

## 오존의 정수처리 적응을 위한 오존소비인자에 관한 연구

강태희 · 오병수 · 권순범\* · 손병용\*\* · 강준원†

연세대학교 환경공학과 · \*한국수자원공사 국제상하수도연구소 · \*\*한국수자원공사 관리단

(2005년 1월 19일 접수, 2005년 6월 24일 채택)

### A Study on the Ozone Consumption Rate for Drinking Water Treatment Process with Ozone Application

Tae Hee Kang · Byung Soo Oh · Soon Buhm Kwon\* · Byeong Yong Sohn\*\* · Joon-Wun Kang†

Department of Environmental Engineering, Yonsei University · \*International Institute for Water and Wastewater, Korea Water Resources Corporation · \*\*Hoengseong, Korea Water Resources Corporation

**ABSTRACT :** The aim of this study was to investigate the ozone decay pattern for the effective application of ozone in drinking water treatment. In order to measure the ozone decomposition in water, ozone measuring instrument was developed with flow injection analysis (FIA) method. From the result of continuous residual ozone concentration in water, it was confirmed that the ozone decay pattern was divided with instantaneous ozone demand(I.D) and pseudo first-order rate( $k_c$ ) phases, which were influenced by the variation of ozone dose. The empirical model obtained from I.D and  $k_c$  values enabled us to predict the residual ozone concentration according to the reaction time, showing the high correlation between model and experimental values. The concentration of OH radical and  $R_{OH}$  could be indirectly measured by OH radical probe compound. In both I.D and  $k_c$  phases, the production pattern of OH radical could be observed, which was also affected by the variation of ozone dose. Finally, it was confirmed that the ozone consumption rate was varied according to the each drinking water treatment process and seasoning. Therefore, the optimum position and dosage of ozone have to be selected by considering various factors.

**Key Words :** Ozone, Drinking Water Treatment, Instantaneous Ozone Demand, Ozone Decomposition Rate, Ozone Consumption Rate

**요약 :** 본 연구에서는 정수처리 공정에서 오존을 보다 효율적으로 적용하기 위하여 수중의 오존소비특성을 파악하고자 하였다. 오존의 소비특성을 측정하기 위하여 흐름주입분석법(FIA: Flow injection analysis)의 원리를 이용하여 오존분해속도 측정 자동화장치를 제작하였다. 수중의 오존농도를 연속적으로 측정함으로써 오존의 소비 경향은 순간적으로 오존이 소모되는 구간(I.D: instantaneous ozone demand)과 의사 1차 반응( $k_c$ : pseudo first-order rate constant)으로 소모되는 두 구간으로 나누어지며, 각 구간에서 오존 주입량에 의하여 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 I.D와  $k_c$ 값을 이용하여 구한 모델식으로부터 시간에 따른 오존 잔류농도를 예측할 수 있었으며, 예측된 모델값은 실험값과 비교하였을 때 거의 일치하는 것을 알 수 있었다. OH 라디칼의 농도 및  $R_{OH}$ 는 OH 라디칼 probe compound를 이용하여 간접적으로 계산하였다. I.D와  $k_c$  구간에서 OH 라디칼 생성 경향을 파악할 수 있었으며, OH 라디칼 생성 또한 오존 주입량에 의하여 영향을 받는다는 것을 확인하였다. 마지막으로 정수처리 공정 및 계절에 따른 수질 차이에 의해서 오존소비인자가 변화하는 것을 확인하였으며, 이에 따라 오존공정의 적절한 도입위치 및 주입량을 효과적으로 결정해야 할 것으로 판단되었다.

**주제어 :** 오존, 정수처리, 순간오존요구량, 오존분해속도, 오존소비인자

## 1. 서론

오존은 정수처리 공정에서 소독제로서 각광받고 있으며, 강력한 산화력(전위차 : 2.07V)을 바탕으로 수중에 존재하는 유독성 미량유해물질 및 농약류, 맛·냄새 유발물질을 제거하는데 효과적인 것으로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup> 또한 오존은 염소에 대한 내성이 강하여 최근에 문제시 되고 있는

*Bacillus spores*나 *Microbacterium avium* 등에 대해서 강력한 소독제로 작용할 수 있으며, 수중에서 분해되어 OH 라디칼을 생성시키므로 부가적인 산화 효과를 기대할 수도 있다.<sup>3,4)</sup> 오존을 이용한 정수처리 공정을 보다 효율적으로 운영하기 위해서는 수중에서 오존의 소비특성을 파악하는 것이 중요하며, 기존의 연구들에 의하여 그동안 오존의 분해경향에 대해서 많은 연구가 진행되어 왔다.<sup>3,5,6)</sup> 그러나 원수 성상에 따라 오존의 소비특성이 서로 다르기 때문에 복잡한 모델식을 사용해야 하거나, 실공정에 적용하는데 일관성이 떨어지는 등 문제점이 발생하였다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 흐름주입분석법(FIA: Flow injection analysis)을 바탕으로

† Corresponding author  
E-mail: jwkang@dragon.yonsei.ac.kr  
Tel: 033-760-2494 Fax: 033-763-5224

제작된 오존분해속도 측정 자동화장치를 사용하여 수중의 오존농도를 연속적으로 측정하였으며, 이를 바탕으로 오존의 소비경향을 분석하여 원수의 성상 및 특성을 파악하고자 하였다. 실험은 강원도 원주시 소재 S 정수장의 유입 원수 및 공정수를 대상으로 실시하였으며, 2004년 9월 및 호소 내에서 전도현상(turn over)이 발생하고 있었던 12월 등 2회에 걸쳐 실험을 실시하여 계절에 따른 오존소비인자의 변화를 관찰하였다. 또한 원수에 대해서 오존주입량에 따른 오존소비특성의 변화를 확인하였고, 잔류오존농도의 변화에 대해서 실험값과 예측값을 비교하였으며, OH 라디칼의 농도를 간접적으로 계산하였다.

오존을 수중에 주입하면 수질특성에 따라 수 초 내에 일정량의 오존이 순간적으로 소모되는데 이것을 순간오존요구량(I.D: Instantaneous ozone demand)이라고 하며, I.D 이후에는 의사 1차 반응의 형태로 감소되는데 이 구간에서 오존의 감소속도를 오존분해속도( $k_c$ : pseudo first-order rate constant)로 규정할 수 있다.<sup>8)</sup> 또한 I.D와  $k_c$ 를 바탕으로 오존-Ct(잔류오존농도와 접촉시간의 곱) 및 OH 라디칼-Ct(잔류 OH 라디칼 농도와 접촉시간의 곱)를 계산할 수 있으며, 오존-Ct는 살균, 소독을 위한 인자로, OH 라디칼-Ct는 유기물 산화를 위한 인자로 이용할 수 있다.

식 (1)은 오존이 I.D 구간에서 일정량이 소모된 후 접촉 시간 0부터 t까지의 오존농도인 오존-Ct를 나타낸 것이며, 여기서  $k_c$ 는 측정된 오존분해속도,  $[O_3]_0$ 는 I.D 이후의 초기 오존농도,  $[O_3]_t$ 는 t시간에서의 오존농도를 나타낸다.

$$\int_0^t [O_3]_t dt = \frac{[O_3]_0}{k_c} (1 - e^{-k_c t}) \quad (1)$$

OH 라디칼의 생성능을 간접적으로 산출하기 위하여 OH 라디칼 probe compound인 pCBA(p-chlorobenzoic acid)를 사용하였다. pCBA는 오존과의 반응속도가  $1 \times 10^1 M^{-1} s^{-1}$  이하로 매우 느리지만<sup>9,10)</sup> OH 라디칼과의 반응속도는  $5.0 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$ 로 매우 빠른 특성을 가지고 있다.<sup>9,11)</sup> 따라서 OH 라디칼과 pCBA의 반응속도를  $k_{OH \cdot pCBA} (= 5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1})$ 라고 할 때, OH 라디칼에 의한 pCBA의 제거속도에 관하여 식 (2)와 같이 정리할 수 있다.

$$\ln \frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_0} = -k_{OH \cdot pCBA} \int_0^t [OH \cdot] dt \quad (2)$$

$\int [OH \cdot] dt$ 는 OH 라디칼-Ct를 나타내며, OH 라디칼-Ct와 오존-Ct의 비를  $R_{ct}$ 라고 설정하면 식 (3)과 같이 정리할 수 있다. pCBA의 제거속도와 오존-Ct로부터 기울기를 구하여  $R_{ct}$ 를 실험적으로 구하면, 오존 분해시 일정시간 동안의 OH 라디칼 생성능을 간접적으로 확인할 수 있다.<sup>9)</sup>

$$\ln \frac{[pCBA]_t}{[pCBA]_0} = -k_{OH \cdot pCBA} R_{ct} \int_0^t [O_3] dt \quad (3)$$

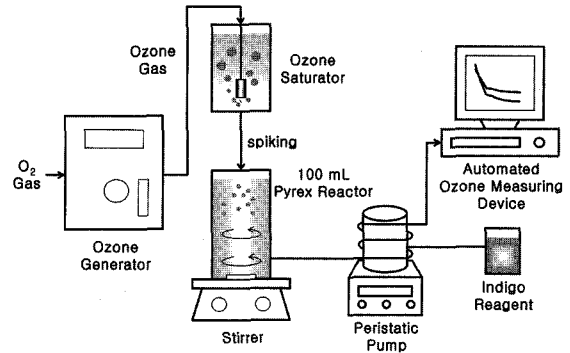


Fig. 1. Schematic diagram of the ozone decomposition rate measuring device.

## 2. 실험장치 및 방법

본 연구에서 사용한 오존분해속도 측정 자동화장치는 흐름주입분석법(FIA)에 기초하여 제작되었으며, UV/VIS detector 및 PC를 이용하여 순간오존요구량(I.D) 및 오존분해속도( $k_c$ )를 측정하였다. 장치의 구성도는 Fig. 1과 같으며, 오존발생기에서 발생된 오존가스를 포화기에서 초순수에 과포화 시킨 다음 시료수 100 mL가 들어있는 pyrex 재질의 반응기에 오존의 초기농도가 일정하도록 주입하였다. 주입된 오존은 순간적으로 시료수와 혼합되며, indigo trisulfonate 용액과 펌프에 의해서 일정비율로 섞인 후 UV/VIS 장치 및 PC에서 실시간으로 분석되었다. 오존은 고순도 산소(순도 99.9% 이상)를 이용하여 오존발생기(CFS-1, OZONIA 사)로 발생시켰으며, 고농도 오존포화수의 농도는 UV/VIS spectrophotometer( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3300^7 M^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )로 측정하였다. 시료수의 잔류오존 농도는 indigo method를 이용하여 측정하였다.<sup>12)</sup>

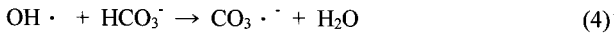
S 정수장은 호소수를 원수로 이용하고 있으며, 전염소와 응집제를 주입하고 혼화·응집 단계를 거친 후 DAF 처리를 하고 있다. 또한 여과는 안트라사이트와 모래여과를 실시하고 있다. 본 연구에서 사용한 시료는 유입 원수(Raw water), 공정수인 DAF 처리수(DAF water)와 여과수(Filter water)이며, 각각 2004년 9월과 12월에 채수하여 실험을 실시하였다. 또한 수중에서 오존분해시 생성되는 OH 라디칼 농도를 측정하기 위해서 pCBA 2  $\mu\text{M}$ 을 100 mL 시료수가 들어있는 pyrex 반응기에 주입하고, 여기에 일정량의 오존을 주입하여 pCBA의 제거경향을 조사하였다. pCBA는 HPLC (Gilson사, 유량 1.0 mL/min, phosphoric acid : methanol = 40 : 60, UV = 235 nm)를 사용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 수질특성에 의한 오존소비인자의 변화

본 연구에서 사용한 시료(2004년 9월과 12월에 채수한 원수 및 공정수)를 대상으로 기본적인 수질특성을 조사한

결과를 Table 1에 나타내었다. 각 인자에 대해서 측정한 9월과 12월 시료수의 성상은 대체적으로 유사하였으며, pH는 각각 6.0~7.0과 7.0~7.5, 알칼리도는 모두 30 mg/L 이하로 낮게 측정되었다. pH 6.0~7.0 구간에서 알칼리도 주요 유발물질은 bicarbonate(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)로써, 이것은 식 (4)와 같이 수중에 존재하는 OH 라디칼과 불필요한 반응을 일으켜서 OH 라디칼을 scavenging 시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 따라서 본 정수장의 유입 원수 및 공정수에 오존을 주입하였을 경우, 오존분해에 의해 생성된 OH 라디칼의 bicarbonate에 의한 불필요한 소모반응은 적을 것으로 판단되었다.



유기물의 지표로서 평가한 UV<sub>254</sub>는 DAF 처리를 거치면서 각각 유입 원수 대비 68.0%(9월), 59.6%(12월)씩 제거되었는데, 이것은 수중의 유기물(특히 UV 흡수성 유기물)이 응집과 DAF 공정을 거치면서 상당수 제거되었기 때문인 것으로 판단된다.

또한 여름철에는 거의 검출되지 않았으나 겨울철에는 전도현상에 의해서 철이나 망간 등의 물질이 원수 내에 다량으로 유입되어, 12월 시료수 내에 망간의 농도가 원수에서 1.10 mg/L 까지 검출되었다. 망간은 수중에서 염소나 오존과 같은 산화제에 의해 MnO<sub>2</sub>의 형태로 산화된 후 여과지에서 걸러지게 된다.<sup>14)</sup> DAF 처리수에서는 주로 불용성 망간의 제거에 의해 망간농도가 0.32 mg/L까지 저감되었으며, 여과지에서는 산화된 망간이 제거됨에 따라 망간의 정수기준인 0.3 mg/L 이하로 감소되었다. 망간과 오존의 반응속도는 1.5×10<sup>3</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>, OH 라디칼과의 반응속도는 2.6×10<sup>7</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>이므로,<sup>15,16)</sup> 전도현상에 의해서 수중에 망간이 존재할 경우 보다 많은 오존이 소모될 것으로 판단되었다. 따라서 9월 보다 12월 시료수의 오존소비경향이 더 클 것으로 예상할 수 있었으며, 동일한 수질을 유지하기 위하여 계절에 따라 오존주입농도를 다르게 하여 정수처리 공정을 운영해야 할 필요성이 있는 것으로 나타났다.

Table 1. Characteristics of basic parameters about raw and each treated water in September and December

	Parameters	Raw water	DAF water	Filter water
September	pH	6.0 ~ 7.0		
	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	30	20	20
	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.0447	0.0143	0.0123
	Mn (mg/L)	ND <sup>a</sup>		
December	pH	7.0 ~ 7.5		
	Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	30	25	25
	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	0.0332	0.0134	0.0091
	Mn (mg/L)	1.10	0.32	0.005

<sup>a</sup>not detected

또한 오존은 온도에 의해 소비경향이 달라지기 때문에, 본 연구에서 채취한 9월과 12월 시료수의 오존소비경향은 온도차에 의해서 기본적으로 달라질 수 있다. 그러나 본 연구에서는 각각의 시료수를 동일한 실험실 조건에서 수행하였으므로, 온도에 의한 영향보다는 수중에 존재하는 유기물 등에 의해 오존소비인자가 변화되는 경향에 초점을 맞추어 실험을 진행하였다.

### 3.2. 잔류오존농도 측정을 위한 실험값과 예측값의 비교

본 연구에서 사용한 오존분해속도 측정 자동화장치로 수중에 오존이 주입되었을 때 시간에 따른 오존의 분해경향을 실시간으로 모니터링 하여 I.D, k<sub>c</sub> 및 잔류오존농도의 변화를 측정할 수 있었다. 또한 측정된 I.D, k<sub>c</sub> 값을 바탕으로 잔류오존의 변화를 예측하는 모델을 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다. 수중에 오존이 주입되었을 때 시간에 따른 잔류오존의 농도 [O<sub>3</sub>]<sub>t</sub>는

$$[\text{O}_3]_t = ([\text{O}_3]_0 - \text{I.D}) \cdot e^{-k_c \cdot t} \quad (5)$$

이며, 여기서 [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub>는 오존주입농도, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> - I.D는 k<sub>c</sub> 구간에서의 초기 잔류오존농도로 설명할 수 있다.

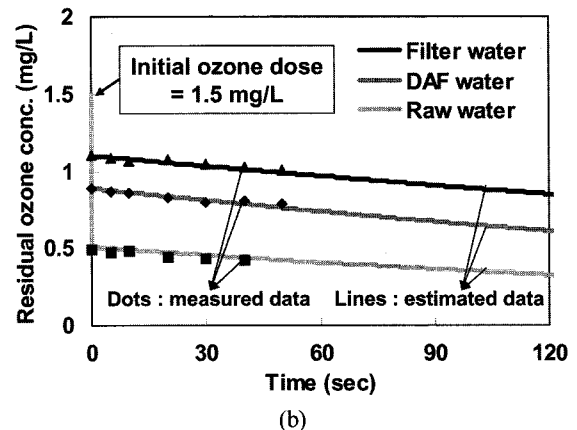
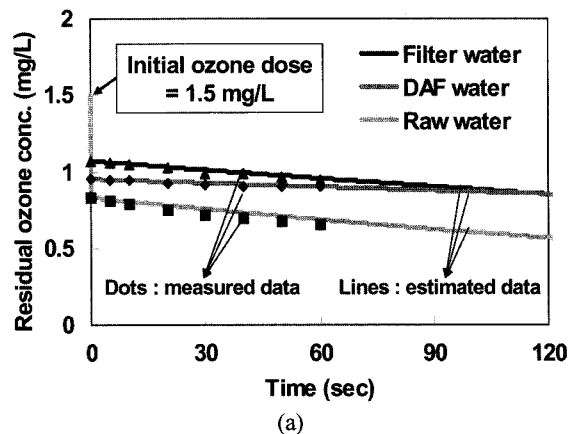


Fig. 2. Comparison of measured and estimated residual ozone concentration about raw and each treated water, (a) September, (b) December.

Fig. 2의 (a)와 (b)는 각각 9월과 12월에 채수한 정수장 유입 원수, DAF 처리수, 여과수에 오존을 1.5 mg/L 주입하였을 때 잔류오존농도의 변화를 나타낸 그래프이다. 오존 주입 후에 각 공정수마다 다른 I.D 값을 갖는 것을 확인하였으며, I.D 구간 이후의 오존분해속도는 의사 1차 반응의 형태를 나타내었다. 그래프에서 실선으로 표현된 데이터들은 모델식 (5)에 의해서 예측된 것이며, 점으로 표현된 데이터들은 장치로부터 측정된 결과를 일정시간 간격으로 표현한 것이다. 비교 결과, 잔류오존농도에 대한 측정치와 예측치가 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었으며, 오존분해속도 측정 자동화 장치에서 구한 I.D와  $k_c$  값을 이용한 모델식을 통하여 잔류오존농도에 대한 예측이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

3.3. 오존주입농도에 의한 오존소비인자의 변화

일반적으로 수중에 고농도의 오존이 주입될수록 I.D는 증가하지만  $k_c$ 는 감소하는 경향이 나타난다.<sup>7)</sup> 본 연구에서는 S 정수장의 12월 유입 원수를 대상으로 오존농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mg/L로 다르게 주입하여 실험을 진행하였으며, 이에 따른 I.D 및  $k_c$ 의 변화와 각 구간에서의 OH 라디칼의 생성경향에 대하여 조사하였다. 앞서 설명한 바와 같이 OH 라디칼을 간접적으로 분석하기 위해서 OH 라디칼 probe compound인 pCBA를 사용하였으며, Fig. 3에 오존주입량에 따른 I.D와 I.D 구간에서의 pCBA 제거경향에 대해서 나타내었다. 오존주입량을 증가시킬수록 I.D는 비례적으로 증가하는 경향을 확인하였으며, I.D가 오존주입농도에서 차지하는 비율이 55~68%로 매우 높은 것을 알 수 있었다. 또한 I.D 구간에서의 pCBA 제거율은 오존주입량과 높은 상관성을 나타내었는데, 이것은 상당량의 I.D가 OH 라디칼 생성에 관여했다는 것을 의미한다. 따라서 I.D 구간에서도 유기물 등에 대한 효과적인 산화능을 기대할 수 있을 것으로 판단되었다.

Fig. 4는 I.D 구간 이후  $k_c$  구간에서 시간에 따라 pCBA가 분해되는 경향을 log scale로 나타낸 것이며, pCBA가 의사 1차 반응의 형태로 감소되는 것을 확인하였다. 또한

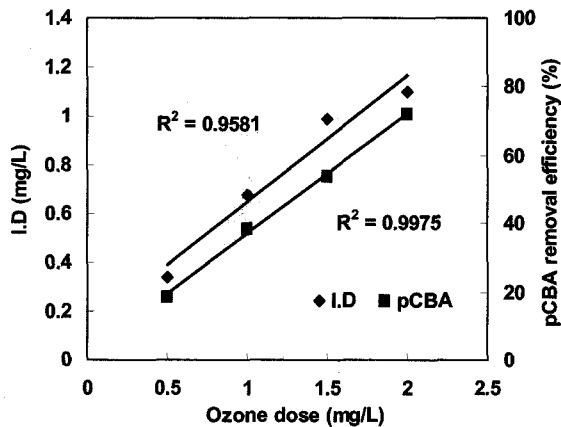


Fig. 3. I.D and pCBA removal rate of raw water in the I.D region according to ozone dose (initial pCBA concentration = 2 μM).

오존주입농도가 증가할수록 pCBA의 분해속도가 0.0038 sec<sup>-1</sup>에서 0.0222 sec<sup>-1</sup>로 상승하기 때문에,  $k_c$  구간에서의 OH 라디칼 생성도 비례적으로 증가할 것으로 판단되었다. Fig. 5는 이와 같은 예상을 증명할 수 있는 그래프로써, 오존주입량에 따른  $k_c$  구간에서의  $k_c$ 와 pCBA 분해속도의 상관관계를 나타낸 것이다. 실험 결과, 오존주입량을 증가시킬수록 pCBA의 분해속도도 상승하는 것으로 나타났으며,  $k_c$  구간에서도 오존주입량에 의해 OH 라디칼의 생성량이 결정될 수 있다는 것을 확인하였다. 한편  $k_c$ 는 오존주입량이 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하였으며,<sup>5)</sup> 2 mg/L 이상의 오존이 주입되었을 때  $k_c$ 는 일정한 값에 수렴할 것으로 예상되었다. 오존주입량이 증가하여  $k_c$ 가 감소하거나 일정하게 유지되어도 pCBA의 분해속도가 빠르게 나타나는 이유는, 고농도의 오존을 주입한 경우 I.D 이후의 잔류오존농도가 저농도를 주입한 경우 보다 높아서 상대적으로 pCBA와 반응할 수 있는 오존이 많이 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 결과적으로 오존소비인자인 I.D 및  $k_c$ 는 오존주입량에 의해 상호 복합적으로 결정된다는 것을 알 수 있었으며, OH 라디칼의 생성에도 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

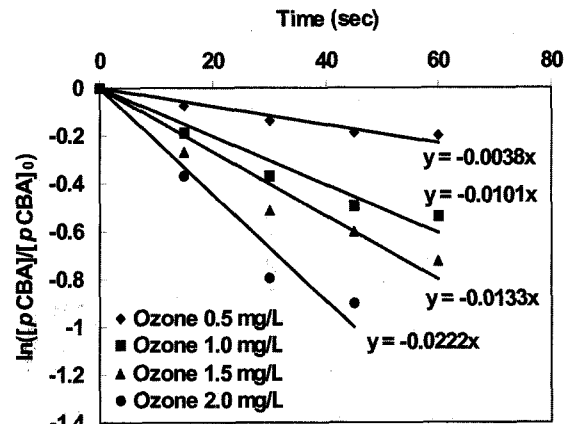


Fig. 4. Pseudo first-order plot of pCBA decomposition rates in the  $k_c$  region (initial pCBA concentration = 2 μM).

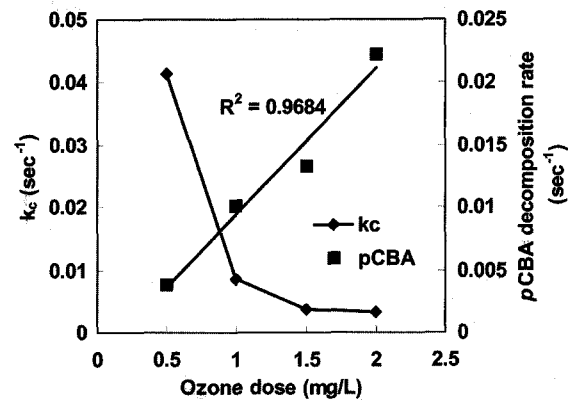
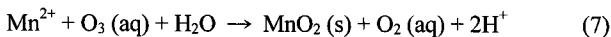
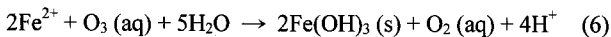


Fig. 5.  $k_c$  and pCBA decomposition rate of raw water in  $k_c$  region according to ozone dose (initial pCBA concentration = 2 μM).

3.4. 정수처리 공정 및 계절에 따른 오존소비인자의 변화

오존소비인자는 앞서 설명한 것처럼 오존주입량에 따라 달라질 수 있으나, 그 이외에 수중에 존재하는 유기물이나 탁도유발물질, 농약류나 기타 미량유해물질과의 복잡한 반응에 의해서 결정되기도 한다. 따라서 정수처리 공정에 오존을 적용할 경우 주입위치에 따라 수질에 차이가 있고, 계절에 따라서 유입 원수의 수질이 변동되므로 오존소비인자는 처리공정 및 시간에 따라 다르게 나타나게 된다. 본 연구에서는 S 정수장으로 유입되는 원수 및 DAF 처리수, 여과수의 오존소비인자에 대해서 평가하였으며, 또한 일반적인 수질을 유지하는 9월과 전도현상에 의해서 철, 망간 등의 물질들이 다량으로 유입되는 12월의 수질을 비교함으로써, 계절에 따른 오존소비인자의 변화를 확인하고자 하였다.

Fig. 6은 수중에 오존이 주입되었을 때 시간에 따른 잔류오존농도의 분해경향을 식 (5)를 이용하여 나타낸 그래프이며, (a)와 (b)는 각각 9월과 12월의 결과를 나타내고 있다. 오존주입농도는 1.5 mg/L 이었으며, 순간적인 I.D 구간 이후  $k_c$  구간에서 오존이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 6의 (a)에서 보는 바와 같이 유기물 및 기타 물질들이 다량으로 존재하는 원수의 I.D가 가장 높았으며 DAF 처리수, 여과수의 순서로 나타났다. 또한 DAF 처리수의  $k_c$ 가  $0.9 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로 가장 낮게 측정되어 원수나 여과수에 비해서 분해가 활발하게 일어나지 않았으나, 가장 장시간 동안 잔류오존이 존재할 것으로 예측되었다. 따라서 Table 2에 나타낸 바와 같이 DAF 처리수의 오존-Ct가 가장 높게 나타났으며, 잔류오존이 장시간 유지되면서 OH 라디칼-Ct도 공정수 중에서 가장 높았다. Fig. 6의 (b)는 12월에 채수한 공정수의 잔류오존농도를 나타낸 그래프이며, 원수, DAF 처리수, 여과수의 순서로 I.D 구간이 발생하였다. 9월의 결과와 비교하여 원수의 I.D가 증가하였으며 DAF 처리수의  $k_c$ 가 높게 나타났는데, 이것은 원수 내에 존재하는 철이나 망간 등의 물질들과 오존이 식 (6), (7)과 같이 반응했기 때문이며,<sup>14)</sup> DAF 처리 후에도 제거되지 않고 잔류하고 있는 철이나 망간 등이  $k_c$  구간에서 지속적으로 분해되었기 때문인 것으로 판단된다.



따라서 Table 2에 정리한 바와 같이 9월과는 다르게 12월에는 여과수의 오존-Ct 및 OH 라디칼-Ct가 가장 높게 측정되었으며, 정수처리 공정 및 계절에 따른 수질 차이에 의해서 오존소비인자가 변화한다는 것을 확인하였다.

$R_{\alpha}$ 는 한 시점에서 오존-Ct와 OH 라디칼-Ct의 비이기도 하므로,  $R_{\alpha}$ 를 이용하여 Fig. 6과 같이 시간에 따른 잔류오존의 농도를 바탕으로 I.D 이후의 OH 라디칼 농도를 구할 수 있었다. Fig. 7은  $R_{\alpha}$  개념과 Fig. 6을 이용하여 시간에 따라 연속적으로 예측된 OH 라디칼의 농도를 나타낸 그래

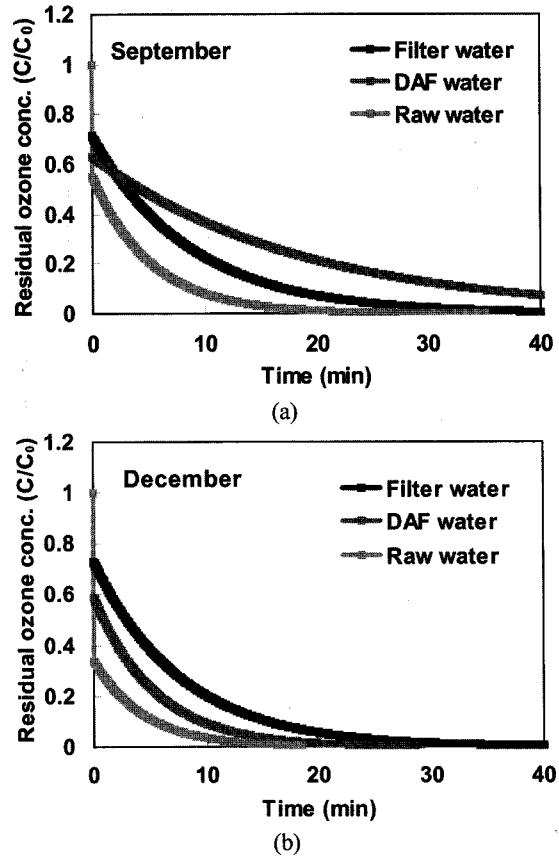


Fig. 6. Prediction of ozone decomposition in raw and each treated water, (a) September, (b) December (initial ozone dose = 1.5 mg/L).

프이며, (a)와 (b)는 각각 9월과 12월의 결과에 대해서 나타낸 것이다. Fig. 7의 (a)에서 초반에는 원수의 OH 라디칼 농도가 높게 측정되었으나,  $k_c$ 가  $3.2 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로 가장 높았기 때문에 잔류오존이 빠르게 감소되어 OH 라디칼도 가장 먼저 소모될 것으로 나타났다. 반면에 DAF 처리수의  $k_c$ 는  $0.9 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$ 로 가장 낮았기 때문에, 잔류오존이 가장 오랫동안 지속되어 DAF 처리수의 OH 라디칼 농도는 40분 이후까지 유지될 수 있는 것으로 예측되었다. Fig. 7의 (b)는 12월의 OH 라디칼 농도 결과를 나타내고 있으며, 앞서 Fig. 6에서와 같이 수중에 다량으로 존재하는 철이나 망간과 같은 물질 등의 영향으로 원수 및 DAF 처리수의  $k_c$ 가 증가한 것을 알 수 있었다. 따라서 오존의 소모 및 분해가 활발하게 일어나 원수 및 DAF 처리수의 OH 라디칼 농도가 여과수에 비해 빠르게 감소된 것으로 판단할 수 있었다. 9월과 12월에 채수한 원수 및 공정수에 대해서 각각의 오존소비인자를 측정된 결과를 종합하여 Table 2에 나타내었다. I.D는 원수, DAF 처리수, 여과수의 순서로 높았으며, 수중에 존재하는 철이나 망간 등의 물질에 의해 9월 보다 12월 원수의 I.D가 더 높은 것으로 판단되었다. I.D 구간에서의 pCBA 제거효율 역시 OH 라디칼이 가장 많이 생성될 것으로 예상되는 원수에서 가장 높았다. 그러나 여과수에서의 제거효율이 9월과 12월에 유사한 것과 비교하여,

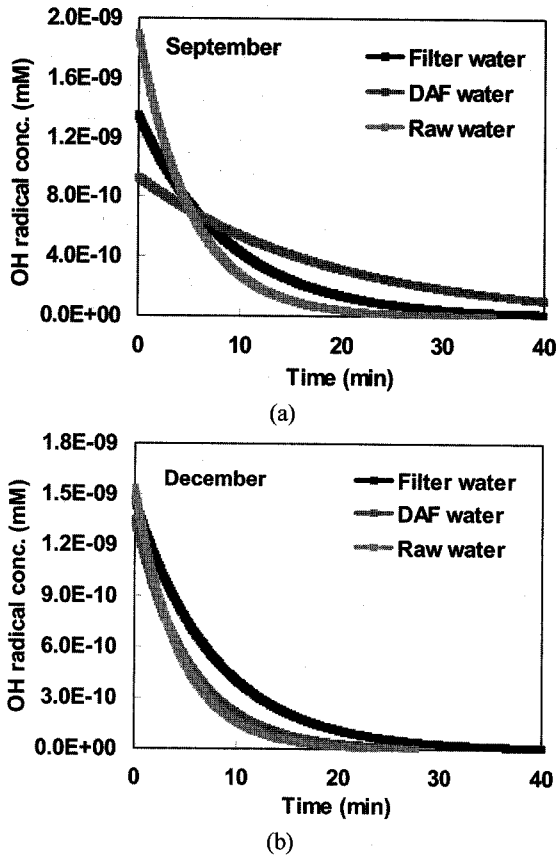


Fig. 7. Prediction of OH radical concentration of raw and each treated water in  $k_c$  region, (a) September, (b) December (initial ozone dose = 1.5 mg/L).

원수와 DAF 처리수의 *p*CBA 제거효율은 12월 보다 9월에 보다 높게 측정되었다. 이것 역시 전도현상에 의하여 수중에 유입된 물질들에 의해 OH 라디칼이 소모되었기 때문인

Table 2. Comparison of I.D, *p*CBA removal rate,  $k_c$ , Ozone-Ct, OH radical-Ct and  $R_{ct}$  about raw and each treated water (initial ozone dose = 1.5 mg/L, initial *p*CBA concentration = 2  $\mu$ M)

sample	I.D (mg/L)	<i>p</i> CBA removal rate	$k_c$ ( $\times 10^{-3}$ sec $^{-1}$ )	Ozone-Ct (mM $\times$ sec)	OH radical-Ct ( $\times 10^{-7}$ mM $\times$ sec)	$R_{ct}$ ( $\times 10^{-7}$ )	
Sep.	Raw water	0.67	0.75	3.2	5.4	5.9	1.10
	DAF water	0.55	0.70	0.9	21.6	10.2	0.47
	Filter water	0.43	0.63	1.9	11.8	7.1	0.60
Dec.	Raw water	0.99	0.54	3.8	2.9	4.9	1.7
	DAF water	0.55	0.48	3.1	6.0	4.4	0.73
	Filter water	0.40	0.67	2.2	10.6	6.8	0.64

것으로 판단된다.  $k_c$ 가 가장 낮게 측정된 시료수는 9월의 DAF 처리수와 12월의 여과수이며, 이에 따라 오존-Ct 값도 두 시료수에서 각각 21.6과 10.6 mM $\times$ sec으로 9월과 12월 중에서 가장 높았다.  $R_{ct}$ 는  $k_c$  구간에서 *p*CBA의 저감 경향에 의해 좌우되는데, 실험 결과  $k_c$ 의 분포와 높은 상관 관계를 갖는 것을 알 수 있었으며, 오존-Ct와  $R_{ct}$ 의 곱으로 결정되는 OH 라디칼-Ct는 9월의 DAF 처리수와 12월의 여과수에서 각각  $10.2 \times 10^{-7}$ 과  $6.8 \times 10^{-7}$  mM $\times$ sec로 가장 높게 측정되었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 오존을 정수처리 공정에 적용하는데 효과적으로 활용할 수 있는 오존소비인자에 대해서 연구하였으며 오존분해속도 측정 자동화장치를 사용하여 연구를 수행한 결과, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 원수를 대상으로 오존주입량에 따른 I.D 및  $k_c$ 의 변화와 OH 라디칼의 생성경향에 대하여 알아 본 결과, 오존주입량을 증가시킬수록 I.D는 비례적으로 증가하였으며, I.D 구간에서 상당량의 I.D가 OH 라디칼로 전환되었다. 또한 오존주입량을 증가시킬 경우  $k_c$ 는 지수함수적으로 감소하였으며,  $k_c$  구간에서의 OH 라디칼 생성은 비례적으로 증가하였다. 결과적으로 오존소비인자인 I.D 및  $k_c$ 는 오존주입량에 의해 상호 복합적으로 결정된다는 것을 알 수 있었으며, OH 라디칼의 생성에도 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

2) 정수처리 공정에 따른 오존소비인자의 특성과, 전도현상이 일어나기 전과 후의 수질을 비교함으로써 계절에 따른 오존소비인자의 변화에 대해서 알아보았다. 실험 결과, I.D의 크기는 원수, DAF 처리수, 여과수의 순서로 나타났으며, I.D 구간에서의 *p*CBA 제거효율을 바탕으로 원수에서 OH 라디칼이 가장 많이 생성되는 것을 예상할 수 있었다. 또한 동일한 위치의 공정수를 평가하였으나 9월과 12월의 오존소비인자 측정 결과가 다르게 나타났으며,  $R_{ct}$ 와  $k_c$ 가 낮아서 잔류오존이 오랫동안 존재할 것으로 예측된 9월 DAF 처리수와 12월 여과수의 오존-Ct와 OH 라디칼-Ct가 가장 높았다. 따라서 본 연구를 통해 정수처리 공정 및 계절에 따른 수질 차이에 의해서 오존소비인자가 변화한다는 것을 확인하였으며, 이에 따라 오존공정의 적절한 도입위치 및 주입량을 효과적으로 결정해야 할 것으로 사료된다.

#### 사 사

본 연구는 2004년 한국수자원공사 'DAF 공정을 적용한 고도정수 Hybrid System의 타당성 평가' 사업 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. 강준원, "오존, 과산화수소, UV를 이용한 고급산화처리 공정의 kinetic에 관한 연구(I)," 대한환경공학회지, **15**(2), 501~510(1993).
2. 강준원, "고도산화기술(AOT: Advanced Oxidation Technology)의 수처리 응용," 첨단환경기술, **39**(6), 35~42(1999).
3. Staehelin, J. and Hoigne, J., "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical reactions," *Environ. Sci. Technol.*, **19**(12), 1206~1213(1985).
4. Koh, C. I., Lee, S. J., Kan, E. S., and Kang, J. W., "New evaluation method of physicochemical parameter in the Ozone/UV process," *Environ. Eng. Res.*, **4**(1), 51~57(1999).
5. Yuteri, C. and Gurol, M. D., "Ozone consumption in natural waters; effect of background organic matter, pH and carbonate species," *Ozone: Sci. Eng.*, **10**, 277~290 (1988).
6. Wang, R. Y., Yoo, D. H., Park, H. S., and Kang, J. W., "Effect of sensitivity of parameters on the performance of ozone contactor - bubble column," *Environ. Eng. Res.*, **3**(3), 131~138(1998).
7. 박훈수, 황태문, 오현제, 강준원, "오존산화 처리시 원수특성 도출을 위한 오존분해속도 인자에 관한 연구," 대한환경공학회지, **23**(7), 1125~1132(2001).
8. Hoigne, J. and Bader, H., "Characterization of water quality criteria for ozonation processes. Part II: Lifetime of added ozone," *Ozone: Sci. Eng.*, **16**, 121~134(1994).
9. Elovitz, M. S. and Von Gunten, U., "Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation process. I. The Rct concept," *Ozone: Sci. Eng.*, **21**, 239~260(1999).
10. Yao, C. C. D. and Haag, W. R., "Rate constant for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants," *Water Res.*, **25**(7), 761~773(1991).
11. Neta, P. and Dorfman, L. M., "Pulse radiolysis studies. XIII : Rate constant for the reaction of hydroxyl radicals with aromatic compounds in aqueous solutions," *Adv. Chem. Ser.*, **81**, 222~230(1968).
12. Bader, H. and Hoigne, J., "Determination of ozone in water by the indigo method," *Water Res.*, **15**(4), 449~456(1981).
13. Hoigne, J. and Bader, H., "Ozonation of water: Role of hydroxyl radicals as oxidizing intermediates," *Science*, **190**, 782~784(1975).
14. Bruno, L., David, A. R., and Deborah, R. B., *Ozone in Water Treatment*, Lewis Publishers, Colorado, pp. 26~27, 138~143(1991).
15. Jacobsen, F., Holcman, J., and Sehested, K., "Oxidation of manganese(II) by ozone and reduction of manganese (III) by hydrogen peroxide in acidic solution," *Int. J. Chem. Kinet.*, **30**, 207~214(1998).
16. Baral, S., Lume-Pereira, C., Janata, E., and Henglein, A., "Chemistry of colloidal manganese oxides. 3. Formation in the reaction of hydroxyl radicals with Mn(II) ions," *J. Phys. Chem.*, **90**, 6025~6028(1986).