(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월03일
(11) 등록번호 10-1533200
(24) 등록일자 2015년06월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C02F 1/50 (2006.01) *C02F 1/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0154361
(22) 출원일자 2014년11월07일
심사청구일자 2014년11월07일
(56) 선행기술조사문헌
CN101819148 A*
KR1020030078657 A*
Environ Chem Lett, 2007*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
허진
서울 노원구 중계로 184, 111동 602호 (중계동, 라이프청구신동아아파트)
양 리엥
서울 광진구 능동로 209, 영실관 507호 (군자동, 세종대학교)
(74) 대리인
특허법인이상

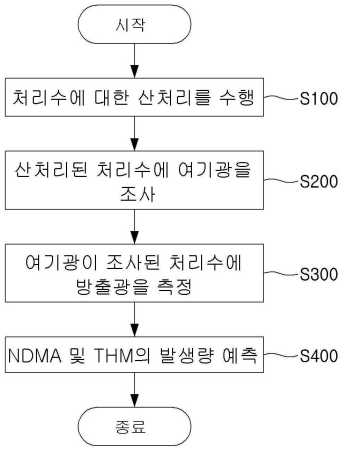
전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 박지형

(54) 발명의 명칭 **염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법**

(57) 요 약

처리수에서 생성되는 염소 소독 부산물에 대해 이를 실시간으로 모니터링할 수 있는 방법이 개시된다. 염소 소독 부산물은 탄소계와 질소계 부산물을 포함한다. 탄소계 소독 부산물의 발생량 예측을 위해 처리수에 포함된 휴믹산계 형광성분을 이용하고, 질소계 소독 부산물의 발생량 예측을 위해 처리수에 포함된 펄빅산계 형광성분 및 단백질계 형광성분을 이용한다. 산처리가 수행된 처리수에 대해 특정 파장대역의 여기광이 조사되고, 형광성분들에 의한 방출광은 측정된다. 이를 통해 탄소계와 질소계 염소 소독 부산물의 양은 실시간으로 예측될 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345200429
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원
연구과제명 미래지향형 물관리 체계를 위한 형광 chemometrics 모니터링 기법 개발과 적용
기 여 율 1/1
주관기관 세종대학교 산학협력단
연구기간 2011.09.01 ~ 2014.08.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

염소 소독 공정이 완료된 처리수에 대해 산처리를 수행하여 상기 처리수에 포함된 유기물 또는 상기 염소 소독 부산물에 결합된 중금속을 분리하는 단계;

상기 산처리가 수행된 처리수에 대해 여기광을 조사하는 단계;

상기 여기광이 조사된 처리수에 대해 방출광을 측정하는 단계: 및

상기 측정된 방출광으로부터 N-니트로소디메틸라민 및 트리할로메탄의 발생량을 실시간으로 예측하는 단계를 포함하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 산처리는 상기 처리수의 pH가 2.0 내지 4.0이 되도록 수행되는 것을 특징으로 하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 여기광은 240nm 내지 270nm의 파장을 가지고, 상기 처리수에 포함된 펄빅산계 형광성분, 휴믹산계 형광성분 및 단백질계 형광성분을 여기시키는 것을 특징으로 하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 N-니트로소디메틸라민의 발생량의 예측은 상기 단백질계 형광성분의 세기 및 상기 펄빅산계 형광성분의 세기의 측정을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 N-니트로소디메틸라민의 발생량의 예측은 하기의 예측식 1에 따르는 것을 특징으로 하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

[예측식 1]

$$Q_{NDMA} = 21.6 \times P - 1.41 \times F + 13.2$$

상기 예측식 1에서 Q_{NDMA}는 N-니트로소디메탈라민의 예측 발생량이며, P는 상기 단백질계 형광성분의 세기, F는 상기 펄빅산계 형광성분의 세기를 나타낸다.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 트리할로메탄의 발생량의 예측은 상기 휴믹산계 형광성분의 세기의 측정을 통해 이루어지는 것을 특징으로 하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 트리할로메탄의 발생량의 예측은 하기의 예측식 2에 따르는 것을 특징으로 하는 염소 소

독 부산물의 실시간 모니터링 방법.

[예측식 2]

$$Q_{THM} = 14.3 \times H + 54.0$$

상기 예측식 2에서 Q_{THM}은 상기 트리할로메탄의 예측 발생량이며, H는 상기 휴믹산계 형광성분의 세기를 나타낸다.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염소 소독 부산물을 실시간으로 모니터링하기 위한 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 탄소계와 질소계 부산물을 동시에 모니터링할 수 있는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 염소 소독 부산물은 상수 처리에서 불가피하게 발생되는 물질이며, 이는 상수에 포함될 수 있는 병원균을 제거하기 위한 소독 공정인 염소 처리 공정에서 발생된다. 생성되는 염소 소독 부산물은 인체에 유해한 성분이 대부분이므로 상수 처리 과정에서는 그 농도가 엄격히 규제된다.

[0003] 또한, 상수원에서 갑작스런 오염사고가 발생되고, 오염사고에 의한 오염물이 상수 처리장에 유입되는 경우, 상수 처리장에서는 염소 소독 부산물의 양이 증가할 수 밖에 없다. 따라서, 실시간으로 염소 소독 부산물을 모니터링할 수 있는 방법 또는 시스템은 반드시 필요한 사안이다.

[0004] 대한민국 등록특허 제0883035호는 수처리 공정으로 유입되는 원수를 실시간으로 모니터링할 수 있는 장치를 개시한다. 상기 특허는 실시간 분석법의 하나인 형광 검출법을 이용하고 있으며, 특히 조류가 가지는 포토 시스템을 활용한다. 즉, 조류는 특정 파장의 빛을 받으면 일정한 파장의 빛을 방출하는 특징을 가진다. 이를 이용하여 원수에 유입된 클로로필-a의 농도를 측정한다.

[0005] 이외에도 일본등록특허 제4145717호에서는 정수장 내에서 용존성 유기물을 실시간으로 감시하는 기술을 개시한다. 상기 특허는 용존성 유기물에 대한 실시간 분석을 위해 형광 검출법을 사용한다. 원수에서의 형광 강도는 측정되고, 측정된 데이터와 용존성 유기물의 농도 사이의 상관관계는 특정의 연산식에 의해 도출된다. 이를 통해 원수 내의 용존성 유기물의 농도는 연산될 수 있다. 또한, 도출된 용존성 유기물의 농도는 원수에서의 용존성 유기물을 흡착 및 제거하는데 사용된다. 즉, 도출된 용존성 유기물의농도를 근거로 활성탄과 염소의 주입량은 조절될 수 있다.

[0006] 상기 특허들은 정수장 내에서 처리 단계 이전의 원수의 오염원을 측정하거나 분석하고자 한다. 즉, 원수에 함유된 유기물이나 유해 성분을 분석하고, 이를 근거로 염소의 주입량을 결정하고자 한다. 또한, 상기 특허들은 염소 소독 처리가 완료된 처리수에서의 염소 소독 부산물의 농도를 실시간으로 측정하는 기술에 대해서는 침묵하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 형광 검출법을 이용하여 염소 소독 부산물에서 탄소계 및 질소계 염소 소독 부산물들을 동시에 실시간으로 측정하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 달성하기 위한 본 발명은, 염소 소독 공정이 완료된 처리수에 대해 여기광을 조사하는 단계; 상기 여기광이 조사된 처리수에 대해 방출광을 측정하는 단계: 및 상기 측정된 방출광으로부터 N-니트로소디메틸라민 및 트리할로메탄의 발생량을 실시간으로 예측하는 단계를 포함하는 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 상술한 본 발명에 따르면, 염소 소독 처리가 수행된 처리수에 대해 산처리가 수행되고, 여기광의 조사에 의해 형광성분은 방출광을 형성한다. 방출광에서 나타나는 특정 파장의 피크를 분석하여 처리수에 포함된 탄소계 성분과 질소계 성분은 실시간으로 발생량이 예측될 수 있다. 이를 통해 실시간으로 염소 소독 부산물의 존재와 농도는 측정된다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 NDMA의 상관계수를 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 THM의 상관계수를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

[0012] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0013] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시예를 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0014] 실시예

[0015] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0016] 도 1을 참조하면, 주입된 시료에 대한 산처리가 수행된다. 시료는 염소 소독 공정이 완료된 시료임이 바람직하다. 또한, 염소 소독 공정이 완료된 상수에는 중금속이 포함될 수 있다. 중금속이 포함된 경우, 이후의 여기광의 주사시, 생성되는 형광 성분의 왜곡이 발생될 수 있다. 예컨대, 여기광의 주입에 따른 형광 성분의 분석시, 주입된 시료로부터 방출되는 광의 파장이 변경되거나 파장의 세기는 감소할 수 있다.

[0017] 이를 방지하기 위해 유기물 또는 염소 소독 부산물에 흡착되거나 결합된 중금속은 제거되어야 한다. 중금속의 제거는 산처리를 통해 수행된다. 산처리는 산성 용액의 투입 또는 산성 용액에 처리수를 투입하는 것에 의해 달성될 수 있다. 산처리를 통한 처리수의 pH는 2.0 내지 4.0임이 바람직하다. 산처리가 수행된 처리수의 pH가 2.0 미만이면, 일부 유기물에서 침전현상이 발생되고, 형광 성분의 분석이 곤란해진다. 또한, 산처리가 수행된 처리수의 pH가 4.0을 상회하면, 유기물 또는 염소 소독 부산물에 결합된 중금속이 충분히 분리되지 못하는 문제가 발생된다.

[0018] 이어서, 산처리가 수행된 처리수에 대해 여기광의 조사가 수행된다.

[0019] 처리수에 포함된 염소 소독 부산물은 탄소계 소독 부산물과 질소계 소독 부산물로 구분된다.

[0020] 탄소계 소독 부산물도 대표적인 물질은 트리할로메탄(trihalomethane)이 있다. 상기 트리할로메탄은 메탄의 수소 원자 4개 중 3개가 할로겐 원소로 치환된 화합물로서 염소 처리가 수행된 처리수에서는 $CHCl_3$ 또는 $CHBrCl_2$의 형태로 존재한다.

[0021] 또한, 질소계 소독 부산물로 대표적인 물질은 니트로소디메틸라민(nitrosodimethylamine ; THM)이 있다. 이중 N-니트로소디메틸라민(NDMA)는 본 발명에서 질소계 소독 부산물의 함유 또는 농도를 측정하는 지표로 사용된다. 특히, NDMA는 음용수인 처리수에 포함될 수 있는 발암물질로 실시간 모니터링이 반드시 수행되어야 할 부산물이

다.

[0022] 상기 처리수에 대해서는 여기광이 조사되며 여기광의 파장은 240nm 내지 270nm로 설정된다. 상기 여기광의 파장은 자외선 파장대에 해당하며, 240nm 미만의 여기광에서는 처리수에서 형광성분에 따른 방출광을 형성하기가 곤란하다. 또한, 270nm를 상회하는 파장을 가진 여기광에서는 방출광의 세기가 낮은 단점이 있으며, 이를 통해 예측식을 설정하는 것이 곤란하다.

[0023] 계속해서, 여기광이 조사된 처리수에 대해 방출광을 스캔하여 방출광의 파장과 세기를 측정한다.

[0024] 염소 소독 부산물이 포함된 처리수에는 적어도 3개의 형광 성분이 존재한다. 또한, 본 실시예에서 제시된 여기광에 의해 여기되고 방출광을 형성하는 형광 성분들은 여기광에 비해 증가된 파장을 가진 광을 방출한다. 예컨대, 여기광에 여기되고, 방출광을 형성하는 형광 성분으로는 펄빅산계 형광성분, 휴믹산계 형광성분 및 단백질계 형광성분이 있다.

[0025] 예컨대, 여기광에 의해 펄빅산계 형광성분은 414nm에서 형광 피크를 형성하고, 휴믹산계 형광성분은 455nm에서 형광 피크를 형성한다. 또한, 단백질계 형광성분은 280nm에서 형광 피크를 형성한다.

[0026] 어어서, 방출광의 파장과 세기를 근거로 NDMA의 발생량과 THM의 발생량을 예측하고, 모니터링을 실시한다.

[0027] NDMA의 발생량의 예측은 제1 예측식에 의해 수행될 수 있다. 제1 예측식은 다음과 같다.

[0028] [예측식 1]

[0029] $$Q_{NDMA} = 21.6 \times P - 1.41 \times F + 13.2$$

[0030] 상기 예측식 1에서 Q_{NDMA}는 NDMA의 예측 발생량이며, P는 단백질계 형광성분의 세기, F는 펄빅산계 형광성분의 세기를 나타낸다.

[0031] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 NDMA의 상관계수를 나타낸 그래프이다.

[0032] 도 2를 참조하면, 20개의 처리수 샘플에 대해 실제 NDMA의 농도가 측정된다. 처리수 샘플은 하기와 같이 준비된다.

[0033] 우선 처리수 1L를 갈색 유리병에 채수하고 sodium thiosulfate를 약 30 mg 넣어서 잔류 산화제 작용을 억제시켜 추가적인 NDMA의 발생을 방지한다. NDMA 측정 전 샘플은 빛이 차단된 환경에서 4℃ 냉장 보관한다. NDMA 발생 잠재력 측정을 위해서 100 mg/L의 NH_2Cl을 처리수 샘플에 투입하고 인산완충액 20 mM을 사용하여 샘플의 pH를 7.8로 유지한다. 이후 stir bar로 천천히 혼합하면서 5일 간 실내 온도에서 배양한다. 배양이 완료된 샘플에 다시 sodium thiosulfate를 투입하고 생성된 NDMA를 측정한다.

[0034] 또한, 처리수 샘플에서 NDMA의 농도의 측정은 하기와 같이 실시된다.

[0035] NDMA가 생성된 샘플 1L를 2g의 charcoal이 충전된 카트리지에 통과시켜 NDMA를 카트리지에 흡착시키고 카트리지를 말린다. 이후 dichloromethane (DCM)를 카트리지에 흘러 보내면서 NDMA를 추출한다. 추출된 샘플은 다시 6g의 sodium sulfate가 충진된 컬럼을 통과시키고 고순도 질소 가스로 샘플을 1mL까지 농축시킨다. 샘플 내 NDMA는 GC-MS/MS를 이용하여 측정한다. 주입부 온도는 0.8분 간 35℃ 이후 분당 200℃로 260℃까지 상승 이후 2분간 동일온도 유지 조건으로 하고, 컬럼 온도는 5분간 35℃, 분당 5℃로 70℃까지 상승, 분당 3℃로 87℃까지 상승, 분당 5℃로 120℃까지 상승, 분당 40℃로 250℃까지 상승 이후 2.5분간 동일 온도를 유지한다.

[0036] 또한, 처리수 샘플에 대한 NDMA의 발생량의 예측은 다음과 같이 실시된다.

[0037] 먼저, 각각의 처리수 샘플에 대해 250nm의 여기광이 조사된다. 여기광이 조사된 처리수 샘플에 대해서는 형광성분의 측정이 수행되고, 상기 예측식 1에 따라 NDMA의 예측 발생량이 도출된다.

[0038] 상기 도 2에서 나타난 바와 같이 실제 측정치와 예측치 사이에는 0.827의 상관계수를 얻을 수 있다. 이는 상기 예측식 1을 통하여 예측되는 NDMA의 발생량이 실제 측정치에 대해 높은 정확도를 나타냄을 나타낸다. 이를 통해 NDMA의 발생량을 예측할 수 있다.

[0039] 또한, THM의 발생량의 예측은 제2 예측식에 의해 수행될 수 있다. 제2 예측식은 다음과 같다.

[0040] [예측식 2]

[0041] $$Q_{THM} = 14.3 \times H + 54.0$$

[0042] 상기 예측식 2에서 Q_{THM}은 THM의 예측 발생량이며, H는 휴믹산계 형광성분의 세기를 나타낸다.

[0043] 도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 THM의 상관계수를 나타낸 그래프이다.

[0044] 도 3을 참조하면, 20개의 처리수 샘플은 상기 도 2에 설명된 바와 같이 준비된다. 또한, 처리수 샘플에서 THM의 농도의 측정은 하기와 같이 실시된다.

[0045] 우선 처리수 샘플에 20 mM의 인산염 완충액을 넣어 샘플의 pH를 7.8로 유지하고 NaOCl를 Cl_2 농도로 50 mg/L 되도록 주입한 후 5일간 실온에서 암실배양한다. 반응이 완료되면 10% Na_2SO_3를 샘플에 넣어 추가적인 THM 생성을 방지한다. 20mL의 샘플을 methyl tert-butyl ether을 사용하여 액체-액체 추출한 후 GC-ECD를 사용하여 농도를 측정한다. GC-ECD의 온도 조건은 22분간 35℃, 분당 10℃로 125℃까지 상승, 1분 대기, 이후 분당 30℃로 300℃까지 상승, 4분간 대기로 세팅한다.

[0046] 또한, 처리수 샘플에 대한 THM의 발생량의 예측은 다음과 같이 실시된다.

[0047] 먼저, 각각의 처리수 샘플에 대해 250nm의 여기광이 조사된다. 여기광이 조사된 처리수 샘플에 대해서는 형광성분의 측정이 수행되고, 상기 예측식 2에 따라 THM의 예측 발생량이 도출된다.

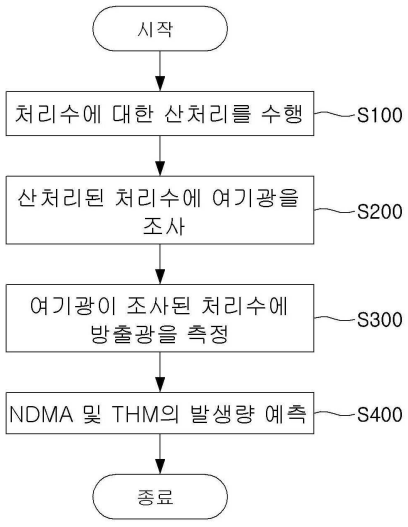
[0048] 상기 도 3에서 나타난 바와 같이 실제 측정치와 예측치 사이에는 0.985의 상관계수를 얻을 수 있다. 이는 상기 예측식 2를 통하여 예측되는 THM의 발생량이 실제 측정치에 대해 높은 정확도를 나타냄을 나타낸다. 이를 통해 THM의 발생량을 예측할 수 있다.

[0049] 상술한 과정을 통하여 특정 파장 대역의 여기광에 대해 여기되는 NDMA와 THM의 성분을 이용하고, 이의 방출광을 분석하여 THM과 NDMA의 발생량을 실시간으로 예측할 수 있다.

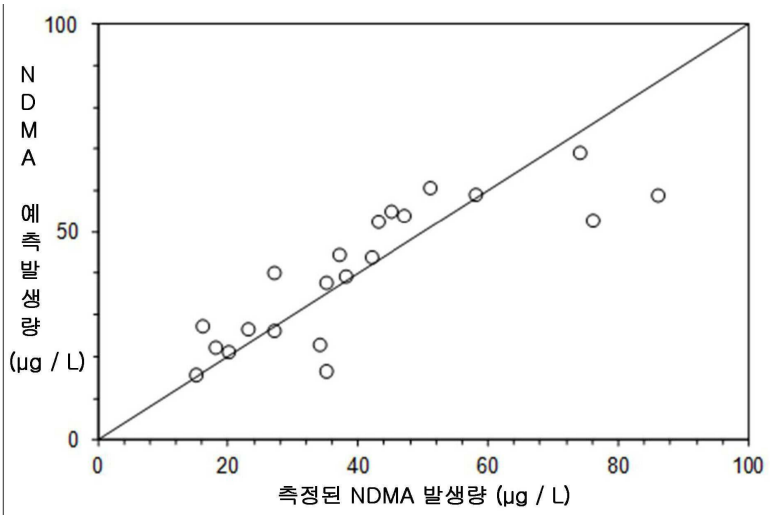
[0050] 본 발명에서는 염소 소독 공정이 수행된 처리수에 대해 염소 소독 부산물의 실시간 모니터링이 수행된다. 염소 소독 부산물은 탄소계와 질소계로 구분될 수 있으며, 특정 파장 대역의 여기광을 조사하는 경우, 탄소계와 질소계의 발생량을 예측할 수 있다. 이를 통해 실시간으로 염소 소독 부산물의 발생과 농도를 예측할 수 있다.

도면

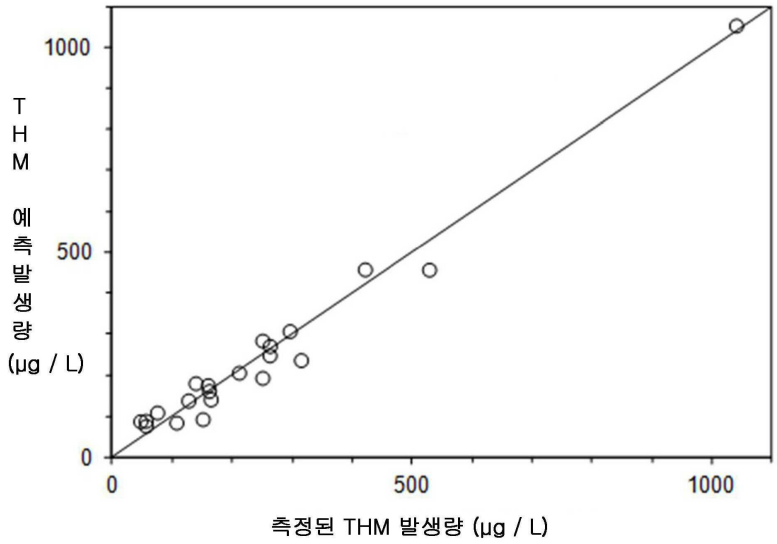
도면1



도면2


NDMA 예측 발생량 (μg / L)
100
50
0
0
20
40
60
80
100
측정된 NDMA 발생량 (μg / L)

도면3


THM 예측 발생량 (μg / L)
1000
500
0
0
500
1000
측정된 THM 발생량 (μg / L)