

## 다단오존접촉조에서 유해화학물질의 제거특성

박 영 규

대전대학교 환경연구소, 푸른들환경기술

### Removal Characteristics of Hazard Organic Substances in the Multi-stage Ozone Contactor

Young G. Park

*Environmental Research Institute, Daejin Univ., Prundle Envi, Tech  
Kyungki-Do Korea*

#### Abstract

The water treatment by ozone was performed to remove VOC and organic substances in the multi-stage ozone contactor. Ozone is mainly utilized to change the chemical structures of organic substance, of which finally has the purpose to degrad them. The removal efficiency of VOC has 20~60% at the ozone concentration of 3 ppm, in case of trichloroethylene, its efficiency is reduced by 85% at the ozone contact time of 8 min. Design factors such as the number of stage, ozone concentration, ozone contact time are determined for optimal treatment in the multi-stage contactor.

**Key words** : Multi-stage Ozone Contactor, VOCs, Hydroxyl Radical, Removal Efficiency

#### I. 서 론

수중에 트리클로로에틸렌과 같은 유기용제는 오랜시간 인체에 노출되는 경우에 환경적인 요인에 의해 직업병이 발생하고 최근에는 신체의 호르몬에 영향을 미쳐 생식기능의 이상을 초래한다는 사실들이 발표 되고있다. 최근의 의학학술지에도 트리클로로에틸렌에 노출된 가임여성이 조기출산, 유산, 사산(死産)의 경우가 정상인 보다 13배가 높다는 보고가 있다[1]. 특히 음용수에 유기용제와 같은 유해화학물질의 노출은 생식독성에 영향을 미치고 있음을 간접적으로 나타내고 있으며 이러한 내용들이 자주 발표되고 있다[2, 3].

유해화학물질로부터 수자원의 오염을 해결하기 위하여 활성탄흡착, 막분리, 전기분해, 오존처리 등의 고도처리기술이 적용되고 있으며 국내의 정수장에서도 난분해성 유기물의 안정적인 처리를 위하여 염소소독법보다는 오존을 이용한 처리방법으로 대체되어 사용하기 시작하였다. 더욱이 환경호르몬에 영향이 미친다고 밝혀진 유해화학물질로는 페놀류, Benzo anthracene, DDT, Parathion, Lindane, Dieldrin, BHC 등이 있고 오존으로 처리하는 경우에 처리효율은 DDT를 제외하고는 60~95%의 제거효율을 나타내고 있으며 DDT인 경우에도 30%의 제거효율을 나타내고 있다[4]. 그러므로 본 논문에서는 이러한 유해화학물질중 VOCs를

제거하기 위해 정수장에 설치된 다단오존접촉의 pilot plant 실험을 토대로 오존의 처리효과에 대한 연구이다.

수처리 분야에서 오존의 사용은 살균 및 소독, 탈취, 산화분해, 생물학적 분해향상, 응집의 개선, 탁도제거, 유기화합물의 제어 등의 다양한 분야에 현재 적용되고 있으며 사용목적에 달성하기 위해서 오존의 물리적·화학적 특성 및 분해 메카니즘 등의 이해를 통해 오존처리효과를 밝히고 있다. 예를들면 회분반응기내에서 미량의 유기물 산화에 대한 온도효과를 오존/과산화수소를 사용하여 트리클로로에틸렌 등의 유기물산화를 활성에너지 및 빈도를 실험적으로 측정하여 반응속도식을 완성한 경우[5]와 오존주입량에 따른 유기물제거효율과 잔류오존량의 상관관계를 통하여 간단한 반응속도식을 규명한 사례[6]가 있다. 또한 염색폐수나 제지폐수 등의 난분해성 유기물제거를 위해 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>의 비를 이용하여 Peroxone공법의 최적화실험을 위한 연구[7]가 시도되고 있다.

이와같이 오존을 산화제로 사용하는 경우는 오존 스스로가 먼저 분해되어 강력한 반응성을 띤 하이드록실 라디칼을 생성하기 때문이며 이는 반응성이 높아서 오존과 같이 선택적으로 반응하는 것이 아니라 먼저 산소가 쉽게 더해지는 구조를 가진 라디칼로 바뀐 후 유기물과 반응하여 산화가 이루어진다. 본 연구에서는 문헌에 나타난 간단한 산화반응식을 참고로 하여 유기물과의 오존반응시 다단 오존접촉조내에서 효율적인 유기물질제거효율을 찾기 위하여 운전조건에 따른 처리특성을 비교검토하는데 초점을 두고있다.

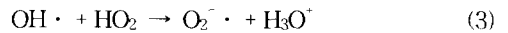
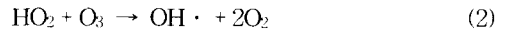
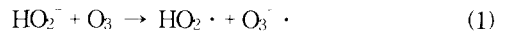
## II. 이 론

### 1. 수중에서 오존의 반응메카니즘

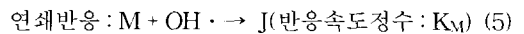
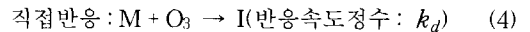
오존과 유기물의 반응은 두가지경로를 가지는데 오존과 직접반응을 갖거나 오존이 먼저 분해하고 OH라디칼이 유기오염물질과 반응하는 경우이다. 전자의 경우는 반응속도식을 간단하게 표현할 수 있으나 후자의 경우는 오존의 분해경로가 상대적으로 복잡하여 반응속도식도 복잡하고 부산물도

서로 다르게 나타나므로 이에 대한 기존의 연구 조사가 필요하다. 본 연구에서 유기물과의 반응메카니즘은 후자의 경우를 중심으로 반응메카니즘이 조사되었으며 아래와 같은 오존의 반응메카니즘에 의해 유도된 반응속도식을 수학적 모델에 적용하였다.

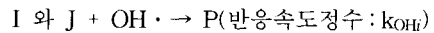
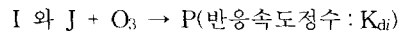
수중의 오존과의 반응은 라디칼의 개시반응을 구성하는 라디칼 이온화반응을 통해 아래와 같이 분해가 이루어진다.



수중의 pH가 중성(pH=7.0)인 경우에 오존의 분해 속도는 라디칼반응으로 표시될 수 있다. 여기서 hydroxyl radical의 농도는 아래의 복잡한 반응 메카니즘을 이용하여 오존과 유기물 그리고 중간 생성물의 농도에 의해 표현될 수 있고 오존은 직접반응과 라디칼반응으로 구성되는 다중반응에 의해 유기물들의 제거속도가 생각될 수 있다.



여기서 I와 J는 중간생성물이고 비슷한 반응에 의해 다음과 같이 표현된다.



그러므로 위에 열거된 반응식들을 이용한 유기물들의 산화 반응은 아래 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$-r_M = -\frac{dc_M}{dt} = k_d c_M c_{O_3} + k_{MCOH} \quad (6)$$

COH·는 hydroxyl radical의 농도를 나타내며, 이 농도는 정상상태에서 유기물과 오존 그리고 중간생성물의 함수로서 다음과 같이 표현된다[4].

$$\begin{aligned}
 -r_M &= -\frac{dc_M}{dt} \\
 &= k_d c_{O_3} c_M + k_{MC} c_M \frac{2k_i c_{O_3} c_{OH\cdot}}{k_{MC} + \sum k_{OH} c_i} \quad (7)
 \end{aligned}$$

여기서  $\sum k_{OH} c_i$ 는 수산화기의 라디칼형성 사  
이클을 억제(inhibition)하는 중간생성물들을 나타  
내며 이 항이 일정하다고 하였을 경우, pH 7 에서  
오존에 의한 유기물들의 산화반응속도는 다음과  
같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 -r_M &= -\frac{dc_M}{dt} \\
 &= c_{O_3} c_M \left[ k_d + \frac{2k_i k_{MC} c_{HO_2\cdot}}{k_T} \right] \\
 &= k c_{O_3} c_M = K c_M \quad (8)
 \end{aligned}$$

위 식에 의한 오존의 유기물분해속도는 hydro-  
xide 라디칼( $HO_2\cdot$ )에 의해 개시되는 자동촉매 연  
쇄반응과 관련된다.

### III. 실험재료 및 방법

#### 1. 실험장치 및 운전조건

본 연구에 사용된 실험장치의 구성을 그림1에  
나타내었는데 오존접촉조는 용적이 5ℓ가 되도록  
폭이 30cm이고 높이가 150cm인 SUS재질로 제작  
하였다. 접촉조 상단에는 유입수 주입구와 가스배  
출구를 설치하고 하부에는 시료 채취구를 설치하  
였으며 오존발생기에서 발생하는 오존은 반응조  
바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였  
다. 실험장치는 3단의 단위공정의 조합으로 이루어  
졌으며 각 단의 실험에서 채취된 샘플을 분석하여  
원수의 처리효과를 분석하였다. 실험장치의 개략적

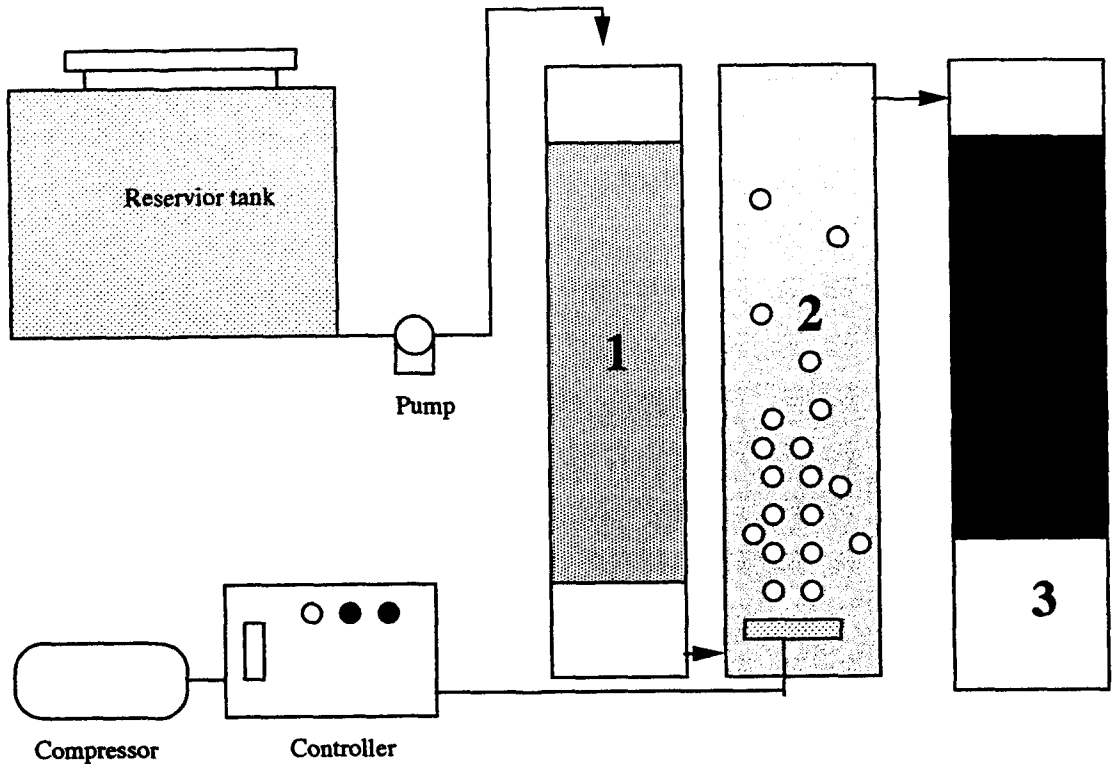


Figure 1. Schematic diagram for pilot plant experiment  
(1: Sandfilter, 2: Multi-stage contactor, 3: Adsorption tower of activated carbon)

인 오존접촉형태는 일단과 다단접촉으로 나누어서 실험하였다.

오존발생기는 산소로부터 무선방전법으로 오존을 발생시키며 발생하는 오존의 양은 주입되는 공기의 양에 따라 0~5 g/hr로 조정하였다. 본 실험장치에서 오존과 접촉하는 모든 튜브는 오존에 내구성이 강한 테프론 관을 사용하였다.

Pilot plant 시험시설은 기존의 모래여과조와 활성탄흡착조가 함께 설치되어 각공정별로 처리효과를 규명하기 위해 설치하였으며 본 논문은 이들 공정중 다단오존접촉조에 대해서 연구의 초점을 두고 있다.

## 2. 실험분석

오존농도의 측정은 가스상과 용존상에서 측정되었으며 가스상의 농도는 UV photometer가 장착된 PCI제품의 오존측정기(PCI-Loedco)를 이용하여 측정하였다. 용존상의 오존농도는 습식법을 이용하여 KI용액을 오존과 접촉한 후,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 로 적정하는 인디고 색도법을 이용하였으며 적정시약은 HACK사의 제품을 사용하였다. 색상은 파란색으로 탈색하여 600 nm에서 UV흡광도기기를 이용하여 측정하였다. TOC측정은 Shimadzu사의 제품(TOC 5000A)을 사용하여 측정하였고 VOCs의 분석은 GC분석기기(Shimadzu GC-14B)를 이용하였고 ECD Detector를 부착하여 100ppb가량의 표준용액을 이용하여 정량적으로 측정하였다.

## 3. 실험방법

오존발생기는 최대오존발생용량 20g/hr인 오존발생기(PCI제품의 HOS-20V)를 사용하였고, 수중에서 1ppm이하의 오존의 농도를 유지하도록 제어하였다. 오존발생기에서 3g/hr로 발생하는 오존을 반응조에서 2ℓ의 시료와 90분간 반응시켰으며 오존접촉조에서 배출하는 폐오존은 UV-vis spectrophotometer(Shimatzu 160/PC)를 이용하여 분석을 하였다.

주입되는 오존 및 반응조에서 반응하지 않고 배출되는 오존은 습식법 시약을 이용하여 측정하였다. 원수는 수질오염공정시험법에 준하여 측정하였다.

## 4. 원수의 수질특성

원수는 울산시 회야정수장내 3m<sup>3</sup>/hr 규모의 처리능력을 가지는 Pilot Pland를 이용하여 실험을 수행하였다. 원수의 수질항목중 UV254는 자외선흡광도 254nm에서 감지되는 물질을 의미하며 흔히 방향족, 불포화지방족, 포화지방족 화합물질로 알려지고 있다. 이와 같은 UV254의 물리적인 의미를 상기해 볼 때 수온이 높은 여름철에 조류의 성장으로 UV254가 증가하며 겨울철에도 기준치를 훨씬 초과하는 0.1 cm<sup>-1</sup>이상의 UV254의 높은 수치를 계속 유지하고 있고 탁도도 10NTU이상을 나타내고 있으며 이는 갈수기로 인해 오염도가 높은 낙동강 원수의 유입이 증가되어 혼탁해 지고 있음을 나타내고 있다. 겨울철에는 온도가 0℃ 정도의 감소는 생활오폐수와 공정폐수의 난분해성 물질 등이 자연정화적으로 반응이 이루어지지 않은 것에도 이유가 있다.

이러한 원수의 수질을 종합해 볼 때, 회야정수장내 원수의 수질은 시기에 따라 변동이 심하고 수질분석결과 TOC는 3.77~9.8mg/ℓ, UV254는 0.1~0.136 1/cm, 탁도는 2~10.8NTU, 색도는 70~130CU, 과망간산칼륨소비량은 5~10mg/ℓ의 측정 결과를 얻었다. 대체로 겨울철이 여름철에 비하여 원수의 오염도가 1.5배이상 높았으며 본 실험을 수행한 3월을 기준으로 하였을 때, TOC는 6.69~6.77 mg/ℓ, UV는 0.1~0.106 1/cm, 탁도는 2~2.3NTU, 색도는 100CU, 과망간산칼륨소비량은 8mg/ℓ이었다[6]. 원수내 VOCs는 모델시료를 선정하고 조제한 후 100ppb정도가 되도록 한 후에 오존접촉조에 주입하여 측정하였다.

## IV. 결과 및 토의

### 1. 오존접촉조내 처리대상물질

통상의 정수방법으로는 처리 곤란한 이취미물질, 유기화합물, 색도, 암모니아성 질소, 음이온계면활성제 등은 용존성 물질이기 때문에 기존의 응집, 침전, 여과의 정수방법으로는 처리가 곤란하다. 일본에서는 색도 5도이상, 취기강도 3도이상, 과망간산칼륨소비량 3mg/ℓ 이상의 수질에 대해서는 분

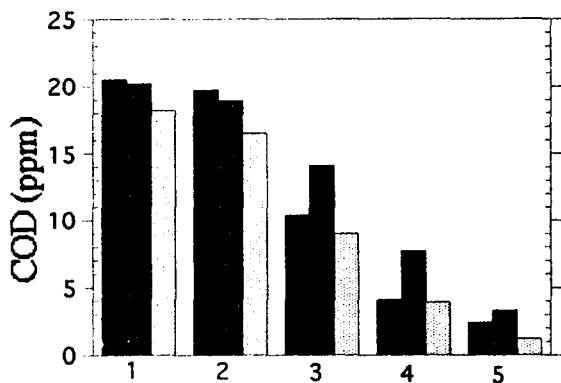


Figure 2. COD Removal effects of each unit process

- (1: Raw water, 2: Raw water+Sandfilter,
- 3: Raw water+Sandfilter+Ozone contactor,
- 4: Raw water+Sandfilter+Adsorption tower,
- 5: Raw water+Sandfilter+Ozone contactor+ Adsorption tower

Black color: Input amount of ozone is 8ppm in the one-stage ozone contactor

Graycolor: Input amount of ozone is 4ppm in the one-stage ozone contactor

White & black dot color: Input amount of ozone is 6ppm in the two-stage ozone contactor)

말활성탄 처리를 그리고 색도 10도이상, 취기강도 25도이상, 과망간산칼륨 소비량 7.5mg/l 이상의 수질에 해당하는 곳에서는 입상활성탄을 권고하고 있다.

본 회야Pilot plant 실험실장내로 유입하는 원수의 수질은 앞절에서 이미 언급한 것과 같이 통상의 정수방법으로는 제거할 수 없는 물질들이 계속적으로 증가하고 있는 실정이며 기존의 정수처리 방법에서 문제가 되고 있는 유기화학물질의 최소화 방안에 초점을 맞추어야 할 것이다. 특히 테트라클로로에테르 등의 화합물들이 생식독성에 영향을 미치기 때문에 음용수처리에 있어 이들의 처리 효과에 초점을 두고있다.

## 2. 처리공정의 선정

유입원수의 특성상 주 처리대상물질은 유기물질 (TOC, VOCs) 등을 대표적으로 들 수 있다. 기존

의 처리방법은 응집침전, 모래여과, 염소처리 방법 등의 재래식 정수공정의 한계점은 명백히 나타나고 있으며 오존처리, 입상활성탄의 처리, 생물처리의 도입이 절실함을 알 수 있다.

그림 1에서 보듯이 pilot plant실험은 오존산화, 활성탄 흡착 그리고 생물학적처리 모두를 실험할 수 있는 실험시설을 갖추고 있다. 그림2는 이러한 실험공정별 오존의 농도와 접촉단수별로 유입수의 처리 효과를 막대 그림으로 비교분석한 것이다. 그림에서 보듯이 기존의 물리적인 모래여과방법만으로는 유입원수의 주 처리대상물질을 처리하기에는 어려움이 있음을 알 수가 있다. 그러나 고도처리인 오존처리공정을 거쳤을 경우에 오존주입농도가 8ppm인 경우가 4ppm인 경우보다 처리효율이 50%이상 증가되었고 8ppm보다 낮은 6ppm을 주입한 경우, 오존접촉단수를 1단처리한 경우보다 2단 접촉처리한 경우에 처리효율이 주입농도가 25%적 있음에도 불구하고 처리효과는 오히려 10%상승하는 효과를 나타냈다.

이상의 결과를 놓고 볼 때 오존처리수는 오존접촉단수와 주입농도와 서로 적정화관계가 있음을 알 수 있으며 그러므로 본 논문에서는 유기물산화 분해를 고찰하기 위해 오존접촉시간과 오존주입농도와의 관계를 규명하는 데 초점을 두고 있다.

## 3. 오존주입농도에 따른 제거효과

오존의 유기물 분해속도는 물 속에서 hydroxyl radical을 생성하기 위한 자동촉매반응을 통해 유기물의 산화속도를 촉진하는데 이용되고 있다. 즉, 물과의 접촉을 통해 hydroperoxide 이온으로서 존재 할 때 반응속도상수는 상당한 차이를 보이며 반응속도가 빨라진다. 이와 같이 식(2)와 (3)에서 보듯이 물 속에서 오존의 분해는 물자체(H<sub>2</sub>O, OH<sup>-</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>)에 의해 분해되어 OH·라디칼이 생성되는데 실제에 있어서 유기물이 라디칼 연쇄반응을 억제하는데 반하여, 오존은 유기물분해에 있어서 촉진제 역할을 한다.

본 연구에서 적용한 오존접촉조는 3단접촉조로서 산기방식에 의한 향류접촉방식을 채택하고 있으며 오존주입농도는 1ppm~5ppm으로 주입하며

오존접촉시간은 각단계에서 5~10분이 되도록 운전 을 하였다. 원수의 실험적인 결과를 표 1에서 볼 수 있듯이 TOC, UV, 탁도로 나타내고 오존처리특 성을 비교하였다. TOC의 유출수 값은 주입오존의 농도가 1ppm, 3ppm인 경우에 10%와 15%내외의 제거율을 보이고 있으며 3ppm의 농도에서 처리효 율은 높게 나타나고 있다. 오존의 산화반응은 오존 처리로 인하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O로 전환시키는 산화반응 을 기대하기 보다는 유기물의 정상변화를 일으키 는 것이 주목적이다.

UV/TOC비는 총유기탄소성분 중의 고분자물질 성분이 상대적으로 높은 것으로서 나타나고 있다. 이와함께 오존접촉조에서 UV/UV<sub>0</sub>비는 0.76과 0.81로서 오존농도의 변화에 따라 큰 변화없이 20%이상의 제거율을 나타내고 있다. 그러나 유입 수와 유출수에서의 UV/TOC비는 3ppm의 경우 0.012에서 0.09, 1ppm의 경우에는 0.0132에서 0.011 으로서 각각에서의 고분자성 물질의 제거율은 25%와 15%로서 3ppm의 오존주입에서 높은 처리 효과가 나타나고 있다. 이는 분자량이 큰 고분자물 질이 오존의 처리농도에 따라 정상변화에 영향이 미치고 있음을 반증하고 있다. 이와 같이 정수공정 에서 오존처리는 TOC물질을 완전제거하기 보다는 정상변화에 영향을 주기 때문에 이의 효과적인 제 거를 위해서는 오존에 의한 단독 처리효과는 기대 할 수 없으므로 후속적인 처리가 필연적으로 이루어져야 한다.

오존에 의한 탁도제거는 콜로이드입자 표면전하 를 중화시킴으로써 부유입자를 불안정화하여 응집 을 이루어지게 하는 데 있다. 본 Pilot plant 오존접 촉조에서 처리공정상 유입원수의 탁도비(Turidity/ Turbidity)는 오존주입을 1ppm, 3ppm에서 각각 0.83, 0.92으로 탁도제거가 일어나고 있으며 높은 오존주입농도에서는 유기물정상변화로 오히려 탁

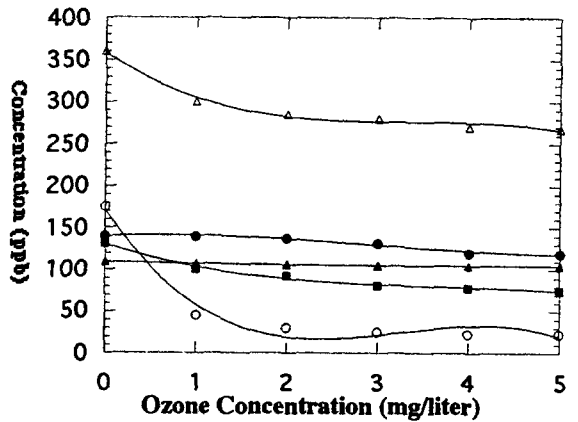


Figure 3. Removal effects of organic substances vs. input amount of ozone(mg/ℓ)  
 (● : cis-1,2-dichloroether, ▲ : trichloroether, ■ : tetrachloroether, ○ : phenol, △ : ABS)

도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

따라서 오존접촉조에서 오존주입율의 결정은 오존처리의 목적에 따라 원수의 수질에 크게 좌우된다. 높은 탁도를 가진 원수는 낮은 오존 주입율로 처리하여야 처리수의 탁도는 감소하고 높은 오존 주입율에서는 처리수의 탁도가 증가한다. 그러므로 원수의 탁도제거를 위하여 오존처리는 2단계의 처리방법이 필요하며 첫단계에서 낮은 주입율로 처리를 하고 두 번째 단계에서는 첫단계 오존처리보다 긴 접촉시간과 높은 오존 주입율로 처리할 경우에 탁도 유발물질과 용존유기물을 산화시켜 물질을 제거할 수 있는 최적의 조건을 갖을 수 있다.

그림 3은 VOCs, 페놀과 ABS의 오존주입농도에 따라 제거되는 결과를 나타내었다. 3단 오존접촉조에서 적정 오존농도를 TOC변화에 따라 유속 10ℓ/min으로 연속식 반응기에서 오존주입농도에 따라 실험분석하여 본 결과, 그림 3에서 보듯이 트리클로로에테르의 경우는 오존주입농도가 3ppm인 경

Table 1. Characteristics of ozone treatment

오존항목 주입농도	TOC/TOC <sub>0</sub>	UV/UV <sub>0</sub>	UV/TOC <sub>0</sub>		Turbidity/ Turbidity <sub>0</sub>
			INPUT	OUTPUT	
1ppm	0.95	0.81	0.013	0.011	0.87
3ppm	0.94	0.76	0.012	0.009	1.00

우가 1ppm인 경우보다 처리효율이 7% 증가하였고 테트라클로로에테르는 5%, 시스-1,2-디트리클로로에테르는 38%가 처리되었다. 또한 오존주입농도에 따라 비례적으로 제거효과가 감소하고 있다.

그러나 페놀과 ABS의 경우는 처리효율이 85%와 25%로 나타났으며 2ppm에서부터 오존처리효과가 크게 증가하나 3ppm부터는 증가폭이 둔화되는 것으로 보아 2ppm이상인 경우에 유기물이 안정적으로 처리되고 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 다단 오존접촉조에서 제거효과

다단오존접촉조에서 오존의 농도는 0~6ppm범위로 변화시키고 오존접촉시간은 7~14분까지 변화시켰을 경우에 이에 대한 처리결과를 그림4에 나타냈다. 탁도는 오존농도의 주요한 함수로 나타나며 오존주입농도가 1ppm에서 탁도의 변화는 30~60%의 향상을 보이고 있으나 오존의 농도가 증가함에 따라 탁도의 영향은 현저히 떨어짐을 알 수가 있었다. 특히 오존의 주입농도가 2ppm이상인 경우에 제거가 잘 일어나며 접촉시간과의 관계에서도 적정접촉시간이 존재하는 것을 시험결과에서 나타냈다. 이는 유입원수의 수질차이에 영향이 있고 연속적으로 주입되기 때문에 그림 4와 같이 실험결과는 다소 다르게 나타날 수 있다. 그러나 이 경우에 탁도는 10NTU이하로 뚜렷한 제거를 기대할 수 있었다.

오존접촉조의 단수에 대한 영향은 오존접촉단수가 증가할 수록에 단수에 대한 오존접촉시간이 길

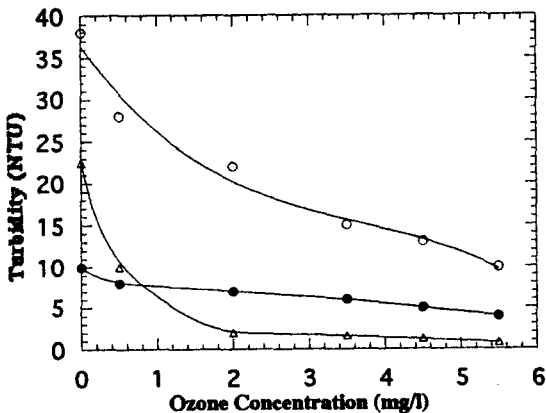


Figure 4. Removal effects of turbidity vs. input amount of ozone(mg/ℓ)

어지고 오존산화 반응에 의한 유기물 제거율이 증가될 수 있다. 표 2는 1단, 2단, 3단을 거치는 동안 오존접촉조내에 클로로에테르 화합물과 페놀의 제거농도가 월등히 증가할 수 있으나 4단이상의 접촉조내에서 유기물 제거율은 크게 차이를 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

최적오존접촉시간은 오존접촉조내의 VOCs분석을 통해 분석해 본 결과 3단 오존접촉조에서 최적 오존접촉시간은 VOC종류에 따라 다르게 나타나고 있다. 그림 5(a)에서 볼 수 있듯이 시스-1,2-디클로로에테르의 경우는 오존접촉시간이 2분경과 하였을 때 60%정도 제거가 일어나며, 4분경과하였을 때 95%의 제거효과를 나타내고 있다. 그러나 트리클로에테르인 경우는 50%와 70%, 테트라클로로에테르인 경우는 40%와 50%의 처리결과를 나타내고 있다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 대개의 경우 5분 경과후 VOC는 처리효율이 급격히 떨어지는 결과가 얻어졌으며 8분후에 안정적인 처리효율을 얻었다.

결론적으로 테트라클로로에탄의 경우는 3단 오존접촉시 오존처리후 유기물제거율이 완전히 제거되지 않는 경우(디클로로에테르인 경우)도 있었으나 다른 화합물의 처리효과와 경제성 등을 고려해서 다단오존접촉조의 접촉단수를 결정하여야 함이 밝혀졌다. 이것은 유해화학물질의 화학적인 구조가 복잡성에 따라 다르게 나타나고 있음을 명확히 보여주고 있으며 결국 대상물질의 제거율이 안정적인 범위에 들어오려면 3단 오존접촉에서 충분한 조건임이 밝혀졌다. 이상의 결과들은 오존농도가

Table 2. Effects of ozone treatment in each ozone contactor

Name of chemical substance	Number of ozone contactor			
	raw water	1st stage	2nd stage	3rd stage
Phenol( $\mu\text{g}/\ell$ )	200	120	70	25
Dichloroether ( $\mu\text{g}/\ell$ )	200	50	10	9
Trichloroether ( $\mu\text{g}/\ell$ )	200	100	60	40
Tetrachloroether ( $\mu\text{g}/\ell$ )	200	125	120	100

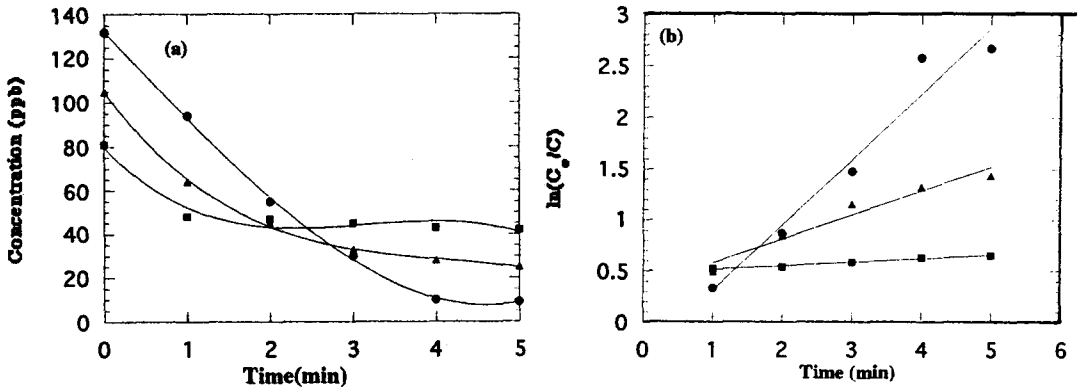


Figure 5. (a) Removal effects of VOCs vs. reaction time(hr)  
 (● : cis-1,2-dichloroether, ▲ : trichloroether, ■ : tetrachloroether)  
 (b) Plot for estimating reaction constant of Eq.(8)

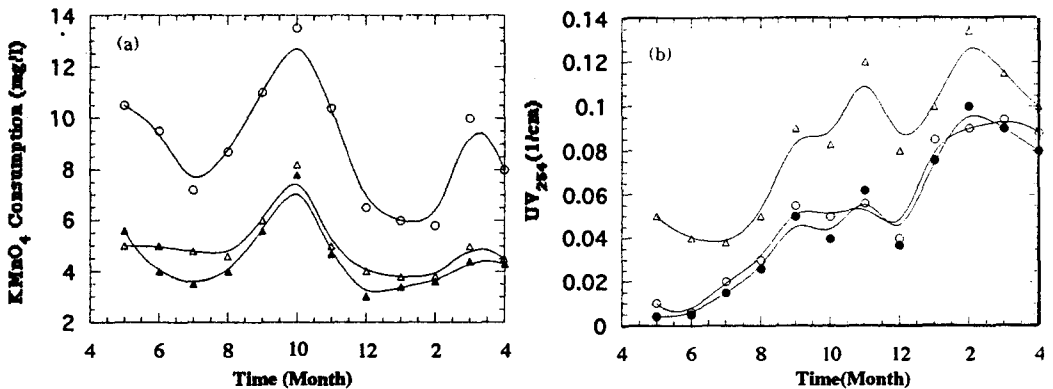


Figure 6. Removal effects of  $KMnO_4$  &  $UV_{254}$  vs. input amount of ozone ( $mg/l$ )  
 (a) Removal effects of  $KMnO_4$  vs. input amount of ozone ( $mg/l$ ) in comparison with raw water  
 (○ : Raw water, △ : input amount of ozone ( $1mg/l$ ), ▲ : input amount of ozone ( $3mg/l$ )  
 (b) Removal effects of  $UV_{254}$  vs. input amount of ozone ( $mg/l$ )  
 (△ : Raw water, ○ : input amount of ozone ( $1mg/l$ ), ● : input amount of ozone ( $3mg/l$ )

3ppm이고 접촉시간이 7분이상인 경우에 해당한다.

그림 5(a)는 VOC의 분해속도를 나타낸 그림이며 방정식(8)과 같이 이론적으로 1차방정식으로 나타나지만 그림5(b)에서 보듯이 실험측정결과는 이론적인 가정과 일치하는 1차 반응식이다. (참고적으로 반응속도상수(K)는 디클로로에테르인 경우에 0.6374, 트리클로로에테르인 경우에 0.2354 그리고 테트라클로로에테르인 경우에 0.0355로 각각 나타났다.)

끝으로 3단오존접촉조에서 제거효과를 사계절의 변화에 따라 오존처리효과를 그림 6에 나타냈다. 그림 6(a)는 유입원수의 조건에 따른 오존주입농도 1ppm와 3ppm에서 과망간산칼륨 소비량의 제거효과를 나타내고 있다. 그림에서 보듯이 3단오존접촉조 내 오존주입농도가 3ppm인 경우가 1ppm인 경우에 15%정도 제거효율이 높게 나타나고 있다. 특히 원수의 농도와 비교하여 50%이상 제거되고 있으며 이 같은 결과는 그림6(b)에서도 같은 결과를 얻



었다. 유입원수내 UV254는 갈수기인 10~11월과 2~3월에 높게 나타나고 있으며 오존주입에 의한 처리효과는 50%이상 나타나며 주입오존농도가 1ppm인 경우가 3ppm인 경우를 비교하여도 5%이상 차이가 나타나고 있다.

## V. 결 론

오존의 이용은 수중의 수산화기에 의한 라디칼 반응에 의해 유기물 분해속도가 증가할 수 있으며 이와같은 현상들은 수중의 자기분해 속도를 위한 반응속도정수에 따라 처리효과가 달라진다. 특히 다단오존접촉조내에서 오존접촉시간과 오존주입농도에 따라 유기물의 제거효율이 다르게 나타나며 VOC인 경우에도 디클로로에테르가 테트라클로로에테르보다 처리효과가 화학성분에 따라 다르게 나타나며 트리클로로에탄은 3단오존접촉조에서 80%까지의 제거효율을 얻어졌다. 결론적으로 오존 처리 하고자 하는 화학물질의 구조상의 차이에 따라 오존접촉조의접촉시간과 오존주입농도가 달라졌으나 본 연구결과는 3단오존접촉조에 3ppm의 오존주입농도에서 전반적으로 안정적인 처리가 이루어 질 수 있음이 나타났다.

## 감 사

본 실험을 위해 노력을 아끼준 정기철, 홍재진 학생들과 학술진흥재단 (1998-020-E00039)의 지원에 감사드린다.

## 참 고 문 헌

1. J. American Medical Society, 282, 1106, 1999.
2. Chemical & Engineering News, March 29, 1999.
3. Raphael J. Witorsch, "Reproductive Toxicology", Raven Press, New York, USA, 1997.
4. Park, Y., Jung, M., Moon, K., Park, C., Report for the Pilot Plant Experiment, 1995.
5. Kang, J., Lee, K., Lee, S., Park, H., J. of Kor. Soc. of Enviro. Eng., 21, 897, 1999.
6. Yoon, J., Rhim, J., Lim, Y., park, T., Kim, D., J. of Kor. Soc. of Enviro. Eng., 21, 711, 1999.
7. Byun, J., Park, S., Cho, K., J. Kor. Solid Wastes Eng. Soc., 16, 247, 1999.
8. Razumovskii, J.: "Ozone and Its reactions with Organic compounds", Elsevier, London, 1981.