

낙동강 상수원수의 오존처리 효과 - II. 회분식 오존처리에 의한 휘발성유기화합물 및 조류제거 효과 -

임영성·이홍재^{*}·이도진^{**}·허종수^{*}·손보균^{***}·조주식^{***}
마산시 칠서정수장·경상대학교 응용생명과학부
^{**}순천대학교 농업교육과·^{***}순천대학교 환경농업과학부
(2002년 7월 8일 접수; 2002년 10월 25일 채택)

Effect of Ozone Treatment for Nakdong River Raw Water - II. Removal of VOCs and Algae in Raw Water by Conducting Batch Test of Ozonation Experiments -

Young-Sung Lim, Hong-Jae Lee^{*}, Do-Jin Lee^{**}, Jong-Soo Heo^{*},
Bo-Kyoon Sohn^{***} and Ju-Sik Cho^{***}

Masancity Chilseo Water Treatment Plant, Haman 637-940, Korea

**Division of Applied Life Science, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea*

***Dept. of Agricultural Education, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea*

****School of Environment and Agricultural Science, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea*

(Manuscript received 8 July, 2002; accepted 10 October, 2002)

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 batch test of ozonation, the following results were obtained. When ozone dosage of 5 mg/l was used, ozone transfer and utilization efficiencies of the ozonation were 94 to 92%, respectively. Removal efficiencies of single VOC compound or mixed VOC compounds in the raw water were 80% to 90% by the ozonation with 2 mg/l dosage and 10 minutes contact time. Removal efficiencies of ABS by the ozonation with 1 mg/l, 3 mg/l dosage and 20 minutes contact time were 83% to 96%, respectively. Almost 67% of chlorophyll-a at the concentration of 38.4 µg/l was removed by ozonation at ozone dosage of 1 mg/l for 20 min.

Considering the efficiency of ozone utilization and water treatment, the most effective ozonation could be obtained with high ozone dosage and short contact time.

Key words : Ozonation process, Ozone utilization efficiency, VOC compound, ABS, Chlorophyll-a

1. 서 론

국내 대부분의 정수처리장에서는 상수원수의 현탁물질 처리와 소독을 주목적으로 하는 응집·침전 및 모래여과 등의 채래식 정수처리방법에 의해 상수원수를 처리하고 있다. 그러나 채래식 정수처리 방법은 휘발성유기화합물질, 합성세제, 조류 등은

완전한 처리가 어려워 양질의 수돗물을 생산하는데 어려움을 겪고 있으며, 합성세제중 경성세제의 주성분인 ABS는 수계 방류후 거품, 맛, 냄새 등을 발생시키므로써 수자원의 가치를 저하시키고, 하천의 자정작용을 방해하여 정수처리에 있어서 처리비용을 증가시키고 있다. 이러한 합성세제나 조류는 수중에 오랫동안 잔류함으로써 정수장내의 침전지, 여과지 등에 거품을 발생시키고 정수약품의 사용량 증가, 수처리 기기들의 부식 및 여과지 폐쇄 등으로 운전, 유지관리에 많은 난점을 야기시키고 있다.

Corresponding Author : Ju-Sik Cho, School of Environment and Agricultural Science, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea
Phone : +82-61-750-3297
E-mail : chojs@suncheon.ac.kr

이를 광범위한 유기오염물질을 효과적으로 제거하기 위하여 오존처리를 이용한 고도정수처리공정을 도입하는 정수처리장이 증가하고 있고 현실적으로 채택가능한 우수한 공정으로 국·내외적으로 평가되고 있다.¹⁾

오존과 수중오염물질의 반응은 직접적인 반응과 간접적인 반응의 두 가지 경로를 통하여 일어나며 간접반응은 OH기 형성과정을 거쳐 일어나고 오존 분자에 의한 직접반응은 오존분해율이 오염물질과의 반응률보다 느릴 경우에 일어나는 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 오존처리공정은 산화와 휘발 두 가지 기구를 통해 수중 유기물의 양에 영향을 준다. C-8 탄화수소 이하의 특정 휘발성 유기화합물의 산화 메카니즘은 stripping이 지배적이고 C-8 탄화수소 이상은 염소처리된 유입수에서는 stripping이 지배적이나, 염소처리하지 않은 유입수는 산화가 지배적이다. 오존에 의한 방향족화합물의 산화는 첫 단계에서 ring-hydroxylation이 일어나고, 그후에 quinone 형성, 그리고 고리의 파괴를 통해 muconic acid, maleic acid, tartaric acid, glyoxal, glyoxylic acid, fumaric acid, oxalic acid, ketomalonic acid, muconaldehyde, formic acid 등과 같은 지방족이면서 포화된 2-와 4-carbon 물질들, CO₂와 H₂O를 생성한다. 오존처리시 방향족 화합물들의 초기 산화율은 매우 빠르지만 후기 산화속도는 매우 느려지며, 유기물의 반응성 정도는 alkenes > aromatics > alkanes 순인 것으로 알려지고 있다.⁴⁾

따라서 본 연구는 오염된 상수원수를 보다 효과적으로 처리함으로써 양질의 수돗물을 공급하기 위한 기초자료를 얻고자 전보⁵⁾에 이어서 낙동강 상수원수를 대상으로 오존처리에 의한 휘발성유기화합물, 합성세제 및 조류제거효율 등을 조사하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시수질

공시 수질은 경남 C정수장의 취수원인 낙동강 원수를 채수하여 사용하였으며, 조류제거효율 실험에 사용한 상수원수와 휘발성유기화합물과 합성세제 제거효율 실험에 사용한 모래여과수의 수질특성은 Table 1과 같다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 오존반응조 제작 및 운전조건

오존반응조 제작 및 운전조건은 전보⁵⁾에서와 같이 아크릴 원통으로 높이 4m, 직경 180mm, 접촉높이 3.5m, 유효접촉용량 89ℓ, 1일 정수처리용량 20 m³되게 제작하였으며, 오존 접촉효율을 높이기 위하여 오존화 공기와 유입수의 흐름이 반대방향인

Table 1. Characteristics of raw water used

	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 ₃ -N(mg/ℓ)	0.01~0.75	ND~0.32
NO ₃ -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 ₄ 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(μg/ℓ)	11.7~188.3	ND

ND : Not detected

되도록 향류식을 적용하였다. 오존발생은 무성방전법⁶⁾으로 공기를 원료로 하였고, 오존반응조 접촉시간은 유량계로 처리유량을 변화시켜 조절하였으며, 오존주입농도는 오존화 공기를 6 ℓ/min되게 일정하게 주입하면서 오존발생기의 인가전압으로 조절하였다.

2.2.2. 오존접촉조내 오존 물질수지

오존접촉조의 운전조건이 유입수의 성상에 적합한지 여부를 판단하고 오존의 반응효율을 알아보기 위하여 오존접촉조의 회분식 실험에서 오존의 전달율과 이용율을 조사하였다. 오존주입농도는 오존화 공기를 6 ℓ/min으로 일정하게 주입하면서 오존발생장치의 인가전압으로 조절하여 1, 2, 3, 4 및 5 mg/ℓ가 되도록 하였다. 오존접촉조의 접촉시간은 각각 5, 10 및 20분으로 하여 오존주입농도와 접촉시간에 따라 오존접촉조내의 오존주입량, 배오존량 및 잔류오존량을 측정하였다.

2.2.3. 휘발성유기화합물(VOCs) 처리효과

상수원수중에 휘발성유기화합물이 단일성분 또는 여러 가지 성분이 복합오염되어 유입될 경우 오존에 의한 휘발성유기화합물 처리효율을 검토하기 위하여 휘발성유기화합물인 1,1-dichloroethylene, dichloromethane, chloroform, 1,1,1-trichloroethane, carbontetra chloride, benzene, Trichloroethylene, toluene, tetrachloroethylene 및 ethylbenzene을 농도가 각각 1 mg/ℓ이 되도록 단일성분 또는 복합성분으로 혼합하여 모래여과수에 주입하였으며 오존을 1 및 2 mg/ℓ 농도와 접촉시간을 5, 10 및 20

분으로 각각 조절하여 유입수 및 유출수 중의 휘발성유기화합물을 측정하였다.

2.2.4. 음이온계면활성제(ABS) 처리효과

오존처리에 의한 음이온계면활성제인 ABS(alkyl benzene sulfonate)의 처리효율을 조사하기 위하여 모래여과수에 ABS 농도가 0.5, 1.0 및 2.0 mg/ℓ 되도록 첨가한 다음, 오존 접촉시간을 5, 10 및 20 분이 되도록 조절하여 오존 농도를 각각 0.5, 1.0, 2.0 및 3.0 mg/ℓ 으로 조절하여 유입수와 유출수의 ABS를 측정하였다.

2.2.5. 조류 제거효과

오존처리에 의한 조류 제거효율은 오존을 1, 2, 3, 4, 및 5 mg/l 농도로 각각 주입하고 접촉시간을 5, 10 및 20분 동안 처리하여 유입수와 유출수의 chlorophyll-a 농도를 측정하여 조사하였다.

2.3. 수질분석

휘발성유기화합물은 시료에 내부표준용액을 넣은 다음 Purge and Trap(Tekmarr 3000, USA)법으로 전처리한 후 Gas chromatography(Star 3600ex, Varian USA)를 사용하여 분석하였으며 Purge and Trap과 GC 분석조건은 Table 2와 같다.

음이온계면활성제 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℃ 암소에서 24시간 방치한 다음 원심분리하여 그 상정액을 취하여 UV/ Vis. spectrophotometer를 사용하여 흡광도 633, 645, 630, 750 nm에서 측정하여 chlorophyll-a 함량을 계산하였다.

잔류오존 및 배오존은 Iodomatric method에 준하여 분석하였으며, 배오존은 2%-KI용액에 배출되는 배오존을 포집한 후 시료로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존접촉조내 오존 물질수지

오존 물질수지는 회분식 접촉조에서의 운전조건과 동일한 조건으로 운전하면서 오존접촉조의 오존 전달율과 이용율을 조사하여 유입수 성상에 따른 오존접촉조 기본 운전조건의 적합성 여부를 검토하였다. 오존 전달율에 영향을 미치는 인자로는 접촉조의 기하학적 형상, 기포의 크기, 기액 접촉방식, 산기방식, 가스유량 등의 물리적 조건과 유입수의 온도, pH, 오존요구량 등의 화학적 조건이 있는 것으로 알려져 있다.⁷⁾

오존 전달율은 기체상태의 오존이 배오존으로 배출되지 않고 액체상태의 오존으로 전환되는 비율을 나타내며, 아래의 식에 의해 산출하였다.

$$\text{오존전달율} = \frac{\text{주입오존량} - \text{배오존량}}{\text{주입오존량}} \times 100$$

그리고 오존 이용율은 주입된 오존이 유입수에 존재하는 오존요구량 유발물질과 충분히 반응할 수 있는 오존의 비율을 말하며, 아래 식에 의해 산출하였다.

$$\text{오존이용율} = \frac{\text{주입오존량} - \text{배오존량} - \text{잔류오존량}}{\text{주입오존량}} \times 100$$

오존 주입농도 및 접촉시간에 따른 오존 전달율과 이용율을 조사한 결과(Table 3) 오존주입농도를 1 mg/ℓ, 접촉시간을 5분으로 처리하였을 때 기체상태로 배출되는 배오존은 0.356 mg/min이었고 5분 동안 수중 유기물질과 반응후 남아 있는 잔류오존의 농도는 0.003 mg/ℓ 이었다. 이때 오존 전달율은 98%, 오존 이용율은 97.7%로서 매우 높았으며, 접촉시간 20분에서의 오존 전달율 및 이용율은 각각 약 98.2 및 97.8%로서 접촉시간에 따라 별 차이가 없었다. 그리고 오존주입농도가 각각 3, 5 mg/ℓ, 접촉시간이 5분일 때 오존 전달율은 각각 97.6, 95.3

Table 2. GC operating conditions for analysis of VOCs

Item	Condition
P&T	
Standby	30℃
Purge	11min
Drypurge	4min
Desorbe	4min at 175℃
Cap cooldown	50℃
Bake	10min at 225℃
GC	
Column	Rtx-502.2(crossbond phenylmethyl polysiloxane) 105m×0.53mmID×3.0μm thickness
Detector	FID
Detector temp.	250℃
Column temp.	15min at 45℃ (7℃/min) 15min at 150℃
Carrier gas	N ₂ (99.999 %, flow rate 80psi)
Fuel gas	H ₂ (flow rate 40psi), Air(flow rate 60psi)
P&T : Purge and Trap	

%, 오존 이용율은 각각 97.3, 93.2%이었고, 접촉시간이 20분일 때 오존 전달율은 각각 97.2, 94.8%, 오존 이용율은 각각 96.9, 92.5%로서 오존주입농도가 증가할수록 오존 전달율과 이용율은 감소되는 것으로 나타났다.

오존의 용해도는 온도에 반비례하므로 수온이 낮을수록 잔류오존의 농도는 높고, 오존 전달율은 기포의 크기와 상관관계가 있으며 수온이 낮을수록, 기포의 크기가 작을수록 높으며, 이 등⁸⁾은 두류정수장 유입원수를 대상으로 한 오존처리 효율에 대한 pilot plant 실험에서 접촉시간 10분, 오존주입농도 0.5 및 1.0 mg/ℓ 일 때 오존 이용율이 각각 80 및 75%로 나타나 시간이 경과함에 따라 수중에서 오존과 반응할 수 있는 DOC 성분이 줄어들어 소비되는 오존이 적어지고 용존오존농도가 포화치에 가까워짐으로서 오존 전달율과 이용율이 점점 낮아진다고 하였으며 본 실험에서도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

3.2. 휘발성유기화합물(VOCs) 처리효과

상수원수 중에 VOCs가 단일성분 또는 여러 가지 성분이 복합오염되어 유입될 경우 VOCs 처리 효율을 검토하기 위하여 VOCs를 단일성분 또는 복합성분으로 혼합하여 모래여과수에 주입하여 오존주입농도 및 접촉시간에 따른 처리효율을 조사한 결과는 Table 4 및 5에서 보는바와 같다. 상수원수 중에 VOCs가 각각 1 mg/ℓ 농도로 단일성분으로 존재할 경우의 그 처리효율은(Table 4) 오존주입농

도를 1 mg/ℓ, 접촉시간을 5, 10 및 20분으로 각각 처리하였을 때 유기염소계화합물인 1,1-dichloroethylene의 처리효율은 각각 93, 96 및 98%로서 처리효율이 가장 높았고, dichloromethane은 각각 25, 31 및 43%로서 가장 낮았으며, 1,1,1-trichloroethane 및 tetrachloroethylene은 약 70~95 % 범위의 높은 처리효율을 보였다. 그리고 방향족화합물인 benzene, toluene 및 ethylbenzene도 오존주입농도 1 mg/ℓ, 접촉시간 20분에서 약 92~96% 이상의 높은 처리효율을 나타내었다. 오존주입농도 2 mg/ℓ에서는 접촉시간 10분일 때 dichloromethane과 chloroform을 제외한 대부분이 약 89~99% 이상의 높은 처리효율을 나타내었으며, 이때 dichloromethane 및 chloroform의 처리효율은 각각 약 36.3 및 45.5%로서 다른 VOCs에 비하여 처리효율이 매우 낮았다.

상수원수 중에 VOCs의 농도가 각각 1 mg/ℓ씩 여러 가지 VOCs 성분이 혼합되어 존재할 때의 처리효율은(Table 5) 단일성분만 존재할 경우와 비슷한 경향을 나타내었으나 전반적인 처리효율은 단일성분으로 존재할 경우에 비하여 다소 감소되었으며, 오존주입농도 2 mg/ℓ, 접촉시간 10분 처리에서 dichloromethane 및 chloroform을 제외하고는 전반적으로 80~97% 이상의 높은 처리효율을 보였다. Benzene, toluene은 오존과 직접반응 보다는 OH 라디칼에 의해 제거되는 간접반응속도가 빠른 것으로 알려져 있으며,^{9,10)} tetrachloroethylene는 오존에 의한 직접반응은 거의 일어나지 않고 OH 라디칼형성에 의한 간접반응경로를 통하여 제거되었다고

Table 3. Ozone transfer rate & utilization rate of ozonation contactor

Ozone dosage (mg/ℓ)	Contact time (min)	Ozone off gas (mg/min)	Residual ozone (mg/ℓ)	Transfer rate (%)	Utilization rate (%)
1	5	0.356	0.003	98.0	97.7
	10	0.195	0.003	97.8	97.5
	20	0.080	0.003	98.2	97.8
2	5	0.676	0.005	98.1	97.8
	10	0.480	0.005	97.3	97.0
	20	0.249	0.005	97.2	96.9
3	5	1.280	0.009	97.6	97.3
	10	0.801	0.009	97.0	96.7
	20	0.374	0.009	97.2	96.9
4	5	2.278	0.031	96.8	96.0
	10	1.281	0.031	96.4	95.5
	20	0.534	0.031	97.0	96.2
5	5	4.182	0.105	95.3	93.2
	10	2.047	0.108	95.4	93.2
	20	1.157	0.137	94.8	92.5

Table 4. Effect of ozone dosage and contact time on single VOCs removal efficiencies

VOCs	Ozone dosage(mg/ℓ)					
	1		2			
	Contact time(min)					
	5	10	20	5	10	20
1,1-dichloroethylene	92.8	96.1	98.7	98.2	98.9	99.5
Dichloromethane	25.8	31.1	43.7	28.1	36.3	45.5
Chloroform	33.9	42.0	52.8	34.2	45.5	56.9
1,1,1-trichloroethane	72.4	86.2	95.1	74.1	88.8	96.9
Carbontetrachloride	85.6	95.4	99.6	86.6	95.8	99.6
Benzene	72.1	89.6	95.3	89.4	93.9	98.8
Trichloroethylene	80.4	95.2	97.8	83.5	97.0	98.4
Toluene	73.6	85.8	92.4	76.2	90.4	94.5
Tetrachloroethylene	68.8	82.4	92.5	74.7	88.9	96.9
Ethylbenzene	84.5	87.8	96.1	90.2	92.2	98.0

Table 5. Effect of ozone dosage and contact time on mixed VOCs removal efficiencies (unit : %)

VOCs	Ozone dosage(mg/ℓ)					
	1			2		
	Contact time(min)					
	5	10	20	5	10	20
1,1-dichloroethylene	88.8	92.1	97.5	89.9	96.9	99.1
Dichloromethane	21.9	30.8	36.5	24.1	34.6	40.8
Chloroform	30.1	40.3	50.6	33.8	43.5	55.8
1,1,1-trichloroethane	69.8	85.8	94.2	70.6	86.4	96.3
Carbontetrachloride	83.7	95.1	99.0	84.3	95.4	99.2
Benzene	54.6	71.1	85.0	56.9	75.4	93.6
Trichloroethylene	62.0	80.5	92.5	65.0	89.4	94.6
Toluene	58.1	74.3	87.5	60.4	78.1	91.0
Tetrachloroethylene	68.1	82.4	91.2	68.3	84.3	95.9
Ethylbenzene	63.5	79.0	90.9	64.9	81.0	92.9

하였다. 오존은 유기물질과는 선택적으로 반응하여 방향족과 불포화지방과의 반응속도는 매우 빠르나, 포화지방 및 유기염소화합물과는 거의 반응을 하지 않고, 오존처리시의 원료기체는 공기가 쓰여지며 휘발성유기오염물질의 특성상 제거효율은 헨리상수와 보일링 포인트와 밀접한 관련이 있기 때문에 상수원수의 오존처리시 휘발성유기화합물 처리효율은 오존에 의한 효과로만 보기는 어려우며 부가적으로 오존주입시 원료기체로 사용되는 공기에 의한 스트리핑 효과도 나타나는 것으로 알려져 있어 오존처리의 효과 뿐만아니라 스트리핑 효과도 있을 것으로 생각된다¹¹⁾. 그리고 상수원수 중에 VOCs가 각각 1 mg/ℓ 농도로 단일성분 또는 복합성분으로 오염되었을 경우 오존 주입농도 2 mg/ℓ, 접촉시간 20분 처리로 대부분의 VOCs는 90%이상 처리될 수 있을 것으로 생각되었다.

3.3. 음이온계면활성제(ABS) 처리효과

모래여과수에 ABS(alkyl benzene sulfonate)를 0.5, 1.0 및 2.0 mg/ℓ 농도로 첨가하여 오존 주입농도 및 접촉시간에 따른 ABS 처리효율을 조사한 결과는 Fig. 1에서 보는바와 같다.

초기 ABS농도가 0.5 mg/ℓ일 때 오존주입농도 1 mg/ℓ, 접촉시간을 각각 5, 10 및 20분으로 하였을 때 ABS 처리효율은 각각 72, 87 및 92%이었으며 오존주입농도 2 mg/ℓ에서는 각각 82, 96 및 97%였고, 오존주입농도 3 mg/ℓ에서는 95~100%의 높은 처리효율을 나타내었다. 그리고 ABS농도가 1.0 mg/

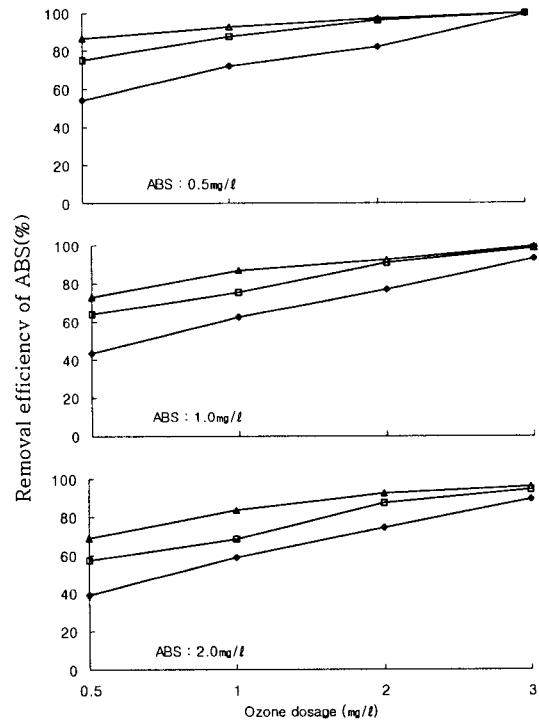


Fig. 1. Removal efficiency of ABS according to ozone dosage and contact time in postozonation contactor at various ABS concentration.
◇ : 5min □ : 10min △ : 20min

ℓ일 경우에는 오존 주입농도 1 mg/ℓ에서 각각 62, 75 및 87%, 오존주입농도 3 mg/ℓ에서는 각각 92, 98 및 99%의 처리효율을 나타내었으며, ABS농도가 2.0 mg/ℓ일 경우에는 오존주입농도 1 mg/ℓ 및 3 mg/ℓ으로 5분 동안 처리하였을 때 각각 58 및 89%, 20분 동안 처리하였을 때 각각 83 및 96% 처리되어 오존주입량이 증가할수록 높은 ABS 처리효율을 나타내었다. 그리고 접촉시간에 따른 ABS 처리효율은 오존주입량이 적을 경우에는 접촉시간에 따른 영향이 큰 것으로 나타났으나 오존주입량이 많을 경우에는 접촉시간에 크게 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 오존은 ABS성분의 2중 결합과 벤젠고리를 분리시켜 제거한다. 이러한 오존주입시 폭기와 함께 병행할 경우에는 오존단독주입시보다 30-40% 더 높은 제거율이 나타난다고¹²⁾ 하는데 이는 ABS성분의 일부가 오존을 흡수하여 발포현상을 일으키면서 제거되기 때문이다.

3.4. 조류 제거효과

조류는 원수의 pH 변화, 색도 및 탁도를 유발시키며 배관의 부식을 초래하는 것으로 알려져 있다.

또한 정수과정 중에서는 여과지 폐쇄, 응집침전 등의 방해현상을 유발하며, 조류세포의 대사물질 및 사멸, 분해과정에서 용출되는 용해성 humic물질은 THM의 전구물질로서 작용하기도 한다.^{13,14)} 오존은 강력한 산화제로서 많은 종류의 조류를 사멸시키거나 세포를 파괴시킬 수 있는 능력이 있어 조류세포 내에 존재하는 chlorophyll-a와 접촉하면 chlorophyll-a를 산화제거시키는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 조류 현존량을 나타내는 지표인 chlorophyll-a 농도변화를 조사하여 조류 제거효율을 평가하는 방법을 많이 이용하고 있다.

따라서 본 실험에서도 오존처리에 따른 조류 제거효율은 상수원수중 chlorophyll-a 농도가 비교적 낮은 농도(38.4 $\mu\text{g}/\ell$)와 상대적으로 높은 농도(154.1 $\mu\text{g}/\ell$)의 클로로필-a농도인 원수를 이용하여 오존 주입농도 및 접촉시간 따른 chlorophyll-a 농도 변화를 조사하였다. 이때 상수원수중 출현 조류 종은 규조류인 *Stephanodiscus* sp. 및 *Synedra* sp.가 우점종이었다.

오존 주입농도 및 접촉시간에 따른 chlorophyll-a 제거효율은 (Fig. 2, 3)에서 보는 바와 같이 원수중 초기 chlorophyll-a 농도가 38.4 $\mu\text{g}/\ell$ 로 비교적 저농도 일 때 오존주입농도를 1 mg/l, 접촉시간을 5, 10 및 20분으로 하였을 때 각각 약 29, 49 및 67%이었고, 오존주입농도를 2 및 4 mg/l 처리하였을 경우에는 각각 약 47, 68, 87% 및 65, 89, 99%의 처리효율을 나타내어 오존 주입농도 및 접촉시간이 증가함에 따라 chlorophyll-a의 처리효율은 증가하는 경향을 보였다. 상대적으로 chlorophyll-a 농도가 고농도(154.1 $\mu\text{g}/\ell$)일 때도 저농도와 마찬가지로

로 오존농도가 높을수록 또한 접촉시간이 증가할수록 클로로필-a농도 제거율이 높았다. 특히, 오존주입농도(C)와 접촉시간(T)에서 C×T와 클로로필-a의 관계를 살펴보면 제거된 chlorophyll-a 농도가 CT와 깊은 관계가 있음을 보였다.

저농도일 경우(Fig. 2) CT가 20일때를 비교하면 오존주입농도 1 mg/l 이면 접촉시간 20분이요, 오존주입농도가 4 mg/l 이면 접촉시간이 5분이 된다. 이때 각각의 제거율은 66.9%와 65.0%로 그 차이는 1.9 %포인트 정도로 아주 비슷한 제거율을 나타냈다. 저농도에서는 동일한 CT값에서 chlorophyll-a 제거율은 $\pm 1.2\%$ 포인트, 고농도에서는 $\pm 3.2\%$ 포인트의 차이를 보여 CT값이 동일하면 조류의 사멸정도가 비슷한 것을 알 수 있었다.

그리고 오존 주입량이 증가할수록 chlorophyll-a 처리효율은 증가하였으나 주입오존 단위 mg당 chlorophyll-a 제거량은 Table 6에서 보는바와 같이 감소하였으며, 초기 chlorophyll-a농도 범위가 38.4~154.1 $\mu\text{g}/\ell$ 일 때 오존주입농도 1 mg/l 및 3 mg/l에서 chlorophyll-a 농도는 각각 약 19.5~95.2 및 8.1~57.2 $\mu\text{g}/\ell$ 범위로 감소되었고, 이때 주입오존 단위 mg당 제거된 chlorophyll-a량은 각각 약 42 μg 및 23 μg 이었다. 그리고 오존주입농도를 5 mg/l로 처리하였을 때 chlorophyll-a 농도는 약 0.4~28.7 $\mu\text{g}/\ell$ 범위로 주입오존 단위 mg당 chlorophyll-a량은 약 19 μg 으로서 오존주입농도가 증가할수록 주입오존 단위 mg당 chlorophyll-a 제거량은 감소되는 것으로 나타났다. 이는 동일한 수계에서 chlorophyll-a 농도가 높아졌다는 것은 그만큼 수질이 악화되어 오존을 주입하면 오존을 소비

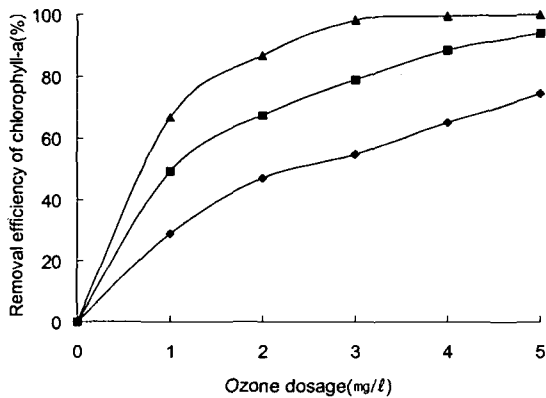


Fig. 2. Removal efficiency of chlorophyll-a according to ozone dosage.
(initial concentration 38.4 $\mu\text{g}/\ell$)
◆ : 5min ■ : 10min ▲ : 20min

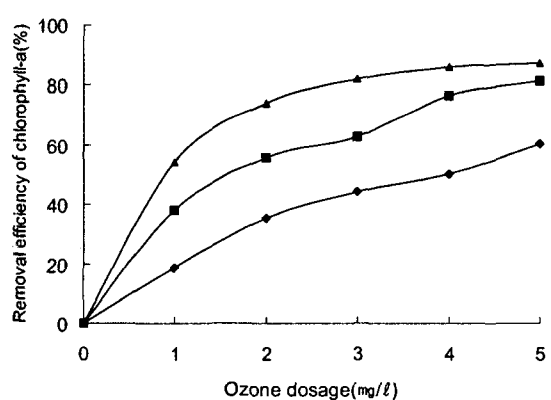


Fig. 3. Removal efficiency of chlorophyll-a according to ozone dosage.
(initial concentration 154.1 $\mu\text{g}/\ell$)
◆ : 5min ■ : 10min ▲ : 20min

시키는 물질이 많아 조류와 반응할 수 있는 오존량이 상대적으로 부족하고, 오존주입농도가 높을수록 오존이용효율이 저하되었기(Table 3) 때문이다.

최 등¹⁵⁾은 오존을 처리하지 않은 처리수의 경우 chlorophyll-a는 64.2%의 잔존율을 보인 반면, 오존주입농도 1, 3 mg/ℓ에서는 각각 17.8, 32%의 낮은 잔존율을 보였으며, 이때 단위오존 mg당 chlorophyll-a 제거량은 9.4~63.1 μg이었다고 하였으며, 본 실험에서도 오존주입농도 3 mg/ℓ 처리에서 약 64% 이상의 제거효율을 나타내었으며 주입오존 단위 mg당 chlorophyll-a은 약 23 μg으로서 최 등의 결과에 비하여 약간 낮았다.

Table 6. Variation of chlorophyll-a according to ozone dosage in ozonation contactor. (contact time : 10min)

		Ozone dosage(mg/ℓ)					
		0	1	2	3	4	5
Chlorophyll-a (μg/ℓ)	Max	154.1	95.2	68.1	57.2	36.1	28.7
	Min.	38.4	19.5	12.4	8.1	4.4	0.4
	Ave.	98.6	57.7	38.6	32.6	18.6	12.2
μg Chlorophyll-a removed/mgO ₃	Max.	-	60.4	44.3	33.4	30.9	26.9
	Min.	-	19.4	13.4	10.4	8.9	8.2
	Ave.	-	41.9	30.9	22.8	20.9	18.5

4. 결 론

상수원수를 보다 효과적으로 처리함으로써 양질의 수돗물을 공급하기 위한 기초자료를 얻고자 낙동강 상수원수를 대상으로 회분식 오존처리에 의한 휘발성유기화합물질, 합성세제 및 조류제거효율을 조사한 결론은 다음과 같다.

오존 전달율과 이용율은 오존주입농도를 1mg/ℓ, 접촉시간을 20분으로 처리하였을 때 각각 98.2 및 97.8%이었고, 오존주입농도 5mg/ℓ일 때 각각 94.8%와 92.5%로서 오존 전달율과 이용율은 높은 것으로 나타났다.

휘발성유기화합물질이 각각 1mg/ℓ 농도로 단일 또는 복합성분으로 존재할 때 오존주입농도를 2 mg/ℓ으로 10분 동안 처리하였을 때 dichloromethane과 chloroform을 제외한 대부분이 약 80%이상의 높은 처리효율을 나타내었고, dichloromethane과 chloroform의 처리효율은 각각 36.3 및 45.5%이하로서 처리효율이 매우 낮았다.

ABS농도가 2.0 mg/ℓ일 때 오존주입농도 1 mg/ℓ

및 3 mg/ℓ으로 5분 동안 처리하였을 때 처리효율은 각각 58 및 89%, 20분 동안 처리하였을 때 각각 83 및 96% 처리되어 오존주입량이 증가할수록 높은 ABS 처리효율을 나타내었다.

Chlorophyll-a 제거효율은 초기 chlorophyll-a 농도가 38.4 μg/ℓ일 때 오존주입농도 1 mg/ℓ, 접촉시간을 20분으로 하였을 때 67%의 처리효율을 나타내었고, 오존주입농도와 접촉시간이 각각 1 mg/ℓ, 20분과 4 mg/ℓ, 5분으로 CT값이 20 일 때 각각의 제거율은 66.9%와 65.0%로 그 차이는 1.9 % 포인트 정도로 아주 비슷한 제거율을 나타내어 CT값이 동일하면 조류의 사멸정도가 비슷한 것으로 나타났다.

초기 chlorophyll-a농도 범위가 38.4~154.1 μg/ℓ일 때 오존주입농도 1 mg/ℓ 및 3 mg/ℓ에서 주입 오존 단위 mg당 제거된 평균 chlorophyll-a량은 각각 약 41.9 μg 및 22.8 μg이었다.

참 고 문 헌

- 1) 환경부, 1995, 오염물질 유입시의 정수처리기법 연구.
- 2) Hoigne, J. and H. Bader, 1976, The role of hydroxy radical reactions in ozonation processes aqueous solutions, Water Research, 10, 377-386.
- 3) Ibid, 1983, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I, Water Research, 17, 173-183.
- 4) Eisenhauer, H. R., 1971, Dephenolization by ozonolysis, Water Research, 5, 467-472.
- 5) 조주식, 임영성, 이홍재, 허종수, 2001, 낙동강 상수원수의 오존처리효과, I. 회분식 오존처리에 의한 수처리 효과, 한국환경과학회지, 10(6), 393-399.
- 6) 이형호, 1998, 고도정수처리용 고효율 오존발생장치 개발, 한국전기연구소.
- 7) 환경부, 1998, 고도정수기술 고도정수 실용화기술 개발 I, 제2단계 3차년도 연차보고서.
- 8) Lee, S. H., C. H. Lee, and Y. K. Park, 1998, Up-grade of drinking water quality from the nakdong river water by advanced water treatment processes, Environmental Research, 18(1), 150-163.
- 9) Hoigne, J. and H. Bader, 1992, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II, Water Research, 17, 183-194.

- 10) Duguet, J. P., C. Anselme, P. Mazounie, and J. Mallevalle, 1990, Application of combined ozone-hydrogen peroxide for the removal of aromatic compounds from a ground water, *Ozone Sci. & Eng.*, 12(3), 281-294.
- 11) 한국건설기술연구원, 1990, 발암물질 생성억제를 위한 오존 소독법.
- 12) 김윤정, 1994, 상수원수 및 급속여과수의 오존 처리특성, 동아대학교 대학원 석사학위논문.
- 13) Petrusevski, B. et al., 1993, Influence of algae species and cultivation conditions on algae removal in direct filtration, *Wat. Sci. Tech.*, 27, 211-223.
- 14) Paul Gene Chung, 1994, The effect of algae on THM formation, *J. KSWQ*, 10, 243-251.
- 15) 최현미, 김상구, 정종문, 최근주, 권동민, 류동춘, 나영신, 이상훈, 1996, 전오존에 의한 조류 제거효과에 관한 연구, 부산광역시 상수도사업본부 수질검사소 상수도연구보, 2, 35-56.