



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](#)

工學碩士 學位論文

하수처리수의 인 제거에 미치는 Al(III)응집제 염기도의 영향



2013년 8월

釜慶大學校 大學院

環境工學科

權 鐵 敏

工學碩士 學位論文

하수처리수의 인 제거에 미치는 AI(III)응집제 염기도의 영향

指導教授 姜壬錫

이 論文을 碩士學位論文으로 提出함.

2013년 8월

釜慶大學校大學院

環境工學科

權 鐵 敏

권철민의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 8월 23일



주	심	공학박사	이 병 현 (인)
위	원	공학박사	여 석 준 (인)
위	원	공학박사	강 임 석 (인)

목 차

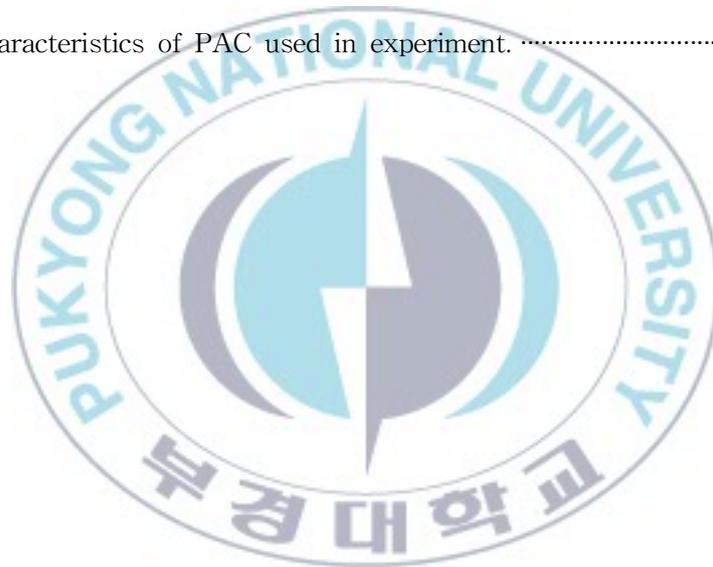
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	xi
제 1 장 서 론	1
제 2 장 문 헌 연 구	3
2.1. 응집 Mechanism	3
2.1.1. 흡착과 전화중화	4
2.1.2. Sweep coagulation	6
2.1.3. 2중층 압축(Double layer compression)	12
2.1.4. 입자간 가교작용	12
2.2. 응집제	14
2.2.1. Al(III) 화학	14
2.2.2. 염기도(Basicity)	20
2.2.3. Al(III) 응집제의 특성분석	21
2.2.4. Al(III) 응집제 종류	23
2.3. 인의 응집 제거	27
2.3.1. 하수 내 인의 거동	27
2.3.2. 하수 내 인 제거의 필요성	27
2.3.3. 인 제거 Mechanism	28
제 3 장 실험방법 및 재료	30
3.1. Al(III) 응집제의 특성분석	30

3.2. 응집실험	31
제 4 장 결과 및 고찰	32
4.1. Al(III) 응집제에 의한 응집 Mechanism 분석	32
4.1.1. Al(III) 응집제의 특성분석	32
4.1.2. 응집효과 비교	34
4.2. 염기도에 Al(III) 응집제의 응집 특성분석	42
4.2.1. 염기도에 따른 Al(III) 응집제의 특성	42
4.2.2. 응집효과 비교	44
제 5 장 결 론	48
감사의 글	50
참 고 문 헌	51



List of Tables

Table 2.1 Hydroxocomplex formation constants for Al(III) at 25°C (Baes and Mesmer, 1976; Nordstrom et al., 1990)	16
Table 2.2 Comparison of the Characteristics of the coagulant used in the domestic ..	26
Table 3.1 Characteristics of wastewater treated at a A wastewater treatment plant in Busan	31
Table 4.1 Distribution of Al hydrolysis species for alum	34
Table 4.2 Characteristics of PAC used in experiment.	43



List of Figures

Fig. 2.1	Domain for best direct filtration on alum coagulation diagram (Amirtharajah and Mills, 1982).	8
Fig. 2.2	Schematic representation of the various pathways followed by aluminum hydroxide species in solution or at a surface in contact with the solution (Dentel, 1987).	8
Fig. 2.3	Reaction pathways that hydrolysis products may follow when an HMS (Hydrolyzing metal salts)coagulant is added to water with particles or NOM (Letterman et al., 1999).	9
Fig. 2.4	Schematic diagram of the enmeshment process for a hydrolyzing metal coagulant.	13
Fig. 2.5	Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991).	15
Fig. 2.6	Solubility of aluminum at equilibrium with Gibbsite(A). amorphous aluminum hydroxide(B) (Thermodynamic data from Table 2.1).	17
Fig. 2.7	Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1991).	19
Fig. 4.1	Distribution of Al(III) hydrolysis species with various r values on PACl. 33	
Fig. 4.2	Distribution of Al(III) hydrolysis species with various r values on polymeric and oligomeric species of PACl.	33
Fig. 4.3	Distribution of phosphorus species in treated wastewater of A wastewater treatment plant in Busan.	35
Fig. 4.4	Total phosphate removal efficiencies under various coagulants doses.	37

Fig. 4.5 Orthophosphate removal efficiencies under various coagulants doses.	37
Fig. 4.6 Comparison of phosphorus removal efficiencies and the solubility diagrams of $\text{AlPO}_4(\text{s})$ and $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$.(Kim et al. 2008)	38
Fig. 4.7 Effect of coagulation pH on T-P removal with various coagulants and doses.	39
Fig. 4.8 Effect of coagulation pH on $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal with various coagulants and doses.	39
Fig. 4.9 Comparison of alum and PACl coagulants for turbidity removal as a function of coagulant dose.	41
Fig. 4.10 Comparison of alum and PACl coagulants for $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal as a function of coagulant dose.	41
Fig. 4.11 Distribution of Al(III) hydrolytic species contained in each PACl coagulant.	43
Fig. 4.12 Variation of pH according to coagulant doses for different PACls.	44
Fig. 4.13 Turbidity removal according to coagulant doses for different PACls.	45
Fig. 4.14 T-P removal according to coagulant doses for different PACls.	47
Fig. 4.15 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ removal according to coagulant doses for different PACls.	47

Effect of the Al(III) coagulant basicity on phosphorus removal
in wastewater effluent

Chul Min Kwon

Department of Environmental Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

The experimental results for the analysis of aluminum hydrolysis species with PACls (polyaluminum chloride) prepared by different basicity (r value) showed that monomeric Al species were reduced while polymeric Al species were increased with an increase in basicity for PACls. The PACl with 2.2 of r value contained the highest amount of polymeric Al species. According to the experimental results for the phosphorus removal, the alum and PACl ($r=0$), which consisted of mainly monomeric Al species, were the most effective for phosphorus removal. Therefore, it was concluded that the Al coagulant containing higher amount of monomeric or lower molecular Al species would be more beneficial for phosphorus removal. The analysis of Al (III) hydrolysis species with PACls prepared by different basicity showed that monomeric Al species were reduced while precipitate Al species were increased with an increase in basicity for PACls. In the case of the PACl with 13.6% basicity, monomeric Al species were 81%, polymeric Al (III) species 19%, precipitate Al (III) species was 0%, as showing the dominant monomeric Al species. The PACl with 13.6% basicity showed above 80% of turbidity removal efficiency without any restabilization. The PACl containing the higher amount of monomeric Al species was the most beneficial for T-P and PO_4 -P removal.

제 1 장 서 론

2011년 2월 환경부에서 개정 및 공포된 하수도법 시행규칙 개정내용에 따르면, 용수사용 및 공공수역의 생태계 보전에 중점을 두고 부영양화 생성의 주요인자인 총인과 COD에 대하여 2012년 1월부터 공공하수처리시설의 방류수 수질기준이 강화되었고 2013년 3월부터 공공하수도시설 운영관리 업무지침이 개정되어 총인처리시설의 설계 및 운영 수질 등이 포함되었다. 또한, 2010년 4월에는 총인과 COD에 대하여 2010년부터 폐수종말처리시설의 방류수 수질기준을 강화한다는 내용으로 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률의 시행규칙을 개정, 공포하였다.

이는 부영양화 생성의 주요인자인 총인과 난분해성 유기물질의 측정항목인 COD가 중전의 관리지표인 BOD에서 새로운 관리지표로 제시되는 것으로 생각되며, 공공수역에서의 화학물질 사용과 자연적인 유기물질 생성 및 난분해성 유기물질의 유입 등 오염원의 변화로 인하여 새로운 관리지표로의 변화 요구가 반영된 것으로 생각된다.

하천 수계 내에서의 유기물질 증가는 생활하수·산업폐수·축산분뇨 등 점오염원과 산림·농경지·도시 등의 비점오염원이 오염물질 주원인이지만, 조류 및 수생식물이 생산하는 수계 내 자체 생산 유기물질량이 전체 유기물질 부하량의 약 25~30% 추정되고 있다(환경부, 2009). 그러므로 공공수역 수질관리의 문제점으로 나타나는 유기물질을 제어하기 위하여 조류의 성장제한 인자인 총인의 처리강화가 요구되는 상황으로, 하수처리시설의 총인에 대한 방류수 수질기준은 2011년까지 2 mg/L(겨울철 8 mg/L)을 적용받았으나, 현재 설치되어 가동중인 생물학적 처리에 의한 제거 가능한 총인의 양에는 한계가 있으며, 2012년부터 강화된 현행 방류수 수질기준인 0.2 mg/L(겨울철 0.2 mg/L)을 만족시키기 위해서는 화학적 응집을 이용한 인의 화학적 처리에 대한 다양한 검토가 필요한 실정이다.

대부분의 하수처리장에서는 생물학적인 고도처리를 통해 인을 제거하고 있으나, 계절의 변화에 따른 미생물 활동성의 변화가 심하여 인의 처리정도에 대한 대응이 어려운 실정이다. 이에 따라 인의 처리를 위해 응집제를 사용한 화학적 처리를 병행하여 사용하고 있으나, 인의 처리에 대한 화학적 처리기술에 대한 mechanism의 연구는 미흡함에 따라 합리적이고 과학적인 응집제의 선정 및 사용방법이 필요한 실정이다.

인은 비교적 용해도가 낮아 수중에서 침전물(precipitate)의 생성이 용이하다 (Rittmann, 2002). 따라서 생물학적인 처리공정에서의 인의 처리는 미생물에 흡수된 형태로 제거되어 지며, 화학적인 처리공정에서는 응집제와 화학적 또는 물리적으로 결합된 침전물의 형태로 제거되어 진다(John, 2006). 저농도의 인을 효과적으로 제거하기 위해서는 일반적으로 생물학적 처리공정보다는 화학적 처리공정에서 응집·침전 또는 응집·여과설비로 효과적인 인의 처리가 가능하며, 유입수질의 변동에 능동적으로 대처할 수 있는 특징을 가지고 있다(황응주의 1인, 2009).

따라서 본 연구에서는 2012년부터 강화된 하수처리 방류수의 수질기준을 만족하기 위하여 하수처리수에 함유되어 있는 인에 대한 알루미늄과 인의 효과적인 응집 mechanism을 반영한 새로운 응집제를 적용함은 물론 다양한 염기도와 AI 가수분해종을 함유한 응집제를 제조하여 인의 응집에 미치는 염기도와 AI 가수분해종의 영향에 대하여 살펴보고자 하였다.



제 2 장 문헌 연구

2.1. 응집 Mechanism

응집은 수중의 현탁고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불안정화시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용해성 물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정에 있어서 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속혼화 과정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화 공정이 있다. 이러한 급속혼화의 목적은 응집제를 공정수내에 단시간내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입이 되면 가수분해가 1초 이내에 이루어져 가수분해 생성물이 형성되고 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다.

이러한 콜로이드 입자의 결합은 2 단계로서 이루어질 수 있는데, 첫째는 입자의 접촉이 일어나는 전달과정이고, 둘째로는 접촉이 되었을 때 흡착현상으로 인한 입자의 불안정화를 들 수 있다(Vik and Eikebrokk, 1989).

수처리에서 있어서 입자의 불안정화에 대한 정확한 mechanism은 착화합물의 형성 단계로서, 많은 반응물과의 반응이 이루어진다. 이에 대하여 Stumm 과 O'Melia (1968)는 응집에서의 반응 단계를 시간에 따라서 몇가지의 단계를 설명하였다.

- ① 다가의 금속이온과 다핵 가수분해종에서의 고분자화
- ② 콜로이드의 불안정화를 동반한 고-액 경계면에서의 가수분해종 흡착
- ③ 입자 전달과 화학적 상호작용을 수반하는 중간체의 가교작용에 의한 불안정화된 입자의 결합
- ④ 입자 전달과 van der Waals 힘에 의해 불안정화된 입자의 결합
- ⑤ Floc의 수화 정도와 안정성의 범위에서 Me-OH-Me 구조를 가진 화학적 변화에 따른 floc의 숙성(aging)
- ⑥ 금속수산화물의 침전

이들의 단계는 연속적으로 일어나고, 일부는 중복되기도 하고, 또한 일부는 어떤 조건

하에서 동시에 일어나기도 한다. 이에 따라 가수분해되는 금속염에 의한 수처리의 응집에 있어서 입자의 불안정화에 따른 2가지의 주된 mechanism으로 나타낼 수 있다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990).

① 전하중화의 원인이 되는 콜로이드상에서의 가수분해종의 흡착
② 금속응집제의 수산화 침전물에 의한 응집 콜로이드의 체거름 현상(Sweep coagulation)
위의 2가지 mechanism에 덧붙여 입자의 불안정화에 대한 다른 2가지의 mechanism이 표현될 수 있다.

③ 2중층의 압축

④ 내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착

2.1.1. 흡착과 전하중화

입자의 반대 전하의 중화를 위해 하전된 종의 흡착은 응집에 있어서 주요 단계중의 하나이다. 반대이온의 흡착은 콜로이드 표면전하의 중화가 가능하며, 이로 인하여 콜로이드간 반발에너지의 감소가 일어나 빠른 응집이 이루어진다. 콜로이드 입자 표면에서의 전하 역전으로 인한 중화 이외에 흡착은 계속하여 일어날 수 있다. 또한 응집에서의 이러한 반발 에너지의 장애는 다시 일어날 수 있으며 이에 따라 콜로이드는 재안정화가 일어난다. 그리고 불안정화제와 콜로이드가 서로 반대 전하를 가질 경우에 있어 콜로이드 입자는 전하역전에 의한 재안정화가 이루어진다.

일반적으로 가수분해되는 다가 금속이온의 모든 형태는 가수분해되지 않은 이온 보다 콜로이드 경계면에서의 흡착이 더 효율적이고, 흡착된 표면에서 전하 역전의 원인이 되기도 한다(Matijevic and Jananer, 1966; Weber, 1972; Stumm and Morgan, 1981). 이러한 특성에 대하여 몇몇의 연구자는 다음과 같은 설명을 덧붙였다(Stumm and Morgan, 1962; Stumm and O'Melia, 1968).

① 가수분해의 진행에 따라 형성되는 가수분해종들은 더욱 polymer화가 되면서 가수분해가 덜 일어난다.

② 배위결합된 hydroxide group이 존재한다.

③ hydroxo group에 의한 aquo group의 재배열은 많은 소수성으로 착화합물을 형

성한다. 따라서 표면에서의 화학적인 흡착능이 높아진다.

④ 경계면에서 하나의 hydroxide group 보다 많이 부착된다.

이러한 응집제와 콜로이드 사이에서 서로 흡착할 수 있는 상호작용들은 정전기적인 힘에 의하여 도움이 되기도 하고 방해받기도 한다. 또한 콜로이드와 응집제의 전기적인 결합을 형성하는 전하역전은 화학적인 흡착능이 정전기적인 반발력 보다 중요하다라는 사실을 뒷받침하여준다.

James 와 Healy(1972c)는 열역학적인 model을 사용하여 가수분해되는 금속이온의 흡착에 대한 유사한 견해를 제시하였다. 이온과 용매의 상호작용은 물과 낮은 절연성 고형물(즉, kaolinite와 SiO_2)의 경계면에서 높게 하전된 ion의 접근으로 방해가 일어난다. 그리고 이온의 전하가 가수분해 또는 ligand 착화합물 형성에 의해 낮아질 때, 이온과 용매의 상호작용은 감소하며 이에 따라 에너지 장애는 낮아진다. 이온의 경계면으로 접근할 때 coulomb의 힘과 짧은 연결의 상호작용 에너지가 크게 되며, 더 나은 흡착을 유지할 수 있다.

금속 킬레이트 물질에 의한 소수성 콜로이드의 응집에 관한 연구에서 Matijevic과 Kolak(1967)은 착화합물 이온의 흡착능에 영향을 주는 인자로서 수화만이 있는 것은 아니며, 유사한 금속 킬레이트 물질(즉, Co(en)_3^{3+} 과 Cr(en)_3^{3+} , 다른 중심금속, 같은 유기성 배위자(ethylenediamine))은 서로 다른 불안정화에 영향을 미친다고 하였다. 중심금속이온은 ligand의 전자 구분과 배위자의 화학적 작용기에 영향을 미쳐 콜로이드 표면에서 킬레이트 물질의 흡착능에 영향을 미치기 때문에 흡착하는 이온의 수화층을 제거해야 한다.

고분자성으로 하전된 또는 하전되지 않은 가수분해 생성물은 용액내의 포화 또는 침전된 상태의 고-액 경계면에서 잘 형성된다(Healy et al., 1968). James 와 Healy(1972b)는 가수분해 생성물의 흡착은 입자 표면에서의 비결정성 수산화 침전물의 부분적인 층(system 내에서 알루미늄, 수소이온, Al-착화합물 배위자 등의 양에 의존한다.)을 형성하게 한다고 하였다.

$[\text{OH}^-]/[\text{Al}_T]$ 비와 잔류알루미늄의 측정을 이용한 연구에서 Dentel 과 Gossett(1988)는 입자 표면에서 양으로 하전된 수산화 알루미늄의 침전에 의해 발생하는 흡착으로 불안정화를 제시하였다. 콜로이드 표면적과 응집제 주입량의 관계는 정량적으로 흡착

되는 상호작용에 대한 하나의 명백한 증거이다.

Dentel 과 Gossett(1988)는 입자표면 부근의 집축면 장력에 대한 영향과 질연성 물질의 영향과 같은 표면-유도 침전은 흡착의 현상으로 분류할 수 있다고 하였으며, 덧붙여 금속수산화물의 흡착은 다층화를 이룰 수가 있지만 이는 표면에서의 직접적인 고분자화 또는 침전으로는 구분하기가 어려운 것으로 O'Melia와 Stumm(1967)이 사용한 등온흡착식에 대한 의문을 제시하였다. 더하여, 그들은 실제로 주어진 조건하에서 콜로이드 표면 전하와 응집제 주입량 사이에서의 관계를 측정하기는 어렵다고 하였는데, 이는 실제 주어진 수처리 조건 이외의 변수로 있기 때문에 응집제 주입량의 변화가 발생할 수 있으므로 입자의 농도에 따라 응집제 주입량을 예측하는데 대한 어려움이 있다고 하였다.

흡착에 대한 또 다른 하나는 낮은 농도에서 흡착하는 종들이 높은 농도에서 분산되어 재안정화되는 것이다. 불안정제와 콜로이드가 서로 반대 전하를 가질 때, 콜로이드 입자의 전하 역전에 의하여 재안정화가 일어난다. 불안정화에 대하여 초기의 힘이 정전기적 상호작용이라면, 생성되는 전하역전과 재안정화에서 반대이온 초과 흡착은 가정할 수 없을 것이다. 그러므로 이러한 재안정화 현상을 설명하기 위해서 화학적인 상호작용으로부터 야기되는 에너지 부분에 대한 사항을 고려해야만 할 것이다.

2.1.2. Sweep coagulation

Al(III)염과 같은 금속염에 의한 금속 수산화물의 침전물이 형성될 수 있도록 높은 농도의 금속염이 수중에 첨가되었을 때, 콜로이드성 입자는 형성된 floc내에서 뭉쳐지고 또한 충돌을 일으킨다(Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 과정을 "sweep floc" 제거라 한다. Sweep coagulation은 용액내의 콜로이드와 형성된 floc 사이에서 이루어지는 상호작용이다. Amirtharajah와 Mills(1982)는 Alum을 이용하여 탁도 제거에 대한 응집 모식도를 Fig. 2.1과 같이 나타내었다. 이들은 모두 Al(III) 용해도 곡선에서 경험적으로 얻어진 응집영역을 덧붙여 표현하였다 이들 그림은 응집제의 주입량과 용액의 pH의 영향에 따라 응집에 있어서 주종을 이루며 나타나는 형상을 구분한 것이다.

Stumm과 O'Melia(1968)에 따르면, 용액의 과포화는 금속수산화물의 빠른 침전에

있어서 반드시 수반되는 것은 아니며 과포화되는 정도는 빠른 침전이 이루어지기 전에 초과되어야 한다고 추정된다. 이러한 한계의 과포화는 온도, 용존되어 있는 음이온과 용액내에서 이미 형성된 고형입자 농도 등을 포함한 여러 인자에 영향을 받는다.

또한 콜로이드성 입자와 응집제 사이의 충돌에 의해 야기되는 입자의 결합현상인 heterocoagulation은 응집 mechanism으로서 설명 가능하다. Dentel과 Gossett(1988)는 금속 수산화물이 초기에 고형물 상태로 이루어지는 것은 부가적인 제거 mechanism으로 분류할 수 있다고 하였으며, 이 때 또 다른 고형물이 응집되어 heterocoagulation을 일으킨다고 하였다. 그들은 이러한 침전의 형태가 응집의 결과와 유사하게 나타남을 확인하였으며, 이 경우 sweep 응집 영역에서의 불안정화는 입자의 표면에서 석출되는 침전물에 의해 야기될 수 있으므로 이에 따라 floc의 부피는 증가된다고 하였다. 덧붙여, 그들은 2 개의 서로 다른 응집 mechanism을 구별하였다. 예를 들면, 일반적인 수처리에서 전하중화를 거친 응집은 입자의 표면에서 양으로 하전된 침전물의 형성으로 얻을 수 있고 원래 입자표면의 특성이 변하게 된다. 응집의 “흡착-sweep floc” 개념은 앞서 전하중화에 의한 침전과 차이가 난다. 그들에 따르면 “sweep floc” 응집은 침전의 시작으로 형성되는 것이 아니며, floc의 부피 분율과 입자의 충돌율에 영향을 미치는 침전에 의해 이루어진다.

Fig. 2.2는 입자 표면에서 금속 수산화물로 끝나는 것까지의 몇가지의 가능한 경로를 모식화한 것이다(Dentel, 1987). 하지만, Fig. 2.2에서의 경로는 중간생성과정과 동역학적 요인을 무시한 것이기 때문에 각각의 응집 mechanism을 정확히 정의하지는 못한다. 그러므로, 응집에 있어서의 동역학적인 고려사항은 흡착, 착화합물 형성 그리고 가수분해되는 금속이온의 사이에서 필수적이라 할 수 있다.

또한 Letterman 등(1999)은 가수분해되는 금속염 응집제가 콜로이드 입자 또는 NOM(Natural organic matter)을 함유하고 있는 원수에 주입될 경우 가수분해 생성물에 대한 반응 경로를 Fig. 2.3과 같이 표현하였다. 응집제의 주입량이 많고 물리·화학적 전도성의 물질이 풍부하다면 가수분해 생성물들은 입자들과 상호작용에 의한 결합을 이루게 된다. 이러한 과정을 요약하면 다음과 같다.

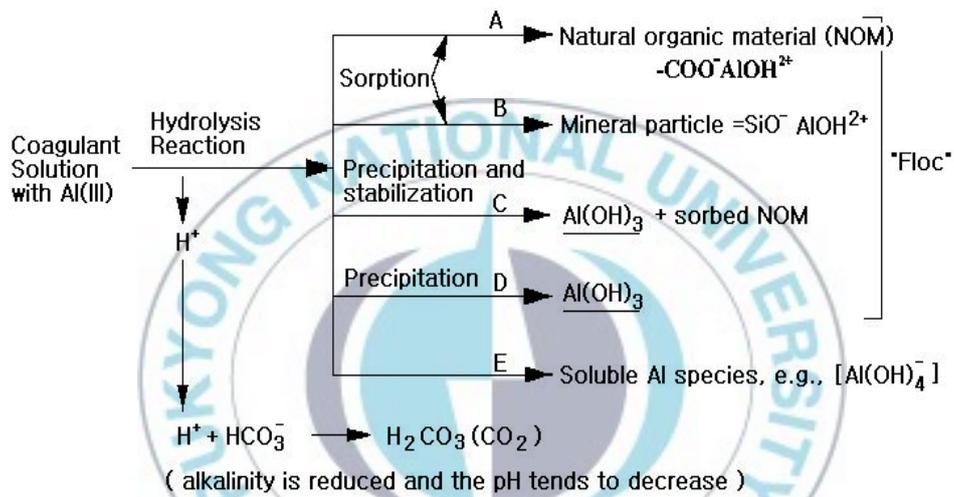


Fig. 2.3 Reaction pathways that hydrolysis products may follow when an HMS(Hydrolyzing metal salts)coagulant is added to water with particles or NOM(Letterman et al., 1999).

경로 A와 B

경로 A와 B는 입자 표면에서 결합하는 금속염에 따른 가수분해 생성물의 반응을 나타내고 있는 것으로 입자표면에서 용해성 천연 유기물의 흡착되는 영역에 따라 용해성 가수분해 생성물과의 결합하는 과정이 포함된다(van Benschoten and Edzward, 1990). 만약 가수분해 생성물의 농도에 따라 결합할 수 있는 입자표면의 영역이 풍부하고, 입자표면에서 결합할 수 있는 영역이 Al(III)염과 Fe(III)염의 가수분해 생성물과 친화력을 가진다면 가수분해 생성물은 입자표면에서 반응이 이루어질 것이다. 점토성 입자와 미생물과 같은 음으로 하전된 입자의 경우에 있어서 금속 가수분해 생성물과 결합된 영역은 입자의 표면전하가 중성으로 되고 현탁액은 불안정화를 이룬다. 이를 전하중화에 의한 응집이라 한다. 예를 들면 음전하의 표면 영역을 가진 silica 입자(≡ SiO⁻)에 대하여 가수분해-흡착 반응은 식 (2-1)과 같이 표현할 수가 있다.



식 (2-1)에서 양전하의 Al(III) 가수분해 생성물과 결합된 silica의 전체적인 전하는 +1이 된다. Al(III)염으로 처리한 후의 silica 입자는 전체 표면의 전하가 0이 되고, 현탁액에서의 입자들은 표면전하중화의 mechanism에 의해 불안정화가 될 것이다.

경로 C와 D

금속 수산화 침전물과 용해성 금속 가수분해 생성물은 A와 B 경로의 응집제 소비 후에 형성되기 시작한다. Edzward와 van Benschoten(1990)에 의하면 수중에서 효과적인 응집제 농도 비와 마찬가지로 수중에서의 금속 결합종과 표면 영역에 대한 가수분해 생성물의 친화력과 관련하여 하나의 반응경로를 따른다고 하였다. 금속 가수분해 생성물과의 결합할 수 있는 영역이 비교적 낮은 경우, bulk 용액에서 금속 수산화 침전물의 형성과 결합하는 영역에 따른 반응은 동시에 일어날 수 있다. 수중에서 응집제의 분산에 사용되는 혼합의 강도는 유력한 반응경로를 결정하는 변수로 작용할 수 있다(Clark and Srivastava, 1993; David and Clark, 1991).

유기물이 존재하는 경우에서 금속 수산화물의 침전이 시작될 때, 소수성이고 높은 분자량을 가진 유기물은 흡착이 일어나며, 경로 C와 같이 콜로이드성 microcrystals에 coating이 된다. 이러한 과정은 유기물을 함유하는 수용액에서 응집제의 소비를 증대

시킨다. 흡착되는 유기물의 밀도가 비교적 높을 경우에 있어 microcrystals 입자는 전체적으로 음의 표면전하를 가지며 전기적인 안정으로 인하여 분산되어지고 안정된 상태로 남게 된다. 응집제의 주입량이 증가할 경우, microcrystals의 표면적 농도는 증가하고, 입자 표면적에 대한 흡착되는 유기물의 양은 감소를 한다. 결국에는 높은 응집제의 주입량에 있어 표면에서의 음으로 하전된 유기물은 양으로 하전된 침전물의 입자를 안정화하는데 충분하지 못하며, 현탁액은 불안정화를 이루고, 금속 수산화 침전물로 구성되는 floc의 형성으로 유기물은 흡착된다. 요구되는 응집제의 양보다 주입량이 증가될 경우에 있어서 불안정한 침전물의 형성은 빠른 floc의 형성을 야기한다. 이러한 과정을 sweep flocculation 또는 체거름 현상이라 한다. 대부분의 경우에 있어 flocculation율은 현탁액 내의 침전물에 대한 부피농도와 비례하여 증가한다. 체거름 현상에 의한 floc의 형성은 금속 수산화 침전물의 입자와 오염물질의 입자와 접촉하는 상호작용을 포함하고 있다. 침전물과 상호작용을 이루는 오염물질 입자에 대하여 금속 결합의 영역은 간단한 가수분해 생성물을 형성할 수 있고, 이때 NOM이 존재한다면 침전물의 표면에 흡착이 될 수가 있다.

경로 E

경로 E는 용해성 금속 가수분해종을 형성하는 응집제의 경로를 나타내고 있다. 주어진 응집제의 주입량과 소비량에 대하여 금속 수산화 침전물은 용액내의 최종 pH에 의해 결정된다. 최종 pH가 금속 수산화물의 최소 용해도에 대한 pH에 근접할 경우 침전물의 양은 최대가 되고 수용액에서의 잔존하는 용해성 금속 이온의 양은 최소화될 것이다. Al(III)에 대하여 최소 용해도의 pH는 각각 약 6과 8인 것으로 나타났다 (van Benschoten and Edzward, 1990).

앞서 설명된 정의에 따라 floc의 체거름은 불안정화와 전하의 이동등 모두를 포함하기 때문에 응집과 응결 모두가 결부된다. 수처리 현장에서 낮은 농도의 콜로이드 입자에 대하여 높은 응집제 주입량은 안정된 금속 수산화 침전물을 빠르게 얻을 수 있어 효과적인 처리를 할 수 있고, 응결을 강화하기 위해서 광범위하게 사용될 수 있다. 충돌 또는 접촉의 횟수에 의해서 제한된 응결 조건을 가진 낮은 탁도수의 조건에서 floc 부피를 증가시킬 수 있는 금속 응집제, 충돌 기회의 증대 그리고 침전할 수 있는 floc의 생성으로부터 침전물이 빠르게 형성될 수 있다. AWWA 보고서(1989)에 따르

면, sweep coagulation 조건의 수처리 현장에서 물에 금속용해도 3~4배 이상의 양으로 과포화되어 있는 금속 수산화 침전물은 1~7초 내에 매우 빠른 침전물을 형성한다. Tang과 Stumm(1987b)에 의하면 금속 수산화물 침전은 동역학에 의한 enmesh colloid로서 이러한 응집방법은 낮은 농도의 콜로이드를 가진 물에서만 가능하다.

높은 농도를 가진 금속염의 사용에 따른 sweep flocculation의 주된 결점은 경제성, 여과 전 침전의 필요성, 생성되는 많은 양의 슬러지처리, 처리수에서의 잔류 용해성 금속에 의한 인체에 미치는 영향 등이 있다.

2.1.3. 2중층 압축(Double layer compression)

2중층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자사이들 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 전하수 따라 그 효율은 Schultz-Hardy법식에 따라 아래의 식(2-2)와 (2-3)과 같이 달라진다.

$$CCC \propto \frac{1}{(\text{charge})^6} \quad (2-2)$$

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

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

2.1.4 입자간 가교작용

내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지고 있

는 polymer에 의하여 많은 입자들이 흡착됨으로 인해 발생된다. 즉, 콜로이드 물질이 polymer에 접촉될 때, polymer의 작용기가 입자의 표면에 흡착되고 잔여하는 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 재안정화를 야기할 수가 있다. 칼슘과 같은 이온은 polymer 연결에 작용하는 연결작용기로서 입자사이의 가교작용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Black et al., 1965; Lyklema, 1978; Dental, 1991).

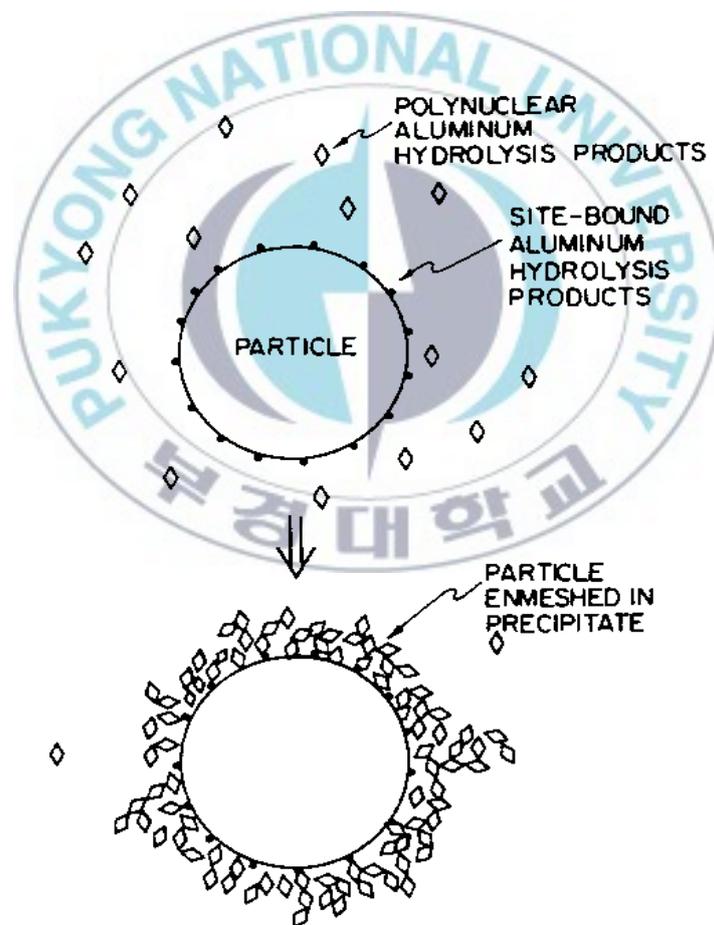


Fig. 2.4 Schematic diagram of the enmeshment process for a hydrolyzing metal coagulant.

2.2. 응집제

2.2.1. Al(III) 화학

수처리에 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(Snoeyink and Jenkins, 1980). 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). 이에 따른 응집에서의 영향 인자로는 용해도 변화, 가수분해 종의 변화 및 입자들의 흡착능 등을 들 수가 있다.

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

수처리 공정에서 흔히 사용되고 있는 응집제로는 Al^{3+} 의 금속이온을 함유하고 있는 황산염 또는 염화물이 있다. 수용액에서의 이러한 금속이온은 6개 물분자의 산소 원자와 강하게 결합된 형태로 높은 양의 전하를 가지고 있으며, 수소원자를 방출하려는 경향을 가지고 있다(Fig. 2.5.). Al(III) 종의 가수분해 생성물을 얻기 위한 착화합물 형성 반응은 응집에서의 금속염에 대한 역할을 이해하는데 많은 도움을 준다.

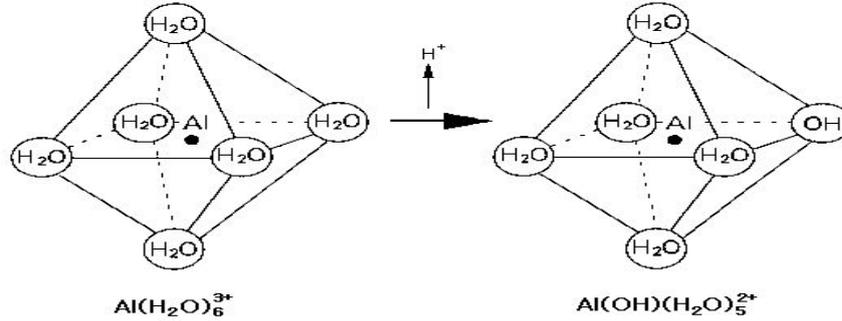
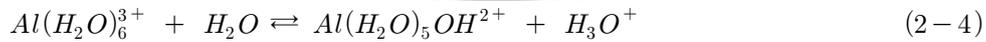


Fig. 2.5 Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis(Letterman, 1991).

Al^{3+} 이온은 수용액에서 쉽게 가수분해가 되며 수용액의 OH^- 이온 이외 기타 경쟁적인 ligand가 없을 경우, 자연수의 pH 조건에 따라 OH^- 이온과 결합된 여러 형태로 존재한다. 그러므로 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성에 대한 mechanism은 응집에서의 특성과 효과에 있어서 중요하게 여겨진다. 특히 Al(III)계 응집제에서 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 Al(III) 가수분해종은 서로 다른 응집특성을 나타내는데, 특히 polymeric Al(III)종은 높은 양전하를 띠고 있어 음전하를 띠는 입자상 물질의 전하변이에 효과적이라 할 수 있다(Pouillot and Suty, 1992).

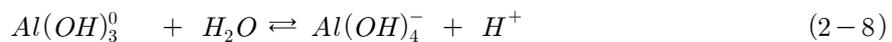
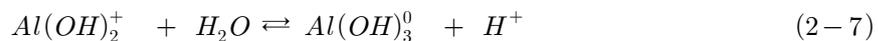
Al^{3+} 이온에 대한 가수분해는 가수분해되어 생성되는 Al^{3+} 이온, 즉 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 의 산 또는 염기와 ligand 치환반응을 이룬다. Mononuclear Al(III)종만을 고려한 경우에 있어서 가수분해는 다음의 반응과 같이 단계적으로 나타난다.



또는



Al^{3+} 이온과 결합된 H_2O 리간드를 생략하면,



식 (2-4)~(2-8)에 나타낸 바와 같이 Al(III)의 가수분해 반응은 OH⁻ 이온과 수화된 물분자의 단계적인 치환에 의해 이루어진다. 식 (2-4)와 같이 결합되어 있는 H₂O 분자가 OH⁻ 이온으로 전환됨으로서 생성된 종은 전자 제공자로서 Brönsted 정의에 따라 산이라 할 수 있다. 그러므로 가수분해는 산-염기 반응에서 수중의 가수분해종 생성을 및 분포에 있어 pH의 영향이 크게 된다. 이러한 pH 영향은 Al(III) 용해도 곡선을 이용하여 pH에 따라 생성되는 Al(III)종들의 거동을 이해할 수 있다.

수중에서의 Al(III) 수산화물 용해도 즉, Al(III)과 OH⁻ 이온을 함유한 용해성 종의 형태와 안정성에 대한 연구가 이루어져 왔다(Hem and Roberson, 1967). Table 2.1은 가수분해 진행에 따라 생성되는 Al(III)종들의 가수분해 평형상수를 나타낸 것으로서, Al(III) 수산화 착화합물이 형성됨에 따라 H⁺ 이온이 유리됨을 알 수 있다. 또한 이들의 평형상수를 이용하여 Al(III) 용해도 곡선을 Fig. 2.6과 같이 나타낼 수 있다.

Table 2.1 Hydroxocomplex formation constants for Al(III) at 25°C (Baes and Mesmer, 1976; Nordstrom et al., 1990)

Reaction	log K (25°C)
(1) $Al^{3+} + H_2O = AlOH^{2+} + H^+$ *	- 4.97
(2) $Al^{3+} + H_2O = Al(OH)_2^+ + H^+$	- 4.30
(3) $Al^{3+} + H_2O = Al(OH)_3^0 + H^+$	- 5.70
(4) $Al^{3+} + H_2O = Al(OH)_4^- + H^+$	- 8.00
(5) $2Al^{3+} + 2H_2O = Al_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	- 7.70
(6) $3Al^{3+} + 4H_2O = Al_3(OH)_4^{5+} + 4H^+$	-13.94
(7) $13Al^{3+} + 28H_2O = Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+} + 32H^+$	-98.73
(8) $Al(OH)_{3(am)} = Al^{3+} + 3OH^-$	-31.50**
(9) $Al(OH)_{3(c)} = Al^{3+} + 3OH^-$	-33.50

* Ligand and H₂O molecules are omitted for brevity

** Calculated from the reported values of ΔH_f for Al(OH)₃, Al³⁺, and OH⁻

실제로 각 pH에서 Al(III)의 반응은 가수분해의 형태에 따라 달라진다. 즉, polymeric Al(III)종은 평형상태에서 생성되는 종이 아니라 평형으로의 진행 과정에서 생성되는 화학종이다. 이와 같이 수중에서 Al(III)이 가수분해되어 수소이온의 방출에 따른 가수분해 생성물의 형성과정을 Fig. 2.7에 나타내었다.

Fig. 2.7의 Al(III) 가수분해 생성물의 형성과정에 있어 초기 Al^{3+} 이온은 가수분해의 진행에 따라 monomeric Al(III)종과 polymeric Al(III)종을 거쳐 $Al(OH)_3$ 의 침전물을 형성하며, 그리고 pH의 증가에 따라 $Al(OH)_4^-$ 로의 전이가 이루어짐을 보이고 있다. 여기서 중간생성물질로 형성된 polymeric Al(III)종의 분포에 따른 응집효율은 다르게 나타나므로 수처리 공정의 응집에 있어서 polymeric Al(III)종 형성은 중요하다 할 수 있다.

Brosset 등(1954)과 Hsu(1977)의 Al(III) 가수분해에 관한 연구에 의하면 형성되는 polymeric Al(III)종의 구조는 결정형의 알루미늄 수산화물 구조와 유사하며 결정형 알루미늄 수산화물의 Al^{3+} 이온은 OH^- 이온에 의한 6각형의 링구조로 되어 있다고 하였다. Al-OH-Al으로 결합되는 친화력에 따라 Al^{3+} 이온 사이의 반발력이 균형있게 작용한다면 그 구조는 안정하다고 할 수 있다. Polymeric Al(III)종이 안정한 상태인 경우 용해성 Al^{3+} 이온과 OH^- 이온 사이의 배열은 알루미늄 수산화물과 유사한 배열을 이루게 된다. 그러나 알루미늄 수산화물 구조에서 각 OH^- 이온은 단지 1개의 Al^{3+} 이온과 연결되어 있어 용액에서의 H^+ 이온과 함께 빠르게 평형에 도달하게 된다 (Amirtharajah and Mills, 1982).

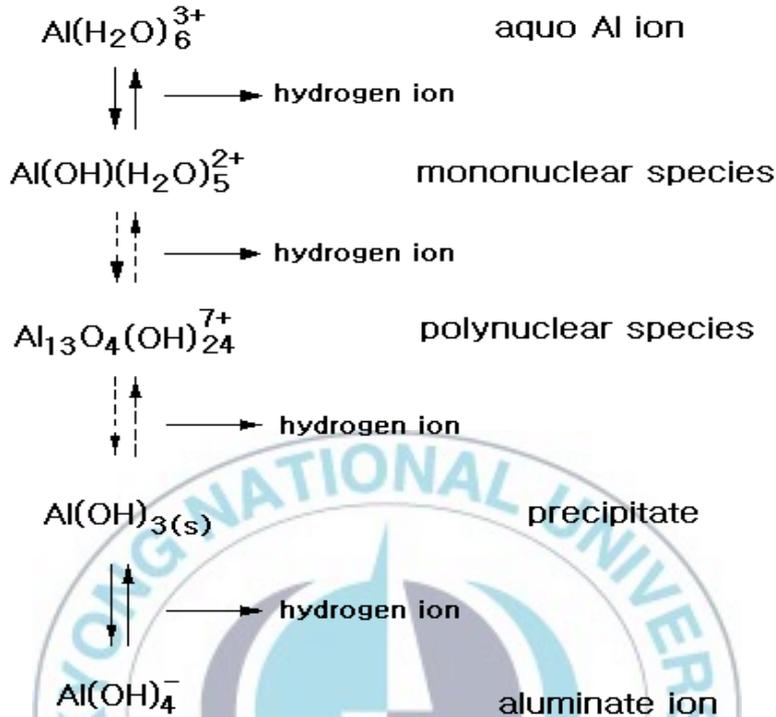


Fig. 2.7 Aluminum hydrolysis products(Letterman, 1991).

일반적으로 polynuclear 착화합물은 OH^- 이온이 많으나 mononuclear 착화합물보다는 금속이온 몰 당 H_2O 함량이 적다. Stumm과 Morgan(1981)에 의하면 OH^- 이온의 함량이 많은 종들은 “가수분해된 금속 양이온”이 되어 mononuclear 가수분해 종보다 수처리시 더 효과적인 응집제라 할 수 있다. 이와 같은 polymeric Al(III) 응집제(PACl)는 NaOH 등의 염기 첨가에 따라 polymeric Al(III)종으로 형성된다. 이러한 PACl 응집제에 있어 화학적 특성을 일으키는 영향인자로는 주입되는 염기의 종류와 농도(Smith, 1971), Al(III) 염의 농도(Stol et al., 1976), 염기의 주입속도(Dempsey, 1984), 염기도(Hsu and Bates, 1964), 혼합조건(Vermulen and de Bryun, 1975) 및 온도(Stol et al., 1976), 이온강도(Stol et al., 1976), 음이온의 존재(de Hek and de Bryun, 1978), 숙성기간(Morgan, 1976; Parthasarathy and Buffle, 1985; Bertsch, 1987; Parker and Bertsch, 1992) 등이 있다. PACl은 일반적으로 AlCl_3 용액에 NaOH

용액을 경험적 혼합식 $[Al(OH)_rCl_{3-r}]$ ($r \approx 1 \sim 2.5$)이 이루어 질 때까지 주입함으로서 형성된다. 여기서 r 은 “염기도”로 표현되며 응집제 제조에 있어 첨가되는 OH^- 이온과 Al^{3+} 이온의 몰 농도비 (즉, $r = [OH^-]_{added} / [Al_T]$)로서 나타낸다. r 값이 0 부터 증가할수록 polymeric Al(III)종 (예, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$)이 점차 증가하다가 특정 상한치의 r 에서는 precipitate Al(III)종 (예, $Al(OH)_3$)이 형성된다. 하지만 $Al(OH)_3$ 의 침전물은 응집력이 떨어지므로 이의 형성을 억제할 수 있는 최대의 r 값을 유지하는 것이 중요하다 할 수 있다(이, 1998).

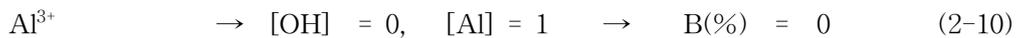
Baes와 Mesmer(1976)의 PACl 특성에 관한 연구에 의하면 수중에서 가수분해 초기에는 Al(III)의 monomer나 dimer 종이 형성되나 r 값의 증가에 따라 polymeric 이온의 형성이 이루어진다. 이렇게 생성된 polymeric Al(III)종에 대하여 Al-NMR 분석을 통해 $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$ (Al_{13})인 것으로 보고되었다(Bottero et al., 1980). $r=2.0$ 에서 Al(III) 종의 90 %가 Al_{13} polymeric 종으로 나타났으며, $r < 2.3$ 인 용액에서 형성된 polymeric Al(III)종은 안정한 상태로 있으며, $r > 2.6$ 에서는 polymer 상태가 더욱 치밀한 구조로 뭉쳐져 두께 60Å, 평균직경 500Å 크기의 침전물로 전환된다(Bottero et al., 1986). Thomas 등(1991)에 의하면 용액의 pH와 중화율에 따라 고농도 Al(III) 용액내에서 형성되는 Al(III)종은 다르게 나타난다고 하였다. 또한 Bertsch의 여러 연구자들(Bertsch, 1987; Bertsch, 1989; Parker and Berch, 1992)은 NMR 분광계와 Ferron 분석을 통하여 존재하는 polymeric Al(III)종은 Al_{13} 종임을 확인하였다.

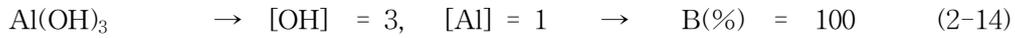
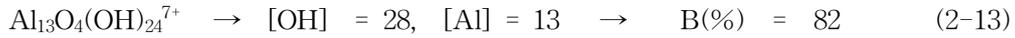
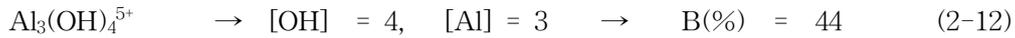
2.2.2. 염기도(Basicity)

염기도는 응집제의 특성을 평가하는 방법 중의 하나인데 상용의 응집제는 염기도가 약 40~50 % ($OH/Al=1.2 \sim 1.5$)이며, 아래의 식과 같이 정의 할 수 있다(곽, 1998).

$$\text{염기도(Basicity)} = \text{염기도} = \frac{[OH \text{ 몰수(혹은 개수)}]}{[Al \text{ 몰수(혹은 개수)}] \times 3} \times 100 \quad (2-9)$$

예를 들어 아래 이온에 대하여 염기도를 구체적으로 계산해 보면 다음과 같다





염기화는 수화반응과 유사한 표현으로 사용된다. 알루미늄 원자당 OH기의 비를 3으로 나눈 퍼센트를 말하며, 수산화알루미늄이 세 개의 OH기를 가지고 있기 때문이다. 알루미늄 원자당 두 개의 수산기가 있다면 염기도는 66.67 %이며, 이 경우 알루미늄은 2/3가 중성화될 것이다(곽, 1998).

2.2.3. Al(III) 응집제의 특성분석

Al(III)계 응집제는 이미 설명한 바와 같이 용액 중에서 다양한 형태의 수화된 종을 함유하고 있다. 이러한 종들에 대한 화학적인 특성을 살펴보기 위한 분석법으로는 다음과 같은 것이 있다.

- 1) 착화합제와의 반응율에 기초한 방법
- 2) 투석과 ultrafiltration membrane을 이용한 방법
- 3) 선택적인 불소이온 전극을 이용한 방법
- 4) 이온교환 수지를 이용한 방법
- 5) Al NMR(nuclear magnetic resonance) 등

이들의 분석법중에서 분석에 대한 정확성, 용이함, 경제성 등을 고려할 때 착화합제와의 반응을 통한 Al(III)종의 분석이 널리 사용되고 있다. 이러한 착화합제와의 반응에 의한 Al(III)종 분석법으로는 8-quinolinol chloroform 추출법, Ferron (8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)법, aluminon법 등이 있다. 이들의 방법 중 본 연구에서는 시간에 따른 흡광도의 변화에 대한 분석으로 비교적 정확하고 간단하게 분석할 수 있는 Ferron 방법(Parker, 1992)을 사용하였으며, ²⁷Al-NMR에 의한 Al(III)종의 특성분석을 실시하여 Ferron 분석법과의 비교를 하였다.

부분적으로 중화된 Al(III) 용액과 Ferron 시약의 혼합후에 증가되는 흡광도를 모니터링하여 Al(III)을 분석하였으며, 이러한 Ferron 방법은 Davenport(1949)가 Al(III) 정량분석방법으로 이용한 것과 같다. Smith(1971), Smith와 Hem(1972)은 부분적으로 중

화된 Al(III) 용액에서 monomeric Al(III)과 Ferron 시약과의 반응이 즉시 이루어진다는 가정하에서 monomer와 polymer를 구분하였다. Bersillon(1980) 및 Smith와 Hem(1972)은 monomeric Al(III)을 정량하기 위해 흡광도를 측정할 때 30초 반응 후의 흡광도를 적정의 값으로 제시하였으며, Smith와 Hem(1972), Tsai와 Hsu(1984), Bertsch 등(1986)은 polymeric hydroxy-Al과 Ferron의 반응이 가-1차 반응(pseudo first-order kinetic)을 따른다는 것을 확인하였다. Jardine과 Zelazny(1986)는 Ferron과 Al(III) 용액을 세가지의 일차반응 즉, 빠른 monomeric Al(III) 반응, polymeric Al(III)의 느린 반응, 매우 느린 큰 polymeric 또는 콜로이드성 상태의 Al(III) 반응으로 나타내었으며, 최초의 두 반응이 중첩하기 때문에 비 선형 최소자승법을 채택하여 임의적인 시간선택을 피하여 흡광도-시간의 함수로 monomeric Al(III)을 정량화 하였다. 이후, Jardine과 Zelazny(1987)는 최초 250초의 반응을 2차 반응으로 설명하였으며, polymeric Al(III)종으로부터 빠르게 반응하는 monomeric Al(III)종을 구별하기 위해서 1차 반응을 이용한 자료를 분석하였고 Al(III)을 정량화하려는 접근을 시도하였다. 또한 Ferron과의 반응을 n차 반응으로 분석하였는데, monomeric Al(III)과 polymeric Al(III)의 반응은 2차 반응에 의하여 정확하게 묘사될 수 있다고 하였다. 그리고 Parker 등(1988, 1989)은 이와 유사한 접근을 시도한 결과, monomeric Al(III)과 Ferron과의 반응은 실제로 2차 반응에 적합하나, polymeric Al(III)의 반응은 1차 반응에 더욱 일치한다고 하였다. 또한 monomeric Al(III)은 3분 이내에 반응이 이루어지고 polymeric Al(III)은 30분내에 반응이 완결된다고 하였으며, 그리고 흡광도의 변화는 점차적으로 작아지게 되고, 이러한 비반응성인 Al(III)종을 precipitate Al(III)종으로 나타내었다.

수용액내에서 Al^{3+} 이온은 monomer와 polymer의 Al(III)로 가수분해되며, 가수분해 생성물은 pH의 변화에 따라서 또는 r 값에 따라서 형성이 되는데, 많은 분석기술중 ^{27}Al -NMR 분광법은 이러한 생성되는 Al(III) 가수분해 생성물의 존재 여부를 확인할 수 있으며 Al(III) 가수분해 생성물의 변화를 추정할 수 있는 가장 유용한 기술이다 또한 organic ligand와 inorganic ligand의 상호작용에 따른 Al(III) 가수분해종을 구분할 수 있는 분석법이다(Akitt et al., 1972a, 1972b; Karlik et al., 1982; Greenaway, 1986; Mhatre et al., 1993; Masion et al., 1994).

Lu 등(1999)은 10 mM $AlCl_3$ 를 사용하여 r 값에 따른 응집제를 제조하여 Al-NMR

분광법을 사용하여 형성되는 Al(III) 가수분해종을 파악하였다. Lu 등(1999)에 의한 서로 다른 r 값에 대하여 형성되는 Al(III) 가수분해종을 Fig. 2.9와 같이 나타내었으며, Fig. 2.9를 통하여 나타난 Al(III) 가수분해종을 살펴보면 0 ppm 부근에서의 chemical shift와 같은 peak는 monomer $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 를 표현한 것이며, 반면에 3 ppm에서의 peak는 dimer인 $Al_2(OH)_2^{4+}$ 를 나타낸 것이다(Akitt et al., 1972a, 1972b). $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ (Al_{13})의 polymeric cation은 62.5 ppm에서 나타났으며(Akitt et al., 1972a, 1972b), $Al(OH)_4^-$ 는 80 ppm에서 나타난 것이다(Thomas et al., 1991). 그리고 Fig. 2.10은 ^{27}Al -NMR에 의해 검출된 서로 다른 r 값에서 주종을 이루는 Al(III)종에 대한 분포를 나타낸 것으로서, 농축된 용액에서 ^{27}Al -NMR을 관측한 결과이므로 dimer종은 확인되지 않는다(Bottero et al., 1980; Bertch et al., 1986). r 값이 2.0 이하 (pH<4.0)인 경우에서 monomer cation이 주종을 이루고 있으며, 이 종들은 r 값이 증가함에 따라 Al_{13} 종으로 점차 전환이 된다. 0.5~2.2 사이의 r 값에서는 Al_{13} 종의 농도가 증가하고 그 이후에서는 감소함을 나타낸다. 2.7이상 (pH≒4.75)의 r 값에 있어서 Al_{13} 종은 검출되지 않았으며, r 값이 더 증가함에 따라 $Al(OH)_3(s)$ 가 형성되었고, 3.0 이상의 r 값에서 $Al(OH)_4^-$ 의 농도가 증가하여 3.7 이상의 r 값 (> pH 10)에서는 $Al(OH)_4^-$ 종이 주종을 이루는 것으로 나타났다.

2.2.4. Al(III) 응집제의 종류

응집제는 황산알루미늄(Alum), 폴리염화알루미늄(poly Aluminum chloride, PAC) 등의 알루미늄 염이 주로 사용된다. 그 밖에 황산 제1철, 황산 제2철, 염화 제2철 등의 철염이 사용되며 여러 가지 유기고분자응집제(polymer)를 사용하기도 한다.

○ 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$)

흔히 Alum이라 불리는 황산알루미늄은 수산화알루미늄과 황산으로부터 제조된다. 고상 혹은 액상으로 존재하며, 거의 모든 정수장에서 액상으로 사용하고 있다. 고상으로 사용할 경우에는 사용 전에 희석하여 사용하여야 하는 번거로움이 있고

정량 투입이 용이하지 않기 때문에 대부분의 공장은 액상 황산알루미늄을 공급하고 있다.

고형과 액체가 있으나, 최근 취급이 용이한 액체를 대부분 사용한다. 대부분의 탁질에 유효하며 고탁도나 저수온 시 등에 응집보조제를 병용함으로써 처리효과 상승시킬 수 있다. 단 액체 황산알루미늄은 겨울철에 산화알루미늄 농도가 높으면 결정이 석출되어 송액관을 막히게 하는 예가 있으므로 사용에 주의를 요한다.

○ 폴리염화알루미늄(PAC, Poly Aluminium Chloride)

PAC는 중합정도에 따라 염기도가 상이하며 제조공정에 따라 특성이 다양하다. 주원료는 염산과 수산화알루미늄이다. 수산화알루미늄의 원료는 보크사이트(bauxite)로서 우리나라의 경우 호주에서 원료를 수입하여 사용하고 있다. 탁월한 응집능력 때문에 서울지역 정수장의 경우 100% PAC을 사용하고 있으나, 안정성이 길지 않다는 단점이 있다. 생산과정에서 불량 발생 시 6개월 내에 침전, 관에 슬러지를 형성하여 사용에 상당한 지장을 초래한다.

○ 염화제이철(Ferric chloride, $FeCl_3$)

철염 중 가장 범용적으로 사용되고 있는 응집제이다. 액상 혹은 고상으로 공급하여 수처리에 이용되며 가격이 저렴하여 경제적이고 농도가 높아 수송비도 적게 드는 장점이 있다. 하지만 처리 후 색을 유발할 수 있는 단점이 있다.

○ 폴리황산규산알루미늄(PASS, Poly Aluminium Silicate)

PASS는 캐나다에서 개발된 무기고분자응집제로서 Si를 함유하면서 분자량이 100,000~300,000에 이른다. Si를 포함하고 있으므로 침전성과 미세탁질의 제거효과가 우수한 것이 특징이다. 특히 추운 겨울철에 응집성능이 뛰어나고 Alum과 비교해 보면 상당히 염기화(고분자화)되었다. Si의 첨가는 유기물의 제거능력과 침전효과 등을 상당히 개선시킬 수 있다.

○ 폴리염화알루미늄규산(PACS, Poly Aluminium Chloride Silicate)

기존의 PAC(Al_2O_3 농도 10%)응집제를 보다 고농도화 시킨 것으로 PAC에 silicate를 첨가하여 응집성능을 개선한 것이다. 이 제품은 농도가 높아 수송비를 절감할 수 있으므로 장거리에 떨어져 있는 사용처에는 상당히 유리하고 저장능력이 부족한 곳에 보다 실용적이다.

○ 알루미늄 - 철(Al-Fe) 응집제

응집 pH영역이 넓으므로 pH가 높은 폐수에 적절한 응집제이다. 따라서 Al과 Fe를 혼합해서 사용할 경우 양쪽의 특성을 다 살리 수 있다. 일반적으로 Fe응집제는 분자량이 크므로 침전속도가 빠르며, 반면 Al응집제는 응집력이 우수한 것이 특징이다. Al-Fe 혼합응집제는 시너지효과로 수치리에 상당한 장점을 줄 수 있다. 특히 유기물농도가 높거나 탁질의 농도가 높을 때 유용한 응집제로 사용될 수 있다. 반면 안정성에 문제가 있어 Al-Fe 혼합응집제에 관한 연구는 많이 이루어지지 않고 있다.

○ 알루미늄 - 철 - 실리케이트(Al-Fe-Si) 응집제

Si첨가로 응집효과 상승시킨 응집제로서 Si에 상응하여 생산비용이 상승하는 단점이 있다. Si의 첨가는 1% 이하로 하여야 하며, 그 이상 첨가하면 안정성이 떨어진다. Si의 원료는 실리케이트를 사용한다.

○ 황산제일철(Ferrous Sulfate, FeSO_4) 응집제

인이나 약취 제거에 주로 사용되면 액상 혹은 고상으로 존재한다. 황산제일철을 제조하는 원료로 사용되고 대개 5%(Fe)로 수송되며 그 이상의 농도에서는 $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 결정을 만든다. 황산제일철은 용액이 묽어 수송에 불리하고 취급이 까다로운 단점이 있다.

Table 2.2 Comparison of the Characteristics of the coagulant used in the domestic

제품종류	Alum	PAC	PASS	PACS	Al-Fe	Al-Fe-Si	
화합물종류	황산알루미늄 (Aluminium Sulfate)	폴리염화알루미늄 (Poly Aluminium Chloride)	폴리황산규산알루미늄 (Poly Aluminium Sulfate Silicate)	폴리염화규산알루미늄 (Poly Aluminium Chloride Silicate)	폴리염화알루미늄철 (Poly Aluminium Iron Chloride)	폴리규산알루미늄철 (Poly Aluminium Iron Silicate)	
성상	Al ₂ O ₃ 8%	Al ₂ O ₃ 10%	Al ₂ O ₃ 8~10%	Al ₂ O ₃ 17%	Al ₂ O ₃ 5.5~9.5% Fe ₂ O ₃ 1~4.5%	Fe+Al =7%	
염기도	0%	45~50%	25~50%	45~50%	45~50%	-	
약품투입량	액상 20~60 μℓ/ℓ	Alum 투입량의 70~80%	Alum 투입량의 50~55%	Alum 투입량의 30%, PAC 투입량의 60%	-	-	
제품의 특성	일반특성	음이온이 SO ₃ ²⁻ 인 단분자 응집제	음이온이 Cl이며 침전성이 우수	활성규산 첨가로 응집제를 고분자화 하였으나 음이온이 SO ₃ ²⁻ 임	무기고분자 응집제로 응집성을 극대화함. 음이온이 Cl임	유기물 제거효과 우수	유기물 제거효과 우수
	응집효과	저온/고탁도 응집성이 나쁨	저온/고탁도 시 우수	고농도 제품으로 저온/고탁도 시 우수		침강성 개선	침강성 개선
	응집 후 pH 변화	가장 많이 낮아짐	조금 낮아짐	조금 낮아짐		강하 낮음	강하 낮음
	잔류 Al 농도	높음	낮음	낮음		극소화	극소화

2.3. 인의 응집 제거

2.3.1. 하수 내 인의 거동

도시 하수 내에 인의 농도는 5~15mg/L 범위에 있으며, 합류식 관거의 경우 유입하수 중의 인 농도는 0.5~3.0mg/L 정도의 낮은 수치를 나타낸다. 그러나 분류식 관거의 경우 인의 농도는 7~10mg/L이며, 일반적인 설계수질은 7mg/L 정도이다(현대건설, 2003). 일반적으로 우리나라 하수종말처리장의 유입하수 인의 농도는 3.7~4.9mg/L 정도로 나타난다(환경부, 2008).

또한 인은 인산염의 형태로 농도 3~15mg/L 범위에서 가정하수에서 발생된다(Snoeyink and Jenkins, 1980; APHA, 1998). 이러한 인산염은 정인산(orthophosphate), 축합인산염, 유기인의 형태로 분류된다(APHA, 1998). 유기인은 주로 사람의 배와 음식물 찌꺼기 오수에서 발생되고 정인산(orthophosphate)과 고분자인산(polyphosphate)은 세제에서 발생할 가능성이 있다. 다양한 형태의 인은 하수처리 과정에서 정인산(orthophosphate)으로 전환되며, 정인산(orthophosphate)은 인산염의 형태로 안정화되고 이것은 식물 세포에 의해 직접 사용된다(Bratby, 2006). 일반적으로 1차, 2차 하수처리에서 축합인산염과 유기인은 정인산(orthophosphate)으로 전환된다. 2차 처리 유출수 중의 인은 대부분 용해된 정인산(orthophosphate)의 형태로 존재하게 된다(Duenas et al., 2003). 더욱이 정인산(orthophosphate)은 지표수 중의 부영양화를 야기하는 식물성플랑크톤의 성장에 사용된다(Selig et al., 2002).

2.3.2. 하수 내 인 제거의 필요성

부영양화는 수중의 조류가 과도하게 성장하기 때문에 수질정화와 관련된 문제를 야기한다. 인은 부영양화의 제한인자로 고려되어 수중에 유입되는 인 부하를 줄이는 것으로 부영양화 과정을 조정할 수 있다(Chutter, 1990; Dillon and Molot, 1996). 정인산(orthophosphate)으로 알려진 인은 0.05mg/L의 낮은 농도에서도 조류의 성장을 야기할 수 있으며, 0.5mg/L 이하의 농도에서는 조류의 성장을 억제할 수 있다(Manahan, 2001). 지표수 중 인의 유입은 도시하수에서 기인하므로 하수처리 공정 중에 인을 처리하여 방류되는 인의 양을 조절하여야 한다.

2.3.3. 인의 응집 제거 Mechanism

수중의 대부분의 입자들은 전하를 띠고 있으며, 이 입자들의 전하는 측정이 가능한데 가장 일반적인 방법은 제타전위를 재는 것이다. 입자들을 서로 충분히 가깝게 해 줄 경우, 인력이 척력보다 더 크게 된다. 금속염이 들어가면 입자표면의 전기이중층이 줄어들게 되며 궁극적으로 입자간의 인력이 생기게 되어 응집이 일어난다.

콜로이드용액을 불안정화(destabilization)시키는 방법은 전기적 척력을 줄여주는 방법과 분자간 힘(Van der waals force)을 크게 해주는 방법이 있다. 인이 응집제에 의하여 제거되는 관련 화학반응식과 mechanism은 식(2-15)~(2-19)과 같다.

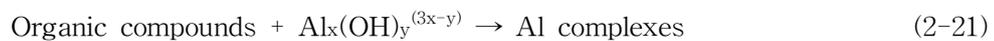


○ 화학적 반응

가) 인산이온은 OH와 경쟁적으로 Al^{3+} 과 화학적 반응을 하여 침전



나) Complex 화합물 형성



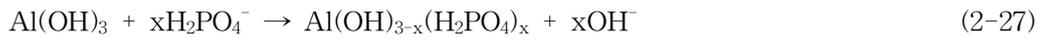
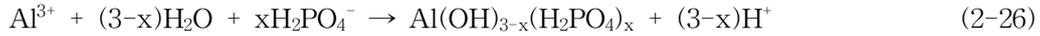
○ 물리적 흡착

PO_4^{3-} 이온이 무정형의 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착하여 제거되며, 일련의 반응식으로 나타내면 식(2-22)~(2-25)과 같다.





여기서 Al^{3+} 이온과 Al(OH)_3 에 의하여 인이 제거되는 mechanism을 좀 더 자세히 보면 식(2-26)~(2-27)과 같다.



예를 들면, pH가 8이고 ortho-P가 8mg 들어있는 물 1리터는

-55.5몰의 물분자

- 0.25×10^{-3} 몰의 ortho-P

- 10^{+6} 몰의 OH^- 이온을 포함한다.

이론적으로 보면 0.25×10^{-3} 몰의 Al이 있으면 인은 100 % 제거가 가능하다는 결론이 나온다. 그러나, Al^{3+} 이온은 수중에서 반응이 잘 일어나 수화가 빨리 일어난다.

하수 중의 용해성 인은 ortho-P(PO_4^{3-})로 대부분 녹아 있으며, poly(tri)-P는 하수 중의 약 30 %를 차지하며 상당량 용해되어 있고 합성세제가 주원인이다. 인의 또다른 형태는 유기인이며 전체 인 중 약 10~15 %를 차지한다. 보통 하수를 1차 처리할 경우 전체 인의 20~30 %가 침전하여 제거된다. 인을 화학적 처리로 제거할 경우 최적 pH는 폴리 형태의 인은 4.8~6.7, ortho(meta) 형태의 인은 4.5~7.3, pyro 형태의 인은 5.0~6.5 범위로 알려져 있다.

3장 실험방법 및 재료

3.1 Al(III) 응집제의 특성분석

제조한 Al(III)계 무기고분자 응집제에 대하여 함유되어 있는 가수분해 성분에 대한 특성실험은 착화합제와의 반응율에 기초로 한 Ferron분석법을 통하여 실시하였다.

Ferron 분석법에 있어서 Ferron 시약과 Al(III)종과의 반응은 (1) monomeric Al(III) 종은 Ferron 시약과의 반응이 빨리 이루어져 반응 즉시 흡광도가 일정하게 되며 (2) polymeric Al(III)종은 Ferron시약과 반응시간 동안 일정한 반응속도로 반응하여 평형에 이르면 일정한 흡광도를 유지하게 된다. (3) precipitate Al(III)종은 ferron 시약과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하여 제조한 응집제에 대한 특성실험을 하였다. 그리고 제조한 응집제에 대한 특성실험에서의 Al(III) 표준용액으로는 Al(III) 화학분석용의 시약으로서 이온상의 Al(III)종만을 함유하고 있어 표준용액에 함유되어 있는 Al(III)종은 모두 monomeric Al(III)종으로만 구성된 것으로 판단하여, 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석 [75 μ g Al (최대 25ml) 이하]하여 사용하였다.

특성실험에 사용된 발색시약 제조는 다음과 같다. Ferron 혼합시약 [(Ferron = 2.85×10^{-3} mol + 1-10, o-phenanthroline = 2.52×10^{-4} mol)/ ℓ] 500 ml를 초산나트륨 (4.3 mol/ ℓ) 200 ml와 염산히드록실아민시약 [(NH₂OH · HCl 100g + 농염산 40 ml)/ ℓ] 200 ml가 혼합된 시약에 순수를 가하여 1 ℓ 로 하였다. 이 때 Ferron 시약의 농도는 1.45×10^{-4} M이며, 조제한 발색시약의 안정을 위해 조제 후 5~7일 동안 숙성하여 사용하였다.

제조된 응집제와 조제한 발색시약을 이용한 응집제의 특성실험 절차는 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 ml를 순수에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준다. 30초 이후에 1cm 석영 cell을 사용하여 370 nm에서 흡광도를 측정한다.

총알루미늄의 측정은 ICP [Inductively coupled plasma, Thermo JARREL ASH(ICAP 61E-Trace Analyzer)]를 사용하였고, monomeric Al(III)종은 반응 30초 후의 흡광도 수치로서 예측하여 정량화하였으며, 응집제내의 Al(III)종과 Ferron 시약과의 총반응시간은 Al-Ferron 착화합물 생성이 완료되어 흡광도의 변화가 없는 120분으로 하였다.

3.2 응집실험

응집실험에 사용된 응집제는 수처리 현장에서 일반적으로 사용되는 alum과 염기도 별로 실험실에서 제조된 PACl을 사용하였다. PACl 응집제는 Al(III) 용액에 염기를 첨가하여 알루미늄을 가수분해시켜 제조하였다. 이 때 미리 가수분해시키기 위하여 첨가되는 염기의 첨가율을 염기도라 하며 이를 $r (=OH_{added}/AlT)$ 로 표시하였다(이하 염기도는 r 값이라 표시함). 즉, 염기도는 알루미늄의 가수분해에 의하여 생성되는 수소이온이 염기에 의하여 중화되는 정도를 나타내는 것이다. PACl 제조에 사용된 Al(III)염으로는 0.2 M $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 을 사용하였으며, 염기로는 0.5 M NaOH를 다양한 농도로 정량적으로 주입하면서 PACl 응집제를 제조하였다.

본 연구에서 사용된 대상 시료는 부산시 소재 A하수처리장의 최종 침전지 유입 직전의 폭기조 물을 채수하여 침전시킨 후 상정수를 대상 원수로 사용하였으며, 대상 원수의 수질은 Table 3.1과 같다.

Table 3.1 Characteristics of wastewater treated at a A wastewater treatment plant in Busan

pH	Turbidity (NTU)	Alkalinity (mg/L)	T-P (mg/L)
6.9~7.2	1.5~3.0	100~120	2~3.5

응집실험은 Jar tester를 이용하였으며, 응집실험에서의 응집제별 주입농도는 P와 Al의 몰 비로 1:0.8, 1:1.0, 1:1.2, 1:1.4, 1:1.6, 1:1.8 (P mol:Al mol)로 각각 주입하여 실험을 하였다. 응집실험에 사용된 Jar tester는 Phipps & Bird사 것으로 paddle의 크기는 $2.5W \times 7.5L$ cm이며 교반속도를 조절할 수 있는 장치이다. 사용된 Jar는 2 L의 사각형 Jar를 사용하였으며, 교반속도는 급속혼화 250 rpm (평균속도경사, $G=550 \text{ sec}^{-1}$)과 완속혼합 30rpm($G=22 \text{ sec}^{-1}$)이었으며, 교반시간은 각각 1분과 30분으로 유지하였으며 교반 후 침전시간은 1시간으로 하였다. 침전 후 수면아래 10 cm 지점의 채수구를 통하여 채수한 다음 T-P와 orthophosphate (PO_4^{3-})의 분석을 하였으며, 분석은 Standard methods(AWWA, 2005)에 따랐다.

4장 결과 및 고찰

4.1. Al(III)응집제에 의한 응집 mechanism 분석

4.1.1. Al(III) 응집제의 특성분석

Ferron 분석법을 이용하여 Al(III)염 응집제에 함유된 Al 가수분해 종을 분석하여 단분자성 Al 종, 저분자성 Al 종, 고분자성 Al 종 및 precipitate Al 종으로 구분할 수 있었다. 여기서 단분자성 Al 종은 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 등의 단분자 상태의 Al 종을 나타내며, 저분자성 Al 종은 $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ 등의 2~3개의 Al을 함유하고 있는 저분자 형태의 Al 종을 나타낸다. 그리고 고분자성 Al 종은 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 등의 고분자 형태의 Al 종을 나타내며, precipitate Al 종은 침전물 형태의 Al 종으로서 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 등을 나타낸다.

Al-Ferron의 반응에 따라 흡광도 변화에 의한 Al 가수분해종의 분석 결과 각 응집제에 함유되어있는 Al 종의 분포를 Fig. 4.1에 나타내었으며, Fig. 4.2는 동일한 응집제에 함유되어 있는 고분자성 Al 종을 저분자성 Al 종과 고분자성 Al 종으로 세분화하여 나타낸 것이다. Fig. 4.1과 같이 PACl의 r 값의 증가에 따라 단분자성 Al 종이 감소하고 고분자성 Al 종은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 첨가되는 염기의 OH^- 이온이 알루미늄 이온과의 착화합물 형성에 의한 고분자성 Al 성분으로 전이됨에 따른 결과로서, 초기 Al(III)염에 대한 염기의 첨가량 및 첨가율은 고분자성 알루미늄 응집제의 제조에 있어 매우 중요한 인자라 알려져 있다(Stumm & Morgan, 1996, Stol et. al, 1976, Smith, 1971, Hsu & Bates, 1964).

그리고 Fig. 4.2의 결과를 살펴보면 r 값이 2.5의 경우에 있어서 전체 고분자성 Al 종을 가장 많이 함유하는 것으로 나타났으나, 세분화하여 살펴보면 고분자성 Al 종중에 저분자성 Al 종이 급격히 증가됨을 알 수 있다. 이는 염기를 다량 주입됨에 따라 단분자성 Al종에서 고분자성 Al종으로 전이되어 precipitate Al종으로 전이가 일어나는 것이 아니라, 단분자성 Al종에서 저분자성 Al종으로 전이되어 반응이 종료되어 고분자성 Al종으로 전이가 진행되지 않고 precipitate Al종으로의 전이가 진행되어 나타난 것으로 판단된다. 한과 한 등은 r 값이 2.35 이상에서 다량의 염기 주입으로 인하여 급격한 pH의 증가가 일어나고 이로 인하여 precipitate Al(III)종이 급격히 증가한다고 보고하였다(한 외 2인, 2004, 한 외 2인, 1999, Vernon et. al, 1980).

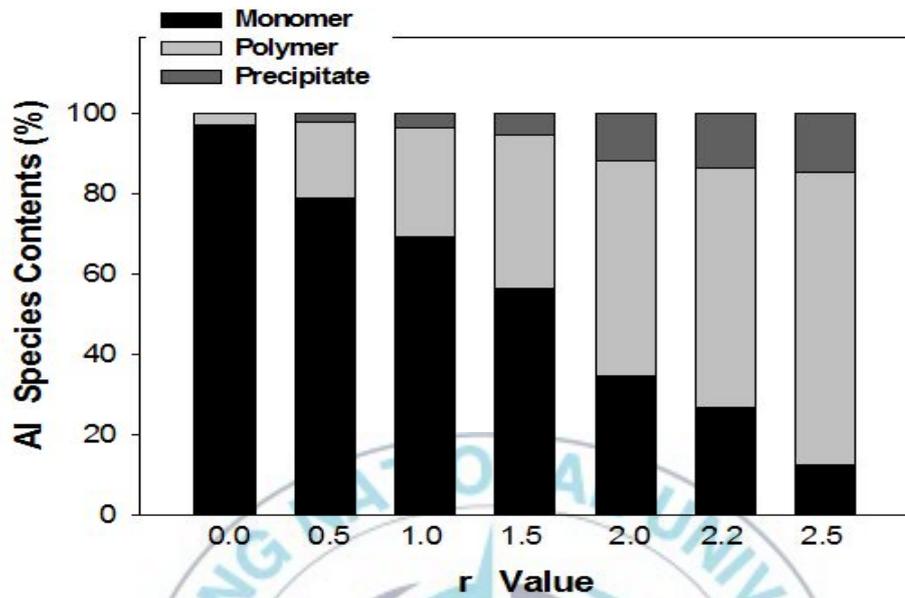


Fig. 4.1 Distribution of Al(III) hydrolysis species with various r values on PACl.

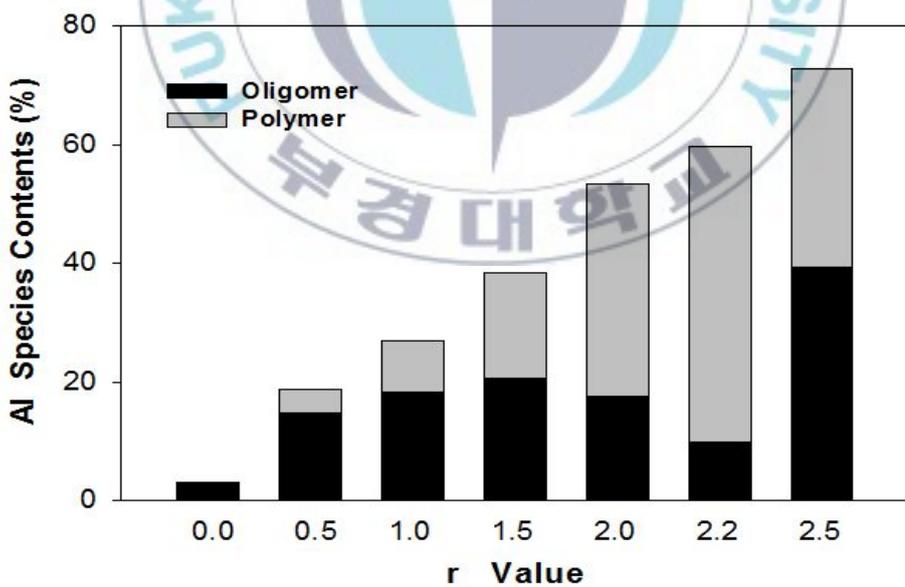


Fig. 4.2 Distribution of Al(III) hydrolysis species with various r values on polymeric and oligomeric species of PACl.

또한 본 실험에서 응집제의 비교를 위하여 일반적으로 수처리 현장에서 가장 많이 사용되는 alum에 대하여 Ferron 분석법을 이용하여 Al 종을 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 4.1에서와 같이 alum의 경우에는 단분자성 Al 종과 저분자성 Al 종이 각각 88.1 %와 11.5 %로 전체의 99.6 %를 차지하고 있는 것으로 나타나, alum 응집제에 함유되어 있는 Al 종은 저분자성 Al 종이 대부분을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 한(2000)의 실험결과에 의하면, 상업용 응집제로 사용되는 Alum의 경우 단분자성 Al(III)종이 90~97 %를 유지하는 것으로 보고한 바가 있다.

Table 4.1 Distribution of Al hydrolysis species for alum

Al species	Monomeric	Oligomeric	Polymeric	Precipitate
Content(%)	88.08	11.48	0.44	0.0

4.1.2. 응집효과 비교

본 실험에서 사용된 하수처리장 유출수에 함유된 인의 성분을 분석한 결과를 Fig. 4.3에 나타내었다. Fig. 4.3에서 나타난 바와 같이 하수처리장 유출수는 T-P 중 용존성 인이 96.5 %를 차지하고 있었으며, 용존성 인 중에서는 PO_4^{3-} -P의 함량이 2.76 mg/L로 T-P 3.34 mg/L의 79.7 %를 차지하는 것으로 나타났으며, Tripolyphosphates, Pyrophosphates 등의 다중인산염과 유기인은 0.58 mg/L로 16.8 %를 나타내, 부산 A하수처리장의 유출수중 인은 대부분이 용존성 인으로 존재하고 있으며, 용존성 인 중에서도 PO_4^{3-} -P의 형태로 존재함을 알 수 있었다.

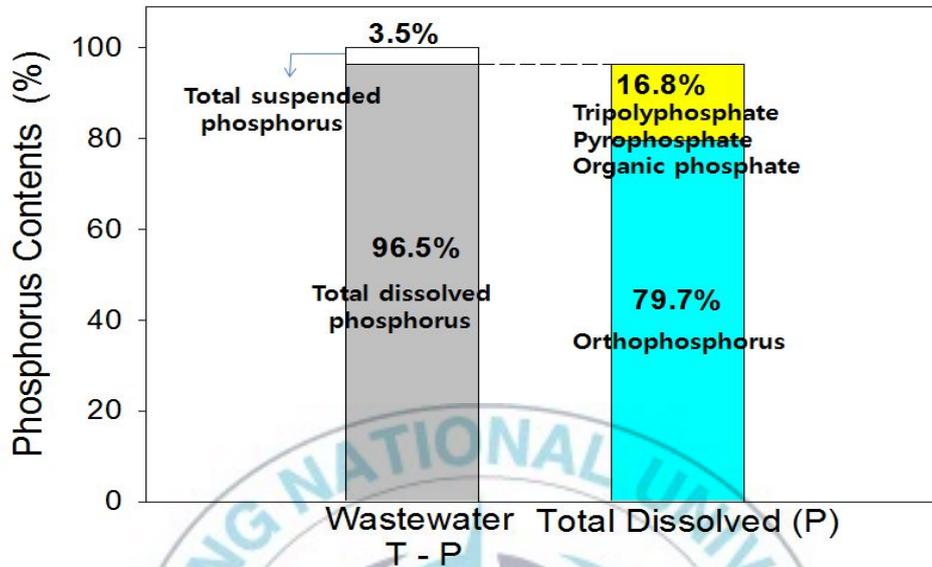


Fig. 4.3 Distribution of phosphorus species in treated wastewater of A wastewater treatment plant in Busan.

Fig. 4.4와 Fig. 4.5는 하수처리수에 대하여 alum과 염기도(r 값)에 따라 제조된 각 PACl 응집제를 사용하여 응집실험 후 T-P 및 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율을 각각 나타낸 것으로, 응집제 주입량은 Al mol/P mol 비로서 0.8:1, 1.0:1, 1.2:1, 1.4:1, 1.6:1, 1.8:1로 각각 주입하여 응집실험을 실시하였다. Fig. 4.4에서 나타난 바와 같이 응집실험에 사용된 응집제 중에서 alum과 r 값이 0인 PACl에서 총인의 제거효율이 각각 60~92 %와 59~90 %로 가장 높은 것으로 나타났으며, r 값이 가장 높은 2.5의 경우에는 25~41 %로 가장 낮은 T-P 제거효율을 나타내었다. 또한 PACl 응집제의 r 값이 증가할수록 T-P의 제거효율이 선형적으로 감소하는 경향을 나타내는 것으로 나타났다. Fig. 4.4의 응집제에 따른 T-P의 제거효율과 마찬가지로 Fig. 4.5의 응집제에 따른 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율에서도 alum과 r 값이 0인 PACl에서 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율이 각각 68~96 %와 65~95 %로 가장 높은 것으로 나타났으며, r 값이 가장 높은 2.5의 경우에는 29~45 %로 가장 낮은 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 제거효율을 나타내었다. 또한 PACl 응집제의 r 값이 증가할수록 T-P의 제거효율이 선형적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 생물학적 처리방식에 의해 처리된 하수처리수의 경우, 미생물에 의한 생성된 인의 형태는 응집과 같은 화학적 처리에 어려

음이 야기되므로 T-P에 의한 처리효율이 PO_4^{3-} -P의 제거율이 상대적으로 낮게 나타난 것으로 판단된다. 이와 관련하여 John Bratby(2006)는 phosphate 중들은 금속염과 함께 강한 착화합물을 형성한다고 설명하고 있다.

Fig. 4.4와 4.5의 실험결과에 나타난 바와 같이 단분자성 및 저분자성 Al 종을 주종으로 하고 있는 alum과 r 값이 0인 PACl 응집제의 경우에서 T-P 및 PO_4^{3-} -P의 제거효율이 높은 것은 Al염 응집제에 의한 인의 제거 mechanism은 높은 양의 전하를 띠고 있는 고분자성 Al종[예: $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$]에 의한 인의 침전물[예: $AlPO_4(s)$] 형성보다는 식 (4-1)과 같이 단분자성 및 저분자성 Al 종이 인의 침전물[예: $AlPO_4(s)$] 형성에 더욱 효과적이라 판단된다. 또한 Al mol/P mol 비가 증가함에 따라 Al 침전물[예: $Al(OH)_3(s)$]의 형성이 증가되며, 이에 따라 $Al(OH)_3(s)$ 에 용존성 인의 흡착 등의 반응이 이루어져 인의 제거효율이 증가하는 것으로 판단된다.



수중에서 $AlPO_4(s)$ 의 침전물이 형성될 때 pH의 변화에 따라 나타날 수 있는 인과 Al(III)의 농도를 나타낸 용해도 곡선을 살펴보면, pH 6.6 이하에서 인과 Al의 농도는 $AlPO_4(s)$ 의 용해도에 따라 제어되지만, 6.6 이상의 pH 범위에서는 $Al(OH)_3(s)$ 의 용해도에 따라 제어된다. 인의 제거효율은 $AlPO_4(s)$ 의 침전물 형성에 의한 pH 5.5에서 가장 높게 나타난다(Vernon et. al, 1980, Georgantas, 2007). 이와 관련하여 김 등(2008)은 alum과 r 값이 2.0인 PACl을 이용하여 pH에 따른 응집실험을 통하여 $Al(OH)_3$ 와 $AlPO_4$ 의 용해도 곡선과 함께 응집실험 결과를 비교하였는데, 단분자성 및 저분자성 Al 종을 주종으로 하고 있는 alum의 경우에서 $AlPO_4$ 의 용해도 곡선과 유사한 실험결과를 나타내었다(Fig. 4.6). pH 7 이하의 낮은 pH 영역에서 인은 수중의 OH^- 이온이 감소됨에 따라 $H_2PO_4^-$ 이온이 주종으로 불안정화 상태로 존재하고 있다(John Bratby, 2006). 그러므로 pH 5.5의 낮은 pH 영역에서 $AlPO_4(s)$ 의 침전물 형성에 의한 인의 제거효율은 전하중화 및 Al 침전물 형성에 따른 인과 알루미늄의 응집작용이 효과적으로 이루어져 나타난 것으로 판단된다.

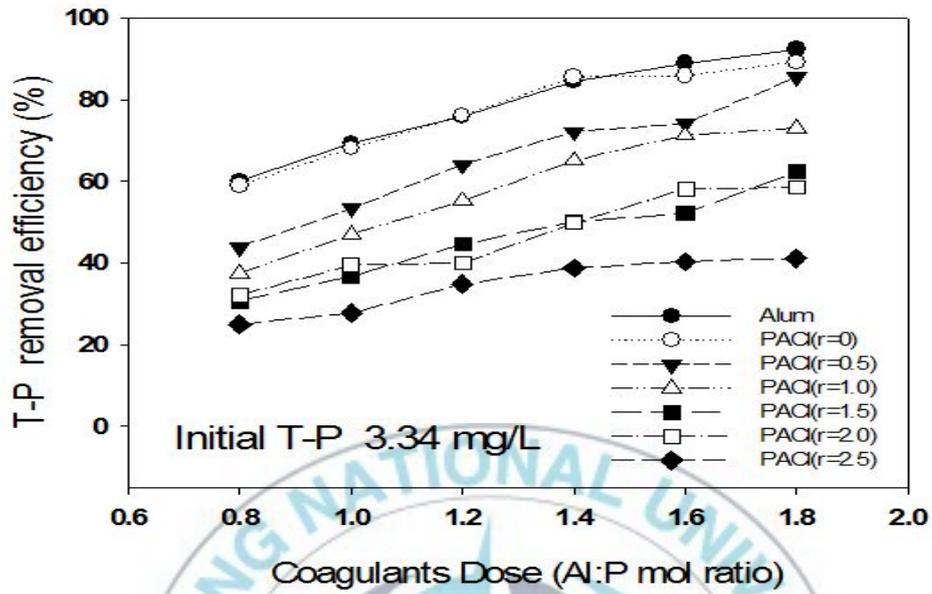


Fig. 4.4 Total phosphate removal efficiencies under various coagulants doses.

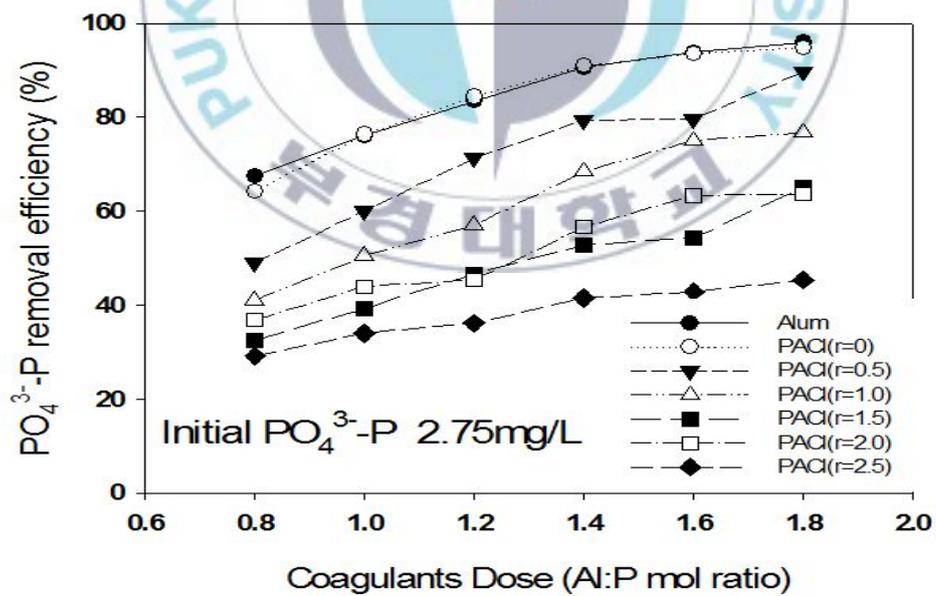


Fig. 4.5 Orthophosphate removal efficiencies under various coagulants doses.

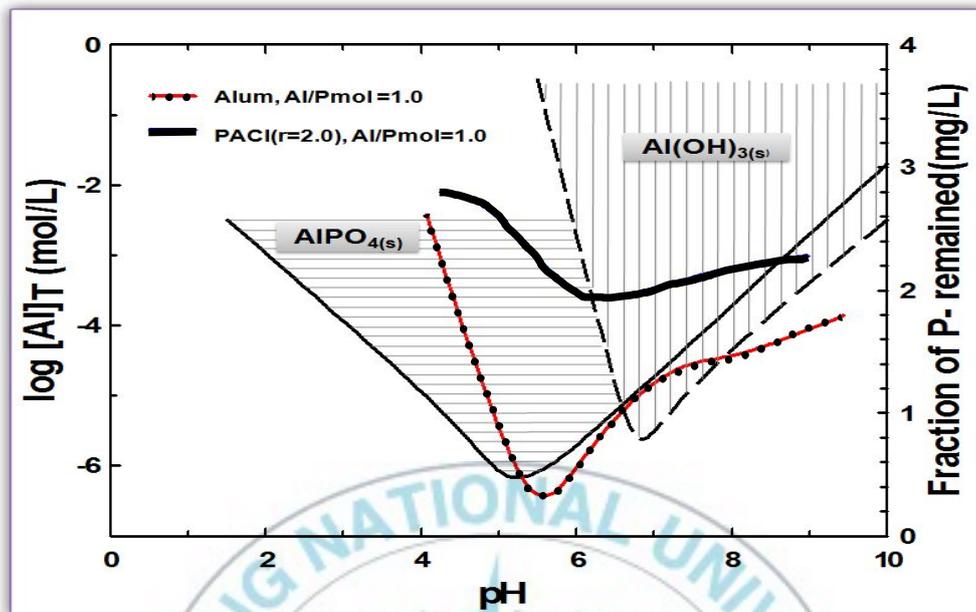


Fig. 4.6 Comparison of phosphorus removal efficiencies and the solubility diagrams of $\text{AlPO}_{4(s)}$ and $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$. (Kim et al. 2008)

Fig. 4.7과 Fig. 4.8은 alum과 염기도가 2.0인 PACl 응집제를 이용하여 응집제 주입량을 Al mol:P mol의 비율 1.0과 1.8로 주입하여 pH에 따른 T-P 및 PO_4^{3-} -P의 거동을 나타낸 것이다. Fig. 4.7과 Fig. 4.8의 pH에 따른 T-P 및 PO_4^{3-} -P의 거동 형태는 $\text{AlPO}_{4(s)}$ 의 침전물에 의한 용해도 곡선과 유사한 것으로 나타났다. 즉 Al의 용해도가 가장 낮은 pH 6.0 부근에서 인의 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 따라서 인의 효과적인 제거를 위한 응집제는 고분자성 Al염 응집제 보다는 단분자성 및 저분자성 Al 종을 주종으로 하고 있는 alum이 적절한 응집제라 판단된다. 그리고 Al염 응집제에 의한 인의 제거 mechanism은 높은 양의 전하를 띠고 있는 고분자성 Al 종에 의한 인의 침전물 형성보다는 단분자성 및 저분자성 Al 종에 의한 침전물 형성이 더욱 효과적이라 판단된다. 또한 Al mol/P mol 비율 1.0에서 1.8로 응집제 주입량이 증가할 경우에 인의 제거효율이 증가한 것은 응집제 주입량의 증가에 따른 Al염이 첨가됨으로서 형성된 Al 침전물[예: $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$]에 용존성 인의 흡착이 주로 이루어져 인의 제거효율이 향상된 것으로 판단된다.

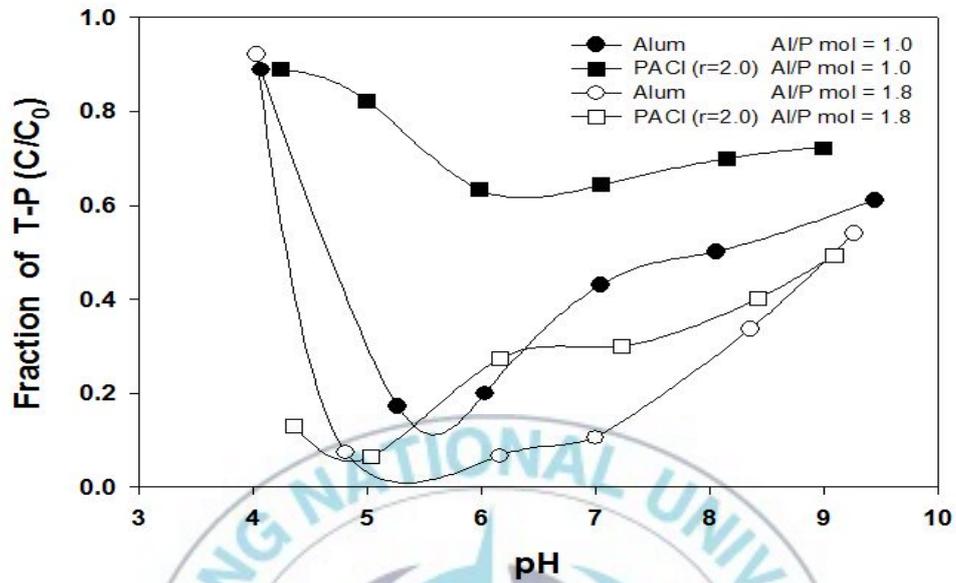


Fig. 4.7 Effect of coagulation pH on T-P removal with various coagulants and doses.

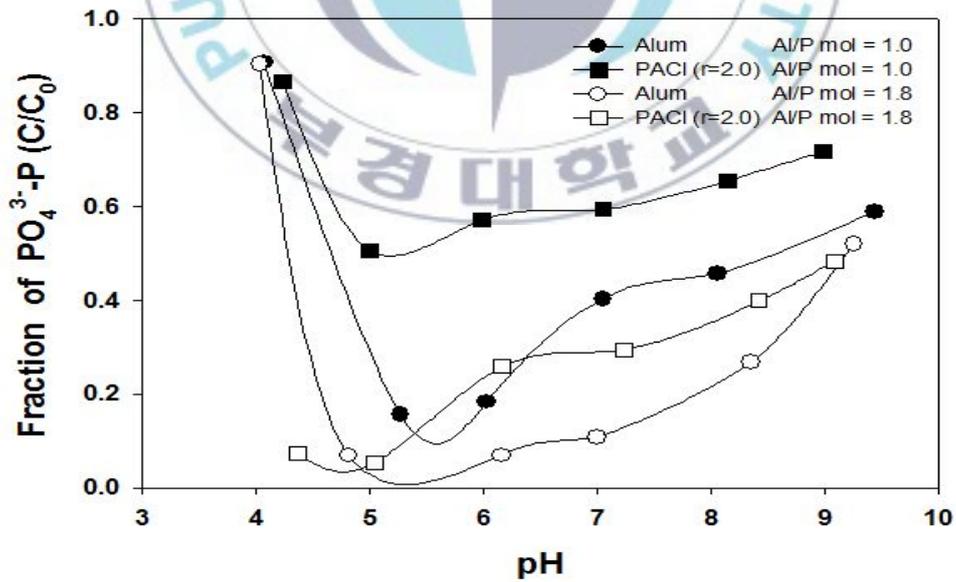


Fig. 4.8 Effect of coagulation pH on PO₄³⁻-P removal with various coagulants and doses.

Fig. 4.9와 Fig. 4.10은 수처리 현장에서 많이 사용되는 단분자 및 저분자성의 Al(III)종을 주종으로 하고 있는 alum과 고분자성 Al 종을 주종으로 하고 있는 PACl 응집제를 이용하여 하수처리수의 탁도와 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율에 대한 응집실험 결과를 각각 나타낸 것이다. 응집실험에 있어서 응집제 주입량은 Al mol/P mol 비로서 0.8:1, 1.0:1, 1.2:1, 1.4:1, 1.6:1, 1.8:1로 각각 주입하여 응집실험을 실시하였다.

Fig. 4.9와 Fig. 4.10에 나타난 바와 같이, 탁도의 경우는 고분자성의 Al(III)종을 주종으로 하고 있는 PACl 응집제의 경우에서 효과적으로 나타났다. 이는 PACl 응집제에 함유된 고분자성 Al 종이 가지는 높은 전하중화 능력에 의한 것으로 판단된다(한 외 2인, 1999). 그러나 $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ 의 제거효율은 PACl 응집제 보다 단분자 및 저분자성의 Al 종을 주종으로 하고 있는 alum이 더욱 효과적인 것으로 나타났다. 따라서 하수처리수 중의 인에 대한 저감을 목적으로 수처리용 응집제를 고려한다면 PACl과 같은 고분자성 Al 염 응집제 보다는 alum과 같은 단분자성 및 저분자성 Al 종을 주종으로 하고 있는 응집제의 선정이 필요하리라 판단된다. 그러므로 하수처리수에 대한 효과적인 화학적 응집을 통한 수질개선을 위해서는 처리목적 대상물질에 대한 실험을 통하여 적절한 응집제의 선정이 필요한 것으로 판단된다.

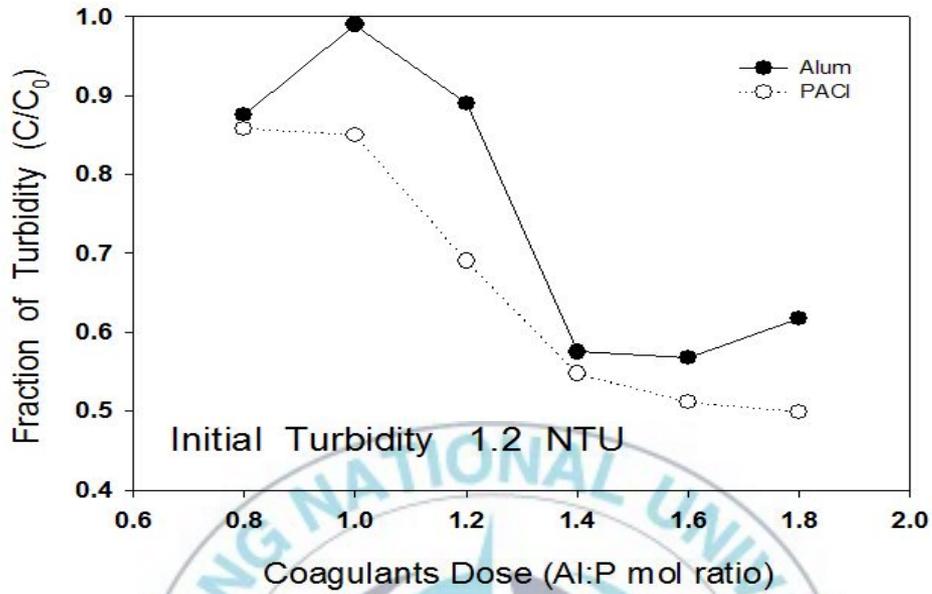


Fig. 4.9 Comparison of alum and PACl coagulants for turbidity removal as a function of coagulant dose.

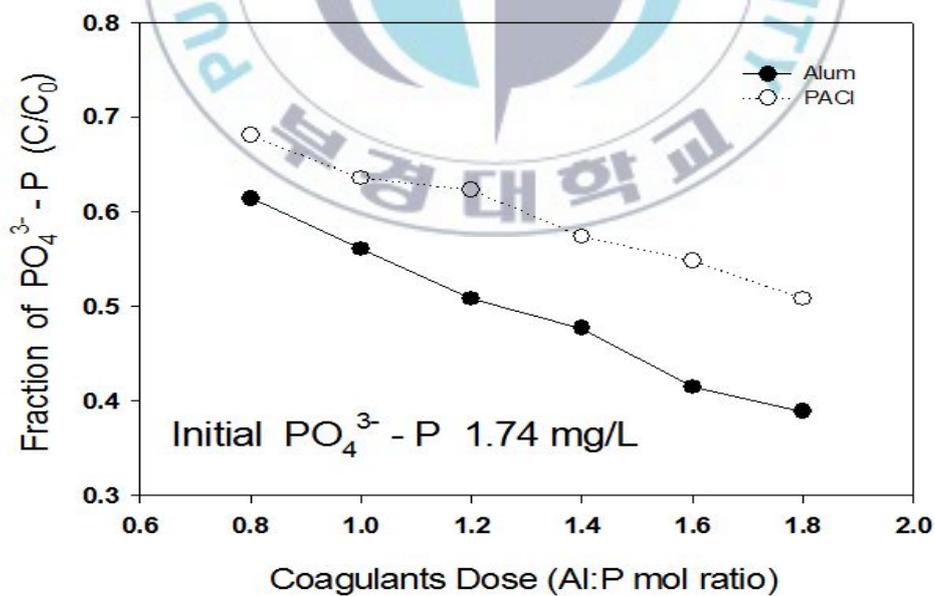


Fig. 4.10 Comparison of alum and PACl coagulants for PO₄³⁻-P removal as a function of coagulant dose.

4.2. 염기도에 따른 Al(III)응집제의 응집 특성분석

4.2.1. 염기도에 따른 Al(III) 응집제의 특성

수처리제의 기준과 규격 및 표시기준(환경부, 2008)에 의한 폴리염화알루미늄(PACl)의 분석 방법에 따라 염기도를 달리하여 제조된 PACl의 주성분을 이루고 있는 Al_2O_3 , pH, 염기도의 분석 결과는 Table 4.2와 같이 나타났다. Table 4.2에서와 같이 본 연구에서 사용된 PACl 응집제의 Al_2O_3 함량은 10.8~11.0 %로 비슷한 함량을 유지하고 있었으며, 염기도는 13.6~65.1 %로 서로 다른 염기도를 유지하고 있었다. Table 4.2와 Fig. 4.11은 본 연구에 사용된 염기도를 달리하여 제조된 PACl에 대한 Al(III)종 분포를 나타낸 그림으로, 염기도가 높을수록 monomeric Al(III)종은 적어지고, precipitate Al(III)종은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 염기도가 증가할수록 monomeric Al(III)종이 polymeric Al(III)종으로 전이하다가 precipitate Al(III)종으로의 전이가 급격히 이루어지기 때문으로 판단된다. 염기도는 PACl 제조에 있어 염기로 첨가되는 OH^- 이온과 초기용액에서의 Al^{3+} 이온에 대한 몰 농도비 (즉, $[OH^-]_{added}/[Al_T]$)로 나타낸다. 염기도 값이 0으로부터 증가할수록 polymeric Al(III)종 (예, $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$)이 점차 증가하다가 특정 상한치의 염기도 값에서는 precipitate Al(III)종 (예, $Al(OH)_3$)이 형성된다. 염기도가 가장 낮은 13.6 %의 경우에는 monomeric Al(III)종이 81 %, polymeric Al(III)종이 19 %였으며, precipitate Al(III)종은 0 %로 나타나, monomeric Al(III)종이 주종으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 염기도가 가장 높은 65.1 %의 경우에는 monomeric Al(III)종이 18.2 %, polymeric Al(III)종이 19.8 %였으며, precipitate Al(III)종은 62.0 %로 precipitate Al(III)종을 가장 많이 함유하는 것으로 나타났다. 그리고 염기도 54.0 %의 PACl 경우에서 polymeric Al(III)종을 가장 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다.

Table 4.2 Characteristics of PAC used in experiment.

Al ₂ O ₃ (%)	Basicity (%)	pH	Monomeric Al (%)	Polymeric Al (%)	Precipitate Al (%)
11.0	13.6	3.82	81.0	19.0	0.0
10.9	39.2	3.97	44.0	19.1	36.9
10.8	54.0	4.06	36.3	21.6	42.1
11.0	65.1	4.10	18.2	19.8	62.0

* pH 측정 : PAC 원액을 100배 희석하여 측정

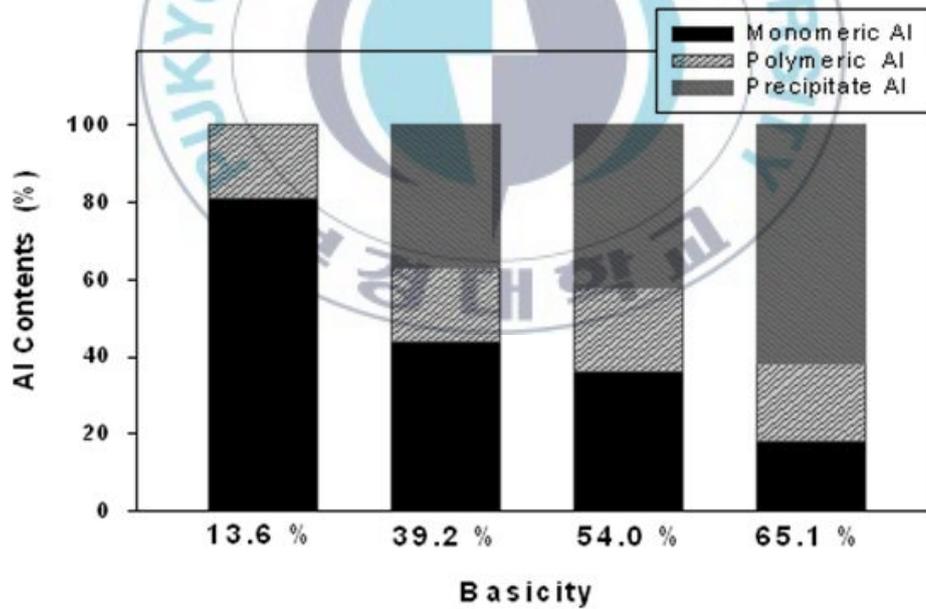


Fig. 4.11 Distribution of Al(III) hydrolytic species contained in each PACl coagulant.

4.2.2. 응집효과 비교

부산 A 하수처리장 2차 침전지 유입전의 미생물 반응조 유출수를 채수하여 침전시킨 후 상징수를 원수로 사용하여 염기도를 달리하여 제조된 PACI에 대한 응집성능을 살펴보았다.

Fig. 4.12는 염기도별 응집제 주입량에 따른 pH 변화를 나타낸 것이다. 응집제 주입량의 증가에 따른 pH 변화는 염기도가 39.2 %, 54.0 % 및 65.1 %의 경우에서 pH 변화폭이 적게 나타났으나, 염기도 13.6 %의 경우에는 pH 변화가 상대적으로 크게 나타났다. 수중에서 $AlPO_4(s)$ 침전물이 형성될 때의 pH 변화에 따라 나타날 수 있는 인과 $Al(III)$ 의 농도를 나타낸 용해도 곡선을 살펴보면, pH 6.6 이하에서 인과 Al의 농도는 $AlPO_4(s)$ 의 용해도에 따라 제어되지만, pH 6.6 이상의 pH 범위에서는 $Al(OH)_3(s)$ 의 용해도에 따라 제어된다. 인의 제거효율은 $AlPO_4(s)$ 의 침전물 용해도가 가장 낮은 pH 5.5 부근에서 가장 높게 나타난다. 이에 따라 응집실험에서 pH의 변화가 크게 나타난 염기도 13.6 %의 경우에 있어 염기도가 높은 응집제 보다 인의 처리 효율 향상에 유리할 수 있음을 예측할 수 있었다.

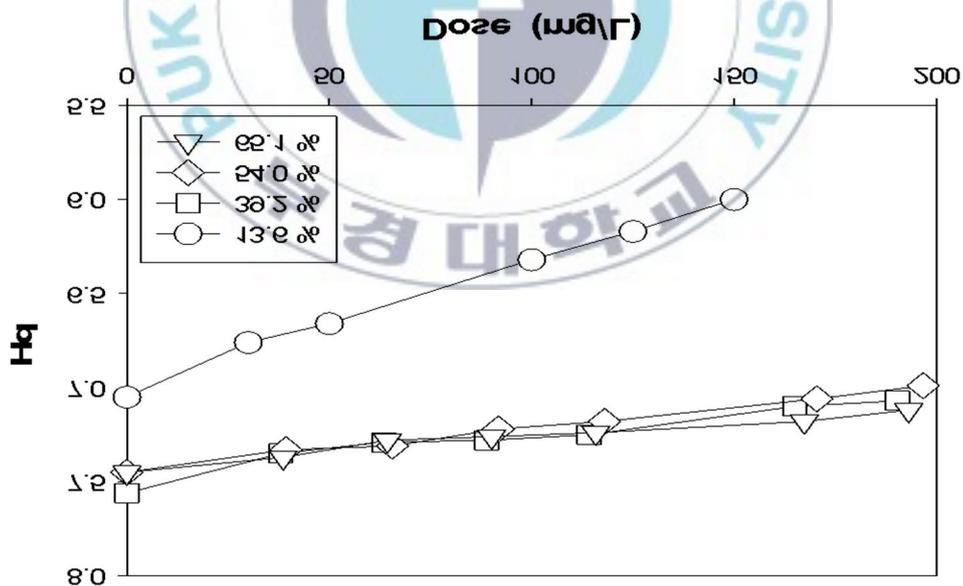


Fig. 4.12 Variation of pH according to coagulant doses for different PACIs.

하수처리장 2차 침전지 유입전의 미생물 반응조 유출수를 채수하여 침전시킨 후 상정수의 탁도는 1.85~2.65 NTU를 나타내었다. Fig. 4.13은 염기도를 달리하여 제조된 PACl을 사용하여 응집제 주입량에 따른 탁도 제거효율을 나타낸 것이다.

Fig. 4.13의 탁도제거 효율에서 나타난 바와 같이, 응집실험에 사용된 4종류의 응집제 모두 비슷한 80 % 정도의 탁도 제거효율을 나타내었다. 응집제 주입량이 증가함에 따라 염기도가 높은 PACl 경우에서 높은 양의 전하를 가지는 polymeric Al(III)종에 의한 재안정화에 따른 탁도제거 효율이 떨어지는 것으로 나타났으며, 염기도가 낮은 13.6 % 응집제의 경우에는 재안정화 없이 80 % 정도의 탁도제거 효율을 유지하는 것으로 나타났다.



Fig. 4.13 Turbidity removal according to coagulant doses for different PACls.

Fig. 4.14와 Fig. 4.15은 염기도별 응집제 주입량에 따른 T-P 제거효율 및 PO₄-P의 제거효율을 각각 나타낸 것으로 침전 30분 후 상등수를 여과하여 T-P 및 PO₄-P 분석을 실시하였다. 상징수 여과는 일반적으로 하수처리장의 총인처리설비는 2차 처리수에 대하여 응집-여과 또는 응집-침전(또는 부상)-여과 시스템으로 여과한 처리수가 방류되는 점을 감안하여 여과 처리수를 최종 방류수로 판단하여 침전 상징수를 최종 처리수로 판단하였다.

Fig. 4.14와 Fig. 4.15에서 나타난 바와 같이, 염기도 13.6 %의 경우 T-P 제거효율 및 PO₄-P의 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났으며, 응집제 주입량의 증가에 따른 제거효율은 향상되는 것으로 나타났다. 또한 염기도 13.6 %의 경우 응집제 주입량 30 mg/L의 적은 주입량에서도 T-P 및 PO₄-P의 제거효율이 각각 82.1 % 및 91.1 %로 각각 0.20 mg/L와 0.14 mg/L의 잔류 농도를 나타내어 염기도 39.2 %, 54.0 % 및 65.1 %의 경우보다 우수한 제거효율을 나타내고 있다. 이는 염기도 13.6 %의 경우에서 Fig. 4.11에서 나타난 바와 같이 염기도 39.2 %, 54.0 % 및 65.1 %의 경우보다 monomeric Al(III)종을 많이 함유하고 있기 때문으로 판단된다.

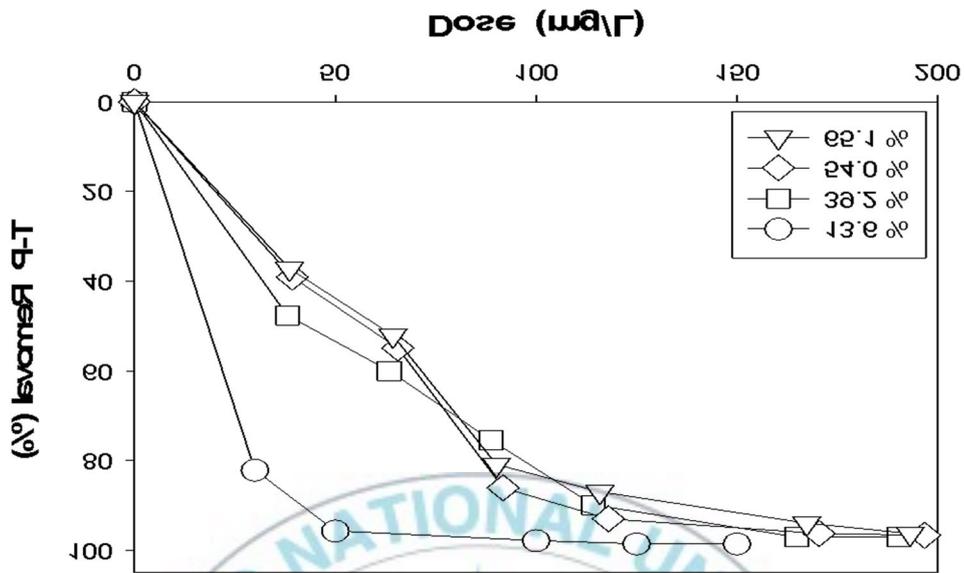


Fig. 4.14 T-P removal according to coagulant doses for different PACls.

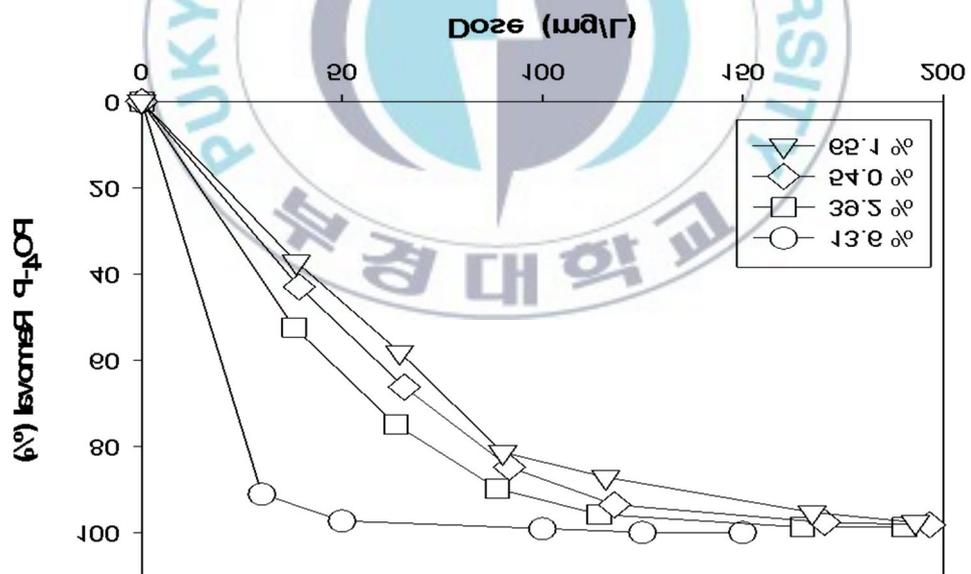


Fig. 4.15 PO₄³⁻-P removal according to coagulant doses for different PACls.

5장 결론

염기도에 따른 PACl 응집제를 제조하여 Ferron 분석을 통해 PACl 응집제의 특성과 제조된 PACl 응집제와 alum을 이용한 응집실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Al(III) 응집제에 의한 응집 mechanism 분석결과

1) r 값에 따라 제조된 PACl 응집제의 Ferron 분석결과, r 값의 증가에 따라 단분자성 Al 종이 감소하고 고분자성 Al 종은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 첨가된 염기의 OH⁻ 이온이 Al 이온과의 착화합물 형성에 의한 고분자성 Al 성분으로 전이됨에 따른 것으로 판단된다.

2) Alum과 r 값이 0인 PACl에서 인의 제거효율이 가장 높은 것으로 나타났으며, PACl 응집제의 r 값이 증가할수록 인의 제거효율이 선형적으로 감소하는 경향을 보이는 것으로 나타났다.

3) Al염 응집제에 의한 인의 제거 mechanism은 높은 양의 전하를 띠고 있는 고분자성 Al 종에 의한 인의 침전물 형성보다는 단분자성 및 저분자성 Al 종이 인의 침전물 형성에 더욱 효과적이기 때문이라 판단된다.

4) pH 7 이하의 낮은 pH 영역에서 인은 수종의 OH⁻ 이온이 감소됨에 따라 H₂PO₄⁻ 이온이 주종으로 불안정화 상태로 존재하고 있으며, Al(OH)_{3(S)}의 용해도가 감소함에 따라 낮은 pH 영역에서의 인 제거는 전하중화 및 Al(OH)_{3(S)}의 침전물 형성에 따른 응집기작이 주된 작용인 것으로 판단된다.

5) 하수처리수에 대한 효과적인 화학적 응집을 통한 수질개선을 위해서는 처리목적 대상물질에 대한 실험을 통하여 적절한 응집제의 선정이 필요한 것으로 판단된다.

2. 염기도에 따른 Al(III) 응집제의 응집특성 분석결과

1) 염기도를 달리한 PACl 응집제의 Al₂O₃ 함량은 10.8~11.0 %로 비슷한 함량을 유지

하고 있었으며, 염기도는 13.6~65.1 %로 서로 다른 염기도를 유지하고 있었다.

- 2) 염기도를 달리하여 제조된 PACl에 대한 Al(III)종 분포는 염기도가 높을수록 monomeric Al(III)종은 적어지고, precipitate Al(III)종은 증가하는 것으로 나타났다. 염기도가 가장 낮은 13.6 %의 경우에는 monomeric Al(III)종이 81 %, polymeric Al(III)종이 19 %, precipitate Al(III)종은 0 %로, monomeric Al(III)종이 주종으로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 염기도가 가장 높은 65.1 %의 경우에는 precipitate Al(III)종을 가장 많이 함유하고 있는 것으로 나타났으며, 염기도 54.0 %의 경우에서 polymeric Al(III)종을 가장 많이 함유하고 있는 것으로 나타났다.
- 3) 염기도별 응집제 주입량에 따른 pH 변화에서 응집제 주입량의 증가에 따른 pH 변화는 염기도가 39.2 %, 54.0 % 및 65.1 %의 경우에서 pH 변화폭이 적게 나타났으나, 염기도 13.6 %의 경우에는 pH 변화가 상대적으로 크게 나타났다.
- 4) 탁도제거 효율에서 응집실험에 사용된 4종류의 응집제 모두 비슷한 탁도 제거 효율을 나타내었다. 하지만, 응집제 주입량이 증가함에 따라 염기도가 높은 경우에서 재안정화에 따른 탁도제거 효율이 떨어지는 것으로 나타났으며, 염기도가 낮은 13.6 % 응집제의 경우에는 재안정화 없이 80 % 정도의 탁도제거 효율을 유지하는 것으로 나타났다.
- 5) 염기도 13.6 %의 경우 T-P 제거효율 및 PO₄-P의 제거효율이 가장 우수한 것으로 나타났으며, 응집제 주입량의 증가에 따른 제거효율은 향상되는 것으로 나타났다. 또한 염기도 13.6 %의 경우 응집제 주입량 30mg/L의 적은 주입량에서도 T-P 및 PO₄-P의 제거효율이 각각 82.1 % 및 91.1 %로 염기도 39.2 %, 54.0 % 및 65.1 %의 경우보다 우수한 제거효율을 나타내었다.

감사의 글

막연히 대학원이라는 곳에 들어와 참 오랜 시간이 지났습니다. 졸업이라는 것과 인연이 없는 줄 알았는데, 많은 분들께서 도움을 주셔서 무사히 졸업을 할 수 있었던 것 같습니다.

석사학위 논문뿐만 아니라, 학부 및 석사과정을 지내는 동안 지속적인 관심과 많은 도움을 주신 강임석 지도교수님께 존경의 마음을 담아 감사의 말씀을 드립니다.

또한 석사학위논문을 위하여 많은 조언과 격려를 아끼지 않으셨던 이병현 교수님, 여석준 교수님께 깊은 감사의 말씀 드립니다.

학부과정을 시작하여 석사과정을 지내면서 많은 가르침을 주신 박청길 교수님, 이제근 교수님, 이석모 교수님과 만날 때 마다 항상 따뜻하게 웃어주신 김일규 교수님께도 감사의 말씀을 드립니다. 그리고 건강이 좋지 않아 퇴직하신 양병수 교수님께도 가슴깊이 감사의 말씀을 전하고 싶습니다.

학부시절부터 못난 동생 챙기느라 고생하신 한승우 선배님께 무한한 감사의 마음 드리며, 석사발표 과정동안 많은 도움을 주신 김영운 박사님, 김정선 박사님, 김수현 후배님, 조명흠 후배님에게도 지면을 빌어 감사의 마음을 전합니다.

많은 분들에게 감사의 마음을 전하고 싶지만 한분 한분 이름을 올리지 못한 점 넓은 마음으로 이해하여 주시기 바라며, 학부시절부터 함께한 수질공학연구실 선·후배님들과 Clean Water Lab. 선·후배님들에게 깊은 감사의 마음을 전하고 싶습니다.

참고 문헌

- American Water Works Association, "Water Quality and Treatment" 5th Ed., McGraw-Hill, New-York., pp. 6.17-6.19(1999).
- American Water Works Association, 1990, *Water Quality and Treatment*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New-York.
- Amirtharajah, A. and Mills, K.M., 1982, Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation, *J. AWWA*, 74:4:210-216.
- Amirtharajah, A. and Mills, K.M., 1982, Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation, *J. AWWA*, 74:4:210-216.
- Amirtharajah, A. and O'Melia C.R., 1990, Coagulation Process: Destabilization, Mixing, and Flocculation: In *Water Quality and Treatment*, 4th edition, McGraw-Hill.
- Amirtharajah, A. and O'Melia C.R., 1990, Coagulation Process: Destabilization, Mixing, and Flocculation: In *Water Quality and Treatment*, 4th edition, McGraw-Hill.
- Amirtharajah, A., 1987, Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas City, MO.
- APHA-AWWA-WEF, "Standard methods for the examination of water and wastewater" 20th eds., *APHA AWWA WEF.*, (1998).
- APHA-AWWA-WEF, "Standard methods for the examination of water and wastewater" 21th eds., *APHA AWWA WEF.*, (2005).
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E., "The hydrolysis of cations", John Wiley and Sons, New York, (1976).
- Baes, C.F. and Mesmer, R.E., 1976, *The hydrolysis of cations*, John Wiley and Sons, New York.
- Bersillon, J. L., Hsu, P. H. and Fiessinger. F., "Characterization of hydroxy-aluminum solutions", *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 825-828(1988).
- Bertsch, P.M., 1987, Conditions for Al_{13} polymer formation in partially neutralized aluminum solutions, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 51, 825-828.
- Black, A.P., 1965, Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers, *J. AWWA*, 57:12:1547.

- Bottero, J.Y., Axelos, M., Tchuobar, D., Cases, J.M., Fripiat, J.J., and Fiessinger, F., 1987, Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from Keggin Al polymers, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 117, 47-57.
- Bratby, j., Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment, 2 ed. IWA Publishing, London.(2006).
- Brosset, C., Biedermann, G., and Sillen, L., 1954, Studies of the hydrolysis of metal ions, XI-the aluminum ion, *Acta Chemica Scandinavica*, 8, 1917.
- Chutter, F.M., 1990, Evaluation of the impact of the 1 mgP/L phosphate P standard on the water quality and trophic of Hartebeespoort Dam. *Water Sewage and Eff.* 10, 29-33
- David. R., Parker, "Identification and Quantification of the "Al₁₃" Tridecameric Polymeric Polycation Using Ferron", *Environ. Sci. Tech.*, **26**(5), 908-914(1992).
- de Hek, H., Stol, R.J., and de Bruyn, P.L., 1978, Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solution, 3. The role of sulfate ion, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 64, 1, 72-82.
- Dempsey, B.A., 1984, Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 14, 4, 311.
- Dempsey, B.A., 1989, Reaction between fulvic acids and aluminum, In *Aquatic Humic Substances*; Influence on the fate and treatment of pollutant, ACS.
- Dentel, S.K. and Gossett, J.M., 1988, Mechanism of coagulation with aluminum salts, *J. AWWA*. 80, 4: 187-198.
- Dentel, S.K., 1987, Optimizing Coagulant Additions From Laboratory and Field Test Methods. In *Am. Water Works Assoc. Seminars Proceedings: Influence of coagulation on the selection, operation, and performance of water treatment facilities*. Am. Water Works Assoc., Denver, June : 49-88.
- Dentel, S.K., 1991, Coagulant control in water treatment, *Critical Reviews in Environmental Control*, 21:1:41-135, CRC Press, Boca Rotan.
- Dillon, P.J., Molot, L.A., 1996, Long-term phosphorus budgets and an examination of the steady-state mass balance model for central Ontario lakes. *Water Res.* 20, 2273-2280.
- Duenas, J.F., J.R., A., Rey, A.F., Ferrer, A.S., 2003, Characterisation of phosphorus forms in wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous materials* 97, 193-205.
- Feng C., Wei C., Wang S., Shi B., Hongxiao Tang, "Speciation of hydroxyl-Al polymers formed through simultaneous hydrolysis of aluminum salts and

- urea", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **303**(3), 241-248(2007).
- Georgantas D.A., Grigoropoulou H.P., "Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide", *Journal of Colloid and Interface Science*, **315**(1), pp. 70-79(2007).
- Healy, T.W., James, R.O., and Copper, R., 1968, The Adsorption of aqueous Co(II) at the Silica-Water Interface, In *Adsorption from Aqueous Solution*, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society.
- Hem, J.D. and Roberson, C.E., 1990, Aluminum hydrolysis reaction and products in mildly acidic aqueous systems, in *Chemical modeling of aqueous systems II*, Melchior, D.C. and Bassett, R.L., Eds. American Chemistry Society Symposium Series 416.
- Hsu, P.H. and Bates, T., "Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides", *Mineral Magazine*, **33**, 749-768(1964).
- Hsu, P.H. and Bates, T., 1964, Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral Magazine*, **33**, 749-768.
- Hsu, P.H., 1977, Aluminum oxides and oxyhydroxides, *Mineral in Soil Environments*(Dixon, J.B. and Weed eds.), Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI.
- James, R.D. and Healy, T.W., 1972b, Adsorption of hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. I. Co(II) Adsorption on SiO₂ and TiO₂ as model Systems, *Jour. Colloid Inter. Sci.*, **40**, 1 : 42-52.
- James, R.D. and Healy, T.W., 1972c, Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface.III. A Thermodynamic model of adsorption, *Jour. Colloid Inter. Sci.*, **40**, 1 : 65-81.
- John Bratby, "Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment" 2nd. Ed., IWA Publishing, London·Seattle, pp. 119-149(2006).
- Johnson P.N. and Amirtharajah A.A., 1983, Ferric chloride and alum as single and dual coagulants, *J. AWWA.*, **74**: 232-239.
- Letterman, R.D., "Filtration strategies to meet the surface water treatment rule", Denver, CO; *American Water Works Association*, (1991).
- Letterman, R.D., 1991, *Filtration strategies to meet the surface water treatment rule*, Denver, CO; American Water Works Association.
- Letterman, R.D., Amirtharajah, A., and O'Melia C.R., 1999, Coagulation and

- Flocculation: In *Water Quality and Treatment*, 5th edition, McGraw-Hill.
- Lim-Seok Kang, Seung-Woo Han and Chul-Woo Jung, "Synthesis and Characterization of Polymeric Inorganic Coagulants for Water Treatment", *Korean J. Chem. Eng.*, **18**(6), 965-970(2001).
- Lyklema, J., 1978, Surface chemistry of colloids in connection with stability, in Ives, K.J. eds., *The Scientific Basis Flocculation*, Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands.
- Manahan, S.E., 2001, Fundamentals of environmental chemistry. Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- Matijevic, E. and Janauer, G.E., 1966, Coagulation and reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed metal ions. II. Ferric nitrate, *Jour. Colloid and Inter. Sci.*, 21: 197-223.
- Matijevic, E. and Kolak, N., 1967, Coagulation of lyophobic colloids by metal chelates, *Jour. Colloid and Inter. Sci.*, 24: 441-450.
- Morgan, J.J., 1976, Application and limitations of chemical thermodynamics in natural water systems, *Equilibrium Concepts in Natural Water Systems* (Stumm, W. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 67, Am. Chem. Soc., Washington, D.C., Chapter 1, 1-29.
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F., and Parkhurst, D.L., 1990, Revised chemical equilibrium data for major water-mineral reactions and their limitation, in *Chemical modeling of aqueous systems II*, Melchior, D.C. and Bassett, R.L., Eds. American Chemistry Society Symposium Series 416, American Chemical Society, Washington, D.C.: 398-413.
- Parker, D.R. and Bertsch, P.M., 1992, Formation of the Al tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Environ. Sci. & Tech.*, 26:5: 914-921.
- Parthasarathy, N. and Buffle, J., 1985, Study of polymeric aluminum(III) hydroxide solutions for application in wastewater treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation, *Water Res.*, 19, 25-36.
- Pouillot, M. and Stuy, H., 1992, High basicity polymeric aluminum salts for drinking water production, *Water Supply*, vol. 10, No. 4, pp 133-153.
- Rittmann, B.E., and McCarty, P.L., "Environmental Biotechnology", McGraw-Hill Korea(한역판), pp. 579-590(2002).
- Selig, U., Hubener, T., Michalik, M., 2002, Dissolved and particulate phosphorus forms in a eutrophic shallow lake. *Aquat. Sci.* 64, 97-105.

- Smith, R. M., "Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes", *Nonequilibrium systems in natural water chemistry* (Gould, R.F. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Series No. 106, Washington, D.C., 250-279(1971).
- Smith, R.M., "Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes", *Nonequilibrium systems in natural water chemistry* (Gould, R.F. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Sereis No. 106, Washington, D.C., 250-279(1971).
- Smith, R.M., 1971, Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes, *Nonequilibrium systems in natural water chemistry* (Gould, R.F. eds.), A.C.S. Advances in Chemistry Sereis No. 106, Washington, D.C., 250-279.
- Snoeyink, V.J. and Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, NY.
- Stol, R.J., van Helden, A., and de Bruyn, P., "Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solutions. 2. A kinetic study and model", *J. Colloidal and Interface Sci.*, **57**, 115-131(1976).
- Stol, R.J., van Helden, A., and de Bruyn, P., 1976, Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solutions. 2. A kinetic study and model, *J. Colloidal and Interface Sci.*, **57**, 115-131.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., "Aquatics Chemistry" 3rd Ed. John Wiley and Sons, New York, pp. 263-289(1996).
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1962, Chemical aspects of coagulation, *J. AWWA.*, **56**:1:971-994.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- Stumm, W. and O'Melia C.R., 1968, Stoichiometry of coagulation, *J. AWWA.*, **60**:5:514-539.
- Stumm, W. and O'Melia C.R., 1968, Stoichiometry of coagulation, *J. AWWA.*

60:5:514-539.

- Stumm, W., 1992, *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley-Interscience, NY.
- Thomas, F.A., Maslon, A., Bottero, J.Y., and Boudot, D., 1991, Al(III) speciation with acetate and ozalate; A potentiometric and Al NMR study, *Environ. Sci. & Tech.*, 25:9: 1553-1559.
- Vermeulen, A.C. and de Bruyn, P.L., 1975, Hydrolysis-precipitation studies of aluminum(III) solutions. I. Titration of acidified aluminum nitrate solutions, *J. Colloidal and Interface Sci.*, 51, 449-458.
- Vernon L. Snoeyink and Davic Jenkins, "Water Chemistry", John Wiley & Sons, New York, pp. 279-282(1980).
- Vik, E.A. and Eikebrokk, B., 1989, Coagulation process for removal of humic substances from drinking water, In *Aquatic Humic Substance: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, Suffet, I.H. and MacCarthy, P.A. Eds. Symposium by The American Chemical Society, Washing, D.C.:385-408.
- Weber, Jr. W.J., 1972, *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New-York.
- 곽종운, "물리·화학적 수처리 원리와 응용", pp. 460-462 (1998).
- 김정숙, 이인성, 강임석, "Al(III)염 응집제를 이용한 하수중의 인 제거 mechanism에 관한 연구", 대한상하수도학회·한국물환경학회 공동추계학술발표회 및 포럼, 한국물환경학회, 서울, pp. 840 ~ 841 (2008).
- 한승우, "수처리용 무기고분자 응집제의 제조 및 적용", 부경대학교 환경공학과 박사 학위논문, (2000).
- 한승우, 이철우, 강임석, "수처리용 Al(III)계 무기고분자응집제 제조시 물리적 영향", 한국화학공학회지, 42(5), 612-618(2004).
- 한승우, 정철우, 강임석, "상수처리용 합성 무기고분자 Al(III)계 응집제의 응집특성", 한국환경과학회지, 8(6), 717-724(1999).
- 한승우, 정철우, 강임석, "상수처리용 합성 무기고분자 Al(III)계 응집제의 화학적 특성", 한국환경과학회지, 8(6), 711-716(1999).
- 환경부, "하수처리시설 총인 처리강화 시범운영 연구", pp. 3(2009).
- 환경부, "08년도 공공하수처리시설 운영관리실태 평가결과보고서", (2008).
- 환경부, "환경부고시 제2008-69호, 수처리제의 기준과 규격 및 표시기준",

pp.5-15(2008)

현대건설, “질소·인 제거공정 Design Handbook”, (2003).

황응주, 천효창, “생물공정 처리수의 PAC(Poly Aluminum Chloride) 응집에 의한 고효율 인 제거 특성”, 대한환경공학회지, **31**(8), 673-678(2009).

