

수중 Humic Acid의 효율적 응집처리와 잔류알루미늄 감소방안에 관한 연구

金秀妍 · 鄭文鎬 · 杜玉珠*

서울대학교 保健大學院, *서울市保健環境研究院

A Study on the Coagulation of Aquatic Humic Acid and Reducing Residual Aluminum

Soo-Yeon Kim, Moon-Ho Chung and Ock-Ju Tu*

Graduate School of Public Health, Seoul National University

*Seoul Metropolitan Government Institute of Health and Environment

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate and compare the effective coagulation of commercial humic acid which is well known as major precursor of trihalomethane, with LAS and PAC and to quantify the residual aluminum in the treated water. Then the optimum pH, the dosage of coagulant were determined. 1. Humic acid concentration, UV absorbance and color were well correlated and UV absorbance(254 nm) and color seem to be used in quantitative analysis of humic acid of same kind. 2. Optimal dosage of LAS and PAC increase as humic acid concentration increases. And optimal pH range for coagulation using LAS is pH 5.5-7.0 and pH 3.5-6.5 for PAC. Within these ranges the removal efficiency is 90-99%. 3. The results of quantification of residual aluminum in treated water shows that minimal aluminum remains on the optimal coagulation condition. But the residual aluminum increases as the dosage of coagulant is beyond the optimal range. Thus the dosage of coagulant should be chosen with the condition on which humic acid removal is maximum and the residual aluminum concentration is minimum. 4. In the water treatment process the raw water pH range is 6.5-8.0, and it seems to be possible to remove humic acid by charge neutralization not by sweep floc. But it should be considered that different commercial humic acids have different physical and chemical characteristics.

Key words : Humic acid, LAS, PAC, Coagulation, Residual aluminum

I. 서 론

오늘날 산업화와 인구증가에 따른 자연발생적 또는 인위적 오염물질의 유입으로 인한 하천의 자정능력 상실로 상수원수의 수질오염은 날로 심각해지고 있다. 이로 인하여 상수원수 중에 수백여종 이상의 유기오염물질이 함유되어 기존의 정수처리방법으로는 음용수 수질기준에 적합한 양질의 음용수의 생산에 어려움을 겪고 있다.

정수처리공정은 일반적으로 원수를 취수하는 수원지부터 침사, 응집-침전, 여과 및 소독, 급수 등의 단계로 되어 있다.¹⁾ 우리 나라에서는 정수처리법으로 처리수의 세균학적인 안전을 보장하기 위해 소독

제로 염소를 주입하는 염소처리 공정을 채택하고 있는데, 유리잔류염소가 수중의 유기물질과 반응하여 발암성 트리할로메탄(THM)을 위시한 유기 할로젠 화합물을 생성한다. 1979년 Rook 등²⁾이 라인하천수로부터 THM의 일종인 클로로포름을 검출하고, 하천수의 염소처리 후 클로로포름이 발생하는 것을 발표한 이후, 염소처리에 대한 논란이 일어나고 대체소독제의 사용과 THM 제거방법에 관한 연구가 활발히 진행되었다.³⁻⁵⁾

미국 EPA에서는 THM의 최고오염농도기준을 0.10 mg/l로 규제하고 있으며,⁶⁾ 일본에서는 수도수중의 THM을 0.10 mg/l로,⁷⁾ 우리 나라에서도 음용수 수질기준항목에 THM을 0.10 mg/l이하로 정하여

시행하고 있다.

정수처리 과정에서 염소처리시 발생하는 THM 농도를 줄이기 위한 방안으로 염소주입 전 THM 전구물질을 제거하는 방법과 염소대신 오존이나 이산화염소와 같은 대체소독제를 사용하는 방법이 있으며 이미 생성된 THM을 제거하기 위한 방법으로는 오존산화공정과 입상활성탄 흡착공정을 사용한 고도정수처리 방법이 있다.⁸⁾ 가장 경제적인 유기물질 제거 방법으로 분말활성탄처리와 응집처리를 고려할 수 있으나 분말활성탄은 THM 전구물질의 대부분을 차지하는 humic substance의 흡착에서 활성탄의 세공용적 분포와 humic substance의 분자량 분포 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.^{3,8,9)} 응집처리는 오존처리나 활성탄처리에 비하여 유기물질 제거효과는 높지 않으나 새로운 투자비가 들지않고 운전기술이 널리 보급되어 있다는 장점이 있어 humic acid의 응집제거 효율 향상방안은 고찰할 가치가 있다.

우리나라 정수장에서 사용되는 응집제의 종류는 황산알루미늄, 폴리염화알루미늄, 폴리황산알루미늄 유기물, 폴리규산황산알루미늄, 폴리규산염화알루미늄으로 과거 황산알루미늄 일변도에서 응집력이 우수한 폴리염화알루미늄 등을 사용하는 정수장이 늘고있다. 주성분이 알루미늄염인 이들 응집제는 광범위한 응집효과와 경제성으로 많이 사용되고 있으나 처리후 잔류 알루미늄의 보건학적인 문제가 관심을 모으고 있다.¹⁾

Maclachlan과 Tanne 등¹¹⁻¹³⁾은 처리수중의 높은 알루미늄농도는 알츠하이머병인 악성노인성치매병과 경련, 뇌질환 및 고등동물의 신경원 섬유변성을 일으키며, 신장투석환자의 경우 투석액의 알루미늄 농도가 0.08 mg/l 이상일 경우 치매를 일으킨다고 보고하였다. 그러나 WHO와 EPA의 보고에 의하면 물속의 알루미늄 존재에 따른 알츠하이머병 등 뇌질환의 영향은 있지만 직접적인 영향이 있는지는 밝혀내지 못하였다.

세계보건기구 음용수수질기준지침, 미국의 음용수수질기준 등에서 음용수 중 최대 알루미늄농도 권장치를 0.2 mg/l로 채택하고 있으며 우리나라도 음용수수질기준에 알루미늄농도를 0.2 mg/l로 규정하고 있다.

본 연구에서는 알루미늄염 응집제인 LAS와 PAC을 이용하여 THM 전구물질의 대부분을 차지하고 있는 humic acid를 급수시설로부터 효율적으

로 제거시키는 응집설비의 설계와 운영의 최적조건과 잔류알루미늄을 최소화할 수 있는 조건을 알아보고 이로써 염소화 유기화합물의 생성을 감소시키고, 또한 humic acid와 결합된 오염물질의 제거를 향상시킬 수 있는 조건을 도출하기 위하여 본 실험적 연구를 실시하였다.

II. 실험재료 및 실험방법

1. 실험재료 및 장치

1) 실험재료

(1) Humic acid

본 연구에서 사용한 humic acid는 Fluka社 제품으로 상기 시약 1g을 3차 증류수 1l에 녹여 1000 ppm으로 제조하여 표준용액으로 사용하였다.

(2) 응집제

본 연구에서는 LAS(liquid aluminum sulfate, Al_2O_3 7%이상)와 PAC(poly aluminum chloride, Al_2O_3 10%이상)을 응집제로 사용하였다.

(3) Aluminum standard solution

ICP를 이용한 잔류 알루미늄 정량에서 검량선 작성에 필요한 알루미늄 표준용액은 1000 ppm Al standard solution을 사용하였다.

2) 실험장치

(1) Jar-tester

Jar-tester(Chung Ang Instrument Co. modelA-209)를 이용하여 응집실험을 실시하였다. Jar-tester는 교반장치가 부착되어 있으며 6개의 용기를 이용하여 균일한 전력에 의하여 각 용기 안에 있는 물질을 동시에 동일한 속도로 혼합시키도록 구성되어 있다.

(2) UV-VIS spectrometer

Humic acid의 농도를 정량하기 위해서 시료를 응집 전후에 Whatman filter paper No.2로 여과한 후 흡광도 특성을 고려하여 UV-VIS spectrometer (Gilford Co.)를 사용하여 최적 측정파장인 254nm에서 흡광도를 측정하였다

(3) DR-2010

DR-2010(Hach Co.)를 이용하여, humic acid 표준용액을 희석하여 Whatman filter paper No.2로 여과한 후 파장 455 nm에서 색도를 측정하였다.

(4) ICP(Inducible coupled plasma)

Perkin Elmer의 ICP를 이용하여 응집후 잔류하는 알루미늄을 측정하였다.

2. 실험방법

1) Humic acid의 응집실험

Humic acid의 농도가 1g/l인 표준용액을 일정비율로 희석하여 응집실험용 시료로 만들고 응집실험은 jar-tester(Chung Ang Instrument Co. mode-1A-209)를 이용하여 batch scale로 실시하였다.

응집제는 LAS과 PAC을 1%로 희석한 용액을 사용하였으며, 시료의 pH는 응집제를 주입하기 전에 HCl과 NaOH로 조절하였다. 응집조건은 급속교반 200 rpm에서 1분, 완속교반 50 rpm에서 20분 후 1시간 동안 정치시켰다. 이후 Whatman filter paper No.2로 여과하여 UV-Vis spectrometer로 흡광도를 측정하여 응집효과를 측정하였다.

(1) 흡광특성 실험

Humic acid 정량에 UV spectrometry를 이용하는 것이 타당한지를 알아보기 위하여 humic acid 표준용액을 10, 20, 30, 40, 50 mg/l로 희석하여 200-700 nm 파장에서의 흡수스펙트럼을 그려서 250, 254, 300, 350, 400, 420 nm에서 Beer-Lambert 법칙의 성립여부를 확인하였고 시료의 농도와 UV 흡광도와와의 상관관계를 살펴보았다. 색도를 측정하여 시료 농도와 UV 흡광도 각각의 색도와와의 상관관계도 확인하였다.

(2) 응집제 주입량에 따른 humic acid의 제거

응집제 주입량에 따른 반응 효율을 관찰하기 위하여 pH를 7.0으로 고정시킨 후 응집제를 농도별로 주입하여 응집실험을 실시하였다.

i) LAS(Liquid aluminum sulfate)

pH를 7.0으로 고정시킨 후 humic acid의 농도 10, 20, 30, 40 mg/l마다 LAS 주입량을 0-55 mg/l에서 적절히 변화시키면서 응집실험을 행한 후 UV 흡광도를 측정하였다.

ii) PAC(Polyaluminum chloride)

pH를 7.0으로 고정시킨 후 humic acid의 농도 10, 20, 30 mg/l에 대하여 PAC 주입량을 0-45 mg/l 까지 적절히 변화시키면서 응집실험을 행한 후 UV 흡광도를 측정하였다.

(3) pH 변화에 따른 humic acid의 제거

반응의 최적 pH를 알아보기 위하여 humic acid 농도를 고정시킨 후 NaOH와 HCl을 이용하여 pH를 3.5에서 9.0까지 변화시키면서 응집제를 가하여 응집실험을 실시하였다.

2) 잔류 알루미늄 정량

알루미늄염 응집제로 응집실험을 실시한 후 시료

에 잔류하는 알루미늄을 ICP로 정량하여 잔류 알루미늄이 최소인 응집제 주입량과 pH 범위를 살펴보고 음용수 수질기준과 비교하여본다.

III. 결과 및 고찰

1. Humic acid의 흡광특성

일반적으로 정수처리공정에서 jar-tester를 이용한 응집실험시에 humic acid의 농도변화를 측정하기 위한 간편한 방법으로 254 nm에서의 흡광도를 측정한다. 본 실험에서는 humic acid 용액의 최적 측정파장을 선택하기 위하여 pH를 7.0으로 고정시킨 10, 20, 30, 40, 50 mg/l의 humic acid 용액에 대한 200-700 nm 파장에서의 흡수스펙트럼은 Fig. 1과 같으며, 254, 300, 350, 400, 420 nm에서 Beer-Lambert 법칙의 성립여부를 확인한 결과 Fig. 2에 나타난 바와 같이 각각의 파장에 대하여 농도변화에 따른 흡광도

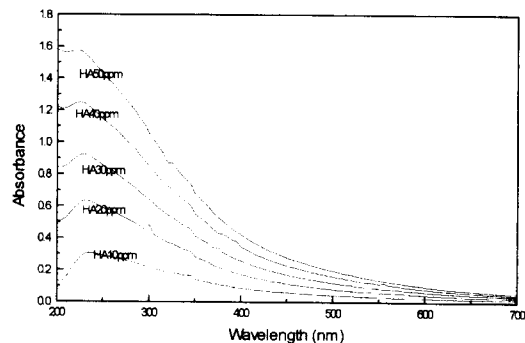


Fig. 1. Absorption spectra of humic acid at the various concentrations.

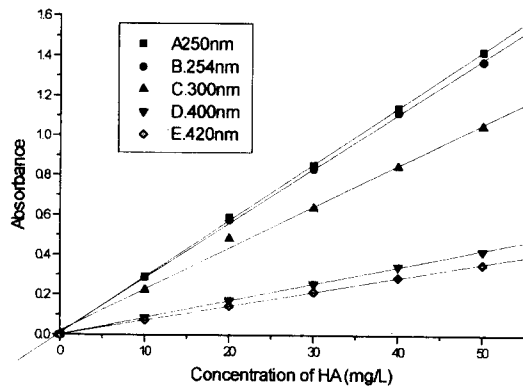


Fig. 2. Calibration curves of humic acid at the various wavelengths.

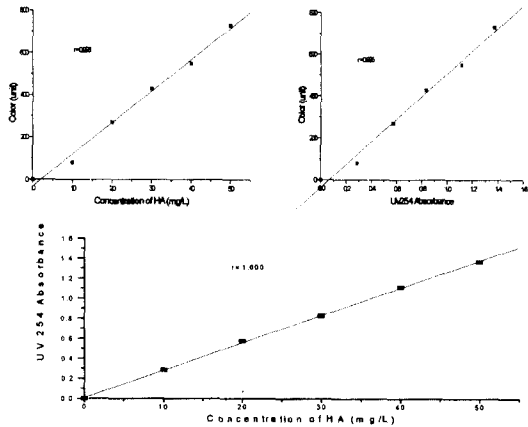


Fig. 3. The relationship between UV absorbance and the concentration of humic acid and color.

가 직선성(linearity)을 나타내고 있으나 파장이 짧을수록 직선의 기울기가 크므로 분석의 정확도를 높이기 위해서는 자외선 영역의 빛을 이용하는 것이 좋은 것으로 나타났다. 이는 정,¹⁴⁾ 박¹⁵⁾ 등의 연구결과와 일치하고 있다. 그러나 정¹⁴⁾의 연구에 의하면 자외선 영역에서 공존유기물에 의한 흡수가 일어나 흡광도의 변화가 생겨 이 경우 자외선 영역의 빛을 이용하는 데에 문제점이 있는 것으로 나타났다.

254 nm에서 humic acid의 농도, UV 흡광도와 humic acid 상호간의 관계를 확인한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 각각의 humic acid 농도에 대한 UV 흡광도와와의 관계는 상관계수 r 값이 1.000, humic acid 농도와 색도와와의 관계는 r 값이 0.996으로 밀접한 관계가 있는 것으로 나타났다. 또한, humic acid 용액의 UV 흡광도와 색도 사이에도 r 값이 0.995로 좋은 상관관계를 보임으로써, humic acid의 농도를 정량하기 위해 같은 종류의 humic acid를 사용하여 검량선을 작성하면 UV 흡광도나

색도가 수중의 humic acid의 농도 정량에 편리하게 이용될 수 있을 것으로 보인다. 그러나 Edzwald¹⁶⁾ 등의 연구결과를 검토해보면 humic acid의 종류에 따른 물리화학적 특성의 차이로 인하여 흡광도에 차이가 있는 것으로 밝혀져 이에 대한 고려가 필요하다고 할 수 있다.

2. Humic acid의 응집특성과 잔류 알루미늄 정량

1) 응집제 주입량의 영향

(1) LAS (Liquid aluminum sulfate)

Humic acid 농도가 10 mg/l일 때, pH를 7.0으로 고정시킨 후 LAS 주입량을 변화시키면서 응집실험을 실시한 결과를 Table 1과 Fig. 4, 5에 나타내었다. 응집제 주입량이 15 mg/l 이상일 때에 잔류 humic acid가 모두 10% 이하를 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, 90% 이상의 humic acid제거율을 보이고 있으며 잔류 알루미늄은 응집제 주입량 15 mg/l와 20 mg/l에서 각각 0.051 mg/l와 0.070 mg/l로 낮게 나왔다. 이들을 제외하고는 음용수 수질기준인 0.2 mg/l에 근접하거나 이를 훨씬 초과하고 있다. 그

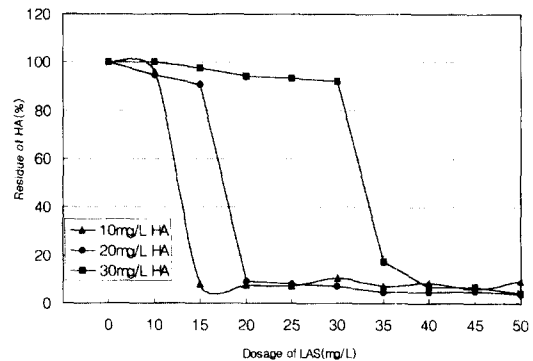


Fig. 4. Effect of LAS dosage on the removal of humic acid.

Table 1. Effect of LAS dosage on the removal of humic acid and residual aluminium concentration

Conc. of HA(mg/l)	Dosage of LAS(mg/l)	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50
10	Residues of HA(%)	100	96.11	8.03	7.52	7.25	10.4	7.15	8.64	5.89	9.21
	Residues of Al(mg/l)	0.074	0.427	0.051	0.192	0.192	0.197	0.512	0.475	0.874	1.08
20	Residues of HA(%)	100	94.63	90.75	9.42	8.04	7.32	4.79	4.76	4.91	3.74
	Residues of Al(mg/l)	0.175	0.499	0.730	0.113	0.088	0.089	0.196	0.380	0.845	0.870
30	Residues of HA(%)	100	99.95	97.49	94.17	93.57	92.23	17.24	6.80	6.58	4.07
	Residues of Al(mg/l)	0.262	0.678	0.0904	1.10	1.26	1.54	0.262	0.309	0.671	1.02

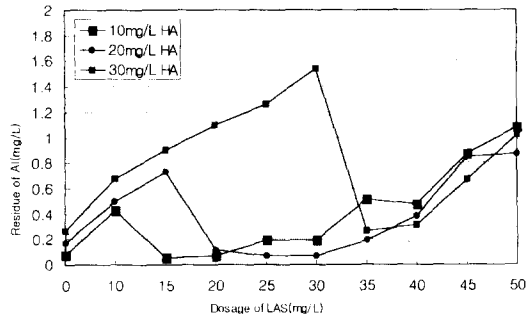


Fig. 5. Effect of LAS dosage on the residual concentration of aluminium.

림에서 알 수 있듯이 응집제 주입량이 10 mg/l일 때에는 humic acid의 제거도 거의 일어나지 않으며 잔류 알루미늄의 양도 0.427 mg/l으로 높으나 humic acid 제거면에서 최적 응집제 주입량범위인 15 mg/l 이상에서는 응집 효율은 더 이상 향상되지는 않으며 잔류 알루미늄양의 경우 응집제 주입량의 증가에 따라 잔류 알루미늄의 양도 증가하는 것으로 보아 최적주입량 이상에서는 알루미늄음이 응집반응에는 더 이상 관여하지 않으며 따라서 잔류 알루미늄의 양만 증가되는 것으로 여겨진다.

Humic acid 농도가 20 mg/l일 때 pH를 7.0으로 고정시킨 후 LAS 주입률을 변화시키면서 응집실험을 실시한 결과를 Table 1과 Fig. 4와 5에 나타내었다. 결과는 humic acid 10 mg/l에서와 거의 같은 경향을 보였는데 humic acid 농도 20 mg/l에서는 LAS 주입률 20 mg/l이상의 범위에서 humic acid 제거율이 90% 이상으로 나타났으며, 잔류알루미늄 음용수수질기준을 만족하는 응집제 주입범위는 20-35 mg/l이고, 특히 응집제 주입률 25 mg/l에서의 잔류 알루미늄 농도가 0.068 mg/l로 최저로 나타났다. 응집제 주입률 40 mg/l부터는 잔류 알루미늄이 증가

하여 음용수 수질기준을 초과하는 것으로 나타나고 있다. Humic acid 농도가 10 mg/l에서 20 mg/l으로 증가하였을 때 최적 응집제 주입량도 15 mg/l 이상에서 20 mg/l 이상으로 증가하였다.

Humic acid 농도가 30 mg/l일 때 pH를 7.0으로 고정시킨 후 LAS 주입률을 변화시키면서 응집실험을 실시한 결과를 Table 1과 Fig. 4, 5에 나타내었다. 결과는 위의 두 실험과 같은 경향을 보여 일정 수준의 응집제를 주입하여 최적의 humic acid 제거를 보인 범위에서 잔류 알루미늄의 양도 최소로 나타났으며, 더 이상의 응집제 첨가는 오히려 잔류 알루미늄의 양을 증가시키고 있음을 알 수 있다. 그러나 응집제 주입률 전 범위에서 잔류 알루미늄의 양 모두 0.2 mg/l을 초과하는 결과를 나타내었다.

이들 세 결과에서 응집제의 농도와 제거대상물질인 humic acid의 영향 두 가지의 관점에서 고찰해 볼 수 있다. Humic acid 농도가 증가할수록 필요한 응집제 주입량은 늘어나며 humic acid 농도가 일정할 경우에는 응집제 주입량이 증가할수록 제거율도 향상되고 잔류 알루미늄도 최소가 되지만 응집제 주입량이 일정범위를 벗어나면 잔류 알루미늄양이 증가하므로 제거효율이 최대이고 잔류알루미늄의 양도 최소인 응집제 범위에서 처리를 하여야 할 것이다. 이러한 결과는 Fettig 등¹⁷⁾의 연구 결과와 일치하는 것으로 90% 이상의 제거에 필요한 응집제 주입률이 humus의 농도와 상관관계가 있다고 하였으며 Rantke 등⁹⁾도 LAS의 주입량과 humic acid양의 화학양론적인 관계를 밝힌 바 있다. 황산 알루미늄에 의한 humic acid의 응집 제거를 위한 효과적인 황산알루미늄의 주입률은 50-60 mg/l 정도인 것으로 알려져 있다. 이는 전하 중화에 의한 응집과 공침이 동시에 일어나는 영역으로 알려져 있다.¹⁸⁾

(2) PAC (Polyaluminum chloride)

Table 2. Effect of PAC dosage on the removal of HA and residual Al concentration

Conc. of HA(mg/l)	Dosage of LAS(mg/l)	0	10	15	20	25	30	35	40	45	50
10	Residues of HA(%)	100	96.40	94.43	10.23	8.94	17.85	20.62	62.81	58.60	47.76
	Residues of Al(mg/l)	0.175	0.84	0.127	0.099	0.137	0.181	0.483	1.33	1.30	1.26
20	Residues of HA(%)	100	103.1	98.00	96.94	94.96	6.92	4.83	8.13	6.74	14.32
	Residues of Al(mg/l)	0.253	0.903	1.22	1.60	1.96	0.151	0.106	0.106	0.319	0.519
30	Residues of HA(%)	100	96.59	95.91	96.43	95.62	95.67	95.78	4.71	4.21	5.25
	Residues of Al(mg/l)	0.313	0.958	1.28	1.58	1.83	2.05	1.80	0.111	0.091	0.178

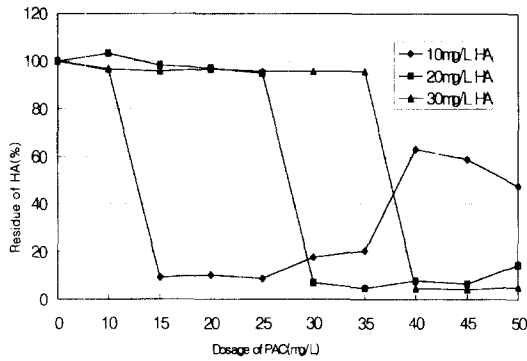


Fig. 6. Effect of PAC dosage on the removal of humic acid.

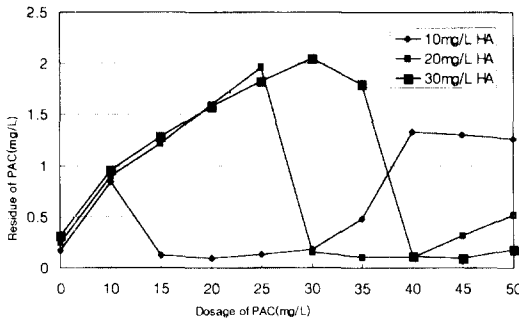


Fig. 7. Effect of PAC dosage on the residual concentration of aluminium.

Humic acid 농도가 10 mg/l, 20 mg/l, 30 mg/l인 경우, pH를 7.0으로 고정시킨 후 PAC 주입량을 변화시키면서 응집실험을 실시한 결과를 Table 2와 Fig. 6, 7에 각각 나타내었다.

실험결과에서 볼 수 있듯이 humic acid 농도가 10 mg/l일 경우 최적 PAC 주입량은 14 mg/l-20 mg/l 범위이며 이 때 humic acid 제거율이 90%이상이고 잔류 알루미늄 농도도 음용수 수질기준인 0.2 mg/l을 넘지 않는다. Humic acid 농도 20 mg/l에서는 PAC 주입량이 30 mg/l-36 mg/l 범위가 최적 주입량이며 30 mg/l일 경우에는 최적 주입량이 40 mg/l-52 mg/l으로 범위가 매우 넓게 나타났다.

Humic acid 농도와 응집제 주입량의 관계는 LAS와 마찬가지로 나타나 humic acid를 90% 이상 제거하는데 필요한 응집제 주입량이 humic acid 농도가 증가함에 따라 비례적으로 증가하였으며, humic acid 최적 제거범위에서 잔류 알루미늄의 양도 최소로 나타났으며 일정 주입을 이상에서는 잔류 알루미늄의 양이 증가하기 시작하였다. Ebie¹⁹⁾ 등의 연구에서도 이와 유사한 결과를 볼 수 있다.

LAS와 PAC를 비교해 보면, humic acid 농도가 10 mg/l일 경우에는 제거율이나 잔류 알루미늄 농도 모두 거의 차이를 나타내지 않고 있으며, 20 mg/l일 경우에도 큰 차이는 보이지 않으나 LAS가 더 넓은 범위에서 제거 효율이 좋은 것으로 나타나고 있다. Humic acid가 30 mg/l일 경우, LAS와 PAC 모두 40 mg/l이상일 때 제거효율이 90% 이상이지만 LAS는 전 범위에서 잔류 알루미늄 농도가 음용수 수질기준을 초과하고 있는 반면, PAC는 40 mg/l-52 mg/l에서 음용수 수질기준을 만족시키고 있다. 이로써 LAS와 PAC는 제거하고자 하는 물질인 humic acid의 농도가 낮을 경우에는 제거효율과 잔류 알루미늄 농도에서 차이를 보이지 않으나 농도가 높을 경우 PAC의 효율이 더 높다고 할 수 있다.

일반적으로 주입물에 대한 적응폭에 있어 PAC가 LAS에 비하여 약 4배의 폭을 가지고 있어 처리대상 물질 농도 급변에도 대응이 용이한 것으로 알려져 있으나 본 실험에서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

2) pH의 영향

pH가 응집에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NaOH와 HCl을 이용하여 시료의 pH를 조절한 후 응집실험을 실시하였다. 이 때 응집제 주입량 결정은 pH 7.0으로 고정하여 처리하였을 때 제거율 90% 정도를 보이는 최초의 응집제량을 기준으로 하였다.

(1) LAS (Liquid Aluminum Sulfate)

Table 3과 Fig. 8은 humic acid의 농도가 10 mg/l일 때 LAS농도를 13 mg/l로 고정된 후 응집반응을 시켜 잔류 흡광도와 잔류 알루미늄 농도를 측정된 결과를 나타낸 것으로, pH 5.5-7.0 사이에서 humic acid의 제거율이 85% 이상으로 나타나 자연수중

Table 3. Effect of pH on the removal of 10 mg/l humic acid by 13 mg/l LAS and residual aluminium concentration

pH	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Residues of HA(%)	90.9	92.18	42.58	17.70	15.35	17.53	19.85	11.01	20.89	96.61	99.97	95.16
Residues of Al(mg/l)	0.633	0.569	0.298	0.213	0.134	0.075	0.071	0.063	0.126	0.546	0.564	0.592

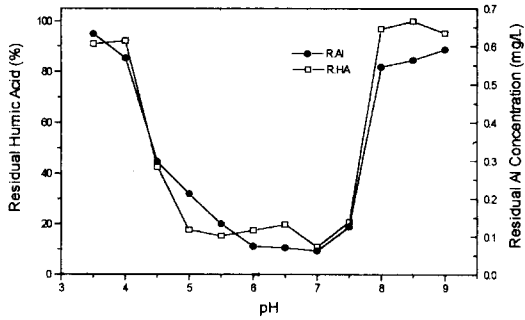


Fig. 8. Effect of pH on the removal of 10 mg/l humic acid by 13 mg/l LAS and the residual concentration of aluminium.

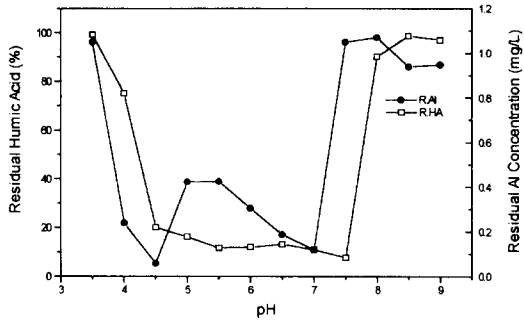


Fig. 9. Effect of pH on the removal of 20 mg/l humic acid by 20 mg/l LAS and the residual concentration of aluminium.

의 유기착색물질의 응집 최적 pH인 5.0-6.5 범위에서 크게 벗어나지 않으며 잔류 알루미늄의 농도도 음용수 수질기준인 0.2 mg/l를 벗어나지 않았다.

Humic acid 농도와 LAS의 주입량을 모두 20 mg/l로 고정시킨 후 pH를 변화시키면서 응집실험을 실시하여 얻은 결과를 Table 4와 Fig. 9에 나타내었다. 제거효율은 pH 5.5-7.5 사이에서 가장 좋게 나타났으며 잔류 알루미늄 농도가 최소로 나타난 지점은 pH4.5로서 잔류 알루미늄 양이 0.059 mg/l로 매우 낮았으나, humic acid 제거 효율면에서는 약 80%로 나타난 반면, humic acid 제거율이 92% 정도로 가장 높게 나타난 pH 7.5에서는 잔류 알루미늄이 1.05 mg/l로 음용수 수질기준을 5배 이상 초과하는 높은 수준으로 나타났다. Rantke⁹⁾의 연구에서도 humic acid를 LAS로 응집처리할 때 최적의 pH범위가 4-6으로 나타나 본 연구와 유사한 결과를 나타내었다.

(2) PAC (Polyaluminum chloride)

Table 5와 Fig. 10은 10 mg/l의 humic acid에 PAC 주입량을 14 mg/l로 하여 pH를 3.5-9.0까지

변화시키면서 응집실험을 실시한 결과를 나타낸 것이다. Humic acid 제거효율이 90% 수준이면서 잔류 알루미늄 농도가 음용수 수질기준인 0.2 mg/l를 넘지 않는 pH범위는 pH 3.5-6.5에 해당하였다.

Table 6과 Fig. 11은 20 mg/l의 humic acid에 PAC 주입량을 30 mg/l로 하여 pH를 3.5-9.0까지

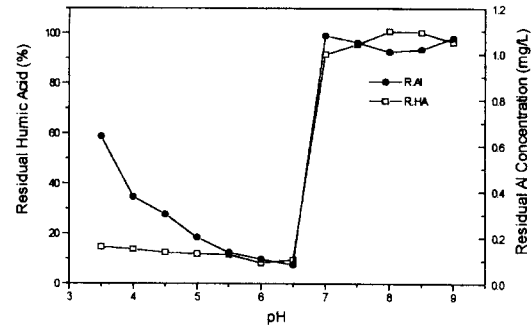


Fig. 10. Effect of pH on the removal of 10 mg/l humic acid by 14 mg/l PAC and the residual concentration of aluminium.

Table 4. Effect of pH on the removal of 20 mg/l humic acid by 20 mg/l LAS and residual aluminium concentration

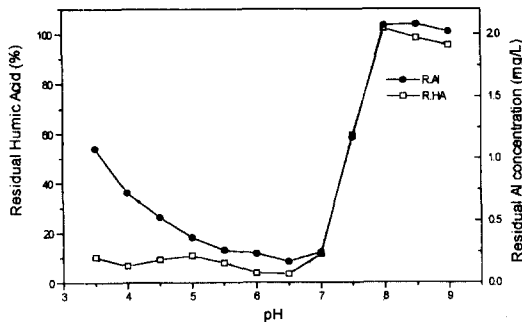
pH	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Residues of HA(%)	99.24	75.16	20.15	16.28	11.74	12.06	13.30	11.03	7.82	90.22	98.75	97.04
Residues of Al(mg/l)	1.05	0.24	0.059	0.424	0.426	0.305	0.188	0.120	1.05	1.07	0.939	0.948

Table 5. Effect of pH on the removal of 10 mg/l humic acid by 14 mg/l PAC and residual aluminium concentration

pH	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Residues of HA(%)	14.66	13.71	12.45	11.92	11.59	8.21	9.53	91.46	95.46	95.45	100.7	96.37
Residues of Al(mg/l)	0.642	0.378	0.302	0.201	0.136	0.107	0.082	1.08	1.05	1.01	1.02	1.07

Table 6. Effect of pH on the removal of 20 mg/l humic acid by PAC 30 mg/l and residual aluminium concentration

pH	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0
Residues of HA(%)	10.27	6.90	9.34	10.93	8.03	3.91	3.58	11.52	59.39	102.2	98.38	95.52
Residues of Al(mg/l)	1.08	0.727	0.528	0.364	0.263	0.236	0.170	0.246	1.17	2.07	2.08	2.02

**Fig. 11.** Effect of pH on the removal of 20 mg/l humic acid by PAC 30 mg/l and the residual concentration of aluminium.

변화시키면서 응집실험한 결과이다. 이 때에는 humic acid 제거 효율 90% 정도되는 pH가 3.5-7.0 범위이고 이 범위에서 잔류 알루미늄 농도도 낮게 나타나고 있으나 pH 6.0에서만 음용수 수질기준을 만족하였고, 다른 pH 조건에서는 모두 잔류 알루미늄 농도가 0.2 mg/l를 초과하였다. Ebie⁽¹⁶⁾ 등의 연구에 의하면 humic acid를 함유한 물을 PAC로 처리할 때의 최적 pH 범위는 4.0-5.5 수준이었다.

pH가 응집에 미치는 영향은 LAS와 PAC가 매우 다른 경향을 나타내었는데, LAS는 pH가 매우 낮을 때와 매우 높을 때 응집에 의한 제거 효율이 저하되었고 PAC의 경우는 낮은 pH에서도 높은 제거효율을 나타내었으나 pH가 높은 조건에서는 제거효율이 LAS와 마찬가지로 저하되는 결과를 나타내었다. 따라서 산성조건에서는 PAC가 LAS보다는 유리한 응집제라는 것을 알 수 있다.

응집 효율에 영향을 미치는 요인들은 응집제주입량, humic acid의 농도, pH 이외에도 수온, 교반조건, 응집제의 종류 등이 있으며 Qureshi⁽¹⁸⁾의 연구에 의하면 잔류 알루미늄의 감소를 위하여 철염 응집제로의 대체 사용도 큰 효과가 있는 것으로 나타났다.

Humic acid 제거효율과 pH 범위와의 관계에서 일반적으로 정수처리공정에서 원수의 pH가 6.5-8.0이므로 위의 결과들을 그대로 적용할 수도 있을 것이나, MacCarthy 등^(20,21)에 의하면 상품화되어 판매

되고 있는 humic acid와 토양과 수중에서 분리된 humic acid 사이에는 원소 구성이나 ash content, 수중에서의 용해도 등에 차이가 있으므로 주의해야 할 것이다.

Amitharajah 등이 연구한 바에 의하면,⁽⁹⁾ 알루미늄 응집제는 pH 6이하에서는 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al_2(OH)_4^{+}$ 등의 다량의 양전하를 가지나, pH 6이상에서는 $Al(OH)_3$ 로 침전이 일어난다고 하였다. 따라서 humic acid가 충분한 음전하를 가지고, 동시에 알루미늄 응집제가 다량의 양전하를 띄게 되어 aluminum humate와 같은 착화합물을 형성하여 응집되려면 pH가 5.0-6.0 범위 이어야 한다고 하였으며 이들의 연구결과는 본 실험결과와 일치하는 것이다.

IV. 결 론

본 연구에서는 정수처리공정인 염소살균 과정에서 잔류유리염소와 유기물질이 결합하여 생성되는 발암성 물질인 THM 생성을 최소화하기 위한 방안으로 THM 전구물질의 대부분을 차지하고 있는 humic acid를 응집제거하는데 있어 최적조건을 밝히고, 처리후 수중에 잔류하는 알루미늄을 정량하여 잔류 알루미늄을 최소화할 수 있는 조건을 밝혀서 안전한 정수처리가 이루어질 수 있도록 하였으며 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Humic acid를 표준용액으로 사용하여 humic acid의 농도와 UV 흡광도, 색도의 관계를 확인한 결과, 좋은 상관관계를 보여 수중에 함유된 같은 종류의 humic acid의 농도 정량에 UV 흡광도(254 nm)와 색도가 이용될 수 있을 것으로 보인다.

2. Humic acid 농도가 증가할수록 제거율 90% 이상에 필요한 알루미늄 응집제인 LAS와 PAC의 주입량도 증가하며 응집의 적정 pH는 LAS의 경우 pH 5.5-7.0의 범위이며 PAC의 경우 pH 3.5-6.5로 PAC의 pH 적용 범위가 더 넓게 나타났다.

3. Humic acid를 응집공정으로 제거하고 수중에 잔류하는 알루미늄을 정량한 결과 대체로 최적응집 조건에서 알루미늄도 최소로 잔류하는 것으로 나타

났다. 다만 응집제가 최적 조건이상으로 주입될 경우 humic acid의 제거는 여전히 높은 효율을 보이지만 잔류 알루미늄의 양은 상당히 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 humic acid의 제거효율이 최적이면서 동시에 잔류 알루미늄의 양도 최소로 나타나는 조건에서 주입량을 결정하여 응집공정에 활용하는 것이 중요할 것이다.

4. 실제 수처리 공정에서의 원수 pH는 6.5-8.0 범위이므로 humic acid의 제거에는 응집제 주입량을 증가시켜 sweep floc에 의한 응집이 아닌 전하 중화에 의한 응집 제거가 가능한 것으로 보인다. 다만 상용화되어 있는 humic acid의 물리 화학적 특성이 조금씩 다른 점을 고려하여야 할 것이다.

참고문헌

- 1) 김준환, 유재근, 김창수, 김정화, 김현구, 강미영, 최은숙, 김성진, 임은숙, 이종민: 먹는 물 정수처리 공정 개선에 관한 연구. 국립환경연구원, 1995.
- 2) Rook, J. J.: Haloforms in drinking water. *J. AWWA*, **68**, No.8, 1976.
- 3) Johnson, D. J., and Jensen, J. M.: THM and TOX formation: Routes, rates, and precursors. *J. AWWA*, 156-162, 1986.
- 4) Blanck, C.A.: Trihalomethane reduction in operating water plants. *J. AWWA*, 525-528, 1979.
- 5) Boyce, S.D.: Reaction pathway of trihalomethanes formation from the halogenation of dihydroxy-aromatic model compound of humic acid. *Env. Sci. Tech.*, **17**(4), 202-211, 1983.
- 6) U.S. Environmental Protection Agency: National intrinsic primary drinking water regulations; Control of trihalomethanes in drinking water: *Final Rule, Fed. Reg.*, **44**(231), 68624, 1979.
- 7) 小林敏昭:パイロットプラントを用いた淀川原水の微量有機物の高度浄水実験(1). 水道協會雑誌, **56**(5), 14-24, 1987.
- 8) Amirtharajah, A., Dennett, K.E., and Studstill, A.: Ferric chloride coagulation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors. *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 113-121, 1993.
- 9) Randtke, S.J.: Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *J. AWWA*, **80**(5), 40-56, 1988.
- 10) Rebhun, M., and Lurie, M.: Control of organic matter by coagulation and floc separation. *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 1-20, 1993.
- 11) Crapper, D.R.: Brain aluminum in Alzheimer's disease experimental neurofibrillary degeneration. *Science*, **180**, 511, 1973.
- 12) Tanne, J.H.: Alzheimer and aluminum-an element of suspicion. *Amer. Health*, **23**(4), 1983.
- 13) Davidson, A.M.: Water supply aluminum concentration, Dialysis dementia and effect of reverse osmosis water treatment. *Lancet*, **2**, 785, 1982.
- 14) 정상기: Humic Acid의 흡광특성과 응집. 충북대학교 환경공학과 석사학위논문, 1993.
- 15) 박청길: 낙동강 수계에서의 Humic acid의 특성과 응집제거에 관한 연구. 부산수산대학교 환경공학과 석사학위논문, 1993.
- 16) Edzwald, J.K.: Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride. *Water Research*, **24**(12), 1519-1526, 1990.
- 17) Fettig, J. and Ratmaweera, H.: Influence of dissolved organic matter on coagulation/flocculation of wastewater by alum. *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 103-112, 1993.
- 18) Qureshi, N., and Malmberg, R.H.: Reducing aluminum residuals in finished Water. *J. AWWA*, **77**(10), 101-108, 1985.
- 19) Ebbe, K., and Amano, S.: Fundamental behavior of humic acid and kaolin in direct sand filtration of simulated natural surface water. *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 61-70, 1993.
- 20) MacCarthy, P., and Malcolm, R.L.: The nature of commercial humic acids, American Chemical Society, 55-63, 1989.
- 21) MacCarthy, P.: Aquatic humic substance and their influence on the fate and treatment of pollutants, *Advances in chemistry series: Aquatic Humic Substance*. 17-30, 1989.