

고도산화와 정밀여과의 혼성공법을 이용한 유기화학물질의 분해 및 제거분석에 관한 연구 - 먹는 물을 중심으로 -

안 태 영*·***·***† · 전 상 호* · 안 태 석* · 한 미 애* · 허 장 현** · 박 미 영***

*강원대학교 환경학과, **강원대학교 농업생명과학대학 생물환경학부, *** (주)웨이스종합환경기술
(2007년 1월 30일 접수, 2007년 5월 21일 채택)

A Study on Dissolve and Remove Analysis of Organic Chemicals Using a Mixed Method of Advanced Oxidation and Micro Filtering - Water Drinking Point -

Tai-Young An*·***·***†, Sang-Ho Jun*, Tae-Seok Ahn*, Mi-Ae Han*, Jang-Hyun Hur**, and Mi-Young Pak***

*Department of Environmental Science, Kangwon University

**Division of Biological Environmental College of Agriculture and Life Sciences, Kangwon University

***(INC) Ways's Synthetic Environmental Technology

(Received January 30, 2007, Accepted May 21, 2007)

요 약: 먹는 물 내에 존재하는 발암원인으로 의심되는 유기화학물질을 재래식 정수처리방법으로 제거한다는 것은 불가능하다. 이들을 AOP산화 & M/F membrane 혼성공정법을 이용하여 목적하는 처리수로 처리하고자 지하수를 반응조에 유효용량으로 유입하고 유기화학물질을 인위적으로 투입 혼합하여 충분히 희석시키고 이것을 효율적으로 처리하기 위해 최적운전조건을 도출하였다. 유기 화학물질 중 VOCs는 페놀과 톨루엔을 그리고 농약은 파라치온, 다이아지논과 카바닐을 대상으로 조사하였다. 실험은 각각 분류별 단일용액과 혼합용액으로 수행하였으며, 실험결과 충분한 분해 및 제거를 위한 운전조건은 H₂O₂는 150 mL로 정량 주입하고, pH는 5.5~6.0, 온도는 12~16°C로 일정하게 유지하고, 용존오존량은 5.0 mg/L이상, 반응시간은 30~40분이 최적 조건이었으며 그리고 같은 반응기 내 분리막의 사용은 0.45 μm 공경크기의 M/F membrane을 이용하여 대량의 음용수를 얻기 위한 결정이었다.

Abstract: It is impossible to remove toxic organic substances that are recognized as a cancer caused suspicious element in drinking water using the conventional water purification method. This study introduces groundwater into a reaction chamber as an effective amount of water to process this water using a mixed method of AOP oxidation and M/F membrane and purifies it as a desirable level by artificially mixing such toxic substances in order to effectively process the water. Based on this fact, this study configures an optimal operation condition. The VOCs existed in toxic substances was investigated as a term of phenol and toluene, and agricultural chemicals were also investigated as a term of parathion, diazinon and carbaryl. The experiment applied in this study was performed using a single and composite solution. In the operation condition applied to fully dissolve and remove such substances, the amount of H₂O₂ injected in the process was 150 mL of a fixed quantity, the value of pH was configured as 5.5~6.0, the temperature was controlled as a range of 12~16°C, the dissolved amount of ozone was applied more than 5.0 mg/L, the reaction time was determined as an optimal condition, such as 30~40 minutes, and the segregation membrane in the same reactor was determined for acquire water drinking of large quantity using a pore size of 0.45 μm M/F membrane.

Keywords: AOPs, M/F, carcinogen, water drinking, OH radical, pesticide, VOCs

† 주저자(e-mail : 199811003@hanmail.net)

1. 서 론

요즘 산업폐수와 농화학물질에 의하여 발생되어 발암 원인으로 의심이 되는 먹는 물의 오염은 국제문제이다.

세계인구가 놀라울 정도로 증가함에 따라 먹는 물의 양도 크게 증가하고 있다. 따라서 우리나라를 비롯 세계 도처에서 먹는 물속에 존재하는 오염물질종류의 다양성과 먹는 물에 발암원인으로 의심이 되는 물질 중 유기 화학성분의 비율은 매년 증가되고 있다[1]. 그러나 기존 먹는 물 처리 시스템에 대한 오염물의 처리는 개발도상국이나 후진국에서 상당한 문제점으로 대두되고 있다.

먹는 물에 오염된 이런 문제점 등을 경제적이고 효율적으로 처리하기 위한 방법 중 광산화에 의한 분해를 위해 충분한 양의 OH radical을 생성함으로써 해결할 수 있는 AOPs 연구와 용존 속에 분포한 유기 오염물질을 membrane에 의해 안전하게 제거하기 위한 연구는 활발히 진행되고 있다[2,3].

최근 농업, 산업, 과학의 발달과 과다한 약품사용에 따른 먹는 물 내에 존재하는 용존 유기 화학성분의 오염은 날로 심각하며 또한 각종 병원성미생물 및 신종 미생물인 크립토포리디움에 의한 오염과 염소소독에 의하여 부산물로 생성되는 HAAs (Heavy antiaircraft), THMs (trihalomethane)의 생성은 우리들의 건강을 위하여 향상된 고도정화 처리시설을 요구한다[4].

본 연구는 AOPs 산화 & M/F membrane 혼성공정이 먹는 물에 존재하는 유기 화학성분을 충분히 분해하고 안전하게 제거를 할 수 있을 것이라 판단하여 연구를 수행하였다.

선진국의 예를 들어보면 일본, 미국 등은 지표수를 최상류에 위치한 담수저수지에 저장한 후 긴 관을 이용하여 송수하여 오존소독에 의하여 수돗물로 사용한다 든가[5], membrane에 의한 지표수나 지하수를 오염물을 제거 후 먹는 물로 사용하는 것이 인체에 커다란 문제가 없는 것으로 각종 문헌 및 매체를 통해 알려지고 있다[6]. 그러나 우리나라는 소규모로는 지하수나 복류수를 이용하여 재래식 정수처리방법을 사용하고 있으나 대규모 시설은 지표수를 저류시켜(댐) 많은 양의 정수를 생산하고 있으므로 각종 발암물질로 의심이 되는 용존 유기 화학성분과 미생물들로 오염되어 앞으로 건강에 위험한 문제를 초래할 수 있다고 본다.

지금 와서 수돗물 사용을 선진국과 같이 원인 자체를

바꾸는 것은 많은 예산이 소요되어 어려울 것으로 판단된다.

만약에 OH radical 생성량을 극대화하는 조건을 만들고 낮은 가격의 경제적인 membrane을 얻을 수 있다면, 본 연구는 우리나라의 기존 시설인 취·정수장과 본 공정을 연결하여 최상의 먹는 물을 얻을 수 있을 것으로 사료되며 앞으로 지하수를 비롯 식수와 관련된 용수를 건강하게 먹을 수 있는 물로 얻고자 한다면 본 공정이 가장 적합하다고 판단되며 앞으로 지속적인 연구가 이루어져야 한다고 본다.

2. 연구수행방법

2.1. 실험방법

본 실험은 실내에서 pilot plant를 설치하고 반응조에는 식수로서 비교적 대량 채취가 용이한 반지하수를 pumping하여 원수로 사용하였고, 분석하고자 하는 시료를 원수에 혼합시켜 roots blower를 air diffuser와 연결하여 공기로 자연수에 가깝게 충분히 희석하도록 하였다.

반응조 내에 설치된 UV-O₃ 석영관 lamp에 220 V 전압으로 주파수 60 Hz에 의한 180~280 nm 파장 사이의 UV/C로 분류하고, 강력한 광 에너지를 발휘하는 UV 254.7 nm 조사와 또 다른 파장의 184.9 nm로 용존 산소분자에 조사하여 산소분자를 분해하고, 산소분자를 활성화상태로 바꾼 다음 활성화 산소(O)가 산소(O₂)와 결합하여 오존이 발생하도록 하는 자외선 오존 램프로 순수오존을 발생하도록 하고, 발생된 오존을 분해시켜 OH radical이 생성되도록 하였으며[7,8] 용존오존의 농도는 용존오존 측정기를 이용하여 10분 간격으로 40분간 평균발생량으로 측정하였다. 용존오존의 농도는 roots blower에 장착된 control valve로 조절하여 증폭시켰으며, 반응조 내의 온도는 12~16°C의 상온으로 유지하도록 하였다.

pH는 5.50~6.0으로 유지하였으며, 10분마다 pH meter기로 pH를 측정하였다. 과산화수소는 순수 H₂O₂ 100 mL를 1,000 mL 증류수에 희석시켜 조제하고, 주입량은 10분마다 100~150 mg/L를 정량 pump로 정량하도록 하였으나 상황에 따라 증량하면서 주입하였다.

실험은 연속 진행방법으로 수행하였으며 실험시료는 10분마다 채취하여, 변질을 막기 위해 냉장고에 보관하

Table 1. Measurement Methods of Concentration in Sample

Parameter	Method	Company & Model name
Phenol	Absorption metric analysis	VARIAN, CARY 50
Toluene	GC/MS purge & trap	VARIAN, VELOCITY XTP
Diazinon, carbaryl	GC/MS	VARIAN, SATURM2000
Parathion	GC/MS	VARIAN, SATURM2000
OH radical*	Chemical trapping	PERKIN ELMEN의 LS-50

* OH radical defined by measuring the concentration of fixed rate OH radical from OHBA created by BA (benjoic acid) and OH radical reacting [9].

였다가 다음날 상지대학교 분석 실험실에 의뢰 분석하였다. 그리고, 용존 내에 잔류하는 미분해 유기 오염물질을 제거하기 위하여 반응조 내에 0.45 μm M/F membrane을 설치하여 운전하였다. 그리고 산화력이 강한 OH radical 생성으로 막 내부 오염과 막 하단에 설치된 diffuser에 의한 공기 폭기에 의한 막 외부오염을 동시에 자동 세정할 수 있도록 하는 방식으로 두 공정이 같은 반응기에서 동시에 진행될 수 있도록 구성하였다.

실험은 VOCs 중 phenol, toluene과 pesticide 중 parathion, diazinon, carbaryl을 선정하였으며, 이들을 단일 오염수와 혼합오염수로 각각 인위적으로 반응조에 주입하여 OH radical에 의한 분해경향과 M/F에 의한 제거정도를 각각 평가하였다. 농도측정방법은 Table 1과 같고 제거율 및 분해율 산정식은 아래와 같다.

$$\text{제거율, 분해율(\%)} \text{ 산정식} = \frac{\text{초기농도(mg/L)} - \text{분해농도(mg/L)}}{\text{초기농도(mg/L)}} \times 100$$

2.2. 실험장치

자외선 오존램프방식의 lamp는 길이 376 m/m, 구경 15 m/m, 보호관 길이 445 m/m, 구경 18 m/m 6개를 설치하였다.

그리고, 오존의 농도는 0.4 kgf/cm²압으로 된 roots blower로 15 m³/min의 공기를 주입하여 조절하도록 하였다.

H₂O₂ 주입은 정량 pump를 사용하였고, 반응조는 넓이 61.2 cm, 길이 180 cm, 높이 120 cm (1,012 m³)이

며, 부식성에 대비하여 STS-304로 제작하였다.

생성된 OH radical이 시료수와 효과적으로 접촉할 수 있도록 하기 위해서 발생된 bubble에 의해 시료가 완전 mixing이 이루어질 수 있도록 반응조 하단에 별도의 diffuser를 설치하여 막 표면에 생성되는 cake에 의한 저항을 최소화하였다[10]. pH변화를 조절하기 위하여 pH probe를 반응조 내에 설치하였으며, 반응조 내 좌측에 (주)KMS에서 제작한 침지형 M/F hollow fiber (pore size : 0.45 μm , 막 소재 : PE)를 설치하였다. 막과 연결된 pump는 자업식 1/6 HP suction pump를 사용하였고, pump 우측으로 진공압력계를 장착하여 TMP를 체크하였으며, 방류관은 PE tube를 사용하였고 방류관 하단에 유량계를 설치하여 막을 통과하는 처리수의 투과유량을 알아보았다.

pH meter기는 ISTEK(주)에서 나오는 mode 79P를 사용하였고, d-O₃측정기는 일본 도쿄 신주쿠 (주)DKK-TOA에서 나오는 Model OZ-20을 사용하였다.

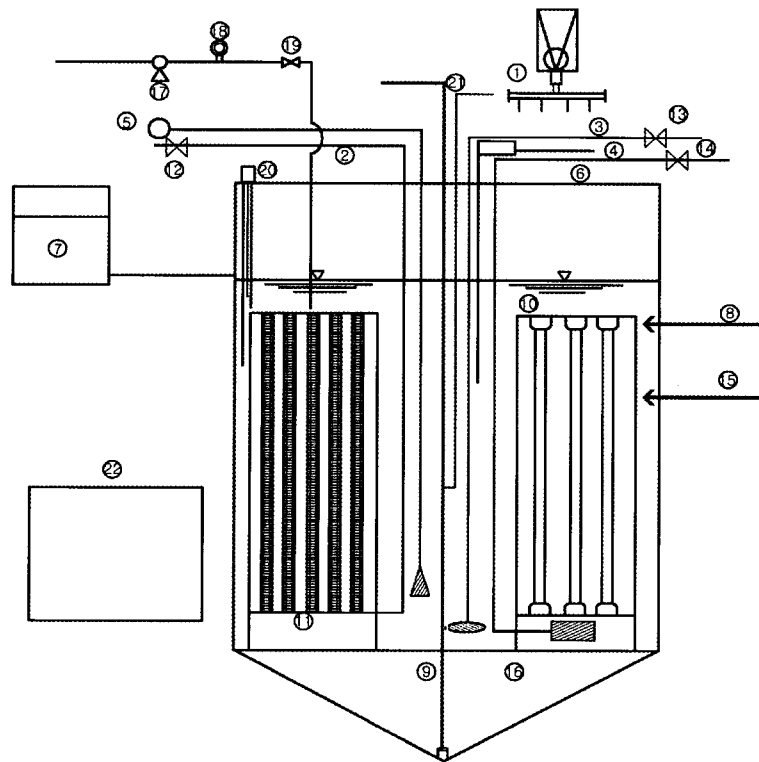
반응조 온도를 상온으로 유지하기 위해 온도조절기를 반응조에 장착하였고, 반지하수는 1 HP 압력 pump를 이용 pumping하였다.

반응조 schematic diagram은 Fig. 1과 같이 현장에서 사용할 수 있는 크기로 직접 제작하여 pilot 실험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 반응성향에 따른 OH Radical의 모식화

유기화학물질이 존재하는 용액에 AOPs공정에 의한 OH radical로 분해시킬 경우 반응결과 graph는 OH radical과의 반응성향에 따라 Fig. 2와 같이 OH-A, OH-B, OH-C 모식도로 나타나는 것으로 추정하였다. OH-A graph는 OH radical이 P₁지점에서 생성되기 시작하여 농도 높은 P₂지점에서 빠른 반응으로 1차 radical을 소모하면서 강도 높은 분해를 하고 다시 P₃지점에서 2차 radical이 생성되어 다시 상승하는 모식도로 추정하였고, OH-B graph는 OH radical이 P₁지점에서 생성하여 최대생성점인 P₂지점에서 소모와 생성이 동적 평형을 이루다가 다시 P₃지점에서 2차 OH radical이 생성되어 접촉하는 유기 물질을 분해하고 소모함으로써 graph의 기울기가 다시 하향하는 모식도로 추정하였으며, OH-C graph는 생성된 OH radical이 P₁지점에서부터 목적물질



- | | | |
|--------------------------|--|--|
| ① Roots blower | ② Membrane & blower connected air tube | ③ Diffuser & blower connected air tube |
| ④ pH probe | ⑤ Hydrogen peroxide feed pump | ⑥ UV-O ₃ lamp & blower connected air tube |
| ⑦ Ground water tank | ⑧ ORP & pH meter | ⑨ OH radical reactor (chamber) |
| ⑩ UV/O ₃ lamp | ⑪ M/F membran | ⑫ Gate valve |
| ⑬ Gate valve | ⑭ Gate valve | ⑮ D-O ₃ meter |
| ⑯ Diffuser | ⑰ Suction pump (1/6 HP) | ⑱ Vacuum gauge pressure |
| ⑲ Control valve | ⑳ Water control tripod | ㉑ Air lift pump |
| ㉒ Water collection tank | | |

Fig. 1. Schematic diagram of AOPs & M/F hybrid process system.

과 반응이 이루어지지 않고 상승하며 다시 P₂지점에서 2차 radical과도 반응을 하지 않아 OH radical 생성 graph의 곡선이 꾸준히 상승하다가 P₃지점에서 radical 생성 한계점에 도달하는 모식도로 추정하였다.

본 실험에서 UV-O₃/H₂O₂/pH AOP 공정에 의한 OH radical 생성량에 따라 유기화학물질의 분해율에 많은 변화가 있는 것으로 나타나 분해성향을 모식도 분류 형태에 따라 도해하였다.

3.2. 페놀(Phenol)

3.2.1. Phenol용액의 분해 및 제거분석

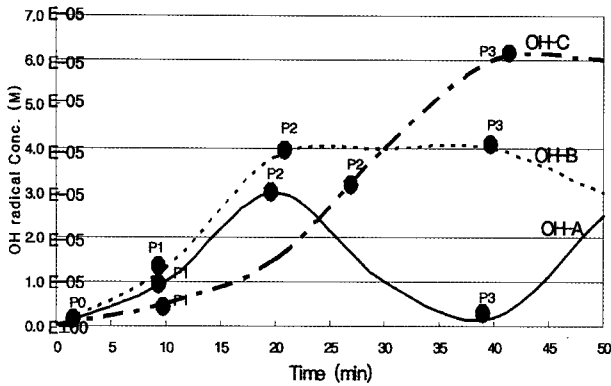
반응조에 반지하수를 유효용량 918 L 되게 pumping 하고, phenol 원액 43.36 mg을 투입하여 잘 혼합되도록 공기를 주입하면서 충분히 희석시켰다.

반응조 pH는 6.0이 되도록 하였고, 온도는 13~14°C

로 반응종료까지 유지하였다. UV-O₃ 석영관에 반응조에 고정 설치하고 control valve로 공기량을 증폭시켜 용존오존발생량을 증가시켰다. 용존오존기로 측정결과 용존오존은 상승과 하락을 반복하였으나 시간이 경과하면서 평균 4.2 mg/L 이상으로 상승하는 경향을 보였다.

용존오존은 UV-O₃ lamp에 의해 광 분해반응을 하여 OH radical을 생성함으로써 강력한 산화력이 있는 OH radical은 용액 속에서 유기 화학성분과 접촉하여 이들을 분해하는 것으로 추정된다.

또한, 용액 속의 OH radical 농도를 좀 더 증가시키기 위해 H₂O₂ 조제액을 10분에 100 mg/L씩 반응조 내에 정량 pump로 정량하였다. H₂O₂는 UV-O₃ 석영관과 접촉하여 광분해가 잘 이루어지도록 UV-O₃ 석영관 주변으로 투입하여 OH radical 농도 증가를 돕도록 하였다. 실험결과 초기 phenol용액은 43.08%의 분해가 이루어



OH-A Type - P₀~P₁ : O₃과 H₂O₂ 소모영역, P₁~P₂ : 1차 OH radical 생성영역, P₂~P₃ : 2차 OH radical 생성영역
 OH-B Type - P₀~P₁ : O₃과 H₂O₂ 소모영역, P₁~P₂ : 1차 OH radical 생성영역, P₂~P₃ : 동적 평행상태 영역, P₃ : 2차 radical 생성점
 OH-C Type - P₀~P₁ : O₃과 H₂O₂ 소모영역, P₁~P₂ : 1차 OH radical 생성영역, P₃ : OH radical 생성한 계점

Fig. 2. Type degree of OH radical products variation in solution.

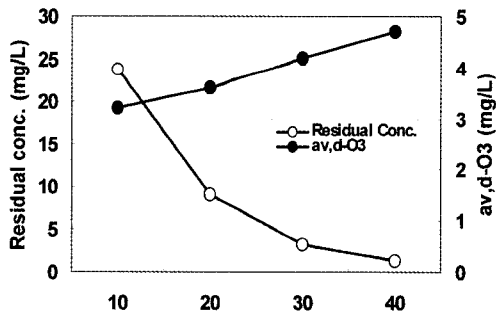


Fig. 3. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to phenol solution (phenol : 43.36 mg).

어졌으나, 이는 초기에 UV, O₃ 등에 의한 분해로도 볼 수 있었다.

그러나, 시간이 경과함에 따라 분해율은 증가하여 초기농도 23.8 mg/L에서 실험종료 40분경에 농도가 1.28 mg/L로 감소하여 분해율이 97.1%가 이루어진 것은 UV-O₃/H₂O₂ AOP에 의하여 생성된 OH radical이 크게 작용하였기 때문이라고 사료된다. 그러므로, phenol의 반응성향은 OH radical 생성량모식도 Fig. 2에서의 곡선 OH-A와 유사한 것으로 추정하였다.

그리고 혼성공정조 내에 존재하는 용존 유기물질을 제거하기 위해 0.45 μm pore M/F를 가동하여 조사한 결과, TMP변화는 거의 없었고 투과유량은 일정하였다.

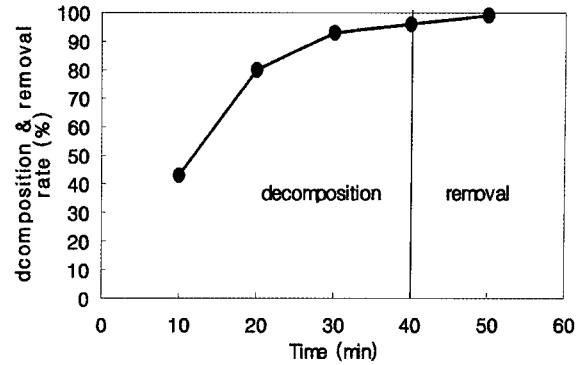


Fig. 4. Variation of decomposition and removal rates in each time.

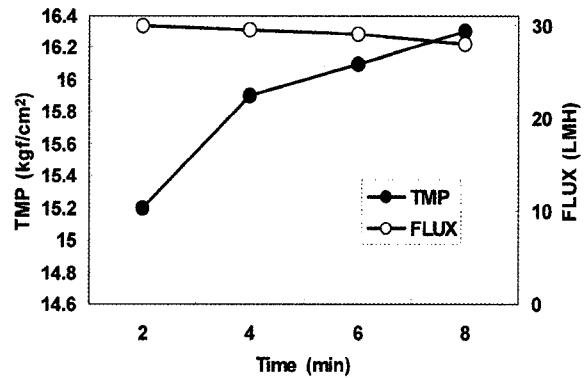


Fig. 5. Variation of TMP and flux.

이것은 막 오염을 일으키는 미생물과 유기물질이 OH radical에 의한 내부 세정과 막 하단에 부착된 공기폭기에 의한 외부 세정이 동시에 일어난 결과로 볼 수 있었다. 막에 의한 제거율은 phenol 용액의 초기농도 23.8 mg/L에서 0.37 mg/L로 감소하여 99.2%로써 제거되는 만족한 결과를 얻지는 못하였으나 충분한 분해 및 제거는 이루어진 것으로 판단된다.

3.3. 톨루엔(Toluene)

3.3.1. Toluene 용액의 분해 및 제거분석

벤젠에 CH₃기가 치환된 toluene을 phenol과 유사한 방법으로 분해 및 제거 실험을 수행하였다. 반응조 tank에 지하수를 pumping하여 유효용량 918 L로 채우고 toluene 44.7 mg을 투입하여 4시간 동안 공기 폭기에 의해 충분히 희석을 시키고 반응조 온도는 13~16°C의 상온으로 유지하도록 하였다.

H₂O₂ 조제액은 10분에 100 mL씩 정량 pump로 정량하고, 산소주입량을 증폭시켜 d-O₃ 발생량이 상승하도록 하였으며, H₂O₂는 UV-O₃ 석영관 주변으로 살포하

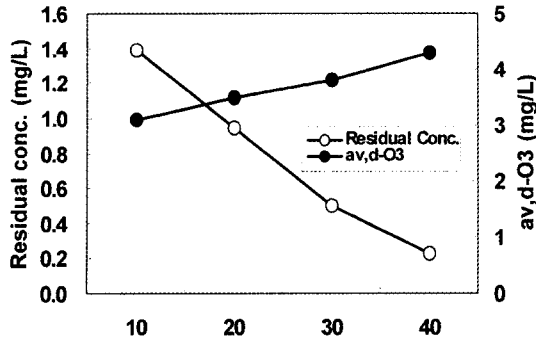


Fig. 6. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to toluene solution (toluene : 44.7 mg/L).

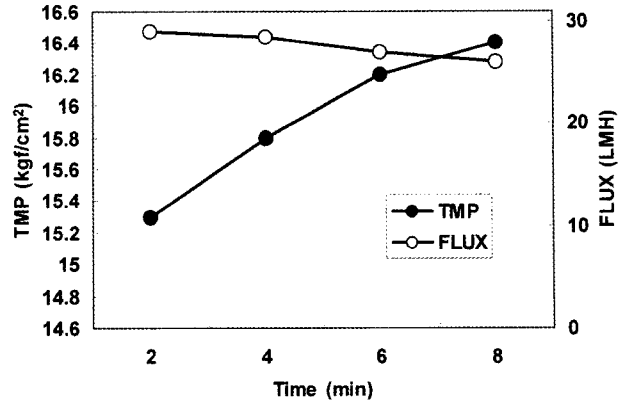


Fig. 8. Variation of TMP and flux.

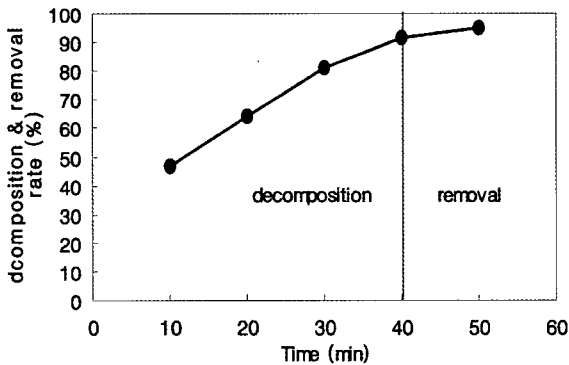


Fig. 7. Variation of decomposition and removal rates in each time.

여 OH radical 농도를 높여 toluene 물질과 많은 접촉이 이루어지도록 하였다.

수중의 bi/carbonate에 의한 OH radical scavenger 작용을 억제하기 위해 pH가 5.3~6.0까지 낮아지도록 1 N HCl 이용하여 조절하였다. 조사결과, 실험초기 toluene은 46.9%의 분해가 이루어졌고 시간이 경과함에 따라 분해율이 증가하여 toluene의 초기농도 1.29 mg/L에서 종료 40분경에 0.223 mg/L로 감소하여 91.5%의 높은 분해율을 보였다. Toluene이 반응 후반에 높은 분해율을 보인 것은 OH radical 생성량과 많은 영향이 있는 것으로 판단된다.

또한 toluene의 반응속도상수(K_{OH})가 용액 속에 존재하는 bi/carbonate보다 높은 것으로 조사되어[11] bi/carbonate에 의한 OH radical scavenger에 크게 영향을 받지 않는 것으로 조사되었다.

그러므로, toluene은 Fig. 2의 그래프 OH radical 생성모식도 OH-A와 유사한 것으로 나타났다. 그러나 같은 반응기 내에 M/F 가동에 의한 제거율은 94.9%로써,

막의 fouling현상은 거의 나타나지 않았던 것으로 조사되었다. 이것은 같은 반응조 내에 AOP 공정에서 생성된 OH radical에 의한 막내부의 세정과 막하단에 부착된 공기 폭기에 의한 막외부 세정이 동시에 이루어진 효과로 볼 수 있다.

3.4. 페놀과 톨루엔 혼합용액

3.4.1. 페놀과 톨루엔 혼합용액의 분해 및 제거분석

방향족화합물질들이 공존하였을 경우 분해 및 제거 과정에서 서로 어떠한 반응을 나타내는지 동일한 양의 시료(23.35 mL)를 각각 증류수 1,000 mL에 용해하여 반응조에 투입하고 지하수로 4시간 희석하였다. pH는 7.3~7.8에서 UV-O₃를 작동하고 브로와밸브로 공기량 (20 m³/min)을 증폭시켜가며 상온에서 40분간 연속 가동하였다.

H₂O₂ 조제액은 10분마다 50 mL, 100 mL, 150 mL, 200 mL로 증가시켜 가며 정량 pump로 정량하여 용액 속에서 OH radical 생성을 지속적으로 상승하도록 하였다. 또한 용존오존은 공기량을 증폭하여 상승시키고 용존오존이 많은 양의 H₂O₂와 접촉하여 OH radical 생성을 극대화시키고 혼합액을 분해하도록 하였다. 조사결과 phenol과 toluene은 각각 반응 10분 경과하여 phenol 농도는 42.2% 감소하였고, toluene은 5.79% 감소하여 phenol이 초기부터 더 빠른 분해율을 나타내는 것으로 나타났다. 반응종료 40분경에는 혼합액 중 phenol은 꾸준한 분해를 하여 분해율이 82.6%로 단독분해와 유사한 분해율을 보이는 반면, toluene은 28.9%로 분해율이 저조하였다. 이것은 AOP 산화공정에서 방향족화합물이 공존하였을 경우 O₃와 OH의 반응속도 상수가 큰 물질이 우선 반응하기 때문인 것으로 판단된다.

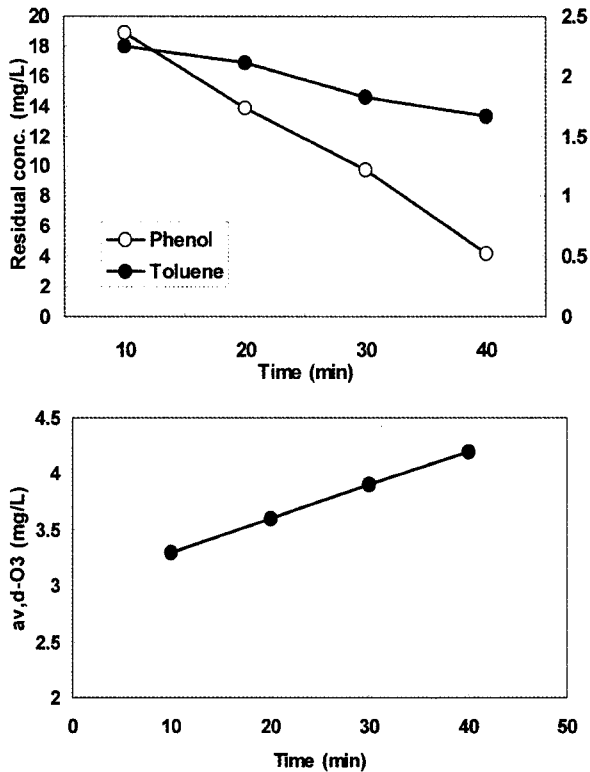


Fig. 9. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to mixed solution (phenol : 23.35 mg/L, toluene : 23.35 mg/L).

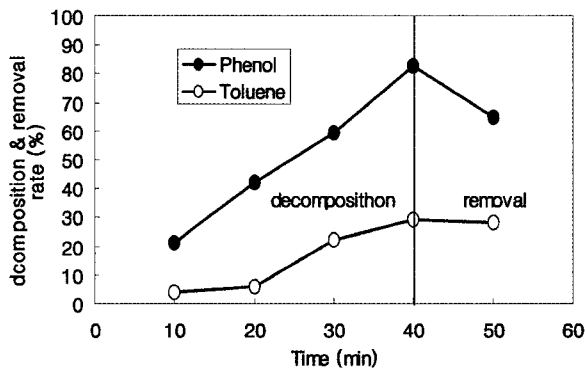


Fig. 10. Variation of decomposition and removal rates in each time.

결과적으로 phenol은 오존에 대한 반응속도상수가 월등히 높아 오존소모로 인한 OH radical 생성을 방해함으로써 상대적으로 toluene이 OH radical과 많은 접촉이 이루어지지 않아 두 물질이 공존 시 toluene의 분해율은 저조한 것으로 본다. 두 용액이 공존 시 Fig. 2 그래프의 OH radical 생성모식도는 OH-A와 OH-B가 동시에 해당되는 것으로 추정된다. 그리고 혼성공정에 침

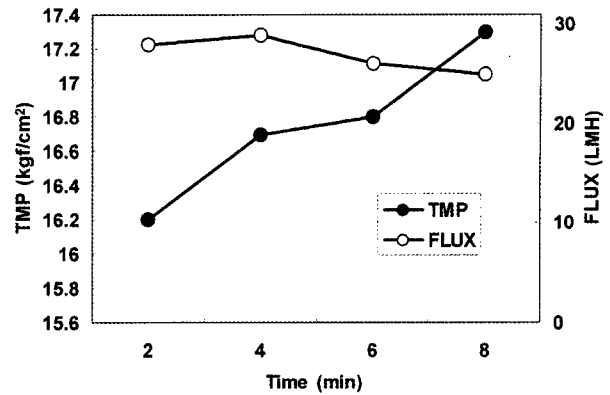


Fig. 11. Variation of TMP and flux.

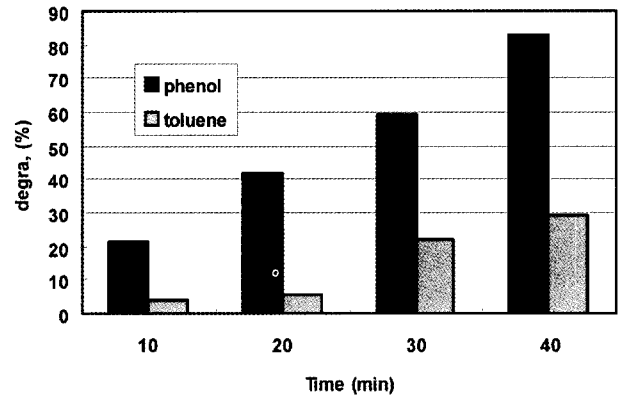


Fig. 12. Comparison of phenol and toluene toward degradation.

지된 M/F membrane를 가동하여 혼합액의 제거경향을 조사하였다. 조사에 의하면 M/F를 통과한 제거율이 최종분해율보다 오히려 모두 낮은 경향을 보여 이는 앞서 실험에 의한 채취조의 오염농도가 증가하였거나 막을 세정하지 않아 막에 부착된 두 물질이 금번 실험에서 용해한 것으로 추정하였다. 그러나 TMP의 변화는 거의 없었고 막을 통과한 유량도 일정하여 막의 fouling현상은 거의 없는 것으로 나타났다. 이는 동시 세정에 의한 효과로 판단된다.

3.5. 농약(Pesticide)

3.5.1. Parathion용액의 분해 및 제거분석

유기인계 살충제 농약(내분비계장애물질 : EDs)으로서 인(P)에 2중 결합을 갖는 O(S)이 결합되고 벤젠기가 치환된 친유성화합물로서 분해가 어려운 물질로 알려진[12] parathion용액을 대상으로 AOP산화 & M/F 혼성공정으로 유입하여 분해 및 제거경향을 조사하였

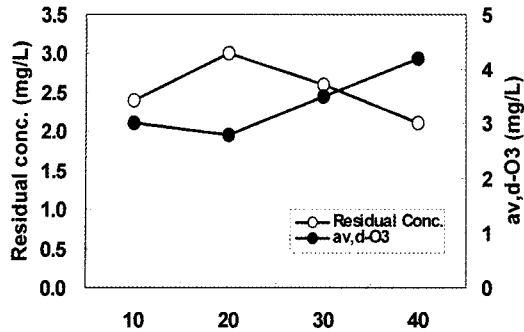


Fig. 13. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to parathion solution (parathion : 46 mg).

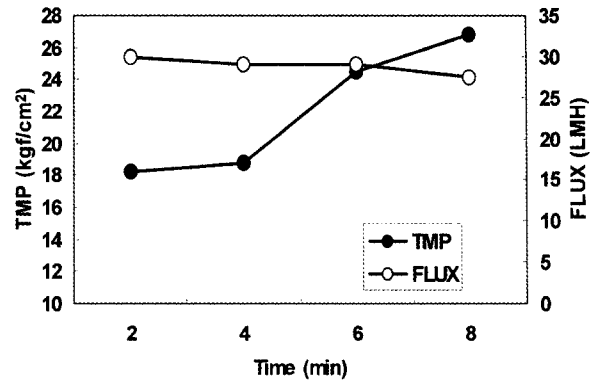


Fig. 15. Variation of TMP and flux.

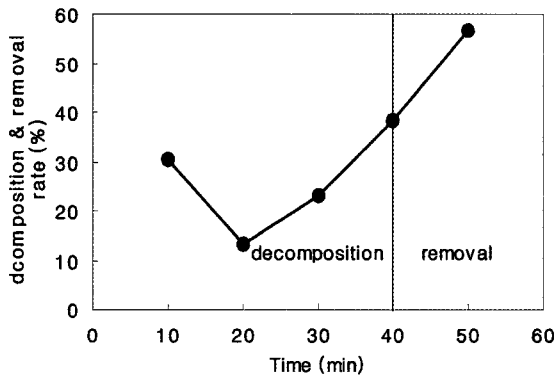


Fig. 14. Variation of decomposition and removal rates in each time.

다. Parathion 46 mg을 증류수 1,000 mL에 용해하여 반응조에 투입하고 충분히 희석하였다. pH는 7.5~7.9로 조절하고, 온도는 13~14°C의 상온으로 유지하였다. H₂O₂ 주입과 공기량을 증폭시켜 d-O₃ 발생량을 상승하도록 하여 UV-O₃ 석영관에 의한 OH radical 농도를 증가시켰다. 간접반응 성향의 물질인 parathion은 대부분 radical에 의해서 분해를 하므로 다른 물질에 의한 radical 소모반응을 억제하기 위해 pH는 반응종료까지 7.5 이하로 유지하였다. H₂O₂ 조제액은 10분에 150 mg/L씩 실험종료까지 일정하게 정량하였다.

실험결과 초기 10분경에 30.4%의 분해율을 보였으며 20분, 30분경엔 23% 미만의 분해율을 보이다가 반응 40분경에 38.2%의 분해율을 나타냈다.

이것은 반응초기에 UV-O₃/H₂O₂ AOP에 의하여 생성된 OH radical과 parathion의 접촉이 이루어졌음을 알 수 있었고, 중간과정에서 OH radical이 높은 pH에서 존재하는 CO₃²⁻, HCO₃¹⁻과 같은 소모물질에 의하여 scavenger되어 동적평형을 이루다가 다시 radical이 2차 생

성으로 parathion과 많은 접촉이 이루어져 분해를 보인 것으로 판단된다. 이것은 OH radical 생성모식도 Fig. 2의 곡선 OH-B와 유사한 것으로 추정하였다.

그러나, parathion의 먹는 물 기준은 60 µg/L 이하로써 지하수에서 농약의 오염농도는 미량인 것을 감안한다면, 본 실험을 통해 OH radical 생성에 의한 parathion의 분해는 만족한 분해는 아니지만 자연수에서는 충분한 분해는 할 수 있을 것으로 판단된다.

혼성공정에 침지된 hollow fiber 0.45 µm M/F를 가동한 결과 TMP의 변화는 거의 없었고, 투과 유량은 8분 내내 일정하였다. 이것은 OH radical과 공기 폭기에 의한 세정이 동시에 일어나 막의 fouling이 감소된 것으로 볼 수 있다. Parathion 제거 정도는 초기농도대비 56.5% 감소하여 시료농도에 따라 분해 및 제거가 다를 수 있지만 자연수에서는 좀 더 안전한 수질을 얻고자 한다면 막은 MF/UF membrane으로 운전하는 것이 효과적이라 판단한다.

3.5.2. Diazinon 분해 및 제거분석

Parathion과 같은 유기인계 농약인 diazinon 용액을 AOPs & M/F 혼성공정조에 의하여 분해 및 제거경향을 조사하였다. Diazinon 46 mg/L를 반응조에 지하수와 혼합하여 충분히 희석시킨 다음 반응조건은 1 N HCl로 pH 5.5~6.0으로 조절하고 온도는 상온인 15~16°C로 유지하도록 하였으며, OH radical 생성량을 증가시키기 위해 UV-O₃ 석영관 주변으로 공기주입량(20 m³/min 이상)을 증폭시켜 용존오존이 평균 3.5 mg/L 이상 발생하도록 하였으며 H₂O₂는 10분마다 150 mL를 정량 살포하고 실험을 40분간 연속 수행하였다. 그리고 가능한 빠른 시간 내 diazinon 분해를 유도하기 위해

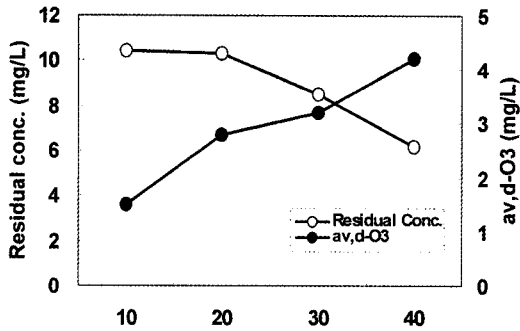


Fig. 16. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to diazinon solution (diazinon : 46 mg/L).

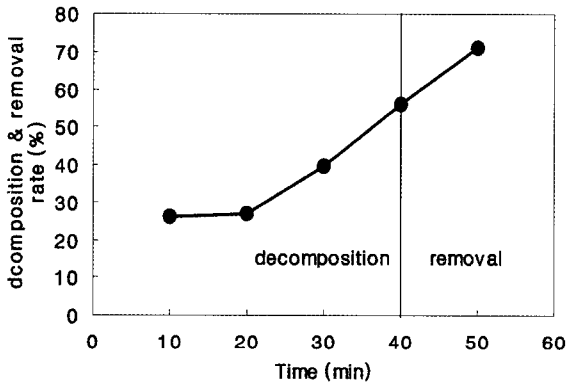


Fig. 17. Variation of decomposition and removal rates in each time.

반응기에 장착된 별도의 diffuser에 의한 산소로 교반하면서 OH radical과 많은 접촉이 이루어지도록 하였다.

실험결과 10분 경과시 26.2%, 30분에 39.7%, 40분에 56.0%로 parathion보다 높은 분해율을 나타냈다.

같은 유기인계 농약으로서 parathion보다 분해율이 높은 것은 반응조건이 중요한 변수로 작용한다는 것을 알 수 있었고 또한, 용존오존의 상승과 낮은 pH에 따른 용액 속의 탄산이온이나 중탄산염의 존재감소로 OH radical의 scavenger 작용이 억제되었기 때문인 것으로 판단된다. 같은 유기인계 농약은 낮은 pH에서 OH radical을 생성시켜 지속적으로 radical과 접촉이 이루어지도록 하는 것이 효과적임을 알 수 있었다. 반응 30분 경과 후부터 분해율이 높은 것은 2차 radical 생성에 의한 분해로 판단되어 Fig. 2 곡선의 OH radical 생성모식도 OH-B graph와 유사하게 나타났다. 같은 반응조 내에 침투된 M/F를 가동하여 diazinon 제거경향을 조사한 결과 M/F를 통과한 시료는 초기농도대비 70.9%의 제거율로 parathion보다 높은 제거율을 나타냈다. 막의

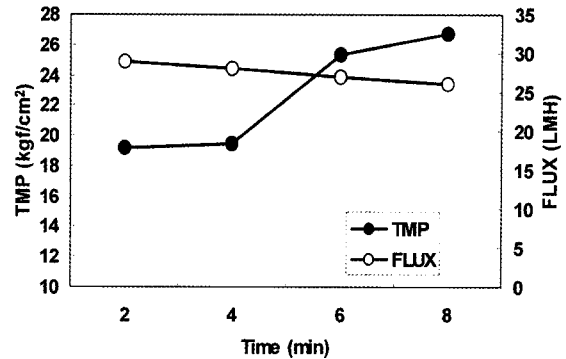


Fig. 18. Variation of TMP and flux.

fouling을 감소하기 위해 앞서 실험과 동일한 방법으로 동시 세정을 하여 막의 fouling현상을 최소화하였다.

Diazinon은 먹는 물 기준으로 0.02 mg/L 이하이며, 자연수에서 diazinon 존재량은 미량인 것으로 감안할 때 AOP산화 & M/F 혼성공정으로 diazinon 오염물질이 유입되었을 때 불필요 이하의 수치로 목적수질을 얻을 수 있을 것으로 판단하였다.

3.5.3. Carbaryl 분해 및 제거분석

Carbamate계 살충제 농약(AchE를 강하게 저해하는 물질) 중 carbaryl은 실용화된 naphthyl carbamate 화합물로서 자연수에 침투시 분해가 어려운 물질로 알려져 있다[12].

앞서 실험한 농약과 동일한 방법으로 시료 0.46 g을 반응조에 투입하고 pH는 7.7~7.3으로 유지하고, 온도는 11.5~12.5°C로 유지하였다.

H₂O₂ 조제액은 10분에 150 mg/L씩 일정하게 정량하도록 하였으며, 반응초기부터 OH radical의 생성을 상승시키기 위해 UV-O₃ 석영관 주변에 공기량을 증폭하여 주입하였고, H₂O₂ 용액은 UV-O₃ 석영관과 접촉이 잘 되도록 H₂O₂ 투입 튜브관을 UV-O₃ 석영관에 근접하여 스프레이식으로 살포하였다.

시료를 분석한 결과, 반응 20분 경과하여 유기인계 농약과 다르게 83.7%의 높은 분해율을 보였으며 반응이 진행하면서 carbaryl 농도가 계속 감소하다가 40분 경엔 완전분해가 나타난 것으로 조사되었다.

용액 내에서 UV-O₃ 석영관과 H₂O₂ 광촉매에 의한 radical이 적합한 접촉상태를 유지하여 반응종료까지 OH radical이 꾸준하게 생성된 결과로 보여진다. 그러므로 carbaryl 분해는 OH radical 생성량 모식도 Fig. 2 그래프의 OH-A와 유사하게 나타났다.

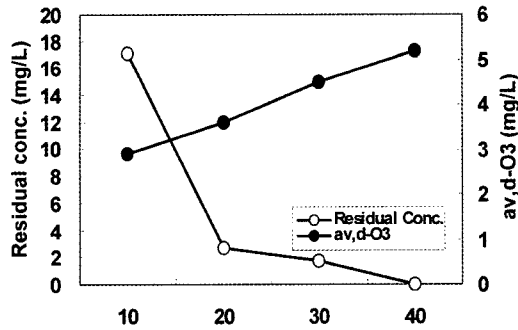


Fig. 19. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to carbaryl solution (carbaryl : 46.2 mg).

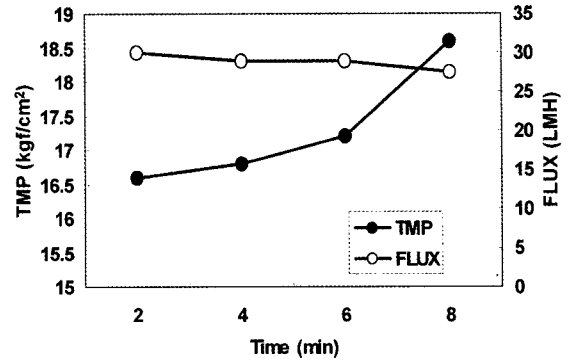


Fig. 21. Variation of TMP and flux.

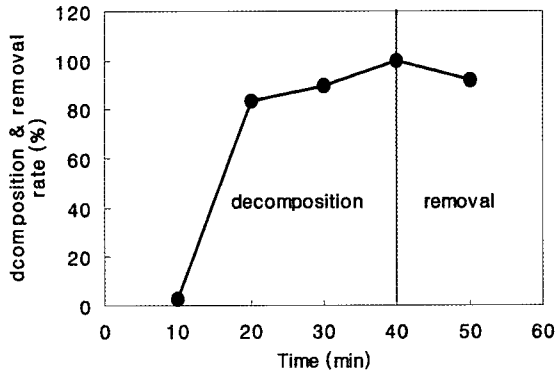


Fig. 20. Variation of decomposition and removal rates in each time.

다양한 원수에서 존재하는 농약성분을 분해하여 목적하는 수질을 얻고자 한다면, AOP 공정에 의한 OH radical 생성조건이 중요하다는 것을 본 연구를 통하여 알게 되었다.

혼성공정 내에 침지된 hollow fiber 0.45 μm M/F를 가동하여 분리막 방류관에 연결된 진공 gauge압을 조사하여 TMP를 조사한 결과, 1~8분 사이에 2.5 kg/cm²로써 압력차는 거의 없었으며 유출량도 일정하여 막의 내부·외부저항도 거의 없는 것으로 조사되었다. 이것은 앞서의 실험에서와 같이 동일한 방법의 세정에 의한 결과로 볼 수 있었다.

그러나, 분리막 유출관을 통해 유출수를 채취하여 분석한 결과, 1.3 mg/L의 농도가 나타난 것은 시료채취 및 보관상태의 잘못으로 사료된다.

3.5.4. 파라치온, 다이아지논, 카바닐 혼합물질의 분해 및 제거분석

혼합농약을 높은 pH에서 분해 및 제거경향을 조사하

였다.

pH는 8.0~8.1로 유지하였고, 높은 pH에서 발생하는 OH radical scavenger 작용을 최소화하기 위해 UV-O₃ 석영관을 2개 추가설치하고, 공기 양을 증폭시켜 d-O₃이 초기에 증가하도록 하여 OH radical이 빠른 시간 내 많은 양이 생성되어 혼합농약 분해에 기여하도록 실험을 수행하였다.

반응 초기에 혼합액은 분해율이 높았고, 반응 30분경에 저조한 분해율을 보이다가 다시 분해율이 높아지는 양상을 보였다.

따라서 혼합물질 모두 다 Fig. 2 곡선의 OH radical 생성모식도 OH-B와 유사하게 나타났다. 초기 분해율이 높은 것은 가수분해와 UV-O₃에 의한 직접광분해 및 초기에 생성된 OH radical에 의한 분해율로 볼 수 있으며, 농약혼합액이 공존시 카바닐과 다이아지논은 초기에 높은 분해율을 보이고, 중간에 저조한 분해율을 보이다가 다시 분해율이 상승하는 경향을 보였으나 파라치온은 시종일관 경미한 분해율로 나타났다. 이것은 반응속도상수가 낮은 농약물질이 용액 속에 존재하는 반응속도상수가 높은 다른 유기물질에 의해서 OH radical scavenger 작용 때문에 동적 평형을 이루다가 제2 radical 생성에 의한 것으로 판단된다. 결국 농약 각각의 분해율보다 저조한 것은 혼합으로 인하여 농약의 농도가 과다하여 OH radical과 접촉량이 부족한 것과 농약은 분해하면서 분해한 물질이 제2의 농약물질로 결합하는 특성관계로 사료된다.

M/F membrane을 가동하여 제거율을 조사해본 결과, 분해율이 저조한 파라치온은 34.9%의 높은 제거율을 보였고, 반대로 다이아지논과 카바닐은 낮은 제거율을 보였다. 본 공정을 이용한 먹는 물 기준으로 혼합농약 분해시 낮은 pH (5.5~6.0), 상온(13~15°C) 상압 하에

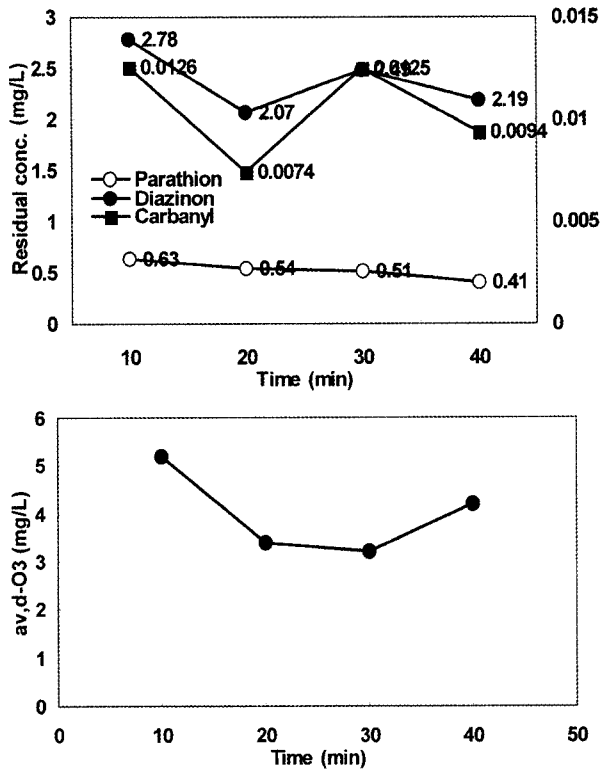


Fig. 22. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time to mixed solution (parathion : 10.933 mg/L, diazinon : 15.33 mg/L, carbaryl : 0.134 g/L).

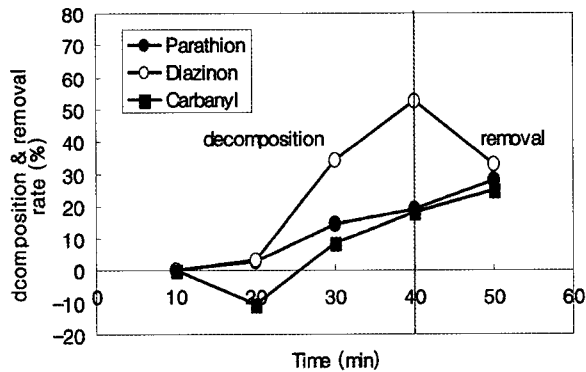


Fig. 23. Variation of decomposition and removal rates in each time.

d-O₃ 발생량 5.0 ppm 이상, H₂O₂ 조제액 주입량 10분에 150 mL/L에 의한 UV-O₃를 작동하고 반응시간은 50분이 가장 적합하며, 같은 공정조 내 침지된 membrane은 0.45 μm pore M/F는 전처리로 이용하고 후처리로 MF/UF membrane을 사용하는 것이 안전하게 수처리하는 데 효과적인 방법이라 판단된다.

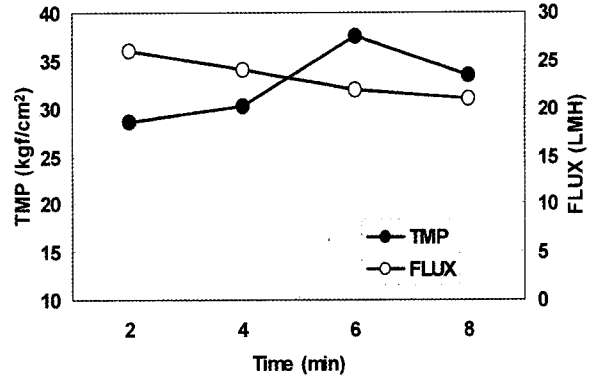


Fig. 24. Variation of TMP and flux.

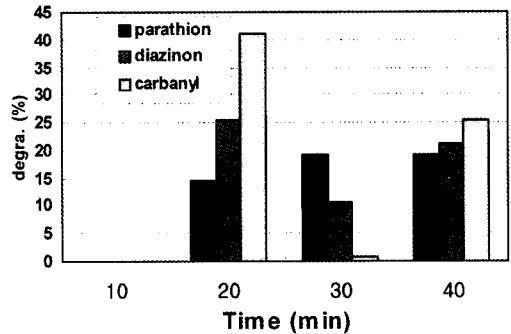


Fig. 25. Comparison of parathion, diazinon, carbaryl toward degradation.

4. 결론

발암원인으로 의심되는 유기화학성분이 존재하는 먹는 물에 각 목적물질(농약과 VOCs 물질)을 AOPs 산화 + M/F 혼성공정을 이용 불필요성분 이하로 처리하고자 단일용액, 혼합용액들을 각각 대상으로 원하는 양질의 물을 공급할 수 있는지 그 가능성 경향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1) Phenol의 분해 및 제거분석결과

Phenol은 OH radical을 생성 이전부터 분해하기 시작하였으며 반응종료(반응시작 40분) 시점에서 97.18%의 높은 분해율은 OH radical에 의한 분해로 볼 수 있었다.

Phenol의 지속적인 분해는 초기엔 UV-O₃와 H₂O₂에 의한 분해로 이어지고 분해과정에서 O₃, OH radical 소모물질인 bi/carbonate ion (CO₃²⁻, HCO₃¹⁻)과 다른 유기물질에 의하여 scavenger 작용이 없었던 것으로 판단하였다.

이것은 phenol이 용액 속에 존재하는 이들 물질보다 반응속도상수가 크기 때문인 것으로 사료된다.

같은 반응기 내에 침지된 M/F를 가동하여 운전한 결과 막간차압(TMP)의 변화는 경미하였고 투과유량은 일정하였다. 이것은 OH radical과 공기에 의한 막 내·외부세정이 동시에 이루어진 원인으로 판단된다. 본 공정으로 phenol은 충분한 분해 및 제거가 가능하다는 결론을 얻었다.

2) Toluene의 분해 및 제거분석결과

Phenol과 같은 방향족화합물질로서 분해경향은 91.5%로 phenol과 유사하게 나타났다. 이것은 toluene이 KO_3 는 매우 낮으나 KO_H 가 phenol과 유사하여 toluene은 OH radical 생성량에 따라 분해율이 비례하는 것으로 나타나 OH radical에 의해서 분해하는 것으로 조사되어 분해과정은 phenol과 다르다는 것을 알 수 있었다. 또한 본 실험을 통해 O_3 , H_2O_2 , UV는 광분해에 의하여 수중에서 OH radical을 생성하여 유기화합물질을 강력한 산화력으로 분해한다는 것을 알 수 있었다.

같은 반응기 내에 침지된 0.45 μm pore M/F에 의한 제거율이 94.42%로 이루어져 toluene은 M/F membrane으로도 충분히 제거할 수 있는 것으로 조사되었다.

3) Phenol과 toluene 혼합액의 분해 및 제거분석

Phenol과 toluene이 공존하는 혼합액을 대상으로 AOP 산화 & M/F 혼성공정조를 이용하여 분해 및 제거분석을 수행한 결과 phenol은 반응초기부터 분해율이 높았고 반응종료엔 단일 분해율과 유사한 경향을 나타낸 반면, 상대적으로 toluene은 반응초기부터 종료까지 분해율이 저조하게 나타났다. 이것은 KO_3 가 월등히 높은 phenol이 OH radical을 생성할 수 있는 요인 UV, O_3 , H_2O_2 와 선 반응하여 수중에서 OH radical 생성 억제 역할을 함으로써 toluene이 OH radical과 접촉이 이루어지지 않는 원인으로 파악된다. M/F membrane에 의한 제거율은 phenol은 87.7%, toluene은 35.6%로 각각보다 낮은 제거율을 나타냈다.

4) Pesticide (parathion, diazinon, carbaryl)의 분해 및 제거분석결과

분석결과 carbaryl은 반응시간 40분 내에 완전분해가 이루어졌고, 유사한 방법으로 diazinon과 parathion 실험을 수행하였으나 각각 56.0% 38.2%로 분해율이 저조하였다.

이것은 분자구조식이 다른 카바메이트계화합물과 유기인계화합물이 OH radical과 접촉하는 과정에서 서로 반응성향이 다르게 나타나기 때문인 것으로 볼 수 있

다. 결과적으로 친유성 화합물질인 유기인계농약은 강력한 산화력을 가진 OH radical로 완전한 분해가 어렵다는 결론을 얻게 되었다.

0.45 μm pore M/F로 parathion과 diazinon의 제거 유·무는 각각 초기농도대비 56.5%, 70.9%의 만족하지 못한 제거율로 나타나 M/F membrane으로 완전한 제거는 불가능함을 알 수 있었다. 막은 phenol과 동일하게 운전하였으나 TMP변화, 투과 flux, fouling현상은 phenol용액과 유사한 경향으로 나타나다. 동시세정으로 인하여 막에 대한 경제적인 효과를 얻을 수 있었다.

5) 농약을 혼합하였을 때 분해 및 제거조사결과

Parathion, diazinon, carbaryl을 혼합하여 분해 및 제거조사 결과 각각의 조사보다 분해 및 제거가 저조한 것으로 나타났다.

간접반응성향인 농약은 OH radical 생성량과 관련이 있는 것으로 판단되어 혼합농약이 투입된 본 공정의 반응조 내에서 OH radical을 증폭시킬 수 있는 조건이 중요한 문제로 작용하였고, OH radical을 소모하는 요인을 최대로 억제하는 방법을 찾는 것이 중요하다는 결론을 얻게 되었다.

혼성공정 중 M/F에 의한 제거율은 혼합용액 모두가 34% 미만의 저조한 제거율로 나타났다. 이것은 membrane의 공극상의 문제로 판단하여 농약은 M/F를 전처리로 사용하고 후처리로 MF/UF membrane을 이용하는 것이 안전한 수질을 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 남성남, 한상국, 강준원, 고급산화기술(AOT: Advanced Oxidation Technology)의 OH 라디칼 생성 메커니즘 및 라디칼측정 기술에 관한 연구, *환경과학기술논집*, **1**, 65-76 (1998).
2. 이용택, 오중교, 분리막을 이용한 정수처리공정에서 유·무기물질이 막오염에 끼치는 영향, *한국막학회지*, **13**(4), 219-218 (2003).
3. J. W. Kang, "Evaluation of the ozone/high PH and ozone/hydrogen Peroxide Advanced oxidation process(II)", *J. of KSEE*, **15**(3), 537-547 (1993).
4. 정연정, 오병수, 강준원, Bacillus Subtilis spores 불활성 실험을 통한 오존, UV공정의 소독 특성 평가, *한국물환경학회지*, **22**(4), 672-677 (2006).

5. J. Hoigne and A. Bader, Ozonation of Water, Role of Hydroxyl Radicals as oxidizing agents, *Science*, **190**, 782-784 (1976).
6. S. Kunikane, Y. Magara, and M. Itoh, Water supply and membrane technology, *J. Membrane Sci.*, **20**(1), 39 (1995).
7. W. H. Glaze, J. W. Kang, and D. H. Chapin, "The chemistry of treatment processes involving ozone hydrogen, peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Scienerg.*, **11**(6), 335-352 (1987).
8. G. K. Peyton and W. H. Glaze, Mechanism of photolytic ozonation, R. G. Zike and W. J. Cooper, Eds., *ACS symposim series*, **327**, 76-88 (1986).
9. 장인희, 이재훈, 벤조익산을 이용한 OH 라디칼의 측정 및 AOP 공정간 OH 라디칼 발생량 비교연구, *대한환경공학회 논문집*, KAIST, **5.1-3**, 1116-1118 (2003).
10. 정종오, 정종해, 금속막의 정밀여과 특성 및 간헐적 오존처리에 의한 막오염제거, *한국막학회지*, **14**(1), 66-74 (2004).
11. H. S. Christensen, K. Sehested, and H. Corftizan, "Reaction of hydroxyl radicals with hydrogen peroxide at Ambient and Elevated temperature", *J. phys.*, **86**, 1588 (1982).
12. 정영호, 김장익, 김정환, 이영두, 임치환, 허장현, *최신 농약학*, Σ 시그마프레스(주), 137-143 (2004).