

## 연속식 오존처리공정을 이용한 낙동강 상수원수의 정수처리 효과

임영성<sup>1)</sup> · 강관호<sup>1)</sup> · 이홍재<sup>2)</sup> · 서동철<sup>2)</sup> · 박문수<sup>3)</sup> · 허종수<sup>2)</sup> · 조주식<sup>1)\*</sup>

마산시 칠서정수장, <sup>1)</sup>순천대학교 환경농업과학부, <sup>2)</sup>경상대학교 응용생명과학부, <sup>3)</sup>순천대학교 산림자원 · 조경학부  
(2002년 7월 3일 접수, 2002년 8월 27일 수리)

### Effect of Water Treatment for Nakdong River Raw Water by Continuous Ozone Process

Young-Sung Lim, Gwan-Ho Kang<sup>1)</sup>, Hong-Jae Lee<sup>2)</sup>, Dong-Cheol Seo<sup>2)</sup>, Moon-Su Park<sup>3)</sup>, Jong-Soo Heo<sup>2)</sup> and Ju-Sik Cho<sup>1)\*</sup>  
(Masancity Chilseo Water Treatment Plant, Haman 637-940, Korea, <sup>1)</sup>Division of Environment and Agricultural Science, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea, <sup>2)</sup>Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Chin ju 660-701, Korea, <sup>3)</sup>Division of Forest Resources and Landscape Architecture, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea)

**ABSTRACT :** This study was carried out to evaluate the pollutant removal efficiencies of the advanced drinking water treatment using ozonation process. For raw water, Nakdong River was used. By conducting continuous ozonation experiments, the following results were obtained. Efficiency of water treatment was enhanced with increase in ozone dosage. When ozone dosage of 3 mg/L was used, preozonation of raw water reduced TDOC, ADOC, A&BDOC and NRDOC as much as 0.6 mg/L, 0.2 mg/L, 0.1 mg/L and 1.0 mg/L, respectively. On the other hand, content of BDOC increased at the level of 0.8 mg/L. Ratio of UV254 absorbance to DOC content by the preozonation with 1, 3 and 5 mg/L dosage were 0.048, 0.044 and 0.037, respectively. In case of postozonation, it were 0.018, 0.015 and 0.012, respectively. When the ratios of consumed ozone content to 1 mg of initial DOC were 1.5 and 2.3 in preozonation and postozonation treatment, respectively, the highest DOC removal rates of 25% and 32% were obtained by the continuous ozonation.

**Key words:** ozonation process, TDOC, ADOC, A&BDOC, NRDOC, BDOC, UV 254 absorbance

## 서 론

국내 대부분의 정수장에서는 상수원수의 90% 이상을 하천의 지표수에 의존하고 있다. 지표수는 계절 및 지역에 따라 수질 및 수량 차이가 심하고 도시화와 산업화 등으로 인한 각종 유기·무기오염물질 등이 오염되기 쉬우므로 깨끗한 상수원수의 확보는 매우 중요한 문제로 대두되고 있다<sup>1,2)</sup>. 특히 낙동강의 수질은 대구시를 포함한 중소도시들의 생활폐수, 축산폐수, 산업폐수 등의 유입으로 심하게 오염된 상태로 최근 수년동안 큰 변화 없이 상수원수 3급수를 유지하고 있어 적절한 대책이 없는 한 하류지역의 수질향상은 기대하기 어렵다. 낙동강 수계의 주요오염물질은 암모니아성질소, 음이온계 면활성제, 과망간산칼륨소비량, 트리할로메탄전구물질, 냄새유발물질, 난분해성유기물질 등으로 알려져 있고<sup>3,4)</sup> 재래식 정수

처리방법으로는 이들 오염물질들의 완전한 처리가 어려울 뿐만 아니라 먹는 물 수질기준 강화와 신뢰회복을 위해 현행 재래식 정수처리공정의 개선이나 이를 대체할 수 있는 고도정수처리공정의 도입이 요구되는 정수장이 증가하고 있다.

고도정수처리공정 중에서 오존처리공정은 강력한 오존의 산화력을 이용하여 원수중의 광범위한 유기오염물질을 효과적으로 제거하고 염소요구량을 감소시키며 염소소독 부산물의 생성을 최소화하기 위하여 현실적으로 채택가능한 우수한 공정으로 국·내외적으로 평가되고 있다<sup>5,6)</sup>.

오존이 수중의 유기화합물을 파괴시키는 효과가 있어 비휘발성 유기탄소나 난분해성 용존성 유기탄소를 비교적 분해되기 쉬운 물질인 acids, aldehydes, ketones, alcohols 등의 생분해성 용존성 유기탄소로 전환시킨다<sup>9,10)</sup> 실제 ozonation 동안에 관찰되는 대부분의 용존성유기탄소(DOC) 제거는 유기물의 이산화탄소로의 완전한 산화에 의해서 나타나지만, 오존은 모든 화합물과 반응하는 것이 아니라 어떤 화합물과는 매우 빨리 반응하여 산화시키는 반면 어떤 물질과는 매우 느리

\*연락처:

Tel: +82-61-750-3297 Fax: +82-61-752-8011  
E-mail: chojs@suncheon.ac.kr

거나 반응을 거의 하지 않는 경우도 있다. 복합오염물질로 오염된 상수원수에 오존처리시 유기물을 완전히 산화처리하기에는 미약하여 반응성이 작은 농약류, polycyclic compounds 류의 제거율은 크지 않았으나 반응성이 큰 amine류, phenol 류는 대부분 제거시킬 수 있다<sup>11)</sup>.

본 연구는 오염된 상수원수를 보다 효과적으로 처리함으로써 양질의 수돗물을 공급하기 위한 기초자료를 얻고자 전보<sup>12,13)</sup>에 이어서 낙동강 상수원수를 대상으로 연속식 오존처리에 의한 수처리 효과와 유기오염물질의 정상변화를 비교·검토하였다.

## 재료 및 방법

### 공시수질

공시수질시료는 경남 마산시 C정수장의 취수원인 낙동강 원수를 채수하여 사용하였으며, 전오존처리에 사용한 상수원수와 후오존처리에 사용한 모래여과수의 수질특성은 Table 1과 같다.

### 오존반응조 제작 및 운전조건

오존반응조는 아크릴 원통으로 높이 4 m, 직경 180 mm, 접촉높이 3.5 m, 유효접촉용량 89 L, 1일 정수처리용량 20 m<sup>3</sup> 되게 제작하였으며<sup>12)</sup>, 오존 접촉효율을 높이기 위하여 오존화공기와 유입수의 흐름이 반대방향이 되도록 향류식을 적용하였다. 오존발생은 무성방전법<sup>14)</sup>으로 공기를 원료로 하였고, 오

Table 1. Characteristics of raw water used

Component	Raw water	Sand filtered water
pH	6.5~9.6	6.3~7.3
Turbidity(NTU)	5.6~380	0.4~0.6
DO(mg/L)	11.4~13.7	7.6~13.6
COD(mg/L)	3.7~8.3	-
BOD(mg/L)	2.0~6.4	-
SS(mg/L)	9.8~150.3	0.2~2.8
NH <sub>3</sub> -N(mg/L)	0.01~0.75	ND*~0.32
NO <sub>3</sub> -N(mg/L)	2.3~4.8	ND~3.1
ABS(mg/L)	0.18~0.32	ND~0.18
Alkalinity(mg/L)	24~58	20~46
KMnO <sub>4</sub> consumption(mg/L)	6.8~14.8	3.0~5.6
T-N(mg/L)	4.6~10.3	1.8~5.3
T-P(mg/L)	0.14~0.34	ND~0.08
Chlorophyll-a( $\mu$ g/L)	11.7~188.3	ND

\*ND : Not detected.

존반응조 접촉시간은 전오존 10분, 후오존 12분으로 하였으며, 오존주입농도는 오존화 공기를 6 L/min 되게 일정하게 주입하면서 1, 2, 3, 4 및 5 mg/L가 되도록 오존발생기의 인가전압으로 조절하였다.

### 일반수질 항목 처리효과

연속식 오존접촉조를 이용한 수처리 효과를 조사하기 위하여 전·후오존접촉조의 오존주입 농도에 따른 유입수 및 유출수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량, DOC (dissolved organic carbon), UV254, THMFP (trihalomethane formation potential), ABS (alkyl benzene sulfonate) 등의 변화를 조사하였다.

### 소비오존에 따른 DOC 제거효율

실제 수중에서 소비된 오존량에 대한 DOC 제거 효율을 조사하기 위하여 연속반응조에서 오존처리 실험 결과를 토대로 하여 소비된 오존량을 오존처리수의 DOC 농도로 나누어 단위 DOC mg당 소비된 오존량에 따라 DOC 제거 효율을 측정하였다.

### 오존 처리에 의한 DOC 성분변화

오존처리에 의해 변화되는 DOC 성분을 연속반응의 전·후오존접촉조의 유입수와 유출수의 DOC 성분을 분석하였다. 총 DOC는 활성탄 여과시에 흡착 제거되는 ADOC (adsorbable dissolved organic carbon), 미생물에 의하여 생물분해 제거되는 BDOC (biodegradable DOC) 및 생물분해작용과 흡착으로 제거되는 A&BDOC (adsorbable and biodegradable DOC) 그리고, 생물분해작용이나 흡착으로 제거되지 않는 NRDOC (non removable DOC)로 분류하였다.

시료 500 mL를 0.2  $\mu$ m membrane filter로 여과하여 120°C에서 5분간 멸균한 다음, 흡착성 DOC (ADOC와 A&BDOC)는 여과한 시료 100 mL에 입상활성탄 2 g을 첨가하고, shaker에서 48시간 교반후 제거된 DOC를 측정하였으며, 생분해성 DOC (BDOC와 A&BDOC)는 여과한 시료 200 mL에 식종액 5 mL를 첨가하고, 20°C 암소에서 7일간 배양한 후 DOC를 측정하였다. 식종액은 2.0  $\mu$ m membrane filter로 여과하여 현탁성물질과 protozoa를 제거한 시료를 식종액으로 하였다. NRDOC는 식종액을 첨가하여 7일간 배양된 시료 100 mL에 입상활성탄 2 g을 첨가하고 진탕기에서 48시간 교반 후 시료에 남아 있는 DOC를 측정하여 NRDOC로 하였고, 배양된 시료의 DOC에서 NRDOC를 뺀 것을 ADOC로 하였다. 그리고 A&BDOC는 흡착성 DOC에서 ADOC를 뺀 값이며, BDOC는 생분해성 DOC에서 A&BDOC를 뺀 값으로 환산하였다<sup>15)</sup>.

### 오존처리에 의한 UV254/DOC 변화

연속반응조에서의 오존주입농도에 따른 전·후오존접촉조의 실험결과를 토대로 유기물중 난분해성 유기물이 차지하는 비율을 나타내는 간접지표인 SUVA (specific ultraviolet absorbance, UV254/DOC) 값을 조사하여 오존처리에 의한 난분해

성 유기물의 분해정도를 조사하였다. SUVA값은 UV254 nm 흡광도 수치를 DOC 농도(mg/L)로 나눈 값이다.

### 수질분석

수질분석은 먹는물 수질공정시험법<sup>16)</sup>, 환경오염공해공정시험법<sup>17)</sup>과 APHA의 Standard Methods<sup>18)</sup>에 준하여 분석하였다.

DOC (dissolved organic carbon)는 시료를 0.2  $\mu\text{m}$  membrane filter로 여과한 후에 TOC analyzer (Shimadzu, Japan)를 이용하여 Table 2와 같이 분석하였으며, UV254 흡광도는 시료를 GF/C (glass fiber circles) 여지로 여과한 후에 UV/Vis spectrophotometer (UVIKON 943, Italy)를 사용하여 254 nm에서 분석하였다.

THMFP (trihalomethane formation potential)는 시료 100 mL에 염소를 염소요구량 이상으로 주입하고 20°C에서 24시간 방치 후 sodium sulfite를 가하여 잔류염소를 제거한 다음 시료 25 mL에 내부표준용액(1,1-dichlorobenzene- $d_4$ , 1,000 mg/L) 25  $\mu\text{L}$ 을 넣은 다음 이 용액 5 mL을 취하여 Purge and Trap으로 전처리하여 Gas chromatography (Varian Star)를 이용하여 측정하였다.

ABS (alkyl benzene sulfonate) 분석은 메틸렌블루법으로 시료 100 mL를 전처리한 다음 chloroform으로 용매 추출하여 UV/Vis. spectrometer (UVIKON 943, Italy)를 사용하여 654 nm에서 측정하였고, chlorophyll-a 농도는 시료 100 mL를 GF/C 여지로 여과한 다음 여과지를 tissue homogenizer에 넣고 90%-acetone을 10 mL 가하여 분쇄한 후 4°C 암소에서 24시간 방치한 다음 원심분리하여 그 상정액을 취하여 UV/Vis. spectrophotometer를 사용하여 흡광도 633, 645, 630, 750 nm에서 측정하여 chlorophyll-a 함량을 계산하였다.

## 결과 및 고찰

### KMnO<sub>4</sub> 소비량

오존 주입농도에 따른 전오존 및 후오존 처리수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량 변화(Fig. 1)는 전오존의 경우 운전기간 동안 유입원수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량은 7.0~15.6 mg/L 범위였으며, 오존주입농도 1, 2, 3, 4 및 5 mg/L으로 10분 동안 처리하였을 때 처리수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량 변화는 각각 5.9~14.0 mg/L, 5.2~13.4 mg/L, 4.4~13.1 mg/L, 3.5~11.4 mg/L 및 2.8~9.8 mg/L 범위로서 오존주입농도에 따른 KMnO<sub>4</sub> 소비량의 평균 감소효율은

은 각각 13, 18, 23, 35 및 48%였다.

후오존의 경우에도 전오존처리에서와 유사한 경향을 나타내었으며, 후오존의 유입원수인 모래여과수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량은 3.0~5.6 mg/L 범위였으며, 오존주입농도 1, 2, 3, 4 및 5 mg/L으로 12분 동안 처리하였을 때 처리수의 KMnO<sub>4</sub> 소비량 변화는 각각 2.5~4.6 mg/L, 2.2~4.5 mg/L, 1.8~3.9 mg/L, 1.4~3.2 mg/L 및 1.2~2.8 mg/L 범위였다. 이때 오존 주입농도에 따른 KMnO<sub>4</sub> 소비량 평균 감소효율은 각각 15, 23, 35, 47 및 54%로서 유입수의 수질변화에 따라 다소 차이는 있었지만 전·후오존처리 모두 오존주입농도가 증가할수록 KMnO<sub>4</sub> 소비량 제거효율이 높게 나타났으며, 낮은 오존주입농도에서는 회분식 오존처리의 결과<sup>12)</sup>와 비슷한 KMnO<sub>4</sub> 소비량 감소효율을 나타내었으나 높은 오존주입농도에서는 약간 증가되는 경향을 나타내었다. KMnO<sub>4</sub> 소비량은 물의 오염 정도를 간접적으로 나타내는 지표이며 낙동강 표류수의 경우는 유기물에 의한 오염도를 나타내는 것으로 볼 수 있다. 오존을 처리했을 때 KMnO<sub>4</sub> 소비량이 감소한 것은 각종 유기오염물질이 오존에 의해 산화제거 되었기 때문이다.

### DOC (dissolved organic carbon)

오존 주입농도에 따른 DOC 변화(Fig. 2)는 전오존 처리의

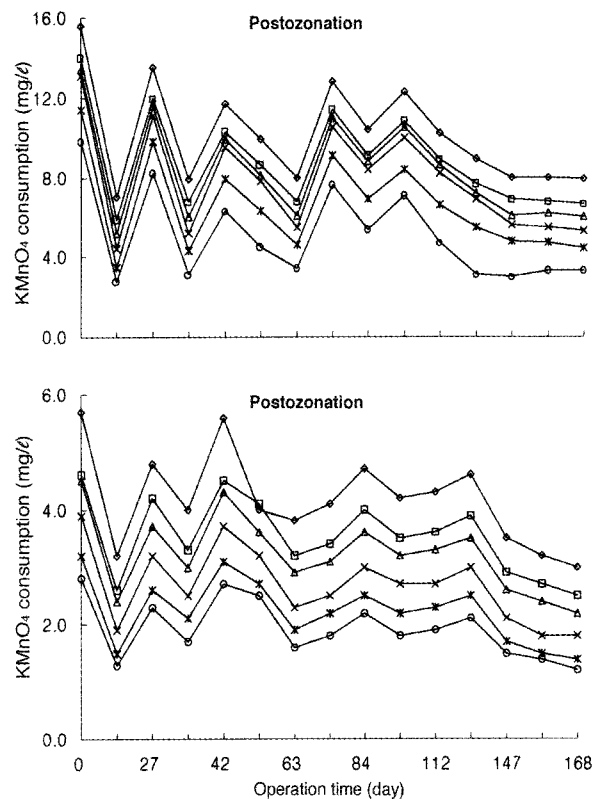


Fig. 1. Variation of KMnO<sub>4</sub> consumption according to ozone dosage.  $\diamond$ , 0 mgO<sub>3</sub>/L;  $\square$ , 1 mgO<sub>3</sub>/L;  $\triangle$ , 2 mgO<sub>3</sub>/L;  $\times$ , 3 mgO<sub>3</sub>/L;  $*$ , 4 mgO<sub>3</sub>/L;  $\circ$ , 5 mgO<sub>3</sub>/L.

Table 2. TOC operating conditions for analysis of DOC

Parameter	Conditions
Detector	Non-dispersive infrared gas analyzer
Carrier gas flow rate	150 mL/min-air
TC furnace temp.	680°C
Dehumidifier temp.	0.7°C
Injection volume	53 $\mu\text{L}$

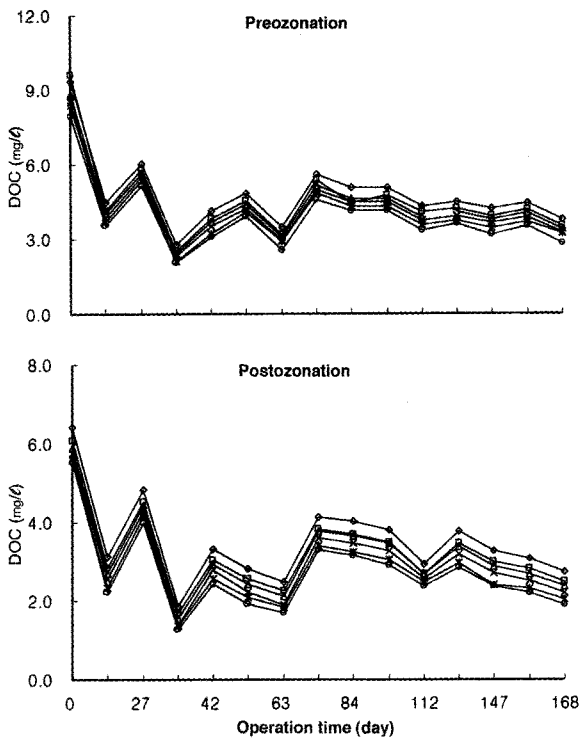


Fig. 2. Variation of DOC according to ozone dosage.  $\diamond$ , 0 mgO<sub>3</sub>/L;  $\square$ , 1 mgO<sub>3</sub>/L;  $\triangle$ , 2 mgO<sub>3</sub>/L;  $\times$ , 3 mgO<sub>3</sub>/L;  $*$ , 4 mgO<sub>3</sub>/L;  $\circ$ , 5 mgO<sub>3</sub>/L.

경우 운전기간 동안 유입원수의 DOC 변화는 2.7~9.3 mg/L 범위였고, 오존 주입농도 1, 2, 3, 4 및 5 mg/L으로 10분 동안 처리하였을 때 처리수의 DOC 변화는 각각 2.5~9.1 mg/L, 2.4~8.8 mg/L, 2.3~8.5 mg/L, 2.1~8.3 mg/L 및 2.0~7.9 mg/L 범위였으며, 이때 오존 주입농도에 따른 평균 DOC 처리효율은 각각 6, 9, 13, 16 및 20%로서 오존 주입농도가 증가할수록 DOC 제거효율도 증가하는 것으로 나타나 회분식 오존처리의 결과<sup>12)</sup>와 거의 비슷한 양상을 나타내었다.

후오존 처리의 경우에도 전오존 처리와 유사한 경향을 나타내었으며 유입수인 모래여과수의 DOC는 약 1.8~6.4 mg/L 범위였고 오존주입농도 1 mg/L으로 12분 동안 처리하였을 때 처리수의 DOC 변화는 1.7~6.0 mg/L, 오존주입농도 3 mg/L에서는 1.3~5.7 mg/L, 그리고 5 mg/L에서는 1.2~5.5 mg/L 범위로서 평균 DOC 처리효율은 각각 8, 15 및 24%였으며, 유입수의 수질변화에 따라 차이는 있었지만 전오존 및 후오존처리 모두 오존 주입농도가 증가할수록 처리수내 DOC 농도는 약간씩 감소하였으나 처리효율은 전반적으로 낮았다.

UV254 흡광도

오존 주입농도에 따른 UV254 흡광도 변화는 Fig. 3과 같이 전오존의 경우 운전기간 동안 유입원수의 UV254 흡광도는 0.082~0.451 cm<sup>-1</sup> 범위였으며, 오존주입농도 1 mg/L으로

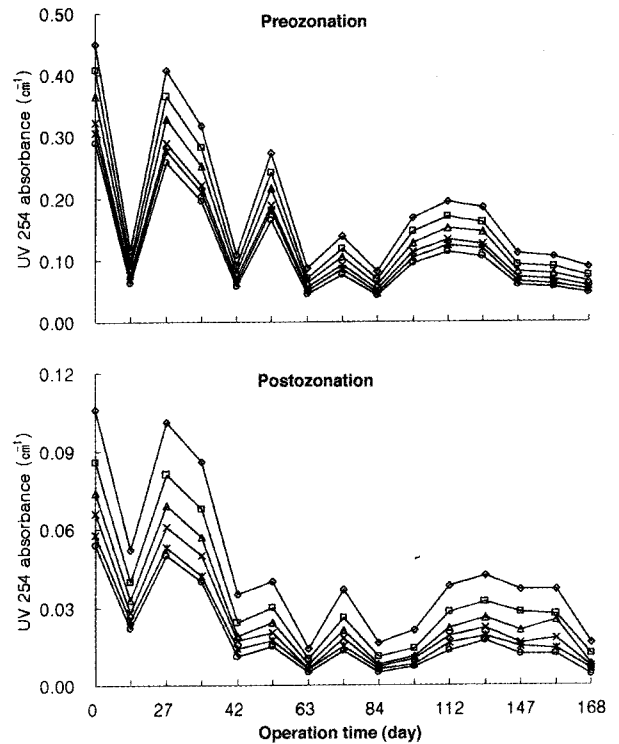


Fig. 3. Variation of UV 254 absorbance according to ozone dosage.  $\diamond$ , 0 mgO<sub>3</sub>/L;  $\square$ , 1 mgO<sub>3</sub>/L;  $\triangle$ , 2 mgO<sub>3</sub>/L;  $\times$ , 3 mgO<sub>3</sub>/L;  $*$ , 4 mgO<sub>3</sub>/L;  $\circ$ , 5 mgO<sub>3</sub>/L.

10분 동안 처리하였을 때 처리수의 UV254 흡광도 변화는 0.068~0.407, 3 mg/L 및 5 mg/L에서는 각각 0.052~0.322 및 0.042~0.289 cm<sup>-1</sup>범위로서 평균 감소율은 각각 14, 33 및 43%이었으며 오존주입농도가 증가할수록 UV254 흡광도는 감소하는 경향을 나타내었다.

후오존의 경우에도 전오존처리와 유사한 경향을 나타내었으며, 오존주입농도 1, 2, 3, 4 및 5 mg/L, 접촉시간 12분에서 UV254 흡광도 평균 감소율은 각각 23, 38, 46, 52 및 58%였다. 유입수의 수질변화에 따라 약간의 차이는 있었지만 전·후오존처리 모두 오존 주입농도가 증가할수록 처리수내 UV254 흡광도는 감소되어 전반적으로 양호한 처리율을 나타내었으며 회분식 오존처리<sup>12)</sup>에 비하여 전반적으로 약간 높은 처리율을 나타내었다.

오존처리에 의해 UV254 흡광도가 감소한 것은 C=C 이중결합을 갖는 난분해성 물질의 C=C 결합이 파괴되었기 때문이고, 유기물질량의 지표로서 사용되는 UV254 흡광도와 DOC의 제거가 서로 차이가 나는 것은 난분해성 물질이 CO<sub>2</sub>로의 완전산화가 일어나지 않고 C=C 이중결합 또는 방향족 탄수화물 등 고분자 결합만을 파괴하여 유기탄소 부분의 감소가 일어나지 않고 단순히 저분자화 되기 때문인 것으로 사료된다.

THMFP(trihalomethane formation potential)

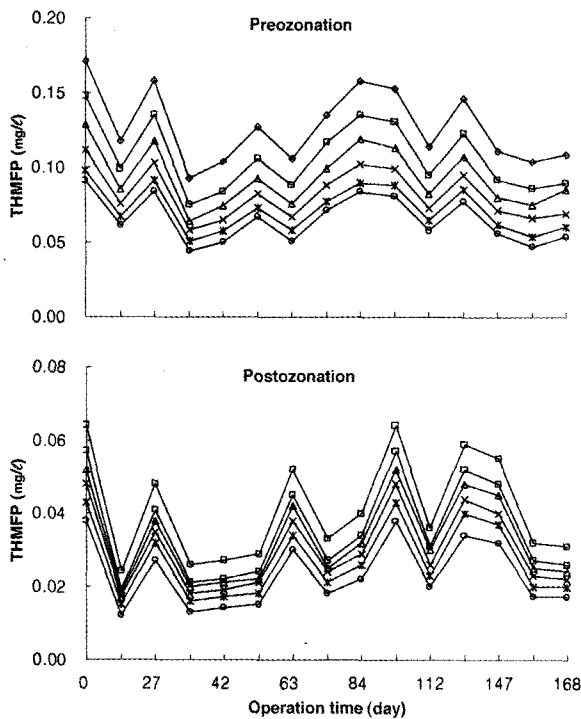


Fig. 4. Variation of THMFPP according to ozone dosage.  $\diamond$ , 0 mgO<sub>3</sub>/L;  $\square$ , 1 mgO<sub>3</sub>/L;  $\triangle$ , 2 mgO<sub>3</sub>/L;  $\times$ , 3 mgO<sub>3</sub>/L;  $*$ , 4 mgO<sub>3</sub>/L;  $\ominus$ , 5 mgO<sub>3</sub>/L.

전오존 및 후오존 처리수의 THMFPP 변화(Fig. 4)는 전오존 처리수의 경우 운전기간 동안 유입원수의 THMFPP는 0.093~0.171 mg/L 범위였으며, 오존주입농도 1, 3 및 5 mg/L, 접촉 시간 10분에서 처리수내 THMFPP 변화는 각각 0.075~0.148, 0.058~0.112 및 0.044~0.091 mg/L로서 오존 주입농도가 증가할수록 THMFPP도 감소하였으며, 이때 평균 처리율은 각각 16, 36, 및 52%로서 오존 주입농도 3 mg/L까지는 빠른 속도로 감소하였으나 그 이후에는 감소율이 점점 둔화되는 경향을 보였다.

후오존 처리의 경우에도 접촉시간 12분에서 처리수의 THMFPP의 평균 처리율은 오존주입농도 1 mg/L일 때 약 14%, 3 mg/L일 때 약 27%, 그리고 5 mg/L일 때 약 44%로서 전오존 접촉조와 유사한 경향을 나타내었다.

수중에 존재하는 THMs는 오존에 의해 쉽게 제거되지 않지만 THMs 생성 전구물질인 유기물질들은 오존처리로 상당한 제거효과를 볼 수 있는 것으로 알려져 있으며<sup>15)</sup>, 본 실험에서는 유입수의 수질변화에 따라 다소 차이는 있었지만 전오존과 후오존처리 모두 오존 주입농도가 증가할수록 THMFPP는 다소 감소하는 경향이였으며 그 처리율은 전반적으로 회분식 처리결과<sup>12)</sup>에 비하여 낮았다. 또한 본 실험기간 동안 낙동강 원수의 THMFPP는 조류 번식률에 따라 매우 민감하게 변화하는 것으로 미루어 볼 때 조류 또는 조류가 배출하는 체외유기물이 THMFPP의 상당 부분을 차지하고 있는 것으로 생각되었고, DOC 제거율(Fig. 2)이 THMFPP 제거율에 비하여

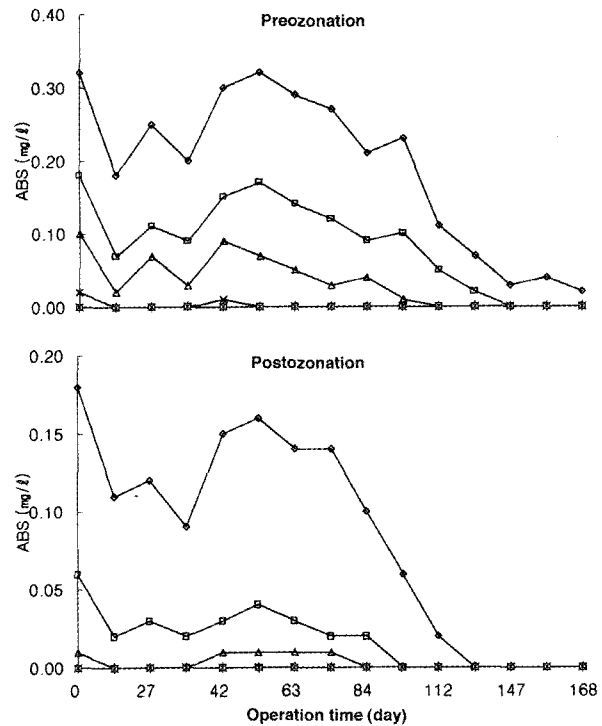


Fig. 5. Variation of ABS according to ozone dosage.  $\diamond$ , 0 mgO<sub>3</sub>/L;  $\square$ , 1 mgO<sub>3</sub>/L;  $\triangle$ , 2 mgO<sub>3</sub>/L;  $\times$ , 3 mgO<sub>3</sub>/L;  $*$ , 4 mgO<sub>3</sub>/L;  $\ominus$ , 5 mgO<sub>3</sub>/L.

낮은 것은 전체 DOC중 일부분만이 THMFPP로 발현되는 유기물로 존재하고 대부분이 THMFPP 미발현 유기물질로 존재하기 때문인 것으로 생각되었다.

#### ABS (alkyl benzene sulfonate)

오존 주입농도에 따른 ABS 변화(Fig. 5)는 전오존의 경우 유입원수의 ABS 농도는 0.02~0.32 mg/L 범위였으며, 오존 주입농도 1, 2 및 3 mg/L으로 10분 동안 처리하였을 때 처리수내 ABS 농도는 각각 ND~0.18, ND~0.10 및 ND~0.02 mg/L 범위로 감소되었으며 평균 처리율은 각각 약 55, 79 및 99%로서 오존 주입농도 1 mg/L까지는 급격한 처리율을 보였으나 그 이후에는 처리율 증가가 둔화되는 경향을 보였다.

후오존의 경우에도 전오존처리와 같은 경향을 보였으며 유입수인 모래여과수의 ABS의 농도가 ND~0.18 mg/L 범위일 때 접촉시간 12분에서의 처리수내 ABS 평균 처리율은 각각 약 79, 99 및 100%로서 유입수의 수질변화에 따라 다소 차이는 있었지만 전오존 및 후오존 처리 모두 오존주입농도가 증가할수록 ABS농도는 감소하였으며 전반적으로 처리율이 높았다.

#### 소비오존에 따른 DOC 제거효율

수중에서 실제 DOC 제거에 이용되는 오존은 오존의 주입량에서 배출량을 제외한 수중에 용존되어 있는 양 즉, 소비된 오존이 DOC와 반응하므로 수중에 존재하는 DOC 성분의 양

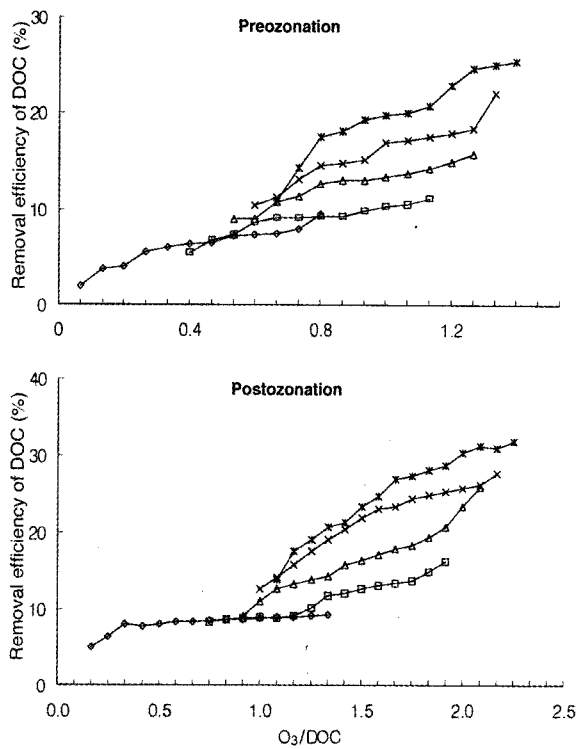


Fig. 6. Removal efficiency of DOC according to ozone consumption.  $\diamond$ , 1 mgO<sub>3</sub>/L;  $\square$ , 2 mgO<sub>3</sub>/L;  $\triangle$ , 3 mgO<sub>3</sub>/L;  $\times$ , 4 mgO<sub>3</sub>/L;  $*$ , 5 mgO<sub>3</sub>/L.

이 변환에 따라 소비되는 오존의 양도 변하게 된다. 따라서 본 실험에서도 연속반응의 오존접촉조 실험결과를 토대로 소비된 오존량을 초기 DOC 농도로 나누어 DOC 단위 mg당 소비된 오존량에 따른 DOC 제거효율을 조사하였다.

초기 DOC mg당 소비되는 오존량에 따른 DOC의 제거율은 Fig. 6에서 보는바와 같이 전오존처리의 경우 원수의 초기 DOC에 대한 소비오존량이 약 1.5일 때 최대의 DOC 제거율을 나타내었으며 이때 DOC 제거율은 약 25%였다. 후오존처리에서도 유입수인 모래여과수의 DOC에 대하여 소비오존량이 약 2.3일 때 약 32%로서 최대의 DOC 처리효율을 나타내어 단위 DOC당 오존주입농도가 높을수록 제거효율이 높게 나타났다. 따라서 오존처리에 의해 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 완전히 분해되는 DOC는 전오존처리에서 약 25% 이하, 그리고 후오존처리에서는 약 32% 이하로서 오존에 의한 DOC 처리효율은 매우 낮았지만 본 실험에 사용된 낙동강 상수원수에 전오존을 처리할 경우 오존주입량은 초기 DOC mg당 소비된 오존이 1.5 mg 이내의 농도가 되도록 주입하고 후오존은 유입수인 모래여과수의 초기 DOC mg당 소비된 오존이 2.3 mg 이내의 농도가 되도록 조절하여 주입하면 적당할 것으로 생각되었다.

#### 오존처리에 의한 DOC 성분변화

오존은 수중의 DOC를 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 산화시켜 제거할 뿐만 아니라 DOC 성분중 난분해성 물질인 고분자를 이(易)분해

성 물질인 저분자로 산화시키는 능력이 있으므로 오존처리에 의해 수중 DOC 구성성분은 변화될 수 있다. 본 실험에서도 오존처리에 의한 DOC 성분변화를 조사하기 위하여 연속반응조에서 전오존 및 후오존 접촉조의 유입수와 유출수의 DOC 성분변화를 조사하였다.

전오존 처리의 경우 Table 3에서 보는바와 같이 원수의 초기 평균 TDOC 농도 5.3 mg/L에서 오존주입농도를 1, 3 및 5 mg/L로 처리했을 때 TDOC 제거량은 각각 0.2, 0.6 및 1.0 mg/L 이었고, ADOC 제거량은 초기 평균 농도 1.2 mg/L에서 각각 0.1, 0.2 및 0.4 mg/L 이었다. 그리고 NRDOC 제거량은 각각 0.4, 1.0 및 1.6 mg/L으로 가장 많이 제거되었으며, 반면에 BDOC는 초기 평균농도 0.4 mg/L에서 오존주입농도를 1, 3 및 5 mg/L으로 처리했을 때 각각 0.7, 1.2 및 1.6 mg/L으로서 각각 0.3, 0.8 및 1.2 mg/L 증가하였는데, 이는 NRDOC가 오존에 의해 산화 분해됨으로서 BDOC로 전환되었기 때문인 것으로 생각되었다.

후오존처리의 경우 Table 4와 같이 전오존처리에서와 유사한 경향을 나타내었으며 오존주입농도를 1 mg/L에서 5 mg/L까지 처리하였을 때 TDOC 제거량은 약 0.3~0.9 mg/L, ADOC는 0.1~0.2 mg/L, NRDOC는 0.5~1.5 mg/L으로 감소하였으며, BDOC는 0.3~0.9 mg/L 증가하였다. Kasstrup<sup>19)</sup>는 humic 물질에 대한 전오존 및 활성탄 흡착실험에서 오존처리에 의해 BDOC가 증가되었으며 오존 주입량이 많을 때는 흡착이 되기 쉬운 물질이 감소하고 동시에 흡착되지 않는 물질이 증가한다고 하였으며<sup>7,8,20)</sup> 본 실험에서도 오존주입농도가 증가함에 따라 TDOC, ADOC, A&BDOC 및 NRDOC 등은 감소하였으나 BDOC는 오히려 증가하는 것으로 나타났으며, 이는 NRDOC가 오존에 의해 산화 분해됨으로서 BDOC로 전환되었기 때문인 것으로 생각되었으며 오존주입농도가 증가함에 따라 NRDOC의 BDOC 전환율은 점점 증가하는 것으로 나타났다.

그리고 오존농도에 따른 DOC 성분변화를 전오존의 경우 ADOC와 A&BDOC는 주입오존농도 증가에 따라 큰 차이가 없었으나 BDOC는 오존주입농도가 증가할수록 증가하여 오존주입농도 5 mg/L에서 원수에 비하여 약 29.7% 증가하였다. 반면에 NRDOC는 오존주입농도가 증가할수록 점점 감소하였으며 주입오존농도 5 mg/L에서 원수에 비하여 약 25% 감소하였다. 후오존의 경우에도 전오존과 같은 경향을 나타내었으며, 오존주입농도 5 mg/L에서 BDOC는 29.9% 증가한 반면 NRDOC는 32.5% 감소하였다. 전오존 및 후오존처리에 따른 각 DOC 성분변화는 ADOC, BDOC 및 A&BDOC는 거의 차이가 없었으나 NRDOC는 전오존에 비하여 후오존처리에서 약 7% 더 높은 처리효율을 나타내었다. 특히 BDOC는 미생물의 에너지원으로 섭취되므로 오존처리후 BDOC 증가는 박테리아의 재성장을 야기시켜 배수관망에서 2차 오염을 일으킬 수 있으므로 오존처리 후 BDOC 제거 시스템이 반드시 필요하고, BDOC 제거를 위해서는 오존처리 후속단계에 생물활성탄공정이 널리 이용되고 있다.

Table 3. Effect of preozonation on DOC components

Component	Raw water	Ozone dosage(mg/L)					
		1	2	3	4	5	
TDOC (mg/L)	Max.	9.350	9.163	8.845	8.508	8.377	7.947
	Min.	2.781	2.528	2.414	2.333	2.100	2.083
	Ave. (100 <sup>†</sup> )	5.360 (100 <sup>†</sup> )	5.100 (100 <sup>†</sup> )	4.933 (100 <sup>†</sup> )	4.758 (100 <sup>†</sup> )	4.555 (100 <sup>†</sup> )	4.380 (100 <sup>†</sup> )
BDOC (mg/L)	Max.	0.851	1.174	1.409	1.729	2.004	2.311
	Min.	0.189	0.344	0.483	0.661	0.752	0.916
	Ave. (8.7)	0.466 (8.7)	0.735 (14.4)	0.984 (20.0)	1.249 (26.3)	1.464 (32.2)	1.683 (38.4)
ADOC (mg/L)	Max.	1.262	1.276	1.272	1.181	1.076	0.946
	Min.	0.618	0.629	0.623	0.584	0.567	0.555
	Ave. (22.2)	1.194 (22.2)	1.097 (21.5)	0.978 (19.8)	0.972 (20.4)	0.861 (18.9)	0.846 (19.3)
A&BDOC (mg/L)	Max.	1.396	1.325	1.302	1.256	1.109	1.085
	Min.	0.397	0.375	0.358	0.331	0.316	0.302
	Ave. (12.2)	0.642 (12.2)	0.588 (11.5)	0.561 (11.4)	0.532 (11.1)	0.485 (10.6)	0.451 (10.3)
NRDOC (mg/L)	Max.	5.841	5.388	4.862	4.342	4.188	3.605
	Min.	1.577	1.187	0.950	0.752	0.465	0.310
	Ave. (57.0)	3.058 (57.0)	2.680 (52.6)	2.410 (48.8)	2.005 (42.2)	1.745 (38.3)	1.400 (32.0)

(<sup>†</sup>) : Index(%)

Table 4. Effect of postozonation on DOC components

Component	Post-ozonated water	Ozone dosage(mg/L)					
		1	2	3	4	5	
TDOC (mg/L)	Max.	6.416	6.085	5.883	5.732	5.601	5.524
	Min.	1.877	1.704	1.573	1.391	1.359	1.280
	Ave. (100 <sup>†</sup> )	3.911 (100 <sup>†</sup> )	3.640 (100 <sup>†</sup> )	3.504 (100 <sup>†</sup> )	3.371 (100 <sup>†</sup> )	3.203 (100 <sup>†</sup> )	3.091 (100 <sup>†</sup> )
BDOC (mg/L)	Max.	0.354	1.028	1.190	1.450	1.585	1.812
	Min.	0.106	0.266	0.397	0.524	0.670	0.790
	Ave. (6.4)	0.252 (6.4)	0.575 (15.8)	0.792 (22.7)	0.955 (28.4)	1.074 (34.5)	1.120 (36.3)
ADOC (mg/L)	Max.	1.393	1.290	1.288	1.319	1.314	1.326
	Min.	0.403	0.385	0.352	0.339	0.318	0.310
	Ave. (23.1)	0.904 (23.1)	0.791 (21.9)	0.830 (23.6)	0.842 (24.9)	0.814 (25.4)	0.817 (26.4)
A&BDOC (mg/L)	Max.	0.826	0.754	0.718	0.646	0.628	0.603
	Min.	0.198	0.186	0.174	0.169	0.165	0.161
	Ave. (10.5)	0.412 (10.5)	0.455 (12.5)	0.371 (10.5)	0.316 (9.4)	0.312 (9.7)	0.305 (9.8)
NRDOC (mg/L)	Max.	3.843	3.018	2.687	2.317	2.074	1.783
	Min.	1.170	0.867	0.650	0.359	0.206	0.163
	Ave. (60.0)	2.343 (60.0)	1.819 (49.9)	1.511 (43.2)	1.258 (37.3)	1.003 (31.4)	0.849 (27.5)

(<sup>†</sup>) : Index(%)

오존처리에 의한 UV254 흡광도/DOC 변화

연속반응조에서의 오존주입농도에 따른 전·후오존 접촉조의 실험결과를 토대로 유기물 중 난분해성 유기물이 차지하는 비율을 나타내는 간접지표인 UV254/DOC 비율을 조사하여 오존처리에 의한 난분해성 유기물의 분해정도를 조사한 결과는 Fig. 7에서 보는바와 같다.

전오존처리의 경우 원수의 UV254/DOC의 비율이 0.052일 때 오존주입농도를 1, 3 및 5 mg/L 처리하였을 때 UV254/DOC 비율은 각각 0.048, 0.044 및 0.037로서 오존 주입농도가 증가할수록 직선적으로 감소하는 경향을 보였으며, 이는 오존에 의한 DOC 제거율보다 UV254에서 흡수되는 물질의 제거율이 높다는 것을 의미하므로 불포화 탄소이중결합 부분이 오존에 의해 쉽게 제거되었기 때문인 것으로 생각되었다.

후오존처리의 경우에도 유입수인 모래여과수의 UV254/DOC의 비율이 0.019일 때 오존주입농도 1, 3 및 5 mg/L에서 UV254/DOC의 비율은 각각 0.018, 0.015 및 0.012로서 오존주입농도가 증가할수록 감소되어 전오존처리와 같은 경향을 보였다. 전오존처리에 의한 UV254/DOC 비율이 후오존처리에서 보다 오존주입농도가 증가할수록 감소 폭이 더 큰 것으로 나타나 UV254에서 흡수되는 물질을 제거하기 위해서는 후오존처리보다 전오존처리가 더 효과적인 것으로 생각되었다.

또한, UV254/DOC의 값은 유기물 중 난분해성유기물이 차지하는 비율이므로 이 값이 작을수록 생물활성탄공정에서 분해되기 쉬우며 오존주입농도가 증가할수록 이 값이 낮아지는 것으로 볼 때 오존처리에 의해 난분해성 유기물은 생분해가 용이한 물질로 변환되는 것으로 생각되며 이러한 현상은 후속공정인 생물활성탄에서 유기물질이 미생물에 의해 쉽게 제거될 수 있는 것으로 판단되었다.

요 약

낙동강 상수원수를 대상으로 연속적 오존처리에서 오존주입농도에 따른 유기물 분해 특성을 조사하기 위하여 오존처리에 의한 DOC 성분변화, UV254/DOC의 변화와 소비오존에 따른 DOC 제거효율을 조사한 결과는 다음과 같다.

유입원수의 수질변화에 따라 다소 차이는 있었으나 전반적으로 오존주입농도가 증가할수록 DOC 처리효율도 증가되었다. 오존처리에 따른 DOC 성분변화는 전오존을 3 mg/L 농도로 처리시 TDOC, ADOC, A&BDOC 및 NRDOC는 각각 0.6, 0.2, 0.1 및 1.0 mg/L 정도 오존처리에 의하여 감소되었으나 BDOC는 0.8 mg/L 증가하였다. UV254/DOC의 비율은 오존주입농도를 1, 3 및 5 mg/L 처리하였을 때 전오존의 경우

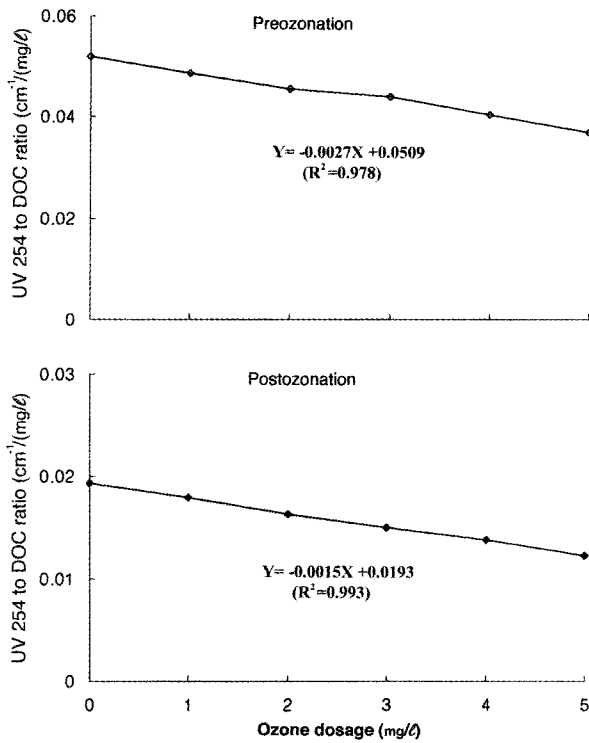


Fig. 7. Effect of ozonation on the UV254 to DOC ratio.

는 각각 0.048, 0.044 및 0.037 이었고, 후오존의 경우는 각각 0.018, 0.015 및 0.012로 나타나 오존주입농도가 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 초기 DOC mg당 소비되는 오존량에 대한 DOC 제거율은 전오존과 후오존처리의 초기 DOC에 대한 소비오존량이 각각 약 1.5와 2.3일 때 각각 25%와 32%로서 최대의 DOC 처리효율을 나타내었다. 낙동강 상수원수에 전오존을 처리할 경우 오존주입량은 초기 DOC mg당 소비된 오존이 1.5 mg 이내의 농도가 되도록 주입하고, 후오존은 유입수인 모래여과수의 초기 DOC mg당 소비된 오존이 2.3 mg 이내의 농도가 되도록 조절하여 주입하면 적당할 것으로 생각되었다.

참고문헌

1. 이현동, 정원식 (1996) 상수 수질오염사고 대비 방안에 관한 연구, 한국수도협회지, 23(12), 20-37.
2. 정진성 (1996) 상수도정책방향, 한국수도협회지, 23(12), 3-19.
3. 박송자 (1997) 수돗물에서의 미량유해물질 분석법 연구 및 함유실태조사, 한국과학기술연구원보고서 207, 환경부, p.417.
4. 최준호 (1994) 낙동강 표류수를 원수로 한 상수처리에서의 오존산화효과, 영남대학교 대학원 석사학위논문.

5. 환경부 (1995) 오염물질 유입시의 정수처리기법 연구.
6. 지재성, 이상은 (1998) 고도정수 실용화기술 개발, Vol. I, 제2단계 3차년도 연차보고서. 한국건설기술연구원보고서, 환경부, p.720.
7. Kim, D. Y., Hwang, D. H. and Lee, J. K. (1994) A study on advanced drinking water treatment in Nakdong river, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, 16(2), 239-246.
8. 김상구, 류동춘, 박은주, 류상원, 박흥기, 김문보, 정철원, 류재익 (1996) 물금 원수의 정수처리시 전오존의 영향, 부산광역시 상수도사업본부 수질검사소 상수도연구보, 2, 3~16.
9. Rice, R. G. and Robson C. M. (1982) Biological activated carbon : Enhanced aerobic biological activity in GAC systems, *J. AWWA*, p.78-83.
10. Kool, H. J. and Hrubec. C. F. (1986) The influence of an ozone chlorine and chlorine dioxide treatment on mutagenic activity in drinking water, *Ozone Sci. & Eng.* 8, 217-234.
11. Ibid (1983) Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I, *Water Research*, 17, 173-183.
12. 조주식, 임영성, 이홍재, 허종수 (2001) 낙동강 상수원수의 오존처리효과 -I. 회분식 오존처리에 의한 수처리효과, *한국환경과학회지*, 10(6), 393-399.
13. 임영성, 이홍재, 이도진, 허종수, 조주식 (2002) 낙동강 상수원수의 오존처리효과 -II. 회분식 오존처리에 의한 휘발성유기화합물 및 조류제거 효과, *한국환경과학회지*, 심사중.
14. 이형호 (1998) 고도정수처리용 고효율 오존발생장치 개발, 한국전기연구소.
15. 대구광역시 상수도사업본부 (1998) 고도정수처리시설의 효율적인 운영을 위한 실공정 및 Pilot Plant를 통한 연구조사.
16. 환경부 (1998) 먹는 물 수질공정시험방법.
17. 환경오염공해공정시험법 (1992) 동화기술.
18. APHA, (1985) Standard methods for the examination of water and wastewater, 17th ed.
19. Kasstrup, E. (1985) Activated carbon adsorption of humic substances and the influence of preozonation on such, Dissertation, Norwegian, Institute of Technology.
20. Park, Y. K. and Lee, C. H. (1997) Evaluation of UF-ozone-biological activated carbon process in advanced drinking water treatment, *Environmental Research*, 16(2), 187-199.