

## 오존산화에 의한 수처리공정에서 VOCs의 제거 특성

### VOCs Removal in Drinking Water Treatment Process by Ozonation

한명호\* · 최준호\*\* · 임학상\*\*\*

Myung-Ho Han\* · Joon-Ho Choi\*\* · Hak-Sang Lim\*\*\*

#### Abstract

Removal characteristics of volatile organic carbons(VOCs) by ozone oxidation and other processes in the raw water of the 1st Nakdong water treatment plant were investigated. Dichloromethane, toluene and other 7 compounds were detected in the raw water. With regard to detected 4 compounds in finally treated water, it was found that VOCs could not be removed effectively by traditional water treatment process. Benzene, 1,2-dichlorobenzene were not detected in the raw water but they were detected in the process of treatment. The compound of highest detection frequency was dichloromethane. When the raw water was controlled at pH 7, temperature 20°C, 5 minutes as contact time, 10 minutes as reaction time, the removal rate of THMFP,  $\text{KMnO}_4$  demand, TOC,  $\text{UV}_{254\text{nm}}$  and  $\text{NH}_3\text{-N}$  were 46.4%, 22%, 19.6%, 31% and 8%, respectively. From estimating the finally treated water qualities in 7 kinds of treatment processes, P-6 process(raw water-chlorination-coagulation-ozonation) was most effective for organics removal and THMs control. Removal efficiencies for  $\text{KMnO}_4$  demand and TOC by the process which combined preozonation with coagulation was twice better than only preozonation.  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal rate was shown as 10% by P-3 process(raw water-coagulation-ozonation), but 83% of  $\text{NH}_3\text{-N}$  was removed by P-4 process(raw water-coagulation-chlorination). It was found that the chlorination is more effective than the ozonation for the  $\text{NH}_3\text{-N}$  removal as commonly known.

#### 1. 서 론

\* 경일대학교 공과대학 공업화학과  
 \*\* 영남대학교 공과대학 환경공학과  
 \*\*\*세명대학교 산업건설환경공학부 환경공학과

안전한 음용수의 생산을 위한 연구는 세계적으로 광범위하게 수행되고 있으며, 산업의 발달로 인한 상수원의 오염에 대비하여 고도수처

리에 관한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 1, 2) 수도수중의 THM전구물질은 지금까지 원수중에 존재하는 humic substance가 주된 원인물질로 알려져왔다. 3, 4) 그러나 산업폐수를 비롯한 다양한 오염물질을 함유한 하·폐수가 상수원을 오염시킴으로써 다각적인 연구가 필요하게 되었다. 상수원으로 이용이 되고있는 하천수중에 humic substance 외에 각종 폐수로 부터 기인한 많은 유기물이 염소와 반응하여 THM 및 유해성 할로젠화합물을 생성하는 것으로 보고되고 있다. 5-7) 우리나라에서도 THMs를 비롯한 음용수중의 유해성 미량 유기오염물질의 오염도와 그 위해성에 관한 연구가 활발히 진행이 되고 있다. 현재 상수도 수질기준은 THMs를 100 $\mu\text{g/l}$ , Tetrachloroethylene은 10 $\mu\text{g/l}$  그리고 Trichloroethylene은 30 $\mu\text{g/l}$  이하로 규제하고 있다. 미국 환경보호청(US EPA)에서는 1974년에 전국적으로 음용수중 오염물질 검출에 관한 예비조사를 실시한 결과 약120여종의 유해성 미량 유기오염물질이 검출된 것으로 보고하고 있으며, 8) 세계보건기구(WHO)의 보고에 의하면 수중에는 20,000여종의 화학물질이 존재한다고 한다. 이들중 750여종의 물질이 음용수에서 검출·확인 되었으며, 9, 10) 이후로도 분석기술의 발달 및 오염성분의 다양화로 인하여 더 많은 유해성분이 밝혀질 것으로 예상된다. 우리나라에서도 상수원 오염이 심화됨에 따라 재래식 정수처리공정을 보완하기 위하여 오존산화공정을 시설 또는 도

입하고 있다. 오존산화공정은 수중의 유기물(맛, 냄새, 색도 유발물질, 페놀화합물, 농약 등)의 산화, 무기물(철, 망간, 황화합물 등)의 산화, 소독 및 조류제거를 목적으로 이용이 되고 있다. 11~13) 또한 오존산화공정을 이용함으로써 THMFP(트리할로메탄 생성능) 및 TOXFP(총유기할로젠화합물 생성능)을 감소시키며, 소독을 위하여 투입하는 염소의 양도 줄일 수 있다. 14)

본 연구에서는 낙동강 중류에 위치한 달성군 강정에 취수원을 둔 낙동강 제1정수장을 대상으로 하여 상수원수 및 정수처리공정별 수질을 조사하여 재래식 정수처리공정의 현황을 파악하고 상수원수를 오존으로 처리할 경우, VOCs(휘발성 유기화합물)의 제거특성을 비롯한 수질개선 효과를 조사·검토하여 오존을 이용한 상수고도처리를 위한 기초를 제시하고자 한다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1 시료 및 장치

낙동강 상수원수 및 재래식으로 정수처리를 행하고 있는 낙동강 제1정수장의 처리공정별 수질을 조사하기 위하여 1994년 3월~6월에 걸쳐 시료를 채수하여 일반수질분석항목을 비롯하여 THMs 및 VOCs물질을 분석 하였다. 시료채수지점은 낙동강 중류인 경상북도 달성군 강정에 취수원을 둔 낙동강 제1정수장을 선

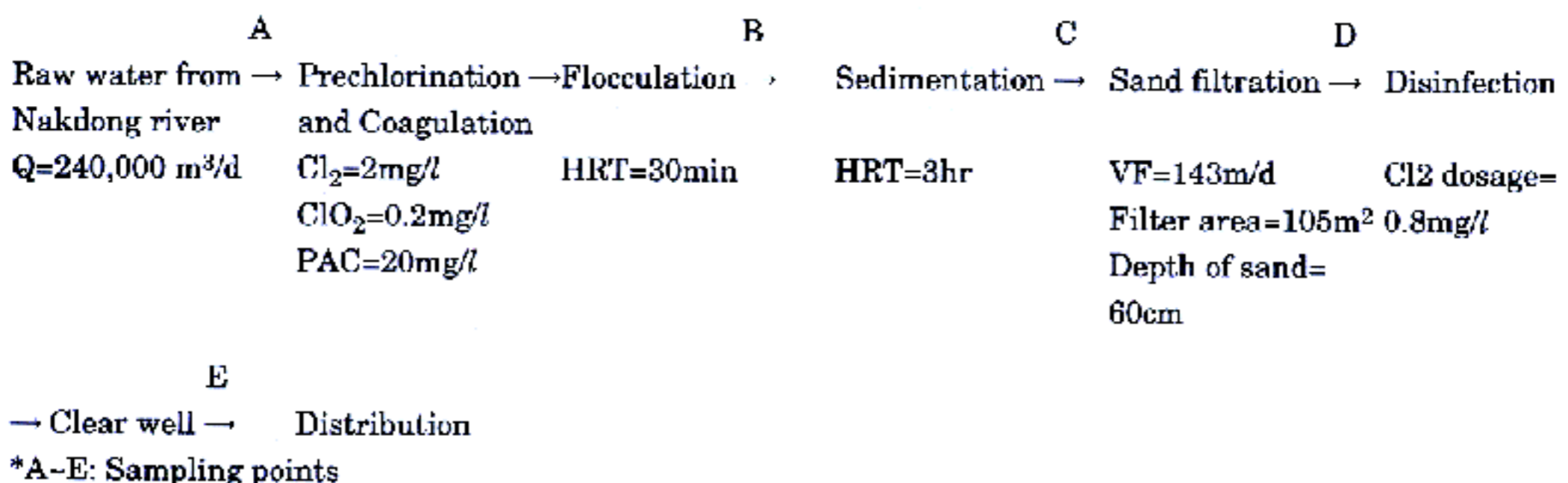


그림 1. 낙동강 제1정수장의 처리공정도

정 하였으며, 낙동강 제1정수장의 정수처리공정도는 그림 1에 나타내었다. 본 실험에 사용한 반응기는 회분식 반응기로서 Ozone demand flask를 사용 하였다. Ozone demand flask는 경질유리로 용량이 1L가 되게 제작하였으며, 유입 오존가스량을 측정하기 위하여 5ml간격으로 눈금을 표시 하였다. 본 실험에 사용된 오존발생기는 일본 오존사의 제품으로 최대발생량이 3g-O<sub>3</sub>/h인 것을 사용 하였다.

### 2.2 실험방법

오존을 정수처리공정에 이용하기 위하여 표 1에 나타낸 바와 같이 7개의 처리공정을 선정하여 각 처리공정별 수질을 비교·분석 하였다. 이들 공정중 P-1은 전오존처리공정, P-3는 후오존처리공정의 예로 선정 하였으며, P-7을 재래식 정수처리공정과 가장 유사한 공정으로 선정 하였다. 그외의 P-2, P-4 및 P-5공정은 재래식 처리공정중의 수질을 평가하고, 오존처리한 공정의 수질과의 비교를 위하여 선정하여 실험을 행하였다.

시료수중의 THMs는 GC분석용 n-Hexane 또는 n-Pentane으로 추출(liquid-liquid extraction method)하여 GC(Hewlett-Packard 5890A)로 분석하였으며, THM생성능은 150ml의 screw cap bottle에 시료를 취하여 염소요구량(Chlorine demand)에 따라 시료수에 NaOCl을 주입한 후 항온기에서 20°C, 24시간 반응시킨 후 THMs분석법과 동일하게 분석을 행하

였다.<sup>15)</sup> THM분석에 사용한 GC의 칼럼은 Silicone DC550(Chromosorb Waw-DMCS)로 충전한 길이 3m, 내경 3mm의 glass column을 사용 하였으며, 검출기는 Electron Capture Detector를 사용 하였다. 시료수중의 VOCs는 Purge and trap장치로 4,000배 농축하여 GC/MS(Hewlett-packard 5970)로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 낙동강 상수원수의 수질

낙동강 상수원수의 일반수질항목중 DOC, T-N, T-P 및 NH<sub>3</sub>-N을 조사하여 표 2에 나타내었다.

전반적으로 월간 표준편차가 큰 것으로 보아 낙동강 원수의 일별 수질변동이 심하다는 것을 알 수 있다. DOC농도는 월평균 1.40~2.68 mg/l 범위로써 비교적 높은 수치를 나타내었으며, T-N은 1.73~1.84 mg/l, T-P는 0.112~0.153 mg/l의 농도범위를 나타내었다. 최근 정수처리한 수도물에서 냄새를 유발하여 가장 문제시 되고 있는 NH<sub>3</sub>-N은 하절기에는 식물성플랑크톤의 영양원으로 소비되어 상수원수로서 별문제가 되지 않지만 식물성플랑크톤 및 수중생물의 활동이 미약한 동절기에는 하천수중에 다량 존재하면 음용수에서 맛과 냄새를 유발하므로 큰 문제가 된다. 표 2에서 보는 바와같이 NH<sub>3</sub>-N은 일간 변동폭이 크고, 하절기보다 동절기에 원수중에 많이 존재하는 것으로

표 1. 정수처리공정

Items	Process
P-1	Raw water + Ozonation(1.5mg-O <sub>3</sub> /l)
P-2	Raw water + Coagulation(PAC 22mg/l)
P-3	Raw water + Coagulation(PAC 22mg/l) + Ozonation(1.5mg-O <sub>3</sub> /l)
P-4	Raw water + Coagulation(PAC 22mg/l) + Chlorination(NaOCl 2mg/l)
P-5	Raw water + Chlorination(NaOCl 2mg/l) + Coagulation(PAC 22mg/l)
P-6	Raw water + Chlorination(NaOCl 2mg/l) + Coagulation(PAC 22mg/l) + Ozonation(1.5mg-O <sub>3</sub> /l)
P-7	Raw water + Chlorination(NaOCl 2mg/l) + Coagulation(PAC 22mg/l) + Chlorination(NaOCl 1mg/l)

표 2. 강정취수장에서 낙동강 원수 수질(1994. 3. 25~1994. 6.5)

Month		3	4	5	6
Item					
DOC (mg/l)	Range	3.20-2.0	3.70-0.76	5.30-1.07	3.20-0
	Mean	2.44	1.40	2.68	2.16
	S.D	0.48	0.89	1.02	1.18
T-N (mg/l)	Range	-	2.49-0	3.05-0	2.1-1.5
	Mean	-	1.73	1.84	1.78
	S.D.	-	0.58	0.91	0.25
T-P (mg/l)	Range	0.30-0	0.31-0	0.295-0	0.557-0
	Mean	0.153	0.112	0.128	0.137
	S.D.	0.1	0.068	0.082	0.137
NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	Range	0.116-0	0.14-0	0.145-0	0
	Mean	0.046	0.016	0.022	0
	S.D.	0.042	0.039	0.045	0

S.D.: Standard Deviation

나타났다.

낙동강 분류(구미, 왜관, 강정, 현풍, 칠서)를 대상으로 원수중에 함유된 VOCs와 원수에 염소를 10mg/l 주입하여 20°C, 24시간 반응 후의 VOCs의 농도변화를 표 3에 나타내었다. 전체 조사대상지역에서 Chloroform, Naphtalene, Trichloroethene, 1,3,5-Triethylbenzene 그리고 Buthylbenzene이 검출되었으며, Trichloroethene, 1,3,5-Triethylbenzene, Buthylbenzene, Naphtalene과 같은 화합물은 염소처리를 할 경우, 원수에 비해 농도가 감소하거나 검출되지 않는 것으로 나타났다. 반면 원수에 염소를 주입함으로써 THMs를 비롯하여 원수에 검출되지 않았던 CPC, Tetrachloroethene, Styrene과 같은 염소화합물이 검출되었다.

오염이 매우 심한 금호강과 대명천이 합류되기 직전의 지점인 상정지점과 합류후인 현풍지점에서의 VOCs농도를 비교하면 Chloroform 2배, Trichloroethene 8.6배, Naphtalene 2.1배, 1,3,5-Triethylbenzene 2.4배 그리고 Buthylbenzene은 1.2배 정도 현풍지점이 강정지점에 비해 높은 농도를 나타내고 있으며, 염소처리한 경우의 THMs농도를 비교하면 현풍지점이 96.73µg/l로 상정지점의 65.05µg/l에 비

해 1.5배정도 높은 농도를 나타내고 있다. 이와같은 결과로 보아 낙동강의 지류인 금호강과 대명천으로부터 VOCs를 비롯한 다량의 유기화합물이 낙동강 분류로 유입이 되고 있음을 알 수 있다. 이와같이 상수원수가 오염되어감에 따라 재래식정수장의 염소요구량도 증가하게 되며, 그 결과 THMs를 비롯한 여러가지 유해한 염소화합물이 생성될 것으로 사료된다. 현재 및 장래의 상수원수의 수질악화를 예상할 때, 오존처리 및 활성탄 휴착공정과 같은 고도정수처리의 도입의 필요성이 절실히 대두되고 있다.

### 3.2 정수처리 공정별 VOCs의 농도변화

상정지점의 낙동강 상수원수 및 현재 운전되고 있는 정수처리공정에서 각 공정별 수질 및 VOCs의 농도변화를 조사한 결과를 표 4에 나타내었다. 상수원수에 대한 최종처리수의 수질 분석항목별 제거율을 보면 UV254nm 흡광도는 83.78%가 제거되었으며, KMnO<sub>4</sub> 소비량과 TOC의 공정별 제거율을 보면, KMnO<sub>4</sub>소비량은 침전, 여과, 소독의 공정에서 지속적인 제거가 이루어지지만 TOC는 침전공정을 거친후에는 제거율이 둔화되었다. 탁도는 최종처리수에서 97.4%의 높은 제거율을 나타내었으며,

표 3. 낙동강 원수 및 염소처리수중에 함유된 휘발성유기화합물(VOCs)

Itemst	EPA Criteria	Gumi		Waegwan		Gangjung		Hyunpung		Chilseo	
		R	T	R	T	R	T	R	T	R	T
Chloroform	100µg/l as THM	0-0.76 (0.4)	63.1-79.9 (73.83)	0.24-0.78 (0.45)	53.7-63.6 (60.14)	0-0.16 (0.36)	54.5-67.8 (59.23)	0.3-0.92 (0.65)	66.4-99.2 (80.64)	0.33-0.86 (0.60)	65.7-83.4 (75.24)
Bromodichloro methane	100µg/l as THM	ND	7.27-16.4 (12.41)	ND	6.32-17.8 (14.34)	ND	5.86-16.0 (13.17)	ND	10.3-18.5 (13.5)	ND	12.4-24.6 (19.06)
Dibromochloro methane	100µg/l as THM	ND	0.87-1.52 (1.29)	ND	0.64-2.83 (1.79)	ND	0.5-2.61 (1.65)	ND	1.24-3.28 (2.59)	ND	2.32-3.70 (3.10)
Trichloroethane	-	0-1.32 (0.66)	ND	0-1.28 (0.75)	ND	0-1.13 (0.58)	ND	0.31-13.4 (4.98)	0-12.0 (3.2)	0.23-3.22 (1.05)	0-1.07 (0.31)
CPC	-	ND	1.3-3.35 (2.35)	ND	0.8-2.3 (1.43)	ND	0.71-2.18 (1.44)	ND	1.90-3.5 (2.7)	ND	1.4-3.0 (2.18)
Tetrachloro ethene	-	ND	0.26-0.49 (0.29)	ND	0-0.32 (0.18)	ND	0-0.49 (0.25)	ND	0.14-0.72 (0.37)	ND	0.11-0.42 (0.22)
Styrene	100µg/l	ND	0-0.08 (0.02)	ND	0-0.032 (0.06)	ND	0-0.24 (0.07)	0-0.032 (0.19)	0-0.43 (0.24)	0-0.33 (0.22)	0-0.84 (0.48)
1,3,5-Triethyl benzene	-	0.06-0.42 (0.25)	ND	0-0.35 (0.15)	ND	0-0.32 (0.17)	ND	0.12-0.76 (0.41)	0-0.41 (0.17)	0-0.31 (0.17)	ND
Buthylbenzene	-	0-1.25 (0.73)	0-0.6 (0.12)	0-0.92 (0.44)	ND	0-0.96 (0.44)	ND	0-1.26 (0.53)	0-0.63 (0.3)	0-0.42 (0.22)	0-0.23 (0.05)
Naphthalene	-	0.12-0.42 (0.27)	0-0.41 (0.08)	0-0.26 (0.14)	0-0.2 (0.06)	0-0.32 (0.15)	0-1.77 (0.56)	0.21-0.54 (0.31)	0.13-0.28 (0.20)	0-0.27 (0.11)	0-0.23 (0.10)

R: Raw water, T: Treated water(Cl- 10mg/l), ( ): Average values, ND: Not Detected

표 4. 낙동강 제1정수장에서 각 처리공정별 수질

Items	Process	Criteria	A	B	C	D	E	Removal efficiency (%)
pH	Range	5.8-8.5	7.85-7.27	7.42-6.90	7.36-7.0	7.4-7.0	7.41-7.1	-
	Average		7.62	7.25	7.24	7.45	7.27	
UV254nm	Range	-	0.312-0.055	0.140-0.035	0.046-0.014	0.029-0.012	0.028-0	80.58
	Average		0.103	0.067	0.032	0.023	0.020	
KMnO <sub>4</sub> Demand (mg/l)	Range	10	13.8-6.44	9.40-4.71	4.9-3.3	4.1-3.0	3.9-2.3	65.16
	Average		8.61	6.84	4.03	3.40	3.00	
TOC (mg/l)	Range	-	4.35-2.91	3.10-2.02	2.23-1.55	2.12-1.44	2.09-1.12	58.31
	Average		3.67	2.39	1.76	1.65	1.53	
Turbidity (NTU)	Range	2	24-10	9-5	1.1-0.9	1.0-0.4	0.8-0.1	97.4
	Average		15.4	7.3	0.98	0.66	0.4	
NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	Range	0.5	0.15-0	0.06-0	0.037-0	0.036-0	0.034-0	81.69
	Average		0.071	0.027	0.018	0.017	0.013	
THMs (µg/l)	Range	100	1.24-0	14.65-8.0	14.08-6.0	19.01-7.0	27.32-8.32	-
	Average		0.25	10.17	11.12	12.08	16.36	

A-E: Sampling points in Fig.1

NH<sub>3</sub>-N도 81.69%의 높은 제거율을 나타내었는데 대부분의 NH<sub>3</sub>-N성분은 초기의 전염소산화공정에서 제거된 것으로 판단된다. 그림 2에

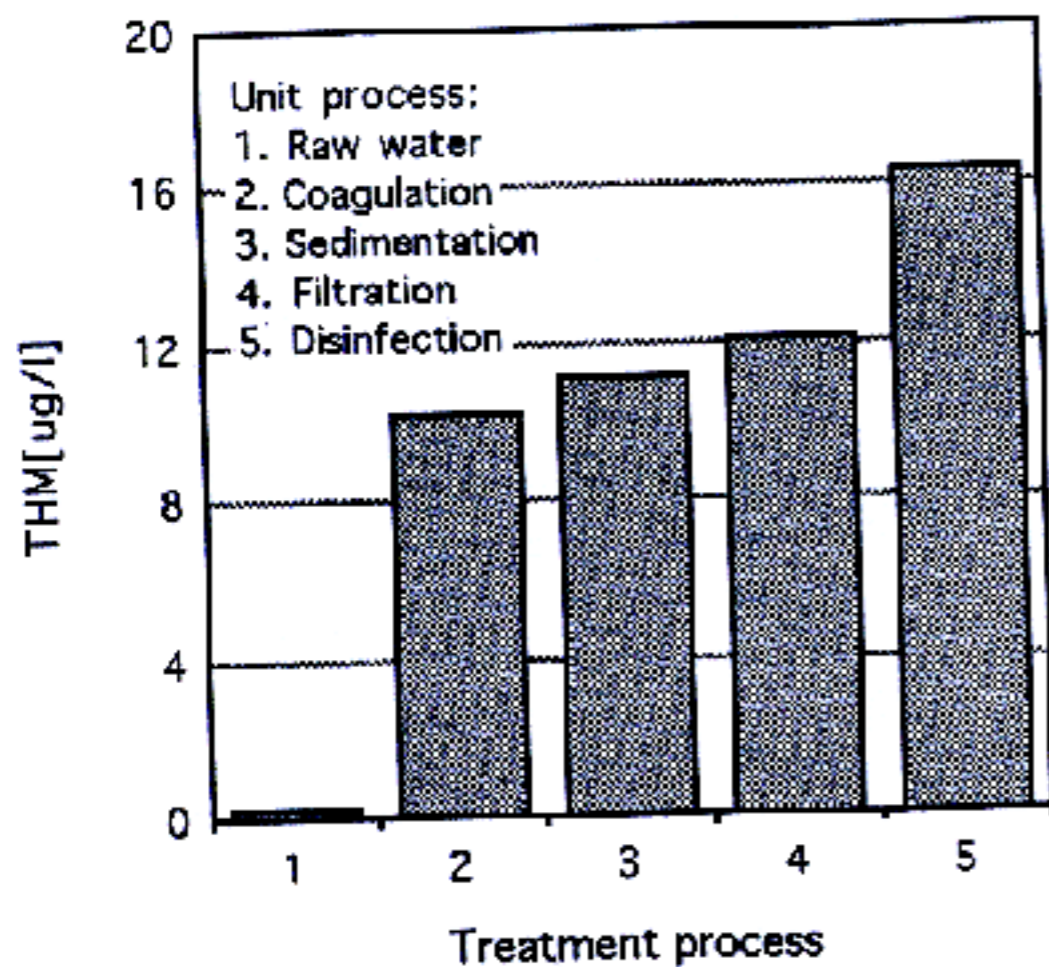


그림 2. 낙동강 제1정수장에서 처리공정별 THMs의 농도변화

는 처리공정별 THMs의 농도변화를 도시하였는데, THMs의 경우는 조사기간 중 상수원수에서 최고 1.24µg/l까지 검출되었으며, 전염소주입 후 처리공정이 진행됨에 따라 THMs농도가 증가하는 경향을 보이고 있다. 최종처리수에서 검출된 THMs농도의 최대치는 27.32µg/l이었으며, 평균치는 16.36µg/l이었다. 최종처리수에서 THMs농도가 증가하는 것은 소독을 위하여 주입한 염소의 영향으로 판단된다.

낙동강 상수원수(강정지점) 및 그림 1에 도시한 낙동강 제1정수장의 처리공정에 따른 VOCs의 종류별로 분석하여 조사된 물질과 검출빈도를 표 5에 나타내었다. 상수원수에서는 Hexane, 2-Methyl 1,3-dioxolane, Toluene, 2-Ethyl 1-hexanol, Dimethyl-disulfide, Chlorobenzene, Dichloromethane이 검출되었으며, Benzene과 1,2-Dichlorobenzene은 원수에서는 검출되지 않았으나 상수처리과정에서 검출되었다. 검출된 물질의 검출빈도가 가장 큰 것은 Dichloromethane으로서 상수원수 및 각

표 5. 낙동강 제1정수장에서 각 처리공정별 검출된 휘발성 유기화합물(VOCs)

Items	Processes	EPA Criteria	A	B	C	D	E
			Detected frequency				
Toluene	Detected frequency		1/6	2/6	2/6	1/6	1/6
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	24	1.75	0.83, 0.1	0.44, 0.25	0.38	0.36
Benzene	Detected frequency		ND	ND	ND	1/6	ND
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	5	-	-	-	0.75	-
Hexane	Detected frequency		1/6	1/6	1/6	1/6	1/6
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	-	Det	Det	Det	Det	Det
2-Methyl-1,3-Dioxolane	Detected frequency		1/6	2/6	2/6	1/6	1/6
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	-	Det	Det	Det	Det	Det
2-Ethyl-1-Hexanol	Detected frequency		1/6	1/6	ND	ND	ND
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	-	Det	Det	-	-	-
1,2-Dichloro benzene	Detected frequency		ND	1/6	1/6	ND	ND
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	-	-	0.45	0.75	-	-
Dichloromethane	Detected frequency		1/6	2/6	3/6	1/6	2/6
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	5	0.64	0.52,0.32	0.50,0.42,0.31	0.39	0.42,0.30
Dimethy disulfide	Detected frequency		1/6	ND	ND	ND	ND
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	-	Det	-	-	-	-
Chlorobenzene	Detected frequency		1/6	ND	ND	ND	ND
	Conc.( $\mu\text{g/l}$ )	100	0.09				

Det: Det is only qualitative analysis, ND: Not detected, A~E: Sampling points in Fig.1

처리공정별로 6회 분석에서 전 공정에 걸쳐 9 번 검출되었고, 그다음으로는 2-Methyl 1,3-dioxolane과 Toluene으로서 전 공장에서 7번 검출되었다. 검출된 물질의 농도 및 검출빈도는 낮지만, 원수에서 검출된 7가지 물질 중에서 4가지 물질이 최종처리공정에 까지 검출되고 있다. 이러한 결과로 볼때, 제래식 정수처리공정으로는 VOCs화합물을 완벽하게 제거할

수 없음을 알 수 있어 이러한 유해물질의 효율적 처리방안이 진실히 요구된다.

3.3 정수처리를 위한 오존주입량

오존을 이용한 정수처리시 최적 오존주입량을 결정하기 위하여 낙동강 상수원수를 pH 7, 20°C, 오존과 시료와의 접촉시간을 5분, 반응시간을 10분으로 일정하게하여 주입오존의 농도를 0.5~3mg-O<sub>3</sub>/l로 변화시키면서 반응성을 조사하여 그 결과를 표 6에 나타내었다.

UV254nm 흡광도, TOC 및 COD 항목의 경우 오존주입량이 증가하면 지속적으로 제거가 되었으며, 오존을 1.5mg/l 주입하였을 때 UV254nm 흡광도는 31%, KMnO<sub>4</sub> demand (COD)는 22.02% 그리고 TOC는 19.64%의 제거율을 나타내었다. 반면 이조건에서 NH<sub>3</sub>-N의 제거율은 8% 정도밖에 되지않아 NH<sub>3</sub>-N의 제거를 위해서는 오존산화공정보다는 염소산화공정이 더 효과적이라는 것을 알 수 있다. 전반적으로 볼때 오존주입량 1.5mg/l 이상에서는 각 항목별 제거율이 둔화되는 것을 알 수 있다. 그림 3에는 오존산화처리에 의한 THM생성능의 제거능을 도시 하였는데, 오존을 0.5mg/l 주입 하였을 때 처리수의 THM생성능이 원수의 THM생성능보다 2배 정도 더 높게 나타났다. 이는 수중의 유기물질이 오존에 의하여 분해됨으로서 염소와 반응하여 THM을 생성하기 쉬운 형태의 저분자물질, 즉 THM전구물질로 전환되었기 때문으로 사료된다.

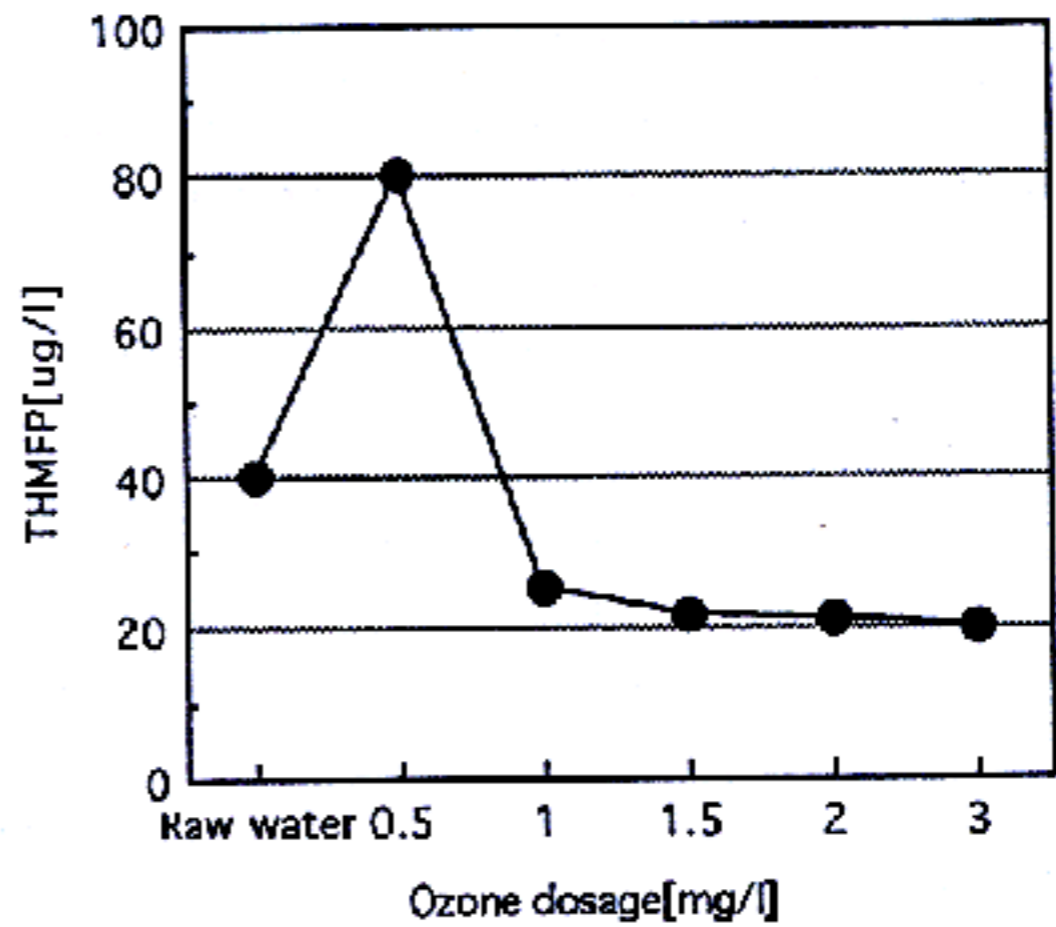


그림 3. 오존 주입량에 따른 THM생성능의 농도변화

3.4 처리공정의 변화에 따른 수질

표 1에 나타낸 정수처리공정의 변화에 따른 수질의 변화를 표 7에 나타내었다. 표

1. 염소, 응집 및 오존처리에 의한 수질비교  
원수, 원수→오존산화처리 형태의 전오존산화공정(P-1), 원수→응집처리 형태의 응집공정(P-2), 원수→응집→오존산화처리 형태의 후오존처리공정(P-3), 원수→응집→염소산화처리공정(P-4), 원수→염소산화→응집공정(P-5), 원수→염소산화→응집→오존산화공정(P-6) 및 원수→염소산화→응집→염소소독공정(P-7)으로 처리한 수질을 비교하면 다음과 같다(표 7).

표 6. 낙동강 원수를 처리하기 위한 오존주입량

Item	Criteria	Raw water	Ozonation(mgO <sub>3</sub> /l)				
			0.5	1.0	1.5	2.0	3.0
UV254nm KMnO <sub>4</sub> demand (mg/l)	-	0.084	0.074	0.069	0.058	0.056	0.055
TOC (mg/l)	10	6.54	5.91	5.72	5.10	4.91	4.72
NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	-	3.87	3.51	3.30	3.11	3.04	2.96
THMFP (ug/l)	0.5	0.15	0.143	0.140	0.138	0.136	0.135
	-	40.20	80.10	24.84	21.56	20.73	19.60

Contact time: 5min, Reaction time: 10min, pH: 7.0, Water temp.: 20°C



표 7. 정수처리공정별 수질

Items	Raw Water	P-1	Removal efficiency (%)	P-2	Removal efficiency (%)	P-3	Removal efficiency (%)	P-4	Removal efficiency (%)	P-5	Removal efficiency (%)	P-6	Removal efficiency (%)	P-7	Removal efficiency (%)
UV254nm	0.115	0.071	38.26	0.032	72.17	0.021	81.74	0.025	78.26	0.030	73.91	0.018	84.35	0.023	80.00
KMnO <sub>4</sub> demand (mg/l)	7.20	5.30	26.39	3.28	54.44	2.57	64.31	2.75	61.81	2.78	61.39	2.48	65.56	2.75	61.81
TOC (mg/l)	3.94	2.85	27.66	1.70	56.85	1.29	67.26	1.32	65.50	1.32	65.50	1.21	69.27	1.31	66.75
NH <sub>3</sub> -N (mg/l)	0.10	0.092	8.00	0.095	5.00	0.09	10.00	0.017	83.00	0.017	83.00	0.014	86.00	0.014	86.00
THMFP (μg/l)	38.43	41.05	-6.85*	34.57	10.0	33.14	13.74	NA	-	NA	-	NA	-	NA	-
THMs (μg/l)	0.35	NA	-	NA	-	NA	-	18.54	-5297*	16.94	-4840*	14.58	-4166*	20	-5714*

\*: Increasing rate(%)

NA : Not Analyzed

원수→오존산화처리 형태의 전오존산화공정(P-1)에서 원수에 대한 각 분석 항목별 제거효율을 보면 UV254nm 흡광도 38%, KMnO<sub>4</sub> demand 26%, TOC 28%, NH<sub>3</sub>-N 8%로 조사되었다. 원수→응집처리 형태의 공성(P-2)에 의한 항목별 제거효율을 보면 UV254nm 흡광도 72%, KMnO<sub>4</sub> demand 54%, TOC 57%, NH<sub>3</sub>-N 5%로 조사되었다. 따라서 상수원수에 응집처리만 하였을 경우가 오존만으로 처리했을 경우 보다 THMFP 및 NH<sub>3</sub>-N을 제외한 항목에서 약 2배 제거효율이 높았으며, NH<sub>3</sub>-N은 3%정도 오존에 의해서 제거가 더 잘 되었다. 응집→오존산화처리 형태의 후오존처리공정(P-3)의 처리효율은 UV254nm 흡광도 82%, KMnO<sub>4</sub> demand 64%, TOC 67%, NH<sub>3</sub>-N 10%로서, 오존처리만 한경우에 비해 NH<sub>3</sub>-N은 10% 제거효율이 향상 되었으며, 기타항목은 약 10%이상 제거효율이 증가 되었다. 응집→염소산화처리공정(P-4)에 의한 원수에 대한 처리효율을 보면 UV254nm 흡광도 78%, KMnO<sub>4</sub> demand 62%, TOC 66%로서 후오존

처리공정(P-3)보다는 다소 낮은 제거율을 나타내었지만 응집공정(P-1) 및 전오존산화공정(P-2)보다는 우수한 제거율을 보였다. 특히 NH<sub>3</sub>-N의 제거효율은 83%로서 위의 공정중 가장 우수한 제거율을 보였는데, 이는 수중의 NH<sub>3</sub>-N은 염소이온과 순간적으로 매우 빠르게 반응하여 chloramine을 생성하므로 응집 또는 오존산화보다는 염소산화에 의하여 제거가 잘 되는 일반적 실험결과와 잘 일치하고 있다. 16)

각 처리공정에서 THMs생성능(THMFP)의 제거효율을 비교하여 그림 4에 도시 하였다.

원수를 오존산화처리한 경우(P-1), THMFP 농도는 원수의 38.43μg/l에서 6.85% 증가한 41.05μg/l가 되었는데 이는 수중의 유기물이 오존의 강력한 산화력에 의해 염소와 잘 반응할 수 있는 THMs전구물질로 전환되었기 때문으로 판단된다. 그리고 원수→응집처리 형태의 응집공정(P-2) 및 원수→응집→오존산화처리 형태의 후오존처리공정(P-3)에서의 THMFP농도는 33~35μg/l 범위로 나타났으며, 원수→염소산화→응집→오존산화공정(P-6)에서의 처리

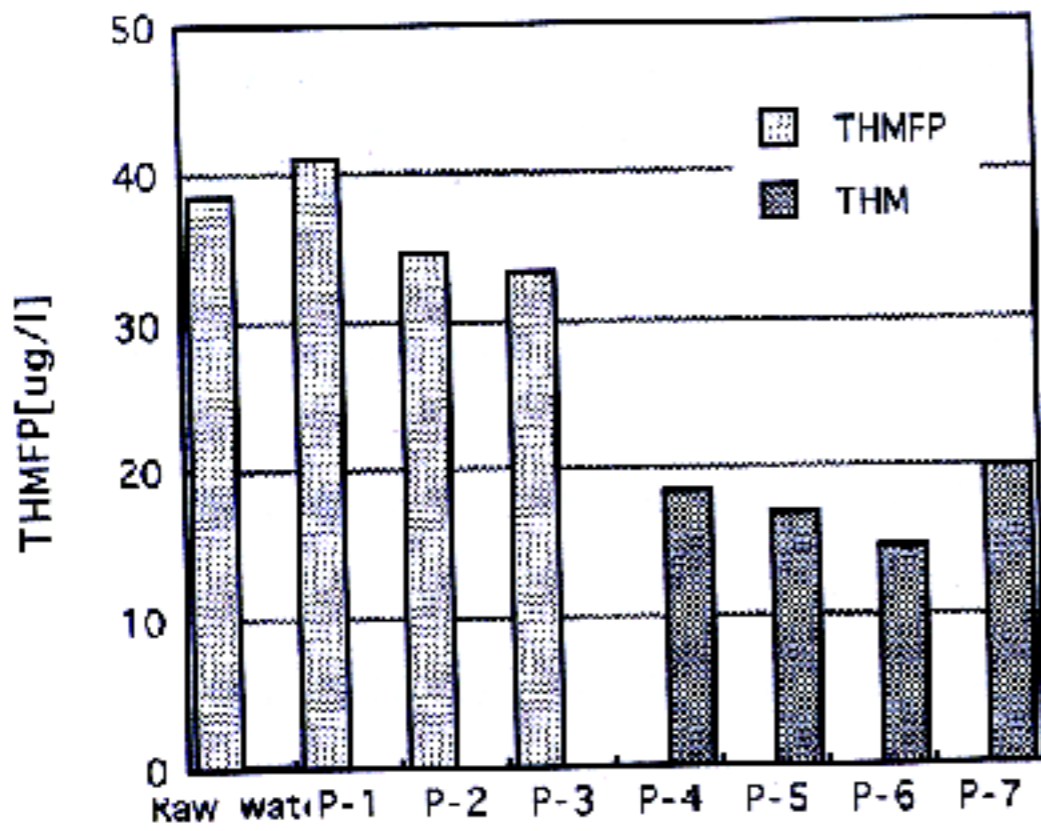


그림 4. 각 상수처리공정에서 THMs 및 THM생성능의 농도

수중의 THM 농도가 위의 처리공정들 중에서 가장 낮은 14.58 $\mu\text{g/l}$ 으로 나타난 반면 현재의 재래식 정수처리공정과 유사한 원수→염소산화·응집→염소소독공정(P-7)의 처리수에서는 20 $\mu\text{g/l}$ 의 농도를 나타내었다.

#### 4. 결 론

낙동강 중류에 위치한 달성군 강정에 취수원을 둔 낙동강 제1정수장을 대상으로하여 상수원수 및 정수처리공정별 수질을 조사하고, 상수원수를 오존으로 처리할 경우 VOCs(휘발성 유기화합물)의 제거특성을 비롯한 수질개선 효과를 조사·검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 낙동강 상수원수에서 Dichloromethane, Toluene 등 7개 항목의 미량유기화합물이 검출되었으며, 이들 중 4개 항목이 최종 정수처리공정에서 검출되는 것으로 볼 때, 재래식 정수처리공정으로는 VOCs 물질의 충분한 제거가 어렵다는 것을 알 수 있다. 또한 상수원수에서는 검출되지 않았던 Benzene과 1,2-Dichlorobenzene이 정수처리공정 중에서 검출되었으며, 검출빈도가 가장 높은 것은 Dichloromethane으로 조사 되었다.

2. 낙동강 상수원수를 pH 7, 수온 20°C, 오

존 1.5 $\text{mg-O}_3/\text{l}$ , 침투시간을 5분, 반응시간을 10분으로 하였을 때 각 항목별 원수에 대한 제거율은 THMFP 46.4%,  $\text{KMnO}_4$  소비량 22%, TOC 19.6%, UV254nm 31% 그리고  $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 8%로 나타났다.

3. 낙동강 상수원수를 대상으로 7가지 처리공정으로 처리한 결과 P-6(염소-응집-오존)공정이 유기물 제거면에서는 가장 우수하였으며, 염소를 주입하는 공정중에서 THMs의 생성농도가 가장 낮았다.

4.  $\text{KMnO}_4$  소비량이 7.2 $\text{mg/l}$ , TOC가 3.9인 상수원수에 오존만을 주입하는 경우보다 응집공정을 조합 처리한 경우에 약 2배 정도 우수한 유기물 제거능을 나타내었다. 응집공정만으로 처리한 경우 제거율을 보면  $\text{KMnO}_4$  소비량 54.4%(3.3 $\text{mg/l}$ ), TOC 56.9%(1.7 $\text{mg/l}$ )로서 유기물의 제거에 한계를 나타내었다.

5. P-3(응집-오존)공정에서  $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 제거효율이 10%인데 비해 P-4(응집-염소)공정에서는 83%로 나타나 원수중의  $\text{NH}_3\text{-N}$ 은 오존에 의한 제거보다는 염소처리에 의한 제거효과가 큰 것이 확인 되었다.

#### 참고문헌

1. Forbes R. E., et al., "Upgrading Water Treatment Plants: An Alternative to New Construction," J. AWWA, May, pp.254-261, 1980
2. Malley Jr. J. P. et al., "The Performance and Microbiology of Ozone-Enhanced Biological Filtration," J. AWWA, Dec., pp.47-57, 1993
3. 丹保憲仁, "水道水中のトリハロメタン問題," 用水と廢水 No.23, pp.3-10, 1981
4. 梶野勝司, "鹽素處理におけるトリハロメタンの形成," No.514, pp.17-36, 1977
5. 深町和美, 山邦正, "GC-MSにおける環境水中微量有機化合物の檢索2工場排水と下水放流水," 福岡 衛生公害センター年報, No.8, pp.103-109, 1981
6. Young M. S. and Uden P. C., "Byproducts of the Aqueous Chlorination of Purines and Pyrimidines," Environ. Sci. Technol. Vol.28, No.9, pp.1755-1758, 1994

7. 鈴木静夫. "飲料水の鹽素消毒による不揮發性有機鹽素化合物の生成と變異原性," 用水と廢水, Vol. 35, No. 7, pp. 575-581, 1993
8. Rook J. J., "Formation og Haloforms During Chlorination of Natural Water," Water Treatment and Examination, No.23, pp.234-243(part 2), 1974
9. WHO, "Guidelines for drinking water quality", Health criteria and other supporting information," Vol.2, 1984
10. WHO, "Guidelines for drinking water quality," Vol.1, pp.58-60, 1984
11. Krasner S. M., Scilimenti M. J. and Coffey B. M., "Testing Biologically Active Filters for Removing Aldehydes Formed During Ozonation," J. AWWA, May, pp.62-71, 1993
12. Adams C. D., Scanlan P. A. and Secrist N. D., "Oxidation and Biodegradability Enhancement of 1,4-Dioxane Using Hydrogen Peroxide and Ozone," Environ. Sci. Technol. Vol.28, No.11, pp.1812-1818, 1994
13. 김삼수, 허만우, 한명호 등. "Ozone 산화처리에 의한 분산염료의 분해성 및 최적처리조건에 관한 연구," 한국염색가공학회지, Vol. 8, No. 1, pp.43-55, 1996
14. Shukairy H. M. and Summers R. S., "The Impact of preozonation and biodegradation on Disinfection By-Product Formation," Water Research, Vol.26, No.9, pp.1217-1227, 1992
15. Greenberg A. E., et al., "Standard Method for The Examination of Water and Wastewater," APHA, AWWA, WPCF, 18th Edition, pp.6-61-6-66, 1992
16. 박영규, 이설희, 한명호, "생물학적 황성탄 처리 시 THM 생성능의 변화," 대한환경공학회지, Vol. 14, No. 2, pp.67-75, 1992