

論 文

이산화염소에 의한 페놀제거 및 살균

Disinfection & Removal of Phenol by Chlorine Dioxide

정승우 · 최희철 · 강준원* · 김종배* · 최승일**

Jeong, Seung-Woo, Choi, Hee-Chul, Kang, Joon-Won*,

Kim, Jong-Bae*, Choi, Seung-il**

Abstract

The effects of chlorine dioxide on the oxidation of phenol and disinfection were studied in the various test water conditions. With the 0.3mg/l of chlorine dioxide dose, the spiked phenol(initial concentration: 0.1mg/l) was completely oxidized within 10 minute. The removal rate of phenol was much faster in distilled water than in ground water and filtered water. The applied dose of chlorine dioxide concentrations higher than 0.2mg/l was sufficiently enough for the complete oxidation of phenol. However, with 0.1mg/l of dose, chlorine dioxide can oxidize only 20% of the spiked phenol. The reactive substances present in test water may influence the chlorine dioxide demand in water. pH effect of oxidation rate was also investigated. Increasing the pH, the removal rate of phenol was found to be increased.

The disinfection test of chlorine and chlorine dioxide were conducted and compared. The lethal effect for the both disinfectants are similarly powerful. The time for 99% inactivation of *E. coli* was obtained within 120 sec with the 0.2mg/l of each dose.

1. 서 언

이산화염소는 1811년 Humprey Davy에 의해 처음 발견된 이래 이산화염소 제조법 및 이용범위가 계속 개발되고 있다. 이산화염소는 초기에 표백제(bleaching agent) 목적으로 사용되어 현재 flour, fats, oil과 waxes 등의 표백제 가장 널리 쓰이고 있다. 1940년대 이산화염소가 상업적으로 개발된 이래 정수처리에 이용되기 시작하여 맛·냄새 제거, 철·망간 제거, 색도제거, 살균 등

그 범위가 날로 증가되고 있는 실정이다.

근래에는 염소소독 부산물로서 생성될 수 있는 THMs(Trihalomethanes)이 문제시 되고, 오염된 잔류농약, PCB(polychlorinated biphenyl), 공장폐수의 페놀화합물과 결합하여 생성된 chlorophenol이 불쾌한 맛, 냄새와 암을 유발시키는 점 등이 사회문제로 부각되면서, THMs 등 염소화합물을 생성하지 않을 뿐더러 페놀제거에 탁월한 효과가 있는 이산화염소가 대체소독제로서 관심을 불러 일으키고 있다.

우리나라에서도 최근 이산화염소에 대한 많은 관심을 갖고 연구를 시작하려는 시도가 있으며 또한 일부에서는 정수처리와 산업용으로 사용하고 있다. 그러나 아직까지 국내 원수에 이산화

한국건설기술연구원 환경연구실

* 연세대학교 보건과학대학 교수

** 고려대학교 환경공학과 교수

염소를 사용한 구체적인 연구결과가 매우 미미할 뿐더러 실무자들이 이산화염소에 대한 분명한 이해가 없어 효율적으로 사용하지 못하고 있는 현실이다. 특히 이산화염소 사용시 이산화염소가 산화되면서 생성되는 ClO_2^- , ClO_3^- 등의 부산물에 대한 분명한 이해가 있어야 하지만 아직까지 이에 대한 분석방법조차 마련되어 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 강원도 원주지역의 지하수와 정수장 여과수를 대상으로 상수원수의 주요 오염물질로 대두되고 있고, 재래식 정수처리 공정에서 제거가 어려운 폐놀에 대해 이산화염소의 산화력과 *E. coli*에 대한 살균력을 평가하였고, UV 흡광기를 이용한 ClO_2 , ClO_2^- 분석방법을 정립하고자 하였다. 그리고 폐놀은 벤젠고리 화합물의 대표적인 화합물이므로 폐놀에 대한 산화력 평가는 이와 유사한 화합물에 대해서도 적용될 수 있을 것이다.

2. 이산화염소 특성 및 이용

2.1. 물리·화학적 특성

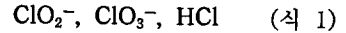
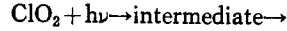
이산화염소는 진한 녹색색을 띠고 있는 기체로서 공기중 14~17mg/l에서 냄새가 감지되며 45mg/l 이상에서는 사람에게 독성을 띠 수가 있다. 이산화염소의 물리적 특성을 다음과 같다.

분자량	67.5	공기중 비중	2.4
녹는점	-59°C	끓는점	+11°C
용해열	6.6kcal/mol		

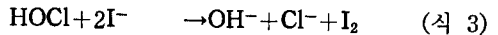
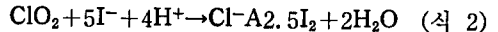
가스상태의 이산화염소는 폭발성을 지니고 있어 온도를 갑자기 상승시키거나 공기중 11% 이상 농축시키면 폭발할 가능성이 있으므로 기체상태로 사용하는 경우는 매우 드물며 거의가 액상의 이산화염소를 이용하고 있다.

가스상의 이산화염소는 상온 30mmHg의 부분압에서 2.9g ClO_2 /l 정도가 물에 용해될 수 있는데 물에 대한 용해도는 염소보다 약 5~10배 크나 조그마한 폭기에도 쉽게 휘발되는 성질을 지니고 있기 때문에 밀폐된 용기에 보관하는 것이 바람직하다.

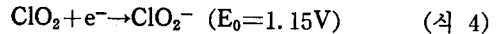
또한 이산화염소는 빛에 의해 분해되는 광분해성질을 가지고 있다. 이산화염소의 광분해성은 노출시간과 자외선의 세기에 따라 변화를 받게 되며, 광분해된 후 분해산물들로는 hydrochloric acid, chlorite가 생성된다.



이산화염소는 이론적으로 염소보다 2.5배 강한산화력을 지니고 있다. 즉 요오드 산화식의 예에서 보면 5몰의 요오드를 산화시키는 능력이 있기 때문이다.



그러나 이산화염소가 수처리시 수용액상의 물질과 반응할 때 이산화염소의 이론적인 산화능을 모두 이용하기 보다는 ClO_2 가 ClO_2^- 로 환원되는 반응(식 4)이 주로 일어나기 때문에 염소와 유사한 산화능력을 가진 것으로 평가되고 있다. 다만 이산화염소는 폐놀 등 몇몇의 선택적인 화합물과는 이산화염소의 이론적인 산화력을 모두 사용하고 있다.



2.2. 폐놀산화 및 살균

원수중 폐놀의 함유는 인위적인 오염에 의한 것으로 수중에 맛, 냄새를 유발시키게 되며 여기에 염소처리가 가해진 경우 chlorophenol과 같이 악취를 내는 발암성 반응부산물을 생성해 내기도 한다. 이산화염소는 폐놀과의 선택적 반응에서 이산화염소의 모든 산화능을 이용하는 것으로 알려져 있기 때문에 폐놀 및 폐놀유도체 화합물에 대해서는 강한 산화력을 보여준다. 염소도 폐놀화합물에 의해 야기되는 맛, 냄새를 제거할 수 있지만 orthochlorophenol, parachlorophenol, trichlorophenol, pentachlorophenol 등의 단계를 거쳐, 맛을 내지 않는 trichlorophenol까지 반응을 시켜야 하므로 많은 양의 염소가 투입되어야 한다.¹⁾

이산화염소에 의한 폐놀화합물 제거경로에는 많은 설명이 제시되고 있지만 Masschelein는 이산화염소가 폐놀화합물을 맛, 냄새를 내지 않는 quinones, carboxylic acid로 변환시키는 것으로

설명하고 있다. 여기에 요구되는 반응조건으로는 이산화염소 : phenol 비율이 3 : 1 혹은 4 : 1 정도이며 반응시간이 30분일 경우, carboxylic acid로 분해된다.²⁾ 페놀산화반응에 충분한 이산화염소가 주입되지 않았을 경우에는 불안정한 산화로 chlorinated phenolic derivatives가 생겨날 수 있다. 그리고 Ingols and Ridemour는 이산화염소가 페놀을 제거하는 반응경로에 대해서 두 가지 경로를 제시하고 있다. 이산화염소는 페놀화합물들을 곧바로 trichlorophenol로 변화시키는 강력한 산화력을 지니고 있다는 것과 페놀화합물의 benzene ring과 치환을 일으키면서 반응한다는 메카니즘보다는 benzene ring을 파괴, 맛을 내지 않는 maleic acid를 만들어 낸다는 경로가 보고되어 있다.³⁾

이산화염소가 정수처리에서 가장 널리 사용되는 공정으로는 소독제로서 사용하는 후처리 공정이다.

염소의 경우는 암모니아성-질소와 반응하여 살균력이 매우 약한 chloramines을 형성하는데 소비되어 버리기 때문에 충분한 살균력을 보장하기 위한 break-point chlorination이 필요하게 되며 많은양의 염소가 요구된다. 이에 따라 투입된 다량의 염소는 THM 전구물질 등의 유기물질들과 반응하여 발암성 유해물질을 생성한다. 반면 이산화염소의 경우는 암모니아 화합물과 반응하지 않기 때문에 주입량에 해당하는 살균효과를 나타낼 뿐만 아니라 THMs 전구물질과도 반응하지 않으므로 유해부산물을 생성하지 않는다.

또한 pH의 영향도 Aston이 실험한 바에 따르면 염소의 경우는 pH에 따라 살균효과가 변화를 받지만 이산화염소의 경우는 pH의 영향을 받지 않을 뿐더러 오히려 pH가 높을수록 살균효과가 증가하는 것으로 나타났다.⁴⁾ 이산화염소의 경우는 pH 8.5에서도 이산화염소의 분자형태에 변화가 없어서 살균효능을 발휘할 수 있지만 염소의 경우 pH 6.5에서는 염소의 HOCl비율이 89.2%에 해당되지만 pH 8.5에서의 염소의 HOCl 비율이 8.72%에 불과하기 때문이다. 그리고 살균의 메카니즘에 있어 이산화염소는 미생물 세포내 amino acids를 변화시켜 세포내 구조를 변화시키

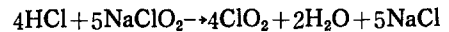
기 보다는 단백질 합성기질을 방해하여 미생물들을 사멸시킨다.⁵⁾

잔류효과에 있어서도 이산화염소는 살균후 급수시스템내에서 염소보다 긴 시간 동안 잔류할 수 있어 살균효과(bactericidal, sporicidal and viruscidal activities)가 장시간 유지될 수 있다. 빛으로 부터 차단된 급수시스템내에서의 이산화염소의 잔류시간은 약 48시간으로 알려져 있다.¹⁾

3. 실험방법

3.1. 이산화염소 생성 및 분석

본 연구에서 사용한 이산화염소 발생방법은 아염소산나트륨과 염산을 반응시켜, 염소를 생성시키지 않으면서 이산화염소를 제조하는 Acid process법을 이용하였다.



(식 5)

사용된 각 시약의 농도는 9% 염산과 7.5% 아염소산나트륨이었다. Prominent社 이산화염소 발생기(모델명 : CD 035-085)를 사용하여 염산과 아염소산 나트륨을 1 : 1로 혼합시켜 이산화염소 용액을 제조하였다. 발생시킨 이산화염소(약 20g/l)는 증류수로 약 10배로 희석시켜 비교적 안정화될 수 있는 농도 범위(약 2g/l)에 있도록 하였다.

이산화염소의 분석은 pH에 따라 ClO₂, ClO₂⁻ 및 ClO₃⁻가 요오드 이온을 산화시켜 요오드를 생성하는 방법인 Standard methods의 Amperometric method에 따라 실시하였다.⁶⁾ 그리고 요오드 이온을 이용하는 Amperometric method 외에도 ClO₂와 ClO₂⁻의 흡광특성을 이용하여 UV의 적정파장에서 UV 흡광도만 측정하면 ClO₂와 ClO₂⁻의 농도를 빠르고 간편하게 측정할 수 있다. 본 실험실에서 제조한 ClO₂와 ClO₂⁻를 이용하여 각각의 최적파장, 몰흡광계수(molar extinction coefficient) 및 검량선을 작성하여 제조된 이산화염소의 발생농도를 측정하였다.

3.2. 페놀 산화실험

사용된 이산화염소는 염산과 아염소산나트륨으로 제조하였다. 이산화염소 발생기를 통해 제

조된 이산화염소 원액(약 20g/l)을 10배 희석한 2g/l 농도의 이산화염소를 stock sol'n으로 사용하였다.

반응기는 혼합 교반기가 부착된 22l 스테인레스 반응기로 상부에 시료투입구가 있고 하부에는 시료채취구가 있다. 이 반응기는 시료투입구 이외에는 빛이 들어가지 않게 되어있어 빛에 의한 이산화염소 손실이 없도록 하였다.

이산화염소 산화실험의 대상물질은 폐놀로서 1,000mg/l stock sol'n을 만들어 사용하였다. 폐놀 농도 분석은 Standard methods의 4-Aminoantipyrine 발색법중 크로로포름 추출법을 사용하였다.⁶⁾

실험방법은 22l 반응기에 대상수를 채우고 목표 폐놀농도가 되도록 폐놀 stock sol'n을 투입한다. 설정된 대상 폐놀농도는 0.1mg/l이었다. 완전혼합이 일어난 후에 반응기 하부에서 시료 500ml를 채취하여 초기 폐놀 농도를 측정한다. 목표 이산화염소농도가 되도록 일시에 이산화염소를 spiking하게 되는데 목표 이산화염소 투입농도는 0.1, 0.2, 0.3mg/l이었다. 설정한 시료채취 시간에도 도달하면 이산화염소 quenching sol'n인 Na₂SO₃ 약 2ml를 담은 500ml 메스실린더에 시료 500ml를 채취한다. 이때 quenching sol'n인 Na₂SO₃는 시료중에 잔류하고 있을 이산화염소와 반응하여 이산화염소를 제거하므로 더 이상의 반응이 일어나지 않게 해준다. 채취된 시료는 4-Aminoantipyrine 발색법으로 폐놀분석을 실시하였다.

3.3. 이산화염소 살균실험

대표적인 수질오염 지표인 *E. coli*를 살균실험용 미생물로 채택하였다. 사용한 균주는 연세대학교 임상병리학과에서 보관중인 *E. coli* ATCC 25922였고 37°C, Brain Heart Infusion(BHI) broth에서 성장시켜 inoculum을 준비하였다. 준비한 inoculum은 600nm에서 흡광도를 측정하여 세균수를 측정하였다.

살균실험의 시료시는 원주정수장의 여과수로 염소소독 바로 전에 채취하였다. 채취한 시료수는 5°C cold room에 보관하여 살균실험에 이용하였다. 실험전 시료수는 수온 20°C로 조절한

후 살균실험에 이용되었다.

이산화염소는 실험실에서 제조한 2g/l stock solution을 50배 희석하여 40mg/l spiking solution을 제조하였다. 주입농도 0.1mg/l일 경우 100ml 시료수에 0.25ml spiking solution이 주입되었다.

접촉시간으로 설정한 10, 20, 30, 60, 120, 300초 접촉시간별 250ml 삼각플라스크에서 이산화염소와 *E. coli*를 접촉시킨후 반응시간에 도달하게 되면 남아있는 이산화염소를 제거하기 위해 1M Na₂SO₃ 0.2ml를 주입한다.

시료수로부터 0.1ml를 취해 10-fold dilution으로 10⁻⁴까지 희석 후 각 희석수에서 0.1ml를 취해 MacConkey Agar에 접종하여 유리막대로 넓게 도포한다.

각 희석배율마다 2개씩 접종시키는 duplicate 방법을 사용하여 37°C에서 18시간 배양시켰다.

4. 결과 및 토의

4.1. 이산화염소 분석

Amperometric method는 pH의 변화에 따라 이산화염소와 요오드와 이온의 반응을 이용한 방법으로 pH에 따른 각 이산화염소 성분들의 산화반응식은 다음과 같다.

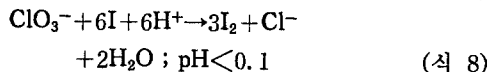
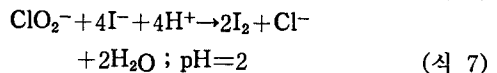
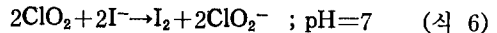


표 1은 Amperometric method에 의해서 이산화염소 발생기에서 제조되어 나오는 이산화염소 농도를 분석한 것이다. 이 방법에 의한 ClO₂와 ClO₂⁻정량에는 문제가 없었으나 ClO₃⁻분석에는 pH를 0.1까지 낮추어야 하는 어려움이 따르며 분석 결과가 명쾌하게 나오지 않는 문제점을 지니고 있었다.

ClO₂, ClO₂⁻ 및 ClO₃⁻를 정량화 하는 방법은 이 방법이의 DPD method와 Idometric method 등이 있으나 이와 같은 적정법들이 측정한게가 0.5mg/l로서 이 이하의 농도까지 신뢰성 있게 정량화하기는 어려운 측정한계를 지니고 있다.

표 1. 이산화염소와 환원체의 농도분석

(농도 : g/l)

항 목	시료번호	1	2	3	4	5	6
ClO ₂		23.27	23.67	22.33	22.53	20.54	19.97
ClO ₂ ⁻		0.74	0.0	1.01	0.40	0.44	0.20
ClO ₃ ⁻		2.39	0.17	-0.67	-23.0	-2.06	-20.64

ClO₂와 ClO₂⁻의 흡광특성을 이용하여 UV 측정과장에서 각각의 농도를 분석하였다. UV 흡광도와 농도감에는 다음과 같은 관계식이 성립하게 되므로 ClO₂과 ClO₂⁻의 몰흡광계수, 즉 검량그래프의 기울기를 구하여 UV 흡광도로 부터 각각의 농도를 구할 수 있게 되었다.

$$A = \epsilon b C$$

ϵ = 몰흡광계수 ($M^{-1}cm^{-1}$)
 b = 흡광 cell의 폭 (cm)
 C = ClO₂, ClO₂⁻ 농도

이산화염소 발생기를 통해 제조된 stock 이산화염소 용액의 농도를 적정분석법을 통하여 정확하게 분석한 후 1, 25, 50, 75, 100mg/l의 이산화염소 표준용액을 준비하고 ClO₂⁻ 농도의 검량선 작성을 위해서는 NaClO₂ 시약액을 사용하여

10, 25, 50, 75, 100, 500mg/l 표준용액을 준비하였다. 표준용액중 각각 1개의 표준용액을 사용하여 UV 흡광기에서 ClO₂, ClO₂⁻의 최적과장을 찾아본 결과 그림 1, 그림 3에 나타난 바와 같이 359.2nm와 260.8nm에서 최고의 peak를 나타내는 최적과장으로 나타났다. ClO₂의 최적과장으로 드러난 359.2nm에서, 준비한 5개 표준용액의 UV 흡광도를 측정하여 그림 2과 같은 검량선을 얻을 수 있었으며 ClO₂⁻도 최적과장인 260.8nm에서, 그림 4의 ClO₂⁻ 검량선을 작성하였다.

각 검량선의 기울기에 해당되는 몰흡광계수는 ClO₂의 경우 1,210M⁻¹cm⁻¹, ClO₂⁻는 130M⁻¹cm⁻¹로 구해졌다.

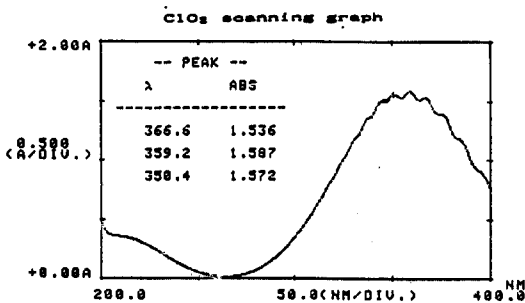


그림 1. ClO₂ Scanning graph

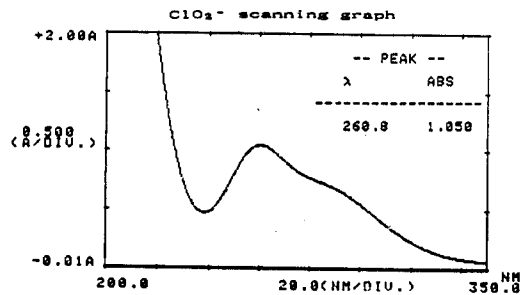


그림 3. ClO₂⁻ Scanning graph

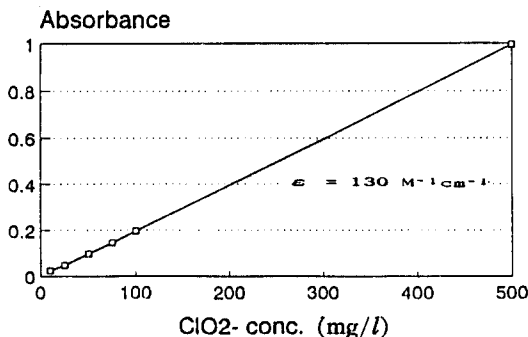


그림 2. ClO₂ 검량그래프

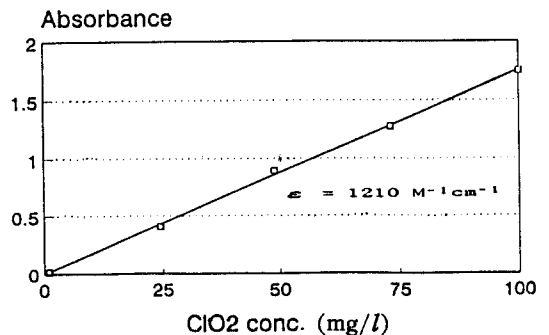


그림 4. ClO₂⁻ 검량그래프

이 값들은 문헌상의 범위인 ClO_2 1,100~1,260 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, ClO_2^- 126~140 $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 값들과 매우 유사한 결과치로 나타났다. 그러나 이 방법의 측정한계가 ClO_2 1mg/l, ClO_2^- 10mg/l으로 저농도 분석에는 어려움이 뒤따르며 ClO_3^- 분석이 불가능하였다. 최근에는 이온크로마토그래피를 이용하여 저농도까지 정밀하게 ClO_2^- , ClO_3^- 를 분석할 수 있는 방법들이 개발중이며 0.02mg/l까지 정량할 수 있는 것으로 보고되어 있다.⁷⁾

4.2. 페놀제거

4.2.1. 대상수에 따른 이산화염소의 페놀제거

이산화염소의 산화력평가를 위해서 증류수, 원주지역 지하수, 원주정수장 여과수를 대상수로 하여 페놀제거 효과를 평가하였다. 각 대상수에 페놀농도가 약 0.1mg/l 되도록 주입하고 이산화염소는 농도가 0.3mg/l 되도록 주입후 시간에 따른 페놀 농도 변화를 관찰하였다. 이산화염소를 0.3mg/l 주입한 이유는 페놀제거에 소요되는 이산화염소의 양이 1:3 이상으로 되어있기 때문이며 정수장에서 사용될 수 있는 가장 현실적인 농도이기 때문이다.

그림 5는 이산화염소 0.3mg/l, 페놀 0.1mg/l 주입시 각 대상수에서의 페놀 제거속도를 도시한 것이다.

증류수에서는 페놀과 이산화염소만이 반응을 하기 때문에 증류수에서 가장 빠른 제거 속도를 보이고 있다. 접촉시간 5분 경과후 주입된 0.1mg/l의 페놀이 완전히 제거되었다. 지하수와 여과수의 경우는 이산화염소 주입 약 10분 후 완전히 제거되었다. 이는 지하수와 여과수에 이산화염소 요구량이 존재하고 있기 때문에 증류

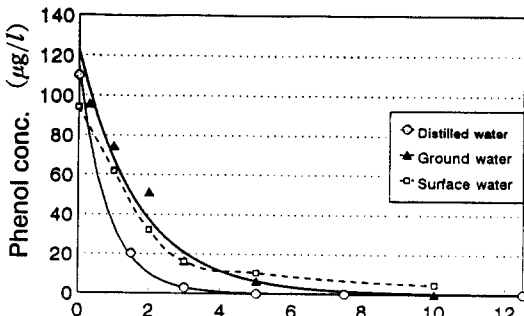


그림 5. 각 대상수에 따른 이산화염소의 페놀제거속도

수보다 약간 느린 산화속도를 보이고 있다. 그리고 지하수보다는 여과수에서 제거속도가 약간 느리게 나타나 10분 후에도 0.005mg/l 정도의 페놀이 잔존하고 있었다. 이로 보아 원주정수장 여과수의 경우가 이산화염소요구량이 훨씬 많을 수 있다.

따라서 실험결과에서 볼 수 있는 바와 같이 페놀에 대한 이산화염소의 산화력은 매우 강력하여 이산화염소 주입후 반응시간 5분이 경과되면 대부분의 산화제거 반응이 이루어진다고 볼 수 있다.

그리고 반응기내에서 교반기에 의해 완전 혼합되는 동안 페놀의 휘발성을 평가해본 결과 반응시간 20분동안 페놀의 휘발성은 전혀 없었다.

4.2.2. 이산화염소 농도 변화에 따른 페놀제거 원주지역 지하수를 대상수로하고 페놀농도 0.1mg/l에서 주입농도를 0.1, 0.2, 0.3mg/l로 변화시켰을 때 시간에 따른 페놀제거 효과를 평가하였다. 그림 6은 이산화염소 주입농도 변화에 따른 제거속도를 도시한 것이다.

주입농도 0.3mg/l에서 가장 빠른 제거속도를 보이며 약 10분 후 모든 페놀이 제거되었음을 볼 수 있다. 이산화염소 주입농도 0.2mg/l에서는 0.3mg/l 보다는 약간 느린 속도를 나타내지만 반응시간 10~15분 사이에 모든 페놀이 제거되었다. 그러나 주입농도 0.1mg/l에서는 20분간의 반응시간동안 30%의 낮은 제거효율을 나타내고 있다. 이는 지하수내에는 산화 대상물질인 페놀이외에 이산화염소의 산화력을 요하는 유기물 및 무기물이 존재하고 있어 0.1mg/l의 이산화염소

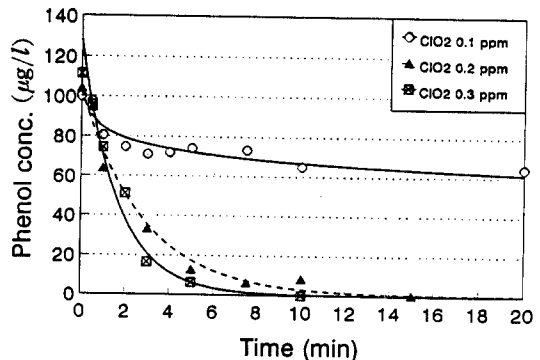


그림 6. 이산화염소 주입농도에 따른 페놀제거속도

가 페놀을 산화시키기에는 부족한 양으로 나타난 것이다.

실험결과 이산화염소 주입농도 0.2mg/l과 0.3 mg/l에서의 제거속도가 거의 비슷하게 나타난다. 이는 0.2mg/l의 경우도 지하수내 이산화염소 요구량에 대해 충분한 주입농도가 될 수 있음을 시사하고 있다. 그리고 앞 절의 대상수 변화실험에서 나타냈듯이 지하수와 여과수내 페놀산화 속도가 거의 비슷하게 나타나 있기 때문에 여과수의 경우도 이산화염소 0.2mg/l 주입시 페놀 제거에는 별문제가 없으리라 판단된다.

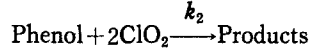
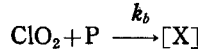
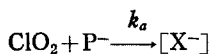
그러므로 원주지역 지하수 및 원주정수장 여과수내 페놀성 화합물에 대해서 이산화염소를 사용할 경우 0.2mg/l 이상이 주입되어야 하며 반응시간은 10분이상의 접촉시간을 가져야 하는 것으로 나타났다.

4. 2. 3. pH 변화에 따른 페놀제거

이산화염소가 pH에 변화를 받지 않고 폭넓게 이용될 수 있음을 평가하기 위해 지하수를 대상으로 하여 pH 변화에 의한 이산화염소 산화력을 평가하였다. pH 7.3이었던 지하수에 수산화나트륨과 염산을 사용하여 지하수의 pH를 각각 10.3, 4.0으로 조절하였다. 산화 대상물질은 역시 페놀이었고 대상농도는 0.1mg/l이었다. 이산화염소의 농도변화 실험결과 0.2mg/l과 0.3mg/l 사이의 차이가 거의 없는 것으로 보여 pH 실험의 이산화염소 주입농도는 0.2mg/l으로 결정하였다. 그림 7은 pH 변화에 따른 페놀제거 속도를 도시한 것이다.

pH 7.3에서는 반응시간 약 12분후 페놀이 완전히 제거되었지만 pH 10.3에서는 분해속도가 월등히 빨라져서 3분후 모든 페놀이 제거되는 강력한 산화력을 보여주었다. 그러나 pH 4.0에서는 약 20% 낮은 제거율을 보여 이산화염소의 페놀산화력은 pH가 높을수록 분해속도가 빠르게 일어나는 것으로 나타났다.

이산화염소의 페놀분해시 pH가 높을수록 반응속도가 빠르게 나타나는 것은 다음의 메카니즘에 의해서 설명될 수 있었다.⁸⁾



P : phenol (C₆H₅OH)

P⁻ : phenoxide anion (C₆H₅O⁻)

X, X⁻ : activated complex

$$k_2 = k_b + \frac{k_a K_a}{[\text{H}^+]}$$

k_a : Acid dissociation constants of C₆H₅OH

페놀이 분해되는 전체 분해속도상수 k₂는 위식의 k_a와 k_b의 합으로 이루어진다. 여기서 k_b는 pH에 관계없이 일정하게 나타나지만 phenoxide anion 이 분해되는 k_a항은 pH가 낮을수록 적어지게 되므로 전체적인 페놀분해 속도상수가 적어지게 된다.

이산화염소는 pH에 상관없이 광범위하게 사용할 수 있다고 되어있지만 실험결과 낮은 pH에서는 페놀의 산화제거가 거의 되지 않았다. 이러한 결과가 위에서 제시하고 있는 메카니즘에 의거해서 페놀에만 국한된 것인지 그렇지 않으면 타 대상물질에 대해서도 공통되는 결과를 나타낼지에 대해서는 앞으로 더 평가해 보아야 할 것이다.

4. 3. 살 균

원주정수장에서 염소소독 바로 전에 채취한 여과수를 대상으로 하여 E. coli를 주입, 이산화염소의 소독효과를 평가해 보았다. 그리고 염소의 소독효과와도 비교하여 대체소독제로서의 이산화염소 적용 가능성을 평가하였다.

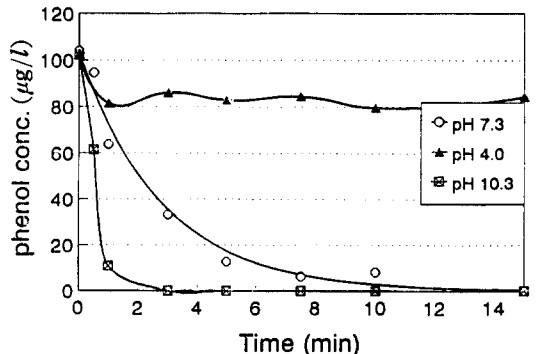


그림 7. pH 변화에 따른 이산화염소의 페놀제거속도

4.3.1. 이산화염소 농도변화와 *E. coli* 살균

E. coli 농도가 120,000cfu/ml되도록 정수장 여과수에 *E. coli*를 주입한 후 이산화염소 주입 농도 0.1mg/l과 0.2mg/l에서의 살균속도를 관찰하였다. 그림 8은 농도에 따른 *E. coli* 살균속도를 보여주고 있다.

이산화염소 주입농도가 0.2mg/l일때는 접촉시간 2분후 *E. coli*가 완전히 사멸되었지만 0.1mg/l 주입시에는 접촉시간 300초까지도 잔존하고 있음을 볼 수 있다. 이산화염소산화실험에서도 보았듯이 0.1mg/l에서의 폐놀제거는 30%에 불과했던 것과 같이 살균에서도 그 효과가 매우 약한 것으로 나타났다.

그러므로 원주정수장의 경우 이산화염소를 살균제로 사용하기 위해서는 0.2mg/l 이상이 주입되어야 하고 접촉시간은 1분 이상이 되어야 하는 것으로 나타났다. 다른 정수장의 경우에도 이산화염소를 사용할 때에 이 같은 주입농도가 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

4.3.2. pH변화와 *E. coli* 살균

원주정수장 여과수의 pH를 8.5로 조절한 후 *E. coli*의 살균효과를 평가하였다. 그림 9에 pH 7과 pH 8.5에서의 *E. coli* 살균효과를 비교하였다.

pH 8.5의 경우 살균속도가 매우 빠르게 나타나 60초이내(30~60초)에 살균이 완료되었다. 이와 같은 이유는 *E. coli* 등 미생물들은 적정 pH 범위를 벗어나게 되면 미생물의 활성도(activity)가 급속히 떨어지게 되므로 살균제에

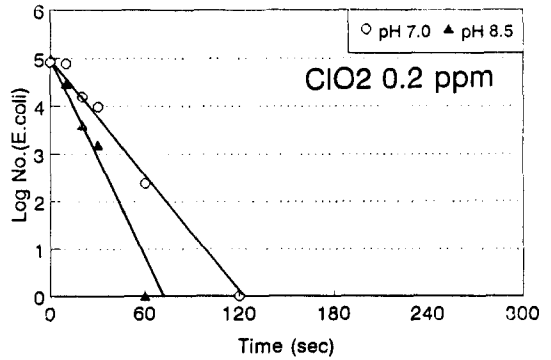


그림 9. pH 7과 pH 8.5에서의 *E. coli* 살균효과

대한 내성이 약해지기 때문인 것으로 판단된다. 폐놀의 경우에도 pH가 높을수록 산화반응이 빠르게 일어남을 볼 수 있었다. 폐놀이 pH에 따라 분포되는 이온정도에 따라서 이산화염소와의 반응속도가 영향을 받게 되었지만 다른 대상 물질에 대해서도 같은 결론을 적용할 수 있는 지에 대해서는 앞으로 계속 연구되어야 할 부분이라고 생각된다.

그림 10은 농도변화와 pH 변화에 따른 살균효과를 퍼센트로 도식한 그림이다. 퍼센트로 나타낸 그림에서는 이산화염소 0.2mg/l 주입시는 pH 7과 8.5 모두에서 완전살균되는 것으로 나타났다. 이에 반해 0.1mg/l의 경우는 접촉시간이 300초까지 경과되어야 사멸되는 것으로 나타났다. 그러나 제거효율을 퍼센트로 나타낼 때는 100에 해당하는 *E. coli*의 수가 120,000cfu/ml로 큰 수이기에 *E. coli*가 소량 잔존해도 거의 제거

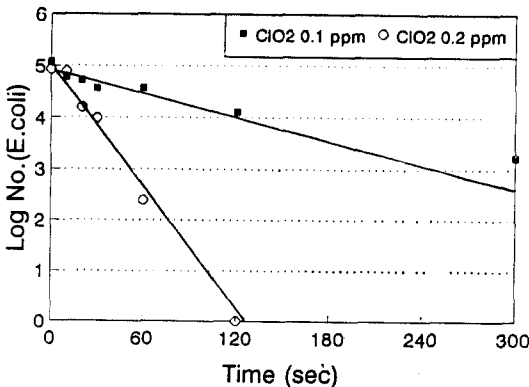


그림 8. 이산화염소 농도에 따른 *E. coli* 살균속도

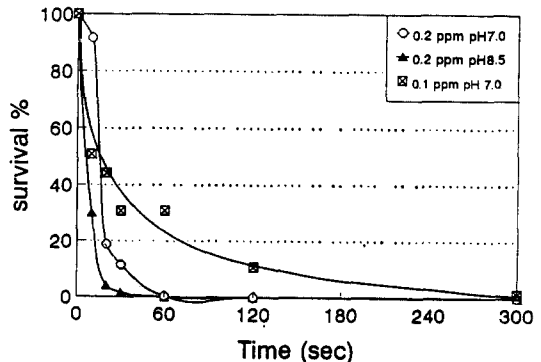


그림 10. 농도변화와 pH 변화에 따른 살균효과 (퍼센트)

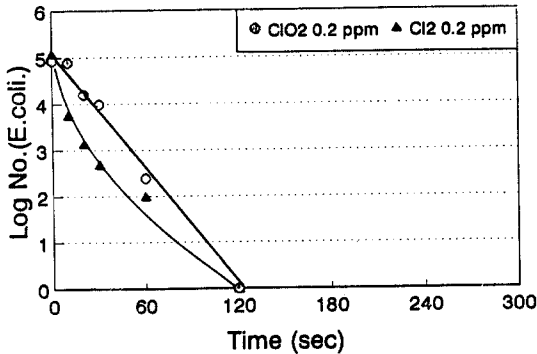


그림 11. 이산화염소와 염소의 *E. coli* 살균효과

된 퍼센트로 나타난다. 0.1mg/l의 300초 *E. coli*는 1,700cfu/ml로 많은 양이 잔존하고 있지만 퍼센트로는 1.4%에 불과하다.

4. 3. 3. 이산화염소와 염소와의 살균력비교

원주정수장 여과수를 대상으로하여 이산화염소와 염소의 *E. coli* 살균효과를 평가하여 시간에 따른 각각의 살균속도를 그림 11에 도시하였다. 그림에 도시된 바와 같이 염소주입의 경우가 이산화염소 동일농도보다는 *E. coli* 살균에 빠른 살균속도를 보이며 접촉시간 60초정도에 완전사멸되는 것으로 나타났다.

이와 같은 결과는 문헌에서 제시하고 있는 바와 같이 중성 pH 범위에서는 염소의 살균력이 이산화염소에 비해 뛰어난 것으로 되어있다. 그렇지만 이산화염소는 연수화 과정을 갖춘 정수 시스템이나 pH가 비교적 높은 유입수에 대해서는 염소에 비해 강한 살균력을 보여줄 수가 있다.

5. 결 론

강원도 원주지역의 지하수와 정수장여과수로써 이산화염소의 산화력과 살균력을 평가하여 대체 소독제로서의 적용 가능성을 검토해 본 결과는 다음과 같았다.

- 1) 이산화염소와 페놀의 이산화반응은 증류수에서 가장 신속하게 일어났고, 지하수와 여과수가 거의 비슷한 반응속도를 보였다.
- 2) 이산화염소 0.3mg/l에서 0.1mg/l의 페놀은 증류수에서 5분, 지하수와 여과수에서 약 10

분후 전부 산화되었다.

3) 이산화염소 농도 0.2mg/l와 0.3mg/l의 경우는 페놀 산화속도가 비슷한 양상을 보이며 전부 산화되었으나 0.1mg/l에서는 페놀이 약 20% 정도만이 산화되었다. 이는 수중에 페놀보다 우선하는 이산화염소 요구량이 있음을 보여주고 있다.

4) pH 4.0, 7.3, 10.3 3가지 범위에서 이산화염소의 산화능력을 조사한 결과 pH가 높을수록 빠른 산화속도를 보였다.

5) 이산화염소 0.2mg/l에서 *E. coli*는 pH 8.5에서 60초내에, pH 7.0에서 120초 이내에 완전사멸되었다.

6) 염소와 이산화염소는 0.2mg/l의 농도에서 120초 이내에 *E. coli*를 사멸시키는 비슷한 살균력을 보였다.

이상의 결과로 볼 때 대체 소독제로서 이산화염소는 많은 가능성을 가지고 있어 가까운 장래에 그 적용범위가 확대될 것으로 보인다. 그러나 이산화염소를 사용할 경우 원수수질에 따라 이산화염소의 주입량이 결정되어야 하며 주입량과 ClO₂, ClO₃⁻ 생성량과의 관계가 규명되어야 한다. 그러므로 이산화염소를 적용할 경우에는 필히 bench scale과 pilot scale로 원수수질 특성에 맞는 이산화염소 주입량 및 접촉시간 등 최적 설계인자를 도출한 후 적용하여야 할 것이다.

참 고 문 헌

1. Adams, B.A., Substances Producing Taste in Chlorinated Water., Water and Sew. Works., 33, 109, 1931.
2. Masschelein, W.J., Chlorine Dioxide, Ann Arbor Science., 1979.
3. Ingols, R.S. and Ridenour, G.M., The Elimination of Phenolic Tastes by Chloro-Oxidation., Water and Sew. Wks., 95, 187, 1948.
4. Aston, R., Eng. Expt. Sta. Bull., 10, 54-8, 1947.
5. Bernade, M.A. et al., Efficiency of Chlorine

- Dioxide as Bactericide., *Applied Microb.*, 13, 776, 1965.
6. Standard Method for the Examination of Water and Wastewater, APHA-AWWA-WPCF, 17th edition, 1989.
7. Andrea, M. et al., Determination of Chlorite and Chlorate in Chlorinated and Chloraminated Drinking Water by Flow Injection Analysis and Ion Chromatography., *Anal. Chem.*, 64, 496, 1992.
8. Johannes, E.W., David, H. Rosenblatt, Elizabeth D. Burrows, Oxidation of Phenol and Hydrocarbon by Chlorine Dioxide., *Environ. Sci. & Tech.*, 16, 396, 1982.