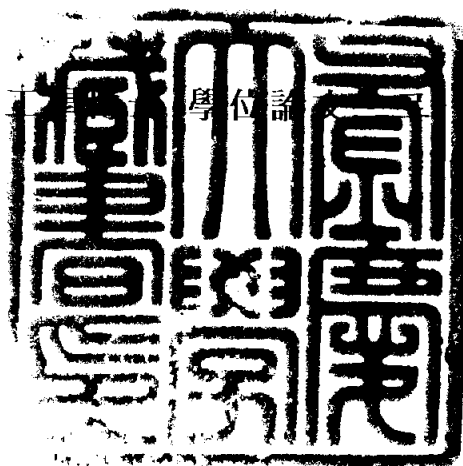


工學博士 學位論文

정수공정 개선을 위한 급속혼화조건에  
대한 연구

指導教授 姜 壬 錫

이 論文을 工學 學位論文 提出함



2003年 8月

釜慶大學校 大學院

環境工學科

崔時煥

# 崔時煥의 工學博士 學位論文을 認准함

2003 年 6 月 26 日

主 審	理學博士	朴 清 吉
副 審	工學博士	李 柄 憲
委 員	工學博士	李 錫 謨
委 員	工學博士	申 鉉 武
委 員	工學博士	姜 壬 錫



# 목 차

제 1 장 서론 .....	1
제 2 장 문헌연구 .....	4
2.1 Al(III)염의 가수분해 .....	4
2.2 응집 mechanism .....	11
2.2.1 흡착과 전하중화 .....	13
2.2.2 Sweep floc coagulation .....	16
2.3 유기물질의 응집 mechanism .....	22
2.4 혼합공정 .....	27
2.4.1 급속혼화 .....	28
2.4.2 응집 mechanism에 따른 급속혼화조건 .....	32
2.4.3 급속혼화공정의 설계 조건 .....	38
2.4.4 Backmixer를 이용한 급속혼화 장치 .....	40
2.4.5 In-line 정적혼화기를 이용한 급속혼화장치 .....	44
2.4.6 급속혼화의 특성이 알루미늄 가수분해에 미치는 영향 .....	53
2.4.7 완속혼합 .....	61
제 3 장 재료 및 방법 .....	63
3.1 원수의 수질 특성 .....	63
3.2 실험장치 및 방법 .....	64
3.2.1 Backmixer 장치 및 방법 .....	64
3.2.2 In-line 정적혼화 장치 및 방법 .....	68
3.2.3 Al(III) 가수분해 중의 특성실험 .....	73
3.3 수질분석 .....	75
제 4 장 결과 및 고찰 .....	77
4.1 Backmixer 공정에서의 응집효율 .....	77
4.1.1 흡착과 전하중화 mechanism 조건과 sweep floc mechanism 조건 결정 .....	77
4.1.2 교반조건에 따른 응집효율 .....	80
4.1.3 Enhanced coagulation조건에서 급속혼화조건이 응집에 미치는 영향 .....	89
4.2 In-line 정적혼화기에서의 응집효율 및 backmixer 응집효율과의 비교 .....	93
4.2.1 정적혼화기에서 유량과 유속에 따른 교반강도의 계산 .....	93
4.2.2 정적혼화기의 교반강도에 따른 응집효율의 비교 .....	95

4.2.3 정적혼화기와 backmixer의 응집효율비교 .....	100
4.2.4 Backmixing과 in-line 공정에서 교반특성 .....	111
4.3 급속혼화조건에 의한 Al(III) 가수분해 종의 분포특성 .....	115
4.3.1 순수에서의 급속혼화 후의 Al(III) 가수분해 종의 분포 특성 .....	115
4.3.2 상수원수에서 급속혼화조건에 따른 가수분해 종의 변화 .....	121
4.3.3 응집 mechanism에 따른 Al(III)가수분해 종의 변화 .....	124
4.3.4 급속혼화시 교반시간에 따른 Al(III)가수분해 종의 변화 .....	127
<b>제 5 장 결 론</b> .....	129
<b>감사의 글</b> .....	132
<b>참 고 문 헌</b> .....	133

## <List of Figures>

Fig. 2.1. Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis. ....	5
Fig. 2.2. Solubility of aluminum at equilibrium with Gibbsite (A), amorphous aluminum hydroxide (B) (Thermodynamic data from Table 2.1). ....	7
Fig. 2.3. Aluminum hydrolysis products. ....	10
Fig. 2.4. Coagulation diagram of iron. ....	17
Fig. 2.5. Domain for best direct filtration on alum coagulation diagram. ....	17
Fig. 2.6. Schematic representation of the various pathways followed by Al hydroxide species in solution or at a surface in contact with the solution. ....	19
Fig. 2.7. Reaction pathways that hydrolysis products may follow when an hydrolyzing metal salts coagulant is added to water with particles or NOM. ....	19
Fig. 2.8. Particle and Organic matters coagulation and flocculation. ....	23
Fig. 2.9. Mechanisms for alum coagulation of humic substances. ....	25
Fig. 2.10. Overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing. ....	27
Fig. 2.11. Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process. ....	29
Fig. 2.12. Sub-Processes in the rapid mixing process and their interaction. ....	31
Fig. 2.13. Propeller-type mechanical flash mixer. ....	43
Fig. 2.14. Partitioned energy dissipation in a stirred tank. ....	43
Fig. 2.15. Schematic of fluid stream at in-line static mixer. ....	47
Fig. 2.16. Typical in-line blender (mixer). ....	47
Fig. 2.17. Schematic of in-line Static mixer. ....	48
Fig. 2.18. Typical friction factor data for static mixers (Sulzer SMX and Kenics refer to the manufacture company of static mixer). ....	52
Fig. 2.19. Distribution of materials on the B beaker for the method of mixing shown. ....	58
Fig. 2.20. Distribution of materials in the mixing beaker for either of the methods of mixing shown. ....	58
Fig. 2.21. The scheme of polymerization and precipitation. ....	60
Fig. 3.1. Schematic diagram of jar and paddle used for 2 L reactor test. ....	66
Fig. 3.2. Schematic diagram of jar and paddle used for 18 L reactor test. ....	66

Fig. 3.3. Velocity gradient (G) vs. paddle rotating speed (N) (18 L reactor at 23 °C). .....	67
Fig. 3.4. Velocity gradient (G) vs. paddle rotating speed (N) (2 L jar-tester at 23 °C). .....	67
Fig. 3.5. Schematics of in-line static mixer element. ....	70
Fig. 3.6. Photograph of element equipment in a in-line static mixer. ....	71
Fig. 3.7. Photograph of differential pressure transducer. ....	71
Fig. 3.8. Experimental setup of a static mixer for rapid mixing. ....	72
Fig. 4.1.1. Effect of coagulation dose on turbidity, $UV_{254}$ and DOC removal efficiency (adjusted pH 5.5, A/D condition). ....	78
Fig. 4.1.2. Effect of coagulation dose on turbidity, $UV_{254}$ and DOC removal efficiency (adjusted pH 7.0, sweep floc condition). ....	78
Fig. 4.1.3. Zeta potential as a function of coagulant dose. ....	79
Fig. 4.1.4. Effect of the rapid mixing condition on turbidity removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc condition). ....	82
Fig. 4.1.5. Effect of the rapid mixing condition on $UV_{254}$ removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc condition). ....	83
Fig. 4.1.6. Effect of the rapid mixing condition on DOC removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc condition). ....	84
Fig. 4.1.7. Comparison of settling velocity under different rapid mixing conditions (A/D condition). ....	86
Fig. 4.1.8. Comparison of settling velocity under different rapid mixing conditions (sweep floc condition). ....	86
Fig. 4.1.9. Changes in particle size distribution after rapid mixing under different mixing condition (A/D condition, $GT=5500$ ). ....	88
Fig. 4.1.10. Changes in particle size distribution after rapid mixing (Sweep floc condition, $GT=5500$ ). ....	88
Fig. 4.1.11. Determination of enhanced coagulation condition. ....	90
Fig. 4.1.12. Effect of the rapid mixing condition on turbidity removal efficiency (Enhanced coagulation condition). ....	91
Fig. 4.1.13. Effect of the rapid mixing condition on $UV_{254}$ and DOC removal efficiency (Enhanced coagulation condition). ....	92
Fig. 4.2.1. Velocity gradient as a function of flow rate. ....	94
Fig. 4.2.2. Turbidity removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates and element numbers (alum dose : 0.075mM as Al). ....	98

Fig. 4.2.3. UV <sub>254</sub> removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates and element numbers (alum dose : 0.075 mM as Al). .....	98
Fig. 4.2.4. Comparison of Zeta Potential for each G value (alum dose: 0.075 mM as Al). .....	99
Fig. 4.2.5. Effects of coagulant dose on turbidity removal for the selected rapid mixers (Q= 2 L/min).. .....	102
Fig. 4.2.6. Effects of coagulant dose on organic matter removal for the selected rapid mixers (Q= 2 L/min). .....	102
Fig. 4.2.7. Effects of coagulant dose on turbidity removal for the selected rapid mixers (Q=3 L/min). .....	103
Fig. 4.2.8. Effects of coagulant dose on organic matter removal for the selected rapid mixers (Q=3 L/min). .....	103
Fig. 4.2.9. UV <sub>254</sub> removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates, pipe length, and element numbers (alum dose: 0.075 mM as Al). .....	105
Fig. 4.2.10. UV <sub>254</sub> removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates, pipe length, and element numbers (alum dose: 0.075 mM as Al). .....	105
Fig. 4.2.11. Comparison of (3+2) element static mixer with other mixers for settled turbidity. ....	107
Fig. 4.2.12. Comparison of (3+2) element static mixer with other mixers for particles size distribution (Dose: 0.075 mM as Al, Q: 2 L/min) .....	107
Fig. 4.2.13. Effect of the rapid mixing condition on Turbidity removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc coagulation). .....	110
Fig. 4.2.14. Effect of the rapid mixing condition on UV <sub>254</sub> removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc coagulation). .....	110
Fig. 4.2.15. Kolmogorov's microscale on backmixing and in-line static mixer. ....	114
Fig. 4.3.1. UV absorbance versus ferron reaction time under various rapid mixing conditions. ....	117
Fig. 4.3.2. Scheme of Al(III) polymerization and precipitation. ....	118
Fig. 4.3.3. Effect of mixing intensity on the reaction with ferron during rapid mixing period (for alum). ....	123
Fig. 4.3.4. Effect of mixing intensity on the reaction with ferron during rapid mixing period (for PACl). ....	123

Fig. 4.3.5. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (A/D condition). .....	126
Fig. 4.3.6. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (at Sweep floc condition). .....	126
Fig. 4.3.7. Distribution of Al species of alum during rapid mixing time (A/D condition). .....	128
Fig. 4.3.8. Distribution of Al species of alum during rapid mixing time (Sweep floc condition). .....	128

## <List of Tables>

Table 2.1. Hydroxocomplex formation constants for Al(III) at 25°C .....	7
Table 2.2. Comparison of alum coagulation dilute clay suspensions and humic substances .....	23
Table 2.3. Required removal of TOC by enhanced coagulation requirements .....	35
Table 2.4. Enhanced Coagulation minimum pH .....	35
Table 2.5. Coagulants dose equivalents .....	36
Table 2.6. Advantage and disadvantage of in-line static mixer .....	45
Table 3.1. Characteristics of raw water .....	63
Table 3.2. Chemical characteristics of alum and PACl .....	74
Table 3.3. Analytical method and instruments .....	76
Table 4.1. Measurement of head loss and calculation of velocity gradient under various flow rates and numbers of element .....	94
Table 4.2. Computed kolmogorov's microscale on backmixing and in-line static mixer .....	113
Table 4.3. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing using a pure water .....	120
Table 4.4. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing using a raw water .....	122

# A study of rapid mixing condition for improvement of water treatment process

Si-Hwan Choi

*Department of Environmental Engineering, Graduate school,  
Pukyong National University*

## **Abstract**

The rapid mixing process in water treatment shall mean the rapid dispersion of chemicals throughout the water tube treated, usually by violent agitation. Most desirable rapid mixing condition is the very rapid and uniform dispersion of coagulants throughout the total flow in mixing tank without any concentration gradient. The rapid mixing process for coagulation is a critical component in a water treatment plant. The effectiveness of rapid mixing significantly influences the efficiency of the subsequent sedimentation and filtration process. However, at the present time a detailed understanding of the rapid mixing by in-line mixer or generally accepted criteria for all type of design are unavailable.

The overall objective of this research is an understanding of contaminant destabilization using Al(III) coagulants during the rapid mixing period after coagulant addition, and development of design relationship for mixing processes base on basic concepts and experimental results. Four of specific objectives are (1) to investigate the effect of rapid mixing conditions on the removal of organic matters under several coagulation mechanisms, including adsorption/destabilization (A/D), sweep floc, and enhanced coagulation (2) to find out the role of rapid mixing in the species of hydrolyzed Al(III) formed and the colloidal material formed from dissolved organics in the reactor, and (3) to suggest the optimal mixing conditions depending on the raw water quality and the contaminants to be removed and (4) to investigate the performance and the design parameter of

in-line static mixer. The coagulation experiments were conducted to compare the in-line static mixer to the traditional backmixer under several coagulation mechanisms. Experiments were also performed to compare the coagulation efficiency of different mixing type of the in-line static mixer which were made using different flow rates and the number of elements equipped in a pipe.

The effectiveness of organics coagulation due to the change in rapid mixing condition was varied with the order of the following coagulation mechanisms: A/D > sweep floc. Under all of the coagulation mechanisms investigated, while the efficiency of organic removal was higher at higher mixing intensity, that of turbidity removal was higher at lower mixing intensity. In addition, optimal rapid mixing time used at all mixing intensities was ranged from 30 to 40 sec above which the coagulation efficiency was substantially decreased.

The in-line static mixer performed much better than the backmixer for all coagulation and mixing conditions tested. Especially, the static mixer was very effective in the surface charge neutralization, as showing higher reduction of negative charge with increasing mixing intensity. However, little difference was observed in the performance of the static mixer equipped with 2, 3, and 5 elements. Also, the experimental results showed that the static mixer works very well for both A/D mechanism and sweep floc coagulation mechanisms. The results also indicate that the static mixer is more efficient at producing A/D mechanism conditions as a result of its fast and uniform dispersion of the coagulant.

When an Al(III) salt is added to water, monomers, polymers, or solid precipitates may form. Different Al(III) coagulants (alum and PACl) show having different Al species distribution over a rapid mixing condition. During the rapid mixing period, for alum, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) increases, but for PACl, precipitates of  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  increases rapidly. Also, for alum, higher mixing speed favoured Al(III) polymers formation over  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  precipitates formation, but for PACl, higher mixing speed produced more  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  precipitates. Under A/D and sweep floc conditions, both  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$  and dissolved Al(III) (monomers and polymers) exist, and then concurrent reactions by both mechanism appear to cause simultaneous precipitation.

# 제 1 장 서 론

정수공정 중 급속혼화공정 (rapid mixing)의 주요목적은 응집제를 공정수내에 짧은 시간에 균일하게 분산시켜 입자들의 불안정화 (destabilization)를 유도하는 것으로서 효율적인 응집을 달성하기 위한 필수적인 과정이다. 따라서 급속혼화는 후속공정, 즉 침전-여과-소독 공정의 효율적인 운전뿐만 아니라 최종 정수의 수질에도 직접적인 영향을 미치는 중요한 공정이다. Cleasby 등 (1989)은 급속혼화공정은 화학적 전처리 공정에서도 가장 필수적이고 중요한 단계라고 강조하였다. 특히 alum이나 철염과 같은 급속염 응집제를 사용하는 정수처리에 있어서 급속혼화는 더욱 중요시 여겨지는데, 그 이유는 수중에서 급속염 응집제의 가수분해가 순식간 (1~7 초)에 일어나고, 이러한 가수분해 생성물이 콜로이드 입자에 흡착되거나 용존유기물과의 반응 또한 매우 빠르게 일어나기 때문이다 (AWWA, 1999). 이러한 급속혼화공정에 영향을 줄 수 있는 인자로는 원수의 특성과 온도, 응집제의 종류와 투입량, 오염물질의 농도, 혼화조 및 임펠러의 형상과 혼화조에 가해지는 교반강도와 교반시간 등이 있는데, 이 중에서도 혼화효율을 나타내는 교반강도와 교반시간이 정수처리 효율을 결정짓는 중요한 인자로 여겨져 왔다.

급속혼화공정에 영향을 미치는 인자에 대해서는 다양하게 연구가 이루어져 있으며 이러한 영향인자 중 최적 교반강도와 교반시간에 대한 연구가 주로 이루어져 왔다. Amirtharajah와 Mills (1982)의 연구결과에 의하면 전하중하 응집 mechanism을 위해서는 높은 교반강도 (평균속도경사,  $G > 1,500 \sim 3,500 \text{ sec}^{-1}$ )가 요구되나 sweep floc응집조건에서의 응집의 효율은 교반조건의 영향을 거의 받지 않는다고 하였다. 그러나 일반적으로 급속혼화의 조건으로는 급속염 응집제의 효율적인 가수분해 반응과 이로 인한 보다 효과적인 응집제의 가수분해종이 생성되기 위해서는 높은 교반강도와 짧은 교반시간이 최적이라고 알려져 왔다. 그러나 여러 연구자들에 의해 제시된 최적 교반강도와 교반시간 등에 상당한 차이가 있으며 이러한 점은 각 연구자에 의하여 사용된 교반장치의 종류가 다양하다는 데에도 그이유가 있으나, 아직까지도 짧은 교반시간동안 응집제 투입 후 오염물의 불안정화 과정을 체계적이고 과학적으로 설명한 자료는 부족한 실정이다.

수처리 공정에서 사용되어지고 있는 급속혼화 장치로는 backmixer 장치, in-line blender, hydraulic mixing, diffuser and injector 장치, 무동력 static mixer 등이 있다. 이중 수처리 공정에서 급속혼화 장치의 가장 일반적으로 사용하고 있는 형태는 backmixer 반응조이다. 그러나 backmixer 반응조의 경우 장치의 특성상 혼화조와 임펠러로 구성되어 설계, 운전되고 있으며 교반강도를 일정 한도 이상으로 증가시켜 운전하기가 어려우며 이론적인 교반조건을 만족시키기에는 운전상의 어려움이 따른다. 또한 교반강도를 증가시키기 위해서는 높은 동력이 요구되며, 불완전한 약품분산, 단회로 현상 등의 운전상에 많은 문제점이 제기되고 있다. 이에 따라 최근 높은 교반강도와 짧은 교반시간을 충족시키는 혼화 방식 중의 하나가 in-line 정적혼화기 (static mixer)이다. In-line 정적혼화기는 유체가 유입되는 부분에 특정 재질의 관과 관내부에 높은 난류를 발생시킬 수 있는 고정된 구조물 (elements)로 구성되어 관내부에서 순간적으로 응집체를 확산하는 기능을 가지고 있다. 이러한 장치의 특성 때문에 선진 외국의 많은 정수처리장에서 다양한 종류의 in-line 혼화기를 사용하고 있으며 이로 인한 혼화공정의 효율 향상은 물론 동력 및 소요 부지면적의 절감 등의 효과를 거두고 있다. 그러나 이러한 정적혼화기의 장점에도 불구하고 국내에서는 정적혼화기를 사용하고 있는 수처리 시설은 거의 없는 실정이다. 또한 일부 수처리 공정에서는 도입을 검토하고 있으나 정적혼화기의 유체역학적 특성 및 응집특성에 대한 이해가 부족하고 이로 인하여 실제 사용상의 설계 및 운전조건 등이 정립되어 있지 않아서 현장에서의 적용이 어려운 실정이다. 또한 in-line 혼화기는 제조회사 및 적용 용도에 따라 다양한 구조적 특징을 가지고 있으므로 in-line 정적혼화기에서 발생하는 교반강도에 일반적으로 표현할 수 있는 계산방법이 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서의 주된 목적은 일반적으로 많이 사용되고 있는 backmixer와 in-line 정적혼화장치를 이용하여 급속교반 과정 중에 발생하는 다양한 교반강도와 교반시간, 그리고 유체의 혼합특성 등의 교반조건에 따른 오염물의 응집 mechanism을 체계적으로 규명하여 응집조건에 따른 최적 혼화조건을 설계할 수 있는 기초자료를 제시하고자 한다.

이에 따라 본 연구의 세부적인 연구목적은 살펴보면 현재 정수장에서 가장 많이 사용되고 있는 backmixer 혼화기를 이용하여 흡착과 전하중화 (A/D) mechanism과 sweep floc

coagulation mechanism에서 급속혼화조건이 응집효율에 미치는 영향을 파악하고자 하였다. 또한 용존성 유기물 제거 효율을 향상시키기 위하여 최근 시행되고 있는 enhanced coagulation 조건에서도 응집효율을 살펴보았다. 특히 기존의 연구가 (AWWA, 1999; Amirtharajah and O'Melia, 1990; 이, 1998) 대부분 탁도 제거측면에서 응집효율이 평가되었음을 고려하여 본 연구에서는 탁도 뿐만 아니라 급속혼화조건이 유기물질의 응집효율에 미치는 영향에 대하여 중점적으로 살펴보았다. 또한 국내에서는 거의 연구된 바가 없는 in-line 정적혼화기를 이용하여 기존의 backmixer와 전혀 다른 유체의 혼합특성과 높은 교반강도 및 짧은 교반시간이 응집효율에 미치는 영향에 대하여 고찰하고, 이러한 연구결과를 backmixer의 경우와 비교 분석하여 급속혼화공정을 보다 체계적으로 이해하고 최적의 설계인자를 도출할 수 있는 기초자료를 제시하고자 하였다. 또한 기존의 급속혼화공정에 대한 연구의 대부분은 급속혼화 후 응집 침전에 따르는 수질을 평가하여 급속혼화의 영향을 파악하여 왔다. 그러나 급속혼화과정 중에 일어나는 금속염, 특히 Al(III) 응집제의 화학적 특성의 다양한 변화를 이해하지 않고는 혼화과정 중 오염물 응집의 mechanism을 이해하는 데에는 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 급속혼화 시 알루미늄 가수분해 종의 분포 변화 및 입자 크기 분포 변화를 살펴보므로써 급속혼화조건에 따른 응집제와 용존성 유기물질의 물리·화학적 거동을 보다 구체적으로 규명하고자 하였다.

## 제 2 장 문 헌 연 구

### 2.1. Al(III)염의 가수분해

수처리에서 사용되는 금속염 응집제의 중요한 화학적 특성중의 하나는 수중에서의 착화합물을 형성하기 위한 금속이온의 가수분해 반응이다. 가수분해 (hydrolysis) 반응은 수용액상에서 수화된 유리금속이온 (ex,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ )과 산 또는 염기와의 ligand 교환반응에 의하여 일어난다 (Snoeyink and Jenkins, 1980). 금속염 응집제 중의 대표적인 알루미늄이온 ( $\text{Al}^{3+}$ )은 수용액상에서 쉽게 가수분해되며 자연수 중에  $\text{OH}^-$  이외의 기타 경쟁적인 리간드 (ligand)가 없을 때 자연수의 pH 조건 하에서  $\text{OH}^-$  이온과 여러 가지의 결합된 형태로 존재한다. 그러므로 금속염 응집제의 가수분해 및 침전물 형성 (precipitation)의 mechanism에 관한 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 요인이다. 특히 Al(III)계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 각종 Al(III) 가수분해 종이 형성되며 형성된 가수분해 종에 따라 응집특성이 다르게 나타나기 때문이다. 이에 따른 응집에서의 영향 인자로는 용해도 변화, 가수분해 종의 변화 및 가수분해 종들의 전하중화 능력 및 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 사용되고 있는 응집제로는  $\text{Al}^{3+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$ 의 금속이온을 함유하고 있는 황산염 또는 염화물이 있다. 수용액에서의 이러한 금속이온은 Fig. 2.1에 나타난 바와 같이 6개 물분자의 산소원자와 강하게 결합된 형태로 높은 양의 전하를 가지고 있으며, 가수분해 반응을 통하여 수소원자를 방출하려는 경향을 가지고 있다. Al(III)과 Fe(III) 수산화물 중의 가수분해 생성물을 얻기 위한 착화합물 형성 반응은 응집에서의 금속염에 대한 역할을 이해하는데 많은 도움을 준다. Al(III)은 수중에서 쉽게 가수분해가 되며 수중의  $\text{OH}^-$  이온 외에 기타 경쟁적인 ligand가 없을 경우, 자연수의

pH 조건에 따라 OH<sup>-</sup> 이온과 결합된 여러 형태로 존재한다. 그러므로 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성에 대한 mechanism은 응집에서의 특성과 효과에 있어서 중요하게 작용된다. 특히 Al(III)계 응집제에서 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 Al(III) 가수분해 종은 서로 다른 응집특성을 나타내는데, 특히 polymeric Al(III)종은 높은 양전하를 띠고 있어 음전하를 띠는 입자상 물질의 전하변화에 매우 효과적이라 할 수 있다 (Pouillot and Suty, 1992).

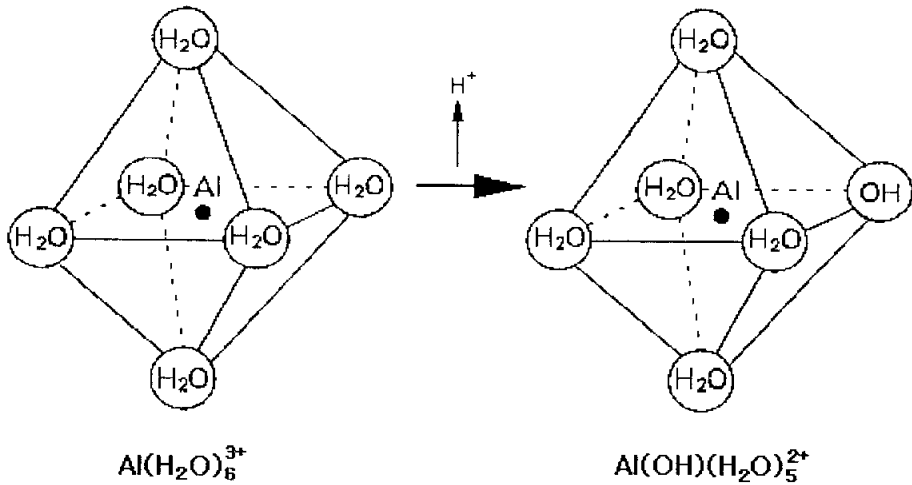
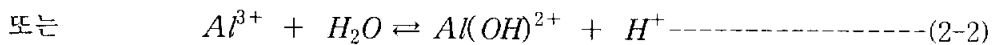
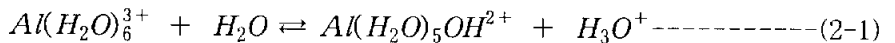
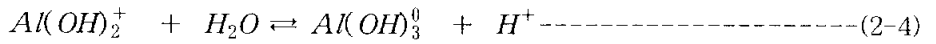
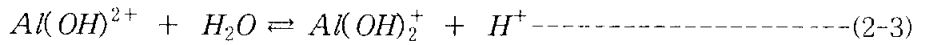


Fig. 2.1. Deprotonation of the aquo aluminum ion. Initial step in aluminum hydrolysis (Letterman, 1991).

Al<sup>3+</sup> 이온에 대한 가수분해는 수화된 Al<sup>3+</sup> 이온, 즉 Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>의 산 또는 염기와 ligand 치환반응을 이룬다. Mononuclear Al(III) 종만을 고려한 경우에 있어서 가수분해는 다음의 반응과 같이 단계적으로 나타난다.



Al<sup>3+</sup> 이온과 결합된 H<sub>2</sub>O 리간드를 생략하면,



식 (2-1)~(2-5)에 나타낸 바와 같이 Al(III)의 가수분해 반응은 OH<sup>-</sup> 이온과 수화된 물분자의 단계적인 치환에 의해 이루어진다. 식 (2-1)과 같이 결합되어 있는 H<sub>2</sub>O 분자가 OH<sup>-</sup> 이온으로 치환됨으로서 생성된 종은 양성자 (ex, H<sup>+</sup>) 제공자로서 Brönsted 정의에 따라 산이라 할 수 있다. 그러므로 가수분해는 산-염기 반응에서 수종의 가수분해 종의 생성을 및 분포에 있어 pH의 영향이 크게 작용한다. 이러한 pH 영향은 Al(III) 용해도 곡선을 이용하여 pH에 따라 생성되는 Al(III) 종들의 거동을 이해할 수 있다. 따라서 수중에서의 Al(III) 수산화물의 용해도 즉, Al(III)과 OH<sup>-</sup> 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<sup>+</sup> 이온이 유리됨을 알 수 있다. 또한 이들의 평형상수를 이용하여 Al(III) 용해도 곡선을 Fig. 2.2와 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) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$ *	- 4.97
(2) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	- 4.30
(3) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3^0 + \text{H}^+$	- 5.70
(4) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	- 8.00
(5) $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	- 7.70
(6) $3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	-13.94
(7) $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	-98.73
(8) $\text{Al(OH)}_3(\text{am}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-31.50**
(9) $\text{Al(OH)}_3(\text{c}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	-33.50

\* Ligand and H<sub>2</sub>O molecules are omitted for brevity

\*\* Calculated from the reported values of  $\Delta H_f$  for Al(OH)<sub>3</sub>, Al<sup>3+</sup>, and OH<sup>-</sup>

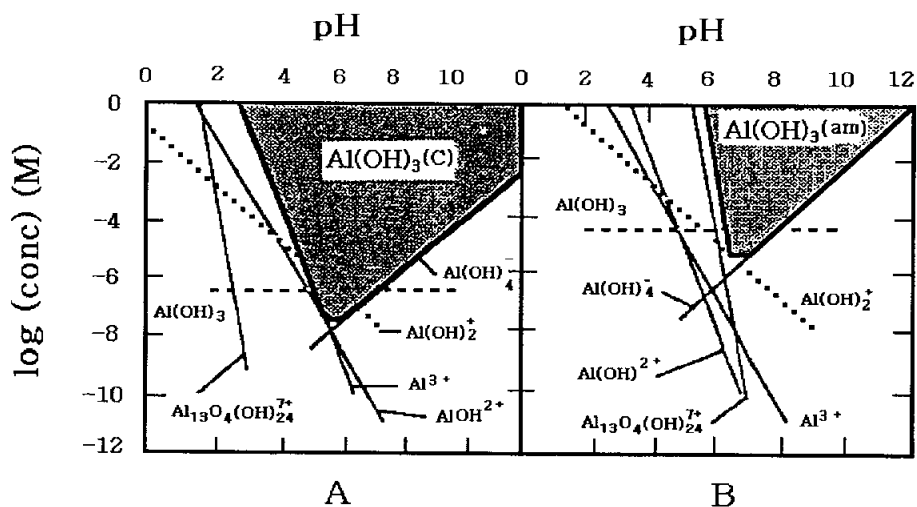


Fig. 2.2. Solubility of aluminum at equilibrium with Gibbsite(A), amorphous aluminum hydroxide(B) (Thermodynamic data from Table 2.1).

Fig. 2.2는 결정형의 수산화알루미늄 [gibbsite,  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{c})$ ,  $\log K = -33.5$ ]과 비결정형의 수산화알루미늄 [ $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ ,  $\log K \approx -31.5$ ]의 용해도 곡선을 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 2.2(A)의 경우는 고형상으로 여겨지는 결정형 산화알루미늄의 경우를 나타낸 것으로서, 알칼리성 pH 범위 ( $\text{pH} > 8$ )에 있어서  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 평형상태에서 주를 이루는 용해성 Al(III) 종은 음이온성인  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 이며, 낮은 pH 범위 ( $\text{pH} < 6$ )에서의 Al(III) 종은  $\text{Al}^{3+}$ 과  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 와 같은 양이온의 monomeric Al(III) 종이 주를 이루고 있다. Fig. 2.2(B)는 Al(III)염의 첨가에 따라 형성되는 침전성 고형물 즉, 비결정형으로서 결정형보다 용해가 잘 이루어진다. Baes와 Mesmer (1976)는 침전성  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 에 대하여 평형상태에서 3 가지의 polymeric Al(III)종 [ $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ,  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ]과 5 가지의 monomeric Al(III) 종 [ $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ]이 형성된다고 하였다. 또한 pH 6.2 정도에서 알루미늄의 용해도가 가장 낮게 나타남을 볼 수 있다. pH 5.8~8의 범위에서  $10^{-4}$  M의 Al(III) [Alum ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14.3\text{H}_2\text{O}$ )의 30 mg/L]으로서 침전성  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 이 형성될 수가 있으며, pH 5.7 이하에서 침전성  $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{am})$ 은 완전히 용해되고 [ $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ ]와 같은 polymeric Al(III) 종을 형성할 수 있다 (AWWA, 1990). 이러한 평형상태의 Al(III) 용해도 및 종 분포 곡선은 응집 반응의 이해에 많은 도움을 제공하지만, 이것이 Al(III) 가수분해 상태를 완전히 나타내는 것은 아니다. 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. 2.3에 나타내었다. Fig. 2.3의 Al(III) 가수분해 생성물의 형성과정에 있어 초기  $\text{Al}^{3+}$  이온은 가수분해의 진행에 따라 monomeric Al(III) 종과 polymeric Al(III) 종을 거쳐  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전물을 형성하며, 그리고 pH의 증가에 따라  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 로의 전이가 이루어짐을 보이고 있다. 여기서 중간 생성물질로 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  $\text{Al}^{3+}$  이온은  $\text{OH}^-$  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 1 개의  $Al^{3+}$  이온과 연결되어 있어 용액에서의  $H^+$  이온과 함께 빠르게 평형에 도달하게 된다 (Amirtharajah and Mills, 1982).

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 (PACI)는 NaOH 등의 염기 첨가에 따라 polymeric Al(III) 종으로 형성된다. 이러한 PACI 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. PACI은 일반적으로  $AlCl_3$  용액에 NaOH 용액을 경험적 혼합식  $[Al(OH)_rCl_{3-r}]$  ( $r \cong 1 \sim 2.5$ )이 이루어 질 때까지 주입함으로써 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. 따라서  $r$  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 PACI 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<sub>13</sub> polymeric 종으로 나타났으며, r<2.3인 용액에서 형성된 polymeric Al(III) 종은 안정한 상태로 있으며, r>2.6에서는 polymer 상태가 더욱 치밀한 구조로 뭉쳐져 두께 60 Å, 평균직경 500 Å 크기의 침전물로 전환된다 (Bottero et al, 1986). Thomas 등 (1991)에 의하면 용액의 pH와 중화율에 따라 고농도 Al(III) 용액 내에서 형성되는 Al(III) 종은 다르게 나타난다고 하였다. 또한 Bertsch의 여러 연구자들 (Bertsch, 1987; Parker and Berch, 1992)은 NMR 분광계와 Ferron 분석을 통하여 존재하는 polymeric Al(III) 종은 Al<sub>13</sub> 종임을 확인하였다.

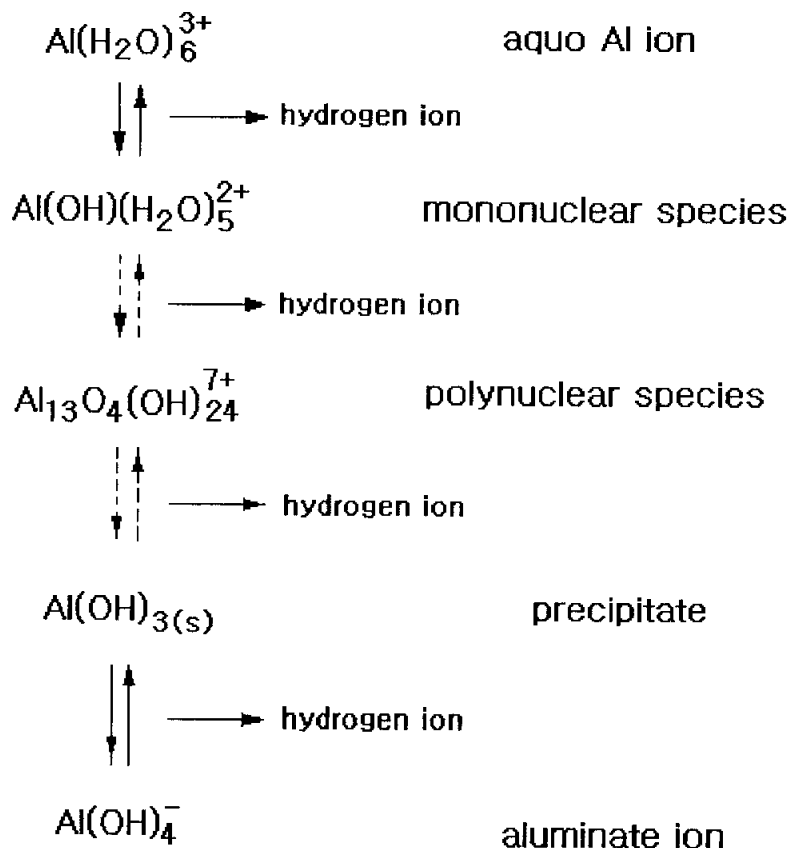


Fig. 2.3. Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1991).

## 2.2 응집 mechanism

응집은 수중의 현탁고형물 입자를 응집제와의 접촉을 통하여 불안정화 (Destabilization) 시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용해성 물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속 혼화 과정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼합 공정으로 나뉘어진다. 특히 급속혼화의 목적은 응집제를 공정수내에 단 시간 내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입이 되면 가수분해가 불과 1 초 이내에 이루어져 가수분해 생성물이 형성되고, 형성된 가수분해 생성물은 콜로이드 입자에 흡착되어 입자의 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 이러한 콜로이드 입자의 결합은 2 단계로서 이루어질 수 있는데, 첫째는 입자의 접촉이 일어나는 전달과정이고, 둘째로는 접촉이 되었을 때 흡착 현상으로 인한 입자의 불안정화를 들 수 있다 (Vik and Eikebrokk, 1989).

수처리에서 있어서 입자의 불안정화에 대한 정확한 mechanism은 착화합물의 형성 단계에서 생성되는 응집제의 여러 가지 화학종과 오염물과의 반응에 따라 결정된다. 이에 대하여 Stumm 과 O'Melia (1968)는 응집에서의 반응 단계를 시간에 따라서 몇 가지의 단계로 설명하였다.

- ① 다가의 금속이온과 다핵 가수분해 종에서의 고분자화
- ② 콜로이드의 불안정화를 동반한 고-액 경계면에서의 가수분해종 흡착
- ③ 입자 전달과 화학적 상호작용을 수반하는 중간체의 가교작용에 의한 불안정화된 입자의 결합
- ④ 입자의 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 콜로이드 상에서의 금속 응집체 가수분해 종의 흡착
- ② 금속응집체의 수산화 침전물에 의한 응집 콜로이드의 체거름 현상 (Sweep floc coagulation)

위의 2 가지 mechanism에 덧붙여 입자의 불안정화에 대한 2 가지의 다른 응집 mechanism이 있다. 즉,

- ③ 전기 이중층의 압축
- ④ 내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착

이중층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 반대 전하를 띤 이온이 입자사이를 둘러 쌀 때 정전기적 반발력이 감소되어진다. 일정한 농도를 가진 이온에 의해 2중층은 이론적으로 인력으로 인해 입자들을 결합시킬 수 있는 정도까지 압축되어 질 수 있다. 즉, 수용액내의 전해질 농도가 높으면 입자를 둘러싸고 있는 분산층의 반대이온 농도가 높아지게 되어 정전기적인 중화를 유지하기 위하여 분산층의 두께가 감소하게 된다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 이유로 비슷한 크기의 콜로이드 입자사이에 존재하는 반발력의 범위는 감소하게 되고, 입자간 van der Waals 인력이 강하게 작용하여 정전기적 안정화 상태가 사라지게 된다.

내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지고 있는 유기성 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 2 중층의 불안정화 외에 충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 polymer 이어야 할 것이다. 하지만 과도한 polymer에 의한 흡착은 수중에서 재안정화를 야기할 수가 있다. 칼슘과 같은 이온은 polymer 연결에 작용하는 연결작용기로서 입자사이의 가교작

용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다 (Black et al., 1965; Lyklema, 1978; Dentel, 1991). 그러나 이러한 “전기이중층 압축”과 “가교작용”에 의한 응집 mechanism은  $Al^{3+}$  또는  $Fe^{3+}$  금속염을 이용한 수처리 응집에서는 거의 적용되지 않는다.

### 2.2.1 흡착과 전하중화 (Adsorption and charge neutralization, A/D)

전하를 띠는 입자의 전하중화를 위해 반대전하로 하전된 화학종의 흡착은 응집에 있어서 주요 단계중의 하나이다. 반대이온의 흡착에 의하여 콜로이드 표면전하의 중화가 가능하며, 이로 인하여 콜로이드간 반발에너지의 감소가 일어나 빠른 응집이 이루어진다. 콜로이드 입자 표면에서의 반대이온은 전하중화 이상으로 흡착은 계속하여 일어나 전하를 역전시킬 수도 있다. 이에 따라 응집에서의 이러한 전하역전에 의한 반발 에너지의 장애는 다시 일어날 수 있으며 이에 따라 콜로이드는 재안정화가 일어난다.

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 하였다 (Stumm and Morgan, 1962; Stumm and O'Melia, 1968).

- ① 가수분해의 진행에 따라 형성되는 가수분해 종들은 더욱 polymer화가 되면서 가수분해가 덜 일어난다.
- ② 배위결합된 hydroxide group이 존재한다.
- ③ hydroxo group에 의한 aquo group의 재배열은 소수성 (hydrophobic)을 띠는 착화합물을 형성한다. 따라서 입자 표면에서의 화학적인 흡착능이 높아진다.
- ④ 입자의 경계면에서 하나의 hydroxide group 보다 많이 부착된다.

이러한 응집제와 콜로이드 사이에서 서로 흡착에 의한 상호작용들은 정전기적인 힘에 의하여 도움이 되기도 하고 방해될 받기도 한다. 또한 콜로이드와 응집제의 전기적인 결합을 형성하는 전하역전은 화학적인 흡착능이 정전기적인 반발력 보다 중요하다는 사실을 뒷받침 하여준다.

James 와 Healy (1972c)는 열역학적인 model을 사용하여 가수분해되는 금속이온의 흡착에 대한 견해를 제시하였다. 이온과 용매의 상호작용은 물과 낮은 절연성 고형물 (즉, kaolinite와  $\text{SiO}_2$ )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. 이온이 고형물 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,  $\text{Co(en)}_3^{3+}$  과  $\text{Cr(en)}_3^{3+}$ )은 서로 다르게 입자의 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 침전물 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.

$[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$  비와 잔류알루미늄의 측정을 이용한 연구에서 Dentel 과 Gossett (1988)는 입자 표면에서 양으로 하전된 수산화알루미늄의 침전 (precipitation)에 의해 발생하는 흡착현상으로 입자의 불안정화를 설명하였다. 콜로이드 표면적과 응집제 주입량의 정량적인 관계는 흡착에 의한 입자의 불안정화를 설명할 수 있는 증거이다. O'Melia 와 Stumm (1967)은 가수분해된 Fe(III) 종의 흡착에 의해 나타나는 silica 현탁액에 대한 재안정화와 응집을 Langmuir 등온흡착식을 사용하여 흡착현상으로 설명하였다. 그들은 입자 표면의 농도가 작거나 또는 Fe(III)에 의해 표면에 덮혀진 농도의 분율이 1로 근접한 경우에 있어서 응집과 재안정화 현상이 비정량적으로 나타난다고 하였으며, 이와 반대로, 표면적이 큰 곳 또는 Fe(III)에 의해 표면에 덮혀진 농도의 분율이 0으로 근접하는 곳에서는 흡착에 의한 응집과 재안정화가 정량적으로 이루어진다고 하였다.

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

흡착에 대한 또 다른 현상은 저농도에서 흡착하는 종들이 고농도로 흡착될 때 입자가 재안정화되는 것이다. 불안정화제와 콜로이드가 서로 반대 전하를 가질 때, 콜로이드 입자의 전하 역전에 의하여 재안정화가 일어난다. 불안정화에 대하여 초기의 힘이 정전기적 상호작용이라면, 반대이온의 초과 흡착에 의한 전하역전과 재안정화 현상은 가정할 수 없을 것이다. 그러므로 이러한 재안정화 현상을 설명하기 위해서는 화학적인 상호작용으로부터 야기되는 에너지 부분에 대한 사항을 고려해야만 할 것이다.

Stumm 과 Morgan (1968)은 철염을 응집제로 사용한 연구에서 전하역전은 용해성 hydroxo-ferric 종의 흡착으로 기인된다고 하였다. 또한 Matijevic과 Janauer (1966)은 ferric nitrate를 사용한 응집의 연구에서 높게 하전된 고분자성 착화합물의 흡착에 따른 전하역전을 제시하였다. Ferric sulfate를 사용한 clay의 응집에 관한 연구에서 Black (1967)은 clay 표면에서의 고분자성 다가의  $Fe^{3+}$  이온의 흡착현상의 결과로서 clay 입자의 표면전위의 역전이 이루어지는 전하역전에 대한 mechanism을 밝혔다. 한편, James와 Healy (1972b)는 하전된 표면에서 경계면의 지역적인 특성은 전하역전 현상으로 해석할 수 있다고 하였다. 그들에 따르면,  $SiO_2$ 의 전기영동도 연구를 통하여  $Co(II)$ 의 존재 하에서 흡착된 종들은 표면 침전이 발생하기까지 silver, halides, silicates, silicas 등과 같은 낮은 절연성 고형물의 전하가 역전되지 않는다는 것을 알아냈다.

## 2.2.2 Sweep floc coagulation

Al(III)염과 Fe(III)염 같은 금속염에 의한 금속 수산화물의 침전물이 형성될 수 있도록 과포화 상태의 금속염이 수중에 첨가되었을 때, 콜로이드성 입자는 수산화 침전물에 의하여 형성된 floc 내에서 뭉쳐지고 또한 충돌을 일으킨다 (Amirtharajah and O'Melia, 1990). 이러한 과정을 "sweep floc" 응집 또는 "enmeshment"라 한다. Sweep floc coagulation은 용액내의 콜로이드와 수산화 침전물에 의하여 형성된 floc 사이에서 이루어지는 상호작용이다. Johnson과 Amirtharajah (1983)는 철염 응집제에 의하여 각 응집 mechanism을 일으키는 요인에 대한 범위를 정하였다 (Fig. 2.4). 또한 Amirtharajah와 Mills (1982)는 alum을 이용하여 탁도 제거에 대한 응집 모식도를 Fig. 2.5와 같이 나타내었다. 이들은 모두 Fe(III)과 Al(III) 용해도 곡선에서 경험적으로 얻어진 응집영역을 덧붙여 표현하였다. 이들 그림은 응집제의 주입량과 용액의 pH의 영향에 따라 응집의 주 mechanism이 일어나는 영역을 구분한 것이다.

한편 Fig. 2.4에서 나타난 바와 같이 비결정형  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 의 매우 낮은 용해도 ( $K_{\text{so}} < 10^{-38}$ )를 고려한다면 실제로 수처리에서 사용된 Fe(III)의 주입량은  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 에 대하여 과포화 되었다고 할 수 있다. 하지만, Stumm 과 O'Melia (1968)에 따르면, 이러한 용액의 과포화는 금속수산화물의 빠른 침전물 형성에 있어서 반드시 수반되는 것은 아니며 과포화되는 정도는 빠른 침전물 형성이 이루어지기 전에 초과되어야 한다고 추정하였다. 이러한 한계의 과포화는 온도, 용존되어 있는 음이온과 용액 내에서 이미 형성된 고형 입자의 농도 등을 포함한 여러 인자의 영향을 받는다.

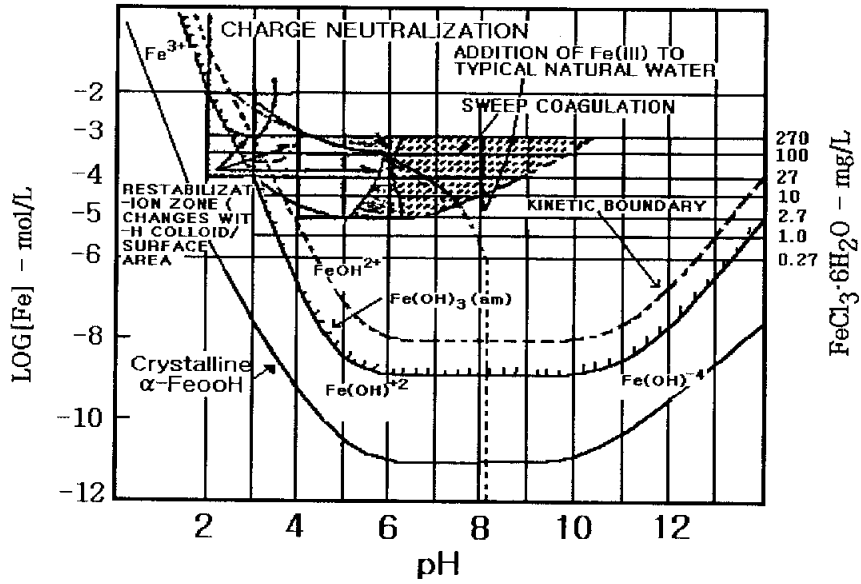


Fig. 2.4. Coagulation diagram of iron (Johnson and Amirtharajah, 1983).

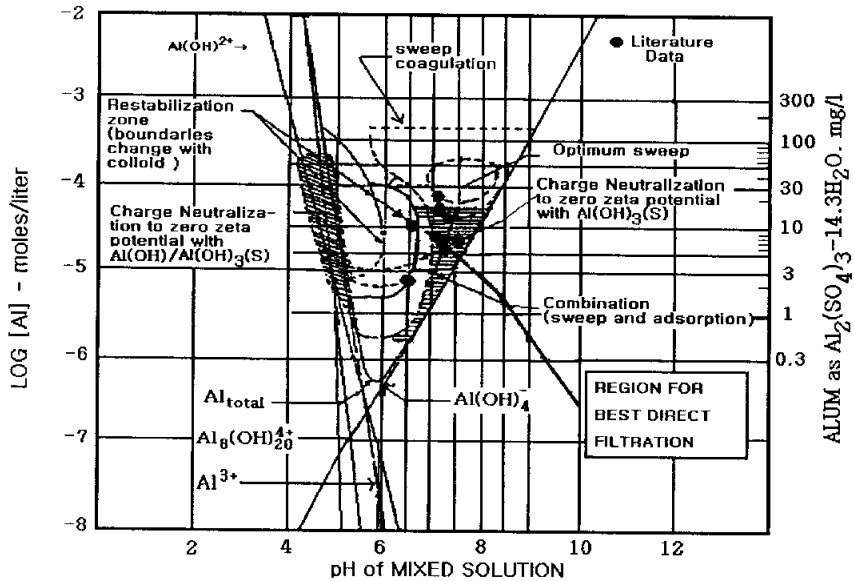


Fig. 2.5. Domain for best direct filtration on alum coagulation diagram (Amirtharajah and Mills, 1982).

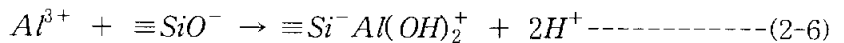
또한 콜로이드성 입자와 응집제 사이의 충돌에 의해 야기되는 입자의 결합현상인 heterocoagulation은 응집 mechanism으로서 설명 가능하다. Dentel과 Gossett (1988)는 금속 수산화물이 초기에 고형물 상태로 이루어지는 것은 부가적인 응집 mechanism으로 분류할 수 있다고 하였으며, 이 때 또 다른 고형물이 응집되어 heterocoagulation을 일으킨다고 하였다. 그들은 이러한 침전물 형성의 형태가 응집의 결과와 유사하게 나타남을 확인하였으며, 이 경우 sweep flocculation 응집 영역에서의 불안정화는 입자의 표면에서 형성되는 침전물에 의해 야기될 수 있으므로 이에 따라 flocculation의 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 이어지며 이에 따라 원래 입자표면의 특성이 변하게 된다. 응집의 “흡착-sweep flocculation” 개념은 앞서 전하중화에 의한 침전과 차이가 난다. 그들에 따르면 “sweep flocculation” 응집은 침전물 형성이 시작되면서 이루어지는 것이 아니며, flocculation의 부피 분율과 입자의 충돌율에 영향을 미치는 침전물 형성에 의해 이루어진다. Fig. 2.6은 Al(III) 가수분해 종의 흡착 후 입자 표면에서 금속 수산화물로 반응이 종결되는 것까지의 몇 가지의 가능한 경로를 모식화한 것이다 (Dentel, 1987).

하지만, Fig. 2.6에서의 경로는 중간생성과정과 동역학적 요인을 무시한 것이기 때문에 각각의 응집 mechanism을 정확히 정의하지는 못한다. 그러므로, 응집에 있어서의 동역학적인 사항의 고려는 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. 2.7과 같이 표현하였다. 응집제의 주입량이 많고 물리·화학적인 전도성의 물질이 풍부하다면 가수분해 생성물들은 입자들과 상호작용에 의한 결합을 이루게 된다. 이러한 과정을 요약하면 다음과 같다.



### 경로 A와 B

경로 A와 B는 입자 표면과 금속염의 가수분해 생성물이 결합하는 반응을 나타내고 있는 것으로 용해성 천연 유기물과 가수분해 생성물의 흡착에 의한 결합과정이 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 입자표면에서도 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 ( $\equiv\text{SiO}^-$ )에 대하여 가수분해-흡착 반응은 식 (2-6)과 같이 표현할 수가 있다.



식 (2-6)에서 양전하의 Al(III) 가수분해 생성물과 결합된 silica의 전체적인 표면전하는 0이 되고, 현탁액에서의 입자들은 표면 전하중화의 mechanism에 의해 불안정화가 될 것이다.

### 경로 C

금속 수산화 침전물과 용해성 금속 가수분해 생성물은 A와 B 경로의 응집제 소비 후에 형성되기 시작한다. 금속 가수분해 생성물과의 결합할 수 있는 입자표면의 영역이 비교적 낮은 경우, bulk 용액에서 금속 수산화 침전물의 형성과 결합하는 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 증대시킨다. 흡착되는 유기물의 밀도가 비교적 높을 경우에 있어 microcrystals 입자는 전체적으로 음의 표면전하를 가지며 전기적인 안정하게 분산되어진다. 응집제의 주입량

이 증가할 경우, microcrystals의 표면적 농도는 증가하고, 입자 표면적에 흡착되는 유기물의 양은 감소한다. 결국에는 높은 응집제의 주입량에 있어 표면에서 음으로 하전된 유기물은 양으로 하전된 침전물의 입자를 안정화하는데 충분하지 못하며, 현탁액은 불안정화를 이루고, 금속 수산화 침전물로 구성되는 flocc의 형성으로 유기물은 흡착된다. 요구되는 응집제의 양보다 주입량이 증가될 경우에 있어서 불안정한 침전물의 형성은 빠른 flocc의 형성을 야기한다. 이러한 과정을 sweep flocc 응집 또는 체거름 현상이라 한다. 체거름 현상에 의한 flocc의 형성은 금속 수산화 침전물의 입자와 오염물질의 입자가 접촉하는 상호작용을 포함하고 있다.

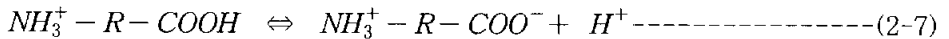
#### 경로 D

경로 D는 용해성 금속 가수분해 종을 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)과 Fe(III)에 대하여 최소 용해도의 pH는 각각 약 6과 8인 것으로 나타났다 (van Benschoten and Edzwald, 1990). 앞서 설명된 정의에 따라 flocc의 체거름은 불안정화와 전하의 이동 등 모두를 포함하기 때문에 응집과 응결 모두가 결부된다. AWWA (1989)에 따르면 sweep flocc 응집 조건의 수처리 현장에서 물에 금속 용해도 3~4 배 이상의 양으로 과포화 되어있는 금속 수산화 침전물은 1~7 초 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 flocc 응집의 주된 결점은 경제성, 여과 전 침전의 필요성, 생성되는 많은 양의 슬러지 처리, 처리수에서의 잔류 용해성 금속에 의한 인체에 미치는 영향 등이 있다.

### 2.3 유기물질의 응집 mechanism

일반적으로 응집공정 및 응집 mechanism은 수중에 존재하는 콜로이드상 물질을 제거하는데 중점을 두어 연구되어 왔다. 그러나 천연유기물질의 90 %이상을 차지하는 부분은 용존상 (DOC)으로서 입자상인 콜로이드의 응집과는 상당한 차이가 있다. 이에 따라 입자상 물질과 천연유기물질의 응집의 차이점은 Table 2.2와 같이 요약할 수 있다. Fig 2.8은 콜로이드상 입자와 천연유기물질 응집의 관계를 나타내는데 여기서 나타난 바와 같이 천연유기물질의 응집은 상(相)의 변화과정을 거쳐 용존상에서 입자상 물질로 전환된 후 floc형성이 진행된다. 이러한 상태변화 즉, 천연유기물질의 응집은 수용액과 응집제의 화학적 특성에 의하여 크게 좌우된다.

대부분에 수중 유기물은 표면에 전하를 띠고 있으며 그 전하는 대개 음전하를 가지고 있다. 예로서 카르복실기(COO<sup>-</sup>)와 아미노기(NH<sub>3</sub><sup>+</sup>)를 가지는 유기물 표면을 다음과 같은 이온화 반응에 의하여 전하를 띠게 된다.



이러한 용존성 유기물질은 대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 음이온성을 띠고 있으며 유기물질의 표면전하는 용액의 pH에 따라 변하게 된다. 즉 pH가 증가함에 따라 음전하의 세기가 점점 증가하게 된다. 유기물질이 이온화되는 경향이 클수록 극성을 띠고 있는 물분자와의 친화력이 더욱 증가하고 이에 따라 수중에 더 안정한 성질을 띠게 된다. 또한 유기물질 중 humic 물질은 그 표면에 띠고 있는 극성을 가진 기능기, 즉 carboxyl, phenolic, hydroxyl, keton의 특성에 따라 수용액상에서 humic 물질의 분자상 특성이 결정된다. Humic 물질에 있는 이러한 기능기들은 유기물 표면에 극성과 전하특성을 띠게 만들며 이에 따라 humic 물질의 용해도를 증가시킨다. 유기물질의 용해도가 증가할수록 친수성은 증가하고 이에 따라 수중에 더욱 안정한 상태로 존재하게 된다.

Table 2.2. Comparison of alum coagulation of dilute clay suspensions and humic substances

---

**Dilute clay suspension**

- Optimum coagulation pH 6.5-7.5
- Independence of pH on minimal residual turbidity
- Increase in clay concentration results in the decrease in coagulant dose
- Coagulant dose and optimum pH depend on the presence of humic substances

**Humic substances**

- Optimum coagulation pH 5-6
  - Dependence of pH on minimal residual TOC
  - Increase in TOC results in the decrease in coagulant dose
  - Coagulant dose and optimum pH are independent on the presence of clay
- 

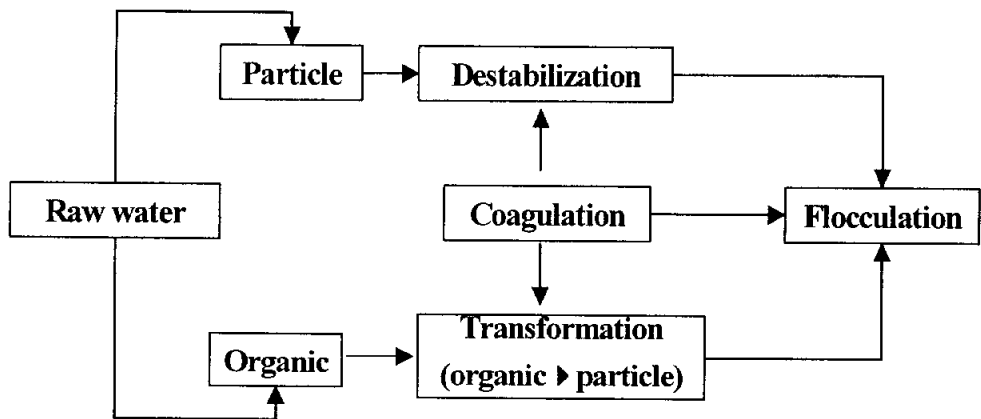


Fig. 2.8. Particle and Organic matters coagulation and flocculation.

이러한 유기물의 제거에 대한 응집 mechanism은 정수처리의 운전조건을 결정함에 있어 중요하다. 실제 정수처리에 있어서 유기물의 제거에 관한 운전조건에서는 여러 가지의 제거 mechanism이 작용하며 어떤 경우의 유기물 제거에 있어서는 유기물 제거 mechanism이 서로 중복되기도 한다. 이러한 유기물의 제거에 관하여 2 가지의 mechanism을 살펴보면 다음과 같다.

### 1) Precipitation of Metal-Humic Substance Complexes

“침전물 형성(Precipitation)”이란 용액상에서 분리 가능한 입자상으로 존재하는 상태를 말한다. 즉, 천연유기물질의 응집에 있어서 침전물 형성이란 응집에의 급속이온과 천연유기물질의 용존성 성분으로부터 고형물이 형성되는 것을 말한다. 음이온성 전하를 띠고 있는 유기 ligand는 양이온성 전하를 띠고 있는 Al 가수분해 종과 강한 정전기적 반응에 의하여 착화합물 (complexation)이 형성되어 음전하가 중성화될 때 침전물이 형성된다. 이러한 metal-humate 착화합물 형성에 의한 침전물 형성은 수산화 고형물( $Al(OH)_{3(s)}$ )의 형성보다는 더 낮은 pH에서 이루어진다. Dempsey et al.(1984)에 의한 연구결과에 따르면 혼화공정 동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작아 침전은 잘되지 않으나 여과에 의해 제거될 수 있다고 하였다. 이렇게 형성된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된  $Al(OH)_{3(s)}$ 와 함께 응집되어 침전 가능한 크기의 floc으로 형성된다.

### 2) Adsorption of humic Substances onto Solid Hydroxide Precipitates

pH가 높거나 사용된 응집제의 주입량이 많을 경우  $Al(OH)_{3(s)}$ 가 많이 생성되어 용존성 유기물질이나  $[Al-humate]_{(s)}$  착화합물이  $Al(OH)_{3(s)}$ 표면에 직접 흡착이 일어난다. Dempsey (1989)의 연구에서  $Al(OH)_{3(s)}$  표면에서 fulvic acid의 흡착은 Al-fulvic acid 착화합물 형성의 반응보다 16 배나 강하기 때문에 효과적인 유기물 제거를 위해서는 흡착에 의한 응집 mechanism이 전 응집 pH 범위에서 가장 중요하게 작용한다고 하였다.

일반적으로 위에서 언급한 천연유기물질의 응집 mechanism 중 Al-humate 침전물 형성은 pH 4~6범위,  $Al(OH)_{3(s)}$  표면에서의 흡착은 pH>7.0인 조건에서 주로 일어난다 Fig. 2.9와 같이 Al(III)에 의한 유기물의 응집에 대하여 가수분해의 과정과 이에 따른 유기물과의 흡착이 이루어져 최종적으로는 비결정형의 고형물인  $Al(OH)_{3(s)}$  침전물에 유기물이 흡착됨으로서 유기물의 응집이 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 monomeric

Al(III) 중 또는 polymeric Al(III) 종과 유기물의 반응은 고형물인  $Al(OH)_{3(s)}$  침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 Al(III)-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인  $Al(OH)_{3(s)}$  침전물상에 흡착이 이루어질 수 있다. 특히 저탁도 고 TOC의 상수원수의 경우에 형성되는 Al-humic 침전물은 침전에 의해 제거가 용이한 큰 floc으로 형성되기 어렵다. 이러한 경우  $Al(OH)_{3(s)}$ 에 의한 흡착 또는 sweep floc 응집에 의한 천연유기물질의 제거가 효율적일 것이다.

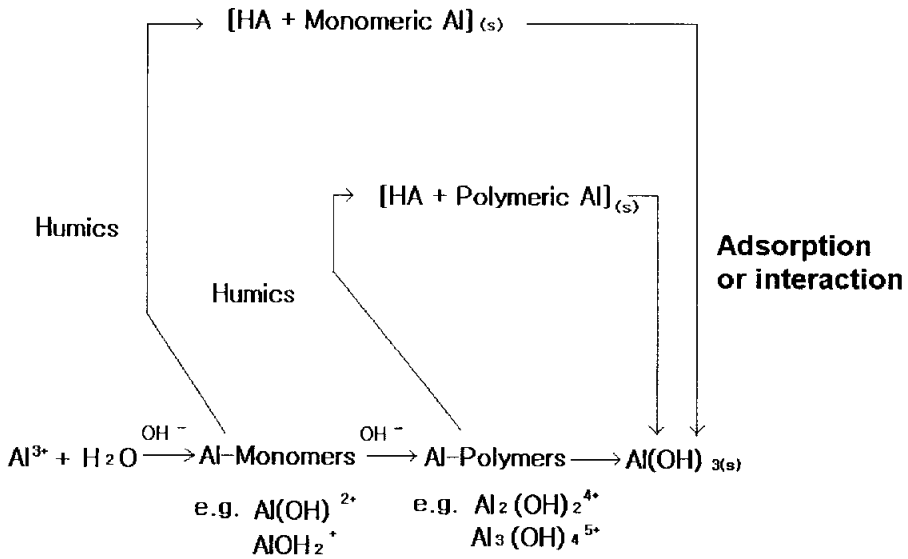


Fig 2.9. Mechanisms for alum coagulation of humic substances (Dempsey, 1989).

Edzwald와 Van Benschoten (1990)의 연구결과에 따르면 천연유기물질 응집의 경우 colloid 입자상 물질의 응집보다 대체로 낮은 pH 범위에서 더 효율적으로 이루어지며 응집체로서 alum과 PACl을 사용할 경우 pH가 5.5 부근에서는 0.3 mg Al/mg DOC, pH가 7 부근에서는 1 mg Al/mg DOC가 소요된다고 하였다. 따라서 유기물의 제거를 위한 응집에 있어서의 mechanism은 전하중화 및 흡착 그리고 sweep floc coagulation에 의한 연속적인 단계에 의하여 이루어지며, 특히 유기물 제거는 응집 pH에 따라 금속염과의 화학양론적으로 일어남을 알 수 있다.

천연유기물질의 응집특성은 천연유기물질의 조성에 따라 상당한 차이가 나기도 한다. 일반적으로 소수성 (ex. humic and fulvic acids), 고분자성 유기물, 이온화가 적은 조건 (낮은 pH)에서 유기물의 응집이 보다 효율적으로 일어난다. 또한 분자량이 보다 큰 humic acid가 fulvic acid보다 응집이 용이하다. 유기물의 성상이 각기 다른 원수를 이용하여 천연유기물질 응집에 대한 연구결과를 통하여 Edzwald (1993)은 다음과 같은 결과를 얻었다.

-Humic substance 함량이 높은 물 (높은 SUVA 값) : 50 %이상의 DOC 제거가 가능하며 SUVA 범위가 4~5인 경우 약 70 %의 DOC, 80~90 %의 UV<sub>254</sub>의 제거가 가능하다.

-Humic substance 함량이 낮은 물 (낮은 SUVA 값) : DOC 농도가 응집제 투입량에 미치는 영향이 적으며 50 %이하의 DOC제거가 가능하며 SUVA<3 인 경우 약 30 % 이하의 DOC, 30~60 %의 UV<sub>254</sub>의 제거가 가능하다.

여기서 SUVA값은 Specific UV Absorbance으로 UV adsorbance ( $m^1/DOC(mg/L)$ )로 나타내어진다. 따라서 UV<sub>254</sub> 흡광도를 더욱 많이 흡수하는 구조를 가진 고분자량의 방향족 물질인 소수성 성분의 유기물질의 경우 응집에 의한 제거가 훨씬 용이하게 일어난다고 할 수 있다.

## 2.4 혼합공정 (Mixing)

수처리 공정에서 교반공정은 몇 가지 단계에서 이용되어지는데 그 중 3가지 주요 공정은 다음과 같다.

(1) **Initial mixing** 또는 **rapid mixing** (입자의 불안정화를 위해 응집제가 가해질 때의 혼화공정) (2) **Slow mixing** 또는 **flocculation** (불안정화된 입자를 서로 충돌시켜 플럭형성을 크게 하는데 사용되어지는 혼합공정) (3) **Mixing of disinfectants** (염소 소독공정에 사용되어 지는 혼합공정)

여기서 혼합 (mixing)이란 응집공정 중에 따르는 두 가지 혼합공정 (rapid mixing, slow mixing)에 대한 것을 말하는데, rapid mixing은 응집제와 오염물질간의 화학적 반응을 포함하므로 급속"혼화" 또는 급속교반이라 일컬어지고, slow mixing은 입자간 충돌에 의한 물리적 반응을 의미하므로 완속"혼합" 또는 완속교반이라 표현되어진다. Fig. 2.10은 응집제로 alum을 사용할 경우 수처리 공정에서 일어나는 두 가지 혼합공정의 도식을 나타낸 것이다.

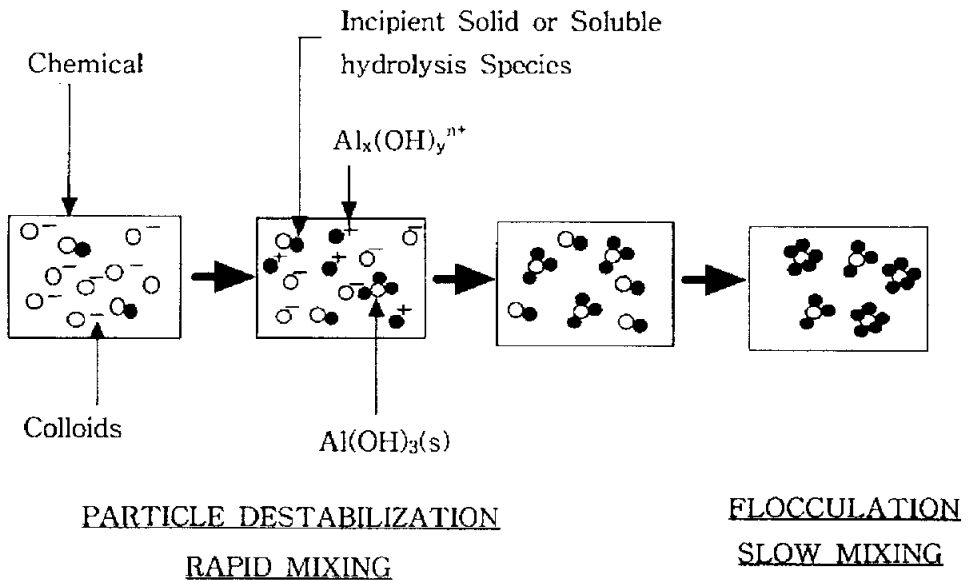


Fig. 2.10. Overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing (AWWARF, 1991).

## 2.4.1 급속혼화(Rapid mixing)

급속혼화공정 (rapid mixing, flash mixing, 또는 initial mixing 이라고도 함)은 플러크형성단계 (flocculation)이전에 응집제를 처리하고자 하는 원수 내에 빠르고, 균일하게 분산시켜 줌으로써 응집제와 입자들을 결합시켜 입자들을 불안정화하는데 사용되어지는 높은 교반강도의 혼화공정이다. 이전에는 수처리에서 급속혼화공정의 유일한 목적은 유입하는 물의 흐름을 통해 응집제를 빠르고 균일하게 분산시키는 것으로 여겨져왔고, 플러크형성공정은 입자들간의 충돌이 일어나는데 필요한 전달을 제공하는 단계로 생각되어져 왔다 (Amirtharajah, 1982; Montgomery, 1985). 그러나 최근 많은 연구자들에 의하여 급속혼화공정은 그 이상으로 인식되어오고 있다. Amirtharajah (1981)에 의하면 수처리에서 급속혼화공정은 원수중의 콜로이드와 응집제의 가수분해 생성물과의 접촉을 제공하도록 유도되어진 것이라고 하였다. 그리고, O'Melia (1982)는 급속혼화공정의 주요목적은 입자들의 불안정화를 유도하는 것이라고 하였는데, 이것은 응집제가 혼화조 내에서 균등하게 분산되어지고 콜로이드와의 접촉이 적절히 이루어지지 않는다면 불안정화 (Destabilization)를 일으킬 수 없고, 불안정화된 콜로이드는 충분한 접촉기회가 주어지지 않는다면 aggregation이 이루어지지 않을 것이기 때문에 응집제의 가수분해반응 단계와 입자들의 전달 및 접촉 단계는 서로 매우 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 나타낸다 (Benefield et al., 1982). 즉, 급속혼화공정에서 발생하는 응집이 부적절하게 이루어진다면 후속공정에서 바로잡을 수 없게 되고, 부적절한 응집의 결과는 정수의 수질과 전반적인 공정의 효율을 감소시키므로 급속혼화공정은 수처리 공정에서 가장 중요한 단계라고 할 수 있다 (Moffett, 1968). Vrale와 Jorder (1971)은 이러한 급속혼화공정이 적절하게 운전되어지지 않는다면 후속공정에 잠재적인 손상을 줄 수 있다고 경고하고, 비효율적인 급속혼화는 응집제를 소모시키고, 주어진 응집제 투입량에 대해서 입자들의 floc 형성율을 낮게 함으로써 후속공정에 영향을 미쳐 처리수의 수질을 저하시킨다고 하였다. 그러므로 급속혼화공정은 후속공정인 응집-침전-여과공정의 효율에 직접적인 영향을 미치는 매우 중요한 단계라고 할 수 있다. 특히 alum이나 철염과 같은 금속염 응집제를 사용하는 정수처리에 있어서 급속혼화는 더욱 중요시 여겨지는데, 그 이유는 금속염 응집제의 가수분해가 매우 순식간에 일어나고, 이러한 가수분해 생성물이 콜로이드 입자에 흡착되는 반응 또

한 매우 빠르게 일어나기 때문이다 (AWWA, 1999).

급속혼화공정에 영향을 미치는 인자들은,

- 1) 응집제의 종류 및 농도
- 2) 교반조건
- 3) 교반시간
- 4) 콜로이드 또는 유기물질의 종류 및 농도
- 5) 원수의 수질조건 등이 있다.

이러한 인자들은 여러 가지 방법으로 서로 상호작용 하는데 Fig. 2.11에서 급속혼화공정의 결과에 영향을 주는 인자들의 상호작용을 나타내었다.

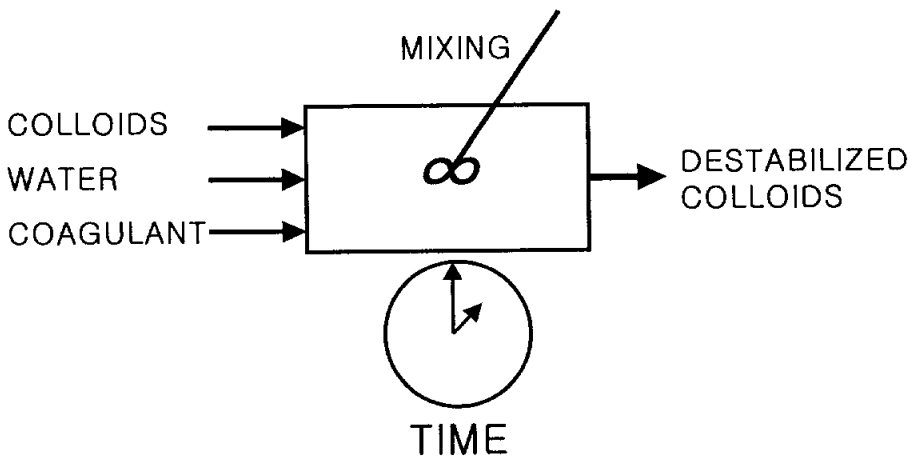


Fig. 2.11. Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process.

응집제와 콜로이드간의 상호작용은 온도나 점도와 같은 특성에 의해 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 급속혼화는 응집제가 분산되어지는 방법에 영향을 주므로 응집제와 물과의 상호작용과 응집제와 콜로이드간의 상호작용에 영향을 주고, 교반시간은 이러한 상호작용의 반응속도에 영향을 준다. 급속혼화공정의 결과를 예측하기 위해서는 그들의 상호작용뿐만 아니라 이러한 인자들 각각에 대한 연구도 필수적이다. 응집제의 화학적 반응과 응집제와 오염물질간의 상호작용에 대한 연구는 오래전부터 많이 이루어져 왔다 (Jordan, 1968; Vrale and Jordan, 1971; Letterman et al, 1973). 이들의 연구는 aggregation kinetic에 있어서 급속혼화조건의 영향에 대한 것으로 응집제 가수분해 종의 최종 전달 결과에만 초점을 맞추었다. 하지만 Amirtharajah

와 Mills (1982)는 수처리에서 alum이 응집제로 사용되어질 때 급속혼화조건이 clay suspension의 플럭형성과 침전에 어떠한 영향을 미치는가를 보여주는 연구결과를 발표했다. 그들의 연구는 급속혼화조건이 특정 응집 pH와 Al 주입량의 범위에서는 후속 공정에 강한 영향을 미치는 반면 다른 응집 pH와 Al 주입량의 범위에서는 영향을 미치지 않는지에 대한 이유를 규명하고자 하였으며, 응집 영역에 따라 급속혼화조건의 영향력이 다르게 작용하므로 혼화조건은 응집 mechanism에 기초를 두고 설계되어야 한다고 지적하였다. 그리고 Clark et al. (1987)은 혼화조건이 응집제의 전달과정에 영향을 줄뿐만 아니라 응집제의 가수분해 종 형성에 영향을 줄 수 있다고 하였다.

급속혼화과정 동안에 무슨 일이 일어나는가? 만약 우리가 급속혼화과정 동안에 어떤 sub-process가 일어날 것인지를 결정할 수 있다면 각각의 sub-process를 분석할 수 있고, 그때 Fig. 2.12에서와 같이 각 sub-process와 그들의 상호작용을 조합하여 나타낼 수 있다. 급속염 응집제가 수중에 주입되어진 후 교반에 의해 응집제는 분산되어지고, 이때 급속염 응집제는 가수분해반응을 하여 monomer, polymer 또는 precipitate를 형성한다. 이렇게 형성된 가수분해 종은 원수 중의 콜로이드성 오염물질의 표면에 흡착되기도 하고 유기성 오염물질과 착화합물을 형성하기도 한다. 콜로이드성 또는 유기성 오염물질과 응집제의 가수분해 종과의 상호작용은 입자의 불안정화 정도를 결정하고 오염물질의 제거 정도를 결정한다. 가장 효율적인 제거를 위해서는 원수에 응집제를 즉시 분산시킴으로써 모든 오염물질이 동일하고 균일한 응집제의 농도와 상호작용하여 오염물질의 모든 부분이 동일한 정도로 불안정화 되어야만 한다. 만약 응집제가 수중에 매우 천천히 혼합되어질 때 오염물질의 일부분만이 불안정화 되어질 것이다. 실질적인 교반상태는 이러한 두 가지 교반상태 사이에 존재한다. 이것은 실질적으로 모든 오염물질이 같은 정도로 불안정화 되어지지 않는다는 것을 의미한다.

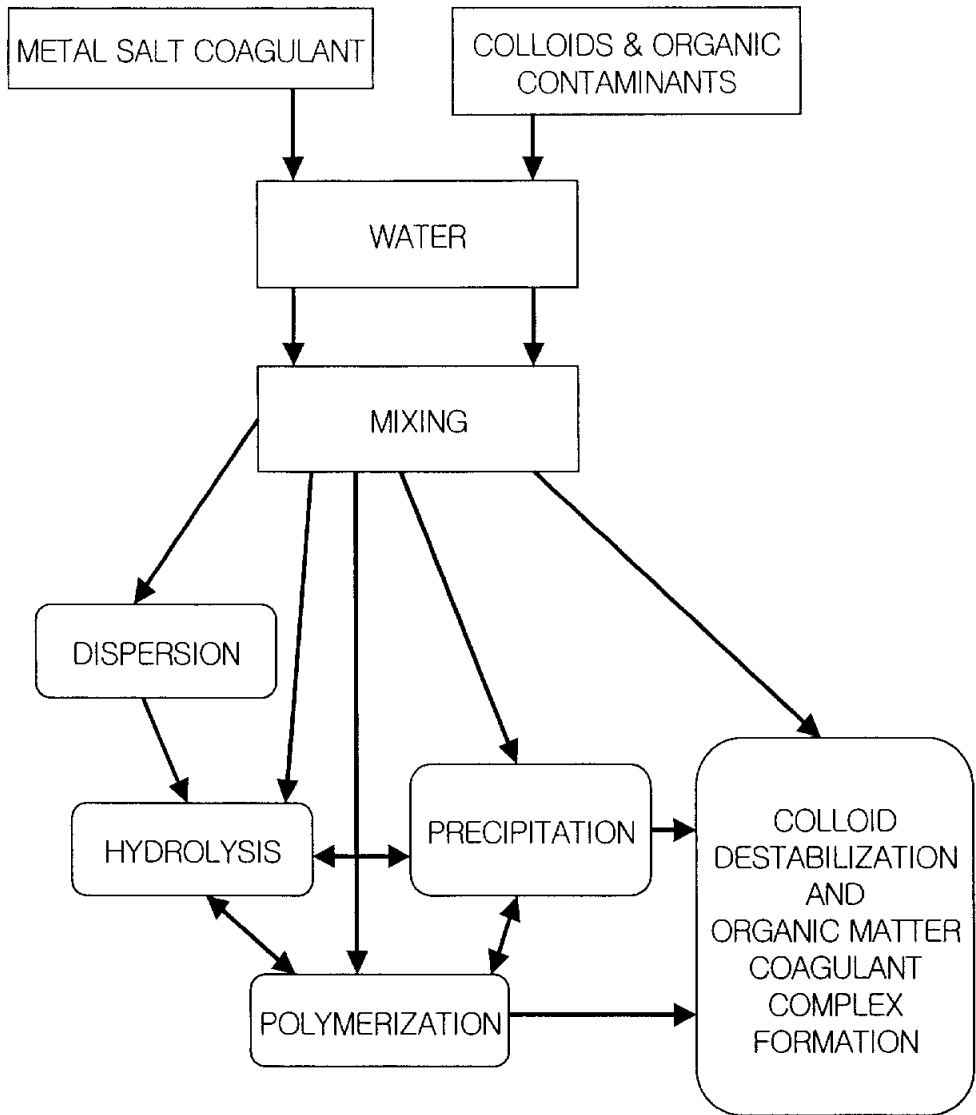


Fig. 2.12. Sub-Processes in the rapid mixing process and their interaction.

## 2.4.2 응집 mechanism에 따른 급속혼화조건

수처리에서 금속염 응집제에 의한 응집은 흡착·전하중화 (adsorption and charge neutralization, A/D) 응집 mechanism과 sweep floc 응집 mechanism으로 구분된다. Amirtharajah와 Mills (1982), Amirtharajah와 Trusler (1986)는 이러한 응집 mechanism에 따라 요구되어지는 급속혼화 조건을 결정하기 위한 시도를 하였다. 그리고 최근에 용존유기물질이 THMs와 같은 소독부산물의 전구물질임이 밝혀지면서 이들을 최대한 제거하기 위한 방식으로 enhanced coagulation이라 하여 pH를 조절하므로써 용존유기물질을 최대한 제거하기 위한 혼화방식이 도입되고 있다.

### 1) 흡착·전하중화(Adsorption and Charge Neutralization)를 위한 급속혼화조건

가수분해 반응을 거치는 금속염을 응집제로 이용하여 전하중화로 콜로이드를 불안정화시키는 흡착·전하중화 mechanism에 있어서는 금속의 가수분해 반응이 완료되어 금속수산화물로 응결되기 이전에 중간단계에서 생성된 가수분해 종과 콜로이드 입자간의 충돌을 유도하여야만 한다 (O'Melia, 1972; Letterman et al., 1973).

단량체 가수분해 종인 monomer는 microsecond 이내에 형성되고, medium polymer는 1초 이내에 형성된다 (O'Melia, 1972). 수산화 알루미늄 침전물,  $Al(OH)_{3(s)}$ 의 형성 (precipitation)은 더 느리게 일어나 1~7초 사이에 일어난다 (Letterman et al., 1973). 그러므로 전하중화가 효과적으로 일어나기 위해서는 원수 내에 응집제를 빠르게 분산시키는 것 (0.1 sec 이하)이 0.01~1초에서 생성되는 가수분해종이 콜로이드를 불안정화 시키도록 하는데 필수적이다. 반면에 Randtke (1988)는 pH가 5~6 일 경우 혼화 mechanism이 흡착·전하중화가 직접 영향을 미친다고 보고한 바 있다. 또한 이 등 (1998)의 연구에 의하면 수화과정에서 과량의 수소이온이 해리되면서 이들이 일시적으로 pH 4 이하까지 저하시키는 것으로 보고하였다. 이때 알칼리도나 pH가 높을 경우에는 pH 저하현상이 매우 짧게 나타나며 용존유기물질 제거율이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 응집제 확산시간이 pH 6.5 이상에서는 수처리 효율에 매우 큰 영향을 미쳤으나, 그 이하에서는 응집제 확산시간에 따른 차이점이 거의 없는 것으로 보고하였다. 이상과 같은 제반 사항들을 고려할 때 흡착-전하중화 mechanism은 응집제 확산시간과 가수분해 반응 시간이 결정하며, 응집제 확산시간은 조의 크기와 교반

의 방법과 교반강도에 의해 조절이 가능하다. 또한 가수분해 반응 시간은 응집제 주입량, pH, 알칼리도 등이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다.

## 2) Sweep flocculation 응집을 위한 급속혼화조건

Sweep flocculation 응집은 앞에서 설명되었듯이 응집제 요구량 이상의 과량의 응집제를 투입하여  $Al(OH)_3(s)$  제거를 작용에 의해 콜로이드 물질을 제거하는 방식으로 정수처리에서 보편적으로 사용되고 있는 응집방식이다. 이렇게 정수장에서 보편적으로 사용되는 이유는 수처리 효율은 타 방식에 비해 상대적으로 낮은 편이지만 가장 안정적인 수처리 효율을 나타내며 보다 운전이 용이하기 때문이다. 왜냐하면 앞의 응집이론에서 나타낸 바와 같이 sweep flocculation 응집 방식은 pH 및 최적응집제 투입량의 선택폭이 매우 넓다. 따라서 원수특성이 일부 변해도 응집특성이 크게 변하지 않으므로 정수의 수질을 어느 정도 안정적으로 보장받을 수 있게 된다. Sweep flocculation 응집이 안정적인 수처리 효율을 나타내는 또다른 이유는 응집제가 투입되어 sweep flocculation 응집이 일어나는 동안 생성된 침전물 (철 또는 알루미늄 수산화물)과 원수 중의 콜로이드 입자들 사이에는 물리적인 상호작용이 일어난다. Sweep flocculation 응집 조건 하에서의 일반적인 수처리 공정에서는 물의 금속 자체의 용해도 보다 1,000~10,000 배 정도 과포화 되어 있어서 precipitate가 1~7 초만에 매우 빠르게 형성된다 (Letterman et al., 1973). 따라서 이러한 조건 하에서는 콜로이드와 응집제 간의 물질이동과 접촉작용은 후속되는 플럭형성단계에 비해 덜 중요하다. 즉, Sweep flocculation 응집 조건 하에서는 짧은 분산시간과 높은 교반강도의 조건이 흡착과 전하중화 mechanism에서만 큰 중요하지 않고, 불안정화 단계동안의 응집제의 화학적 반응 형태와 플럭형성 단계동안의 플럭의 이동양상만이 중요하다. 이러한 결과는 Amirtharajah와 Mills (1982)의 연구 결과에서도 잘 나타나는데, 이들의 실험에 의하면 염화 제이철 응집제를 사용하여 평균속도경사를  $G_{avg}=300 \text{ sec}^{-1}$ 에서  $G_{avg}=16,000 \text{ sec}^{-1}$ 까지 변화시켜 급속혼화를 하였을 때 jar-test 결과 30분 침전 후의 침전된 탁도는 혼화강도에 상관없이 동일하였다.

### 3) Enhanced coagulation

미국 EPA는 1979년 음용수에서 THMs의 수질기준치를 0.1 mg/L로 정하였으며, 2000년까지에는 0.08 mg/L, 2002년에는 0.04 mg/L로 강화되었다. 그러나 미국 EPA는 THMs 뿐만 아니라 HAA<sub>5</sub> (Haloacetic Acid) [monobromoacetic acid, dibromoacetic acid, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid]에 대해서도 2000년에는 0.06 mg/L, 2002년에는 0.03 mg/L로 강화되었다 (USEPA, 2002). 현재 우리나라에서도 THMs에 대한 기준치를 만족하는데 어려움이 없는 실정이다. 그러나 THMs 이외의 HAA<sub>5</sub>나 TOX등에 관한 소독부산물의 생성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 미국 EPA는 THMs과 HAA<sub>5</sub>에 대한 기준치를 만들기 전에 재래식공정, enhanced coagulation, 오존, GAC, 막을 대상으로 TOC, THMs, HAA<sub>5</sub>에 대한 연구를 수행하였으며, enhanced coagulation을 이러한 소독부산물질 (DBPs)의 최대허용치를 충족시킬 수 있는 가장 우수한 기술 (BAT, Best Available Technology)로 선정하였다. 이에 따라 1998년 USEPA는 stage 1, Disinfection By-Products Rule (DBPR)을 통하여 재래식 정수장에 대하여 DBPs 생성을 제어하기 위한 방법으로 enhanced coagulation 사용을 통하여 NOM의 제거 전략을 세우도록 요구하고 있다. 이 공정의 주요 특성은 금속염 응집제가 수처리에서 탁도제거에 주로 사용되어 왔으나 일부 응집조건의 조정을 통하여 소독부산물의 전구물질인 NOM 제거에 이용될 수 있도록 한 것이다 (USEPA, 1994).

Enhanced coagulation의 목표는 DBP의 전구물질을 제거하는 것이고 TOC는 이러한 전구물질을 나타내는 지표로 사용되어진다. Enhanced coagulation의 개념은 NOM의 제거를 증가시키면서 효과적인 탁도 제거를 유지시키는 것이다. 이러한 두 가지의 목적을 달성하기 위하여 ①응집제의 형태, ②응집제 주입량, ③응집 pH를 변형하는 방안을 사용하며, enhanced coagulation의 적용은 2 단계로 결정한다. Step 1은 현재의 공정에서 사용되는 원수의 알칼리도와 TOC값을 이용하여 Table 2.3에서 제거해야 하는 TOC 농도의 목표값을 결정한다. 그리고 step 2는 만일 step 1에 의한 목표치만큼의 TOC를 제거하기가 어려운 상수원수의 경우에 적용된다. 즉 jar test를 통하여 alum이나 철염 응집제를 사용하여 원수의 알칼리도에 따른 목표 pH값 (Table 2.4) 만큼 pH를 낮추기 위하여 alum 10 mg/L (철 응집제의 경우 같은 당량의 값, Table

2.5)씩 응집제를 증가 투입한다. 이러한 응집 pH를 minimum pH라고 하는데 이는 유입수의 알칼리도에 따라 다르다. 그리하여 TOC 제거 효율에 대한 결과를 토대로 하여 10 mg 응집제 투입량당 0.3 mg TOC이상을 제거하지 못할 때까지 최대로 투입된 응집제량을 해당 정수장에서는 직접 응집제량으로 결정한다. 즉 residual TOC 대 alum dosage의 그래프를 그렸을 때 curve slope  $\leq$  (TOC 0.3 mg/L)/ (10 mgL alum) 이 되는 점에서의 응집제 투입량을 최적응집제 투입량으로 결정한 것이다. 이 점을 Point of Diminishing Returns(PODR)이라 하고, 이때 제거된 TOC가 step 1에서 제시한 TOC 제거 기준에 만족해야 한다.

Table 2.3. Required removal of TOC by enhanced coagulation requirements

TOC mg/L	TOC removal-percent		
	Source water alkalinity		
	0~60 mg/L	>60~120 mg/L	>120 mg/L
≤2.0	No action	No action	No action
>2.0~4.0	40	30	20
>4.0~8.0	45	35	25
>8.0	50	40	30

Table 2.4. Enhanced Coagulation minimum pH

Alkalinity (mg/L as CaCO <sub>3</sub> )	Minimum pH
0-60	5.5
>60-120	6.3
>120-240	7.0
>240	7.5

Table 2.5. Coagulants dose equivalents

Coagulant	Molecular weight g/mol	Coagulant dose equivalents mg/L	Point of diminishing returns mg/mg
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	594.36	10.0	0.030
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	666.42	11.2	0.027
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	270.30	9.1	0.033
$\text{FeCl}_3$	162.21	5.5	0.055

만일 step 2에 의하여서도 최적 응집제 주입량을 결정하지 못하였을 경우 해당 정수장은 enhanced coagulation의 의무적 적용을 면제받게 된다. 그러나 stage 1 DBPR은 다음과 같은 6 가지 기준을 설정하여 그 기준을 충족한 경우 enhanced coagulation이외의 방법을 사용할 수 있도록 하였다. 즉

1. 원수의 TOC가 2.0 mg C/L이하
2. 정수의 TOC가 2.0 mg C/L이하
3. 원수의 TOC가 4.0 mg C/L이하이고, 알칼리도가 60 mg/L as  $\text{CaCO}_3$ 이상이며, 정수의 TTHM과 HAA<sub>5</sub>의 농도가 각각 40  $\mu\text{g/L}$ 와 30  $\mu\text{g/L}$ 이하일 때
4. 정수의 TTHM과 HAA<sub>5</sub>의 농도가 각각 40  $\mu\text{g/L}$ 와 30  $\mu\text{g/L}$ 이하이고, 염소가 주 소독제와 급수 계통에 잔류물로 사용될 때
5. 처리전의 원수의 SUVA 값이 2.0 L/mg · m<sup>-1</sup> 이하일 때
6. 정수의 SUVA 값이 2.0 L/mg · m<sup>-1</sup> 이하일 때

이상과 같은 enhanced coagulation에 의한 TOC 제거방법의 권장에 대한 배경을 요약하면 다음과 같다.

1. NOM의 농도는 TOC 값으로 가장 잘 표시되며, TOC는 THMs과 HAAs 같은 건강 위해성 소독부산물을 생성한다.
2. NOM은 Al(III)또는 Fe(III)응집제에 의하여 제거가 용이하다.
3. NOM 응집의 효율은 응집 pH에 의해 크게 좌우된다.
4. 최적 응집 pH는 원수의 알칼리도에 크게 좌우된다.
5. TOC 농도가 증가할수록 TOC(%) 제거가 보다 더 용이하다.
6. SUVA값이 클수록 TOC(%)제거가 보다 더 용이하다.

### 2.4.3 급속혼화공정의 설계 조건

급속혼화는 유기성 물질이나 무기성 입자와 같은 오염물질의 불안정화를 이룰 수 있는 조건으로 설계 및 운전이 되어야 한다. 따라서 급속혼화공정의 적절한 설계 및 운전이 이루어지기 위해서는 다음과 같은 요소를 고려해야만 한다.

- 1) 교반장치의 종류는? (Back-mix, In-line, etc.)
- 2) 교반강도는? (Velocity gradient, G)
- 3) 교반시간은? (Mixing time, t)
- 4) 응집제 주입 방법(주입 응집제의 농도)과 주입 지점(응집제 주입 지점을 임펠러 근처에 할 것인가, 표면에 할 것인가)

여러 가지 참고문헌들은 이러한 질문에 대하여 제시된 설계조건에 다소 차이가 있으며, 실제 수처리 공정에서 사용되고 있는 교반조건과 다른 경우가 많다. 여기서 이러한 교반조건에 대한 중요한 참고문헌을 살펴보면 다음과 같다.

#### 1) Water Treatment Plant Design (AWWA, 1990)

“급속혼화시간이 주요인자일 때, 대부분의 응집제의 경우 혼화조에 가해주어야 할 에너지는 1~3 초 이내에 교반이 완전히 이루어지도록 할 정도이어야 한다. 그리고 응집제 alum의 교반에 대해서 요구되어지는 평균 속도경사,  $G_{avg}$ 는  $600 \sim 1,000 \text{ sec}^{-1}$ 의 범위이고, 또는  $G \cdot t$ 값은 1,000~2,000이다. 이때 교반시간은 수 초 이내로 유지되어야 한다. 그리고 이전의 책에서 종종 평균 속도경사,  $G$ 값을  $300 \text{ sec}^{-1}$ 로 제안하기도 하는데 이때 교반시간은 15~30 초로 제안한다.”

#### 2) Water Quality and Treatment (AWWA, 1990)

“무기 응집제로  $3 \mu\text{m}$  크기의 콜로이드성 입자들을 가진 suspension을 흡착·전하중화 mechanism으로 불안정화 시키고자 할 때 격렬한 급속혼화를 위해 평균속도경사,  $G_{avg} = 1,500 \sim 3,500 \text{ sec}^{-1}$ 의 범위에서 응집 효과가 최소가 되었다. 그러므로 효과적인 불안정화를 위해서는 이 범위의 속도경사 값은 피해야만 한다. 이러한

결과를 바탕으로 효과적인 불안정화를 위한 평균속도경사 값으로 backmix reactor에서는  $G_{avg} = 700 \sim 1,000 \text{ sec}^{-1}$ 이 사용되어지고, in-line blender에서는  $G_{avg} = 3,000 \sim 5,000 \text{ sec}^{-1}$ 이 사용되어진다. 그리고 sweep floc 응집이 우세한 영역에서는 응집의 결과가 급속혼화의 유입 에너지와는 무관하다. Sweep floc 응집이 주로 일어날 때 평균속도경사를  $G_{avg} = 300 \text{ sec}^{-1}$ 에서  $G_{avg} = 1600 \text{ sec}^{-1}$ 까지 변화시켜 급속혼화를 한 경우 응집의 결과가 동일하게 나온 Amirgharajah와 Mills (1982)의 연구결과에서 이것을 증명하고 있다.”

### 3) Water Supply and Pollution Control (Viessman and Hammer, 1985)

“The Health Education Service (1976)은 기계적 교반장치에 의해 이루어지는 빠른 응집제의 분산을 추천하고 있다. 그리고 이때 교반시간은 30 초 이상으로 규정하고 있다. 하지만 그 이후 다시 교반시간을 30 초 이하로 규정하고 있다.”

### 4) 국내 혼화지 설계기준은 대부분 상수도 시설기준 (1997)에 의하고 있으며 내용은 다음과 같다.

“혼화지에는 응집제를 주입한 후 즉시 급속혼화를 할 수 있는 혼화장치를 설치하여야 하고, 혼화장치는 혼화효과와 유지관리의 방침 등에 입각하여 적절한 방법으로 작동할 수 있도록 하여야 한다. 응집제의 교반시간은 신속하고 균일한 혼화가 되면 계획정수량에 대하여 1 분 내외가 바람직하나 수질 및 현장조건에 따라 pH 조절제의 혼화와 연관하여 조절할 수 있다.”

이와 같이 국내시설 기준의 경우 교반강도에 대한 언급은 없으며, 외국에 비하여 제시된 교반시간보다 길다는 것을 알 수 있다.

## 2.4.4 Backmixer를 이용한 급속혼화 장치

수처리공정에서 사용되어지고 있는 급속혼화 장치로는 (1) backmixer reactor (2) in-line blender (3) hydraulic mixing (4) diffuser와 injector device (5) motionless static mixer 등이 있다. 수처리공정에서 급속혼화 장치의 가장 보편적인 형태는 backmixer 반응조이다. Fig. 2.13에 일반적인 backmixer 공정을 도식화하였다.

현재 가장 일반적으로 사용되는 교반조건을 수치화한 속도경사 혹은 Camp와 Stein (1943)의 속도경사인 G-value의 개념은 교반에 필요한 기계적인 동력을 결정하는데 사용되어져 왔다. G값이 급속혼화 장치의 설계에 있어서 다소 간단한 인자라고 할지라도 앞서 설명하였듯이 전하중화에 의한 불안정화 과정에서는 콜로이드와 초기의 가수분해 생성물과의 충돌에 중요한 역할을 하고, sweep floc응집에서는 급속수산화물과 콜로이드 사이의 충돌에 중요한 역할을 하는 값을 보편적으로 수치화한 값이다.

Camp와 Stein (1943)은 난류에서의 플럭형성 속도식을 유도하기 위하여 층류에서의 플럭형성에 대한 Smoluchowski's (1917) 이론을 사용하였다. Smoluchowski가 제시한 층류에 대한 입자간의 충돌회수는 다음과 같다.

$$J_{ij} = \frac{4}{3} n_i n_j R_{ij}^3 \frac{du}{dz} \text{-----(2-9)}$$

여기서,

$J_{ij}$  = 층류에 의하여 발생하는 충돌빈도

$R_{ij}$  = 입자반경의 합과 같은 충돌반경 ( $R_i + R_j$ )

$n_i, n_j$  =  $R_i$  and  $R_j$ 의 입자의 총농도

$\frac{du}{dz}$  = 층류 속도경사

하지만 실제 급속혼화와 완속혼합은 교반상태의 반응조 내에서 이루어지고, 이때 반응조 내의 위치에 따라 발생하는 난류의 강도가 다르기 때문에 탱크내의 위치에 따라서 에너지 분산은 다양할 것이다. 난류에서 속도경사, G는 각 지점에 따라 값이 변하므로 반응조 내의 전체적인 혼화의 영향을 설명하기는 어렵다. 그래서 Camp와

Stein (1943)은 평균 G값을 사용할 것을 제안했다. 그들은 속도경사 값이 시스템 내로 유입되는 에너지 유입과 관련이 있다고 하여 속도경사, G를 다음과 같이 유도하였다.

$$G = \frac{du}{dz} = \left( \frac{P}{\mu V} \right)^{\frac{1}{2}} \text{-----(2-10)}$$

여기서, G = 평균속도경사 (sec<sup>-1</sup>)

P = 동력 (N · m · s<sup>-1</sup>)

V = 부피 (m<sup>3</sup>)

μ = 유체의 점성 (N · s · m<sup>-2</sup>)

비록 Eq. (2-10)에 제시된 G값이 응집조의 설계 시 교반 강도를 나타내는 식으로 가장 보편적으로 이용되고 있지만, 급속혼화 시 발생하는 난류 (turbulent fluid) 조건에서는 평균속도경사, G의 사용이 의문시 되어왔다. 즉, 주어진 교반강도 조건에서 난류 발생에 의하여 전달되는 에너지는 impeller의 형상이나 크기 또는 혼화조의 형상이나 크기에 따라 서로 다르기 때문이다. 그러나 교반의 조건이 응집에 미치는 영향을 G값 이상으로 보편적으로 수치화할 수 있는 인자가 아직 개발되어 사용되고 있지 않는 실정이다.

Cutter (1966)는 반응조 내의 교반 상태를 다음과 같은 세 가지 영역으로 구분 지어 질 수 있다고 하였다.

- (1) mixer blade 근처의 maximum turbulence intensity
- (2) impeller stream zone
- (3) bulk zone

이러한 세 영역에서의 energy dissipation과 평균 G값의 인자로 그 영역에 상응하는 G값을 Fig. 2.14에 나타내었다. 여기서 maximum turbulence zone은 임펠러와 가장 인접한 부분이며 이때 G값과 power dissipation이 가장 크다는 것을 알 수 있고, impeller stream zone에서의 power dissipation과 G값은 그 다음으로 컷으며, bulk zone에서는 G값과 power dissipation이 가장 작다는 것을 알 수 있다.

Gemmell (1971)과 Water Treatment Plant Design (AWWA, 1990)에서는 back mixer reactor에서의 최적 속도경사 값으로  $G=700\sim 1,000 \text{ sec}^{-1}$ , 최적 접촉시간은 10~30 초로 설계하도록 권하고 있고, 이러한 접촉시간에 대해 응집조로 유입되는 동력은 0.9~1.2 hp/mgd (million gallons per day)의 범위에 있다고 하였다. Letterman et al (1973) 와 Camp (1968)는 전반적인 응집공정을 최적화하기 위해서 Gemmell (1973)이 제시한 속도경사와 동일한 속도경사에서 1~2 분의 교반시간을 제안했다. 1~2 분으로 교반시간을 증가시키는 것은 급속혼화공정의 비용을 상당히 증가시킨다. 왜냐하면 혼화조의 부피를 증가시키고 혼화조에 가해지는 동력이 증가되기 때문이다. 그러나 이러한 긴 급속혼화시간은 sweep floc 응집에서는 플럭형성에 도움이 될 수도 있다.

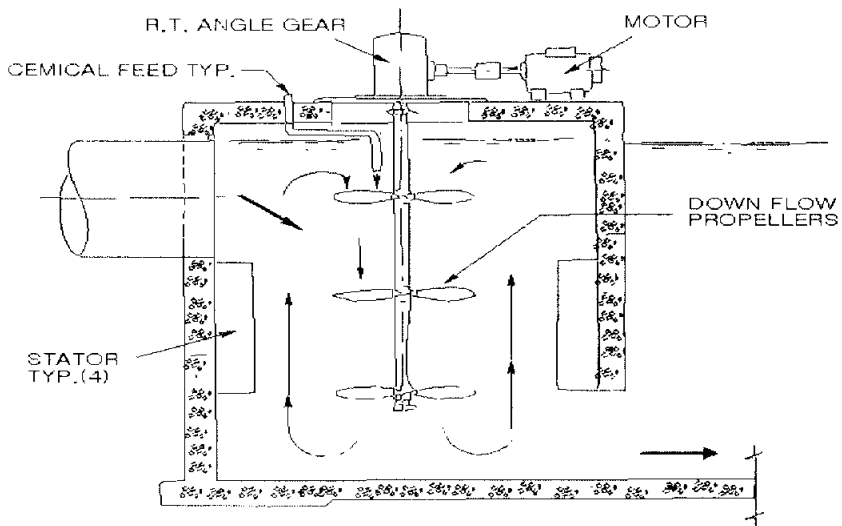
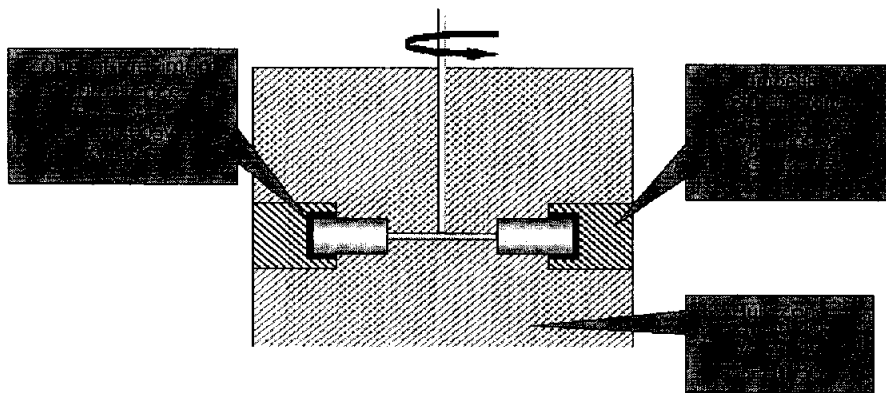


Fig. 2.13. Propeller-type mechanical flash mixer.



$$\text{Total Volume} = V_T = V_1 + V_2 + V_3$$

$$\text{Average Power Dissipation Per Unit Volume} = P_m$$

$$\text{Average Velocity Gradient} = G$$

Fig. 2.14. Partitioned energy dissipation in a stirred tank.

## 2.4.5 In-line 정적혼화기(static mixer)를 이용한 급속혼화장치

In-line 정적혼화장치는 전하중화에 의한 불안정화를 일으키는 가수분해 종이 콜로이드와 0.01~0.1 초 이내에 반응이 이루어진다는 사실에 기초를 두고 고안된 장치이다 (O'Melia, 1972). 이러한 장치는  $G=3,000\sim 5,000 \text{ sec}^{-1}$ 의 높은 교반강도와 0.5~1 초의 짧은 교반시간이 가능하도록 고안되었다. Kawamura (1976)는 충분한 수두가 확보되는 정수장에서의 in-line blender의 사용을 권하고 있는데, 이는 backmixer에 비하여 단회로 현상이 일어나지 않는 순간적인 혼화를 이룰 수 있기 때문이다. 이러한 in-line 정적혼화기는 난류흐름을 유도하면서 응집체의 신속하고 균일한 혼합을 유도하고자 할 경우 주로 사용하는 장치이다. In-line 교반방법에는 수두차를 이용한 무동력식 및 in-line 기계식 교반방식에 따라 다양한 장치가 있는데 본 연구에서 이용한 in-line 정적혼화기 (static mixer)는 급속혼화공정 전후의 적절한 수두차가 제공되면 무동력 방식으로 이용할 수 있다는 가장 큰 장점이 있으나 일부 단점도 제기되고 있다 (Table 2.6). Backmixer에서의 교반 특성에서의 가장 큰 단점은 비록 완전혼합 (fully backmixed) 상태에서도 back mixer의 유입에서 유출까지 각 유체성분이 (fluid elements) 혼화조 내에서 동일한 체류시간 (residence time)을 유지하지 않기 때문에 균일한 혼합은 사실상 불가능하다. 그러나 in-line 혼화기의 경우 관 내부에 난류 발생 장치가 있는 경우 관의 축방향과 원주 방향으로의 균일한 흐름으로 인하여 완전혼합과 plug-flow 특성을 모두다 유지할 수 가 있다. 따라서 in-line 혼화기 내부에서의 유체 성분의 체류 시간 보다 더 균일하고 혼합율도 훨씬 크게 된다. 정적혼화기는 관과 관 내부의 유체의 흐름방향 끝 부분에 설치된 고정된 혼화저류판 (element)으로 구성되어 있다. 각 element는 단단한 구조물로 구성되어 있으며 관에서 유체의 흐름이 발생할 때 element는 유체의 흐름을 분할하고 다시 재결합시키는 역할을 한다. 즉, element가 없는 정적혼화기에서의 난류 흐름의 특성은 관수로에서의 흐름과 유사하나, element가 설치되어 있는 경우에는 압력강화와 난류의 정도가 증가하여 관내에서의 원주 방향의 유속분포와 체류시간이 더욱 균일하게 되어 혼합율이 커지게 된다. 관 내부의 element에서 발생하는 유체의 흐름 상태를 Fig. 2.15에 자세히 나타내었다.

Table 2.6. Advantage and disadvantage of in-line static mixer (Kawamura, 1991)

Classification	Description
Advantage	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Lack of moving part</li> <li>② Do not require external energy</li> <li>③ There is little clogging potential by coagulant</li> <li>④ Small space is required</li> <li>⑤ Maintenance is easy</li> </ul>
Disadvantage	<ul style="list-style-type: none"> <li>① Mixing intensity and duration can be changed with flow rate</li> <li>② Design of this may rely on the manufacturer's specification</li> <li>③ There is no guideline for design and operation</li> </ul> <p style="margin-left: 40px;">There is lack of the understanding on the coagulation theory for in-line mixer</p>

정적혼화기 내에서 유체는 element의 축방향으로 흐르면서 보다 균일한 상태 (homogeneous)로 되어진다 (Mutsakis와 Rader, 1986). 이러한 정적혼화기의 element는 radial 혼합을 가속화시킬 뿐만 아니라 난류 에너지 분산율을 보다 크고 균일하게 일으킴에 따라 micromixing을 증진시키게 된다 (Bourne와 Marie, 1991). 이러한 micromixing은 응집제의 혼화시 AI(III)의 가수분해 반응에 큰 영향을 미친다. AI(III) 가수분해 반응은 혼합 또는 확산 시간 범위보다는 빨리 일어난다. 따라서 전형적인 backmixer에서의 반응은 “transport limitation”이 되어 가수분해 반응에 부적절하다고 생각된다. 따라서 빠른 교반시간과 micromixing 환경을 조성하는 데에는 in-line 정적혼화기가 AI(III) 가수분해 반응에 보다 적합하다고 할 수가 있다.

현재 운전상의 다양한 특성을 지닌 많은 형태의 정적혼화기의 element가 제조되고 있으며 실질적으로 element의 형태에 따라 유체흐름의 분할과 결합이 다양하게 나타나게 된다. 다양한 형태로 제작된 in-line 혼화기를 Figs. 2.16과 2.17에 도식화하여 나타내었다. 따라서 광범위하고 다양한 설계로 인하여 정적혼화기의 운전 시 운전조건을 일반적으로 수치화하여 정확한 평가를 내리기는 어렵다. 이렇게 사용되는 정적혼화기의 다양한 형태로 인하여 각 element의 제조사는 사용된 element들의 자료를 수집하고 설계를 위한 가이드라인을 제시하였다. 제시된 많은 자료들 중 균일한 혼합을 위해서 element의 길이에 대한 지름의 비 (length-to-diameter, L/D)가 제시되었다. 하지만 이들의 제안은 일반적이며 화학적인 반응과 난류특성에 따른 혼화기의 운전에 대해서는 언급하지 않고 있다. 유사하게 정적혼화기의 scale-up을 위한 자료와 정보에도 한계가 있다. 응집공정에서 in-line 정적혼화기의 scale-up에 대한 Clark et al. (1994)의 연구에서도 정확한 결과를 나타내지 못하였으며 단지 정적혼화기의 지름이 증가할수록 교반강도가 감소함을 보여주었다. 정적혼화기를 이용한 응집효율을 비교하기 위하여 미국에서 많은 예비실험이 실시되었다 (Schulgen, 1995; Burke, 1996). 벤토나이트와 수돗물을 사용하여 제조한 인공시수를 이용한 bench-scale 실험에서 재래식 공정이나 직접여과 (direct-filtration) 공정에서 정적혼화기를 통한 수두손실이나 유량은 침전수와 여과수 탁도에 큰 영향을 미치지 못하였다 (Schulgen, Amirtharajah, and Jones, 1996). 동일한 실험조건에서 유기물을 4 mg/L 첨가하여 인공시수를 이용한 Burke (1996)의 연구에서 처리수 수질에 대한 수두손실의 영향은 거의 나타나지 않았다.

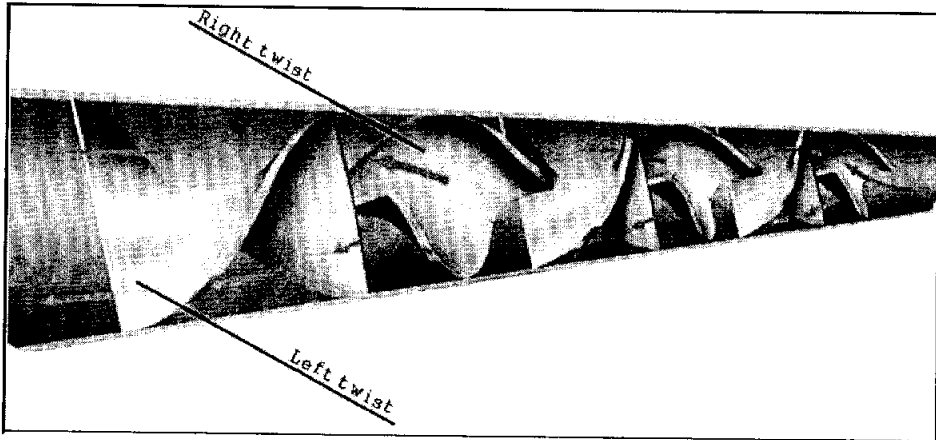


Fig. 2.15. Schematic of fluid stream at in-line static mixer.

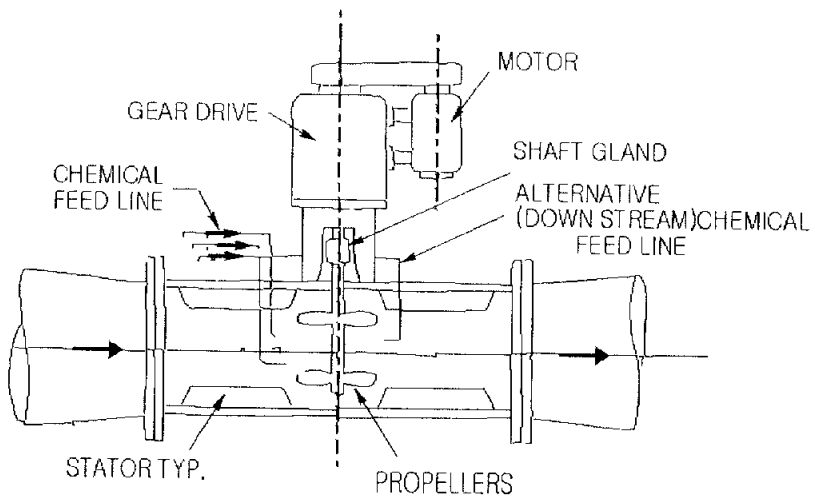
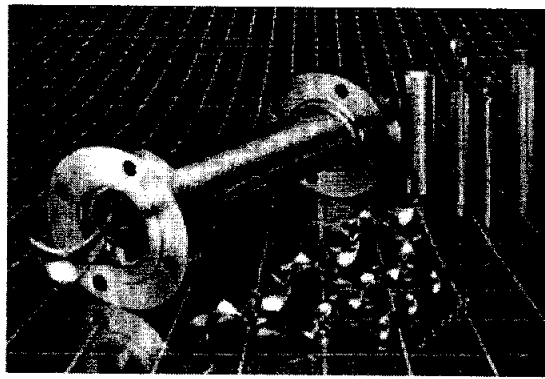
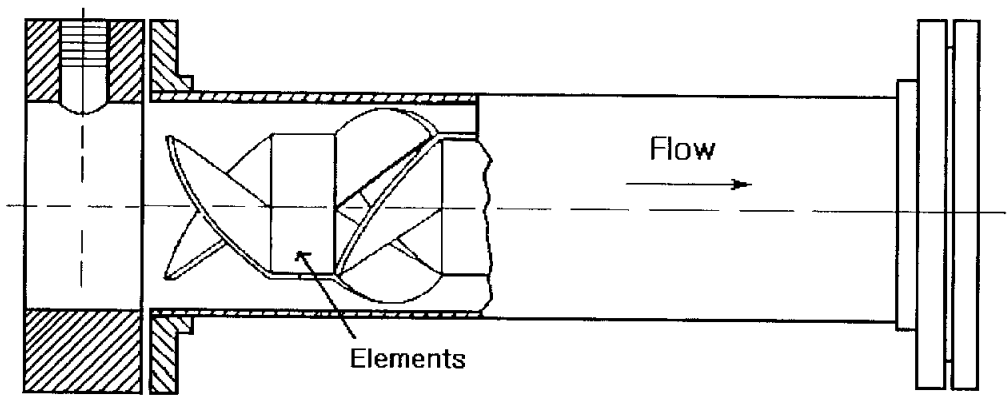
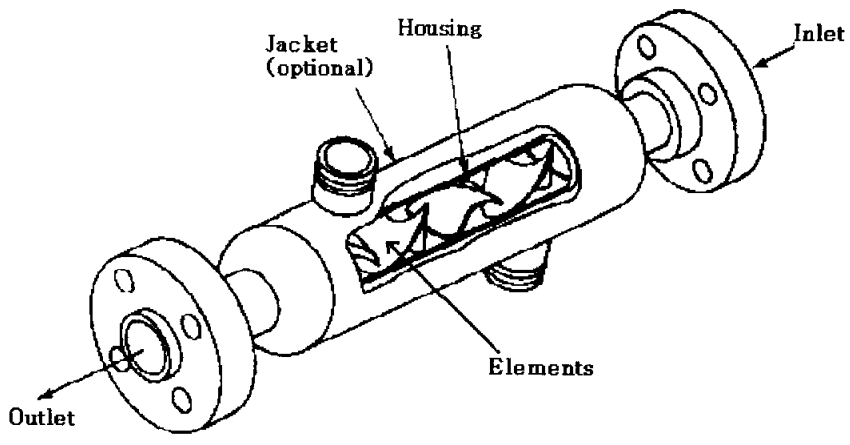
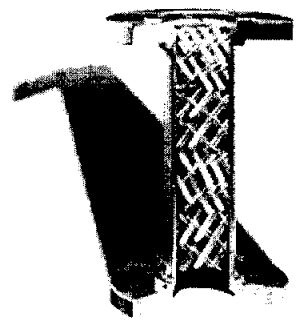


Fig. 2.16. Typical in-line blender (mixer).



Kenics co.



Sulzer co.

Fig. 2.17. Schematic of In-line Static mixer.

그러나 유기물 첨가로 인하여 적절한 처리를 위한 응집제 투입량은 증가함을 알 수 있었으며 또한 정적혼화기에서의 유기물 제거율이 jar-test에 비하여 효과적으로 나타났다. 미국공업용수 데이터 (AWWA, 1992)에 의하면 응집공정에서 급속혼화를 위하여 65 개소의 정수장에서 정적혼화기가 설치되어 운전되고 있으며 이중 23 개소의 공정은 운전상태에 대한 정보, 정적혼화기의 설계인자, 정적혼화기 운전에 대한 정보를 제공하고 있다. 이들 공정에서 일반적인 정적혼화기는 1-4 개의 element의 수를 가지며 관의 지름은 150 mm - 2.74 m, 수두손실은 150 mm-1.83 m로 구성되어 있다. 하지만 아직까지 정적혼화기를 사용한 많은 공정에서 적절한 설계인자가 제시되어 있지 않고 단지 제조회사들의 성능표에만 의존하고 있다.

정적혼화기에서 교반 에너지는 관 내부의 element를 통한 유체의 흐름에 의하여 발생하는 압력손실에 의하여 발생한다. Phal 그리고 Muschelknautz (1982)는 구조상의 전환 factor와 empty 관을 기초로 하여 압력강하에 대한 식을 다음과 같이 제시하였다.

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta p}{\rho U^2} \frac{D}{L} = \Psi (\text{Re, geometry}) \text{-----}(2-11)$$

- 여기서, U = empty 관의 평균속도 =  $4Q/\pi D^2$
- Q = 유량
- $\rho$  = 유체의 밀도
- $\Delta p$  = 혼화기 내부에서의 압력강하
- D = 관의 지름
- L = 혼화기의 총 길이
- Re = 관의 레이놀드 수 =  $UD/\nu$
- $\nu$  = 동점성계수

Godfrey와 Amirtharajah (1991)는 난류 영역에 있는 정적 혼화기의 에너지 특성을 관수로 흐름에 사용되는 마찰계수(friction factor)의 개념을 사용하여 설명하였다. 즉,

$$f = \frac{D \Delta p}{2 \rho U^2 L} \text{-----}(2-12)$$

Bourne과 Maire (1991)는 정적혼화기에서의 평균 에너지 분산율을 아래와 같은 수식으로 표시하였다.

$$\Phi = \frac{N_e U^3}{eD} \text{-----}(2-13)$$

여기서,  $\Phi$  = 평균 에너지 분산율

$e$  = 내부관의 총부피에 대한 운전 시 사용되는 부피에 대한 비

$N_e$  = 뉴톤의 마찰계수

에너지 분산율은 난류분산율,  $\epsilon$ 과 직접분산,  $E_d$ 에 의하여 나누어진다. 이때 난류분산율은 난류상태에서 생성되는 속도변이에 의하여 발생되어지며 직접분산은 평균속도경사에 의하여 발생하게 된다. 난류분산율과 직접분산은 위치에 따라 다양하게 나타나게 되나 에너지 분산율,  $\Phi$ 는 관의 부피에 대하여 평균적으로 나타나게 된다 (Bourne and Marie, 1991).

Godfrey와 Amirtharajah (1991)는 element의 종류에 따라 빈 관의 흐름과 비교하여 in-line 정적혼화기내의 에너지 특성을 “마찰계수 ( $f$ ) - Reynold number ( $Re$ ) ”의 관계로 설명하였다.

즉,

$$f = \frac{2 D \Delta P}{L \rho U^2} \text{-----}(2-14)$$

$$Re = \frac{U D \rho}{\mu} \text{-----}(2-15)$$

위의 식을 이용하여 관경 16.5 mm을 사용한 실험결과 동일한  $Re$  값에서 in-line 정적혼화기에서의  $f$  값은 빈관에 비하여 층류에서는 10~100 배, 난류에서는 100 배 이상으로 element의 종류에 따라 차이가 났다. 이러한 실험결과를 바탕으로 그들은 정적혼화기의 운전시 “  $f$ -  $Re$  ”의 관계 곡선을 이용할 것을 제시하였다(Fig. 2.18). 식

(2-11)~(2-15)와 같이 정적혼화기에서의 혼합특성을 수리학적으로 수치화하는 여러 가지 시도가 있어왔으나 아직까지 다양한 정적혼화기에 사용할 수 있는 일반적인 설계 및 운전인자는 제시되어 있지 않다. 따라서 각 정적혼화기의 제조회사마다 각각의 설계 및 운전인자들을 제시하고 있는데 그 중 가장 많이 제시하고 있는 인자는 마찰 계수 (f)와 압력강하 ( $\Delta P$ )이다. 또는 제조사에 따라서 다음과 같은 설계인자를 제시하고 있다.

$$\frac{\Delta P_m}{\Delta P_0} \text{-----} (2-16)$$

여기서,  $\Delta P_m$  : 정적혼화기에서의 압력강하

$\Delta P_0$  : 동일한 관직경의 빈 관에서의 압력강하

또는 
$$\left[ \frac{L_m}{D_m} \frac{\Delta P_m}{\Delta P_0} \right] \text{-----} (2-17)$$

여기서,  $L_m$  과  $D_m$  : 정적 혼화기의 관 길이와 직경

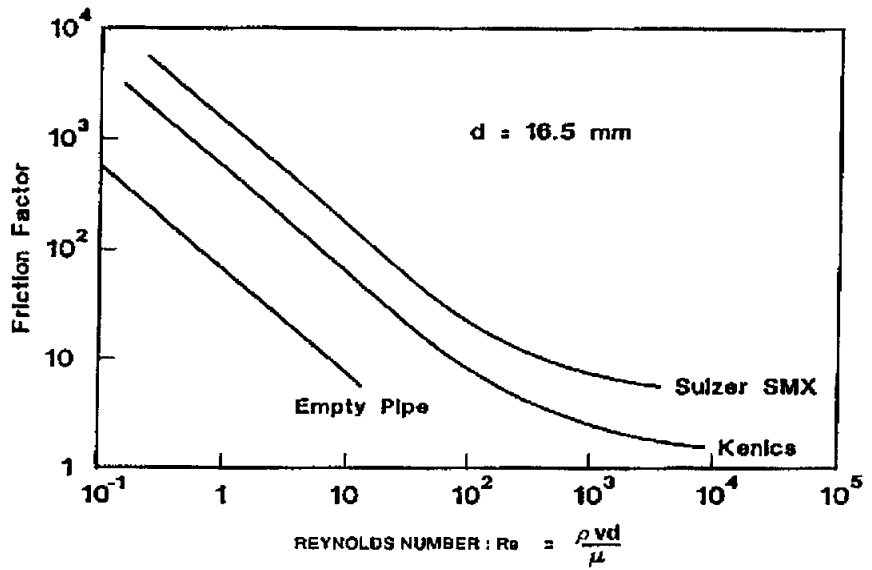


Fig. 2.18. Typical friction factor data for static mixers (Sulzer SMX and Kenics (in Fig. 2.17) refer to the manufacturer company of static mixer).

## 2.4.6 급속혼화의 특성이 알루미늄 가수분해에 미치는 영향

급속혼화의 역할에 대한 이해를 위해서는 난류에 대한 몇 가지 이론들이 고려되어야 한다. 난류 그 자체는 유체운동을 표현하는 Reynolds Averaged Navier-Stokes (RANS)식의 미해결로 인하여 물리학적으로 풀리지 않는 문제중의 하나이다. 그러나 난류를 설명하는데 사용되는 일반적인 개념은 급속혼화공정을 연구하기 위하여 사용되어왔으며 (Amirtharajah, 1981), 혼화공정에서 micromixing과 macromixing을 구별하기 위한 기본적인 물리적 인자로 사용되어왔다. Macromixing은 2 가지 물질의 혼합은 크고 작은 와류(eddies)의 크기에 의하여 발생되어지며 혼합되는 유체 내에서 전도현상 (convection)에 의하여 평균속도경사를 감소시키는 것이며, micromixing은 eddy와 브라운 확산으로 인하여 2 가지 물질이 혼합되는 주원인이 되어 난류와 분자 확산에 의한 유체내의 농도 증감 (fluctuation)을 감소시키는 것을 말한다.

micromixing을 설명하기 위해서는 교반되는 반응조에 대한 이해가 우선적으로 고려되어야한다. 이 반응조는 연속적으로 운전되거나 batch 형태로 운전되어진다. 반응조 안에서 혼합된 화합물의 농도는 반응조 위치에 따라 농도 분포가 다르게 나타나며 각 위치에 따라 구성성분의 농도는 시간에 따라 변동이 발생하게 된다. 이러한 장치에 대한 두 가지 목적은 주어진 반응조 내에서 micromixing과 macromixing을 일으키는 데 있다.

macromixing은 반응조 내에 유입된 구성성분이 혼합에 의하여 서로 충돌되는 현상을 설명하지 않으며 단지 반응조 내에서의 체류시간분포 (RTD, retention time distribution)에 대한 인자만을 고려하고 있다. 하지만 micromixing의 경우 반응기 내에 존재하는 구성성분 상호간의 충돌과 반응에 대하여 설명하고 있다. 따라서 micromixing의 경우 유입되는 구성성분들간의 상호반응에 따라 2 가지 측면으로 고려되어진다. 첫 번째가 유입된 구성성분이 반응조 내에서 완전히 혼합되지 않는 현상이며 두 번째는 유입되는 구성성분이 반응조 내에서 완전히 혼합되는 현상이다. 이러한 2 가지 현상은 반응조 내에서 발생할 수 있는 2 가지 극한 반응이 된다.

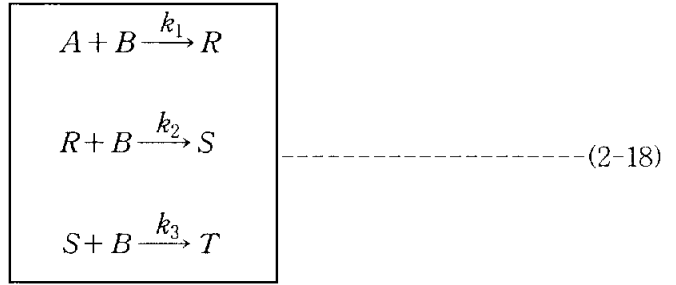
Bourne과 Dell'Ava (1987)는 다양한 크기의 반응조에서 micromixing과 macromixing에 대하여 연구를 수행하였다. 그들의 연구에서 확산을 우세하게 유발하는 교반장치가 경쟁적이고 연속적인 (competitive-consecutive) 화학반응에 대하여 중요한 변수로서

작용한다고 보고하였다. 예를 들면 교반율은 직접적으로 competitive-consecutive 반응속도상수, 제한반응물(limiting reaction)의 초기농도, kolmogorov microscale을 형성하는 층의 두께 등의 많은 인자에 영향을 미치게 된다. 교반율은 competitive-consecutive 반응에서 각각의 반응율이 유사하게 되어질 때 가장 큰 값을 가지게 된다. 즉, 제한반응물이 충분히 공급되어질 때 교반강도가 낮을 때 그리고 확산도가 높을 때 교반율은 큰 값을 가지게 되며 이와 같은 조건에서는 중간생성물의 생성보다는 competitive-consecutive 반응에 의하여 발생하는 최종생성물이 더 우세하게 나타나게 된다.

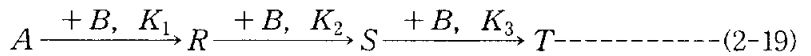
이상의 화학반응에 대한 개념을 alum 응집제를 이용한 응집공정에 적용하게 되면 교반율이 크게 되어질 때 Al(III) 수산화물 (ex,  $Al(OH)_3(s)$ )은 다른 Al(III) 가수분해종에 비하여 우세하게 나타난다. 이는 Al(III) 가수분해 과정에서 Al(III) 수산화물의 침전물이 가장 천천히 나타나기 때문이다. Clark (1986)는 Al(III) 수산화물의 침전은 빠르게 일어나며 또한 competitive-consecutive 반응으로 고려되어질 수 있다고 제안했다. 그리고  $AlCl_3$  용액을 사용하여 염기주입에 따른 Al(III) 가수분해종 형성에 대한 교반의 영향을 연구하기 위하여 competitive-consecutive 반응을 이용하여 접근하였다 (Clark, et. al., 1993). 이 연구에서 Bladyge와 Bourne (1984b)에 의하여 제시된 모델과 유사한 micromixing 모델에 의하여 화학반응과 난류혼합에 대한 상호관계를 설명하였다.

### ***Competitive-consecutive reaction***

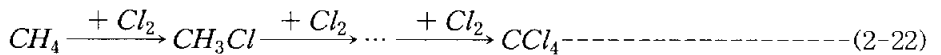
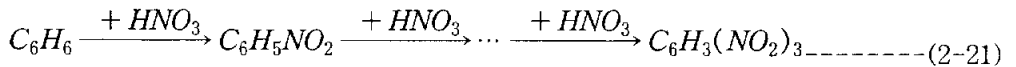
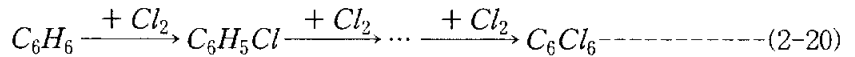
수처리 공정에서 주로 사용되는 Al(III)계 응집제의 급속혼화공정에서의 화학적 반응의 이해는 응집공정을 이해하는 데에 중요하다. Competitive-consecutive 반응에서 일반적으로 반응물의 반응시간이 혼화를 위한 시간만큼 크게 될 때에는 혼화가 중요하게 작용한다 (Levenspiel, 1972). Levenspiel (1972)는 일련의 competitive-consecutive 반응에 대한 혼화의 중요성을 매우 명확히 나타내었다. 이에 따라 Al(III)계 응집제의 가수분해에 의한 폴리머화와 침전물 형성반응은 비가역적인 competitive-consecutive 반응 또는 series parallel 반응으로 고려되어진다 (Clark, 1986). 이러한 competitive-consecutive 반응은 연속적인 단계와 평행인 단계로 구성된 복합반응으로서 연속-평행 반응이라 하며 이러한 competitive-consecutive 반응에 대하여 자세히 살펴보면 다음과 같다.



또는,



여기서 A는 반응되는 물질이며 B는 반응성 물질이며 R, S, T등은 반응에서 생성되는 중간생성물질과 최종생성물질들이다. 이러한 반응의 예로는 벤젠이나 메탄 등의 탄화수소를 할로겐화하여 모노할로, 디할로, 트리할로 등을 만드는데 있다. 여기서 생성된 유도체들을 식은 다음과 같다.



이에 따라 A와 B가 식 (2-19)에 따라 어떠한 반응이 일어나는가를 알아보기 위해서는 A와 B의 혼합방법에 따라 생각할 수가 있다. 혼합방법에 따라 3 가지 혼합법으로 나눌 수가 있는데, (1) B에 A를 천천히 첨가 (2) A에 B를 천천히 첨가 (3) A와 B를 함께 혼합하는 방법이 있다.

먼저 B에 A를 첨가하는 방법을 살펴보면 B를 함유하고 있는 반응조에 A를 천천히 주입하며 교반하면 반응조에서는 R이 생성되지만 B 물질이 과다하게 존재하므로

다시 S를 생성하게 된다. 이에 따라 A와 R은 거의 잔류하는 시간이 없으므로 혼합물 S가 증가하고 B는 감소한다. 이러한 반응이 계속하여 일어나면 Fig. 2.19에 나타난 바와 같이 각 구성성분간의 농도분포의 변화를 볼 수 있다.

두 번째 A에 B를 첨가하는 반응을 살펴보면 첨가된 B는 A와 반응하여 R을 생성하며 혼합물 내에 B가 존재하지 않으므로 R은 더 이상 생성되지 않는다. 여기에 B를 다시 첨가하면 A와 R이 경쟁적으로 첨가된 B와 반응하려고 하지만 A가 과다하게 존재하므로 B는 A와 반응하여 R을 더 많이 생성시킨다. 이러한 반응이 지속되면 R이 계속 증가하고 A는 점점 감소하여 A와 R이 첨가된 B와 대등하게 반응될 때까지 계속된다. 그러면 R의 농도는 최대가 되며 그 지점부터 R의 농도는 감소하게 된다. 이때 A몰수의 2 배로 B를 첨가하게 되면 반응조 내에 존재하는 물질은 S 물질만이 존재하게 된다. 이러한 반응에 대한 변화를 Fig. 2.20에 나타내었다. 마지막으로 A와 B물질을 동시에 혼합할 경우 반응속도가 느려서 혼합물이 균일해지기 전에는 거의 반응이 일어나지 않는다. 초기 R의 증가가 과잉의 A와 경쟁이 되어 불리하며 이에 대한 분포곡선도 A에 B를 천천히 첨가하는 반응과 동일하게 된다.

각 물질의 혼합방법에 따라 농도분포가 다르게 나타나고 있는데 Fig. 2.19과 2.20를 살펴보면 생성물 분포곡선은 많은 차이가 발생함을 알 수 있다. Fig. 2.20의 경우 A의 농도가 반응하면서 균일하면 R이 생성되지만 Fig. 2.20에서와 같이 반응한 A에 새로운 A가 혼합되면 중간생성 물질인 R은 생성되지 않는다. 이는 A, R과 S에 관하여 식 (2-23)으로 나타낼 수 있어 연속반응의 거동과 일치한다는 것을 알 수 있다.

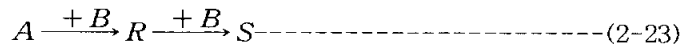
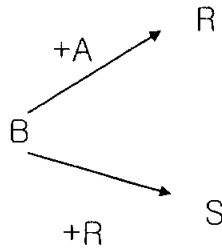


Fig. 2.20에 B의 농도를 관찰하면 농도에 상관없이 반응의 경로와 생성물의 분포에 영향이 없다. 이것은 동일한 반응차수의 평행반응의 거동과 동일하며 식(2-23)은 B에 대하여 다음과 같이 나타낼 수가 있다.



따라서 연속-평행반응은 그들의 구성성분인 연속반응과 평행반응으로 해석될 수 있으며 생성물 분포에 대한 최적 접촉은 각 구성반응에 대한 것과 동일하다. 따라서 competitive-consecutive 반응에서 원하는 물질이 R인 경우 A와 B의 최적접촉방식은 균일하게 반응하는 A에 B를 어떠한 방법으로 첨가하는가 하는 것이다. 이에 따라 이상의 반응 형태를 바탕으로 Al(III) 가수분해 종에 대한 다양한 연구가 서로 다른 조건 하에서 수행된 결과, 혼합과 염기 주입방법 등에 따라 Al(III) 가수분해 종의 분포에 많은 영향이 준다고 보고하였다 (Smith and Hem, 1972; Vermeulen et al., 1975; Bertsch, 1987; Parker and Bertsch, 1992a, 1992b). Patterson과 Zipp (1991)은 competitive-consecutive 반응 ( $A+B \rightarrow R$ ;  $R+B \rightarrow S$ )시 혼합속도를 50 rpm부터 600 rpm까지 증가시킴에 따라 중간 반응생성물인 R이 혼합속도가 증가함에 따라 증가하였다고 보고하였다.

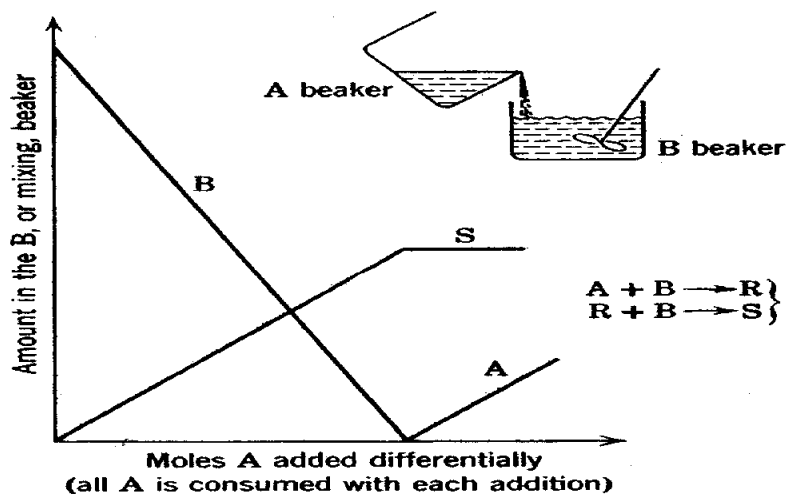


Fig. 2.19. Distribution of materials on the B beaker for the method of mixing shown.

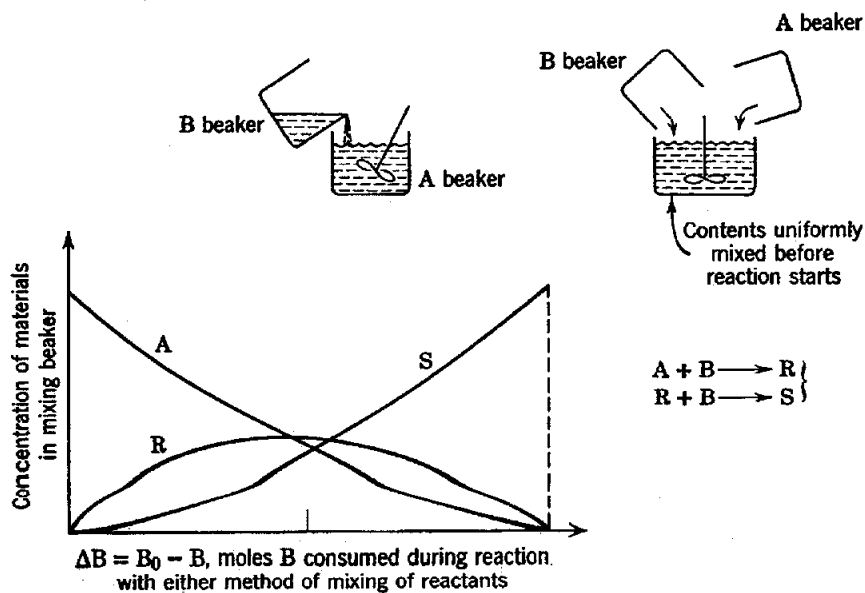
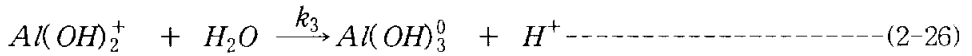
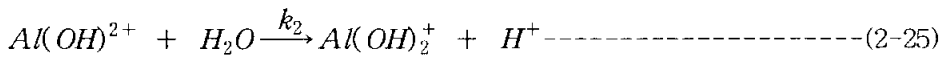
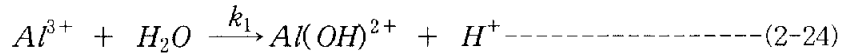


Fig. 2.20. Distribution of materials in the mixing beaker for either of the methods of mixing shown.

**Kinetics aspects of Al(III) hydrolysis**

Al(III) 가수분해 반응의 kinetic에 대한 이해는 Al<sup>3+</sup> 이온에 대한 가수분해에 대한 반응시간과 가장 밀접한 관계가 있다. 앞서 설명한 바와 같이 Mononuclear Al(III) 종만을 고려한 경우에 있어서 가수분해는 다음의 반응과 같이 단계적으로 나타난다 (Ohashi and Morozumi, 1969).



각 반응속도상수, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>에 대한 값을 계산하여 나타낸 결과 10<sup>8</sup>, 10<sup>7</sup>, 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>min<sup>-1</sup>의 값을 나타내고 있었다 (Ohashi and Morozumi, 1969). 따라서 Al(III) 가수분해에 대한 반응은 반응속도 상수 값에 의하여 살펴보면 가역적인 반응보다는 비가역적인 반응으로 해석된다. 이는 형성된 폴리머의 깨어짐이 느리기 때문에 각 반응에 대하여 역반응은 정반응에 비하여 반응이 느리게 나타나기 때문이다. 이것은 Al(III) 농도가 증가하게 되면 보다 많은 폴리머 종이 형성되어진다고 할 수 있다. 또한 Al(OH)<sub>3</sub>가 최종적으로 생성되는 물질로서 판단된다면 중간생성물질로는 Al monomer와 Al polymer가 될 것이다. 따라서 Al(III) 가수분해에 대한 반응은 competitive-consecutive 반응으로 설명할 수가 있다. 따라서 Al(III)계 응집제의 가수분해에 의한 폴리머화와 침전물 형성 반응을 비가역적인 competitive-consecutive 반응과 연관시켜 살펴보면 다음과 같다.

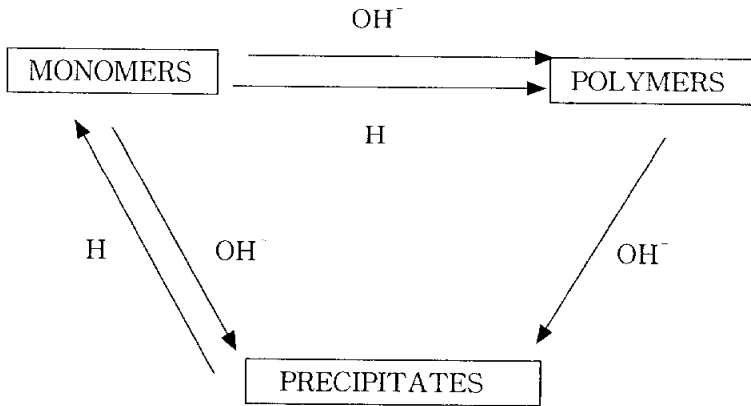
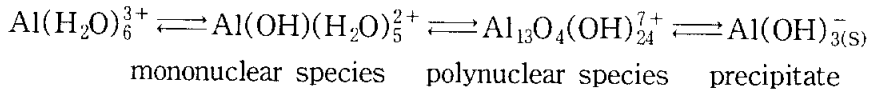


Fig. 2.21. The scheme of polymerization and precipitation (Ravi, 1988).

Fig. 2.21은 Al(III) 가수분해 종의 진행과정을 나타내고 있다. 모노머종이 폴리머종과 침전물형태의 Al(III) 종으로 전환이 일어날 경우 폴리머화와 침전물화 현상이 경쟁적이며 연속적인 반응으로 발생함을 알 수 있다. 따라서 competitive-consecutive 반응을 나타낸 식 (2-23)에서 알 수 있듯이 모노머종과 폴리머종은 침전물 형태의 Al(III)종이 형성되기 전에 중간산물로서 나타나게 된다. 이에 따라 Al(III) 가수분해 반응이 진행됨에 따라 일정한 시간까지는 중간생성물인 모노머종과 폴리머종의 농도가 증가하게되나 폴리머종과 침전물 형태의 Al(III)종의 경쟁적인 관계로 인하여 침전물 형태의 Al(III) 종의 형성도 나타나게 된다. 일정한 시간이 지나면 침전물 형태의 Al(III) 종이 증가하게 되며 반응이 끝나는 시점에서는 침전물 형태의 Al(III) 종만이 존재하게 된다. 그러므로 Fig. 2.20의 competitive-consecutive 반응에서 나타난 바와 같이 중간생성물질인 모노머종과 폴리머종의 증가는 어느 순간까지 최대한 생성되게 되며 그 후 모노머종과 폴리머종의 농도는 감소하게 되며 침전물의 형태의 Al(III) 종이 증가하게 된다.

이와 같이 가수분해에 의해 형성되는 Al(III) 종은 수처리 공정에서 중요한 역할을 하게 된다. 이러한 가수분해 종의 형성에 대하여 Amirtharajah와 Mills (1982)은 Al(III)에 대한 pC-pH 곡선 (Fig. 2.5)을 이용하여 수처리 공정에서의 중요성을 제시하였다. 이들에 의하면 급속혼화조건에 따른 영향을 전하중화에 의해 크게 나타낸다고 설명하고 있다. 즉, 흡착과 전하중화 mechanism이 지배적인 영역에서는 폴리머종이 주종을 이루고 있으며 sweep floc mechanism이 지배적인 영역에서는 Al(III) 침전물 형태의 종이 주를 이루고 있음을 알 수 있다. 그러므로 알루미늄 가수분해에 따른 반응은 급속혼화의 조건에 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

## 2.4.7 완속혼합(Slow mixing - Flocculation)

급속혼화에 의해 응집제를 골고루 섞어 입자를 불안정화한 후 (chemical process), 플럭형성지에서는 불안정화된 입자를 완속으로 교반하여 입자끼리의 접촉기회를 크게 하여 충돌을 유발 (physical process)하여 플럭을 커지게 하는 역할을 한다 (Tambo et.al, 1970). 플럭형성지에서 입자간 충돌에 의해 플럭을 형성하도록 하기 위해서는 일정한 속도로 교반을 하게 되는데, 이때 물 속에서의 입자들은 브라운 운동, 유체전단, 속도차 침전의 세 가지 mechanism에 의해 서로 접근한다고 알려져 있다.

### (1) 브라운 운동 (Brownian Motion)

주위에 있는 물 분자의 열역학적 불안정에 의해 콜로이드 입자가 계속해서 움직이는 운동을 말하며 온도와 밀접한 관계가 있다.

### (2) 유체 전단력 (Fluid Shear)

외부로부터 에너지를 가하여 유체에 속도경사 (G)가 생기도록 하여 그로 인해 입자끼리 충돌하도록 하기 위한 것으로서 대부분의 플럭형성 공정에서는 이 G값을 설계나 운전인자로 사용하고 있다. 주로 입자의 크기가 1  $\mu\text{m}$ 보다 크고 두 입자의 크기비가 약 10 배 이내에 있을 때 유체전단이 주요한 mechanism이 된다.

### (3) 속도차 침전 (Differential Sedimentation)

침전속도가 서로 다른 두 입자가 침전할 때 입자간 침강속도의 차이에 의해 충돌하는 것을 말한다.

플럭형성지에서 생성해야 하는 플럭의 크기와 형상은 후속되는 공정에 따라 달라지는데 일반적인 급속여과 방식에서는 침전지에서 침전이 잘 되도록 침강성이 좋은 플럭을 생성해야 하는 반면, 직접여과법에서는 여과가 잘 되도록 하기 위하여 플럭의 크기는 작지만 밀도가 높은 플럭을 생성하여야 한다. 그러므로 플럭형성지에서의 체류시간은 최소 20 분~40 분이 필요한 것으로 알려져 있으며, GT값은 Kawamura (1976)는 10,000~100,000, Sank (1979)는 20,000~200,000, 우리나라의 상수도 시설기준(1997)은 23,000~210,000으로 설정하고, 실제 G값은  $75 \text{ sec}^{-1}$ ~ $10 \text{ sec}^{-1}$ 으로 권하고 있는데 G값을 너무 크게 하면 플럭이 깨어지므로 플럭을 특정 크기 이상으로 형성시키려면 G값을 20 이하의 값으로 하는 것이 좋다.

## 제 3 장 재료 및 방법

### 3.1. 원수의 수질 특성

본 연구에 사용된 원수는 부산시 소재의 M 정수장 상수원수로 이용되고 있으며, 비교적 원수성상이 균일한 회동 수원지 물을 사용하였다. 사용된 원수는 연간 일정한 유기물 농도를 나타내고 있으며 평균 TOC는 2.0 mg/L의 농도를 지니고 있으며 홍수 시 고탁도 현상을 제외하고 평균 탁도는 5 NTU 이하로 나타나고 있다. 회동수원지 원수의 수질은 Table 3.1과 같다.

Table 3.1. Characteristics of raw water

Item	Unit	Hoidong reservoir
Temperature	℃	13~22
pH	-	6.52~7.12
Turbidity	NTU	3.4~5.1
UV <sub>254</sub>	cm <sup>-1</sup>	0.049~0.052
TOC	mg/L	2.0~2.3
Alkalinity	mg/L as CaCO <sub>3</sub>	25~30

## 3.2 실험장치 및 방법

### 3.2.1. Backmixer 장치 및 방법

최적 응집제 주입량의 결정과 정적혼화기와의 급속혼화조건에 따르는 응집효율의 비교를 위하여 backmixer 형태의 jar test를 수행하였으며 실험에 사용된 jar test는 응집·침전 실험을 위해 6 개의 교반장치를 갖춘 Phipps and Birds 사의 jar tester를 사용하였다. 임펠러는 paddle 형식으로써 크기는  $(7.5 \text{ cm})^W \times (2.5 \text{ cm})^L$  이었으며 사용된 jar는  $(11.5 \text{ cm})^W \times (11.5 \text{ cm})^L \times (21 \text{ cm})^H$ 인 장방형 2 L 사각 jar를 사용하였으며 침전이 끝난 후 시료채취는 수표면 아래 10 cm 지점에서 시수를 채취하였다. 응집의 교반조건은 교반속도 (rpm)에 따른 평균속도경사 (G) 값을 이용하여 예비실험을 통하여 결정하였으며 예비실험 결과 도출된 최적 G 값은 급속 및 완속의 교반조건에서 각각 250 rpm ( $G=550 \text{ sec}^{-1}$  at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )과 30 rpm ( $G=22 \text{ sec}^{-1}$  at  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ )이었다. Fig. 3.1에 2 L jar, Fig. 3.2에 18 L jar의 형상과 임펠러의 치수를 나타내었다. 응집공정에서 혼화조나 임펠러의 scale이 바뀌면서 유체의 교반현상에 많은 차이가 발생하게 되므로 보다 현장 조건에 근접하고, 교반강도와 교반시간의 변화가 응집효율에 미치는 영향을 좀 더 자세하게 관찰하고자 2 L jar-tester를 scale-up하여 18 L 반응조를 이용하여 침전속도 실험을 수행하였다. 18 L 반응조에서 G값과 rpm과의 상관관계는 임펠러축의 torque값과 임펠러의 최적속도에 의하여 구할 수가 있다. 반응조에서 input power는 회전속도를 변화시키면서 임펠러 축에 전달되는 torque 값을 torque meter로 그리고 회전속도는 tachometer를 이용하여 직접 측정함으로써 결정되어졌다. 이때 power, torque와 rotational speed의 관계는 다음과 같다.

$$P = \tau\omega = 2\pi N\tau \text{-----}(3-1)$$

여기서, P = the power input ( $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{sec}^3$ )

$\tau$  = the torque ( $\text{kg} \cdot \text{m}/\text{sec}^2$ )

$\omega$  = the angular velocity of the rotating impeller (radians/sec)

N = the rotational speed (revolutions/sec)

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \text{-----}(3-2)$$

P값을 사용하여 각 반응조에 대한 N과 G의 calibration curve에 의하여 N과 G의 상관식을 구할 수 있다.

$$G = 0.135 \cdot N^{1.471} \text{ (at 23 } ^\circ\text{C, with N in revolution/min)}\text{-----}(3-3)$$

이상의 관계식에 따라 18 L에서의 속도경사 (velocity gradient, G)와 회전수 (impeller speed, N) 상관관계를 Fig. 3.3에 나타내었다. 또한 동일한 방법으로 행해진 2 L jar-tester의 속도경사 (velocity gradient, G)와 회전수 (impeller speed, N)의 상관관계를 Fig. 3.4에 나타내었다.

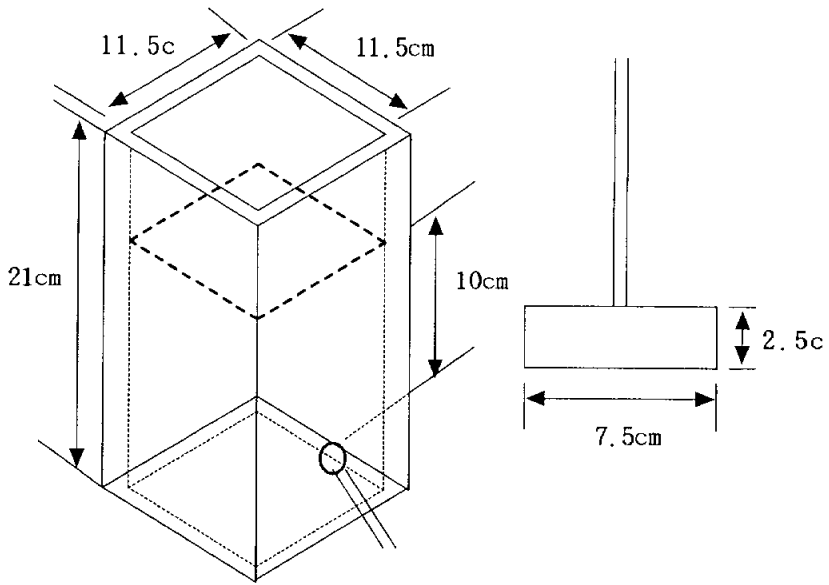


Fig. 3.1. Schematic diagram of jar and paddle used for 2 L reactor test.

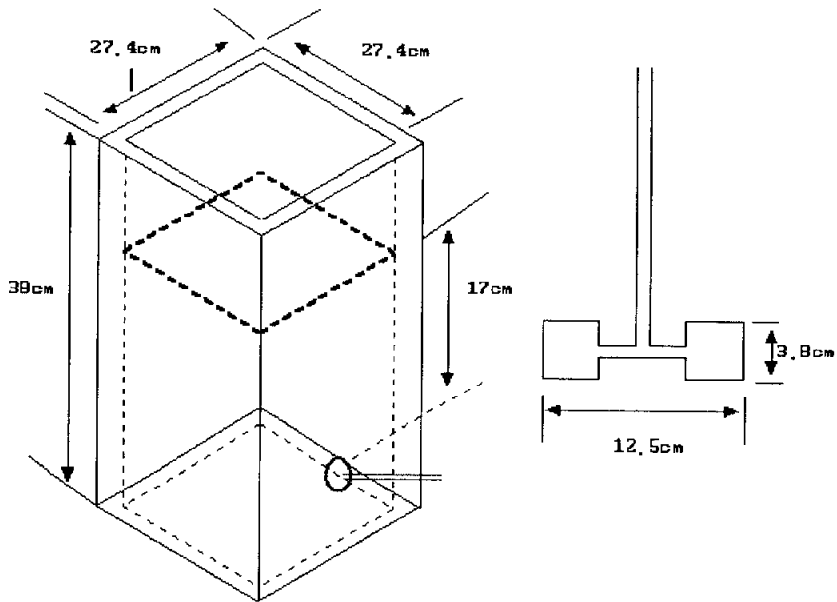


Fig. 3.2. Schematic diagram of jar and paddle used for 18 L reactor test.

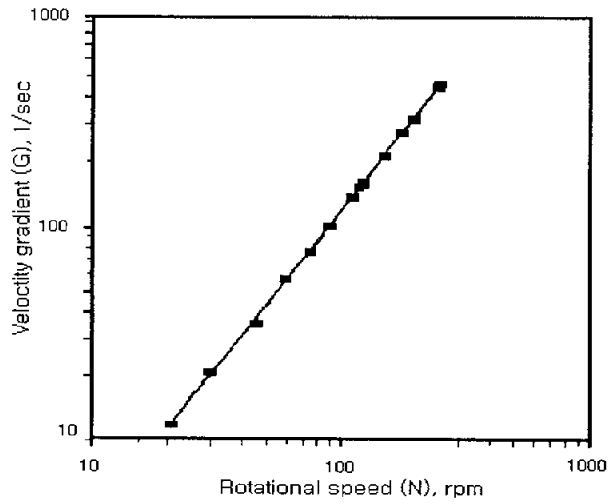


Fig. 3.3. Velocity gradient (G) vs. paddle rotating speed (N) (18 L reactor at 23 °C).

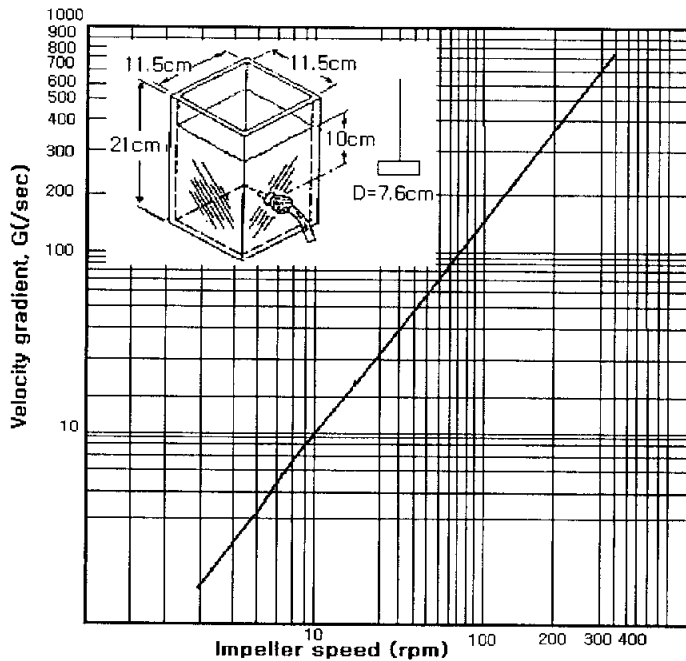


Fig. 3.4. Velocity gradient (G) vs. paddle rotating speed (N) (2 L jar-tester at 23 °C).

### 3.2.2. In-Line 정적혼화 장치 및 방법

실험에 사용된 정적혼화기는 관 내부에 2~5 개의 혼화지류판 (elements)를 부착할 수 있도록 설계되었으며 정적혼화기가 설치되는 관은 아크릴재질을 이용하였으며 element의 재질은 304 스테인레스 스틸로 제작하였다. 정적혼화기 관의 내경은 0.91 cm, 관의 길이는 10 cm 이었으며, Fig. 3.5에는 element의 형상과 제원을 나타내었으며 Fig. 3.6에 사용된 정적혼화기의 실제 사진을 나타내었다. 정적혼화기로의 응집제 주입은 정량주입식 (peristaltic) 펌프를 이용하여 관의 유입부 중앙에 주입되도록 하였으며 관내의 수두 손실은 차압계 (differential pressure transducer)를 이용하여 압력손실 ( $\Delta P$ )을 측정하였다. 실험에 사용된 차압계의 실제사진을 Fig. 3.7에 자세히 나타내었다. 정적혼화기를 거친 후 응결 (flocculation)을 위하여 jar-test 실험에서 사용한 2 L용량의 사각형 jar를 사용하였으며 완속혼화조건은 backmixing에서와 동일한 조건 (30 rpm에서 30 분 교반)에서 실시하였다. 정적혼화장치를 이용한 실험장치를 Fig. 3.8에 자세히 나타내었다.

일반적으로 응집혼화기의 설계시 속도경사,  $G$  또는 속도경사와 교반시간을 함께 고려한  $GT$ 값을 기준으로 하고 있다. 그러나 교반시 발생하는 난류 혼합특성을 단순한  $G$ 값을 사용하는데 있어 많은 의문이 제시되어 왔으나 (Cleasby, 1984; Han and Lawley, 1992) 아직까지  $G$ 값을 대신 할 수 있는 적절한 물리적 인자가 개발되어 있지 않아 본 연구에서는 정적혼화기를 통한 유체의 유량 및 유속에 따른 교반강도를 수치화하고 일반적으로 backmixer에 사용하는 교반강도 인자인 속도경사 ( $G$ )와의 직접 비교를 위하여 정적혼화기에서의  $G$ 값 측정 방법을 다음과 같이 유도하여 사용하였다. 즉 back mixer에서의  $G$ 는,

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \text{-----(3-4)}$$

여기서,  $P$  = 혼화조로의 유입동력 ( $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{sec}^3$ )

$V$  = 혼화조의 부피 ( $\text{m}^3$ )

$\mu$  = 유체의 점성 ( $\text{kg}/\text{m} \cdot \text{sec}$ )

그러나, 정적혼화기의 경우 식(3-4)에서 나타난 난류에너지가 전달되는 부피인 V 를 결정하기 위하여 식(3-4)을 다음과 같이 변형하여 backmixer와 유사한 교반강도인 G값을 나타내는 식을 만들었다 (단, 부피(V)와의 혼동을 피해 유속은 u로 표현).

식 (3-4)에서  $V = A(\text{면적}) \times L(\text{길이})$  이므로,

$$G = \sqrt{\frac{P}{A L \mu}} \text{-----}(3-5)$$

식 (3-5)의  $1/A = u(\text{속도})/ Q(\text{유량})$  이므로,

$$G = \sqrt{\frac{P u}{Q L \mu}} \text{-----}(3-6)$$

식 (3-6)에서  $P = Q \Delta p$

$$\Delta p = \gamma h_L$$

여기서, Q = 유량 (volumetric flow rate)

$\Delta p$  = 압력차 (pressure drop across the mixer)

$\gamma$  = 유체의 비중량 (specific weight of water)

$h_L$  = 수두손실 (head loss)

$$G = \sqrt{\frac{\gamma Q h_L u}{Q L \mu}} \text{-----}(3-7)$$

식 (3-7)에서 분모, 분자에 있는 유량이 같고  $\gamma = \rho$  (밀도) $\times g$  (가속도) 이므로,

$$G = \sqrt{\frac{\rho g u h_L}{L \mu}} \text{-----}(3-8)$$

식 (3-8)의  $\mu/\rho$  (점성) =  $\nu$  (동점성) 이므로 속도경사  $G$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \sqrt{\frac{g u h_L}{L \nu}} \text{-----(3-9)}$$

여기서,  $\nu$  = 동점성계수 ( $m^2/sec$ )

식 (3-9)에 나타난 바와 같이 정적혼화기 내의 유속 또는 유량에 따라 변화하는 수두손실 ( $h_L$ )을 차압계로 측정하여 교반강도를 속도경사 ( $G$ )로 나타낼 수가 있다. 식 (3-9)을 이용하여 속도경사,  $G$ 를 측정하기 위하여 다양한 유입 유량과 관 내부의 element 수에 따라 정적혼화기에서 발생하는 수두손실을 차압계를 이용하여 측정하였다.

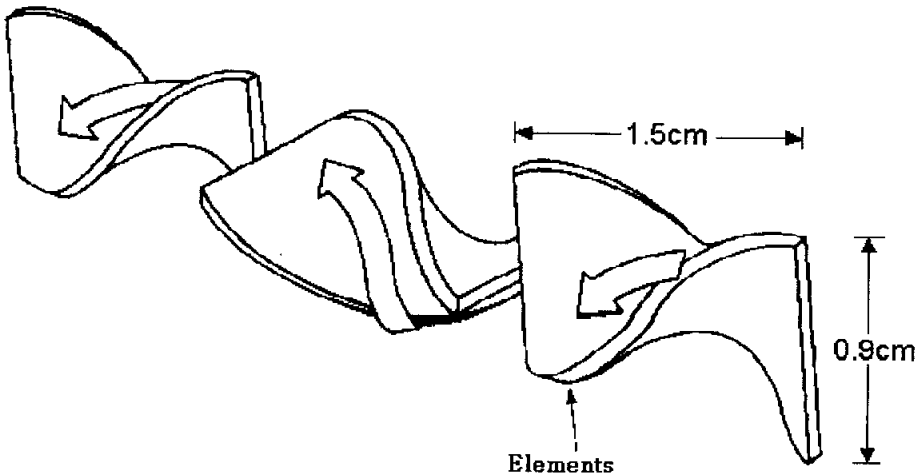


Fig. 3.5. Schematics of in-line static mixer element.

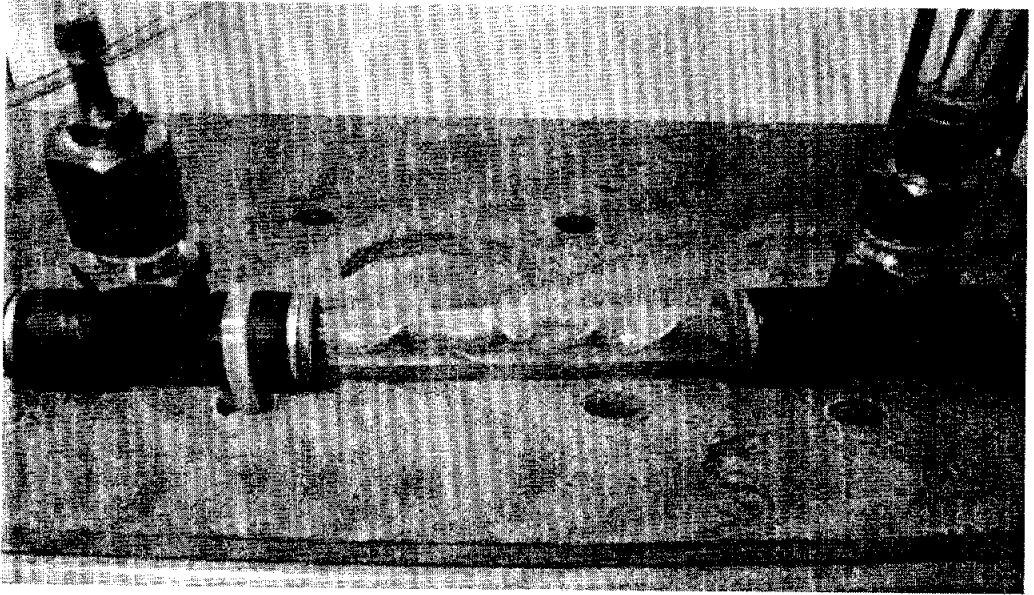


Fig. 3.6. Photograph of element equipment in a in-line static mixer.



Fig. 3.7. Photograph of differential pressure transducer.

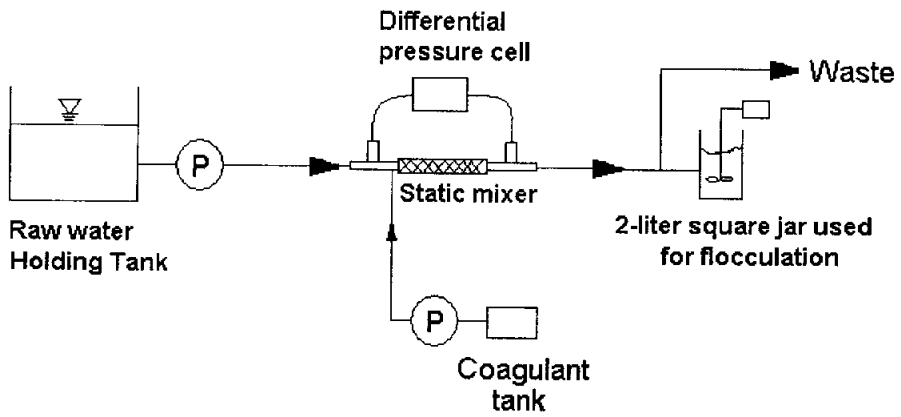


Fig. 3.8. Experimental setup of a static mixer for rapid mixing.

### 3.2.3 Al(III) 가수분해 종의 특성실험 (Ferron method)

본 연구에서는 Al(III) 가수분해종의 특성을 조사하기 위하여 착합제와의 반응율에 기초로 한 ferron 분석법을 통하여 특성실험을 실시하였다. Ferron과 Al(III) 가수분해 종과의 상호반응은 (1) 모노머성 Al(III) 가수분해 종은 ferron과 빠르게 반응하여 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 Al(III) 가수분해 종은 ferron과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3) 침전물 형태의 Al(III) 가수분해 종은 ferron과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. Al(III) 가수분해 종 분석을 위한 Al(III) 표준용액은 모노머성 Al(III) 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. Ferron 분석법에 의한 최대 적정 범위는 3 mg/L (as Al)로 그 이하의 범위의 농도에서 실험을 실시하였다.

특성실험에 사용된 발색시약 제조는 다음과 같다. Ferron 혼합시약 [(ferron =  $2.85 \times 10^{-3}$  mol + 1-10, o-phenanthroline =  $2.52 \times 10^{-4}$  mol)/L] 500 mL를 초산나트륨(4.3 mol/L) 200 mL와 염산히드록실아민시약 [(NH<sub>2</sub>OH · HCl 100 g + 농염산 40 mL)/L] 200 mL가 혼합된 시약에 가하여 1 L로 만들었다. 제조된 ferron의 농도는  $1.45 \times 10^{-4}$  mol/L이며 발색시약은 제조 후 5~7 일 동안 숙성하여 사용하였으며 발색시약의 보존기간은 20~30 일 정도 사용 가능하다. 가수분해 종 분석절차는 급속혼화가 진행되는 동안 일정한 양의 응집제를 주입하고 급속혼화가 끝난 후 일정한 양의 시료를 채취하였다. 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 mL를 희석수 (순수)에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준다. 1 cm 석영 셀을 사용하여 370 nm에서 spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 총알루미늄량의 측정에는 ICP (Inductively coupled plasma)를 사용하였고, 모노머성 Al(III) 종을 측정할 시간이 30 초를 지났으면 통계적인 처리 (외삽법)로 모노머 성분을 예측하여 정량하였으며 총반응시간은 Al-ferron 착화합물 생성이 완료되어 흡광도 변화가 없는 시간으로 정하였다.

이때 Al과 ferron 사이의 반응관계는 식(3-10), (3-11)과 같이 나타낼 수 있다 (Smith, 1971).

$$A_t = A_a + A_b^{\circ} (1 - e^{-kt}) \text{-----} (3-10)$$

$$\ln(A_a + A_b^{\circ} - A_t) = -kt + \ln(A_b^{\circ}) \text{-----} (3-11)$$

여기서,  $Al_a$  = 모노머성 Al

$Al_b^0$  = 0 시간에 용액내에 존재하는  $Al_b$  (polymer 중 Al)

$Al_t$  = t 시간에 ferron과 반응한 Al

$k$  =  $Al_b$  종의 1차 반응속도 상수

제조된 ferron을 이용하여 급속혼화 중에 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해 종의 특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 alum ( $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ )과 실험실에서 제조한 염기도 (=OH/Al) 2.2, 폴리머성 Al(III) 함량이 80 %인 PACl을 사용하여 가수분해 종의 특성을 조사하였다. Table 3.2는 본 실험에 사용된 각 응집제의 Al(III) 종의 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노머성 Al(III)이 90 %이상 차지하고 있으며 PACl의 경우 폴리머성 Al(III)이 80 %이상 차지하고 있음을 보여주고 있다.

응집제 주입농도는 PACl의 경우는 희석하는 동안의 Al 화학종의 변화를 방지하기 위해서 원액 (0.1 mole/L as Al)을 그대로 사용하였으며, alum의 경우는 0.25 M stock solution을 제조하여, 실험 중 응집제의 급격한 성상변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24 시간 전에 10 g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. Backmixer에 의한 급속혼화의 교반강도는  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ ,  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ ,  $G=800 \text{ sec}^{-1}$ 였으며 3 가지 교반강도에서 GT값은 5,000, 15,000, 30,000으로 고정하여 교반시간을 변화시켰다.

Table 3.2. Chemical characteristics of alum and PACl

	Conc.(mol/L)	$Al_a$	$Al_b$	$Al_c$
Alum	0.25	92 %	3 %	5 %
PACl (r=2.2)	0.1	15 %	83.2 %	1.8 %

$Al_a$ : monomeric Al,  $Al_b$ : polymeric Al,  $Al_c$ : precipitate Al

### 3.3 수질분석

본 연구에서 사용된 각 수질분석은 Standard Method (1995)에 의해 수행되었으며 수질분석 항목은 다음과 같다.

#### 1) 탁도

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액으로 검량선을 작성하였고 2 차 표준액으로 확인 후 탁도를 측정하였다. 탁도는 cell 내의 기포생성에 주의하며 cell을 흔들여 준 이후 탁도를 측정하였다.

#### 2) UV-254

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400 nm의 근자외선 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물질 (aromatic substances), 불포화지방족 화합물질 (unsaturated aliphatic compounds), 포화지방족 화합물 (saturated aliphatic compounds) 등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV-254nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다 (Edwald et al., 1985).

시료는 Type A/E Glass Fiber Filter (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254 nm에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

#### 3) TOC (Total Organic Carbon)

수중에 존재하는 유기물의 농도를 정량화하기 위해 측정하였으며, 정확한 측정을 위하여 TOC vial은 크롬산 세척액으로 잔존 유기물 성분을 모두 세척한 다음 증류수로 재세척하여 사용하였다. 분석은  $C_8H_5KO_4$  (anhydrous potassium biphthalate)와  $Na_2CO_3$  (anhydrous sodium carbonate),  $NaHCO_3$  (anhydrous sodium bicarbonate)을 표준용액으로 사용하여 각각 TC와 IC의 검량선을 적정범위로 작성한 후 분석을 실시하였다. 시료 분석은 즉시 실시하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4 °C에서 보관하였다.

#### 4) Alkalinity

응집제가 가수분해 과정에서 소모하는 알칼리도는 적정방법으로 측정하였다. 알칼리도는 황산 0.02 N을 사용하여 시수를 pH 4.5까지 중화하는데 소요되는 황산의 당량을 CaCO<sub>3</sub>로 환산하여 표시하였다.

#### 5) Zeta Potential

입자의 표면 전하를 파악하기 위하여 전기 영동도 측정기 Lazer Zee Meter (PEN KEM Model 501)를 사용하였으며, jar-test 실험 시 1 분 동안의 급속혼화 후 시료를 채취하여 분석하였다. 분석하기 전 시료는 폴리프로필렌 플라스틱과 같은 불활성 용기에 저장하였고 대기로부터 CO<sub>2</sub>가 녹아 들어가 pH가 변하는 것을 막기 위해서 밀봉하여 저장하였다. 그리고 박테리아 등의 미생물 활동에 의하여 전하에 미치는 영향을 최소화하기 위해서 보관기관 동안 냉장보관 하였다.

앞서 설명한 수질분석에 사용된 분석방법 및 기기를 Table 3.3에 나타내었다.

Table 3.3. Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
Jar-test	-	Jar-tester (Phipps & Bird, Model 7790-500)
pH	-	pH-Meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	NTU	Turbidity-Meter (HACH, 2100P)
Zeta potential	mV	Laser Zee Meter (PEN KEM Model 501)
TOC(DOC)	mg/L	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOCAnalyzer, Model TOC-5000, SHIMADZU)
UV-254	cm <sup>-1</sup>	UV-Spectrophotometer (UV-1201, SHIMADZU)
Particle counter	-	Particle sizing system (Model 770 Accusizer)
Al	mg/L	ICPA 61E TRACE ANALYZER (Thermo Jarrel Ash)

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 Backmixer 공정에서의 응집효율

#### 4.1.1 흡착과 전하중화(Adsorption/Destabilization (A/D)) 조건과 sweep floc mechanism 조건 결정

응집 mechanism에 따른 응집효율을 비교하기 위하여 각 응집 mechanism에 따른 응집 pH와 응집제 주입량을 도출하고자 하였다. 흡착과 전하중화 응집 mechanism 조건을 결정하기 위하여 예비 실험결과 도출된 pH 5.5에서 alum 주입량에 따른 응집효율을 살펴본 결과, Fig. 4.1.1에 나타난바와 같이 유기물 제거를 위한 최적 alum 주입량은 0.075 mM (as Al) 이었다. Sweep floc 응집 mechanism 조건을 결정하기 위해서는 예비실험결과 도출된 pH 7.0 에서 응집제 주입량에 따른 응집효율을 살펴본 결과, Fig. 4.1.2에 나타난 바와 같이 유기물 제거를 위한 최적 alum 주입량은 0.15 mM (as Al) 이었다. Fig. 4.1.3은 앞선 흡착과 전하중화 mechanism과 sweep floc mechanism 조건 결정의 검증을 위하여 pH 5.5와 pH 7.0에서 응집제 주입량에 따른 제타 전위 (Zeta Potential)을 측정한 결과이다. pH 5.5와 pH 7.0 모두 응집제 주입량이 증가함에 따라 제타 전위 값이 증가함을 보여주고 있다. 그러나 sweep floc mechanism 영역인 pH 7.0 에서는 precipitate ( $Al(OH)_{3(s)}$ ) 생성으로 인하여 전하역전 현상은 일어나지 않고 있으며, 흡착과 전하중화 mechanism 영역인 pH 5.5에서는 응집제 주입량 0.1 mM (as Al) 이상일 때 전하역전 현상이 발생함을 알 수 있었다. 따라서 A/D mechanism 조건에서 최적 응집제 주입량은 전하역전현상이 발생하지 않는 0.075 mM (as Al)이 최적응집제 주입량으로 결정되었으며 sweep floc mechanism 조건에서는 탁도와 유기물 제거율이 가장 효과적인 0.15 mM (as Al)이 최적응집제 주입량으로 결정되었다.

이상과 같은 실험결과를 토대로 본 실험에 사용한 흡착과 전하중화 mechanism 조건은 pH 5.5, alum 주입량 0.075 mM (as Al)으로 결정하여 실험을 실시하였고, sweep floc mechanism 조건은 pH 7.0, alum 주입량 0.15 mM (as Al)으로 결정하여 실험을 실시하였다.

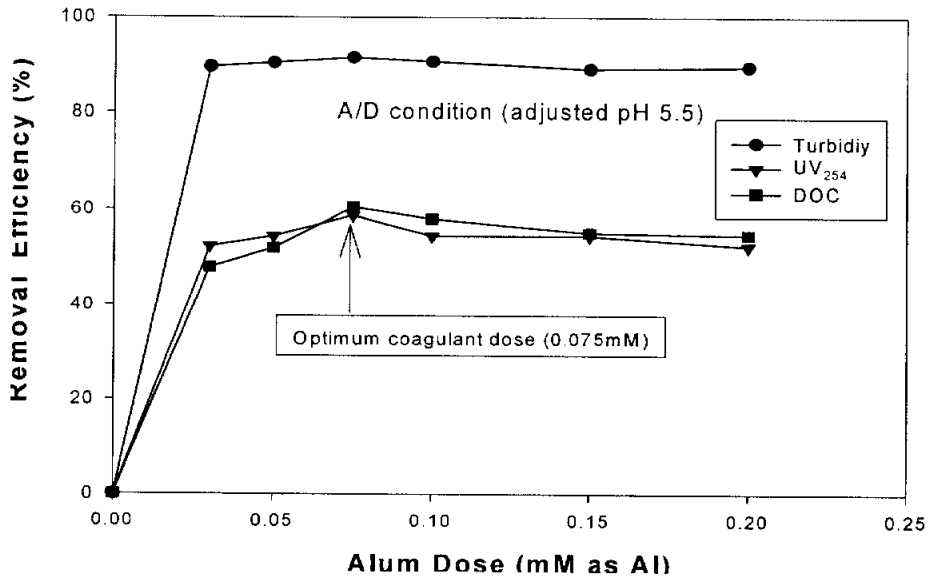


Fig. 4.1.1. Effect of coagulation dose on turbidity, UV<sub>254</sub> and DOC removal efficiency (adjusted pH 5.5, A/D condition).

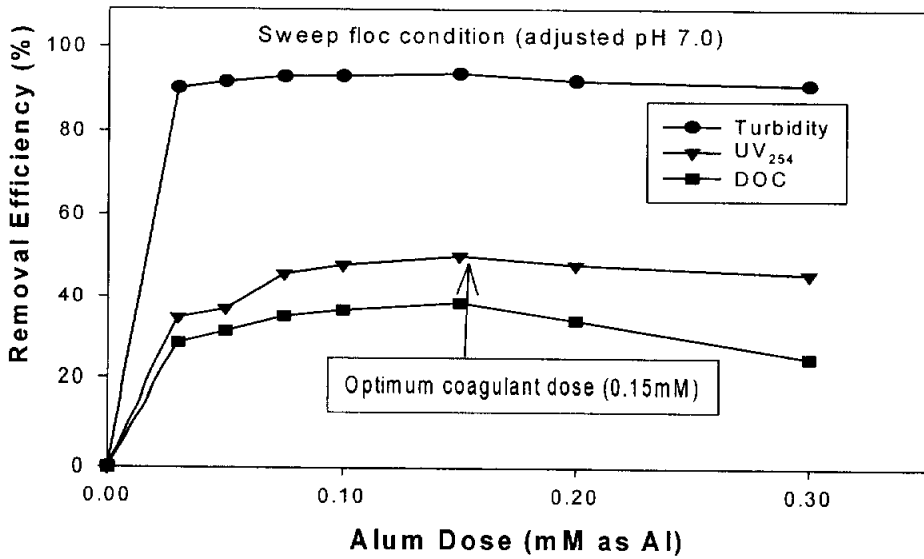


Fig. 4.1.2. Effect of coagulation dose on turbidity, UV<sub>254</sub> and DOC removal efficiency (adjusted pH 7.0, sweep condition).

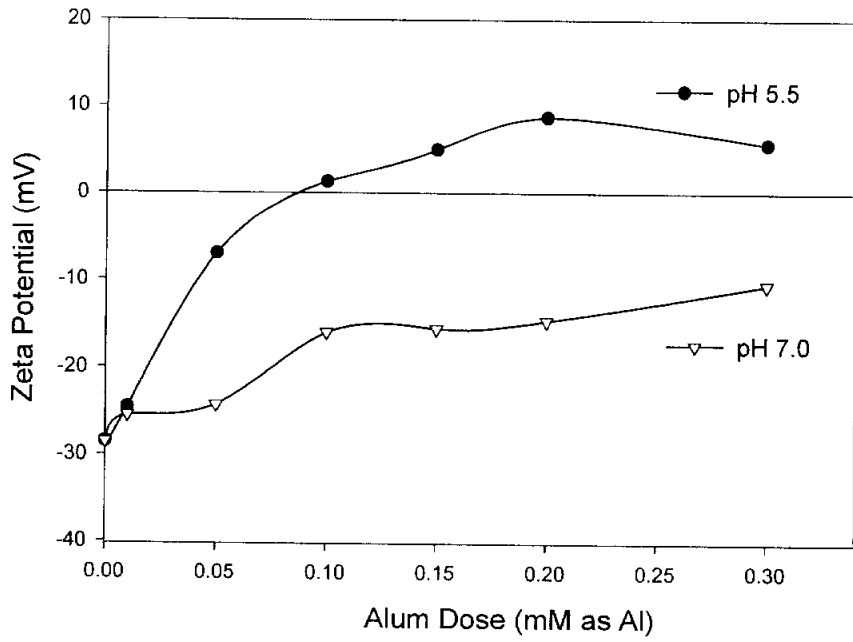


Fig. 4.1.3. Zeta potential as a function of coagulant dose.

#### 4.1.2 교반조건에 따른 응집효율

본 실험은 각 응집 mechanism에서 급속교반강도에 따른 응집효율을 살펴보았다. 응집 mechanism은 앞서 도출된 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 조건에서 실시하였으며 급속혼화조건에 따른 탁도 제거효율을 Fig. 4.1.4에 나타내었다. Fig. 4.1.4에서 나타난 바와 같이 실험에 사용된 각 교반강도에서 흡착과 전하중화 조건에서보다 sweep floc 조건에서 탁도의 제거효율이 우수하였고, 교반강도에 따라서는 낮은 교반강도인  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 에서 대체로 제거효율이 우수하였으며 교반강도가 증가할수록 탁도 제거율의 감소함이 뚜렷하게 나타나고 있다. 교반시간에 따라서는 시간이 증가함에 따라 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 조건 모두 제거율이 감소하는 경향을 보이는데 특히 교반강도가  $G=550 \text{ sec}^{-1}$  이상에서는 탁도 제거효율의 감소가 발생하였으며  $G=800 \text{ sec}^{-1}$ 과  $1,000 \text{ sec}^{-1}$ 에서 탁도 제거율의 감소는 더욱 뚜렷하게 나타났다.

Fig. 4.1.5는 동일한 실험조건에서  $UV_{254}$  제거효율을 나타내었다. Fig. 4.1.5에 나타난바와 같이 탁도 제거율과는 대조적으로 흡착과 전하중화 조건에서 제거효율이 우수하였고, 교반조건에 따른 제거효율은 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 조건 동일한 경향을 보이는데, 높은 교반강도인  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 에서와 30~40 초의 교반시간에서 제거율이 가장 우수하였으며, 각 교반강도에서 일정한 교반시간 이상에서는  $UV_{254}$  제거효율이 감소하는 경향을 보였다. 또한 교반강도에 대한 영향에서 탁도 제거 경향과 유사하게  $G=800 \text{ sec}^{-1}$ 과  $1,000 \text{ sec}^{-1}$ 으로 교반강도를 증가시킨 경우 제거율의 감소가 급격히 일어나고 있었다. Fig. 4.1.6의 DOC 제거효율에서는 sweep floc 조건에서 보다 흡착과 전하중화 조건에서 20 %이상의 더 높은 유기물 제거효율을 보였으며, 교반시간에 따라서는 흡착과 전하중화 조건의 경우에는 비슷한 경향을 보이나 sweep floc 조건에서는 교반시간이 증가함에 따라 제거효율이 다소 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 흡착과 전하중화 조건에서는 DOC 제거효율이 교반강도와 교반시간의 영향을 거의 받지 않았으나 sweep floc 조건에서는 교반강도의 영향보다는 교반시간의 영향에 더 민감하였다.

이상과 같은 실험결과에 따르면, 낮은 교반강도에서는 탁도 제거율이, 높은 교반강도에서는 유기물 제거효율이 우수함을 알 수 있고, 너무 높은 교반강도와 너무 짧은 교반시간에서는 오히려 제거효율이 감소함을 알 수 있다. 높은 교반강도로 장시간 교

반을 할 경우 제거율이 감소하는 것은 교반초기에 빠르게 형성된 미세플록(microfloc)이 지속된 교반시간 동안에 파괴된 후 파괴된 입자 표면의 화학적, 물리적 성질이 변하여 시간이 지남에 따라 다시 재결합할 가능성이 감소하기 때문이라고 생각된다(AWWA, 1991). 이것은 Kang과 Cleasby (1995)의 연구결과에서와 같이 흡착과 전하중화 응집 조건보다 sweep flocculation 조건에서 flocculation 생성속도가 더욱 빠르므로 sweep flocculation 조건의 경우 빠르게 생성된 미세 flocculation일수록 특정 교반시간 이상으로 지속될 경우 파괴가 일어나기 쉬워 침전 가능한 flocculation의 생성이 적게 발생하고 이에 따라 전반적인 제거효율이 감소한 것으로 보인다. Amirtharajah와 Mills (1982)에 의하면 탁도 제거를 위하여 급속혼화 중 높은 강도의 교반이 흡착과 전하중화 mechanism 영역에서는 중요한 영향을 미치지만 sweep 영역에서는 교반조건에 따른 차이가 거의 없다고 하였는데, 본 연구 결과에서는 유기물 특히 DOC 제거효율의 경우 흡착과 전하중화 조건에서는 교반조건(교반강도와 시간)의 영향이 아주 적으나 sweep flocculation 조건에서는 흡착과 전하중화 조건에서와 마찬가지로 급속혼화조건이 탁도와 유기물의 응집에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러나 이들 연구자들에 의한 실험결과는 탁도 제거 측면에서 살펴본 것으로 유기물 제거 측면에서는 급속혼화의 영향이 다르게 나타날 수도 있다고 생각된다. 또한 일정한도 이상으로 교반강도를 증가할 경우 흡착과 전하중화 mechanism과 sweep flocculation mechanism의 영역에서 제거율의 감소가 급격히 일어나므로 적절한 교반강도의 적용이 응집효율을 높이는 데 효과적이라 판단된다.

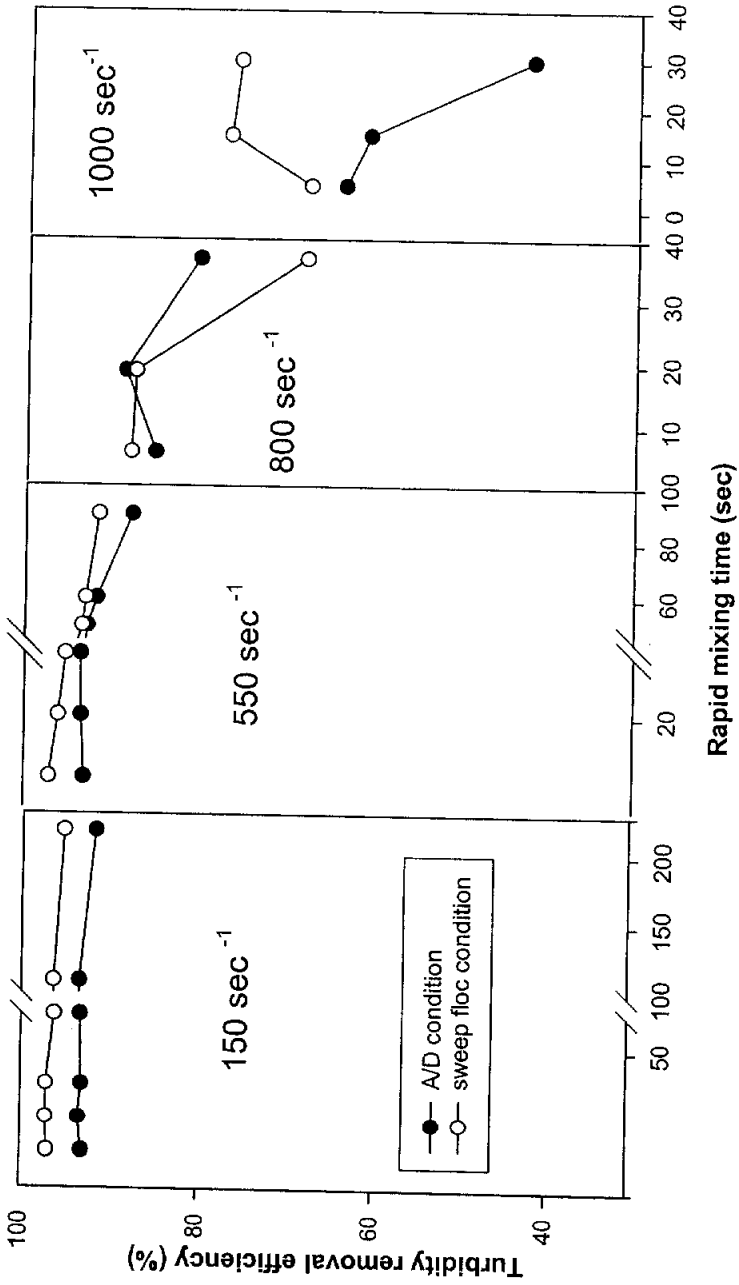


Fig. 4.1.4. Effect of the rapid mixing condition on turbidity removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc condition).

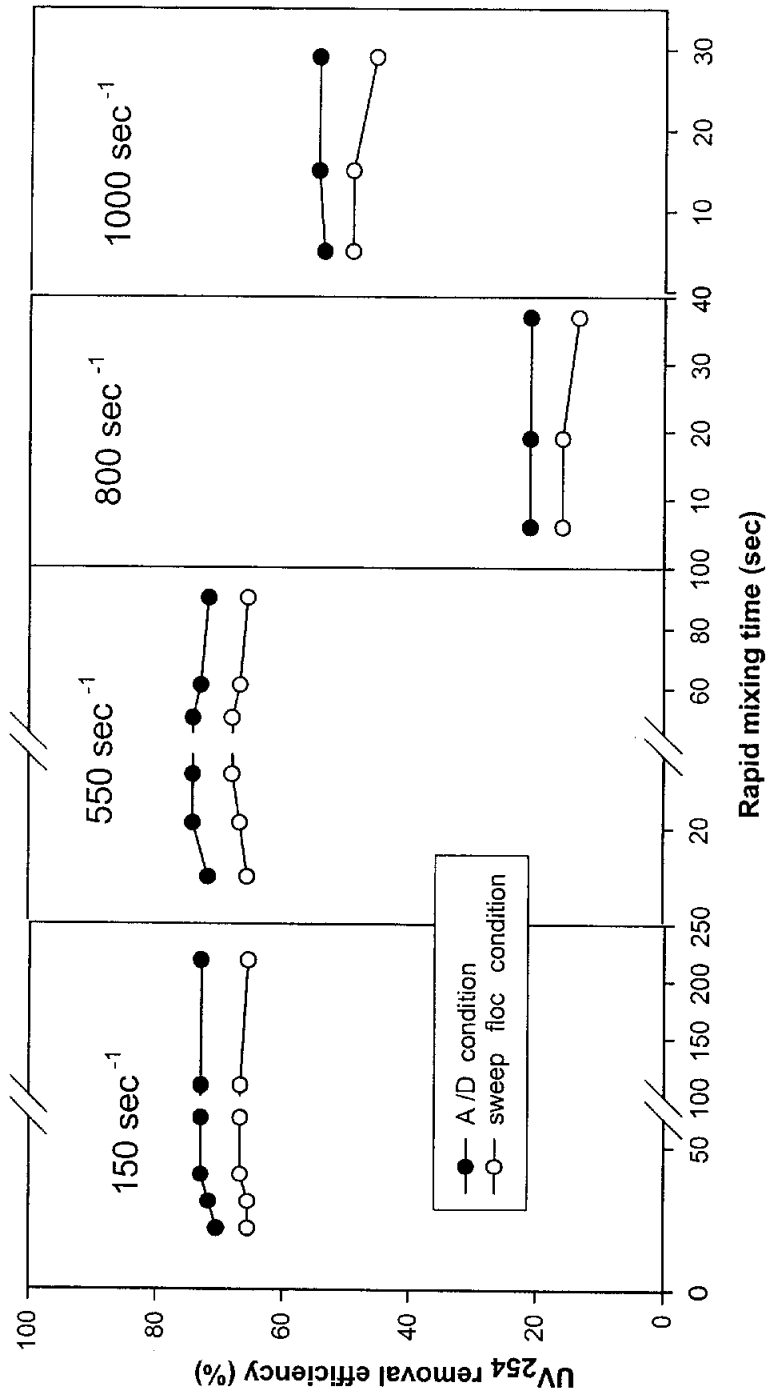
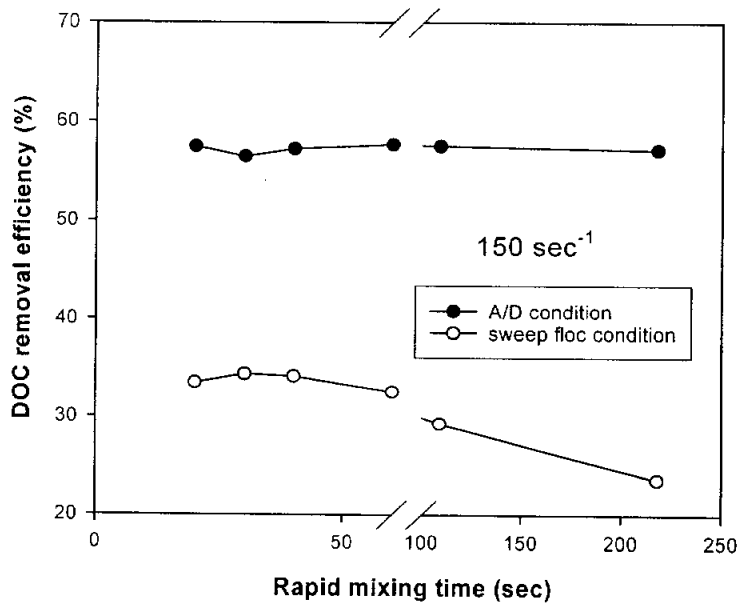
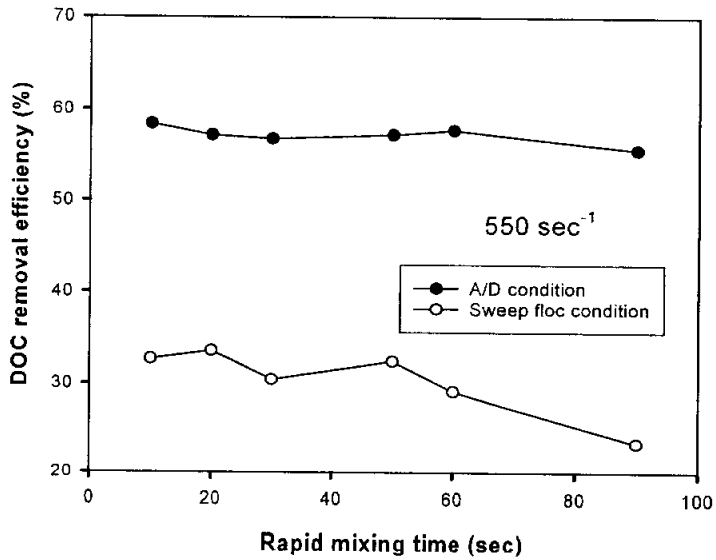


Fig. 4.1.5. Effect of the rapid mixing condition on UV<sub>254</sub> removal efficiency (A/D condition vs. Sweep flocculation condition).



(a)



(b)

Fig. 4.1.6. Effect of the rapid mixing condition on DOC removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc condition).

Fig. 4.1.7과 Fig. 4.1.8은 각각 흡착과 전하중화 조건과 sweep 조건에서 응집효율이 효과적인  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 와  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 에서 18 L 반응조를 이용하여 응집 후 침전속도를 측정된 결과이다. 각 그림에 나타난 바와 같이 흡착과 전하중화 조건의 경우 낮은 교반강도인  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 에서 빠른 침전속도를 보이고, 높은 교반강도로 교반시간을 오래 지속한 경우( $G=550 \text{ sec}^{-1}$ , 50 sec) 가장 느린 침전속도를 보이고 있다. 흡착과 전하중화 조건에서는 교반강도가 높을 때 floc의 생성속도가 빨리 진행된다. 따라서 앞서 설명된 바와 같이 초기 생성된 floc이 긴 교반시간 (50 sec)의 교반동안 일부가 파괴되어 완속혼합 중에 침전이 용이한 floc이 많이 형성되지 않았기 때문이라 생각된다. Sweep 조건에서도 흡착과 전하중화 조건과 비슷한 floc의 침전 경향을 나타내고 있으나,  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 과 50 sec의 경우 흡착과 전하중화 조건에 비해 침전효율이 다소 향상되었다. 이는 sweep 조건에서의 floc 침전속도가 흡착과 전하중화 조건에서보다 빠르다고 보고한 Kang과 Cleasby (1994)의 연구결과와 유사한 경향을 나타내는 것으로 교반조건에 따른 침전속도의 차이가 작게 나타났기 때문이라 생각된다.

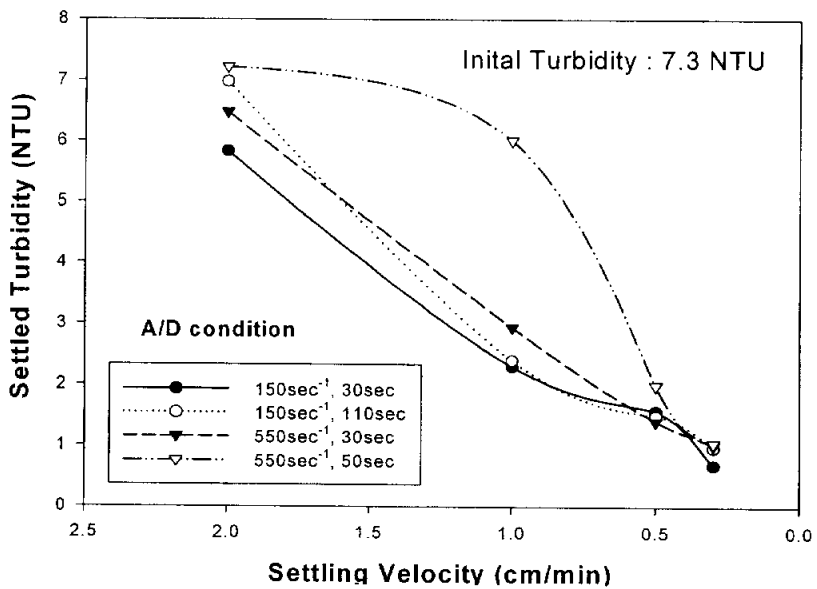


Fig. 4.1.7. Comparison of settling velocity under different rapid mixing conditions (A/D condition).

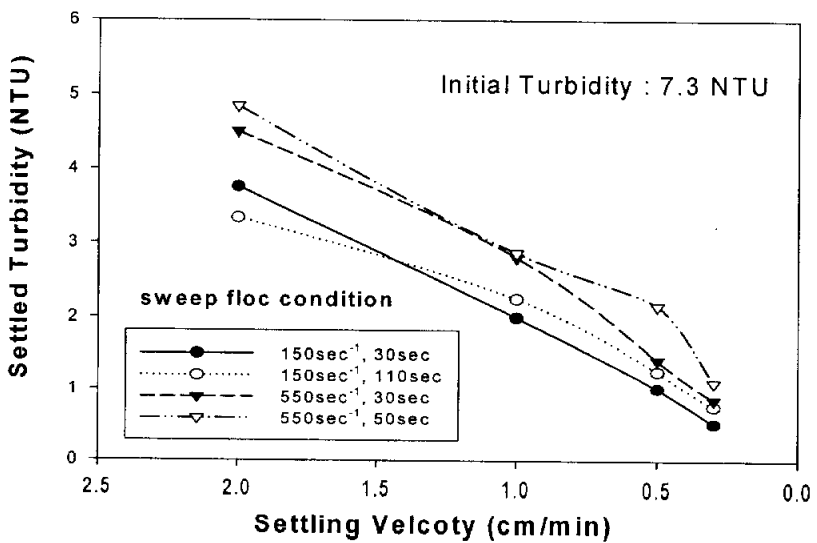


Fig. 4.1.8. Comparison of settling velocity under different rapid mixing conditions (sweep floc condition).

앞서 실시한 교반강도에 따른 응집실험에서 높은 교반강도로 장시간 혼화를 할 경우 제거율이 감소하는 것은 혼화초기에 빠르게 형성된 미세플록 (microfloc)이 지속된 교반시간 동안에 파괴된 후 파괴된 입자 표면의 화학적, 물리적 성질이 변하여 floc 형성에 방해를 주기 때문이라 설명하였다. 이에 따라 이상의 실험결과를 확인하기 위하여 각 교반조건에 따른 입도분포를 측정하였다.

Fig. 4.1.9과 Fig. 4.1.10은 각 응집 mechanism에서 급속혼화 시 입자크기 분포의 변화를 살펴보기 위하여 급속혼화 직후 시료를 채취하여 입도 분포를 측정한 결과이다. 급속혼화 조건을  $GT=5,500$ 으로 동일하게 유지한 입도 분포 곡선에서 나타났듯이 원수 중의 입자크기 분포와 급속혼화 과정 중의 교반 조건에 따른 입자크기 분포의 차이가 다양하게 나타나고 있음을 보여주고 있다. 이는 급속혼화 과정 중에서도 microfloc의 생성 및 파괴가 지속적으로 이루어지고 있음을 보여주는 것이라고 생각된다. Mhaisalkar et. al (1990)는 급속혼화 중 교반조건에 따른 입도분포의 변화에 대한 실험결과를 통하여 급속혼화의 강도와 시간에 따라 급속혼화 중 microfloc의 크기분포가 다양하게 나타나며 이러한 영향이 응집효율에도 크게 영향을 미친다고 하였다.

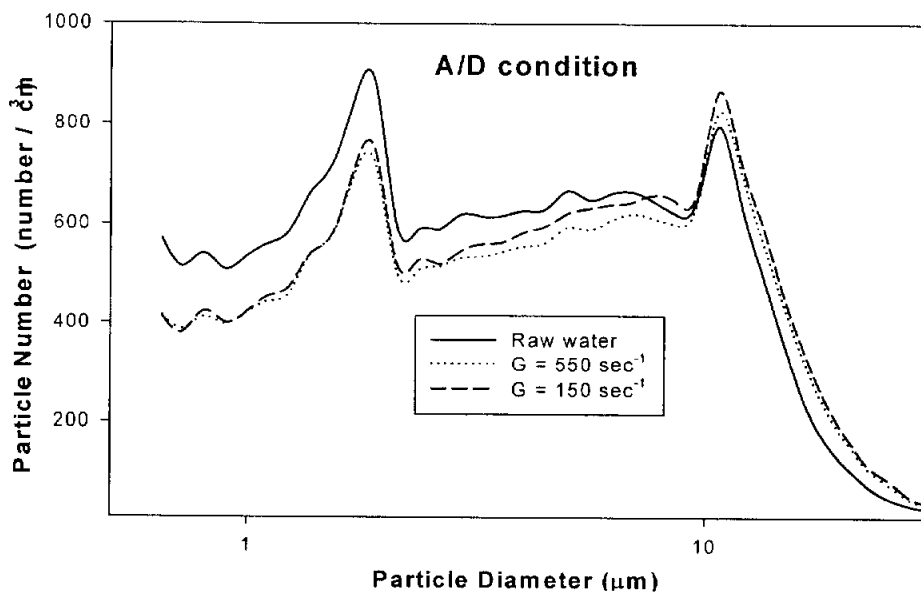


Fig. 4.1.9. Changes in particle size distribution after rapid mixing under different mixing condition (A/D condition, GT=5500).

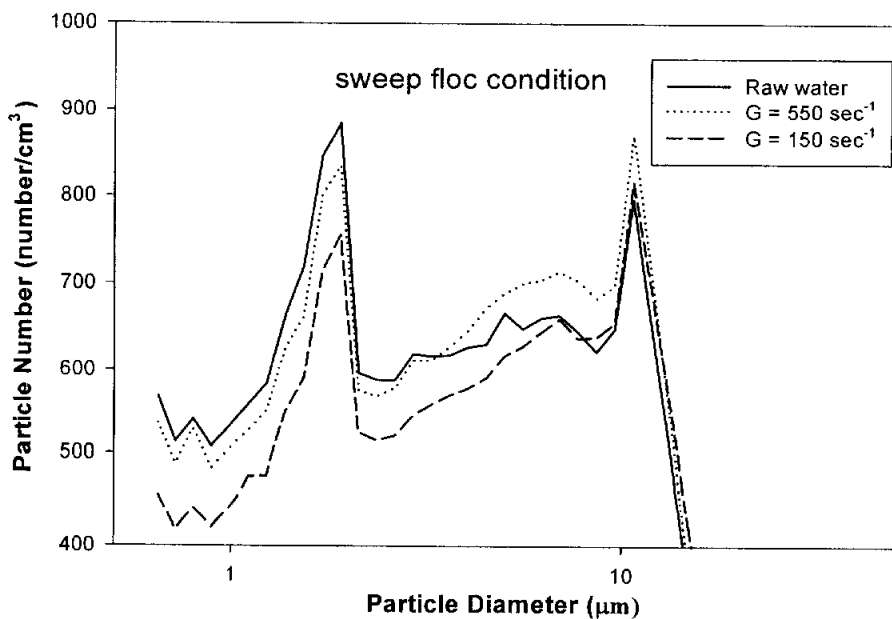


Fig. 4.1.10. Changes in particle size distribution after rapid mixing (Sweep floc condition, GT=5500).

### 4.1.3 Enhanced coagulation 조건에서 급속교반조건이 응집에 미치는 영향

본 실험은 응집 pH를 사전에 조정없이 응집제 주입량을 증가시킴으로써 응집 pH를 낮추어 유기물 제거효율을 향상시키는 enhanced coagulation에 대하여 급속혼화조건에 따른 응집효율을 살펴보았다. Fig. 4.1.11는 enhanced coagulation 조건에서 응집제 주입량에 따른 탁도와 유기물 제거효율을 나타내었다. Fig. 4.1.11에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량에 따른 응집 pH와 UV<sub>254</sub> 제거효율의 변화에 따른 결과에서 최적 응집제 주입량은 0.15 mM (as Al)이었으며 이때 응집 pH는 5.5이었다. 또한 enhanced coagulation의 step 1조건에서 원수의 알칼리도와 TOC값에 따라 제거해야 할 TOC량은 40 % 이었는데, 응집제 주입량이 0.15 mM (as Al)이었을 때 이 조건에 적합하였으며 step 2의 조건인 10 mg 응집제 주입량당 0.3 mg TOC이상을 제거하지 못하는 지점인 PODR (Point Of Diminishing Returns)과도 일치하였다. 따라서 enhanced coagulation에 적합한 최적 응집제 주입량은 0.15 mM (as Al)이었으며 이 조건에서 enhanced coagulation의 실험을 수행하였다.

Fig. 4.1.12과 Fig. 4.1.13은 enhanced coagulation에서 급속혼화조건에 따른 탁도 및 유기물 제거효율을 나타낸 것이다. 탁도 제거효율의 경우 교반강도에 따라서는 앞선 결과(A/D와 sweep floc 조건)와 동일하게 낮은 교반강도인  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 에서 제거율이 가장 우수하였고, 교반시간에 따라서는 30 sec에서 제거율이 증가하다가 그 이후로 급격히 감소함을 보이고 있다. 특히 높은 교반강도인  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 에서 교반시간이 30 초 이상 지속될 경우에 탁도의 제거율이 급격히 낮아졌다. 또한 교반강도를  $G=800 \text{ sec}^{-1}$ 로 증가시킨 경우 앞선 응집 mechanism에 따른 실험결과와 유사하게 탁도와 유기물 제거율이 급격히 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 앞선 응집 mechanism 실험결과에서와 같이 교반강도가 일정한도 이상으로 커지거나 교반시간이 일정시간 이상 지속될 경우 형성된 microfloc의 파괴로 인한 현상 때문이라고 생각된다. 교반강도가  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 까지 탁도와 유기물 제거율의 차이는 거의 나타나지 않았으나 교반강도가  $G=800 \text{ sec}^{-1}$  이상으로 증가된 경우 탁도와 유기물의 제거율은 감소하였다. 따라서 높은 응집제 주입량과 낮은 응집 pH 조건에서 효율적인 유기물 제거가 목적인 enhanced coagulation 조건에서는 교반강도가 너무 큰 경우 응집효율이 감소하므로 적정한 교반강도의 적용에서 효과적인 응집효율을 얻을 수 있다고 판단된다.

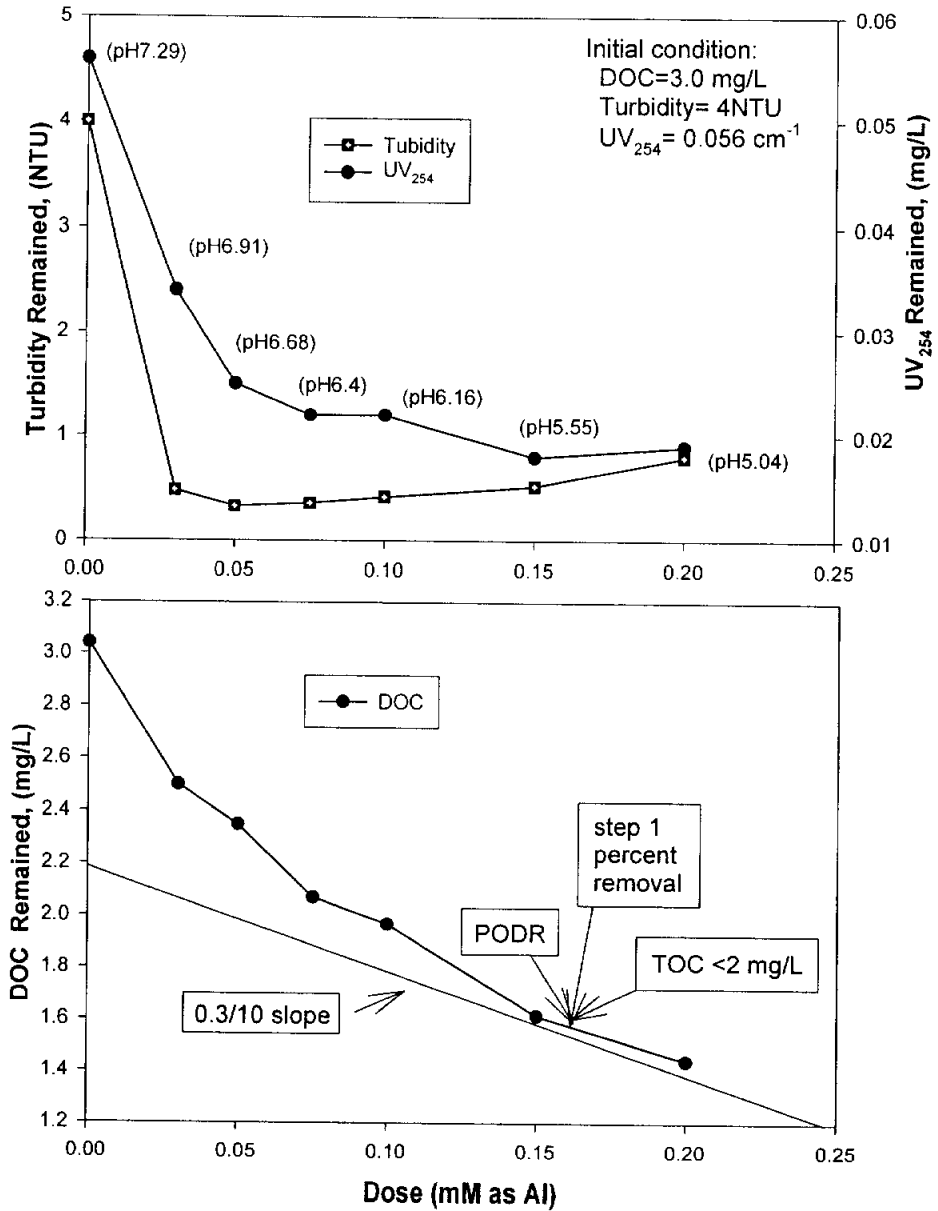


Fig. 4.1.11. Determination of enhanced coagulation condition.

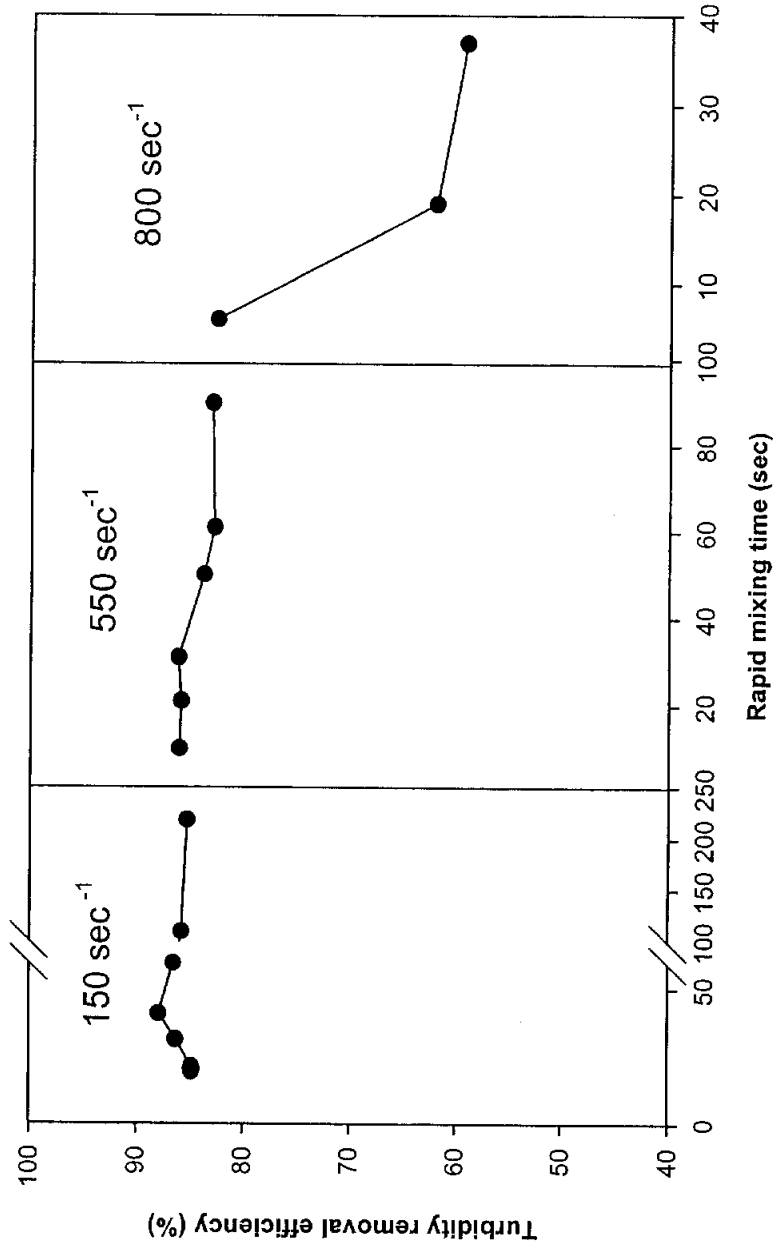


Fig. 4.1.12. Effect of the rapid mixing condition on turbidity removal efficiency (Enhanced coagulation condition).

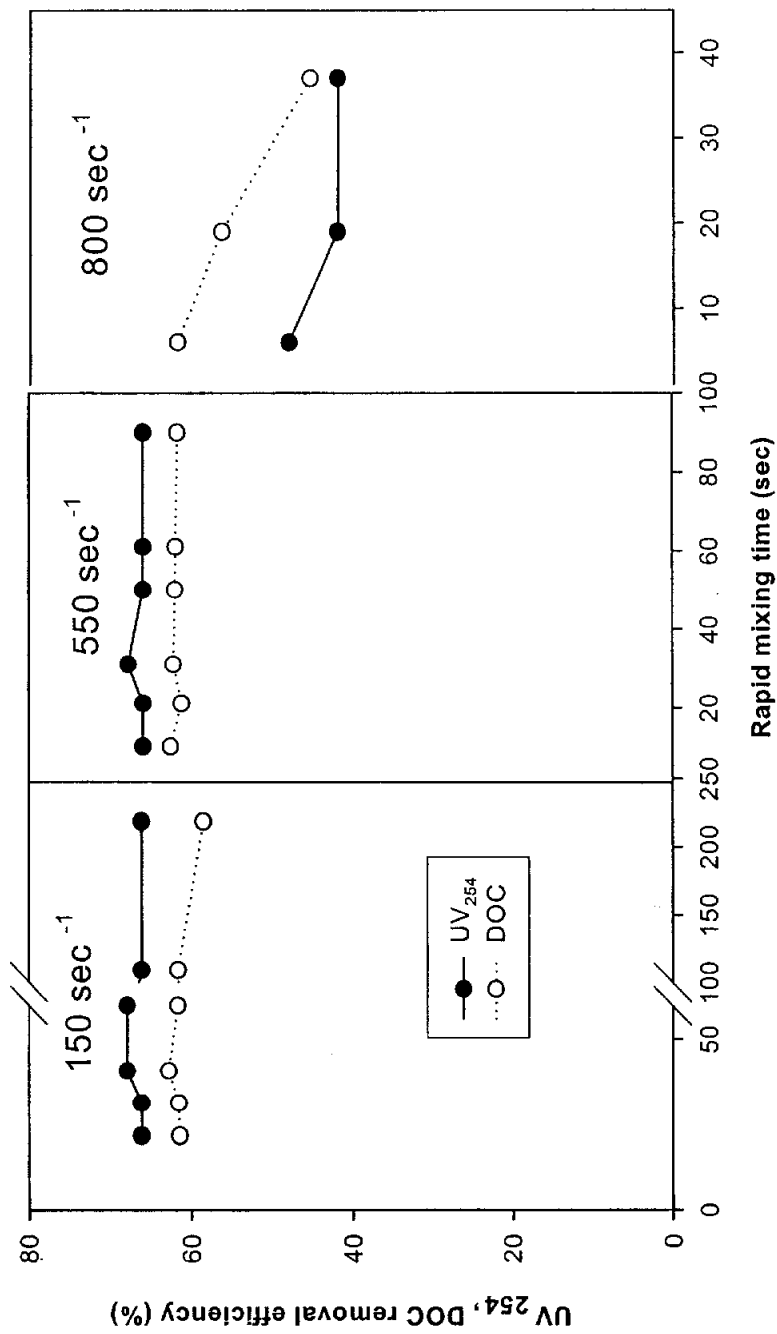


Fig. 4.1.13. Effect of the rapid mixing condition on UV<sub>254</sub> and DOC removal efficiency (Enhanced coagulation condition).

## 4.2 In-Line 정적혼화기에서의 응집효율 및 backmixer 응집효율과의 비교

### 4.2.1 정적혼화기에서 유량과 유속에 따른 교반강도의 계산

Table 4.1과 Fig. 4.2.1에는 정적혼화기로의 유입유량의 변화와 관의 내부에 장착된 element의 개수에 따른 수두손실과 속도경사,  $G$  값을 나타내고 있다. 정적혼화기에서의 속도경사,  $G$ 는 각 조건에서 수두손실 ( $h_L$ )을 측정하여 식(3-9)을 이용하여 계산하였다. 식(3-9)을 이용하여 속도경사,  $G$ 를 측정하기 위하여 element의 수가 0 (empty pipe)에서 5 개까지가 설치된 정적혼화기의 관 길이는 10 cm 이었으며 (3+2) element 가 설치된 혼화기의 관 길이는 30 cm로, 입구부위에 3 개의 element를 설치하고 유출 부위에 2 개의 element를 각각 설치하였다. Table 4.1과 Fig. 4.2.1에서 살펴보면 유량이 증가함에 따라, 또한 element의 수가 증가함에 따라 수두손실과 속도경사,  $G$ 값이 지속적으로 증가함을 나타내고 있다. 이는 식(3-9)에서 나타난 바와 같이 유량과 element 수가 증가함에 따라 관 내부에서의 난류발생이 증가함에 따라 유입부와 유출 부 사이의 수두손실의 증가를 유발함으로써 속도경사를 지속적으로 증가시킴을 알 수 있었다. 5 elements 와 (3+2) element의 경우 총 element의 수는 같으나 관의 길이차로 인하여 (3+2) element의 경우에 수두손실이 다소 높게 나타났다. 또한 Fig. 4.2.1의 유입유량과 element의 개수에 따른 속도경사,  $G$ 값의 결과에서 알 수 있듯이 전반적인  $G$ 값이  $1,000 \sim 4,000 \text{ sec}^{-1}$  로 매우 높게 유지할 수가 있어서 일반적인 backmixer와 비교할 경우 정적혼화기의 경우 응집제 순간혼화를 위한 효과적인 교반장치로의 사용이 가능하리라 판단된다.

Table 4.1. Measurement of head loss and calculation of velocity gradient under various flow rates and numbers of element

	1 L/min		2 L/min		3 L/min		4 L/min	
	$h_L$ (m)	$G$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$h_L$ (m)	$G$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$h_L$ (m)	$G$ ( $\text{sec}^{-1}$ )	$h_L$ (m)	$G$ ( $\text{sec}^{-1}$ )
empty	0.004	288	0.012	815	0.020	1,116	0.040	1,822
2 elements	0.045	966	0.055	1,511	0.070	2,087	0.130	3,284
3 elements	0.050	1,018	0.065	1,642	0.110	2,616	0.150	3,528
5 elements	0.060	1,116	0.095	1,985	0.170	3,253	0.210	4,173
(3+2) element	0.060	644	0.095	1,116	0.190	1,985	0.230	2,522

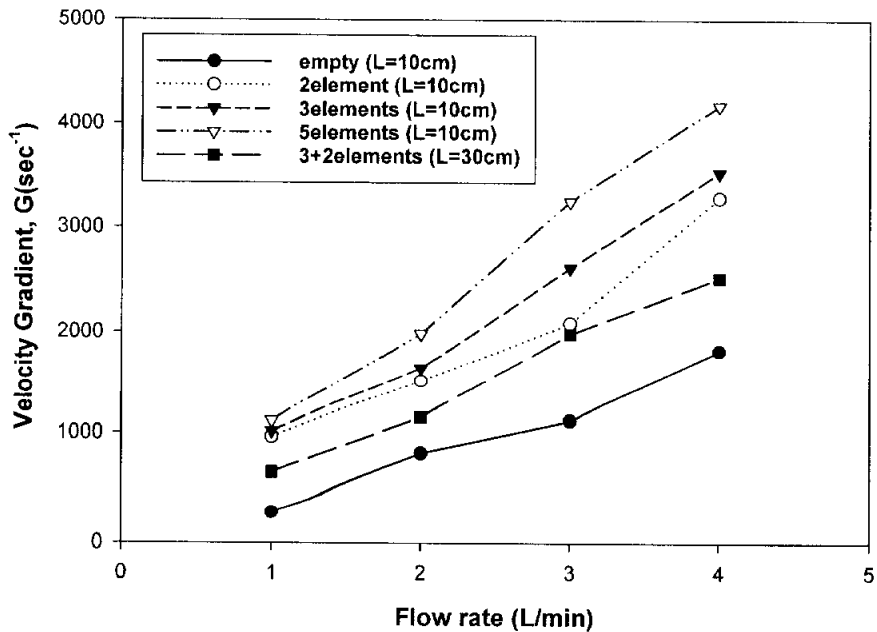


Fig. 4.2.1. Velocity gradient as a function of flow rate.

## 4.2.2 정적혼화기의 혼화강도에 따른 응집효율의 비교

Figs. 4.2.2과 4.2.3은 정적혼화기의 유입유량과 element 수에 따른 응집효율을 비교하기 위하여 앞서 결정된 정적혼화기의 최적 응집제 주입량을 0.075 mM (as Al)로 고정하여 탁도와 유기물 제거효율을 나타내고 있다. 정적혼화기의 교반강도 및 유체의 혼화양상을 변화시키기 위하여 정적혼화기 element의 개수를 0 (empty pipe), 2, 3, 5 개를 각각 설치하고 각 element에 대하여 유량을 1, 2, 3, 4 L/min로 변화시키며 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.2에서 나타난 바와 같이 실험에 사용된 정적혼화기에 의한 탁도제거는 설치된 element의 수와 유량에 상관없이 모든 혼화조건에서 유사한 응집효율을 보이고 있다. 또한 탁도제거에 미치는 element 수와 정적혼화기를 통한 유량의 영향은 각 교반강도에서 거의 나타나지 않고 있다. 이러한 현상은 element가 설치되어 있지 않은 빈 관을 통한 혼화효과도 각 element를 설치한 혼화기와 유사한 것을 통하여 알 수 있었다. Klute (1990)의 연구결과에서도 혼화의 효과는 각 정적혼화기 내에 난류발생을 유도하기 위한 관내의 구조물 (pipeline expansion, baffle, etc)의 영향은 거의 받지 않는다고 하였다. 그러나 혼화기의 종류와 교반강도 (유량)에 따른 유기물의 제거효율을 나타낸 Fig. 4.2.3을 살펴보면 전반적으로 설치된 element 수에 상관없이 유량에 의한 영향이 크게 나타났다. 즉, 유량이 증가함에 따른 교반강도 (G)가 클수록 유기물 제거효율이 감소하였다. 일반적으로 응집공정 중 급속혼화공정시 교반강도가 높을수록 혼화효율이 증가하며 이에 따라 응집효율이 증가한다고 보고되어 왔으나 본 실험결과에서는 각 정적혼화기에서 공통적으로 유량 증가에 따른 교반강도가 증가할수록 응집효율이 감소하거나 유사한 경향을 보였다. 이는 유량이 4 L/min의 경우 관 내에서 발생하는 체류시간이 0.24 sec 정도로 낮기 때문에 응집제의 고른 분산이 효과적으로 이루어지지 않아 응집효율의 감소를 유발하거나, 교반강도가 큰 경우 micromixing으로 인하여 수중에 존재하는  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  등의 염기의 빠른 분산으로 인하여 알루미늄의 가수분해가 급속도로 진행되어 유기물 응집에 효과적인 용존성 Al(III) 가수분해 종이 생성되는 것에 비하여 침전물 형태의 Al(III)종 (ex,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ )이 많이 형성되어 유기물 응집에 효과적으로 작용하지 못하기 때문이라 판단된다. 이는 Clark (1987)의 연구결과에서 보고된 바와 같이 일정한 교반강도 이상의 강한 교반조건에서는 침전물 형태의 Al(III)이 많이 형성된다는 결과와 유사하다고 판단된다. 본

연구결과를 종합해 보면 정적혼화기의 경우 적정설계조건으로는 G값이 1,500~2,500  $\text{sec}^{-1}$ 으로 유지할 수 있는 유입유량과 element의 개수가 적정한 것으로 판단된다. 즉 더 높은 교반강도 (G)를 유지하기 위해서는 더 큰 유량과 더 많은 element의 개수가 요구되나 실제 정수공정의 설계 시에는 더 큰 교반강도를 유발하기 위해서 정적혼화기와 상류부에 보다 더 큰 수두 (head)가 요구되거나 이로 인하여 정적혼화기를 통하여 더 큰 수두손실 (headloss)이 유발되어 문제점으로 대두될 수가 있다. 또한 위의 실험결과에서 나타난 바와 같이 빈 관에서의 응집효율 또한 거의 차이가 없었으나 대구경의 관을 사용하는 정수장의 경우 관내의 적절한 교반강도 (G)를 유지하기 위해서는 큰 압력강하( $\Delta P$ )를 위하여 상류부에 큰 수두와 펌프를 통한 큰 유속이 요구된다.

이상의 교반강도에 대한 영향을 자세히 살펴보기 위하여 응집제 주입량을 0.075 mM (as Al)로 고정한 후 각 교반강도에 대한 제타전위를 측정하여 Fig. 4.2.4에 나타내었다. Fig. 4.2.4에 나타난바와 같이 G 값, 즉 교반강도가 증가할수록 제타전위가 점점 증가하였으나 G값이 3,000  $\text{sec}^{-1}$ 이상에서는 거의 유사한 제타전위를 보이다가 다시 감소하고 있음을 보여주고 있다. 따라서 일정한 교반강도까지는 교반강도가 증가할수록 응집제에 의한 전하중화가 더 효율적으로 일어나다가 너무 높은 교반강도에서는  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 의 형성으로 인하여 전하중화의 효율이 저하됨을 알 수 있다. 또한 동일한 응집제 주입량에서  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ , 교반시간 1 min인 backmixer의 제타전위 값인 -17 mV와 비교하면 전하중화 측면에서도 정적혼화기가 훨씬 효율적인 교반장치임을 알 수 있다. 이는 정적혼화기를 통한 흐름의 특성이 backmixer보다는 응집제와 유입원수의 균일하고 신속한 혼합에 더 유리하기 때문이라 판단된다. 일정한 교반강도까지 교반강도가 증가할수록 음(-)의 제타 전위가 감소하는 것은 입자의 전하 중화에 효율적인 polymer Al(III) 종이 더 많이 생성되었기 때문이라 판단된다. Patterson과 Zipp (1991)은 competitive-consecutive 반응 ( $A+B \rightarrow R$ ;  $R+B \rightarrow S$ )에서 교반강도가 50 rpm에서 600 rpm으로 증가함에 따라 중간 반응생성물이 R이 더 많이 생성되었다고 보고하였는데 Al(III)의 경우 R은 높은 양이온을 띤 polymer Al(III) 종에 해당한다.

Amirtharajah와 Tambo (1991)의 연구결과에 의하면 평균 직경 3  $\mu\text{m}$ 의 입자를 염화제이철 응집제를 사용하여 응집을 시킨 후 제타전위 측정값을 통한 전하중화 효과를 판단한 결과 G값이 1,000  $\text{sec}^{-1}$ 에서 3,000  $\text{sec}^{-1}$ 사이에서는 전하중화 효과가 점점

증가하다가  $3000 \text{ sec}^{-1}$  이상의 G값에서는 전하중화 효과가 급격히 감소하였다. 그들의 실험결과는 응집제로는 염화제이철, mixer는 backmixer를 사용했다는 점이 본 연구 방법과 다소 틀리나 교반강도와 전하중화의 전반적 경향은 유사하게 나타났다. 정적 혼화기의 element 수에 대한 응집효율을 살펴본 연구결과에 의하면 효과적인 혼합을 위해서는 element 수가 2~5 개가 적합하다고 제시하였다 (Clark et al., 1994; Bourne and Marie, 1991; Taweel and Walker, 1983). 한편 klute (1990)는 다양한 in-line 정적혼화기를 사용한 실험결과를 이용하여, in-line 정적혼화기에 의한 혼화의 효율은 mixing units (pipeline expansion, baffle, etc.)와 유입유량의 영향은 적으며, 혼화기의 기하학적 형상과 응집제 주입지점에 따른 영향이 크다고 하였다.

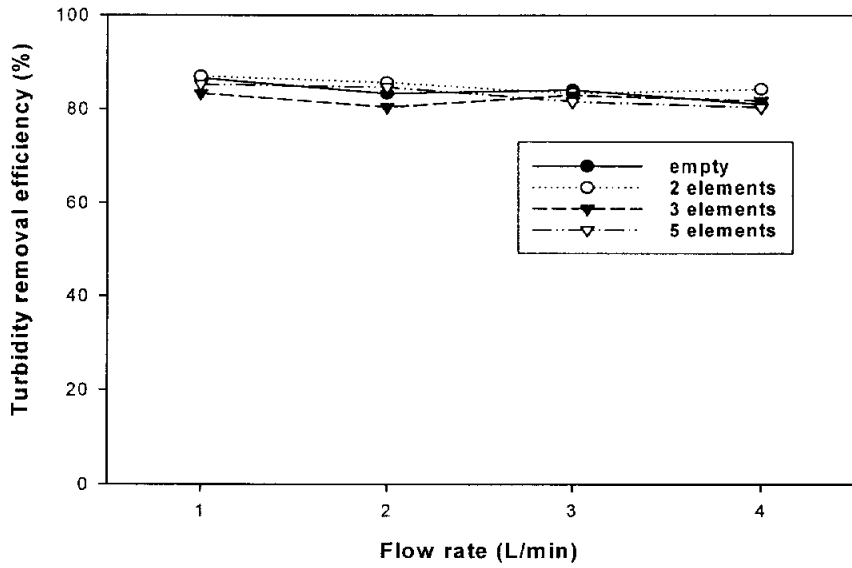


Fig. 4.2.2. Turbidity removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates and element numbers (alum dose: 0.075 mM as Al).

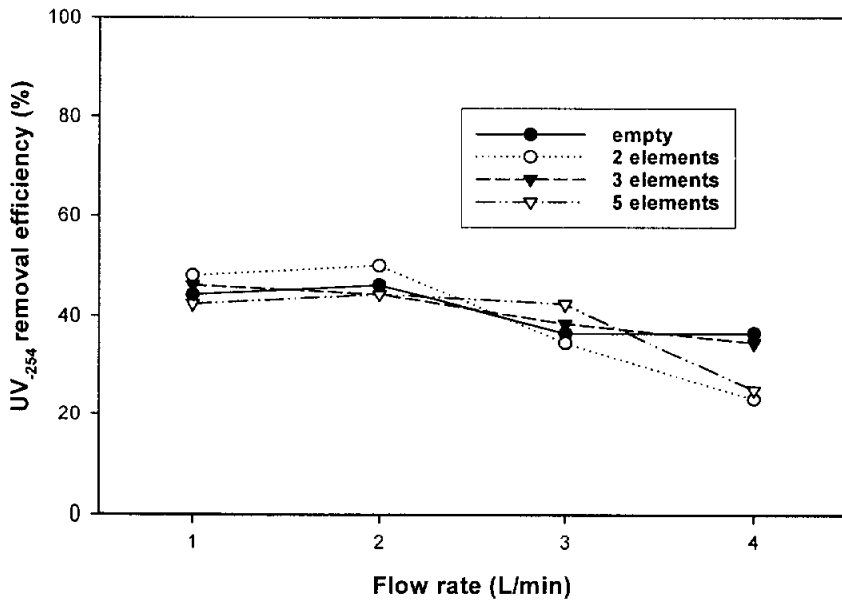


Fig. 4.2.3. UV<sub>254</sub> removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates and element numbers (alum dose: 0.075 mM as Al).

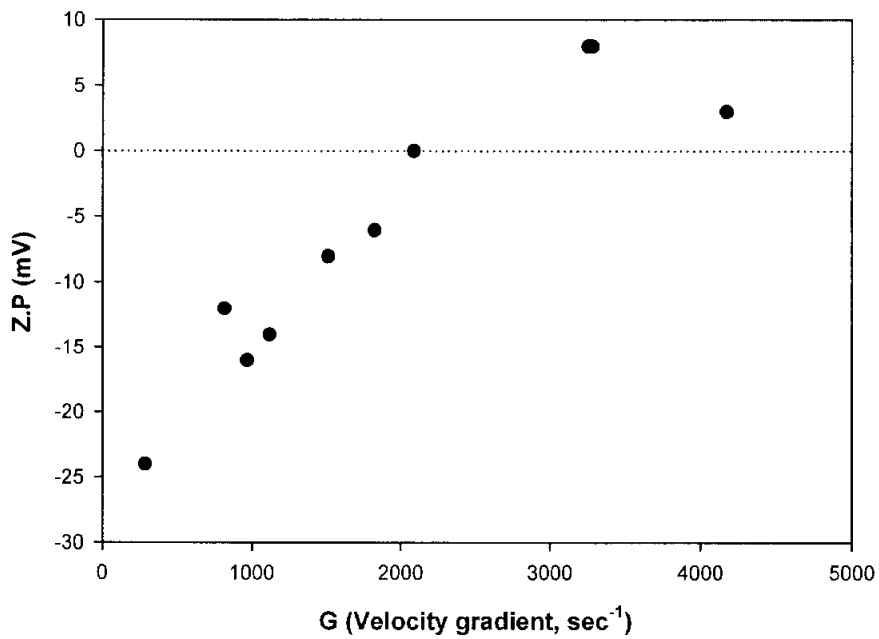


Fig. 4.2.4. Comparison of Zeta Potential for each G value (alum dose: 0.075 mM as Al). (Zeta potential for backmixer at G=550 sec<sup>-1</sup>: -17 mV)

### 4.2.3 정적혼화기와 backmixer의 응집효율비교

Fig. 4.2.5와 4.2.6은 응집제 주입량에 대한 정적혼화기와 backmixer에 의한 탁도와 유기물 제거효율을 나타내었으며 응집 pH 조정은 하지 않았다. 정적혼화기에 의한 유량을 2 L/min으로 고정하여 각 혼화기 당 G값이 2 elements = 1,511 sec<sup>-1</sup>, 3 elements = 1,642 sec<sup>-1</sup>, 5 elements = 1,985 sec<sup>-1</sup>로 유지하고 backmixer의 경우 최적 혼화조건인 G=550 sec<sup>-1</sup>로 유지하여 응집제 주입량에 대한 응집효율을 비교하였다. Fig. 4.2.5에 나타난 바와 같이 정적혼화기의 경우 정적혼화기 관내에 설치된 element의 수에 상관없이 응집제 주입량에 대하여 거의 유사한 탁도 제거율을 보이고 있으며, 0.0375 mM (as Al)의 저주입량에서도 80 % 정도의 높은 탁도 제거효율을 나타내었다. 그러나 backmixer의 경우 정적혼화기에 비하여 실험에 사용된 전 응집제 주입량의 범위에서 전반적으로 낮은 탁도 제거효율을 보이고 있으며 최적 응집제 주입량 (0.075 mM as Al) 이상에서는 탁도의 제거율이 점차 감소함을 알 수 있다. 이는 backmixer의 경우 낮은 교반강도와 상대적으로 1 분이라는 긴 체류시간을 가지고 있으나 정적혼화기의 경우 1 초 이하의 짧은 체류시간에 강한 교반강도에 의한 응집제의 빠르고 고른 분산으로 인하여 응집효율이 향상되었다고 판단된다. 따라서 동일한 유량에서 G값이 증가할수록, 즉 교반강도가 커질수록 응집제의 빠른 혼합과 분산으로 인하여 응집효율을 향상시킨다는 것을 알 수 있다. 또한 정적혼화기의 경우 backmixer보다는 주입된 응집제가 유입원수에 더 균일하게 혼합됨으로서 응집의 효율이 더 높아진다고 생각된다. 그러나 교반강도가 일정정도 이상으로 증가하게 되면 응집효율은 거의 유사한 경향을 나타내거나 미소한 차이지만 제거효율이 오히려 낮게 나타나므로 정적혼화기의 사용 시 적절한 교반강도를 유지할 수 있는 element 수의 선택이 중요하다고 할 수 있다. Latimer (1998)의 연구에서도 정적혼화기의 사용 시 적정한 G값을 1,000~4,000 sec<sup>-1</sup>에서 효과적인 운전이 된다고 보고하였으며, 정수장에 적용된 정적혼화기의 교반강도는 1,500~2,500 sec<sup>-1</sup>에서 효과적인 응집효율을 보였다고 보고하였다. 또한 Kawamura (2000)는 정수장의 유입유량의 변화가 50 % 이하 일 경우 in-line 정적혼화기의 설계기준을  $G \times t = 350 \sim 1,700$  (평균 1,000) 그리고  $t = 1 \sim 5$  초를 제시하였다.

Fig. 4.2.6의 유기물 제거효율에 대한 실험결과는 Fig. 4.2.5의 탁도와 유사한 경향

을 보이고 있으며 전반적으로 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거효율은 증가하는 경향을 보이고 있으며 탁도 제거의 경우와 달리 응집제의 과다주입에 의한 유기물 제거효율의 저하는 나타나지 않고 있다. 유기물 제거효율의 경우에서도 실험에 사용된 0.0375~0.225 mM (as Al)의 응집제 주입량에서 정적혼화기에 의한 유기물 응집의 효율이 backmixer에 비하여 약 20 %정도 우수함을 알 수 있다. 이상의 실험결과를 살펴보면 실험에 사용된 어떤 교반조건에서도 정적혼화기에 의한 응집효율이 backmixer에 의한 응집효율보다도 우수함을 알 수 있었다. 유기물 응집의 경우 90 % 이상의 유기물이 용존성 유기물이므로 높은 양의 전하를 가지는 Al(III) 가수분해 종에 의하여 음전하를 가지는 용존성 유기물이 전하중화-착화합물 형성으로 인한 고�형상 유기물로의 전환이 필수적인 바, 전하중화에 더욱 효과적인 in-line 혼화기의 교반 특성을 고려하면 유기물 제거효율이 훨씬 높음을 예상할 수가 있다. Ventresgue와 Bablon(1988)은 프랑스의 한 정수장에서 G값이  $400 \text{ sec}^{-1}$ 인 backmixer와 in-line 응집제 분사기 (ejector)에 의한 급속혼화를 비교한 결과 in-line 분사기에 의한 급속혼화의 경우가 잔류알루미늄과 잔류탁도의 농도가 훨씬 낮게 나타났으며 이러한 원인을 backmixer와 분사기에 의한 혼화 후의 입자의 제타전위가 각각  $-8.4 \text{ mV}$ 와  $-6.5 \text{ mV}$ 로 나타나 분사기 혼화기에 의한 전하중화 효과가 더 우수하다고 판단하였다.

동일한 실험조건에서 유량변화에 대한 응집효율을 살펴보기 위하여 유입유량을 3 L/min으로 변화시킨 후 정적혼화기와 backmixer에 의한 탁도와 유기물 제거효율을 Fig. 4.2.7와 4.2.8에 나타내었다. 앞서 나타난 2 L/min에서의 실험결과와 유사한 응집효율의 경향을 보이고 있으며 backmixer에 비하여 정적혼화기의 경우 효과적인 탁도와 유기물 제거율을 보이고 있다. 또한 2 L/min에서의 실험결과와 유사하게 정적혼화기에 설치된 element 수에 대한 영향은 크게 나타나지 않았다. 따라서 적절하게 설계된 정적혼화기의 경우 backmixer에 비하여 유기물 및 탁도의 응집효율이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이상과 같은 결과를 토대로 in-line 혼화기가 backmixer에 비하여 탁도 및 유기물 응집효율이 높게 나타났는데 이러한 결과는 제타 전위에서 증명된 바와 같이 in-line 혼화기에서의 유체의 혼합 특성은 backmixer에 비하여 유체의 혼합이 보다 효과적으로 micromixing을 유발하며 이에 따라 더 작은 와류 (eddy)를 형성함으로써 응집제의 가수분해 및 Al 가수분해 종의 탁도와 유기물의 반응이 보다 효과적으로 일어났기 때문이라고 생각할 수 있다.

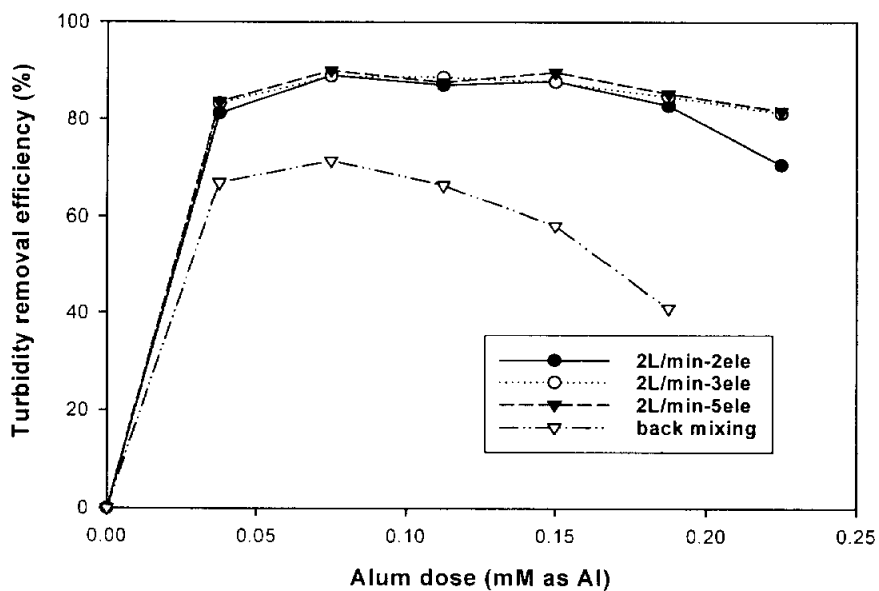


Fig. 4.2.5. Effects of coagulant dose on turbidity removal for the selected rapid mixers ( $Q = 2$  L/min).

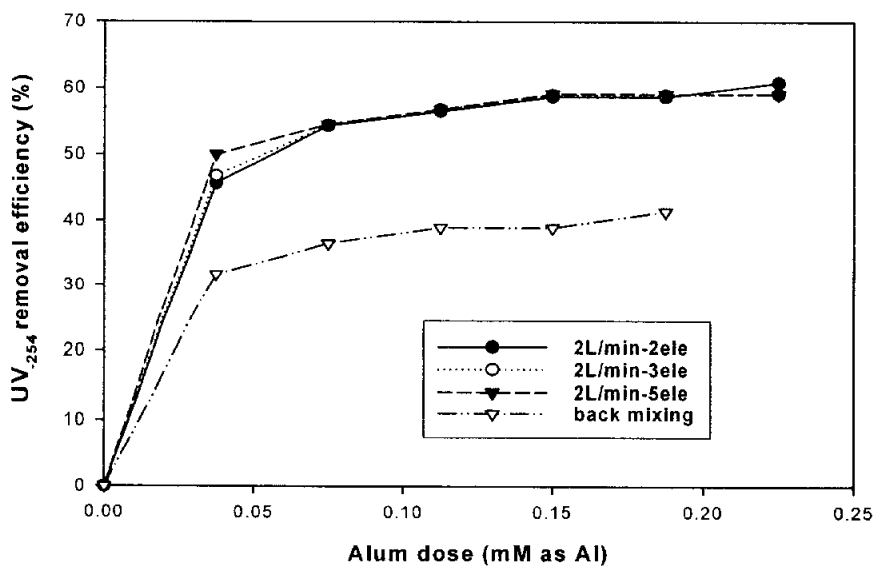


Fig. 4.2.6. Effects of coagulant dose on organic matter removal for the selected rapid mixers ( $Q = 2$  L/min).

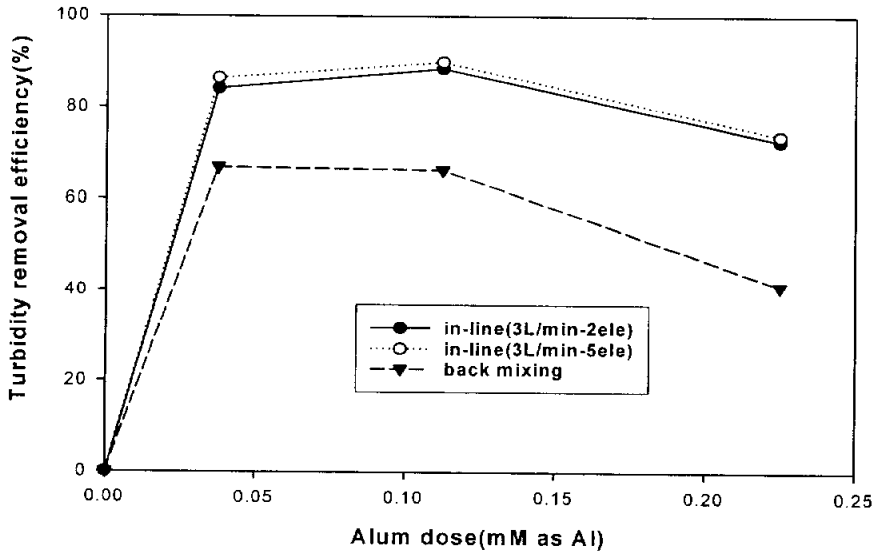


Fig. 4.2.7. Effects of coagulant dose on turbidity removal for the selected rapid mixers ( $Q = 3 \text{ L/min}$ ).

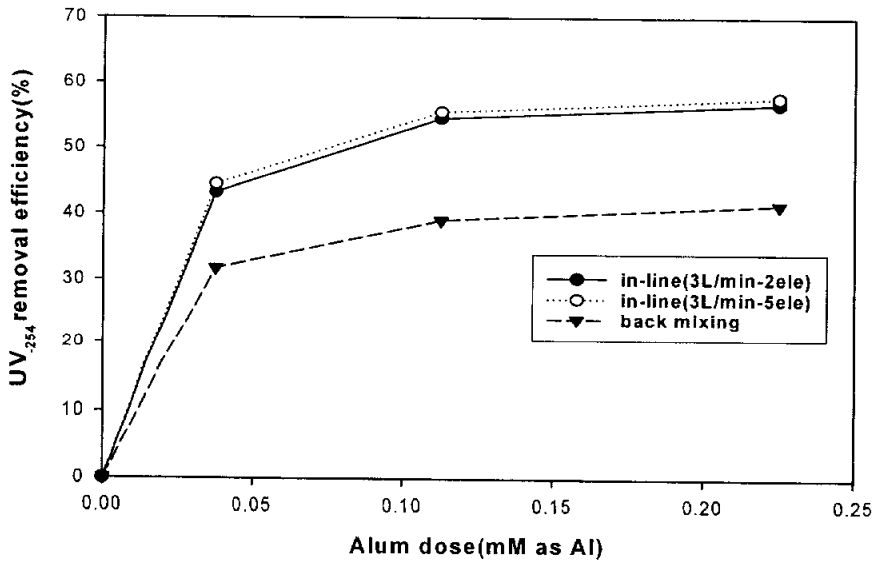


Fig. 4.2.8. Effects of coagulant dose on organic matter removal for the selected rapid mixers ( $Q = 3 \text{ L/min}$ ).

## ● 정적혼화기 내 element의 설치방법에 따른 응집효율의 비교

본 실험은 최적 정적혼화기의 설계인자의 도출을 위하여 정적혼화기 내 element의 설치방법에 따른 응집효율에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 정적혼화기의 길이와 element의 위치를 변화시켜 실험을 실시하였다. 앞선 실험결과를 토대로 최적 정적혼화기를 설계하기 위하여 정적혼화기의 길이를 30 cm로 증가시키고, 관의 유입부분에 3 개의 elements, 관의 유출부분에 2 개의 elements를 설치하였다 (3+2 element). Figs. 4.2.9와 4.2.10는 본 연구실에서 개발된 (3+2) element 정적혼화기와 2 개의 elements 또는 5 개의 elements에 대한 탁도와 유기물 제거효율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 탁도와 유기물 제거효율 모두 (3+2) element 혼화기의 응집효율이 가장 우수하게 나타났다. 또한 유량이 1 L/min과 2 L/min에서 응집효율이 가장 우수하였으며 유량이 증가함에 따라 탁도 및 유기물 제거효율의 감소를 보이고 있다. 이는 (3+2) element 혼화기의 경우 관의 유입부에 설치된 3 elements에 의해서는 응집제의 신속한 혼합이 일어나고 관의 유출부에 설치된 2 elements에서는 응집제 혼합의 강화 및 미세 floc의 형성을 유도하였기 때문이라고 생각된다. 따라서 향후 최적 혼화기의 설계시의 주안점은 2단 정적혼화기를 설치하여 1단은 2~3 개의 elements의 설치와 G값을  $1,000 \text{ sec}^{-1}$  정도 유지하고 2단에서는 2~3 개의 elements를 설치하여 추가 혼화 및 고강도 flocculation의 유지를 통한 미세 floc을 형성할 수 있도록 하여야 할 것이다. 또한 각 단의 혼화기 사이에는 현장 조건에 맞도록 적정거리를 유지할 수 있는 설계가 요구된다. 또한 (3+2) element 정적혼화기의 경우 Table 4.1에 나타난 수두손실과 교반강도, G값에서 알 수 있듯이 5 element와 동일한 element가 설치되었지만 관의 길이에 의하여 수두손실은 높고 G값은 각 유량에 대하여 낮게 나타나고 있으며 거의 2 element와 유사한 값을 나타내었다. 하지만 2 element와 5 element에 비하여 효과적인 응집효율을 보이고 있는데 이는 앞서 설명한바와 같이 2 element와 5 element의 관의 길이가 10 cm 이었으나 (3+2) element의 경우 관의 길이가 30 cm로 증가함에 따라 체류시간의 증가로 인하여 응집제의 분산이 효과적으로 일어나서 응집효율이 향상되었다고 판단되어진다.

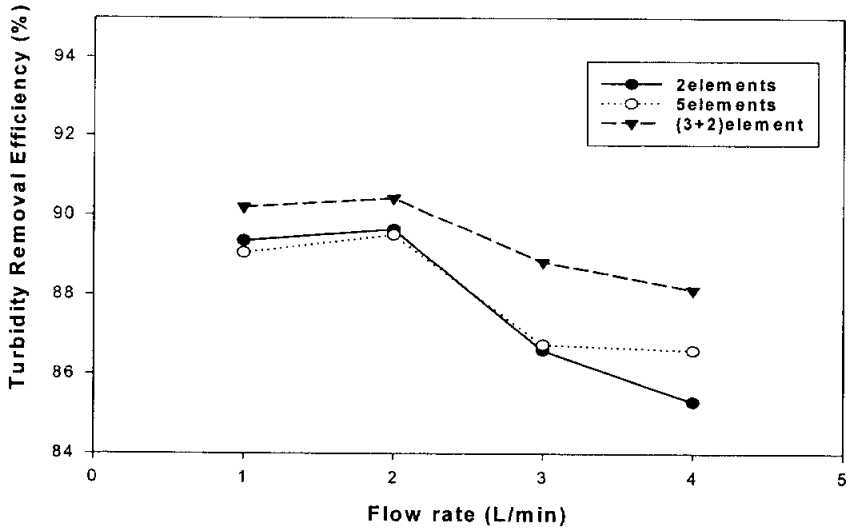


Fig. 4.2.9. UV<sub>254</sub> removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates , pipe length, and element numbers (alum dose: 0.075 mM as Al)

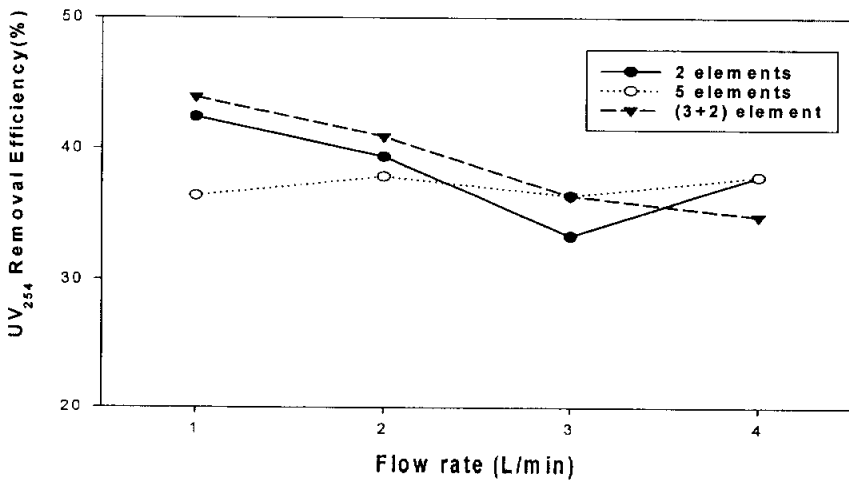


Fig. 4.2.10. UV<sub>254</sub> removal efficiency for different mixing conditions under varied flow rates, pipe length, and element numbers (alum dose: 0.075 mM as Al).

본 연구에서 제시한 (3+2) element 정적혼화기의 응집효율을 세부적으로 비교하기 위하여 침전속도와 침전수 상정액의 입자수를 측정하여 backmixer와 정적혼화기 중 효율이 가장 우수한 2 elements와 비교하였고, 유량은 최적 유량인 2 L/min으로 고정시켰다. Fig. 4.2.11에 나타난 바와 같이 침전속도는 (3+2) elements 혼화기가 가장 우수하였고 backmixer의 효율이 가장 좋지 않게 나타났다. 침전 후 상정액의 입자수에서도 (3+2) element 혼화기의 입자수가 가장 적게 나타나 응집 효율이 가장 우수한 것을 알 수 있다. 이상과 같은 실험을 토대로 본 연구에서 개발된 (3+2) element 정적혼화기의 응집효율이 아주 우수함을 입증할 수 있었다.

앞선 실험에서 나타난 결과를 토대로 가장 응집효율이 우수한 (3+2) element 혼화기의 최적설계인자 도출을 위하여 유량의 변화를 통하여 교반강도 (G)를 변화시키며 탁도의 침전속도 및 침전 후 상정액의 입자수의 차이를 살펴보았다. 또한 상대적인 비교를 위하여  $G = 550 \text{ sec}^{-1}$ 로 유지한 backmixer의 응집효율과 비교하였다. Fig. 4.2.12에 나타난 바와 같이 모든 교반강도 조건에서 (3+2) element in-line 혼화기가 back mixer보다 탁도의 침전속도가 현저하게 우수하였다. 그러나 실험에 사용된 유량의 영향은 침전속도와 입자수의 비교에서 큰 차이가 나타나지 않았으나 최저 유량을 사용할 경우 정적혼화기의 상류부의 수두와 정적혼화기를 통한 손실을 줄일 수가 있기 때문에 본 실험에서는 (3+2) 혼화기의 경우 최적 유량을 2 L/min, 교반강도는  $G = 1146 \text{ sec}^{-1}$ 로 결정지을 수 있었다. 또한 정적혼화기의 경우 단점 중의 하나로 지적된 유량 변동에 따른 응집효율의 변화가 (3+2) element의 경우에는 영향이 적게 나타남을 알 수 있다.

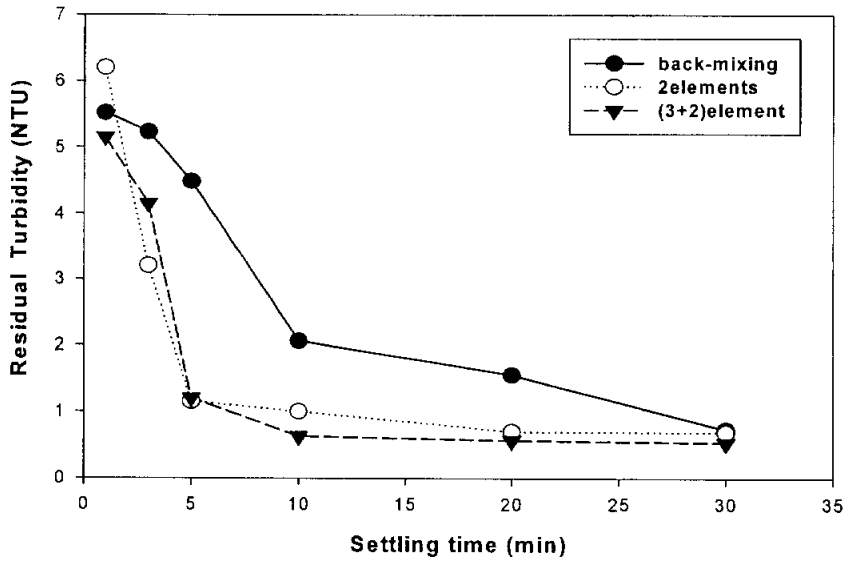


Fig. 4.2.11. Comparison of (3+2) element static mixer with other mixers for settled turbidity.

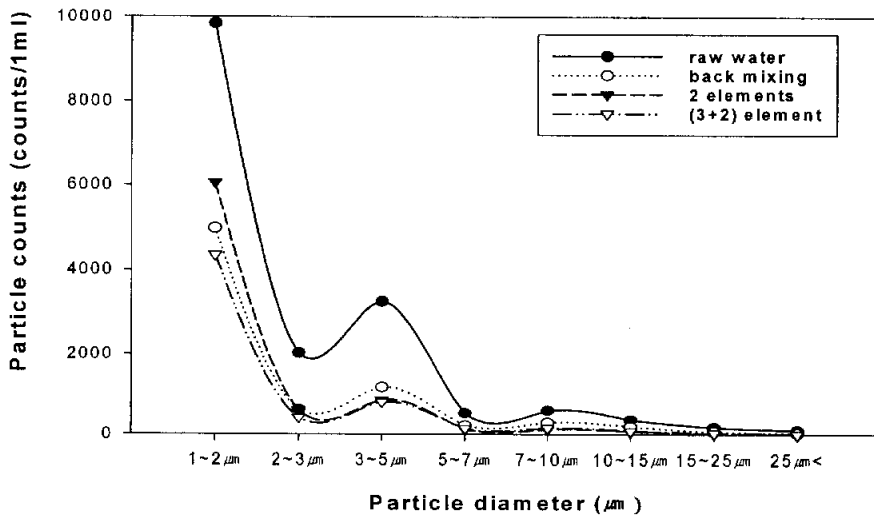


Fig. 4.2.12. Comparison of (3+2) element static mixer with other mixers for particles size distribution (Dose: 0.075 mM as Al, Q: 2 L/min).

## ● 응집 mechanism에 따른 응집효율의 비교

Fig. 4.2.13과 4.2.14은 각 응집 mechanism에 따른 정적혼화기와 backmixer에서 탁도와 유기물 제거효율을 나타내었다. 응집제 주입량과 응집 pH에 따른 제타전위의 변화에 근거하여 흡착과 전하중화 (Adsorption/Destabilization, A/D) mechanism을 유도하기 위한 응집 pH는 5.5, 응집제 주입량은 0.075 mM (as Al)이었으며, sweep floc 응집을 유도하기 위한 응집 pH는 7.5, 응집제 주입량은 0.15 mM (as Al) 이었다. 정적혼화기의 유입유량은 2 L/min으로 고정하여 실시하였다. 먼저 Fig. 4.2.13의 탁도 제거율을 살펴보면 전반적으로 흡착과 전하중화 mechanism에 비하여 sweep floc mechanism에서 우수한 제거효율을 보이고 있다. 탁도 제거를 위해서는 침전물 형태의 Al(III)종의 형성에 따른 체거름에 의한 영향이 크게 작용한다고 볼 수 있다. 이러한 실험결과는 Kang과 Cleasby (1994)의 연구결과에서 나타난 바와 같이 침전물 형태의 Al(III)종이 더욱 많이 형성되는 조건 (sweep floc mechanism)에서 floc의 형성속도가 빠르고 침전이 보다 용이한 형태의 floc이 생성되며, 따라서 탁도의 제거효율이 보다 높게 나타났다는 결과와 유사하였다. 혼화기의 특성에 따른 영향을 살펴보면 A/D과 sweep floc 응집 mechanism 영역 모두에서 정적혼화기가 backmixer에 비하여 높은 탁도 제거효율을 보이고 있다. Amirtharajah와 Mills (1982)의 연구결과에 의하면 sweep floc 응집 조건에서 backmixer의 G값의 범위를  $300 \text{ sec}^{-1}$ 에서  $16,000 \text{ sec}^{-1}$ 변화시켜 실험한 결과 잔류 탁도 값이 사용된 모든 교반강도 (G값)에서 유사하게 나타남에 따라, sweep floc 응집 영역에서의 교반강도의 영향은 중요하지 않다고 하였다. 그러나 본 연구 결과에서 나타난 바와 같이 G값이 backmixer보다 더 큰 정적혼화기에 의한 탁도 제거율이 우수하다는 결과와는 다소 상이하나 이는 교반강도의 영향보다는 정적혼화기에 의한 흐름의 특성에 따른 영향이라 생각된다.

Fig. 4.2.14의 유기물 제거측면을 살펴보면 앞선 탁도 제거효율과 유사한 경향을 보이고 있으며 backmixer에 비하여 정적혼화기의 경우 보다 효과적인 유기물 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 유기물 제거율은 흡착과 전하중화 mechanism에서 더 우수한 제거율을 보이고 있는데 이는 각 응집 mechanism의 특성상 유기물제거를 위해서는 높은 양의 전하를 가지는 polymer 종이 많이 형성되는 흡착과 전하중화 mechanism에서 우수하게 나타나기 때문이다. 김 등 (2001)의 연구에서도 응집

mechanism에 따른 유기물 제거효율에 대한 실험결과 흡착과 전하중화 mechanism 영역에서 sweep floc mechanism의 영역에 비하여 효과적인 유기물 제거효율을 보였다. 정적혼화기에 의한 유기물 응집 효율을 비교해보면 element 수가 가장 많이 설치되어 (5 개) 교반강도가 가장 높은 ( $G=1985 \text{ sec}^{-1}$ ) 정적혼화기에서 가장 높은 유기물 응집 효율을 보였다. 이는 흡착과 전하중화 응집조건에서는 높은 교반강도 ( $G=3,000\sim 4,000 \text{ s}^{-1}$ )와 짧은 혼화시간 ( $< 1 \text{ sec}$ )이 응집에 효과적이라고 한 연구결과 (AWWARF, 1991)와 유사하며 이러한 교반조건을 충족을 위해서는 본 실험에서 사용된 in-line 정적혼화기가 backmixer보다 더 적합하리라 생각된다.

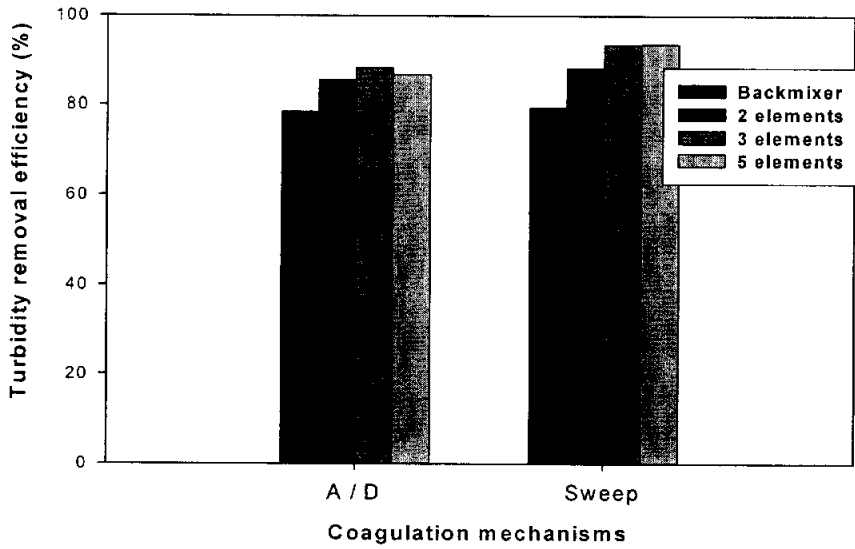


Fig. 4.2.13. Effect of the rapid mixing condition on Turbidity removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc coagulation)

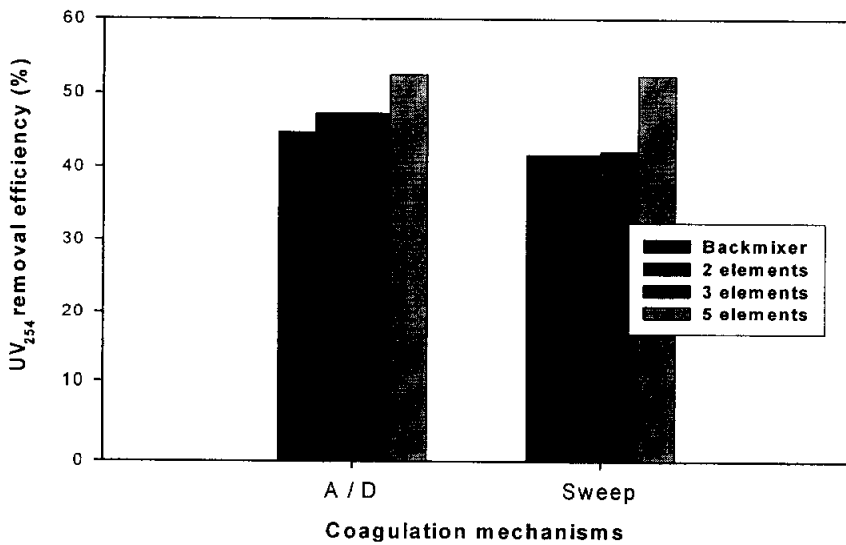


Fig. 4.2.14. Effect of the rapid mixing condition on UV<sub>254</sub> removal efficiency (A/D condition vs. Sweep floc coagulation).

#### 4.2.4 Backmixing과 In-line 공정에서 교반특성

난류에서 속도경사, G는 각 지점에 따라 값이 변하므로 전체적인 영향을 설명하기는 어렵다. 따라서 앞서 설명한 바와 같이 Camp과 Stein(1943)은 시스템 내로 유입되는 에너지와 관련하여 평균 G값을 사용할 것을 제안하였다. 하지만 평균 G값을 이용하여 반응조 내에서 발생하는 난류의 특성을 이해하기에는 부족하므로 난류특성을 자세히 관찰하기 위하여 kolmogorov microscale을 이용하였다. 반응조 내에서 발생하는 매우 큰 선회류와 eddies는 평균유속의 상호반응에 의하여 나타난다. 이때 발생하는 eddies는 난류에너지의 많은 부분을 차지하고 macroscale을 가지게 된다. 반응조 내의 내부 에너지는 가장 큰 eddies에서 가장 작은 eddies로 에너지 분산이 발생하게 된다. 이러한 에너지 분산은 처음에 가지고 있는 macroscale의 난류특성을 변화시킨다. 높은 난류강도에 있어서 일반적인 eddy 크기의 평형 범위는 큰 크기의 eddy에서 작은 크기의 eddy로 단계적으로 변화하는데 가장 작은 크기의 eddy를 microscale이라 하며 이러한 세분화는 kolmogorov microscale 값에 의하여 나타내어 질 수 있다. 즉, kolmogorov microscale은 total energy dissipation에 주된 요소로 기여하는 eddy의 크기를 나타낸다.

이에 따라 backmixing과 in-line 정적혼화기에 대하여 각 조건에 따라 입자 불안정화의 정도를 살펴보기 위하여 kolmogorov microscale을 계산하여 Table 4.2에 나타내었다. Kolmogorov microscale을 계산하기 위해서는 Total power dissipation, P와 Power dissipation per unit mass,  $\epsilon$ 값을 우선적으로 구해야 한다. Total power dissipation, P와 Power dissipation per unit mass,  $\epsilon$ 값은 다음의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$P = \gamma Q \Delta h \text{-----}(4-1)$$

여기서,  $\gamma$ : 유체의 비중량 (밀도 × 중력 가속도)

Q: 유체의 유량

$\Delta h$ : 관내에 발생하는 수두 손실이다.

$$\varepsilon = \frac{g v \Delta h}{L} = \frac{P}{V \rho} \text{-----(4-2)}$$

여기서, g : 중력가속도

u : 유속

$\Delta h$  : 수두손실

L : 관의 길이

P : total power

V : 관의 부피

따라서 kolmogorov's microscale  $\eta$  값은 식 (4-3)과 같이 나타낼 수가 있다.

$$\eta = \left( \frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{(1/4)} \text{-----(4-3)}$$

식 (4-3)을 이용하여 kolmogorov's microscale  $\eta$  값을 계산하면 이론적으로 반응조 내의 위치에 따라 값의 차이가 발생하므로 본 연구에서는 반응조 내의 평균값을 이용하였다. Table 4.2, Fig. 4.2.15에서 G값과  $\eta$  값의 상관관계는 식 (4-4)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta = 10^{(-0.5 \log G + 3.001)} \text{-----(4-4)}$$

식 (4-4)에 나타난 바와 같이 backmixing과 in-line 정적혼화기의 경우 G값이 증가할수록  $\eta$ 는 감소하며, 이는 유체에 더 많은 에너지가 유입될수록 난류발생은 더 커지며 이에 따라 난류의 microscale 또한 적어지는 것을 나타내고 있다. Godfrey와 Amirtharajah (1991)은 난류발생시 eddy 크기가 적을수록 유체 내부에서의 입자의 충돌회수가 증가하며 이에 따라 응집제의 투입시 응집제와 입자간의 반응 속도 또한 증가할 수 있다고 하였다.

Table 4.2. Computed kolmogorov's microscale on backmixing and in-line static mixer

mixer		total power dissipation (kg-m <sup>2</sup> /sec × 10 <sup>-4</sup> )	power dissipation per unit mass, ε (m <sup>2</sup> /sec <sup>3</sup> )	mean velocity gradient, G (sec <sup>-1</sup> )	G×T	microscale of turbulence, η (μm)	
backmixing	100 rpm	450	0.02	150	9,000	81.77	
	250 rpm	6,050	0.30	550	33,000	42.70	
	376 rpm	12,800	0.64	800	48,000	35.41	
	500 rpm	20,000	1.00	1,000	60,000	31.67	
static mixer	1 L/min	empty	6.53	0.08	288	270	59.01
		2 elements	73.47	0.94	966	90	32.22
		5 elements	97.96	1.25	1,116	1,049	29.98
		(3+2) element	97.96	0.42	644	1816	39.46
	2 L/min	empty	52.26	0.67	815	383	35.09
		2 elements	179.65	2.29	1,511	710	25.77
		5 elements	310.30	3.95	1,985	932	22.48
		(3+2) element	310.30	1.32	1,146	1,615	29.58
	3 L/min	empty	98.00	1.25	1,116	390	29.98
		2 elements	343.00	4.37	2,087	730	21.92
		5 elements	833.00	10.61	3,253	1,138	17.56
		(3+2) element	931.00	3.95	1,985	2,084	22.48

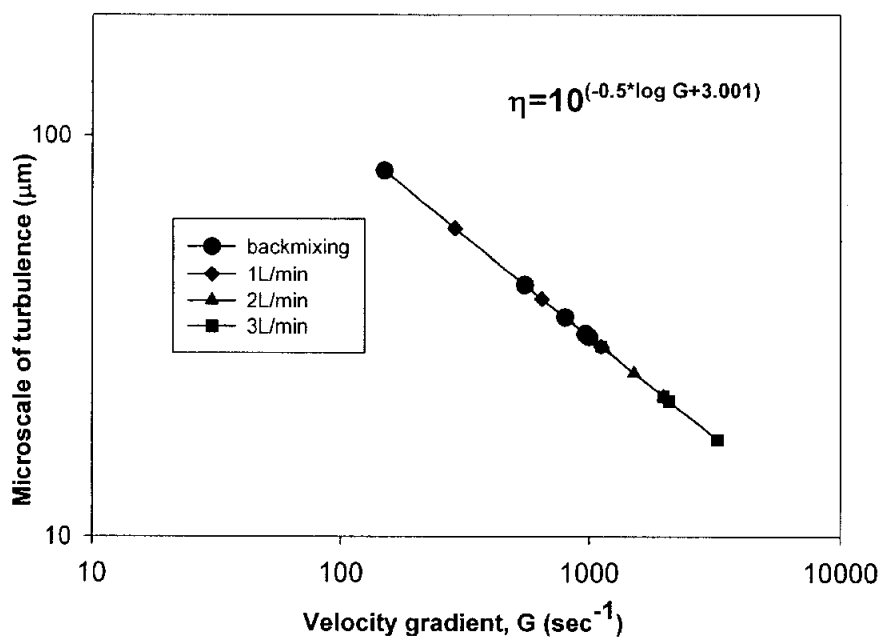


Fig. 4.2.15. Kolmogorov's microscale for backmixing and in-line static mixer.

### 4.3 급속혼화조건에 의한 Al(III) 가수분해종의 분포특성

#### 4.3.1 순수에서의 급속교반후의 Al(III) 가수분해종의 분포 특성

급속혼화조의 응집제 투입 시 입자의 불안정화 (destabilization) 이전에 응집제의 가수분해 반응에 따라 주된 monomer Al(III) 성분(ex,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ), polymer 성분 (ex,  $\text{Al}_5(\text{OH})_{20}^{4+}$ ) 또는 precipitate 성분 (ex,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ )이 생성되며 이러한 Al(III) 가수분해 종의 생성분포는 화학적 인자 (ex, pH, 농도)와 물리적 인자 (ex, 교반강도, 반응시간) 등에 좌우된다. 따라서 급속 혼화조건이 Al(III) 가수분해 종의 생성에 미치는 영향을 파악할 수 있으면 급속혼화가 응집효과에 미치는 형상을 보다 구조적으로 이해하는데 도움이 된다. Fig. 4.3.1은 급속혼화 중에 발생하는 Al(III) 가수분해 종의 분포를 파악하기 위하여 순수에 응집제를 주입하여 급속 교반 후 생성된 Al(III) 가수분해종과 ferron 시약과의 반응을 시간에 대하여 나타내었다. Al(III)의 가수분해 반응시 유기물과 탁도에 대한 영향을 없애기 위해서 순수를 사용하였으며 응집제 주입 시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수제조는  $\text{NaHCO}_3$ 를 사용하여 이온강도를 0.1 N로 조정하였으며 알카리도는 35 mg/L (as  $\text{CaCO}_3$ )로 고정하였으며 초기 pH는 7.5 에서 실험을 실시하였다. 응집제 주입량은 0.05 mM as Al이며 각 교반강도에 따라 GT값은 5000, 15000, 30000에서 실시하였다.

Fig. 4.3.1에서 나타난 바와 같이 alum에 비하여 PACl의 경우 ferron과 반응이 빠르게 일어나 평형상태에 도달되는 것을 알 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 ferron은 용존성 Al(III) 종에만 반응하기 때문에, 동일한 Al(III)농도의 조건 하에서 alum에 비하여 PACl의 경우 상대적으로 Al(III) 침전물 형태 (ex,  $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ )의 Al(III) 종으로의 변화가 빨리 일어나 침전물 형태의 Al(III) 종이 더 많이 분포하고 있음을 알 수 있다.

모노머종이 폴리머종과 침전물형태의 Al(III)종으로 전환이 일어날 경우 폴리머화와 침전물화 현상이 경쟁적이며 연속적인 반응으로 발생함을 알 수 있다. 따라서 competitive-consecutive 반응을 나타낸 식 (2-1)에서 알 수 있듯이 모노머종과 폴리머종은 침전물 형태의 Al(III)종이 형성되기 전에 중간산물로서 나타나게 된다. 이에 따라 Al(III) 가수분해 반응이 진행됨에 따라 일정한 시간까지는 중간생성물인 모노머와 폴리머종의 농도가 증가하게되나 폴리머종과 침전물 형태의 Al(III)종의 경쟁적인 관계로 인하여 침전물 형태의 Al(III) 종의 형성도 나타나게 된다. 일정한 시간이 지나

면 침전물 형태의 Al(III) 종이 증가하게 되며 반응이 끝나는 시점에서는 침전물 형태의 Al(III)만이 존재하게 된다. 그러므로 중간생성물질인 모노머종과 폴리머종은 Fig. 2.19에서 competitive-consecutive 반응에서 나타난 바와 같이 중간생성물인 모노머와 폴리머종의 증가는 어느 순간까지 최대한 생성되게 되며 최대한 생성된 후 모노머와 폴리머종의 농도는 감소하게되며 침전물의 형태의 Al(III) 종이 증가하게 된다.

이는 가수분해 경로와 가수분해 생성물을 나타낸 Fig. 4.3.2에서 알 수 있듯이 수중에 Al(III)가 충분히 존재할 때 간단한 구조의 모노머성 Al(III) 종은 중간생성물질인 폴리머 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 Al(OH)<sub>3(s)</sub> 성분으로 전이된다. 따라서 본 연구에서 사용되어진 PACl 응집제의 경우 응집제에 이미 폴리머의 함량이 많이 존재하므로 최종 가수분해산물인 침전물 형태의 Al 종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>의 형태로 전이되어 alum에 비하여 많은 침전물 형태의 Al(III) 종이 생성되었다고 판단된다.

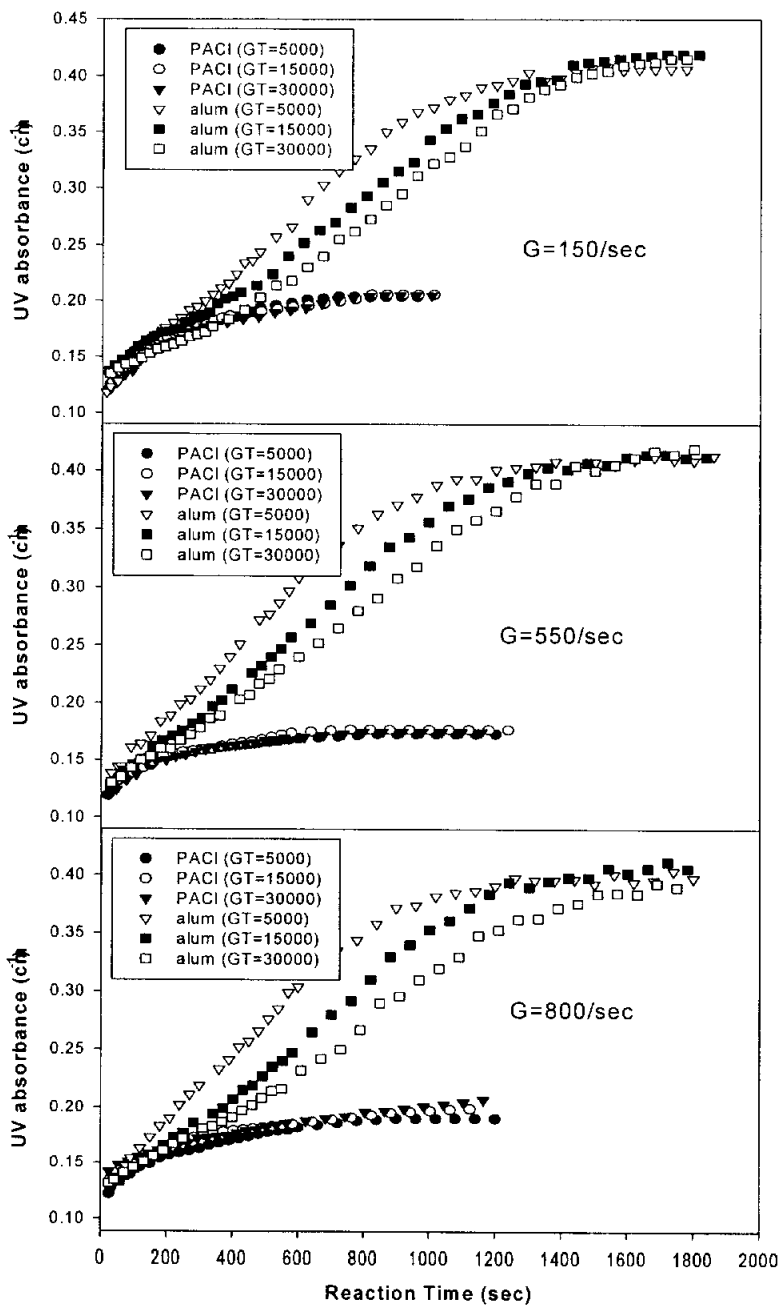


Fig. 4.3.1. UV absorbance versus ferron reaction time under various rapid mixing conditions.

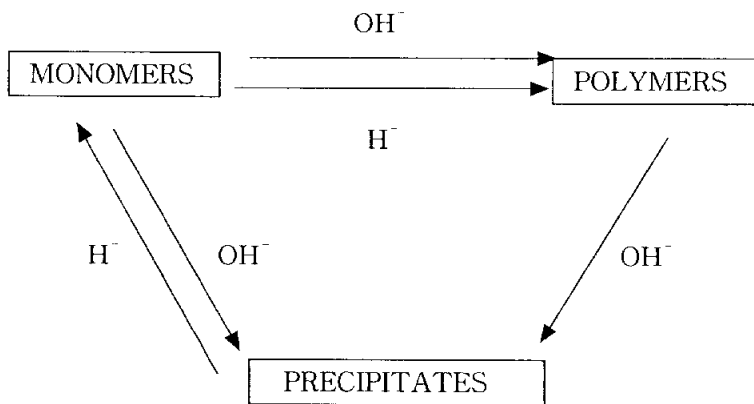
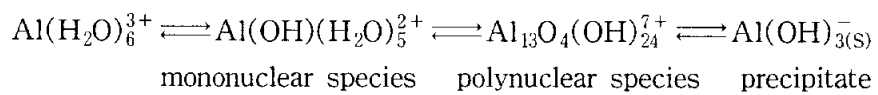


Fig. 4.3.2. Scheme of Al(III) polymerization and precipitation.

Fig. 4.3.1에서 얻어진 실험결과를 이용하여 급속혼화조건 후 생성되어진 Al(III) 종의 분포를 계산하여 Table 4.3에 나타내었다. Alum의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 교반강도와 교반시간에 상관없이 약 90 % 이상 나타나고 있었으며 침전물 형태의 Al(III)의 함량은 10 % 미만으로 나타나고 있었다. 하지만, PACl의 경우 용존성 Al(III)의 함량이 약 40 %, 침전물 형태의 Al(III)의 함량이 약 60 %로 나타나고 있다. 이는 앞서 Table 4.3에서 나타난바와 같이 급속혼화조로 주입되기 전의 응집제의 화학적 특성 실험결과 alum의 경우 모노머성 Al(III)의 함량이 90 % 정도로 높게 나타나고 있는데 이 성분이 가수분해가 일어나면서 모노머성 Al(III) 일부가 폴리머성 Al(III)성분으로 전환되어짐을 알 수 있었다. 이와 반대로 PACl의 경우 폴리머성 Al(III) 성분이 가수분해가 일어나면서 침전물 형태의 Al(III) 성분으로 직접 전환되어 급속혼화 중에 50 %이상의 침전물 형태의 Al(III)이 생성되었다고 판단된다. 본 연구에서 사용한 PACl의 경우 염기도가 2.2로서 약 80 %의 폴리머성 종을 함유하고 있다. 이에 따라 PACl 응집제를 주입할 경우 수중에 존재하는 OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 염기에 의하여 폴리머 종의 일부가 침전물 형태의 Al(III)성분으로 전환되어진다고 판단된다. 한 등 (1999)의 연구에서 응집제 제조공정에서 염기도를 2.2이상으로 증가시킬 경우 급격한 침전물 형태의 Al(III)성분이 증가함을 보여주었다. 그러나 alum의 경우 응집제 주입량이 0.05 mM (as Al)로 저주입량이 적용됨에 따라 침전물 형태의 Al(III) 성분은 많이 형성되지 않았다고 판단된다. Batchelor et al. (1986)의 연구에 의하면 일반적으로 사용되는 수처리 공정에서 응집제로 alum을 사용할 경우 응집제 주입량이 0.01~0.2 mM (as Al)의 농도범위에서는 Al(III) 수산화물이 형성되지 않는다고 보고하였으며, Al NMR 의한 Al<sub>13</sub> 형태의 폴리머성 Al(III) 가수분해 종의 검출은 수처리 공정에서 응집제 주입량이 0.1 mM (as Al)이상의 조건에서 검출이 가능하다고 많은 연구에서 보여주었다. 또한 동일한 교반강도에서 교반시간에 따라 Al(III) 가수분해 종과 ferron과의 반응률의 차이가 발생하였는데 이는 교반시간이 길어질수록 따라 Al(OH)<sub>3(s)</sub> 함량이 점차 증가하기 때문이라 판단된다. Batchelor et al. (1986)의 연구에서 batch 반응조에서 30 초에서 30 분까지의 다양한 교반시간에서 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>의 증가를 발견하였다.

Table 4.3. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing using a pure water

	Al <sub>a</sub> (%)*		Al <sub>b</sub> (%)*		Al <sub>c</sub> (%)*	
	Alum	PACl	Alum	PACl	Alum	PACl
<u>G=150/sec</u>						
GT=5,000	28.3	28.7	65.0	18.2	6.7	53.1
GT=15,000	32.0	28.1	64.4	19.4	3.7	52.6
GT=30,000	31.0	27.8	64.4	19.3	4.6	52.9
<u>G=550/sec</u>						
GT=5,000	31.7	28.5	63.2	11.3	5.1	60.2
GT=15,000	29.4	28.3	65.3	12.4	5.3	59.3
GT=30,000	30.6	27.8	64.6	12.4	4.8	59.8
<u>G=800/sec</u>						
GT=5,000	31.0	27.8	61.8	15.9	7.1	56.3
GT=15,000	29.8	30.8	63.5	15.0	6.7	54.3
GT=30,000	30.3	33.3	60.0	14.3	9.7	52.4

\* Al<sub>a</sub>: monmeric Al, Al<sub>b</sub>: polymeric Al, Al<sub>c</sub>: precipitate Al

### 4.3.2 상수원수에서 급속혼화조건에 따른 가수분해종의 변화

Figs. 4.3.3과 4.2.4은 입자상 물질과 유기물이 존재하는 상수원수를 이용하여 응집제별에 따라 혼화공정 중에 생성되는 Al(III) 가수분해 종과 ferron과의 반응률을 교반강도와 교반시간에 따라 나타내었다. 원수는 부산시 M 정수장에서 채취하여 사용하였으며 응집제 주입량은 0.05 mM (as Al)로 주입하였다. 앞서 설명한 바와 같이 ferron이 용존성 Al(III) 가수분해 종하고만 반응하고 침전물 형태의 Al(III) 가수분해 종과는 반응하지 않으므로 그림의 y축에 표시된 unreacted Al fraction은 시간에 따라 ferron과 반응하지 않는 Al(III) 가수분해 종인 Al(OH)<sub>3(s)</sub>의 부분으로 해석할 수 있다. 따라서 용존성 Al(III) 가수분해 종만이 존재하면 짧은 시간에 반응은 급격한 감소를 보이게 되며 침전물 형태의 Al(III) 종만이 존재하게 되면 반응은 일어나지 않아 시간에 따른 “unreacted Al fraction”의 변화는 거의 동일한 반응을 나타나게 된다. Figs. 4.3.3과 4.3.4에서 나타난바와 같이 급속혼화 중에 응집제별 발생하는 가수분해 현상은 Fig. 4.3.1에서 유기물이 존재하지 않는 순수에서 발생하는 Al(III)가수분해 결과와 다소 상이한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 4.3.1에서 교반강도와 교반시간에 상관없이 alum에 비하여 PACl의 경우 상대적으로 더 많은 침전물 형태의 Al(III) 종의 분포를 보였다. 그러나 Figs. 4.3.3과 4.3.4를 살펴보면 alum의 경우 교반강도가 감소할 수록 침전물 형태의 Al(III) 종이 많이 형성됨을 알 수 있으며 반대로 PACl의 경우 교반강도가 증가할 수록 침전물 형태의 Al(III) 종의 함량이 증가함을 보였다. 이는 PACl의 경우 높은 염기도를 가지고 있으므로 교반강도가 큰 경우 micromixing으로 인하여 균일 농도분포를 유지하며 수중에 존재하는 OH<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등의 염기의 빠른 분산으로 인하여 가수분해가 급속도로 진행되어 침전물 형태의 Al종이 많이 형성된다고 판단된다. 이는 Clark (1987)의 연구에서도 일정한 교반강도 이상의 강한 혼화조건에서는 침전물 형태의 Al(III)이 많이 형성된다고 보고하였다. 하지만 alum의 경우 낮은 염기도를 유지하고 있으므로 교반강도가 증가함에 따라 가수분해가 급속도로 진행되지만 응집제 주입량이 0.05 mM (as Al)로 저주입량이며 수중에 존재하는 염기의 양이 충분하지 못하므로 침전물 형태의 Al종을 많이 유발하지 않으리라 판단된다. 또한 alum의 경우 Fig. 4.3.1에서 유기물이 존재하지 않는 순수에서 발생하는 Al(III) 가수분해 현상과 비교하여 보면 유기물이 존재하는 원수에서 상대적으로 많은 침전물

형태의 Al 종이 발생하였는데 이는 급속혼화 중에 형성된 Al(III) 종과 용존성 유기물과의 착화합물에 의한 영향으로 판단되어진다. 즉, 음이온성 유기물이 양이온성의 Al(III) 가수분해 종과의 반응 시 전하중화에 의하여 precipitate 형태의 유기물로 상(相)이 변하게 된다. 김 (2000)에 의하면 급속혼화 직후 용존성 유기물의 제거를 살펴보면 약 40 % 정도의 용존성 유기물이 상(相)변화를 통하여 제거되었다. 따라서 응집공정을 적용 시 원수성상에 따라 응집제 선택이 이루어져야하며 그에 따른 적절한 교반강도와 교반시간을 선택하여야 효과적이고 경제적인 응집효과를 얻을 수 있으리라 판단된다. Table 4.4에는 Figs. 4.3.3과 4.3.4의 결과를 토대로 계산된 응집제별 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해 종의 상대적인 분포를 나타내었다.

Table 4.4. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing using a raw water

	Al <sub>a</sub> (%)*		Al <sub>b</sub> (%)*		Al <sub>c</sub> (%)*	
	Alum	PACl	Alum	PACl	Alum	PACl
<b>G=150/sec</b>						
GT=5,000	28.7	26.7	45.5	69.9	25.8	3.4
GT=15,000	30.3	27.2	58.2	70.1	11.5	2.7
GT=30,000	29.4	27.8	57.9	69.4	12.7	2.8
<b>G=550/sec</b>						
GT=5,000	28.5	27.0	64.1	64.1	7.4	8.0
GT=15,000	30.0	27.3	68.3	63.8	1.7	8.9
GT=30,000	29.0	27.7	65.5	62.6	5.5	9.7
<b>G=800/sec</b>						
GT=5,000	34.0	28.2	65.5	46.7	0.5	25.1
GT=15,000	30.3	28.3	69.4	49.7	0.3	22.0
GT=30,000	30.3	28.9	68.3	52.9	1.4	18.2

\* Al<sub>a</sub>: monmeric Al, Al<sub>b</sub>: polymeric Al, Al<sub>c</sub>: precipitate Al

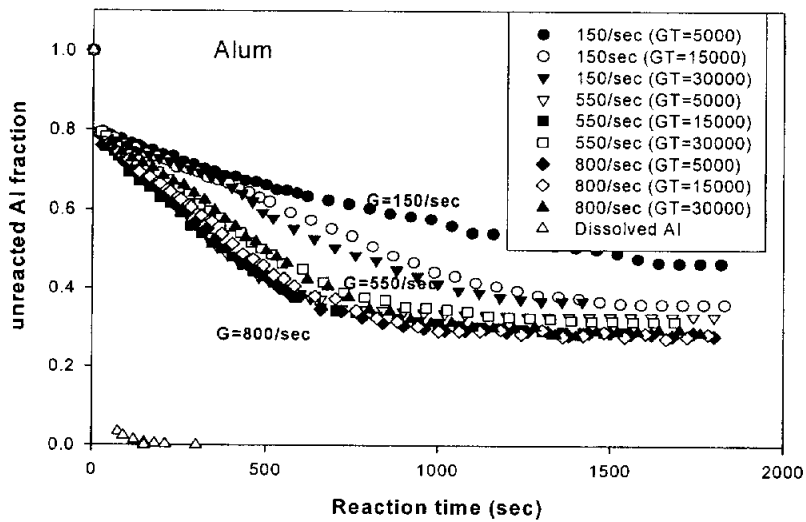


Fig. 4.3.3. Effect of mixing intensity on the reaction with ferron during rapid mixing period (for alum).

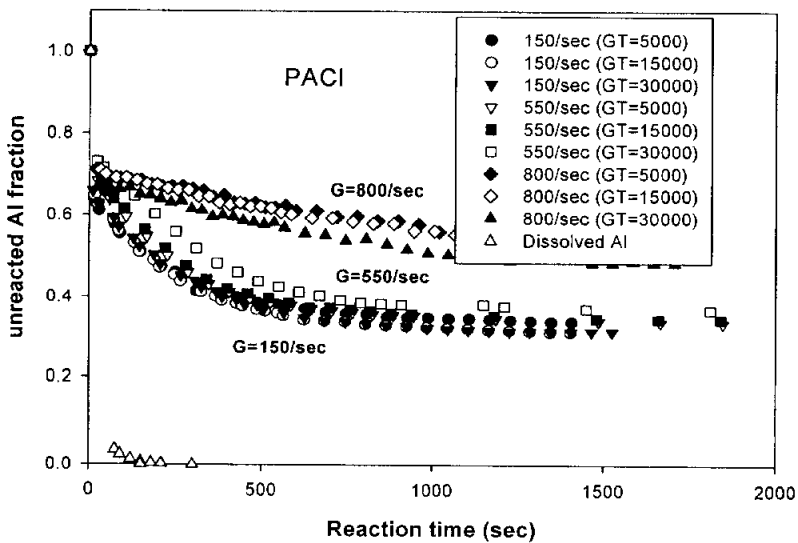


Fig. 4.3.4. Effect of mixing intensity on the reaction with ferron during rapid mixing period (for PACI).

### 4.3.3 응집mechanism에 따른 Al(III)가수분해종의 변화

Figs. 4.3.5와 4.3.6은 응집mechanism별 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 변화를 나타내었다. 상수원수는 M 정수장의 원수를 이용하였으며 응집제는 alum을 사용하여 실험을 실시하였다. 각 응집 mechanism에 따라서는 응집제 주입량과 응집 pH에 따른 예비실험결과 흡착과 전하중화 응집 mechanism을 유도하기 위한 응집제 주입량은 0.075 mM (as Al)이었고, 응집 pH는 5.5이었으며, sweep floc 응집 mechanism을 유도하기 위한 응집제 주입량은 0.15 mM (as Al)이었고, 응집 pH는 7.0 이었다. 그림에서 나타남과 같이 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 응집조건에서 모두 교반강도와 교반시간에 따라서는 교반강도가 증가할 수록 그리고 교반시간이 짧을수록 용존성 Al(III) 가수분해종이 많이 분포하고 있음을 알 수 있다. 각 교반강도에서 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 응집조건에서의 알루미늄 가수분해 종의 분포특성결과 흡착과 전하중화 조건에 비하여 sweep floc 조건에서 상대적으로 침전물 형태의 Al(III) 종의 분포가 높게 나타나는 것으로 보아 높은 pH와 높은 alum 주입량에서 가수분해에 의한 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 형성되며 이로 인한 sweep floc이 형성된다는 현상과도 일치하였다. O'Melia (1988)의 연구에서도 응집제별 가수분해 종의 특성 실험결과 alum 응집제의 경우 낮은 pH에 비하여 높은 pH에서 침전물 형태의 Al(III)종인  $Al(OH)_{3(s)}$ 가 증가하는 경향을 보였다. 교반강도에 따라서는 각 응집 mechanism에서 교반강도가 클수록 침전물 형태의 Al(III)종인  $Al(OH)_{3(s)}$ 가 상대적으로 낮게 분포되어 있으며 특히 sweep 조건에 비하여 흡착과 전하중화 조건에서 용존성 Al(III) 가수분해종이 더 많이 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 흡착과 전하중화 mechanism의 특성상 교반강도가 증가할수록 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 Al(III)종이 형성되기 전에 전하중화에 효과적인 용존성 Al(III)종이 유기물과 빠른 반응을 일으켜 유기물 제거효율이 sweep floc 조건에 비하여 우수하게 작용하는 것으로 판단되어진다. 따라서 흡착과 전하중화 응집 조건에서는 흡착과 전하중화 응집 mechanism의 특성상 높은 교반강도에 의한 응집제의 빠른 분산과 확산이 요구되어진다. Amirtarajah와 Mills (1998) 또한 흡착 및 전하중화 응집조건에서는 응집제가 신속하게 ( $< 0.1$  sec) 원수 중에 분산되어야 하며 이를 위해서는 높은 교반강도와 짧은 교반시간이 요구되어진다고 하였다.

이상의 결과에서 살펴보면 각 응집 mechanism에서 존재하는 Al(III) 가수분해 종의 분포를 살펴보면 교반강도와 교반시간에 따라 다소 차이가 나타나고 있지만 용존성 Al(III) 가수분해 종과 침전물 형태의 Al(III) 종인  $Al(OH)_{3(s)}$ 가 공존하여 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 응집 mechanism 조건에서 응집 공정이 운전될 경우 두 가지 mechanism이 동시에 발생하여 유기물 제거가 이루어지나 용존성 Al(III) 가수분해 종과  $Al(OH)_{3(s)}$ 의 분포량의 정도에 따라 지배적인 응집 mechanism이 결정되리라 생각된다.

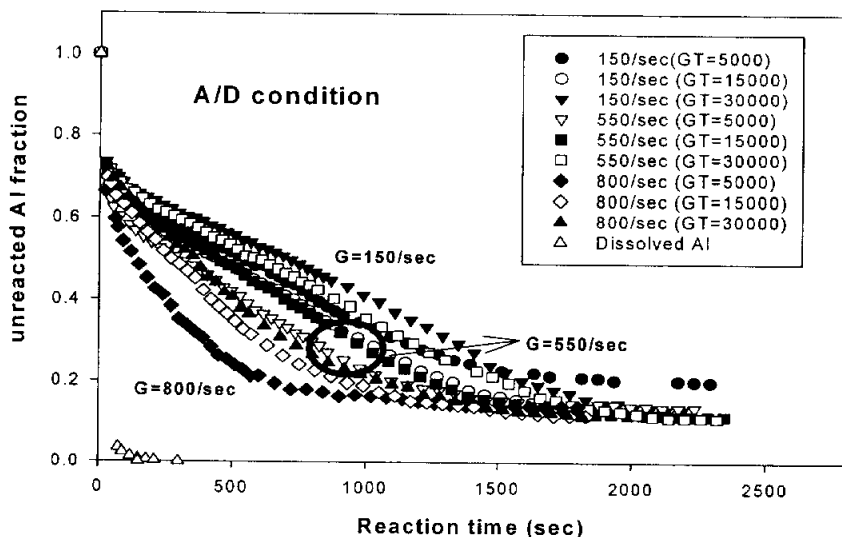


Fig. 4.3.5. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (at A/D condition).

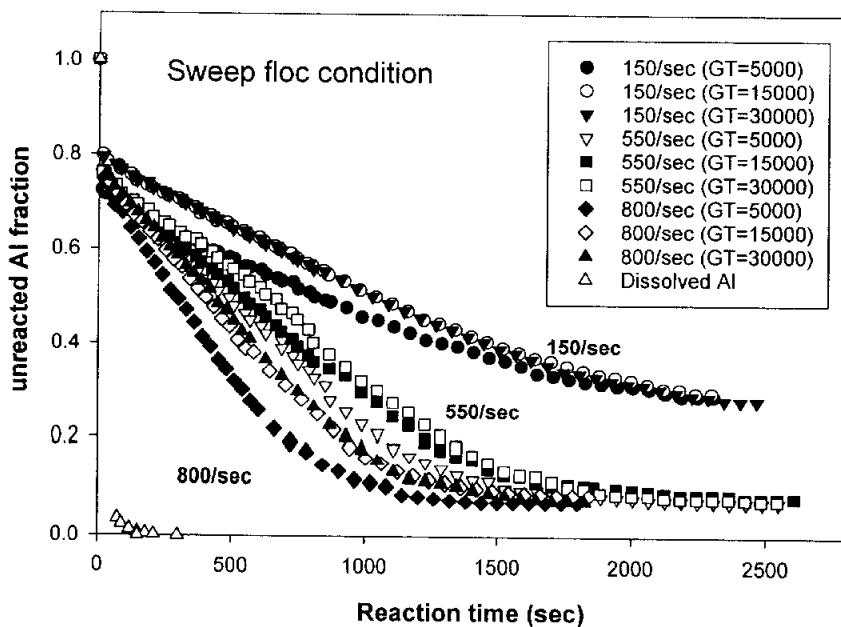


Fig. 4.3.6. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (at Sweep floc condition).

#### 4.3.4 급속혼화 시 교반시간에 따른 Al(III)가수분해종의 변화

급속혼화 시 주입된 응집제인 alum이 혼화과정 중에 변화되는 거동을 관찰하기 위하여 각 혼화조건에서 급속혼화 직후 시료를 채취하여 Al(III) 가수분해 종의 분포 변화를 살펴보았다. Fig. 4.3.7과 Fig. 4.3.8은 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 조건에서 급속혼화 시 형성되어진 알루미늄 가수분해 종의 분포를 나타낸 결과이다.

각 교반시간에 따라서는 흡착과 전하중화 조건과 sweep floc 조건에서 알루미늄 가수분해 종의 분포가 비슷한 경향을 보이나, 교반강도에 따라서는 높은 교반강도인  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 에서 낮은 교반강도인  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 에서 보다 상대적으로 Al(III) polymer 종이 더 많이 형성되었다. 교반시간에 따라서는  $G=550 \text{ sec}^{-1}$ 와  $G=150 \text{ sec}^{-1}$  모두 20~30 sec에서 polymer 종이 가장 많이 나타나다가 그 이상 시간이 경과됨에 따라 polymer 종이 감소하는 대신 precipitate 종인  $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 가 증가하는 경향을 보이고 있다. Sweep floc 조건에서는 흡착과 전하중화 조건에 비해 상대적으로 monomer 종이 작고, precipitate 종의 분포가 높게 나타나는 것으로 보아 높은 pH와 높은 alum 주입량에서 가수분해가 더욱 빠르게 일어남을 알 수 있다. Letterman et al.(1973)의 연구결과에 의하면 alum의 주입 시 초기 monomer 상태에서 precipitates 상태로의 가수분해가 1~7 초 내에 완결된다고 하였으나, 본 실험결과에서는 교반시간 60 초 이후에도 흡착과 전하중화와 sweep floc 조건 모두에서 40~50 % 이상의 Al(III) polymer 종이 잔류하는 것으로 나타났다.

응집 실험결과와 Al(III) 가수분해 종의 변화에 관한 실험결과를 비교해 볼 때 급속혼화과정 중 polymer 종이 더 많이 형성되는 교반조건 ( $G=550 \text{ sec}^{-1}$ )과 응집 mechanism 영역 (흡착과 전하중화 mechanism)에서는 유기물 제거율이 더 우수하며, precipitate 종이 더 많이 형성되는 교반조건 ( $G=150 \text{ sec}^{-1}$ )과 응집 mechanism 영역 (sweep floc coagulation)에서는 탁도 제거율이 우수함을 알 수 있다. 즉, 유기물 제거를 위하여서는 높은 양의 전하를 가지는 Al(III) polymer 종의 생성과 반응에 의한 유기물의 전하중화가 반드시 이루어져야 함을 알 수 있다. 또한 이러한 실험결과는 Kang과 Cleasby (1994)의 연구결과에서 나타난 바와 같이 Al(III) precipitate 종이 더욱 많이 형성되는 조건 (sweep floc mechanism)에서 floc의 형성속도가 빠르게 나타났으며, 따라서 탁도의 제거효율이 보다 높게 나타났다는 결과와 유사하였다.

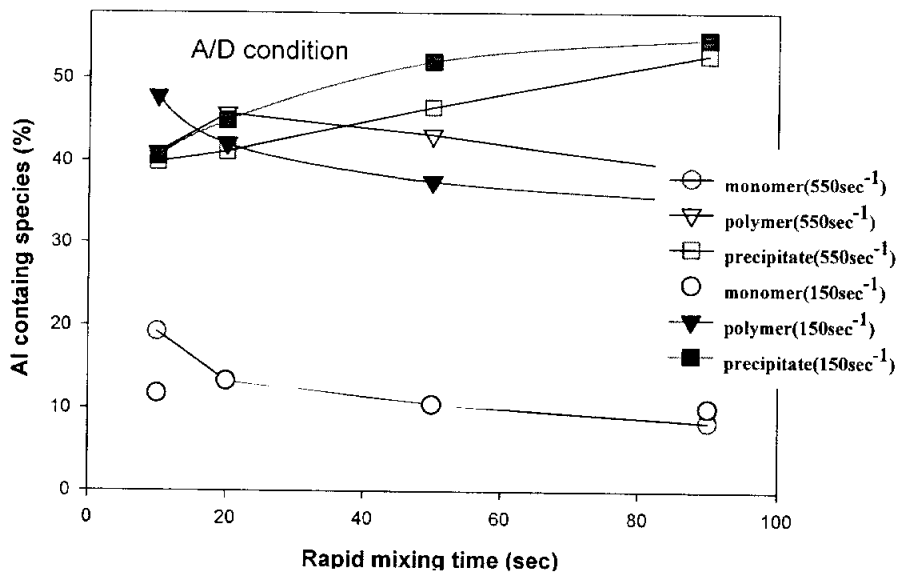


Fig. 4.3.7. Distribution of Al species of alum during rapid mixing time (A/D condition).

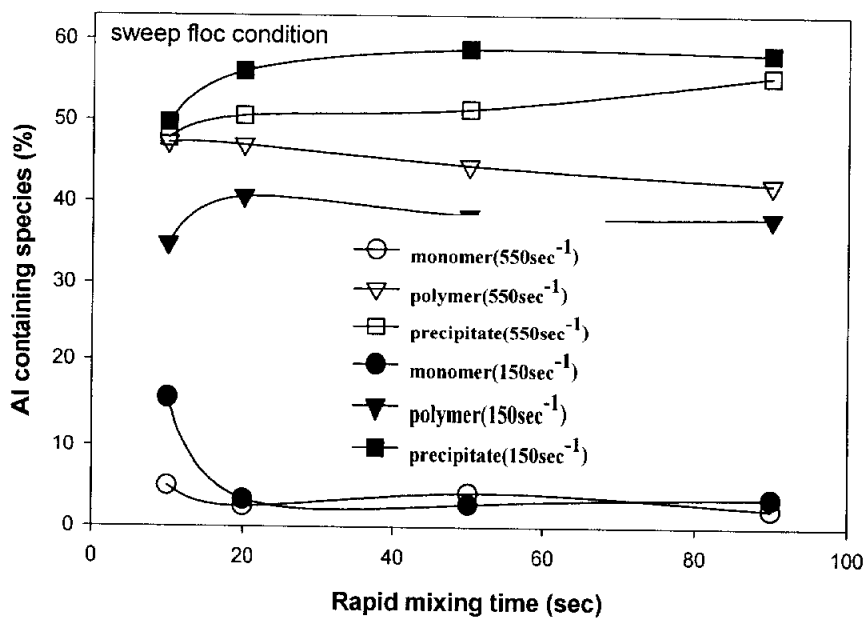


Fig. 4.3.8. Distribution of Al species of alum during rapid mixing time (sweep floc condition).

## 제 5 장 결 론

응집공정에서 효과적인 오염물 제거를 위한 급속혼화공정의 적용 시 backmixer와 in-line 정적혼화기의 운전조건에 따른 실험결과 다음과 같은 결론을 도출할 수가 있었다.

### Backmixer

1. 각 응집 mechanism에서 교반강도가 큰  $G=550 \text{ sec}^{-1}$  에서는 유기물 제거효율이, 낮은 교반강도  $G=150 \text{ sec}^{-1}$ 에서는 탁도 제거효율이 높게 나타났으며, 교반강도를  $G=800 \text{ sec}^{-1}$  이상으로 증가시킨 경우 교반초기에 형성된 미세플록이 지속된 교반 시간동안에 파괴되어 탁도와 유기물 제거율은 급격히 감소하였다.
2. 각 응집 mechanism에서 교반시간이 증가하면 polymer종이 감소하고 precipitate종이 증가하므로 교반강도  $G=150 \sim 1,000 \text{ sec}^{-1}$  범위에서 최적교반시간은 10~20 sec의 짧은 교반시간인 것으로 나타났다.
3. 급속혼화 시 형성되는 Al(III) 가수분해 종의 반응은 짧은 시간 내에 일어나며 분석결과 교반강도가 클수록 Al polymer 종의 분포가 상대적으로 높게 나타났으며, 교반시간이 약 30 초이상 경과함에 따라 Al polymer 종이 감소하는 대신 Al precipitate 종이 증가하였다.
4. 각 응집 mechanism에서 높은 교반강도와 짧은 교반시간의 혼화조건에서 Al polymer 종 분포함량이 증가하였으며 이에 따라 유기물 제거효율이 높게 나타났다.
5. 급속혼화과정에서도 미세 floc의 형성 및 파괴로 인한 입도분포의 변화가 교반조건에 따라 다양하게 나타났으며 교반강도가 클수록 10  $\mu\text{m}$  이상의 크기를 가진 입도분포가 높게 나타났다.

## In-line 정적혼화기

1. 응집공정 중 급속혼화 장치로 가장 보편적으로 사용되고 있는 backmixer 시스템을 대체하기 위하여 in-line 정적혼화기를 이용하여 유량 변동에 따른 교반강도 (G)의 계산방법, 최적의 응집조건 선정과 응집효율을 비교·분석한 실험결과 다음의 식을 이용하여 교반강도를 산정할 경우 속도경사, G을 계산할 수 있는 식을 유도 할 수 있었다.

$$G = \sqrt{g u h_L / L v}$$

2. 교반강도가 증가할수록 eddy의 크기를 나타내는 kolmogorov microscale 값은 감소하므로 교반강도가 증가할수록 응집에 효율적인 적은 크기의 eddy가 많이 발생됨을 알 수 있었다.
3. In-line 정적혼화기를 이용한 응집실험결과, 정적혼화기의 운전조건인 element 수 (0~5 개)와 유량에 따른 교반강도 ( $Q = 1 \sim 4 \text{ L/min}$ ,  $G = 288 \sim 4,300 \text{ sec}^{-1}$ ) 범위에서 탁도 및 유기물 제거효율은 backmixer에 비하여 응집제의 순간혼화에 효과적인 in-line 정적혼화기가 우수하게 나타났다.
4. In-line 정적혼화기에 설치된 element 개수와 유량변화에 의한 교반강도 변화에 따른 응집실험결과, element 개수가 0, 2, 3, 5의 경우 탁도 제거 측면에서는 유사한 제거효율을 보였으나 유기물 제거측면에서는 교반강도, G가  $2,000 \text{ sec}^{-1}$  이상으로 증가하면 유기물 제거효율은 감소하였다.
5. 교반강도에 따른 제타전위 측정결과 교반강도가 증가할수록 제타전위가 증가하였으나, 교반강도가  $2,000 \text{ sec}^{-1}$  이상일 때는 제타전위가 감소하는 경향을 보였다. 또한 제타전위 측정결과 전하중화 효과에도 응집제의 순간혼화에 효과적인 in-line 정적혼화기가 backmixer에 비하여 훨씬 효과적이었다.
6. In-line 정적혼화기의 최적 설계조건은 탁도 및 유기물질의 응집효율과 정적혼화기를 통한 수두손실을 고려할 때 교반강도,  $G=1,500 \sim 2,000 \text{ sec}^{-1}$ 을 유지할 수 있는 element의 설치개수와 유입유량이 유지될 수 있는 조건이었다.

## 응집 mechanism 별 응집효율과 Al(III) 가수분해종의 거동

1. 응집 mechanism에 따른 응집실험결과 흡착과 전하중화와 sweep floc 응집영역 모두에서 in-line 정적혼화기가 backmixer에 비하여 응집효과가 우수하였으며, 정적혼화기의 경우 sweep floc mechanism에 비하여 흡착과 전하중화 mechanism에서 더욱 효과적인 혼화기로서 작용하였다. 이는 빠르고 균일한 응집제의 분산이 필요한 흡착과 전하중화의 특성상 backmixer 장치보다는 정적혼화기가 보다 적합한 장치라고 판단된다.
2. 급속혼화 중에 교반강도에 따른 Al(III) 가수분해종 분포에 대한 실험결과, alum의 경우 교반강도가 감소할수록 침전물 형태의 Al(III)종이 많이 형성되었으며, polymer종의 형태가 많은 PACI의 경우 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 Al종의 함량이 증가하였다.
3. 각 응집 mechanism (흡착과 전하중화 조건, Sweep floc 조건)에서 존재하는 Al(III) 가수분해종의 분포는 용존성 Al(III) 가수분해종과 침전물 형태의 Al(III) 종인  $Al(OH)_{3(s)}$ 가 공존하여 존재하나 혼화조건 및 각 응집 mechanism에 따라 Al(III) 가수분해종의 분포는 상당한 차이를 보였다.

## 감사의 글

본 논문이 완성될 수 있도록 변함없는 지도로 보살펴 주신 강임석교수님에게 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 항상 자상하고 면밀한 검토와 조언을 주신 박청길교수님, 이병현교수님, 이석모교수님, 경성대학교 신현무교수님께 감사드리며, 또한 부족한 저에게 관심과 지도뿐만 아니라 항상 인자함으로 대해 주신 양병수교수님, 이제근교수님, 여석준교수님, 김일규교수님께도 감사를 드립니다.

본 논문이 진행되는 동안 항상 관심을 가지고 격려해 주신 손인식교수님, 박동근교수님, 이현모교수님, 류동춘박사님, 정승현박사님, 최영근박사님, 차수길박사님, 임용승박사님에게도 고마운 마음을 전합니다. 학위 과정중 항상 조언과 따뜻한 마음으로 도와주신 한승우박사님, 정철우박사님, 임중근선생님, 이화자선생님, 황보봉형선생님, 이철우선생님, 손희종선생님, 엄경흠, 김은주, 강민수, 안수경, 이정재, 김수현과 그 외 후배님들의 깊은 관심과 따뜻한 마음은 항상 가슴에 간직하겠습니다.

본 논문이 완성될 때까지 일할 수 있는 기회와 많은 도움과 격려를 주신 한진개발공사 김창호사장님과 임직원여러분께도 고마움을 전합니다. 또한 본 논문이 충실히 진행될수 있게 많은 조언과 연구비를 지원해 주신 월드이노텍 이한욱 사장님과 임직원여러분에게도 고마움을 전합니다. 일일이 고마운 분들의 모든 이름을 올리지는 않았지만 가까이와 멀리에서 저를 아껴주시고 도와주신 분들에게 마음으로 감사의 뜻을 전합니다.

가족의 따뜻한 마음으로 부족한 저에게 격려를 해주신 매형과 가족들에게도 고마움을 전합니다. 어려울 때나 힘들 때나 항상 힘이되어 주시고 격려해 주시는 장인 장모님께 감사드리며, 큰취남과 가족들에게도 감사를 드립니다. 그리고 늘 힘이 되어주시고 조언을 해주신 친척분들들과 여러친구에게도 감사를 드립니다.

오늘이 있기까지 희생적인 사랑으로 지켜봐준 사랑하는 아내 외숙이와 은영, 은규와 함께 이 기쁨을 나누고 싶습니다. 끝으로 이 작은 결심을 누구보다도 반가워 하실 어머니께 드리며, 또한 아버지 영전에 이 논문을 바칩니다.

오늘의 이 결실을 밑거름 삼아 끊임없는 증진과 노력으로 사회에 보탬되는 충실한 삶을 이어나갈 것을 다짐합니다.

## 참 고 문 헌

- American Water Works Association, (1990), *Water Quality and Treatment*, Fourth Edition, McGraw-Hill, New-York.
- AWWA and AWWARF, (1996), Water Utility Database. Denver, Colo.:AWWA.
- AWWARF, (1991), *Mixing in Coagulation and Flocculation*, AWWA research foundation, Denver.
- AWWA, Coagulation committee. (1989), committee report: Coagulation as an intergrated water treatment process. *Jour. AWWA*, 81(10), pp.72-78.
- AWWA, (1990), Water treatment plant design, 2nd ed., *McGraw-Hill Publishing Company*, New York, NY.
- AWWA, (1990), Water quality and treatment, 4th ed., *McGraw-Hill , Inc.*, New York, NY.
- AWWARF. (1989a), Design and operation guideline for optimization of the high-rate filtration process: plant survey results. *AWWA research foundation*, Denver, colo.
- Amirtharajah, A., (1981), Initial Mixing: Coagulation and Filtration: Back to the Basics, *In proceeding of AWWA Annual Conference*, Denver, Colo.
- Amirtharajah, A. and Mills, K. M., (1982), Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation, *J. AWWA*, 74(4), pp.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 Truser, S. L.,(1986), Estabilization of Particles by Turbulent Rapid Mixing, *ASCE J. Environ. Engineering*, vol.112. pp.1085
- Amirtharajah, A., (1991), *Mixing in Coagulation and flocculation*.
- Amirtharajah, A., Clark, M. M., and Trussell, R. R., (1991), *Mixing in coagulation and Flocculation*, *AWWA Research Foundation*, pp.256~281.
- Amirtharajah A., Clark. M. M., and R. R. Trussell, (1991) Denver, Colo.: *AWWA Research Foundation*..

- Amirtharajah, A. and Mills, K. M., (1982), Rapid-Mix Design for Mechanism of Alum Coagulation. *Jour. AWWA*, 74(4), pp.210.
- AWWARF. (1989b), Polymeric inorganic coagulants. *AWWA research foundation*, Denver, Colo.
- Baes, C. F. and Mesmer, R. E., (1976), The hydrolysis of cations, *John Wiley and Sons*, New York.
- Benefield, L. D., Judkins, J. F., and Weand, B. L. (1982) Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, *Prentice-Hall Inc.*, Englewood, NJ.
- Bertsch, P. M., (1987), Conditions for  $Al_13$  polymer formation in partially neutralized aluminum solutions, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 51, pp.825-828.
- Black, A. P., (1965), Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers, *J. AWWA*, 57(12), pp.1547.
- Black, A. P., (1967), Electrokinetic characteristics of hydroxides of aluminum and iron, *Principles and Applications of Water Chemistry*, Wiley, New York.
- Bottero, J. Y., Cases, J. M., Fiessinger, F., and Poirer, J. E., (1980), Studies of hydrolyzed aluminum chloride solutions. I. Nature of aluminum species and composition of aqueous solutions, *J. of Phys. Chem.*, 84, pp.2933-2939.
- Bottero, J. Y., Poirier, J.E., and Fiessinger, F., (1986), Study of partially neutralized aqueous aluminum chloride solution: Identification of aluminum species and relation between composition of the solutions and their efficiency as a coagulant, *Progr. in Water Technol.*, 12, pp.601-612.
- Bourne, J. R. and Maire, H., (1991), Micromixing and Fast Chemical Reactions in Static Mixers. *Chemical Engineering and Processing*, 30(1), pp.23-30.
- Brosset, C., Biedermann, G., and Sillen, L., (1954), Studies of the hydrolysis of metal ions, the aluminum ion, *Acta Chemica Scandinavica*, 8, pp.1917.
- Burke, J. C., (1996), Effectiveness of Static Mixers for Enhanced Coagulation. Master's Special Research Problem. *Georgia Institute of Technology*, Atlanta, Ga.
- Camp, T. R. and Stein, P. C., (1943), Velocity Gradients and Internal Work in Fluid Motion. *J. Boston Soc. Civil Engrg.*, 30(10). pp.217.
- Camp, T. R. (1968), Flocc volume concentration. *Jour. AWWA*, 60, pp.656.

- Clark, M. M., David, R., and Wiesner, M. R., (1987), Effect of Micromixing on Product Selectivity in Rapid Mix," in *Proceeding of AWWA Annual Conference, Kansas.*, pp.14-18.
- Clark, M. M., Srivastava R. M., Lang J. S., Trussell R. R., McCollum L. J., Bailey D., Christie J. D., and Stolarik. G., (1994), Selection and Design of Mixing Processes for Coagulation, *AWWA research foundation*, Denver.
- Clark, M. M., Srivastava, R. M., Lang, J. S., Trussel, R. R., McCollum, L. J., Bailey, D., Christie, J. D., and Stolarik, G., (1994), Selection and Design of Mixing Processes for Coagulation. Denver, Colo.: *AWWARF and AWWA*.
- Clark, M. M., R. M. Srivastava, and R. David. (1993), Mixing and Aluminum precipitation. *Environmental science and technology*, 27(10), pp.2181-2189.
- Cleasby, J. L., (1984), Is Velocity Gradient a Valid Turbulent Flocculation Parameter, *J. Envir. Engrg.*, 110(5) pp.875.
- Cleasby, J. L., A. H. Dharamarajah, G. L. Sindt, and E. R. Bauman. (1989), Design and operation guideline for optimization of the high-rate filtration process: Phase I report. denver, Colo.: *AWWARF and AWWA*.
- Crozes, G., White, P., and Marshall, M., (1995), Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs, *J. AWWA.*, 87(1), pp.78~89.
- Cutter, L. A., (1996), Flow and turbulence in a stirred tank. *ALChE Jour.*,12(35).
- David. D., and M. M. Clark. " Micromixing models and application to aluminum neutralization precipitation reactions." In mixing and coagulation and flocculation, Ch. 5.
- 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), pp.72-82.
- Dempsey, B. A., (1984), Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation, *CRC Critical Reviews in Environmental Control*, 14(4), pp.311.
- Dempsey, B. A., (1989), Reaction between fulvic acids and aluminum, In *Aquatic Humic Substances*; Influence on the fate and treatment of pollutant, ACS.
- Dennett, K. E., Amirtharajah, A., Moran, T. F., and Gould, J. P., (1996), Coagulation: it's effects on organic matter, *J. AWWA*, 88(3), pp.129-142.

- Dentel, S. K., (1991), Coagulant control in water treatment, *Critical Reviews in Environmental Control*, CRC Press, Boca Rotan., 21(1), pp.41-135,
- Dentel, S. K. and Gossett, J.M., (1988), Mechanism of coagulation with aluminum salts, *J. AWWA*. 80(4), pp.187-198.
- Dental, S. K. (1991), "Coagulant control in water treatment." *Critical reviews in environmental control*, 21(1) pp.41-135.
- Dental., S.. (1987), Influence of coagulation on the selection, operation, and performance of water treatment facilities. Proc. AWWA coagulation committee, *AWWA Annual Conf.*, Kansas city, Mo.
- Edward, G. A. and Amirtharajah, A., (1985), Removing color caused by humic acid, *J. AWWA*, 77, pp.50-57
- Edzward, J. K. and Benschoten, J. E., (1990), Aluminum coagulation of natural organic matter, In: *Chemical water and wastewater treatment*, H.H. Hahn and R. Klute (Eds). Springer-Verlag, Berlin, pp.341-359.
- Edzward, J. K., (1993) Coagulation in drinking water treatment: Particles, organics and coagulants. *wat. sci. Tech.* 27(11), pp.21-35.
- Godfrey, J. C., Amirtharajah, M. M. Clark (1991), Mixing in coagulation and flocculation. *AWWARF.*, Denver.
- Han, M. and Lawler, D. F., (1992) The (Relative) Insignificance of G in Flocculation, *J. AWWA*, 84(10), pp.79-91.
- 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* pp.416.
- Hem, J. D. and Roberson, C. E. (1967), Chemistry of aluminum in natural water: form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. US Geological survey. *wtr. supply* paper, 1827-A.

- Hsu, P. H. and Bates, T., (1964), Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral Magazine*, 33, pp.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.
- Hunter, R. J. and Liss, P. S., (1979), The Surface charge of suspended particles in estuarine and coastal waters, *Nature*, 282:823.
- James, R.D. and Healy, T.W., (1972b), Adsorption of hydrolyzable Metal Ions at the Oxide-Water Interface. I. Co(II) Adsorption on SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> as model Systems, *Jour. Colloid Inter. Sci.*, 40(1), pp.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), pp.65-81.
- Jardine, P. M. and Zelazny L. W., (1986), Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential reactions with ferron. *J. Soil Sci. Am*, 50, pp.895~900.
- J.M. Montgomery. (1985), Water treatment principles and design. *Wiley-interscience*, New-York.
- John E. V. B. and James K. E., (1990), Chemical aspects of coagulation using aluminum salts, hydrolic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Water Research*, Volume 24, Issue 12, December, pp.1519-1526.
- Johnson, P. N. and Amirtharajah, A. (1983), Ferric Chloride and Alum as Single and Dual Coagulant. *Jour. AWWA.*, 75(5), pp.232.
- Jorden, R. M., (1968) Destabilization-aggregation of dilute colloidal suspensions by polyelectrolytes. Ph. D. Thesis, University of Illinois.
- Kang, L. S. and Cleasby, J. L., (1994), The effects of water temperature and sulfate ion on flocculation kinetics using Fe(III) coagulant in water treatment, *in proceeding of AWWA Annual Conference*, New York.
- Kang, L. S. and Cleasby, J. L. (1994) The Effects of Water Temperature and Sulfate Ion on Flocculation Kinetics using Fe(III) Coagulant in Water Treatment, *In proceeding of AWWA Annual Conference*, New York.

- Kang, L. S. and Cleasby, J. L., (1995), Temperature effects on flocculation kinetics using Fe(III) coagulant, *J. Envir. Engrg., ASCE*, 121(12), pp.893~901.
- Kawamura, S. (1976), Considerations on improving flocculation. *Jour. AWWA.*, 68:328.
- Kawamura, S. (1991), Integrated design of water treatment facilities. *Jour. AWWA.* pp.7~77.
- Klute R., (1990), Destabilization and aggregation in Turbulent Pipe Flow, In: Pretreatment in Chemical Water and Wastewater Treatment, H.H. Hahn and R. Klute eds.), Springer, Berlin Heidelberg New York.
- Latimer, R. J., (1998), Pilot Scale Comparison of Static Mixers and Backmix Reactors for Coagulation, Master's Special Research Problem, *Georgia Institute of Technology*. Atlanta, Ga.
- Letterman, R. D., (1999), Coagulation and Flocculation: rapid mixing, *In Water Quality and Treatment*, Letterman, R. D.(Ed), New York, McGraw-Hill.
- Letterman, R. D. and Asolekar, S., (1990), Surface ionization of polynuclear species in Al(III) hydrolysis- I. Titration results, *Water Res.*, 24(8), pp.931.
- Letterman, R. D., Quon, J. E., and Gemmell, R.A. (1973), Influence of rapid-mix parameters on flocculation. *Jour. AWWA.*, 65, pp.716.
- 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.
- 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, pp.197-223.
- Matijevic, E. and Kolak, N., (1967), Coagulation of hydrophobic colloids by metal chelates, *Jour. Colloid and Inter. Sci.*, 24, pp.441-450.
- Mhaisalkar, V. A., Paramasivam, R., and Bhole, A. G., (1991), Optimizing physical parameters of rapid mixing design for coagulation-flocculation of turbid waters, *Water Research*, 25(1), pp.43~52.
- Moffett, J. W., (1968), The Chemistry of High-Rate Water Treatment, *J. AWWA*, 60(11), pp.1255-1270.

- Moffett, J. W., (1968), The Chemistry of High-Rate Water Treatment. *J. AWWA*, 60(11), pp.1255-1270.
- 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, pp.1-29.
- Musakis M., Streiff, F. A., and Schneider, G., (1986), Advances in Static mixing Technology. *Chemical Engineering Progress*, 133(11), pp.42-48.
- Mutsakis M. and Rader, R., (1986), Static Mixers Bring Benefits to Water/Wastewater Operations. *Water Engineering and Management*. 133(11), pp.30-34.
- 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., pp.398-413.
- O'Melia, C. R. and Dempsey, B. A., (1982) Coagulation using Polyaluminum Chloride, *Proc. 24th Annual Public Water Supply Engineering Conference*, University of Illinois.
- O'Melia, C. R., (1972), Coagulation & Flocculation, in W. J. Weber, Jr.(ed.), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Inter. sci.
- O'Melia, C.R. and Stumm, W., (1967), Aggregation of silica dispersions by iron (III), *Jour. Colloid Inter. Sci.*, 23, pp.437-447.
- O'melia, C. R. (1982) "Chapter 4. Coagulation," in *Water treatment plant design*. Edited by Robert L. Sanks. Ann Arbor science, Ann Arber, Michigan: pp.65-82.
- Pahl, M. H., and Muschelknautz, E., (1982), Static Mixers and Their Applications. *International Chemical Engineering*, 22(2), pp.197-205.
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M., (1992), Formation of the Al tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Environ. Sci. & Tech.*, 26(5), pp.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, pp.25-36.
- Pouillot, M. and Stuy, H., (1992), High basicity polymeric aluminum salts for drinking water production, *Water Supply*, 10(4), pp.133-153.
- Randtke, S. J., (1988), Organic contaminant removal by coagulation and related process combination, *J. AWWA*, 80(5), pp.40.
- R. S. Gemmell, (1971) "mixing and sedimentation," in *AWWA. Inc.*, Water quality and treatment, 3rd ed., McGraw-Hill Publishing Company, New York.
- Sanks, R. L., (1979), Water treatment plant design, Ann Arbor science publishers, Ann Arbor, Michigan.
- Schulgen, B. F., (1995), Effectiveness of Static Mixers for Coagulation in Water Treatment. Master's thesis. *Georgia Institute of Technology*, Atlanta, Ga.
- Schulgen, B. F., Amirtharajah, and Jones, S. C., (1996), Effectiveness of Static Mixers for Coagulation in Water Treatment. *In proc. of the AWWA Annual Conference*. Denver, Colo.: AWWA.
- 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 Series* No. 106, Washington, D.C., pp.250-279.
- Smoluchowski, M. "Versuch einer mathematischen Theorie der Koagulationskinetik kolloider Lösungen." *Zeitschrift physikalische chemie*, 92, 1917:129.
- Snoeyink, V. J. and Jenkins, D., (1980), *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, NY.
- Srivastava, R. M., Niemann, C. J., and Clark, M. M., (1990), Fast-Hydrolysis Kinetics of Aluminum and the Impact of Mixing on Product Speciation, *in Proceeding of AWWA Annual Conference, Cincinnati*.
- 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, pp.115-131.

- Stumm, W., and Morgan, J. J., (1981), *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- Stumm, W. and Morgan, J. (1962), Chemical Aspects of coagulation. *Jour. AWWA.*, 54(8), pp.971.
- Stumm. W. and O'melia, C. R. (1968) Stoichiometry of coagulation. *Jour. AWWA.*, 60(5), pp.514.
- Tang Hong-Xiao, and Werner Stumm, (1987), The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species? II. Preformed polymers in various concentrations, *Water Research*, 21(1), pp.123-128
- Taweel, A. M., Walker L. D., (1983) Liquid Dispersion in Static In-line Mixers, *The Canadian J. Chem. Eng.*, 61(8), pp.527-533.
- 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), pp.1553-1559.
- United states environmental protection agency. guidance manual for enhanced coagulation and enhanced precipitative softening. Preliminary draft prepared by Malcolm Pirnie, Inc., White Plains, N.Y. for the USEPA. Regulation Mananement Branch, Washing ton, D.C., (1994).
- Van Benschoten, J. E., and Edzwald, J. K. (1990), Chemical aspects of coagulation using aluminum salts-I. Hydrolyric reactions of alum and polyaluminum chloride." *water res.*, 24(12) pp.1519-1526.
- 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., pp.385-408.
- Ventresque, C. and Bablon, G., (1988), New Coagulant Injection Process. In: *Pretreatment in Chemical Water and Wastwater Treatment*, H.H. Hahn and R. Klute eds.), *Springer*, Berlin Heidelberg New York.
- 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, pp.449-458.

- Viessman, W., and Hammer, M. J., (1985), *Water Supply and Pollution Control*, 4th ed., *Garner & Row*, New York, NY.
- Vrale, L., and Jorden, R. M., (1971), Rapid Mixing in Water Treatment. *J. AWWA* 63(1), pp.52-59.
- Weber, Jr. W. J., (1972), *Physicochemical Processes for Water Quality Control*, Wiley-Interscience, New-York.
- 건설부 (1997) 상수도시설 설계기준.
- 김은주, 정철우, 최시환, 강임석, (2001), 정수공정 시 급속혼화조건이 응집효율에 미치는 영향, *대한환경공학회지*, 23(4), pp.631 ~640.
- 이동주, (1998), 정수장 혼화공정에서 교반강도가 미치는 영향. *대한환경공학회지*, 20(4), pp.533-542.
- 이동주, (1998) 혼화공정에서 교반강도가 미치는 영향 , *대한환경공학회지*, 20(4), pp.533 ~542.
- 이선기, (1998), 정수공정용 고분자 알루미늄 응집제의 제조 및 응집특성, *부경대학교 환경공학과 석사학위논문*.
- 한승우, (1999) 상수처리용 합성 무기고분자 Al(III)계 응집제의 화학적 특성, *한국환경과학회지*, 8(6), pp.711 ~716.