論 文

THM(trihalomethane)除去 對策에 關한 硏究

A Study on the Removal of THM(trihalomethane)

李 錫 憲*·黃 善 振*·朴 仲 鉉**
Lee, Seok Hun · Hwang, Sun Jin · Park, Chung Hyun

ABSTRACT

An experimental study was conducted to investigate the effects of chlorine dioxide and ozone on reduction of THM(trihalomethane) formation. Precursor concentration, chlorine concentration, reaction time, pH, and temperature were governing compornents of THM formation. When other conditions are constant, THM formation increased linearly with precursor concentration increased. THM formation increased when pH increased from 5 to 9. In combined treatment with chlorine and chlorine dioxide, chlorine treatment after chlorine dioxide treatment made less THM than any other case does. Ozonation reduced THMFP(THM formation potential) of THM precursor. THMFP decreased exponentially with reaction time increased. Also biodegradability of humic acid was enhanced by ozonation.

1. 序 論

淨水工程에서 水道水의 疫學的 安全性을 보장하기 위해 注入되는 鹽素가 原水중의 有機成分과 반응하여 發癌性이 알려진 THM(trihalomethane)을 위시한 有機할로겐 화합물을 생성함이 알려져 있다.

이 THM에 대해 이미 미국, 일본 등 각국에서는 水道水에 대한 규제가 행해져오고 있고, 국내에서도 1990년 1월에 規制値 0.10mg/*l*로 규정하고 규제를 실시하게 되어, 이에 따르는 연구와 대책이 요구되는 실정이다.

淨水工程에서 발생하는 THM을 억제하기 위한 방법으로는 淨水工程에서 발생한 THM을 제거하는 방법, 鹽素 注入點을 變更하는 방법, 代替消毒劑를 사용하는 방법, 鹽素와 반응하여 THM을 생성할 수 있는 前驅物質을 제거하는 방법들을 생각할 수 있다.

본 연구에서는 위의 방법들 중 THM이 발생하기 전에 그 發生能(formation potential)을 억제하는 방법으로서 鹽素와 代替消毒劑인 二酸化鹽素와의 병용處理와, 오존處理에 대해 그 처리특성을 규명함을 목적으로 하였다.

* 서울大學校 博士課程
** 서울大學校 敎授

2. 實驗 材料 및 方法

2.1. 實驗 材料

본 연구에서는 鹽素와 반응하여 THM을 생성하는 前驅物質로서 humic acid를 사용하였다. Humic acid는 토양에서 추출하는 방법도 있으나, 본 실험에서는 市販되고 있는 것을 사용하였다. 즉, 市販 humic acid 일정량을 증류수에 녹인 것을 stock solution으로 하고 이것을 희석하여 실

험에 사용하였다. 前驅物質과 반응하는 鹽素로는 $Ca(OCl)_2$ 溶液을 사용하였으며 이 용액은 시간 경과에 따라 그 농도가 변하므로 실험 시작 전에 측정한 농도를 계산에 사용하였다.

二酸化鹽素 역시 불안정한 화합물로 사용전에 그 농도를 측정하여 사용하였다. 발생된 THM 농도를 GC에 의해 측정할 때 필요한 THM 標準溶液은 cholroform 등 THM의 4가지 主成分을 포함하고 있는 市販 標準溶液을 사용하였다.

발생한 THM 농도 분석을 위해 채택한 head space법에 사용된 容器는 약 13ml 용량의 vial을 사용하였으며, 기밀을 유지하기 위해 teflon sheet, silicon rubber로 시료를 담은 vial의 입구를 막고 alminuim cap을 이용 밀봉시켜 사용하였다.

THM 前驅物質의 제거를 위한 오존反應裝置는 다음 그림 1과 같이 구성되었으며, 오존發生機는 日本오존주식회사의 제품(0-10-2형)을 사용하였고 酸素를 원료로 하였다. 오존과 시료액의 반응이 일어나는 反應器는 용량 1,000ml로 유리관을 이용하여 제작하였으며, diffuser도 유리를 이용하였다.

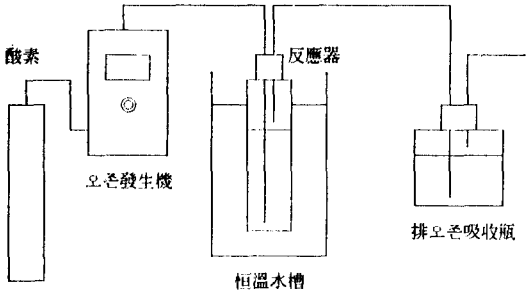

그림 1. 오존實驗 裝置

2.2. 實驗 方法

THM 發生量은 GC를 이용한 head space법에 의해 측정하였다. 鹽素, 二酸化鹽素에 의한 병용處理에 의한 節減 方案에 관한 실험에서는 鹽素 및 二酸化鹽素와 humic acid의 반응 후 발생량을 측정하고 반응시킨 humic acid 시료의 일정량을 취하여 容器에 담고 밀봉한 후 20°C에서 1시간 정치한 후 容器의 上部(head space)로 부터 gas tight syringe를 이용 gas를 30μl 추출하여 ECD 검출기로 분석하였다.

표 1. GC 測定條件

column	glass, 2m×3mm
packing material	Silicon DC 550 10% on Chromosorb W
detector	ECD
injection temp.	250°C
column temp.	110°C
detector temp.	270°C
carrier gas	N_2 gas(99.999%), 50ml/min
sample injection volume	30μl

오존에 의한 前驅物質의 감소 실험에서는 鹽素와 일정조건에서 반응한 후 발생한 THM을 前驅物質의 指標로 사용하였다. GC 분석 조건은 다음 표 1과 같다.

注入오존의 濃度 측정은 iodometric method를 이용하였으며, 산소를 원료로 오존 발생기에서 발생된 오존化 가스를 일정량 포집하여 KI용액에 통과시켜 遊離된 iodine을 sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)를 이용하여 적정하여 오존량을 계산하였다. 이때 사용하는 sodium thiosulfate는 사용시마다 potassium dichromate를 이용하여 농도를 표정하였다. 실험에 사용된 오존化 가스 중의 오존농도는 기체 유량 100l/h이고 발생기의 1차 전압이 50V일때 10.8mg/l이었다. 殘留鹽素의 농도 측정 또한 iodometric method를 이용하였다.

3. 結果 및 討議

3.1. THM 發生 特性

THM의 발생량에는 前驅物質의 농도, 鹽素 농도, pH, 반응 온도, 반응 시간이 관계된다고 알려져 있으며, 丹保들은 이를 일반화한 다음 식을 제안하였다.

$$THM = k \cdot [Cl_2]^a \cdot [TOC]^b \cdot [pH]^c \cdot [t]^d$$

다른 조건이 동일하고 前驅物質과 반응할 수 있는 鹽素가 용액 중에 충분할 경우 발생되는 THM의 양은 前驅物質의 양에 비례함이 실험 결과 드러났고, 이 市販 humic acid를 前驅物質로 한 실험의 경우 위 식의 지수 b는 1이 되었다. 이 결과는 浦野들의 제안식과도 일치하는 것이

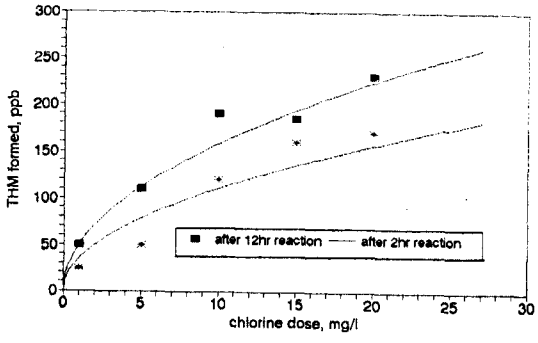

그림 2. 注入鹽素量과 THM發生量과의 關係

다. 注入鹽素量과 발생량과의 관계를 알아보기 위한 실험 결과는 그림 2와 같다. 즉, 기타의 조건이 일정한 경우 THM 발생은 注入 鹽素가 증가함에 따라 그 증가량이 遞減하면서 증가하며 일정량에 이르면 그 이상은 증가하지 않는 것을 알 수 있다.

또한 THM 發生量은 다른 조건이 동일한 경우 反應時間이 경과함에 따라서 초기에 급격히 증가하다가 점차로 發生量 증가분이 줄어 일정 수준에 이르면 더이상 증가하지 않으며, 본 실험에서는 30°C에서 humic acid 초기 농도 10ppm, 注入鹽素 초기 농도 10ppm으로 반응하여 THM을 발생시켰을 때 반응시간 12시간 이내에 대부분이 발생되었고 그 이후에는 거의 발생량의 증가는 없었다. 또, pH와 THM 發生量과의 관계를 알아보기 위한 실험 결과 발생량은 pH가 5에서 7.9로 증가함에 따라 증가하였으며 실험을 행한 pH 영역에서는 두 값이 正比例 관계에 있어 위 식의 C값은 1로 근사하며 이 역시 浦野의 제안식과 유사한 것이다. 다른 조건이 동일한 경우 接觸時間, pH와 THM 발생량과의 관계는 그림 3과 같다.

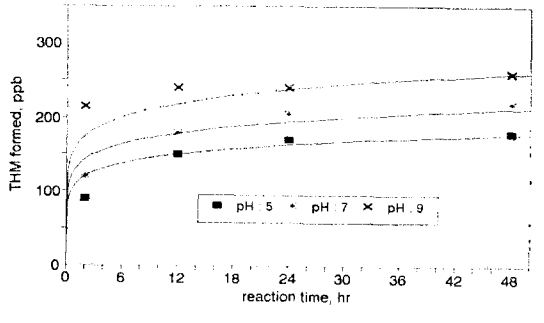

그림 3. THM 生成에 미치는 pH의 影響

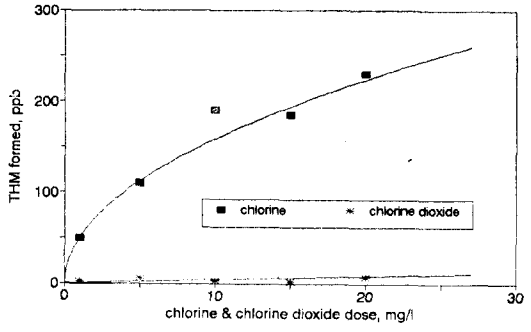

그림 4. 鹽素와 二酸化鹽素에 의한 THM 生成

3.2. 鹽素, 二酸化鹽素 병용處理에 의한 THM 發生 特性

市販 humic acid를 前驅物質로 하여 鹽素 및 二酸化鹽素와 반응하여 발생하는 THM의 발생을 비교하기 위하여 鹽素와 二酸化鹽素를 각각 단독으로 THM 前驅物質과 반응시킨 결과 다음의 그림 4와 같이 二酸化鹽素와 반응한 경우는 거의 발생하지 않는 것을 알 수 있다.

그러나, 水處理에 二酸化鹽素만을 단독으로 하는 경우보다는 鹽素와 병용하여 費用을 줄일 수 있으므로, 이 둘을 병용하는 방법으로 鹽素處理後 二酸化鹽素 處理, 二酸化鹽素處理後 鹽素處理, 鹽素와 二酸化鹽素를 처음부터 섞어서 처리하는 세가지 방법에 대해 실험을 행한 결과를 다음의 그림 5에 보인다. 다른 조건이 동일하고 注入하는 鹽素와 二酸化鹽素의 농도도 동일한 경우 THM 發生은 二酸化鹽素處理後 鹽素處理를 행한 경우가 그 發生量이 가장 적었다.

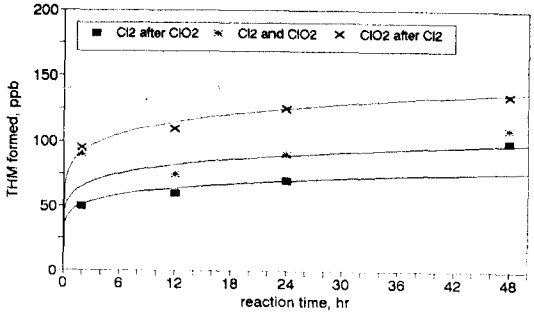

그림 5. 鹽素와 二酸化鹽素 병용處理

3.3. 오존에 의한 THM 前驅物質 除去

오존에 의한 THM 前驅物質의 除去特性을 알아보기 위한 실험에서는 일정농도로 시료에 오존을 送入시켜 接觸時間別로 THMFP(THM formation potential)의 변화를 측정하였다. 그 결과 그림 6과 같이 低濃度로 오존을 注入한 경우 반응 초기에는 減少量이 적으나 그 이후 급격히 감소하다가 그 減少量은 줄어들어 어느 정도에 이르면 더 이상 감소하지 않았다. 이는 초기에 복잡한 구조의 humic acid의 일정 부분이 초기에는 분해되더라도 여전히 THMFP로 존재하다가 그 이후 계속적인 오존과의 반응으로 분해하기 때문으로 생각되며, 이는 原水들의 특성에 따라 注入 오존 농도에 따라서 반응초기에 THMFP가 감소하지 않거나 오히려 증가한 예가 알려져 있고, 또한 市販 humic acid에 대한 유사한 실험에서도 오존과의 반응 초기에 $CHCl_3$/TOC가 아주 적게 감소한 결과와 같이 것이다.

또한 오존에 의한 前驅物質의 분해는 완전 산화까지 이르는 것이 아니고 低分子化하는 성격의 것이므로 THMPF는 어느정도 까지는 감소하나 완전히 제거하기 위해서는 많은 양의 오존을 필요로한다. 따라서 실제 정수 process에 THM 저감의 목적으로 오존처리를 도입할 경우 原水의 특성을 고려하여 注入 오존 농도를 결정하여야 할 것이다.

또한, 오존에 의해 THMFP가 감소하는 동시에 前驅物質인 humic acid의 低分子로 生物分解性能이 변화할 가능성에 대해 실험한 결과 다음

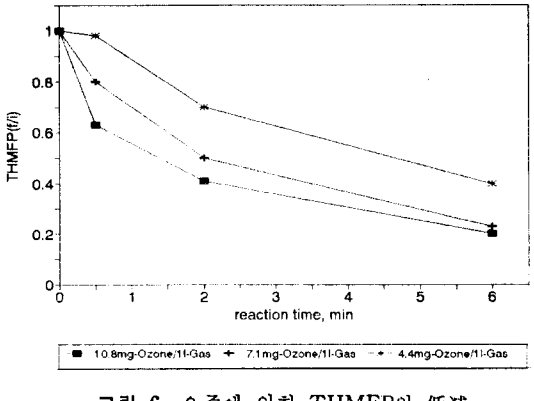

그림 6, 오존에 의한 THMFP의 低減

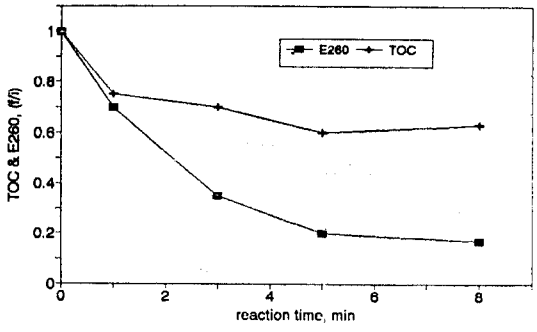

그림 7. 오존에 의한 生分解性能(TOC/E_{260})의 變化

의 그림 7과 같이 나타났다. 즉, 波長 260nm에서의 紫外部 吸光度 E_{260}는 不飽和結合을 가지는 生物 難分解性 有機成分의 指標로 사용되는데, 오존과의 반응으로 THMFP 감소가 진행됨과 동시에 殘存 有機成分中 E_{260}을 나타내는 비율은 증가하는 것으로 나타나 오존에 의한 분해로 生分解性이 개선됨을 알 수 있다. 물론 E_{260}은 生分解性의 間接指標가 되므로 시료의 오존 처리 후 生分解實驗을 행하여 그 결과를 檢證할 필요가 있다.

4. 結　論

水處理時 발생하는 THM을 억제하는 방법으로서 鹽素와 二酸化鹽素에 의한 병용處理와 오존處理에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 前驅物質로서 humic acid와 鹽素의 반응에 의한 THM의 發生量에는 前驅物質 濃度, 注入鹽素 濃度, 反應 時間, pH, 反應溫度가 관여하며, 前驅物質 濃度와 THM發生量 사이에는 直線的인 관계가 있다. 前驅物質이 한정된 경우 注入鹽素量이 증가하여도 THM은 어느 정도 이상은 발생하지 않는다. 또, pH가 5, 7, 9로 증가함에 따라 THM 發生量은 직선에 가깝게 증가한다.

2. 二酸化鹽素를 단독으로 사용할 경우는 THM은 거의 발생하지 않으며, 경제성을 고려하여 鹽素와 병용處理할 경우 二酸化鹽素處理後 鹽素處理를 행하는 경우가 鹽素處理後 二酸化鹽

素處理하는 경우나 두처리를 동시에 행하는 경우보다 THM 發生量이 적다.

3. 오존處理에 의해 THMFP(THM formation potential)은 감소하며, 그 감소하는 양상은 초기에 급격하고 차차 그 減少되는 量은 줄어들어 어느 정도에 이르면 그 이상 감소하지 않는다. 또, 오존處理에 의해 humic acid의 生分解性能은 개선된다.

感謝의 글

이 논문은 1990년도 교육부지원 학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었습니다. 이에 謝意를 表합니다.

5. 參考文獻

1. Scott D. Boyce, "Reaction Pathway of Trihalomethane from the Halogenation of Dihydroxyaromatic Model Compound for Humic Acid" Environ. Sci. Technol., pp. 202-221, Vol. 17, No. 4, 1983.
2. M.M. Varma, M.R. Siddique, K.T. Doty, and Alfred Machis, "Analysis of Trihalomethane in Aqueous Solution" J. AWWA, pp. 389-392 July 1979.
3. 丹保憲仁 編, 水道と トリハロメタン, 技報堂出版社, 1983.
4. 浦野 外, "米國における 水道水の トリハロメタン規制(Ⅲ) トリハロメタン類の 分析方法", 水道協會雜誌, pp. 43-55, 1980.
5. Ronald C. Derssman, Alan A. Stevens, Jerry Fair, et al., "Comparison of Method for Determination of Trihalomethanes in Drinking Water" J. AWWA, pp. 392-396, July 1979.
6. J. Donald Johson and James N. Jesen, "THM and TOX Formation: Routes, Rates, and Precursors" J. AWWA, pp. 156-161, April 1986.
7. T.A. Bellar, et al., "The Occurence of organohalides in Chlorinated Drinking Water", J. AWWA, Vol. 67, pp. 634-647, 1976.
8. A.R. Trussel, et al., "The Formation of Trihalomethanes", J. AWWA, Vol. 70, No. 11, pp. 604-612, 1978.
9. Rip, G. Rice, et al., "Use of Ozone in drinking Water Treatment", J. AWWA, Vol. 73, No. 1, pp. 44-57, 1981.
10. 宗宮 功 編, オゾン利用 水處理技術, 公害對策技術同友會, 1980.
11. A.R. Trussel, et al., "Precise Analysis of Trihalomethanes", J. AWWA, Vol. 71, No. 7, pp. 385-389, 1979.
12. Mirat D. Gurol, "Factors Controlling the removal of Organic Pollutants in Ozone Reactors", J. AWWA, Vol. 77, No. 8, pp. 55-60, 1985.
13. William H. Glaze, et al., "Control of Trihalomethane Precursors in Drinking Water: Granular Activated Carbon with and without Preozonation", J. AWWA, Vol. 76, No. 2, pp. 68-75, 1984.
14. 丹保憲仁 外, "水中有機物の オゾン酸化と生物分解性", 下水道協會雜誌, Vol. 19, No. 216, pp. 43-52, 1982.