

## 정수처리공정에서 $TiO_2$ 광촉매를 이용한 THM전구물질 제거에 관한 연구

조덕희·서수만

\* 성남시 상하수도사업소

## Degradation of THM precursor using $TiO_2$ photocatalytic oxidation in the water treatment processes

Deok-Hee Cho · Su-Man Seo

\* *Bok-Jeong Waterworks, Seongnam City, Kyonggi Province*

### Abstract

In Bok-Jeong water treatment plant, chlorination is the only technique used for disinfection of drinking water. This disinfecting treatment leads to the formation of trihalomethanes (THMs). This study was carried out to investigate the possibility of improving removal efficiency of THM precursor in the conventional water treatment processes by  $TiO_2$  photocatalytic oxidation. Removal efficiencies of DOC,  $UV_{254}$ , THMFPP were low in the conventional water treatment processes. With application of  $TiO_2$  photocatalyst, DOC,  $UV_{254}$ , THMFPP were reduced more effectively. As the  $TiO_2$  photocatalytic reaction time increased, the removal efficiencies of DOC,  $UV_{254}$ , THMFPP were increased. The  $TiO_2$  photocatalytic removal efficiencies of DOC,  $UV_{254}$ , THMFPP were increased with increasing  $TiO_2$  dosage. However, over  $0.6g/l$  of  $TiO_2$  dosage, the efficiency reached a plateau.

Keywords :  $TiO_2$  photocatalyst, THM precursor, DOC,  $UV_{254}$ , THMFPP, oxidation

### I. 서 론

정수처리에서 제거되는 물질은 원수의 수질에 따라 다르며, 입자성, 콜로이드성 유기물질, 세균, 일부 용존물질로 나눌 수 있으며 각각의 함량도 다르므로 원수의 수질에 따라 처리방법도 다르게 적용하여야 한다. 도입되고 있는 대표적인 정수처리방법은 응집침전, 모래여과, 염소소독공정이며 수질이 악화될수록 고도정수처리의 도입이 필요하다. 전통적인 정수처리 공정에서 유기물질 제거는

주로 탁질, 콜로이드성 물질이며, 일부 용존유기물질이 제거된다. 이는 원수 중 용존유기물질 중에서 친수성부분의 유기물질함량이 높은 것을 나타내며 또한 전염소처리 등의 산화반응에 의해서 소수성이 친수성으로 전환되므로 응집침전공정에서 유기물질의 제거가 어려워진다<sup>1)</sup>. 용존유기물질들은 일반적인 특성으로 비정형질을 이루고 있으며 주로 방향족 성분과 친수성을 띤 화학적으로 복잡한 고분자 화합물로 수중에서 안정한 상태로 존재하고 있어서 여러 가지 문제점을 일으키고 있다. 정수처리

에 있어서 대표적인 문제점으로는 불쾌한 맛과 냄새를 유발할 수 있는 요인이 되고, 급수계통에서 빈영양성 미생물에 의해 이용될 수 있으며 이들 미생물들은 급수계통에서 재번식을 야기할 수 있다<sup>1~2)</sup>. 또한 소독공정에서 염소와 반응하여 유해한 THMs(trihalomethanes) 및 휘발성 유기할로젠화합물 등의 소독 부산물이 생성된다<sup>3)</sup>. 이러한 소독 부산물들은 대부분 발암성이나 돌연변이원성으로 추정되며 고농도에서 독성을 나타내므로<sup>3~4)</sup> 소독 부산물의 생성은 정수처리 및 수질관리에 있어서 직면한 중요 문제점의 하나이다<sup>5)</sup>. 염소소독에서 소독부산물의 농도와 종류는 유기전구물질의 형태와 종류에 따라 강한 영향을 받으며<sup>36~7)</sup>, 주요한 전구물질은 부식물질등 용존유기물질로 평가되고 있어, 소독부산물 생성을 감소시키기 위해서는 소독 전에 용존유기물질을 제거해야 한다<sup>1)</sup>.

Humic substance는 염소와 반응하여 유해한 THMs 및 휘발성 유기할로젠 화합물이 생성되므로 이 소독부산물의 생성을 저감하기 위한 방법등으로 오존, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>산화법, 활성탄흡착법등을 이용하는 처리방법 등이 제시되고 있으나 운영 및 경제적인 문제로 TiO<sub>2</sub>광촉매를 적용하는 방안이 제시되고 있다.

광촉매인 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub>)에 UV를 조사하면 Valence band로 부터 Conduction band로 전자가 전이되며, 이에 의해 생성된 전자와 정공(Hole)은 표면으로 확산, 이동하여 전자는 산소나 금속이온을 환원시키며, 정공은 흡착된 유기물질과 반응하여 OH radical 및 Superoxide radical등을 생성하여 유기오염물질을 분해시키는 것으로 알려져 있다<sup>8)</sup>. TiO<sub>2</sub>는 THMs, 농약류, PCBs, PAHs, 조류독소, 염색폐수(Reactive dye), 미생물 등 여러 가지 유기오염물질의 산화, 분해력이 우수하다고 보고되고<sup>9~13)</sup>, 또한 Cr, Zn, Cu등 중금속제거에도 효과적이라고 보고되고 있다<sup>14~15)</sup>.

따라서 본 연구에서는 정수처리 공정별 용존유기물질, THM전구물질 등의 제거효율을 측정하고, 소독부산물의 생성을 감소시키기 위해서 응집침전 유출수를 대상으로 TiO<sub>2</sub>광촉매에 의한 THM전구물질 제거효율을 분석하여 정수처리 공정에의 적용가능성을 알아보았다.

## II. 재료 및 방법

본 연구는 2000년 6월부터 2000년 9월까지 경기도 성남시 복정정수장에서 정수처리 공정별 시료를 채취하여 Turbidity, DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP의 공정별 제거효율을 측정하고, 응집침전 유출수를 대상으로 TiO<sub>2</sub>광촉매 적용가능성을 알아보기 위해서 TiO<sub>2</sub> 주입농도별, 반응시간별로 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율을 분석하였다.

### 2.1. 정수처리 공정별 제거효율 측정

#### 2.1.1 탁도(Turbidity)

정수처리 공정별로 탁도계(Turbidimeter, 2100A, 2100N, HACH)를 사용하여 NTU로 측정하였다

#### 2.1.2 용존유기물질

##### (DOC : dissolved organic carbon)

정수처리 공정별로 시료를 0.45 $\mu$ m filter(Millipore type HA)로 여과한 후 용존유기물(DOC)을 TOC analyzer(portable TOC analyzer, SIEVERS 820, USA)로 분석하였다.

#### 2.1.3 UV<sub>254</sub>

정수처리 공정별로 시료를 0.45 $\mu$ m filter(Millipore type HA)로 여과한 후 254nm에서 UV/VIS Spectrophotometer(HP8452A, Hewlett packard, USA)로 측정하였다.

#### 2.1.4 THM 생성능

##### (THMFP : trihalomethane formation potential)

정수처리 공정별로 시료를 0.45 $\mu$ m filter(Millipore type HA)로 여과한 후 차아염소산나트륨을 사용하여 염소처리를 하였다. 이때 염소주입량은 7일 반응 후 잔류염소가 1 $\pm$ 0.2ppm이 되도록 하였다. THMFP은 25 $^{\circ}$ C, 7일간 반응 후, ECD를 장착한 가스크로마토그래피(HP6890, Hewlett packard, USA) inlet ; 230 $^{\circ}$ C, detector ; 280 $^{\circ}$ C, oven ; 55 $^{\circ}$ C, column ; HP-5MS(30m  $\times$  0.25mmID, 0.25 $\mu$ m film thickness, J&W Scientific), head space 방법으로 분석하였다.

**2.2. 실험장치 및 TiO<sub>2</sub>광촉매 실험방법**

6조의 Batch식 반응기(1 l)에 각각 시료 250ml를 넣고, 자외선 램프(30W형광등, SANKY DENKI, G30T8, Japan) 2개를 반응기로부터 150mm상부에 설치하고 70RPM으로 교반하였으며, 광촉매로 사용한 이산화티타늄(TiO<sub>2</sub> powder, Degussa Chemical Co, P-25)은 특별한 처리 없이 사용하였다.

TiO<sub>2</sub> 투입량은 예비실험을 통해, 반응시간은 정수처리공정에서의 체류시간을 고려하여 결정하였다. 응집침전유출수를 대조실험으로하여 UV단독, UV조사와 더불어 TiO<sub>2</sub> 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8g/l를 첨가하여 1, 2, 4시간 반응시켰다. 반응후 TiO<sub>2</sub>를 제거하기 위해 0.2µm filter (Advantec MFS, Inc)로 시료를 여과한 후 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP을 분석하였다.

**III. 결과 및 고찰**

**3.1. 정수처리공정별 Turbidity, DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP 제거효율**

소독공정에서 염소와 전구물질이 반응하여 유해한 THMs 및 휘발성 유기할로겐화합물이 생성되므로<sup>3)</sup> 이러한 전구물질 제거효율을 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP로 측정하여 처리효율을 알아보았다. 기존의 정수처리공정은 주로 탁질 및 콜로이드성물질

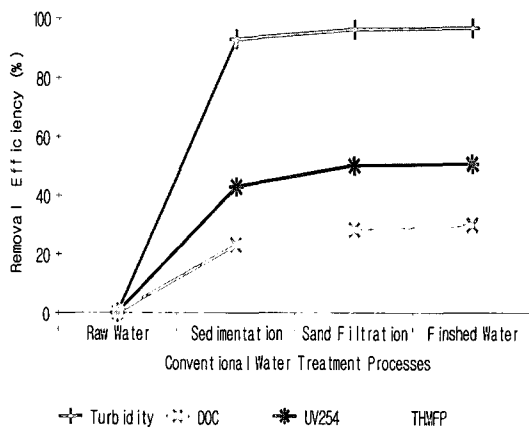


Fig. 1. Removal efficiencies of Turbidity, DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP in the conventional water treatment processes (from June 2000 to September 2000)

제거를 대상으로 하므로<sup>1)</sup> 2000년 6월부터 9월까지 4개월 평균제거효율은 (Fig. 1)에서와 같이 탁질의 제거효율은 높게 나타났으나, DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP 제거효율은 응집침전공정에서 각각 23.1, 43.0%, 33.9%, 모래여과에 의해서 각각 28.3, 50.2, 46.3%로 낮게 나타났다. 경기도내 B정수장 유출수의 THMs 최고치가 0.047mg/l, 평균 0.024mg/l이었으며, 또한 가정 수도꼭지에서의 THMs 최고치가 0.065mg/l, 평균 0.038mg/l으로 먹는물수질기준 0.1mg/l보다 낮았고, 또한 THMs는 휘발성 물질이므로 문제점은 없다고 생각된다. 그러나 THMs 등 소독부산물은 발암성 및 돌연변이원성물질로 추정되므로<sup>3-5)</sup> 정수처리공정에서 유기전구물질 제거를 위한 공정이 필요하다고 생각된다.

**3.2. TiO<sub>2</sub>광촉매 반응시간별 DOC 제거효율**

응집침전 유출수를 대조액으로하여 UV단독, UV조사와 TiO<sub>2</sub>를 투입하여 1, 2, 4시간 반응시켜 4회 반복 실험한 결과 (Fig. 2)에서와 같이 DOC는 UV단독일 때 각각 110.7, 113.8, 123.4%로 증가하였다. 또한 TiO<sub>2</sub>투입량을 0.1g/l에서 0.8g/l까지 증가시켰을 때, DOC 제거효율은 TiO<sub>2</sub>투입량 0.8g/l을 기준으로 하여 1, 2, 4시간 반응시켰을 때 각각 20.7, 23.2, 31.8%로 낮았으며, TiO<sub>2</sub>반응시간별로 DOC제거효율은 완만하게 증가하였다. UV만 조사한 경우 DOC가 증가한 이유는 고분자의 유기물이 UV에 의해서 저분자로 분해되었다고 사료된다.

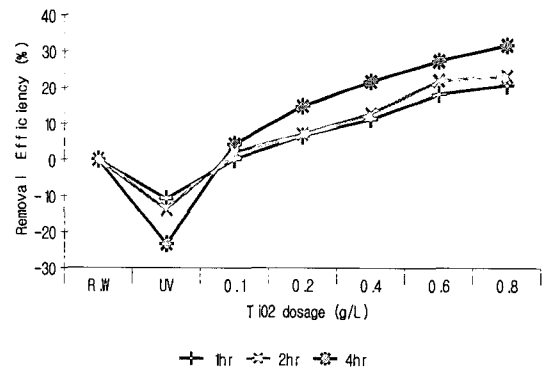


Fig. 2. Photocatalytic removal efficiency of DOC by reaction time (n=4)

### 3.3. TiO<sub>2</sub>광촉매 반응시간별 UV<sub>254</sub> 제거효율

UV<sub>254</sub>는 THMFPP와 같이 humic substance와의 상관관계가 높으므로<sup>16)</sup> UV<sub>254</sub> 제거효율을 알아보았다.

UV<sub>254</sub> 제거효율은 (Fig. 3)에서와 같이 UV단독일 때 1, 2, 4시간 반응 후 각각 6.7, 19.7, 33.1% 제거되었다. TiO<sub>2</sub> 투입량을 0.8g/l 까지 증가시켜 1, 2, 4시간 반응시켰을 때, UV<sub>254</sub> 제거효율은 각각 82.0, 86.7, 91.3%로 반응시간이 길수록 제거효율이 높게 나타났다.

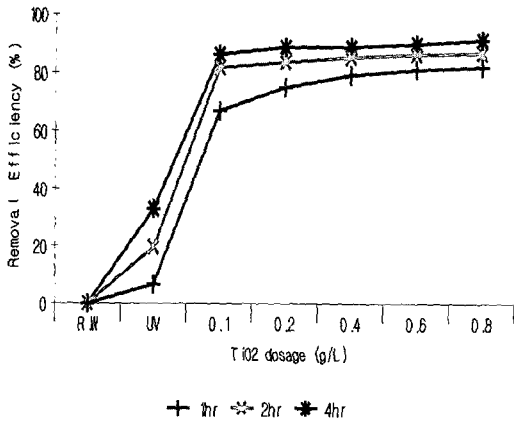


Fig. 3. Photocatalytic removal efficiency of UV<sub>254</sub> by reaction time (n=4)

### 3.4. TiO<sub>2</sub>광촉매 반응시간별 THMFPP 제거효율

THMFPP 제거효율은 (Fig. 4)와 같이 UV단독으로 조사한 경우 고분자의 전구물질이 UV에 의해서 저분자로 분해되므로 염소와의 반응이 수월해져 1, 2, 4시간 반응 후 THMFPP이 각각 109.4, 136.0, 150.2%까지 높아 졌다. TiO<sub>2</sub> 투입량을 0.8g/l 까지 증가시켜 1, 2, 4시간 반응시켰을 때, THMFPP 제거효율은 각각 46.5, 50.9, 71.3%로 반응시간이 길수록 높게 나타났다. 이는 기존의 정수처리공정에서 잘 제거되지 않는 유기전구물질을 TiO<sub>2</sub>광촉매를 이용하여 제거할 수 있다고 사료된다.

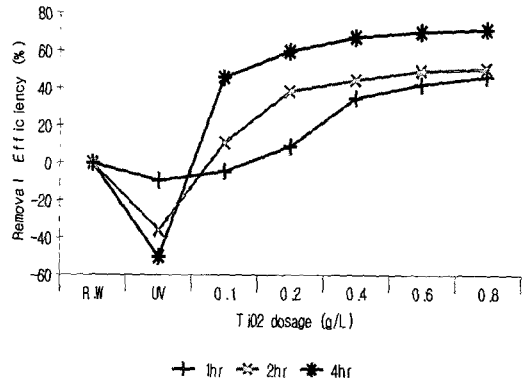


Fig. 4. Photocatalytic removal efficiency of THMFPP by reaction time (n=4)

### 3.5. TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량 결정

TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량별 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP 제거효율은 (Fig. 5)에서와 같이 DOC 제거효율이 31.8%로 낮은 반면, UV<sub>254</sub> 91.3%, THMFPP 71.3%로 제거효율이 높게 나타났다. 이는 DOC내의 THM전구물질에 해당하는 부분(humic substance로 추정됨)이 TiO<sub>2</sub>광촉매에 의해서 산화 분해되었다고 사료된다. TiO<sub>2</sub> 투입량을 0.4, 0.6, 0.8g/l 으로 투입하여 4시간 반응시켰을 때, DOC는 2.268mg/l 에서 각각 1.775, 1.646, 1.548mg/l, UV<sub>254</sub>는 1.488에서 각각 0.167, 0.151, 0.129, THMFPP는 99.06μg/

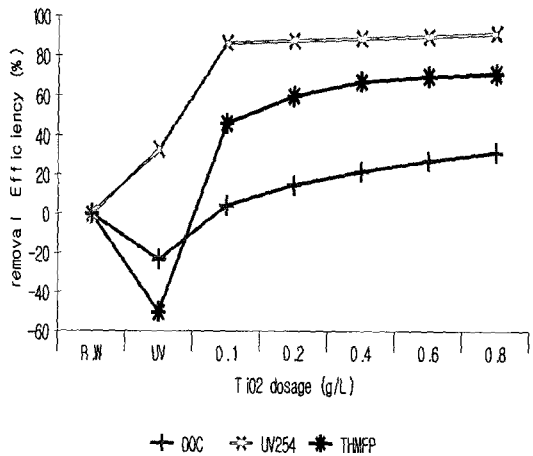


Fig. 5. Photocatalytic removal efficiencies of DOC, UV<sub>254</sub>, THMFPP by TiO<sub>2</sub> dosage (reaction time : 4hr, n=4)

l에서 각각 32.39, 29.73, 29.42µg/l로 제거효율이 높았으며, TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량이 증가될수록 제거효율이 완만하게 증가하였다. 따라서 TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량과 제거효율을 고려할 때 0.6g/l로 투입하는 것이 적정하다고 사료된다. TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량이 증가할수록 제거효율이 둔화된 것은 일정수준 이상의 광촉매 농도에서는 TiO<sub>2</sub>가 물에 용해되지 않고 흡수 및 산란되어 표면에 도달하는 자외선을 차단하는 역할을 하게 되므로 광촉매 반응의 반응속도 증가율이 둔화된다는 보고와 부합된다<sup>17)</sup>.

### 3.6. TiO<sub>2</sub>광촉매 적용에 의한 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율 비교

TiO<sub>2</sub>광촉매 반응을 모래여과와 비교하여 분석해보면 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율은 (Fig. 6)에서와 같이 모래여과에서 각각 6.8, 12.6, 18.7%로, TiO<sub>2</sub>광촉매 반응에 의해서 각각 31.8, 91.3, 71.3%로 제거되었다. 모래여과와 비교하여 TiO<sub>2</sub>광촉매 반응에서 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP이 각각 25.0, 78.7, 52.6% 더 제거된 것으로 나타났다. 따라서 (Fig. 1)에서와 같이 기존의 정수처리공정에서 제거효율이 낮은 유기전구물질을 TiO<sub>2</sub>광촉매를 이용하여 제거할 수 있다고 사료된다.

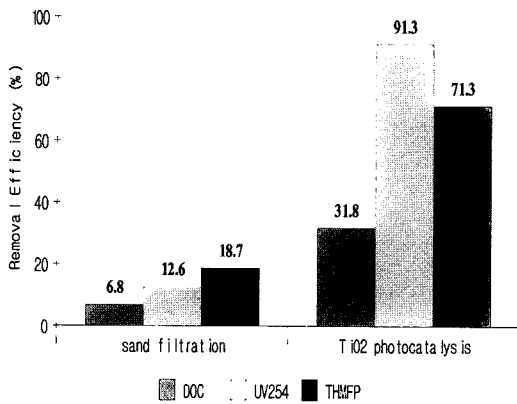


Fig. 6. Photocatalytic removal efficiencies of DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP compared with sand filtration (TiO<sub>2</sub> dosage : 0.8g/l, reaction time : 4hr, n=4)

## IV. 결 론

기존의 정수처리공정은 탁질 및 콜로이드성물질 제거에 중점을 두어 설계, 운영되고 있으므로 정수처리 공정별 THM전구물질(DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP) 제거효율을 측정하고, THM전구물질 제거를 위한 개선방안으로 TiO<sub>2</sub>광촉매의 적용가능성을 알아보기 위해서 수행한 연구결과는 다음과 같다.

1. 기존의 정수처리 공정에서 탁질의 제거효율은 높았으나, DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율은 낮게 나타났다.
2. TiO<sub>2</sub>광촉매를 0.8g/l까지 투입하여 1, 2, 4시간 반응시 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율은 반응시간이 길수록 높게 나타났으며, 특히 UV<sub>254</sub> 및 THMFP의 제거효율이 높게 나타났다.
3. TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량에 따른 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율이 높았으며, TiO<sub>2</sub>투입량이 증가될수록 제거효율은 완만하게 증가하였다. 따라서 TiO<sub>2</sub>광촉매 투입량과 제거효율을 고려할 때 0.6g/l로 투입하는 것이 적정하다고 사료된다.
4. TiO<sub>2</sub>광촉매 반응에 의한 DOC, UV<sub>254</sub>, THMFP 제거효율은 모래여과공정보다 각각 24.9, 78.7, 52.6% 더 제거된 것으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. Wen-Liang Lai, Hsuan-Hsien Yeh, The removal of natural organic matter by conventional water treatment processes in Taiwan, Asian Waterqual. Vol.2, 908-913, 1999
2. Van der Kooji D, The growth of bacteria on organic compounds in drinking water, Ph.D. dissertation, Agricultural Univ, Wageningen, the Netherlands, 1984
3. Stevens A.A, Slocum C.J, Chlorination of organics in drinking water, AWWA, 68-615, 1976
4. Rebhum M & Manka J, Classification of organics in secondary effluents, Environmental

- Science & Technology, 1971
5. Huang W.J, Yeh H.H, The effect of organic characteristics land bromide on disinfection by-products formation by chlorination, Environmental Science & Health, Vol.32, No.8, 1997
  6. Peters C.J, Yong R.J, Perry R, Factors influencing the formation of haloform in the chlorination of humic materials, Environmental Science & Technology, Vol.14, No.11, 1391-1395, 1980
  7. Rook J.J, Formation of haloforms during chlorination of nature water, Water treatment & Examination, 23-234, 1974
  8. Amy L, Linsebigler, Guangquan L.U, John T, Yates J.R, Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces : Principles, Mechanisms, and Selected Results, Chemical Rev, Vol.95, 735-758, 1995
  9. Dillert R, Siemon U, Bahnemann D, Photocatalytic disinfection of municipal wastewater, Chemical Engineering & Technology, Vol.21, No.4, 1998
  10. Matsunaga T & Okochi M, TiO<sub>2</sub>-mediated photochemical disinfection of Escherichia coli using optical fibers, Environmental Science & Technology, Vol.29, No.2, 1995
  11. Richardson S.D, Thrustin A.D, Collette T.W, Patterson K.S, Lykins B.W, Ireland J.C, Identification of TiO<sub>2</sub>/UV disinfection byproducts in drinking water, Environmental Science & Technology, Vol.30, No.11, 1996
  12. Lawton L.A, Robertson P.K.J, Cornish B.J.P.A, Jaspars M, Detoxification of microcystins using TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation, Environmental Science & Technology, Vol.33, No.5, 771-775, 1999.
  13. 조일형, 김현용, 이용규, 박경렬, 이홍근, 순환식 반응기에서 UV/TiO<sub>2</sub>를 이용한 반응성염료의 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지 제26권 제1호, 64-70, 2000
  14. Madden T.H, Datye A.K, Fulton M, Prairie M.R, Majumdar S.A, Stange B.M, Oxidation of metal-EDTA complexes by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, Environmental Science & Technology, Vol.31, No.12, 3475-3481, 1997.
  15. 오동하, TiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 UV 반응에 의한 금속폐수에서 중금속 제거에 관한 연구, 서울대학교 보건대학원, 석사학위청구논문, 2000
  16. Oliver B.G, Thurman E.M, Influence of aquatic humic substance properties on trihalomethane potential, Water chlorination, Environmental Impact and Health Effects, Vol.4, 1983
  17. Matsunaga T, Tomoda R, Nakajima T, Nakamura N, Komine T, Continuous-sterilization system that uses photo-semiconductor powder, Applied & Environmental Microbiology, Vol.54, 1330-1333, 1988