

전산유체역학을 이용한 실규모 오존 접촉에서의 수리거동과 유효 체적 평가에 관한 연구

Evaluating Effective Volume and Hydrodynamic Behavior in a Full-Scale Ozone Contactor with CFD Simulation

박노석^{1,*} · Tadao Mizuno² · Hiroshi Tsuno² · 배철호¹ · 이선주¹

No-Suk Park^{1,*} · Tadao Mizuno² · Hiroshi Tsuno² · Chul-Ho Bea¹ · Seon-Ju Lee¹

1 한국수자원공사 수자원연구원
2 일본 교토대학교 도시 및 환경공학과

(2004년 8월 6일 논문 접수; 2004년 10월 1일 최종 수정논문 채택)

Abstract

An Ozone reaction model combined with CFD(Computational Fluid Dynamics) technique was developed in this research. In the simulation of ozonation, hydrodynamic behavior as well as reaction model is important because ozone is supplied to treated water as gas ozone. In order to evaluate hydrodynamic behavior in an ozone contactor, CFD technique was applied. CFD technique elucidated hydrodynamic behavior in the selected ozone contactor, which consisted of three main chambers. Three back-mixing zones were found in the contactor. The higher velocities of water were observed in the second and third compartments than that in the first compartment. The flow of the opposite direction to the main flow was observed near the water surface. Based on the results of CFD simulation, the ozone contactor was divided into small compartments. Mass balance equations were established in each compartment with reaction terms. This reaction model was intended to predict dissolved ozone concentration, especially. We concluded that the model could predict favorably the mass balance of ozone, namely absorption efficiency of gaseous ozone, dissolved ozone concentration and ozone consumption. After establishing the model, we discussed the effect of concentration of gaseous ozone at inlet, temperature and organic compounds on dissolved ozone concentration.

Key words: CFD, Effective volume, Hydrodynamic behavior, Ozone contactor

주제어: 전산유체역학, 유효 체적, 수리학적 거동, 오존 접촉조

1. 서 론

정수처리공정에 이용되는 오존 접촉조는 그 형상이 매우 다양할 뿐만 아니라 접촉내 액상과 기상의 접촉이 상호 영향을 미침에 물리적인 거동을 해석하기가 어렵다(Bruno 등, 1991). 이제까지 몇몇 연구자들은 칼럼 형상의 오존 접촉(bubble column type)에서 액상은 기상보다 완전 혼합에 가까운 것으로 언급하고 있다(Masschelein, 1982). 이에 통상 칼럼 형상의 오존 접촉조를 모델링하는데 있어서 기상은 플러그 흐름(Plug-flow)으로, 액상은 완전 혼합과 축방향 확산을 가정하고 있다(Hautaniemi 등, 1999).

한편 1990년대 말부터 수처리 분야에 급속하게 응용되고 있는 전산유체역학의 경우 각 공정내 수리거동을 자세하게 해석할 수 있는 이점으로 그 적용성이 확산되어가고 있다. 물론 오존 접촉 해석에도 적용된 바가 있으나(Traversay 등, 2001; Ta와 Hauge, 2001), 아직은 물리적인 모사 수준에 머무르고 있는 실정이다. 특히 최근 오존 접촉조내 흐름 분포의 최적화가 중요한 설계 인자로 인식됨에 3차원 수리 해석을 통한 설계는 필수 불가결한 사안이다. 그러나 오존 접촉조의 경우 고액분리 및 여과를 목적으로 하는 기존 공정과 달리 화학 반응이 중요한 변수로 작용함에도 불구하고 기존 모델들의 경우 조내 물리적인 거동 및 화학 반응 중 하나에만 초점을 맞추고 있다(Hautaniemi 등, 1999).

이에 본 연구에서는 전산유체역학을 통한 수리거동 모델링과 오존과 물질간의 반응 모델링을 조합하고자 하였다. 본 연구에서 개발된 모델은 오존 접촉내 실제적 중 사류 부분을 제외한 유효체적 개념을 도입하여 반응 모델과의 결합을 시도하였으며, 실규모 오존 접촉내 용존 오존농도의 실측을 통해 검증하였다. 그 과정으로 먼저 전산유체역학으로 3차원 수리해석을 수행하고 이 결과를 바탕으로 각 접촉조 및 반응조를 작은 '셀'로 잘라 각 '셀' 간에 발생하는 액상 및 기상의 물질전달을 수치식으로 표현하였다. 또한 오존 반응은 기상 오존이 액상으로 용존 되어 가는 물질 전달과 수체(bulk)에서 일어나는 화학반응로 구분하여 삽입하였다. 이에 상기 물질 수치식에서 소비되는 오존 반응(자기 분해 및 반응) 항에 반응 항

을 첨부하여 궁극적인 모델을 구성하였다. 이에 관여하는 반응 모델의 변수로서는 TOC, 이취미 물질, 미생물, bromide 및 bromate 이온, 기체 오존 농도 및 용존 오존농도 등이다.

2. 수리거동 모델링

2.1 CFD 모델링

본 연구에서 대상으로 하는 오존 접촉내 3차원(dimension) 2상(phase) 흐름 모사는 영국 AEA Technology사에서 개발된 CFX Ver. 5.7로 수행하였다. 모사를 통해 대상으로 한 실규모 오존 접촉조 형상과 운전 조건에 따른 조내 수리거동과의 관계를 파악하고자 하였다. 본 모델링 결과는 추후 작은 셀로 구분하여 각 셀 간의 물질 전달을 도출하였다.

2.1.1 지배 방정식

본 모사에서는 다상(multi-phase) 질량과 운동량 보존의 평균 시간(time-averaged) Navier-Stokes 식을 비압축성과 난류 유체를 대상으로 해를 구하였다. 계면에서의 운동량 전달은 항력, 부력 및 체력(body force)을 고려하였으며 조내 주입되는 오존 기포는 같은 크기의 원형으로 간주하였다.

2.1.2 난류 모델링

본 모사에서 사용된 난류모델은 표준 k-ε model이다. 이는 속도차에 의해 발생하는 와류-점성 가설을 바탕으로 하며, 이에 따른 난류의 운동에너지(k)와 이의 소산율(ε)에 따르는 수송 방정식을 푸는 2방정식 난류모델이다. 다만, 오존의 경우 내부적인 유동의 중요성이 없으므로 0방정식 난류모델을 가정하였다. 다음 식 (1)과 (2)는 속도 scale과 길이 차원의 scale을 운동에너지와 난류에너지의 소산율로 표현한 것이며, 식(3)는 표준 k-ε의 식을 나타낸 것이다.

$$v = k^{(1/2)} \quad \text{식(1)}$$

$$l = \frac{k^{(2/3)}}{\varepsilon} \quad \text{식(2)}$$

$$\frac{\partial(\rho k)}{\partial t} = \nabla \cdot (\rho k U) + 2\mu E_{ij} \cdot E_{ij} - \rho \varepsilon \quad \text{식(3)}$$

여기서 v : velocity scale

l : 길이차원의 scale

ρ : 밀도

U : 속도성분(x, y 및 z 방향)

μ : 점성계수

E_{ij} : 전단 응력 변형률

본 연구에서 $k-\epsilon$ 모델을 사용하게 된 이유는 오존 접촉조내에서는 2상 유동에 의해 생성되는 난류의 에너지 및 소산을 모두 고려하여야 하며, 그 난류의 전달 방향이 모두 균일할 것임을 생각해서이다. Reynolds-stress 모델의 경우 mixer와 같은 회전류에 적합한데 그 이유는 난류에너지의 전달이 비등방성이기 때문이다.

2.1.3 다상(multi-phase) 모델링

본 모사에서 사용한 다상 모델은 Spalding이 제안한 Inter-Phase Slip Algorithm(IPSA)을 사용하였다(AEA Technology, 2002)

2.1.4 경계조건

오존 접촉조 유입부의 경계조건은 대상 정수장 유입 유량과 유입부 면적을 이용하여 도출하였으며, 액상으로 가정하였다. 오존 유입 노즐은 기상으로 가정하였으며 기포 크기는 평균 5mm로 가정하였다. 상부 자유표면은 마찰이 없는 것으로 가정하였으며, 용존되지 않고 자유표면에 도달한 오존은 degassing 경계조건 처리하였으며, 오존 접촉조 유출부는 압력을 0로 두었다.

Table 1. State variables

State variable	Symbol	Unit
Ozone	O_3	M
Hydroxyl Radical	$HO\cdot$	M
Dissolved Organic Carbon 1	DOC1	mgC/L
Dissolved Organic Carbon 2	DOC2	mgC/L
Assimilable Organic Carbon	AOC	mgC/L
Carbon Dioxide	CO_2	mgC/L
Geosmin	Geo	M
2-MIB	MIB	M
Bacteria	Ba	Count/L, CFU/L
Bromide ion	Br^-	M
Bromate ion	BrO_3^-	M

3. 반응 모델링

3.1 상태 변수와 반응 경로

본 연구에서는 전산유체역학 모사와 대분하여 오존 반응 모델을 만들었다. 상태 변수 및 반응 경로는 다음 Table 1과 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 나타나듯이, 오존은 접촉조에서 기체 상태(기포)로 주입되며, 자기 분해 반응과 물질간의 반응을 포함한 오존의 분해에서 OH 라디칼($OH\cdot$)이 생성되는 것을 고려하였다. 그러나 OH·형성 반응의 경로는 너무 복잡하므로 본 연구에서는 편의를 위해 $R_{1,03}$ (OH·와 주입오존의 비; 무차원)개념을 도입하여 OH·의 농도를 표현하였다. 또한, 수중에서 TOC로 표현되는 유기물질은 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 DOC1, DOC2 그리고 AOC로 그룹하였으며, DOC1이 오존과 반응하는 순서대로의 생산물을 DOC2, AOC 그리고 CO_2 로 나타내었다. Geosmin과 2-MIB는 이취미 물질로 선정하였으며, 미생물과 bromide이온 또한 본 반응 모델에 포함시켰다. 이취미 물질인 Geosmin과 2-MIB와 미생물 그룹은 오존과의 반응후 DOC2그룹으로 변하는 것을 가정하였으며, bromide 이온은 bromate 이온으로 산화되는 것을

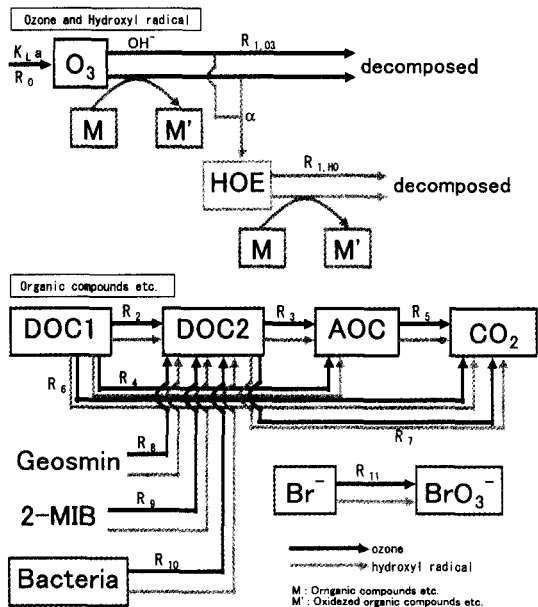


Fig. 1. State variables and reaction pathways.

Table 2. Reaction rate equations

Reaction equation	O ₃	HO	Organic compound				Geosmin	2-MIB	Bacteria	Br ⁻	BrO ₃ ⁻
			DOC1	DOC2	AOC	CO ₂					
			M	M	mgC/L	mgC/L					
$R_0 = KLa^*(O_3^* - O_3)$	1										
$R_{1,O_3} = k_{1,O_3} * O_3$	-1										
$R_{1,HO} = k_{1,HO} * HO$		-1									
$R_{2,O_3} = k_{2,O_3} * DOC1 * O_3$	-1		$-\eta_{2,O_3}$	η_{2,O_3}							
$R_{2,HO} = k_{2,HO} * DOC1 * HO$		-1	$-\eta_{2,HO}$	$\eta_{2,HO}$							
$R_{3,O_3} = k_{3,O_3} * DOC2 * O_3$	-1				$-\eta_{3,O_3}$	η_{3,O_3}					
$R_{3,HO} = k_{3,HO} * DOC2 * HO$		-1			$-\eta_{3,HO}$	$\eta_{3,HO}$					
$R_{4,O_3} = k_{4,O_3} * DOC1 * O_3$	-1		η_{4,O_3}			η_{4,O_3}					
$R_{4,HO} = k_{4,HO} * DOC1 * HO$		-1	$\eta_{4,HO}$			$\eta_{4,HO}$					
$R_{5,O_3} = k_{5,O_3} * AOC * O_3$	-1				$-\eta_{5,O_3}$		η_{5,O_3}				
$R_{5,HO} = k_{5,HO} * AOC * HO$		-1			$-\eta_{5,HO}$		$\eta_{5,HO}$				
$R_{6,O_3} = k_{6,O_3} * DOC1 * O_3$	-1		$-\eta_{6,O_3}$				η_{6,O_3}				
$R_{6,HO} = k_{6,HO} * DOC1 * HO$		-1	$-\eta_{6,HO}$				$\eta_{6,HO}$				
$R_{7,O_3} = k_{7,O_3} * DOC2 * O_3$	-1				$-\eta_{7,O_3}$		η_{7,O_3}				
$R_{7,HO} = k_{7,HO} * DOC2 * HO$		-1			$-\eta_{7,HO}$		$\eta_{7,HO}$				
$R_{8,O_3} = k_{8,O_3} * Geo * O_3$	$-\eta_{8,O_3}$				γ_{8,O_3}			-1			
$R_{8,HO} = k_{8,HO} * Geo * HO$		$-\eta_{8,HO}$			$\gamma_{8,HO}$			-1			
$R_{9,O_3} = k_{9,O_3} * MIB * O_3$	$-\eta_{9,O_3}$				γ_{9,O_3}				-1		
$R_{9,HO} = k_{9,HO} * MIB * HO$		$-\eta_{9,HO}$			$\gamma_{9,HO}$				-1		
$R_{10,O_3} = k_{10,O_3} * Ba * O_3$	$-\eta_{10,O_3}$				γ_{10,O_3}					-1	
$R_{10,HO} = k_{10,HO} * Ba * HO$		$-\eta_{10,HO}$			$\gamma_{10,HO}$					-1	
$R_{11,O_3} = k_{11,O_3} * Br * 0.5 * O_3^{1.4}$	$-\eta_{11,O_3}$									$-\gamma_{11,O_3}$	1
$R_{11,HO} = k_{11,HO} * Br * 0.5 * HO^{1.4}$		$-\eta_{11,HO}$								$-\gamma_{11,HO}$	1

가정하였다.

3.2 반응속도식

다음 Table 2는 각 반응 속도식을 정리한 것이다.

오존과 반응하는 상기 Table 2의 물질의 속성변화 및 반응 특성을 나타내는 반응속도상수, 화학양론으로부터 도출된 몰비(η_{ij}), 전환계수(γ_{ij}) 등은 참고문헌 8-21을 토대로 다음 Table 3에 정리하였다. R_{ij} 와 k_{ij} 는 각각 반응속도와 반응속도상수를 나타내며, 첨자 i 는 각 반응 경로를, j 는 오존(O₃)과의 반응인지 OH 라디칼과의 반응인지를 나타낸다. R_1 과 R_{11} 을 제외한 모든 반응은 각 물질에 대해 2차 반응을 가정하였으며, R_1 은 오존의 자기분해를 반응을 1차로 표현하였으며, R_{11} 은 bromide이온과 오존 및 OH 라디칼과의 반응을 다차(multi-order)로 나타내었다. 이러한 반응 항은 전산유체역학 모사의 결과를 '셀'로 나누어 오존에 관한 물질 수지식을 만들 때 반영된다.

4. 결과 및 토의

4.1 전산유체역학 모사결과

본 연구의 대상이 된 실규모 오존 접촉조는 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 3개의 주 접촉부(각 접촉부 용량 213m³)로 구성되어 있다. ①~③은 모델의 검증 위해 용존 오존 농도를 검측하기 위한 위치이다.

오존 접촉조내의 수리흐름 양상은 정상조건(steady state)에서 아래 Fig. 3과 같이 모사되었다.

Fig. 3에서 나타난 바와같이 오존 접촉내 수리거동 특성을 모사한 결과 3개의 back-mixing 지역이 생성되고, 각 접촉부 왼쪽 구석에서 사류흐름이 생기는 것을 관찰할 수 있었다. 또한, 첫 번째 접촉부보다는 두 번째 및 세 번째에서 유속 흐름이 더 빠른 것으로 나타났다. 자유표면 주변의 상부에서는 오존 기포의

Table 3. Reaction rate constants, molar ratios and conversion coefficients

Reaction rate constant	Value	Ref.	Molar ratio	Value	Conversion coefficient	Value
$K_1 a$	s^{-1}	0.003	11)			
k_{1,O_3}	s^{-1}	0.0015(RUN1)	23)			
		0.0012(RUN2)	23)			
		0.001(RUN3)	23)			
k_{1,H_2O}	s^{-1}	0				
k_{2,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{-4}	8,9,12~17)	η_{2,O_3}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{2,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	8,9,12~17)	η_{2,H_2O}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{3,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{-4}	8,9,12~17)	η_{3,O_3}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{3,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	8,9,12~17)	η_{3,H_2O}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{4,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		η_{4,O_3}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{4,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		η_{4,H_2O}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{5,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{-4}	8,9,12~17)	η_{5,O_3}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{5,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	8,9,12~17)	η_{5,H_2O}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{6,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	5.0×10^{-2}	8,9,12~17)	η_{6,O_3}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{6,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	2.0×10^4	8,9,12~17)	η_{6,H_2O}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{7,O_3}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		η_{7,O_3}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{7,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}s^{-1}$	0		η_{7,H_2O}	$(mgC/L)M^{-1}$	1.2×10^4
k_{8,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	0	18,19)	η_{8,O_3}	MM^{-1}	1
k_{8,H_2O}	$M^{-1}s^{-1}$	1.4×10^{10}	18,19)	η_{8,H_2O}	MM^{-1}	1
k_{9,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	0	18,19)	η_{9,O_3}	MM^{-1}	1
k_{9,H_2O}	$M^{-1}s^{-1}$	8.2×10^9	18,19)	η_{9,H_2O}	MM^{-1}	1
k_{10,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	1.0×10^5	20,21)	η_{10,O_3}	$M(count/L)^{-1}$	0
k_{10,H_2O}	$M^{-1}s^{-1}$	0	20,21)	η_{10,H_2O}	$M(count/L)^{-1}$	0
k_{11,O_3}	$M^{-1}s^{-1}$	0	10)	η_{11,O_3}	MM^{-1}	3
k_{11,H_2O}	$M^{-1}s^{-1}$	1.0×10^{10}	10)	η_{11,H_2O}	MM^{-1}	3
				V_{8,O_3}	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.44×10^5
				V_{8,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.44×10^5
				V_{9,O_3}	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.32×10^5
				V_{9,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}M^{-1}$	1.32×10^5
				V_{10,O_3}	$(mgC/L)^{-1}(count/L)^{-1}$	0
				V_{10,H_2O}	$(mgC/L)^{-1}(count/L)^{-1}$	0
				V_{11,O_3}	MM^{-1}	1
				V_{11,H_2O}	MM^{-1}	1

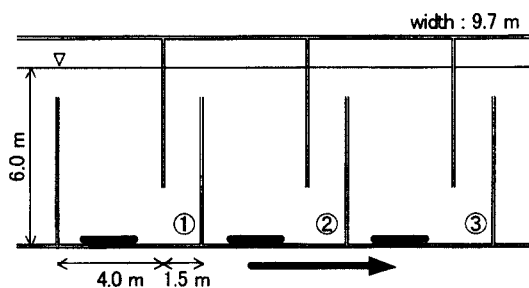


Fig. 2. Side view of ozone contactor.

주입에 따라 유체 흐름방향(오른쪽에서 왼쪽으로)의 반대방향 흐름이 나타났다.

4.2 2차원 완전 혼합 모델

앞서 전산유체역학 모사 결과는 2차원 완전 혼합 모델을 수립하기 위해 다음 Fig. 4와 같이 작은 '셀'로 각 구획을 나누어 액상 유량의 상호 전달을 정량화하여 나타내었다. Fig. 4의 경우 첫 번째 오존 접

촉부를 예시한 것이며 두 번째 및 세 번째 접촉 또한 수작업을 통해 수립하였다. 자유수면 아래의 오존 접촉부는 가로, 세로 3×3으로 구분하였으면 반응부는 가로, 세로 1×3으로 구분하였다. 본 2차원 모델은 3차원으로 해석된 전산유체역학 모사결과를 토대로 각 grid의 단면적을 각 지점별 수직 속도성분을 곱한 값의 합으로 표현하는 것을 골자로 하였다. Fig. 4에 나타난 수치는 각 '셀' 간의 전달 유량 비를 나타내는 값이다.

4.3 반응모델 결과

4.3.1 오존의 물질 수지

선정된 오존 접촉초의 운전 조건과 원수의 초기 조건을 다음 Table 4와 Table 5로 각각 정리하였다.

Table 4에서 gas hold-up과 G-L coefficient는 기존 문헌을 참고로 측정하였다(Somiya와 Tsuno, 1975; Muraki, 1970).

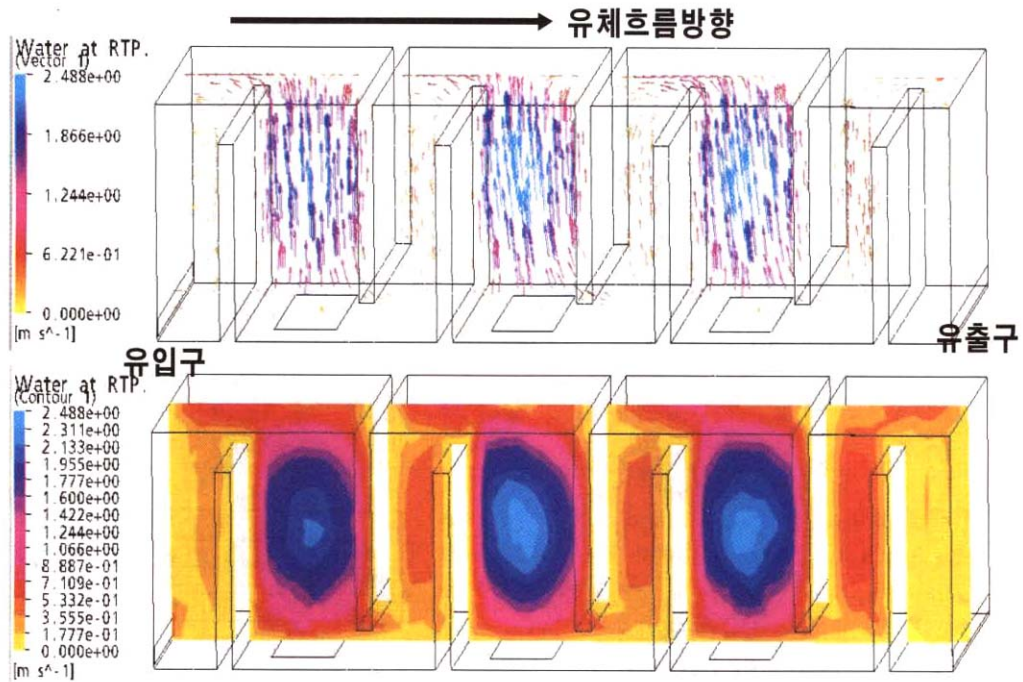


Fig. 3. Hydrodynamic behavior in the ozone contactor described with vector and shadow contour.

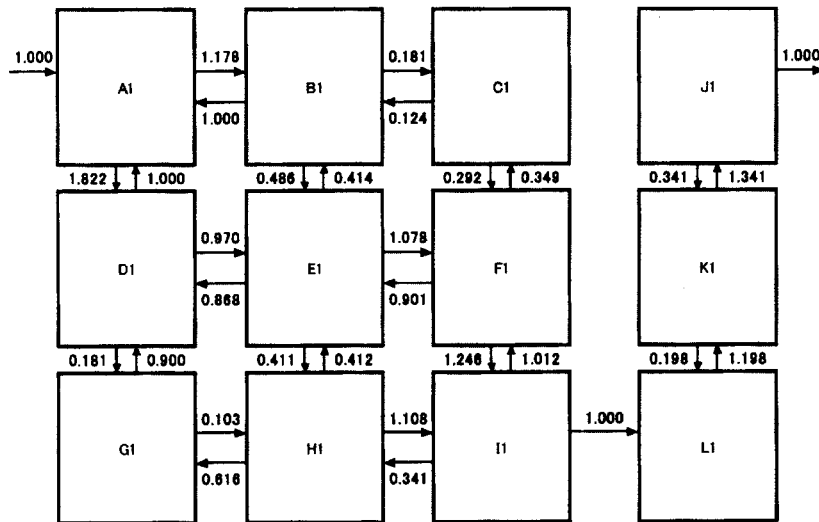


Fig. 4. 2-dimensional completely mixing tank model (1st contact zone).

운전조건에 제시된 용존 오존 농도와 소비된 기체 오존 농도의 계산값과 측정값(배가스와 각 샘플링 포인트 ①, ②와 ③)에서 측정된 값)을 비교한 결과를 Fig. 5와 Table 6에 정리하였다. 유출부에서의 용존 오존 농도와 기체 오존 농도는 비교적 넓은 유입 오

존 농도의 범위(6.6~14.6mg/L)에서 잘 모사된 것으로 나타나고 있다. 또한, 이 결과는 기체 상태 오존의 수체로의 물질전달과 수체내 물질과의 반응이 본 반응 모델내에서 잘 모되고 있는 것을 나타내고 있다.

Table 4. Operational condition

Division	water flow rate (m ³ /s)	Gas flow rate (m ³ /s)	Gas conc. (mg/L)	Exhaust gas conc. (mg/L)	Water temp (°C)	Hold-up	G-L coefficient
RUN1	1.12	0.039	14.6	2.4	26.7	0.006	0.247
RUN2	0.94	0.039	12	2.2	23.2	0.006	0.266
RUN3	0.78	0.040	6.6	1.1	18.3	0.006	0.299

Table 5. Initial condition

Division	DOC1 (mgC/L)	DOC2 (mgC/L)	AOC (μgC/L)	Geosmin (ng/L)	2-MIB (ng/L)	Bacteria count/L, /L CFU	Br ⁻ (μg/L)	BrO ₃ ⁻ (μg/L)
RUN1	0.4	1.2	0	100	100	1.0 107	20	0.3
RUN2	0.3	1.3	0	100	100	1.0 107	19	0
RUN3	0	1.5	0	100	100	1.0 107	47	0

4.3.2 기타 반응 물질

유기물질 중 AOC의 경우 각 조건에 대해 동일하게 90μgC/L가 생성되는 것으로 측정된 반면에 본 모델을 이용하여 예측한 값은 62~89μgC/L로 계산되었다. 결과상으로 조금 낮게 예측되었지만 단위의 차원을 고려하건대 유기물의 속성의 변화를 용존 오존 농도의 변화에 따라 만족스럽게 모사한 것으로 판단된다.

Geosmin과 2-MIB, 그리고 bromate 이온의 생성은 거의 OH 라디칼 이온에 의해 좌우되는데 (Table 3 참조), 본 반응 모델에서 OH 라디칼 이온의 농도는 R_{ct} 값에 의해 표현된다. R_{ct} 값은 일반적으로 10⁻⁷~10⁻¹⁰의 범위에 있으나, 낮은 pH 및 수온에서는 이 값이 낮아지는 것으로 보고되고 있다 (Elovitz와 von Gunten, 1999; Elovitz 등, 2000; Haag와 Yao, 1993). 또한 R_{ct} 값은 오존과 물질간의 반응에 영향을 받기 때문에 실제 원수에서는 반응 중 조금씩 농도가 변한다. 다음 Fig. 6는 bromate 이온의 계산 값과 측정 값을 비교한 것이다. bromate 이온의 계산시 R_{ct} 값의은 3.0 × 10⁻⁸으로 고정시켰으며, 시간대별 평균값으로 적정한 것으로 판단된다. 반응의 초기 단계에서 오존과 유기물과의 반응으로부터 많은 OH 라디칼이 생성되므로 RUN 1과 2의 샘플링 포인트 ①에서는 bromate 이온이 과소평가 되었으며, 반면에, RUN3에서의 샘플링 포인트 ①에서는 R_{ct} 값이 적절하게 적용되어 정확하게 예측하는 것을 볼 수 있다. 그러나 이 값은 낮은 수온으로 인해 시간대별 평균값으로 샘플링 포인트 ③에서는 과대 평가하는 것으로 나타났

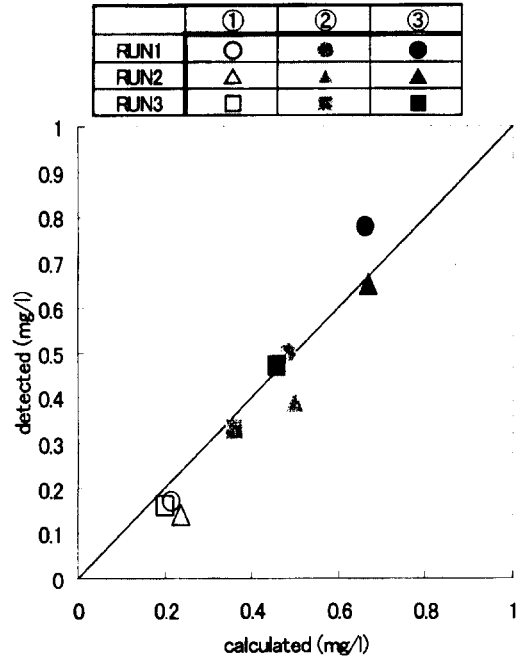


Fig. 5. Comparison of dissolved ozone between calculation and detection.

Table 6. Comparison of exhaust gas between calculation and detection

Division	Calculation(mg/L)	detection(mg/L)
RUN1	2.4	2.4
RUN2	2.1	2.2
RUN3	1.3	1.1

Table 7. Parameters investigated in the calculation

Gas concentration (mg/L)	5	10	15	20
TOC (mg/L)	1.6	2.4	3.2	4.8
DOC1 (mg/L)	0.4	0.6	0.8	1.2
DOC2 (mg/L)	1.2	1.8	2.4	3.6

다. 이에 R_{ct} 값은 반응으로 인해 변하는 수질 조건하에서의 pH와 수온과의 상관관계를 파악한다면 더 정확한 값을 예측할 것으로 사료된다.

미생물로 선정된 *E. coli*는 반응속도상수 $1.0 \times 105M^{-1}s^{-1}$ 로 첫 번째 접촉부 이후로 안전히 제거되는 것으로 나타났다.

4.4 기상 오존 주입농도 및 유기물 농도의 영향

용존 오존 농도에 대한 기상 오존 주입농도 및 유기물 농도의 영향을 계산하였다. 유입유량 및 기체 오존 주입유량 등 다른 운전 조건은 RUN1과 같이 두었다. 온도와 온도의 함수인 G-L coefficient는 각각 20°C와 0.287로 두었다. 계산상 주어진 변수는 다음 Table 7과 같다.

상기 조건대로 모사한 용존 오존의 유출부에서의 농도와 기체 오존의 흡수률(absorption efficiency) 각각 Fig. 6에 도시하였다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 나타나듯이, 용존 오존농도는 기상 오존 주입농도의 증가에 비례하여 선형적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 용존 오존농도는 TOC 농도 1.6과 4.8mg/L에서 약 0.15mg/L의 차이를 보이며, 상기 Table 7의 TOC조건에서 유출부의 용존 오존 농도를 0.5mg/L로 맞추기 위해서는 기상 오존 농도를 10.1, 10.8, 11.6 및 13.0mg/L로 주입하여야 한다. 오존 흡수률의 경우에는 주입 오존 농도가 증가할수록 조금씩 감소하는 경향을 보인다. 대부분의 경우 90% 정도의 흡수률을 보이지만 유기물의 영향은 아주 미약한 것으로 나타나고 있다. 본 연구에서 사용된 TOC 농도 범위에서는 오존 흡수률이 증가하지 않았다.

4.5 온도의 영향

용존 오존 농도에 대한 온도의 영향은 온도 범위 15°C에서 30°C로 증가할 때, 주입오존 농도 10 그리고 15mg/L에서 관찰되었다. 온도에 직접적인 영향을

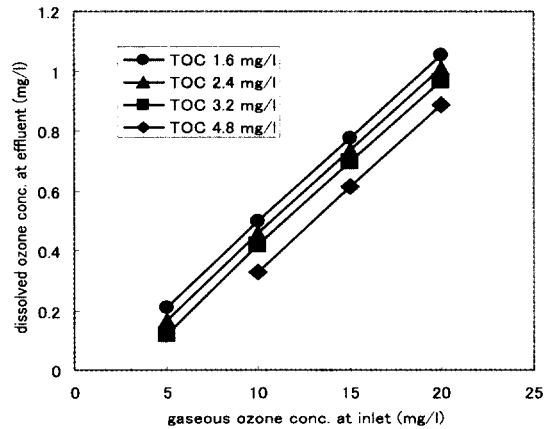


Fig. 6. Effect of organic compounds on dissolved ozone concentration.

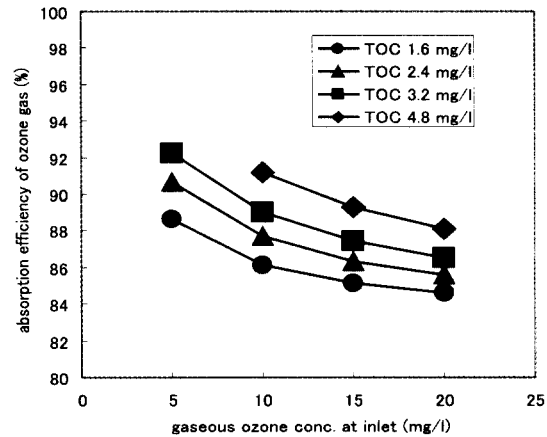


Fig. 7. Effect of organic compounds on absorption efficiency of ozone gas.

받는 G-L coefficient와 자기분해계수(k_{1,O_3})를 Table 8에 정리해 놓았다.

Fig. 8에 나타나듯이 오존 가스의 흡수율의 경우 85% 정도의 안정성들 보이지만 용존 오존농도의 경우 온도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 15°C일 때와 30°C를 비교하였을 때 약 40%의 감소를 나타내고 있다.

4.6 Bromate 이온 생성에 대한 R_{ct} 값과 초기 bromide 이온의 영향

RUN1과 같은 운전조건(원수 유입량 및 오존 주입

Table 8. G-L coefficients and ozone self-decomposition rate constants(k_{1,O_3})

Division	Temperature(°C)			
	15	20	25	30
G-L coefficient	0.328	0.287	0.256	0.232
k_{1,O_3} (s ⁻¹)	0.0008	0.001	0.0015	0.0025

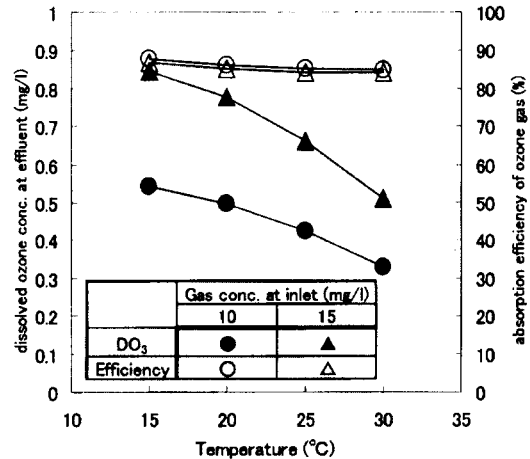


Fig. 8. Effect of temperature on dissolved ozone concentration.

량 등)에서 bromate 이온의 생성에 대해 R_{ct} 값과 초기 bromide 이온 농도의 영향을 조사하였다. 온도는 20로 고정하였으며, R_{ct} 값은 $5.0 \times 10^{-7} \sim 1.0 \times 10^{-9}$, 그리고 초기 bromide 이온의 경우는 20~500 $\mu\text{g/L}$ 로 각각 변화를 주었다. 그 결과 Fig. 9와 같이 일반적으로 원수에서 나타날 수 있는 R_{ct} 값보다 높은 조건인 5.0×10^{-7} 인 조건에서는 초기 bromide 이온이 20 $\mu\text{g/L}$ 임에도 불구하고 이보다 높은 26 $\mu\text{g/L}$ 가 나타났다. 그러나 R_{ct} 값이 5×10^{-8} 작은 경우 초기 bromide 이온이 500 $\mu\text{g/L}$ 일 때에도 생성되는 bromate 이온은 10 $\mu\text{g/L}$ 를 초과하지 않았다.

5. 결론

본 연구에서는 실규모 오존 접촉조를 대상으로 전산유체역학을 이용한 수리거동 모델과 오존 반응모델을 결합하여 용존 오존 농도를 예측하는 결합 모델을 개발하였다. 본 모델은 주입된 기체상태의 오존으로부터 액상에서의 물질전달과 수체내의 물질들과 반응

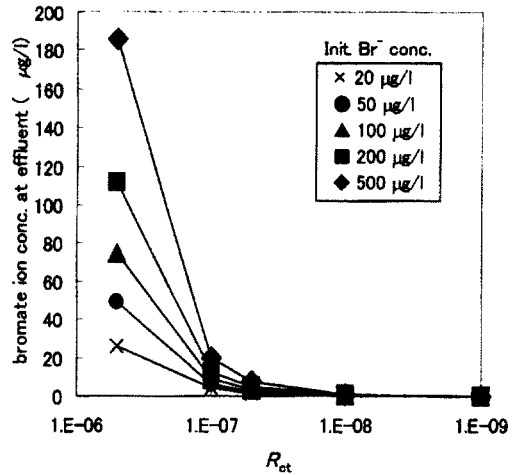


Fig. 9. Effect of R_{ct} value and initial bromide ion concentration on bromate ion formation.

을 동시에 고려하였음에 접촉내부의 용존 오존 농도를 정확하게 예측할 수 있었다. 예측 값의 계산은 유기물이 농도 및 온도의 용존 오존농도에 대한 영향을 고려하는 반응 모델을 기초로 도출되어진다. 실제적으로 그 결과에서 유기물의 농도는 용존 오존 농도에 상대적으로 작은 영향을 미치며, 온도는 중요한 인자로 고려되어야 하는 것으로 나타났다. 그 예로 15~30°C의 온도변화에서 약 40%의 용존 오존 농도의 저감이 나타났다.

참고문헌

- AEA technology (2002) CFX Application manual, AEA Technology, Oxfordshire, United Kingdom.
- Brezonik, P. and Fulkerson-Brekken, J. (1998) Nitrate-induced photolysis in natural waters: Controls on concentrations of hydroxyl radical photo-intermediates by natural scavenging agents, *Environmental Science & Technology*, **32**, pp. 3004-3010.
- Bruno, L., David, A. R. and Deborah, R. B. (1991) Ozone in water treatment application and engineering, LEWIS PUBLISHER, New York.
- Driedger, A., Staub, E., Pinkernell, U., Mari as, B., K ster, W. and von Gunten, U. (2001) Inactivation of Bacillus Subtilis spores and formation of bromate during ozonation, *Water Research*, **35**, pp. 2950-296.
- Elovitz, M. S., and von Gunten, U. (1999) Hydroxyl

- radical/ozone ratios during ozonation processes. I. *The R₁ concept*, *Ozone Sci Eng*, **21**, pp. 239-260.
- Elovitz, M. S. and von Gunten, U. (1999) The effect of DNOM on the kinetics of ozone decomposition and hydroxyl radical scavenging, Proc. 14th Ozone World Congress, London, pp. 95-105.
- Elovitz, M. S., von Gunten, U., and Kaiser, H. (2000) Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Sci Eng*, **22**, pp. 123-150.
- Goldstone, J. V., Pullin, M. J., Bertilsson, S. and Voelker, B. M. (2002) Reactions of hydroxyl radical with humic substances: Bleaching, mineralization, and production of bioavailable carbon substrates, *Environmental Science & Technology*, **36**, pp. 364-372.
- Haag, W. R., and Yao, C. C. D. (1993) Ozonation of U.S. drinking water sources: HO[•] concentration and oxidation-competition values, Proceedings of 11th Ozone World Congress, San Francisco, pp. S-17-119-126.
- Hautaniemi, M., Kallas, J., Polosaari, S., Korhonen, S., Tuhkanen, T., and Munter, R. (1999) Modeling of ozonation of EDTA in aqueous solutions in semicontinuous bubble columns, Proceedings of 14th International Ozone Association Conference, pp. 405-419.
- Hoign, J., and Bader, H. (1978) Ozonation of water : Kinetics of oxidation of ammonia by ozone and hydroxyl radicals, *Environ. Sci. & Technol.*, **12**, pp. 79-84.
- Kamishima, Y., Oya, M., Kobayashi, K., Kitano, K., and Katsu, Y. (2004) A reaction model at Inagawa ozonation process, Proceedings of 14th annual conference on Ozone Science and Technology in Japan, Tokuyama, Yamaguchi (in Japanese).
- Lio, C. H. and Gurol, M. D. (1995) Chemical oxidation by photolytic decomposition of hydrogen peroxide, *Environmental Science & Technology*, **29**, pp. 3007-3014.
- Masschelein, W. J. (1982) Ozonation manual for water and wastewater treatment, John Wiley & Sons, New York.
- Mizuno, T. (2001) Evaluating of bromate formation through continuous-flow ozonation process, Master thesis, Kyoto university (in Japanese).
- Mizuno, T., Tsuno, H., and Yamada, H. (2004) Characteristics of ozone self-decomposition and absorption in water, Proceedings of 14th annual conference on Ozone Science and Technology in Japan, Tokuyama, Yamaguchi (in Japanese).
- Muraki, Y. (1970) Absorption of gaseous ozone into water, *Journal of Japan Water Works Association*, **434**, pp. 30-38 (in Japanese).
- Neta, P., Maruthamuthu, P., Carton, P. M. and Fessenden, R. W. (1978) Formation and reactivity of the amino radical, *J. Phys. Chem.*, **82**, pp. 1875-1878.
- Rennecher, J. L., Mari as, B., Owens, J. H. and Rice, E. W. (1999) Inactivation of *Cryptosporidium Parvum* oocysts with ozone, *Water Research*, **33**, pp. 2481-2488.
- Somiya, I., and Tsuno, H. (1975) Ozonation of secondary treated sewage in counter-current ozone reactor, *Water purification and liquid wastes treatment*, **16**, pp. 647-658 (in Japanese).
- Ta, C. T., and Hague, J. (2001) A two phase CFD model for ozone tank design and trouble shooting in water treatment, Proceedings of 15th International Ozone Association, pp. 188-199.
- Traversay, C., Luck, F., Wolbert, D., and Laplanche, A. (2001) Hydrodynamics of ozonation tanks: Definition of systemic models from CFD, Proceedings of 15th International Ozone Association, pp. 156-164.
- von Gunten, U. (2003) Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Research*, **37**, pp. 1443-1467.
- Westerhoff, P., Aiken, G., Amy, G. and Debroux, J. (1999) Relationships between the structure of Natural organic matter and its reactivity towards molecular ozone and hydroxyl radicals, *Wat. Res.*, **33**, pp. 2265-2276.