

공학박사 학위논문

응집공정에서 알루미늄 가수분해종의 특성 및 유기물제거 메카니즘 규명



2007년 2월

부경대학교 대학원

토목공학과

송유경

공학박사 학위논문

응집공정에서 알루미늄 가수분해종의 특성 및 유기물제거 메카니즘 규명

지도교수 손 인 식

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함



2007년 2월

부경대학교 대학원

토 목 공 학 과

송 유 경

宋裕京의 工學博士 學位論文을 認准함

2006年 12月 8日



主 審 農工學博士 李 榮 大 ①

委 員 工 學 博 士 鄭 炳 坤 ①

委 員 工 學 博 士 李 相 浩 ①

委 員 工 學 博 士 鄭 哲 宇 ①

委 員 工 學 博 士 孫 仁 植 ①

목 차

<i>List of Tables</i>	iv
<i>List of Figures</i>	vi
<i>Abstract</i>	x
I. 서 론	1
1.1 연구배경	1
1.2 연구목적	3
1.3 연구범위 및 방법	3
II. 문헌연구	4
2.1 알루미늄 가수분해종 특성	4
2.1.1 알루미늄 가수분해	4
2.1.2 알루미늄 가수분해종 구조적 특성	11
2.2 알루미늄 가수분해 동역학 특성	13
2.2.1 알루미늄 가수분해종 반응특성	13
2.2.2 알루미늄 가수분해종 특성분석방법	15
2.3 유기물질 제거 메카니즘	18
2.3.1 유기물질 일반적 특성	18
2.3.2 유기물질 분류특성	19
2.3.3 유기물질 구조적 특성	21
2.3.4 유기물질 성상별 분류 방법	26
2.3.5 교반강도의 개념	30
2.3.6 교반공정의 특성	30
2.3.7 유기물 제거 메카니즘	36

III. 재료 및 방법	43
3.1 시수특성	43
3.2 실험장치	44
3.3 실험방법	45
3.3.1 알루미늄 가수분해중 특성 실험방법	45
3.3.2 응집실험 및 유기물 거동 실험방법	48
3.3.3 유기물질 정상별 분류 방법	49
3.3.4 플럭 크기 평가방법	51
3.3.5 수질분석방법	52
IV. 결과 및 고찰	54
4.1 알루미늄 가수분해중 분포특성	54
4.1.1 알루미늄 가수분해중 결정 및 검량선 작성	54
4.1.2 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해중 분포	57
4.1.3 교반조건과 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해중 분포	67
4.1.4 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해중 분포	72
4.1.5 응집 pH와 응집제 종류에 따른 가수분해중 분포	81
4.2 알루미늄 가수분해중 동역학 특성	85
4.2.1 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해중 동역학	85
4.2.2 교반조건과 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해중 동역학	90
4.2.3 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해중 동역학	94
4.2.4 응집 pH와 응집제 종류에 따른 가수분해중 동역학	98
4.3 유기물 제거 메카니즘	102
4.3.1 응집제 주입량에 따른 응집특성	102
4.3.2 응집 pH에 따른 응집특성	113

4.3.3 급속교반공정 중 교반조건에 따른 유기물 거동 특성	141
4.3.4 급속교반공정 중 응집조건에 따른 유기물 거동 특성	146
4.3.5 급속교반공정 중 응집조건에 따른 플럭생성 특성	155
V. 결 론	159
참고문헌	162



List of Tables

Table 2.1.1 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis	5
Table 2.2.1 Formation time of aluminum hydrolysis species	14
Table 2.3.1 Humic substances classification based on solubility	19
Table 2.3.2 Natural organic matter fractions and chemical groups	21
Table 2.3.3 Characterization of humic and fulvic acids	24
Table 2.3.4 Characteristics of NOM from Forge pond	29
Table 2.3.5 Comparison of alum coagulation dilute caly suspensions and humic substances	39
Table 3.1.1 Characteristics of sample water	44
Table 3.3.1 Chemical characteristics of coagulants	46
Table 3.3.2 Analytical method and instruments	53
Table 4.1.1 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (coagulant dose : 0.1 mM as Al)	61
Table 4.1.2 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (coagulant dose : 0.15 mM as Al)	66
Table 4.1.3 Distribution of Al(III) hydrolysis species of alum and PSOM after rapid mixing (coagulant dose : 0.1 mM as Al)	71
Table 4.1.4 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (Ambient pH)	78
Table 4.1.5 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)	79
Table 4.1.6 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)	80
Table 4.1.7 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)	84
Table 4.1.8 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)	84

List of Tables (Continued)

Table 4.2.1 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at $G=150/\text{sec}$	89
Table 4.2.2 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at $G=550/\text{sec}$	89
Table 4.2.3 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Pure water (Ambient pH, coagulant dose : 0.1 mM as Al)	93
Table 4.2.4 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Raw water (Ambient pH, coagulant dose : 0.1 mM as Al)	93
Table 4.2.5 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at $G=150/\text{sec}$	97
Table 4.2.6 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at $G=550/\text{sec}$	97
Table 4.2.7 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Coagulation pH 5.5 (coagulant dose : 0.1 mM as Al)	101
Table 4.2.8 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at Coagulation pH 7.0 (coagulant dose : 0.1 mM as Al)	101

List of Figures

Fig. 2.1.1 Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$. monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})_3$	6
Fig. 2.1.2 Schematic representation of the dimeric cation $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	10
Fig. 2.1.3 Formation pathway for aluminum hydroxide development	10
Fig. 2.1.4 Schematic representation of network of aluminum hydroxide octahedra (gibbsite pattern)	12
Fig. 2.1.5 Structure of $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{+7}$ ion	12
Fig. 2.1.6 Aluminum hydrolysis products	14
Fig. 2.3.1 Structure of humic acid	25
Fig. 2.3.2 Structure of fulvic acid	25
Fig. 2.3.3 The overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing	31
Fig. 2.3.4 Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process	33
Fig. 2.3.5 Particle and Organic matters coagulation and removal	39
Fig. 2.3.6 Mechanisms for alum coagulation of humic substances	41
Fig. 3.2.1 Schematic diagram of Jar and paddle	45
Fig. 3.3.1 Analytical procedure for NOM fractionation	50
Fig. 4.1.1 Ferron reactions with monomeric Al concentration	56
Fig. 4.1.2 Correlation of absorbance and standard Al solutions	56
Fig. 4.1.3 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (coagulant dose : 0.1 mM as Al, pure water)	59
Fig. 4.1.4 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (coagulant dose : 0.1 mM as Al, raw water)	60
Fig. 4.1.5 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (pure water)	64
Fig. 4.1.6 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water)	65

List of Figures (Continued)

Fig. 4.1.7 Effect of coagulant type on the reaction with ferron during rapid mixing period (ambient pH, pure water, coagulant dose : 0.1 mM as Al)	69
Fig. 4.1.8 Effect of coagulant type on the reaction with ferron during rapid mixing period (ambient pH, raw water, coagulant dose : 0.1 mM as Al)	70
Fig. 4.1.9 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, ambient pH)	75
Fig. 4.1.10 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 5.5)	76
Fig. 4.1.11 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 7.0)	77
Fig. 4.1.12 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=150/sec, raw water, 0.1 mM)	82
Fig. 4.1.13 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (G=550/sec, raw water, 0.1 mM)	83
Fig. 4.2.1 Pseudo first-order plots of monomeric Al and polymeric for the mixing condition and coagulant dose (coagulant : Alum, G=150/sec)	87
Fig. 4.2.2 Pseudo first-order plots of monomeric Al and polymeric for the mixing condition and coagulant dose (coagulant : Alum, G=550/sec)	88
Fig. 4.2.3 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, G=150/sec)	91
Fig. 4.2.4 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, G=550/sec).	92
Fig. 4.2.5 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant dose (G=150/sec)	95
Fig. 4.2.6 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant dose (G=550/sec)	96

List of Figures (Continued)

Fig. 4.2.7 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, G=150/sec)	99
Fig. 4.2.8 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, G=550/sec)	100
Fig. 4.3.1. Effect of mixing time for turbidity removal (coagulant: Alum)	104
Fig. 4.3.2 Effect of mixing time for removal of organic matter (coagulant: Alum)	106
Fig. 4.3.3 Effect of mixing time for turbidity removal (coagulant: PSOM)	109
Fig. 4.3.4 Effect of mixing time for removal of organic matter (coagulant: PSOM)	112
Fig. 4.3.5 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, G=150/sec)	115
Fig. 4.3.6 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, G=550/sec)	118
Fig. 4.3.7 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, G=150/sec)	121
Fig. 4.3.8 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, G=550/sec)	124
Fig. 4.3.9 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, G=150/sec)	127
Fig. 4.3.10 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, G=550/sec)	130
Fig. 4.3.11 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : PSOM, G=150/sec)	133
Fig. 4.3.12. Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : PSOM, G=550/sec)	136
Fig. 4.3.13 Effect of coagulation condition on zeta potential (coagulant : Alum, GT=5,000)	139
Fig. 4.3.14 Effect of coagulation condition on zeta potential (coagulant : Alum, GT=15,000)	139

Fig. 4.3.15 Effect of coagulation condition on zeta potential (coagulant : Alum, GT=30,000)	140
Fig. 4.3.16 Effect of coagulation condition on zeta potential (coagulant : PSOM)	140
Fig. 4.3.17 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of coagulation condition and coagulant dose (coagulant : Alum, raw water)	143
Fig. 4.3.18 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of coagulation condition and coagulant dose (coagulant : Alum, artificial water)	145
Fig. 4.3.19 Changes in turbidity as a funtion of coagulant dose (coagulant : Alum)	147
Fig. 4.3.20 Changes in turbidity as a funtion of coagulant dose(coagulant : PSOM)	147
Fig. 4.3.21 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of coagulant dose for organic fraction (coagulant : Alum)	150
Fig. 4.3.22 Changes in TOC as a funtion of coagulant dose for organic fraction (coagulant : alum)	150
Fig. 4.3.23 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of coagulant dose for organic fraction (coagulant : PSOM)	151
Fig. 4.3.24 Changes in TOC as a funtion of coagulant dose for organic fraction (coagulant : PSOM)	151
Fig. 4.3.25 Change in particle size distribution under different coagulation conditions	152
Fig. 4.3.26 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of coagulation pH for organic	154
Fig. 4.3.27 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of filter size for raw water (coagulant dose : 0.05 mM as Al)	157
Fig. 4.3.28 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of filter size for raw water (coagulant dose : 0.1 mM as Al)	157
Fig. 4.3.29 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of filter size for organic fraction (filter size=1.2 μ m)	158
Fig. 4.3.30 Changes in UV ₂₅₄ as a funtion of filter size for organic fraction (filter size=0.45 μ m)	158

*A study of Al(III) hydrolysis species
characterization and organic matter removal mechanism
under various coagulation condition*

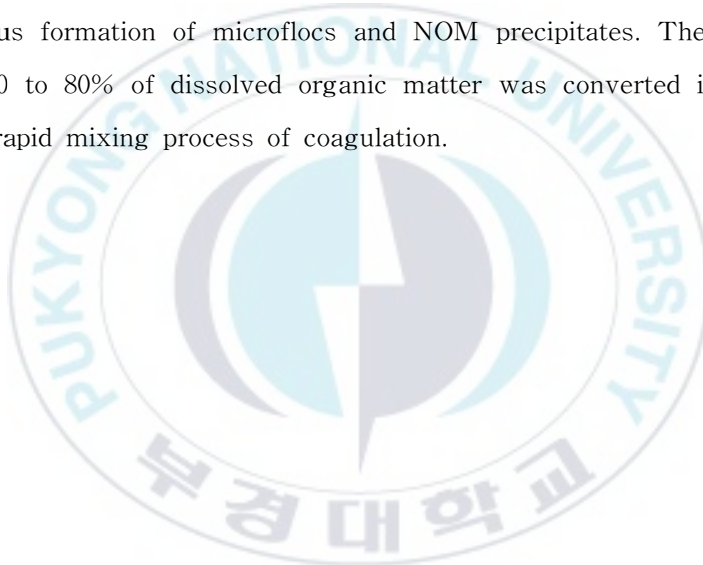
Yu-Kyung Song

*Department of Civil Engineering, Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The overall objective of this research was to find out the role of rapid mixing conditions in the species of hydrolyzed Al(III) formed by Al(III) coagulants and to find out the interrelation of coagulant and organic matter in rapid mixing process and to identify the change of organic matter by mixing condition and to evaluate the distribution of hydrolyzed Al(III) species by coagulant dose and coagulation pH. When an Al(III) salt is added to water, monomers, polymers, or solid precipitates may be formed. The color intensity of monomeric Al was read 3min after mixing. With standard Al solution containing monomeric Al only, the Al-ferron color intensity slightly increased with until about 3min. During the rapid mixing period, for pure water, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) constant by rapid mixing condition, but for raw water, the species of Al hydrolysis showed different result. During the rapid mixing period, for high coagulant dose, Al-ferron reaction increases rapidly. Different Al(III) coagulants (alum and PSOM) show different Al(III) 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 PSOM, precipitates of $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ increases rapidly. The kinetic constants, k_a and k_b , derived from Al-ferron reaction. The kinetic constants followed very well the defined tendencies for coagulation condition. For

pure water, when the rapid mixing time increased, the kinetic constants, k_a and k_b showed lower values. Also, for raw water, when the rapid mixing time increased, the kinetic constants, k_a and k_b showed lower values. At A/D and sweep condition, both $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ and dissolved $\text{Al}(\text{III})$ (monomer and polymer) exist, concurrent reactions by both mechanism appear to cause simultaneous precipitation. During the coagulation, substantial changes in dissolved organics must be occurred by coagulation due to the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates. Increase in the organic removal efficiency should be mainly caused by the removal of microflocs formed during coagulant injection. That is, during the mixing period, substantial amount of dissolved organics were transformed into microflocs due to the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates. The results also showed that 40 to 80% of dissolved organic matter was converted into particulate material after rapid mixing process of coagulation.



I. 서 론

1.1 연구배경

상수원의 심각한 오염을 해결하기 위해서는 정수공정의 효율적인 운전이 요구되어진다. 이러한 정수공정의 효율적인 운전과 오염물질의 효과적인 제거를 위해서는 정수처리공정 전체에 영향을 미치는 응집공정에 대한 운전이 효과적으로 이루어져야 한다. 응집공정의 비효과적인 조작은 여과지 부하량 증가로 인하여 빈번한 역세척 작업과 여과효율 저하로 인해 수질이 불량하게 된다. 따라서 정수처리 전단부에서 이루어지는 응집공정은 정수처리 공정 중에서 가장 중요한 공정이라 하겠다.

이러한 응집공정은 응집제를 주입하여 빠르게 분산시키는 급속교반공정과 응집제 첨가에 의하여 형성된 플록을 더욱 크게 만들어 주는 완속교반공정으로 이루어져 있으며 급속교반공정은 응집공정에서 가장 중요한 역할을 한다. 응집공정에서 사용되는 응집제는 다양한 종류의 응집제가 있는데 기존에 많이 사용되고 있는 alum과 무기고분자 응집제인 PACl 등이 많이 사용되고 있다. 이들 응집제는 수처리 공정에서 일반적으로 많이 사용되고 있으며 현재 그 적용범위가 요업산업, 석유정제, 축매산업과 같은 다양한 산업으로 넓어지고 있다 (Tang et al., 2004). 수처리 분야에서 응집제의 적용에 대한 연구는 많이 진행되었으며 응집제의 우수한 효과도 입증되었다. 수용액상에 금속염 응집제인 alum을 첨가하면 간단한 구조의 모노머성 알루미늄, 폴리머성 알루미늄 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 $Al(OH)_3(s)$ 성분으로 전이된다. 금속염 응집제인 alum의 경우 수중에서 수산화알루미늄인 $Al(OH)_3(s)$ 로 변하기까지의 시간이 매우 짧으므로 (1~7sec) 빠른 시간내에 응집제를 높은 교반강도로 오염물질과 접촉시켜 주어야 흡착·전하중화에 의한 응집을 유도할 수 있다 (Amirtharajah and Mills 1982; Amirtharajah and O'Melia 1990; David and Parker 1992). 이와같이 알루미늄의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)에 대한 메커니즘의 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 부분이다. 특히 알루미늄계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 알루미늄의 가수분해종이 각

기 다른 응집특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해종 중에서 폴리머성 알루미늄은 높은 양전하를 띠고 있고 흡착성이 높아 대부분 음전하를 띠고 있는 수중의 입자상 물질의 전하변이에 가장 효율적인 가수분해종으로 알려져 있다 (Pouillot and Suty, 1992). 가수분해 경로를 통하여 형성되는 폴리머성 알루미늄과 침전물형태의 알루미늄인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 가 형성되는 반응속도 또한 응집에 있어 중요한 고려사항이다. 왜냐하면 응집제 주입직후 가수분해 속도에 따라서 응집에 작용하는 알루미늄종의 분포가 다르기 때문이다.

이러한 응집제에 관한 일반적인 이론 및 이해는 평형상수 및 용해도 등의 이상평형상태 (ideal equilibrium state)에 근거하여 왔다. 그러나 응집제 첨가에 따라 수중에서 발생하는 알루미늄 수화학에 대한 이해는 아직도 많이 부족한 실정이다. 예를 들어 “알루미늄계 응집제를 첨가한 경우 수중에서 발생하는 알루미늄 가수분해 반응은 어떻게 진행되는지”, “수중에 존재하는 알루미늄 가수분해종의 함량은 얼마나 되는지”, “알루미늄 가수분해종의 반응경로는 어떻게 되는지”등의 수처리 공정에서 발생하는 알루미늄 가수분해종의 반응동역학에 대하여 해결해야 할 부분이 여전히 많이 존재하고 있다. 많은 연구자들은 응집제 자체에서 발생하는 알루미늄 가수분해종의 구조분석에 중점을 두고 연구를 실시하였으나 실제 급속교반과정에서 발생하는 알루미늄 가수분해종의 변화에 대해서는 연구가 진행되지 못하였다 (Wang et al., 2003; Tang et al., 2004). 따라서 응집공정에서 급속교반강도와 급속교반시간등의 급속교반조건은 금속염의 가수분해와 밀접한 상관관계를 가지며 응집공정에 많은 영향을 미치기 때문에 급속교반공정에서 금속염 응집제의 가수분해 특성 연구는 중요한 부분이라 할 수 있다. 특히 알루미늄 가수분해종 동역학 특성에 대한 연구는 전무한 실정이며 급속교반 중에 생성되는 알루미늄 가수분해종을 정확히 파악하는데도 많은 어려움을 겪고 있다. 또한 급속교반 중에 발생하는 가수분해종과 유기물의 거동 파악은 응집공정의 안정적인 운전을 위해서는 필수적인 연구임에도 불구하고 현재 급속교반조건에 따라 발생하는 가수분해종 분포특성과 유기물의 거동 파악에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

1.2 연구목적

본 연구의 목적은 응집공정에서 다양한 급속교반조건에서 발생하는 금속염 응집체의 가수분해 반응을 조사하여 응집공정에 미치는 영향을 파악하고 응집 공정에서 제거되는 유기물질의 거동을 파악함으로서 유기물 제거 메카니즘을 규명하고자 하였다.

1.3 연구범위 및 방법

본 연구에서는 폐론분석법을 이용하여 응집공정에서 교반조건과 응집조건에 따라 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포특성을 조사하고자 하였다. 또한 급속 교반 중 교반조건과 응집조건에 따라 형성되는 가수분해종의 동역학 특성을 파악하여 알루미늄 가수분해 종에 대한 반응속도를 살펴보고자 하였다. 이상의 다양한 교반조건과 응집조건에서 급속교반공정 중에 교반시간에 따른 유기물 변화특성 및 유기물 성상별 거동 특성을 파악하여 가수분해종의 생성에 따른 유기물 제거 메카니즘을 세부적으로 조사하고자 하였다.

II. 문헌연구

2.1 알루미늄 가수분해종 특성

2.1.1 알루미늄 가수분해

금속염은 대부분 수용액 내에서 물과 반응하여 이온성분이 다른 이온 또는 분자로 변한다. 그 결과 대개의 경우 수소이온 또는 수산(水酸)이온이 생겨 산성 또는 알칼리성이 되는데, 그 세기는 구성성분인 산 또는 염기의 세기와 관계가 있다. 예를 들면, 강한 산과 강한 염기로 이루어지는 염(염화나트륨·질산칼륨 등)은 거의 가수분해를 일으키지 않지만, 약한 산과 강한 염기로 이루어지는 염(탄산나트륨·시아화칼륨 등)이나 강한 산과 약한 염기로 이루어지는 염(황산나트륨·황산알루미늄 등)은 물에 의하여 원래의 산과 염기로 분해된다. 유기화합물, 즉 산무수물·산염화물·산아미드·단백질·펩티드·할로젠화알킬·아세탈·에테르·녹말·당·셀룰로오스 등의 경우는 구성 성분으로 분해되거나 분자의 형식이 변하는 경우가 있다. 이들 유기화합물의 가수분해는 각각 특수한 명칭으로 불리는 경우가 있다. 즉, 에스테르의 가수분해(산+알코올)는 비누화라 하고, 수크로오스의 가수분해(글루코오스+과당)는 전화(轉化)라 한다. 사람의 소화기 내에서 음식이 소화되는 과정도 가수분해이다. 예를 들면, 녹말은 아밀라아제의 접촉작용으로 가수분해되어 말토오스가 되고, 이 말토오스는 다시 말타아제의 접촉작용으로 가수분해되어 포도당으로 변해서 비로소 흡수된다. 이러한 가수분해를 당화(糖化)라 한다. 또 단백질은 트립신 등 효소의 접촉작용으로 가수분해 되어 아미노산이 된 후 흡수되는데, 이것은 펩티드결합이 끊어지는 것이다. 이 밖에도 자연계의 화학반응에는 가수분해의 예가 많다. 위와 같은 가수분해에서 대개의 경우 촉매가 있으면 반응속도가 증가하는데, 생체 내의 가수분해에는 많은 종류의 가수분해효소가 촉매작용을 한다.

수용액에서 알루미늄은 가수분해하려는 강한 경향이 있으며, 가수분해의 산물로는 모노머종(monomeric species), 폴리머종(polymeric species), 침전물형태의 알루미늄(precipitate, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$)이 있다. 모노머종은 하나의 중심이온을 갖는 착화합물이며, 하나 이상의 중심이온을 가질 경우 폴리머종이라 한다. 수중의 알루미늄

수산화물의 용해도 즉 알루미늄과 OH^- 를 함유한 용해성 종의 형태와 안정성에 대하여 많은 연구가 이루어져 있다 (Hem and Roberson, 1967). Table 2.1.1에서 K는 각 종들의 알루미늄 가수분해 평형상수를 나타낸 것으로 Table 2.1.1의 상수들을 이용하여 알루미늄 수산화물의 용해도를 Fig. 2.1.1과 같이 도식화하였다. Table 2.1.1에 나타낸 반응에서 금속 수산화 착화합물이 형성될 때 수소이온들이 유리됨을 알 수 있다. 따라서 $\log(\text{화학종})$ 대 pH 그래프는 용해성 금속염의 용해도에 관한 수산화 착화합물 형성의 영향을 나타내기 위해 사용될 수 있다.

알루미늄의 일반적인 특성은 pH 4.5이하와 pH 8이상에서는 모노머 종이 주종을 이루고 있다. pH 4.5이하에서 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)(\text{H}_2\text{O})_4^+$ 가 주종을 이루며 이는 Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)^+$ 로 표현되기도 하며 pH 8이상의 경우 $\text{Al}(\text{OH}_4)^-$ 가 주된 종으로 존재한다 (Schofield and Taylor, 1954; Frink and Peech, 1962; Baes and Mesmer, 1976).

Table 2.1.1 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis

Reaction	$\log K$ (25°C)
(1) $\text{Al}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{AlOH}^{2+} + \text{H}^+$	$\log K_{11} = -4.97$
(2) $\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$\log K_{12} = -9.3$
(3) $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$\log K_{13} = -15.0$
(4) $\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	$\log K_{14} = -23.0$
(5) $2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$\log K_{22} = -7.7$
(6) $3\text{Al}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	$\log K_{34} = -13.94$
(7) $13\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	$\log K_{13, 32} = -98.73$
(8) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{am})} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\log K_{\text{am}} = -31.5^*$
(9) $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})} = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	$\log K_{\text{so}} = -33.5^*$

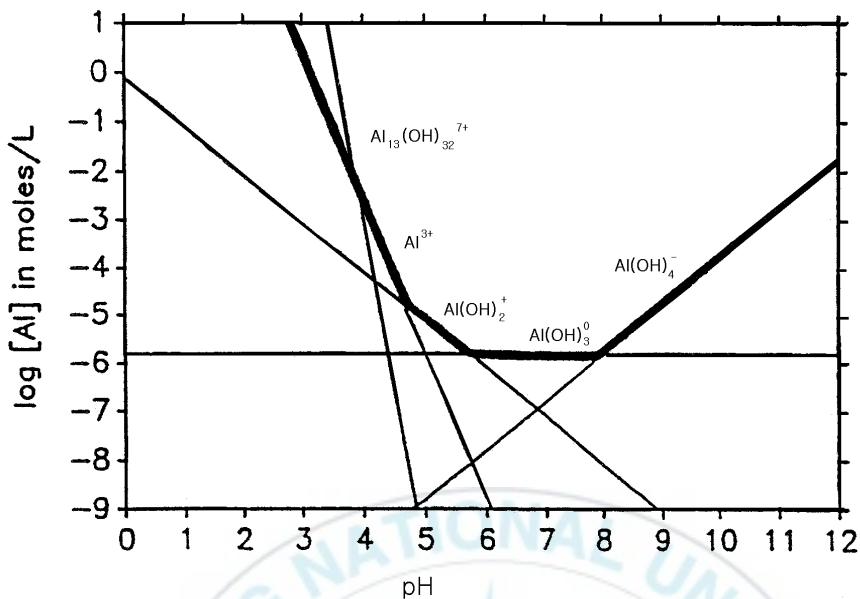


Fig. 2.1.1 Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$, monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Dempsey, 1989).

Fig. 2.1.1은 Table 2.1의 자료로부터 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 용해도를 나타내었다. Fig. 2.1.1에 나타난 바와 같이 수용액 상에서의 알루미늄 화학종의 분포는 pH에 따라 다르게 나타난다. $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3^0$ 종은 그들의 등온역학적인 데이터가 불확실하기 때문에 정확한 농도는 알 수가 없으며 알루미늄은 적어도 약 6.2의 pH에서 용해성이며 10^{-4}M 알루미늄 용액은 pH 5.8~8사이에서 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 침전물을 형성한다. pH 5.7이하에서 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 은 용해성으로 존재하며 $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{32}^{7+}$ 인 양이온성 폴리머종이 우세하며 pH 8이상에서는 음이온성 알루미늄인 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 가 지배적이다. 이와 같이 각 pH의 알루미늄 반응은 가수 분해 반응역학에 의해서 좌우된다. 즉, 폴리머 상태의 알루미늄 종은 실제 평형 상태에서 생성된 종이 아니라 평형상태로 진행되는 과정에서 생성되는 화학종으로서 침전물상태의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 상태로 전이하는 과정에서 생기는 중간 생성물질이다. Hem과 Roberson (1967)에 따르면 중성 pH (6.5~7.0)에서는 알루미늄 이온과 물분자 사이의 구조는 8면체의 중앙에 알루미늄이 위치하고 물분자는 각 정점에 위치하고 있으며 높은 pH의 경우에는 4중 배위결합 배열을 하려는 경향이 있다고 하였다. 폴리머성 종의 경우 폴리머형태의 개념은 단위체로 연결

되는 알루미늄 원자의 수 또는 OH^- 기에 제한을 두지 않는다. 이는 산성영역에서는 용액의 pH가 증가할수록 알루미늄 분자의 전하밀도는 가수분해로 인해 감소하며 그와 같은 결과로 알루미늄은 고분자화 되며 알루미늄 이온이 복합체를 더 많이 함유할수록 구조단위는 더 커지게 될 것이다. 2개의 모노머성 알루미늄이온은 Fig. 2.1.2에서 도식화한 것처럼 2개의 OH^- 를 공유하고 2개의 물분자가 제거됨으로 인해 이분자체 ($\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$)의 형태로 결합될 수 있다. 2개의 공유된 OH^- 기 이온은 2개의 알루미늄 이온과 연결되는 2중 OH^- 가교형태를 이루며 이러한 결합은 수산화 알루미늄 결정구조의 기본이 된다.

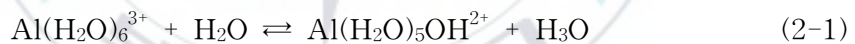
그러나 이 알루미늄 이분자체는 안정된 종의 형태로 있지 않으며 수용액에서 많은 양으로 존재하지 않는다(Hsu, 1977). 알루미늄 가수분해 산물(AHP)의 고분자화 특성과 메카니즘은 많은 연구자들에 의해서 연구되어져 왔다 (Stumm and Morgan, 1962; Hsu and Bates, 1964; Hem and Roberson, 1967; Stumm and Morgan, 1970; Schoen and Roberson, 1970; Mesmer and Baes, 1971; Smith and Hem, 1972; Baes and Mesmer, 1976; Hsu, 1977; Bersillon et al., 1978). 폴리머성 종은 중성 pH에서 비교적 우세종으로 나타나고 있다고 여겼다 (Bersillon et al., 1978). 다른 연구자들은 다핵의 착화합물은 안정한 상태가 아니며 고체상의 구성과정에서 중간산물을 대표하며 과포화 용액에서 가장 잘 생산된다고 하였다 (Stumm and Morgan, 1962; Park, 1972). 한편, 다른 연구자들은 폴리머성 종은 안정한 상태로 있으며 형성되는 폴리머에 대한 안정도 상수를 결정하였다 (Aveston, 1965; Mesmer and Baes, 1971; Baes and Mesmer, 1976). 몇몇 연구자들은 다수의 폴리머종이 존재하고 이때 폴리머종들의 크기는 pH가 고형물 최소 용해도의 pH에 접근함에 따라 그 크기는 증가한다고 하였다 (Hsu and Bates, 1964; Aveston, 1965; Smith and Hem, 1972; Bersillon et al., 1988). 이러한 견해는 빛의 분산실험과 초원심분리실험에 의해서 증명되었으며, 이런 다양한 폴리머의 크기는 폴리머당 알루미늄 원자의 수에 따른다고 하였다 (Patterson and Tyree, 1973; Stol et al., 1976; Aveston, 1965). 이러한 폴리머들은 겹사이트같은 결정형 알루미늄수산화물 구조의 하위구조를 가지고 있으며 이런 구조의 기본 하위구조는 알루미늄 분자에 이중의 OH^- 기 가교를 포함한 6개의 링으로 구성되어 있다 (Hsu and Bates, 1964; Aveston, 1965; Hem and Roberson, 1967; Stol et al., 1976).

이러한 수용액상에서 알루미늄의 화학적 특성에 관여하는 주된 화학적 인자는 금속이온의 가수분해이다. 알루미늄이온(Al^{3+})은 수용액상에서 쉽게 가수분해되며 자연수 중에 OH^- 이외의 기타 경쟁적인 리간드(ligand)가 없을 때 자연수의 pH 조건하에서 OH^- 이온과 여러 가지의 결합된 형태로 존재한다. 그러므로 알루미늄의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)의 메커니즘에 관한 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 요인이다. 특히 알루미늄계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 알루미늄의 가수분해종이 각기 다른 응집특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해종 중에서 폴리머 상태의 알루미늄은 높은 양전하를 띠고 있어 대부분 음전하를 띠고 있는 수중의 입자상 물질의 전하변이에 가장 효율적인 가수분해종으로 알려져 있다 (Pouillot and Suty, 1982).

수용액 상에서 알루미늄 이온이 가수분해를 일으키는 것은 배위결합 반응의 일종으로 수화되어 존재하는 알루미늄이온, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 의 산 또는 염기와의 리간드 치환반응이다.

다음의 일반적인 반응식은 모노머상태의 알루미늄 가수분해종만을 고려할 때 수화되어 가는 알루미늄 이온의 단계적인 가수분해 반응을 나타낸다.

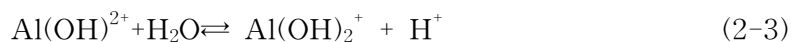
즉,



또는



식에서 Al^{3+} 이온과 결합된 H_2O 리간드를 생략하면,





식 (2-1)~(2-5)에 나타낸 바와 같이 알루미늄의 가수분해 반응은 OH^- 이온과 수화된 물분자의 단계적 치환에 의해 이루어진다. 식 (2-1)에서 표시된 바와 같이 결합되어 있는 물분자가 OH^- 이온으로 전환됨으로서 가수분해반응에 의해 생성된 종은 브뢴스테드 이론에 의한 산의 정의에 따르면, 산은 전자 제공자(proton donor)로 정의하고 있어서 일종의 산으로 여길 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 가수분해 반응은 산-염기 반응에 의존하기 때문에 수용액의 pH는 가수분해 화학종의 생성물 및 분포에 주된 영향을 미친다. 이러한 알루미늄 종의 분포 및 농도에 대한 pH의 영향을 그래프 상에 도식화하면 수용액상에서의 알루미늄 종들의 거동을 보다 명확히 이해할 수 있다.

Fig. 2.1.2는 폴리머 상태의 알루미늄 형성과정을 보여 주고 있으며 Fig. 2.1.3은 산성용액에서 알루미늄 종이 Al(OH)_3 상태로 변화하는 과정을 나타내고 있다. 폴리머종과 침전물사이의 구별이 어렵기 때문에 이 진행의 정확한 시간은 알 수 없다. Fig. 2.1.2에 나타낸 바와 같이 폴리머 상태의 알루미늄 종의 형성 과정은 모노머 상태의 알루미늄 종이 Al(OH)_3 상태로 전이하는 과정 중에서 생성된 것으로서 가수분해 반응의 반응역학에 따라 다르게 나타나므로 상당히 복잡하다는 것을 알 수 있다. 이렇게 중간물질로 형성되는 폴리머 상태의 알루미늄 종의 분포 및 반응률은 이러한 상태에 따라서 응집 효율이 다르게 나타나기 때문에 수처리의 응집분야에서 매우 중요한 현상이다.

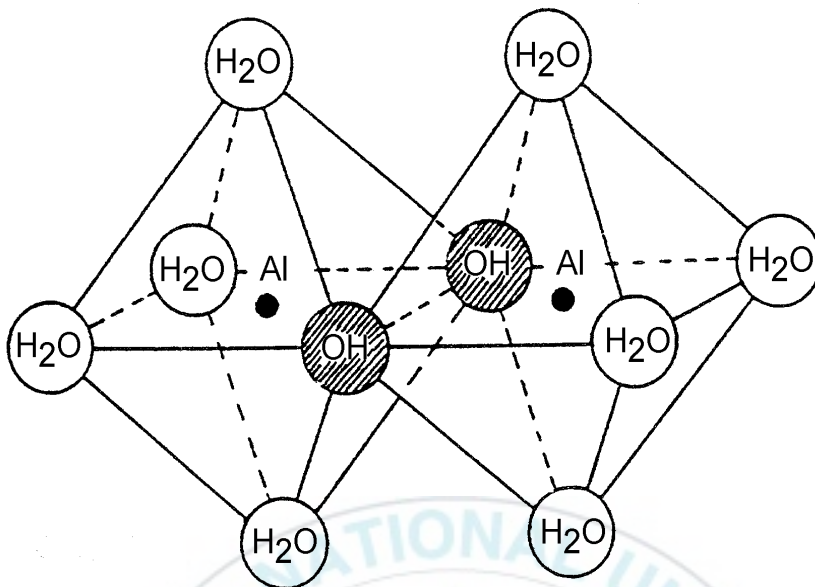


Fig. 2.1.2 Schematic representation of the dimeric cation $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ (Hem and Roberson, 1967).

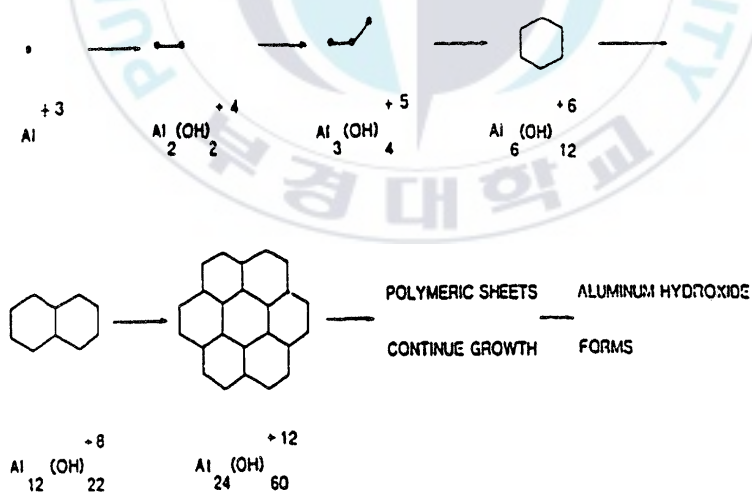


Fig. 2.1.3 Formation pathway for aluminum hydroxide development (Hsu and Bates, 1964).

2.1.2. 알루미늄 가수분해종의 구조적 특성

Hsu(1977)의 알루미늄의 가수분해에 관한 연구에서 폴리머는 결정형 알루미늄 수산화물의 조직과 유사하다고 하였다. 결정형 알루미늄 수산화물의 알루미늄 이온은 OH^- 가교에 의해서 연결된 6각형 링구조로 분포되어 있다. 알루미늄-OH-알루미늄 결합친화력에 따라 알루미늄 이온 사이의 반발력이 균형있게 작용한다면 그 구조는 안정하다고 할 수 있으며 이러한 원리는 폴리머에서도 적용되며 폴리머 종이 안정한 상태라면 용해성 폴리머의 알루미늄 이온과 OH^- 이온 사이의 배열은 알루미늄 수산화물과 유사한 배열을 한다(Fig. 2.1.4). 그러나 알루미늄 수산화물 구조에서 모서리의 각 OH^- 이온은 단지 1개의 알루미늄 이온과 연결되어 있어서 용액에서 H^+ 이온과 빨리 평형에 도달한다. 보고된 알루미늄 수산화물의 등온점은 pH 8.0 ~ 9.2 범위 이므로 알루미늄 수산화물 입자들은 거의 산성에서 양전하를 띄고 있으나 알루미늄 원자당 양전하는 입자 크기가 감소함에 따라 증가한다 (Amirtharajah and Mills, 1982)

Johansson (1960)은 $[\text{NaOH}]/[\text{Al}]$ 몰비율이 2.5인 부분적으로 중화된 알루미늄염의 용액에 Na_2SO_4 를 첨가하여 결정화된 황산알루미늄 용액을 제조하였으며, 이 결정은 X-ray 구조분석에 의해 $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{+7}$ 의 기본단위로 구성되어 있다고 추정하였다. 이 구조는 하나의 알루미늄 이온에 4개의 산소 이온이 4면체로 배위결합 되어 있고 그것은 차례로 4면체의 4개의 모서리에서 4개의 trioctahedral OH-Al에 의해서 둘러 쌓여있다. Johansson(1960)은 용액내에서의 OH-Al 폴리머는 이와 같은 원자배열이라고 주장했다. 용액에서 이 종의 존재는 원심분리기를 사용한 Aveston (1965)의 연구에서 확인되었다. Akitt와 Greenwood(1972), Akitt와 Farthing (1978)은 Al NMR을 사용하여 두 개의 피크를 관찰하였다. 하나의 피크는 모노머성 알루미늄 이온으로 추정 되고 다른 피크는 폴리머 중앙의 AlO_4 그룹의 알루미늄 원자로 추정이 된다. 이러한 NMR에 관한 연구는 이후 많은 연구자에 의해 확인 되었다 (Bottero et al., 1982; Bertsch, 1987).

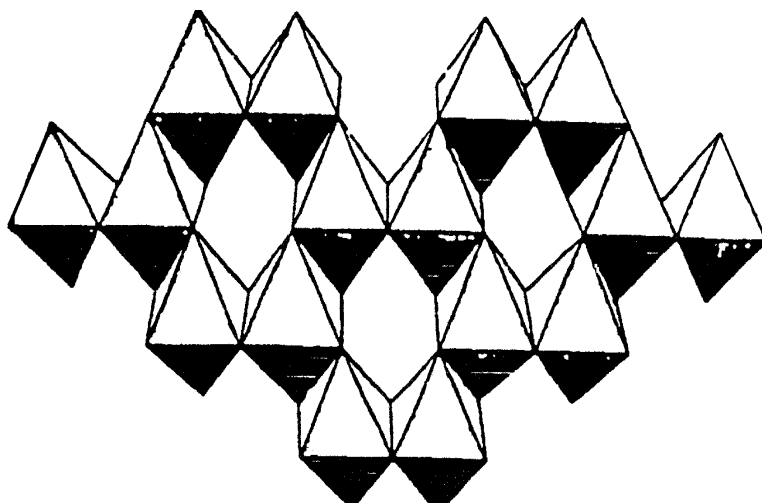
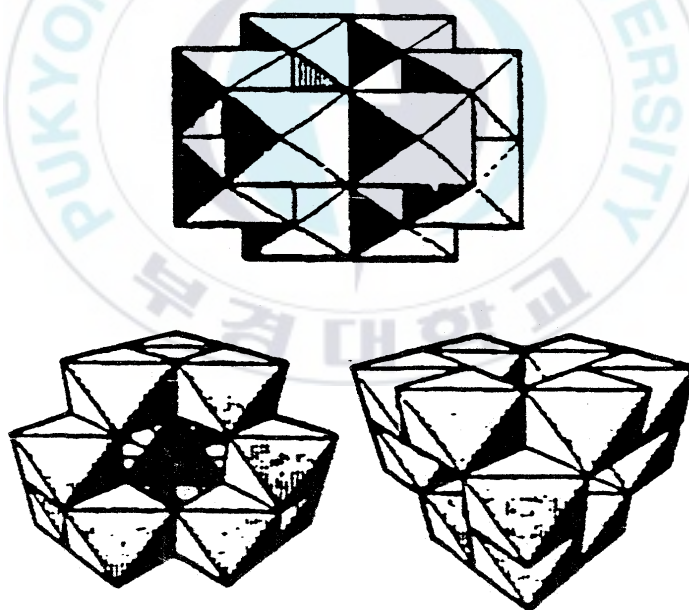


Fig. 2.1.4 Schematic representation of network of aluminum hydroxide octahedra(gibbsite pattern) (Hem and Roberson, 1967).



THE " Al-13 " ION

Fig. 2.1.5 Structure of $(\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12})^{+7}$ ion (Brinker and Scherer, 1990).

2.2 알루미늄 가수분해중 동역학 특성

2.2.1 알루미늄 가수분해중 반응특성

응집은 수중의 현탁고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불안정화시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용존성 유기물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정은 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속교반 과정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속교반 공정이 있다. 이러한 급속교반의 목적은 응집제를 처리수내에 단시간내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속교반은 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입되면 가수분해가 1초 이내에 이루어져 가수분해종이 형성되고 형성된 가수분해종은 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다. 따라서 알루미늄에 의한 유기물질의 응집에 대한 메카니즘은 알루미늄의 가수분해와 폴리머의 형성, 그리고 최종산물로 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전물의 형성의 결과에 기인한다. 즉, 응집의 메카니즘과 이에 작용되는 반응은 알루미늄의 가수분해를 및 동역학에 의해 주로 좌우된다. Fig. 2.1.6은 이러한 가수분해의 경로와 가수분해 생성물을 나타낸 것으로 수용액상에 알루미늄이 충분할 때 간단한 구조의 모노머종 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 성분으로 전이된다. 이와 같이 알루미늄의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)의 메커니즘에 관한 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 요인이다. 특히 알루미늄계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 알루미늄의 가수분해종이 각기 다른 응집특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해종 중에서 폴리머 상태의 알루미늄은 높은 양전하를 띠고 있고 흡착성이 높아 대부분 음전하를 띄고 있는 수중의 입자상 물질의 전하변이에 가장 효율적인 가수분해종으로 알려져 있다 (Pouillot and Suty, 1992). Fig. 2.1.6에 보여진 가수분해 경로를 통하여 폴리머종 알루미늄과 침전물형태의 알루미늄인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 가 형성되는 반응속도 또한 응집에 있어 중요한 고려사항이다. 왜냐하면 응집제 주입직후 가수분해 속도에 따라서 응집에 작용하는 알루미늄종의 분포가 다르기 때문이다. Table 2.2.1은 각 알루미늄 가수분해종의 형성시간을 나타낸 것으로 가수분해는 불과 수초내에 진행되며 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전물이 형성되는 시간이 폴리머성 알루미늄종이 형성되는 시간보다 상당히 느리다는 것을 알

수 있다.

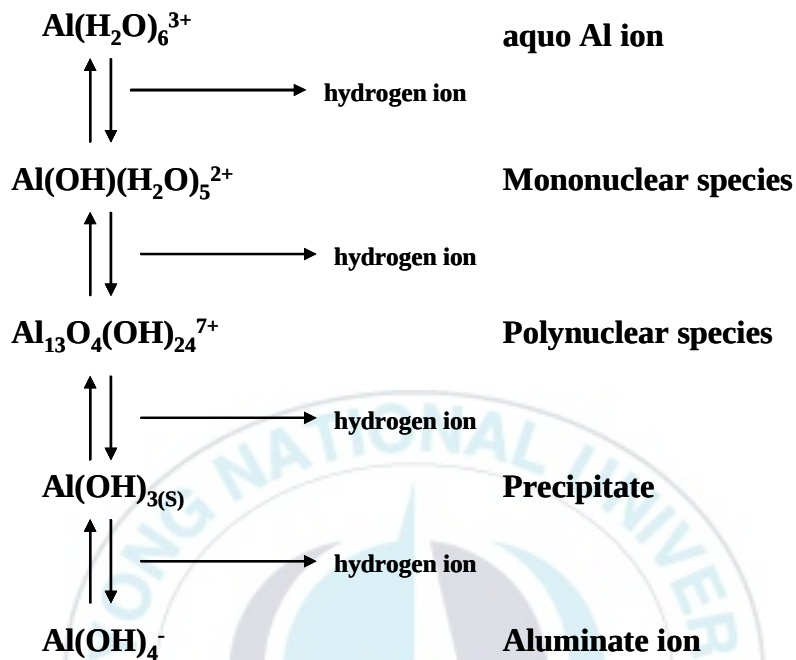


Fig. 2.1.6 Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1991).

Table 2.2.1 Formation time of aluminum hydrolysis species (Amirtharajah, 1987)

Hydrolysis species	Time scale (sec)
Al(III) monomers	< 0.1
Al(III) polymers	0.1 to 1
Aluminum hydroxide precipitates	1 to 7

2.2.2 알루미늄 가수분해종 특성분석 방법

알루미늄 가수분해종은 시간에 따라 발생하며 다양한 형태로 수중에 존재하게 된다. 또한 알루미늄 가수분해종은 매우 빠르게 발생하므로 알루미늄 가수분해종을 측정하기는 많은 어려움이 따른다. 따라서 이러한 알루미늄 가수분해종의 특성분석방법을 알아보고자 하였다. 알루미늄계 응집제는 응집공정에 주입될 경우 다양한 형태의 수화된 종을 함유하고 있다. 이러한 종들에 대한 화학적인 특성을 살펴보기 위한 분석법으로는 다음과 같은 것이 있다.

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

이들의 분석법 중에서 분석에 대한 정확성, 용이함, 경제성 등을 고려할 때 착화합제와의 반응을 통한 알루미늄 가수분해종의 분석이 널리 사용되고 있다. 이러한 착화합제와의 반응에 의한 알루미늄 가수분해종 분석법으로는 8-quinolinol chloroform 추출법, 페론(Ferron; 8-hydroxy-7-iodo-5-quinoline-sulfonic acid)법, 알루미늄(aluminon)법 등이 있다. 이들의 방법 중 시간에 따른 흡광도의 변화에 대한 분석으로 비교적 정확하고 간단하게 분석할 수 있는 페론 분석법 (Parker, 1992)이 널리 알려져 있다.

일반적으로 페론 분석법은 무기성 응집제의 특성분석에 많이 사용되고 있다. 제조된 무기고분자 응집제와 페론 시약의 혼합 후에 증가되는 흡광도를 모니터링하여 알루미늄종을 분석하며, 이러한 페론 방법은 Davenport (1949)가 알루미늄 정량분석방법으로 이용한 것과 같다. Smith (1971), Smith와 Hem (1972)은 부분적으로 중화된 알루미늄 용액에서 모노머 알루미늄과 페론 시약과의 반응이 즉시 이루어진다는 가정하에서 모노머종과 폴리머종을 구분하였다. Bersillon (1980) 및 Smith와 Hem (1972)은 모노머성 알루미늄을 정량하기 위해 흡광도를 측정할 때 30초 반응 후의 흡광도를 적정의 값으로 제시하였으며, Smith와 Hem (1972), Tasi와 Hsu (1984), Bertsch et. al. (1986)은 폴리머와 페

론의 반응이 의사-1차 반응(pseudo first-order kinetic)을 따른다는 것을 확인하였다. Jardine과 Zelazny (1986)는 페론과 알루미늄 용액을 세가지의 일차반응 즉, 빠른 모노머 알루미늄 반응, 폴리머성 알루미늄의 느린 반응, 매우 느린 큰 폴리머성 또는 콜로이드성 상태의 알루미늄 반응으로 나타내었으며, 최초의 두 반응이 중첩하기 때문에 비선형 최소자승법을 채택하여 임의적인 시간선택을 피하여 흡광도-시간의 함수로 모노머성 알루미늄을 정량화 하였다. 이후, Jardine과 Zelazny (1986)는 최초 250초의 반응을 2차 반응으로 설명하였으며, 폴리머성 알루미늄종으로부터 빠르게 반응하는 모노머성 알루미늄종을 구별하기 위해서 1차 반응을 이용한 자료를 분석하였고 알루미늄을 정량화하려는 접근을 시도하였다. 또한 페론과의 반응을 n 차 반응으로 분석하였는데, 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄의 반응은 2차 반응에 의하여 정확하게 묘사될 수 있다고 하였다. 그리고 Parker et. al. (1989)은 이와 유사한 접근을 시도한 결과, 모노머성 알루미늄과 페론과의 반응은 실제로 2차 반응에 적합하나, 폴리머성 알루미늄의 반응은 1차 반응에 더욱 일치한다고 하였다. 또한 모노머성 알루미늄은 3분 이내에 반응이 이루어지고 폴리머성 알루미늄은 30분내에 반응이 완결된다고 하였으며, 그리고 흡광도의 변화는 점차적으로 작아지게 되고, 이러한 비반응성인 알루미늄종을 침전물 형태의 알루미늄종으로 나타내었다.

수용액내에서 알루미늄 이온은 모노머와 폴리머 형태의 알루미늄종으로 가수분해되며, 가수분해 생성물은 pH의 변화에 따라서 또는 염기 첨가 몰비에 따라서 형성이 되는데, 많은 분석기술중 ^{27}Al -NMR 분광법은 이러한 생성되는 알루미늄 가수분해 생성물의 존재 여부를 확인할 수 있으며 알루미늄 가수분해 생성물의 변화를 추정할 수 있는 가장 유용한 기술이다 또한 유기성 리간드와 무기성 리간드의 상호작용에 따른 알루미늄 가수분해종을 구분할 수 있는 분석법이다 (Akitt et al., 1972a, 1972b; Karlik et al., 1982; Greenaway, 1986; Mhatre et al., 1993; Masion et al., 1994).

Lu et. al. (1990)은 10 mM AlCl_3 를 사용하여 염기첨가에 따른 응집체를 제조하여 ^{27}Al -NMR 분광법을 사용하여 형성되는 알루미늄 가수분해종을 파악하였다. Lu et. al. (1999)에 의한 서로 다른 염기첨가값에 대하여 형성되는 알루미늄 가수분해종을 설명하였는데 알루미늄 가수분해종을 살펴보면 0 ppm 부근의 화학적 전이와 같은 피크는 모노머종으로 표현하며, 반면에 3 ppm에서의

피크는 이분자체인 $\text{Al}_2(\text{OH})^{2+}$ 를 나타낸 것이다 (Akitt et al., 1972a, 1972b). $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (Al_{13})의 폴리머성 종은 62.5 ppm에서 나타났으며 (Akitt et al., 1972a, 1972b), $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 는 80 ppm에서 나타난 것이다 (Thomas et al., 1991). 그리고 ^{27}Al -NMR에 의해 검출된 서로 다른 염기첨가 값에서 주종을 이루는 알루미늄종에 대한 분포를 살펴보면, 농축된 용액에서 ^{27}Al -NMR을 관측한 결과에서는 이분자체종은 검출되지 않는다고 하였다 (Bottero et al., 1980; Bertch et al., 1986). 염기첨가값이 2.0이하 ($\text{pH} < 4.0$)인 경우에서 모노머성종이 주종을 이루고 있으며, 이 종들은 염기첨가값이 증가함에 따라 Al_{13} 종으로 점차 전환이 된다. 0.5~2.2 사이의 염기첨가값에서는 Al_{13} 종의 농도가 증가하고 그 이후에서는 감소함을 나타낸다. 2.7이상 ($\text{pH} \approx 4.75$)의 염기첨가값에 있어서 Al_{13} 종은 검출되지 않았으며, 염기첨가값이 더 증가함에 따라 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 가 형성되었고, 3.0 이상의 염기첨가값에서 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 의 농도가 증가하여 3.7 이상의 염기첨가값 ($> \text{pH } 10$)에서는 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 종이 주종을 이루는 것으로 나타났다.

2.3 유기물 제거 메카니즘

2.3.1 자연유기물질 특성

유기물질은 주로 휴믹물질로서 이는 모든 토양과 수 환경 내에 존재하며 식물이나 동물 사체의 분해로부터 유래하는 매우 복잡한 구조를 가진 유기 화합물이다 (MacCarthy and Suffet, 1989). 또한 휴믹물질은 자연수에서 용존성 유기탄소(DOC)의 50%를 차지하고 있으며 분자량 분포 범위는 500~10,000 dalton의 범위를 지니고 있다. 휴믹물질의 안정도는 산성 작용기의 전하밀도에 의하여 좌우되며 수중에서 크게 안정화 되어 존재하므로 수처리공정에서 제거하기가 어려우며 수처리공정에서 염소와의 반응을 통하여 소독부산물(DBPs) 형성을 유발하게 된다 (Krasner *et al.*, 1989).

휴믹물질은 수체에서 pH 변화에 따른 용해도 특성에 따라 풀빅산, 휴믹산과 휴민으로 나뉜다. 풀빅산은 모든 pH 조건에서 물에 용해성이고, 휴믹산은 산성 영역 (<pH 2)이나 에틸 알콜에 불용성이다. 휴민은 어떤 pH 조건에서도 물에 용해하지 않는다. 풀빅산의 분자량은 전형적으로 500에서 2,000 dalton의 범위이고 휴믹산은 2,000 dalton 이상의 큰 분자량을 가진다 (Thurman *et al.*, 1983). 일반적으로 휴믹물질의 80%는 풀빅산으로 분류되며 20%는 휴믹산으로 구성되어 있다. 하지만 이러한 유기물의 분포는 사용하는 원수의 수질특성에 따라 다양하게 나타나고 있다.

휴믹물질의 구성 성분은 그 특성에 따라 수처리 분야에서 다양한 정보를 제공한다. 따라서 다양한 분석적 방법과 화학적 기술을 통해 휴믹물질을 특성화하기 위하여 연구되고 있다. 이러한 휴믹물질 구조적 특성은 방향족 성분을 지니고 있으며 카르복실기(carboxylic group), 페놀기(phenolic group), 카르보닐기(carbonyl group), 수산기(hydroxyl group)을 지니고 있다 (Thurman, 1985). 또한 휴믹산은 방향족 성분의 함유율이 높으며 페놀기가 더 많이 함유되어 있으며 풀빅산은 카르복실기를 더 많이 함유하고 있다. 따라서 휴믹산의 경우 풀빅산에 비하여 소수성 성향이 더 강하기 때문에 수중에서 용해성이 낮게 나타나므로 일반적인 지표수의 특성을 살펴보면 풀빅산 성분이 휴믹산 성분에 비하여 더 많이 존재하게 된다.

2.3.2 유기물질 분류 특성

휴믹물질은 다양한 pH 조건하에서 물에 대한 용해도에 기초해서 각각 다른 성분으로 나누어져 왔다. 수생 휴믹물질의 분류는 토양 휴믹물질의 분류로부터 유래되어 왔으며 Table 2.3.1은 용해도에 따른 휴믹물질의 분류를 나타내고 있다. 최근의 수용성 휴믹물질의 분류는 모든 pH 조건에서 용해성인 풀빅산과 pH 2이하에서 불용성인 휴믹산 그리고 불용성인 휴민으로 나뉜다. 풀빅산은 자연수 중에서 용질로서 존재하고, 그 분자들간의 상호작용은 수화학에 의해 제어된다 (Leenheer *et al.*, 1989). 물의 색도는 풀빅산에 의해 유발되고 (Wilson, 1959), 풀빅산은 휴믹물질중 가장 수용성 성분이므로 대부분의 자연수 중에서 휴믹산 보다 더 높은 농도로 존재한다. 풀빅산은 대부분의 자연수 중에서 용존된 휴믹물질의 90%를 차지하고 나머지 10%는 휴믹산을 구성한다 (Malcolm, 1985).

Table 2.3.1 Humic substances classification based on solubility (Swift, 1985)

Current designation	Solubility Characteristics
Humic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid
Brown humic acid	Not coagulated from alkali solution in the presence of electrolyte
Gray humic acid	Coagulated in the presence of electrolyte
Fulvic acid	Soluble in alkali, not precipitated by acid
Hymatomelanic acid	Soluble in alkali, precipitated by acid, soluble in alcohol
Humin	Insoluble in alkali

수중의 유기물을 친수성 (hydrophilic)과 소수성 (hydrophobic) 물질로의 분류는 매우 중요하다. 수중의 유기물은 소수성을 띠는 휴믹물질 (휴믹산, 풀빅산)과 친수성을 띠는 비휴믹물질 (아미노산, 단백질, 생분해 가능한 화학종)로 나눌 수 있다 (Douglas *et al.*, 1993; Edward *et al.*, 1995). 즉, 수중의 자연유기물질은 휴믹물질과 비휴믹물질로 나눌 수 있는데, 휴믹물질은 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 비휴믹물질은 친수성이 강하다. 이와 같이 유기물은 물에 대한 친화력에 따라 분류할 수 있고, 분자량 특성에 따라서도 나눌 수 있는데 이는 과당, 단백질류, 지질, 페놀 화합물과 같은 고분자 유기화합물과 아미노산, 설탕과 같은 저분자 유기화합물로 나눌 수 있으며, 또한 지방족 및 방향족 카르복실산, 알데히드 등의 산화부산물로도 분류 가능하다. 수중 유기물의 분류는 이온교환수지인 XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하여 소수성과 친수성물질을 분류할 수 있다. pH 2의 조건에서 소수성물질은 XAD-8 수지에 흡착이 일어나며 흡착된 유기물은 NaOH에 의하여 탈착되어진다. 탈착된 소수성 유기물중 휴믹산과 풀빅산의 분류는 다시 pH 2이하로 산성화시켜 휴믹산은 침전물로 형성시키며 풀빅산은 용존성으로 존재하게 하여 분류한다 (Leenheer, 1981). 친수성물질은 XAD-8수지를 이용하여 소수성물질을 분류한 후 XAD-4 수지를 이용하여 pH 2에서 흡착에 의하여 분류한다 (Leenheer, 1996). Table 2.3.2는 NOM의 세분화된 분류와 각 성분에 해당하는 화학물질등을 나타내고 있다.

Table 2.3.2 Natural organic matter fractions and chemical groups
(Leenheer *et al.*, 1982; Leenheer and Noyes, 1984; Reckhow *et al.*, 1992)

Fraction		Chemical Groups
Hydrophobic	Acids	humic-fulvic acids, aromatic acids, phenols ...
	Bases	proteins, aromatic amines ...
	Neutrals	hydrocarbons, aldehydes, ethers ...
Hydrophilic	Acids	sugars, sulfonics, hydroxyl acids ...
	Bases	amino acids, purines, pyrimidines ...
	Neutrals	polysaccharides, aldehydes, ketones ...

2.3.3 유기물질의 구조적 특성

휴믹물질의 구조는 거의 밝혀지지 않았으나, 카르복실기(carboxylic group), 페놀기(phenolic group), 카르보닐기(carbonyl group), 수산기(hydroxyl group)를 가진 방향족 화합물로 알려져 있다 (Edward *et al.*, 1995). 수중 휴믹물질의 주된 작용기는 카르복실기(carboxylic group), 페놀기(phenolic group), 카르보닐기(carbonyl group), 수산기(hydroxyl group)로 구성되어 있으며 (Thurman, 1985), 몇몇 연구자들은 술폰기의 존재도 설명하였다. 휴믹물질중 휴믹산과 풀빅산 분자는 복잡한 착화합물 구조를 가지고 있는 다분자 화합물이다. 이것의 분자구조는 방향족 고리 구조인 단일체가 여러 개 모인 고분자 형태이고, 대개 페놀기와 카르복실 작용기를 지니고 있어 다음과 같이 pH에 따라서 양성자나 탈양성자가 될 수도 있다.



따라서 대개 자연수 pH 조건에서는 위의 식 (2-6)과 (2-7)의 반응에 따라 양성자됨으로써 음이온성 형태를 띄고 있는 다가음이온(polyanions)으로 존재한다.

휴믹산과 풀빅산의 산성 작용기 구조의 측정은 수처리 공정 적용의 방향을 제시할 수 있다. 예를 들어, 높은 전하밀도 ($10\sim15\mu\text{eq}/\text{mgC}$ at pH 8.0)를 가진 풀빅산은 낮은 전하밀도 ($5\sim10\mu\text{eq}/\text{mgC}$ at pH 8.0)를 가진 휴믹산 보다 전하 중화에 의한 화학적 응집이 더 어렵다. 특히 친수성 물질의 경우 pH 8 에서 $45\mu\text{eq}/\text{mgC}$ 의 높은 음전하를 띄고 있어 응집에 의한 제거가 가장 어려운 물질이다. 지금까지의 연구대상은 거의 휴믹물질에 집중되어 있지만 수중에 존재하는 DOC는 휴믹산과 비휴믹물질로 이루어져 있으며 휴믹물질 부분이 더 소수성이고 흡착이나 응집에 의한 제거가 더 용이하다. 비휴믹물질 부분 (ex, hydrophilic acids, proteins, amino acids, carbohydrates)은 더 친수성이고, 지금까지 상수처리나 원수의 수질에 대한 연구에서 크게 문제시되지 않았다 (Douglas *et al.*, 1993). 그러나, 최근 비휴믹물질 부분도 휴믹물질 부분 보다 적은 양 이더라도 상당한 소독부산물을 형성할 수 있다고 보고되고 있다. 그리고 비휴믹물질 부분은 생분해성이 강하여 BDOC (biodegradable dissolved organic carbon)의 부분에 큰 비중을 차지한다고 보고되고 있다. 따라서 비휴믹물질은 급수시설의 박테리아 재성장 측면에서 연구의 대상이 되고 있다. 그러므로 휴믹물질 부분뿐만 아니라 비휴믹물질 부분의 분류 또한 중요한 의미를 가진다 (Leenheer, 1985).

상수원수 중의 자연유기물질의 발생은 유기물질의 합성과 작용기 분포에 크게 영향을 미친다. 담수 원수 내의 유기물 발생 중의 하나는 조류와 시안화 박테리아의 생체내에서 용출되는 양이며, 주로 지방족으로 리그닌을 거의 함유하지 않고 방향족 화합물의 구성 성분은 작다. 반대로 토양으로부터 용출된 유기물질은 농경지에서 유래된 것이며 이들은 리그닌 함량이 크다. 이때 리그닌은 방향족 화합물의 조성을 많이 함유하고 있다. 따라서, 토양에서 용출된 자연유기물질은 수중의 자연유기물질 보다 방향족 화합물을 많이 함유하고 있다 (Edward *et al.*, 1995).

Table 2.3.3은 휴믹산과 풀빅산의 특성을 나타내었다. Table 2.3.3에 나타난 작용기의 특성에 따른 휴믹물질의 원소 성분에 관한 자료는 많은 연구자들에게 이런 화합물들의 구조를 더 잘 이해하는데 도움을 주었다.

MacCarthy와 Suffet (1989)는 휴믹물질의 산소성분이 관능기의 양에 비례한다고 밝혔다. 산소성분의 함량이 더 높은 휴믹물질은 친수성의 특성을 가지며 금

속과의 결합능력이 커지게 된다. 휴믹산과 풀빅산의 질소성분의 함량은 상대적으로 낮다. 휴믹산은 단위 분자당 두 개나 세 개의 질소원자를 함유하고, 풀빅산은 단위 분자당 질소 성분이 없거나 한 개의 질소를 함유한다 (Malcolm, 1985). 원소 분석과 평균 분자량 실험으로 풀빅산의 평균적인 분자식이 $C_{50}H_{55}O_{35}N$ (mol wt = 1,230)이라는 것을 제안된 바 있으며 (Abbt-Braun *et al.*, 1989), 미국의 Suwannee River의 풀빅산의 분자식이 $C_{74}H_{72}O_{46}N_{0.7}$ (mol wt $\cong$ 1,700)이라는 것이 제안된 바 있다 (Thurman and Malcolm, 1983). 친수성물질은 풀빅산에 비해 당류와 아미노산이 차지하는 비중이 높으며 풀빅산은 휴믹산 보다 높은 전하밀도를 가지고 있으며 분자량이 작으며 카르복실기의 함량이 높아 응집제와 반응하여 불안정화 되기가 어렵다. 휴믹산은 풀빅산 보다 분자의 크기가 크며 방향성이 높다. 휴믹산의 구성 원자는 C, H, O, N, S, P이고, 탄소 함량이 50% 이상이며, 풀빅산은 산소를 많이 함유하고 있다. O, N, S 형태의 기는 금속염 (철염, 알루미늄염 등)과 함께 수처리시 리간드로 작용한다. 이러한 풀빅산과 휴믹산의 기본구조를 Fig. 2.3.1과 Fig. 2.3.2에 나타내었다.

Table 2.3.3 Characterization of humic and fulvic acids (Ronald, 1981)

Composition		Humic acid	Fulvic acid
Elemental analysis (%)	C	55.94	54.56
	H	4.13	4.97
	O	36.52	38.20
	N	1.27	0.87
	S	0.93	0.74
	P	0.25	0.62
	ash	1.13	0.86
Carbon distribution CPMAS ¹³ C NMR (%)	0–55 ppm (C–C)	23	36
	55–65 ppm (C–C)	8	8
	65–95 ppm (C'–C)	12	16
	95–110 ppm (anomeric)	4	3
	110–145 ppm (C=C)	21	12
	145–160 ppm (C–O)	9	5
	160–195 ppm (COOH)	16	16
	195–225 ppm (C=O)	7	4
Carbon (%)	Aliphatic carbon (0 – 110)	47	63
	Aromatic carbon (110 – 160)	30	17
Functional groups	COOH (titration)	4.7	6.4
	COOH (¹³ C NMR)	6.8	6.8
	Carboxyl (¹³ C NMR)	3.0	1.7
	Methoxyl (¹³ C NMR)	3.4	3.4
	Alcoholic OH (¹³ C NMR)	4.3	5.1
	Phenolic OH (titration)	1.9	1.6
	Phenolic OH (¹³ C NMR)	3.9	2.1
Molecular weight (radius of gyration)		2000–3000 (–10 Å)	650–950 (–6 Å)
Carbohydrate (%)		10 이하	5 이하
Total nitrogen (as amino acids) (%)		25 이하	20 이하

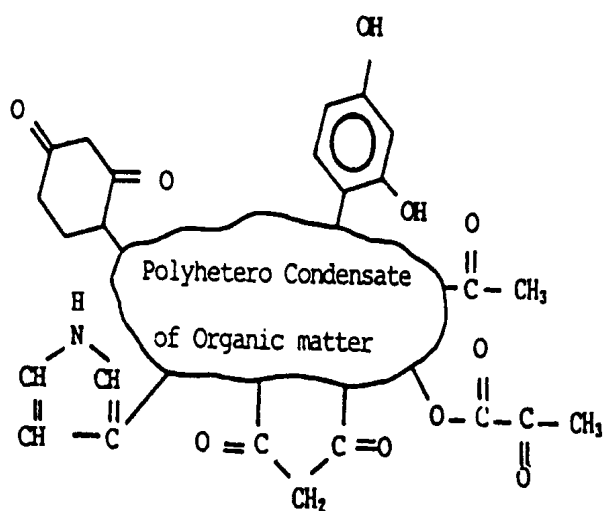


Fig. 2.3.1 Structure of humic acid.

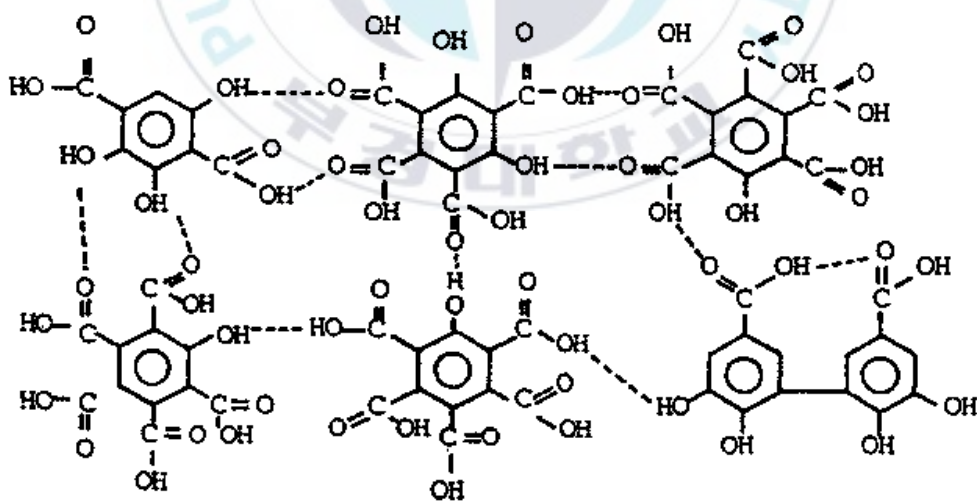


Fig. 2.3.2 Structure of fulvic acid.

2.3.4 유기물질의 성상별 분류방법

유기물질의 특성화 방법은 여러가지가 있다. 최근까지 사용되어온 총량적인 측정 방법과 유기물질을 더욱 세밀하게 나누어서 측정하는 정성적인 측정방법이 있다. 총량적인 측정방법으로는 총유기탄소(Total Organic Carbon; TOC), 용존성 유기탄소(Dissolved Organic Carbon; DOC), UV 흡광도 (UV absorbance), Assimilable Organic Carbon (AOC), Biodegradable Dissolved Organic Carbon (BDOC) 등이 있고, 더욱 세분화된 유기물질 측정을 위해 유기물의 구조적 특성에 따른 이온교환수지를 이용한 방법과 유기물의 겔보기분자량분포 (Apparent Molecular Weight Distribution)을 측정하기 위한 겔크로마토그래피, 한외여과, 엑스레이방법 등이 있다.

XAD 수지는 수생 휴믹물질의 분류를 위하여 제안되었다 (Thurman and Malcom, 1981). 휴믹산, 풀빅산, 친수성물질은 XAD-8과 XAD-4에 의해 분리된다. 즉, 소수성물질은 XAD-8 수지에 흡착되고, 친수성 물질은 XAD-4 수지에 흡착되는 성질을 이용하여 분리할 수가 있다 (Malcom, 1985). 수지에 흡착된 유기물질은 NaOH을 이용하여 수지에서 탈착시킬 수가 있으며 75~100%의 회복률을 보였다 (Collins *et al.*, 1986). 이온교환수지에 의한 유기물의 분류가 현재 광범위하게 사용되고 있으나 이온교환수지에 의한 방법은 많은 문제점을 가지고 있다. 이온교환수지를 사용할 경우 수지를 준비하는 기간이 길기 때문에 많은 시간이 소비되며 유기물의 흡착과 재생에 의하여 이온강도와 pH의 변화에 따른 유기물의 특성이 변하게 되어 장시간에 사용에 따른 회복률이 불안정하게 된다.

수중에 존재하는 유기물의 분자량 측정은 처리공정의 잠재적인 효율을 예측하는 중요한 정보가 된다 (Amy *et al.*, 1999; Chadik and Amy, 1987). 수처리 공정에서의 유기물의 분자량크기는 제거효율에 직접적으로 영향을 미친다. 휴믹산과 풀빅산은 화학적 응집, 활성탄 흡착, 나노여과 등과 같은 공정에 의해 완전히 제거될 수 있으며 산화공정 (예; ozone, hydrogen peroxide-ozone, UV-catalyzed ozonation, UV-catalyzed hydrogen peroxide)에 의하여 저분자 물질로 전환되어 염소와의 반응성이 낮아 소독부산물 형성을 저감시키며 색도를 적게 유발하게 된다 (Sierka and Amy, 1985).

유기물질의 분자량 크기별 분류는 겔보기 분자량 분포 (Apparent Molecular

Weight Distribution: AMWD)의 개념을 사용하는데 분자량 분포는 서로 다른 분자량 성분의 분리가 사실상 분자의 크기에 기초하기 때문에 “apparent”라 정의된다. 자연유기물질 분자의 구조는 pH와 이온강도와 같은 분자와 용액의 조건에서 관능기의 분포를 포함한 많은 인자들의 함수이다. 이 AMWD의 단위로 dalton을 사용한다. Dalton의 정의는 산소의 가장 가볍고 풍부한 동위 원소인 ^{16}O 의 질량을 1/16으로 조작한 것으로써, 최근에 상대적으로 도입된 질량의 단위이다. 따라서, 산소의 분자량이 15.9949이므로 dalton은 0.9997 질량 단위에 상응한다. 수생 휴믹물질의 분자량은 500~100,000 dalton의 범위에 있으며 이런 광범위한 분자량 범위는 휴믹물질의 발생 특성, 휴믹물질의 집합체 특성과 사용된 분석방법 때문이다 (Thurman and Malcolm, 1981). 일반적으로 분자량 분포를 측정하는 방법은 gel permeation chromatography, ultrafiltration, vapor pressure osmometry, freezing point depression, small-angle X-ray scattering 등이 있다 (Thurman and Malcolm, 1981).

겔크로마토그래피 방법은 분자량 측정보다는 분자의 크기를 측정한 것에 가깝고 환외여과에 의한 방법은 3~5 mg/L의 농도 범위에서 유용하게 적용되며 고농도의 휴믹물질을 가진 용액은 실제 분자량 분포보다 크게 측정되어 나타낼 수 있다.

Small-angle X-ray scattering은 알려지지 않은 휴믹물질의 회절반경과 알려진 분자량의 표준 화합물에 대한 회절반경을 비교함으로써 얻어진다. 이 분석 방법을 사용하여 몇몇 수생 휴믹물질에 의해 얻어진 결과에 따르면 휴믹산 성분이 콜로이드 상이고 풀빅산 성분이 500~2,000 dalton의 분자량 범위를 가진다는 것을 나타내었다 (Thurman and Malcolm, 1981). 수생 휴믹산은 수생 풀빅산 보다 더 큰 분자량을 가지며 하나 이상의 회절 반경을 가진 시스템을 형성한다. 이것은 더 큰 크기의 페놀기 및 수산기와 카르복실기로부터 초래된다고 보여진다. 단일 회절반경을 가진 시스템은 수생 풀빅산에 존재하고 집합체는 존재하지 않으며 분자의 집합체 형성은 pH의 함수이다 (Wershaw and Pinckney, 1971). pH 12.5에서 카르복실기와 페놀기는 이온화되고, 따라서 이 작용기들 사이의 수소결합을 방해한다. 휴믹물질 집합체는 이런 조건하에서 더 작은 분자 크기의 조각으로 분해될 수 있다.

또한 겔보기 분자량은 생분해 가능한 유기탄소의 양과 원수의 분자량 분포

사이의 상관관계를 결정하기 위해 측정된다. 겉보기 분자량은 주어진 자연유기 물질에 대한 특징을 제공하고 자연유기물질의 잠재적인 생분해성의 정보를 제공한다. 낮은 분자량의 화합물은 세포막을 통해 쉽게 전달되고 신진대사 효소에 의해 공격받기 쉽기 때문에 생분해 가능성이 훨씬 높다 (Leisinger *et al.*, 1981). 분자량이 큰 화합물은 효소-촉매화 가수분해 반응에 의해 세포 밖에서 더 작은 분자량 화합물로 분해되고, 가수분해 속도는 상대적으로 낮다 (Manem, 1988). 그러므로, 낮은 분자량의 DOC 분율을 더 많이 차지하는 자연유기물질이 생분해성이 높은 경향이 있다.

자연유기물질의 생분해성 정도는 SUVA(Specific UV Absorbance)값과 1,000 dalton이상의 유기물 함량에 반비례한다. 즉, NOM의 평균분자량이 증가함에 따라 SUVA값이 증가한다. SUVA값이 적은 자연유기물질은 상대적으로 생분해성에 의한 DOC제거가 용이하다. 즉, 분자량이 큰 화합물에서보다 분자량이 작은 화합물이 세포막을 통해 더 쉽게 전달되기 때문에 생분해성이 용이하다. 그 예로서 자연유기물질을 오존처리할 경우 소수성 성분은 친수성 성분으로, 고분자량 성분은 저분자량으로 전환되어 SUVA값이 상대적으로 낮아지고 그에 따라 생분해성이 증가한다. Table 2.3.4는 휴믹물질의 유기물 분류를 통하여 각 유기물의 물리화학적 성상별 특성을 자세히 나타내었다.

Table 2.3.4 Characteristics of NOM from Forge pond (Reckhow *et al*, 1992)

Fraction	% of DOC*	AMW#	Charge** (μ eq/ mgC)	SUVA($m^{-1}/mg\ C$)
<u>Hydrophobic</u>				
Humic Acid	7	70	5–10	6–6.5
Fulvic Acid	38	30	10–15	4–4.5
Weak	4	65	5	3.5
Bases	1.5	ND	–	<1
Neutrals	8	35	–	<1
<u>Hydrophilic</u>				
Acids	8	40	45	1
Bases	3	60	–	3
Neutrals	22	40	–	3.5–4

* Initial DOC of 6.6 mg/L

Apparent Molecular Weight as % of DOC

** Negative charge density at pH 8

2.3.5 교반강도의 개념

교반강도, G값은 교반공정에서 설계와 운영시 가장 중요한 기준이 되는 함수이며 시간의 역수 sec^{-1} 단위로 표시한다. 국내외 문헌에서 각기 다른 말로 기술하고 있는데 미국 AWWA 자료에서는 유체전단율(fluid shear rate)라 하며 국내 상수도 시설기준에서는 교반강도, 속도경사라고 하나 모두 같은 G값을 의미한다. 응집공정에서의 적용 목적은 침전공정을 위해 크고 조밀한 플록을 깨지지 않도록 유지시키는 것이 중요하다. 콜로이드 입자 결합을 유도하는 메카니즘은 브라운 운동과 유체전단, 속도차 침전으로 그 중 기계적 교반으로 에너지를 가하여 입자간에 속도구배를 발생시키는 주요인은 유체전단이다. 실제 운전자가 가장 쉽게 조절 가능한 유체전단의 영향인자는 G값으로 현재까지 물 흐름에 생기는 내부적인 교반의 정도를 가장 잘 나타내는 척도로 이용되고 있다. 정수공정에서 적용되는 G값은 현장여건과 원수의 특성에 따라 최적의 응집에 적합한 G값은 달라지며 특히 원수의 탁도와 계절별 수온변화는 G값에 가장 큰 영향을 주므로 정수공정에서 최적의 G값을 선택하는 것은 중요하다. 속도경사는 유체에 대한 에너지 손실속도를 사용하여 계산하거나 검량선에서 구한다. 플랜트 운영결과와 자테스트 결과를 비교하려면 시간과 교반강도를 기존의 플랜트나 앞으로 예상하고 있는 플랜트에 가능한 근접하는 조건으로 하여 자테스트를 하도록 해야 한다. 실질적인 플랜트의 속도경사는 수처리 플랜트에 필요한 설계나 운영편람 등에서 구한다. 그렇게 하지 못할 경우에는 플랜트 설계자나 시공자와 의논하여 이런 값들을 구할 수 있다.

2.3.6 교반공정의 특성

응집공정은 2종류의 교반공정과 침전공정으로 구성되어 있다. 교반공정은 급속교반공정과 완속교반공정으로 구성되어 있으며 급속교반공정과 완속교반공정의 특성에 대하여 자세히 설명하겠다. Fig. 2.3.3은 응집제로 alum(aluminum sulfate)을 사용할 경우 수처리공정에서 두 가지 혼합공정의 도식을 나타낸 것이다.

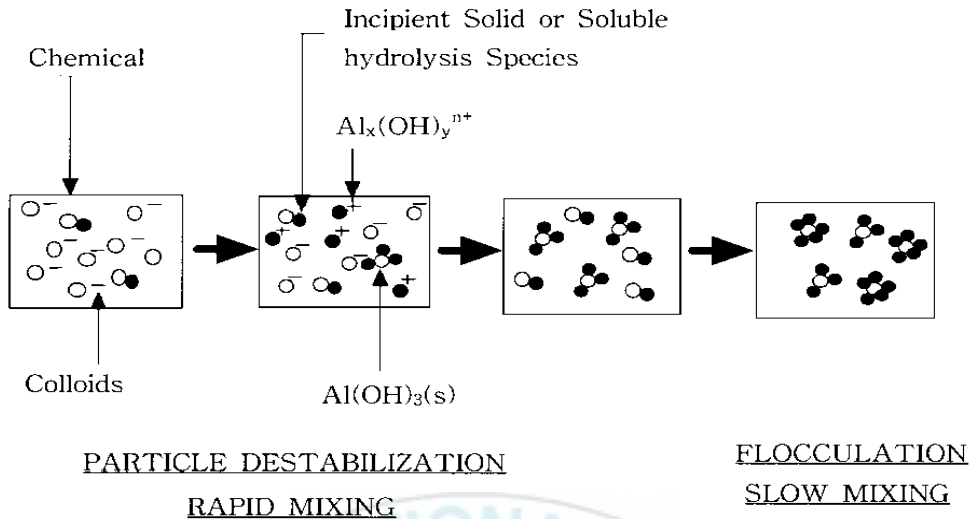


Fig. 2.3.3 The overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing.

1) 급속교반공정

급속교반공정(rapid mixing)은 플럭형성단계(flocculation) 이전에 응집제를 처리하고자 하는 원수 내에 빠르고, 균일하게 분산시켜 줌으로써 입자들을 결합시켜 불안정화하는데 사용되어지는 높은 강도의 혼합공정이다. 급속교반의 목적은 응집제를 교반조내에 단시간에 골고루 확산시키는 데 있다. 급속교반조에서 교반조 전체에 응집제를 균일하게 분산하고 응집제와 부유입자가 적절히 접촉하도록 하는 것은 중요하다. 이는 급속염 응집제의 경우 가수분해가 1초 이내에 발생하고 콜로이드 입자에 거의 동시에 일어나기 때문이다. 급속염 응집제의 분산은 이론적으로 1초 이내에 이루어져한다. 하지만 실제 설계시 1초 이내에 응집제를 분산시키는 어려운 실정이다. 또한 급속교반공정은 수처리 공정에서 중요한 공정이지만 일반적인 정수장에서는 응집제를 30~40% 정도 과잉으로 주입하여 제거효율을 높이는 경우도 있다. 예전에는 수처리에서 급속교반공정의 유일한 목적은 유입하는 물의 흐름을 통해 응집제를 빠르고 균일하게 분산시키는 것으로 여겨져 왔고, 플럭형성공정은 입자들 간의 충돌이 일어나는데 필요한 수송을 제공하는 단계로 생각되었다 (Amirtharajah, 1982). 그러나 많은 연구자들에 의하여 급속교반공정은 그 이상으로 인식되어오고 있다.

Amirtharjah(1982)에 의하면 수처리에서 급속교반공정은 원수중의 콜로이드와 응집체의 가수분해 생성물과의 접촉을 제공하도록 고안되어진 것이라고 하였다. 그리고, O'Melia(1982)는 급속교반공정의 주요목적은 입자들의 불안정화를 유도하는 것이라고 하였는데, 이것은 응집체가 적절히 분포되어지고 콜로이드와의 접촉이 적절이 이루어지지 않는다면 불안정화(destabilization)를 일으킬 수 없고, 불안정화된 콜로이드는 충분한 접촉기회가 주어지지 않는다면 응결이 이루어지지 않을 것이기 때문에 응집체의 가수분해반응 단계와 입자들의 수송 단계는 서로 매우 밀접한 관계를 가지고 있다는 것을 나타낸다 (Benefield et al., 1982). 즉, 급속교반공정에서 발생하는 응집이 부적절하게 이루어진다면 후속공정에서 바로잡을 수 없게 되고, 부적절한 응집의 결과는 유출수의 수질과 전반적인 공정의 효율을 감소시키므로 급속교반공정은 수처리 공정에서 가장 중요한 단계라고 할 수 있다(Moffett, 1968). Vrale and Jorder(1971)는 이러한 급속교반공정이 적절하게 운전되어지지 않는다면 후속공정에 잠재적인 손상을 줄 수 있다고 경고하고, 비효율적인 급속교반은 응집체를 소모시키고, 주어진 응집제 주입량에 대해서 입자들의 응집속도를 늦게 함으로써 후속공정에 영향을 미쳐 처리수의 수질을 저하시킨다고 하였다. 그러므로 급속교반공정은 후속 공정인 응집-침전-여과공정의 효율에 직접적인 영향을 미치는 매우 중요한 단계라고 할 수 있다. 특히 alum이나 철염과 같은 금속염 응집제를 사용하는 정수처리에 있어서 급속교반은 더욱 중요시 여겨지는데, 그 이유는 금속염 응집제의 가수분해가 순식간에 일어나고, 이러한 가수분해 생성물이 콜로이드 입자에 흡착되는 반응 또한 매우 빠르게 일어나기 때문이다(AWWA, 1990).

급속교반공정에 영향을 미치는 인자들을 열거해 보면 다음과 같다.

- 1) coagulant
- 2) mixing
- 3) time
- 4) colloidal or organic matter
- 5) water

이러한 인자들은 여러 가지 방법으로 서로 상호작용하는데, Fig. 2.3.4에서 급속교반공정의 결과에 영향을 주는 인자들의 상호작용을 나타내었다.

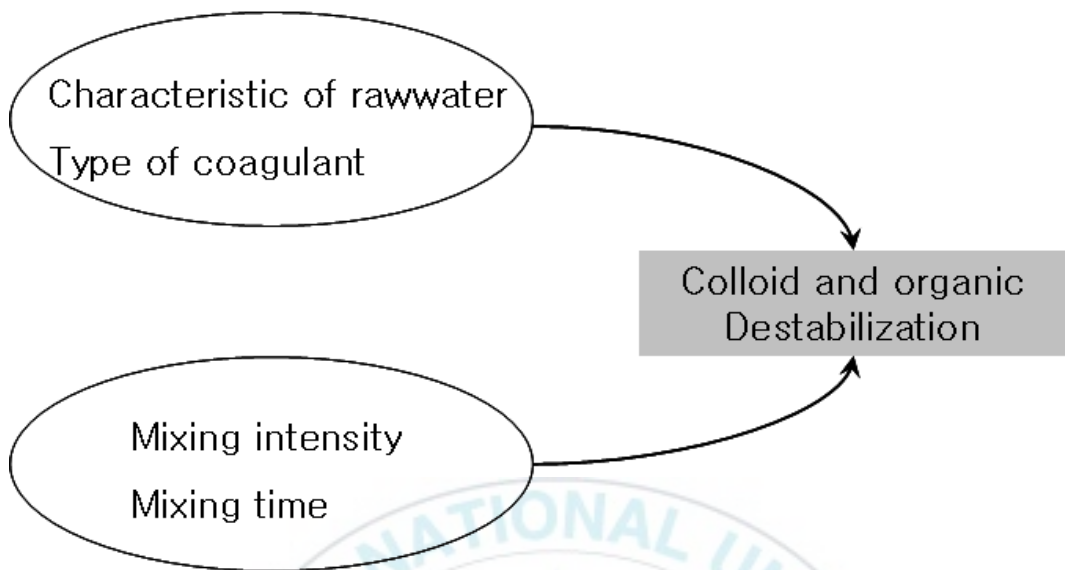


Fig. 2.3.4 Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process.

응집제와 콜로이드간의 상호작용은 온도나 점도와 같은 특성에 의해 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 혼화(mixing)는 응집제가 분산되어지는 방법에 영향을 주므로 응집제와 물과의 상호작용과 응집제와 콜로이드간의 상호작용에 영향을 주고, 시간(time)은 이러한 상호작용의 반응속도에 중요한 문제를 초래할 수 있는 범위에 영향을 준다. 급속교반공정의 결과를 예측하기 위해서는 그들의 상호작용 뿐만 아니라 이러한 인자들 각각에 대한 연구도 필수적이다.

응집제의 화학적 반응과 응집제와 오염물질간의 상호작용에 대한 연구는 오래전 부터 많이 이루어져 왔다(Vrale and Jorden, 1971; Letterman et al, 1973).

이들의 연구는 응결 동역학에 있어서 급속교반조건의 영향에 대한 것으로 응집제 가수분해종의 수송 양상에만 주요 초점을 맞추었다. 하지만 Amirtharajah and Mills(1982)는 수처리에서 alum이 응집제로 사용되어질 때 급속교반조건이 점토물질의 플럭형성과 침전에 어떠한 영향을 미치는가를 보여주는 연구결과를 발표했다. 그들의 연구는 급속교반조건이 어떤 pH와 알루미늄 주입량의 범위에서는 후속공정에 강한 영향을 미치고, 다른 pH와 알루미늄 주입량의 범위에서는 영향을 미치지 않는지에 대한 이유를 알아내고자 하였으며,

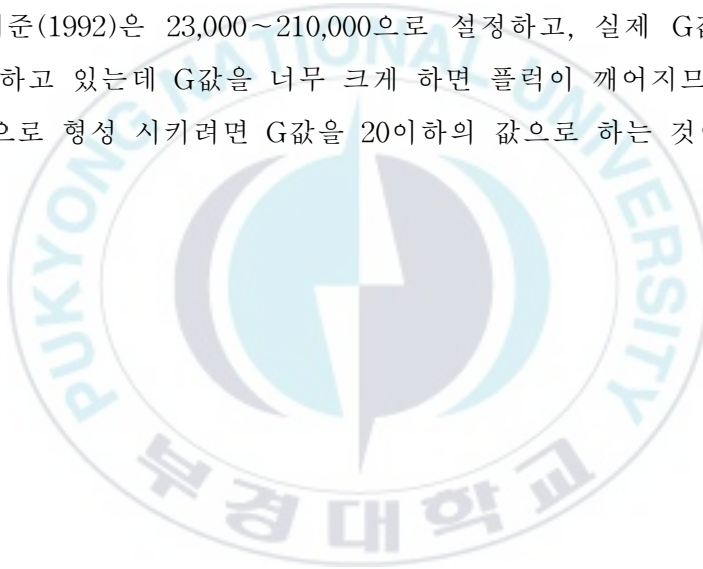
응집영역에 따라 급속교반조건의 영향력이 다르게 작용하므로 혼화조건이 응집 메카니즘에 기초를 두고 설계되어야 한다고 지적하였다. 그리고 Clark et al.(1987)은 혼화조건이 응집제의 수송에 영향을 줄 뿐만 아니라 응집제의 가수분해종 형성에 영향을 줄지도 모른다고 하였다.

급속염 응집제가 수중에 주입되어진 후 교반에 의해 응집제는 분산되어지고, 이때 급속염 응집제는 가수분해반응을 하여 모노머, 폴리머 또는 침전물을 형성한다. 이렇게 형성된 가수분해종은 원수 중의 콜로이드성 오염물질의 표면에 흡착되기도 하고 유기성 오염물질과 화합물을 형성하기도 한다. 콜로이드성 또는 유기성 오염물질과 응집제의 가수분해종과의 상호작용은 불안정화 정도를 결정하고 오염물질의 제거정도를 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 되어 진다. 실질적인 교반상태는 이러한 두가지 교반상태 사이에 존재한다. 이것은 실질적으로 모든 오염물질이 같은 정도로 불안정화되어 지지 않는다는 것을 의미한다.

2) 완속교반공정

급속교반에 의해 응집제를 끌고루 섞어 입자를 불안정화한 후(chemical process), 플럭형성지에서는 불안정화된 입자를 완속으로 교반하여 입자끼리의 접촉기회를 크게 하여 충돌을 유발(physical process), 플럭을 커지게 하는 역할을 한다. 플럭형성지에서 입자간 충돌에 의해 플럭을 형성하도록 하기 위해서 일정한 속도로 교반을 하게 되는데, 이때 물속에서의 입자들은 브라운 운동(Brownian motion), 유체전단력(fluid shear), 도차 침전(differential sedimentation)의 세가지 메카니즘에 의해 서로 접근한다고 알려져 있다. 브라운 운동(Brownian motion)은 주위에 있는 물 분자의 열역학적 불안정에 의해 콜로이드 입자가 계속해서 움직이는 운동을 말하며 온도와 밀접한 관계가 있다. 유체전단력은 외부로부터 에너지를 가하여 유체에 속도경사(G)가 생기도록 하여 그로 인해 입자끼리 충돌하도록 하기 위한 것으로서 대부분의 플럭형

성 공정에서는 이 G값을 설계나 운전인자로 상용하고 있다. 주로 입자의 크기가 $1\mu\text{m}$ 보다 크고 두 입자의 크기비가 약 10배 이내에 있을 때 유체전단이 주요한 메카니즘이 된다. 속도차 침전은 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 플럭형성지에서 체류하는 시간은 최소 20분~40분이 필요한 것으로 알려져 있으며, GT값은 Kawamura(1976)는 10,000~100,000, Sank(1979)는 20,000~200,000, 우리나라의 상수도 시설기준(1992)은 23,000~210,000으로 설정하고, 실제 G값은 75/sec~10/sec으로 권하고 있는데 G값을 너무 크게 하면 플럭이 깨어지므로 플럭을 특정 크기 이상으로 형성 시키려면 G값을 20이하의 값으로 하는 것이 좋다.



2.3.7 유기물 제거 메카니즘

수처리에서 금속염 응집제에 의한 응집은 체거름 응집과 흡착·전하중화(adsorption and charge neutralization) 메카니즘으로 구분된다. Amirtharajah와 Mills(1982)과 Amirtharajah와 Trusler(1986)는 이러한 응집 메카니즘에 따라 요구되어지는 금속산화 조건을 결정하기 위한 시도를 하였다. 그리고 최근에 용존유기물질이 THMs와 같은 소독부산물의 전구물질임이 밝혀지면서 이들을 최대한 제거하기 위한 방식으로 강화된 응집이라 하여 pH를 조절하므로써 용존유기물질을 최대한 제거하기 위한 혼화방식이 도입되고 있다. 하지만 강화된 응집은 엄밀히 따져 체거름 응집의 한 형태이다.

1) 탁도 응집 메카니즘

전하중화(adsorption and charge neutralization) 메카니즘

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

단량체 가수분해종인 모노머는 1초 이내에 형성되고, 중간형태의 폴리머는 1초 이내에 형성된다(O'Melia, 1972). 침전물형태의 알루미늄, $Al(OH)_3$ 의 형성은 더 느리고 1~7초 사이에 일어난다(Letterman et al., 1973). 그러므로 전하중화가 효과적으로 일어나기 위해서는 원수내에 응집제를 빠르게 분산시키는 것(0.1sec 이하)이 0.01~1초에서 발달하는 가수분해종이 콜로이드를 불안정화시키도록 하는데 필수적이다. 반면에 Randtke(1988)는 pH가 5~6일 경우 혼화 메카니즘이 흡착·전하중화가 된다고 보고한 바 있다. 또한 이(1998)의 연구에 의하면 수화과정에서 과량의 수소이온이 해리되면서 이들이 일시적으로 pH 4이하까지 저하시키는 것으로 보고하였다. 이때 알칼리도나 pH가 높을 경우에는 pH 저하현상이 매우 짧게 나타나며 용존유기물질 제거율이 저하되는 것으로 나타났다. 또한 응집제 확산시간이 pH 6.5이상에서는 수처리효율에 매우 큰 영향을 미쳤으나, 그 이하에서는 응집제 확산시간에 따른 차이점이 거의 없는 것

으로 보고하였다. 위의 점을 감안할 때 흡착-전하중화 메카니즘은 응집제 확산 시간과 가수분해 반응 시간이 결정하며, 응집제 확산시간은 조의 크기와 교반 강도에 의해 조절이 가능할 것으로 판단된다. 가수분해 반응 시간은 응집제 주입량, pH, 알칼리도 등이 복합적으로 작용하는 것으로 판단할 수 있다.

체거름(*sweep floc*) 메카니즘

체거름 응집은 앞에서 이미 설명되었듯이 응집제요구량 이상의 과량의 응집제를 주입하여 체거름에 의해 콜로이드 물질을 제거하는 방식으로서, 정수처리에서 가장 많이 사용되고 있는 혼화방식이다. 이렇게 많이 사용되는 이유는 수처리효율은 타 방식에 비해 상대적으로 낮은 편이지만 가장 안정적인 수처리효율을 나타내기 때문이다. 왜냐하면 앞의 응집이론에서 나타낸 바와 같이 체거름방식은 pH 및 최적응집제 주입량의 주입폭이 매우 넓다. 따라서 원수특성이 일부 변해도 응집특성이 크게 변하지 않으므로 정수의 수질을 어느정도 안정적으로 보장받을 수 있게 된다. 체거름응집이 안정적인 수처리 효율을 나타내는 또 다른 이유는 다음과 같다. 응집제가 주입되어 체거름응집이 일어나는 동안 생성된 침전물(철 또는 알루미늄 수산화물)과 원수중의 콜로이드 입자들 사이에는 물리적인 상호작용이 일어난다. 체거름응집 조건하에서의 일반적인 수처리공정에서는 물이 금속 자체의 용해도 보다 1000~10000배 정도 과포화되어 있어서 침전물 형태의 알루미늄은 1~7초 만에 매우 빠르게 침전물을 형성한다(Letterman et al., 1973). 따라서 이러한 조건하에서는 콜로이드와 응집제 간의 물질이동작용은 후속되는 플럭형성단계에 비해 덜 중요하다. 즉, 체거름 응집 조건하에서는 짧은 분산시간과 높은 강도의 급속교반조건이 전하중화 메카니즘에서 만큼은 중요하지 않고, 불안정화 단계동안의 응집제 양상과 플럭형성 단계동안의 이동 양상만이 중요하다. 이러한 결과는 Amirtharajah and Mills(1982)의 연구 결과에서도 잘 나타나는데, 이들의 실험에 의하면 평균속도경사를 $G=300/\text{sec}$ 에서 $G=1600/\text{sec}$ 까지 변화시켜 급속교반을 하였을 때 jar-test결과 30분 침전 후의 침전된 탁도는 동일하였다.

2) 유기물질 응집 메카니즘

일반적으로 응집공정 및 메카니즘은 수중에 존재하는 콜로이드상 물질을 제거하는데 중점을 두어 연구되어 왔다. 그러나 유기물질의 90%이상을 차지하는

부분은 용존상(DOC)으로서 입자상인 콜로이드의 응집과는 상당한 차이가 있다. 이에 따라 입자상 물질과 유기물질의 응집의 차이점은 Table 2.3.5와 같이 요약할 수 있다. Fig 2.3.5는 콜로이드상 입자와 유기물질 응집의 관계를 나타내는데 여기서 나타난 바와 같이 유기물질의 응집은 상(相)의 변화과정을 거쳐 입자상 물질로 전환된 후 floc형성이 진행된다. 이러한 상태변화 즉, 유기물질의 응집은 수용액과 응집제의 화학적특성에 의하여 크게 좌우된다. 이러한 용존성 유기물질은 대부분의 자연수의 pH 조건에 있어서 음이온성을 띠고 있으며 음이온의 전하는 주로 카르복실기와 페놀기와 같은 작용기를 가지고 있고 pH에 따라 이러한 작용기의 전하가 이동된다. 따라서 수중에서 pH가 증가함에 따라 작용기의 재용해로 인하여 더욱 안정한 상태로 있으며 음으로의 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun (1983)은 유기물질 중 분자량이 작은 풀빅산의 경우가 비교적 분자량이 큰 휴믹산 보다 강한 음의 전하를 띠는 것으로 보고하였다.

유기물질의 표면전하는 용액의 pH에 따라 변하게 되는데 pH가 증가함에 따라 음전하의 세기가 점점 증가하게 된다. 유기물질이 이온화되는 경향이 클수록 극성을 띠고 있는 물분자와의 친화력이 더욱 증가하고 이에 따라 더 수중에 안정한 성질을 띠게 된다. 또한 유기물질 중 휴믹 물질은 그 표면에 띠고 있는 극성을 가진 기능기, 즉 카르복실기, 페놀기, 수산기, 케톤의 특성에 따라 수용액상에서 휴믹 물질의 특성이 결정된다. 휴믹 물질에 있는 이러한 기능기들은 유기물 표면에 극성과 전하특성을 띠게 만들며 이에 따라 휴믹 물질의 용해도를 증가시킨다. 유기물질의 용해도가 증가할수록 친수성은 증가하고 이에 따라 수중에 더욱 안정한 상태로 존재하게 된다.

Table 2.3.5 Comparison of alum coagulation dilute clay suspensions and humic substances

	Dilute clay suspension	Humic substances
pH sensitivity	independent	dependent
Optimum coagulation pH	pH 6.5–7.5	pH 5–6
Effect of overdosing	Restabilization	less dense and smaller floc
Required dose	rather independent	proportional

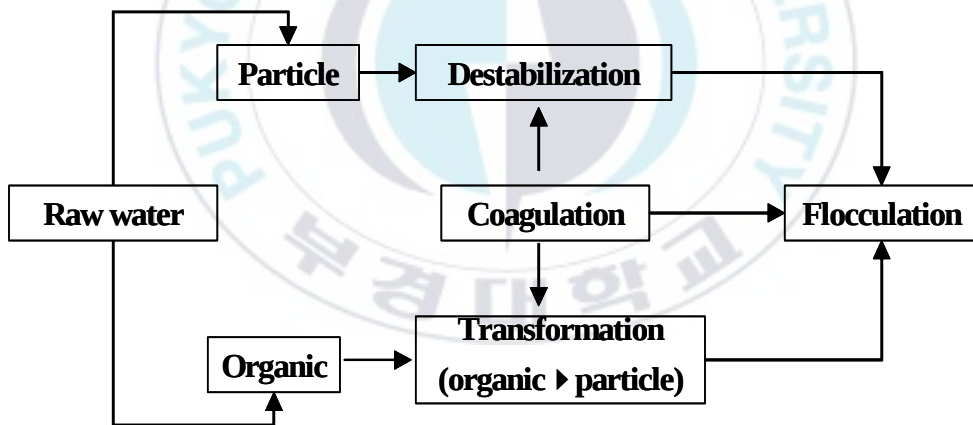


Fig. 2.3.5 Particle and Organic matters coagulation and removal.

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

Precipitation of Metal-Humic Substance Complexes

“침전물 형성(precipitation)”이란 용액상에서 분리 가능한 입자상으로 존재하는 상태를 말한다. 즉, 유기물질의 응집에 있어서 침전물형성이란 응집에의 금속이온과 유기물질의 용존성 성분으로부터 고형물이 형성되는 것을 말한다. 음이온성 전하를 띠고 있는 유기 리간드는 양이온성 전하를 띠고 있는 알루미늄 가수분해종과 강한 정전기적 반응에 의하여 착화합물(complexation)이 형성되어 음전하가 중성화될 때 침전물이 형성된다. 이러한 metal-humate 착화합물 형성에 의한 침전물 형성은 수산화고형물($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$)의 형성보다는 더 낮은 pH에서 이루어진다. Dempsey *et al.*(1984)에 의한 연구결과에 따르면 혼화공정동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작아 침전은 잘 되지 않으나 여과에 의해 제거될수 있다고 하였다. 이렇게 형성된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 와 함께 응집되어 침전가능한 크기의 플러크로 형성된다.

Adsorption of humic Substances onto Solid Hydroxide Precipitates

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

일반적으로 위에서 언급한 유기물질의 응집 메카니즘 중 알루미늄-휴믹물질 형태의 착화합물 형성은 pH 4~6범위, $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 표면에서의 흡착은 pH>7.0인 조건에서 주로 일어난다 Fig. 2.3.6과 같이 알루미늄에 의한 유기물의 응집에

대하여 가수분해의 과정과 이에 따른 유기물과의 흡착이 이루어져 최종적으로는 비결정형의 고형물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전물에 유기물의 흡착으로서 유기물의 응집이 이루어짐을 알 수 있다. 여기서 모노머성 알루미늄종 또는 폴리머성 알루미늄종과 유기물의 반응은 고형물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전물보다는 빠르게 이루어지며 이에 따라 알루미늄-유기물의 착화합물에 따른 침전물이 형성되며, 또한 이는 고형물인 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전물상에 흡착이 이루어질 수 있다. 특히 저탁도 고 TOC의 상수원수의 경우에 형성되는 알루미늄-휴믹물질 침전물은 침전에 의해 제거가 용이한 큰 플록으로 형성되기 어렵다. 이러한 경우 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 에 의한 흡착 또는 제거를 응집에 의한 유기물질의 제거가 효율적일 것이다.

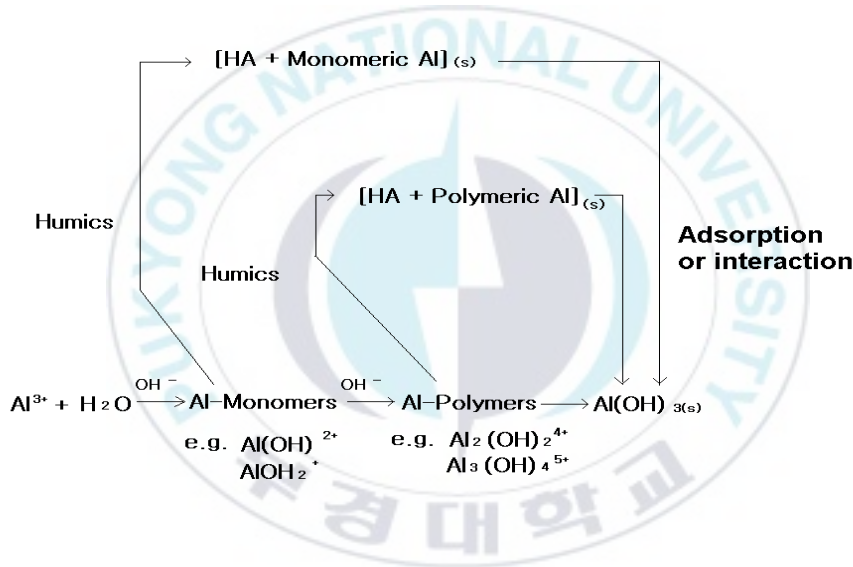


Fig 2.3.6 Mechanisms for alum coagulation of humic substances (Dempsey, 1989).

Edward와 Van Benschoten (1994)의 연구결과에 따르면 유기물질 응집의 경우 콜로이드성 입자상 물질의 응집보다 대체로 낮은 pH 범위에서 더 효율적으로 이루지며 응집제로서 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 메카니즘은 전하중화 및 흡착 그리고 제거를에 의한 연속적인 단계에 의하여 이루어지며, 특히 유기물 제거는 pH에 의해 금속염과의 화학양론적으로 일어남을 알 수 있다.

유기물질의 응집특성은 유기물질의 조성에 따라 상당한 차이가 나기도 한다. 일반적으로 소수성 (휴믹산 and 풀빅산), 고분자성 유기물, 이온화가 적은 조건 (낮은 pH)에서 유기물의 응집이 보다 효율적으로 일어난다. 또한 분자량이 보다 큰 휴믹산이 풀빅산보다 응집이 용이하다. 유기물의 성상이 각기 다른 원수를 이용하여 유기물질 응집에 대한 연구결과를 통하여 Edzward (1995)은 다음과 같은 결과를 얻었다.

-휴믹물질 함량이 높은 물 (높은 SUVA 값) : 50%이상의 DOC 제거가 가능하며 SUVA 범위가 4~5인 경우 약 70%의 DOC, 80~90%의 UV₂₅₄의 제거가 가능하다.

-휴믹물질 함량이 낮은 물 (낮은SUVA 값) : DOC 농도가 응집제 주입량에 미치는 영향이 적으며 50%이하의 DOC제거가 가능하며 SUVA<3 인 경우 약 30%이하의 DOC, 30~60%의 UV₂₅₄의 제거가 가능하다.

따라서 UV₂₅₄ 흡광도를 더욱 많이 흡수하는 구조를 가진 고분자량의 방향족 물질인 소수성 성분의 유기물질의 경우 응집에 의한 제거가 훨씬 용이하게 일어난다고 할 수 있다.

III. 재료 및 방법

3.1 시수특성

본 연구에서 사용된 시수는 알루미늄 가수분해중 분포실험과 응집실험에서 사용된 시수로 크게 구분된다. 알루미늄 가수분해중 특성 실험에 사용된 시수는 알루미늄의 가수분해 반응 시 순수 알루미늄 가수분해중 변화를 살펴보기 위하여 순수를 이용한 제조수와 실제 정수장 조건에서 영향을 살펴보기 위하여 낙동강 원수를 사용하여 비교 분석하였다.

낙동강 원수는 하류부인 물금지역에서 취수하여 원수 성상이 변화하는 것을 막기 위해서 운반 즉시 실험 하였다. 낙동강원수의 경우 응집실험에 사용된 시수는 낙동강 원수를 그대로 사용하여 탁도가 평균 6 NTU로 유지하며 실험을 수행하였다. 순수를 이용한 제조수는 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 NaHCO_3 를 사용하여 이온강도를 0.1 N로 조정하였으며 알칼리도는 50 mg/L로 고정하였으며 초기 pH 7.2에서 실험을 실시하였으며 낙동강 원수는 원수채수 후 다른 조정없이 원수조건 그대로 사용하였다.

또한 응집실험에 사용된 시수는 휴믹산을 이용한 인공시수와 낙동강 원수이다. 낙동강원수의 경우 응집실험에 사용된 시수는 낙동강 원수를 그대로 사용하여 탁도가 평균 6 NTU로 유지하며 실험을 수행하였으며 용존성 유기물질의 거동을 조사하기 위한 시수는 입자상물질의 영향을 최소화 하기 위하여 시수 채취 후 $1.2\ \mu\text{m}$ 여과지를 이용하여 입자상물질을 제거한 후 실험을 실시하였다. 휴믹산을 이용한 인공시수는 시그마사에서 판매하는 휴믹산을 사용하였으며 휴믹산의 표준용액은 10g의 휴믹산을 취하여 30%의 NaOH 용액에 첨가하여 열을 가하여 고온을 유지하면서 5일 간 녹인 후 3 일 동안 침전시켜 $0.45\ \mu\text{m}$ 필터를 이용하여 입자상 물질을 제거한 후 농염산을 이용하여 pH 7로 조정하여 사용하였다. 휴믹산을 이용한 인공시수 제조에는 증류수를 사용하였으며 낙동강 원수의 평균적인 알칼리도(45 mg/L as CaCO_3)를 유지하기 위하여 1 N NaHCO_3 를 이용하여 50 mg/L (as CaCO_3)를 유지하였으며 초기농도는 약 4 mg/L로 조정하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 시수의 특성에 대하여 Table 3.1.1에 자세히 나타내었다.

Table 3.1.1 Characteristics of sample water

Item	Unit	Nakdong river water	Artificial water
Temp.	℃	13–22	18–20
pH	–	7.4–7.8	7.2
Turbidity	NTU	6(0.2)*	0.2
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.06	–
TOC	mg/L	4.0	4.0
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	45–50	45–50

* ()는 시수 채취 후 1.2 μm filter를 이용하여 입자상물질을 제거한 후 탁도

3.2 실험장치

본 실험에 사용된 교반장치는 응집실험에서 일반적으로 많이 사용하고 있는 자테스터장치로서 6개의 교반장치를 갖추고 있다. 알루미늄 가수분해종 특성실험은 교반조건과 응집조건에 대하여 세부적으로 살펴보아야 하기 때문에 미세한 영향을 줄이기 위하여 6개의 장치 중 1개의 장치만을 사용하였으며 일정한 간격을 두고 다른 조건의 실험을 수행하였다.

또한 응집실험과 유기물 거동실험은 자테스터장치의 6개 교반장치를 다 이용하여 실험을 수행하였다. 사용된 교반장치 패들의 크기는 2.54cm × 7.6cm이며 교반속도를 조절할 수 있는 장치(Phipps & Bird사)이다. 교반에 사용된 반응조 부피는 2 L용량의 사각형태를 취하고 있다. 또한 교반강도의 정확한 적용을 위하여 반응조 부피, 형태에 따라 교반시 사용되는 동력등을 감안하여 제조사에서 제시한 교반강도 값을 사용하였다. 사각형 형태의 장치의 장점은 교반하는 동안 물의 회전에 의한 vortex를 감소시키며 재질이 두껍고 아크릴로 제작되었기 때문에 열의 전달이 낮아 실험동안 온도의 변화가 작다. 이러한 장치의 형태를 Fig. 3.2.1에 나타내었다.

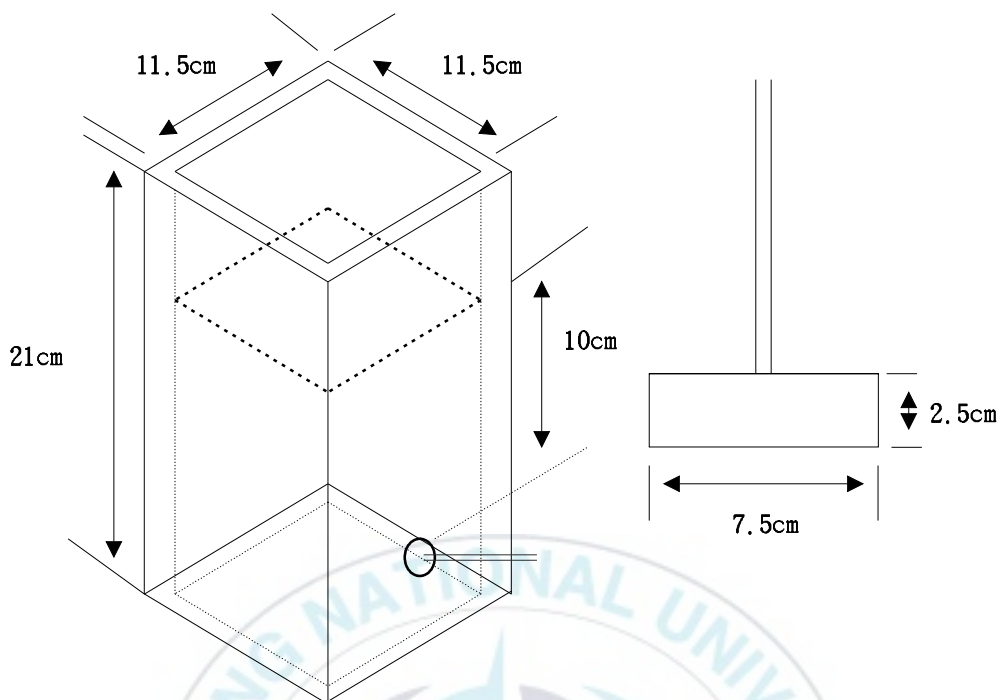


Fig. 3.2.1 Schematic diagram of Jar and paddle.

3.3 실험방법

3.3.1 알루미늄 가수분해중 특성실험방법

급속교반중에 교반조건과 응집조건에 따른 알루미늄 가수분해중의 분포특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 Alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)과 무기고분자응집제인 PSOM을 사용하여 가수분해중의 분포특성을 조사하였다. 알루미늄 가수분해중 특성 실험에 사용된 자테스터는 2 L용량의 사각형 차로 패들식 임펠러를 사용하였다. 응집제 주입은 0.25 M 표준용액을 제조하여, 실험중 응집제의 급격한 성상변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24 시간 전에 10 g/L로 희석하여 사용하였다. Table 3.3.1는 본 실험에 사용된 Alum과 PSOM 응집제의 알루미늄 가수분해중 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노머성 알루미늄이 83 %, 폴리머성 알루미늄이 8 %, 침전물형태의 알루미늄이 9 %로 분포되어 있었으며 PSOM 응집제의 모노머성 알루미늄이 52 %, 폴리머성 알루미늄이 20 %, 침전물형태의 알루미늄이 18 %로 분포되어 있었다. 급속교반의 교반강도는 $G=150$ /sec, $G=550$ /sec의 2가지

교반강도에서 GT(Gradient velocity Time)값은 약 5000, 15,000, 30,000으로 고정하여 교반시간을 변화시키며 실험을 수행하였다. 본 연구의 알루미늄 가수분해종 특성실험에 사용된 시수는 3.1절에 설명한 바와 같이 알루미늄의 가수분해 반응시 순수 알루미늄 가수분해종 변화를 살펴보기 위하여 순수를 이용한 제조수와 실제 정수장 조건에서 영향을 살펴보기 위하여 낙동강 원수를 사용하여 비교 분석하였다.

Table 3.3.1 Chemical characteristics of coagulants

	Concentration	Al _a [*]	Al _b [*]	Al _c [*]
Alum	1×10 ⁴ mg/L	83%	8%	9%
PSOM	7.4 % (as Al ₂ O ₃)	52%	20%	18%

* Al_a: monmeric Al, Al_b: polymeric Al, Al_c: precipitate Al

알루미늄 가수분해종을 분석하는 방법에는 8-quinolinol chloroform 추출방법, 페론 (8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, 알루미늄 방법, Al NMR과 FI-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 페론 방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며 페론 분석법에 의하여 분류된 알루미늄 가수분해종은 Al NMR와 FI-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다 (Jardine and Zelazny, 1986; Parker and Bertsch, 1992). 본 연구에서는 알루미늄 가수분해종의 특성을 조사하기 위하여 착화합제와의 반응률에 기초로 한 페론 분석법을 통하여 특성실험을 실시하였다. 페론과 알루미늄 가수분해종과의 상호반응은 (1) 모노머성 알루미늄 가수분해종은 페론과 빠르게 반응하여(30 sec 이내)흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 알루미늄은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3) 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. 알루미늄 가수분해종 분석을 위한 알루미늄 표준용액은 모노머성 알루미늄 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞게 희석하여 사용하였다. 페론 분석법에 의한 최대 적정 범위는 3

mg/L(as Al)로 그 이하의 범위의 농도에서 실험을 실시하였다. 특성실험에 사용된 발색시약 제조는 다음과 같다. 페론 혼합시약 [(ferron = 2.85×10^{-3} mol + 1-10, o-phenanthroline = 2.52×10^{-4} mol)/L] 500 mL를 초산나트륨(4.3 mol/L) 200 mL와 염산히드록실아민시약 [(NH₂OH · HCl 100g + 농염산 40 mL)/L] 200 mL가 혼합된 시약에 가하여 1L로 만들었다. 제조된 페론의 농도는 1.45×10^{-4} mol/L이며 발색시약은 제조 후 5 ~ 7 일 동안 숙성하여 사용하였으며 발색시약의 보존기간은 20~30 일 정도 사용 가능하다. 제조된 페론을 이용한 알루미늄 가수분해종의 구분을 위한 실험절차는 다음과 같다. 시료를 주입하기 전에 발색시약 10 mL를 회석수(순수)에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들어 준다. 1 cm 석영 셀을 사용하여 370 nm에서 UV 흡광광도기를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 총알루미늄량의 측정에는 ICP를 사용하였다.

이때 알루미늄과 페론 사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다 (Smith, 1971).

$$Al_t = Al_a + Al_b^0 (1 - e^{-kt}) \quad (3-1)$$

여기서, Al_a = 모노머성 알루미늄

Al_b^0 = 0 시간에 용액내에 존재하는 폴리머성 알루미늄

Al_t = t 시간에 페론과 반응한 알루미늄

k = Al_b 종의 1차 반응속도 상수

페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응시간에 따른 반응속도상수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$Al_{a,t} = Al_{a,0} (1 - e^{-kat}) \quad (3-2)$$

$$Al_{b,t} = Al_{b,0} (1 - e^{-kbt}) \quad (3-3)$$

여기서, $Al_{a,t}$ = 시간 t에서의 모노머성 알루미늄 농도

$Al_{a,0}$ = 모노머성 알루미늄의 농도

$Al_{b,t}$ = 시간 t에서의 폴리머성 알루미늄 농도

$Al_{b,0}$ = 폴리머성 알루미늄의 농도

k_a = 모노머성 알루미늄의 1차 반응속도 상수

k_b = 폴리머성 알루미늄의 1차 반응속도 상수

3.3.2 응집실험 및 유기물 거동 실험방법

응집실험에 사용된 응집제는 알루미늄 가수분해중 실험과 동일하게 일반적으로 많이 사용되고 있는 alum과 무기고분자 응집제를 대표하여 PSOM 응집제를 사용하였다. 응집제 주입을 위한 응집제 농도는 PSOM 응집제의 경우 희석하는 동안의 알루미늄 화학종의 변화를 막기 위해서 원액을 그대로 사용하였으며 alum($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$)의 경우 0.25 M 표준용액을 제조 후, 응집제 정상변화에 따른 오차를 최소화하기 위하여 실험전날 초순수를 사용하여 10 g/L로 희석하여 사용 하였다. 응집의 교반 조건을 사용하기 위하여 교반속도(rpm)에 따른 평균속도경사(G) 값은 예비실험에 의하여 결정하였다. G 값 및 교반시간은 예비 실험한 결과 급속교반조건을 각각 250 rpm($G = 550/\text{sec}$ at 20°C)과 100 rpm ($G = 150 /\text{sec}$ at 20°C), 2가지 교반강도에서 GT(Velocity Gradient Time)값은 약 5000, 15,000, 30,000으로 고정하여 교반시간을 변화시키며 실험을 수행하였다. 3가지 GT값은 기계식 혼화공정의 일반적인 GT 범위와 In-line 정적혼화조건을 고려하여 3가지 범위로 고정하여 실험을 수행하였다. $G = 550/\text{sec}$ 의 경우 교반시간은 9초, 27초, 54초이었으며 $G = 150 /\text{sec}$ 의 경우 교반시간은 33초, 90초, 140초에서 실시하였다. 응집 pH 실험은 크게 3가지 형태로 수행하였다. pH 조정없이 원수를 그대로 사용하는 Ambient pH조건, 응집메카니즘에 따라 전하중화 메카니즘을 유발하는 pH 5.5, 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 실험을 수행하였다. 응집 pH가 전하중화 메카니즘을 유발하는 pH 5.5와 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0인 경우 각 pH 조정은 원수를 미리 0.5N HCl 및 NaOH로 적정함으로서 구해진 산 및 염기의 주입량을 각 pH에 따라 산정한 후 응집제 주입 직전 각 자에 적정량을 주입한 후 급속혼합 직후에 pH를 측정하였다. 유기물 거동실험은 응집실험과 동일한 실험방법으로 수행하였으며 급속교반 시간에 따라 유기물 거동과약을 위하여 급속교반시간에 따라 주기적으로 주사기를 이용하여 시료를 채취하여 탁도와 유기물 분석을 실시하였다.

3.3.3 유기물의 성상별 분류

본 실험에서는 유기물질(NOM)을 소수성 물질인 휴믹물질과 친수성 물질인 비휴믹물질로 분리하기 위하여 Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 이용하였다. 각 수지를 사용하기전의 수지 자체의 DOC가 매우 높기 때문에(약 1,000 mg/L), 먼저 수지의 전처리 과정을 거쳐야 한다. 본 실험에 사용된 수지의 세척과정은 다음과 같다.

- ① 수지를 0.1 N NaOH 용액에 24시간 이상 담가 둔다.
- ② Soxhlet 추출장치를 이용해서 헥산, 메탄올, 아세트니트릴, 디에틸에테르, 메탄올순으로 각 용매를 24시간 동안 Soxhlet 추출하며 총 5일 동안 실시한다.
- ③ 추출시킨 수지를 메탄올 또는 0.1 N NaOH 용액에 보관한다.
- ④ 칼럼에 전처리된 수지를 충전한다.
- ⑤ 순수, 0.1 N NaOH, 0.1 N HCl의 순으로 칼럼 유출수의 DOC가 1 mg/L 이하로 될 때까지 산과 염기를 통과시킨다 (Thurman *et al.*, 1981; Leenheer, 1981). 이때 칼럼에 충전된 수지를 건조된 상태로 두어서는 안되기 때문에 실험하는 동안 적어도 bed 부분에 대해 1 bed volume 정도는 축축히 유지한다. 그리고 수지가 충전된 칼럼으로의 시수의 통과속도는 4 mL/min으로 일정하게 유지시킨다.

세척과정을 거친 칼럼에 시수를 통과시킨다. 통과시키기전 시수를 0.45 μm 멤브레인 여과지로 여과시킨 후 시수를 pH 2로 산성화시킨 다음 Amberlite XAD-8에 통과시킨다. Amberlite XAD-8 수지에 흡착된 물질은 0.1N NaOH 250 mL로 탈착시켜, 그 유출수를 0.1N HCl으로 pH 1로 산성화시켜 2시간 방치한 후 0.45 μm 여과지로 여과하여 그 여액을 풀빅산라고 분류하며, 여과지 위에 남은 잔류물은 0.1N NaOH 250 mL로 용해시켜서 그 용액을 휴믹산라고 분류한다 (Yeh *et al.*, 1993). 그리고 Amberlite XAD-4 수지를 통과한 유출수를 non-acid hydrophilics라고 분류하며, Amberlite XAD-8과 XAD-4 수지를 통과한 유출수 간의 차이를 hydrophilic acid라고 분류한다 (Croue *et al.*, 1993). 모든 수지 통과시 유속은 4 mL/min으로 유지한다. 이상과 같은 유기물 분류 과정을 고려하여 본 연구에서는 친수성과 소수성 물질로 분류하여 실험을 수행하였으며 분류절차에 대해서는 Fig. 3.3.1에 간략히 도식화하였다.

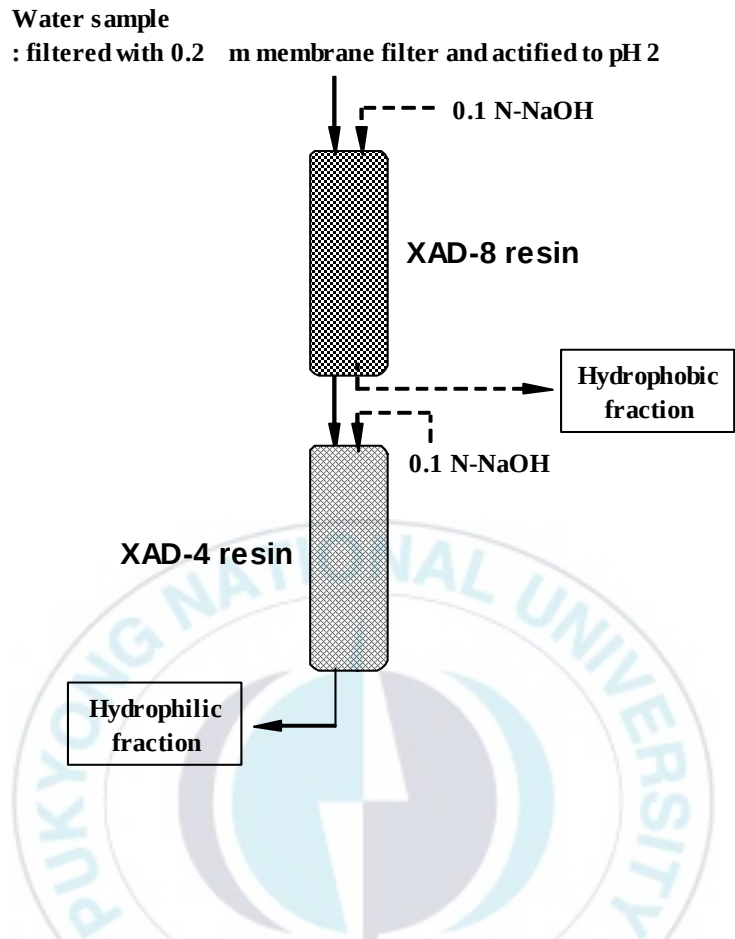


Fig. 3.3.1. Analytical procedure for NOM fractionation.

3.3.4 플럭 크기 평가방법

일반적으로 여과의 목적은 여과기를 통해 흘러가는 물속의 입자상물질을 제거하기 위함이다. 여과 공정에서 효과적인 입자제거는 여과속도, 공극크기, 조의 깊이등에 대한 기본적인 설계기준 뿐만 아니라 다음의 인자들에 영향을 받는다.

- ① 매디아 표면으로 입자의 이동
- ② 매디아 표면에 입자의 부착
- ③ 여과공정을 적용할 입자의 농도와 크기

여과공정에 대한 bench-scale의 실험으로 수처리 공정을 평가하기는 어렵다. 결국 실험실에서 실험한 결과와 실제 플랜트 운영결과가 항상 비슷한 결과를 가질 것이라고는 확신할 수 없다. 그러나 여과된 물의 수질을 파악하고 성능을 평가하는데 있어 bench-scale의 여과공정으로도 충분하다. 따라서 생성된 플럭의 크기에 대한 특성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 bench-scale의 여과공정을 이용하여 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 여과지는 bench-scale의 여과공정실험에 사용되는 0.45 μm 의 멤브레인 여과지, 1.2 μm 유리섬유여과지를 사용하였으며 플럭크기의 영향을 세부적으로 살펴보기 위하여 0.22 μm 멤브레인 필터를 사용하였다. 0.45 μm 멤브레인 필터는 0.45 μm 의 여과지를 통과하는 자연상태의 유기물질은 경험적으로 입자상 상태이기 보다는 용존성 물질로 간주된다. 즉 0.45 μm 멤브레인 필터를 이용하여 용존성 물질이 입자상 물질로 전환되는 거동을 파악할 수 있다. 1.2 μm 유리섬유필터는 생성된 플럭중 통과되는 입자상물질의 영향을 조사하며 여과후 수질평가에 대한 영향을 파악하는데 그 목적이 있다.

3.3.5 수질분석방법

본 연구에서 실시된 수질분석은 Standard methods(APHA-AWWA-WEF, 1998)에 의해 수행되었으며 수질분석 항목은 다음과 같다.

1) 탁도

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액으로 검량선을 작성하였고 2차 표준액으로 확인 후 탁도를 측정하였다. 탁도는 cell내의 기포 생성에 주의하며 cell을 흔들어 준 이후 탁도를 측정하였다.

2) 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 실시 하였다. 시료 분석은 즉시 실시 하였으며 그렇지 못할 경우 빛과 대기에 노출되지 않도록 하여 4℃에서 보관 하였다.

3) UV-254

여러 유기탄소 화합물들이 수중에서 lignin, tannin, 휴믹물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물질은 200~400nm의 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 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유때문에 UV~254 nm가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다 (Edwald et al., 1985).

시료는 A/E 유리섬유여과 (Gelman Science)를 사용하여 여과한 후 1-cm 석영 cell을 사용하여 파장 254 nm에서 흡광광도계를 사용하여 측정하였다.

4) Alkalinity

응집제가 가수분해 과정에서 소모하는 알칼리도는 적정방법으로 측정하였다. 알칼리도는 황산 0.02 N을 사용하여 시수를 pH 4.3까지 중화하는데 소요되는

황산의 당량을 CaCO_3 로 환산하여 표시하였다.

앞서 설명한 수질분석에 사용된 분석방법 및 기기를 Table 3.2.2에 나타내었다.

Table 3.3.2 Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
pH	—	pH-Meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	NTU	Turbidity-Meter (HACH, 2100P)
TOC	mg/L	Combustion/non-dispersive infrared gas analysis method (TOCAnalyzer, Model TOC-5000, SHIMADZU)
UV-254	cm^{-1}	UV-Spectrophotometer (UV-1201, SHIMADZU)
Alkalinity	mg/L(as CaCO_3)	Standard Method(Titration Method)

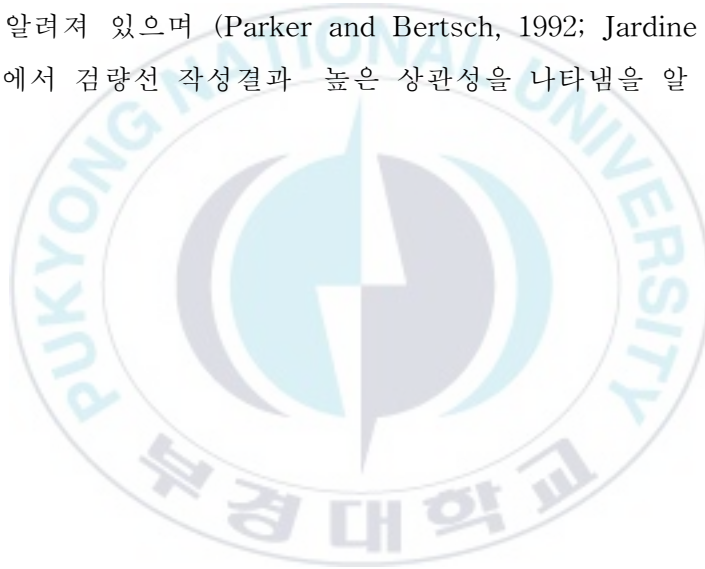
IV. 결과 및 고찰

4.1 알루미늄 가수분해종 분포특성

4.1.1 알루미늄 가수분해종 결정 및 검량선 작성

Fig. 4.1.1은 모노머성 알루미늄 가수분해종과 페론 사이의 반응을 살펴보기 위하여 모노머성 알루미늄만이 존재하는 표준용액을 제조하여 알루미늄 농도에 따라 알루미늄 가수분해종과 페론과의 시간에 따른 반응을 살펴보았다. 일반적으로 페론을 이용한 알루미늄 가수분해종 분포의 측정은 다양한 알루미늄 가수분해종의 존재로 인하여 정확한 측정이 상대적으로 어렵다. 따라서 많은 연구자들은 페론과 알루미늄 가수분해종과의 상호반응에 있어서 모노머성 알루미늄 가수분해종은 페론과 빠르게 반응하여 (30 sec-3 min 이내) 흡광도가 즉시 일정하게 되며 폴리머성 알루미늄 가수분해종은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하여 연구를 진행하였다 (David and Parker, 1992). 이에 따라 좀 더 정확한 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 파악하기 위하여 모노머성 알루미늄이 존재하는 시수를 제조하여 페론과 반응이 끝나는 시점을 측정하였다. 페론과 모노머성 알루미늄의 반응시간을 살펴본 결과 알루미늄 농도에 상관없이 적용된 농도범위(0.032 mg/L ~ 3.2 mg/L)에서 시간에 따른 페론과의 반응은 유사한 경향을 보이고 있다. 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응이 시작된 반응초기에는 급격한 반응을 보이며 반응이 빠르게 진행되고 있으나 반응시간이 1분이 경과한 후 부터 미미한 증가율을 보이고 있으며 반응시간이 3분이 경과한부터 거의 평형에 도달함을 알 수 있었다. 일반적으로 모노머성 알루미늄 가수분해종의 경우 30 초에서 3 분 이내에 거의 반응이 끝나는 것으로 보고되었으나 본 연구에서는 Fig. 4.1.1에 나타난 바와 같이 3 분 정도의 반응이 진행되어야 모노머성 알루미늄 가수분해종이 페론과의 반응이 끝나 일정하게 됨을 알 수 있었다. 특히, 페론을 이용한 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 조사하기 위해서는 모노머성 알루미늄의 반응시간을 충분히 고려되어야 정확한 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 파악할

수 있으리라 판단된다. 따라서 본 연구에서는 알루미늄 가수분해중 분포에 대하여 정량분석시 모노머성 알루미늄은 페론과의 반응시간을 3분을 기준으로 하였으며 폴리머성 알루미늄의 경우 2시간을 기준으로 특성분석을 실시하였다. Fig. 4.1.2는 정량적인 알루미늄 가수분해중 분포를 파악하기 위하여 알루미늄 농도와 페론과의 반응에 따른 검량선 작성결과를 나타내었다. 알루미늄 표준용액은 모노머성 알루미늄 종만이 존재하는 표준용액을 사용하여 분석을 실시하였다. 알루미늄 가수분해종의 정량분석을 위한 검량선 작성결과, 그림에서 나타난 바와 같이 저농도에서 고농도까지 높은 상관성을 보이고 있으며 상관계수는 0.998이상으로 나타나 페론분석에 의하여 알루미늄 가수분해종의 정량분석이 가능하였다. 또한 흡광도를 이용한 페론반응에 의한 적정범위는 최대 $90 \mu\text{g}/25 \text{ mL (as Al)}$ 로 알려져 있으며 (Parker and Bertsch, 1992; Jardine and Zelazny, 1986) 본 연구에서 검량선 작성결과 높은 상관성을 나타냄을 알 수 있었다.



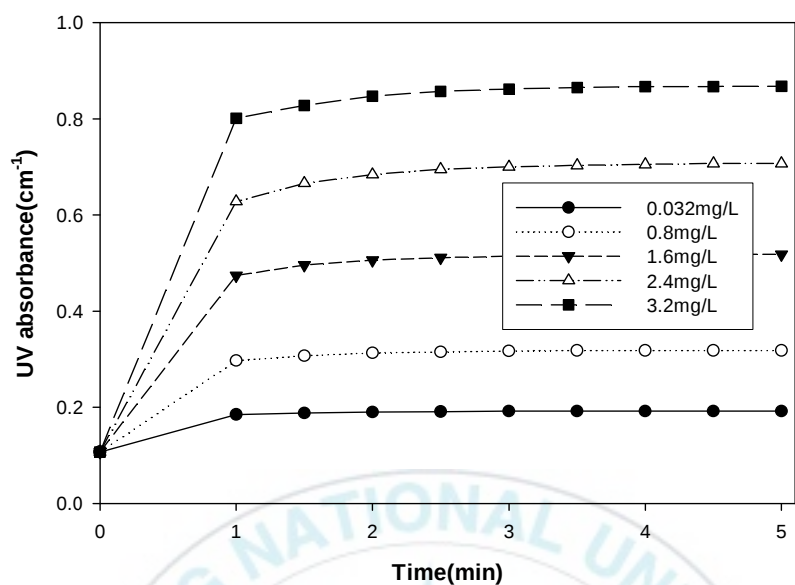


Fig. 4.1.1 Ferron reactions with monomeric Al concentration.

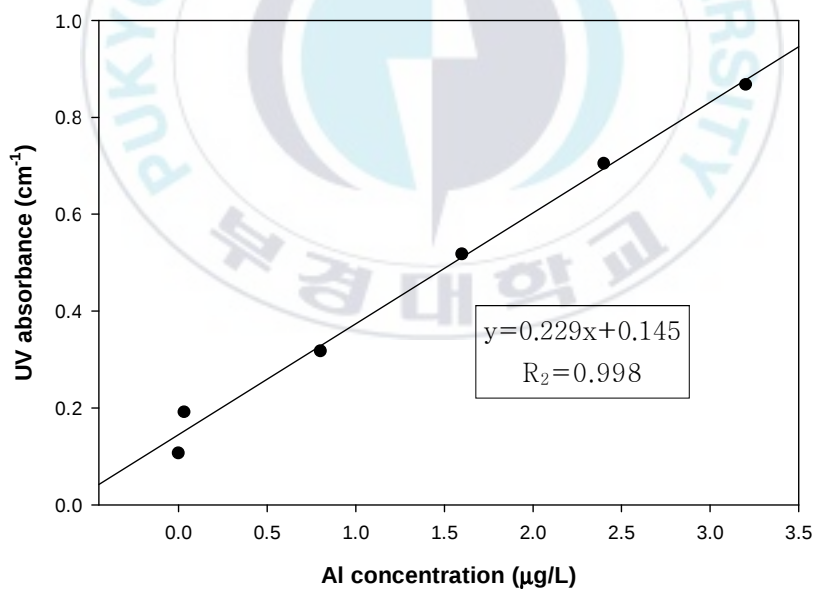


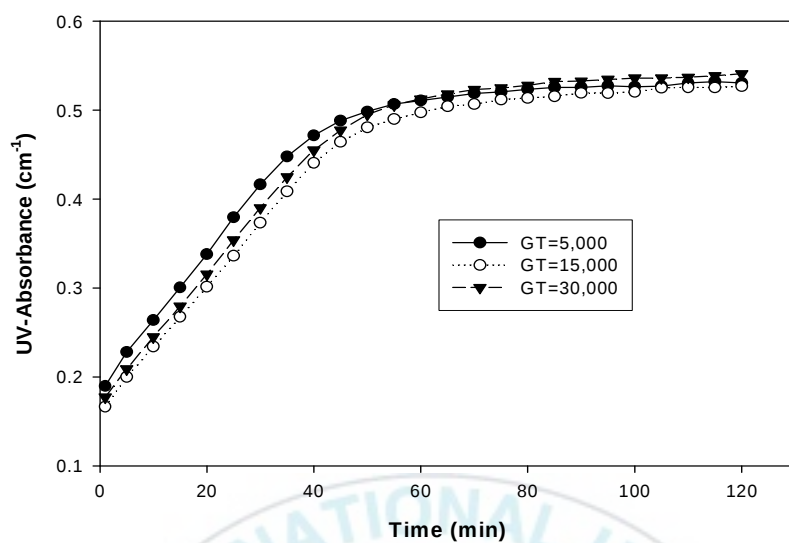
Fig. 4.1.2 Correlation of absorbance and standard Al solutions.

4.1.2 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

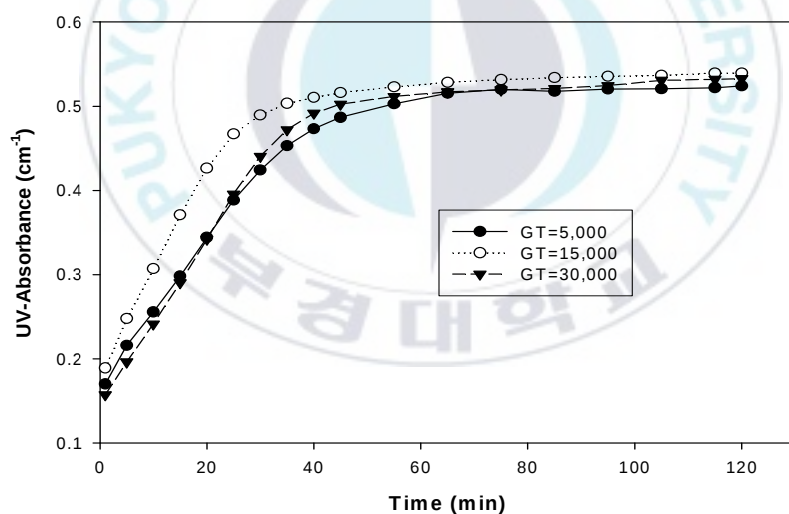
1) 급속교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

급속교반 조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 살펴보기 위하여 교반강도와 교반시간에 따른 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응시간에 대한 영향을 살펴보았다. Fig. 4.1.3(a)는 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. 알루미늄의 가수분해 반응시 유기물과 탁도에 대한 영향을 없애기 위해서 순수를 사용하였으며 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수를 이용한 제조수는 NaHCO_3 를 사용하여 이온강도를 0.1 N 로 조정하였으며 알카리도는 50 mg/L (as CaCO_3)로 고정하였으며 초기 pH는 7.5에서 실험을 실시하였다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용되는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 0.1 mM (as Al)로 주입하였다. 응집제 첨가후 알루미늄 가수분해종분포를 파악하기 위하여 수중에서 생성되는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응을 2시간까지 지속하여 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 반응초기에 흡광도값의 빠른 증가를 나타내고 있다. 이는 앞서 Fig. 4.1.1에서 모노머성 알루미늄 반응을 살펴본 바와 같이 모노머성 알루미늄가수분해종과 페론과의 반응이 일어나 반응이 급격히 진행됨을 알 수 있으며 반응시간이 3 분이 지난후에는 다양한 형태의 폴리머성 알루미늄이 페론과 반응함을 알 수 있다. 1 시간 이하의 반응시간에서는 1 시간 이상의 시간에 비하여 반응이 빠르게 일어나고 있다. 이는 반응초기에는 폴리머성 알루미늄 종류 중 크기가 작은 폴리머성 알루미늄이 페론과 반응을 급격히 일으키기 때문이며 크기가 큰 폴리머성 알루미늄은 일정한 시간이 지난 후에 페론과 반응을 일으키므로 반응시간이 길어질수록 반응율은 천천히 일어난다. 교반시간에 따른 영향을 살펴보면 그림에서 나타난 바와 같이 순수에서 교반시간에 따른 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 거의 일정한 반응률을 보이고 있음을 알 수 있다. 다시 말하면 0.1 mM 응집제를 첨가시 수중에서 생성되는 알루미늄 가수분해종은 교반시간에 대한 영향은 거의 받지 않는 것으로 판단된다. Fig. 4.1.3(b)는 $G=550/\text{sec}$ 에서 교반 시간에 따른 영향을 살펴보았다. 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 으로 운전한 경우 반응속도의 차이는 나타나고 있으나 전체적인 종함량의 변화는 나타나지 않고 있다. 이는 $G=550/\text{sec}$ 의 교반강도가 $G=150/\text{sec}$ 의 경우에 비하여 상대적으로 크기 때문에 응집제 첨가와 동시에 빠른 응집제의 혼합을 유발하여 교반시간에

따른 반응률의 변화를 보이는 것으로 판단된다. 알루미늄 가수분해 반응은 10 초안의 빠른 시간에 끝나기 때문에 교반강도의 영향이 크게 작용한다. 따라서 $G=150/\text{sec}$ 에 비하여 $G=550/\text{sec}$ 에서 교반시간에 따른 영향이 크게 나타나고 있다. Batchelor et al. (1986)의 연구에서 batch 반응조에서 30 초에서 30 분까지의 다양한 교반시간에서 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 증가를 설명하였으며, Clark(1987)의 연구에서도 일정한 교반강도 이상의 강한 혼합조건에서는 침전물 형태의 알루미늄이 많이 형성된다고 보고하였다. Fig. 4.1.4는 Fig. 4.1.3과 동일한 실험조건에서 입자상 물질과 유기물질이 존재하는 상수원수를 이용하여 알루미늄 가수분해종 분포변화를 살펴보았다. 입자상 물질과 유기물이 존재하는 상수원수를 이용하여 알루미늄 가수분해종 변화에 대한 실험결과 순수와 다소 다른 경향을 보이고 있다. 순수에서 $G=150/\text{sec}$ 의 경우 교반시간에 따른 반응률의 차이는 나타나지 않고 있으나 원수의 경우 교반시간에 따른 반응률의 차이가 발생함을 알 수 있다. 이는 상수원수의 경우 순수와 달리 입자상물질과 유기물의 존재함에 따라 응집제 주입시 수중에서 형성되는 알루미늄 가수분해종이 그 자체로 존재하는 것이 아니라 입자상 물질 및 유기물과 우선적으로 반응하기 때문에 형성되는 알루미늄 가수분해종에 대한 반응률이 다르게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 $G=550/\text{sec}$ 의 경우 순수에서 반응률의 차이를 보인 반면 원수에서 반응률의 차이가 나타나지 않고 있다. 이는 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종이 다른 물질과 반응하지 않으며 그 자체의 가수분해종으로 존재하기 때문에 빠른 교반강도에 의한 교반시간의 영향이 나타나지만 입자상물질과 유기물이 존재하는 상수원수의 경우 응집제 첨가에 의하여 생성되는 가수분해종이 수중에 존재하는 물질과 우선적으로 반응하기 때문에 교반시간에 따른 반응률의 차이를 보이는 것으로 판단된다. 따라서 교반강도와 유기물 및 입자상물질의 존재 유무에 따라 가수분해종의 분포가 다르게 나타나고 있으므로 원수의 수질특성 분석을 선행하여 최적의 급속교반시간이 선택되어야 할 것이다. 본 연구의 결과를 살펴보면 급속교반시간을 10 초 이내의 짧은 시간에서도 충분한 교반조건임을 알 수 있다. 이상의 순수와 상수원수에서의 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 Table 4.1.1에 자세히 나타내었다.

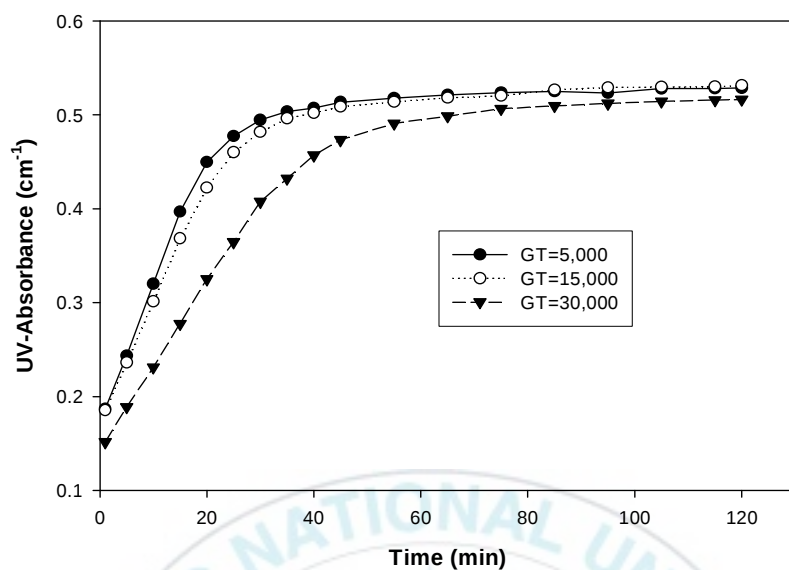


(a) $G=150/\text{sec}$

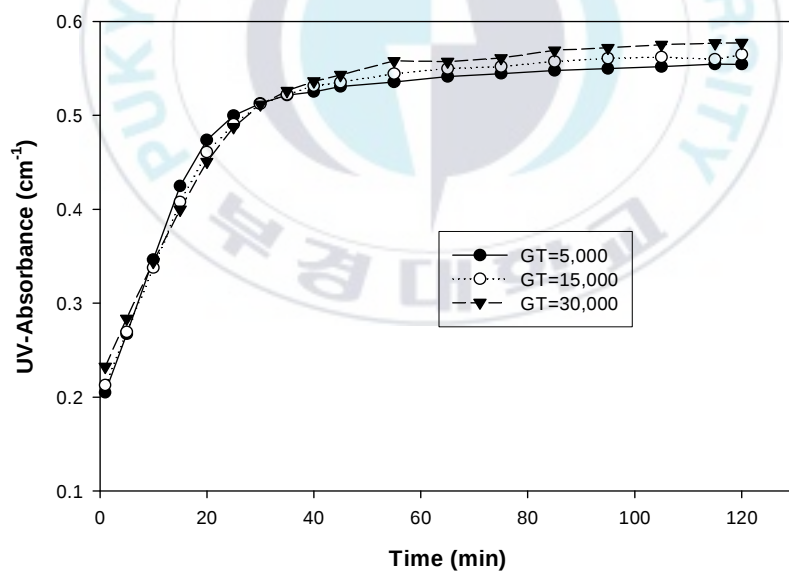


(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.3 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (coagulant dose : 0.1 mM as Al, pure water).



(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.4 UV absorbance versus ferron reaction time under rapid mixing conditions (coagulant dose : 0.1 mM as Al, raw water).

Table 4.1.1 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing
(coagulant dose : 0.1 mM as Al)

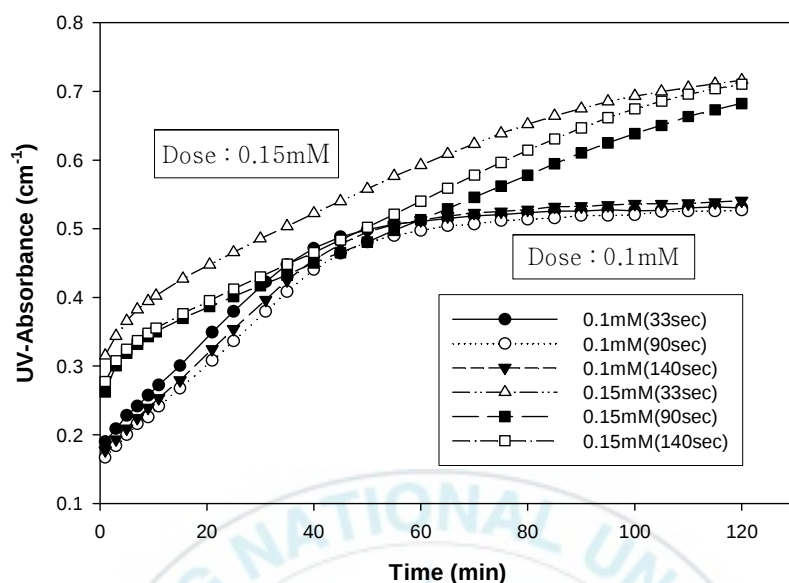
G=150/sec (Pure water)				G=550/sec (Pure water)			
Al species	0.1 mM(as Al)			Al species	0.1 mM(as Al)		
	GT=5,000 (Time: 33sec)	GT=15,000 (Time: 90sec)	GT=30,000 (Time: 140sec)		GT=5,000 (Time: 9sec)	GT=15,000 (Time: 27sec)	GT=30,000 (Time: 54sec)
Ala (%)	17.36	12.57	14.34	Ala (%)	14.42	21.23	11.37
Alb (%)	62.25	66.36	67.27	Alb (%)	63.94	60.10	68.68
Alc (%)	20.39	21.08	18.39	Alc (%)	21.64	18.67	19.95
total (%)	100	100	100	total (%)	100	100	100
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM(as Al)			Al species	0.1 mM(as Al)		
	GT=5,000 (Time: 33sec)	GT=15,000 (Time: 90sec)	GT=30,000 (Time: 140sec)		GT=5,000 (Time: 9sec)	GT=15,000 (Time: 27sec)	GT=30,000 (Time: 54sec)
Ala (%)	18.33	17.76	9.92	Ala (%)	22.34	23.80	27.17
Alb (%)	60.92	62.03	66.97	Alb (%)	61.90	62.44	61.47
Alc (%)	20.75	20.22	23.11	Alc (%)	15.75	13.76	11.36
total (%)	100	100	100	total (%)	100	100	100

2) 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

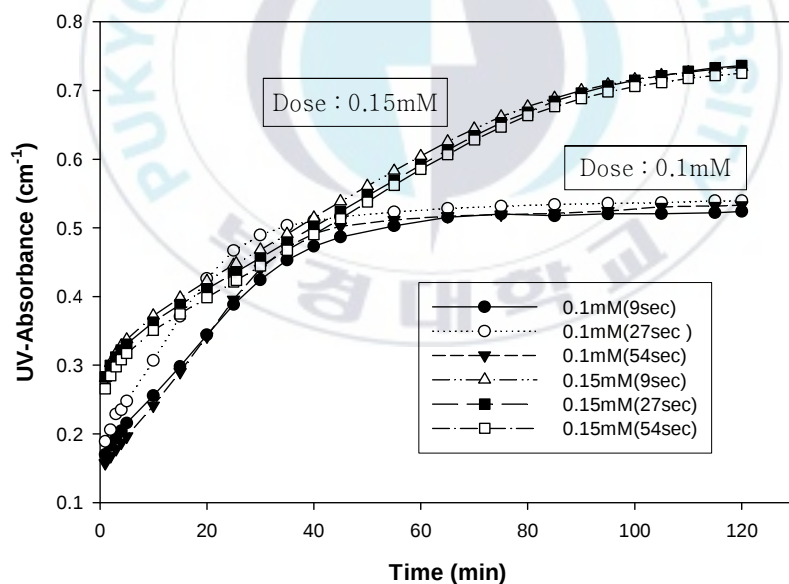
Fig. 4.1.5는 응집제 주입량에 따른 급속교반과정중에 발생하는 순수 알루미늄 가수분해종 분포특성을 파악하기 위하여 페론과 알루미늄 가수분해종과의 반응을 나타내었다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용되는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 0.1 mM (as Al)과 0.15 mM (as Al)로 주입하여 비교하였으며 응집제 주입량 0.15mM (as Al)에서의 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종 분포에 대하여 Table 4.1.2에 자세히 나타내었다. Fig. 4.1.5에 나타난 바와 같이 전반적으로 교반강도에 상관없이 응집제 주입량이 증가할수록 폴리머종의 함량이 감소하며 침전물형태의 가수분해종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 페론과의 반응률을 살펴보면 초기 반응에서는 응집제 농도가 증가할수록 반응률이 빠르게 일어나나 일정한 시간이 경과한 후에 반응률을 살펴보면 응집제 주입량이 증가할수록 반응률이 느리게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 모노머성 알루미늄 종의 반응률은 증가함을 나타나고 있으나 폴리머성 알루미늄 종의 반응률은 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종이 다른 물질과 반응하지 않으며 그 자체의 가수분해종으로 존재하기 때문에 응집제 주입농도가 증가 할 경우 수중에서 형성되는 가수분해종 분포는 상대적으로 차이가 발생함을 알 수 있으며 응집제 주입량이 과량으로 주입될 경우 응집 pH 특성상 용해도 곡선에서 알 수 있듯이 용존성 알루미늄보다 침전물형태의 알루미늄 가수분해종이 더 많이 생성되기 때문이다. Fig. 4.1.6은 Fig. 4.1.5와 동일한 실험조건에서 입자상물질과 유기물의 영향을 살펴보기 위하여 상수원수를 사용한 실험결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 모노머성 알루미늄종과 침전물형태의 알루미늄종은 감소하고 폴리머성 알루미늄 종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 나타나지 않고 있다. 앞서 순수에서의 동일한 실험조건에서는 0.15 mM에서는 용존성 알루미늄가수분해종의 분포는 감소하였으나 입자상물질과 유기물이 존재하는 경우 용존성 알루미늄 가수분해종의 분포는 증가하였다. 이는 순수의 경우 응집제 주입시 다른 물질과 반응할 수 있는 조건이 아니라 순수 가수분해종의 변화만을 진행하고 있으나 입자상물질과 유기물질이 존재하는 경우 응집

제 주입시 생성되는 알루미늄 가수분해종이 입자상물질 및 유기물과 우선적으로 반응함에 따라 침전물형태의 알루미늄으로 진행되는 분포가 상대적으로 적게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 응집공정에서 응집제 주입량 결정시 이론적인 가수분해 상태를 고려한 응집제 주입량 적용보다는 원수의 수질특성을 고려한 응집제 주입량이 선택되어야 한다.



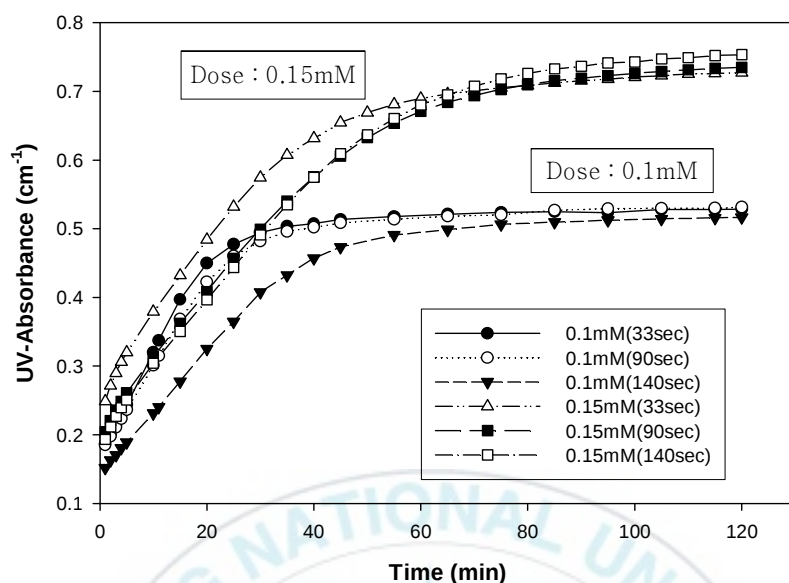


(a) $G=150/\text{sec}$

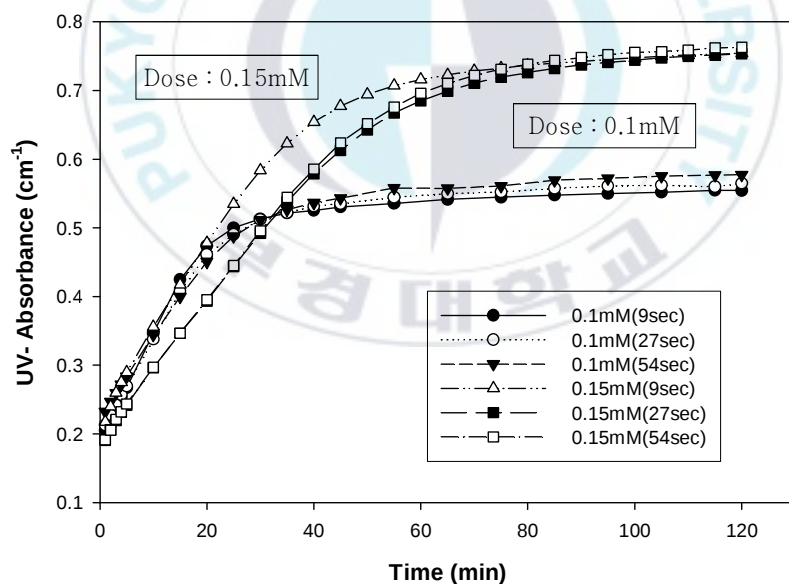


(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.5 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (pure water).



(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.6 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water).

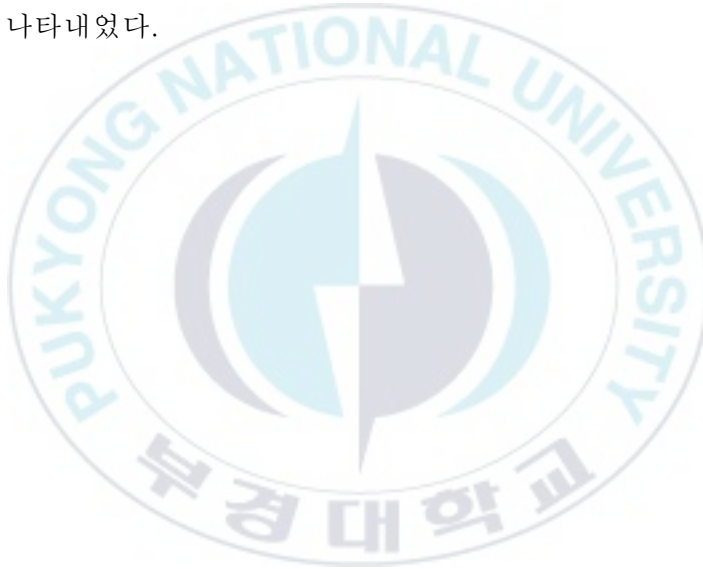
Table 4.1.2 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (coagulant dose : 0.15 mM as Al)

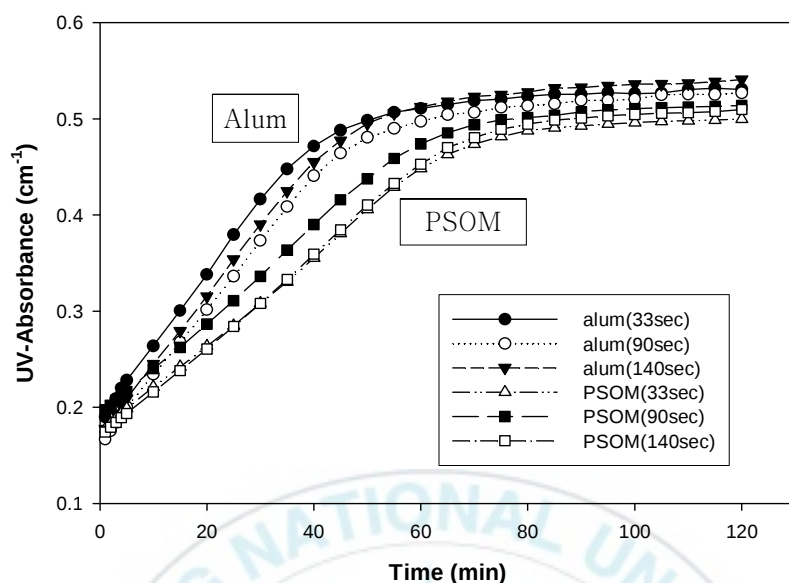
G=150/sec (Pure water)				G=550/sec (Pure water)			
Al speci es	0.15 mM(as Al)			Al speci es	0.15 mM(as Al)		
	GT=5,000 (Time: 33sec)	GT=15,000 (Time: 90sec)	GT=30,000 (Time: 140sec)		GT=5,000 (Time: 9sec)	GT=15,000 (Time: 27sec)	GT=30,000 (Time: 54ec)
Ala (%)	29.00	23.45	24.34	Ala (%)	25.56	24.88	23.02
Alb (%)	48.08	49.39	51.99	Alb (%)	53.89	54.86	55.23
Alc (%)	22.92	27.16	23.68	Alc (%)	20.55	20.26	21.75
total (%)	100	100	100	total((%)	100	100	100
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al speci es	0.15 mM(as Al)			Al speci es	0.15 mM(as Al)		
	GT=5,000 (Time: 33sec)	GT=15,000 (Time: 90sec)	GT=30,000 (Time: 140sec)		GT=5,000 (Time: 9sec)	GT=15,000 (Time: 27sec)	GT=30,000 (Time: 54ec)
Ala (%)	22.01	15.08	13.90	Ala (%)	18.15	12.96	13.16
Alb (%)	56.40	64.64	68.01	Alb (%)	63.82	68.93	69.99
Alc (%)	21.58	20.28	18.09	Alc (%)	18.03	18.11	16.85
total (%)	100	100	100	total((%)	100	100	100

4.1.3 교반조건과 응집제 종류에 따른 가수분해종 분포

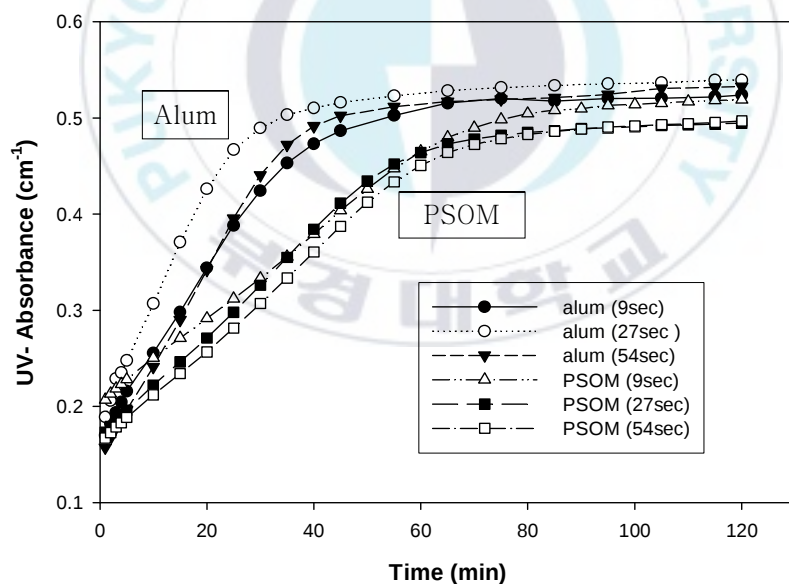
Fig. 4.1.7은 응집제 종류에 따라 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 조사하기 위하여 순수에 응집제를 주입하여 급속교반후 페론과 알루미늄 가수분해종의 반응을 시간에 대하여 나타내었다. 응집제 주입량은 0.1 mM (as Al)로 주입하였으며 교반강도는 $G=150$ /sec, $G=550$ /sec의 조건에서 GT값 5000, 15000, 30000에서 실시하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 alum에 비하여 PSOM 응집제의 경우 페론과의 반응이 느리게 나타나고 있다. 이는 alum 응집제의 경우 PSOM 응집제에 비하여 상대적으로 용존성 알루미늄 분포가 상대적으로 많이 나타나고 있으며 페론과 반응속도도 빠르게 나타나고 있다. 수중에 알루미늄이 충분히 존재할 때 간단한 구조의 모노머성 알루미늄종은 중간생성물질인 폴리머 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 $Al(OH)_3(s)$ 성분으로 전이된다 (Letterman, 1991). 따라서 응집제 성상별 특성실험결과에 의하여 본 연구에서 사용되어진 PSOM 응집제의 경우 alum에 비하여 응집제에 이미 폴리머의 함량이 많이 존재하므로 최종가수분해산물인 침전물 형태의 알루미늄종인 $Al(OH)_3(s)$ 의 형태로 전이되어 alum에 비하여 많은 침전물 형태의 알루미늄종이 많이 생성되었다고 판단된다. 또한 교반강도가 $G=550$ /sec로 증가한 경우 균일하고 강력한 교반으로 인하여 균일농도 분포에 의하여 가수분해가 급속히 진행되어 침전물 형태의 알루미늄이 많이 형성되어진다고 판단된다. 정 등(2004)의 연구결과에서도 순수에서 알루미늄 가수분해종분포에 대한 실험결과 폴리머성 알루미늄이 80%이상으로 많이 함유된 PACl 응집제의 경우 순수에서 alum에 비하여 침전물 형태의 알루미늄이 많이 생성되는 것을 보여 주었으며 Clark et al.(1987)의 연구에서도 일정한 교반강도 이상의 강한 혼합조건에서 침전물 형태의 알루미늄이 많이 형성된다고 보고하였다. 하지만 본 연구에서 사용된 PSOM의 경우 폴리머성 알루미늄 함량이 20% 정도로 분포되어 PACl 응집제에 비하여 침전물 형태의 알루미늄으로 전이가 많이 발생하지 않았으나 alum에 비하여 침전물 형태의 알루미늄이 많이 분포되고 있다. Fig. 4.1.8은 실제 정수장에서 급속교반공정에서 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 파악하기 위하여 Fig. 4.1.7과 동일한 실험조건에서 유기물과 입자상 물질이 존재하는 상수원수를 사용하여 실험을 수행하였다. 응집제 종류에 따라 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포 특성을 조사하기 위하여 급

속교반후 페론과 알루미늄 가수분해종의 반응을 시간에 대하여 나타내었다. 전반적으로 Fig. 4.1.7의 순수에서와 결과와 유사한 경향을 보이고 있으나 순수에 비하여 응집제 종류에 따른 반응속도의 차이는 더 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히 PSOM 응집제는 순수에 비하여 상수원수의 경우 페론과의 반응속도가 더 증가함을 알 수 있다. 이는 상수원수의 경우 입자상 물질 및 유기물의 존재에 의하여 형성되는 가수분해종과 반응을 통한 착화합물이 형성되기 때문에 순수의 경우에 비하여 상대적으로 크기가 큰 폴리머성 알루미늄 가수분해종을 형성하기 어려우며 작은 폴리머성 알루미늄 가수분해종을 형성이 우세하게 나타나며 특히 침전물 형태의 알루미늄으로의 전환이 순수에 비하여 더 어렵기 때문이다. 이상의 교반조건과 응집제 종류에 따른 가수분해종 분포에 대하여 Table 4.1.3에 나타내었다.



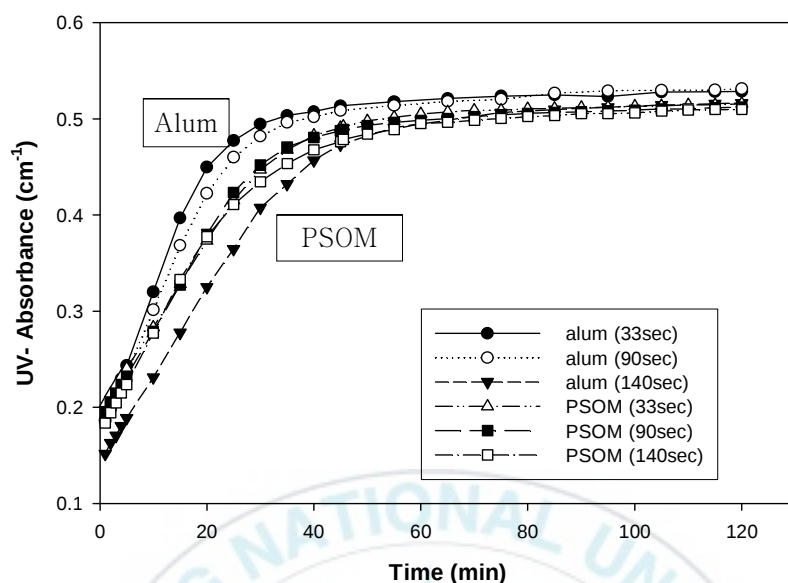


(a) $G=150/\text{sec}$

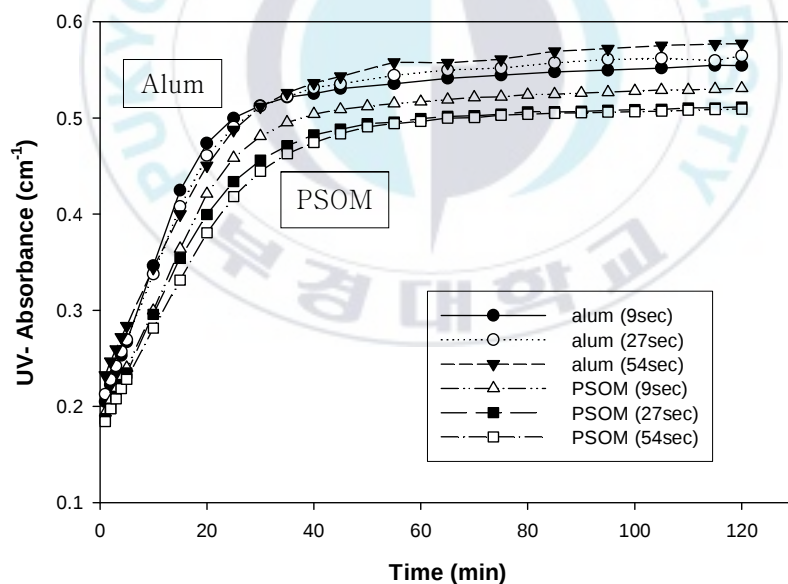


(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.7 Effect of coagulant type on the reaction with ferron during rapid mixing period (ambient pH, pure water, coagulant dose : 0.1 mM as Al).



(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.8 Effect of coagulant type on the reaction with ferron during rapid mixing period (ambient pH, raw water, coagulant dose : 0.1 mM as Al).

Table 4.1.3 Distribution of Al(III) hydrolysis species of alum and PSOM
after rapid mixing (coagulant dose : 0.1 mM as Al)

G=150/sec (Pure water)							G=550/sec (Pure water)						
Al species	0.1 mM (as Al)						Al species	0.1mM (as Al)					
	GT=5,000 (Time:33s)		GT=15,000 (Time:90)		GT=30,000 (Time:140s)			GT=5,000 (Time:9s)		GT=15,000 (Time:27s)		GT=30,000 (Time:54s)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM		Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
Ala (%)	17.36	15.71	12.57	19.04	14.34	14.94	Ala (%)	14.42	21.04	21.23	15.09	11.37	13.89
Alb (%)	62.25	55.21	66.36	54.39	67.27	57.70	Alb (%)	63.94	53.28	60.10	54.94	68.68	56.50
Alc (%)	20.39	29.08	21.07	26.57	18.39	27.36	Alc (%)	21.64	25.68	18.67	29.97	19.95	29.61
total (%)	100	100	100	100	100	100	total (%)	100	100	100	100	100	100
G=150/sec (Raw water)							G=550/sec (Raw water)						
Al species	0.1mM (as Al)						Al species	0.1mM (as Al)					
	GT=5,000 (Time:33s)		GT=15,000 (Time:90)		GT=30,000 (Time:140s)			GT=5,000 (Time:9s)		GT=15,000 (Time:27s)		GT=30,000 (Time:54s)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM		Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
Ala (%)	18.33	21.88	17.76	20.25	9.92	20.51	Ala (%)	22.34	20.86	23.80	20.61	27.17	21.13
Alb (%)	60.92	57.86	62.03	59.43	66.97	57.17	Alb (%)	61.90	65.57	62.44	67.38	61.47	63.44
Alc (%)	20.75	20.26	20.21	20.10	23.11	22.32	Alc (%)	15.76	13.57	13.76	15.01	11.36	15.43
total (%)	100	100	100	100	100	100	total (%)	100	100	100	100	100	100

4.1.4 응집 pH와 응집제주입량에 따른 알루미늄 가수분해종 분포특성

Fig. 4.1.9~Fig. 4.1.11는 응집 pH에 따른 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었으며 Table 4.1.4~Table 4.1.6에 응집 pH에 따른 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포특성을 나타내었다. 사용된 원수는 상수원수를 사용하였으며 응집제는 alum을 사용하여 실험을 수행하였다. 응집 pH는 일반적인 응집조건인 자연수 상태에서의 ambient pH조건과 응집메카니즘에 따른 영향을 조사하기 위하여 전하중화에 의한 플릭을 형성하는 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5와 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 각각 실험을 수행하였다. 각 응집 pH에서 응집제 주입량의 영향을 고려하기 위하여 예비실험결과 최적의 응집제 주입범위인 0.1 mM(as Al)과 0.15 mM(as Al)을 주입하였다.

1) Ambient pH 조건에서 알루미늄 가수분해종 분포

Fig. 4.1.9는 ambient pH 조건에서 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었다. Fig. 4.1.9에서 알 수 있듯이 ambient pH조건에서 응집제 주입량이 0.1 mM과 0.15 mM인 경우 알루미늄 가수분해종 분포의 특성은 거의 유사하게 나타나고 있으며 교반시간의 영향도 거의 없는 것으로 나타나고 있다. 하지만 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종 분포는 감소하며 용존성 알루미늄 가수분해종(모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄)분포가 증가하였다. 이는 교반강도가 증가할수록 수중에서 발생하는 균일하고 강력한 혼합으로 인하여 주입된 응집제가 균일농도로 분포되며 상수원수에 존재하는 유기물 및 입자상물질과 우선적으로 반응함에 따라 침전물형태의 알루미늄으로 전환이 상대적으로 어렵기 때문이다.

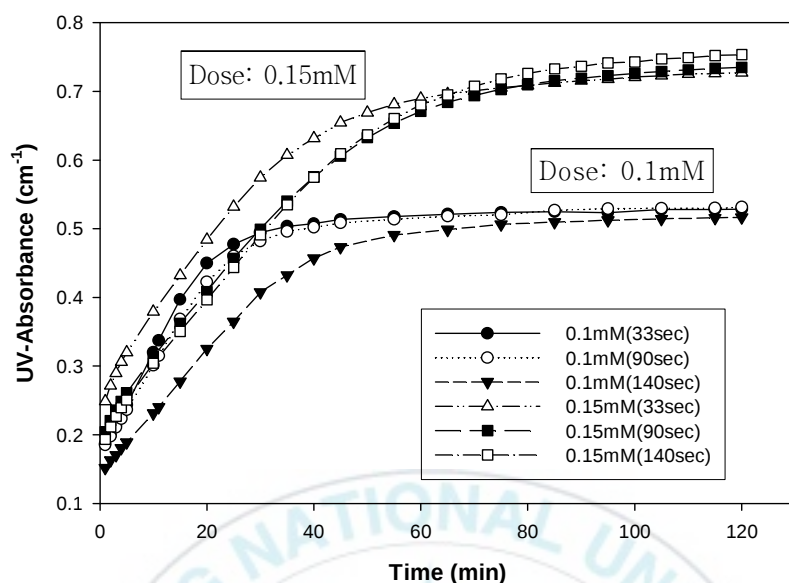
2) 응집메카니즘별 알루미늄 가수분해종 분포

Fig. 4.1.10과 4.1.11은 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5와 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 응집메카니즘에 따른 영향을 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH와 교반조건에 따라 반응속도의 차이가 발생하고 있음을 알 수 있다. 교반시간의 영향을 살펴보면 동일한 교반강도에서 교반시간이 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종 분포가 증가하고 있다.

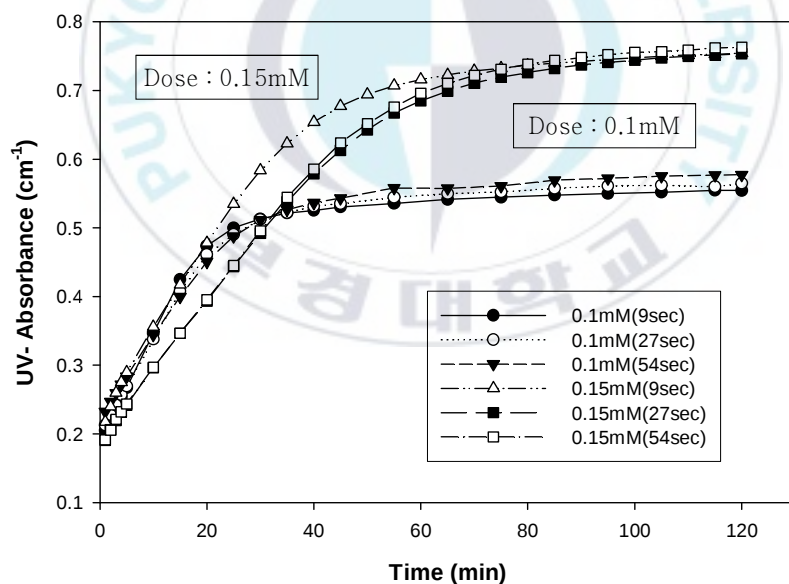
Batchelor (1986)의 연구에서 회분식 반응조를 이용한 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해 반응특성연구에서 0.5~30분의 다양한 교반시간에서 운전한 결과 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 증가됨을 보여주었다. 응집메카니즘에 따른 영향을 살펴보면 교반조건에 따라 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5에 비하여 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 알루미늄이 더 많이 분포되었다. 이는 알루미늄 용해도 특성상 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되며 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5에서는 상대적으로 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이다. 또한 응집제 주입량의 영향을 살펴보면 전체적으로 응집제 주입량이 증가 할수록 침전물 형태의 알루미늄종이 증가함을 알 수 있다. 따라서 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해종 분포실험결과 응집 pH가 높으며 응집제 주입량이 증가한 경우 침전물형태의 알루미늄 가수분해종이 더 많이 형성되어졌다. 이는 응집메카니즘 특성상 pH 7.0부근에서 침전물 형태의 알루미늄에 의한 체거름 메카니즘이 유발되는 응집이론과 일치하는 결과를 보여주고 있다. O'Melia et al.(1990)의 연구에서 응집제별 가수분해종의 특성실험 결과 alum 응집제의 경우 낮은 pH에 비하여 높은 pH에서 침전물 형태의 알루미늄종인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 가 증가하는 경향을 보였다는 보고와도 일치하는 결과이다. 교반강도에 따라서는 각 응집 메카니즘에서 교반강도가 클수록 침전물 형태의 알루미늄종인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 가 상대적으로 낮게 분포되어 있으며 특히 체거름 조건에 비하여 전하중화 조건에서 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 더 작게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이는 전하중화 메카니즘의 특성상 교반강도가 증가할수록 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 형성되기 때문이다. 따라서 전하중화 메카니즘에서는 전하중화 응집 메카니즘의 특성상 높은 교반강도에 의한 응집제의 빠른 분산과 확산이 요구되어진다. Amirtharajah et al., (1982)의 연구에서도 전하중화 응집 조건에서는 응집제가 신속하게 원수중에 분산되어야 하며 이를 위해서는 높은 교반강도와 짧은 교반시간이 요구된다고 하였다. 이상의 응집 pH, 응집제 주입량, 교반조건(교반강도 및 교반시간)에 따른 알루미늄 가수분해종분포에 대한 결과를 계산하여 Table 4.1.4~Table 4.1.6에 자세히 나타내었다. 또한 Table

4.1.4~4.1.6에 응집 pH에 따른 알루미늄가수분해종 분포를 살펴보면 교반강도와 교반시간에 따라 다소 차이가 나타나고 있지만 용존성 알루미늄가수분해종과 침전물 형태의 알루미늄종인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 가 공존하여 존재하는 것을 알 수 있었다. 따라서 각 응집메카니즘 조건에서 응집공정이 운전될 경우 두가지 메카니즘이 동시에 발생하여 유기물 제거가 이루어진다고 판단된다.



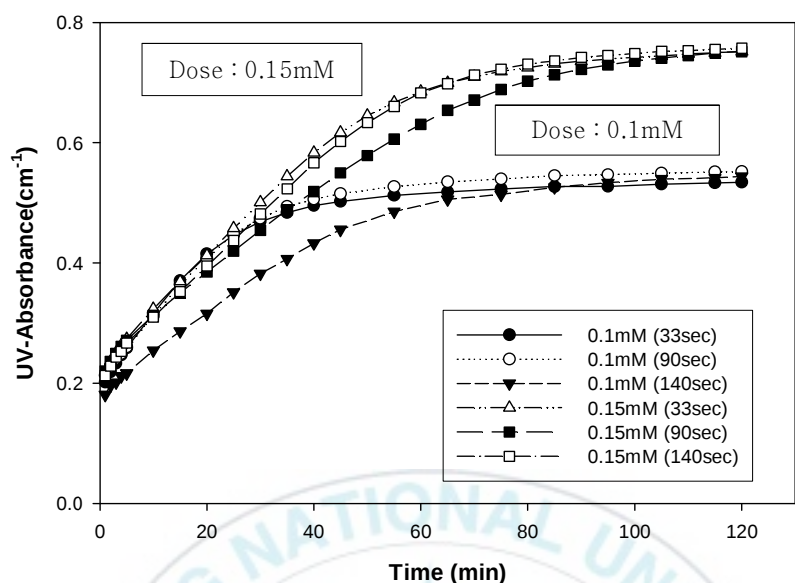


(a) $G=150/\text{sec}$

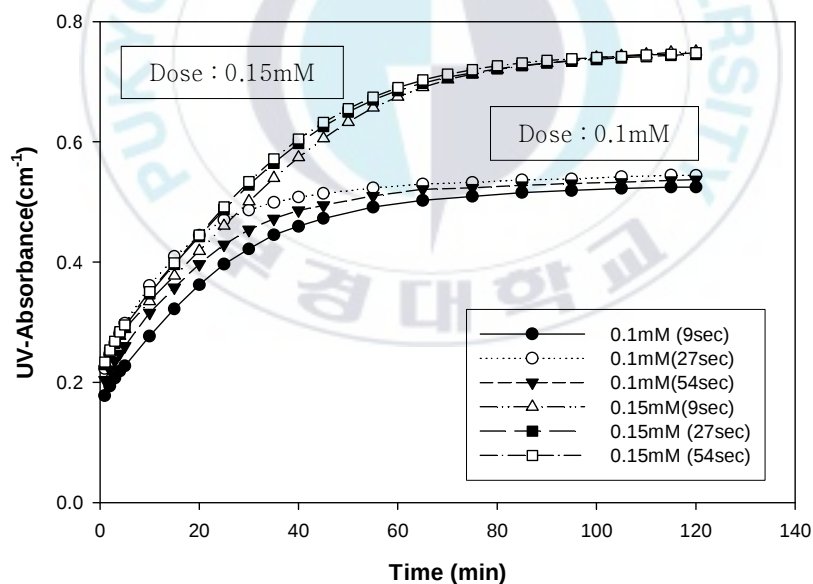


(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.9 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, ambient pH).

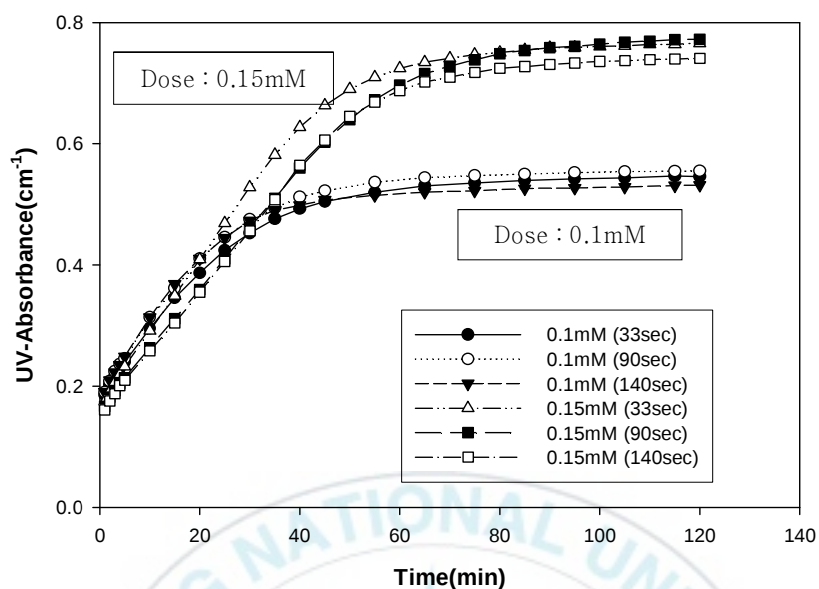


(a) $G=150/\text{sec}$

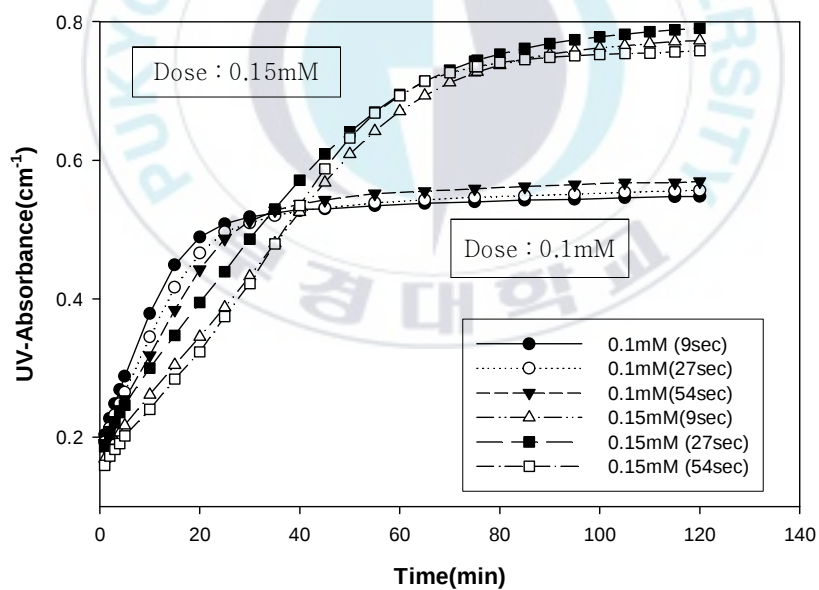


(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.10 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 5.5).



(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.1.11 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 7.0).

Table 4.1.4 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (Ambient pH)

G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	18.33	17.76	9.92	Ala (%)	22.34	23.80	27.17
Alb (%)	60.92	62.03	66.97	Alb (%)	61.90	62.44	61.47
Alc (%)	20.75	20.22	23.11	Alc (%)	15.75	13.76	11.36
total (%)	100	100	100	total (%)	100	100	100
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.15 mM (as Al)			Al species	0.15 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	22.01	15.08	13.90	Ala (%)	18.15	12.96	13.16
Alb (%)	56.40	64.64	68.01	Alb (%)	63.82	68.93	69.99
Alc (%)	21.58	20.28	18.09	Alc (%)	18.03	18.11	16.85
total (%)	100	100	100	total (%)	100	100	100

Table 4.1.5 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)

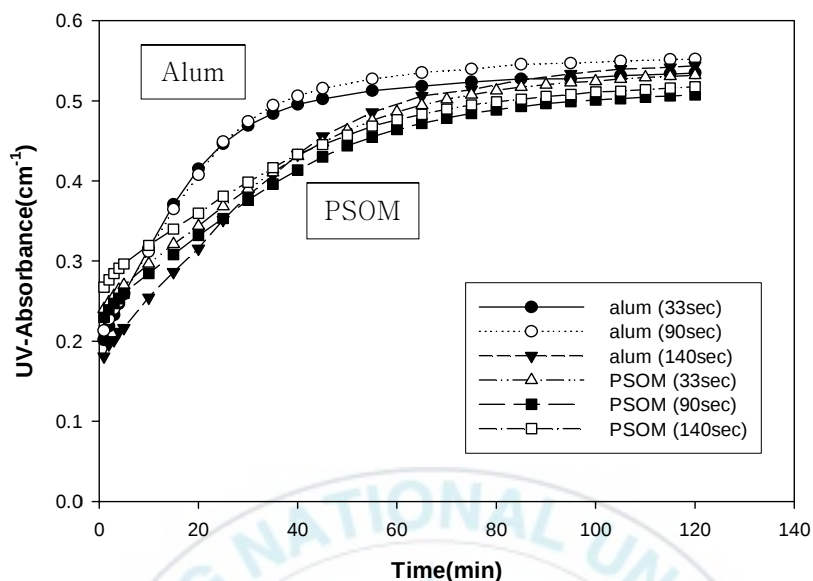
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90s)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	13.70	11.90	11.26	Ala (%)	10.54	12.19	15.54
Alb (%)	71.91	74.46	71.07	Alb (%)	73.85	74.03	72.44
Alc (%)	14.39	13.64	17.67	Alc (%)	12.03	13.78	15.62
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.15 mM (as Al)			Al species	0.15mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90s)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	20.58	22.08	21.75	Ala (%)	22.10	23.43	26.31
Alb (%)	58.53	58.66	54.85	Alb (%)	61.15	57.54	53.08
Alc (%)	20.88	19.26	23.40	Alc (%)	16.75	19.03	20.62
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

Table 4.1.6 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)

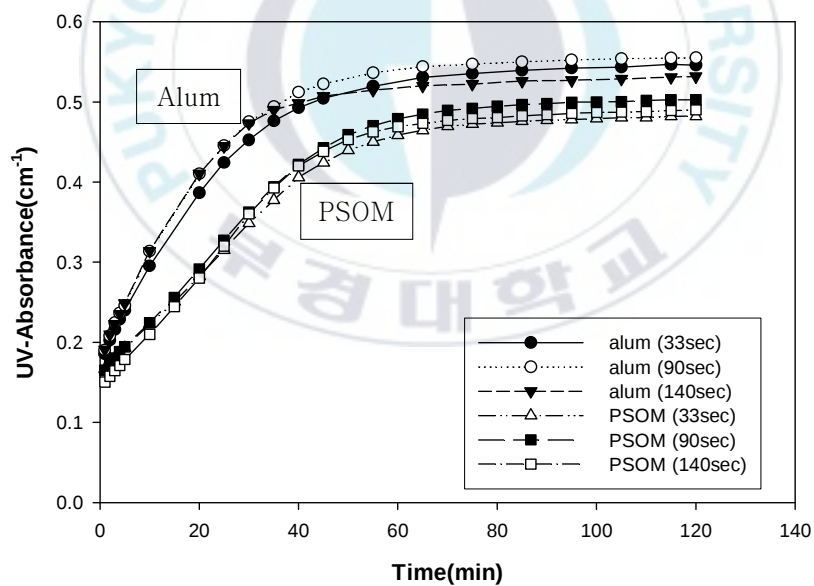
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90s)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	21.63	21.13	21.25	Ala (%)	18.41	19.22	19.39
Alb (%)	61.80	62.40	61.76	Alb (%)	66.10	64.58	64.39
Alc (%)	16.58	16.47	16.99	Alc (%)	15.48	16.19	16.22
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.15 mM (as Al)			Al species	0.15 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90s)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	29.38	24.10	19.00	Ala (%)	24.90	17.98	23.59
Alb (%)	49.47	53.43	56.35	Alb (%)	55.30	60.78	53.52
Alc (%)	21.15	22.48	24.65	Alc (%)	19.80	21.24	22.89
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

4.1.5 응집 pH와 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

Fig. 4.1.12와 Fig. 4.1.13은 응집제 종류와 응집 pH에 따라 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었으며 각 조건에 대한 반응속도 상수값을 구하여 Table 4.1.7과 Table 4.1.8에 나타내었다. 사용된 원수는 상수원수를 사용하였으며 응집제는 alum과 PSOM을 각각 사용하여 실험을 수행하였다. 응집 pH는 응집메카니즘에 따른 영향을 조사하기 위하여 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5와 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 각각 실험을 수행하였다. 각 응집 pH조건에서 응집제 주입량의 영향을 고려하기 위하여 예비실험 결과 최적의 응집제 주입조건인 0.1 mM(as Al)을 주입하였다. Fig. 4.1.12와 Fig. 4.1.13에 나타난 바와 같이 전반적으로 앞서 실시한 Fig. 4.1.8의 ambient pH조건에 비하여 응집제 종류에 대한 영향이 다소 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 특히, 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5에 비하여 응집제별 반응속도의 차이가 더 크게 나타나고 있으며 침전물 형태의 알루미늄종이 많이 분포되고 있음을 알 수 있다. 이는 알루미늄 용해도 특성상 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되며 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5에서는 상대적으로 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이다. 또한 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 분포에 대한 특성분석결과 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 많이 형성되었으며 교반강도와 교반시간의 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 감소하며 용존성 알루미늄 가수분해종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 크게 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 응집제 성상별 특성실험결과에 의하여 본 연구에서 사용되어진 PSOM 응집제의 경우 alum에 비하여 응집제에 이미 폴리머의 함량이 많이 존재하므로 최종 가수분해산물인 침전물 형태의 알루미늄종인 $Al(OH)_3(s)$ 의 형태로 전이되어 alum에 비하여 많은 침전물 형태의 알루미늄종이 많이 생성되었다고 판단된다. 이상의 응집 pH와 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 분포에 대한 결과를 계산하여 Table 4.1.7과 Table 4.1.8에 자세히 나타내었다.

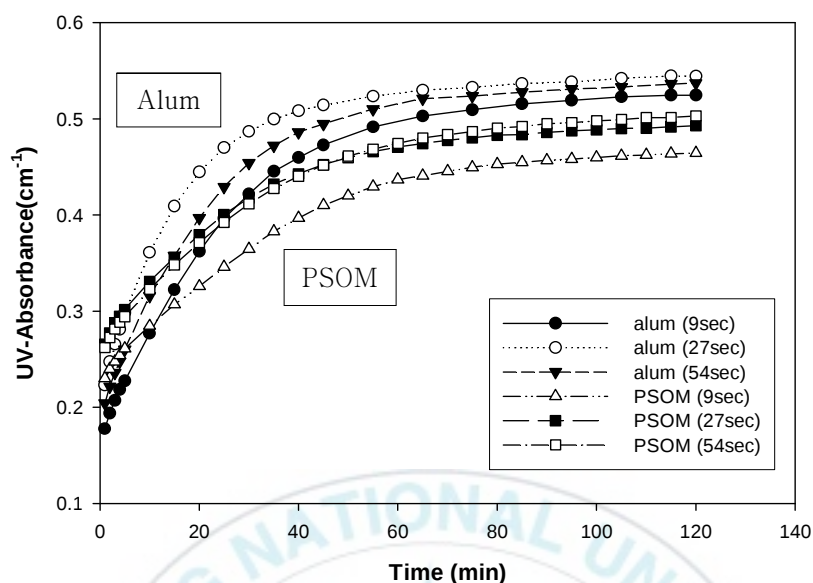


(a) pH=5.5

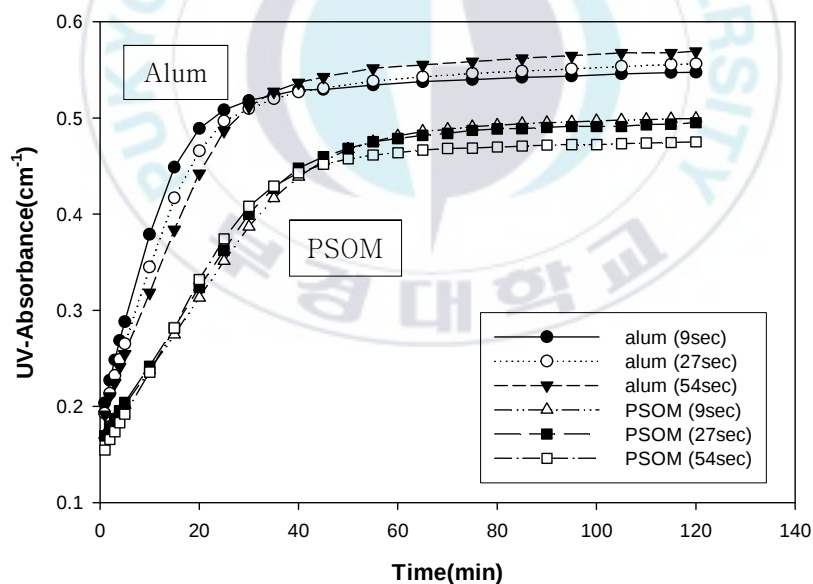


(b) pH=7.0

Fig. 4.1.12 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=150/\text{sec}$, raw water, 0.1 mM).



(a) pH=5.5



(b) pH=7.0

Fig. 4.1.13 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=550/\text{sec}$, raw water, 0.1 mM).

Table 4.1.7 Distribution of Al(III) hydrolysis species of alum and PSOM formed
after rapid mixing (pH 5.5)

G=150/sec (Raw water)							G=550/sec (Raw water)						
Al species	0.1 mM (as Al)						Al species	0.1 mM (as Al)					
	GT=5,000 (Time:33s)		GT=15,000 (Time:90)		GT=30,000 (Time:140s)			GT=5,000 (Time:9s)		GT=15,000 (Time:27s)		GT=30,000 (Time:54s)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM		Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
Ala (%)	13.70	27.78	11.90	25.90	11.26	32.68	Ala (%)	10.54	26.17	12.19	33.32	12.50	32.13
Alb (%)	71.91	48.84	74.46	46.39	71.07	41.30	Alb (%)	73.85	38.46	74.03	36.36	72.04	39.37
Alc (%)	14.39	23.38	13.64	27.71	17.67	26.02	Alc (%)	12.03	35.37	13.78	30.32	15.46	28.49
total (%)	100	100	100	100	100	100	total (%)	96.42	100	100	100	100	99.99

Table 4.1.8 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed of alum and PSOM
after rapid mixing (pH 7.0)

G=150/sec (Raw water)							G=550/sec (Raw water)						
Al species	0.1 mM (as Al)						Al species	0.1 mM (as Al)					
	GT=5,000 (Time:33s)		GT=15,000 (Time:90)		GT=30,000 (Time:140s)			GT=5,000 (Time:9s)		GT=15,000 (Time:27s)		GT=30,000 (Time:54s)	
	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM		Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
Ala (%)	21.63	14.28	21.13	14.19	21.25	11.40	Ala (%)	18.41	15.52	19.22	15.45	19.39	13.07
Alb (%)	61.80	53.53	62.40	57.27	61.76	57.78	Alb (%)	66.10	55.26	64.58	54.64	64.39	53.46
Alc (%)	16.57	32.19	16.47	28.54	16.99	30.82	Alc (%)	15.49	29.22	16.20	29.91	16.22	33.47
total (%)	100	100	100	100	100	100	total (%)	100	100	100	100	100	100

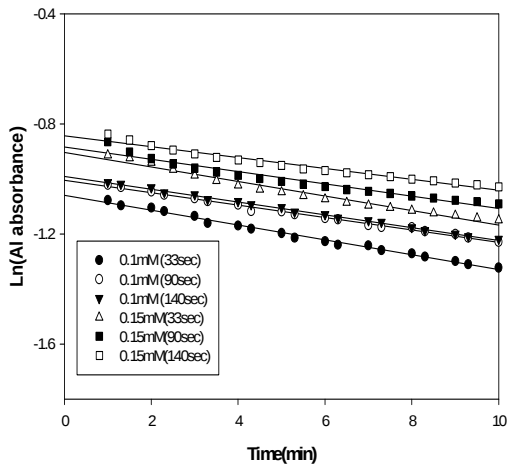
4.2 알루미늄 가수분해종 동역학 특성

4.2.1 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해종 동역학

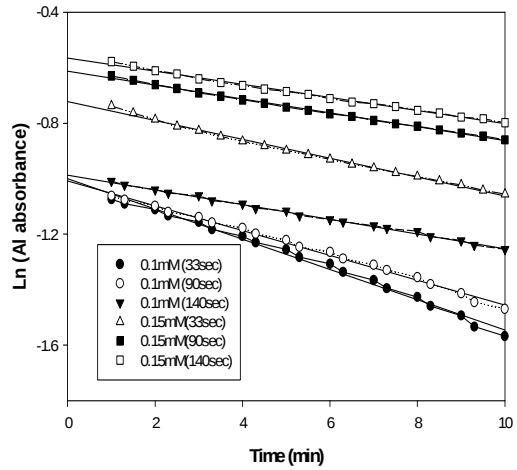
Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2는 순수와 원수에서의 교반조건과 응집제 주입농도에 따른 알루미늄 가수분해종의 반응속도에 대하여 나타내었다. 알루미늄 가수분해종은 모노머성과 폴리머성 알루미늄 가수분해종에 대하여 각각 반응속도상수를 산정하였다. 각 실험조건에 대한 반응속도상수는 Table 4.2.1과 Table 4.2.2에 자세하게 나타내었다.

알루미늄 가수분해종의 반응속도상수는 3.3 절에 자세히 설명하였다. 식(3-2)와 식(3-3)에 의하여 응집조건에 따른 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄의 반응속도 상수값을 Fig. 4.2.1과 Fig. 4.2.2에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄 가수분해종의 반응은 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 응집제 주입량과 교반시간에 따라 반응속도 상수값이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 교반조건과 응집조건에 따른 알루미늄 가수분해종 형성에 대한 변화를 세부적으로 살펴보기 위하여 Table 4.2.1과 Table 4.2.2에 각 응집조건에 대한 반응속도값을 자세하게 나타내었다. Table 4.2.1과 Table 4.2.2에 나타난 바와 같이 순수의 경우 교반시간이 증가할수록 k_a 값은 감소함을 알 수 있으며 응집제 주입량의 영향은 크게 나타나지 않고 있다. k_b 의 경우 교반시간이 증가할수록 반응속도 상수값은 감소하였으며 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도 상수값이 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 순수의 경우 응집제가 주입될 경우 수중에 입자상물질 및 유기물이 존재하지 않으므로 응집제 첨가에 따른 순수 가수분해종만이 형성되어진다. 따라서 적정 응집제가 첨가된 경우 크기가 작은 폴리머성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되는 반면 과량의 응집제를 첨가한 경우 크기가 큰 폴리머성 알루미늄 가수분해종 및 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 많이 형성되기 때문이다. 상수원수를 사용한 경우 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 교반시간이 증가할수록 k_a , k_b 값은 감소하고 있다. 응집제 주입량에 대한 영향을 살펴보면 응집제 주입량이 증가할수록 k_a , k_b 값은 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 순수에 비하여 상대적으로 높은 k_a 와 k_b 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 특히 동일한 0.15 mM의 응집제 주입량의 경우 상수원수의 경

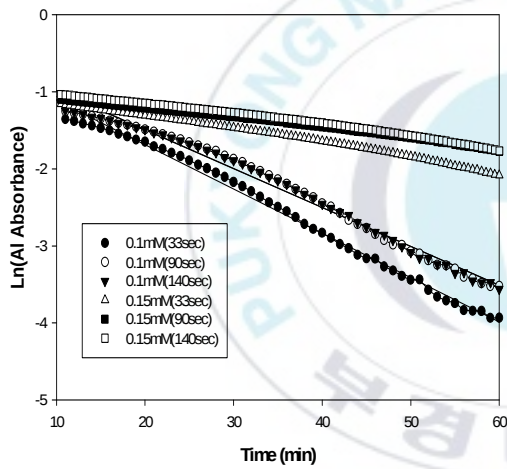
우 순수에서의 용존성 알루미늄 가수분해종에 비하여 더 큰 반응속도 상수값을 가지고 있다. 이는 수중에 존재하는 유기물과 탁도유발물질의 존재유무에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종의 차이가 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다. 이는 응집제 첨가에 의하여 생성되는 가수분해종이 수중에 존재하는 물질과 우선적으로 반응하기 때문에 교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 수중에서 형성되는 가수분해종의 반응률의 차이가 나타나고 있으며 상수원수의 경우 입자상 물질 및 유기물의 존재에 의하여 형성되는 가수분해종과 반응을 통한 착화합물이 형성되기 때문에 순수의 경우에 비하여 상대적으로 크기가 큰 폴리머성 알루미늄 가수분해종을 형성하기 어렵기 때문이라 판단된다. 또한 순수 알루미늄 가수분해종의 분포특성에서 0.1mM의 알루미늄 주입량에서 폴리머성 알루미늄의 반응속도는 교반강도에 따라 평균 0.047/min, 0.060/min으로 나타났다. 이는 많은 연구자들의 연구결과에서 폴리머성 알루미늄종과 페론 시약과의 반응속도는 평균 0.0588/min으로 나타나 여러 연구자에 의해 도출된 반응속도와 유사하게 나타났다(Smith and Robert, 1971; Parthasarathy and Buffle 1985; Van Benschoten and Edward, 1990; Dempsey et al, 1985).



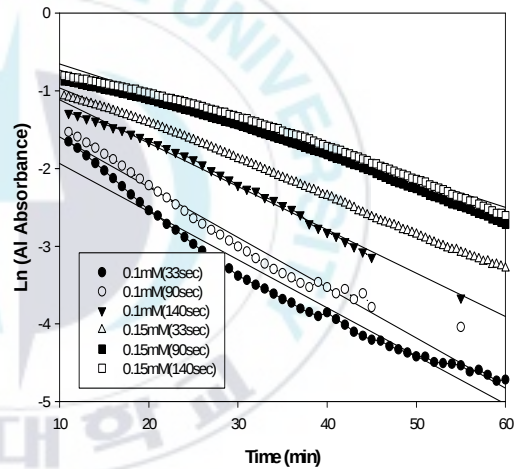
(a) Pure water (Monomeric Al)



(b) Raw water (Monomeric Al)

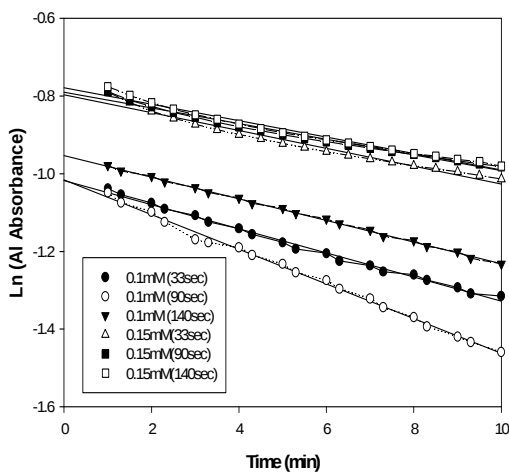


(C) Pure water (Polymeric Al)

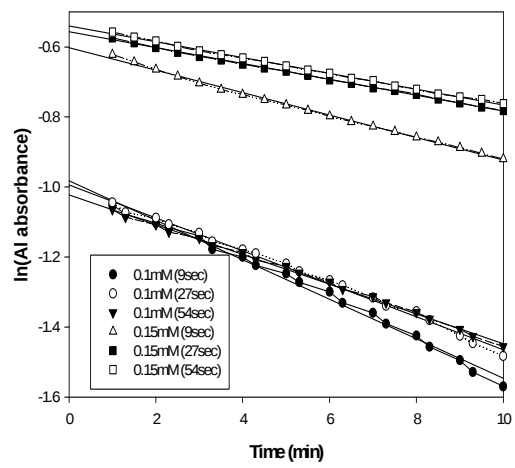


(D) Raw water (Polymeric Al)

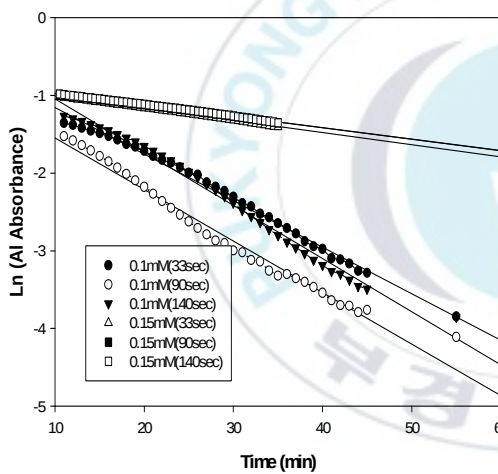
Fig. 4.2.1 Pseudo first-order plots of monomeric Al and polymeric for the mixing condition and coagulant dose (coagulant : Alum, $G=150/\text{sec}$).



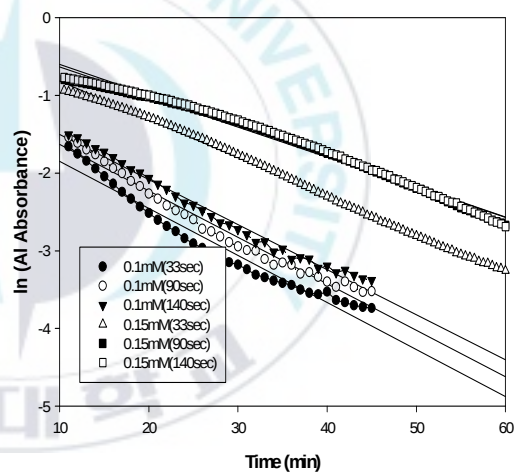
(a) Pure water (Monomeric Al)



(b) Raw water (Monomeric Al)



(C) Pure water (Polymeric Al)



(D) Raw water (Polymeric Al)

Fig. 4.2.2 pseudo first-order plots of monomeric Al and polymeric for the mixing condition and coagulant dose (coagulant : Alum, $G=550/\text{sec}$).

Table. 4.2.1 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=150/sec

sample	Pure water				Raw water			
Constant	k_a (/min)		k_b (/min)		k_a (/min)		k_b (/min)	
Dose(mM as Al)	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM
GT=5,000 (Time: 33s)	0.026	0.038	0.052	0.020	0.041	0.045	0.068	0.045
GT=15,000 (Time: 90s)	0.025	0.047	0.045	0.014	0.039	0.031	0.066	0.036
GT=30,000 (Time: 140s)	0.023	0.036	0.045	0.015	0.026	0.030	0.050	0.035

Table. 4.2.2 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=550/sec

sample	Pure water				Raw water			
Constant	k_a (/min)		k_b (/min)		k_a (/min)		k_b (/min)	
Dose(mM as Al)	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM	0.1 mM	0.15 mM
GT=5,000 (Time: 9s)	0.034	0.041	0.053	0.016	0.042	0.041	0.065	0.047
GT=15,000 (Time: 27s)	0.058	0.033	0.067	0.015	0.041	0.026	0.061	0.036
GT=30,000 (Time: 54s)	0.028	0.036	0.060	0.015	0.040	0.020	0.057	0.036

4.2.2 교반조건과 응집제종류에 따른 알루미늄 가수분해종 동역학

Fig. 4.2.3과 Fig. 4.2.4는 순수와 원수에서의 교반조건과 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종에 대한 반응속도에 대하여 나타내었다. 알루미늄 가수분해종은 모노머성과 폴리머성 알루미늄 가수분해종에 대하여 각각 반응속도상수를 산정하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄 가수분해종의 반응은 의사 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 각 알루미늄 가수분해종에 대한 상관계수는 $R^2=0.992$ 이상의 높은 상관성을 보이고 있다. 또한 응집제 주입량과 교반시간에 따라 반응속도 상수값이 다르게 나타나고 있음을 알 수 있다. 순수에서 응집제 종류에 따라 발생하는 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄에 대한 반응속도 상수값을 Table 4.2.3에 나타내었다. Table 4.2.3에 나타난 바와 같이 응집제 종류와 응집조건에 따라 반응속도 상수값이 차이가 남을 알 수 있으며 전반적으로 alum에 비하여 PSOM의 반응속도 상수값이 낮게 나타나고 있다. 또한 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 증가시킨 경우 응집제 종류에 따른 반응속도의 차이가 더 많이 발생하고 있음을 알 수 있다. 순수에서 발생하는 순수 알루미늄 가수분해종의 분포특성에서 폴리머성 알루미늄의 반응속도는 교반강도에 따라 PSOM의 경우 평균 $0.032/\text{min}$, alum의 경우 $0.060/\text{min}$ 으로 나타났다. Table 4.2.4는 상수원수에서 응집제 종류에 따라 발생하는 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄에 대한 반응속도 상수값을 나타내었다. Table 4.2.4에 나타난 바와 같이 상수원수에서 급속교반중에 형성된 폴리머성 알루미늄의 반응속도는 교반강도에 따라 PSOM의 경우 평균 $0.059/\text{min}$, alum의 경우 $0.061/\text{min}$ 으로 나타났으며 순수에서의 반응속도 상수값에 비하여 상대적으로 더 큰 값을 보이고 있다. 이는 상수원수의 경우 원수 내에 존재하는 유기물과 입자상물질이 급속교반중에 형성되는 알루미늄 가수분해종과 착화합물이 형성되기 때문에 용존성 알루미늄의 분포가 더 증가하며 침전물 형태의 알루미늄이 감소되기 때문이다. 또한 순수와 상수원수에서 0.1 mM 의 알루미늄 주입량에서 폴리머성 알루미늄의 반응속도는 전체적으로 $0.03\sim 0.060/\text{min}$ 범위를 보이고 있다. 이는 많은 연구자들의 연구결과에서 폴리머성 알루미늄종과 페론과의 반응속도는 평균 $0.030\sim 0.059/\text{min}$ 의 범위를 보여주고 있으며 본연구의 결과와 유사한 반응속도 상수값을 보이고 있다(Smith et al., 1971; Dempsey et al., 1984; Parthasarathy et al., 1985; Van Benschoten

et al., 1990).

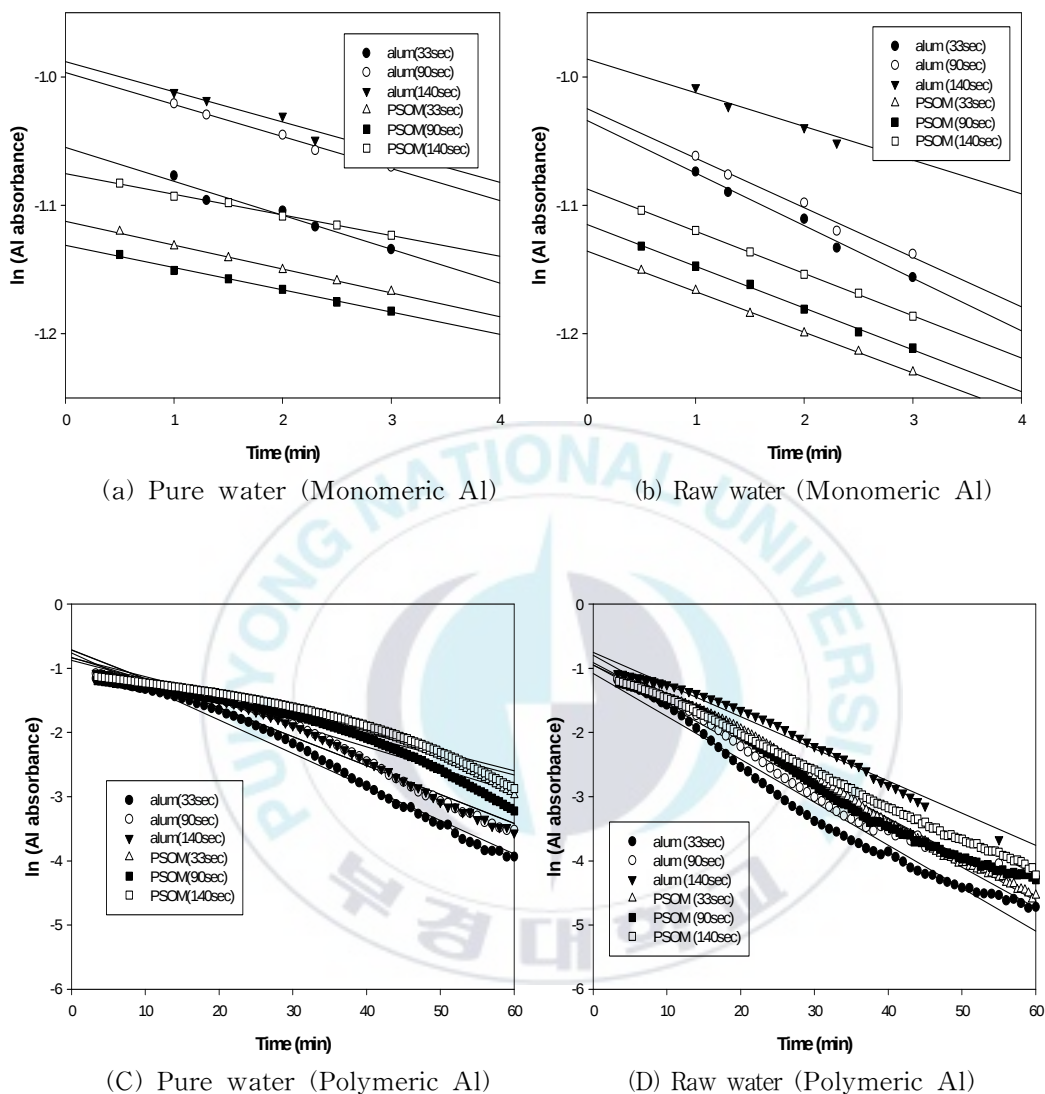
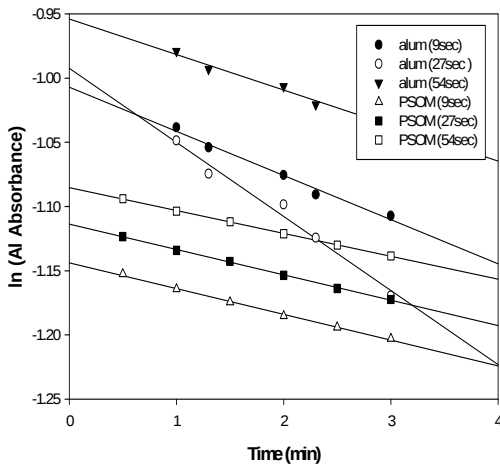
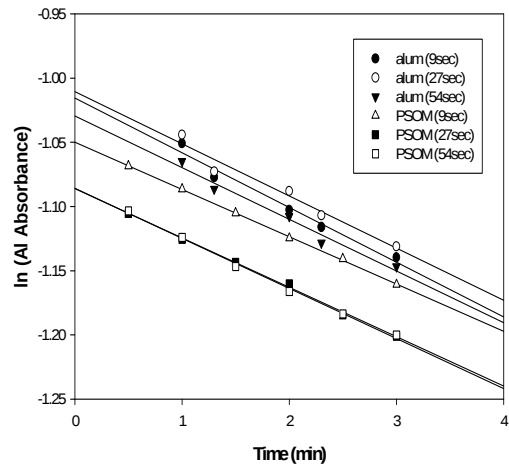


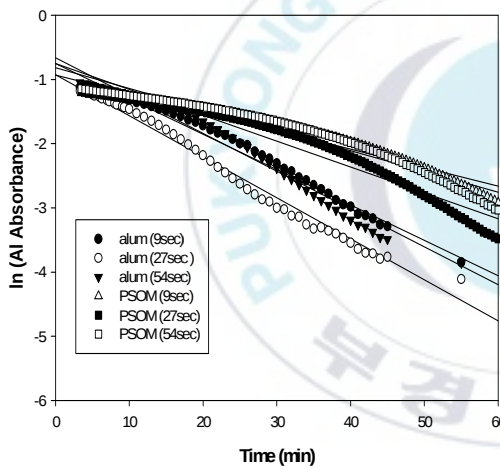
Fig. 4.2.3 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, $G=150/\text{sec}$).



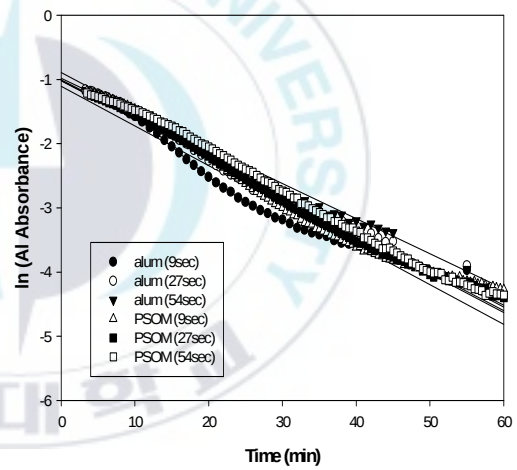
(a) Pure water (Monomeric Al)



(b) Raw water (Monomeric Al)



(C) Pure water (Polymeric Al)



(D) Raw water (Polymeric Al)

Fig. 4.2.4 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, G=550/sec).

Table 4.2.3 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at pure water
(Ambient pH, coagulant dose : 0.1 mM as Al)

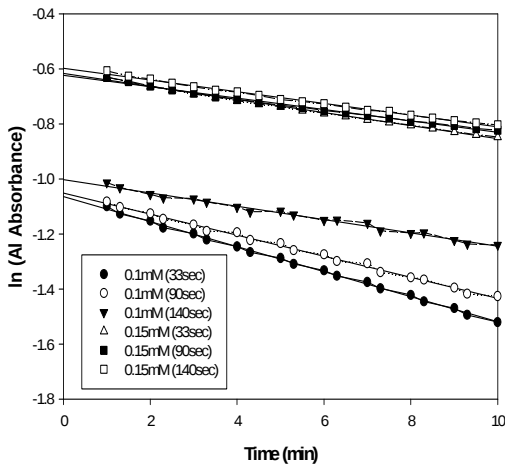
Sample	G=150/sec				G=550/sec			
Constant	k_a (/min)		k_b (/min)		k_a (/min)		k_b (/min)	
Coagulant	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000 (Time: 33s)	0.026	0.019	0.052	0.030	0.034	0.020	0.055	0.029
GT=15,000 (Time: 90s)	0.025	0.017	0.045	0.035	0.058	0.020	0.063	0.040
GT=30,000 (Time: 140s)	0.023	0.016	0.045	0.030	0.028	0.018	0.059	0.032

Table. 4.2.4 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at raw water
(Ambient pH, coagulant dose : 0.1 mM as Al)

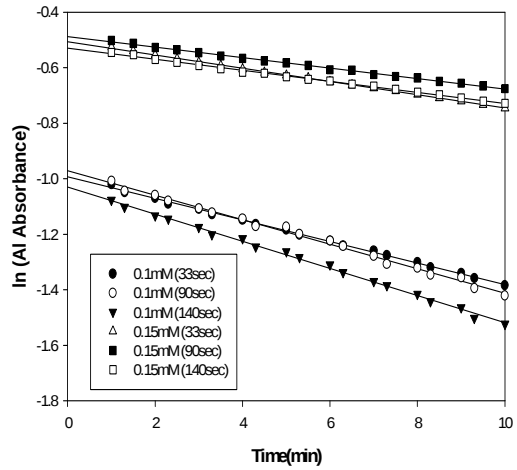
Sample	G=150/sec				G=550/sec			
Constant	k_a (/min)		k_b (/min)		k_a (/min)		k_b (/min)	
Coagulant	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000 (Time: 9s)	0.041	0.032	0.068	0.064	0.042	0.037	0.065	0.060
GT=15,000 (Time: 27s)	0.039	0.033	0.066	0.061	0.041	0.038	0.061	0.060
GT=30,000 (Time: 54s)	0.026	0.033	0.050	0.054	0.040	0.039	0.057	0.061

4.2.3 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해종 동역학

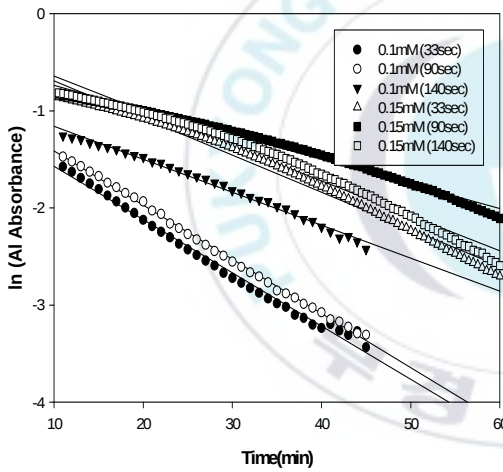
Fig.4.2.5와 Fig. 4.2.6은 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 가수분해종 반응 속도에 대하여 원수에 대하여 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄 가수분해종의 반응은 의사 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 각 알루미늄 가수분해종에 대한 상관계수는 $R^2=0.990$ 이상의 높은 상관성을 보이고 있다. 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄의 반응에 대한 반응속도 상수값을 구하여 Table 4.2.5와 Table 4.2.6에 자세하게 나타내었다. 각 조건에서 반응속도 상수값을 비교하여 보면 교반강도가 증가할수록 반응속도가 빠르게 진행되고 있으며 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도는 작아지고 있다. 이는 교반강도가 증가할수록 빠른 분산으로 인하여 용존성 알루미늄의 함량이 증가함에 따라 반응이 빠르게 일어나며 응집제 주입량이 증가함에 따라서는 용존성 알루미늄의 함량이 감소하며 크기가 큰 폴리머성 알루미늄과 침전물형태의 알루미늄이 증가하기 때문이다. Jardine et al.(1986)의 연구에서도 NaOH에 의해 중화된 알루미늄의 용액에서 침전물 형태의 알루미늄이 많이 함유된 용액일수록 반응속도가 감소한다고 보고하였다. 또한 응집 pH에 대한 영향을 살펴보면 pH 7.0에서 pH 5.5에 비하여 전반적으로 반응속도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 알루미늄 용해도 특성상 pH 7.0에서 크기가 큰 폴리머성 알루미늄과 침전물 형태의 알루미늄이 더 많이 형성되기 때문이다.



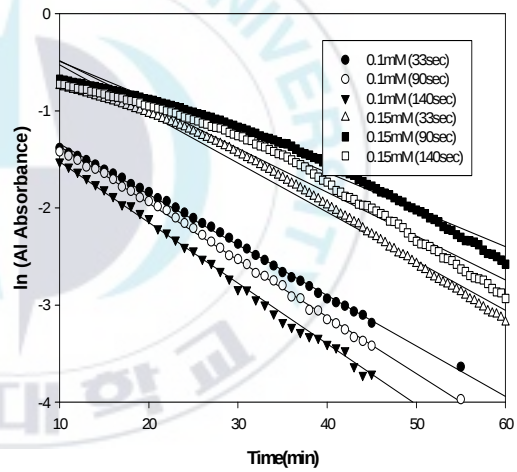
(a) pH 5.5 (Monomeric Al)



(b) pH 7.0 (Monomeric Al)

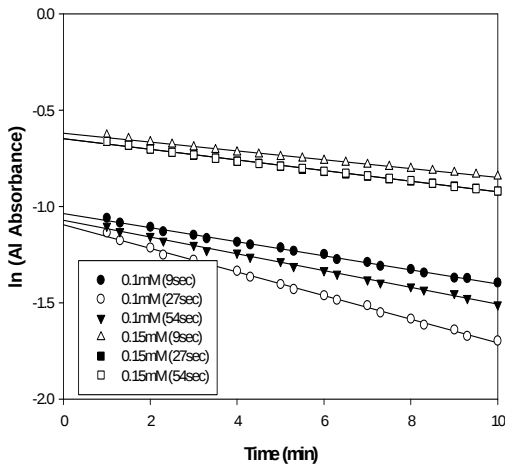


(C) pH 5.5 (Polymeric Al)

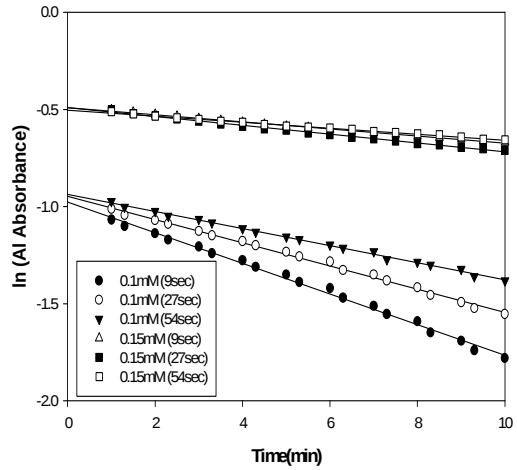


(D) pH 7.0 (Polymeric Al)

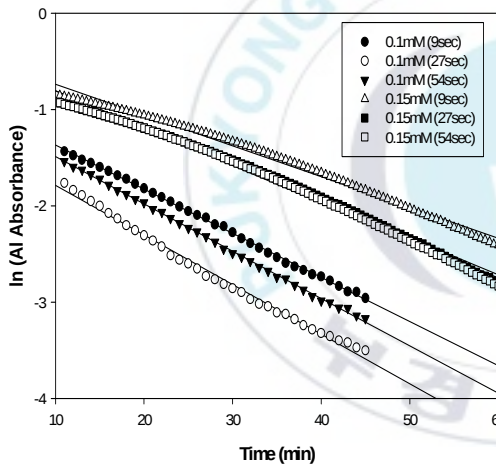
Fig. 4.2.5 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant dose ($G=150/\text{sec}$).



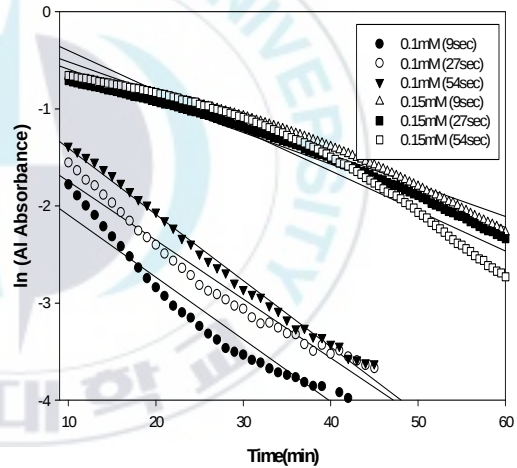
(a) pH 5.5 (Monomeric Al)



(b) pH 7.0 (Monomeric Al)



(C) pH 5.5 (Polymeric Al)



(D) pH 7.0 (Polymeric Al)

Fig. 4.2.6 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant dose ($G=550/\text{sec}$).

Table 4.2.5 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=150/sec

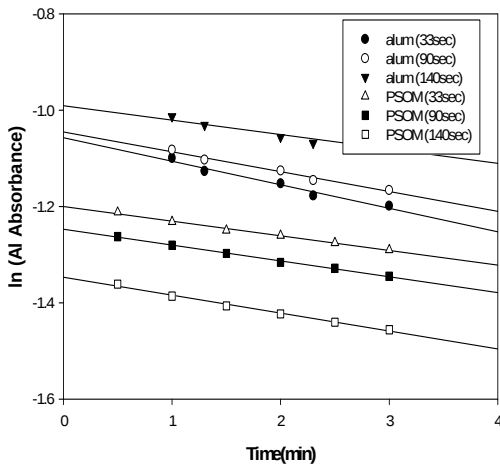
Sample	Ambient pH				pH 5.5				pH 7.0			
Constant	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
Dose (mM as Al)	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15
GT=5,000 (Time: 33s)	0.041	0.045	0.068	0.045	0.045	0.024	0.052	0.041	0.039	0.024	0.046	0.038
GT=15,000 (Time: 90s)	0.039	0.031	0.066	0.036	0.038	0.021	0.058	0.038	0.044	0.019	0.050	0.036
GT=30,000 (Time: 140s)	0.026	0.030	0.050	0.035	0.024	0.021	0.062	0.032	0.049	0.020	0.049	0.025

Table 4.2.6 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron at G=550/sec

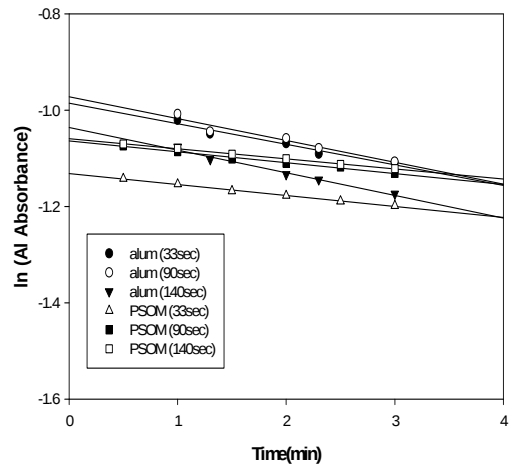
Sample	Ambient pH				pH 5.5				pH 7.0			
Constant	Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)		Ka(/min)		Kb(/min)	
Dose (mM as Al)	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15	0.1	0.15
GT=5,000 (Time: 9s)	0.042	0.041	0.065	0.047	0.037	0.028	0.060	0.050	0.079	0.018	0.053	0.039
GT=15,000 (Time: 27s)	0.041	0.026	0.061	0.036	0.061	0.028	0.058	0.038	0.060	0.028	0.054	0.033
GT=30,000 (Time: 54s)	0.040	0.020	0.057	0.036	0.044	0.023	0.066	0.045	0.044	0.016	0.035	0.032

4.2.4 응집 pH와 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 동역학

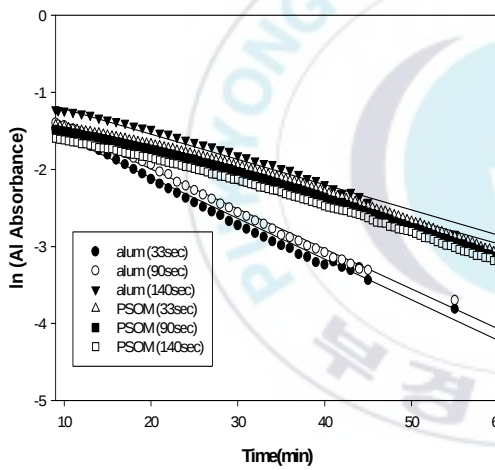
Fig. 4.2.7과 Fig. 4.2.8은 동일한 교반강도에서 응집 pH와 응집제 종류에 따른 가수분해종 반응속도에 대하여 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄 가수분해종의 반응은 의사 1차 반응식에 의하여 나타나고 있으며 각 알루미늄 가수분해종에 대한 상관계수는 $R^2=0.990$ 이상의 높은 상관성을 보이고 있다. 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄의 반응에 대한 반응속도 상수값을 구하여 Table 4.2.7과 Table 4.2.8에 자세하게 나타내었다. Table 4.2.7과 Table 4.2.8에 나타난 반응속도 상수값은 전반적으로 alum의 경우 PSOM에 비하여 반응속도가 빠르게 나타나고 있으며 교반강도가 증가할수록 반응속도가 빠르게 나타나고 있다. 이는 PSOM 응집제의 경우 이미 폴리머 형태의 알루미늄 종이 alum에 비하여 상대적으로 많이 분포되어 있기 때문에 급속교반공정에서 가수분해 반응이 alum에 비하여 상대적으로 낮게 나타나게 된다. 또한 응집 pH의 영향을 살펴보면 pH 5.5에서 pH 7.0에 비하여 전반적으로 반응속도가 더 크게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 pH 5.5의 경우 전화중화 메카니즘을 유발하는 pH 조건이므로 알루미늄 용해도 곡선에서 알 수 있듯이 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 많이 분포되기 때문이다.



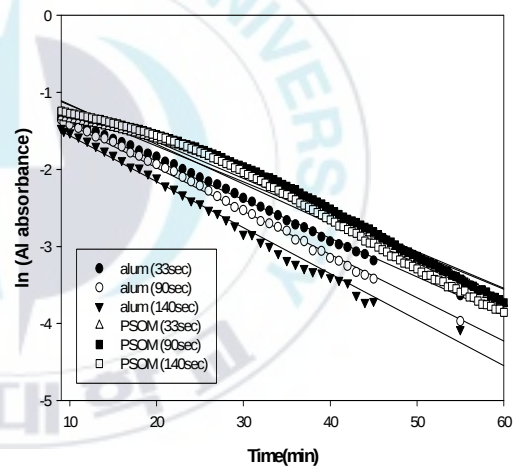
(a) pH 5.5 (Monomeric Al)



(b) pH 7.0 (Monomeric Al)

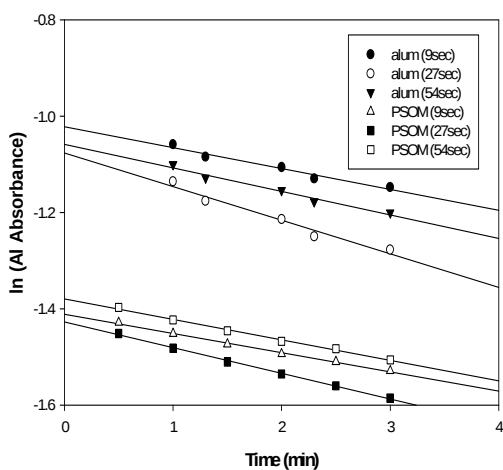


(C) pH 5.5 (Polymeric Al)

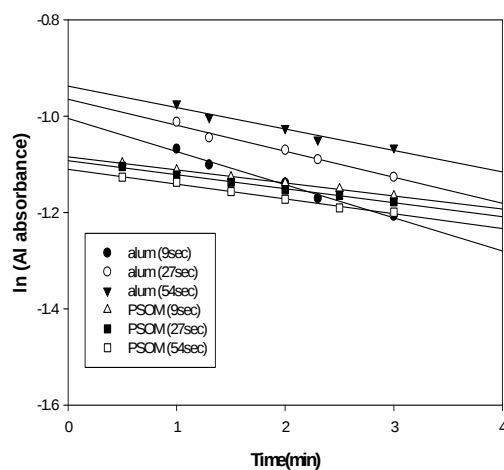


(D) pH 7.0 (Polymeric Al)

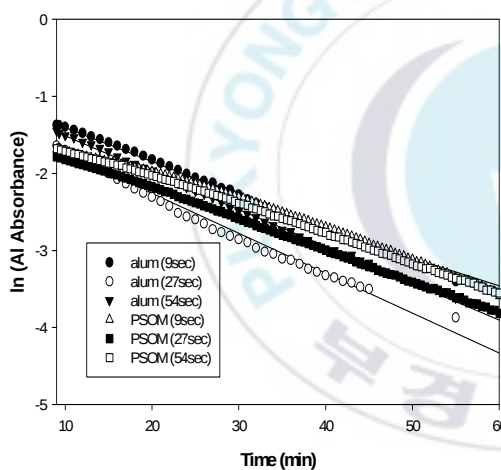
Fig. 4.2.7 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, $G=150/\text{sec}$).



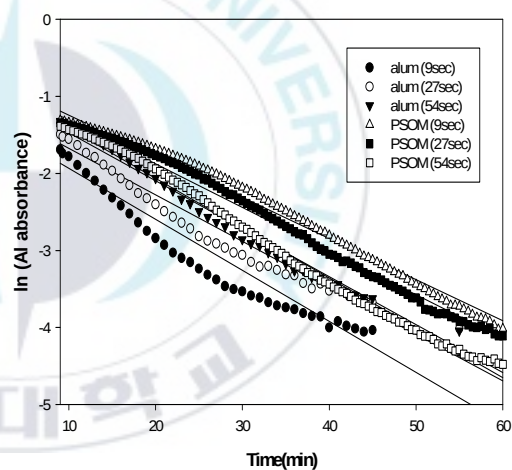
(a) pH 5.5 (Monomeric Al)



(b) pH 7.0 (Monomeric Al)



(C) pH 5.5 (Polymeric Al)



(D) pH 7.0 (Polymeric Al)

Fig. 4.2.8 Pseudo first-order plots of monomeric and polymeric Al for the rapid mixing condition and coagulant type (dose : 0.1 mM as Al, $G=550/\text{sec}$).

Table 4.2.7 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron
at Coagulation pH 5.5 (coagulant dose : 0.1 mM as Al)

Sample	G=150/sec				G=550/sec			
Constant	k_a (/min)		k_b (/min)		k_a (/min)		k_b (/min)	
Coagulant	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000 (Time: 33s)	0.043	0.023	0.050	0.040	0.069	0.046	0.066	0.053
GT=15,000 (Time: 90s)	0.045	0.022	0.056	0.053	0.054	0.047	0.060	0.057
GT=30,000 (Time: 140s)	0.047	0.021	0.060	0.043	0.045	0.052	0.062	0.065

Table 4.2.8 Rate constants and characteristics for the reaction of ferron
at Coagulation pH 7.0 (coagulant dose : 0.1 mM as Al)

Aample	G=150/sec				G=550/sec			
Constant	k_a (/min)		k_b (/min)		k_a (/min)		k_b (/min)	
Coagulant	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM	Alum	PSOM
GT=5,000 (Time: 9s)	0.049	0.027	0.053	0.031	0.043	0.030	0.044	0.036
GT=15,000 (Time: 27s)	0.041	0.029	0.052	0.032	0.070	0.033	0.052	0.040
GT=30,000 (Time: 54s)	0.030	0.031	0.033	0.031	0.049	0.037	0.048	0.037

4.3 유기물 제거 메카니즘

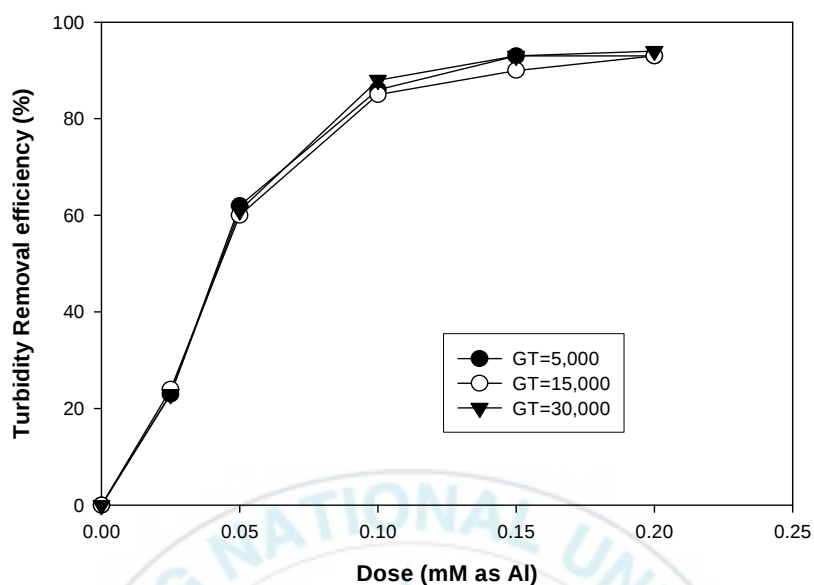
4.3.1 응집제 주입량에 따른 응집특성

1) Alum 응집제 주입량에 따른 탁도 제거효율

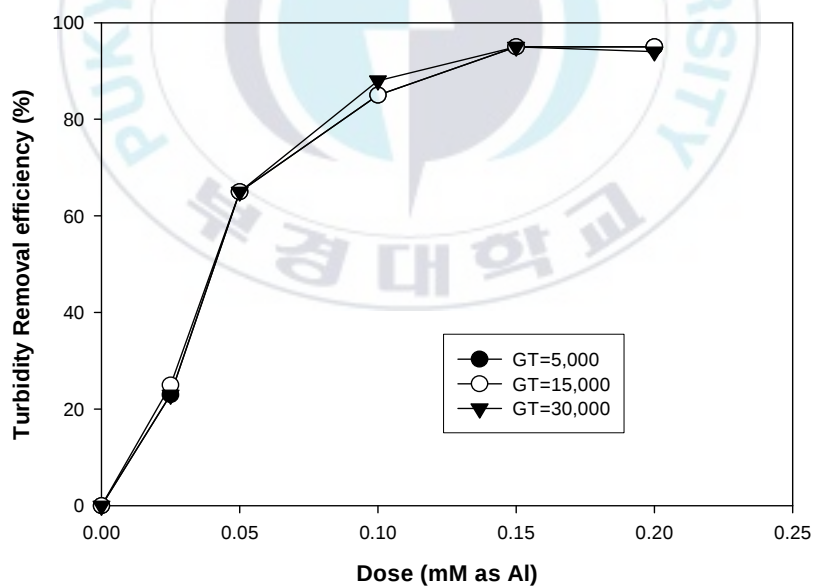
Fig. 4.3.1은 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도제거효율에 대하여 나타내었다. 사용된 응집제는 alum 응집제를 사용하였으며 교반강도는 $G=150/\text{sec}$, $G=550/\text{sec}$ 에서 실시하였다. 교반시간에 대한 영향을 살펴보기 위하여 $GT=5,000$, $15,000$, $30,000$ 으로 고정하여 실험을 실시하였다. 교반시간은 $G=150/\text{sec}$ 에서 33초, 90초, 140초에서 실시하였으며 $G=550/\text{sec}$ 에서 9 초, 27 초, 54 초에서 각각 실험을 실시하였다. Fig. 4.3.1(a)는 교반강도를 $G=150/\text{sec}$ 에서 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.1(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al) 이상으로 주입될 경우 80%이상의 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 미세하게 교반시간이 길어질수록 제거율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포가 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다. Batchelor et al. (1986)의 교반시간에 따른 가수분해종 분포에 대한 연구를 살펴보면 batch 반응조에서 30 초에서 30 분까지의 다양한 교반시간에서 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 $\text{Al(OH)}_3(\text{s})$ 의 증가하고 있음을 설명하였다. Fig. 4.3.1(b)는 Fig. 4.3.1(a)와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 으로 변화하여 실험을 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.1(a)와 전반적으로 유사하게 응집제 주입량이 증가할수록 탁도제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al) 이상에서는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 미세하게 교반시간이 길어질수록 제거율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 $G=150/\text{sec}$ 의 결과와 비교하여 보면 각 응집제 주입량에서 교반강도가 증가할수록 제거율이 다소 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 교반강도가 증가함에 따라 주입된 응집제의 빠

른 분산으로 인하여 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 교반강도가 큰 경우 수중에서 미세혼합으로 인하여 응집체가 균일농도분포를 유지하며 빠르게 분산됨에 따라 수중에 존재하는 유기물 및 탁도유발물질과 반응을 빠르게 일으키기 때문이다. 또한 교반강도가 큰 경우 응집체의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다. Amirtarajah and Mills (1998)의 연구결과에서도 응집효율을 증가시키기 위해서는 응집체가 신속하게 ($< 0.1 \text{ sec}$) 원수 중에 분산되어야 하며 이를 위해서는 높은 교반강도와 짧은 교반시간이 요구되어진다고 하였다.





(a) $G=150/\text{sec}$

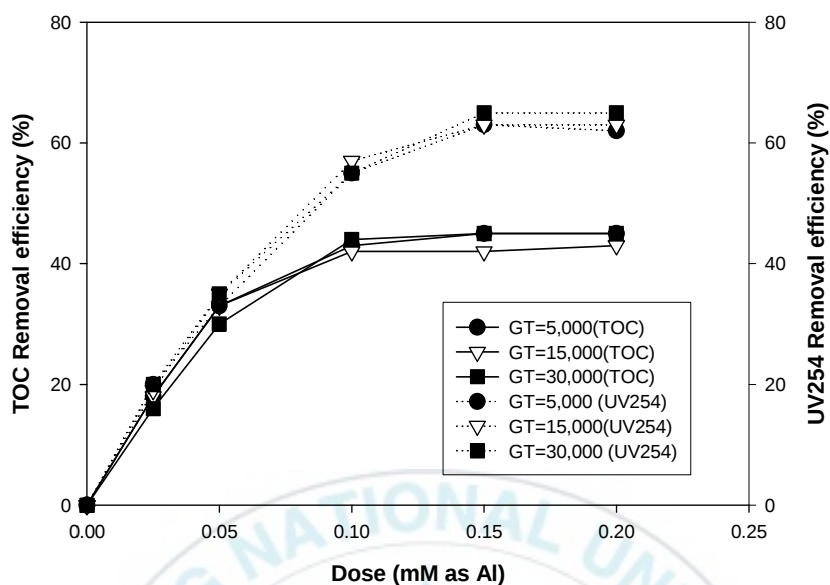


(b) $G=550/\text{sec}$

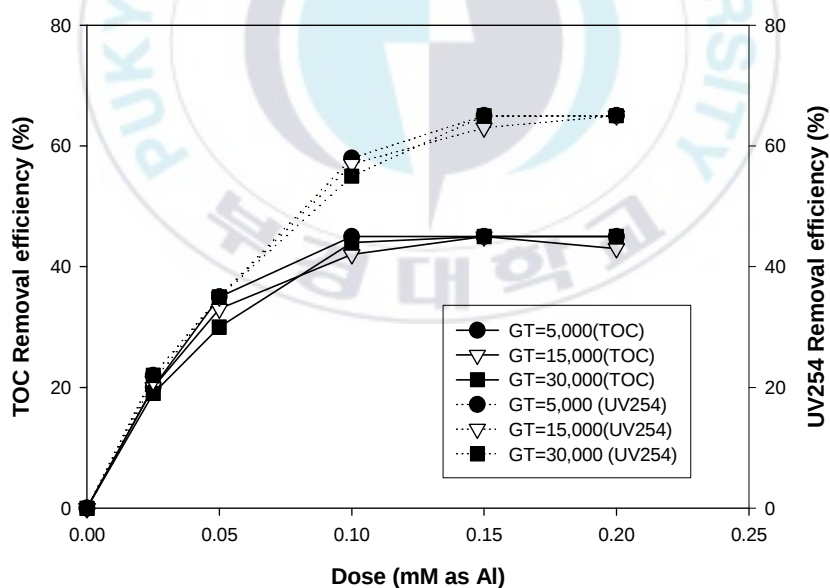
Fig. 4.3.1. Effect of mixing time for turbidity removal (coagulant : Alum).

2) Alum 응집제 주입량에 따른 유기물 제거효율

Fig. 4.3.2는 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 유기물 제거효율에 대하여 나타내었다. 유기물 제거율은 총유기탄소 (TOC)와 UV_{254} 를 측정하였다. 사용된 응집제는 Fig. 4.3.1에서와 같이 alum 응집제를 사용하였으며 교반강도는 $G=150/\text{sec}$, $G=550/\text{sec}$ 에서 실시하였다. 교반시간은 $G=150/\text{sec}$ 에서 33 초, 90 초, 140 초에서 실시하였으며 $G=550/\text{sec}$ 에서 9 초, 27 초, 54 초에서 각각 실험을 실시하였다. Fig. 4.3.2(a)는 교반강도를 $G=150/\text{sec}$ 에서 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.2(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 그러나 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)이상으로 주입될 경우 응집제 주입량 증가에 따른 유기물 제거효율 변화는 거의 없었다. 또한 유기물 제거효율에 대한 교반시간의 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 미미하게 제거율이 감소하고 있으며 유기물 제거효율은 탁도 제거율에 비하여 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있다. 이는 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다. Fig. 4.3.2(b)는 Fig. 4.3.2(a)와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 으로 변화하여 실험을 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.2(a)와 전반적으로 유사하게 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al) 이상에서는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 교반시간이 길어질수록 미세하게 제거율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 $G=150/\text{sec}$ 의 결과와 비교하여 보면 각 응집제 주입량에서 교반강도가 증가할수록 제거율이 다소 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 교반강도가 증가함에 따라 주입된 응집제의 빠른 분산으로 인하여 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 교반강도가 큰 경우 수중에서 미세혼합으로 인하여 응집제가 균일농도분포를 유지하며 빠르게 분산됨에 따라 수중에 존재하는 유기물과 빠르게 반응을 일으키기 때문이며 또한 교반강도가 큰 경우 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다.



(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.3.2 Effect of mixing time for removal of organic matter (coagulant : Alum).

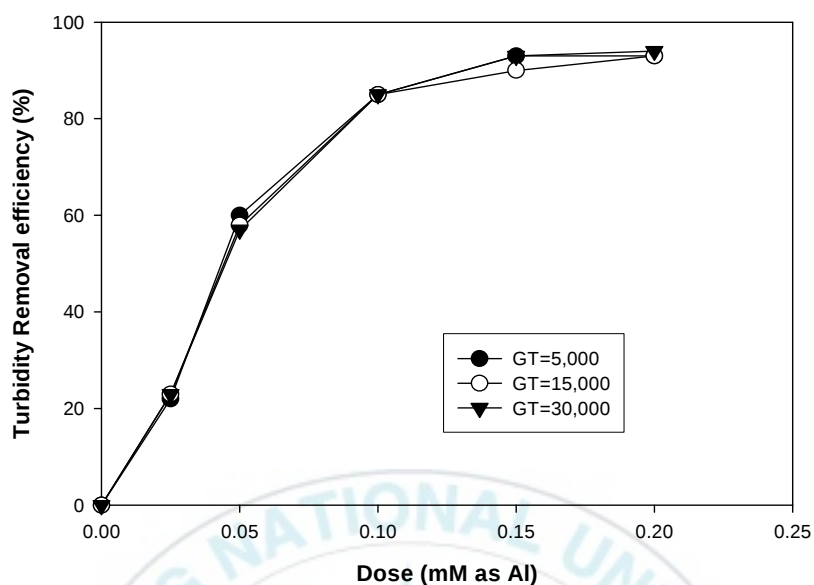
3) PSOM 응집제 주입량에 따른 탁도 제거효율

Fig. 4.3.3은 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도 제거효율에 대하여 나타내었다. Fig. 4.3.3은 Fig. 4.3.1과 동일한 실험조건에서 실험을 수행하였으며 사용된 응집제는 무기고분자응집제를 대표하여 PSOM 응집제를 사용하였다. Fig. 4.3.3(a)에서 나타난 바와 같이 alum 응집제와 마찬가지로 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있다. 그러나 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)이상으로 주입될 경우 미세하게 유기물 제거율이 증가하고 있으나 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 교반시간이 길어질수록 미세하게 제거율이 감소하고 있다. 이는 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포가 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종에 의한 전하중화 반응이 발생하여 탁도 제거율이 다소 높게 나타나고 있다. 또한 동일한 응집제 주입량에서 alum 응집제에 비하여 제거율이 다소 높게 나타나고 있다. 이는 사용된 PSOM 응집제의 경우 무기고분자응집제로서 alum에 비하여 전하중화에 용이한 폴리머성 알루미늄 종의 함유량이 상대적으로 많이 함유되어 있다. 이러한 응집제내에 함유되어 있는 높은 양전하를 가진 폴리머성 알루미늄종과 음전하를 띠고 있는 탁도유발물질과 유기물과의 반응이 다른 형태의 알루미늄종에 비하여 전하중화 및 흡착에 따른 착화합물의 형성이 유리하기 때문으로 생각된다. 많은 연구자들의 연구결과에서도 폴리머성 알루미늄 종이 많이 함유된 무기고분자 응집제의 경우 응집효율이 상대적으로 높게 나타나고 있다고 보고하였다 (Dempsey et. al., 1985; Wendt, 1973; Langford and Khan, 1975)

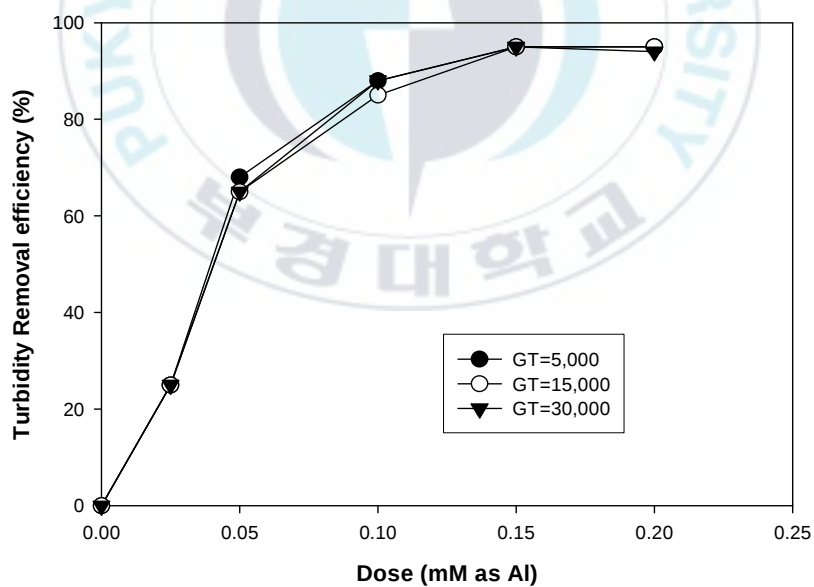
Fig. 4.3.3(b)는 Fig. 4.3.3(a)와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 으로 변화하여 실험을 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.3(a)와 전반적으로 유사하게 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 교반시간이 길어질수록 제거율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 $G=150/\text{sec}$ 의 결과와 비교하여 보면 각 응집제 주입량에서 교반강도

가 증가할수록 제거율이 다소 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 교반강도가 증가함에 따라 주입된 응집제의 빠른 분산으로 인하여 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 교반강도가 큰 경우 수중에서 미세혼합으로 인하여 응집제가 균일농도분포를 유지하며 빠르게 분산됨에 따라 수중에 존재하는 유기물과 빠르게 반응을 일으키기 때문이며 또한 교반강도가 큰 경우 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기 전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다. 따라서 응집효율을 증가시키기 위해서는 응집제의 선택과 교반강도, 교반시간의 선택이 중요한 변수라 할 수 있다.





(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

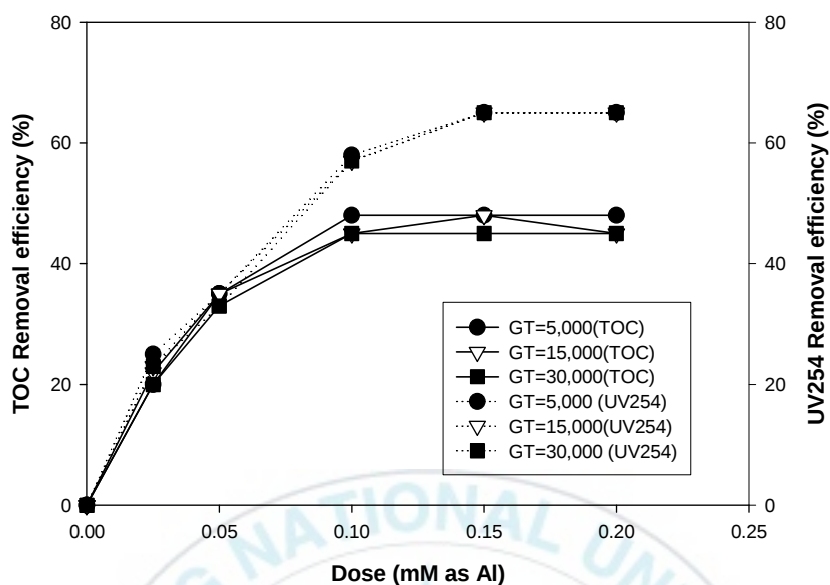
Fig. 4.3.3 Effect of mixing time for turbidity removal (coagulant : PSOM).

4) PSOM 응집제 주입량에 따른 유기물 제거효율

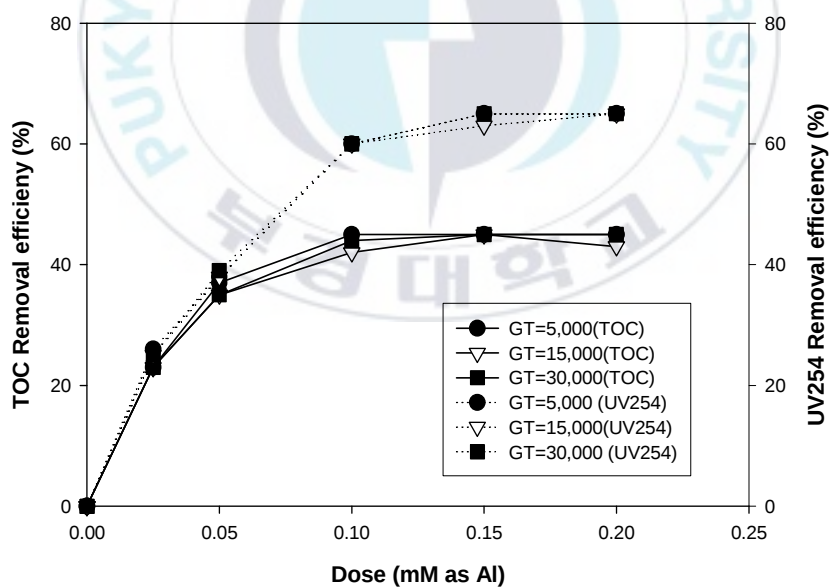
Fig. 4.3.4는 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 유기물 제거효율에 대하여 나타내었다. Fig. 4.3.4는 Fig. 4.3.2와 동일한 실험조건에서 실험을 수행하였으며 사용된 응집제는 무기고분자응집제를 대표하여 PSOM 응집제를 사용하였다. Fig. 4.3.4(a)는 교반강도를 $G=150/\text{sec}$ 에서 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.4(a)에서 나타난 바와 같이 탁도제거효율과 마찬가지로 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있다. 그러나 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)이상으로 주입될 경우 응집제 주입량에 대한 영향은 나타나지 않고 있다. 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 교반시간이 길어질수록 유기물 제거율은 미미하게 감소하고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포가 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 전하중화에 의한 유기물과 알루미늄 가수분해종과의 착화합물형성이 용이한 교반시간이 짧은 경우 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 또한 동일한 응집제 주입량에서 alum 응집제에 비하여 탁도 제거율이 다소 높게 나타나고 있다. 이는 alum 응집제의 경우 폴리머성 알루미늄종이 8 %정도 함유되어 있으나 PSOM 응집제의 경우 폴리머성 알루미늄 종이 20 %정도 함유되어 있으므로 상대적으로 PSOM 응집제가 높은 유기물 제거율을 보이고 있다고 판단된다. 따라서 PSOM의 경우 무기고분자응집제로서 alum에 비하여 전하중화에 용이한 폴리머성 알루미늄 종의 함유량이 상대적으로 많이 함유되어 있고 응집제 내에 함유되어 있는 높은 양전하를 가진 폴리머성 알루미늄종과 음전하를 띠고 있는 유기물과의 반응이 모노머성 알루미늄종의 경우에서 보다 전하중화 및 흡착에 따른 착화합물의 형성에 유리하기 때문으로 생각된다. Fig. 4.3.4(b)는 Fig. 4.3.4(a)와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 으로 변화하여 실험을 실시한 결과를 나타내었다. Fig. 4.3.4(a)와 전반적으로 유사하게 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 또한 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 각 응집제 주입량에서 교반시간의 영향은 크게 나타나고 있지 않으나 교반시간이 길어질수록 미세하게 제거율이 감소하고 있음을 알 수 있다. 그러나 $G=150/\text{sec}$ 의 결과와 비교하여 보면 각 응집제 주입량에서 교반강도

가 증가할수록 제거율이 다소 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 교반강도가 증가함에 따라 주입된 응집제의 빠른 분산으로 인하여 제거율이 증가되는 것으로 판단된다. 이는 교반강도가 큰 경우 수중에서 미세 혼합으로 인하여 응집제가 균일농도분포를 유지하며 빠르게 분산됨에 따라 수중에 존재하는 유기물과 빠르게 반응을 일으키기 때문이며 또한 교반강도가 큰 경우 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다.





(a) $G=150/\text{sec}$



(b) $G=550/\text{sec}$

Fig. 4.3.4 Effect of mixing time for removal of organic matter (coagulant : PSOM).

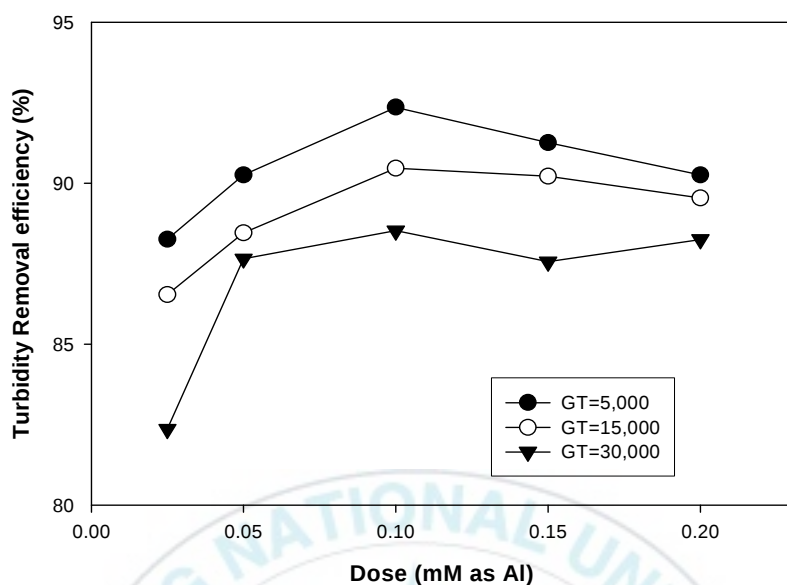
4.3.2 응집 pH에 따른 응집특성

1) 교반강도 150/sec에서 응집 pH에 따른 탁도 제거효율 (Alum)

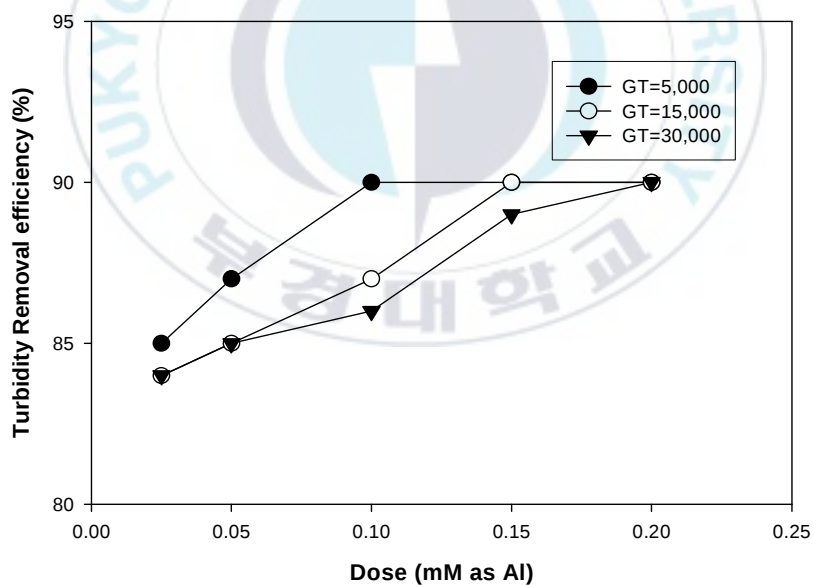
Fig. 4.3.5는 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도제거효율을 나타내었다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용하고 있는 alum응집제를 사용하였다. 교반강도는 $G=150/\text{sec}$ 이며 교반시간은 $G=150/\text{sec}$ 에서 33 초, 90 초, 140 초에서 실시하였다. Fig. 4.3.5(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.5(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 탁도제거율을 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 탁도제거율을 살펴보면 급속교반시간이 증가할수록 제거율의 감소를 보이고 있다. 이는 급속교반과정 중에 alum 응집제를 첨가할 경우 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종이 다르게 형성되기 때문이다. 일반적으로 알루미늄 용해도 곡선을 살펴보면 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 용존성 알루미늄종의 형태로 많이 존재하며 응집 pH 5.5에서는 이러한 용존성 알루미늄인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄에 의하여 전하중화에 의한 착화합물 형성이 매우 잘 발생하여 응집효율이 증가하게 된다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이가 발생하는데 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 전하중화에 의한 유기물과 알루미늄 가수분해종과의 착화합물형성이 용이한 교반시간이 짧은 경우 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 작게 형성되는 교반시간이 증가한 경우 탁도제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. Fig. 4.3.5(b)는 4.3.5(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 탁도 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 교반시간에 대한 영향은 응집 pH 5.5에 비하여 작게 나타나고 있다. 이는 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착과 체거름 현상에 의하여 제거되는 메카니즘이다. 따라서 급속교반 시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 또한 응집 pH에 따라 탁도제거율을 살펴보면 저주입량의 경우 전하중화 메카니즘을 유발하는 응

집 pH 5.5에서 좀 더 나은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 체거름 메커니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이고 있다.





(a) pH 5.5



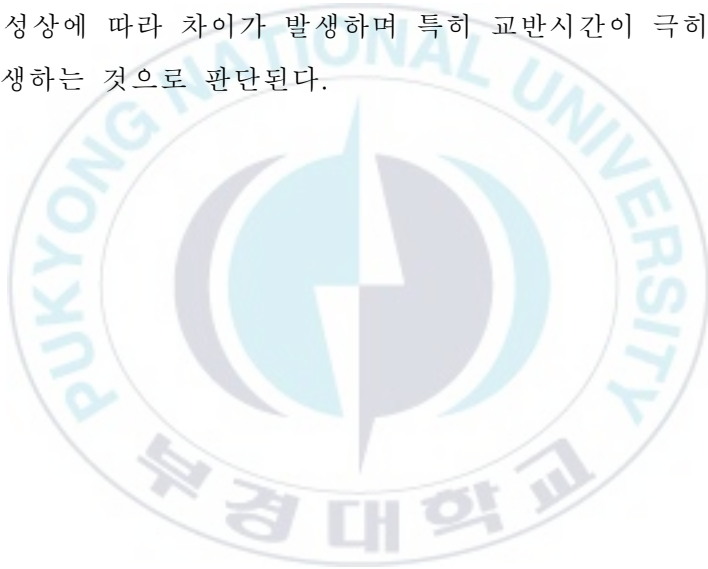
(b) pH 7.0

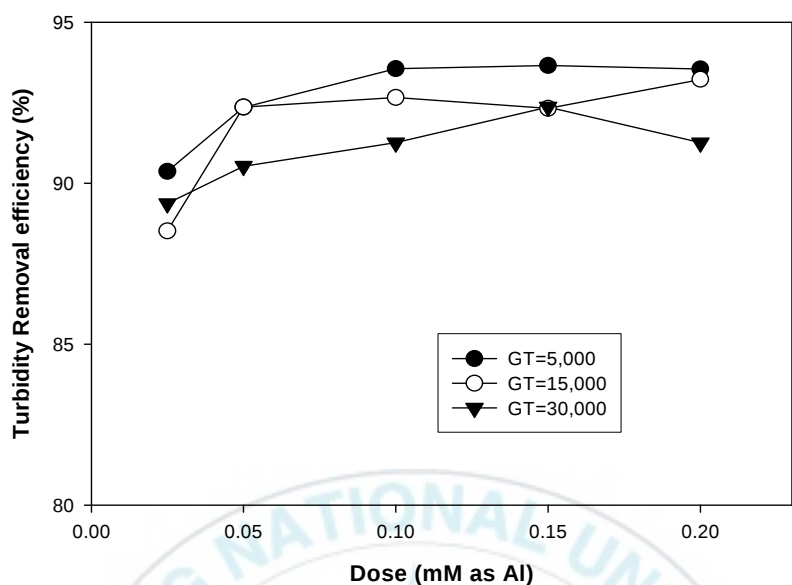
Fig. 4.3.5 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, $G=150/\text{sec}$).

2) 교반강도 550/sec에서 응집 pH에 따른 탁도 제거효율 (Alum)

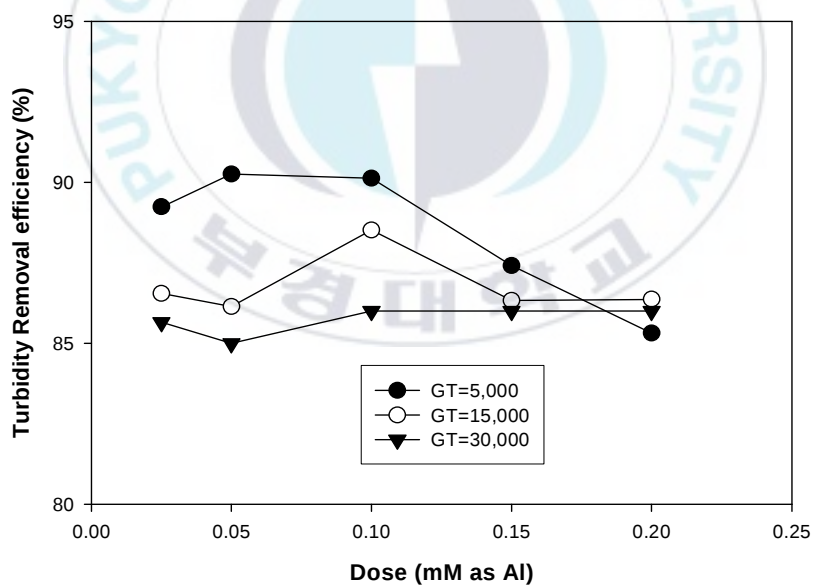
Fig. 4.3.6은 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도제거효율을 나타내었다. 사용된 응집제는 alum 응집제를 사용하였으며 교반강도는 $G=550/\text{sec}$ 이며 교반시간은 9 초, 27 초, 54초에서 실시하였다. Fig. 4.3.6(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.6(a)에서 나타난 바와 같이 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 의 실험결과와 거의 유사한 경향을 보이고 있으며 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 탁도제거율을 보이고 있다. 또한 급속 교반시간에 따른 탁도제거율을 살펴보면 급속교반시간이 증가할수록 제거율의 감소를 보이고 있다. 그러나 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 의 결과와 비교하여 보면 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 증가시킨 경우 제거율이 다소 증가하였다. 이는 교반강도를 증가한 경우 수중에서 미세혼합으로 인하여 응집제가 균일농도분포를 유지하며 빠르게 분산됨에 따라 수중에 존재하는 유기물과 빠르게 반응을 일으키기 때문이며 또한 교반강도가 큰 경우 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문이라 판단된다. 이는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 높은 교반강도 ($G=3,000\sim4,000\text{ s}^{-1}$)와 짧은 교반시간 ($< 1\text{ sec}$)이 응집에 효과적이라고 한 연구결과 (AWWARF, 1991)와 유사한 결과를 보였다. Fig. 4.3.6(b)는 Fig. 4.3.6(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 탁도 제거율을 나타내고 있다. 앞선 실험결과와 거의 유사한 결과를 보이고 있으며 교반시간에 대한 영향은 거의 나타나고 있지 않고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착과 체거름 현상에 의하여 제거되기 때문이다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 또한 응집 pH에 따라 탁도 제거율을 살펴보면 저주입량의 경우 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 나은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 동일한

pH조건에서 교반강도의 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 교반강도가 증가할수록 응집제를 첨가한 경우 응집제가 수중에 빠르게 분산되어 수중에 존재하는 탁도와 유기물과 골고루 반응하기 때문이라 판단된다. 그러나 교반강도가 큰 경우 미세혼합으로 인하여 수중에 존재하는 OH^- , HCO_3^- 등의 염기의 빠른 분산으로 인하여 알루미늄의 가수분해가 급속도로 진행되어진다. 이에 따라 유기물 응집에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 생성되는 것에 비하여 침전물 형태의 알루미늄종 (ex, $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$)이 많이 형성되어 응집에 효과적으로 작용하지 못하게 되므로 일정한 교반강도 이상의 강한 혼합조건에서는 침전물 형태의 알루미늄이 많이 형성된다고 보고되어지고 있다 (Clark, 1987). 하지만 이러한 현상은 사용되는 응집제와 원수성상에 따라 차이가 발생하며 특히 교반시간이 극히 짧은 경우(1초 이내)에 발생하는 것으로 판단된다.





(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

Fig. 4.3.6 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, $G=550/\text{sec}$).

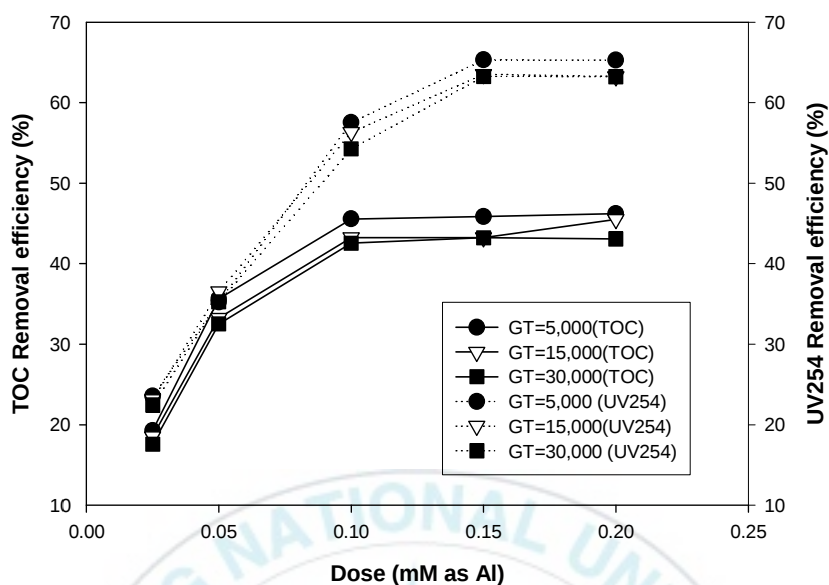
3) 교반강도 150/sec에서 응집 pH에 따른 유기물 제거효율 (Alum)

Fig. 4.3.7은 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 유기물 제거효율을 나타내었다. 사용된 응집제는 alum 응집제를 사용하였다. 교반강도는 $G=150/\text{sec}$ 이며 교반시간은 $G=150/\text{sec}$ 에서 33 초, 90 초, 140 초에서 실시하였다. Fig. 4.3.7(a)는 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.7(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율을 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 그 차이는 많이 발생하지 않으나 급속교반시간이 증가할수록 제거율의 감소를 보이고 있다. 이는 급속교반과정중에 alum 응집제를 첨가할 경우 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종이 다르게 형성되기 때문이다. 일반적으로 알루미늄 용해도 곡선을 살펴보면 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 용존성 알루미늄종의 형태로 많이 존재하며 응집 pH 5.5에서는 이러한 용존성 알루미늄인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄에 의하여 전하중화에 의한 착화합물 형성이 매우 잘 발생하여 응집효율이 증가하게 된다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포에 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 전하중화에 의한 유기물과 알루미늄 가수분해종과의 착화합물형성이 용이한 교반시간이 짧은 경우 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 작게 형성되는 교반시간이 증가한 경우 유기물 제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 높은 교반강도 ($G=3,000-4,000 \text{ s}^{-1}$)와 짧은 교반시간 ($< 1 \text{ sec}$)이 응집에 효과적이라고 발표하였다 (AWWARF, 1991).

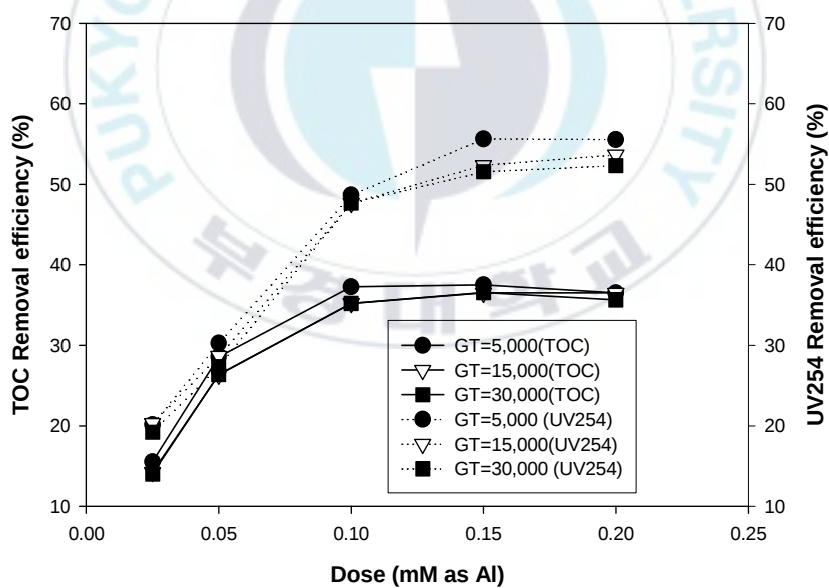
Fig. 4.3.7(b)는 4.3.7(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메커니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 유기물 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 교반시간에 대한 영향은 응집 pH 5.5에 비하여 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 체거름 메커니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 의한 흡

착과 제거를 현상에 의하여 제거되는 메카니즘이다. 따라서 금속교반 시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 또한 응집 pH와 응집제 주입량에 따라 유기물 제거율을 살펴보면 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 제거를 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이고 있다.





(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

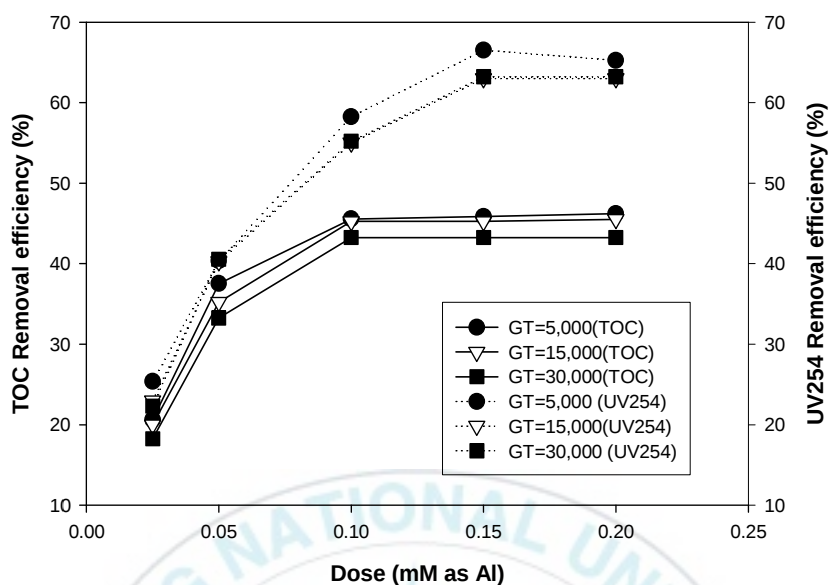
Fig. 4.3.7 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, G=150/sec).

4) 교반강도 550/sec에서 응집 pH에 따른 유기물 제거효율 (Alum)

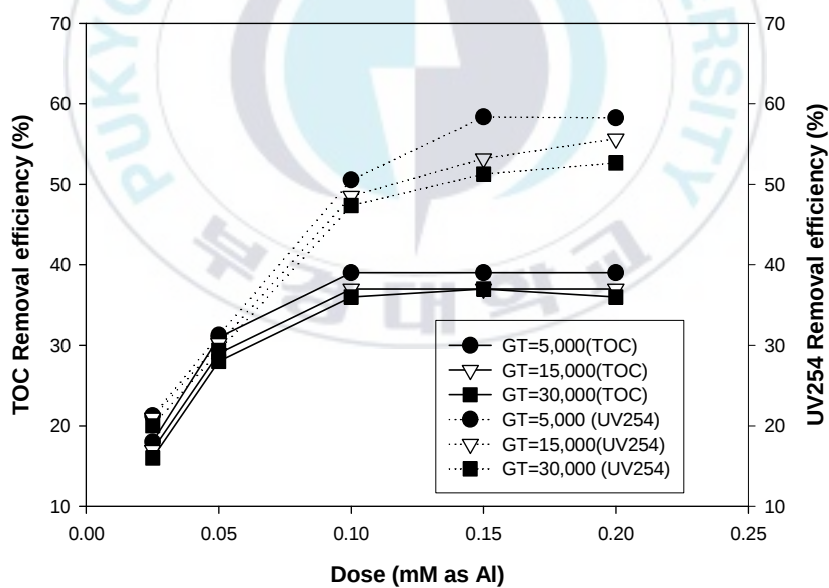
Fig. 4.3.8은 Fig. 4.3.7과 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 변화시켜 실험을 수행하였으며 교반시간은 9 초, 27 초, 54 초에서 실시하였다. Fig. 4.3.8(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험한 결과이다. Fig. 4.3.8(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율을 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 급속교반시간이 짧게 한 경우 급속교반시간을 길게 한 경우에 비하여 유기물 제거율이 다소 높게 나타나고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 급속교반시간이 증가할수록 침전물형태의 알루미늄 가수분해종이 증가하여 응집효율이 다소 감소하는 경향을 보이기 때문이다. 또한 동일한 pH에서 교반강도의 영향을 살펴보면 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 에 비하여 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 증가시킨 경우 제거율이 다소 증가하였다. 이는 교반강도를 증가한 경우 수중에서 미세혼합으로 인하여 응집제가 균일농도분포를 유지하며 빠르게 분산됨에 따라 수중에 존재하는 유기물과 빠르게 반응을 일으키기 때문이다. 또한 교반강도가 큰 경우 응집제의 분산이 빨리 일어나 침전물 형태의 알루미늄종이 형성되기 전에 전하중화에 효과적인 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되어 유기물과 착화합 반응을 일으키기 때문이라 판단된다. 이는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 높은 교반강도 ($G=3,000\text{--}4,000/\text{sec}$)와 짧은 교반시간 ($< 1 \text{ sec}$)이 응집에 효과적이라고 한 연구결과 (AWWARF, 1991)와 유사한 결과를 보였다. Fig. 4.3.8(b)는 Fig. 4.3.8(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 유기물 제거율을 나타내고 있다. 앞선 탁도 실험결과와 달리 교반시간의 영향이 다소 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 탁도의 경우 응집에 의하여 제거되는 경향이 다소 일정한 반면 유기물 응집의 경우 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포에 민감하게 반응하기 때문이라 판단된다. 따라서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 유기물은 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착과 용존성 알루미늄에 의한 착화합물 형성에 의하여 동시에 제거되는 것을 알 수 있다. 또한 응집 pH에 따라 유기물 제거율을 살펴보면 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에

서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 동일한 pH조건에서 교반강도의 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 교반강도가 증가할수록 응집제를 첨가한 경우 응집제가 수중에 빠르게 분산되어 수중에 존재하는 탁도 및 유기물과 콜로이드 반응하기 때문이라 판단된다.





(a) pH 5.5



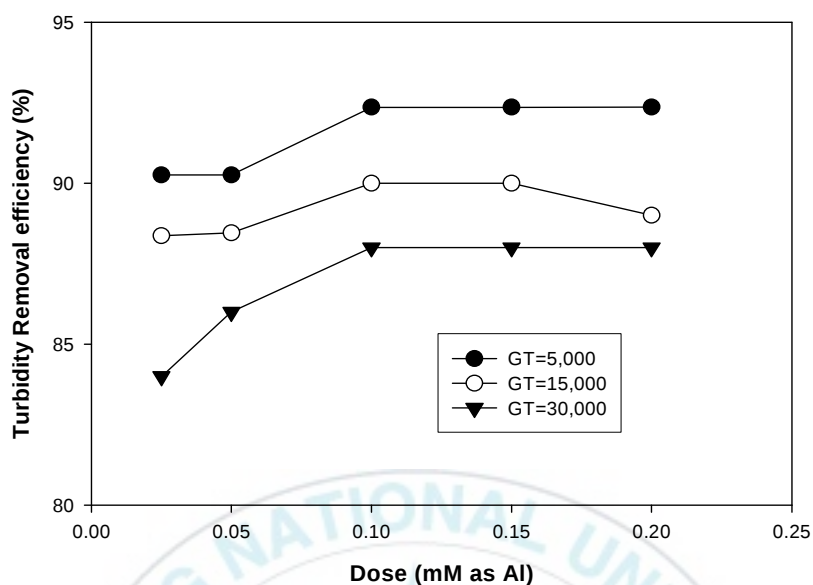
(b) pH 7.0

Fig. 4.3.8 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, G=550/sec).

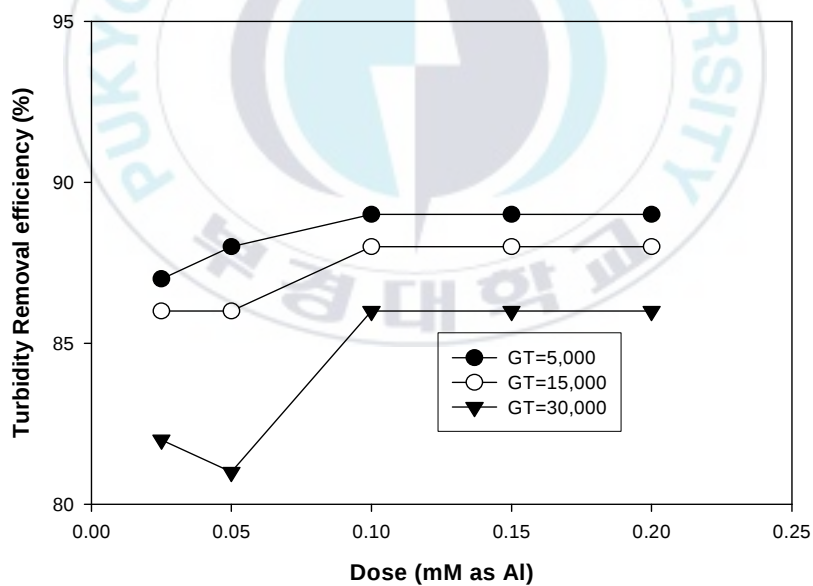
5) 교반강도 150/sec에서 응집 pH에 따른 탁도 제거효율 (PSOM)

Fig. 4.3.9는 PSOM 응집제를 이용하여 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반 시간에 따른 탁도제거효율을 나타내었다. 교반강도는 $G=150/\text{sec}$ 이며 교반시간은 33 초, 90 초, 140 초에서 실시하였다. Fig. 4.3.9(a)는 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행한 결과이다. Fig. 4.3.9(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 탁도제거율 보이고 있다. 또한 급속교반 시간에 따른 탁도 제거율을 살펴보면 급속교반시간이 증가할수록 제거율의 감소를 보이고 있다. 이는 앞서 실시한 alum 응집제와 마찬가지로 PSOM 응집제를 첨가할 경우 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종이 다르게 형성되기 때문이다. 일반적으로 알루미늄 용해도 곡선을 살펴보면 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 용존성 알루미늄종의 형태로 많이 존재하며 응집 pH 5.5에서는 이러한 용존성 알루미늄인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄에 의하여 전하중화에 의한 착화합물 형성이 매우 잘 발생하여 응집효율이 증가하게 된다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포가 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 전하중화에 의한 유기물과 알루미늄 가수분해종과의 착화합물형성이 용이한 교반시간이 짧은 경우 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 작게 형성되는 교반시간을 길게 운전한 경우 탁도제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. 또한 alum 응집제를 사용한 경우와 비교하여 보면 전반적으로 PSOM 응집제의 경우 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 특성상 이미 중화된 응집제로서 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 존재하기 때문에 응집효과가 뛰어나기 때문이라 판단된다. Dempsey et al. (1985) 및 Wendt (1973), Langford and Khan (1975)에 의하면 유기물이 함유되어 있는 원수에 있어서 폴리머종이 많이 함유된 무기고분자 응집제의 경우 폴리머성 알루미늄종과 폴빅산 사이에서의 착화합 반응으로 인하여 유기물 제거가 잘 이루어진다고 하였다. Fig. 4.3.9(b)는 4.3.9(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메커니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서

탁도 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5에서의 결과와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 교반시간에 대한 영향은 응집 pH 5.5에 비하여 작게 나타나고 있다. 이는 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착과 체거름 현상에 의하여 제거되는 메카니즘이다. 따라서 급속교반 시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 하지만 응집제 종류에 따른 탁도 제거율에 대한 교반시간의 영향을 살펴보면 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 교반시간의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 경우 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 함유되어 있으므로 교반시간에 대한 영향이 크게 나타나는 것으로 판단되어진다. 또한 응집 pH에 따라 탁도제거율을 살펴보면 전반적으로 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 그결과 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이는 것으로 판단된다.



(a) pH 5.5



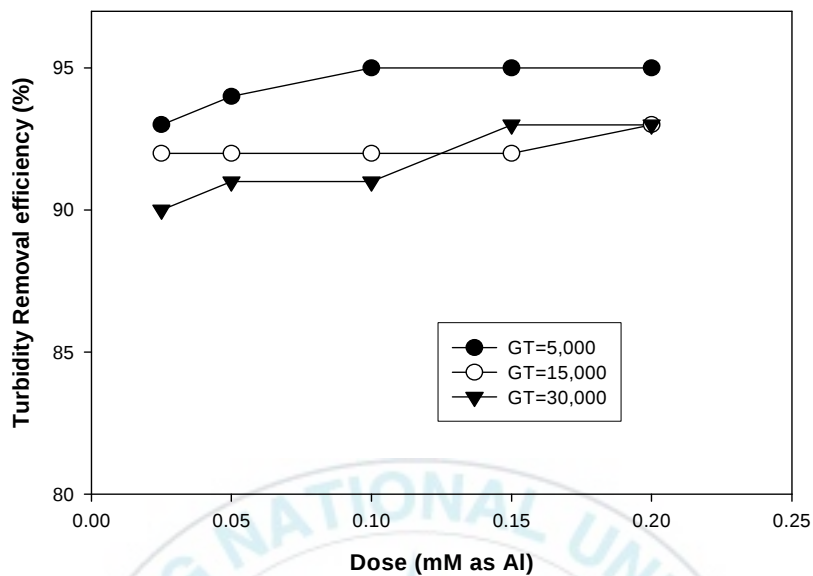
(b) pH 7.0

Fig. 4.3.9 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, $G=150/\text{sec}$).

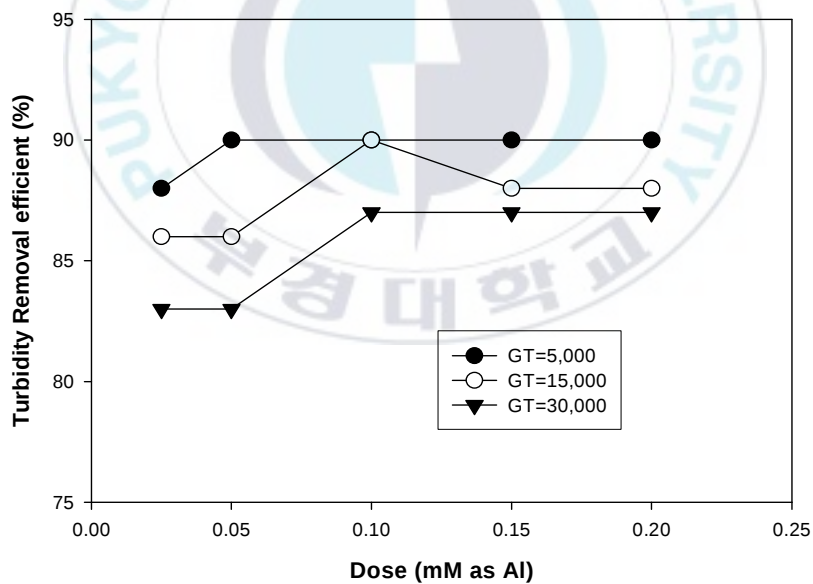
6) 교반강도 550/sec에서 응집 pH에 따른 탁도 제거효율 (PSOM)

Fig. 4.3.10은 Fig. 4.3.9와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 변화시켜 실험을 수행하였으며 교반시간은 9 초, 27 초, 54 초에서 실시하였다. Fig. 4.3.10(a)는 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.10(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 탁도 제거율 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 탁도 제거율을 살펴보면 급속교반시간이 증가할수록 제거율의 감소를 보이고 있다. 이는 앞서 실시한 alum 응집제와 마찬가지로 PSOM 응집제를 첨가할 경우 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종이 다르게 형성되기 때문이다. 급속교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포가 차이가 발생하게 된다. 즉 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 교반시간이 짧은 경우 전하중화에 용이한 용존성 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되어 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 작게 형성되는 교반시간이 증가한 경우 탁도제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. 동일한 pH에서 교반강도의 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있다. 이는 교반강도가 큰 경우 응집제의 빠른 분산과 수중에서 동일농도분포를 발생하여 탁도유발 물질과 빠르게 반응하기 때문이다. 또한 alum 응집제를 사용한 경우와 비교하여보면 전반적으로 PSOM 응집제의 경우 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 특성상 이미 중화된 응집제로서 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 존재하기 때문에 응집효과가 뛰어나기 때문이다. Fig. 4.3.10(b)는 4.3.10(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메커니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 탁도 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 교반시간에 대한 영향은 응집 pH 5.5에 비하여 작게 나타나고 있다. 이는 체거름 메커니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착과 체거름 현상에 의하여 제거되는 메커니즘이기 때문이다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 하

지만 응집제 종류에 따른 탁도 제거율에 대한 교반시간의 영향을 살펴보면 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 교반시간의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 경우 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 함유되어 있으므로 교반시간에 대한 영향이 크게 나타나는 것으로 판단되어진다. 또한 응집 pH에 따라 탁도제거율을 살펴보면 전반적으로 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 높은 제거율을 보이고 있다. 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 교반강도에 대한 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 미세하게나마 탁도 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 하지만 응집 pH 5.5에 비하여 pH 7.0에서는 차이가 많이 발생하지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 응집메카니즘과 알루미늄 용해도 특성상 pH 7.0의 경우 형성되는 알루미늄 가수분해종의 경우 수산화알루미늄이 주를 이루기 때문에 용존성 알루미늄이 주를 이루는 pH 5.5에 비하여 교반강도의 영향이 다소 작게 나타나기 때문이다.



(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

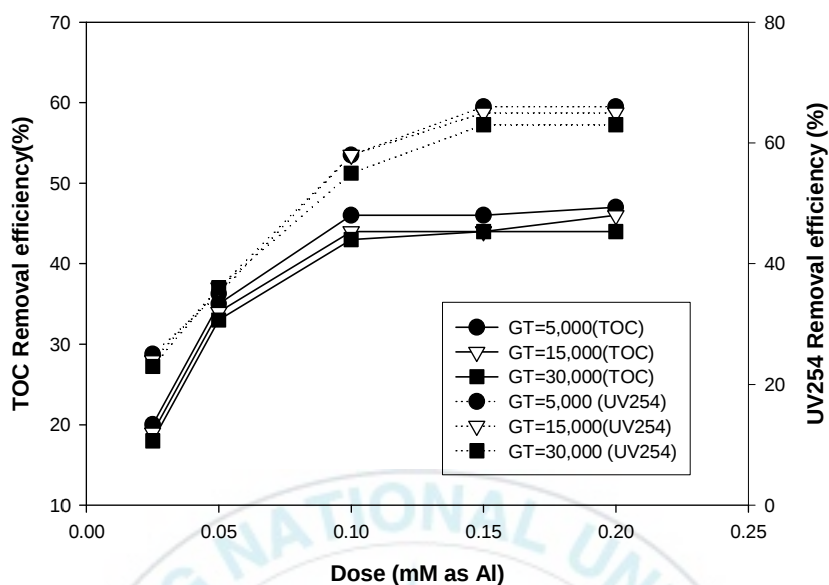
Fig. 4.3.10 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, $G=550/\text{sec}$).

7) 교반강도 150/sec에서 응집 pH에 따른 유기물 제거효율 (PSOM)

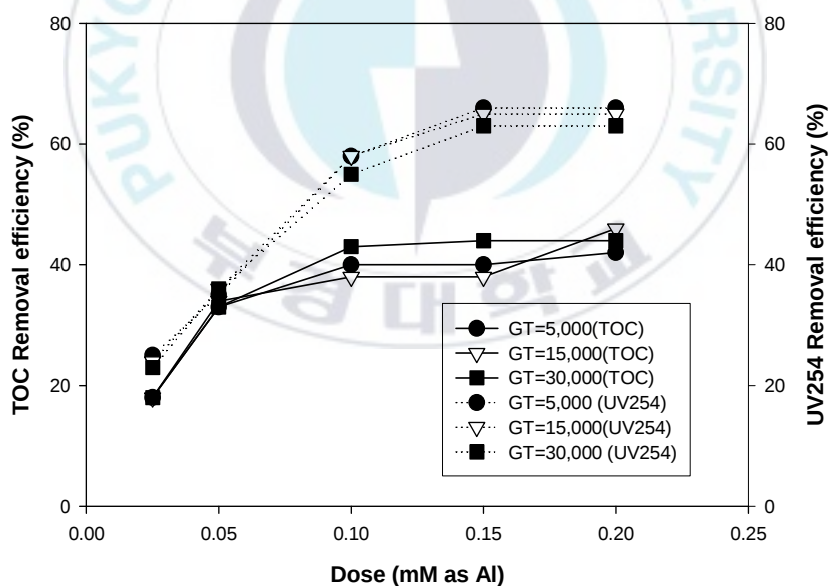
Fig. 4.3.11은 Fig. 4.3.9와 동일한 실험조건에서 급속교반시간에 따른 유기물 제거효율을 나타내었다. Fig. 4.3.11(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.11(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 앞서 실시한 alum 응집제와 마찬가지로 PSOM 응집제를 첨가할 경우 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종이 다르게 형성되기 때문이다. 일반적으로 알루미늄 용해도 곡선을 살펴보면 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서는 용존성 알루미늄종의 형태로 많이 존재하며 응집 pH 5.5에서는 이러한 용존성 알루미늄인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄에 의하여 전하중화에 의한 착화합물 형성이 매우 잘 발생하여 응집효율이 증가하게 된다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포에 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 전하중화에 의한 유기물과 알루미늄 가수분해종과의 착화합물형성이 용이한 교반시간이 짧은 경우 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 작게 형성되는 교반시간이 증가한 경우 탁도제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. 또한 alum 응집제를 사용한 경우와 비교하여 보면 전반적으로 PSOM 응집제의 경우 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 특성상 이미 중화된 응집제로서 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 존재하기 때문에 응집효과가 뛰어나기 때문이라 판단된다. Dempsey et al. (1985) 및 Wendt (1973), Langford & Khan (1975)에 의하면 유기물이 함유된 있는 원수에 있어서 폴리머종이 많이 함유된 무기 고분자 응집제의 경우 폴리머성 알루미늄종과 폴빅산 사이에서의 착화합 반응으로 인하여 유기물 제거가 잘 이루어진다고 하였다. Fig. 4.3.11(b)는 4.3.11(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 유기물 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 응집제 종류에 따른 유기물 제거율에 대한 교반시

간의 영향을 살펴보면 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 교반시간의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 경우 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 함유되어 있으므로 교반시간에 대한 영향이 크게 나타나는 것으로 판단되어진다. 또한 응집 pH에 따라 유기물 제거율을 살펴보면 탁도 제거율에 비하여 전반적으로 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 용존성 알루미늄 가수분해종인 모노머성 알루미늄과 폴리머성 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되어 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 높은 제거율을 보이고 있다.





(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

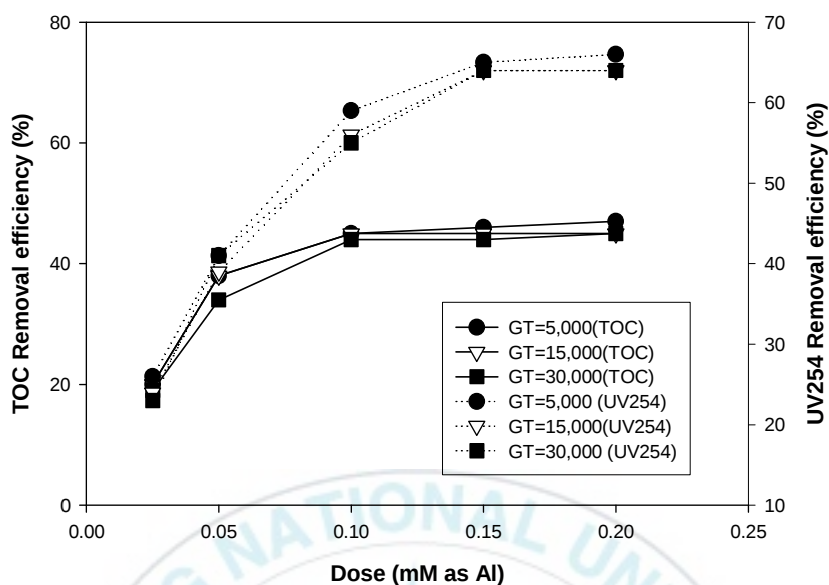
Fig. 4.3.11 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter.
(coagulant : PSOM, G=150/sec).

8) 교반강도 550/sec에서 응집 pH에 따른 유기물 제거효율 (PSOM)

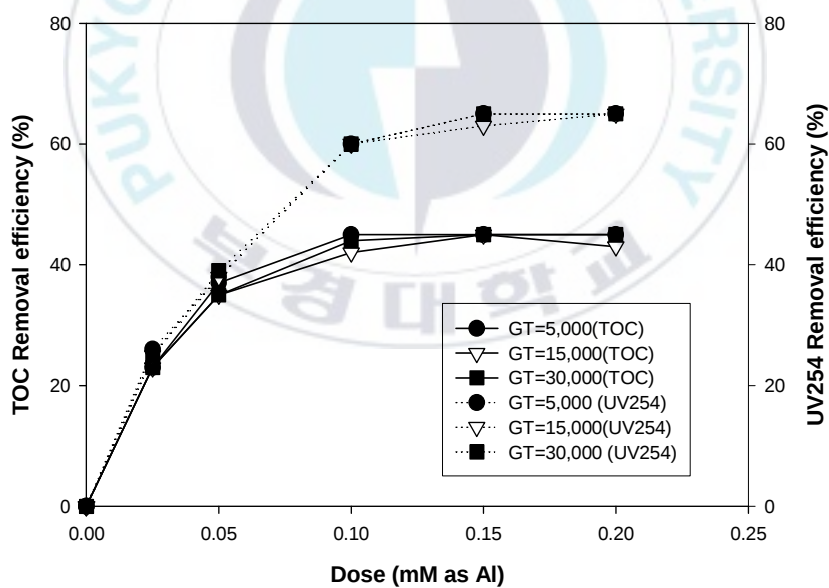
Fig. 4.3.12는 Fig. 4.3.11과 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 조절하여 교반시간 9 초, 27 초, 54 초에서 실험을 실시하였다. Fig. 4.3.12(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.3.12(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 급속교반시간이 증가할수록 제거율의 감소를 보이고 있다. 이는 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종이 다르게 형성되기 때문이다. 급속교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 교반시간이 길어질수록 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포가 차이가 발생하며 교반시간이 길어질수록 용존성 알루미늄 가수분해종 보다는 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되기 때문에 전하중화에 의한 유기물과 알루미늄 가수분해종과의 착화합물 형성이 용이한 교반시간이 짧은 경우 유기물 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 따라서 용존성 알루미늄 가수분해종이 상대적으로 작게 형성되는 교반시간이 증가한 경우 유기물 제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. 동일한 pH에서 교반강도의 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있다. 이는 교반강도가 큰 경우 응집제의 빠른 분산과 수중에서 동일농도분포를 발생하여 유기물과 빠르게 반응하기 때문이다. 또한 alum 응집제를 사용한 경우와 비교하여보면 전반적으로 PSOM 응집제의 경우 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 특성상 이미 중화된 응집제로서 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 존재하기 때문에 응집효과가 뛰어나기 때문이다. Fig. 4.3.12(b)는 4.3.12(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 탁도 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 교반시간에 대한 영향은 응집 pH 5.5에 비하여 작게 나타나고 있다. 이는 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 흡착과 체거름 현상에 의하여 제거되는 메카니즘이다. 따라서 급속교반 시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 하지만 응집제 종류에 따른 유기물 제거율에 대한 교반시간의 영향을 살펴보면

alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 교반시간의 영향이 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 PSOM 응집제의 경우 alum 응집제에 비하여 폴리머성 알루미늄 종이 많이 함유되어 있으므로 교반시간에 대한 영향이 크게 나타나는 것으로 판단되어진다. 또한 응집 pH에 따라 유기물 제거율을 살펴보면 전반적으로 전하중화 메커니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 높은 제거율을 보이고 있다. 교반강도에 대한 영향을 살펴보면 교반강도가 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 하지만 응집 pH 5.5에 비하여 pH 7.0에서는 차이가 많이 발생하지 않고 있음을 알 수 있다. 이는 응집메커니즘과 알루미늄 용해도 특성상 pH 7.0의 경우 형성되는 알루미늄 가수분해종의 경우 수산화알루미늄이 주를 이루기 때문에 용존성 알루미늄이 주를 이루는 pH 5.5에 비하여 교반강도의 영향이 다소 작게 나타나고 있음을 알 수 있다.





(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

Fig. 4.3.12. Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter.
(coagulant : PSOM, $G=550/\text{sec}$).

9) 교반조건과 응집조건에 따른 제타포텐셜 변화

이상의 응집제 종류, 교반조건과 응집 pH에 대한 응집실험결과 다양한 조건에서 제타전위의 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상을 좀 더 구체적으로 파악하기 위하여 급속교반후 각 조건에서 제타전위를 측정하였다. 일반적으로 제타전위는 응집공정에서 응집 효율을 평가하는 간접적인 지표로 활용되고 있으며 이러한 제타전위 변화에 의하여 급속교반의 안정성과 응집공정의 안정성을 평가할 수 있다. Fig. 4.3.13-Fig. 4.3.15는 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 제타전위를 나타내었다. 사용된 응집제는 alum 응집제를 사용하였으며 교반강도 $G=550/\text{sec}$ 로 고정하여 교반시간을 9초, 27초, 54초로 고정하여 실험을 수행하였으며 초기 원수의 제타전위는 -30.5mV 로 나타나고 있었다. 전반적으로 응집제 주입량이 증가할수록 제타전위가 증가하고 있음을 알 수 있다. 응집 pH에 따른 영향을 살펴보면 pH 5.5에서 동일한 응집제 주입량에서 제타전위값이 가장 크게 나타나고 있으며 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 가장 낮은 제타전위값을 보이고 있다. 이는 앞서 실시한 응집실험결과에서도 동일한 응집제 주입량에서 전하중화메카니즘을 유발하는 pH 5.5에서 상대적으로 체거름이 높게 나타나고 있는 결과와 유사한 결과를 보이고 있다. 이는 전하중화를 일으키는 응집 pH 5.5에서 전하가 상대적으로 큰 용존성 알루미늄종이 많이 형성되기 때문이며 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서는 침전물 형태의 알루미늄이 상대적으로 많이 형성되기 때문이다. 교반시간에 대한 영향을 살펴보면 거의 유사한 값을 보이고 있으나 동일한 응집제 주입량에서 교반시간이 증가할수록 제타전위값이 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 4.3.16은 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 제타전위를 나타내었다. 사용된 응집제는 무기고분자응집제를 사용하여 PSOM 응집제를 사용하였으며 교반강도 $G=550/\text{sec}$ 로 고정하여 교반시간을 9 초, 27 초, 54초로 고정하여 실험을 수행하였으며 초기 원수의 제타전위는 -30.5mV 로 나타나고 있었다. 그림에서 나타난 바와같이 alum의 경우와 유사하게 응집제 주입량이 증가할수록 제타전위값이 증가하고 있으며 응집 pH 5.5에서 가장 높은 제타전위 값을 나타내고 있으며 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 가장 낮은 제타전위값을 보이고 있다. 그러나 alum 응집제에 비하여 응집 pH에 따른 영향은 작게 나타나고 있다. 이는 PSOM 응집제의 특성상 이미 중화된 무기고분자 응집제로서 폴리머성 알루미늄

높이 함유되어 있기 때문에 영향이 작게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 교반 시간에 따른 제타전위의 영향을 살펴보면 동일한 응집제 주입량에서 교반시간이 증가할수록 제타전위값이 낮게 나타나고 있다. 이는 앞서 실시한 응집실험 결과와 유사한 결과이다. 응집제 종류에 따른 제타전위를 비교하여보면 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 응집 pH의 영향은 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 무기고분자 응집제의 경우 alum 응집제에 비하여 응집 pH 영향 및 알칼리도 영향을 작게 받으며 응집효율이 뛰어나기 때문이다. Shin(1995)의 연구에서도 무기고분자 응집제의 경우 탁도 및 유기물제거효율이 뛰어나며 온도의 영향을 작게 받으며 pH 변화에 안정하게 반응한다고 보고하였다.



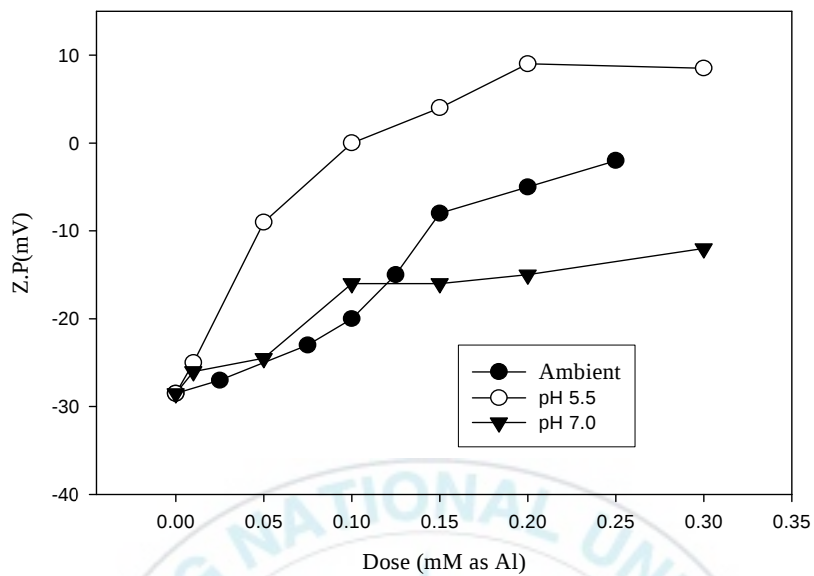


Fig. 4.3.13 Effect of coagulation condition on zeta potential
(coagulant : Alum, GT=5,000)

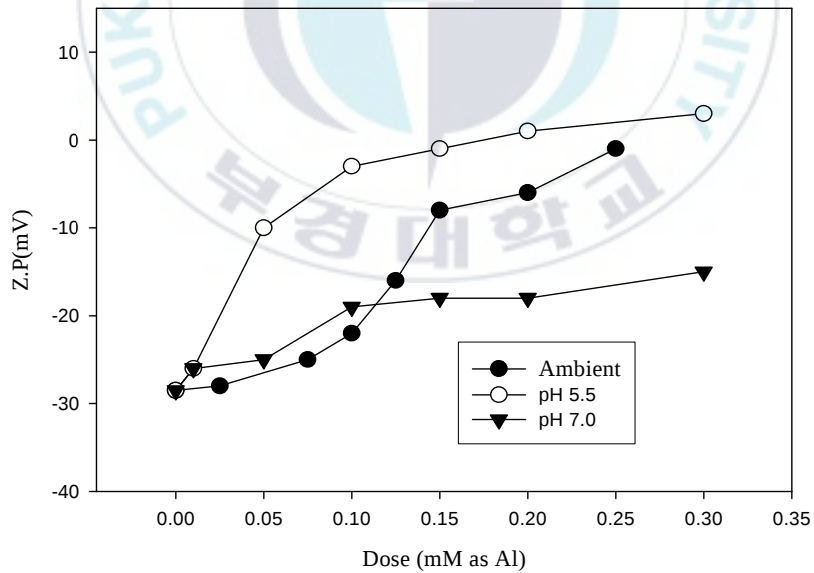


Fig. 4.3.14 Effect of coagulation condition on zeta potential
(coagulant : Alum, GT=15,000).

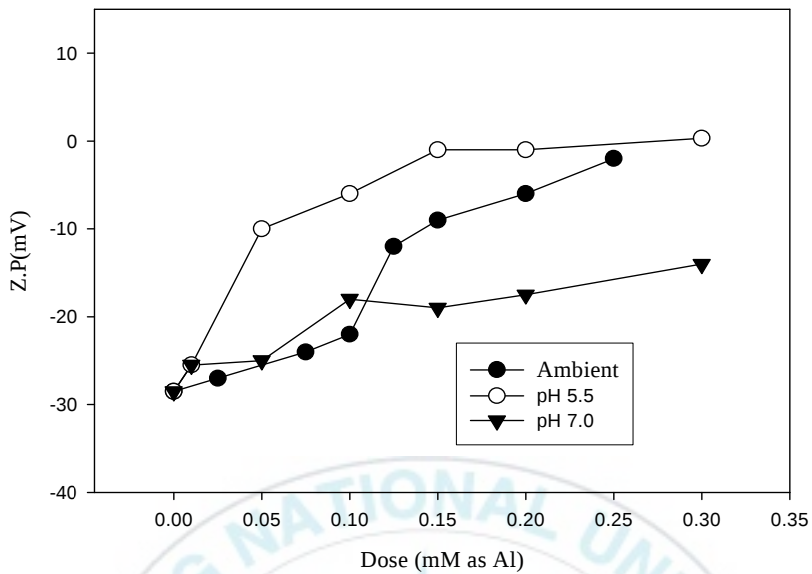


Fig. 4.3.15 Effect of coagulation condition on zeta potential (coagulant : Alum, GT=30,000).

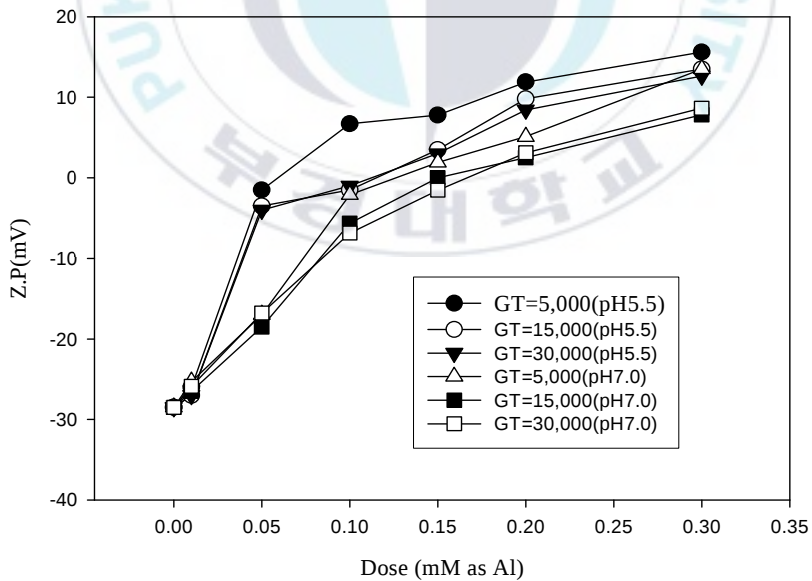


Fig. 4.3.16 Effect of coagulation condition on zeta potential (coagulant : PSOM).

4.3.3 급속교반공정 중 교반조건에 따른 유기물 거동 특성

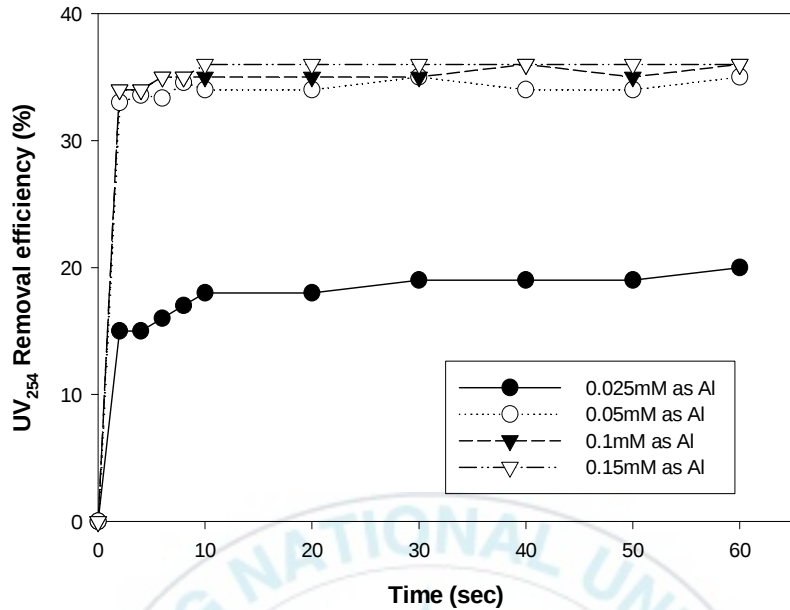
1) 낙동강 원수에서 급속교반 중 유기물 거동

급속교반 중에 발생하는 응집제와 유기물의 거동과약을 위하여 응집제 주입량과 교반조건에 따른 용존성 유기물의 변화를 살펴보았다. Fig. 4.3.17은 응집제 주입량에 따른 교반강도와 교반시간에 따른 영향을 살펴보았으며 사용된 시수는 낙동강 원수를 이용하였다. 낙동강원수의 경우 초기 UV_{254} 0.05/cm, 초기 pH는 7.3, 알카리도는 48 mg/L (as $CaCO_3$)이었으며 초기 탁도는 5 NTU이었으나 탁도의 영향을 배제하고 순수 용존성 유기물의 거동만을 살펴보기 위하여 0.22 μm 여과지를 이용하여 입자상물질을 제거한 후 실험을 실시하였다. 응집제 주입시 알루미늄 가수분해 반응이 빠르게 일어남을 감안하여 교반강도에 따라 교반시간을 2초-180초까지 다양하게 적용하였다. Fig. 4.3.17(a)에 나타난 바와 같이 교반강도 $G=550/sec$ 에서 응집제 주입과 동시에 용존성 유기물의 제거가 빠르게 발생함을 알 수 있다. 반응은 초기 10 초 내에 빠르게 발생하였으며 10초 후에는 거의 유사한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

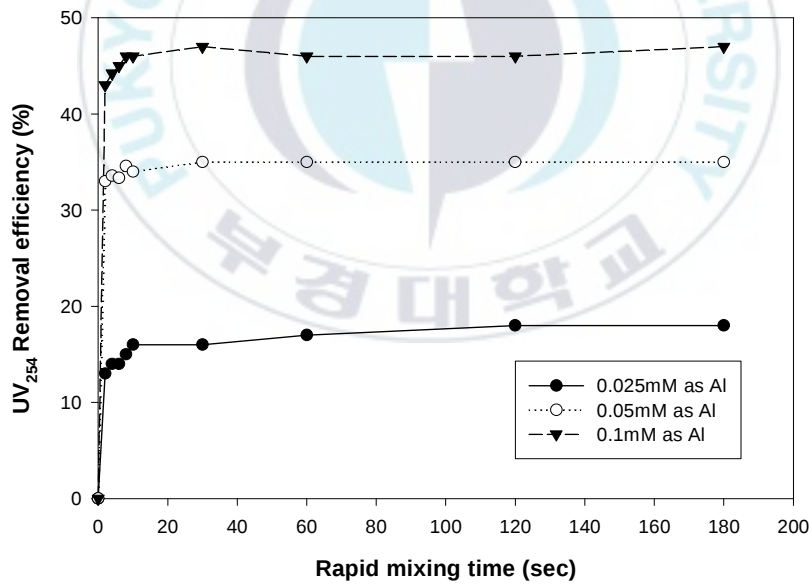
응집제 주입농도에 대한 영향을 살펴보면 응집제 주입농도를 0.025 mM로 주입한 경우 약 20 %미만의 제거율을 보인 반면 응집제 주입량을 0.05 mM이상 주입한 경우 35 %이상의 제거율을 보이고 있다. 또한 응집제 주입량에 대한 영향을 살펴보면 0.05mM 이상의 주입량에서는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. Fig. 4.3.17(b)는 Fig. 4.3.17(a)와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=150/sec$ 로 조정하여 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. Fig. 4.3.17(a)와 마찬가지로 응집제 첨가후 초기 10초내에 반응이 거의 완료됨 알 수 있으며 10초에서 180초까지 거의 유사한 유기물 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 응집제 주입량의 영향을 살펴보면 응집제 주입량이 증가 할수록 유기물 제거율의 차이를 보이고 있다. 응집제 주입량이 0.025 mM인 경우 약 18 %, 0.05 mM에서는 약 30 %, 0.1mM 에서는 약 15 %의 제거율을 보이고 있으며 Fig. 4.3.17(a)의 교반강도 $G=550/sec$ 에서 응집제 주입량에 대한 실험결과와 다소 차이가 발생하고 있다. 이는 교반강도의 차이에 의하여 유기물 제거율의 차이가 발생함을 알 수 있다. 즉 교반강도가 높을수록 응집제가 수중에 골고루 분산되어 수중의 유기물의 입자 불안정화를 증대시켜 유기물 제거율이 높게 나타난다. 응집제의 가수분해 반응은 매우 빠르게 발생하므로 응집제 첨가와 동시에

수중에서 골고루 분산시켜주는 높은 교반강도에서는 응집제 주입량의 영향을 적게 받으며 낮은 교반강도에서는 상대적으로 응집제 주입량의 영향이 크게 나타난다고 판단된다. 정등(2004)의 연구에서도 교반강도와 교반시간에 따른 알루미늄 가수분해종분포 변화를 살펴본 결과 교반강도에 따른 영향이 발생하였음을 알 수 있다.





(a) $G=550/\text{sec}$

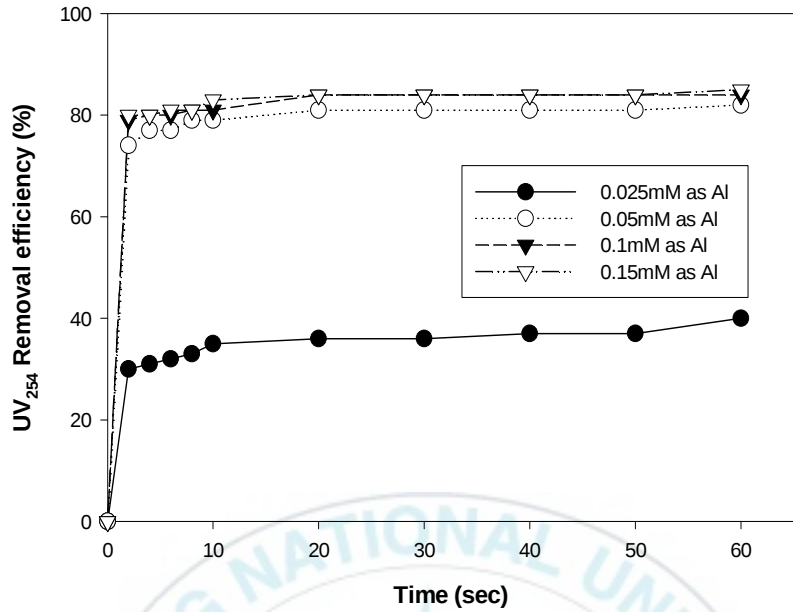


(b) $G=150/\text{sec}$

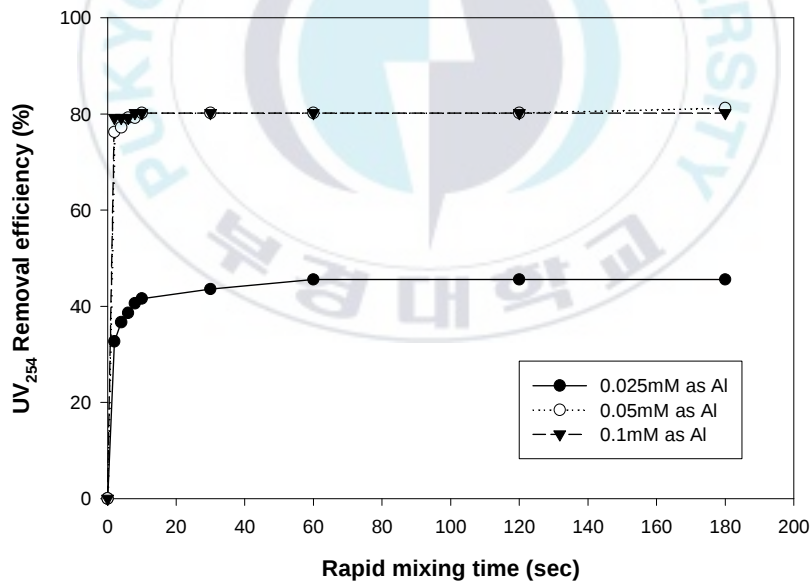
Fig. 4.3.17 Changes in UV_{254} as a function of coagulation condition and coagulant dose (coagulant : Alum, raw water).

2) 인공시수에서 급속교반 중 유기물 거동

Fig. 4.3.18은 Fig. 4.3.17과 동일한 실험조건에서 휴믹산을 이용한 인공시수를 제조하여 응집제 주입량에 따른 용존성 유기물질의 변화를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 원수를 사용한 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 휴믹산을 이용한 경우 원수와 마찬가지로 교반시간 초기 10 초 정도에 모든 반응이 발생하였으며 10 초 이상의 경우 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 유기물 제거율을 살펴보면 응집제 주입량이 0.025 mM인 경우 약 40 %의 제거율을 보이고 있으며 0.05 mM 이상에서는 거의 80%의 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 0.05 mM 이상의 응집제 주입량에서는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. Fig. 4.3.17의 원수를 사용한 경우에 비하여 동일한 응집제 주입량에서 상대적으로 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 원수의 경우 다양한 유기물이 혼재되어 있어 응집에 의한 제거가 어려우나 인공시수의 경우 휴믹산 단일물질로 구성되어 있으므로 응집에 의한 효과가 상대적으로 크게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 4.3.18(b)의 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 에서 응집제 주입량이 0.05 mM 이상에서 약 80 % 정도의 제거율을 보이고 있다. Fig. 4.3.17(b)의 원수의 경우 0.05 mM 이상의 응집제 주입량에서는 유기물 제거율의 차이가 발생하였으나 단일물질로 구성된 휴믹산의 경우 응집제 주입량이 0.05 mM 이상에서는 유기물의 차이가 발생하지 않음을 알 수 있다. 이는 앞선 설명한 바와 같이 원수의 경우 다양한 유기물이 혼재되어 있어 응집조건에 대한 영향이 민감하게 작용함을 알 수 있으나 휴믹산 단일물질로 구성된 인공시수의 경우 교반강도의 영향보다는 응집제 주입량의 영향이 더 크게 작용함을 알 수 있다.



(a) $G=550/\text{sec}$



(b) $G=150/\text{sec}$

Fig. 4.3.18 Changes in UV_{254} as a function of coagulation condition and coagulant dose (coagulant : Alum, artificial water).

4.3.4 급속교반공정 중 응집조건에 따른 유기물 거동특성

1) 급속교반 중 유기물 성상별 탁도 변화

낙동강 원수에 함유된 유기물질의 물리·화학적 특성에 따른 용존성 유기물의 변화를 관찰하기 위하여 응집제 주입량과 교반조건에 따른 유기물 제거경향과 탁도변화를 살펴보았다. 용존성 유기물은 낙동강 원수를 XAD-4 수지와 XAD-8 수지를 이용하여 친수성과 소수성 성분으로 분류하였으며 초기 pH 7.5 이며 DOC 3.6 mg/L로 각각 조정하였으며 응집제 주입량은 0.05 mM과 0.1 mM로 주입하였으며 교반강도 $G=550/\text{sec}$ 로 고정하여 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다.

Fig. 4.3.19와 Fig. 4.3.20은 응집제 주입량에 따른 급속교반 과정에서 발생하는 탁도 변화를 나타내었다. Fig. 4.3.19와 Fig. 4.3.20에서 알 수 있듯이 급속교반 중에 탁도의 변화가 일어나고 있음을 알 수 있으며 또한 응집제 주입량이 증가할수록 탁도가 더 많이 증가함을 알 수 있다. 용존성 유기물질만이 존재하는 시수에 응집제를 첨가한 경우 급속교반중에 탁도의 변화가 일어나고 있음을 알 수 있으며 또한 응집제 주입량이 증가할수록 탁도가 더 많이 증가함을 알 수 있다. 이는 응집제 첨가에 따라 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어 미세플록이 많이 형성되기 때문이다. 그리고 급속교반시간에 따라 탁도증가를 살펴보면 급속교반초기 10 초 사이에 거의 대부분이 입자상물질로 전환됨을 알 수 있다. 초기 탁도는 0.1 NTU로 거의 검출되지 않았으나 그림에서 알 수 있듯이 응집제 주입 후 교반이 진행되는 동안 탁도는 증가함을 보여 주고 있으며 급속교반후에 높은 탁도값을 보이고 있다. 또한 유기물 성상별 탁도 생성정도를 살펴보면 소수성 성분에 비하여 친수성 성분의 경우 더 높은 탁도값을 보이고 있는데 이는 친수성 성분의 경우 소수성 성분에 비하여 미세입자가 상대적으로 더 많이 생성되었기 때문이다. 이는 Amirtharajah (1987)의 연구에서 알루미늄 가수분해 반응은 10초 안에 거의 완료된다고 보고한 결과와 유사하였다. 따라서 교반 초기에 대부분의 반응이 이루어져 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어짐을 알 수 있다. 초기 탁도는 0.1 NTU로 거의 검출되지 않았으나 그림에서 알 수 있듯이 응집제 주입 후 교반이 진행되는 동안 탁도는 증가함을 보여 주고 있으며 급속교반후에 높은 탁도값을 보이고 있다. 유기물 성상별 탁도 생성정도를 살펴보면 소수성 성분에 비하여 친수성 성분의 경우 더 높은 탁도값을 보이고 있는데 이는 친수성 성분의 경우 미세입자가 상대적으로 많이 생성되었기 때문이다.

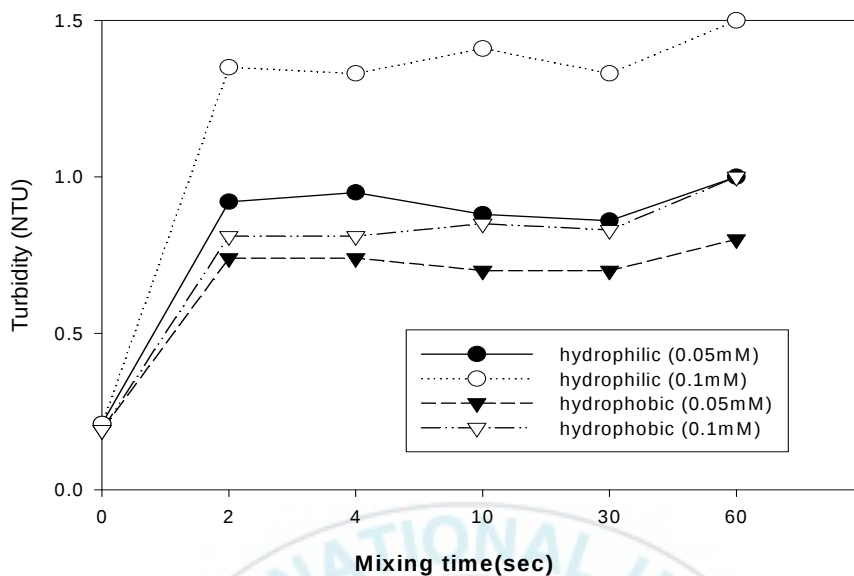


Fig. 4.3.19 Changes in turbidity as a function of coagulant dose (coagulant : Alum).

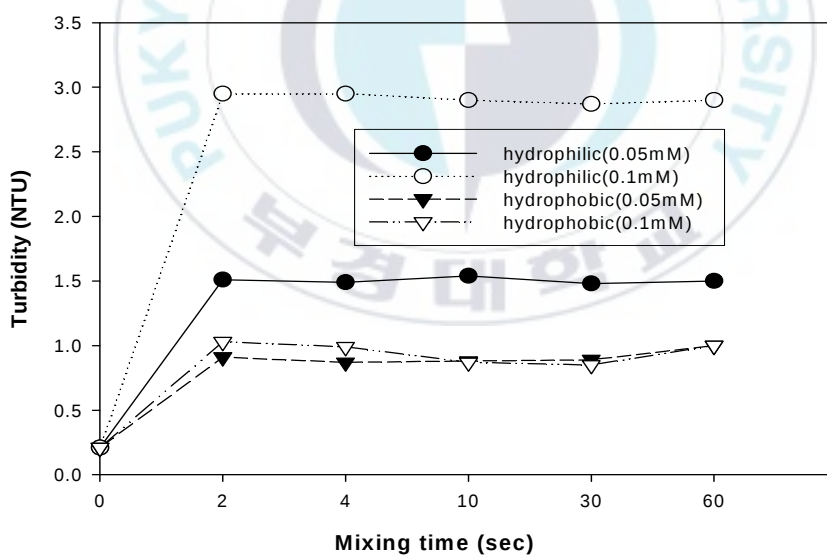


Fig. 4.3.20 Changes in turbidity as a function of coagulant dose (coagulant : PSOM).

2) 급속교반 중 *alum* 응집제에 의한 유기물 성상별 제거효율

낙동강 원수에 함유된 유기물질의 물리·화학적 특성에 따른 용존성유기물의 변화를 관찰하기 위하여 응집제 주입량과 교반조건에 따른 유기물 제거경향과 탁도변화를 살펴보았다. 용존성 유기물은 낙동강 원수를 XAD-8 수지를 이용하여 친수성과 소수성 성분으로 분류하였으며 초기 pH 7.5 이며 DOC 3.6 mg/L로 각각 조정 한 후 실험을 수행하였다. 사용된 응집제는 alum과 PSOM이었으며 응집제 주입량은 0.05mM (as Al), 0.1mM (as Al)이었다. 교반조건은 급속교반 G=550/sec에서 2, 4, 40, 30, 60초에 시수를 채취하여 각 시간에 따른 유기물의 제거정도를 살펴보았다. UV₂₅₄의 경우 부유물질에 의한 간섭을 방지하기 위하여 A/E 유리섬유여과지 (pore size: 1.2 μ m)을 이용하여 여과하여 측정한다. 따라서 본 연구에서도 A/E 유리섬유여과지에 시수를 여과하여 부유되어 있는 물질을 제거한 후 UV₂₅₄와 TOC를 각각 측정하였다.

Fig. 4.3.21과 4.3.22는 유기물질을 친수성과 소수성 성분으로 분리한 후 alum을 이용하여 교반조건과 응집제 주입량에 따른 TOC와 UV₂₅₄ 제거율을 나타내었다. 전반적으로 급속교반후에 TOC 제거율은 15-40 %, UV₂₅₄ 제거율은 20-50 %까지 유기물의 종류와 응집제 주입농도에 따라서 차이가 발생함을 알 수 있다. 특히 소수성과 친수성 유기물 모두 응집제 주입량이 증가 할수록 유기물 제거율이 높게 나타나고 있다. 따라서 급속 교반 과정중에 대부분의 용존성유기물이 입자상물질로 상(相)변화가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이는 급속교반 중에 용존성유기물질이 미세플렉으로 전환이 일어나고 있음을 알 수 있으며 급속교반과정에 알루미늄 가수분해 반응이 일어나는 동안 용존성유기물이 입자상으로 상(相)변화를 일으킨다고 판단된다. Mhaisalkar et. al. (1990)는 급속교반중 교반조건에 따른 입도분포의 변화에 대한 실험결과를 통하여 급속교반의 강도와 시간에 따라 급속교반중 미세플렉의 크기분포가 다양하게 나타나며 이러한 영향이 응집효율에도 크게 영향을 미친다고 하였다. 유기물성상별 TOC, UV₂₅₄제거율을 살펴보면 친수성 성분에 비하여 소수성 성분의 경우 상대적으로 높은 제거율을 보이고 있다. 따라서 친수성 성분에 비하여 소수성 성분이 응집에 의하여 제거가 더 잘 이루어진다고 할 수 있다. 수중의 유기물질은 휴믹물질 (소수성)와 비휴믹물질 (친수성)로 나눌 수 있는데, 휴믹물질은 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 단백질과 아미

노산과 같은 비휘발성 물질은 친수성이 강하여 응집에 의하여 제거가 어렵다 (Douglas et. al., 1993; Edward et. al., 1995). 하지만 앞선 실험결과를 살펴보면 적절한 응집공정을 적용할 경우 친수성 성분의 제거가 효과적으로 이루어지리라 판단된다.

3) 급속교반 중 PSOM 응집제에 의한 유기물 성상별 제거효율

Fig. 4.3.23과 4.3.24는 PSOM 응집제를 사용하여 유기물의 성상별 교반조건과 응집제 주입량에 따른 TOC와 UV₂₅₄ 제거율을 나타내었다. Alum의 경우와 유사하게 급속교반 후 대부분의 용존성 유기물이 제거됨을 알 수 있으며 TOC의 경우 20-40 %, UV₂₅₄의 경우 30-60 %로 유기물의 종류와 응집제 주입량에 따라 차이가 발생함을 알 수 있다. 전반적으로 alum에 비하여 유기물 성상별 종류에 관계없이 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 PSOM 응집제의 경우 폴리머 함량이 80 % 이상으로 함유되어 있어 alum에 비하여 용존성 유기물과 반응성이 크기 때문에 입자상으로 전환이 많이 이루어 졌기 때문이다. Kang et. al., (2001)의 연구에서도 폴리머 함량이 80 % 이상인 PACl의 경우 alum에 비하여 보다 효과적으로 유기물을 제거시킨다고 보고하였다.

Fig. 4.3.25 교반시간 1 분 후 수중의 입도 분포 변화를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 입자상 물질을 제거한 원수의 거의 경우 입자상물질이 거의 나타나고 있지 않음을 알 수 있다. 그러나 응집제 첨가 후 급속교반 공정 후 입도 분포 변화를 살펴보면 1 μm 부근의 입자가 상대적으로 많이 증가함을 알 수 있다. 또한 응집제 주입량이 증가할수록 1 μm 크기의 입자상 물질이 상대적으로 많이 증가하고 있으며 소수성 물질에 비하여 친수성물질이 상대적으로 다양한 입도 분포의 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 응집제 주입량이 증가할수록 수중의 존재하는 용존성 유기물질이 응집제와 반응하여 상대적으로 많은 입자상 물질로 전환되고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 실험결과를 살펴보면 응집공정을 적용할 경우 용존성 유기물질이 입자상물질로 전환이 일어나 플럭을 형성하는 것을 알 수 있으며 이러한 용존성 유기물질이 급속교반 시간 중에 입자상 물질로 전환이 완전히 일어남을 알 수 있다.

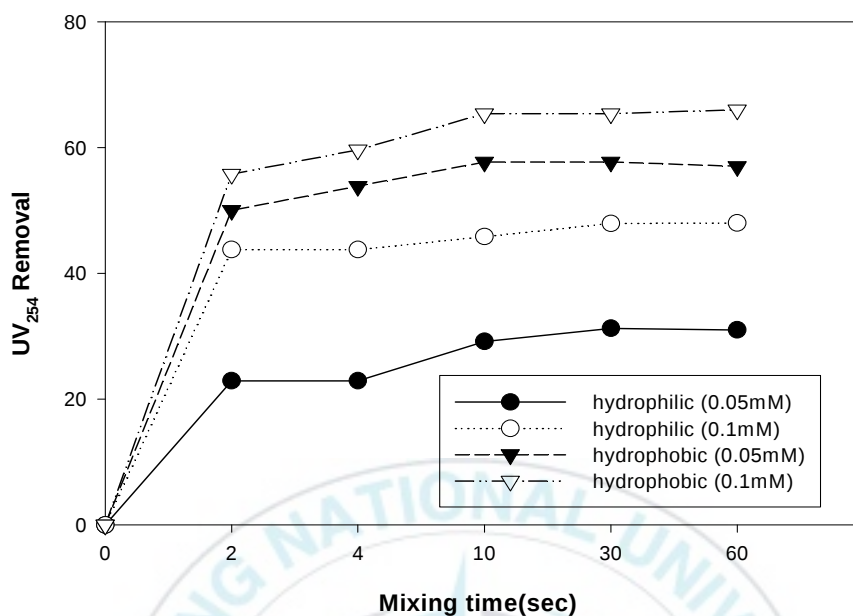


Fig. 4.3.21 Changes in UV₂₅₄ as a function of coagulant dose for organic fraction (coagulant : Alum).

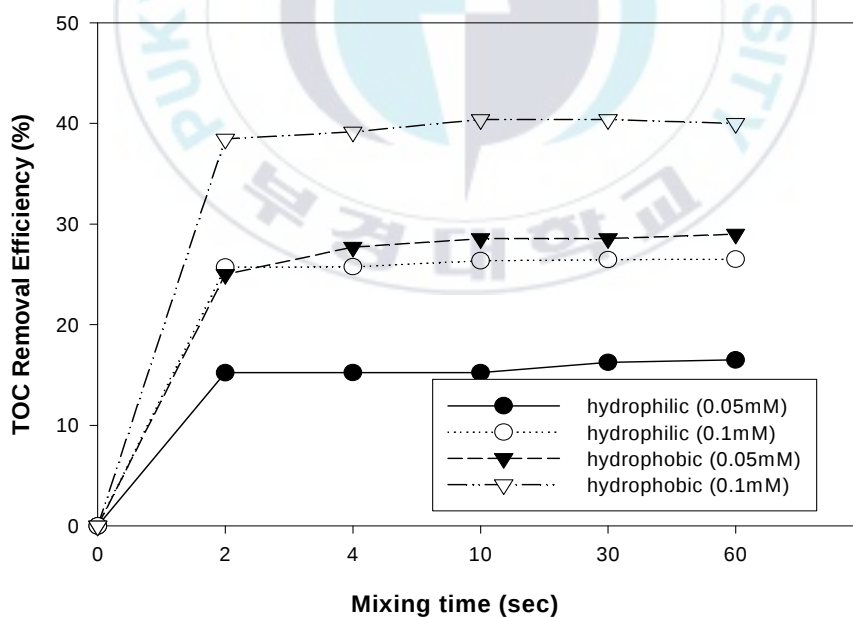


Fig. 4.3.22 Changes in TOC as a function of coagulant dose for organic fraction (coagulant : Alum).

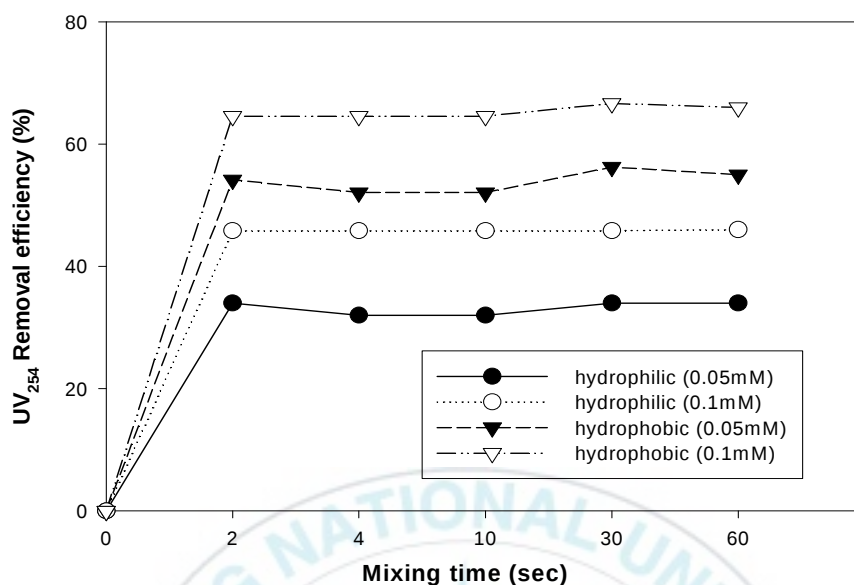


Fig. 4.3.23 Changes in UV_{254} as a function of coagulant dose for organic fraction (coagulant : PSOM).

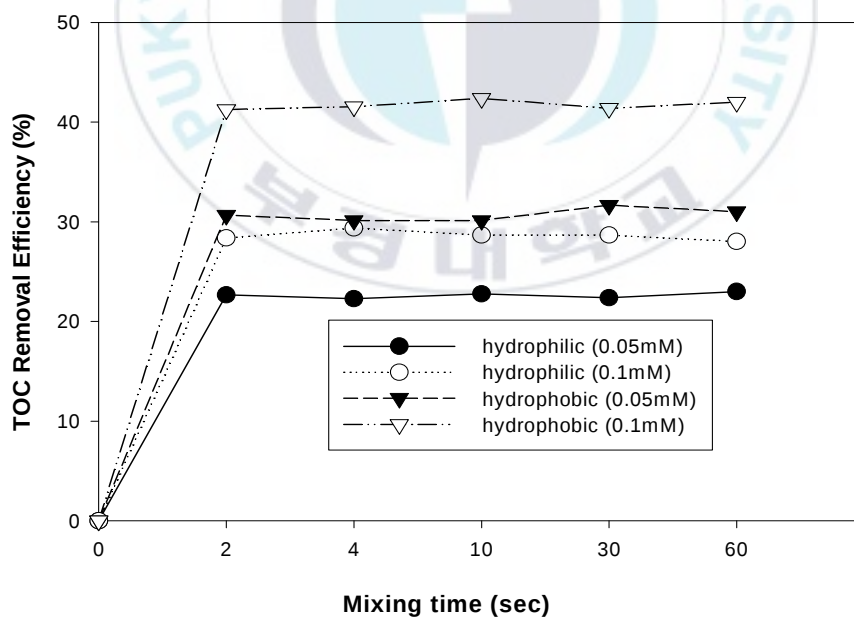


Fig. 4.3.24 Changes in TOC as a function of coagulant dose for organic fraction (coagulant : PSOM).

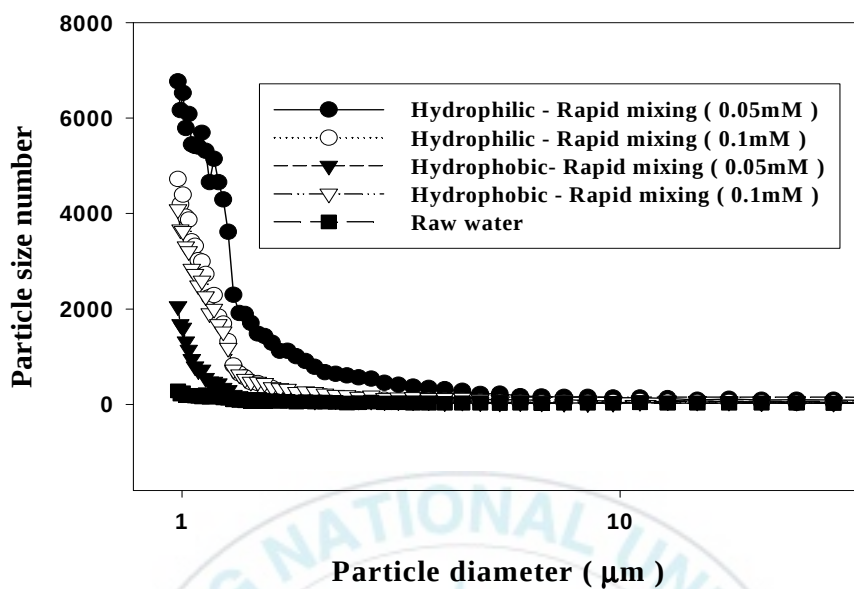
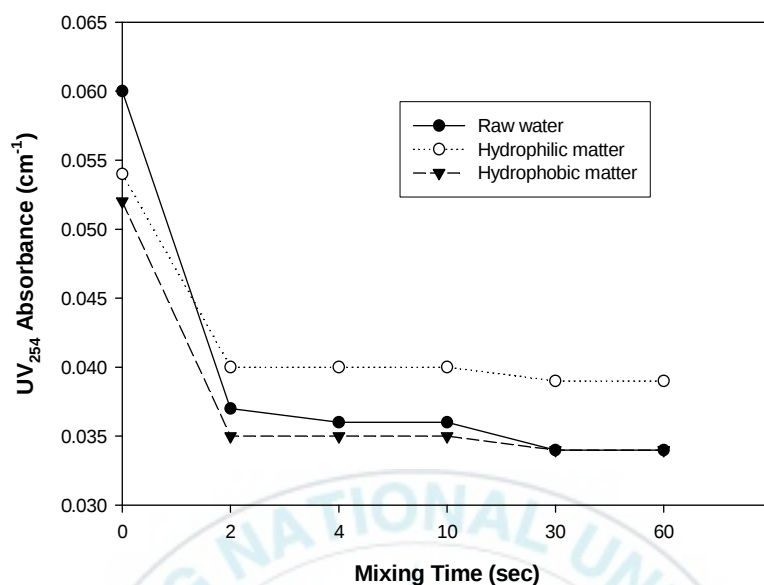


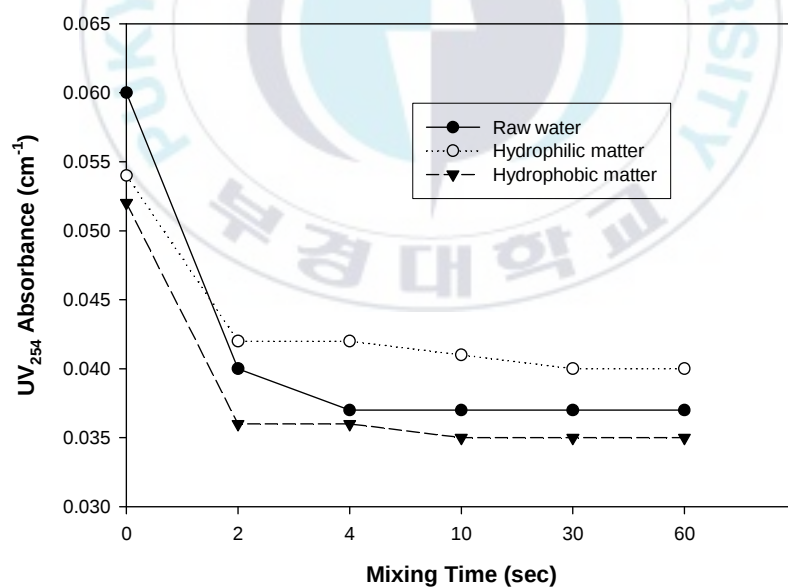
Fig. 4.3.25 Change in particle size distribution under different coagulation conditions.

4) 급속교반 중 응집 pH에 따른 유기물 성상별 제거효율

Fig. 4.3.26은 응집 pH에 따른 원수자체의 제거특성과 유기물성상별 제거특성을 살펴보았다. 응집 pH는 응집 메커니즘에 따라 전하중화 메커니즘을 유발하는 pH 5.5, 체거름 메커니즘을 유발하는 pH 7.0에서 실험을 수행하였으며 응집제 주입량은 0.1 mM, 교반강도 $G=550/\text{sec}$ 로 고정하여 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. pH 5.5에서는 교반시간에 대한 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 상대적으로 소수성 유기물질의 제거가 많이 일어나고 있다. 일반적으로 응집에 의한 제거율을 살펴보면 친수성 유기물질보다는 소수성유기물질의 제거가 잘 이루어진다고 보고되어지고 있으나 본 연구에서는 친수성 유기물질의 경우 거의 30 %이상 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 체거름 현상을 유발하는 응집 pH 7.0에서도 약 25 %의 친수성물질의 제거율도 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 친수성물질의 경우에도 급속교반 공정중에서 용존되어 있는 유기물이 입자상으로 전환되고 있음을 알 수 있다. 응집 pH에 따른 영향을 살펴보면 전반적으로 전하중화메커니즘을 일으키는 pH 5.5에서 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 전하중화메커니즘을 발생시키는 pH 5.5부근에서 형성되는 알루미늄 가수분해종이 모노머성 알루미늄 또는 폴리머성 알루미늄 가수분해종 형태로 많이 형성되어짐에 따라 유기물의 제거율이 높게 나타난다고 판단된다. 반면 체거름 현상을 유발하는 pH 7.0부근에서는 알루미늄 수산화물이 상대적으로 많이 형성되어지므로 용존성 유기물의 제거가 상대적으로 낮아지는 것으로 판단된다.



(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

Fig. 4.3.26 Changes in UV_{254} as a function of coagulation pH for organic.

4.3.5 급속교반공정 중 응집조건에 따른 플럭생성 특성

급속교반 중에 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어짐에 따라 생성된 입자상 물질의 크기 특성을 살펴보기 위하여 여과지 크기에 따른 유기물 제거 특성을 살펴보았다. Fig. 4.3.27과 4.3.28은 낙동강 원수를 사용하여 응집제 주입량에 따른 응집실험후 여과지 크기별 여과를 실시하여 유기물 제거특성을 살펴보았다. 사용된 여과지는 0.22 μm , 0.45 μm , 1.2 μm 를 각각 사용하였으며 여과지 여과후 유기물 측정을 위하여 UV254를 측정하였다. 응집제 주입량은 0.05 mM과 0.1 mM을 각각 사용하였다. Fig. 4.3.27에 나타난 바와 같이 교속교반 1분 동안 대부분의 제거가 일어남을 알 수 있다. 이는 응집제 첨가와 동시에 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어 짐을 알 수 있다. 또한 여과지 크기에 따른 영향을 살펴보면 0.22 μm 의 경우 가장 높은 유기물 제거율을 보인 반면 1.2 μm 에서는 상대적으로 낮은 제거율을 나타내고 있다. 이는 응집제 주입량이 0.05 mM로 상대적으로 낮기 때문에 미세플럭의 형성으로 인하여 여과지 크기가 큰 1.2 μm 의 경우 낮은 제거율을 보이는 것으로 판단된다. 이러한 현상을 규명하기 위하여 응집제 주입량을 0.1 mM로 증가시켜 여과지 크기에 따른 영향을 Fig. 4.3.28에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량을 0.1 mM로 증가시킨 경우 여과지 크기별 유기물 제거 경향은 거의 유사하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 응집제 주입량이 증가됨에 따라 미세플럭이 큰 플럭으로 전환되었음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 4.3.27의 0.05 mM의 응집제 주입량에 비하여 0.1 mM의 응집제 주입량의 경우 상대적으로 여과지 크기에 따른 유기물 제거율의 영향은 작게 나타난다고 판단된다.

Fig. 4.3.29와 4.3.30은 급속교반중에 용존성 유기물질 성상별 여과지 크기와 응집제 주입농도에 따른 영향을 살펴보았다. Fig. 4.3.29는 낙동강원수를 친수성과 소수성 유기물질로 분류한 후 1.2 μm 의 여과지를 사용하여 응집제 주입량에 따른 유기물 제거효율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 친수성 유기물질에 비하여 소수성 유기물질의 제거율이 높게 나타나고 있다. 이는 유기물 특성상 응집공정에 의하여 상대적으로 고분자 유기물인 소수성 유기물질의 제거가 높게 나타나기 때문이다. 또한 응집제 주입량에 대한 영향을 살펴보면 응집제 주입량의 증가할수록 유기물 제거율이 높게 나타나며 소수성물질의 경우 응집제 주입량을 2배 가까이 첨가한 0.1 mM의 주입량과 거의 유사한 경향을

보이고 있다. Fig. 4.3.30은 낙동강원수를 친수성과 소수성 유기물질로 분류한 후 0.45 μm 의 여과지를 사용하여 응집제 주입량에 따른 유기물 제거효율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 전반적으로 1.2 μm 의 여과를 사용한 경우와 유사한 경향을 보이고 있으며 0.45 μm 를 사용한 경우 소수성물질을 살펴보면 응집제 주입량의 영향은 거의 나타나지 않고 있다. 또한 유기물 제거측면에서 0.45 μm 여과지와 1.2 μm 여과지를 비교하여 보면 0.45 μm 를 사용한 경우 다소 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 앞서 설명한 바와 같이 응집제 주입에 의하여 생성된 미세플럭의 영향으로 0.45 μm 여과지를 사용한 경우 미세플럭의 제거에 의하여 유기물 제거율이 상대적으로 높게 나타나고 있음을 알 수 있다.



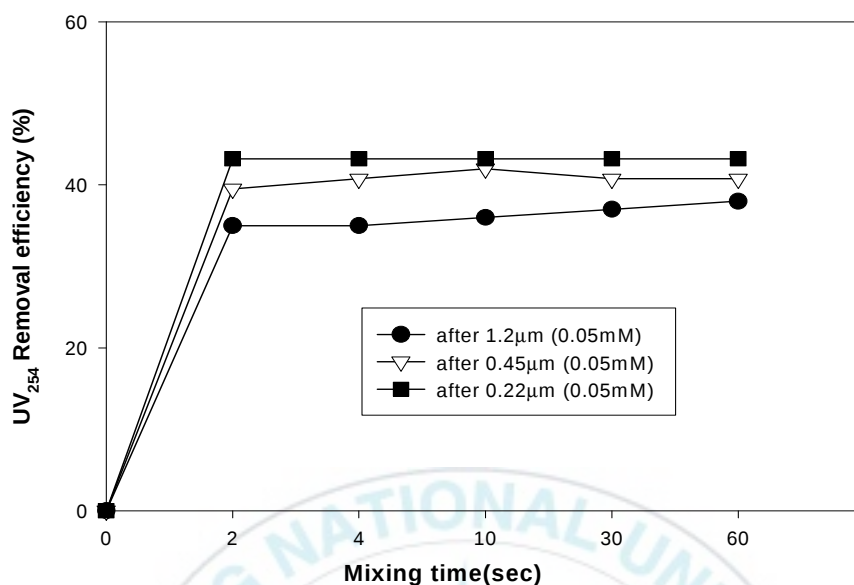


Fig. 4.3.27 Changes in UV₂₅₄ as a function of filter size for raw water (coagulant dose=0.05 mM as Al).

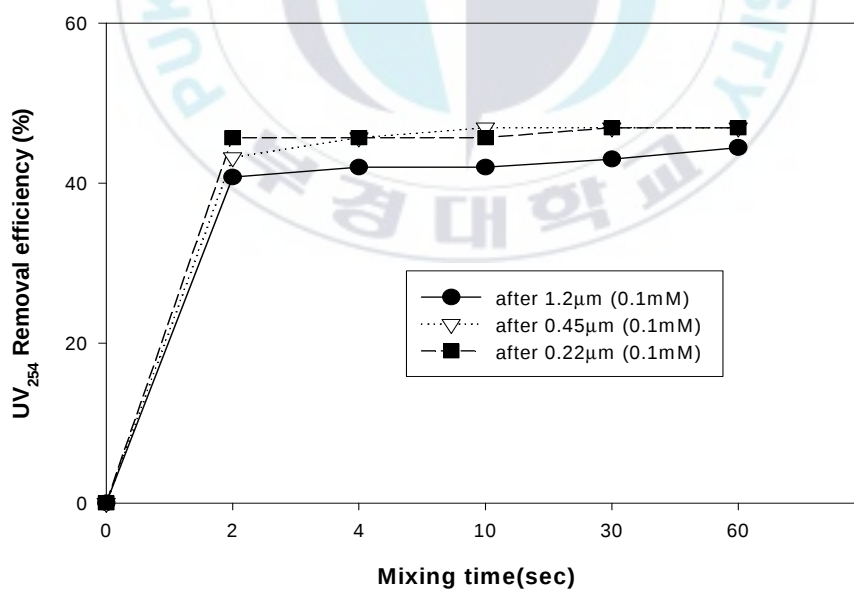


Fig. 4.3.28 Changes in UV₂₅₄ as a function of filter size for raw water (coagulant dose : 0.1 mM as Al).

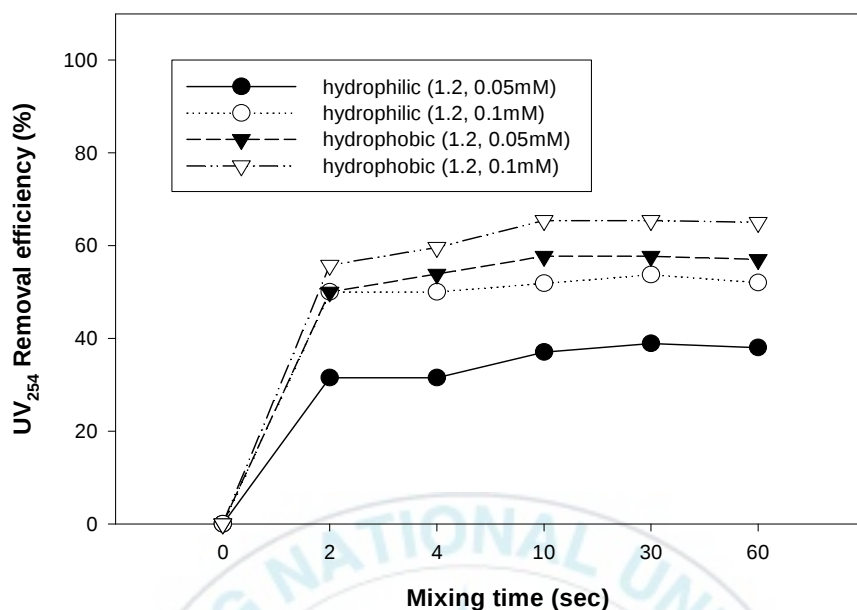


Fig. 4.3.29 Changes in UV₂₅₄ as a function of filter size for organic fraction (filter size=1.2 μm).

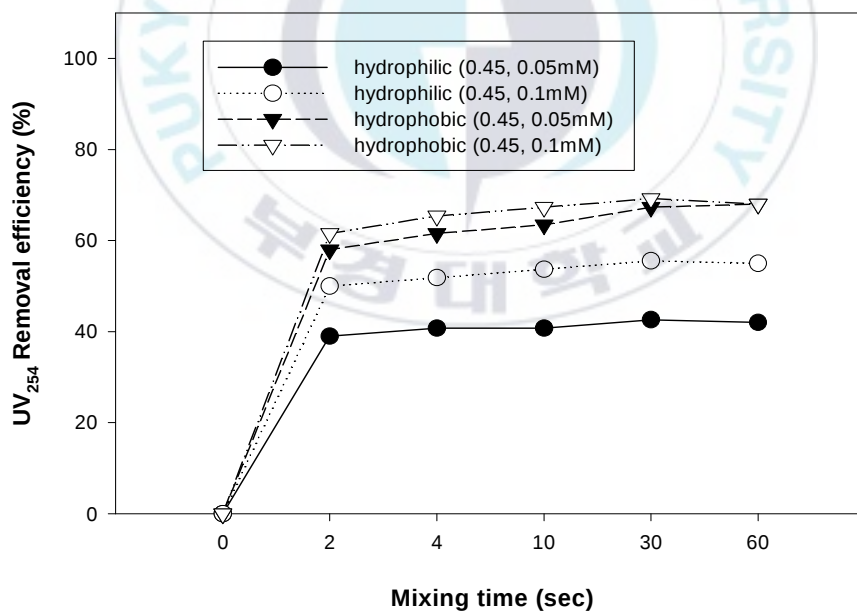


Fig. 4.3.30 Changes in UV₂₅₄ as a function of filter size for organic fraction (filter size=0.45 μm).

V. 결 론

다양한 교반 및 응집조건에서 알루미늄 가수분해종 분포실험, 가수분해종 동역학 실험과 응집실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수가 있었다.

■ 알루미늄 가수분해종 분포실험

1. 알루미늄 표준용액을 이용하여 모노머성 알루미늄과 페론 반응을 살펴본 결과 반응초기에 급격한 반응률을 보이며 반응시간 3분정도에 평형에 도달함을 알 수 있었다.
2. 교반시간과 교반강도에 따른 알루미늄 가수분해종 분포 실험결과 교반시간이 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종의 분포가 증가하였으며 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종 분포는 감소하였다.
3. 응집제 주입농도에 따른 가수분해종 분포 실험결과 응집제 농도가 증가할수록 용존성 알루미늄 가수분해종은 감소하고 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종은 증가하였다.
4. 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 분포 실험결과 순수의 경우 PSOM 응집제에서 침전물 형태 알루미늄의 분포가 높게 나타났으나 상수원수의 경우 alum 응집제에서 침전물 형태 알루미늄의 분포가 높게 나타났다.
5. 응집 pH에 따른 실험결과 ambient pH 조건에서 응집제 주입량과 교반시간의 영향은 거의 나타나지 않았으나 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 감소하였다. 전하중화 메카니즘을 유발하는 pH 5.5의 경우 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 교반시간과 교반강도의 영향이 크게 나타났으며 침전물 형태의 알루미늄종의 분포는 낮게 나타났다.

■ 알루미늄 가수분해중 동역학 실험

1. 교반조건과 응집제 주입량에 따른 알루미늄 가수분해중 동역학 실험결과 교반시간이 증가할수록 k_a , k_b 값은 감소함을 알 수 있으며 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도 상수값이 낮아지는 경향을 보이고 있다.

2. 응집 pH에 따른 알루미늄 가수분해중 동역학 실험결과 전하중화 메카니즘을 pH 5.5의 경우 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 반응속도 상수값이 크게 나타나고 있다. 또한 응집 pH에 따라 교반강도가 증가할수록 반응속도가 크게 나타나며 응집제 주입량이 증가할수록 반응속도는 작아지고 있다.

3. 페론과 반응물에 의한 반응속도상수 측정결과 순수에서 폴리머성 알루미늄의 반응속도는 교반강도에 따라 PSOM의 경우 평균 0.032/min, alum의 경우 0.060/min으로 나타났으며 상수원수의 경우 PSOM의 경우 평균 0.059/min, alum의 경우 0.061/min으로 나타났다.

■ 유기물 제거 메카니즘

1. 교반조건에 따른 응집특성 실험결과 교반시간이 증가할수록 탁도 및 유기물 제거율이 감소하였으며 교반강도가 증가 할수록 탁도 및 유기물 제거율은 증가하였다. 또한 교반조건에 따른 응집특성 실험결과 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 및 유기물 제거율이 증가하였으며 alum 응집제에 비하여 PSOM 응집제의 경우 탁도 및 유기물 제거율이 증가하였다.

2. 응집 pH에 따른 영향을 살펴보면 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 전하중화 메카니즘을 유발하는 pH 5.5에서 탁도 및 유기물 제거율이 높게 나타났으며 교반강도와 교반시간의 영향이 더 크게 나타났다.

3. 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 제타전위 측정결과 응집제 주입량이 증가할수록 제타전위가 증가하였으며 pH 5.5에서 동일한 응집제 주입량에서 제타전위 값이 크게 나타났으며 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 낮은 제타전위 값을 보였다.

4. 급속교반공정중 유기물 거동에 대한 실험결과 급속교반공정중 용존성 유기

물이 입자상 물질로 전환되었으며 교반강도가 증가할수록 용존성 유기물이 입자상 물질로 전환이 많이 일어났다.

5. 유기물 성상별 탁도 생성정도를 살펴보면 친수성과 소수성물질 모두 입자상 물질로의 전환으로 인하여 탁도를 유발하였으며 친수성물질의 경우 미세입자의 생성으로 인하여 더 많은 탁도를 유발하였다.

6. 응집제 주입량에 따른 플럭크기 측정결과 응집제 주입량을 0.05 mM로 주입한 경우 0.45 μm 이하의 미세플럭 분포가 높게 나타났으나 응집제 주입량을 0.1 mM로 증가한 경우 0.45 μm 이상의 플럭 분포가 높게 나타났다.

이상의 실험결과를 종합하여 보면 급속교반 조건과 응집조건에 따라 알루미늄 가수분해종 분포는 다르게 나타나며 가수분해종 동역학 특성도 차이가 발생하였다. 이러한 가수분해종 분포와 가수분해종 동역학 특성에 따라 유기물 및 탁도 제거 메카니즘도 차이가 발생하였다. 응집제를 급속교반조에서 단시간에 골고루 확산시키는 목적을 가진 급속교반공정을 설계할 경우 다양한 변수를 고려해야 하지만 그중 급속교반시간, 급속교반강도, 응집제 종류, 응집 pH, 원수수질특성에 대한 변수는 가장 중요한 고려해야 될 변수라 알려져 있다. 하지만 연구결과 교반강도와 교반시간, 응집제종류와 응집 pH 그리고 수질특성에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해종 분포의 차이가 발생하였으며 생성된 알루미늄 가수분해종 분포에 따라 유기물 제거정도의 차이가 발생하였다. 특히, 높은 교반강도를 유지하며 교반시간이 짧은 급속교반공정의 경우 유기물 제거에 효과적인 알루미늄 가수분해종 분포를 유도하였다. 따라서 급속교반공정의 설계시 이러한 가수분해종 분포특성 및 동역학 특성을 고려한 급속교반공정의 설계가 이루어져야 할 것이다. 이러한 결과를 바탕으로 설계된 급속교반공정은 급속교반강도를 강하게 하여 응집제의 분산을 빠르게 유도하면 응집제 주입량을 감소시켜 응집제 사용비용과 슬러지 발생량을 감소시키는 등 경제적인 운전을 유도할 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

건설부, 상수도시설 설계기준, (1992).

이동주, 정수장 혼화공정에서 교반강도가 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **20(4)**, 533-542, (1998).

정철우, 정수일, 손인식, 강임석, 급속혼화조건에서 Al(III)가수분해종의 분포특성, *상하수도학회지*, **18(2)**, 128-136, (2004).

Abbt-Braun, G., Frimmel, F. H. and Schulten, H. R., Structural Investigations of Aquatic Humic Substances by Pyrolysis-Field Ionization Mass Spectrometry and Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, *Water Res.*, **23(12)**, 1579-1591, (1989).

Akitt, J. W. and Farthing, A., New Al NMR studies of the hydrolysis of aluminum ions, *J. Mag. Reson.*, **32**, 345, (1978).

Akitt, J. W., Greenwood, N. N., and Khandelwal, B.L., Aluminum-27 nuclear magnetic resonance studies of sulphato-complexes of the hexa-aquo aluminum ion, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1226-1229, (1972a).

Akitt, J. W., Greenwood, N. N., Khandelwal, B. L. and Lester, G. D., 27Al nuclear magnetic resonance studies of the hydrolysis and polymerisation of the hexa-aquo aluminum(III) cation, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 604-610, (1972b).

American Water Works Association, Water Quality and Treatment, Fourth Edition, McGraw-Hill, New-York, (1990).

Amirtharajah, A. and Mills, K. M., Rapid-mix design for mechanisms of Alum coagulation, *J. AWWA*, **74(4)**, 210-216, (1982).

Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., Destabilization, mixing, and flocculation, In Water Quality and Treatment, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, (1990).

Amirtharajah, A. and Truser, S. L., Estabilization of particles by turbulent rapid mixing, *J. Environ. Engineering*, **112**, 1085, (1986).

- Amirtharajah, A., Rapid mixing and the coagulation process, Presented at the AWWA Annual Conference, Kansas, (1987).
- Amy G. and Cho J., in: O/degaad H. (ED.), Interactions between natural organic matter(NOM) and membranes rejection and fouling: Removal of humic substances from water, Conference Proceedings, Trondheim, Norway, 141-148, (1999).
- Amy, G. L., Collins, M. R., Kuo, C. J. and King, P. H., Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic matter, *J. AWWA*, **79(1)**, 43-49, (1988).
- APHA-AWWA-WEF, Standard methods for the examination of water and wastewater 20th eds. APHA AWWA WEF, (1998).
- Aveston, J., Hydrolysis of the Aluminum, John Wiley and Sons, New York, (1965).
- AWWARF, Mixing in Coagulation and Flocculation, AWWARF, Denver, (1991).
- Baes, C. F. and Mesmer, R. E., The hydrolysis of cations, John Wiley and Sons, New York, NY, (1976).
- Batchelor, B., Mcewen, J. B. and Perry, R., Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reaction Products, *Environ. Sci. Technol.*, **20(9)**, 891-894, (1986).
- Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand, B. L., Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment, Prentice-Hall Inc., Englewood, NJ, (1982).
- Bersillon, J. L., Brown, D. W. and Fiessinger, F. and Hem, J. D., Studies of Hydroxy-aluminum Complexes in Aqueous Solution. *J. Res. U. S. Geol. Survey*. **6(3)**, 325-337, (1978).
- Bersillon, J. L., Hsu, P. H. and Fiessinger, F., Characterization of hydroxy-alumminum solutions, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **51**, 825-828, (1988).
- Bertsch, P. M., Layton, W. J. and Barnhisel, R. I., Speciation of hydroxy-Al solution by wet chemical and aluminum 27 NMR methods, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **50**, 1449-1454, (1986).

- Bertsch, P. M., Thomas, G. W. and Barnhisel, R. I., Characterization of hydroxy-Al solution by ^{27}Al -NMR spectroscopy, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **50**, 825-830, (1986)
- Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. and Toifl, M., in: Hahn, H. H., Hoffman, E. and Odegaard, H. (Eds.), The use of cationic polymers as primary coagulants in water treatment, In Chemical Water and Wastewater Treatment V, 171-185, Springer, Berlin, (1998).
- Bottero, J. Y., Axelos, M. and Cases, J. M., Mechanism of formation of aluminum trihydroxide from keggins Al_{13} polymers, *J. Collo. Int. sci.*, **117(1)**, 47-57, (1987).
- Bottero, J. Y., Poirier, J. E. and Fiessinger, F., 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, *Water Technol.*, **12**, 601-612, (1980).
- Chadik, P. A. and Amy, G., Coagulation and adsorption of aquatic organic matter and humic substances: An analysis of surrogate parameters for predicting effects on trihalomethane formation potential, *Envir. Tech.*, **8**, 261-268, (1987).
- Clark, M. M., David, R. and Wiesner, M. R., Effect of micromixing on product selectivity in rapid mix, Proceeding of AWWA Annual Conference, Kansas, 14~18, (1987).
- Collins, M. R., Amy, G. and Steelink, C., Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: Implications for removal during water treatment, *Envir. Sci. Tech.*, **20(10)**, 1028-1032, (1986).
- Croue, J. P., Lefebvre, E., Martin, B. and Legube, B., Removal of dissolved hydrophobic and hydrophilic organic substances during coagulation/flocculation of surface waters, *Water Sci. Tech.*, **27(11)**, 143-152, (1993).
- Davenport, W. H., Determination of aluminum in the presence of iron, *Annal. Chem.*, **21**, 710-711, (1949).
- David, R. and Parker., Identification and quantification of the Al_{13} tridecameric polymeric polycation using ferron, *Environ. Sci. Tech.*, **26(5)**, 908-914, (1992).

- Dempsey, B. A., Ganho, R. M. and O'Melia, C. R., The coagulation of humic substances by means of aluminum salts, *J. AWWA*, **76(4)**, 141-150 (1984).
- Dempsey, B. A., Reaction between fulvic acids and aluminum, In *Aquatic Humic Substances Influence on the fate and treatment of pollutant*, ACS., (1989).
- Dempsey, B. A., Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation, *CRC.*, **14(4)**, 311, (1984).
- Dempsey, B. A., Sheu, H., Ahmed, T. T. M. and Mentink, J., Polyaluminum chloride and alum coagulation of clay-fulvic acid suspensions, *J. AWWA*, **77(3)**, 74-80, (1985).
- Douglas M. O., Amy. G. and Zaid K. C, Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability, AWWARF and AWWA, (1993).
- Edward J. K. and Benschoten J. E., in: Hahn H. H. and Klute R. (Eds.), *Aluminum coagulation of natural organic matter: Chemical water and wastewater treatment*, Springer-Verlag., Berlin, 341-359, (1994).
- Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., Removal of natural organic matter in Biofilters. AWWARF and AWWA., (1995).
- Frink, C. R. and Peech, M., The solubility of gibbsite in aqueous solution, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **26**, 346-347, (1962).
- Greenaway, F. T., Aluminum-27 NMR study of aluminum(III) interaction with hydroxy carboxylic acids, *Inorg. Chim. Acta*, **116**, 21-23, (1986).
- Hem, J. D. and Roberson, C. E., in: Melchior, D. C. and Bassett, R. L., (Eds.), *Aluminum hydrolysis reaction and products in mildly acidic aqueous systems: Chemical modeling of aqueous systems II*, American Chemistry Society Symposium Series, 416, (1990).
- Hem, J. D. and Roberson, C. E., *From and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution*. U. S. Geol. Survey Water Supply Paper 1827-A. U. S. Govt. Printing Office, Washington, DC, (1967).
- Hsu, P. H. and Bates, T., Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides, *Mineral Magazine*, **33**, 749-768, (1964).

- Hsu, P. H., in: Dixon, J. B. and Weed, S. B.(Eds.), Aluminum Hydroxide and Oxyhydroxides. Minerals in Soil Environments, Soil Sci. Soc. Am., Madison, WI. (1977).
- Hundt, T. R. and O'Melia, C. R., Aluminum-Fulvic acid interactions: Mechanisms and Applications, *J. AWWA*, **80(4)**, 176-186, (1988).
- Ishikawa, T., Kondo, Y., Yasukawa, A. and Kandori, K., Formation of magnetite in the presence of ferric oxyhydroxides, *Corrosion Science*, **40(7)**, 1239-1251, (1999).
- Jardine, P. M. and Zelazny L. W., Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential reactions with ferron, *J. Soil Sci. Am*, **50**, 895-900, (1986).
- Johansson, G., On the Crystal structures of some basic aluminum salts, *Acta Chemica Scandinavica*, **14**, 771-773, (1960).
- Kang, L. S., Han, S. W. and Jung, C. W., Synthesis and characterization of polymeric inorganic coagulants for water treatment, *Korean J. Chem. Eng.* **18(6)**, 965-970, (2001).
- Karlik, S. J., Elgavish, G. A., Pillai, R. P. and Eichhorn, G. L., Aluminum-27 NMR studies of Al(III)-phosphate complexes in aqueous solution, *J. Magn. Reson.*, **49**, 164-167, (1982).
- Kawamura. S., Considerations for Improving Flocculation, *J. AWWA*, **68(6)**, 328-336, (1976).
- Krasner S., Mcguire M. J., Jacangelo J. G., Patania N. L., Reagan K. M. and Aieta E. M., The occurrence of disinfection by-products in drinking water in a nationwide survey. proceedings, AWWA Annual Conference. Los Angeles, Calif. Denver, Colo.: AWWA, (1989).
- Langford, C. H. and Khan, T. R., Kinetics and equilibrium of binding of Fe^{3+} by a fulvic acid: A study by stopped flow methods, *Canadian J. Chemistry*, **53**, 979-984, (1975).
- Leenheer J. A., Fractionation, isolation and characterisation of hydrophilic constituents of dissolved organic matter in water, Natural Organic Matter Workshop, Poitiers, France, September, 4, (1996).
- Leenheer, J. A. and Noyes, T. I., A filtration and column-adsorption system for onsite concentration and fractionation of organic substances from

large volume of water. U.S. Geological Survey Water Supply Paper 2230, U.S. Govt. Printing Office, Washington, D.C., (1984).

Leenheer, J. A., Brown, P. A. and Noyes, T. I., in: Suffet, I. H. and MacCarthy, P.(Eds.), Implications of mixture characteristics on humic-substance chemistry : Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants, Washington, D. C.: American Chemical Society, (1989).

Leenheer, J. A., Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters. *Envi. Sci. & Tech.*, **15(5)**, 578-587, (1981).

Leenheer, J. A., in: Aiken, G.(Eds.), Fractionation techniques for aquatic humic substances: Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, New York: Wiley-Interscience, (1985).

Leenheer, J. A., Noyes, T. I. and Stuber, H. A., Determination of polar organic solutes in oil-shale retort water. *Envi. Sci. & Technol.*, **16(10)**, 714-723, (1982).

Leisinger, T., Cook, A. M., Hütter, R. and Nüesch, J., Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds. London: Academic Press., (1981).

Letterman, R. D. and Asolekar, S., Surface ionization of polynuclear species in Al(III) hydrolysis- I titration results, *Water Res.*, **24(8)**, 931, (1990).

Letterman, R. D. and Van der Brook, S. G., Effect of solution chemistry on coagulation with hydrolyzed Al(III), *Wat. Res.*, **17(1)**, 195-204, (1983).

Letterman, R. D., Filtration strategies to meet the surface water treatment rule, Denver, CO; AWWA., (1991).

Lu, X., Ghen, Z. and Yang, X., Spectroscopic study of aluminum speciation in removing humic substances by Al coagulation, *Water. Res.*, **33(15)**, 3271-3280, (1990).

MacCarthy, P. and Suffet, I. H., in: Suffet, I. H. and MacCarthy, P.(Eds.), Aquatic humic substances and their influence on the fate and treatment of pollutants: Washington, D. C.: American Chemical Society, (1989).

- Malcolm, R. L., Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors, *Ozone Sci. Eng.*, **7**, 47-55, (1985).
- Manem, J., Interactions Between Heterotrophic and Autotrophic Bacteria in Fixed-Film Biological Processes Used in Drinking Water Treatment. Ph. D. Dissertation University of Illinois, Urbana-Champaign, (1988).
- Masion, A., Thomas, F., Bottero, J. Y., Tchoubar, D. and Tekely, P., Formation of amorphous precipitates from aluminum-organic ligands solutions: macroscopic and molecular study, *J. Non-Cryst. Solids*, **171**, 191-200, (1994).
- Matijevic, E. and Janauer, G. E., Coagulation and reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed metal ions. II. Ferric nitrate, *J. Colloid and Inter. Sci.*, **21**, 197-223, (1966).
- Matijevic, E. and Kolak, N., Coagulation of hydrophobic colloids by metal chelates, *J. Colloid and Inter. Sci.*, **24**, 441-450, (1967).
- Mesmer, R. E. and Base, C. F., Acidity measurements at elevated temperature aluminum ion hydrolysis, *Inorg. Chem.* **10**, 2290-2296, (1971).
- Mhaisalkar, V. A., Paramasivam, R. and Bhole, A. G., Optimizing physical parameters of rapid mix design for coagulation-flocculation for turbid water, *Water Res.*, **25(1)**, 43-52, (1991).
- Mhatre, S. N., Iyer, R. K. and Moorthy, P. N., Characterization of aluminum complexes in tea extract: ²⁷Al NMR studies, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 169-175, (1993).
- Moffett, J. W., The chemistry of high-Rate water treatment, *J. AWWA*, **60(11)**, 1255-1270, (1968).
- Narkis, N. and Rebhun, M., Inhibition of flocculation processes in systems containing organic matter, *J. WPCF*, **55**, 947, (1983).
- O'Melia, C. R. and Amiratharajah, A., Destabilization, Mixing, and Flocculation: Water Quality and Treatment, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, (1990).

- O'Melia, C. R. and Dempsey, B. A., Coagulation using polyaluminum phloride, Proc. 24th Annual Public Water Supply Engineering Conference, University of Illinois, (1982).
- O'Melia, C. R., in: Weber, W. J.(Ed.), Coagulation and flocculation, physicochemical processes for water quality control, Wiley-Intersci., (1972).
- Park, G. A., Free energies of formation and aqueous solubility of aluminum hydroxide and oxide-hydroxide at 25°C. *Am. Mineral.* 57, 1163-1189, (1972).
- Parker, D. R. and Bertsch, P. M., Formation of the Al₁₃ tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Envi. Sci. & Technol.*, **26(5)**, 914-921, (1992).
- Parker, D. R., Kinraide, T. B. and Zelazny, W., On the phytotoxicity of polynuclear hydroxy-aluminum complexes, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **53**, 789-796, (1989).
- Parthasarathy, N. and Buffle, J., Study of polymeric aluminum(III) hydroxide solutions for application in wastewater treatment. Properties of the polymer and optimal conditions of preparation, *Water Res.*, **19**, 25-36, (1985).
- Patterson, J. H. and Tyree, S. Y., A light scattering study of the hydrolytic polymerization of aluminum. *J. Colloid Int. Sci.*, **43**, 389-398, (1973).
- Pouillot, M. and Stuy, H., High basicity polymeric aluminum salts for drinking water production, *Water Supply*, **10(4)**, 133-153, (1982).
- Randtke, S. J., Organic contaminant removal by coagulation and related process combination, *J. AWWA*, **80(5)**, 40, (1988).
- Reckhow, D. A., Bose, P., Bezbarua, B., Hesse, E. M. and Mcknight, A. P., Transformations of natural organic material during preozonation. EPA Report, U.S. Environmental Protection Agency, Drinking Water Research Division, Cincinnati, Ohio, (1992).
- Sanks, R. L., Water Treatment Plant Design for the Practing Engineers, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, (1979).
- Schoen, R. and Roberson, C. E., Structures of aluminum hydroxide and geochemical implications, *Am. Mineral.* **55**, 43-77, (1970).

- Schofield, R. K. and Taylor, A. W., Hydrolysis of aluminum salt solution, *J. Chem. Soc.*, 4445-4448, (1954).
- Shen, Y. H., Synthesis and characterization of polyaluminum coagulants for water treatment. Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State University, University Park, Pa, (1992).
- Sierka, F. and Amy, G., Catalytic effects of ultraviolet light and/or ultrasound on the ozone oxidation of humic and trihalomethane precursors, *Ozone Sci. Eng.*, **7**, 47-55, (1985)
- Smith, R. M. and Robert F., in: Gould (Ed.), Relation among equilibrium and nonequilibrium aqueous species of aluminum hydroxy complexes in Nonequilibrium systems: Natural Water Chemistry, ACS Advances in Chemistry Series, 106, American Chemical Society, Washington, DC, 250-279, (1971).
- Smith, R. W. and Hem, J. D., Effect of aging on aluminum hydroxide complexes in dilute aqueous solutions, U.S.G.S. Water-Supply Paper 1827-D, (1972).
- Stol, R. J., Van Helden, A. K. and DeBruyn, P. L., Hydrolysis precipitation studies of aluminum(III) solutions: Kinetic Study and Model, *J. Colloid Int. Sci.*, **57**, 115-131, (1976).
- Stumm, W. and Morgan, J. J., Aquatic chemistry, John Wiley & Sons, Inc., New York. 168-466, (1970).
- Stumm, W. and Morgan, J. J., Chemical aspects of coagulation, *J. AWWA*, **54**, 971-994, (1962).
- Swift R. S., Fractionation of soil humic substances, in: Aiken G. R., McKnight D. M., Wershaw R. L., MacCarthy P.(Eds.), Humic substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley & Sons, Inc., 387-408, (1985).
- Tang, H. X., Wang, D. S. and Xu, Y., Optimization of the concepts for polyaluminum species: Chemical water and wastewater treatment VIII, Proceedings of the 11th gothenburg symposium, Orlando, Florida, 139-149, (2004).
- Tasi, P. P. and Hsu, P. H., studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-ferron reactions and sulfate precipitation, *J. Soil. soc. Am.* **48**, 59-65, (1984).

- Thomas, F. A., Maslon, A., Bottero, J. Y. and Boudot, D., Al(III) speciation with acetate and oxalate; A potentiometric and Al NMR study, *Envir. Sci. Tech.*, **25(9)**, 1553-1559, (1991).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., Preparative isolation of aquatic humic substances, *Envir. Sci. Tech.*, **15(4)**, 463-466, (1981).
- Thurman, E. M. and Malcolm, R. L., in: Christman, R. F. and Gjessing, E. T.(Eds.), Structural Study of Humic Substances: New Approaches and Methods: Aquatic and terrestrial humic materials, Ann Arbor Science, (1983).
- Thurman, E. M., Organic geochemistry of natural waters, Durdrecht, Netherlands: Nijhoff/Junk Publishers, (1985).
- Thurman, E. M., Wershaw, R. L., Malcolm, R. L. and Pinckney, D. J., Molecular size of aquatic humic substances, *Org. Geochem.*, **4**, 27-35, (1992).
- Tsai, P. P. and Hsu, P. H., Studies of aged OH-Al solutions using kinetics of Al-Ferron reactions and sulfate precipitation, *J. of Soil Sci. Soc. Am.*, **48**, 59-65, (1984).
- Van Benschoten, J. E. and Edward J. K., Chemical aspects of coagulation using aluminum salts- I. Hydrolytic reactions of alum and polyaluminum chloride, *Wat. Res.*, **24(12)**, 1519-1526, (1990).
- Vrale, L. and Jorden, R. M., Rapid mixing in water treatment, *J. AWWA* **63(1)**, 52-59, (1971).
- Wang, S. L., Wang, M. K. and, Tzou., Y. M., Effect of temperature on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solution, *Colloids and Surfaces*, **23(1)**, 143-157, (2003).
- Wendt, H., Die Kinetik typischer hydrolyserreaktionen von mehrwertigen kationen, *Chimia*, **27(11)**, 575, (1973).
- Wershaw, R. L. and Pinckney, D. J., Association and dissociation of a humic acid fraction as a function of pH, *U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, **750-D**, 217-218, (1971).
- Wilson, A. L., Determination of fulvic acids in water, *J. Appl. Chem.*, **9(10)**, 501-510, (1959).

감사의 글

불의의 사고로 죽음 앞에서 다시 얻은 인생이라 내 남은 삶은 덤으로 사는 삶이라 생각하고 사회에 봉사하며 살겠다고 다짐하며 목발을 짚고 시작한 학교생활이 언 7년이란 세월이 흘렀습니다. 수많은 어려움 속에서 학위를 마치게 되어 감회가 새롭습니다. 더 많은 사랑으로 사회에 봉사하라는 뜻으로 알고 그동안 도와주신 분들에게 진심으로 감사의 뜻을 전합니다.

먼저 사랑과 격려로서 지도해주신 존경하는 손인식 지도 교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다. 그리고 이 논문을 지도해주시고 남다른 배려와 헌신적으로 심사해 주신 이영대 교수님, 이상호 교수님, 먼 길 마다않고 달려와 적극적으로 지도해 주신 군산대학교 정병곤 교수님, 울산광역시 전략산업기획단 정철우 박사님에게도 감사의 말씀을 드립니다.

본 논문 연구에 도움을 주신 부산광역시 상수도 사업본부 직원들과 대학원 과정 동안 많은 가르침을 주신 이동욱 교수님, 김상용 교수님, 이종출 교수님, 김명식 교수님, 김수용 교수님, 부경대학교 건설공학부 모든 교수님에게도 감사를 드리며 (주)경남종합조경 건설 직원과 물 사랑 회 최명섭 박사님, 손정기 박사님, 김무탁 선배님 그 외 선배 여러분들과 영산대학교 디자인학부 우상기 교수님, 외 동료 교수님들 졸업생 여러분들 에게도 감사드립니다.

언제나 한결같은 마음으로 격려와 가족 사랑을 해준 아내 정명심 과 어느새 대학생이 되어버린 아들 민원이, 지원이, 형님내외분, 누나, 동생 가족 여러분의 격려에도 감사를 드립니다. 끝으로 논문이 있기까지 도와주신 많은 교수님과 격려 해준 동문들과 벗들 에게도 진심으로 감사드립니다.

내 삶이 다하는 그 날까지 고마우신 분들에게 누가되지 않게 이 사회에 꼭 필요한 촛불 같은 인생을 살 것을 여러분 앞에 약속드립니다.

2007년 1월

송유경