



오원교  
한빛환경 (주)대표이사

# 자외선 · 오존을 이용한 광산화 장치

## 1. 광산화 처리 기술 개요

### 1-1. 광산화 처리방법

**최** 근 산업계에서는 자외선과 오존이 널리 이용되고 있다. 이는 본 방법이 처리시, 2차 공해 유발물질을 생성하지 않고, 높은 산화력을 보유하고 있어 유기성·무기성 오염물질의 분해 제거·탈취·살균 등에 효과적인 처리법으로 사용될 수 있기 때문이다. 이와 같이 자외선 자체의 에너지와 동시에 자외선에 의해 생성된 오존을 병용하는 처리 방법을 광산화 처리 방법이라 한다.

이 광산화 처리방법은 대기오염 처리(예로 배기의 탈취, 배연처리, 실내의 공기정화)에 있어 탈취·살균·탈황·탈질이 가능하다. 또한 수처리(예로 상수의 정화, 하수·산업폐수의 고도처리)에 있어, 고분자 유기물의 저분자화·탈색·탈취·살균·불순물의 불활성화·제철·제망간·탈질이 가능하다. 더욱이 초 청정화 기술로 액정 Glass, 전자 부품 표면의 미세 오염물질 및 미생물의 제거, 플라스틱 표면의 오염물질 및 미생물 제거, 품질 개량에 있어서도 UV/O<sub>3</sub> 건조용 세정 장치로써 실용화 되고 있으며, 사진 1과 2는 실용화된 장치들이다.

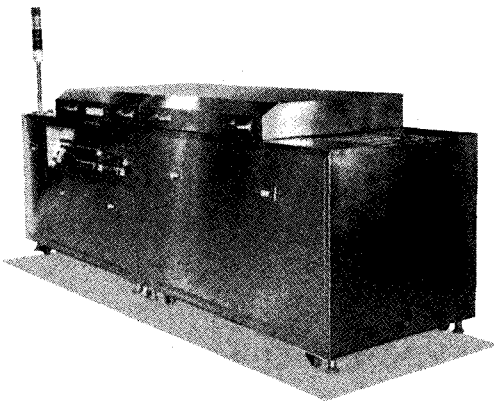


사진1. 액정 glass 세정 장치

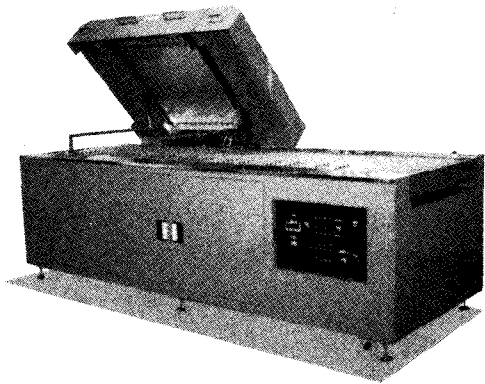


사진2. 플라스틱 개질 장치

## 1-2. 광산화법의 기술 개발 동향

자외선을 이용한 광산화 처리방법이 가장 먼저 응용된 분야는 살균분야이다. 이미 1940년대에 미국의 GE社 등에서 실용 장치를 개발했다. 살균 이외의 응용 분야에서도 기초 연구에 있어서는 많은 진전이 이루어졌으나, 실용화에 있어서는 큰 진전이 이루어지지 못하고 있다.

日本에는 1970년대에 들어와 일본의 “도레이”社가 산화제로서 염소를 이용하고 자외선을 병용한 기술의 실용화에 성공했다.

또 교토대학·미쓰비시 전기(주)가 질소화합물을 오존과 자외선을 병용해서 분해하는 산화 환원법을 발표했다. 그후 공업 시험장에서 시안이나 페놀 폐수에 오존과 자외선을 병용하는 광산화법의 실용화 기술을 확립했다. 또한 PCB 분해에 광산화가 효과적이라는 연구 결과를 발표하고 실용화가 가능하다는 보고를 하였다. 미국 환경보전국(EPA)은 트리클로로에치렌 등의 유기 염소계 유해 화학물질에 의해 오염된 지하수 정화에 산화제로 오존과 과산화수소를 이용하고, 자외선을 병용한 광산화 방법에 의하여 효과적으로 제거될 수 있음을 발표하였다.

Glaze도 수도물에 포함되어 있는 트리클로로에탄의 제거에 오존과 자외선을 혼합한 광산화 기술이 효과적인 방법이라고 발표했다.

日本에서도 같은 연구가 대학이나 기업의 연구실에서 행되고 있다. 1986년 세계 최초로 “Ozon+Ultraviolet Water Treatment”라는 이름으로, 오존을 산화제로 하는 광산화법의 국제 학회가 암스텔담에서 개최되었으며, 3년 후 베르린에서도 개최되었다. 이들 학회에서 다수의 광산화에 관한 기초적인 발표가 있었으며, 이들 양학회를 계기로 산화제로써 오존을 이용하고 자외선을 병용한 광산화 기술에 대한 인식이 높아졌다.

최근에는 반도체 소자 등의 세정에 사용되고 방류되는 초순수 폐수를 과산화 수소와 자외선을 병용한 광산화법(TOC 분해장치)으로 정화하여 재이용하는 방법이 진행

되고 있다.

## 1-3. 자외선

자외선은 예로부터 살균 효과를 지니고 있는 것으로 알려져 있으며 가시광선과 X-선 사이 파장대의 광선으로서, 태양 광선 가운데 약 5% 정도 포함되어 있다. 자외선의 파장 영역과 구분은 국제조명 위원회(CIE) 및 국제 전기 표준회의(IEC)에 규정 되어 있다.

이에 의하면 자외선 파장의 범위는 100~400nm로, 短波長측에서 자외선의 대표적 작용을 보면 그림 1에서와 같이 UV-C(100~280nm), UV-B(280~315nm), UV-

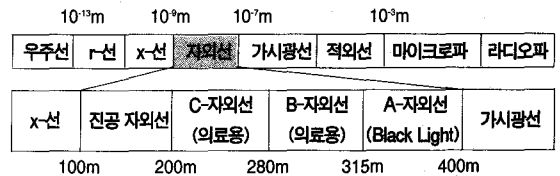


그림 1. 자외선 spectrum

A(315~400nm)로 구분된다. 수은 램프로부터 방사되는 대표적인 자외선의 파장은 365nm, 252.7nm, 184.9nm로 각각의 파장 에너지는 3.4eV(327.7mol/KJ), 4.9eV(471.5 mol/KJ), 6.7eV(647mol/KJ)의 값을 지닌다.

자외선 자체는 매우 높은 에너지를 보유하고 있지만, 에너지 효율적인 면에 있어서 극히 낮기 때문에, 인공 광원에서 얻어지는 자외선 광만으로는 효과적인 오염물질 제거를 수행할 수는 없다.

따라서 자외선만으로 오염물질을 분해 제거하는 것은 이론상으로는 가능하지만 아직 실용화면에 있어서는 해결되어야 할 문제가 남아 있다.

광의 에너지는 공식 (1)로 표기되며 광 에너지는 파장이 짧을 수록 높다는 사실을 알 수 있다.

공식 (1)

$E=hc/\lambda$

여기서  $h$  : Frank 점수( $3.9883 \times 10^{-18} \text{KJ} \cdot \text{S/mol}$ )  
 $c$  : 광속( $2.9979 \times 10^8 \text{m/s}$ )  
 $\lambda$  : 파장(mm)

1-4. 오존(O<sub>3</sub>)

오존은  $\frac{3}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3$ 의 반응식에 따라 산소로부터 생성되는 산소의 불안정한 同素體로서 분자식은 O<sub>3</sub>이며, 상온에서 무색의 기체로서 자극적인 냄새를 유발하며, 농도가 증가함에 따라 독성을 나타내기도 한다.

오존은 불소(F<sup>2+</sup>)와 OH<sup>-</sup> 다음으로 강력한 산화제로서 백금과 금을 제외한 모든 금속과 미생물 및 유기물질을 산화시킬 수 있다.

최근에는 오존발생 및 용해기술의 진보로 인하여 용수·하수 등의 살균은 물론 폐수처리에서 고도처리에까지 이용되고 있으며, 발생방식에 따라 다양도로 사용되고 있다.

2. 자외선 Lamp에 의한 오존 발생 특징과 원리

2-1. 특징

일반 공업용으로 사용되는 오존 발생기는 다음의 3가지 방식이 있다.

- ① 자외선 Lamp 방식(紫外線 Lamp 方式)
- ② 무성 방전방식(無聲 放電方式)
- ③ 전기 분해방식(電氣 分解方式)

가장 많이 쓰이는 방법으로는 ②의 무성 방전방식이며, 특히 대용량은 100% 이 방식을 채택하고 있으나, 최근에는 전기 분해 방식도 많이 이용되고 있는 추세이다.

자외선 램프 방식에 의한 오존 발생기는 기타 발생 방법에 비하여 다음의 장점을 지니고 있다.

- ① 구조가 간단하고 소용량의 발생기에 적당하다.
- ② 원료 GAS의 전처리(제진·제습등)이 다른 방식에 비해 엄격하지 않아도 좋다.
- ③ 발생 오존 가스 중에, 독성이 강한 NOx를 포함하지 않는다.

1-2-2. 원리

오존 생성을 위해서는 우선 공기중의 산소를 분해해야 한다. 투입되는 에너지 강도가 산소분자의 결합 에너지 보다 강하면 어떤 에너지원이라도 오존 발생에 적용할 수 있다.

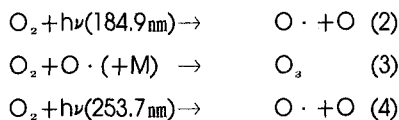
그러므로 산소 분자 결합에너지 보다 큰 에너지의 광 에너지를 산소에 조사하여도 오존 발생이 가능하다.

많은 종류의 램프 중에 저압수은 램프가 오존 생성에 적합한 단파장의 자외선을 높은 효율로 방사하기 때문에, 발생기는 주로 저압 수은 램프가 사용되고 있다.

이 수은 램프를 구성하는 램프관의 재질은 다음의 종류가 있으며, 오존 발생에는 용융 석영 Glass와 합성 석영 Glass를 쓴다.

- ① 용융 석영 Glass
- ② 합성 석영 Glass
- ③ PYCOL
- ④ 자외선 투과 Glass

자외선에 의한 오존 생성은 (2) (3) (4)의 반응식으로 나타낼 수 있다.



여기서,  $h$  : 램프정수  $\nu$  : 주파수  $E$ 의 역수  
 $+M$  : 금속등의 기타분자

자외선에 의하여 오존을 생성하기 위해서는 반응식 (2), (3)에서와 같이 우선 산소 분자에 광에너지를 조사하여, 산소 분자를 분해하여 산소 분자를 활성화 상태로 바꿀 필요가 있다.

산소분자의 결합에너지는 표 1에 표시한 것처럼 490 mol/KJ이므로, 이를 분해 하기 위해서는 그 이상의 에너지를 보유한 광을 조사해야 하며, 오존의 광과장 흡수 특성을 보면 그림 2에서와 같이 파장이 253.7nm일 때 흡수비가 가장 좋은 것으로 나타났다.

표 1. 분자 결합 · 해리 에너지(단위 : mol/KJ)

결합	결합 · 해리 에너지	결합	결합 · 해리 에너지
C-C	347.6	N-N	217.6
C=C	607	N=N	251
C≡C	835.1	N-H(NH)	355.6
C-Cl	338.9	N-H(NH <sub>2</sub> )	427.6
C-H	413.6	N-O	200.8
C-N	291.6	N=O	677.8
C=N	615	N-Cl	199.6
C≡N	889.5	O=O	490

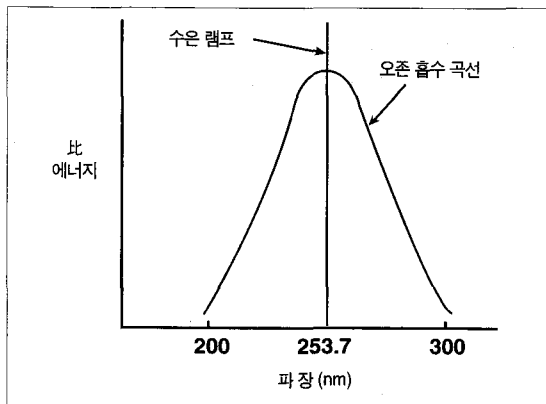
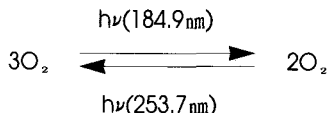


그림 2. 오존의 광과장 흡수 특성

인공적인 자외선에 의해 발생하는 오존 농도는 다음에 표시된 평형 상태에 의해 상한치가 결정된다.



발생되는 오존 농도는 원료가 되는 공기 또는 산소의 건조 상태, 석영 재질(184.9nm 파장 영역 투과 강도), 발생기의 크기, 풍량 등에 따라 다르다. 그림 3에 수중 옥타몰의 광산화 분해장치에 사용되는 오존 발생기(UZON 관)의 발생 농도 결과를, 그림 4에 보통 석영 램프에 의한 실내 오존 농도와 도달 시간의 관계를 나타냈다.

또한 오존발생량을 계산할 경우에는 다음의 식 (5)을 이용하여 산출할 수 있다.

$$\text{오존발생량(mg/hr)} = \text{오존농도(mg/l)} \times \text{풍량(l/min)} \times 60(\text{min}) \quad (5)$$

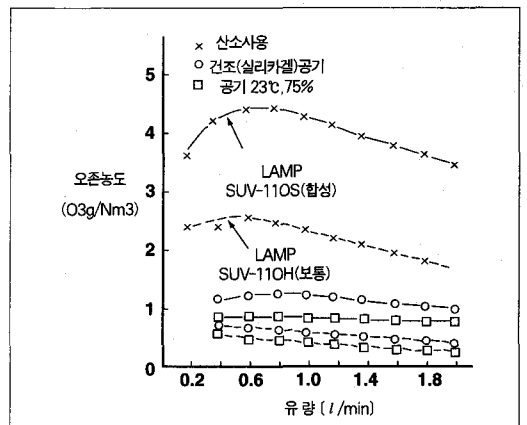


그림 3. 합성, 보통석영램프에 의한 비교

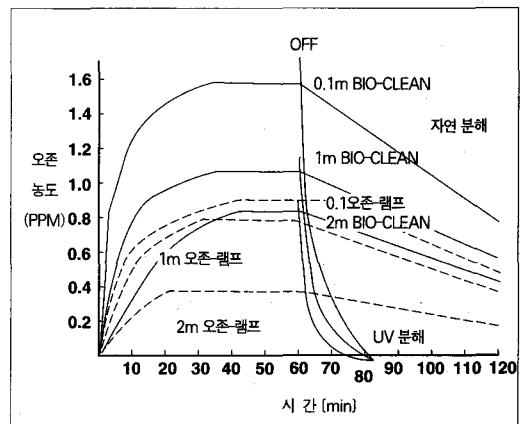


그림 4. 보통석영램프에 의한 실내 오존농도와 도달시간

### 3. 광산화법의 원리

#### 3-1. 원리

오존(산화제)에 자외선을 병용해서 처리하면 상호 상승 효과로 인하여 오탁 물질의 분해 효율이 비약적으로 향상된다. 자외선은 극히 높은 에너지로 인하여 오탁 물질을 직접 분해할 뿐만 아니라 물 분자와 산화제를 분해하여 높은 산화-환원 전위를 가진 각종 Radical을 생성한다.

광산화법으로 효과가 높은 SPECTRUM의 범위는 UV-C의 자외선이다. 화합물들은 표 1과 같이 고유의 결합·해리 에너지를 보유하고 있으며, 분자의 결합·해리 에너지 보다 큰 에너지를 인가하게 되면 분자 결합이 해리상태가 된다. 따라서 산화제의 경우에도 앞서 언급된 이유로 인하여 해리하여 각종의 Radical이 생성된다. 더욱이 광에 의한 반응은 극히 짧은 순간에 이루어지는 반응이다.

표 1에 의하면 대체로 184.9nm 파장에서는 많은 물질의 해리 가능하나 365nm에서는 소수의 물질만이 해리됨을 알 수 있다. 광 조사에 의한 Radical의 생성은 아래의 반응식으로 나타나는 다양한 반응을 통하여 이루어진다.

· 물 분자로 부터의 광분해에 의한 HYDROXYL의 생성  

$$H_2O + h\nu \rightarrow \cdot HO + H \quad (6)$$

· 수중 또는 고습도 중에서의 오존의 광분해  

$$O_3 + h\nu \rightarrow \cdot O + O_2 \quad (7)$$

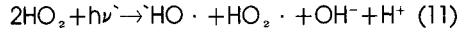
· HYDROXYL과 반응한다. 그리고 다음에 그것을 분해함과 동시에 일부 결합해서 과산화수소를 생성한다.  

$$HO \cdot + O_3 \rightarrow HO_2 \cdot + O_2 \quad (8)$$

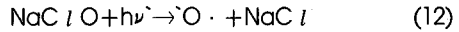
$$HO_2 \cdot + O_3 \rightarrow HO + 2O_2 \quad (9)$$

$$HO + HO \cdot \rightarrow H_2O_2 \quad (10)$$

· 과산화수소의 광분해



· 수중에서의 차아염소산 나트륨의 광분해



오존의 경우도 같은 반응 형태를 거쳐 OH 라디칼을 생성하며, 산화제 및 물은 자외선이 조사되면 여러가지 반응 경로를 통하여 Radical을 생성한다. 더구나 생성된 Radical은 높은 산화력을 지니고 있기 때문에 오존(산화제) 단독시와 비교해서 반응속도가 크게 증가하게 된다.

예를 들면 오존의 경우 단독 사용하는 경우보다 자외선을 병용함으로써 10~10<sup>4</sup>배의 반응속도의 증가를 관찰할 수 있다.

여러가지 산화제 및 물의 광분해 결과 생성하는 OH 라디칼은 불소 다음으로 높은 산화 환원전위를 가지고 있다.

이상의 이유로 여러가지 복합 작용으로 인하여, 광산화법은 오탁 물질의 분해·탈색·탈취·살균·불순물의 불활성화 탈질 등에 효과적으로 이용할 수 있다.

### 4. 광산화 장치의 응용

#### 4-1. 오존, 오존·자외선 병용의 살균효과

살균은 병원균의 세포막을 파괴하여 신진대사를 정지시켜 간접적으로 살균하는 방법과 세포막 내부 성분의 직접적인 파괴를 통한 직접적인 살균 방법의 2가지 방법이 있으며 병원균 자체의 회복이 발생할 수 있는 간접적인 살균 방식보다 회복 가능성이 거의 없는 직접적인 방법 사용에 더욱 적극적인 상황이다.

오존, 오존·자외선 병용의 살균 방법은 강력한 산화력을 지닌 오존과 단파장 영역에서의 강력한 에너지로

인하여 효과적인 직접 살균 방법이 가능한 두 가지 방법을 병용함으로써 그 효과를 배가 시킬 수 있는 특성을 지니고 있다.

오존가스의 공기 살균효과는 설치조건에 의해 현저히 다르기 때문에 정량화가 곤란하므로 수중 살균효과에 비하여 연구 결과 및 실용 보고 예가 많지는 않지만, 오존, 자외선 병용에 의한 공기 살균법은 실용적인 점에 있어 많은 장점을 지니고 있으므로 실제 현장에서 많이 사용되고 있다.

공기 살균용 장치 예로 실내의 천장, 벽에 설치하는 「UV 바이오크린」 장치를 일본 SEN LIGHT사에서 판매하고 있다. 이 장치의 출구는 오존 농도가 수십 ppm이며 실내의 오존 농도를 수 ppm이 되도록 공간에 설치한다.

UV 바이오크린의 구조는 그림 5에 나타내었다. 이 효과는 작업원이 없는 야간에는 오존 램프에서 조사되는 184.9nm 파장에 의하여 오존을 생성하고 동시에 조사되는 253.7nm 파장으로 그 일부를 활성 산소 등으로 분해한다. 이 활성산소는 반응성이 강하여 빠르게 각종 물질과 반응한다.

이런 이유로 야간에는 오존·활성산소·자외선의 상승 효과로 작업장의 구석구석까지 살균, 탈취해서 청정한 상태로 만들 수 있다. 주간에 사람이 작업하는 환경에서는 작업개시 1~2시간 전 타이머로 OZONLESS LAMP로 전환하여 253.7nm선으로 잔존하는 오존을 분해하고, 오존이 인체에 영향이 없도록 253.7nm로 실내 공기를 순환시키면서 부유균을 살균한다. 이 효과는 실내 온도가 70%상이면 더욱 향상된다.

#### 4-2. 수중 오탁물 처리장치

##### 4-2-1. 수세식 탈취장치

종래의 수세식 탈취장치(SCRUBBER 방식)는 상부에서 물·물+산화제를 살포하여 하부로부터 악취 가스를

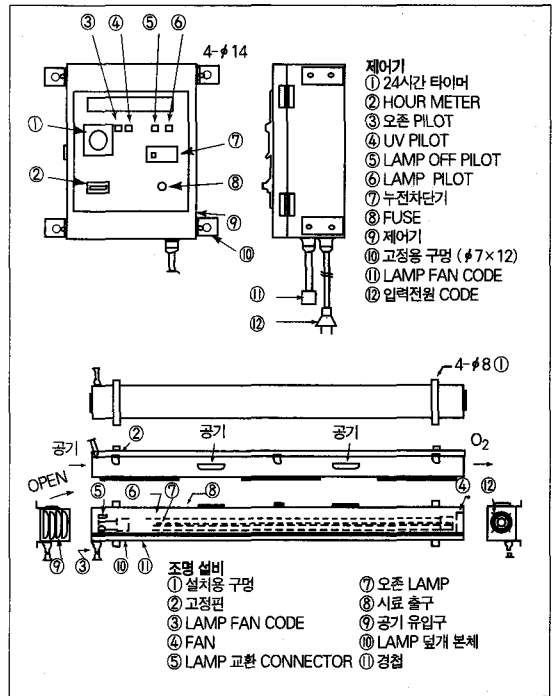


그림5. UV - BIO - CLEAN 구조

인입시켜 액체층에 악취성분을 흡수시켜 탈취하는 방식으로 구성되어 있다.

그러나 액체가 흡수 한도를 초과하는 경우, 악취 성분이 흡수되어 있는 액체의 교환 및 폐기의 필요성이 발생한다. 이때 배수규제 지역에서는 이 배수에 대한 처리가 필요하게 된다.

광산화법을 이 장치에 조합시키면 흡수된 악취 성분을 분해하기 위한 산화제만 보충하면 된다. 이 장치의 탈취 효과 측정 결과를 표 9에, 계통도를 그림 6에 표시했다.

수세식 탈취 장치에 쓰이는 광산화 수처리 장치로서 판매되고 있는 장치로는 일본 SEN LIGHT사의 UZON, SUPER UZON가 있다. 이 장치는 저압수용 램프를 내장한 자외선 유수살균·광산화 장치인 UZON을 기초로, 상술한 각종 산화제에 증감 작용을 주어, 활성산소·OH 라디칼을 생성함과 동시에 오탁 성분의 저분자

표 2. 수세식 탈취장치의 측정결과

측정항목	개량전	목표치	개량후	제거율(%)
암모니아(ppm)	5.6	0.6 이하	0.33	94.1
황화수소(ppm)	1.15	0.0007 이하	0.0026	99.8
METHYL MERCAPTAN(ppm)	0.53	0.006 이하	0.0014	99.7
황화METHYL(ppm)	0.03	0.002 이하	0.0019	93.7

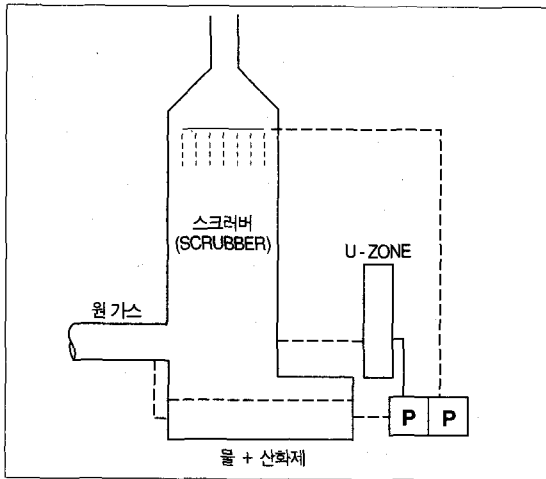


그림 6. 수세식 탈취 장치 계통도

화 및 황산화를 도모하여 각 성분을 고효율로 반응시켜 오탁·악취 성분을 분해 제거하는 장치이다.

그림 7에 장치의 기본구조를 표시했다. 이 장치는 그림 7과 같이 저압수인 램프를 중심으로 공기가 흐르는 석영제 Glass의 UZON관과 처리대상의 물이 흐르는 스테인레스 반응 용기의 이중 구조로 UZON관을 흐르는 공기중의 산소(O<sub>2</sub>)를 자외선 184.9nm의 파장으로 오존(O<sub>3</sub>)을 생성시켜 반응 용기의 하부로 산기시켜 수중에 용해된다.

동시에 253.7nm의 광원을 조사함으로써 상술한 바와 같이 효율적으로 분해하여 유기물 제거, 탈색, 탈취, 살균을 시키는 고효율의 장치이다.

#### 4-2-2. 중수처리 장치

한번 사용된 물을 인체에 피해를 발생하지 않는 용도

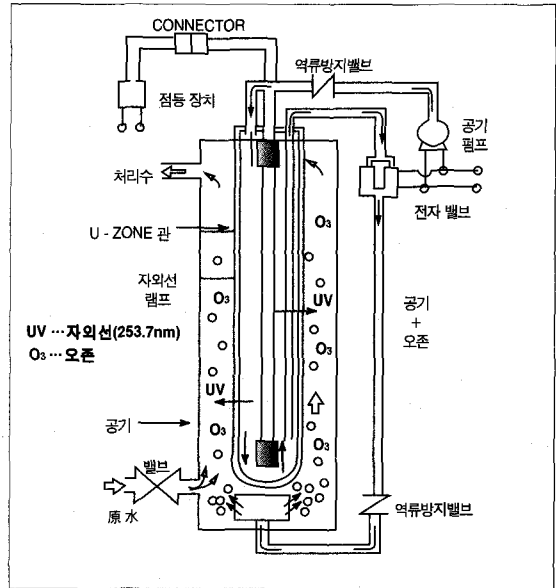


그림 7. U-ZONE 기본구조

(수세식 변소 세정용, 냉각수, 세차용수 등)로 한번 혹은 반복적으로 사용하는 물을 중수라 한다. 중수는 한번 사용된 물을 미생물의 신진대사를 이용한 생물학적 방법, 응집 침전과 여과를 이용하는 물리 화학적 방법 그리고 막처리 방식을 이용하여 각 용도에 적합한 수질로 변환시킨다.

이용되는 모든 처리 방법에 있어, 최종적인 재이용 용도에 적합한 수질 목표에 대응하기 위하여 소독제, 응집제, pH 조정제, 착색제 등의 다양한 약품이 주입된다. 주입된 약품은 재이용시 인체의 건강상 문제점과 배관 재질의 악영향을 미칠 수 있으며, 최종적으로 재이용된 오수가 하수 처리장으로 배출시, 사용된 다양한 약품 가운데 잔류 약품으로 인하여 미생물에 악영향을 미쳐 처리 공정에 장애가 발생된다.

그림 8의 계통도에 나타난 것과 같이 광산화법을 중수 처리 SYSTEM에 조합하면, 오수 및 최종 배출수의 COD, BOD 제거, 탈색·탈취·살균이 가능하며, 상술한 각종 약품을 분해하여 인체의 건강상 문제점 방지 및 미생물에 대한 악영향을 제거하여 하수 처리 공정의 가동 효율 저하를 방지할 수 있다. 광산화법이 조합된 처리 장치의 처리 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3. 중수 처리장치의 수질 결과

검사항목	처리전	처리후
SS (mg/l)	2	2
색 (度)	28	10
BOD (mg/l)	4	3
COD (mg/l)	16	7
취기	흡냄새	무취
일발 세균 (개/ml)	$3 \times 10^4$	3
대장균 (개/ml)	$4 \times 10^4$	1
암모니아성질소 (mg/l)	17	6
유기성 질소 (mg/l)	0.09	0.05
총 질소 (mg/l)	43	12
총인 (mg/l)	4	2

따라서 2차 오염 물질의 발생 가능성이 적고, 인체 건강상 문제 및 하수 처리 공정의 가동효율 저하 방지 측면에서 오존·자외선에 의한 광산화법이 중수 처리 적용시, 기존 처리 방법의 제거 효과 향상 및 보다 안전한 처리 방법이 될 것으로 생각된다.

#### 4-3. 실내 공기 정화

오존의 강력한 산화력과 자외선의 에너지를 병용하여 공기중에 존재하는 악취 발생 물질 산화 및 병원균 살균이 효과적으로 이루어 질 수 있기 때문에 실내 악취 발생 가스 정화 및 병원균의 살균에 있어서도 오존/자외선에 의한 광산화 장치의 적용이 점차 확대되고 있다.

특히, 병원균을 대상으로 할 때 필요한 오존 농도는 산화 분해등을 목적으로 할 때와 비교해서 적은 비용으로 큰 효과를 얻을 수 있기 때문에 자외선 램프 방식의 오존발생 장치는 식품공업에 있어 그 적용 사례가 매년 증가하고 있다.

문의 : (02)579-5424

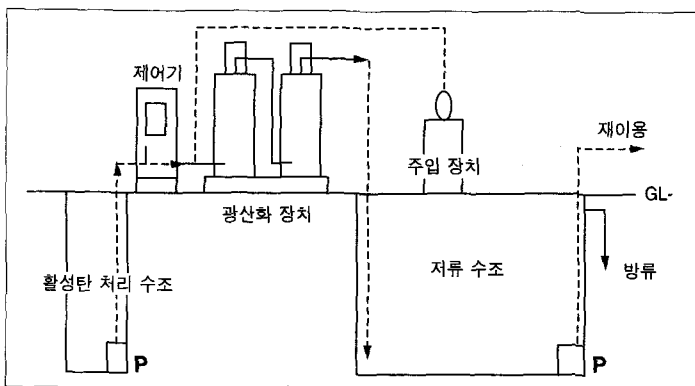


그림 8. 중수 처리 장치 계통도