



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이 학 석 사 학 위 논 문

정수처리시 소독부산물 저감을 위한
응집공정의 최적화



2017년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

전 영 욱

Thesis for the Degree of Master of Engineering

Optimization of coagulation process for
reduction of disinfection by-products in
water treatment

by

Young-wook Jeon

Department of Environmental Engineering

The Graduate School Pukyong National University

August 2017

공 학 석 사 학 위 논 문

정수처리시 소독부산물 저감을 위한 응집공정의 최적화

지도교수 강 임 석

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.

2017년 8월

부 경 대 학 교 대 학 원

지구환경시스템과학부 환경공학전공

전 영 욱

전영욱의 공학석사 학위논문을 인준함.

2017년 8월

위 원 장 공학박사 이 병 헌 (인)

위 원 공학박사 김 상 단 (인)

위 원 공학박사 강 임 석 (인)

<목 차>

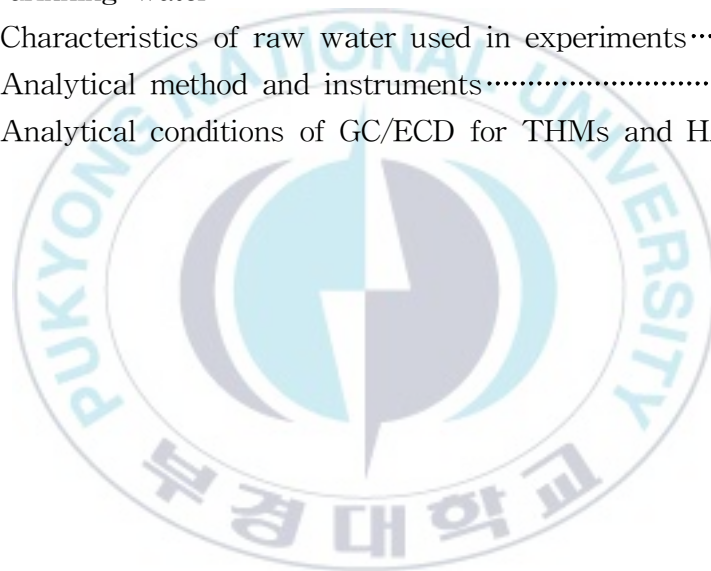
I . 서론	1
II . 문헌연구	4
2.1 Humic substance 발생 및 특성	4
2.1.1 Humic substance 발생	4
2.1.2 Humic substance의 특성	5
2.2 Coagulation mechanism	8
2.2.1 Double layer compression	9
2.2.2 Adsorption and Charge neutralization	9
2.2.3 Sweep floc mechanism	10
2.2.4 Interparticle bridging	11
2.2.5 Coagulation mechanism of NOM	13
2.3 Characteristic of metal salt coagulants	17
2.3.1 금속염의 가수분해	17
2.3.2 Al(III)와 Fe(III)의 용해성	20
2.4 Disinfection by products (DBPs)	25
2.4.1 소독부산물의 생성	25
2.4.2 소독부산물의 생성반응	29
III . 재료 및 방법	31
3.1 실험재료	31
3.1.1 원수수질	31
3.1.2 응집제 선정	31
3.2 장치 및 분석방법	32
3.2.1 수질분석	32
3.2.2 Jar-Test	35
3.2.3 유기물 분류	37

IV. 결과 및 고찰	39
4.1 낙동강 원수의 계절별 특성	39
4.2 NOM 제거를 위한 최적 응집제 주입농도 선정	40
4.3 NOM 제거를 위한 최적 pH 선정	44
4.4 계절별 NOM 제거 특성	46
4.5 DBPs 제거특성	51
4.5.1 유기물 성상별 DBPs 생성능 비교 및 제거효율	51
4.5.2 응집에 의한 소독부산물 저감 특성	57
V. 결론	63
VI. 참고문헌	65



<List of tables>

Table 2.1 Comparison of dilute clay suspensions and humic substances··	
.....	15
Table 2.2 Reactions and associated equilibrium constant for aluminum	
and iron species in equilibrium with amorphous aluminum	
hydroxide and ferric hydroxide·····	23
Table 2.3 Major disinfection by-products formed during disinfection of	
drinking water·····	28
Table 3.1 Characteristics of raw water used in experiments·····	31
Table 3.2 Analytical method and instruments·····	32
Table 3.3 Analytical conditions of GC/ECD for THMs and HAAs·····	35



<List of figures>

Fig. 2.1 Structure of fulvic acid (Kim, 2002).	7
Fig. 2.2 Structure of humic acid (Kim, 2002).	8
Fig. 2.3 Schematic representation of the bridging model for the destabilization of particles by polymers (O'Melia, 1972).	12
Fig. 2.4 Reaction of ionization.	13
Fig. 2.5 The possible removal mechanisms of NOM during coagulation (Jarvis et al., 2004).	14
Fig. 2.6 Particle and organic matters coagulation (Youn, 2009).	16
Fig. 2.7 Deprotonation of the aquo aluminum ion (Khanh, 2009).	19
Fig. 2.8 Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1981).	20
Fig. 2.9 Solubility diagram for Fe(III) at 25°C (Amirtharajah and Mills, 1982).	21
Fig. 2.10 Solubility diagram of Al(III) at 25°C (Amirtharajah and Mills, 1982).	22
Fig. 2.11 Structural formulas for THMs (Sim, 2008).	27
Fig. 2.12 Structural formulas for HAAs (Krasner, 1989).	27
Fig. 2.13 Formation of major organic halide products from fulvic acid (Rook, 1977).	29
Fig. 3.1 Schematic diagram of jar and paddle used in tests.	36
Fig. 3.2 Analysis procedure of dissolved organic carbon fraction.	38
Fig. 4.1 Characteristic of raw water on turbidity, UV ₂₅₄ , DOC and pH.	39
Fig. 4.2 Effect of coagulant dose on residual DOC, turbidity and UV ₂₅₄ with ferric chloride.	41
Fig. 4.3 Effect of coagulant dose on residual DOC, turbidity and UV ₂₅₄ with alum.	41
Fig. 4.4 Characteristics of residual turbidity, UV ₂₅₄ and DOC when using 0.15 mM Fe.	42

Fig. 4.5 Removal of turbidity, UV_{254} and DOC when using 0.15 mM Fe.	42
Fig. 4.6 Characteristics of residual turbidity, UV_{254} and DOC when using 0.15 mM Al.	43
Fig. 4.7 Removal of turbidity, UV_{254} and DOC when using 0.15 mM Al.	43
Fig. 4.8 Effect of pH on residual DOC, turbidity and UV_{254} with 0.15 mM Fe.	45
Fig. 4.9 Effect of pH on residual DOC, turbidity and UV_{254} with 0.15 mM Al.	45
Fig. 4.10 Comparison of DOC removal using ferric chloride under different pH condition (0.15 mM).	46
Fig. 4.11 Comparison of DOC removal using alum under different pH condition (0.15 mM).	47
Fig. 4.12 Comparison of DOC removal using 0.15 mM ferric chloride and alum at optimum pH.	48
Fig. 4.13 Comparison of DOC removal 0.15 mM coagulant and optimum pH at 0.10 mM coagulant.	50
Fig. 4.14 Seasonal variation of organic matter fraction of DOC in Nakdong river.	52
Fig. 4.15 THM formation potentials as organic matter fraction of DOC in raw water.	54
Fig. 4.16 HAA formation potentials as organic matter fraction of DOC in raw water.	54
Fig. 4.17 Effect of coagulation chloride on organic fraction of DOC (coagulant dose: 0.15 mM $FeCl_3$).	56
Fig. 4.18 Effect of coagulation on organic fraction of DOC (coagulant dose: 0.15 mM alum).	57
Fig. 4.19 Comparison of THMs removal using 0.15 mM ferric chloride and alum at optimum pH.	59
Fig. 4.20 Comparison of THMs removal using 0.15 mM ferric chloride,	

alum and 0.1 mM ferric chloride at optimum pH condition.··	60
Fig. 4.21 Comparison of HAAs removal using 0.15 mM ferric chloride and alum at optimum pH.··········	61
Fig. 4.22 Comparison of HAAs removal using 0.15 mM ferric chloride, alum and 0.1 mM ferric chloride at optimum pH condition.··	62



Optimization of coagulation process for reduction of disinfection
by-products in water treatment

Young-wook Jeon

Department of Environmental Engineering,
Graduate school, Pukyong National University

Abstract

About 80% of Korean water treatment plants are using river waters as a raw water. Therefore, water treatment plants are very sensitive to river pollution. Recently water pollution is increased eutrophication, industrialization, population growth, changes in lifestyle.

NOM (Natural organic matter) is a complex matrix of organic materials and a key component in aquatic environments. The presence of NOM is a matter of various problems in water treatment. First, it has a bad influence on the water quality such as taste, odor and color. Second, when trace amount of NOM is supplied from water treatment plants, the microorganisms can regrow in the water supply systems. Third, It increases coagulant dose and disinfectant dose during water treatment process.

NOM can react with chlorine and generates disinfection by-products such as THMs (Trihalomethanes), HAAs (Haloacetic acids) in water treatment process. The USEPA has established Rule for D/DBPs

(Disinfectants and Disinfection by-products) in July 1994 and setting the MCL (Maximum contaminant level) of THMs to 80 µg/L and the MCL of HAAs to 60 µg/L. Currently in Korea, according to quality standard for drinking water in October 2016, THMs should not exceed 100 µg/L, and HAAs should not exceed 100 µg/L. In HAAs, DCAA (Dichloroacetic acid) and TCAA (Trichloroacetic acid) are classified as monitoring items, both of which are known to be carcinogenic to animals.

As the problems of NOM around the world become an issue, much attention has been focused on developing more reliable and efficient water treatment processing technologies. Removing the NOM imposes lots of advanced water treatment technologies such as ozonation, activate carbon adsorption and etc. Coagulation is more economical and easier to operate than the advanced water treatment process.

Therefore, this research finds optimum coagulant dose and pH condition to improve the NOM removal. This research has shown DOC removal, DBPs removal in optimum dose and pH condition. The experiments were conducted with ferric chloride and alum as a coagulant.

Two coagulants optimum dose is 0.15 mM and optimum pH is 5.5. Under optimum pH condition, ferric chloride improves about 20% better than DOC removal in optimum coagulant dose. In case of alum improves about 10% better than DOC removal in optimum coagulant dose.

In order to confirm the removal efficiency of THMs and HAAs, representative materials of DBPs, THMs and HAAs are measured after jar test to examine the removal efficiency. Ferric chloride is showed 81.2% removal DOC in optimum pH condition. In case of Alum, the removal rate of THMs is showed 69.9% THMs removal in optimum pH condition. The removal rate of HAAs is showed 89.4% at Ferric chloride in optimum pH condition. In case of Alum, the removal rate of HAAs is 74.7% in

optimum pH condition.

In the NOM, the organics are classified according to the characteristics, and the DBPFP (Disinfection by-products formation potential) and the degree of elimination by the jar test are examined according to the characteristics. THMFP (Trihalomethane formation potential) is high in order of hydrophobic and hydrophilic, and THMs are produced in order of humic acid and fulvic acid in hydrophobic. HAAFP (Haloacetic acid formation potential) shows the same tendency. The removal efficiency of THMs is improved 23% for fulvic acid, 10% for humic acid and hydrophilic as a result of optimum pH condition better than optimum coagulant dose. In case of HAAs, the removal rate is improved 4% for fulvic acid, 1% for humic acid, 10% for hydrophilic as a result of optimum pH condition better than optimum coagulant dose.

I. 서론

우리나라의 정수장은 전체의 약 80% 정도가 하천 표류수로부터 직접 원수를 취수하고 있기 때문에 하천의 오염에 대해 대단히 민감하다. 산업화, 인구의 증가, 생활양식의 변화로 인해 하천의 오염이 급증하여 부영양화, 조류의 빈번한 발생 등 유기성 오염물질들이 증가하고 있다. 특히, 낙동강을 원수로 취수하고 있는 부산의 경우 최근 5년간 유기오염물질의 농도는 계절별에 따라서는 오히려 더 높아지고 있다. NOM (Natural organic matter)은 유기물질의 복잡한 화합물 형태로 되어 있고 수생태계에 주요한 구성요소이다. NOM의 존재는 음용수와 수처리 공정에서 다양한 문제가 되고 있다. 첫째로, 맛, 냄새, 색 같은 수질적인 측면에서 좋지 않은 영향을 끼친다. 둘째로, 처리되지 않은 NOM이 공급되면, 급수관에서 미생물이 재성장하게 된다. 세 번째로, 수처리 공정에 있어서 응집제의 주입량과 소독제의 주입량이 늘어나게 된다. 그러므로 수중에 존재하는 NOM은 응집제와 소독제의 양을 결정하는데 있어서 중요한 인자 중 하나이다(Edzwald, 1993; Matilainen *et al.*, 2011; Rakruam and Wattanachira, 2014; huang *et al.*, 2015). 상수 원수에 존재하는 유기물질(Natural Organic Matter: NOM)들은 크게 소수성(Hydrophobic), 친수성(Hydrophilic), 반친수성(Transphilic) 물질로 이루어져 있고, 소수성 물질은 휴믹산(Humic acid)과 풀빅산(Fulvic acid)으로 이루어져 있다. 이러한 NOM에서 다양한 종류의 유기화합물들이 염소와 반응하여 다양한 소독부산물을 생성한다. 소독부산물의 종류와 양은 물속에 존재하는 NOM의 농도와 구성요소에 따라 달라진다(Barrett *et al.*, 2000; Hua and Reckhow, 2007a; Krasner *et al.*, 2006; Bull *et al.*, 2011; Richardson and Postigo, 2012; Wang *et al.*, 2016). NOM과 염소가 반응하여 많은 종류의 소독부산물들을 생성하며 또한 이러한 소독부산물에

의한 인체 위해성이 규명되면서 법적으로 제제를 가하고 있으며, 이러한 규제는 점점 더 강화되고 있는 추세이다.

700여종이 넘는 소독부산물들 중 가운데, trihalomethanes (THMs)와 haloacetic acids (HAAs)가 전 세계적으로 가장 높은 농도를 차지하고 있다고 보고되었다(Krasner *et al.*, 2006).

미국 환경청(USEPA)에서는 1994년 7월 소독/소독부산물법(D/DBP Rule)을 제정하여 단계별로 물질별 최대허용농도(MCL)를 정하였으며 (Arora *et al.*, 1997), THMs의 MCL을 80 $\mu\text{g/L}$ 로 정하고 있고, HAAs의 MCL을 60 $\mu\text{g/L}$ 로 정하고 있다. 현재 국내에서는 2015년 11월 먹는 물 수질기준에 따르면 THMs가 100 $\mu\text{g/L}$ 를 초과하지 않도록 규정하고 있으며, HAAs의 경우도 100 $\mu\text{g/L}$ 를 초과하지 않도록 규정하고 있다. HAAs 중 Dichloroacetic acid (DCAA)와 Trichloroacetic acid (TCAA)의 두 물질이 감시항목으로 분류되어 있으며, 이 두 물질은 동물에게 발암 가능한 물질로 알려져 있다(Bull and Kopfer, 1991).

전 세계적으로 NOM의 문제들이 제기되면서, 더 확실하고 효율적인 처리 기술 개발에 많은 관심이 집중되고 있다. NOM의 제거를 위해 오존산화처리, 활성탄 흡착 등 많은 고도정수처리 기술들을 도입하고 있다. 응집공정은 이러한 고도정수처리 기술에 비해 경제적이며 기술적으로도 대처하기가 용이하다. 고도정수처리에 의한 소독부산물 제거에 대한 연구는 많지만 응집에 의한 소독부산물의 제거에 대해서는 연구가 활발하지 않은 실정이다. 현재 응집은 전 세계적으로 대부분의 정수장에서 사용하고 있는 공정이다. 최근 부산시에서 소독부산물의 농도가 높아짐에 따라 고도정수처리 시설에 많은 투자를 하고 있는 실정이다. 하지만 고도정수처리 공정과는 다르게 응집은 추가적인 시설을 필요로 하지 않는다. 또한, 정수처리공정에서 응집은 기술적으로도 대처하기 용이하기 때문에 응집공정을 NOM

제거에 최적화시킨다면, 추가적인 고도정수처리 없이 탁도, 병원성 미생물 제거뿐만 아니라 소독부산물 제거에도 충분한 효율을 발휘할 수 있다. 4대강 사업 이전의 유기물 분류, 응집효율, 소독부산물 제거에 따른 연구는 많지만 4대강 사업 이후의 연구는 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 소독부산물 제거를 위해 유기물 분류 및 응집제 주입량과 pH 조건에 따른 소독부산물 제거효율에 대해 연구하였다.



II. 문헌연구

2.1 Humic substance 발생 및 특성

2.1.1 Humic substance 발생

지표수는 여러 가지의 환경계에서 발생하는 다양한 종류의 자연유기물질인 NOM을 포함하고 있고 이러한 자연유기물질은 토양이나 습지와 침전물 또는 박테리아나 플랑크톤으로부터 발생한다고 알려져 있다(Nijhoff & Junk Publ.,1985; John Wiley & Sons, 1965).

Hall과 Packham (1965)의 연구에 따르면 지표수 중 색을 유발하는 원인으로 토양의 부식토와 토탄이 물속에 용존되어 자연적으로 발생한 유기물질에 의한 것이고, 이러한 토양의 humic substance는 고등식물의 lignin의 분해나 미생물의 합성 등으로 발생하는 물질인 polyphenolic units의 중합작용에 의한 것이라고 밝혔다.

지표수에 존재하는 용존유기탄소(Dissolved Organic Carbon, DOC)는 강유역 내 토양에서 식물의 부패되어 물속으로 흘러들어오는 DOC가 대부분이다. Malcolm (1985)의 연구에 따르면 무기성 토양에 있는 humic substance 고등식물의 부패에서 생성되고, cellulose나 lignin이 주성분이다. 주로 강이나 습지에서는 타생적으로 발생하는 humic substance가 주를 이루며, 청정 호수 같은 경우에는 자생적으로 발생하는 humic substance가 주를 이룬다. 타생적 humic substance는 식물의 부패되어 물속으로 유입되는 것이고, 자생적 humic substance는 수생식물과 동물의 분해로부터 발생된다(Malcolm, 1985). 즉, 단백질을 포함하고 있는 조류와 단백질과 키틴나 아제를 포함하고 있는 수생동물은 수중 humic substance생성의 원인이 된다.

생태계에서 NOM은 크게 두 가지 종류로 나눌 수 있다. 첫 번째는

NOM의 대부분을 차지하고, 생물학적으로 상당히 불안정하여 빠른 속도로 유기물의 성장에 이용되어진다. 두 번째는 쉽게 분해되지 않고 순환되어져 수계에 축적되어진다. 따라서 대부분의 지표수내의 NOM은 상당히 안정된 물질로 존재한다. 인위적으로 오염되지 않은 대부분의 지표수에서의 안정된 humic substance들은 토양 또는 수계 내에서 발생하며, NOM 중 대부분을 차지한다. 그러나 습지나 침전물로부터 발생하는 NOM 또한 존재한다. 지표수 NOM은 일반적으로 PAPC (pedogenic and aquagenic proteinaceous compounds, 5-10%), PAPS (pedogenic and aquagenic polysaccharides, 10-20%), AROM (aquagenic refractory organic matter, 5-20%), PROM (pedogenic refractory organic matter, 5-20%)로 구성되어 있다(Thurman, 1985). 각 그룹들은 많은 화합물을 포함하고 있고, 같은 그룹 내 화합물들은 비슷한 물리·화학적 성향을 가지고 있다. PROM보다 토양으로부터 발생되어진 fulvic acid로 주로 구성되어 있다(John Wiley & Sons, 1989). 그렇기 때문에 구성성분의 분자량은 상대적으로 낮고, 방향성 화합물이며 질소와 탄소의 비율은 낮다. AROM은 PROM보다 상대적으로 질소와 탄소의 비가 높으며, 10^6 M까지 높은 분자량을 가지고 있다.

2.1.2 Humic substance의 특성

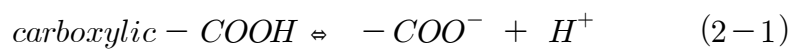
수중에서 humic substance의 분류법은 토양 내의 humic substance의 분류방법에서 출발되었고, 오랜 시간에 걸쳐 발전되어 왔다. Oden (1919)은 처음으로 토양 내에 존재하는 humic substance를 분류하는데 있어서 일반적으로 인식되고 있는 체계를 구축하였고, humic substance 중 산·염기에 서 용존 상태로 존재하는 물질을 fulvic acid라고 지칭하며 humic substance 분류에 중대한 기여를 하였다. Page와 Dutoit (1930)는 humus coal을 humin으로 명칭을 바꾸었고, humic substance 분류법을 더욱 발전

시켰다. 그래서 현재 구조적으로 복잡한 humic substance는 용해성을 기준으로 humic acid와 fulvic acid, humin으로 분류되고 있다. humic acid는 염기성에서 용존 상태로 존재하고 산성에서는 불용성 상태로 존재하며, fulvic acid는 염기성과 산성에서 모두 용존 상태로 존재하고 humin은 산성, 염기성 상태에서 모두 불용성으로 존재한다(Edzwald, 1979).

Thuman (1985) 역시 수중의 humic substance의 구조를 밝혔는데, 상대적으로 더 많은 양의 카르복시산으로 구성되어진 fulvic acid는 humic acid에 비해 용존성이 높고 대부분의 지표수가 humic acid에 비해 fulvic acid를 2-10배 더 많이 함유하고 있어, 지표수가 용존성이 높은 주요한 원인이 된다. 상대적으로 humic acid의 더 큰 분자 크기와 더 많은 페놀기 함유량 또한 humic acid의 용존성 저하의 원인이 된다. 뿐만 아니라 fulvic acid에 비해 더욱 긴 사슬모양의 지방산으로 인해 humic acid는 상대적으로 더 높은 소수성을 띠게 된다.

Humic substance는 식물이나 토양 속의 유기물질로부터 추출되어지기 때문에 소중의 색도를 유발하여 유기물 농도가 높은 편이다. 대부분의 DOC는 폴리머성 유기물질인 humic substance 중 fulvic acid로 물의 색을 변화시키고 carboxyl, hydroxyl, carbonyl, phenolic, alcoholic, methoxyl 작용기를 가진 방향족 화합물로 알려져 있다(Edward *et al.*, 1995). 용존된 Fulvic acid의 분자는 2 nm이고 이들 간의 간격은 최소 60 nm이다. 또한 콜로이드성 DOC가 수중에 존재하게 되는데 이들 콜로이드성 DOC는 humic acid의 큰 결합체이며 지름이 2-50 nm정도이며 clay와 철, 알루미늄 산화물과 결합한다. 대부분의 수중에서 콜로이드성 DOC는 약 10% 정도이고 humic substance 중 humic acid에 속하며, fulvic acid보다 상대적으로 carboxyl, hydroxyl를 적게 포함하고 있다. humic acid는 무기성 콜로이드 물질과 화학적으로 흡착, 결합하게 된다.

Fulvic acid와 humic acid는 복잡한 착화합물 구조를 가진 다분자 화합물이다. Fig. 2.1과 2.2는 fulvic acid와 humic acid의 구조를 나타낸 것이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 phenolic과 carboxyl 작용기를 지니고 있어 아래와 같이 pH에 따라서 양성자화나 탈양성자화가 될 수 있다.



따라서, humic acid와 fulvic acid 분자는 대개 자연수 pH 조건에서는 위의 식 (2-1), (2-2)의 반응에 의해 탈양성자화 됨으로서 음이온성 형태를 띄고 있는 다가 음이온으로 존재한다.

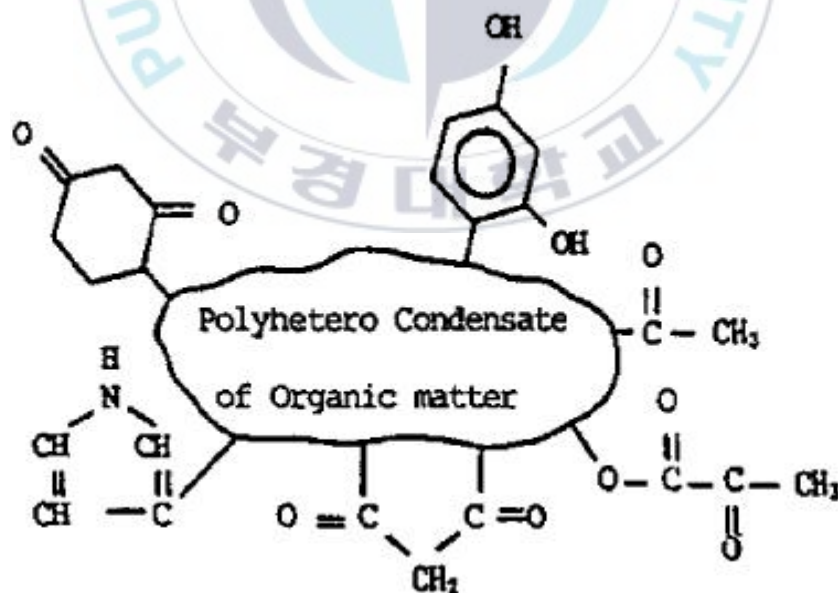


Fig. 2.1 Structure of fulvic acid (Kim, 2002).

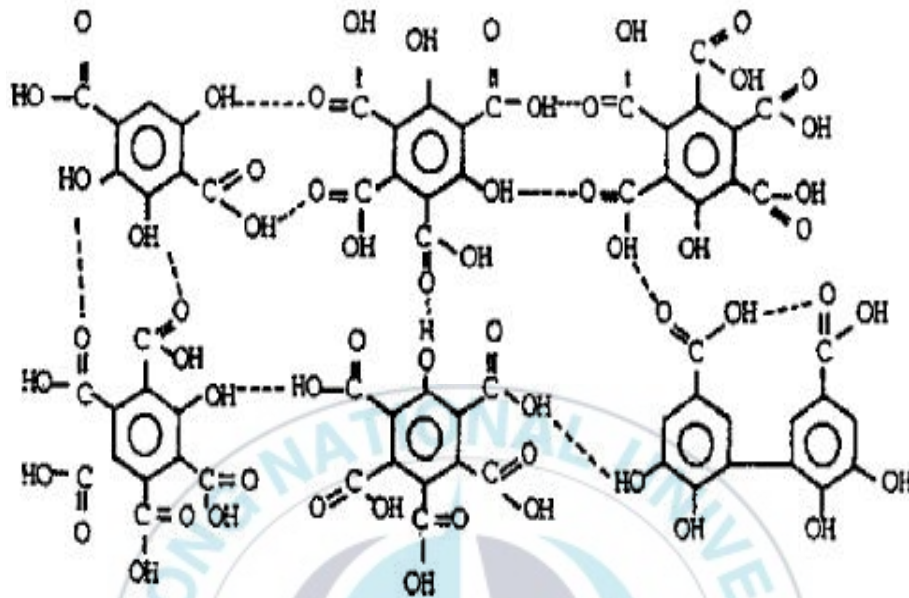


Fig. 2.2 Structure of humic acid (Kim, 2002).

2.2 Coagulation mechanism

수중의 대부분의 particle과 mineral, organic은 음으로 하전된 표면 전하를 가지고 있다. 이들은 서로간의 반발력에 의해 일정한 거리를 유지하면서 침전하거나 충돌하지 않고 안정한 상태로 부유하게 된다. 이렇게 음의 전하로 대전되어 안정한 부유상태를 유지하고 있는 콜로이드성 물질에 양의 전하를 띤 응집제를 주입함으로써 전하를 중화시켜 입자간 결합을 가능하게 하는 과정을 불안정화(Destabilization)라 하며, 응집(Coagulation)이란 불안정화 과정과 불안정화된 입자들을 충돌시켜 서로 뭉치게 하는 과정(Flocculation)을 포괄하는 개념이다. 입자의 불안정화는 다음과 같은 몇 가지 다른 메커니즘에 의해 일어나게 된다.

2.2.1 Double layer compression

이중층 압축이론은 비슷한 전하를 띤 입자들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 입자와 반대되는 이온들이 증가하게 되면 입자의 분산층(Diffuser layer)주위에 이들이 모여들게 되고 정전기적 반발력은 감소되어 분산층은 압축되어진다. 정전기적 반발력이 감소되어짐으로써 입자의 표면전위차는 감소하게 되고, 상대적으로 van der Waals 인력이 강하게 작용하여 입자들은 서로 접근하여 뭉쳐지게 된다(Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 이중층 압축에 의해 이루어지는 불안정화 과정은 NaCl과 같은 간단한 전해질을 가해줌으로서 일어날 수 있는데 이중층을 압축시키기 위해 사용되는 금속염의 전하수에 따라 그 효율은 Schultz-Hardy법칙에 따라 아래와 같이 달라진다.

$$CCC \propto \frac{1}{(\text{charge})^6}$$

$$Na^+, Ca^{2+}, Al^{3+} \rightarrow 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 100 : 1.6 : 0.14$$

하지만 이러한 반응은 매우 느리게 일어나므로 실제 수처리 시스템에서 사용되는 주요 메커니즘은 아니다.

2.2.2 Charge neutralization and Adsorption

전하중화에 의한 불안정화는 입자들의 표면전하를 감소시킴으로써 이루어지는데, 이러한 과정은 두 가지 과정에 의해 일어난다. 첫째, 입자와 반

대되는 전하를 가지고 있는 응집제 성분은 입자의 표면에 흡착되어진다. 특히 유기 고분자 전해질이나 금속염 응집제로부터 형성되어지는 가수분해 생성물은 반대전하를 띠는 입자표면에 흡착하려는 강한 경향을 가지고 있다. 이러한 응집제의 입자표면에 흡착하려는 경향은 입자표면에 대한 응집제와 용매의 상호작용, 응집제와의 화학적 친화력, 응집제표면의 chemical groups에 기인한다. 이러한 응집제 흡착은 입자의 표면 전하가 역전되어 재 안정화가 이루어질 때까지 입자표면에 흡착되어질 수 있다. 일반적으로 가수분해 되는 다가 금속이온의 모든 형태는 가수분해 되지 않은 이온보다 콜로이드 경계면에서의 흡착이 더 효율적이고, 흡착된 표면에서의 전하역전의 원인이 되기도 한다(Matijevic and Jananer, 1966; Weber, 1972; Stumm and Morgan, 1981).

둘째, heterocoagulation은 반대전하를 가진 가수분해 종의 흡착에 의한 표면 전하중화과정과 유사한 불안정화 메커니즘이지만 이 경우에는 하나의 입자가 다른 반대전하 표면에 축적되는 것을 포함한다. 예를 들어 높은 음의 표면전하를 가지고 있는 큰 입자들은 비교적 낮은 양의 전하를 가진 더 작은 입자들과 결합할 수 있다. 이때, 입자들은 반대전하를 가지게 되고 전기적 인력은 입자간의 상호작용을 증가시켜준다. 음의 전하를 가진 더 큰 입자들의 안정화는 축적된 양전하를 띤 입자들에 의해 감소되어지고 더 큰 입자들의 부유상태는 불안정화 되어진다.

2.2.3 Sweep floc mechanism

Alum이나 철염과 같은 금속염이수중에 고농도로 용해되거나, 적정 pH범위에서는 수산화 침전물을 형성하게 되는데 이때 수중의 콜로이드성 입자들은 이들 침전물질들에 의해 둘러싸이게 되고 이러한 것들 사이의 상호충돌에 의해 floc이 형성된다(Amirtharajah and O'Melia, 1990). 즉, 침전물이

충분히 형성되어질 때, 거대한 겔과 같은 금속 수산화 침전물에 의해 체거름현상이 나타나는 입자들은 aggregation과정을 거치게 되는데, 이러한 응집과정을 “sweep coagulation”이라 한다. 수산화알루미늄의 낮은 용해도 ($K_{so} = 10^{-32}$)를 고려하면 실제 정수공정에서 이용되는 $Al(III)$ 의 주입량은 $Al(OH)_3$ 에 관하여 과포화 상태를 유발한다. 하지만 이런 과포화 상태가 금속 수산화물의 침전물 형성을 반드시 유발하지는 않는다(Stumm and O'Melia, 1968). Stumm, O'Melia에 의하면 금속침전물 형성이 일어나기 위해서는 초과포화상태(supersaturation)를 초과해야 한다고 보고하고 있다.

콜로이드 입자의 농도가 낮을 경우 응집에 있어서 많은 양의 수산화 침전물을 필요로 한다. 즉, sweep coagulation의 조건하에서는 응집제의 양과 입자의 농도 사이의 관계는 더 이상 정량적 관계에 있지 않다. 정수공정에 있어서 콜로이드 농도가 낮은 젤라틴 상태의 수산화 금속침전물의 형성이 급속히 이루어질 정도로 고농도의 응집제 주입이 응집에 효과적이다. 탁도가 낮은 원수의 조건하에서 응집에 필수적인 입자간의 충돌이 및 접촉이 제한된다. 이러한 조건하에서는 금속염 응집제로부터 형성된 고농도의 침전물은 floc의 부피 증가를 가져오고 따라서 입자의 충돌기회도 증가시키며 이에 따라 보다 침전이 용이한 floc을 형성하게 된다.

2.2.4 Interparticle bridging

내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지고 있는 polymer에 의하여 많은 입자들이 흡착됨으로써 발생된다. 즉, 콜로이드 물질이 polymer에 접촉될 때, polymer의 작용기가 입자의 표면에 흡착되고 잔여 하는 작용기는 수중에 남게 된다. 만약 다른 콜로이드 물질이 polymer의 비어 있는 작용기에 흡착이 일어날 경우 polymer는 내부 입자의 가교를 형성한다. 따라서 polymer는 전기적인 2중층의 불안정화 외에

충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 polymer이어야 할 것이다. 하지만 과도한 polymer에 의한 흡착은 수중에서 재 안정화를 야기할 수 있다. 칼슘과 같은 이온은 polymer 연결에 작용하는 연결 작용기로서 입자사이의 가교작용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Black, 1965).

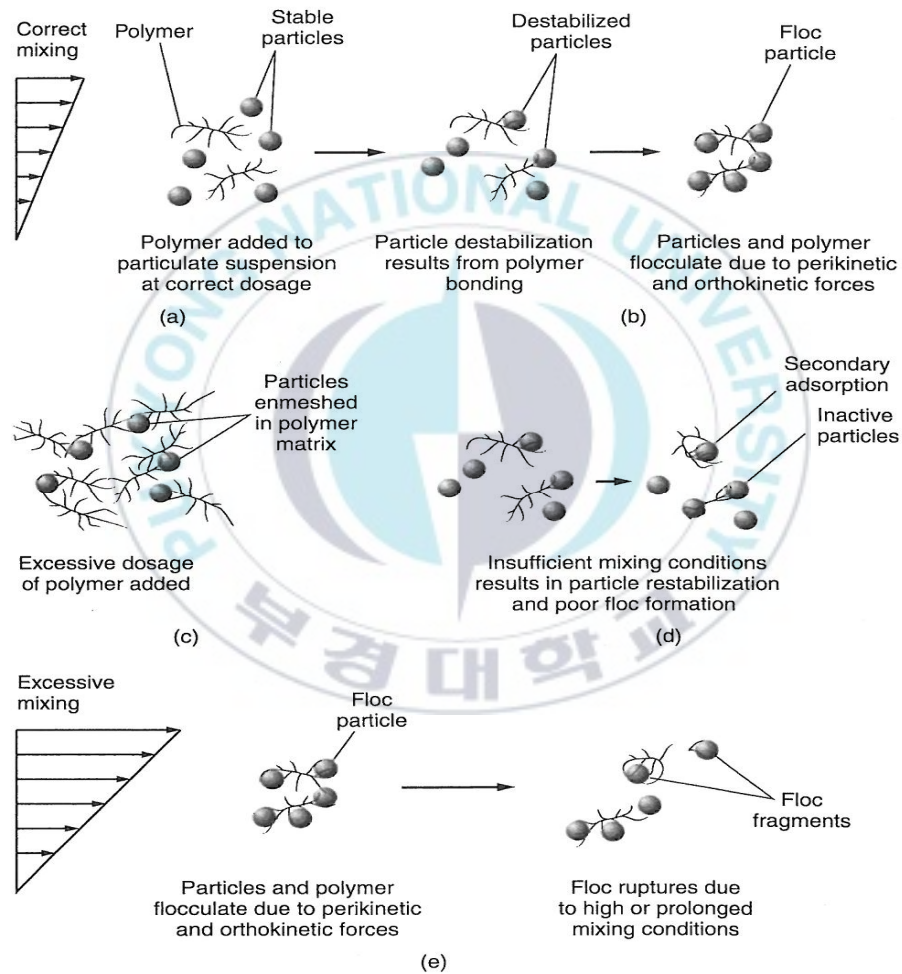


Fig. 2.3 Schematic representation of the bridging model for the destabilization of particles by polymers (O'Melia, 1972).

2.2.5 Coagulation mechanism of NOM

대부분의 수중 유기물은 표면에 전하를 띠고 있으며, 그 전하는 대개 음전하이다. 예로서 카르복실기(COO^-)와 이미노기(NH_3^+)를 가지는 유기물 표면을 Fig. 2.4와 같은 이온화 반응에 의하여 전하를 띠게 된다.

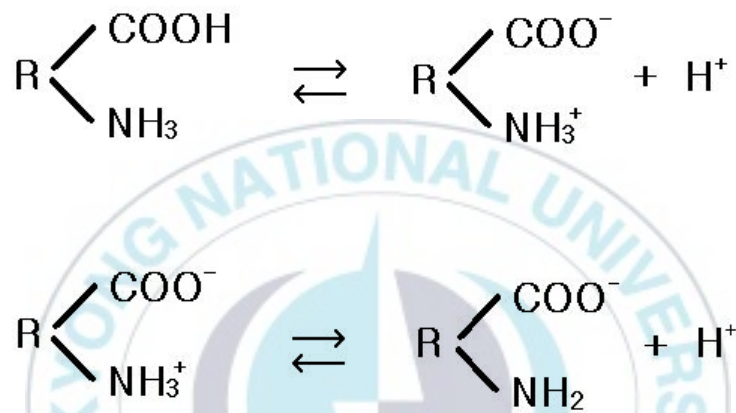


Fig. 2.4 Reaction of ionization.

이러한 반응에 따라 유기물질의 표면전하는 용액의 pH에 따라 변하게 된다. 즉 pH가 증가함에 따라 위의 반응은 오른쪽으로 가는 경향에 따라 음전하의 세기가 점점 증가하게 된다. 유기물질이 이온화되는 경향이 클수록 극성을 띠고 있는 물 분자와의 친화력이 더욱 증가하고 이에 따라 더 수중에 안정한 성질을 띠게 된다. 또, 유기물질의 용해도가 증가할수록 친수성은 증가하고 이에 따라 수중에 더욱 안정한 상태로 존재하게 된다.

상수원수 중 유기물의 대부분을 차지하는 NOM의 농도와 특성은 응집제의 주입량과 응집제 종류를 결정하며 각 정수공정의 운전조건에 영향을 미친다. 전통적으로 응집공정 및 메커니즘은 수중에 존재하는 콜로이드상 물질을 제거하는데 중점을 두고 있었다. 그러나 NOM의 대부분을 차지하는

부분은 용존상으로서 입자상인 콜로이드의 응집과는 상당한 차이가 있다. 입자상 물질과 NOM의 응집의 차이점은 Table 2.1과 같이 요약할 수 있다.

Jarvis (2004)의 연구에 의하면 NOM은 charge neutralization, entrapment, adsorption, complexation에 의해 제거가 된다고 하였다. Fig. 2.5는 각각의 제거 메커니즘을 그림으로 나타낸 것이다.

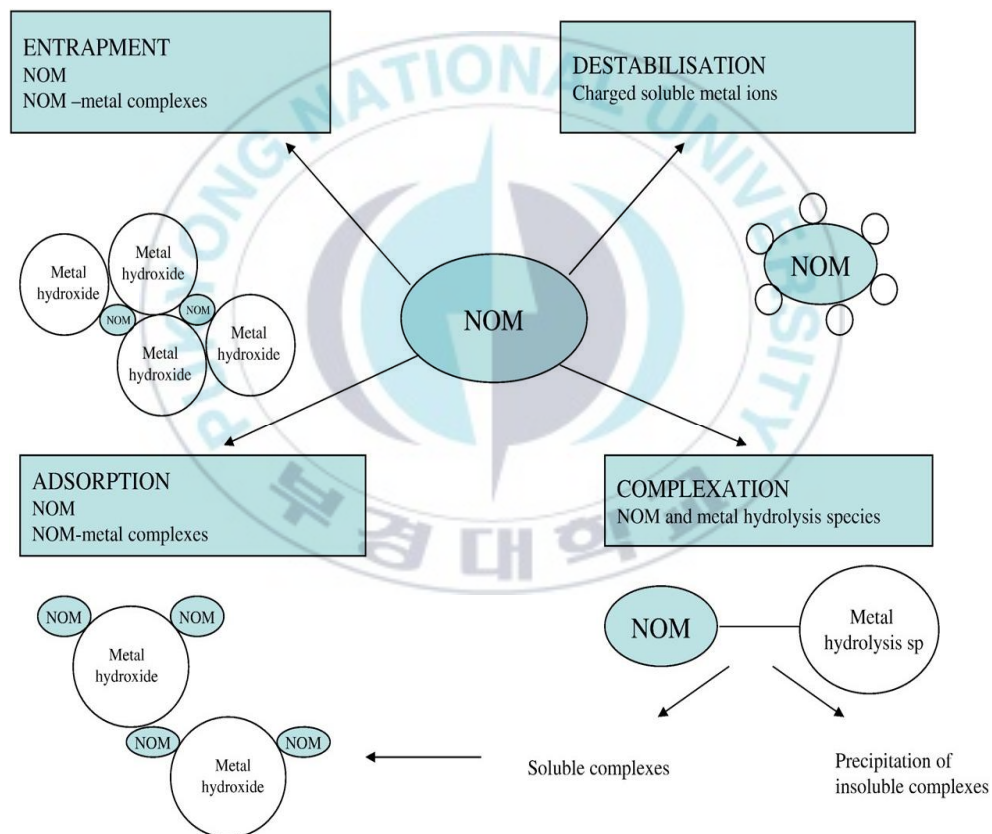


Fig. 2.5 The possible removal mechanisms of NOM during coagulation (Jarvis *et al.*, 2004).

Table 2.1 Comparison of dilute clay suspensions and humic substances

Dilute clay suspension
· Optimum pH 6.5~7.5
· Minimum residual turbidity independent of pH
· Increased conc. slightly reduces coagulant dose
· Dose and optimum pH changes in presence of humic substances
Humic substances
· Optimum pH 5~6
· Minimum residual color dependent on pH
· Increased TOC increases coagulant dose
· Dose and optimum pH independent of presence of clay

일반적으로 응집공정은 입자상 오염물질, 유기 오염물질 등 다른 오염물질들을 제거하는데 효과적이다. USEPA에서는 2006년 소독부산물법에 의한 소독부산물 제거를 만족하는 수 처리공정으로 enhanced coagulation을 도입하였다. enhanced coagulation은 탁도 제거를 주목적으로 하는 일반응집보다는 더 많은 응집제가 투입된다. 또한, 응집에 있어서, 알칼리도, TOC의 농도, pH에 영향을 받는다. 원수의 TOC농도와 알칼리도에 따라서, 15~50%의 TOC 제거율을 보인다. enhanced coagulation의 주목적은 NOM의 제거에 있다. enhanced coagulation은 높은 탁도 제거율을 유지하면서, 현재 규제되고 있는 소독부산물 뿐만 아니라, 다른 유기화합물까지도 제거하는 장점이 있다. Zhao (2013)에 의하면, 일반적인 응집보다 enhanced coagulation이 DOC 및 DBPFP 제거효율이 20% 더 좋다고 알려져 있다.

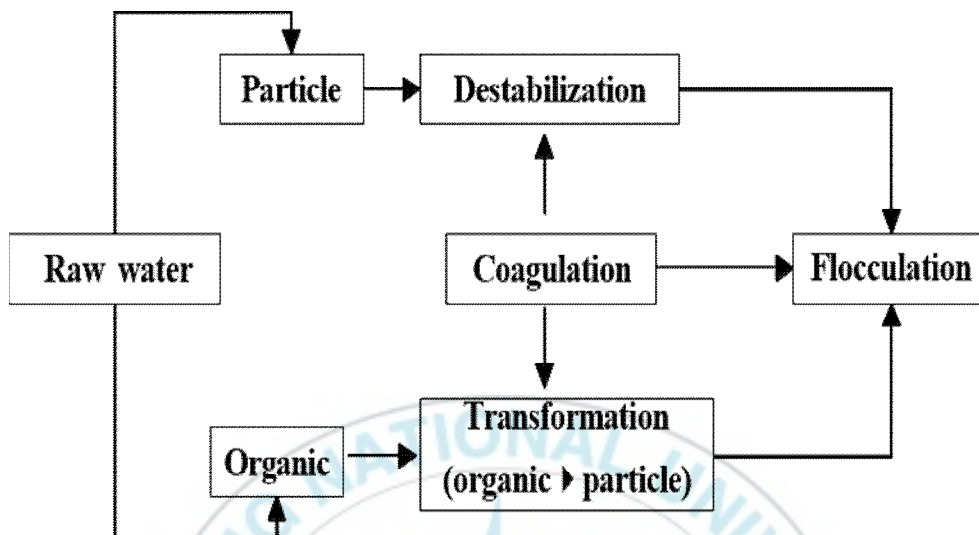


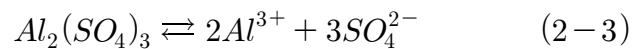
Fig. 2.6 Particle and organic matters coagulation (Youn, 2009).

Fig. 2.6은 입자상 물질과 유기물질이 응집이 되는 과정을 모식도로 나타낸 것이다. 먼저 입자상 물질의 경우 응집제를 주입하면, 바로 불안정화가 일어나거나 floc 형성이 진행되는 반면, 유기물질들은 응집제를 주입하게 되면 입자상으로의 상변화가 일어난 뒤에 floc형성이 진행된다. 이러한 응집은 “침전물 형성(Precipitation)”으로 설명할 수 있다. 침전물 형성이란 용액상에서 분리가능한 입자상으로 존재하는 상태를 말한다. 즉, NOM 응집에 있어서 침전물형성이란 응집제의 금속이온과 NOM의 용존성 성분의 반응으로부터 고형물이 형성되는 것을 말한다.

Dempsey *et al.* (1984)에 의한 연구결과에 따르면 혼화과정 동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작아 침전은 잘 되지 않으나 여과에 의해 제거될 수 있다고 하였다. 이렇게 형성된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된, $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ 나 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{s})}$ 와 함께 응집되어 침전 가능한 크기의 floc으로 형성된다.

2.3 Characteristic of metal salt coagulants

응집제의 종류 및 주입량의 선택은 응집제의 특성, 수질, 온도 등 여러 요인들에 따라 달라진다. 가장 일반적인 무기 응집제 중 Al계와 Fe계는 수중에 주입되면 아래의 반응식과 같이 Al^{3+} 와 Fe^{3+} 로 변환된다.



수화된 Al^{3+} 와 Fe^{3+} 이온은 물과 반응하여 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 와 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 로 존재한다.

2.3.1 금속염의 가수분해

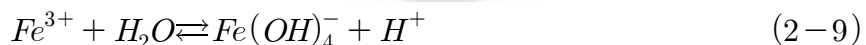
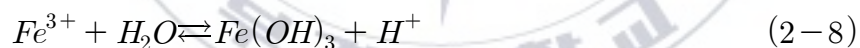
수 처리에 사용되는 금속염 응집제의 화학적 특성으로서 수중에서의 착화합물을 형성하기 위한 금속이온의 가수분해가 있다. 가수분해된 금속이온과의 산·염기 작용을 ligand 교환반응 또는 가수분해라 하며, 양성자가 산에서 물, 또는 물에서 염기로 전이되는 반응을 나타낸다. 금속염 응집제가 물속에 투입되면 금속이온의 가수분해는 아주 짧은 시간에 일어난다. 일반적으로 금속 화학종들이 변화한 착화합물은 유리 금속이온 농도를 감소시키므로 수중의 자유 금속이온 농도에 따라 형성되는 착화합물의 특성 및 이에 대한 영향이 다르게 나타난다(Snoeyink and Jenkins, 1980).

착화합물은 양이온이 분자 또는 자유 전자쌍을 갖는 음이온과의 화합물을 의미하며, 금속 양이온을 중심 이온으로 하여 결합하는 음이온 또는 분자

들을 배위자 또는 ligand라 한다(Stumm and Morgan, 1981). 또한 착화합물은 중심 이온과 ligand의 전하에 따라 비이온성, 양이온성 및 음이온성으로 구분되며 하나의 중심 이온을 갖는 착화합물을 mononuclear, 하나 이상의 중심 이온을 가지거나 분자인 경우의 착화합물을 polynuclear라 한다.

1) Fe(III)의 가수분해

Fe^{3+} 에 대한 가수분해는 수중에서 가수분해되어 생성되는 Fe^{3+} 이온의 산, 염기와의 ligand 치환반응으로 이루어진다. Monomeric Fe(III)의 가수분해 종만을 고려할 경우 다음의 식 (2-5) ~ (2-9)와 같다.



위 식의 반응은 산-염기반응으로서 용액의 pH에 의하여 여러 화학종의 분포에 영향을 미친다. 일반적으로 가수분해 종은 pH가 증가함에 따라 증가한다.

2) Al(III)의 가수분해

알루미늄은 수용액에서 가수분해 되려는 경향이 강하며, 가수분해의 산

물로는 monomeric, polymeric species, precipitate가 있다. 수용액상에서 Al(Ⅲ)가 충분히 존재할 때, 간단한 구조의 mononuclear species는 polymeric species를 거쳐 최종 가수분해산물인 Al(OH)₃(s) 성분으로 전이된다. 이와 같이 Al(Ⅲ)의 가수분해 및 침전물 형성과정은 응집분야에서 중요한 요인 중에 하나이다. Fig 2.7은 알루미늄 이온의 탈양자 반응을 나타낸 것이고, Fig. 2.8은 Al(Ⅲ)의 가수분해과정과 생성물을 나타낸 것이다.

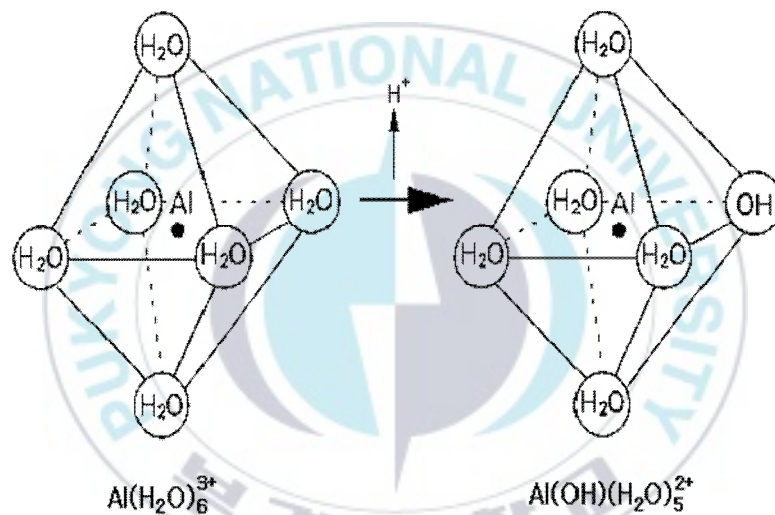


Fig. 2.7 Deprotonation of the aquo aluminum ion (Khanh, 2009).

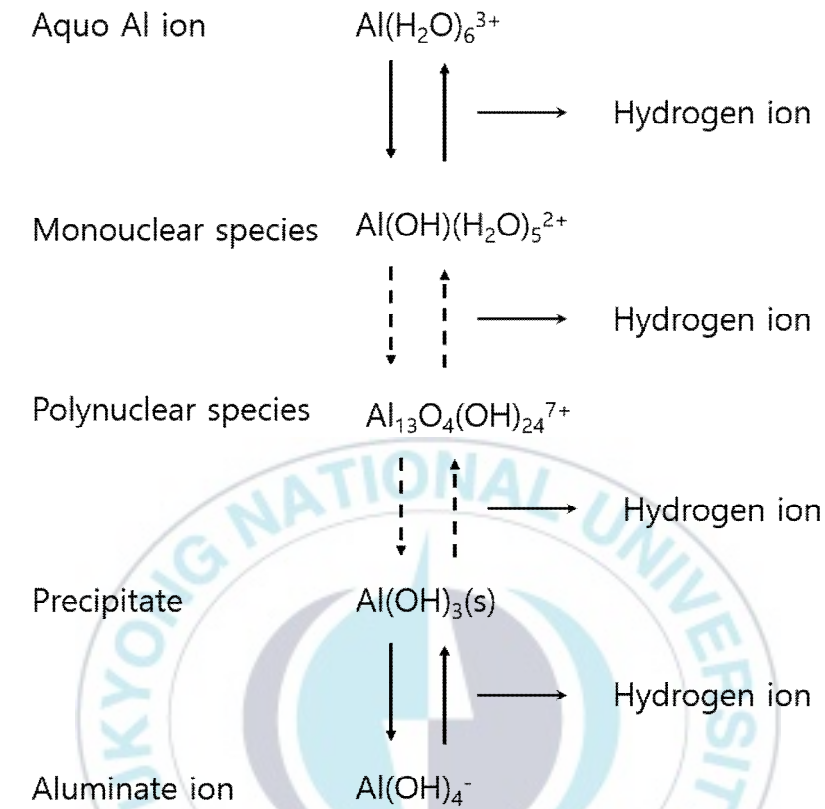


Fig. 2.8 Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1981).

2.3.2 Al(III)와 Fe(III)의 용해성

mononuclear Al(III)와 Fe(III) species의 pH에 따른 solubility diagram을 Fig. 2.9와 Fig. 2.10에 나타내었다. 대체적으로 Al(III)와 Fe(III)는 pH에 따라 species가 달라진다. Fig. 2.9와 Fig. 2.10을 보면 Al(III)와 Fe(III)의 species는 mole 농도와 pH 변화에 따라 다양한 mononuclear species로 존재하는데 이는 Table 2.2에 나타내었다.

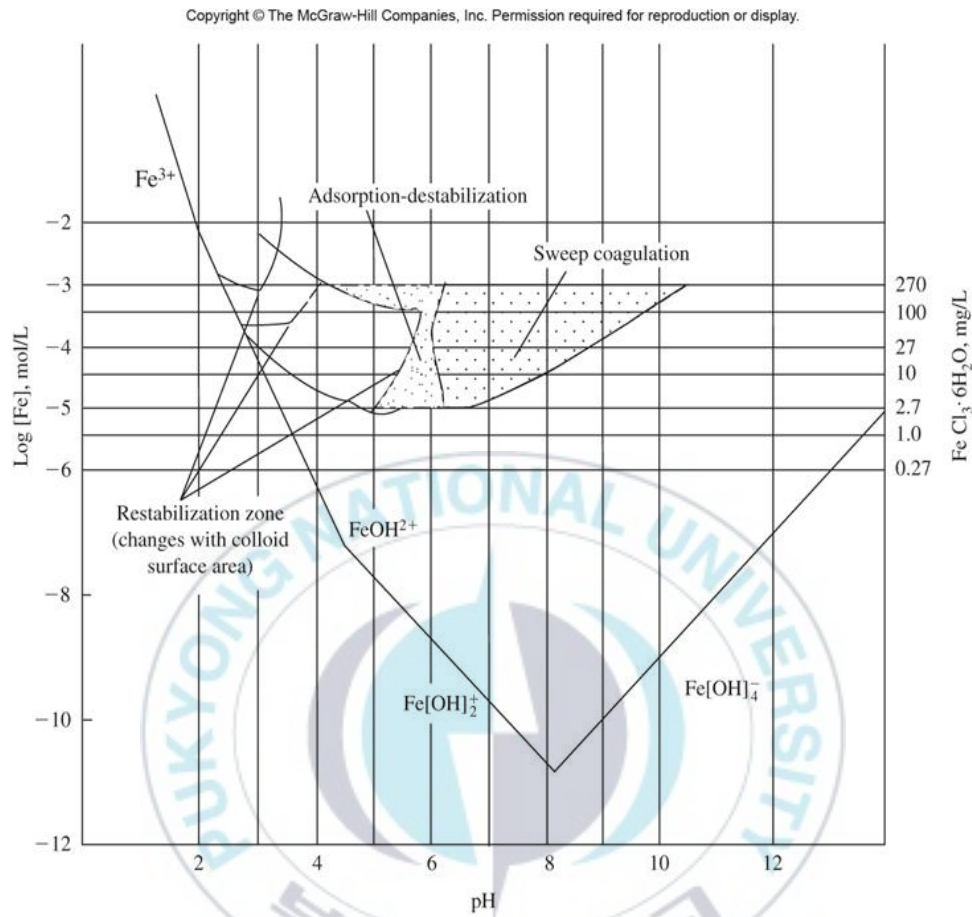


Fig. 2.9 Solubility diagram for Fe(III) at 25°C (Amirtharajah and Mills, 1982).

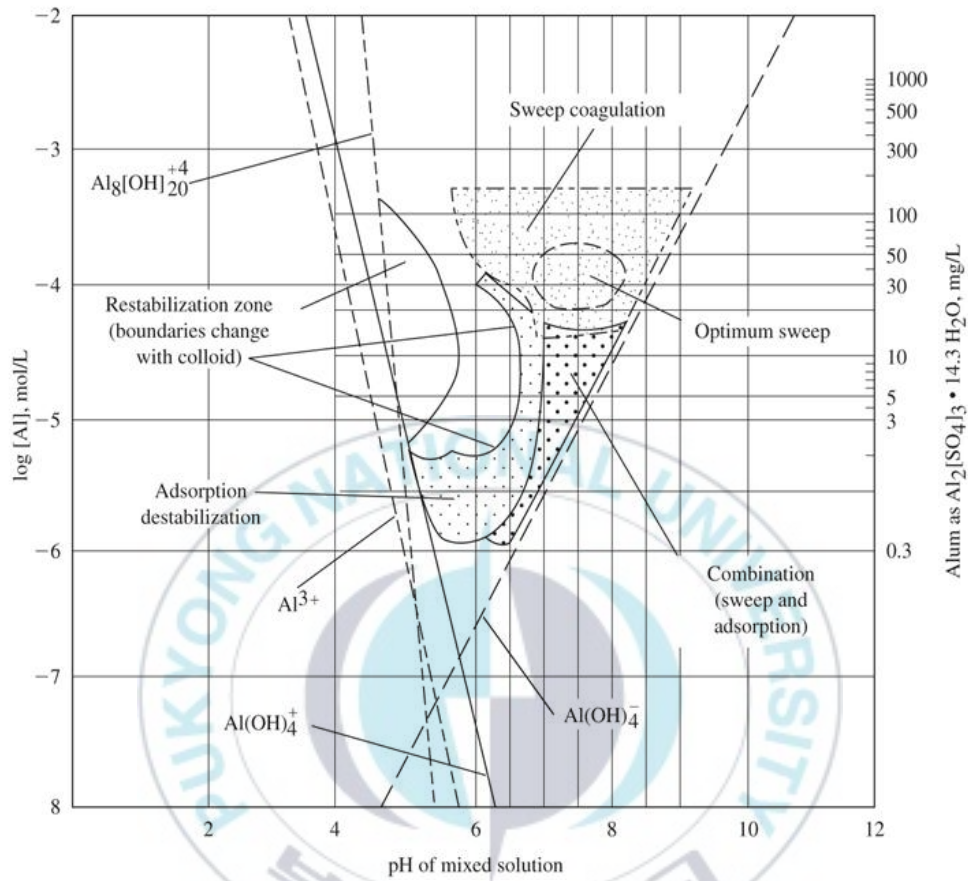


Fig. 2.10 Solubility diagram of Al(III) at 25°C (Amirtharajah and Mills, 1982).

Table 2.2 Reactions and associated equilibrium constant for aluminum and iron species in equilibrium with amorphous aluminum hydroxide and ferric hydroxide

Reaction	Acid Equilibrium Constants	
	Equilibrium Constant	Range, log K
Aluminum, Al(III)		
$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	K_{s0}	9.0 ~ 10.8
$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Al(OH)}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	K_{s1}	4.0 ~ 5.8
$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	K_{s2}	0.7 ~ 1.5
$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al(OH)}_3^0$	K_{s3}	-4.2 ~ -6.1
$\text{Al(OH)}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	K_{s4}	-7.7 ~ -12.5
Species not considered: $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$		
Iron, Fe(III)		
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	K_{s0}	3.2~4.891
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe(OH)}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	K_{s1}	0.91~2.701
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$	K_{s2}	-0.779 ~ -2.5
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe(OH)}_3^0$	K_{s3}	-8.709 ~ 12.0
$\text{Fe(OH)}_3(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(OH)}_4^- + \text{H}^+$	K_{s4}	-16.709 ~ -19
Species not considered: Fe(OH)_2^{4+} , $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$		

* Source: Benefield *et al.* (1982), McMurry and Fay (2003), Morel and Hering (1993), Nordstrom and May (1989a, b), Pankow (1991), Snoeyink and Jenkins (1980), Sawyer *et al.* (2002), and Stumm and Morgan (1981).

이러한 특성을 가진 ferric chloride와 alum의 DOC 제거율을 살펴보면, Wang D. S. (2013)의 연구에 의하면 Mopanshan reservoir를 원수로 사용한 실험의 DOC 제거율은, ferric chloride의 경우 70%, alum의 경우 58%를 보였고, Xihangdao reservoir의 원수를 사용한 실험에서는 ferric chloride의 DOC 제거율은 51%, alum의 제거율은 38%로 나타났다고 보고하였다.

일반적으로 alum의 경우 최적 pH의 조건은 5.0~6.5이고, 최적 pH에서 DOC의 제거율은 25~67%라고 알려져 있다. ferric chloride의 경우에는 최적 pH는 4.5~6.0이며, DOC 제거율은 29~70%로 알려져 있다 (Matilainen, 2010).



2.4 Disinfection by products (DBPs)

2.4.1 소독부산물의 생성

염소처리는 사용이 간편하고, 잔류성이 높은 이점이 있어 정수처리 공정에 있어서 일반적으로 채택하고 있는 소독공정이다. 염소는 원수 중에 존재하는 암모니아성 질소의 제거, 조류의 사멸과 동시에 수중의 유기물을 산화시키며, 정수처리 시설의 청정성 유지와 배급수시 병원성 미생물에 의한 2차 오염 방지를 위한 소독제로 오래 전부터 사용되어져 왔다. 하지만 염소처리에 의해서 700여종 이상의 소독부산물들이 생성되는 것으로 알려져 있다. 이러한 소독부산물들은 신장, 장이나 다른 기관의 암 발병률을 높이고 생식 장애 등 인간의 삶에 큰 위협을 주는 것으로 알려져 있다(Arora *et al.* 1997; King *et al.* 2000; Woo *et al.* 2002; Bull 2003).

또, trihalomethanes (THMs)는 신장이나 간에 손상을 주고, 태아의 지능 발달장애, 선천적 장애, 유산을 야기한다고 알려져 있다(Wright *et al.* 2004; Ristoiu *et al.* 2009).

염소와 반응하여 소독부산물들을 생성하는 NOM들은 복잡한 유기 화합물이고, 몇몇의 유기화합물들은 음전하를 띠고 있고, 다양한 화학적 구성 및 분자구조를 가지고 있다(Thurman, 1985; Swietlik *et al.*, 2004).

Table 2.3에 Cl_2 , NH_2Cl , O_3 및 ClO_2 에 의해서 생성되는 몇몇 주요한 소독부산물들을 나타내었다(Stevens *et al.*, 1989; Xie and Reckhow, 1992; Glaze and Weinberg, 1993; Richardson *et al.*, 1994; Najm and Krasner, 1995; Cowman and Singer, 1996; Krasner *et al.*, 1996). Rook (1974)은 원수 중에서는 존재하지 않았으나 염소를 처리한 처리수에서 chloroform, dichlorobromomethane, dibromochloromethane 및 bromoform의 4가지 할로젠 화합물로 이루어진 THMs이 생성되는 것을 처음 보고 하였다. 또한

색도 유발물질과 THMs와의 상관성을 통해 자연수중의 색도 유발물질이 THMs의 전구물질로 작용됨을 밝혔다. Fig. 2.11과 Fig. 2.12는 THMs와 HAAs 중 USEPA에서 규제하고 있는 소독부산물들의 구조를 나타낸 것이다. Babcock and Singer (1979)는 염소 처리에 의해 생성되는 THMs 농도는 수중의 TOC 농도와 밀접한 상관관계가 있다고 보고하였다. NOM의 구성물질 중 hydrophobic과 high molecular weight (HMW)가 가장 주요한 DBPs 전구물질로 알려져 있다(Hua and Rechow, 2007; Chen *et al.*, 2008). Krasner *et al.* (1989)은 1988년에서 1989년 사이에 미국의 전역에 위치한 35개 정수장을 대상으로 trihalomethanes (THMs), haloacetic acid (HAAs), haloacetonitriles (HANs), haloketones, chloral hydrate, chloropicrin 및 aldehydes 등의 발생량을 조사한 결과, 가장 많이 발생하고 검출빈도가 높은 소독부산물은 THMs으로 조사되었고, 다음으로 HAAs로 조사되었다. 또한, THMs와 HAAs의 평균 발생량의 경우 THMs가 HAAs보다 두 배 정도 높은 것으로 조사되었다.

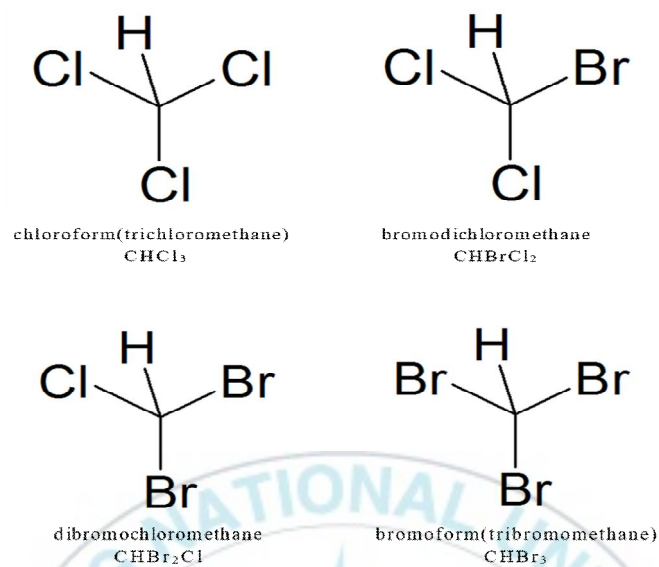


Fig. 2.11 Structural formulas for THMs (Sim, 2008).

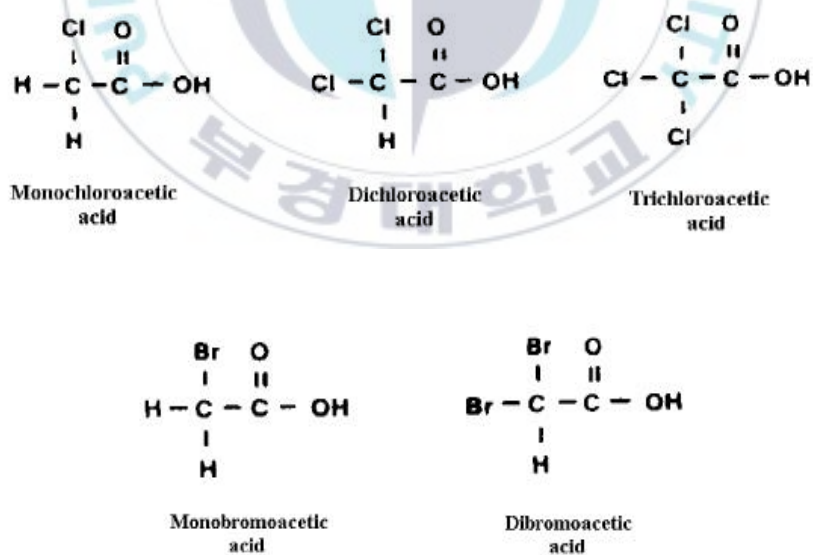


Fig. 2.12 Structural formulas for HAAs (Krasner, 1989).

Table 2.3 Major disinfection by-products formed during disinfection of drinking water

DBP Class	Individual DBPs	Chemical Formula
Trihalomethanes	Chloroform	CHCl_3
	Bromodichloromethane	CHCl_2Br
	Dibromochloromethane	CHClBr_2
	Bromoform	CHBr_3
Haloacetic acids	Monochloroacetic acid	CH_2ClCOOH
	Dichloroacetic acid	CHCl_2COOH
	Trichloroacetic acid	CCl_3COOH
	Bromochloroacetic acid	CHBrClCOOH
	Bromodichloroacetic acid	$\text{CBrCl}_2\text{COOH}$
	Dibromochloroacetic acid	CHBr_2COOH
	Tribromoacetic acid	CBr_3COOH
Haloacetonitriles	Trichloroacetonitrile	$\text{CCl}_3\text{C}\equiv\text{N}$
	Dichloroacetonitrile	$\text{CHCl}_2\text{C}\equiv\text{N}$
	Bromochloroacetonitrile	$\text{CHBrClC}\equiv\text{N}$
	Dibromchloroacetonitrile	$\text{CHBr}_2\text{C}\equiv\text{N}$
Haloketones	1,1-Dichloroacetone	$\text{CHCl}_2\text{COCH}_3$
	1,1,1-Trichloroacetone	$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$
Miscellaneous chlorinated organic compounds	Chloral hydrate	$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$
	Chloropicrin	CCl_3NO_2
Cyanogen halides	Cyanogen chloride	$\text{ClC}\equiv\text{N}$
	Cyanogen bromide	$\text{BrC}\equiv\text{N}$
Oxyhalides	Chlorite	ClO_2^-
	Chlorate	ClO_3^-
	Bromate	BrO_3^-
Aldehydes	Formaldehyde	HCHO
	Acetaldehyde	CH_3CHO
	Glyoxal	OHCCHO
	Methyl glyoxal	CH_3COCHO
Aldoketoacids	Glyoxylic acid	OHCCOOH
	Pyruvic acid	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3$
	Ketomalonic acid	HOCCOCOOH
Carboxylic acids	Formate	HCOO^-
	Acetate	CH_3COO^-
	Oxalate	OOC-COO^{2-}
Maleic acids	2-tert Butylmaleic acid	$\text{HOCC}(\text{C}(\text{CH}_3)_3)\text{CHCOOH}$

2.4.2 소독부산물의 생성 반응

휴믹물질과 염소와의 소독부산물 생성반응은 humic acid와 fulvic acid가 산화반응에 의해 동일한 페놀 유도체를 생성하고, 이것과 염소가 반응하여 소독부산물을 생성하는 반응이 있다(Rook, 1977; Larson and Rockwell, 1979). Rook (1977)은 fulvic acid의 염소처리에 의해 염소 소독부산물을 형성하는 반응구조로서 Fig. 2.13의 반응경로를 제안하였다. 이 반응은 염소화 반응과 가수분해 반응으로부터 소독부산물이 생성되어지고, 염소화 반응은 매우 빠르고 1분 이내에 완료되어진다고 발표하였다.

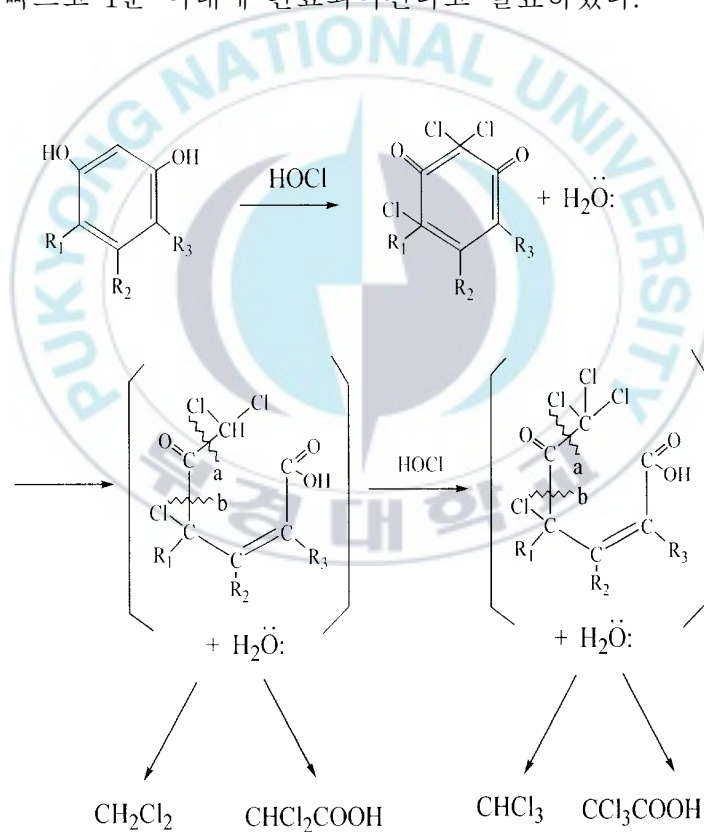


Fig. 2.13 Formation of major organic halide products from fulvic acid (Rook, 1977).

Peter *et al.* (1979)는 Humic acid의 염소처리에 의한 THMs 생성반응을 다음과 같이 보고하였다.

전구물질 → 할로젠화 → 가수분해 → THMs 생성 ----- (3-1)

전구물질 → 산화 → 할로젠화 → 가수분해 → THMs 생성 ----- (3-2)

전구물질이 직접 염소화되어진 식(3-1)에서는 염소화 반응속도가 상당히 빠르고, resorcinol, naphthoresorcinol에서는 반응이 1분 이내에 완료한다. 그러나 humic acid의 THMs 생성속도는 상당히 느리기 때문에, 이 반응경로에 의해 생성되는 THMs는 매우 작은 비율로 볼 수 있으며, humic acid와 염소의 반응은 주로 식(3-2)에 의해 진행되어 THMs를 생성한다고 볼 수 있다.

Ⅲ. 재료 및 방법

3.1 실험재료

3.1.1 원수수질

본 연구에서 사용되어진 원수 시료는 낙동강 하류 매리취수장에서 취수한 시료로 20 L 플라스틱 통으로 운반하여 200 L 플라스틱 통에 보관하여 실험을 실시하였다. 시료 취수는 수시로 실시하였고, 강우 시에는 수질의 급격한 변화 때문에 강우 후 4~5일간은 취수를 실시하지 않았다. 실험에 사용된 원수의 수질은 Table 3.1과 같다.

Table 3.1 Characteristics of raw water used in experiments

Item	Unit	Raw water
pH	—	7.2 ~ 9.3
Turbidity	NTU	3.10 ~ 47.5
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.059 ~ 0.108
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	45.5 ~ 71.2
Chlorophyll-a	mg/m ³	10.5 ~ 66.2
DOC	mg/L	2.49 ~ 3.59

3.1.2 응집제 선정

본 연구에서 사용된 응집제는 무기응집제 중 Al계 응집제와 Fe계 응집제를 대표하는 alum ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)과 ferric chloride ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 사용하였다. 실험에 사용된 응집제는 0.25 M Stock solution을 제조한 후, 10 g/L (as Al, Fe)로 희석한 dosing Solution을 제조하여 하루 동안 상온

에서 안정화 시킨 후 사용하였다. 실험에 사용된 응집제는 하루가 지나면 모두 폐기하고 다시 제조하여 사용하였다.

3.2 장치 및 분석방법

3.2.1 수질분석

본 연구에서 행해진 모든 분석법은 Standard Methods (APHA, AWWA, WEF, 2012)에 따라 진행되었다. 분석항목 및 분석기기는 Table 3.2와 같다.

Table 3.2 Analytical method and instruments

Item	Instruments
pH	pH meter (Thermo ORION 4 STAR)
Turbidity	Turbidimeter (HACH, 2100AN)
UV ₂₅₄	UV spectrophotometer (UV2600, Shimadzu, Japan)
Chlorophyll-a	Centrifugal separator (HITACHI 05P-21, Japan)
Jar test	Jar tester (Phipps & Bird, model 7790-701B)
DOC	TOC Analyzer (TOC-V, Shimazu, Japan)
THMFP	Gas Chromatography (HP 5890)
HAAFP	Gas Chromatography (HP 6890)

(1) 탁도(Turbidity, NTU)

기기는 HACH 2100AN을 사용하여 측정하였고, 측정 전 0~4,000 NTU의 표준용액으로 calibration을 실시한 후 시료를 측정하였다. 시료는 수회

흔들어 cell에 분취하여 측정하였으며, cell 내에 기포가 생기지 않게 주의하며 분취 후 측정하였다.

(2) UV₂₅₄ (UV 254 nm absorbance, cm⁻¹)

여러 유기탄소 화합물들은 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물(aromatic substance), 불포화 지방족 화합물(unsaturated aliphatic compounds), 포화 지방족 화합물(saturated aliphatic compounds) 등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV 254 nm가 UV 흡광도를 결정하고 유기물질의 변화 상태를 간접적으로 측정하는데 많이 사용되고 있다. 시료를 GF/C 필터로 여과한 후 UV spectrometer를 이용하여 254 nm파장에서 측정하였다.

(3) SUVA (Specific UV absorbance)

SUVA는 UV/DOC (m⁻¹/mg DOC)를 나타내는 값으로서 유기물의 특성 변화 및 제거 정도를 나타내는 유용한 지표이다. SUVA 값이 4~5 m⁻¹/mg DOC의 범위로 나타날 경우 수중 DOM 성분은 주로 humic 물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 소수성 방향족 물질과 고분자량 성분을 많이 함유하고 있고, SUVA값이 3 m⁻¹/mg DOC보다 낮을 경우, 수중 DOM 성분은 주로 nonhumic물질로 이루어져 있으며, 상대적으로 친수성이고 비방향족 물질과 저분자량 성분을 많이 함유하고 있다(Edwald, *et al.*, 1990).

(4) 클로로필-a(Chlorophyll-a, mg/m³)

수중에서 클로로필-a의 양은 식물 플랑크톤의 현존량을 나타내는 지표로 사용된다. 시료 일정량을 GF/F 필터로 여과한 후, 여과지를 아세톤 (9+1) 10 mL에 담아 암실에서 24시간 방치 후 추출된 식물색소를 UV spectrometer로 750, 663, 645, 630 nm에서 측정하였다.

(5) 용존유기탄소(Dissolved organic carbon, mg/L)

수중에 존재하는 용존성 유기물질들을 나타내는 지표로, 시료를 0.45 µm membrane filter로 여과한 후 TOC analyzer로 분석하였다.

(6) THM 생성능(Trihalomethane formation potential: THMFP)

소독 부산물질 중 하나인 THM의 생성 잠재능을 나타내는 THMFP는 시료수와 염소가 24시간 반응 후 유리잔류 염소농도가 1.5±0.2 mg/L가 되도록 염소를 주입하여 항온배양기에서 24시간 방치시킨 후 인산(1+10)과 Na₂SO₃를 사용하여 잔류염소를 고정하여 잔류염소와의 추가적인 반응을 막은 상태에서 측정을 실시하였다. 시료의 측정은 headspace auto sampler (HP 7694, Hewlett-packard, U.S.A)가 부착된 GC/ECD (HP 5890 series II, Hewlett-Packard, U.S.A)를 사용하여 분석하였다. GC/ECD에 대한 분석조건은 Table 3.3과 같다.

(7) HAA 생성능(Halo acetic acid formation potential: HAAFP)

소독 부산물질 중 하나인 THM의 생성 잠재능을 나타내는 THMFP는 시료수와 염소가 24시간 반응 후 유리잔류 염소농도가 1.5±0.2 mg/L가 되도록 염소를 주입하여 항온배양기에서 24시간 방치시킨 후 인산(1+10)과 Na₂SO₃를 사용하여 잔류염소를 고정하여 잔류염소와의 추가적인 반응을

막은 상태에서 측정을 실시하였다. 시료의 분석은 US EPA Method 552.2 (1995)에 근거하여 GC/ECD (HP 6890 series, Agilent, U.S.A)를 사용하여 분석하였다. GC/ECD에 대한 분석조건은 Table 3.3과 같다.

Table 3.3 Analytical conditions of GC/ECD for THMs and HAAs

Item	Condition	
	THMs	HAAs
Injector Temperature	200 °C	200 °C
Detector Temperature	220 °C	300 °C
Initial Temperature	60 °C	50 °C
Initial Time	15 min	15 min
Final Time	60 °C	240 °C
Total Flow	12.24 mL/min	60 mL/min
Column Flow	0.61 mL/min	1.4 mL/min
Gas	N ₂	N ₂
Detector	ECD	μECD
Column	HP5MS	DB1701

3.2.2 Jar-Test

본 연구에서 사용된 Jar-tester 장치는 Bird & Philips사의 Jar tester 장치로 6개의 교반장치를 갖추었으며, 임펠러는 paddle (two-blade)형태로 되어 있다. 크기는 75 mm^W × 25 mm^L이며 교반조는 115 mm^W × 115 mm^L

× 210 mm^H인 직사각형 형태의 2 L Jar를 사용하였다. Jar test에서 교반 조건은 급속혼화와 완속혼화 각각 250 rpm ($G = 556 \text{ sec}^{-1}$ at 20 °C)과 40 rpm ($G = 36 \text{ sec}^{-1}$ at 20 °C)으로 하였으며, 교반시간은 각각 1 min과 20 min으로 하였다. 급속혼화와 완속혼화 각각의 Gt값은 33,360과 43,200이다. 실험에 사용된 jar와 paddle의 제원 및 형태를 Fig. 3.1에 나타내었다. 응집실험은 동일한 2 L jar에 원수를 채운다음 응집제 주입량 및 산 주입량 등의 특정조건 외에 교반속도, 교반시간 등의 다른 조건들은 동일하게 적용하여 실험을 진행하였다.

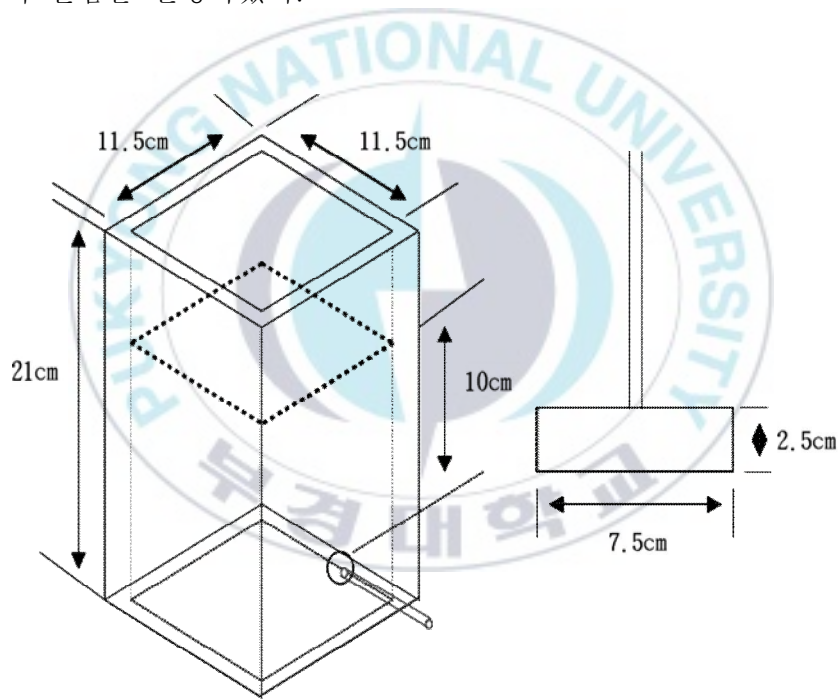


Fig. 3.1 Schematic diagram of jar and paddle used in tests.

3.2.3 유기물 분류

XAD 이온교환수지는 humic substance의 분류를 위해서 Standard Methods로서 제안되었다(Thurman and Malcom, 1981; Standard Methods, 1998). DOM은 유기물의 극성과 산과 염기의 용해도에 따라 분류 할 수 있는데 humic acid, fulvic acid, hydrophilic acid는 XAD-7과 XAD-4 수지에 의해 분리될 수 있다. pH 2의 조건에서 hydrophobic은 XAD-7 수지에 흡착되고 hydrophilic은 XAD-4 수지의 흡착이 일어나는 성질을 이용하여 분리할 수 있다. 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH를 이용하여 탈착시키며 75~100%의 회복율을 얻을 수 있다(Collins *et al.*, 1986). 탈착되어진 hydrophobic 물질을 humic acid와 fulvic acid로 분류하기 위해서 다시 pH 1 이하로 산성화시켜 humic acid는 침전물로 형성되게 하여 분류하며, fulvic acid는 용존상태로 존재하여 분류할 수 있다. 본 실험에 앞서 수지는 자체의 DOC농도가 매우 높기 때문에 반드시 전처리 과정을 거쳐야 한다. 전처리 과정은 다음과 같다.

- ① 수지를 0.1 N NaOH 용액에 24시간 이상 담가둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해 hexane, methanol, acetonitrile 그리고 methanol 순으로 각 용매를 24시간 동안 추출한다.
- ③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1 N NaOH 용액에 보관한다.
- ④ 칼럼에 전처리된 수지를 충전시킨다.
- ⑤ 순수, 0.1 N NaOH, 0.1 N HCl 순으로 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하가 될 때까지 산과 염기를 통과시킨다.

칼럼에 충전되어진 수지는 항상 용액으로 1 bed volume 정도는 채워져 있게 유지하였으며, 시료의 통과속도는 4 mL/min으로 일정하게 유지하였

다. 시료는 0.45 μm membrane filter로 여과하고 pH 2로 산성화시킨 다음 XAD-7 수지를 통과시켜 hydrophobic과 hydrophilic을 분리하고, XAD-7 수지에 흡착된 hydrophobic 물질은 0.1 N NaOH를 이용하여 탈착시켜 pH 1로 산성화시켜 안정화 시킨 후 0.45 μm membrane filter로 여과한 여액을 fulvic acid로 분류하였고, 여과지 위에 남은 잔류물은 다시 0.1 N NaOH로 용해시켜 humic acid로 분류하였다. Fig. 3.2는 유기물 분류과정을 나타낸 모식도이다.

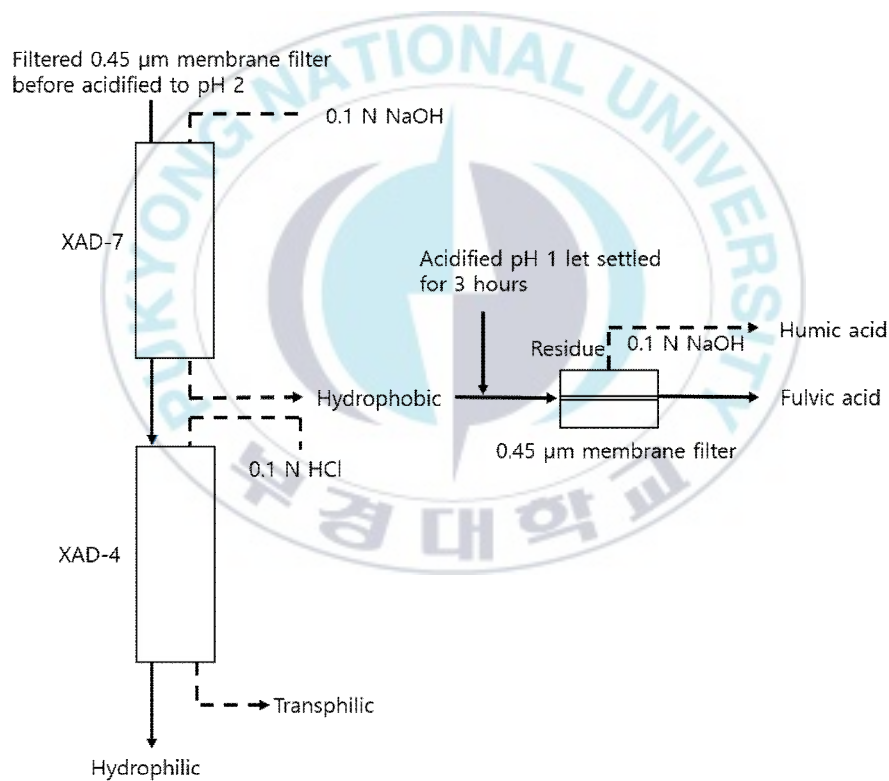


Fig. 3.2 Analysis procedure of dissolved organic carbon fraction.

IV. 결과 및 고찰

본 연구는 낙동강 하류 매리취수장의 원수를 사용하여 유기물 성상별 특성에 대해 알아보고, 소독부산물 전구물질 제거를 위한 응집제 최적주입농도 및 최적 응집 pH를 찾기 위하여 Jar test를 실시하여 얻은 결과는 다음과 같다.

4.1 낙동강 원수의 계절별 특성

Fig. 4.1은 낙동강의 계절별 수질특성을 나타낸 것이다. 특성을 살펴보면 여름철 DOC의 농도가 증가하면서 탁도, pH, UV_{254} 도 함께 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이날 조류의 농도가 증가함에 따라 탁도, pH, 유기물 농도가 증가한 것으로 판단된다.

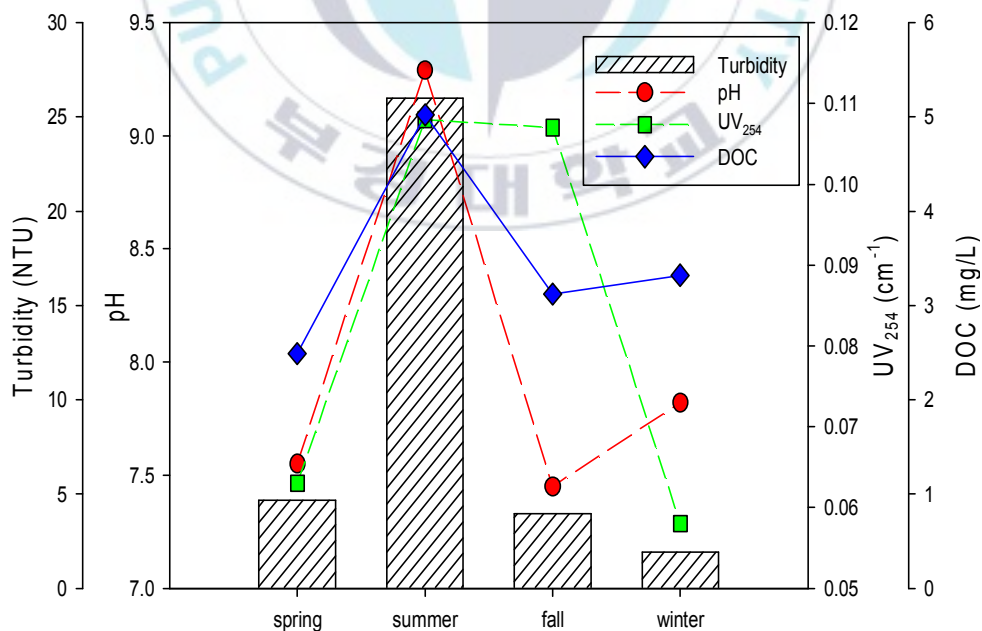


Fig. 4.1 Characteristic of raw water on turbidity, UV_{254} , DOC and pH.

4.2 NOM 제거를 위한 최적 응집제 주입농도 선정

본 실험에서 응집제의 최적농도를 확인하기 위하여 응집제의 주입량은 10~60 mg/L로 선정하여 실험하였고, 그 결과는 Fig. 4.2와 4.3으로 나타내었다.

Fig. 4.2에 나타낸 바와 같이 최고의 유기물 제거효율을 고려할 때 Ferric chloride의 최적주입농도는 40 mg/L로 확인되었다. Fig. 4.3에 나타낸 바와 같이 최고의 유기물 제거효율을 고려할 때 alum의 최적주입농도는 50 mg/L로 확인되었다. 철염과 알루미늄염 응집제의 응집효율을 직접비교하기 위하여 각각 Al mM, Fe mM로 나타냈을 때 ferric chloride는 0.15 mM, alum 또한 0.15 mM로 나타났다. Fig. 4.4~4.7은 ferric chloride와 alum의 0.15 mM에서의 계절별 응집 후의 결과와 제거율을 나타낸 것이다. 계절별 원수수질에 따른 제거율은 거의 비슷하게 나오는 것을 확인할 수 있었다. 이는 DOC의 농도가 높을 때 제거율은 동일하지만 잔류 DOC가 더 많기 때문에 처리수의 DOC 농도가 높아진다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 4.5와 Fig. 4.7을 보면 UV_{254} 의 제거율이 DOC 제거율보다 높게 나타난 것을 확인할 수 있다. Seo (2000)의 연구에 의하면, UV_{254} 의 제거율이 DOC 제거율보다 큰 것은 non-humic substance보다 humic substance가 우선적으로 제거되어 나타나는 현상이라고 보고하였다. Christian Volk *et al.* (2000)은 NOM제거의 최적응집제 주입량은 enhanced coagulation의 주입량과 유사하다고 보고하고 있다. 또한, ferric chloride의 경우 enhanced coagulation에서 DOC의 제거율은 31~32%라고 보고하였다.

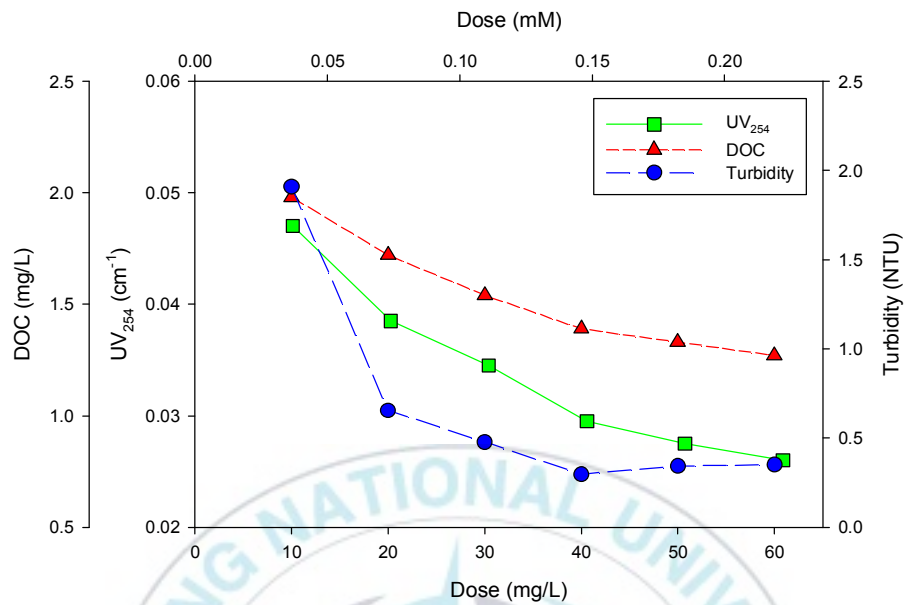


Fig. 4.2 Effect of coagulant dose on residual DOC, turbidity and UV₂₅₄ with ferric chloride.

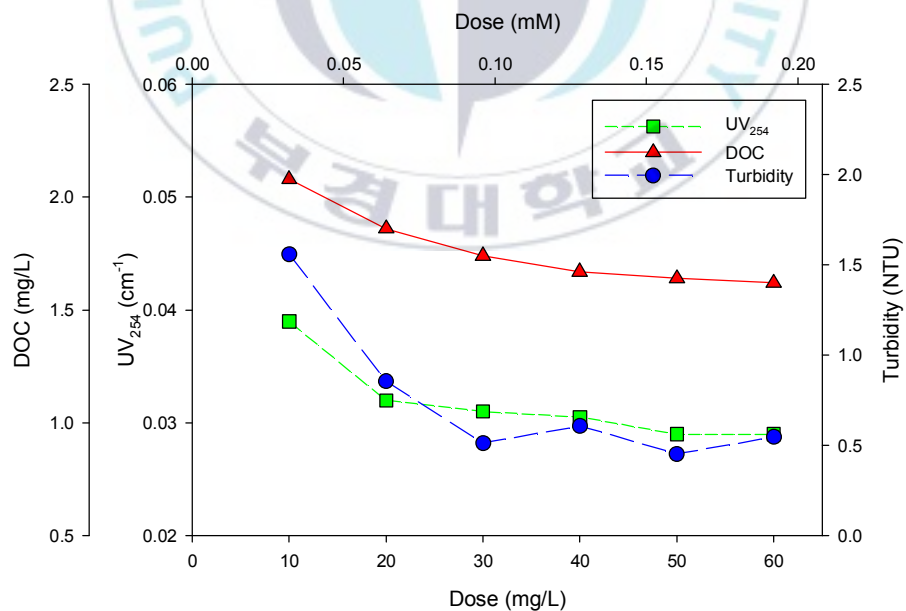


Fig. 4.3 Effect of coagulant dose on residual DOC, turbidity and UV₂₅₄ with alum.

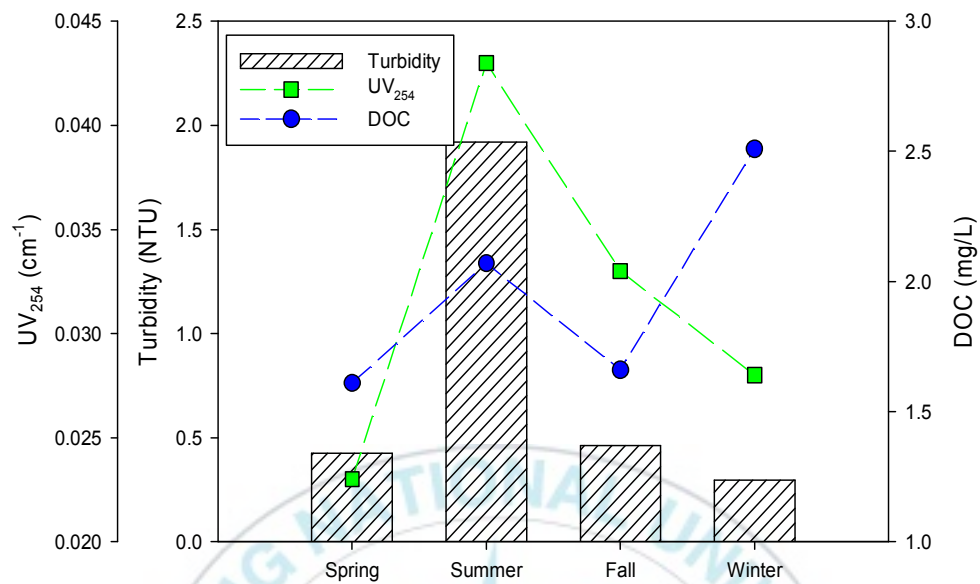


Fig. 4.4 Characteristics of residual turbidity, UV₂₅₄ and DOC when using 0.15 mM Fe.

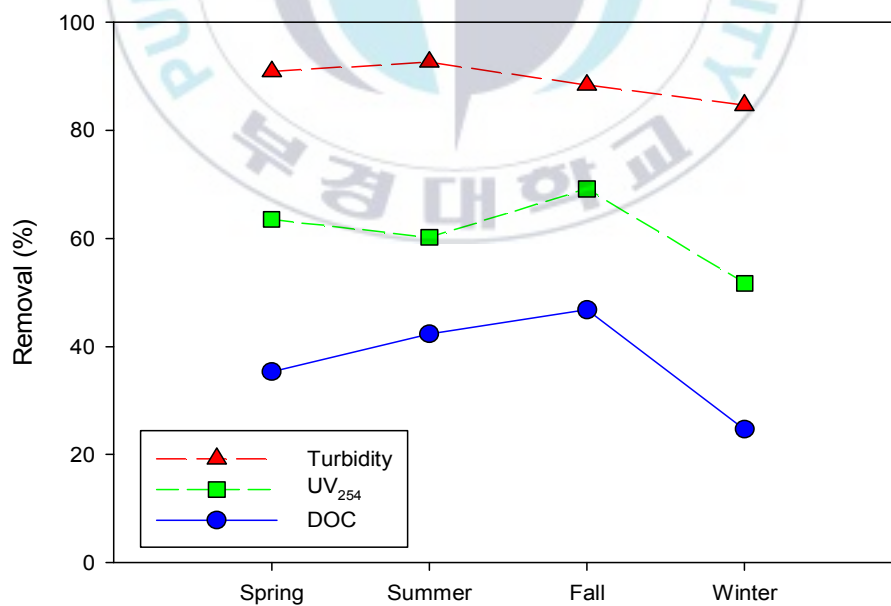


Fig. 4.5 Removal of turbidity, UV₂₅₄ and DOC when using 0.15 mM Fe.

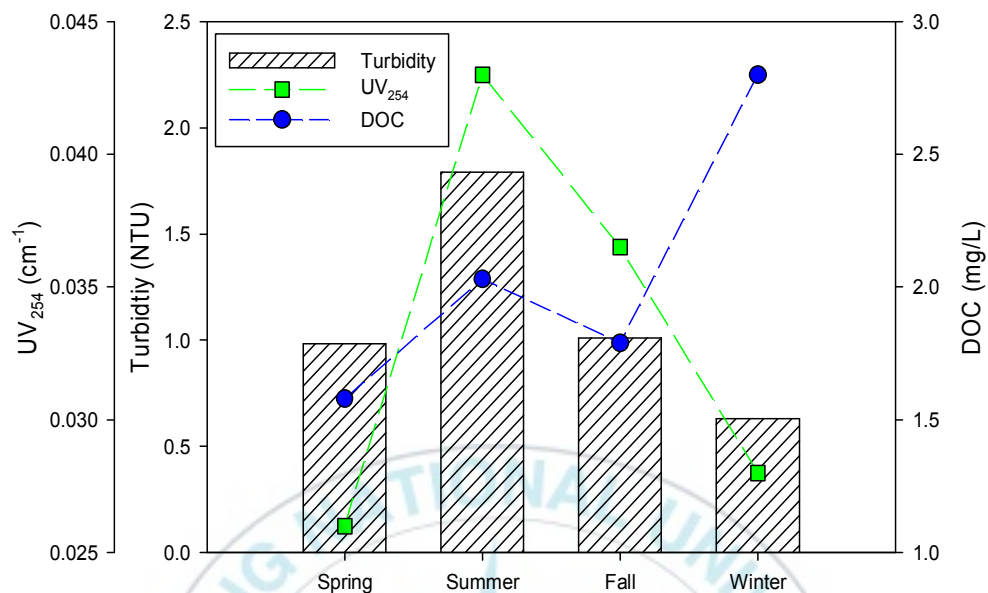


Fig. 4.6 Characteristics of residual turbidity, UV₂₅₄ and DOC when using 0.15 mM Al.

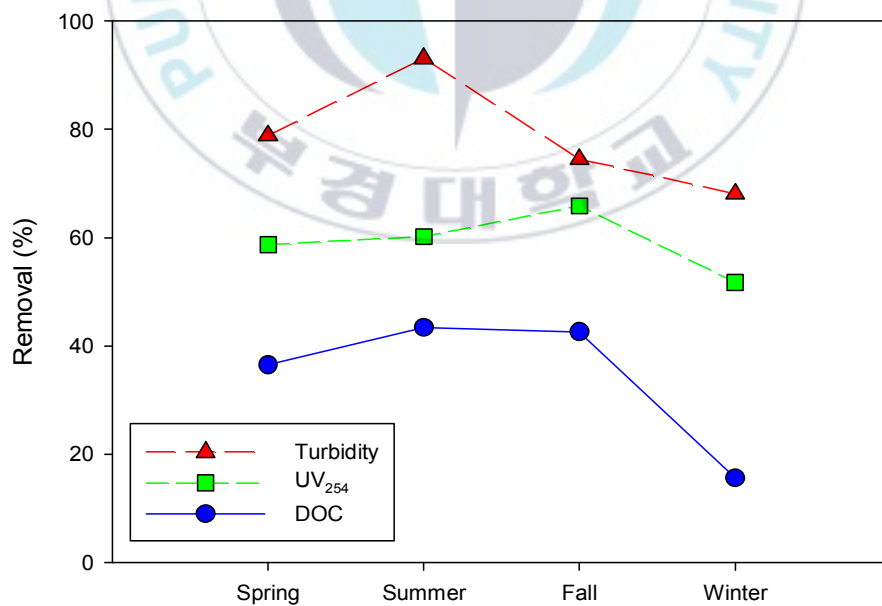


Fig. 4.7 Removal of turbidity, UV₂₅₄ and DOC when using 0.15 mM Al.

4.3 NOM 제거를 위한 최적 pH 선정

본 실험에서는 응집제 최적주입량에서 최적 pH를 찾기 위해서 pH는 8.0 ~5.0으로 선정하여 실험을 실시하였다. pH조건을 맞추기 위해 일정한 교반속도 하에서 응집제를 먼저 주입한 다음 pH조건에 맞는 산 주입량을 찾아서 응집실험 시 확인된 산의 양만큼 먼저 주입 후 응집제를 주입하여 실험을 진행하였다. pH조절을 위해 0.5 N HCl, 0.1 N NaOH를 사용하였으며, 예비실험결과를 Fig. 4.8과 4.9에서 나타냈으며, 최적 응집 pH는 ferric chloride와 alum 모두 pH 5.5라는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.8은 ferric chloride의 최적 응집 pH를 도출하기 위해 실험한 결과로, pH가 낮아짐에 따라 DOC, UV₂₅₄의 농도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 탁도는 pH가 낮아짐에 따라 큰 변화는 없었지만 pH 5.0에서 상승하는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4.9는 alum의 최적 응집 pH를 도출하기 위해 실험한 결과로, pH가 낮아짐에 따라 DOC와 UV₂₅₄는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. ferric chloride와는 달리 alum은 pH가 낮아질 때 탁도는 상승하는 것을 확인할 수 있었다. Christian Volk *et al.* (2000)은 응집 pH는 응집제의 종류와 시료에 따라 달라지고 최적 pH조건은 ferric chloride가 4.4~6.7이고, alum은 5.6~7.1이라고 보고하였다. 일반적으로 NOM 응집시 가장 이상적인 pH는 5~6으로 알려져 있다 (Hubel & Edzwald, 1987). Chowdhury *et al.* (1995)의 보고에 의하면 TOC 제거율이 7%인 시료를 pH 8.0에서 7.3~7.0으로 감소시킴으로서 TOC 제거율이 25% 증가하였다고 보고하였다. 낮은 pH에서의 응집효율이 좋은 이유는 pH에 따른 유기물의 특성변화와 형성된 가수분해종들의 양전하 밀도차로 인해 유기물 제거효율이 우수한 것으로 판단되어 진다(Robert, 1995).

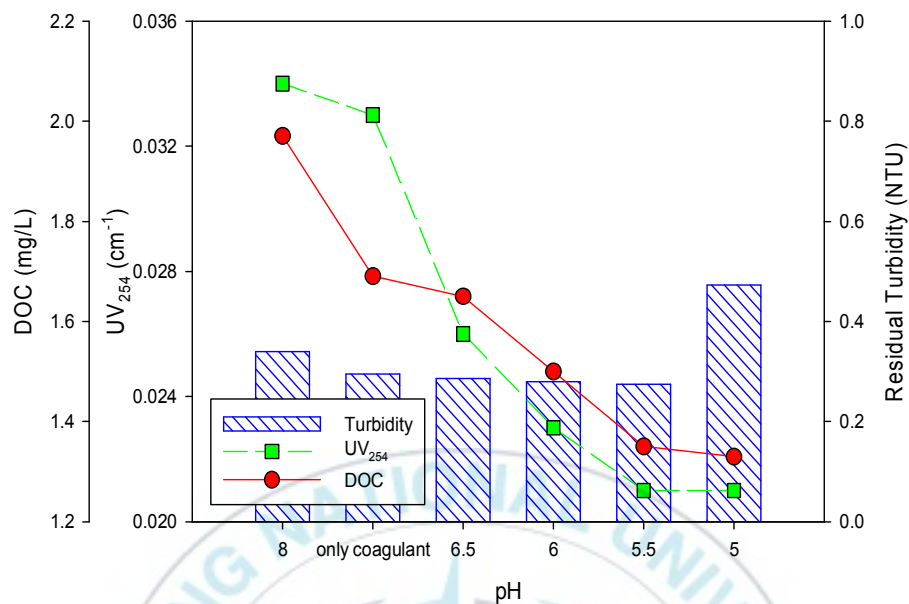


Fig. 4.8 Effect of pH on residual DOC, turbidity and UV₂₅₄ with 0.15 mM Fe.

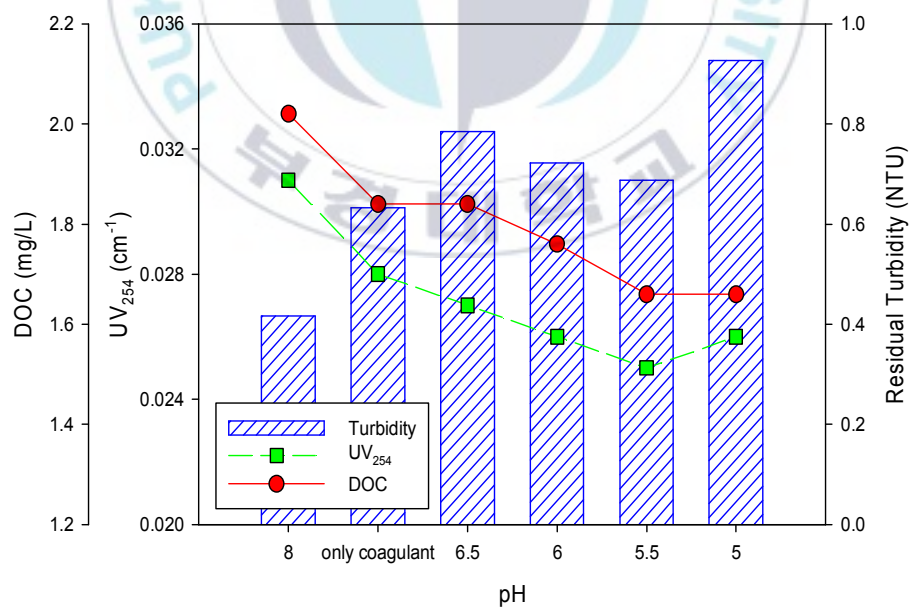


Fig. 4.9 Effect of pH on residual DOC, turbidity and UV₂₅₄ with 0.15 mM Al.

4.4 계절별 NOM 제거 특성

본 연구에서 최적응집제 주입량은 0.15 mM로 확인되었으며, 최적 응집 pH는 5.5로 선정된 결과를 바탕으로 응집실험을 진행하였다. 먼저 Fig. 4.10과 4.11은 계절별 0.15 mM에서와 0.15 mM에서 최적 응집 pH를 적용한 DOC 제거율을 비교한 것이다. 비교 결과 최적 응집 pH가 ferric chloride의 경우 14~20% 상승하였고, alum의 경우 7~10% 상승한 것을 확인할 수 있었다. 조류가 발생한 여름철의 경우에도 응집으로 인한 DOC 제거율은 동일한 것으로 나타났다. 그러나 원수의 DOC가 높아 처리수의 잔류 DOC가 높은 것으로 확인되었다. 이는 조류가 많이 발생하는 여름철에 높은 잔류 DOC의 농도 때문에 소독부산물의 농도가 높아지는 것으로 추정된다.

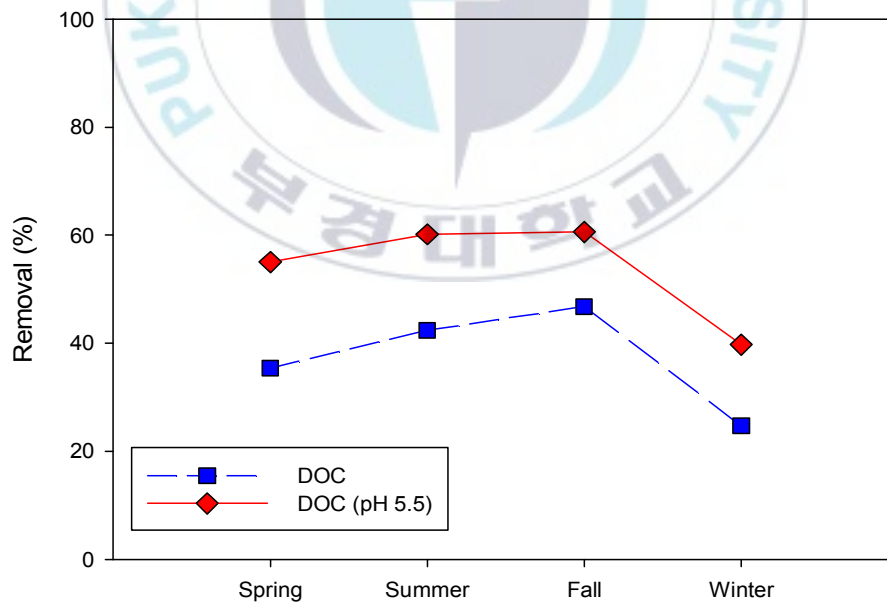


Fig. 4.10 Comparison of DOC removal using ferric chloride under different pH condition (0.15 mM).

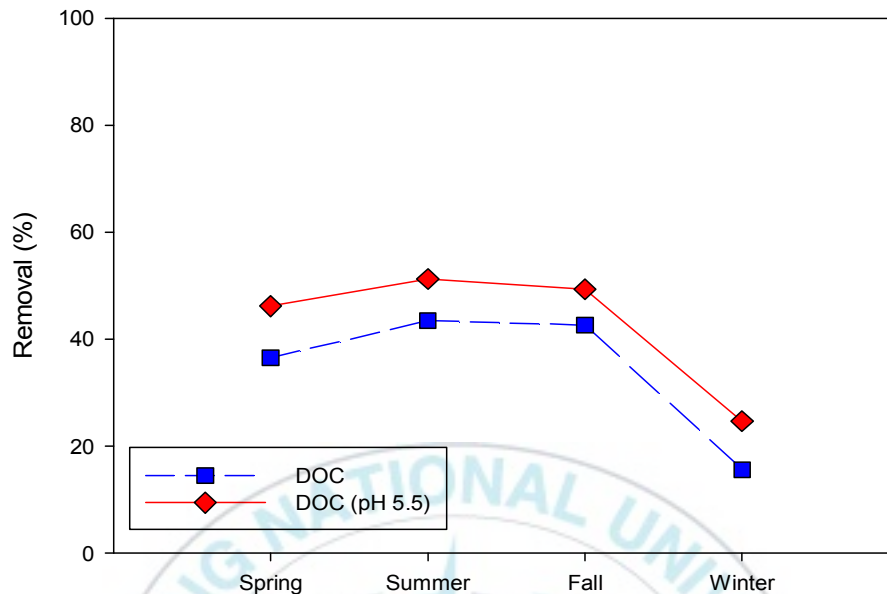


Fig. 4.11 Comparison of DOC removal using alum under different pH condition (0.15 mM).

Fig. 4.12에 나타난 바와 같이 ferric chloride는 0.15 mM에서의 DOC 제거율이 35.3%로 alum은 36.6%로 나타났다. 0.15 mM에서 pH를 5.5로 조절 한 DOC 제거율은 ferric chloride가 55%로 약 20%, alum이 46.2% 약 10% 상승한 것으로 나타났다.

Wang D. S. (2013)의 연구에 의하면 Mopanshan reservoir를 원수로 사용한 실험의 최적응집제주입량은 0.25 mM이었으며, ferric chloride의 경우 0.25 mM에서 DOC 제거율이 70%, alum의 경우 0.25 mM에서 58%의 DOC 제거율이 나타났고, Xihangdao의 원수를 사용한 실험에서는 최적응집주입량이 0.5 mM로 ferric chloride의 DOC 제거율은 51%, alum의 제거율은 38%로 나타났다고 보고하였다. 선행연구결과와 본 실험에서의 결과의 제거율은 다르지만 경향은 같게 나타났다.

일반적으로 일반응집보다 enhanced coagulation일 때의 DOC 및 DBPFP 제거효율이 20% 더 좋다고 알려져 있다(Zhao, Y., Xiao, F., Wang, D., Yan, M., & Bi, Z., 2013). Enhanced cogulation에서 pH를 조절한 결과 DOC의 제거율이 ferric chloride는 20%, alum의 경우는 10% 제거효율이 상승하는 것을 확인할 수 있었고, 이는 일반응집보다 ferric chloride의 경우 40%, alum의 경우 30% 더 제거효율이 좋다고 판단된다.

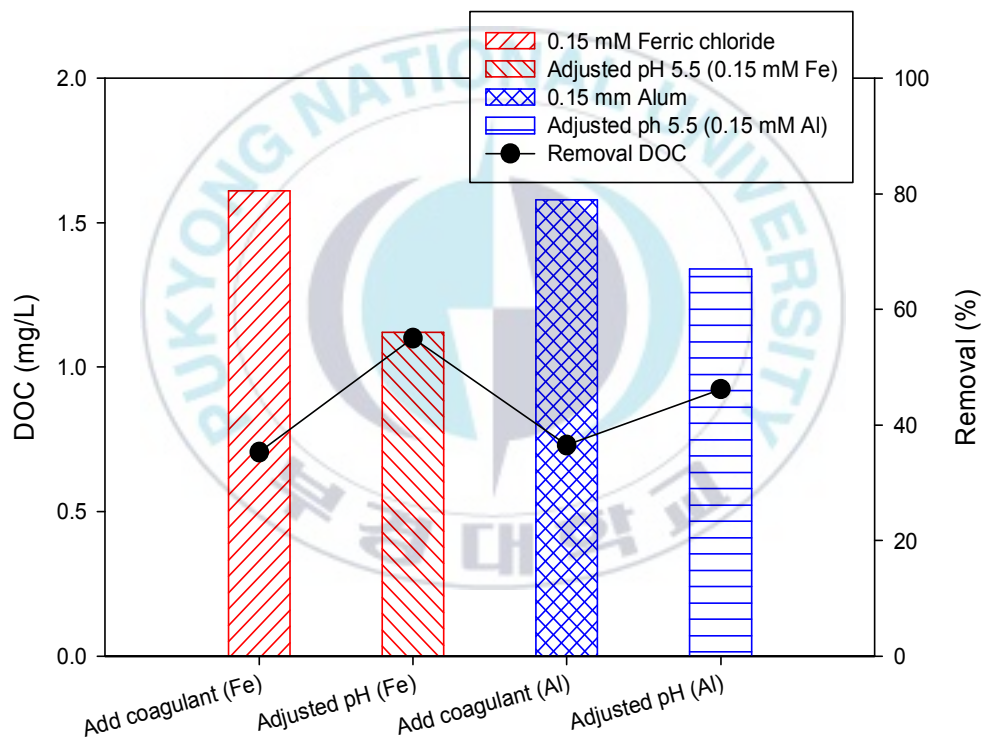


Fig. 4.12 Comparison of DOC removal using 0.15 mM ferric chloride and alum at optimum pH.

응집효율에 있어서 pH가 미치는 영향을 확인하기 위해 최적응집주입량인 0.15 mM과 농도는 작지만 최적 응집 pH를 적용한 0.1 mM과의 DOC

제거율을 비교해보았다.

Fig. 4.13은 ferric chloride와 alum 0.15 mM에서의 DOC의 제거율과 0.1 mM에서 pH를 조절한 DOC 제거율 결과를 비교한 것이다. DOC 제거율은 ferric chloride의 경우 35.3%에서 50.2%로 약 15% 상승하였고 alum의 경우 36.6%에서 42.6%로 6% 상승한 것을 확인할 수 있었다. pH를 조절함으로써 ferric chloride는 응집제를 32.5% 더 저감하면서 제거율은 약 15% 더 높일 수 있었고, alum의 경우에는 응집제를 33% 더 저감하면서 제거율을 약 6% 더 높일 수 있는 것으로 나타났다.

ferric chloride와 alum을 0.15 mM에서 비교해 보았을 때는 ferric chloride의 경우 35.3%, alum의 경우 36.6%로 alum의 응집효율이 약 1% 더 좋게 나타났다. 하지만 최적 응집주입농도에서 최적 pH를 적용한 결과 ferric chloride는 55%의 제거율을, alum은 46.2%로 ferric chloride의 제거율이 약 9% 더 좋은 것으로 나타났다. 이는 ferric chloride의 pH 응집범위가 alum보다 넓기 때문인 것으로 판단된다.

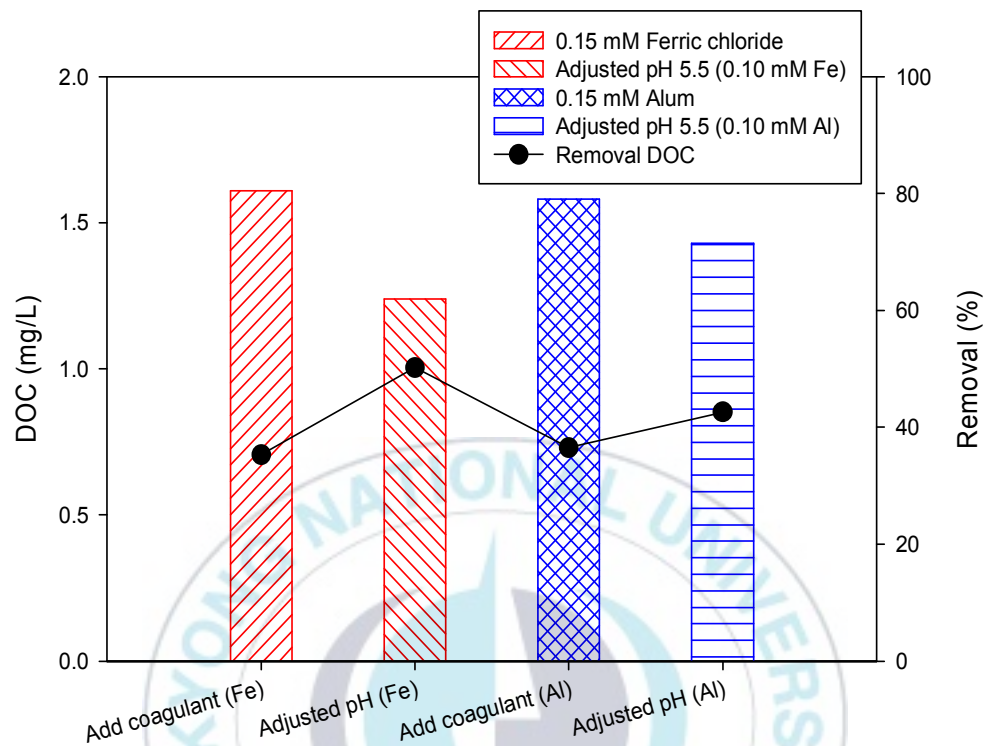


Fig. 4.13 Comparison of DOC removal 0.15 mM coagulant and optimum pH at 0.10 mM coagulant.

4.5 DBPs 제거특성

4.5.1 유기물 성상별 DBPs 생성능 비교 및 제거효율

물속에 존재하는 NOM과 염소가 반응하여 THMs, HAAs 등 700여종 소독부산물들을 발생시킨다. 이러한 소독부산물들은 신장, 장이나 다른 기관의 암 발병률을 높이고 생식 장애 등 인간의 삶에 큰 위협을 주는 것으로 알려져 있기 때문에 문제가 되고 있다. 700여종의 소독부산물들 중 가장 높은 농도로 존재하는 것이 THMs와 HAAs로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 유기물을 성상별로 분류한 뒤 THMs와 HAAs를 측정하여 소독부산물 생성능을 살펴보고 응집과 pH조절을 통해 제거되는 성상별 유기물을 확인하였다. 먼저, 계절별 유기물 특성을 Fig. 4.14에 나타내었다. 계절별 시료는 hydrophobic 성분이 hydrophilic 성분보다 더 많았다. Owen *et al.* (1993)은 유기물 성상 중 hydrophobic 성분이 대략 50%라고 보고하였고, Sharp, E. L. *et al.* (2006)의 연구에서도 유기물 성상 중 hydrophobic 성분이 53~76%, hydrophilic은 21~45%라고 보고하고 있다. 이는 본 연구에서 실험한 유기물 성상과 비슷한 비율을 나타냈다. Imai (2001)의 연구에 의하면, 하천수 내의 hydrophilic과 hydrophobic 성분의 상대적인 분포는 외부기원 DOM이 어떤 물질인지에 따라서 주로 결정된다고 하였다.

또한, Kim (2013)의 연구에 의하면, 낙동강 하류의 유기물 성상은 계절과 관계없이 hydrophobic이 hydrophilic보다 많다고 보고하였다. 본 연구에서 계절별로 분류하였을 때 봄, 가을에는 hydrophobic 성분이, 여름, 겨울의 경우에는 hydrophilic 성분이 증가한다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 여름, 겨울의 경우 조류의 번식으로 인한 것으로 판단된다. 하지만 Kim의 연구에 의하면, 낙동강 상류에서의 계절별 유기물 특성을 살펴봤을 때, 여

름철과 가을철에 hydrophobic 성분이 증가한다고 보고하였다. 본 연구에서는 가을철에는 hydrophobic 성분이 증가하였지만, 여름철에는 hydrophilic이 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

실험에 사용된 원수는 hydrophobic 성분이 많을 때와 hydrophilic이 많을 때를 구분하여 실험을 진행하였다. hydrophobic이 많은 경우의 유기물 정상별 분류결과는 hydrophilic 성분이 28.3%, hydrophobic 성분이 71.7%, hydrophilic이 많은 경우 유기물 정상별 분류결과 hydrophilic 성분이 42.3%, hydrophobic 성분이 57.7%라는 것을 확인할 수 있었다.

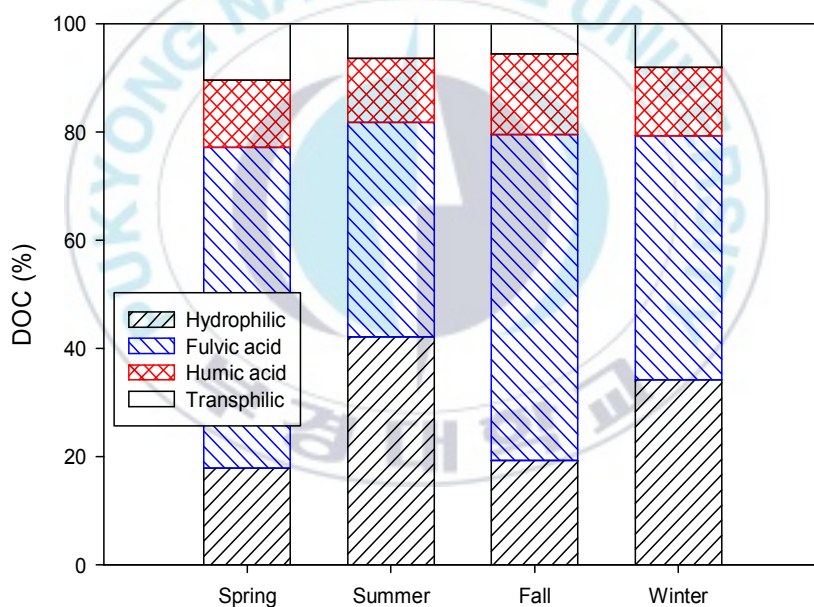


Fig. 4.14 Seasonal variation of organic matter fraction of DOC in Nakdong river.

Fig. 4.15와 4.16은 원수의 단위 DOC당 DBPs의 생성능을 나타낸 것이다. 원수의 단위 DOC당 THMs의 생성능은 hydrophobic, hydrophilic 순으

로 나타났다. hydrophobic 중에서도 fulvic acid가 69.7 $\mu\text{g}/\text{mg}$, humic acid가 74.9 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 나타났고, hydrophilic은 66.2 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 나타났다. HAAs의 생성능은 fulvic acid가 45.3 $\mu\text{g}/\text{mg}$, humic acid가 47.4 $\mu\text{g}/\text{mg}$, hydrophilic이 39.4 $\mu\text{g}/\text{mg}$ 으로 나타났다. 단위 DOC당 DBPs 생성능을 볼 때, hydrophobic 중 humic acid가 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Wang (2013)의 연구에 의하면 DBPs 생성능은 hydrophobic, hydrophilic, transphilic 순으로 나타나 동일한 결과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

Son (2009)의 연구에 의하면 hydrophobic, hydrophilic 순으로 DBPs의 생성능이 높게 나타났다. hydrophobic 중에서도 humic acid, fulvic acid 순으로 높게 나타났다. 이는 본 연구결과와 일치한다는 것을 확인할 수 있었다. 소독부산물의 총 생성량은 fulvic acid가 가장 많았지만, 단위 DOC당 생성능을 살펴보면 humic acid가 가장 많은 소독부산물을 생성하는 것으로 나타났다.

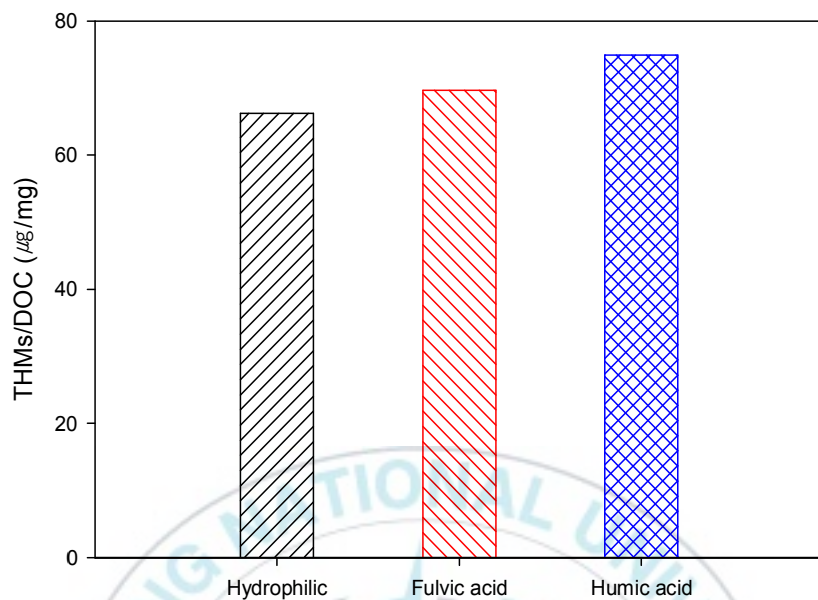


Fig. 4.15 THM formation potentials as organic matter fraction of DOC in raw water.

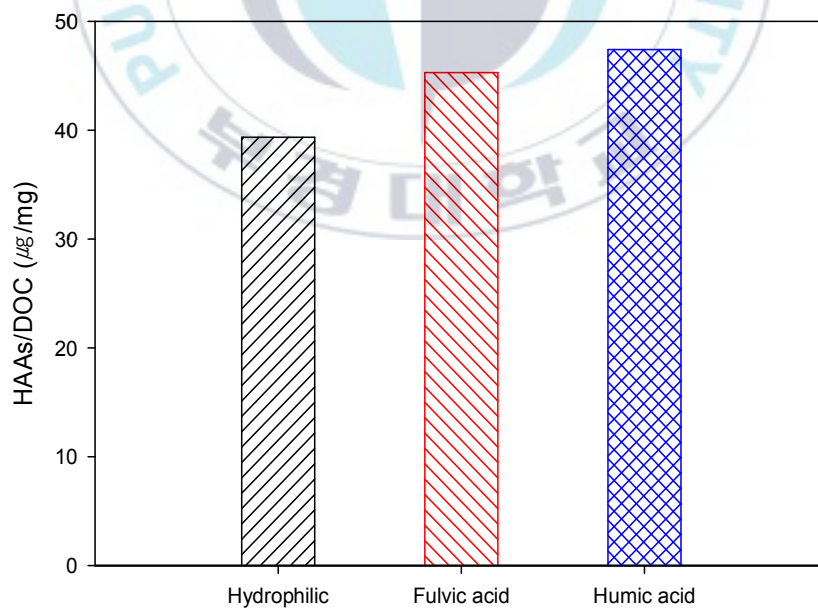


Fig. 4.16 HAA formation potentials as organic matter fraction of DOC in raw water.

Fig. 4.17은 원수의 응집 후 유기물 성분별 제거정도를 나타낸 것으로 0.15 mM Fe의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 주입 시 fulvic acid의 제거율이 39.9%로 나타났다, humic acid가 53.3%, hydrophilic이 59.5%로 나타났다. 유기물질들이 제거되는 메커니즘은 entrapment, destabilisation, adsorption, complexation에 의해 제거된다고 알려져 있다(Jarvis, 2004). 그 중, hydrophobic이 주로 제거되는 메커니즘은 charge neutralisation과 sweep coagulation에 의한 것이고, hydrophilic이 제거되는 주요 메커니즘은 charge neutralisation이라고 알려져 있다(Gheraout, 2014).

동일조건에서 pH를 조절한 결과 제거율은 fulvic acid는 63%, humic acid는 63.2%, hydrophilic은 69.9%로 상승하였다. 소독부산물의 생성이 가장 많은 fulvic acid의 제거율은 약 23%로 가장 많이 상승하였고, 단위 DOC당 소독부산물 생성이 가장 많이 되는 humic acid의 제거율은 9.9% 더 상승하였다. 이는 pH가 낮아짐에 따라 sweep coagulation의 영향이 더 커지기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4.18은 alum이 유기물 성분별 제거정도를 나타낸 것으로, 0.15 mM 주입시 fulvic acid는 36.6%, humic acid는 53.1%, hydrophilic은 51%로 나타났다. pH를 조절한 결과 fulvic acid는 41%, humic acid는 53.7%, hydrophilic은 60.5%로 상승하는 것을 확인할 수 있었다.

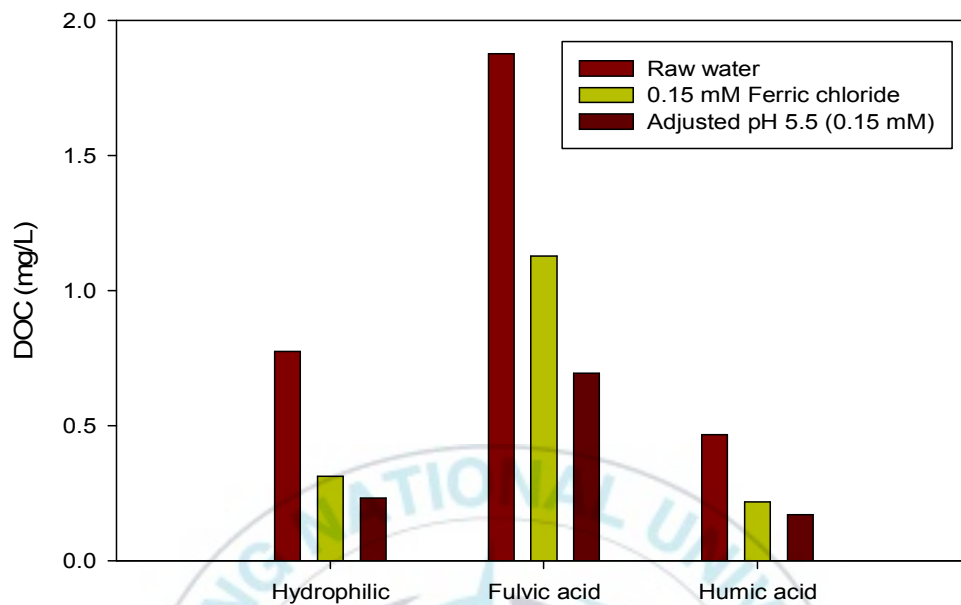


Fig. 4.17 Effect of coagulation chloride on organic fraction of DOC (coagulant dose: 0.15 mM FeCl_3).

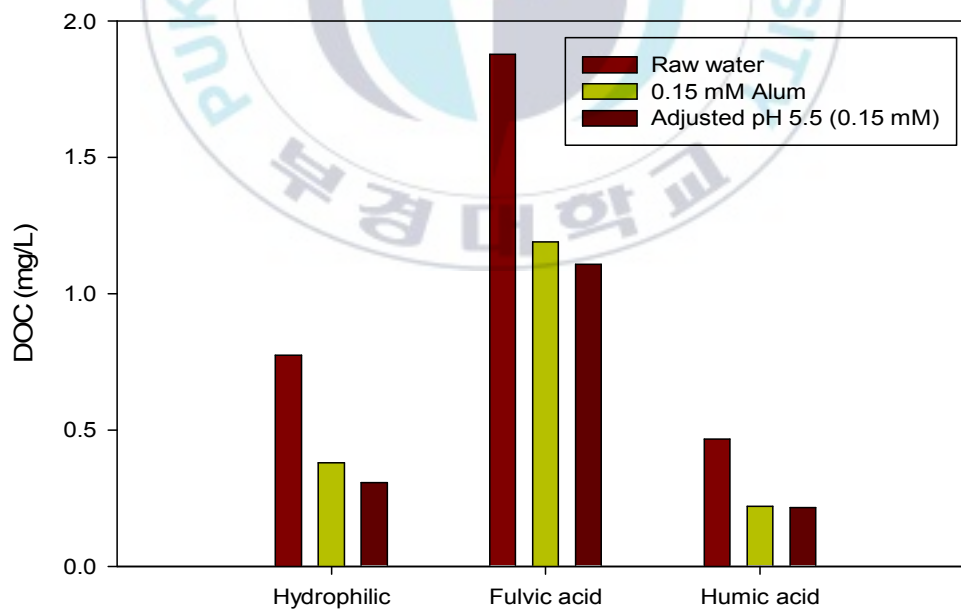


Fig. 4.18 Effect of coagulation on organic fraction of DOC (coagulant dose: 0.15 mM alum).

4.5.2 응집에 의한 소독부산물 저감 특성

Trihalomethanes은 NOM과 염소가 반응하여 생성하는 소독부산물 중 가장 대표적인 발암물질로서 신장이나 간에 손상을 주고 태아에게 여러 가지 장애를 일으키는 것으로 알려져 있다(Wright *et al.* 2004; Ristoiu *et al.* 2009). 이러한 THMs을 제거하기 위해 응집실험 후 THMs를 측정한 결과를 Fig. 4.19와 4.20으로 나타내었다. THMs의 분석은 chloroform, bromo-dichloromethane, dibromochloromethane, bromoform 4종을 측정하였다.

먼저 Fig. 4.19는 ferric chloride의 실험결과를 나타낸 것으로, 0.15 mM ferric chloride를 주입한 결과 THMs의 농도는 70.4 $\mu\text{g/L}$ 에서 22 $\mu\text{g/L}$ 로 68.7%의 제거율을 보였고, pH를 조절한 결과 81.5%의 제거율을 나타냈다. pH를 조절한 결과 제거효율이 약 13% 향상된 것을 확인할 수 있었다. alum의 경우는 THMs의 농도 70.4 $\mu\text{g/L}$ 에서 34.4 $\mu\text{g/L}$ 로 51.2%의 제거율을 보였고, pH를 조절한 결과 69.9%의 제거율을 나타냈다. pH를 조절한 결과 제거율이 약 19% 향상된 것을 확인할 수 있었다. Tubic Aleksandra, *et al.* (2013)의 연구에 의하면 ferric chloride를 이용해 응집에 의한 THMs 제거율이 47%라고 보고하였다. 본 연구에서는 ferric chloride가 68.7%, alum이 51.2%로 ferric chloride의 경우 더 높은 제거율을 나타냈고, alum의 경우 비슷한 제거율이 나타났다.

ferric chloride와 alum의 제거효율을 비교해 봤을 때, 같은 조건에서 ferric chloride가 alum보다 약 12% 제거효율이 좋은 것으로 나타났다. ferric chloride와 alum 0.15 mM에서 최적 pH를 적용했을 때의 제거율을 비교해 보았을 때, ferric chloride가 alum에 비해 11.6% 제거효율이 좋은 것으로 나타났다.

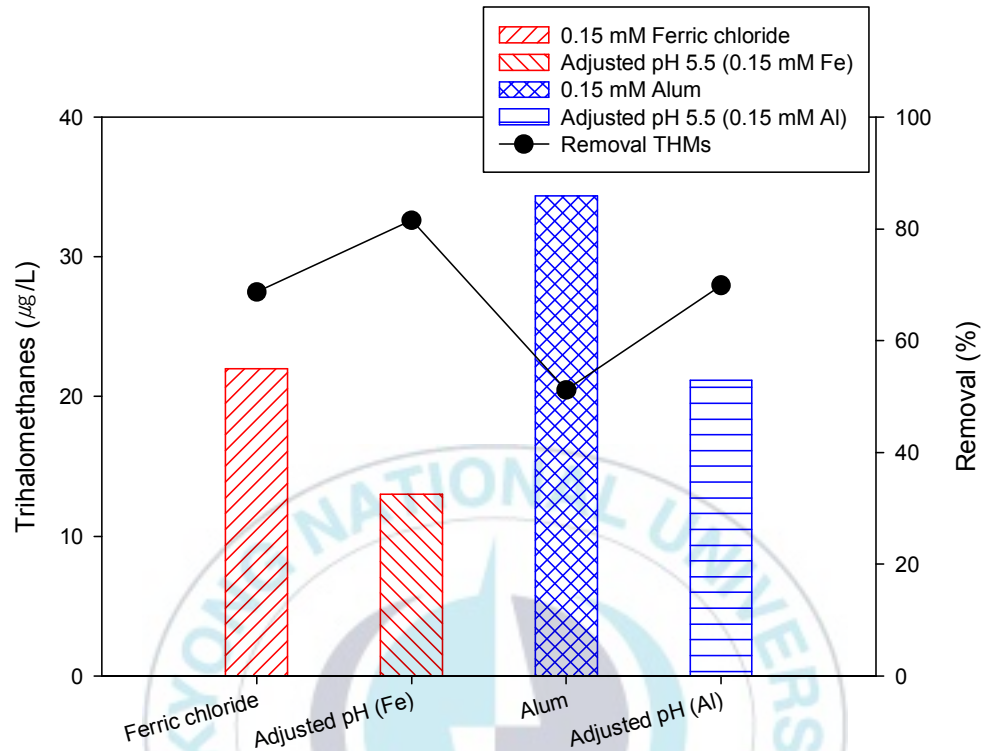


Fig. 4.19 Comparison of THMs removal using 0.15 mM ferric chloride and alum at optimum pH.

응집제의 주입량을 줄이기 위해서 최적응집주입량보다 적은 농도에서 pH를 조절하여 비교실험을 실시하였다. Fig. 4.20은 응집제의 최적 주입농도인 0.15 mM 보다 적은 0.1 mM에서 pH를 조절한 ferric chloride와의 결과를 비교한 것이다. 그 결과, 0.15 mM alum에서 보다 13.8% 제거효율이 향상한 것으로 나타났다. 그리고 pH를 조절한 0.1 mM ferric chloride는 0.15 mM ferric chloride와 약 5%의 제거율 차이를 보였다. 이는 비슷한 제거효율을 가지면서 응집제를 32.5% 더 절감할 수 있다고 판단된다.

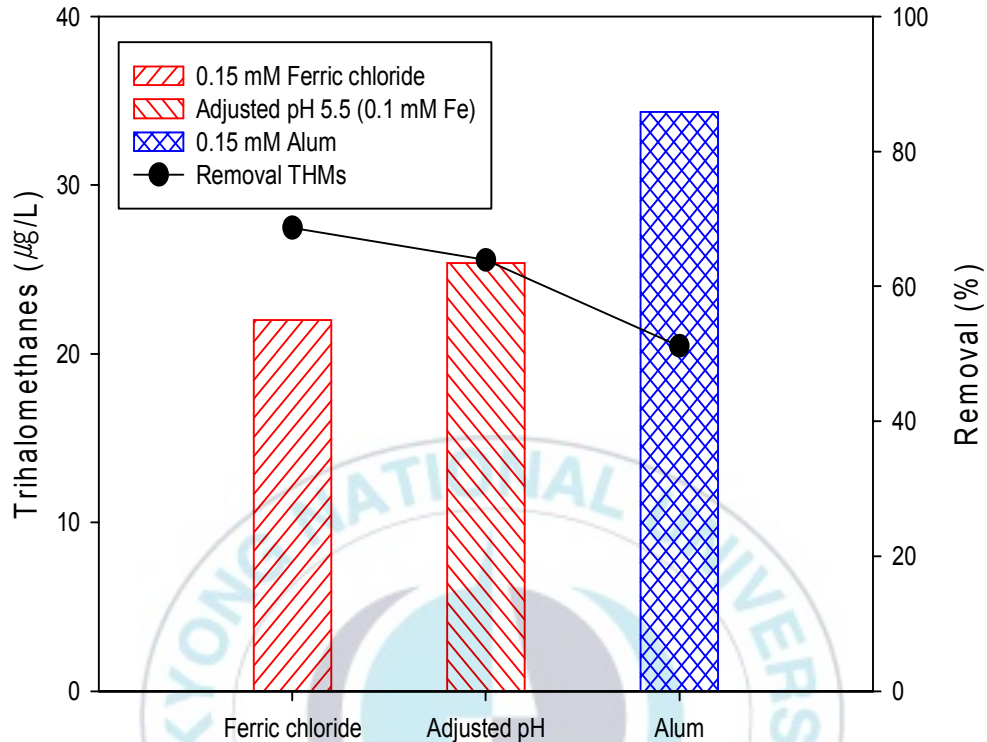


Fig. 4.20 Comparison of THMs removal using 0.15 mM ferric chloride, alum and 0.1 mM ferric chloride at optimum pH condition.

응집 후 HAAs를 측정한 결과를 Fig. 4.19와 4.20으로 나타내었다. HAAs의 측정은 monochloroacetic acid, monobromoacetic acid, trichloroacetic acid, dibromoacetic acid 5종을 측정하였다. 먼저 Fig. 4.19는 ferric chloride의 실험결과를 나타낸 것으로, 0.15 mM ferric chloride를 주입한 결과 HAAs의 농도는 79.7 µg/L에서 11.2 µg/L로 85.9%의 제거율을 보였고, pH를 조절한 결과 89.4%의 제거율을 나타냈다. alum의 경우 HAAs의 농도는 79.7 µg/L에서 24 µg/L로 69.9%의 제거율을 보였고, pH를 조절한 결과 74.7%의 제거율을 나타냈다. Tubic Aleksandra, *et al.* (2013)의 연구

에 의하면 ferric chloride를 이용해 응집에 의한 HAAs가 45%라고 보고하였다. 본 연구에서는 ferric chloride가 85.9% alum의 경우 69.9%로 ferric chloride, alum 모두 문헌보다 더 높은 제거율이 나타났다.

같은 조건에서 ferric chloride가 alum보다 약 16% 더 높은 제거효율을 보였다. pH를 조절한 결과에서는 ferric chloride가 alum에 비해 약 15% 더 높은 제거효율을 보였다.

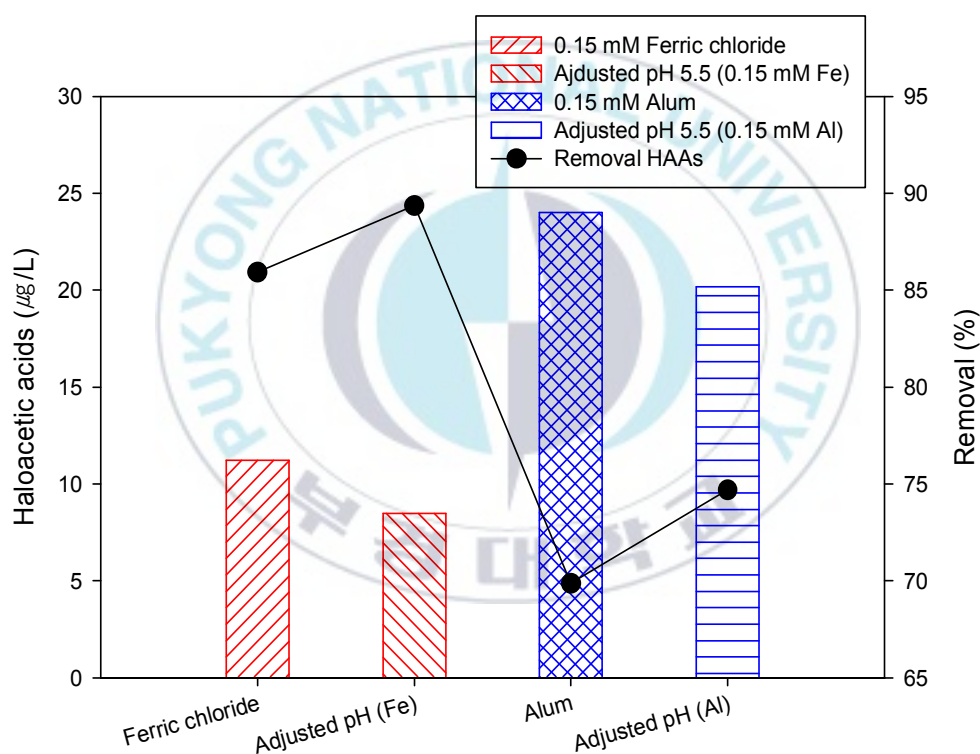


Fig. 4.21 Comparison of HAAs removal using 0.15 mM ferric chloride and alum at optimum pH.

응집제의 주입량을 줄이기 위해서 최적응집주입량보다 적은 농도에서 pH를 조절하여 비교실험을 실시하였다. Fig. 4.22는 ferric chloride의 최적

주입농도인 0.15 mM보다 적은 0.1 mM에서 최적 pH를 적용하여 실험한 결과를 비교한 것이다. 0.15 mM alum과 비교했을 때, 8.1% 더 제거효율이 좋게 나타났다. 이는 약 8%의 더 뛰어난 제거율을 가지면서, 응집제 주입량을 42.6% 절감할 수 있을 것으로 판단된다. 또한, pH를 조절한 0.1 mM ferric chloride와 pH를 조절하지 않은 0.15 mM ferric chloride를 비교하였을 때 0.15 mM ferric chloride가 약 10%의 높은 제거효율을 보였다.

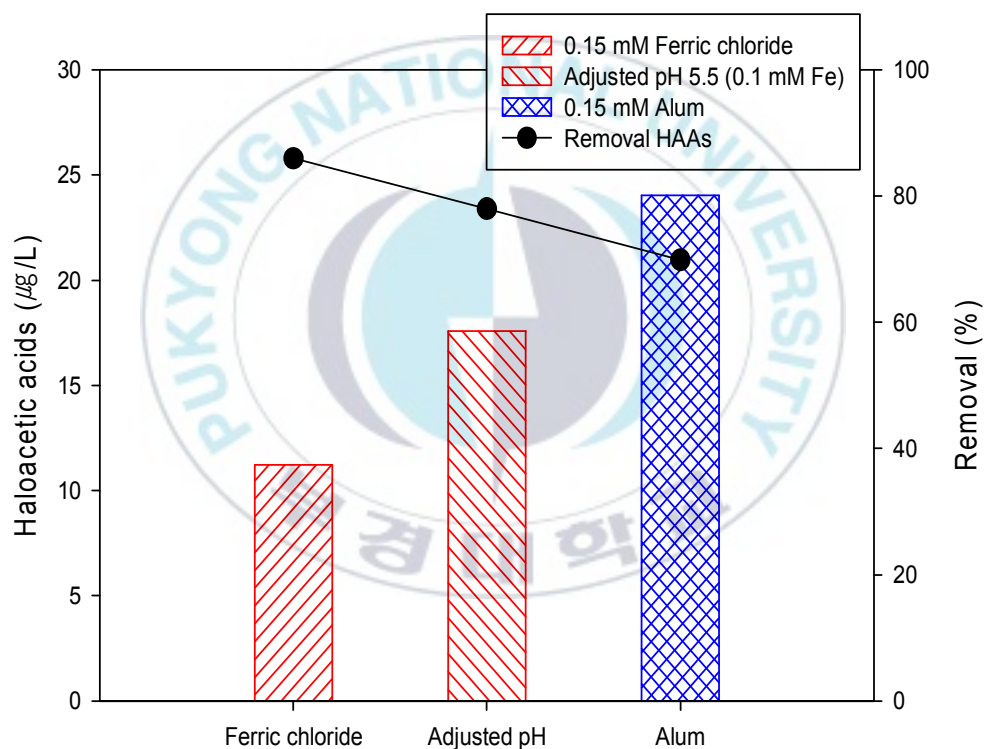


Fig. 4.22 Comparison of HAAs removal using 0.15 mM ferric chloride, alum and 0.1 mM ferric chloride at optimum pH condition.

V. 결론

본 연구에서는 소독부산물 제거를 위해 최적응집제 주입량을 확인하고 pH 조건에 따른 소독부산물 제거효율에 대한 결과를 비교하여 내린 결론은 다음과 같다.

1. 낙동강 하류를 원수로 취수하여 실험을 실시한 결과 ferric chloride와 alum의 최적주입농도는 0.15 mM이었으며, 최적 pH는 5.5임을 알 수 있었다.
2. 최적응집주입량에서 pH를 조절한 결과, DOC 제거율은 ferric chloride의 경우 55%, alum의 경우 46.2%로 각각 약 20%, 10%씩 향상된 것을 확인할 수 있었다.
3. Ferric chloride의 경우 0.1 mM에서 최적 응집 pH로 조절할 경우, 최적 응집주입량에서 보다 응집제를 32.5% 절감하고 제거효율은 15% 향상시킬 수 있다.
4. Alum의 경우 0.1 mM에서 최적 응집 pH로 조절할 경우, 최적응집주입량에서보다 응집제를 33% 절감하고, 제거효율은 약 6% 향상시킬 수 있다.
5. 낙동강 하류의 원수의 유기물 성상은 hydrophobic이 51~75%, hydrophilic이 25~48% 존재하였으며, hydrophobic 중에서 fulvic acid가 40~60%, humic acid가 10~15% 존재하는 것으로 나타났다.
6. 단위 DOC당 DBPs 생성능은 humic acid, fulvic acid, hydrophilic순으로 나타났으며, humic acid가 단위 DOC당 DBPs 생성능에 가장 큰 영향을 미치지만 DBPs 생성은 fulvic acid가 가장 많은 것으로 나타났다.
7. 유기물 성상별 제거정도는 ferric chloride가 alum보다 fulvic acid는

19%, humic acid는 9%, hydrophilic은 1% 높은 것으로 확인되었다.

8. 최적응집조건에서의 THMs 제거효율은 ferric chloride가 alum보다 12% 높은 것으로 확인되었다.

9. 최적응집조건에서의 HAAs 제거효율은 ferric chloride가 alum보다 15% 높은 것으로 확인되었다.



참고문헌

- Amirtharajah, A., and Mills, K. M., 1982. Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation, J., AWWA, 74, 4, 210-216
- Arora, H., LeChevallier, M. W., & Dixon, K. L., 1997. DBP occurrence survey. Journal of the American Water Works Association., 89, 60 - 68
- Babcock, D.V. and Singer, P. C., 1979. Chlorination and coagulation of humic and fulvic acids., Jour. AWWA, 71(3), 149
- Barrett, S.E., Kransner, S. W., and Amy, G.L., 2000. Natural organic matter and disinfection by-products-characterization and control in drinking water, American chemical society, Washington, DC
- Benefield, L.D., Judkins, J. F., and Weand, B. L., 1982. Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Black, A.P., 1965. Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymer s, J. AWWA, 57:12:1547
- Bo-In Seo, 2000. Effect of pH Preadjustment on Coagulation of Organic Matters in Water Treatment, M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pukyong National University., 8-17, 42
- Bratby, J., 2006. Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment., IWA, 13-14, 97, 367-368
- Bull, R.J., 2003. Are there significant health effects associated with the use of chemical disinfection of drinking water? In M. Sinclair

- (Ed.), Report on DBPs and health effect seminar and workshop, 29 - 31 October 2001, Melbourne. Adelaide: CRC for Water Quality and Treatment.
- Bull R. J. and Kopfter F. C., 1991. Formation and occurrence of disinfectant by-products. In Health Effects of Disinfectants and Disinfection by-Products, Denver, CO, AWWA Research Foundation, pp. 55-103..
- Chen, C., Zhang, X., Zhu, L., Liu, J., He, W., Han, H., 2008. Disinfection by-products and their precursors in a water treatment plant in North China: seasonal changes and fraction analysis. Sci. Total Environ. 397, 140-147
- Cheol Min Yeom, *et al.*, 2013 Disinfection By-products (DBPs) Formation Potentials in Various Organic Sources, Journal of Korean Society on Water Environment., 19:11:27-133
- Chowdhury Z.K., Papadimas S. P. and Olivieri E. B., 1995. Use of carbon dioxide for enhanced coagulation: a city of Tempe experience. In Proc. AWWA WQTC conf., New Orleans, LA (November 12-16)
- Collins, Michael R., Gary L. Amy, and Cornelius Steelink., 1986. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. Environmental science & technology 20.10:1028-1032
- Cowman, G.A. and Singer, P. C., 1996. Effect of bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and

- chloramination of aquatic humic substances., Environ, Sci, & Tech., 30(1), 16
- Dempsey, B.A., 1984. Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation, CRC Critical Reviews in Environmental Control, 14, 4, 311
- Dong-hyun Kim, 2016. Application of RO-PRO membrane process for energy-efficient seawater desalination, M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pukyong National University., 8-19
- Edzwald, James K., and John E. Van Benschoten., 1990. Aluminum coagulation of natural organic matter. Chemical water and wastewater treatment. Springer Berlin Heidelberg., 341-359
- Fawell, John, *et al.*. 1997 Disinfection by-products in drinking water: critical issues in health effects research. Environmental health perspectives 105.1:108
- Ghernaout, Djamel., 2014. The hydrophilic/hydrophobic ratio vs. dissolved organics removal by coagulation - A review. Journal of King Saud University-Science 26.3:169-180
- Glaze, W.H. and Weinberg, H. S., 1993. Identification and Occurrence of Ozonation By-products in Drinking Water., AWWARF and AWWA, Denver, Colorado.
- Hasan, Aziz, Neeta Pradip Thacker, and Jagdish Bassin., 2010. "Trihalomethane formation potential in treated water supplies in urban metro city." Environmental monitoring and assessment., 168.1-4:489-497

- Hermann, R.K. and Hahn, H., 1994. Chemical water and wastewater treatment m, Proceedings of the 6th Gothenburg Symposium, Springer-Verlag, Berlin, 3-17
- Hua, G., Reckhow, D., 2007. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size. Environ. Sci. Technol. 41, 3309-3315. Hua, G., Reckhow, D., 2007. Characterization of disinfection byproduct precursors based on hydrophobicity and molecular size., Environ. Sci. Technol. 41, 3309-3315
- Hubel, R.E.;& Edzwald, J.K., 1987. Removing Trihalomethane Precursors by Coagulation. Jour., AWWA, 79:7:98
- Hyo-Jin Kim, 2002. Application of UF membrane combined with pre-coagulation for DBPs precursor removal, M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school., Pukyong National University, 36-40
- Imai, A., Fukushima, T., Matusushige, K., Kim Y. H., and Choi, K., Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants., Wat. Res. 2002, 36, 859-870
- Jung Sun Kim, 2013. Sources, characterization and variability of dissolved organic matter in the Nakdong River watershed, Ph.D. Dissertation, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pukyong National University., 13-21
- King, W.D., Dodds, L., Allen, A.C., Armson, B.A., Fell, D., Nimrod, C., 2005. Haloacetic acids in drinking water and risk of stillbirth. Occup. Environ. Med. 62 (2), 124-127

- King, W.D., Dodd, L., & Allen, A. C., 2000. Relation between stillbirth and specific chlorination by-products in public water supplies. *Environmental Health Perspective.*, 108(9), 883 - 886
- Krasner, S.W., McGuire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aietta E. M., 1989. The occurrence of disinfection by-products in US drinking water, *Jour., AWWA*, 81(8), 41
- Krasner, S.W., Symons, J. M., Speitel, G. E., Diehl, A. C., Hwang, C. J., Xia, R. and Barrett, S. E., 1996. Effects of water quality parameters on DBP formation during chloramination, In *Proceedings of AWWA Annual Conference*, Denver, Colorado.
- Krasner, S., Weinberg, H., Richardson, S., Pastor, S., Chinn, R., Scrimanti, M., Onstad, G., Thruston Jr., A., 2006. Occurrence of a new generation of disinfection by-products. *Environ., Sci. Technol.* 40, 7175-7185
- Kwang-Hyen Youn, 2009. The study of coagulation characteristic for commercial coagulants using the analysis of Al(III) hydrolytic species, M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pukyong National University, 12-18.
- Letterman, R.D., 1981. Theoretical Principles of Flocculation, paper presented at Seminar Proceedings, AWWA Sunday Seminar Series, AWWA Annual Conference, St. Louis, June.
- McMurry, J., and Fay, R. C., 2003. *Chemistry*, 4th ed., Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Morel, F.M. M., and Hering, J. G., 1993. *Principles and Applications of Aquatic Chemistry*, Wiley-Interscience, New York.

- Myeong-huem Jo, 2014. Optimization of sand filtration process for RO desalination and posttreatment of RO permeate, M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pukyong National University., 11-19
- Najm, I.N. and Krasner, S. W., 1995. Effects of bromide and NOM on by-product formation, Jour. AWWA, 87(1), 106
- Nordstrom, D.K., and May, H. M., 1989a. Aqueous Equilibrium Data For Mononuclear aluminum Species, in G. Sposito (ed.), Chemical Modeling in Aqueous Systems, Vol. 2, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Nordstrom, D.K., and May, H. M., 1989b. Aqueous Equilibrium Data for Mononuclear Species, in G. Sposito (ed.), The Environmental Chemistry of Aluminum, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 29-53
- O'Melia, C.R., 1972. Coagulation and Flocculation, in W. J. Weber, Jr. (ed.), Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, New York.
- Owen, G.L. Amy, Z. K. Chowdhury, 1993. Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability, AWWARF, Denver, Co,
- PanKow, J.F., 1991. Aquatic Chemistry Concepts, Lewis, Chlelsea, MI.
- Richardson, S.D., Thruston, A.D., Collette, T.W., Patterson, K.S., Lykins, B.W., Majetich, G. and Zhang, Y., 1994. Multispectral identification of chlorine dioxide disinfection byproducts in drinking water, Environ. Sci. & Technol., 28(4), 592
- Ristoiu, D., von Gunten, U., Mocan, A., Chira, R., Siegfried, B., Kovacs,

- M.H., *et al.*, 2009. Trihalomethane formation during water disinfection in four water supplies in the Somes river basin in Romania. *Environmental Science and Pollution Research.*, 16, 55 - 65
- Robert, C. C., *et al.*, Enhanced Coagulation: A Preliminary Evaluation. *Jour. AWWA.*, 1995, 87:2:91
- Rodriguez, Manuel J., Jean Serodes, and Danielle Roy., 2007. Formation and fate of haloacetic acids (HAAs) within the water treatment plant. *Water research.*, 41.18:4222-4232
- Rook, J.J., 1974. Formation of haloform during chlorination of natural water, *Water Treatm. Exam.*, 23, 234-243
- Sawyer, C.N., McCarty, P.L., and Parkin, G. F., 2002. *Chemistry of Environmental Engineering*, 5th ed., McGraw-Hill, New York.
- Sharp, E.L., Jarvis, P., Parsons, S. A., & Jefferson, B., 2006. Impact of fractional character on the coagulation of NOM. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 286(1), 104-111
- Sillanpää, M., 2014. *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods.* IWA, 1-3, 6-7
- Snoeyink, V.L., and Jenkins, D., 1980 *Water chemistry*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York
- Soo Young Lee, 2009. Characteristics of DBPs precursor removal by advanced water treatment processes, M.A. Thesis, Department of Civil Engineering, The Graduate School, Pukyong National University., 7-8

- Stevens, A.A., Moore, L. A. and Miltner, R. J., 1989. Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products Jour. AWWA, 81(8), 54
- Stumm, W., and Morgan, J. J., 1981. Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley-Interscience, New York
- Thurman, Earl M., and Ronald L. Malcolm., 1981. "Preparative isolation of aquatic humic substances." Environmental Science and Technology., 15.4:463-566
- Trinh Thuy Khanh, 2009. Optimization of Coagulation Process for a Drinking Water Treatment Using Response Surface Methodology (RSM), M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pukyong National University., 9-10
- Tubić, A., Agbaba, J., Dalmacija, B., Molnar, J., Maletić, S., Watson, M., & Perović, S. U., 2013. Insight into changes during coagulation in NOM reactivity for trihalomethanes and haloacetic acids formation. Journal of environmental management. 118, 153-160
- Volk, Christian, *et al.*, 2000. Impact of enhanced and optimized coagulation on removal of organic matter and its biodegradable fraction in drinking water. Water Research. 34.12:3247-3257
- Wang, D. S., et al., 2013. Removal of DBP precursors in micro-polluted source waters: A comparative study on the enhanced coagulation behavior. Separation and Purification Technology 118: 271-278.
- Won-Jin Sim, 2008. Distribution Characterization of Trihalomethanes

and Halophenols in Gijang Coast and Nakdong River, M.A. Thesis, Department of Environmental Engineering, Graduate school, Pusan National University., 7-8

Woo, Y.-T., Lai, D., McLain, J. L., Manibusan, M. K., & Dellarco, V., 2002. Use of mechanism-based structure - activity relationships analysis in carcinogenic potential ranking for drinking water disinfection by-products. Environmental Health Perspectives. Supplements. 110(No S1), 75 - 87

Wright, J. M., Schwartz, J., & Dockery, D. W. 2004. The effect of disinfection by-products and mutagenic activity on birth weight and gestational duration. Environmental Health Perspective. 112, 920 - 925

Xie, Y. and Reckhow, D. A., 1992. A new class of ozonation by-products: the ketoacids, Proceedings of the AWWA Annual Conference, Denver, Colorado.