



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

점토를 이용한
THM의 제거에 관한 연구

A Study on the Removal of THM Using Clays

2010년 2월 25일

조선대학교 대학원

환경 공 학 과

진 영 선

점토를 이용한
THM의 제거에 관한 연구

지도교수 신 대 윤

이 논문을 환경공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2009년 10월

조선대학교 대학원

환 경 공 학 과

진 영 선

진영선의 석사학위논문을 인준함

위원장	<u>최형일 (인)</u>
위원	<u>정경훈 (인)</u>
위원	<u>신대윤 (인)</u>

2009년 11월

조선대학교 대학원

목 차

List of Tables	iii
List of Figures	iv
ABSTRACT	v
I . 서 론	1
II . 이론적 배경	3
1. 점토의 특성	3
(1) 점토광물의 정의	3
(2) 점토의 구조	4
(3) 1차 점토와 2차 점토	4
(4) 점토광물의 화학식 및 화학 조성	5
2. 염소소독부산물	6
(1) 염소소독부산물의 특성	6
(2) DBPs 생성메카니즘	9
3. 흡착	11
(1) 흡착개념	11
(2) 흡착형태	12
(3) 흡착등온식	13
(1) Langmuir식(단분자층 흡착모델)	13
(2) B.E.T.식(다분자층 흡착모델)	14
(3) Freundlich식	15
(4) 흡착과정	16
III . 실험재료 및 분석방법	17
1. 실험재료	17
(1) 점토 및 옹기시료	17
(2) THM 표준용액	18

2. 실험방법	18
(1) THM의 휘발성	18
(2) 흡착능 실험	18
(3) 흡착용량실험	19
(4) 등온흡착실험	20
(5) 회분식 흡착속도실험	20
(6) 동영토볼과 옹기의 반복 흡착실험	20
3. 분석방법	20
(1) 점토의 물성 분석	20
1) SEM 및 EDS 분석	21
2) 비표면적분석	21
3) 열중량분석(TGA)	21
(2) THM 분석	22
 IV. 결과 및 고찰	 24
1. THM의 휘발성	24
2. 점토의 물성	25
(1) 점토의 화학적 조성	25
(2) 점토별 흡착능	26
(3) 동영토볼의 침윤성	28
(4) 동영토볼의 열분해성	28
(5) 동영토볼의 비표면적	29
3. 흡착용량	31
4. Freundlich 흡착등온식	32
5. 흡착속도	34
6. 흡착능의 재현성	35
7. 옹기의 흡착능	37
 V. 결 론	 39
 참고문헌	 40

List of Tables

Table 1. Chemical formula and composition of clay mineral	5
Table 2. The comparison of guideline values for DBPs	8
Table 3. Hazard information of DBPs	9
Table 4. Instrumental condition of BET	21
Table 5. Instrumental Condition of TGA	22
Table 6. Instrumental Condition of GC	23
Table 7. Volatilization amount of THM according to temperature and time	24
Table 8. Composition of clays	26
Table 9. Adsorptive capacity of THM by kinds of clays	27
Table 10. Pore structure of clay ball	30
Table 11. Adsorptive capacity of THM of clay ball	31
Table 12. Parameters of Freundlich's equation of clay ball	33
Table 13. Adsorptive capacity of THM of clay ball according to temperature	34
Table 14. Adsorptive capacity of THM according to repeat use of clay ball	36
Table 15. Adsorptive capacity of THM as clay bowl and ball	38

List of Figures

Fig. 1. Structure of humic acid suggested by Trussel	10
Fig. 2. Haloform reaction	10
Fig. 3. Source materials of haloform reaction	11
Fig. 4. Clay ball	17
Fig. 5. Clay bowl	18
Fig. 6. Procedure of adsorption experiment	19
Fig. 7. Analytical procedures of THM	22
Fig. 8. Volatilization amount of THM according to temperature and time	25
Fig. 9. Adsorptive capacity of THM by kinds of clays	27
Fig. 10. TG curve of air-dried clay ball	28
Fig. 11. Nitrogen adsorption-desorption isotherm	29
Fig. 12. Pore distribution of clay ball	30
Fig. 13. SEM image of clay ball	31
Fig. 14. Adsorptive capacity of THM of clay ball	32
Fig. 15. Freundlich isotherm for adsorption of THM of clay ball	33
Fig. 16. Adsorptive capacity of THM of clay ball according to temperature	35
Fig. 17. Adsorptive capacity of THM according to repeat use of clay ball	37
Fig. 18. Adsorptive capacity of THM by clay bowl and ball	38

ABSTRACT

A Study on the Removal of THM Using Clays

Chin Young Seon

Advisor : Prof. Shin Dae-yewn Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

The adsorption of THM in the Korean drinking water carried out on the various domestic clays. The effect of parameters such as plasticity temperature, Volatilization amount, adsorption weight, time and temperature on the adsorption ability and characteristics were investigated to find out whether the clays could be used as adsorbents.

Optimum plasticity temperature of clays was 850°C.

Volatilization amount experiment results was almost volatile in 30 minutes at 0~30°C. But After 60 minutes, volatilization amount was just the same to average 138.94 $\mu\text{g}/\ell$.

Adsorption efficiency by kinds of clays was Dongyoung clay the best. Therefore forward experiment used Dongyoung clay.

Dongyoung clay ball was characterized by BET surface area, SEM (scanning Electron Microscope), TGA (Thermogravimetry Analysis).

Adsorption equilibrium was reached within 30 minutes. And a case of 1.56g was the best what adsorption efficiency by weight.

Adsorption efficiency When Adsorption equilibrium was reached, was removed 21.973 μg THM/g clay in case of 0.52g, 6.761 μg THM/g clay in case of 1.56g, 4.143 μg THM/g clay in case of 2.60g. Therefore adsorptive capacity of THM was 15.973 μg THM/g clay at 20°C.

For applied real Situation, adsorption efficiency by bowl made by dongyoung clay was removed 0.146 μg THM/ cm^2 clay. And in case of bowl and ball was removed 0.157 μg THM/ cm^2 clay.

1. 서론

정수장에서 염소는 전염소처리, 중간염소처리 및 후염소처리 방법으로 사용된다. 전염소처리는 미생물의 활동이 약해지는 추운 계절에 $\text{NH}_3\text{-N}$ 을 제거하기 위한 목적으로 사용되는데 보통 착수정에 $\text{NH}_3\text{-N}$ 1 mg당 염소 약 10 mg을 투입한다. 중간염소처리는 침전지와 여과지에서 조류 등의 미생물 증식을 억제하기 위해 실시하며, 후염소처리는 처리수를 소독하는 1차 소독과 급배수 과정에서 미생물의 증식을 억제하기 위한 2차 소독을 겸하여 소독지에서 실시한다.

이와 같이 염소처리과정에서 주입된 염소는 부식질(humic substances)과 같은 소독부산물 전구물질(disinfection by-products formation potential; DBPsFP)과 반응하여 소독부산물(disinfection by-products; DBPs)을 생성한다.

DBPs의 생성량은 DBPsFP와 염소의 농도 및 반응시간 등에 비례하여 증가하는데, 최근 미생물 배양 및 분석기술이 발달하여 상수원수 및 처리수에서 병원성 원생동물과 virus가 검출되어 이를 제거하기 위한 목적으로 염소 주입량과 및 반응시간을 증가시키면서 DBPs의 생성량이 증가할 개연성이 한층 높아졌다.¹⁾

여러 가지 동물 실험 결과에 따르면, 대부분의 DBPs는 인체에 유해한 작용을 일으키는 것으로 알려져 있다.²⁾ 몇몇 화합물은 발암성 등의 해로운 효과를 나타내고, 어떤 역학 연구에서는 수돗물의 섭취와 방광암의 발병³⁾ 또는 발생·생식독성 효과 사이에 상관성이 있다고 보고하였다.⁴⁻⁶⁾

국내에서 소독부산물은 먹는물수질기준및검사등에관한규칙에 따라 규제되는데, 총트리할로메탄(Total Trihalomethane; T-THM)은 0.1 mg/ℓ 이하, Chloroform은 0.08 mg/ℓ 이하, CH(Chloral hydrate)는 0.03 mg/ℓ 이하, HAN(Haloacetonitrile)은 Dibromoacetonitrile이 0.1 mg/ℓ 이하, Dichloroacetonitrile이 0.09 mg/ℓ 이하, Trichloroacetonitrile이 0.004 mg/ℓ 이하이고, HAA(Haloacetic acids)는 0.1 mg/ℓ 이하이다.

DBPs의 저감방법은 크게 유역과 상수원에서의 DBPsFP 생성억제, 정수장에서의 DBPs생성억제 및 수돗물의 DBPs제거 등으로 구분할 수 있다. 이 중 수돗물에서 DBPs를 제거하는 방법에는 휘발성을 이용한 폭기 및 장시간 저온방치, 막여과, 흡

착 등 주로 물리화학적 방법이 적용된다.

본 연구에서는 먹는물의 방치 및 토양에 의한 흡착을 조합하여 DBPs를 제거하는 방법을 모색하고자 한다. 이를 위하여 흡착성 토양을 이용하여 수돗물 저장용기를 제조하기 위해 시중에서 판매되는 국산 점토를 대상으로 토질 및 물리화학적 성질을 조사하고, DBPs의 흡착능을 조사하며, 가장 우수한 점토로서 도자기를 소성하여 DBPs의 제거능을 조사하였다.

II. 이론적 배경

1. 점토의 특성

(1) 점토광물의 정의

점토(clay)는 함수알루미나 규산염을 주성분으로 하는 미립자(fine particle)광물의 토상집합체를 일컫는다.

수분을 가하면 습한 상태(wet state)에서 가소성(plasticity)을 나타내고, 이것을 건조하여 마른 상태(dry state)가 되면 강성(elasticity)을 나타내므로, 인류는 아주 오랜 시절부터 적당한 온도로 소성(sintering)하여 도자기를 만들어 물이나 곡식 등을 저장하는 용기로 사용하여 왔다.

점토의 정의는 지질학, 토양학 및 토목공학 분야 등에서 조금씩 다르게 표현되지만 그 기준이 구성성분이 아닌 입도라는 점에서는 동일하다. 즉 지질학에서는 입도 $4\mu\text{m}$ ($1/256\text{mm}$)이하의 암석과 광물의 파편 또는 쇄설성 입자라고 규정하고, 토양학에서는 국제토양학회(International society of Soil Science: ISSS)의 규정에 따라 0.002mm 이하의 입도를 갖는 암석이나 광물의 입자라고 규정하고 있다.

또 토목공학에서는 점토를 고상의 암석과 구분하여 일정한 입도의 분류기준에 따라 정의하는데, ASTM(미국재료시험협회, American Society of Testing Materials, 1985)에서는 0.075mm 이하, AASHTO(미국도로교통공무원협회, American Association of State Highway and Transportation Officials)에서는 0.005mm 이하의 가소성 물질로 규정하고 있다.

지질광상학적으로 점토는 1차적으로 형성된 점토광물이 이동·퇴적되어 점토광상을 형성한 2차 퇴적점토를 말하며 와목점토, 목질점토가 이에 속한다. 우리나라에서는 주로 목질점토가 산출된다. 고령토는 화강암이나 맥암류에 포함된 장석류가 풍화잔류된 후 고령토화된 1차 점토이다.

(2) 점토의 구조

암석이 풍화·분해되면, 주로 규소·알루미늄과 수분이 결합하여 점토광물이 이루어진다. 점토광물은 운모와 같은 층상구조이며, 층 사이에 물·칼륨·철·마그네슘 등이 들어가 여러 가지 점토광물을 형성한다. 2층 구조를 갖는 카올린류, 3층 구조인 몬모릴로나이트, 일라이트 등이 있으며, 석영, SiO₂ 이외의 조암광물은 모두 분해하여 점토광물이 된다.

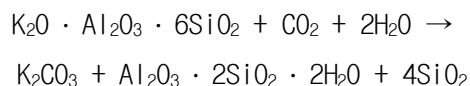
몬모릴로나이트는 사면체인 silica와 팔면체인 alumina가 silica-alumina-silica로 결합된 2:1형의 단위셀을 이루는 천연 smectite계 결정구조 광물이며, 그 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

주성분은 SiO₂와 Al₂O₃이고, 부성분은 Fe₂O₃, FeO, MgO, CaO, Na₂O, K₂O 등이며, 광물의 종류에 따라 성분함량이 다르다. 사면체는 Si가 산소원자 4개에 의하여 배워되는 구조이며, 사면체 모서리 3개가 2차원적으로 연결된 육각환형(six-membered ring)이 평면으로 결합된 사면체판이다. 팔면체는 O 또는 OH 여섯개가 Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺ 등의 양이온을 팔면체 배워한 형태이다.

이러한 격자구조 내에서는 전하결핍이 생기고 이러한 전하의 불균형은 점토표면에서 교환 가능한 양이온에 의해서 균형이 이루어진다. 결정격자 내에 있지 않는 이러한 양이온은 다른 성분과 쉽게 교환될 수 있으며 그 양을 양이온 교환 능력으로 나타낸다.^{7).8)}

(3) 1차 점토와 2차 점토

점토는 암석이 풍화작용, 열수작용(hydrothermal reaction)을 받아서 변질(alteration)하여 생성된다. 한 예로서 칼륨장석의 카올린화과정은 다음과 같다.



생성물 K_2CO_3 는 가용성이므로 물에 녹으므로 이 계에서 배출된다. 이와 같이 생성된 카올린이 풍화작용을 받은 곳에 남아있는 점토를 1차 점토(Primary clay) 또는 잔류점토(residual clay)라고 하며, 1차점토가 바람과 물의 작용에 의하여 다른 곳으로 이동할 때 수비(elutiation, washing), 풍비(air separation) 등의 분리과정을 거치면서 비중, 입도가 다른 물질들이 퇴적(sedimentation)되는데, 이와 같이 입자가 작은 점토들이 퇴적된 점토를 2차 점토(secondary clay) 또는 퇴적점토(sedimentary clay)라고 한다.

경남 하동 및 산청에서 산출되는 고령토는 1차 점토이고, 전남 무안 및 함평에서 산출되는 고령토는 점토는 2차 점토이며, 2차 점토가 지압에 의해 굳어져서 암석화한 것을 혈암(shale)이라고 한다.

점토의 특성을 비교하면, 2차 점토는 1차 점토보다 입도가 작고, 유기물, 철분 등 불순물이 포함되어 있으며 색깔이 진하고 가소성(plasticity)이 크다.

(4) 점토광물의 화학식 및 화학 조성

점토는 일종의 함수 알루미늄규산염 광물이며, 이것과 구조적으로 유사한 운모, 활석, 사문암, 녹니석 등을 주성분으로 하는 Mg, Fe의 함수규산염 광물도 이에 포함된다. Table 1에 주요 점토광물의 화학식 및 조성을 나타내었다.

Table 1. Chemical formula and composition of clay mineral

광 물 명	화 학 식	조 성 (wt%)				
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O	K ₂ O	MgO
Kaolin	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O	46.54	39.50	13.96	-	-
Kaolinite Minerals	Nacrite	"	"	"	-	-
	Dickite	"	"	"	-	-
	Meta-	"	"	"	-	-
	Halloysite	"	"	"	-	-
	Hydrated Halloysite	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 4H ₂ O	40.8	34.7	24.5	-
Pyrophyllite	Al ₂ O ₃ · 4SiO ₂ · H ₂ O	66.7	28.3	5.0	-	-
Montmorillonite	Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 6H ₂ O	53.4	22.6	24.0	-	-
Sericite (Mica)	K ₂ O · 3Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · H ₂ O	45.2	38.5	4.5	11.8	-
Talc	3MgO · 4SiO ₂ · H ₂ O	63.4	-	4.7	-	31.9

Sericite는 견운모로서 백운모가 변질되어 생성된 것으로 백운모족에 속하며, 학술적으로는 illite로 표시하지만 sericite가 원료명으로 상용되고 있다.

점토는 $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 의 3성분계로 구성되며, 단일광물로 존재하는 경우는 드물고 일반적으로 몇 종류의 광물이 여러 가지 비율로 혼합되어 있다. 무기재료로서 사용될 때 중요한 성질은 성형능력, 건조강도, 생소지강도, 건조수축, 내화도, 하중연화도, 소성색상 등이다.

Al_2O_3/SiO_2 비가 클수록 내화성이 증가하고, $(Al_2O_3+SiO_2)/H_2O$ 의 값이 클수록 소성수축이 감소한다. kaolinite, halloysite, diaspore 등이 많으면 내화도가 높고, 석영이나 운모의 함량이 많으면 내화도가 낮아진다.

무기재료의 원료로 사용될 때 또 하나의 중요한 성질은 입도와 분포상태이다. 일반적으로 $2\mu m$ 이하의 미세한 입자가 많을수록 성형능력이 향상된다. 그러나 입도가 미세할수록 수축률과 균열성이 증가하고, 건조속도가 느려진다. 따라서 적당한 수축률을 갖게 하고 균열을 방지하며 건조강도를 강하게 하기 위해 입도의 분포를 조절하여야 한다.

그리고 산화철이나 산화망간과 같은 착색산화물의 함량에 따라 소성물의 색상이 증가하고, 산화티탄과 같은 성분은 환원소성을 하는 제품에 영향을 끼친다.

2. 염소소독부산물

(1) 염소소독부산물의 특성

자연수는 수많은 종류의 유기, 무기물을 함유하고 있으며 이 중 유기물은 동·식물 사체의 분해에 의하여 생성되는 부식질(humic substances)이며, 토양이나 수중에서의 광화학적, 생물학적 및 화학적 반응에 의해 변화된다.⁹⁻¹¹⁾

자연수의 부식질은 유역의 생태계에 따라 복잡한 이화학적 특성을 나타내며 분자량은 수백에서 수만 달톤에 이르는 넓은 분포를 나타낸다.¹²⁾ 지역에 따라 다르지만, 부식질의 용존성 유기물(dissolved organic matter: DOM)중 점유율은 50~65%이며,¹³⁻¹⁵⁾ 노란색에서 검은색을 띠고 있어 물의 색도를 유발한다.^{11), 16)}

부식질의 작용기는 카르복실, 페놀, 아민, 카테콜, 퀴논 등 매우 다양하다^{17), 18)}. 부식질은 생물학적 난분해성 물질로서 수처리 과정에서 제거율이 낮으며, 염소처리 시 부산물로서 THM 등 DBPs를 생성한다.^{9, 11, 12, 16)}

DBPs는 trihalomethanes, halo-acetonitriles, haloacetic-acid, halo-ketones, halo-acetates, halo-aldehydes, halo-aromatics, halo-amines, halo-ethers, chloral hydrate 등 많은 종류가 있으나, 인체에 미치는 영향이 커서 규제되고 있는 물질은 4종 16항목 정도이다.

Table 2에 DBPs의 가이드라인을 나타내었다. 레트에 대한 경구투여 시 300mg/kg 이하이면 유독물, 15mg/kg 이하이면 특정유독물로 지정하고 있다.

Table 2. The comparison of guideline values for DBPs

ITEM	화학식	Guideline value($\mu\text{g}/\text{l}$)				*LD ₅₀ ¹⁹⁾ (mg/kg)	만성장애 증상 ²⁰⁾	
		WHO	Japan	U.S.A	Korea			
THM	Chloroform	CHCl ₃	200	60	80	80	2,000	중추신경장애
	Bromodichloromethane	CHBrCl ₂	60	30	80	-	900	체중감소 및 혈장효소감소
	Dibromochloromethane	CHBr ₂ Cl	100	10	80	-	1,200	
	Bromoform	CHBr ₃	100	90	80	-	1,400	
	Total		-	100	100	100	-	
HAN	Dichloroacetonitrile	C ₂ HCl ₂ N	90	80	-	90	245	체중감소 등
	Trichloroacetonitrile	C ₂ Cl ₃ N	1	-	-	4	245	비정상적정자
	Bromochloroacetonitrile	C ₂ HBrClN	-	-	-	-	245	체중감소 등
	Dibromoacetonitrile	C ₂ HBr ₂ N	100	-	-	100	245	체중감소 등
HAA	Monochloroacetic acid	ClCH ₂ COOH	-	-	-	-	76	피부점막손상
	Monobromoacetic acid	BrCH ₂ COOH	-	-	-	-	100	체중감소
	Dichloroacetic acid	Cl ₂ CH ₂ COOH	50	40	60	100	2,820	간, 피부손상
	Trichloroacetic acid	Cl ₃ CH ₂ COOH	100	300	60		400	조직침투
	Bromochloroacetic acid	BrClCH ₂ COOH	-	-	-	-	-	체중감소 등
	Dibromoacetic acid	Br ₂ CH ₂ COOH	-	-	-	-	-	정자약화감소
Chloral hydrate	Cl ₃ CCH(OH) ₂	10	30	60	30	479	기형아 등	
Cyanogen chloride	ClCN	70	-	-	-	6	호흡기자극	

* LD₅₀ : 레트 경구투여 시

Table 3에 염소와 오존소독부산물의 인체영향을 나타내었다. 염소와 오존의 소독부산물은 일반적으로 인체간, 신장 대장 등에 치명적인 암과 종양 등을 일으키는 것으로 알려져 있다.

Table 3. Hazard information of DBPs²¹⁾

Treatment	BDPs	Health effect
Chlorination	Chloroform	Kidney tumors(신장종양)
	Bromodichloromethane	Renal adenomas(신장선종) adenocarcinomas(선암)
	Dibromochloromethane	Hepatocellular adenomas(간선종) adenocarcinomas(선암)
	Bromoform	Neoplastic leisions in large intestine (대장 내 종양에 의한 손상)
Ozonation	Bromate	Renal adenomas(신장선종) adenocarcinomas(선암)

(2) DBPs 생성메커니즘

DBPs의 인체 영향이 보고된 이후 생성 원인물질과 생성 메커니즘을 규명하기 위한 연구들이 진행되어 왔다. Rook²²⁾은 수중에 존재하는 대표적인 착색 성분인 휴믹물질(humic substance)이 THM의 전구물질임을 밝혀내었다. Humic acid의 화학구조에 대해서는 여러 가지 연구가 있었으나, 최근에 가장 많이 인용되고 있는 이론은 1978년 Trussel²³⁾이 제안한 관능기(functional group)만을 나타낸 분자구조이다.

Fig. 1에 Trussel이 제안한 humic acid의 분자구조를 나타내었다.

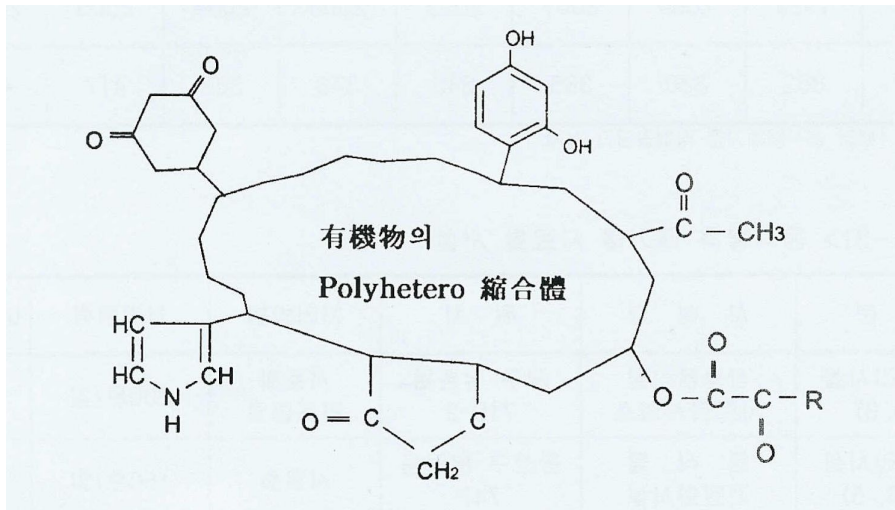


Fig. 1. Structure of humic acid suggested by Trussel.

THM의 주요 생성 메커니즘은 메틸기(CH₃)를 포함하는 유기화합물과 차아염소산이 수중에서 반응하는 haloform반응에 기인한다고 알려져 있다. Haloform반응에서 메틸기의 수소원소는 염소, 플루오르와 같은 할로겐원소로 치환된다. Haloform반응은 Fig. 2 에서와 같이 카르보닐기(CO)에 인접하는 메틸기에서 진행되므로 아세틸기(CH₃CO), β-diketone구조(CH₂COCH₂COCH₂), 에톡시기(OC₂H₅)를 갖는 화합물에서 일어나며, meta위치에 하이드록실기(OH)를 갖는 방향족 화합물에서도 클로로포름이 생성된다고 알려져 있다.

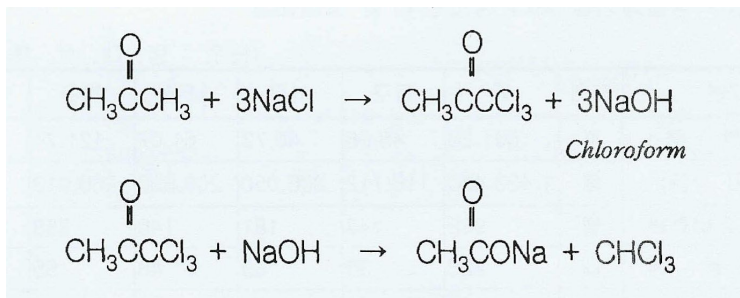


Fig. 2. Haloform reaction.

Fig. 3에 haloform 반응의 주요 반응물질(DBPsFP)들을 나타내었다.

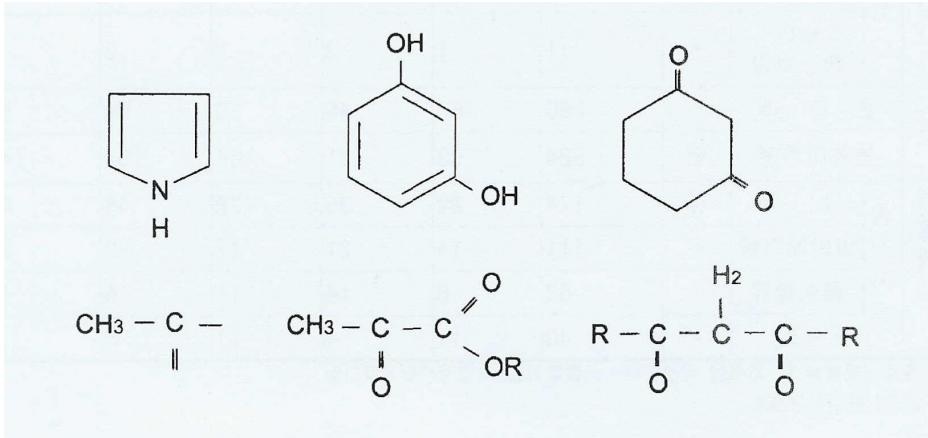
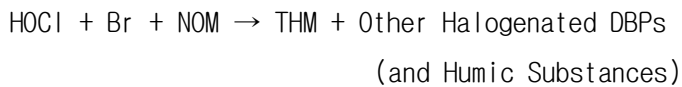


Fig. 3. Source materials of haloform reaction.

일반적으로 분자량 500이하의 저분자 유기물은 DBPs의 생성속도가 빠르고, THM 생성량의 50%이상을 차지한다고 알려져 있다.²⁴⁾

DBPs는 humic 물질과 Cl, F 등 할로겐원소가 반응하여 형성되는데, 이를 반응식으로 나타내면 아래와 같다.



3. 흡착

(1) 흡착개념

용액에서의 흡착은 용매-용질, 즉 액체-고체계의 두 가지 상의 접촉으로 일어나는데, 흡착의 가장 중요한 변수는 용해도이고, 두 번째 변수는 흡착제와 용질의 친화도(specific affinity)이다.

흡착은 흡착제 주위에 용질의 이동, 흡착제 공극에서 용질의 확산 및 흡착제 표면에 용질의 결합 등 3단계 과정으로 진행되므로 액체-고체 계면에서 용질의 농도는 내부와 다르다. 즉 액체계면의 농도는 고체계면의 농도보다 높다.

용질은 용해도에 따라 친수성(hydrophilic), 양쪽성(amphoter ic) 및 소수성(hydrophobic)으로 구분되는데 용해도가 작을수록 흡착능이 크다. 즉 물질의 흡착능은 소수성, 양쪽성 및 친수성 순으로 크다.

한편, Weber와 Morris의 보고에 의하면,²⁵⁾ 혼합용액의 경우 각 성분의 흡착능은 떨어지지만 흡착제의 전체 흡착능은 단일 성분의 흡착능보다 향상된다. 경쟁하는 흡착질로 인한 억제량은 흡착되는 분자의 크기, 용질의 흡착 친화성(adsorptive affinity) 및 상대적 농도 등에 따라 달라진다.

흡착제로서는 활성탄, Silica-gel, Molecular sieve, 활성 알루미나, 활성백토 등 다공성이고 표면적이 매우 큰 물질이 일반적으로 많이 사용된다.

(2) 흡착형태

흡착은 물리흡착과 화학흡착으로 구분된다. 물리흡착은 흡착제와 용질간의 반데르발스의 힘이 작용하여 일어나는데, 저온에서도 쉽게 일어나고 쉽게 평형에 도달한다. 흡착된 분자는 표면의 고유부위에 고정되지 않고 두 상간의 간극 내에서 병진운동을 하며, 다층형성이 가능하다. 물리흡착의 영향인자는 비표면적, 세공 등이다.

화학흡착은 흡착제와 용질간의 화학적 반응의해 이루어지므로 결합력이 강하고, 흡착된 분자는 흡착제표면에 고정되고 단층흡착을 형성한다. 물리흡착은 온도에 따라 가역적이지만 화학흡착은 비가역적이다.

흡착과 이온교환반응이 동시에 진행되는 이온교환흡착도 흡착의 한 형태이다. 표면의 전하를 띤 흡착제 표면에 정전기적 인력으로 용질이온이 흡착되는데, 이온교환흡착의 영향인자는 이온의 전하와 분자의 크기(수화반경) 등이다.

일반적으로 이온교환반응은 가역적으로 이루어지고, 고체상에 붙어있는 이온은 용액중의 이온과 선택적으로 교환반응을 일으킨다.

대부분의 흡착반응은 물리흡착, 화학흡착 및 이온교환흡착 등 3가지 흡착이 복

합적으로 진행되며 명확히 구별하기는 어려우므로 가장 우세한 형태를 중심으로 나타낸다.²⁶⁾

(3) 흡착등온식

흡착등온식은 일정온도에 대한 흡착량과 평형농도의 관계를 나타낸 것이다. 물리흡착에 대하여 제안한 주요 흡착등온식에는 Henry식, Langmuir식, Freundlich식, Frumkin-Temkin형식, B.E.T.(Brunauer-Emett-Teller)식 등 5가지 식이 있다.²⁷⁾

1) Langmuir식(단분자층 흡착모델)

Langmuir는 흡착제표면에 분자나 이온이 흡착할 수 있는 흡착점(site)이 존재하며 흡착점이 다 채워지면 더 이상 흡착이 일어나지 않는다고 가정하여, 분자운동론견지에서 단분자층 흡착에 대한 흡착식을 유도하였다.

흡착점의 수를 N_{st} , 농도를 C 라고 할 때, 온도 $T^{\circ}C$ 에서 용질이 N_A 개 흡착하여 평형에 도달되어도 용질은 계속 고체표면에 충돌하여 흡착과 탈착이 진행된다. 따라서 평형조건에서는 흡착하는 용질의 수와 탈착하는 용질의 수가 같아진다.

Langmuir는 매초 흡착하는 용질의 수 V_1 은 비어있는 흡착점에 충돌하는 용질의 수에 비례한다고 가정하고,

$$V_1 = K_c \cdot C(N_{st} - N_A)$$

또한 매초 탈착하는 용질의 수 V_2 는 흡착된 용질의 수에 비례한다고 가정하였다.

$$V_2 = K_e \cdot N_A$$

이와 같이 흡착, 탈착하는 용질사이에 반발력이나 인력이 상호작용하지 않는다고 가정하면 평형상태에 도달한다.

$$V_1 = V_2$$

$$\text{즉, } \frac{N_A}{N_{st} - N_A} = \frac{k_c}{k_e} \cdot C$$

위 식을 N_A 에 대하여 정리하면

$$N_A = \frac{N_{st} \cdot (k_c/k_e) \cdot C}{1 + (k_c/k_e) \cdot C}$$

N_{st} 를 q_m , (k_c/k_e) 를 A , N_A 를 q 로 놓으면,

$$q = \frac{q_m \cdot AC}{1 + AC}$$

위 식을 Langmuir식이라 한다.

Langmuir식은 평형농도부근에서는 Freundlich식과 실험데이터가 비교적 일치하지만, 농도가 매우 높을 경우에는 표면이 완전히 덮여져서 n 값이 한계에 달하므로 두 식은 잘 일치하지 않는다.²⁸⁾

2) B.E.T.식(다분자층 흡착모델)

B.E.T.식은 분자운동론과 흡착평형을 다음과 같이 가정하여 제안하였다.

- 1) 비다공성 고체의 표면은 에너지가 균일하다.
- 2) 다분자층 흡착에서 제1층을 제외한 다른 흡착층에서 흡착열(E)은 탈착열(L)과 같다.
- 3) 제1층을 제외한 다른 흡착층에서 흡착·탈착하는 용질의 정수비는 같다.
- 4) 피흡착질의 농도 C 가 포화농도 C_0 와 같으면 용질은 흡착제 표면에 흡착된다.

유도된 B.E.T.형의 일반식은

$$\frac{g}{g_m} = \frac{\alpha(C/C_0)}{1 - C/C_0} \cdot \frac{1 - (n-1)(C/C_0)^n + n(C/C_0)^{n+1}}{1 + (\alpha-1)(C/C_0) - \alpha(C/C_0)^{n+1}}$$

여기서 g_m ; 단분자층 흡착량

g ; 흡착량

α ; 제1층과 제2층 이후 흡착층에 흡착하는 용질의 체류시간 비

위 식에서 흡착층의 수를 무한대로 두면 다음과 같은 표준 B.E.T.식이 얻어진다.

$$\frac{C}{q(C_0 - C)} = \frac{1}{q_m \cdot a} + \frac{(a-1)}{q_m \cdot a} \cdot \frac{C}{C_0}$$

이 식에서 흡착층의 수를 1로 두면 Langmuir식과 같아진다.

$$q = \frac{q_m \cdot AC}{1 + AC}$$

3) Freundlich식

Freundlich는 액상흡착에 관한 실험식인 흡착등온식을 다음과 같이 제안하였다.

$$q = k \cdot C^{1/n}$$

여기서, q: 흡착량

C: 평형농도

k, 1/n : 정수

위 식의 양변에 대수를 취하면 다음과 같이 lnq와 lnC의 관계를 선형화한 식이 만들어지며, 실험치를 적용하여 정수를 산출하는데 편리하다,

$$\ln q = \ln k + 1/n \cdot \ln C$$

이 식을 Freundlich식이라 한다.

직선으로부터 기울기와 절편을 구하여 1/n과 k값을 결정하는데, 보통 n은 1보다 크며, 1/n 값이 0.1 ~ 0.5 일 때 흡착이 용이하게 일어나고, 비교적 낮은 농도에서 흡착이 더 잘 이루어진다.

(4) 흡착과정

피흡착질이 활성탄과 같은 다공성 흡착제에 흡착되는 과정은 다음과 같이 4단계로 구분하여 생각할 수 있다.

1단계: 흡착질이 유체본체를 이동하여 유체경막에 도달하는 과정

2단계: 유체경막에서 흡착제 표면에 도달하는 과정

3단계: 흡착제 세공 내에서 확산하는 과정

4단계: 흡착점에 흡착하는 과정

일반적으로 1단계와 2단계의 물질이동저항은 충분히 교반함으로써 무시하고, 물리흡착인 경우 4단계의 속도는 대단히 빠르므로 이에 대한 저항도 무시할 수 있다. 따라서 3단계의 입자내 확산속도를 유효속단계로 추정하여 동역학적으로 해석한다.

Ⅲ. 실험재료 및 분석방법

1. 실험재료

(1) 점토 및 용기시료

점토시료는 G시 무기재료 판매점에서 도자기용으로 판매하는 강진청자토, 동영토, 백자토, 분청토, 산청토, 세정분청토, 옹기토, 조합토, 조형토 및 청자토 등 10종을 구입하여 구형 초벌구이를 만들어 사용하였다.

점토시료는 점토를 혼합하고 다져서 두께 0.4 cm의 평판을 만든 다음 1 cm× 1 cm로 절취하여 회전체에 넣고 돌려서 난석처럼 구형으로 만들어 건조기(Blue M사, T-5030-01)에서 건조시킨 후 전기로(Toyo사, EML-1)에서 300℃, 650℃ 및 850℃로 15분간 유지한 후 황산 데시케이터에서 방냉하여 사용하였다.

Fig.4에 점토볼의 형태를 나타내었다.

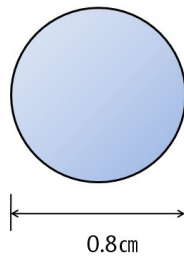


Fig. 4. Clay ball.

옹기시료는 동영토로서 Fig. 5과 같은 형태로 제작하여 건조기에서 110℃로 24시간 건조시킨 후 전기로에서 850℃로 1시간 유지한 후 꺼내어 황산데시케이터에서 30분간 방냉시킨 후 사용하였다.

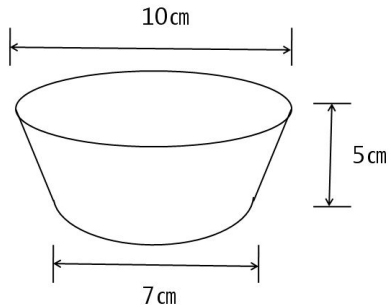


Fig. 5. Clay bowl.

(2) THM 표준용액

THM표준용액은 THM의 주요 성분인 Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane, Bromoform 등 4가지 물질이 같은 농도로 혼합된 Supelco사의 KDWR(Korean Drinking Water Regulations) VOC Mix A 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 용액을 1,000배 희석하여, 4가지 성분이 각각 0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 인 용액을 조제하여 사용하였다.

2. 실험방법

(1) THM의 휘발성

흡착실험을 실시하기 전에 예비실험으로서 THM표준용액을 방치할 경우 온도와 시간에 따른 휘발성을 조사하였다. 용량 1,000 ml 비커에 THM표준용액을 취하여 0, 10, 20, 및 30 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하면서 경과시간에 따라 50 ml씩 분취하여 THM농도를 분석하였다.

(2) 흡착능 실험

10종의 점토 중에서 THM흡착능이 가장 우수한 것을 선정하기 위하여 조사된 삼각플라스크에 점토 0.1g과 THM 표준용액을 50 ml씩 각각 넣고 마개로 밀폐하여 진탕기(HAN BACK사, 모델명: HB-201)에서 24시간 동안 100 rpm으로 진탕한 후 여과

하고 GC(Gas Chromatography)분석하였다. 또한 같은 조건으로 바탕실험을 실시하여 보정하였다.

점토의 흡착능은 다음 식을 이용하여 산정하였다.²⁹⁾

$$\text{흡착능}[\mu\text{gTHM/g점토}] = \frac{\text{용액의초기 THM질량} - \text{흡착후 질량}}{\text{점토의질량}}$$

같은 방법으로 옹기의 흡착능을 조사하였다.

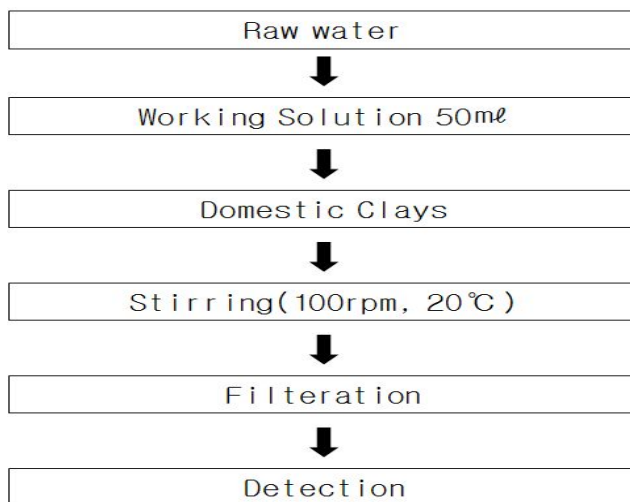


Fig. 6. Procedure of adsorption experiment.

(3) 흡착용량실험

점토의 단위질량당 최대 흡착량을 구하기 위하여 삼각플라스크에 점토 중에서 THM흡착능이 가장 우수한 것으로 조사된 동영토볼을 0.52, 1.56 및 2.60g 취하고 THM 표준용액을 50 ml씩 각각 넣고 방치시간을 0-60분간 유지하며, 이하 흡착능 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

점토의 흡착용량은 다음 식을 이용하여 산정하였다.

$$\text{흡착용량}[\mu\text{gTHM/g점토}] = \frac{\text{용액의초기 THM질량} - \text{흡착후 질량}}{\text{점토의질량}}$$

(4) 등온흡착실험

동영토의 온도에 따른 흡착능을 조사하기 위하여 등온흡착실험을 실시하였다. 삼각플라스크 5개에 동영토볼 1.56g THM 표준용액 50ml를 각각 넣고 마개로 밀폐하여 진탕기에 넣고 온도를 5, 10, 15, 20, 25, 30℃로 유지하며, 이하 흡착능 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

(5) 회분식 흡착속도실험

흡착평형에 도달하는 시간을 알아보기 위해 삼각플라스크에 동영토볼을 0.52g, 1.56g, 2.60g과 THM 표준용액 50ml를 취하고 온도를 20℃로 유지하며 1, 2, 4, 8, 16, 30 및 60분 동안 흡착능 실험과 같은 방법으로 실험하였다.

(6) 동영토볼과 옹기의 반복 흡착실험

동영토볼과 옹기의 반복 사용에 따른 THM흡착능을 알아보기 위하여 1차 실험에 사용한 동영토볼과 옹기를 증류수로 깨끗이 씻은 다음 자연 건조시킨 후 2차, 3차 실험을 수행하였다.

점토의 흡착용량은 다음 식을 이용하여 산정하였다.

$$\text{흡착용량}[\mu\text{gTHM}/\text{cm}^2\text{점토}] = \frac{\text{용액의초기 THM질량} - \text{흡착후 질량}}{\text{점토의질량}}$$

3. 분석방법

(1) 점토의 물성 분석

실험에 사용한 흡착제인 점토의 특성을 파악하기 위해 또한 THM 분석을 위해 GC(Gas Chromatography)를 사용하였다.

실험에 사용한 점토의 특성을 파악하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope), EDS(energy dispersive spectroscopy), 비표면적분석(BET) 및 열분석을 실시하였다.

1) SEM 및 EDS 분석

SEM(Scanning Electron Microscope)분석은 슬더링 된 도금성분을 분석할 때 사용하고, EDS(energy dispersive spectroscopy)분석은 원소분석장비의 하나로써 보통 SEM에 부착되어 사용된다.

2) 비표면적분석

BET 측정은 고체분말 표면에 질소가스를 흡착 및 탈착시켜 질소가스의 양을 측정하고 BET식으로 계산하여 나타낸다. BET 측정 조건은 Table 4와 같다.

Table 4. Instrumental condition of BET

Item	Condition
Clays	제조사 : Quantachrome Model : NOVA 3200e 충전가스 : N ₂ 전처리 - 온도 : 200℃ - 시간 : 16시간

3) 열중량분석(TGA)

TGA(thermogravimetry analysis)는 고분자를 포함한 유기물질 및 무기물질의 온도에 따른 무게변화를 측정하여 분석하는 방법이다. TG는 온도의 함수로써 질량을 연속적으로 측정한다. 온도에 대하여 질량을 도시한 것을 thermogram 또는 TG 곡선이라 한다. 열무게 측정 분석에 의한 온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열에 의한 변화를 관찰하면서 정성 및 정량분석한다.

Table 5에 TGA의 분석조건을 나타내었다.

Table 5. Instrumental Condition of TGA

Item	Condition
Clays	제조사 : Mettler Toledo (Swiss) Model : TGA/SDTA851 ^e 승온조건 - 온도 범위 : 30℃ ~ 1200℃ - 승온 시간 : 10℃/min

(2) THM 분석

연구에 사용한 THM은 Chloroform, Bromodichloromethane, Dibromochloromethane 및 Bromoform 등 4종이며, GC(Hewlett-Packard Co. ECD 5890)로 분석하였다.

Fig. 7과 Table 6에 THM 분석방법과 GC(gas chromatography)의 분석조건을 각각 나타내었다.

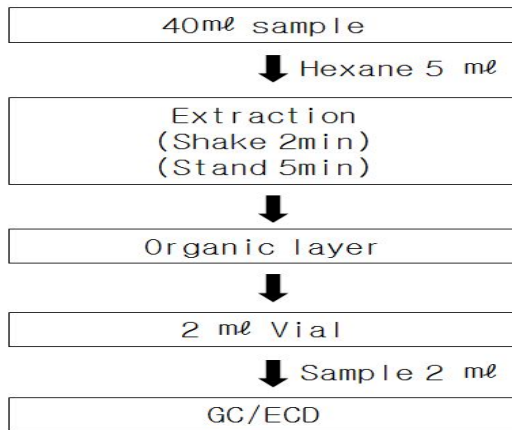


Fig. 7. Analytical procedures of THM.

Table 6. Instrumental Condition of GC

Item	Condition
THM	GC : ECD 5890 (HP) Headspace sampler : Agilent 7694 Column : HP-1 Column flow rate : 1.0ml/min Oven Temp - Int. : 4min at 40°C - 1 step : 5°C/min to 90°C - 2 step : 10°C/min to 120°C

IV. 결과 및 고찰

1. THM의 휘발성

Table 7에 표준용액의 온도와 시간에 따른 휘발량을 나타내었다.

THM의 휘발성은 상당히 강하여 짧은 시간에 진행되고 THM의 제거율은 0 °C에서 1분 후 16.7 %, 8분 후 20.9 %, 60분 후 35.3 %이고, 20 °C에서는 1분 후 26.2 %, 8분 후 28.4 %, 60분 후 35.6 %로서 수온이 높아지고 시간이 경과함에 따라 제거율이 제고됨을 알 수 있다.

THM은 휘발성이 강하여 수온이 높고 시간이 경과함에 따라 휘발량이 증가하므로, 수돗물을 음용수로서 사용할 경우에는 적당한 용기에 담아서 일정 시간 방치한 후 사용하는 것이 즉시 사용하는 것보다 위생적으로 유리할 것으로 사료된다.

Table 7. Volatilization amount of THM according to temperature and time
Unit: $\mu\text{g}/\ell$, Blank: uptake

시간(min)	0°C	10°C	20°C	30°C
1	66.84(16.7)	79.95(20.0)	104.84(26.2)	115.30(28.8)
2	73.28(18.3)	85.52(21.2)	107.21(26.8)	117.10(29.3)
4	76.34(19.1)	89.79(22.5)	110.00(27.5)	120.40(30.1)
8	83.58(20.9)	96.94(24.2)	113.50(28.4)	121.60(30.4)
16	102.36(25.6)	115.61(28.9)	117.70(29.4)	125.20(31.3)
30	121.14(30.3)	124.20(31.1)	125.54(31.4)	130.20(32.6)
60	141.05(35.3)	136.85(34.2)	142.47(35.6)	135.40(33.9)

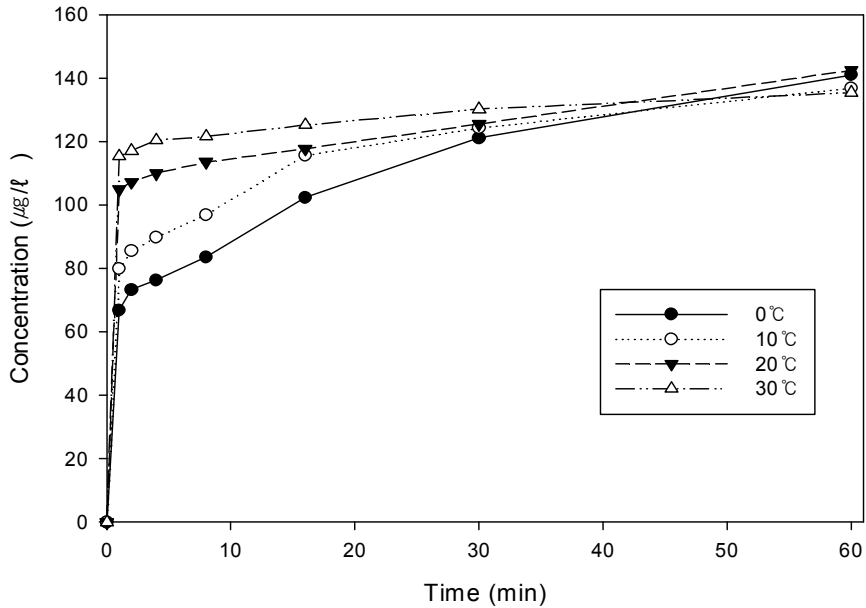


Fig. 8. Volatilization amount of THM according to temperature and time.

2. 점토의 물성

(1) 점토의 화학적 조성

Table 8에 점토의 화학적 조성을 나타내었다.

강진청자에는 Si와 Ca, 백자토와 청자토에는 Si와 K, 조합토, 산청토에는 Al, Fe, 세정분청토에는 Mg, Al, Ca, Na, 조형토에는 Al, Ca, 분청토에는 Al, 옹기토에는 Si, Fe, Na, 동영토에는 Al, Fe, Ca의 함량이 다른 점토에 비하여 많고, 옹기에는 Si, K 및 Fe의 함량이 많음을 알 수 있다.

점토가 $Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ 의 3성분계로 구성되고, 일반 점토의 화학적 조성이 Al_2O_3 46.54 %, SiO_2 39.5 %, H_2O 13.96 %이며, 몇 종류의 광물이 여러 가지 비율로 혼합되어 존재하는 것과 비교하면, 몇 가지 점토에는 성상에 따라 특정 성분이 더 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.

Table 8. Composition of clays

Unit: %

Element	강진청 자토	백자토	조합토	산청토	세정분 청토	조형토	분청토	옹기토	청자토	동영토
Mg	0.74	-	-	0.87	6.82	0.62	1.59	2.1	0.97	0.79
Al	25.8	26.39	32.26	35.83	30.89	32.13	33.3	25.34	26.99	31.82
Si	64.51	64.76	60.15	55.34	55.63	59.41	59.88	61.12	61.76	55.96
K	3.95	5.04	2.64	1.62	0.78	2.28	3.71	3.82	4.5	2.96
Fe	2.9	2.48	3.86	3.64	1.24	-	-	5.89	3.81	6.45
Ca	2.09	1.32	1.09	1.67	2.87	4.84	1.06	-	1.25	2.03
Na	-	-	-	1.02	1.78	0.72	0.46	1.72	0.72	-

(2) 점토별 흡착능

Table 9에 점토별 THM 흡착능을 나타내었다. 점토의 THM 흡착능이 가장 높은 것은 동영토로서 $\mu\text{gTHM/g clay}$ 이고, 다음은 조형토 > 조합토 > 분청토 > 산청토 > 세정분청토 > 옹기토 > 강진청자토 > 청자토 순으로 높게 나타났다. 백자토는 입자가 미세하여 여과할 수 없어서 결과에서 제외시켰다. 또한 분청토도 약간의 탁도를 유발하였다.

이와 같이 동영토, 조형토, 조합토 및 분청토의 THM 흡착능이 높은 것은 화학적 조성과의 관련이 있는 것으로 보인다. 즉 이들 4종 점토의 Al, Fe 및 Ca함량은 동영토는 Al, Fe, Ca함량이 40.3 %, 조형토는 Al, Ca함량이 32.97 %, 조합토는 Al, Fe, Ca함량이 40.3 %, 분청토는 Al, Ca함량이 34.36 %로서 세 가지 성분의 함량이 다른 점토에 비하여 많기 때문에 THM 흡착능이 높은 것으로 사료된다.

위 사항을 종합하면 동영토의 THM 흡착능이 $0.478 \mu\text{gTHM/g clay}$ 로서 가장 높고, 다음으로 조형토($0.424 \mu\text{gTHM/g clay}$), 조합토($0.342 \mu\text{gTHM/g clay}$) 및 분청토($0.308 \mu\text{gTHM/g clay}$) 순으로 높는데, 이는 이들 점토의 Al, Fe, Ca함량이 다른 점토보다 많은 것과 관련된 것으로 추정된다.

따라서 이후 실험에서는 동영토를 이용하여 점토볼과 초벌구이 용기를 만들어 흡착실험을 수행하였다.

Table 9. Adsorptive capacity of THM by kinds of clays

Unit: $\mu\text{gTHM/g clay}$

점토	조합토	산청토	세정분 청토	동영토	강진청 자토	조형토	분청토	용기토	청자토
흡착능	0.342	0.254	0.251	0.478	0.174	0.424	0.308	0.223	0.137

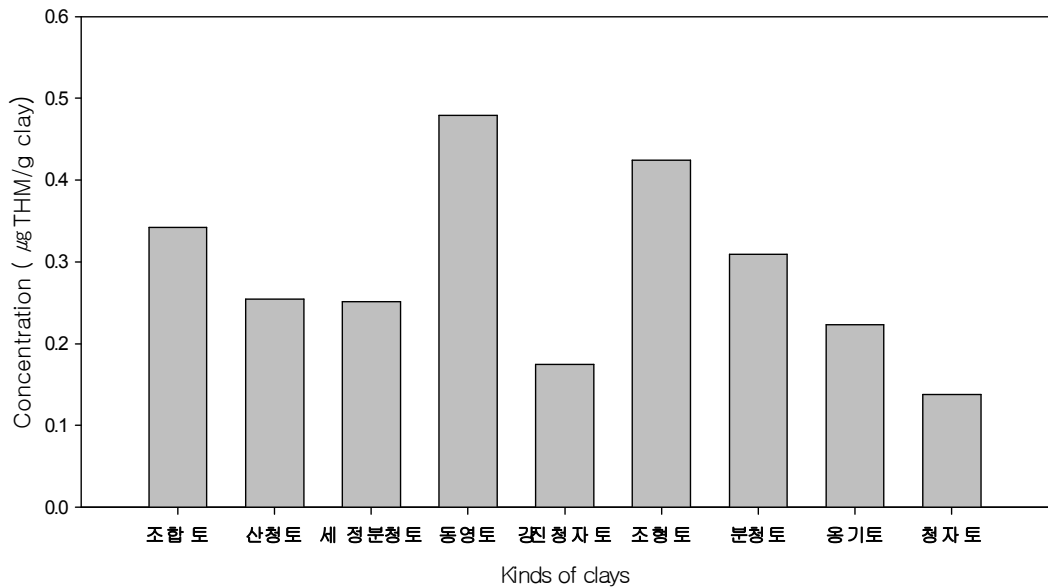


Fig. 9. Adsorptive capacity of THM by kinds of clays.

(3) 동영토볼의 침윤성

300, 650 및 850 °C에서 소성한 동영토볼의 물에 대한 침윤특성을 조사하기 위해 24시간 침윤시킨 결과, 300 °C와 650 °C에서 소성한 동영토볼 모두 표면이 부서져 여과하기 어려울 정도로 탁도를 유발하고, 850 °C에서 소성한 동영토볼은 표면이 물에 침윤시키기 전과 같은 상태로 유지되고 탁도를 유발하지 않았다.

따라서 이 후 실험에서는 850 °C에서 소성한 동영토볼을 사용하여 실험하였다.

(4) 동영토볼의 열분해성

Fig. 10에 자연 건조된 동영토의 열중량분석 결과를 나타내었다. 열분해는 200 °C와 600 °C 두 온도에서 일어났는데, 200 °C에서는 질량이 3.68 % 감소하고, 600 °C에서는 질량이 6.22 % 감소하였다.

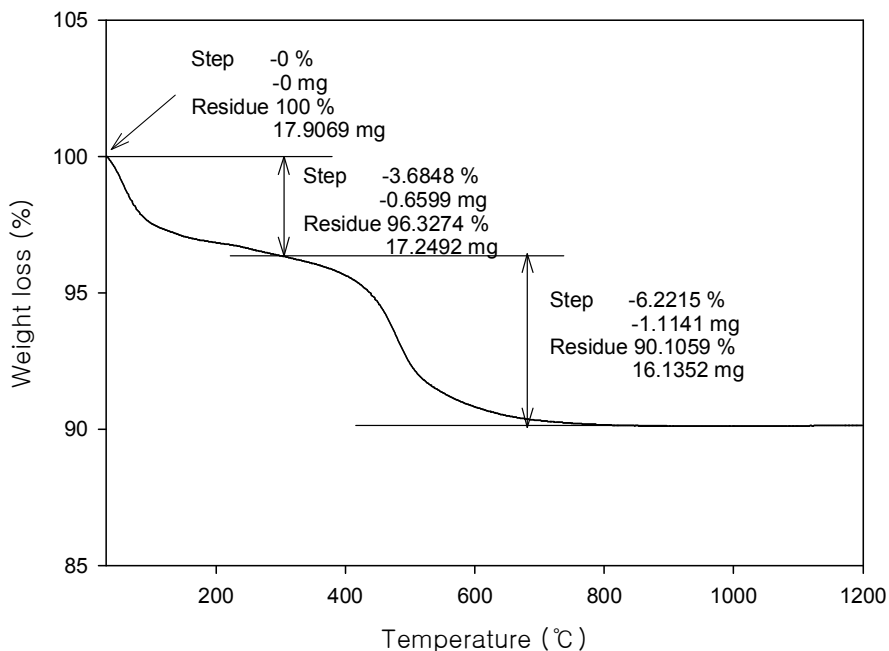


Fig. 10. TG curve of air-dried clay ball.

이와 같은 온도에 따른 질량감소현상은 200 °C에서는 휘발분 및 자유수분이 탈수하고, 600 °C에서는 유기물이 분해하고 결합수분이 떨어져 나가 무수물로 전환되기 때문이다.³⁰⁾

(5) 동영토볼의 비표면적

Fig. 11에 소성한 동영토볼의 비표면적질소 흡착-탈착 등온선을 나타내었다. 일반적으로 질소는 분압(P/P_0)이 낮으면 micropore에 흡착되고, 분압이 높을수록 mesopore나 macropore에 흡착된다.³⁰⁾ 실험에 사용한 동영토볼에는 다양한 크기의 공극이 존재하며 특히 micropore보다 크고 mesopore보다 작은 15Å 정도의 super micropore가 분포하는 것으로 판단된다.

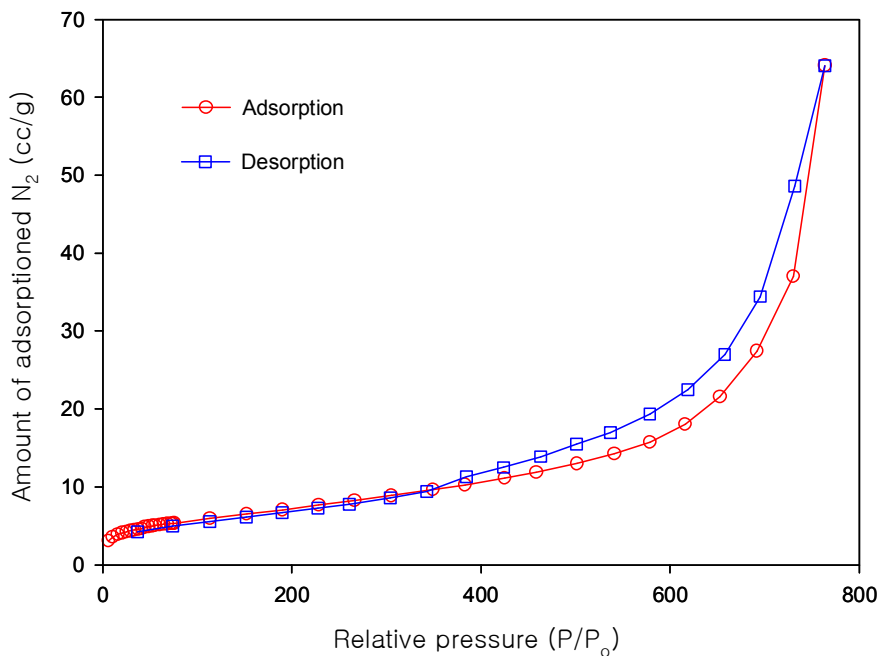


Fig. 11. Nitrogen adsorption-desorption isotherm.

Table 10에 소성한 동영토볼의 공극구조를 나타내었다. 동영토볼의 비표면적은 28.68 m²/g 이고, 기공의 용적은 0.101 cc/g, 평균기공반경은 19.009 Å 이었다.

Table 10. Pore structure of clay ball

Sample	Surface Area	Pore Volume	Pore Radius Dv(r)
동영토볼	28.68 (m ² /g)	0.101 (cc/g)	19.009 (Å)

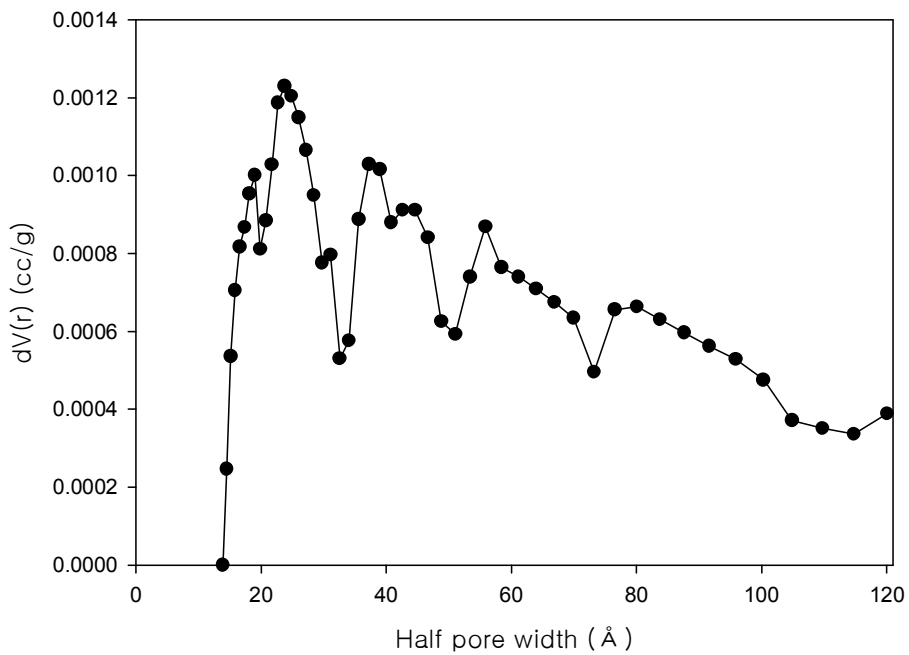


Fig. 12. Pore distribution of clay ball.

Fig. 13에 동영토볼의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 점토입자들이 입상 형태(platelet type)를 유지하고 다양한 크기의 기공이 분포되어 있음을 보여준다.

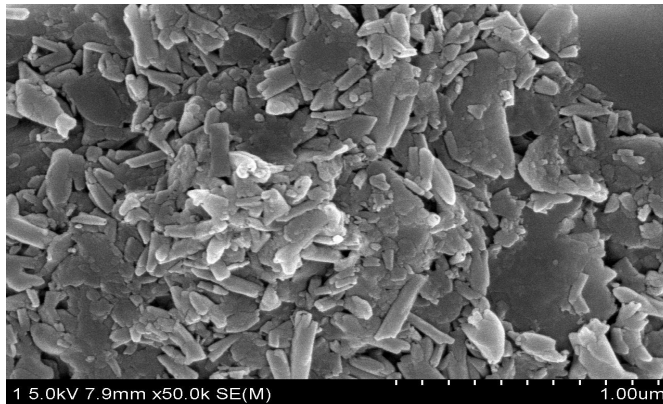


Fig. 13. SEM image of clay ball.

3. 흡착용량

Table 11과 Fig. 14에 시간에 따른 동영토볼의 THM 흡착능을 나타내었다.

동영토볼의 THM 흡착은 세 가지 모두 방치시간 16분 후에 평형상태에 도달함을 알 수 있다. 16분 이후에도 아주 적은 양이지만 흡착량이 증가하였으므로, 흡착용량은 방치기간 60분을 기준으로 산정하였다.

동영토볼의 THM 흡착용량은 0.52 g을 투입하여 60분간 방치한 경우 21.973 μg THM/g clay로서 가장 높고, 1.56 g을 투입한 경우에는 6.78 μg THM/g clay, 2.60 g을 투입한 경우에는 4.143 μg THM/g clay으로 저조하게 나타났다.

위 사항을 종합하면 동영토볼의 THM 흡착용량은 20 °C에서 21.973 μg THM/g clay이다.

Table 11. Adsorptive capacity of THM of clay ball

Unit: μg THM/g clay

동영토볼의 양	시간(min)						
	1	2	4	8	16	30	60
0.52 g	13.221	13.855	15.581	17.904	21.6301	21.886	21.973
1.56 g	3.853	4.492	5.542	6.022	6.724	6.761	6.780
2.60 g	2.707	3.015	3.313	3.642	4.009	4.137	4.143

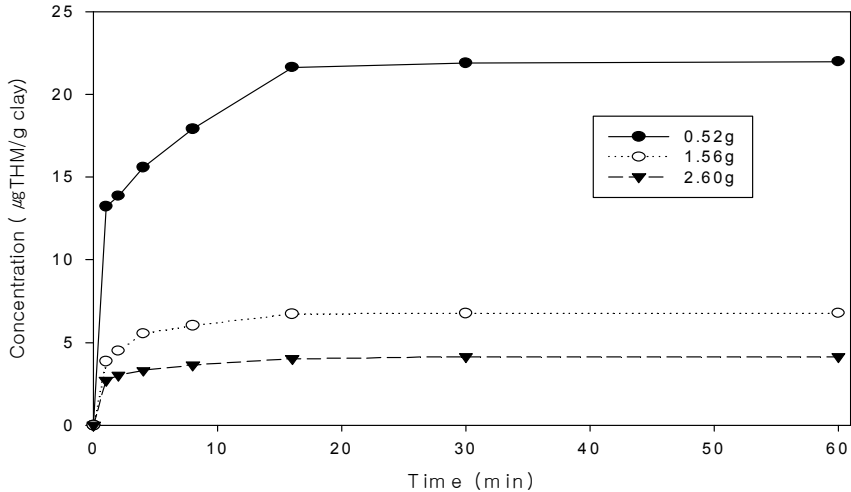


Fig. 14. Adsorptive capacity of THM of clay ball.

4. Freundlich 흡착등온식

Table 12와 Fig. 15에 Freundlich식의 파라미터와 흡착등온식을 각각 나타내었다. 본 연구의 흡착등온 실험결과를 해석하기 위하여 경험식인 Freundlich식에 적용하여 계산한 것으로 동영토의 흡착등온식에서 $1/n$ 값은 1.23, k 값은 0.0147로 산정되었다.

일반적으로 Freundlich식의 흡착상수 k 값이 클수록 흡착능이 우수하고, $1/n$ 값은 0.3~0.7의 범위에서 흡착능이 우수하고 2이상이면 흡착이 매우 어렵다고 알려져 있다.^{31),32)}

본 연구에서 제작한 동영토볼의 $1/n$ 값은 1.23으로서 2보다는 작고 양호한 흡착 범위인 0.3~0.7의 범위에도 포함되지 않았고, k 값은 0.0147로서 비교적 양호하게 나타났다..

위 사항을 종합하면, Freundlich 흡착등온식의 파라미터는 $1/n$ 값은 1.23, k 값은 0.0147로서 $1/n$ 값은 조금 커서 양호한 흡착범위에 들지 않았고, k 값은 비교적 양호하게 나타났다.

Table 12. Parameters of Freundlich's equation of clay ball

Freundlich's equation	1/n	k	r ²
$X/M = 0.0147C^{1.23}$	1.23	0.0147	0.966

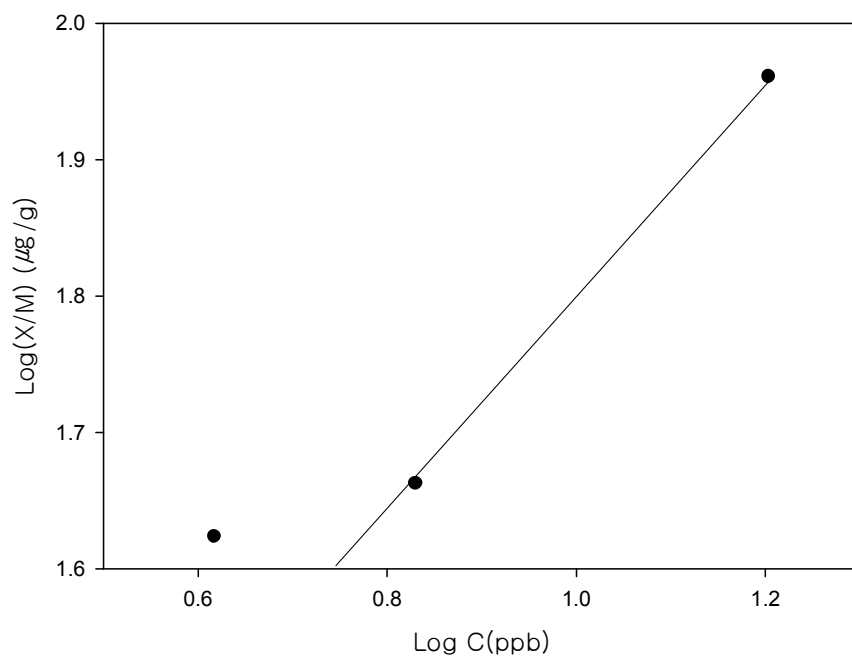


Fig. 15. Freundlich isotherm for adsorption of THM of clay ball.

5. 흡착속도

Table 13과 Fig. 16에 동영토볼의 온도에 따른 THM 흡착능을 나타내었다.

동영토볼의 THM 흡착속도는 비교적 빨라서 4분간 방치 후 수온 10, 20 및 30℃에서 각각 17.599, 15.498 및 17.049 $\mu\text{gTHM/g clay}$ 로서, 이 흡착능들을 앞에서 구한 20℃에서의 THM 흡착용량 21.973 $\mu\text{gTHM/g clay}$ 과 비교한 흡착율은 80%, 70.5% 및 77.6%이었다.

또한 거의 평형에 도달하였다고 보여지는 16분간 방치 후에는 수온 10, 20 및 30℃에서 각각 21.994, 21.610 및 20.352 $\mu\text{gTHM/g clay}$ 로서 흡착용량 대비 흡착율은 각각 100%, 98.5% 및 98.3%이었다.

위 사항을 종합하면 동영토볼의 20℃ THM 흡착용량을 기준으로 흡착율을 산정하면 4분에서는 70.5%, 16분에서는 98.5%에 도달하여, 적정체류시간은 20분 이상이고, 체류시간은 수온이 낮으면 짧아지고, 높아짐에 따라 증가한다.

Table 13. Adsorptive capacity of THM of clay ball according to temperature
Unit: $\mu\text{gTHM/g clay}$

Time (min)	Temperature(℃)			
	0	10	20	30
1	14.514	13.273	13.201	10.246
2	15.570	15.235	13.849	12.650
4	15.639	17.599	15.498	17.049
8	19.190	19.068	17.926	17.908
16	22.500	21.994	21.610	20.352
30	22.525	22.019	21.720	20.368
60	22.602	22.165	21.732	20.456

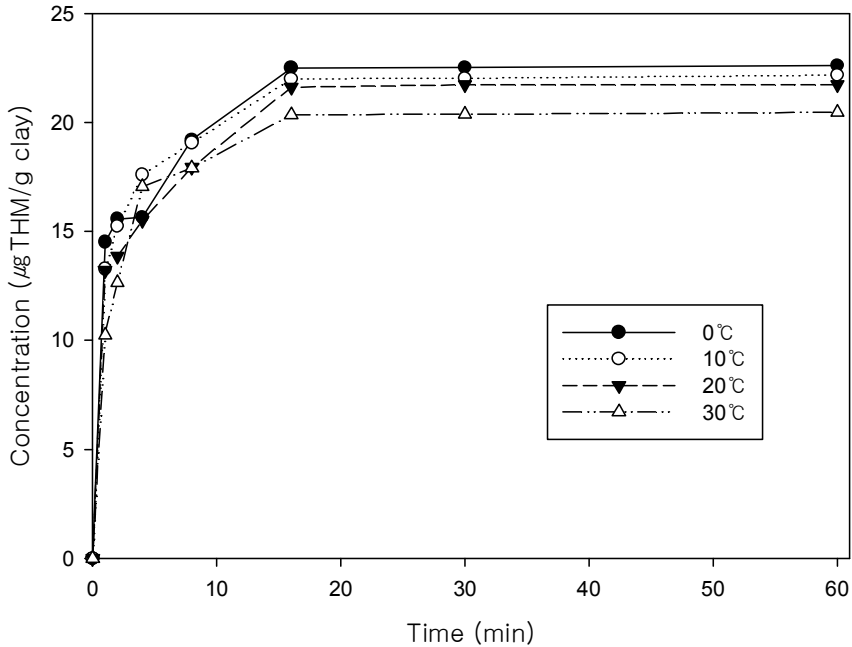


Fig. 16. Adsorptive capacity of THM of clay ball according to temperature.

6. 흡착능의 재현성

Table 14에 동영토볼의 사용횟수에 따른 흡착능을 나타내었다. 동영토볼의 THM 흡착능은 2회 사용할 경우 방치시간 4분에서는 $14.621 \mu\text{gTHM/g clay}$ 에서 $1.055 \mu\text{g THM/g clay}$ 감소하여 감소율은 약 7 % 이고, 60분에서는 $27.472 \mu\text{gTHM/g clay}$ 에서 $0.010 \mu\text{gTHM/g clay}$ 감소하여 감소율은 약 0.4 % 이었다.

3회 사용할 경우 방치시간 4분에서는 $13.566 \mu\text{gTHM/g clay}$ 에서 $1.473 \mu\text{gTHM/g clay}$ 증가하여 증가율은 약 10.8 % 이고, 60분에서는 $27.482 \mu\text{gTHM/g clay}$ 에서 $6.069 \mu\text{gTHM/g clay}$ 감소하여 감소율은 약 22.0 % 이었다.

동영토볼을 반복하여 사용함으로써 THM 흡착능이 일률적으로 증가하거나 감소하지는 않았지만, 동영토볼을 깨끗이 씻어서 반복 사용한다고 하더라도 THM 흡착능은 대체로 약간 씩 감소하는 경향을 나타내었다.

위 사항을 종합하면, 동영토볼을 반복해서 사용함에 따라 THM 흡착능이 증가하는 경우도 있으나, 약 11 % 이내에서 대체로 약간 씩 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 14. Adsorptive capacity of THM according to repeat use of clay ball

Unit: $\mu\text{gTHM/g}$ clay, Blank: Reduction or increase amount

Using times	Time(min)						
	1	2	4	8	16	30	60
1	12.664	12.675	14.621	17.357	20.847	25.548	27.472
2	10.913 (∇ 1.751)	12.418 (∇ 0.257)	13.566 (∇ 1.055)	14.879 (∇ 2.499)	18.651 (∇ 2.196)	25.559 (Δ 0.011)	27.482 (Δ 0.010)
3	10.606 (∇ 0.307)	12.306 (∇ 0.112)	15.039 (Δ 1.473)	18.066 (Δ 3.187)	21.025 (Δ 2.374)	21.278 (∇ 4.281)	21.413 (∇ 6.069)
Mean	11.39	12.47	14.41	16.77	20.17	24.13	25.46

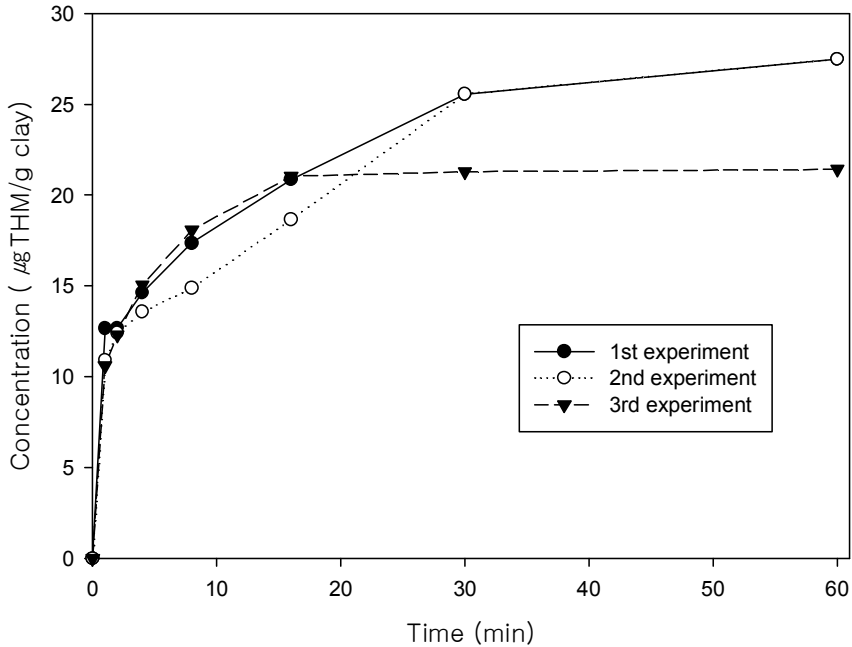


Fig. 17. Adsorptive capacity of THM according to repeat use of clay ball.

7. 용기의 흡착능

Table 15에 동영토 용기의 THM 흡착능을 나타내었다.

동영토 용기를 이용한 THM 흡착능은 단위면적(cm^2)당 흡착량을 기준으로 하였다.

제작한 동영토 용기의 전체 표면적은 172.00cm^2 이며 THM 표준용액 50ml를 담았을 경우 표면적은 63.85cm^2 이고 점토볼 1.56g에 해당하는 표면적은 6.03cm^2 이다.

동영토 용기만의 THM 흡착능은 $0.146 \mu\text{gTHM}/\text{cm}^2$ clay 이었고, 동영토 용기에 점토볼의 흡착능은 2회 사용할 경우 $0.157 \mu\text{gTHM}/\text{cm}^2$ 에서 $0.001 \mu\text{gTHM}/\text{cm}^2$ 감소하여 감소율은 약 0.6 % 이고, 3회 사용할 경우 $0.156 \mu\text{gTHM}/\text{cm}^2$ 에서 $0.012 \mu\text{gTHM}/\text{cm}^2$ 감소하여 감소율은 약 7.6 % 이었다.

동영토볼과 마찬가지로 동영토 용기 또한 반복하여 사용함으로써 THM 흡착능이

일률적으로 감소하지는 않았지만, 동영토 용기를 깨끗이 씻어서 반복 사용한다고 하더라도 THM 흡착능은 대체로 약간 씩 감소하는 경향을 나타내었다.

위 사항을 종합하면, 동영토 용기를 반복해서 사용함에 따라 THM 흡착능이 동영토볼과 비슷한 감소율을 보이며 역시 약간 씩 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 15. Adsorptive capacity of THM as clay bowl and ball

Unit: $\mu\text{gTHM}/\text{cm}^2$ clay, Blank: Reduction amount

Time (min)	용기	동영토 용기+볼 (1차)	동영토 용기+볼 (2차)	동영토 용기+볼 (3차)
60	0.146	0.157	0.156 ($\nabla 0.001$)	0.144 ($\nabla 0.012$)

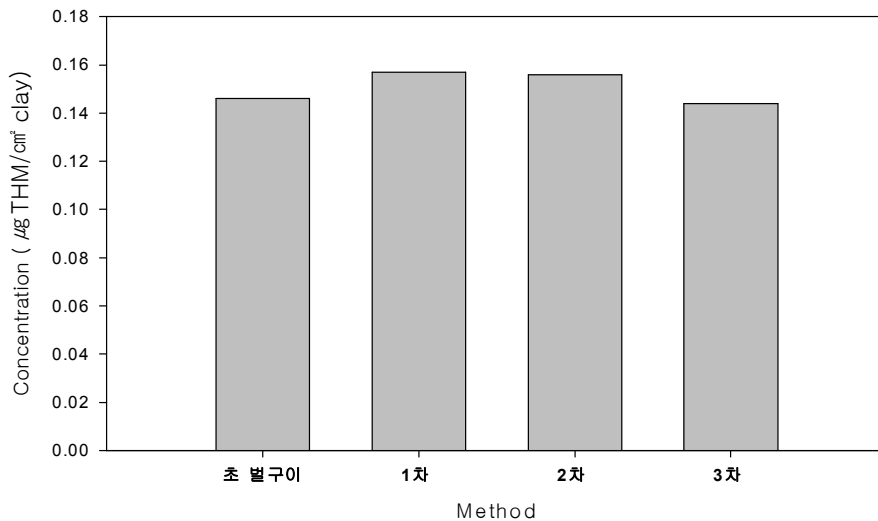


Fig. 18. Adsorptive capacity of THM by clay bowl and ball.

V. 결 론

먹는물의 DBPs를 저하하는 수돗물 저장용기를 개발하기 위하여, 시중에서 판매되는 국산 점토를 대상으로 토질, 물리화학적 성질 및 DBPs의 흡착능을 조사하고, 흡착능이 우수한 점토로서 제작한 점토볼과 용기에 대한 DBPs 제거능을 조사하여 얻은 결론은 다음과 같다.

1. THM은 휘발성이 강하여 수온이 높고 시간이 경과함에 따라 휘발량이 증가하므로, 수돗물을 음용수로서 사용할 경우에는 적당한 용기에 담아서 일정 시간 방치한 후 사용하는 것이 즉시 사용하는 것보다 위생적으로 유리할 것으로 사료된다.

2. 동영토의 THM 흡착능이 $0.478 \mu\text{gTHM/g clay}$ 로서 가장 높고, 다음으로 조형토($0.424 \mu\text{gTHM/g clay}$), 조합토($0.342 \mu\text{gTHM/g clay}$) 및 분청토($0.308 \mu\text{gTHM/g clay}$) 순으로 높는데, 이는 이들 점토의 Al, Fe, Ca함량이 다른 점토보다 많은 것과 관련된 것으로 추정된다.

3. 동영토볼의 20°C THM 흡착용량을 기준으로 흡착율을 산정하면 4분에서는 70.5 %, 16분에서는 98.5 %에 도달하여, 적정체류시간은 20분이상이고, 체류시간은 수온이 낮으면 짧아지고, 높아짐에 따라 증가한다.

4. 동영토볼을 반복해서 사용함에 따라 THM 흡착능이 증가하는 경우도 있으나, 11 % 이내에서 대체로 약간 씩 감소하는 경향을 보였다. Freundlich 흡착등온식의 파라미터는 $1/n$ 값은 1.23, k 값은 0.0147로서 $1/n$ 값은 조금 커서 양호한 흡착범위에 들지 않지만, k 값은 비교적 양호하게 나타났다.

5. 동영토 용기의 THM 흡착능은 $0.146 \mu\text{gTHM/cm}^2 \text{ clay}$ 이었고 동영토 용기와 함께 동영토볼을 반복해서 사용했을 경우 THM 흡착능이 동영토볼과 비슷한 감소율을 보이며 역시 약간 씩 감소하는 경향을 나타내었다.

참고문헌

1. 최영호, “상수원수의 유기물 특성과 소독부산물 생성에 관한 연구”, (조선대학교 대학원 환경공학과 석사학위논문). 2005.
2. Krasner, S.W., McGuire, M.J., Jacangelo. J.C., Patania, N.L., Reagan, K. M., and Aieta, E.M. "The occurrence of disinfection by-products in US drinking water.", J. AWWA 1989; 81(8): 41~53.
3. Cantor, K.P. et al. Bladder cancer, "drinking water source, and tap water consumption: a casecontrol study.", Journal of the National Cancer Institute(JNCL) 1987; 79(6): 1269~1279.
4. Aschengrau, A., Zierler, S., and Cohen A. "Quality of community drinking water and the occurrence of late adverse pregnancy outcomes.", Arch. Environ. Health 1993; 48: 105~113.
5. Bove, F.J., Fulcomer, M.C., Klotz, J.B., Esmart, J., Dufficy, E.M., Savrin, J.E. "Public drinking water contamination and birth outcomes.", Am. J. Epidemiol. 1995; 141: 850~862.
6. 김희갑, 이수형, “조리시 가열에 따른 수돗물 중 염소소독부산물의 농도 변화와 인체 섭취 노출”, Kor. J. ENVIRON. TOXICOL. Vol. 14, No. 1~2, 35~43, 1999, pp.419~427.
7. Grim. R. E. "Clay Mineralogy", McGraw-Hill, New York, 1953.
8. Rhoades. J.D. "Cation Exchange Capacity", Methods of Soil Analysis, Part 2. Chemical and Microbiological Properties-Agronomy Monpraph No.9, 2nd Ed., Edited by pp. A.L., 149, 1982.
9. 이동석, 정영림, "화학적 산화법에 의한 부식산의 분해 처리기술에 관한 연구 (II)", 대한환경공학회지, 22, pp.453~461, 2000.
10. Langlais, B., Reckhow, D. A., Brink, D.R., "Ozone in water treatment - application and engineering", Lewis Publishers, 1991.

11. Paciolla, M. D., Davies, G., and Jansen, S. A., "Generation of hydroxyl radicals from metal-loaded humic acids", *Environ. Sci. & Tech.*, 33, pp.1814-1818, 1999.
12. Braun, G. A., Frimmel, F. H., and schulten, H. R., "Structural investigations of aquatic humic substances by pyrolysis-field ionization mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry", *Wat. Res.*, 23 pp.1579-1591, 1989.
13. Martin. B., J. P. Crouse, E. Lefebvre, B. Legube, *Water Res.* 31, 541, 1997.
14. Collins. M. R., G.L amy, C. Steelink, *Environ. Sci. Technol*, 20, 1028, 1986.
15. Taha. F. Marhaba, PhD, PE, Doanh Van, PE. "The variation of mass and disinfectoin by-product formation potential of dissolved organic matter fractions along a conventional surface water treatment plant", *Journal of Hazardous Materials*, 74 pp.133-147, 2000.
16. Watt, B. E., Malcolm, R. L., Hayes, M. H. B., Clark, N. W. E., and Chipman, J. K., "Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in waters from different water sheds in Britain and Ireland", *Wat. Res.*, 30, pp.1502-1516, 1996.
17. 신현상, "옥천계 토양에서 추출한 휴믹물질의 구조 특성조사와 Eu(III) 및 Cm(III) 이온과의 착물반응에 관한 연구" 한국과학기술원 박사학위논문, 1996.
18. Wilson, M. A., Collin, P. T., and Tate, K. R., "H-NMR study of a soil humic acid", *J. Soil. Sic.* 34, pp.290-299, 1983.
19. Mabey, W. R. et al., "Aquatic Fate Process Data for Organic Pragmatic Priority Pollutants, Washington. D. C., U. S. EPA, Office Water Regulation and Standards", EPA 4014-81-PB87-16909, 1982.
20. Bowman, F. J., Borzelleca, J.F., Munson, A. E., "The Toxicity of Some Halomethanes in Mice, *Toxicology and Applied Pharmacology*", Vol. 44,

pp.213~215, 1978.

21. 황만식, “음용수에서의 병원성 미생물과 소독부산물의 비교위해도 분석”, (연세대학교 대학원 보건학과 박사학위논문), 2003
22. Rook, J.J., "Formation of Haloforms During Chlorination of Natural Water", *Water Treatment and Examination*, 23(2), pp.234~243, 1974.
23. Trussel, R.R. and Umphres, M.D., "The Formation of Trihalomethanes", *J. of AWWA*, Vol. 70, No. 11, pp.604~612, 1978.
24. Collins, M.S., Amy, G.L. and King, P.H., "Removal of Organic Matter in Water Treatment", *J. of Environ. Eng.*, Vol. 111, No. 6, pp.850~864, 1985.
25. Weber, W. J., Jr., and J. C. Morris, "Adsorption in Heterogeneous Aqueous Systems, *J. Am. Water Works Assoc.*, Vol. 56, No. 4, 1964.
26. W. J. Weber, "Physicochemical Processes for Water Quality Control", pp.204~273, *John Wiley & Research*, Vol. 64, No. 7, pp.852~857, 1992.
27. S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, 1938.
28. 이종은, “천연 고령토의 폐수 중 납의 흡착에 관한 연구”, 서울대학교, 환경학회지, 제21권, 제3호, pp.77~86, 1995.
29. J. A. Smith, P. R. Jaffe, and C. T. Chiu, "Effect of Ten Quaternary Ammonium Cations on tetrachloromethane Sorption to Clay from Water", *Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 8, pp.1167~1172, 1990.
30. 윤주영, 심광보, 문지웅, 오유근, “나노다공성 NiO-SiO₂ 가교화 점토의 합성 및 가교물질의 표면개질 연구”, *Journal of Korean Ceramic Society*, Vol. 41, No. 1, pp.81~85, 2004.
31. 이전식, 이정재, 최정, “폐수처리제로서의 zeolite”, *한국환경농학회지*, 제 6권, 제2호, pp. 46~52, 1987.
32. M. C. Carter, W. J. Webber, and K. P. Olmstead, "Effects of Background Dissolved Organic Matter on TCE Adsorption by GAC, *J. AWWA*, pp. 81~91, 1992.

저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20087120	과 정	석사
성 명	한글: 진영선 한문 : 陳英善 영문 : Chin Young Seon				
주 소	광주광역시 광산구 월곡2동 538-2 부영 APT 205동 208호				
연락처	E-MAIL : ccc2931@naver.com				
논문제목	한글 : 점토를 이용한 THM의 제거에 관한 연구 영어 : A Study on the Removal of THM Using Clays				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집·형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.

동의여부 : 동의(V) 반대()

2009년 11월 5일

저작자: 진 영 선 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하