

고도산화와 정밀여과막 혼성공정을 이용한 먹는 물에 존재하는 발암원인으로 의심되는 유기화학성분의 분해 및 제거분석에 관한 연구

안태영^{*,**,*} · 박미영^{*} · 허장현^{**} · 전상호^{***} · 한미애^{***} · 안윤희^{****}

^{*}(주)웨이스종합환경기술

^{**}강원대학교 농업생명과학대학 생물환경학부

^{***}강원대학교 환경과학과

^{****}연세대학교 토목환경공학과

A Study on Dissolve and Remove Analysis of Pollutants in Drinking Water by Suspected Cancer Causing Organic Chemicals using AOPs (Advanced Oxidation Processes) & M/F Hybrid Process

Tai-Young An^{*,**,*} · Mi-young Park^{*} · Jang-hyun Hur^{**} · Sang-ho Jun^{***} · Mi-Ae Han^{***} · Yoon-Hee An^{****}

^{*}(INC) Ways's synthetic Environmental Technology

^{**}Division of Biological Environmental college of Agriculture and Life Sciences, Kangwon University

^{***}Department of Environmental science, Kangwon University

^{****}Department of civil & Environmental Engineering, Yonsei University

(Received 23 November 2006, Accepted 5 February 2007)

Abstract

The AOPs research defined by creating a sufficient amount of OH radicals from the dissolution of organic materials through photooxidation and research for a complete elimination of residual organic materials by membrane are actively ongoing. This research focuses on the hybrid processing of AOPs and M/F membrane to dissolve and eliminate organic chemicals in drinking water which are suspected of carcinogens. For this purpose, underground water was used as a source of drinking water for the hybrid processing of AOPs oxidation and M/F membrane, and a pilot plant test device was installed indoor. Carcinogenic chemicals of VOCs and pesticide were artificially mixed with the drinking water, which was then diluted close to natural water in order to examine treatment efficiency and draw optimal operation conditions. The samples used for this experiment include four chemicals phenol, chloroform, in VOCs and parathion, carbaryl in pesticide. As a result of the experiments conducted with simple, and compound solutions, the conditions to sufficiently dissolve and eliminate carcinogenic chemicals from the hybrid processing of where carcinogens were artificially added are : (hydrogen peroxide) prescribed solution 100 mg/L under pH 5.5 ~6.0, and the temperature 12 ~16°C, at the normal temperature and pressure. d-O₃ volume of 5.0 ppm and above and 30-40 minutes of reaction time are most appropriate and using MF/UF for membrane was ideal.

keywords : AOPs oxidation, Carcinogen, M/F, OH Radical, Pesticide, VOCs

1. 서론

요즘 산업폐수와 농화학물질에 의하여 발암원인으로 의심이 되는 먹는 물의 오염은 국제문제이다.

세계인구가 놀라울 정도로 증가함에 따라 먹는 물의 양도 크게 증가하고 있다. 최근 우리나라를 비롯 세계도처에서 먹는 물속에 존재하는 오염물질종류의 다양성과 먹는 물에 발암원인 의심이 되는 물질 중 유기 화학성분의 비율은 매년 증가되고 있다(남 등, 1998). 그러므로 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 M/F membrane에 의해 안전하게 제거하기 위한 연구는 활발히 진행되고 있다(이 등, 2003; Kang, 1993).

최근 농업, 산업, 과학의 발달과 과다한 약품사용에 따른 먹는 물 내에 존재하는 용존 유기 화학성분의 오염은 날로 심각하며 또한 각종 병원성미생물 및 신종 미생물인 크립토스포리디움에 의한 오염과 염소소독에 의하여 부산물로 생성되는 HAAs(Heavy antiaircraft), THMs(Trihalomethane)의 생성은 우리들의 건강을 위하여 향상된 고도정화 처리 시설을 요구한다(정 등, 2006).

본 연구는 AOPs 산화 & M/F membrane 혼성공정이 먹

* To whom correspondence should be addressed.

th4835@naver.com

는 물에 존재하는 유기 화학성분을 충분히 분해하고 안전하게 제거를 할 수 있을 것이라 판단하여 연구를 수행하였다.

선진국의 예를 들어보면 일본, 미국 등은 지표수를 최상류에 위치한 담수저수지물을 이용 기간을 통하여 오존소독에 의하여 수돗물로 사용한다든가(Hoigne et al., 1976), membrane에 의한 지표수나 지하수를 오염물을 제거 후 먹는 물로 사용하는 것이 인체에 커다란 문제가 없는 것으로 각종 문헌 및 매체를 통해 알려지고 있다(Kunikane et al., 1995). 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 위협한 문제를 초래할 수 있다고 보아진다.

지금 와서 수돗물 사용을 선진국과 같이 원인 자체를 바꾸는 것은 많은 예산이 소요되어 어려울 것으로 판단된다.

만약에 OH Radical 생성율을 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 사료된다. 앞으로 지하수를 비롯 식수와 관련된 용수를 건강하게 먹을 수 있는 물로 얻고자 한다면 이 공정에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다고 본다.

2. 연구수행방법

2.1. 실험방법

본 실험은 실내에서 pilot plant를 설치하고 반응조에는 식수로서 비교적 대량 채취가 용이한 반지하수를 pumping하여 원수로 사용하고, 분석하고자 하는 시료를 원수에 혼합시켜 Roots blower를 Air diffuser와 연결하여 공기로 자연수에 가깝게 충분히 aeration하도록 하였다.

반응조에 설치된 UV-O₃석영관 Lamp에 220 V전압으로 주파수 60 HZ에 의한 180~280 nm 파장사이의 UV/C로 분류하고, 강력한 광 에너지를 발휘하는 UV 254.7 nm 조사와 또 다른 파장의 184.9 nm로 용존산소분자에 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(Glaze et al., 1987; Peyton et al., 1986), 용존오존의 농도는 용존오존 계측기를 이용하여 10분 간격으로 40분간 평균발생량으로 측정하였다. 용존오존의 농도는 Roots blower에 장착된 control valve로 조절하여 증폭시켰으며, 반응조의 온도는 10~20°C의 상온으로 유지하도록 하였다.

pH는 6.0~8.0으로 유지하였으며, 10분마다 pH meter기로 pH를 측정하였다. 과산화수소는 순수 H₂O₂ 100 mL를 1,000 mL 증류수에 희석시켜 조절하고, 주입량은 10분마다 100 mg/L를 정량 pump로 정량하도록 하였으나 상황에 따라 증량하면서 주입하였다.

실험은 연속 진행방법으로 수행하였으며 실험시료는 10분마다 채취하여, 변질을 막기 위해 냉장고에 보관하였다가 다음날 상지대학교 분석 실험실에 의뢰 분석하였다. 그리고, 용존내에 분포하는 유기 오염물질을 제거하기 위하여 반응조에 0.45 μm M/F membrane을 설치하여 산화력이 강한 OH Radical 생성으로 막 오염을 자동 세정할 수 있도록 하는 운전방식으로 두 공정이 같은 반응기에서 동시에 진행될 수 있도록 구성하였다.

실험은 VOCs 중 Phenol, chloroform과 pesticide 중 parathion, Carbaryl을 선정하였으며, 이들을 단일 오염수와 복합오염수로 각각 인위적으로 조제하여 OH radical에 의한 분해경향과 M/F에 의한 제거정도를 각각 평가하였다.

Table 1. Measurement methods of concentration in sample

Parameter	Method	Company & Model name
Phenol	Absorption metric analysis	VARIAN, CARY 50
Chloroform	GC/MS purge & Trap	VARIAN, VELOCITY XTP
Carbaryl	GC/MS	VARIAN, SATURM2000
Parathion	GC/MS	VARIAN, SATURM2000
OH Radical	Chemical trapping	PERKIN ELMER LS-50B

*OH radical defined by measuring the concentration of fixed rate OH radical from OHBA created by BA (benzoic acid) and OH radical reacting (장 등, 2003).

제거율, 분해율(%) 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, 보호관길이 445 m/m, 구경 18 m/m 6개를 설치하였다.

그리고, 오존의 농도는 0.4 kgf/cm²압으로 된 Roots Blower로 1.5 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)이며, 부식성에 대비하여 STS-304로 제작하였다.

생성된 OH radical이 시료수와 효과적으로 접촉할 수 있도록 하기 위해서 발생된 bubble에 의해 시료가 완전 mixing이 이루어질 수 있도록 하고, 반응조 하단에 별도의 Diffuser를 설치하여 막 표면에 생성되는 Cake에 의한 저항을 최소화하였다(정 등, 2004). pH변화를 조절하기 위하여 pH probe를 반응조에 설치하였으며, 반응조내 좌측에 (주)KMS에서 제작한 침지형 M/F Hollow fiber(pore size : 0.45 μm, 막 소재 : PE)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 신주구 (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.

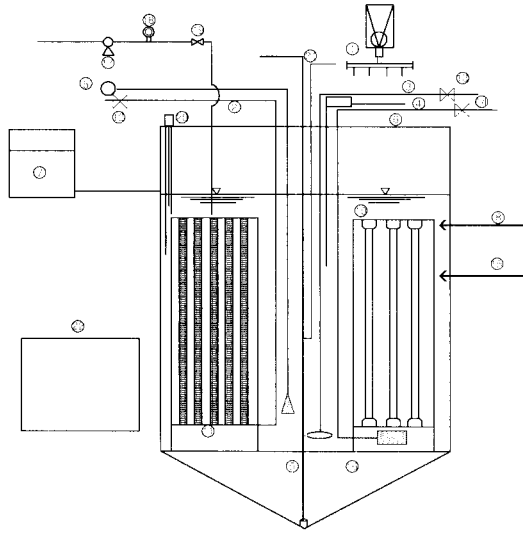


Fig. 1. Schematic diagram of AOPs & M/F Hybrid process system.

- ① Roots blower
- ② Membrane & Blower connected air tube
- ③ Diffuser & Blower connected air tube
- ④ pH prove
- ⑤ Hydrogen peroxide feed pump
- ⑥ UV-O₃ lamp & Blower connected air tube
- ⑦ Ground water Tank
- ⑧ ORP& PH meter
- ⑨ OH Radical reactor (chamber)
- ⑩ UV/O₃ Lamp
- ⑪ M/F membrane
- ⑫ Gate valve
- ⑬ Gate valve
- ⑭ Gate valve
- ⑮ D-O₃ meter
- 16 Diffuser
- 17 Suction pump (1/6HP)
- 18 Vacuum gauge pressure
- 19 Control valve
- 20 Water control tripod
- ⑰ Air lift pump
- ⑱ Water collection tank

3. 결과 및 고찰

3.1. 방향족 화합물 (Aromatic Compounds)

3.1.1. Phenol 용액의 분해 및 제거분석

반응조에 반지하수를 유효용량 918 L되게 pumping하고, Phenol 원액 43.36 mg을 투입하여 잘 혼합되도록 공기를 주입하면서 충분히 희석시켰다.

반응조 pH는 6.0이 되도록 하였고, 온도는 13~14°C로 반응종료까지 유지하였다. UV-O₃ 석영관은 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 용액속에서 유기 화합물과 접촉하여 이들을 분해하는 것으로 추정된다.

또한, 용액속의 OH radical 농도를 좀 더 증가시키기 위해 H₂O₂ 조제액을 10분에 100 mg/L씩 반응조내에 정량 pump로 정량하였다. H₂O₂는 UV-O₃ 석영관과 접촉하여 광 분해가 잘 이루어지도록 UV-O₃ 석영관 주변으로 투입하여 OH radical 농도 증가를 돕도록 하였다. 실험결과 초기 phenol용액은 43.08%의 분해가 이루어졌으나, 이는 초기에 UV, O₃ 등에 의한 분해도도 볼 수 있었다.

그러나, 시간이 경과함에 따라 분해율은 증가하여 초기농도 23.82 mg/L에서 실험종료 40분경에 농도가 1.28 mg/L로 감소하여 분해율이 97.18%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 혼성공정조내에 존재하는 용존 유기물질을 제거하기 위해 0.45 μm pore M/F를 가동하여 조사한 결과, TMP변화는 거의 없었고 투과유량은 일정하였다. 이것은 막 오염을 일으키는 유기 물질이 OH radical에 의한 내부 세정과 막 하단에 부착된 공기 aeration에 의한 외부 세정이 동시에 일어난 것으로 볼 수 있었다. 막에 의한 제거율은 Phenol 용액의 초기농도 23.8 mg/L에서 0.37 mg/L로 감소하여 99.2%로서 제거되는 만족한 결과를 얻지는 못하였으나 충분한 분해 및 제거는 이루어진 것으로 판단된다.

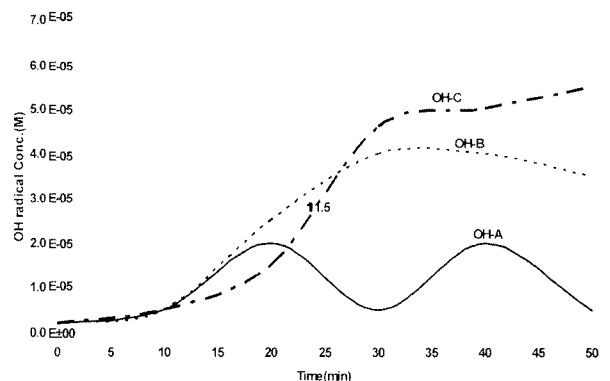


Fig. 2. Type degree of OH radical products variation.

3.2. 지방족화합물 (Aliphatic compounds)

3.2.1. Chloroform 용액의 분해 및 제거분석

지방족화합물은 포화탄화수소 구조식으로 이루어져 있어 분해가 어려운 물질이라고 알려진 클로로포름 50 ml.를

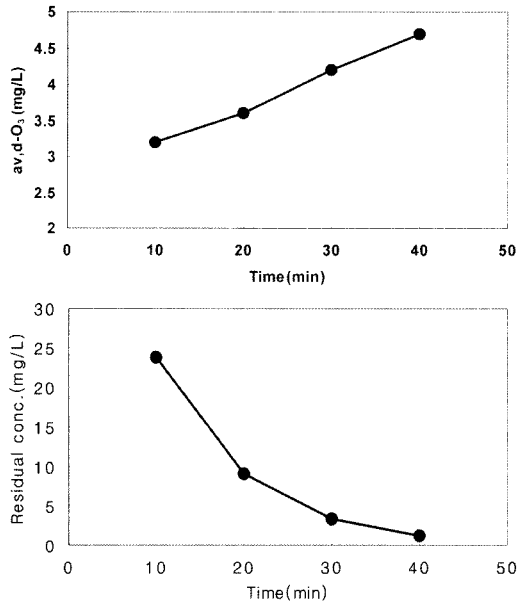


Fig. 3. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time for phenol solution (low pH) (phenol : 43.36 mg).

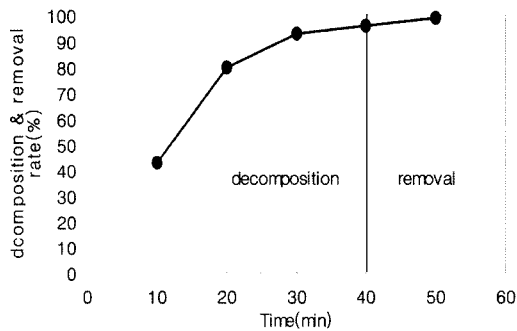


Fig. 4. Variation of decomposition rate of OH radical and removal rate of M/F.

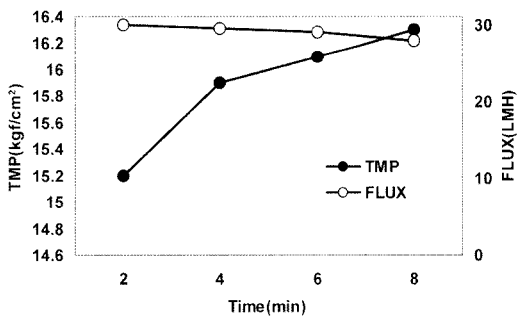


Fig. 5. Variation of TMP and Flux.

AOP 산화 & M/F membrane 혼성공정 반응조에 투입하고 충분히 희석하여 분해 및 제거실험을 수행하였다.

UV-O₃ 석영관에 공기량주입을 차단하고 용존오존에 의한 OH radical생성보다 UV-O₃ 파장에 의한 H₂O₂ 광분해가 선 이루어지도록 초기에 H₂O₂ 조제액 주입 양을 늘려서 실험하도록 하였다. 용존오존의 발생량은 1 ppm이하로 감소하였다.

산소주입에 의한 UV-O₃ 산화공정은 1 mole의 OH radical을 생성하여 유기물 분해과정에 관여하지만 수중에서 H₂O₂

는 UV-O₃와 광분해하여 H₂O₂ + hv → 2OH로 분해되므로 pH를 상승시켜 더 많은 OH radical이 생성되도록 하였다 (Christensen et al., 1982).

실험결과 10분 경과하여 클로로포름의 농도가 소폭 상승하다가 20분 경과하여 10분 경과때보다 3.9%의 저조한 분해율을 보이고 40분 경과시 32.35%의 분해로 클로로포름은 UV와 O₃에 의해서 거의 분해하지 않고, OH radical에 의해서 극히 미량 분해가 이루어지는 것으로 나타났다. 그러나 클로로포름 용액농도에 비해 OH radical에 의한 믿을 수 있는 분해는 아니었다. 이는 Fig. 2와 같이 곡선 OH radical 생성량 모식도 OH-C와 유사한 것으로 추정하였다. 잔류 H₂O₂에 의한 OH radical 소모반응을 최소화하기 위해 반응시간 30분 경과부터 H₂O₂ 주입 양을 10분마다 60 mg/L로 감소시키고 UV-O₃에 의한 OH radical 생성량을 증가시키고자 산소주입량을 증폭시켰다. 그리고 수중에 탄산이온이나 중탄산염 생성을 억제하기 위해 pH를 5.5~6.1로 낮추었다. 역시 클로로포름의 분해가 거의 이루어지지 않았다. 이는 클로로포름의 분자구조상의 문제와 시료의 양을 너무 많이 투입했거나 낮은 pH에 따른 OH radical 생성량의 부족 등으로 판단할 수 있었다.

혼성공정에 침지된 M/F를 가동하여 제거경향을 조사해 본 결과, 제거율은 43.34%로 충분한 제거가 되지 않는 것으로 나타났다. 수처리상 다른 Membrane의 필요성을 느끼며, 이는 M/F pore상의 문제로 판단하여 먹는 물 기준으로 본 공정을 이용할 시엔 MF/UF membrane을 사용하는 것이 효과적인 제거를 할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 농약 (Pesticide)

3.3.1. Parathion 용액의 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(정 등, 2004) Parathion용액을 대상으로 AOP산화 & M/F 혼성공정으로 유입하여 분해 및 제거경향을 조사하였다. Parathion 46 mg을 증류수 1,000 mL에 용해하여 반응조에 투입하고 충분히 희석하였다. pH는 7.5~7.9로 조절하고, 온도는 13~14°C의 상온으로 유지하였다. 공기량을 증폭시켜 D-O₃발생량을 상승하도록 하여 UV-O₃ 석영관에 의한 OH radical농도를 증가시켰다. 간접반응 성향의 물질인 Parathion은 대부분 OH radical에 의해서 분해를 하므로 용액속에서 반응속도상수가 높은 다른 물질에 의해서 radical 소모반응을 억제하기 위해 pH는 반응종료까지 7.5 이하로 유지하였다. H₂O₂ 조제액은 10분에 100 mg/L씩 실험종료까지 일정하게 정량하였다.

실험결과 초기 10분경에 30.43%의 분해율을 보였으며 20분, 30분경엔 23%미만의 분해율을 보이다가 반응 40분경에 38.26%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

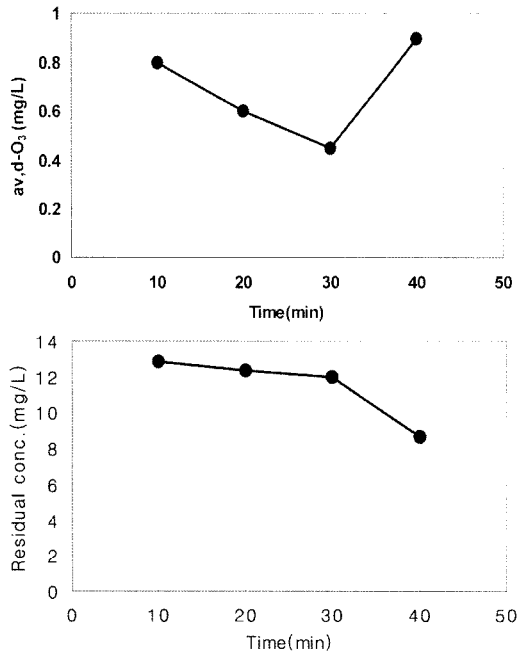


Fig. 6. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time for chloroform solution (low pH) (chloroform : 50 mL).

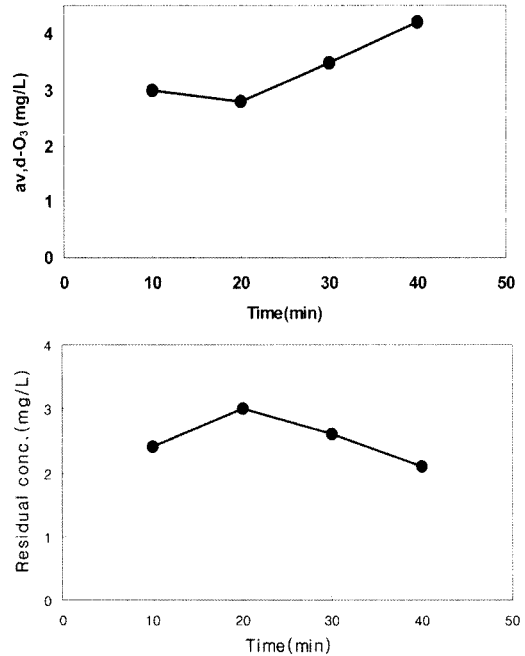


Fig. 9. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time for parathion solution (high pH) (parathion : 46 mg).

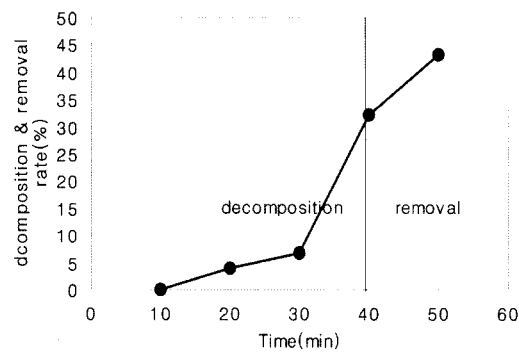


Fig. 7. Variation of decomposition rate of OH radical and removal rate of M/F.

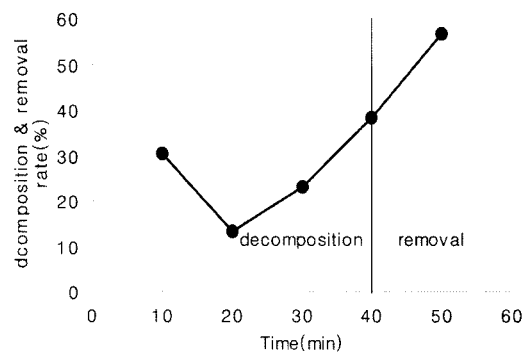


Fig. 10. Variation of decomposition rate of OH radical and removal rate of M/F.

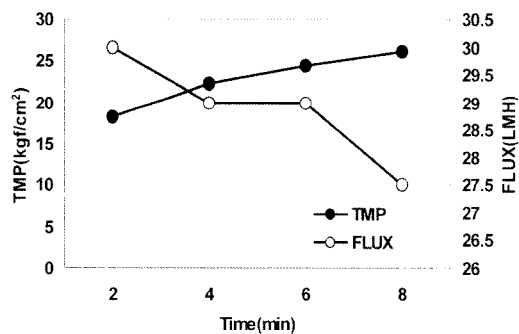


Fig. 8. Variation of TMP and Flux.

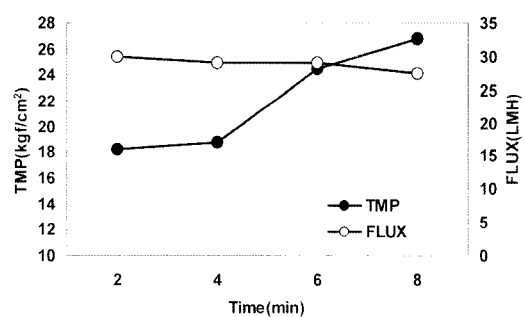


Fig. 11. Variation of TMP and Flux.

CO₃²⁻, HCO₃⁻과 같은 소모물질에 의하여 Scavenger되어 평행을 이루다가 다시 radical이 2차 생성으로 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/L이하로서 지

하수에서 농약의 오염농도는 미량인 것을 감안한다면, 본 실험을 통해 OH radical 생성에 의한 Parathion의 분해는 만족한 분해는 아니지만 자연수에서는 OH radical 생성량을 극대화하여 먹는 물 기준이하의 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 제거정도는 초기농도대비 56.52% 감소하여 시료 농도에 따라 분해 및 제거가 다를 수 있지만 자연수에서는 좀 더 안전한 수질을 얻고자 한다면 막은 MF/UF membrane으로 운전하는 것이 효과적이라 판단한다.

3.3.2. Carbaryl 용액의 분해 및 제거분석

Carbamate계 살충제 농약(AchE를 강하게 저해하는 물질) 중 Carbaryl은 실용화된 naphthyl Carbamate화합물로서 자연수에 침투 시 분해가 어려운 물질로 알려져 있다(정 등, 2004).

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

H₂O₂ 조제액은 10분에 100 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 Parathion과 다르게 83.73%의 높은 분해율을 보였으며 반응이 진행하면서 Carbaryl농도가 계속 감소하다가 40분경엔 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. 2의 곡선

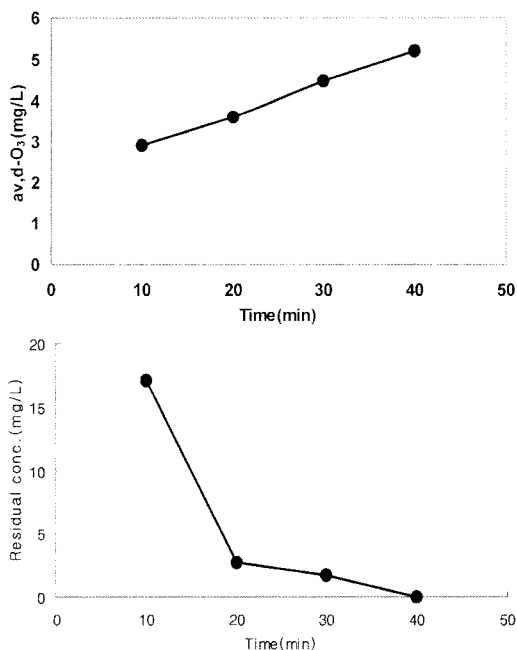


Fig. 12. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time for carbaryl solution (high pH) (carbaryl : 46.2 mg).

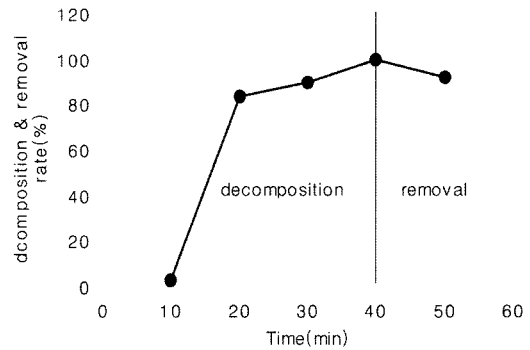


Fig. 13. Variation of decomposition rate of OH radical and removal rate of M/F.

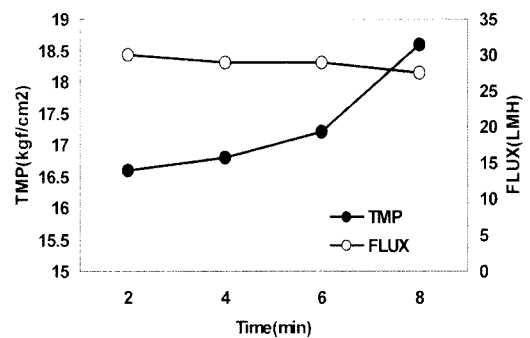


Fig. 14. Variation of TMP and Flux.

OH-A와 유사한 것으로 추정되었다.

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

혼성공정내에 침지된 Hollow fiber 0.45 μm M/F를 가동하여 분리막 방류관에 연결된 진공 gauge압을 조사하여 TMP를 알아본 결과, 1~8분 사이에 2.5 kgf/cm²로서 압력차는 거의 없었으며 유출량도 일정하여 막의 내부·외부 저항(fouling)도 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 볼 수 있었다.

3.4. Complex solution

3.4.1. 파라치온, 카바닐, 페놀, 클로로포름 복합용액의 분해 및 제거분석

반응조에 Carbaryl 9.2 mg, Parathion 10.0 mg, Chloroform 10.0 mL, Phenol 11.2 mg을 복합하여 반응조로 유입된 지하수에 희석시키고 지금까지와 동일한 장치에 의한 분해 및 제거조사를 실시하였다. 반응조 온도는 18°C이상의 상온으로 유지하도록 하였고, H₂O₂조제액은 10분 간격으로 100 mg/L로 일정하게 반응종료까지 정량하였다. d-O₃는 3에서 5 mg/L까지 평균 상승시키고 pH는 6.5이하의 낮은 pH에서 실험을 수행하였다. 복합용액 중 직접반응성향인 Phenol은 다른 물질과 달리 반응초기부터 종료까지

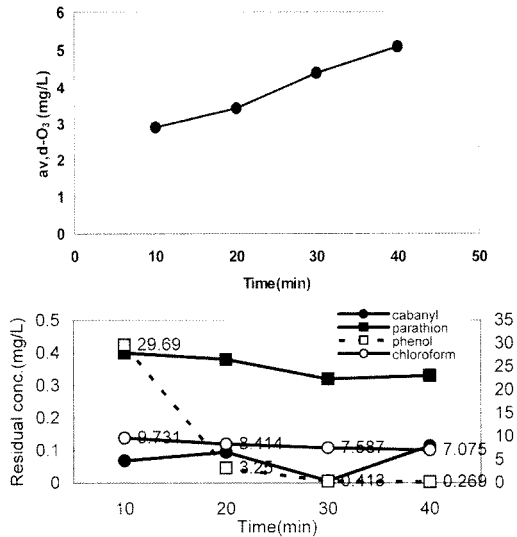


Fig. 15. Variation of residual concentration and dissolved ozone dose in each time for complex solution (low pH). (cabaryl: 9.2 mg, phenol: 11.2 mg, parathion: 10.0 mg, chloroform: 10.0 mL).

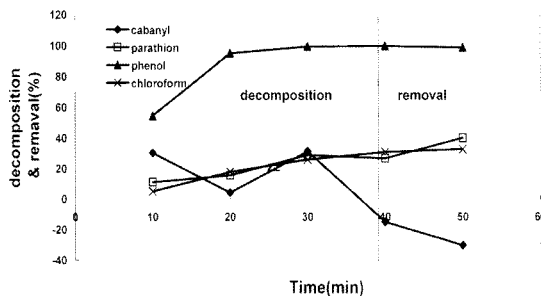


Fig. 16. Variation of decomposition rate of OH radical and removal rate of M/F.

63.4~82.9%의 분해율로 높고 빠르게 나타나 Phenol은 오존과 OH radical에 대한 반응속도 상수가 높아 복합 시에도 다른 물질보다 분해율이 크게 나타났다. 그러므로 Phenol은 OH radical과 빠른 접촉으로 분해하고 소모함으로서 상대적으로 공존하는 다른 물질의 분해율을 방해하는 물질로 추정된다. 반면 Parathion, Chloroform은 Phenol과 공존시 단독으로 분해하는 것보다 분해율이 저조한 것으로 조사되었다. 지금까지 모든 실험을 통해 분석한 결과, 분해율은 여러 가지 통로로 분해하고 있음을 알 수 있었으나, 분해가 어려운 물질인 농약과 클로로포름은 Phenol과 공존 시 주로 2차 OH radical 생성과 반응하여 일부 분해하는 것으로 나타났다. M/F 가동에 의한 복합용액의 제거분석은 TMP가 지금까지의 실험보다 수치가 높았고 투과유량도 감소하였으며 제거율도 저조한 것으로 조사되었다. 이는 지금까지 여러 실험을 통해 막 fouling현상이 심화되었을 뿐 아니라 이는 복합용액이 공존함으로서 OH radical에 의해 분해되지 않은 물질로 막이 오염되어 막의 공극이 막혀 유효공극의 크기 감소로 인해 막면의 유속차가 막 투과 flux에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

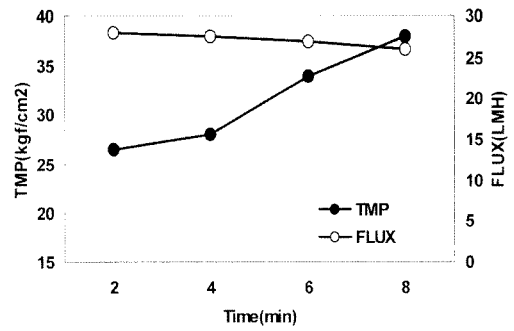


Fig. 17. Variation of TMP and Flux.

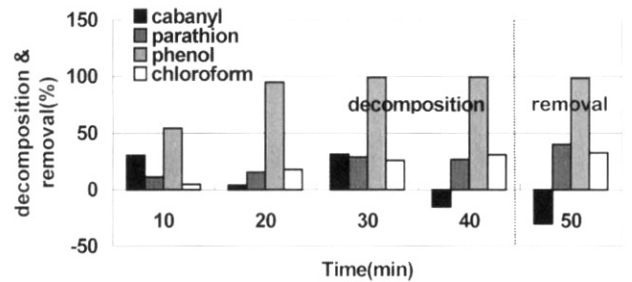


Fig. 18. Comparison of decomposition rate and removal rate in each concentration.

4. 결론

발암원인으로 의심되는 유기화합물이 존재하는 먹는 물에 각 목적물질(농약과 VOCs 물질)을 AOPs 산화 + M/F 혼성공정을 이용 불필요성분 이하로 처리하고자 단일 용액, 복합용액 들을 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 생성이전부터 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⁻, HCO₃⁻)과 다른 유기물질에 의하여 Scavenger작용이 없었던 것으로 사료된다.

이것은 Phenol이 용액속에 존재하는 이들 물질보다 반응속도상수가 크기 때문인 것으로 판단하였다.

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

2) chloroform의 분해 및 제거분석결과

OH radical 소모물질인 bi/carbonate ion은 pH 13에서 100% 용액속에 존재하므로 pH를 낮추고 OH radical 생성

을 극대화하여 실험을 수행하였다. 실험결과 chloroform의 농도는 매우 낮은 분해를 나타냈다. 강력한 산화력이 있는 OH radical로 chloroform의 분해 유·무를 판단하려 하였으나 포화탄화수소 고리를 가진 chloroform의 분해는 초기 농도대비 반응종료(반응시작 40분 경과)시 32.35% 농도감소로 상당히 어려운 것으로 조사되었다. M/F에 대한 TMP와 Flux의 조사는 Phenol과 유사한 경향을 보였으며 제거율은 43.34%로 저조하여 chloroform에 대한 본 공정의 분리막은 MF/UF로 제거한다면 만족한 수질을 얻을 수 있을 것으로 판단하였다.

3) Pesticide(parathion, carbaryl)의 분해 및 제거분석결과

분석결과 Carbaryl은 반응시간 40분내에 완전분해가 이루어졌고, 유사한 방법으로 Parathion실험을 수행하였으나 38.26%로 분해율이 저조하였다.

이것은 분자구조식이 다른 카바메이트계화합물과 유기인계화합물이 OH radical과 접촉하는 과정에서 서로 반응성향이 다르게 나타나기 때문인 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 친유성 화합물질인 유기인계농약은 강력한 산화력을 가진 OH radical로 완전한 분해가 어렵다는 결론을 얻게 되었다.

0.45 μm pore M/F로 Parathion의 제거 유·무는 초기농도대비 56.52%의 저조한 제거율로 나타나 M/F membrane으로 충분한 제거는 불가능함을 알 수 있었다. 막은 Phenol과 동일하게 운전하였으나 막의 fouling 현상은 유사하게 나타났다.

4) Complex solution의 분해 및 제거분석결과

복합용액내에서 Phenol과 공존시 Phenol은 빠르고 높게 분해하는 것으로 조사되었고 상대적으로 Chloroform과 Pesticide는 분해율이 저조하였다.

이것은 반응속도 상수의 차이로 Phenol은 UV, O₃, OH radical에 의하여 쉽게 분해를 하면서 오히려 다른 유기물질의 분해를 방해하며, OH radical의 Scavenger 작용을 하는 것으로 추정하였다.

Chloroform과 Pesticide은 반응후반(30분 경과 후)에 농도가 감소하는 것으로 나타나 OH radical 2차 생성에 의한 분해로 알 수 있었다. 다양한 실험으로 M/F막의 오염이 심화되어 투과유량이 감소할 것으로 예상했으나 같은 반응기 내에서 OH radical에 의한 막 내부세정과 막 하단에 부착

된 공기 폭기에 의한 막의 외부 세정의 효과로 막 투과유량은 최초 사용 때와 유사하게 나타나, 본 공정으로 막에 대해 별도의 세정을 하지 않아도 되는 경제적인 효과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- 남성남, 한상국, 강준원, 고급산화기술(AOT : Advanced Oxidation Technology)의 OH 라디칼 생성 메커니즘 및 라디칼측정 기술에 관한 연구, *환경과학기술논문집*, **1**, pp. 65-76 (1998).
- 이용택, 오중교, 분리막을 이용한 정수처리공정에서 유·무기물질이 막 오염에 끼치는 영향, *한국막학회지*, **13**(4), pp. 219-227 (2003).
- 장인희, 이재훈, 벤조익산을 이용한 OH 라디칼의 측정 및 AOP 공정간 OH 라디칼 발생량 비교연구, *대한환경공학회 춘계 학술연구발표회 논문집*, pp. 1116-1118 (2003).
- 정연정, 오병수, 강준원, Bacillus Subtilis spores 불활성 실험을 통한 오존, UV공정의 소독 특성 평가, *한국물환경학회지*, **22**(4), pp. 672-667 (2006).
- 정영호, 김장영, 김정환, 이영두, 임치환, 허장현, 최신 농약학, *Σ시그마프레스(주)*, pp. 137-143 (2004).
- 정종오, 정종해, 금속막의 정밀여과특성 및 간헐적 오존처리에 의한 막 오염저감, *한국막학회지*, **14**(1), pp. 65-74 (2004).
- Christensen, H. S., Sehested, K. and Corftizan, H., Reaction of Hydroxyl Radicals with Hydrogen Peroxide at Ambient and Elevated Temperature, *J. phys.*, **86**, p. 1588 (1982).
- 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 energ*, **9**, pp. 335-352 (1987).
- Hoigne, J. and Bader, H., Ozonation of Water : Role of Hydroxyl Radicals as Oxidizing Agents, *Science*, **190**, 782-784 (1976).
- Kang, J. W., Evaluation of the Ozone/high pH and ozone/Hydrogen peroxide Advanced oxidation process(II), *J. of KSEE*, **15**(3), pp. 537-547 (1993).
- Kunikane, S., Magara, Y. and Itoh, M., Water supply and membrane technology, *膜(Membrane)*, **20**(1), p. 39 (1995).
- Peyton, G. R. and Glaze, W. H., Mechanism of photolytic ozonation, in photochemistry of environmental aquatic system, R. G. Zike & W. J., Cooper, Eds., *ACS symposium series*, **327**, pp. 76-88 (1986).