

개질 Clay를 첨가한 응집공정에서의 자연유기물 제거

Removal of NOM in a Coagulation Process Enhanced by Modified Clay

박지혜¹ · 이상윤² · 박흥석^{1,*}

Ji-Hye Park¹ · Sang-Yoon Lee² · Hung-Suck Park^{1,*}

1 울산대학교 건설환경공학부

2 울산대학교 청정자원순환연구센터

(2006년 9월 22일 논문 접수; 2007년 2월 12일 최종 수정논문 채택)

Abstract

A feasibility test was conducted to evaluate the addition of turbidity substance in a coagulation process to remove natural organic matters (NOM), the precursor of disinfection by-products (DBPs). The experimental water sources were synthetic water containing 5 mg/L of humic acid and 50 mg/L of NaHCO₃ and drinking water resource of Ulsan city (S Dam water, D Dam water and Nak-Dong raw water). The examined turbidity substances were kaolin, acid clay, and modified clay (0.38 meq NH₄⁺-N/g clay). In Jar tests at different concentrations of the turbidity substances (5, 10, 15, 20, 30mg/L) using the synthetic water, the turbidity substances improved the removal of turbidity, UV-254 absorbance and dissolved organic carbon (DOC) by 23.8-38.1%, 17.0-24.5% and 2.5-44.5%, respectively. The modified clay showed higher removal efficiencies than other substances. In Jar tests using the drinking water, 10 and 20 mg/L of modified clay enhanced the removal efficiencies of turbidity, UV-254 absorbance, DOC, trihalomethane formation potential (THMFP), and haloacetic acid formation potential (HAAFP) by 3.0~4.3%, 19.1~29.0%, 12~34.9%, 4.9~36.7%, and 1.6~30.2%, respectively.

Key words: coagulation process, natural organic matters (NOM) removal, disinfection by-products (DBPs), drinking water, modified clay

주제어: 응집공정, 자연유기물, 소독부산물, 상수, 탁도물질주입

1. 서론

상수원수의 자연유기물(NOM, Natural organic

matters)은 정수처리 시 소독공정에서 염소와 반응하여 할로겐화 된 소독부산물(Disinfection By-products, DBPs)을 생성한다(Reckhow 등, 1984; Reckhow 등, 1990; Rook, 1976). 인체에 대한 유해성으로 인해 소

*Corresponding author Tel: +82-52-259-1050, FAX: +82-52-221-0152, E-mail: parkhs@ulsan.ac.kr (Park, H.S.)

독부산물인 THMs(Trihalomethanes) 및 HAAs(Haloacetic acids)는 음용수 수질기준 항목으로 규제되고 있으며, 건강에 대한 대중의 관심과 분석 기술의 발달로 인해 이들 소독부산물(DBPs)에 대한 규제는 더욱 엄격해지고 있는 실정이다. 따라서 소독부산물의 전구물질인 자연유기물을 정수처리공정의 소독 공정 전단에서 효과적으로 제거하는 것이 정수처리의 가장 큰 현안으로 대두되고 있다.

우리나라의 상수원은 대부분이 지표수로 오염이 날로 심화되고 있으며, 지표수 중 많은 부분을 차지하는 호소수의 경우 대부분이 저탁도, 고농도 유기물을 함유하여 기존의 응집공정만으로는 충분한 용존 유기물질의 제거를 기대할 수 없다. 따라서 상수원 수질기준이 3급수 이하의 오염우심 상수원에 대해 유기물 제거 향상과 미량오염물질의 제거를 위한 오존산화와 활성탄흡착을 포함한 고도정수처리시설이 도입되어 현재 운영되고 있다.

선진국의 경우도 상수원의 오염이 심화되면서 원수의 수질보호와 기존 정수시설의 개선에 더 많은 노력을 기울이고 있다. 특히, 미국의 경우 원수 중 소독부산물의 전구물질이 되는 자연유기물질은 유기물질 농도와 알카리도에 따라 유기물질 제거목표를 설정한 고도응집(Enhanced coagulation)(Crozes 등, 1995; Edwards, 1997; O'Melia 등, 1999; Vrijenhoek 등, 1998)과 최적응집공정(Optimized coagulation)(Bell-Ajy 등, 2000; Glaze 등, 1984)으로 음용수 수질기준에 맞도록 제거시킨다. 그러나 이와 같은 방법으로도 정수수질기준에 적합한 안정적인 처리가 어려울 경우 오존, 활성탄 등과 같은 고도정수처리공정을 도입하여 대처하고 있다.

고도응집공정은 탁도 제거만을 목표로 한 기존 응집공정에서 입자상 물질과 자연유기물을 동시에 제거할 수 있도록 응집제의 주입량과 pH 조건을 조절하여 운영하는 개선된 응집공정을 의미하며, 기존 공정에 쉽게 적용이 가능한 장점이 있는 반면(Crozes 등, 1995), pH 조절제와 응집제의 과다 사용으로 약품비가 증대되고, 관부식이 일어나기 쉬우며, 처리수내에 알츠하이머병의 원인으로 알려진 알루미늄의 고농도 잔류 등의 문제가 있다. 또한 고도정수처리공정은 자연유기물을 화학적 산화와 흡착 등으로 기존 공정에서 제거가 곤란한 용존성 자연유기물질을 제거시키는

것이므로 고가의 설치비와 운영비뿐만 아니라 고도의 운영기술이 요구된다.

본 연구는 정수공정에서 자연유기물질을 제거하는 기존의 고도응집공정과 고도정수처리공정에 대한 대안으로 기존 저탁도 원수의 응집효율을 개선하기 위해 사용하던 탁도물질 주입방법을(Martine 등, 1997) 유기물 제거 측면에서 재검토하여 개선 방안을 강구하고자 하였다(박 등, 2003).

이 방법은 용존 유기물질을 그 표면의 고체상으로 상전이 시킬 수 있는 특성을 가진 무기성 탁도물질에 유기물질을 상전이 시킨 후, 상전이 된 용존 유기물질을 탁도물질과 함께 응집공정에 의해 제거 가능하지만 탁도물질로 사용되는 점토의 표면이 일반적으로 음전하를 띄고 있고, 동일한 음전하를 띄고 있는 자연유기물을 제거하는데 한계가 있어 이 한계를 극복하고 효과를 높일 수 있는 방법을 강구하는 것이 필요한 것으로 알려져 있다(정, 1998).

따라서, 탁도물질의 주입에 의한 유기물 제거효율을 향상시키기 위하여 양이온을 점토 표면에 치환시켜 개질한 탁도물질을 조제하고, 이를 응집공정에서 주입하여 유기물 및 소독부산물 저감효과를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 원수수질

원수로는 제조수와 상수원수가 사용되었으며, 각각의 성상은 Table 1에 나타낸 바와 같다. 제조수는 증류수 1L에 NaHCO_3 50mg/L로 알카리도를 일정하게 맞춘 다음, 유기물질인 Humic acid 5mg/L를 넣어 조제하였다. 상수원수는 울산시 C정수장(일반공정)의 원수로 이용되고 있는 S댐 원수, C정수장(고도공정)의 원수인 D댐 원수와 같수기에 울산시의 상수원수로 사용되는 낙동강 원수 등 3종류의 원수를 사용하였다.

2.2. 탁도물질

탁도물질로는 Kaolin(Junsei. Co), Acid clay(Yakuri. Co.) 및 개질된 NH_4^+ -clay를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of raw water

	pH	Turbidity(NTU)	Alkalinity(mg/L)	UV-254 ⁺	DOC(mg/L)	SUVA [*]
Synthetic water	7.56	2.1	33	0.147	2.38	
S Dam water	7.29	16.4	16	0.068	3.62	1.88
D Dam water	7.50	27.0	22	0.066	3.47	1.9
Nakdong raw water	7.56	14	35	0.062	2.74	2.26

+: Absorbance at wave length 254nm

*: UV-254/DOC 100

2.3. 개질 Clay 조제

본 실험에서 개질된 NH₄⁺-clay의 조제를 위해 0.1N NH₄Cl 용액 300ml을 Acid clay(Yakuri Co.) 10g이 들어있는 플라스크에 넣어 실온에서 200rpm으로 shaking시키면서 시간별로 샘플을 취하여 암모늄 이온의 농도변화를 측정하였다. 일정한 농도로 흡착이 끝난 slurry 상태의 clay를 105°C drying oven에서 24시간 동안 건조시켜 방냉 후 분쇄하여 200mesh의 체 분리 과정을 거쳐 일정한 크기의 입자를 가진 개질 clay, 즉 NH₄⁺-clay를 제조하였다.

또한 흡착된 암모늄 이온의 탈착 정도를 평가하기 위하여 다음과 같은 탈착실험을 수행하였다. 개질된 Clay 1g을 증류수 300ml(Volume 1)가 담긴 플라스크에 넣고 실온에서 200rpm으로 shaking시키면서 시간별로 샘플을 취하여 암모늄 이온의 농도변화를 측정하였으며, 암모늄 이온 농도의 변화가 없는 것으로 확인된 시점에서 증류수 300ml(Volume 2)를 재주입하여 동일한 조건에서 반복실험을 하였다.

2.4. 응집 실험

상수원수 내에 자연유기물과 탁도물질이 공존할 경우의 유기물 제거 기작을 고찰하기 위하여 다양한 조건에서의 응집실험을 수행하였다. 제조수에는 탁도 물질인 Kaolin, Acid clay, 개질된 NH₄⁺-clay를 각각 0, 5, 10, 15, 20, 30mg/L의 농도로 주입하였으며, 상수 원수에 대해서는 NH₄⁺-clay를 0, 10, 20mg/L의 농도로 주입하였다. 응집실험은 Flocculator 2000 Test(Kemira Co.)를 사용하여 급속교반(400rpm) 30초, 완속교반(40rpm) 10분, 침강 10분의 조건으로 수행되었으며, 응집제는 PACS(Al₂O₃ 15~16%)를 사용하였다.

2.5. 실험분석

용존성 유기물질 농도측정을 위해 UV-254와 DOC는 0.45µm membrane filter로 여과한 후 그 여액을 사용하여 UV-VIS Spectrophotometer(mini 1240, SHIMADZU, Japan)와 TOC analyzer(Sievers 820, Sievers, USA)로 분석하였다.

소독부산물 생성능 측정을 위한 THMFP(Trihalomethane Formation Potential)와 HAAFP(Haloacetic Acids Formation Potential)는 시료수에 24시간 후의 유리잔류염소농도가 대략 1~2ppm이 되도록 염소를 주입하고, 20±1°C, pH 7±0.5의 조건으로 항온에서 24시간 배양하여 실험하였다. 배양이 끝난 시료는 H₃PO₄용액과 Na₂SO₃를 사용하여 잔류염소를 고정하였고, 분석은 THMFP의 경우 GC/ECD(5890 series II, Hewlett-Packard, U.S.A.), HAAFP는 USEPA 552.2에 근거하여 GC/ECD(6890 series II, Hewlett-Packard, U.S.A.)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개질 Clay 조제 시 암모늄 이온 농도의 흡착능 및 탈착능 검토

Clay 1g 당 흡착 및 탈착된 암모늄 이온 당량 농도의 변화를 Fig. 1, Fig. 2에 도시하였다. Fig. 1에 나타난 바와 같이 Acid clay와 0.1N NH₄Cl 용액의 반응은 1시간이 지나자 평형상태에 도달하였으며, 이 때 Clay 1g당 흡착된 암모늄이온의 당량은 1.06meq NH₄⁺-N/g Clay이었다. 한편, 탈착실험에서는 반응 시작 0.1시간 만에 0.57meq NH₄⁺-N/g Clay의 탈착이 진행된 후 0.6시간까지 완만한 증가세를 보여 최종적으로 0.68meq NH₄⁺-N/g Clay의 탈착량(Volume 1)을 보였다. 이 후 Volume 2에서는 탈착이 거의 진행되지 않아, 실제 응집 시 반응하는 암모늄 이온 당량은

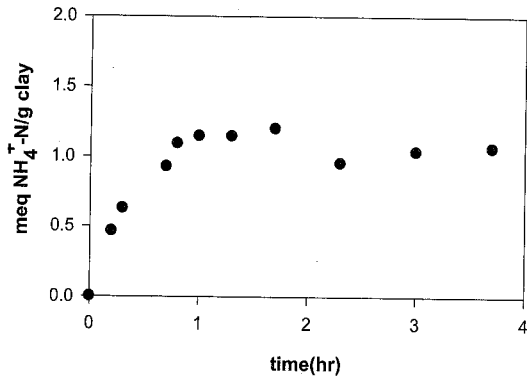


Fig. 1. Adsorption of ammonia ion with time.

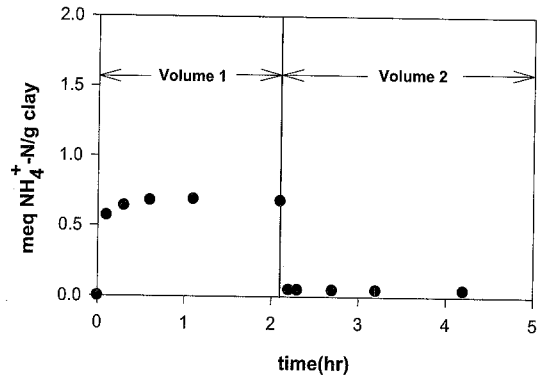


Fig. 2. Desorption of ammonia ion with time.

Clay 1g당 0.38meq임을 알 수 있었다.

3.2. 탁도물질 주입에 따른 응집공정에서의 유기물 제거특성

3.2.1. 제조수를 이용한 응집실험

제조수에 응집제(PACS, 20mg/L)를 고정화한 후 탁도물질(Kaolin, Acid clay, 개질된 NH₄⁺-Clay)의 농도별 주입 시의 응집 실험 결과를 Table 2에 나타내었다.

세 가지 탁도물질 모두 탁도물질을 넣지 않은 조제수의 응집결과와 비교시 UV-254 흡광도 기준 최대 24%, DOC 농도 기준 최대 45%의 유기물 제거효율

향상과 최대 38%의 탁도 제거효율 향상을 보였다. UV-254 흡광도는 탁도물질을 5mg/L 이상 주입한 경우 모두 90% 이상의 제거효율을 보였으며 물질의 종류는 큰 영향을 미치지 않았다. 반면 DOC 농도의 경우 NH₄⁺-clay, Kaolin, Acid clay의 순서로 제거효율의 차이를 나타내었다. NH₄⁺-clay, Kaolin, Acid clay 15 mg/L 주입 시 각각의 DOC 제거 효율은 49.6, 43.7, 35.3%였다. 개질된 키토산을 이용하여 콜로이드 물질의 응집효율을 연구한 Pan은 개질된 키토산 주입 농도와 pH를 변화시켜 휴믹산으로 조제된 제조수의 응집실험결과, 같은 조건의 Kaolinite와 clay에 비해 응집효율이 개선됨을 보고하고 있어, 본 연구와 유사

Table 2. Characteristics of raw and treated water by turbidity substances addition

No.	Turbidity(NTU)	UV-254	DOC(mg/L)	Coagulation conditions
1	2.1	0.147	2.38	Synthetic water
2	1.8	0.042	2.06	Synthetic water+PACS 20mg/L
3	1.3	0.014	2	Synthetic water+PACS 20mg/L+Kaolin 5mg/L
4	1.3	0.011	1.94	Synthetic water+PACS 20mg/L+Kaolin 10mg/L
5	1.2	0.011	1.34	Synthetic water+PACS 20mg/L+Kaolin 15mg/L
6	1.1	0.01	1.18	Synthetic water+PACS 20mg/L+Kaolin 20mg/L
7	1.2	0.01	1.09	Synthetic water+PACS 20mg/L+Kaolin 30mg/L
8	1.2	0.017	2	Synthetic water+PACS 20mg/L+Acid clay 5mg/L
9	1.2	0.013	1.66	Synthetic water+PACS 20mg/L+Acid clay 10mg/L
10	1.1	0.012	1.54	Synthetic water+PACS 20mg/L+Acid clay 15mg/L
11	1.1	0.007	1.14	Synthetic water+PACS 20mg/L+Acid clay 20mg/L
12	1.2	0.007	1.13	Synthetic water+PACS 20mg/L+Acid clay 30mg/L
13	1.2	0.011	1.92	Synthetic water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 5mg/L
14	1.2	0.009	1.63	Synthetic water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 10mg/L
15	1.0	0.007	1.2	Synthetic water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 15mg/L
16	1.0	0.006	1.04	Synthetic water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 20mg/L
17	1.0	0.006	1	Synthetic water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 30mg/L

한 결과를 보여주고 있다(Owen 등, 1995).

3.2.2. 상수원수를 이용한 응집실험

제조수를 이용한 응집실험 결과를 바탕으로 실제 정수장 원수에 탁도물질 주입량을 달리 주입하여 응집공정을 거쳤을 경우 유기물질 제거특성을 알아보았다. 본 실험에서는 상수원수로 울산시 C정수장(일반공정)의 원수로 이용되고 있는 S댐 원수, C정수장(고도공정)의 원수인 D댐 원수와 갈수기시 울산시의 상수원수로 사용되는 낙동강 원수 등 세 가지를 사용하였다. 또한 무기성 탁도물질로는 제조수를 이용한 실험결과 DOC 제거 효과가 가장 우수한 NH₄⁺-clay를 사용하여 10, 20mg/L의 농도로 주입하고, 응집제로 PACS(15~16%) 20mg/L를 사용하여 유기물 제거특성을 살펴보았다.

이 때 분석항목은 유기물 측정항목인 UV-254, DOC와 소독부산물 생성능을 알 수 있는 THMFP, HAAFP 등 4개 항목 이었다.

세 종류의 상수원수에 개질된 NH₄⁺-clay를 10, 20 mg/L의 농도로 주입하고, 응집제로 PACS 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과를 원수와 함께 Table 3에 요약하여 나타내었다.

Fig. 3, 4, 5은 NH₄⁺-clay을 상수원수에 주입하여 응집 실험한 결과를 탁도와 함께 용존 유기물질농도를 UV-254 흡광도와 DOC 농도 결과로 나타내었다. Fig. 3에 의하면 S댐 원수의 응집 실험 전·후의 결과 비교 시 탁도는 84.1%, UV-254 흡광도는 42.6%, DOC 농도는 29.6%의 제거효율을 보였으며, NH₄⁺-

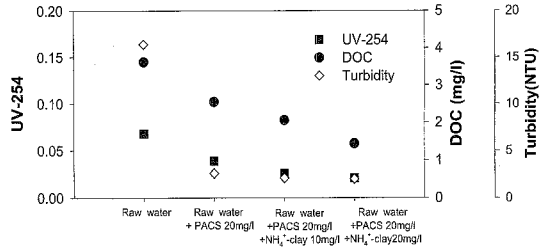


Fig. 3. Removal of UV-254 absorbance and DOC by NH₄⁺-clay addition in S Dam water.

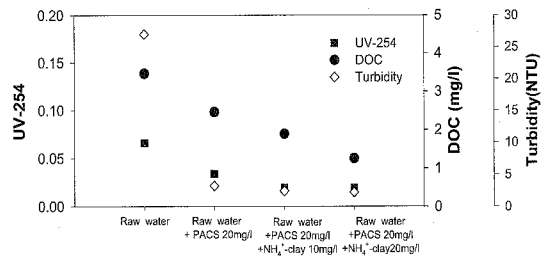


Fig. 4. Removal of UV-254 absorbance and DOC by NH₄⁺-clay addition in D Dam water.

clay 10, 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 주입 전과 비교 시 탁도는 최대 3.7%, UV-254 흡광도는 최대 26.5%, DOC 농도는 30.7%의 제거효율 향상을 보였다.

Fig. 4에 의하면 D댐 원수의 응집 실험 전·후의 결과 비교 시 탁도는 88%, UV-254 흡광도는 48.5%, DOC 농도는 29.1%의 제거효율을 보인다. 또한 NH₄⁺-clay 10, 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과

Table 3. Characteristics of raw and treated water by NH₄⁺-clay addition

No.	Turbidity(NTU)	UV-254	DOC(mg/L)	THMFP(ppb)	HAAFP(ppb)	Coagulation conditions
1	16.4	0.068	3.62	62.4	64.0	S Dam water
2	2.6	0.039	2.55	39.8	62.7	S Dam water+PACS 20mg/L
3	2.1	0.026	2.06	36.5	48.2	S Dam water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 10mg/L
4	2.0	0.021	1.44	16.9	48.1	S Dam water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 20mg/L
5	27	0.066	3.47	67.0	64.8	D Dam water
6	3.2	0.034	2.46	29.9	62.1	D Dam water+PACS 20mg/L
7	2.4	0.019	1.89	26.6	42.5	D Dam water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 10mg/L
8	2.2	0.019	1.25	15.4	47.0	D Dam water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 20mg/L
9	14	0.062	2.74	80.3	75.2	Nakdong raw water
10	2.5	0.039	2.08	53.3	51.5	Nakdong raw water+PACS 20mg/L
11	1.9	0.024	1.75	46.1	50.3	Nakdong raw water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 10mg/L
12	2.0	0.021	1.61	42.7	47.1	Nakdong raw water+PACS 20mg/L+NH ₄ ⁺ -clay 20mg/L

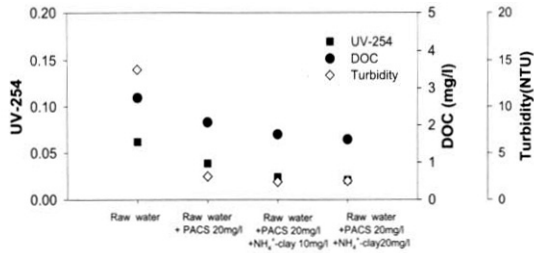


Fig. 5. Removal of UV-254 absorbance and DOC by NH₄⁺-clay addition in Nak-dong raw water.

주입 전과 비교 시 탁도는 최대 3.7%, UV-254 흡광도는 최대 22.7%, DOC 농도는 34.9%의 제거효율을 보였다.

Fig. 5에 의하면 낙동강 원수의 응집 실험 전·후의 결과 비교 시 탁도는 82.1%, UV-254 흡광도는 37.1%, DOC 농도는 24.1%의 제거효율을 보인다. 또한 NH₄⁺-clay 10, 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 주입 전과 비교 시 탁도는 최대 4.3%, UV-254 흡광도는 최대 29.8%, DOC 농도는 17.2%의 제거효율을 향상을 보였다.

Fig. 6, 7, 8에는 소독부산물 생성능 실험을 통해 분석된 THMs(Trihalomethanes)의 네 가지 항목, 즉 CF(Chloroform), BDCM(Bromodichloromethane), DBCM(Dibromochloromethane), BF(Bromoform)을 항목별로 나타내었고, 총합인 THMs를 도시하였다.

각 그래프에 의하면 전체적으로 각 항목별 감소추이를 보인다. Chloroform(CF) 생성능과 THMs의 data를 이용해 회귀 분석한 결과 R²=0.8729로 큰 상관관계를 보였다. 반면 Bromoform(BF)의 생성능은 미미하였다.

Fig. 6에 의하면 S댐 원수의 경우 응집제 주입만으로 THMFP는 36.2%가 감소하였고, NH₄⁺-clay 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과, 주입 전과 비교하여 36.7%의 제거효율을 향상이 있었다.

Fig. 7에 의하면 D댐 원수의 경우 응집제 주입만으로 THMFP는 55.4%가 감소하였고, NH₄⁺-clay 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과, 주입 전과 비교하여 21.6%의 제거효율을 향상이 있었다.

반면에 Fig. 8에서와 같이 낙동강 원수의 경우 응집제 주입만으로 THMFP는 33.6%가 감소하였으나, NH₄⁺-clay 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과, 주

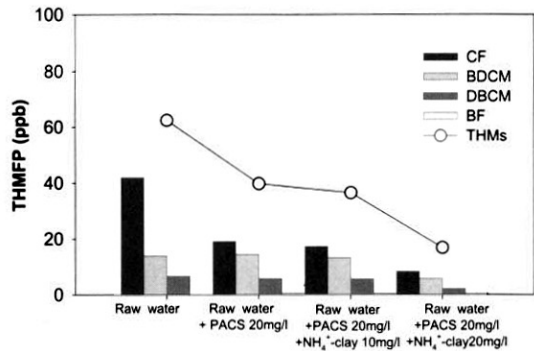


Fig. 6. Removal of THMFP by NH₄⁺-clay addition in S Dam water.

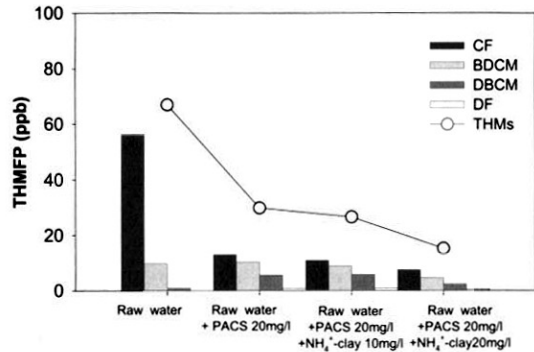


Fig. 7. Removal of THMFP by NH₄⁺-clay addition in D Dam water.

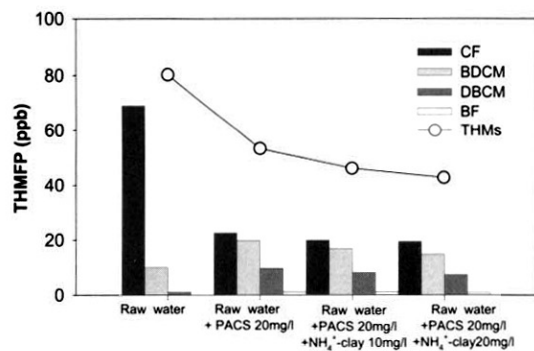


Fig. 8. Removal of THMFP by NH₄⁺-clay addition in Nakdong raw water.

입 전과 비교하여 13.2%의 제거효율을 향상이 있었다. 이상의 결과에 의하면 응집 공정을 거치면서 THMFP 항목 중 Chloroform 생성능은 크게 감소되나, BDCM이나 DBCM의 경우 변화가 매우 미미함을 알 수 있었다. 이것은 응집공정이 주로 휴믹물질

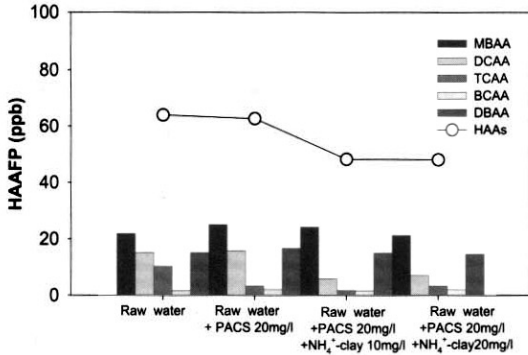


Fig. 9. Removal of HAAFP by NH₄⁺-clay addition in S Dam water.

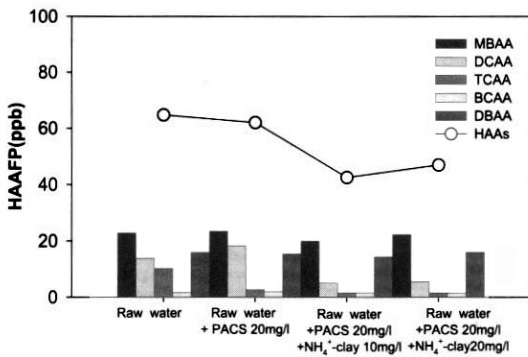


Fig. 10. Removal of HAAFP by NH₄⁺-clay addition in D Dam water.

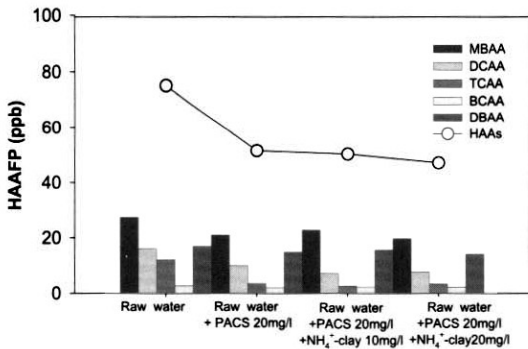


Fig. 11. Removal of HAAFP by NH₄⁺-clay addition in Nakdong raw water.

인 Chloroform을 생성하는 전구물질을 제거하기 때 문인 것으로 판단된다.

Fig. 9, 10, 11은 소독부산물 생성능 실험을 통해 분석된 HAAs(Haloacetic acids)의 다섯 가지 항목 즉, MBAA(Monobromoacetic Acid), DCAA(Dichloroacetic

Acid), TCAA(Trichloroacetic Acid), BCAA(Bromoacetic Acid), DBAA(Dibromoacetic Acid)를 항목별 생성능을 나타내었고, 그 총합인 HAAs를 도시하였다.

각 그래프에 의하면 응집 공정을 거치면서 HAAs 생성능은 점차 감소하는 추이를 보여주고 있고, BCAA 생성능은 미미한 것으로 나타났다. 항목 중 DCAA 생성능과 HAAs 생성능은 회귀분석을 통해 $R^2=0.8217$ 로 큰 상관관계를 보였다.

Fig. 9에 나타난 바와 같이 S댐 원수의 경우 개질된 NH₄⁺-clay의 주입 없이 응집 실험한 결과 HAAs 생성능 제거효율은 2%이다. 반면 개질된 NH₄⁺-clay 10, 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 주입이 없는 경우와 비교하여 24% 이상의 제거효율 향상을 나타 내었고, 이 때 HAAs 생성능 항목 중 DCAA가 크게 감소됨을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 개질 된 NH₄⁺-clay의 주입이 HAAs 생성능 전구물질 제거 에 유리함을 보여준다.

Fig. 10에 의하면 D댐 원수에 개질된 NH₄⁺-clay 10 mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 HAAs 생성능이 45.4ppb 정도로 제거됨을 알 수 있고, 이것은 개질된 NH₄⁺-clay의 주입 없이 응집 실험한 결과와 비교하여 25% 이상 제거효율 향상을 보였다. 반면 NH₄⁺-clay 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 주입 전보다는 HAAs 생성능 제거효율이 23% 증가하였으나, 10 mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과보다는 6.9%의 제거효율 감소를 나타내었다. 이것은 MBAA 항목의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 11에 의하면 낙동강 원수의 경우 응집제를 주 입하여 응집 실험한 결과 HAAs 생성능은 31.5%의 제거효율을 보였고, NH₄⁺-clay 10, 20mg/L를 주입하 여 응집 실험한 결과 NH₄⁺-clay 주입 전과 비교하여 5.9%의 제거효율 향상을 보임을 알 수 있었다.

원수의 종류에 따라 제거효율의 향상 정도는 다르 지만, 응집제만을 주입하여 응집 실험한 경우보다 NH₄⁺-clay을 주입하여 응집 실험한 경우 HAAs 생성 능의 제거효율 향상에 효과가 있는 것으로 판단된다.

Fig. 12, 13, 14는 분석항목별 제거효율을 도식화 한 것이다. 각 처리공정을 거치면서 항목별 제거효율이 대체적으로 증가하는 추이를 보이고 있으며, Fig. 12 에 의하면 S댐 원수에 NH₄⁺-clay을 10, 20mg/L를 주 입하여 응집 실험한 결과 주입전과 비교 시, 탁도는

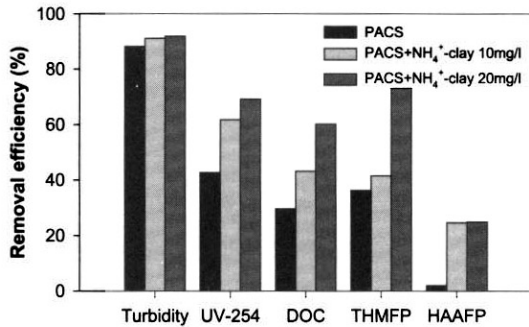


Fig. 12. Removal efficiency of Turbidity, UV-254, DOC, THMFP and HAAFP by NH₄⁺-clay addition in S Dam water.

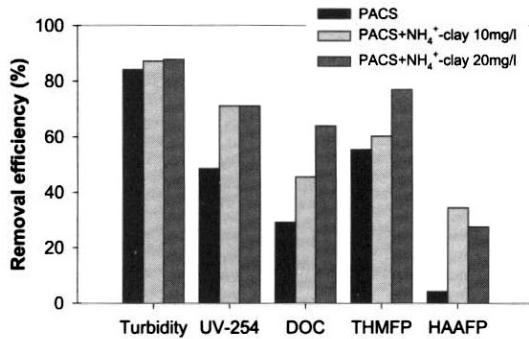


Fig. 13. Removal efficiency of Turbidity, UV-254, DOC, THMFP and HAAFP by NH₄⁺-clay addition in D Dam water.

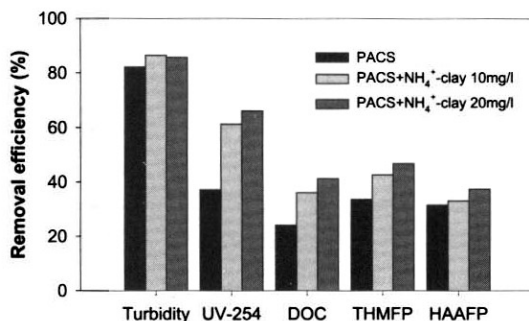


Fig. 14. Removal efficiency of Turbidity, UV-254, DOC, THMFP and HAAFP by NH₄⁺-clay addition in Nakdong raw water.

3.7%, UV-254 흡광도는 26.5%, DOC는 30.7%, THMFP 36.7%, HAAFP 22.8%의 최대 제거효율 향상을 나타내었다.

한편 Fig. 13에 의하면 D댐 원수에 NH₄⁺-clay을 10, 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 주입전과

비교시, 탁도는 3.7%, UV-254 흡광도는 22.7%, DOC는 34.9%, THMFP 21.6%, HAAFP 30.2%의 최대 제거효율 향상을 나타내었고, Fig. 14에 의하면 낙동강 원수에 NH₄⁺-clay을 10, 20mg/L를 주입하여 응집 실험한 결과 주입전과 비교 시, 탁도는 4.3%, UV-254 흡광도는 29%, DOC는 17.2%, THMFP 13.2%, HAAFP 5.9%의 최대 제거효율 향상을 나타내었다.

이를 통해 개질된 NH₄⁺-clay의 주입을 통해 간접적인 지표인 유기물 총량 뿐 아니라 상수의 위해성과 직접적으로 연관된 소독부산물 생성능이 크게 감소될 수 있음을 확인할 수 있었다. 특히 원수의 친수성 성분이 주 발생원인 것으로 알려진 HAAFP의 경우 NH₄⁺-clay의 주입을 통한 저감 효과가 두드러졌다(노 등, 2002). 한편 대부분의 경우에서 NH₄⁺-clay의 농도가 20mg/L인 경우 10mg/L에 비해 제거효율이 뛰어난 것으로 확인되었다.

이상의 결과는 제조수를 사용한 경우와 마찬가지로 세 가지 상수 원수를 대상으로 하는 경우에도 탁도물질의 주입이 용존 유기물 제거효율을 향상시킬 수 있음을 보여준다.

국내 상수 원수의 90% 이상을 차지하는 하천수나 호소수 등 지표수 내에 포함된 전체 용존 유기물 중 분획 분자량 1kDa 이하의 저분자량 물질이 차지하는 비율은 50~70% 정도인 것으로 보고되고 있다(이 등, 1999; 이 등, 1999; 채 등, 2000; 황 등, 1999). 본 실험에 이용된 상수 원수의 경우에도 분획분자량 1kDa 이하의 저분자량 물질이 모두 60% 이상으로 분자량 분포 측면에서 국내 상수 원수를 대표하는 성상을 가지고 있었다(박, 2004).

저분자량 물질은 분자량이 큰 물질에 비해 응집침전이나 흡착에 의해 제거되는 효율이 낮아 후단의 소독공정에서 소독부산물 중 하나인 HAAs를 유발하게 되는 원인물질로 알려져 있다(O'Melia 등, 1999; 노 등, 2002; 손 등, 2004; 염 등, 2003). 그러나 본 연구에서는 호소수인 S댐 원수 와 D댐 원수를 대상으로 응집 과정에 개질된 NH₄⁺-clay를 주입함을 통해 HAAFP의 제거 효율을 향상시킬 수 있었다.

따라서 용존 유기물을 탁도물질의 표면으로 상전이시켜 흡착 제거하는 탁도물질 주입방법이 유기물 및 소독부산물 제거효율 향상에 효과가 있으며, 고도

응집공정이나 고도정수처리공정의 대안으로 활용이 가능할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 저탁도 공정에서 응집효율을 개선하기 위하여 사용되어온 탁도물질 주입방법을 고도응집공정의 대안으로 활용이 가능한지를 유기물 제거 측면에서 재확인하였다. 또한 탁도물질의 주입에 의한 유기물 제거효율을 향상시키기 위하여 양이온을 점토 표면에 치환시켜 개질한 탁도물질을 조제하고, 이를 응집공정에서 주입하여 유기물 및 소독부산물 저감효과를 연구하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 입자 표면이 (-) charge를 띤 Clay에 암모늄 이온을 흡착시켜 개질된 NH_4^+ -clay를 조제하여 흡착 및 탈착실험을 한 결과, NH_4^+ -clay는 Clay 1g당 흡착되어 1.06meq의 암모늄 이온이 흡착되고 연속적인 탈착실험 결과 탈착되는 암모늄 이온 농도가 0.68meq로 나타나 결국 응집 시 반응하는 암모늄 이온의 당량농도는 Clay 1g당 0.38meq이었다.

2) 제조수에 탁도물질로 Kaolin, Acid clay, NH_4^+ -clay를 이용하여 5, 10, 15, 20, 30mg/L의 농도별로 주입하고 응집제 PACS 20mg/L로 응집 실험한 결과, 탁도물질을 주입하지 않은 결과와 비교 시, 탁도는 23.8~38.1%, UV-254 흡광도는 17.0~24.5%, DOC 농도는 2.5~44.5%가 더 제거되는 것으로 확인되었다.

3) 제조수를 이용한 실험결과 높은 유기물 제거 효율을 보인 NH_4^+ -clay를 상수원수에 10, 20mg/L의 농도로 주입하고 응집제 PACS 20mg/L로 응집 실험한 결과, 탁도물질을 주입하지 않은 결과와 비교 시 탁도는 3.0~4.3%, UV-254 흡광도는 19.1~29.0%, DOC는 12~34.9%, THMFP는 4.9~36.7%, HAAFP는 1.6~30.2%의 저감효과가 있는 것으로 나타났다.

4) 이러한 연구결과는 응집공정에 무기성 탁도물질을 주입하는 것은 수중 용존 유기물질을 탁도물질로 상전이 시켜 응집침전 공정으로 제거시킬 수 있음이 재확인 되었다. 또한 표면개질로 응집 제거 효율을 더욱 향상시킬 수 있으며, 응집제를 과량 주입하는 고도응집이나 높은 운전비용과 고도의 운영기술이

요구되는 고도정수처리공정의 대안으로 고려될 수 있을 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 산업자원부 지정 울산과학기술대학 화학물질 분석 및 규명 기술혁신센터에서 시행한 공동연구 사업의 연구비에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 노재순, 손희종, 박은주, 황영도, 신판세, 강임석, 주기재 (2002) 고도정수처리 공정에서의 천연유기물질 특성 변화 및 소독부산물 전구물질의 제거특성 평가, *대한환경공학회지*, 24(12), pp. 2075-2087.
2. 손희종, 정철우, 강임석 (2004) 상수원수중의 천연유기물질 특성과 염소 소독부산물 생성의 관계, *대한환경공학회지*, 26(4), pp. 457-466.
3. 박지혜 (2004) 응집공정에서 개질 clay를 이용한 자연유기물 제거, 울산대학교 대학원 공학석사학위논문, pp. 28-29.
4. 박홍석, 이상윤 (2003) 응집공정에서 탁도물질 주입에 의한 용존유기물 제거, *상하수도학회지*, 17(2), pp. 261-267.
5. 엄철민, 최유식, 조순행, 윤제용 (2003) 유기물 발생원에 따른 소독부산물 생성능, *한국물환경학회지*, 19(1), pp. 127-133.
6. 이상엽, 심용기, 채선하, 김충환, 조재원 (1999) 자연유기물질과 소독부산물을 중심으로 한 기존 정수장의 평가, *대한환경공학회 추계학회 초록집(I)*, pp. 277-280.
7. 이승룡, 한승우, 류동춘, 강임석 (1999) 전오존처리에 따른 유기물의 특성변화, *대한환경공학회 추계학회 초록집(I)*, pp. 271-272.
8. 정하익 (1998) *지반환경공학*, 도서출판 유폴, pp. 30-37.
9. 채선하, 김충환, 조재원 (2000) 금강원수를 대상으로 하는 수처리공정에서 소독부산물 생성특성 및 제거에 관한 연구, *대한환경공학회지*, 22(9), pp. 1589-1600.
10. 황정은, 김승현, 윤조희, 강임석 (1999) 정수공정에 의한 원수내 유기물의 특성 변화, *대한환경공학회 추계학회 초록집(I)*, pp. 207-208.
11. Bell-Ajy, K., Abbaszadegan, M., Ibrahim, E., Verges, D., and LeChevallier, M. (2000) Conventional and optimized coagulation for NOM removal, *J. AWWA*, 92(10), pp. 44-58.
12. Crozes, G., White, P., and Marshall, M. (1995) Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs,

- J. AWWA*, **87**(1), pp. 78-89.
13. Edwards, M. (1997) Predicting DOC Removal during Enhanced Coagulation, *J. AWWA*, **89**(5), pp.78-89.
 14. Glaze, W.H., Wallace, J.L. (1984) Control of trihalomethane precursors in drinking water: granual activated carbon with and without preozonation., *J. AWWA*, **76**(2), pp. 68-75.
 15. Martine, B., Croue, J.P., Lefebvre, E., and Legube, B. (1997) Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters, *Water Res.*, **31**(3), pp. 541-553.
 16. O'Melia, C.R., Becker, W.C., and Au, K.K. (1999) Removal of humic substances by coagulation, *Water Sci. Technol.*, **40**(9), pp. 47-54.
 17. Owen, D.M., Amy, G.L, Chowdhury. Z.K. (1995) NOM characterization and tratability, *J. AWWA*, **87**(1), pp. 46-63.
 18. Reckhow, D.A., and Singer, P.C. (1984) The removal of organic halide precursors by preozonation and alum coagulation, *J. AWWA*, **76**(4), pp. 151-157.
 19. Reckhow, D.A., Singer, P.C., and Malcolm, R.L. (1990) Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations, *Envir. Sci. Technol.*, **24**(11), pp. 1655-1664.
 20. Rook, J.J. (1976) Haloforms in drinking water, *J. AWWA*, **68**(3), pp. 168-172.
 21. Vrijenhoea, E.M., Childress, A.E., Elimelech, M., Tanaka, T.S., Beuhler, M.D. (1998) Removing Particles and THM precursors by enhanced coagulation, *J. AWWA*, **90**(4), pp.139-150.