

Humic Acid의 염소화반응과 응집

전희동* · 이문득

서울대학교 공과대학 공업화학과
*산업과학기술연구소, 포항제철(주)
(1987년 1월 24일 접수, 1987년 3월 30일 채택)

Chlorination and Coagulation of Humic Acid

Hee Dong Chun* and Moon Deuk Lee

Department of Chemical Technology, College of Eng., Seoul National Univ., Seoul 151, Korea

*Environ. Res. Lab., Res. Inst. of Ind. Sci. and Technology, Pohang 680, Korea

(Received 24 January 1987; accepted 30 March 1987)

요 약

염소처리 전후의 humic acid의 조성, 말단기의 변화 그리고 chloroform과 함께 부생되는 3-chloro-2-methyl but-1-ene을 GC-MS, FT-IR 및 FT-NMR로 확인함으로써 humic acid로부터 THM의 생성기구를 추정하였다.

한강수 및 한강수역 토양에서 추출한 humic acid의 분자량분포와 염소와의 반응성을 연구한 결과 THM의 생성량은 humic acid의 분자량과 무관함이 판명되었다. 마지막으로 humic acid를 효율적으로 제거하기 위하여 활성탄을 이용한 흡착법과 명반을 이용한 응집법을 비교한 결과 후자의 방법이 더욱 효과적임을 알 수 있었다.

Abstract—The formation mechanism of THM from humic acid was studied. The changes in compositions and functional groups of chlorinated humic acid were investigated and 3-chloro-2-methyl but-1-ene by produced in the chlorination reaction was identified with GC-MS, FT-IR and FT-NMR. The formation mechanism was supposed with these results.

The molecular weight distributions and reactivities with chlorine of humic acids extracted from the Han river and reveside soil were investigated. The formation potential of THM was independent of their molecular weights. Finally, efficiencies for the removal of humic acid with activated carbon and alum were compared. The coagulation with alum was more effective than the adsorption with activated carbon.

1. 서 론

수도수 중에 함유되어 있는 발암성 유기물질인 trihalomethane(THM)을 효율적으로 제거하기 위해서는 원수 중에 존재하는 THM 전구물질의 종류, 염소와의 반응성 및 THM 생성량에 대한 연구를 수행함으로써 그 적절한 제거방법을 찾아낼 수 있다. 현재까

지 밝혀진 전구물질 가운데 염소와의 반응성이 가장 크고 또한 강물이나 토양에 널리 분포되어 있는 것은 humic acid로서 최근에 이에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[1, 2, 3]. 그러나 humic acid는 원수 주위의 환경에 따라 그 조성이나 분자량 등이 다르고, 또 THM의 생성량도 다르며 더우기 humic acid로부터 THM이 생성되는 반응기구도 밝혀져 있지 않은 실정이

다. 따라서 본 연구에서는 한강수 및 한강수역 토양 중의 humic acid를 추출하여 그들의 분자량분포와 분자량에 따른 THM 생성량 그리고 염소와의 반응기구를 조사하였다. 한편 THM의 주요 전구물질인 humic acid를 염소처리 이전에 미리 효율적으로 제거하는 방법을 찾아내기 위하여 활성탄에 의한 흡착법[4]과 명반에 의한 응집법[5, 6]을 비교 실험하여 적절한 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

2-1. Humic acid의 추출

2-1-1. 한강수 중의 humic acid의 추출

실제로 한강수 중에 존재하는 humic acid의 특성과 분자량분포 및 염소와의 반응성 등을 연구하기 위하여 humic acid를 추출하였다. 시료수는 서울특별시 영등포구 여의도 지역의 한강물을 채수하였으며, humic acid는 다공성이며 강염기성인 PA408 수지(日本, 三菱化成)를 이용한 이온교환법으로 추출하였다[7].

수지 120g을 내경 2.7cm인 아크릴관에 높이가 약 33cm되도록 채워 만든 이온교환수지칼럼에 약 200 l의 시료수를 75 ml/min의 유속으로 통과시켜 시료수 중의 humic acid를 수지에 이온교환시켰다. 시료수를 모두 통과시키고 난 후, 4 l의 0.1 N NaOH 용액을 50 ml/min의 유속으로 4시간 동안 순환시켜 수지 중의 humic acid를 추출하고 이 용액에 염산을 가하여 용액의 pH를 1 이하로 낮추어 humic acid를 침전시켰다.

2-1-2. 토양 중의 humic acid의 추출

시료는 노량진의 한강수역 토양을 채취하여 12 mesh 체로 쳐서 입자의 크기가 12 mesh 이하인 것을 사용하였으며 특별한 전처리는 하지 않았다. 시료 약 260g을 내경 2.7cm인 아크릴 관에 높이가 15cm되도록 채운 후 0.1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 및 0.1 N NaOH의 1:1 혼합용액 5 l를 관의 하부에서 상부로 72시간 동안 40 ml/min의 유속으로 순환시켜 시료 중의 humic acid를 추출하였다[8]. 이 추출용액에 소량의 염산을 가하여 pH를 1 이하로 낮춘 후 24시간 동안 실온에서 방치하여 생기는 침전물을 50°C에서 4시간 동안 건조시켜 토양 중의 humic acid를 얻었다.

2-2. Humic acid의 분자량분포와 말단기분석

2-2-1. Humic acid의 분자량분포

한강수 및 토양에서 추출한 humic acid의 분자량분

포를 측정하기 위하여 sepadex G-75를 채운 gel filtration 방법을 사용하였다[9, 11]. 먼저 약 10g의 sepadex G-75(美, Sigma社, bead size 40~120 μm)를 약 90°C에서 3시간 동안 팽윤시킨 후 아스피레이트에 연결하여 용존가스를 완전히 제거하였다. 팽윤된 sepadex G-75를 내경 1.6cm의 유리관에 높이가 50cm 되도록 채워 humic acid의 분자량분포 측정용 칼럼을 제조하였다. 시료와 표준물질을 각각 10 mg씩 2 ml의 증류수에 용해시켜 1회 여과한 후 칼럼에 붓고 운반유체로서 증류수를 매 분 2 ml의 유속으로 통과시켜 나오는 유출수를 분별채집기로 채집하여 TOC analyzer 또는 280 nm에서 UV로 분석하였다.

2-2-2. Humic acid의 말단기분석[10]

Humic acid의 total acidity는 수산화바륨법을, carboxylic group을 정량분석하는 데는 초산칼슘법을 각각 이용하여 Schnitzer와 Khan[10] 등이 제안한 방법에 따라 분석하였으며 phenolic OH group의 양은 total acidity와 carboxylic group의 차이로부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Humic acid의 염소화반응

3-1-1. 추출한 humic acid의 확인

한강수와 한강수역 토양에서 추출한 humic acid를 확인하기 위하여 적외선분광분석과 원소분석을 하였다. 본 실험에서 추출한 humic acid의 적외선분광분석의 결과를 Fig. 1에 나타내었으며 Table 1에는 주요 흡수띠를 요약해서 수록하였다. 또한 Table 2에는 추출한 humic acid의 원소분석 결과와 Schnitzer 등[10]이 발표한 결과를 비교하여 수록하였다. Table 1에서 볼 수 있듯이 humic acid의 주요 구조인 -OH, C=O, C=C, $\text{C}=\text{C}^+$, C=C< 및 C-C< 등의 관능기가 존재함을 확인할 수 있었으며[10], Table 2의 원소분석 결과로부터 추출한 humic acid의 분자식을 계산해 보면 각각 $\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{NO}_{25}$ 와 $\text{C}_{56}\text{H}_{55}\text{NO}_{25}$ 로 나타나는데 탄소와 수소의 비율이 대략 1:1인 점으로 미루어보아 추출한 humic acid는 다량의 방향족화합물의 복합체임을 알 수 있다. 한편 이러한 결과는 Kleinhempel[11]이 제안한 humic acid의 구조에 나타난 탄소와 수소의 비율과 거의 일치하며, 또한 적외선분광분석의 결과와도 비교할 때 추출된 물질이 humic acid임을 확인할 수 있었다.

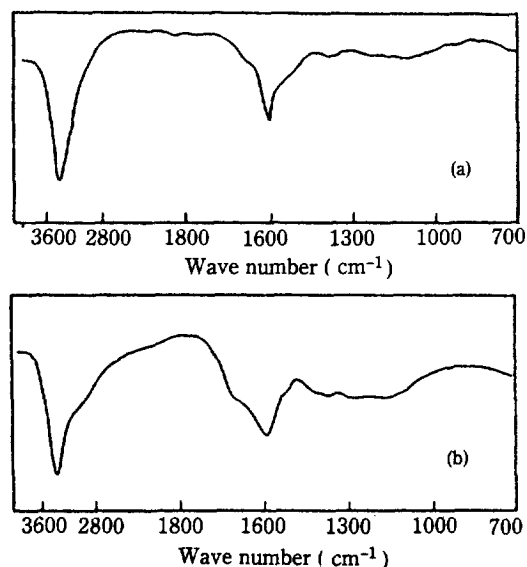


Fig. 1. IR spectra of humic acids extracted from the Han river(a) and soil(b).

3-1-2. Humic acid와 염소와의 반응기구

Humic acid가 THM의 중요한 전구물질임은 이미 밝혀졌으나 그 반응기구에 대해서는 아직 제대로 연구된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 그 반응기구를 규명하기 위하여 한강수 및 한강수역 토양에서 추출한 humic acid를 염소처리하여 원소분석, 말단기분석 및

Table 1. Main IR absorption bands of extracted humic acids.

Frequency, cm ⁻¹	Assignment
3400	Hydrogen bonded OH
2900	Aliphatic C-H stretch
1730	C=O stretching of COOH
1620	Aromatic and aliphatic C=C stretch
1400	Aliphatic C-H

Table 2. Elementary composition (%) of several humic acids.

Element Humic acid	C	H	N	O
Soil	55.69	4.56	1.17	32.82
Chlorinated	54.03	4.21	1.45	32.57
River	50.49	4.67	1.36	38.67
Chlorinated	48.86	4.30	1.59	38.36
Ref.	53.60	4-6	1.5-4.0	32-37

Table 3. Relative differences (%) of each element to initial composition of humic acids after chlorination.

Element Humic acid	C	H	N	O
Soil	-2.98	-7.65	+23.93	-0.76
River	-3.03	-7.92	+16.91	-0.80

Table 4. End group analysis of humic acids before and after chlorination (m_{eq}/g -humic acid).

End group Humic acid	Total acidity	-COOH	Phenolic OH
Soil	7.46	1.26	6.20
Soil-chlori.	6.65	1.25	5.40
River	7.72	1.34	6.38
River-chlori.	6.90	1.34	5.56

염소처리 후의 생성물을 조사하였다.

Table 2의 원소분석 결과로부터 각 원소의 초기함량에 대한 염소처리 후의 상대증감도를 계산하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타난 바와 같이 humic acid를 염소처리하였을 때 탄소 및 수소는 상당량 감소하였으나 산소의 감소량은 매우 적으며 질소의 양은 상대적으로 크게 증가한 것으로 나타났으나 이는 질소의 초기함량이 매우 적었기 때문이며 실제 증가한 양은 매우 적었다. 따라서 humic acid를 염소처리하였을 때 주로 생성물로 변하는 원소는 탄소 및 수소임을 알 수가 있다. 또한 Table 4에는 추출한 humic acid의 염소처리 전후의 말단기를 분석한 결과를 수록하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 humic acid의 말단기 중에서 phenolic OH의 양이 약 $0.8 m_{eq}/g$ -humic acid 정도 감소하고 있다. 이는 phenolic OH가 염소와의 반응성이 매우 크다는 것을 뜻하고 있는데 이러한 결과는 Rook 등[11]이 *meta*-dihydroxy benzene의 관능기가 염소와의 반응성이 가장 높다고 한 주장과 일치한다고 볼 수 있다.

이상의 결과들을 근거로 하여 humic acid와 염소와의 반응기구를 규명하기 위하여 추출한 humic acid를 염소처리한 후 *n*-pentane으로 생성물을 추출하여 GC-MS, FT-IR 및 FT-NMR로 그 생성물을 확인하였다. Fig. 2에 생성물의 Gas Chromatogram을 나타내었다. Peak No.3의 물질을 Gas Chromatography의 출구에서 채집하여 이를 GC-MS, FT-IR 및 FT

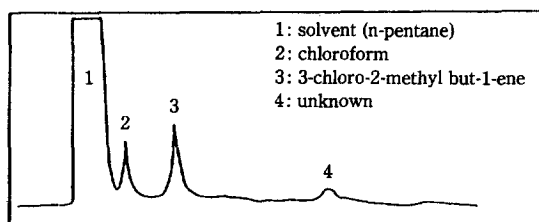


Fig. 2. Gas chromatogram of products in the chlorination of humic acid extracted from soil and the Han river.

-NMR로 분석한 결과를 각각 Fig. 3, 4 및 5에 나타내었다. Fig. 3에 나타난 'Registry of Mass Spectral Data'[12]에 수록되어 있는 3-chloro-2-methyl but-1-ene의 mass spectrum과 본 실험에서 얻은 결과를 비교하여 보면 피크의 상태강도는 약간 차이가 있으나 주요 피크가 나타나는 질량은 완전히 일치하는 것으로 나타나고 있으며, 특히 질량이 104와 106인 경우의 상대강도가 약 3:1로 나타나므로 이로부터 염소 1분자가 들어있는 화합물임을 알 수가 있다. 또 Fig. 4의 FT-IR의 결과에서 주요 흡수띠를 살펴보면 $3,086\text{ cm}^{-1}$ 에서 알칸계 C-H 피크가 나타나며 $2,987$, $2,950$ 및 $1,813\text{ cm}^{-1}$ 에서는 알켄계 C-H 피크가 나타나고 있다. 또 $1,656\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C를, 그리고 $1,456$, $1,442$ 및

906 cm^{-1} 에서는 $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 의 구조를 확인할 수 있으며 760 cm^{-1} 에서는 C-Cl의 피크가 나타나므로 이 물질이 C=C, C-CH₃, $\text{C}=\text{C}-\text{H}$, C-Cl 등의 구조를 갖는 것으로 추측된다[13]. 또 Fig. 5의 결과로부터 이 물질의 수소분포를 살펴보면 구조식의 (a) 위치의 -CH₃는 $\delta=1.3\sim 1.5\text{ ppm}$ 의 위치에서 나타나며 (b)

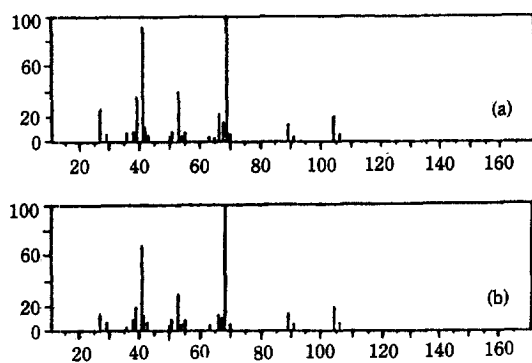


Fig. 3. Mass spectra of 3-chloro-2-methyl but-1-ene, reference(a) and present work(b).

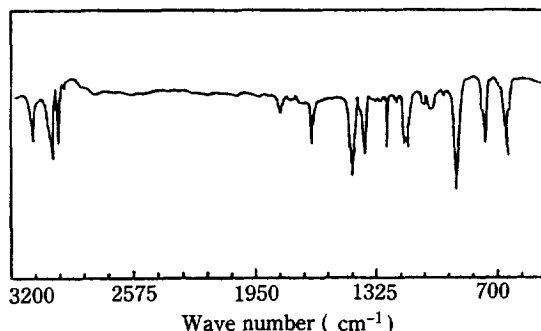
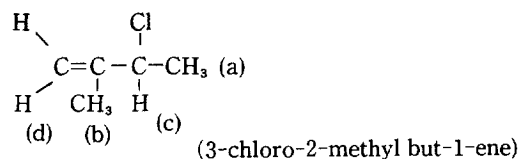


Fig. 4. IR spectrum of 3-chloro-2-methyl but-1-ene.

위치의 -CH₃는 C=C의 이중결합의 영향을 약간 받아 약간 down field로 화학이동되어 $\delta'=2.0\text{ ppm}$ 에서 나타남을 알 수 있다. 또 (c) 위치의 C-H는 Cl의 영향으로 더욱 화학이동되어 3.7 ppm 에서 나타나고 (d) 위치의 C-H는 C=C 이중결합에 직접 결합되어 있어 가장 화학이동이 크게 일어나 $\delta=4.0\text{ ppm}$ 에서 나타남을 알 수 있다[14]. 이상의 GC-MS, FT-IR 및 FT-NMR의 결과를 종합하여 GC에서 분별채집한 시료의 구조를 밝히면 아래와 같다.



이상에서 확인한 바와 같이 반응결과 생성된 클로로포름과 3-chloro-2-methyl but-1-ene으로 부터 humic acid와 염소와의 반응기구를 Rook와 Dore 등[15]이 제안한 fulvic acid와 resorcinol의 염소반응을 기초로 하여 추정하면 Fig. 6과 같다.

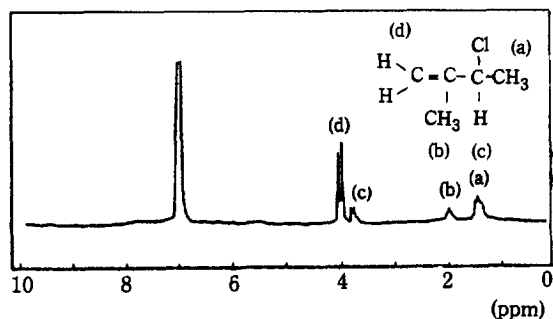


Fig. 5. NMR spectrum of 3-chloro-2-methyl but-1-ene.

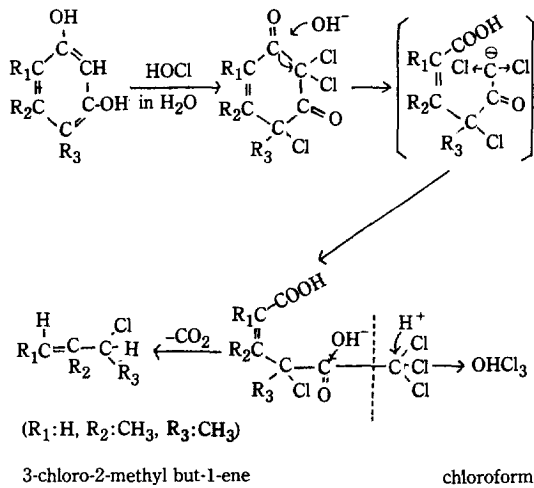


Fig. 6. Proposed reaction mechanism of humic acid in the chlorination.

3-1-3. 분자량분포별 THM의 생성량

Humic acid가 THM의 가장 중요한 전구물질임이 이미 밝혀졌으나 humic acid중 실제 THM의 생성에 관계되는 부분을 알아보기 위하여 한강수와 토양에서 추출한 humic acid의 분자량분포를 구하고 이들을 분자량분포별로 분리한 것을 각각 염소처리하였을 때의 THM생성량을 조사하였다. 이때 THM의 생성량은 대표적인 THM인 클로로포름의 생성량으로 대신하였다. Fig. 7에 추출한 humic acid의 분자량분포를 나타내었으며 그림에서 보는 바와 같이 한강수 중의 humic acid는 토양 중의 그것에 비해 $M_w > 50,000$ 인 부분이 거의 없는 대신 $M_w < 5,000$ 인 부분이 오히려 많이 존재함을 알 수 있었다. 이로 미루어보아 토양 중의

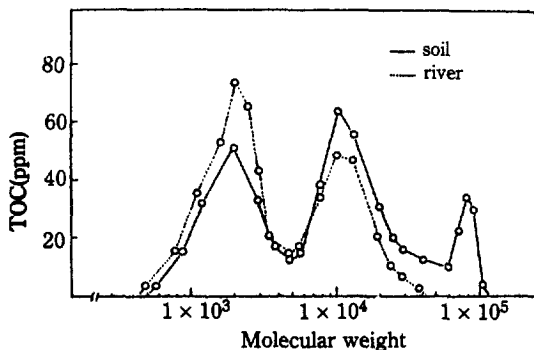


Fig. 7. Molecular weight distributions of humic acids extracted from soil and the Han river.

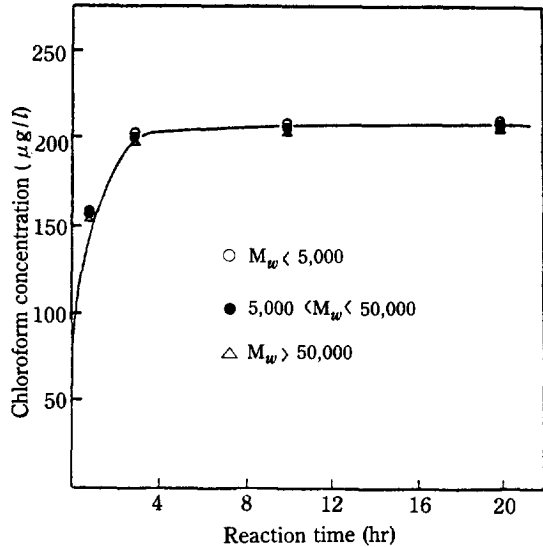


Fig. 8. The formation of chloroform from each molecular weight fraction of humic acid at 25°C, pH = 8.5, 3ppm Cl_2 .

humic acid 중 $M_w > 50,000$ 인 부분은 거의 용해되지 않고 토양중에만 존재하는 것으로 여겨진다.

분자량분포별 THM의 생성량을 알아보기 위하여 토양에서 추출한 humic acid를 $M_w < 5,000$, $5,000 < M_w < 50,000$ 및 $M_w > 50,000$ 의 세 부분으로 분리하여 각각을 염소처리하였다. 염소처리는 클로로포름이 충분히 생성될 수 있는 조건을 택하였으며[16] 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 클로로포름은 humic acid의 분자량과 관계없이 일정하게 생성됨을 알 수 있다. 이는 humic acid 단위무게당 클로로포름의 생성량이 일정함을 나타내며 이러한 결과는 McCreary 등[2]이 토양중의 fulvic acid를 염소처리하였을 때의 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 즉 humic acid의 모든 분자량범위가 THM의 전구물질임을 알 수 있다. 따라서 THM의 생성을 억제하기 위해서는 전 분자량범위의 humic acid를 제거해야만 그 효과가 있을 것으로 기대된다.

3-2. Humic acid의 응집

3-2-1. 활성탄에 의한 humic acid의 흡착

Humic acid가 THM의 가장 중요한 전구물질임을 생각할 때 수도수 중의 THM을 없애기 위해서는 humic acid 등을 염소처리 이전에 미리 제거하는 것이 바람직하다. 따라서 humic acid를 가장 경제적으로 제거할 수 있는 방법을 찾아내기 위하여 본 연구에서는

활성탄 및 명반을 이용하여 humic acid를 제거하고자 시도하였다. McCreary 등[2]은 humic acid의 분자량이 작을수록 활성탄에 대한 흡착효율은 약간 증가한다고 보고하였으나 Fig. 8에서 알 수 있듯이 생성되는 THM양은 humic acid의 분자량과 관계없이 일정하므로 진 분자량범위의 humic acid를 제거하여야만 한다. 그러나 humic acid가 고분자물질이므로 단순히 활성탄만으로는 흡착효율이 매우 낮다. 따라서 Randke와 Jepsen 등[4]과 Weber, Jr. 등[17]은 fulvic acid 및 humic acid 용액에 K, Na, Ca, Mg, Fe 등의 금속염을 소량 첨가하고 활성탄으로 fulvic acid를 흡착시켰을 때 흡착속도 및 흡착량이 상당히 증가하는 것을 확인하였으며 특히 Ca^{2+} 의 영향이 큰 것으로 보고하였다. 이러한 현상을 활성탄과 금속이온의 상호작용에 기인하는 것으로 설명하였다. 즉 활성탄과 fulvic acid, humic acid는 수용액에서 모두 음전하를 띠게 되어 상호 정전기적 반발력으로 인하여 흡착하기가 매우 어렵다. 그러나 용액 중에 양전하를 가지는 금속이온이 공존함으로써 활성탄-금속이온-fulvic acid의 착화합물을 형성하여 정전기적 반발력이 상쇄되어 흡착속도 및 흡착량이 상당히 증가하는 것으로 해석하였다. 또한 Weber, Jr. 등[17]은 humic acid를 활성탄으로 흡착시킬 때 각종 금속이온의 영향을 조사한 결과 $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{Na}^{+}$ 의 순으로 humic acid의 흡착량이 증가되는 반면, Fe^{3+} 와 Al^{3+} 등은 오히려 흡착량을 감소시키는 경향이 있다고 보고하였다. 이상의 두 연구 결과에 따라 본 연구에서는 활성탄으로 humic acid를 제거함에 있어서 Ca^{2+} 이온을 humic acid 용액에 첨가하지 않고 미리 Ca^{2+} 이온을 활성탄 표면에 흡착시키는 전처리를 한 후 humic acid의 흡착효율을 증가시키고자 시도하였다. 먼저 humic acid를 1l의 증류수에 TOC가 40 ppm되도록 넣고 Ca^{2+} 이온으로 전처리한 활성탄과 전처리하지 않은 활성탄 및 Ca^{2+} 이온을 humic acid의 용액 중에 직접 첨가한 3종류를 4시간 동안 회분흡착시킨 후, 잔류 TOC의 양을 분석하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 그림에서 Ca^{2+} 처리를 하였을 경우에 humic acid의 흡착량이 약간 증가하기는 하나 그 효율이 매우 낮음을 알 수 있는데 이는 humic acid가 활성탄표면에 흡착이 된 후에도 humic acid의 대략적인 크기가 $35 \sim 100 \text{ \AA}$ [18]으로 본 연구에서 사용한 활성탄의 기공크기인 $15 \sim 70 \text{ \AA}$ 보다 크기 때문에 활성탄표면이나 기공내 확산이 용이하지 않은 것에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 염소처리 이전에 전처리공정에서 활성탄을 이용하여 humic acid를 흡

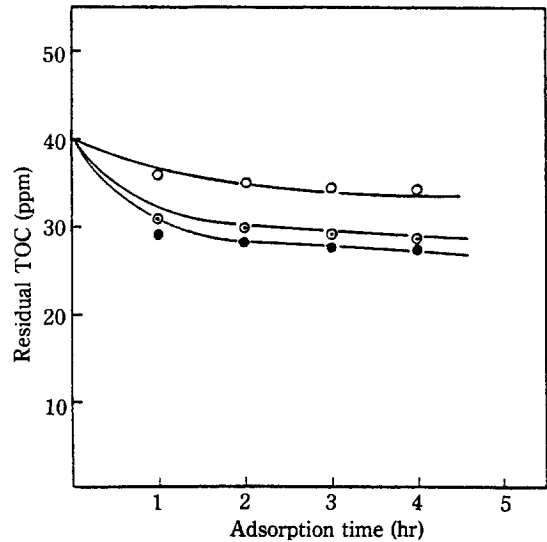


Fig. 9. Effect of Ca^{2+} ion on the adsorption of humic acid with activated carbon (1g/l) at 25°C , $\text{pH} = 7.0$, 20/40 mesh.

- non-pretreated activated carbon
- Ca^{2+} ion (10mg) in the solution
- pretreated activated carbon (Ca^{2+} , 10mg/g)

착, 제거하는 방법은 적당하지 않은 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서는 humic acid의 말단기가 수용액에서 음전하를 띠는 점이 자연수나 폐수 중의 콜로이드 및 부유물질과 같다는 사실에 착안하여 콜로이드나 부유물질을 제거하는 방법과 같이 humic acid를 명반으로 응집시켜 제거하고자 하였다.

3-2-2. 명반에 의한 humic acid의 응집

Humic acid를 명반 등의 응집제를 이용하여 제거함에 있어서 응집에 영향을 미치는 인자는 용액의 pH, humic acid의 양, 응집제의 양 및 다 전해질염의 존재 등으로 볼 수 있다[6, 18]. 따라서 본 연구에서는 이들에 대한 영향을 조사하여 그 최적조건을 알아보려고 하였다.

3-2-2-1. pH의 영향

TOC농도가 25 ppm인 humic acid 용액에 명반을 20 ppm 첨가했을 경우 pH 변화에 대한 잔류 TOC의 농도를 분석하여 Fig. 10에 나타내었다. Humic acid는 pH 5 부근에서 응집이 가장 잘 일어나고 있는데 그 이유를 살펴보면 humic acid의 주요 관능기인 carboxyl group이나 phenolic OH group이 해리되어 음전하를 띠고 있어야 하며 동시에 응집제인 명반이 다량의 양전하를 가지고 있을 경우에 응집현상이 잘 일어

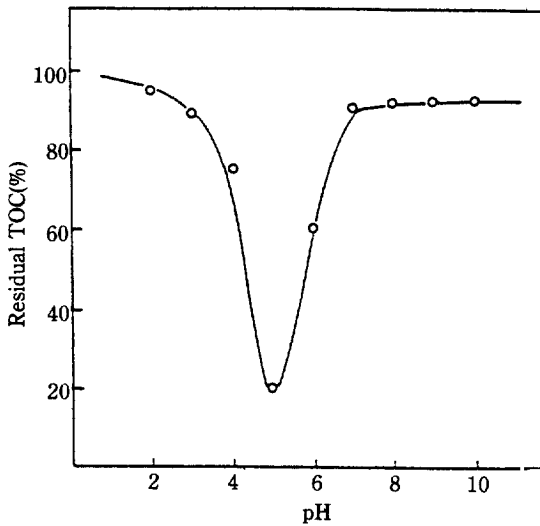


Fig. 10. Effect of pH on the coagulation of humic acid with alum (20ppm).

나리라 생각된다. 그런데 Narkis와 Rebhun[19] 및 Glaser와 Edzwald 등[20]이 발표한 보고에 의하면 humic acid의 carboxyl group의 pK는 4.51~4.90이며, phenolic OH group의 pK는 8.0~8.7로 나타나고 있다. 따라서 humic acid의 carboxyl group이 충분한 음전하를 가지려면 pH가 5 이상이 되어야 한다고 볼 수 있다. 또한 Semmens와 Field[21]가 연구한 바에 의하면 pH 6 이하에서는 명반이 Al^{3+} , $Al_{13}(OH)_4^{5+}$ 및 $Al_7(OH)_{17}^{4+}$ 등의 다량의 양전하를 가지나 pH 6 이상에서는 $Al(OH)_3$ 로 침전이 일어난다고 밝히고 있다. 이상의 두 연구결과를 토대로 살펴보면 humic acid가 충분한 음전하를 가지고 동시에 명반이 다량의 양전하를 가지게 되는 것은 pH 5~6의 영역이며 이는 본 실험의 결과와 잘 일치한다.

3-2-2-2. Humic acid양의 영향

명반을 이용한 응집방법으로 수처리를 할 때 pH 강하의 억제와 생성되는 슬러지의 양을 줄이기 위하여 최적명반의 양을 사용하여야 한다. 따라서 본 실험에서는 원수 중의 humic acid를 제거하기 위하여 humic acid의 농도와 최적명반의 양과의 관계를 조사하였다. 지금까지 연구된 바로는 Narkis 등[19]이 주장한 전하중화 이론과 Hall 등[20]이 주장한 착화합물화-침전이론이 있다. 전자에 따른 최적명반의 농도와 피응집물의 농도와의 관계는,

$$[A] = a[H] + b \quad (1)$$

후자에 따른 그 관계는

$$[A] = a'[H]^{b'} \quad (2)$$

로 각각 표현되고 있다. 여기서 $[A]$ 는 최적명반의 농도를, $[H]$ 는 피응집물의 농도를 각각 나타내며 a, b 는 상수이다. 따라서 본 연구에서는 humic acid의 초기농도와 명반의 농도를 변화시켜 응집시켰을 때 이들 사이의 관계를 살펴 위에서 언급한 이론들을 검토하였다. Fig. 11에 그 결과를 나타내었으며 그림에서 보는 바와 같이 초기 TOC농도에 대해 일정한 비율의 명반이 가해졌을 때 비로소 급격히 응집되기 시작하여 약 80%의 TOC가 제거됨을 알 수 있다. 즉 한계명반의 양이 존재하며 이 양과 TOC와의 사이에는 다음의 관계가 있는 것으로 나타났다.

$$[A] = 0.65[TOC] + 1.90 \quad (3)$$

따라서 이 경우에는 Narkis 등이 주장한 전하중화이론에 따르는 것으로 추정되며 이러한 결과는 Edzwald [18]의 보고와도 일치하고 있다.

3-2-2-3. Poly aluminum chloride(PAC)의 영향

Humic acid를 응집, 제거할 때 명반만을 사용할 경우에는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 적정 pH의 영역이 좁고 더우기 pH가 5 부근일 때에만 응집효과가 좋으므로, 염소에 의한 소독효과를 유지하기 위해 pH를 6~8로 조절해야 하는 수처리과정에 그대로 적용하기에는 난점이 많다. 따라서 pH 6~8에서 humic acid를

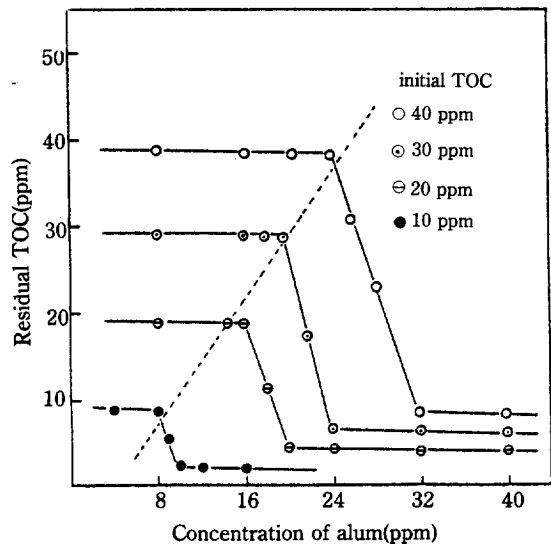


Fig. 11. Relation of alum and TOC concentration at pH = 5.0.

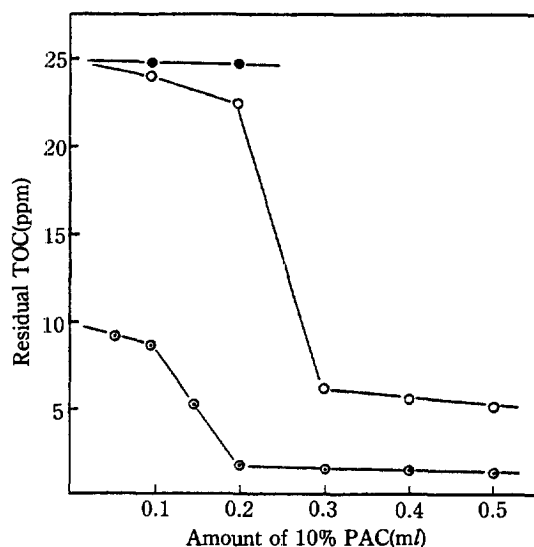


Fig. 12. Effect of PAC on the coagulation of humic acid at pH=7.0, 20ppm of alum.

- only alum (20ppm) used
- initial TOC = 25ppm
- ◐ initial TOC = 10ppm

효과적으로 제거하기 위해서는 적당한 보조응집제가 필요하다고 본다. 최근의 수처리과정에서는 여러가지 유기계 및 무기계 고분자 응집제가 사용되고 있는데 일반적으로 유기계 응집제는 용해도에 따른 유해성분이 잔존할 염려가 있으며, 특히 자연수의 탁도를 없애는데는 분자량이 큰 유기계 고분자 응집제보다는 분자량이 조금 작은 무기계 고분자 응집제가 유리하다는 丹保 등 [22]의 보고에 따라 본 연구에서는 명반 이외에 소량의 PAC를 첨가하여 수처리에 적합한 pH 6~8의 범위에서 humic acid를 제거하고자 하였다.

TOC가 10, 25 ppm인 humic acid 용액 1ℓ에 명반을 20 ppm 넣고 Al_2O_3 가 10.54%인 PAC를 1/10로 희석하여 이를 0.1~0.5 ml 첨가하여 응집시킨 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

그림에 나타나듯이 pH 7.0에서 명반만으로는 거의 응집시키지 못하였으나 PAC를 0.1~0.3 ml의 소량만 첨가해도 초기 TOC의 약 80%가 제거됨을 알 수 있다. 이는 PAC가 수중에서 OH와 결합하고 가수분해하여 분자량이 큰 다가의 양이온 또는 하전량은 조금 작으나 집합수가 큰 다핵착체를 형성하여 humic acid의 음전하와 쉽게 결합하여 응집을 촉진시키기 때문인 것으로 여겨진다.

4. 결 론

1. Humic acid를 염소와 반응시켰을 때 클로로포름 이외에 3-chloro-2-methyl but-1-ene이 부생되는 것을 GC-MS, FT-IR 및 FT-NMR로 확인하였으며 이로부터 humic acid와 염소와의 반응기구를 추정하였다.

2. 한강수 및 한강유역 토양에서 humic acid를 추출하여 이들의 분자량분포별 THM 생성량을 조사한 결과 THM의 생성량은 분자량과는 무관하였다. 따라서 전 분자량범위의 humic acid가 THM의 전구물질로 판단되었다.

3. THM의 생성을 억제하기 위한 전처리공정에 대한 연구로서 THM의 가장 큰 전구물질인 humic acid를 효과적으로 제거하고자 활성탄에 의한 흡착방법과 명반에 의한 응집방법을 비교실험한 결과 전자보다는 후자의 방법이 더 효과적이었고, 응집적정 pH의 범위를 7 부근으로 조절하기 위해서는 소량의 PAC를 첨가함으로써 그 목적을 달성할 수 있었다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사사를 드립니다.

REFERENCES

1. Stevens, A.A. et al.: *J. AWWA*, **68**, 615 (1976).
2. McCreary, J.M. and Snoeyink, V.L.: *Water Research*, **14**, 151 (1980).
3. Schnoor, J.L. et al.: *J. AWWA*, **71**, 1134 (1979).
4. Randke, S.J. and Jepsen, C.P.: *J. AWWA*, **74**, 84 (1982).
5. Kavanaugh, M.C.: *J. AWWA*, **70**, 613 (1978).
6. Edzwald, J.K. et al.: *J. ASCE, Environ. Eng. Div.*, **103**, 989 (1977).
7. Hall, E.S. and Packham, R.F.: *J. AWWA*, **57**, 1149 (1965).
8. Schnitzer, N. and Khan, S.U.: "Humic Substances in the Environment", Marcel-Dekker Inc., p. 11 (1972).
9. Rook, J.J. and Evans, S.: *J. AWWA*, **71**, 520 (1979).
10. Schnitzer, N. and Khan S.U.: "Humic Substances in the Environment", Marcel-Dekker Inc., pp. 30-41 (1972).

11. Rook, J.J.: *Environ. Sci. & Tech.*, **11**, 478 (1977).
12. Stwnhagen, E.: "Registry of Mass Spectral Data", vol. 1., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1974).
13. Grasselli, J.G. and Ritchey, W.M.: "Atlas of Spectral Data and Physical Constants for Organic Compounds", vol. 4, CRC press.
14. Silverstein, R.M. et al.: "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (1981).
15. Dore, M. et al.: *J. AWWA*, **74**, 103 (1982).
16. 전희동, 이문득: 화학공학, **21**, 263 (1983).
17. Weber, W.J. et al.: *J. AWWA*, **75**, 612 (1983).
18. Glaser, H.T. and Edzwald, J.K.: *Environ. Sci. & Tech.*, **13**, 299 (1979).
19. Narkis, N. and Rubhun, M.: *J. AWWA*, **69**, 325 (1977).
20. Committee Report: *J. AWWA*, **71**, 588 (1979).
21. Semmens, M.J. and Field, T.K.: *J. AWWA*, **72**, 476 (1980).
22. 丹保憲仁: "水道とトリハロメタン" 技報堂, p. 146 (1983).