

# 수질오염 총량제 시행에 따른 고도 산화식 연속자동 Total Organic Carbon(총 유기 탄소) 측정기 소개

정우교역(주)  
박병선

우리가 상수원으로 의존하고 있는 4대강은 인구 및 산업 활동의 증가로 난개발과 수질오염이라는 이중고를 겪고 있다. 정부는 깨끗하고 안전한 물을 공급하기 위해 하수처리시설 등을 확충하고 상수원보호구역 안의 토지이용을 제한하는 등 많은 노력을 기울여 왔지만 획기적인 수질개선은 이뤄지지 않았다. 이런 문제점을 극복하고 지역 전체의 수질을 효율적으로 개선하기 위해서는 개별적인 오염원에 대한 관리가 아니라 상수원 유역 전체를 관리할 필요성이 제기되었고, 유역관리의 한 방법으로 오염총량관리제가 도입되었다. '수질오염총량관리제'는 하천이 허용할 수 있는 범위 안에서만 오염물질을 배출할 수 있도록 지역 내의 모든 수질오염원을 총량으로 묶어 관리하는 새로운 물관리 정책으로 수질개선을 이룬 지자체는 개발계획을 세울 수 있기 때문에 환경보전과 지역개발을 함께 고려한 선진정책으로 평가받는다. 최근 2005년 7월 7일 환경부 고시(제2005-98호)에 의거 낙동강 수계 물관리 및 주민지원 등에 관한 법률시행 규칙 제 24조 1항 및 제 22조 1항 규정에 의하여 수질오염총량제 관련 오염 부하량의 할당 또는 배출량의 지정 통보를 받은 오염 부하량 할당대상자가 설치하여야 하는 측정기기의 종류 및 부착방법에 대한 규정을 고시하였다.

수질의 상태를 나타내는 수질오염지표는 수질오염의 발생원과 그 영향을 연결짓는 역할을 담당한다. 지표값은 특별한 경우 말고는 ppm(mg/l) · ppb(ug/l)로 표시된다. 여러 지표 중 일반적으로 가장 많이 쓰이는

것은 미생물이 수중 오염물질을 분해하는데 필요한 산소량인 생물화학적 산소요구량(BOD)과 수중의 각종 오염물질을 산화시키기 위해 필요한 산소량인 화학적 산소요구량(COD)이다. 그리고 수중에 존재하는 유기물의 주된 구성 물질로서 여기에 존재하는 유기탄소량을 측정하는 총 유기탄소(TOC)이다. BOD, COD 그리고 TOC가 높을수록 오염도가 심하다는 것을 나타낸다. 즉, 수질오염총량제에서 할당대상자가 부착하여야 할 측정기 중 유기물 연속 자동 측정기에는 이러한 수질오염지표 측정기인 TOC, COD 그리고 BOD 연속 측정기가 있다. COD와 BOD측정기에 대해서는 이미 널리 알려져 많은 곳에서 설치되어 사용되어 왔기에 본 장에서는 새롭게 도입되는 TOC 측정기에 대해 소개하고자 한다.

TOC(Total Organic Carbon)는 수중에 존재하는 유기물의 주된 구성 물질로서 여기에 존재하는 유기탄소량을 말하며 수질의 오염도를 나타내는 지표가 된다. 시료를 완전히 산화 반응 시켜서 발생하는 이산화탄소량을 측정하여 총 탄소량(TC, total carbon)을 구하고, 시료에서 무기탄소에 대한 이산화탄소량(IC, inorganic carbon)을 측정한 뒤에, TC-IC=TOC로 고전적 측정기 방법을 사용하는데 최근에는 NPOC 측정(Non Purgeable organic Carbon)방법으로 시료 중 무기탄소를 먼저 측정한 뒤 유기탄소를 직접측정하는 원리가 보편화 되었다. TOC를 측정하려면 유기탄소를 모두 이산화탄소로 완전 산화시켜야 하는데, UV/산화제산화방식, 고온(680°C)연소무측매산화방

식, 오존산화방식이 있으며 1993년에 NaOH(강알카리성)와 오존으로 다량 생성된 OH<sup>-</sup>(Hydroxyl Radical)을 산화제로 사용한 고도산화방식이 최근 개발이 되었다. 검출방식에는 주로 NDIR(Non Dispersive Infrared, 비분산식 적외선)방식과 Conductivity/Membrane Conductivity 방식이 있는데 측정 대상 수질의 다양한 시료성상에 따라 적합한 산화방식과 검출방식이 선택되어 제작된 TOC 측정기를 선정해야 설치 가능하여 정확하고 안정된 측정 데이터를 얻을 수가 있다.

### 1) UV-Persulfate 산화방식

UV산화방식은 본래 깨끗한 물, 반도체물/제약용수/먹는 물 등 시료내의 고형성분(Suspended Solid)이 전혀 없는 물의 측정에 적합하도록 디자인되어 TOC 측정기 발전 초기 1983년경부터 개발되었다. 이러한 UV 산화방식의 TOC는 기기의 구조가 간편하고 가격이 저렴하기 때문에 세계적으로 널리 사용되고 있는 장점이 있다. 하지만 UV 산화방식은 시료 내에 강력한 결합으로 이루어진 탄소화합물에 대해서는 완전산화가 어렵다. 이러한 TOC측정기를 난분해성 폐수가 있는 현장에 설치할 경우 기기의 정확도가 더욱 낮아진다. 대부분의 사용자들은 이러한 사실을 알지 못하는데, 그들은 분석기를 테스트 할 때 보통 한 종류의 표준용액을 사용해서 분석기의 재현성을 보게 된다. 이러한 테스트는 여러 유기화합물이 함께 존재하는 현장에서는 각 유기화합물의 산화도 차이와 고형물의 산화력 부족 그리고 여러 가지 화학제의 간섭현상에 의해 기기 정확도가 떨어진다.

### 2) 연소(고온)산화방식

고온(약680℃)과 촉매(일반적으로 백금)의 사용으로 산화력이 매우 강력하며 난분해성 유기물질까지도 측정이 우수하나 시료 내에 염분이 있을 경우에 TOC 측정 시 촉매가 코팅되어 많은 간섭현상을 주며, 고온(680℃)과 촉매를 이용하므로 680℃ Cfmf 유지하기 위해 주입시료는 아주 적어야 하며(ml단위) 작은 알갱이인 촉매 사이가 막히지 않도록 시료내의 부유물을 100-150μm 까지 사전에 필터링 해야 하는 단점이 있다.

### 3) 오존산화방식

오존과 시약을 이용하여 산화시키는 방식으로 아주 강력한 산화력은 갖지 않으며 주로 유럽에서 많이 개발되었다.(Maker : STip등)

### 4) 고온연소무촉매산화방식

고온(1200℃)에서 촉매를 사용하지 않고 직접 시료 등 유기물을 산화시키는 방식으로 촉매가 없어서 유지비용이 저렴하나 부유물질을 제거해야 하는 번거로움이 있다.

### 5) 수산기(OH<sup>-</sup>)산화방식

오존(O<sub>3</sub>)가스와 NaOH를 혼합하여 다수 발생하는 OH<sup>-</sup>를 강력한 산화제로 사용하여 (고온산화방식의 산화력과 비슷함) 난분해성 유기물질이나 고형시료까지도 TOC농도를 측정가능토록하며 여과장치가 필요 없는 최근의 기술이다. 특히 시료 내에 염분을 포함한 어떠한 성분에도 간섭을 받지 않으며 고농도의 측정 범위(0~25,000ppm)로 시료내의 고형 성분(입자입경 2mm이내)까지도 TOC측정을 원하는 사용자에게 선호되고 있는 획기적인 방식이다. 단점으로는 기존의 산화방식 제품보다 가격이 비싸다. (Maker : PCS)

특히 기술인 2단계 고도산화방식 사용  
유기물을 산화시켜 발생된 CO<sub>2</sub> 가스를 NDIR로 측정

무기물 산화 측정  
Inorganic Carbon + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = CO<sub>2</sub>

유기물 산화 측정 (고도산화원리)  
(산화제) NaOH + 오존 → Hydroxyl Radical (OH<sup>-</sup>)  
(1 단계) OH<sup>-</sup> + Organic Carbon → Sodium Carbonate  
(2 단계) Sodium Carbonate + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = CO<sub>2</sub>

On-line 분석용 TOC 측정기는 1980년도 미국의 "ASTRO"사에 의해 처음으로 개발되었다. 이 기술은 기존의 실험실 방법의 개념인 UV/Persulfate 산화방

법과 CO<sub>2</sub> 검출방식에 근접하여 개발되었고 개발된 시점에는 최종 방출수나 공정수를 자동으로 관찰하거나 관리할 수 있는 측정기로 현장 실무자에게 훌륭한 잠재가치를 가진 것으로 인정되어 졌다. 이러한 TOC 측정방법은 머지않아 제2의 실험실 방법인 연소산화 방식과 CO<sub>2</sub> 검출방식이 개발되어 그에 따라 On-line 분석용 TOC측정기가 또다시 개발되었다. 산업분야의 많은 사람들은 실질적으로 현장의 수질조건이 실험실 조건과 매우 다르다는 것을 알게 되어 이미 선진국에서는 지난 25년 동안 TOC연속자동측정기들이 매우 많이 사용되어졌다. 그러나 설치된 기기들이 현장 시료의 열악한 상태로 인해 빈번히 작동중단을 맞이한다. 또한 깨끗한 수질을 제외한 오염이 심한 시료에 대해 사용자들은 측정치의 신뢰성에 많은 의문을 제기하게 되어 많은 유지비용이 요구되어지는 장비일지라도 TOC측정기의 작동중단이 안 되는 새로운 장비에 관심을 갖게 된다. 즉, UV방식이나 연소산화방식의 TOC연속자동측정은 아래와 같은 근본적인 문제점을 안고 있다.

1) 유기탄소가 포함되어있는 고형물질, 섬유물질, 난분해 물질 등은 실험실에서 측정 시에는 규칙적으로 기기내부 세척과 함께 시료를 전 처리하여 주입시키기 때문에 문제될 것이 없지만 현장에서 연속 측정할 수 있는 기술이 없어 이 문제를 해결하기 위해 여과기를 내장한 장비를 개발하였으나, 보통 100 $\mu$ m 이하 혹은 200 $\mu$ m보다 적은 여과기를 사용, 여과기 그 자체의 유지 보수가 필요하게 되며 측정해야 될 유기물질이 제거되는 폐단이 있다.

2) UV-persulfate 산화방식의 경우 1% 정도 혹은 그 이하에서의 염분이 존재할 때는 측정치의 정확도가 매우 떨어진다. 그리고 연소산화 방식에서도 반응로 내부의 막힘 현상, 촉매 자체에 코팅으로 인해 산화력과 가스 유속률이 점차적으로 떨어진다. 이로 인해 부정확한 측정치와 많은 유지관리 비용이 부가된다.

3) Calcium은 UV-Persulfate와 연소산화 반응조를 코팅하거나 막힘을 유발한다.

4) 각종 부식성 물질들은 반응조나 기기자체를 부식시킨다.

결국, 이들로 인해 기기의 가동율을 현저히 저하시키고 많은 유지비용 및 운전비용을 가중시키게 된다.

이러한 문제점들의 해결책으로 1993년 노르웨이에 있는 Pollution Control Systems Ltd.는 축적된 기술력과 많은 현장 경험을 바탕으로 기존의 TOC측정 기술의 문제점을 해결하였다. 새로운 산화방식은 직경2mm까지의 고형물질을 처리할 수 있고 염소성분이나 칼슘성분 그리고 난분해성 물질에 전혀 간섭을 받지 않도록 개발되었다. 이러한 새로운 산화방식 기술을 가진 기기는 또한 매 반응과정마다 완벽한 자가 세척기능이 있어서 열악한 현장시료 상태인 고형물질과 섬유물질, 지방성물질이 포함된 시료에도 문제없이 사용할 수 있다. 이러한 새로운 기술은, 2차 고도 산화방식으로 잘 알려진 아일랜드의 Pollution Control Systems Ltd.에 의해 진정한 TOC연속자동 측정과 완벽한 신뢰성을 가진 데이터를 제공하는 기기로 거듭 개발되어졌다. 또한 이 기기는 깨끗한 원수에서부터 오염이 심한 시료에 이르는 거의 모든 시료를 분석할 수 있도록 고안되었으며, 산업유형별로 응용하는데 있어 Hastelloy와 Fluorocarbon 과 같은 특수 재질을 사용한다.

### ▶ BioTector® Series TOC 연속자동측정기의 특징

- ① 측정기 1대로 1회 시료주입을 통해 TOC, VOC, TN, TP 측정값을 동시에 표시
- ② 측정값에 대하여 정확도  $\pm 3\%$
- ③ 시료에 포함된 염분(25%) 및 칼슘(12%)의 농도에 영향이 전혀 없음
- ④ 측정범위나 시료성상에 따른 장치변환 불필요 (희석이 전혀 불필요)
- ⑤ 어떠한 시료라도 100% 주입되어 분석가능 - 시료 전처리인 여과기가 필요 없음
- ⑥ 부품이나 소모품의 교환 후에도 Recalibration 이 필요 없음
- ⑦ 6개월 마다 서비스 소모품 교환을 별도의 기술 없이 기기 운전자 스스로 교환
- ⑧ 유지관리비가 아주 저렴하여(소모품, 전기등) 장기적으로 비용절감효과 극대화

- ⑨ 기기 가동율 99% 이상, 측정시간 6분, 측정범위 0-25,000ppm

한국도 OECD가입국가로서 환경선진국의 대열에 들어가기 위해 환경정책에 많은 기대를 한다. 그러나 측정현장의 조건은 많이 열악하기에 이에 잘 적용하여 높은 기기 가동율을 가진 현장용 연속자동측정기의 선정이 무엇보다 중요하다. 또한 현장 상황에 맞는 측정기들이 설치됨으로써 정확한 측정데이터의 전송과 최적운영이 될 때 비로소 수질오염총량제의 실시에 큰 의미를 둘 수 있다.

따라서 성공적인 수질오염총량제를 위해 오염부하량 할당대상자가 부착하여야 할 유기물 연속자동측정

기인 TOC측정기, COD 측정기 그리고 BOD 측정기 중 선택은 할당 대상자의 수처리공법과 배출 물질의 종류에 따라 가장 적합한 것으로 선정하되 가장 좋은 선정방법은 단순한 자료 검토 보다는 사전에 검토된 제품들을 할당대상자의 최종 방류구에 일정기간(1개월 이상) 설치 가동하여 BOD<sub>5</sub> 수분석과의 R<sup>2</sup>(결정계수) 값의 우수성과 기기가동률 및 유지비용등을 비교하여 결론짓는 것이 그간 측정기 선정에 있어서 착오를 없앨 수 있는 한 가지 방법이라고 할 수 있겠다.

※ 문의전화 : (02)523-0078

이 메 일 : chungwoo@kebi.com

## 재활용기술지도사업 안내

### ■ 사업목적

사업기반이 취약하고 자체 기술력 제고능력이 부족한 국내 영세 재활용업체들을 대상으로 학계, 연구계, 산업계 등이 보유하고 있는 연구개발 경험 및 인력을 활용하여 기술지도를 실시함으로써 기술력 제고 및 업체의 경쟁력 향상에 기여

### ■ 지원대상

폐기물을 이용한 중간제품 및 완제품을 제조하는 과정에서 현장 애로 기술 등의 지도를 받고자 하는 사업자

### ■ 지원내용

- 10일 - 6개월 범위 내에서 폐기물 재활용업을 영위하는 중소기업의 현장 애로 기술을 중심으로 기술지도
- 사업비 : 업체당 15백만원 이내로 공사 80%,

신청업체 20% 부담

### ■ 추진절차

신청서 접수 → 현장실사 및 지도업체 선정 → 기술지도자 선정 및 계획서 접수 → 협약체결 및 기술지도 실시

### ■ 신청방법

신청서 및 사업자 등록증, 재활용관련 인·허가증 제출

※ 한국환경자원공사 홈페이지 [www.envico.or.kr](http://www.envico.or.kr) 에서 신청서와 관련 규정 다운로드 가능

### ■ 접수처 및 문의처 :

한국환경자원공사 자원순환 기술연구처 기술관리팀

☎(032)560-1682~6, e-mail : luckykjj@envico.or.kr