

Removal of natural organic matter and trihalomethane formation potential by four different coagulants during coagulation-microfiltration processes

응집과 막여과 공정에서 응집제에 따른 유기물 및 THMFP 제거

Keun Young Park¹ · Yang Hun Choi² · Yong Chul Jin³ · Sun Ku Kang¹ · Ji Hyang Kweon¹

박근영¹ · 최양훈² · 진용철³ · 강선구¹ · 권지향^{*}

1 건국대학교 공과대학 환경공학과 · 2 한국수자원공사 상하수도연구소 · 3 성현INB기술연구소

Abstract : Integrated process with coagulation and microfiltration as an advanced water treatment has been expanded its application in recent years due to its superb removal of particles and natural organic matter. In usual, effectiveness of coagulation sometimes determines performance of the whole system. Several new polymeric coagulants introduced to water utilities for better efficiency were studied in this paper. Three polymeric coagulants (i.e., PACl, PACs, and PAHCs) along with alum were evaluated for removal of natural organic matter, especially for reduction of trihalomethane formation potential, for which regulation has become stringent. Turbidity removal was closely related to pH variation showing the reduced turbidity removal by PACs due to the decreases in the pH of supernatants at high doses. The four coagulants showed different organic matter removal during coagulation and affected the removal in microfiltration. For instance, DOC concentration was not reduced by microfiltration when PAHCs were used however 10 % of DOC removal was observed by microfiltration with alum coagulation. Coagulation pretreatment also impacted the THM removals, i.e., approximately 30 % of THMs and 13 % of DOC was removed by microfiltration only, but 40 to 67 % of THMs and 30 % of DOC was removed by the integrated process. Strategies on selection of coagulants are needed depending on characteristics of target pollutants in raw waters.

Key words : Polymeric coagulant, Coagulation, Microfiltration, Trihalomethane, Natural organic matter

주제어 : 고분자 응집제, 응집, 막여과, 트리할로메탄, 자연유기물질

1. 서론

막 여과 공정은 병원성 미생물 제거에 효과적인 고도정수 기술이다. 정수처리공정에서는 상대적으로 낮은 투과압력을 이용하는 한외여과(ultrafiltration, UF)와 정밀여과(microfiltration, MF)가 광범위하게 적용되고 있다(정 등, 2007). 특히, 정밀여과는 크립토스포리디움과 지아디아와 같은 병원성 미생물 그리고 탁도 제거에 주로

사용 된다. 하지만, 정밀여과막에서 자연유기물질(natural organic matter, NOM)과 같은 용존성 오염물의 제거율은 높지 않다. 따라서, 흡착이나 응집을 전처리로 적용하는 혼합공정이 주로 고려되고 있다(Schäfer et al., 2000).

응집제는 알루미늄과 철의 염화물로 크게 구분되는데 국내에서는 철염보다 알루미늄계통이 많이 이용된다(김 등, 2004). 대중적이면서 많이 사용하는 알루미늄계 고분자 응집제로는 폴리염화 알루미늄(Polyaluminum chloride, PACl), 폴리수산화염화규산알루미늄(Polyaluminum hydroxide chloride silicate, PACs), 폴리수산

• Received 24 December 2012, revised 7 February 2013, accepted 8 February 2013.

* Corresponding author: Tel.: 02-450-4054, E-mail: jhkweon@konkuk.ac.kr

화염화황산알루미늄(Polyaluminum hydroxy chloro sulfate, PAHCs) 등이 있다. 서울시 6개 정수장의 사용빈도와 문헌을 참고하였을 때에도 위 세가지 고분자 응집제가 가장 많이 이용되고 있는 것으로 나타났으며 최근에는 신규 응집제인 PAHCs에 대한 사용빈도가 높아지고 있는 추세이다. PAHCs는 PACs보다 염기도가 높은 것이 가장 큰 특징으로 염기도가 높으면 반응성이 크고 알칼리도 강하율이 낮기 때문에 응집제 주입으로 인한 pH 변화가 상대적으로 적은 특성을 나타낸다. 이러한 특성 때문에 주로 여름철 고탁도시에 주로 사용되어 왔으나 최근에는 평상시에도 사용빈도가 증가하고 있는 추세이다(박 등, 2010). PACl은 기존 알럼 응집제에 비하여 염기도와 고분자 알루미늄 중의 비율이 높아 알칼리 소모가 적고 플록 형성률이 빠르다(진 등, 2011). 이러한 응집효율의 차이는 유기물 제거에도 영향을 미치며, 이에 따라 소독부산물 생성에도 관여할 것으로 판단된다.

NOM은 콜로이드성 및 입자상 물질과 함께 막 표면 오염을 발생시켜 막여과 시설의 효율을 저감시킨다(Fan et al., 2001). 또한, 유기물질들은 정수처리시 맛, 냄새, 색도를 유발하며, 응집제 소비량을 증가시킨다. 무엇보다도 상수원수에 존재하는 자연유기물질은 정수처리 공정에서 산화 및 살균제로 사용되는 염소와 반응하여 할로겐화된 소독부산물을 생성한다(손 등, 2004).

대표적인 소독부산물인 총트리할로 메탄(Total trihalomethanes, TTHMs)은 네 가지 물질의 합을 의미하며, 각 물질의 이름은 브로모이클로로메탄(Bromodichloromethane, BDCM), 브로모폼(Bromoform, BF), 디브로모클로로메탄(Dibromochloromethane, DBCM), 클로로폼(Chloroform, CF)이다. 한편, 할로아세트 아시드(Haloacetic acid, HAAs)는 9개 화합물의 합이며, 국가별로 규제하는 화합물 개수는 각기 다르다.

미국 EPA에서는 TTHMs의 최대오염허용기준(maximum contaminant level, MCL)을 80

$\mu\text{g/L}$ 로 설정하였으며, 4가지 개별물질들에 대한 최대오염목표기준(maximum contaminant level goal, MCLG)을 만들었다. 각 개별물질의 최대 오염 목표치는 BDCM, BF은 각각 $0 \mu\text{g/L}$, DBCM은 $60 \mu\text{g/L}$, CF은 $70 \mu\text{g/L}$ 으로 설정하였다. 특히, HAA는 디클로로아세트 아시드(Dichloroacetic acid, DCAA), 트리클로로아세트 아시드(Trichloroacetic acid, TCAA), 모노클로로아세트 아시드(Monochloroacetic acid, MCAA), 브로모아세트 아시드(Bromoacetic acid, BMAA), 디브로모아세트 아시드(Dibromoacetic acid, DBAA)의 5가지 물질의 합인 HAA₅만 법적으로 규제하고 있다. HAA₅는 MCL이 $60 \mu\text{g/L}$ 로 설정하였으며, 이들 각 개별물질들에 대한 MCLG는 DCAA는 $0 \mu\text{g/L}$, TCAA는 $20 \mu\text{g/L}$, MCAA는 $70 \mu\text{g/L}$, 마지막 두 가지 물질인 BMAA, DMAA는 현재까지 목표농도가 설정 되지 않은 상태이다(USEPA, 2009).

국내에서는 소독부산물 중에서도 THMs, HAAs가 가장 많이 발생하고 있으며, 수돗물에 대한 법적 규제도 설정되어 있다. 소독제 및 소독부산물과 관련된 항목은 2011년 12월 기준으로 하여 총 11항목이다. 2006년 5월 개정시 총 7항목이었으나 5년 사이에 4개의 항목이 증가되면서 소독부산물에 대한 관심이 증가되고 있음을 알 수 있다. 국내에서 소독부산물에 대한 규제 농도는 TTHMs을 $100 \mu\text{g/L}$ 로 규정하였다. 그리고 각 개별물질들에 대한 규제 농도는 BDCM은 $30 \mu\text{g/L}$, DBCM은 $100 \mu\text{g/L}$, CF은 $80 \mu\text{g/L}$ 이며, BF은 설정되지 않은 상태이다. 할로아세트에이시드는 DCAA, TCAA, DBAA의 3가지 물질의 합으로 $100 \mu\text{g/L}$ 로 규정하였다(법제처, 2011). 국내기준은 미국 EPA 기준보다 규제치가 낮고 규제하는 항목도 적다. 국내와 미국에서뿐만 아니라, 일본 및 WHO(world health organization)에서도 소독부산물에 대한 수질기준을 설정하여 운영하고 있는 상황을 고려하면 국내기준은 미래에 점차 강화될 것으로 판단된다.

기존의 연구에서는 1 ~ 2개의 응집제에 대한 비교 연구를 하여 막에 미치는 영향을 살펴보기나, 자연유기물질 특징에 따른 소독부산물 생성에 관한 연구가 많이 진행되었다. 하지만, 다양한 응집제의 응집효율 평가 및 막 공정이 소독부산물 제거능에 관한 연구는 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 선행연구와 차별을 두어 국내 정수장에서 많이 사용되는 응집제 4가지를 이용하여 정수공정에서의 응집효율과 소독부산물 저감효율을 비교하고자 한다. 또한, 고도정수기술의 하나인 막 여과를 적용했을 때 응집효율 및 소독부산물 저감효율이 응집침전만 수행했을 때와 비교하여 저감된 정도를 파악하고자 한다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 실험원수 및 응집제

실험에 사용된 원수는 서울시 G 취수장에서 채수하였으며 염소처리로 인하여 생성되는 소독부산물 및 유기물 변화 영향을 최소화하기 위하여 전 염소처리를 하지 않은 한강원수를 사용하였다. 시료원수의 취수는 2012년 6-7월 사이에 이뤄졌으며, 20L 용량의 원수취수 전용 용기(폴리에틸렌 플라스틱 용기)를 이용하였다. 취수된 원수는 신속히 운반되어 4℃ 상태의 냉장보관 되었으며, 보관에 따른 자연원수의 수질변화를 고려하여 가능한 조속한 기간 내에 실험을 수행하였다. 장마기간이었던 2012년 6-7월에 취수한 원수는 51.89NTU로 높은 탁도를 나타내었다. 따라서, 원수를 48시간 이상 정치 시킨 후, 상등

수만 채수하여 응집 실험 등에 사용하였다. 응집 실험 시 원수 성상을 여러 번 측정하였으며 총 원수 성분 분석 시료수는 총 15개 이며, 채수한 원수의 수질특성은 Table 1와 같다.

본 연구에 사용된 Al계 응집제는 alum ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, M사)과 11.5% PACl (M사) 및 17% PACs(M사) 그리고 12.5% PAHCs2500(S화학)의 고분자 응집제를 이용하였다. 응집제의 자세한 특성은 다음 Table 2에 나타내었다.

2.2 응집효율 분석

응집혼화과정을 통하여 응집제 별 용존유기탄소의 제거 효율을 살펴보기 위하여 Jar-Test 실험을 하였다. Jar-Tester 는 D과학(서울)에서 제작된 기기를 사용하였으며, Jar-Tester 에 장착된 패들은 가로, 세로의 길이가 7.5cm, 2.5cm인 평판형으로 되어있다. 응집혼화 반응조는 Phipps & Bird사에서 제작한 2L 사각자(아크릴재질)를 사용하였다. 사각자의 가로, 세로, 폭의 길이가 11.5cm, 21cm, 11.5cm이며, 배플은 설치되지 않았다. 2L 반응조의 용량과 응집제 주입량과의 관계를 고려하여 Jar-Test 전 약 2000mg/L as Al^{3+} 로 묽혀 사용하였다. 표준 Jar-Test 운전조건에 따라 6개의 2L 반응조에 Al^{3+} 농도로 각각 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5mg/L 를 주입하여 수질 결과를 비교 분석하였다. 급속혼화는 200rpm 에서 30초, 완속혼화는 30rpm 에서 30분, 침전은 30분간 진행되었

Table 1. Characteristics of raw water in this study (n=15)

Parameter (unit)	Raw water
Turbidity (NTU)	4.3-18.9
pH	7.4-7.6
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.020-0.062
DOC (mg/L)	1.60-2.80
SUVA (L/mg · m)	1.21-2.68
Temperature (℃)	8-15
Alkalinity	25.2-60.8

Table 2. Characteristics of the coagulants (obtained from manufacturers)

	PACl	PAHCs	PACs	alum
Al_2O_3 (%)	11.5	13 이상	17	8
염기도(%)	70	70	42	-
pH	4.5	4.5	4.0	3.4
비중 (20℃)	1.29	1.20	1.37	1.31

다. 상징수를 채수하여 수질분석을 진행하였고, 플록함유수로 막여과 실험을 진행하였다.

2.3 막여과 실험

막분리에 사용된 시료수는 전처리를 통하여 얻어진 플록함유수를 사용하였다. 실험에 사용된 정밀여과막은 Millipore 사에서 제조된 공극이 0.22 μ m이고, 투과면적이 약 32.17cm²인 polyvinylidene fluoride(PVDF) 재질의 평막이다. 사용된 정밀 여과막의 특성은 제조사에서 제공받아 Table 3에 나타내었다. 여과 막이 삽입되는 모듈은 Millipore사(Series 8000, USA)에서 제조되었으며, 5L의 시료를 최대 75psi(5.3kg/cm²)에서 전량여과 할 수 있도록 구성되었다. Bench-scale의 막분리 실험 장치를 Fig. 1에 나타내었다.

본 실험은 막에 가해지는 압력을 일정하게 하여 플럭스의 저감정도를 관찰하는 정압식으로 수행되었다. 따라서 막 분리에 이용될 시료를 저류조에 저수시킨 후 질소가스를 이용하여, 대략 1.0 \pm 0.05psi의 투과압력으로 막 여과를 하였

다. 시료 내에 침전물이 많은 경우에는 침전물이 저류조 바닥에 쌓이는 것을 방지하기 위하여 마그네틱 교반기를 이용하여 시료를 혼화시켜 주었다. 시료를 막 여과 할 때는 항상 새 막을 사용하였으며, 사용 전에 새 막이 가지는 고유 플럭스를 측정하였다. 이때에는 3차 처리된 증류수를 이용하였으며, 최초 약 1시간 정도의 여과를 통해 플럭스를 안정화 시킨 후, 다음 약 한시간 동안의 플럭스를 측정하여 측정된 값을 평균하여 사용하였다.

2.4 수질 분석

원수와 응집 후 상등액은 pH, 탁도, DOC, UV₂₅₄ 등을 분석하였다. pH는 Orion 410A+(Thermo, USA)와 pH/Ionic Analyzer 350(Corning, USA)를 이용하였으며, 측정 전 pH4, pH7, pH10에 해당하는 완충용액(Orion 910104, Thermo, USA)으로 보정 후에 사용하였다. 탁도 측정은 Hach사의 2100N Turbidimeter가 사용되었으며, 측정 전 Calibration set(Hach, USA)로 보정 후에 사용하였다.

DOC는 Ultraviolet oxidation method를 이용하는 Sivers사의 분석기(Sivers 5310C Laboratory Total Organic Carbon Analyzer, USA)를 이용하였다. UV 흡광도는 254nm에서 UV-Visible spectrophotometer(GENESYS 10UV, Thermo Electron Corporation, USA)를 이용하였다. DOC와 UV absorbance 측정을 위한 시료는 모두 0.45 μ m filter(Puradisc 25PP, Whatman, USA)로 여과시킨 후 측정되었다.

2.5 Disinfection by products formation potential (DBPFP)

염소 소독에 사용된 용액은 차아염소산나트륨(Sodium hypochlorite solution, 6-14% available chlorine, NaOCl)이다. 실험 전 차아염소산나트륨 용액의 농도를 0.01N 티오황

Table 3. Characteristics of Millipore membrane

Parameter (unit)	Properties
Water flow rate (ml/min · cm ²)	6.7
Maximum operating temperature (°C)	85
Pore size (μ m)	0.22
Wettability	Hydrophilic
Filter diameter (mm)	90
Porosity (%)	70

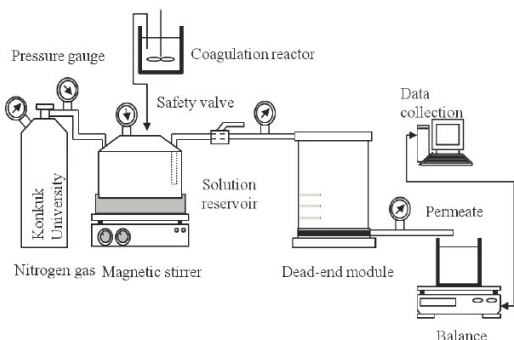


Fig. 1. Schematic diagram for the dead end filtration system

산나트륨으로 적정하였다. 500mL 용적플라스크에 0.1N Standard sodium thiosulfate 50mL를 넣고 2g의 Sodium borate와 2.5mg의 mercuric iodide solution을 녹여 0.01N의 Standard sodium thiosulfate를 만들었다. NaOCl을 약 50mg/L 농도로 만들어, 삼각플라스크에 넣고, KI 1g을 녹인 뒤, 1mL의 starch solution을 주입한다. 이 때, acetic acid 로 pH 3-4로 맞춘다. 색이 없어질 때까지 0.01 N의 Standard sodium thiosulfate로 적정한다. 적정한 양을 식(1)에 대입하여 용액의 실제 농도를 파악할 수 있다. 위의 실험은 Standard method(5710B)에 준하였다.

Stock hypochlorite, mg Cl₂ /L

$$= \frac{N \times 35.45 \times mL \text{ titrant}}{mL \text{ Stock hypochlorite added}} \quad \text{식(1)}$$

THMFP를 측정하기 위해 주입하기 이전에 적정된 NaOCl 10mg/L를 이용하여 시료에 염소를 주입하였다. 표준염소용액 10mg/L을 적정량 주입하고 24시간 동안 상온에서 반응 후, 잔류염소가 1.0±0.4mg/L as Cl₂ 가 되도록 하였다. 용존유기물질의 농도에 따라 염소의 주입량을 달리 하였다. 주로 Kathryn et al, (2006)의 논문에서 작성된 방법을 따랐다. 시료 잔류염소 농도의 확인은 상온에서 24시간 보관 후에 sample 10mL에 DPD free chlorine reagent(Hach, USA) 필을 주입하여 515nm에서 확인하였다. 잔류염소 값이 1.0±0.4mg/L as Cl₂ 범위 안에 들면 추출을 하기 위하여 탈염소를 시켰다. 탈염소에 사용되어지는 용액은 Sodium sulfite solution이며, 10g의 sodium sulfite(Na₂SO₃)를 100mL Volume flask 3차 증류수로 녹이며, 이 때, 마그네틱을 넣고 교반기를 이용하여 충분히 녹여주었다.

2.6 Total trihalomethane (TTHMs) 추출

30mL vial에 10mL sample을 넣고 pH

buffer 용액으로 pH 4.5-5.5로 맞추고, MTBE 용액 3mL를 주입하고, surrogate 50μl를 넣는다. 이 때, surrogate는 10mL volumetric flask에 0.01g의 decafluorobiphenyl을 넣고 acetone으로 녹여 10μg/L 농도로 만든다. 20g의 Na₂SO₄를 샘플 바이얼에 넣는다. 마개를 닫고 수평인 상태에서 일정하게 손으로 4분동안 세게 흔들어 섞어준다. 약1-2분간 정치하여 물과 MTBE상이 분리되게 한다.

2.7 트리할로메탄(THMs) 분석

GC(Agilent Technologies 7890A, USA)의 분석조건은 주입구 온도 250℃, 컬럼온도 35℃에서 8분간 머무른 뒤 8℃/min의 승온 속도로, 250℃까지 승온시킨다. ECD 검출기 온도는 310℃ 이고 makeup flow는 질소가스를 이용하여 분당 60ml을 흘려주었다. Column(Agilent J&W GC Columns)은 DB-5를 사용하였으며 이동상 가스는 질소를 이용하여 1mL/min으로 흘려주었다. 시료 주입량은 1μl이다.

Table 4. Set-up of Gas Chromatography

Parameter	Condition	Parameter	Condition
Column Type	DB-5	Oven Temp.	35 ℃
Length & Diam.	30 m × 0.25 mm	Initial Temp.	Holding for 8 min
Film thickness	0.25 μm	Ramp 1	8 ℃/min for 250 ℃
Carrier gas flow	1.0 mL/min	Type	Split
Injection Temperature	250 ℃	Detector Temperature	310 ℃

3. 결과 및 고찰

3.1 응집제별 탁도 제거 효율

알루미늄 응집제와 고분자응집제인 PACl, PAHCS, PACs의 탁도와 용존유기물질 등 제거효율을 파악하기 위하여 Jar-test를 실시하였다. 응집/혼화 그리고 30분 침전을 거친 상징수의 탁도,

pH에 대한 결과는 Fig. 2와 같다. 원수의 탁도 농도는 7-19NTU 이지만 응집제 주입량 1.5mg [Al³⁺]/L에서 하면 상징수의 탁도는 응집제 알럼의 경우 2.14NTU, PACI은 1.26NTU, PACs는 1.38NTU, 마지막으로 PAHCs는 0.65NTU을 나타내었다. 이 때의 탁도 제거율은 평균적으로 약 90%에 해당한다. 응집제 주입량이 2.0, 2.5mg [Al³⁺]/L로 증가했을 때, PACs는 탁도가 증가하는 경향을 보였으나, 나머지 세 개 응집제는 큰 변화를 보이지 않았다. 탁도 제거 효율과 수소이온농도의 관계를 살펴보기 위해 응집 후, 수소이온농도의 변화를 측정했다. 다른 알루미늄계 응집제에 비하여 PACI, PAHCs의 응집제가 수소이온농도의 변화가 적었다. 반면, 알럼과 PACs의 경우는 수소이온농도의 변화가 컸으며, 탁도 제거효율에도 상당한 영향을 미쳤다. 수소이온농도를 고정한 것과 고정하지 않고 실험한 논문에서 따르면, 수소이온농도를 맞추지 않은 경우에 비하여 수소이온농도를 7.2로 설정한 경우에 탁도 제거효율이 더 높았음을 나타내었다(김 등, 2004). 본 연구에서 상대적으로 적은 응집제량 조건에서 실험을 수행하여 pH 변화가 타 논문에서 비해 심하지 않은 편이나 염기도가 상대적으로 낮은 알럼과 PACs의 변화는 두드러졌다.

3.2 응집제별 유기물 제거 효율

자연유기물질은 정수공정에서 사용되는 염소와 반응하여 트리할로메탄과 같은 소독부산물을 생성시킨다. 소독부산물의 억제대책으로는 1) 원인물질(혹은 전구물질)의 사전 제거, 2) 대체 소독제 사용, 3) 생성된 부산물 제거, 4) 염소 투입지점 변경 등이 있다(윤 등, 2009). 또한, 김 등(2005)은 일단 생성된 DBPs는 일반적인 방법으로는 잘 제거되지 않으므로 정수시스템을 최적화하여 염소소독 공정 전에 전구물질의 양을 최대한 저감하는 것이 효과적인 DBPs 제어 방안 중 하나라고 밝혔다. 본 연구에서는 이 전

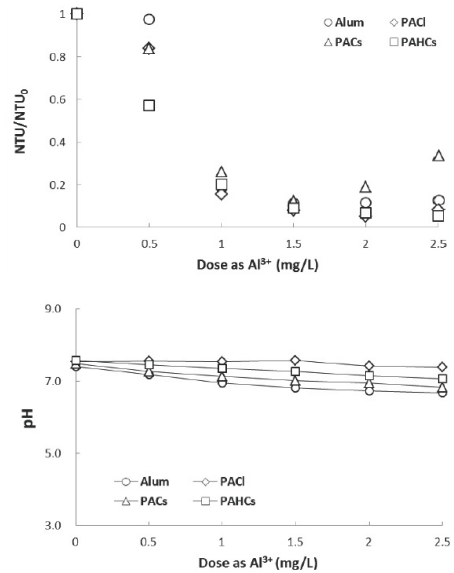


Fig. 2. Jar-test results of four coagulants(a) turbidity (b) pH

구물질인 유기물질의 제거가 응집제 종류별, 응집제 주입 농도별로 어떤 차이가 있는지 살펴보았다. 실험 결과는 다음 Fig. 3과 같다. 원수의 용존유기물질 농도는 2 ~ 3mg/L 이었다. 4가지 응집제의 주입량이 증가함에 따라 용존유기탄소의 제거율은 점차 증가하였고, 최대 약 33 ~ 40%까지 제거되었다. 제거효율이 가장 좋은 응집제는 알럼이어서 39.4%를 보였고, 고분자 응집제 PAHCs는 38.7%의 용존유기물질 제거 효율을 나타내었다.

SUVA는 용존성 유기물질 가운데 난분해성 유기물질의 비의 값으로 $(UV_{254}/DOC) \times 100 (L/mg \cdot m)$ 로 계산된다. 이 비율은 수질에서 자연유기물질의 소수성과 친수성을 나타내는 지표로 사용되기도 한다. 소수성이 큰 원수의 자연유기물질은 부패산인 휴믹산이나 펄빅산의 비율이 높고, 이 산들은 높은 음전하 밀도를 가지므로 응집공정에서 높은 제거율을 예상할 수 있다.

본 실험에서 사용된 G 정수장의 원수 SUVA는 1.96L/mg·m 으로서 친수적인 성향을 가지고 있다. Fig. 3에 응집제 주입량에 따른 SUVA의 값을 DOC와 함께 나타내었다. 응집제 주

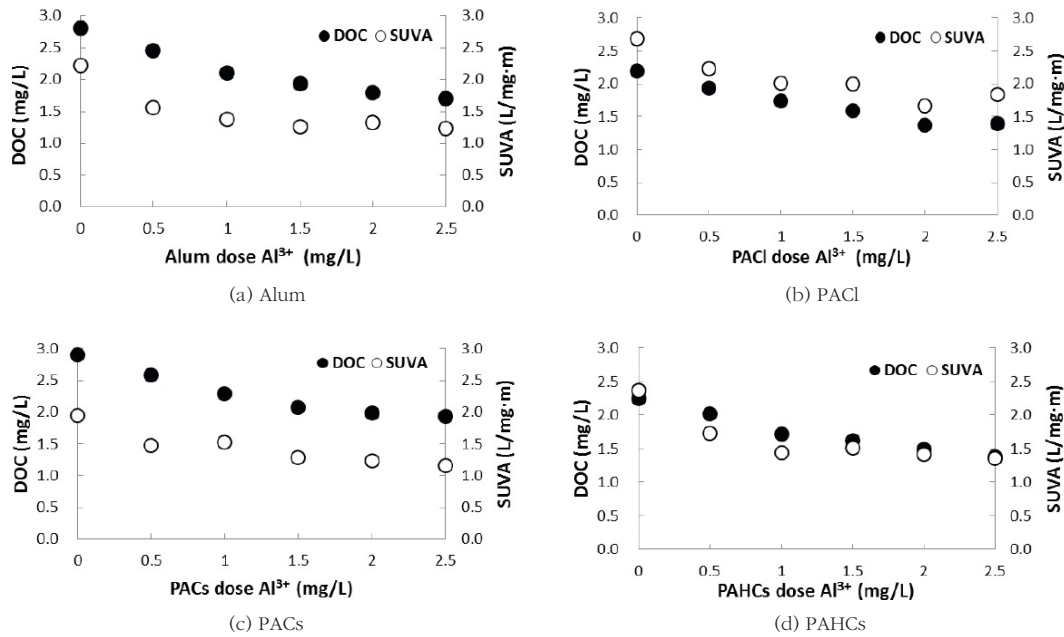


Fig. 3. Dissolved organic matter removal of settled water (a) alum (b) PACl (c) PACs (d) PAHCs

입량이 증가되면서 4가지 응집제 알럼, PACl, PACs, PAHCs의 SUVA 값은 감소하는 경향을 보였으며 0.66 ~ 1.36L/mg·m의 값을 나타내었다. 이는 알루미늄 응집제가 소수성유기물을 선택적으로 제거한다는 기존결과와 일치한다 (진 등, 2011).

3.3 막여과 유기물 제거율

응집공정이 막여과 전처리로 사용되면 응집제의 특성에 따라 생성되는 floc의 크기, 밀도 등이 달라 막공정에 가하는 영향이 상이하다. 또한, 막여과 공정에서의 유기물 제거에 따라 소독부산물 형성능에 영향을 미치므로 다양한 응집제별, 또는 농도별로 막 여과하여 유기물 제거율을 고찰할 필요가 있다.

Wang et al., (2011)의 문헌에 따르면, 수처리에서 정밀여과 기술의 한계점은 자연유기물질을 제거하는데 있어서 비효율적이다. 따라서, 전처리로 응집혼화 공정을 적용시킬 필요가 있다고 했다. 본 연구에서도 막의 파울링을 유발하는

자연유기물질을 응집 전처리로 제거한 후, 여과를 시켰으며 응집혼화 공정으로 제거되지 못한 자연유기물질이 막여과에서 제거 되기 때문에 여과수로 용존유기물질 농도를 측정하였다. 그 결과, Fig. 4와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 용존유기물질의 제거율은 꾸준히 증가 함을 알 수 있었다. 그 중에서 고분자응집제 PAHCs와 알럼이 모든 주입량에서 높은 효과를 보였으며, 제거율도 점진적으로 증가하는 형상을 보였다. PACl과 PACs의 경우는 주입량이 1.5mg [Al³⁺]/L를 넘어서고부터는 제거율의 변화가 거의 없어서 응집과 막여과 두 공정으로 제거할 수 있는 유기물의 한계치를 제거한 것으로 나타났다. PAHCs와 알럼의 유기물 제거 차이점은 PAHCs의 경우 응집공정에서 대부분의 유기물이 제거되었고, 알럼은 막여과에서도 약 10%의 제거율을 나타낸다는 점이다. 응집과 막여과 공정에서 보여주는 유기물제거 효율의 차이는 후속공정인 소독공정에서의 소독부산물 형성에도 영향을 끼칠 것으로 판단된다.

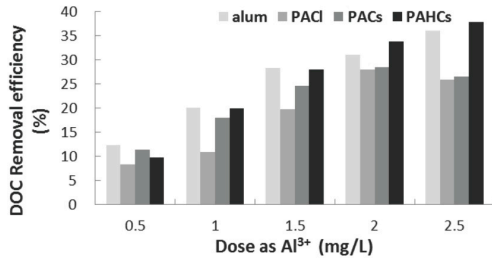


Fig. 4. Dissolved organic matter removal of microfiltration followed by coagulation

3.4 Disinfection by products formation potential (DBPFP)

응집/침전 후 상등수로 각 응집제 별, 응집제 주입농도 별로 생성되는 TTHMs의 농도를 Fig. 5에서 나타내었다. 응집제 알럼, PACs, PAHCs는 주입량이 증가함에 따라 소독부산물의 생성이 감소함을 알 수 있다. 다만, 응집제 PACI의 경우는 응집제 주입 농도 별 감소하는 경향을 보이지는 않으나, 응집제 주입 농도 1mg [Al³⁺]/L 일 때 약간 증가하였다.

Fig. 5(b)의 정밀여과수 실험 결과는 정밀여과를 거치지 않고 응집/침전 상등수로 실험한 것에 비해 TTHMs의 농도가 저감됨을 알 수 있었다. 또한, Fig. 5(a)에서 raw water(0mg [Al³⁺]/L) 일 때, TTHMs 농도는 평균 40 μ g/L 였으며, Fig. 5(b)에서 농도 0mg [Al³⁺]/L일 때, TTHMs 농도는 평균 27.8 μ g/L로 막여과 제거율이 평균 30%이다.

가장 높은 제거효율을 띄는 주입량은 2.0mg [Al³⁺]/L 이다. 이 때, 침전 상등수의 제거 효율은 약 35-48% 이었다. 한편, 막여과 수의 제거 효율은 약 55-68% 이었으며, 전처리를 생략한 막여과 제거율보다 높은 효율을 띄고 있다. Xie et al., (2003)의 문헌에 따르면, 응집공정을 전처리로 하여 정밀여과막을 거친 여과수에서는 소독부산물 전구물질의 제거 효율은 40-60%였으나, 전처리를 생략한 정밀 여과수에서는 소독부산물 전구물질의 제거 효율은 20% 밖에 미치지 않았다고 한다. 추가적으로 분말활성

탄을 전처리로 이용한 Taimur Khan et. al., (2009)의 문헌에 의하면 전처리 없이 정밀여과만 진행한 실험에 비하여 훨씬 더 낮은 Chloroform, Bromodichloromethane, Chlorodibromomethane, Tribromomethane을 생성하였다. 이는 다시 말해, 정밀여과만 진행하기 보다는 수질의 특성과 경제적인 부분을 고려하여 전처리를 선택하는 것이 좋으며, 전처리 공정을 사용함으로써 소독부산물의 제거율을 증가시킬 수 있다고 사료된다.

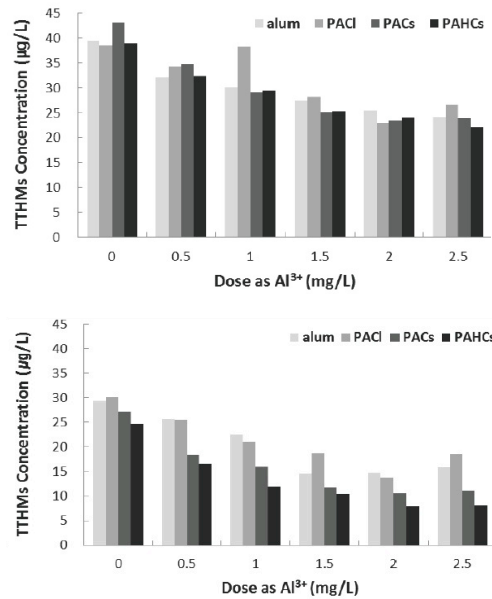


Fig. 5. TTHMs concentration (a) After Settling (b) After MF

Fig. 6에서는 응집 침전 상등수와 정밀여과수의 DOC 농도에 따른 TTHMs의 생성관계를 나타내고 있다. Fig. 6(a)와 Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 침전수나 막여과수 모두는 응집제 PACs, PAHCs, 알럼의 경우 DOC와의 상관성이 높게 나타나고 있다. 한편, 응집제 PACI의 경우 상관성이 낮게 나타났다. 또한, 같은 DOC 농도에서 PACI이 더 많은 TTHM을 형성하여 그래프에서 높은 곳에 위치해있다. 한편, DOC에 비해 염소 요구량은 TTHM 농도와의 상관성이 적

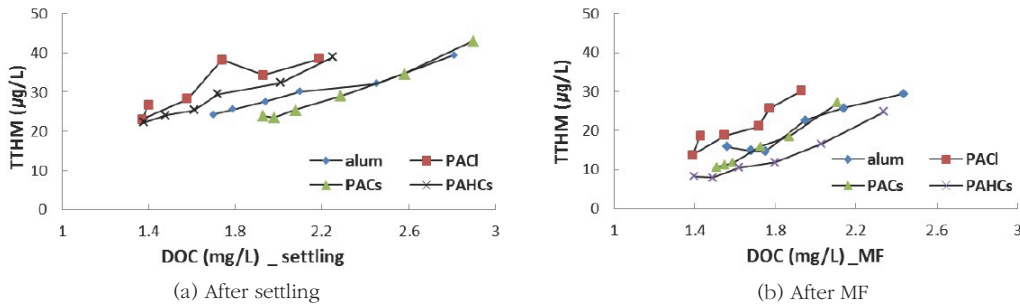


Figure 6. Relationship between water DOC concentration with THMs concentration (a) After settling (b) After MF

은 것으로 나타났다.

위 그래프로 제시한 응집/침전을 거친 상등수와 응집 후 플록함유수를 정밀여과 한 여과수 2가지를 가지고 소독부산물 형성 실험을 진행한 결과를 정리하였다. 응집/침전을 거친 상등수로 DBPFP 실험을 진행한 결과는 Table 5에 나타내었고, 정밀여과를 거친 여과수로 DBPFP 실험을 진행한 결과는 Table 6에 나타내었다.

Cl₂ 요구량은 유기물 농도에 비례함을 알 수 있었고, Fig. 6에 나타난 바와 같이 DOC 농도에 비례하여 TTHM이 증가함을 알 수 있었다. 응집 침전수의 경우 TTHM/DOC 값은 PACl과 PAHCs가 알럼과 PACs에 비해 상대적으로 큰

값을 나타내었고 이는 PACl과 PAHCs 처리 후 잔존하는 유기물의 THM 형성능이 더 크다는 것을 보여준다. 막 여과수의 경우에는 TTHM/DOC 값이 알럼과 PACl에서 상대적으로 더 높게 나타났다. 모든 경우에서 응집제 농도가 증가할수록 TTHM/DOC 값이 줄어들어 응집이 소독부산물 전구물질 제거에 효과적임을 보여준다.

TTHMs의 구성성분을 살펴보면, 4가지 발생 가능한 트리할로메탄 중 Chloroform(CHCl₃)과 Bromodichloromethane(CHBrCl₂) 2종류만 검출되었으며 Chloroform과 Bromodichloromethane이 차지하는 비율을 파악하고자 Fig. 7에 나타내었다. 원수와 침전 상등수,

Table 5. THMs concentration after 24hours of chlorination for the settled water

Coagulant	Measurement	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
alum	Cl ₂ Demand	1.73	1.57	1.48	1.29	1.18	1.21
	DOC (mg/L)	2.81	2.45	2.10	1.94	1.79	1.70
	TTHM(µg/L)	39.4	32.1	30.0	27.5	25.5	24.2
	TTHM/DOC(µg/mg)	14.02	13.10	14.29	14.17	14.25	14.23
PACl	Cl ₂ Demand	1.59	1.33	1.30	1.23	1.40	1.17
	DOC (mg/L)	2.19	1.93	1.74	1.58	1.37	1.40
	TTHM(µg/L)	38.5	34.3	38.2	28.2	22.9	26.6
	TTHM/DOC(µg/mg)	17.6	17.77	21.95	17.85	16.72	19.0
PAHCs	Cl ₂ Demand	2.12	1.80	1.67	1.49	1.44	1.39
	DOC (mg/L)	2.25	2.01	1.72	1.61	1.48	1.38
	TTHM(µg/L)	38.9	32.3	29.4	25.3	24	22.2
	TTHM/DOC(µg/mg)	17.29	16.07	17.09	15.71	16.21	16.08
PACs	Cl ₂ Demand	2.24	1.96	1.76	1.68	1.65	1.62
	DOC (mg/L)	2.90	2.58	2.29	2.08	1.98	1.93
	TTHM(µg/L)	43.1	34.7	29.0	25.4	23.4	23.9
	TTHM/DOC(µg/mg)	14.86	13.44	12.66	12.40	11.81	12.38

Table 6. THMs concentration after 24hours of chlorination of the MF filtered water

Coagulant	Measurement	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
alum	Cl ₂ Demand	1,21	1,38	1,33	1,19	1,16	1,12
	DOC (mg/L)	2,44	2,14	1,95	1,75	1,68	1,56
	TTHM(μ g/L)	29,41	25,67	22,57	14,58	14,78	15,87
	TTHM/DOC(μ g/mg)	12,05	11,99	11,57	8,33	8,80	10,17
PACl	Cl ₂ Demand	1,20	1,20	1,13	1,05	1,04	0,93
	DOC (mg/L)	1,93	1,77	1,72	1,55	1,39	1,43
	TTHM(μ g/L)	30,09	25,54	21,00	18,72	13,70	18,60
	TTHM/DOC(μ g/mg)	15,59	14,43	12,21	12,07	9,85	13,00
PAHCs	Cl ₂ Demand	1,54	1,51	1,28	1,25	1,14	1,17
	DOC (mg/L)	2,25	2,03	1,80	1,62	1,49	1,40
	TTHM(μ g/L)	24,70	16,56	11,87	10,43	7,92	8,23
	TTHM/DOC(μ g/mg)	10,55	8,16	6,59	6,44	5,31	5,88
PACs	Cl ₂ Demand	1,48	1,22	1,20	1,07	1,22	0,98
	DOC (mg/L)	2,11	1,87	1,73	1,59	1,51	1,55
	TTHM(μ g/L)	27,07	18,48	15,98	11,74	10,58	11,16
	TTHM/DOC(μ g/mg)	12,83	9,88	9,23	7,38	7,00	7,20

여과수 총3가지를 나타내었으며, TTHMs의 제거 효율이 가장 좋았던 응집제 주입량은 2.0mg [Al³⁺]/L 일 때를 나타내었다. 원수에서 Chloroform이 차지하는 비율은 평균 약 62.3%로 Bromodichloromethane 보다 Chloroform의 비율이 높으며, 한강수계로 THMs의 종분포를 살펴본 김 연구(2006) 따르자면, 한강, 금강, 섬진강, 낙동강 수계의 각각 한 곳의 정수장내 정수지에서 취수하여 실험한 결과, Chloroform 과 Bromodichloromethane 2종류만 검출이 되었으며 다른 두 종류의 농도는 검출한계 미만이었다. 또한, 한강수계 Chloroform의 비율이 84%로 금강수계, 섬진강수계, 낙동강수계에 비하여 훨씬 높은 비율을 차지하였다. 본 연구에서 Chloroform의 비율이 높다는 이론적인 경향은 맞으나, 수치적으로는 약간 차이를 나타내었다. 시간의 경과에 따라 THMs 종별 농도가 다른 양상을 나타내므로 정수장에서의 종별 분포와 수도꼭지에서의 종별 분포가 다를 수 있다(Nikolaou et al., 2004). 침전 상등수와 여과수는 클로로포름의 양이 많이 감소하여, 상대적으로 Bromodichloromethane 의 비율이 증가하였다. 특히, 응집제 PAHCs는 Bromodi-

chloromethane의 비율이 대폭 증가함을 볼 수 있었다. 이는 염 등(2003)의 연구결과에 따르면, 브롬 치환된 THMs은 친수성 성분에서 선택적으로 생성되며, 브롬 치환된 THMs 중에서 브로모디클로로메탄의 비율이 가장 많은 것으로 나타났다.

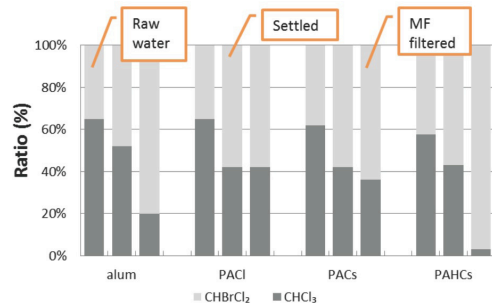


Fig. 7. Ratio of chloroform and bromodichloromethane in raw, settled, and MF treated waters

응집제의 효율성을 파악하기 위하여 응집제 별로 제거 효율을 표로 정리하여 보았다. 정수장마다 운전조건에 따라, 혹은 공정에 따라 각기 다른 응집제를 선정하게 된다. 본 연구에서 사용한 응집제를 대상으로 응집제별 제거 특성 및 적용공정에서의 장단점을 표로 정리하여 보았다. ++++는 장점이 크다는 것을 나타내었다. 전반

적으로 PAHCs가 ++++를 가장 많이 받은 것으로 나타났다. 각 공정상에서 해결되어야 하는 문제점이 무엇인지에 따라 적절한 응집제가 설정되어야 한다고 판단된다.

Table 7. Evaluation guideline for coagulants selection

	alum	PACl	PACs	PAHCs
Turbidity removal	++	+++	+	++++
DOC removal	++++	++	+	+++
THM removal	++	+	+++	+++
pH dependence	+	+++	++	++++
Injection volume	+	++	++++	+++

4. 결론

고분자 응집제 3가지와 알룸을 이용한 소독 부산물의 전구물질인 유기물 제거 효율을 살펴보고, 응집/침전 공정에서 상등수와 응집/침전 정밀여과 공정에서 여과수를 가지고 소독부산물 제어에 대해 비교분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 동일한 응집제 주입량에서 고분자 응집제인 PAHCs, PACl이 높은 용존유기물질 제거효율을 가지며, 알룸, PAHCs은 높은 탁도 제거 효율을 가진다. 탁도와 유기물질 제거 효율에서 교집합인 PAHCs이 탁도와 유기물질제거에 있어서 높은 효과를 나타내었다. 또한, 동일한 제거 효율을 나타낼 때, 다른 응집제보다 응집제 주입량은 적다. 하지만, 가격이 비싼 편으로 제거하고자 하는 목표물질에 따라 선택적으로 운영해야 할 필요성이 있다.
- (2) 응집공정을 전처리로 적용한 정밀여과막은 소독부산물 전구물질을 효율적으로 제거할 수 있었다. 응집제 종류와 응집제 주입량으로 인한 제거 효율은 차이가 많았으며, 응집제 주입량 2mg [Al³⁺]/L 일 때, 4가지 응집제 모두 효율이 가장 좋았다. 응집제 PAHCs의 총 제거효율은 67% 였다. 응집제 PACl은 40%, PACs는 55%, 알룸은 42%였다. 응집제의 특성에 따라 전구

물질 제거 효율의 차이가 있을 것으로 사료되며, PAHCs는 응집공정에서 주로 전구물질이 제거되며, PACs는 막여과에서도 상당부분 유기물이 제거됨을 알 수 있었다.

- (3) TTHMs은 용존유기탄소와 상관성이 높았으며, 염소요구량과의 상관성은 상대적으로 적었다. 용존유기탄소의 양이 적을수록 생성되는 TTHMs의 양은 감소하였다. 따라서, TTHMs의 목표치에 따라 용존유기탄소의 제거에 대해 고려해야 한다.
- (4) 총트리할로메탄의 종별 분포는 클로로포름, 브로모디클로로메탄 순이었으나, 응집제 주입량의 증가와 여과를 통과함으로써 브로모디클로로메탄, 클로로포름 순으로 바뀌었다. 이는 치환된 THMs은 친수성 성분에서 선택적으로 생성되며, 브롬 치환된 THMs 중에서 브로모디클로로메탄의 비율이 가장 많은 것으로 사료되는 바이며, 이 부분에 대한 추가적인 연구와 해석이 필요할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2009년 한국연구재단의 여성과학 자치원사업(2009-0069563)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다. 또한, 본 연구는 환경부 “폐자원에너지화·재활용 전문인력양성사업(YL-WE-12-001)”으로 지원되었습니다. 또한, 본 연구는 환경부 “차세대 에코이노베이션 기술개발사업(GT-11-G-02-001-1)”으로 지원 받은 과제입니다.

참고문헌

EPA, Basic information about disinfection by-products in drinking water: Total trihalomethanes, Haloacetic acid, bromate, and chlorite. Cited 2012, March. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/basicinformation/disinfectionbyproducts.cfm>

- Fan, L., Harris, J.L. and Roddick, F.A. (2001) Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, *Water Research*, **35**(18), pp.4455-4463
- Jin, Y.C., Choi, Y.H. and Kweon, J.H. (2011) Impact of characteristics of polymeric Al coagulants PACl and Alum on membrane flux and fouling of microfiltration, *Journal of the Korean society of water and wastewater*, **25**(2), pp. 231-246
- Jung, C.W., Shim, H.S. and Sohn, I.S. (2007) Effect of metal salt coagulant on membrane fouling during coagulation-UF membrane process, *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(5), pp.523-528
- Kalscheur K.N., Gerwe C.E., Kweon J.H., Speitel J.G.E. and Lawler D.F. (2006) Enhanced softening: Effects of source water quality on NOM removal and DBP formation, *AWWA*, **98**(11), pp. 93-106
- Kim, H.C., Yu, M.J. and Lee, S.H. (2005) Influence of different mixing types on the removal of natural organic matter in water treatment, *Journal of the Korean society of water and wastewater*, **19**(3), pp. 370-377
- Kim, J.H., Lee, C.H., Sohn, J.S. and Yoon, J.Y. (2004) The correlation between the polymeric aluminum species of inorganic coagulant and its coagulation efficiency, *Journal of the Korean society of water and wastewater*, **18**(3), pp. 331-336
- Kim, J.K. (2006) Speciation of THMs, HAAs, *Korean society of environmental engineers*, **28**(11), pp. 1135-1140
- Korea Ministry of Government Legislation, Standard for drinking water quality in Korea. Cited 2011, Dec. <http://law.go.kr/l1InfoP.DO?l1sSeq=120260#AJAX>
- Nikolaou A.D., Lekkas T.D. and Golfinopoulos S.K., (2004) Kinetics of the formation and decomposition of chlorination by-products in surface water, *chemical engineering*, **100**(1-3) pp. 139-148
- Park, S.H., Hong, J.H., Yu, M.J. and Koo, J.Y. (2010) A study on the fouling characteristics of low-pressure membranes and NOM with coagulation pretreatment, *Journal of the Korean society of water and wastewater*, **24**(2), pp. 237-24
- Schäfer A.I., Schwicker U., Fischer M.M., Fane A.G. and Waite T.D. (2000) Microfiltration of colloids and natural organic matter, *Journal of membrane science*, **171**(2), pp.151-172
- Sharp E.L., Parsons S.A. and Jefferson B. (2006) Seasonal variations in natural organic matter and its impact on coagulation in water treatment, *Science of the Total Environment*, **363**(1-3), pp. 183-194
- Taimur Khan, M.M., Lewandowski, Z., Takizawa, S., Yamada, K., Katayama, H., Yamamoto K. and Ohgaki S. (2009) Continuous and efficient removal of THMs from river water using MF membrane combined with high dose of PAC, *Desalination*, **249**(2), pp. 713-720
- Son, H.J., Jeong, C.W. and Kang, L.S. (2004) The relationship between disinfection by-product formation and characteristics of natural organic matter in the raw water for drinking water, *Korean society of environmental engineers*, **26**(4), pp. 457-466
- Wang, S., Liu, C. and Li, Q. (2011) Fouling of microfiltration membranes by organic polymer coagulants and flocculants: Controlling factors and mechanisms, *water research*, **45**(1), pp. 357-365
- Xie, Y. F. (2003) Disinfection byproducts in drinking water formation, analysis, and control, *Lewis publishers*
- Yeom, C.M., Byun, S.J., Cho, S.H. and Yoon, J.Y. (2003) Disinfection by-products formation potential as the characteristics of natural organic matter in raw water, *Journal of the Korean society of water and wastewater*, **17**(1), pp. 72-78
- Yoon, Y.S., Lee, H.D. and Kim, S.D. (2009) The analysis and design of the disinfection process, *Donghwa technology publishing*