

## 브롬이온을 함유한 상수 원수에 이산화염소 주입시 THM생성거동에 관한 연구

이윤진 · 이 환 · 남상호  
건국대학교 환경공학과

### Trihalomethane Formation by Chlorine Dioxide in Case of Water Containing Bromide Ion

Yoon Jin Lee, Hwan Lee and Sang Ho Nam  
Department of Environmental Engineering, Konkuk University

#### ABSTRACT

This study was carried out to examine the behavior of THM formation in water treated with chlorine dioxide where humic acid was used as THM precursor. THM was not detected in bromide-free water, but formed in water containing bromide. When 10 mg/l of chlorine dioxide was added to water containing 5 mg/l of humic acid and bromide respectively, 20.46 µg/l of THM was formed. It is postulated that chlorine dioxide oxidize bromide to hydrobromous acid, which subsequently reacted with humic acids similar to chlorine reaction. The formation of THM could be reduced at low pH. Among THM formed, CHBr<sub>3</sub> was the predominant species in the alkaline solution, while CHCl<sub>3</sub> in the acidic solution. A sample pretreated with chlorine dioxide for 24 h before addition of chlorine showed a reduction of 75.1% in THM formation, compared with a sample not pretreated with chlorine dioxide and a sample treated by chlorine for 24 h prior to addition of chlorine dioxide also showed a reduction of 37.8% in THM formation, compared with a sample not added with chlorine dioxide. It may explain that chlorine dioxide oxidizes directly a fraction of THM.

**Keywords :** Chlorine dioxide, Bromide, THM

## I. 서 론

수돗물의 소독방법들은 그들의 물리·화학적 특성에 따라 각각 장단점을 가지고 있다. 이산화염소는 THM 생성을 억제할 수 있고 중금속에 대한 강한 산화력, 맛과 냄새 및 조류 제거 등의 장점이 있다.<sup>1)</sup>

이산화염소는 이미 1950년대 초부터 주로 수돗물의 맛과 냄새를 제어하기 위해 유럽지역에서 이용되어 왔고, 1974년 THM이 염소소독의 부산물로 확인되면서 대체소독제의 하나로 주목받아 제한적으로 이용되고 있다.

일반적으로 염소의 경우 유기물과 반응할 때 산화반응과 친전자성 치환에 의한 반응으로 THM을 포함한 휘발성 및 비휘발성의 다양한 염소화합물을 생성하나 이산화염소는 주로 산화반응을 통해 전구물질과 반응하여 THM생성을 억제한다.<sup>2,3)</sup>

Brauch 등<sup>3)</sup>은 이산화염소와 humic acid와의 반응에서 생성된 TOX(Total Organic Halogen)는 염소에 의

해 생성된 양의 1~25% 수준이었음을 보고하였다. Miltner<sup>4)</sup>의 연구에 의하면 오히려 오하이오강의 원수에 이산화염소 2~3 mg/l를 전처리한 후 8 mg/l의 염소를 주입하였을때 이산화염소로 처리하지 않은 시료에 비해 THM이 약 50% 감소하였다.

본 연구는 Br<sup>-</sup> 및 humic acid가 존재하는 원수에 이산화염소를 주입하였을 때 THM의 생성여부를 확인하고 그 영향인자들을 고찰함과 동시에 염소와 이산화염소의 혼합 처리시 이미 염소에 의해 생성된 THM의 거동에 관하여 살펴보았다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 재료

본 실험에 사용한 시약들은 초순수급 또는 HPLC급을 사용하였고, 조제 방법은 다음과 같다. 이산화염소는 2 l용량 반응기에서 0.083 M의 아염소산나트륨(NaClO<sub>2</sub>)과 1.02 M의 황산(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 반응시켜 발생시켰고, 이

산화염소의 농도는 안정화 범위인 200~400 mg ClO<sub>2</sub>/L 가 되도록 하였다.

Humic acid(Aldrich Chemical, USA)는 1N의 NaOH 를 첨가하여 녹인 후 1000 mg/l가 되도록 증류수를 첨가하여 24시간동안 상온에서 교반하였고, 이를 0.45 µm membrane filter로 여과하여 4°C이하에서 보관하였다. KBr(Junsei chemical, Japan)은 1000 mg Br/L용액을 만든 후 조건에 따라 이를 희석하여 사용하였다.

### 2. 분석방법

이산화염소의 농도는 UV-Visible Spectrophotometer (UV-1610, Shimadzu)로 359 nm에서 측정하였고, 염소 농도는 DPD법으로 분석하였다.

THM은 GC/ECD(HP 5890 Series II, Hewlett Packard)로 분석하였으며 그 운전조건은 Table 1과 같다.

### 3. 실험방법

이온교환수지 및 역삼투 정수기를 거친 후 약 30%를 증발시킨 상수의 pH를 1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 또는 NaOH로 조정 한 후 humic acid와 KBr 용액을 연구목적에 따라 적당한 농도로 주입하였다.

준비된 시료와 이산화염소용액을 반응병에 넣고 격렬 하게 교반한 후 반응시간에 도달하면 일정량을 30 ml vial에 취하였다. THM은 *n*-hexane(Matsunoen Chemicals, Japan)을 5:1의 비율로 넣어 20초간 강하게 교반한 후 30 분간 정치시켜 추출하였다.

본 연구에서는 이산화염소처리시 THM생성 및 억제 인자들을 규명하기 위해 이산화염소의 주입 농도, Br<sup>-</sup>의 농도, 시간, pH, TOC를 변화시켜 염소와의 혼합처리시의 반응특성과 혼합비에 따른 THM농도를 측정하였다.

Table 1. Operating conditions of gas chromatograph for the analysis of THM

Item	Analyzing Condition
Detector	ECD
Initial Temp(°C)	50
Initial Time(min)	2
Final Temp(°C)	130
Final Time(min)	2
Rate(°C/min)	4
Detector Temp(°C)	250
Injection Port Temp(°C)	130
Carrier Gas	N <sub>2</sub>
Column Flow Rate	3.17
Split Ratio	10

## III. 결과 및 고찰

### 1. 이산화염소 처리시 THM생성

이산화염소를 소독제로 사용할 경우, THM이 생성되지 않는 것으로 보고되고 있으나<sup>5)</sup> 원수에 Br<sup>-</sup>를 첨가한 후 이산화염소와 유기물을 반응시켜 본 결과 염소 처리시에 비해 상대적으로 적은 양이지만 THM이 생성됨을 확인하였다. 실제로 Br<sup>-</sup>는 지질에 기인하여 자연수중에 널리 존재하는데 연안수역의 지하수중에는 해수의 침입에 의해 다량 존재하기도 한다. 본 연구에서 Br<sup>-</sup>가 존재하지 않고 humic acid 5mg/l인 시료를 이산화염소 10 mg/l로 처리했을 때 24시간 이후 THM은 생성되지 않았다.

이산화염소와 유기물의 반응시 생성되는 THM의 영향인자들에 대한 고찰 결과는 다음과 같다.

#### 1) 이산화염소농도의 영향

동일한 수질 조건에서 이산화염소의 농도를 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/l로 변화시켜 주입한 후 30, 60, 120, 1440분의 반응시간에 THM의 농도변화를 살펴본 결과는 Fig. 1과 같다.

이산화염소의 THM 생성 반응은 30분 이전에 격렬하게 반응하여 2시간까지 지속적으로 증가하는 경향을 나타내었다. 생성된 THM의 양은 이산화염소 농도가 높아질수록 증가하였고 이는 Ravacha 등<sup>6)</sup>의 연구 결과와 유사하였다. 또한 고농도로 갈수록 THM생성의 증가폭이 커졌고, 특히 10 mg/l에서의 THM생성량은 다른 주입 농도에 비해 월등히 높았다.

이상의 결과로부터, 이산화염소를 소독제로 이용할 경

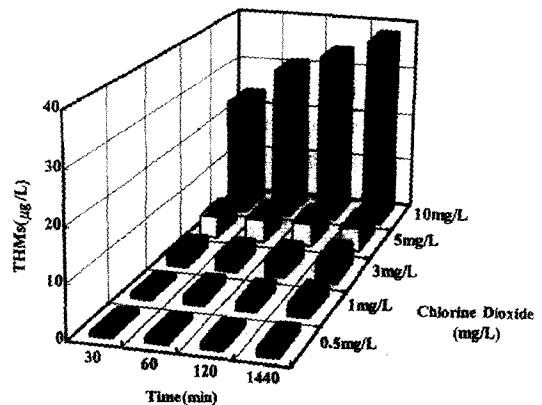


Fig. 1. Effect of chlorine dioxide on the THM formation. (pH: 7, temp.: 20°C, bromide : 5 mg/l, humic acid : 5 mg/l, chlorine dioxide: 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/l, reaction time : 30, 60, 120, 1440 min).

우 염소와 마찬가지로 THM이 생성되었으나, 우리나라의 경우 “정수약품에 관한 규정”에 이산화염소를 0.5 mg/l 이하로 사용하도록 규정하고 있음을 감안할때 이때 생성된 THM의 농도는 건강상의 유해를 가져올 정도는 아니라고 판단된다.”

2) pH의 영향

pH 4, 7, 10에서 이산화염소와 24시간 동안 반응시킨 후  $CHCl_3$ ,  $CHCl_2Br$ ,  $CHClBr_2$ ,  $CHBr_3$ 의 농도변화는 Fig. 2와 같다.

THM의 생성량은 반응용액의 pH가 높아질수록 증가하였다. 이산화염소 처리시 알칼리성으로 갈수록 THM 생성 농도가 촉진되는 현상은 haloform의 반응이 OH<sup>-</sup>의 영향을 받아 이산화염소의 반응 속도가 증가하여 부산물로의 전환이 촉진되므로 THM의 생성이 증가한 것으로 유추된다.

pH에 따른 THM종의 주된 생성추이를 개관하면 pH 10에서  $CHCl_3$ , pH 7에서  $CHClBr_2$ , pH 4에서  $CHBr_3$ 가 가장 많이 생성되어 산성으로 갈수록 브롬이 많이 치환된 종이 우세하였다.

3) Bromide농도의 영향

동일한 수질조건에서 bromide를 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/l로 변화시켜 주입한 후 이산화염소와 반응하여 생성된 THM은 Fig. 3과 같다.

이산화염소에 의한 THM의 생성은 이산화염소와 그 부산물인 chlorite가 Br를 산화하여 HOBr을 생성하고, 유기물과 반응하는 것으로 추정되며, bromide와 TOC의 비에 영향을 받는다.<sup>4,8)</sup> Fig. 3에 의하면 THM농도

는 0.5 mgBr/L~3 mgBr/L에서 비례적으로 증가하였고, 3 mgBr/L 및 5 mgBr/L에서는 거의 비슷한 농도로 생성되었다.

염소를 소독제로 주입한 경우, 이처럼 고농도의 bromide가 함유된 시료에서 THM이 오히려 감소경향을 보인 유사한 사례들은 다음의 문헌에서 찾아볼 수 있다. THM의 농도는 bromide의 증가에 따라 높아지나 Cooper 등<sup>9)</sup>은 0.3 mg/l 이상의 농도에서, Minear<sup>10)</sup> 등은 8 mg/l 이상의 농도에서 감소하였다고 보고하였다.

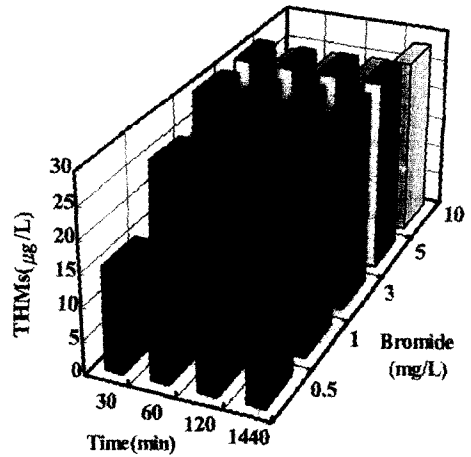


Fig. 3. Effect of bromide on the THM formation. (pH: 7, temp.: 20°C, bromide : 0.5, 1, 3, 5, 10 mg/l, humic acid : 5 mg/l, chlorine dioxide: 10 mg/l, reaction time : 30, 60, 120, 1440 min).

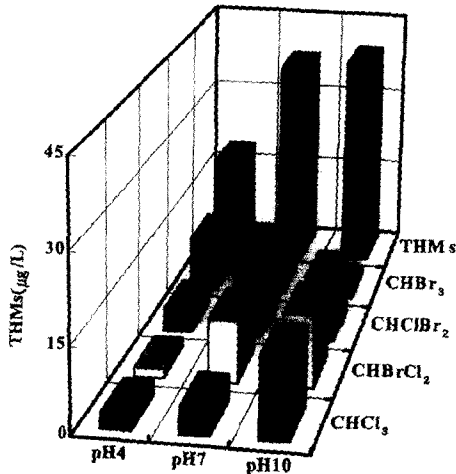


Fig. 2. Effect of pH on the THM formation. (pH: 4, 7, 10, temp.: 20°C, bromide : 5 mg/l, humic acid : 5 mg/l, chlorine dioxide: 10 mg/l, reaction time : 1440 min).

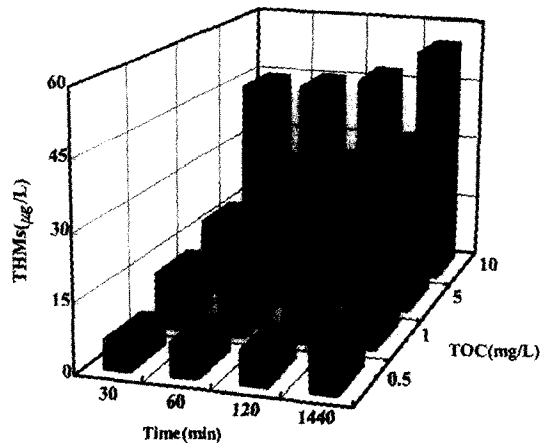


Fig. 4. Effect of Humic acid on the THM formation. (pH: 7, temp.: 20°C, bromide : 5 mg/l, humic acid : 0.5, 1, 5, 10 mg/l, chlorine dioxide: 10 mg/l, reaction time : 30, 60, 120, 1440 min).

Amy 등<sup>11)</sup>은 미국의 Scioto, Biscayne 및 Verde강의 원수를 대상으로 bromide 농도에 따른 THM의 생성을 조사한 결과 수질 특성에 따라 THM농도가 감소되는 bromide 농도가 각각 다른 것을 발견하였다.

4) TOC의 영향

Humic acid를 각각 0.5, 1, 5, 10 mg/l을 변화시켜 주입한 후 이산화염소와 반응하여 생성된 THM은 Fig. 4와 같다.

실험결과 이산화염소의 THM 생성은 TOC로 표현되는 유기물의 농도가 클수록 증가하였다. 즉, TOC농도가 0.5, 1, 5, 10 mg/l일때 THM은 각각 11.38, 26.93, 37.44, 55.13 µg/l 생성되었다.

5) 이산화염소 처리시 생성된 THM의 상관 분석

본 연구 실험에서 분석 측정된 자료에 기초하여 THM생성과 그 영향인자들에 대한 상관성을 다중회귀 분석으로 얻은 결과는 식 (1)과 같다. 이산화염소 처리시 THM생성인자들의 영향정도는 이산화염소의 농도 > pH > TOC농도 > bromide농도 > 반응시간 순이었다.

$$THM(\mu g/l) = 0.05[ClO_2]^{1.23}[pH]^{1.05}[TOC]^{0.50}[Br^-]^{0.10}[Time]^{0.08} \quad (1)$$

2. 염소와 이산화염소의 혼합소독시 THM의 생성

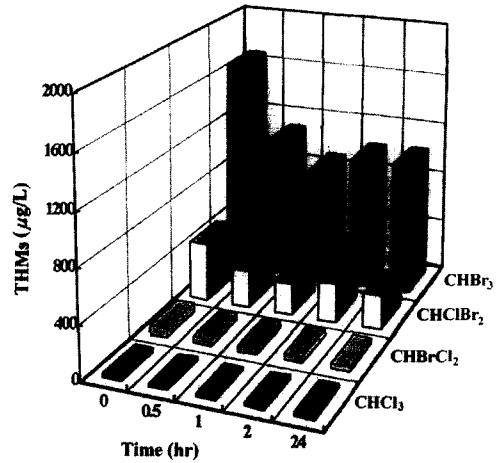
이산화염소가 THM생성을 억제하는 원인에 대해 뚜렷하게 밝혀진 바는 없으나 일반적으로 두가지 경로가 제시되고 있는데 이산화염소가 생성된 THM을 직접 산화시키는 것과 전구물질과의 반응을 방해하는 것이다.<sup>6,12)</sup> 본 실험에서는 이산화염소의 THM 감소 메커니즘을 밝히기 위하여 이산화염소와 염소의 투입지점과 이산화염소와 염소의 투입비에 따른 THM생성을 고찰해 보았다.

1) THM생성에 대한 제어 메커니즘

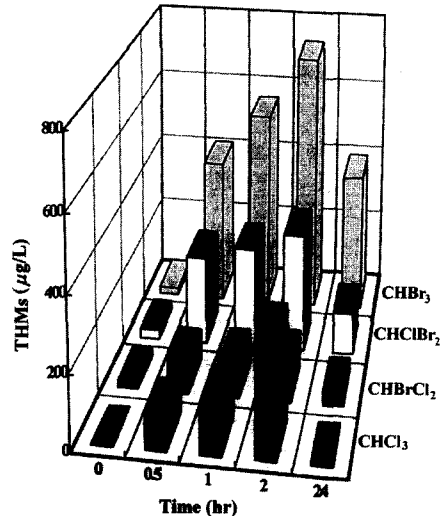
Br<sup>-</sup> 및 humic acid의 농도가 각각 5 mg/l인 시료에 염소 10 mg/l을 주입하고 24시간 후 이산화염소 10 mg/l을 첨가하여 THM 생성 농도의 변화는 Fig. 5(a)와 같다.

Br<sup>-</sup>가 함유되어 있지 않을 때에는 THM 중 chloroform이 가장 우세한 종이나, Br<sup>-</sup>가 존재할 때 CHBr<sub>3</sub>, CHClBr<sub>2</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHCl<sub>2</sub>Br 순, 즉, Br<sup>-</sup>가 치환된 양의 순으로 높게 검출되었다. 이는 Br<sup>-</sup>가 Cl보다 전구물질과 반응하는 속도가 빠르기 때문이다.<sup>10,13)</sup>

염소에 의해 생성된 THM은 이산화염소의 첨가로 초기 THM농도를 기준으로 2시간 후 31.6%, 48시간 후 37.8%가 감소하였다. 특히 이산화염소는 불과 2시간반응에서 CHBr<sub>3</sub> 31.7%, CHClBr<sub>2</sub> 31.2%, CHCl<sub>2</sub>Br



(a) Evolution of THM formation treated by chlorine dioxide treatment after chlorination.



(b) Evolution of THM formation by chlorine dioxide treatment followed by chlorination.

Fig. 5. Evolution of THM depending on dosing method. (pH: 7, temp.: 20°C, bromide : 5 mg/l, humic acid : 5 mg/l, chlorine dioxide: 10 mg/l, chlorine : 10 mg/l, reaction time : 30, 60, 120, 1440 min).

32.1%, CHCl<sub>3</sub> 27.5%를 감소시켰다.

5 mgBr<sup>-</sup>/L, humic acid 5 mg/l인 시료에 이산화염소 10 mg/l을 주입하고 24시간 후 염소 10 mg/l을 첨가하였을 때 THM 생성 농도의 변화는 Fig. 5(b)와 같다.

초기에 이산화염소의 주입에 의해 THM은 소량 생성되었으나, 염소의 투입과 동시에 THM생성량이 증가하

었다. 염소투입 후 2시간까지 감소경향은 전혀 발견되지 않았으며 오히려 염소의 작용에 의해 상당량의 THM이 생성되었다. 그러나, 24시간의 반응 후에 생성된 THM은 0.55 mg/l로 Fig. 5(a)에서 염소만 반응시켰을 때의 2.21 mg/l에 비해 24.9%만이 생성되었다.

THM은 24시간 후 0.92 mg/l나 감소하여 최대로 생성되었던 2시간대 농도의 62.65%가 감소하였다. 특히 chloroform은 97.33%로 가장 큰 폭으로 감소하였고,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  및  $\text{CHClBr}_2$ 은 각각 64.75, 64.98%로 비슷하게 감소하였다.  $\text{CHBr}_3$ 은 46.46%로 가장 적은 폭으로 감소하였다.

시간에 따른 THM농도의 변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 초기에 이산화염소의 투입으로 인해 THM이 반응할 수 있는 대부분의 반응 site가 산화되므로 염소를 투입하였음에도 불구하고 적은 양의 THM가 생성하게 된다. THM과의 반응이 거의 완결된 2시간 이후에 잔류하는 THM은 점차적으로 이산화염소에 의해 산화되어 24시간 후 감소한 것으로 판단된다.

이상의 결과로부터 이산화염소처리시 THM이 제거되는 반응은 앞에서 제시된 두가지 메카니즘 중 직접 산화에 의한 것으로 판단된다.

#### 2) 이산화염소와 염소의 주입비율에 의한 영향

$\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 비에 따른 THM농도 변화는 Fig. 6과 같다. THM농도는 24시간 반응에서  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 비가 1, 2, 3일 때 각각 1035.46, 876.1, 714.13  $\mu\text{g/l}$  생성되었다. 따라서  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 비가 1인 경우에 비해 2, 3인 경우에는 각각 15.40, 31.03% 감소되어 이산화염소의 비가 증가할수록 THM은 감소하였다.

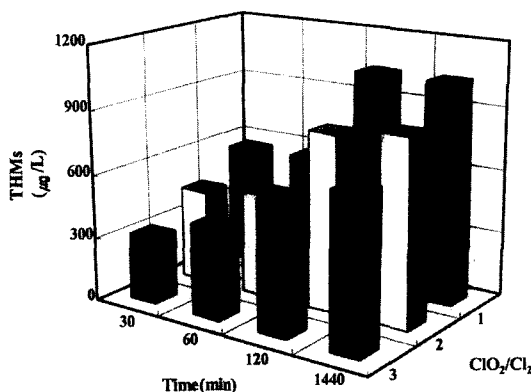


Fig. 6. Evolution of THM formation by mixing up chlorine dioxide and chlorine in the presence of bromide. (pH: 7, temp.: 20°C, bromide : 5 mg/l, humic acid : 5 mg/l, chlorine dioxide: 5, 10, 15 mg/l, chlorine : 5 mg/l, reaction time : 30, 60, 120, 1440 min).

이와 유사한 결과는 다음의 문헌에서 제시되고 있다. Werdehoff 등<sup>14)</sup>은  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 비가 증가할수록 THM가 큰 폭으로 감소되었고, Miltner<sup>4)</sup>는  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$ 비를 1:1로 처리하였을 때 THM이 약 60%감소함을 보고한 바 있다.

## IV. 결 론

본 연구는 정수처리시  $\text{Br}^-$ 가 존재하는 조건에서 전구물질인 humic acid와 이산화염소의 반응에 의해 THM이 생성됨을 확인하고, 이와 관련하여 THM생성에 영향을 미치는 인자에 대해 검토하였다. 아울러 염소와 이산화염소의 혼합처리시 이미 염소에 의해 생성된 THM에 대한 이산화염소의 저감 효과 및 작용 메카니즘에 대해 고찰하였다. 본 연구결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 이산화염소처리시  $\text{Br}^-$ 가 존재하지 않을 때 THM이 생성되지 않았으나,  $\text{Br}^-$ 가 존재할 때 THM은 생성되었다. THM의 생성농도는 중·알칼리성에서 다소 높았다.  $\text{CHCl}_3$ 은 알칼리성,  $\text{CHBr}_3$ 은 산성에서 많이 생성되었다.

2. THM생성과 영향인자들에 대한 상관성은  $\text{THM} (\mu\text{g/l}) = 0.05[\text{ClO}_2]^{1.23}[\text{pH}]^{1.05}[\text{TOC}]^{0.50}[\text{Br}]^{0.10}[\text{Time}]^{0.08}$ 과 같다. 이산화염소 처리시 THM생성인자들의 영향정도는 이산화염소의 농도 > pH > TOC농도 > bromide농도 > 반응시간 순이었다.

3. 염소에 의하여 생성된 THM은 이산화염소에 의해 직접 산화되는 것으로 판단되며, 염소 처리 전·후 이산화염소처리에 의해 THM은 각각 75.1%, 37.8% 감소하였다.

4.  $\text{Br}^-$ 가 존재하는 시료를 염소와 이산화염소로 혼합 처리할 때 THM 농도는  $\text{ClO}_2/\text{Cl}_2$  비가 2, 3인 경우 1인 경우에 비해 각각 15.4, 31.0% 감소하였다.

## 참고문헌

- 1) Geo, C. W.: The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, Van Nostrand Reinhold, 980-1045, 1992.
- 2) Katz, J.: Ozone and Chlorine Dioxide Technology for Disinfection of Drinking Water, Noyes Data Corporation, 268-280, 1978.
- 3) Brauch, H. J.: Studies on the Formation of Organic Chlorine Compounds When Treating Humic Acid Waters with Chlorine Dioxide, Sonderdruck aus Vom Wasser, 56(25), 52-60, 1981.
- 4) Miltner, R.: The Effect of Chlorine Dioxide on Trihalomethanes in Drinking Water, Master's thesis, Univ. of Cincinnati, 12-35, 1976.

- 5) Aieta, E. M. and James, D. B.: A Review of Chlorine Dioxide in Drinking Water Treatment, *J. AWWA*, **78**(6), 62-72, 1986.
- 6) Ravacha, C.: Blits, R. and Serri, A.: The Action of Chlorine Dioxide on Aquatic Organic Materials during the Disinfection of Drinking Water, *Water Research*, **18**(5), 651-671, 1983.
- 7) 환경부 : 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준, 36-37, 1995.
- 8) Chowdhury, Z. K., Amy, G. L. and Siddiqui, M.: Modeling Effects of Bromide Ion Concentration on Formation of Bromated Trihalomethanes, *Proceeding of the AWWA Annual Conference*, 313-322, 1991.
- 9) Cooper, W. J., Meyer, L. M. and Bofill, C. C.: Quantitative Effects of Bromine on the Formation and Distribution of Trihalomethanes in Groundwater with a High Organic Content in Water Chlorination, *Ann Arbor Science*, **4**, 285-296, 1978.
- 10) Minear, R. A., and J. C. Bird.: Impact of Bromide Ion Concentration on Yield, Species Distribution, Rate of Formation, and Influence of Other Variables in Water Chlorination, *Ann Arbor Science*, **3**, 151-160, 1985.
- 11) Amy, G. L., Chadik, P. A., Chowdhury, Z. K., King, P. H. and William, J. C.: Factors Affecting Incorporation of Bromide into Brominated Trihalomethanes during Chlorination in Water Chlorination, *Ann Arbor Science*, **5**, 907-922, 1985.
- 12) 옥치상, 황인철, 이보영 : 염소 및 이산화염소에 의한 상수의 소독처리, *대한환경공학회지*, **11**(2), 27-36, 1989.
- 13) Ravacha, C., Serri, A., Choshen, G. E. and Limoni, B.: Disinfection of Drinking Water Rich in Bromide with Chlorine and Chlorine Dioxide, While Minimizing the Formation of Undesirable By-products, *wat. sci. tech*, **17**(2), 611-621. 1984.
- 14) Werdehoff, K. S. and Singer, P. C.: Effect of Chlorine Dioxide on Trihalomethane and Total Organic Halide Formation Potentials and on the Formation of Inorganic Byproducts, *J. AWWA*, **79**(3), 1987.