

# AOP를 이용한 맛·냄새 제거효과 연구

서울시 상수도연구소

백영애\*, 조우현, 이우현, 김한호, 김형선, 이규성, 박수환

## 1. 서론

### 1.1 연구필요성 및 목적

1994년 초 발생한 낙동강 하류 정수장의 악취사건을 계기로 국내에 고도정수처리 시설이 도입되기 시작하였으며, 정부에서는 "4대강 수질관리 개선대책" 계획을 수립하여 원수수질이 나쁜 대구 부산지역을 중심으로 국내의 18개 정수장에 대하여 우선적으로 고도정수처리시설 도입을 추진하도록 하였다.

서울시 수돗물의 경우 기존 정수처리만으로도 평상시 탁도가 0.1NTU이하, 121개(법정항목 55, 감시항목 66)항목에 대해 모두 기준치 이하의 안정된 수질을 유지하고 있으나, 기존 정수처리 방식으로는 정수처리에 한계가 있는 맛·냄새에 대한 민원이 가끔 제기되는 경우가 있으며, 정수수질과 관련 시민들의 건강에 대한 관심이 높아지고 수질분석장비의 발달에 따라 미량의 유해물질들에 대한 검출 능력이 갖추어짐에 따라 사회문제화 되는 경우가 있었다.

또한, 상수도는 도시생활을 영위하는 모든 사람들의 건강에 가장 중요한 영향을 끼치는 필수불가결한 공용시설임을 감안할 때에 시민들의 불안을 해소하고 양질의 수돗물 생산을 위하여 원수수질이 비교적 양호한 서울에서도 이제는 고도정수처리 도입을 추진해야 되는 시기가 도래되었다고 판단된다.

이에 따라 서울시에서는 영등포정수장에 일 30만톤 규모의 시설로 시범사업으로 고도정수처리 도입을 추진하고 있다. 여기에서 계획하고 있는 고도정수처리 시스템은 서울시 상수도연구소에서 지난 수년간 입상활성탄과 오존을 중심으로 파이로트 플랜트를 설치하여 연구한 성과를 가지고 설계용역으로 추진 중

에 있다. 특히, 오존처리와 입상활성탄 처리를 중심으로 하는 고도정수처리는 이미 국내외적으로 충분히 검증된 고도정수처리 시스템이며, 정수처리 측면에서는 종전의 탁도 제거 중심에서 맛·냄새 물질 등 유기물질의 제거라는 정수처리방식의 전환이라는 데 큰 의미가 있다.

그러나 고도정수처리의 도입은 초기 시설비 및 운영비 측면에서 막대한 경제적인 부담이 따르는 것이 사실이며, 따라서 도입에 앞서 충분한 연구 및 검토가 선행되어야 한다.

## 1.2 연구내용 및 범위

현재 맛·냄새물질(2-MIB, geosmin)이나 소독부산물의 전구물질인 자연유기물질을 제거하기 위한 방법으로는 오존처리, 파과점 염소주입이나 활성탄 흡착공정이 있으나, 대규모 처리시설의 경우에는 가장 경제적이면서 효과적인 공정으로 활성탄 흡착공정이 가장 폭 넓게 이용되고 있다. 활성탄 흡착공정은 크게 입상 활성탄 (Granular Activated Carbon, GAC)과 분말활성탄 (Powdered Activated Carbon, PAC)의 형태로 이용할 수 있다. GAC의 경우에는 주로 제거하고자하는 유기물질이 수중에 항상 존재하여 연속적인 처리가 필요할 때 사용하는 것이 유용하다.

입상활성탄을 이용하여 맛·냄새물질을 제거하는 하는 경우에는 제거 기작이 수중에 존재하는 유기물질과 경쟁적인 관계에 있으므로 이에 대한 평가가 필요하다. 또한 실질적인 흡착능을 비교하여도 맛·냄새물질 보다는 자연유기물질의 제거가 훨씬 어려우므로 소독부산물의 전구물질인 자연유기물질의 제거가 이루어졌다면 맛·냄새 문제는 해결될 수 있을 것으로 생각된다.

또한, 미국보다는 유럽권에서 보다 많이 사용하고 있고, 국내의 정수장에도 도입되어 있는 오존과 입상 활성탄의 조합공정에 대한 자연유기물질과 맛·냄새물질의 제거 효율에 관하여 정량적으로 평가할 필요가 있다.

본 연구에서는 오존 단독공정뿐만 아니라 강한 산화력을 지닌 OH라디칼을 발생시킬 수 있는 분해촉진제로서 과산화수소 ( $H_2O_2$ )주입을 추가한 AOP공정에

대한 최적주입농도와 접촉시간, 반응의 효율성을 도출·평가하고자 한다.

## 2. 실험장치 및 실험방법

### 2.1 고도정수 Pilot plant 구성

고도정수처리 실증시설은 서울시 구의정수사업소 4공장 내에 설치되어 있으며 구의 4공장 모래 여과수 120m<sup>3</sup>/day를 유입하여 40m<sup>3</sup>/day 씩 3개의 활성탄 칼럼으로 처리하고 있다.

처리공정은 A, B, C 세 공정으로 이루어져 있다. A 공정은 후오존처리 후 입상활성탄으로 처리하는 후오존/BAC 공정이며, B 공정과 C 공정은 모래여과수를 직접 입상활성탄으로 처리하는 GAC 공정이다. 이중 C 공정은 역세척에 대한 영향을 비교평가 하고자 역세척을 수두가 과도하게 걸리는 경우에 매우 약하게 역세척을 실시하는 방법으로 수행하였다. 입상활성탄 칼럼을 통과한 처리수중 15m<sup>3</sup>/day는 MIOX로 소독처리하여 음용수로 공급하고 나머지 105m<sup>3</sup>/day는 구의정수장 모래여과지로 보내어 처리하고 있다.

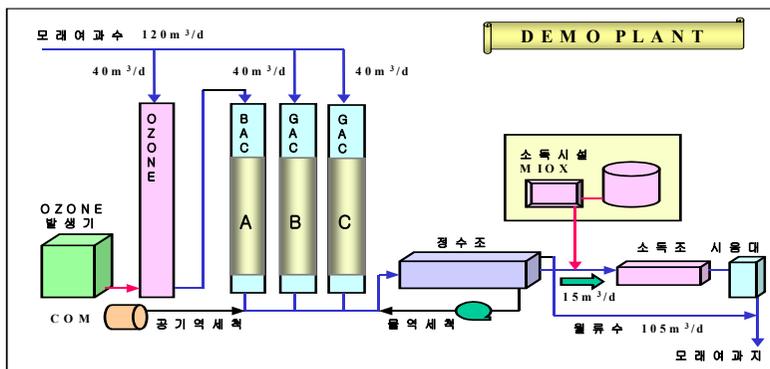


Fig.1.1 오존/활성탄 시설설 계략도

## 2.2 분석항목

### 2.2.1 일반 항목

본 연구에서는 계절별 원수 특성과 각 공정별 제거효율을 평가하기 위하여 탁도(HACH 2100AN), TOC, DOC(DC-180, Dohrmann) 및 UV<sub>254</sub>(UV-2101PC,

Schmatzu)항목을 중점적으로 분석하였다.

## 2.2.2 소독부산물 및 맛·냄새물질

- THMs 및 THMFP : HP 5890 Series II, Headspace method이용 (ECD)
- HAAs 및 HAAFP : US EPA Method 552.2,liquid-liquid extraction (LLE)
- Geosmin 및 2-MIB : SPME(Solid Phase Micro-extraction)법, GC/MSD

## 2.3 실험방법

### 2.3.1 염소소비속도 실험(동력학 실험)

염소 처리는 NaOCl을 사용하여 이루어졌으며, 이를 위하여 염소처리 전 유효염소를 측정하였다. 유효염소량 기준으로 1000mg/L의 Stock solution을 조제하여 실험에 사용하였다. 염소주입량은 수중의 DOC농도에 대비하여 결정하였으며, 기본적으로 1mgCl<sub>2</sub>/mgDOC의 주입비로 염소처리를 수행하였다. 이때, 염소주입량은 염소이온으로 자체 분해 및 가스로 휘발되는 등 소실될 수 있으므로 이를 고려하여 목표 초기염소농도에 0.3mg/L를 더 주입하였다.

염소 주입 후 약 5분간 반응을 시켰으며, 시료를 250mg/L 갈색 병에 최대한 기포가 생기지 않도록 옮겨 담은 후, 설정된 온도 (25±2℃)에 따라 Incubator에서 배양하였다. 배양기에 넣기 전에 초기농도를 분석하였으며, 이때의 시간을 0hr로 간주하였다. 일정 시간에 따라 시료를 꺼내어 잔류염소 (Free, total), DBPs (THMFP, HAAFP), UV<sub>254</sub>, UV<sub>272</sub> 등을 분석하였다.

### 2.3.2 오존분해 특성 실험

#### 1) 오존분해 속도(k<sub>c</sub>) 및 순간 오존소모량(ID) 측정

오존분해 속도를 측정하기 위하여 Pilot plant의 오존 접촉조를 이용하였다. 오존 접촉조의 체류시간은 10분이며, 접촉조로 유입되는 모래여과수에 과산화수소를 주입할 수 있는 포트를 설치하여 정량펌프로 과산화수소를 주입하였다.

실험은 오존 주입량과 오존과 과산화수소의 주입비(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ratio)를 변화시

키면서 접촉조의 상태가 정상상태가 되었다고 판단될 때, 접촉조로의 모래여과수 유입과 오존 및 과산화수소 주입을 동시에 차단하여 시간 경과에 따라서 잔류 오존 농도를 측정하였다. 잔류 오존 농도는 용존 오존모니터링 장치를 이용하여 측정하였다. 시기별 오존 분해 속도상수( $k_c$ )와 초기 소모량(ID)을 측정하였으며, Fig.2.1에 오존 분해 속도 실험을 위한 장치를 나타내었다.

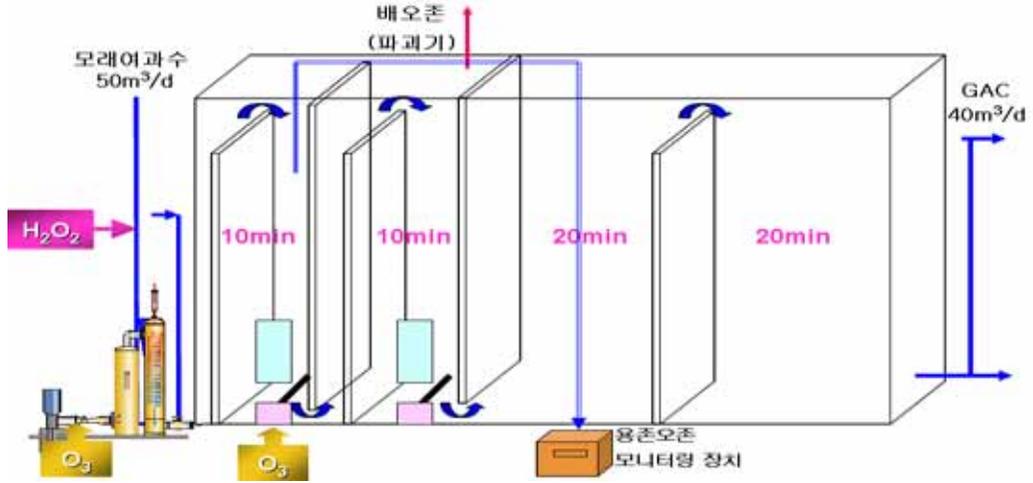


Fig.2.1 오존 접촉조 및 반응조 계략도

### 3. 연구수행 내용 및 결과

#### 3.1 원수 수질 특성

다음 Fig.3.1은 2003년 1월 ~ 2004년 6월까지 한강 원수(구의)의 수질 변동을 나타내고 있으며, Fig.3.2는 수온과 조류 개체수, pH와 조류 개체수의 변동을 나타내고 있다.

강우시 알칼리도는 탁도와 상반되는 경향을 보이고 있으며, 이는 강우시 알칼리도의 저하는 한강 수계의 댐 방류로 인한 것으로 시간이 경과됨에 따라 다시 회복되었다. 또한, 알칼리도는 오존 공정에서 OH라디칼의 scavenger로 작용하는 인자로서 오존의 잔류량에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(L.Ho 등, 2004).

겨울철 낮은 수온에서 봄철 수온으로 상승하는 시기인 2~4월 사이에 조류 개

체수는 큰 폭으로 증가였으며, 조류 개체수 증감에 따라 pH 또한 증감하였다.

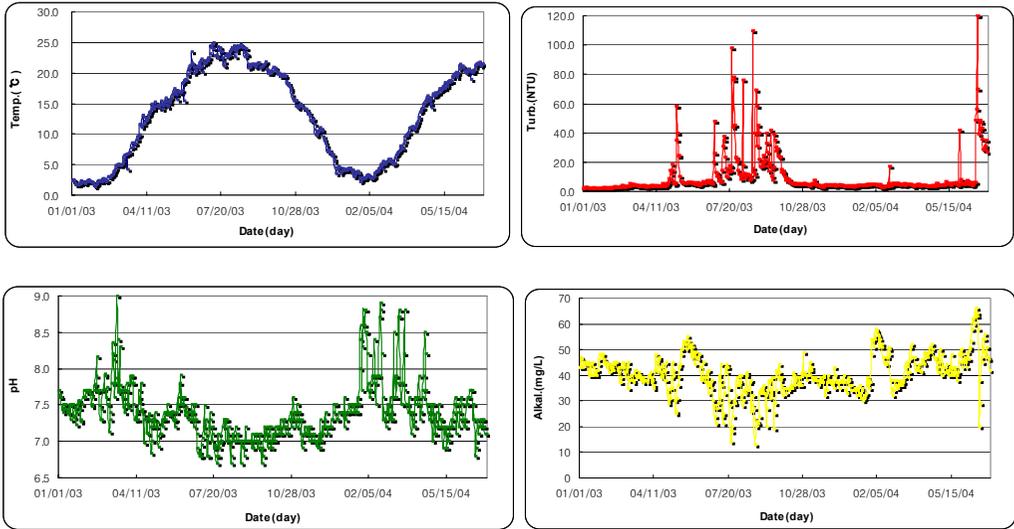


Fig.3.1 수온, 탁도, pH 및 알칼리도 변동(구의원수)

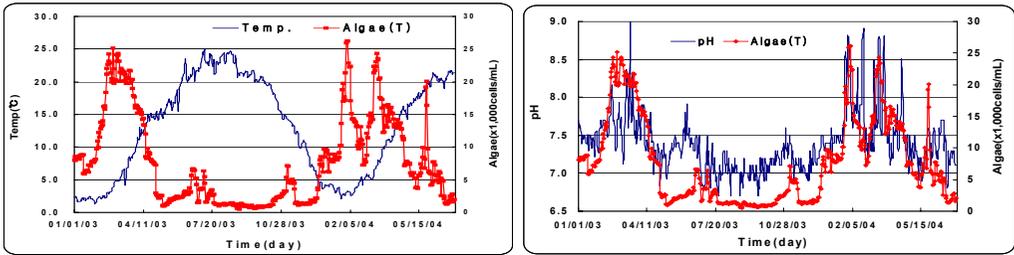


Fig.3.2 수온 및 pH vs 조류 개체수

### 3.2 Pilot plant 운전 평가

#### 3.2.1 활성탄 칼럼의 파과 특성

Fig.3.3은 실증시설내 모래여과수 및 활성탄 칼럼(BAC ; A, GAC1 ; B, GAC2 ; C) 유출수의 TOC를 나타내고 있다(EBCT는 15min). A, B, C 공정 모두 약 30~40일간의 운전 동안 활성탄 자체에서 용출되거나 또는 충분하지 않은 흡착지 층고의 안정화 등에 의하여 유출수의 농도가 불안정하였다. 운전개시 100일 이후부터는 흡착가능한 물질의 파과에 따른 정상적인 파과를 나타내어 TOC가 안정적으로 빠르게 증가하는 경향을 보였다. TOC 증가 폭은 크게 나타

났지만 각 공정별 유출수 TOC 농도의 차이는 거의 없었다.

그러나 운전개시 약 250일 이후부터는 완만한 증가 단계를 보이고 있으나 A공정이 B, C공정에 비하여 유출수 농도가 다소 낮았으며 여름철에 그 차이가 더 크게 나타나고 있다. 이는 활성탄 흡착에 영향을 미치는 고분자 물질이 오존에 의하여 저분자화되어 활성탄 파과에 영향을 적게 미치고, 수온 증가에 따라 미생물 개체수 및 활성 증가에 기인한 것으로 간주된다.

또한 약 650일 이후, 각 공정의 유출수 TOC 농도가 일시 낮게 유지되는 것은 유입수의 TOC가 낮게 유입되었기 때문으로 간주된다. 운전기간 동안 B와 C공정에서 유출수의 TOC 농도는 거의 비슷한 경향을 보이고 있다.

한편 오존 처리 후, 처리수의 TOC는 거의 변동이 없었으며, 경우에 따라서는 약간 증가하는 경향이 관찰되었다. 이는 오존 산화에 의해 유기물질이 전산화되어 TOC analyzer의 유기물질 산화능을 증가시켰기 때문으로 간주된다 (G.Kleiser et al, 2000).

Fig.3.4은 A, B, C공정의 유입수 대비 유출수의 TOC ratio(Ce/Co)을 나타내고 있으며, A공정의 유입수는 오존처리수이고 B와 C공정의 유입수는 모래여과수이다. 현재까지 BAC와 GAC 공정 모두 TOC 1mg/L 이하의 값을 보이고 있다. 운전 250일 경과 후부터는 TOC의 Ce/Co 비가 0.5~0.6에서 데이터가 집중되고 완만하게 증가하고 있는 것으로 보아 이 시점에 유기물질의 흡착이 평형 상태에 도달하였음을 나타낸다.

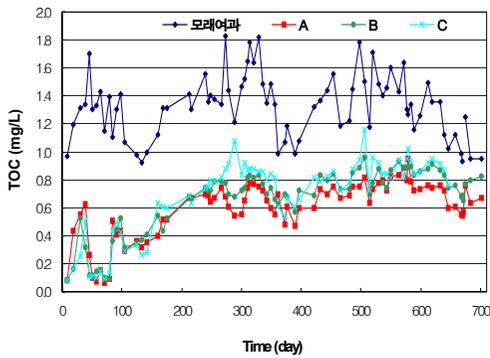


Fig.3.3 모래여과수 및 활성탄 공정 여과수 TOC 농도

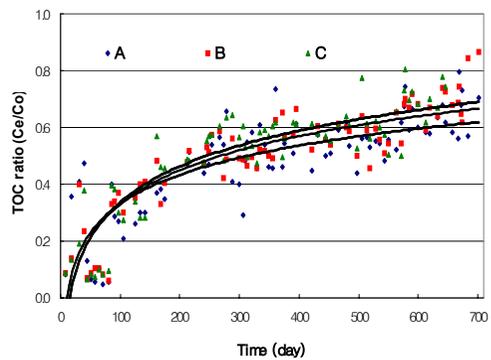


Fig.3.4 BAC 및 GAC의 TOC ratio(Ce/Co)

### 3.2.2 공정별 THM 및 THMFP 제거 특성

THM 및 THMFP에 대한 각 공정별 제거 특성을 파악하기 위하여 모래여과수, 오존처리수, BAC(A), GAC(B) 및 GAC(2)를 대상으로 월 2회 시료를 채취하였다. 시료 채취는 THM 분석 시료와 THMFP 분석 시료로 나누어 채취하였으며, THM 분석 시료는 채취 즉시  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 를 주입하여 잔류 염소를 Quenching하였다.

Fig.3.5와 3.6에서 THM 및 THMFP는 겨울철에 일시 감소되는 경향을 보이다가 수온이 증가함에 따라 증가되는 경향을 보였다. 이는 THM의 경우 이미 전염소 처리에 의하여 생성되는 양이 포함됨으로 수온의 증가가 염소와 유기물간의 반응성을 높여 생성능을 증가시킨 것으로 간주된다.

THM의 경우 각 공정별 제거율은 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이는 이미 전염소 처리에 의하여 생성된 THM은 오존처리에 의하여 직접 산화될 가능성이 적고 수중에 미량 THM이 존재한다고 해도 어떠한 화학적 반응성이 나타나지 않기 때문에 전구물질을 제거하는 것이 효과적임을(Carl Nebel, 1981) 제시하고 있다.

THMFP의 경우 오존 처리 이후 농도가 증가되는 경향을 보이고 있다. 이는 오존처리에 의해 유기물이 산화 분해과정에서 생성되는 Methylketone 화합물 등이 THMs의 생성에 대해 활성작용기로 작용하였거나(Legube와 Agbekodo, 1994) 분해산물로 생성된 지방족 구조가 THMs의 전구물질로 이용되었을 가능

성(Liang과 Singer, 2003)으로 설명될 수 있다. 그러나 GAC 공정에 비하여 BAC 공정의 THM 생성능이 더 낮았다.

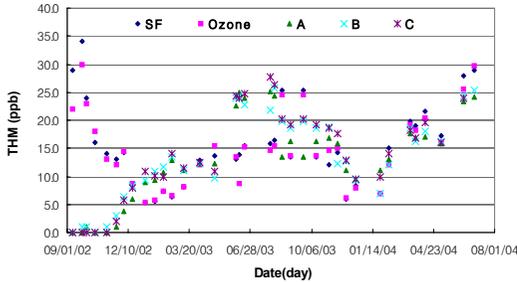


Fig.3.5 공정별 THM 농도 변화

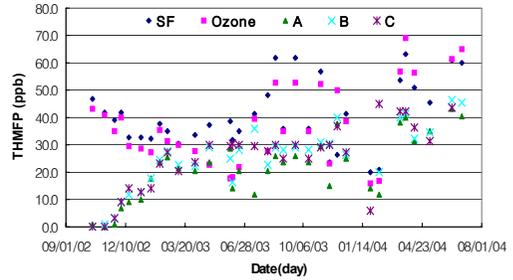


Fig.3.6 공정별 THMFPP 농도 변화

### 3.2.3 공정별 2-MIB 및 Geosmin 제거 특성

Fig.3.7은 원수 및 각 공정수에서의 2-MIB 농도를 주입되는 오존농도와 같이 나타내었다. 모든 기간에서 오존과 활성탄 공정 유출수는 일본의 수질기준 10ng/L 이하의 값을 나타내고 있으나, GAC공정 유출수에서는 시기에 따라서는 이에 근접하는 경우가 관찰되었다. 따라서 높은 농도의 맛·냄새물질이 유입되는 시기에는 GAC 단독 공정으로는 적절하게 대처하기 어려움을 알 수 있다.

주입 오존 농도가 0.5mgO<sub>3</sub>/L로 낮은 경우, 1mgO<sub>3</sub>/L로 주입하는 시기에 비하여 오존 처리수 및 BAC 공정에서 농도가 높게 측정되어, 맛·냄새물질을 제어하기 위해서 적절한 농도로 오존이 주입되어야 함을 제시하고 있다.

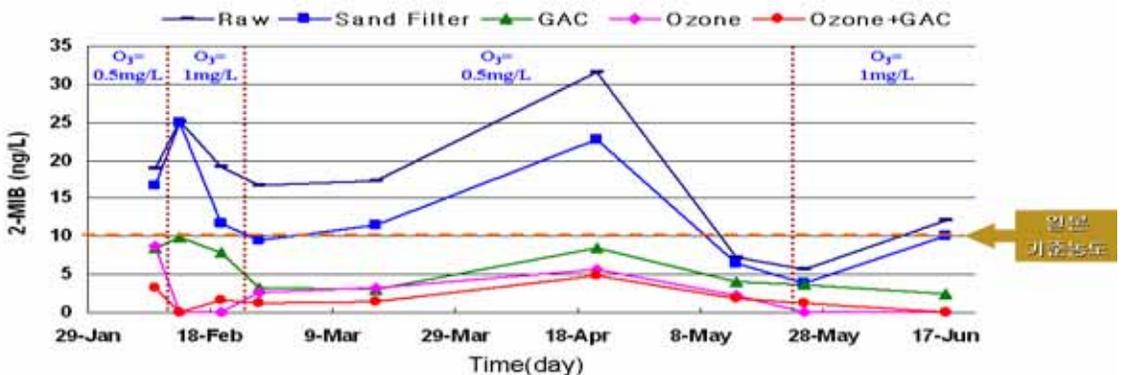


Fig.3.7 공정별 2-MIB 및 geosmin 농도 변화

### 3.2.4 Pilot plant 활성탄내 흡착력(요오드가) 평가

요오드가 (Iodine number)는 활성탄의 흡착능을 평가하는 지표로서 활성탄 구매 및 재생 평가 기준을 결정한다. 수처리제 구매 규정으로는 950mg/g 이상으로 규제되어 있으며, 활성탄 재생시설 이용용량에 따라 재생주기를 결정한다.

<Table 3.1>은 BAC와 GAC의 각 층별 요오드가 측정 결과를 나타내고 있다. BAC와 GAC 공정에서 요오드가는 상층부 보다 중층부에서 더 높게 나타났으며, 이는 활성탄 칼럼의 상층부에서 유기물질의 흡착이 주로 일어나 요오드가의 감소가 더 크게 일어나고 있기 때문으로 간주된다. 요오드가의 감소는 겨울철 동안에 다른 시기에 비하여 감소 경향이 약간 크게 나타나고 있다. 이는 활성탄 공정에서 겨울철 동안 미생물에 의한 생물학적 제거율의 감소로 활성탄에 의한 흡착이 더 일어났기 때문으로 간주된다.

2004년 4월 큰 폭의 감소를 보이다가 6월 측정시 다소 활성탄 흡착능이 상승된 것으로 측정되었으나, 4월의 요드가 측정시 전체적으로 낮게 측정된 결과로 간주된다.

<Table 3.1> BAC와 GAC의 각 층별 요오드가 측정 결과

	A Top	A Inter	A Bottom	B Top	B Inter	B Bottom
Sep-02	1050	1050	1050	1050	1050	1050
Feb-03	950	1015	-	952	1015	-
Mar-03	1000	971	920	939	964	939
May-03	920	933	901	895	945	926
Apr-04	800	811	697	776	806	715
Jun-04	798	805	723	778	851	766
Aug-04						

### 3.3 고도정수처리수의 염소감소 특성

Fig.3.8에서는 고도처리에 따른 유기물 농도의 변화를 나타내었다. 모래여과수, 오존처리수, BAC 및 GAC 처리수의 DOC 농도는 각각 1.58mg/L, 1.27mg/L, 0.92mg/L 및 0.93mg/L였다. 오존처리는 유기물의 완전한 무기물화까지 진행되지 않는 경우가 많아 DOC의 제거율은 그다지 높게 나타나지 않는 것으로 알려져 있으며, 19.6%의 제거율을 나타내었고 오존+BAC 결합공정과

GAC 단독공정을 통하여 약 42%의 DOC가 감소되었다.

오존처리수와 GAC 처리수의 SUVA값은 각각 0.35L/mg-m와 0.34L/mg-m로 유사하였으며, BAC의 경우 0.25L/mg-m로 보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 오존처리에 의한 유기물의 분해로 불포화 결합이 붕괴되고 방향성이 낮아진데 기인한 것으로 생각되며 GAC의 경우 소수성 성분의 흡착 우위로 인하여 SUVA값이 감소된 것으로 보인다. 이러한 유기물 농도 및 특성의 변화는 염소 감소 특성 및 소독부산물의 생성특성에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

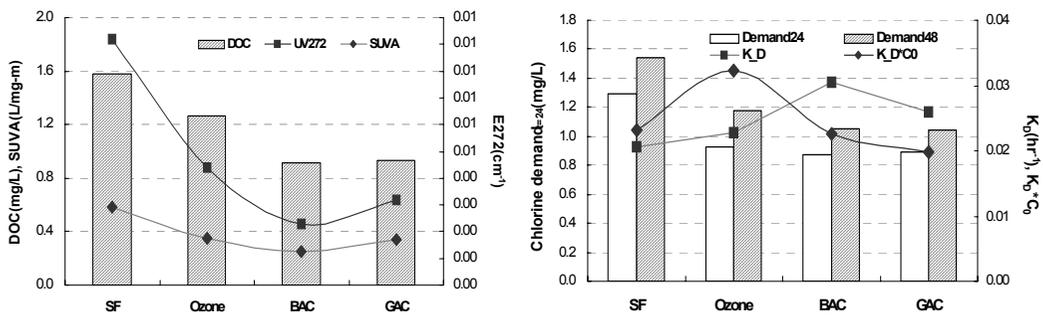


Fig.3.8 고도처리에 따른 유기물 농도 변화 및 염소소비특성

염소소비특성실험에서는 염소 주입비는 1mg Cl<sub>2</sub>/mg DOC였으며, 순간 염소 소비량을 고려하지 않고 약 5min 정도 반응 후의 잔류염소농도를 초기 염소농도(C<sub>0</sub>)로 하여 염소감소 속도상수 및 염소요구량을 추정하였다. 처리에 공정에 따라 염소감소 속도상수는 오히려 증가되는 경향을 나타내었으며, 이것은 각 공정수의 DOC 차이로 인한 초기 염소 농도의 차이에서 기인한 것으로 판단된다. 따라서 초기 염소농도에 의한 영향을 보정하기 위하여 염소감소 속도상수가 초기 염소농도에 반비례한다는 결과에 기초하여 C<sub>0</sub>\*K<sub>D</sub>로 고도처리공정의 영향을 평가하였다.

활성탄 처리에 의해서 C<sub>0</sub>\*K<sub>D</sub>가 감소되는 경향이 나타났으나 오존 처리에 의해서는 상당히 증가되는 양상을 나타내었다. 이는 오존 처리수에서의 초기 염소감소속도가 모래여과수에 비해 컸기 때문으로 6hrs의 반응시간에 있어 모래여과수는 0.29mg/L가 감소하였던 것에 비해 오존 처리수는 0.57mg/L의 염

소가 감소되었다.

오존처리는 겔보기 분자량의 감소, 방향성의 감소, Carboxyl 작용기의 증가, 지방산(Aliphatic acid), Aldehyde, Alkanes의 증가(Langlais 등, 1991) 등의 유기물 특성변화를 가져오며 이에 따라 이분해성 유기물이 증가되어 낮은 유기물 농도에도 불구하고 높은  $C_0 \cdot K_D$ 를 나타낸 것으로 판단된다.

24시간 및 48시간의 염소 소비량의 경우 고도처리에 의해 감소되는 경향을 나타내었다. 오존처리의 경우 앞서 언급한 바와 같이 초기(6시간)의 염소 소비량은 모래여과에 비해 크게 나타났으나 24시간 및 48시간 염소 소비량은 다소 낮은 값을 나타내었다. BAC와 GAC의 경우는 48시간 염소 소비량이 0.6mg/L로 같았으며 모래여과수에 대해 53.1%로 감소되었다. 염소 소비량의 감소는 유기물의 감소에 일차적으로 기인한다고 생각되며, 이중결합이 많은 경우 산화와 치환에 필요한 염소요구량이 높아진다는 Gang 등(2002)의 보고도 하나의 설명이 될 수 있을 것으로 여겨진다.

고도처리의 도입으로 인하여 THMs의 생성량은 확연하게 감소되었다. 오존+BAC 결합공정과 GAC 단독공정에서  $THM_{t=48hrs}$ 는 40.9%와 42.3% 감소되었다. 그러나  $THM_{t=48hrs}/DOC$ 는 오존처리수에서 증가되는 경향을 나타내었다.

이는 오존처리에 의해 유기물이 산화 분해과정에서 생성되는 Methylketone 화합물 등이 THMs의 생성에 대해 활성작용기로 작용하였거나(Legube와 Agbekodo, 1994) 분해산물로 생성된 지방족 구조가 THMs의 전구물질로 이용되었을 가능성(Liang과 Singer, 2003)으로 설명될 수 있다. 오존 활성탄 공정은 기존 처리공정에 비해 THMs의 생성을 억제할 수 있다.

### 3.4 CT value 평가

오존처리에 의하여 0.5°C 이하의 수온에서 크립토 제거율 0.5log을 만족할 수 있는 CT value는 12mg/L·min이다(EPA, 2003. 8).

Fig.3.14는 오존 주입량 1mgO<sub>3</sub>/L에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ratio에 따른 CT value를 나타내고 있다. 본 실험에서는 오존 접촉조에서 접촉시간 10min 동안은 오존이 물

에 전달되는 단계로 아직 소독효과가 나타나지 않으므로 CT value 계산에 포함시키지 않았다. 따라서 CT value 계산에서 T는 10min의 접촉시간 이후 반응시간을 적용하였으며, 아래 그림에서 반응조내에서 CT value는 잔류 오존농도 그래프를 시간에 따라 적분하여 계산하였다.

과산화수소를 주입하지 않은 경우 CT value가 12mg/L·min를 만족시키는 시간은 25.5min이었으나, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ratio를 0.15, 0.30으로 증가시킨 경우에는 CT value 12mg/L·min를 만족시킬 수 없었다. 이와 같은 결과는 AOP를 적용하는 경우, CT value에 대한 평가가 달라져야 함을 제시하고 있다. 또한, 과산화수소 주입량이 증가할수록 0~2min내에 오존농도가 낮게 유지되었다. 이는 반응시간이 짧은 OH라디칼에 의하여 오존의 분해가 빨라지기 때문으로 간주된다.

오존에 기초한 AOP에서, OH라디칼은 소독에 대한 영향력을 가지지 못하며, 따라서 소독 공정에서 OH라디칼의 영향을 일반적으로 무시될 수 있다는 보고도 있다(Urs von Gunten, 2003).

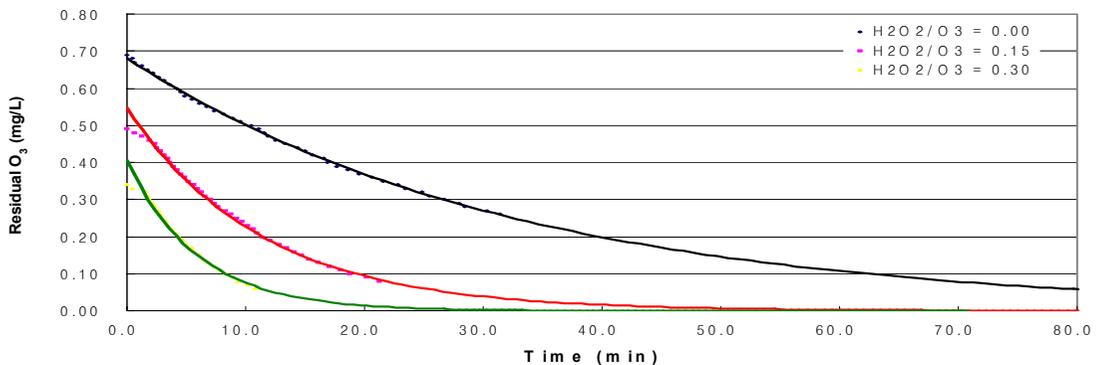


Fig.3.9 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ratio에 따른 CT value 평가

### 3.5 오존 및 AOP에 의한 맛·냄새 물질 제거 특성

오존 및 오존+과산화수소 공정(AOP)에 의한 맛·냄새 물질인 2-MIB와 geosmin의 제거 특성을 파악하기 위하여, 모래여과수에 2-MIB와 geosmin을 spiking하여 실험을 수행하였다. Spiking 후, 모래여과수에서 2-MIB와 geosmin은 각각 170.9, 103.8ng/L로 측정되었다.

오존 주입량은 1, 2mgO<sub>3</sub>/L에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O ratio을 0, 0.15, 0.3mg/mg으로 변화를 주었다. 10분의 오존 접촉시간 후에, 반응시간 0, 10, 20분에서 잔류 오존을 측정하여 C\*T값을 계산하였다. 또한, UV<sub>254</sub>, TOC, 2-MIB 및 geosmin를 농도를 측정하기 위하여, 각 반응시간에 시료를 채취하였으며, 모든 시료는 잔류 오존에 의한 영향을 제거하기 위하여 Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>를 주입하여 잔류 오존을 Quenching시켰다.

그 결과 과산화수소의 주입량에 따라 2-MIB와 geosmin의 제거율이 증가하였으며, 이는 고농도의 맛·냄새 물질의 유입시 한시적으로 과산화수소를 주입하여 AOP 시스템으로 전환 가능성을 제시한다. 그러나 앞서 CT value 평가에서 제시한 바와 같이 병원성 미생물의 불활성화를 만족시키는 CT value의 고려가 필요하다. 주입 오존농도 2mgO<sub>3</sub>/L에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> ratio 0.15mg/mg 이상에서 제거율은 거의 100%에 달하였다. 이는 2-MIB와 geosmin의 제거가 OH라디칼을 통하여 지배적으로 일어나고 있음을 알 수 있다.

Lalezary et al(1986)은 실제 2-MIB와 geosmin은 tertiary 구조에 기인하여 오존에 의한 산화가 어려운 물질로 간주되며, 증류수에서 8mgO<sub>3</sub>/L의 오존 주입량으로 약 30%의 2-MIB와 geosmin 제거율을 보고하고 있다. Terashima K(1988)은 자연수에서 2~5mgO<sub>3</sub>/L의 오존 주입량으로 75~100%의 높은 제거율을 보고하고 있다.

위의 두 결과로부터 OH라디칼의 형성을 initiating할 수 있는 NOM을 포함하고 있는 자연수의 특성에 기인한 background matrix가 중요함을 제시하고 있다. 또한, 원수의 TOC 농도가 맛·냄새물질의 제거에 큰 영향을 미친다는 보고가 있으며(Huck et al, 1996), 맛·냄새물질의 농도는 제거율에 큰 영향을 미치지 않음을 보고하고 있다(Khalil Z.Atasi, 1999).

<Table 3.2> 오존 단독 및 AOP에 의한 유기물질 및 맛·냄새물질 제거결과

O <sub>2</sub> dosage (mg/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> ratio (mg/mg)	Time (min)	Residual O <sub>2</sub> (mg/L)	C·T (mg/L·min)	UV <sub>254</sub> (cm <sup>-1</sup> )	TOC (mg/L)	MIB (ng/L)	Geosmin (ng/L)	
1.0	0.00	0	0.69	0.0	0.01437	1.02	24.8	11.1	
		10	0.50	6.9	0.01246	0.95	15.5	6.3	
		20	0.37	10.2	0.01077	0.93	9.4	3.3	
	0.15	0	0.49	0.0	0.01068	0.92	19.8	8.0	
		10	0.23	3.6	0.00958	0.89	7.0	2.4	
		20	0.09	5.1	0.00788	0.86	4.3	1.8	
	0.30	0	0.34	0.0	0.01061	0.85	9.7	3.8	
		10	0.07	2.0	0.00946	0.81	3.2	2.0	
		0	1.50	0.0	0.00844	1.01	9.6	3.1	
	2.0	0.00	10	1.21	13.6	0.00816	0.94	4.4	1.2
			20	1.00	24.7	0.00594	0.86	2.5	< 1.0
			0	0.86	0.0	0.00785	0.91	2.3	< 1.0
0.15		10	0.37	6.1	0.00769	0.78	< 1.0	< 1.0	
		20	0.16	8.5	0.00738	0.71	< 1.0	< 1.0	
		0	0.62	0.0	0.00652	0.86	2.3	1.2	
0.30		10	0.12	3.5	0.00532	0.68	< 1.0	< 1.0	

## 5. 결 론

1. 염소 주입량은 유기물질 농도와 상관성이 높은 선형적 관계가 있다. 고도정수처리 시 유기물질의 농도를 상당히 저감할 수 있었으며, 이에 따라 염소 주입량을 상당량 낮출 수 있어 시민들의 수돗물에 대한 거부감을 줄 일 수 있다. 또한, 약간의 차이 이지만 오존+BAC 공정이 GAC 공정에 비하여 염소 주입량과 인체에 유해한 소독부산물 형성을 상당량 낮출 수 있었으며, 수온이 증가하는 여름철에 더 효과적이었다.
2. 구의정수장의 정수를 이용한 실증프랜트 운전결과 BAC, GAC공정에서 운전 개시 약 250일을 전후하여 유기물질이 흡착 평형상태에 도달하였으며, 이후 GAC에 비하여 BAC공정의 유출수가 수질 상 다소 안정적으로 유지되고 있다.
3. 오존 분해 특성은 원수의 TOC, 알칼리도 및 탁도 등의 수질인자에 큰 영향을 받고 있었다. 따라서 수질인자 변동에 따른 오존 분해 특성에 대한 자료를 확보하여야 적절한 오존 주입량을 결정할 수 있을 것이다. 또한, 한강수계는 알칼리도가 낮아 오존이 안정적으로 잔류할 수 있어 타 수계에 비하여 상당량의 오존주입량을 낮출 수 있는 것으로 나타났다.
4. 한강 원수의 월별 맛·냄새물질 발생농도 차이는 크게 나타났으며, 2-MIB의 경우 2~4월에 일시적으로 높은 농도로 유입되었으며, geosmin의 경우 6~8월

강우 직전 높게 유입되었다. 원수에서 2-MIB와 geosmin이 10ng/L 이상으로 유입될 때, 기존 정수처리 공정으로는 대부분의 경우에 인지농도 이상으로 수돗물에서 검출되고 있어 추가적인 고도정수처리 공정의 도입이 필요하다

5. 오존에 의한 맛·냄새물질의 제거는 오존농도 1mgO<sub>3</sub>/L에서 80% 이상의 높은 제거율을 얻을 수 있었으며, 과산화수소를 추가 주입(AOP공정)할 시에는 90~100%의 제거율을 보였다. 이는 맛·냄새물질의 제거가 OH라디칼을 통하여 지배적으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 일시적으로 맛·냄새물질이 높게 유입되는 경우 오존농도를 높이거나, AOP공정으로 일시 전환하여 맛·냄새물질 제어 목표를 달성할 수 있는 것으로 나타났다. 그러나 과산화수소 주입에 의한 AOP공정 적용 시에는 1~2 min내에 잔류오존 농도가 급격히 감소되므로 미생물에 대한 안전성 확보를 위하여 CT value에 대한 충분한 고려가 있어야 할 것이다.

6. 맛·냄새물질의 제거에 있어 오존 주입농도가 가장 큰 영향인자로 간주되며, 접촉시간 또한 큰 영향을 미치고 있었다.

## 참고문헌

1. Applications of Advanced Oxidation Processes : Present and future  
H.Suty, 2004, Water Science & Technology, Vol49, No4, pp227~233
2. Characterization of Raw water for the Ozone Application Measuring Ozone Consumption Rate, 2001, H.S PARK, Wat. Res. Vol.35, No.11, pp.2607~2614
3. Factor Screening for Ozonating the Taste and Odor Causing Compound in Source Water at Detroit, 1999, USA, Khalil Z.Atasi, Theping Chen, Judith I.Huddleston, Connie C.Young, I.H.(Mel) Suffet, W&T, vol.40, No.6, pp.115~122
4. In-line Ozone and Hydrogen Peroxide Treatment for Removal of Organic chemicals, 1992, IWA Research Foundation
5. Ozonation Of Drinking Water : Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, 2003, Urs von Gunten, Water Research 37, pp1469~1487

6. Removal of Precursors for Disinfection by-products(DBPs) - differences between ozone- and OH-radical-induced oxidation, 2000, G.Kleiser, F.H.Frimmel, *The Science of the Total Environment* 256, pp1-9
7. The Effect of Quality and NOM Character on the Ozonation of MIB and Geosmin, L.Ho, J.P.Croué and G.Newcomb, 2004, *W&T*, vol49, No9, pp249~255
8. The Use of Ozone and Associated Oxidation Processes in Drinking Water Treatment, 1998, V.Camel, A.Bermond, *Wat. Res. Vol.32, No.11*, pp3208~3222
9. Destruction of Humic acid in Water by UV light-catalyzed Oxidation with Hydrogen peroxide, 2000, Gen-shuh Wang, Su-ting Hsieh, Chia-swee Hong, *Wat. Res. Vol. 34, No. 15*, pp.3882~3887
10. Ozonation of Drinking water : Part I. Oxidation kinetics and product formation, 2003, Urs von Gunten, *Water Research* 37, 1443~1467
11. Influence of the Dharacter of NOM on the Ozonation of MIB and Geosmin, 2002, Lionel Ho, Gayle Newcomb, Jean-Philippe Croué, *Water Research* 36, pp511~518
12. Removal of Geosmin and 2-MIB by Biological Filtration, 2004, S.L.N.Elhadi, P.M.Huck, R.M.Slawson, *Water science and Technology*, vol49, No9, pp273~280
13. Disinfection by-products and other Emerging Contaminants in Drinking water, 2003, Susan D. Richardson, *Trend in Analytical Chemistry*, Vol.22, No.10
14. Effect of NOM characteristics on Brominated Organics Formation by ozonation, 2004, Winn-Jung Huang, Lu-yun Chen, Hsiao-Shan Peng, *Environment Internation* 29, 1049~1055
15. NOM Characteristics and Treatabilities of Ozonation processes, 2002, P.C.Chiang, E.E.Chang, C.H.Liang, *Chemosphere* 46, pp929~936