



자외선/염소 반응해석 모델에 의한 미량유기물질 제거에 관한 연구

Removal of microorganic pollutants based on reaction model of UV/chlorine process

황태문^{1*}·남숙현¹·권민환²·강준원³

Hwang, Tae-Mun^{1*}·Nam, Sookhyun¹·Kwon, Minhwan²·Joon-Wun Kang³

¹한국건설기술연구원, ²Trojan, ³연세대학교

¹Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, ²Trojan Technology

³Department of Environmental Engineering, Yonsei University

ABSTRACT

The UV/chlorine process is a UV-based advanced oxidation process for removing various organic pollutants in water. The process is becoming increasingly popular because of its effectiveness in practice. It is important to the safe and efficient operation of a UV/chlorine process that the optimal operating conditions for both target removal objective and saving energy are determined. Treatment efficiency of target compounds in UV/chlorine process was mainly affected by pH and scavenging factor. In this study, kinetic based mathematical model considering water characteristics and electrical energy dose calculations model was developed to predict of treatment efficiency and optimal operating conditions. The model equation was validated for the UV/chlorine process at the laboratory scale and in pilot tests at water treatment plants.

Key words: Advanced oxidation; Hydroxyl radical; UV/chlorine; UV; Taste and odor

주제어: 고도산화, 하이드록실 라디칼, 자외선/염소, 자외선, 맛, 냄새 유발물질

1. 서 론

2014년 국내 상수도 통계에 의하면, 전국 급수인구 기준으로 지방상수도가 전체 37,964천 명(74.0 %)을 차지하고 있고, 정수장 규모별 시설현황으로는 50,000 m³/일 미만의 중소규모 정수장이 총 407개소(79.0 %)이다. 정수처리방식은 응집·침전 후 모래여과, 염소소독으로 하는 재래식 처리방법으로 20,171,000 m³/일(74.3 %) 공급하고 있고, 하천수를 취수원으로 사용하는 비중은 약 97.6 %로 매우 의존도가 높다. 또한, 기후변화에 따른 하천 녹조현상이 심화되고, 수질분석

기술이 발전함에 따라 의약물질, 과불화화합물(Perfluorinated Compounds; PFCs), 내분비계 장애물질(Endocrine Disruptor; ED), 난분해성 유기오염 물질(Persistent Organic Pollutants; POPs) 등의 신종오염물질(Contaminants of Emerging Concerns; CECs) 역시 국내 상수원에서 지속적으로 검출되고 있다(Yoon et al., 2010, Kim et al., 2009). 기후변화 또는 인위적인 수질 오염 때문대부분의 정수장은 이러한 문제를 해결하기 위한 대응능력에 한계가 있다. 따라서, 정수처리 시스템에 대한 다중방어벽 개념에 기초한 다양한 처리 옵션을 확보하여야 한다. 이러한 기존 처리방법으로는 처리가 되지 않은 신종오염물질을 처리하기 위하여 분리막, 오존, 활성탄 등이 주요 고도정수 처리기술로 그동안 도입되었다. 또한, 이에 따라 기존 정수처리

Received 12 January 2017, revised 7 February 2017, accepted 8 February 2017

*Corresponding author: Hwang, Tae-Mun (E-mail: taemun@kict.re.kr)

pp. 001-006
pp. 007-012
pp. 013-019
pp. 021-028
pp. 029-037
pp. 039-050
pp. 051-062
pp. 063-072
pp. 073-081
pp. 083-091
pp. 093-101
pp. 103-114

공정의 한계를 극복하기 위한 방법으로 고도산화공정(Advanced Oxidation Process; AOP)을 이용한 신종오염물질 및 맛, 냄새유발 물질 제어에 대한 많은 연구들이 발표되고 있다(Glaze et al., 1987). 고도산화공정이란 수처리 공정에서 강력한 산화제인 수산화(OH) 라디칼(Hydroxyl Radical, OH·, 산화전위: 2.8 V)을 극대화하여 맛, 냄새물질 및 미량유기오염물질과 같은 난분해성 유기물을 산화시키는 기술이다. 수처리에 응용될 수 있는 AOP 기술은 오존(O₃)/High pH AOP, 오존/과산화수소(H₂O₂), 오존/자외선(UV), 과산화수소/자외선, 광-펜톤(Photo-Fenton), 광촉매(Photo Catalytic) 공정 등이 있다. 이들 AOP 공정의 공통점은 직접 주입한 산화제로부터 처리효과를 기대하기보다는 중간생성물인 OH 라디칼의 생성 농도를 극대화하는 것이다. 정수처리시스템에 적용하고 있는 대표적인 AOP 기술로 오존/과산화수소와 자외선/과산화수소 기술을 그 예로 들 수 있다. 최근 K-water에서는 경기도 시흥정수장과 일산정수장에 자외선/과산화수소 기술을 국내 최초로 AOP 기술로 도입하기 시작하였다. 자외선/과산화수소 공정은 OH 라디칼을 생성하는 가장 간단한 공정 중 하나로, 과산화수소에 자외선을 조사 시 과산화수소 1 mole의 분해로 2 mole의 OH 라디칼이 생성된다. 자외선/과산화수소 기술의 가장 큰 장점으로서는 난분해성 유기물의 산화뿐만 아니라 기존 염소소독 공정으로 제거가 어려운 *Cryptosporidium*과 *Giardia lamblia*에 효과적인 불활성화능을 보이는 장점이 있으며, 오존의 대표적인 산화부산물인 브로메이트(Bromate) 등과 같은 부산물이 생성되지 않는 장점이 있다. 그러나, 자외선/과산화수소 공정의 경우 과산화수소가 흡수하는 자외선의 광량이 매우 적어 ($\epsilon_{H_2O_2} = 19 M^{-1}cm^{-1}$) 주입된 과산화수소의 20% 이상이 자외선 접촉 후에도 그대로 방출되고, 해당 잔류과산화수소를 제거하기 위해서 활성탄 공정이나 별도의 환원제 주입설비가 필요하다는 단점이 있다(Rosenfeldt et al., 2013). 또한, 자외선/과산화수소 공정에서 생성된 OH 라디칼은 과산화수소와의 반응성이 매우 높기 때문에($k_{OH,H_2O_2} = 2.7 \times 10^7 M^{-1}s^{-1}$) 오히려 과산화수소를 과주입하게 되면 다시 OH 라디칼이 소멸되는 단점이 있다. 최근에는 과산화수소 대신 자외선과 유리염소를 반응시켜 라디칼 생성기작과 미량유기오염물질 제거에 효용성이 있다는 사례가 지속적으로 보고되고 있다. 자외선/유리염소 공정의 기작을 살

펴보면 식 (1)~식 (3)의 반응에 의해 OH 라디칼을 생성하는데(Watts et al, 2007), 이 때 HOCl 및 OCl⁻의 자외선 에너지 흡수율은 과산화수소보다 약 2.5~3.0배 높기 때문에 과산화수소의 대체제로 검토할 수 있게 된다.

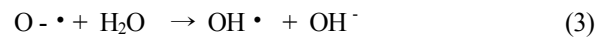
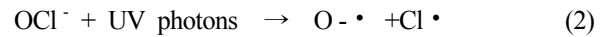


Table 1은 유리염소 및 과산화수소의 몰흡광계수, 양자수득률, OH 라디칼과의 이차반응속도 상수를 각각 정리하였다. HOCl은 과산화수소보다 높은 몰흡광계수와 양자수득률을 가지고 있음에도 OH 라디칼과의 반응속도상수가 낮아, 같은 자외선에너지를 조사했을 때 과산화수소보다 더 많은 OH 라디칼을 생성시키면서도 잔류 HOCl에 의한 OH 라디칼의 소멸률은 약 300배 줄일 수 있다(Watts et al., 2007, Watts et al., 2012).

하지만, 유리염소는 HOCl로만 존재하는 것이 아니라 pKa 값을 기준으로 HOCl과 OCl⁻의 분별 상태로 존재한다. Fig. 1은 pH에 따른 HOCl과 OCl⁻의 농도 분포를 나타낸다. 따라서 pH 7.5 이상의 조건에서 유리염소는 OCl⁻로 존재하게 되는데, OCl⁻의 경우 몰흡광계수는 과산화수소에 비해 2.5배 더 크지만, 양자수득률이 적어 라디칼 생성률이 과산화수소에 비해 낮을 뿐만 아니라 생성된 OH 라디칼과 반응해 소멸시키는 속도도 빠르기 때문에 과산화수소와 비교해 효율적인 라디칼 생성을 할 수 없게 된다.

따라서, 자외선/유리염소 공정은 pH 7.5 이상의 조건에서는 대상물질을 제거하는 고도산화공정의 효율이 급격히 저하되므로 pH가 중요한 수질 지표가 된다. 따라서, 본 연구는 크게 세 가지 관점에서 자외선/염소 산화반응의 효용성을 검토하기 위한 연구를 수행하였다. 첫째, 실험적 검토를 통해 제거 대상물질에 대한 자외선/과산화수소와 자외선/염소 반응의 효율을 비교하였다. 둘째, 자외선/염소 산화반응에서 대상 원수의 pH 변화에 따른 처리 특성을 검토하였다. 셋째, 자외선/염소 산화반응 해석모델을 수립하여 처리 대상 원수의 수질조건에서 오염물질별 최적 자외선 조사량 및 염소 주입량의 도출 방법을 제시하고자 하였다.



Table 1. Molar absorption coefficient, quantum yield, and second-order rate constants with OH radicals of chlorine species and hydrogen peroxide

	HOCl	OCl ⁻	H ₂ O ₂
$\epsilon_{254}(M^{-1}cm^{-1})$	54	48	19
$\Phi_{254}(mol\ ein^{-1})$	1.4	0.28	1
$k_{OH}(M^{-1}s^{-1})$	8.5×10^4	8.0×10^9	2.7×10^7

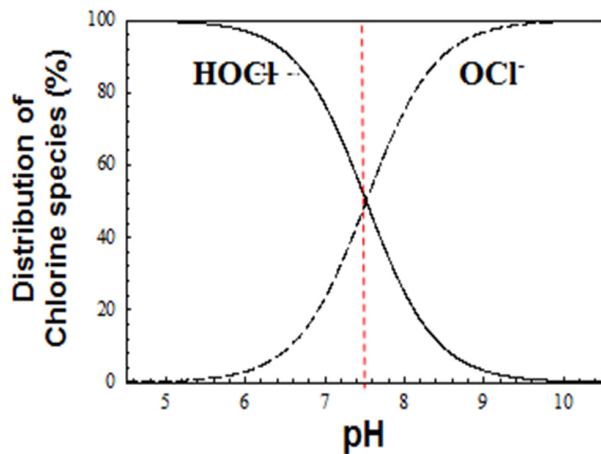


Fig. 1. Dependence of the ratio HOCl/OCl⁻ on pH($pK_a=7.5$)

2. 실험방법 및 조건

2.1 자외선 광분해 반응기

본 연구에 사용한 실험실 규모의 자외선평형조사장치는 저압수은램프(11 W, Philips co., Netherlands, 253.7 nm)를 사용하였다. 자외선 조사시 시료는 유리

페트리디쉬에 담아 사용했으며, 시료 50 mL 주입시 시료 깊이는 약 0.8 cm이다. 이 때 반응기 내의 시료가 잘 혼합될 수 있도록 1 cm 크기의 마그네틱바로 교반했으며, 자외선 조사량(mW/cm^2)은 UVX Radiometer (UV254 Detector, UVP Co., USA)로 측정하여 $0.35\ mW/cm^2$ 에서 진행하였다. 또한, 실험실 규모의 자외선 평형조사장치 실험 결과를 기초로 하루 처리용량은 약 $800\ m^3/d$ 인 파일럿 규모의 자외선 반응기에 유리염소를 반응시켜 자외선/염소 효율평가를 수행하였다. 자외선 반응기, 램프 및 제어반은 캐나다 Trojan社의 제품을 사용하였다. 자외선 반응기는 TrojanUVPhox 18AL40 장비를 사용하였으며, 총 18개의 저압 자외선 램프가 장착되었고, 각 램프마다 250 W의 세기를 조사한다.

2.2 대상물질 및 분석방법

대상 유기오염물질은 기존 문헌과 보고서를 토대로 주로 국내 수계에서 검출되고 있는 Iopromide, Carbamazepine, Sulfamethoxazole, Caffeine, Ibuprofen, Geosmin, 2-MIB로 총 7종의 미량유기오염물질을 선정하였다. 특히, 선정된 기준은 공통적으로 자외선/염소 산화반응에서 OH 라디칼과의 높은 반응속도를 보이면서, 물흡광계수와 양자수득율이 각기 상이한 물질을 선정하였다. 가령, Iopromide의 경우 OH 라디칼과의 반응성도 높지만, 상대적으로 물흡광계수와 양자수득율이 타 물질에 비해 수십배~수백배 높아 자외선 단독에 의해서도 제거될 수 있다. 또한, Caffeine의 경우 물흡광계수와 양자수득율이 상대적으로 낮은 물질 특성을 가지고 있어서, 상대적으로 높은 자외선 조사량과

Table 2. Kinetics parameters of each CECs for the advanced oxidation process

Compounds	$k_{OH \cdot}$ ($10^9\ M^{-1}s^{-1}$)	UV	
		$\epsilon_{254nm}(M^{-1}cm^{-1})$	$\Phi_{254nm}(mol\ ein^{-1})$
Iopromide	3.3	21040(Canonica et al., 2008)	0.039
Carbamazepine	8.8	6070(Weinberg et al., 2007)	0.0006
Sulfamethoxazole	5.5	15872(Jung et al., 2010)	0.02
Caffeine	5.9	2920(Shi X et al, 1991)	0.0018
Ibuprofen	7.4	256(Yuan et al., 2009)	0.1923
Geosmin	9.5	Negligible	Negligible
2-MIB	5.9	Negligible	Negligible

pp. 001-006
pp. 007-012
pp. 013-019
pp. 021-028
pp. 029-037
pp. 039-050
pp. 051-062
pp. 063-072
pp. 073-081
pp. 083-091
pp. 093-101
pp. 103-114

염소 투입량을 요구하게 된다. 또한, 최근 하천 녹조 심화로 관심이 높은 2-MIB와 Geosmin도 제거 특성을 검토하고자 대상물질로 선정하였다. Table 2는 대상 오염물질에 대한 OH 라디칼과 반응속도와 자외선과의 반응성을 정리하였다. 실제 실험실 규모의 자외선평형조사 장치에서는 Ibuprofen, Geosmin, 2-MIB를 대상으로 실험하였고, 파일럿 규모의 자외선/염소 장치에서는 실제 공정수 샘플링에 의한 분석된 대상물질의 제거효율을 분석하였다. Ibuprofen 및 Iopromide 분석은 HPLC/DAD (Gilson Inc., USA)를 이용하였으며, 컬럼은 C18(5.0 μ m, 4.6 mm \times 250 mm)을 이용하였다. 각 물질별 이동상 조건은 메탄올과 5 mM H₃PO₄(85 %)을 77:23로 사용하였고, 분석 파장은 222 nm이다. 맛, 냄새물질인 2-MIB와 Geosmin 분석은 SPME(Solid Phase Microphase Extraction)법으로 GC/MSD로 분석하였다. 자세한 분석절차 및 GC/MSD 운전조건은 Table 3과 같다.

Table 3. Conditions of 2-MIB and Geosmin analysis

Item	Condition
Instrument(GC/MS)	Varian STAR 3600 Cx/SATURN3
Aquisition Mode	Selected Ion Monitoring Mode
Column	DB-5, 30 m \times 0.25 mm ID
Column Temperature Program	50°C, 3 min; 50-200°C, 10°C/min; 200°C, 2 min
Carrier Gas	99.999 % He 1 mL/min
Injection Volume	2 μ l
Injector Temperature	200°C
Transfer Line Temperature	220°C
Mass Range Scanned	40-200 amu
Scan Time	1 sec

3. 연구결과 및 고찰

3.1 자외선/염소와 자외선/과산화수소 효율 비교

Fig. 2는 자외선/염소 기술을 이용하여 자외선 강도가 1,000 mJ/cm²이고, 염소농도 2.0 mg/L의 조건일 때,

pH 6.5, 7.0 및 7.5의 조건에서 2-MIB와 Ibuprofen, Iopromide에 대한 자외선/염소의 처리특성을 나타낸 것이다. 대상 오염물질은 실제 막여과 처리수에 투입하여 각 오염물질의 농도를 100 ng/L로 고정하였다. pH 6.5 조건에서 염소를 투입하지 않은 단독 자외선 기술에서는 2-MIB 처리후 농도가 94.2 ng/L이었고, Ibuprofen의 처리후 농도가 85.5 ng/L이었으며, Iopromide의 경우 처리후 농도가 10.4 ng/L로 나타났다. 물흡광계수가 상대적으로 매우 높은 Iopromide의 경우 단독 자외선 기술로 처리됨을 확인할 수 있었고, 2-MIB와 Ibuprofen의 경우 단독 자외선기술로 처리되지 않음을 확인할 수 있었다. 이와 달리, pH 6.5 조건에서 염소를 투입한 경우 2-MIB 처리후 농도가 17.2 ng/L이었고, Ibuprofen 처리후 농도가 15.9 ng/L이었으며, Iopromide의 처리후 농도가 6.5 ng/L로 대상 오염물질이 제거됨을 확인할 수 있었다. 동일한 자외선 조사량과 염소 투입조건에서 pH 범위를 7.5로 높인 경우에서는 2-MIB의 처리후 농도는 59.2 ng/L이었고, Ibuprofen의 처리후 농도는 41.4 ng/L이었으며, Iopromide의 경우 처리후 농도는 8.2 ng/L로 나타나, pH 6.5 경우보다 제거효율이 다소 낮아짐을 확인할 수 있었으나 자외선 단독 보다 상당량이 제거됨을 확인하였다. Fig 2에서 보는 바와 같이 pH 변화에 따라 2-MIB와 Ibuprofen의 제거효율이 약 40~96 %까지 제거가 가능한 것으로 나타나 대상 원수의 pH의 변화에 따라 처리효율이 대상 물질별 차이가 나는 것으로 나타났다. Iopromide는 pH 영향을 받지 않고 일정한 제거효율을 보였다. 2-MIB와

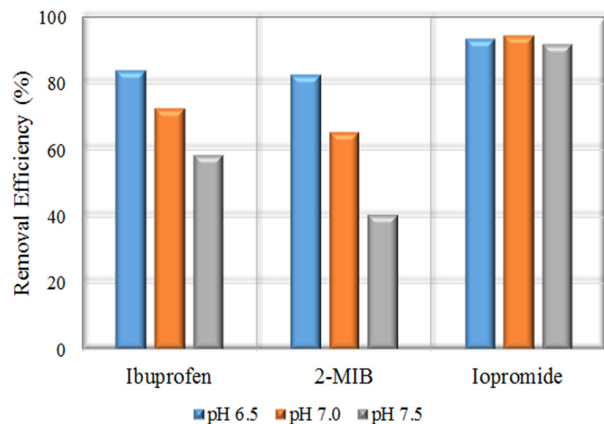


Fig. 2. Effect of pH on the degradation of target compounds in UV/Chlorine(Concentration of target compound: 100 ng/L, UV dose: 1,000 mJ/cm², [Chlorine]₀= 2.0 mg/L)

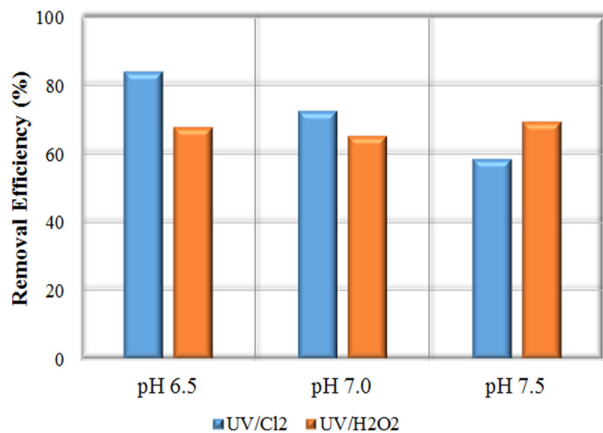


Fig. 3. Effect of pH on the degradation of Ibuprofen in UV/chlorine and UV/H₂O₂ ([Ibuprofen]₀: 100 ng/L, UV dose: 1,000 mJ/cm², [Chlorine]₀ = 2 mg/L, [H₂O₂]₀ = 2 mg/L)

Ibuprofen이 상대적으로 낮은 pH 조건에서 제거효율이 높은 이유는 수중의 유리염소 화학종분포에 따른 OH 라디칼 수율이 낮은 pH에서 더욱 높아지기 때문이다. 또한, Iopromide의 경우 자외선 직접광반응에 의한 제거효율이 높아서 대상 원수의 pH 변화에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 따라서, 자외선/염소 산화반응에서는 대상원수의 pH, 유기물의 농도, 수중의 물질별 OH 라디칼 반응속도 상수, 그리고 자외선 직접광반응 요소가 매우 중요한 것으로 나타났다.

Fig. 3은 동일한 실험조건에서 자외선/과산화수소와 자외선/염소 산화 반응간 대상 Ibuprofen에 대한 반응성을 비교하였다. Fig. 3에서 보는바와 같이 자외선/과산화수소 공정에서는 pH 변화에 따른 제거효율 변화가 나타나지 않은 반면에, 자외선/염소 공정에서는 앞선 데이터와 마찬가지로 pH가 낮을수록 높은 제거효율을 나타내는 것으로 확인되었다. 상기 두 가지 산화기술을 비교하면, pH 6.5에서는 오히려 자외선/염소 공정이 높은 Ibuprofen 제거효율을 나타내었으나, pH 7.5에서는 자외선/염소 공정의 제거효율이 낮아져 자외선/과산화수소 공정이 더욱 높은 제거효율을 보이는 것으로 나타났다. 자외선/염소는 자외선/과산화수소와 달리 원수 pH 변화에 민감하기 때문에 처리 대상원수의 pH 변동이 최대 7.5 미만에서 유지할 수 있는 원수 조건이나 별도의 pH 조절과 같은 전처리 기술이 운영된다면 과산화수소보다는 염소를 투

입하여 자외선과 반응시켜 추가적인 산화반응 효과를 기대할 수 있을 것이다. 일반적인 정수처리에서 염소 처리는 전염소, 중염소, 후염소 등 처리목적에 따라 모든 정수장에서 운영이 가능하기 때문에 대상 원수의 투과도를 고려한 자외선 적용 위치를 결정하고, 자외선 전단에 염소를 투입한다면 소독뿐만 아니라 산화효과 등을 동시에 볼 수 있는 장점이 있을 것으로 판단된다.

3.2 파일럿 규모의 자외선/염소 처리 특성

자외선/염소 조합기술의 산화특성을 고찰하기 위하여 경기도 G 정수장에 설치한 파일럿 규모의 자외선 AOP 플랜트에서 공정별 처리특성을 평가하였다. 파일럿 플랜트의 일 처리용량은 800 t/일이고, 공정구성은 Fig 4에서 보는 바와 같이 취수탱크-응집·침전-막여과-자외선 AOP-활성탄으로 구성하였다. 자외선 AOP 유입배관 전단에 염소 투입라인을 설치하고 라인믹서에 의해 순간 혼합시켜 자외선 반응기에 약품을 투입하였다. 그리고, 염소를 투입하지 않은 자외선 단독기술과 비교하였다. 자외선 조사량은 800 mJ/cm²이고, 염소 투입농도는 3 mg/L를 주입하였다. 실제 원수를 대상으로 분석한 결과 대부분의 물질이 정량한계(Limit of quantitation, LOQ) 이하로 불검출되었고, Iopromide, Caffeine, Carbamazepine 세 가지 물질이 미량 검출되었다. Fig. 5에서 원수 및 각 공정 처리수에서 분석된 Iopromide, Caffeine, Carbamazepine의 농도를 나타냈다. 응집·침전, 막여과 공정 처리수에서는 원수에서 검출된 물질과 비슷한 수준의 농도로 그대로 방출되고 있는 반면에, 고도정수를 거친 처리수는 대상물질을 정량한계 이하로 제어 가능함을 확인하였다. 세 미량 오염물질은 자외선/염소 공정만으로도 제거되었다. 원수에서 검출된 Iopromide, Caffeine, Carbamazepine은 OH 라디칼과 높은 반응성($k_{OH, Iopromide} = 3.30 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, $k_{OH, Caffeine} = 5.9 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, $k_{OH, Carbamazepine} = 8.8 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$)을 가지고 있어 자외선과 염소 반응으로부터 생성된 OH 라디칼에 의해 대부분 산화된 것으로 판단할 수 있다. 특히, Iopromide는 다른 물질과 다르게 자외선 단독 공정에도 제거되었는데, 그 이유는 자외선 평형조사장치의 실험결과에서 고찰한 바와 같이 Iopromide가 다른 물질들에 비해 광반응계수가 타 물질에

pp. 001-006

pp. 007-012

pp. 013-019

pp. 021-028

pp. 029-037

pp. 039-050

pp. 051-062

pp. 063-072

pp. 073-081

pp. 083-091

pp. 093-101

pp. 103-114

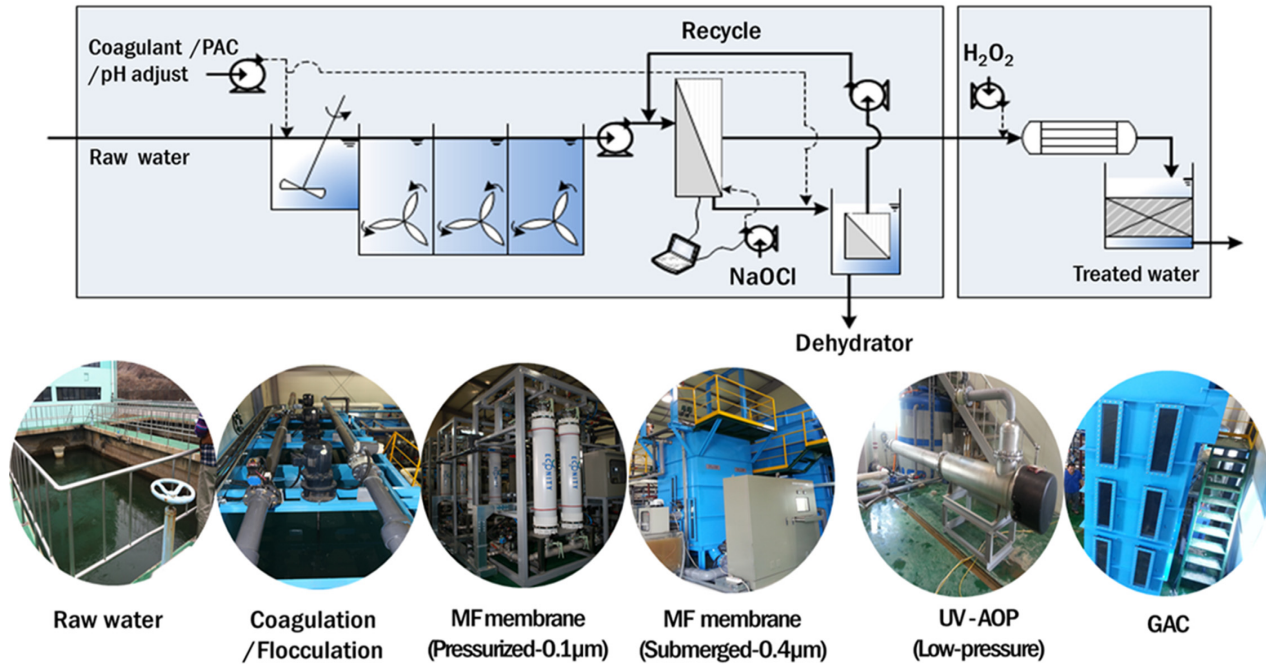


Fig. 4. Schematic diagram of the pilot-plant water treatment

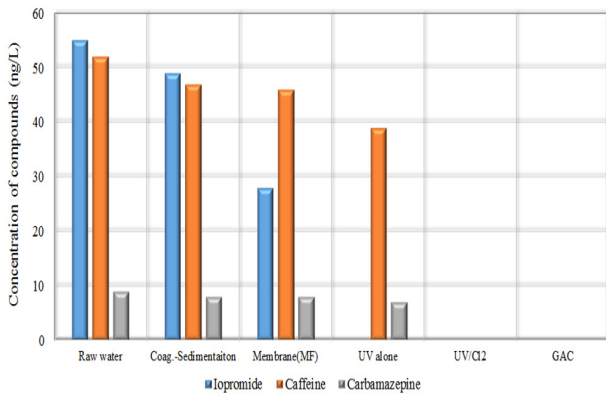


Fig. 5. Comparison of detected compounds for each process in pilot plant

비하여 100배 이상 높기 때문에 자외선 단독공정에 의해서도 제거되는 것으로 나타났다.

3.3 자외선 조사량 및 약물주입량 결정

자외선/염소 기술은 자외선/과산화수소와 달리 원수 pH에 처리효율이 영향을 받기 때문에, 원수의 pH 변동에 따른 염소 이온종의 농도를 근거로 자외선 조사량과 염소 주입량이 결정되어야 한다. 특히, 자외선/염소 반응 모델을 기초한 원수 중의 OH 라디칼 정량

해석이 이루어져야 하고, 이를 통해 특정 오염물질의 제거율을 위한 수학적 반응 모델이 수립되어야 한다. OH 라디칼 정량해석 모델은 본 연구진이 발표한 논문에서 자세히 설명한 모델을 기초로 한다. 자외선/염소 산화기술에서 유기물의 제거는 유기물의 직접광분해(Direct Photolysis, k'_d)와 자외선 에너지에 의한 염소의 분해과정에서 생기는 OH 라디칼을 이용한 간접광분해(Indirect Photolysis, k'_i)로 나누어진다. 이를 요약하면 식 (4)와 같다. 자외선/염소 기술에서 유입수의 성상에 따라 대상물질이 얼마나 제거될 수 있는지 예측하기 위해서는 자외선 장치의 사양, 대상물질에 대한 정보(물흡광계수, 양자수득율, 반응속도상수), 원수 특성 정보(pH, 254 nm 흡광도, OH 라디칼 소모인자)가 필요하다. 또한, 식 (5)를 이용하면 처리 대상 원수의 수질에 따른 자외선 조사량과 염소 주입량을 결정할 수 있게 된다.

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_H} = H' \times (k'_d + k'_i) \quad (4)$$

여기서, [M]은 처리대상 물질의 몰 농도(mol/L), H'는 UV 광량, k_d 는 직접 광분해에 의한 반응속도(cm^2/mJ), k_i 는 간접 광분해에 의한 반응속도(cm^2/mJ)이다.



$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[m]}\right)_{H'=E_i \cdot t \times (k_d + k_i)} = H' \times \left[\frac{\epsilon_M \cdot \Phi_M \cdot \ln(10)}{U_{254}} + k_{OH,M} \cdot [Cl_2] \cdot (\epsilon_{OCl^-} \cdot \Phi_{OCl^-}) + \left((\epsilon_{HOCl} \cdot \Phi_{HOCl}) - (\epsilon_{OCl^-} \cdot \Phi_{OCl^-}) \right) \times \left(\frac{1}{1 + 10^{pH - pKa}} \right) \right] \cdot \ln(10) \tag{5}$$

$$U_{254} \cdot \left(\sum k_{S,OH}[S]_i + (k_{oCl^-,OH} \cdot [Cl_2] \cdot \left(\frac{10^{pH - pKa}}{1 + 10^{pH - pKa}} \right)) \right)$$

여기서, $k_{OH,M}$ 은 제거 대상물질의 OH 라디칼과의 이차분해속도 상수($M^{-1}s^{-1}$), ϵ_M 은 흡광계수($M^{-1}cm^{-1}$), Φ_M 은 광분해수율(mol/einstein), U_{254} 는 UV 흡수물질 (파장 254 nm), pH는 처리대상 원수 pH, $[Cl_2]$ 는 염소 주입농도(mM), $\sum k_{S,OH}[S]_i$ 는 OH 라디칼 방해지수 (s^{-1})로 정의한다.

자외선/염소 산화반응에서 각 오염물질별 목표 제거율을 달성하는데 필요한 최적 운전조건 산출을 위해 소모되는 에너지를 계산하는 것은 매우 중요하다. 자외선 조사량과 염소 주입농도가 증가함에 따라 대상 오염물질의 제거율은 비례적으로 증가한다. 즉, 자외선 조사량과 염소 주입농도의 조합에 따라 에너지 소모량은 차이가 나기 때문에, 최소의 에너지 소모량을 가지면서 동시에 대상물질의 목표 제거농도 또는 제거효율을 달성하기 위한 자외선 조사량과 염소 주입농도가 도출될 수 있다. 이를 위해 본 연구에서는 자외선/염소 산화반응의 에너지 소모량을 산출하기 위하여 EED(Electrical Energy Demand)지수를 식 (6)과 같이 정의하였다. EED 지수는 크게 자외선 조사량에 의해 소모되는 에너지와 염소 주입에 소모되는 양의 합으로 정의된다(Mark et al., 2009).

$$EED_{UV/Chlorine} = EED_{UV} + EED_{Chlorine}$$

$$= \left(\frac{2.78 \times 10^{-7} (10 \times H' / WF)}{I^{avg} \cdot \eta_{UV}} \right) + (6.25 \times [Chlorine]_0) \tag{6}$$

여기서, $EED_{UV/Chlorine}$ 은 전체 반응의 에너지 요구량의 합(kWh/m^3)이며, EED_{UV} 는 설정된 제거율을 달성하기 위한 자외선 조사량에 요구되는 에너지 (kWh/m^3)이며, $EED_{Chlorine}$ 은 설정된 제거율을 달성하기 위한 자외선 염소 주입량에 요구되는 에너지 (kWh/m^3)이며, H' 는 자외선 광량(mJ/cm^2)이다. 또한, $WF = (1 - 10^{-a \cdot I^{avg}}) / (a \cdot I^{avg} \cdot \ln(10))$ 로 나타낼

수 있다. 여기서, I^{avg} 는 반응기에서 평균 자외선 조사거리(m)이며, $a(cm^{-1})$ 는 흡광계수이며, η_{UV} 는 UV 램프 효율이며, $[Chlorine]_0$ 는 초기 염소 주입농도(mg/L)이다.

Fig. 6은 자외선/염소 반응 해석모델인 식 (5)와 공정 에너지 소모량 식 (6)을 이용하여 대상물질별 제거율(30%, 50%, 70%, 90%)을 처리하는데 필요한 자외선 조사량과 염소주입 농도를 계산하였다. 대상원수의 pH 값은 6.5, UV254 값은 $0.03 cm^{-1}$ 이고, 대상물질의 농도는 100 ng/L인 것으로 가정하였다. Fig. 6(a)에서 보는 바와 같이 맛, 냄새 유발물질인 2-MIB와 Geosmin은 유사한 경향을 보인다. 수중의 2-MIB와 Geosmin의 초기 농도가 100 ng/L인 경우, 30% 제거시 필요한 자외선 조사량은 $300 mJ/cm^2$ 이며, 염소 주입농도는 0.66 mg/L 및 0.53 mg/L이 된다. 50% 제거시 필요한 자외선 조사량은 $500 mJ/cm^2$ 와 염소 주입농도는 0.85 mg/L와 0.66 mg/L이 된다. 70% 제거시 필요한 자외선 조사량은 $700 mJ/cm^2$ 과 염소 주입농도는 1.25 mg/L과 0.93 mg/L이 된다. 90% 제거시 필요한 자외선 조사량은 $900 mJ/cm^2$ 과 염소 주입농도는 3.50 mg/L과 2.15 mg/L가 되는 조건에서 가장 에너지가 적게 소모되면서 설정 잔류농도 또는 제거율을 달성할 수 있다. 특히, 2-MIB의 경우 설정 제거율 90% 조건 및 동일한 자외선 조사량에서 Geosmin에 비하여 약 1.6배의 염소를 주입하여야 하는 것으로 나타났다. 이는 동일한 조건에서 Geosmin보다 2-MIB에 비하여 OH 라디칼의 반응성이 더 높기 때문인 것으로 판단된다. ($k_{OH,2-MIB} = 5.9 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, $k_{OH,geosmin} = 9.5 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$) Fig. 6(b)는 Caffeine과 Sulfamethoxazol을 비교한 결과로, 수중에 Caffeine의 초기 농도 100 ng/L인 경우, 30% 제거시 필요한 자외선 조사량은 $300 mJ/cm^2$ 과 염소 주입농도는 0.93 mg/L로 주입하여야 한다. 50% 제거시 필요한 자외선 조사량은 $500 mJ/cm^2$ 과 염소 주입농도는 1.24 mg/L로 주입하여야 한다. 70% 제거시 필요한 자외선

pp. 001-006
pp. 007-012
pp. 013-019
pp. 021-028
pp. 029-037
pp. 039-050
pp. 051-062
pp. 063-072
pp. 073-081
pp. 083-091
pp. 093-101
pp. 103-114

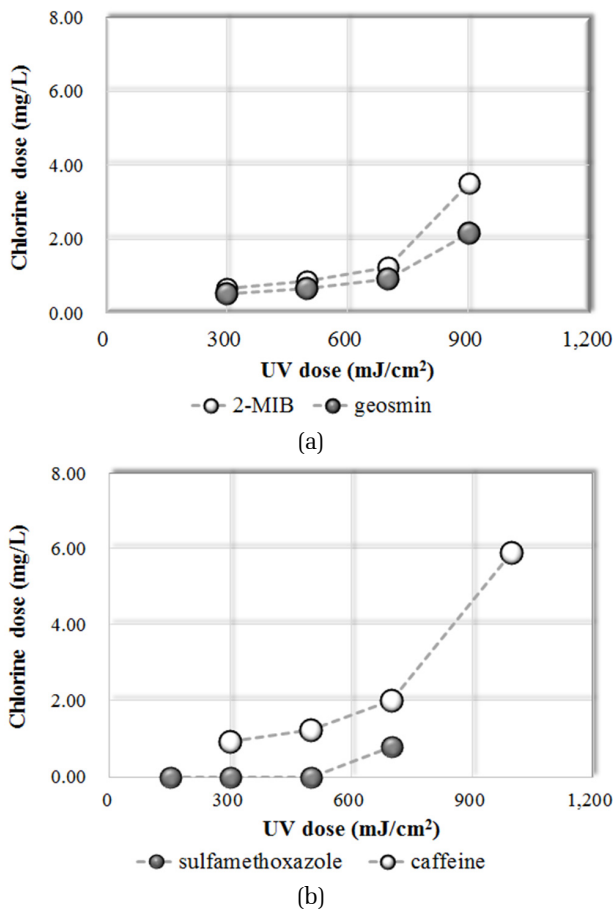


Fig. 6. Comparison of optimal operating conditions (UV dose and chlorine dose) for removing target compounds

조사량은 700 mJ/cm²과 염소 주입농도는 2.03 mg/L으로 주입하여야 한다. 90 % 제거시 필요한 자외선 조사량은 1,000 mJ/cm²과 염소 주입농도는 5.92 mg/L로 주입하는 것이 최적의 운전조건으로 분석되었다. 특히, 동일한 농도의 Sulfamethoxazole의 경우, 30 %, 50 % 및 70 % 제거시 단독 자외선 조건에서 설정 제거율을 달성할 수 있는데, 30 % 제거시 자외선 조사량은 150 mJ/cm²이고, 50 % 제거시 자외선 조사량은 300 mJ/cm²이며, 70 % 제거시 자외선 조사량은 500 mJ/cm²로 분석되었다. 설정 제거율 90 % 제거시 필요한 자외선 조사량은 700 mJ/cm²와 염소 주입농도는 0.8 mg/L에서 목표값을 만족시킬 수 있는 것으로 분석되었다. Iopromide의 경우, 자외선 단독공정에 의해서도 제거가 잘되는 물질로, 설정 제거율 90 % 제거시 자외선 단독처리에서 600 mJ/cm²로 충분히 제거되지만, 자외선 500 mJ/cm²과 염소주입농도 1.25 mg/L

주입에도 목표를 달성할 수 있다. 그러나, 자외선 단독 처리시에는 0.097 kWh/m³이 소모되고, 자외선/염소 처리시 0.089 kWh/m³의 에너지가 소비되기 때문에 자외선/염소 처리가 에너지를 다소 줄일 수 있는 장점이 있는 것으로 분석되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 자외선/염소 산화반응을 이용하여 수중의 미량유기오염물질과 맛, 냄새 유발물질인 2-MIB 및 Geosmin 등에 대하여 처리특성을 평가하고, 자외선/염소 산화반응 해석모델을 수립하여 처리대상 원수의 수질조건에서 오염물질별 최적 자외선 조사량 및 염소 주입량의 도출 방법을 제시하고자 본 연구를 수행하였다. 본 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 2-MIB, Ibuprofen 및 Iopromide를 대상으로 자외선조사평형장치를 이용한 실험에서 자외선/염소 산화반응에 의하여 대상 오염물질에 대한 처리효율이 높게 나타났다. 특히 pH 7.0 이하에서는 오히려 자외선/과산화수소 보다 처리효율이 높았다. 그러나, 자외선/염소 반응은 자외선/과산화수소와 달리 원수 pH에 처리효율이 영향을 받기 때문에, 원수의 pH 변동에 따른 염소 이온종의 농도를 반드시 고려하여야 한다.

2) 파일럿 규모의 실험에서 Iopromide, Caffeine, Carbamazepine의 세 물질이 미량으로 검출되었고, 응집침전, 막여과 공정 처리수에서는 원수에서 검출된 물질과 비슷한 수준의 농도로 제거되지 않았으나, 자외선/염소 공정으로 충분히 제거되는 것을 확인하였다. 각 미량물질들은 OH 라디칼과 높은 반응성 ($k_{OH,Iopromide} = 3.30 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, $k_{OH,caffeine} = 5.9 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$, $k_{OH,Carbamazepine} = 8.8 \times 10^9 M^{-1}s^{-1}$)을 가지고 있어 자외선과 반응한 과산화수소의 분해로부터 생성된 OH 라디칼에 의해 산화된 것으로 판단할 수 있다. 특히, Iopromide는 다른 물질과 다르게 자외선 단독 공정에도 제거되었는데, 그 이유는 Iopromide가 다른 물질들에 비해 광반응계수가 100배 이상 높기 때문에 자외선 단독공정에 의해서도 제거되었다.

3) 자외선/염소 산화반응에서 각 오염물질별 목표 제거율을 달성하는데 필요한 최적 주입량 산출을 위해 소모되는 에너지를 계산하는 것은 매우 중요하다.



자외선 조사량과 염소 주입 농도가 증가함에 따라 대상 오염물질의 제거율은 비례적으로 증가한다. 즉, 자외선 조사량과 염소 주입농도의 조합에 따라 에너지 소모량은 차이가 나기 때문에, 최소의 에너지 소모량을 가지면서 동시에 대상물질의 목표 제거농도 또는 제거효율을 달성하기 위한 자외선 조사량과 염소 주입농도가 도출될 수 있다.

4) 이와 같은 결과를 토대로, 향후 대상물질을 국내 상수원에서 검출사례가 있었던 30종 이상 미량오염 유기물질에 대하여 수계별 수질특성과 반응모델 및 에너지 소모량을 고려하여 각 물질별 최적의 자외선 조사량과 염소 주입농도를 비교할 계획이다.

사 사

본 연구는 환경부 재원으로 한국환경산업기술원의 “조류 감시 및 제거활용기술개발 실증화 사업(과제번호: 2015001800001)”의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

References

Canonica, S., Meunier, L. and von Gunten, U. (2008) Phototransformation of selected pharmaceuticals during UV treatment of drinking water, *Water Research*, 42, 121-128.

Glaze, W. H., Kang, J. W. and Chapin, D. H. (1987) The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation, *Ozone: Science Engineering*, 9, 335-352.

Kim, I., and Tanaka, H. (2009) Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment, *Environ. int.*, 35(5), 793-802.

Jung, Y. J. (2010) Treatment of emerging contaminants in water using ozone, UV, and UV/H₂O₂ combined processes

considering its byproducts mitigation, Yonsei University.

Mark, J. B., Benjamin D. S., Eric C. W. and Shane, A. S. (2009) Evaluation of a photocatalytic reactor membrane pilot system for the removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water, *Water Research*, 43, 1513-1522.

Rosenfeldt, E., Boal, A.K., Springer, J., Stanford, G., Rivera, S., Kashinkunti, R. D. and Metz, D. H. (2013) Comparison of UV-mediated Advanced Oxidation, *Journal AWWA*, July, 29-33.

Yoon, Y., Ryu, J., Oh, J., Choi, B. G., and Snyder, S. A. (2010) Occurrence of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals, and personal care products in the Han River(Seoul, South Korea), *Sci. Total Environ.*, 408(3), 636-643.

Yuan, F., Hu, C., Hu, X. X., Qu, J. H. and Yang, M. (2009) Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂, *Water Research*, 43, 1766-1774.

Watts, M. J. and Linden, K. G. (2007) Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water, *Water Research*, 41, 2871-2878.

Watts, M., Rosenfeldt, E., and Linden, K. G. (2007) Comparative OH Radical Oxidation Using UV-Cl₂ and UV-H₂O₂ Processes, *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA*, 56(8), 469-477.

Watts, M. J., Hofmann, R., and Rosenfeldt, E. (2012) Low-pressure UV/Cl₂ for advanced oxidation of taste and odor, *Journal of American Water Works Association*, 104(1), 58-65.

Weinberg, H. S., Pereira, V. J., Linden, K. G. and Singer P. C. (2007) UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, *Environmental Science and Technology*, 41, 1682-1688.

Shi, X., Dala N. S. and Jain, A. C. (1991) Antioxidant behaviour of caffeine: efficient scavenging of hydroxyl radicals, *Food Chem Toxicol.*, 29(1), 1-6.

pp. 001-006	○
pp. 007-012	○
pp. 013-019	○
pp. 021-028	○
pp. 029-037	○
pp. 039-050	○
pp. 051-062	○
pp. 063-072	○
pp. 073-081	●
pp. 083-091	○
pp. 093-101	○
pp. 103-114	○