

음용수내 발암물질인 염소 소독부산물의 전기화학적 제거 특성

권순우 · 이종대[†] · 신장식

충북대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 10월 8일 접수 ; 2004년 11월 23일 채택)

Electrochemical Removal Characteristics of Disinfection By-products by Chlorination in Drinking Water

Sun-Woo Kwon · Jong-Dae Lee[†] · Jang-Sik Sin

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
Chengju 361-763, Korea

[†]e-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr

(Received October 8, 2004 ; Accepted November 23, 2004)

Abstract : It has been confirmed that some Trihalomethanes (THMs) suspected as carcinogens, can be formed during chlorination for water supply through the reaction of chlorine and humic substances in water. The electrochemical characteristics on activated carbon fiber filter (ACF) electrode were investigated to remove the THMs in the chlorination process of drinking water. The electrochemical removal efficiency depended on the applied voltage and flow rate. In this study, the best result showed that the removal efficiency of THMs was higher than 99%.

Keywords : THMs, ACF, DBPs, electrochemical removal.

1. 서론

안전한 음용수를 공급하기 위해 상수원에 존재하는 오염물질들을 정수처리하고 있다. 이러한 처리과정 중 미생물의 살균과 수인성 전염병의 예방을 위해 염소소독을 실시하고 있다. 이러한 과정에서 염소를 투입하였을 경우 수중 휴믹물질(humic substances)과 반응하여, 약 780가지 이상의 다양한 종류의 염소 소독부산물(disinfection by-products : DBPs)이 생성된다 [1]. 대표적인 종류로는 트리할로메탄(trihalomethanes : THMs), 할로아세트산

(haloacetic acids : HAAs), 할로케톤(haloketones : HKs), 할로아세토나이트릴(haloacetonitriles : HANs) 등이 있다. 이들 소독부산물 중에는 클로로포름(CHCl_3) 이외에도 발암성이 증명된 물질들이 다수 존재한다고 알려져 있다.

원수 중에 존재하는 휴믹물질과 염소가 반응하여 발암 가능성 물질인 THMs가 생성된다고 1974년 네덜란드 Rook[2]와 미국의 Bellar[3] 등이 밝혀낸바 있다. 이후 국내외의 많은 연구로 여러 나라에서 THMs의 수질 기준을 설정하였다. 미국환경보호청(US EPA)에서는 1979년

THMs에 대한 규제 기준을 설정했으며, 소독제와 소독부산물에 관한 규정(Disinfectant/Disinfection By-product rule)의 1단계로 1998년 12월 이후 THMs는 $80\mu\text{g}/\ell$, HAAs는 $60\mu\text{g}/\ell$ 로 규제하고 있다. 2003년 이후 2단계를 적용하여 THMs는 $40\mu\text{g}/\ell$, HAAs는 $30\mu\text{g}/\ell$ 로 강화하였고[4], 국내의 경우 1990년 처음으로 소독부산물 중 THMs의 먹는물 수질기준을 $100\mu\text{g}/\ell$ 로 설정하였고[5], 2003년에는 HANs 3종과 HAAs 2종 그리고 클로랄하이드레이트에 대한 규제기준을 마련하였다[6]. 또한 다른 소독부산물의 발생에 대해서도 지속적인 모니터링 사업을 통하여 감시를 강화하고 있는 추세에 있다. 최근 국내 4대강 유역에 위치한 정수장들을 대상으로 염소 소독부산물 발생량을 조사한 연구에서 염소 소독부산물 중 THMs와 HAAs가 차지하는 비율이 69~79%로 나타나 이들 두 종류가 전체에서 차지하는 비중이 매우 높게 나타났으며, 이들 두 물질들은 인체에 암을 유발할 가능성이 있는 물질로 분류되어 있다[7]. 이러한 소독부산물에 대한 관심의 증대로 여러 연구자들에 의해 소독부산물의 생성 제어를 위하여 오존, 활성탄 및 막(membrane) 등과 같은 대체 소독 방법에 관한 연구가 수행되고 있다[8,9]. 우리나라에서도 오존, 활성탄, 생물학적 상수처리 등 정수처리와 염소 연계시설의 도입으로 인해 염소시설의 안정성 및 소독부산물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[10-12].

생물학적 상수처리 공정은 생물학적 불안정성 물질을 제거하여 상수처리 공정 중 모래 여과 및 흡착탑 그리고 배수관망의 오염 가능성을 감소시킬 뿐 아니라 소독제의 투입량과 필요한 잔류 염소량을 줄일 수 있다[13]. 오존 산화는 정수처리의 염소 처리 전 단계에서 소독 부산물의 전구물질 제거 또는 다른 유기물질로의 전환을 위하여 사용되어 왔다[14-16]. Hoigne[17]의 연구결과에 따르면 오존 분자와 유기물과의 직접반응과 오존 분해로부터 생성된 하이드록실라디칼과의 간접반응에 의한 두 가지 경로에 의해 수중의 유기물과 반응하는 것으로 알려져 있다. 오존 소독은 환경 친화적이고 물에서 악취 냄새가 나지도 않아 주목받고 있는 소독 방법이지만 염소 소독과는 달리 수도관에 녹이 생겨 수도관을 자주 갈아 주어야 하는 단점이 있다. 고도정수처리에서의 활성탄에 의한 THMs 제거는 단기간에 파과점 도달로 인해 교체를 자주하

는 단점이 있다[18]. 탄소 전극을 이용한 양극 산화에 의한 THMs 제거에서는 시간이 경과할수록 전극 표면의 훼손으로 인해 제거효율이 줄어 드는 것으로 알려져 있다[19]. 최근에는 이산화티탄(TiO_2) 광촉매와 오존을 함께 사용한 하이브리드 방법[20]과 초음파를 이용한 방법[21]도 연구되어지고 있다.

본 연구에서는 염소소독 부산물을 제거하기 위하여 전기화학 반응조를 제작하고 활성탄소섬유 필터의 흡착 특성과 전기화학적 특성을 이용하여 공정변수들에 의한 제거 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 장치

본 연구에서 사용한 실험 장치는 실험실 규모로 제작하였으며 개략도는 Fig. 1에 나타내었다. 장치의 구성은 크게 펌프, 전기화학 반응조, 유량계, 전원 공급 장치 등으로 이루어 졌다. 전기화학 반응조는 5mm 두께의 아크릴 판을 이용하여 지름 100mm, 부피 2ℓ의 크기로 만들었다. 전기화학 반응조에 장착 되어 사용된 ACF(activated carbon fiber) Filter는 Pitch계 ACF, 야자계 활성탄, Pulp Binder을 이용하여 만들었다. 테이블 1은 Pitch계 ACF의 특성을 나타내며, 테이블 2는 제작된 ACF Filter 전극의 물성치 특성을 보여준다. 만들어진 ACF Filter 전극은 흐름에 수직된 방향으로 필터 내부와 외부에 이중 전극 망을 설치하여 염소 소독부산물의 전기화학적 제거 실험을 수행하였다.

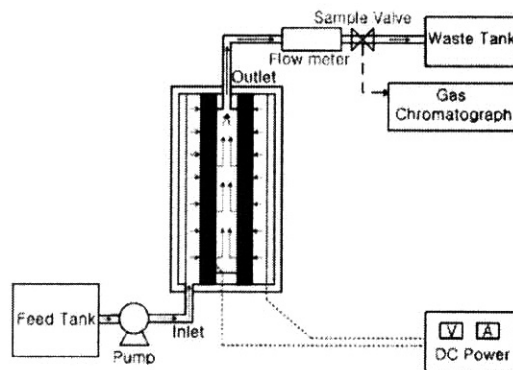


Fig. 1. Schematic diagram of electrochemical flow-through reactor.

Table 1. Characteristics of Pitch ACF

Surface Area	Micropore Area	Micropore Volume	Pore Size
1233.13m ² /g	1035.92m ² /g	0.409cm ³ /g	16.54Å

Table 2. Characteristics of ACF Filter

Porosity	Weight	Volume	Density
55.40%	126.49g	438.29cm ³	0.288g/cm ³

2.2. 실험 방법

제작한 전극 Filter를 전기화학 반응조에 설치한 후 전원 공급 장치와 연결을 하였다. 그리고 삼천 화학(한국)의 99.95%인 클로로포름을 이용하여 100ppm의 THMs 용액을 만들었다. 이렇게 만든 THMs 용액을 일정한 유량으로 전기화학 반응조에 흘려 주면서 ACF Filter 전극에 전압 조건을 변화시키면서 염소 소독부산물의 제거 실험을 진행하였다.

실험은 ACF 필터의 전극에서 전압의 유무에 따른 영향과 전극 위치, 전극면적, 유입유량(50 ml/min~360ml/min), 전압 변화(10V~70V) 등을 변화시키면서 염소소독부산물의 시간에 따른 최적 제거 효율에 대한 실험을 수행하였다.

2.3. 분석

분석기기는 전자 포획형 검출기(electron capture detector : ECD)가 장착된 Gas Chromatography(GC, Varian 3400)를 이용하였다. GC의 운전 조건은 주입구(injection)온도 47 °C, 검출기(detector)온도 240 °C이며, 오븐온도는 초기온도 47 °C (hold 3min)에서 최종온도 165 °C (hold 3min)까지 10 °C/min으로 승온 조작 하였다. 운반가스(carrier gas)는 99.999%의 질소가스를 사용하였으며, 분리관(column)은 30m×0.530mm, 3.00micron인 capillary형을 사용하였다.

전기화학 반응조를 통과한 용액을 10분 간격으로 20ml를 채취하였다. 채취한 용액은 Matsunoen Chemicals사(일본)의 99.95%의 노르말렉산을 5ml를 넣어 5분간 교반하여 충분히 섞이게 한 후, 물과 노르말렉산이 완전히 분리될 때까지 방치한 다음 분리된 5ml의 노르말렉산을 사용하여 액-액 추출용액 1μl를 GC-ECD에 주입하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

염소 소독시 발생하는 염소 소독부산물의 제거 특성을 조사하기 위하여 활성탄과 활성탄소 함유로 제작된 Filter의 흡착 특성과 ACF Filter 전극에 전압을 인가하였을 때 전기화학적 제거율의 차이를 Fig. 2에 나타내었다. 이때의 실험 조건은 반응기내 잔류 시간이 약 20분인 100ml/min로 일정하게 주입하였다. 전기를 걸어 주지 않았을 때는 ACF Filter의 흡착에 의한 제거만 이루어 졌으며, 이때 제거율은 68%로 일정하게 제거되었다. 하지만 20V의 전기를 걸어 주었을 때는 그렇지 않았을 때 보다 제거율이 27% 증가하여 95%의 제거율을 보여 주었다. 이것으로 THMs의 제거에 있어 ACF Filter의 흡착만을 이용한 제거 보다 전기화학적인 제거 방법을 병행 하였을 경우 제거율의 증가를 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

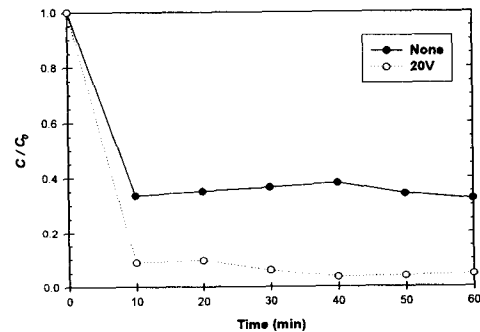


Fig. 2. Dependence of removal rate vs. time for electrode presence.

ACF Filter에 걸어주는 전극의 방향에 따라 THMs의 전기화학적 제거 특성이 어떻게 변하는지를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3에 선 20V의 전압을 주면서 유속을 100ml/min으로 일정하게 유지하여 실험 하였다. 이 때 Core가 음극인 경우 95%정도의 제거율을 보였으며 Core가 양극인 경우에는 약 3% 증가한 98%의 제거율을 보여주었다. 클로로포름 제거는 양극산화 반응과 ACF Filter 흡착에 의한 제거가 주된 요인이며 시스템 구성시 전극배열을 ACF Filter 가까이 하는 것이 좀 더 나은 제거효율을 보였다.

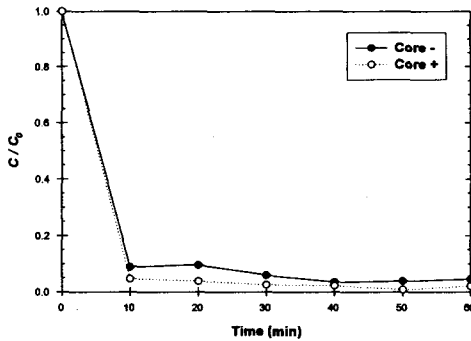


Fig. 3. Dependence of removal rate vs. time for electrode direction (20V).

Fig. 4에선 70V의 전압을 주면서 유속을 100 ml/min으로 일정하게 유지하여 실험하였다. 이때 Core가 음극인 경우 91%정도의 제거율을 보였으며 Core가 양극인 경우에는 약 3% 증가한 94%의 제거율을 보여주었다. Fig. 3과 Fig. 4의 결과에서 보듯이 THMs의 전기화학적 제거 효율을 높이기 위해서는 Core를 양극으로 실행할 때가 제거효율이 좀 더 높음을 알 수 있었고 따라서 모든 실험을 Core를 양극으로 설치하여 수행하였다.

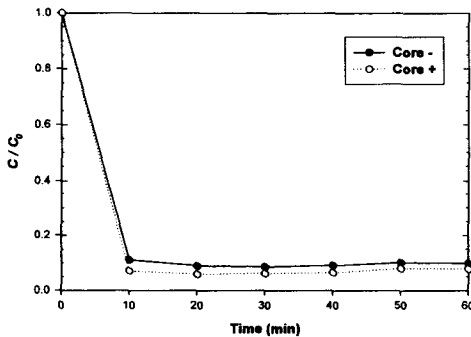


Fig. 4. Dependence of removal rate vs. time for electrode direction (70V).

염소 소독부산물의 제거 특성을 조사하기 위하여 ACF Filter 전극에 걸어주는 전압의 세기에 따라 제거 특성의 변화를 실험하였다. 100ml/min의 일정한 유량으로 THMs 용액을 ACF Filter 전극에 흘려보내면서 각각 20V, 30V, 50V, 70V의 전압을 걸어준 후 매10분마다 시료를 채취하였다. 그 결과 Fig. 5에서 알 수 있듯이 20V에서 염소 소독부산물의 제거 효율이 가

장 좋음을 알 수 있었고 30V에서 70V까지는 거의 일정한 제거율을 보임을 알 수 있었다. 이는 특정한 시스템에서 30V 이상의 전압을 걸어주게 되면 오히려 활성탄소섬유 필터의 제거 효율이 떨어지는 것을 알 수 있었다. 따라서 실제 현장에 적용 시에는 제거효율을 높일 수 있는 20V의 전압 조건에서 조업을 하여야 할 것이다.

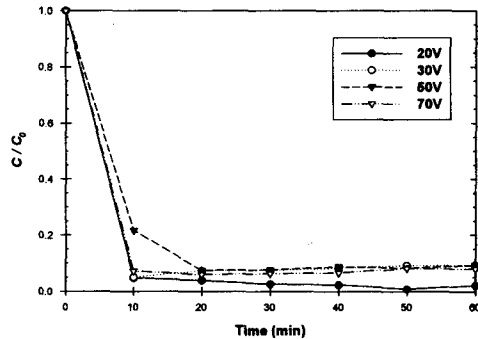


Fig. 5. Dependence of removal rate vs. electrode potentials.

Fig. 6는 20V에서 유량 변화에 따른 제거 특성을 보여 준 것이다. 유량변화는 염소 소독부산물의 처리용량을 결정할 수 있는 중요한 매개 변수로서 제거 효율 향상과 1일 처리 용량을 결정하는 중요한 요소이다. 일반적으로 시판되는 정수기의 1일 처리용량은 100~200 l이다. 이 실험에서는 유량이 느려 질수록 제거율이 좋아지는 것을 알 수 있었다. 제거율이 가장 좋았던 것은 체류 시간이 상대적으로 큰 50ml/min이며 300ml/min인 경우 보다 약 20%정도 염소 소독부산물이 더 제거되는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과로부터 체류시간의 증가는 제거율을 증가 시킨다고 할 수 있다. 또한 유량이 50ml/min와 100ml/min에서 거의 염소 소독부산물이 제거되는 효율이 비슷한 것으로 보아 100ml/min 이하에서는 체류 시간에 따른 제거 효율이 거의 일정함을 알 수 있었고, 이로부터 최적 유량을 100ml/min으로 설정하여 염소 소독부산물을 99%이상 제거 할 수 있다. 이와 같은 결과로부터 일반적인 정수기 필터의 1일 처리용량인 120 l/day 이상으로 염소 소독부산물을 완전히 제거 할 수 있는 장치를 제작할 수 있음을 알 수 있었다. 본 연구에서는 일반적인 SUS 전극을 사용하여 10분 이후 20V 전압에서 THMs가 거의 제거됨을 알 수 있었고, 보고된 연구에

서는 귀금속 Pt-Ti 등의 촉매를 전극으로 사용하였을 경우 DC 9V 전압에서 60분 이내에 90%이상 제거되고 Ru으로 유리질 탄소 전극에도포 시킨 전극에서는 약 60% 제거되는 실험결과를 보고하였다[19]. 이들 결과를 비교할 때 본 연구에서 얻은 결과가 짧은 시간에 더 좋은 효율을 보였다.

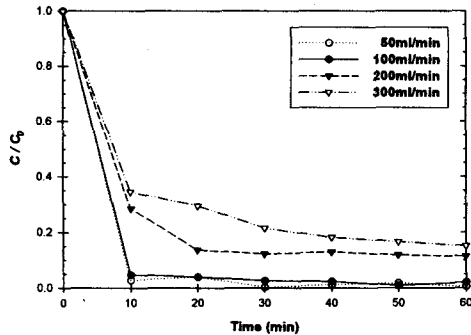


Fig. 6. Dependence of removal rate vs. flow rates.

4. 결론

본 연구에서는 수질 내의 염소 소독부산물의 전기화학적 제거 특성을 조사하기 위하여 THMs를 사용하여 실험을 수행하였다. 제작된 활성탄소 함유 필터 전극을 전기화학 반응장치에 설치 한 후 조업 변수들에 따른 흡착과 전기화학 특성에 따른 제거 특성을 조사하였다. ACF 필터에 전극을 인가하였을 때 염소 소독부산물이 흡착에 의해 제거되는 것 보다 20%정도 전기화학적으로 더 제거됨을 알 수 있었고 전압의 인가 방향에 따른 제거율은 큰 차이가 없었으며, 전기화학적 제거 속도는 전압이 작을수록, 유량이 작을수록 향상됨을 알 수 있었고, 이와 같은 실험 결과로부터 20V에서 100ml/min 유량으로 운전을 하면 염소 소독부산물을 99% 이상 제거 할수 있고 1일 처리 할 수 있는 용량이 120ℓ임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음 (This

work was supported by Chungbuk National University Grant in 2004)

참고문헌

1. E. A. Bryant, G. P. Fulton and G. C. Budd, "Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water, Van Nostrand Reinhold", pp. 91, New York (1992).
2. J. J. Rook, Formation of Haloform During Chlorination of Natural Water. *Water Treatment & Examination.*, **23**(2), 234 (1974).
3. T. A. Bellar, J. J. Lichtenberg, and R. C. Kronet, The Occurrence of Oragnohalides in Chlorinated Drinking Water., EPA-670 4-74-008, Cincinnati, Ohio (1974).
4. T. F. Marhaba and D. Van, The Variation of Mass and Disinfection By-product Formation Potential of Dissolved Organic Matter Fractions along a Conventional Surface Water Treatment Plant., *J. of Hazardous Materials*, **74**, 133 (2000).
5. 환경부, "먹는 물 수질감시항목 운영지침 및 시험방법", pp. 5 (2001).
6. 환경부, "먹는 물 수질기준 관련 규정집", (2002).
7. K. J. Lee, B. H. Kim, J. E. Hong, H. S. Pyo, S. J. Park, and D. W. Lee, A Study on the Distribution of Chlorination By-Products (CBPs) In Treated Water in Korea, *Water Research*, **35**(12), 2861 (2001).
8. T. Chaiket, P. C. Singer, M. Amya, M. Moran, and C. Pallotta, Effectiveness of Coagulation, Ozonation, and Biofiltration in Controlling DBPs, *J. AWWA*, **94**(12), 81 (2002).
9. D. M. Owen, Z. K. Chowdhury, R. S. Summers, S. M. Hooper, G. Solarik, and K. Gary, "Removal of DBP Precursors by GAC Adsorption" , p. 135, AWWA, Denver (1998).
10. 채선하, 김충환, 조재원, 금강원수를 대상으로 하는 수 처리 공정에서 소독부산물 생성

- 특성 및 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **22**(9), 1589 (2000).
11. 윤제용, 변석중, 염철민, 조순행, 김충환, 채선화, 파일럿 공정에서 클로라민에 의한 소독부산물 생성특성 연구, *한국물환경학회지*, **18**(1), 77 (2002).
 12. 신호상, 박치후, 암모니아가 염소 소독력 및 소독부산물 생성에 미치는 영향, *한국물환경학회지*, **15**(4), 489 (1999).
 13. B. E. Rittmann and P. M. Huck, Biological Treatment of Public Water Supplies, *CRC Critical Rev. in Env. Cont.*, **19**, 119 (1989).
 14. 신항식, 임경호, Removal of Taste and Odour Causing Compounds and THM Precursors by Biological Treatment, *대한토목학회논문집*, **16**(II-2), 183 (1996).
 15. J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagau, E. M. Aieta, S. W. Krasner, and M. J. McGuire, Ozonation : Assessing Its Role in the Formation and Control of Disinfection By-products, *J. AWWA*, **81**(8), 74 (1989).
 16. M. S. Siddiqui, G. L. Amy, and B. D. Murphy, Ozone Enhanced Removal of Natural Organic Matter from Drinking Water Sources, *Water Res.*, **31**(12), 3098 (1997).
 17. J. Staehelin and J. Hoign, Decomposition of Ozone in Water : Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **16**, 676 (1982).
 18. 김영진, 임용성, 신관세, 현길수, 상수처리에 있어 염소소독부산물 현황과 제어에 관한 연구, *수처리기술*, **12**(1), 75 (2004).
 19. 유광식, 박상윤, 양성봉, 이상범, 휘발성 할로젠 화합물(THM)의 양극 산화에 관한 연구, *분석과학*, **10**(4), 264 (1997).
 20. R. Gracia, S. Cortes, J. Sarasa, P. Ormad, and J. L. Ovelleiro, TiO₂-catalysed Ozonation of Raw Ebro River Water, *Water Research*, **34**(5), 1525 (2000).
 21. H. Shemer and N. Narkis, Sonochemical Removal of Trihalomethanes from Aqueous Solutions, *Ultrasonics Sonochemistry* (2004).