



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원 저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



工 學 博 士 學 位 論 文

마이크로나노버블-오존산화 및 막여과 시스템을
이용한 하수처리수 재이용에 관한 연구



東 亞 大 學 校 大 學 院

環 境 工 學 科

吉 晟 載

2009學 年 度

마이크로나노버블-오존산화 및 막여과 시스템을
이용한 하수처리수 재이용에 관한 연구

指 導 教 授 成 樂 昌

이 論 文 을 工 學 博 士 學 位
請 求 論 文 으 로 提 出 함

2009年 12月

東 亞 大 學 校 大 學 院

環 境 工 學 科

吉 晨 載

吉晟載의 工學 博士學位
請求 論文을 認准함

2009年 12月

委 員 長 朴 東 源 印

副 委 員 長 成 樂 昌 印

委 員 崔 琴 簒 印

委 員 姜 東 孝 印

委 員 崔 榮 益 印

국문초록

마이크로나노버블-오존산화 및 막여과 시스템을 이용한 하수처리수 재이용에 관한 연구

A Study for Reuse of Treated Wastewater by Using a Combined System of a Micro-nano Bubbles Ozonation and Microfiltration

환경공학과 길성재
지도교수 성낙창

본 연구에서는 하수처리수 재이용을 위한 방안으로 마이크로나노버블 오존산화(micro-nano bubble ozonation : MNB-OZ) 시스템에 연계 후 정밀여과(micro-filtration : MF) 공정을 이용하여 최적운전 조건을 도출하고, 2차 침전조 처리수의 하수처리수 재이용에 대한 적합성을 평가하는데 그 목적이 있다.

본 연구에 사용된 2차침전조 처리수는 B시 소재 K하수처리장에서 살균처리 되지 않은 2차침전조 처리수를 대상으로 하였고, 실험장치는 마이크로-나노버블 발생장치와 오존발생장치로 구성된 유효용량 400 L중 200 L의 MNB-OZ 시스템을 사용하였으며, 연계처리로 정밀여과막을 사용하여 수질의 안정화를 기하였다.

MNB-OZ 시스템 90 min 연속 가동시 제거효율이 우수한 항목은 BOD_5 , SS, 색도, 탁도 및 대장균이었으며, 제거효율은 각각 67.7%, 85.5%, 89.7%, 64.2%, 100% 였다.

나머지 COD_{Mn} , COD_{Cr} , T-N 및 T-P 항목은 각각 29.4%, 27.1%, 17.4%, 15.7%로 나타났다.

MNB-OZ 시스템에 의한 처리 후 용존 오존으로 인한 막오염 저감과 정밀여과(MF) 운전 특성을 파악하기 위해 MNB-OZ 시스템 하단에 MF 시스템을 운전한 결과 MF 시스템 유입수 평균 용존 오존 농도는 오존주입량 3.43, 2.82, 1.82 g/hr에서 각각 0.9145, 0.8277, 0.7626 mg/L로 나타났으며, MF 시스템 생산수의 평균 용존 오존 농도는 0.3098, 0.2564, 0.2124 mg/L로 나타났다.

한편, 투과플럭스(Flux)의 경우 전여과(Dead-end) 방식에서 역세척 없이 운전압력 15, 20, 25 psi에서 각각 155, 130, 100 min 운전이 가능하였으며, 30 min 기준 투과플럭스는 각각 63, 77.6, 78.5 LMH로 나타났다.

MNB-OZ 시스템 유출수를 이용한 실험결과 오존주입량 1.82 g/hr, MNB-OZ 시스템 운전시간 30 min 후의 운전조건에서 운전압력 15, 20, 25 psi의 최대 운전시간은 각각 285, 205, 140 min 운전이 가능하였으며, 30 min 기준 투과플럭스는 각각 111.0, 136.2, 132.8 LMH로 나타났다. 또한 하수처리수 재이용을 위해 오존주입량 1.82 g/hr으로 하여 MNB-OZ 시스템의 운전시간 30 min 후 MF 시스템 운전조건 25 psi, 29 min 여과, MF 생산수를 이용한 1 min 역세정의 조건으로 운전한 결과, 300 min 기준 투과효율 (J/J_0)은 95.3%로 나타났으며, 수질의 경우 하수처리수 재이용 권고기준을 모두 만족하였다.

주요어 : 마이크로-나노버블 오존산화, 정밀여과막, 미세기포, 하수재이용, 오존주입량, 운전시간

目 次

I . 서 론	1
II . 이 론	3
1. 마이크로나노버블(Micro-nano bubbles) 특징	3
가. Micro-nano bubbles 생성원리	4
나. Micro-nano bubbles 상승속도	5
다. Micro-nano bubbles 자기가압 효과	6
라. Micro-nano bubbles 전위특성	7
마. Micro-nano bubbles 압축파괴	8
바. Micro-nano bubbles 국내·외 연구동향	11
2. 오존의 수처리 특성	14
가. 오존의 물에 대한 용해성	14
나. 오존의 발생원리	16
다. 오존의 처리특성	22
라. 오존발생 및 분석방법	33
3. 막여과	41
가. 막의 개요	41
나. 분리막 여과	42
다. 분리막의 특성 비교	47
4. 하수처리수 재이용	49
가. 하수처리수 재이용 배경	49
나. 하수처리수 재이용 정책 방향	51

다. 하수처리수 재이용 현황	51
라. 하수처리수 재이용 방식	53
마. 하수처리수 재이용 처리시설	53
바. 하수처리수 재이용시 문제점	58
사. 하수처리수 재이용 수질기준	59
아. 하수처리수 재이용 사례	66
III. 실험장치 및 방법	76
1. 실험시료	76
2. 실험장치 및 방법	77
가. 실험장치	77
나. 실험방법 및 분석	80
IV. 결과 및 고찰	84
1. 오존발생 성능평가	84
2. 산소전달효율	86
3. MNB-OZ 시스템의 처리특성	87
4. MF를 적용한 MNB-OZ 처리수의 처리특성	105
가. MF 여과에 따른 오존농도 변화	105
나. 운전조건별 투과성능 평가	107
다. MF 여과에 따른 수질특성	123
라. MNB-OZ-MF 공정의 연속운전 특성	131
V. 결론	134
부록	136
참고문헌	139
Abstract	148

List of Tables

Table 1. Characteristics of different bubble size	9
Table 2. Redox potential of oxidants	15
Table 3. Effect of pH on half-life of ozone in water	19
Table 4. Effect of temperature on half-life of ozone in water	19
Table 5. Analytical methods of ozone concentration	39
Table 6. Classification of MF membrane materials and properties	44
Table 7. Main factors affect on RO process	46
Table 8. Comparison of properties among RO, UF and MF membrane	48
Table 9. Reuse present status of treatment water to use type	52
Table 10. Situations of sewage effluent reuse	52
Table 11. Specific treatment type for reuse water	54
Table 12. Treatment domestic sewage effluent, reuse water to compare important options of advice standard to Korea	61
Table 13. Reuse water quality standards	62
Table 14. Recommended water reuse criteria for reclaimed water usage	63
Table 15. Water quality range of domestic sewage reuse water to U.S.A	64
Table 16. Redefinition of legal standard of reuse water quality	64

Table 17. Summary of essential water option guideline and regulation standard of water reuse area	65
Table 18. Application to secure an instream flow using the reclaimed water of large WWTP(forced circulation)	67
Table 19. Application to secure an instream flow using the reclaimed water of large WWTP and neighborhood water resources (forced circulation)	68
Table 20. Application to secure an instream flow using the reclaimed water of small WWTP (gravity flow)	69
Table 21. Application for urban streamlet (forced circulation)	69
Table 22. Application to secure a stream maintenance flow using the on-site treatment plant	70
Table 23. Monthly average concentration of treated water in second settling tank	76
Table 24. Specifications of microfilter	79
Table 25. Specifications of ozone generator	80
Table 26. Analytical methods	82
Table 27. Operating conditions of MNB-OZ-MF experiments	83
Table 28. Conditions of MNB-OZ-MF system	105

List of Figures

Fig. 1. Flotation characteristics among normal, micro and nano bubbles	3
Fig. 2. Schematic of micro-nano bubbles generator	4
Fig. 3. Rising rate by bubble sizes (distilled water at 23°C)	5
Fig. 4. Zeta potential of gas bubble	7
Fig. 5. Deposition characteristics between micro-nano bubbles and particle sizes	8
Fig. 6. Sterilization effect in micro-nano bubbles	9
Fig. 7. Direct and indirect reactions between ozone and organic matter	16
Fig. 8. Mechanism of silent discharge type ozonizer	34
Fig. 9. Membrane processes for liquid separation	43
Fig. 10. Roles of treatment, reclamation, and reuse facilities in the cycling of water through the hydrologic cycle	50
Fig. 11. Photographs of MNB-OZ system	77
Fig. 12. Schematic of MNB-OZ and MF system	78
Fig. 13. Photographs of microfilter	79
Fig. 14. Ozone concentration by input amount of ozone in MNB-OZ system	85
Fig. 15. Ozone dissolution efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	85

Fig. 16. Comparison of DO concentration on various input amount of ozone in MNB-OZ system	86
Fig. 17. pH changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	88
Fig. 18. Temperature changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	89
Fig. 19. BOD_5 changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	90
Fig. 20. BOD_5 removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	91
Fig. 21. SS concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	92
Fig. 22. SS removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	92
Fig. 23. COD_{Mn} concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	94
Fig. 24. COD_{Mn} removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	94
Fig. 25. COD_{Cr} concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	95
Fig. 26. COD_{Cr} removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	96

Fig. 27. T-N concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	97
Fig. 28. T-N removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	97
Fig. 29. T-P concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	98
Fig. 30. T-P removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	99
Fig. 31. Color changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	100
Fig. 32. Color removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	100
Fig. 33. Turbidity changes by input amount of ozone in MNB-OZ system	102
Fig. 34. Turbidity removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system	102
Fig. 35. Colon bacillus medium by input amount of ozone in MNB-OZ system	104
Fig. 36. Variations of ozone concentration at MF influent and MF permeate by ozone dosage 1.82 g O ₃ /hr	106
Fig. 37. Variations of ozone concentration at MF influent and MF permeate by ozone dosage 2.82 g O ₃ /hr	106

- Fig. 38. Variations of ozone concentration at MF influent and MF permeate by ozone dosage 3.43 g O₃/hr 107
- Fig. 39. Permeate flux as a function of membrane pressure in 2nd-step sewage secondary effluent 108
- Fig. 40. Efficiency of membrane permeability as a function of membrane pressure in 2nd-step sewage secondary effluent 108
- Fig. 41. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 1.82 g/hr 109
- Fig. 42. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 1.82 g/hr .. 110
- Fig. 43. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 1.82 g/hr 111
- Fig. 44. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 1.82 g/hr .. 111
- Fig. 45. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 1.82 g/hr 112
- Fig. 46. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 1.82 g/hr .. 113
- Fig. 47. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 2.82 g/hr 114
- Fig. 48. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 2.82 g/hr .. 115

Fig. 49. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 2.82 g/hr	116
Fig. 50. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 2.82 g/hr	116
Fig. 51. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 2.82 g/hr	117
Fig. 52. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 2.82 g/hr	118
Fig. 53. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 3.43 g/hr	119
Fig. 54. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 3.43 g/hr	120
Fig. 55. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 3.43 g/hr	121
Fig. 56. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 3.43 g/hr	121
Fig. 57. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 3.43 g/hr	122
Fig. 58. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 3.43 g/hr	123
Fig. 59. Variations of BOD_5 concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	124

Fig. 60. Variations of COD _{Mn} concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	125
Fig. 61. Variations of COD _{Cr} concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	126
Fig. 62. Variations of T-N concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	127
Fig. 63. Variations of T-P concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	128
Fig. 64. Variations of SS concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	129
Fig. 65. Variations of Color at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	130
Fig. 66. Variations of Turbidity at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system	131
Fig. 67. Comparisons of permeate flux between MNB-OZ-MF system and MF system by secondary clarifier effluent	132
Fig. 68. Comparisons of efficiency of membrane permeability between MNB-OZ -MF system and MF system by secondary clarifier effluent	133

I. 서 론

산업이 발달하고 인간의 생활수준이 향상되면서 물의 사용이 증가하여 수자원 오염과 부족이 나타나고 있다. 이러한 수자원의 오염현상은 하·폐수의 발생량이 증가함에 따라 심화되고 있다. 우리나라 하·폐수 발생량중 하수가 전체 발생량의 70%로서 대부분을 차지하고 있다. 따라서 부족한 수자원의 보충을 위하여 오염된 하수를 처리하여 일정 수질이상으로 처리된 처리수를 수세식 화장실, 용수, 청소용수, 살수용수, 세차용수 등으로 재활용하는 중수도 시스템의 정착이 제시되고 있다¹⁻⁶⁾.

일본, 미국, 독일, 네덜란드 등 여러 선진국에서는 이미 주요 하천 또는 지역단위로 각각 그의 대책위원회가 조직되어 수질 보전 문제가 오랫동안 진지하게 논의되고 있으며⁷⁾ 우리나라에서는 환경오염에 관한 관심이 점차 증대함에 따라 환경에 대한 관심이 매우 커지고 있으며 오염총량제의 시행과 상수원의 보호를 위해서 현재 하수처리장의 방류수를 소독한 후 방류하도록 하고 있다.⁸⁾ 환경부 하수도법 7조 1항, 시행령 4조 2항 및 시행규칙 3조에 의하면 공공하수처리시설의 방류수 수질기준(1일 하수처리용량 50m³ 이상)은 BOD와 SS가 각각 10 mg/L이하, 총질소(T-N)와 총인(T-P)이 각각 20 mg/L, 2 mg/L이하, 그리고 총대장균수 3,000 개/mL이하로 규정하고 있다.⁹⁾

우리나라 하수처리시설 용량은 1999년 기준으로 18,000,000 톤/일, 생활수 발생량은 15,000,000 톤/일로서 계절적인 요인을 고려해도 매우 안정적이다. 선진국 수준의 방류수 재이용 기술을 개발할 경우 처리 단계에 따라서 농업용수, 공업용수 및 상수원수 수질기준을 만족시킬 수 있는 수준의 유출수를 생산할 수 있다. 따라서 하수도 보급률 66%를 고려하면 하수처리 방류수는 약 1천만 톤/일로서 연간 36억 톤의 수자원이 될 수 있으며 이 중 약 10%의 재이용을 고려해도 연간 3억 6천만 톤의 용수 공급이 가능하므로 대체 수자원으로서 충분히 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

하·폐수 처리 방류수를 물리적, 화학적 그리고 생물학적 기술을 이용하여 처리한 후 재활용수로 이용하고자 하는 새로운 노력들이 진행되고 있으나

국내의 경우 방류수 재활용 기술과 처리수의 재이용에 대한 평가기술이 선진국에 비해 초기 단계에 있어 이 분야에 대한 적극적인 기술개발이 요구된다.¹⁰⁾

오랫동안 수자원의 재사용을 위해 많은 수질 처리 방법들이 연구되어 추가적인 오염물질의 제거를 위한 새로운 수질처리 방법이 요구되고 있다. 그 중 오존은 강력한 산화력을 가지고 있다는 것이 이미 알려져 있기 때문에 오존은 다양한 하수처리에 널리 응용되어 왔다.¹¹⁻¹³⁾ Amat 등¹¹⁾은 오존이 제지산업 폐수에 효과적인 것으로 나타났으며, Andreozzi 등¹²⁾은 병원균의 제거에 대한 연구를 수행하였다. Wang 등¹³⁾은 펄프의 표백공정 폐수내에 들어 있는 폐놀류에서 염소를 제거하는데 오존을 사용하였다.

본 연구에서 사용할 시스템은 MNB-OZ(Micro nano bubble ozone) 시스템에 MF막이 결합된 기술로 마이크로-나노기포에 강력한 산화력이 있는 오존을 발생시켜 반응한 후 MF막을 이용하여 하수처리수를 재이용하는데 그 목적이 있다.

II. 이 론

1. 마이크로나노버블(Micro-nano bubbles) 특징

초미세기포 기술은 1995년 일본에서 처음 시작되어 년 60~70% 이상의 성장을 지속해 왔으며, 전 산업에 걸쳐 응용이 확대되고 있다. Tsunami와 Ohnari¹⁴⁾는 기포지름이 몇 100 nm부터 10 μm 전후인 기포를 마이크로나노 버블이라고 정의하였으며, 마이크로나노버블을 수처리에 적용할 경우 통상적인 포기법에 비해 기포의 크기가 작아 공기의 용해효율이 높으며 대전작용, 물리적 흡착효과 등의 특징을 가진다고 보고하였다.

보통 거품은 표면으로 상승하고 마이크로 버블은 수중에서 소멸하며 나노 버블은 몇 달 동안 지속된다. 기포는 우리에게 친숙한 존재이다. 미세한 기포의 성질이 최근에 밝혀졌다. Fig. 1에서는 기포의 크기에 따른 상승효과를 보여준다.

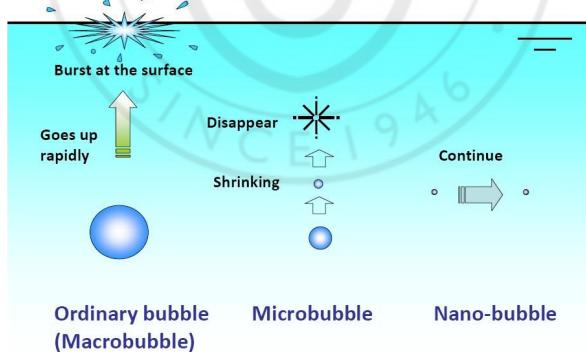


Fig. 1. Flotation characteristics among normal, micro and nano bubbles.

Fig. 1은 일반적인 기포는 물속에서 상승하여 표면에서 파열하지만 마이크로 버블은 수중에서 축소하여 결국은 소멸(완전 용해)되는 것이다. 이것은

마이크로 버블이 매우 뛰어난 기체의 용해 능력을 가지고 있다는 것을 보여 주고 있다. 최근에는 이 마이크로 버블의 특징을 이용하여 다양한 공학적인 이용이 검토되고 있다.

가. Micro-nano bubbles 생성 원리

마이크로나노버블이란 $0.1\sim10 \mu\text{m}$ 이하의 미세기포로 그 입자가 매우 미세하여 육안으로 확인이 어려운 초미세기포를 말한다.

마이크로-나노버블 발생장치의 원리를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 압력펌프의 전 단계에서 공기와 함께 흡입된 순환수는 물과 함께 혼합이 되어 마이크로-나노버블 발생장치 영역에서 유입된다. 유입된 혼합물은 좁아진 관을 통과하며 유속이 증대된다. 유속이 증가된 수류는 관벽에 설치된 관벽 돌기부와 부딪히며 강력한 난류를 형성하여 순간적으로 $0.1\sim10 \mu\text{m}$ 크기의 초미세기포를 발생시킨다.

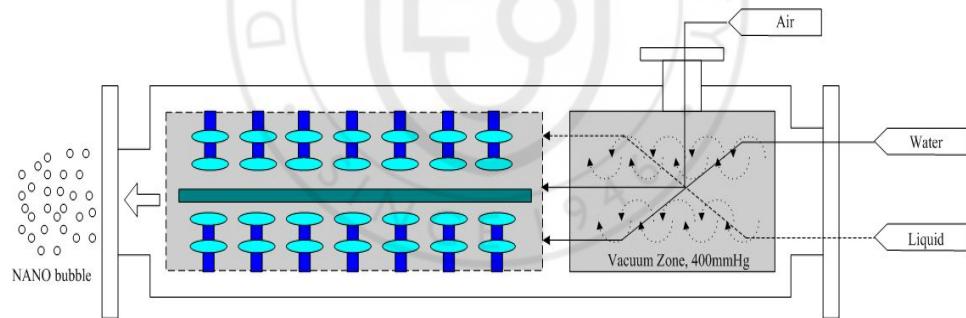


Fig. 2. Schematic of micro-nano bubbles generator.

반면에, 기존 미세기포 발생장치는 벤츄리관과 선회류관으로 구성된 압축수와 압축공기가 벤츄리관에서 혼합되어 선회류관으로 이송된 후 선회류관에서 다시 기포가 잘게 부서져 최종적으로 $50 \mu\text{m}$ 정도의 기포를 발생시키는데, 이러한 기포크기는 수처리시 낮은 산소용해율과 빠른 부상속도로 인한 짧은 체류시간으로 인해 처리효율을 저감시키고 에너지 비용을 증대시키는 결과를 낳고 있다. 반면에 마이크로-나노버블 발생장치는 공기의 강제 주입

에 의한 기포발생방법이 아닌 물의 선회유동특성에 따라 대기중의 산소가 자연적으로 유입되게 하여 발생된 미세한 기포크기를 이용하여 이러한 단점을 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

나. Micro bubbles 상승속도

일반 기포는 표면으로 상승하여 표면에서 파열하지만 마이크로 버블은 수중에서 소멸하고 나노버블은 몇 달 동안 지속된다. 일반적으로 기포의 상승 속도는 Stock's 법칙을 따르며 직경이 $50 \mu\text{m}$ 이하의 마이크로 버블은 상온인 수중에서 84 mm/min 으로 상승하는 것으로 조사되었다¹⁵⁾.

Takahashi¹⁵⁻¹⁸⁾의 연구에 보면 상온(23°C)하에서 중류수중의 기포크기에 따른 상승속도를 조사한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

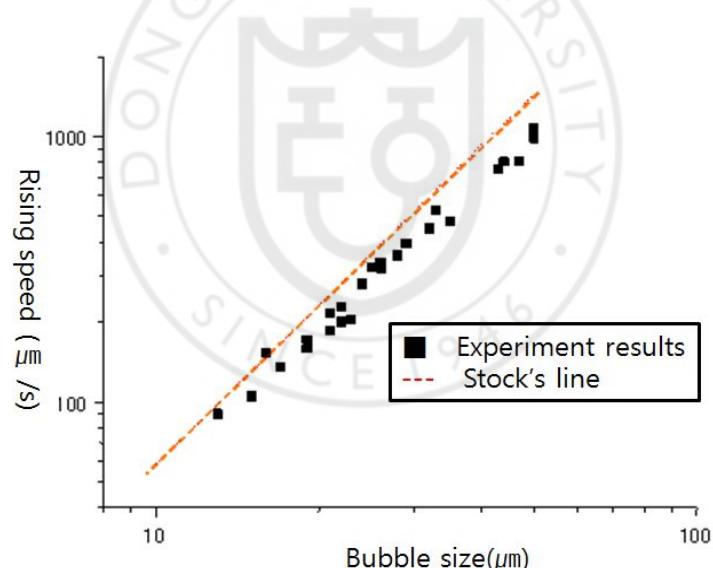


Fig. 3. Rising rate by bubble sizes (distilled water at 23°C).

Fig. 3에서 보면 기포크기에 따라 상승속도는 Stock's 법칙을 따르고 직선으로 보여주는 관계는 Stock's 법칙으로 구한 이론값이며 식(1)에 나타내었다.

$$V = \frac{g \cdot d^2}{18\mu} \quad (1)$$

여기서, V = 기체의 상승속도 (m/s)

g = 중력가속도 (m/s^2)

d = 기포 직경 (m)

μ = 수중의 동적 점성계수 (m^2/s)

다. Micro-nano bubbles 자기가압 효과

기포는 수중에 구형 기체 형태로 존재하며 기액 계면으로 둘러싸여 있고 그 계면에 표면장력의 물리적인 작용으로 인해 기포 내부에 압력이 높아져서 직경이 $10 \mu m$ 인 경우 약 0.3 기압, $1 \mu m$ 은 약 3 기압의 압력이 상승된다.

일정 온도 하에서 액체에 녹아들어가는 기체의 양은 그 기체의 부분압에 비례하여 용해하기 때문에 결국 미세기포 일수록 기체의 용해 능력이 높아 소멸 순간의 기포 내부의 압력은 이론적으로 무한대가 된다. 이렇게 직경에 따라 반비례적으로 압력이 증가하는 것을 자기가압이라 한다. 단순 비교이지만, 직경이 $10 \mu m$ 인 기포의 기체 용해 능력이 $1 \mu m$ 의 기포에 비해 약 20,000,000 배 이다.

폐쇄성 수역의 환경오염의 가장 큰 원인 중 하나는 바닥의 산소 부족에 있지만 마이크로 버블의 우수한 기체 용해 능력을 이용하여 산소 부족을 크게 향상시킬 수 있다.

라. Micro-nano bubbles 전위특성

Fig. 4는 수중에 부유하는 입자의 표면에 작용하는 전위적 특성(zeta potential)에 대한 개념도를 나타낸 것이다. Zeta potential이 크다는 것은 입자의 표면에 이온화된 물의 총(수화총)이 두껍다는 것을 의미하며, 작다는 것은 반대로 수화총이 얕다는 것을 의미한다. 따라서 입자에 기포를 부착시키기 위해서는 입자의 수화총이 얕아야 하고 기포의 크기가 작아야 하며, 기포의 양이 많아야 하는 3가지 물리적 특성이 있어야 한다. 그리고 전기화학적으로, 입자와 기포간의 이온친화력을 강화 시켜 두 입자의 충돌 효율을 증대 시켜야 한다. 기포의 크기가 작으면 zeta potential이 큰 입자에 대해서도 부착력이 뛰어나 세정의 효과가 크다. 뿐만 아니라 기포의 크기가 nano size이면 단위체적당 산소량이 증대하므로 살균의 효과가 크다. 즉 기포 크기의 미세도는 세정 또는 분리의 효과를 증대시키며, 미세한 기포 생성에 따른 용존 산소량 증가는 살균효과를 증대 시킨다.

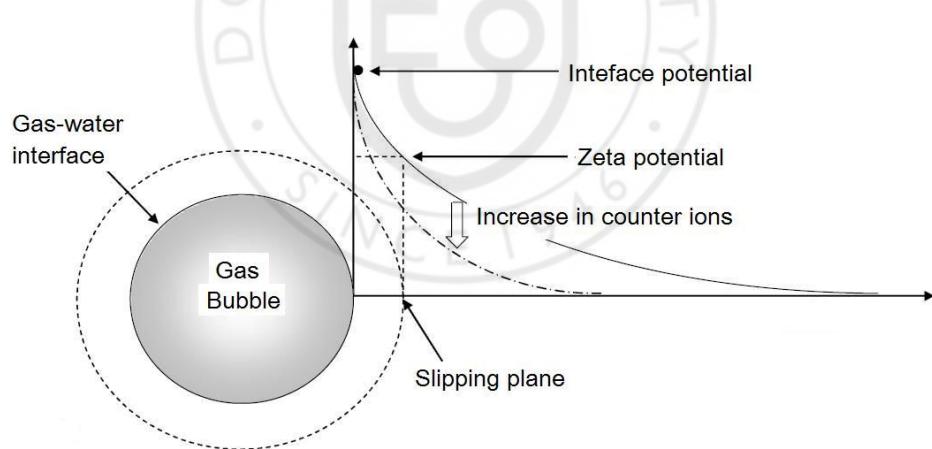


Fig. 4. Zeta potential of gas bubble.

Fig. 5는 기포와 입자의 부착특성을 나타낸 것이다. 기포가 기본적으로 입자에 부착하기 위해서는 입자의 표면을 감싸고 있는 전위 영역을 뚫고 들어가야 한다. 입자의 전위영역은 입자의 계면특성과 액체의 pH 등에 의해 결

정되는데, 기포의 크기가 작으면 전위차가 크더라도 쉽게 뚫고 들어 가 입자와 부착할 수 있다. 이때 입자와 기포가 부착하면 입자의 상대적 비중이 감소하므로 액체 또는 고체와 분리하여 최종적으로 세정의 효과를 발휘할 수 있다.

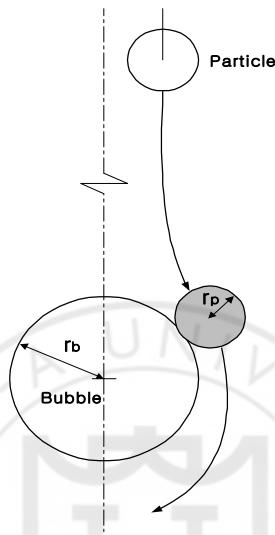


Fig. 5. Deposition characteristics between micro-nano bubbles and particle sizes⁹⁷⁾.

마. Micro-nano bubbles 압축파괴

압축파괴는 초음파 공학에서 널리 알려진 현상으로 기포내부에 표면장력이 기체를 압축하는 힘으로 인해 발생하는 자기가압효과에 의해 4,000~6,000°C의 순간 고열이 발생하며 100만분의 1초의 짧은 시간에 압축, 파열의 연쇄반응을 반복하다 소멸하게 된다. 이때 OH 등의 프리라디칼을 발생시켜 물 속에 존재하는 세균과 유해화학물질을 분해시킨다. Fig. 6은 기포가 소멸하는 과정에서 일어나는 마이크로-나노버블의 특징을 나타내었다.

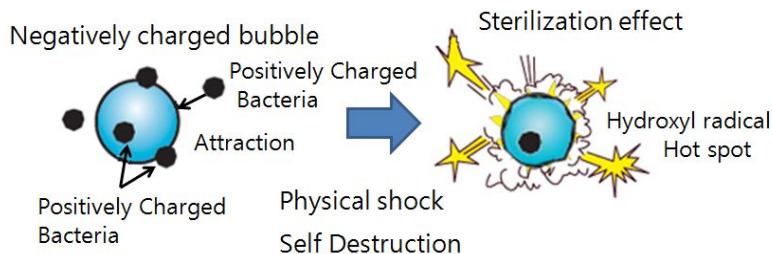


Fig. 6. Sterilization effect in micro–nano bubbles.

Table 1. Characteristics of different bubbles size.

Bubble sizes	Characteristics
Normal bubbles	<ul style="list-style-type: none"> • 기포 직경이 수십 μm 이상인 기포, • 수면위로 빠르게 상승파열 • 질적 변화 및 에너지원 없음
Micro bubbles	<ul style="list-style-type: none"> • 기포 직경이 $10 \mu\text{m} \sim$수십 μm인 미세기포 • 수면으로의 상승속도 느림 • 수중에서 축소하고 소멸하여 완전용해(기포상태의 산소입자 물속에 공급) <ul style="list-style-type: none"> - 살균, 세정에 관한 산화의 기능성 증가 - 소멸시 초고압, 초고온을 형성하며 에너지 발산
Micro–nano bubbles	<ul style="list-style-type: none"> • 기포 직경이 $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$인 미세기포 • 수면으로의 상승속도 느림 • 마이크로 버블에 비해 수축속도 빠름 • 마이크로 버블이 수축하여 생성
Nano bubbles	<ul style="list-style-type: none"> • 기포 직경이 $0.1 \mu\text{m}$ ($1/10000 \text{ mm}$) 이하인 초미세기포 • 표면장력의 자기가압효과에 의해 Bubble의 수명 짧음 • 표면 대전에 의한 정전반발력이나 계면활성제에 의해 장시간 안정화 가능 • 특히 대전효과에 의해 안정화 된 나노버블은 기포특성이 장시간 유지되어 생명공학 분야 및 의학적인 용용 가능

(1) 압축파괴 과정

大成博文^{19~25)}등에 의하면 압축파괴 과정에 따라 3단계로 구분할 수 있다.

① 약간 수축하는 경우

직경이 수십 μm 전후의 마이크로 베블이 여기에 해당하며 상승에 따른 압력 저하에 의한 팽창보다는 마이크로 베블 자신의 수축이 조금 상향한다.

② 수축 속도가 약 1.3 μm 수축하는 경우

마이크로 베블의 직경이 40 μm 보다 작으면 약 8 μm 까지 일정한 속도로 수축한다.

③ 수축 속도가 급증하고 수축 소멸하는 경우

마이크로 베블의 직경이 약 8 μm 이하에서 마이크로 베블은 마이크로-나노 베블로 수축하게 된다.

(2) 압축파괴 운동 패턴

압축파괴시 운동 패턴은 똑바로 상승하면서 수축 소멸하는 경우와 압축파괴 과정에서 수평으로 요동을 치면서 수축·소멸 하는 경우 마지막으로 수축의 후반 과정에서 회전을 하면서 수축·소멸 하는 것으로 나타났다.

바. Micro-nano bubbles 국내·외 연구동향

(1) 국내 연구동향

최근 들어 마이크로·나노버블을 이용한 하·폐수 처리공정의 적용에 관한 연구가 미국과 일본 등을 중심으로 본격적으로 진행되고 있지만 국내에서는 현재 이에 관한 연구가 미미한 실정이며, 마이크로-나노버블에 관한 기본이론을 중심으로 연구된 논문이 몇 편 소개되는 정도의 수준에 불과하다.

(주)수산이엔씨²⁶⁾는 미세기포 생성 메카니즘과 계면화학적 원리를 응용하여 이온화된 이중막 초미세기포를 폐수내 고형물질을 고액분리 시키는 부상장치로 개발하였으며 지속적인 연구개발을 통하여 과기부신기술인정(제1132호)과 발명특허(제163659호, 제033879호), 조달청우수제품(제2002077호)을 획득한 상태이다.

(주)엔지에스티²⁷⁾는 초미세기포발생장치(attachable microbubble generator : AMGTM)를 이용하여 오염된 바다 및 하천 퇴적물을 처리하는 기술을 개발하였다.

(주)대원바이오²⁸⁾는 일본 Witt사와 공동개발한 마이크로 버블발생기를 이용하여 육상수조 및 가두리양식장 등에서 어패류에 가장 적합한 수질환경을 조성하고 생리활성 효과를 극대화시켜 스트레스를 해소시켜줌으로서 성장촉진과 사료효율 향상 등의 퇴적오니 정화기술을 적용·연구 중에 있다.

안²⁹⁾은 폭기조 용존산소농도 제어에 의한 전력 비용분석을 통해 자동제어 장치만으로 처리시설용량이 30,000 m³/d인 A하수종말처리장의 폭기조 공기공급시설에서 절감할 수 있는 전력비용을 계산하면 년간 톤당 1,338원이라고 하였으며, 이를 우리나라 하수처리장 172개소(2000년 환경부 기준) 18,319,000 m³/d에 절감액인 년간 톤당 1,338원을 적용해 보면 폭기조의 공기공급시설의 운영비용도 년간 245억 원을 절감할 수 있다고 하였으며, 이는 2000년 하수처리장의 총 전력비용의 37%에 해당하는 것으로, 처리용량 10,000 m³/d 규모의 하수종말처리장을 건설할 수 있는 비용이라고 보고하였다.

(주)디비아이케이³⁰⁾는 욕조나 통에 물을 호스로 빨아들여 마이크로 버블로 변화시킨 다음 다른 호스를 통해 내보내는 모밍스파(momingspa)라는 제품

을 2005년 순수한 국내 본사 기술진에 의해 국산화에 성공하였다.

한국원적외선응용평가연구원³⁰⁾에서는 마이크로 버블을 이용하여 아토피나 피부질환 환자들에서 임상한 결과 대장균, 녹농균, 살모넬라균, 비브리오균이 99.9% 살균되었다고 보고하였다.

국내특허로는 Hashizume, Gajeuto, 조통래가 오존발생장치와 수중펌프방식의 마이크로버블 발생장치를 조합한 "마이크로버블 오존을 이용한 수질정화방법"으로 발명특허(2005년 11월 4일)를 받았으며, 또한 수중에 용해효율이 높은 극미세의 마이크로버블 산소 또는 마이크로버블 오존을 공급함으로써, 용존 산소율 및 수중 오존농도를 극대치로 높여 오수등을 정화하는 "정화조 등의 고도의 수처리방법"으로 발명특허(2005년 5월 19일)를 받은 상태이다³¹⁾.

(2) 국외 연구동향

마이크로·나노버블의 수처리 적용분야는 아직 국내에서 연구가 진행되고 있지 않으나 일본 등 외국에서는 상당한 연구와 실제 적용사례가 구현되고 있다.

마이크로 버블 생성기술은 일본 Tokuyama 고등전문학교의 Taisei 교수가 처음으로 발명하였으며, 적조 피해를 당한 굴 양식장에 마이크로 버블을 적용하여 큰 성과를 거둔 적이 있다.

일본의 (주)국제환경기연은 폐수를 오존 혼합조 내에 마이크로 버블과 오존을 접촉시켜 유기물질 분해와 살균처리를 할 수 있는 기술을 개발한 상태이다.

일본의 샤프(주)³⁸⁾는 반도체 제조공정인 포토공정에서 발생되는 고농도의 질소함유 폐수를 마이크로-나노버블 기술을 적용하여 미생물처리를 실시한 결과 90% 이상의 질소를 제거할 수 있었다.

1999년 일본 히로시마 굴 양식에 마이크로-나노버블 기술을 적용하여 2000년도에 히로시마 사상 최초의 여름 출하를 가능하게 했으며 또한 훈카이도 훈카완에서 가리비 양식에 적용해 야간작업 없이 대량 폐사의 방지, 양식기간 단축, 가리비의 성장 촉진과 맛의 향상을 실현시켰다. 2001년에는 Mie 진주 양식에 적용해 진주업자의 매상을 10배 정도 증가시키기도 하였

으며, 2002년에는 Kumamoto, Uwajima 등의 지역에 이 기술을 확대 적용하였다³²⁾.

일본의 산업기술종합연구소³³⁾는 (주)REO 연구소와 공동으로 오존을 이용하여 나노버블의 제조와 안정화 기술의 확립에 성공하였다.

일본의 Umita Teruyuki 등은 부영양화로 인한 호소의 저부에 발생되는 빈산소화 현상을 방지하기 위하여 고농도 산소수를 공급하여 수질개선효과를 이루었다고 보고하였다.

호주의 멜버른대학교의 William Ducker 교수는 기체와 액체사이의 경계 상태에서 가스 형태를 형성하는 나노버블에 대한 실험에서 비교적 안정적인 나노버블의 존재를 확인하였으며, 이러한 연구결과를 과학저널 응용 물리학 레터지 최근호(Phys. Rev. Lett. 98, 136101(2007))에 나노수준의 가스상태(A nanoscale gas state)라는 제목으로 발표한 적이 있다³⁴⁾.

현미경과 초고속 스냅샷(snapshot) 사진을 이용하여 미국 표준 기술연구원(National Institute of Standards and Technology)과 코넬대학교(Cornell University)의 연구원들은 마이크로 히터에서 물이 끓어오를때 발생하는 나노크기의 거품인 나노버블의 움직임을 관찰하였으며, 그 결과 열을 받을 때 발생하는 복잡한 액체의 움직임을 통해 암치료 등의 기술 등에 응용이 가능할 것이라고 전망하였다³⁵⁾.

네덜란드 트웨테 대학(University of Twente) 데트레프 로세(Detlef Lohse) 연구진은 상온 상압 뿐 아니라 -6 MPa의 음의 압력에서도 나노버블이 안정하다는 것을 발견할 수 있었다. 이러한 초안정성(super-stability)은 액체-고체 계면의 이해에 중요하며, 산업적으로도 응용될 수 있을 것으로 기대되고 있다³⁶⁾.

미국에서는 oxygen microbubble을 이용한 토양정화기술이 1992년 USEPA emerging technology program에 등록된 바 있으며, oxygen microbubble in situ bioremediation이라고 불리는 이 방법은 아직 평가단계에 있어 실용화 기술로 입증되거나 등록된 것은 아니지만 IT corporation을 중심으로 효과적인 oxygenation 기술로 개발하기 위한 연구가 지속되고 있다³⁷⁾.

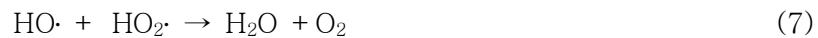
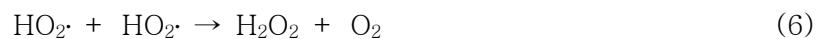
이 외에도 아래와 같은 연구내용이 미국, 일본 등을 중심으로 연구발표가 이루어지고 있다³⁸⁻⁶³⁾.

- 나노버블의 특성연구
- 나노버블 발생기술의 개발
- 환경분야에 대한 응용 : 수질정화, 토양정화, 세정
- 화학공업에 대한 응용 : 가스흡수, 정석(晶析), 발효
- 선박분야에 대한 응용 : 선체 저항저감 기술
- 식품·농업분야에 대한 응용 : 바이러스의 불활성화, 살균, 정화
- 의료분야에 대한 응용 : 나노버블을 조영제(造影劑)로 이용하는 초음파 진단법, 결석파괴

2. 오존의 수처리 특성

가. 오존의 물에 대한 용해성

오존은 3개의 산소원자가 4가지 형상의 공명 구조로 결합된 형태로 존재하며, 오존의 물에 대한 용해도는 $0.57 \text{ g}/\ell$ (20°C)로 산소의 수배~10배 정도크며 Henry법칙에 따른다. 수중에서 오존은 산성용액 중에서도 일부분 안정하나 온도상승 및 pH 상승에 따라서 급속히 분해한다. 이 메카니즘은 복잡하여 가수분해에 의하여 hydroperoxy radical을 생성하여 이것이 개시제가 되어 다음과 같은 연쇄반응으로 분해한다⁶⁴⁾.





이 연쇄반응에서 생성된 hydroxy radical($\text{OH}\cdot$)은 Table 3과 같이 오존 분자보다 높은 산화환원전위를 가지고 있다. 또한 hydroperoxy radical은 오존보다 약한 산화제이나 이것은 OH radical을 생성한다. 따라서 오존의 강력한 산화력은 오존 분자의 직접반응과 오존 분해에 의해 생성되는 free radical OH 및 HO_2 의 반응에 의한다.

Table 2. Redox potential of oxidants.

Reactions, 25°C	Volt
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.87
$\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.85
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.50
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{OH} + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$	2.02
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.89
$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.88
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.40

나. 오존의 발생원리

(1) 오존의 산화분해 반응

Hoigne 등⁶⁵⁾은 수중에서의 오존이 유기물을 분해시키는 반응경로를 오존과 유기오염물과의 직접반응(direct reaction)과 오존이 수중에서 먼저 분해되어 생성된 hydroxyl radical이 유기오염물과 반응하는 간접반응(radical reaction)으로 구분하였다. 이 두 가지 반응경로는 선택성도 다르고 생성물도 다르다.

이러한 오존이 수중 유기물과의 직접 및 간접반응을 간단히 나타내면 Fig. 7과 같다.

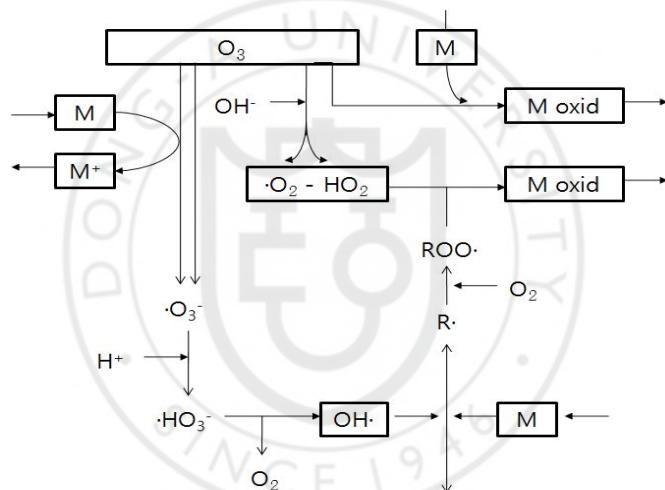


Fig. 7. Direct and indirect reactions between ozone and organic matter.

(가) 오존의 직접반응(Direct reaction)

첫 번째 경로인 오존의 직접반응은 낮은 OH 농도에서 오존의 자기분해반응속도가 낮기 때문에 오존분자가 직접 유기물질과 반응하는 경로로 산성 조건 아래서 더 잘 일어나는 경향이 있으며, 비교적 간단하여 대부분의 경우 반응속도식도 간단하게 표현될 수 있다⁶⁶⁾.

어떤 용질(M)은 분자상 오존에 의해 직접 산화된다.



용질 M과 분자상 오존의 직접반응은 오존에 대하여 1차반응으로 용질농도에 대해서도 다음과 같이 1차에 가까운 식으로 나타낼 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{[M]_t}{[M]_o}\right) = \eta \cdot K_{O_3} [O_3] \cdot \Delta t \quad (10)$$

여기서, η : 소비 오존당 M의 제거계수(mole/mole)

$[M]_o$: 용질의 초기농도

$[M]_t$: Δt 때의 용질의 최종농도

$[O_3]$: 반응시간(Δt)내의 평균 오존농도

K_{O_3} : 반응속도 상수

오존의 직접반응은 평균 오존농도(O_3), 오존화 시간(Δt), 속도상수(K_{O_3})에만 의존하며 2종의 용질(M_1, M_2)을 동시에 오존으로 처리하는 경우는 다음 식으로 표현된다.

$$\frac{-\ln\left(\frac{[M_1]_t}{[M_1]_o}\right)}{\ln\left(\frac{[M_2]_t}{[M_2]_o}\right)} = \frac{K_2}{K_1} \quad (11)$$

(나) OH 라디칼에 의한 간접반응(Radical reaction)

OH 라디칼에 의한 반응은 OH 농도가 높은 경우에 잘 일어나는 반응으로서 오존의 분해경로가 상대적으로 복잡하고 그 반응속도식도 간단하지 않으며 이들 각각의 경로를 통해 생성되는 반응부산물도 서로 다르게 된다. 또한, 오존

은 분해하여 OH 라디칼을 생성한다.



이 OH 라디칼이 용질 M을 산화하거나 수중에 존재하는 CO_3^{2-} , HCO_3^- , humic acid 등의 라디칼소비물질(scavenger)과 반응한다.

(2) 오존의 자기분해 반응

오존은 불안정한 화합물이며 수용액 중에서는 빠르게 자기분해 한다. 특히 중성보다 높은 pH 영역에서는 pH의 상승과 함께 급속하게 분해속도가 커지고, 마침내는 순간적인 속도로 분해되게 된다. 물속에서 오존의 자기분해 반응은 매우 복잡하며 연구방법도 연구자에 따라 다르다. 전반적으로 볼 때 오존의 자기분해 반응은 화학 양론적으로는 $2O_3 \rightarrow 3O_2$ 로 변화하게 되지만 실제에는 다수의 원소가 반응에 관여하는 것으로 고찰되었다⁶⁶⁻⁶⁸⁾. 반응 기작의 복잡성과 그에 의한 기작해명의 불충분한 관계에서 자기 분해반응속도의 정량적 표현은 기본적인 반응차수에 따른다는 것도 연구자간에 일치하지 않는다. 또한 오존의 자기분해 반응은 후술한 것과 같이 용존물질의 산화반응과 관계가 없는 것으로 생각되며 이것이 자기 분해반응의 취급을 한층 복잡하게 한다.

pH 변화 및 수온에 따라 수중 오존의 반감기는 다양하며, Stumm⁶⁹⁾, Hoigne와 Bader⁷⁰⁾의 연구에 따르면 수온에 따른 수중 오존의 반감기를 조사한 결과 Table 5와 같다고 발표하였다. 그리고 오존의 자기분해 과정에서 생성되는 hydroxyl radical($OH \cdot$)은 오존보다 산화력이 크며, 수중의 유기 및 무기성 오염물질을 무차별적으로 산화 분해시킴으로서, 오늘날 $OH \cdot$ 을 이용한 산화공정이 다양하게 개발되고 있다.

Table 3. Effect of pH on half-life of ozone in water.

pH	Half-life (min)	
	Stumm, 14.6°C	Hoigne and Bader, 25°C
4.0	–	350
6.0	–	50
7.6	41	–
8.0	–	33.3
8.5	11	–
9.9	7	–
9.2	4	–
9.7	2	–
10.0	–	0.33
10.4	0.5	–

Table 4. Effect of temperature on half-life of ozone in water.

Temperature (°C)	Half-life (min)
15	30
20	20
25	15
30	12
35	8

(3) 오존의 용해도⁷¹⁾

(가) 오존용해방식

오존은 가스로서 직접 사용하는 경우와 물에 용해하여 사용하는 경우가 있는데 물에 용해하여 사용하는 경우가 더 많이 이용되고 있다. 오존을 물에 용해하기 위해서 대형에서는 산기관식, 중형에서는 산기관식, U자관식, 막서식, 소형장치에서는 인젝터 방식이 사용되고 있다.

산기접촉방식은 오존가스로 채워져 있는 세라믹 또는 스테인레스 다공성 산기관을 통하여 수조에서 기포가 수면으로 상승하면서 수중에 용해되는 방식이다. 산기방식은 투입류(plug flow)를 기본으로 하여 피처리수를 접촉조 상부로부터 유입시키고 오존은 하부로부터 토출시키는 접촉방식을 기본으로 한다. 구조가 간단하고 처리수량 및 오존주입량의 조절 범위가 넓으며, 오존 유량의 분배가 쉬운 특징을 갖고 있다. 가압인젝터방식은 처리대상수와 오존을 동시에 가압시켜 처리속도를 빼르게 하기 위한 것으로 오존의 잔류효과가 크기 때문에 정수살균용으로 사용하거나 접촉조를 크게 할 수 없는 수영장 등 용수처리용으로 대부분 사용된다. 벤츄리인젝터 방식은 펌프에 의해 압력이 걸린 상태에서 처리 대상수를 벤츄리관에 통과시키면 부압이 발생되는데 이를 이용하여 오존가스를 빨아들여 혼합된 상태로 접촉조에 보내는 것으로 압력이 낮은 오존가스를 접촉시키는데 이용되므로 잉여오존가스의 재이용에 적용된다.

(나) 오존의 수중 용해도

보통 수중 오존의 수명은 수초에서 수십 분이다. 분해속도는 용질 및 pH에 의존하게 되고, 중성과 산성에서는 안정하지만 알칼리성에서는 수초에서 수분으로 분해된다.

오존의 수중농도 C_w 는, 시간 t 의 함수로 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\frac{dCw}{dt} = Ka(C - Cw) \quad (13)$$

여기서, C : 기포가 물과 접촉하는 곳에서 수중에 녹는 오존농도
 K : 총 이동계수
 a : 기포의 비교환면적

용해가 평형에 달한 경우 기포와 접한 물이 피막 중에 있는 최대 오존 농도 C 는 포화농도 C_s 와 같게 되는데, C_s 는 기체농도 C_g 와 다음의 관계이다.

$$C_s = m C_g \left(\frac{P}{P_o} \right) \quad (14)$$

여기서, m : 분배계수
 P_o : 대기압
 P : 절대기체

따라서, 오존이 물에 용해하는 최대속도는 다음 식 (15)로 주어진다.

$$\frac{dCw}{dt} = Ka \left(m \left(\frac{P}{P_o} \right) C_g - Cw \right) \quad (15)$$

오존이 물에 용해하는 속도를 증가시키기 위해서는 기포 중에 오존농도를 높이고, 기-액 접촉면적을 증가시킨다. 이것은 기포의 직경을 가능한 작게 하여 확산시키면 된다. 그러나 어떤 임의의 확산시스템은 기포의 직경을 고정하고, 농도 C_g 를 높여 확산되는 기체 체적을 저하시키고, 따라서 총괄면적 a 를 감소시킨다. 그렇기 때문에 최량의 농도 C_g 가 존재하고, 그것을 넘는 오존 용해속도는 저하된다.

오존의 용해속도를 증가시키는 또 다른 방법은 압력 P 를 증가시키는

것인데 주입속도가 높을 때, 또는 주입점이 깊을 때 용해속도는 크게 된다.

오존 주입점을 깊게 함으로써 기-액 접촉시간이 길게 되고, 기포 중에 함유된 오존이 용해할 가능성이 크게 된다. 보통의 공업적 확산 시스템으로 얻어진 기포는 특별한 순환설비가 없는 접촉조에서 20~30초 밖에 체류하지 않는다. 또한 분배계수 m 은 수온의 함수로 10°C에서 0.37, 20°C에서 0.21, 30°C에서 0.14로 급속하게 저하되어, 저온일 때 용해속도가 빠르게 된다. 즉, 일정량의 액체에 대한 기체의 용해도는 온도가 상승함에 따라 감소하고 기체의 분압에 비례하여 증가한다.

다. 오존의 처리특성

오존처리는 오존이 가진 강력한 산화력을 이용하여 오염물질을 처리하는 것으로 유럽에서는 정수처리에 사용하였으며 100여 년의 역사와 1,000여 곳 이상의 적용 실적을 갖고 있다. 현재는 미주지역을 비롯하여 아시아 지역으로 오존처리 적용이 확산되고 있으며 국내에서도 낙동강을 수원으로 하는 정수장을 중심으로 대형 오존처리설비가 설치되고 있다. 적용 범위도 상수도의 소독에서 하폐수 처리의 살균 탈색 탈취 및 난분해성 유기물의 분해 등 오염물질을 제거하여 방류하거나 재활용하는 등 오존처리 공법이 확대되고 있다. 오존처리는 현재 이용되고 있는 다른 산화제(H_2O_2 , ClO_2 , Cl_2 , $NaOCl$)에 비하여 강한 산화력을 갖고 있으나 염소와는 달리 용해도가 낮고 오존이 함유된 오존농도도 다른 산화제에 비하여 상대적으로 낮기 때문에(공기 원료시는 최대 30%, 산소 원료시의 오존농도 8~15%정도) 강한 산화력에 비하여 실제 처리 성과는 낮게 나타나는 경우가 많다. 특히 고농도의 유기물에 적용하면 처리성과가 불규칙하게 나타나므로 정수처리나 하·폐수의 고도처리 등 오염부하량이 낮은 곳에 적용을 하여야 한정된 처리성과를 얻을 수 있다.

(1) 오존처리시 영향인자

(가) 오존농도

오존농도가 높게 되면 가스분압이 높아져 오존용해율, 수처리 효율 및 반응속도가 상승한다. 공기 원료시에 오존농도가 20~40 g/Nm³인 경우에 비하여 산소를 원료로 하여 오존농도를 100~150 g/Nm³ 정도로 높이면 오존주입율 저감, 처리효율의 향상 및 오존접촉반응시간을 단축시킬 수 있다. 이것은 오존처리의 경제성과 처리공법의 개발로 이어져 다른 처리공법에 대한 비교 우위를 차지하게 되는 요인이 된다.

(나) 압력

오존접촉 및 반응 압력이 높게 되면 산기되는 오존의 기포경이 미세하게되어 흡수효율이 좋아질 뿐만 아니라 반응효율도 좋아진다. 이에 따라 대용량의 상·하수처리에서는 접촉수심을 깊게 하는 방식이 적용되고 있으며 적은 수량의 경우는 가압인젝터 방식을 적용하여 용존오존농도를 증가시킬 수 있다. 그러나 대용량에서는 가압에 의한 에너지 소비량이 많아 적용이 곤란하기 때문에 압력이 낮으면서도 높은 오존반응효과를 내는 접촉방식이 개발되어 상용화되고 있다.

(다) 온도

수온이 높게 되면 오존의 용해도가 감소하고 용존오존의 자기분해속도가 높아져 용존오존농도가 급격히 낮아지게 되며 이에 따라 살균효과가 낮아진다. 처리대상수가 폐수이고 온도가 높을 경우는 오존처리효율이 낮아지므로 미리 온도를 낮추는 공정을 도입하여 충분히 온도를 낮춘 후 오존을 주입하여야 한다. 또한 하절기 오존발생기의 주변 온도가 높은 경우에는 발생된 오존가스의 온도가 높게 되어 용해도가 저하하거나 발생량 자체가 줄어들게 되므로 오존발생기 및 용해장치의 설계 및 설치 시 유의하여야 한다.

(라) pH

액체의 수소이온농도를 나타내는 것으로 대부분의 경우 pH는 오존처리에 크게 영향을 주지 않는다. 그러나 유기물 분해가 목적인 경우에는 오존의 분해를 활발하게 하기 위하여 알칼리성 영역에서 오존처리를 하고 소독의 경우에는 산성역에서 오존처리가 효과적이다. 그러나 현장에 적용 시 모든 유기물의 분해가 알칼리성 영역이 산성 영역보다 우수하게 나타나는 것은 아니며 폐수처리 적용 시 오존처리는 pH 조정이 끝난 최종단계인 경우가 대부분이므로 큰 영향은 주지 않는다. 다만 시료가 있을 경우 적용 전 실험을 거쳐서 적정 오존반응 pH를 설정하는 것이 좋다.

(마) 경도

물에 용해된 칼슘과 마그네슘 함량을 표시하여 물의 세기를 나타내는 것으로 오존이 수중에 용해되어 유기물과 반응할 때는 OH· 라디칼 생성이 뒤 따르고 탄산이온(CO_3^{2-}) 및 중탄산이온(HCO_3^-)은 $\cdot\text{OH}$ 라디칼 scavenger로 작용하여 오존을 소비하게 된다. 이러한 원리에 의해 처리대상수의 경도가 높을 경우는 수중에 존재하는 이러한 물질들에 의해 오존요구량이 많아질 수 있다.

(바) 접촉 및 반응시간

오존과 산화대상물과의 접촉시간은 그 반응성에 영향을 미치나 어떤 일정 시간 이상에서는 반응성이 증가하지는 않는다. 오존에 의한 살균처리에서는 오존농도가 10~20 g/Nm³에서 5~10분 정도이나 오존농도가 높아지면 용존 오존농도도 높아지며 이에 따라 접촉시간이 단축되어도 같은 효과를 얻을 수 있다.

(사) 교반

오존과 산화대상물의 접촉빈도는 처리효율에 중요하다. 특히 오존농도가 높아져 오존기체의 유량이 매우 적어지는 경우에는 기포에 의한 교반의 강도가 떨어져 반응효과가 저하되므로 산기식으로 주입하는 경우에는 기계식 교반장치를 추가하는 경우도 있다.

(2) 오존처리공정의 이용⁷²⁾

오존은 산화력이 매우 강해 거의 모든 분야에 적용 할 수 있으며, 산소로부터 생성되어 산소로 분해되며 염소계 약품과 다른 화학약품과 달리 유해 반응생성물을 잔류시키지 않는다. 오존의 또 하나의 특징은 산소만을 원료로 하고 있어 전력만 충족되면 제조가 비교적 용이하고, 제어도 용이해 관리가 불편한 염소계 약품이나 다른 화학약품에 비해 많은 장점을 가지고 있다는 것이다. 또한 처리 후에 맛을 유발시키지 않고, 타 물질과의 반응으로 인한 부영양화 걱정이 없으며 염소계 약품으로 제거하지 못하는 바이러스, 결핵균, 소아마비 발생균등의 제거 능력이 매우 우수하다.

오존에 의한 살균은 생물의 세포막을 파괴하거나, 세포막내 침입하여 DNA를 파괴하는 등의 살균 메커니즘을 갖고 있어, 세균의 세포막을 통과하여 흡수계 효소를 손상시키며 세포의 동화작용을 정지시켜 살균하는 염소계 약품에 비해 살균효과가 매우 빠르게 된다. 이러한 살균 메커니즘의 오존은 세균과 바이러스의 살균 및 불활성화에 좋은 효과를 발휘하며 플랑크톤 및 바이러스에 대해 매우 우수한 증식 억제 효과를 얻을 수 있다.

초기에 상수도의 소독을 목적으로 사용되었던 오존은 Pool용수의 소독, 공조 시스템 등에서의 냉각용수, 병원 및 하수처리 분야 등에서 넓게 사용되고 있다. 수처리 분야 중 상수처리에서는 취수원에서의 냄새 및 맛에 대한 대책으로 사용하며, 입상활성탄의 전단계에 사용하여 활성탄총 내의 생물작용을 촉진하며 활성탄의 수명을 연장시킴과 THM(Trihalomethane) 제거 대책의 일환으로 사용되고 있다. 하수처리에서는 하수의 3차 처리에서 색도의 제거, 냄새의 제거, 유기물의 안정화, 살균등을 목적으로 한다. 오니

처리에서는 2차 처리수의 황갈색 등의 색도 제거, 아초산의 산화, COD의 제거를 목적으로 한다. 그 밖에 산업 및 기타 폐수에서는 염색폐수 및 pulp폐수의 탈색을 목적으로 이용된다.

(가) 살균과 조류제거

오존에 의한 세균의 살균기작은 오존이 세균의 세포를 파괴하고 효소의 활성을 끓게 하여 핵산을 불활성화 시키는 것에 의한 것으로 보고되고 있다. 표류수중의 일반세균의 살균효과는 오존 주입율 2.2 mg/L (용존오존 0.95 mg/L)에서 42%, 4 mg/L(용존오존 1.2 mg/L)에서 93%의 효과가 있다.

대장균군의 완전살균을 위한 오존 주입율은 양질의 처리수나 지하수에서 0.5~1.0 mg/L, 여과 처리수나 지하수에서 2.0~3.0 mg/L, 상당히 오염된 원수의 여과 처리수에서 3.0~5.0 mg/L이며 색도가 있는 원수나 표류수에서는 4.0~7.0 mg/L 이다.

바이러스 처리를 위해서 용존오존 0.4 mg/L인 상태에서 4분이 경과하면 99.9%이상이 불활성화 된다. 또한 조류제거에 있어서는 전오존처리(오존 주입율 2.0 mg/L)후 모래 여과시 모든 종류의 조류가 70% 이상 제거될 수 있다.

(나) 철, 망간의 제거

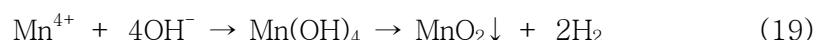
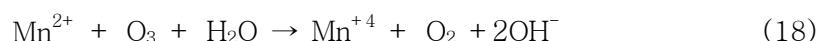
철 이온이나 망간 이온은 상수원수중에 공존하여 함유되어 있는 경우가 많다. 수중의 철, 망간은 중탄산염으로서 용해되어 있는 것, 휴민질 등 유기물과 착화물로 된 것, 수산화물로서 콜로이드상으로 함유되어 있는 것 또는 암모니아등과 공존하고 있는 것이 있다.

철과 오존은 다음과 같은 반응으로 불용성의 철이 된다.





이때 이론적인 오존소비량은 철 1 mg/L에 대하여 오존 0.43 mg/L이다. 망간과 오존의 반응은 다음과 같은 반응으로 해서 불용성의 이산화망간이 된다.



철 이온이나 망간이온이 단순히 폭기에 의해서 제거되는 경우도 있지만 휴민질등과 착화물을 형성한 상태에서는 산화력이 강한 것이 아니면 처리되지 않는다.

오존의 이론적 소비량은 망간 1 mg/L에 대하여 오존 0.88 mg/L이다. 지하수의 철, 망간제거를 위한 오존의 최적 주입율은 철의 경우 2 mg/L이고 망간은 4 mg/L이다.

(다) 질소의 제거

암모늄염으로서 용존하는 암모니아성질소는 통상의 오존처리에서는 산화되지 않는다. 그러나 알칼리성에서는 산화되어 질산이온으로 된다. 또한 단백질, 요소, 아민산등 유기물 질소화합물은 천천히 산화되어 질소나 질산으로 된다. 특히 물속에 브롬이온이 존재하면 촉매작용에 의해 pH 7 이하일지라도 암모니아가 빠른 속도로 산화된다. 이때 오존은 Monobroramine과 암모니아를 산화시켜 브롬이온과 질산염을 형성한다.

아질산이온은 오존과 빠르게 산화되어 질산이온으로 된다.



산화되는 양은 오존의 첨가량, 오존의 접촉시간, 공존물질에 의존한다.

(라) 시안의 제거

시안염은 오존에 의해 신속히 산화되어 독성이 천분의 일인 시안산염을 만들고 더 산화되면 질소와 탄소가스로 분해된다.



그러나 시안산염을 더 산화시키는 것은 실용적이지 못하다.

티오시안은 오존에 의해 신속히 산화되어 시안이온을 생성한다.



시안이온 1 mg/L가 시안산이온으로 산화시키는데 필요한 오존 소비율은 1.84 mg/L이다.

(마) 맛·냄새 유발물질의 제거

맛·냄새의 지표로서 취기도와 원인물질들 중에서 대표적인 Geosmin, 2-MIB가 있다. 원수의 수질성상에 따라 제거율의 차이가 있지만 오존주입율 2~3 mg/L, 접촉시간 5~10분 정도에서 냄새의 제거는 거의 가능하다.

즉, Geosmin의 경우 약 85%가 제거되며, 호소수에서의 2-MIB에 대한 제거 효과는 오존주입율 1.5 mg/L, 접촉시간 10분에서 75%이상의 제거율을 나타낸다.

(바) 폐놀의 제거

일반적으로 폐놀은 오존에 의해 완전히 분해되기까지는 오존의 주입농도에 따라 다르겠지만 약 2.5시간 정도 걸리는 것으로 알려져 있다. 폐놀은 오존에 의해 비교적 간단히 분해되어 알데히기와 카르보닐기로 되고, 최종적으로 glyoxylic acid와 oxalic acid로 산화된다. 폐놀의 농도가 2 mg/L 정도 일 경우 오존 주입율 5mg/L, 접촉시간 5분에서 95%의 제거율을 기대할 수 있으며, 오존에 의한 폐놀의 100% 분해는 폐놀 1 mg/L에 대하여 오존 2.5 mg/L 정도가 필요하다. 또한, 폐놀의 산화는 pH 9에서 pH 3의 조건에 비해 1.8배 정도 반응속도가 빠른다.

(사) 농약류의 제거

① 유기 염소계 농약의 오존처리

분자 내에 다량의 염소이온을 함유하는 유기화합물로서 구조적으로 일반적인 골격은 가지고 있지 않으며 BHC(benzene hexachloride)와 DDT(dichloro-diphenyl-trichloro-ethane)가 대표적인 농약이다. 유기 염소계 농약은 일반적으로 화학적으로 안정한 편이며 지용성으로 물에 녹기 어렵고 유기용매에는 잘 녹으며 상온에서 쉽게 휘발하지 않는다.

유기 염소계 농약의 오존 처리시 Roveclc등의 실험결과에 의하면 Lindane, Dieldrin, DDT가 각각 10~20 $\mu\text{g}/\text{L}$ 인 조건에서 오존 주입율이 11~38 mg/L 일 때, 55%, 50%, 30%의 제거율을 나타내고 있으며, Hoffmann과 Eichelsolorfer 는 Aldrin, Heptachlor, α -BHC, HCB가 오존 주입율 0.75 mg/L, 접촉시간 12 분에서 각각 96%, 80%, 70% 및 50%의 제거율을 나타낸다고 보고한 바 있다.

② 유기인계 농약의 오존처리

가장 많은 종류의 농약이 여기에 해당하며 대부분이 살충제이고 Iproben-fos와 Edifenphos 등이 있다. 이외에 수종의 제초제 및 생장조종제가 있으며 인과 결합한 산소 1개 또는 2개가 황으로 치환된 것이 많는데 황의 결합

상태에 따라서 세 분류가 가능하고 생물활성에 차이가 나며 일반적으로 인에 황이 결합된 유기인계 농약은 산소가 결합된 것보다 독성이 낮아진다.

Richard등에 의하면 유기인계 농약을 50 $\text{m}\ell$ 씩 만들어 오존발생량을 2 g/hr로 하여 오존주입량을 3 mg/L로 처리한 결과 Fenitrothion, Malathion, Parathion이 각각 87%, 65%, 53%의 제거율을 나타냈다.

(아) 색도의 제거

물이 색깔을 띠는 원인은 부유물, 용해성물질 또는 콜로이드상의 물질에 의해 색도가 야기될 수 있다. 오존에 의한 색도의 처리효과는 1도처리시 소비오존량이 0.1~0.3mg/ ℓ 에서 80~90%의 제거율을 나타내는 것으로 보고되고 있다.

(자) THMs 전구물질의 저감

상수도의 역학적 안정성 확보를 위해 필수인 염소처리에 의해 트리할로메탄(THMs)이 생성된다. 이 THMs에 관해서는 미국을 비롯한 세계 각국에서 사람의 건강에 대한 만성적 영향이 주목되고 있고, 일본의 경우는 1981년 3월에 상수중의 총트리할로메탄(THMs), 클로로포름(CHCl_3), 브로모디클로로메탄(CHBrCl_2), 디브로모클로로메탄(CHBr_2Cl), 브로모포름(CHBr_3) 농도의 연평균치가 0.1 mg/L이하로 정해져 있다.

(차) 생물 분해성 및 활성탄 흡착특성

오존처리는 활성탄여과와 병용해서 이용하는 경우가 많다. 이 경우 활성탄여과 공정에서는 활성탄에 의한 물리화학적 흡착 이외에 활성탄 표면에 생육하는 미생물에 의한 정화효과도 기대할 수 있다. 이런 경우 오존처리에 의해 처리대상 수중에 함유되어 있는 유기물의 일부를 생물학적으로 분해하기 쉬운 물질로 변화시킨다. 동시에 용존산소를 공급하여 후단계의 생물활성탄 여과에서 여과층중에 생존하는 미생물에 의한 생물화학적 분해작용과

활성탄에 의한 물리화학적 흡착작용에 의하여 활성탄의 수명을 연장하기 위한 목적으로 이용된다.

오존처리에 의해 수중의 유기물 성질이 변할 때 활성탄의 흡착특성에 주는 영향을 파악하는 것이 중요하다. 활성탄 흡착특성의 영향은 유기성물질의 저분자화에 의해 흡착성의 향상 및 유기물의 관능기나 불포화결합부의 부분적 산화 등에 따라 친수화에 의한 흡착성의 악화가 나타날 수 있는데 이런 영향정도는 대상수의 수질특성, 오존처리의 정도, 활성탄의 종류 등에 따라 다르다.

일반적으로 활성탄흡착성을 평가하는 수단으로서 흡착평창과 흡착속도가 중요하다. 흡착평형은 흡착평형농도 C 와 그때의 단위흡착제당 흡착량 q 와의 관계를 등온흡착식으로 평가할 수 있다. 그 관계는 보통 Frendlich식을 이용한다.

(카) 응집효과의 개선

오존이 응집효과에 영향을 주는 메카니즘은 유기물산화에 의한 AI의 응집력 증가, Ca와 유기물을 합성시켜 플록형성 촉진에 의한 응집력증가, Clay 입자의 친화력증대, 유기물의 결합력증가, 유기물에 함유된 Fe^{3+} , Mn^{4+} 등을 분리시켜 응집제로 활용, 조류의 Biopolymer 효과에 의한 응집력 증대이며 이로 인해 탁도 제거 및 응집제 절약으로 인한 침전 슬러지량의 감소효과도 기대 된다.

(3) 오존을 이용한 수처리 특성

오존은 초기에는 주로 유럽의 정수장에서 살균의 목적으로 이용되었다. 그러나 근래 들어 오존의 강력한 산화력이 입증되면서 다양한 목적으로 적용되고 있다. 오존의 수처리 적용분야는 염색폐수의 탈색, 고분자 화합물의 저분자화, COD제거, BOD의 증가 또는 감소, 시안, 폐놀의 제거, 미생물 후처리로서 고도처리 용도 등이 있다.

오존의 폐수처리는 단독으로 처리시스템을 구성할 수 있는 특정한

경우 외는 없으며 대부분은 폐수처리 시스템의 일부분을 맡아 처리하는 보조시스템임을 고려하여, 적용하고 오존의 설계는 수차례의 실험과 자료검증을 통하여 오존시스템을 선정하여야 최고의 효율로 처리할 수 있다⁷³⁾.

쓰레기 매립지 침출수의 경우 DOC(또는 COD)의 복잡한 성질 때문에 오존처리는 생물학적 공정 사이에서 운전되며(Bio-O₃-Bio), 처음 생물학적 처리 단계에서 미생물 분해가 가능한 화합물이 거의 제거되고 후자의 생물학적 처리단계는 난분해성 물질의 생분해성을 높이기 위해 오존이 이용된다. 또한 염색폐수의 경우 색도 제거뿐만 아니라 DOC의 부분적인 산화나 생분해성 향상과 같은 2차적인 효과도 얻을 수 있다⁷⁴⁾.

폐놀을 함유한 석유화학폐수를 처리하기 위한 연구에서, Fenton 공정만으로 폐놀의 제거는 가능하나 색도의 제거가 어렵고 응집 및 활성탄 처리공정은 색도제거에는 효과적이지만 슬러지 발생이 문제시 되었다. 이러한 폐수를 오존산화로 처리한 결과 오존주입량 2.34 mg · O₃/L/min의 조건에서 반응시간 45분 경과 후의 폐놀의 제거율은 100%였고, 반응시간 2시간 경과 후 색도의 제거율은 95%였으며, 경제성 면에서도 Fenton 보다 우수한 것으로 나타났다⁷⁵⁾.

오존처리는 NPs(nitrophenols)를 함유한 폐수의 독성감소와 생분해도 향상에 매우 효과적이며, pH가 9.5일 때 오존의 소비를 줄일 수 있고 NPs의 제거를 증대시킬 수 있다⁷⁶⁾.

축산폐수를 하수종말처리장과 연계할 경우 *Sphaerotilus natans*와 같은 사상균 출현으로 침전지에서 고액분리가 불량하여 유출수질이 악화되지만, 오존 처리한 축산폐수를 하수종말처리장으로 연계할 경우, 축산폐수 처리수내의 미생물과 활성슬러지내의 용존성 유기물질, 그리고 Ca²⁺농도를 증가시키는 것으로 나타났다. 또한 오존처리는 축산폐수 처리수와 생하수와의 혼합 처리시 유기물질 제거효율의 증가와 함께 T-P의 제거를 촉진하였다⁷⁷⁾.

Gilbert⁷⁸⁾는 오존을 이용한 난분해성 방향족 화합물의 전처리를 위한 연구에서 생물학적 처리를 위해 적당한 값으로 BOD₅/COD 비를 0.4로 제안하였으며, 좋은 생분해성에 도달하기 위해서는 초기 평균 1 mg DOC에 대하여 3 mg의 오존이 필요하였다.

Wu와 Wang⁷⁹⁾은 azo 염료를 포함하는 염색폐수의 반회분식 오존 처리에

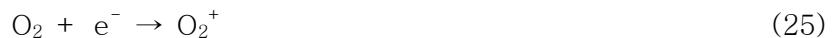
서 초기 염료, 오존주입량, 온도가 증가할수록 오존전달율이 증가함을 발견하였고, 물질 전달 증가 factor E는 염료농도, 온도, 오존주입율과 선형적인 관계가 있다고 하였다. E가 오존주입에 따라 선형적으로 증가하는 것은 오존 주입량 증가는 기-액계면의 난류를 증가시켜 물질전달을 증가시키기 때문이다. 이 연구에서 오존처리 30분 후 COD와 BOD의 변화는 발견되지 않았고, 용해성 azo 염료는 오존처리로 COD는 27~87%의 제거율을 보였으며, 생분해성(BOD_5/COD)은 11~66배 증가하였다.

라. 오존발생 및 분석방법

오존의 발생은 주로 산소에 물리화학적인 자극으로 에너지를 가해 오존으로 변화 시키는 것인데 무성방전법, 전해법, 광화학법, 고주파 전계법, 방사선 조사법 등이 있으나 산업 쪽에서는 무성방전방식이 에너지 효율면, 성능의 안정성, 조작 및 제어의 편리성으로 가장 널리 이용되고 있다.

(1) 무성방전법

하나의 대향전극 사이에 유리나 세라믹 같은 유전체를 끼우고 공기나 산소를 불어넣고 전극에 고전압(6~15 kV)을 인가하면 방전 공간에서 다음 반응에 의해 오존이 발생된다.





전극에서 방출된 전자는 산소분자와 충돌하여 산소를 원자로 해리하지만 여기 산소 분자를 생성시킨다. 산소 원자와 여기 산소 분자는 다른 산소 분자와 반응하여 오존을 생성한다. 방전 공극 사이에서는 이 오존 생성반응과 병행하여 오존 분해반응도 이루어진다. 이는 오존과 산소원자, 오존과 전자, 산소원자 상호간의 충돌에 의한 것으로서 방전에 의한 오존 생성에 역효과가 나는 것을 의미한다.

무성 방전법의 경우 오존생성 수율은 오존농도에 따라 틀려지지만 일반 상용 오존발생기를 기준으로 공기를 원료로 한 경우 $10\sim35 \text{ g/m}^3$, 산소를 원료로 할 경우에는 $50\sim150 \text{ g/m}^3$ 의 오존농도를 얻을 수 있고, 소비전력은 수냉식 냉각수 온도 25°C 의 경우 산소가 원료인 때 $10\sim13 \text{ kWh/kg}$ ($77\sim100 \text{ g/kWh}$)이며 공기가 원료인 때는 $15\sim20 \text{ kWh/kg}$ ($50\sim67 \text{ g/kWh}$)이다. 현재 사용되고 있는 대부분의 오존 발생기는 에너지 소비가 다른 방식에 비하여 적고 대용량으로 제작 할 수 있는 무성방전법이며 그 구조는 Fig. 8과 같다.

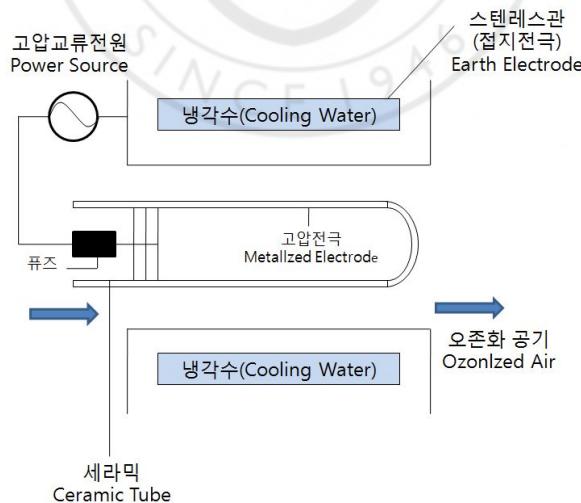


Fig. 8. Mechanism of silent discharge type ozonizer.

(2) 무성방전방식의 종류⁶⁴⁾

(가) 연면방전형

소용량의 고농도 오존 발생시에 오존발생 효율이 높은 방식이며, 중소규모 방식에서 상용화되고 있다. 통상 세라믹재질의 유전체 표면에 도전체를 프린트하여 방전모듈을 제작하며 구조에 따라 판형과 튜브형으로 구분하나 제작에는 판형이 유리하다. 5~10 kHz의 비교적 고주파 전원을 사용하며 오존발생농도는 산소원료를 사용할 경우 약 8~10% 정도이다.

(나) 연면복합방전방식

무성방전과 연면방전을 복합시켜 초고농도의 오존을 발생시키기 위한 방식이다. 전극에 단결정 사파이어 유전판이나 고순도의 재질을 적용하여 생성된 오존에 불순물이나 입자가 포함되지 않도록 한 장치로 초고농도의 깨끗한 오존이 발생되기 때문에 반도체용 오존수 제조용으로 상용화되고 있다.

(다) 마이크로간극 방전형

0.1~0.3 mm 정도의 극히 좁고 정확도를 유지하는 방전간극을 이용하여 오존을 발생시키는 방식이다. 대부분 세라믹 유전체로 구성되며 최대 5 kV 정도의 전압과 10 kHz의 고주파를 인가하는 방식이다. 오존농도를 초고농도로 할 수 있기 때문에 다른 방식에서도 마이크로 간극으로 방전하는 경향이 있다. 오존농도는 200 gO₃/Nm³-O₂ 이상으로 매우 높으며 오존발생 수율은 98 gO₃/kWh로 매우 좋은 편이나 방전체 구성상 대용량으로 제작하기가 어려운 점이 많다.

(3) 무성방전형 오존발생기의 운전인자

무성방전형 오존발생기의 오존 발생 영향인자로는 전압, 주파수, 이슬점, 원료공기 유량, 냉각수 온도 및 방전간격 등이 있다⁸⁰⁻⁸³⁾. 여기서 전압 및 주파수는 직접적인 오존발생과 연관이 있으며, 그 외의 이슬점, 원료공기 유량과 온도, 냉각수 온도 및 방전간격 등은 오존발생의 기작과 관련이 있다.

(가) 전압 및 주파수

주파수 적용 범위에 따라 저·중·고주파 범위가 적용되며 저주파에서 고주파로 갈수록 인가되는 적정운전 전압의 세기는 감소되는 경향을 보인다.

(나) 이슬점, 원료 공기조성, 온도, 냉각수온도 및 방전간격

이슬점이나 원료공기 유량, 냉각수 온도 및 방전간격을 모두 연계하여 고려해야 할 필요성이 있는데, 이는 오존을 발생시키기 위한 원료공기 주입조건이 일반공기일 때 질소산화물 생성과 관련이 깊다. 오존 발생시 주입되는 원료공기로 일반공기와 산소가 있는데, 산소의 경우 질소산화물의 영향이 없지만, 공기의 경우 산소와 질소의 반응에 의해 NO, NO₂, NO₃, N₂O₅, N₂O 등의 질소산화물이 형성된다⁸⁴⁾.

일반적으로 유입가스의 온도가 높으면 오존 발생량이 감소하고, 유입가스의 온도가 낮으면 오존발생량이 증가한다. 그 이유는 높은 온도에서 질소산화물이 오존분해의 촉매역할을 하기 때문이다⁸⁵⁾. 질소산화물의 생성은 유입공기 온도와는 관계가 없으며, 일반적으로 방전 간격이 작을수록, 유입 공기 압력(2 Bar 이하)이 증가할수록 질소산화물 생성이 적다. 원료공기의 온도 상승, 압력강하, 방전 간격의 영향에 의한 질소산화물 생성시 생성된 질소산화물은 N₂O₅로 변하는 성질이 있고, 일부 전기적으로 활성화된 질소원자는 N₂O로 변화하려는 특성이 있다. 결국 산소분자에서 산소원자로 분리 또는 생성된 오존분자에서 산소 원자를 취하며, 오존 발생의 방해요인으로 작용하며 동시에 오존 분해의 촉매로서도 작용한다⁸⁶⁾.

또한 오존 생성시 수분에 의한 영향도 중요하다. 이는 질소와 수분이 반응하여 생성되는 질산화물이 방전관을 덮고 있는 유전체의 표면에 스케일을 형성하여, 오존발생 효율을 저하하기 때문이다⁸⁵⁾. 따라서 오존 발생시 물리적 인자들의 적정한 조건을 설정하여 오존을 발생시키는 것이 바람직하다.

(다) 원료공기의 유량

오존 발생시 원료공기 유량에 의해서도 영향을 받는다. 이는 오존발생농도와 오존발생 총량에 대한 영향으로 생각할 수 있다. 일반적으로 공기 유량이 적을수록 오존발생농도가 높고 오존발생 총량은 적으며, 유량이 많을수록 오존발생농도는 작지만 오존발생 총량은 증가하는 특성을 보인다. 따라서 Air preparation system의 경제적인 구성을 감안하여, 적당한 범위의 공기주입량을 결정하는 것도 중요하다.

(3) 오존분석 정량법

오존을 수처리에 사용하는 경우에는 오존반응조로 공급하는 오존화 가스와 배가스 중의 오존농도 및 오존처리 중 잔류 오존농도를 측정할 필요가 있다.

Table 5는 대표적인 오존분석법들을 나타낸 것이다. 기상 및 액상중의 오존 측정에는 예전부터 여러 가지 방법이 제안되었으나 각 방법마다 일장일단이 있으며 현재에도 개량, 재검토되고 있다. 그러므로 분석에 있어서 오존농도, 공존물질, 요구되는 정확도 등에 의해 목적에 맞는 방법을 선택할 필요가 있다.

(가) 자외부 흡광광도법

오존은 자외선 영역의 255 nm 부근을 peak로 하는 고유스펙트럼을 가지고 흡수량은 오존농도에 비례한다. 이 특성을 이용한 방법으로 Lambert-Beer 법칙에 기초하여 농도를 환산하는 것이다.

이 중에서 현재 주류가 되고 있는 자외부흡광광도법, 최근 추천되는⁸⁷⁾ 비소 (III)직접법 및 잔류오존 측정에 신뢰성이 있는 indigo법에 대하여 설명하고자 한다.

Lambert-Beer 법칙에 따르면 농도와 광로장의 면적이 일정하면 흡광계수 ε 는 일정하게 되는데, 이것은 항상 성립하는 것은 아니고 분자 흡광계수가 용질의 농도에 따라 상당히 변화하는 것을 자주 볼 수 있다.

자외부 흡광광도법은 무엇보다도 단순한 오존분석방법으로 측정 정확도가 높으며 순간적 또는 연속적인 기록이 가능하고 인디고법이나 델타전극법의 교정에도 사용되고 있다. 그러나 기상중의 오존측정법에 있어서 다른 혼입 가스와 착색가스, 연무질 등으로 방해를 받거나 잔류오존의 측정에 관하여도 탁도, 박테리아, UV 범위에서 흡수하는 다른 물질 등의 방해를 받기 때문에 대단히 순수한 오존가스의 오존 수용액에서만 응용할 수 있다. 오존의 선택적 분해에 의하여 오존을 포함하지 않는 것이나 수용액에서는 기포에 의하여 오존을 제거하는 것을 대조하여 사용하면 앞에서 설명한 영향을 제거할 할 수 있다.



Table 5. Analytical methods of ozone concentration⁸⁸⁾.

방 법	구 별	원 리	대 상
자외부흡광도법	물리적	자외선 영역에서 고유스펙트럼을 가진다	기상, 액상
화학발광법	물리화학적	에틸렌, 일산화질소 등이 오존과 반응할 때에 발생하는 화학발광량	기상
열량법	물리화학적	니켈, 철, 망간 등을 산화물의 촉매로 오존을 분해하고 그 때 발생하는 열량	기상
기상적정법	화학적	오존과 일산화질소를 반응시켜 남는 일산화질소 또는 생성한 이산화질소를 정량	기상
요소적정법 요소흡광도법 전류법 비소역적정법 DPD법	화학적	$O_3 + 2I \rightarrow O_2 + I_2 + O^{2-}$	기상, 액상
비소(III)직접법	화학적	$As_2O_3 + 2O_3 \rightarrow As_2O_5 + 2O_2$	기상, 액상
발색법 Indigo법 ACVK법 o-Tolidine	화학적	인디고블루의 탈색 at 600 nm ACVK의 탈색 at 550 nm 발색 at 440 nm	액상
풀라로그래프법	물리적		액상
델타전극법	물리적		액상

(나) 비소(III)직접법⁸⁹⁾

비소(III)직접법은 오존을 무기의 As(III) 또는 PAO와 pH 4~7에서 반응시키고 pH 6.5~7로 조정한 과잉의 As(III)를 전분 종점까지 표준용액으로 적정한다.

125 mL 삼각플라스크에 테프론 회전자와 25 mL 0.1M 인산염완충액 및 정확히 측정한 0.001N As(III)산화물용액 10 mL(정배수)를 가한다. 각반하면서 플라스크에 10 mL의 오존 샘플을 첨가한다. 플라스크에 10 mL의 오존샘플을 첨가한다. Thyodene starch 지시약을 첨가하고 과잉의 As(III)산화물을 표준 0.001N I₂용액으로 잿은 청색 종점까지 적정한다.

(다) 인디고법⁹⁰⁾

오존은 산성용액 중에서 인디고트리슬폰산과 화학양론적(1:1)로 빠르게 반응하여 슬폰화인디고염료의 탄소간 2중 결합을 절단하고 탈색한다. 그러므로 오존농도가 높게됨에 따라 흡광도는 감소하고 양자간은 넓은 범위에 걸쳐 직선관계가 성립된다.

인디고트리슬폰산은 600 nm에서 분자흡광계수 ε는 2,900 L/mol·cm를 나타낸다. 용존오존은 258 nm에서 ε는 2,900 L/mol·cm이므로 자외부흡광도를 2차표준으로서 구한 비례정수 0.42±0.1 L/mol·cm로 오존농도를 정량한다.

인디고법에서 과산화수소와 무기과산화물은 오존에 유사한 자연퇴색반응을 하여 측정을 방해한다. 과산화수소는 인디고 시약 첨가 후 6시간 이내에 측정하면 방해하지 않는다. 무기과산화물은 급속하게 반응한다.

Fe(III)는 방해하지 않는다. Mn(II)는 방해하지 않으나 오존에 의해 산화된 산화망간은 인디고시약을 탈색한다. 이 방해는 오존을 선택적으로 분해한 것을 blank로서 취급하여 측정치를 보정할 수 있다. 0.1 mg/L의 산화망간은 약 0.8 mg/L의 오존에 상당하다.

염소는 방해하지만 malonic acid에 의해 매스킹된다. 비소이온 산화에 의해 생성된 비소는 방해한다(1 mol의 HOBr은 0.4 mol의 오존에 상당하다.).

유기과산화물은 인디고법으로 방해를 나타내지만 폐놀성 산화방지제의 첨

가에 의해 방해가 제거되어 고농도 유기탄소 함유 용액에서 응용도 가능하다. 검출한계는 $2 \mu\text{mO}_3/\text{L}$ 이다.

3. 막여과

가. 막의 개요⁹¹⁻⁹³⁾

여과 기술은 물(水)환경에서 원래 상수도의 기간 기술로서 발전하여 온 것으로 여과형태는 크게 여재(모래, 안트라사이트 등)를 이용한 것과 분리막(MF, UF, RO)을 이용한 것으로 나눌 수 있다. 여재 여과는 일반적으로 정수 기술에서 모래를 여재로 한 현재와 같은 형식의 여과법으로서 런던의 Chelsea 수도 회사의 기술자 James Sipson에 의해 처음으로 사용되었다. 그가 발명한 것은 여과 속도 $3\sim 6\text{m}/\text{일}$ 로 지극히 천천히 모래층을 통과시키는 완속여과법으로 모래층 표면에 자연스럽게 생성되는 생물막에 의해 수중의 부유물질은 물론 세균류, 용해성 유기물, 철, 암모니아까지도 제거할 수 있었다.

분리막 여과 기술은 예로부터 포도주 등의 알콜류의 식료를 만드는데 처음으로 사용하였다. 분리막 중에서 가장 역사가 오래된 MF막은 1864년 Schoenbien이 클로디온(Collodion)합성 중에 균일한 미세공 구조를 발견하였으며 19세기 후반에 Fick와 Sanell에 의해서 Nitrocellulose의 막이 만들어져 혈액이나 세균의 연구가 진행되었다. 1907년에는 Bechhold에 의해서 Collodion 액의 농도를 다르게 해서 Pore를 변화시켜 액체의 투과나 Bubble Point에 의해 미세공 구조의 평가가 이루어졌다. 더욱이 1919년에는 Zsigmody는 nitrocellulose, 빙초산, 물 등의 처리에 있어서 Pore Size를 자유롭게 제거하는 것에 성공하였고, ‘The Name of Membrane Filter’로 본격적으로 상품화되어 무균수의 제조 등에 사용되었다.

UF막과 RO막은 먼저 Fick등에 의해서 막분리 기구의 연구가 되었고 본격적인 연구는 1960년 전후에 이루어졌다. Michales는 Colloid의 연구로부터 각각의 혼합비의 산성고분자 전해질과 염기성 고분자 전해질을 사용하여 물

-Acetone-취화(臭化)나트륨계의 용매에서 여러 가지 분획 분자량의 UF막을 만들어 시판에 성공하였다. Lode와 Sourirsjan은 해수담수화를 위하여 Na^+ 와 Cl^- 의 이온으로 잔존하는 물을 신속히 투과시키는 Acetylenecellulose RO 막을 만드는데 성공하였고 이것은 비대칭막으로 물과 염의 선택적인 투과성을 가진다. 그 후 담수의 탈염이나 유기물의 제거를 목적으로 UF막과 RO막의 중간에 위치한 NF막이 개발되었다.

나. 분리막 여과

막분리 공정은 막을 이용하여 기체상태 혹은 액체상태의 혼합물로부터 요구되는 요소를 분리 농축해내는 기술로서, 추진력(Driving force)로 농도차, 압력차, 전위차 등이며 폐수처리에는 추진력으로 주로 압력차를 사용한다.

막분리 공정은 상온에서 행해지므로 온도에 민감한 물질 등의 처리에 유리하다. 막은 세공의 크기에 따라 정밀여과(Micro filtration : MF), 한외여과(Ultra filtration : UF), 나노여과(Nano filtration : NF), 역삼투(Revers osmosis : RO)로 나누어진다. Fig 9는 각각의 분리막 공정에서 이론적으로 분리 가능한 용질들을 분류한 그림이다.

이들 막이 실제적 사용에 적용되기 위해서는 충전밀도가 높고 비표면적이 확대되어야 하며, 이를 위해 일반적으로 평판형(Plate and flame type), 관형(Tubular type), 와くん형(Spiral type), 그리고 중공사형(Hollow fiber type)의 4가지 모듈형태가 사용되고 있다. 이중 중공사형이 충전밀도가 높아 같은 용적당 막면적이 크고 상대적으로 낮은 압력 하에서도 다른 형태의 막과 비슷한 flux를 얻을 수 있다.

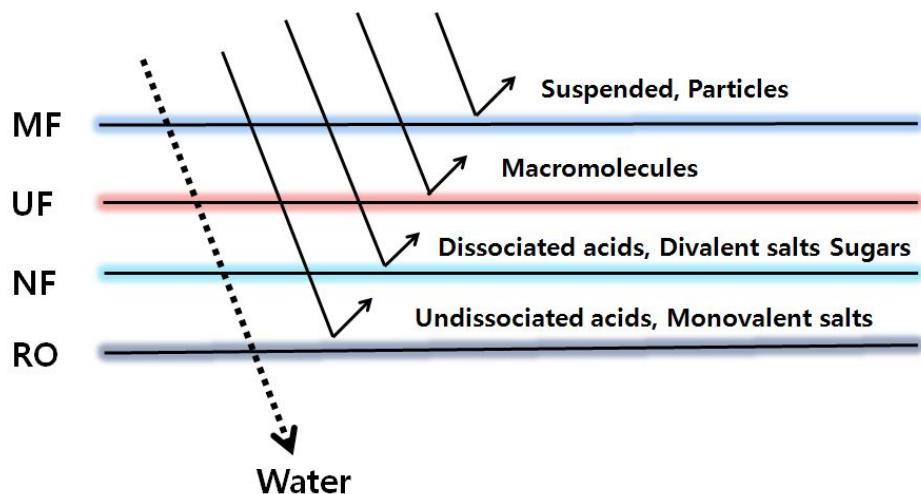


Fig. 9. Membrane processes for liquid separation.

(1) 정밀여과(Micro filtration : MF)

MF의 공극은 $0.01\sim10\ \mu\text{m}$ 의 범위로서 곰팡이 박테리아의 분리에 적당하고 세공경의 크기에 따라 바이러스도 분리하므로 의약이나 약품산업에서 살균수를 만들고 양조업과 식료업에서 효모, 곰팡이, 탁도를 제거한다. 또한 RO, NF 등의 전처리공정에 사용되기도 한다. 대부분이 평판막형이고 카트리지 혹은 일회용으로서 전여과 방식에 사용된다. 반복사용이 가능한 세라믹 무기질 막은 살균, 열에 대한 저항 그리고 세척을 위한 내화학성이 우수하다. 이는 Multiporous Body가 결합제에 결합되어 그사이의 공극으로 여과를 실시하게 된다. 이 막위에 얇은 Gel층막이 작은 입자들의 기질을 포획하고 이러한 MF막은 주로 부유물질과 Colloid입자를 제거한다. 막소재로에 대한 내용은 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Classification of MF membrane materials and properties.

막 소재	공경(μm)	친·소수성	내열성	내약품성	기타
나트로셀룰로오스	0.2~5	약 소수성	약	약	흡착성
트리아세틸 셀룰로오스	0.1~5	약 소수성	강	중	가공성 약함
재생 셀룰로오스	0.2~2	친수성	강	강	
폴리카보네이트	0.05~1	친수성	강	중	
폴리염화비닐	0.2~1	친수성	강	중	
폴리아미드	0.1~0.45	친수성	강	중	흡착성
폴리설휠	0.1~0.45	약 소수성	강	중	
폴리에틸설휠	0.2~0.45	친수성	강	중	

(2) 한외여과(Ultra filtration : UF)

UF에서는 MF와는 달리 정확한 Pore Size를 정할 수 없기 때문에 분획분자량 개념을 이용한다. 즉 어떤 용질이 90%이상 제거되었을 때 그 용질의 분자량을 분리 한계로 정하여 분획분자량이라 한다. 일반적인 막의 구조는 Fig. 9와 같으나, 한외여과막은 표면미세공의 크기가 1~200 μm , 운전압력이 200~800 Kpa에서도 가능하고 cross flow type으로 운전되며 주로 cellulose 유도체, polysulfone 및 polyacrylonit-rile 등이 사용되고 있다. 막의 세공이 작아짐에 따라 막을 관통하는 흐름에 요구되는 에너지가 증가되므로 일반적으로 한외여과(UF)는 정상 운전시 15~100 psi의 압력공급이 필요하며 막 부근의 농도분극과 gel층의 제거를 위해 CF(cross flow)여과 방식이 사용되고 있다.

UF의 용도는 처음에 cheese whey로부터 단백질회수 및 농축에 사용되어 왔으나 최근에는 응용범위가 확장되어 화학기계 및 전자산업 등에도 많이 응용되고 있다. 대표적인 예로는 자동차 공업에서의 전착도료 회수, oil-water 에멀전이나 latex 에멀전의 농축, 펄프 혹은 종이 제조업에서의

공정수 처리 등이 있으며, 병원균과 병원체 virus도 분리해 재이용 가능한 처리수를 얻을 수 있다. 최근에는 전자산업의 발달에 기인한 초순수의 제조와 생물학적 폐수처리시설과 조합하여 유기성 폐수의 처리등으로 응용범위가 확대되고 있다.

관형모듈의 한외여과는 큰 입자를 포함하는 원수에 이용되고 일반적으로 $500 \mu\text{m}$ 보다 큰 입자의 경우에 사용하게 된다. 관형의 유속은 $0.25 \text{ psi}/\text{ft}^2$ 의 압력하에서 $2\sim6 \text{ m/s}$ 이고 모듈당 표면적은 $2\sim20 \text{ ft}^2$ 의 범위로 사용된다. 관형은 에너지 소비량이 가장 크나 유지관리(세정)가 쉽다. 중공사형 모듈은 직경 $0.2\sim1.25 \text{ mm}$ 범위의 직경을 갖는 중공사형은 $50\sim3,000$ 개 중공섬유로 둑여 있고 압력에 견딜 수 있으며, 표면적은 $2\sim30 \text{ ft}^2$ 의 범위로 다양하고 공급 속도는 25 psi 의 최대압력으로 $1.5\sim8 \text{ ft/sec}$ 의 범위로 운전한다. 중공사형은 용기의 길이가 짧아서 높은 생산성과 최소한의 압력손실을 얻기 때문에 높은 농도의 원수에 사용된다.

평판형 모듈은 분리를 위해 평판으로서 지지하는 프레임에 개별적으로 장착하는 단순한 한외여과막으로, 평판형의 생산성과 고형물 제거능은 관형과 중공사형의 중간이다. 평판형-한외여과에서는 더 큰 세공크기에 비해 $6\sim1,000 \text{ g/sfd}$ 의 범위로 보다 높은 플럭스를 가질 수 있다.

(3) 역삼투(Reverse Osmosis : RO)

반투막을 사이에 두고 용액과 물을 접촉시키면 물의 일부는 반투막을 통하여 용액쪽으로 이동해 평형을 이루는 현상을 삼투라고 한다. 이 때 막 양쪽에는 압력차가 발생하며 여기에는 발생한 압력차를 그 용액의 삼투압이라고 부른다. 이 삼투압을 이겨내는 정도의 외압을 놓후 용액쪽에 첨가하면 반대로 용액중의 용매가 물 쪽으로 이동하는 현상을 역삼투라고 하며, 이것을 이용하여 용액에서 용매를 분리하는 방법이 역삼투(RO)법이다. 이온 정도까지의 제거가 목적인 역삼투막에는 세공이라는 공극은 없으며, 투과수(처리수)의 생산은 막오염 혹은 scaling에 의해 제한받게 된다. 막오염은 공급수에 존재하는 입자(콜로이드, 박테리아 등)들이 막의 생산성을 방해할 때 일어나며, scaling은 공급수에 용존 용매가 고형물(침전물)을 형성하고 막의

생산성을 방해할 때 일어난다. Table 7은 RO 공정에 영향을 미치는 다양한 인자에 관하여 나타내었다.

Table 7. Main factors affect on RO process.

경도	용액에서 침전되어 scale의 유발 가능성, 효과적인 R/O system을 운용하기 위해서 경도성분을 조절
Na^+	Na^+ 는 고순도의 물에 중요한 요소로 작용, Na^+ 는 1가 양이온, R/O membrane에 의해 다른 이온들처럼 잘 제거되지 않음. 고순도를 요하는 설비에서는 주요 오염물질이 될 수 있으므로 Na^+ 는 반도체 등의 회로에서 불량을 내는 주요 원인이 될 수 있음.
alkalinity	물은 alkalinity를 흡수하는 능력, 자연상태의 물에는 calcium carbonate가 거의 포화, 이러한 물이 RO에서 농축되면 CaCO_3 의 침전물이 생성 될 수 있음. 다른 염들보다 선행되어 발생하는 것이 보통, R/O system에서는 CaCO_3 의 침전을 막을 수 있는 방안을 검토하는 것이 필요
NO_3^-	RO 공정에 이온교환수지에 의해 잘 제거되지 않음
철 & 망간	산소가 system안에 들어오거나 다른 산화제가 있을 경우 철과 망간은 물에 녹지 않는 형태로 산화되어 막에 fouling을 일으키게 됨
SDI (silt density index)	fouling index라고도 하며 막에 fouling이 일어날 수 있는 가능성을 나타내는 척도로 사용

다. 분리막의 특성 비교

막을 구성하는 고분자는 서로 뒤얽히기도 하고 바로 정렬해 있기도 하지만 고분자는 서로 특유의 일정한 거리를 유지하는데 이것을 분자간 간격이라고도 부른다. 이 간격은 1 nm이하로 UF의 공극과는 다른 개념이다. 공극이 없는 막을 어떻게 투과할 것인지, RO 메카니즘에는 여러 가지 설이 있으며 아직 완전히 밝혀지지 않았다. RO는 0.0005 μm 정도의 작은 공극을 갖고 있으며, 200~600 psi의 압력으로 운전한다. RO는 매우 섬세한 막표면을 갖고 있기 때문에 사용하는 분야가 어디든 간에 전처리가 중요한 요소이다.



Table 8. Comparison of properties amount RO, UF and MF membrane.

Item	MF	UF	RO
Membrane	Porous (0.1~10 μm) isotropic	Porous (10 Å~0.1 μm) asymmetric	Nonporous asymmetric or composite
Pore size	0.01~10 μm	0.002~0.05 μm	5~10,000 Å
Transfer mechanism	Sieving mechanism (The solutes migrate by convection)	Sieving and preferential adsorption	Diffusion law (The solutes migrate by diffusion mechanism)
Law governing transfer	Darcy's law	Darcy's law	Fick's law
Type of solution treated	Solution with solid particles	Solution with collids and/or macromolecules	Ions, small molecules
Permeability treated	$10 \sim 100$ $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$	$1 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$	0.01 $\text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{bar} \cdot \text{d})$
Pressure applied	1 bar	1~5 bars	20~80 bars
pH	-	1~10	4.5~7.5

4. 하수처리수 재이용

가. 하수처리수 재이용 배경⁹⁴⁾

지속적인 인구의 증가, 지표수 및 지하수의 오염, 불규칙적인 수자원의 분포 그리고 주기적인 가뭄은 물 공급을 위해 새로운 수자원을 찾게 하는 가장 중요한 요인이 되고 있다. 이러한 시점에서 연중 발생량이 일정하고 막대한 (65억 m³/year) 하수처리수는 고도처리로 수질이 양호하여 안정적인 대체 수자원으로 부각되고 있다.⁹⁵⁾ 하수 처리수의 재이용은 상수도로 사용하고 있는 일부 생활용수와 공업용수, 농업용수, 하천유지용수, 지하수 보충수를 하수 처리수로 대체하는 것으로, 이는 인간에게 있어서 중요한 자원인 물의 재활용과 동시에 환경오염을 예방하는 효과가 있으며, 또한 비싼 수돗물 생산비 절감을 통한 경제적인 이점이 있다. 용수공급량이 부족하거나 물 값이 비싼 산업단지 등에 대하여 하수처리수를 공업용수로 공급함으로써 용수부족 문제 해소와 생산성 향상 및 지역경제발전에 기여할 수 있다. 반면, 문제점으로 부각되고 있는 점은 수요처의 요구 수질에 부합하기 위한 재처리 시설과 공급관로 설치 등에 초기 투자비가 많이 소요되고 기존 재정사업으로는 재원 마련에 한계점을 가지고 있다.

물의 순환은 자연환경 중에서 다양한 형태(증발, 증산, 강우 등)로 끊임없이 일어나고 있으며, 순환되는 물은 지표수원인 해수와 담수, 지표 아래의 지하수, 토층수, 대기중의 수증기로 구성되어져 있다. 물의 작은 순환 중에는 공학적인 물의 변화도 포함되는데, 농업지역, 공장지역, 도시에서 일어나는 물 순환의 요소를 물 재생(Reclamation), 재순환(Recycle), 재이용(Reuse)로 나타낼 수 있다. Fig. 10은 물의 순환과 재생, 재이용을 간략히 나타낸 것으로 한 번 사용되어진 물은 처리되어 공장용수나 농업용수로 직접 재이용되거나 지하수로 충전된 후 재이용되어진다. 이처럼 우리 주변에서의 물의 재순환은 다양한 목적으로 여러 경로를 통하여 이루어지고 있으며, 때때로 처리되어진 물이 한 시스템에서 밖으로 나가지 않고 내부에서 계속 순환하는 폐쇄형 시스템의 적용도 최근에 이루어지고 있다. 처리수 재이용은 시

설 및 형태에 따라 다음과 같은 3가지 유형으로 분류할 수 있다⁹⁶⁾.

- ① 단독 이용방식: 단독 건물이나 공장에서 발생하는 오·폐수를 자체 처리 시설에서 처리한 후 재이용하는 방식이다.
- ② 복합 이용방식: 인접한 여러 개의 건물이나 공동주택 등에서 발생하는 오·폐수를 한 곳으로 모아 처리한 후 재이용하는 형태이다.
- ③ 공공 이용방식: 하수처리장이나 폐수 처리장에서 처리된 처리수를 한번 더 처리한 후 재이용하는 방식으로 최근에 많은 나라에서 이용되고 있는 방식이다.

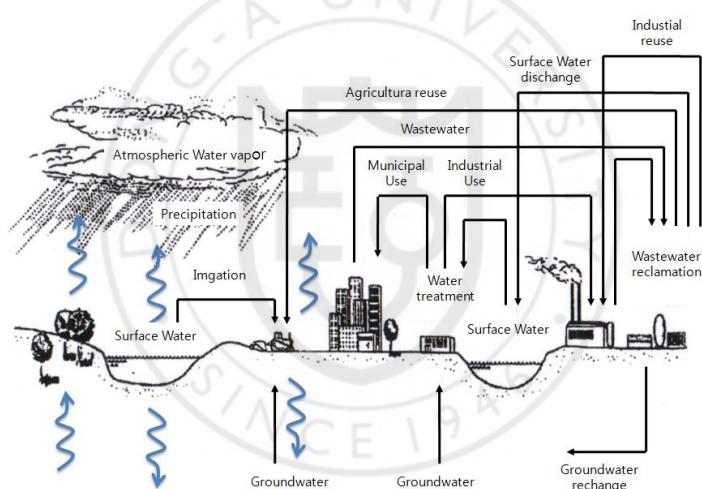


Fig. 10. Role of treatment, reclamation, and reuse facilities in the cycling of water through the hydrologic cycle⁹⁴⁾.

하수 재이용에 대한 역사는 19세기 하수관망 시스템이 고려된 이후 농경 지역에서의 사용으로 시작되었으며, 1900년까지도 유럽이나 미국에서 하수 재이용수를 사용하는 수많은 농경지가 있었다. 하지만 이 시기에는 농경지를 주로 폐기물을 처분하기 위한 방안으로 여겨져 왔으며, 농경지로 유입되는 폐수는 작물의 성장을 위한 용수로서도 인식되기도 하였다.⁹⁸⁾ 이후 1930

년대 들어 미국 캘리포니아에서 하수를 관개용수로 사용한 예가 있으나 본격적인 하수재이용에 대한 개념은 1960년대부터 발달하게 되었다.

나. 하수처리수 재이용 정책 방향

◎ 하수처리수 재이용 시범사업 추진계획('05. 3월)

: 재이용수질 권고기준 마련('05.11), 시범사업 실시('06년부터)



◎ 물 순환이용기본계획('07. 2월)

: 2016년까지 12억톤/년 재이용(재이용 공업용수 4.4억톤/년)



◎ 국가 하수도 종합계획('07. 10월)

: 2007년~2015년 하수처리수 재이용사업에 5,259억원(국고 3,499) 투자



◎ 민간투자사업 예비 타당성 조사용역('08.5월 ~ 8월)

: 하수처리수의 공업용수 재이용 예비타당성 및 민자적격성 조사 연구



◎ 하수도사업 민간투자 업무처리지침 개정('08.9월)

: 민간투자사업 대상시설에 하수처리수 재이용시설 포함

다. 하수처리수 재이용 현황

하수처리량 및 하수처리수 재이용량은 매년 증가추세로 2001년 58.8억 톤의 하수처리수 중 약 2.9%(1.7억 톤), 2004년 66.2억 톤의 하수처리수중 5.5%(4.6억 톤), 2006년 66.6억 톤의 하수처리수중 약 7.7%인 4.9억 톤을 재이용하고 있다. 2005년 말 기준 재이용되는 하수처리수중 약 50%는 처리장내 청소수, 세척수, 냉각수 등으로 사용되며, 나머지는 하천유지용수 및 농

업용수로 사용되고 있다. 2004년 말 기준 전국 하수처리수의 재이용량과 용도별 재이용현황을 Table 9와 Table 10에 나타내고 있다.

Table 9. Reuse present status of treatment water to use type.

연도별	구분	계	장내용수							장외용수				
			소계	청소수	세척수	식수대살수	냉각용수	희석용수	기타	소계	공업용수	농업용수	하천유지용수	기타
'04	재이용량(천톤/일)	359,554	201,609	11,636	87,748	3,237	29,447	14,151	55,390	157,975	4,491	13,947	133,690	5,817
	비율(%)	100	56	3	24	1	8	4	16	44	1	4	37	2

Table 10. Situations of sewage effluent reuse.

구분	기능	방류수 재이용에 요구되는 사항		
		심미적 사항	공중 위생적 사항	기기/설비 사항
생활용수	화장실용수	오물 운반 배제	불쾌감이 없어야 함	환경적으로 위생적이고, 인체에 영향이 없어야 함
	청소용수	대상물의 청결	사람이 직접 청소할 경우 특히 청결해야 함	인체 및 주변환경에 영향이 없어야 함
	세차용수	오물 세정	청결하고, 세차 후 얼룩이 없어야 함	사람이 직접 세차할 경우 인체에 영향이 없어야 함
	살수용수	화초, 수목 수분 공급	청결하면 좋음	인체에 영향이 없어야 함
공업용수	냉각용수	냉·난방시쾌적한 환경유지	관계없음	관계없음
환경용수	연못분수	정신적, 육체적 휴식공간 제공	청결해야함	
측정항목		수온, 투명도, 외관, 냄새, 탁도	대장균수, 일반세균, 잔류염소, 바이러스	BOD, SS, pH

라. 하수처리수 재이용 방식

하수처리수 재이용은 크게 내부(개별), 지역, 광역 단위로 구분할 수 있다. 즉 내부(개별), 지역, 광역 하수처리수 재이용시설이라 함은 공급된 수돗물을 일상생활이나 생산 활동에서 한번 사용한 후 동일 목적이나 다른 목적으로 물을 재공급하는 시설을 말한다. 아울러 내부, 지역, 광역 하수처리수 재이용시설의 목적은 물의 재활용에 있으므로 어떤 형태로든 사용한 물을 다시 사용하는 것은 재이용의 범위에 포함된다고 볼 수 있다.

하수처리수 재이용 방식은 오·폐수 처리수를 하천과 같은 공공수역으로 방류하여 하천 수량 및 지하수량의 확보를 목표로 하는 간접 하수처리수 재이용 방식과 오·폐수처리수를 방류하지 않고 건물 및 처리수 공급 대상지역에서 반복적으로 재사용하는 직접 하수처리수 재이용 방식으로 크게 나누어진다. 그러나 일반적으로 중수도시설을 말할 때는 직접 재이용 방식을 의미하며 이것은 다시 단독이용 방식(개별순환방식), 복합이용 방식(지역순환방식), 공공이용 방식(광역순환방식)으로 세분화 된다.

단독이용 방식이란 단독 대형건물, 공장 등에서 발생하는 오·폐수를 자체 처리시설에서 처리하여 동일 장소에서 재이용하는 것을 의미하며, 복합이용 방식이란 인접한 여러 개의 건물(대규모 공동주택단지)나 도시 재개발지역 등과 같은 소규모 지역으로부터 발생하는 오·폐수를 한 곳에 모아 처리하여 지구 내에서 재이용 하는 것을 의미한다. 단독이용 방식과 복합이용 방식은 개인 또는 조합, 공공단체에 의하여 시설이 운영되나, 공공이용 방식은 일정 지역내의 하수처리장에서 배출되는 하수처리수를 재이용하여 수요자의 요청에 따라 정부나 지자체에 의하여 광역적으로 공급하는 것을 말한다.

마. 하수처리수 재이용 처리시설

하수처리수 재이용을 위한 처리방식은 원수의 수질, 재이용 수량, 용도별 수질기준을 고려하되, 현재 가동되고 있는 처리방식을 연계하여 결정할 필요가 있다. 하수이외의 폐수(침출수, 산업폐수, 축산폐수 등)가 유입되는 경우에는 하수처리수를 재이용하고자 할 때 용도별 수질기준(안)의 수질항목

과 그 밖의 항목들에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

2차 처리수 중에는 일반적으로 부유성 유기물, 용해성 유기물, 질소, 인, 무기염류, 중금속, 색도성분, 췌기성분, 대장균 등이 포함되어 있다. 이들의 물질을 단독 프로세스에 의해 처리하기는 어려우며 각각의 물질에 대한 처리프로세스를 조합하여 처리하는 경우가 많다.

하수처리수의 재이용 용도별 수질기준에 의하면 재이용 처리프로세스에서 처리하여야 하는 오염물질은 주로 부유성 유기물, 용해성 유기물, 색도성분, 췌기성분 및 대장균 등으로 각 오염물질의 처리법은 Table 11과 같다. 재이용을 위한 처리방식은 매우 다양할 수 있는데, 모래여과 공정과 염소처리 공정을 기본으로 하고 오존처리, 활성탄 흡착, 막분리 공정 등을 추가하는 방식이 일반적으로 이용될 수 있다.

하수처리수 재처리법의 분류에 따른 처리대상물질 재처리시설은 다음과 같다.

Table 11. Specific treatment type of reuse water.

처리대상물질	처리법	
부유성 유기물	응집침전법	
	여과법	모래여과법 마이크로스크린법
	막처리법	
용존성 유기물 (색도, 악취물질 포함)	생물처리법	접촉산화법 회전원판접촉법
	활성탄 흡착법	
	오존처리법	
세균	오존살균법 염소살균법	

(1) 급속모래여과 시설

급속모래여과 시설은 원수 중의 미세한 부유물질을 여과 내에 포집하고 제거하는 시설로서 설계제원은 여과형식, 여과속도, 여재 및 여층두께, 여과지수, 수심, 세정방식, 세정시간 등이 있다. 이들의 설정에 있어서는 충분히 원수의 성상 및 지금까지의 실적을 검토하여 결정한다.

여과 형식으로는 크게 중력식과 압력식이 있고 여과 구성에서 하향류 2층 여과, 하향류 3층여과, 상향류 단층여과 등이 있다. 또한 여과속도에 대해서는 유입원수의 수질과 수질기준 및 여과지속시간을 고려하여 결정한다. 여과지수는 처리수량 규모가 작을 경우에는 역세척시의 예비도 포함해서 결정하며 수심은 여과 내에 발생하는 부압과 부유물질이 효과적으로 제거될 수 있는 적절한 수치로 한다. 역세척 방식은 물로 세척하는 방식이 기본이지만 세척효과를 높이기 위해 공기세척방식과 병용하는 것이 바람직하다. 역세척 속도 및 시간은 원수의 성상을 고려하여 적절한 수치로 설정한다.

(2) 활성탄 흡착시설

활성탄 흡착시설은 원수 중의 냄새물질, 색도물질, 발포물질, 그 밖에 유기물질 등 난분해성 물질을 활성탄의 흡착력을 이용해서 제거하는 시설이다. 이 시설의 설계제원은 형식, 여과속도, 접촉시간, 지수, 역세척속도, 역세척방식, 역세척시간 등이 있다.

지수에 대해서는 모래여과프로세스와 같이 처리수량 규모를 고려해서 결정한다. 역세척속도, 역세척시간은 지금까지의 실적 및 처리원수의 성상을 검토하여 적절한 수치로 설정한다.

(3) 오존처리시설

오존처리는 살균효과 이외에 탈취·탈색 및 용해성 유기물의 산화도 기대할 수 있다. 이 시설을 설치할 때는 배오존 처리시설도 함께 설치해야 한다.

오존 주입량은 처리원수 수질에 대응해서 지금까지의 실례를 검토해서 예

비 실험을 통해 결정하는 것이 바람직하다. 오존처리방식 및 구조는 처리효율, 경제성 및 신기술의 동향을 고려하여 설정한다.

(4) 염소처리시설

염소처리는 대장균의 살균효과와 조류발생 억제효과가 있으며 오존처리와 비교해서 효과가 지속적이다. 사용하는 염소제로서는 액화염소, 차아염소산나트륨, 그리고 분말 등이 있지만 그 선정은 원수의 수질, 수행규모, 약제의 취급 난이도, 안전성 및 작업성을 고려하여 결정한다. 염소주입율은 오존처리병용의 유무, 원수의 수질 및 용도별 수질기준에 따라 결정한다.

하수 재처리시 요구되는 수질은 어디에 재사용되느냐에 따라 다른데 현재의 재이용 기술 대부분은 근본적으로 정수와 폐수처리에 사용되고 있는 기술과 같다. 그러나 경우에 따라서는 특정 오염물질의 제거, 그리고 병원균의 불활성화와 제거를 위해 추가의 처리공정이 필요할 때도 있다. 하수재생기술을 평가하는데 있어 우선적인 관심사는 단위공정별 운전상의 신뢰도와 기준에 맞는 재생하수를 공급하는 전체 처리시스템의 전반적인 성능이다.

(5) 막분리

막분리 공정은 압력차에 의하여 액체 중의 혼탁성 물질과 미생물을 여과·분리하거나 용존성 물질을 제거하는 분리정제 기술로서 고도처리의 신기술로 인식되고 있다. 막분리 공정에는 정밀여과, 한외여과, 역삼투 등이 있다. 정밀여과는 분리막 중 가장 다공이 큰 것을 이용하여 부유물, 콜로이드 영역의 미세입자를 제거하는 공정으로 지름이 $0.1\sim10 \mu\text{m}$ 인 용질을 분리하는 방법으로 바이러스등을 제거한다. 역삼투(Reverse Osmosis)는 극초 미세여과로 지름이 10 \AA 이내인 분자 또는 수용성염, 이온 분리 등에 적용된다.

(6) 생물막 처리

활성슬러지 공정과 분리막 기술의 장점을 조합하여 기존 활성슬러지 공정의 단점을 해결하고자 중력침전에 의한 고액분리를 막분리로 치환하는 연구가 진행되어 왔는데 이러한 방법들을 활성슬러지 막분리 공정 또는 막 결합형 활성슬러지 공정이라고도 한다. 또한 활성슬러지법에 국한되지 않고 일반적인 생물반응조와 막분리 공정을 결합시킨 것을 총칭하여 분리막 생물반응기(membrane bio-reactor : MBR)이라 부른다.

분리막 결합형 공정은 공정설비의 면적이 컴팩트하며 처리수의 수질 또한 안정적으로 빌딩 내의 용수나 오수 등을 재이용하는데 적합하고 자동운전이 가능하여 유지관리가 편리한 장점을 지니고 있다. 이들은 초기에 주로 관형이나 관형의 UF(ultrafiltration) 막을 이용한 순환형 공정을 이용하였으나 최근에는 중공사 형태의 MF/UF 막모듈을 이용한 침지형 공정이 많이 사용되고 있다.

(7) 광촉매

촉매란 어떤 화학반응에서 자신은 변하지 않고 반응속도를 변화시키거나 또는 반응을 개시시키는 등의 역할을 수행하는 것이며, 광촉매란 촉매의 한 종류로서 촉매작용이 빛에너지를 받아 일어나는 것을 말한다.

광촉매는 고급 산화공정(advanced oxidation process : AOP)의 일종으로 국내의 광촉매에 관한 연구도 활발히 이루어지고 있으며, 광촉매를 이용한 오염물질 처리방법은 액상 및 기상에 바로 적용이 가능하고 상온·상압하에서도 오염물질 처리가 가능하며, 내성유기물의 분해가 용이하다. 또한 낮은 농도에서도 분해속도가 감소하지 않으므로 미량유해물질을 제거할 수 있고, 2차 오염물질을 생성하지 않으며 최종생성물은 인체에 무해한 CO_2 와 H_2O 로 환경친화적인 오염물질 처리 방법이다.

바. 하수처리수 재이용수시 문제점⁹⁹⁻¹⁰⁰⁾

(1) 재이용수 이용의 경제적·법적·제도적 문제점

우리나라의 재이용수 이용확대에 장애가 되는 사회·경제적 요인으로는 크게 경제적, 법적, 제도적 요인이 있다. 먼저 재이용수 이용 확대를 저해하는 요인 중에 가장 중요한 요인은 경제적 문제이다. 즉 수돗물 사용요금이 생산원가에도 미치지 못하는 수준을 유지하고 있어 수돗물 사용자들은 수돗물을 아껴야 할 필요성을 가지지 못한다.

제도적 문제점으로는 수도법이나 조세특례제한법에서 각종 혜택을 제공하고 있으나 실효성이 미미한 설정이다. 먼저 수도법에 의한 수도요금 감면은 몇몇 지자체에서 지방조례로 제정하고 있으나 실제로 재이용수를 사용하기 위한 설치가 보편화 될 수 있는 대도시의 경우에는 거의 조례가 제정되어 있지 않다.

마지막으로 재이용수 이용 시설에 대한 법적규제가 명확하지 않다. 즉, 수질환경보전법에 의해 수질오염방지시설과 배출시설로 이중으로 포함되어 이중신고 또는 허가절차를 밟아야 하고 지도·점검대상이 되고 있다.

(2) 재이용수 이용의 기술적 문제점

아직까지 초보단계에 머물고 있는 우리나라의 재이용수 보급을 확대하기 위해서는 여러 가지 문제점들이 해결되어져야 하나 이러한 문제점들 중 기술적 문제점을 크게 3가지로 나누어 보면 첫째, 재이용수 생산비용을 절감할 수 있는 재이용수 처리기술의 개발 및 설계운영기술이 낙후되어 있다. 양질의 중수도 생산을 위하여 지금까지 기술적으로 많은 진보를 해왔으나 현재 국내에서는 막분리법 중심의 처리기술에 대한 연구가 활발히 진행중이나 아직까지는 처리효율 및 처리비용 면에서 개선해 나아가야 할 사항들이 많다.

둘째, 하수처리수를 원수로 이용하는 방식의 재이용수시설에서는 하수의 처리정도가 재이용수 생산에 많은 영향을 미치며 원수에 포함된 무기염류

및 응집·침전과정에서 발생되는 슬러지의 처분이 문제시되고 있다. 따라서 막분리법 중심의 처리기술 뿐만 아니라 처리비용이 상대적으로 저렴한 기존의 생물학적 처리기술의 지속적인 개발 및 슬러지의 처리방안에 대한 연구가 지속적으로 수행되어야 하지만 연구가 미흡할 뿐만 아니라 재이용 생산 시설 가동시 발생되는 슬러지에 관한 지침도 마련되어 있지 않다.

셋째, 재이용 생산시설 및 기구의 기능에 지장을 초래하는 요인인 부식, 스케일, 슬라임 등에 대한 내구성을 갖춘 관정의 개발 및 색도 및 악취 등으로 인한 불쾌감을 해소하기 위한 방안 등이 미흡하다. 재이용수 이용시 위생상의 문제에 대한 대책 마련의 일환으로 재이용수 이용용도에 따른 목표수질의 설정과 세균, 바이러스 등과 같은 병원균이 인체에 미치는 영향 등을 규명함으로써 사용자의 건강을 보호하고 이용시의 쾌적성과 안정성 확보 없이는 재이용수의 확대이용에 큰 장애가 될 것이다.

마지막으로 재이용수 이용에 대한 지속적인 홍보활동이 필요하다. 재이용수 이용을 물절약을 위한 국가적인 차원의 대책으로 규정하고 이를 이용할 경우 많은 사회적 편익이 창출될 뿐 아니라 효율적으로 물을 절약할 수 있음을 국민들에게 인식시키는 것이 매우 중요하다.

사. 하수처리수 재이용 수질기준

(1) 국내의 용도별 수질기준¹⁰¹⁾

우리나라 하수처리장 방류수 수질기준은 수질환경보전법에 명시되어 있으며, 수도법에는 중수도 기준이 있다. 재이용 수질기준은 법제화된 것이 없으며 다만 환경부의 권고기준이 있다. Table 12를 보면 방류수 기준은 기타지역에서 BOD, SS가 각각 20 mg/L이며, TN은 60 mg/L로 상당히 높게 되어 있다. 수도법의 중수도 기준을 보면 BOD는 10 mg/L이며 SS대신 탁도로 규정하고 있으며, 질소와 인에 대한 기준은 설정되어 있지 않다. 따라서 방류수 수질기준이나 중수도 수질기준으로 재이용 수질의 기준으로 삼기에는 부적합하다.

이에 환경부에서는 하수처리수 재이용에 대해 Table 14와 같이 용도별로

별도의 권고 기준을 마련하고 있다. 용도별로는 청소용수, 조경용수, 유지용수, 친수용수, 농업용수 및 공업용수의 6가지로 구분하여 각각의 수질기준을 정해 놓고 있다. 그러나 재이용 용도는 외국의 경우만 보더라도 다양하며, 요구되는 수질 또한 다양할 수밖에 없다.

예를 들어 청소용수의 경우, 앞에서도 언급하였듯이 도시 가로변 청소나 지하철이나 차량의 외부 세척용으로 사용할 때는 높은 처리 정도가 요구되지 않지만 가정이나 공공시설물의 내부 청소 혹은 주거 및 사용건물 외부 청소에는 냄새 문제 등 심미적 요인과 위생적 문제가 고려되어야 한다. 또 농업용수의 경우에도 식용과 비식용으로 구분되어 중금속 등이 작물에 축적되어 생태계 및 인체에 미치는 영향에 대한 장기적인 모니터링을 통하여 수질기준을 구분하여 설정하여야 할 것이다. 친수용수와 유지용수의 경우 정의와 용도가 다소 모호하며, 유지용수를 하천의 수질개선 목적으로 사용하고자 할 때에는 대상 하천의 수질목표에 따라 달라질 수밖에 없으므로 일률적인 기준은 적절하지 못하다. 친수용수는 인체의 접촉여부에 따라 수질기준에 포함되는 항목과 기준이 달라질 수 밖에 없다. 공업용수 또한 산업의 종류 및 사용용도에 따라 수요처의 요구수질이 다를 것이므로 사용자와 공급자가 협의하여 정하는 것이 타당할 것이다. 따라서 현재 환경부의 재이용 수질권고기준은 용도별로 좀 더 세분화되어야 할뿐만 아니라 수질 또한 세밀한 검토가 필요하다고 사료된다.

(2) 국외 용도별 수질기준

국외 사례의 경우 수질기준은 크게 권고지침으로 나눌 수 있으며 선진국의 경우 법제화 사례가 적어 주로 권고 지침 수준으로 관리하며 단위시설 혹은 주된 용도별 허가의 형태로 관리하고 있다. 따라서 우리나라의 경우 기존 방류수 수질에 재이용 기준을 추가할 경우 규제화되어 하수 재이용의 위축 우려가 있으므로 사용자의 요구 수질에 따라 달리 판단하는 것이 합리적일 것으로 사료된다. 미국의 경우 Table 15와 같이 연방정부에서 방류수에는 2차 처리기준과 NPDES를 적용하고 있으나, 재이용의 경우에는 각 주 별로 개별적으로 기준을 정하고 용도별로 허가하고 있는데 매우 다양하며

농도의 범위도 큰 편이다. 그러나 재이용수의 지하수 충전용이나 식용작물에 직접 관개하는 경우에는 엄격한 기준을 적용하고 있다.

Table 17에는 세계 여러 나라와 미국 몇 개주의 재이용 관련 수질기준을 요약하였다. 대부분의 경우 위생성에 초점을 맞추어 대장균이나 분변성 대장균에 기준 및 규제치를 가지고 있다. 그러나 이 기준은 국가별로 분석기준이나 편차가 상당히 큰 것을 알 수 있는데 위생적인 측면의 수질지표(대장균수, 기생충알 등)에서도 존재 유무를 포함하여 큰 편차가 있음을 알 수 있고 여타 BOD, TSS 등의 항목에서도 매우 편차가 큰 것을 알 수 있다. 이러한 수질 수치는 하수처리수의 재이용이 각 국가나 지역의 수자원 및 수질 상황과 밀접한 관계가 있으며 그 수치는 WHO나 EPA에서 권고한 포괄적 권고지침에서 크게 벗어나지 않는 한 목적에 따라 변형될 수 있음을 보여주고 있다.

Table 12. Treatment domestic sewage effluent, reuse water to compare important options of advice standard to Korea.

(단위 : mg/L)

항목		BOD	SS	TN	TP	미량물질등	비고
방류수	특별지역	≤10	≤10	≤10	≤2	-	N제거정도 낮음
	기타지역	≤20	≤20	≤60	≤8	-	N제거정도 낮음
중수도기준		≤10	≤2NTU	없음	없음	잔류(결합)염소, 대장균	N 기준없음
재이용 권고기준		≤10	≤10	≤10	≤1	중금속류, 총대장균군	용도별로 차이

Table 13. Reuse water quality standards.

구분	수세식변소용수	살수용수	조경용수	세척·청소용수
대장균군수	불검출/100 mL	불검출/100 mL	불검출/100 mL	불검출/100 mL
잔류염소 (결합)	0.2 mg/L 이상 일 것			
외관	이용자가 불쾌 감을 느끼지 아 니할 것			
탁도	2 NTU를 넘지 아니할 것			
BOD	10 mg/L를 넘지 아니할 것			
냄새	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것	불쾌한 냄새가 나 지 아니할 것	불쾌한 냄새가 나지 아니할 것
pH	5.8~8.5	5.8~8.5	5.8~8.5	5.8~8.5
색도	20도를 넘지 아 니할 것	-	-	20도를 넘지 아 니할 것
CODMn	20 mg/L를 넘 지 아니할 것	20 mg/L를 넘 지 아니할 것	20 mg/L를 넘지 아니할 것	20 mg/L를 넘 지 아니할 것
비고			하수재이용수 권 고기준과 중복	

- 1) 정량화가 힘든 모호한 지표
- 2) 수세용수 배관망에 생물막 축적으로 미생물학적 오염우려
- 3) 냄새측정의 어려움. 적용시 정량화지표개발 필요
- 4) BOD와 중복. 난분해성분율의 지표로 둘 수 있으나 CODMn으로는 의미 없음

Table 14. Recommended water reuse criteria for reclaimed water usage.

항목	청소용수	조경용수	유지용수	친수용수	농업용수	공업용수
pH	5.8~8.5	5.8~8.5	5.8~8.5	5.8~8.5	6.0~8.5	6.5~8.5
SS(mg/L)				6이하		10이하
BOD(mg/L)	10이하	10이하	10이하	3이하	8이하	6이하
COD(mg/L)	20이하	20이하				
DO(mg/L)			2이상	2이상	2이상	
탁도(NTU)	2이하	2이하				10이하
잔류염소(mg/L)	0.2이상	-				
냄새	불쾌하지않음	불쾌하지않음	불쾌하지않음	불쾌하지않음		
색도(도)	20이하	20이하	40이하	10이하		
외관	불쾌하지않음	불쾌하지않음				
Cl ⁻ (mg/L)		250이하			20이하	
T-N(mg/L)			100이하	100이하		
T-P(mg/L)			1이하	1이하		
Al(mg/L)					5이하	
As(mg/L)					0.05이하	
B-total(mg/L)					0.07이하	
Cd(mg/L)					0.01이하	
Cr ⁺⁶ (mg/L)					0.05이하	
Co(mg/L)					0.05이하	
Cu(mg/L)					0.2이하	
Pb(mg/L)					0.1이하	
Li(mg/L)					2.5이하	
Mn(mg/L)					0.2이하	
Hg(mg/L)					0.001이하	
Ni(mg/L)					0.2이하	
Se(mg/L)					0.02이하	
Zn(mg/L)					2이하	
ABS(mg/L)					0.5이하	
CN(mg/L)					불검출	
PGB(mg/L)					불검출	
총대장균 (개/100ml)	불검출	불검출	1,000이하	불검출	200이하	1,000 이하

1. 청소·세차용수, 수세식 화장실 변기 세척용수, 도로청소용 살수용수와 이와 유사한 용도에 적용
2. 연못, 가로수, 공원 및 골프코스와 이와 유사한 용도로 사용되는 경우에 적용
3. 하천의 건천화에 따른 유지용수 공급 및 하천기능 유지, 낚시, 물놀이 등 레크레이션 활동 가능
4. 수영 등 인체에 직접 접촉 가능한 경우에 적용
5. 논농사용 관개용수로 이용하는 경우에 적용. 밭농사, 화훼용수 등은 수요처와 별도 합의하여 결정
6. 산업용 냉각용수로 이용하는 경우에 적용. 특히 순환 냉각수, 공정수, 보일러용수 등은 수요처와 협의 결정
7. 염소 소독하는 경우에만 적용
8. 하수처리장 방류수수질기준과 같이 겨울철(12월~3월)에는 T-N 60mg/ℓ, T-P 8mg/ℓ을 적용

Table 15. Water quality range of domestic sewage reuse water to U.S.A.

항목	연방하수 2차 처리기준	연방 NPDES (처리장 개별규제)	재이용 사례별 농도범위	비고
BOD	30	2차처리 이하	5~70mg/L	17개주/총 32개주
SS	30	상동	5~90mg/L	15개주/총 32개주
T-N	-	상동	2~10mg/L	4개주/총 32개주
T-P	-	상동	1mg/L	2개주/총 32개주
미량물질	없음	-	용도별 다양	용도별 허가 하수충전, 식용농작물 등은 강한 규제

Table 16. Redefinition of legal standard of reuse water quality.

구분	재이용수 수질에 대한 법적기준	재이용수 수질에 대한 권고
특징	<ul style="list-style-type: none"> 공공보건에 심대한 영향을 주는 경우 법적 강제 조항 적용 가능 	<ul style="list-style-type: none"> 기술과 용도의 급격한 변화를 감안할 때 복잡성과 불필요한 규제 대신 합리성을 고려한 대안
선진국 현황	<ul style="list-style-type: none"> 방류수 배출기준과 같이 재이용 수질기준의 법제화 사례 적용 	<ul style="list-style-type: none"> 주로 권고 지침 수준으로 관리하되 용도별 공공성을 가미함 단위시설, 지역별 혹은 주된 용도별, 처리장 별 허가(permit: 예 NPDES)의 형태로 관리
우리나라	<ul style="list-style-type: none"> 기준 중수도 기준과 환경부의 재이용수 수질권고기준(2005)이 있음 기준 하수처리수 방류수수질기준에 재이용기준을 추가하면 규제화되어 재이용 사업 자체가 위축 우려 포괄적 재이용 용도 및 수질에 대한 권고 지침을 만들어 혼란을 피하고 사업의 추진을 용이하도록 하는 것이 합리적 재이용 사업시 용도별·시설별로 인가 시 판단하는 것이 대안 	

Table 17. Summary of essential water option guideline and regulation standard of water reuse area.

나라/지역	분변성 대장균 (CFU/100mℓ)	총 대장균군 (CFU/100mℓ)	기생충알	BOD ₅	탁도 (NTU)	TSS (ppm)	DO (% Sat)	pH	잔류염소 (ppm)
호주(New South Wales)	<1	<2/50	-	>20	<2	-	-	-	-
아리조나	<1	-	-	-	1	-	-	4.5~9	-
캘리포니아	-	2.2	-	-	2	-	-	-	-
기프로스	50	-	-	10	-	10	-	-	-
EC bathing water	100(g)	500(g)	-	-	2(g)	-	80~120	6~9	-
	2,000(m)	10,000(m)			1(m)				
프랑스	<1,000	-	<1	-	-	-	-	-	-
플로리다(m)	샘플 75% 중 25	-	-	20	-	5	-	-	1
독일(g)	100(g)	500(g)	-	20(g)	1~2(m)	30	80~120	6~9	-
일본(m)	10	10	-	10	5	-	-	6~9	-
이스라엘	-	2.2(50%)	-	15	-	15	0.5	-	0.5
이탈리아	-	12(80%)	-	-	-	-	-	-	-
오만 11A	<200	100	-	15	-	15	-	6~9	-
오만 11B	<1,000	-	-	20	-	30	-	6~9	-
남아프리카	0(g)	-	-	-	-	-	-	-	1
스페인	-	2.2	-	10	2	3	-	6.5~8.4	-
텍사스(m)	75	-	-	5	3	-	-	-	-
튀니지	-	-	<1	30	-	30	7	6.5~8.5	-
UAE	-	<100	-	<10	-	<10	-	-	-
영국 Bathing Water criteria	100(g)	500(g)	-	-	2(g)	-	80~120	6~9	1
	2,000	10,000(m)			1(m)				
US EPA(g)	샘플 14개 중 90%가 0	-	-	10	2	-	-	6~9	1
WHO (잔디관개)	100(g)	-	-	-	-	-	-	-	-
	200(m)								

이처럼 하수처리수의 재이용 계획을 수립함에 있어 가장 중요한 사항 중의 하나는 하수를 어느 수준까지 처리하여 어떤 용도로 재이용할 것인가를 결정하는 것이며, 재이용 용도별 목표 수질에 따라 처리시스템의 구성 및 처리공정이 결정되고 이는 경제성과 직결되게 된다. 특히 하수처리수는 이용자에게 심미적으로 사람에게 불쾌감을 주지 않도록 청결한 상태를 유지하여야 하며, 공중 위생적으로도 인체는 물론 주변 환경이나 대상 동식물에게 위해를 주지 않도록 깨끗하게 처리되어야 하고, 기계 및 설비에도 염류 직접 또는 장해 유발 등의 부작용을 일으키지 않도록 처리하여야 한다.¹⁰²⁾

아. 하수처리수 재이용 사례

(1) 국내의 하수처리수 재이용 사례¹⁰³⁾

국내 하수처리장의 처리수를 이용한 유지용수 확보사례 및 계획으로는 대규모 하수처리장의 처리수를 이용한 경우, 하수처리장의 처리수와 인근 수원으로 부터의 도수를 함께 이용한 경우, 소규모 하수처리장을 이용한 경우, 생활하수를 현지에서 직접 처리하여 하천으로 방류한 경우의 4가지로 나누어 볼 수 있다.

대규모 하수처리장 처리수를 이용한 사례는 안양천, 신천, 유동천 등에서 대규모 하수처리장 및 인근 수원을 이용한 사례는 광주천, 청계천 등에서 소규모 하수처리장 처리수를 이용한 사례는 온천천, 도림천 등에서 생활하수를 직접 처리하여 이용한 사례는 안양천 등에서 찾을 수 있다.¹⁰⁴⁾

한편 정부는 하수처리장 방류수(하수처리수)를 공업용수 및 농업용수 등의 용도로 안정적으로 공급하여 새로운 수자원으로 이용하는 「하수처리수 재이용 촉진 시범 사업」을 추진하고 있으며, 시범사업지역으로 대구 북부 하수처리장 등 7개소를 선정하였다. 7개소에서 각종 용수로 재이용하는 양은 연간 81백만 톤으로 이는 인구 60만 명이 안양시에서 연간 사용하는 수돗물 양과 비슷하며, 전북 부안댐의 연간 용수공급량(35백만 톤)의 2, 3배에 해당한다. 시범 사업은 그 동안 고도처리 공정을 하수처리장에 도입함에 따라 방류수질이 양호하여 어려움과 재이용을 위한 초기투자비 및 유지관리

Table 18. Application to secure an instream flow using the reclaimed water of large WWTP(forced circulation).

구분		내 용
안 양 천	개요	<ul style="list-style-type: none"> 2001년 안양천 살리기 사업의 일환으로 친수용수, 생태용수 등 새로운 형태의 용수 수요에 맞춰서 안양천의 유지용수 확보, 2002년 12월 통수
	유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 하수처리장 처리수(사여과시설 설치) <ul style="list-style-type: none"> - $Q=37,500 \text{ m}^3/\text{d}$ - BOD, SS 3~5 mg/L로 처리 - $W=4.9 \text{ m} \times L=32.9 \text{ m} \times H=1.93 \text{ m} \times 2\text{지}$ 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - 관경 D=600~900 mm, 연장 L=12.6 km - 질소 및 인 제거 미흡에 따른 하상에 부착조류 발생, 심미적 불쾌감 유발
신 천	개요	<ul style="list-style-type: none"> 하천유지유량 확보를 위한 대구시의 신천 유지용수확보사업(1995)에서 금호강으로부터 취수하여 공급하는 방안과 신천 하수처리장의 처리수를 이용하는 방안 중 하수처리수를 재이용하는 방안으로 결정 질소 및 인 제거 미흡에 따른 하상에 부착조류 발생, 심미적 불쾌감 유발
	유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 하수처리장 처리수(기존 하수처리장 + 확장) <ul style="list-style-type: none"> - $Q=100,000 \text{ m}^3/\text{d}$ - BOD, SS 2~5 mg/L로 처리 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - 관경 D=700 mm, 연장 L=7.7 km
유 등 천	개요	<ul style="list-style-type: none"> 대전시 3대 하천 중 하나인 유등천을 갈수기시 하천의 건천화를 막기 위해 2003 도심 생태하천 조성 학술 연구에 의하여 하수처리장 방류지점 $80,000 \text{ m}^3/\text{d}$의 처리수를 가압펌프장과 압송관로를 설치하여 유지용수를 공급하는 방안을 고려
	유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 하수처리장 처리수(기존 하수처리장 + 확장) <ul style="list-style-type: none"> - $Q=100,000 \text{ m}^3/\text{d}$ - BOD, SS 5 mg/L로 처리 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - 관경 D=900 mm, 연장 L=10.2 km

Table 19. Application to secure an instream flow using the reclaimed water of large WWTP and neighborhood water resources (forced circulation).

구분		내 용
광주천	개요	<ul style="list-style-type: none"> 광주시는 광주천 건천화 방지사업(1995)과 광주천 유수원 확보 사업(2000) 등을 통해 하천유지 유량의 확보를 계획, 하수처리장 방류구 부근에 취수시설 및 가압장을 설치하고, 11.8 km의 압송관로를 부설하여 상류에서 방류하고 있음 <ul style="list-style-type: none"> - 문제점 : 부영양화 발생에 따른 심미적 불쾌감 발생 - 영산강 하천수 취수시설의 유지 및 관리방안 개선요구
	유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 하수처리장 처리수(사여과시설 설치) <ul style="list-style-type: none"> - $Q=43,200 \text{ m}^3/\text{d}$ - BOD, SS 8~15 mg/L로 처리 - $W4.9 \text{ m} \times L32.9 \text{ m} \times H1.93 \text{ m} \times 2\text{지}$ 영산강 하천수 <ul style="list-style-type: none"> - $Q=43,200 \text{ m}^3/\text{d}$ 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - 관경 $D=700 \text{ mm}$, 연장 $L=11.8 \text{ km}$
유등천	개요	<ul style="list-style-type: none"> 최근 청계천을 자연형 하천으로 복원시키는데 필요한 수량 확보 방안이 검토 중이며, 유지용수계획 기준으로 경관, 친수활동, 생태계를 고려하여 공급유량 $120,000 \text{ m}^3/\text{d}$를 계획하고 있음
	유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 하수처리장 처리수(기존 하수처리장 + 확장) <ul style="list-style-type: none"> - $Q=120,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 수질기준 <ul style="list-style-type: none"> - 수소이온농도(pH) : 6.5~8.5 - 생물학적 산소요구량(BOD) : 5 mg/L 이하 - 부유물질량(SS) : 10 mg/L 이하 - 용존산소량(DO) : 5 mg/L 이상 - 총질소(T-N) : 10 mg/L 이하 - 총인(T-P) : 1 mg/L 이하

Table 20. Application to secure an instream flow using the reclaimed water of small WWTP (gravity flow).

구분	내 용
개요	<ul style="list-style-type: none"> 1990년대 중반 이후 온천천 자연형 하천 정비사업, 온천천 살리기 네트워크 활동으로 환경친화적인 생태복원의 일환으로 사업 추진
온천천 유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 부산대 오수처리시설 활용 <ul style="list-style-type: none"> - 재이용공정 : 여과(Micro process) - 처리용량 : 2,000 m³/d - 부지면적 : 1,500 m² - 위치 : 제9공학관 앞 소운동장 - 연간 유지비 : 7,000 천원/년 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - 부산대 정문 ~ 온천2교 - 관경 ø=450 mm - 관종 : D.C.I.P(주철관)
도림천 및 홍제천	<ul style="list-style-type: none"> 서울시에서는 하천 상류에 소규모 하수처리장을 건설, 처리수를 방류함으로써 하천의 건천화 방지 및 휴식공간 제공의 취지에서 질소와 인까지 제거하는 고도처리 방식을 채택, 소규모 하수처리장 건설계획을 수립중

Table 21. Application for urban streamlet (forced circulation).

구분	내 용
개요	<ul style="list-style-type: none"> 부천시 하수처리수 재이용 시설계획은 처리용량이 600,000 m³/d인 굴포천 하수처리장의 방류수를 재처리하여 상동택지 개발지구의 유지용수와 중수도 용도로 보급하고, 단지 내에 「시민의 강」의 자연생태계를 유지할 수 있도록 하수처리수를 공급할 계획
유지 유량 확보 방안	<ul style="list-style-type: none"> 하수처리장 처리수 <ul style="list-style-type: none"> - Q=45,000 m³/d - BOD, SS 5 mg/L 이하로 처리 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - 관경 D=800 mm, 연장 L=7.5 km

Table 22. Application to secure a stream maintenance flow using the on-site treatment plant.

구분	내 용
안 양 천	<ul style="list-style-type: none"> · 상류지역 생활하수의 전량 차집에 의한 건천화 방지 및 수질개선 목적으로 안양천 수계의 수질보전 및 유지유량 확보를 위하여 하천이 지니고 있는 자연성을 최대한 살리고, 하천치수 및 통수기능을 확보하면서 실질적인 수질개선 효과를 얻을 수 있는 자갈집축산화방식의 하천정화시설을 설치, 오염부하량을 저감시켜 하천의 자정능력을 높이고 하천의 친수기능을 재고하여 깨끗한 도시하천 환경을 조성토록 함
	<ul style="list-style-type: none"> · 시설의 개요(집축산화공법) <ul style="list-style-type: none"> - 정화시설의 위치 : 고수부지 - 취수방법 : 자연유화 - 처리수량 : 25,000 m³/d(2002년부터 가동) - 위치 : 제9공학관 앞 소운동장 - 연간 유지비 : 7,000 천원/년 · 송수관로 <ul style="list-style-type: none"> - BOD₅ 15 mg/L → 8 mg/L

비용이 소요되어 재이용이 널리 확산되지 않는 설정이었는데, 소요 사업비 일부를 국고에서 지원함으로써 재이용을 활성화시키기 위한 목적으로 하고 있다.

(2) 국외의 하수처리수 재이용 사례

오늘날 세계에서 하수처리수에 대한 수질 규제는 점점 더 강화되고 있으며 물 자원 대안의 필요성으로 인해 물 재사용 대책을 위한 발전이 요구되고 있다. 물이 부족한 지역뿐만 아니라 물이 풍족한 지역에서도 물 재이용은 지속가능한 수자원을 위한 필수 구성요소로 고려되어 진다.

관개를 위한 하수 재이용은 세계의 건조지역 대부분에서 이용되고 있으며, 많은 나라에서는 도시하수를 최대한 재이용하는 것을 바탕으로 물 재이

용 계획정책이 수립되어 있다. 그러나 아시아, 아프리카 그리고 라틴아메리카의 많은 개발도상국의 건조한 지역에서는 명확한 하수처리수 재이용에 대한 계획이 없으며 재이용에 대한 계획과 규제가 혼동되는 일도 종종 있다. 앞으로 20년 안에는 세계 인구의 60%가 도시에서 살게 될 것이라고 전망되는데, 하수체계에 대한 분명한 목표가 없다면 막대하게 증가하는 하수가 강이나 자연수계로 버려지게 될 것이다. 이것은 특히 거대 도시(인구가 천만이나 그 이상인 도시)에서 시급하며, 거대도시의 80% 이상이 개발도상국에 위치해 있다.

물 부족의 증가와 새로운 환경정책의 규제는 지난 20년 동안 많이 발전하였다. 물 재이용 설문조사의 결론에 따르면 경제적인 실용가능성과 대중 수용능력으로 봤을 때 가장 효과적인 물 재이용 계획은 음용수보다는 관개, 환경용수, 세척수, 화장실용수 그리고 산업적인 용도로 이용하는 것이다. 또한 처리수를 재이용함으로써 수자원을 보존하고 오염을 줄일 수 있을 것이다.¹⁰⁵⁾

국외의 하수재이용 실태를 크게 세 부류로 분류할 수 있다. 첫째 기준 수자원의 대체수자원으로써, 즉 생활용수, 농업용수, 공업용수 등으로 활용하는 경우, 둘째 공공성격을 띤 용도로 활용하는 경우, 즉 유지용수 또는 친수용수로 재이용하는 경우, 셋째 절대적으로 물이 부족하거나 인근 국가와의 마찰소지 때문에 물 안보차원에서 재이용을 하는 경우로 구분할 수 있다. 또 대체수자원으로서 사용하는 경우에도 하수처리장의 방류수수질기준 강화로 인해 어쩔 수 없이 좋아진 수질을 재이용에 활용하는 경우가 많으며, 반면에 비싼 물 값이나 하수 재이용의 편익성으로 인해 하수재이용이 경제성이 있기 때문에 사업화된 경우가 있다.

(3) 대체수자원으로 재이용하는 경우

대체수자원으로서의 하수재이용 용도로는 농업관개, 청소, 조경, 산업용수, 도시용수가 있는데 각 나라마다 용도는 다르지만 대부분이 농업관개에 많이 이용되고 있는 것으로 보고되고 있다.

① 미국

미국의 하수처리수 재이용은 수자원의 보호, 용수의 효과적인 이용 및 새로운 용수원 확보를 위한 폐수의 토사처리와 처분에 깊은 관련이 있다. 19세기 하수도 관망시스템이 계획된 이래, 도시하수는 농경지에서 사용되어 왔는데 당시 농경지는 주로 폐기물의 처분지로 여겨졌다.

미국에서 최초의 재이용은 수자원의 보호, 용수의 효과적인 이용 및 새로운 용수원 확보를 위한 폐수의 토사처리와 처분에 깊은 관련이 있다. 19세기 하수도 관망시스템이 계획된 이래, 도시하수는 농경지에서 사용되어 왔는데, 당시 농경지는 주로 폐기물의 처분지로 여겨졌다.

미국에서 최초로 재이용을 적용한 곳은 1926년 아리조나주에 있는 Grand Canyon National Park로서, 공원 내에서 발생되는 오수를 처리하여 수세식 화장실의 세척용수, 잔디밭의 살수용수, 냉각용수 등으로 사용하였다.

텍사스주 체누트시에서는 단기간 동안 하수처리수를 생활용수로 이용한 사례가 있는데, 1952년에 약 6개월간 12,000명의 주민이 하수처리장의 방류수를 거의 생활용수로 이용하였다. 한편 아리조나주 그랜드 캐년의 하수처리시설은 국립공원 당국에 의해 운전이 가능되어 비음용의 목적으로 공원에 공급되었으며, 5월부터 9월까지 물이용이 많은 계절에는 평균 30,000 Gal/d의 하수처리수를 수세식 화장실용수, 세차, 관개 및 건설용으로 사용하였다.

② 일본

일본에서는 1979년에 건설성의 하수처리수 재이용 시범사업이 실시된 복강시에서는 하수처리수를 주로 도시 업무용의 수세식 화장실용수로 사용하였으며, 1980년 6월에 12개소의 이용확대를 위해서 공급대상을 민간의 대형 건축물이나 공동주택의 일부에도 확대하여 하수처리수를 총 770 ha에 공급하였다. 또한 처리시설의 공급능력도 4,500 m³/d로 증설하고 1996년 9월에는 최대 공급량이 2,200 m³/d로 되었다. 현재 재이용수의 용도는 수세식 화장실용수 및 공원, 수목의 조경용이고, 도쿄에서는 1984년 10월부터 신관부 도심 지역 및 그 주변지역의 대형빌딩 등에 하수처리장 2차 처리수를 모래여과+

오존처리+염소소독으로 처리하여 수세식 화장실용수로 공급하고 있다. 또한 낙합처리장의 2차 처리수를 모래여과 처리 후 공급지역 내에 물 순환탱크에서 염소소독하고 각 빌딩에 공급하고 있다. 대한시에서는 재해시를 대비하여 하수처리장에 고도처리수의 급수시설을 설치하고 급수차로 일반시민에게 공급하는 계획을 추진하고 있으며, 평상시에는 고도처리수를 다른 지역의 하천유지용수로 공급하고 있다. 오카야마현 산수촌은 수자원이 부족하기 때문에 농업용수를 안정하게 확보하기 위하여 하수처리수를 적극적으로 이용하는 것을 계획하고 있다.

③ 호주

호주는 전통적으로 하수로 흘러나온 물은 재이용하지 않았지만, 지금은 아주 가치 있는 수자원으로 고려되고 있다. 재이용 용도로는 화장실 세척수, 정원수, 공원 관개, 운동장과 같은 비음용수로 사용된다. 현재 처리수 이용은 NSW-빅토리안 경계에 있는 하수처리수를 100% 이용하고 있는 앤류리와 같은 지역에서는 아주 유행하고 있다. 처리수 재이용 프로그램의 유효성은 공동체 선호도와 비용, 잠재적 영향 그리고 지역의 환경상태의 문제에 따라 결정되어진다.

1998년 이후부터 바이론 베이 골프 클럽에서는 남 바이론 하수처리장에서 나오는 적은 양의 하수를 관개와 골프선수를 위해 재이용하여 놀랄만한 결과를 냈다. 처음 처리수를 관개에 사용하기 전에는 바이론 베이 골프 클럽 관계자가 이 지역에 유출수를 넣은 것은 낭비라고 했었다. 특히 대부분의 지역이 모래로 이루어진 사막지역이기 때문에 더했을 것이다. 그러나 지금은 골프를 칠 수 있는 푸른 지역으로 바뀌었다.

(4) 물 안보차원에서 재이용 하는 경우

많은 양의 물을 말레이시아에서 의존하는 싱가포르나 물이 절대적으로 부족한 벨기에, 스페인, 이스라엘과 같은 지역과 사막이 많은 중동 등지에서 물은 곧 국가의 안보와도 직결된다. 이러한 나라에서의 물 재이용은 필연적이라고 할 수 있다. 각 나라 별 재이용 용도에 대해서 살펴보면 다음과 같다.

① 벨기에

벨기에는 물 유용성이 $2,000 \text{ m}^3/\text{capita/year}$ 로써 EU 국가 중 가장 낮다. 현재 하수의 45%만이 처리되며 폐수 재이용량은 한정되어 있으며 개선된 폐수는 식품 가공 공장이나 발전소와 같은 산업의 적용이 점점 관심을 끌고 있다.

환경적으로 민감한 지역에서 폐수 배출의 제거는 물 재이용 산업의 또 다른 동기 유발이 되고 있다. 간접적인 음용수 재이용 사업의 경우 비용이 효과적이고 환경적으로 유리한 해결책이다. 이 체계는 추가적인 물의 제공 뿐 아니라 바닷물의 침입 방벽을 제공한다.

② 싱가포르

2003년 2월 이후로 싱가포르는 냉각수 같은 비음용수 용도로 상업건물과 비즈니스 건물로 NEWater이라고 불리는 고도의 처리수수질(음용수 수질지표를 만족하는)을 직접적으로 공급하고 있다. 2011년까지 비음용수 용도의 NEWater를 $245,000 \text{ m}^3/\text{d}$ 공급하는 것이 목표다. NEWater는 역삼투와 UV 소독을 포함한 고도의 기술을 사용한 도시의 처리수이다. NEWater는 또한 음용수로도 사용된다. NEWater 생산비용은 해수를 담수화하는데 드는 비용의 절반이 드는 것으로 평가되었다. 담수와 NEWater 공장의 가동으로 싱가포르는 턱없이 부족한 수자원 공급원을 다양하게 확보할 수 있게 되었으며, 말레이시아에 대한 물 의존도를 줄여 양국 간 관계도 크게 개선될 것으로 보인다.

③ 스페인

스페인에서는 지중해 연안지역 말레아레스 제도, 카나리아 제도에서 수십 년 동안 물 재이용의 계획수립과 시행에도 불구하고 제대로 된 물 재이용은 1991년 Costa Brava에서 개최된 물 재처리와 재이용에 관한 첫 국제심포지엄에서 출발되었다. 그 후로는 많은 프로젝트가 나라 전체에 시행되었고 도시관개, 환경학적 저수, 거리청소, 도시조경용수, 보트세척, 소화를 위한 도시에서의 사용과 마찬가지로 농업용수가 주를 이룬다.



III. 실험장치 및 방법

1. 실험시료

본 실험에 사용된 시료는 B시 K하수처리장에서 2차침전지에서 처리된 처리수로 나노버블-오존산화처리 및 정밀여과 후의 수질특성을 분석하여 하수처리수의 재이용 가능성에 대하여 고찰하였다. 먼저 나노버블-오존산화 처리시 오존농도에 따라 처리 후 최적운전 조건을 도출하고 최적운전시간에 따라 정밀여과를 실시하여 하수처리수 재이용 수질권고기준의 만족 여부에 따른 최적의 오존농도 및 운전시간을 평가하였다. 본 연구에 사용된 하수처리장 2차침전조 처리수의 월별 평균농도를 Table 23에 나타내었다.

Table 23. Monthly average concentration of treated water in second settling tank.

Parameters	Units	Concentrations					
		April	May	June	July	Aug.	Sept.
BOD ₅	mg/L	5.4	2.6	4.6	3.9	3.5	3.7
COD _{Mn}	mg/L	16.3	12.5	14.5	12.3	11.4	13.1
SS	mg/L	2.6	2.0	3.4	3.7	2.7	3.0
T-N	mg/L	33.964	30.853	14.597	13.665	16.204	14.480
T-P	mg/L	0.325	0.468	1.189	0.721	0.847	1.034

2. 실험장치 및 방법

가. 실험장치

(1) 마이크로-나노버블 오존산화장치

마이크로-나노버블 오존산화 발생장치는 기존 버블 오존 발생장치에 비하여 오존용해효율을 혁신적으로 향상시킬 수 있는 기포장치로서 발생 버블을 마이크로-나노 크기로 만들어 액체 내에 오존을 공급하는 장치이며, 오존발생기(Ozone generator)에서 발생된 오존을 순환수와 함께 반응기 하부의 마이크로-나노버블 발생장치를 통하여 미세기포 형태로 분산시켜 반응기 하부로 유입되도록 하여 수중의 오존용해효율을 증가시킬 수 있도록 구성하였다. 즉, 공급된 물이 진공영역에서 $2\sim3 \text{ kgf/cm}^2$ 의 압력으로 고속선회하여 진공영역의 진공도가 400 mmHg가 되도록 유도되면 진공이 형성되면 오존 발생장치에서 공급되는 오존이 유입되어 오존과 물이 혼합되면서 오존은 기포화 된다.

Fig. 11과 Fig. 12에 마이크로-나노버블 오존산화 반응조의 사진과 개요도를 각각 나타내었다. 마이크로-나노버블 오존산화 반응조는 직경 790 mm × 높이 990 mm로 총용량은 500 L 정도이며, 유효용량은 200 L로 하여 실험을 실시하였다.



Fig. 11. Photographs of MNB-OZ system.

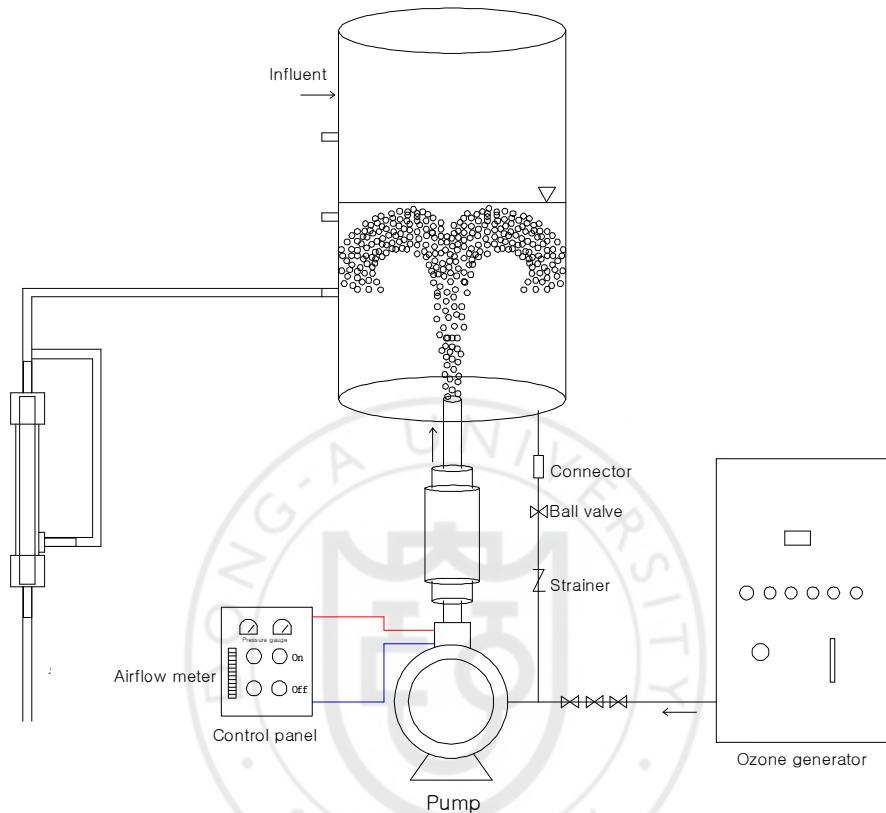


Fig. 12. Schematic of MNB-OZ and MF system.

(2) 정밀여과(MF) 장치

하수처리장 최종침전지에서 처리되어 방류되는 최종유출수를 나노버블-오존산화 처리한 후 중공사형 정밀여과(MF)막을 이용하여 막분리 실험을 실시하였다. 막분리 장치의 사진을 Fig. 13에 나타내었다.

본 연구에 사용된 정밀여과막은 W사에서 제조된 재질이 PVDF(polyvinylidene fluoride)의 중공사막이며, 세공크기가 $0.1 \mu\text{m}$ 로 구성되어 있고 친수성 재질을 가지고 있다. 일반적으로 PVDF는 내약품성이 높고 온도 및 pH 변화에 강

한 재질을 가지고 있다. Table 24는 실험에 사용된 정밀여과막의 사양을 나타낸 것이다.

또한, 사용된 정밀여과막은 전여과(dead-end) 및 순환여과(cross-flow)로 운전방식을 변경할 수 있도록 제작되었으며, 본 실험에서는 전여과 방식으로 운전하였다. 기준운전 압력은 3.5 kgf/cm^2 으로 운전되며, 최대운전 조건은 온도 25°C 압력 10 kgf/cm^2 , 최대운전 온도는 80°C , 허용 pH는 $3\sim11$ 이다.



Fig. 13. Photographs of microfilter.

Table 24. Specifications of microfilter.

Items	Units	Specifications
Model	-	TuBRaid®-30
Material	-	PVDF(Polyvinylidene Fluoride)
Pore size	nm	20~40
Surface area	m^2	0.2
Capability	L/min	20~25
Dimension	mm	300L × 50Ø
Casing material	-	acrylic
Surface type	-	hydrophilic

나. 실험방법 및 분석

(1) 오존용해효율

오존 발생장치와 마이크로-나노버블 발생장치를 조합하여 수중 오존용해효율이 높은 초미세기포의 마이크로-나노버블 오존을 발생시켜 물에 투입 접촉시켜 강산화작용이나 살균작용을 이용하여 수질정화를 용이하도록 할 필요가 있다.

기존 오존 접촉방식과 비교하여 마이크로-나노버블 접촉방식에 의한 오존의 용해성 평가를 실시하기 위해 시간에 따른 오존농도를 측정하면서 오존이 포화될 때까지 흡수시켰다. 오존주입은 무성아크방전방식의 오존발생기(model JEOG-5G)를 이용하여 1.0 L/min의 유량으로 주입되었으며, 본 실험에 사용된 오존발생기의 규격을 Table 25에 나타내었다. 수중에 함유된 용존 오존의 농도는 Indigo method로 측정하였다¹⁰⁶⁾. 오존은 반감기가 짧고, 수중에 유·무기물질과 급속하게 반응하는 관계로 Indigo reagent II와 Mallonic acid reagent를 넣은 용기에 검수를 바로 취하여 혼합시키고 혼합시킨 시료는 즉시 600 nm에서 흡광도계로 측정하여 오존농도를 구하였다.

Table 25. Specifications of ozone generator.

Items	Units	Specifications
Model	-	GEOG-5G
Voltage, Frequency	V, Hz	AC 220, 60
Electric power consumption	W	30
Maximum ozone dose	g/hr	5
Airflow rate	LPM	3(90±3%)
Air pressure	kg/cm ²	0.1~0.7
Size	mm	550W × 550L × 700H
Weight	kg	50

(2) 산소전달 효율

마이크로-나노버블 오존 접촉 방식을 이용한 산소용해효율을 오존주입량에 따라 비교·평가하기 위해 산소전달 실험을 실시하였다.

반응조의 유효용량은 200 L, 공기유량은 1 L/min으로 오존주입량을 각각 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr로 하였으며 반응조에 2차침전조 처리수를 200 L 채운뒤 DO 농도가 안정화 될 수 있도록 1시간 동안 기다려 실험을 실시하여 평가하였다.

(3) MNB-OZ 시스템 실험

마이크로나노버블 오존 접촉방식을 이용하여 하수처리장 2차침전조 처리수를 MNB-OZ 시스템에 적용한 후 처리특성을 분석하였다. 본 실험에 사용된 2차침전조 처리수는 200 L로서 공기유량 1 L/min에 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 오존주입량 2.82 gO₃/hr, 오존주입량 1.82 gO₃/hr에 대해 3가지 오존주입량을 각각 처리한 후 수질을 분석하였으며 분석된 Data를 기초로 하수처리수 재이용 가능성에 대해 평가하였다.

Table 26에 분석항목을 나타내었다.

Table 26. Analytical methods.

Parameters	Units	Methods and Apparatus
pH	-	pH meter (model YSI 601-10 FT)
Temperature	°C	DO meter (model YSI 550A)
DO	mg/L	DO meter (model YSI 550A)
BOD ₅	mg/L	Winkler-sodium azide method(20°C, 5days)
COD _{Mn}	mg/L	KMnO ₄ method
COD _{Cr}	mg/L	K ₂ Cr ₂ O ₇ method
TOC	mg/L	Non-dispersive infrared method
SS	mg/L	GF/C filter method
T-N	mg/L	Absorptiometric analysis (model UV-1650PC)
T-P	mg/L	Absorptiometric analysis (model UV-1650PC)
Color	PCU	Color meter (model KRK CR-30)
Turbidity	NTU	Turbidity meter (model HACH 2100P)
Coliforms	Counts/mL	Plate-count method

(4) 정밀여과 실험

마이크로-나노버블 오존접촉방식 처리수를 이용하여 막분리 특성을 파악하기 위해 정밀여과막을 이용한 막분리 실험을 실시하였다. 운전 중에는 시간변화에 따른 유량 및 flux를 측정하였으며, 여과수의 용량측정은 electronic mass-balance(Hansung, model HS2140 electronic mass-balance)를 이용하여 실시간으로 투과유량을 측정하였다. 또한 플럭스 회복을 위하여 막오염(membrane fouling)이 진행된 분리막 표면을 수세 및 2 ppm의 NaOCl로 약품 세정을 실시하였다.

운전조건의 변경에 있어서는 종류수(J_w)의 여과를 통하여 회복율(J_w/J_0)이 안정

화될 때까지 세정을 하였다. 원수공급은 정밀여과막 하단에서 공급되어 여과막을 통과한 후 처리수는 상단 막 여과수 출구로 유출되며, 역세정수는 생산된 처리수가 상단 역세수 입구로 유입되어 상단측면의 역세배수 출구로 배출된다. 또한 물리·화학적 세정에 의해 탈리된 오염물질들은 정밀여과장치의 하단부에 위치한 drain 부분을 통해 배출된다. 정밀여과막의 운전조건에 관한 사항을 세부적으로 정리하여 Table 27에 나타내었다.

Table 27. Operating conditions of MNB-OZ-MF experiments.

Items	Units	Conditions
Pressure	psi	15
		20
		25
Backwashing pressure	psi	30
Operating time	Filtration	1,710
	Backwashing	sec 60
	Drain	30
Recovery	%	95~99

IV. 결과 및 고찰

1. 오존발생 성능평가

오존은 강한 산화력을 가지고 있어 고도의 수처리 프로세스에서 탈색, 탈취, 살균, 응집성 개선과 하수처리에서의 슬러지 감량화 등에 널리 사용되고 있다. 그러나 오존은 불안정하여 대기 중에서 분해되어 산소가 되어 발생농도가 낮고 발생비용도 높다.

오존의 경우 용해도(solubility)가 상당히 낮고, 액상 격막에서의 저항이 높아 낮은 물질전달계수 (mass transfer coefficient)값을 가지므로, 반응기의 효율을 평가하기에 충분한 물질전달을 달성하기에는 무리가 있는 것이 사실이다.¹⁰⁷⁾

이미 이¹⁰⁸⁾ 실험에 의해 CB-OZ 시스템보다는 MNB-OZ 시스템을 이용한 오존 접촉이 더 효과적인 물질전달 특성을 알 수 있었으며 그 결과를 토대로 2차침전조 처리수를 MNB-OZ 시스템에 적용하여 공기유량 1.0 L/min(오존 주입량 3.43 gO₃/hr, V=100%) 및 공기유량 1.0 L/min(오존주입량 2.82g O₃/hr, V=75%), 오존유량 1.0 L/min(오존주입량 1.82gO₃/hr, V=50%)에 각각 주입하여 오존을 수중에 용해하는 실험을 실시하였으며, 그에 따른 용존오존농도 및 용해도를 Fig. 14와 Fig. 15에 각각 나타내었다.

오존 주입량 3.43 g/hr인 경우 오존의 최고농도에 도달하기까지 약 160 min의 시간이 소요되었으며, 이때의 최고농도는 1.050 ppm이었다. 같은 조건하에서 오존주입량이 2.82 g/hr, 1.82 g/hr 인 경우 최고농도에 도달하기까지 약 150 min이 소요되었으며, 이때의 최고농도는 각각 0.943 ppm, 0.886 ppm으로 나타났다. 위 결과로 보면 최고농도의 경우 오존주입량과 무관하게 대략 최고농도에 도달하는 시간이 150~160 min이었으며 오존의 최고농도는 오존주입량에 따라 약간 상승 하는 것으로 나타났다.

오존의 최고농도는 이¹⁰⁸⁾가 상수에서 실험했던 MNB-OZ 시스템의 3.557 ppm에 비해 낮게 나온 것은 2차침전조 처리수 내의 오염물질에 의해 오

존이 산화반응을 일으키게 됨으로서 오존이 소비되어 오존의 최고농도가 낮게 측정된 것으로 판단된다.

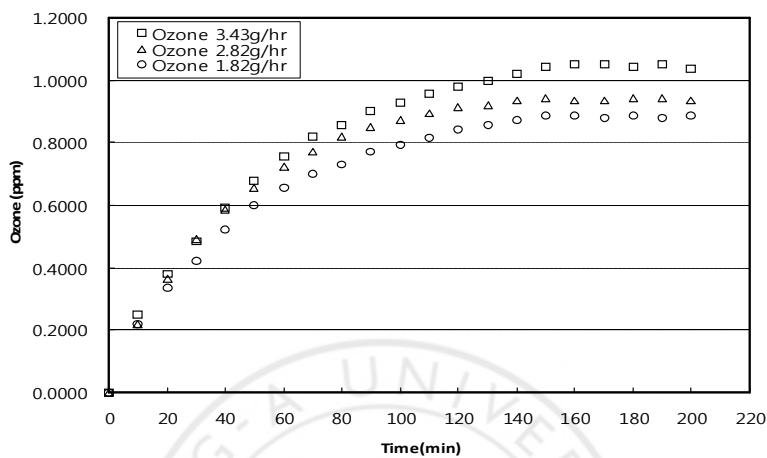


Fig. 14. Ozone concentration by input amount of ozone in MNB-OZ system.

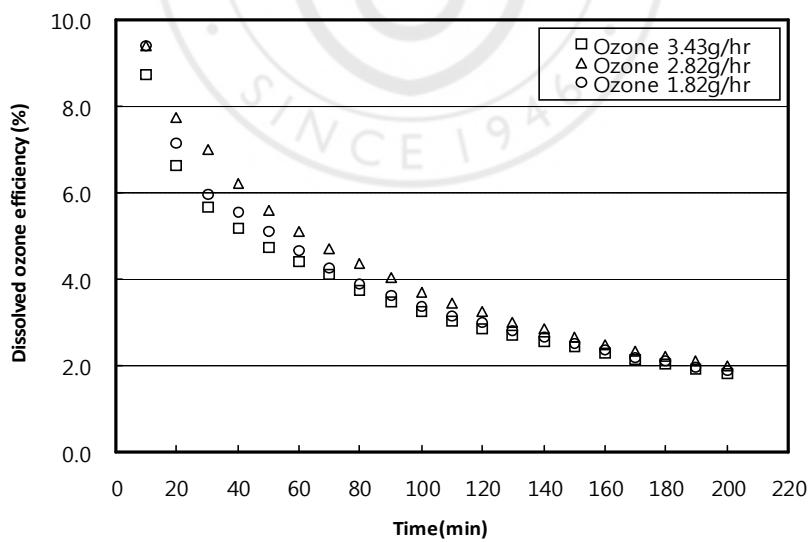


Fig. 15. Ozone dissolution efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

2. 산소전달효율

마이크로-나노버블 오존 접촉 방식을 이용한 산소용해효율을 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에 대해 실험을 한 결과 오존주입량에 상관없이 240 sec 이상 측정이 불가 할 정도로 DO 농도가 높았으며, 그 결과를 Fig. 16에 나타내었다.

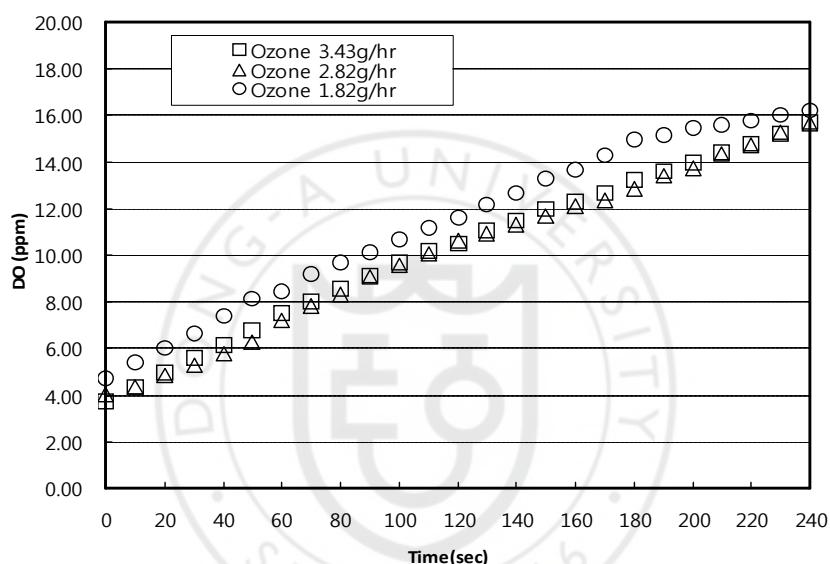


Fig. 16. Comparison of DO concentration on various input amount of ozone in MNB-OZ system.

3. MNB-OZ 시스템의 처리특성

MNB-OZ 시스템을 이용한 2차침전조 처리수를 오존의 유량은 1.0 L/min 으로 고정하고 오존주입량을 각각 3.43 gO₃/hr(100%), 2.82 gO₃/hr(75%), 1.82 gO₃/hr(50%)로 처리 시 처리특성을 조사하였다. 처리시간은 200 min 동안으로 하였으며 pH, 수온, DO, BOD, T-N, T-P, COD_{Mn}, COD_{Cr}, SS, 색도, 탁도, 대장균군수 등의 분석을 실시하였다. 2차침전조 처리수를 대상으로 한 분석결과 및 대상에 따른 처리효율을 Fig. 17~34에 나타내었다.



(1) pH

pH는 액체의 수소 이온농도를 나타내는 것으로 대부분의 경우 오존처리에 크게 영향을 주지 않지만 유기물 분해가 목적인 경우에는 오존의 분해를 활발하게 하기 위하여 알칼리성 영역에서 오존처리를 하고 소독의 경우에는 산성역에서 오존처리가 효과적이다. 따라서 시료가 있을 경우 적용 전 실험을 거쳐서 적정 오존반응 pH를 설정하는 것이 좋다.¹⁰⁸⁾

Fig. 17에 2차침전조 처리수를 MNB-OZ 시스템에 적용하여 오존주입량에 따른 pH 변화를 나타내었으며 그 결과 하수처리수 재이용 수질 권고기준에 따라 0~200min 가동시간 동안 청소용수, 조경용수, 유지용수, 친수용수, 농업용수, 공업용수 모두를 만족하였다. 오존주입량이 3.43 g/hr인 경우 가동시간에 따라 pH가 6.52에서 6.23으로 조금 낮아졌고 오존주입량이 2.82 g/hr인 경우는 거의 변화가 없었으며 1.82 g/hr인 경우에는 약간 상승하는 것으로 나타났다.

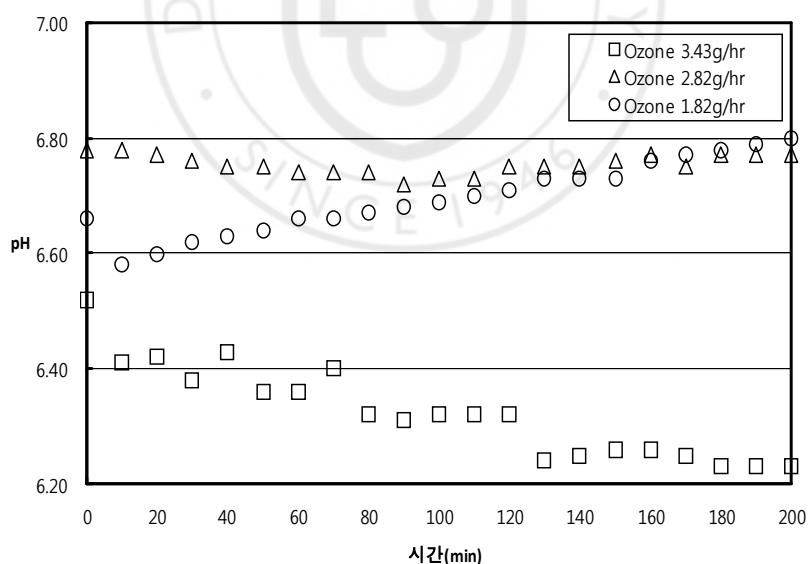


Fig. 17. pH changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(2) 온도

수온이 높게 되면 오존의 용해도가 감소하고 용존오존의 자기분해속도가 높아져 용존오존농도가 급격히 낮아지게 되며 이에 따라 살균효과가 낮아진다.

Fig. 18에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 온도의 변화를 나타내었다. 오존주입량에 따른 변화보다는 가동시간에 따라 모두 상승하였으며 비슷한 양상을 나타내었다.

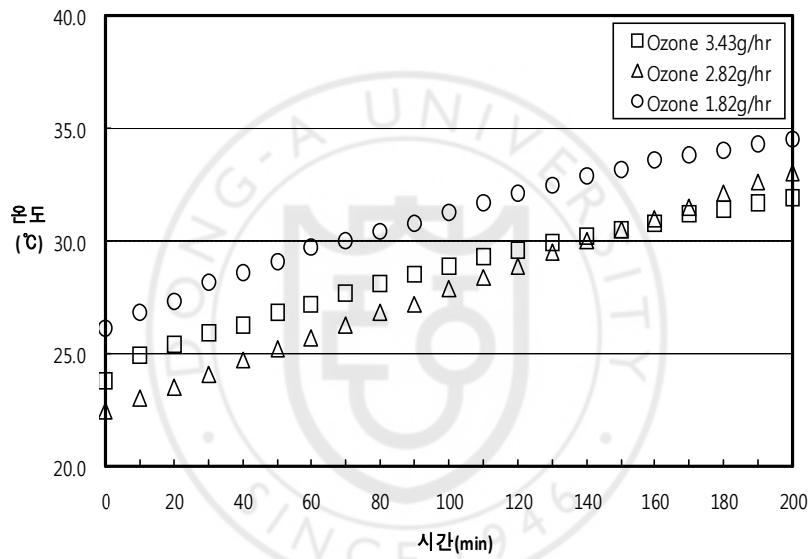


Fig. 18. Temperature changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(3) BOD_5

Fig. 19에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 BOD_5 의 변화를 나타내었다. BOD_5 의 농도가 6.82~4.60 mg/L으로 MNB-OZ 시스템 적용 전에 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 만족하는 것으로 청소용수, 조경용수, 유지용수, 농업용수의 재이용에 적합하였으며 공업용수 적용 가능한 BOD_5 농도인 6

mg/L 이하는 오존주입량 2.82 g/hr와 1.82 g/hr 일 때 각각 30 min 적용시 사용가능 하였으며, BOD_5 적용 농도가 가장 낮은 친수용수(3 mg/L 이하)로 사용하려면 오존주입량 3.43 g/hr 와 2.82 g/hr 인 경우 가동시간 60 min, 1.82 g/hr 인 경우 90 min으로 적용 가능하였다. 이는 BOD_5 항목은 오존주입량에 상관없이 하수처리 수 재이용 시 최대 90 min 가동으로 모두 만족할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 20에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 BOD_5 처리효율의 변화를 나타내었다. BOD_5 처리효율은 시스템 가동 후 30 min 경과 후 오존주입량 3.43 g/hr, 2.82 g/hr, 1.82 g/hr에 대해 각각 25.2%, 34.0%, 21.9%의 처리효율을 보여주었고 90 min 가동시까지 오존주입량 2.82 g/hr에서 처리효율이 더 우수한 것으로 조사되었으며 90 min 이후로 오존주입량이 많은 순으로 처리효율이 나타나 90 min을 기점으로 이전에는 주로 MNB-OZ 시스템 자체가 가지는 산화력에 의한 BOD_5 의 처리효율 보다는 부상분리를 통한 입자상 물질이 제거되면서 처리효율이 좋아진 것으로 보이며 90 min 이후로는 오존 산화력에 의한 처리효율로 판단된다.

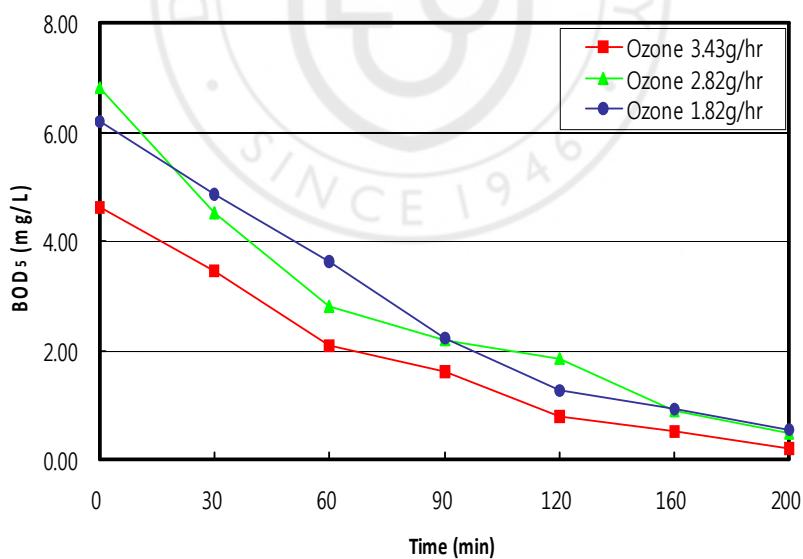


Fig. 19. BOD_5 changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

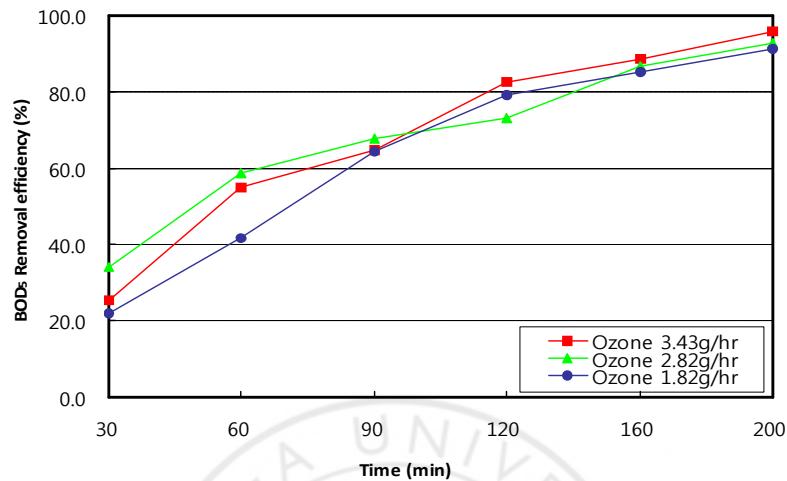


Fig. 20. BOD₅ removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system

(4) SS

Fig. 21에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 SS의 변화를 나타내었다. SS항목의 경우 청소용수, 조경용수, 유지용수, 농업용수는 권고기준이 없으며 2차침전조 처리수 초기 SS 농도는 15.0~18.5 mg/L로써 오존주입량 3.43 g/hr, 2.82 g/hr, 1.82 g/hr에 대해서 30 min 경과시 공업용수 권고기준인 10 mg/L 이하인 7.5~9.5 mg/L였으며 60 min 경과 후 친수용수 기준 6 mg/L 이하를 만족하는 3.5~6.0 mg/L로 나타났다.

Fig. 22에 오존주입량에 따른 SS의 처리효율을 나타내었다. 오존주입량이 3.43 g/hr인 경우 90 min 까지 큰 폭으로 상승하다가 완만한 상승곡선을 나타내었고 2.82 g/hr에서는 120 min, 1.82에서는 150 min 가동후 완만한 곡선을 보이고 있는데 이것은 미세기포에 의한 응집, 부상의 원리에 의한 것으로 미세기포의 작은 표면적에 의해 입자와 쉽게 부착되어 부상함으로써 높은 처리효율로 나타나는 것으로 판단된다. 또한, 응집 및 부상 뿐만아니라 오존주입량의 양에 따라 가동 후 상승곡선이 빨리 나타나고 그 후 완만하게 상승하는 것으로 보아 오존의 산화력으로

인한 SS 처리효율의 상승효과가 있는 것으로 판단된다.

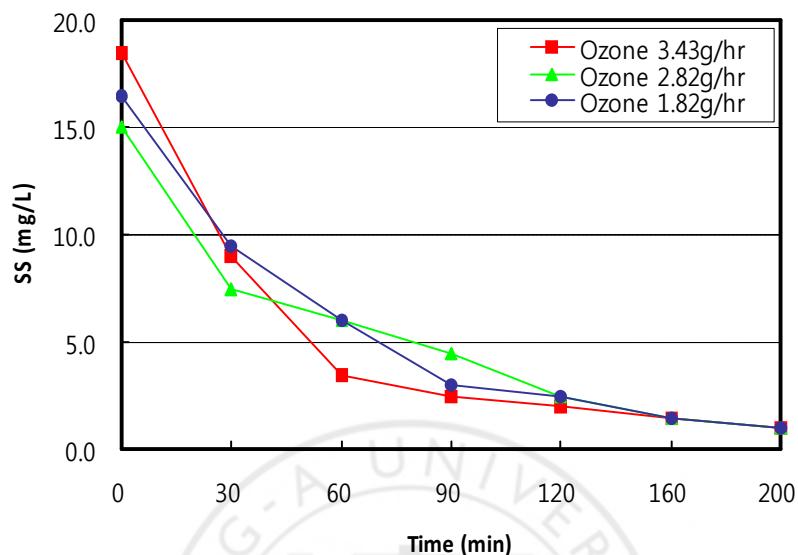


Fig. 21. SS concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

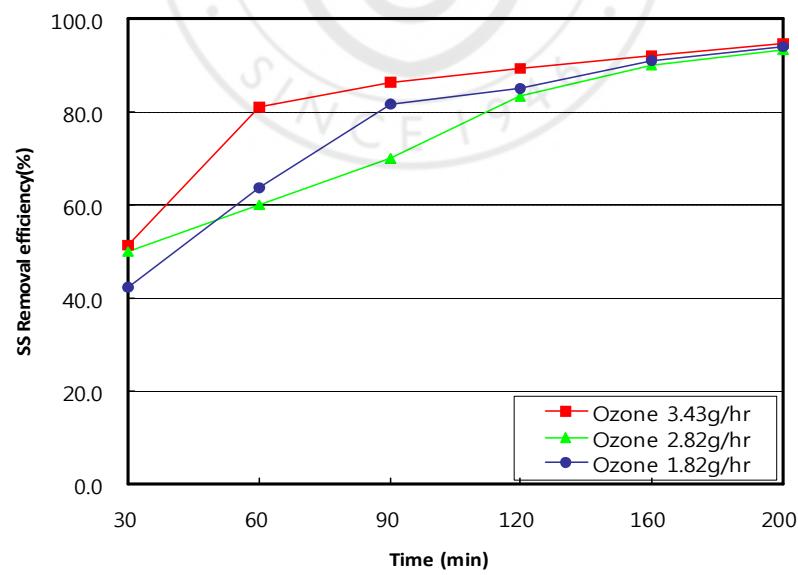


Fig. 22. SS removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(5) COD_{Mn}

Fig. 23에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 COD_{Mn}의 변화를 나타내었다. COD_{Mn} 항목은 MNB-OZ 시스템 적용 전 하수처리수 재이용 수질권고기준을 모두 만족하였으며 COD_{Mn} 농도 변화는 대체로 완만한 감소를 보이며 오존주입량에 따른 COD_{Mn} 농도 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

Fig. 24에 오존주입량에 따른 COD_{Mn}의 처리효율을 나타내었다. 30 min 가동 후 오존주입량이 3.43 g/hr 일 때 처리효율이 18.6%였으며 2.82 g/hr 와 1.82 g/hr 일 때 각각 16.2%, 8.5%로 조사되었으며 오존주입량 3.43 g/hr 와 2.82 g/hr에서 MNB-OZ 가동 후 120 min과 200 min에서 처리효율의 변화가 없었으며 최종적으로 200 min 가동 후 전체 효율은 오존주입량 3.43 g/hr 일 때 31.43%, 2.82 g/hr 일 때 33.82%, 1.82 g/hr 일 때 28.81%로 2.82 g/hr 일 때 처리효율이 가장 좋은 것으로 나타났으며 전체적으로 처리효율이 낮은 것으로 판단된다. 오존은 강한 산화제이지만 유기물의 물과 탄산가스로의 완전한 분해가 일어나지 않아 유기물을 무기물화하거나 완전히 제거하는데 한계가 있고⁹⁸⁾, 일부 유기물과는 반응이 느리거나 어떤 유기물과는 전혀 반응하지 않는 결점이 있어⁹⁹⁾ 유기물의 산화분해에는 효율적이지 못하여, 오존처리후의 COD 제거율이 낮다는 보고가 있다¹⁰⁰⁾.

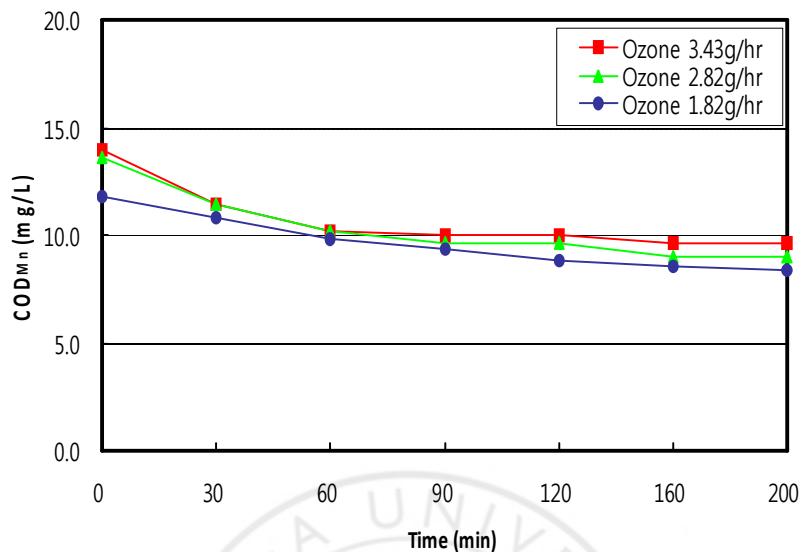


Fig. 23. COD_{Mn} concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

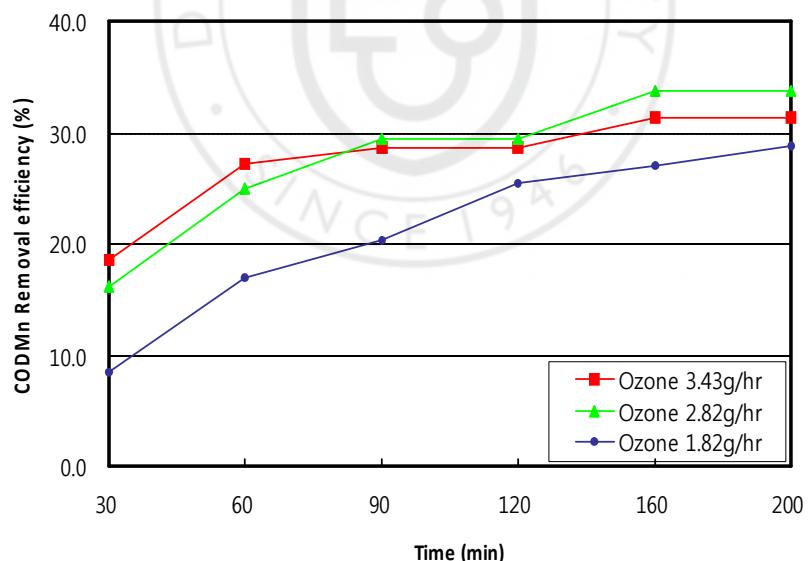


Fig. 24. COD_{Mn} removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(6) COD_{Cr}

Fig. 25에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 COD_{Cr}의 변화를 나타내었다. COD_{Mn}과 마찬가지로 오존주입량에 따라 완만한 곡선을 보여주고 있으며 오존주입량이 2.82 g/hr 이상일 경우 산화에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단된다.

Fig. 26에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동에 따른 COD_{Cr}의 처리효율을 나타내었다. 오존주입량에 따른 처리효율은 3.43 g/hr에서 최대 효율인 42.9%를 나타내어 COD_{Mn} 항목보다 약간 높게 나타나었으며 이는 과망간산보다 중크롬산이 산화력이 더 강해 과망간산이 미처 산화시키지 못한 유기물질들을 중크롬산이 산화시키기 때문이며 대략 2배 정도의 차이가 나는 것으로 판단된다.

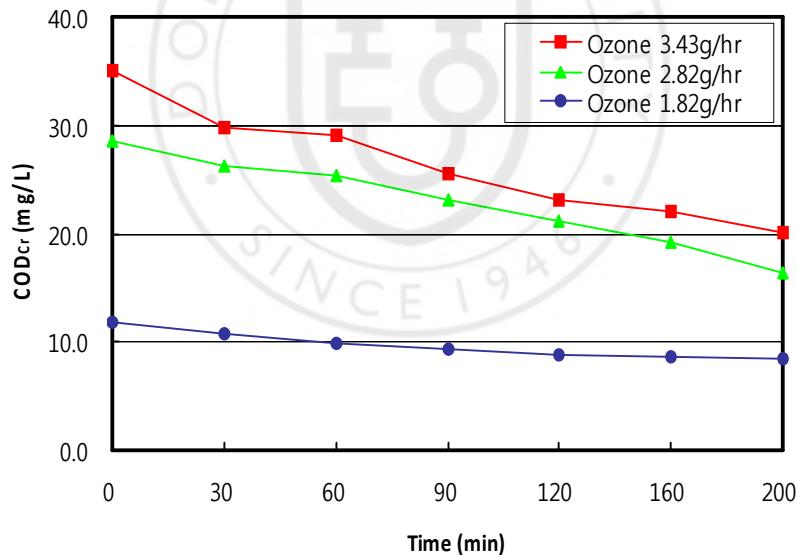


Fig. 25. COD_{Cr} concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

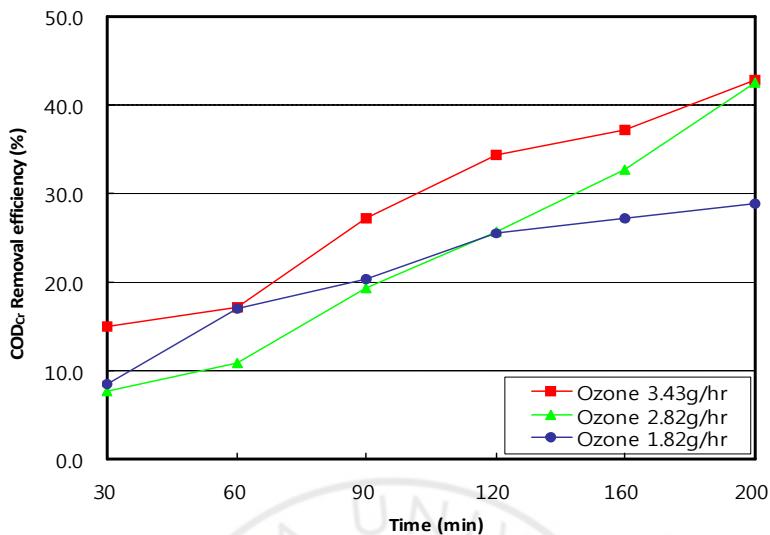


Fig. 26. COD_{Cr} removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system

(7) 총질소(T-N)

T-N은 하천이나 호수의 부영양화를 일으키는 인자이기 때문에 하수처리에서 가장 고려해야 할 인자중의 하나이다. 하수의 고도처리를 한다는 것은 T-N과 T-P를 제거하는 공정으로 생각될 만큼 고도처리에서 공정을 결정하는 가장 중요한 인자로 볼 수 있다.

Fig. 27에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 총질소(T-N) 농도 변화를 나타내었다. 2차침전조 처리수 초기 농도는 4.642~5.168 mg/L로 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 모두 만족하였으며, 오존주입량 3.43 g/hr 일 경우 160 min 가동 이후에 T-N농도가 다시 증가하였고 오존주입량 2.82 g/hr와 1.82 g/hr 에서는 200 min 이상 가동 시 T-N농도가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 오존의 강한 산화력에 의하여 유기성질소가 무기성질소로 분해되어 제거됨으로서 점차 총질소 농도가 낮아졌지만 계속된 오존투입량으로 인해 잔존해 있던 단백질 성분의 유기성질소로의 분해로 총질소가 증가하는 것으로 판단된다. 이는 실험을 통해 적정한 오존투입량과 운전시간으로 오존접촉시간의 낭비를 줄여 운전하는 것이 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 28에 T-N 처리효율을 나타내었다. T-N 처리효율은 MNB-OZ 시스템에서 오존주입량 2.82 g/hr, 200 min 가동 시 최대 처리효율인 19.1%로 나타나 T-N 제거는 미미한 것으로 판단되며 추가 제거시 기존의 활성탄 연계처리, UV 산화법, 막공법 등의 추가 처리가 필요하다고 판단된다.

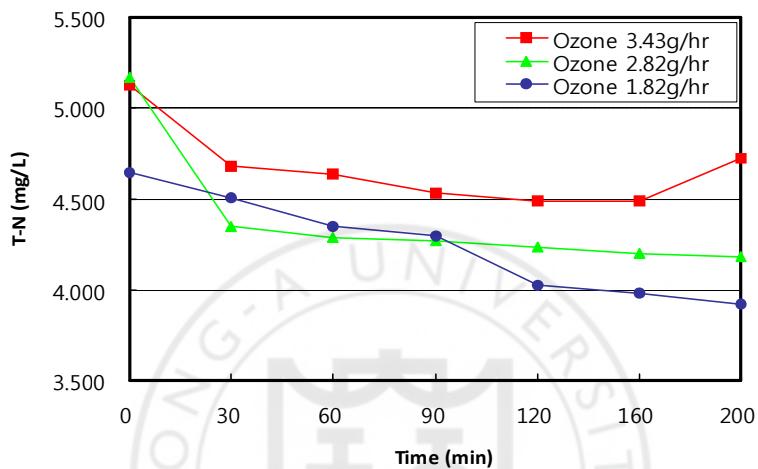


Fig. 27. T-N concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

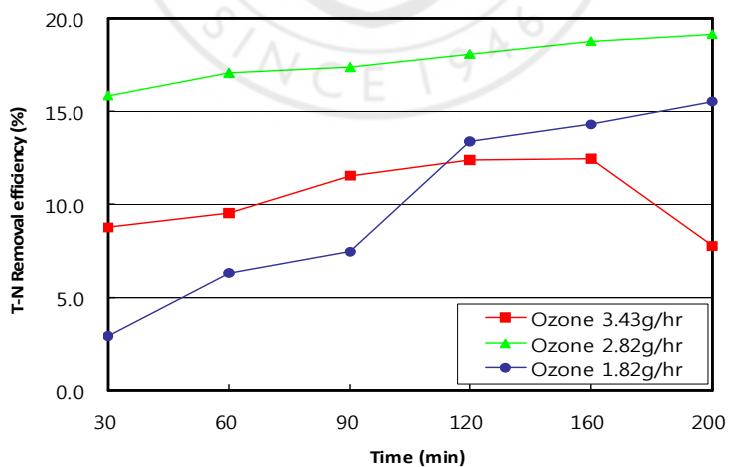


Fig. 28. T-N removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(8) 총인(T-P)

Fig. 29에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 총인(T-P) 농도 변화를 나타내었다. 2차침전조 초기 농도는 0.731~0.649 mg/L로 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 모두 만족하였으며 T-P 항목도 T-N 항목과 마찬가지로 MNB-OZ 시스템 가동 후 30 min에서 농도의 감소폭이 커졌으며 그 이후에는 완만하게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 T-P 항목이 오존주입량이 증가하면 약간의 측정값의 변화가 있으나, 분해 능력은 오존주입량에 크게 좌우되지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 30에 T-P 처리효율을 나타내었다. 처리효율은 오존주입량 2.82 g/hr에서 가장 높은 18.9%였으며, 적정한 오존주입량으로 2.82 g/hr 30 min 가동이 가장 효율적인 운전인 것으로 판단된다.

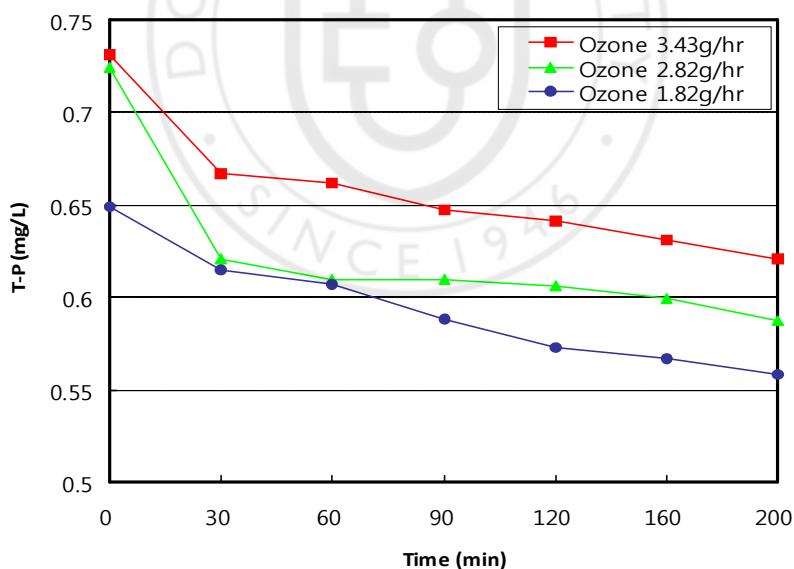


Fig. 29. T-P concentration changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

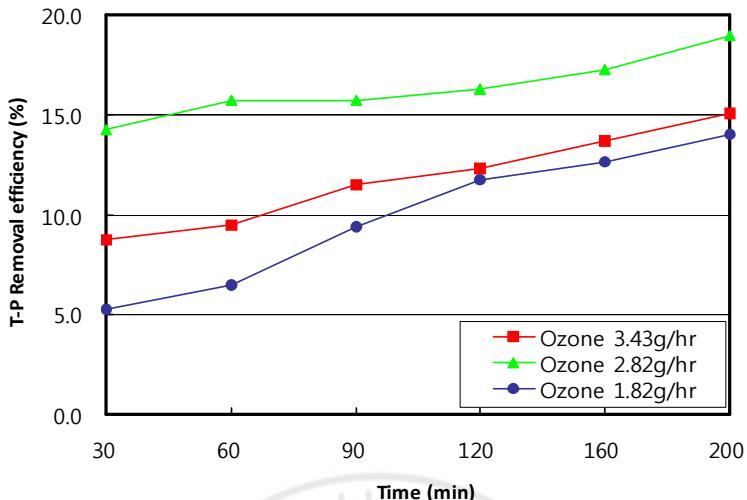


Fig. 30. T-P removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(9) 색도

색도는 철이나 망간을 제외하면 그 자체로서 난분해성 유기물질인 경우가 많기 때문에 이들의 제거는 매우 중요하다. 대부분 색도 유발물질인 입자상 물질의 제거를 통해 제거되는 것으로 판단된다.

Fig. 31에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 색도 변화를 나타내었다. MNB-OZ 시스템 적용 전인 2차침전조 처리수의 초기 색도는 17.4~18.7도로 하수처리수 재이용 수질 권고기준에 친수용수를 제외한 청소용수, 조경용수, 유지용수, 농업용수, 공업용수를 만족하였으며, 친수용수 기준인 10도 이하를 만족하는 MNB-OZ 시스템 가동시간은 오존주입량에 상관없이 30 min 이상시 모두 만족하는 것으로 나타났다. 또한 200 min 가동시까지 지속적으로 감소하여 MNB-OZ 시스템에 의한 색도 유발물질의 산화가 더 빠르고 우수하게 진행된 것으로 판단된다.

Fig. 32에 색도 처리효율을 나타냈으며 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 모두 만족하는 30 min 인 경우 처리효율이 오존주입량 3.43 g/hr에서 60.3%, 2.82

g/hr 49.2%, 1.82 g/hr 44.9%로 나타났으며 200 min 가동시 최대 99.4%, 95.7%, 87.1%로 오존주입량이 많을수록 색도에 대한 처리효율이 더 우수함을 알 수 있었다.

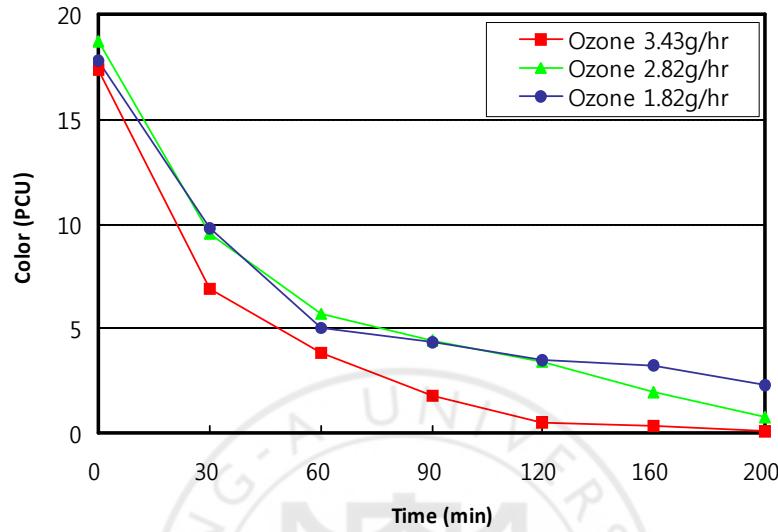


Fig. 31. Color changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

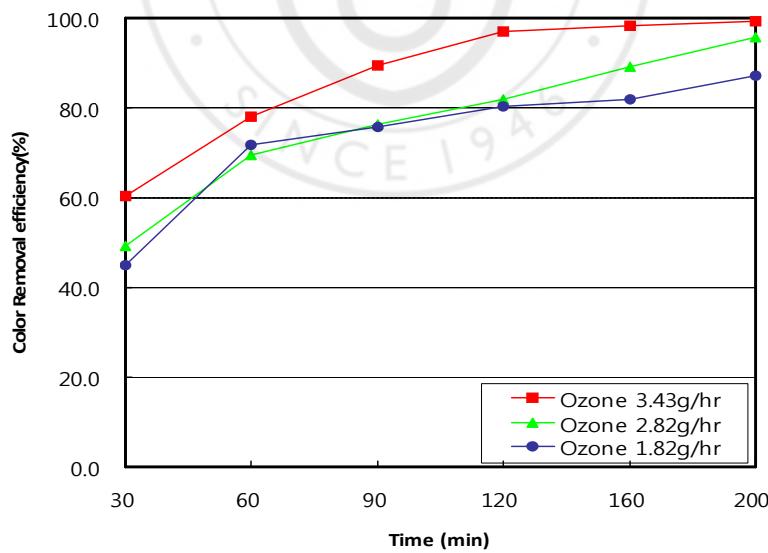


Fig. 32. Color removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(10) 탁도

탁도는 물의 투명도를 측정하는 인자이며 탁도가 낮으면 물의 투명도가 증가하여 육안에 물이 깨끗한 것으로 느낀다. 탁도는 SS와 밀접한 관계가 있으며 탁도가 높으면 일반적으로 SS도 높다. 탁도는 또한 미생물의 농도와도 밀접한 관계가 있기 때문에 탁도가 높으면 대개 미생물의 농도도 높게 나타난다.

음용수에서 탁도의 기준치를 낮추고 있는 것은 탁도를 낮춤으로 해서 미생물의 농도를 낮추기 위한 것이다.

Fig. 33에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 가동으로 인한 탁도 변화를 나타내었다. 2차침전조 처리수 초기 탁도는 3.18~4.02 NTU로 하수처리수 재이용 수질 권고기준이 없거나 10이하인 유지용수, 친수용수, 농업용수, 공업용수의 기준을 만족하며 청소용수, 조경용수의 권고기준인 2이하는 MNB-OZ 시스템 가동 후 90 min 경과시 모두 만족하는 것으로 나타났다. 또한 90 min 이상 운전시 소폭의 감소세를 나타내어 실험을 통해서 적절한 운전시간을 결정하여야 할 것이다.

Fig. 34에 오존주입량에 따른 MNB-OZ 시스템의 탁도에 대한 처리효율을 나타내었다. 처리효율은 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 모두 만족하는 90 min 가동시 오존주입량 2.82 g/hr에서 64.2%로 나타났으며 200 min 가동후 처리효율은 3.43 g/hr에서 73.6%로 나타나 대체로 MNB-OZ 시스템에 대한 탁도 처리효율이 높은 것으로 판단된다.

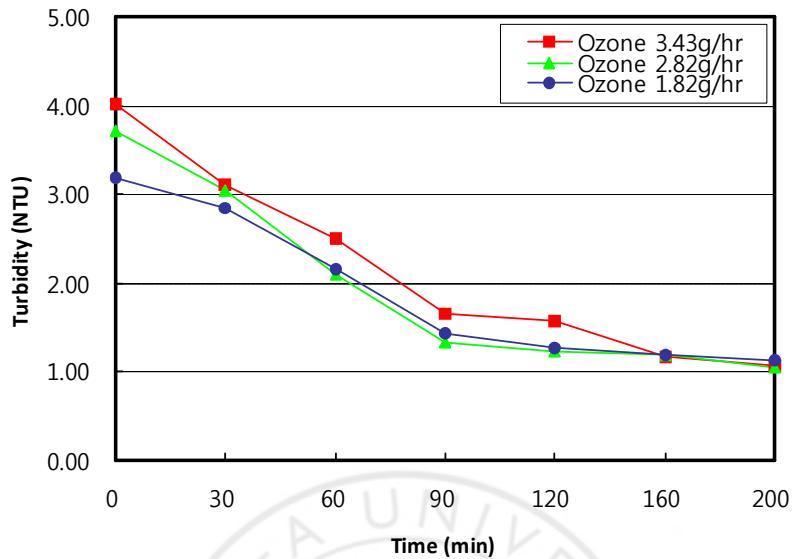


Fig. 33. Turbidity changes by input amount of ozone in MNB-OZ system.

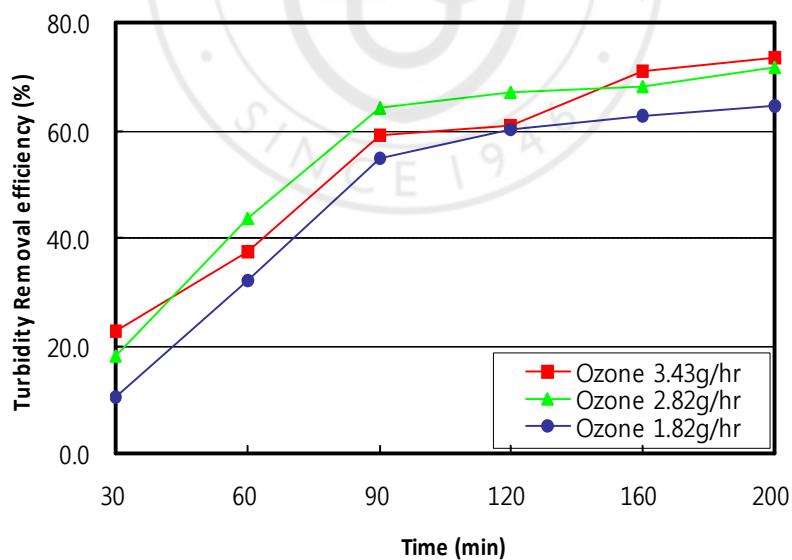


Fig. 34. Turbidity removal efficiency by input amount of ozone in MNB-OZ system.

(11) 대장균

2차침전조 처리수 대장균 수는 24,900~40,700 개/100mL로 MNB-OZ 시스템 30 min 가동 후 하수처리수 재이용 수질 권고기준인 유지용수, 공업용수를 만족하였으며 60 min 가동시 농업용수 90 min 경과시 청소용수, 조경용수, 친수용수를 만족하였다. 오존주입량 3.43 g/hr은 60 min 가동시 처리효율이 100%, 오존주입량 2.82 g/hr, 1.82 g/hr에 각각 90 min 가동시 처리효율이 100%로 나타났다.

오존은 미생물의 불활성화에 뛰어난 효과를 보이는 것으로 잘 알려져 있다. Fig. 35에 대장균군수 시험배지를 나타내었다.

Inolos¹¹²⁾와 Broadwater¹¹³⁾는 수중 오존 농도가 낮을 때에는 살균이 거의 일어나지 않다가 어느 정도 오존의 농도가 증가하면, 살균이 거의 완전히 이루어지는 ‘all-of-none’ 반응이 일어난다고 하였지만, 본 연구에서는 이와는 달리 Burleson 등¹¹⁴⁾의 결과와 마찬가지로 살균효과는 점차적으로 나타나는 것으로 확인되었다. 이와 같이 본 실험의 결과가 Ingols¹¹²⁾ 등의 연구 결과와 다른 이유는 본 실험에서 미세한 오존 기포를 만들어 줌으로써, 오존 기포 표면에 미생물이 모여 들어 gas-liquid film 내의 비교적 높은 농도의 오존과 미생물이 접촉하게 되기 때문에¹¹⁵⁾ 수중의 오존 농도가 낮아도 살균효과가 높게 나타난 것으로 판단된다.

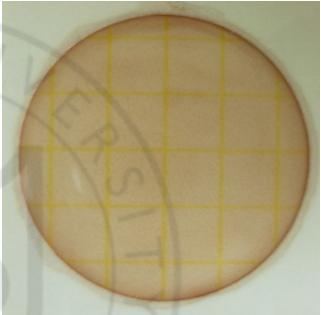
	
Ozone 3.43 g/hr (Before treatment)	Ozone 3.43 g/hr (After treatment)
	
Ozone 2.82 g/hr (Before treatment)	Ozone 2.82 g/hr (After treatment)
	
Ozone 1.82 g/hr (Before treatment)	Ozone 1.82 g/hr (After treatment)

Fig. 35. Colon bacillus medium by input amount of ozone in MNB-OZ system.

4. MF를 적용한 MNB-OZ 처리수의 처리특성

하수처리수 재이용을 위해 MNB-OZ 처리수 내의 용존오존을 이용하여 MF막에 적용한 연계 처리 시 처리특성을 고찰하였다. MNB-OZ 처리수는 오존주입량 1.82 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 3.43 gO₃/hr에서 각각 30 min, 60 min, 90 min 처리 후 MF막으로 연계처리 하였으며, MF 운전압력은 15 psi, 20 psi, 25 psi로 운전하였다. 운전방식은 전여과(Dead-end)방식으로 운전하였으며, 투과성능 평가를 위해 역세척 없이 용존오존 농도와 시간별 투과플럭스(Flux)의 변화에 대하여 나타내었다. 다음 Table 28에 각각의 운전조건에 대하여 나타내었다.

Table 28. Conditions of MNB-OZ-MF system.

ozone dosage	Running time of MNB-OZ system	MF pressure
1.82 g O ₃ /hr	30 min	15 psi
2.82 g O ₃ /hr	60 min	20 psi
3.43g O ₃ /hr	90 min	25 psi

가. MF 여과에 따른 오존농도 변화

다음 Fig. 36~38 에는 오존주입량별 MNB-OZ 시스템의 처리수(MF 유입수) 및 MF 생산수의 오존농도를 나타내었다. MF 유입수의 평균오존 농도는 오존주입량 1.82 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 3.43gO₃/hr에서 각각 0.7626 mg/L, 0.8277 mg/L, 0.9145 mg/L로 나타났으며, 각각의 오존주입량별로 차이는 있었지만 약 90 min 정도의 운전시간 이후 안정세를 나타내었다. MF 생산수의 평균오존 농도는 오존주입량 1.82 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 3.43 gO₃/hr에서 각각 0.2124 mg/L, 0.2564 mg/L, 0.3098 mg/L로 나타났으며, 이는 MNB-OZ 시스템의 처리수에 잔류하고 있는 오존이 MF 막 표면에서 반응으로 인해 감소하고 있는 것으로 판단된다.

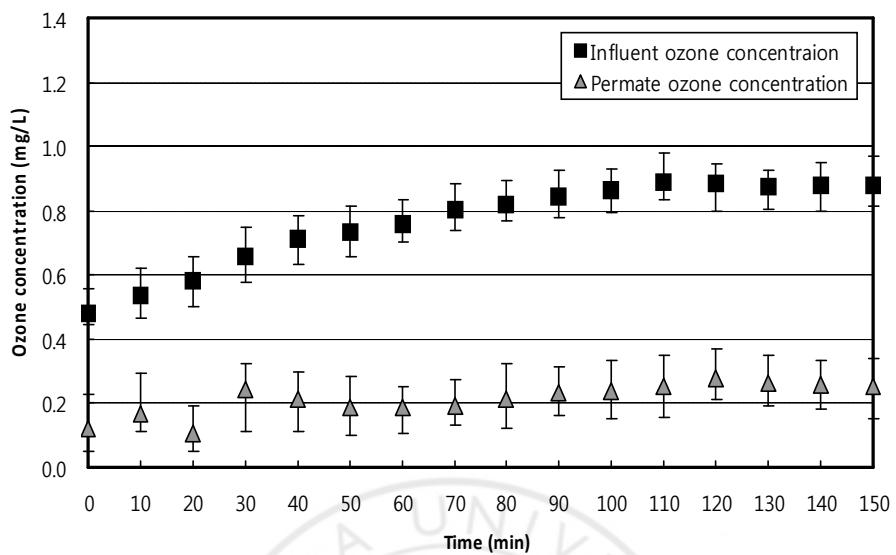


Fig. 36. Variations of ozone concentration at MF influent and MF permeate by ozone dosage 1.82 g O₃/hr.

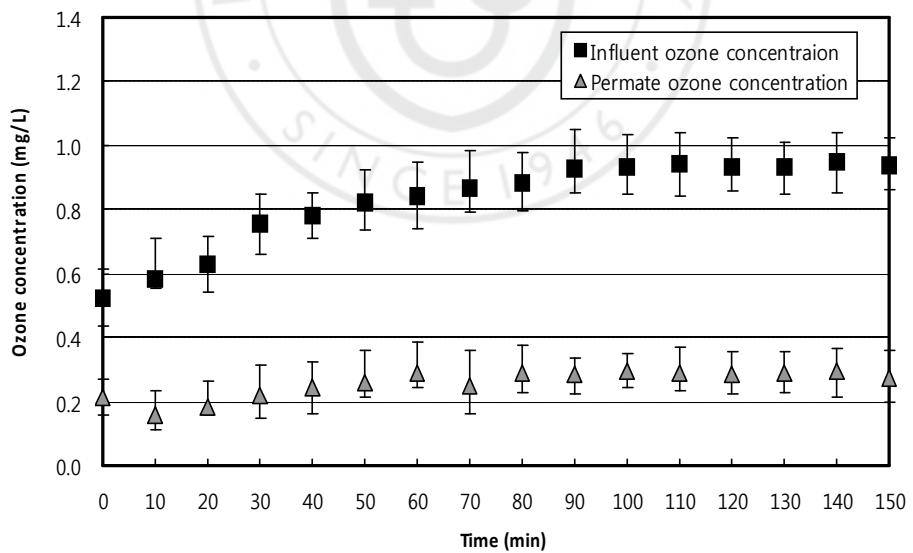


Fig. 37. Variations of ozone concentration at MF influent and MF permeate by ozone dosage 2.82 g O₃/hr.

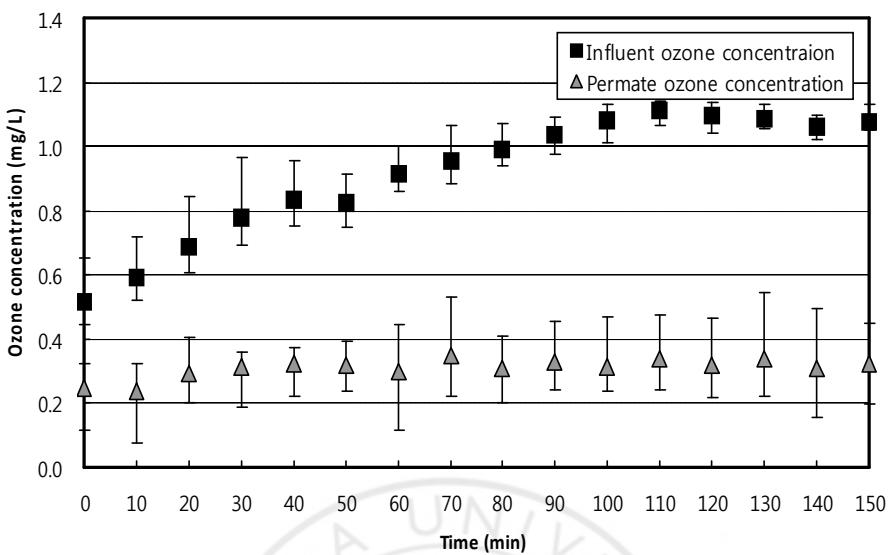


Fig. 38. Variations of ozone concentration at MF influent and MF permeate by ozone dosage 3.43 g O₃/hr.

나. 운전조건별 투과성능 평가

(1) 2차 침전조 처리수를 이용한 MF 투과성능

MNB-OZ 시스템에 의한 MF 운전 특성 및 마이크로 나노버블과 오존이 막오염 저감에 미치는 영향을 파악하기 위해 MNB-OZ 시스템의 처리전 상태인 2차 침전조 처리수를 이용하여 투과성능 평가를 하였다. 2차 침전조 처리수를 이용하여 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 155 min, 130 min, 100 min 으로 나타났으며, 30 min 기준 투과플럭스는 63.0 LMH, 77.6 LMH, 78.5 LMH로 나타났다. 또한 2차 침전조 처리수의 부유물질 및 탁도유발물질에 의해 투과효율이 60 min 이내에 반감되었으며, 장기적인 운전을 위해 전처리가 필요할 것으로 판단된다.

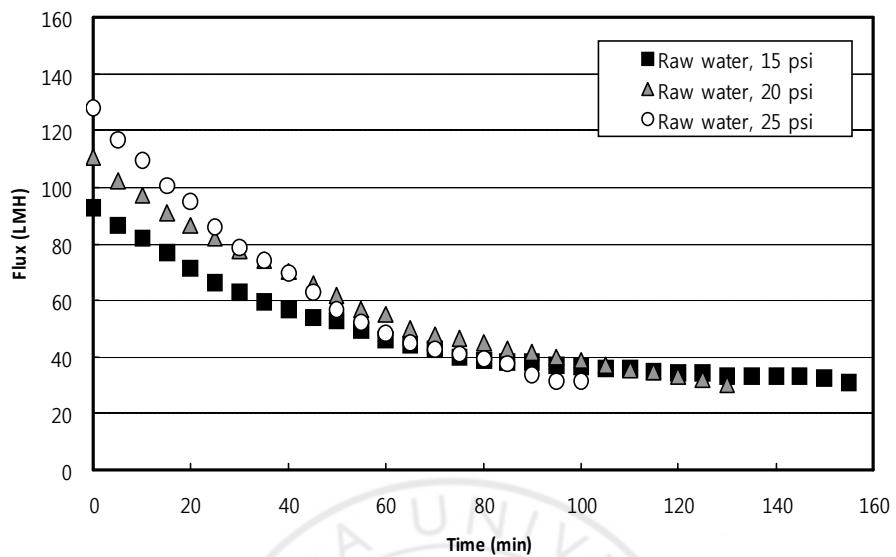


Fig. 39. Permeate flux as a function of membrane pressure in 2nd-step sewage secondary effluent.

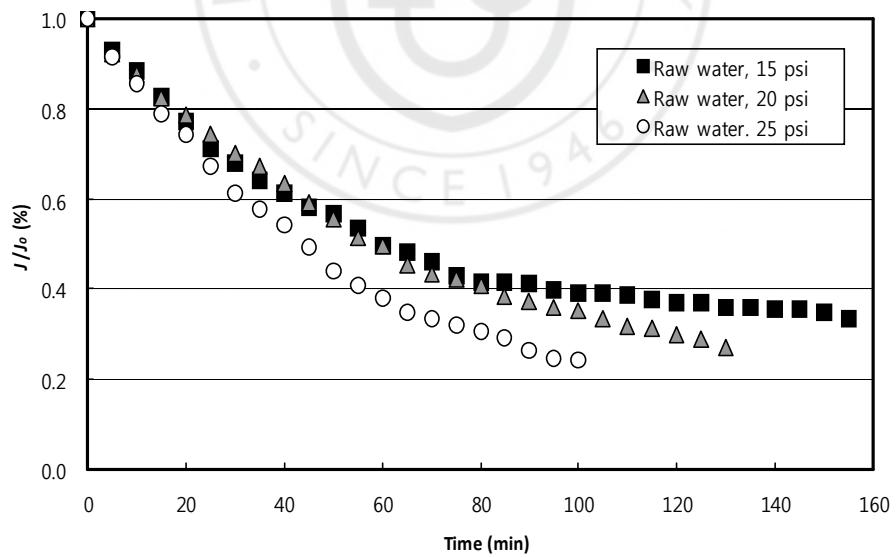


Fig. 40. Efficiency of membrane permeability as a function of membrane pressure in 2nd-step sewage secondary effluent.

(2) 오존주입량 1.82 gO₃/hr에 따른 MF 투과성능

오존주입량 1.82 gO₃/hr로 운전한 생산수를 이용하여 투과성능을 평가하였다. MNB-OZ 시스템의 운전시간을 30, 60, 90 min 운전 후 후단에 MF 여과를 실시하였으며, 각 운전별 시간의 변화에 따른 투과플럭스 및 투과효율을 측정하였다.

MNB-OZ 시스템의 30 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 41~42에 나타내었다. 운전압력 15, 20, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 285 min, 205 min, 140 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 111.0 LMH, 136.2 LMH, 170.0 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 80, 65, 55 min으로 나타났다.

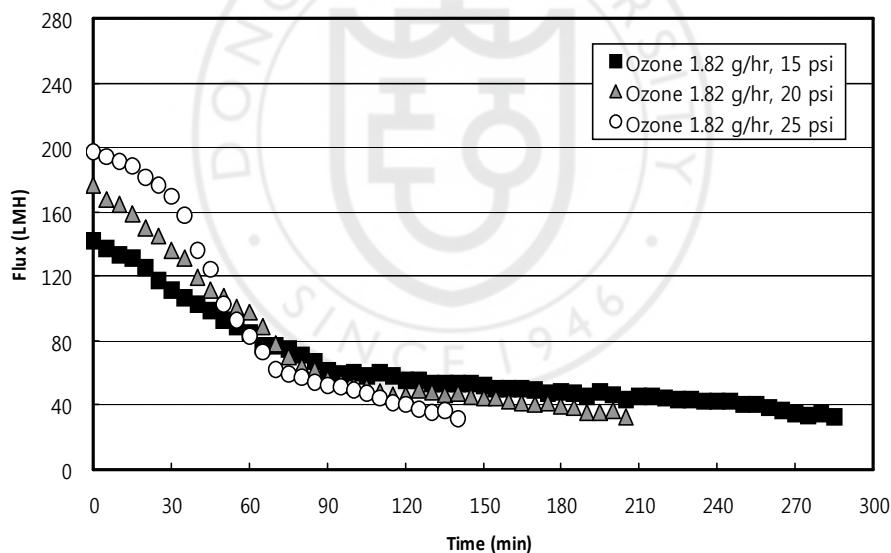


Fig. 41. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 1.82 g/hr.

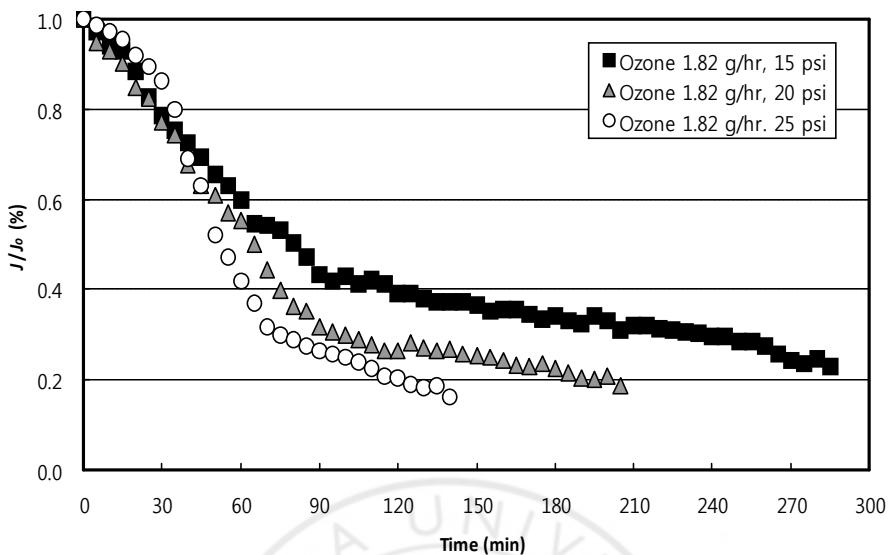


Fig. 42. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 1.82 g/hr.

MNB-OZ 시스템의 60 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 43~44에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 315 min, 220 min, 170 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 128.2 LMH, 155.6 LMH, 172.7 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 85 min, 70 min, 60 min으로 나타났다.

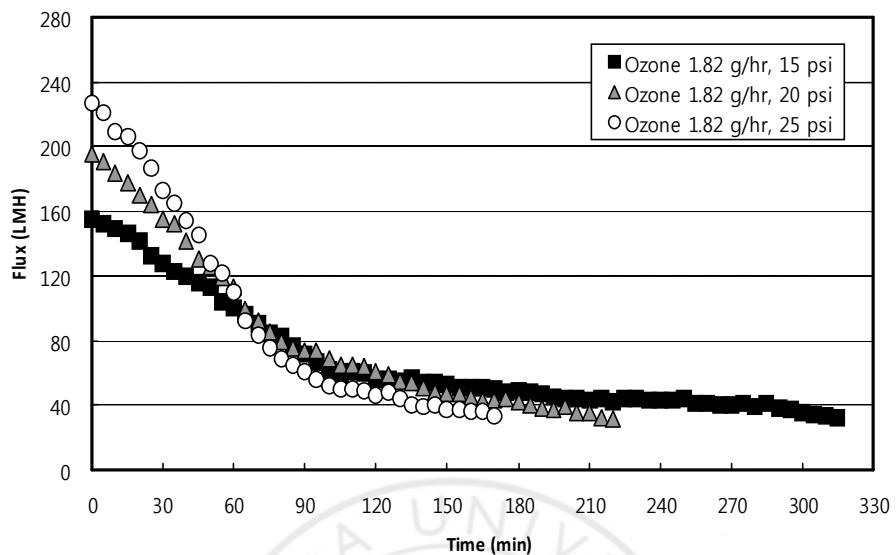


Fig. 43. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 1.82 g/hr.

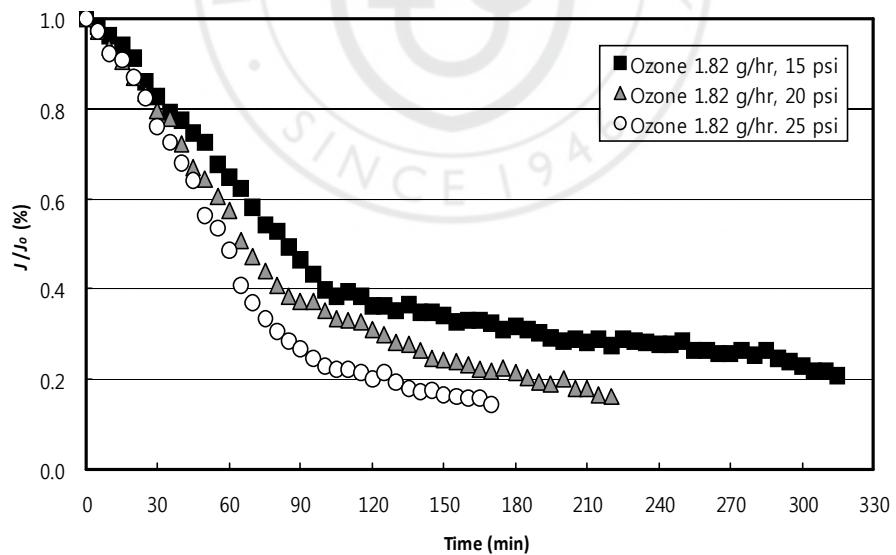


Fig. 44. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 1.82 g/hr.

MNB-OZ 시스템의 90 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 45~46에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 340 min, 240 min, 170 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 144.0 LMH, 183.1 LMH, 206.1 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 115 min, 85 min, 60 min으로 나타났다.

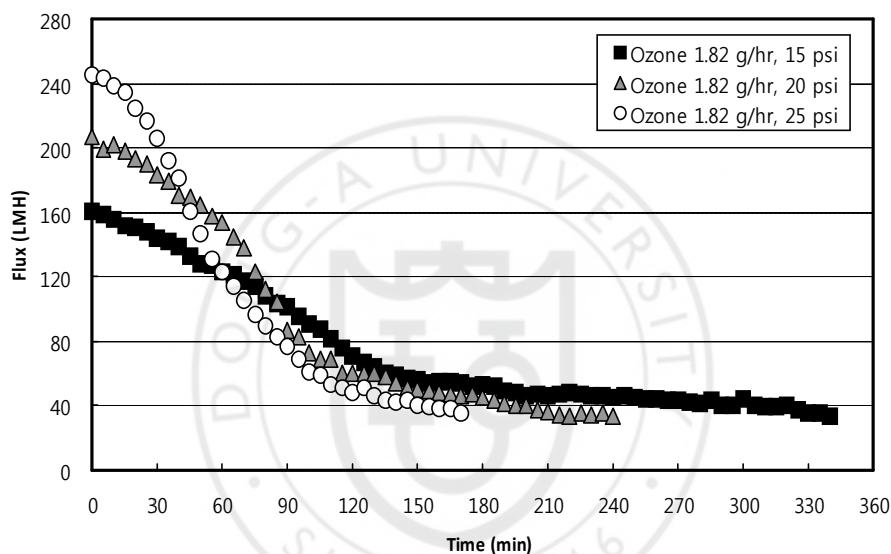


Fig. 45. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 1.82 g/hr.

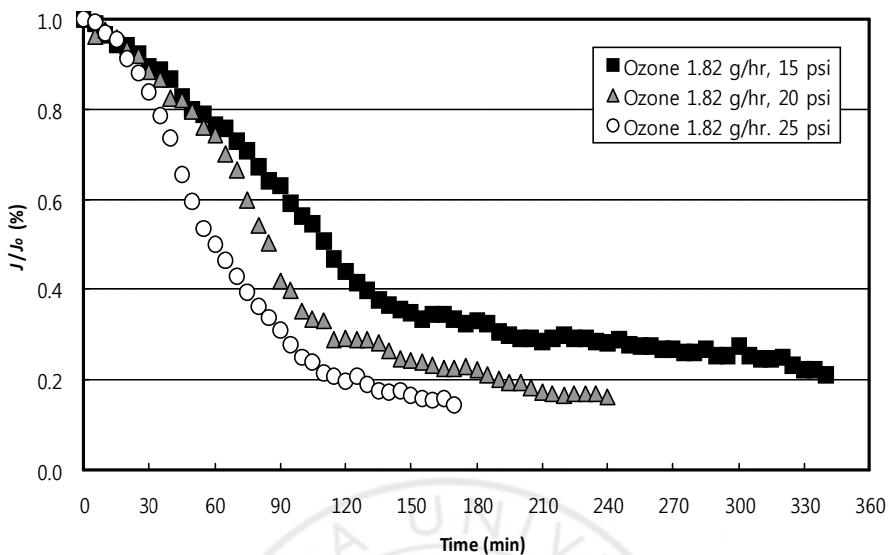


Fig. 46. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 1.82 g/hr.

실험결과 MNB-OZ 시스템의 생산수내에 포함되어 있는 용존오존과 마이크로-나노버블에 의해 MF 투과성능이 향상된 것으로 판단된다. 이는 기존 2차 침전지 방류수에 비해 막오염 유발물질의 저하 뿐만 아니라 용존오존의 산화력이 막표면에 부착되어진 오염물들에 의한 생물막힘 현상이 감소하고, 또한 마이크로-나노버블이 중공사막 표면에 잔류하여 쉽게 오염물들이 부착되지 못하게 하는 것으로 판단된다.

(3) 오존주입량 2.82 gO₃/hr에 따른 MF 투과성능

오존주입량 2.82 gO₃/hr로 운전한 생산수를 이용하여 MNB-OZ 시스템의 30 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 47~48에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 330 min, 225 min, 155 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 114.2 LMH, 138.0 LMH, 137.4 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 115 min, 70 min, 50 min으로 나타났다.

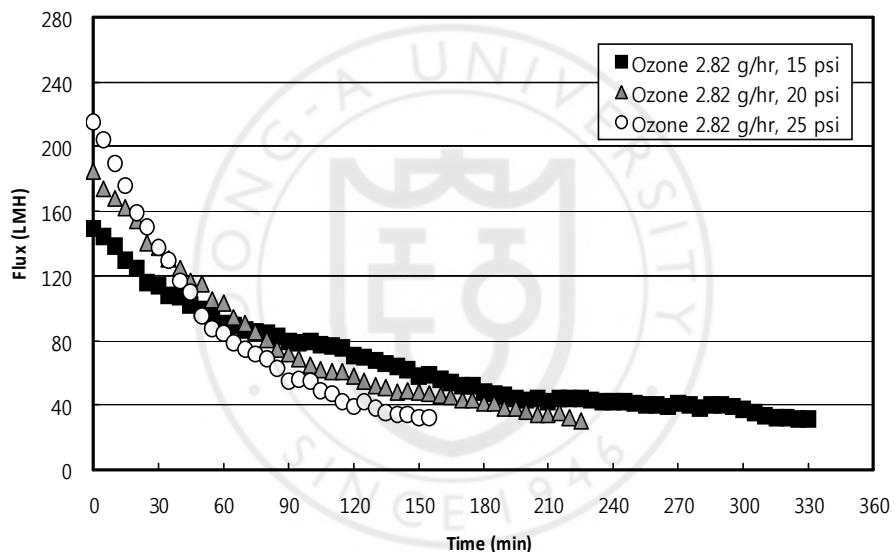


Fig. 47. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 2.82 g/hr.

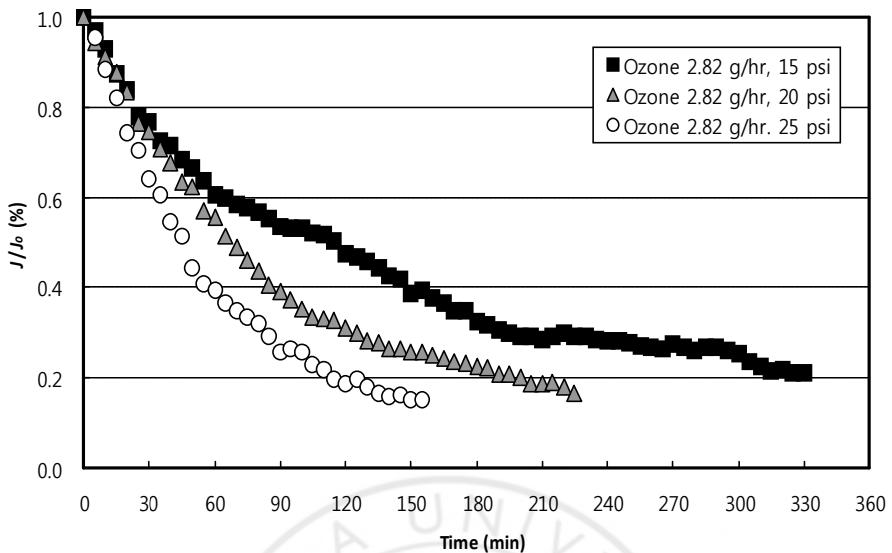


Fig. 48. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 2.82 g/hr.

MNB-OZ 시스템의 60 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 49~50에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 355 min, 250 min, 180 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 137.8 LMH, 176.6 LMH, 208.9 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 90 min, 85 min, 65 min으로 나타났다.

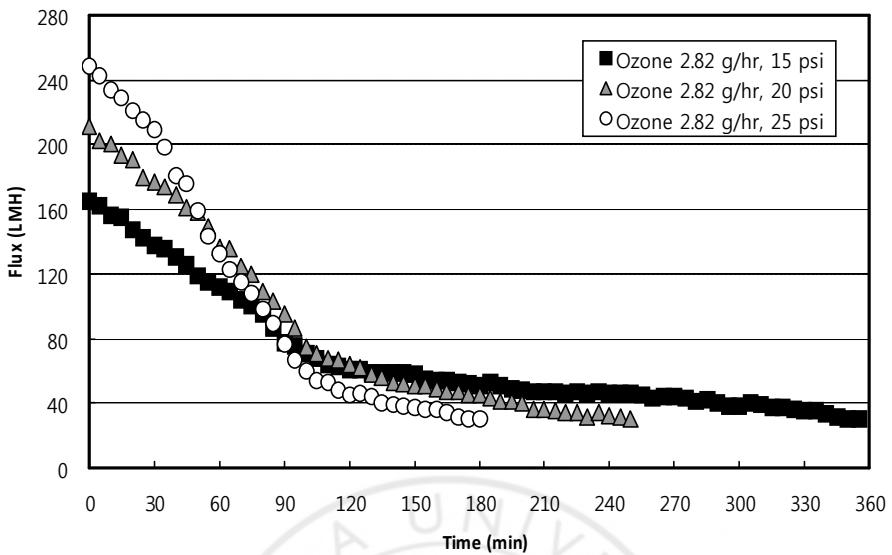


Fig. 49. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 2.82 g/hr.

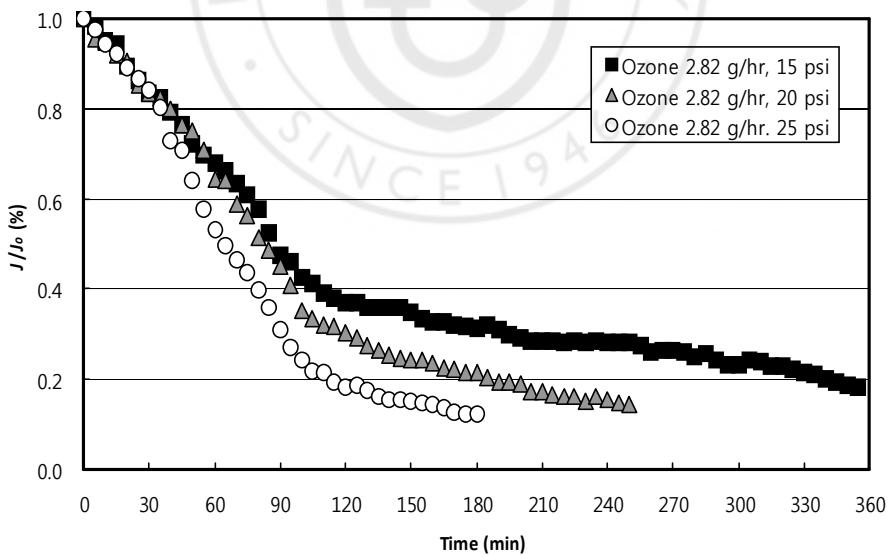


Fig. 50. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 2.82 g/hr.

MNB-OZ 시스템의 90 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 51~52에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 340 min, 240 min, 200 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 126.8 LMH, 167.7 LMH, 208.5 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 75 min, 75 min, 85 min으로 나타났다.

실험결과 오존주입량 1.82 g O₃/hr와 비교해볼 때 주입량의 증가로 투과효율의 향상이 있었으며, 주입량에 의한 운전압력간의 큰 변화는 없는 것으로 나타났다.

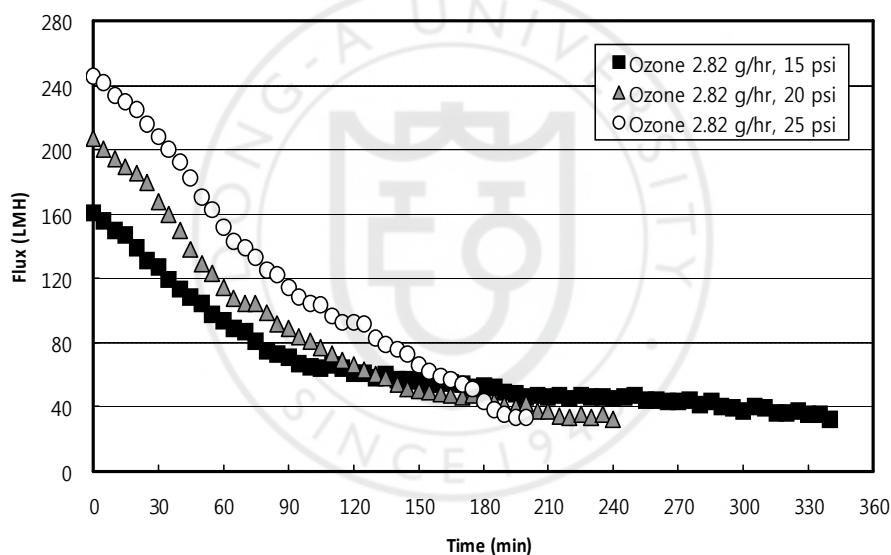


Fig. 51. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 2.82 g/hr.

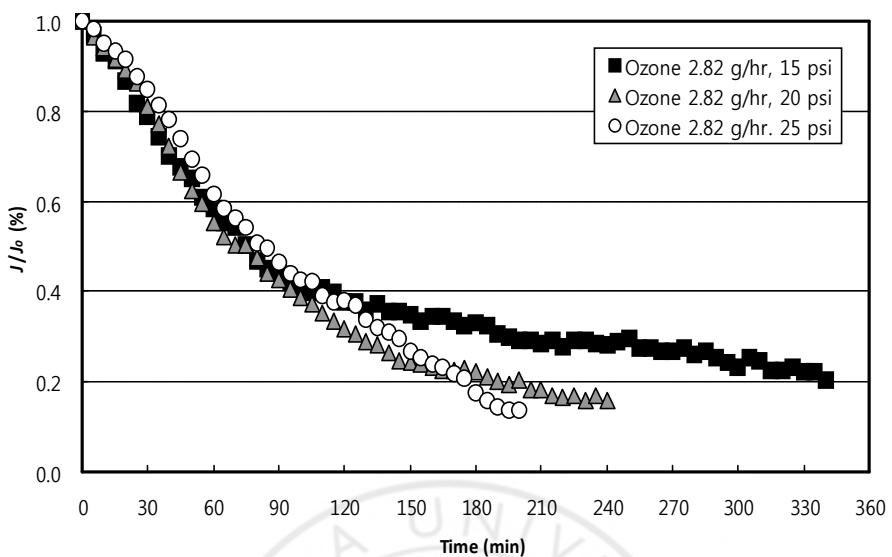


Fig. 52. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 2.82 g/hr.

(4) 오존주입량 3.43 gO₃/hr에 따른 MF 투과성능

오존주입량 3.43 gO₃/hr로 운전한 생산수를 이용하여 MNB-OZ 시스템의 30 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 53~54에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 375 min, 275 min, 190 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 130.6 LMH, 162.4 LMH, 172.7 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 70 min, 80 min, 65 min으로 나타났다.

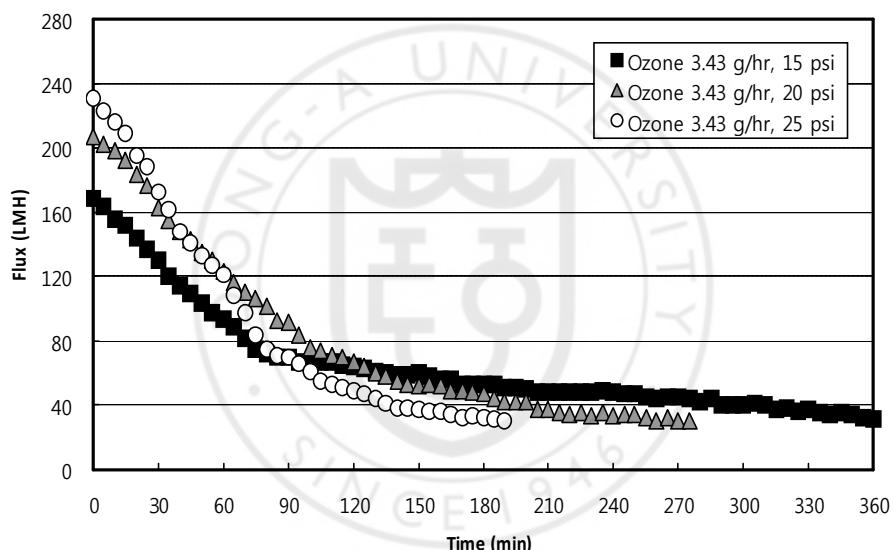


Fig. 53. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 3.43 g/hr.

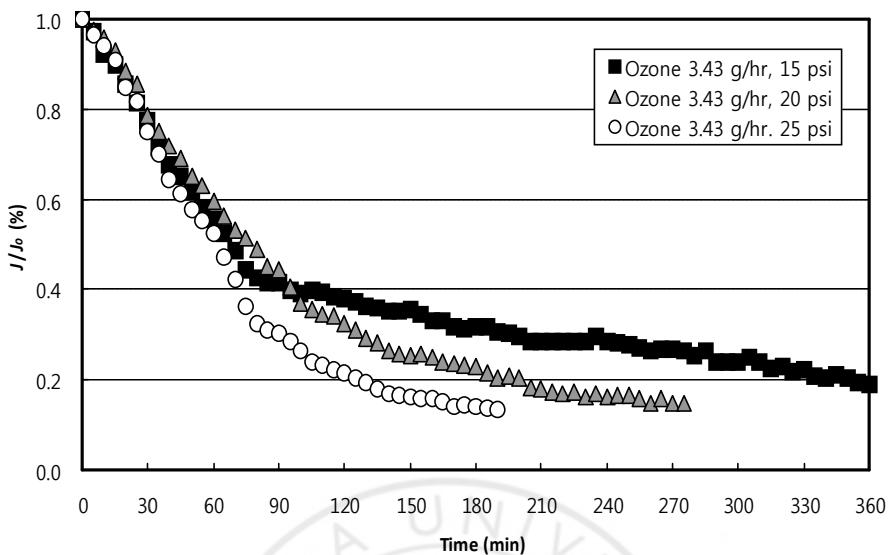


Fig. 54. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 30 min at ozone dosage of 3.43 g/hr.

MNB-OZ 시스템의 60 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 55~56에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 375 min, 275 min, 190 min 으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 143.1 LMH, 179.0 LMH, 201.2 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 110 min, 80 min, 75 min으로 나타났다.

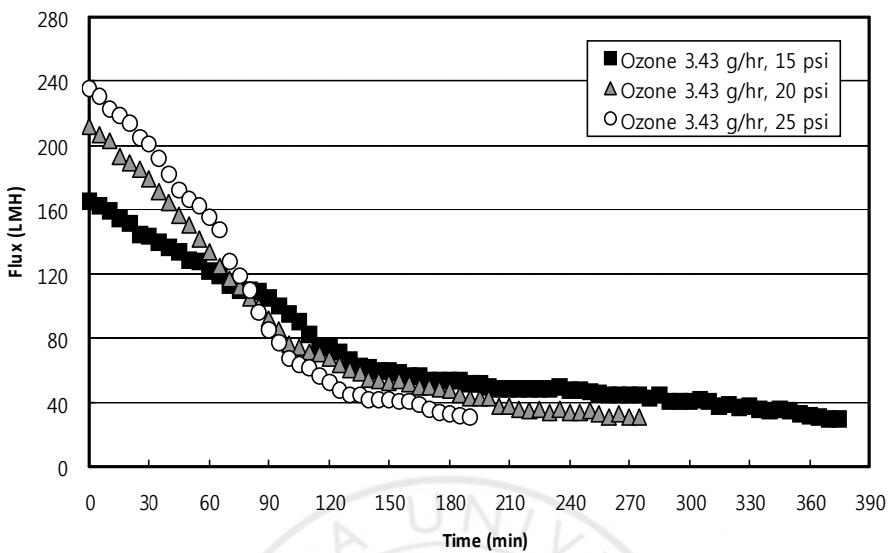


Fig. 55. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 3.43 g/hr.

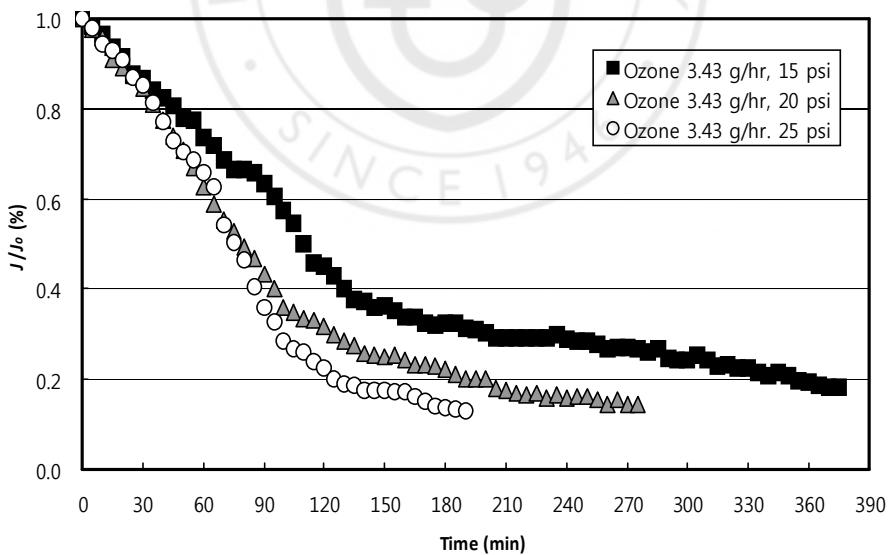


Fig. 56. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 60 min at ozone dosage of 3.43 g/hr.

MNB-OZ 시스템의 90 min 운전 이후 MF 운전 특성을 Fig. 57~58에 나타내었다. 운전압력 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 운전한 결과 총 운전시간은 각각 390 min, 305 min, 230 min으로 운전되었으며, 30 min 기준 투과플럭스는 151.6 LMH, 182.3 LMH, 208.4 LMH로 나타났다. 또한 투과효율의 경우 초기플럭스의 50% 이하가 되는 운전시간은 15 psi, 20 psi, 25 psi에서 각각 105 min, 115 min, 85 min으로 나타났다.

실험결과 오존주입량의 증가에 따른 막오염저감이 확연히 나타났으며, MNB-OZ 시스템의 적용후 생산수에 잔류하고 있는 오존에 의한 영향이 투과플럭스의 향상과 MF 운전의 안정성 및 장기운전으로의 효율을 높이는 것으로 나타났다.

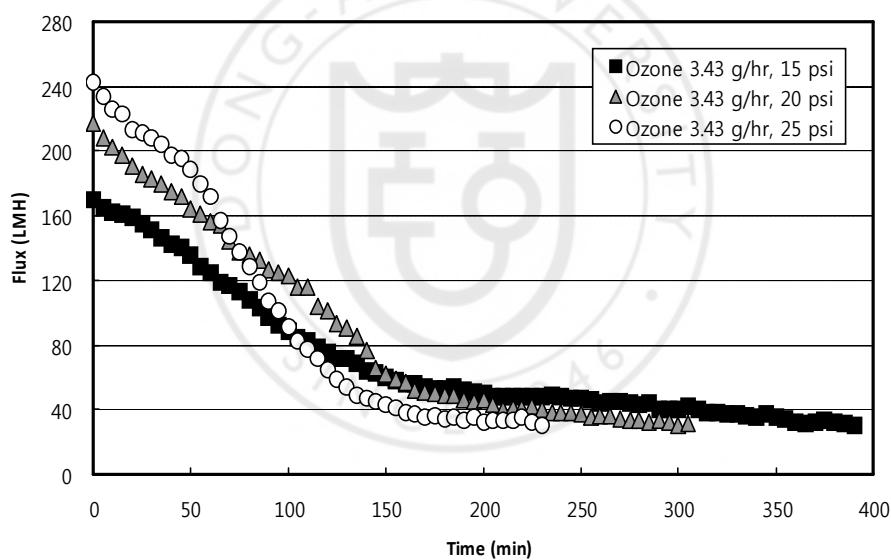


Fig. 57. Results of permeate flux as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 3.43 g/hr.

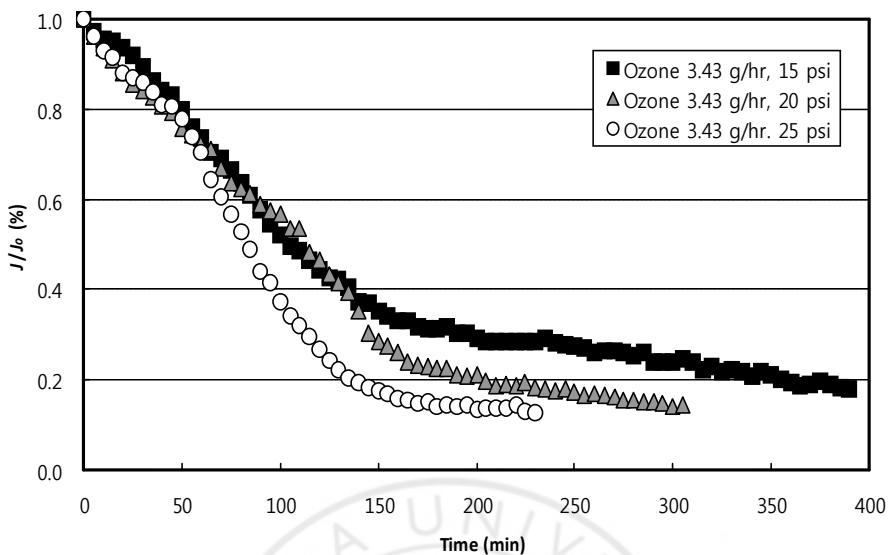


Fig. 58. Efficiency of membrane permeability as a function of MF pressures in a MNB-OZ system after 90 min at ozone dosage of 3.43 g/hr.

다. MF 여과에 따른 수질특성

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 투과효율 평가 결과 MNB-OZ 시스템의 장기운전보다는 안정된 수질과 수량의 확보가 가능한 MF 여과와 연계 처리하는 것이 효율적으로 판단된다. 이에 가장 효율적인 운전조건인 MNB-OZ 시스템 운전시간 30 min, MF 운전 압력 25 psi를 기준으로 하여 오존 주입량에 따른 수질특성을 평가하였다. 처리시간은 150 min 동안 10분 간격으로 채수하여 분석하였으며 BOD_5 , T-N, T-P, COD_{Mn} , COD_{Cr} , SS, 색도, 탁도 등을 분석하였다. MNB-OZ 처리수를 대상으로 한 분석결과 및 대상에 따른 처리효율을 Fig. 59~66에 나타내었다.

(1) BOD_5

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 BOD_5 농도는 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 BOD_5 농도는 각각 3.5 mg/L, 4.6 mg/L, 4.7 mg/L로 나타났으며, 150 min간 생산수의 평균 BOD_5 농도는 각각 2.7 mg/L, 3.1 mg/L, 3.5 mg/L로 나타났다. 막의 특성상 시간의 변화에 따른 수질의 변동은 없었으며, 유기물 제거에는 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 또한 전 주입량에서 친수용수를 제외한 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 만족하는 것으로 나타났다. 친수용수의 사용목적이 정해지면 MNB-OZ 시스템의 운전시간을 조정하여 연계 처리하여야 할 것으로 판단된다.

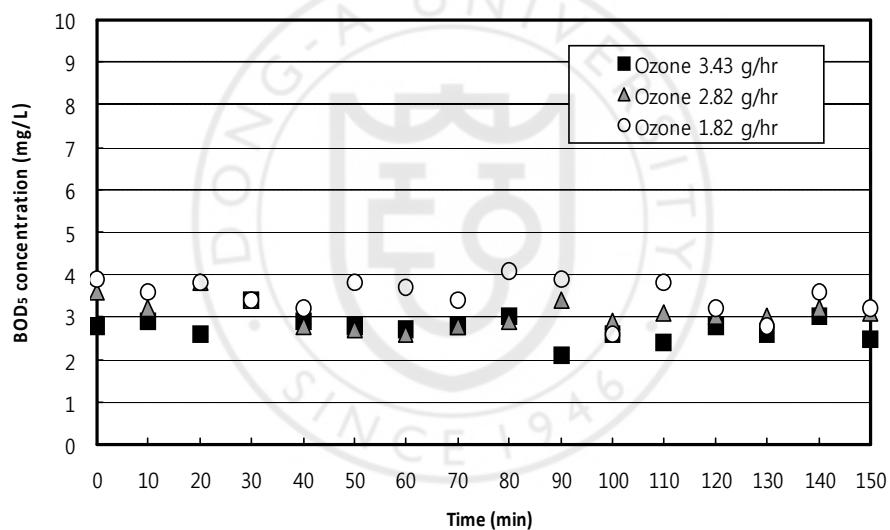


Fig. 59. Variations of BOD_5 concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(2) COD_{Mn}

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 COD_{Mn} 농도는 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 COD_{Mn} 농도는 각각 12.3 mg/L,

12.2 mg/L, 12.6 mg/L로 나타났으며, 생산수의 평균 COD_{Mn} 농도는 각각 10.2 mg/L, 11.0 mg/L, 11.1 mg/L로 나타났다. BOD₅와 마찬가지로 막의 특성상 시간의 변화에 따른 수질의 변동은 없었으며, 유기물 제거에는 큰 효과가 없는 것으로 나타났다. 또한 전 주입량에서 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 만족하는 것으로 나타났다.

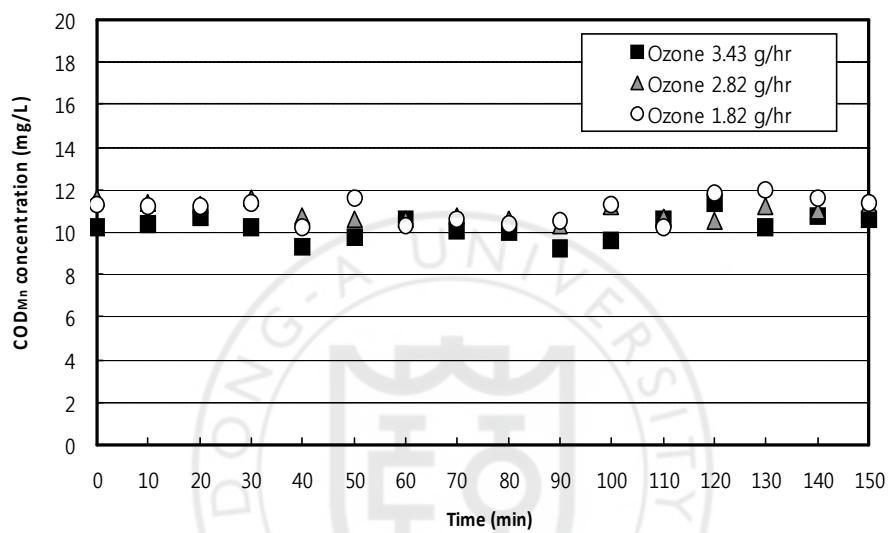


Fig. 60. Variations of COD_{Mn} concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(3) COD_{Cr}

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 COD_{Cr} 농도는 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 COD_{Cr} 농도는 각각 23.6 mg/L, 24.7 mg/L, 24.3 mg/L로 나타났으며, 생산수의 평균 COD_{Cr} 농도는 각각 19.9 mg/L, 21.6 mg/L, 21.7 mg/L로 나타났다. 실험결과 오존주입량에 따른 유기물질의 농도 변화는 크게 나타나지 않았다.

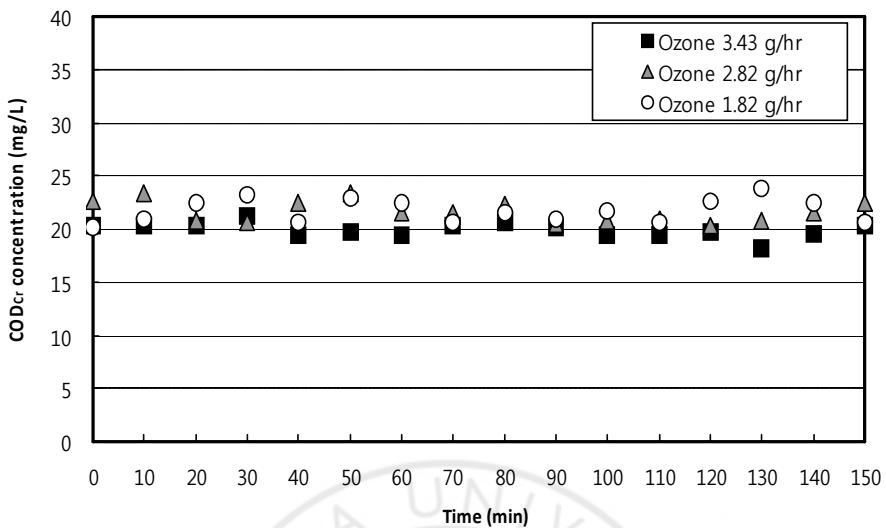


Fig. 61. Variations of COD_{Cr} concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(4) T-N

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 T-N 농도는 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 T-N 농도는 각각 4.520 mg/L, 4.183 mg/L, 4.327 mg/L로 나타났으며, 생산수의 평균 T-N 농도는 각각 3.904 mg/L, 4.078 mg/L, 3.975 mg/L로 나타났다. 실험결과 약간의 T-N 처리효율이 있었지만 이는 입자상 물질 및 콜로이드성 물질이 막 표면에서 제거됨과 동시에 미량의 T-N이 제거된 것으로 판단되며, 전 오존주입량에서 하수처리수 재이용 수질 권고 기준을 만족하였다.

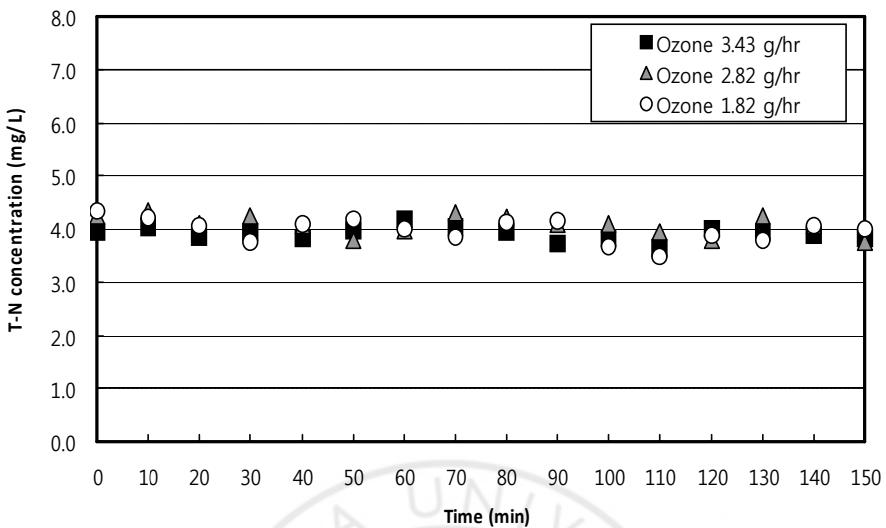


Fig. 62. Variations of T-N concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(5) T-P

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 T-P 농도는 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 T-P 농도는 각각 0.621 mg/L, 0.628 mg/L, 0.637 mg/L로 나타났으며, 생산수의 평균 T-P 농도는 각각 0.591 mg/L, 0.592 mg/L, 0.580 mg/L로 나타났다. 실험결과 T-N과 마찬가지로 약간의 처리효율이 있었지만 이는 입자상 물질 및 콜로이드성 물질이 막 표면에서 제거됨과 동시에 미량의 T-P가 제거된 것으로 판단되며, 전 오존주입량에서 하수처리수 재이용 수질 권고기준을 만족하였다.

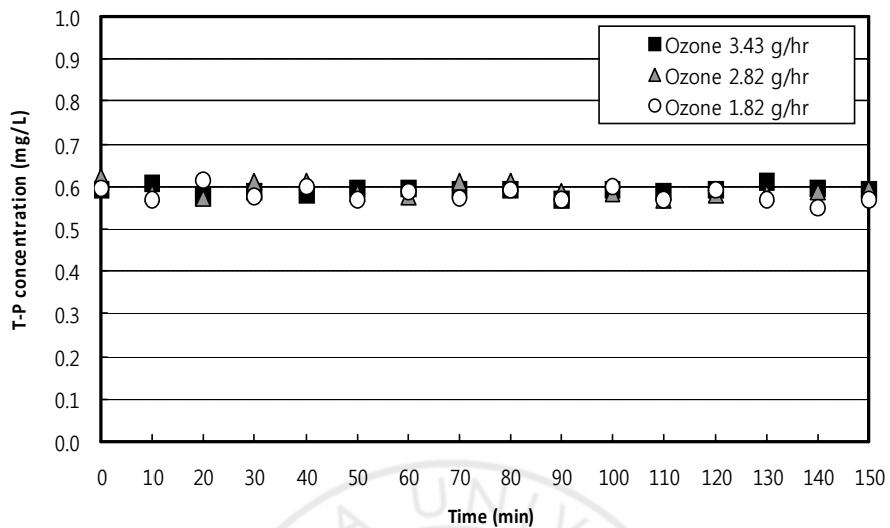


Fig. 63. Variations of T-P concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(6) SS

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 SS 농도는 오존주입량 3.43 g O₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 SS 농도는 각각 6.8 mg/L, 7.2 mg/L, 7.5 mg/L로 나타났으며, 생산수의 평균 SS 농도는 각각 1.1 mg/L, 1.1 mg/L, 1.2 mg/L로 나타났다. 실험결과 입자상 물질의 척도인 SS에서 높은 처리효율을 나타내었으며, MNB-OZ 시스템에서 제거되지 못한 입자상 물질들을 효과적으로 제거하는 것으로 나타나 MNB-OZ 시스템의 장기운전보다 수량 확보 및 안정적인 수질의 재이용수 생산이 가능한 것으로 판단된다.

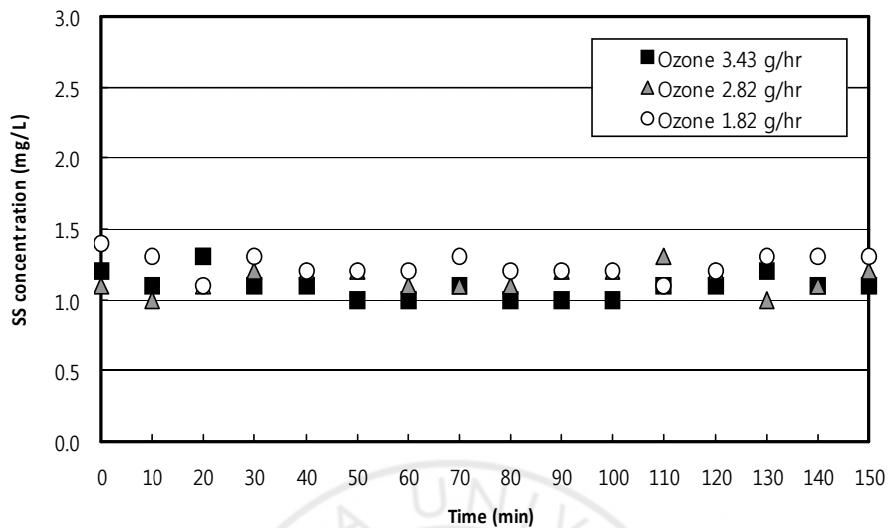


Fig. 64. Variations of SS concentrations at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(7) 색도

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 색도는 오존주입량 3.43 g O₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 색도는 각각 5.3 PCU, 8.7 PCU, 10.2 PCU로 나타났으며, 생산수의 평균 색도는 각각 3.7 PCU, 4.7 PCU, 5.5 PCU로 나타났다. 실험결과 MNB-OZ 시스템에서 오존주입량에 의한 색도의 제거로 인해 유입 색도가 변동이 컸으며, 생산수의 평균 색도의 비교결과 MF 여과에 의한 색도 제거보다 막표면에 잔류한 마이크로-나노버블과 오존에 의해 색도가 제거된 것으로 판단된다.

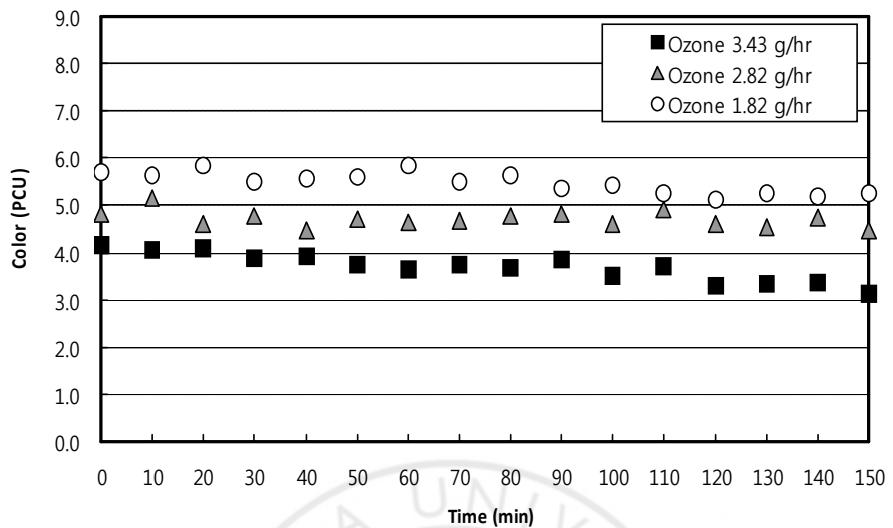


Fig. 65. Variations of color at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

(8) 탁도

MNB-OZ 시스템과 MF 여과의 연계처리에 의한 탁도는 오존주입량 3.43 g O₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 유입 탁도는 각각 3.72 NTU, 4.02 NTU, 3.86 NTU로 나타났으며, 생산수의 평균 탁도는 각각 0.9 NTU, 1.4 NTU, 1.4 NTU로 나타났다. 실험결과 MF 여과에 의한 효과적인 탁도유발물질의 제거가 이루어졌으며, 오존주입량에 따른 큰 농도차이는 나타나지 않았다.

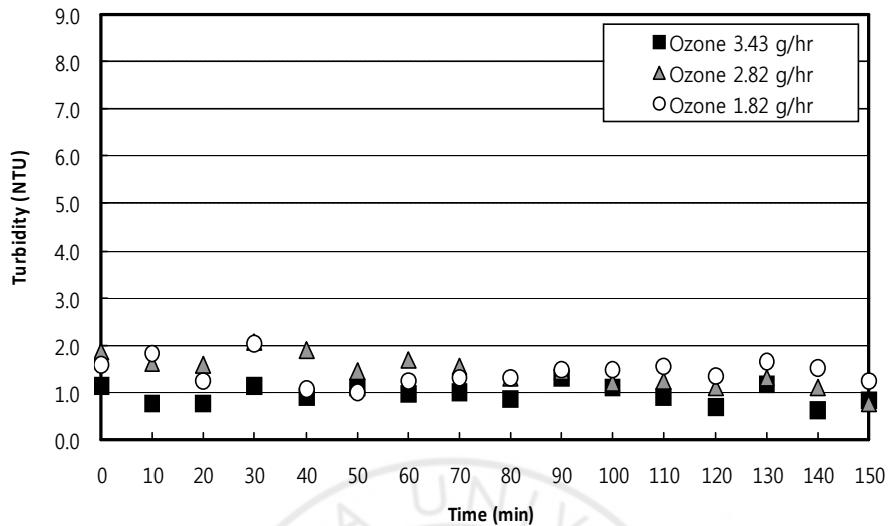


Fig. 66. Variations of turbidity at different input ozone amounts by MNB-OZ system and MF system.

라. MNB-OZ-MF 공정의 연속운전 특성

2차 침전조 처리수를 이용하여 MNB-OZ 시스템의 전처리 유무에 의한 MF 여과 운전특성을 Fig. 67~68에 나타내었다. 운전조건은 MNB-OZ 시스템의 오존주입농도 1.82 g O₃/hr에서 30 min 운전 후 25 psi로 여과하였으며, 투과성능평가에서의 전여과(Dead-end)방식의 운전과 동시에 30 min을 1 cycle 기준으로 MF 생산수를 이용해 1 min간 역세정을 실시하였다. 역세정 압력은 30 psi로 운전하였고, 1 min 역세정 동안 발생되는 역세수는 다시 MNB-OZ 시스템의 반응조로 유입되도록 설치하였다. 투과플럭스의 측정은 10분 간격으로 측정하였으며, 동일한 조건으로 2차 침전조 처리수를 이용하여 MNB-OZ 시스템 전처리 없이 MF 여과를 실시하였다.

운전결과 300 min 기준 투과플럭스는 MNB-OZ 시스템을 거친 조건에서는 161.6 LMH로 나타났으나 2차침전조 처리수를 바로 이용한 조건에서는 31.1

LMH로 나타나 역세정을 포함한 연속운전에서도 효과적인 것으로 나타났다.

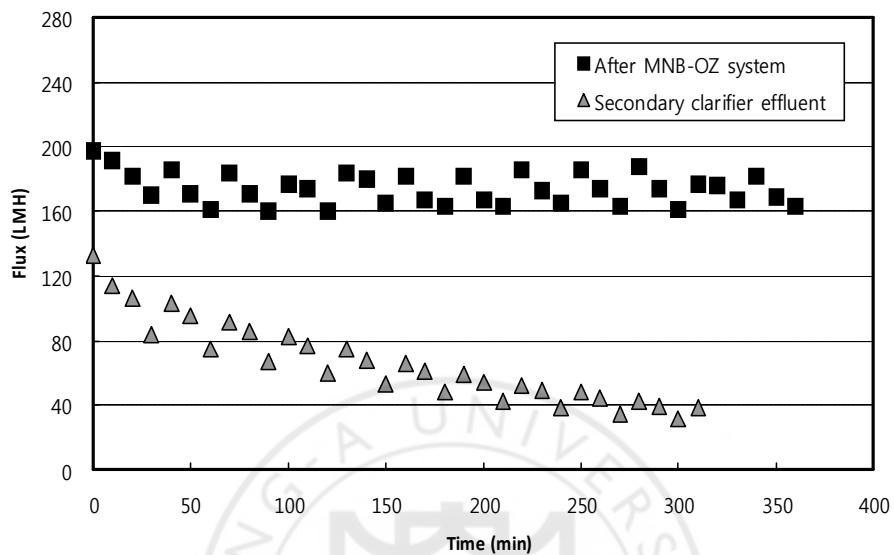


Fig. 67. Comparisons of permeate flux between MNB-OZ-MF system and MF system by secondary clarifier effluent.

또한 투과효율을 조사하면 운전시간 300 min 기준 투과효율이 87%와 29%로 나타나 마이크로-나노버블과 오존의 유입이 MF 여과에 있어서 효과적인 막오염 제어에 영향이 있는 것으로 나타났다.

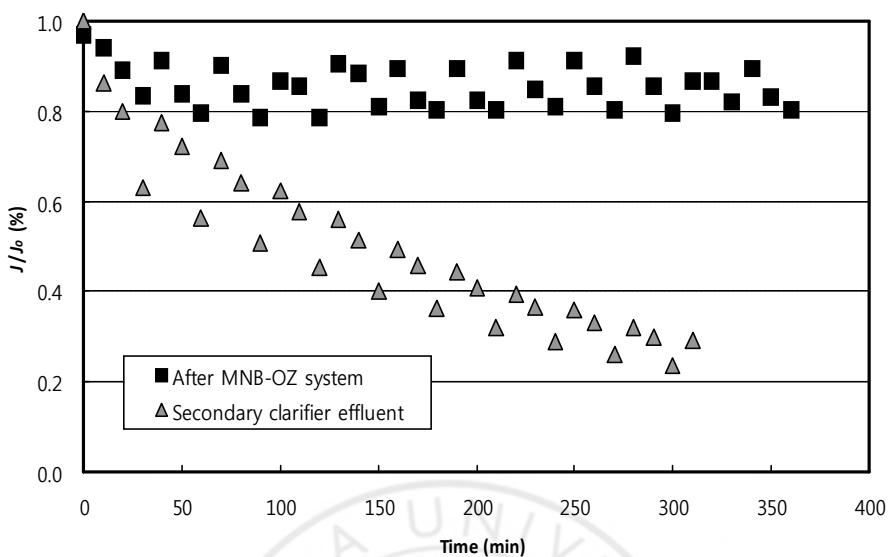


Fig. 68. Comparisons of efficiency of membrane permeability between MNB-OZ-MF system and MF system by secondary clarifier effluent.

V. 결 론

본 연구에서 MNB-OZ 시스템을 적용하여 하수처리장 2차침전조 처리수를 재이용하고자 수질의 특성을 살펴보았으며 좀 더 안정적인 수질과 수량을 얻기 위해 MF막으로 연계 처리하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 공기량 1 L/min 으로 MNB-OZ 시스템을 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에 따라 처리수의 수질 처리 특성을 평가한 결과 BOD₅, SS, 색도, 탁도, 대장균의 경우 처리효율이 높게 나타났는데 이는 미세기포에 의한 응집 및 부상의 원리와 오존산화에 의한 것으로 판단된다.
2. MNB-OZ 시스템 적용 후 하수처리수 재이용 권고기준을 만족하는 운전 방법은 오존주입량에 상관없이 90 min 가동하였을 경우 모두 만족하였으며 이때 BOD₅, SS, 색도, 탁도, 대장균의 처리효율은 각각 67.7%, 85.5%, 89.7%, 64.2%, 100% 였다.
3. MNB-OZ 시스템 하단에 MF 시스템을 운전한 결과 MF 시스템 유입수 평균 오존 농도는 오존주입량 3.43 gO₃/hr, 2.82 gO₃/hr, 1.82 gO₃/hr에서 각각 0.9145 mg/L, 0.8277 mg/L, 0.7626 mg/L로 나타났다.
4. MNB-OZ 시스템 유출수를 이용한 실험결과 오존주입량 1.82 g/hr, MNB-OZ 시스템 운전시간 30 min 후의 운전조건에서 운전압력 15, 20, 25 psi의 최대 운전시간은 각각 285 min, 205 min, 140 min 운전이 가능하였으며, 30 min 기준 투과플럭스는 각각 111.0 LMH, 136.2 LMH, 132.8 LMH로 나타났다.

5. 하수처리수 재이용을 위해 오존주입량 1.82 g/hr으로 하여 MNB-OZ 시스템의 운전시간 30 min 후 MF 시스템 운전조건 25 psi, 29 min 여과, MF 생산수를 이용한 1 min 역세정의 조건으로 운전한 결과, 300 min 기준 투과효율(J/J_0)은 95.3%로 나타났으며, 수질의 경우 하수처리수 재이용 권고기준을 모두 만족하였다.



부 록

Results of MNB-OZ system treatment
(ozone injection concentration at 3.43 g/hr)

Parameters	Units	MNB-OZ system (3.43 gO ₃ /hr)							Removal efficiency (%)
		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	160 min	200 min	
pH	-	6.52	6.38	6.36	6.31	6.32	6.26	6.23	-
Temp.	°C	23.8	25.9	27.2	28.5	29.6	30.8	31.9	-
BOD ₅	mg/L	4.60	3.44	2.08	1.62	0.80	0.52	0.20	95.7
SS	mg/L	18.5	9.0	3.5	2.5	2.0	1.5	1.0	94.6
COD _{Mn}	mg/L	14.0	11.4	10.2	10.0	10.0	9.6	9.6	31.4
COD _{Cr}	mg/L	35.0	29.8	29.0	25.5	23.0	22.0	20.0	42.9
T-N	mg/L	5.124	4.675	4.634	4.533	4.490	4.484	4.725	7.8
T-P	mg/L	0.731	0.667	0.662	0.647	0.641	0.631	0.621	15.0
Color	PCU	17.4	6.9	3.8	1.8	0.5	0.3	0.1	99.4
Turbidity	NTU	4.02	3.11	2.51	1.65	1.57	1.17	1.06	73.6
Coliforms	Counts/mL	40,700	500	0	-	-	-	-	100.0

Results of MNB-OZ system treatment
(ozone injection concentration at 2.82 g/hr).

Parameters	Units	MNB-OZ system (2.82 gO ₃ /hr)							Removal efficiency (%)
		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	160 min	200 min	
pH	-	6.78	6.76	6.74	6.72	6.75	6.77	6.77	-
Temp.	°C	22.5	24.1	25.7	27.2	28.9	31.0	33.0	-
BOD ₅	mg/L	6.82	4.50	2.82	2.20	1.84	0.90	0.48	93.0
SS	mg/L	15.0	7.5	6.0	4.5	2.5	1.5	1.0	93.3
COD _{Mn}	mg/L	13.6	11.4	10.2	9.6	9.6	9.0	9.0	33.8
COD _{Cr}	mg/L	28.5	26.3	25.4	23.0	21.2	19.2	16.4	42.5
T-N	mg/L	5.168	4.350	4.287	4.270	4.233	4.199	4.180	19.1
T-P	mg/L	0.724	0.621	0.610	0.610	0.606	0.599	0.587	18.9
Color	PCU	18.7	9.5	5.7	4.4	3.4	2.0	0.8	95.7
Turbidity	NTU	3.71	3.04	2.09	1.33	1.22	1.18	1.05	71.7
Coliforms	Counts/nL	24,900	100	100	0	-	-	-	100.0

Results of MNB-OZ system treatment
(ozone injection concentration at 1.82 g/hr).

Parameters	Units	MNB-OZ system (1.82 gO ₃ /hr)							Removal efficiency (%)
		0 min	30 min	60 min	90 min	120 min	160 min	200 min	
pH	-	6.66	6.62	6.66	6.68	6.71	6.76	6.80	-
Temp.	°C	26.1	28.2	29.7	30.8	32.1	33.6	34.5	-
BOD ₅	mg/L	6.20	4.84	3.62	2.21	1.28	0.92	0.54	91.3
SS	mg/L	16.5	9.5	6.0	3.0	2.5	1.5	1.0	93.9
COD _{Mn}	mg/L	11.8	10.8	9.8	9.4	8.8	8.6	8.4	28.8
COD _{Cr}	mg/L	11.8	10.8	9.8	9.4	8.8	8.6	8.4	28.8
T-N	mg/L	4.642	4.505	4.349	4.297	4.022	3.977	3.920	15.6
T-P	mg/L	0.649	0.615	0.607	0.588	0.573	0.567	0.558	14.0
Color	PCU	17.8	9.8	5.0	4.3	3.5	3.2	2.3	87.1
Turbidity	NTU	3.18	2.85	2.16	1.44	1.27	1.19	1.13	64.5
Coliforms	Counts/nL	20,900	100	100	0	-	-	-	100.0

참 고 문 헌

- 1) 건설부, 중수도 기술개발 방안연구, (1994).
- 2) 박중현, 중수도 기술개발 방안연구, (1995).
- 3) 유기영, 우리나라 중수도제도와 시책방향, (1995).
- 4) Howard S. Peavy. et al., *Environmental Engineering*, McGraw Hill Book Company
- 5) Larry D. Benefield, et al., *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall, pp. 196-197
- 6) Tuga, T., Gurol, M. D., *Oxidation of diethylene glycol with ozone and modified Fenton process*, Elsevier, 31, pp. 293-301 (2002).
- 7) 김갑수, 김동하, 김주영 공영, 하수의 고도처리기술, 동화기술 pp. 1-87 (2005).
- 8) 김상희, DOF 시스템을 이용한 하수처리장 방류수의 고도처리에 대한 연구 (2005).
- 9) 환경부, 하수도법 시행규칙 별표1 (2009).
- 10) 과학기술부, 하수재이용을 위한 표준공정 개발 (2007).
- 11) A. M. Amart, A. Arques, M. A. Miranda, Lopez, *Use of ozone and UV in treatment of effluents from board paper industry*, Chemosphere 60, pp. 1111-1117 (2005).
- 12) Roberto Andreozzi, Marisa Canterino, Raffaele Marotta, Nicklas Paxeus, *Antibiotic Removal from wastewater, the ozonation of amoxicillin* Journal of Hazardous Materials 122, pp. 243-250 (2005).
- 13) Rui Wang, Chen-Loung Chen, Josefs Gratzl, *Dechlorination of chlorophenols found in pulp bleach plant E-1 effluents by advanced oxidation process*, Bioresource Technology 96, pp. 897-906 (2005).
- 14) 薄井 宗光, 마이크로 버블의 호기성 여상법에 의한 하수고도처리, 첨단 환경기술 4월호, pp. 18-24, (2007).
- 15) Takahashi, M. et al., *Effect of shrinking microbubble on gas hydrate*

- formation*, J. Phys. Chem. B 107, (2003).
- 16) Takahashi, *ζpotential of microbubbles in aqueous solutions : electrical properties of the gas - water interface*, J. Phys. Chem. B 109, (2005).
- 17) Takahashi, M. Chiba, K. and Pan Li. Free, *Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus*, J. Phys. Chem. B 111, (2007).
- 18) Takahashi, M. Chiba, K. and Pan Li. Free, *Formation of Hydroxyl Radicals by Collapsing Ozone Microbubble under Strong Acid conditions*, J. Phys. Chem. B 111, (2007).
- 19) 大成博文, マイクロバブルのすべて, 日本實業出版社, (2006).
- 20) H. Ohnari, *Swirling fine-bubble generator*, US. Patent No. 6382601B1, (2002).
- 21) 大成博文, Journal of MMIJ, 123(3). 1 ,(2007).
- 22) 大成博文, 水工學論文集, (2006).
- 23) 小塙晃透, 安井久一, ソノルミネッセンス : 理論と観察(モニタリング), 泡のエンジニアリング テクノシステム, pp. 377–386, (2005).
- 24) 岡嶋研二, マイクロバブルの医療への応用の可能性を探る.第1回マイクロ・ナノバブル技術シンポジウム講演論文集, 日本混相流學會, pp. 33–38, (2006).
- 25) 山寄和幸, 世界初・マイクロナノバブル技術による半導体工場の排水處理 第1回マイクロ・ナノバブル技術シンポジウム講演論文集, 日本混相流學會, pp. 29–32, (2006).
- 26) (주)수산이엔씨, 계면활성제 미세기포를 이용한 하수 슬러지 상압부상 고농축 장치, 등록특허 10-0742509-0000, (2007).
- 27) <http://www.ngst.co.kr/s2-2-1.htm>
- 28) 한국수산신문, 양식장 수처리 기기 전문 공급, 6월5일 기사, (2006).
- 29) 안세영, 폭기조 용존산소 농도 제어에 의한 전력비용 분석, 환경기술인 7월호, (2002).
- 30) <http://news.mk.co.kr/newsRead.php?no=556744&year=2006>

- 31) 하시즈메, 가즈토, 조통래, 마이크로버블 오존을 이용한 수질정화방법, 등록특허 10-0528104 (2005).
- 32) http://cafe.naver.com/lovesteps.cafe?iframe_url=/ArticleRead.nhn%3Farticleid=136
- 33) <http://blog.naver.com/chlnk?Redirect=Log&logNo=10021378555>
- 34) <http://blog.naver.com/chlnk?Redirect=Log&logNo=10021378555> (Xue H. Zhang, Abbas Khan, and William A. Ducker, *A Nanoscale Gas State*, Phys. Rev. Lett. 98. 136101, (2007).
- 35) R. E. Cavicchi and C. T. Avedisian, *Bubble nucleation and growth anomaly for a hydrophilic microheater attributed to metastable nanobubbles*, Phys. Rev. Lett. 98. 124501, (2007).
- 36) <http://www.yeskisti.net/yesKISTI/Briefing/Trends/View.jsp?ct=TREND&clcd=C&clk=&lp=TM&gotoPage=1&cn=GTB2007060483> - KISTI 글로벌동향브리핑(GTB), 고체와 액체 계면 사이의 나노거품, (2007).
- 37) 박주영, 남경필, BTEX로 오염된 지하 환경의 정화를 위한 다기능성 Colloidal Gas Aphron의 개발, 대한환경공학회 2005년 춘계학술연구발표회, pp. 1471-1474 (2005).
- 38) 拓植 秀樹, 마이크로 버블의 오염정화 메커니즘, 첨단환경기술 4월호, pp. 5-11, (2007).
- 39) 大成博文, 佐賀孝徳, 渡辺勝利, 前田邦男, 松尾克美, マイクロバブルの高機能性と水質淨化, 資源處理技術 46. 4, pp. 52-58, (1999).
- 40) 大成博文, マイクロバブル技術による水産養殖実験, 伝熱, 40. 160, pp. 2-7, (2001).
- 41) 大成博文, 前田邦男, 松尾克美他, マイクロバブル技術によるカキ 養殖効果, 水工學論文集 46, pp. 1163-1168, (2002).
- 42) 大成博文, マイクロバブル發生技術による閉鎖水域の水質淨化と水環境蘇生に關する研究, 文部科學省科學研究費補助金, 基盤研究 B. 2 研究成果報告書, (2000).
- 43) 大成博文, 高橋正好, 氷室昭三, 混相流におけるマイクロバブル技術の役割, 混相流 16. 2, pp. 130-137, (2002).

- 44) 大成博文, マイクロバブル技術による海洋環境の淨化と水産養殖の復興, 日本學術會議第 21回混相流シンポジウム講演論文集 21, pp. 6-13, (2002).
- 45) 大成博文, マイクロバブル發生技術と水環境蘇生, 高等専門學校の教育と研究 第3 卷. 第4 号, pp. 12-20, (1998).
- 46) 大成博文, 閉鎖水域の底質ヘドロおよび水質の淨化と水生生物の蘇生に関する研究, 文部科學省科學研究補助金 基盤研究 B. 2 研究成果報告書, (2003).
- 47) 大成博文, マイクロバブル發生技術による船舶の亂流摩擦抵抗輕減に関する研究, 文部科學省科學研究補助金 基盤研究 B. 2 研究成果報告書, (2001).
- 48) 高橋正好, 非常識のマイクロバブル收縮・壓壊現象, 第28回混相流レクチャーシリーズ・マイクロバブルの魅力とその利用技術, pp. 15-19, (2003).
- 49) 氷室昭三, 新機能物質としてのマイクロバブル, 第28 回混相流レクチャーシリーズ・マイクロバブルの魅力とその利用技術, pp. 21-27, (2003).
- 50) 大成博文, マイクロバブルの魅力と技術的可能性を探る, 第28 回混相流レクチャーシリーズ・マイクロバブルの魅力とその利用技術, pp.1-14, (2003).
- 51) 船井幸雄, 斷末魔の資本主義, (2003).
- 52) 大成博文, マイクロバブル技術の魅力と可能性, 日本混相流學會第28回混相流レクチャーシリーズ資料, (2003).
- 53) 大成博文, マイクロバブル研究における「壁」, 日本混相流學會第1回マイクロ・ナノバブル研究會講演論文集, (2004).
- 54) 日本經濟新聞, サイエンス欄, (2004).
- 55) 渡辺和宏, ベンチュリ管による微細氣泡發生裝置の實驗的研究, 日本混相流學會年會講演論文集, pp. 185, (2004).
- 56) 大成博文, マイクロバブル技術によるカキ養殖効果, 水工學論文集 46, pp. 1163, (2002).
- 57) 新井英明, 牡蠣の生物學, 共文社, (1978).

- 58) 大成博文, 混相流におけるマイクロバブル技術の役割, 混相流 Vol. 16. 2, pp. 130, (2002).
- 59) 中山孝志, マイクロバブルによる生理活性に関する研究, 土木學會全國大會 第57回年次學術講演會發表概要集, pp. 497-498, (2002).
- 60) 道奥康治, 曝氣形態と貯水池深層水質との關係について水工學論文集 第46卷, pp. 1091-1096, (2002).
- 61) 南川久人, 第28回混相流レクチャーシリーズ講演集, (2003).
- 62) 大成博音, マイクロバブルの生理活性, 日本混相流學會年會講演會論文集, pp. 335, (2004).
- 63) 中田陽他, マイクロ・ナノバブルの植物活性による水質淨化, 日本混相流學會年會講演論文集, pp. 339, (2004).
- 64) 신영철, 이주봉, 오존매뉴얼(상), 동화기술, pp. 2 (2007).
- 65) Alecsandrou, Yu, A., Tarunin, B. I. and Perepletchikov, M. L., Zh. Obshch. Khim. Vol. 46, pp. 3 (1976).
- 66) Patric L. Brezorik, *Chemical kinetics and process dynamics in aquatic system*, pp. 677-678 (1994).
- 67) 김은덕, Microbubble을 이용한 오존의 고효율 용해화에 관한 연구, 영남대학교 석사학위논문 (2006).
- 68) Hoigne, J. and Bader H., *Ozonation of Water : Selectivity and Rate of Oxidation of Solutes Ozone*, Science and Engineering Vol. 1, pp. 73-85 (1979).
- 69) Hewes, C. G. and Davison. R. P., *Kinetics of Ozone Decomposition and Reaction with Organics in Water*, AIChE Journal Vol. 17, No. 1, pp. 141-147 (1971).
- 70) Staehelin J. and Hoigne, *Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide*, Environmental Science & Technology Vol. 16, No. 10, pp. 676-681, (1982).
- 71) Deleris, S. Paul, E. Audic, J. M. Roustan, M. Debellefontaine, *Effect of Ozonation on activated sludge solubilization and mineralization*, Ozone Sci. Eng. Vol. 22, No. 5, pp. 473-486 (2002).

- 72) 양현주, 고도정수처리에서 오존접촉방식에 따른 자연유기물질의 산화 효율 비교연구, 울산대학교 석사학위논문 (2007).
- 73) 이권기, 오존단독 및 고도산화공정(AOPs)을 이용한 난분해성 염색폐수의 처리, 강릉대학교 석사학위논문 (2003).
- 74) Gottshalk, C. Libra, J. A., Saupe, A., *Ozonation of Water and Waste Water*, John siley & Sons, (2002).
- 75) 허형우, 신웅배, 공성호, 배성열, 신석봉, 주충열, 폐놀함유 석유화학폐수의 오존산화, 대한환경공학회지, 18, pp. 813-825 (1996).
- 76) Goi A., Trapido M., Tuhkanen T., *A study of toxicity biodegradability and some by-products of ozonised nitrophenols*, Advances in Environ Res., <http://www.sciencedirect.com/science/journal/10930191> (2002).
- 77) 정팔진, 김민정, 현미희, 축산폐수와 하수의 혼합 처리 가능성 연구, 공학연구 28, pp. 273-284 (1997).
- 78) Gilbert E., *Biodegradability of ozonation products as a function of COD and DOC elimination by example of Substituted aromatic substances*, Wat. Res. 21, pp. 1273-1278 (1987).
- 79) Wu J., Wang T., *Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor*, Wat. Res. 35, pp. 1143-1154 (2001).
- 80) 권두언, 오존의 발생기술과 응용 특집에 대해, 교토대학 공학부 위생공학교실, pp. 10-32, (1992).
- 81) Schreckendiek J. and Stiehl H. H., *Characteristic and performance of high-yield ozonizers*, 10th Ozone World Congress, proceedings, Vol 2, pp. 207-208, (1991).
- 82) Hahn L., *Parameters for evaluating the performance of an ozone generator*, 10th Ozone World Congress, proceedings, Vol 2, pp. 209-218, (1991).
- 83) Blancenfeld D., *Experiences with oxygen-operated ozone plants in waterworks*, 10th Ozone World Congress, proceedings, Vol 1, pp. 1-12, (1991).
- 84) Mechtersheimer G., *Influence of different dielectric materials on the*

- ozone formation process*, 12th Ozone World Congress, proceedings, Vol 1, pp. 1–12, (1995).
- 85) Braun Dieter, Kuchler Ulrich and Pietsch Gerhard, *Aspects of ozone generation from air*, 12th Ozone World Congress, proceedings, Vol 1, pp. 13–25, (1995).
- 86) 이상주, 중주파 세라믹 방전관을 이용한 무성방전형 오존발생기의 최적 설계에 관한 연구, 인하대학교 석사학위논문, (2002).
- 87) Stumm W., Chem. Acta., 37. 773, (1954).
- 88) Hoigne J. J. and Badr H., Chemica 29. 20, (1975).
- 89) 김형준, 다중펄스 방식에 의한 오존발생기 전원장치 연구, 울산대학교 석사학위논문, (2003).
- 90) C. Nebel, *Ozone Treatment of Potable Water-Part 1*, Pblic Works, Vol. 112, No. 6, pp. 86–90, (1981).
- 91) T. Bouchez and S. Bobbe-Flandrois and M-L. Munoz and Y. Moreau-Legolvan and C. Bordier and C. Duquennoi, Consequences of Leachate Concentrate Injection into Municipal Solid Waste, pp. 133–142, (2001).
- 92) Peter L. A., Henigin, *Return of Concentrate after the Membrane Filtration in Landfills for Municipal Soild Waste Result of a Long-Term Simulation*, Proceedings SARDINIA CISA-Environmental Sanitary Engineering Centre, (2001).
- 93) Robert E. Lacey, Industrial Processing with Membrance, pp. 123–189, (1979).
- 94) 정진희, 응집-막분리 공정을 이용한 하수처리수의 공업용수 재이용에 관한 연구, 동아대학교 박사학위논문, (2009)
- 95) 전향배, 이영주, 채선하, SCD를 이용한 알루미늄수화물의 하전 및 응집 특성평가, 대한환경공학회지 25(4), pp. 454–459, (2003).
- 96) 환경부, 중수도 이용확대를 위한 정책 방안연구, (1999).
- 97) Asano T. and Levine et al., *Wastewater reclamation, recycling and reuse: past, present, and future*, Wat. Sci. Tech. 33, pp. 1–14, (1996).

- 98) Veatch, N.T. et al, *Modern sewage disposal, federation of sewage works association*, New York, (1938).
- 99) 엄진영, 하수처리장의 UV/오존/촉매를 이용한 재이용 방안, 전북대학교 석사학위논문, (2007).
- 100) 서울시정개발연구원, 하수처리수 재이용의 타당성 연구, (1999).
- 101) 엄수영, 하수처리수의 UV/오존/촉매를 이용한 재이용 방안, 전북대학교 석사학위논문, pp. 21-41, (2008).
- 102) 고성철, 제주지역 하수처리장 방류수 재이용 방안에 대한연구, 제주대학교 석사학위논문, (2004).
- 103) 이기철, 하수처리장의 하천유지용수 이용을 위한 마이크로 디스크필터 적용에 관한 연구, 서울시립대학교 석사학위논문, (2005).
- 104) 김갑수, 박재호, 하수처리수의 유지용수로서의 이용 극대화 방안, 첨단환경기술, 환경관리연구소, (2004).
- 105) Guidelines for Water Reuse, EPA., (2004).
- 106) 강준원 외 4인, 오존을 이용한 수처리 기술, 동화기술, pp. 129-131, (2002).
- 107) Laplanche A., Le Sauze N., Martin G. and Langlais B., *Simulation of ozone transfer in water, comparison with A pilot unit*, J. Ozone Sci. & Eng., 13(5), pp. 535-558, (1991).
- 108) 이기형, 마이크로 나노기포-오존산화 시스템을 이용한 염색폐수처리에 관한 연구, 동아대학교 박사학위논문, (2008).
- 109) Banet. I. M., Nigam. P., Singh D. and Marchant. R., *Microbial Decolorization, pp. of Textile Dye Containing Effluents, A Review*. Bioresource Technol vol. 58, pp. 217-227, (1996).
- 110) 박영식, 안갑환, 응집 · 오존 및 UV 후처리가 염색폐수의 COD와 색도 제거에 미치는 영향, 한국위생학회지 vol. 27(4), pp. 93-98, (2001).
- 111) Weber. W. J. Jr., *Physicochemical process for water quality control Wiley Interscience*, New york, (1973).

- 112) Ingols R. S., *A Comparison of Bactericidal Activity of Ozone and Chlorine Against Escherichia coli at 1°C*, Jour. of General Microbiology Vol. 15, No. 2, (1956).
- 113) Broadwater W. T., *Sensitivity of three Selected Bacterial Species to Ozone*, Jour. of Applied Microbiology Vol. 26, No. 3, (1973).
- 114) Burleson G. R., Murray T. M. and Pollard M., *Inactivation of Viruses and Bacteria by Ozone with and without Sonication*, Jour. of Applied Microbiology Vol. 29, No. 3, (1975).
- 115) Farooq S., Engelbrecht R. S. and Chian E. S. K., *The Effect of Ozone Bubbles on Disinfection*, Progress in Water Technology Vol. 9, No. 2, (1977).



ABSTRACT

Study for Reuse of Treated Wastewater by Using Combined System of Micro-nano Bubbles Ozonation and Microfiltration

by

Kil, Sung-Jae

*Dept. of Environmental Engineering
Graduate School, Dong-A University
Busan, Korea*

The main objectives of this research are to determine optimal and economical operation conditions through microfiltration (MF) process prior to micro-nano bubble ozonization (MNB-OZ) for reusing of treated wastewater and to evaluate suitability in reuse of effluent water from the secondary settling tank.

The effluent water used for this research was not treated with chlorination in K wastewater treatment plant located in B city. Even if the MNB-OZ system has 400 L of capacity, 200 L effluent water was tested in this research. The MNB-OZ system is consisted of the micro-nano bubble system and ozone generator. To keep water quality stable and clean, the microfilter system was attached into the MNB-OZ system.

For 90 mins of MNB-OZ system's operation, removal efficiency percents of BOD_5 , SS, color, turbidity and coliforms showed 67.7%, 85.5%, 89.7%, 64.2% and 100%, respectively.

Other parameters which are COD_{Mn} , COD_{Cr} , T-N and T-P showed

lower removal efficiency for 90 mins operation, and removal efficiency percents of COD_{Mn}, COD_{Cr}, T-N and T-P were 9.4%, 27.1%, 17.4% and 15.7%, respectively.

To investigate decreasing of a membrane fouling by means of remaining ozone concentrations and operation properties of the MF system prior to the MNB-OZ system, the MF system was attached and operated at lower part of the MNB-OZ system. As a result, the average ozone concentrations at influent of the MF system were 0.9145 mg/L, 0.8277 mg/L and 0.7626 mg/L at 3.43 g/hr, 2.82 g/hr and 1.82 g/hr of input amount of ozone, and the average ozone concentrations at the effluent of the MF system showed 0.3098 mg/L, 0.2564 mg/L and 0.2124 mg/L at 3.43 g/hr, 2.82 g/hr and 1.82 g/hr of input amount of ozone.

And, the MF system was operated for dead-end type, and it took time to get the backwashing for the system were 155 mins with 15 psi, 130 mins with 20 psi and 100 mins with 25 psi. For 30 mins operation, the flux for 15, 20 and 25 psi were 63 LMH, 77.6 LMH and 78.5 LMH respectively.

In the test result using effluent which was from 30 mins operation of the MNB-OZ system at input amount of ozone 1.82 g/hr, the maximum operating times at 15, 20 and 25 psi were 285 mins, 205 mins and 140 mins, respectively. For 30 mins, flux for 15, 20 and 25 psi were 111.0 LMH, 136.2 LMH and 132.8 LMH, respectively.

For reuse of effluent water from the secondary tank, the optimal and economical operation conditions for the system were for 30 mins operation in the MNB-OZ, 1.82 g/hr input amount of ozone in the MNB-OZ, at 25 psi for 29 mins filtration and for 1 min backwashing in the MF system. For 300 mins operation with the conditions, the basis transmission efficiency (J/J_0) was 95.3%, and the water qualities were fully satisfied with recommended standard for reusing treated water.

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 끊임없는 관심과 정성으로 지도하여 주신 성낙창
지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 박사학위논문을 작성하며 보내는 동
안 지도교수님께 지식은 물론이고 인생, 삶 그리고 행복을 배우고 갑니다.
그리고 앞으로 좀 더 훌륭한 제자가 되도록 노력하겠습니다.

제 논문의 위원장님이신 박동원 부총장님께 감사드리며 좀 더 나은 논문
을 위해 시간을 내어 함께 수정 작업을 해주신 최금찬 교수님께도 고개 숙
여 감사드립니다. 항상 마음으로 응원해주신 김장호 명예교수님께도 감사드
리며, 바쁘신 와중에도 부산환경공단에서 학교까지 오셔서 학위논문의 질을
높여주신 강동호 박사님께 감사드립니다. 묵묵히 저를 지켜보며 동생처럼
조언을 아끼지 않으신 최영익 교수님께 감사드리며 항상 인사하면 웃으며
받아주시는 안영희 교수님께도 감사드립니다. 또한 본 논문의 테마를 정해
주고 실험 및 여러 가지 도움을 주신 정병길 교수님, 김한석 박사님, 정연화
박사님, 김대용 박사님과 같이 학위를 준비했던 최호온 박사님에게도 감사
드립니다.

현장에서 실험을 할 수 있도록 도움을 주신 강변하수처리장 정인철 박사
님과 같이 실험을 한 수처리폐기물에너지연구실 실장님인 한영립 후배님과
이성민 후배, 엄현철 후배, 류지엔 후배, 김진영 후배, 조문경 후배와 연구실
학부후배들에게도 감사드립니다. 연구실에서 같이 현장도 다니면서 생활의
지식과 경험담을 들려주시고 항상 즐겁게 살아야 좋은 일이 생길 수 있다고
말씀해주시는 박병호 원장님께도 진심으로 감사드립니다. 항상 제게 힘을
주시는 최성우 박사님과 재용이 그리고 공동기기센터의 유수영 박사님, 후
배 매인이고도 감사드립니다. 짧은 시간이었지만 많은 것을 하고 졸업할 수
있어 너무나 기쁩니다. 아울러 논문의 가장 중요한 마이크로나노버블장치를
만들어서 실험을 할 수 있게 해준 (주)네가트론 사장님 외 직원 분들께 감
사드립니다.

논문을 적으면서 가장 미안하고 죄송스러웠던 부분이 (주)청우엔지니어링의 이동현 선배님인데 이렇게나마 부족한 논문이지만 대신할까 합니다. 그리고 같이 근무했던 김찬훈 선배님, 김영철 이사님, 이부장님, 김태영 과장님, 정차장님, 윤군, 봉과장님, 이과장님, 박대리, 이대리, 혜리씨, 진아씨, 동희, 영호 등등 청우 식구에게도 항상 감사드립니다.

우리 큰 행님 김종수 박사님과 항상 마음으로 위해주시는 김재홍 박사님 그리고 웃음이 아름다운 최동훈 박사님, 힘들 때마다 괴롭혀도 항상 달려와 주시는 우리 김형호 박사님과 형수님 너무나 감사합니다. 서울에서 논문 잘 적어라고 응원 해주신 본규형, 영작 도와주신 우리 형수님, 이용두 박사님과 내보다 더 형 같은 아끼는 후배 강성진 박사님, 지찬이, 우석이, 동선이, 혜정이, 채리, 동희, 등등 청산회 회원 모두들 감사합니다.

제 인생의 스승이신 죽선재 도장의 김봉근 사범님과 송수원 사범님, 최여사님 그리고 같이 검도 수련하시는 감사장님, 감사장님 동생분, 진우, 민재씨, 광환이, 승우, 지아, 재원이, 준성이, 진이, 근미 등등 도장식구들에게도 항상 감사드립니다.

일본어 번역을 했던 형욱이와 친구 경준이, 대환이, 진교, 연훈이, 무석이, 상구, 연제, 광욱이, 광호, 호천이, 치곤이, 양수, 인갑이, 엉클, 마징, 종범이, 병혁이, 용진이, 동수, 형래 등등 많은 친구들에게도 감사드립니다.

마지막으로 저를 위해 아직도 헌신하고 계신 부모님, 외할머니, 대구에 작은아버지, 작은어머니, 뉴질랜드에 계신 삼촌과 숙모님, 동생들, 새롭게 우리 식구가 된 제수씨와 앞으로 태어날 조카와 외삼촌, 외숙모님께 진심으로 감사드립니다.

이외에도 제가 언급하지 못한 주위의 모든 분들께 죄송스런 마음으로 감사의 말을 전하면서 글을 마치겠습니다.

2010년 1월 길성재