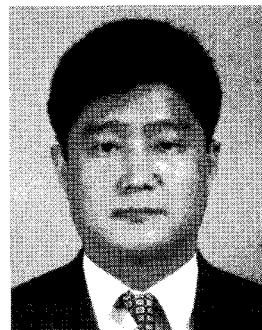


寄稿

高強度 골芯紙의 製造技術 開發

(Ⅲ)



중소기업청 충북지방사무소 기술지원과
농학박사 최정현

5. 폐수처리기술과 오존처리법

1. 대 력 힘

전호에 이어 폐수처리기술 중 특히 오존(ozone)처리법에 대하여 구체적으로 설명하겠다.

오존은 약 200여년전인 1785년 Van Marum에 의해 최초로 발견되었으며, 1886년에 De meritenus에 의해서 실균능력을 지니고 있음이 발견되었으나, 그 당시는 오존발생과 관련된 기계의 문제점을 극복하지 못해 공업적으로 그다지 이용되지 못하고 있었다.

그 이후 1906년 프랑스의 니스시의 정수장에서 최초로 실용화되어, 유럽의 지멘스사, 일본의 오존사, 미국 PCI사, 오랙크사가 오존을 수처리에 활용하였으며, 오늘날에는 서독, 영국, 카나다, 스위스, 노르웨이, 미국, 소련 등 전세계적으로 확산되어 현재 세계 30여개국에서 박테리아 및 바이러스살균, 폐놀제거, 탈취, 탈색, 표

백, BOD 및 COD 향상 등에 공업적으로 이용하고 있다. 환경에 대한 관심이 급격히 높아진 1970년대 이후에는 산업폐수에 의한 환경문제 해결방법의 하나로서 오존이 적용되기 시작하여 정수, 폐수처리, 살균, 표백 등에 널리 응용되고 있다. 이는 오존처리법의 발생방법이 전기적 장치에 의하여 이루어지므로 사용에 있어서 여타의 방법과는 달리 친환경적이며, 약품 등과는 달리 새로운 독성물질을 생성하는 등의 2차오염문제가 없고, 오존 자체가 일정시간이 지난 후에는 자가분해되어 없어지므로 환경처리문제가 없는 우수한 방법이다. 그럼에도 불구하고 그간 오존처리법이 많이 응용되지 못한 것은 장치가 비싸 초기투자문제, 즉 비용이 비싼 점이 지적되었고, 기계장치에 대한 신뢰성이나 내구성 등의 결함 때문에 사용에 제한을 받았으나, 최근 이러한 문제점들이 새로운 기술로 해소되고 있는 상황이다. 또한, 기존의 장치가 부지를 많이 차지하는데 따른 지가(地價)상승분이 오

존장치본체가격의 하락으로 서로 상쇄되고 있으며, 인건비 부담이 적다는 점과 제어계측기술의 발달로 자동운전기술이 개발되어서 경제성 면에서도 충분히 검토대상이 되고 있다.

세계적으로 오존설비시장을 주도하는 곳은 오존발생장치 및 응용기술의 선진국인 프랑스의 오조니아, 트롤리아, 미국의 PCI 등에서 세계시장의 80% 이상을 점유하고 있는 실정이다. 국내에서는 현재 상수도 정수장 같은 대형설비는 외국제품이 시장을 주도하고 있으며, 단위공장 등에 사용되는 설비는 국산제품으로 사용되기 시작하고 있다. 또 그 적용범위도 국내에서는 수처리분야에서 적용되기 시작하는 단계이지만, 외국에서는 종이의 원료인 펄프의 표백처리 등 고도처리기술에 응용되기 시작하여 1992년부터 유럽을 중심으로 표백펄프생산에도 적용되고 있다.

이는 그간 응용기술상의 단점인 대형발생기의 제작기술이 완성단계에 들어갔으며, 기술발달로 인한 설치비의

인하 등 경제적인 부담이 줄어든 것이 첫째 이유이다. 또한 자동제어기술의 발달로 인한 관리의 안정성, 인건비의 절감, 부지의 절감, 2차오염발생의 감소로 인한 환경부하에 대한 부담 절감 등 여러가지 장점이 부각되면서 환경에 대한 기업의 사회적 기여라는 시대적 요청이 상호 맞아떨어졌기 때문인 것으로 판단된다.

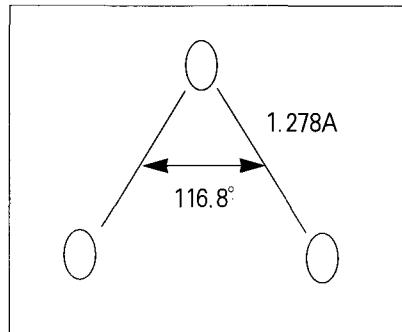
따라서 국내에서도 이제는 기술적으로 부족한 부분은 지속적으로 개선노력을 기울이면서 점차 수입제품대체 노력을 기울여야 할 시점에 와 있다고 판단된다. 통상산업부에서는 이 품목을 국산자본제 품목에 포함시켜 향후 기업에서 이 기술을 적용하여 폐수처리 등에 사용할 경우 환경자금이나 통상산업부자금을 이용할 수 있도록 조치하고 있다.

본고에서는 아직 국내에서 이 기술에 대한 이해가 부족하기 때문에 그간 연구해온 내용을 바탕으로 주로 원리적인 면에서 개요를 소개하겠다.

2. 오존의 발생방식과 원리

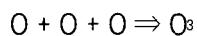
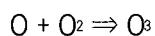
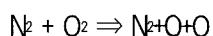
오존(O_3)은 <그림 4>과 같이 산소(O)원자가 3개 결합된 분자로서 분자량은 48, 융점은 251.5, 비중은 1.7이며 결합각도는 4개가 각각 116.8로서 원자간 결합거리는 1.278A이다.

<그림 4> 오존(O_3) 분자의 구조

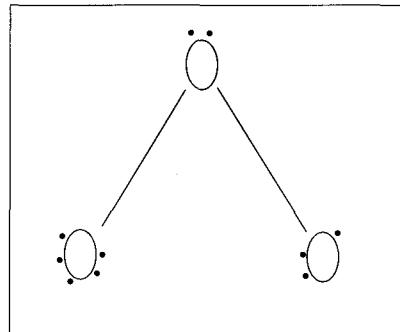


다. 오존이 물속에서 용해된 상태에서는 <그림 5>에서처럼 4개의 공명구조를 가지고 있고, 가스상으로는 <그림 6>에서와 같은 형태로 존재하고, 기체상태로는 옅은 노란색을 띤 담청색, 액체색은 흑청색, 고체는 암자색을 나타내는 특징을 가지고 있다. 또 특유의 냄새도 있다. 그렇다면, 오존은 구체적으로 어떻게 발생시키는가? 여기에는 여러가지 방법이 있다. 즉 공기 중의 산소나 순수 산소에 산소분자 결합에너지준위 이상의 전기적 활성화 에너지를 인가하면 산소분자가 분해되어 산소원자가 되며, 분해되지 않은 산소분자나 분해된 산소원자와 결합하여 다음과 같은 화학반응식에 의해 오존이 발생된다.

<그림 7> 오존의 발생원리

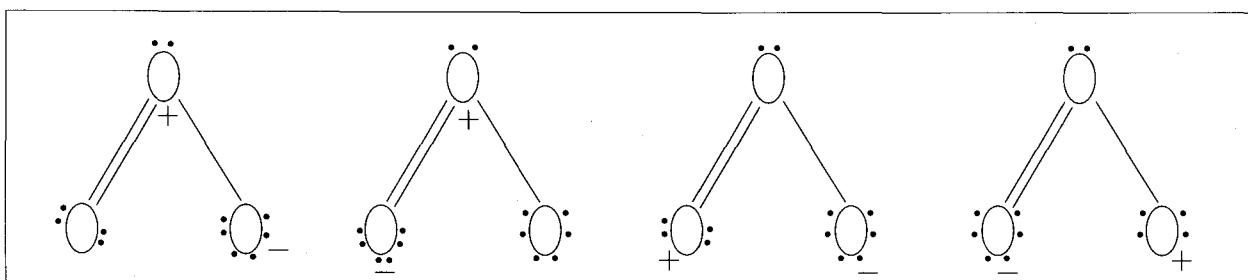


<그림 6> 오존(O_3) 가스의 구조

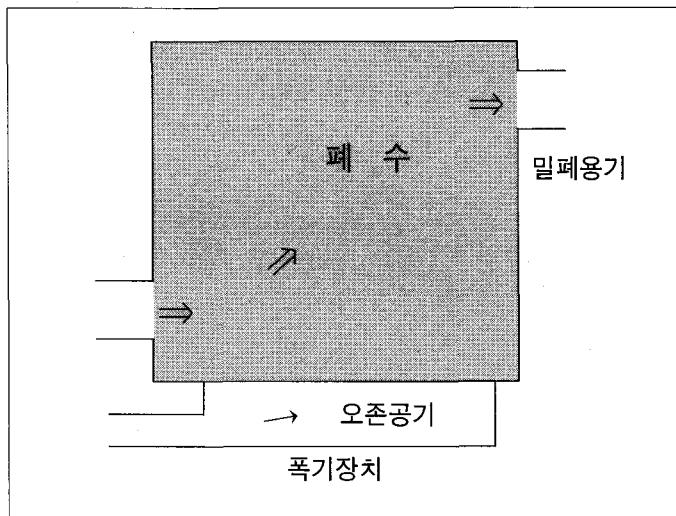


따라서 실험실에서도 이러한 원리를 이용하여 쉽게 오존을 발생시킬 수 있다. 즉 고압의 전기를 걸어주는 장치를 만들면서 전극 사이에 공기나 산소를 통과시키면 방전현상이 발생하면서 오존이 발생한다. 이렇게 발생시키는 오존량은 대략 시간당 10 mg 이하 정도이다. 이 정도의 양으로도 실험실적인 기본메커니즘의 연구에는 충분한 양이 된다. 현재 기술적으로 상업베이스 규모의 오존발생방식은 목욕탕의 경우, 용량에 따라 다르기는 하지만, 대략 시간당 5g 정도가 요구되고 있고, 양어장이나 정화조에 사용되는 규모가 10g 이상이어서 이를 효율적으로 처리하기 위하여 발생방식상 자외선식, 전기분해식, 고압무성방전식 등이 있다. 현재 대형 공업용으로는 고압 무성방전식이 가장 경제적이며 효율이 우수하다. 일반적으로 100g이하는 소형오존발생기에 속하

<그림 5> 오존(O_3)의 공명구조



〈그림 8〉 오존접촉방식모식도



고 5kg이하는 중형, 50kg이하는 대형, 50kg이상은 초대형설비에 속한다. 제지공장의 배출폐수처리용으로는 5kg이하, 재활용수처리목적으로는 20kg을 넘지 않는다.

그러나 현재 유럽에서 가동중인 무

염소계펄프표백(Total Chlorine Free Pulp Bleaching)용도로는 50kg을 상회하는 초대형설비가 가동 중이다.

오존을 접촉시키는 방식은 위 〈그림 8〉에 나타낸 것처럼 오존이 포함된

〈표 14〉 오존발생방식에 의한 분류 및 장단점

종류	원리 및 특성
자외선식	산소분자에 자외선을 조사(照射)하여 산소분자를 활성화시켜 오존을 생성하는 방식으로 구조가 간단하여 고장이 적고, 장치의 설치 및 운영비가 저렴하나 오존발생의 효율이 떨어지는 단점이 있다.
전기분해식	물을 전기분해할 때 양극에서 산소가 발생하는데, 이때 수중의 양극에 전해질을 첨가하는 대신에 고체전해질막을 사용하면 낮은 전압에서도 고농도의 오존이 발생된다. 그러나 에너지 소비량이 높고 시설자체가 대형화되는 문제점이 있다.
고압무성 방전식	고전압 전극과 접지전극사이에 유리나 세라믹재질의 절연체를 삽입하여 교류저압(6,000~18,000V)을 인가하면서 이 간극사이에 산소를 함유한 기체를 통과시켜 오존을 발생시키는 방법으로서 에너지소비가 적고 대용량으로 할 수 있기 때문에 널리 사용하고 있다. 고압무성방전식은 전극형태에 따라 Tube Type과 Plate Type이 있고, 냉각방식에 따라 공냉식과 수냉식으로 나누어지며, 오존발생기의 설치형태에 따라 수직형과 수평형으로 나누어지며, 오존발생기의 설치형태에 따라 수직형과 수평으로 나눌 수 있다.

기포를 폭기시키면서 대상물과 접촉시키는 방식이 대부분이다.

기술적으로 공기 중의 오존농도가 30%를 넘어서면 폭발위험성이 있어 이를 제어하는 것이 중요한 문제가 된다. 따라서 일반적으로 공기 중에 포함된 산소를 오존으로 전환시키는 방식이 대부분이며, 이를 발생방식에 따라 다음 〈표 14〉과 같이 분류한다.

제지공업에 있어서 폐수처리효과는 폐수 톤당 오존첨가량에 따라 다음 〈표 15〉에 나타낸 것과 같은 효과가 있다. 이 처리효과는 1시간을 기준으로 한 것이다. 폐수방류기준치가 상향조정되어 3차처리나 고도처리가 필요한 경우라면, 예를 들어 하루에 2,400톤의 폐수가 발생하고 있는 회사에서 COD를 40%만 줄이면 되는 경우라면 톤당 20g을 적용하여 다음 식과 같이 계산하여 폐수처리용량에 따라 필요한 오존량을 산출하는데

$$\begin{aligned} 2,400\text{톤}/24\text{시간} \times 20\text{g}/\text{톤} \\ = 2,000\text{g} \end{aligned}$$

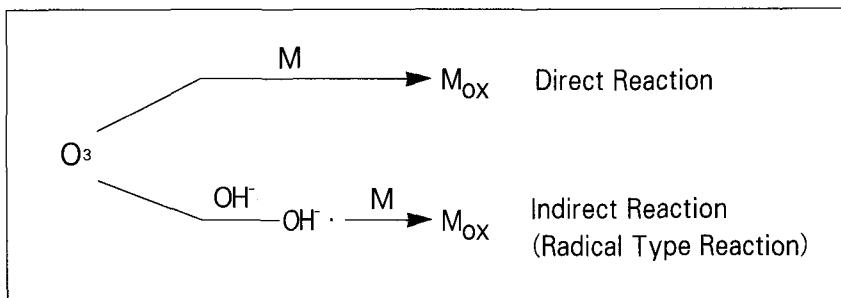
이라는 계산이 가능하다.

원리적으로 이러한 효과는 〈그림 6〉에 나타낸 바와 같이 오존의 산화력을 이용한 산화반응으로서 오존자신이 오염물질과 직접 반응하는 경우와 오존이 Hydroxyl ion(OH⁻)과 반응하여 Hydroxyl radical(OH[·])로 변환된 후, 그 Radical이 반응하는 간접 반응형태로 구분되며, 오존 자신이 직접 반응하여 산화되는 경우가 우수하다고 보는 측과 이와는 반대로 라디칼반응에 관심이 있는 쪽도 있다. 오존의 산화력은 〈표 3〉에 나타낸 바와 같이 표준 전극전위에 의해 결정된다.

〈표 15〉 오존첨가량과 폐수처리효과

	30g/m ²	20g/m ²
BOD	90~100% Cut	90~100Cut
COD	40~60	30~50
Color	70~90	60~80
Total Coliform	90~100	85~100
Fecal Coliforms	95~100	90~100
Streptococci	90~100	85~100

〈그림 9〉 오존의 산화반응모식도



〈표 16〉 산화제의 표준전극전위

산화제	환원반응	E°, V
Chlorine	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.36
Hydrochlorous acid	$HOCl + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1.49
Hypochlorite	$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	0.90
Chloramines, basic		
Monochloramine	$NH_2Cl + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + NH_3 + OH^-$	0.75
Dichloramine	$NHCl_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 2Cl^- + NH_3 + 2OH^-$	0.79
Chloramines, acidic		
Monochloramine	$NH_3Cl^- + H^+ + 2e^- \rightarrow Cl^- + NH_4^+$	1.40
Dichloramine	$NHCl_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow 2Cl^- + NH_4^+$	1.34
Ozone, acidic	$O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2.07
Ozone, basic	$O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$	1.24
Hydrogen peroxide		
Acidic	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1.78
Basic	$HO^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^-$	0.85
Chlorine dioxide	$ClO_2 + 2H_2O + 5e^- \rightarrow Cl^- + 4OH^-$	1.71
Permanganate		
Acidic	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1.68
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1.49
Basic	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	0.58
Oxygen		
Acidic	$O_2 + 4H^+ + 4e^- + 2H_2O$	1.23
Basic	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$	0.40

표에서 보는 바와 같이 오존은 그 산화력이 2.07로서 염소의 1.36 보다 높다. 그러나 염소를 순수한 상태에서 공업적으로 이용한다는 것은 대단히 어렵기 때문에 실용적으로는 염소보다 약 3배 이상의 강한 산화력을 가진 것으로 인정되며, 또한 염소가 발암가능성을 의심받고 있는 다이옥신(dioxine)을 생성한다는 점을 감안하면 오존의 산화제로서의 능력은 대단히 우수하다고 할 수 있다.

여기서 오존산화력은 아래와 같은 식으로 반응계수를 결정하여 오존의 반응속도, 반응시간, 산화시 필요한 오존량을 결정할 수 있으며, 그에 따라 반응조의 크기도 결정할 수 있다. 따라서 각 공장에서 발생하는 유기화합물의 특성을 분석하고, 각 유기화합물에 대한 2차 반응계수를 구한다면 보다 구체적이고 정확한 용량의 산출이 가능하다.

$$-dM/dt = kO_3$$

여기서, M : 오염물질

k : 2차 반응계수

O_3 : 오존농도

또한 오존의 살균력 평가에 있어서도 오존은 미생물의 세포벽(Cell wall) 등을 산화시켜 세포를 와해(瓦解)시키는 살균반응으로 박테리아, 바이러스 등을 없애는 강한 살균력을 지니고 있다. 이는 염소가 세포벽을 통과하여 단백질을 파괴하는 시스템으로서 오존처리에 비하여 속도가 상당히 빠른 것으로 알려져 있다. Chick's법칙에 의하면 미생물이 어떤 처리에 의해 시간에 따라 감소되는 양은 아래와 같은 식으로 표현된다.

〈표 17〉 중성상태(pH = 7) 및 상온 하에서 살균제의 치사상수

(unit : l/mg · min)

살균제	E. coli Bacteria	Polyvinyl I.	<i>Entamoeba histolytica</i> Cysts
O ₃	2300	920	3.1
HOCl	120	4.6	0.23
ClO ₂	16	2.4	—
OC ⁻	5	0.44	—
NHCl ₂	0.84	0.00092	—
H ₂ Cl	0.12	0.014	—

$$N_t = N_0 \cdot \exp(-kt)$$

여기서, N_t : t라는 시간이 경과한 후에 생존해 있는 미생물의 수

N_0 : 미생물의 초기숫자

k : 반응계수로서 미생물의 종류와 살균제에 따라 달라진다.

t : 살균제와 접촉시간

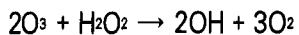
기타 오존의 장점으로는 응집반응 향상이 있다. 이는 오존이 직접적으로 부유물질을 제거하는데 관여하지 않으나, 부유물질 표면의 관능기 (Functional group)를 산화시켜 응집하기 용이한 형태로 변환시키는 것으로 실제로 오존을 통과한 폐수에 응집제를 투입시키면 응집능력이 향상되는 것을 관찰할 수 있다. 이외에도 일본에서 오존을 처리한 물을 생물학적처리법의 전단계로 이용한 결과 분해된 오존이 산소로 전환되면서 마치 산소법과 같은 효과를 얻을 수 있어서 생물학적 처리의 효과를 배가하였다는

3. 오존을 이용한 고급산화법

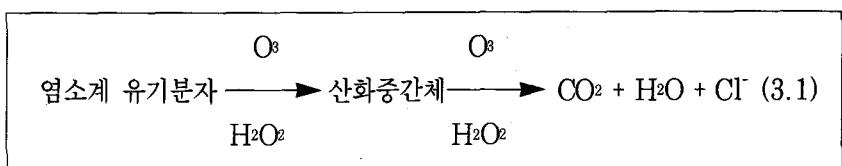
보고도 있다.

최근 폐수처리기술 중 AOP(Adva-

ation을 사용하는 등 활성도(Activity)를 높인 고급 산화법에는 H₂O₂와 UV를 조합시킨 O₃/H₂O₂, O₃/UV 시스템, H₂O₂/UV시스템, H₂O₂와 철 이온을 조합한 H₂O₂/Fe 시스템 등이 있으며 여기서는 O₃/H₂O₂(peroxone) 와 O₃/UV Radiation에 대해서 검토해 보고자 한다. 일반적으로 과산화수소는 쓴 맛이 나고 무색이며 반응성이 비교적 큰 액체이다. 오존과 과산화수소 같은 산화제에 의한 오염물의 화학적 산화 전환 공정은 아래와 같이 여러 단계를 걸쳐진행되며 전반적 산화 속도는 폐수처리에 널리 쓰이기에는 빠른 편은 아니다. 그러나 과산화수소를 오존에 인위적으로 첨가하여 오존을 더 빠른 속도로 분해시켜 OH 라디칼을 생성시키는 방법을 Peroxone AOP라 한다. 반응 메커니즘 면에서 과산화수소의 짹염기인 HO₂가 오존을 분해할 수 있는 Initiator로 작용함으로써 수산화기보다 훨씬 빠르게 오존을 분해하여 OH 라디칼을 생성함이 발견되었다. 초기 반응의 결과로 O₃과 HO₂가 생성되며 각 연쇄 반응을 거쳐 OH 라디칼을 생성한다. 전체 화학 반응식은 2몰의 오존과 1몰의 과산화수소가 반응하여 2몰의 OH 라디칼이 생성된다.



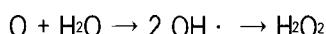
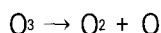
오존 또는 산소의 존재 아래 OH 라디칼이 오염물을 공격하게 되면 복잡한 산화반응이 연속적으로 이어져 완전분해(Mineralization)에 이르게 된



다. 알칸족은 포화분자를 지녀 상대적으로 분해가 어려운 반면, 약한 이중 공유결합의 염소계 알켄족은 OH 라디칼에 의해 쉽게 분해된다.

오존 처리 중 라디칼반응에 의한 간 접분해는 pH 9~12 정도에서 가능되어 오존분해에 의한 OH 라디칼 생성이 진행된다. 오존 대비 오염물 최소 몰비는 1:1이며, 완전분해를 위해서는 5:1 이상이 요구되어 비용부담을 초래한다. 저농도 유기물의 AOP 처리에 선호되고 있는 오존/과산화수소 조합형은 pH 7~8에서 유지되며 이 때 최적 오존대 과산화수소 몰비는 2:1이다.

이에 반하여 O₃/UV Radiation반응은 자외선인 UV를 오염물이 함유된 폐수에 방사시키면서 초미세 유기오염 물의 직접적인 광분해를 최고 30%까지 얻으면서 나머지 광에너지는 오존을 공격하여 OH radical을 생성시키는 원리를 응용한 것이다. 이렇게 생성된 OH 라디칼은 월등하게 빠른 속도로 유기물을 분해시키게 된다. 다음은 자외선에 의해 향상된 처리공정이다.



수용액 상태에서 오존의 광분해는 상당량의 과산화수소를 생성하게 된다. 따라서 오존의 광분해는 결국 OH 라디칼 형성을 위한 과산화수소 제조에 비싼 대가를 치루게 되며 UV 흡수율이 높은 폐수처리에만 효과적일 뿐 건강과 안전면에서도 많은 문제점을 내포하고 있다.

또한 이러한 방법들이 기술적으로 아직 실용화 내지 보편화단계에 도달하지는 못하였지만, 오존을 근간으로 하여 여러 가지 새로운 기술개발의 여지는 앞으로도 검토대상이다.

4. 맷 음 말

필자가 추구하는 몇회에 걸쳐 추구해온 본래의 주제는 고강도골심지의 제조기술의 개발이라는 과제이다. 여기에서 폐수처리기술의 하나인 오존처리법을 소개하였는데 그 근본적인 의도는 전호에 밝힌 바와 같이 국내 제지공장의 종이제조과정에서 가장 문제가 되는 것이 다름 아닌 공정관리문제이고, 그중에서도 수질관리가 외국과 비교해서 가장 뒤떨어져 있다고 생각했기 때문이다.

따라서 현재 우리 실정에서 가장 적합한 방법은 무엇일까 하는 문제를 검토하는 과정에서 여기에는 몇가지 전제가 있음을 알게 되었다. 그 전제란 우선 제지공장이 처한 여건이 상당히 어려워지고 있다는 점이다.

우선 제품면에서 외국과의 품질격차는 엄연히 존재하지만 이 격차를 줄이는 것이 간단치 않은 점이고, 둘째는 여러 가지 제약요건, 예컨대 수질기준의 강화추세라든가 공장부지의 공간 확보문제 등이 상당히 심각한 수준에 와 있다는 점 등이다. 또 인건비의 상승 등 여러 요인이 산적해 있다고 볼 수 있다.

우리는 이러한 문제에 대하여 그 기본에서부터 본질적으로 접근해야 한다는 것이 필자의 생각이다. 가령 수질관리가 문제가 된다면 공장 내로 유입되는 하천수나 지하수부터 제대로

관리하여 최소한 공업용수 수준은 유지되도록 운영해야 하는데 이에 대한 처리는 전혀 없이 이를 청수라 하여 사용하는 것은 문제가 있는 것이다.

두번째로 폐수처리가 총량제로 바뀌었다고 무작정 양을 줄이는 것도 바람직한 일은 아니다. 전호에서도 언급한 적이 있지만 물은 제지공정에 있어서 없어서는 안 될 중요한 원료 중의 하나이다. 우리는 종이의 원료로서 폴프의 품질은 철저하게 따지지만 정작 초지공정에서 95 % 이상을 차지하는 가장 중요한 원료 중의 하나인 물에 대하여는 중요시하지 않은 것도 사실이다. 여기에 소개한 내용은 이를 기술적으로 해결하기 위하여 필자 등이 지난 몇 년간 연구해온 내용을 간단하게 소개한 것지만 이외에도 여러 가지 방법들이 있으므로 이제는 골심지 제조에도 적극적으로 검토해야 할 것으로 생각된다. 수질과 종이강도 구현 기구와는 상당한 상관관계가 있음을 주지의 사실이다. 다음 회에서는 지력 증강제의 역할과 기능 등에 대하여 구체적으로 검토코자 한다.