

수질오염 총량제 시행에 따른 고도 산화식 연속자동 Total Organic Carbon(총 유기 탄소) 측정기의 이해



박병선 | 정우교역(주) 대표이사

서론

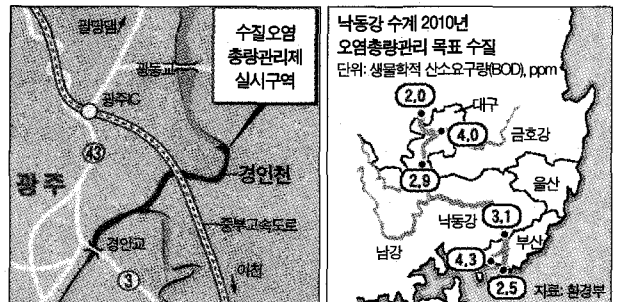
1. 수질오염 총량제 시행

우리가 상수원으로 의존하고 있는 4대강은 인구 및 산업 활동의 증가로 난개발과 수질오염이라는 이중고를 겪고 있다. 정부는 깨끗하고 안전한 물을 공급하기 위해 하수처리시설 등을 확충하고 상수원보호구역 안의 토지이용을 제한하는 등 많은 노력을 기울여 왔지만 획기적인 수질개선은 이뤄지지 않았다.

공장, 하수처리장 등에서 배출되는 하·폐수를 농도 중심으로 관리하는 제도 역시 수질 개선에 걸림돌이 되어 왔다. 배출허용 농도를 넘지 않으면 오염물질의 양이 아무리 많아도 제재를 가할 수 없기 때문에 공단이 자리하거나 인구가 밀집되어 있는 곳에서는 너무 많은 폐수가 배출되어 수질개선을 기대할 수가 없고, 폐수배출량이 적은 곳에서는 규제가 너무 엄격하게 적용되는 문제점이 있었다. 이런 문제점을 극복하고 지역 전체의 수질을 효율적으로 개선하기 위해서는 개별적인 오염원에 대한 관리가 아니라 상수원 유역 전체를 관리할

필요성이 제기되었고, 유역관리의 한 방법으로 오염총량관리제가 도입되었다.

수질오염총량관리제의 시행근거는 지난 99년 제정된 ‘한강특별법’ 과 2002년 제정된 ‘3대강 특별법’ 이다. 수질오염 총량제 시행은 목표수질을 초과한 수계가 그 대상이다. 목표수질이란 유역의 이용현황, 공장이나 인구밀집 등 오염원 현황, 수질상태 등을 종합적으로 고려해서 결정한 수질의 기준치로, 목표수질을 만족하기 위해서는 오염물질을 삭감하는 등 수질개선 노력을 펼쳐야 한다.



[그림1] 경기도 광주시 및 대구, 부산시 수질오염 총량제 실시 구역

2. 관계법령 제정

수질은 2004년부터 2010년까지는 생물화학적 산소요구량(BOD)만을 대상으로 측정하기로 하고, 이후에는 질소, 인, COD 등으로 확대하기로 하였다.

그러나 2004년 1월 10일 환경부 고시(제2003-

226호)에 의거 낙동강 수계 물관리 및 주민지원 등에 관한 법률시행 규칙 제24조 1항 규정에 의하여 오염 부하량의 할당 또는 배출량의 지정 통보를 받은 오염 부하량 할당대상자가 설치하여야하는 측정기기의 종류 및 부착방법에 대한 규정을 고시하였다.

[표1] 환경부 고시 제2003-236호

구분	설치대상	유기물 연속자동측정기기	
		규격	비고
오염 부하량을 할당받은 자	배출량 일일 2,000m ³ 이상의 환경기초시설 및 오·폐수 배출시설	환경기술개발 및 지원에 관한 법률 제14조 규정에 의하여 형식승인 받은 BOD연속자동측정기 또는 BOD와 상관성이 인정되는 COD 연속자동측정기 및 TOC연속자동측정기	측정기기에 의한 측정결과를 관제센터에 상시 전송할수 있는 측정기기 설치
	배출량 일일 2,000m ³ 미만의 환경기초시설, 오·폐수 배출시설 및 기타시설	환경기술개발 및 지원에 관한 법률 제14조 규정에 의하여 형식승인 받은 BOD연속자동측정기 또는 BOD와 상관성이 인정되는 COD 연속자동측정기 및 TOC연속자동측정기	-
유기물 연속자동측정기기 및 그 주변장치의 부착방법			
구분	부착방법		비고
유기물 연속자동측정기	정화시설(방지시설)에서 처리되어 배출되는 수질을 확인 할 수 있도록 최종방류수로에 측정기기를 설치하되 배출량 측정에 영향을 미치지 않는 지점에 설치		-

본문

수질의 상태를 나타내는 수질오염지표는 수질오염의 발생원과 그 영향을 연결짓는 역할을 담당한다. 지표값은 특별한 경우 말고는 ppm(mg/l) · ppb(μg/l)로 표시된다. 여러 지표 중 일반적으로 가장 많이 쓰이는 것은 미생물이 수중 오염물질을 분해하는 데 필요한 산소량인 생물화학적 산소요구량(BOD)과 수중의 각종 오염물질을 산화시키기 위해 필요한 산소량인 화학적 산소요구량(COD)이다. 그리고 수중에 존재하는 유기물의 주된 구성 물질로서 여기에 존재하는 탄소량을 측정하는 총 유기탄소(TOC)이다. BOD, COD 그리고 TOC가 높을수록 오염도가 심하다는 것을 나타낸다.

1. TOC(Total Organic Carbon)란 무엇인가?

TOC(Total Organic Carbon)는 수중에 존재하는 유기물의 주된 구성 물질로서 여기에 존재하는 탄소량을 말하며 수질의 오염도를 나타내는 지표가 된다.

폐수를 완전히 산화 반응 시켜서 발생하는 이산화탄소량을 측정하여 총 탄소량(TC, total carbon)을 구하고, 폐수에서 이산화탄소를 모두 날려서 이산화탄소량(IC, inorganic carbon)을 측정한 뒤에, TC-IC=TOC로 계산한다.

TC를 측정하려면 유기탄소를 모두 이산화탄소로 완전 산화시켜야 하는데, 산화시키는 방법으로는 촉매를

이용하여 산소와 반응시키는 방법과 UV/Ozone을 이용하여 유기물을 모두 산화반응 시키는 방법 등이 있다. 유기물을 모두 산화반응시키면 폐수에 포함된 이산화탄소와 새로 유기물이 분해되어 생성된 이산화탄소가 모두 배출되며, 이 이산화탄소량을 모두 측정하면 총 탄소(TC)량을 구할 수 있다.

2. BOD(Biochemical Oxygen Demand), COD(Chemical Oxygen Demand)와는 무엇이 다른가?

생물학적 산소요구량(Biochemical Oxygen Demand)은 유기물질이 분해(산화)하는데 필요한 생물학적 활성도를 측정하는 것이다. 이러한 분해도 측정은 최초 시료의 용존산소측정과 암실에서 20℃ 온도인 인큐베이터에 5일간 시료를 저장한 다음 용존산소를 측정하여 계산한다. 측정된 용존산소의 차이는 시료의 BOD와 비례한다.(생물, 박테리아 그리고 원생동물 즉, 그들이 사용한 산소는 생물들이 분해하는 양과 비례한다.)

BOD를 측정하는데 발생하는 문제점은 BOD를 발생시키는 화학제에서 시작한다.

모든 화합물은 동일하게 분해되지 않는다. 예를 들어, 어떤 설탕 1g에는 10,000ppm,의 BOD 값을 갖는다. 이것은 매우 높은 BOD 수치이다.

그런데 석유류의 경우는 BOD 수치가 매우 낮다. 이 석유류는 위에서 언급한 설탕보다 더 큰 탄소량을 가지게 되나 석유류 자체가 유기물을 아주 빠르게 분해시키는 미생물에 독성이 생겨 BOD 값이 최소화된다.

또한, 높은 농도의 무기 탄소는 생물학적 생명체에 영향을 줄 수도 있다. 예를 들면 고농도 염분의 BOD 측정치는 상당히 낮게 나타난다.(시료속의 미생물을 죽게 하거나 미생물의 활동을 방해하기 때문에) 마지막으로 극미량성분(ppb)을 측정하는 것은 아주 어렵다.

화학적 산소 요구량(Chemical Oxygen Demand)

은 BOD와 비슷한데 시료 안의 유기 물질에 대하여 산화 활동도를 측정하는 것이나 근본적으로 생물학적이 아니라 화학적인 것이다. 5일 후 측정하는 BOD 보다 COD는 1~4시간 정도의 측정시간이 걸린다. COD 측정 과정은 시료 채취 후 화학적 산화제를 혼합하여 시료의 유기물을 화학적으로 산화시키기 위해 0.5~2시간 동안 가열한 후 화학적 산화제가 얼마나 많이 남아 있는지를 측정한다. COD 값은 최초의 산화제의 양에서 시료를 가열한 후 남아있는 산화제의 양을 뺀으로서 계산된다.

여기에서 문제점이 있는데 이는 BOD 측정에서와 같다. 모든 화학제는 그 자체의 COD값을 가진다. COD 측정에 사용되어진 화학적 산화제는 생물학적 산화제보다 매우 강력하나 산화하기 어려운 물질들에 의해 영향을 받고 있다.

무기탄소는 화학적 산화제에 있어서 더 많은 양의 산화제로 혹은 환원제로 역할 할 수 있다. 철은 그 자체가 산화되어지려하나, 다른 무기물질은 실제로 시료의 유기물을 산화하는데 도움을 준다.

서로 다른 화합물 사이에서의 이러한 차이점 때문에 TOC를 측정하는 것이 가장 이상적이다. 즉, TOC는 시료에 포함된 유기물을 생물학적으로 측정하는 유일한 방법으로 오직 탄소(Carbon)만을 측정한다.

측정하고자 하는 시료 데이터의 정확성을 확보하기 위해 BOD와 COD와의 상관계수를 정확히 갖는 TOC측정을 해야 한다.

3. TOC(Total Organic Carbon)의 측정방식

TOC의 측정방식은 산화방식과 검출방식에 따라 여러 가지의 방식이 있으나 TOC의 산화방식은 주로 UV-Persulfate 산화방식/연소산화방식/오존산화방식/수산화나트륨 산화방식이 많이 사용된다. 이러한 산화방식들의 구분은 측정대상 시료의 종류에 따라 다

르게 사용되어진다.

검출방식에는 주로 NDIR(비분산적외선분광기)방식과 Conductivity/Membrane방식이 있다.

1) UV-Persulfate 산화방식

UV산화방식은 본래 깨끗한 물, 반도체물/제약용수/먹는 물 등 시료내의 고형성분(Suspended Solid)이 전혀 없는 물의 측정에 적합하도록 디자인되어 TOC 측정기 발전 초기부터 개발되었다. 이러한 UV 산화방식의 TOC는 기기의 구조가 간편하고 가격이 저렴하기 때문에 세계적으로 널리 사용되고 있는 장점이 있다. 하지만 UV 산화방식은 시료 내에 강력한 결합으로 이루어진 탄소화합물에 대해서는 완전산화가 어렵다. 이러한 TOC측정기를 현장에 설치할 경우 기기의 정확도가 더욱 낮아진다. 대부분의 사용자들은 이러한 사실을 알지 못하는데, 그들은 분석기를 테스트 할 때 보통 한 종류의 화학제를 사용해서 분석기의 재현성을 보게 된다. 이러한 테스트는 여러 유기화합물이 함께 존재하는 현장에서는 각 유기화합물의 산화도 차이와 고형물의 산화력 부족 그리고 화학제의 간섭현상에 의해 기기 정확도가 떨어진다.

※ 강물에 대한 TOC 측정 시 시료 전처리 과정으로 여과과정에 많은 문제점을 배제하더라도 여과수 TOC 모니터링을 위한 UV-Persulfate 산화방식에는 아주 중요한 문제점이 있다. 일반적으로 대부분의 UV-Persulfate 시스템은 강물에 있는 유기성 용해 물질과 고형화된 유기화합물을 산화시키기가 어렵다는 것이다. 그러므로 시료 내의 고형물까지도 TOC측정을 원한다면 UV-Persulfate 산화방식보다 강력한 산화력을 가지며 여과 장치가 필요 없는 TOC 측정기가 꼭 필요하다.

2) 연소(고온)산화방식

고온(약 680℃)과 촉매(일반적으로 백금)의 사용

로 산화력이 매우 강력하며 난분해성 유기물질까지도 측정이 우수하나 시료 내에 염분이 있을 경우에 TOC 측정 시 촉매가 코팅되어 많은 간섭현상을 주며, 주입 시료가 아주 적으며(μl 단위) 기기내부의 튜브 굵기가 작아서 전처리과정인 여과과정을 해야 하는 단점이 있다. 주로 일본제품에서 많이 사용한다.

3) 오존산화방식

오존과 시약을 이용하여 산화시키는 방식으로 아주 강력한 산화력은 갖지 않으며 주로 유럽에서 많이 개발되었다.

4) 수산화(OH-)산화방식

오존(O_3)가스와 NaOH를 혼합하여 다수 발생하는 OH-를 강력한 산화제로 사용하여(고온산화방식의 산화력과 비슷함) 난분해성 유기물질이나 고형시료까지도 TOC농도를 측정가능토록하며 여과장치가 필요 없는 최근의 기술이다. 특히 시료 내에 염분을 포함한 어떠한 성분에도 간섭을 받지 않으며 고동도의 측정범위로 시료내의 고형 성분(입자입경 2mm이내)까지도 TOC측정을 원하는 사용자에게 선호되고 있는 획기적인 방식이다.

Purge and measure TIC

$\text{Inorganic carbon} + \text{Acid} = \text{Carbon Dioxide Gas}$

Oxidize organic material

Advanced Oxidation Principle

$\text{Base} + \text{Ozone} = \text{Hydroxyl Radical}$

$\text{Hydroxyl Radical} + \text{Organic Carbon} = \text{Sodium Carbonate}$

Purge and measure TOC

$\text{Sodium Carbonate} + \text{Acid} = \text{Carbon Dioxide Gas}$

4. 국내외 TOC연속자동측정기 현황

전 세계적으로 약 25여개 업체에서 TOC측정기를 생산하고 있다. 그 중에 현장용 TOC 연속자동측정기를 생산하는 업체는 10여개로 대표적인 기업으로 Pollution Control Systems Ltd., Mettler-Toledo Thornton Inc., O. I. Analytical, Rosemount Analytical /Process Analytic Division, Shimadzu Scientific Instruments, Inc.등이다. 국내의 경우 TOC연속자동측정기를 전문적으로 취급하는 주요 업체로 3~4개사 정도가 있다.

5. 현장에서 TOC연속자동측정의 문제점

On-line 분석용 TOC 측정기는 1980년도 미국의 "ASTRO"사에 의해 처음으로 개발되었다. 이 기술이 개발된 시점에는 최종 방출수나 공정수를 자동으로 관찰하거나 관리할 수 있는 측정기로 현장 실무자에게 훌륭한 잠재가치를 가진 것으로 인정되어 졌다. 하지만 최초의 기기는 기존의 실험실 방법의 개념인 UV/Persulfate 산화방법과 CO₂ 검출방식에 근접하여 개발되었다. 이러한 TOC 측정방법은 머지않아 제2의 실험실 방법인 연소산화방식과 CO₂ 검출방식이 개발되어 그에 따라 또다시 개발되었다.

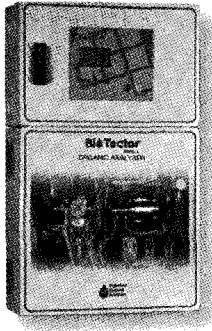
산업분야의 많은 사람들은 실질적으로 현장의 수질 조건이 실험실 조건과 매우 다르다는 것을 알게 되어 이미 선진국에서는 지난 20년 동안 TOC연속자동측정기들이 매우 많이 사용되어졌다. 그러나 설치된 기기들이 현장 시료의 열악한 상태로 인해 빈번히 작동중단을 맞이한다. 또한 깨끗한 수질을 제외한 오염이 심한 시료에 대해 사용자들은 측정치의 신뢰성에 많은 의문을 제기하게 되어 많은 유지비용이 요구되어지는 장비일지라도 TOC측정기의 작동중단이 안 되는 새로운 장비에 관심을 갖게 된다. 즉, UV방식이나 연소산화방식의 TOC연속자동측정은 아래와 같은 근본적인 문제점을 안고 있다.

- 1) 유기탄소가 포함되어있는 고형물질, 섬유물질, 난분해 물질 등은 실험실에서의 측정 시에는 규칙적으로 기기내부 세척과 함께 시료를 전 처리하여 투입시키기 때문에 문제될 것이 없지만 현장에서 연속 측정할 수 있는 기술이 없어 이 문제를 해결하기 위해 여과기를 내장한 장비를 개발하였으나, 보통 100 μ m이하 혹은 200 μ m 보다 적은 여과기를 사용, 여과기 그 자체의 유지 보수가 필요하게 되며 측정해야 될 유기물질이 제거되는 폐단이 있다.
- 2) UV-persulfate 산화방식의 경우 1% 정도 혹은 그 이하에서의 염분이 존재할 때는 측정치의 정확도가 매우 떨어진다. 그리고 연소산화 방식에서도 반응로 내부의 막힘 현상, 촉매 자체에 코팅으로 인해 산화력과 가스 유속률이 점차적으로 떨어진다. 이로 인해 부정확한 측정치와 많은 유지관리 비용이 부가된다.
- 3) Calcium은 UV-Persulfate와 연소산화 반응조를 코팅하거나 막힘을 유발한다.
- 4) 각종 부식성 물질들은 반응조나 기기자체를 부식시킨다.

결국, 이들로 인해 기기의 가동율을 현저히 저하시키고 많은 유지비용 및 운전비용을 가중시키게 된다.

6. 신개념의 TOC연속자동측정기 출현

1993년 노르웨이에 있는 Pollution Control Systems Ltd.는 축적된 기술력과 많은 현장 경험을 바탕으로 기존의 TOC측정기술의 문제점을 해결하였다. 새로운 산화방식은 직경 2mm까지의 고형물질을 처리할 수 있고 염소성분이나 칼슘성분 그리고 난분해성 물질에 전혀 간섭을 받지 않도록 개발되었다. 이러한 새로운 산화방식 기술을 가진 기기는 또한 매 반응과정마다 완벽한 자가 세척기능이 있어서 열악한 현장시료 상태인 고형물질과 섬유물질, 지방성물질이 포함된 시료에도 문제없이 사용할 수 있다.



[그림2] Pollution Control Systems사의 BioTector® Series

이러한 새로운 기술은, 2차 고도산화방식으로 잘 알려진 아일랜드의 Pollution Control Systems Ltd.에 의해 진정한 TOC연속자동측정과 완벽한 신뢰성을 가진 데이터를 제공하는 기기로 거듭 개발되어졌다.

또한 이 기기는 깨끗한 원수에서부터 오염이 심한 시료에 이르는 거의 모든 시료를 분석할 수 있도록 고안되었으며, 산업유형별로 응용하는데 있어 Hastelloy와 Fluorocarbon과 같은 특수 재질을 사용한다.

▶ BioTector® Series TOC연속자동측정기의 특징

- ① 측정기 1대로 1회 시료주입을 통해 TOC, VOC, TN, TP 측정값을 동시에 표시
- ② 측정값에 대하여 정확도 $\pm 3\%$
- ③ 시료에 포함된 염분(Salts)의 농도에 영향이 전혀 없음
- ④ 특허기술인 두 단계의 “Advanced Oxidation Method” 사용
- ⑤ 측정범위를 자동적으로 선택.(0~10ppm 혹은 0~25,000ppm)
- ⑥ 측정범위나 시료성상에 따른 장치변환 불필요 (희석이 전혀 불필요)
- ⑦ 측정기의 측정범위를 벗어나도 초과된 측정값은 기록계에 표시
- ⑧ 어떠한 시료라도 100% 주입되어 분석가능
-시료 전처리인 여과기가 필요 없음

- ⑨ 부품이나 소모품의 교환 후에도 Recalibration이 필요 없음
- ⑩ TOC 측정과정 중 TIC 측정이 포함되지 않고 개별적으로 측정값을 구함
- ⑪ 6개월 마다 서비스 소모품 교환을 별도의 기술 없이 기기 운전자 스스로 교환
- ⑫ 유지관리비가 아주 저렴하여(소모품, 전기 등) 장기적으로 비용절감효과 극대화
- ⑬ 새로운 방식의 시료 주입 밸브로 어떠한 시료성상에서도 정확한 측정치와 기기 고장율이 거의 없음.
- ⑭ 기기 가동율 99% 이상

7. 고도 산화법을 이용한 TOC연속자동측정기의 적용사례

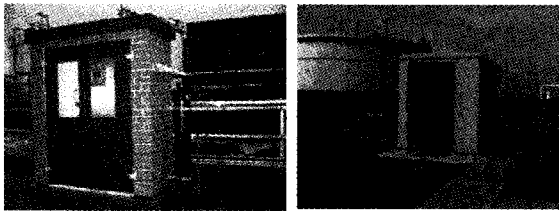
Rotterdam에 있는 Shell Pernis社は TOC연속자동측정을 하기에는 아주 어려운 폐수에 적용할 수 있는 최적의 TOC 분석기로 6년간의 현장운전을 통하여 고도산화방식의 BioTector® 시스템을 선택하였다. BioTector®는 Hydroxyl Radical(OH⁻)에 근본을 둔 산화방식을 사용하여 어려운 폐수조건이라도 성공적으로 정상 운영되어 현재 세계시장에서 판매되며 그 기기 성능을 인정받고 있다.

Shell project는 1993년 11월부터 시작 되었으며 고농도의 Calcium과 고농도의 염분이 동시에 포함되어 있는 폐수에 대하여 신뢰성 있는 측정값을 주는 TOC 분석기를 직접 확인하는 과정을 가졌다. 대부분의 TOC연속자동측정기들은 오염이 심한 시료 때문에 몇 시간의 기기가동 후 기기 가동 중단을 하고 말았다.

결국 1996년 중반쯤, BioTector® 시스템은 최적의 선택으로 선택이 되었다. 그 후에도 테스트는 계속 되었고 BioTector® 시스템은 1997년 7월에 Shell사의 엄격한 요구사항에 성공적으로 만족하는 TOC연속자동측정기로 인정되었다.

기기 테스트는 Shell Epichlorohydrin(ECH) 제조

공장에서 수행되었다. ECH는 Cracked Oil로부터 만들어 지는 중간 생성물이며 제조공정과정 중에 ECH추출기가 사용되어다. 이 ECH추출기의 방류수는 Biotector® TOC연속자동측정기로 모니터링 되어진다. 이 최종 방류수는 다른 어떤 TOC 분석기로 측정이 어려운 Cl-가 있는 화학적 구조로 된 물질과 입자성 물질이 혼합된 것이다.



[그림3] 화학공장 폐수의 TOC를 모니터링하기 위해 설치된 Biotector®

이런 일련의 테스트 과정과 Shell사와 함께 협력하여 Biotector®를 변형하여 개발한지 3년이 소요되었다. 테스트를 통하여 얻어진 경험과 기기의 추가 개발로 인하여 BioTector® TOC연속자동측정기는 고객들에게 최고의 만족과 이익을 주는 훌륭한 제품이 되었다. Shell project는 어떠한 어려운 공장 폐수조건이라도 BioTector® 시스템은 유일하게 TOC연속자동측정을 수행할 수 있다는 것을 증명했다.

결론

최근 환경부가 경기도 광주시의 수질오염총량관리계획을 승인함에 따라 2004년 7월부터 우리나라 최초로 수질오염총량제가 시행되고 있다. 이에 2004년 8월부터 부산시와 대구시에서도 경기도 광주시에 이어 수질

오염총량제 실시를 맞이했다.

부산과 대구시장은 기초자치단체별로 오염물질 배출 허용 총량을 할당하면서 강 상류 지역의 개발사업을 할 수 있게 되지만, 광역시 전체의 배출허용 총량을 어기면 각종 개발사업에 제한을 받게 된다. 부산과 대구를 제외한 낙동강 수계 시 지역은 2005년 8월부터, 군 지역은 2006년 8월부터 수질오염총량제가 실시된다. 환경부 관계자는 “수질오염총량제가 지난달 경기 광주시에서 처음으로 시행된 데 이어 낙동강 수계에서도 실시됨에 따라 3대 강 물관리 종합대책과 이를 뒷받침하기 위해 2002년 제정된 3대 강 특별법이 실행 단계에 들어섰다”고 말했다.

‘수질오염총량관리제’는 하천이 허용할 수 있는 범위 안에서만 오염물질을 배출할 수 있도록 지역 내의 모든 수질오염원을 총량으로 묶어 관리하는 새로운 물관리 정책으로 수질개선을 이룬 지자체는 개발계획을 세울 수 있기 때문에 환경보전과 지역개발을 함께 고려한 선진정책으로 평가받는다.

한국도 OECD가입국가로서 환경선진국의 대열에 들어가기 위해 환경정책에 많은 기대를 한다. 그러나 측정현장의 조건은 많이 열악하기에 이에 잘 적응하여 높은 기기 가동율을 가진 현장용 연속자동측정기의 선정이 무엇보다 중요하다. 또한 현장 상황에 맞는 측정기들이 설치됨으로써 정확한 측정데이터의 전송과 최적운영이 될 때 비로소 수질오염총량제의 실시에 큰 의미를 둘 수 있다.

※기술문의(박병선 대표이사)

TEL: (02)523-0078

E-Mail: chungwoo@kebi.com

정우교역(주)-기술문의 TEL: (02)523-0078