

오존 및 고도산화 이론 및 개요

K-water 연구원
상하수도연구소

이 경 혁

Contents

1 오존 및 AOP공정 현황 및 이론

2 AOP공정 도입 필요성

3 AOP공정 기술개발 현황 및 전망

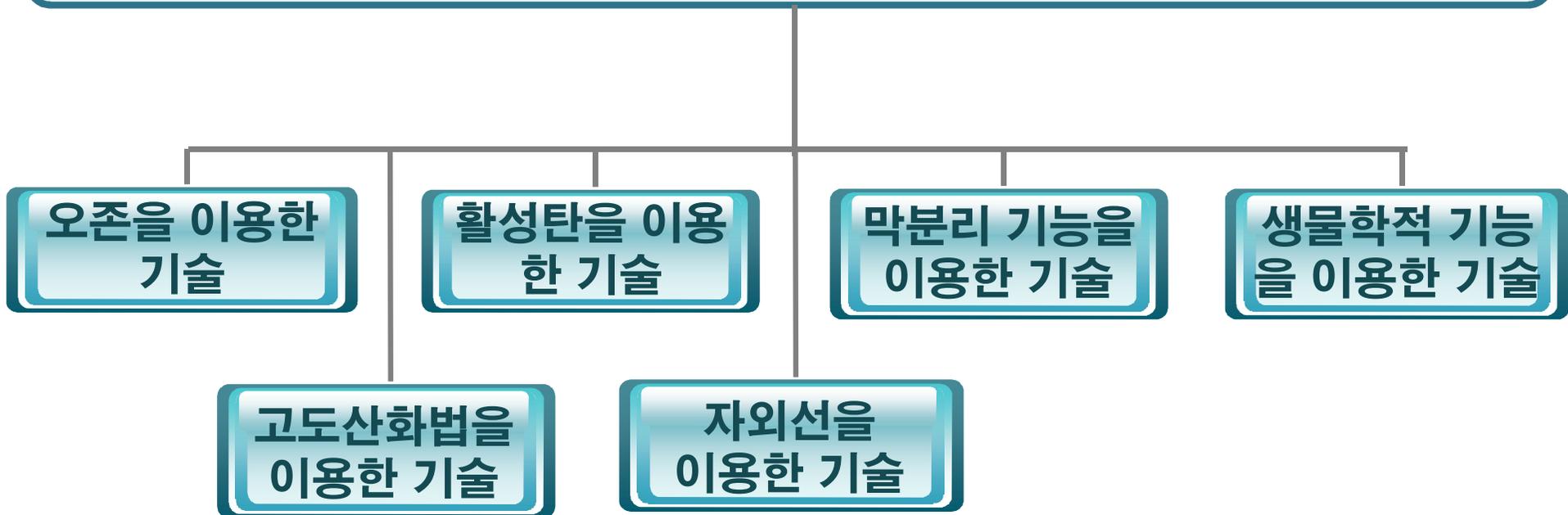


오존 및 AOP공정 현황 및 이론



고도정수처리란? ●●●●●●●●●●

- “**고도정수처리시설**”이란 일반정수처리공정(응집/침전→여과→소독)인 완속 또는 급속여과공정 등으로 구성된 기존정수방법(이하 “일반정수처리방법”이라함)으로는 완전히 제거되지 않는 수돗물의 맛·냄새 유발물질, 미량유기오염물질, 암모니아성 질소, **내염소성 병원성 미생물** 등을 제거하기 위하여 생물처리, 오존처리, 활성탄처리, **정수용 막여과**, **고도산화** 등의 시설로서 환경부장관이 인정하는 시설을 말한다.



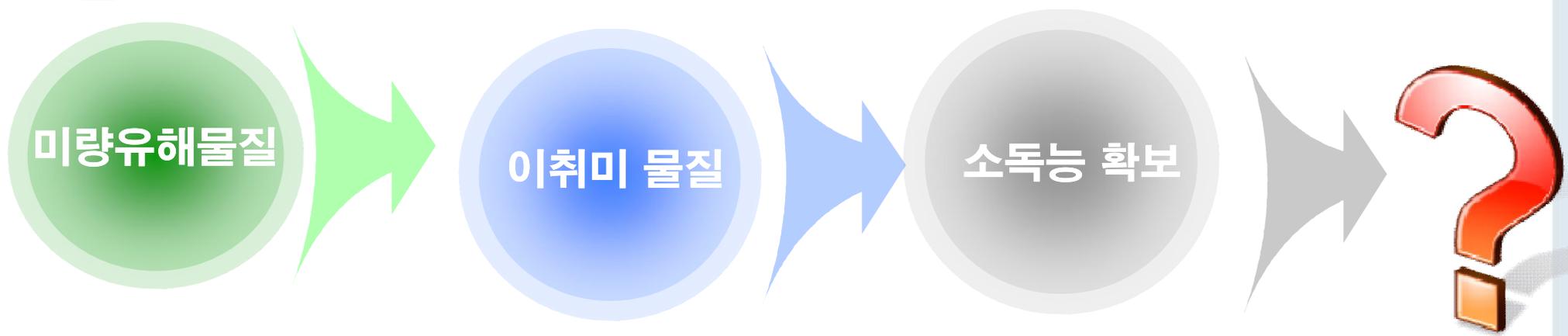
환경부 고시 2011호 (고도정수처리시설 도입 및 평가지침, 2010. 12. 28. 개정)

고도정수처리 공정의 기술적 도입 방향

■ 해외 선진국



■ 한국



한국 정수 처리 공정 현황(2008년)

정수처리공정	개 소	용 량 (m ³ /d)	일평균 유량 (m ³ /d)
전 체	518	28,538,780	15,430,123
염소 소독 단독	12	240,500	118,294
완 속 여 과	159	545,620	380,297
급 속 여 과	298	22,234,360	12,171,545
막 여 과	7	7,500	2,475
고 도 처 리	21	5,046,500	2,487,570
기타 (직접여과)	2	1,000	735
혼용(완속&급속)	17	172,300	103,228
혼용 (급속&막여과)	1	101,000	55,951
혼용(급속&고도)	1	190,000	110,029

고도처리 공정은 전국 정수장 시설 용량 중 18%, 생산량 중 16%

K-water 고도정수처리 도입현황

- '03년 : 석성
- '06년 : 반송
- '08년 : **고령 (오존/과수 AOP)**
- '09년 : **반월, 고양, 공주**

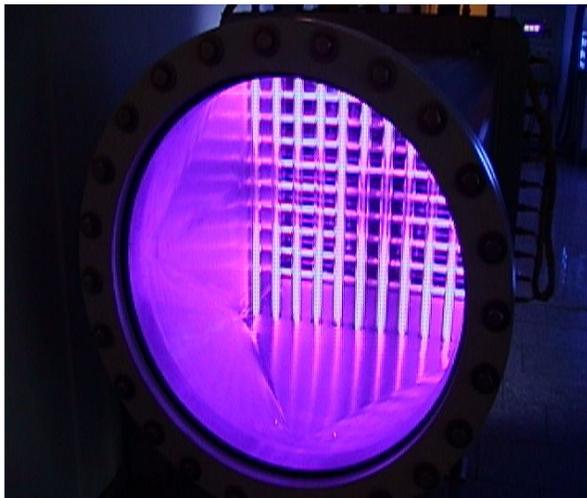


2003

2011

2019

- '11년 : **성남(오존/과수 AOP), 연초**
- '12년 : **시흥(UV/과수 AOP), 금산무주**
- '13년 : **구미**
- '14년 : **수지**
- '16년 : **일산**
- '18년 : **와부**



서울시 고도정수처리 시설 도입 계획

목적

- 팔당댐 및 한강표류수의 갈수기 수질악화시 조류 번성으로 맛냄새 발생
- 안심하고 마실 수 있는 수돗물 공급 및 신뢰도 향상 위해 고도공정 도입

도입 계획

- 서울시 6개 정수장에 ' 12년까지 고도정수처리시설도입 (3,800천 m³/일) 예정
- 도입 공정 : 후오존+GAC

맛냄새 기준

Geosmin : 10ng/L 이하
2-MIB : 10ng/L 이하

소독부산물 기준

THMFP : 0.08mg/L 이하
HAAFP : 0.06mg/L 이하

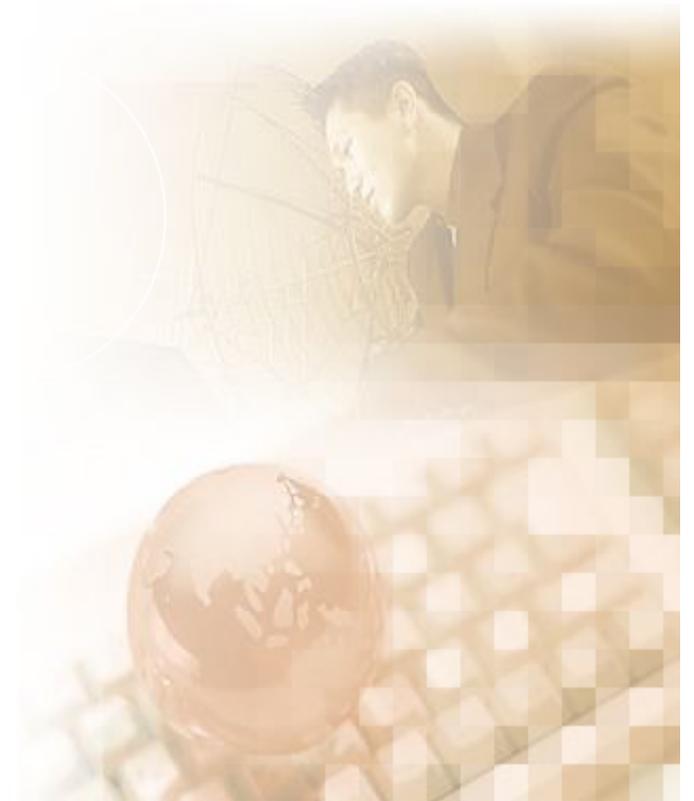
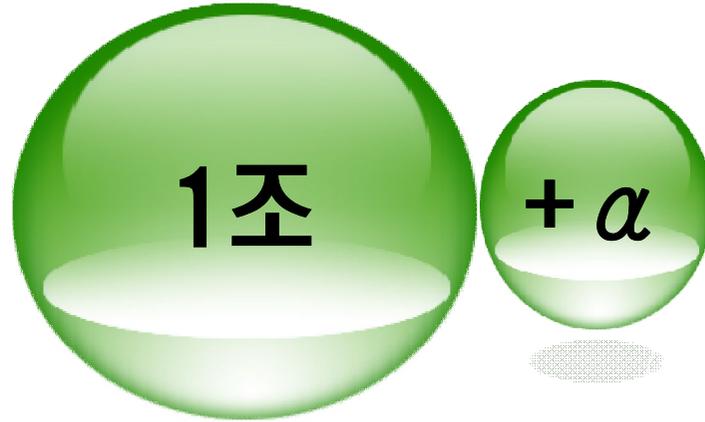
유기물 기준

TOC : 1.0mg/L이하

서울시 고도정수처리시설 도입 계획

구분	강북	암사	광암	영등포	뚝도	구의
도입용량	950천 m ³ /일	1,100천 m ³ /일	250천 m ³ /일	450천 m ³ /일	600천 m ³ /일	450천 m ³ /일
준공년도	2012년	2012년	2010년	2010년	2012년	2012년
위 치	경기도 남양주	서울시 강동구	경기도 하남시	서울시 영등포	서울시 성동구	서울시 광진구

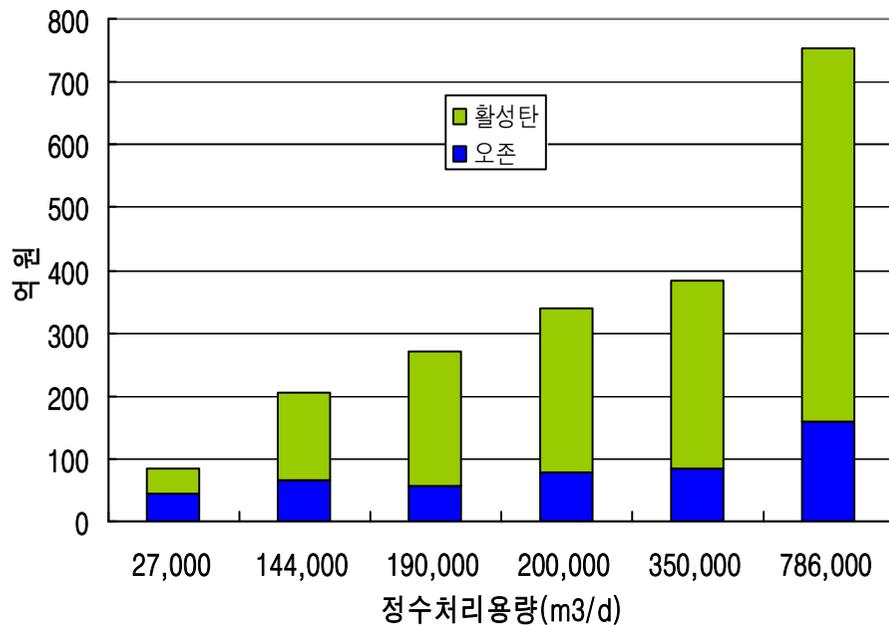
국내 고도정수처리(오존+활성탄) 시장 규모 (2009년 이후)



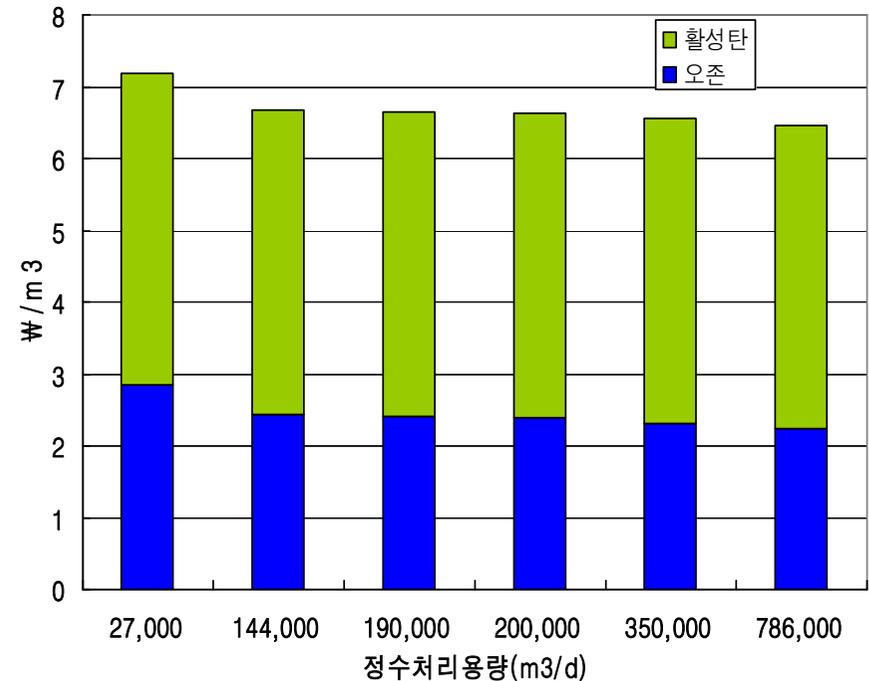
고도처리 정수장별 오존 공사비용

(단위:백만원)

용량(천 m ³ /일)	27	144	190	200	350	786
공사비	Y(2005)	M(2001)	B(2004년)	D(1999년)	I(2004년)	S(2007년)
	4,471	6,466	5,459	7,827	8,432	15,929
1.토목	205	1,042	837	2,133	1,834	6,157
2.건축	605	359	567	668	540	792
톤당공사비 (원/톤)	165,580	44,904	28,731	39,134	24,092	20,266

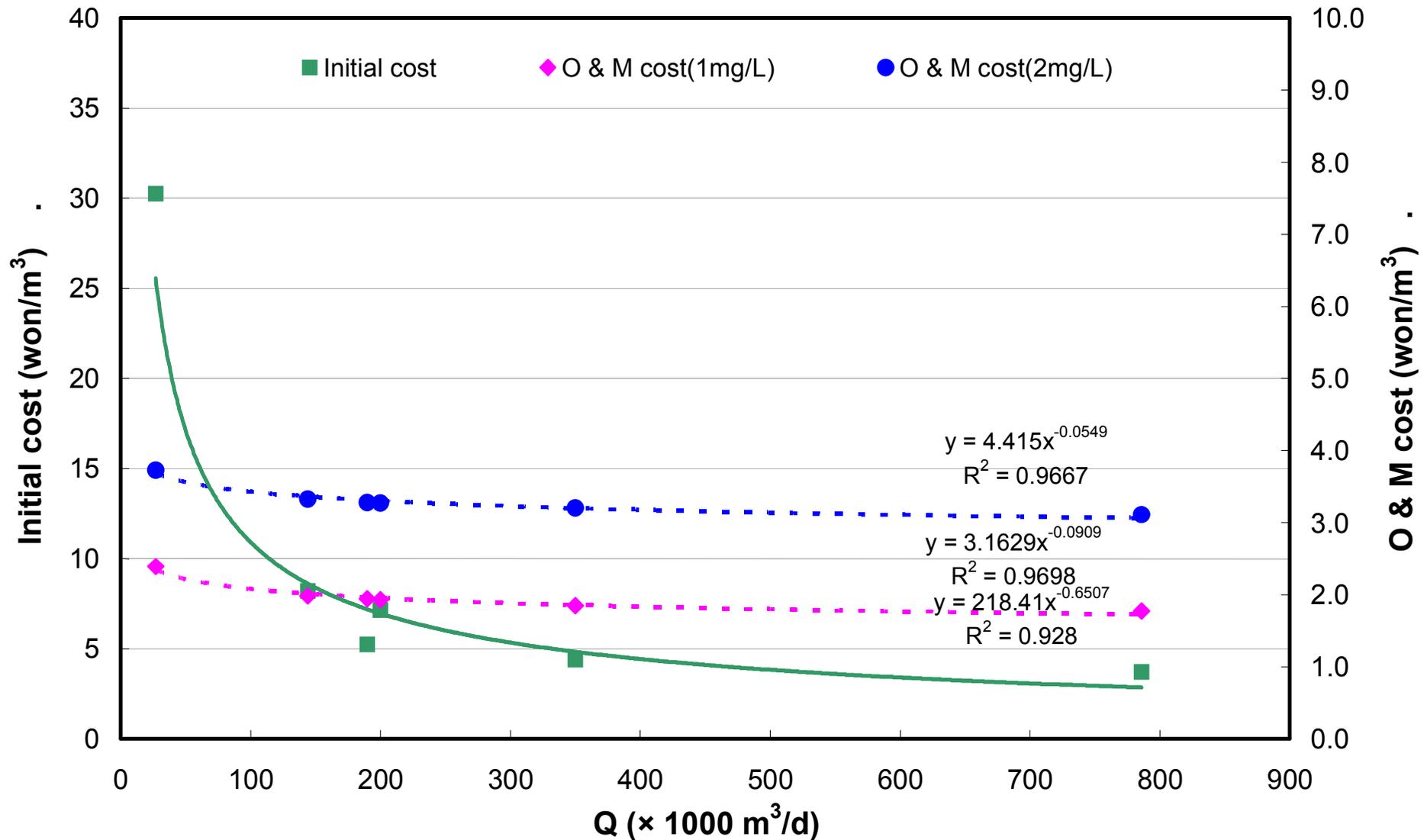


초기 투자비



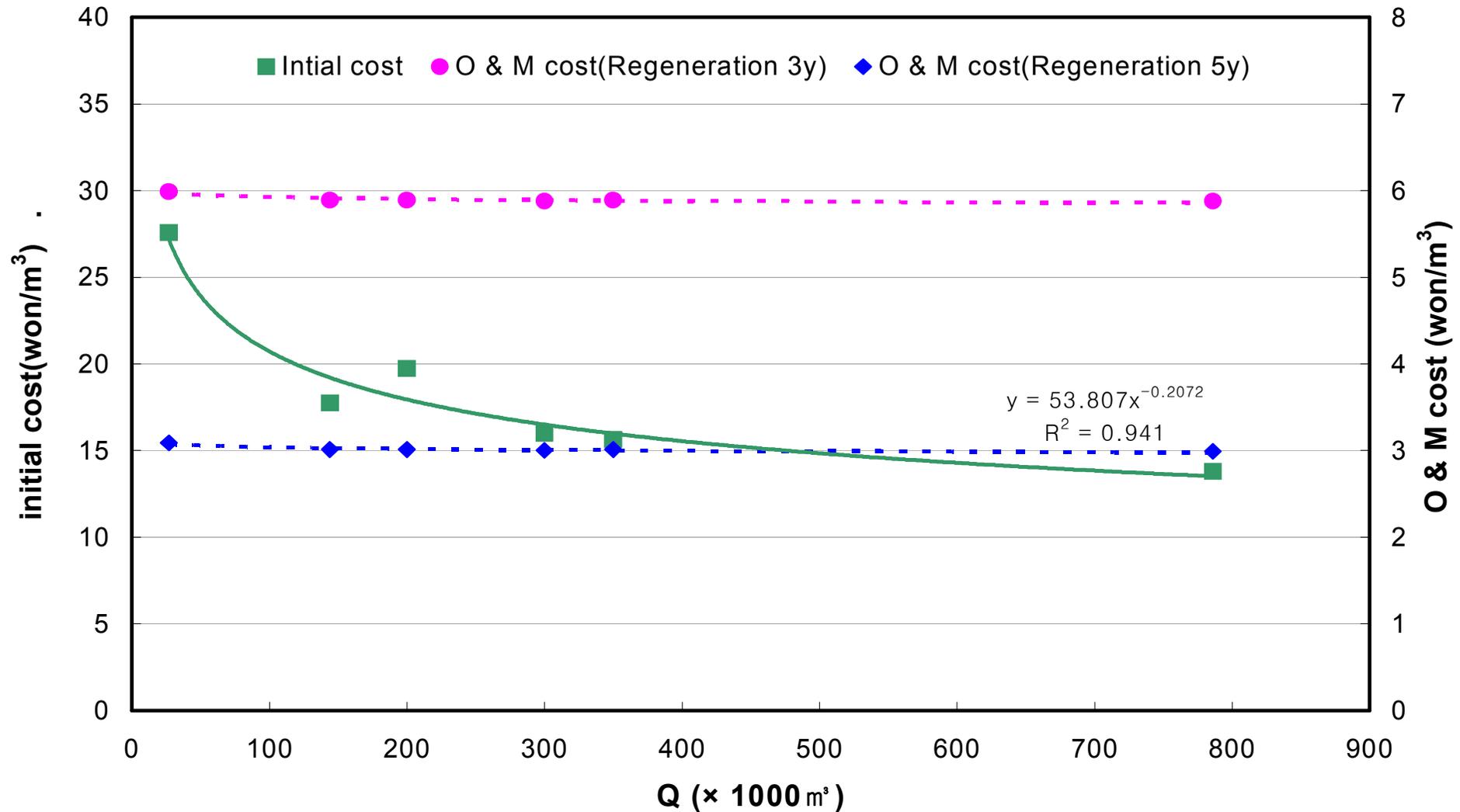
운영비

오존 공정 투자비용 비교



- 인건비 제외, 20년 운영 현가 고려
- 오존 주입농도 1mg/L(12%)
- 원단위: 0.015kW/m³

활성탄 공정 투자비용 비교

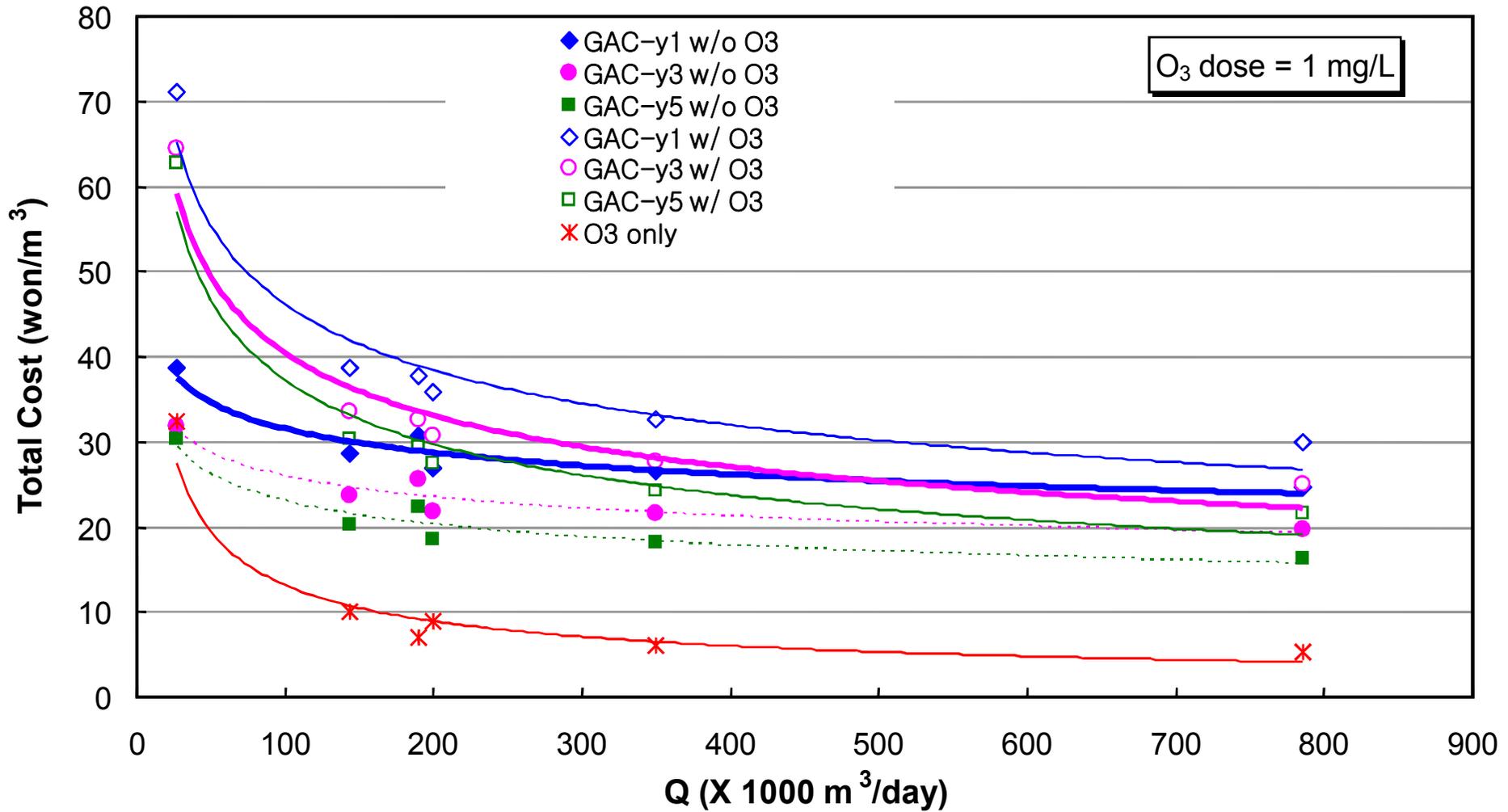


● 운영비 제외, 20년 운영 현가 고려

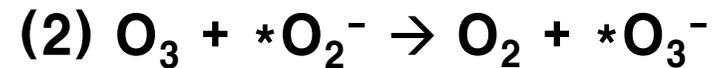
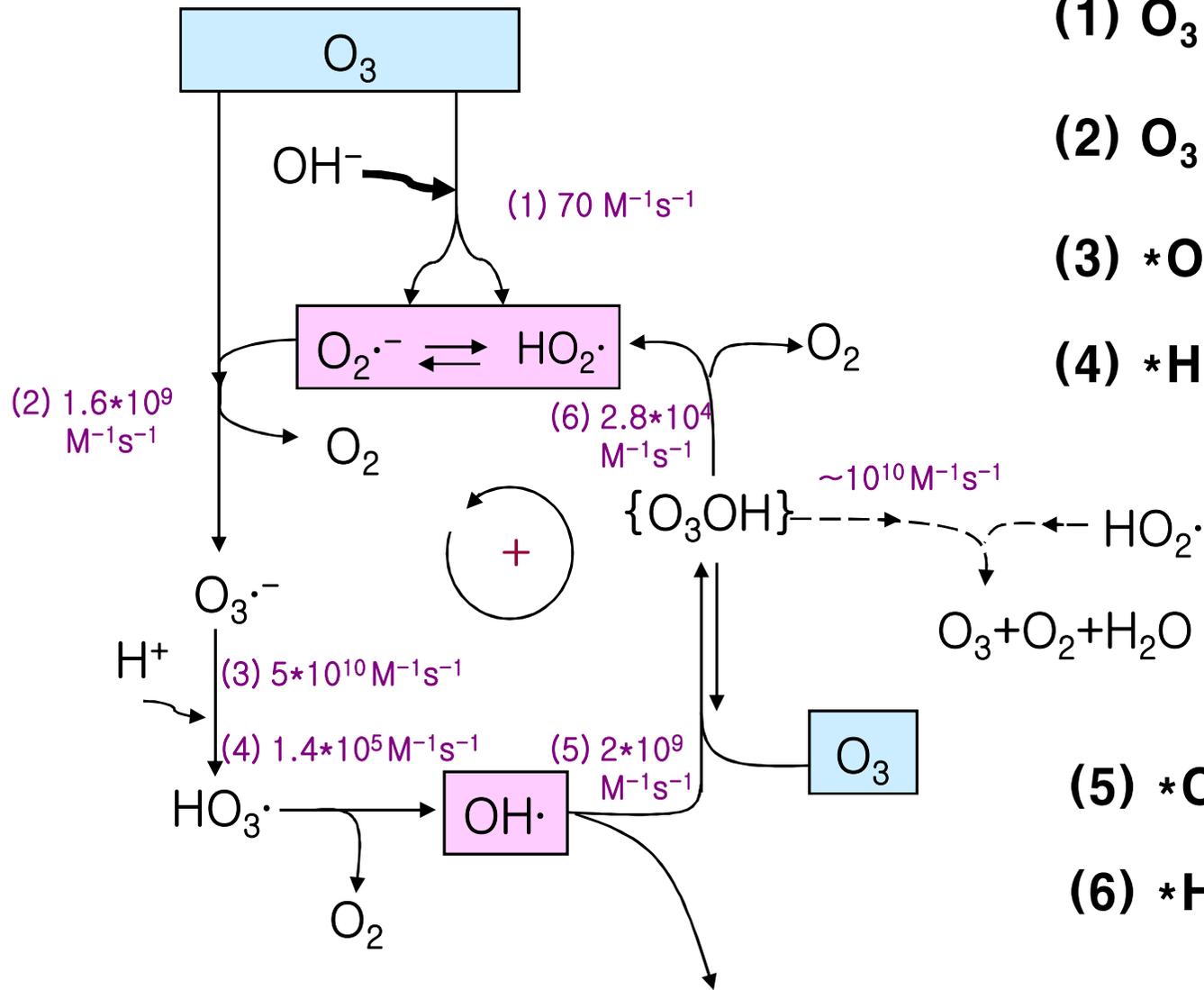
● EBCT 15분

● GAC:200만원/m3, 재생단가:30만원(반출입포함), 회수율 85%

고도처리 공정 비용 비교



오존의 분해 반응



Reaction of Aqueous Ozone in "Pure Water"

오존의 pH 영향

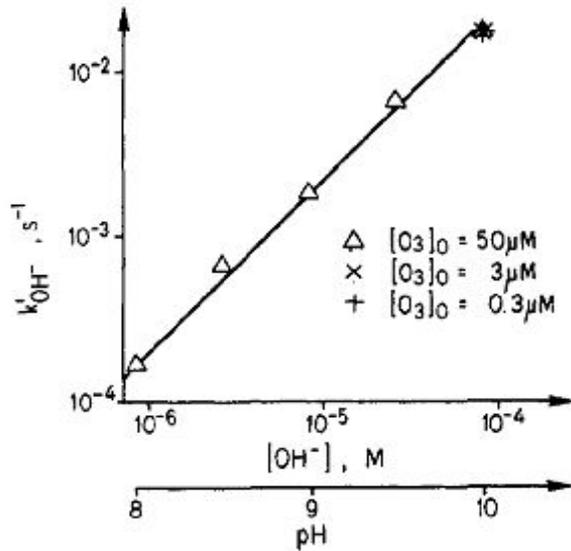
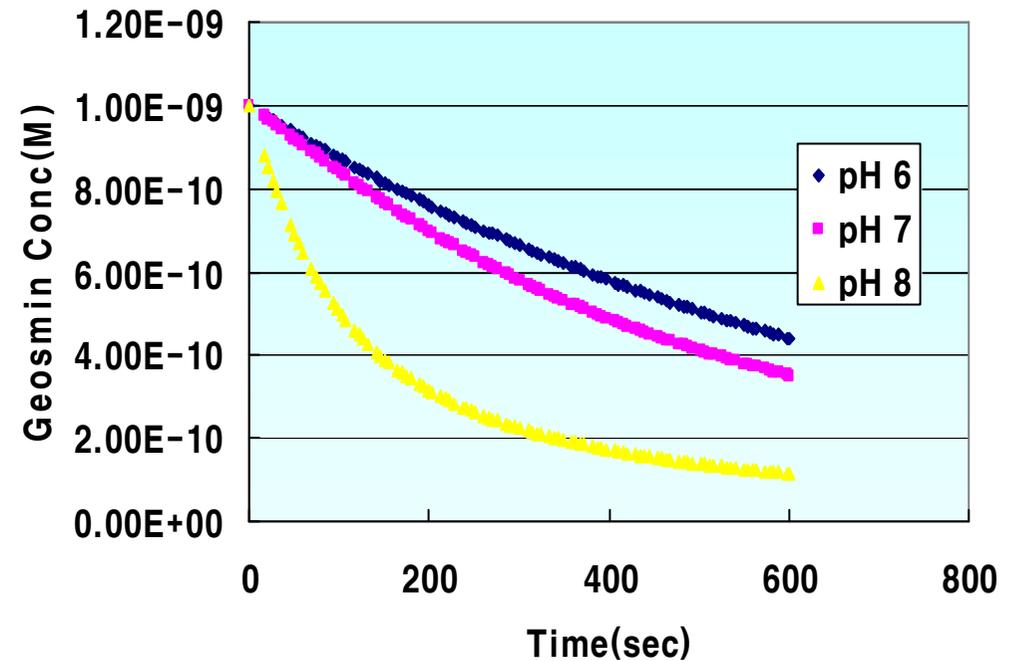
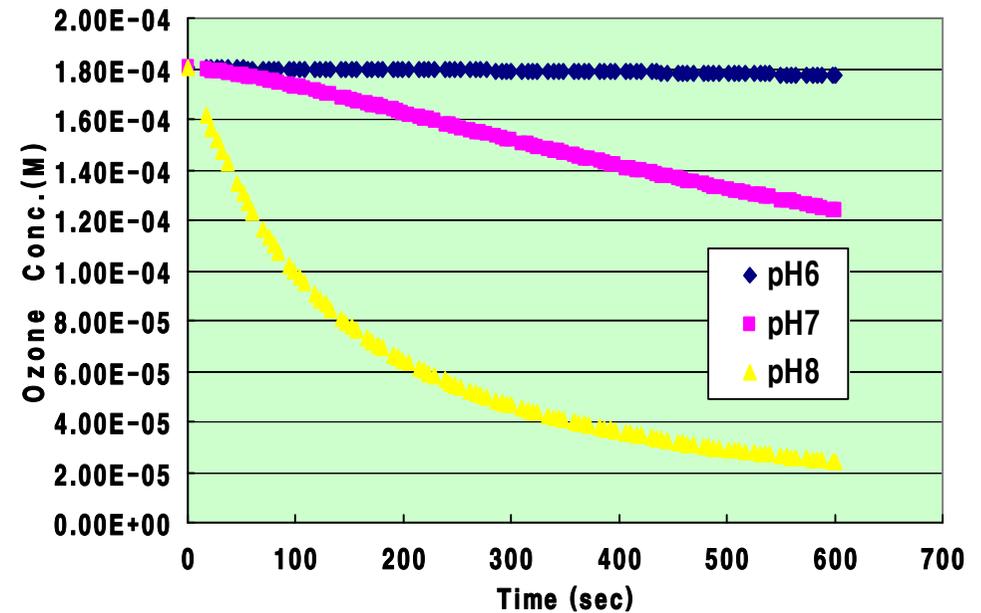
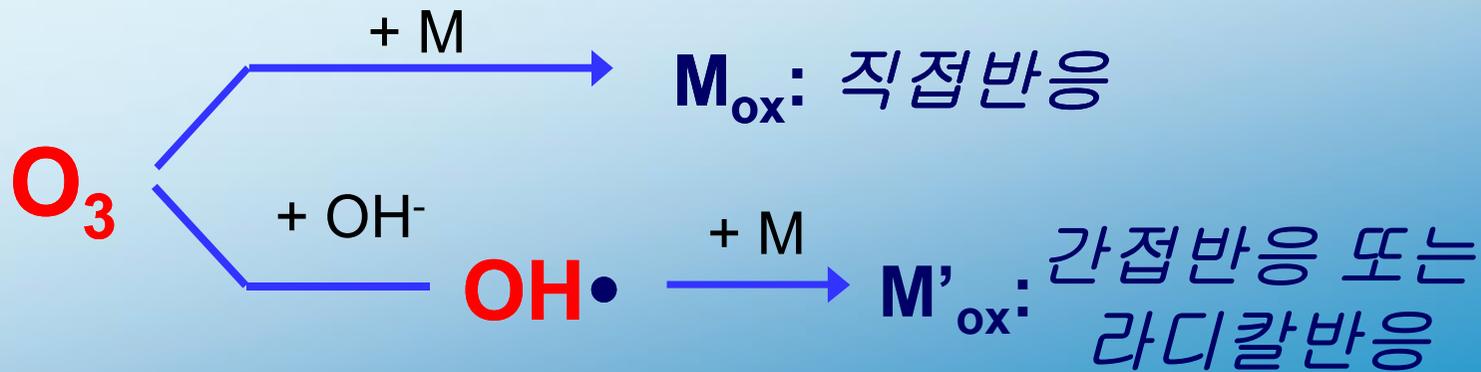


Figure 4. Measured pseudo-first-order rate constant for the decomposition of ozone vs. hydroxide ion concentration. A pH scale is given for comparison. $[\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 10 \text{ mM}$; $[\text{PO}_4]_{\text{tot}} = 50 \text{ mM}$.



- pH ↑ : 잔류 오존 ↓, CT제어 어려움
- pH ↓ : OH 라디칼 발생 ↓, 유기물 제거 효율 저하



$O_3 \rightarrow$ 선택적 반응, $k_{O_3} \sim 0.1 - 10^4 M^{-1} S^{-1}$

Geosmin: $k_{O_3} = 7.5 M^{-1} S^{-1}$

2-MIB : $k_{O_3} = 1 M^{-1} S^{-1}$

$OH\cdot \rightarrow$ 비선택적 반응, $k_{OH} \sim 10^6 - 10^{11} M^{-1} S^{-1}$

Geosmin: $k_{OH} = 9.5 \times 10^9 M^{-1} S^{-1}$

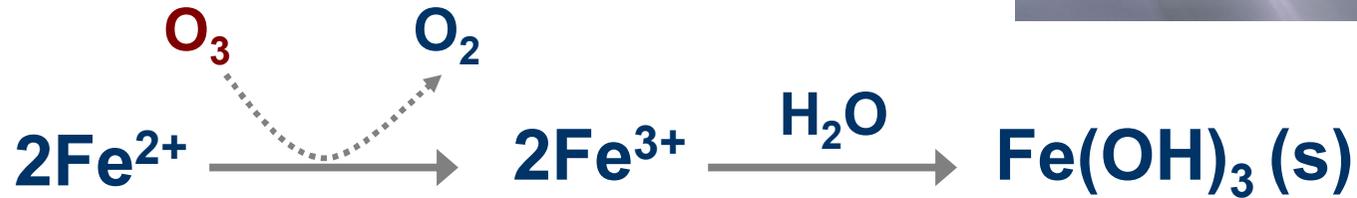
2-MIB : $k_{OH} = 8.2 \times 10^9 M^{-1} S^{-1}$

• Rate Constants with Ozone

Chemicals	$k_{O_3} (M^{-1}s^{-1})$	$k_{OH} (M^{-1}s^{-1})$
1,4 Dioxane	0.32	2.5×10^9
Olefines	$1 \sim 10^5$	$10^8 \sim 10^{11}$
Aromatics	$1 \sim 10^3$	$10^8 \sim 10^{10}$
Phenols	$10^3 \sim 10^6$	$10^9 \sim 10^{10}$
Aldehydes	$1 \sim 10$	10^9
Ketones	$10^{-2} \sim 1$	$10^9 \sim 10^{10}$
Alcohols	$10^{-2} \sim 1$	$10^8 \sim 10^9$
Carboxylic acids	$10^{-5} \sim 10$	$10^7 \sim 10^9$
N-containing organics	$10^2 \sim 10^7$	$10^9 \sim 10^{10}$
S-containing organics	$10 \sim 10^5$	$10^8 \sim 10^{10}$
Pesticides	$10 \sim 10^2$	$10^8 \sim 10^{10}$

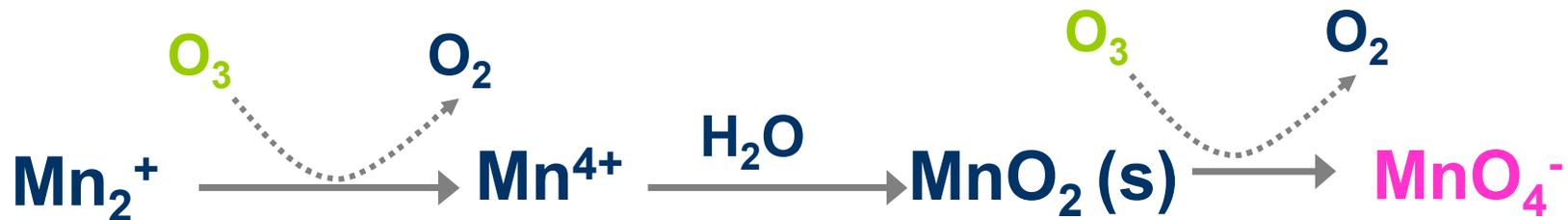
무기물과 오존과의 반응

■ 철 제거



이론적 당량 비: 0.43mg O₃/mg Fe

■ 망간 제거



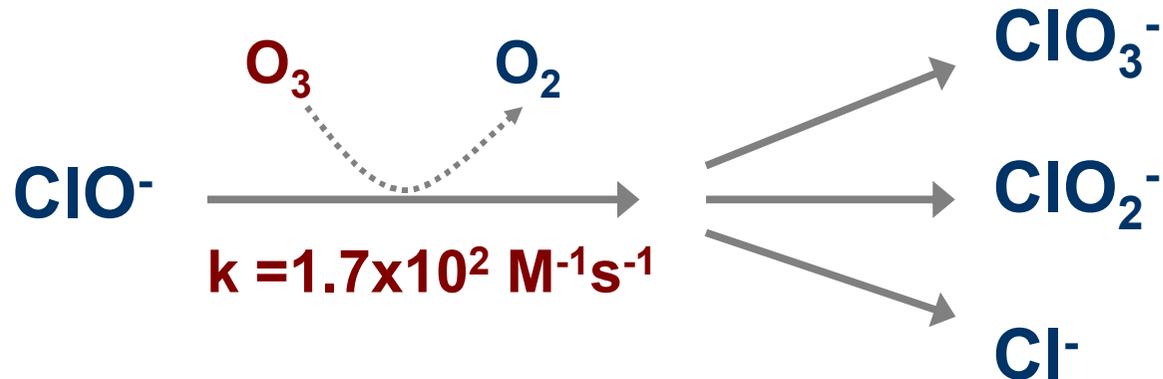
이론적 당량 비: 0.88mg O₃/mg Mn



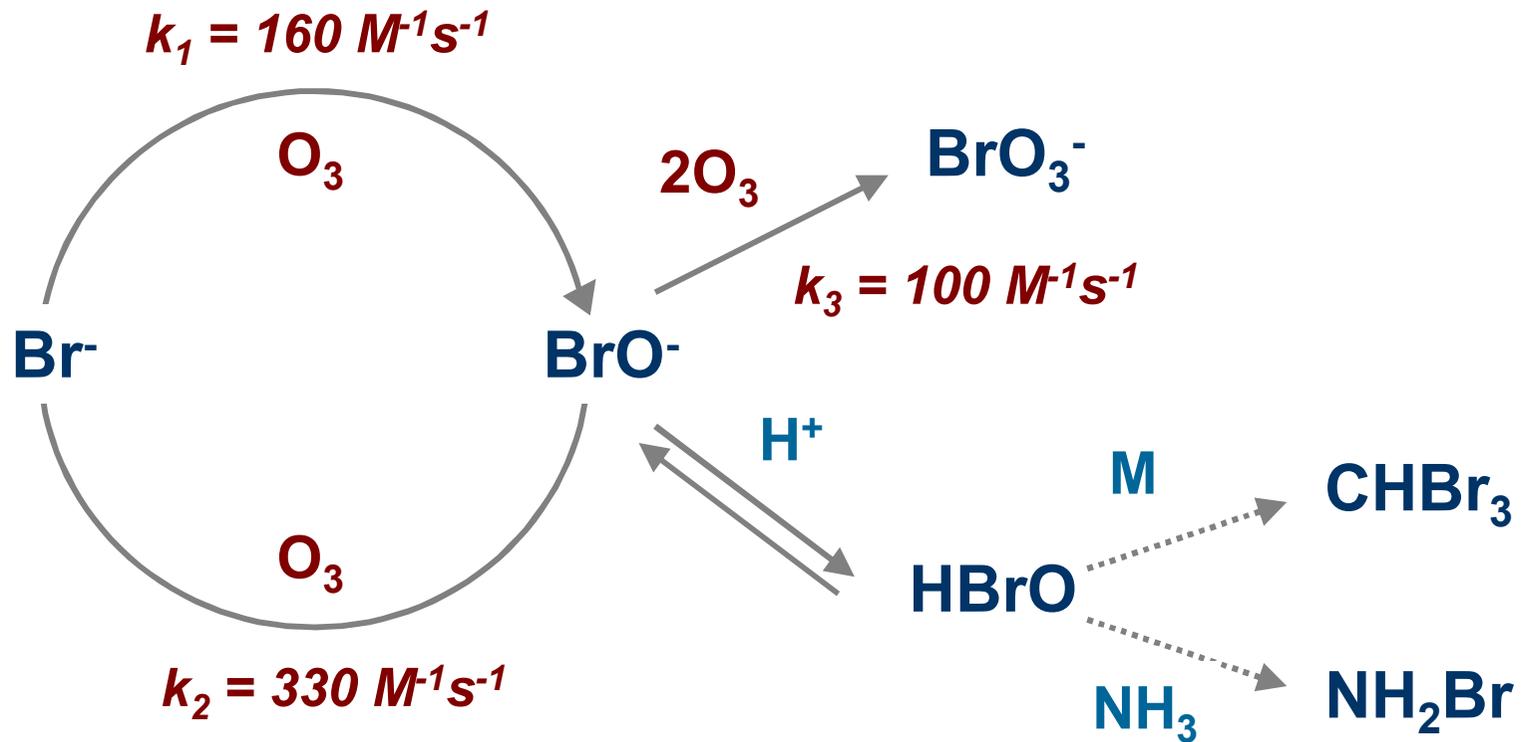
■ 암모니아와 아질산 산화



■ 차염소산의 산화

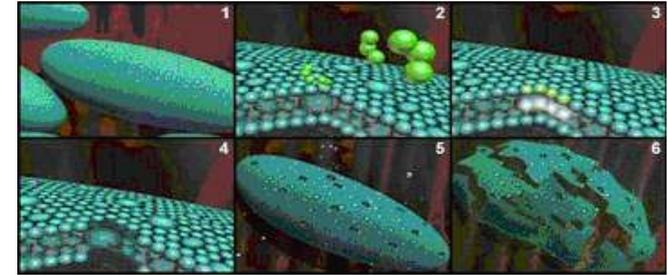


■ 브롬이온의 산화



오존의 소독효과

- 오존 분자에 의한 세포벽 파괴
- OH 라디칼에 의한 세포벽 손상
- 오존 분자에 의한 DNA 파괴
- 오존 분자에 의한 세포 구성체(핵, 리보솜) 파괴

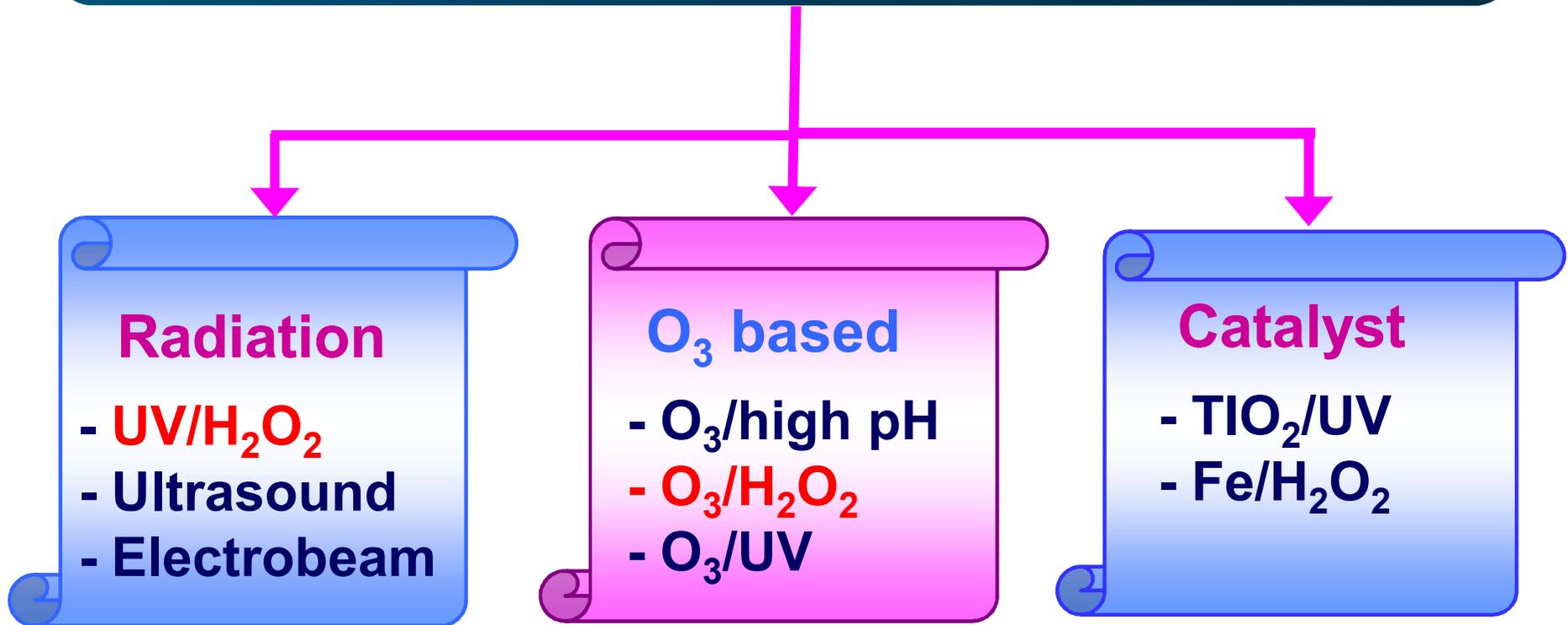


■ CT values for 2log(99%) Inactivation

	오존 (pH 6~7)	염소 (pH 6~9)	클로아민 (pH 8~9)	ClO ₂ (pH 6~7)
<i>E.coli</i>	0.02	0.034~0.05	95~180	0.4~0.75
Poliovirus	0.1~0.2	1.1~2.5	770~3,740	0.2~6.7
<i>Giardia lamblia</i>	0.5~0.6	47~150	-	-
<i>Cryptosporidium</i>	2.5~3.0	7,200	7,200	78

● 고급산화법(AOP)란?

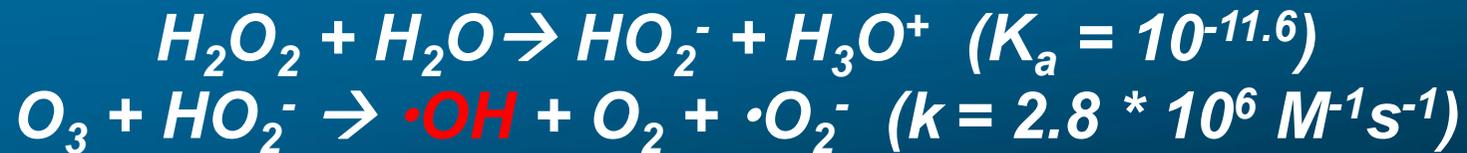
상온, 상압하에서 인위적으로 오존의 분해를 유발시키거나 광분해 등과 같은 방법으로 반응성이 높은 아라디칼을 생성시켜 유기물을 산화하는 공정





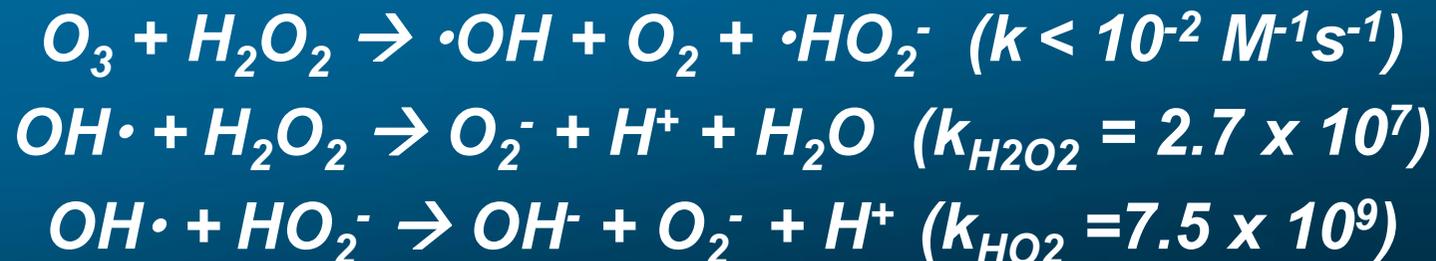
O₃/H₂O₂ AOP 메커니즘

- 과산화수소가 이온화되어 생성된 HO₂⁻에 의해 오존분해 개시
- 오존분해 개시 후 오존분해와 동일한 메커니즘을 통하여 OH· 생성

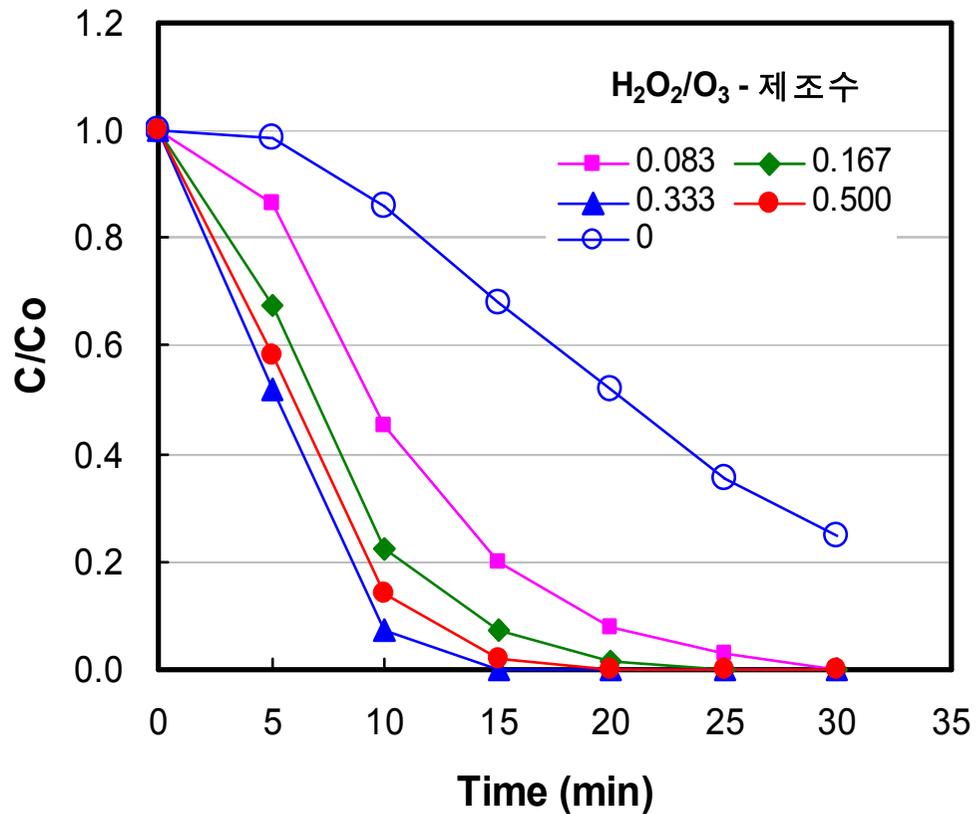


반응영향 인자

- pH : 한계치까지는 HO₂⁻의 분율이 증가하여 오존분해 가속화
- H₂O₂ 농도 : H₂O₂가 OH·의 scavenger로도 작용 할 수 있음



1,4-Dioxane의 고급산화처리 (O_3/H_2O_2 AOP)



제조수에서 H_2O_2/O_3 비에 따른
1,4-Dioxane 제거효율
($O_3 = 0.1 \text{ mg/L/min}$)

- 오존처리보다 처리 효율이 크게 향상
→ 80% 이상 제거 (for 15 min)
- $H_2O_2/O_3 = 0.333$
→ 가장 높은 효율

정수처리 분야별 자외선 공정 특징



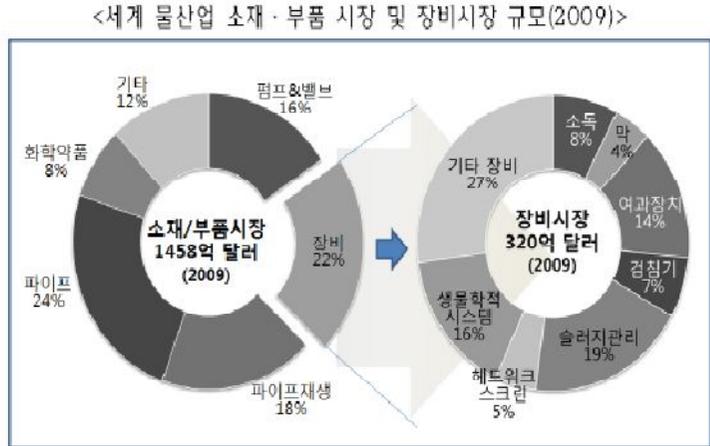
미생물 소독

- 220-260nm
- 정수, 하수, 생수
- 미생물 불활성화
- 0.02kwh/m³

유기물 산화

- 220-260nm
- 과산화수소 투입 (OH· 생성)
- 미량유해물질
- 0.1kwh/m³ + 과산화수소

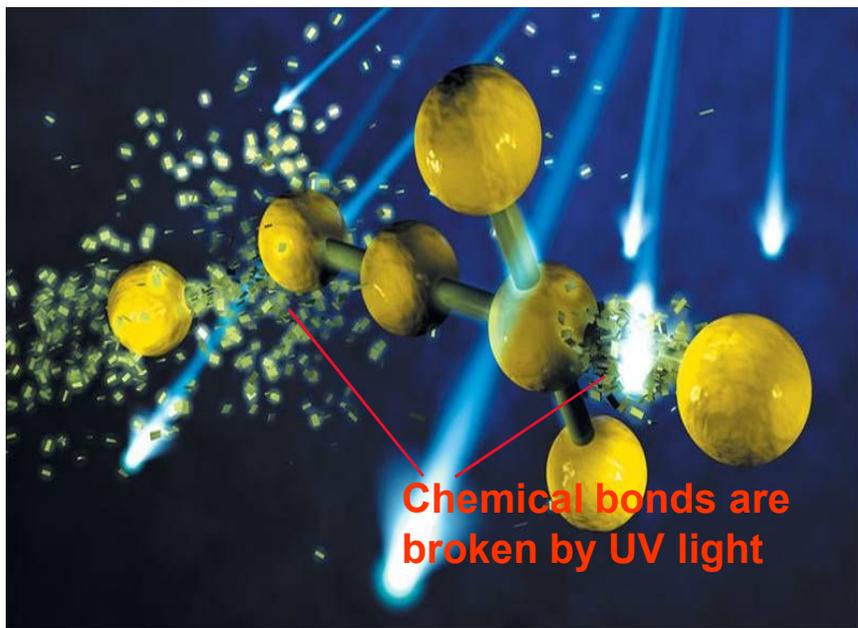
- 185nm
- 물 분해(OH· 생성)
- 초순수 공정
- 0.2 kwh/m³



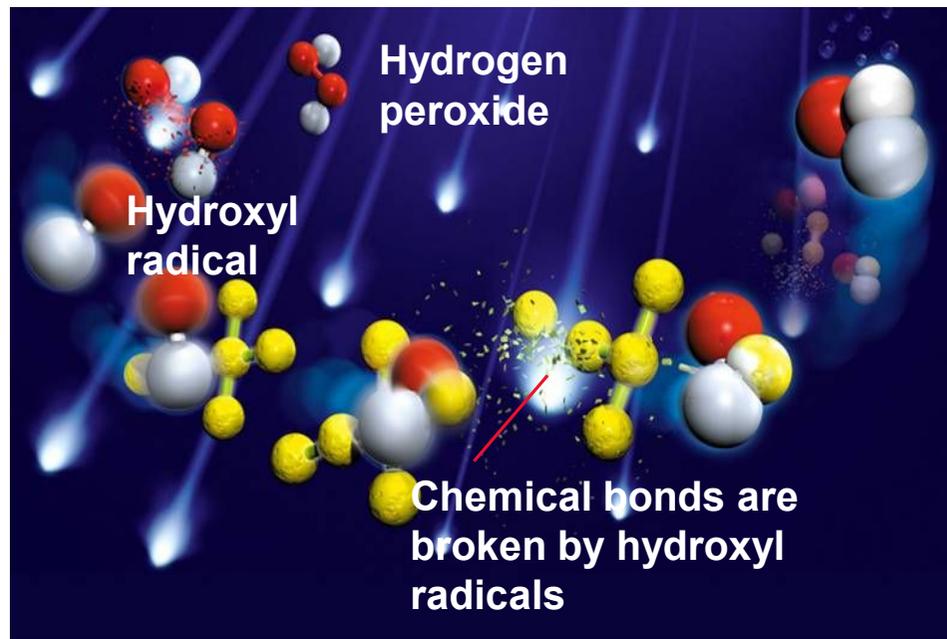
자료 : GWK(2009) 보고서 데이터 재조정

UV AOP 산화 메카니즘

UV 광분해



OH 라디칼 산화

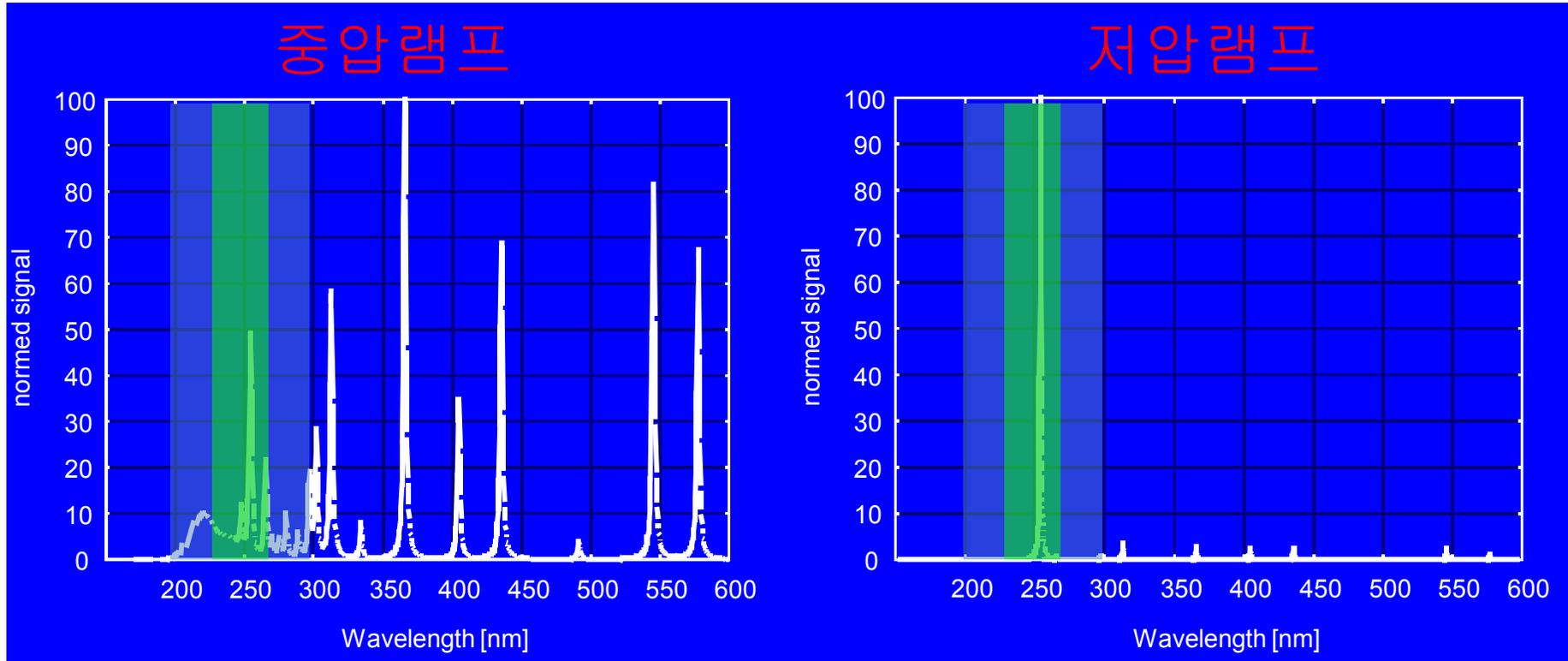


처리 효율

- 광분해 \propto 유기물 흡수 에너지 $\times \Phi$ (양자 효율)
 \propto 유기물 조사 에너지 \times 몰흡광계수 $\times \Phi$

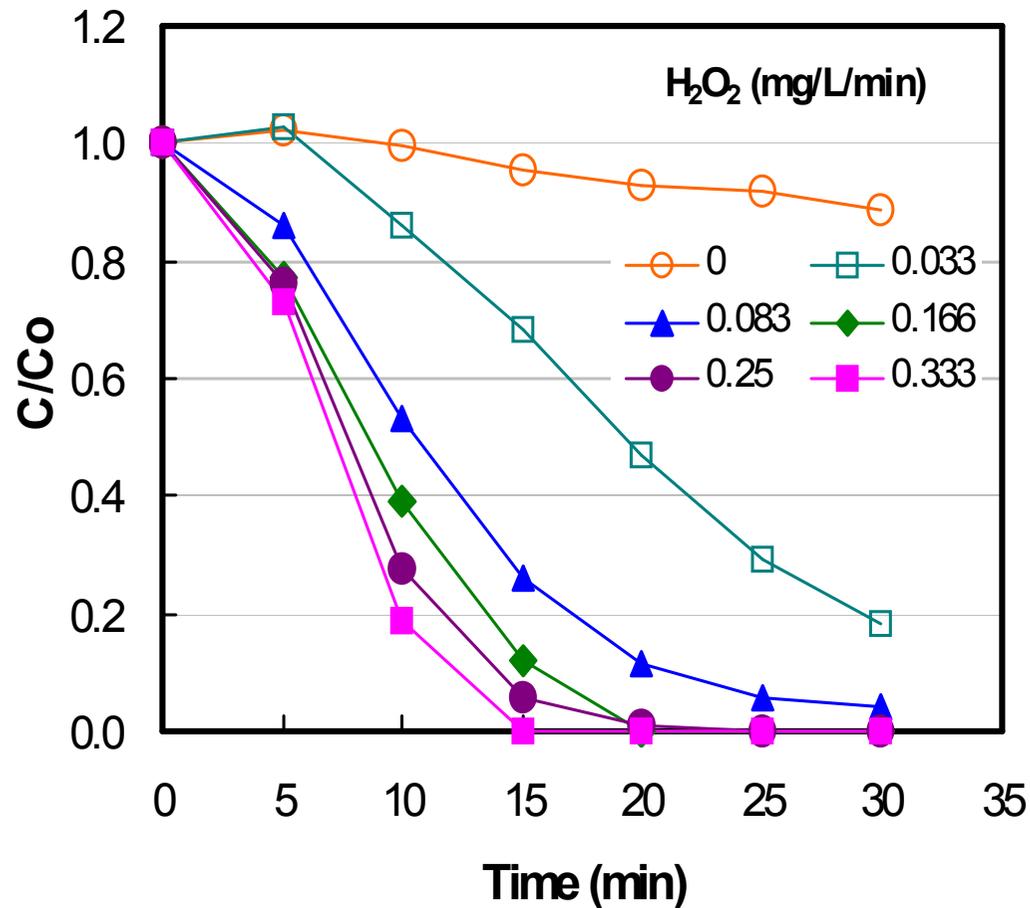
- 라디칼 산화 \propto 조사 에너지 \times (과산화수소 농도)

소독 공정별 운영 유지관리비 비교



Lamp Type	저압 저출력	저압고출력	중압
Spectrum	254nm	254nm	200~600nm
방전관 길이	150cm	143cm	20cm(Max. 200cm)
전력소모	0.5W/cm	2.1W/cm	50 - 100W/cm
UV C 출력	0.18W/cm	0.87W/cm	7.5 - 15W/cm
효율	35%	41%	15%
작동 온도	40℃	110℃	600 - 900℃

1,4-Dioxane의 고급산화처리 (H_2O_2/UV AOP)



H_2O_2 주입농도 변화에 따른
1,4-dioxane의 제거효율($UV=0.54$ W/L)

- 1,4-Dioxane의 직접 광분해 효과는 미약
- 과산화수소의 주입률이 증가할 수록 1,4-Dioxane 제거효율이 향상

과산화수소 수처리제 기준 및 규정 고시('08,5)

● 규격 기준

항목	H ₂ O ₂	유리산	증발잔류물	인산염
농도	20~70%	<0.05%	<300mg/Kg	<60mg/Kg

항목	비소	납	카드뮴	크롬	수은	셀레늄
농도	<1mg/Kg (과산화수소 100%환산기준)					

● 과산화수소 사용기준

- 과산화수소는 최종 정수처리 후에 분해 또는 제거해야 하며, 후속공정으로 **입상활성탄** 또는 **염소처리** 공정이 따라야 한다.

과산화수소 적용 법규

유독물(유해화학물질관리법)

36%

위험물(위험물 안전관리법)

● 유독물 규정

- 신고 사항
- 보호구 비치 및 환기시설 설치
- 방류벽 설치

● 위험물 규정

- 허가 사항
- 안전거리 확보
- 안전관리자 선임(위험물 취득 자격자)

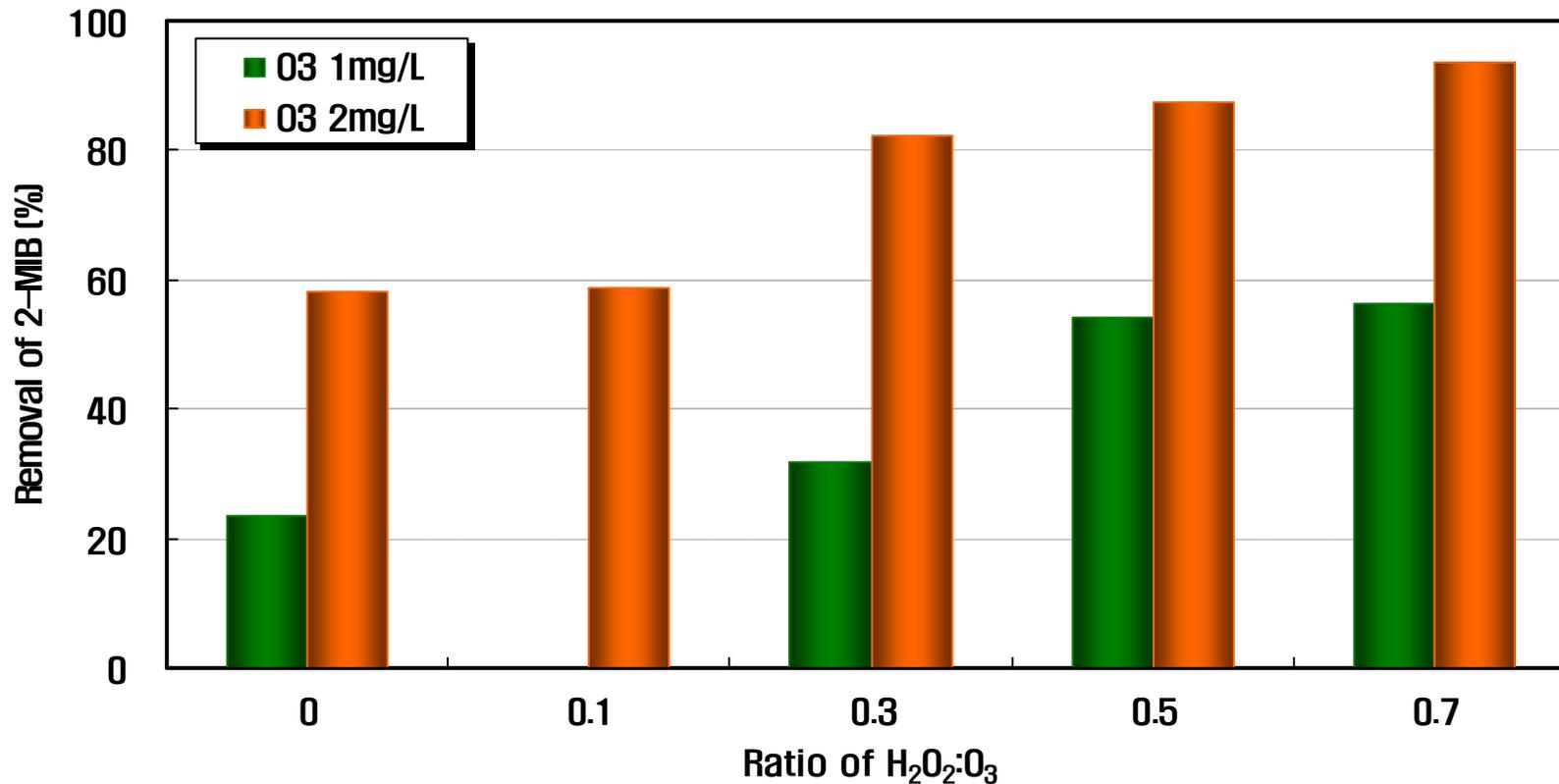
왜 AOP 가 필요한가?



PEROXONE AOP (과산화수소 + 오존) 도입

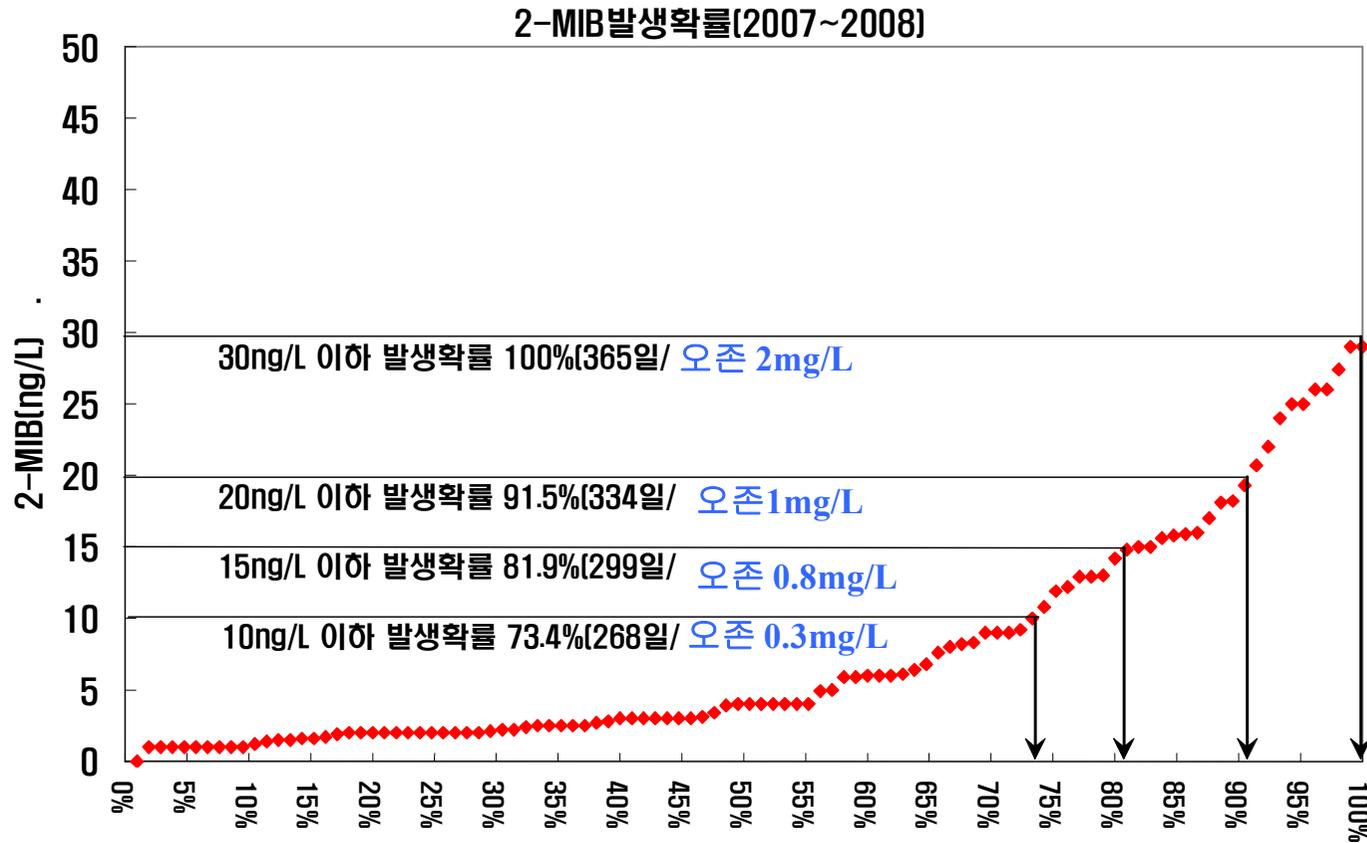
● 맛냄새 물질 처리 효율 (수지 Pilot)

- 동절기(2-MIB 50ng/L이하 유입) 맛냄새 발생 시기에 운전(경제성 도모)
 - 과산화수소 최적 주입량 0.3 - 0.5 H_2O_2/O_3
 - 오존 2mg/L : 과산화수소 1.4mg/L 2-MIB 94% 제거



고도처리 연평균 수질 고려 비용 비교

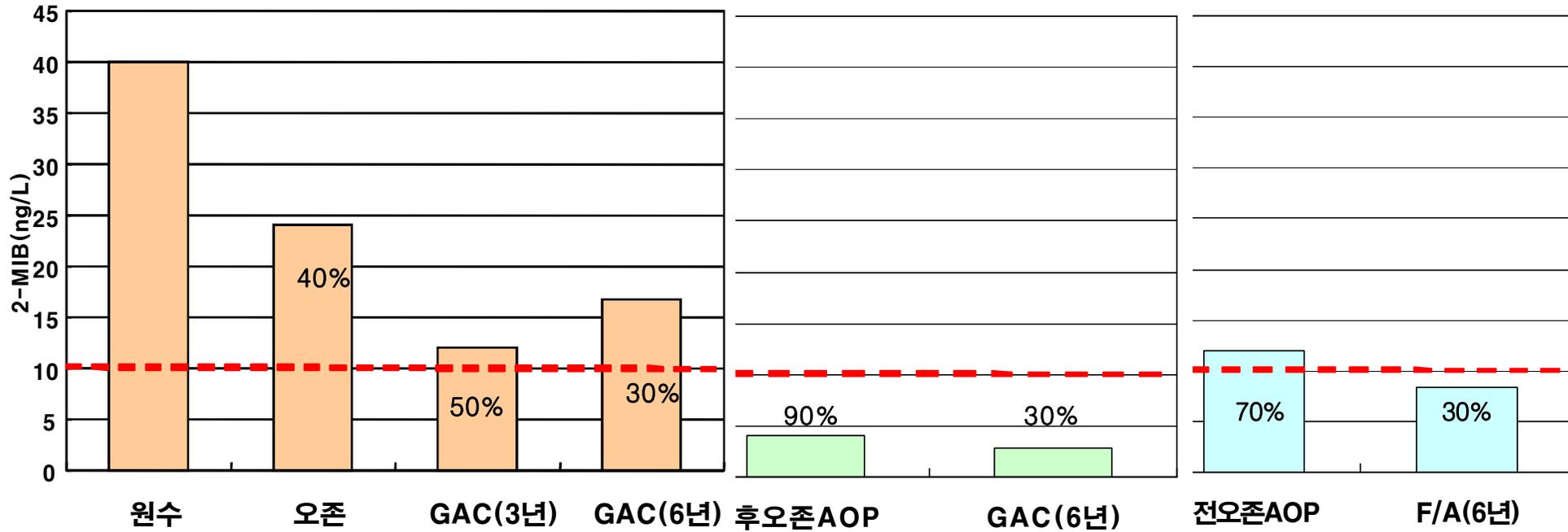
■ 맛,냄새 유입 수준별 오존 주입 농도



년 평균 약 0.5 mg/L 주입

맛, 냄새 제거를 위한 수도권 고도처리 공정

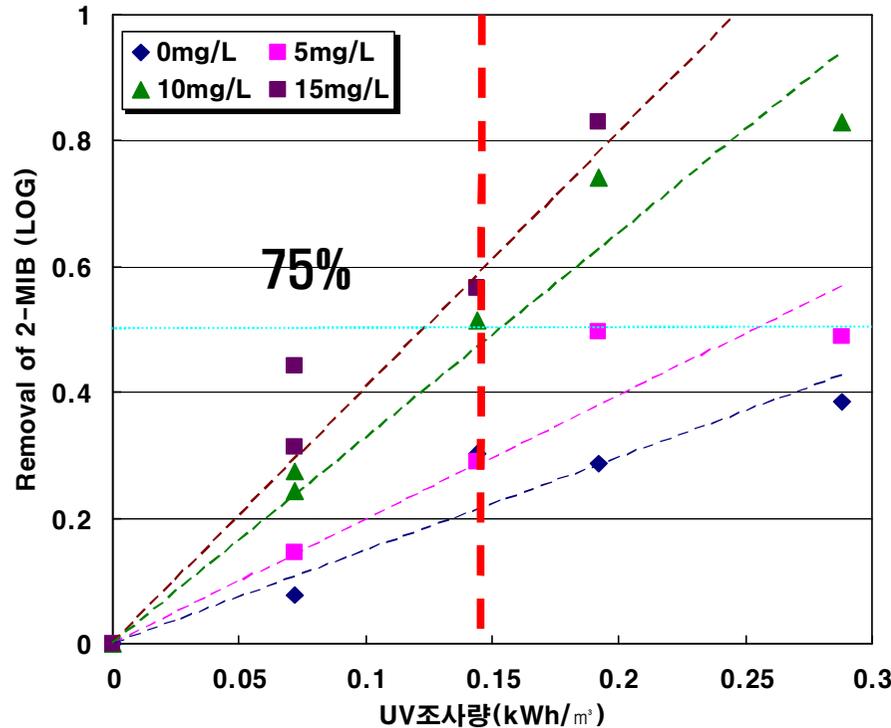
동절기 2-MIB제어 인자, 40ng/L 유입시 (5°C)



- AOP공정으로 활성탄 재생 기간 연장
- 활성탄 단독공정 적용시 2년 이하 재생 주기(50% 제거율)
- AOP공정은 일시적 운영 가능

과산화수소/UV AOP공정 모형플랜트 평가

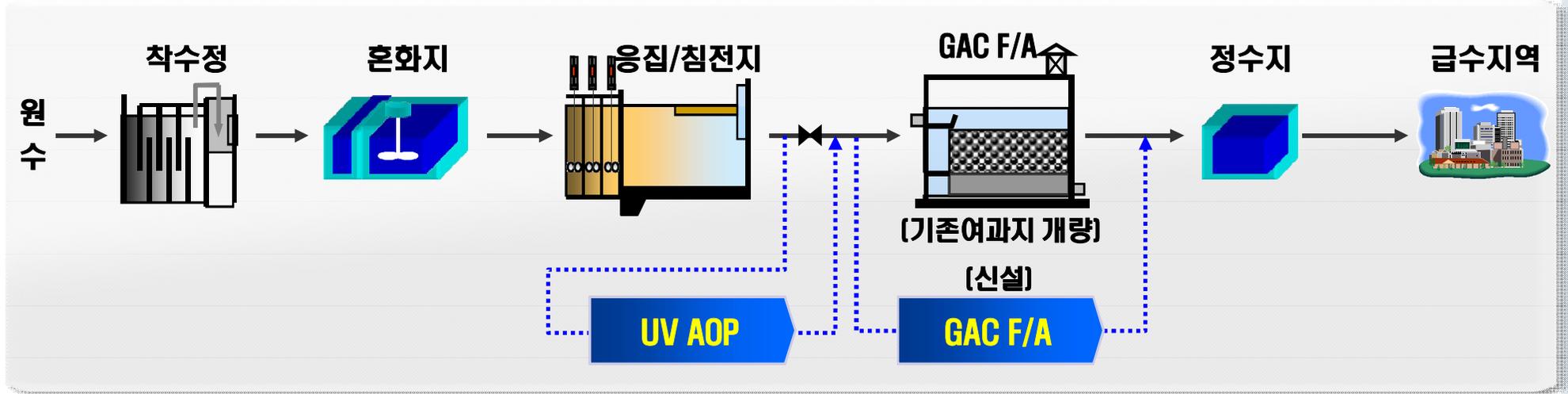
● 시흥정수장 UV AOP 도입을 위한 2,000톤/일 규모 모형플랜트 실험



- 동절기 맛냄새 (2-MIB 50ng/L 유입시) 발생시, 2-MIB **75-90% 제거**
- 약 0.144kwh/톤 전력+과수 10mg/L
- 오존 단독공정 2 mg/L 와 유사한 처리 효율
- 일시적 맛,냄새 처리시 경제성 측면에서 유리
- 10만톤 이하 소규모 정수장 적용시 오존공정보다 경제적

국내 최초 UV AOP 공정 도입 배경(시흥정수장)

공정도



도입사유

경제성

초기투자비 및 총비용 저렴 → 가장 경제적임

유지관리성

설비가 간단 → 운영 및 유지관리, 자동화 및 통합운영 용이

처리성

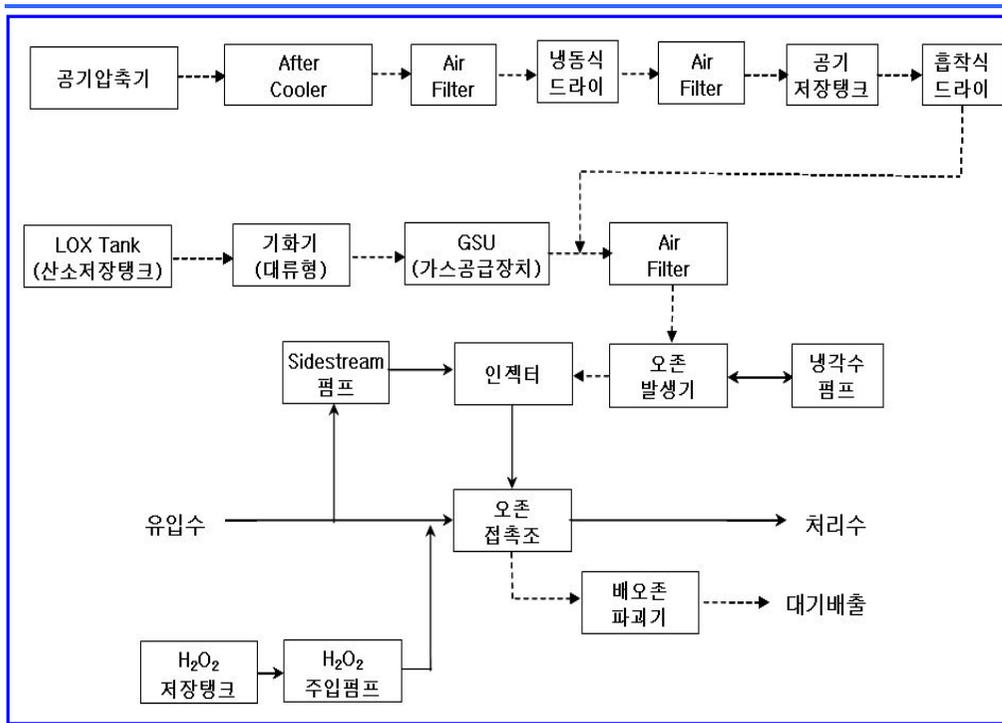
고도정수처리 목표수질 달성에 문제 없음

기 타

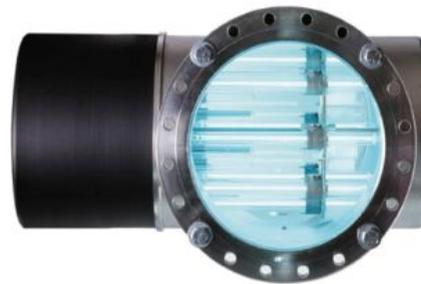
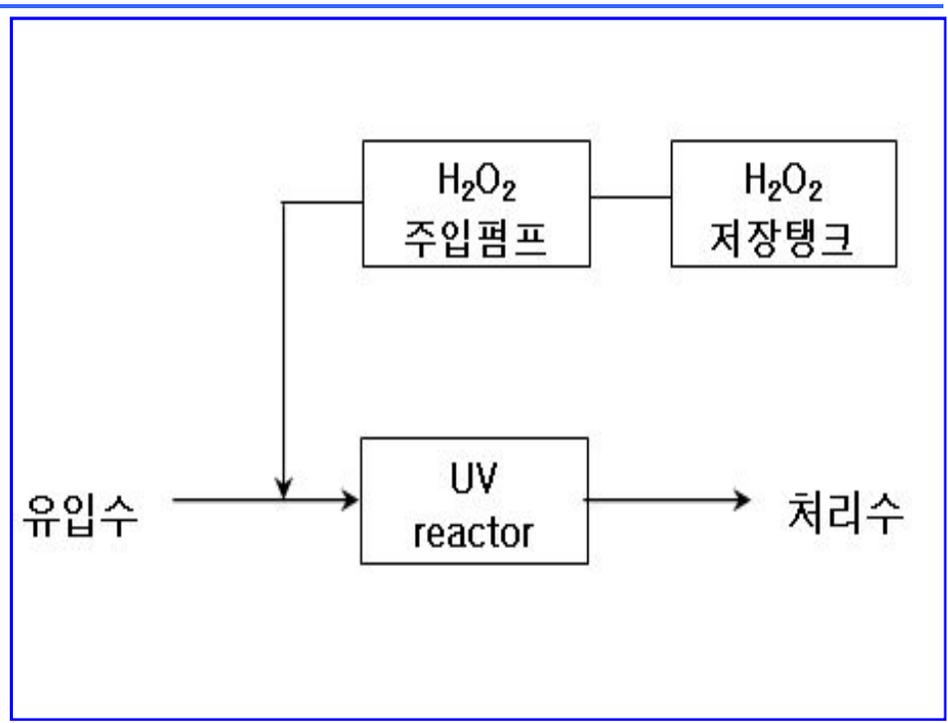
시공성 우수, UV AOP 공정의 국내 최초 도입 → K-Water의 기술선도

오존 AOP Vs. UV AOP

오존



UV AOP



- 필요 부지 면적, 설비 간단, 운영 재가동 용이, 경제성

오존/과산화수소 공정 경제성 평가

- K정수장 (2만8천톤/일) AOP공정 상시 운영시
- 1,4 다이옥산 유입,처리 농도 : 100ug/L → 40ug/L
- 오존 단독: 2.8mg/L 주입 Vs. **오존/과수: 2.0mg/L + 과산화수소 1mg/L 주입**

항 목	단 가
액체산소	165원/kg(VAT 포함)
전력비	65원 khW
과산화수소 비용	600원/kg(VAT 포함)

항 목	오존 2.8mg/L	오존 2.0mg/L + 과산화수소 1mg/L
톤당 운영비	5.75원	5.80 원
톤당 총비용(현가)	24.57 원	24.35 원

오존/과산화수소 공정 경제성 평가

- S정수장 (65만톤/일) AOP공정 상시 운영시
- 오존 단독: 3.0mg/L 주입 Vs. **오존/과수: 2.0mg/L + 과산화수소 1mg/L 주입**

항 목	단 가
액체산소	165원/kg(VAT 포함)
전력비	65원 khW
과산화수소 비용	600원/kg(VAT 포함)

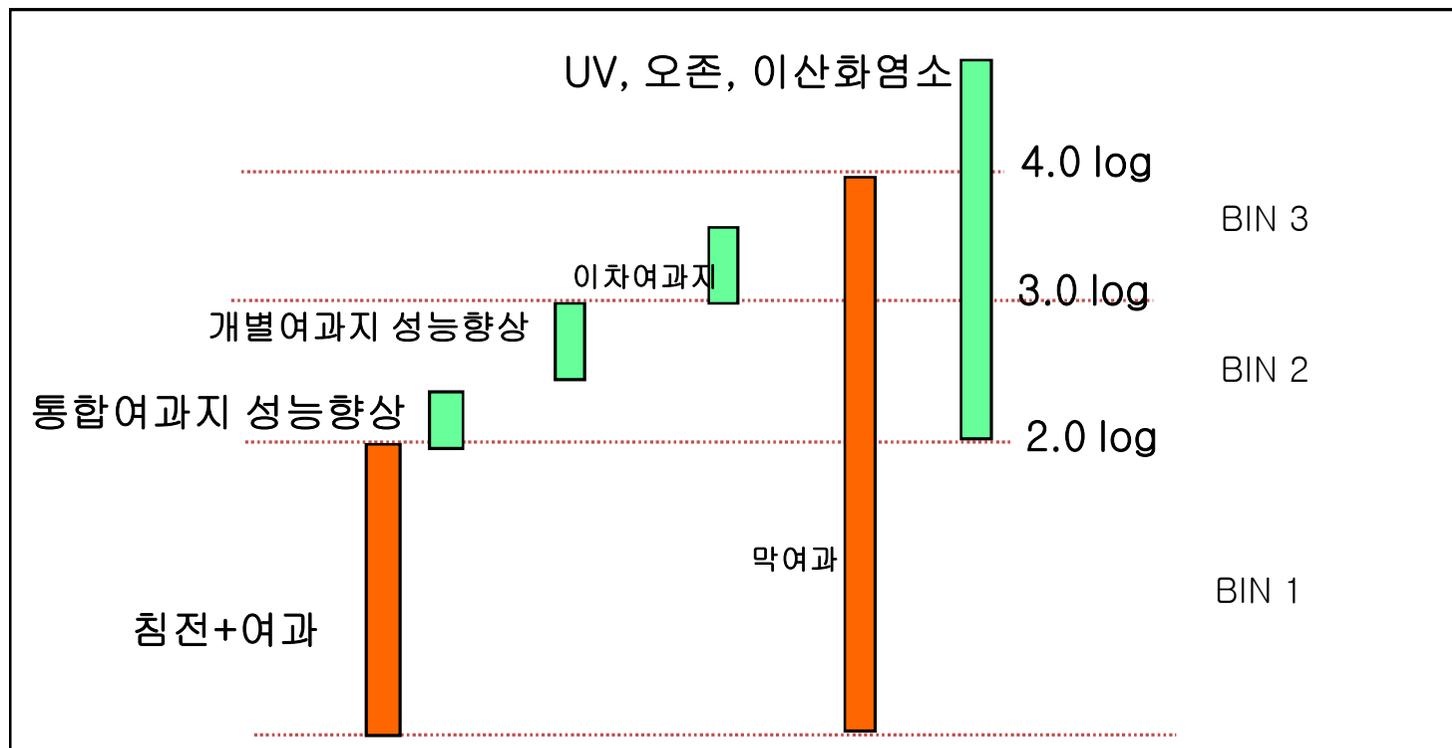
항 목	오존 3.0mg/L	오존 2.0mg/L + 과산화수소 1mg/L
톤당 운영비	3.92원	3.71 원
톤당 총비용(현가)	5.38 원	5.26 원

- AOP도입으로 인한 오존발생기 용량 감소는 고려하지 않음

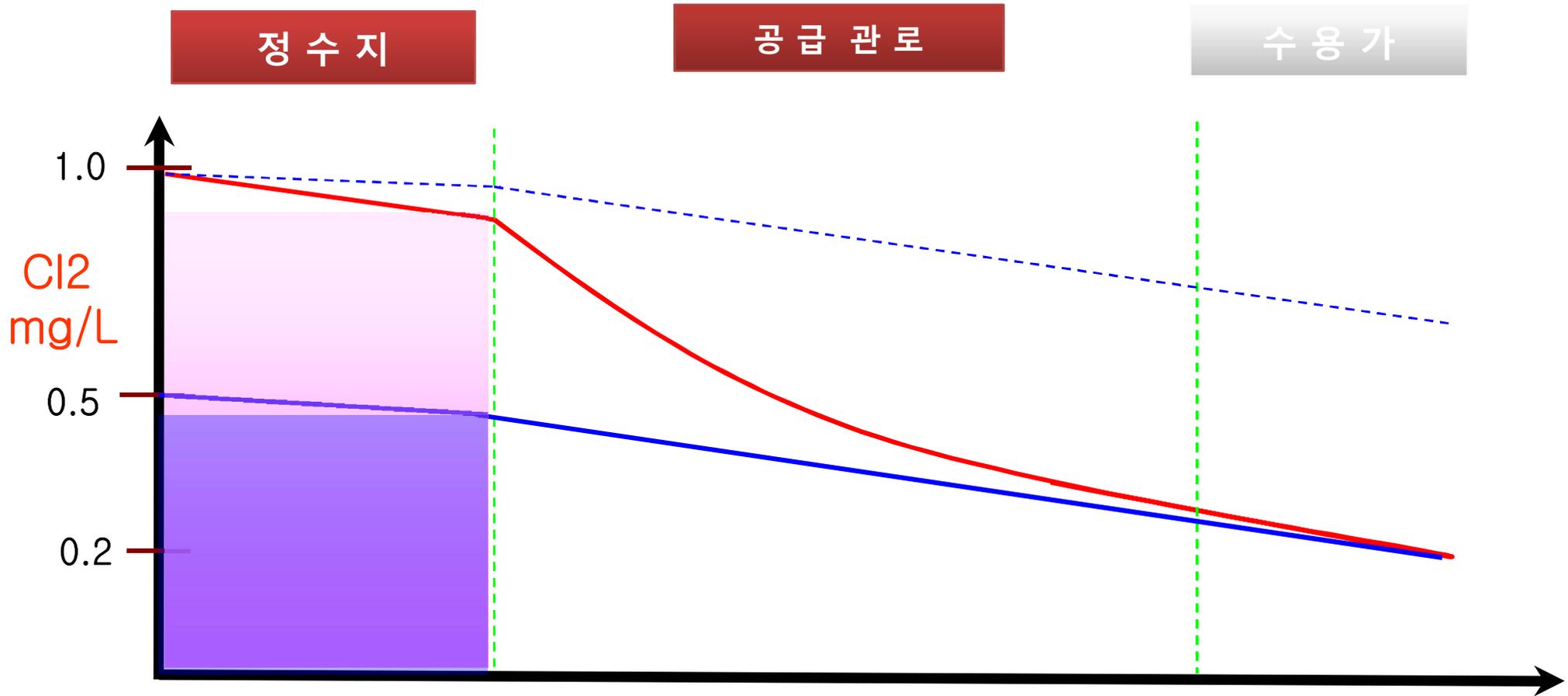
■ 한국 정수처리기준 등에 관한 규정(11. 6. 2.)

원수중 Cryptosporidium(oocyst/L)	Bin Number	정수처리 요구 Log Credit
<0.075	1	2
0.075 and< 1.0	2	2+1 (1.5)
≥ 1.0	3	2+2 (2.5)

※ 급속,완속,막여과, ※ 직접여과



고도정수공정 운영시 소독공정 대처 방안



- 고도정수처리 도입으로 염소 소비량 감소-> 정수지 염소 투입량 저감
- 겨울철 정수지 지아디아 소독능 확보 부족

낙동강 다이옥산(09)

■ 오존 주입 농도별 제거 효율

M-WTP

K-WTP

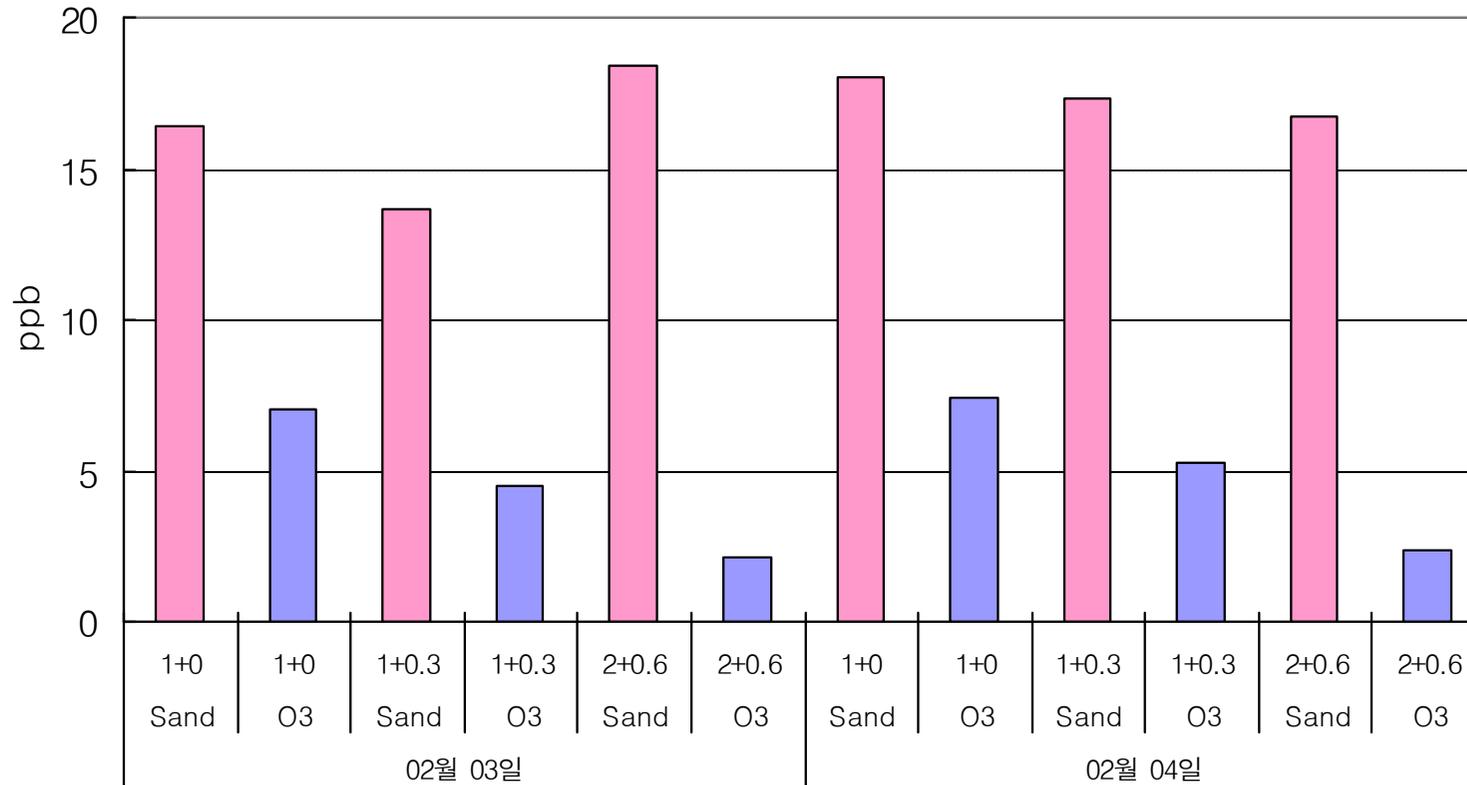
오존주입농도	0.34 mg/L		0.66 mg/L		1.32 mg/L	
	1회	2회	1회	2회	1회	2회
모래여과수 (μg/L)	17.9	17.5	18.4	18.6	17.6	17.7
오존처리수 (μg/L)	17.0	15.7	13.1	13.5	11.5	10.7
활성탄처리수 (μg/L)	22.8	17.4	20.3	19.0	21.6	19.2
오존공정 평균 제거율	7.7 %		28.1 %		37.1 %	

오존주입농도	1.0 mg/L		2.0 mg/L		3.0 mg/L	
	1회	2회	1회	2회	1회	2회
모래여과수 (μg/L)	32.3	26.0	32.6	29.4	31.3	30.8
오존처리수 (μg/L)	21.3	14.0	15.0	8.5	9.4	5.8
활성탄처리수 (μg/L)	24.5	28.3	28.7	30.6	25.2	26.5
오존공정 평균 제거율	40.2 %		62.6 %		75.6 %	

■ 오존 단독공정(3mg/L) 최고 제거 효율 약 76%

낙동강 다이옥산(09)

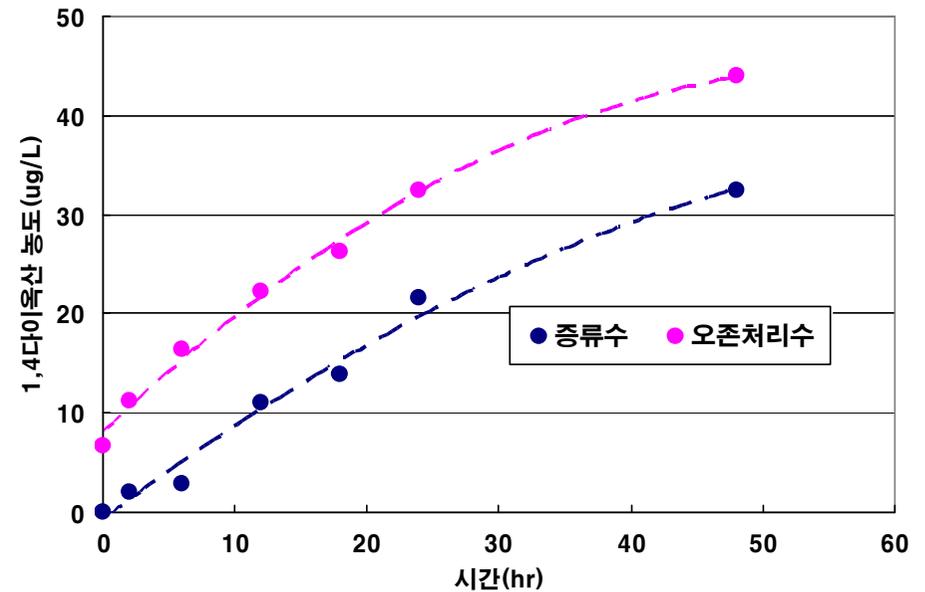
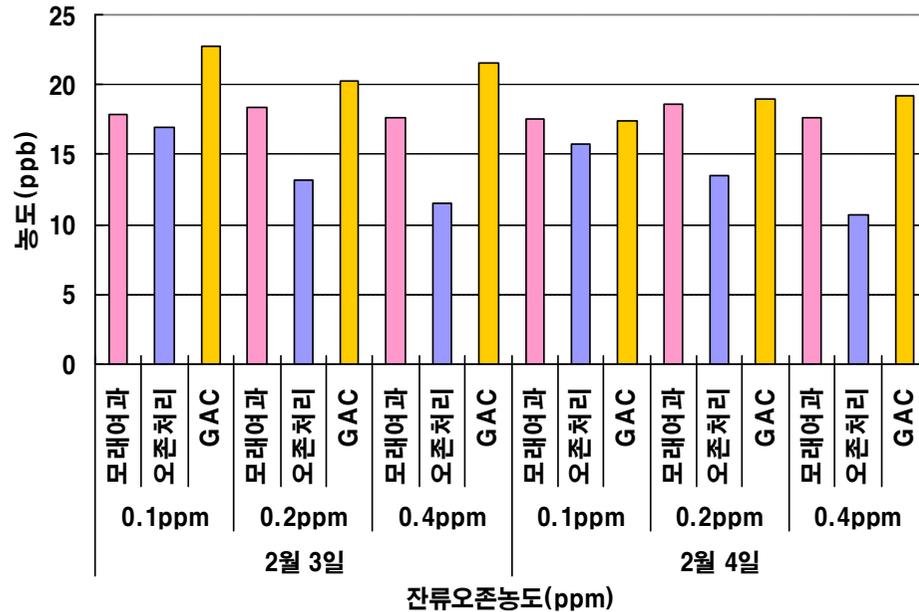
■ 1,4 다이옥산 제어를 위한 오존/과산화수소 AOP 현장 적용



구분 (O ₃ +H ₂ O ₂)	1mg/L+0.0mg/L		1mg/L+0.3mg/L		2mg/L+0.6mg/L	
	1회차	2회차	1회차	2회차	1회차	2회차
제거효율	57.3%	58.9%	67.2%	69.4%	88.6%	85.6%
평균제거율	58.1%		68.3%		87.1%	

낙동강 다이옥산(09)

■ 활성탄 누출 경향(K WTP)



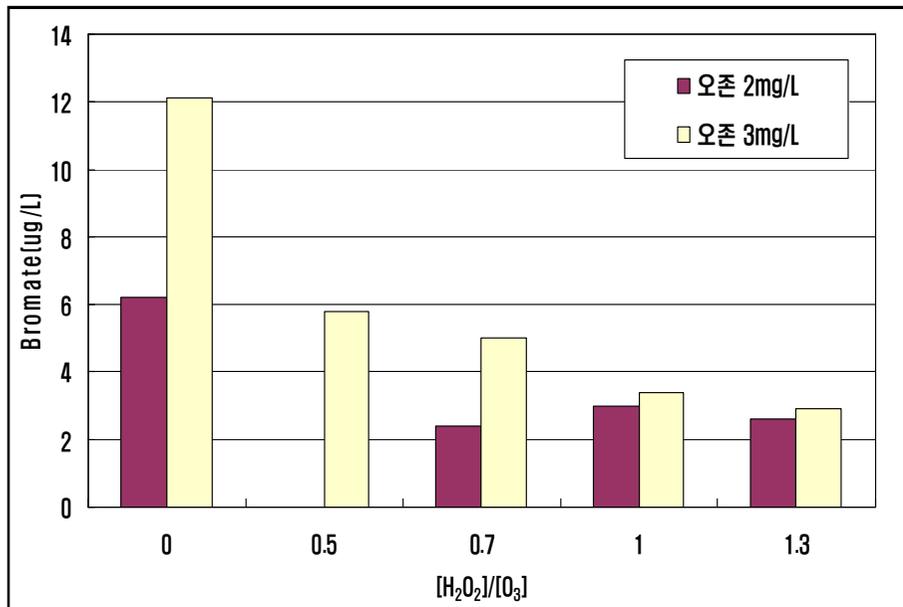
- 활성탄 공정에서 지속적 누출 현상 발생
- 1,4 Dioxane의 약한 활성탄 흡착(?)력에 의한 지연 현상

오존/과산화수소 AOP공정에 의한 Bromate제어

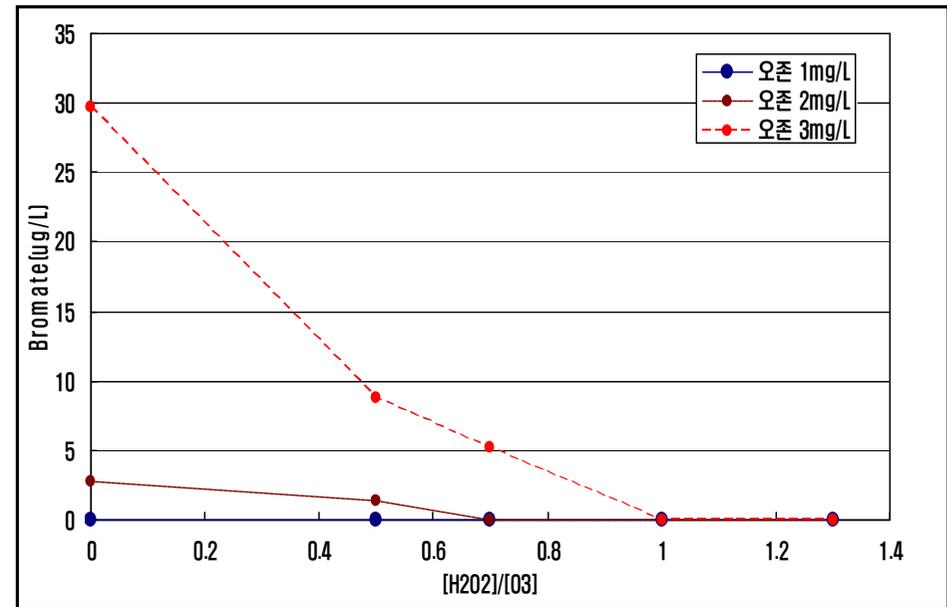
● 브로메이트 생성 제어 (창원 Pilot)

- 동절기가 하절기보다 브로메이트 생성능 다소 증가
 - 동, 하절기 오존 단독으로 3mg/L 이상 주입시 브로메이트 10 μ g/L 초과
 - 과수 주입시 브로메이트 10 μ g/L 이하로 생성력 억제효과 있음
- ※ Bromide 140 μ g/L 주입 조건

하 절 기



동 절 기

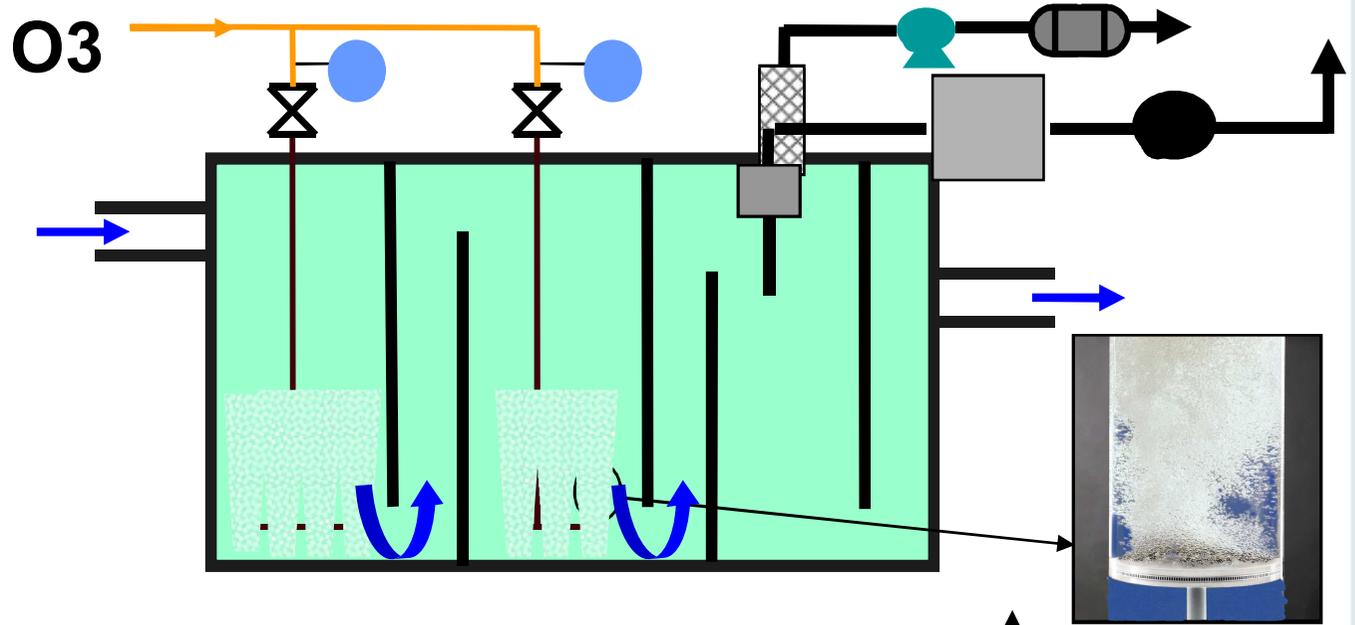


AOP공정 기술 개발 현황 및 전망

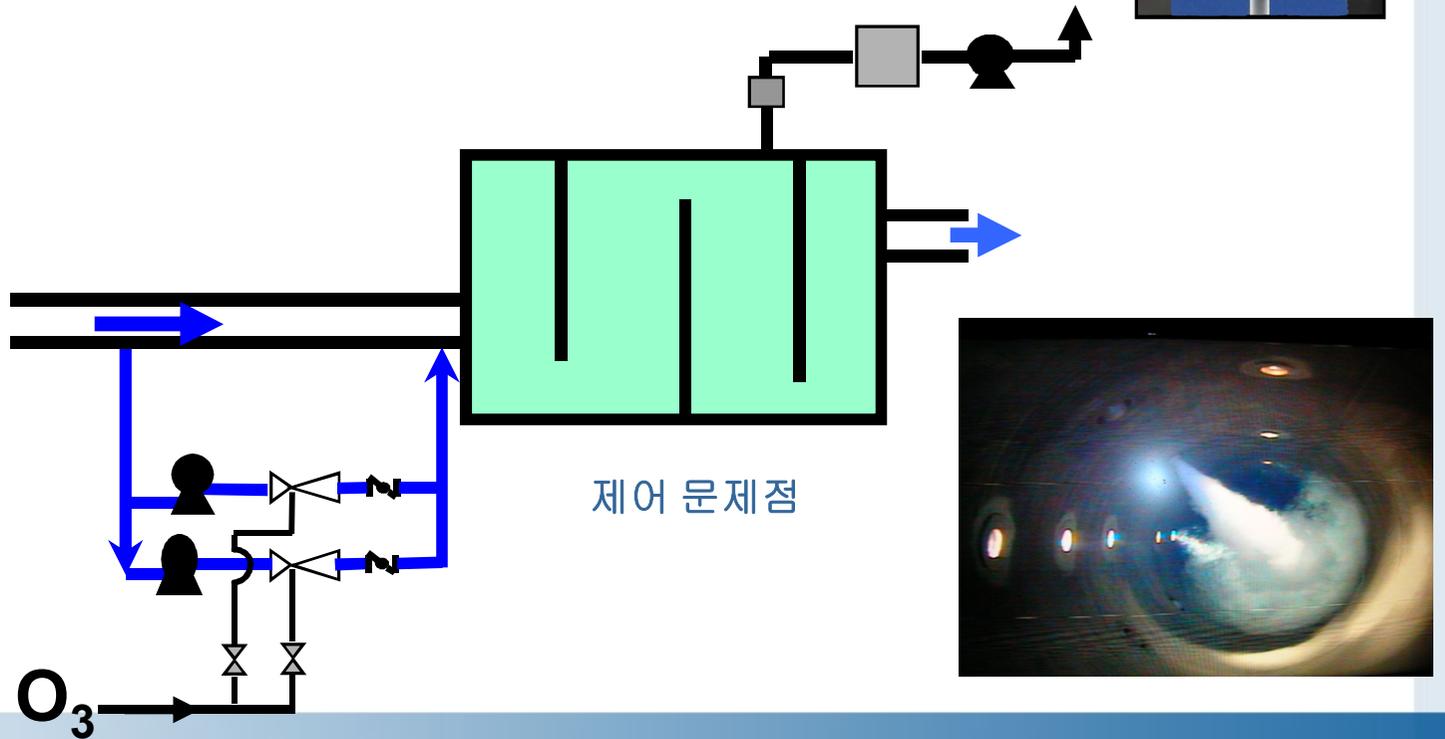


오존 접촉조 방식

산기관 방식

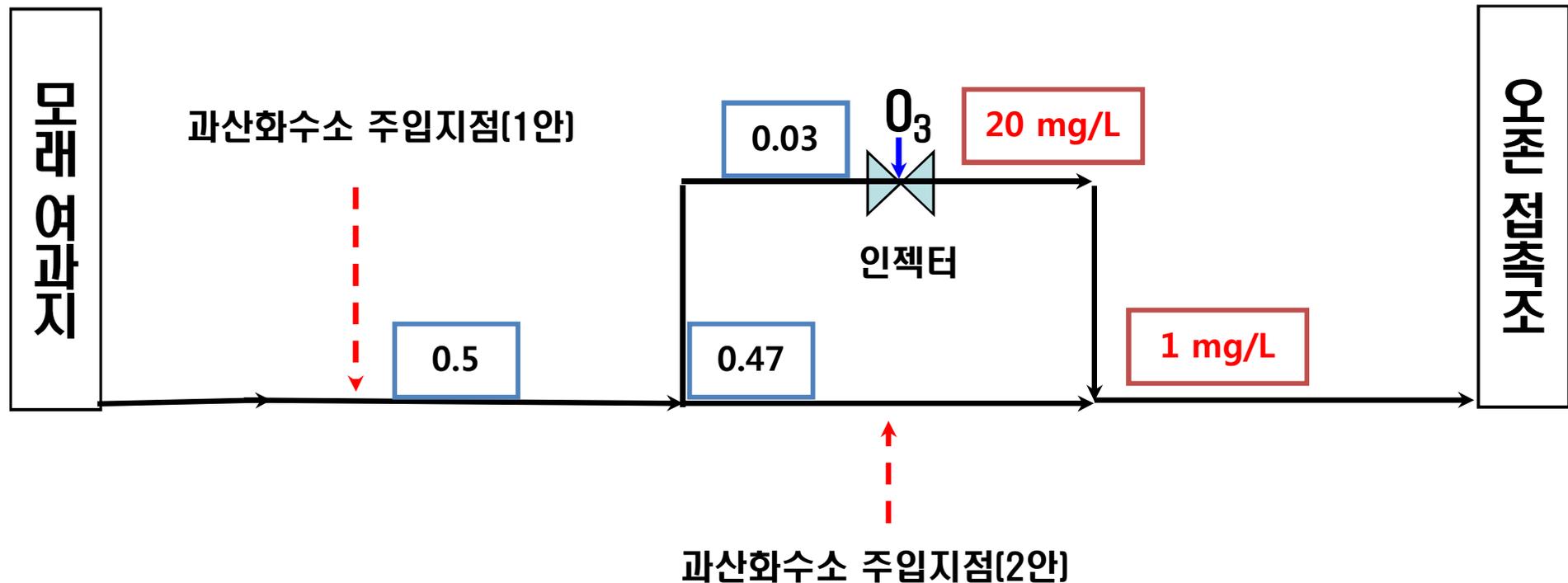


Side Stream 방식



과산화수소 투입 지점 및 방식 (오존 AOP)

- 과산화수소/오존의 농도비 중요(약 0.5)
- 오존 1 mg/L 주입시 과수 투입(0.5mg/L) 사례

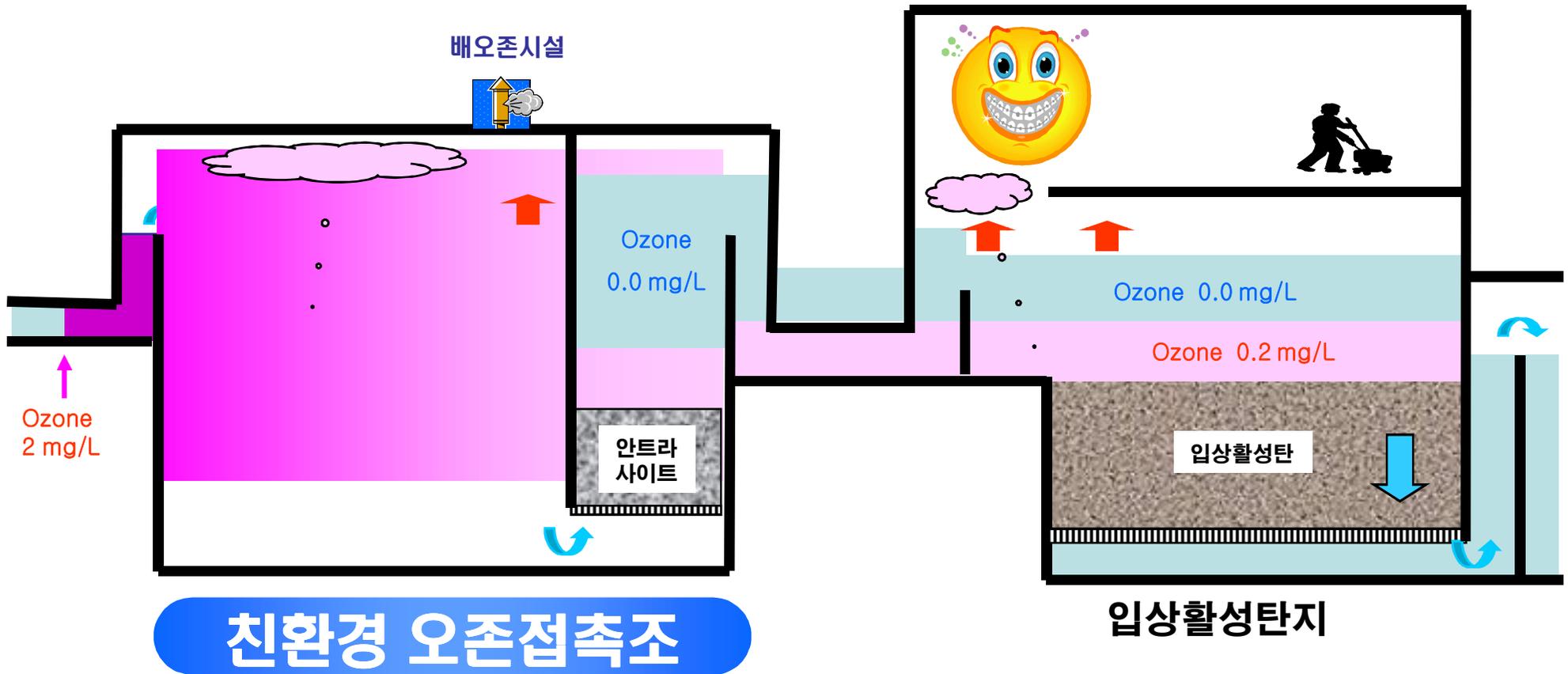


- 오존 주입방식(산기관, Side Stream)별 과산화수소 주입 지점 선정
- 과산화수소 주입 방법(낮은 수두손실, 높은 혼합효율, 저에너지)

활성탄 여과지 오존취 발생



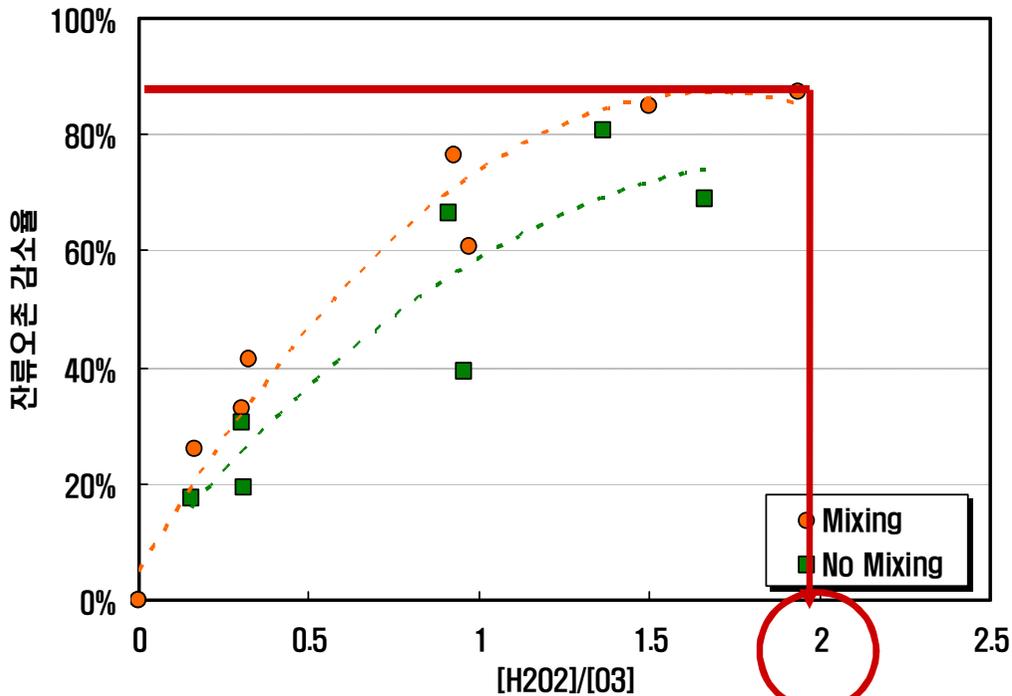
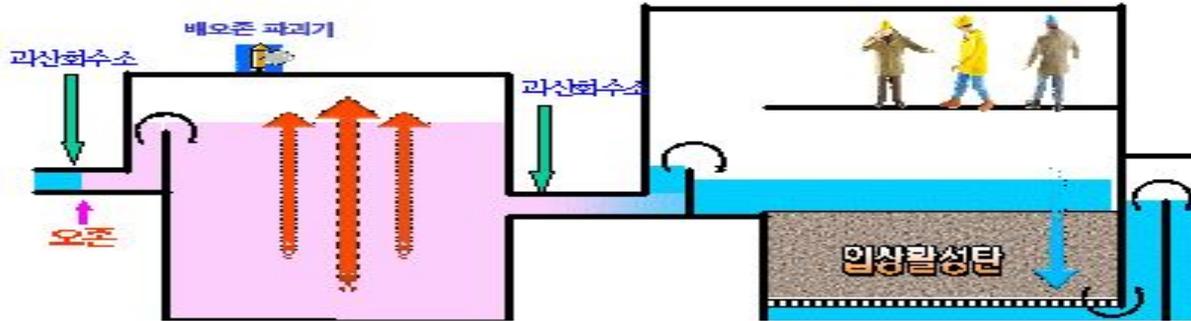
서울시 영등포 정수장 잔류오존 제거



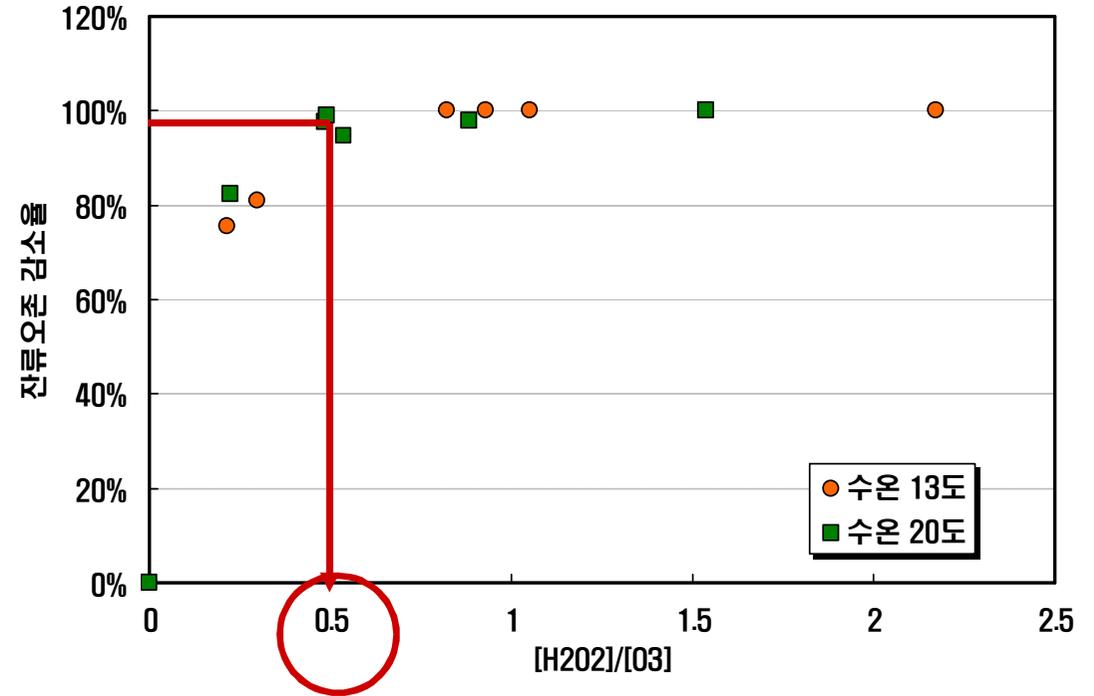
최신 공정 기술

PEROXONE AOP (과산화수소 + 오존) 도입

● 잔류 오존 제어 (영남내륙권 실험결과)

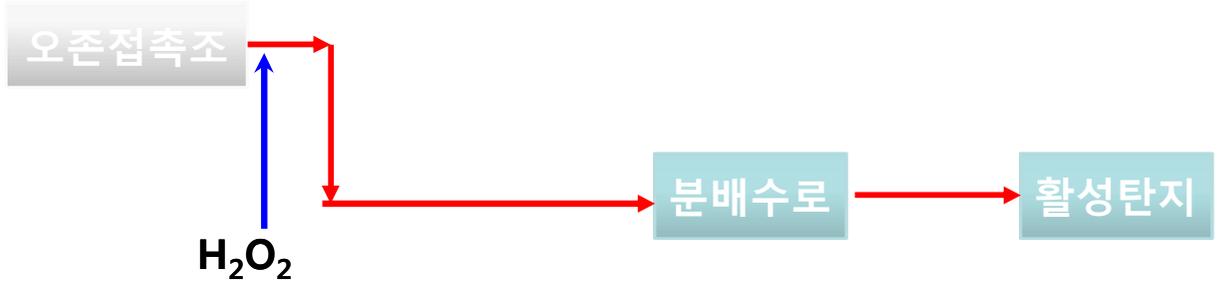


모형플랜트



고령정수장

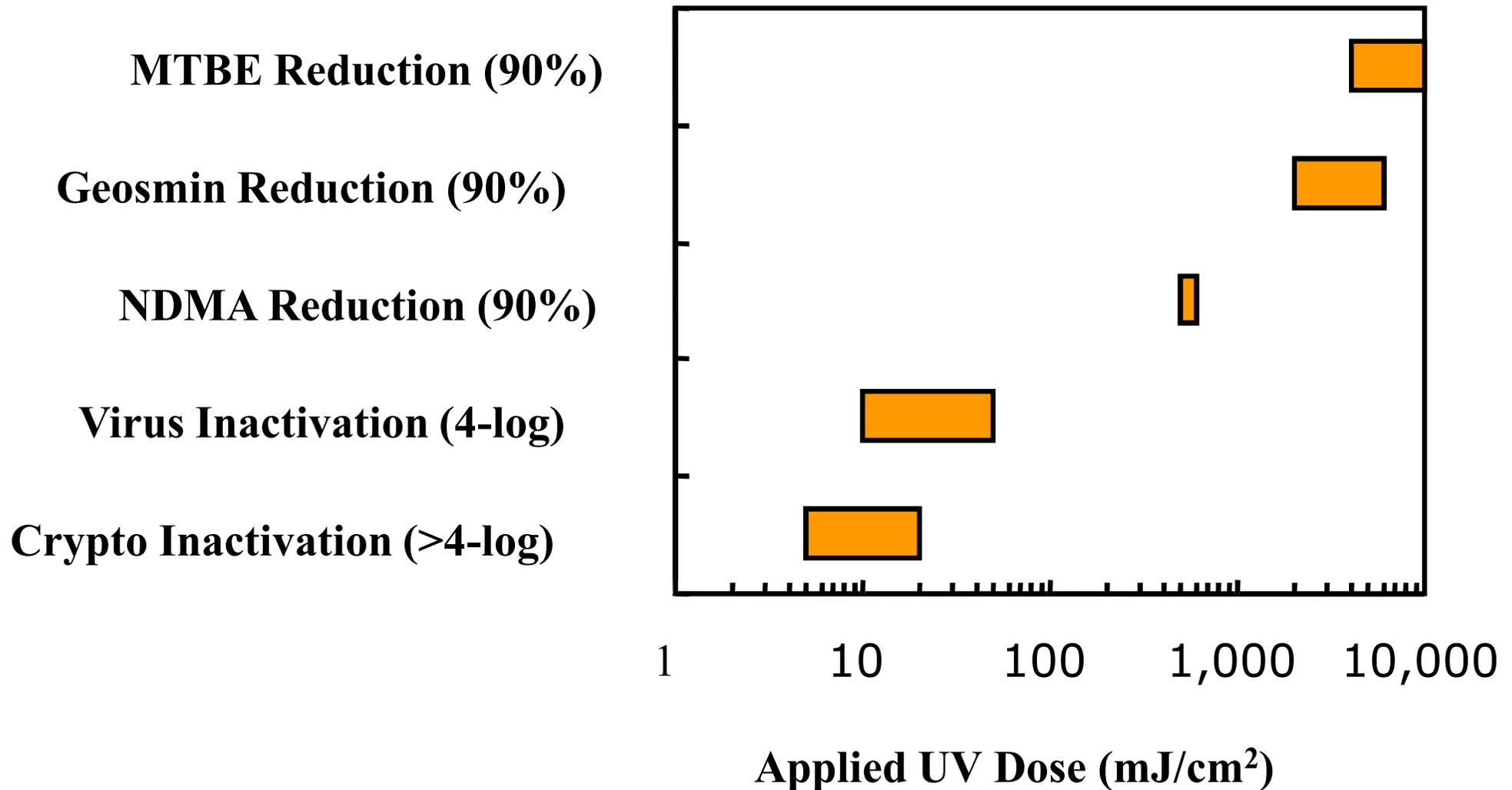
활성탄 여과지 배오존 파괴 장치(영남내륙)



유기물의 UV 직접 산화를 위한 에너지 조사량

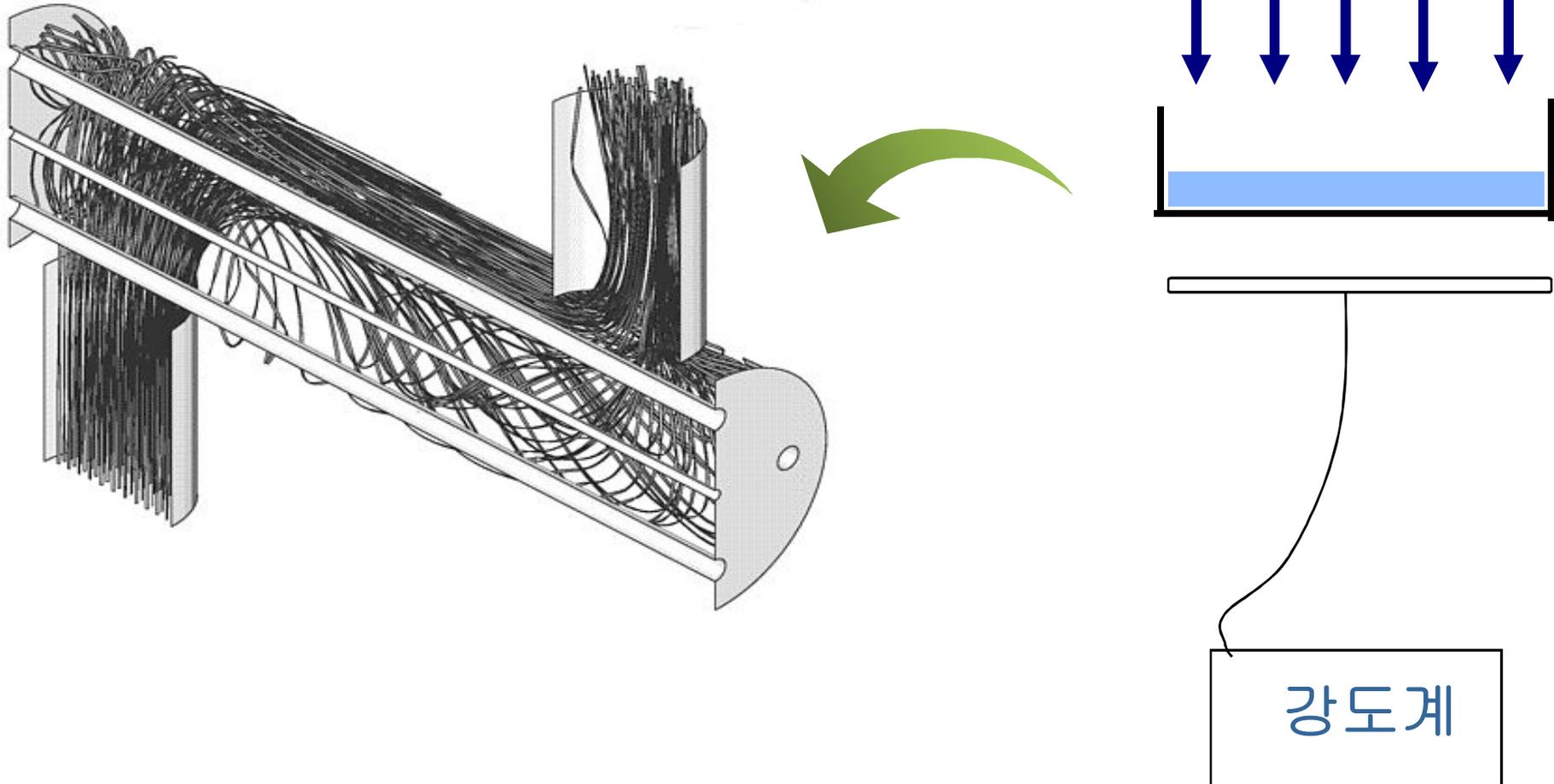
유기물 산화 \propto 유기물 흡수 에너지 $\times \Phi$ (양자 효율)

\propto 유기물 조사 에너지 \times 몰흡광계수 $\times \Phi$



자외선 조사량 계산 방법

$$I \cdot T \text{ (mw/cm}^2 \times \text{sec)} = \text{mJ/cm}^2$$

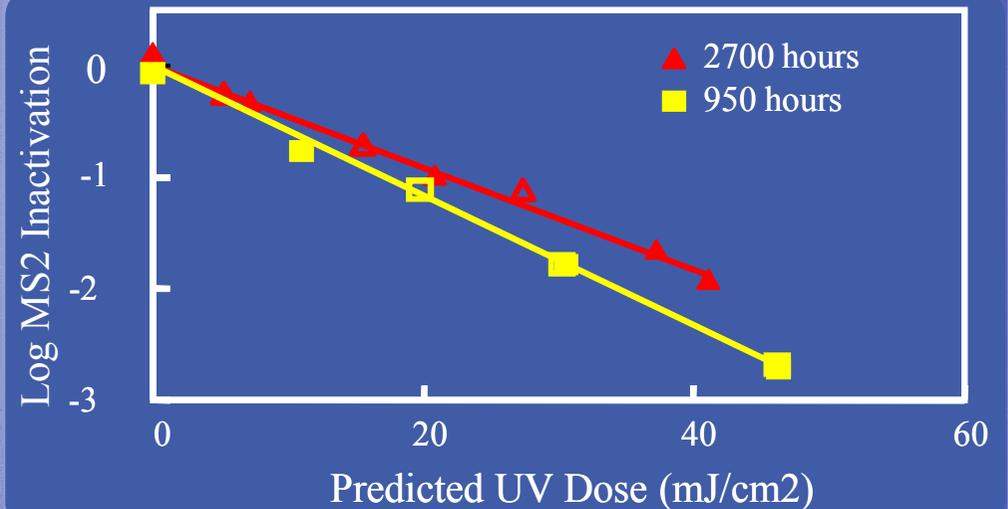


반응기 평가, 운영 기법 개발

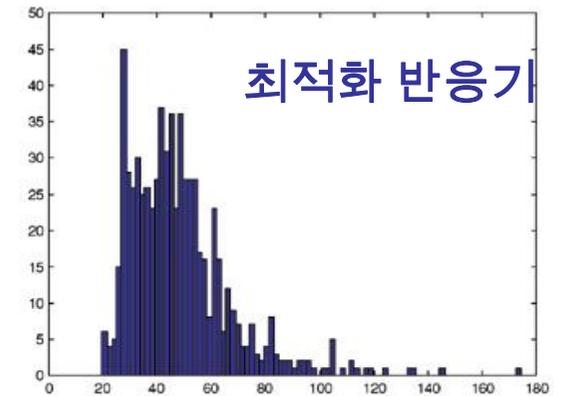
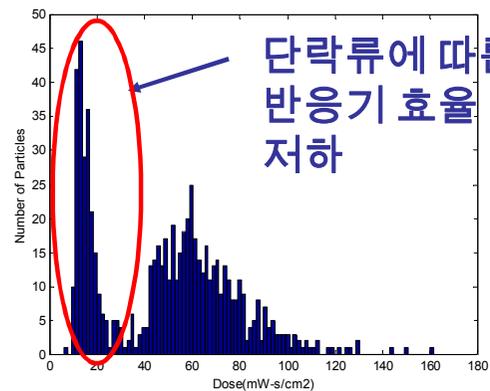
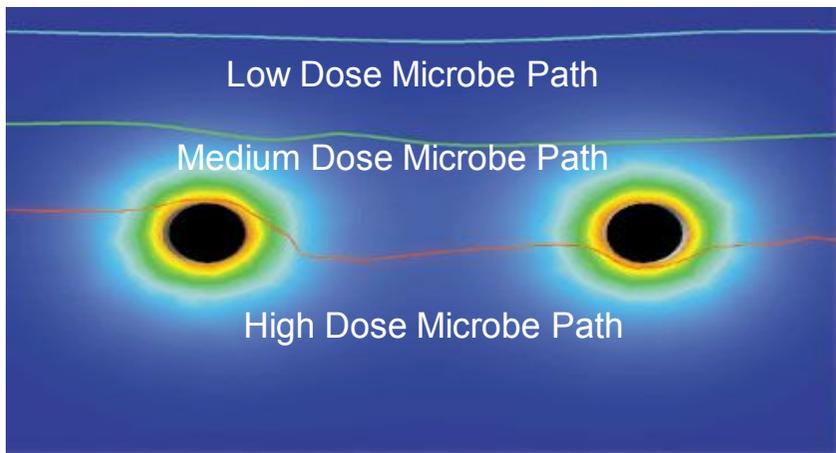
석영관 오염도 및 세척주기 결정



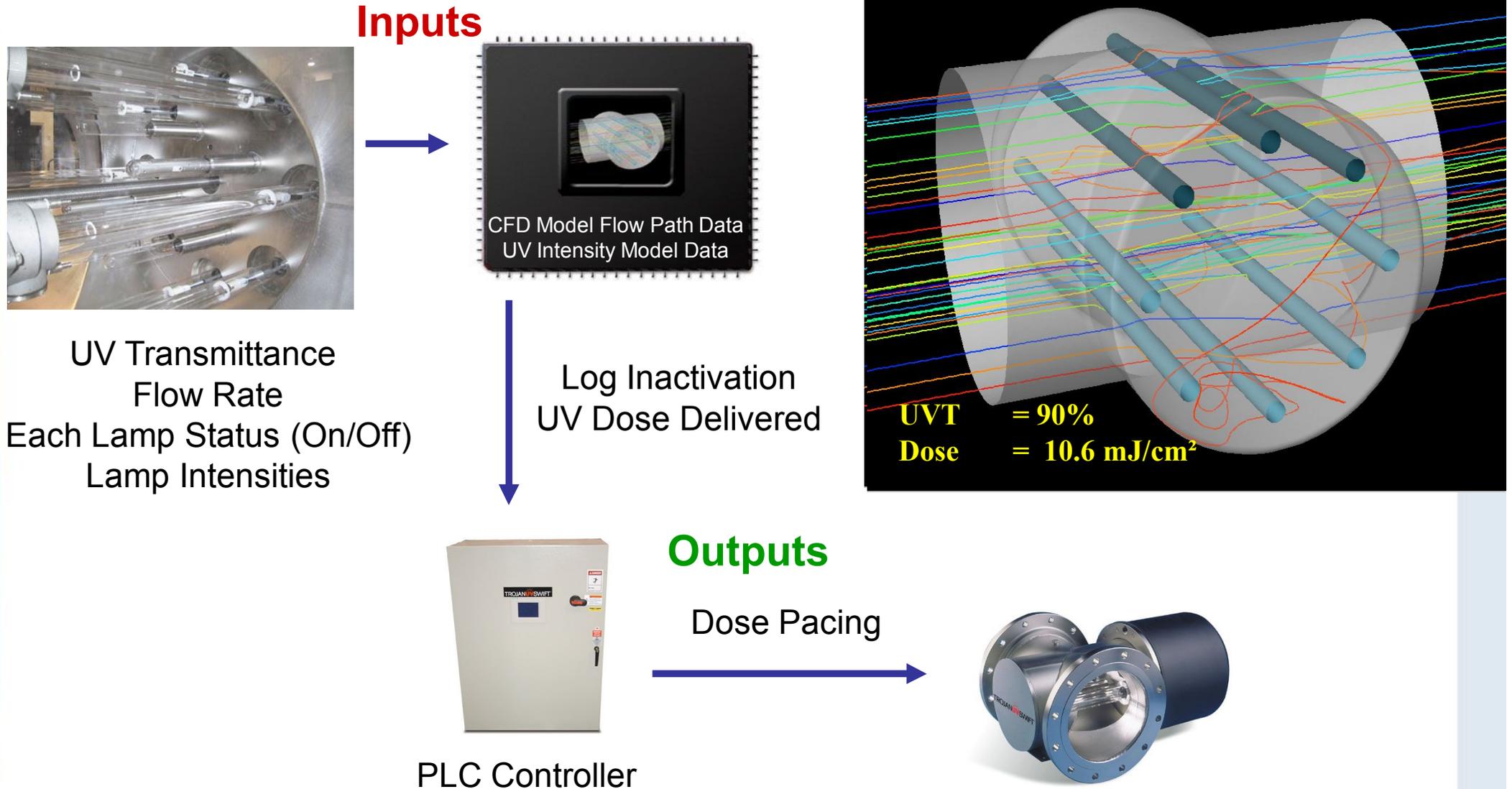
석영관 오염도에 따른 소독효율 저하



반응기 최적 설계



UV 소독반응기 최적 설계 및 자동제어 기법 개발



UV AOP반응기 기술 개발

반응기 설계

- 전력소비량 최소화를 위한 램프 배치 최적화(최적 조사량) 필요
- 국내 반응기 설계 기술 전무

운영

- 처리 물질별, 유입 유량, 수질을 고려한 최적 조사량 및 과산화 수소 농도 결정
- 최적 조사량을 고려한 반응기 램프 출력 및 점등 개수 결정

- 램프 재점등시 워밍업 시간 단축

Water
nature & people

감사합니다

2005
SPRING
한글날

KOVACO