

오존산화분해를 위한 오존접촉조의 기본설계 연구

박 영 규 · 이 등 훈

대전대학교 환경연구소, 서울시립대학교 환경공학과

Basic Design Work of Ozone-Contactor for Advanced Oxidation Treatment

Dept. of Chemical Engineering, Daejin Univ., 11-1 Sundan-Ri Pochun-Eup 487-711 Korea
Dept. of Environmental Engineering, Univ. of Seoul,

Abstract

The water treatment by ozone was performed to remove VOC and organic substances in the multistage ozone contactor. This paper is secondary paper about the theme of ozone treatment since the first paper (Kor. Sanitary J., 15, 1(2000)) publicized, it was compared experimental results with theoretical those which were derived from the mathematical model associated with chemical reactions and mass transfer. Basic designing factors were determined as an optimal conditions for the removal rate of VOCs as follows: ozone input concentration in the contactor was 2mg/L, ozone contact time was 7 min and number of contactor was three-layered.

Key words : VOCs, Basic Design, Multilayered Ozone Contactor, Ozone Treatment

I. 서 론

최근에 오존을 이용하는 기술이 환경분야에 점점 확대되고 있는 추세이다. '96년들어 정수처리시 염소의 투입은 THM과 같은 발암물질발생이 문제가 되고 지금은 국민건강과 위생이 초미의 관심이 되다보니 염소에 의한 정수처리보다는 오존을 이용한 고도처리기술이 점점 확대되고 있다. 최근에는 수입에 의존하던 오존발생장치가 국산화되면서 오존을 이용한 용수 및 폐수 그리고 폐기물처리에 이르기까지 점차 보편화되고 있다.

용수의 오존처리기술은 살균 및 소독뿐만 아니

라 폐지의 탈묵공정에서도 유화(乳化)된 펄프를 오존을 이용하여 폐지내 잉크를 제거하는 기술에도 응용하고 있다. 그러므로 이러한 다양한 분야의 오존처리를 위해서 물리적·화학적 특성 및 분해 메카니즘 등의 이해가 중요하다. 흔히 오존처리는 전, 중간 그리고 후처리의 3단계로 나누어 오존을 사용하고 있는 데 사용목적에 따라 용도가 다르다. 예를들면, 전처리의 경우는 용존무기물의 제거, 색도, 탁도, 부유물 약취를 제거하는데 사용하고 멸균이나 자연유기물(NOM: Natural Organic Matter)을 분해하고 응집-침전을 증진시키는 데 사용한다. 중간처리단계에서의 오존의 이용은 유해유기물을

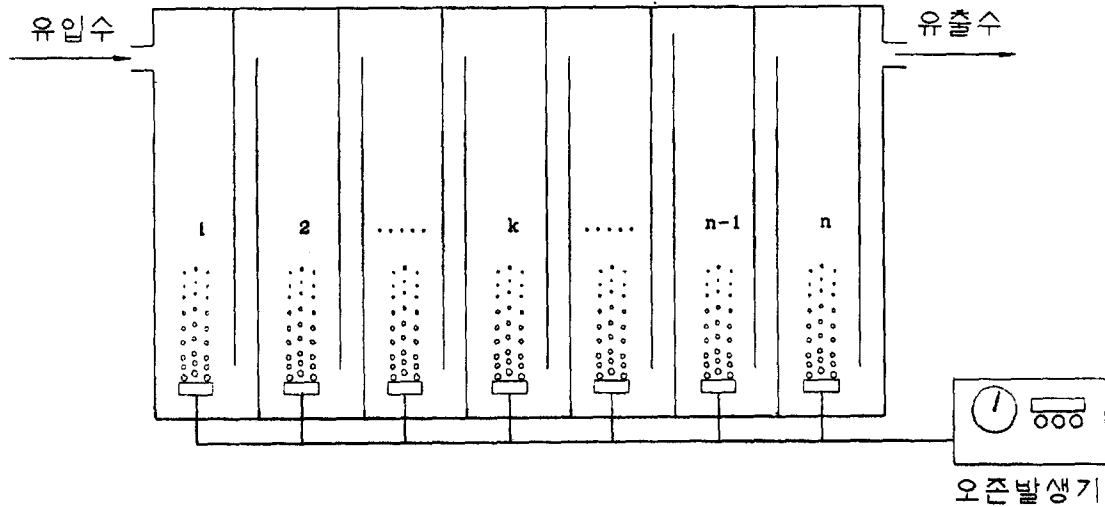


Fig. 1. Schematic diagram for theoretical modelling in the n-multilayered ozone contactor

제거하고 생분해도를 증진시키면서 잔류 미생물의 처리를 마무리하는데 사용한다. 마지막으로 후처리 단계의 오존처리는 전-중간단계의 처리효율을 증진시키기 위해 사용한다.

중간단계의 오존처리는 용존화학물질의 종류에 따라 처리효과가 다르게 나타날 수 있다. 예를들면, 방향족 화합물이나 고분자성 물질인 경우에는 화학물질의 성상변화와 관계되어 생분해성 물질로 변환이 가능할 수 있으며¹⁾, 비교적 분자량이 적은 화학물질에서는 오존처리 후 활성탄 등에 흡착성이 증가될 수도 있는 반면에 극성인 화학물질은 오존산화가 쉽게 일어나는 현상은 있지만 반대로 흡착성이 떨어지는 결과를 초래하기도 한다²⁾. 또한 수중에 탄산이나 브롬이 함유된 물질이 존재하게 되면 오존의 처리를 억제할 수도 있고 부산물인 브롬화합물을 생성하여 인체에 유해한 경우도 있다³⁾. 이와 같이 오존처리는 처리용도 및 처리물질에 따라 오존처리방법에 차이가 있을 수 있다.

본 연구는 오존을 산화제로 사용하는 경우, 효율적인 오존의 분해 및 hydroxyl radical의 생성을 통한 오존접촉조에서 유기물질제거효율을 물질전달식과 실험을 통해 처리효율을 규명하는데 목적을 두고 있다. 따라서 본 연구의 초점은 오존처리에 적합한 다단오존접촉조에서 기본설계변수들을 결정하는 데 주안점을 두고 있으며 실험에서 얻어

진 처리결과와 비교 분석하였다.

II. 이 론

1. n개의 오존반응 접촉조에서의 이론적 모델

오존 접촉조내의 반응은 그림 1과 같은 다단 접촉조에서 발생하여 접촉조내로 유입되는 유속과 확산을 통해 수중에 존재하는 유·무기물과 오존의 반응에 의해 물질이동이 일어난다. 이 경우에 다단 접촉조에서 일반적인 물질수지식은 다음과 같다.

$$\frac{dc_k}{dt} = D_{ek} \frac{d^2c_k}{dz^2} - u_k \frac{dc_k}{dz} + r_k \quad (1)$$

방정식(1)에서 D_e 는 유기물 중(Species)의 확산계수이고 u 는 오존접촉조내 상단에서 하단으로 흐르는 수량의 유속을 나타낸다. (1)식의 물리적인 변수를 무차원항을 도입한 무차원식으로 나타내면 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dC_k}{d\tau} = \frac{1}{Pe_k} \frac{d^2C_k}{dZ^2} - \frac{dC_k}{dZ} - Da_k C_k \quad (2)$$

방정식(2)의 경계조건은

$$Z=0\text{에서 } -\frac{1}{Pe_k} \frac{dC_k}{dZ} + C_k = 1 \quad (3)$$

$$Z=1\text{에서 } \frac{dC_k}{dZ} = 0 \quad (4)$$

식(2)에서의 무차원 변수는

$$C = \frac{c}{c_o}, \tau = \frac{u_k t}{L}, Z = \frac{z}{L},$$

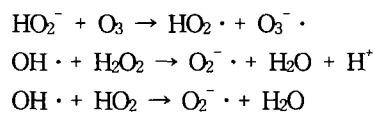
$$Pe_k = \frac{u_k L}{D_{ek}}, Da_k = \frac{K_k L}{u_k}$$

무차원항 중의 Pe 는 Peclet Number를 의미하며 Da 는 Damkohler Number를 의미한다. (1)식과 관련하여 n 개의 오존접촉단에서 총접촉시간 t 는 n 개의 접촉단으로 분할하여 나타내면 다음과 같다.

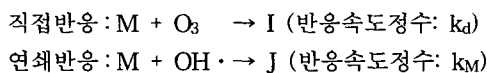
$$0 < t_1 < t_2 < \dots < t_k < t_{k+1} < \dots < t_{n-1} < t_n$$

(2)식과 경계조건 (3)-(4)에 대한 수학적인 해는 식(2)의 편미분 방정식을 직접 연산자이론(Operator Theory⁴⁾)을 이용하여 계산하였으며 계산 해는 부록에 나타내었다.

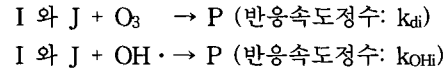
(1)식에서 반응속도정수는 기존의 연구논문⁵⁾을 참고자료로 사용하여 아래의 반응식을 이용해 계산하였다. 수중의 오존과의 반응은 라디칼의 개시 반응을 구성하는 라디칼 이온화반응에 의해 아래와 같이 분해가 이루어진다.



Hydroxyl radical의 농도는 아래의 복잡한 반응 메카니즘을 이용하여 오존과 유기물 그리고 중간생성물의 농도에 의해 표현될 수 있고 오존은 직접반응과 라디칼반응으로 구성되는 다중반응으로 나타낼 수 있다.



여기서 I 와 J 는 중간생성물이고 비슷한 반응에 의해 다음과 같이 표현된다.



그러므로 위에 열거된 반응식들을 이용한 유기물들의 산화 반응은 아래와 같다.

$$-r_M = -\frac{dc_M}{dt} = k_d c_M c_{O_3} + k_M c_M c_{OH \cdot} \quad (5)$$

III. 실험재료 및 방법

1. 실험장치 및 운전조건

본 연구에 사용된 실험장치의 구성을 그림2에 나타내었는데 오존접촉조는 용적이 5ℓ가 되도록 폭이 30cm이고 높이가 150cm인 아크릴로 제작하였다. 접촉조 상단에는 유입수 주입구와 가스배출구를 설치하고 하부에는 시료 채취구를 설치하였으며 오존발생기에서 발생하는 오존은 반응조 바닥 중앙에 위치하는 산기관을 통하여 주입하였다. 실험장치는 3단의 단위공정의 조합으로 이루어졌으며 각 단에서 실험결과를 분석하였다. 실험장치의 개략적인 오존접촉형태는 일단과 다단접촉으로 나누어서 실험하였다.

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

2. 실험방법 및 실험분석

오존발생기는 최대오존발생용량 20g/hr을 가진 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 photometer가 장착된 PCI제품의 오존측정기를 이용하여 분석하였다.

수중의 오존농도는 습식법을 이용하여 KI용액을 오존과 접촉한 후, $Na_2S_2O_3$ 로 적정하는 인디고 색도법으로서 적정시약은 HACK사의 제품을 사용하

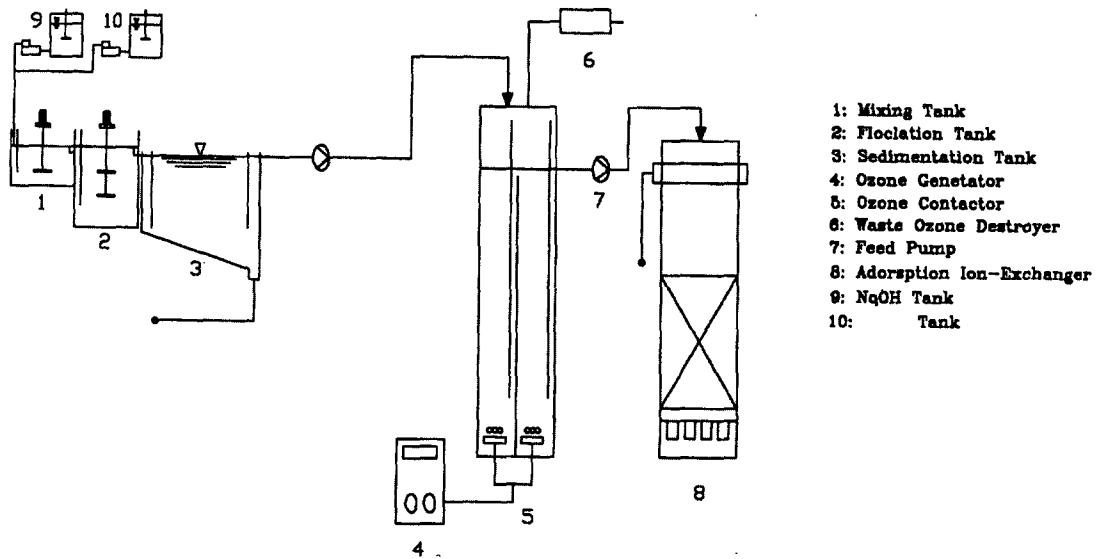


Fig. 2. Representative picture for the pilot plant experiment

였다. 색상은 파란색으로 탈색하여 600nm에서 UV 흡광도기기를 이용하여 측정하였다. TOC측정은 Shimadzu사의 제품(TOC5000A)이 사용하여 측정하였고 VOCs의 분석은 GC분석기인 Shimadzu (GC-14B)를 이용하였으며 ECD Detector를 부착하여 100ppb의 표준용액을 이용하여 정량 측정하였다.

3. 이론적 모델식에서 물리적변수의 결정

반응속도 정수는 시간에 따른 함수로 결정하였고 주로 VOCs을 위주로 실험에 의해 측정하였다. 무차원 방정식(2)의 무차원 항인 Peclet의 수와 Dankor의 수를 계산하기 위해서 오존점촉조내의 확산계수와 유속을 계산하거나 실험적으로 측정하였다. 오존점촉조의 유량은 10 l/min을 기준으로 점촉면적으로 나누어 계산한 결과 0.1cm/s로 나타났고 확산계수는 문헌에 나타난 데이터를 기준으로 하였다. 이 결과 본 모델식을 위해 얻어진 데이터는 표1에 나타냈으며 이를 바탕으로 이론적인 계산 값을 계산하기 위한 데이터로 활용하였다.

VOC의 확산계수는 아래의 Wilke-Chang식⁶⁾을 이용하여 계산하였다.

Table 1.

Voc명	확산계수	반응속도 상수(l/min)	Pe	Da
테트라클로로 에테르	8.530×10^{-4}	0.0355	17.584	0.887
트리클로로	9.5133×10^{-4}	0.2354	15.767	5.885
시스-1,2-디클로로에테르	10.846×10^{-4}	0.6374	13.830	12.601

$$D_{AB} = D_e = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{\frac{1}{2}} T}{\eta_B V_A^{0.6}}$$

여기서 ϕ 는 물의 상호인력인자로서 2.6이며 η_B 는 20℃에서 물의 점도, M_B 는 물의 분자량 그리고 T는 측정절대온도를 나타낸다. V_A 는 끓는점에서의 VOC의 몰랄부피이며 아래의 관계를 갖는다.

$$V_A = 0.285 V_c^{1.048}$$

여기서 V_c 는 임계점에서의 몰랄부피이며 유기물의 화학구조에 나타난 구조식에 의해 계산이 가능하며 계산식은 아래와 같다.

$$V_c = 33.04 + \left(\sum_{i=0} M_i \times \Delta V_i \right)^{1.029}$$

ΔV_i 는 Veter가 만든 표⁷⁾를 이용하여 계산하였다.

4. 원수의 수질특성

정수장내 원수의 수질은 시기에 따라 변동이 심하고 수질분석결과 TOC는 3.77~9.8 mg/ℓ, UV는 0.1~0.136 1/cm, 탁도는 2~10.8NTU의 측정결과를 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 2~2.3NTU이었다⁸⁾. 원수내 VOCs는 모델시료를 선정하고 조제한 후 10ppb이하가 되도록 한 후에 오존접촉조에 투입하여 측정하였다.

IV. 결과 및 토의

1. 오존접촉공정에서 배출오존농도

분자량 48의 오존은 외견상 무색의 기체이나 자극성인 냄새를 가지며 수중의 오존은 용해도가 높기 때문에 잔류오존은 매우 불안정하여 산소와 물

로 전환되는 반감기가 20분내외로 비교적 단시간에 이루어진다⁹⁾. 순수오존이 물 속에서 반응하지 않고 용해될 때, 용존오존의 농도는 압력과 함께 비례적으로 증가하므로 Henry의 법칙을 잘 따르며 Peng-Robinson식¹⁰⁾을 통해 계산된 용존 오존의 농도는 산소에 비해 훨씬 높으며 실제의 계산결과 는 그림 3과 같다. 이는 용존기체의 포화농도는 1기압, 0℃에서 오존의 용해도가 1일 경우 산소는 0.05, 질소는 0.02 그리고 이산화탄소는 2.4로 비교될 수 있다.

오존반응 메카니즘의 첫단계는 기-액접촉의 느린반응에 의한 오존과 유기물사이의 직접적인 반응이 있을 수 있고, 오존의 산화반응은 초기 단계에서 유기물을 산화시키도록 형성된 중간생성물들과의 반응에 의해서 소모된다. 그러나 수중에서 자기분해반응을 하기 때문에 온도가 상승하거나 pH가 높아질수록 수산화기에 의한 라디칼반응에 의해 지배를 받으며 유기물들은 라디칼반응에 의해 급속히 분해되며 가수분해에 의해 HO₂가 생성되고 이는 개시제 역할을 하면서 연쇄반응에 의해 분해된다. 소량의 VOC가 존재하는 화학폐수인 경우에 3단 오존접촉후 측정된 수중의 오존농도는 주입오존농도에 따라 그림4와 같이 나타날 수 있

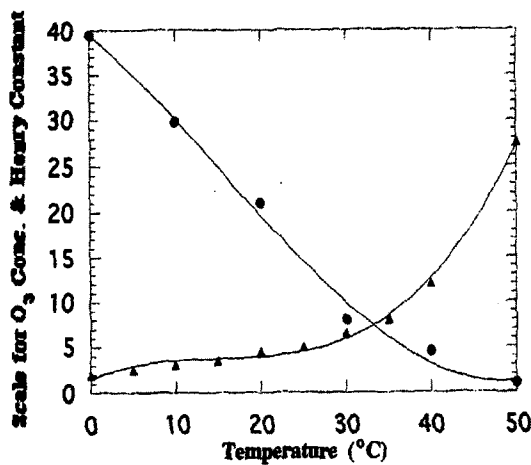


Fig. 3. Ozone solubilities in the variation of temperatures
(● : Ozone solubilities(unit : ppm),
▲ : Henry's constant)

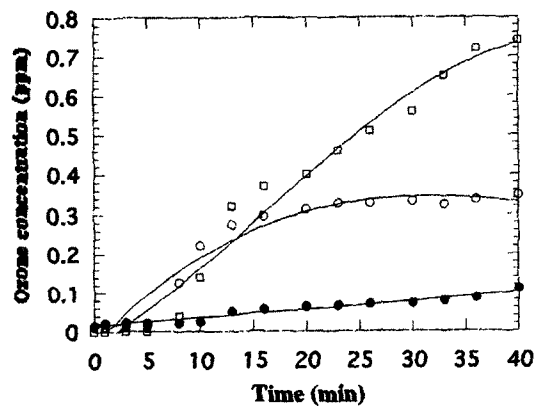


Fig. 4. Exhausted and residual ozone concentrations in the pilot plant
(● : input ozone concentration of 3ppm,
○ : input ozone concentration of 7ppm
□ : Exhausted ozone concentration in case of input ozone concentration of 7ppm)

다. 주입오존량에 따라 수중의 오존용해도는 비례적으로 증가하고 있으며 오존 주입후 15분에서 용존오존의 농도가 급격히 증가하기 시작하여 30분 이상 경과하였을 때 수중의 오존농도는 포화되어 더 이상의 농도증가를 보이지 않고 있다. 오존 3ppm이 주입되었을 때 0.11ppm의 용존오존이 존재하였으며 7ppm이 주입되었을 때에는 0.3ppm을 초과한다. 이상의 사실에서 주입오존농도를 기준으로 잔류오존농도는 약 4%미만이 오존반응후 수중에 잔류한다는 사실이 밝혀졌다.

그림 2의 pilot plant 실험장치로부터 배출되는 폐오존은 활성탄흡착에 의해 제거되며 배출되는 폐오존의 농도는 UV가 내재된 오존측정기를 이용하였으며 측정결과는 그림 4와 같다. 용출되는 폐오존가스의 농도는 초기에는 용출되는 속도가 느리다가 시간에 따라 급격히 증가되어 주입오존량이 7ppm인 경우에 용출되는 폐오존의 가스농도는 0.8ppm으로서 12%정도의 오존이 기상으로 배출되었다.

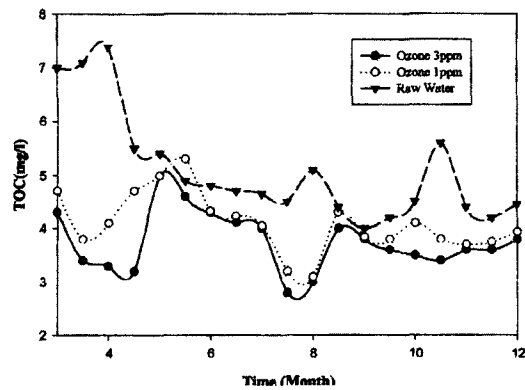
2. 오존 주입농도에 따른 유기물제거 효과

자연계에서 일어나는 용존 유기물매질 생분해 유기물매질의 분율은 계절과 지역마다 다를 수 있으므로 대개 10-60%의 분율을 가지고 있으며 하천수를 기준으로 할 때 유기물매질의 25-30%정도 함유되는 것으로 문헌상 보이고 있다. 이 같은 경우를 비교해 볼 때 비오존처리수의 경우, 문헌¹¹⁾상의 일반적인 경우에 해당되나 고농도 오존을 가지고 처리하는 경우, 유기물분해가 훨씬 증가하는 것으로 그림 5(a)에서 알 수 있다.

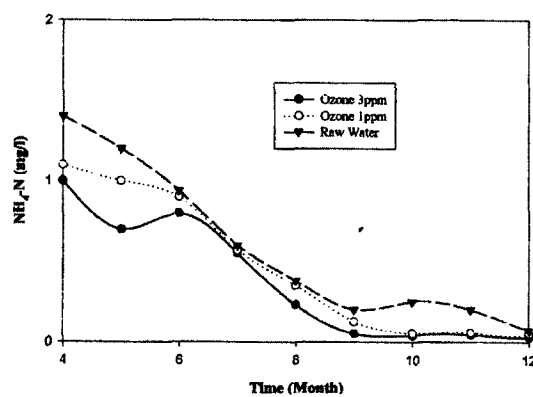
오존의 농도가 3ppm에서 TOC제거효율은 25% 이상이고 암모니아성 질소의 경우는 오존의 주입농도가 3ppm인 경우에 1ppm의 경우보다 처리효율이 증가되었다. 동절기에는 오존산화반응이 낮아질 수 있으나 TOC제거율 역시 1ppm과 3ppm을 비교하였을 때 그림 5(b)에서 나타나듯이 처리효율은 하절기와 비교해서 별 차이가 없었다.

그림 6의 TOC분석결과를 이용하여 결정해 본 결과 2단 오존접촉시간에서 제거효율이 가장 좋았

으며 이상의 결과를 토대로 오존 접촉시간은 계절적인 영향을 감안하더라도 5분 경과 후부터 27% 이상의 제거효율을 보이고 있으며 8분 정도에서 안정적인 제거율을 나타내고 있으므로 이와같은 실험결과를 토대로 3단 오존접촉조의 접촉시간은 5-8분으로 정하였다. 여기서 온도의 영향은 오존산화반응에 영향을 줄 수 있으나 유기물농도가 적은 오존접촉조에서의 산화반응은 그림 6에서 보듯이 온도의 영향이 거의 미치지 않는 것으로 나타나고 있다. 10°C이하의 동절기에는 접촉시간이 긴 경우에도 오존접촉으로 인한 산화반응에 심각한 영향을 미치지 못하는 것으로 나타나고 있다.



(a) Removal rate of organic substance



(b) Removal rate of NH₄-N

Fig. 5. Removal rate of organic and inorganic substances in the pilot plant

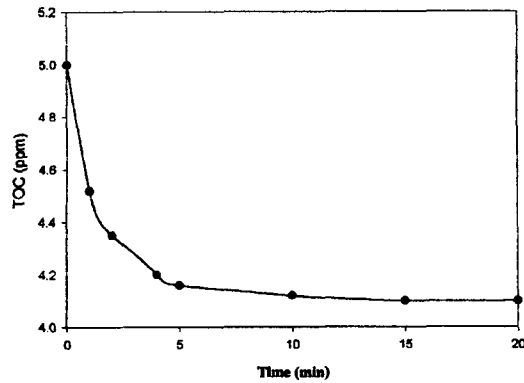
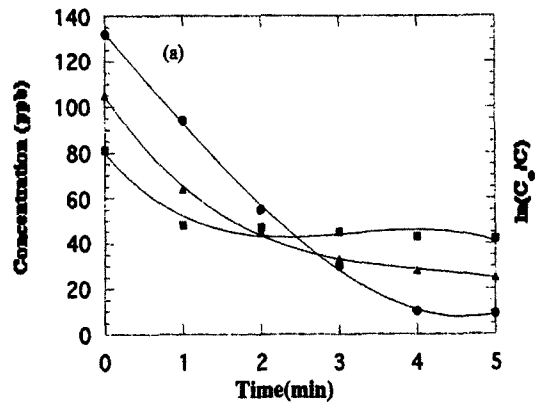


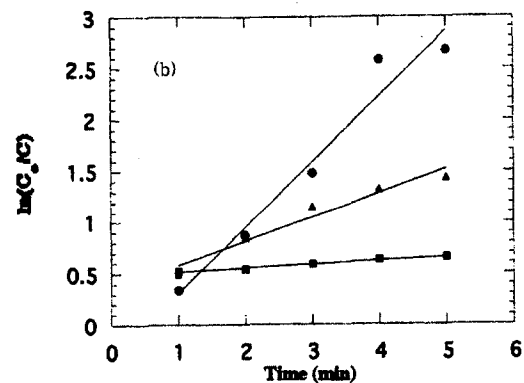
Fig. 6. Removal rate of TOC in the ozone concentration of 3ppm as the ozone contact time increases.

그림 7은 이전의 논문에서 언급하였듯이 VOCs의 오존주입농도에 따라 제거되는 결과를 나타내었다. 3단 오존접촉조에서 적정 오존농도를 유속 4~12 l/min으로 연속식 반응기에서 오존 주입농도를 환산 후 실험 분석하여 본 결과, 그림 6은 오존의 주입농도가 3mg/l인 경우에 TOC제거율은 25%이상이고 그림 7(a)에서 보듯이 트리클로로에테르의 경우는 오존주입농도가 3ppm인 경우가 1ppm인 경우보다 처리효율이 7%증가하였고 테트라클로로에테르는 5%, 시스-1,2-디트리클로로에테르는 38%가 처리되었다. 2ppm에서부터 오존처리 효과가 크게 증가하나 3ppm부터는 증가폭이 둔화되는 것으로 보아 2ppm이상인 경우에 유기물이 안정적으로 처리되고 있음을 알 수 있었다.

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 위하여는 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 갖는다.



(a) Removal rates of organic substances as time passes (●: cis-1,2-dichloroether, ▲: trichloroether, ■: tetrachloroether)



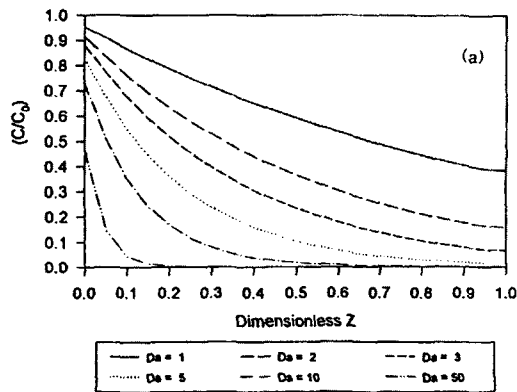
(b) Plot for estimating the reaction rate constant

Fig. 7. Removal rate of organic substances in the ozone concentration of 3ppm and ozone contact time of 5 minute

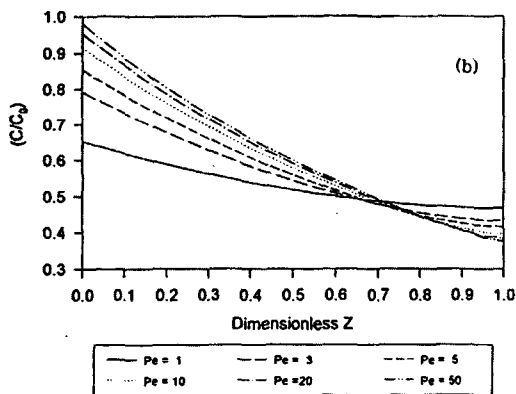
(A-4)식에서와 같이 반응속도정수를 이론적으로 1차방정식으로 나타낼 수 있지만 실험측정결과를 이용하여 계산된 반응속도식은 그림 7(b)에서 보듯이 1차반응식으로 나타낼 수 있으며 그들의 반응속도상수는 디클로로에테르인 경우에 0.6374, 트리클로로에테르인 경우에 0.2354 그리고 테트라클로로에테르인 경우에 0.0355로 각각 나타났다.

3. 다단 오존접촉조에서 유기물제거 효과

무차원 항으로 나타낸 방정식(2)에서 볼 수 있듯이 오존 접촉조내의 유기물 제거율은 오존 접촉조의 확산과 유속의 영향 그리고 오존 주입량에 따른 반응속도 정수의 변화를 추이하는 것이 중요하다. 이상의 환경인자들은 $Pe(uL/De)$ 와 $Da(KL/u)$ 과 같은 무차원항들에 의한 전산모사결과를 이용해 비교분석 될 수 있으며 얻어진 결과들은 그림



(a) Removal rate by variation of convective velocity at Peclet number of 20



(b) Removal rate by variation of reaction rate at Damkohler number of 0.887

Fig. 8. Removal rate of organic substances in the variation of mass transport variables

8에 나타내었다. 그림 8(a)에서 보듯이 1단 오존접촉조에서 오존반응속도에 따른 처리효율의 분석결과 반응속도가 빨라질수록 오존접촉조 상단에서 하단으로 내려 갈수록 유기물 제거율이 높아져 접촉조 유출시에 유기물은 거의 제거가 됨을 알 수 있다. Pe 가 20인 경우에 Da 값이 1~50사이로 변할 때 1단 오존접촉조에서 유기물 제거효율이 크게 차이가 남을 알 수 있었다. Da 수가 10이상인 경우에는 유기물분해정도가 급격히 떨어지고 있음을 알 수 있었다. 표 1에서 보듯이 VOCs의 Da 수는 50이상으로 시스-1,2-디클로로에테르인 경우에 높은 Da 수를 나타내고 있고 급격한 VOC분해가 이루어짐을 알 수 있다.

오존접촉조내에서 유속이 빠른 경우에는 확산에 의한 영향은 무시할 수 있고 접촉조 상단의 경계면에서 유기물농도는 초기 주입농도와 일치하고 접촉조를 통과하면서 오존에 의한 유기물 제거율은 증가된다. 그러나 유속이 느린 경우에는 오존접촉조 입구에 확산에 의한 차이로 인해 접촉조 상단입구의 경계면에서 농도차이가 나며, 접촉조내의 유기물제거효율이 적게 나타남을 보여주고 있다. 그림8(b)에서 보듯이 Pe 의 수가 20을 초과하는 경우에는 오존접촉조내의 유속에 따른 오존의 제거율은 크게 향상되지 않음을 알 수가 있다.

테트라클로로에테르의 경우에 Pe 수는 17.5이고 Da 가 0.887인 경우에 테트라클로로에테르의 처리효율은 이론적으로 64%의 처리효과를 나타냈고 실제의 오존접촉조의 출구에서의 측정해 본 결과 70%의 처리효율을 얻었다.

4. 다단오존접촉조에서의 기본설계

최적오존접촉시간은 오존접촉조내의 TOCs분석을 통해 분석해 본 결과 3단 오존접촉조에서 최적 오존접촉시간은 유기물질의 종류에 따라 다르게 나타나고 있으나 대개의 경우 5분 경과후 TOC는 처리효율이 급격히 떨어지는 결과가 얻어졌으며 그림 6은 나타나지 않았지만 8분후에 안정적인 처리효율을 얻었다. 10℃이하로 떨어지는 동절기에는 오존의 산화반응이 느리게 진행될 수 있으며 9분에 안정적인 처리효과를 얻었다. 오존접촉단수는

Table 3.

설 계 인 자	설계제원	설 계 인 자	설계제원	
오존주입농도	2mg/l	오 존 접촉시간	1단접촉조	3분
			2단접촉조	2분
			3단접촉조	2분
오존접촉단수	3단	오존접촉방식	향류식	

오존농도가 3ppm이고 접촉시간이 8분인 경우에 VOC중 트리클로로에테르인 경우에 유기물 제거율은 1단 오존접촉조에서 40%정도 나타났고 3단 오존접촉조에서는 64%처리되는 것으로 이론적으로 계산되었다. 디클로로에테르인 경우 Pilot plant 실험결과 3단 오존접촉조 출구에서 90%이상 제거효율이 얻어졌고 이론치와 비교시 일치하고 있으며 대상물질의 제거율이 안정적인 범위에 들어오려면 3단 오존접촉에서 충분한 조건임이 밝혀졌다.

이상의 결과를 토대로 다단오존접촉조에서 최적의 기본설계조건은 표2에 나타났다.

V. 결 론

오존의 이용은 수중의 수산화기에 의한 라디칼 반응에 의해 유기물 분해속도가 증가할 수 있으며 이와같은 현상들은 수중의 자기분해 속도를 위한 반응속도정수와 확산계수와 오존의 용해도계산을 통해 이론적인 계산이 가능하다. 실험에서 얻어진 트리클로로에탄은 3단오존접촉조에서 90%까지의 제거효율을 얻었으며 이론적인 계산치와 5%의 오차를 나타냈다. 오존접촉조내에서 유속의 효과보다는 반응속도에 따라 유기물제거효율이 결정되며 이를 통한 기본설계인자들이 결정되었다.

감 사

본 논문은 1998년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-1998-020-E00039)과 2000년도 대전대학교 학술연구비지원에 의한 것임.

사 용 기 호

c : Ozone concentration [g/m³]

- C : Dimensionless ozone concentration of Eq.(2)
- Pe : Dimensionless Damkohler number of Eq.(2)
- De : Diffusion coefficient of organic substances [m²/s]
- $D(T)$: Domain of Hilbert space
- k_d : Reaction kinetic constant of direct reaction [1/min]
- k_M : Reaction kinetic constant of chain reaction [1/min]
- K : Reaction kinetic constant of Eq.(2)
- H : Hilbert space
- L : Length of ozone contactor
- Pe : Dimensionless Peclet number of Eq.(2)
- t : Time [hr]
- T : Operation of Eq.(A-1)
- T : Operator
- u : Fluid velocity in the ozone contactor [m/s]
- v : Eigenvector of Hilbert space
- w : Another eigenvector of Hilbert space for the definition of T
- w_{mn} : Variable for the characteristic equation
- z : axial coordinate [m]
- Z : Dimensionless axial coordinate
- 그리스 문자
- λ : Eigenvalue
- τ : Dimensionless time
- 상첨자
- T : Trans matrix
- 하첨자
- k : Number of stage in the ozone contactor
- M : Organic substance for explanation of ozone concentration

참 고 문 헌

1. Xiong, F., Croue, J. and Legube, B.: *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1059 (1992).
2. Joost, R., Reddy, S., Ripley, L.: *Proceedings of the 12th Ozone World Congress, Lille, France, 15-18 May, Vol.1, pp 691-703 (1995).*

3. Gracia, R., Aragues, J., Ovelleiro, J.: *Ozone Sci. Engng.* 18, 195 (1996).
4. Ramkrishna, C., Amundson, N.: "Linear Operator Theory for Chemical Engineer", McGraw Hill, New York (1985).
5. Park, Y.: *Kor J. Sanitation*, 15 (2000).
6. Bird, N.: "Transport Phenomena", McGraw Hill, New York (1967).
7. Robert H. Perry, Green, D: "Perry's Chemical Engineers' Handbook", 5th Ed., McGraw Hill, 3-285 (1984).
8. Park, Y., Jung, M., Moon, K., Park, C.: Report for the Pilot Plant Experiment(1995).
9. Razumovskii, J.: "Ozone and Its reactions with Organic compounds", Elsevier(1981).
10. Van Ness, *Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th Ed., McGraw Hill, 508(1997).
11. 박영규, "고도정수처리 Pilot plant 실험", 울산 시보고서 (1996).

Appendix

n개의 다단접촉조중 k단의 functional space, $L_2(Z, t_{k-1}, t_k)$, 에서의 inner product는 다음과 같고

$$\|v\|_k = \int_0^1 v_k^2(Z) dZ < \infty \text{ 해당하는 시간은 } t_{k-1} < t < t_k \quad k=1, 2, 3, \dots, n$$

여기서 $t_0=0$ 그리고 $t_n=t$ 이고 Hilbert space H_k 에 서는 다음과 같이 정의 할 수 있다.

$$H_k \equiv [L_2 (0, Z, t_{k-1}, t_k)], \quad k = 1, 2, 3, \dots, n$$

그리고 k번째 단수에서의 inner product의 해는

$$\langle v_1, v_2 \rangle_k \equiv \int_0^1 v_{1k} v_{2k} dZ, \quad k = 1, 2, \dots, n$$

위 방정식에서 $v_k = \{v_{ij}\}; j=1,2$ 의 각 단 Hilbert space의 vector이고 수학적 모델을 풀기 위해서는 전체의 합으로 표시된 Hilbert space, H, 에서 정의 될 필요가 있으며 그것은 다음과 같이 표시된다.

$$H \equiv \oplus \sum_{k=1}^n H_k$$

만일 입의의 Vector $v \in H$ 로서 정의되면

$$v_i^T = [v_{1i}, v_{2i}, \dots, v_{ki}, \dots, v_{ni}]$$

미분연산자(differential operator)와 관련된 $T = \{T, D(T)\}$ 이고 T는 아래와 같이 정의된다.

$0 < Z < 1$ 에서

$$T = -\frac{1}{e^{-PeZ}} \frac{d}{dZ} (e^{-PeZ} \frac{d}{dZ}) + K \quad (A-1)$$

여기서 $D(T) \in H$ 이고 Hilbert space H_k 는 아래와 같이 정의된다.

$$H_k = \left\{ v : \int_0^1 e^{-PeZ} v_k^2(Z) dZ < \infty, \right.$$

$$\left. \langle v, w \rangle = \int_0^1 e^{-PeZ} v_k(Z) w_k(Z) dZ \right\}$$

연산자(A-1)와 관련된 영역(Domain)은 아래와 같다.

$$D(T) \equiv \{v \in H; Tv_k \in H; -\frac{1}{Pe} v_k'(0) + u_k v_k(0) = 0, v_k'(1) = 0\}; k=1, 2, 3, \dots, n$$

n단의 오존접촉조에서 Hilbert space H내에서 연산자 T는 self-adjoint하고 방정식(2)은 서로 다른 eigenvalue에 의한 eigenfunction은 서로 orthogonal하도록 정의된다.

연산자 T와 관련한 고유값 (eigenvalue ; λ)은 방정식 (A-1)에 정의된 식을 이용하여 $Tw = \lambda w$ 로 표시되어 아래의 식을 이용하여 각 오존접촉단에서 유기물분해농도를 계산한다.

$$Pe_m + \left(\frac{Pe_m^2}{2w_{mn}} - \frac{1}{2} w_{mn} \right) \tan w_{mn} = 0,$$

$$w_{mn} = \sqrt{4\lambda_{nm} - Pe_m^2 - 4Pe_m Da_m}$$

이 경우에 방정식(2)의 inner product를 적용하여 self-adjoint의 고유값 문제는 다음과 같다.

$$\frac{d\langle c, v_n \rangle}{d\tau} = -\lambda_n \langle c, v_n \rangle + g(\lambda_n)$$

여기서 $g(\lambda_n) = Pe^2 f_n$ 이고 계산된 f_n 의 값은 다음과 같다.

$$f_n = \left[\frac{1}{2Pe_m} \left(1 + \left(\frac{Pe_m}{2w_{mn}} \right)^2 \right) (e^{Pe_m} - 1) + \frac{1}{2} \left(1 + \left(\frac{Pe_m}{2w_{mn}} \right)^2 \right) \frac{1}{Pe_m^2 + 4w_{mn}^2} (Pe_m e^{Pe_m} \cos 2w_{mn} + 2w_{mn} e^{Pe_m} \sin 2w_{mn} - Pe) + \left(\frac{Pe_m}{2w_{mn}} \right) \frac{1}{Pe_m^2 + 4w_{mn}^2} (Pe_m e^{Pe_m} \sin 2w_{mn} - 2w_{mn} e^{Pe_m} \cos 2w_{mn} + 2w_{mn}) \right]^{-0.5}$$

그러므로 방정식(2)의 해는

$$c_m(Z, \tau) = c_m^{s.s}(Z) + \sum_{n=0}^{\infty} v_m(Z, \lambda_{mn}) e^{-\lambda_{mn}\tau} \left[\langle c(\tau=0, v_n) \rangle - \frac{g(\lambda_n)}{\lambda_{mn}} \right] \quad (A-2)$$

$C_m^{s.s}(Z)$ 의 해는 각 단에서 정상상태 하에서 방정식(2)을 푼 해이다.

오존의 산화처리를 위해 반응속도정수는 아래와

같은 식의 유도를 통해 구체화될 수 있다.

$C_{OH\cdot}$ 는 hydroxyl radical의 농도를 나타내며, 이 농도는 정상상태에서 유기물과 오존 그리고 중간생성물의 함수로서 다음과 같이 표현된다.

$$-r_M = -\frac{dc_M}{dt} = k_d c_{O_3} c_M + k_M c_M \frac{2k_i c_{O_3} C_{OH\cdot}}{k_M c_M + \sum k_{OH\cdot} c_i} \quad (A-3)$$

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

$$-r_M = -\frac{dc_M}{dt} = c_{O_3} c_M \left[k_d + \frac{2k_i k_M C_{HO_2\cdot}}{k_T} \right] = k_M c_{O_3} c_M \quad (A-4)$$

위 식에 의한 오존의 유기물분해속도는 hydroxide 라디칼($HO_2\cdot$)에 의해 개시되는 자동촉매 연쇄반응과 관련된다.