

O₃/BAC 공정에서 Peroxone 공정 적용에 따른 잔류 과산화수소 제거 특성 Removal Characteristics of Residual Hydrogen Peroxide (H₂O₂) according to Application of Peroxone Process in O₃/BAC Process

염훈식 · 손희종[†] · 서창동 · 김상구 · 류동춘
Hoon-Sik Yeom · Hee-Jong Son[†] · Chang-Dong Seo · Sang-Goo Kim · Dong-Choon Ryu

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소
Water Quality Institute, Busan Water Authority

(2013년 5월 10일 접수, 2013년 11월 26일 채택)

Abstract : Advanced Oxidation Processes (AOP) have been interested for removing micropollutants in water. Most of water treatment plants (WTPs) located along the lower part of Nakdong River have adopted the O₃/BAC process and have interesting in peroxone process a kind of AOP. This study evaluated the removal characteristics of residual hydrogen peroxide (H₂O₂) combining with the biofiltration process in the next BAC process when the hydrogen peroxide is applied for the WTP operating O₃/BAC process. In the experiment, changing the temperature and the concentration of H₂O₂ of influent, the biofiltration process showed rapidly dropped the biodegradability when the H₂O₂ concentration was increased and lowered water temperature while BAC process maintained relatively stable efficiency. The influent fixed at 20°C and the concentration of H₂O₂ at 300 mg/L was continuously input for 78 hours. Most of the H₂O₂ in the influent did not remove at the biofiltration process controlled 5 to 15 minutes EBCT condition after 24~71 hours operating time while BAC process controlled 5 to 15 minutes EBCT showed 38~91% removal efficiency condition after 78 hours operating time. Besides, after 78 hours continuously input experiment, the biomass and activity of attached bacterial on the biofilter and BAC were 6.0 × 10⁴ CFU/g, 0.54 mg·C/m³·hr and 0.4 × 10⁸ CFU/g, 1.42 mg·C/m³·hr respectively. These biomass and activity values were decreased 99% and 72% in biofilter and 68% and 53% in BAC compared with initial condition. The biodegradation rate constant (k_{bio}) and half-life (t_{1/2}) in BAC were decreased from 1.173 min⁻¹ to 0.183 min⁻¹ and 0.591 min to 3.787 min respectively according to increasing the H₂O₂ concentration from 10 mg/L to 300 mg/L at 5°C water temperature and the k_{bio} and t_{1/2} were 1.510 min⁻¹ to 0.498 min⁻¹ and 0.459 min to 1.392 min at 25°C water temperature. By increasing the water temperature from 5°C to 15°C or 25°C, the k_{bio} were increased 1.1~2.1 times and 1.3~4.4 times. If a water treatment plant operating O₃/BAC process is considering the hydrogen peroxide for the peroxone process, post BAC could effectively decrease the residual H₂O₂, moreover, in case of spilling the H₂O₂ into the water process line, these spilled H₂O₂ concentration can be able to decrease by increasing the EBCT at the BAC process.

Key Words : Peroxone Process, Ozone/BAC Process, Residual Hydrogen Peroxide, Attached Bacteria, Biodegradation

요약 : 수중의 미량 유해물질 제거를 위해 AOP 공정에 대한 관심이 증대되고 있다. 낙동강 하류에 위치한 정수장들은 대부분 O₃/BAC 공정을 채택하여 운전 중에 있으며, AOP 공정의 일종인 peroxone 공정의 적용에 많은 관심을 가지고 있다. 본 연구에서는 O₃/BAC 공정을 운전 중인 정수장에서 과산화수소를 투입할 경우에 후단의 BAC 공정에서의 잔류 과산화수소의 제거 특성을 biofiltration 공정과 함께 평가하였다. 유입수의 수온 및 과산화수소 농도변화 실험에서 biofiltration 공정은 낮은 수온에서 유입수 중의 과산화수소 농도가 증가하면 급격히 생물분해능이 저하된 반면, BAC 공정에서는 비교적 안정적인 효율을 유지하였다. 유입수의 수온을 20°C, 과산화수소 투입농도를 300 mg/L로 고정하여 78시간 동안 연속으로 투입한 실험에서 biofiltration 공정은 EBCT 5~15분의 경우 운전 24~71시간 후에는 유입된 과산화수소가 거의 제거되지 않았으나, BAC 공정에서는 78시간 후의 과산화수소 제거율이 EBCT 5~15분일 때 38%~91%로 나타났다. 또한, 78시간 동안 연속 투입실험 후의 biofilter와 BAC 부착 박테리아들의 생체량과 활성도는 각각 6.0 × 10⁴ CFU/g과 0.54 mg·C/m³·hr 및 0.4 × 10⁸ CFU/g과 1.42 mg·C/m³·hr로 나타나 운전초기에 비해 biofilter에서는 생체량과 활성도가 각각 99%와 72% 감소하였으며, BAC의 경우는 각각 68%와 53%의 감소를 나타내었다. BAC 공정에서 생물분해 속도상수(k_{bio})와 반감기(t_{1/2})를 조사한 결과, 수온 5°C에서 과산화수소 농도가 10 mg/L에서 300 mg/L로 증가할수록 k_{bio}는 1.173 min⁻¹에서 0.183 min⁻¹으로 감소하였고, t_{1/2}은 0.591 min에서 3.787 min으로 증가하였다. 수온 25°C의 경우 k_{bio}와 t_{1/2}은 1.510 min⁻¹에서 0.498 min⁻¹ 및 0.459 min에서 1.392 min으로 나타나 수온 5°C에 비해 수온이 15°C와 25°C로 상승할 경우 k_{bio}는 각각 1.1배~2.1배 및 1.3배~4.4배 정도 증가하였다. O₃/BAC 공정을 운전 중인 정수장에서 peroxone 공정의 적용을 위해 과산화수소 투입을 고려할 경우, 후단의 BAC 공정에서 잔류 과산화수소를 효과적으로 제거 가능하였고, 고농도의 과산화수소 유출사고시에는 BAC 공정의 EBCT를 최대한 증가시켜 운전할 경우 수중의 과산화수소 농도를 최대한 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

주제어 : Peroxone 공정, 오존/생물활성탄 공정, 잔류 과산화수소, 부착 박테리아, 생물분해

1. 서론

산업의 발전과 생활수준의 향상으로 우리가 제조하여 사

용하는 합성 유기물질들은 엄청난 증가 추세를 보이고 있으며, 대부분이 난분해성으로 환경에 심각한 위해성을 나타낸다. 이런 물질들은 하·폐수 처리장 유출수 및 침출수 등에

[†] Corresponding author E-mail: menuturk@hanmail.net Tel: 051-669-4635 Fax: 051-669-4669

서 완전히 제거되지 못하고 상수원으로 유입되어 우리들의 건강을 위협한다.^{1,2)} 난분해성 오염물질들은 농약류, 합성 세제, 색도 유발물질, 의약품질들 및 내분비계 장애물질들 등으로 염소나 오존을 이용해서 이러한 물질들을 효과적으로 산화 제거하기에는 한계가 있다.^{3,4)} 산화효율 증진을 위해 과다한 염소와 오존의 투입은 각종 소독부산물들의 생성과 처리비용 증가와 같은 문제점을 유발한다.

최근 낙동강에 위치한 정수장들의 경우 1,4-dioxane 등과 같은 짙은 합성 유기물질 유출사고로 인해 고도 산화공정(advanced oxidation process, AOP)의 도입을 추진하는 분위기가 조성되고 있다.⁵⁾ 낙동강에 위치한 대규모 정수장들은 오존과 생물활성탄(biological activated carbon, BAC) 공정을 갖춘 고도 정수처리 공정을 운전하고 있어 오존공정과 연계가 용이한 peroxone (O_3/H_2O_2) 공정이 가장 경제적인 AOP 공정으로 주목받고 있다.⁶⁾

Peroxone 공정은 1970년대에 하·폐수 처리공정의 효율 증진 목적⁷⁾ 및 1980년대부터는 정수처리의 효율 증진 목적으로 연구되기 시작하였으며,⁸⁻¹⁰⁾ 당시 정수처리에서 문제시 되던 geosmin과 2-MIB 같은 이취물질, 잔류 농약과 trihalomethane (THMs)과 같은 염소 소독부산물들의 산화 제거 목적으로 도입이 되었다.^{11,12)}

Peroxone 공정은 강력한 산화력을 가진 OH 라디칼의 생성을 유도하여 산화 효율을 높이는 공정으로 OH 라디칼은 친전자체(electrophiles)이기 때문에 거의 모든 유기물질과 비선택적으로 매우 빠르게 반응한다. 수중의 유기 오염물질과 OH 라디칼은 수중에서 반응하여 중간 생성물들을 형성하고, 중간 생성물들과 OH 라디칼은 다시 반응하여 물과 이산화탄소로 최종 분해된다.¹³⁾ 합성 유기물질들에 대한 peroxone 공정의 우수한 제거효율에도 불구하고 정수처리에서는 오존과 반응한 후 수중에 잔류하는 과산화수소에 대한 해결 문제로 인해 쉽게 적용하기가 어려운 점이 있다.¹⁴⁾ 수중에 잔존하는 과산화수소는 비교적 안정적으로 수중에 잔류하면서 정수장에서 각 가정까지 병원성 미생물들에 대한 안전성을 확보하기 위해 투입되는 염소를 소모시킨다는 문제점이 있다.¹⁵⁾ 또한, 과산화수소의 경우 무색, 무취의 특성으로 인해 투입장치 오작동에 의해 과량의 과산화수소가 투입될 경우에는 소독제로 사용되는 과산화수소가 소비자에게 그대로 노출될 가능성이 있다.¹⁴⁾

본 연구에서는 오존/BAC 공정을 운영중인 정수장에서 peroxone 공정의 적용시 오존과 미반응한 수중의 잔류 과산화수소 및 일시적인 누출사고로 인한 고농도의 과산화수소에 대해 후단의 BAC 공정을 이용하여 수온별, 수중의 과산화수소 농도별 및 공탑체류시간(empty bed contact time, EBCT) 별 제거 특성을 고찰하여 오존/BAC 공정을 채택한 정수장에서 peroxone 공정 채택시 운영상의 기초자료로 활용하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험 재료

2.1.1. 유입수 성상

유입수는 고도정수처리용 pilot-plant의 후오존 처리수에 순도 30%의 과산화수소(sigma-aldrich, USA)를 투입하여 biofilter와 BAC 컬럼으로 유입되는 과산화수소의 농도가 10~300 mg/L가 되도록 하였다. 후오존 처리수를 유입수로 사용한 이유는 실제 정수장에서의 BAC 여과지와 동일한 운전 조건을 위해서이며, 후오존 투입농도는 접촉시간 20분 동안 1.5 mg/L의 오존이 공급되도록 하였다. 실험에 사용된 유입수(후오존 처리수)의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2.1.2. BAC 및 biofilter

본 실험에 사용된 BAC 및 biofilter는 석탄계 재질의 활성탄(F400, Calgon, USA) 및 안트라사이트(한국 안트라사이트)로 입경은 8~30 mesh로 낙동강 원수를 정수처리하는 1일 300톤 처리규모의 pilot-plant에서 대략 3년 정도 사용한 것으로 운전한 bed volume은 160,000 정도이다.

BAC와 biofilter의 여재로 사용된 3년 정도 사용한 석탄계 재질의 활성탄과 안트라사이트의 부착 박테리아의 생체량(biomass)과 활성도(activity)를 측정된 것을 Table 2에 나타내었다. 수온을 20°C로 조절하여 7일간 순응시킨 후 측정된 결과이며, 측정결과를 보면 활성탄(BAC)의 경우가 안트라사이트(biofilter)에 비해 생체량은 22배, 활성도는 1.6배 정도 높게 나타나 활성탄과 안트라사이트에서의 부착 박테리아 생체량과 활성도에 많은 차이가 있음을 알 수 있다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. BAC 및 biofilter 운전

BAC 및 biofilter 컬럼의 운전은 후오존 처리수에 과산화수소를 10~300 mg/L의 농도로 80 L 용량의 희석액조에 투입하여 정량펌프(MASTER Flex[®] L/S, Cole-Parmer, USA)를 사용하여 희석액조에서 18 mL/min으로 분배조(distributor)로 이송한 후 6개의 투명 아크릴 컬럼(직경 2 cm, 길이 20 cm)으로 3 mL/min 씩 균등하게 분배되도록 하였다. 컬럼 내 활성탄을 각각 15, 30, 45 mL 씩 충전하여 EBCT가 5, 10, 15분이 되도록 조절하였고, 6개의 컬럼들은 하향류 방식으로 운전하였으며, Fig. 1에 개략적인 시스템의 개략도를 나타내었다. 역세척은 주 1회 정도 실시하였고, 역세척 방법

Table 1. Characteristics of influent waters

	pH (-)	Turbidity (NTU)	DOC (mg/L)	Temp (°C)
Influent water	7.5~7.8	0.03~0.04	1.20~1.34	5~25

Table 2. Biomass and activity of attached bacteria in the BAC and biofilter

BAC		Biofilter	
Biomass (CFU/g)	Activity (mg·C/m ³ ·hr)	Biomass (CFU/g)	Activity (mg·C/m ³ ·hr)
1.2 × 10 ⁸	2.99	5.4 × 10 ⁶	1.92

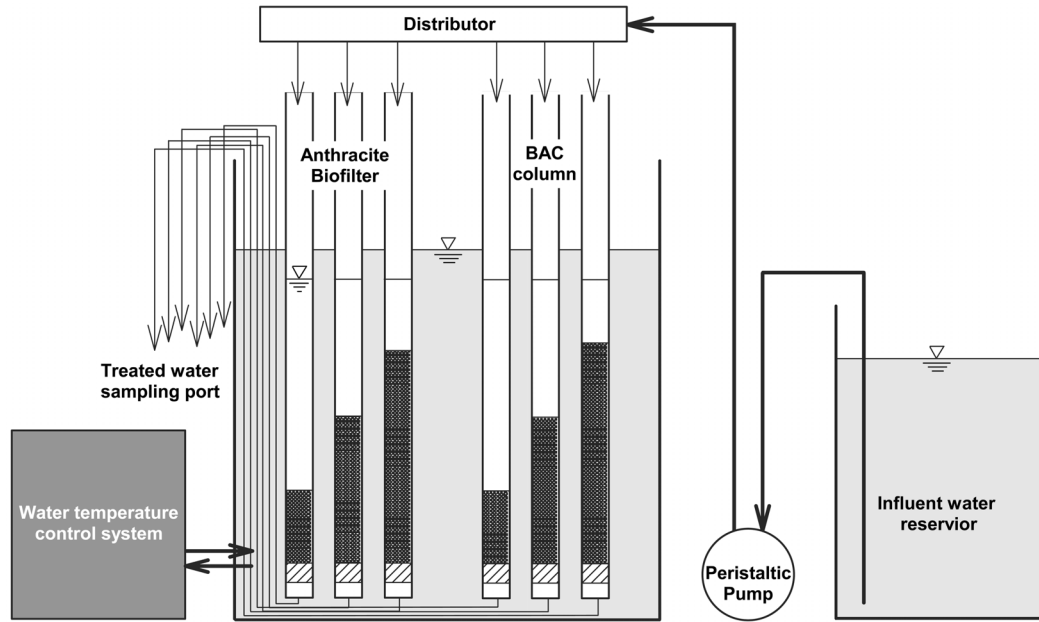


Fig. 1. Schematic diagram of BAC and biofilter columns.

은 각각의 컬럼 하부로 처리수를 공급하여 활성탄 층이 50% 정도 팽창되도록 하였으며, 공세는 실시하지 않았다. 컬럼 내부의 수온은 수온조절 장치(Buchi, Recirculating chiller B-740, Swiss)를 이용하여 Fig. 1과 같이 수온을 5°C, 15°C 및 25°C로 조절하였고, 수온을 조절 후 7일간은 변화된 수온에 대한 순응기간을 가진 후 실험을 실시하였다.

2.2.2. 과산화수소 농도 및 부착 박테리아 특성 분석

유입수 및 biofilter와 BAC 컬럼 처리수 중의 과산화수소 농도는 neocuproin법을 이용하는 spectroquant[®] NOVA 60 (Merck, Germany)으로 측정하였다. 과산화수소의 정량한계는 0.015 mg/L이다.

생물활성탄 및 안트라사이트 biofilter에 부착된 중속영양 박테리아의 생체량(biomass)은 표층의 생물활성탄과 안트라사이트 습중량 1 g을 채집·건조시킨 후 37 kHz, 190 W로 3분 동안 초음파 처리(DHA1000, Branson, USA)하여 박테리아를 탈리시킨 후 R₂A agar (Difco) 평판배지에 시료 1 mL를 단계적으로 희석 도달한 후 25°C 배양기에서 2주간 배양하여 습중량 1 g당 colony 형성 박테리아수로 표시하였다.^{16,17)}

부착 박테리아의 활성도(activity)는 ³H-thymidine이 DNA에 흡수되는 정도로 구하였다.¹⁸⁾ 먼저 부착 박테리아를 탈리시킨 시료 2 mL에 200 nM [methyl-³H] thymidine 용액 (specific activity: 40~50 Ci/mmol) 1 mL와 200 nM cold thymidine 용액 1 mL를 첨가한 후 교반 배양기에서 in situ 조건으로 4시간 배양하였다. ATP 용액(25 g/L) 100 μL와 1 N NaOH 2 mL를 첨가하여 100 °C에서 1시간 동안 가열하여 DNA를 추출한 후 잠시 냉각시키고 3,000 rpm에서 10분간 원심분리하였다. 상등액 1 mL에 ice-cold 10% trichloroacetic acid 5 mL를 첨가하여 반응을 종료시키고 15분 정

도 냉각시킨 후 0.2 μm 멤브레인 필터로 여과하였다. 이 여지를 vial에 넣고 건조시킨 후 ethyl acetate 1 mL와 10 mL의 scintillation cocktail (Aquasol-2, Packard Co.)을 주입하여 liquid scintillation analyzer (HP, 2500 TR/AB, USA)로 방사선량을 측정하였다. 얻어진 DPM (disintegrates per minute) 값으로부터 Parsons 등¹⁹⁾에 의한 식을 이용하여 incorporation된 thymidine의 양을 계산하였다.²⁰⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 과산화수소 투입농도 및 EBCT 변화에 따른 과산화수소 생분해 특성

수온 15°C 조건에서 과산화수소의 투입농도 및 biofilter와 BAC의 EBCT 변화에 따른 과산화수소 생분해율을 평가한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Biofilter에서의 과산화수소 제거 특성을 나타낸 Fig. 2(a)를 보면 과산화수소의 유입농도가 50 mg/L 이하일 경우에는 EBCT 5분에서도 80% 이상의 제거율을 나타내었다. 그러나 유입수 중의 과산화수소 농도가 100 mg/L 및 300 mg/L로 증가할수록 EBCT 5분에서의 제거율이 63% 및 13%로 급격히 감소하였으며, EBCT 10분 및 15분의 경우에는 각각 74%와 35% 및 86%와 65%로 나타나 과산화수소의 유입농도 증가에 따른 유입수 중의 과산화수소 제거율 감소가 명확히 나타났다.

3년간 사용한 석탄계 재질의 활성탄이 충전된 BAC에서의 과산화수소의 투입농도 및 EBCT 변화에 따른 과산화수소 생분해율을 평가한 Fig. 2(b)의 경우는 EBCT 5분에서 유입수의 과산화수소 농도가 100 mg/L 이하에서는 94% 이상의 제거율을 나타내었으며, 유입수의 과산화수소 농도가 300 mg/L로 증가시킨 경우에는 과산화수소 제거율이 71%

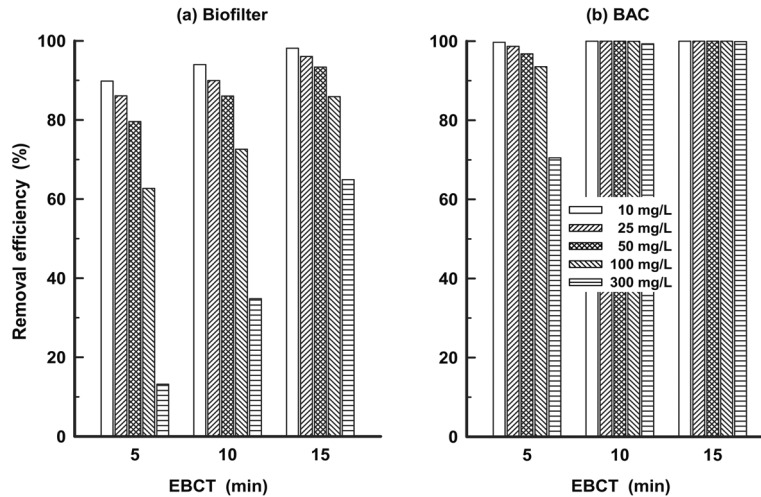


Fig. 2. Biodegradation of hydrogen peroxide according to various influent concentrations and EBCTs in the biofilter and BAC (water temp.: 15°C).

로 나타났으며, EBCT 10분 및 15분으로 운전한 경우에는 유입수의 과산화수소 농도가 300 mg/L 일 때 99% 이상의 제거율을 나타내어 Fig. 2(a)에 나타낸 biofilter의 경우 보다 월등히 높은 제거율을 나타내었다. 일반적으로 과산화수소는 살균제로 많이 이용되며, 과산화수소의 농도가 5.1 mg/L 이상에서는 세균 성장을 억제하는 것으로 알려져 있다.²¹⁾ 또한, 안트라사이트를 충전한 biofilter와 활성탄이 충전된 BAC와의 제거효율 차이는 Table 2에 나타난 부착 박테리아 생체량과 활성도 차이에서 기인한 이유도 있으나 BAC의 경우는 활성탄 표면뿐만 아니라 대부분의 부착 박테리아들이 활성탄의 세공 내에 서식하고 있어 수온, pH 변화 및 과산화수소와 같은 독성 물질의 유입과 같은 환경 변화시에 세공이 없는 안트라사이트 보다 훨씬 큰 내성을 가진다.²²⁾

3.2. 수온변화에 따른 과산화수소 생분해 특성

유입수의 수온을 5°C, 15°C 및 25°C로 변화시켜 biofilter와

BAC에 투입하였을 경우, 과산화수소 투입농도 및 EBCT 변화에 따른 과산화수소 생분해능을 평가한 것을 Fig. 3(a)~(c)에 나타내었다. 유입수의 수온을 5°C로 하여 운전한 Fig. 3(a)를 보면 biofilter와 BAC의 EBCT를 5분으로 하여 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L에서 300 mg/L로 증가시켜 운전한 결과에서는 biofilter와 BAC에서의 과산화수소 제거율이 각각 88%에서 2% 및 99%에서 57%까지 저하되었으며, biofilter의 EBCT를 10분 및 15분으로 하여 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L에서 300 mg/L로 증가시킨 경우는 과산화수소 제거율이 각각 93%에서 21% 및 98%에서 53% 정도까지 저하되었고, BAC의 EBCT를 10분 및 15분으로 하여 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L에서 300 mg/L로 증가시킨 경우는 과산화수소 제거율이 각각 100%에서 84% 및 100%에서 99% 정도로 나타났다.

유입수의 수온이 5°C일 때 BAC의 경우는 EBCT 5분, 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L, 50 mg/L, 100 mg/L

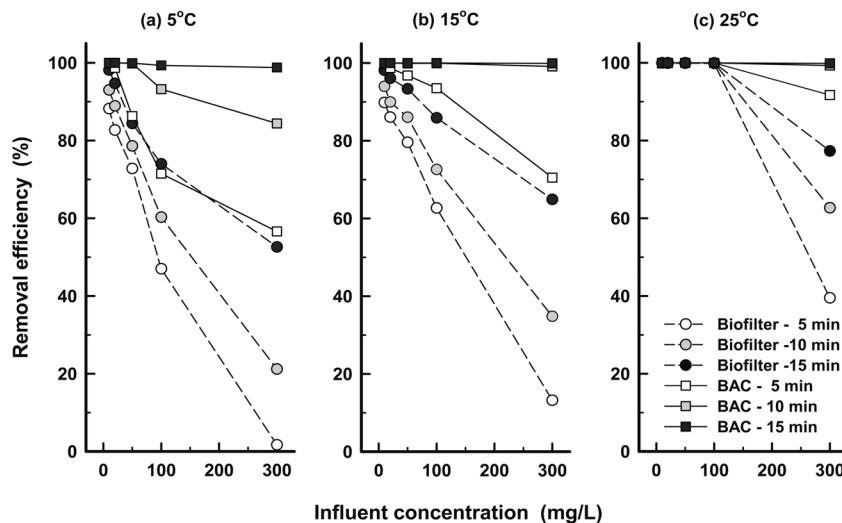


Fig. 3. Biodegradation of hydrogen peroxide according to various influent water temperatures in the biofilter and BAC (EBCT: 5~15 min, influent concentration: 10~300 mg/L).

및 300 mg/L로 하여 운전하였을 경우 BAC에서의 과산화수소 제거율은 99%, 86%, 72% 및 57%로 나타났으며, EBCT를 10분 및 15분으로 증가시켜 경우에는 유입수 중의 과산화수소 농도가 50 mg/L 이하에서는 모두 100%의 제거율을 나타내었으며, 유입수 중의 과산화수소 농도를 100 mg/L 및 300 mg/L로 증가시킨 경우의 과산화수소 제거율은 각각 93%와 99% 및 84%와 99%로 나타났다.

유입수의 수온을 15°C로 하여 운전한 결과를 나타낸 Fig 3(b)를 보면 biofilter에서 EBCT 5분으로 하여 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L에서 300 mg/L까지 변화시켜 투입한 결과, 과산화수소 제거율은 90%에서 13%까지 저하되었으며, EBCT를 10분 및 15분으로 증가시켜 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L에서 300 mg/L까지 변화시켜 투입한 결과에서는 제거율이 각각 94%에서 35% 및 98%에서 65% 정도까지 저하되었다. 또한, BAC의 경우에는 EBCT를 5분 10분 및 15분으로 하여 유입수 중의 과산화수소 농도를 10 mg/L에서 300 mg/L까지 변화시켜 투입한 결과, 과산화수소 제거율은 100%에서 71%, 100%에서 99% 및 100% 제거되는 것으로 나타났다. 또한, 유입수의 수온을 25°C로 하여 운전한 결과를 나타낸 Fig. 3(c)의 경우는 유입수 중의 과산화수소 농도가 100 mg/L 이하에서는 biofilter와 BAC 모두 거의 100%의 제거율을 나타내었으며, 유입수의 과산화수소 농도가 300 mg/L에서는 biofilter 및 BAC의 EBCT 5~15분에서의 제거율이 각각 40%~77% 및 92%~100%로 나타났다.

수온변화에 따른 biofilter 및 BAC에서의 과산화수소 생분해능 평가결과를 보면 5°C 정도의 저수온에서는 biofilter에서 과산화수소 투입농도가 증가할 경우에 생분해능의 저하가 급격히 나타난 반면 BAC의 경우는 보다 양호한 결과를 나타내었다. 이러한 경향은 유입수의 수온 저하에 따른 부착 박테리아들의 생체량 및 활성도 감소가 주원인으로 서 등의 연구²³⁾에서 석탄계 재질의 BAC와 안트라사이트를 충전한 biofilter에서 유입수의 수온저하에 따른 부착 박테리아들의 생체량 및 활성도 감소를 조사한 결과를 보면 유입수의 수온이 20°C이었을 때에 비해 10°C 이하로 저하되었을 경우에 BAC와 biofilter에서의 부착 박테리아들의 생체량 및 활성도는 BAC의 경우 각각 25%와 30% 정도 감소된 반면 biofilter에서는 38%와 52%가 감소되어 BAC 보다는 안트라사이트를 이용하는 biofilter에서 수온 저하에 따른 부착 박테리아들의 생체량 및 활성도 감소가 더욱 크게 나타나 수온저하에 따른 생분해능의 감소는 안트라사이트 biofilter에서 더욱 크게 나타난다.

3.3. 연속 투입에 따른 과산화수소 생분해 특성

Biofilter와 BAC 유입수의 수온을 20°C, 유입수 중의 과산화수소 농도를 300 mg/L로 고정하여 최대 78시간까지 연속 투입하였을 경우 biofilter와 BAC의 EBCT에 따른 처리수 중의 과산화수소 잔존율을 Fig. 4에 나타내었다. Biofilter에서 EBCT 변화에 따른 처리수 중의 과산화수소 잔존율 변

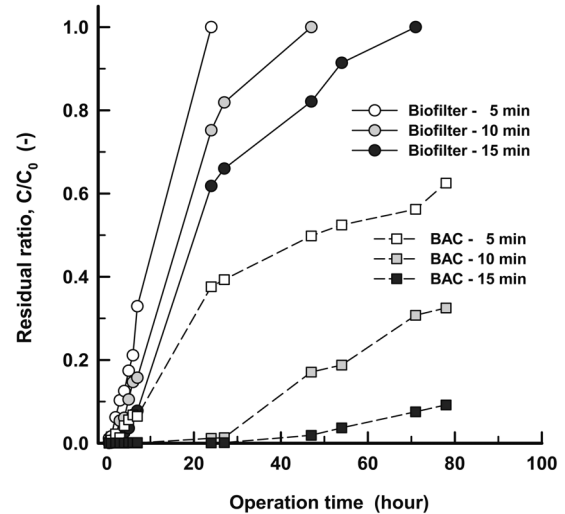


Fig. 4. Variations of residual ratios of H₂O₂ according to continuous operation (influent H₂O₂ conc.: 300 mg/L, water temp.: 20°C, operation time: 78 hr).

화를 살펴보면 운전 6시간 후에 EBCT 5분, 10분 및 15분에서의 잔존율(제거율)이 각각 0.21 (79%), 0.15 (85%) 및 0.07 (93%)로 나타났으며, EBCT 5분의 경우는 운전 24시간 후에 잔존율이 1.0으로 나타나 유입된 과산화수소가 전혀 생분해되지 않고 유출되었으며, EBCT 10분 및 15분의 경우는 운전 47시간 후와 71시간 후에 유입수와 유출수에서의 과산화수소 농도가 동일하게 나타났다. 그러나 BAC에서는 EBCT 5분의 경우 운전 78시간 후에 유출수 중의 과산화수소 잔존율(제거율)이 0.62 (38%)로 나타났으며, EBCT 10분과 15분에서는 각각 0.33 (67%) 및 0.09 (91%)로 나타나 비교적 고농도인 300 mg/L의 과산화수소의 장기간 투입으로도 생물학적 활성이 biofilter에 비해 오래 유지됨을 알 수 있다. 또한, Fig. 4에는 나타나지 않았으나 유입수의 과산화수소 농도를 100 mg/L로 하여 7일(168시간) 동안 운전한 후 유출수에서 BAC 공정의 EBCT 5분, 10분 및 15분에 대한 과산화수소 제거율을 조사한 결과 각각의 제거율이 65%, 90% 및 100%로 나타나 BAC 부착 박테리아들의 경우 과산화수소에 대한 내성 및 생분해능이 매우 높은 것을 알 수 있다. 일반적으로 박테리아들에 의한 과산화수소 분해는 박테리아들의 체내 함유 효소(intracellular enzyme)인 catalase와 과산화수소가 반응하여 물과 산소로 분해되며, 많은 그람 양성 및 그람 음성 박테리아들이 catalase를 체내에 함유하고 있는 것으로 알려져 있다.²⁴⁾

Peroxone 공정의 채택을 고려중인 정수장에서 가장 우려하는 부분이 오존과 미반응한 잔류 과산화수소가 배·급수 관망에서 잔류염소를 소모하여 병원성 미생물에 대한 안전성을 떨어뜨리는 것과 과산화수소 투입기기의 오작동 또는 고장으로 인한 과산화수소의 과량 투입으로 인해 각 가정으로 고농도의 과산화수소가 함유된 수도물이 공급되는 문제점을 들 수 있다.¹⁴⁾ 현재 오존/BAC 공정을 운영 중인 정수장의 경우는 오존 공정 전단에 과산화수소를 투입하여 오

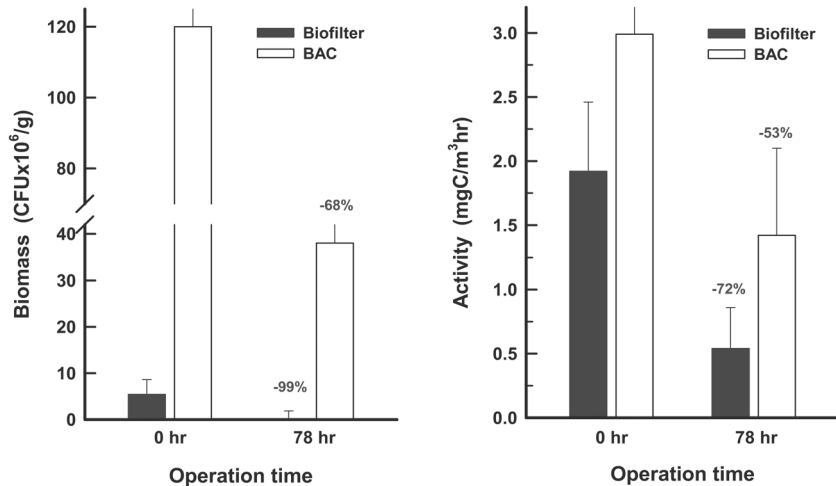


Fig. 5. Variations of attached bacterial biomass and activity after biodegradation of H₂O₂ in BAC and biofilter.

존 공정에서 산화 효율을 증대시키고, 후단의 BAC 공정에서 잔류 과산화수소를 제거하는 방식으로 운전할 경우, 잔류 과산화수소에 의해 발생 가능한 문제점들은 해결되리라 판단된다. 또한, 현재 오존/BAC 공정을 운전 중인 여러 정수장들의 경우 후오존에서 오존 투입농도가 1~2 mg/L 정도이며, 이를 고려한 여러 문헌상에서의 적정 과산화수소 투입농도를 설정할 경우 대략 오존 투입농도의 0.2~1.4배 정도¹⁴⁾로 0.2~2.8 mg/L에 해당된다. 따라서 오존 공정에서 미반응한 잔류 과산화수소의 농도는 0.2~2.8 mg/L 보다는 훨씬 낮은 농도이기 때문에 후단의 BAC 공정에서 부착 박테리아들의 생체량과 활성도에 큰 영향을 미치지 않으면서 장기간 운전이 가능할 것으로 판단된다.

유입수의 수온을 20℃, 유입수 중의 과산화수소 농도를 300 mg/L로 고정하여 최대 78시간까지 연속 투입한 후의 biofilter와 BAC 부착 박테리아들의 생체량과 활성도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 운전초기(0 hr)에는 Table 2에 나타내었듯이 biofilter에서 생체량과 활성도가 5.4×10^6 CFU/g

과 $1.92 \text{ mg} \cdot \text{C}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 이었으며, BAC에서는 1.2×10^8 CFU/g과 $2.99 \text{ mg} \cdot \text{C}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 이었으나 78시간 연속운전 후에는 biofilter와 BAC의 생체량과 활성도는 각각 6.0×10^4 CFU/g과 $0.54 \text{ mg} \cdot \text{C}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 및 0.4×10^8 CFU/g과 $1.42 \text{ mg} \cdot \text{C}/\text{m}^3 \cdot \text{hr}$ 로 나타나 biofilter에서는 생체량과 활성도가 운전초기(0 hr)에 비해 각각 99%와 72% 정도 감소하였으며, BAC의 경우는 각각 68%와 53% 정도의 생체량과 활성도 감소율을 나타내었다.

3.4. BAC 공정에서의 과산화수소 생물분해 동력학 평가

일반적으로 속도 모델식에서 $\ln(C/C_0)$ vs. time이 Fig. 6과 같이 직선식으로 나타날 경우 유사 일차반응(pseudo-first order rate)로 표현 가능하다.²⁵⁾ 따라서 Fig. 3에 나타낸 BAC 컬럼에서 EBCT 변화, 유입수 수온변화 및 과산화수소 농도 변화에 따른 과산화수소의 생물분해율을 이용하여 각각의 조건에서의 생물분해 속도상수(biodegradation rate constant, k_{bio})를 식 (1)로 구하였다.

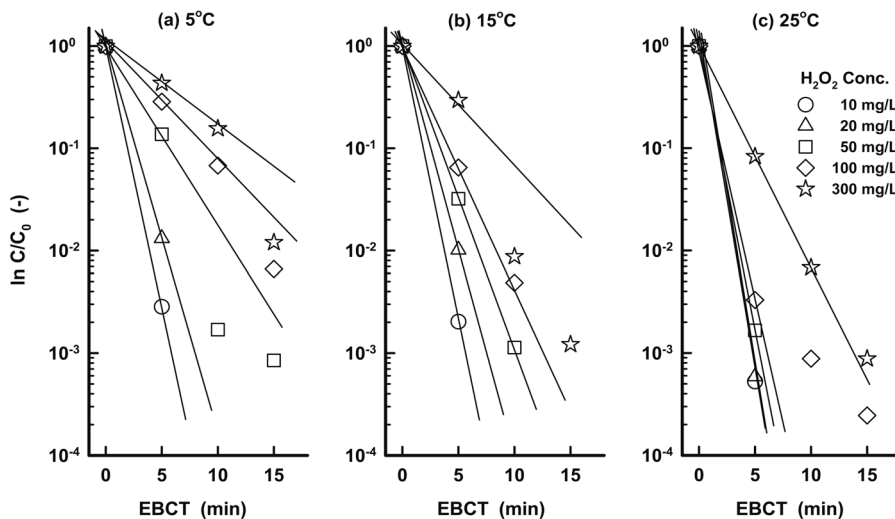


Fig. 6. Pseudo-first-order reaction plot of hydrogen peroxide for various water temperatures and various influent concentrations in the BAC filter.

Table 3. Biodegradation rate constants (k_{bio}), half-lives ($t_{1/2}$) for hydrogen peroxide at various water temperature and various influent concentrations in the BAC

H ₂ O ₂ concentration (mg/L)	5°C		15°C		25°C	
	k_{bio} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	k_{bio} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
10	1.173	0.591	1.240	0.559	1.510	0.459
20	0.866	0.800	0.918	0.755	1.487	0.466
50	0.404	1.715	0.688	1.007	1.279	0.542
100	0.257	2.696	0.547	1.267	1.142	0.607
300	0.183	3.787	0.270	2.567	0.498	1.392

$$C/C_0 = \exp(-k_{bio} \cdot t) \tag{1}$$

여기서 절편값은 C(반응시간 후 농도)와 C₀(초기농도)가 같을 때(C=C₀)의 값이므로 1이며, k_{bio} 는 생물분해 속도상수, t는 반응시간(EBCT)이다. 식 (1)을 이용하여 여러 실험조건에서 도출된 결과를 회귀분석하여 생물분해 속도상수 k_{bio} 를 구하였다. 또한, 과산화수소의 50% 제거시점인 반감기(half-life, $t_{1/2}$)를 식 (2)로 구하였으며, Table 3에 BAC 컬럼의 운전 조건별 생물분해 속도상수(k_{bio})와 반감기($t_{1/2}$)를 나타내었다.

$$t_{1/2} = 0.693 / k_{bio} \tag{2}$$

BAC 컬럼 유입수의 수온이 5°C일 때의 유입수 중의 과산화수소 농도별 생물분해 속도상수(k_{bio})와 반감기($t_{1/2}$)의 경우 유입수의 과산화수소 농도가 10 mg/L, 50 mg/L 및 300 mg/L로 증가할수록 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 은 각각 1.173 min⁻¹과 0.591 min, 0.404 min⁻¹과 1.715 min 및 0.183 min⁻¹과 3.787 min으로 나타났으며, 유입수의 수온이 25°C일 때의 유입수의 과산화수소 농도가 10 mg/L, 50 mg/L 및 300 mg/L로 증가할수록 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 은 각각 1.510 min⁻¹과 0.459 min, 1.279 min⁻¹과 0.542 min 및 0.498 min⁻¹과 1.392 min으로 나타났다. BAC 컬럼 유입수의 수온이 5°C일 때에 비해 수온이 15°C와 25°C로 상승하였을 경우 k_{bio} 는 각각 1.1~2.1배 및 1.3~4.4배 정도 증가하였다.

4. 결론

O₃/BAC 공정을 채택하여 운영하는 정수장에서 미량유해물질 제거를 위한 peroxone 공정의 적용시 BAC 공정에서의 잔류 과산화수소 제거 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 유입수의 수온 및 과산화수소 농도변화 실험에서 안트라사이트 biofiltration 공정은 낮은 수온에서 과산화수소 농도가 증가하면 급격히 생물분해능이 저하된 반면, BAC 공정에서는 비교적 안정적인 효율을 유지하였으며, 수온 5°C,

유입수의 과산화수소 농도 300 mg/L의 경우 biofiltration과 BAC 공정에서 EBCT 5~15분에서의 과산화수소 제거율은 각각 2%~53% 및 57%~99%로 나타났다.

2) 유입수의 수온을 20°C, 과산화수소 투입농도를 300 mg/L로 고정하여 78시간 동안 연속으로 투입한 실험에서 biofiltration 공정은 EBCT 5분~15분의 경우 운전 24~71시간 후에는 유입된 과산화수소가 거의 제거되지 않았으나, BAC 공정에서는 78시간 후의 과산화수소 제거율이 EBCT 5~15분일 때 38%~91%로 나타났다.

3) 유입수의 수온 20°C, 과산화수소 투입농도 300 mg/L로 78시간 동안 연속 투입실험 후의 biofilter와 BAC 부착 박테리아들의 생체량과 활성도 변화를 살펴본 결과, biofilter와 BAC의 생체량과 활성도는 각각 6.0 × 10⁴ CFU/g과 0.54 mg·C/m³·hr 및 0.4 × 10⁸ CFU/g과 1.42 mg·C/m³·hr로 나타나 운전초기에 비해 biofilter에서는 생체량과 활성도가 각각 99%와 72% 감소하였으며, BAC의 경우는 각각 68%와 53%의 감소율을 나타내었다.

4) BAC 공정에서 과산화수소 농도 및 수온변화에 따른 생물분해 속도상수(k_{bio})와 반감기($t_{1/2}$)를 조사한 결과, 수온 5°C에서 과산화수소 농도가 10 mg/L에서 300 mg/L로 증가할수록 k_{bio} 는 1.173 min⁻¹에서 0.183 min⁻¹으로 감소하였고, $t_{1/2}$ 은 0.591 min에서 3.787 min으로 증가하였고, 수온 25°C일 때의 경우는 k_{bio} 와 $t_{1/2}$ 은 1.510 min⁻¹에서 0.498 min⁻¹ 및 0.459 min에서 1.392 min으로 나타났다. 또한, 수온 5°C에 비해 수온이 15°C와 25°C로 상승하였을 경우 k_{bio} 는 각각 1.1~2.1배 및 1.3~4.4배 정도 증가하였다.

5) O₃/BAC 공정을 운전 중인 정수장에서 peroxone 공정의 적용을 위해 과산화수소 투입을 고려할 경우, 후단의 BAC 공정에서 잔류 과산화수소를 효과적으로 제거 가능하였고, 고농도의 과산화수소 유출사고시에는 BAC 공정의 EBCT를 최대한 증가시켜 운전할 경우 수중의 과산화수소 농도를 최대한 저감시킬 수 있을 것으로 판단된다.

KSEE

참고문헌

- Bandala, E. R., Peláez, M. A., García-López, J., Salgado, M. J. and Moeller, G., "Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes," *Chem. Eng. Proc.*, **47**, 169~176(2008).
- Lin, A. Y. C., Yu, T. H. and Lin, C. F., "Pharmaceutical contamination in residual, industrial, and agricultural waste streams: risk to aqueous environments in Taiwan," *Chemosphere*, **74**, 131~141(2008).
- Esplugas, S., Bila, D. M., Krause, L. G. T. and Dezotti, M., "Ozonation and advanced oxidation technologies to remove endocrine disrupting chemicals (EDCs) and pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in water effluents," *J. Hazard. Mater.*, **149**, 631~642(2007).
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D. and Kassinos, D., "Removal

- of residual pharmaceuticals from aqueous system by advanced oxidation processes,” *Environ. Int.*, **35**, 402~417(2009).
5. Son, H. J., Choi, Y. I., Bae, S. D. and Jung, C. W., “Removal of 1,4-dioxane in ozone and activated carbon process,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **28**(12), 1280~1286(2006).
 6. Son, H. J., Kim, S. G., Yeom, H. S. and Choi, J. T., “Evaluation of applicability and economical efficiency of peroxone process for removal of micropollutants in drinking water treatment,” *J. Kor. Environ. Sci. Intl.*, **22**(7), 905~913(2013).
 7. Nakayama, S., Esaki, K., Namba, K., Taniguchi, N. and Tabata, N., “Improved ozonation in aqueous systems,” *Ozone Sci. Eng.*, **1**(2), 119~131(1979).
 8. Brunet, R., Bourbigot, M. M. and Doré, M., “Oxidation of organic compounds through the combination ozone-hydrogen peroxide,” *Ozone Sci. Eng.*, **6**(3), 163~183(1984).
 9. Duguet, J. P., Brodard, E., Dussert, B. and Mallevalle, J., “Improvement in the effectiveness of ozonation of drinking water through the use of hydrogen peroxide,” *Ozone Sci. Eng.*, **7**, 241~258(1985).
 10. Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H., “The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation,” *Ozone Sci. Eng.*, **9**(4), 335~352(1987).
 11. Ferguson, D. W., McGuire, M. J., Koch, B., Wolfe, R. L. and Aieta, E. M., “Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products, and microorganisms,” *J. AWWA*, **82**(4), 181~191(1990).
 12. Roche, P., Volk, C., Carbonnier, F. and Paillard, H., “Water oxidation by ozone/hydrogen peroxide using the ‘Ozotest’ or ‘Perxotest’ methods,” *Ozone Sci. Eng.*, **16**(2) 135~155(1994).
 13. Marhaba, T. F. and Bengraïne, K., “Review of strategies for minimizing bromate formation resulting from drinking water ozonation,” *Clean Technol. Environ. Policy*, **5**, 101~112(2003).
 14. Son, H. J., Yeom, H. S. and Bin, J. H., “Peroxone (O_3/H_2O_2) process in drinking water treatment,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **32**(3), 296~308(2010).
 15. Bader, H., Sturzenegger, V. and Hoigné, J., “Photometric method for the determination of low concentrations of hydrogen peroxide by the peroxidase catalyzed oxidation of N,N-diethyl-p-phenyl-enediamine (DPD),” *Water Res.*, **22**(9), 1109~1115(1988).
 16. Son, H. J., Park, H. K., Lee, S. A., Jung, E. Y. and Jung, C. W., “The characteristics of microbial community for biological activated carbon in water treatment plant,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **27**(12), 1311~1320(2005).
 17. APHA, AWWA, WEF, “Heterotrophic plate count,” Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Eaton, A. D., Clesceri, L. S. and Greenberg, A. E. (Eds), APHA, AWWA, WEF, Washington DC, 19th ED, pp. 9-31~9-35(1995).
 18. Fuhrman, J. A. and Azam, F., “Thymidine incorporation as a measure of heterotrophic bacterio-plankton production in marine surface waters: evaluation and field results,” *Mar. Biol.*, **66**, 109~120(1982).
 19. Parsons, T. R., Maita, Y. and Lalli, C. M., A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis, Pergamon, New York(1984).
 20. Bell, R. T., Ahlgren, G. M. and Ahlgren, I., “Estimating bacterioplankton production by the [3H]thymidine incorporation in a eutrophic Swedish Lake,” *Appl. Environ. Microbiol.*, **45**, 1709~1721(1983).
 21. Baldry, M. G. C., “The bactericidal, fungicidal and sporicidal properties of hydrogen peroxide and peracetic acid,” *J. Appl. Bacteriol.*, **54**(3), 417~423(1983).
 22. Bae, S. D., Son, H. J. and Jung, C. W., “Removal characteristics of chloral hydrate by activated carbon and biofiltration,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **30**(2), 218~224(2008).
 23. Seo, I. S., Son, H. J., Choi, Y. I., Ahn, W. S. and Park, C. G., “Removal characteristics of nitrogenous organic chlorination disinfection by-products by activated carbon and biofiltration,” *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **29**(2), 184~191(2007).
 24. Ibrahim, M. and Schlegel, H. G., “Oxygen supply to bacterial suspensions of high cell densities by hydrogen peroxide,” *Biotechnol. Bioeng.*, **22**(9), 1877~1894(1980).
 25. Son, H. J., Jung, C. W. and Kim, S. H., “Removal of bisphenol-A using rotating photocatalytic oxidation drum reactor (RPODR),” *Environ. Eng. Res.*, **13**(4), 197~202(2008).