



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

응집 pH 와 응집제 종류에 따른 유기물
제거 특성에 관한 연구



2007년 8월

부경대학교 산업대학원

건설공학과

심규봉

공학석사 학위논문

응집 pH 와 응집제 종류에 따른 유기물
제거 특성에 관한 연구

지도교수 손인식

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2007년 8월

부경대학교 산업대학원

건설공학과

심규봉

심규봉의 공학석사 학위논문을 인준함

2007년 8월 30일



주 심 농공학박사 이영대 (인)

위 원 공학박사 이상호 (인)

위 원 공학박사 손인식 (인)

목 차

I. 서 론	1
II. 문헌연구	2
2.1 알루미늄 가수분해종 특성	2
2.1.1 알루미늄 가수분해	2
2.1.2 알루미늄 가수분해종 반응특성	9
2.1.3 알루미늄 가수분해종 특성분석방법	11
2.2 응집 메카니즘	13
2.2.1 교반강도의 개념과 교반공정	13
2.2.2 탁도와 유기물 제거 메카니즘	19
III. 재료 및 방법	26
3.1 시수특성	26
3.2 실험장치	27
3.3 실험방법	28
3.3.1 알루미늄 가수분해종 특성 실험방법	28
3.3.2 응집실험방법	31
3.3.3 수질분석방법	31
IV. 결과 및 고찰	34
4.1 알루미늄 가수분해종 분포	34
4.1.1 응집 pH와 응집제 주입량에 따른 가수분해종 분포	34
4.1.2 응집 pH와 응집제 종류에 따른 가수분해종 분포	43
4.2 응집 pH에 따른 응집특성	47
V. 결 론	71
참고문헌	72

List of Figures

Fig. 2.1.1 Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$, monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})_3$	4
Fig. 2.1.2 Schematic representation of the dimeric cation $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$	8
Fig. 2.1.3 Formation pathway for aluminum hydroxide development	8
Fig. 2.1.4 Aluminum hydrolysis products	10
Fig. 2.2.1 The overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing	14
Fig. 2.2.2 Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process	16
Fig. 2.2.3 Particle and Organic matters coagulation and removal	22
Fig. 2.2.4 Mechanisms for alum coagulation of humic substances	24
Fig. 3.2.1 Schematic diagram of Jar and paddle	28
Fig. 4.1.1 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, ambient pH)	37
Fig. 4.1.2 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 5.5)	38
Fig. 4.1.3 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 7.0)	39
Fig. 4.1.4 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=150/\text{sec}$, raw water, 0.1 mM)	44
Fig. 4.1.5 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=550/\text{sec}$, raw water, 0.1 mM)	45
Fig. 4.2.1 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, $G=150/\text{sec}$)	49
Fig. 4.2.2 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, $G=550/\text{sec}$)	52
Fig. 4.2.3 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, $G=150/\text{sec}$)	55
Fig. 4.2.4 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter	

(coagulant : Alum, G=550/sec)	58
Fig. 4.2.5 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, G=150/sec)	61
Fig. 4.2.6 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, G=550/sec)	64
Fig. 4.2.7 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : PSOM, G=150/sec)	67
Fig. 4.2.8. Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : PSOM, G=550/sec)	70



List of Tables

Table 2.1.1	Equilibrium constants of aluminum hydrolysis	3
Table 2.1.2	Formation time of aluminum hydrolysis species	10
Table 2.2.1	Comparison of alum coagulation dilute caly suspensions and humic substances	22
Table 3.1.1	Characteristics of sample water	26
Table 3.3.1	Chemical characteristics of coagulants	29
Table 3.3.2	Analytical method and instruments	33
Table 4.1.1	Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (Ambient pH)	40
Table 4.1.2	Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)	41
Table 4.1.3	Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)	42
Table 4.1.4	Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)	46
Table 4.1.5	Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)	46

A Study of Al(III) Coagulation Characterization under Various Coagulation Condition

Sim Gyu Bong

*Department of Construction 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 evaluate the distribution of hydrolyzed Al(III) species by coagulant dose and coagulation pH. When an Al(III) salt was added to water, monomers, polymers and solid precipitates may form. Different Al(III) coagulants (alum and PSOM) show to have 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 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ increases rapidly. During the rapid mixing period, for high coagulant dose, Al-feron reaction increases rapidly. At A/D and sweep condition, both $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ and dissolved Al(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.

I. 서론

정수공정에서 응집공정은 후속공정의 효율을 결정짓는 중요한 공정이다. 이러한 응집공정은 응집제를 주입하여 빠르게 분산시키는 급속교반공정과 응집제 첨가에 의하여 형성된 플러클을 더욱 크게 만들어주는 완속교반공정으로 이루어져 있으며 급속교반 공정은 응집공정에서 가장 중요한 역할을 한다. 응집공정에서 사용되는 응집제는 다양한 종류의 응집제가 있는데 기존에 많이 사용되고 있는 alum과 무기고분자 응집제인 PACI등이 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. 응집공정의 특성상 응집공정에서는 화학약품의 사용은 필수적이며 Alum과 같은 Al(III)계 응집제는 정수처리공정에서 가장 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 응집제에 관한 일반적인 이론은 평형상수 및 용해도등의 이상평형상태 (Ideal equilibrium state)에 근거하여 왔다. 그러나 응집제 첨가에 따라 수중에서 발생하는 알루미늄 수화학에 대한 이해는 아직도 많이 부족한 실정이다. 예를들어 “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 반응 동역학에 대하여 해결해야 할 부분이 여전히 많이 존재하고 있다. 따라서 본 연구에서의 전체적인 연구목적은 수처리 공정중 급속교반공정에서 교반조건에 따라 발생하는 알루미늄 가수분해 반응 특성과 유기물 제거특성에 대하여 살펴보고자 하였다. 세부적인 내용을 살펴보면 응집제 종류에 따라 발생하는 가수분해종 분포특성과 응집기구에 따라 생성되는 알루미늄 가수분해 반응특성을 살펴보고자 하였으며 급속교반조건과 다양한 응집조건에서 발생하는 가수분해종 분포 특성과 유기물 제거특성을 살펴보고자 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·시안화칼륨 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·할로겐화알킬·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(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 Al(H₂O)₆³⁺, Al(OH)(H₂O)₅²⁺, Al(OH₂)(H₂O)₄⁺가 주종을 이루며 이는 Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH₂)⁺로 표현되기도 하며 pH 8이상의 경우 Al(OH₄)⁻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) Al ³⁺ + H ₂ O = AlOH ²⁺ + H ⁺	log K ₁₁ = -4.97
(2) Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al(OH) ₂ ⁺ + 2H ⁺	log K ₁₂ = -9.3
(3) Al ³⁺ + 3H ₂ O = Al(OH) ₃ + 3H ⁺	log K ₁₃ = -15.0
(4) Al ³⁺ + 4H ₂ O = Al(OH) ₄ ⁻ + 4H ⁺	log K ₁₄ = -23.0
(5) 2Al ³⁺ + 2H ₂ O = Al ₂ (OH) ₂ ⁴⁺ + 2H ⁺	log K ₂₂ = -7.7
(6) 3Al ³⁺ + 4H ₂ O = Al ₃ (OH) ₄ ⁵⁺ + 4H ⁺	log K ₃₄ = -13.94
(7) 13Al ³⁺ + 28H ₂ O = Al ₁₃ O ₄ (OH) ₂₄ ⁷⁺ + 32H ⁺	log K _{13, 32} = -98.73
(8) Al(OH) _{3(am)} = Al ³⁺ + 3OH ⁻	log K _{am} = -31.5*
(9) Al(OH) _{3(s)} = Al ³⁺ + 3OH ⁻	log K _{so} = -33.5*

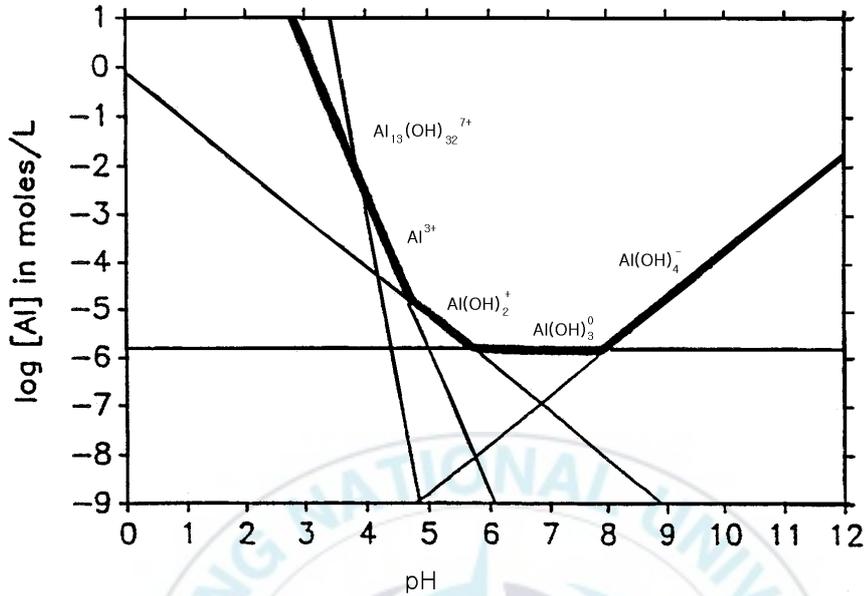


Fig. 2.1.1 Solubility diagram for $Al(OH)_3$. monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $Al(OH)_3$ (Dempsey, 1989).

Fig. 2.1.1은 Table 2.1.1의 자료로부터 $Al(OH)_3(s)$ 용해도를 나타내었다. Fig. 2.1.1에 나타난 바와 같이 수용액 상에서의 알루미늄 화학종의 분포는 pH에 따라 다르게 나타난다. $Al(OH)_2^+$ 와 $Al(OH)_3^0$ 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 $Al(OH)_3(s)$ 침전물을 형성한다. pH 5.7이하에서 $Al(OH)_3(s)$ 은 용해성으로 존재하며 $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ 인 양이온성 폴리머종이 우세하며 pH 8이상에서는 음이온성 알루미늄인 $Al(OH)_4^-$ 가 지배적이다. 이와 같이 각 pH의 알루미늄 반응은 가수분해 반응역학에 의해서 좌우된다. 즉, 폴리머 상태의 알루미늄 종은 실제 평형상태에서 생성된 종이 아니라 평형상태로 진행되는 과정에서 생성되는 화학종으로서 침전물상태의 $Al(OH)_3$ 상태로 전이하는 과정에서 생기는 중간 생성물일 것이다. 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 하였

다. 폴리머성 종의 경우 폴리머형태의 개념은 단위체로 연결되는 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 김사이트같은 결정형 알루미늄수산화물 구조의 하위구조를 가지고 있으며 이런 구조의 기본 하위구조는 알루미늄 분자에 이종의 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 금속 이온의 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 가수분해 종이 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, $Al(H_2O)_6^{3+}$ 의 산 또는 염기와의 리간드 치환반응이다.

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

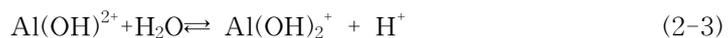
즉,



또는



식에서 Al^{3+} 이온과 결합된 H_2O 리간드를 생략하면,





식 (2-1)~(2-5)에 나타난 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 전환됨으로써 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 나타난 바와 같이 폴리머 상태의 알루미늄 종의 형성과정은 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.

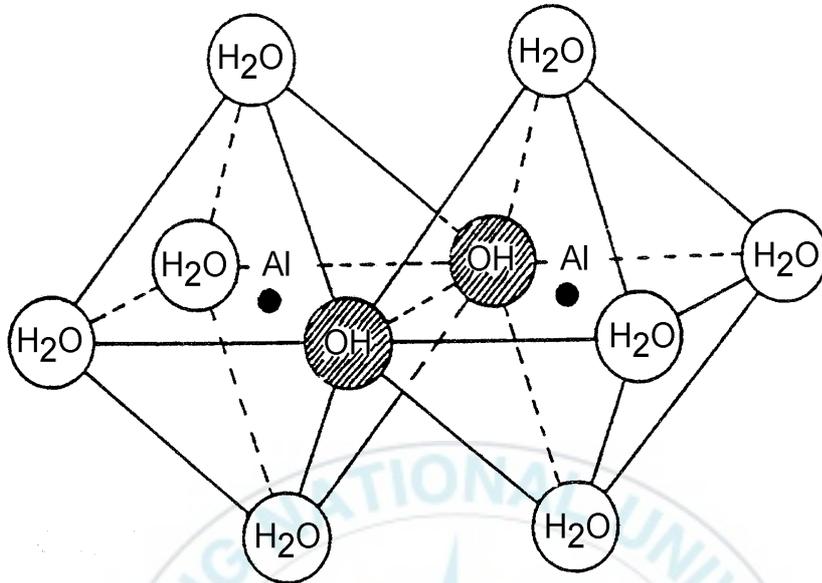


Fig. 2.1.2 Schematic representation of the dimeric cation $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ (Hem and Roberson, 1967).

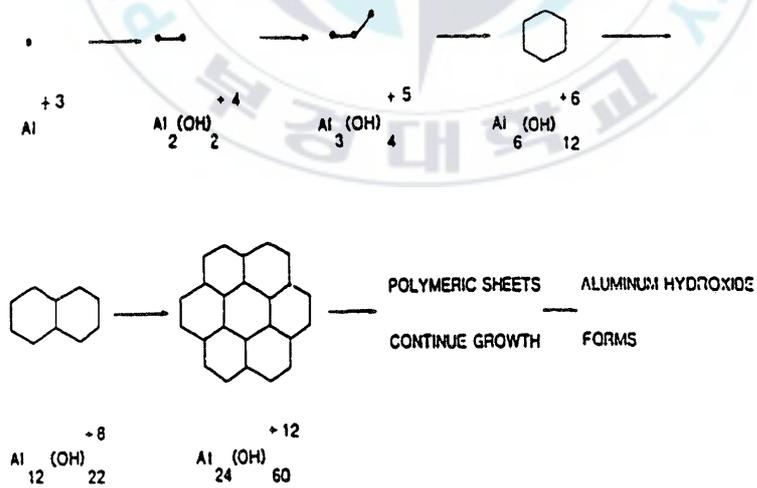


Fig. 2.1.3 Formation pathway for aluminum hydroxide development (Hsu and Bates, 1964).

2.1.2 알루미늄 가수분해종 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 응집 공정은 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 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물의 형성의 결과에 기인한다. 즉, 응집의 메카니즘과 이에 작용되는 반응은 알루미늄의 가수분해를 및 동역학에 의해 주로 좌우된다. Fig. 2.1.4는 이러한 가수분해의 경로와 가수분해 생성물을 나타낸 것으로 수용액상에 알루미늄이 충분할 때 간단한 구조의 모노머종은 폴리머종 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 $Al(OH)_{3(s)}$ 성분으로 진이된다. 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 띠고 있는 수중의 입자상 물질의 전하변이에 가장 효율적인 가수분해종으로 알려져 있다 (Pouillot and Suty, 1992). Fig. 2.1.4에 보여진 가수분해 경로를 통하여 폴리머종 알루미늄과 침전물형태의 알루미늄인 $Al(OH)_{3(s)}$ 가 형성되는 반응속도 또한 응집에 있어 중요한 고려사항이다. 왜냐하면 응집제 주입직후 가수분해 속도에 따라서 응집에 작용하는 알루미늄종의 분포가 다르기 때문이다. Table 2.1.2은 각 알루미늄 가수분해종의 형성시간을 나타낸 것으로 가수분해는 불과 수초내에 진행되며 $Al(OH)_{3(s)}$ 침전물이 형성되는 시간이 폴리머성 알루미늄종이 형성되는 시간보다 상당히 느리다는 것을 알 수 있다.

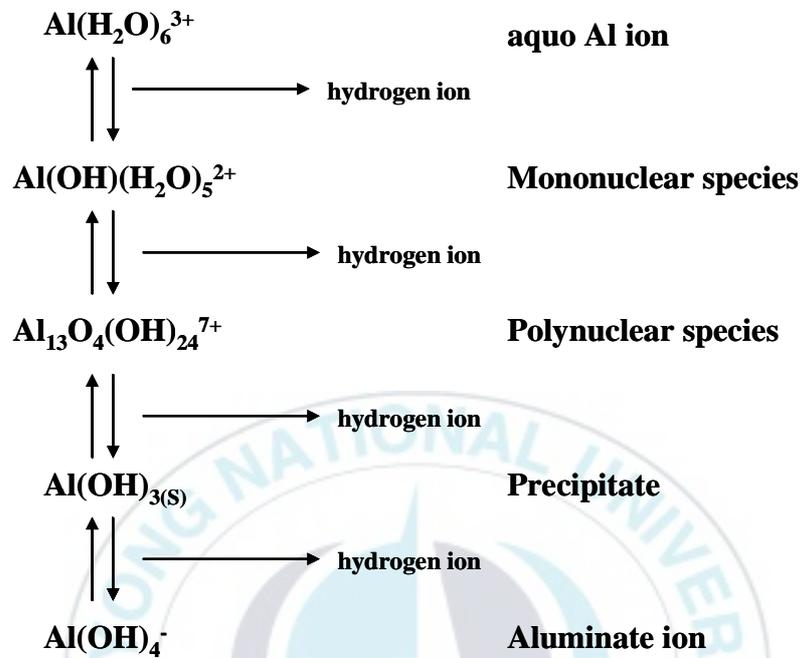


Fig. 2.1.4 Aluminum hydrolysis products (Letterman, 1991).

Table 2.1.2 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

2.1.3 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 알아보려고 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. Smith와 Hem (1972)은 부분적으로 중화된 알루미늄 용액에서 모노머 알루미늄과 페론 시약과의 반응이 즉시 이루어진다는 가정하에서 모노머 종과 폴리머종을 구분하였다. Smith와 Hem (1972)은 모노머성 알루미늄을 정량하기 위해 흡광도를 측정할 때 30초 반응 후의 흡광도를 적정의 값으로 제시하였으며,

Smith와 Hem (1972), Tasi와 Hsu (1984)는 폴리머와 페론의 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 정량화하였다. 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 n차 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.

2.2 응집 메카니즘

2.2.1 교반강도의 개념과 교반공정

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.

응집공정은 2종류의 교반공정과 침전공정으로 구성되어 있다. 교반공정은 급속교반공정과 완속교반공정으로 구성되어 있으며 급속교반공정과 완속교반공정의 특성에 대하여 자세히 설명하겠다. Fig. 2.2.1은 응집제로 alum(aluminum sulfate)을 사용할 경우 수처리공정에서 두 가지 혼합공정의 도식을 나타낸 것이다.

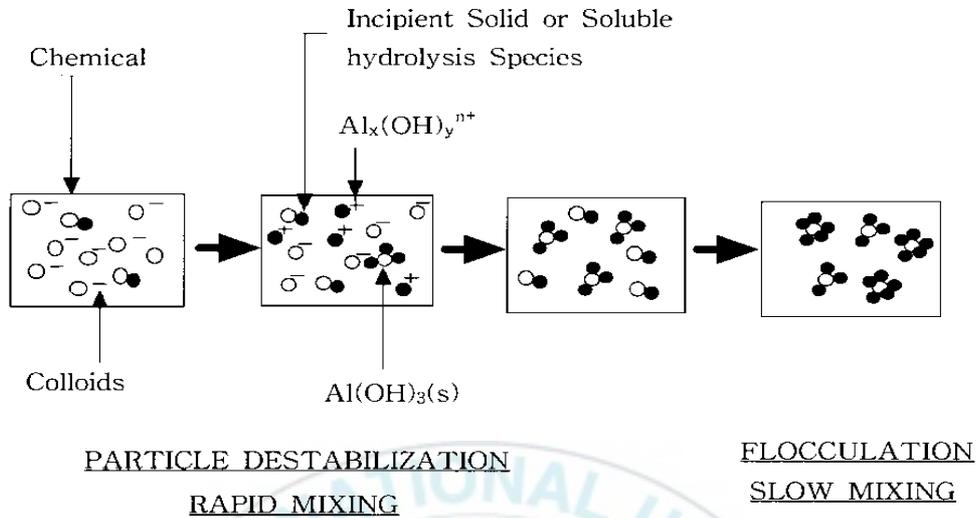


Fig. 2.2.1 The overall process of coagulation with rapid mixing and slow mixing.

1) 급속교반공정

급속교반공정(rapid mixing)은 플럭형성단계(flocculation) 이전에 응집체를 처리하고자 하는 원수 내에 빠르고, 균일하게 분산시켜 줌으로써 입자들을 결합시켜 불안정화하는데 사용되어지는 높은 강도의 혼화공정이다. 급속교반의 목적은 응집체를 교반조내에 단시간에 골고루 확산시키는데 있다. 급속교반조에서 교반조 전체에 응집체를 균일하게 분산하고 응집제와 부유입자가 적절히 접촉하도록 하는 것은 중요하다. 이는 금속염 응집제의 경우 가수분해가 1초 이내에 발생하고 콜로이드 입자에 거의 동시에 일어나기 때문이다. 금속염 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 연

구자들에 의하여 급속교반공정은 그 이상으로 인식되어오고 있다. Amirtharjah(1982)에 의하면 수처리에서 급속교반공정은 원수중의 콜로이드와 응집제의 가수분해 생성물과의 접촉을 제공하도록 고안되어진 것이라고 하였다. 그리고, O'Melia(1982)는 급속교반공정의 주요목적은 입자들의 불안정화를 유도하는 것이라고 하였는데, 이것은 응집제가 적절히 분포되어지고 콜로이드와의 접촉이 적절이 이루어지지 않는다면 불안정화(destabilization)를 일으킬 수 없고, 불안정화된 콜로이드는 충분한 접촉기회가 주어지지 않는다면 응결이 이루어지지 않을 것이기 때문에 응집제의 가수분해반응 단계와 입자들의 수송단계는 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 Jorden(1971)는 이러한 급속교반공정이 적절하게 운전되어지지 않는다면 후속공정에 잠재적인 손상을 줄 수 있다고 경고하고, 비효율적인 급속교반은 응집제를 소모시키고, 주어진 응집제 투입량에 대해서 입자들의 응집속도를 늦게 함으로써 후속공정에 영향을 미쳐 처리수의 수질을 저하시킨다고 하였다. 그러므로 급속교반공정은 후속공정인 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. 2.2.2에서 급속교반공정의 결과에 영향을 주는 인자들의 상호작용을 나타내었다.

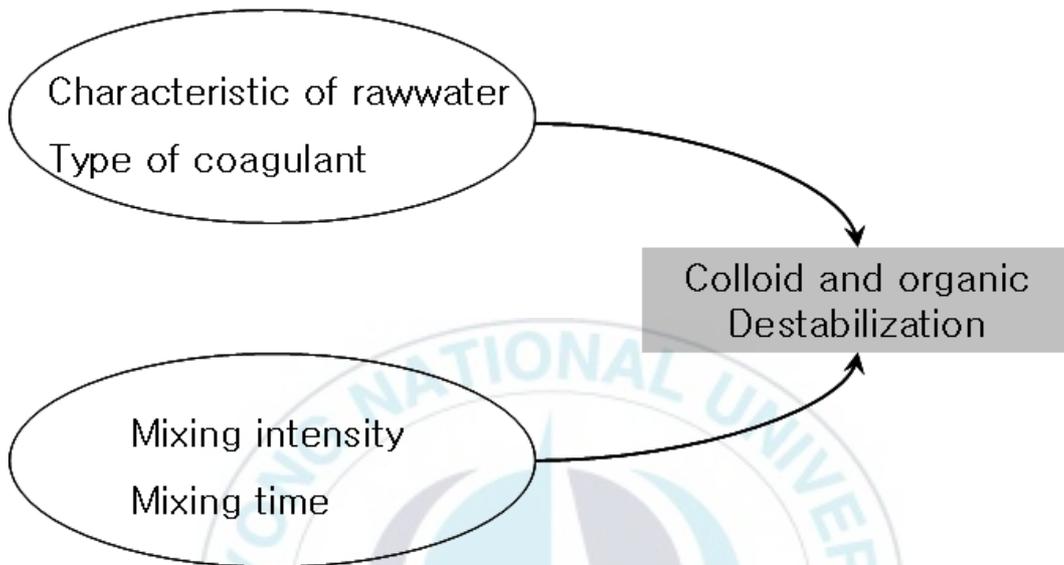


Fig. 2.2.2 Parameters influencing the outcome of the rapid mixing process.

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, 197).

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. 그

들의 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 급속교반조건이 영향력이 다르게 작용하므로 혼화조건이 응집 메커니즘에 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 불안정화되어지지 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 메커니즘에 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 관

계가 있다. 유체전단력은 외부로부터 에너지를 가하여 유체에 속도경사(G)가 생기도록 하여 그로 인해 입자끼리 충돌하도록 하기 위한 것으로서 대부분의 플럭형성 공정에서는 이 G값을 설계나 운전인자로 상용하고 있다. 주로 입자의 크기가 1 μ m보다 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.

2.2.2 탁도와 유기물 메카니즘

수처리에서 금속염 응집제에 의한 응집은 체거름 응집과 흡착·전하중화(adsorption and charge neutralization) 메카니즘으로 구분된다. Amirtharajah와 Mills(1982)은 이러한 응집 메카니즘에 따라 요구되어지는 급속혼화 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 제거메카니즘

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., 1983).

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., 1983). 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 것으로 보고하였다. 위의 점을 감안할 때 흡착-전하중화 메카니즘은 응집제 확산시간과 가수분해 반응 시간이 결정하며, 응집제 확산시간은 조의 크기와 교반강도에

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 방식으로, 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 Amirtharjah 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 제거메카니즘

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 2.2.1과 같이 요약할 수 있다. Fig 2.2.3은 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 음이온의 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun (1983)은 유기물질중 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 2.2.1 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

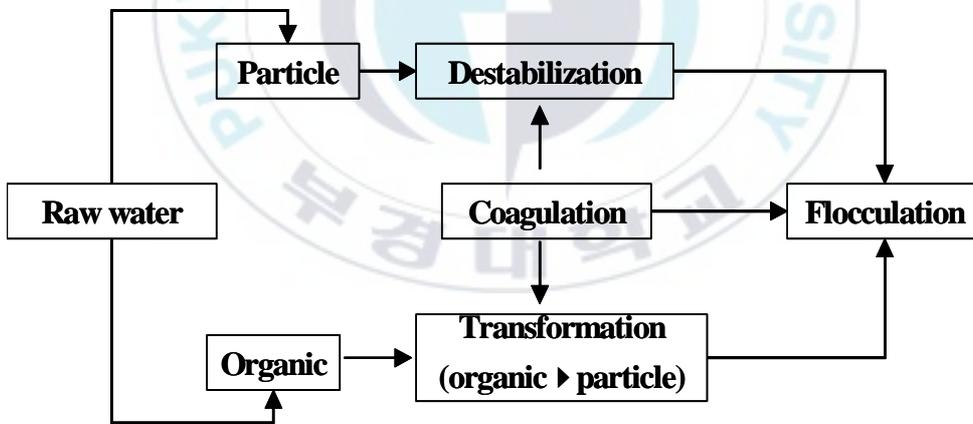


Fig. 2.2.3 Particle and Organic matters coagulation and removal.

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($Al(OH)_{3(s)}$)의 형성보다는 더 낮은 pH에서 이루어 진다. Dempsey *et al.*(1984)에 의한 연구결과에 따르면 혼화공정동안 일어나는 침전물 형성 반응에 의하여 생성된 입자는 크기가 작아 침전은 잘되지 않으나 여과에 의해 제거될수 있다고 하였다. 이렇게 형성된 작은 입자는 일종의 콜로이드상 입자로서 수용액상에 함께 형성된 $Al(OH)_{3(s)}$ 와 함께 응집되어 침전가능한 크기의 플러크로 형성된다.

Adsorption of humic Substances onto Solid Hydroxide Precipitates

pH가 높거나 사용된 응집제의 주입량이 많을 경우 $Al(OH)_{3(s)}$ 가 많이 생성되어 용존성 유기물질이나 알루미늄-휴믹물질 착화합물이 $Al(OH)_{3(s)}$ 표면에 직접 흡착이 일어난다. Dempsey (1989)의 연구에서 $Al(OH)_{3(s)}$ 표면에서 풀빅산의 흡착은 알루미늄-풀빅산 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, $Al(OH)_{3(s)}$ 표면에서의 흡착은 pH>7.0인 조건에서 주

로 일어나나 Fig. 2.2.4와 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 고TOC의 상수원수의 경우에 형성되는 알루미늄-휴믹물질 침전물은 침전에 의해 제거가 용이한 큰 플러크로 형성되기 어렵다. 이러한 경우 $\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$ 에 의한 흡착 또는 제거를 응집에 의한 유기물질의 제거가 효율적일 것이다.

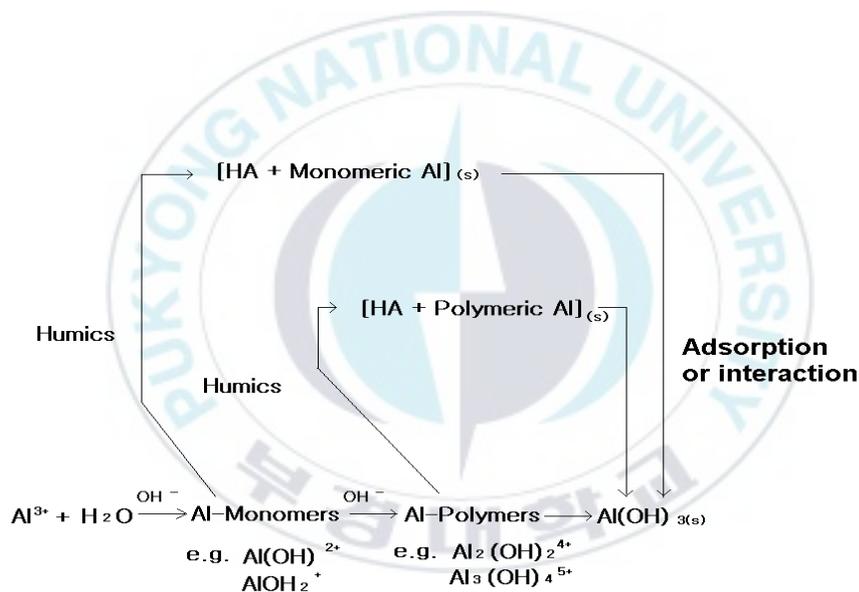


Fig 2.2.4 Mechanisms for alum coagulation of humic substances (Dempsey, 1989).

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 체거름에 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 방향족물질인 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 가수분해종 분포실험과 응집실험에서 사용된 시수로 크게 구분된다. 알루미늄 가수분해종 특성 실험에 사용된 시수는 알루미늄의 가수분해 반응 시 순수 알루미늄 가수분해종 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 낙동강 원수이다. 낙동강원수의 경우 응집실험에 사용된 시수는 낙동강 원수를 그대로 사용하여 탁도가 평균 6 NTU로 유지하며 실험을 수행하였으며 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
Temp.	℃	13-22
pH	-	7.4-7.8
Turbidity	NTU	6(0.2)*
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.06
TOC	mg/L	4.0
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	45-50

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

3.2 실험장치

본 실험에 사용된 교반장치는 응집실험에서 일반적으로 많이 사용하고 있는 자테스터장치로서 6개의 교반장치를 갖추고 있다. 알루미늄 가수분해용 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 자의 장점은 교반하는 동안 물의 회전에 의한 vortex를 감소시키며 재질이 두껍고 아크릴로 제작되었기 때문에 열의 전달이 낮아 실험동안 온도의 변화가 작다. 이러한 자의 형태를 Fig. 3.2.1에 나타내었다.

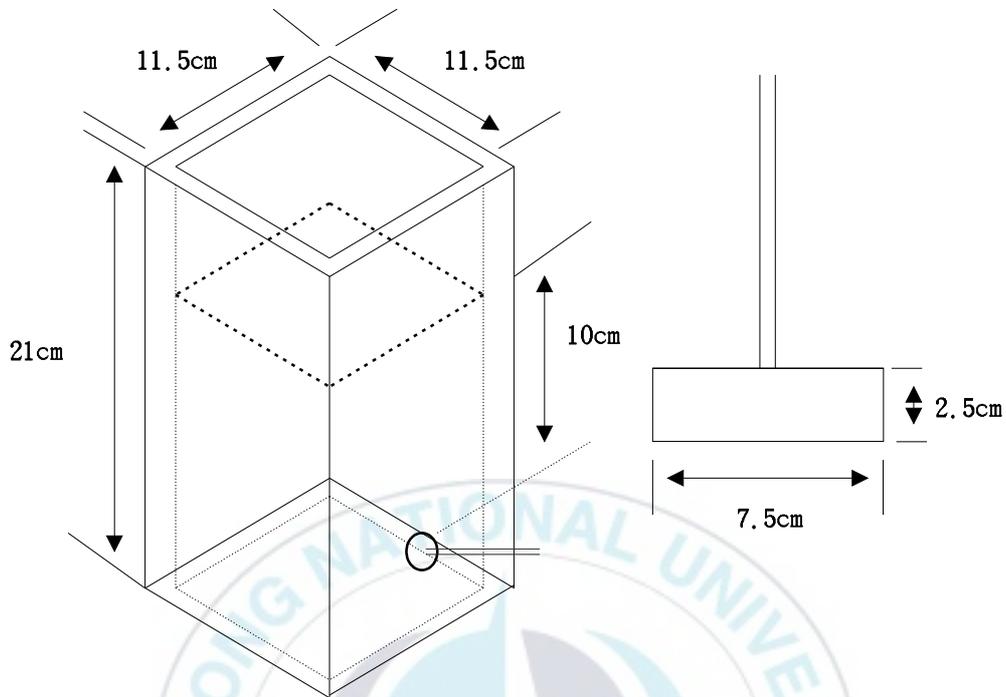


Fig. 3.2.1 Schematic diagram of Jar and paddle.

3.3 실험방법

3.3.1 알루미늄 가수분해종 특성실험방법

급속교반중에 교반조건과 응집조건에 따른 알루미늄 가수분해종의 분포특성을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 알루미늄계 응집제인 Alum($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)과 무기고분자응집제인 PSOM을 사용하여 가수분해종의 분포특성을 조사하였다. 알루미늄 가수분해종 특성 실험에 사용된 자테스터는 2 L용량의 사각형 자로 패들식 임펠러를 사용하였다. 응집제 주입은 0.25 M 표준용액을 제조하여, 실험중 응집제의 급격한 성장변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24 시간 전에 10 g/L로 희석하여 사용하였다. Table 3.3.1는 본 실험에 사용된 Alum과 PSOM 응집제의 알루미늄 가수분해종 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노머성 알루미늄이 83 %, 폴리머성 알루미늄이 8 %, 침전물형태의 알루미늄이 9 %로 분포되어 있었으며 PSOM 응집제의 모노머성 알루미늄이 52 %, 폴리머성 알루미늄이 20 %, 침전물형태

의 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 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 반응물에 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 염산히드록실아민 시약 [(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 희석수(순수)에 첨가하고 적정량의 시료를 첨가하여 흔들여 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.

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

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

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

3.3.3 응집실험

응집실험에 사용된 응집제는 알루미늄 가수분해종 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($Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$)의 경우 0.25 M 표준용액을 제조 후, 응집제 성상변화에 따른 오차를 최소화하기 위하여 실험전날 초순수를 사용하여 10 g/L 로 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($G = 550/sec$ at $20^\circ C$)과 100 rpm ($G = 150 /sec$ at $20^\circ C$), 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. $G = 550/sec$ 의 경우 교반시간은 9초, 27초, 54초이었으며 $G = 150 /sec$ 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 적정함으로써 구해진 산 및 염기의 주입량을 각 pH에 따라 산정한 후 응집제 주입 직전 각자에 적정량을 주입한 후 급속혼합 직후에 pH를 측정하였다.

3.3.5 수질분석방법

본 연구에서 실시된 수질분석은 Standard methods에 의해 수행되었으며 수질

분석 항목은 다음과 같다.

1) 탁도

HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU의 표준용액으로 검량선을 작성하였고 2차 표준액으로 확인 후 탁도를 측정하였다. 탁도는 cell내의 기포생성에 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°C에서 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 하고있는 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 (TOC Analyzer, 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 분포 특성

4.1.1 응집 pH와 응집제주입량에 따른 알루미늄 가수분해종 분포특성

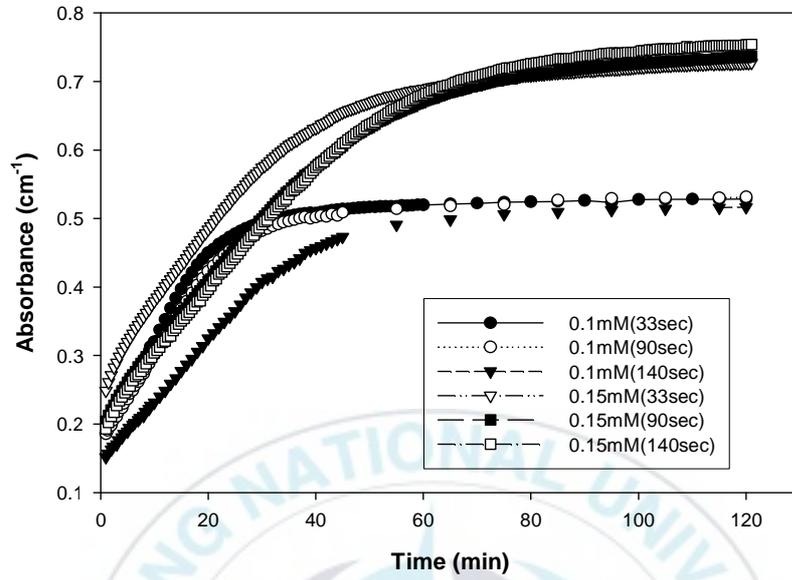
Fig. 4.1.1~Fig. 4.1.3은 응집 pH에 따른 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었으며 Table 4.1.1~Table 4.1.2에 응집 pH에 따른 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종 분포특성을 나타내었다. 사용된 원수는 상수원수를 사용하였으며 응집제는 alum을 사용하여 실험을 수행하였다. 응집 pH는 일반적인 응집조건인 자연수 상태에서의 ambient pH조건과 응집메카니즘에 따른 영향을 조사하기 위하여 전하중화에 의한 플럭을 형성하는 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5와 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.

Fig. 4.1.1은 ambient pH 조건에서 교반조건에 따른 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었다. Fig. 4.1.1에서 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. Fig. 4.1.2와 4.1.3은 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

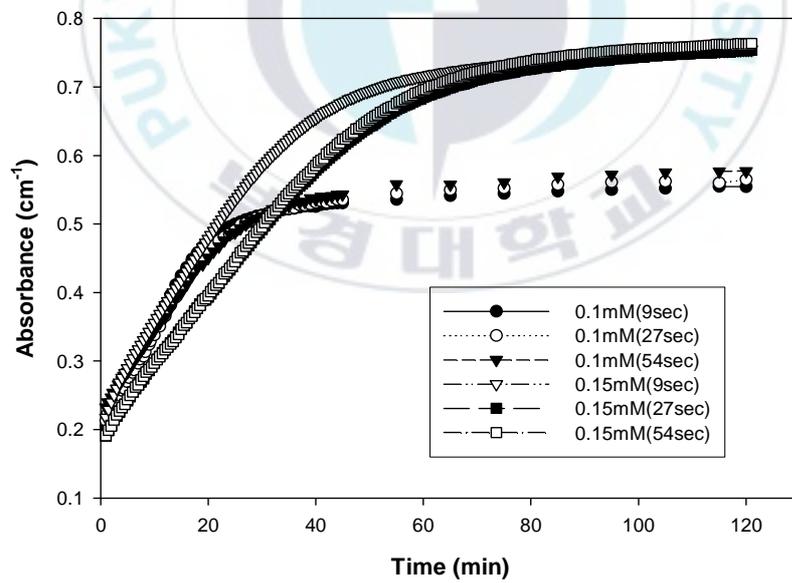
다양한 교반시간에서 운전한 결과 교반시간이 길어질수록 침전물 형태의 가수분해종인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 의 증가됨을 보여주었다. 응집메카니즘에 따른 영향을 살펴보면 교반조건에 따라 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5에 비하여 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 알루미늄이 더 많이 분포되었다. 이는 알루미늄 용해도 특성상 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 침전물 형태의 알루미늄 가수분해종이 많이 형성되며 전하중화 메카니즘을 유도하는 pH 5.5에서는 상대적으로 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 분포실험 결과 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 응집조건에서는 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 4.1.1~Table 4.1.3에 자세히 나타내었다. 또한 Table 4.1.1~4.1.3에 응집 pH에 따른 알루미늄가수분해종 분포를 살펴보면 교반강도와 교반시간에 따라 다소 차이가 나타나고 있지만 용존성 알

루미늄가수분해종과 침전물 형태의 알루미늄종인 $Al(OH)_3(s)$ 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. 4.1.1 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, ambient pH).

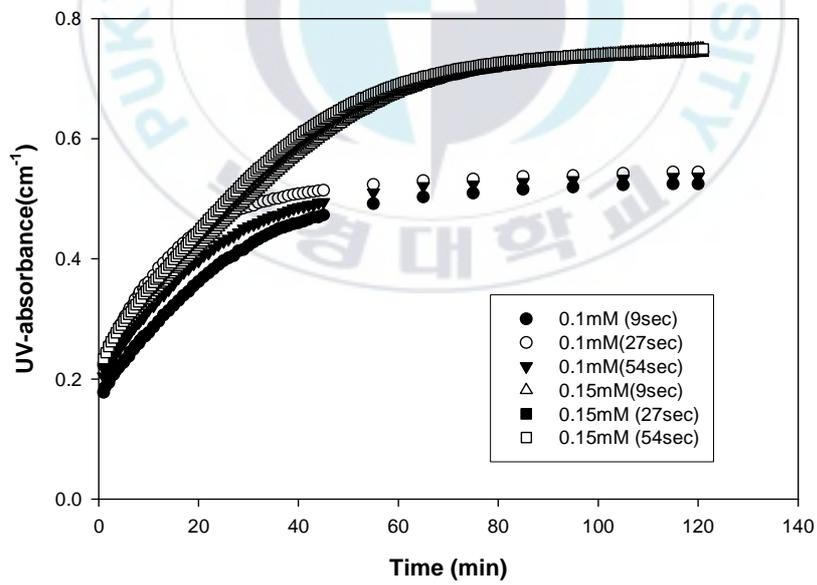
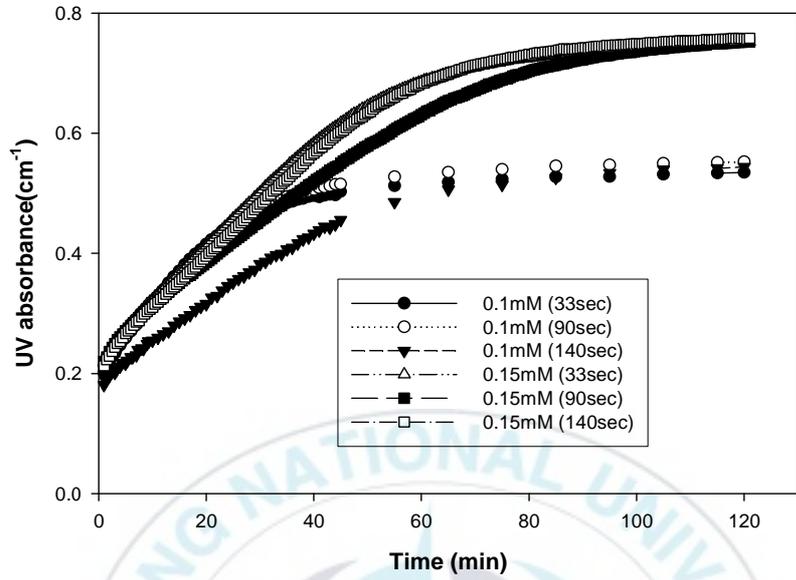
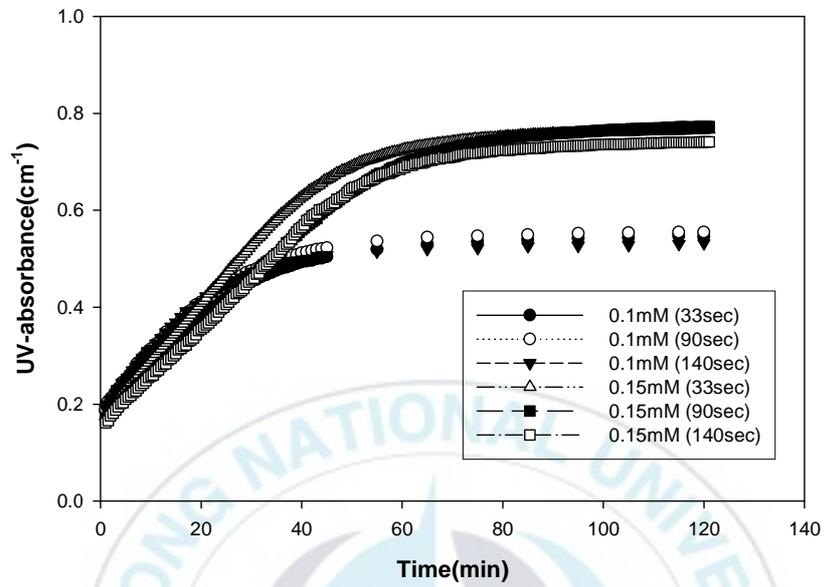
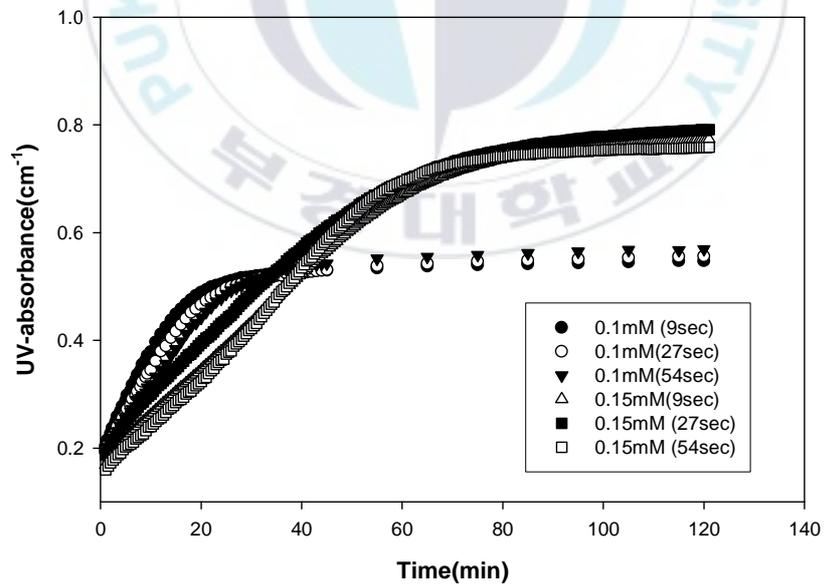


Fig. 4.1.2 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 5.5).



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



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

Fig. 4.1.3 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (raw water, pH 7.0).

Table 4.1.1 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 4.1.2 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 5.5)

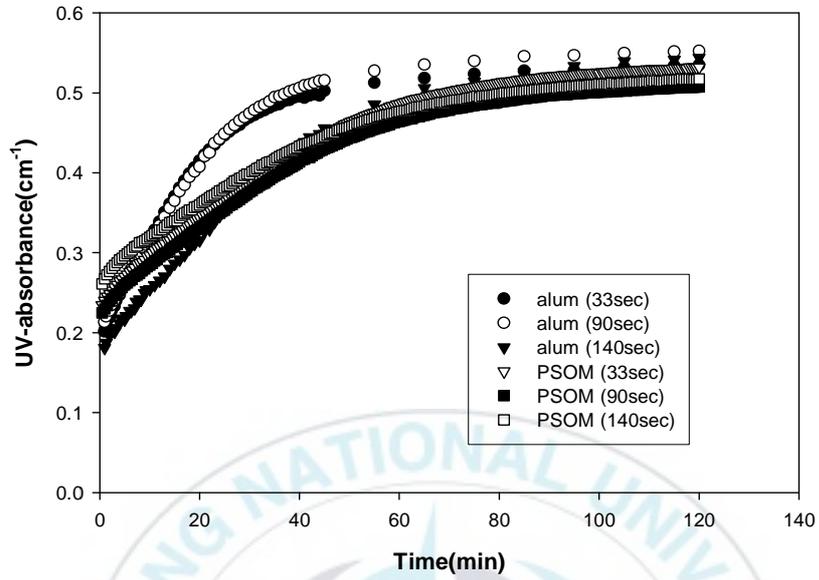
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90s)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	13.70	11.90	11.26	Ala (%)	10.54	12.19	15.54
Alb (%)	71.91	74.46	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 4.1.3 Distribution of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing (pH 7.0)

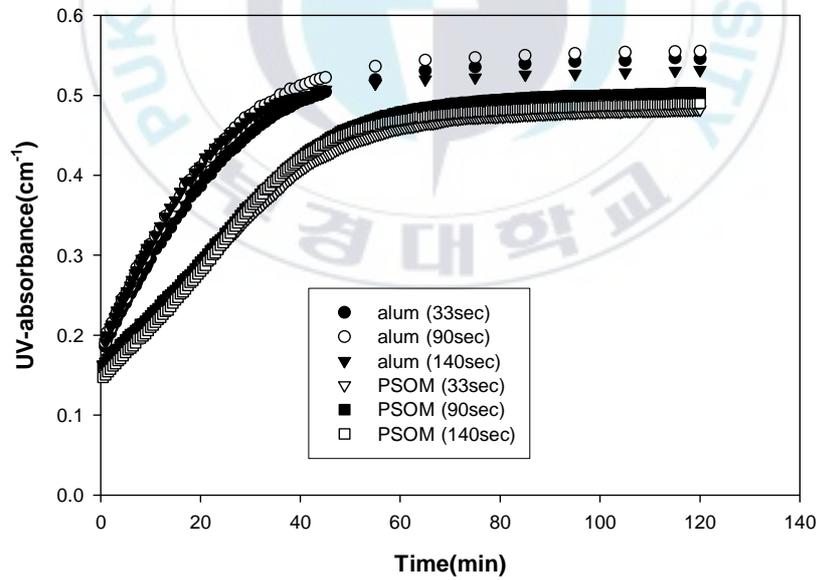
G=150/sec (Raw water)				G=550/sec (Raw water)			
Al species	0.1 mM (as Al)			Al species	0.1 mM (as Al)		
	GT=5,000 (Time:33s)	GT=15,000 (Time:90s)	GT=30,000 (Time:140s)		GT=5,000 (Time:9s)	GT=15,000 (Time:27s)	GT=30,000 (Time:54s)
Ala (%)	21.63	21.13	21.25	Ala (%)	18.41	19.22	19.39
Alb (%)	61.80	62.40	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

4.1.2 응집 pH와 응집제 종류에 따른 알루미늄 가수분해종 분포

Fig. 4.1.4와 Fig. 4.1.5는 응집제 종류와 응집 pH에 따라 급속교반중에 발생하는 알루미늄 가수분해종과 페론과의 반응특성을 나타내었으며 각 조건에 대한 반응속도 상수값을 구하여 Table 4.2.1과 Table 4.2.2에 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 pH 조건에서 응집제 주입량의 영향을 고려하기 위하여 예비실험결과 최적의 응집제 주입 조건인 0.1 mM(as Al)을 주입하였다. Fig. 4.1.4와 Fig. 4.1.5에 나타난 바와 같이 전반적으로 앞서 실시한 Fig. 4.1.1의 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 최종가수분해산물인 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 4.1.4와 Table 4.1.5에 자세히 나타내었다.

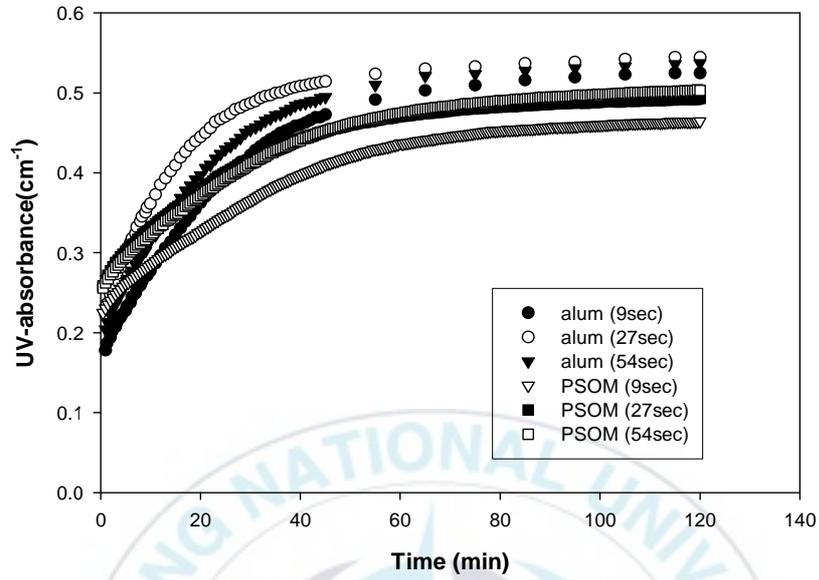


(a) pH=5.5

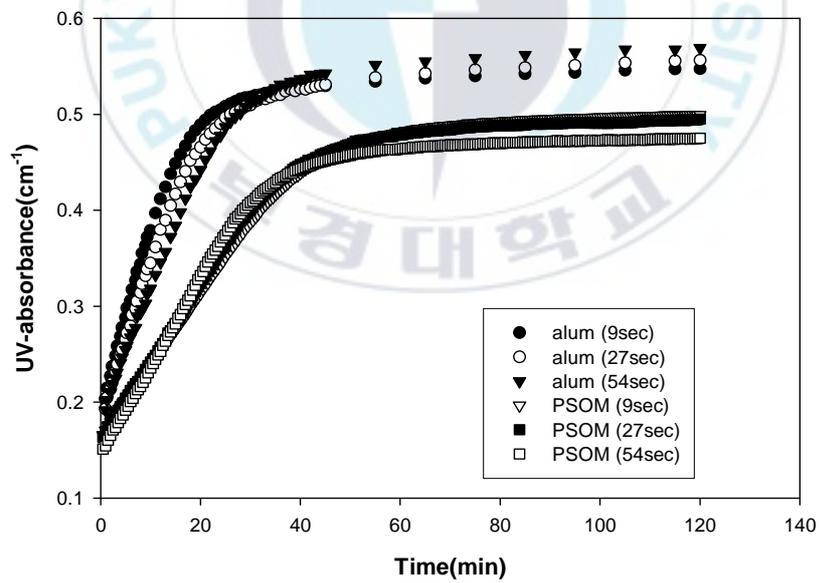


(b) pH=7.0

Fig. 4.1.4 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. 4.1.5 Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period ($G=550/\text{sec}$, raw water, 0.1 mM).

Table 4.1.4 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 4.1.5 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

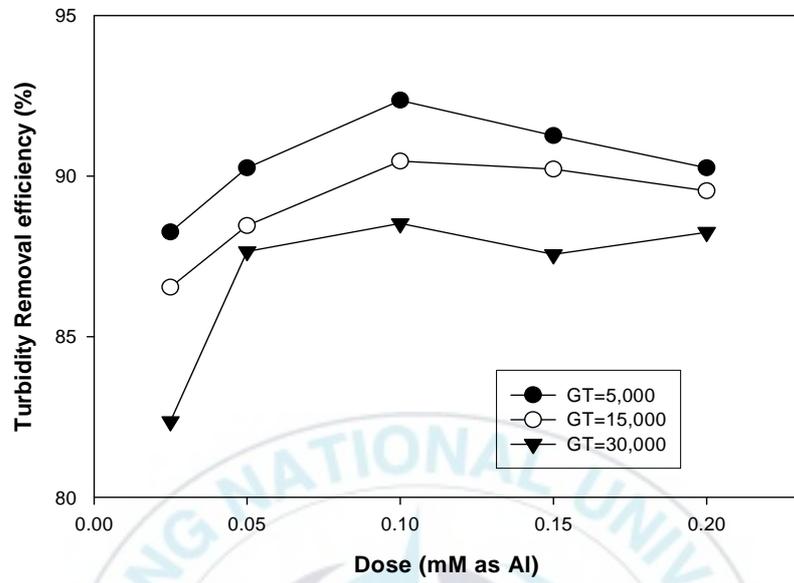
4.2 응집 pH에 따른 응집특성

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

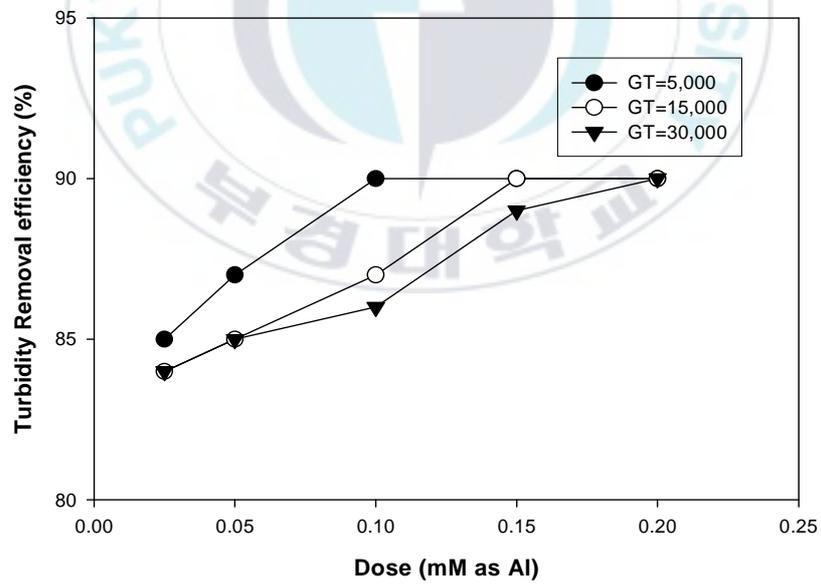
Fig. 4.2.1은 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도제거효율을 나타내었다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용하고 있는 alum응집제를 사용하였다. 교반강도는 $G=150/\text{sec}$ 이며 교반시간은 $G=150/\text{sec}$ 에서 33 초, 90 초, 140 초에서 실시하였다. Fig. 4.2.1(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.1(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 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. 4.2.1(b)는 4.2.1(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 가수분해종 분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 또한 응집 pH에 따라 탁도제거율을 살펴보면 저주입량의 경우 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 좀 더 나

은 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

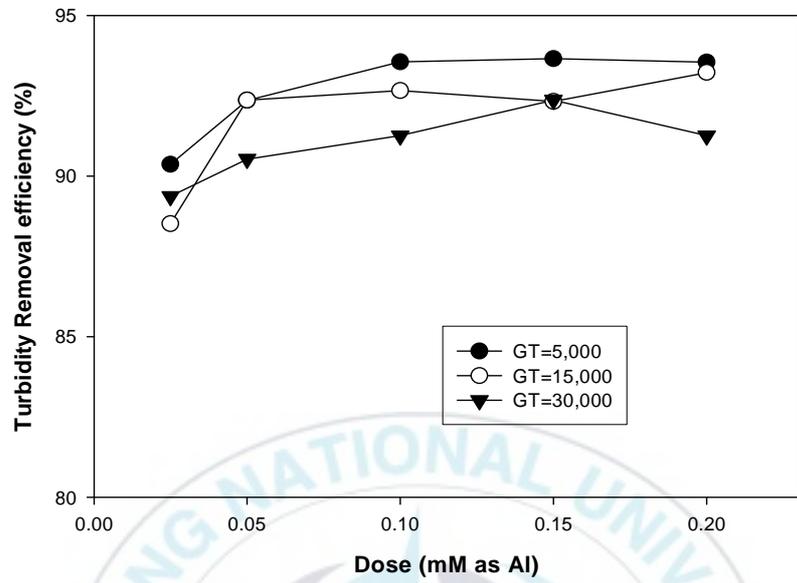
Fig. 4.2.1 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, G=150/sec).

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

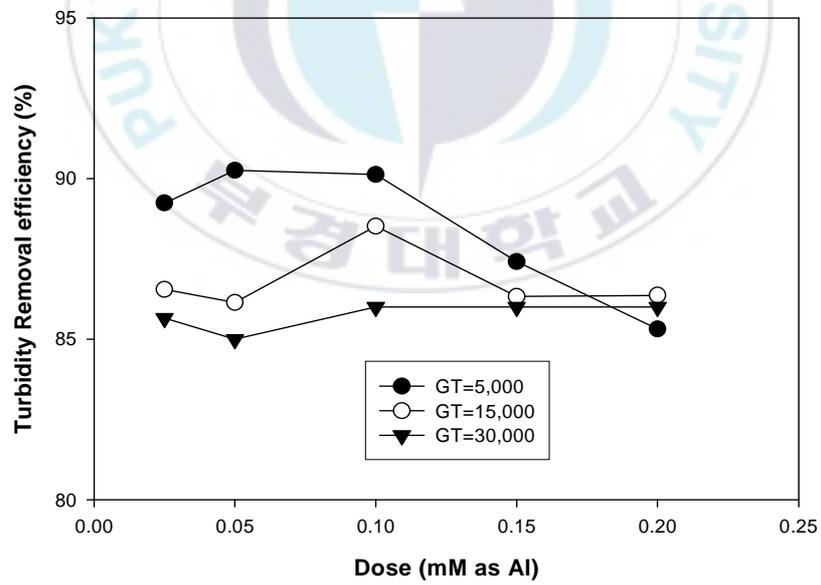
Fig. 4.2.2는 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도제거효율을 나타내었다. 사용된 응집제는 alum 응집제를 사용하였으며 교반강도는 $G=550/\text{sec}$ 이며 교반시간은 9 초, 27 초, 54초에서 실시하였다. Fig. 4.2.2(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.2(a)에서 나타난 바와 같이 교반강도 $G=150/\text{sec}$ 의 실험결과와 거의 유사한 경향을 보이고 있으며 응집제 주입량이 증가할수록 탁도 제거율이 증가하고 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 탁도 제거율 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 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 ($G=3,000\sim 4,000\text{ s}^{-1}$)와 짧은 교반시간 ($< 1\text{ sec}$)이 응집에 효과적이라고 한 연구결과 (AWWARF, 1991)와 유사한 결과를 보였다. Fig. 4.2.2(b)는 Fig. 4.2.2(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 탁도제거율을 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 영

향을 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. 4.2.2 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : Alum, G=550/sec).

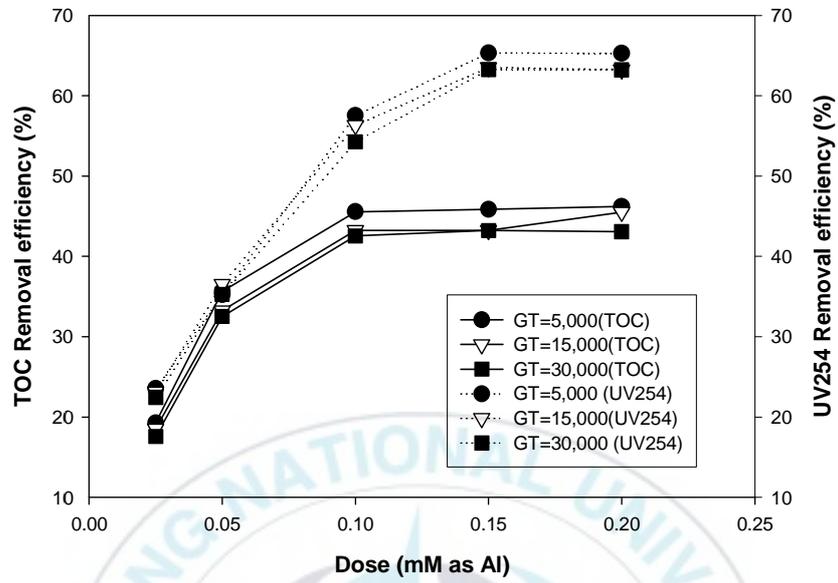
4.2.3 교반강도 150/sec에서 응집 pH에 따른 유기물 제거효율 (Alum)

Fig. 4.2.3은 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. 4.2.3(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.3(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 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 유기물 제거율이 다소 낮게 나타나고 있다. 전하중화 메카니즘을 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).

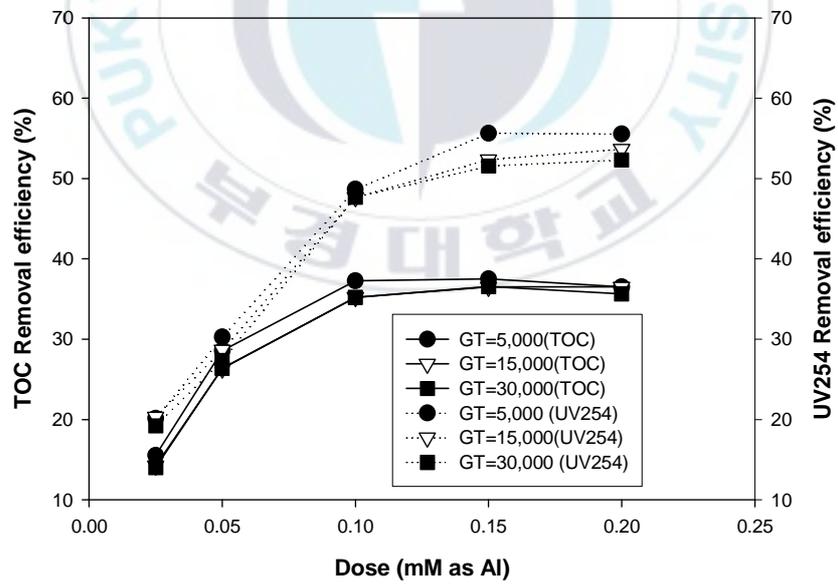
Fig. 4.2.3(b)는 4.2.3(a)와 동일한 실험조건에서 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0에서 유기물 제거율을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집 pH 5.5와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 하지만 교반시간에 대한 영향은 응집 pH 5.5에 비하여 작게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 체거름 메카니즘을 유발하는 응집 pH 7.0의 경우 알루미늄 수산화물인 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s})$ 에 의한 흡착과 체거름 현상에 의하여 제

거되는 메카니즘이다. 따라서 급속교반 시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포의 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

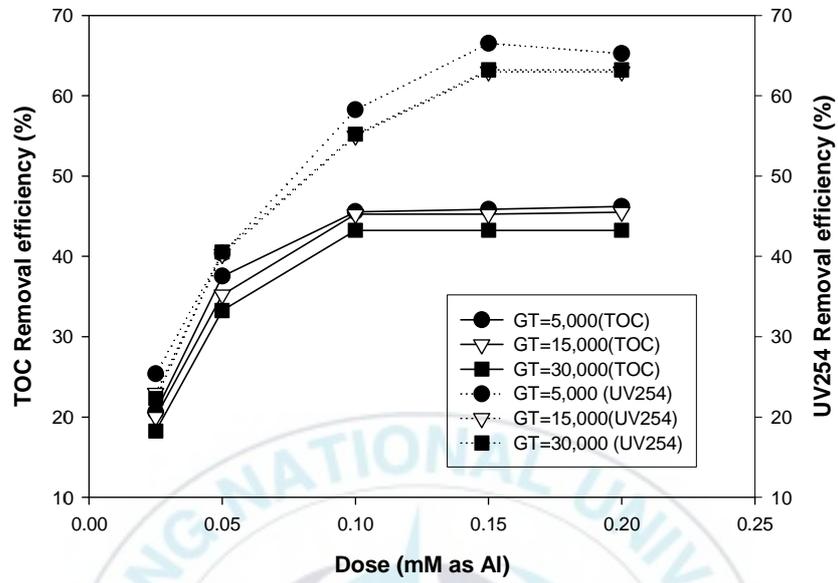
Fig. 4.2.3 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, G=150/sec).

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

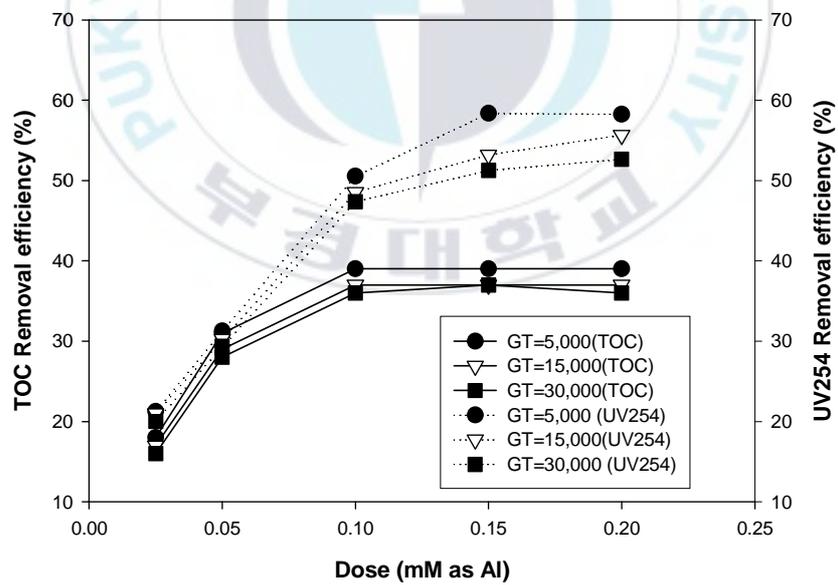
Fig. 4.2.4은 Fig. 4.2.3과 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 변화시켜 실험을 수행하였으며 교반시간은 9 초, 27 초, 54 초에서 실시하였다. Fig. 4.2.4(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험한 결과이다. Fig. 4.2.4(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율을 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 급속교반시간이 짧게 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. 4.2.4(b)는 Fig. 4.2.4(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 5.5에서 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 응집체를 첨가한 경우 응집체가 수중에 빠르게 분산되어 수중에 존재하는 탁도 및 유기물과 골고루 반응하기 때문이라 판단된다.





(a) pH 5.5



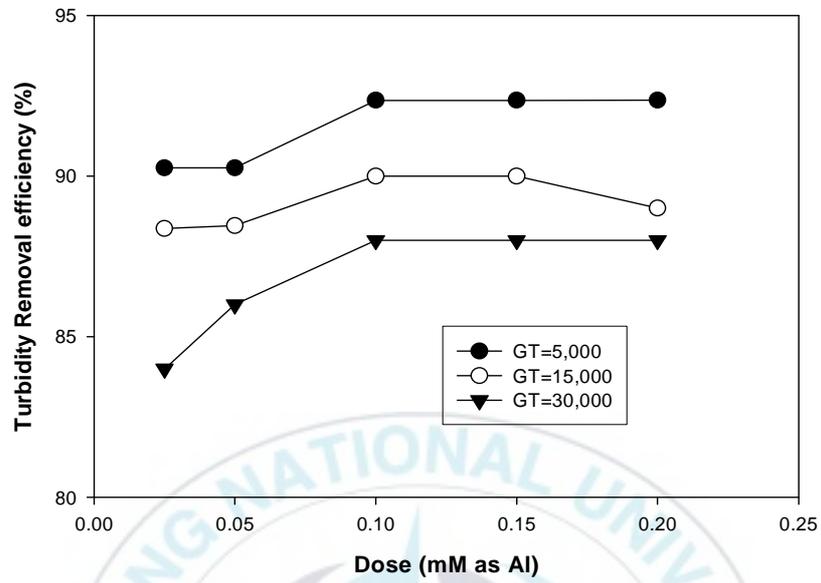
(b) pH 7.0

Fig. 4.2.4 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter (coagulant : Alum, G=550/sec).

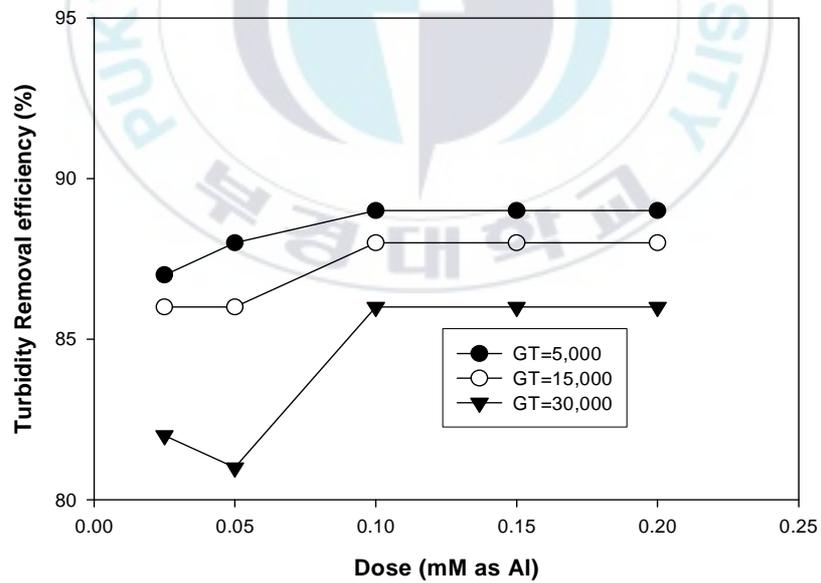
4.2.5 교반강도 150/sec에서 응집 pH에 따른 탁도 제거효율 (PSOM)

Fig. 4.2.5는 PSOM 응집제를 이용하여 응집 pH, 응집제 주입량과 급속교반시간에 따른 탁도제거효율을 나타내었다. 교반강도는 $G=150/\text{sec}$ 이며 교반시간은 33 초, 90 초, 140 초에서 실시하였다. Fig. 4.2.5(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행한 결과이다. Fig. 4.2.5(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 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. 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 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. 4.2.5(b)는 4.2.5(a)와 동일한 실험 조건에서 체거름 메카니즘을 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 $Al(OH)_3(s)$ 에 흡착과 체거름 현상에 의하여 제거되는 메카니즘이다. 따라서 급속교반 시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해중분포의 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



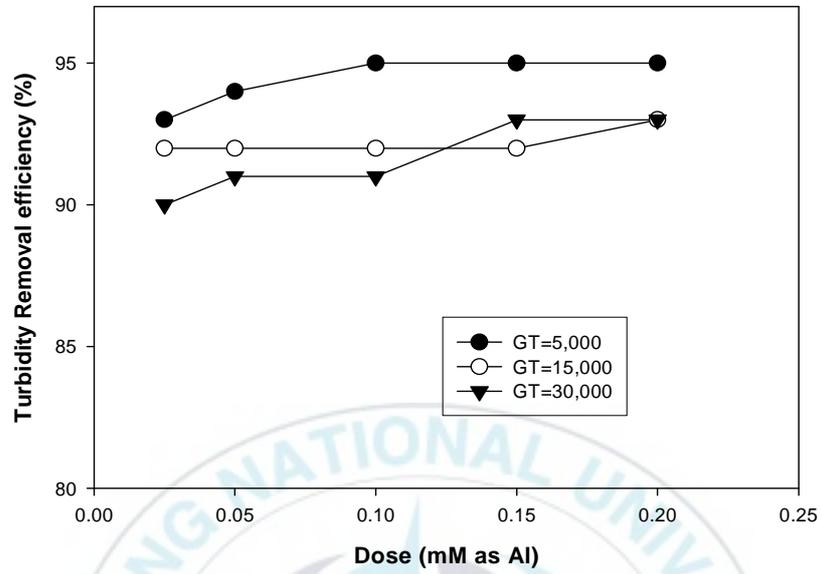
(b) pH 7.0

Fig. 4.2.5 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, G=150/sec).

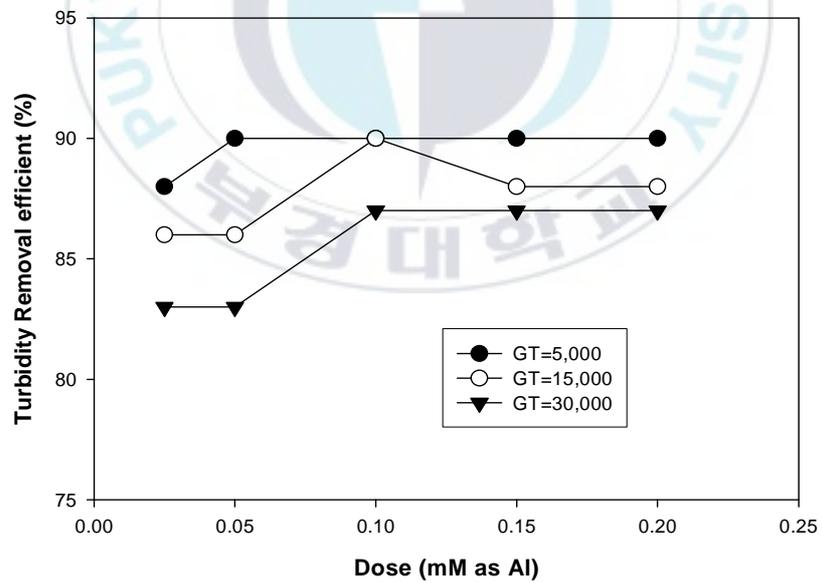
4.2.6 교반강도 550/sec에서 응집 pH에 따른 탁도 제거효율 (PSOM)

Fig. 4.2.6은 Fig. 4.2.5와 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 변화시켜 실험을 수행하였으며 교반시간은 9 초, 27 초, 54 초에서 실시하였다. Fig. 4.2.6(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.6(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 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 탁도유발물질과 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. 4.2.6(b)는 4.2.6(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 메카니즘이기 때문이다. 따라서 급속교반시간에 따라 형성되는 알루미늄 가수분해종 분포의 차이에 영향을 덜 받는 것으로 판단된다. 하지만 응집제 종류에 따

른 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 응집 메카니즘과 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

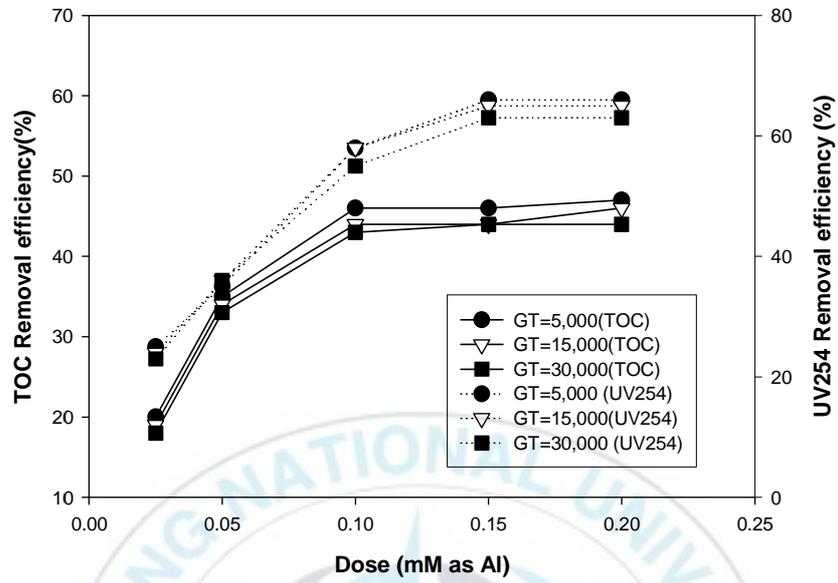
Fig. 4.2.6 Effect of pH on coagulation condition for turbidity removal (coagulant : PSOM, G=550/sec).

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

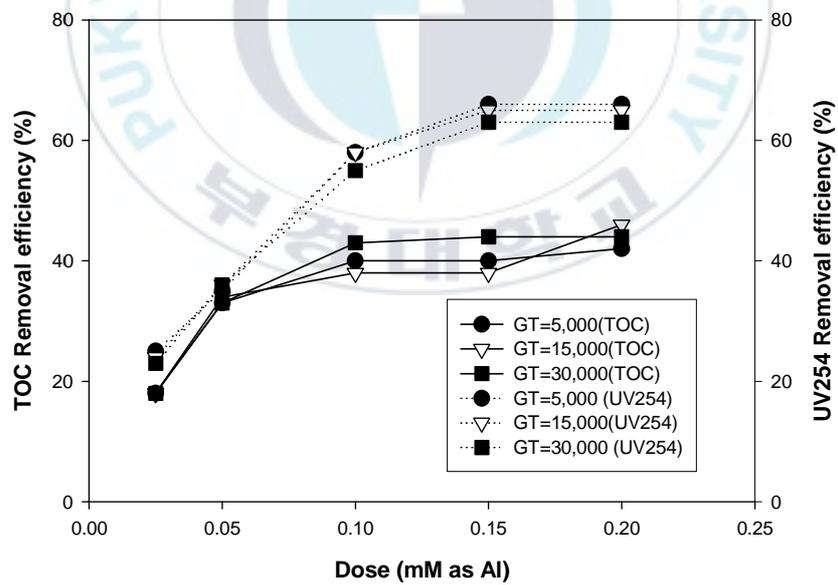
Fig. 4.2.7은 Fig. 4.2.5와 동일한 실험조건에서 급속교반시간에 따른 유기물 제거효율을 나타내었다. Fig. 4.2.7(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.7(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있으며 응집제 주입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 앞서 실시한 alum 응집제와 마찬가지로 PSOM 응집제를 첨가할 경우 급속교반시간에 따라 형성되는 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 무기고분자 응집제의 경우 폴리머성 알루미늄종과 폴빅산 사이에서의 착화합 반응으로 인하여 유기물 제거가 잘 이루어진다고 하였다. Fig. 4.2.7(b)는 4.2.7(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 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 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

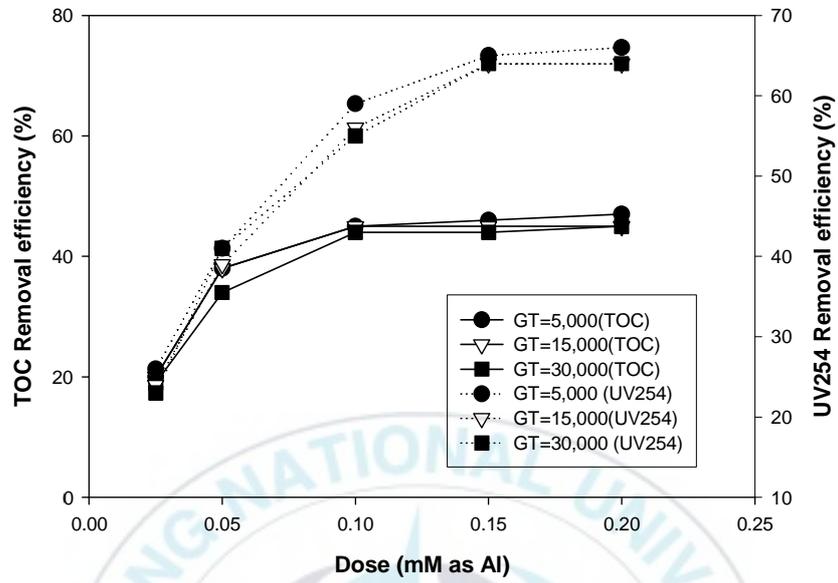
Fig. 4.2.7 Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter. (coagulant : PSOM, G=150/sec).

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

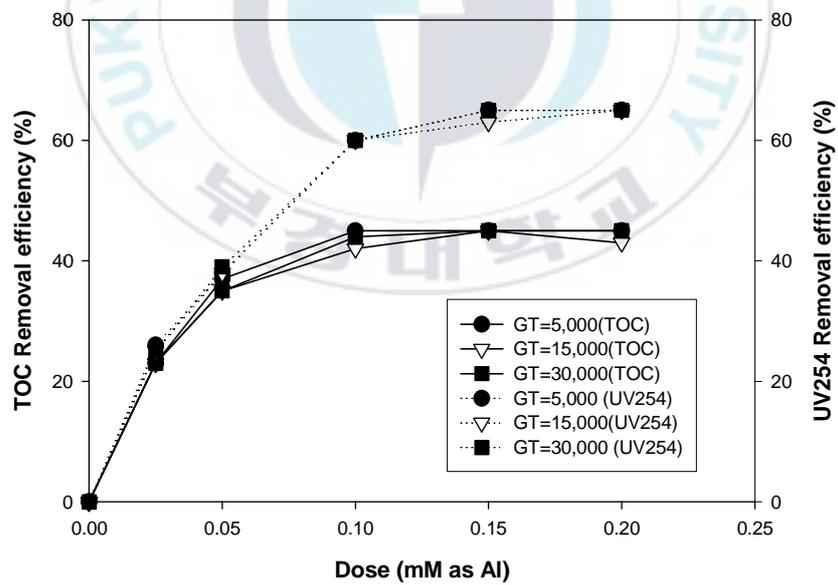
Fig. 4.2.8는 Fig. 4.2.7과 동일한 실험조건에서 교반강도를 $G=550/\text{sec}$ 로 조절하여 교반시간 9 초, 27 초, 54 초에서 실험을 실시하였다. Fig. 4.2.8(a)는 전하중화 메카니즘을 유발하는 응집 pH 5.5에서 실험을 수행하였다. Fig. 4.2.8(a)에서 나타난 바와 같이 응집제 투입량이 증가할수록 유기물 제거율이 증가하고 있으며 응집제 투입량이 0.1 mM(as Al)에서 최적의 유기물 제거율 보이고 있다. 또한 급속교반시간에 따른 유기물 제거율을 살펴보면 급속교반시간이 증가할수록 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. 4.2.8(b)는 4.2.8(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 가수분해종 분포의 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 메카니즘을 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 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 나타나고 있음을 알 수 있다.





(a) pH 5.5



(b) pH 7.0

Fig. 4.2.8. Effect of pH on coagulation condition for removal of organic matter. (coagulant : PSOM, G=550/sec).

V. 결 론

1. 응집 pH에 따른 실험결과 ambient pH 조건에서 응집제 주입량과 교반시간의 영향은 거의 나타나지 않았으나 교반강도가 증가할수록 침전물 형태의 알루미늄 가수분해 종이 감소하였다.
2. 전하중화 메커니즘을 유발하는 pH 5.5의 경우 체거름 메커니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 교반시간과 교반강도의 영향이 크게 나타났으며 침전물 형태의 알루미늄종의 분포는 낮게 나타났다.
3. 응집 pH에 따른 탁도제거 경향을 살펴보면 체거름 메커니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 전하중화 메커니즘을 유발하는 pH 5.5에서 탁도 제거율이 높게 나타났으며 교반강도와 교반시간의 영향이 더 크게 나타났다.
4. 응집 pH에 따른 유기물 제거 경향을 살펴보면 전하중화 메커니즘을 유발하는 pH 5.5에서 체거름 메커니즘을 유발하는 pH 7.0에 비하여 유기물 제거율이 높게 나타났으며 교반강도와 교반시간의 영향이 더 크게 나타났다.

참고문헌

- 건설부, 상수도시설 설계기준, (1992).
- 이동주, 정수장 혼화공정에서 교반강도가 미치는 영향, *대한환경공학회지*, **20(4)**, 533-542, (1998).
- 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., Rapid mixing and the coagulation process, Presented at the AWWA Annual Conference, Kansas, (1987).
- 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).

- 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).
- 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).
- Davenport, W. H., Determination of aluminum in the presence of iron, *Annal, Chem.*, **21**, 710-711, (1949).
- 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., 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).
- 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).
- Frink, C. R. and Peech, M., The solubility of gibbsite in aqueous solution, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, **26**, 346-347, (1962).
- Hem, J. D. and Roberson, C. E., Form and stability of aluminum hydroxide complexies 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).
- 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).
- Kawamura. S., Considerations for Improving Flocculation, *J. AWWA*, **68(6)**, 328-336, (1976).
- Langford, C. H. and Khan, T. R., Kinetics and equilibrium of binding of Fe³⁺ by a fulvic acid: A study by stopped flow methods, *Canadian J. Chemistry*, **53**, 979-984, (1975).
- 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).
- Mesmer, R. E. and Base, C. F., Acidity measurements at elevated temperature aluminum ion hydrolysis, *Inorg. Chem.* **10**, 2290-2296, (1971).
- 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 Amirtharajah, A., Destabilization, Mixing, and Flocculation: Water Quality and Treatment, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, (1990).
- 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).
- 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).
- 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).

- 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).
- 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).
- Vrale, L. and Jorden, R. M., Rapid mixing in water treatment, *J. AWWA* **63(1)**, 52-59, (1971).
- Wendt, H., Die Kinetik typischer hydrolyserreaktionen von mehrwertigen kationen, *Chimia*, **27(11)**, 575, (1973).