

중압 자외선과 과산화수소 공정을 이용한 하수 3차 처리수중 총유기탄소와 미량오염물질 제거

이재엽^{1a} · 김일호^{1b,2*}

¹한국건설기술연구원 국토보전연구본부 · ²과학기술연합대학원대학교 건설환경공학과

Removal of Total Organic Carbon and Micropollutants in Tertiary Treated Sewage by Medium Pressure UV/H₂O₂

Lee Jai-Yeop^{1a} · Kim Ilho^{1b,2*}

¹Department of Land, Water and Environment Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology

²Department of Construction Environment Engineering, University of Science & Technology

(Received 1 June 2020, Revised 17 July 2020, Accepted 21 July 2020)

Abstract

This study evaluated the applicability of UV-AOP process using medium-pressure UV lamp and H₂O₂ to remove TOC and emerging micropollutants in the effluent from a sewage treatment plant. The UV lamp with higher output (1.6~8.0 kW) showed slightly higher amount of power in removing TOC of 1 mg/L (0.09 kWh/mg/L~0.11 kWh/mg/L), however it was found that there was no significant difference for each cases. In addition, under the condition that the H₂O₂ concentration is sufficient, as the power consumption of the UV lamp increases, the unit TOC removal concentration per unit H₂O₂ decomposition concentration also increases, resulting in effective removal of TOC. The removal rate of 7 new trace contaminants, such as antibiotics by the UV-AOP tested, was at least 89.4%, and the ability to remove the emerging micro pollutants in the process was very effective. But, it was judged that it could not be excluded that the probability of transforming to oxidated by-product in the case of a low TOC removal efficiency. Depending on the operating conditions of the UV and H₂O₂ processes, a higher BOD concentration is found in the treated water than in the influent, and it is necessary to review the UV power and proper injection conditions of H₂O₂ to maintain the BOD concentration increase below a certain level.

Key words : AOP, Micropollutant, Pharmaceuticals, TOC, UV

^{1a} 수석연구원(Senior Researcher), pas2myth@kict.re.kr, <https://orcid.org/0000-0002-4663-1890>

^{1b,2*} Corresponding author, 연구위원(Research Fellow), ihkim@kict.re.kr, <https://orcid.org/0000-0002-2136-7712>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. Introduction

Total Organic Carbon(TOC)가 물환경에서 난분해성 유기물질을 포함한 전체 유기물질에 대한 신규 관리지표로 제안된 이래 2013년부터 환경정책기본법시행령의 수질 및 수생태계 환경기준에 TOC 항목이 추가되었으며, 하천과 호소 생활환경기준 모두 등급에 따라 2 mg/L 이하(매우 좋음, Ia등급)에서 8 mg/L 초과(매우나쁨, VI등급)까지 TOC 기준이 설정되어 있다. 2020년 2월 24일 개정된 「하수도법시행규칙」은 2021년 1월 1일부터 공공하수처리시설·간이공공하수처리시설의 방류수수질기준에 기존 COD를 대체하여 TOC가 적용되는 기준이 제시되어 있다. 이 기준에서는 1일 하수처리용량 500 m³ 이상이고 I, II 지역에 위치하는 시설은 TOC 15 mg/L 이하의 방류수수질기준을 만족시켜야 하며, III, IV지역에 위치하는 1일 하수처리용량 500 m³ 이상의 시설 및 1일 하수처리용량 50 m³ 이상 500 m³ 미만과 50 m³ 미만의 시설은 모두 25 mg/L 이하의 TOC 기준에 부합해야 한다. 현재 90% 이상의 공공하수처리시설 방류수 TOC 농도가 15 mg/L 이하(Jeong et al., 2016)임을 고려할 때 기존 공공하수처리시설의 TOC 저감대책이 당장 시급하지는 않으나, 향후 TOC 기준 강화에 대응하기 위한 대책을 점진적으로 마련해 갈 필요가 있다.

한편 항생제를 포함한 의약품류, 과불화합물 등 다양한 종류의 미규제 미량오염물질이 극미량 수준이기는 하나, 하폐수처리시설 방류수 중에 잔류하고 있는 것으로 보고되고 있어(Chen et al., 2018; Hong et al., 2019; Navarro et al., 2020; Ruan et al., 2019) 국립환경과학원을 중심으로 이들에 대한 관리방안 마련을 위한 연구를 지속적으로 수행해 오고 있다. 하폐수처리시설 방류수중 Effluent Organic Matter (EfOM) 주성분이 미생물에서 유래하는 유기물질로 보고되고 있으나(Yoo et al., 2014), 잔류성 미규제 미량오염물질 역시 방류수중 TOC를 구성하는 성분으로 향후 강화될 TOC 기준에 대응하기 위해서는 미생물 유래 유기물질 뿐만 아니라 이러한 잔류성 미량오염물질의 저감방안 마련이 선행되어야 할 것이다.

일반적으로 고도산화처리를 통해 잔류성 미규제 오염물질을 포함한 난분해성 유기물질의 효과적인 분해를 달성할 수 있어(Ali et al., 2018; Huang et al., 2020; Jallouli et al., 2018; Lima et al., 2020; Monteoliva-García et al., 2020; Rodríguez-Chueca et al., 2019; Roy and Moholkar, 2019) 정수 및 하폐수처리 분야에서의 TOC 제거목적으로 O₃, 자외선, H₂O₂, TiO₂ 등을 이용한 고도산화처리공정이 적용가능하다. O₃과 달리 자외선을 기반으로 하는 고도산화처리공정은 산화부산물 생성 우려가 적다는 장점이 있으나, 저압 자외선 램프를 이용하는 경우는 램프 1개당 출력이 작아 그 설비규모가 커지게 되며, 따라서 규모가 큰 처리시설에서는 중압 자외선 램프 이용이 권장될 수 있다. 중압 자외선 램프를 이용한 유기물질 분해에 관한 연구는 상당히 제한적이기는 하나, 한 연구에서는 중압 자외선 램프/H₂O₂ 고도산화처리공정이 하수처리장 방류수 중 Carbamazepine, 2,4-Dichlorophenoxyacetic

acid 및 내분비계 장애물질의 효과적인 분해, 제거기술로 활용될 수 있음을 보여주었다. Shu et al. (2016)은 자외선/H₂O₂ 고도산화처리공정을 이용한 40종의 의약품류 분해연구에서 저압보다는 중압 자외선 램프를 이용한 경우가 더 높은 대상물질 제거율이 얻어졌으나, 대상물질 제거율과 에너지 효율을 모두 고려하였을 경우에는 저압과 중압 자외선 램프간의 차이가 거의 없었던 것으로 보고한 바 있다. 이와 같이 중압 자외선 램프 기반 고도산화처리공정의 효과적인 유기물질 제거가 보고되어 왔으나, 아직까지 하수처리시설 방류수중 TOC 제거를 목적으로 한 적용가능성에 대한 연구결과는 미흡하다. 본 연구에서는 중압 자외선 램프/H₂O₂ 공정 운영시 자외선 투입 전력량과 H₂O₂ 주입량이 TOC 제거에 미치는 영향을 중심으로 평가하였으며, 또한 이 공정의 일부 대표적 잔류성 미량오염물질 제거 가능성도 추가 검토하였다.

2. Material and Methods

2.1 Experimental setup and conditions

본 실험에 이용한 중압 자외선 램프는 길이 66.5 cm, 조사강도 197.3 mW/cm²(램프출력 8kW, 우시오전기(주)) 파장 200~700 nm 범위의 다파장 램프로, 이를 유효용적 17.5 L의 스테인레스제 원통형 반응조에 설치하여 자외선 고도산화처리용 실험장치를 구성하였다. 본 실험에 이용한 중압 자외선 램프의 출력은 8 kW였으며, 이 출력치를 5단계로 조절(20%(1.6 kW), 40%(3.2 kW), 60%(4.8 kW), 80%(6.4 kW), 100%(8 kW))하였다. 중압 자외선 조사와 함께 이용된 H₂O₂는 자외선 반응조로 유입되는 시험수에 10,000 mg/L의 H₂O₂ 용액을 일정하게 연속적으로 공급, 시험수 중 목표 초기 H₂O₂ 농도를 30 mg/L로 하였으며, 실제 실험 시에는 측정값에 있어서 약간의 차이들이 발생하여 26.3~29.3 mg/L의 범위로 나타났다. 본 실험에서 목표 초기 H₂O₂ 농도를 30 mg/L로 설정한 이유는 동일한 3차 처리수를 이용하여 배치실험으로 수행된 예비실험 결과에서 얻어진 사용 자외선 램프의 100% 출력하에서의 시간당 H₂O₂ 분해농도 0.407 mg/L/sec를 토대로, 본 실험에서의 반응조내 접촉시간(70 sec) 동안 충분히 분해될 수 있는 정도의 H₂O₂ 주입량을 고려하였기 때문이다. 이와 같이 H₂O₂ 주입량은 일정하게 유지하면서 투입되는 중압 자외선 램프의 출력치를 조절함으로써 주입 H₂O₂ 농도 대비 주입 중압 자외선 램프의 투입 전력량을 산출하였다.

시험수로는 주처리공정으로 활성슬러지법과 MLE 및 고속 응집침전 병행방식으로 운영되고 있는 인근 하수처리장의 3차 처리수를 이용하였으며, 처리실험동안 시험수는 15 L/min의 유량으로 연속적으로 실험장치에 공급하였다. 시험기간 동안 측정된 시험수중의 BOD는 0.8~2.7 mg/L, 탁도는 0.62~0.77 NTU, 알칼리도는 90~94 mg/L, pH는 5.89~5.93으로 거의 변동이 없었으며, NO₃⁻-N는 계절적 영향이 있으나 시험기간 동안 2.1~5.6 mg/L로 나타났다. 시험수의 UV₂₅₄는 0.050~0.091 /cm였으며, TOC 농도는 5.4~5.7 mg/L였고, 시험수의 온도는 처리실험 전 20.1~20.8℃, 처리 후 20.2~

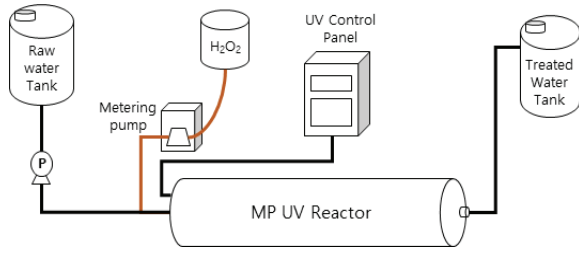


Fig. 1. Schematic of experimental setup.

20.8℃로 나타나 중압 자외선 램프 처리에 따른 수온변화는 거의 없는 것으로 나타났다. 중압 자외선과 H₂O₂를 이용한 고도산화처리실험은 시험수를 15 L/min의 유량으로 반응조에 일정하게 공급하여 수행하였으며, 이 때 시험수의 반응조 내 접촉시간은 70 sec였다.

2.2 Analytical methods

TOC는 Shimazu사의 TOC-L CPH 모델을 사용하여 분석하였으며, BOD는 수질오염공정기준(ES 04305.1b)에 따라 분석하였다. 잔류 과수 농도의 분석 영향을 고려하여 Sodium sulfide를 당량으로 첨가 후에 분석하였다(Keen et al., 2013). UV₂₅₄는 DR5000(HACH), H₂O₂는 Titanium Oxalate(Spectrophotometric)법(Sellers, 1980)을 이용하여 분석하였다.

본 실험에서는 대표적인 잔류성 미량오염물질로 국내 하수 처리장에서도 빈번히 검출되고 있는 Acetaminophen, Atenolol, Carbamazepine, Crotamiton, Lincomycin, Propranolol, Roxithromycin, Sulfamethoxazole 등 8종의 의약품류에 대한 제거 특성을 검토하였으며, 실제 시험수에서는 Acetaminophen을 제외한 7종의 의약품류가 검출되었다. 각 대상물질의 용도와 분자식은 <Table 1>에 나타낸 바와 같다. 처리실험동안 채취한 시료는 Oasis HLB Extraction Cartridge (6 cc/100 mg, Waters)로 고상추출(Solid Phase Extraction)을 실시한 후, LC/MS/MS로 정량분석하였다. 고상추출 시작 전에 3 mL의 메탄올과 6 mL의 초순수로 한 Oasis HLB Cartridge의 컨디셔닝을 실시하였으며, 고상추출 과정에서는 자외선 처리 실험에서 채취된 시료 1,000 mL를 1.0 μm pore size의 GF/B 필터로 여과, EDTA 1 g을 첨가한 후 Oasis HLB Cartridge 로 농축을 실시하였다. Cartridge 농축 완료 후, 진공펌프를

이용하여 약 2시간 동안 Cartridge를 탈수시켰으며, 탈수 후에 6 mL의 메탄올로 Cartridge로부터 용출을 진행하였다. 용출이 완료된 시료는 37℃에서 N₂ purge를 실시하였으며, N₂ 퍼지가 완료되어 건조된 시료는 다시 메탄올을 이용하여 재용해시켜 최종 시료부피를 1mL로 하였다. 대상 의약품류의 표준용액은 0.2 ~ 500 ng/mL 범위에서 분석하였으며, 내부표준물질로는 Acetaminophen-d₃, Atenolol-d₇, Atenolol-d₇, Atenolol-d₇, Lincomycin-d₃, Atenolol-d₇, Roxithromycin-d₇, Sulfamethoxazole-¹³C₆을 이용하였다. 또한 분석대상 의약품류에 대해 S/N(Signal- to-Noise) 비가 3 이하의 값에 대해서는 불검출 처리하였다.

LC/MS/MS(Agilent 1200/6460QQ)로 8종의 의약품류를 동시에 분석하기 위해 시간에 따라 이동상의 극성을 변화시키는 경사 용리법(Gradient elution method)을 이용하였으며, LC/MS/MS 측정조건은 Table 2에 제시한다.

3. Results and Discussion

3.1 TOC removal by UV/H₂O₂ AOP

본 실험에서는 H₂O₂ 농도를 일정한 범위(26.3 ~ 29.3 mg/L)에서 주입하고, 중압 자외선 램프 출력치를 1.6 ~ 8.0 kW의 범위에서 증가시켜 가면서 시험수 처리실험을 실시하였다. 사용된 자외선 램프의 출력치와 반응시간(70 sec)으로부터 시간당 자외선 전력량(UV energy, kWh)을 산출하였으며, Fig. 2에 제시한 바와 같이 그 범위는 0.031 ~ 0.156 kWh로 나타났다. 처리실험동안 TOC 농도변화를 살펴보면 원수중의 초기 TOC 농도는 5.4 ~ 5.7 mg/L였으며, 처리수에서는 4.3 ~ 5.0 mg/L로 감소하였다. 이 결과를 이용하여 자외선 소비전력과 TOC 제거율과의 관련성을 확인하기 위해 단위 TOC 제거농도(mg/L)당 소요된 자외선 전력량(kWh)을 산출하였다. 그 결과, 높은 자외선 소비전력(kW)을 적용할수록 그 값이 소폭 커지는 경향으로 나타나(자외선 소비전력 1.6 kW, 3.2 kW, 4.8 kW, 6.4 kW, 8.0 kW에 대해 0.09, 0.10, 0.13, 0.11, 0.11(시간당 자외선 전력량 kWh)/(제거된 TOC mg/L)) 높은 소비전력의 자외선 램프 사용이 TOC 제거에 다소 불리할 수도 있으나 큰 차이는 없을 것으로 판단된다. 처리용량당 자외선 투입 전력량(UV irradiation dose, kWh/m³)과 TOC 제거율과의 관계는 Fig. 3에 제시하였다.

Table 1. Use and molecular formula of target pharmaceuticals

No.	Target pharmaceuticals	Use	Molecular formula
1	Acetaminophen	Analgesic and antipyretic agent	C ₈ H ₉ NO ₂
2	Atenolol	Beta blocker	C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃
3	Carbamazepine	Anticonvulsant	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O
4	Crotamiton	Anti-itching drug	C ₁₃ H ₁₇ NO
5	Propranolol	Antiarrhythmic agent	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂
6	Lincomycin	Lincosamide antibiotic	C ₁₈ H ₃₄ N ₂ O ₆ S
7	Roxithromycin	Macrolide antibiotic	C ₄₁ H ₇₆ N ₂ O ₁₅
8	Sulfamethoxazole	Sulfonamide antibiotic	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ O ₃ S

처리용량당 자외선 투입 전력량 0.035~0.173 kWh/m³의 범위에서 TOC 제거율은 6.4%에서 24.8%로 나타났으며, 투입 전력량이 증가할수록 TOC 제거율은 선형적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

한편 중압 자외선 램프를 이용한 본 고도산화처리공정에서

는 각 검토조건에 대해 H₂O₂를 26.3~29.3 mg/L의 범위에서 연속적으로 투입하였다. 투입된 자외선 전력량이 증가에 따라 H₂O₂의 분해는 더욱 진행되어 0.156 kWh의 전력량 투입 시에는 초기 H₂O₂ 농도 26.3 mg/L에서 11.2 mg/L까지 감소하였다<Fig. 4>. 또한 단위 H₂O₂ 분해농도(mg/L)당 소요된

Table 2. Measurement conditions for LC/MS/MS

LC	Column	ZORBAX Eclipse XDB-C18 (4.6×150 mm, 3.5 μm)								
	Mobile phase	A : Acetonitrile/Methanol(50:50, v/v) B : 0.3% Ammonium formate & 0.1% Formic acid								
	Flow rate	0.3 mL/min								
	Gradient	Min	0	3.5	10	13	16	21.5	22	30
ML/MS		B(%)	95	95	20	20	5	5	95	95
	Ionization mode	Positive ion electrospray								
	Gas temp.	250 °C								
	Gas flow	10 L/min								
	Sheath gas temp.	380 °C								
	Sheath gas flow	12 L/min								
	Capillary voltage	4000 V								
Nebulizer pressure	40 psi									

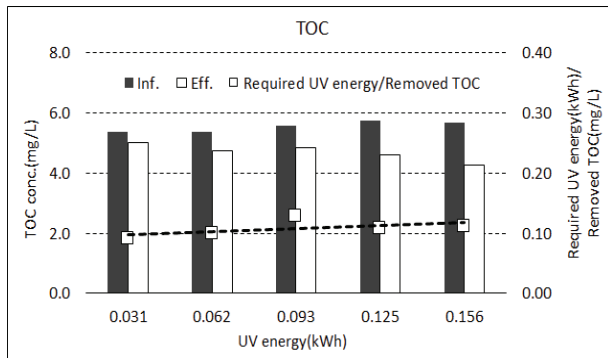


Fig. 2. Variation in TOC concentration by introduced UV energy during UV/H₂O₂ treatment.

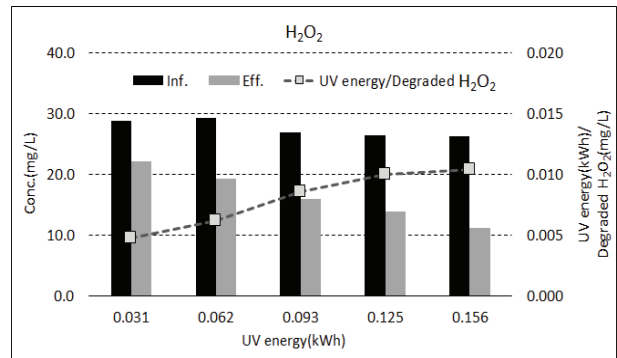


Fig. 4. Variation in H₂O₂ concentration by introduced UV energy.

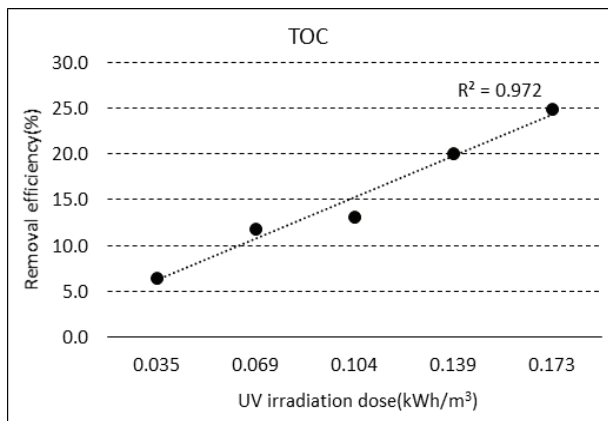


Fig. 3. TOC removal efficiency by UV irradiation dose during UV/H₂O₂ treatment.

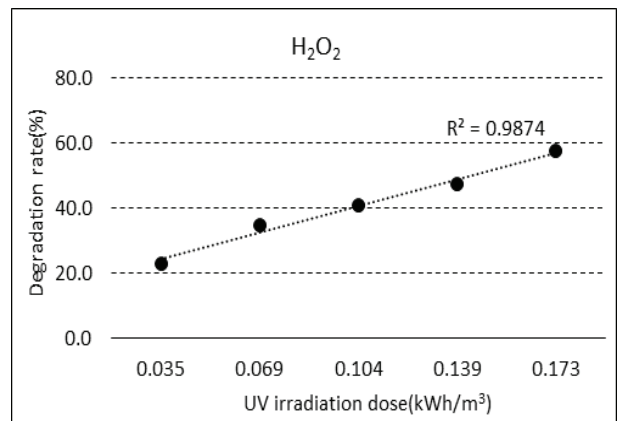


Fig. 5. H₂O₂ removal efficiency by UV irradiation dose.

자외선 전력량(kWh)을 산출한 결과를 Fig. 4에 제시하였으며, 소비전력이 높은 자외선 램프를 사용할수록 그 값이 더 커지는 것을 알 수 있다. 자외선 소비전력이 0.156 kWh의 경우(0.010 kWh/mg/L)가 0.031 kWh(0.005 kWh/mg/L)에 비해 2배 이상 증가한 것으로 나타났다. 이는 TOC의 경우 적용 자외선 램프의 소비전력을 증가시키도 단위 TOC 분해농도당 소요 자외선 전력량이 최소 0.09 kWh/mg/L에서 최대 0.11 kWh/mg/L로 큰 차이가 없는 것으로 나타난 결과와 대조적이다. H₂O₂의 주입농도가 유사한 조건하에서 적용 자외선 램프의 소비전력을 증대시킬 경우 H₂O₂의 분해율이 증가하고, 이로 인해 OH 라디칼 생성량이 촉진되며, 이는 결과적으로 TOC 분해율 향상에 크게 기여할 것으로 예상하였다. 그러나 본 실험조건하에서 얻어진 결과에서는 H₂O₂의 상당한 분해 개선에도 불구하고, 투입된 자외선 램프의 소비전력 대비 기대할만한 수준의 TOC 제거는 얻어지지 않았다, 이는 시험원수중의 CO₃²⁻나 HCO₃⁻ 등과 같은 OH 라디칼 스케빈저의 관여로부터 기인한 것으로 예상되어 이에 대해서는 향후 추가적인 실험적 검토가 필요할 것으로 판단되었다. 이상의 결과로부터 중앙 자외선 램프와 H₂O₂를 이용한 자외선 고도산화처리공정에서는 공정의 성능에 영향을 주는 OH 라디칼 생성과 관련된 H₂O₂의 효율적 분해, 그리고 이를 달성하기 위한 전력비 절감을 위해 적용 자외선 램프의 소비전력과 주입 H₂O₂ 농도의 적정 비율에 대한 검토가 필수적인 것으로 판단되었다. H₂O₂의 분해율은 시험된 자외선 투입 전력량 범위에서는 이 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 것으로 확인되었다(Fig. 5).

이어서 단위 H₂O₂ 분해농도(mg/L)당 단위 TOC 제거농도(mg/L)을 산출, 투입된 자외선 소비전력별로 비교하였다. Fig. 6에 제시한 바와 같이 단위 H₂O₂ 분해농도당 단위 TOC 제거농도는 자외선 소비전력이 커질수록 증가하여 0.156 kWh에서는 0.093(제거된 TOC mg/L)/(분해된 H₂O₂ mg/L)까지 상승, 0.031 kWh의 0.052(제거된 TOC mg/L)/(분해된 H₂O₂ mg/L) 대비 약 1.8배 증가하였다. 이는 자외선 고도산화처리공정 시 자외선에 의한 직접적인 TOC 분해 반응 외에 H₂O₂의 효율적인 분해가 TOC 제거에 주요하게 작용함을 보여주는 것으로 판단할 수 있다.

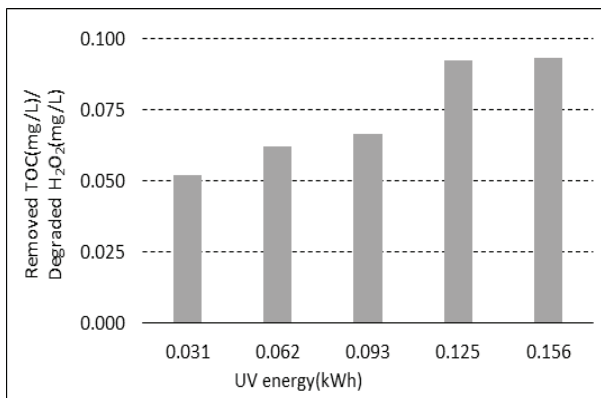


Fig. 6. Variation in the ratio of removed TOC to degraded H₂O₂ by introduced UV energy.

3.2 Pharmaceuticals removal by UV/H₂O₂

중앙 자외선 램프를 이용한 고도산화처리공정에 의한 하수 3차 처리수중에 잔류하는 항생제 등 신종 미량오염물질의 제거효과를 검토하였다. 대상으로 한 신종 미량오염물질은 국내에서 잦은 검출이 보고되고 있는 Roxithromycin 등 7종이었다. <Fig. 7>에는 원수인 하수 3차 처리수중 각 대상물질들에 대해 5회(R1~R5)에 걸쳐 분석한 값과 평균값을 제시하였으며, 평균 6.0 ng/L~191.8 ng/L의 범위로 존재하고 있었다. 물질별로는 Roxithromycin이 186.0~203.0 ng/L의 범위로 가장 높았으며, 이어서 Sulfamethoxazole, Crotamiton, Lincomycin, Atenolol, Carbamazepine, Propranolol 순으로 나타났다. 11종의 항생제 등을 대상으로 활성슬러지에 의한 생분해도를 평가한 연구(Li and Zhang, 2010)에서는 macrolide계 항생제인 Roxithromycin의 경우 배치실험을 이용한 활성슬러지 공정에서 34.6%의 제거율을 보였으며, 이 과정에서 생분해는 거의 관찰되지 않고 주로 활성슬러지에의 흡착에 의해 제거된 것으로 보고한 바 있다. 반면 sulfonamide계 항생제인 Sulfamethoxazole의 경우 비록 배치실험을 이용한 활성슬러지 공정에서 전체적인 제거율은 39.1%로 낮은 수준이기는 하였으나, 이 제거는 활성슬러지에의 흡착을 통해 제거되는 비율은 무시할만한 수준이었고 대부분 생분해에 의해 이루어진 것으로 보고하였다. 이와 같이 대다수의 의약품류들이 생물학적 처리과정에서 활성슬러지에 의한 생분해와 흡착에 의해 제거되나 일부 항생제들의 생물학적 처리효율은 그다지 높지 않은 것을 알 수 있다. 본 연구에서 시험원수에서는 하수 3차 처리를 거쳤음에도 분석 대상물질 중 Roxithromycin과 Sulfamethoxazole이 비교적 높은 농도로 검출되어 하수처리장 방류수중 이들의 잔류 억제

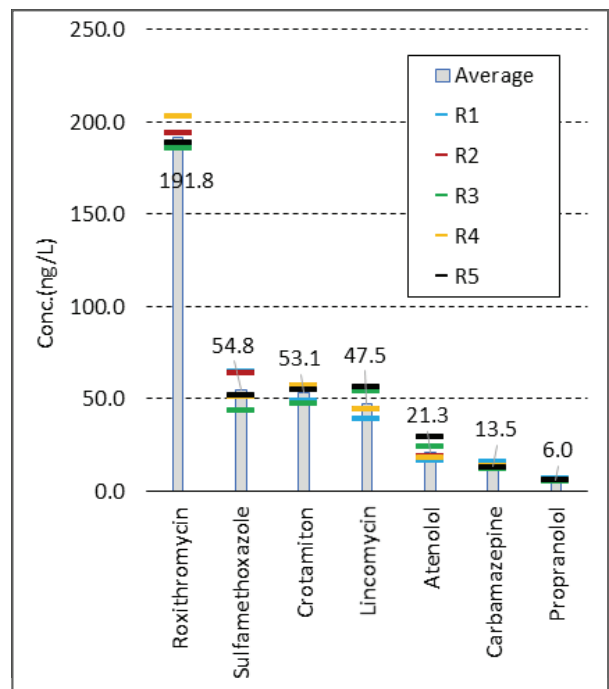


Fig. 7. Initial concentration of pharmaceuticals detected in tested water.

가 필요할 경우에는 생물학적 처리공정의 운영조건 변경이나 추가적인 처리시설의 도입이 요구될 것이다.

중압 자외선 램프와 H₂O₂를 이용한 자외선 고도산화처리 공정에 의한 상기 7개 신종 미량오염물질의 제거율을 Fig. 8에 나타내었다. 처리용량당 자외선 투입 전력량이 0.035 kWh/m³의 경우 Sulfamethoxazole은 검출농도 이하까지 감소되어 100% 제거율로 나타났으며, 그 외 모든 물질 역시 동일 투입 전력량에서 90% 이상의 제거율이 얻어졌다. 제거율에 있어서의 차이는 근소하였으나, 본 실험결과에서는 Propranolol, Sulfamethoxazole, Lincomycin, Atenolol, Crotamiton, Carbamazepine, Roxithromycin 순으로 자외선 고도산화처리에 대한 분해도가 높은 것으로 나타났다. 의약품류를 대상으로 초순수와 수도수, 하천수중에 이들을 첨가, 저압 자외선 램프와 중압 자외선 램프 및 H₂O₂를 이용한 분해반응을 비교 연구한 한 연구(Wols et al., 2013)에서는 전체적으로 저압 및 중압 자외선 램프를 이용한 두 종류의 고도산화처리공정에서 대상 의약품류는 잘 분해되었으나, 대상 의약품류별 분해율은 차이가 큰 것으로 나타났다. 또한 초순수에 첨가된 의약품류를 대상으로 0~300 mJ/cm²의 중압 자외선 램프와 10 mg/L의 H₂O₂ 처리실험을 수행한 결과, 36종의 의약품류의 평균 분해속도 상수는 344×1E4 cm²/mJ으로 나타났으며, 특히 분해도가 높은 물질은 Ketoprofen, Prednisolone, Pindolol, 매우 낮은 물질은 cyclophosphamide, ifosfamide 등으로 나타났다. 본 연구에서 대상으로 한 물질 중 Propranolol (445×1E4 cm²/mJ), Sulfamethoxazole (362×1E4 cm²/mJ), Carbamazepin (390×1E4 cm²/mJ)은 평균 분해속도 상수보다 높아 분해가 비교적 쉬운 물질로, Atenolol (309×1E4 cm²/mJ)은 평균보다 분해가 어려운 물질로 분류되었다. 본 연구에서 대상으로 한 의약품류 중 Crotamiton을 제외한 Lincomycin, Atenolol, Propranolol, Roxithromycin, Sulfamethoxazole, Carbamazepine과 OH 라디칼과의 2차 반응속도상수는 각각 8.5±0.2×10⁹ /M/s(Dodd et al., 2006),

7.05×10⁹ /M/s(Song et al., 2008), 6.77×10⁹ /M/s (Chen et al., 2019), 5.68±0.34×10⁹ /M/s(Li et al., 2019), 5.50±0.7×10⁹ /M/s (Huber et al., 2003), 1.4×10⁹ /M/s(Zhu et al., 2019)로 알려져 있다. 본 실험에서도 Propranolol, Lincomycin 등은 대상 의약품류중 상당히 높은 제거율이 얻어진 반면, Carbamazepine은 상대적으로 제거율이 낮은 것으로 나타났으나 실제 하수처리수에서는 다양한 공존물질로 인한 영향으로 다소 다른 경향의 제거율이 얻어진 것으로 판단된다. 본 연구에서는 하수 3차 처리수중에 잔류하는 의약품류를 대상으로 하였고, 89.4% 이상의 상당히 높은 제거율들이 얻어져 기존 연구와의 직접적인 비교는 어려우나 자외선과 H₂O₂ 병용 공정은 대상 의약품류 제거에 상당히 유효할 것으로 판단된다.

한편 처리용량당 자외선 투입 전력량이 0.104 kWh/m³과 0.173 kWh/m³에서는 모든 대상물질이 99% 이상까지 제거되어, 중압 자외선 램프와 H₂O₂를 병용한 자외선 고도산화처리 공정의 경우 처리용량당 자외선 투입 전력량 0.104 kWh/m³ 수준에서 항생제 등과 같은 신종 미량오염물질의 효과적인 제거를 달성할 수 있을 것으로 확인되었다. 전술한 바와 같이 자외선 투입 전력량 0.035 kWh/m³, 0.104 kWh/m³, 0.173 kWh/m³에서의 TOC 제거율은 6.4%, 13.1%, 24.8%로 나타났으며, 이와 같이 비교적 낮은 제거율을 보인 TOC와는 달리 본 연구에서 대상으로 한 항생제 등 7종의 의약품류의 제거율은 최소 89.4% 이상으로 나타나 처리 대상수의 성상이나 운전조건 등에 따라 다소 차이는 있을 수 있으나, 일정 정도의 TOC 제거성능 확보가 신종 미량오염물질의 효과적인 제거를 담보할 수 있을 것으로 판단되었다.

3.3 Variation in BOD/TOC

일반적으로 수중의 TOC 분해에 따라 생물학적으로 이용 가능한 유기물질 농도 즉, BOD 농도가 증가할 수 있으며, 본 연구에서도 자외선 고도산화처리공정에 의한 TOC 분해

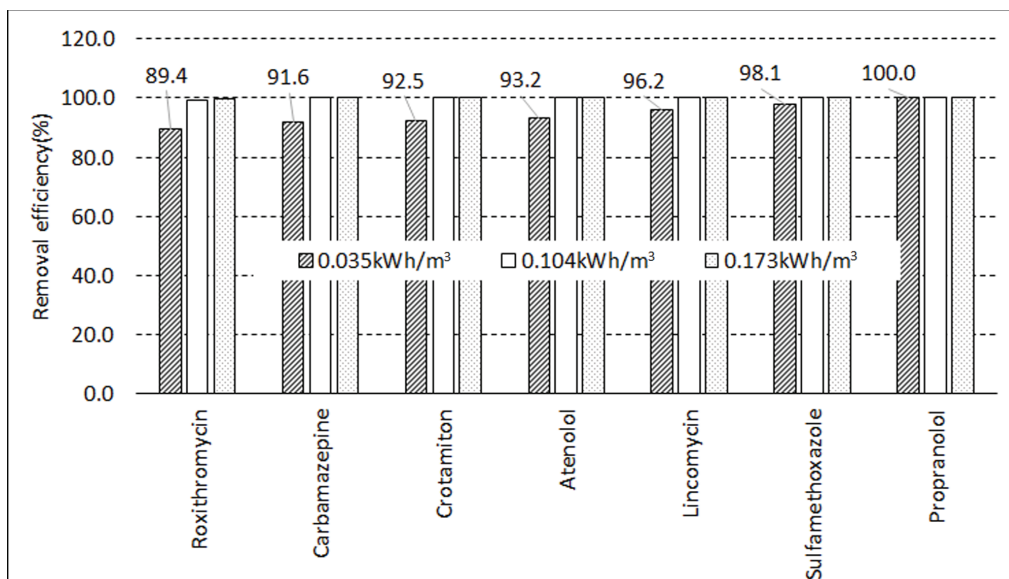


Fig. 8. Removal efficiency of the detected pharmaceuticals by UV irradiation dose.

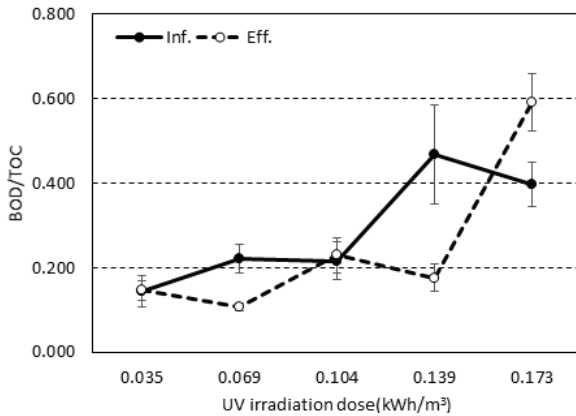


Fig. 9. Variation in the ratio of BOD to TOC by UV irradiation dose.

에 따른 BOD 농도변화를 확인하였다. 각 실험에서의 유입수중 TOC 농도는 5.4~5.7 mg/L, BOD 농도는 0.8~2.7 mg/L였으며, 고도산화처리공정 처리수중의 TOC 농도는 4.3~5.0 mg/L, BOD 농도는 0.5~2.5 mg/L의 범위로 나타났다 <Fig. 9>. 각 처리용량당 투입 자외선 전력량별로 유입수와 처리수의 TOC에 대한 BOD 농도에 대한 비를 분석 결과 표본에 의한 표준오차와 함께 Fig. 9에 제시하였다. 유입수중의 BOD/TOC는 각 실험시마다 약간씩의 변동은 있으나 0.149~0.470의 범위에 있었으며, 처리수중의 BOD/TOC 역시 0.035~0.139 kWh/m³에서는 큰 변동이 확인되지 않았다. 그러나 0.173 kWh/m³의 가장 높은 자외선 전력량 투입시 처리수중 BOD/TOC가 1.5배로 유의하게 상승하였다. 실제 BOD 농도의 경우도 0.173 kWh/m³ 투입시 유입수 2.3 mg/L에서 처리수 2.5 mg/L로 증가하는 것으로 나타나, 과도한 자외선 전력량 투입이 처리수중의 BOD 농도를 증가시킬 수 있는 것으로 확인되었다.

한편 전체 실험동안 UV₂₅₄는 유입수 0.050~0.091 /cm, 처리수 0.014~0.048 /cm로 감소율은 45.5%~72.0%의 범위였으며, 투입 전력량 증가에 따라 증가한 TOC 제거율과는 달리 본 실험조건에서는 투입 전력량과 UV₂₅₄간의 상관성을 확인하기는 어려웠다.

4. Conclusion

본 연구에서는 TOC 및 신종 미량오염물질 제거를 목적으로 한 중압 자외선 램프와 H₂O₂ 병용 자외선 고도산화처리공정의 현장 적용성을 평가하고자 실제 하수 3차 처리수를 대상으로 한 성능평가 연구를 수행하였다. 본 연구로부터 얻은 지견은 다음과 같다.

1) 자외선 램프의 시간당 전력량(또는 처리용량당 자외선 투입 전력량)이 증가할수록 유입수(하수 3차 처리수) 중의 TOC 제거율은 비례하여 증가하였으며, 수행된 시험조건하에서는 단위 TOC 제거농도(mg/L)당 요구된 자외선 전력량(kWh)이 0.09~0.11로 나타났다. 이로부터 사용된 자외선 램프의 소비전력이 커질수록 동일한 TOC 제거농도 달성에 요

구되는 전력량도 약간씩 증가는 하였으나, 사용 램프별 그다지 큰 차이가 발생하지는 않았음을 알 수 있었다.

2) 중압 자외선 램프와 H₂O₂를 26.3~29.3 mg/L의 범위에서 병용한 결과, 사용된 자외선 램프의 소비전력이 증가할수록 단위 H₂O₂ 분해농도당 단위 TOC 제거농도 역시 증가하여 자외선에 의한 H₂O₂의 효율적인 분해가 TOC의 효과적인 제거를 유도할 수 있을 것으로 판단되었다.

3) 적용 자외선 고도산화처리공정에 의한 항생제 등 7종의 신종 미량오염물질 제거능 평가 결과, 낮은 TOC 제거율과는 달리 시험된 조건하에서 최소 89.4% 이상의 매우 높은 제거율이 얻어졌다. 이로부터 적용공정의 신종 미량오염물질 제거능은 매우 효과적임을 알 수 있었으며, 단 제거된 신종 미량오염물질이 적용공정에 의해 어느 정도까지 무기물화가 진행되었는지에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4) 시험조건 중 0.173 kWh/m³의 가장 높은 자외선 전력량을 투입하였을 때 처리수중의 BOD/TOC가 타 전력량 투입조건 대비 최소 2.7배에서 최대 5.7배까지 상승한 것으로 나타났다. 이 조건하에서는 실제 유입수보다 처리수에서 더 높은 BOD 농도가 확인되어 BOD 농도 증가를 일정 정도 이하로 유지하기 위해서는 적절한 자외선 전력량 투입조건에 대한 검토가 선행되어야 할 것으로 판단되었다.

Acknowledgement

본 연구는 한국건설기술연구원 주요사업(2020-0041)의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- Ali, F., Khan, J. A., Shah, N. S., Sayed, M., and Khan, H. M. (2018). Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: Kinetics, mechanism and toxicity investigations, *Process Safety and Environmental Protection*, 117, 307-314.
- Chen, S., Zhou, Y., Meng, J., and Wang, T. (2018). Seasonal and annual variations in removal efficiency of perfluoroalkyl substances by different wastewater treatment processes, *Environmental Pollution*, 242(Part B), 2059-2067.
- Chen, T., Ma, J., Zhang, Q., Xie, Z., Zeng, Y., Li, R., Liu, H., Liu, Y., Lv, W., and Liu, G. (2019). Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms, reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation, *Science of the Total Environment*, 690, 878-890.
- Dodd, M. C., Buffle, M. O., and von Gunten, U. (2006). Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment, *Environmental Science and Technology*, 40, 1969-1977.
- Hong, Y. M., Lee, I. G., Lee, W. S., and Kim, H. W. (2019).

- Mass-balance-model-based evaluation of sewage treatment plant contribution to residual pharmaceuticals in environmental waters, *Chemosphere*, 225, 378-387.
- Huang, Y., Kong, M., Coffin, S., Cochran, K. H., Westerman, D. C., Schlenk, D., Richardson, S. D., Lei, L., and Dionysiou, D. D. (2020). Degradation of contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂ for water reuse: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis, *Water Research*, 174, 115587.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. Y., and von Gunten, U. (2003). Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environmental Science and Technology*, 37, 1016-1024.
- Jallouli, N., Pastrana-Martínez, L. M., Ribeiro, A. R., Moreira, N. F. F., Faria, J. L., Hentati, O., Silva, A. M. T., and Ksibi, M. (2018). Heterogeneous photocatalytic degradation of ibuprofen in ultrapure water, municipal and pharmaceutical industry wastewaters using a TiO₂/UV-LED system, *Chemical Engineering Journal*, 334, 976-984.
- Jeong, D. H., Cho, Y., Ahn, K., Chung, H. M., Park, H., Shin, H., Hur, J., and Han, D. (2016). A study on the determination method of TOC effluent limitation for public sewage treatment plants, *Journal of Korean Society of Water and Wastewater*, 30(3), 241-251. [Korean Literature]
- Keen, O. S., Dotson, A. D., and Linden, K. G. (2013). Evaluation of hydrogen peroxide chemical quenching agents following an advanced oxidation process, *Journal of Environmental Engineering*, 139(1), 137-140.
- Li, B. and Zhang, T. (2010). Biodegradation and adsorption of antibiotics in the activated sludge process, *Environmental Science and Technology*, 44(9), 3468-3473.
- Li, W., Xu, X., Lyu, B., Tang, Y., Zhang, Y., Chen, F., and Korshin, G. (2019). Degradation of typical macrolide antibiotic roxithromycin by hydroxyl radical: kinetics, products, and toxicity assessment, *Environmental Science and Pollution Research*, 26, 14570-14582.
- Lima, V. B., Goulart, L. A., Rocha, R. S., Steter, J. R., and Lanza, M. R. V. (2020). Degradation of antibiotic ciprofloxacin by different AOP systems using electrochemically generated hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 247, 125807.
- Monteoliva-García, A., Martín-Pascual, J., Muñío, M. M., and Poyatos, J. M. (2020). Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor - Advanced oxidation process combined treatment, *Science of The Total Environment*, 708, 135104.
- Navarro, I., Torre, Adrián, Sanz, P., and Ángeles Martínez, M. (2020). Perfluoroalkyl acids (PFAAs): Distribution, trends and aquatic ecological risk assessment in surface water from Tagus River basin (Spain), *Environmental Pollution*, 256, 113511.
- Rodríguez-Chueca, J., Giustina, S. V., Rocha, J., Fernandes, T., Pablos, C., Encinas, Á., Barceló, D., Rodríguez-Mozaz, S., Manaia, C. M., and Marugán, J. (2019). Assessment of full-scale tertiary wastewater treatment by UV-C based-AOPs: Removal or persistence of antibiotics and antibiotic resistance genes?, *Science of The Total Environment*, 652, 1051-1061.
- Roy, K. and Moholkar, V. S. (2019). Sulfadiazine degradation using hybrid AOP of heterogeneous Fenton/persulfate system coupled with hydrodynamic cavitation, *Chemical Engineering Journal*, 386, 121294.
- Ruan, Y., Wu, R., Lam, James C. W., Zhang, K., and Lam, Paul K. S. (2019). Seasonal occurrence and fate of chiral pharmaceuticals in different sewage treatment systems in Hong Kong: Mass balance, enantiomeric profiling, and risk assessment, *Water Research*, 149(1), 607-616.
- Shu, Z., Singh, A., Klammerth, N., McPhedran, K., Bolton, J. R., Belosevic, M., and El-Din, M. G. (2016). Pilot-scale UV/H₂O₂ advanced oxidation process for municipal reuse water: Assessing micropollutant degradation and estrogenic impacts on goldfish (*Carassius auratus* L.), *Water Research*, 101, 157-166.
- Sellers, R. M. (1980). Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide using potassium titanium(IV) oxalate, *The Analyst*, 105(1255), 950.
- Song, W. H., Cooper, W. J., Mezyk, S. P., Greaves, J., and Peake, B. M. (2008). Free radical destruction of β -blockers in aqueous solution, *Environmental Science and Technology*, 42(4), 1256-1261.
- Wols, B. A., Hofman-Caris, C. H. M., Harmsen, D. J. H., and Beerendonk, E. F. (2013). Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂, *Water Research*, 47, 5876-5888.
- Yoo, J., Lee, B., Hur, J., and Jung, J. (2014). Physicochemical and toxicological properties of effluent organic matters from sewage and industrial treatment plants, *Journal of Korean Society on Water Environment*, 30(1), 80-86. [Korean Literature]
- Zhu, S., Dong, B., Wu, Y., Bu, L., and Zhou, S. (2019). Degradation of carbamazepine by vacuum-UV oxidation process: Kinetics modeling and energy efficiency, *Journal of Hazardous Materials*, 368, 178-185.