

## 정수처리공정에서 소독부산물인 트리할로메탄의 생성모델

이 성 식·성 낙 창<sup>\*</sup>·이 종 팔<sup>\*\*</sup>·박 현 석<sup>\*\*\*</sup>·정 미 은<sup>\*\*\*\*</sup>·이 상 준<sup>\*\*\*\*\*</sup>·윤 태 경<sup>\*\*\*\*\*</sup>  
동아대학교 화학공학과·동아대학교 환경공학과·동아대학교 화학과·  
<sup>\*\*\*</sup>부산시상수도사업본부 화명정수사업소·  
<sup>\*\*\*\*</sup>부산대학교 환경과학과·<sup>\*\*\*\*\*</sup>동의대학교 환경공학과  
(2004년 1월 13일 접수; 2004년 3월 16일 채택)

## The model on Formation of Trihalomethane in Purifying Process of Drinking Water

Sung-Sik Lee, Nak-Chang Sung<sup>\*</sup>, Jong-Pal Lee<sup>\*\*</sup>, Hyun-Seok Park<sup>\*\*\*</sup>,  
Mi-Eun Jeong<sup>\*\*\*\*</sup>, Sang-Jun Lee<sup>\*\*\*\*\*</sup> and Tae-Kyung Yoon<sup>\*\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Environmental Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Chemistry, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Busan Waterworks Headquarters, Hwamyung Water Treatment Plant, Busan 616-834, Korea

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Department of Environmental Science, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>\*\*\*\*\*</sup>Department of Environmental Engineering, Dong-Eui University, Busan 614-714, Korea

(Manuscript received 13 January, 2004; accepted 16 March, 2004)

We have been proposed model equation which is able to predict the trihalomethane producing concentration formation, that is one of byproduct, in the water treatment processes. In proposed model, the effects of trihalomethane factors like chlorine contact time, pH, temperature, TOC and UV-254 are considered. The concentration of the trihalomethane produced is proportion to the contact with chlorine, pH of water, temperature of water TOC and UV-254, respectively. This proposed model could be predicted the formed concentration of trihalomethanes by trihalomethane factors.

Key Words : Trihalomethanes(THMs), THMs factor(TTF), THMs formation model equations

### 1. 서 론

정수처리 중에서 소독공정은 음용수의 소독뿐만 아니라 물 중의 유기물과 무기물을 산화시키며, 정수공정의 구조물 내부와 배수·급수의 관망에서 미생물 성장을 억제하여 청결성을 유지시켜 주는 중요한 공정이다. 최근에 음용수에서 바이러스, 지아디아 또는 크립토스포리디움 등과 같은 원생동물에 의한 발병사례로 인하여 음용수 소독에 대한 관심이 더욱 증대되고 있다. 그러나 동시에 소독공정 결과로 생성되는 화학물질인 소독부산물의 문제도 크게 대두되고 있다. 소독부산물은 소독처리 과정에서

투여되는 소독제의 종류에 따라 많은 종류와 양이 형성될 수 있다. 일반적으로 사용되는 소독제로는 염소, 오존, 이산화염소, 클로라민, 자외선 조사 등이 있다. 소독제 중 오존은 물과의 접촉 후에 생성되는 부산물이 27종으로 가장 많은 종류가 형성되며, 가장 널리 사용되는 소독제인 염소는 21종으로 두 번째로 많다. 그중 현재까지 가장 잘 알려진 소독부산물인 트리할로메탄(THMs)이며, 이는 화학물질 메탄의 수소원자 대신에 염소 또는 브롬과 같은 할로겐화합물이 치환되어 있는 네가지 물질을 총칭한다<sup>1~4</sup>). 트리할로메탄 생성은 수온, 염소주입량 및 반응시간 등의 실험조건을 제외하면 원수의 반응특성이라 할 수 있는 트리할로메탄 생성능(THMFP)에 의해 의존된다<sup>5</sup>). 그러므로 상수도 관말지역의 트

Corresponding Author : Sung-Sik Lee, Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea  
Phone : +82-51-200-7721  
E-mail : sslee@daumnet.donga.ac.kr

리할로메탄의 농도를 예측하고 억제하는 것이 대단히 중요하다. 본 연구에서는 실험적인 트리할로메탄 인자의 상관관계로부터 총트리할로메탄인자(TTF)를 구하여, 트리할로메탄 생성능의 측정 없이도 트리할로메탄의 농도 및 형성 과정을 예측할 수 있는 모델식을 개발하여 국내의 정수처리과정 중에서 염소 소독 부산물인 트리할로메탄의 생성 저감을 위한 공정개발 및 제어방안을 위한 중요한 기초자료 및 수처리를 위한 응용자료를 제시하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 실험방법

측정항목은 트리할로메탄, 트리할로메탄 생성능, 잔류염소, pH, 온도, UV-254, 용존유기탄소(DOC), Chl-a 등이고, 모두 표준방법<sup>6)</sup>으로 실험하였다. 실험에 사용한 원수는 취수구 주변 낙동강 원수를 사용한 것으로, 일정한 온도조건에서 반응조에 12%의 NaClO를 5mg/L 투입한 후 생성되는 트리할로메탄을 시간별로 측정하였다. pH의 조절에는 0.1N HCl과 0.1N NaOH 용액을 각각 사용하였다. 수온변화에 다른 THMs 형성정도를 알아보기 위하여 동일한 원수의 온도를 변화시켜가며 3번 이상 실험하여 평균치를 택하였다. 온도변화는 10°C~35°C의 범위에서 실험하였다.

### 2.2. 분석

트리할로메탄 분석은 휘발성 유기물질 분석방법인 Static Head Space법<sup>7)</sup>으로 하였다. 20mL vial병에 시료 10mL를 채취하여 인산(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)용액 1~2방울을 넣고 시안화철산칼륨(또는 티오황산나트륨 등) 용액으로 잔류염소를 제거시킨 후 고무마개 및 알루미늄캡으로 밀폐하였다. 시료가 들어있는 vial병을 HP7694 headspace sampler에 넣고 일정조건하에서 분석하였다. 이때 사용한 트리할로메탄 표준물질은 SUPELCO MIX 100µg/ml in methanol이며 분

석기기인 기체크로마토그래프(GC)는 HP5890 SERIES II이다. 원수 내 유기물 항목인 UV-254는 모델 CARY 50인 UV-visible spectrophotometer로 측정하였고, TOC는 모델 TOC-5000, SHIMADZU로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 염소 농도, 물의 온도 및 pH 변화와 트리할로메탄의 생성

염소소독 처리시 원수와 염소가 반응하여 생성되는 트리할로메탄의 농도변화를 접촉 시간, 물의 온도 및 물의 pH 변화에 따라 측정하여 그 결과를 Fig. 1~Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 1에서 트리할로메탄의 생성농도는 원수와 염소와의 접촉 시간에 비례하는 것으로 나타나, Reckhow와 Singer의 실험결과<sup>8)</sup>와 일치하였다.

같은 조건 범위 내에서 원수의 pH 변화가 트리할로메탄의 생성에 미치는 영향을 조사한 결과는 Fig. 2와 같다, 즉, 원수의 일반적인 pH 6.5~9.0 범위 내에서 염기성으로 갈수록 트리할로메탄의 생성농도가 직선적으로 증가하였다. 이는 Reckhow 등<sup>9)</sup>의 실험 결과와 일치하는 현상이다.

Fig. 3은 원수의 온도가 트리할로메탄 생성에 미치는 영향을 실험 조사한 결과이다. 물의 온도가 상승할수록 생성되는 트리할로메탄의 농도가 비례적으로 증가하였다. 이로써 수온이 증가하는 하절기에는 트리할로메탄의 생성농도가 증가함을 예측할 수가 있으며, 따라서 갈수기에 생성되는 트리할로메탄에 대한 대책을 강구하여야 한다<sup>10)</sup>.

### 3.2. TOC 및 UV-254와 트리할로메탄 생성능의 상관관계

트리할로메탄의 전구물질이며 유기물 오염도인 TOC 및 UV-254가 트리할로메탄 생성능 (THMFP)에 미치는 영향을 실험 조사한 TOC와 트리할로메

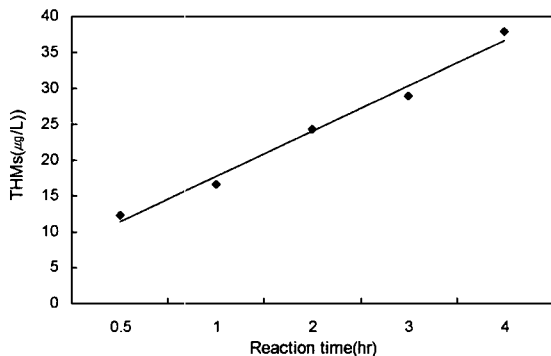


Fig. 1. Effect of reaction time with chloride on formation of trihalomethanes.

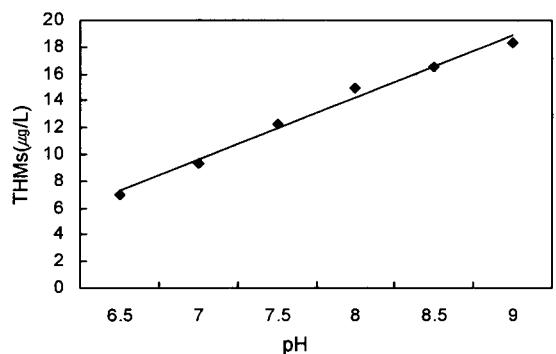


Fig. 2. Effect of pH of water on trihalomethanes formation.

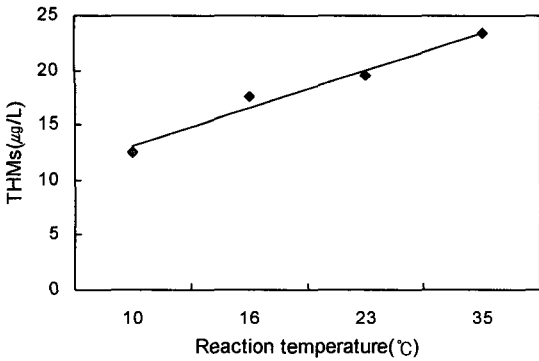


Fig. 3. Effect of water temperature on formation of trihalomethanes.

탄 생성능과의 상관관계를 Fig. 4에, UV-254와 트리할로메탄 생성능과의 상관관계를 Fig. 5에 각각 제시하였다. THMFP와 UV-254 그리고 THMFP와 TOC 사이에는 다음 식과 같이 각각 직선적인 상관관계가 있었다. 따라서 이 두 실험식은 트리할로메탄 생성을 모델화하는 데 주요한 인자로 사용 가능하다. 여기서 TOC는 총유기탄소량(mg/L)이며, 이 식은 낙동강 원수의 수온이 10°C~35°C 범위에 있을 때 적용 가능하다.

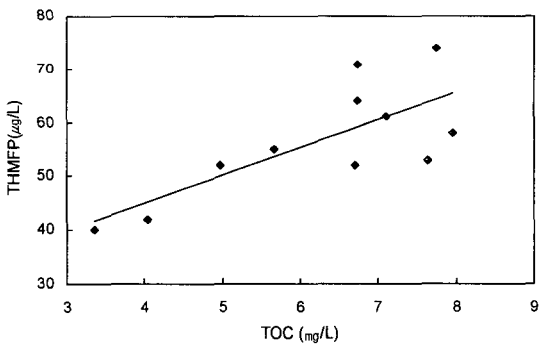


Fig. 4. Correlation with TOC and THMFP.

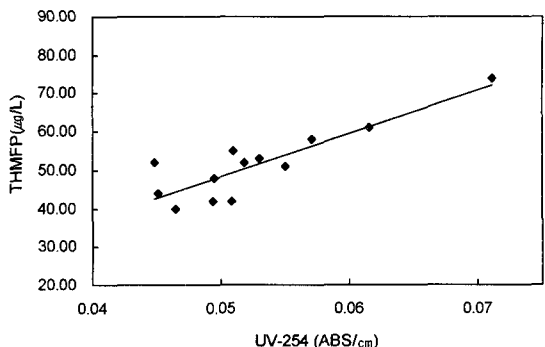


Fig. 5. Correlation with UV-254 and formation potential of trihalomethane.

$$\begin{aligned} \text{THMFP} &= 9.19 \text{ TOC} - 1.11 \\ \text{THMFP} &= 1,428.57 \text{ UV} - 2.57 \end{aligned}$$

### 3.3. 트리할로메탄 생성모델식

트리할로메탄 생성모델식은 음용수의 염소 소독 시 부산물로 생성되는 트리할로메탄의 농도를 예측할 수 있으므로 소독시 생성되는 트리할로메탄 생성을 억제하는데 많은 정보를 제공할 수 있다. 실험 조사한 결과로부터 원수의 온도(°C), 원수의 pH, UV254(Cm<sup>-1</sup>), TOC(mg/L) 접촉반응시간(hr), 염소 농도 (mg/L) 등 트리할로메탄 생성인자들의 상관계수와 클로로포름 생성식으로부터 총트리할로메탄인자(TTF) 모델을 다음 식과 같이 합성하였다.

$$\begin{aligned} \text{TTF} &= 0.11\log[(\text{TOC})(\text{UV}254)] + 0.391\log(\text{Cl}_2) + \\ &0.265\log(t) + 2.31\log(\text{pH}-2.6) + 3.46\log \\ &(\text{Temp}) \end{aligned}$$

이 모델식은 낙동강 원수가 온도10°C~35°C, pH 6.5~9.0, TOC 3~8 mg/L, UV-254는 0.05~0.08 Cm<sup>-1</sup> 범위에 있을 때 적용 가능하다. Fig. 6은 본 연구에서 도출한 모델식에서 구한 실제 총트리할로메탄인자(TTF)값과 정수관말에서 측정된 THMs와의 상관관계를 조사한 결과를 플롯트한 것이다. 그 결과는  $\log\text{THMs} = 0.058\text{TTF} + 1.12$ (상관인자 0.9723)로, 생성부산물인 트리할로메탄의 농도를 총트리할로메탄인자(TTF)로 쉽게 예측가능한 모델식임을 알 수 있다.

즉, 본 연구에서 제시한 모델식은 실험적인 트리할로메탄 인자의 상관관계로부터 총트리할로메탄인자(TTF)를 구할 수 있으며, 이 값으로부터 트리할로메탄 인자능의 측정 없이도 생성되는 트리할로메탄의 농도를 미리 예측할 수 있다. 한편, 지금까지의 결과에서 총트리할로메탄인자를 억제하려면 정수처리에 접촉되는 염소량을 줄여야만 한다. 그러나 실제공정에서 원수 내의 조류 증가, 배수관 내의 박테리아 증식 및 바이러스 등의 미생물 영향, BAC여

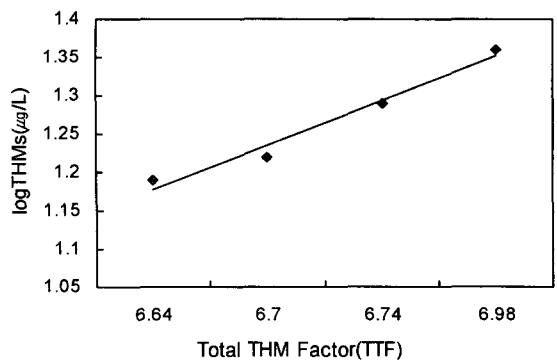


Fig. 6. Correlation with TTF and logTHMs.

과공정에서의 미생물 유출 등을 제어하기 위해서는 염소소독이 꼭 필요하다<sup>11)</sup>.

따라서, 정수공정에서 가장 중요한 것은 미생물의 증식과 소독부산물인 트리할로메탄의 생성농도를 억제할 수 있는 소독제 투입이 필요하며, 이러한 적정점을 찾기 위해서는 다양한 소독법에 대한 연구가 필요하다는 것이다. 또한, 전염소주입비를 최대한 줄이고 전 오존 처리를 강화시켜 전처리 단계에서 트리할로메탄 인자 생성을 최대한 줄이고 트리할로메탄 인자능을 낮추기 위한 연구가 지속적으로 진행되어야 한다.

#### 4. 결 론

낙동강 원수 정수처리과정 중 염소 소독공정에서 발생하는 생성부산물인 트리할로메탄의 생성농도를 예측할 수 있는 트리할로메탄 생성능 모델식과 총 트리할로메탄 모델식을 각각 개발하였다. 모델식은 염소와의 접촉시간, 물의 pH, 물의 온도, TOC 및 UV-254 등의 인자들의 영향을 실험으로 정량화하여 합성하였다.

- 1) 소독부산물로 생성되는 트리할로메탄의 농도는 원수의 pH, 접촉시간(t), 물의 온도(T) 등에 직선적으로 비례하였다.

$$\begin{aligned} \text{THMs} &= 6.325t + 5.06 \\ \text{THMs} &= 2.31\text{pH} + 4.99 \\ \text{THMs} &= 3.46T + 9.6 \end{aligned}$$

- 2) 트리할로메탄 생성능과 전구물질인 UV-254와 TOC와의 상관관계는 다음 식과 같다.

$$\begin{aligned} \text{THMFP} &= 9.19 \text{ TOC} - 1.11 \\ \text{THMFP} &= 1,428.57 \text{ UV} - 2.57 \end{aligned}$$

- 3) 트리할로메탄 상관인자들로부터 총트리할로메탄 인자 모델식을 합성하였다.

$$\begin{aligned} \text{TTF} &= 0.11\log[(\text{TOC})(\text{UV}254)] + 0.391\log(\text{Cl}_2) \\ &+ 0.265\log(t) + 2.31\log(\text{pH}-2.6) + 3.46\log(\text{Temp}) \end{aligned}$$

- 4) 총트리할로메탄인자(TTF)값과 트리할로메탄 농도와의 관계는 다음 식과 같다.

$$\log\text{THMs} = 0.058\text{TTF} + 1.12$$

#### 감사의 글

이 논문은 2001학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) Rook, J. J., 1974, Formation of Haloform During Chlorination of Natural Water, *Water Treatment & Examination*, 23(2), 234-243.
- 2) Thomas, A. B., J. L. James and C. K. Robert, 1974, The Occurrence of Organohalides in Chlorinated Drinking Water, Cincinnati, Ohio, U.S.A., EPA-670/4-74-008.
- 3) 권숙표, 정 용, 신동천, 조희재, 1991, 상수중 유독 염소계화합물의 생성과 독성에 관한 연구, 환경공해, 수질편Ⅱ, 연세대 환경공해연구소, 53-132pp.
- 4) 김준성, 신동천, 정 용, 최윤희, 박연신, 김미경, 전희경, 장은아, 1999, 국내 주요 정수장의 염소 소독부산물 발생현황에 관한 조사 연구, 한국물 환경학회 춘계학술발표회 논문초록집, 141-144pp.
- 5) Christopher, J. P., J. Y. Rober and P. Roger, 1979, Factors Influencing the Formation of Haloforms in the Chlorination of Humic Materials, *Environmental Science & Technology*, 14(11), 1391-1395.
- 6) APHA, AWWA and WPCF, 1987, Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater, 17th ed., Washington, D.C., USA, 12-189pp.
- 7) Albert, R. T. and D. U. Mark, 1978, An Overview of the Analysis of Trace Organics in Water, Jr. *AWWA*, 70(11), 595-603.
- 8) Singer, P. C., 1993, Control of Disinfection By-Products in Drinking Water, *Journal of Environmental Engineering*, 120(25), 727-741.
- 9) Reckhow, D. A. and P. C. Singer, 1985, Mechanisms of Organic Halide Formation During Fulvic Acid Chlorination and Implications with respect to Preozonation, *Water Chlorination : Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*, (R. L. Jolley et. al, editors), Lewis Publ. Inc., Chelsea, Mich., 5, 42-83.
- 10) 박현석, 지용대, 이도식, 배원호, 황영도, 1997, THM 저감에 관한 연구, 상수도 수질개선대책 세미나, 15-26pp.
- 11) 윤제용, 변석중, 1999, 먹는물에서 소독부산물 생성과 제어, *Chemworld*, 39(6), 43-50.