

## 기존 정수장 이산화염소 시범도입 사례연구

이송희<sup>†</sup> · 이병두\* · 김진근\*\* · 석관수\*\*\* · 이정택\*\*\*\*

한국상하수도협회 · \*한국수자원공사 수도지원처 · \*\*한국수자원공사 수도관리처  
\*\*\*한국수자원공사 댐관리처 · \*\*\*\* 한국수자원공사 용담댐관리단

(2003년 11월 21일 접수, 2005년 1월 28일 채택)

### A Case Study on Chlorine Dioxide Usage at a Conventional Water Treatment Plant

Song-Hee Lee<sup>†</sup> · Byung-Doo Lee\* · Jin-Keun Kim\*\* · Kwon-Soo Seog\*\*\* · Jung-Taek Lee\*\*\*\*

Korea Water and Wastewater Works Association · \*Korea Water Resources Corporation (KOWACO) Regional Water Supply Business Dept.  
\*\*KOWACO Water Supply Operations and Maintenance Dept. · \*\*\*KOWACO Water Resources Management Dept.  
KOWACO Yongdam Dam Management Dept.

**ABSTRACT :** As the regulations on DBPs are tightened, many water treatment plants (WTPs) in Korea have already introduced or will introduce enhanced coagulation, alternative disinfectants and advanced treatments such as ozonization and granular activated carbon to improve drinking water quality. After a phenol leakage accident at the Nakdong-River in 1991, 26 WTPs in Korea introduced carbon dioxide generators, but there has been no accumulation of significant operating data.

This research summarizes things that should be considered for the introduction of carbon dioxide disinfection process to WTPs based on one year operation data from A WTP that has had high concentration of DBP during a specific period in the summer.

The removal efficiency of DBP was 30~40%, but those of 2-MIB, Geosmin were less than 10%. The generation rate of ClO<sub>2</sub> by-products such as chlorite and chlorate were 70~100% of input dosage, but the ratios increased over time. At the same time, strong chlorine odors may be produced in the distribution system when ClO<sub>2</sub> was used with Cl<sub>2</sub> as a result of reaction between the chlorite and residual chlorine.

**Key Words :** Chlorine Dioxide, DBPs, Chlorite, Chlorate

**요약 :** 소독부산물에 대한 수질기준이 강화됨에 따라 외국은 물론 국내 정수장에서도 강화응집(Enhanced Coagulation), 대체소독제 사용과 오존/활성탄 등의 고도정수처리공정 등을 도입하여 운영중이거나 도입을 계획하고 있다. 국내에서는 1991년도 낙동강페놀오염사고 전후로 26개 정수장에 이산화염소 발생기가 설치되었으나 실공정에서 축적된 운영자료는 거의 없는 실정이다.

본 연구는 홍수기 특정시기에만 소독부산물이 높게 검출되는 A정수장에 이산화염소 발생기를 설치하여 1년간 운영자료를 토대로 수질개선효과, 운영관리상의 문제점과 향후 기존 정수장에서 이산화염소 공정도입시 고려하여야 할 내용을 정리하였다.

이산화염소에 의한 소독부산물 저감효과는 전체공정에서 30~40% 정도였으나, 2-MIB, Geosmin의 제거율은 10% 이내였다. 이산화염소 부산물인 클로라이트, 클로레이트 발생량은 이산화염소 투입량의 70~100% 정도였으며, 접촉시간이 경과되면서 클로레이트로 전환되는 양이 많아졌다. 또한 이산화염소와 염소를 병행사용할 경우 급배수관망에서 클로라이트와 유리잔류염소가 반응하여 이산화염소가 재생성되어 강함염소냄새(락스성) 민원이 발생될 수 있다.

**주제어 :** 이산화염소, 소독부산물, 클로라이트, 클로레이트

## 1. 서론

### 1.1. 연구목적 및 배경

국내 대부분의 정수장은 염소소독을 하고 있으며 염소소독에 의해 트리할로메탄 등 많은 소독부산물이 생성되는 것으로 알려져 있다.<sup>1)</sup> 이중 일부 소독부산물들의 경우 유해성이 높아 선진외국에서는 대체소독제 사용이 증가하고 있는 추세이며 가장 대표적인 대체소독제 중의 하나가 이산화염소(ClO<sub>2</sub>)이다. 이산화염소는 1944년에 최초로 정수장

에 도입되었으며, 현재 미국에서만 대략 400~500개, 유럽에서 500개 이상의 정수장에서 사용되고 있다.<sup>2)</sup>

우리나라에서는 1990년도에 총트리할로메탄을 시작으로 '03년도에 할로아세틱에시드 등 5종의 소독부산물을 추가하며 규제를 강화하고 있는 추세이다. 각 정수장에서 소독부산물 저감대책으로 기존공정개선, 고도정수처리도입 등의 다양한 대책을 수립하여 추진하고 있으나, 대체소독제에 대한 연구와 적용사례는 매우 제한적인 실정이다. 이산화염소가 국내 최초로 도입된 곳은 1987년 강원도 정선군 덕송정수장이며, 이후 25개 정수장에 이산화염소 발생기가 설치되었고, 1991년 낙동강 페놀유입사고 이후에 비교적 많은 정수장에서 안정화 이산화염소를 간헐적으로 사용하였다.

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: shl@kowaco.or.kr  
Tel: 02-384-8151

Fax: 02-384-8156

그러나 대부분의 이산화염소 발생기는 수질적인 측면에서 운영 필요성이 적고 운영상의 문제점 등으로 인해 정상적인 가동이 불가하였으며, 안정화 이산화염소 또한 실효성 문제로 사용이 중단된 상태<sup>3)</sup>로 현재 이산화염소를 투입하는 정수장은 최근에 도입된 2곳에 불과한 실정이다. 따라서 국내의 비교적 많은 정수장에 이산화염소 투입시설이 도입되었음에도 실공정에서의 수질개선효과와 운영관리 등에 대한 자료는 전무한 실정이다.

1.2. 연구내용 및 범위

본 연구는 특정시기인 집중강우시에 소독부산물의 전구물질인 자연유기물질(NOM)의 다량 유입으로 소독부산물 농도가 높게 검출되는 섬진강 수계의 A정수장을 대상으로 이산화염소 투입설비를 시범도입하여 1년간 실공정 운영결과를 바탕으로 수질개선효과, 운영관리상의 문제점 등에 대한 내용을 검토하였다. A정수장은 시설용량이 87,000 m<sup>3</sup>/일이며, 혼화, 응집, 침전, 여과, 염소소독의 표준식 정수처리 공정으로 구성되어 있다. 본 연구는 특히 이산화염소와 염소 병행사용시 발생할 수 있는 운영관리상의 문제점 등에 대한 사례분석을 통하여 향후 국내 기존정수장에서 이산화염소를 도입할 경우 발생할 수 있는 문제를 사전에 예방하고 운영효율을 제고하는데 목적이 있다.

2. 실험재료 및 방법

소독부산물 저감효과분석을 위하여 금강수계의 B정수장에 설치된 혼화, 응집, 침전, 여과, 소독 등의 표준식정수처리공정으로 구성된 모형플랜트(Q=240 m<sup>3</sup>/일)에서 3개월간 실험을 실시하였으며, 조류에 의한 이취미 제거효과 조사를 위하여 한강수계의 C정수장에 설치된 모형플랜트(Q=100 m<sup>3</sup>/일)에서 유입원수에 이취미 물질인 2-MIB, Geosmin을 첨가하여 실험을 수행하였다. 또한 실공정 실험으로 '02.3월부터 약 11개월간 단속적으로 이산화염소를 A정수장 착수정 유입부에 투입하여 수질개선효과와 이산화염소 부산물 생성특성, 급배수관에서의 냄새발생특성 등을 조사하였으며 실공정에서 이산화염소 투입률은 0.5~1.0 mg/L 범위로 정수공정별 송수관로 거리별로 시료를 채취하여 분석하였다.

이산화염소 재생성에 의한 급배수관에서의 냄새발생 특성을 규명하기 위하여 A 정수장 모형플랜트를 대상으로 이산화염소 투입량별, pH, 접촉시간별로 클로라이트(ClO<sub>2</sub>), 클로레이트(ClO<sub>3</sub>)농도변화 특성을 조사하였으며, 또한 실내 실험을 병행하여 재생성되는 이산화염소를 정량적으로 분석하고자 하였다.

이취미 유발물질인 2-MIB, Geosmin은 GC/MS(Saturn 2200, Varian, USA)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 SPME 법을 사용하여 분석하였는데 시료 10 mL와 NaCl 3 g을 고무마개가 달린 vial에 넣고 전처리 장치가 부착된 auto sampler를 사용하여 Head space 온도 75℃에서 fiber에 30

분간 흡착시킨 후 GC/MS injector에서 3분간 탈착시켜서 분석하였다. 사용된 칼럼은 CP-8(30 m×0.25 mm I.D.)이고 oven 온도는 70℃에서 2분 경과후 8℃/min의 증가율로 250℃까지 증가시켜 3분간 유지되었다. 한편 클로라이트, 클로레이트는 IC(DX-600, Dionex, USA)를 이용하여 분석하였으며, 분석조건은 Retention Time 30 min, SRS current 50 mA, Flow rate 1.0 mL/min에서 분석하였고 Column은 AS-14를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소독부산물 제거효과

Table 1은 A 정수장 모형플랜트에서 이산화염소 투입농도별 소독부산물 제거효율을 나타낸 것으로, 이산화염소를 착수정에 투입하여 원수중의 전구물질 제거특성을 조사한 결과 다른 연구결과<sup>4)</sup>와 마찬가지로 THMFP가 약 10% 정도 감소되는 것으로 조사되었다.

Table 2는 실공정에 이산화염소를 적용한 결과를 나타낸 것으로, 이산화염소 1 mg/L 투입시 30~40% 정도 저감효과를 나타냈다. 이는 이산화염소에 의한 소독부산물 제거는 원수중의 전구물질이 10% 정도 감소되고 응집침전공정에서 비교적 많은 유기물질이 제거된 이후에 후염소 처리를 실시함에 따라 실제 제거율은 30~40% 정도로 증가하기 때문이다. 기존 정수장에서 전처리 목적으로 이산화염소를 투입하고 소독목적으로 후염소를 투입함에 따라 소독부산물 저감목적 달성이 가능하게 된다. THMs의 경우 이산화염소 투입률에 따라 별다른 변화가 관찰되지 않았다.

Table 1. The removal rate of DBPsFP using chlorine dioxide at the A pilot plant

ClO <sub>2</sub> Dose (mg/L)	THMFP		HAAFP		HANFP		CHFP	
	Conc. (μg/L)	Removal (%)	Conc. (μg/L)	Removal (%)	Conc. (μg/L)	Removal (%)	Conc. (μg/L)	Removal (%)
0	108.4		91.1		33.8		60	
1.0	105.9	2.3	80.9	11.2	35.0	-3.4	56.9	5.2
1.5	82.0	24.4	72.9	20.0	33.7	0.3	58.8	2.1

Table 2. The removal rate of DBPs at the A water treatment plant

ClO <sub>2</sub> Dose (mg/L)	THMs		HAA5		CH	
	Average Removal (%)	Conc. (μg/L)	Average Removal (%)	Conc. (μg/L)	Average Removal (%)	Conc. (μg/L)
0.0	-	19.6~30.8	-	13.4~45.6	-	3.1~19.5
0.5	35.3	12.2~22.9	14.6	9.8~33.6	47.0	2.3~11.4
1.0	34.3	12.3~21.4	32.6	6.9~23.6	58.2	2.5~7.7

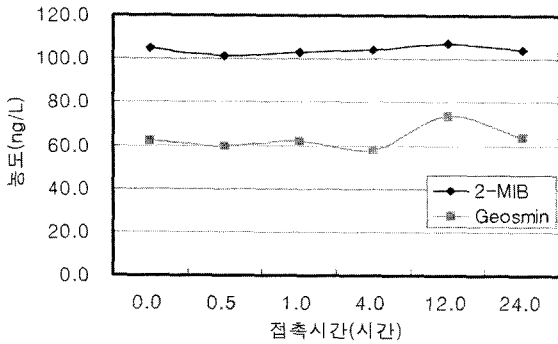


Fig. 1. Lab tests on the removal efficiencies of odorous substances.

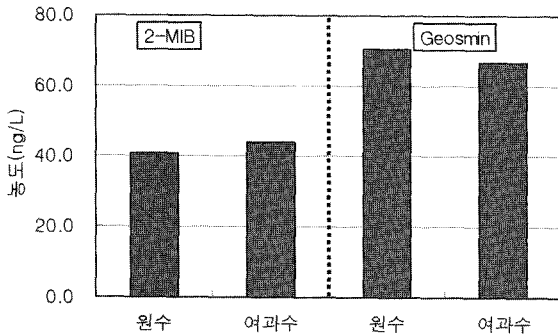


Fig. 2. The removal efficiencies of odorous substances at a pilot plant.

### 3.2. 조류에 의한 맛·냄새 제거효과

팔당호 원수에 Geosmin, 2-MIB 표준물질을 첨가하여 이산화염소 1.5 mg/L 투입시 접촉시간별 제거효과를 분석한 결과는 Fig. 1과 같으며, B정수장 모형플랜트 유입수에 표준물질을 첨가하고 같은 농도의 이산화염소를 투입한 결과는 Fig. 2와 같다. 실내 및 모형플랜트 실험결과로 미루어 이산화염소에 의한 냄새물질 제거는 미미한 것으로 조사되었다.

### 3.3. 망간 제거효과

A정수장은 저수지수를 수원으로 사용하고 있으며, 수온 변화에 의한 전도현상이 발생된 이후 10월부터 망간농도가 증가되어 12월경에 최고치에 달하는 현상이 반복된다. A정수장에서는 전염소 또는 증염소처리 후 여과지에서 망간 사점축산화방식에 의해 처리수의 망간농도를 0.02 mg/L 이하로 관리하고 있다. '02년초 이산화투입설비 도입이후 착수정에 이산화염소를 0.5~1.0 mg/L 투입하여 침전 유출수 중의 용해성과 총 망간농도를 측정하여 망간산화효율을 조사하였다. 원수 망간농도가 0.1 mg/L 이하인 11월 이전의 실험자료는 신뢰도가 부족하였으며, 11월 이후 5회에 걸친 망간 제거효율을 조사한 결과 이산화염소 투입률 0.5, 1.0 mg/L에서 각각 60%, 92%의 높은 제거효율을 나타내었다.

조사기간 중에 발견된 특이한 현상은 착수정에 이산화염소를 투입한 후 침전지 전단에서 오히려 제거효율이 높고 침전유출수에서 용해성망간농도가 약간 증가하는 것으로 나타났으며 원수유입농도가 높을 경우는 잔류 용해성망간농도가 0.05 mg/L를 초과하여 이산화염소만으로는 망간처

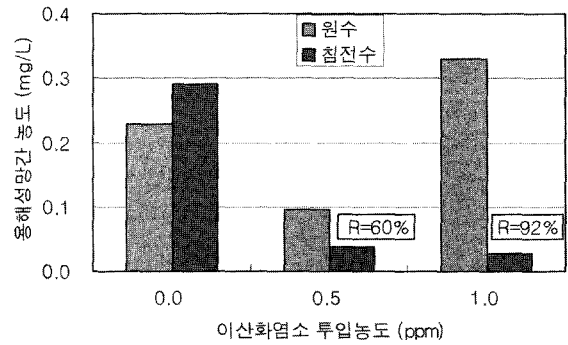


Fig. 3. Removal rate of dissolved Mn.

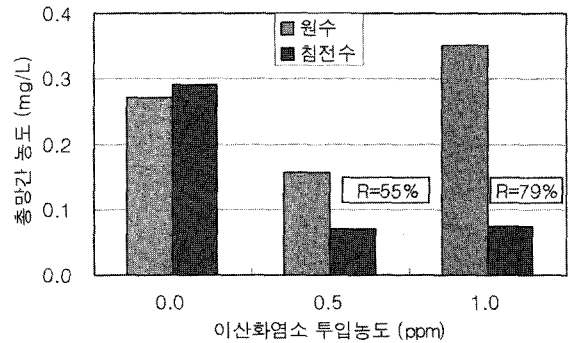


Fig. 4. Removal rate of the total Mn.

리목표농도 0.05 mg/L달성이 곤란하였다. 또한 A정수장은 기존여과공정에서 망간을 효율적으로 처리하고 있으며 원수중의 망간농가 최대 0.8 mg/L이므로 산화에 필요한 이산화염소요구량이 2.0 mg/L에 달해 우리나라의 이산화염소 소독부산물 규제농도가 1.0 mg/L인 점을 감안할 때 현실적인 대안이 될 수 없는 것으로 나타났다.

특히 이산화염소 투입시 산화된 망간의 영향으로 착수정, 응집지, 침전지 등에서 공정수가 검붉은 색으로 착색되는 부수적인 문제가 발생하였다.

### 3.4. 운영관리상의 문제점

#### 3.4.1. 이산화염소 부산물 생성

이산화염소는 수중에서 빠른 속도로 클로라이트( $ClO_2$ ), 클로레이트( $ClO_3$ )로 전환되어 잔류하는 것으로 알려져 있으며 대부분의 국가에서 소독부산물로 규제농도를 설정하여 관리하고 있다.<sup>1)</sup> 우리나라에서도 수처리제 기준으로 이산화염소를 포함한 부산물의 총농도가 1.0 mg/L를 초과하지 않도록 규제하고 있다.

A정수장 실공정에서 부산물 생성량에 대한 1년간의 조사 결과는 Table 3에서 보는 바와 같이 투입량의 대부분이 부산물로 전환되는 것으로 조사되어 안전율을 고려한다면 정수장에서 투입가능한 최대농도는 1.0 mg/L으로 판단된다.

#### 3.4.2. 급배수계통에서의 냄새발생

외국에서도 이산화염소에 의한 냄새발생 사례나 연구결과가 거의 없으며 90년도 초에 Hoehn 등의 연구자에 의해 처음으로 밝혀진 사실이며<sup>3)</sup> 그는 잔류된 클로라이트가 유

**Table 3.** The concentration of ClO<sub>2</sub> by-product at the different dose

By-product	ClO <sub>2</sub> Dose (mg/L)	
	0.5	1.0
ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (μg/L)	196.6~566.9	361.1~725.3
ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (μg/L)	90.8~249.3	259.9~378.0
Sum (μg/L)	445.9~657.7	677.3~1,067.7
Conc./Dose	0.89~1.32	0.68~1.07

리잔류염소와 급배수계통에서 반응하여 이산화염소로 재생성된다는 사실을 규명하였다. 이산화염소를 도입한 A정수장은 시설설치후 시운전 기간중에 강한 염소취(락스냄새)에 대한 민원이 다수 제기되었다. 외국의 사례와 마찬가지로 급수지역 전체에서 냄새민원이 발생되지 않고 일부 가정에서 간헐적인 냄새민원이 제기되었다. 이후 실내실험을 통하여 재생성 여부에 대한 확인을 시도하였으나 정량적으로 재생성량을 분석하지 못하였다.

이후 A정수장에서 이산화염소 투입량을 1.0 mg/L으로 증가시킨 이후에는 냄새민원 발생수가 현저히 증가되어 투입을 중단하게 되었다. 최근 연구결과<sup>6)</sup>에 의하면 급수지역에서 냄새민원은 잔류 클로라이트(ClO<sub>2</sub>)<sup>-</sup>농도가 0.4 mg/L 이하가 될 때까지 지속되었으며, 당시 재생성된 이산화염소농도를 측정한 결과 매우 저농도(0.03~0.07 mg/L)로 검출되었다.

A정수장의 경우 소독부산물 저감효과를 거두기 위해서는 이산화염소를 최대농도 1.0 mg/L까지 투입하여야 하므로 잔류 클로라이트 농도를 0.4 mg/L 이하로 유지하기 위해서는 다른 대책이 필요하다. 외국에서 적용되고 있는 처리기술은 철염, 환원제 및 활성탄 처리<sup>2)</sup>로 클로라이트 잔류량을 줄이거나 염소소독방식을 클로라민 소독으로 변경하여야 한다. 그러나 국내에는 철염, 환원제 등이 수처리약품으로 지정되어 있지 않아 사용이 불가하며, 클로라민 소독법도 암모니아가스 투입 등 별도의 추가설비가 필요하므로 채택이 용이하지 않다.

### 3.4.3. 설비운영상의 문제점

A정수장에 설치된 이산화염소 투입설비는 1990년대 초반에 26개 정수장에 도입된 설비와 비교할 때 우수한 수율(95%)을 유지하였으며, 원료공급 방식이 과거 가압식에서 감압방식으로 변경되어 가스누출로 인한 운영관리상의 문제점은 발생되지 않았다. A정수장에서는 목표생산농도를 2,500 mg/L으로 설정하여 운영한 결과 실제 생산농도가 2,039~2,630 mg/L으로 편차가 발생되어 정량투입에 어려움이 있었으며, 원료로 사용되는 차아염소산나트륨(12%)은 저장시간이 경과함에 따라 유효염소량이 감소되는 반면에 클로레이트(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)<sup>-</sup>량이 614 mg/L에서 17,611 mg/L로 증가됨에 따라 수율저하의 원인이 되는 것으로 나타났다.

유량 및 잔류이산화염소 복합비례방식으로 투입량을 제어하도록 설비가 구성되었으나, 이산화염소는 수중에 투입되는 순간에 클로라이트와 클로레이트로 전환되어 잔류이

산화염소에 의한 투입량 제어가 곤란하며, 발생농도가 변화됨에 따라 정량적인 약품투입이 어렵다는 문제가 나타났다. 또한 정확한 설비운영과 약품투입을 위해서는 발생농도, 수율 등을 주기적으로 측정하여 원료약품 유량조정이 필요하므로 전문인력과 수질분석 장비가 없는 소규모 정수장에 적용할 경우에는 이러한 점을 고려하여야 한다.

## 4. 결론

이산화염소는 소독부산물 발생량이 낮다는 장점 때문에 선진외국의 많은 정수장에서 사용되고 있으나 우리나라와는 법적규제, 수처리공정 등 여러 가지 측면에서 다른 상황이기 때문에 기존 정수장에서 이산화염소를 도입하고자 할 때는 충분한 사전검토가 필요한 것으로 판단된다.

1) 이산화염소에 의한 소독부산물생성능의 저감효율은 약 10% 정도이나, 전처리로 이산화염소를 투입하고 소독목적의 후염소처리를 실시할 경우 응집침전과정에서 전구물질이 제거된 만큼 소독부산물 생성량이 줄어들어 30~40%의 저감효과를 기대할 수 있다.

2) 남조류에 의한 맛·냄새물질인 2-MIB, Geosmin 처리효율은 10% 이하로 미미한 것으로 조사되었으며, 망간산화효율은 90% 정도로 높게 나타났으나 이산화염소 부산물 기준을 고려한 최대 투입량이 1.0 mg/L이므로 망간농도가 0.5 mg/L 이상일 경우는 적용이 곤란하다.

3) 이산화염소의 70~100%가 클로라이트, 클로레이트로 전환되는데 이들 부산물중 50~70%는 클로라이트이고 접촉시간이 길어질수록 클로레이트로 전환되었다. 클로라이트는 급배수관망에서 유리잔류염소와 반응하여 이산화염소를 재생성시켜 냄새민원을 발생시키는 원인물질로 0.4 mg/L 이하로 유지하여야만 냄새발생을 방지할 수 있는 것으로 조사되었다.

4) 투입설비의 최적운영을 위해서는 이산화염소 발생농도, 수율, 부산물 농도 등을 주기적으로 측정하여야 하므로 전문인력과 분석장비의 확보가 중요하다.

## 참고문헌

1. Singer, P., Formation and Control of Disinfection By-Products in Drinking Water, AWWA(1999).
2. 신호상, 박치후, "이산화염소의 소독부산물 ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 활성탄을 이용한 제거법," 한국물환경학회지, **16**, 29~40(2000).
3. 김호순, 안장진, 윤제용, 이상덕, "UV법에 의한 이산화염소 원액 성분 특성에 관한 연구," 대한상하수도학회, **11**(2), 105~111(1997).
4. Werdehoff, K. S., Singer, P. C., "Chlorine dioxide effect on THMFP, TOXFP and the formation of inorganic by-product," *J. AWWA*, **79**(7) pp. 107~113(1987).

5. Hoehn, R. C., Dietrich, A. M., Farmer, W. S., Orr, M. P., Lee, R. G., Aieta, M., Wood, D. W., and Gordon, G., "Householder odors associated with the use of chlorine dioxide," *J. AWWA*, 82(4), 141 ~ 150(1991).
6. Hoehn, R. C., Ellenberger, D. L., Gallagher, Wiseman, E. V., Benninger, R. W., and Resenblatt, A., "ClO<sub>2</sub> and by-product persistence in a drinking water system," *J. AWWA*, 95(4), 141 ~ 150(2003).