

工學碩士 學位論文

西紀 2004 學年度

공공수역의 수질관리를 위한  
방류수의 이산화염소 적용시  
살균능과 고도처리효과에 관한 연구

A Study on Disinfection Effects and Advanced  
Wastewater Treatment on Water Area of Public  
using by Chlorine dioxide

指導教授 朴 柱錫

서울産業大學校 産業大學院

環境工學科

田 健

工學碩士學位 論文

工學碩士 學位論文

공공수역의 수질관리를 위한  
방류수의 이산화염소 적용시  
살균능과 고도처리효과에 관한 연구

A Study on Disinfection Effects and Advanced  
Wastewater Treatment on Water Area of Public  
using by Chlorine dioxide

指導教授 朴 柱 錫

2005년 2月

서울産業大學校 産業大學院

環境工學科

田 健

공공수역의 수질관리를 위한  
방류수의 이산화염소 적용시  
살균능과 고도처리효과에 관한 연구

A Study on Disinfection Effects and Advanced  
Wastewater Treatment on Water Area of Public  
using by Chlorine dioxide

指導教授 朴 柱 錫

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함  
2005년 1월

서울産業大學校 産業大學院  
環境工學科  
田 健

田健의 工學碩士 學位論文을 認准함  
2005年 1月

審査委員長 \_\_\_\_\_ (印)

審査委員 \_\_\_\_\_ (印)

審査委員 \_\_\_\_\_ (印)

서울産業大學校 産業大學院

# 목 차

요약 .....	i
표목차 .....	iii
그림목차 .....	iv
<b>I. 서론 .....</b>	<b>1</b>
<b>II. 이론적 배경 .....</b>	<b>3</b>
2.1 공공처리장 방류수 수질기준 .....	3
2.2 소독능(CT)의 개념 .....	4
2.2.1 소독능(CT)의 개념 .....	4
2.2.2 소독능(CT)의 계산 .....	5
2.3 수처리에 사용중인 소독제 .....	10
2.4 이산화염소의 특성 .....	13
2.4.1 이산화염소의 물리·화학적 특성 .....	13
2.4.2 이산화염소의 수용액상에서의 반응 .....	14
2.4.3 망간과 철의 산화 .....	15
2.4.4 이산화염소의 Bacteria 살균효능 .....	17
2.5 이산화염소의 소독 부산물(반응부산물) .....	19
2.6 이산화염소의 제조방법 .....	20

**III. 실험장치 및 방법 .....23**

3.1 실험장치 ..... 23

3.2 실험방법 ..... 24

    3.2.1 생산된 이산화염소의 순도(purity) 및 수율(yield) 산출 ... 24

    3.2.2 이산화염소 용액의 소독효과 ..... 27

    3.2.2 소독부산물(반응부산물) 생성여부 평가 ..... 28

**IV. 실험결과 .....29**

4.1 이산화염소의 순도(Purity) 및 수율(Yield) ..... 29

    4.1.1 각 항목별 평균농도 ..... 29

    4.1.2 생산된 이산화염소 용액의 순도 및 수율 ..... 32

4.2 이산화염소의 소독효과 조사 ..... 33

    4.2.1 원수성상 ..... 33

    4.2.2 총대장균군(Total coliforms)의 제거효율 ..... 34

    4.2.3 일반세균(Heterotrophic bacteria)의 제거효율 ..... 36

4.3 소독부산물 생성여부에 대한 조사 ..... 39

4.4 철.망간의 산화에 대한 조사 ..... 41

4.5 CODcr,SS제거에 대한 조사 ..... 43

4.6 페놀산화에 대한 조사 ..... 46

V. 결론 .....	48
참고문헌 .....	50
Abstract .....	53
감사의 글 .....	56

## 요 약

제목 : 공공수역의 수질관리를 위한 방류수의 이산화염소  
적용시 살균능과 고도처리 효과에 관한 연구

공공수역(Water of Public)은 현대사회의 인구증가와 도시화에 따라 매우 취약한 위치에 처해있으며, 이에 따라 수질오염으로 인한 병원성 미생물의 증식은 수인성 질병을 야기 시키는 원인이 되며, 수중의 대장균의 검출은 분변성 오염을 의미하는 것으로서 이는 병원성 장내세균이나 바이러스의 존재성을 의미하기도 한다. 이에 우리나라에서는 공공처리장의 방류수를 새로운 수자원으로서 장기적인 활용방안을 모색하고, 양질의 상수원 확보를 위하여 현행 하수종말처리시설의 방류수 수질기준 중 T-N, T-P 기준강화와 더불어 대장균군수 항목을 신설하였으며, 개정된 법령에 부합하기 위해 소독시설의 도입이 적극 검토되고 있다.

따라서 본 논문에서는 이산화염소용액을 사용하여 방류수의 적용가능성과 더불어 소독효과 및 반응부산물(Chlorite, Chlorate)의 생성여부에 대하여 연구하였다.

이산화염소 발생기에서 생산된 3가지 이산화염소 용액의 수율 및 순도를 산출한 결과 이산화염소의 농도는 최소 4,451mg/l ~ 최대 4,519mg/l, 수율 및 순도는 각각 97.5% ~ 98.0%, 97% ~ 97.3%이다. 측정된 결과로 볼 때 이산화염소 발생기에서 제조된 이산화염소의

특정 수율은 대체로 95%이상을 만족하여야 한다고 보고 되어 있으며, 분석한 이산화염소의 수율과 순도를 보면 특정수율을 만족함을 알 수 있다.

철의 경우 이산화염소의 주입농도, 접촉시간은 농도가 0.5mg/l, 1mg/l, 1.5mg/l, 2mg/l, 접촉시간이 10min, 20min, 30min이다. 각각의 농도에서의 최대 제거율은 80.3%, 84.4%, 85.2%, 85.2% 이다. 망간의 경우 조건은 철과 동일하며 각각의 농도에서의 최대 제거율은 61.4%, 73.4%, 77.1%, 83.2% 이다.

CODcr의 변화의 경우 주입농도, 접촉시간에 따른 제거율은 10.2%~24.4%이다. 이산화염소의 주입량이 증가함에 따라 10min에서의 제거율은 증가하지만 30min의 제거율은 거의 같다.

SS의 변화는 3.7mg/l ~ 9.5mg/l 이고, 제거율은 21.4%~53.3%이다. 주입농도가 높아질수록 제거율은 높아지지만 접촉시간에 따른 제거율의 변화는 증가하거나 감소하는 경향을 보인다.

이산화염소 주입량이 1mg/l 일 때, 페놀제거율은 15% ~ 32%이고, 주입량이 1.5mg/l 일 때, 제거율은 22% ~ 38%이다. 제거율이 적은 이유는 이산화염소 주입량에 비해서 페놀의 농도가 높은 데 있다.

lab-scale의 결과는 위와 같이 나타났지만 현장plant 적용에 있어서는 도류벽지수( $T_{10}/T$ )등을 고려하여 주입농도와 접촉시간이 달라질 수 있다. 차후 현장pilot실험에서 실제 적용 가능한 주입농도와 접촉시간을 구할 수 있는 것으로 판단된다.

## 표 목 차

Table 2-1. Revised standards for effluents of municipal wastewater treatment plant .....	4
Table 2-2. Baffling classifications .....	7
Table 2-3. Log inactivation and percent inactivation .....	10
Table 2-4. Disinfectant residual and disinfection by-products .....	12
Table 2-5. Physical properties of chlorine dioxide .....	13
Table 3-1. IC condition for chlorite and chlorate analysis .....	26
Table 3-2. Analysis methods for microbes .....	28
Table 4-1. Characteristic of sample (secondary treatment effluents) ...	34

## 그림목차

Fig. 2-1. Comparison of germicidal efficiency of chlorine dioxide and chlorine .....	18
Fig. 3-1. Schematic diagram of disinfection tests .....	23
Fig. 4-1. $ClO_2$ concentration of produced chlorine dioxide solution .....	30
Fig. 4-2. $ClO_2^-$ concentration of produced chlorine dioxide solution .....	30
Fig. 4-3. $ClO_3^-$ concentration of produced chlorine dioxide solution .....	31
Fig. 4-4. Free residual chlorine concentration of produced chlorine dioxide solution .....	31
Fig. 4-5. yield concentration of produced chlorine dioxide solution .....	32
Fig. 4-6. purity concentration of produced chlorine dioxide solution .....	33
Fig. 4-7. Removal rate of total coliforms by contact time ( $ClO_2$ 0.5mg/l) .....	34
Fig. 4-8. Removal rate of total coliforms by contact time ( $ClO_2$ 1mg/l) .....	35
Fig. 4-9(1). Removal rate of total coliforms by contact time ( $ClO_2$ 1.5mg/l) .....	35

Fig. 4-9(2). Removal rate of total coliforms by contact time (CℓO <sub>2</sub> 2.0mg/ℓ) .....	36
Fig. 4-10. Removal rate of Heterotrophic bacteria by contact time (CℓO <sub>2</sub> 0.5mg/ℓ) .....	37
Fig. 4-11. Removal rate of Heterotrophic bacteria by contact time (CℓO <sub>2</sub> 1mg/ℓ) .....	37
Fig. 4-12(1). Removal rate of Heterotrophic bacteria by contact time (CℓO <sub>2</sub> 1.5mg/ℓ) .....	38
Fig. 4-12(2). Removal rate of Heterotrophic bacteria by contact time (CℓO <sub>2</sub> 2.0mg/ℓ) .....	38
Fig. 4-13. Production of chlorite by contact time .....	40
Fig. 4-14. Production of chlorate by contact time .....	40
Fig. 4-15. 접촉시간에 따른 COD농도변화 (CℓO <sub>2</sub> 0.5mg/ℓ) .....	44
Fig. 4-16. 접촉시간에 따른 COD농도변화 (CℓO <sub>2</sub> 1.0mg/ℓ) .....	44
Fig. 4-17. 접촉시간에 따른 COD농도변화 (CℓO <sub>2</sub> 1.5mg/ℓ) .....	45
Fig. 4-18. 접촉시간에 따른 페놀농도변화 (CℓO <sub>2</sub> 1.0mg/ℓ) .....	47
Fig. 4-19. 접촉시간에 따른 페놀농도변화 (CℓO <sub>2</sub> 1.5mg/ℓ) .....	47

## I. 서론

공공수역(Water of Public)은 현대사회의 인구증가와 도시화에 따라 매우 취약한 위치에 처해있으며, 이에 따라 수질오염으로 인한 병원성 미생물의 증식은 수인성 질병을 야기 시키는 원인이 되며, 수중의 대장균의 검출은 분변성 오염을 의미하는 것으로서 이는 병원성 장내세균이나 바이러스의 존재성을 의미하기도 한다. 이러한 문제로 지적되는 것 중 하나가 오수 및 하수처리장의 방류수를 소독처리하지 않고 하천 및 바다에 그대로 방류시키는 것이다. 이에 우리나라에서는 하수 방류수를 새로운 수자원으로서 장기적인 활용방안을 모색하고, 양질의 상수원 확보를 위하여 현행 하수종말처리시설의 방류수 수질기준 중 T-N, T-P 기준강화와 더불어 대장균군수 항목을 신설하였으며, 개정된 법령에 부합하기 위해 소독시설의 도입이 적극 검토되고 있다. 소독방법은 처리장의 시설규모, 방류수역의 특성, 하수처리과정에서의 대장균군 제거효율등을 감안하여 결정되어야 하나, 현재까지 소독공정은 염소소독, 자외선소독, 오존살균 등에 국한되어 있는 실정이다.

현재 수처리에 사용하고 있는 소독방법으로는 염소(Chlorine), 이산화염소(Chlorine dioxide), 오존(Ozone), UV등이 있으며, 이들중 가장 주를 이루는 방법은 염소소독과 UV소독이다. 그러나 염소소독은 수중의 잔류염소와 전구물질이 반응하여 소독부산물인 THMs(트리할로메탄)을 생성시킨다고 보고된 바 있으며<sup>3)</sup>, UV소독은 부산물생성의 결점은 없으나 수질의 탁도와 색도에 영향을 받고, 오존은 초기 투자비 및 부속설비가 비싸고 소독부산물인 브롬 산화물(Bromate)을 생성한다고 보

고되어 있다. 또한 국내에서는 염소소독이외의 소독방식에 대한 설치 실적 및 운영기술축적 부족으로 소독방법 선정에 어려움을 겪고 있다.

이러한 문제를 해결할 수 있는 가장 현실적인 방안은 염소를 대체할 수 있는 소독제를 개발·적용하는 것이다. 대체 소독제로 EPA에서도 권장하고 있는 이산화염소(Chlorine dioxide: ClO<sub>2</sub>)를 들 수 있는데, 이산화염소는 이미 학계를 중심으로 안전성 및 효능에 대한 논의 및 검증은 거쳐 염소소독의 문제점을 보완 할 수 있는 물질로 인정받은 바 있다.<sup>4),6)</sup>

따라서 본 논문에서는 현재 개발·시험운전 과정에 있는 2 Component 방식[아염소산나트륨(NaClO<sub>2</sub>)과 염소가스(Cl<sub>2</sub>)를 이용]의 발생기에서 생산된 이산화염소용액을 이용하여 방류수의 적용가능성과 더불어 소독효과 및 반응부산물(Chlorite, Chlorate)의 생성여부를 알아봄으로써 현실적으로 효용성이 있는지 여부를 판단해보았다.

## II. 이론적 배경

### 2.1 공공처리장 방류수 수질기준

우리나라는 2003년 1월부로 종전의 하수도법 시행규칙을 개정하여 하수처리장 방류수 수질기준에 대장균군수항목을 신설·시행하고 있다.

신설된 대장균군수는 지역적인 구분 없이 2003년 1월 1일부터 3,000개/ml를 적용하되, 청정지역·상수원보호구역 및 경계구역으로부터 상류로 유하거리 10km이내 지역·취수시설로부터 상류로 유하거리 15km이내 지역등은 1,000개/ml로 강화하여 적용되어지고 있다. 또한 현재 팔당호 상수원 수질보전특별대책지역, 잠실수중보권역을 특정지역기준으로 적용하고 있으며, 한강수계지역(잠실수중보권역을제외)·낙동강수계지역·금강수계지역·영산강 및 섬진강수계지역에 대하여는 2004년 1월 1일부터 특정지역기준을 적용하고, 특정지역기준을 적용받는 지역외의 지역은 기타지역기준을 적용하되, 이 지역에 대하여도 2008년 1월 1일부터는 특정지역기준을 적용함으로써 단계적으로 강화된 수질기준이 적용될 전망이다. Table 2-1은 하수종말처리장 방류수 수질기준을 정리한 것이다.<sup>5)</sup>

**Table 2-1(1). Revised Standards for Effluents of municipal wastewater treatment plant**

구 분	BOD (mg/ℓ)	COD (mg/ℓ)	SS (mg/ℓ)	T-N (mg/ℓ)	T-P (mg/ℓ)	대장균군수 (개/ml)
특정지역	10 이하	40 이하	10 이하	20 이하	2 이하	3,000이하
기타지역	20 이하	40 이하	20 이하	60 이하	8 이하	(1,000이하)

**Table 2-1(2). 국내 가동중인 소독시설현황**

구 분	계	가동중	미 가동현황		
			소 계	가동중단	향후계획
계	183	4	179	18	161
염소계 소독	31	-	31	18	13
자외선소독	152	4	148	-	148

## 2.2 소독능(CT)의 개념

소독은 물속의 병원성 미생물이 질병을 일으키지 못하도록 하는 것으로 물속에 존재하는 모든 미생물을 완전히 사멸시키는 멸균(sterilization)과는 구별된다. 물속에 존재하는 모든 미생물을 사멸시키는 것은 소독제(화학적)의 사용을 증가시켜 운전비용을 상승시킬 뿐만 아니라 냄새 및 소독부산물의 생성을 증가시키게 된다.<sup>10)</sup> 따라서 소독은 물속의 병원성 미생물의 위험을 제거하는 것으로서 불활성화(Inactivation)로 표현할 수 있다.

### 2.2.1 소독능(CT)의 개념

소독능이란 물속의 미생물의 위험을 제거하는 능력으로서, 어떤 소독제의 살균능을 결정할 수 있는 가장 중요한 요소 중 하나이다.

CT(mg · min/ℓ)는 잔류소독제 농도(C, mg/ℓ)와 물과 소독제, 즉 미생물과 소독제의 접촉시간(T, min)으로 표현하며, CT값은 소독제의 종류, 온도, pH등에 영향을 받는다. 물 속의 미생물이 사멸되는 속도는

Chick(1908)에 의해 다음과 같은 1차 반응식으로 표현되었다.<sup>11)</sup>

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \quad (2-1)$$

여기서,  $N = t$  시간에서의 미생물 숫자 또는 농도

$N_0 =$  초기 미생물 숫자 또는 농도

$k =$  속도상수 (소독제, 미생물, 수질의 특성)

$t =$  시간

Chick의 경험식은 이후에 Watson이 소독제 농도항을 첨가함으로써 다음과 같은 모양을 갖는다.(Chick - Watson Law, 1908)

$$\ln \frac{N}{N_0} = -k C^n T \quad (2-2)$$

여기서,  $C =$  소독제의 농도

$n =$  coefficient of dilution

식(2-2)에서  $n$ 은 소독제와 pH의 함수이며, 일반적으로 1.0에 근사하게 된다. 이 식에서 미생물농도는 CT값에 비례하여 지수 함수적으로 감소하는 특성을 나타냄을 알 수 있다.

### 2.2.2 소독능(CT)의 계산

CT의  $C$ 는 소독제의 농도이며,  $T$ 는 일정농도의 접촉시간이다. 그러나 미생물과 소독제의 접촉시간은 소독지(반응조)의 수리학적 체류시간을 대변하지 못한다.<sup>10)</sup> 주된 소독이 일어나는 하수 방류수 소독조나 정수지, 배수지의 경우 단락류(short circuiting)나 사수부(dead zone)가 존

재 할 수 있기 때문에 이론적 체류시간을 실제 소독제 접촉시간으로 산정하지 않고,  $T_{10}$ 이라는 수치를 쓰고 있다. 또한, CT는 하루에 한번 가장 최악의 상태, 즉, 최고 pH, 최저수온, 최저 소독제잔류농도 일 때 측정되어야 한다고 보고되어있다.<sup>12),13),14)</sup>

(1) 소독제의 접촉시간(체류시간) 산정,  $T_{10}$

$T_{10}$ 은 조(basin)안에 있는 90% 이상의 물이  $T_{10}$  이상의 시간동안 C농도 이상과 접촉하고 있다는 것을 의미한다. 즉, 소독제가 반응조안에 90% 머물러 있는 시간이다. 이러한  $T_{10}$ 값은 추적자 실험(Tracer Test)이나 도류벽 조건정도(Baffling Factors)에 의해 산출되며,  $T_{10}$  산정시 각 반응조의 수리학적 특성은 소독제의 접촉시간에 영향을 주게된다.

예를들어, Pipeline의 흐름(flow) plug flow로 사수부가 존재하지 않으므로, 접촉시간은 이론적 체류시간과 같게된다. Pipeline의  $T_{10}$  은 다음과 같이 계산된다.

$$T_{10} = \text{Contact Time} = V/Q \text{ (applicable to pipe flow only)} \quad (2-3)$$

Pipeline flow는 접촉시간을 계산 할 때 추적자 실험은 필요하지 않으며, Baffling Factor는 1.0으로 한다. 그러나, Mixing basin(혼합조) 같은 경우는 단락류나 사수부가 생기기 때문에 접촉시간을 결정하는데 좀 더 복잡하다. 이러한 경우 실제  $CT_{\text{actual}} (=CT_{\text{cal}})$  값을 구하려면 추적자 실험을 통하여  $T_{10}$ 값을 구하거나 추적자실험이 불가할 경우 반응조의 이론적 체류시간과 Baffling Factor를 이용하여  $T_{10}$ 값을 구한다.

$$\begin{aligned} T_{10} &= T(\text{이론적 체류시간}) \times \text{Baffling Factor} \\ &= \text{Contact time} = V/Q \times T_{10}/T \end{aligned} \quad (2-4)$$

Baffling Factor는 소독지의 구조나 도류벽조건에 따라 다르다.<sup>6),13),15)</sup>

Table 2-2는 도류벽 조건에 따른 Baffling Factor를 나타낸 것이다.

**Table 2-2. Baffling classifications**

<b>Baffling condition</b>	<b>T<sub>10</sub>/T</b>	<b>Baffling description</b>
Unbaffled (mixed flow)	0.1	None, agitated basin, very low length to width ratio, high inlet and outlet flow velocitys
Poor	0.3	Single or multiple unbaffled inlets and outlets, no intra-basin baffles
Average	0.5	Baffled inlet or outlet with some intra-basin baffles
Superior	0.7	Perforated inlet baffle, serpentine or perforated intra-basin baffles, outlet weir or perforated launders
Perfect (Plug flow)	1.0	Very high length to width ratio (pipeline flow), perforated inlet, outlet, and intrabasin baffles.

추적자 실험(Tracer study)은 일반적으로 반응조나 관의 유입부에 염료나 방사선 물질등의 추적자를 주입하여 유출부에서 다양한 시간 간격으로 추적자의 농도를 측정함으로써 조 또는 지 내의 수리학적 특성 및 체류시간을 알아내는 것이다. 이상적으로 선택된 추적자 물질은 다루기가 용이해야하며, 쉽게 측정되어야하고, 원수특정에 따라 조정되어야 한다. 또한, 추적자 물질은 처리과정에서 제거되거나 소모되지 않으며 시험하는 동안 물 속에 다른 물질과 반응하지 않는 비 반응성물질,

즉 보존성 물질이어야 한다. 일반적으로 사용되는 추적자 물질은 chloride ion, Fluoride ion, sodium, calcium 등이 있다.

추적자 실험방법은 Step-dose method와 Slug-dose method 의 두 가지 방법이 사용되어진다. Step-dose method는 유출부에서 추적자의 농도가 일정한 농도(Steady State)를 나타낼 때까지 일정한 율로 주입하는 방법이며, Slug-dose method는 충분한 혼합이 보장되는 곳에서 사용되어지는 것으로써, 충분히 많은 양을 한번에 순간적으로 주입한 후 유출부에서 일정한 시간간격으로 샘플을 채취하여 농도를 측정하는 방법이다.<sup>6)</sup>

(2) CT 이론값( $CT_{required}$ )과 CT 계산값( $CT_{actual}$  또는  $CT_{cal}$ )의 산출

소독지(반응조)에서의  $CT_{req}$ 는 유출부에서의 잔류 소독제농도, 수온, pH 등을 측정하여 CT Table로부터 구할 수 있으며,  $CT_{cal}$ 은 앞서 계산된  $T_{10}$ 값을 이용하여 실제 접촉시간에 잔류 소독제농도를 곱하여 계산 할 수 있다.<sup>6),13),14)</sup>

(3) 불활성화비 산출( Log inactivation )

소독(Disinfection)의 목적은 병원성 미생물의 불활성화(inactivation)에 기초하고 있다. 불활성화의 수준은 일반적으로 “log inactivation”으로 표현하며, 소독공정을 통해 불활성화 된 미생물의 %를 나타낸 것이다.

예를들어, 소독공정을 거친 후의 Giardia의 2-log 불활성화(=제거)는 99%의 불활성화와 일치하며, 3-log 불활성화는 99.9%의 불활성화를 의

미한다. 소독공정을 통해 불활성화 된 미생물의 %는 다음과 같은 식을 통하여 산출한다.

$$\text{Log Inactivation} = \text{Log} \left[ \frac{N_0}{N_T} \right] \quad (2-5)$$

여기서,  $N_0$ = 초기 미생물농도

$N_T$ = 살아남은 미생물농도

$$\text{Percent Inactivation} = \left[ 1 - \frac{N_0}{N_T} \right] \times 100 \quad (2-6)$$

그러므로, log inactivation과 percent inactivation의 관계는 다음과 같다.

$$\text{Percent Inactivation} = \left[ 1 - \frac{1}{10^{\text{LogInactivation}}} \right] \times 100 \quad (2-7)$$

or

$$\text{Log Inactivation} = \text{Log} \left[ \frac{100}{100 - \text{PercentInactivation}} \right] \quad (2-8)$$

Log Inactivation에 따른 Percent Inactivation을 Table 2-3에 정리하였다.<sup>6)</sup>

Table 2-3. Log Inactivation and Percent Inactivation

Log Inactivation	Percent Inactivation
0.0	0.00
0.5	68.38
1.0	90.00
2.0	99.00
3.0	99.90
4.0	99.99
5.0	99.999
6.0	99.9999
7.0	99.99999

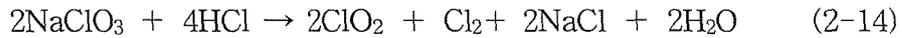
또한, 각 공정(소독지)의 불활성화비는  $CT_{actual}/CT_{required}$ 으로 계산되며, U.S.EPA에서는 정수장에서 필요소독능을 만족시키기 위해서는  $CT_{actual}/CT_{required}$ 비가 1.0 이상이 되어야한다고 규정하고 있다.

### 2.3 수처리에 사용중인 소독제

현재 하수처리 및 정수처리에 가장 많이 적용되고 있는 소독제는 염소(Chlorine)이며, 그 외에 오존(Ozone), 이산화염소(Chlorine dioxide), 클로라민(Chloramine), 자외선(UV)등이 있다.<sup>16)</sup>

그중 이번 실험의 주요 소독제인 이산화염소( $ClO_2$ )는 다양한 능력을 가지고 있는 산업화학물질로서 1814년 Humphrey Davy경에 의해 발견되었다. Davy경이 발견한 것은 염소산칼륨(Potassium chlorate)과 황산을 반응시킨 기체형태의 이산화염소였다. 그 후 Millon은 황산대신 염산으로 대체하였고, 이 반응을 이용하여 염소산칼륨 대신

NaClO<sub>3</sub>(Soduim chlorate)를 사용하여 대규모 생산공정용으로 사용되어  
져 왔다.



그러나, 현재 수처리용 이산화염소는 NaClO<sub>2</sub>(Soduim chlorite)를 이용  
해 제조하는 것이 주를 이루고있다. 이산화염소의 음용수 처리에 대한  
최초의 적용은 1940년 초 뉴욕주의 나이아가라 폭포 정수처리장에서였  
으며, 현재 미국에서는 약 500~900개의 시설에서 유럽에서는 수천 곳  
의 시설에서 사용되고 있다.<sup>4)</sup> 음용수 처리에 이산화염소가 사용되면서  
조류나 부패한 식물, 페놀화합물에서 발생하는 맛과 냄새의 제거에 효  
과적임이 증명되었고, 또한 철과 망간제거에도 염소보다 훨씬 뛰어난  
것으로 발견되었다. 1970년 초에는 이산화염소가 염소와는 달리 소독  
부산물인 THMs나 HAAs등을 형성하지 않는 것이 발견되었고 박테리  
아나 바이러스 불활성화에도 염소보다 효과적임이 입증되었다.<sup>21),22)</sup>

그러나 이산화염소 발생장치특성에 따라 혹은 과용시 Chlorite(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>),  
Chlorate(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)등의 반응 부산물을 생성하며, 이 부산물들은 사람의 건  
강에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 알려져 있다.<sup>16),23)</sup> 이산화염소의 특  
징을 살펴보면 다음과 같다.

- 염소와 달리 넓은 pH에서 산화·살균효율이 변하지 않는다.
- 소독부산물을 생성하지 않는다.(THMs, TOX, HAAs)
- 물 속에서 이·취미를 유발하는 페놀화합물의 제거와 조류와 관련  
된 화합물을 제어함으로서 이·취미를 저감할 수 있다.
- 반응부산물인 Chlorite(ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>), Chlorate(ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>)가 생성되어 건강의  
영향에 관한 엄격한 규제를 요구한다.

- 보관이 어려우며, 고농도에서 폭발성의 위험이 있으므로 현장에서 제조하여야 한다.

주입 이산화염소, 잔류 이산화염소 및 그 부산물 에 관한 규제동향을 살펴보면, 세계보건기구(WHO)는 Chlorite를  $200\mu\text{g}/\ell$  이하로 권고하고 있으며, U.S.EPA에서는 1998년에 Disinfectants/Disinfection Byproducts Rule(DBPR)을 제정하여 이산화염소의 최대잔류소독제농도(MRDL)를  $0.8\text{mg}/\ell$ , 최대허용농도(최대오염물질농도, MCL)를  $1.0\text{mg}/\ell$  이하로 규제하고 있다. 우리나라에서는 정수약품에 관한 규정에서 이산화염소의 주입량을  $0.5\text{mg}/\ell$  로 규정하고 있으며, 1999년 11월 환경부 고시에 의하여 이산화염소 사용기준은 “이산화염소 발생기에서 제조된 가스상의 이산화염소로서 이산화염소와 그 부산물의 총량이  $1.0\text{mg}/\ell$  를 넘지 않도록 사용하여야 한다”고 규정되어 있다.<sup>3),4),16),23),24)</sup>

**Table 2-4. Disinfectant Residual and Disinfection By-products**

<b>Disinfectant Residual</b>	<b>MRDLG(mg/ℓ)</b>	<b>MRDL(mg/ℓ)</b>
Chlorine Dioxide	0.8	0.8
<b>Disinfection By-products</b>	<b>MCLG(mg/ℓ)</b>	<b>MCL(mg/ℓ)</b>
Chlorite	0.8	1.0

## 2.4 이산화염소의 특성

### 2.4.1 이산화염소의 물리·화학적 특성

이산화염소는 염소산족의 하나로 비교적 작고, 휘발성이 있는 매우 활동적인 분자상의 자유라디칼 형태의 화합물이다. 고농도의 이산화염소 가스는 불안정하기 때문에 거의 사용되지 않으며, 최근까지 오직 수용액상으로만 생산되고 있다.

이산화염소가스는 염소의 냄새와 비슷하며 녹색을 나타낸다. 냄새는 공기중에 0.3ppm으로 존재할 때 감지할 수 있고, 45ppm에서 자극성을 나타낸다. 상온에서 이산화염소 gas는 용액에 압축될 수 있다.

압축된 순수한 이산화염소 용액은  $-40^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 온도에서 매우 불안정하여 폭발의 위험이 있으므로 저장이 곤란하다.

Table 2-5. Physical properties of chlorine dioxide

Molecular weight	67.452g/mol
Melting point	$-59^{\circ}\text{C}$
Boiling point	$11^{\circ}\text{C}$
Vapor pressure, $0^{\circ}\text{C}$	490mm Hg
Solubility limit, aqueous, $25^{\circ}\text{C}$ , 34.5mm Hg	$\sim 3 \text{ g/l}$
Solubility limit, aqueous, $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ , 70~100mm Hg	$\sim 20 \text{ g/l}$
Solubility limit, hexane, $22^{\circ}\text{C}$	$\sim 60 \text{ g/l}$
Miscibility limit, liquid-aqueous	$\sim 60 \text{ g/l}$
Heat of formation	25kcal/mol
Heat of vaporization	6.52kcal/mol
Heat of solution	6.6kcal/mol
Molar absorptivity, $E_{(360\text{nm})}$	$1,250\text{cm}^{-1}\text{M}^{-1}$

이산화염소의 중요한 물리적 특성 중 하나는 매우 높은 용해도이다. 실온에서 가스는 물에 용해되며, 이산화염소의 용해도는 온도와 압력에 따라 좌우된다. 20℃, 대기압에서 이산화염소의 용해도는 70g/l인 반면에 동일조건에서의 염소의 용해도는 7g/l이다.

액상의 이산화염소는 검붉은 색을 띠며 10g/l 이상의 농도에서는 폭발성이 있으므로 보관·운반이 어렵기 때문에 반드시 현장에서 제조하여야 한다.(Rosenblatt, 1978)

또한 수용액상의 이산화염소는 매우 휘발성이 강하여 개방된 용기에서 불안정하기 때문에 공기와의 접촉 시 빠르게 제거 될 수 있으며, 광원의 UV과장에 의해서도 분해 될 수 있다.<sup>4),21),22)</sup>

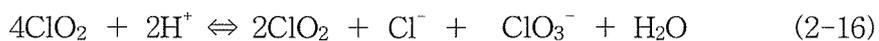
#### 2.4.2 이산화염소의 수용액상에서의 반응

이산화염소는 염소와 달리 pH 2~10의 범위에서 가수분해되지 않고, 용해된 기체로 존재한다. 이산화염소는 강한 알칼리용액(pH>10)에서는 불균등화 반응을 통하여  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$ 를 1:1의 몰비로 생성한다.(Rosenblatt, 1978, Aiety et.al., 1984)

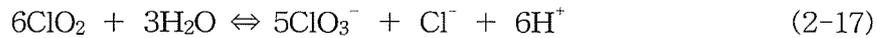


높은 pH에서 이산화염소의 농도가 증가함에 따라  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$ 의 생성속도가 증가하므로 이 조건에서 수처리예 적용할 때는  $\text{ClO}_2$ 농도를 낮추어  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$ 의 생성량을 줄여야 한다.(Aiety et.al., 1984)

위에서 생성된  $\text{ClO}_2^-$ 은 산성 조건하에서 이산화염소, 염소이온( $\text{Cl}^-$ ), 염소산이온( $\text{ClO}_3^-$ )과 다음과 같이 평형관계를 가질 수 있다.(DK, 1986)



결국엔 이산화염소로부터 염소이온과( $\text{Cl}^-$ ) 염소산이온( $\text{ClO}_3^-$ )이 생성된다.



또한, 이산화염소는 일전자 산화·환원반응에 의해  $\text{ClO}_2^-$ 를 생성한다.(White,1972, Gordon et al., 1972)



위의 반응은 전 pH범위에서 주도적으로 일어나며  $\text{ClO}_2^-$ 는 비록 이산화염소 보다 훨씬 반응속도가 느리지만 산화제로서의 효과가 있고 산화·환원반응에서 소비된다.(Aiety et al., 1984, Gordon et al., 1972)



수처리동안 반응한 이산화염소의 약 50%~70%가 즉시  $\text{ClO}_2^-$ 로 나타나고, 나머지는 염소이온으로 나타난다.<sup>4),(21),(22),(25),(26),(27)</sup>

### 2.4.3 망간과 철의 산화

이산화염소는 수중의 철 및 망간의 산화에 사용될 수 있으며, 염소와 망간의 반응에 비해 신속히 반응하기 때문에 망간의 산화에 특히 유용하다.

#### (1) 망간의 산화(Manganese Oxidation)

이산화염소는 다른 강한 산화제와 마찬가지로  $\text{Mn(II)}$ 를  $\text{Mn(IV)}$ 로 산화시킨다.  $\text{Mn(IV)}$ 는 녹지않는 이산화망간(Manganese dioxide),  $\text{MnO}_2$ 이며, 수처리에서 일반적으로 침전이나 여과에 의해 제거되어진다.

또한, 일반적인 수처리에서의 pH에서 이산화염소의 전형적인 산화-환

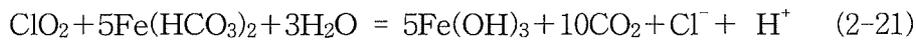
원 반응인 이산화염소의 chlorite로의 일전자 환원과는 달리 이산화염소의 환원으로부터 생성된 chlorite는 빠르게 환원된 망간과 반응한다. 이러한 반응의 총 반응식은 다음과 같다.



화학 양론적으로 1mg의  $\text{Mn}^{2+}$ 를 산화시키는데 필요한 이산화염소는 2.45mg이며, 이산화염소는 유기물과 결합된 망간도 산화시키는 것으로 보고되어 있다.(White, 1972, Knocke et al., 1990)<sup>4),27)</sup>

## (2) 철의 산화(Iron Oxidation)

이산화염소는  $\text{Fe}(\text{II})$ 를  $\text{Fe}(\text{III})$ 로 빠르게 산화시켜 철 수화물형으로 침전시킨다. 또한 망간 산화와 마찬가지로 chlorite는 환원형 철과 반응한다. 이러한 반응의 총 반응식은 다음과 같다.



화학 양론적으로 1mg의  $\text{Fe}^{2+}$ 를 산화시키는데 필요한 이산화염소는 1.2mg이며, 이산화염소는 유기물과 결합된 철도 산화시키는 것으로 보고되어 있다.(White, 1972, Knocke et al., 1990)

이산화염소는 철을 제거하는 것이 주 목적은 아니지만 수중에 과량의 철이 함유되어 있을 경우 배급수 계통에서는 철 박테리아의 증식을 촉진한다. 이 경우 철 박테리아는 과량의 유리잔류염소(5mg/ℓ 이상)에 의해서는 억제되지 않으며, 그 원인은 유기물과 결합된 철은 염소와 반응하지 않기 때문이며, 부착된 생물막(biofilm)에서 보호받는 박테리아가 생물학적으로 이용할 수 있는 형태로 남아있다. 또한 이산화염소는 축적된 biofilm의 제거에 효과적임이 증명되었으며, 부착된 박테리아를

제거하고, 철의 산화를 병행하여 박테리아를 소독제에 노출시킨다.<sup>4)</sup>

#### 2.4.4 이산화염소의 Bacteria 살균효능

음용수에 대한 소독제로서 1944년에 도입이후 수많은 연구자들에 의해 이산화염소의 살균 효율을 증명해왔다. 대부분의 연구는 염소와 비교하여 수행되었으며, 몇몇의 연구는 이산화염소와 오존을 비교하였는데, 그 결과 이산화염소는 염소보다 효과적인 소독제이며, 오존보다는 살균효율이 떨어짐을 발견하였다.

1940년 초에 이미 박테리아 살균제로서 이산화염소의 효과에 대해 정량적인 data가 발표되었다. 일반적으로 이산화염소의 살균효과는 염소와 동등하거나 우수한 것으로 알려져 있으며, 부유물질의 존재 하에서도, 1~5mg/ℓ의 농도범위의 이산화염소는 *E. coli* 와 *Bacillus anthracoides*에 대해 효과적임이 보고되었다.(Trakhman, 1949)

Ridenour와 Armbruster(1949)는 1mg/ℓ 이하의 orthotolidine arsenite(OTA) 잔류 이산화염소가 *Eberthella typhosa*, *Shigella dysenteriae*와 *Salmonella paratyphi B*에 효과적임을 발견하였으며, 동일한 pH와 온도조건에서 *Pseudomonas aeruginosa*와 *Staphylococcus aureus*의 불활성화를 위해서는 OTA잔류 이산화염소를 약간 증가시켜야 한다고 보고하였다. 또한, 이산화염소는 *B. subtilis*, *B. mesentericus*와 *B. megatherium*종의 불활성화에 염소보다 더 효과적이며, *Salmonella typhosa*와 *S. paratyphi*의 불활성화에도 염소보다 우수하다고 알려져 있다.

1960년 초 Bernarde의 연구에 의하면, 이산화염소는 하수 및 폐수의 소독에도 염소보다 더 효과적이며, 불활성화율도 빠르게 나타난다고 보고하였다.

1980년 Roberts는 소독제로서 이산화염소의 광범위한 연구를 위하여 하수처리장의 2차처리수를 사용하여 연구를 수행하였다. Roberts는 이산화염소와 염소의 살균효율을 비교하였는데, 연구에 사용한 각각의 농도와 접촉시간은 2,5,10mg/l,(5,15,30min)으로 설정하였으며, 소독제의 농도와 접촉시간의 상관성과 박테리아의 살균효율을 알아보려고 하였다. 결과는 Fig. 2-1와 같다.

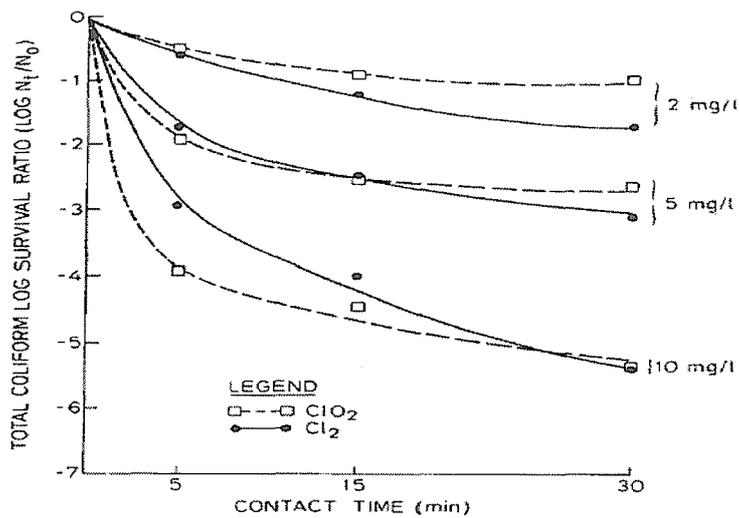


Fig. 2-1. Comparison of Germicidal Efficiency of Chlorine Dioxide and Chlorine

위의 Fig. 2-4에서 보이듯이 이산화염소는 5min의 짧은 접촉시간과 높은 소독제 농도에서 Total Coliforms의 불활성화에 염소보다 더 빠른 것으로 나타났다. 그러나 30min 후의 접촉시간에서 이산화염소는 소독제로서 염소와 동등해 지거나 약간 효율이 떨어지는 것으로 나타났다.

## 2.5 이산화염소의 소독 부산물

이산화염소의 사용으로 발생하는 주된 부산물은 Chlorite( $\text{ClO}_2^-$ )와 Chlorate( $\text{ClO}_3^-$ )이다. Chlorite와 Chlorate는 이산화염소 적용 시 점차 분해되어 생기는 최종생성물로서, 다양한 비율로 생성된다. 이러한 부산물을 생성시키는 주요영향인자는 다음과 같다.

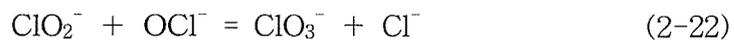
- ▷ 주입량과 요구량의 비율
- ▷ 이산화염소 생산공정에서의  $\text{NaClO}_2$  와  $\text{Cl}_2$ 의 혼합율
- ▷ 이산화염소가 포함되어 있는 용액의 햇빛에 대한 과도한 노출
- ▷ 수중의 유리염소와 Chlorite 사이의 화학적반응

이산화염소의 생산공정에서  $\text{NaClO}_2$  와  $\text{Cl}_2$ 의 불완전한 반응은 반응하지 못한 Chlorite 생성의 결과를 야기한다. 또한 이산화염소의 제조과정에서 과잉의 염소투입은 과량의 Chlorate 생성을 유발하며, 매우 낮거나 높은 pH는 식 (2-15), (2-16)에서와 같은 반응을 통해서 Chlorate의 양을 증가시킨다.

이산화염소는 수중에 존재하는 많은 무기물과 생물학적인 물질들과 반응할 수 있다. 이산화염소의 사용시 Chlorate의 생성에 관한 이유는

여러 가지가 있지만, Chloride( $\text{Cl}^-$ )와 Chlorite( $\text{ClO}_2^-$ )는 수중의 무기물과 생물학적인 물질들과의 반응에 의해서 주된 분해산물로 나타난다. (Gordon et al., 1990; Werdehoff and Singer, 1987). 또한 수중의 유기물질과의 직접반응은 이산화염소를 수처리에 적용할 때 Chlorite의 생성에 중요한 역할을 한다고 보고되어 있다. (Werdehoff and Singer, 1987).

Chlorite는 유기물질의 존재 하에서도 비교적 안정하다. 그러나 수중에 유리염소( $\text{OCl}^-$ )가 존재한다면 Chlorite는 Chlorate로 산화될 수 있다 (Singer and O Neil, 1987)



그리고, 이산화염소는 일광(日光)에 의해 분해되어진다. 이러한 광화학적 반응은 이산화염소를 수처리에 적용할 때 수중의 이산화염소와 Chlorite, Chlorate의 농도분포에 영향을 미치며, 일반적으로 일광(日光)은 이산화염소용액이 들어있는 개방된 반응조 내에서 Chlorate의 농도를 증가시킨다고 알려져 있다.<sup>4),21),22)</sup>

## 2.6 이산화염소의 제조방법

이산화염소의 제조 방법은 이미 오래전부터 잘 알려져 있다. 그 방법을 크게 나누면  $\text{NaClO}_3$ 를 환원하여 생산하는 방법과  $\text{NaClO}_2$ 를 산화하여 제조하는 방법으로 구별되는데, 전자는 일일 수 백톤의 이산화염소가 필요한 경우에 사용하는 산업적 제조방법이며, 반면에 후자의 경우는 소용량의 이산화염소를 생산할 경우에 사용하는 방법이다.  $\text{NaClO}_2$

를 산화하여 제조하는 방법은 간단한 시설과 적은 투자로도 생산이 가능하므로 NaClO<sub>3</sub>를 환원하여 생산하는 방법보다 경제적이며 안전하다.

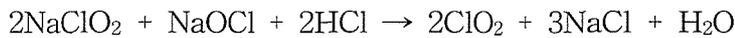
출발 물질인 NaClO<sub>2</sub>를 이용하는 방법들은 아래와 같으며, 이산화염소의 생산에 사용되는 화학물질과 feed system의 형식에 따라 Direct Acid-Based systems, Two-Chemical(Component) system, Three-Chemical(Component) system, One-Chemical(Electrochemical) system으로 나누어 질 수 있다. 이러한 여러 가지 산화법들을 이용하여 이산화염소를 발생시킨 후 이산화염소 용액으로 생산하여 이를 필요로 하는 장소에서 제조하여 사용하게 된다.

아염소산염의 산화 방법은 다음과 같이 분류할 수 있다.

1) 무기산(HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)으로 산화하는 방법



2) 차아염소산나트륨 및 무기산으로 산화하는 방법



3) 염소로 산화하는 방법



이들 세가지 방법에 있어서도 어떤 방법을 사용하느냐 그리고 feed system, generator design에 따라 반응물과 부산물인 ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> 등의 생성되는 정도가 상이하고, 또 이들 부산물들이 용액에 얼마나 함유되어있느냐에 따라 생산된 이산화염소의 수율과 순도에 큰 영향을 미치게 된다. 종래의 산화방법에 의한 이산화염소의 제조 방법을 서로 비교 연구한 결과 중요한 것은 반응이 매우 빨리 진행되므로 그

반응을 제어하지 못하여 다음과 같은 부반응들이 가능하게 되므로 바람직한 수율과 순도를 얻는데 어려움이 있다는 것이다.

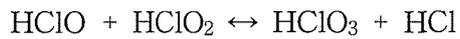
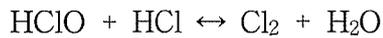
먼저, 아염소산염은 산과 반응하여 아염소산이 생성된다.



이렇게 생성된 아염소산은 매우 불안정하며 빠른 불균등 분해 반응이 일어나 부산물인 안전한 염소산과 불안정한 차아염소산이 생성된다.



또한 pH와 반응물의 농도, 온도에 따라 다음과 같은 복잡한 반응들이 연속적으로 일어나게 된다.



이러한 반응은 반응물의 비율과 농도 및 반응물의 신속하고 균일한 혼합방법, 적당한 pH 등을 제어하여 위의 부반응을 억제하여야 고순도 고수율의 이산화염소를 생산 할 수 있다.<sup>4),21),22)</sup>

### Ⅲ. 실험장치 및 방법

#### 3.1 실험장치

본 연구는 이산화염소의 주입량과 접촉시간에 따른 총대장균군(Total coliforms) 및 일반세균(Heterotrophic bacteria)의 제거효율 실험과 생산된 이산화염소의 순도 및 수율, 반응 후 생성된 chlorite, chlorate의 농도 분석 실험, 고도처리효과를 알아보기 위하여 철·망간의 제거, COD<sub>Cr</sub>의 제거, SS의 제거, 페놀의 제거를 수행하였다. 이러한 모든 실험을 수행하기 위해 실험장치가 필요하였으며, 본 연구에서는 주입이산화염소와 대상시료의 균일한 접촉을 위하여 Jar-tester를 이용하였다. 실험장치 및 절차에 대한 개요도는 Fig. 3-1과 같다.

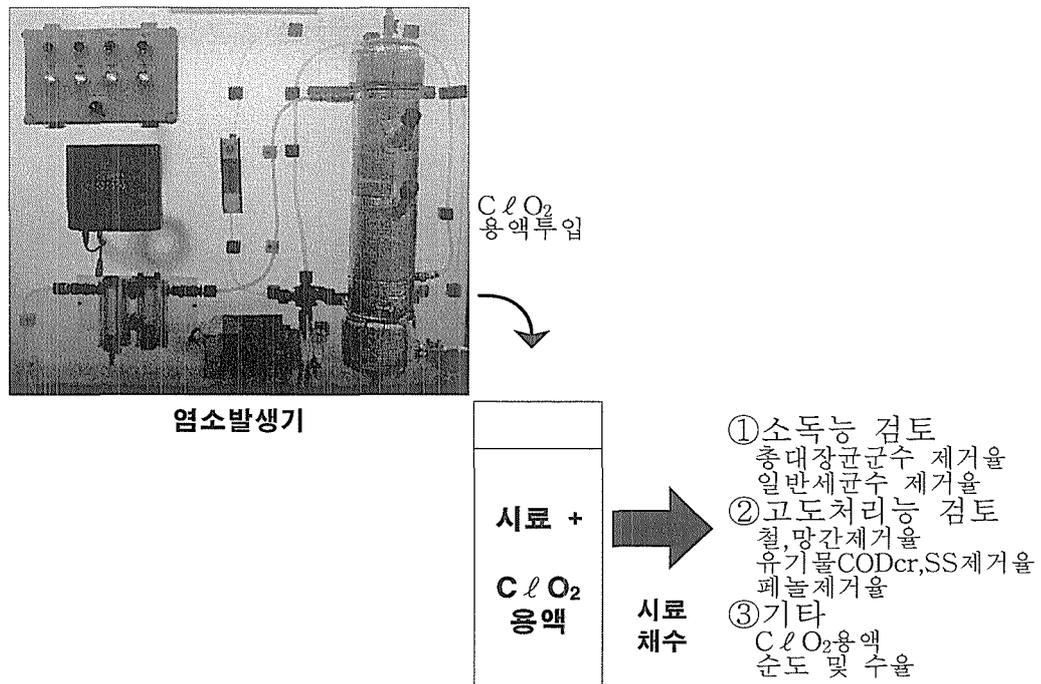


Fig. 3-1. Schematic diagram of Disinfection tests

## 3.2 실험방법

### 3.2.1 이산화염소의 순도(purity) 및 수율(yield) 산출

본 연구에서는 현재 개발, 시험운전 과정에 있는 아염소산나트륨( $\text{NaClO}_2$ )과 염소가스( $\text{Cl}_2$ )를 이용한 발생기에서 생산된 이산화염소용액의 순도 및 수율에 대하여 조사하였다.

이산화염소 발생기에서 생산된 이산화염소용액의 순도 및 수율은 이산화염소의 함량, chlorite( $\text{ClO}_2^-$ ), chlorate( $\text{ClO}_3^-$ )의 농도, 잔류염소농도에 의해 결정되어지며, 순도 및 수율의 산출식은 다음과 같다.

$$Yield = \frac{ClO_2}{ClO_2 + ClO_2^- + \left(\frac{67.45}{83.45}\right) ClO_3^-} \times 100$$

여기서,  $ClO_2$  = 이산화염소의 농도( $\text{mg}/\ell$ )

$ClO_2^-$  = chlorite의 농도( $\text{mg}/\ell$ )

$ClO_3^-$  = chlorate의 농도( $\text{mg}/\ell$ )

67.45/83.45 = chlorite와 chlorate의 중량비

$$Purity = \frac{ClO_2}{ClO_2 + FAC + ClO_2^- + ClO_3^-} \times 100$$

여기서, FAC = 유리 잔류염소

#### (1) 이산화염소용액의 농도 및 잔류 유리염소의 분석방법

이산화염소용액의 농도는 중성pH에서 실행하는 Iodometric

Method(Standard Method)를 변형한 방법을 이용하여 측정하였고, 분석법은 다음과 같다.

▷ Iodometric Method

- 인산염인 완충용액(pH7) 20ml를 취하여 삼각플라스크에 넣는다.
- 증류수 20ml를 넣는다.
- KI 1.5g을 넣는다.
- 이산화염소용액 10ml 투입.
- 암소에서 10분간 방치.
- 0.1N 티오황산나트륨으로 적정.
- 전분용액을 가해서 무색이 되면 완료.

(색깔변화: 노란색 → 전분용액 첨가 후 보라색 → 흰색 → 무색)

$$\frac{0.1 \times T \times 67.45}{100} = \% \text{ 농도}$$

T: 0.1N 티오황산나트륨의 양

67.45: ClO<sub>2</sub>의 분자량

▷ 잔류 유리염소 분석방법

잔류 유리염소의 농도 분석은 U.S.EPA DPD Method를 이용하여 UV-Visible Spectrophotometer(DR-4000)을 이용하여 530nm에서 측정하였다.

이산화염소의 농도는 각 실험 당 3회 측정하여 농도를 산출하였으며, 잔류 유리염소도 동일하게 시행하였다.

(2) chlorite, chlorate의 농도 분석

이산화염소 발생기에서 제조된 이산화염소용액의 chlorite, chlorate의 농도는 U.S.EPA 300.1 Ion Chromatography법을 참고하여 분석하였다. 본 실험에 사용한 IC의 조건은 다음과 같다.

**Table 3-1. IC Condition for Chlorite and Chlorate Analysis**

Parameter	Condition
Model	Metrohm-761 Compact IC
Detector	-
Pump	Dual piston, Peristaltic
Suppressor	-
Column	Metrosep A supp 4 Anion
Eluent	1.7mM NaHCO <sub>3</sub> + 1.8mM Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
Flow rate	0.8ml/min

Chlorite, chlorate의 표준용액은 고순도의 NaClO<sub>2</sub>와 NaClO<sub>3</sub> 특급시약을 각각 사용하여 제조하여, 각각 1000mg/l을 초기 표준용액으로 사용하였다. 초기 표준용액으로부터 연속 희석기법을 사용하여 ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>와 ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> 각각 1mg/l, 2.5mg/l, 5mg/l, 10mg/l의 표준용액을 제조하였다.

고농도 이산화염소, Chlorite, Chlorate의 분석에는 적정법이나 UV분석법이 적합하지만 Chlorite ion 1mg/l 이하에는 분석의 한계를 지니고 있고, Chlorate ion의 분석에는 적합하지가 않다. 이런 문제점을 보완하기 위해서 다음과 같은 방법으로 이산화염소의 농도와 Chlorite, Chlorate를 분석하였다.

### ▷ 이산화염소 용액의 Chlorite, Chlorate 분석

생산된 이산화염소용액의 Chlorite, Chlorate의 분석을 위해서 질소가스로  $\text{ClO}_2$ 를 purging하였으며, 연속회석기법으로 회석한 후 IC를 이용하여 Chlorite, Chlorate ion을 분석하였다. 질소가스를 purge한 이유는 이산화염소가스는 공기 중으로 휘발되고 용액 속에는 Chlorite와 Chlorate가 잔존하게 된다. 이러한 이유로 본 연구에서 정확한 부산물을 측정하기 위해서 이러한 방법을 채택하여 분석하게 되었다.

### 3.2.2 이산화염소 용액의 소독효과

총대장균군수의 분석방법은 수질오염공정시험방법과 Standard Methods중 최적확수 시험법(MPN)을 사용하였으며, 일반세균의 분석방법은 먹는 물 공정시험방법과 Standard Methods 중 Heterotrophic Plate Count법을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 배지는 Difco사의 것을 사용하였다. 실험에 사용한 시료는 Y시 하수종말처리장의 방류수를 사용하였다. 이산화염소 주입량은  $0.5\text{mg}/\ell$ ,  $1\text{mg}/\ell$ ,  $1.5\text{mg}/\ell$ ,  $2\text{mg}/\ell$  으로 하였고, 접촉시간은 10min, 20min, 30min, 으로 하였다. 실험은 외부의 오염과 낙하균의 유입을 최소화 하기 위하여 채수 후 즉시 실험하였고, 실험에 사용한 모든 기구류와 채수병은 실험 전 고압멸균하여 사용하였다. 또한, 대상원수 및 반응 후 채수한 시료의 총대장균군과 일반세균의 실험은 각 시료 당 3회 실험하여 평균값을 취했으며, 모든 실험은 오차를 최소화하기 위하여 동시에 행하였다.

### 3.2.2 소독부산물 생성여부 평가

본 연구는 생산된 이산화염소 용액의 소독효과와 더불어 이산화염소 사용시 생성되는 반응부산물(chlorite, chlorate)의 생성여부에 대하여 조사하였다. 실험에 사용한 이산화염소용액의 주입량과 접촉시간은 소독실험의 조건과 같다.

chlorite, chlorate의 농도는 U.S.EPA 300.1 Ion Chromatography법을 참고하여 분석하였으며, 본 실험에 사용한 IC의 조건은 앞서 설명한 Table. 3-1과 같다. Chlorite, chlorate의 표준용액은 1000mg/l 을 초기 표준용액으로 사용하여 초기 표준용액으로부터 연속 희석기법으로  $\text{ClO}_2^-$ 와  $\text{ClO}_3^-$  각각 0.05, 0.1, 0.5, 1, 2.5, 5, 10mg/l 의 표준용액을 제조하였다.

### 3.2.3 이산화염소의 고도처리 평가

본 연구에서 사용한 시료는 Y시 하수종말처리장의 방류수를 사용하였다. 이산화염소를 주입량과 접촉시간으로 분류하여 실험을 하였고, 주입 이산화염소와 대상 시료간의 균일한 접촉을 위하여 Jar-Tester를 이용하여 실험을 진행하였다. 항목별 분석방법은 Table. 3-2와 같다.

Table 3-2. 항목별 분석 방법

분석항목	분석방법
철·망간	전처리 후 AAS로 측정
SS	수질오염공정시험법
$\text{COD}_{\text{Cr}}$	Standard Method 5220C. Closed reflux Titrimetric Method
페놀	HPLC

## IV. 실험결과

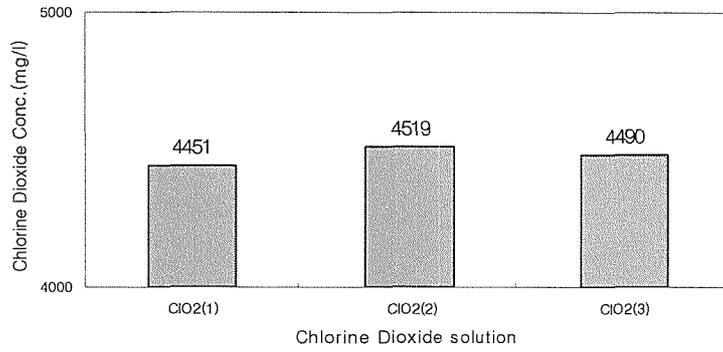
### 4.1 이산화염소의 순도(Purity) 및 수율(Yield)

본 논문에서는 현재 개발·시험운전 과정에 있는 아염소산나트륨( $\text{NaClO}_2$ )과 염소가스( $\text{Cl}_2$ )를 이용한 발생기에서 생산된 이산화염소 용액의 순도 및 수율에 대하여 조사하였다. 이산화염소 발생기에서 생산된 이산화염소용액의 순도 및 수율은 대장균 및 일반세균의 소독효과와 매우 밀접한 관계를 가지며, 이산화염소의 함량, chlorite, chlorate의 농도, 잔류염소농도에 의해 결정되어진다.<sup>4),21)</sup>

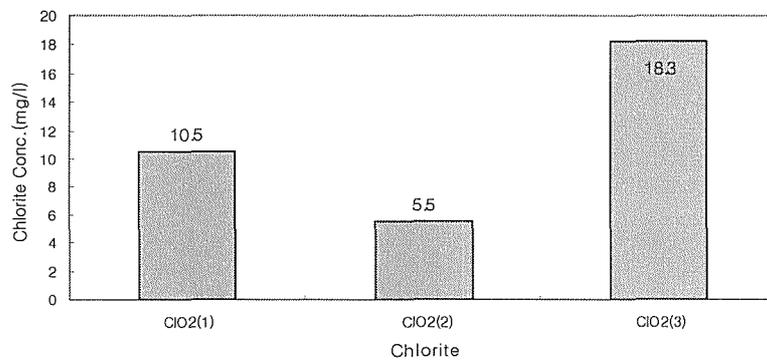
#### 4.1.1 각 항목별 평균농도

본 논문에서는 총 3가지의 이산화염소용액의 농도 및 chlorite, chlorate의 농도, 유리잔류염소를 측정하였다. 실험결과 생산된 이산화염소의 농도는 최소  $4,451.0\text{mg}/\ell$  ~ 최대  $4,519.0\text{mg}/\ell$  을 나타내었으며, chlorite( $\text{ClO}_2^-$ )농도는 최소  $5.5\text{mg}/\ell$  ~ 최대  $18.3\text{mg}/\ell$ , chlorate( $\text{ClO}_3^-$ )농도는 최소  $109.0\text{mg}/\ell$  ~ 최대  $119.0\text{mg}/\ell$  를 나타내었다. 또한 유리잔류염소는  $0.02\text{mg}/\ell$  ~  $0.05\text{mg}/\ell$  으로 생성량이 매우 적어 순도에 큰 영향을 끼치지 않는 것을 알 수 있었다.

이산화염소 용액의 이산화염소 평균농도는  $4,487.0\text{mg}/\ell$  이며, Chlorite  $11.4\text{mg}/\ell$ , Chlorate  $113.5\text{mg}/\ell$ , 유리잔류염소는  $0.037\text{mg}/\ell$  로 나타났다. 각 항목의 평균농도 그래프는 다음과 같다.



**Fig. 4-1.  $ClO_2$  concentration of produced chlorine dioxide solution**



**Fig. 4-2.  $ClO_2^-$  concentration of produced chlorine dioxide solution**

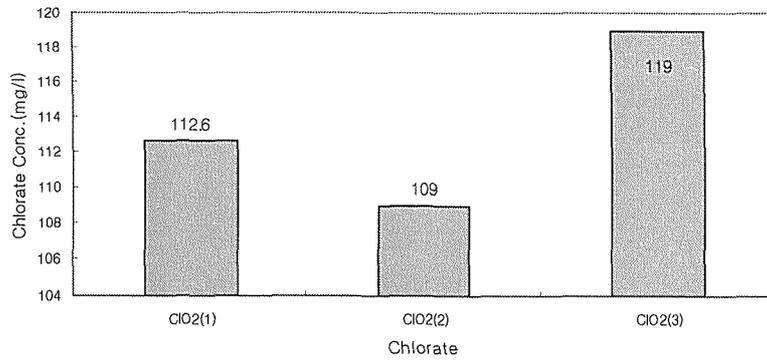


Fig. 4-3.  $ClO_3^-$  concentration of produced chlorine dioxide solution

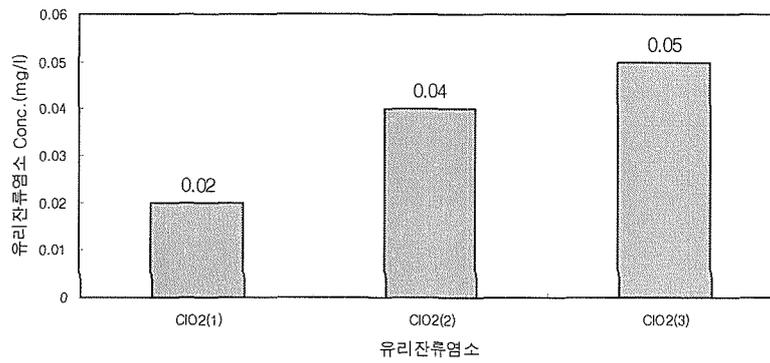
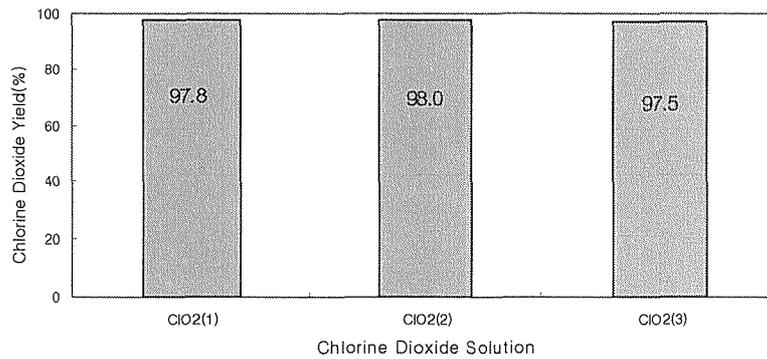


Fig. 4-4. Free residual chlorine concentration of produced chlorine dioxide solution

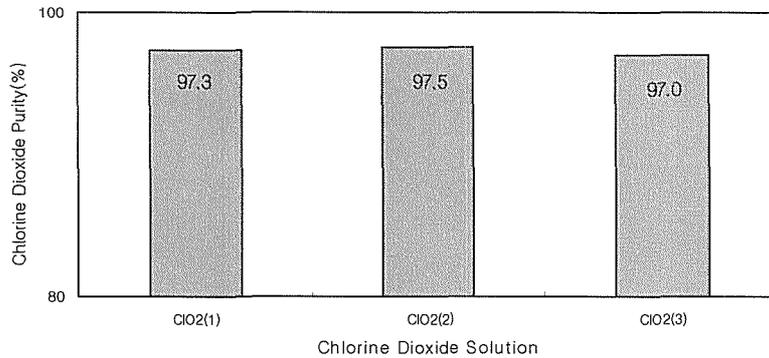
#### 4.1.2 생산된 이산화염소 용액의 순도 및 수율

4.1.1에서 분석된 각 항목별 농도를 이용하여 순도 및 수율 산출식에 의거, 생산된 3가지 이산화염소 용액의 순도 및 수율을 산출하였다.

결과 이산화염소 용액(1)의 평균 수율 및 순도는 각각 97.8%, 97.3%으로 나타났으며, 이산화염소 용액(2)은 98.0%, 97.5%, 이산화염소 용액(3)의 경우 97.5%, 97.0%로 나타났다. 3가지 이산화염소 용액의 평균 수율 및 순도 그래프는 다음과 같다.



**Fig. 4-5. yield concentration of produced chlorine dioxide solution**



**Fig. 4-6. purity concentration of produced chlorine dioxide solution**

## 4.2 이산화염소의 소독효과 조사

### 4.2.1 원수 정상

생산된 이산화염소 용액의 소독효과를 평가하고자 H공공처리장의 방류수를 대상으로 실험을 수행하였다. 대상원수로 채택한 방류수의 pH는 평균 7.1, 온도는 평균 13°C로 실험기간 내 균일한 상태로 보였다. 이러한 균일한 성상은 이산화염소를 하수처리장의 소독제로 적용할 시 소독효과에 영향인자로 작용하는 pH와 수온에 대한 영향을 최소화시킬 수 있을 것이라 사료된다.

대상원수의 미생물 현황을 조사한 결과 총대장균균수는 5000MPN/100ml(50MPN/ml) ~ 160000MPN/100ml(1600MPN/ml)로 검출되었으며, 일반세균은 10,000CFU/ml ~ 19,000CFU/ml로 검출되었다.

Table 4-1. Characteristic of sample (secondary treatment effluents)

Organism	Minimum	Maximum
pH	6.9	7.3
온도	11	15
Total coliforms	50MPN/ml	1600MPN/ml
Heterotrophic bacteria	10,000CFU/ ml	19,000CFU/ml

#### 4.2.2 총대장균군(Total coliforms)의 제거효율

이산화염소용액의 주입량 0.5, 1, 1.5, 2.0mg/l로 각각 10, 20, 30min으로 설정하여 접촉시킨 결과, 주입농도 0.5mg/l에서는 접촉시간에 따라 94.3, 98.0, 98.4%의 제거율을 나타내었으며, 1mg/l에서는 99.0, 99.6, 99.9%의 제거율을, 1.5, 2.0mg/l에서는 접촉시간 10min에서 99.9%의 제거율을 나타냈고 접촉시간 20min 이상에서는 100%의 제거율을 나타냈다. 이산화염소 용액의 주입량과 접촉시간에 따른 제거율 그래프는 다음과 같다.

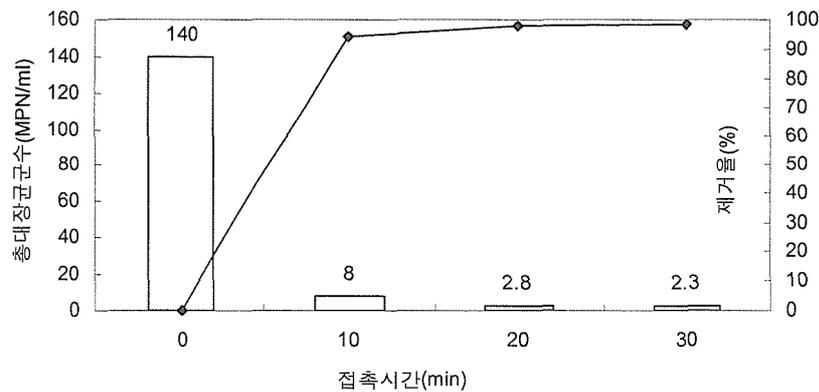


Fig. 4-7. Removal rate of total coliforms by contact time (C l O<sub>2</sub> 0.5mg/l)

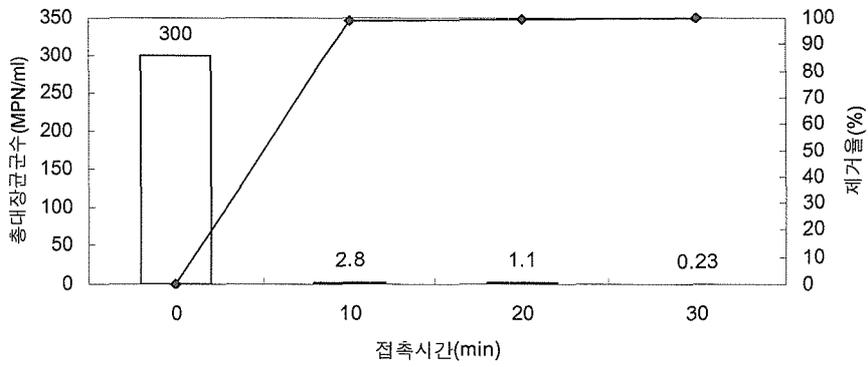


Fig. 4-8. Removal rate of total coliforms by contact time (C l O<sub>2</sub> 1mg/ l )

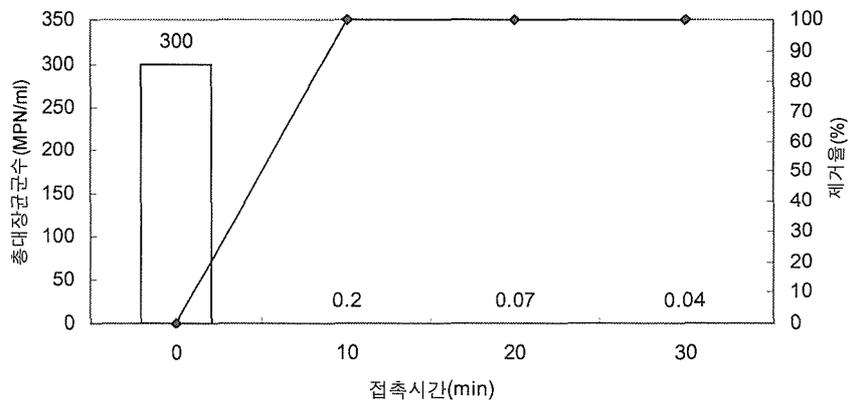


Fig. 4-9(1). Removal rate of total coliforms by contact time (C l O<sub>2</sub> 1.5mg/ l )

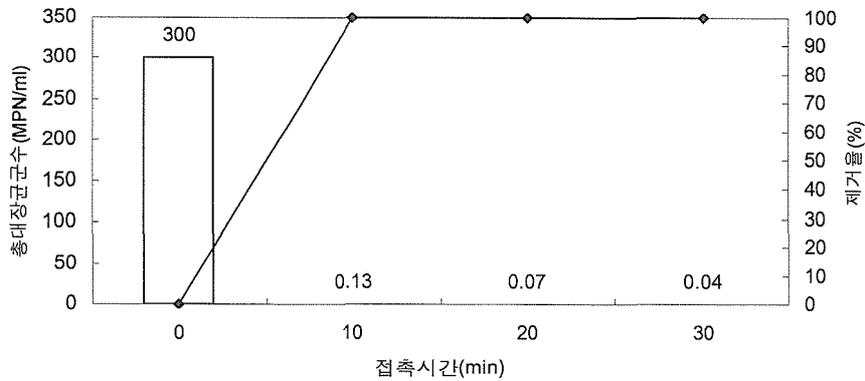


Fig. 4-9(2). Removal rate of total coliforms by contact time (C l O<sub>2</sub> 2.0mg/l )

전체적으로 이산화염소용액의 주입량과 접촉시간이 증가함에 따라 총대장균군의 제거율이 증가하였다. 주입량의 기준으로 0.5mg/l 에서 최대 98.4%의 제거율을 보인 반면에 1mg/l 에서는 99.9%의 제거율을 보였으며, 1.5, 2.0mg/l 에서는 완전사멸인 100%의 제거율을 보이고 있다.

#### 4.2.3 일반세균(Heterotrophic bacteria)의 제거효율

일반세균의 소독실험은 4.4.1의 총대장균군의 조건과 동일하게 수행하였으며 결과는 다음과 같다. 주입농도 0.5mg/l 에서는 접촉시간에 따라 96.1, 98.0, 98.7%의 제거율을 나타내었으며, 1mg/l 에서는 99.7, 99.8, 99.9%의 제거율을, 1.5, 2.0mg/l 에서는 99.9, 99.9, 100.0%의 제거율을 나타냈다. 이산화염소 용액의 주입량과 접촉시간에 따른 제거율 그래프는 다음과 같다.

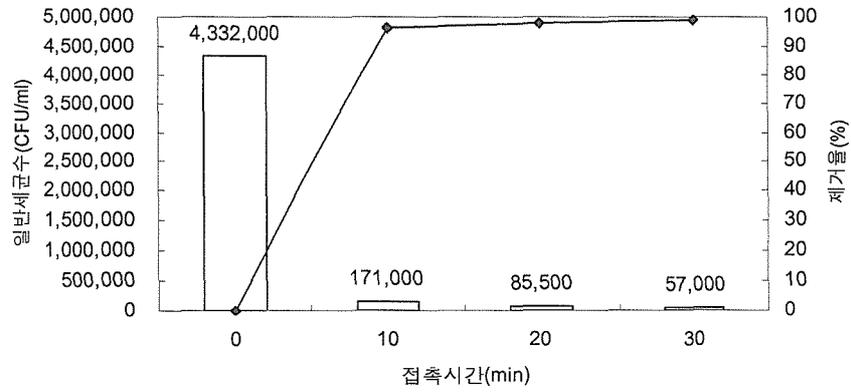


Fig. 4-10. Removal rate of Heterotrophic bacteria by contact time (C l O<sub>2</sub> 0.5mg/ l )

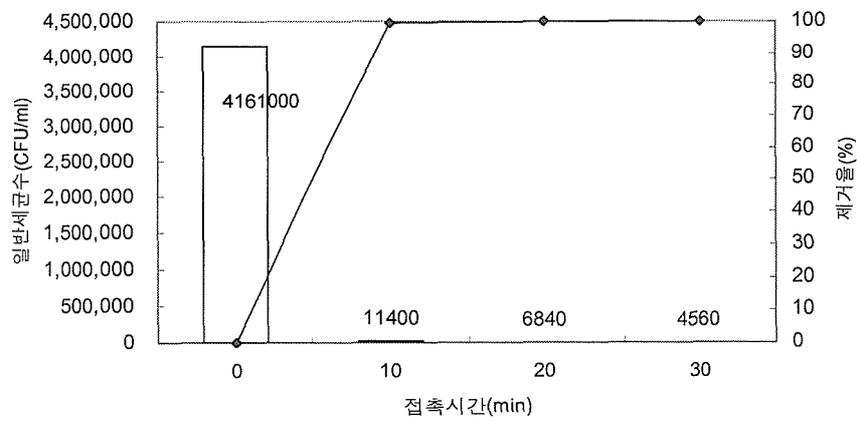
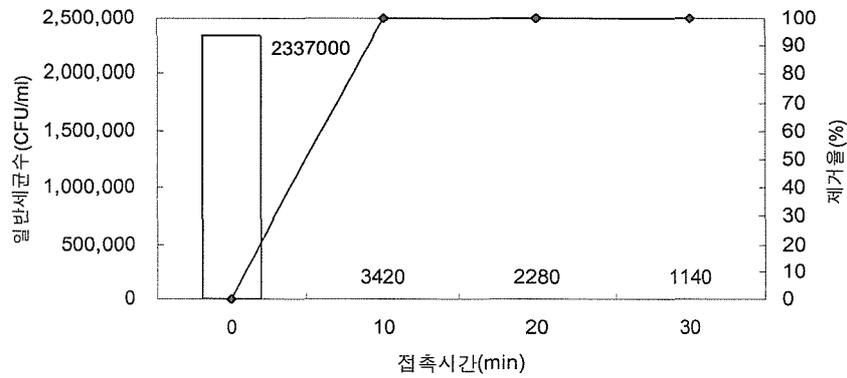
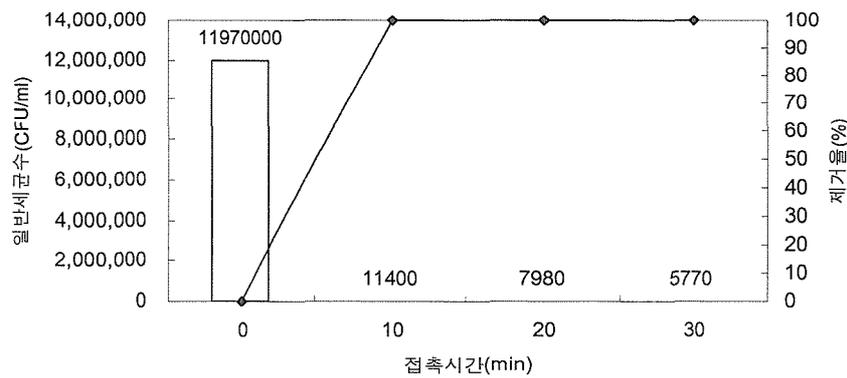


Fig. 4-11. Removal rate of Heterotrophic bacteria by contact time (C l O<sub>2</sub> 1mg/ l )



**Fig. 4-12(1). Removal rate of Heterotrophic bacteria  
by contact time ( $C \ell O_2$  1.5mg/  $\ell$ )**



**Fig. 4-12(2). Removal rate of Heterotrophic bacteria  
by contact time ( $C \ell O_2$  2.0mg/  $\ell$ )**

일반세균의 분석결과는 위의 Fig. 10, 11, 12(1),(2)에서 보이듯이 총대장균군과 마찬가지로 전체적으로 이산화염소용액의 주입량과 접촉시간이 증가함에 따라 제거율이 증가하였다. 실험결과 이산화염소는 총대장균군 뿐만 아니라 일반세균에도 뛰어난 소독효과를 보였다.

일반세균의 소독효과는 주입량의 기준으로 0.5mg/ℓ에서 최대98.7%의 제거율을 보였으며, 1mg/ℓ에서는 99.9%의 제거율을, 1.5, 2.0mg/ℓ에서는 100.0%의 제거율을 나타내었다. 현재 우리나라의 하수도법에는 일반세균에 대한 규제기준이 마련되어있지 않다. 그러나 일반세균은 총대장균군과 함께 수중의 세균에 대한 오염정도를 판단하는 지표로 종종 쓰이기 때문에, 본 실험의 결과는 소독제로서 이산화염소를 적용하는 목적에 큰 의미를 가질 수 있다고 판단된다.

#### 4.3 소독부산물 생성여부에 대한 조사

이산화염소를 수처리에 적용할 경우 문제되는 점 중 하나가 소독부산물의 생성이며, 이산화염소의 주 소독부산물에는 Chlorite( $ClO_2^-$ )와 chlorate( $ClO_3^-$ )가 있다. 따라서 본 연구에서는 각 주입농도와 접촉시간에서 반응 후의 시료를 채취하여 Chlorite( $ClO_2^-$ )와 chlorate( $ClO_3^-$ )의 농도를 측정하였다. 분석결과 이산화염소용액의 주입농도에 따라서는 Chlorite( $ClO_2^-$ )와 chlorate( $ClO_3^-$ ) 모두 증가추세를 보였으며, 접촉시간에 따른 각각의 농도는 큰 변화를 보이지 않았다. Chlorite( $ClO_2^-$ ) 생성량은 각 주입농도에서 접촉시간 초기 5min까지 평균 0.086, 0.266, 0.38mg/ℓ로 증가하는 추세를 보였으며, 그 후의 접촉시간에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. Chlorate( $ClO_3^-$ ) 생성량 또한 Chlorite( $ClO_2^-$ )와 마찬가지로 접촉시간 초기 5min까지 평균 0.051, 0.212, 0.353mg/ℓ로 증가하는 추세를 보였으며, 그 후의 접촉시간에서는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. 이는 U.S.EPA에서 규제하고 있는 Chlorite의 최대허용농도(최대오염물질농도, MCL) 1.0mg/ℓ에 훨씬 미치지 못하는

농도로서 하수종말처리장의 소독공정의 이산화염소 적용시 소독부산물에 의한 영향은 받지 않을 것으로 사료된다. 각 주입농도와 접촉시간에 따른 Chlorite( $\text{ClO}_2^-$ )와 chlorate( $\text{ClO}_3^-$ )의 농도에 대한 그래프는 다음과 같다.

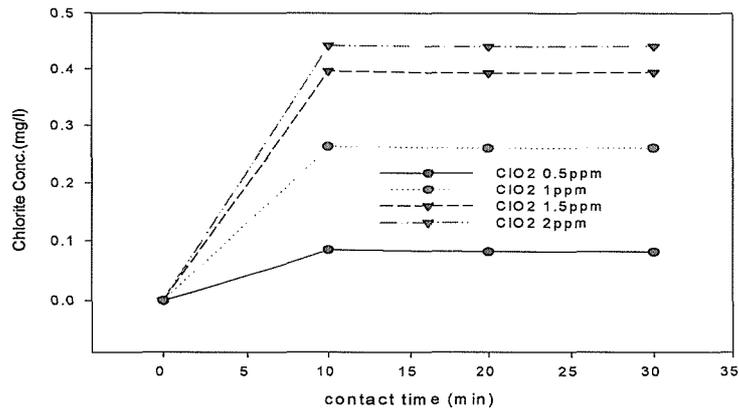


Fig. 4-13. Production of chlorite by contact time

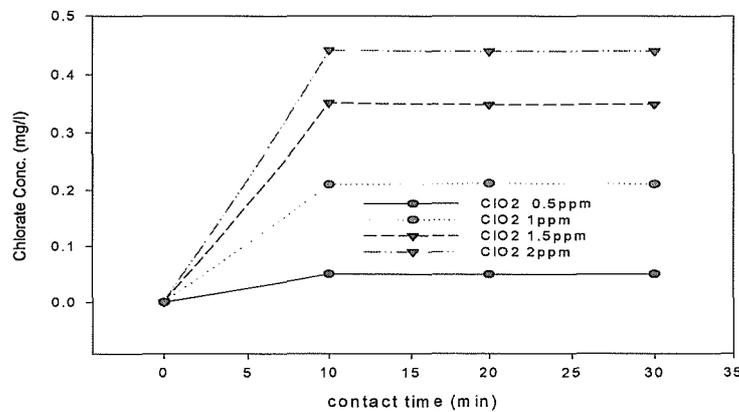


Fig. 4-14. Production of chlorate by contact time

#### 4.4 철·망간의 산화에 대한 조사

본 연구에서 사용한 시료는 Y시 하수종말처리장의 방류수를 사용하였다. 이산화염소를 주입량과 접촉시간으로 분류하여 실험을 하였고, 주입 이산화염소와 대상 시료간의 균일한 접촉을 위하여 Jar - Tester를 이용하여 실험을 진행하였다. Test한 시료는 수질오염공정시험법상의 질산-과염소산 분해법을 이용하여 유기물을 전 처리 하였고, 전 처리한 시료는 AAS를 이용하여 철과 망간을 분석하였다.

이산화염소 주입량은 0.5mg/l, 1mg/l, 1.5mg/l, 2mg/l으로 하였고, 접촉시간은 10min, 20min, 30min, 으로 하였다.

##### 1) 철 제거 결과

대상 시료의 초기 철 농도는 0.7029mg/l이다. 이산화염소의 주입농도별, 접촉시간별 제거농도와 제거율은 Table 4-2와 같다.

Table 4-2. 이산화염소에 의한 철의 제거 변화

이산화염소농도 (mg/l)	접촉시간(min)	철(Fe)	
		농도(mg/l)	제거율(%)
0.5	10	0.3142	55.3
	20	0.2709	61.5
	30	0.2059	70.7
1	10	0.1346	80.3
	20	0.1153	83.6
	30	0.1091	84.4
1.5	10	0.1266	82
	20	0.1082	84.6
	30	0.1043	85.2
2	10	0.1217	82.7
	20	0.1055	85
	30	0.1037	85.2

위 Table 4-2에서 보는 바와 같이 이산화염소의 농도가 0.5mg/ℓ, 1 mg/ℓ, 1.5mg/ℓ, 2mg/ℓ 일 때, 각각의 최대 제거율은 80.3%, 84.4%, 85.2% , 85.2% 이다.

문헌상에서 보면 약 1mg의 이산화염소가 1mg의 Fe<sub>2</sub><sup>+</sup>를 산화시키지만 실제하수에 적용 시에는 이산화염소가 철 제거에 관여하는 것만이 아니라 다른 여러 부분에 작용하기 때문에 위와 같은 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

## 2) 망간 제거 결과

대상 시료의 망간의 초기농도는 0.221mg/ℓ 이며, 이산화염소의 주입농도별, 접촉시간별 제거농도와 제거율은 Table 4-3과 같다.

**Table 4-3. 이산화염소에 의한 망간의 제거 변화**

이산화염소농도 (mg/ℓ)	접촉시간(min)	망간(Mn)	
		농도(mg/ℓ)	제거율(%)
0.5	10	0.1942	12.1
	20	0.1524	43.3
	30	0.0852	61.4
1	10	0.0891	59.7
	20	0.0641	71
	30	0.0588	73.4
1.5	10	0.0646	70.8
	20	0.0524	76.2
	30	0.0505	77.1
2	10	0.0600	72.8
	20	0.0370	83.2
	30	0.0493	77.7

위 Table 7-2에서 보는 바와 같이 이산화염소의 농도가 0.5mg/l, 1 mg/l, 1.5mg/l, 2mg/l 일 때, 각각의 최대 제거율은 61.4%, 73.4%, 77.1% , 83.2% 이다.

문헌상에서 보면 약 2.45mg의 이산화염소가 1mg의  $Mn_2^+$ 를 산화시키지만 실제하수에 적용 시에는 이산화염소가 망간 제거에 관여하는 것만이 아니라 다른 여러 부분에 작용하기 때문에 위와 같은 결과를 나타내는 것으로 사료된다.

#### 4.5 COD제거 및 SS제거에 대한 조사

이산화염소는 주로 산화반응에 의한 반응을 한다. 이 산화반응에 의해서 미생물의 살균 및 수중의 COD성분의 제거, 맛과 냄새 유발 물질의 제거가 이루어진다.

이번 장에서 측정하고자 하는 것은 이산화염소의 주입량, 접촉시간에 따른 COD와 SS의 제거를 측정하였다.

COD측정에 사용된 방법은 U.S.EPA Standard Method상의 5220.C. Closed Reflux, Titrimetric Method를 사용하였고, SS측정에 사용된 방법은 수질오염공정시험법을 참고로 하여 실험을 진행하였다.

이산화염소 주입량은 0.5mg/l, 1mg/l, 1.5mg/l 으로 하였고, 접촉시간은 10min, 20min, 30min으로 하였다. 초기농도와 제거농도를 각각의 주입량과 접촉시간에 따라서 3회 이상을 측정하여 평균농도와 제거율을 측정하였고, 결과는 다음과 같다.

1) COD 제거 결과

이산화염소의 주입량이 0.5mg/l 일 때, 각각의 접촉시간에 따른 시료의 초기농도는 18.4mg/l ~ 20.1mg/l 이며, 제거율은 10.2% ~ 24.4%이다. 주입농도가 1mg/l 의 시료의 초기농도는 14.9mg/l ~ 16.9mg/l, 제거율은 11.4% ~ 22.2%이다. 주입농도가 1.5mg/l 일 때, 시료의 초기농도는 28.2mg/l ~ 30.4mg/l, 제거율은 17.2% ~ 23.7%이다. 주입농도, 접촉시간에 따른 제거율 그래프는 다음과 같다.

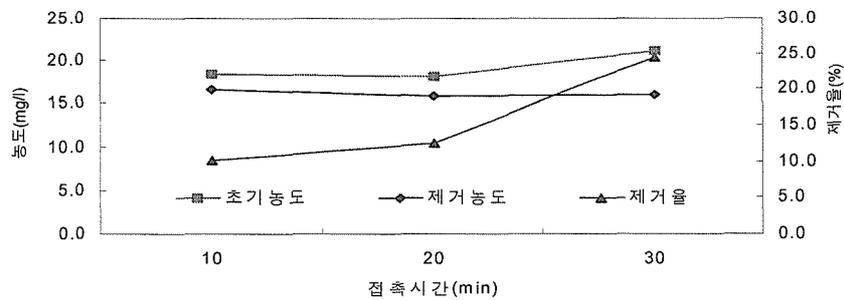


Fig. 4-15. 접촉시간에 따른 COD농도 변화  
(ClO<sub>2</sub> conc. 0.5mg/l)

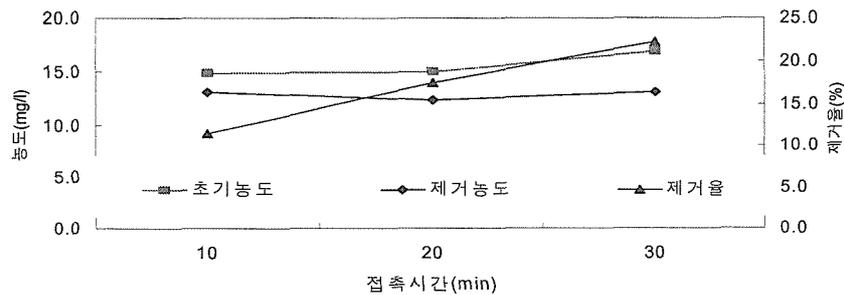
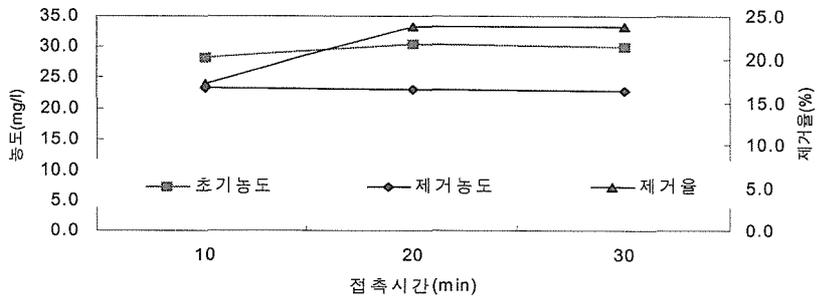


Fig. 4-16. 접촉시간에 따른 COD농도 변화  
(ClO<sub>2</sub> conc. 1mg/l)



**Fig. 4-17. 접촉시간에 따른 COD농도 변화**  
(ClO<sub>2</sub> conc. 1.5mg/ℓ)

위 그래프의 결과를 보면 주입농도, 접촉시간에 따른 제거율은 10.2% ~ 24.4%이다. 하지만 결과에서 알 수 있듯이 이산화염소의 주입량이 증가함에 따라 10min에서의 제거율은 증가하지만 30min의 제거율은 거의 같다.

2) SS 제거 결과

SS의 측정에 사용된 이산화염소의 주입량과 접촉시간은 앞에서 언급한 바와 같고, 실험의 결과는 Table 4-4와 같다.

**Table 4-4. 이산화염소에 의한 SS 제거 변화**

이산화염소농도 (mg/ℓ)	접촉시간(min)	SS변화		
		초기평균농도 (mg/ℓ)	제거평균농도 (mg/ℓ)	제거율(%)
0.5	10	4.7	3.7	21.4
	20	8.7	4.3	50.0
	30	3.7	2.7	27.3
1	10	6	4	33.3
	20	9.5	6.5	31.6
	30	7.5	4.5	40.0
1.5	10	7	4.5	35.7
	20	7.5	3.5	53.3
	30	7.5	3.5	53.3

측정된 결과를 살펴보면 방류수의 초기농도는  $3.7\text{mg}/\ell \sim 9.5\text{mg}/\ell$  이고, 제거율은 21.4% ~ 53.3%이다. 주입농도가 높아질수록 제거율은 높아지지만 접촉시간에 따른 제거율의 변화는 증가하거나 감소하는 경향을 보인다. 이러한 원인은 각각의 접촉시간에 따른 시료의 농도가 다르고 그 때 작용하는 여러 인자가 SS의 제거율에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

#### 4.6 이산화염소에 의한 페놀산화의 조사

실험에 사용한 시료는 Y시 하수종말처리장의 방류수를 사용하였다. 이산화염소를 주입량과 접촉시간으로 분류하여 실험을 하였고, 주입 이산화염소와 대상 시료간의 균일한 접촉을 위하여 Jar - Tester를 이용하여 실험을 진행하였다. 페놀의 측정은  $5\text{mg}/\ell \sim 20\text{mg}/\ell$  의 standard solution을 만들어 HPLC로 측정하여 검정곡선을 만들어 측정한 시료의 결과를 나타내었다. 분석기기의 조건은 Table 4-5와 같다.

Table 4-5. HPLC의 분석 조건

Parameter	Condition
Column	phenomenex(250×4.6mm, 5micron)
Mobile phase	55% Methanol
Flow rate	1.0 ml/min
Injection volume	50 $\mu\ell$
Wave length	250nm
Detector	UV/vis

실험에 사용된 페놀시료의 농도는 10mg/l 이며, 시료의 제조는 증류수와 페놀을 혼합하여 10mg/l 의 표준용액을 만들어 사용하였다. 이산화염소의 주입량은 1mg/l, 1.5mg/l, 접촉시간은 10min, 20min, 30min으로 하였다. 주입량이 1mg/l 일 때, 제거율은 15% ~ 32%이고, 주입량이 1.5mg/l 일 때, 제거율은 22% ~ 38%이다. 제거율이 적은 이유는 이산화염소 주입량에 비해서 페놀의 농도가 높은 데 있다.

결과의 그래프는 다음과 같다.

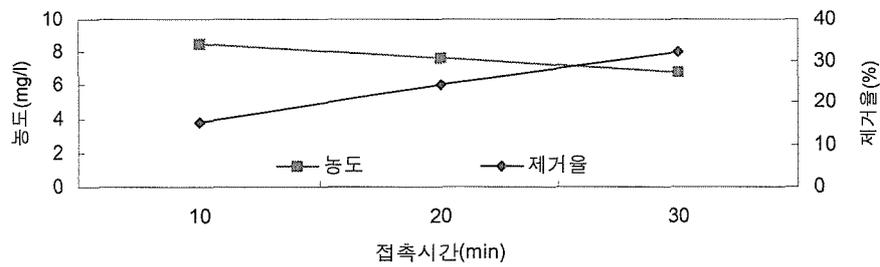


Fig. 4-18. 접촉시간에 따른 페놀의 변화  
(ClO<sub>2</sub> conc. 1.0mg/l)

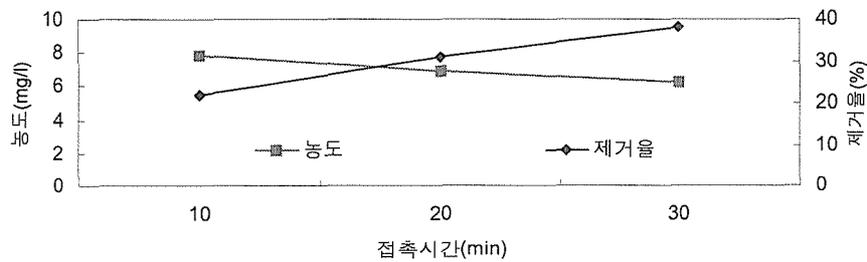


Fig. 4-19. 접촉시간에 따른 페놀의 변화  
(ClO<sub>2</sub> conc. 1.5mg/l)

## V. 결론

1. 이산화염소의 농도는 최소  $4,451\text{mg}/\ell$  ~ 최대  $4519\text{mg}/\ell$ , 수율 및 순도는 각각 97.5% ~ 98.0%, 97% ~ 97.3%이다. 측정된 결과로 볼 때 이산화염소 발생기에서 제조된 이산화염소의 특정 수율은 대체로 95%이상을 만족하여야 한다고 보고 되어 있으며, 분석한 이산화염소의 수율과 순도를 보면 특정수율을 만족함을 알 수 있다.
2. 안전율을 감안한 소독효과를 고려할 때 제거효율은 3-log이상, 접촉시간을 10min으로 가정하면, 총대장균군은 주입농도를  $1.5\text{mg}/\ell$  이상으로 유지하고 접촉시간이 10min이상만 되면 3-log이상의 소독효과를 얻을 수 있고, 일반세균의 경우 주입농도를  $2\text{mg}/\ell$ , 접촉시간을 10min이상 유지하면 3-log이상의 소독효과를 얻을 수 있다. lab-scale의 결과는 위와 같이 나타났지만 현장plant 적용에 있어서는 도류벽지수(T10/T)등을 고려하여 주입농도와 접촉시간이 달라질 수 있다. 차후 현장pilot실험에서 실제 적용 가능한 주입농도와 접촉시간을 구할 수 있는 것으로 판단된다.
3. 철의 경우 이산화염소의 주입농도, 접촉시간은 농도가  $0.5\text{mg}/\ell$ ,  $1\text{mg}/\ell$ ,  $1.5\text{mg}/\ell$ ,  $2\text{mg}/\ell$ , 접촉시간이 10min, 20min, 30min이다. 각각의 농도에서의 최대 제거율은 80.3%, 84.4%, 85.2% , 85.2% 이다. 망간의 경우 조건은 철과 동일하며 각각의 농도에서의 최대 제거율은 61.4%, 73.4%, 77.1% , 83.2% 이다.

4. COD<sub>Cr</sub>의 변화의 경우 주입농도, 접촉시간에 따른 제거율은 10.2%~24.4%이다. 이산화염소의 주입량이 증가함에 따라 10min에서의 제거율은 증가하지만 30min의 제거율은 거의 같다. SS의 변화는 3.7mg/l ~9.5mg/l 이고, 제거율은 21.4%~53.3%이다. 주입농도가 높아질수록 제거율은 높아지지만 접촉시간에 따른 제거율의 변화는 증가하거나 감소하는 경향을 보인다.
- 둘 다 이러한 경향을 보이는 것은 이산화염소가 COD,SS제거에만 관여하는 것이 아니라 다른 여러가지 작용에 쓰이기 때문에 인자별 일정한 경향을 보이지 않는 것으로 사료된다.
5. 이산화염소 주입량이 1mg/l 일 때, 페놀제거율은 15% ~ 32%이고, 주입량이 1.5mg/l 일 때, 제거율은 22% ~ 38%이다. 제거율이 적은 이유는 이산화염소 주입량에 비해서 페놀의 농도가 높은 데 있다.

이상의 결과로 볼 때 공공수역(Water of Public)의 수질관리를 위한 대체소독제로서의 이산화염소의 가능성을 알 수 있으며, 맛,이취미 개선, 철,망간, 페놀의 제거에도 탁월한 효과가 있음을 알 수있다.

차후 pilot scale을 현장에 적용하여 이산화염소의 주입량 및 접촉시간등의 최적인자를 도출하여 적용해야 할 것이다.

## 참고문헌

1. 상수도통계, 환경부, 2001
2. 하수처리장 소독시설 설치사업 업무처리일반지침, 환경부, 2002
3. 손진식, “정수처리과정에서의 소독 부산물의 생성과 대책”, 제9회 세계 물의 날 기념세미나 자료집, 국립환경연구원, p167~189, 2001
4. Alternative Disinfection and Oxidants Guidance Manual, Office of Water, EPA 815-R-99-014, 1999
5. 하수도법시행규칙, 환경부, 2001
6. Disinfection Profiling and Benchmarking Guidance Manual, Office of Water, EPA 815-R-99-013, 1999
7. Design Manual-Municipal Wastewater Disinfection, EPA 625/1-86-021 ,1986
8. 日本 下水道法施行令, 2002
9. 국가별 하수종말처리시설 방류수수질기준, 환경부, 2003
10. 윤제용, 변석중 외2명, CT값에 의한 정수장의 소독능 평가, J. KSWQ, p413~423, 1998
11. Chick, H., “An investigation of the laws of disinfection”, J. Hygiene, 8, 92, 1908
12. Operman. D. J., Buchberger. S. G., and Arduini, D.J., Complying with the SWTR: Ohio’s experience, J. AWWA, 1995
13. 염철민, 윤제용, 환경부 처리기술 기준도입을 앞둔 전국 정수장의 소독능 관리현황 및 특색, 대한상하수도학회 수도연구회, 2002

14. Guidance Manual for Compliance with the Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems using Surface Water Sources, U.S EPA, 1991
15. LT1ESWTE Disinfection Profiling and Benchmarking (technical guidance manual), Office of Water, EPA 816-R-03-004, 2003
16. 신호상, 박치후, 이산화염소의 소독부산물  $\text{ClO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ 의 활성탄을 이용한 제거법, 한국물환경학회지 제 16권, 2000
17. Lippy, E.C., "Management and Operation", J. AWWA, 1986
18. 수돗물 바이러스 실태조사 및 제어방안 연구, 서울특별시 수도기술연구소, 2000
19. 유태종, 최재완, 송창수, 상수도 공학, 동화기술, 2002
20. 오존을 이용한 수처리 기술(1), (2), 첨단환경기술, Vol. 1, 3, 1994
21. White, Handbook of Chlorination, VAN NOSTRAND REINHOLD, New York, 1982
22. Gates, The Chlorine Dioxide Handbook, AWWA, 1998
23. 이윤진, 이 환, 남상호, 정수처리에 있어서 이산화염소 사용시 Chlorite 및 Chlorate의 생성인자에 관한 고찰, 대한환경공학회지, Vol.23, pp.153~161, 2001
24. 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 환경부, 1999
25. Aieta, E.M., Roberts, P.V., and Hernandez, M. "Determination of Chlorine Dioxide, Chlorine, Chlorite, and Chlorate in Water" J.AWWA, 76:1:64-70, 1984

26. Gordon, G., Kieffer, R.G., and Rosenblatt, D.H., "The Chemistry of Chlorine Dioxide", In Progress in Inorganic Chemistry. Vol.15. NY, 1972
27. Christine Spada Ellemberger, "Water Quality impacts of pure Chlorine Dioxide pretreatment at The roanoke county(VIRGINIA) water treatment plant", Master of science in Environmental Engineering, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia, 1999
28. APHA-AWWA-WPCF, Standard method for the examination of water and wastewater, 20th ed, 1998
29. 환경부, 수질오염공정시험방법, 2001
30. 환경부, 먹는물공정시험방법, 2001
31. Determination of inorganic anions in drinking water by ion chromatography, (Method. 300.1), U.S.EPA, 1999

## Abstract

### A Study on Disinfection Effects and Advanced Wastewater Treatment on Water Area of Public using by Chlorine dioxide

Jeon. Gun.

(Supervisor Park, Ju Seok)

Dept. of Environmental Engineering

Graduate School of Industry and Engineering

Seoul National University of Technology

Water of public is in a weak position by urbanization and population growth of modern society. Pathogenic microbial propagation by water pollution becomes reason that cause waterborne disease, this means existence of pathogenic coliform bacillus or virus as that detection of coliform bacillus means fecal pollution.

Hereupon, our country formulate a long-term practical plan for effluents of municipal wastewater treatment plant as new resources, and established newly item of total coliforms along with T-N, T-P standard reinforcement of effluents standards of current municipal wastewater treatment plant, and introduction of disinfection equipment is examined actively to coincide to revised statute.

In this paper, it's studied about formation availability of reaction by-product (Chlorite, Chlorate) and disinfection effect along with application possibility of sewage effluents using chlorine dioxide solution.

The result of calculating produce yield and purity of 3 chlorine dioxide solution produced in chlorine dioxide generator, the produce yield is appeared by 97.5%~98% and the purity is indicated by 97%~97.3%. besides, the concentration of Chlorine dioxide is the minimum 4,451mg/ℓ ~the maximum 4,519mg/ℓ. As a previous report, Specific produce yield of produced chlorine dioxide from chlorine dioxide generator must be content with over 95%. Therefore, when look at this study's the produce yield and the purity, specific produce yield is pleased.

In case of "Fe", injected concentrations of chlorine dioxide are 0.5mg/ℓ, 1mg/ℓ, 1.5mg/ℓ and 2mg/ℓ and contact times are 10min, 20min and 30min. The maximum removal rate on each concentration is 80.3%, 84.4%, 85.2% and 85.2%.

In case of "Mn", the maximum removal rate is 61.4%, 73.4%, 77.1% and 83.2% on same conditions with iron.

According to COD<sub>Cr</sub> change, removal rate is 10.2%~24.4%. As increasing the amount of chlorine dioxide, removal rate is increased in 10min but is almost equal in 30min.

Change of SS is 3.7mg/ℓ ~9.5mg/ℓ and removal rate is 21.4%~53.3%. As injected concentration is increased, removal rate is high. but removal rate is tend to increase or decrease from contact time.

When injected amount of chlorine dioxide is  $1\text{mg}/\ell$ , phenol removal rate is 15%~32%. And when injected amount is  $1.5\text{mg}/\ell$ , removal rate is 22%~38%. Removal rate is a little because concentration of phenol is higher than injected amount of chlorine dioxide.

Although result of lab-scale is this, In field plant application consider baffling factor( $T_{10}/T$ ) so variable Injection concentration and contact time. When field plant test, we will know the best injection concentration and contact time.

Conclusively, a chlorine dioxide is considered that it can have application possibility that is enough as disinfectant that is used in disinfection process of municipal wastewater treatment plant.

## 감사의 글

대학을 졸업한지 강산이 변한다는 10년을 넘어 11년에 이르러서야 대학원 과정을 다시 학습하게 되었습니다. 사회생활과 학업을 함께 한다는 것은 여전히 힘들고 어려운 일인것 같습니다. 학업에도 충실치 못하면서 맡은 업무에도 소홀하게 되지는 아니한가 다시한번 반성하는 기회가 되었습니다.

대학원 과정에서 상하수도 연구실에서 함께 했던 많은 학우들과 교수님의 얼굴이 늘 뇌리에 남습니다.

먼저, 부족한 저에게 항상 지도와 체근을 아끼지 않으셨던 지도교수님이신 박주석 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 또한 학부를 비롯해 대학원에서도 많은 가르침을 주셨던 정일래 교수님, 이수구 교수님, 항상 따뜻한 웃음으로 반겨주셨던 권오열 교수님, 이태진 교수님, 신현상 교수님께도 깊은 감사를 드립니다. 대학원 생활을 원활히 할 수 있게 도와 주신 학과사무실의 큰 형님 백광욱 조교님, 따뜻한 미소 김현갑 조교님, 양현웅 기사님께 감사드립니다.

많은 시간을 보낸 주원이형과 대호형께 깊은 감사를 드립니다.

2005년 1월

전 건