

정수처리공정상 염소소독부산물형성에 미치는 오존의 영향

성낙창·박현석^{*}·이성식^{**}·이용희^{***}·이종팔^{****}·윤태경^{****}
동아대학교 환경공학과·부산광역시 상수도사업본부·동아대학교 화학공학과·
^{***}동아대학교 화학과·^{****}동의대학교 환경공학과
(2003년 11월 4일 접수; 2004년 1월 20일 채택)

Ozone Effect on the Formation of Chlorine Disinfection Byproducts in Water Treatment Process

Nak-Chang Sung, Hyun-Seok Park^{*}, Sung-Sik Lee^{**}, Yong-Hee Lee^{***}
Jong-Pal Lee^{****} and Tae-Kyung Yoon^{****}

Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

Busan Metropolitan City Waterworks Headquarters, Busan 611-735, Korea

***Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea*

****Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 604-714, Korea*

*****Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea*

(Manuscript received 4 November, 2003; accepted 20 January, 2004)

The effect of ozone on the formation and the removal of disinfection byproducts(DBPs) of chlorination process was studied to elucidate the performance of water treatment process. The samples of raw water, prechlorination process, and preozonation process were analyzed quantitatively according to the Standard Methods for the Examination of drinking water. As a result, most of total trihalomethanes(THMs) which were formed in prechlorine treatment process was not removed in the preozonation process.

Most of haloacetic acids(HAAs), haloacetonitriles(HANs), and chloral hydrate(CH) was removed in sedimentation and biological activated carbon(BAC) filtration processes. However, DBPs were increased more or less by postchlorine step. In particular, the formation of THMs and HAAs depends on ozone more than chlorine, but, the formation of HANs and CH depends on chlorine more than ozone. The seasonal variation of DBPs concentration for the year needs to be investigated to study the temperature effect because DBPs strongly depend on temperature among various efficient factors.

Key Words : Water treatment, Chlorine disinfection, Disinfection by-product(DBPs), Trihalomethanes(THMs)

1. 서론

정수처리공정에서 원수 내 미생물의 살균을 위해 반드시 소독처리를 하여야 한다. 이때 사용되는 소독제로는 염소, 클로라민, 오존, 자외선 등이 있다. 특히, 염소 소독시 염소는 원수내 존재하는 소독부산물 전구물질(DBPFPs)인 유기물질들과 반응하여 트리할로메탄류(THMs), 할로초산류(HAAs), 할로케톤류(HKs), 할로아

세토니트릴류(HANs), 알데하이드류, 클로랄하이드레이트류(CH) 등과 같은 수 십종의 소독부산물이 형성되게 된다.¹⁻³⁾ 이들 중 THMs만 정수수질기준에 포함되어 있었으나 2002년 1월부터 정수처리기준 항목에 염소소독부산물로 할로아세트산류(수질기준 0.1mg/L), 디브로모아세토니트릴(DBAN, 수질기준 0.1mg/L), 디클로로아세토니트릴(DCAN, 수질기준 0.09mg/L), 트리클로로아세토니트릴(TCAN, 수질기준 0.004mg/L)와 클로랄하이드레이트(수질기준 0.03mg/L) 5종류가 추가되었다.⁴⁾

현재의 정수처리공정은 응집, 침전, 여과의 기준

Corresponding Author : Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea
Phone : +82-51-200-7681
E-mail : ncsung@mail.donga.ac.kr

의 재래식 처리공정에 고도 처리공정이 도입되고 있다. 고도처리공정중 하나인 오존처리공정에는 취수시 전염소처리 후 정수장에서 가장 먼저 처리되는 전오존공정과 사여과와 생물활성탄(BAC)여과 공정으로 변화하는 입상활성탄(GAC)여과공정 사이에서 처리되는 후오존공정이 있다.

대부분의 소독부산물은 이러한 전처리공정인 전염소 및 전오존 두 소독공정에서 생성되게 되며, DBPFP의 염소반응에 대한 소독부산물 생성을 확인하는 연구가 많이 발표된 바 있다.⁵⁾ 또한 오존 및 염소 두 소독제를 병행하여 사용할 경우 오존과 염소와의 반응으로 인하여 소독기능이 저하되기 때문에 실제 이들 주입비를 상반되게 투입하고 있으며, 이때 소독부산물의 형성정도에 미치는 영향에 관한 조사 자료는 대체로 부족한 실정이다.^{6,7)}

본 연구에서는 전염소처리 후 투입되는 오존의 영향으로 소독부산물인 THMs, HAAs, HANs, CH의 형성정도가 어떻게 변화하는지를 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료채수

실험에 사용된 시료로 실제 정수공정 중 취수되고 있는 낙동강 하류의 표류수를 원수로 사용하였다. 원수, 전염소처리 후 전오존수 등의 시료수를 각각 채수하여 분석 조사하였다. 시료수의 평균 수소이온농도(pH)가 9.0이상으로 매우 높아 소독부산물 형성이 잘 일어날 수 있는 시기를 선택하였으며, 현장 실험기간동안 기온은 대체로 14°C에서 29°C까지 상승하는 추세였으며 수온은 평균 13.0°C(온도범위 11.6~15.1°C)로 원수조건은 Table 1과 같다.

2.2 소독부산물의 분석

시료수의 소독부산물인 THMs, HAAs, HANs, 그리고 CH를 분석하였다. CH는 HANs과 함께 전처리하여 GC/MS로 분석하였고, HAAs는 전처리하여 GC(ECD)로 분석하였다. 이때 HAAs와 HANs의 전처리방법은 환경부가 지정한 먹는 물 감시항목 분석법에 따라 실시하였다. THMs 분석은 휘발성 유기물질 분석방법인 Static Head Space법⁸⁾으로 하였으며,

20mL vial 병에 시료 10mL를 채취하여 인산용액 1~2방울을 넣고 시안화철산칼륨(또는 티오황산나트륨 등)용액으로 잔류염소를 분해시킨 후 고무마개 및 알루미늄캡으로 밀폐하였다. 시료가 들어있는 vial병을 GC headspace sampler(모델 HP7694)에 넣고 일정 조건하에서 분석하였다. 이때 사용한 THMs 표준물질은 Supelco Mix 100µg/mL in methanol 이었다. 분석기기로는 GC(모델 HP-5890 series II, TCD), GC/MSD(모델 HP5890 series II), pH meter(모델 TOA HM40V), UV/Vis Spectrophotometer(모델 Varian CARY 50Probe), 총유기탄소측정기 (모델 TOC-5000 Shimadzu), 그리고 TD-700 Fluorometer (모델 Turner Designs)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

낙동강 원수에 전염소 주입비 1.5~5.0ppm과 전오존 주입비 0.7~1.2ppm 범위로 반응시킨 처리수를 분석한 결과 주로 클로로포름과 브로모디클로로메탄 등의 트리할로메탄 유도체 부산물이 생성됨을 알 수 있었다. 이들 유도체들의 전체농도는 원수수질 및 여러 가지 요인에 따라 차이가 있었으며 평균농도는 16.0~17.4µg/L의 범위로 나타났다. 할로아세트산 유도체의 경우는 dichloroacetic acid(DCAA), monobromoacetic acid(MBAA), trichloroacetic acid(TCAA), bromochloroacetic acid(BCAA), bromodichloroacetic acid(BDCAA), dibromoacetic acid(DBAA), 그리고 chlorodibromoacetic acid(CDBAA)등이 부산물로 생성되었으며, 전체 평균농도는 19.9~25.5µg/L로 나타났다.

할로아세트니트릴유도체로는 trichloroacetonitrile(TCAN), dichloroacetonitrile(DCAN), bromochloroacetonitrile(BCAN), dibromoacetonitrile(DBAN) 등이 검출되었으며 이들의 전체 평균농도는 1.36~7.07 µg/L이었다. 클로랄하이드레이트는 평균농도가 1.26~2.83µg/L 범위로 검출되었다.

Fig. 1은 생성되는 부산물들의 생성율의 분포를 나타낸 것이다. 할로아세트산 유도체에서는 DCAA가 49%정도로 가장 많이 생성되었으며, 그 외의 부산물의 생성율은 BDCA, CDBA, DBAA순으로 생성되었다. 할로아세트니트릴 유도체들의 생성율은

Table 1. Water quality of raw water

pH	Turbidity (NTU)	Color	Hardness (mg/L)	Alkalinity (mg/L)	KMnO4 demand (mg/L)	UV-254 (cm-1)	Chlo-a (ppb)
9.4 (8.9-9.7)	9.8 (6.6-12.8)	10 (8-12)	69 (64-76)	45 (42-48)	11.4 (8.0-13.9)	0.0481 (0.0400-0.0573)	114.0 (49.8-150.3)

() is minimum-maximum

정수처리과정상 염소소독부산물형성에 미치는 오존의 영향

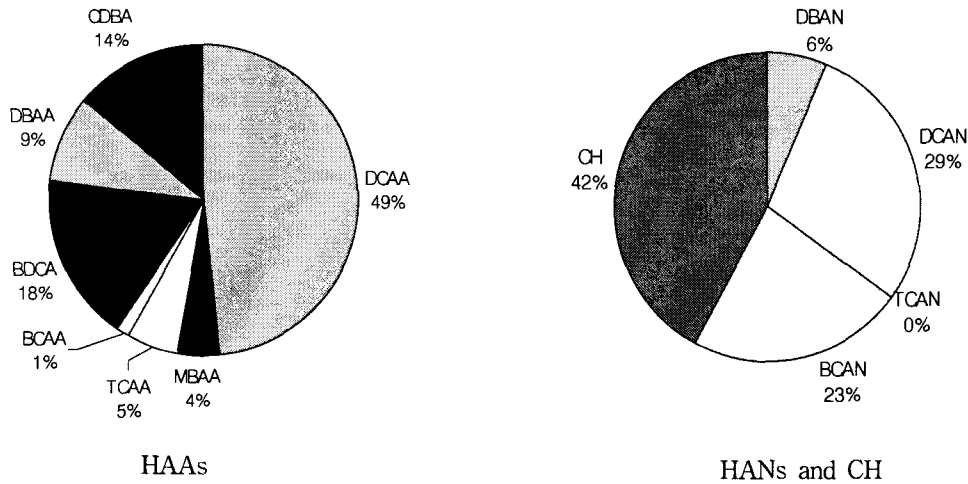


Fig. 1. Byproducts formation contents during chlorination and ozonolysis.

CH, DCAN, BCAN, DBAN 등의 순으로 생성되며 CH가 가장 많이 생성되었다. 그러나 이들 생성물들은 원수의 특성, 소독제의 종류와 농도에 따라 크게 차이가 난다.

생성되는 소독부산물의 구성비에 미치는 소독제인 염소와 오존의 주입비의 영향을 실험 조사하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 소독부산물의 생성량은 HAAs가 49~53%로 가장 많이 생성되며 THMs이 31~44%, HANs 3~14%, 그리고 CH가 3~6%로 각각 생성되었다. 모든 소독부산물의 생성 농도는 주입 염소 농도비가 증가할수록 생성량이 증가하였다. 오존농도비가 증가할수록 THMs,

HANs과 CH는 생성비가 증가하였고, HAAs는 오존의 농도비에 영향을 받지 않았다. HANs은 오존보다 염소농도가 높을수록 생성량은 증가하나 CH는 염소보다 오존에 더 많은 영향을 받음을 알 수 있다. 그러므로 실제 정수처리 중에 생성되는 소독부산물의 구성비는 원수의 특성, 소독제 종류, 수온 및 소독제의 양에 따라 크게 달라질 수 있다.

전염소 주입비 4.0ppm, 전오존 주입비 0.5ppm으로 일정하게 유지시키고 후오존 주입비를 0.2ppm에서 2.0ppm으로 변경시켰을 때 전오존수와 후오존수의 HAAs의 변화를 비교한 결과를 Table 3과 Fig. 2에 각각 나타내었다.

Table 2. Effects of disinfectants dosage on the DBPs formation

DBPs(ppb)	Disinfectants	Dose(ppm)					
		Cl2 : 5.0	O3 : 0.7	Cl2 : 3.5	O3 : 1.0	Cl2 : 1.5	O3 : 1.2
THMs		16.0(31.1%)		16.0(33.8%)		17.4(43.6%)	
HAAs		25.5(49.6%)		25.2(53.3%)		19.9(49.9%)	
HANs		7.07(13.8%)		3.66(7.7%)		1.36(3.4%)	
CH		2.83(5.5%)		2.40(5.1%)		1.26(3.1%)	
Total		51.4%		47.3%		39.9%	

Table 3. Variation of HAAs concentration in pre-ozonation and post-ozonation for each post-ozone dose at 0.5ppm pre-ozone concentration

Post-ozone dose (ppm)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
Pre-ozone (ppb)	25.3	12.3	29.0	25.5	14.2	32.6	26.7	11.7	5.0	19.1
Post-ozone (ppb)	33.3	15.8	24.1	30.6	9.5	15.5	11.6	5.2	0.7	7.0

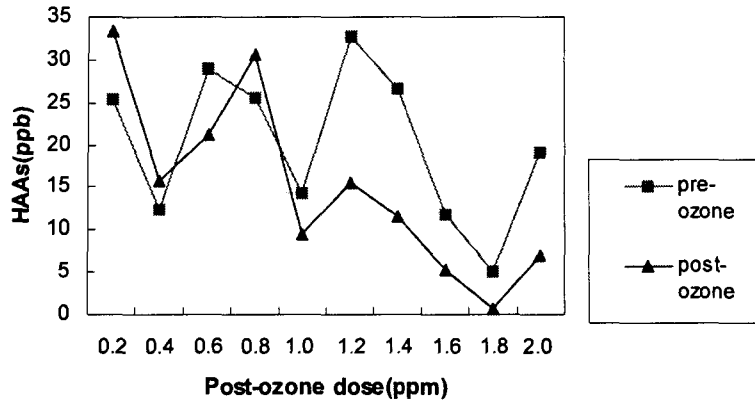


Fig. 2. Variation of HAAs for post-ozone dose at 0.5ppm pre-ozone.

Table 3과 Fig. 2에서 보면 후오존 1.0ppm 이상 주입시에는 HAAs의 농도가 감소됨을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Reckhow⁶⁾에 의해 발표된 바와 결과와 같이 고농도의 오존에서는 중간 소독부산물인 trichloroacetaldehyde(TCA)가 염기축매 가수분해반응으로 chloroform과 formic acid로 분해되어 THMs으로 더 많이 전환됨을 의미한다. 따라서, 잔류염소는 없지만 후오존공정에서 THMs이 약간 증가하는 경향을 보이는 것은 이와 같은 현상으로 해석되어진다.

4. 결론

상수도 정수공정 중 염소소독 처리시 소독부산물 생성 유무의 확인 및 생성 메카니즘을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 낙동강 원수에서는 주로 chloroform, bromo-dichloromethane 등의 THMs 부산물이 생성되며, 평균농도는 16.0~17.4 $\mu\text{g/L}$ 의 농도범위로 나타났다.
- 2) 할로아세트산 유도체(HAAs)는 DCAA, MBAA, TCAA, BCAA, DCAA, DBAA, CDBAA 등이 부산물로 생성되었고, 평균농도는 19.9~25.5 $\mu\text{g/L}$ 이었다.
- 3) 할로아세트니트릴 유도체(HANs)로는 TCAN, DCAN, BCAN, DBAN 등이 생성되며 평균농도는 1.36~7.07 $\mu\text{g/L}$ 이었다. CH는 평균농도가 1.26~2.83 $\mu\text{g/L}$ 범위에서 검출되었다.
- 4) 전염소 주입비가 증가할수록 생성되는 전체 소독부산물의 농도는 증가하였다. 오존농도비가 증가할수록 THMs의 생성비가 증가하였고, HANs은 오존보다 염소농도변화에 더 크게 의존하나 CH는 염소보다 오존에 더 많은 영향을 받음을 알 수 있었다.

- 5) 후오존 주입비가 높을수록 그리고 HAAs가 감소됨에 따라 TCA가 고농도의 오존에서는 염기축매 가수분해반응으로 chloroform과 formic Acid로 더 많이 분해되는 생성 메카니즘을 예측할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2001학년도 동아대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 윤제용, 변석중, 1999, 먹는물에서 소독부산물 생성과 제어, CHEMWORLD, 39(6), 43-50.
- 2) Jones, J. R., 1977, Chlorination Reaction of Fulvic Acids in Natural Water, Environmental Science & Technology, 11(5), 478-482.
- 3) Richard, A. L. and L. R. Arleene, 1979, Chloroform and Chlorophenol Production by Decarboxylation of Natural Acids During Aqueous Chlorination, Environmental Science & Technology, 13(13), 325-329.
- 4) 환경부, 2002, 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙, 별표 1. 제4호, 환경부령 제122호, 2002. 6. 21 공포.
- 5) 김준성, 신동천, 정 용, 최윤호, 박연신, 김미경, 전희경, 장은아, 1999, 국내 주요 정수장의 염소소독 부산물 발생현황에 관한 조사 연구, 한국물환경학회 춘계학술발표회 논문초록집, 141-144pp.
- 6) Reckhow, D. A., 1994, Reaction of Ozonation Byproducts with Chlorine and Chloramines, AWWA Proceedings Annual Conference Water Research.

- 7) Singer, P. C., G. W. Harrington, G. A. Cowman, M. E. Smith, D. S. Schechter and L. J. Harrington, 1994, Impact of Ozonation on The Formation of Chlorination and Chloramination Byproducts, AWWA Proceedings Annual Conferance Water Research.
- 8) Albert, R. T. and D. U. Mark, 1978, An Overview of the Analysis of Trace Organics in Water, Jr. AWWA, 70(11), 595-603.