

## 클로라민 소독에 의한 THMs 생성에 관한 연구

김평청 · 우달식 · 남상호  
건국대학교 환경공학과

### A Study on the THMs Formation by Chloramination Disinfection

Pyung-Chong Kim · Dal-Sik Woo · Sang-Ho Nam  
*Department of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*

#### Abstract

This study was performed to investigate THMs formation by chloramination as a secondary disinfection in drinking water distribution system.

As the  $Cl_2/NH_3-N$  ratio increased from 1:1 to 4:1, the THMs concentration had actually no change in the breakpoint curve of pH 6, 7. At pH 8, THMs level was not augmented at between 1:1 and 5:1. In the  $Cl_2/NH_3-N$  ratio of more than 5:1 and 6:1 respectively, THMs level was raised.

Only the chloroform of THMs was insignificantly detected by both preformed chloramine and preammoniation applications, which was probably attributed to the stoichiometrically unstable equilibrium in the preparation of chloramine, whereas  $CHCl_3$ ,  $CHCl_2Br$  and  $CHClBr_2$  of THMs were found in the application of free chlorine. However it turned out that the THMs levels by chloramine was incomparably inferior to that of free chlorine.

#### I. 서 론

정수처리시 염소는 미생물의 안정성을 확보하기 위해 특정한 오염물질의 산화처리에 널리 사용되고 있으나, 과다한 사용으로 인해 염소가 유기화합물인 인체 위해성 부산물 문제를 야기시킨다. 소독 부산물(Disinfection By Products, DBPs)의 생성을 억제하기 위한 방법은 염소주입 위치의 변경, 정수처리공정의 개선, 클로라민과 같은 염소이외의 대체 소독제 사용 등이 있다.<sup>1,2)</sup> 지금까지 국내 연구의 대부분은 기존처리공정의 개선, 즉 응집공정, 후속공정으로써 오존 전처리에 이은 생물활성탄

(BAC)공정 등이고 소독방법, 특히 클로라민 소독 방법에 관한 연구는 미비하였다.

클로라민은 1차소독제라기보다 배·급수관내 2차오염을 방지하기 위한 소독제로써 염소와 암모니아성 질소를 반응시켜 얻은 모노클로라민을 주입하는 방법이다.<sup>3)</sup> 클로라민 소독제의 이용은 THMs(Trihalomethanes)와 같은 유해소독부산물의 생성을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라 유리염소에 비하여 잔류성이 뛰어나 배·급수관망에서 일정 잔류농도를 지속적으로 유지시킬 수 있다. 또한 생물막을 쉽게 파괴시킬 수 있고, 배급수계통의 미생물제성장을 억제하며 맛과 냄새를 감소시

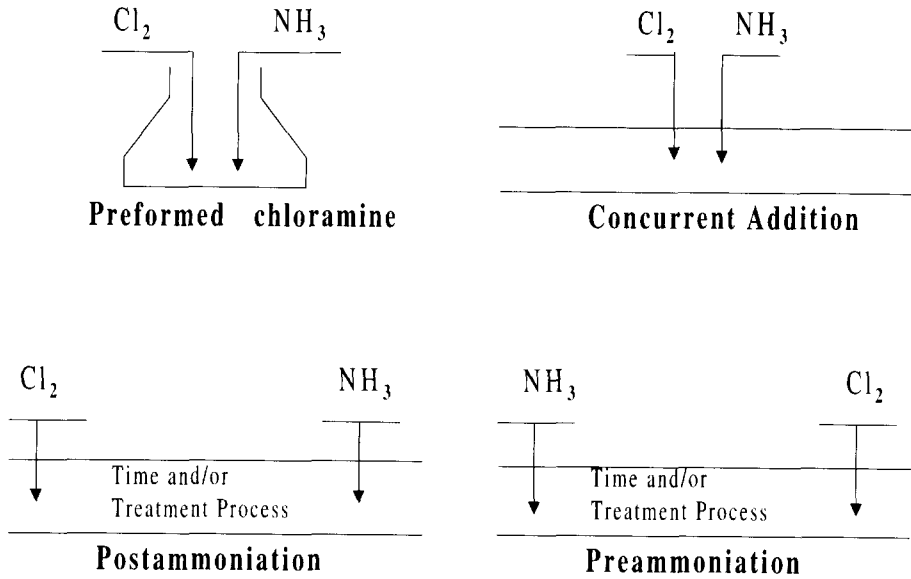


Fig. 1. Basic chlorine and ammonia points of application.

킬 수 있다.<sup>1)</sup>

미국, 캐나다 등 서양선진국들은 클로라민의 장점으로 많은 수도사업자들이 배·담수관망내 2차 소독제로서 클로라민을 이용하고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 유리염소에 비하여 소독력이 약하고 반응시간이 길며, 경우에 따라 암모니아성 질소의 존재로 이비관내에 형성되어 있는 생물막에 의해 질산화가 일어날 수 있는 개연성도 배제할 수 없으나, 염소와 암모니아성 질소의 비(이하 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N비라 칭함) 증가, 클로라민 잔류농도 증가, 간헐적인 유리염소 주입 등으로 이러한 문제점을 해결할 수 있다.<sup>5)</sup>

클로라민공정은 암모니아성 질소와 염소를 어떻게 주입하는가에 따라 Fig. 1.과 같이 4가지 방법으로 구분된다.

1) 별도의 공정에서 고농도의 염소와 암모니아성 질소주입(Preformed chloramine) : 고농도의 클로라민을 별도의 처리공정에서 제조한 후 공정에 희석하여 주입하는 것이다. 실험실규모나 Pilot 공정에서는 연구된 바 있지만 실규모공정에서의 적용은 잘 알려지지 않았다.

2) 염소와 암모니아성 질소의 동시주입(Concurrent addition) : 처리공정에서 염소를 주입한 후 암모니아성 질소를 짧은 시간내에 주입하는 것이다. 이

방법은 Preammoniation보다 일반세균(Heterotrophic Plate Counts, HPC)이 적게 생성되며 THMs를 억제하는데 도움이 된다.<sup>6)</sup>

3) 염소주입 후 암모니아성 질소주입(Postammoniation) : 처리공정에서 염소를 주입한 다음 상당한 접촉시간동안 산화반응과 소독력을 발휘한 후 암모니아성 질소를 주입하는 것이다. 이 방법은 유리염소에 의해 원수에서 미생물과 관련된 맛·냄새를 제거할 수 있다.<sup>1)</sup> 그러나 유리염소의 접촉시간이 길기 때문에 Concurrent addition과 Preammoniation방법보다 많은 THMs를 형성시킬 수 있다.

4) 암모니아성 질소주입 후 염소주입(Preammoniation) : 처리공정에서 암모니아성 질소를 주입한 후 일정시간이 지난 후 염소를 주입하는 것이며 Postammoniation에 비하여 THMs가 적게 형성된다. 그러나 Concurrent addition이나 Postammoniation과 비교하여 HPC가 많이 생성될 수 있다. 이 방법은 고농도의 페놀화합물을 함유한 원수에서 맛·냄새를 제거하기 위해 사용되어왔다. 페놀은 유리염소와 반응시 불쾌한 화합물을 발생시키지만 클로라민과 반응하면 클로로페놀이 생성되지 않는다.<sup>7)</sup>

본 연구는 현재 서울특별시와 수도권 도시들에

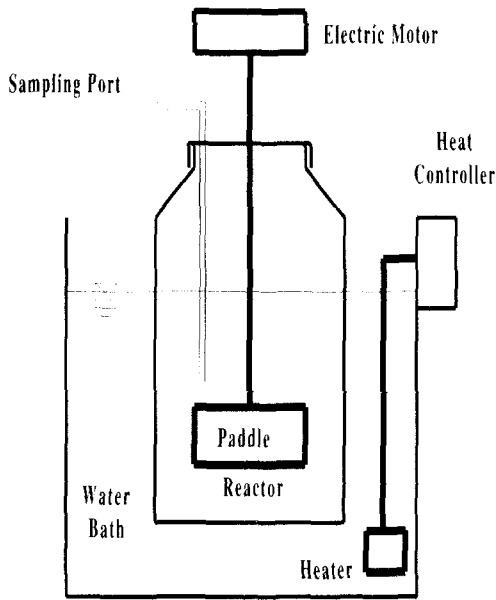


Fig. 2. Schematic diagram of batch reactor.

서 상수원수로 이용하고 있는 한강수를 대상으로 배·금수계통에서 2차 소독제로서 이용가능한 클로라민소독에 의한 THMs의 생성에 관하여 고찰하였다.

## II. 실험재료 및 방법

### 1. 실험재료

#### 1.1 시료

본 실험에 사용된 시료는 올림픽대교 인근지점의 한강 상수원수로써 임의채취방법(grab sampling)으로 채취한 후 Whatman No. 42 이적(pore size 2.5 $\mu$ m)로 여과하였다. 시료는 25°C에서 하루동안 배양한 후 일부를 취하여 실험하였으며, 시료의 pH는 7.3~7.6, DOC는 2.3~2.8mg/L, NH<sub>3</sub>-N은 0.15~0.35mg N/L, 알칼리도는 55~65mg CaCO<sub>3</sub>/L 이었다.

#### 1.2 표준용액

염소 표준용액은 12% 차아염소산나트륨용액(NaOCl)을 Millipore사(Bedford, USA)의 초순수로 희석하여 1000mg Cl<sub>2</sub>/L로 조제하였다. 이 시약은

실험할 때마다 조제하여 사용하였다. 암모니아성 질소 표준용액은 인화암모늄을 사용하여 1000mg NH<sub>3</sub>-N/L을 조제하였다. 클로라민 표준용액은 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 0.1N NaOH에 의해 pH 8로 조절한 후 염소 표준용액과 암모니아성 질소 표준용액의 질량비를 각각 3:1, 4:1, 5:1로 하여 클로라민농도 1000mg Cl<sub>2</sub>/L를 조제하였다.

### 1.3 초자세척 및 멸균

소독실험에 사용하는 모든 초자와 시료배양을 위해 준비한 유효용량 4,000mL 갈색강질유리병(amber glass reactor bottles)의 세척과 소독은 황산원액과 중크롬산을 혼합한 용액에 24시간 이상 방치한 후 증류수로 수회 세척하고 고압증기멸균기를 이용하여 121°C에서 15분간 멸균하였다.

### 1.4 실험장치

본 연구에 이용된 회분식 반응조는 Fig. 2와 같고, 암모니아성 질소와 염소의 혼합, 소독제와 시료와의 반응을 위하여 가로 15cm, 세로 15cm, 높이 20cm, 유효용량 4000mL의 사각유리jar로 하였다. 혼합은 폭 3cm, 높이 7.5cm의 사각 임펠러를 사용하였다. 온도조절을 위하여 수욕조를 사용하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N비 따른 THMs 생성

한강원수를 대상으로 여과한 시료는 유효용량 4,000mL의 유리jar에 주입하고, 0.1N NaOH와 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>으로 pH를 6, 7, 8로 맞춘 후 암모니아성 질소를 0.6mg N/L로 하였다. 염소용액을 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>-N 비 1:1~13:1까지 주입하여 1시간동안 반응시킨 후 THMs를 분석하였다.

### 2.2 염소와 암모니아성 질소 주입방법에 따른 THMs 생성

한강원수를 대상으로 여과한 시료는 유효용량 4,000mL의 유리jar에 주입하고, Preformed chlorine, Preammoniation, Free chlorine을 각각 10mg/L 주입하였다. 소독제를 주입한 시료는 200rpm으로

Table 1. Analytical conditions of Gas Chromatography

Item	Condition
Detector	ECD
Initial Temp.(°C)	50
Initial Time(min)	2
Final Temp.(°C)	130
Final Time(min)	2
Detector Temp.(°C)	250
Injection Port Temp.(°C)	130
Colum Flow Rate(mL/min)	3.17
Rate(°C/min)	4
Split Ratio	10

혼합하였으며, 1, 6, 48시간별로 채취하여 GC/ECD (Gas Chromatography/Electron Capture Detector) 로 분석하였다.

2.3 분석방법

시료 50mL은 분액깔대기에 취하고 n hexane 10mL를 넣어 약 20초간 강하게 교반한 후 정지시켜 추출하였다. 이렇게 추출한 시료의 THMs는 Gas Chromatography(HP 5890 Series II, HEWLETT PACKARD, U.S.A.)를 이용하여 분석하였다. Table 1.은 THMs 분석시 사용된 GC의 운전 조건이다. 기타 수질분석은 수질오염공정시험법에 준하였다.

III. 결과 및 고찰

1. pH에 따른 불연속점 염소주입에 의한 THMs 생성

25°C, pH 6, 7, 8에서 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N비 1:1~13:1 범위에 따른 THMs 생성량은 Fig. 3.과 같다.

THMs 생성은 염소주입량에 따라 증가되지 않고 불연속점 염소주입곡선에 따라 변화하였다. 이러한 현상은 William 등<sup>21)</sup>의 연구에서도 나타났다. 이는 불연속점에서 염소가 THMs 전구물질과 반응하기 전에 암모니아성 질소 등의 산화성물질들과 급속도로 반응하기 때문이라고 생각된다.

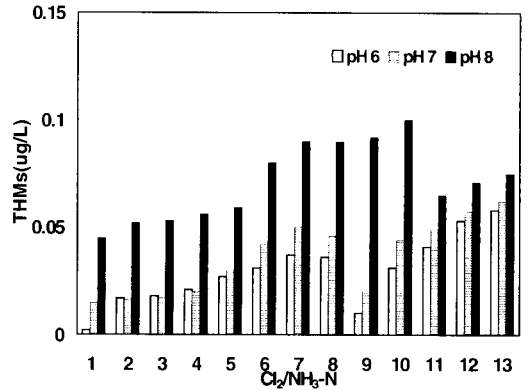


Fig. 3. Effect of Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N and pH on THMs formation in the breakpoint chlorination.

pH 8에서의 THMs 생성은 pH 6, 7에 비해 다소 많았다. 이는 pH가 휴믹산의 용존상태 변화나 THMs 중간체 가수분해시 할로겐 반응에 영향을 미치므로 즉, Haloform반응이 염기의 촉매작용(Base Catalyst) 반응이기 때문에 pH 상승에 따라 THMs가 증가한 것으로 판단된다.

pH 6, 7에서는 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N 1:1~4:1구간에서 THMs가 거의 일정하다가 4:1이상에서 상대적으로 다소 증가하였다. pH 8에서는 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N 1:1~5:1에서 THMs가 거의 일정하였으며, 5:1이상에서 증가하기 시작하였다. 이것은 pH 8에서 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N비가 1몰:1몰인 5:1이하인 때 염소가 암모니아성 질소와 빠르게 반응하여 유리염소의 반응성이 거의 없기 때문이며, Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N비 6:1이상에서는 유리염소의 반응성이 커지는 디클로라민이 생성되기 때문이라 생각된다.

2. 유리염소와 클로라민에 의한 THMs 생성

Fig. 4.는 Fig. 3.에서 분석한 THMs 농도가 미량이었기 때문에 여러한 한강시료수에 Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N 비 5:1로 한 Preammoniation, Preformed chloramine 과 염소를 각각 10mg/L 주입하고 25°C에서 1시간 동안 접촉시킨 후 THMs의 성분인 Chloroform (CHCl<sub>3</sub>), Dichlorobromomethane(CHCl<sub>2</sub>Br), Dibromochloromethane(Cl<sub>2</sub>CHBr<sub>2</sub>)의 생성정도를 비교한 것

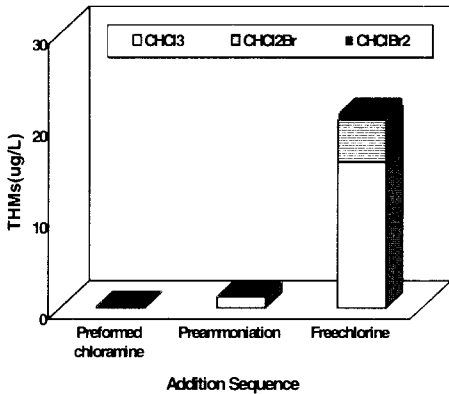


Fig. 4. Effect of addition sequence of chlorine dose on THMs(CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>) formation.

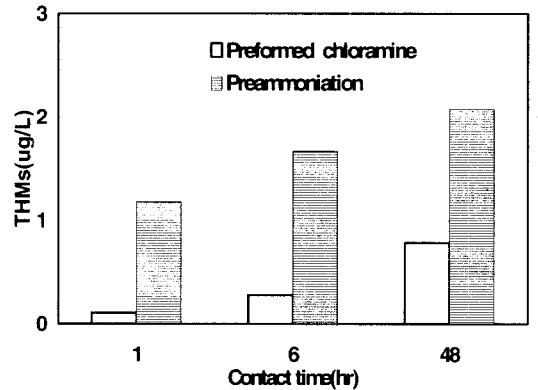


Fig. 5. Effect of contact time in prefomed chloramine and preammoniation on THMs formation.

이다.

Prefomed chloramine과 Preammoniation방법은 THMs 성분중 클로로포름만 각각 0.11, 1.2 $\mu$ g/L 검출되었다. 유리염소의 경우 THMs의 성분중 CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br, CHClBr<sub>2</sub>이 각각 16, 4.6, 0.8 $\mu$ g/L 검출되었으나 CHBr<sub>3</sub>은 검출되지 않았다.

Lange 등<sup>1)</sup>은 염소치리에 의하여 Chloroform 이외에 Brominated THMs도 생성되는데, 이것은 수중에 존재하는 브롬이온이 염소에 의해서 산화되어 브롬화합물을 생성시키기 때문이라고 하였다.

본 실험에서 Prefomed chloramine과 Preammoniation이 클로로포름만 형성한 것은 모노클로라민의 산화력이 약하여 브롬이온을 산화시키지 못했기 때문이라 판단된다. Preammoniation에 의한 클로로포름 생성량이 Prefomed chloramine보다 상대적으로 많은 것은 미리 주입한 염소가 암모니아성 질소와 반응하는 과정에서 유기물질과 반응했기 때문으로 생각된다.

접촉시간에 따른 Prefomed chloramine과 Preammoniation방법에서의 THMs생성은 Fig. 5와 같다.

Prefomed chloramine과 Preammoniation은 접촉시간 1시간 후 THMs가 각각 0.11, 1.2 $\mu$ g/L이었으며, 48시간이후에는 0.78, 2.1 $\mu$ g/L이었다. 이처럼 THMs가 증가하는 것은 모노클로라민이 유리염소로 가수분해되었거나, 암모니아성 질소와 미리 반응하지 않은 유리염소때문으로 생각된다.

#### IV. 결 론

본 연구는 한강수를 대상으로 배·급수계통에서 2차 소독제로서 이용가능한 콜로라민소독에 의한 THMs의 생성에 관하여 고찰하였다. THMs 생성은 염소의 주입량에 따라 증가되지 않고 불연속점 염소주입곡선에 따라 변화하였다. pH 6, 7의 경우, Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N비 1:1~4:1에서 THMs는 거의 일정하다가 5:1이상에서 다소 증가하였다. pH 8의 경우, Cl<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> N비 1:1~5:1에서 THMs는 거의 일정하였으나, 6:1이상에서 증가하기 시작하였다. Prefomed chloramine 및 Preammoniation방법은 THMs 성분중 클로로포름만 검출되었다. 클로로포름의 발생원인은 염소와 암모니아의 정량 및 반응과정에 있어서 화학량론적으로 불안정한 평형상태에 기인하는 것 같다. 유리염소의 경우, CHCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>2</sub>Br 및 CHClBr<sub>2</sub>이 검출되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Krasner, S. W., McGuire, M. J., Jacangelo, J. G., Patania, N. L., Reagan, K. M., and Aieta, E. M. : The Occurrence of Disinfection By products in U. S. Drinking Water, *J. AWWA*, 81(8), 41-50, 1989.

2. Norman, T. S., Harms, L. L., and Looyenga, R. W. : The Use of Chloramines to Prevent Trihalomethane Formation, *J. AWWA*, 72(3), 176-180, 1980.
3. Wolfe, R. L. and Olson, B. H. : Inorganic Chloramines as Drinking Water Disinfectants, *J. AWWA*, 76, 74-88, 1984.
4. Douglas, G. N. and Ferguson, A. M. : Great Vancouver's Water Quality Improvement Plan Balancing the Risks, *In Proceedings of the 1992 Annual Water Quality Technology Conference*, Philadelphia. 1-8, 1992.
5. Kouame, Y. and Haas C. N. : Inactivation of E. Coli by Combined Action of Free Chlorine and Monochloramine, *Wat. Res.*, 25, 1027-1032, 1991.
6. Means, E. G., Tanaka, T. S., Otsuka, D. J., and McGuire, M. J. : Effects of Chlorine and Ammonia Application Points on Bactericidal Efficiency, *J. AWWA*, 78(1), 62-69, 1986.
7. White, G. C. : The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants, VAN NOSTRAND REINHOLD, 1992.
8. William, J., Cooper, J. T., Willate, E. M. : Formation of Organohalogen Compounds in Chlorinated Secondary Wastewater Effluent, Water Chlorination Environmental Impact and Health Effects, ANN ARBOR SCIENCE, 483-497, 1981.
9. Lange, R. C., and Kawczynski, E. : Controlling Organics the Contra Costa County Water Direct Experience, *J. AWWA*, 71, 653-661, 1978.