페놀의 오존 산화시 관찰된 HAA 전구물질 변화에 관한 연구

오병수 · 김경숙* · 강준원†

연세대학교 환경공학과
*쿠마모토 현립대학 생태환경자원학과

A Study on the Variation of HAA Precursors by Ozonation of Phenol

Byung Soo Oh · Kyoung Suk Kim* · Joon-Wun Kang†

Department of Environmental Engineering, Yonsei University
**Division of Ecology and Environmental Resource, Prefecture University of Kumamoto*
(Received 1 November 2004, Accepted 6 January 2005)

Abstract

The purpose of this study was to find out the effect of oxidation by-products for the formation of haloacetic acid (HAA) during ozonation. The phenol was used as a model precursor of HAA, and its oxidation by-products, such as hydroquinone, catechol, glyoxal, glyoxylic acid and oxalic acid were investigated to find out how much HAA formation potential (HAAFP) they have. As the result, among the phenol and its oxidation by-products, the highest reactivity with chlorine was found from the phenol, showing the highest HAAFP. Even though the tested by-products had a lower HAAFP than phenol, it was confirmed that all of them can act as the precursor of HAA. From the ozonation of phenol-containing water, it was found that the efficiency of ozone in controlling of HAAs can be reduced due to the oxidation by-products. In addition, the ozonation of HAAFP was performed under the both pH conditions (acid and base), and the result indicates that OH radical play a important role to decrease HAAFP.

keywords : Haloacetic acid formation potential(HAAFP), Ozonation, Oxidation by-product, Phenol

1. 서 론

국내 정수처리장에서 일반적으로 사용되고 있는 염소 소독제는 그 부산물로 인하여 최근 많은 문제점을 불러일으키고 있다(Bryant et al., 1992; 채 등, 2000). 트리할로메탄(THMs)과 할로초산(HAAs)은 발암성을 유발하는 소독부산물질(DBPs)로서 국내 먹는물 수질기준에서 각각 100 μg/L (총 농도 기준)로 규제하고 있다(환경부, 2002). 특히 HAAs는 국내 일부정수장에서 기준치 이상의 농도로 검출되어 HAAs에 대한 철저한 관리가 요구되었다. HAAs 생성을 막기 위한 가장 좋은 방법은 염소를 사용하지 않는 것이나 국내 상수원수의 수질조건(여름철 조류 급증 등)상 전염소의 투입은 아직까지 불가피 한 것으로 알려져 있다(Kim et al., 2004). 이에 따라 HAAs 생성을 억제 하려는 목적으로 오존과 같은 고급산화공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 최근에는 HAAs의 전구물질 제어에 효과적이라는 연구결과가 보고되고 있다(Chaiket et al., 2002; 김 등, 2004). 하지만 오존은 유기물 산화 시 부분산화의 특성을 갖고 있기 때문에 산화부산물의 생성이 불가피 하며 이러한 산화부산물이 HAAs 생성에 미치는 영향에 대한 연구는 아직 미흡한 실정이다(Alvares et al., 2001). 본 연구에서는 일반 상수원수에서는 HAAs 전구물질에 대한 정성 분석이 불가능하기 때문에 HAAs의 전구물질로 알려진 페놀을 모델 화합물로 사용하였으며 오존 산화시 생성되는 산화 부산물질을 분석하여 각 산화 부산물에 의한 HAA 생성능(HAAFP)에 대하여 조사하였다. 또한 모델 전구물질(페놀)과 산화부산물의 감소 및 생성이 HAAFP에 미치는 영향을 파악하고자 하였다.

† To whom correspondence should be addressed.
jwkang@dragon.yonsei.ac.kr

2. 재료 및 방법

2.1. 대상 원수 및 채수 방법

HAAs 분석을 위하여 한강 원수와 페놀 합성 시료가 사용되었다. 페놀은 원수와 증류수에 각각 주입되었으며 페놀에 의한 HAAs 생성을 확인하기 위한 실험이 수행되었다. 한강 원수는 경안천 지점에서 채수되었으며 실험전까지 4 °C에서 보관되었다. 원수의 특성은 pH= 7.2, DOC= 2.5 mg/L, UV254= 0.03 cm-1, chloride와 bromide의 농도는 각각 10 mg/L와 24 μg/L로 측정되었다. 페놀의 산화부산물에 대한 HAA 생성능(HAAFP)를 조사하기 위하여 증류수에 각 물질을 주입하였으며 페놀 및 원수와 동일한 방법으로 분석을 실시하였다. 모든 시약은 특급시약(the purest quality)을 사용하였다.

2.2. HAAs 분석

HAAs를 분석하기 위하여 US EPA Method 552.2를 변경한 LLE (liquid-liquid extraction)를 이용하였다. 수중에 함유되어 있는 잔류염소를 고정하기 위하여 시료채취 전 NH_4Cl을 주입하였으며, 시료 40 mL를 MTBE로 추출 후 황산/메탄올로 유도체화시켜 ECD (electron capture detector)와 DB-1701 칼럼 (0.25 mm I.D. x 30 m)이 장착된 HP 5890 series II gas chromatography로 정성 및 정량분석 하였다. 분석한 HAAs의 종류로는 MCAA (Monochloroacetic acid), DCAA (Dichloroacetic acid), TCAA (Trichloroacetic acid), MBAA (Monobromoacetic acid), DBAA (Dibromoacetic acid)와 BCAA (Bromochloroacetic acid)로서 6종에 대해 조사하였다. HAAFP는 염소요구량 이상으로 과량의 염소를 주입 후 25°C에서 반응시간별 경향을 살펴보았다.

2.2. 염소 처리 실험

각 대상 시료는 유리염소(free chlorine)에 의해 염소 처리되었으며, 유리염소의 주입은 약 12% sodium hypochlorite (NaOCl, Alderich)의 희석수로부터 수행되었다. 주입된 염소는 시간에 따라 잔류 농도가 분석되었다. 잔류염소의 분석은 DPD 방법에 따라 DR 4000 (Hach)을 사용하였다(Gang et al., 2002).

2.3. 오존 산화 실험

오존 실험은 Fig. 1에서와 같이 6 L pyrex 반응기를 사용하였으며 산기관을 사용하여 오존 가스를 반응기 내부로 주입하였다. 오존은 Ozonia 사의 오존발생기로부터 생성되었으며 유량계를 통하여 500 mL/min의 일정한 유량이 유지되었다. 또한 주입 오존 량은 0.3 mg/L-min으로 조절되었다.

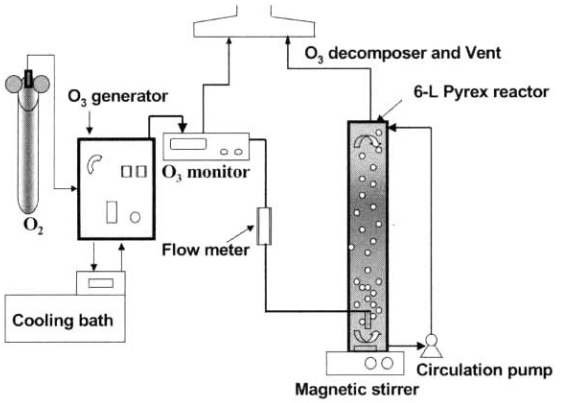


Fig. 1. Schematic diagram of ozonation system.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페놀에 의한 HAAs의 생성

페놀에 의한 HAAs의 생성을 파악하기 위하여 한강원수, 100 μg/L의 페놀을 첨가한 한강원수 및 100 μg/L의 페놀을 첨가한 증류수(Deionized water, DW)를 대상으로 HAAFP를 측정하였다. Fig. 2에 그 결과를 나타내었으며 각 실험은 대상원수 별로 3회씩 수행되었다. 한강원수의 경우 24시간까지 빠르게 증가한 이후 HAAs의 농도가 100~110 μg/L 범위에서 일정해지는 경향을 나타내었다. 한강원수에 페놀을 주입하였을 때에도 초기에는 동일한 경향을 나타내었으나, 24시간의 반응시간(incubation time)이 지나면서 두 시료간에 HAAs의 농도 차가 나타났다. 농도의 차이는 약 22~28 μg/L정도로 측정되었다. 증류수에 페놀을 첨가한 경우에는 초기에 매우 빠르게 증가하여 18 μg/L에 도달하였으며 120시간의 반응시간동안 거의 일정하게 유지되었다. 이러한 결과로부터 페놀이 HAAs를 생성하는 전구물질의 역할을 수행한다는 것을 확인하였다.

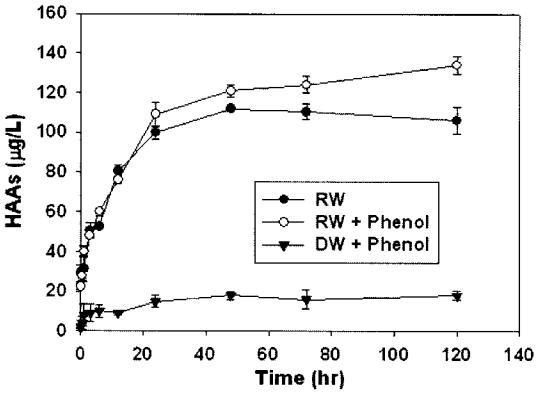


Fig. 2. Formation of HAAs by phenol injection into water, $[phenol]_o$ = 100 μg/L, chlorine dose= 30 mg/L, TOC in RW= 2.3 mg/L, pH= 7.5, Temp.= 25°C.

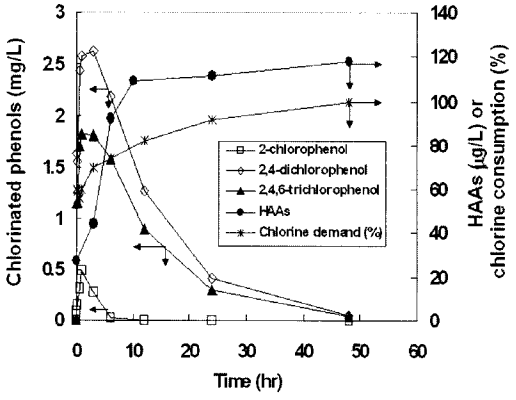


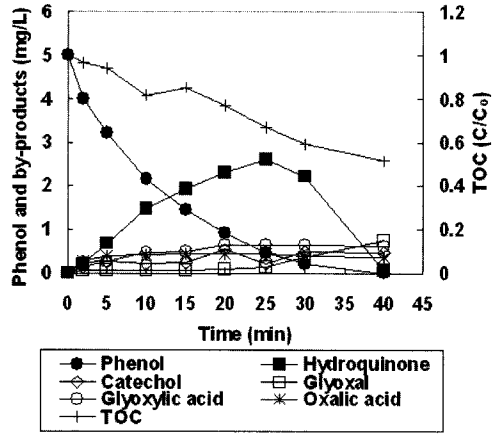
Fig. 3. Formation patterns of HAAs and chlorinated phenols during phenol chlorination; $[phenol]_o$ = 5 mg/L, chlorine dose= 30 mg/L, pH= 7.5, Temp.= 25°C.

다음 실험에서는 증류수에 5 mg/L의 페놀을 주입한 이후 HAAs의 생성량과 염소의 반응성 및 chlorinated 페놀(2-chloro, 2,4-chloro 및 2,4,6-trichlorophenol)의 생성 경향을 조사하였다(Fig. 3.). 그림에서 알 수 있듯이, 페놀은 염소가 주입되자마자 측정되지 않았으며 모두 chlorinated 페놀로 전환되었다. 이때 소모된 염소의 농도는 거의 60%였으며 순간적으로 생성된 chlorinated 페놀의 농도도 2.9

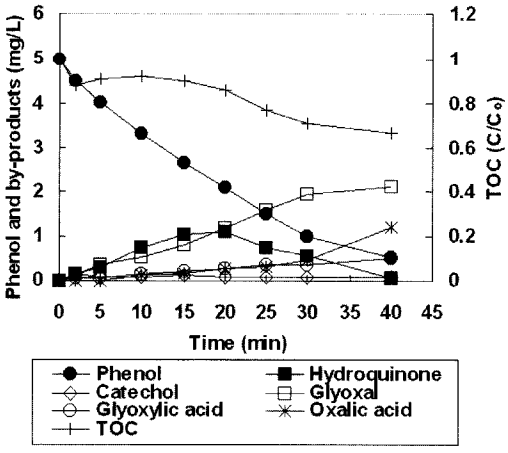
mg/L로 측정되었다. 각 chlorinated 페놀은 수 시간 이내에 최고치에 도달하였으며 이후에 반응시간에 따라 점차 감소하였다. HAAs의 생성농도는 염소 주입 직후 27 μg/L까지 생성되었으며 10시간에서 118 μg/L로 증가한 이후 일정한 경향을 나타내었다. HAAs의 농도가 최고치에 도달한 지점에서 80%의 염소가 소비되었으며 나머지 잔류염소도 48시간에 거의 100%가 반응하였다. 이러한 결과는 페놀이 염소에 의해 chlorinated 페놀로 전환됨과 동시에 벤젠고리의 깨어짐(ring cleavage)이 일어나 HAAs를 생성시키는 것으로 해석할 수 있다.

3.2. 페놀의 오존산화

이번 실험에서는 오존에 의한 페놀의 분해 및 산화부산물의 생성 경향을 조사하였다(Fig. 4). 대상 산화부산물로는 하이드로퀴논(hydroquinone), 카테콜(catechol), 글리옥살(glyoxal), 글리옥실 산(glyoxylic acid)등이 분석되었다. 또한 오존 분해특성에 따른 차이를 비교하기 위하여 pH 조건을 다르게 조절하였으며 총 유기탄소의 제거경향을 파악하기 위하여 TOC를 동시에 분석하였다. 페놀의 저감 결과



(a) pH 7.5



(b) pH 3

Fig. 4. Degradation of phenol and formation of by-products by ozonation, $[phenol]_o$ = 5 mg/L, TOC= 4 mg/L, Ozone dose= 0.3 mg/L-min.

는 pH 3 보다 pH 7.5에서 비교적 빠르게 나타났으며 TOC의 제거 효율 또한 보다 높게 측정되었다. 이러한 결과로부터 pH 3의 산성 조건보다 pH 7.5 조건에서 페놀이 오존에 의하여 비교적 빠르게 무기물화 된다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 이유는 오존이 산성조건에서는 OH 라디칼(hydroxyl radical) 형성이 없는 반면에 pH 7.5에서는 라디칼 체인 사이클(radical chain cycle)에 의하여 OH 라디칼이 생성되는 결과로 해석할 수 있다 (Staehelln et al., 1982). OH라디칼 (전위차= 2.8 V)은 오존 (전위차= 2.07 V)에 비하여 매우 높은 산화력을 갖으며 유기물을 비 선택적으로 공격하는 특성이 있어 오존 공정의 산화 효율을 높일 수 있다 (Glaze et al., 1989). 페놀이 산화되는 과정에서 생성되는 산화부산물의 경향은 pH 7 조건의 경우, 하이드로퀴논이 25분에서 거의 3 mg/L까지 높게 생성되었으며 다른 부산물들은 1 mg/L 미만으로 비교적 낮게 생성되었다. pH 3에서는 글리옥살이 계속적으로 증가하여 40분에서 2 mg/L 이상으로 생성되었으며 하이드로퀴논은 pH 7에 비하여 비교적 낮게 생성되었다.

3.3. 페놀 산화부산물에 의한 HAAs 생성

Fig. 4에서 관찰된 산화부산물에 대하여 시간(incubation time)에 따른 HAAs 생성 농도를 측정하였다(Fig. 5.). 대상 물질중 카테콜이 가장 높은 HAAFP를 보였으며 하이드로퀴논>글리옥살>글리옥실산>옥살산 순으로 HAAs의 생성량이 높게 조사되었다.

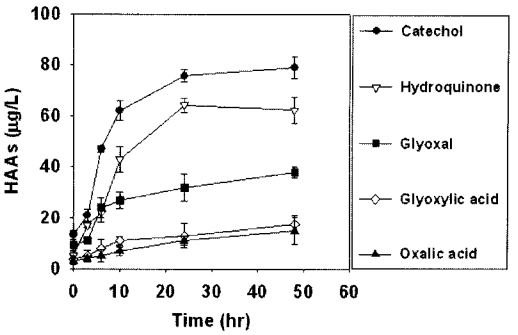


Fig. 5. Formation pattern of HAAs by oxidation by-products formed from phenol ozonation, each compound dose= 5 mg/L, chlorine dose= 30 mg/L, temp.= 25°C, pH= 7.5.

Fig. 6에서는 페놀과 산화부산물의 농도에 따른 HAAs 생성량을 조사하였다. 그림에서 알 수 있듯이, HAAs는 다른 물질에 비하여 페놀에서 빠르고 높게 생성되었으며 1 mg/L 주입시 최대치에 도달하였다. 페놀의 주입량을 증가하여도 1 mg/L이후에서는 HAAs의 농도는 증가하지 않고 일정한 경향을 나타내었다. 다른 물질에서는 주입 농도의 증가에 따라 HAAs 생성농도는 대체적으로 증가하였으며, 유사한 생성 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 각 대상물질의 주입농도와 생성된 HAAs의 농도와의 상관관계를 나타내기 위하여 대상물질의 농도에 로

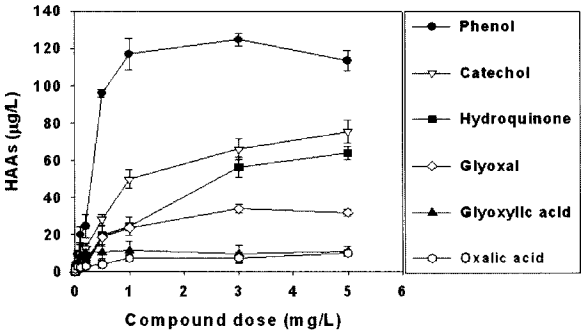


Fig. 6. HAAs formation at variable compound doses, chlorine dose= 30 mg/L, reaction time= 24 hr, temp.= 25°C, pH= 7.5.

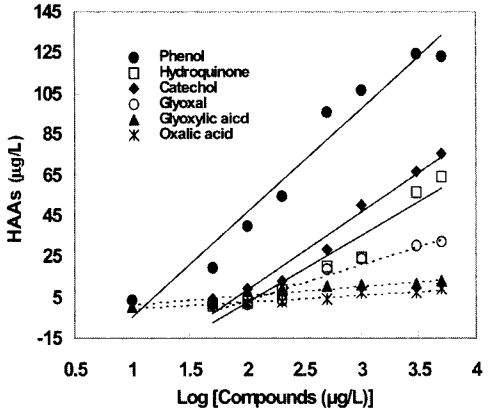


Fig. 7. Correlation between the concentration of compounds and HAAs yield.

Table 1. Calculation of HAA yield from the concentration of each compound

Compounds	Equations [HAA]= x · Log([Compound]) - y	R^2
Phenol	x= 51.2, y= 56.0	0.9573
Hydroquinone	x= 24.9, y= 36.9	0.9237
Catechol	x= 38.0, y= 67.3	0.9660
Glyoxal	x= 17.6, y= 31.5	0.9454
Glyoxylic acid	x= 4.7, y= 3.4	0.8973
Oxalic acid	x= 3.3, y= 3.7	0.9328

그식을 대입하여 선형으로 나타내었다. 그 결과 둘 사이의 관계를 일차식으로 표현할 수 있었으며 계산된 수식을 Table 1에 나타내었다. 따라서 계산된 수식에 의하여 물속에 잔류된 대상물질의 농도로부터 HAAs의 생성농도를 예측할 수 있었다.

지금까지 도출된 결과로부터 오존 산화시 HAAs의 전구물질의 변화와 이에 따른 HAAs 실제 생성량을 파악하고자 하였다. 이번 실험은 페놀의 오존 처리 시 일정한 시간간격으로 시료를 채취하여 HAAFP를 측정하였다. Fig. 8에서는 생성된 HAAs의 농도와 잔류 페놀 및 산화부산물의 농도로부터 계산된 HAAs의 농도를 비교하였다. 실제 측정된 HAAs의 농도를 살펴보면, pH 7.5의 경우 HAAs는 오존 반응시간 15분에서 215 μg/L까지 증가한 이후 점차 감소하

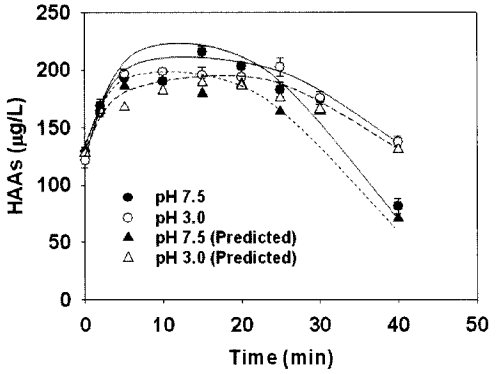


Fig. 8. Comparison of HAAs concentration between measured data and predicted data during phenol ozonation, ozone dose= 0.3 mg/L-min, [phenol]o= 5 mg/L, chlorine dose= 30 mg/L, chlorine incubation time= 24hr.

여 40분에서는 초기 대비 45% 감소된 81 μg/L로 측정되었다. 반면에 pH 3의 경우 반응시간 25분에서 190 μg/L까지 증가한 후 137 μg/L로 다시 감소하였으나 초기값(121 μg/L)과 비교하여 다소 증가한 것을 알 수 있었다. 두 pH 조건 모두에서 모델값은 실제 실험값보다 낮게 얻어졌다. 이러한 결과는 본 연구에서 조사된 것 보다 많은 페놀 부산물이 존재하기 때문이며 당연한 결과로 판단된다. 모델값이 정확히 HAAs의 생성량을 예측하지는 못했지만, 실제 실험값과 동일한 경향을 나타내었다는 것으로부터 오존 산화시 생성될 수 있는 산화부산물이 HAAs를 감소하는데 방해 역할을 수행한다는 것을 직접적으로 증명하였다. 또한 자연수의 pH 영역(~7)에서 충분한 오존을 주입할 경우 HAAs를 저감 시킨다는 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 페놀과 같이 HAAFP가 높은 물질을 선정하여 산화부산물의 영향을 극단적으로 증명하였지만 실제 자연수에서는 보다 다양한 특성을 지니기 때문에 앞으로도 지속적이고 세부적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 페놀을 HAA의 모델 전구물질로 하여 오존 산화시 생성되는 산화부산물이 HAAs를 저감하는것에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 그 결과를 다음과 같이 정리하였다.

1. 페놀은 HAA의 전구물질로 작용하였으며 페놀의 산화부산물 역시 HAA의 전구물질로 작용할 수 있다는 것을 확인하였다. HAAFP는 페놀이 가장 높았으며 카테콜>하이드로퀴논>글리옥살>글리옥실산>옥살산 순으로 나타났다.
2. 페놀과 산화부산물을 대상으로 주입농도에 따른 HAAs의 생성 yield를 조사하였으며 생성된 HAAs의 농도와 Log(주입농도)가 선형적인 관계를 나타내었다. 도출된 관계식으로부터 HAAs의 생성농도를 예측할 수 있었다.

3. 페놀의 오존산화시 HAAFP의 측정을 통하여 초기에는 증가하다 일정한 반응시간 이후에서 HAAFP는 감소하는것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 오존 40분 반응시 pH 7에서는 40%의 저감효율이 관찰되었으나 pH 3에서는 초기값에 비하여 다소 증가되었음을 알 수 있었다.
4. 모델식으로 부터 예측된 값은 실제 페놀의 산화부산물의 100%를 대상으로 할 수 없었기 때문에 실제 실험값과 비교한 결과 다소 낮게 관찰되었다. 그러나 모델값과 실험값은 유사한 경향을 나타내었으며, 이것은 오존 산화시 생성될 수 있는 산화부산물이 HAAs를 감소하는데 방해 역할을 수행한다는 것을 직접적으로 증명하였다.

사 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초 연구 (R01-2002-000-00313-0)지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

김경숙, 오병수, 주설, 강준원, 염소주입량과 반응시간에 따른 HAAs 생성과 고도산화처리에 의한 전구물질 제거 영향, *한국물환경학회지*, **20**(2), pp. 145-150 (2004).

채선하, 김충환, 조재원, 금강원수를 대상으로 하는 수처리 공정에서 소독 부산물 생성특성 및 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **22**(9), pp. 1589-1600 (2000).

환경부, 먹는물 수질기준 및 검사 등에 관한 규칙, 2002. 6. (2002).

Alvares, A. B. C., Diaper, C. and Parsons, S. A., Partial Oxdiation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewater - A review, *Environ. Technol.*, **22**, pp. 409-427 (2001).

Bryant, E. A., Fulton, G. P. and Budd, G. C., Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 91,99 (1992).

Chaiket, T., Singer, P. C., Amy, M., Moran, M. and Pallotta, C. Effectiveness of Coagulation, Ozonation, and Biofiltration in Controlling DBPs, *J. AWWA*, **94**(12), pp. 81-95 (2002).

Gang, D. D., Segar, R. L., Clevenger, T. E. and Banerji, S. K., Using Chlorine Demand to Predict TTHM and HAA9 formation, *J. AWWA*, **94**(10), pp. 76-86 (2002).

Glaze, W. H., and Kang, J. W., Advanced Oxidation Process. Description of a Kinetic Model for the Oxidation of Hazardous Materials in Aqueous Media with Ozone and Hydrogen Peroxide in a Semi-batch Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **28**(11), pp. 1573-1580 (1989).

Kim, K. S., Oh, B. S., Kang, J. W., Chung, D. M., Cho, W. H. and Choi, Y. K., Effect of Ozone and GAC Process for the Treatment of Micropollutants and DBPs Control in Drinking Water: Pilot Scale Evaluation, *Ozone, Sci. & Eng.*, In press (2004).

Staehelln, J. and Hoigne, J., Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrgen Peroxide, *Envrion. Sci. Technol.*, **16**, pp. 676-687 (1982).