를 첨가하여 배수관으로 보낸다. 이와 같은 전오존처리는 固形物과 有機物 농도가 높은 물의 오존 처리가 최초에 행해지므로 반응 부산물의 거동에 주의할 필요가 있다.

8.1.2. 중간 오존處理

이 방법은 淨水處理 공정의 도중에 들어가는 방식으로 凝集沈澱 후 砂濾過 전 또는 砂濾過 후에 오존처리가 행해질 때는 그 후에 粒狀活性炭 처리를 행한다. 이 경우 活性炭 표면에 微生物이 번식하여 有機物의 分解 효과가 현저하고, 처리 효과 및 活性炭의 사용 시간이 증가한다. 통칭 BAC(Biological Activated Carbon)으로 불리는 것이다. 스위스 Zurich시의 처리장(그림 27) 등이 그 예이다. 기본 Flow는

① 凝集 · 沈澱 + 오존 + 急速濾過 (+ 粒狀活性炭)

② 凝集 · 沈澱 + 急速濾過 + 오존 + 粒狀活性炭 (+ 緩速濾過)

등이며 프랑스의 Morsang 淨水場에서는 중간처

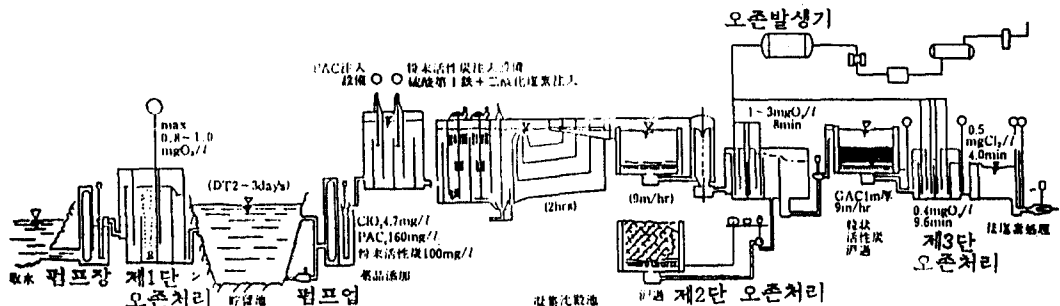
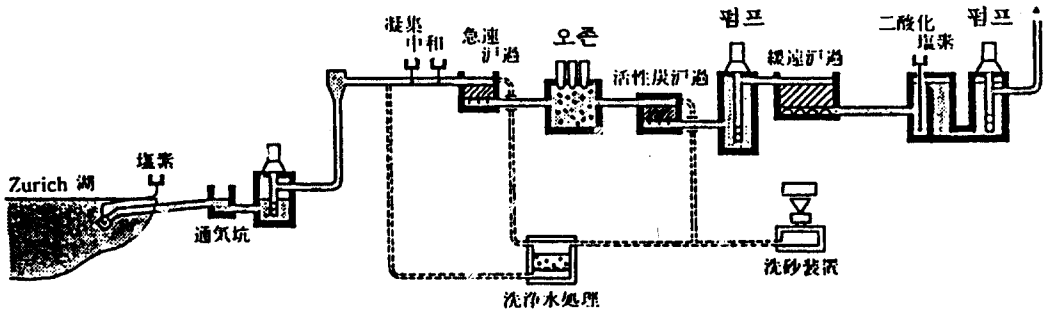


그림 26. 프랑스 Mary-sur-Oise 淨水場의 처리공정 (270,000m³/d)



水深 30m, 硬度 130mg/l, 水温 4~8°C
 配管入口에서 염소 0.3~0.8mg/l, 최대 3m³/sec로
 取水
 황산알루미늄 2mg/l, 粉末活性炭(사고시), 水酸化
 칼슘 pH 8.0~8.1
 急速濾過 70~90cm 石英砂, 50cm 경석

有效濾過面積 45m², 最大濾過負荷值 5~6m³/m²/h
 오존 1.5mg/l, 活性炭 120cm, 石英 40cm
 有效濾過 45m², 面積最大負荷容量 24m³/m²/h
 緩速濾過 70~130cm, 表面積 1,120m²
 最大負荷容量 16m³/m²/d
 殘留 이산화염소 0.06mg/l(max)

그림 27. 스위스 Zurich의 Lengg 淨水場

리와 전처리의 병용에 의한 이른바 2단계처리(step ozonation)가 행해지고 있다.

8.1.3. 後오존 處理

이 처리법은 오존처리를 최종적인 消毒 公程으로하는 경우의 일반적인 처리 방식이다. 오존은 淨水處理 公程의 최종 단계에 주입되지만, 염소가 殘留할 정도로 후염소처리를 이산화 염소 등으로 행한 후 配水하는 것이다.

대표적인 시스템은 다음과 같다.

- ① 地下水 또는 堤防濾過+오존(+粒狀活性炭)
- ② 마이크로 스트레이너+오존(+粒狀活性炭)
- ③ 凝集・沈澱・濾過+오존
- ④ 凝集・沈澱・濾過+오존(+粒狀活性炭)

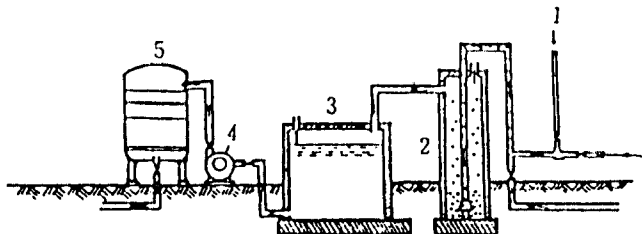
地下水와 河川水의 濾過水를 취수하는 처리장으로는 정수공정으로서 오존-활성탄 처리를 가

지는 것도 있다. 라인강을 이용하는 Düsseldorf 제 3 처리장이 그 예이고, 철, 망간 대책과 페놀 등 難分解性物質 대책으로서 오존-活性炭 처리를 행하고 있다. 처리 공정은 그림 28과 같다. 처리 능력 20,000m³/day에 대해 오존 발생량 20~40kg/day이다. 오존 주입량은 KMnO₄ 값의 1/10을 목표로 하고, 1~2mg/l 정도로 오존을 주입하고 있다.

한편, 일반적으로는 ④의 방식이 많이 이용되고 있으며, 프랑스의 Morsang 淨水場, Mery-Sur-Oise 淨水場이 대표적인 예이다.

8.2. 下水處理

下水場處理에 오존 이용은 주로 최종적으로 병원균과 그 지표인 대장균수를 줄이기 위한 消毒劑로서 이용되거나 3차 처리공정과 하수의 재



1. 오존, 2. 오존 接觸槽, 3. 反應槽(滯留時間 30분), 4. 送水펌프, 5. 活性炭槽

그림 28. Düsseldorf 제 3 淨水場 처리공정

이용공정에 脫色과 脫臭를 목적으로 이용되는 것이 많다. 때로는 오니처리 공정과 대기내의 臭氣 제어를 위해 오존처리가 도입된다. 2차 處理水의 消毒劑로서는 오존이 이용되는 경우는 적고 염소가 대부분이지만, 處理水의 고도처리와, 處理水의 세균에 관한 처리 수준의 강화와 염소 처리에 의한 유기 염소화합물의 생성으로 인한 물의 오염, 비루스에 대한 역학적 안전성이 문제되는 지역, 시기에 대해 오존의 효과가 재인식되고 있다.

下水의 微生物 처리 공정을 개선하고, 새로운 bioreactor로 처리를 진행하고, 또 고도처리를 목표로 한다면, 淨水工程과 마찬가지로 오존처리의 적용을 생각할 수 있다.

8.2.1. 前오존 處理

오존+(凝集)沈澱+生物處理의 工程이 되고 함유 콜로이드 이상의 입상물질의 표면 성상에 변화를 주고, 沈澱性を 개선하는 동시에 함유 세균군의 滅菌을 도모한다. 이 경우 하수에 함유된 토양성의 微生物의 定常的(steady state)인 생물처리제로의 첨가는 적기 때문에, 汚泥의 새로운 침전제거 기구 및 bioreactor의 설치가 필수적이다.

8.2.2. 중간 오존 處理

沈澱+오존處理+生物처리의 工程이 되고, 沈澱 下水중에 존재하는 微生物群의 滅菌과 有機物의 生分解性 개선에 의한 섭취 微生物에 분해물 개선이 기대된다.

8.2.3. 後오존 處理

2차 處理水에 대해 행하는 것으로, 放流前의 滅菌 조작, 脫色, 脫臭, 難分解性 有機物의 生分解성 개선, 砂濾過 또는 活性炭 濾過에 의한 有機物의 分解 低減(COD 성분의 低減), 그 후의 암모니아성 질소의 산화반응의 개선이 기대된다.

미국의 경우 오존 설비를 설치한 都市下水處理場의 대부분은 殺菌을 목적으로 하고 있으며, 殺菌 이외에도 固形物의 제거, 2차 處理水의 BOD를 부상 분리 제거, 오존+BAC+砂濾過 處理 등을 목적으로 하고 있다.

New Jersey의 West New York에 10mg 규모

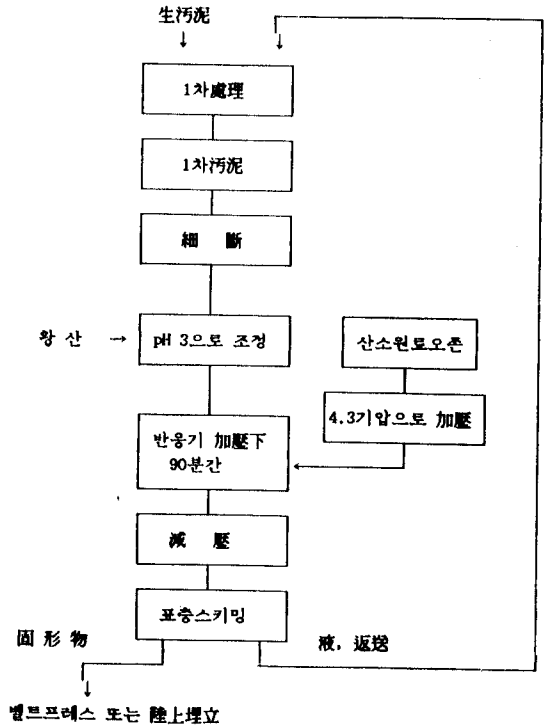


그림 29. Oxyozosynthesis 포함 처리공정 (West New York, NJ)

의 處理場에 설치된 오니처리 장치는 오존처리를 채용하고 있으며, 그림 29와 같은 工程이다. 오존은 pH=3으로 조정된 오니에 암입되고, 90분 간 반응 후 탈거된다. 오니는 부상 분리 후 belt-filter에 의해 脫水되고, 그 후 埋立된다. 이 工程은 Oxyozosynthesis라 불린다.

8.3. 工業用水處理

工業用水의 處理에서 오존 적용 분야는 藥品과 半導體 製造用 超純水 Clean Water, Condenser와 循環水, 食品用水, 排水의 循環再利用水, 溶存有機物의 分解, 殺菌, 슬라임 억제 등이 알려져 있다. 그림 30은 스위스의 製藥工業用超純水製造시스템의 오존처리 적용 예이다.

2년간의 pilot-plant 실험에 의하면, 循環水(2 m³/h) 중의 殘留오존농도를 0.03mg/l로 유지하여, 循環水 중의 박테리아 수를 0개/100ml로 할 수 있었다. 이들의 실험 결과에 기초하여 循環水量 20m³/h 규모의 실제 장치가 설비되어 가동되고 있으며, 완벽한 殺菌 효과가 유지되고

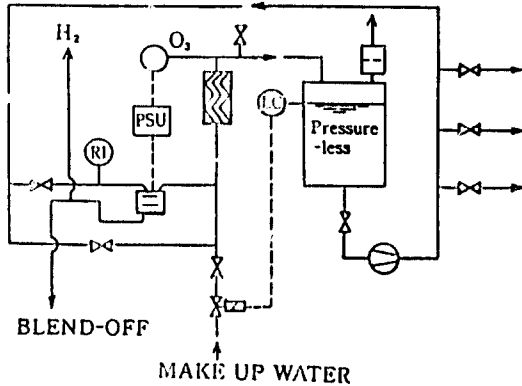


그림 30. 藥品製造用 超純粹에 적용예

있어서 실험결과를 뒷받침하고 있다. 또 이 plant에 채용하고 있는 오존 발생기는 전해방식에 의한 것이다.

그림 31은 下水處理場이 2차 處理水を 工業用水化를 목적으로 한 pilot-plant에 의한 실험결과이다. 이 실험은 凝集 沈澱處理, 砂濾過, 오존 처리에 의한 臭氣, 色度, 음이온 계면활성제의 제거, 殺菌을 주목적으로 한 것이지만, 실험 결과에 의하면, 臭氣, 色도에 대해서는 오존 주입률 1~2mg/l 정도로 약 80%, 음이온 계면활성제에 대해서는 오존 주입률 5mg/l 정도로 약 60%의 제거율을 나타내면, 대장균에 대한 살균 효과는 오존주입률 5mg/l 이상으로 99.9% 이상의 살균율을 얻고 있다.

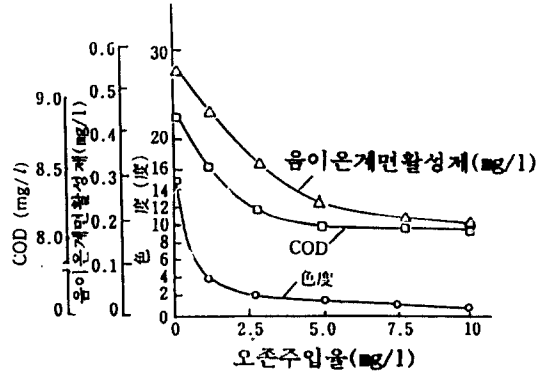


그림 31. 下水處理水の 再利用處理例(A下水處理場)

같은 목적으로 B 下水處理場의 2차 處理水를 대상으로 한 pilot-plant 실험 결과는 표 11과 같다. 오존 주입률 5mg/l의 정상 연속 운전 하에서 A 處理場과 거의 같은 결과를 얻었다.

8.4. 中水道 處理

中水道는 개별 빌딩의 생활 排水를 순환 재이용하는 시스템으로, 處理水는 수세식 화장실 등의 잡용수로 재이용된다.

이 中水道 시스템에 오존 처리가 도입된 예는 많고, 오존 처리의 목적은 脫臭, 脫色, 殺菌 등이다. 그림 32는 한 빌딩에 中水道 시스템을 적용한 예이다. 이 中水道 시스템은 활성 오니처리로 BOD와 COD를 줄이고, 암모니아의 질산화를 행하며, 凝集 沈澱, 砂濾過 후에 오존 처리를 행하여, 色度, 臭氣, COD의 제거와 殺菌

표 11. Pilot-plant에 의한 下水處理의 再利用例

水質項目	色 度(度)	臭氣強度	pH	COD(mg/l)	陰이온界面活性劑(mg/l)
處理水區分					
凝集沈澱處理水 (황산알루미늄: 150mg/l)	14	90	6.8	9.4	0.7
오존 處理水 (오존: 5mg/l)	3	15	7.2	7.9	0.3

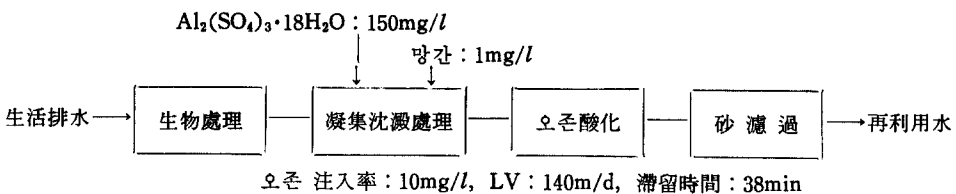


그림 32. 中水道實施例 處理工程(I)

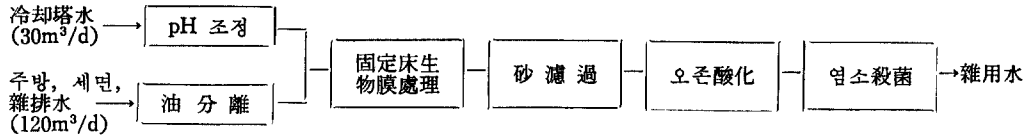


그림 33. 中水道實施例 處理工程(Ⅰ)

표 12. 中水道實施 運轉data (1)

水 質 \ 工 程	原 水	活性汚泥處理水	凝集沈澱處理水	오 존 處 理 水
pH	6.9~7.6	7.1~7.6	6.5~6.8	7.1~7.6
SS (mg/l)	126~170	9~20	2~6	2~5
투시도 (cm)	4~8	25~47	>50	>50
COD (mg/l)	59~101	14.3~18.8	4.8~6.3	1.7~2.6
BOD (mg/l)	208~288	21~58	—	<1
NH ₄ -N (mg/l)	27.1~38.4	—	—	不檢出
NO ₃ -N (mg/l)	8.9~26.6	—	—	37.2
대장균 (個/ml)	—	—	—	不檢出
ABS (mg/l)	—	—	—	不檢出
色 度 (度)	—	—	20~50	5~10
臭 氣	殘 孝	—	殘 孝	이상없음

표 13. 中水道實施 運轉 data(Ⅱ)

水 質 \ 工 程	原 水	Biopack 處理水	砂 濾 過 水	오 존 處 理 水
BOD (mg/l)	50~141	15~26	7~19	6~10
COD (mg/l)	48~83	22~32	12~29	10~24
SS (mm/l)	70~130	10~19	7~11	<6
透視度 (cm)	4~7	12~28	19~30	27~33

을 행하는 것이다. 오존처리 설비의 주요 설계 제원은 다음과 같다.

處理水量 : 50m³/d

오존注入率 : 10mg/l(오존 발생량 200mg/h)

반응시간 : 38분

운전 Data는 표 12와 같다. 處理水 수질은 색도 10도 이하, COD 3mg/l 이하로 되고, 대장균과 臭氣도 거의 검출되지 않는다. 이 處理水는 화장실용 등으로 문제없이 사용되고 있다.

그림 33은 다른 빌딩에 냉각탑 Over-flow水, 주방, 세면, 잠배수의 재이용을 목적으로 한 中水道 시스템이다. 이 中水道 시스템의 기본 처리 flow는 固定床 生物膜 處理→砂濾過→오존處

理이다. 이 시스템의 특징은 생물 처리에 고정상 입상매체 방식을 채용한 것이다.

오존처리 설비의 주요 설계 제원은 다음과 같다.

處理水量 : 150m³/d

오존注入率 : 10mg/l(오존 발생량 75g/h)

반응시간 : 10분

운전 Data는 표 13과 같다. 原水의 BOD 50~141mg/l, COD는 48~83mg/l, SS는 70~130mg/l, 透視度는 4~7cm이며, 오존 處理水는 BOD 6~7mg/l, COD 10~24mg/l, SS 6mg/l 이하, 透視度 27cm 이상이고, 잠용수로서의 수질목표를 충분히 달성하고 있다.