

오존 利用의 變遷과 尙來전망

오존(Ozone) 이용의 역사는 19세기의 음료수 살균으로 거슬러 올라간다. 그후 선택적 화학반응을 이용한 화학합성, 1970년대의 공해대책시대의 배수(排水) 탈색(脫色)·탈취(脫臭), 수질 유지로 진전되어 왔다.

최근에는 특히 여러 가지 제품의 제조프로세스 등에서 환경부하가 적고 생산성이 좋은 프로세스가 요청되고 있어, 그러한 관점에서도 분해 후 무해한 산소로 되돌아가는 산화제인 오존의 활용이 기대를 모으고 있다.

기술면에서는 오존 단독처리에 더하여 과산화수소나 자외선과의 병용에 의한 촉진산화처리, 생물처리와의 병용처리 등 반응속도의 향상, 비처리물질의 확대를 겨냥한 새로운 반응기술, 대용량·고농도 오존나이저(Ozonizer), 클린 오존나이저 등, 적용분야의 확대를 가능케 하는 오존발생기술, 하드웨어 기술의 진보가 현저하다.

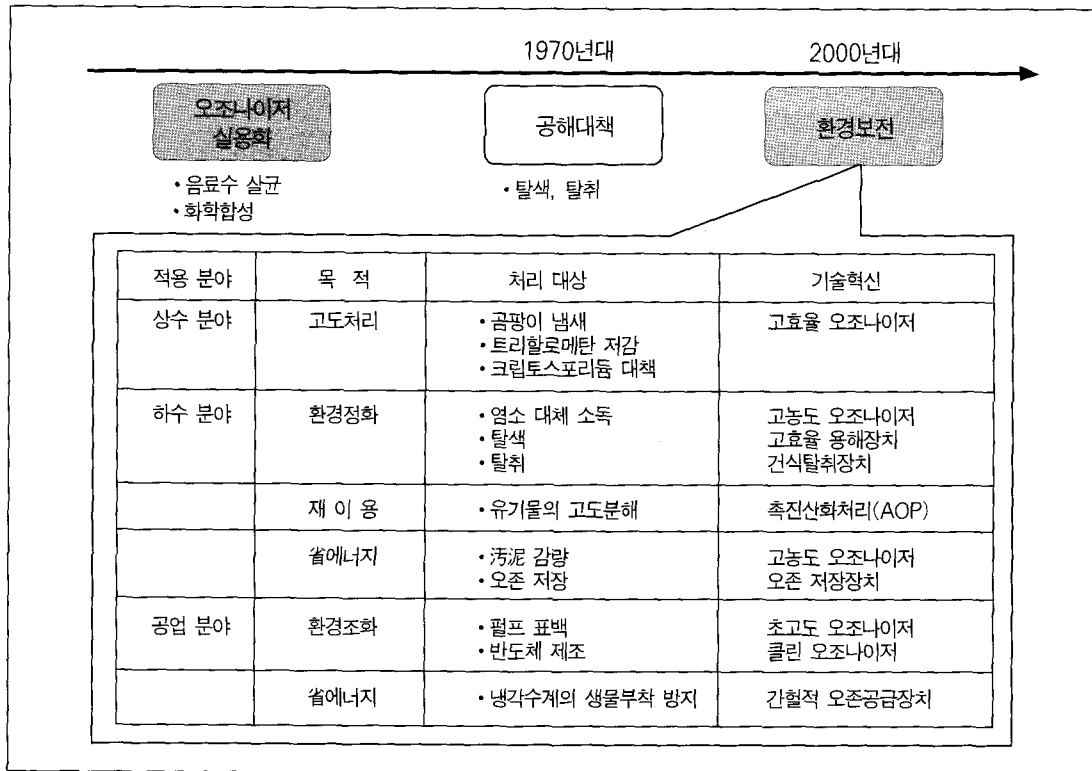
최근에는 이 최신기술과 다른 기술과의 복합에 의한 새로운 제안도 많이 나오고 있으며, 수처리를 중심으로 신(新) 프로세스에 더하여, 예를 들면 펄프 표백(漂白) 프로세스와 반도체 제조프로세스 등에의 적용이 급속하게 확대되는 경향이 있어, 바야흐로 새로운 시즈기술이 새로운 분야를 개척하게 됨으로써 고객의 요구가 다시 신기술을 일으키는 쪽으로 돌아가고 있다고 할 수 있다.

1. 머리말

오존 이용의 역사는 비교적 오래되어 19세기 말까지 거슬러 올라갈 수 있는데, 그 노정은 결코 평탄한 길은 아니었다. 그러나 최근에 들어서, 오존의 기능이 정수(淨水)고도처리 등의 전통적인 분야에서도 다시 재검토되면서 신기술개발에 따른 이용분야가 확대되어, 반도체 제조프로세스에의 이용을 포함하여 다양한 분야로 급속히 침투하기 시작하였다. 그 주요 이유로는

- ① 특이한 화학적 성질을 가진 강력한 산화제이다
- ② 산소분자로 분해되어 잔류하지 않는다
- ③ 천연으로도 존재하며 반응생성물이 비교적 안전하다
- ④ 다양한 기능을 갖고 있다

등의 특징이, 새로운 가치관으로 다시 보여지게 되는데 있다고 생각된다. 본고에서는 오존 이용의 주류인 수처리분야에 초점을 맞추어 오존 이용의 흐름에 대하여 개관하고 전망해 보고자 한다.



〈오존 이용의 변천〉

오존은 용이하게 분해되어 산소로 되돌아가기 때문에 환경친화적인 산화제이다. 요즘 들어 환경문제가 골로즈업되어 가고 있으므로 앞으로는 오존이 상하수처리는 물론 펄프 표백이나 반도체 제조 등의 생산프로세스에도 적용될 것으로 예상된다.

2. 오존 利用의 변천

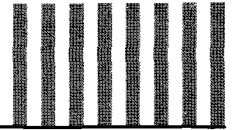
가. 利用분야

오존은 지구상에서 산소를 필요로 하는 생명이 탄생했을 때 이미 그 주변에 존재하고 있었다고 생각할 수 있는데, 그것이 화학물질의 하나로 인식된 것은 1840년에 Schönbein이 희랍어의 "냄새 나다"를 뜻하는 ozein에서 ozone(오존)으로 명명하였을 때부터이다. 그리하여 1857년에 von Siemens에 의하여 오존을 방전하여 인공적으로 발생시키는 상업용 오존발생기가 만들어져, 오존이용의 역사가 전개되는 무대가 이루어

졌다.

최근에 오존을 유용한 화학물질로 착안하게 된 것은 살균작용 부분이었다. 오존이 살균작용을 갖고 있다는 것은 1886년에 처음 알려졌으며 1892년에는 독일에서 오존을 사용한 정수(淨水)플랜트가 건설되었고 그 후 1936년까지에 프랑스를 중심으로 한 유럽제국에서 130~140개소의 정수장에 오존처리가 도입되었다고 한다. 그러나 오존과 비교하여 값싼 살균제인 염소의 제조법이 개발되자 살균제로서의 주역은 염소로 바뀌게 되었다.

한편, 오존이 많은 유기물이나 무기물과 특이한 산화 반응을 한다는 것을 발견하게 되어 1840년부터 1902



년에 걸쳐 주로 유기물과 오존의 반응에 대해 연구하였고 그것을 집대성하여 1953년 Criegee는 오존과 유기물의 반응기구를 확립하였다(크리기 機構). 이것들은 화학공업에서의 이용의 길을 열었다. 올레인산(酸)의 오존산화반응으로 합성수지와 가소제의 원료인 아제라인산(酸)과 파르라곤산(酸)의 제조가 그 예이다. 화학공업분야에서는 지금도 일부에서 대량으로 사용되고 있다고 하지만 실상은 그다지 널리 사용되고 있지는 않은 상황이다. 그 가장 큰 이유는, 오존 제조코스트가 대항(對抗)기술의 그것과 비교하여 비싸기 때문이다.

오존은 경험을 중심으로 한 정수의 살균과, 오존화학을 기초로 한 화학공업 분야에서 이용되기 시작했으나 양 분야 공히 대기기술과 비교했을 때 제조코스트가 크다는 점이 오존기술이 발전하는데 있어 장애요인으로 작용하였다.

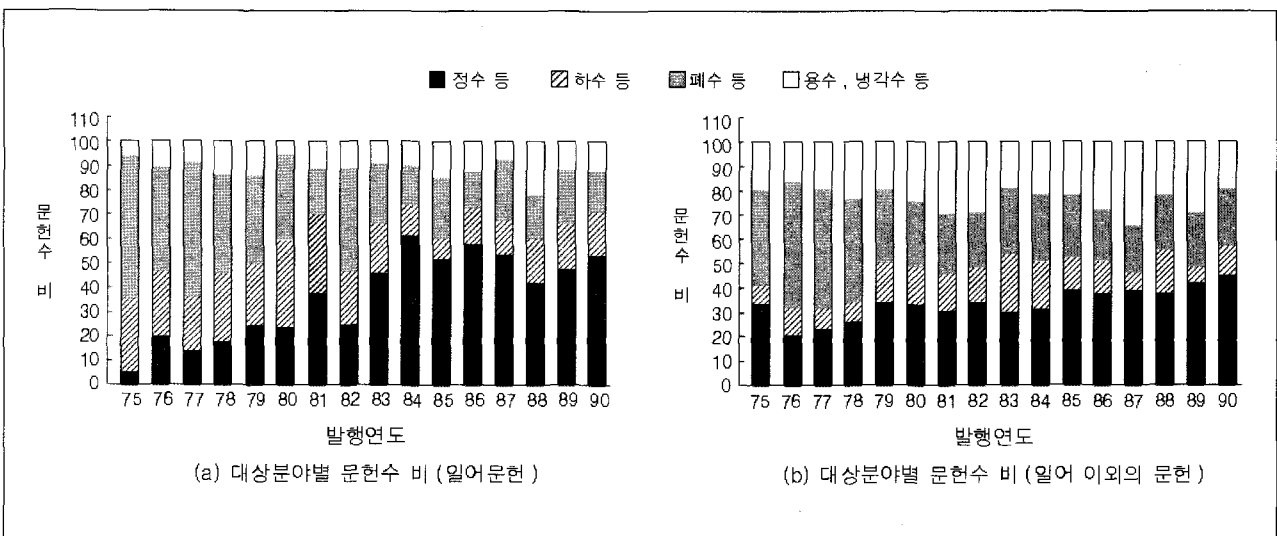
1970년대에 들어서는 공해대책의 요구가 더욱 높아져 보다 고도의 대책기술이 요구되게 되었다. 오존의 산화력이 주목을 끌면서 정수의 살균 이외에 새로운 이용에 대한 검토가 시작되었다는 의미에서, 이 시기를

오존 이용의 부흥·확대기라고 할 수 있다. 일본에서 본격적으로 오존 이용이 사업화되기 시작한 것도 이 무렵이다.

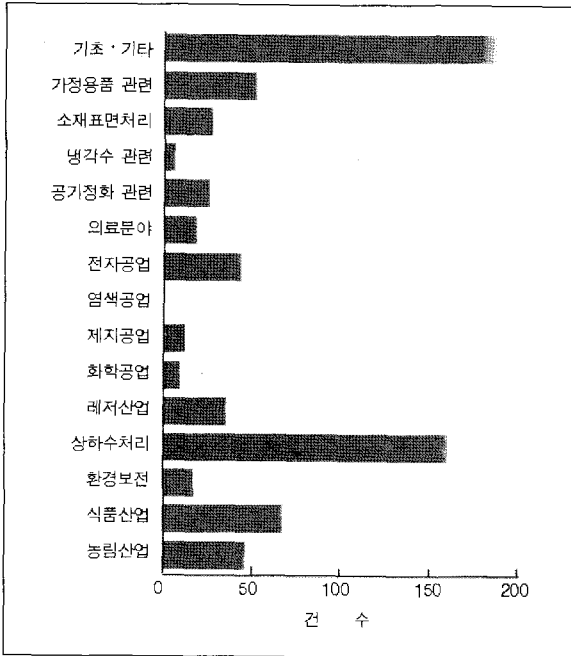
日本오존協會의 조사에 따르면 1975년 1월부터 '92년 1월 사이에 科學技術情報센터의 데이터베이스에 입력된 내외의 오존관련 문헌 중에서 정수·하수·용수 및 폐수의 수처리에 관련된 것이 2,631건이다. 이에 비하여 대기(大氣) 및 배연(排煙)이 키워드에 포함되는 것은 138건으로 약 5%이므로 오존 이용의 주류는 수처리 분야임을 뒷받침하고 있다.

그림 1은 상기 수처리 4개 분야의 문헌수의 비율추이를 일본어논문과 일본어 이외의 논문으로 나누어 표시한 것이다. 정수분야가 내외 공히 많아지고 양에 있어서도 최대이다. 하수분야는 일본에서는 최근에 늘었고 폐수처리는 내외 공히 안정되어 있다. 용수는 내외 공히 늘어나는 경향이나 일본 국내의 비율은 상대적으로 낮다.

1990년 4월 1일부터 '93년 2월 28일까지의 공개특허의 응용분야별 집계결과를 그림 2에 표시한다. 상하



<그림 1> 대상분야 항목별 문헌수 비율의 연간 추이



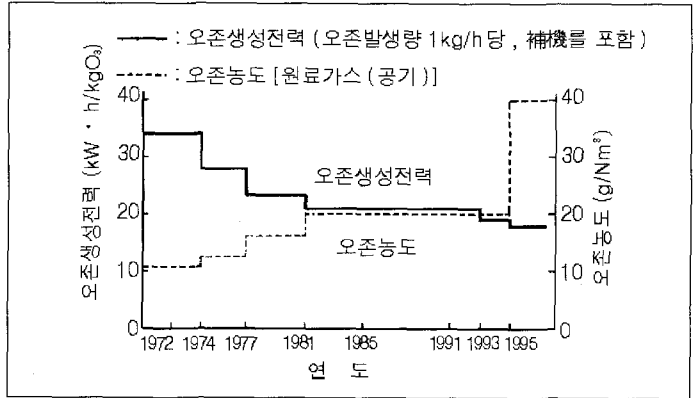
〈그림 2〉 응용분야별 공개특허건수

수처리분야의 비율이 높은 것은 전술한 조사와 같다. 식품, 가정용품, 전자공업, 농림·수산, 전자공업, 레이저 산업이 상대적으로 많고 이들 외에 수처리를 제외한 잠재적 니즈가 있다고 생각된다.

나. 利用技術

(1) 오존發生器

현재 오존발생기로 시장에 나와 있는 것은 기중(氣中)방전방식과 물(水)전해방식이 있는데 전력효율이 중요시되는 비교적 대용량의 발생기는 기중방전방식의 하나인 무성(無聲)방전방식이 주류로 되어 있다. 공기를 원료로 하여 1kg의 오존을 제조하는데 필요한 전체 전력은 1970년대 초기에는 32kWh 정도가 필요했으나 최근에는 20kWh 정도 이하로까지 저감되어 있다. 경제적인 발생오존농도도 오랫동안 20g/Nm³이었으나 원료공기의 고압력화와 전극의 단(短)Gap화 등으로 공

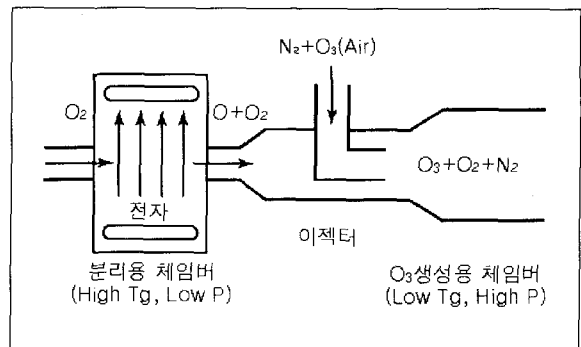


〈그림 3〉 오존생성전력, 발생오존농도의 추이

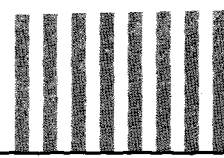
기원료에서도 종래와 같은 전력효율로 40g/Nm³ 이상의 농도를 얻을 수 있는 발생기가 실용화되어 있다. 이들의 추이를 그림 3에 표시한다.

최근 오존발생 프로세스에서 산소분자로부터 산소원자를 만드는 프로세스와 산소원자와 산소분자에서 오존을 만드는 프로세스를 분리하는 새로운 타입의 오존발생기가 제안되고 있다. 그림 4는 그 원리를 표시한 것으로 34g/Nm³의 오존이 3.57kWh의 전력으로 얻어질 수 있어 종래보다도 6배 가까운 효율이 될 것으로 기대된다.

산소원료 오존발생기는 공기원료와 비교하여 높은 오존농도를 높은 전력효율로 제조할 수가 있다. 오존 발



〈그림 4〉 O₂/O₃ 분리발생장치



생기는 일반적으로 발생오존농도를 높이면 발생전력효율이 저하하나 전극을 극단(極短)갭으로 함으로써 240g/Nm³의 오존을 10kWh/kgO의 효율로 발생시킬 수 있게 되었다. 산소원료의 고효율·고농도 오존발생기는 오존 제조코스트를 더욱 저감시키기 위한 유력한 방안이 되고 있다.

다른 관점에서 오존의 제조코스트를 낮추는 노력도 이루어지고 있다. 야간전력을 사용하여 오존을 제조·저장했다가 주간에 사용하는 오존저장시스템이다. 현재 검토되고 있는 방식은 냉각한 실리카겔에 오존을 흡착·저장하여 농도를 제어하면서 탈착(脫着)시키는 것이다. 이 기술은 피크시의 전력부하도 저감되고 오존이용의 발전을 서포트하는 기술로서 앞으로 중요성이 더욱 커질 것으로 생각된다.

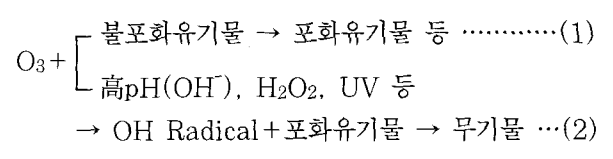
오존 저장기술은 산소리사이클 오존발생시스템, 고농도 오존발생시스템이기도 하기 때문에 초고농도 오존이용에 의한 새로운 용도와 경제효과도 아울러 기대할 수 있다.

(2) 오존反應 技術

日本오존協會의 조사를 좀더 자세히 보면 다음과 같은 경향을 알 수 있다. 탈취(脫臭)와 BOD, COD 및 TOC 관련 문헌수는 안정/보합(保合)의 추세에 있는데, 이에 비하여 유기염소화합물 관련문헌은 1977년에 급격히 증가하고 있으며, 정수처리에서 염소(塩素)대체 기술로서의 기대를 반영하고 있다. 이어서 유전독성(遺傳毒性) 관련이 '84년에, 부(副) 생성물 관련은 '86년에 급증하고 있으며, 염소처리에 의한 트리할로메탄 (Trihalomethane) 생성문제에서 발단된 부생성물에 대한 관심이 높아지고 있음을 나타내고 있다. 활성탄, 응집, 과산화수소 및 자외선조사(照射) 병용은 '82년경부터 증가경향을 나타내고 있으며 이 무렵부터 새로운 이용기술 개발에도 관심을 기울이고 있다. 탈색, 반응기구, 반응조건 의존성, 반응속도론 관련 등의 기초적

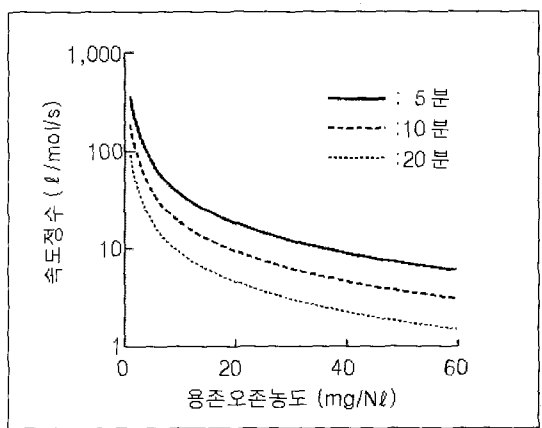
인 문헌도 '80년을 경계로 증가하고 있다. 이상의 오존 반응기술의 흐름은, 다소 전문적이긴 하지만, 다음과 같이 요약할 수가 있다.

수중에서의 오존반응은 조건에 따라 다음의 2계열이 있다.

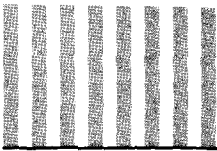


(가) 直接오존反應

반응경로 (1)은 직접오존반응으로 오존분자(O₃)와 대상을 직접 반응시키는 것으로 '크리기 機構'를 기초로 하고 있다. 그림 5는 반응시간을 패러미터로 하여 오존과의 직접반응으로 대상물을 90% 반응시키는데 필요한 속도정수와 용존(溶存)오존농도와와의 관계를 이론적으로 구한 것이다. 공기원료의 표준적인 오존발생기를 사용하였을 경우, 용존오존농도는 반응기의 오존 흡수 효율관계로 1mg/l 전후가 되도록 제어되는 경우가 많다. 따라서 10분 전후에서 90%의 제거율을 얻기 위해서는 대상물의 속도정수는 100 l/mol/s 전후 이상일 것이 요구된다. 탈색, 탈취나 살균에 관계되는 불포화 화합물 분해의 속도정수는 100 l/mol/s 이상이기 때



〈그림 5〉 90% 반응에 필요한 속도정수의 용존오존 농도 의존성



문에 직접반응을 적용할 수 있다. 최근의 고농도 오존 발생기를 사용하면 실용적인 적용범위가 넓어진다.

(나) 래디컬(Radical) 反應

직접오존반응에서는 반응속도 때문에 유기물을 무기화할 수 없어 충분한 COD와 TOC(全유기탄소량)를 충분히 제거를 할 수 없는 경우가 많다. 1980년 전후에 이 한계를 깨는 방법으로 고(高)pH 오존처리법, 자외선조사 병용 오존처리법, 과산화수소첨가 오존처리법이 개발되었다. 산화의 주역은 오존이 아니라 오존을 전구물질(前驅物質)로 하는 OH 래디컬이다.

OH 래디컬과 유기화합물의 반응속도정수는 오존과 달리 유기물의 종류에 관계없이 대단히 크다. OH 래디컬은 수소를 빼내고 이어서 오존이나 산소와 반응하여 최종적으로는 거의 모든 유기물을 무기화할 수가 있다. 오존을 전구물질로 하는 래디컬 반응기술은 촉진산화처리법(Advanced Oxidation Process : AOP)이라 하고 있다.

(다) 併用技術

오존처리와 다른 단위처리기술을 조합함으로써 상승효과를 낼 수 있는 경우가 있다. 다음과 같은 조합이 있다.

- 오존+응집(凝集) : 응집제 첨가량 저감
- 오존+여과(濾過) : 여과저항 저감, 여과효율 향상, 역세빈도(逆洗頻度) 저감
- 오존+생물(生物) : 기질(基質)의 생(生)분해성 향상

3. 맺음말

오존의 주요 공업분야에서의 이용은, 음료수의 살균과 화학합성분야에서 시작되었다고 할 수 있다. 전자는 주로 경험적으로, 후자는 화학반응기구의 해명을 그 원인으로 하여 전개된 것이다. 이들은 그 후에 개발된 대항기술과 비교하여 상대적으로 코스트가 높은 것이 그

후의 이용확대에 대한 제한요인이 된 것은 사실이다.

그러나 1970년대에 들어 수처리에서의 공해대책기술로서 다시 주목받게 되어 대용량 오존발생기의 개발에 더하여 오존반응에 관한 새로운 이론·기술이 개발되었다. 즉 오존발생기의 신뢰성 향상, 제조코스트의 대폭적인 저감이 실현됨으로써 오존이용기술의 고도화, 래디컬 반응을 이용하는 촉진산화 처리기술 등의 새로운 반응기술이 개발되었다. 그리고 오존이용분야가 확대되어 수처리기술의 기초가 되었다.

다음 국면은 공해시대에서 환경중시 시대로 이행하는 가운데 새로운 니즈(고객 요구)에의 대응이라 할 수 있다. 건전하고 안전한 수자원의 확보, 환경 중의 미량(微量) 잔류 유해물질 분해 및 리사이클에 적당한 기술이 필요하게 된다. 오존이 갖는 특성과 기능은 이들의 요구를 실현시키는 잠재력(Potential)을 갖고 있다. 오존의 기능을 효율적으로 발휘시키기 위한 반응제어와 반응기, 그리고 보다 효과적인 복합기술·조합기술의 중요성이 앞으로 더욱 커질 것이다. 이 새로운 국면은 수처리 분야에 한하는 것은 아니다. 식품분야와 반도체 등의 제조프로세스에의 응용은 이미 크게 시행되기 시작하였다.

오존은 소위 "환경친화적"인 산화제이며, 다양한 니즈에 응할 수 있는 잠재력을 갖고 있으며 그에 대응하여 발전하는 화합물임을 역사적인 경위로 알 수 있는 것이 아닐까. ■

이 원고는 일본 三菱電機技報에서 번역, 전재한 것입니다. 본고의 저작권은 三菱電機(株)에 있고 번역책임은 대한전기협회에 있습니다.