

국내 수계 원수에서 오존공정에 의한 브로메이트 생성 경로 평가

Evaluation of Bromate Formation Pathway by Ozonation in Domestic Raw Waters

이경혁^{1,*} · 임재림¹ · 박상연² · 김성수¹ · 강준원²

Kyung-Hyuk Lee^{1,*} · Jae-Lim Lim¹ · Sang-Yeon Park² · Seong-Su Kim¹ · Joon-Wun Kang²

1 한국수자원공사 수자원연구원 상하수도연구소
2 연세대학교 환경공학과

(2006년 9월 5일 논문 접수; 2006년 10월 25일 최종 수정논문 채택)

Abstract

In order to evaluate the optimum operation condition of ozonation to minimize bromate formation, based on the NOM characteristics of raw waters, the pathway of bromate formation by ozonation in domestic raw waters was investigated. Considering the bromate formation reactions, the fractions of bromate formation from bromide by OH radical and molecular ozone were calculated with measured values of ozone decay rate (k_c) and R_{ct} . The results showed that molecular ozone is more important role in the formation of bromate in domestic raw waters than OH radical. The ratio of bromide oxidation reaction by molecular ozone ranged 73~88%. Fractions of HOBr/OBr⁻ reaction with both molecular ozone and OH radical were also determined. OH radical reaction with HOBr/OBr⁻ was dominant. The differential equations based on the stoichiometry of bromate formation were established to predict the formation rate of bromate by ozonation. The results shows good correlation with experimental results.

Key words: Bromate, Ozonation, OH radical

주제어: 브로메이트, 오존처리, OH 라디칼

1. 서 론

최근 정수처리에서 염소 사용으로 인하여 생성되는 염소계 소독부산물(Disinfection By-Product: DBPs)의 인체에 대한 유해성 문제가 대두되고 규제 기준이 강화됨에 따라 높은 산화력을 갖는 오존에 대

한 관심은 점점 더 증가하고 있다. 또한 오존은 염소에 강한 내성을 갖는 *Cryptosporidium*, *Giardia* 및 Virus 등의 병원성 미생물의 불활성화에도 효과적으로 보고되고 있다(Bisawas et al. 2005, Thurston-Enriquez et al. 2005, Korinch et al. 1990). 하지만 일반적인 상수처리에서 오존 공정 운영시 Bromate(BrO₃⁻), Chlorate(ClO₃⁻), 알데하이드(Aldehydes)와 같은 오존처리부

*Corresponding author Tel: +82-42-860-0373, FAX: +82-42-860-0399, E-mail: kh.lee@kwater.or.kr (Lee, K.H.)

산물이 발생하게 된다(강 등 2005, Siddiqui 1996, Song et al. 1996). 이중 브로메이트는 장기간 섭취 시 신장에 치명적인 영향을 미치게 되고, 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다(Umemura and Kurokawa, 2006). 미국의 소독부산물 관련규정은 염소소독부산물인 트리할로메탄과 할로초산 이외에도 오존소독부산물인 브로메이트와 이산화염소에 의한 소독부산물인 클로라이트가 규정되어 있다. 특히, 브로메이트 경우 최대허용기준(Maximum Contaminant Levels, MCL)이 0.01mg/L, 최대허용목표기준(Maximum Contaminant Level Goals, MCLG)은 0mg/L로 규제를 하고 있다(U.S. EPA 1994). 따라서 대표적인 고도처리공정으로 알려진 오존 공정의 경우 브로메이트와 같은 독성 부산물들 생성가능성이 있어 도입 전에 국내 수계 특성에서 브로메이트 생성 기작의 이해 및 제어 방안에 대한 대책이 필요하다. 따라서 본 연구의 목적은 전국 수계를 대상으로 브로메이트의 생성 정도를 파악하고, 수계별 NOM 특성에 따라 브로메이트가 생성되는 경로를 규명하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 대상 원수

본 연구에 사용된 원수는 우리나라 대표 수계인 한강, 금강, 낙동강 수계의 원수를 사용하는 정수장 중 6개 정수장의 원수를 채취하여 평가하였다. 각 원수별 유기물의 특성을 평가할 수 있는 수질 항목인 UV254, DOC, SUVA 값은 Table 1에 정리하여 나타내었다. 각 수계별 UV254 및 DOC 농도는 대체적으로 한강 수계 원수가 각각 0.033cm^{-1} , 1.3mg/L 으로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, SUVA값은 금강 수

계 원수가 최고 높은 4.0으로 나타났으며 다른 정수장 원수의 경우 2.6~3.3L/mg-m수준이었다. 금강수계의 SUVA값이 다른 수계보다 높은 이유는 장마철인 7월에 채수한 시료이기 때문인 것으로 판단된다.

2.2. 실험 및 분석 방법

오존 처리에 의한 공정수의 특성 변화를 알아보기 위해 흐름주입분석(Flow injection analysis) 방법에 기초하여 제작된 오존분해속도측정 자동화장치를 사용하여 오존분해속도(kc)를 측정하였다. 실험 장치는 오존발생기로부터 발생된 오존가스를 오존 포화기에 서 초순수에 과포화 시킨 후, 대상원수가 들어있는 50mL pyrex 재질의 반응기에 오존 초기농도가 일정하도록 주입하면서 오존분해속도측정 자동화장치를 통해 오존 분해속도(kc)가 측정되도록 구성하였다. 또한 시료수별 Rct값은 Elovits and Gunten(2005)에 의해 제시된 방법과 동일하게 pCBA(para-chlorobenzoic acid)를 시료수에 주입하여 pCBA의 제거 속도를 바탕으로 계산하였다. 오존농도 측정에는 indigo 방법을 사용하였으며, 오존과 접촉한 시료는 indigo 용액과 일정량 섞이게 하여 장치로 유입되도록 구성하였다. DOC 농도 분석은 습식산화방법을 적용한 TOC 분석기(Pheonix 8000, Dohrmann)을 이용하였다. 브로메이트의 분석은 액체 크로마토그래피(GILSON, U.S.A)를 이용하여 modified EPA 326.0 방법을 적용하였다(Wagner et al. 2002). 검출기는 UV($\lambda=352\text{nm}$) 검출기를 사용하였으며 modified EPA 326.0 방법은 산성 조건에서 Ammonium molybdate의 존재 시, Iodide와 브로메이트의 반응을 유도하는 Post Column Reaction(PCR)의 원리에 근거하여 구성되었으며, 브로메이트의 기기 검출한계(MDL)는 $1\mu\text{g/L}$ 로 측정되

Table 1. The characteristics of raw water.

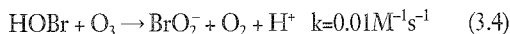
River Stream	WTP	Parameter		
		UV254 (cm^{-1})	DOC (mg/L)	SUVA (L/mg-m)
Han	S	0.033	1.2	2.6
	H	0.039	1.3	3.3
Geum	C	0.064	1.7	4.0
Nakdong	G	0.048	1.7	2.8
	M	0.050	1.7	2.9
	B	0.059	1.9	3.0

었다. Bromide의 분석은 이온크로마토그래프(DIONEX-120, U.S.A)를 이용하여 EPA 300.1방법으로 측정 하였으며, 기기 검출한계(MDL)는 5µg/L이었다. 오존 공정에서 브로메이트 예측 모델링은 브로메이트 생성 당량식을 근거로 1차 미분방정식을 수립하고 이를 Stiff Differential Equation Solver 기능이 있는 Polymath® 프로그램으로 연산 처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 오존에 의한 브로메이트 생성 경로 규명

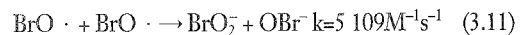
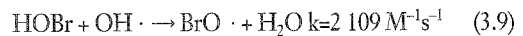
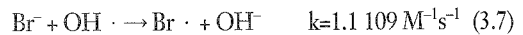
Bromide가 존재하는 원수를 오존으로 소독 또는 산화시킬 경우 다양한 인자들에 의해 브로메이트의 생성은 다르게 나타난다. Bromide 산화에 의해 생성되는 브로메이트의 농도는 bromide의 농도, 오존 투입량, 공존 유기물 농도 이외에 수질인자로서 pH, 온도, OH 라디칼 scavenger 농도 등에 따라 영향을 받게 된다. 이러한 영향인자가 없는 순수한 증류수에서 bromide와 오존의 반응에 의한 브로메이트 생성 메커니즘은 다음과 같다(Pinkernell and Gunten 2001).



앞서 언급한바와 같이 bromide는 용존 오존에 의하여 Hypobromite ion(OBr⁻)로 산화되고, 오존과의 반응으로 인하여 BrO₂⁻를 거쳐 브로메이트로 산화된다. 따라서 OBr⁻는 오존과의 반응에 의해 빠르게 증가되고 브로메이트 생성의 주요 근원으로 알려져 있는데, 이 반응은 pH에 크게 의존하고 있다. 초기의 bromide가 오존과 반응하여 OBr⁻으로 변화하는 것은 pH와 무관하며 HOBr/OBr⁻의 pKa 값이 8.9이므로 pH가 낮아질수록 평형에 의하여 HOBr이 증가하고 이것은 OBr⁻와 오존과의 반응의 전체반응속도가 감소하게 되어 브로메이트의 생성이 저감되게 되는 것이다. 일반적인 정수처리 조건인 pH 7~8범위에서의

OBr⁻ 형태는 [HOBr]_{total} 농도 중 매우 작은 농도로 존재하며 대부분은 HOBr 형태로 존재하게 된다.

오존은 bromide와의 직접 산화반응 메커니즘만으로 브로메이트를 생성하는 것이 아니며, 오존의 분해에 따라서 이차적으로 생성되어지는 OH 라디칼과 bromide의 산화도 브로메이트의 생성에 큰 영향을 미친다. Gunten and Hoigne(1994)에 의해 브로메이트 생성에 기여하는 OH 라디칼 메커니즘은 다음과 같이 제안되었다.



위 메커니즘에서 알 수 있듯이, OH 라디칼은 초기에 bromide와 반응하여 BrO 라디칼(BrO·)을 생성하며 BrO·은 HOBr/OBr⁻로 전환된다. 전환된 HOBr과 OBr⁻ 모두 OH 라디칼과 빠르게 반응하여 BrO·을 생성한다. 생성된 BrO·은 서로 결합하여 BrO₂⁻와 OBr⁻로 전환되며 최종적으로 BrO₂⁻와 오존과의 반응에 의하여 브로메이트를 생성하게 된다. 여기서 알 수 있듯이 오존은 최종단계에서 브로메이트 생성을 위해 반드시 필요하며 OH 라디칼만 존재해서는 브로메이트를 생성시킬 수 없다는 것을 알 수 있다. 따라서 bromide가 오존에 의해서 브로메이트가 생성되는 경로를 요약해서 도시화하면 다음 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

앞서 언급된 브로메이트의 생성 원리를 바탕으로 bromide가 브로메이트로 산화되는데 OH 라디칼과

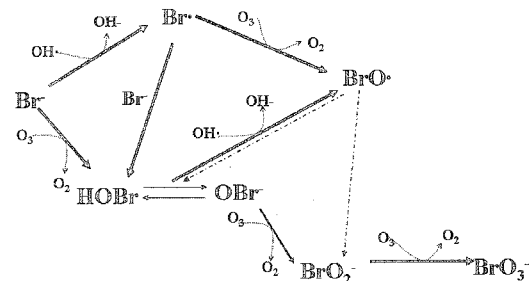


Fig. 1. Formation pathway of bromate by ozonation.

오존이 경쟁적으로 반응함을 알 수 있다. 또한 bromide가 산화되는 단계에서 OH 라디칼과 오존이 반응에 참여하는 비율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_{OH^\bullet} = \frac{k_{Br^-,OH^\bullet} [OH^\bullet]}{k_{Br^-,OH^\bullet} [OH^\bullet] + k_{Br^-,O_3} [O_3]} \quad (3.13)$$

Rct는 오존 분해 반응 동안 생성된 OH라디칼과 이때의 오존농도의 비를 의미하여 Rct값을 식 3.13에 대입 할 경우 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$f_{OH^\bullet} = \frac{k_{Br^-,OH^\bullet} Rct}{k_{Br^-,OH^\bullet} Rct + k_{Br^-,O_3}} \quad (3.14)$$

또한 식 3.14을 이용하여 OH 라디칼이 bromide의 산화에 참여하는 비율을 계산할 수 있다. 오존이 bromide의 산화에 참여하는 비율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_{O_3} = \frac{k_{Br^-,O_3} Rct}{k_{Br^-,OH^\bullet} Rct + k_{Br^-,O_3}} \quad (3.15)$$

국내 수계별 원수 및 여과수를 대상으로 측정된 kc 값과 Rct값을 이용하여 브로메이트 생성 경로에서 bromide의 산화에 기여하는 f_{OH^\bullet} 와 f_{O_3} 의 비율을 계산하여 Table 2에 나타내었다.

본 계산 결과와 같이 국내 수계의 원수에서 오존이 bromide 산화에 참여하는 비율은 약 76~88% 정도를 차지하고 있는 것으로 계산되어 OH 라디칼보다는 오존이 bromide의 산화에 더 크게 기여하는 것을 알

수 있다.

오존 공정에서 bromide의 산화로 인하여 생성된 HOBr/OBr⁻는 또 다시 오존 및 OH 라디칼에 의하여 산화가 되며 이때 오존 및 OH 라디칼이 반응에 참여하는 비율을 다음과 같이 계산하여 보았다.

각 비율은 앞서 bromide의 산화에 대한 비율을 계산하는 방법과 유사하다. 따라서 다음 식 3.16, 3.17로 계산될 수 있다.

$$f_{OH^\bullet} = \frac{k_{O_3,HOBr/OBr^-}}{(k_{OH,HOBr/OBr^-} \times Rct + k_{O_3,HOBr/OBr^-})} \quad (3.16)$$

$$f_{O_3} = \frac{k_{OH,HOBr/OBr^-} \times Rct}{k_{OH,HOBr/OBr^-} \times Rct + k_{O_3,HOBr/OBr^-}} \quad (3.17)$$

여기서 HOBr과 OBr⁻의 pKa 값은 8.9로 pH변화에 따라 HOBr/OBr⁻의 구성비가 달라지므로 apparent 반응속도를 계산하여 표현할 수 있다. 오존에 대한 HOBr/OBr⁻의 반응속도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{d[HOBr]}{dt} &= k_{total}[HOBr][O_3] = (k_1 [HOBr] \\ &+ k_2 [OBr^-])[O_3] \\ &\cong k_2 [OBr^-][O_3] = 100[OBr^-][O_3] \\ &= k_{app}[HOBr]_{total}[O_3] \end{aligned} \quad (3.18)$$

반면 OH라디칼에 의한 반응 속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$k_{app} = (k_{OH/HOBr} \times \alpha_{HOBr}) + (k_{OH/OBr^-} \times \alpha_{OBr^-})$$

여기서 α_{HOBr} , α_{OBr^-} 는 pH에 따른 각각 물질의 분포 비율을 의미한다.

위와 같은 방법으로 HOBr/OBr⁻에 대하여 오존과 OH라디칼이 산화반응에 참여하는 비율을 Table 3에 계산하여 나타내었다. HOBr/OBr⁻의 산화에 참여하는 비율은 OH 라디칼이 0.84~0.98로 오존보다 높은 비중을 차지하는 것으로 나타났다. 이때 이중 낙동강 수계 G정수장 원수에서 OH 라디칼이 본 반응에 참여하는 비율이 가장 낮았으며 이러한 비율의 차

Table 2. Rct values and the fractions of OH radical and ozone involving bromide oxidation in ozonation

River Stream	WTP	Rct ($\times 10^{-6}$)	f_{OH^\bullet}	f_{O_3}
Han	S	4.6	0.24	0.76
	H	4.2	0.22	0.78
Geum	C	4.7	0.24	0.76
Nakdong	G	2.4	0.14	0.86
	M	1.9	0.12	0.88
	B	4.4	0.23	0.77

Table 3. The fraction of OH radical and ozone involving HOBr/OBr- oxidation in ozonation

River Stream	WTP	pH	k_{app} (O_3 -HOBr/OBr-)	$k_{app}(\times 10^9)$ (OH-HOBr/OBr-)	Rct ($\times 10^{-8}$)	f_{OH}	f_{O_3}
Han	S	7.8	6.31	2.15	4.6	0.94	0.06
	H	7.2	1.59	2.04	4.2	0.98	0.02
Geum	C	7.5	3.16	2.08	4.7	0.97	0.03
Nakdong	G	8.0	10.0	2.23	2.4	0.84	0.16
	B	8.5	31.6	2.60	27.2	0.96	0.04

이는 특정 수질인자(pH, k_c , Rct) 등에 의한 영향보다는 모든 수질인자가 복합적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.2. 오존처리에 의한 브로메이트 생성 및 예측

국내 수계별 정수장 원수를 대상으로 실제 오존 주입량을 2mg/L로 동일하게 주입한 후 접촉시간 10분 후 브로메이트 농도를 측정하였다. Fig. 2에서 나타낸 바와 같이 수계별 원수내 존재하는 bromide는 17~42 ppb 수준으로 존재하였으며, 오존 처리 후 브로메이트의 생성 정도는 앞서 언급한바와 같이 bromide의 농도 이외의 수질 인자들(k_c , Rct, pH)의 영향을 받을 수 있었다.

오존처리에 의한 브로메이트 생성에 참여하는 모든 화학 반응식(식 3.1~3.15)에 대하여 반응속도를 고려한 미분방정식으로 정리하여 이를 컴퓨터 프로그램을 이용하여 연산을 수행하였다. 브로메이트의 생성에 대하여 실험값과 모델링에 의한 예측값의 경우 금강 수계 G정수장을 제외한 모든 정수장 원수에 대해 실험에 의한 브로메이트에 대해 대체로 유사하게 예측되는 것으로 나타났다.

오존에 의한 브로메이트의 생성에 있어 pH의 영향을 살펴보기 위해 한강수계 H정수장 원수를 대상으로 bromide의 농도를 약 90ppb로 조제한 후 각각 pH 7.2와 pH 8.5에서 동일하게 오존처리 실험을 수행하여 예측값과 비교하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 동일 시료에서 pH 변화 7.2에서 8.5에 따른 브로메이트의 생성 차이가 9ppb에서 97ppb로 상당히 크게 나타났다. 이는 HOBr/OBr-의 pKa가 8.9로 pH 7.2와 pH 8.5에서 오존 분자와의 반응성이 빠른 OBr- ($330M^{-1}s^{-1}$) 농도가 높아 브로메이트의 생성이 높아진 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 계산한 예

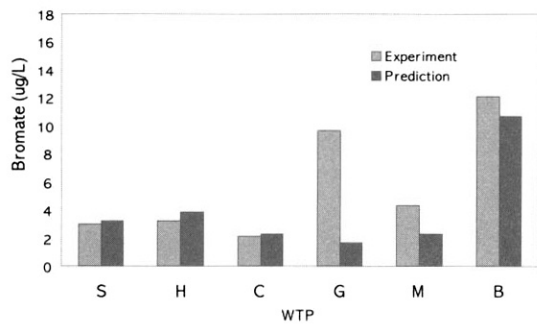


Fig. 2. Comparison of bromate concentration and their prediction concentration in domestic raw waters by ozonation (Ozone dose: 2mg/L, Contact time: 10min).

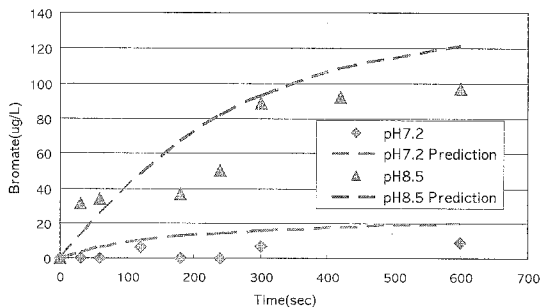


Fig. 3. Effect of pH on the bromate formation by ozonation (Ozone dose: 2mg/L, Contact time: 10min, initial bromide conc.: approximately 90ppb).

측값으로 볼 때 이는 오존 처리에 의한 브로메이트 생성에 있어 pH 변화에 따른 화학 반응의 변화가 잘 반영된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구결과를 바탕으로 한 국내 수계별 원수에서 오존 처리 시 브로메이트의 생성능은 낙동강 수계 B

정수장을 제외한 모든 정수장에서 외국의 기준치인 10ppb 이하의 안정적 수준을 나타내었다. 오존 처리에 의한 브로메이트 생성 특성은 원수의 수질, pH, DOC, 오존 주입 농도 등 원수 수질에 따라 다른 생성 경향을 보였으며, 이들 수질 특성에 따라 변동되는 오존 분해 속도(k_d) 및 R_{ct} 값에 따라 영향을 받을 수 있었다. 특히 pH의 경우가 7.2에서 8.5로 증가할 때 브로메이트 생성능이 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 HOBr/OBr⁻의 pKa 값이 8.9로 높은 pH에서 오존 분자와의 반응성이 빠른 OBr⁻의 농도가 높아지기 때문이다. 따라서 정수처리장의 오존 공정 운영 시 원수내 bromide가 존재하여 브로메이트의 생성 우려가 있을 경우 pH의 제어 및 모니터링이 브로메이트 생성을 제어하는데 중요한 운전인자가 될 수 있다.

각 수계 원수별 브로메이트의 생성경로를 평가한 결과 전반적으로 국내 수계에서 브로메이트의 생성 경로는 HOBr 전환 단계에서 오존에 의한 영향이 크고 BrO₂⁻ 전환단계에서는 OH라디칼에 의한 반응이 우세한 것으로 나타났다. 또한 오존에 의한 브로메이트 생성 전체 반응 경로를 볼 때 오존 분자에 의한 브로메이트 생성이 우세한 것으로 나타났다.

오존에 의한 브로메이트 생성 경로의 이론적인 화학 양론식을 근거로 한 수치 해석 결과 수질 특성 및 pH 변화에 따른 브로메이트 생성 실험 결과와 유사한 생성 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. 강태희, 오병수, 정연정, 권순범, 손병용, 강준원 (2005) DAF를 이용한 정수처리 공정에서의 오존 적용성 평가, *대한환경공학회지*, 27(6), pp.567-572.
2. Bisawas K., Craik S., Smith D. W., Belosevic M. (2005) Synergistic inactivation of *Cryptosporidium parvum* using ozone followed by monochloramine in two natural water, *Wat. Res.*, 39, pp.3167-3176.
3. Elovitz M.S., and Gunten U. (1999) Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation process. I. the R_{ct} concept, *Ozone Sci. Eng.*, 21, pp.239-260.
4. Gunten V. U. and Hoigne J. (1994) Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters; interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environ. Sci. and Technol.*, 28, pp.1234-1242.
5. Wagner H.P., Pepich B.V., Hautman D.P., Munch D.J. (2002) US environmental protection agency method 326.0, a new method for monitoring inorganic oxyhalides and optimization of the post column derivatization for the selective determination of trace levels of bromate, *J. of Chromatogr. A*, 956, pp.93-101.
6. Korich D.G., Mead J.R., Macore M.S., Sinclair N.A., Sterling C.R. (1990) Effects of ozone, chlorine dioxide, chlorine, and monochloramin on *Cryptosporidium parvum* oocyst viability. *Appl. Environ. Microbiol.* 56(5), pp.1423-1428.
7. Pinkernell U. and Gunten U. (2001) Bromate minimization during ozonation: mechanistic considerations, *Environ. Sci. Technol.*, 35, pp.2525-2531.
8. Siddiqui M.S., (1996) Chlorine-Ozone interactions: formation of chlorate, *Wat. Res.* 30, pp.2160-2170.
9. Song R., Minear R., Westerhoff P., and Amy G. (1996) Bromate formation and control during water ozonation, *Environmental Technology*, 17, pp.861-868.
10. Thurston-Enriquez J.A., Haas C.N., Jacangelo J., Gerba C.P. (2005) Inactivation of enteric adenovirus and feline calicivirus by ozone, *Wat. Res.* 39, pp.3650-3656.
11. Umemura T. and Kurokawa Y. (2006) Etiology of bromate-induced cancer and possible modes of action-studies in Japan, *Toxicology* 221, pp.154-157.
12. U.S. EPA. (1994) National primary drinking water regulations; disinfectants and disinfection by-products; proposed rule. *fed. reg.*, 59, pp.38668-38829.