



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

PAC와 alum을 이용한 하수 인 제거
응집공정의 최적화를 위한
반응표면분석법의 적용



2011년 2월

부경대학교 대학원

환경공학과

김인정

工學碩士 學位論文

PAC와 alum을 이용한 하수 인 제거
응집공정의 최적화를 위한
반응표면분석법의 적용

指導教授 李 柄 憲

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2011年 2月

釜慶大學校 大學院

環 境 工 學 科

金 仁 貞

金 仁 貞의 工學碩士 學位論文을
認准함

2011年 2 月



主 審 工學博士 呂 碩 竣 

委 員 工學博士 姜 壬 錫 

委 員 工學博士 李 柄 憲 

목 차

제 1 장 서론	1
제 2 장 문헌연구	5
2.1 인의형태와 특성	5
2.2 인의 분류	7
2.3 알루미늄염의 가수분해와 착화합물 형성	10
2.4 응집 메커니즘	18
2.4.1 이중층 압축	19
2.4.2 흡착과 전하중화	21
2.4.3 체거름 응집	22
2.5 하수의 화학적 인 제거	24
2.5.1 화학적 침전이론	24
2.5.2 인의 침전시 화학반응	29
2.6 반응표면분석법	31
2.6.1 반응표면분석법의 개념	31
2.6.2 중심합성법	36
제 3 장 재료 및 방법	38
3.1 원수의 수질특성	38
3.2 응집제	39
3.3 실험장치 및 방법	41
3.3.1 반응표면분석법을 이용한 실험계획	41
3.3.2 응집 실험 (Jar test)	43

3.3 수질분석방법	45
3.3.1 인	45
3.3.2 탁도	46
3.3.3 UV ₂₅₄	47
 제 4 장 결과 및 고찰	48
4.1 생물반응조 부유물 혼합액의 인 분류 제거특성	48
4.1.1 생물반응조 부유물 혼합액의 인 분류 제거특성	48
4.1.2 생물반응조 부유물 혼합액의 화학적 인 제거 특성	49
4.1.3 생물반응조 부유물 혼합액의 화학적 인 제거 최적화	76
4.2 생물반응조 유출수의 인 분류 특성	79
4.2.1 생물반응조 유출수의 인 분류 특성	79
4.2.2 생물반응조 유출수의 화학적 인 제거 특성	80
4.2.3 생물반응조 유출수의 화학적 인 제거 최적화	107
 제 5 장 결론	110
 참 고 문 헌	113
 감사의 글	119

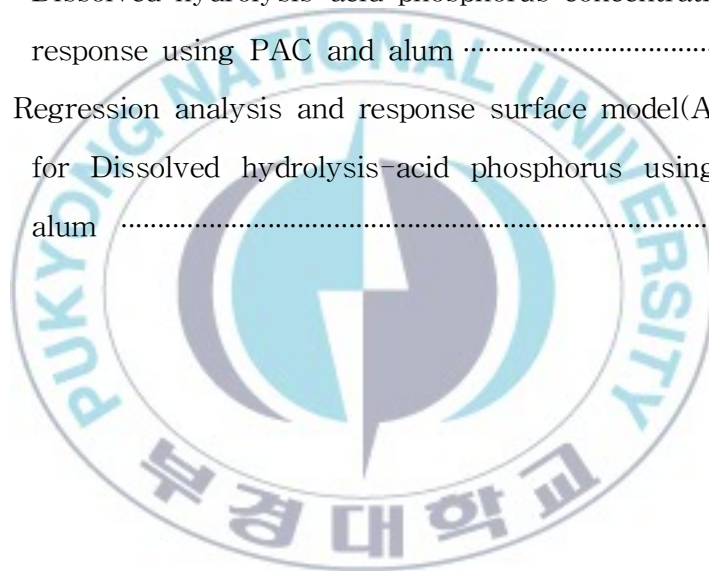
<List of Tables>

Table 1.1 Sewage disposal plant effluent standard(환경부, 2010)	1
Table 1.2 The processing intensification test operation, the domestic sewage treatment equipment total(환경부, 2009)	3
Table 2.1 Phosphorus concentration of sewage	8
Table 2.2 Classification of phosphorus forms	9
Table 2.3 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis (Dempsey, 1984)	12
Table 2.4 Analysis of variance	35
Table 3.1 Characteristics of biological treatment of sample	38
Table 3.2 Experimental range and levels of factors	43
Table 4.1 Two experimental variable in corded unit and experimental coagulant dosage	50
Table 4.2 Response result of two experimental variables	51
Table 4.3 Second-order response surface parameter estimates for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum	53
Table 4.4 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total phosphorus using PAC and alum	55
Table 4.5 Second-order response surface parameter estimates for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum	57
Table 4.6 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total dissolved phosphorus using PAC and alum	59

Table 4.7	Second-order response surface parameter estimates for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum	61
Table 4.8	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total reactive phosphorus using PAC and alum	63
Table 4.9	Second-order response surface parameter estimates for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum	65
Table 4.10	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved reactive phosphorus using PAC and alum	67
Table 4.11	Second-order response surface parameter estimates for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum	69
Table 4.12	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total hydrolysis-acid phosphorus using PAC and alum	71
Table 4.13	Second-order response surface parameter estimates for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum	73
Table 4.14	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus using PAC and alum	75
Table 4.15	Two experimental variable in corded unit and experimental coagulant dosage	81

Table 4.16	Response results of two experimental variables	82
Table 4.17	Second-order response surface parameter estimates for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum	84
Table 4.18	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total phosphorus using PAC and alum	86
Table 4.19	Second-order response surface parameter estimates for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum	88
Table 4.20	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total dissolved phosphorus using PAC and alum	90
Table 4.21	Second-order response surface parameter estimates for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum	92
Table 4.22	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total reactive phosphorus using PAC and alum	94
Table 4.23	Second-order response surface parameter estimates for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum	96
Table 4.24	Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved phosphorus using PAC and alum	98

Table 4.25 Second-order response surface parameter estimates for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum	100
Table 4.26 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total hydrolysis-acid phosphorus using PAC and alum	102
Table 4.27 Second-order response surface parameter estimates for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum	104
Table 4.28 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus using PAC and alum	108



<List of Figures>

Fig. 2.1	Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$, monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})$ (Dempsey, 1989).	13
Fig. 2.2	Structure of the electrical double layer.	19
Fig. 2.3	Potential energy diagram for the interaction of particle.	20
Fig. 2.4	Coagulation domain diagram for alum (Amirtharah and Mills, 1982).	23
Fig. 2.5	Basic concept of RSM.	31
Fig. 2.6	Data matrix of the design variables.	37
Fig. 2.7	Central composite design for the number of two design variable.	37
Fig. 3.1	Jar-tester.	39
Fig. 3.2	Schematic diagram of Jar and Paddle.	40
Fig. 3.3	A scheme of central composite design ($\alpha=1.414$).	42
Fig. 3.4	Step for analysis of phosphorus fraction (standard method, 1998).	46
Fig. 4.1	Concentration of variable forms of phosphorus at Aeration tank.	48
Fig. 4.2	2-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.	54
Fig. 4.3	3-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.	54
Fig. 4.4	Comparison of TP measured value and TP calculated value	55

Fig. 4.5 2-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.	58
Fig. 4.6 3-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.	58
Fig. 4.7 Comparison of TDP measured value and TDP calculated value.	59
Fig. 4.8 2-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	62
Fig. 4.9 3-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	62
Fig. 4.10 Comparison of TRP measured value and TRP calculated value.	63
Fig. 4.11 2-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	65
Fig. 4.12 3-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	66
Fig. 4.13 Comparison of DRP measured value and DRP calculated value.	67
Fig. 4.14 2-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	70
Fig. 4.15 3-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	70
Fig. 4.16 Comparison of THP measured value and THP calculated value.	71
Fig. 4.17 2-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	74

Fig. 4.18 3-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	74
Fig. 4.19 Comparison of DHP measured value and DHP calculated value.	75
Fig. 4.20 Overlaid contour plot of TP and DRP using PAC and alum.	77
Fig. 4.21 Optimization conditions for the concentration of phosphorus fraction.	78
Fig. 4.22 Concentration of variable forms of phosphorus at primary effluent.	79
Fig. 4.23 2-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.	85
Fig. 4.24 3-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.	85
Fig. 4.25 Comparison of TP measured value and TP calculated value.	86
Fig. 4.26 2-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.	89
Fig. 4.27 3-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.	89
Fig. 4.28 Comparison of TDP measured value and TDP calculated value.	90
Fig. 4.29 2-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	93
Fig. 4.30 3-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	93

Fig. 4.31 Comparison of TRP measured value and TRP calculated value.	94
Fig. 4.32 2-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	97
Fig. 4.33 3-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.	97
Fig. 4.34 Comparison of DRP measured value and DRP calculated value.	98
Fig. 4.35 2-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	101
Fig. 4.36 3-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	101
Fig. 4.37 Comparison of THP measured value and THP calculated value.	102
Fig. 4.38 2-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	105
Fig. 4.39 3-D contour plot for Disslved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.	105
Fig. 4.40 Comparison of DHP measured value and DHP calculated value.	106
Fig. 4.41 Overlaid contour plot of TP and DRP using PAC and alum.	108
Fig. 4.42 Optimization conditions for the concentration of phosphorus fraction.	109

**Application of response surface methodology(RSM)
to optimize coagulation treatment of wastewater
using poly-aluminum chloride(PAC) and alum**

In-jeong Kim

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

Abstract

The goal of this paper sets up the experimental design through the reaction analysis method and executes an experiment and tries to find the coagulant dose according to the Al:P mol ratio of the optimum coagulant Polyaluminum chlorid(PAC) and alum a condition in order to minimize the phosphoric concentration which is suitable for the effluent standard. The experiments were carried out using jar test and response surface methodology(RSM) a systematic experimental design which was applied to optimize the coagulation process. A central composite design(CCD), which is the standard design of RSM, was used to build a response surface model and evaluate the effects and interactions of the two factor(PAC,alum), such as coagulant dose(Al:P mol ratio), phosphorus concentration.

As a compromise between the two responses, the minimum amount

of 0.2mg/L P. The optimum conditions which yielded by using 2.0 PAC(Al:P mol ratio) and 2.5 alum(Al:P mol ratio) in case of the bioreactor effluent. Therefore, 2.8 PAC(Al:P mol ratio) and 1.97 alum(Al:P mol ratio) in bioreactor effluent.

TP used mainly in the field and the to set the DRP value at a variable and minimize the phosphoric concentration 0.1mg / L were optimized with a goal in order to grasp the phosphorus concentration by using the response optimizer tool. This demonstrates the benefits of the approach based on the RSM in achieving maximum amount of information.



제 1 장 서론

부영양화의 원인물질이자 제한요소이기도 한 인(Phosphorus)은 하천이나 호소에 조류를 발생시키는 가장 큰 원인이다. 조류의 성장제한인자인 T-P의 처리를 강화하기 위해서 환경부는 하천 수질을 개선하기 위해 오는 2012년부터 공공하수처리시설의 방류수 수질기준을 강화하는 「하수도법 시행규칙」을 2010년 2월26일자로 개정·공포했다. 강화된 하수처리장 방류수 수질기준은 용수 사용 및 공공수역의 생태계 보전에 중점을 두고 2012년 1월1일부터 각 수계별 하류지역의 부영양화를 방지할 수 있도록 총 인(T-P)와 유기물에 대한 규제를 강화하여 시행할 계획이다(환경부, 2010)

Table 1.1 Sewage disposal plant effluent standard
(환경부, 2010)

구 분		BOD	COD	SS	T N	T P	
'10.12.31 까지	50m³/일 이상	10	40	10	20(60)	2(8)	
	50m³/일 미만	10	40	10	40(60)	4(8)	
'11.01.01 부터 적용	50m³/일 이상	10	40	10	20(60)	2(8)	
	50m³/일 미만	10	40	10	40(60)	4(8)	
'12.01.01 부터 적용	500m³/ 일 이상	I 지역	5	20	10	20(60)	0.2(8)
		II 지역	5	20	10	20(60)	0.3(8)
		III 지역	10	40	10	20(60)	0.5(8)
		IV 지역	10	40	10	20(60)	2.0(8)
	500미만 50이상		10	40	10	20(60)	2.0(8)
	50m³/일 미만		10	40	10	40(60)	4.0(8)

인은 자연계에서는 기체로서 존재하지 않으며, 항상 침전물의 형태로 물로부터 분리된다. 하수 중의 용해성 인은 ortho-P(PO_4^{3-})로 대부분 녹아 있으며 발생원은 주로 분뇨이다. 이에 비해 poly(tri)-P는 하수 중의 약 30%를 차지하며 상당량 용해되어 있고 합성 세제가 주원인이다. 인의 또 다른 형태는 유기인 이며 전체 인 중 약 10~15%를 차지한다. 보통 하수를 1차 처리 할 경우 전체 인의 20~30%가 침전하여 제거된다(곽중운, 2009). 이러한 이유로 생물학적 공정에서는 미생물에 흡수된 침전물의 형태로, 화학적 공정에서는 응집제에 화학적 또는 물리적으로 결합된 침전물의 형태로 제거된다. 그러나 생물학적 처리에서 미생물에 흡수되어 제거 가능한 인의 양에는 한계가 있어 대략 1 mg/L의 농도를 생물공정에서 처리 가능한 인 농도로 보는 것이 일반적이다(Rittmann, B. E. and Mccarthy, P. L, 2002). 그러므로 현재 운전되고 있는 하수처리장에서의 생물학적 처리만으로는 현재 유입되는 하수를 기준치로 처리하기는 불가능하다. 따라서 생물학적 처리 이외에 응집제를 이용하는 인의 화학적 처리의 다양한 검토가 필요하다.

최근 환경부에서 2008년부터 하수처리장 4개소를 대상으로 화학적 처리시설의 효율성 검증사업을 추진해 왔으며 총인의 처리효율은 기존의 생물학적 처리만으로는 평균 70%에 불과하지만 추가적인 화학적 처리 이후 평균 94%로 크게 향상되고 안정적인 높은 처리 효율을 확보할 수 있음을 확인하였다(환경부, 2009).

Table 1.2 The processing intensification test operation, the domestic sewage treatment equipment total.
(환경부, 2009)

처리장	원수 T-P (mg/L)	화학적 처리 전후 T-P(mg/L)				
		처리전	처리효율 (%)	처리후	처리효율 (%)	처리율 증가(%)
제2화도	2.521	0.951	62.3	0.156	93.8	31.5
양평	3.458	0.460	86.7	0.122	96.5	9.8
보은	2.725	0.755	72.3	0.198	92.7	20.4
영동	2.327	0.862	63.0	0.236	89.9	26.9

그러므로 기존 생물학적 처리법에 의한 처리방법을 크게 변경하지 않고 이용할 수 있는 방법이 연구되어지고 있는데 이는 생물학적 반응조에 직접 응집제를 주입하는 방법과 유출수를 화학적으로 처리하여 인을 제거하는 방법이다. 응집공정에서 우수한 처리효율과 효율적인 운영관리를 위해서는 원수에 따른 적절한 응집제의 선택과 적정주입량이 매우 중요하다. 대부분의 수처리 공정에서 알루미늄과 철염이 주로 사용되는데, 혼합응집제는 각각 분리해서 주입하거나 혼합된 상태를 주입할 수 있다. 혼합응집제의 사용 시 응집 메커니즘은 복잡하고 연구가 불충분하다(Kuusik and Viisimaa, 1999). 응집제를 혼합사용한 과거 연구에서는 단분자 응집제인 Al(III)계통의 Alum과 Fe(III)계통의 Ferric chloride를 50% 대 50%의 무게비로 혼합하여 응집실험을 하였으나 뚜렷한 응집성능의 향상은 기대할 수 없었다(Johnson과 Amirtharajah, 1983). 반면에 Alum과 Ferric chloride의 농도비가 1인 혼합응집제를 사용하였을 때가 단독으로 응집제를 주입하였을 경우보다 TOC와 탁도의 제거율이 우수하다고 하였으며, 혼합응집제는 pH의 범위가 넓고, 침

전하는 수산화물의 집자들이 더 균일하고 향상된 효과를 얻을 수 있다고 하였다(Zapolski와 Baran, 1987). 무기응집제를 단독으로 사용하는 것보다 유기고분자응집제와 혼합하여 사용하는 경우가 넓은 pH영역에서 응집이 잘 일어났고, 응집제의 양도 줄일 수 있었으며 응집효율이 우수하였다(정호진·김창균, 2000)

지금까지의 인의 제거를 위해 응집제를 사용하여 화학적 처리를 병행하고 있으나 하수 내 존재하는 여러 가지 형태의 인에 대한 응집 메커니즘 연구가 미흡하며, 포기조에 응집제를 직접 주입하여 인의 제거 효율을 높이는 방안과 Al(III)계 응집제인 Alum과 PAC의 혼합하여 주입한 연구가 부족한 실정이다.

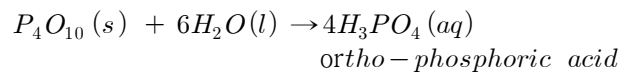
본 연구의 목적은 하수처리장의 포기조와 2차 침전지유출수에서 존재하는 인 형태별 농도를 조사하고, 응집제 Alum과 PAC를 주입함으로써 인 형태별 제거되는 특성을 파악하는데 있다. 또한 효율적인 인 제거를 위해 반응표면분석법을 이용하여 Alum과 PAC의 최적의 병행주입 조건을 도출함으로써 하수처리장에서의 적용여부를 검토하는데 있다. 본 연구의 결과로 하수처리시 인 형태별 응집과정을 통한 제거되는 특성을 파악하여 하수의 화학적 처리 분야에 기여하고, 현재 당면하고 있는 우리나라 하수처리장의 인 제거 효율 증진에 기초자료로 제시하고자 한다.

제 2 장 문헌연구

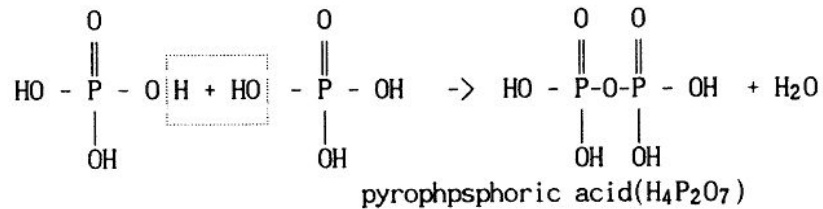
2.1 인의 형태와 특성

인(phosphorus)은 자연수나 폐수중 대부분 인산염(phosphate)형태로 존재하는데 이러한 인의 형태와 특성에 대해 살펴보면, 인은 지구의 지각 성분중 0.1%도 되지 않지만 모든 생명체에 들어있는 원소이며 인체에서도 6대 원소중 하나이다. 인은 식물에게도 필수 영양소이며 인공적으로 만들어진 인산염은 대부분 비료로 사용된다.

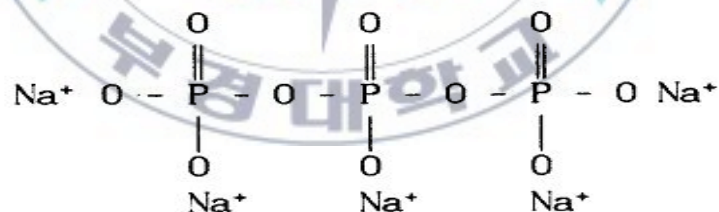
인은 자연계에서 원소상태가 아닌 인산염으로서 존재한다. 예를 들어 인광석은 $Ca_3(PO_4)_2$ 와 같은 형태로 존재한다. 한편 인산염은 *ortho*⁻, *pyro*⁻, *meta*⁻, *organic-phosphate* 그리고 그 밖에 다른 *poly-phosphate*로 분류한다. 인산염은 용액이나 수중 생물체에 입자 또는 입자덩어리로 존재하는데 *ortho-phosphate*는 화학적으로 산화 인이 물과 반응하여 만들어질 수 있다.



*ortho-phosphate*를 천천히 가열하면 한 쌍의 인산 분자들로부터 물 분자가 빠져나가 축합인산인 즉, *pyrophosphoric acid*가 만들어진다.



Pyrophosphoric acid는 점액성의 액체로서 오랜시간 방치하면 굳어지며, 수용액에서는 천천히 ortho-phosphate로 가수분해 된다. 한편, meta-phosphate는 ortho-phosphate 1분자에서 물 1분자가 빠진 상태를 말하며, 따라서 분자식은 HPO_3 로 표시할 수 있으나 실제 존재 상태는 $(\text{HPO}_3)_3$ 이다. 또한 유기물질중에서 인산은 ortho-phosphate 또는 pyro-phosphate 형태로, 유기물과 인산 ester 결합을 하고 있다. 그 밖에 인산염기가 더 길게 붙은 경우에는 축합된 인산염(condensed-phosphate)또는 poly-phosphate라 하는데 그 중에서 삼인산나트륨염이라는 화합물은 인산염 세제의 한 성분이다.



이것의 역할은 얼룩이나 때와 결합하여 금속이온과 함께 물에 녹는 chelate를 만드는 것이다. 세제에 혼합하여 세정력을 향상시키는 물질을 builder라고 하며 무기 전해질, chelate제, 재부착 방지제, 거품증가제 등이 있다. 이들 builder중에서 chelate제로 사용되는 poly인산염은 부영양화를 일으켜 하천과 호수를 오염시키는 원인이 되고 있다(우승순, 1992).

2.2 인의 분류

수중 생태계에 있어서 인을 DIP(dissolved inorganic phosphorus), DOP(dissolved organic phosphorus), POP(particulate organic phosphorus)로 분류하였다(Golterman H.L, 1972). 생물체가 직접 이용 가능한 인은 용존 무기인(DIP)의 형태이며 그 양은 전체 인의 5% 미만이고, 대부분의 인은 생물체, 사체 또는 배설물에 포함된 유기인산염의 형태이다. AP(Alkaline phosphorus)은 유기인산염에서 생물체가 이용할 수 있는 DIP로 변화시켜 용출시키는 유도효소(inducible enzyme)로, 인의 제한요소인 수중생태계에서 부영양화와 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되었다. 즉 생물체들은 Phosphatase를 분비하여 DOP 또는 POP에서 DIP를 용출시켜 흡수한다(안태석, 김범철, 조규송 1989). 또한 인을 퇴적물에서 함유된 인의 존재형태를 분류하였는데 퇴적물 입자에 흡착된 인 (Adsorbed phosphorus), 철이나 알루미늄과 착염을 형성하여 침전된 인 (NAI-P, nonapatite inorganic phosphorus), 인회석의 결정 구조석에 있는 인(apatite phosphorus), 유기물에 함유된 인(organic phosphorus)으로 나누었다(Hieltjes, Lieklema, 1980). 퇴적물에 함유된 인의 농도와 존재형태는 수중 생태계에 있어서 인 농도와 밀접한 관련이 있을 것이다.

일반적으로 생활하수중의 인의 농도는 Table 2.1 과 같은 경향을 나타낸다. 보통 생물학적 처리과정을 거치면서 poly-phosphate 와 유기인은 가수분해 되어 유출수 중에서 90%가 ortho-phosphate로 존재한다.

Table.2.1 Phosphorus concentration of sewage

Total amount of Phosphorous	Reference
10~25 mg/L	Faup and Meganck(1986)
6~10 mg/L	Theis and Froom(1997)
5~15 mg/L	Arvin(1985)
5~20 mg/L	Leckie and Stumm(1970)
5~30 mg/L	Finstein and Dunter(1967)

생물학적인 인 제거의 어려움은 미생물의 비교적 낮은 인 요구량 때문이다. 인 과잉섭취(Luxury uptake) 상황이 아닌 보통 일반적인 운전 조건에서 활성 슬러지에 의해 고정 또는 제거되는 인은 약 2~3 mg/L정도이다. 화학적인 인 제거는 생물학적 처리보다 비용 면에서는 뒤지지만 인 제거에 있어서는 화학적 처리방법의 도입은 처리성과 안정성 면에서 좋게 평가되고 있다. 특히 전처리 전이나 처리후의 수중의 인의 형태가 Ortho-phosphate 형태이므로 불용성 침전형태의 인 제거는 용이하다.

본 연구에서는 하수처리장에서의 인을 분류하여 존재형태를 파악하고 표면반응분석법을 통한 응집제 주입으로 제거되는 인의 존재형태별 제거되는 특성을 알아보고자 한다. 인에 대한 분류는 Standard Methods에 따랐으며 그 내용은 Table 2.2 와 같다.

Table 2.2 Classification of phosphorus forms.

구분	전처리	존재형태	비 고
TP	없음	시료 중에 함유된 인의 총량	총인은 정인산, 산가수분해성인, 유기인 및 Ca, Al, Fe, Si 등과 결합된 인의 총량
TRP		Ortho-P	Ortho-P 형태로 직접 측정
THP		Pyro-, meta- 기타 폴리인산염	산으로 가수분해 시켜 측정한 인으로부터 Ortho-P를 뺀 값
TOP		org-P, Ca, Al, Fe, Si 등과 결합된 인의 총량	총인으로부터 THP와 TRP를 뺀 값
DTP	0.45 μ m membrane을 통과한 여액	여액에 함유된 가용성 ortho-, pyro-, org-P	시료의 여액에 함유된 인의 총량
DRP			여액을 ortho-P형태로 직접 측정
DHP			산으로 가수분해 시켜 측정한 인으로부터 DRP를 뺀 값
DOP			여액에 함유된 인의 총량으로부터 DHP와 DRP를 뺀 값
STP	0.45 μ m membrane을 통과하지 못한고형물	입자형태의 불가용성 pyro-, meta-, org-P, 기타 폴리인산염 Ca, Al, Fe, Si 등의 인산염	TP로부터 DTP를 뺀 값
SRP			TRP로부터 DRP를 뺀 값
SHP			THP로부터 DHP를 뺀 값
SOP			TOP로부터 DOP를 뺀 값

2.3 알루미늄의 가수분해와 착화합물 형성

수처리에 사용되는 금속염 응집제의 화학적 특성으로서 수중에서의 착화합물을 형성하기 위한 금속이온의 가수분해가 있다. 가수분해된 금속이온과 산·염기 작용을 리간드(ligand)교환반응 또는 가수분해라 하며, 양성자가 산에서 물, 또는 염기로 전이되는 반응을 나타낸다(Snoyink and Jenkins, 1980). 일반적으로 금속 화학종들이 변화한 착화합물은 유리 금속이온 농도를 감소시키므로 수중의 자유 금속이온 농도에 따라 형성되는 착화합물들의 특성 및 이에 대한 영향이 다르게 나타난다(Snoyink and Jenkins, 1980).

착화합물은 양이온이 분자 또는 자유 전자쌍을 갖는 음이온과의 화합물을 의미하며, 금속 양이온을 중심 이온으로 하여 결합하는 음이온 또는 분자들을 배위자 또는 ligand라 한다(Stumm and Morgan, 1981). 또한 착화합물은 중심 이온과 ligand의 전하에 따라 비이온성, 양이온성 및 음이온성으로 구분되며 하나의 중심 이온을 갖는 착화합물을 polynuclear라 한다.

수용액에서 알루미늄은 가수분해 하려는 강한 경향이 있으며, 가수분해의 산물로는 monomeric species, polymeric species, precipitate species 가 있다. monomeric species는 하나의 중심이온을 갖는 착화합물이며, 하나 이상의 중심이온을 가질 경우 polymeric species라 한다. 수중에서의 알루미늄 수산화물의 용해도 즉 알루미늄과 OH⁻를 함유한 용해성 종의 형태와 안정성에 대하여 많은 연구가 이루어져 있다(Hem and Roberson, 1967). Table 2.3에서는 K는 각 종들의 알루미늄

늄 가수분해 평형상수를 나타낸 것으로 Table 2.3의 상수들을 이용하여 알루미늄 수산화물의 용해도를 Fig2.1과 같이 도식화 하였다. Table 2.1에 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 위해서 사용될 수 있다.

알루미늄은 일반적인 특성으로는 pH 4.5이하에서 $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(OH)(H_2O)_5^{2+}$, $Al(OH)_2(H_2O)_4^{+}$ 의 종으로 이루어지며 이는 Al^{3+} , $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2$ 로 표현되기도 하며 pH 8 이상의 경우 $Al(OH)_4^-$ 가 주된 종으로 존재한다.(Schofield and Taylor, 1954 ; Firink and Peech, 1962; Base and Mesmer, 1976).

Table 2.3 Equilibrium constants of aluminum hydrolysis
(Dempsey, 1984)

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) $\text{AlOH}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}^+$	log $K_{12} = -9.3$
(3) $\text{Al(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_3 + \text{H}^+$	log $K_{13} = -15.0$
(4) $\text{Al(OH)}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Al(OH)}_4^- + \text{H}^+$	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) $3\text{Al}^{3+} + 28\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+} + 32\text{H}^+$	log $K_{34} = -13.34$
(7) $13\text{Al(OH)}_3(\text{am}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	log $K_{13, 32} = -98.73$
(8) $\text{Al(OH)}_3(\text{am}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	log $K_{\text{am}} = -31.5^*$
(9) $\text{Al(OH)}_3(\text{s}) = \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-$	log $K_{\text{so}} = -33.5^*$

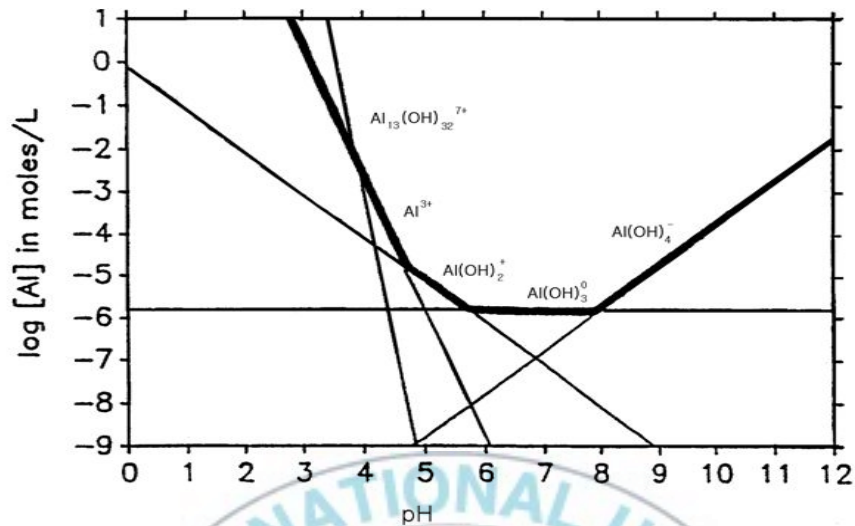


Fig. 2.1 Solubility diagram for $\text{Al}(\text{OH})_3$, Monomeric and Monomeric and polymeric Al species in equilibrium with $\text{Al}(\text{OH})$ (Dempsey, 1989).

Fig 2.1은 Table 2.1의 자료로부터 $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ 의 용해도를 나타내었으며 Fig 2.1에 나타난 것처럼 수용액 상에서의 pH에 따라 알루미늄 화학종의 분포는 다르게 나타난다.

$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 중은 그들의 등온역학적인 데이터가 불확실하기 때문에 정확한 농도를 파악할 수 없으며 알루미늄은 적어도 pH 약 6에서 용해성이며 $10^{-4}M$ 알루미늄 용액은 pH 5.8~8사이에서 $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ 침전물을 형성한다. pH 5.7이하에서 $\text{Al}(\text{OH})_3(s)$ 은 용해성으로 존재하며 $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ 인 양이온성 폴리머종이 우세하며 pH 8이상에서는 음이온성 알루미늄인 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 가 지배적이다. 이와 같이 각 pH

에 따라 알루미늄 반응은 가수분해 반응역학에 의해서 좌우된다. 즉, 폴리머 상태의 Al 종은 실제 평형상태에서 생성된 종이 아니라 평형상태로 진행되는 과정에서 생성되는 침전물상태의 $Al(OH)_3(s)$ 상태로 전이하는 과정에서 생기는 중간 생성물질(kinetic intermediates)이다.

중성의 pH인 6.5~ 7에서는 알루미늄 이온과 물 분자 사이의 구조는 8면체의 중앙에 알루미늄이 위치하고 물 분자는 각 정점에 위치하고 있으며 높은 pH의 경우에는 4중 배위결합 배열을 하려는 경향이 있다(Hen and Roberson, 1967). 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 된다. 2개의 모노머성 알루미늄이온은 2개의 OH-를 공유하고 2개의 물 분자가 제거됨으로 인해 dimer인 $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$ 등의 형태로 결합될 수 있다. 2개의 공유된 OH-기 이온은 2개의 알루미늄이온과 연결되는 2중 OH- 가교형태를 이루며 이러한 결합은 수산화알루미늄 결정구조의 기본이 된다. 그러나 이 알루미늄 dimer는 안정된 종의 형태로 있지 않으며 수용액에서 많은 영으로 존재하지 않는다(Hsu, 1977).

폴리머성 종은 중성 pH에서 비교적 우세 종으로 나타나고 있다고 여겼다(Bersillon et al., 1978). 다른 연구자들은 다핵의 착화합물은 안정한 상태가 아니며 고체상의 구성과정에서 중간산물을 대표하며 과포화 용액에서 가장 잘 생성된다고 하였다(Stumm and Morgan, 1962,

1970; Parks, 1972).

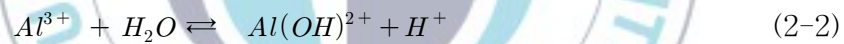
한편, 다른 연구자들은 폴리머성 종은 안정한 상태로 있으며 형성되는 폴리머에 대한 안정도 상수를 결정하였다(Aveston, 1965; Mesmer and Bates, 1971; Baes and Mesmer, 1976). 그리고 몇몇 연구자들은 다수의 폴리머종이 존재하고 이때 폴리머 종들의 크기는 pH가 고형물 최소 용해도의 pH에 접근함에 따라 그 크기는 증가한다고 하였다.(Hsu and Bates, 1964; Aveston, 1965; Smith and Hem, 1972; Bersillon et al., 1980). 이러한 견해는 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 gibbsite나 bayerite같은 crystalline 알루미늄수산화물 구조의 sub-site구조를 가지고 있으며 이런 구조의 기본 sub-site구조는 알루미늄 분자에 이중의 OH-기 가교를 포함한 6개의 링으로 구성되어있다(Hsu and Bates, 1964; Aveston, 1965; Hem and Roberson, 1967; Stol et al., 1976).

이러한 수용액상에서 Al(III)의 화학적 특성에 관여하는 주된 화학적 인자는 금속이온의 가수분해이다. 알루미늄이온(Al^{3+})은 수용액상에서 쉽게 가수분해 되며 자연수 중에 OH-이외의 기타 경쟁적인 리간드(ligand)가 없을 때 자연수의 pH조건하에서 OH-이온과 여러 가지의 결합된 형태로 존재한다. 그러므로 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성(Precipitation)의 메커니즘에 관한 이해는 응집제의 특성과 응집효과 분야에서 중요한 요인이다. 특히 Al(III)계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는

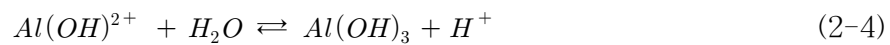
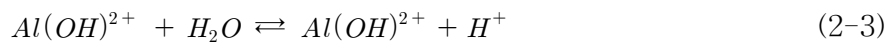
각종 Al의 가수분해 종이 각각 다른 응집특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해 종중에서 폴리머 상태의 Al은 높은 양전하를 띠고 있어 대부분 음전하를 띠고 있는 수중의 입자성 물질의 전하 변화에 가장 효율적인 가수분해 종으로 알려져 있다(Pouillot and Suty, 1992).

수용액 상에서 Al 이온이 가수분해를 일으키는 것은 배위결합 반응의 일종으로 수화되어 존재하는 Al이온, $Al(H_2O)_6^{3+}$ 의 산 또는 염기와의 리간드 치환반응이다. 다음의 일반적인 반응식은 모노머(monomer)상태의 Al 가수분해 종만을 고려할 때 수화되어 가는 Al 이온의 단계적인 가수분해 반응을 나타낸다.

즉,



식에서 Al^{3+} 이온과 결합된 H_2O 리간드를 생략하면,



식 (1)~(5)에 나타낸 바와 같이 Al의 가수분해 반응은 OH^- 이온과 수화된 물 분자의 단계적 치환에 의해 이루어진다. 식(1)에서 표시된 바와 같이 결합되어 있는 H_2O 분자가 OH^- 이온으로 전환됨으로서 가수분

해 반응에 의해 생성된 종은 Bronsted이론에 의한 산의 정의에 따라, 산은 전자 제공자(Proton donor)로 정의함으로 일종의 산으로 여길 수 있다. 이상에서 살펴본 바와 같이 가수분해 반응은 산-염기 반응에 의존하기 때문에 수용액의 pH는 가수분해 화학종의 생성 및 분포에 주된 영향을 미친다.



2.4 응집 메커니즘

수중의 대부분의 입자들과 mineral, organic은 표면에 음의 전하를 띠고 있다(Niehof and Loeb, 1972 ; Hunter and Liss, 1979). 이들은 서로간의 반발력에 의해 일정한 거리를 유지하면서 침전하거나 충돌하지 않고 안정한 상태로 부유하게 된다. 이렇게 음의 전하로 대전하게 되어 안정한 부유상태를 유지하고 있는 콜로이드성 물질에 입자와 반대로 양의 전하를 띤 응집제를 주입함으로써 전하를 중화시켜 입자간의 결합을 가능하게 되는 과정을 불안정화(Destabilization)라 하며, 응집(Coagulation)이란 불안정화과정과 불안정화된 입자들을 충돌시켜 서로 뭉치게 하는 과정(Flocculation)을 포괄하는 개념이다. 입자의 불안정화는 다음과 같은 몇 가지 다른 메커니즘에 의해 일어나게 된다.

- 이중층 압축(Double layer compression)
- 흡착과 전하중화(Adsorption and Charge neutralization
: Adsorption / Destabilization, A/D)
- Sweep floc coagulation

2.4.1 이중층 압축(Double layer compression)

이중층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 입자와 반대되는 이온들이 증가하게 되면 입자의 분산층(diffuser layer)주위에 반대이온들이 모여들게 되고 정전기적 반발력은 감소되면서 분산층은 압축되어진다. 정전기적 반발력이 감소되어짐으로써 입자의 표면전위차는 감소하게 되고 상대적으로 van der waals 인력이 강하게 작용하여 입자들은 서로 접근하여 뭉쳐지게 된다(Amirtharajah and O'Melia, 1990).

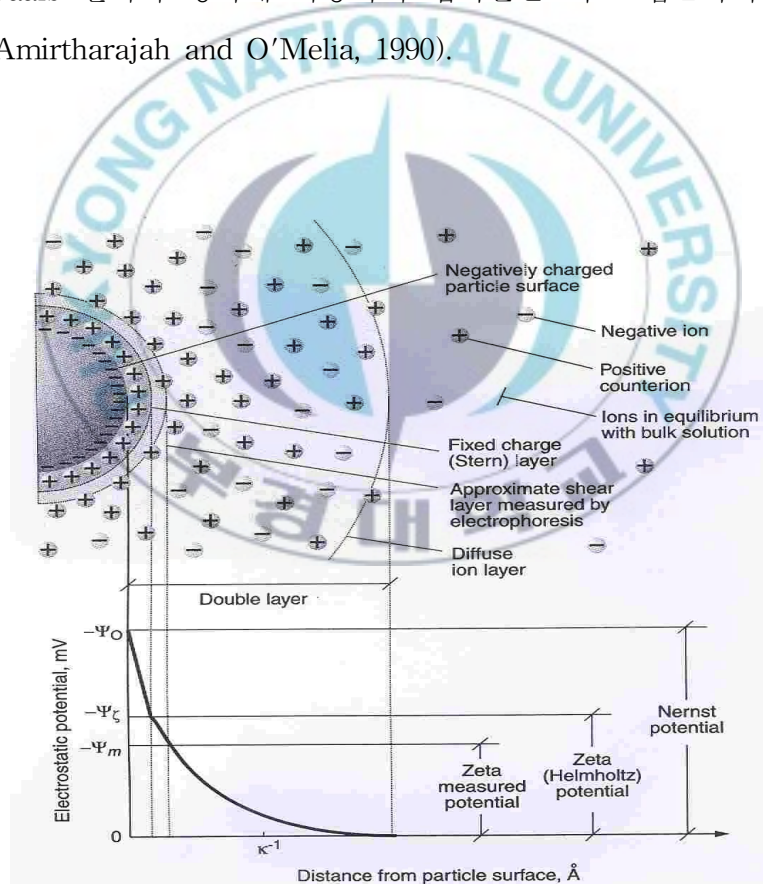


Fig 2.2 Structure of the electrical double layer.

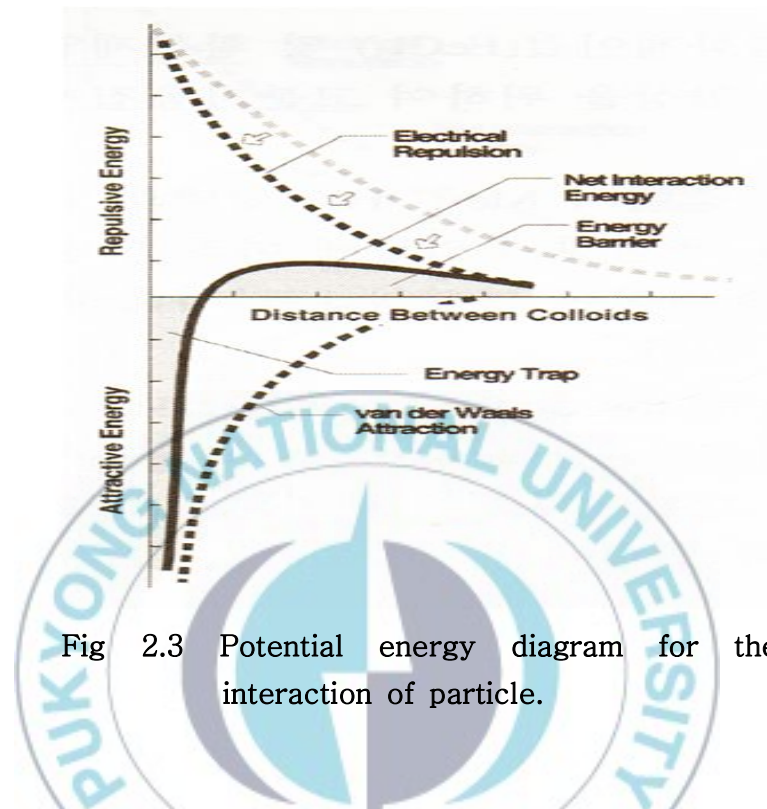


Fig 2.3 Potential energy diagram for the interaction of particle.

이러한 불안정화 과정은 이중층 압축에 의해 이루어지며 NaCl과 같은 간단한 전해질을 가해줌으로써 일어날 수 있는데 이중층을 압축시키기 위해 사용되는 금속염의 전하수에 따라 그 효율은 Schultz-Hardy 법칙에 따라 아래와 같이 달라진다.

$$CCC \propto \frac{1}{(charge)^6}$$

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

하지만 이러한 반응은 매우 느리게 일어나므로 실제 수처리과정에서 사용되는 주요 메커니즘은 아니다.

2.4.2 흡착과 전하중화 (Adsorption and Charge neutralization : Adsorption / Destabilization, A/D)

전하중화에 의한 불안정화는 입자들의 표면전하를 감소시킴으로써 이루어지는데, 이러한 과정은 두 가지 과정에 의해 일어난다. 첫째, 입자와 반대되는 전하를 가지고 있는 응집제 성분은 입자의 표면에 흡착되어진다. 특히 유기 고분자 전해질이나 금속염 응집제로부터 형성되어지는 가수분해 생성물은 반대전하를 띠는 입자표면에 흡착하려는 강한 경향을 가지고 있다. 이러한 응집제의 입자표면에 흡착하려는 경향은 입자표면에 대한 응집제와 용매의 상호작용, 응집제와의 화학적 친화력, 응집제 표면의 chemical groups에 기인한다. 이러한 응집제의 흡착은 입자의 표면 전하가 역전되어 재 안정화가 이루어질 때까지 입자표면에 흡착되어질 수 있다. 일반적으로 가수분해 되는 다가 금속이온의 모든 형태는 가수 분해되지 않은 이온 보다 콜로이드 경계면에서의 흡착이 더 효율적이고, 흡착된 표면에서의 전하역전의 원인이 되기도 한다 (Matijevic and Jananer, 1966; Weber, 1972; Stumm and Morgan, 1981). 둘째, 이질응집(heterocoagulation)은 반대전하를 가진 가수분해 종의 흡착에 의한 표면 전하중화과정의 유사한 불안정화 메커니즘이지만 이 경우에는 하나의 입자가 다른 반대전하 표면에 축적되는 것을 포함한다, 예를 들어 높은 음의 표면전하를 가지고 있는 큰 입자들은 비교적 낮은 양의 전하를 가진 더 작은 입자들과 결합할 수 있다. 이 때 입자들은 반대전하를 가지게 되고 전기적 인력은 입자간의 상호작용을 증가시켜준다. 음의 전하를 가진 더 큰 입자들의 안정화는 축적된 양전하를 띤 입자들에 의해 감소되어지고 더 큰 입자들의 부유상태는 불안정화 된다.

2.4.3 체거름 응집

Alum이나 철염과 같은 금속염이 수중에 고농도로 용해되게 되면, 적정 pH범위에서 금속 수산화 침전물을 형성하게 되는데, 이때 수중의 콜로이드성 입자들은 이들 금속 수산화 침전물들에 의해 둘러싸이게 되며 이들 간의 상호충돌에 의해 플러클을 형성하게 된다(Amirtharajah and O'Melia, 1990). 즉, 침전물이 충분히 형성되어질 때 거대한 겔과 같은 금속 수산화 침전물에 의해 체거름 되는 입자들은 집합하는 과정을 “Sweep 응집”이라고 한다. 이러한 체 거름에 의한 sweep응집의 과정을 도식화하면 Fig. 2.3 같다. Amirtharajah and O'Melia(1982)는 Alum을 이용하여 탁도 제거에 대한 응집 모식도를 Fig. 2.3 와 같이 나타내었다. 수산화알루미늄의 낮은 용해도($K_{so} = 10^{-32}$)를 고려하면 실제 처리공정에 이용되는 $Al(III)$ 의 주입량은 $Al(OH)_3$ 에 관하여 과포화 상태가 발생한다. 하지만 이러한 과포화상태가 금속 수산화물의 침전물 형성을 반드시 발생하지는 않는다(Stumm and O'Melia, 1968).

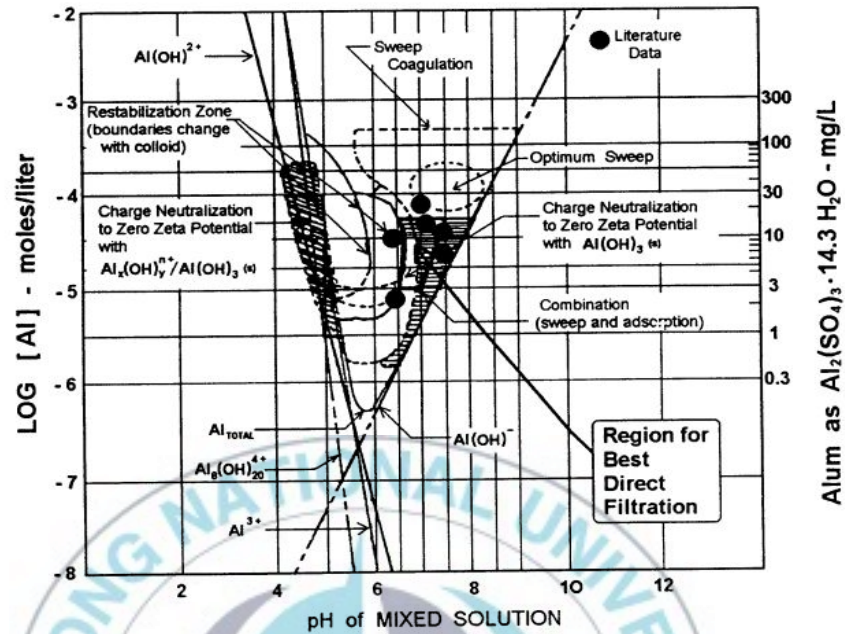


Fig 2.4 Coagulation domain diagram for alum (Amirtharajah and Mills, 1982)

2.5 화학적 인 제거 특성

2.5.1 화학적 침전이론

1) 하수중의 입자의 성질

일반적으로 액체 내의 콜로이드 상의 고체 입자들은 두 가지 형태로 존재한다. 즉, 만약 용매가 물이라면 이들은 소수성(hydrophobic)과 친수성(hydrophilic) 콜로이드로 나눌 수 있다. 이 두 가지 형태는 물과 입자표면간의 인력에 의해 분류된다. 소수성 입자는 물에 대한 인력이 거의 없는 반면에 친수성 입자는 물에 대한 인력이 매우 크다. 그러나 소수성 입자라도 물과 어느 정도는 반응한다. 어떤 물 분자는 소수성 입자의 표면에 흡착될 정도이지만, 친수성 콜로이드 입자의 경우에는 물과 더 많은 반응이 일어난다.

2) 표면전하(Surface charge)

콜로이드의 안정도(stability)에 관련된 중요한 인자중의 하나는 표면전하가 존재한다는 것이다. 표면전하는 매체와 콜로이드입자의 화학적 구성요소에 따라 여러 가지 요인에 의해 생기게 된다. 표면전하의 변화과정에 상관없이 입자들이 서로 뭉쳐서 쉽게 가라앉기 때문에 충분한 무게를 가진 큰 입자가 되려면 이러한 안정도보다 큰 힘이 필요하다.

표면전하는 주로 선택적 흡착, 이온화, 이종동형치환(isomorphous replacement)등에 의해 생긴다. 예를 들어 기름방울, 가스 기포, 또는

수중에 분산된 화학적 불활성인 물질들은 음이온 (특히 수산화이온)의 선택적 흡착에 의해 음전하를 얻게 된다. 단백질이나 미생물 같은 물질의 경우에는, 카르복실기와 아미노기의 이온화에 의해 표면전하를 얻게 된다(Eikelboom, 1997). 이 현상은 등전점(Isoelectric point)보다 높은 pH에서 COO^- 로, 낮은 pH에서는 COOH NH_3^+ , 그리고 등전점에서는 COO^- NH_3^+ 로 표현되며, 이때 R은 고형물 본체를 나타낸다(Arora ,M.L , E. F. Batrth, 1987). 이중동형치환에 의한 전하의 발생은 진흙이나 다른 흡입자에서 일어나며, 이때 격자구조를 형성하고 있는 이온들의 용액속의 이온들과 치환하게 된다.

콜로이드 입자의 표면이 전기를 띠게 되면, 반대전기를 가진 이온들이(Counter ion)표면에 붙게 된다. 이 이온들은 열역학적 교란보다 큰 정전기적인 힘과 van der Waals의 힘에 의해 계속 붙어있게 된다. 이 이온의 고정층(Fixed layer)주위에는 이온의 분산층(diffuse layer)이 존재하는데 이때 이온이 치밀하게(compact)하게 이중층(double layer)이 형성되지 않은 것은 열역학적 교란 때문이다. 이중층은 전위가 떨어지는 치밀층(compact layer, Stern 층)과 전위가 용액중의 전위 0으로 떨어지는 분산층으로 구성되어있다,

만약 입자를 전해질 용액에 넣고 용액에 전류를 통과시키면 표면전하에 따라 입자는 어느 한쪽 전극으로 끌려가게 되는데 이때 입자주위의 이온들도 함께 따라 끌려간다. 입자와 같이 따라 움직이는 이온의 전단표면에서의 전위를 제타전위(Zeta potential)라고 하며 가끔 하수처리장의 운전 중에 측정되기도 한다. 제타전위란 입자에 붙은 이온의 고정층을 포함하는 표면에서 측정된 전위로 용액의 구성성분의 성질에 따라 변하므로, 재현성이 있는 측정치가 되지 못하기 때문에 제타전위의

측정치를 잘 사용하지 않는다.

3) 입자의 응집 (Particle Aggregation)

입자를 응집시키기 위해서는, 입자의 전하를 줄이거나 또는 이 전하의 영향을 극복하기 위한 단계가 필요하다. 전하의 영향을 극복하기 위한 방법들은 다음과 같다.

- a. 전위결정이온을 첨가하여 콜로이드 표면을 채우거나 반응을 시켜 표면전하를 줄이거나, 전해질을 첨가하여 분산층의 두께를 감소시켜 제타전위를 줄이도록 하는 효과를 오게 한다.
- b. 긴 사슬을 가진 유기분자(고분자응집제)를 첨가한다. 이들 고분자응집제의 부분들은 이온화가 되기 쉬어 고분자전해질 (polyelectrolytes)이라고 불리는데 이들 흡착작용과 가교작용으로 인하여 입자들을 제거할 수 있다.
- c. 수산화금속이온을 형성하는 화학약품을 투입한다.

응집을 촉진시키기 위하여 전위결정이온을 첨가하는 것은 강산이나 강염기를 첨가하여 금속산화물이나 수산화물의 전하를 제로에 가깝게 하여 응집이 일어나게 하는 것으로 설명될 수 있다. 콜로이드성 부유물질들을 응집시키기 위하여 전해질이 첨가될 수 있다. 주어진 전해질의 농도가 증가하면 제타전위가 감소하게 되고 따라서 반발력의 크기가

줄어들게 된다. 전해질의 전하가 증가하여도 비슷한 현상이 나타난다.

고분자전해질은 천연과 합성의 두 가지로 구분할 수 있다. 중요한 천연고분자전해질 중에는 생물로부터 만들어지거나, 전분, 셀룰로오스 생성물, 알기네이트 등으로부터 분리된 것들이 있다. 합성 고분자전해질은 높은 분자량을 가진 물질로 합성되는 간단한 monomer들로 구성되어 있다. 고분자전해질이 물속에 있을 때 그전하가 음이면 anionic, 양이면 cationic, 중립이면 nonionic으로 분류된다.

고분자전해질의 작용은 보통 세 가지로 나눌 수 있다. 첫째 고분자전해질은 하수의 입자의 전하를 낮추는 응집제의 역할을 한다. 보통 하수에 들어있는 입자들은 음으로 대전되어 있으므로 이 경우에는 양이온 고분자전해질을 사용한다. 이때의 양이온 고분자전해질이 주 응집제로 간주된다. 둘째, 고분자전해질은 입자 간의 다리를 놓아주는 역할을 한다. 이 경우 음이나 중립의 폴리머는 유출수 중에 존재하는 입자의 표면에 있는 수많은 흡착지점에 흡착하게 된다. 폴리머의 길이 방향으로 두 개 이상의 입자가 흡착되면 다리가 형성하게 되는데 이는 가교작용이라고 한다. 가교반응으로 다리로 연결된 입자들은 응집과정 중에 다른 다리로 연결된 입자들끼리 서로 엉키게 된다. 이때 형성된 입자는 점점 크기가 커져 침전에 의해 쉽게 제거할 수 있다. 셋째, 응집-가교 현상으로 분류 될 수 있으며, 이것은 매우 분자량이 큰 양이온의 전해질을 사용할 때 일어난다. 이때 이 고분자전해질은 전하를 떨어뜨리는 것 외에 입자간의 가교역할을 한다.

4) 인 제거를 위한 화학적 침전

인 제거를 위해 사용해온 화학약품 중에는 금속염과 석회가 있다. 가장 흔히 사용되어온 금속염 중에는 황산알루미늄(명반)과 염화제2철이 있다. 황산 제1철과 염화제1철도 사용되며 이들은 제철공정의 부산물로서 얻을 수 있다. 고분자 응집제도 철염이나 명반과 함께 사용되어 효과를 보이고 있다. 석회는 금속염 사용 시보다 발생하는 슬러지의 양이 많으며, 석회의 저장, 취급, 주입 시에 발생하는 문제점들이 있기 때문에 점점 사용이 줄어들고 있다. 인을 침전시키는 공정은 처리공정도 내의 여러 다른 지점에 위치할 수 있으며, 그 위치에 따라 최초 침전시설에서 인을 제거하기 위해 유입하수에 화학약품을 가하여 1차슬러지와 함께 제거하는 방법인 전침(Pre-Precipitation), 하수의 잉여슬러지와 함께 제거되는 침전물을 생성하기 위해 화학약품을 가하는 공침(Co-Precipitation), 2차 침전시설의 유출수에 화학약품을 가한 후, 침전된 침전물을 제거하는 공정인 후침(Post-Precipitation)으로 나눌 수 있다(Van der woude, J. H. A, de Bruyn, 1983).

2.5.2 인 침전시 화학반응

인의 화학적 침전은 다가의 금속이온의 염을 첨가하여 비용해성의 인산염을 형성함으로써 이루어진다. 가장 보편적으로 이용되는 다가의 금속이온들로는 칼슘(Ca(Ⅱ)), 알루미늄(Al(Ⅲ)), 철(Fe(Ⅲ))등이 있다. 칼슘을 이용한 인의 침전에 대한 화학반응은 알루미늄, 철에 의한 반응과 전혀 다르므로 다음과 같이 두 종류의 침전을 별도로 다루게 된다.

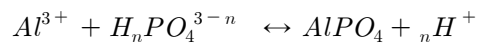
칼슘은 보통 석회(Ca(OH)₂)의 형태로 첨가된다. 석회를 물에 가하면 자연 상태의 중탄산염 알칼리도와 반응하여 탄산칼슘(CaCO₃)을 침전시키게 된다. 하수의 pH 값이 10이상으로 되면, 다음과 같은 식이 인여칼슘이온이 인과 반응하여 (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)를 침전시키게 된다.



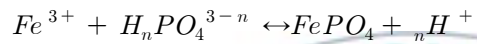
석회와 하수중의 알칼리도와 반응 때문에 일반적으로 필요한 석회의 양은 존재하는 인의 양과는 상관없이 주로 하수중의 알칼리도에 의해 결정된다. 하수중의 인을 침전시키기 위해 필요한 석회의 양은 보통 CaCO₃로 환산된 총 알칼리도의 1.4~1.5배가 된다. 인을 침전시키기 위해서는 pH가 높아야 하므로 공침은 보통 이루어지지 않는다. 석회를 하수의 유입원수나 2차침전지 유출수에 첨가할 때에는 후속의 처리나 처분 공정 전에 pH조정이 필요하다. pH값을 낮추기 위해 탄산가스(CO₂)에 의한 재탄산화가 사용된다.

알루미늄이나 철을 이용한 인의 침전에 관련된 기본 반응식은 다음과 같다.

- 알루미늄에 의한 인의 침전



- 철에 의한 인의 침전



명반이나 철의 경우 1몰(mole)의 인을 침전시키기 위하여 1mole이 필요하다. 그러나 이 반응은 겉보기에는 단순하지만 실제로는 많은 경쟁적인 반응과 그에 관련된 평형상수, 그리고 알칼리도, pH, 유기물질, 미량물질, 하수에서 발견된 작용기 등에 의한 영향을 고려하여야 한다. 서로 경쟁적으로 일어나는 반응들이 많이 때문에 위의 두 식은 필요 화학약품 투입량을 직접 예측하는데 는 사용할 수 없다. 따라서 투입량은 실험실 규모의 실험에 의하거나 경우에 따라서는 실제의 규모의 실험에 의해 결정된다. 특히 고분자응집체가 사용되는 경우에는 더욱 그러하다 (고광백, 김영관, 윤주환 등 폐수처리공학 2002).

2.6 반응표면법(Response surface methodology, RSM)

2.6.1 반응표면법의 개념

Fig. 2.4에 반응표면법(Response Surface Methodology:RSM)의 기본 개념도를 나타내었다. 반응표면법은 설계변수와 응답간의 관계를 찾아 구하고, 관측된 자료를 사용하여 통계적인 근사방법을 통해 최적 시스템 응답을 찾아낸다. 반응표면법은 어떤 공정이나 시스템으로부터 관측된 자료를 근거로 실제 응답 y 와 k 개의 설계 변수들 사이의 인과 관계를 통계적인 방법으로 근사하게 된다.

여기서, 설계변수에 대응되는 응답 또는 출력 값은 일반적으로 실제 실험이나 컴퓨터에 의한 시뮬레이션을 통해 얻어지고, 이 실제 응답 y 는 기대값 또는 평균값이다. 따라서 본 논문에서는 설계변수와 출력 값의 대응관계를 MINITAB프로그램을 사용하여 관측 자료를 확보하였으며, k 개의 설계변수에 대한 실제 응답 y 은 다음과 같이 가정한다.

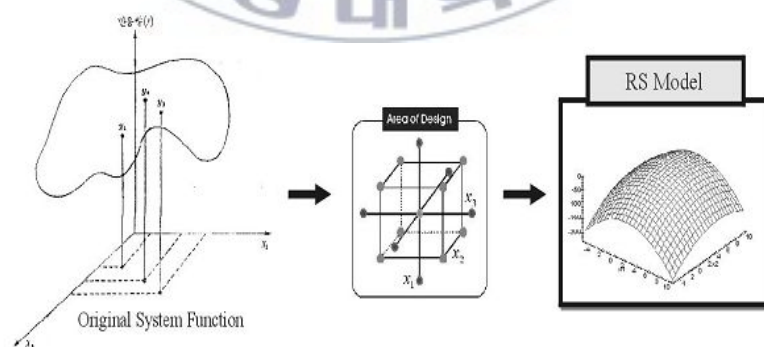


Fig 2.5 Basic concept of RSM

$$y = f(X, \theta) \quad (4-1)$$

식 (4-1)에서 변수 $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ 는 자연변수이며, 실제의 측정 단위를 가진다. 실제 응답함수 f 의 근사함수인 y 는 Taylor 급수 전개를 기본으로 하여 1차 또는 2차 다항 모형으로 근사하게 된다. 본 논문에서 선택한 연구대상의 반응표면이 곡면으로 표현될 것이라고 예측할 수 있으므로 근사함수를 2차 모형으로 사용하였다. 따라서 실제 응답함수 f 와 근사함수 y 와의 관계는 식 (4-2)과 같이 표현할 수 있다.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i \leq j}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (4-2)$$

ϵ 은 응답의 오차항이고, 변수 $(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k)$ 는 코드 변수이다. 여기서 ϵ 을 통계적인 오차로 다루고, 일반적으로 평균이 0이고 분산 σ^2 을 가지는 정규분포로 가정한다. 따라서 근사함수로부터 n 개의 샘플 자료에서 추정된 출력값 y 는 행렬의 형태로서 식 (4-3)과 같이 정리된다.

$$y = X\beta + \epsilon \quad (4-3)$$

여기서 X 는 설계변수 레벨의 행렬, β 는 회귀계수의 벡터, ϵ 은 임의의 오차의 벡터이다. 한편 식 (4-3)에서 회귀계수의 벡터는 임의의 오차의 제곱합을 최소로 하는 최소자승법을 이용하여 추정한다. 최소자승 함수는 식(4-4)와 같다.

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \epsilon' \epsilon = (y - X\beta)'(y - X\beta) \quad (4-4)$$

여기서, 기호 $\hat{\cdot}$ 는 추정값을 나타낸다. 추정된 벡터 $\hat{\beta}$ 는 2차 다항식 모형의 회귀계수는 식 (4-5)을 만족해야 하며, 그 값은 식 (4-6)와 같이 표현한다. 또한 추정된 $\hat{\beta}$ 벡터에 의하여 근사함수로 추정된 함수 $\hat{y}$ 는 식 (4-7)과 같다.

$$\frac{\delta L}{\delta \beta} \Big|_{\hat{\beta}} = -2X'y + 2X'X\hat{\beta} = 0 \quad (4-5)$$

$$\hat{\beta} = (X'X)^{-1}X'y \quad (4-6)$$

$$\hat{y} = X\hat{\beta} \quad (4-7)$$

여기서 행렬 X' 는 행렬 X 의 전치행렬이다. 통계적인 근사방법인 반응표면법은 항상 오차를 포함하고 있으므로 추정된 근사함수의 정도를 확인해야만 한다. 본 논문에서 추정된 근사함수의 정도를 확인하기 위해 분산분석을 이용하였다. Table 2.4에서 n 은 실험의 총계이고 k 는 적합한 모델에 대한 설계 변수의 수를 나타낸 것이다. 여기서, 자유도는 주어진 조건하에서 자유롭게 변화할 수 있는 점의 수를 나타낸다. 기호로는 DF라고 표시한다. 총 편차의 제곱합을 총변동이라 부르고, 총변동은 식 (4-8)와 같다.

$$S_{yy} = \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (4-8)$$

여기서, 하나의 측정값 y_i 과 y_i 들의 평균 $\bar{y}$ 와의 차이를 총 편차라

하면 다음과 같이 두 개의 편차의 합으로 식 (4-9)와 같다. 하나는 회귀선에 의하여 설명되지 않는 편차이고, 또 하나는 설명되는 편차이다.

$$(y_i - \bar{y}) = (y_i - \hat{y}_i) + (\hat{y}_i - \bar{y}) \quad (4-9)$$

그러므로 회귀선에 의하여 설명되지 않는 잔차제곱합과 설명이 되는 회귀제곱합으로 나눌 수 있다. 그리고 회귀제곱합은 식 (4-10)과 같다.

$$SS_R = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (4-10)$$

또한 잔차제곱합은 식 (4-11)과 같이 나타낸다.

$$SS_E = \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad (4-11)$$

결정계수 R^2 은 S_{yy} 와 SS_R 로 식 (4-12)과 같다.

$$R^2 = \frac{SS_R}{S_{yy}} \quad (4-12)$$

결정계수는 총변동중에서 회귀선에 의하여 설명되는 변동이 차지하는 비율을 말한다. R^2 을 수정하기 위한 결정계수는 식 (4-13)와 같다.

$$R_A^2 = 1 - \frac{SS_E / n - k - 1}{S_{yy} / n - 1} \quad (4-13)$$

Table. 2.4에서 보는 것과 같이 평균제곱은 제곱합을 자유도로 나눈 것이다. 총 평균 제곱에 이용되는 오차분산 추정된 값의 잔차 평균 제곱에 의하여 제공된 오차분산 추정된 값의 측도 비율을 말한다. F_0 는 F-검정을 위한 검정통계량으로 회귀방정식이 데이터의 성질을 설명하는데 유의 한가 아닌가를 검정한다. 유의수준 α 에서 만약 F_0 의 값이 $F_0 > F(k, n-k-1; \alpha)$ 이면 회귀방정식이 유의한 것이며, 회귀변동(R)이 상대적으로 잔차변동(E)보다 유의하게 크다. 그러므로 회귀선의 타당성은 과 예 의하여 결정된다(A.I Khuri and J.A Comell, 1996).

Table 2.4 Analysis of variance

요인 Source of Variation	자유도 Degree of Freedom, DF	제곱합 Sum of squares, SS	평균제곱 Mean Squares, MS	F_0	$F(\alpha)$
회귀	$k - 1$	SS_R	$SS_R/k = MS_R$	MS_R/MS_E	$F(k, n-k-1; \alpha)$
잔차	$n - k - 1$	SS_E	$SS_E/n-k-1 = MS_E$		
총	$n - 1$	S_{yy}			

2.6.2 실험계획법 - 중심합성설계법

중심합성계획법은 반응표면 설계에서 가장 일반적으로 사용되어지는 방법이다. 2^k 요인실험(2^k factorial experiments)은 각 변수의 두 수준에서만 실험이 되므로 변수의 수준변화에 따라서 발생하는 반응량의 곡면적인 변화를 감지할 수 없으며 이차 다항회귀모형에서 제곱항 x_i^2 의 계수 β_{ii} 등을 추정할 수 없다. 이런 단점을 보완하고 적은 횟수의 실험으로 반응곡면을 추정하기 위하여 다음과 같이 중심점과 축점을 2^k 요인실험에 추가시킨 실험계획을 중심합성계획이라고 부른다. 일반적으로 다항식 모델에서는 중심합성계획법을 많이 사용한다.

Fig. 2.5에 중심합성계획에서의 데이터 매트릭스를 나타내었다. 중심합성계획에서는 중심점의 수는 제한이 없이 하나이상이면 되며, 축점의 수는 $2k$ 개가 되고, α 의 값은 0이 아닌 양수($\alpha > 0$)이면 된다.

Fig 2.6에서 2^2 요인 실험 점으로 4개의 점 (1, 1), (1, -1), (-1, 1), (-1, -1)이 있고, $2k=4$ 개의 축점으로 (α , 0), ($-\alpha$, 0), (0, α), (0, $-\alpha$)가 있으며, 중심점으로 (0, 0)이 하나 이상 있다. 따라서 Fig 2.5은 설계변수 개수가 2일 때 실험 점들을 나타내고 있다. 중심합성계획의 실험횟수는 다음 식(4-14)와 같이 계산할 수 있다.

$$N = 2^k + 2k + n_0 \quad (4-14)$$

여기서 2^k 는 2^k 인수 설계를 위한 실험 수, 2^k 는 축점의 수이고 n_0 는 중심점에 대한 반복실험 횟수이다(S.H.Park, 2001).

설계변수 (Design variables)	x_1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	$-\alpha$	α
x_2	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	0	0	0	$-\alpha$	α	0	0	0	0
x_3	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	0	0	$-\alpha$	α	0	0	0	0	0	0

•설계영역의 각 꼭지점
• 2^k 요인실험

•설계영역의 중심점
•실험오차의 추정량을 제공

•설계영역의 축점(α)
•설계영역의 반응 곡면을 추정

Fig 2.5 Data matrix of the design variables

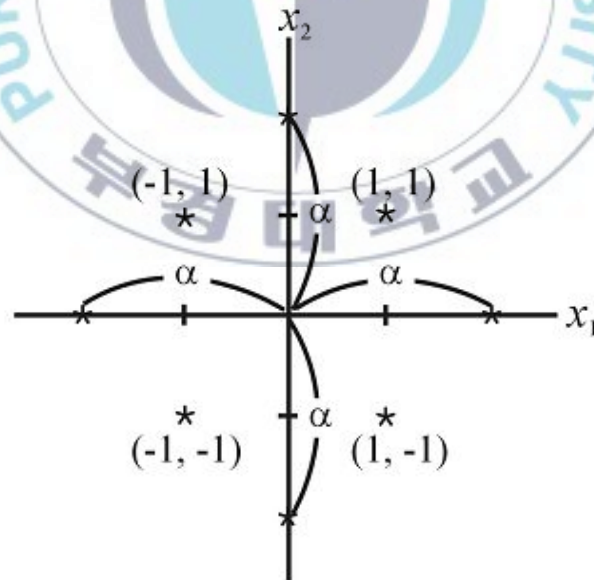


Fig 2.6 Central composite design for the number of two design variables

3. 재료 및 방법(Materials and Methods)

3.1 재료

3.1.1 생물학적 처리수의 수질특성

본 연구에 사용된 시료는 부산 소재의 생물학적 공정을 통하여 방류되는 하수처리장에서 처리되는 생물반응조액과 2차침전지 유출수를 채취하여 실험을 실시하였다. 실험에 사용된 2가지의 시료의 특성을 아래의 Table 3.1에 나타내었다.

Table 3.1 Characteristics of biological treatment of sample

구분	생물반응조액		2차침전지 유출수	
	평균	표준편차	평균	표준편차
pH	7.98	0.113	7.93	0.118
SS (mg/L)	1,678	103.2	9.55	0.924
COD _{cr} (mg/L)	1,410	454.7	87.11	42.41
T-P (mg/L)	15.36	5.621	2.338	0.386
Turbidity (NTU)	500.6	182.6	0.852	0.479
Temperature(°C)	18.77	1.370	18.78	1.563

3.1.2 응집제

본 실험에 사용된 응집제로는 Al(III)계 응집제를 대표하는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 와 PAC(poly-aluminum sulfate, 10.83%)를 사용하였다. 응집제 주입을 위한 응집제 농도는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 0.25 M Stock solution을 만든 후, 실험하기 직전에 순수를 사용하여 10 g/L(10,000ppm)로 희석하여 직접 사용하였으며, PAC의 경우 실험을 하기 바로 전에 희석하여 사용하였다.

3.1.3 Jar-tester

본 연구에서 사용한 Jar-tester는 phipps&Bird사 제품으로 6개의 교반장치를 갖추었으며, 임펠러는 paddle형식으로서 크기는 7.5cm × 2.5cm 이다. 6개의 Jars는 다음 Figure 와 같이 2L용량의 사각형 Jars를 사용하였다. 효과적인 급속혼화는 매우 중요한 단계이다.



Fig 3.1 Jar-tester

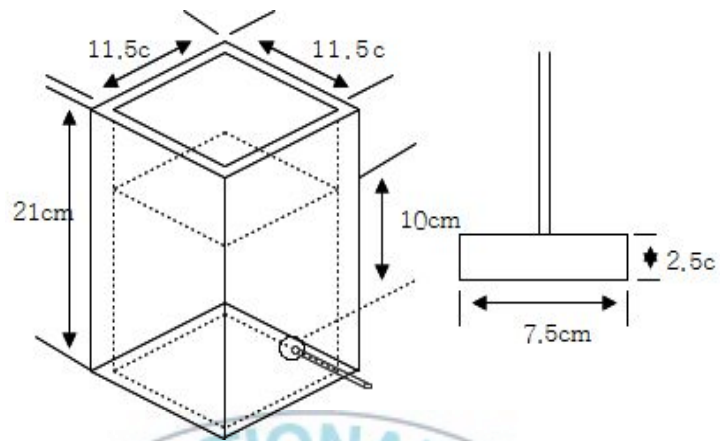
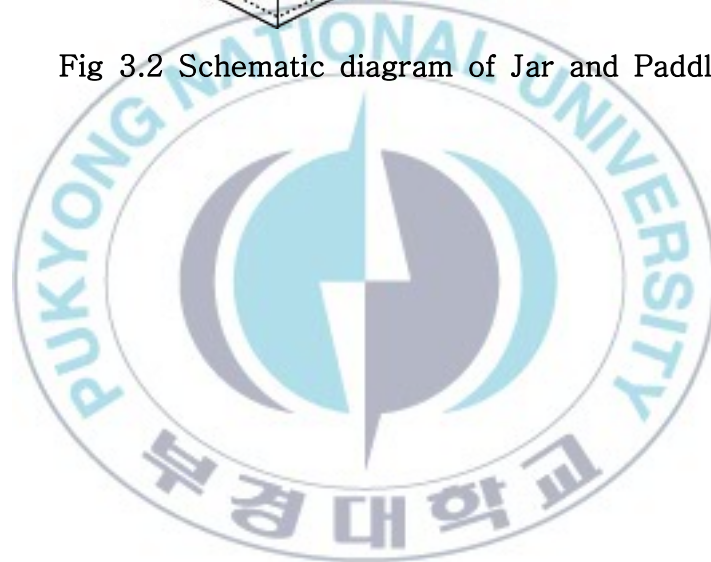


Fig 3.2 Schematic diagram of Jar and Paddle.



3.2 실험방법

3.2.1 반응표면분석법

실험계획법의 일종인 반응표면분석은 실험 변수가 결과에 미치는 영향을 모델링하여 분석할 수 있게 하여 원하는 결과 값을 얻기 위한 최적의 실험 변수를 결정할 수 있게 해주는 통계적 기법이다. 예를 들어 반응값 y 를 최대화할 수 있는 변수 X_1 과 X_2 의 수준을 결정하고자 한다면 변수와 반응값이 다음과 같은 관계를 가진다고 가정할 수 있다.

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (\varepsilon \text{은 잡음(noise)}) \quad (1)$$

반응표면분석은 1) 반응값과 변수의 수준이 어떤 함수관계를 가지는지를 가정하고(1차 회귀모형 또는 2차 회귀모형), 2) 가정한 함수의 계수 값을 결정한 후, 3) 수학적으로 피팅(fitting)한 표면을 통해 실제 상황을 모델링하는 과정으로 수행한다. 만일 반응값과 변수의 관계가 2차함수라고 가정한다면 식 (1)은 다음과 같이 되고, 수학적 기법을 통해 β_0, β_1 등의 계수를 결정하여 변수 X_1, X_2 가 Y 에 미치는 영향을 분석한 결과는 등고선 등을 활용하여 시각적으로 표현함으로써 현실적 상황에 필요한 최적 조건을 찾을 수 있다.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (2)$$

본 연구에서는 Fig 3.4와 같은 개념에 의하여 중심점 주변으로 일

정한 거리를 두고 실험 변수를 설정하는 중심합성법(central composite design)에 따라 실험 및 분석을 수행하였다.

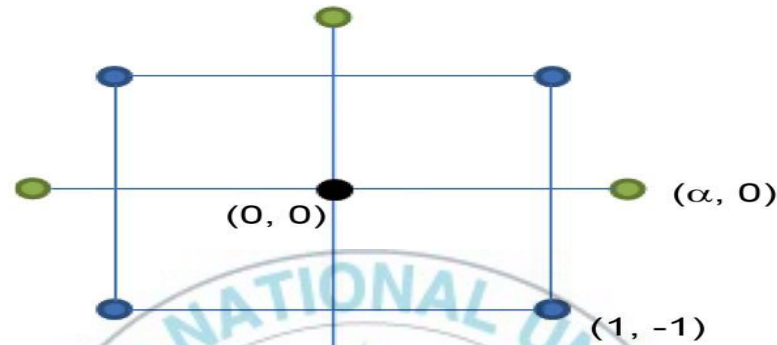


Fig 3.3 A scheme of central composite design ($\alpha=1.414$).

그러므로 본 연구에서는 하수처리장에서의 인 제거를 위한 최적의 응집공정을 결정하기 위한 실험 설계 및 최적화를 위해 반응표면분석법(Response Surface Methodology)을 이용하였다. 이 때 프로그램을 Minitab(14.0)을 사용하였고 실험점 확립을 위한 요인변수는 Alum dose와 PAC dose를 각각 X_1 , X_2 으로 설정하였으며, 이때의 반응 변수로 인의 분류별 농도로 하였다. 각 실험군은 중심합성설계 방법으로 선정하였으며 $-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$ 점을 부호화하여 실험범위는 아래의 Table 3.2 에 나타내었다.

Table 3.2 Experimental range and levels of the factors

Factor	Symbol	factor level(x_i)				
		Lowest -1.414	Low -1	Center 0	High +1	Highest +1.414
Alum						
(Al : P	포기조액	0	0.041	0.142	0.244	0.284
mol	방류수	0	0.021	0.071	0.121	0.142
ratio)						
PAC						
(Al : P	포기조액	0	0.041	0.142	0.244	0.284
mol	방류수	0	0.020	0.071	0.121	0.142
ratio)						

* 위의 factor를 위 생물반응조 부유물 혼합액과 아래 생물반응조 유출수를 나타낸 것이다.

3.2 Jar-test

응집실험은 Jar-tester를 사용하였으며, 실험에서 응집제별 주입농도는 반응표면분석법을 위해 MINITAB™ 소프트웨어를 통해 얻어진 변수 값을 통해 Alum 과 PAC의 주입량을 Al mol : P mol 비를 0 ~ 2.8의 범위에서 각각 주입하여 실험을 하였다.

교반조건은 급속혼합 250rpm($G=550s^{-1}$), 완속혼합 ($G=220s^{-1}$) 30rpm이었으며, 교반시간은 각각 1min, 30min으로 운전하였다. 침전 후 수면아래 10 cm 지점의 채수구를 통하여 채수 한 다음 T-P와 orthophosphate, Hydrolyzable-acid phosphate 의 분석을 Standard method에 따랐다(APHA, 1998).

본 실험에서 사용된 Jar-test 실시과정은 다음과 같다.

- ① 실험을 실시하기 전에 응집제의 농도를 $10\text{ g}/\ell$ (10,000ppm)로 만든다.
- ② 시료의 성상을 균일하게 해주기 위하여 충분히 교반해 준다.
- ③ 2ℓ jar에 시료를 채운다.
- ④ Jar-tester를 켜고 impeller속도를 100rpm에서 20분 동안 교반하여 입자 분포를 균일하게 한다.
- ⑤ 응집제 주입 주사기를 적당하게 jars별로 배치한다.
- ⑥ (pH 조건 변화)실험 시 미리 계산되어진 농도의 산과 염기를 응집제 주입 전에 주입한다.
- ⑦ impeller tip 부근(보통 수면 1.27cm 밑)에 빨리 주사기를 이용하여 응집제를 주입한다. 이때 주사기는 실제 필요한 응집제의 용량과 가장 근접한 크기로 사용하며, jar-tester 교반속도는 250rpm을 유지시킨 후 6개의 jars에 응집제를 주입한 직후 stop-watch를 작동시켜 1분 동안 급속 교반한다. 그 후 30분 동안 30rpm으로 완속 교반하고 나머지 30분 동안 침전시킨다.
- ⑧ 30분 침전 후 수질분석을 위한 수면 아래 10cm 지점에 위치한 채수구를 통하여 시료를 채취한다.

3.3 수질분석방법

3.3.1 인(Phosphorus)

인은 측정하는 방법에 따라 Fig. 3.4 와 같이 분류될 수 있다(Standard method, 1998). 본 연구에서 인의 측정은 소화법(digestion)은 과황산 소화법(persulfate oxidation method)으로, 비색법(colorimetric method)는 stannous chloride method에 준하여 분석하였다. Fig. 3.4 에 의하면 여과(filtration) 여부에 따라 DTP(dissolved total phosphorus)와 STP(suspended total phosphorus)로 나누어지며 분석 방법에 따라 RP(reactive phosphorus), HP(acid-hydrolyzable phosphorus), OP(organic phosphorus)로 구분된다. 즉 여과하지 않은 시료로부터 TP(Fig. 3.4 에서의 C)를 측정하였고 0.45 μ m membrane filter에 의한 여액에 대하여 TP를 측정하여 DTP(Fig. 3.4 에서 G)로 하였다. TP와 DTP의 차이는 STP(Fig. 3.4 에서의 C-G)로 현탁성 인이다. 또한 시료를 가수분해나 산화성 소화(oxidation digestion)없이 비색 측정하였을 때 얻어진 인산염을 RP(Fig. 3.4에서의 A)로 하였고, 회 황산(3:7)을 가해 산 분해시킨 인산염(Fig. 3.4 에서 A+B)과 RP와의 차이를 HP(Fig. 3.4에서 B)로 하였다. 그리고 과황산 소화법에 의해 측정한 TP와 HP의 차이를 OP(Fig. 3.4에서 D)로 하였다.

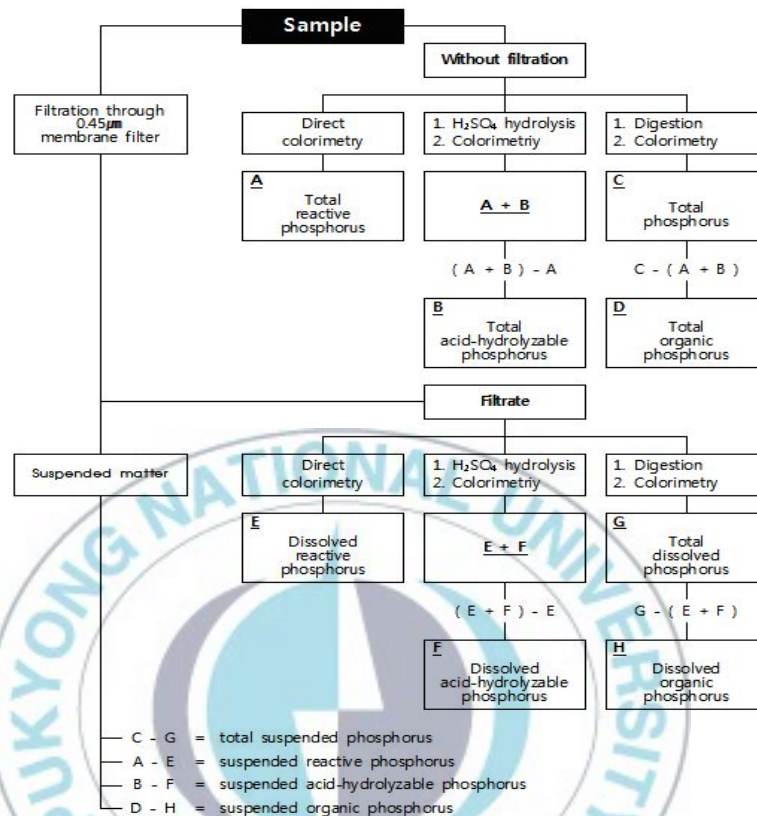


Fig 3.4 Step for analysis of phosphate fraction
(Standard method,1998)

3.3.2 탁도(Turbidity)

탁도는 HACH, 2100P 탁도계를 사용하여 0~4000 NTU 의 표준 용액으로 검량선을 작성하였고 2차 표준액으로 확인 후 측정하였다. 탁도는 cell 내의 기포생성에 주의 하며 cell 을 흔들어 준 이후 탁도를 측정하였다.

3.3.3 UV₂₅₄

여러 유기탄소 화합물들은 수중에서 lignin, tannin, humic 물질 등의 형태로 존재한다. 이러한 유기탄소 화합물들은 근자외선 200~400nm 영역에서 최대 흡광도를 나타낸다. 이러한 사실은 방향족 화합물 (aromatic substances), 불포화 지방족 화합물(unsaturate aliphatic compounds), 포화 지방족 화합물(saturated aliphatic) 등 탄소 고리가 이중결합 이상을 하고 있는 물질들이 빛을 흡수하는 것에 근거한다. 이러한 이유 때문에 UV_{254nm}가 UV 흡광도치를 결정하는데 유기물질의 변화상태를 간접적으로 측정하는데 많이 이용되고 있다. 시료는 0.45 μ m 멤브레인 필터(sartoris, Germany) 로 여과한 후 그 여액을 UV-Vis spectrophotometer(UV-1650PC, SHIMATZU, Japan)을 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 생물반응조 부유물 혼합액의 인 분류별 제거 특성

4.1.1 생물반응조 부유물 혼합액의 인 분류 특성

본 연구에서 사용된 하수처리장 생물반응조 내의 부유물 혼합액에 함유된 인의 성분을 분석한 결과를 인의 농도를 평균에 대한 95%신뢰구간으로 Fig. 4.1에 나타내었다. 생물반응조 내의 총인(TP)농도는 평균 15.369mg/L 이었으며, 다른 형태별인은 DTP, TRP, THP로 각각 3.753mg/L(24.4%), 4.354mg/L(28.3%), 4.01mg/L(26%)로 나타났으며, 그 외 현탁성 인이 11.616mg/L(TP-DTP) 으로 전체 75%로 높은 비율로 존재함을 알 수 있다.

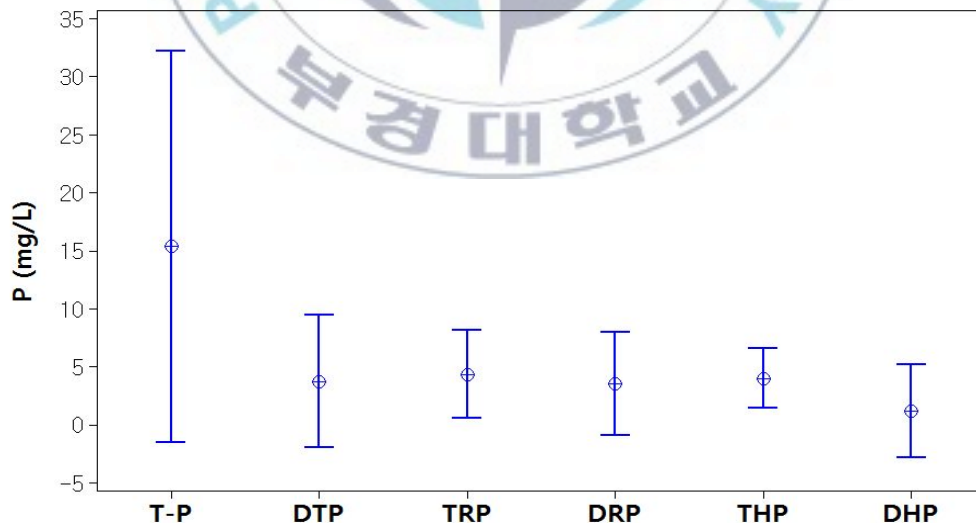


Fig. 4.1 Concentration of variable forms of phosphorus at Aeration tank.

4.1.2 생물반응조 부유물 혼합액의 인 제거 특성

본 연구에서는 무기응집제 Alum 주입량과 무기고분자 응집제 PAC(poly-aluminum chloride)주입량, 생물학적 처리수의 T-P농도와 PO₄-P 농도를 독립변수(설계변수, Process specific variables)로 선택하여, 화학적 응집 처리후의 인의 분류별 농도를 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 실제 현장에서 사용되는 Al mol : P mol의 값에 임의로 값을 변화 시켜 선정하였고, Table. 4.1에 나타내었다. 중심점으로 2개의 같은 실험을 포함하여 중심합성설계에서 2개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야 하는 수인 13개의 실험을 본 연구에서 행하였다. 실험조건으로 우선 시료의 농도를 파악한 후 MINITAB 소프트웨어(ver. 14)를 사용하여 실험계획을 세웠으며, 반응표면분석을 통해 응집제 주입조건을 설계하였다. 그에 따른 실험계획과 응집 주입조건을 Table. 4.1에, 실험계획에 따른 실험결과를 Table. 4.2에 나타내었다.

Table. 4.1 Two experimental variable in coded unit
and experimental coagulant dosage.

Run no.	반응표면분석법		실험계획	
	PAC	Alum	PAC	Alum
1	0	1.414	1.40	2.80
2	-1	1	0.41	2.39
3	0	-1.414	1.40	0.00
4	0	0	1.40	1.40
5	-1	-1	0.41	0.41
6	0	0	1.40	1.40
7	1.414	0	2.80	1.40
8	-1.414	0	0.00	1.40
9	-1	0	0.41	1.40
10	1	0	2.39	1.40
11	1	-1	2.39	0.41
12	1	1	2.39	2.39

Table. 4.2 response results of two experimental variable.

Run no	Coagulation dosage (Al : P mol ratio)		Results (mg P / L)					
	PAC	Alum	TP	TDP	TRP	DRP	THP	DHP
1	1.40	2.80	0.200	0.151	0.151	0.119	0.135	0.119
2	0.41	2.39	0.460	0.395	0.363	0.363	0.249	0.040
3	1.40	0.00	1.355	1.241	1.290	1.225	0.558	0.069
4	1.40	1.40	0.460	0.379	0.428	0.346	0.265	0.039
5	0.41	0.41	1.534	1.436	1.452	1.403	0.216	0.076
6	1.40	1.40	0.477	0.411	0.395	0.346	0.639	0.039
7	2.80	1.40	0.981	0.785	1.094	0.753	0.281	0.053
8	0.00	1.40	2.168	1.908	2.087	1.387	0.428	0.109
9	0.41	1.40	1.989	1.745	1.843	1.208	0.981	0.095
10	2.39	1.40	1.029	0.834	0.964	0.802	0.460	0.056
12	2.39	0.41	1.501	1.387	1.436	1.322	1.057	0.115
13	2.39	2.39	0.493	0.363	0.379	0.330	0.351	0.044

1) Total phosphorus(TP)

실험계획법중 중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 인의 농도에 대한 회귀분석에 통해 그 결과를 Table 4.3에 나타내었다. p값이 작으면 작을수록 회귀모형이 정확하다고 하였으나 Table 4.3를 살펴보면 PAC, PAC*PAC항이 각각 0.001과 0.002로 좋으나 그 외 나머지는 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.4와 같다. Table 4.4에서의 수치는 각각 요인이 측정치에 어떻게 영향을 주는지 알 수 있다. 일반적으로, 큰 수의 t값과 작은 p값을 통해 회귀모형에 유의성을 가진다(Khuri and Cornell, 1996). 생물반응조 부유물 혼합액에서의 TP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000으로 1%이하의 높은 유의성을 보였으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.853로 종속변수의 85%의 설명 가능한 높은 상관관계를 보였다. 그리고 Table 4.4에서 주 효과를 나타내는 선형부분은 유의수준(α) 1% 보다 낮아 유의 하였으며 상대적으로 2차 비선형 효과를 나타내는 제곱부분은 별로 유의하지 않았다.

2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 방류수질을 만족하는 TP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건영역을 찾을 수 있다. 그 조건 영역을 Fig. 4.2, Fig. 4.3 에 제시하였다. 먼저 Fig4.2 등고선 그래프를 살펴보면 PAC는 1.0~2.2 Al:P mol 비의 범위에서, alum은 2.2 Al:P mol ratio 이상으로 기준 0.2mg/L를 달성 할수 있다. 덧붙여 Fig 4.3의 표면 그래프를 보면 TP 농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 각각 2.2와 1.5로 알 수 있었다.

실험을 통한 측정값과 회귀분석을 통해 얻은 계산값으로 Fig 4.4로 표현하였다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 비슷한 경향으로 나타남을 알 수 있었다.

Table. 4.3 Second-order response surface parameter estimates for Total Phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T	P
Constant	2.514	0.649	3.872	0.001
PAC	-1.541	0.517	-2.983	0.006
Alum	-1.019	0.501	-2.034	0.053
T-P _{in}	-0.017	0.045	-0.384	0.705
DRP _{in}	0.201	0.179	1.123	0.272
PAC*PAC	0.385	0.109	3.526	0.002
Alum*Alum	0.094	0.101	0.930	0.362
PAC*Alum	0.136	0.120	1.136	0.267
PAC*T-P _{in}	-0.020	0.020	-1.006	0.324
PAC*DRP _{in}	0.067	0.091	0.734	0.470
Alum*T-P _{in}	0.007	0.022	0.314	0.757
Alum*DRP _{in}	0.012	0.097	0.125	0.902

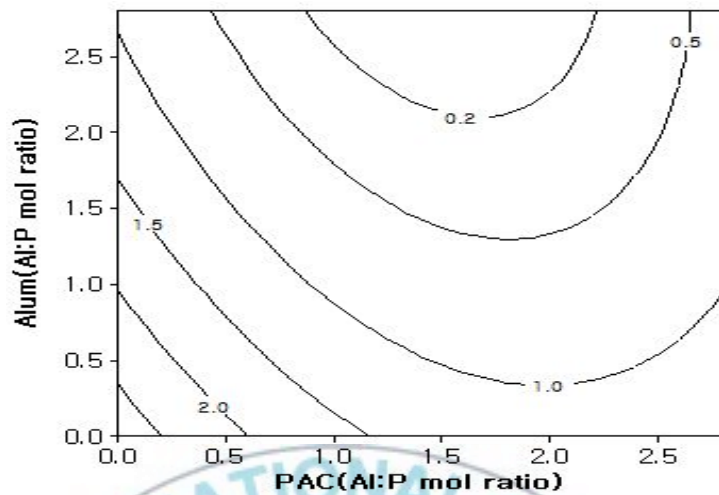


Fig. 4.2 2-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.

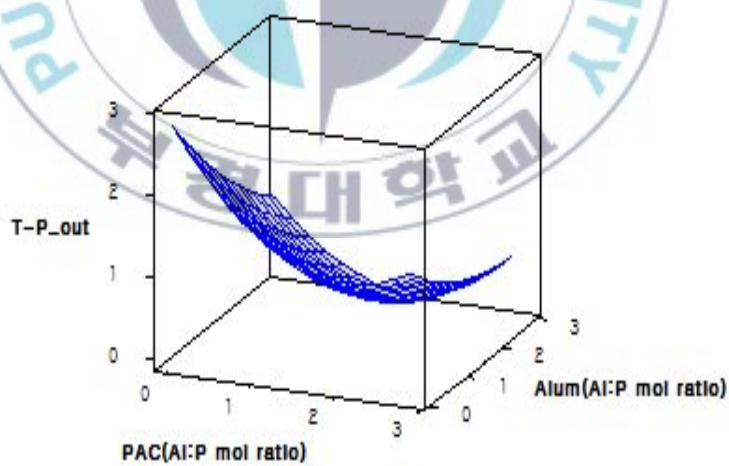


Fig. 4.3 3-D surface plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.4 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total phosphorus using PAC and alum

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	16.405	16.405	1.491	12.680	0.000
Linear	4	14.045	4.027	1.006	8.560	0.000
Quadratic	2	2.060	1.505	0.752	6.400	0.006
Error	24	2.823	2.823	0.117		
Lack of fit	19	2.208	2.208	0.116	0.950	0.586
Pure error	5	0.614	0.614	0.122		
Total	35	19.228				

* $R^2 = 0.853$

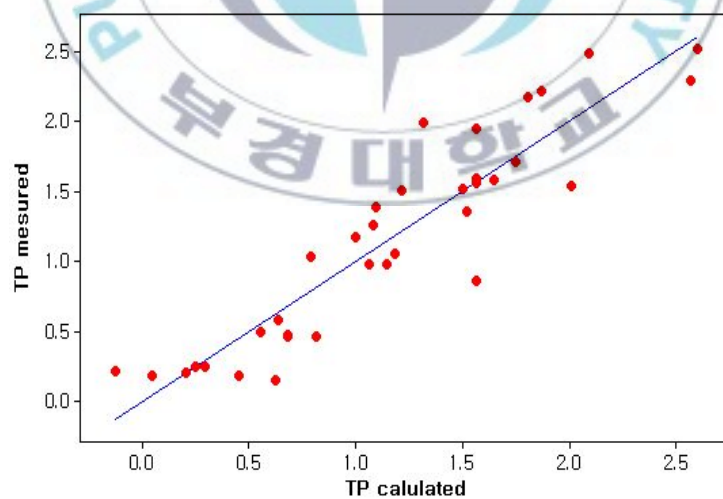


Fig. 4.4 Comparison of TP measured value and TP calculated value

2) Total dissolved phosphorus(TDP)

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 TDP의 농도에 대한 회귀분석에 통해 그 결과를 Table 4.5에 나타내었다. p값이 작으면 작을수록 회귀모형이 정확하다고 하였으나 Table 4.5를 살펴보면 PAC, PAC*PAC항이 각각 0.008과 0.003로 좋으나 그 외 나머지는 TDP에 대한 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.6와 같다. Table 4.6에서 생물반응조 부유물 혼합액에서의 TDP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000으로 1%이하의 높은 유의성을 보였으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.853로 종속변수의 85%의 설명 가능한 높은 상관관계를 보였다. 그리고 Table 4.6에서 주 효과를 나타내는 선형부분은 유의수준(α) 1% 보다 낮아 유의 하였으며 상대적으로 2차 비선형 효과를 나타내는 제곱부분은 선형부분보다는 낮은 유의성을 가지는 것을 알 수 있다.

2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 방류수질을 만족하는 TDP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건영역을 찾을 수 있다. 그 조건 영역을 Fig 4.5, Fig 4.6 에 제시하였다. 먼저 Fig 4.5 등고선 그래프를 살펴보면 PAC는 1.0~2.4 Al:P mol 비의 범위에서, alum은 2.5 Al:P mol ratio 이상으로 기준 0.2mg/L를 달성 할 수 있다. 덧붙여 Fig 4.6의 표면 그래프를 보면 TP 농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 각각 2.2와 2.0로 알 수 있었다.

실험을 통한 측정값과 회귀분석을 통해 얻은 계산값으로 Fig 4.7로 표현하였다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 비슷한 경향으로 나타남을 알 수 있었다.

Table. 4.5 Second-order response surface parameter estimates for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	2.338	0.575	4.066	0.000
PAC	-1.325	0.458	-2.896	0.008
Alum	-1.001	0.444	-2.256	0.033
T-P_in	-0.026	0.040	-0.653	0.520
DRP_in	0.190	0.158	1.202	0.241
PAC*PAC	0.320	0.097	3.308	0.003
Alum*Alum	0.094	0.090	1.051	0.304
PAC*Alum	0.113	0.106	1.064	0.298
PAC*T-P_in	-0.014	0.018	-0.776	0.445
PAC*DRP_in	0.048	0.080	0.593	0.558
Alum*T-P_in	0.011	0.020	0.549	0.588
Alum*DRP_in	0.010	0.086	0.115	0.909

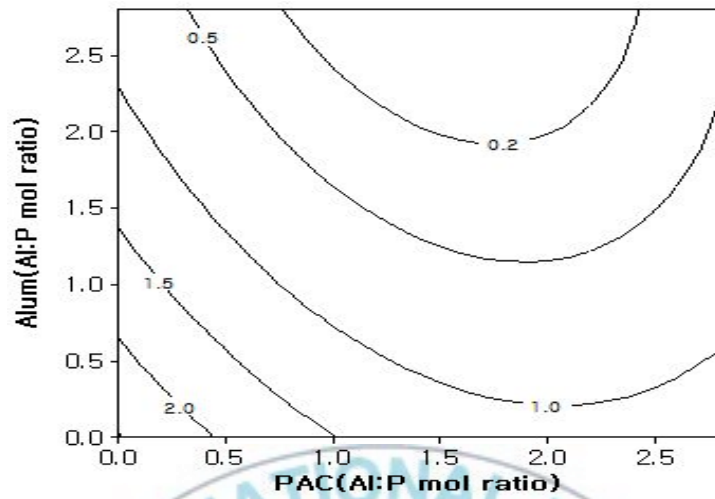


Fig. 4.5 2-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.

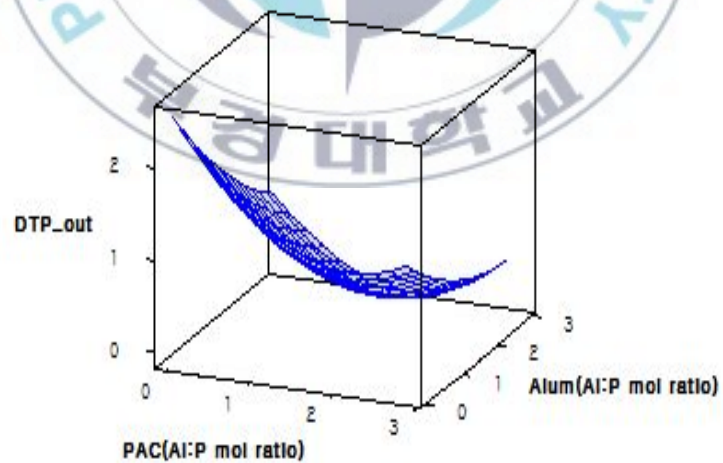


Fig. 4.6 3-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.6 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total dissolved phosphorus using PAC and alum

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	12.856	12.856	1.168	12.660	0.000
Linear	4	11.280	2.945	0.736	7.980	0.000
Quadratic	2	1.372	1.022	0.511	5.540	0.011
Error	24	2.215	2.215	0.092		
Lack of fit	19	1.710	1.710	0.090	0.890	0.617
Pure error	5	0.504	0.504	0.100		
Total	35	15.071				

* $R^2 = 0.853$

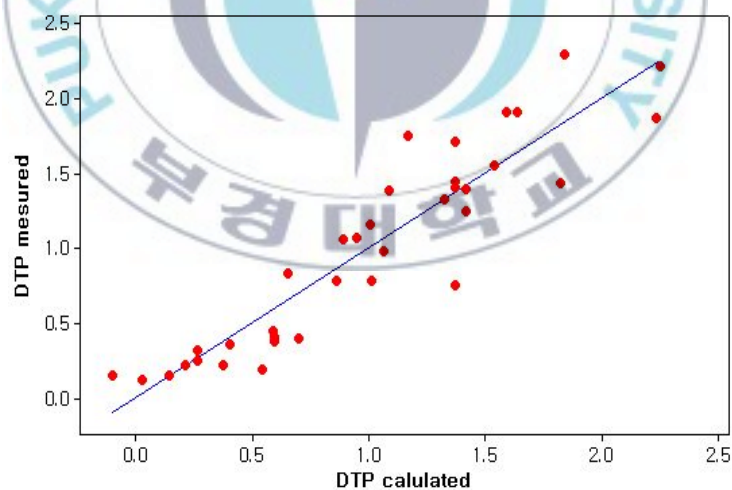


Fig. 4.7 Comparison of TDP measured value and TDP calculated value

3) Total reactive phosphorus

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 TRP의 농도에 대한 회귀분석에 통해 그 결과를 Table 4.7에 나타내었다. p값이 작으면 작을수록 회귀모형이 정확하다고 하였으나 Table 4.7를 살펴보면 PAC와 alum 둘다 TDP에 대한 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.8와 같다. Table 4.8에서 생물반응조 부유물 혼합액에서의 TRP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000으로 1%이하의 높은 유의성을 보였으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.766로 종속변수의 76%의 설명 가능한 상관관계를 보였다. 그리고 Table 4.8에서 주 효과를 나타내는 선형부분은 유의수준(α) 1% 보다 낮아 유의 하였으며 상대적으로 2차 비선형 효과를 나타내는 제곱부분은 선형부분보다 유의성이 낮았다.

2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 방류수질을 만족하는 TRP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건영역을 찾을 수 있다. 그 조건 영역을 Fig 4.8, Fig 4.9 에 제시하였다. 먼저 Fig 4.8 등고선 그래프를 살펴보면 PAC와 alum 둘다 2.5 Al:P mol ratio 이상으로 기준 0.2mg/L를 달성할 수 있음을 알 수 있다. 응집제 PAC와 alum 주입량이 증가한 이유로는 용존성인, PO_4-P 가 제거하기가 어렵기 때문이다. 덧붙여 Fig 4.9의 표면 그래프를 보면 TP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 2.5이상임을 알 수 있었다.

실험을 통한 측정값과 회귀분석을 통해 얻은 계산값으로 Fig 4.10로 표현하였다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 비슷한 경향으로 나타남을 알 수 있었다.

Table. 4.7 Second-order response surface parameter estimates for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	0.610	1.120	0.545	0.591
PAC	-0.274	0.891	-0.308	0.761
Alum	-0.106	0.864	-0.123	0.903
T-P_in	0.027	0.078	0.344	0.734
DRP_in	0.609	0.308	1.977	0.060
PAC*PAC	0.261	0.189	1.384	0.179
Alum*Alum	0.004	0.175	0.022	0.983
PAC*Alum	0.126	0.207	0.608	0.549
PAC*T-P_in	-0.044	0.035	-1.269	0.217
PAC*DRP_in	-0.172	0.157	-1.097	0.283
Alum*T-P_in	-0.006	0.039	-0.156	0.878
Alum*DRP_in	-0.182	0.167	-1.091	0.286

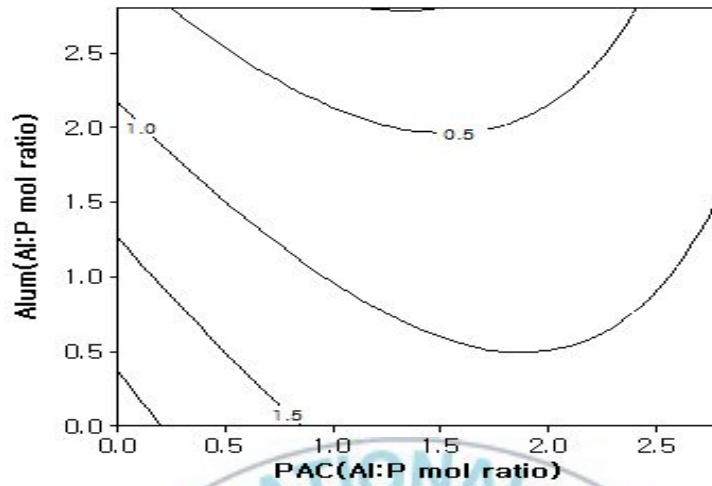


Fig. 4.8 2-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

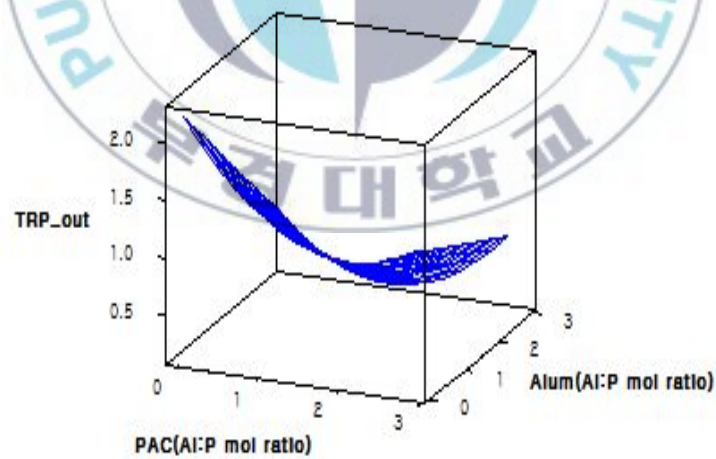


Fig. 4.9 3-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.8 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total reactive phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	27.431	27.431	2.494	7.13	0.000
Linear	4	20.553	9.855	2.464	7.04	0.001
Quadratic	2	3.516	0.802	0.401	1.15	0.335
Error	24	8.398	8.398	0.350		
Lack of fit	19	4.370	4.370	0.230	0.29	0.979
Pure error	5	4.028	4.028	0.806		
Total	35	35.829				

* $R^2 = 0.766$

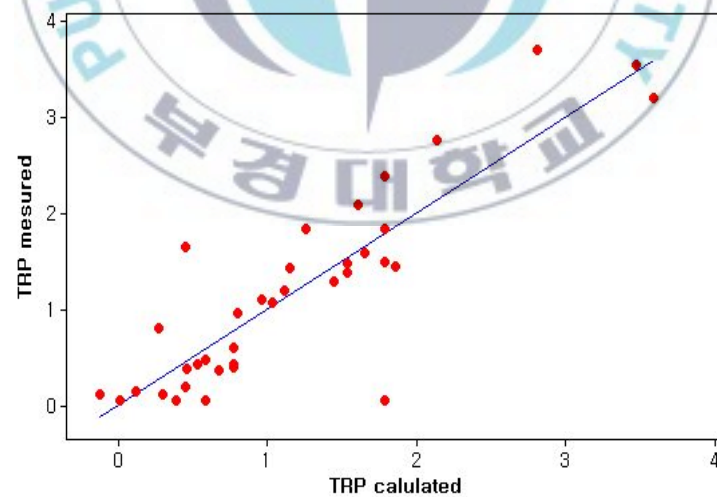


Fig. 4.10 Comparison of TRP measured value and TRP calculated value

4) Dissolved reactive phosphorus(DRP)

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 DRP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.9에 나타내었다. Table 4.9를 살펴보면 PAC와 alum 둘다 TDP에 대한 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.10와 같다. Table 4.10에서 생물반응조 부유물 혼합액에서의 DRP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000으로 1%이하의 높은 유의성을 보였으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.824로 종속변수의 82%의 설명 가능한 상관관계를 보였다. 그리고 Table 4.8에서 주 효과를 나타내는 선형부분은 유의수준(α) 1% 보다 큰 0.188으로 상대적으로 2차 비선형 효과를 나타내는 제곱부분은 선형부분보다 낮은 유의성을 가진다.

2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 방류수질을 만족하는 TRP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건영역을 찾을 수 있다. 그 조건 영역을 Fig 4.11, Fig 4.12에 제시하였다. 먼저 Fig 4.11 등고선 그래프를 살펴보면 뚜렷한 타원모양의 조건을 바로 파악할 수 있으며 PAC와 alum 각각 1.3~1.8의 범위와 2.1 Al:P mol ratio 이상, 기준 0.2mg/L를 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, Fig 4.12의 표면 그래프를 보면 TP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 2.2와 1.5정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 측정값과 회귀분석을 통해 얻은 계산값으로 Fig 4.13로 표현하였다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 비슷한 경향으로 나타남을 알 수 있었다.

Table. 4.9 Second-order response surface parameter estimates for

Dissolved reactive phosphorus fraction removal as response using PAC and alum.

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	-0.310	0.937	-0.331	0.744
PAC	0.030	0.746	0.040	0.968
Alum	-0.189	0.723	-0.261	0.796
T-P _{in}	-0.033	0.065	-0.511	0.614
DRP _{in}	0.977	0.258	3.791	0.001
PAC*PAC	0.298	0.158	1.889	0.071
Alum*Alum	0.131	0.147	0.897	0.378
PAC*Alum	-0.028	0.173	-0.162	0.872
PAC*T-P _{in}	-0.034	0.029	-1.153	0.260
PAC*DRP _{in}	-0.244	0.131	-1.858	0.075
Alum*T-P _{in}	0.019	0.032	0.583	0.566
Alum*DRP _{in}	-0.275	0.140	-1.972	0.060

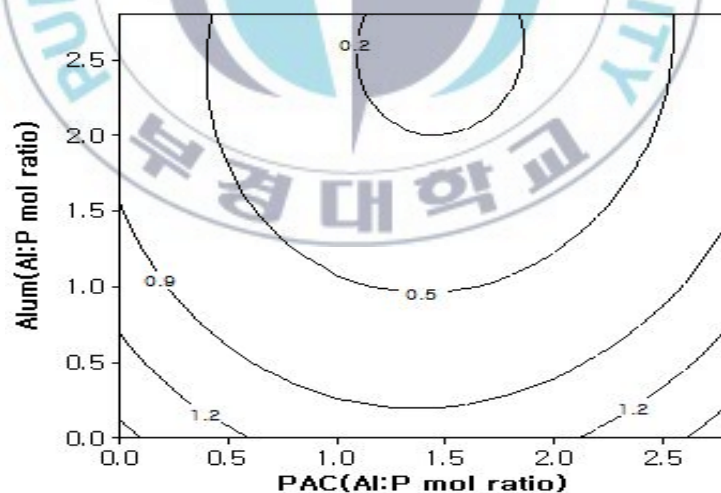


Fig. 4.11 2-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

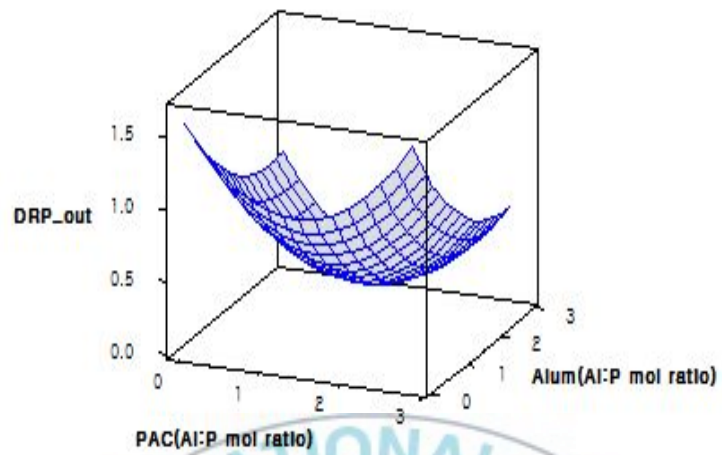


Fig. 4.12 3-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

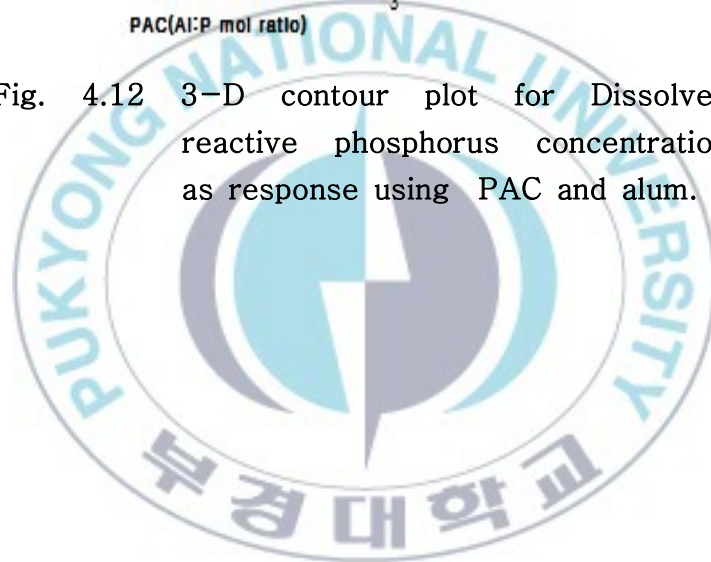


Table. 4.10 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for dissolved reactive phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	27.505	27.505	2.500	10.20	0.000
Linear	4	19.771	14.022	3.505	14.29	0.000
Quadratic	2	4.357	0.878	0.439	1.790	0.188
Error	24	5.886	5.885	0.245		
Lack of fit	19	3.161	3.161	0.166	0.310	0.973
Pure error	5	2.725	2.725	0.544		
Total	35	33.391				

* $R^2 = 0.824$

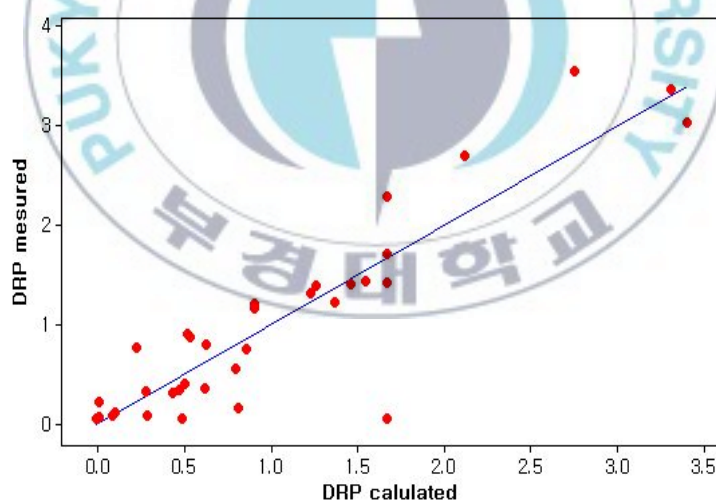


Fig. 4.13 Comparison of DRP measured value and DRP calculated value.

5) Total hydrolysis-acid phosphorus(THP)

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 THP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.11에 나타내었다. Table 4.11를 살펴보면 PAC와 alum 둘다 THP에 대한 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.12와 같다. Table 4.12에서 생물반응조 부유물 혼합액에서의 THP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.638, 0.643으로 유의성을 낮았으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.269로 종속변수 상관관계를 정확히 표현할 수 없었다. 그리고 Table 4.12에서 주 효과를 나타내는 선형부분은 유의수준(α) 1% 보다 훨씬 큰 0.188으로 상대적으로 2차 비선형 효과를 나타내는 제곱부분은 선형부분보다 낮은 유의성을 가진다.

2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 THP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.14, Fig 4.15에 제시하였다. 먼저 Fig 4.14 등고선 그래프를 살펴보면 뚜렷한 타원모양의 조건을 바로 파악할 수 있으며 PAC와 alum 각각 0~2.3의 범위와 1.4 Al:P mol ratio 이상, 기준 0.2mg/L를 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, Fig 4.15의 표면 그래프를 보면 TP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 3이상, 2.5정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 측정값과 회귀분석을 통해 얻은 계산값으로 Fig 4.13로 표현하였다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 회귀선에 골고루 분포되지않고 어느 부분에서 집중되어 나타났다

Table. 4.11 Second-order response surface parameter estimates for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	1.846	1.003	1.839	0.078
PAC	-0.935	0.799	-1.171	0.253
Alum	-1.076	0.774	-1.389	0.177
T-P _{in}	-0.022	0.070	-0.314	0.757
DRP _{in}	-0.190	0.276	-0.688	0.498
PAC*PAC	0.101	0.169	0.596	0.557
Alum*Alum	0.048	0.157	0.309	0.760
PAC*Alum	0.147	0.185	0.792	0.436
PAC*T-P _{in}	-0.005	0.031	-0.173	0.864
PAC*DRP _{in}	0.188	0.140	1.335	0.194
Alum*T-P _{in}	0.020	0.035	0.568	0.576
Alum*DRP _{in}	0.145	0.149	0.973	0.340

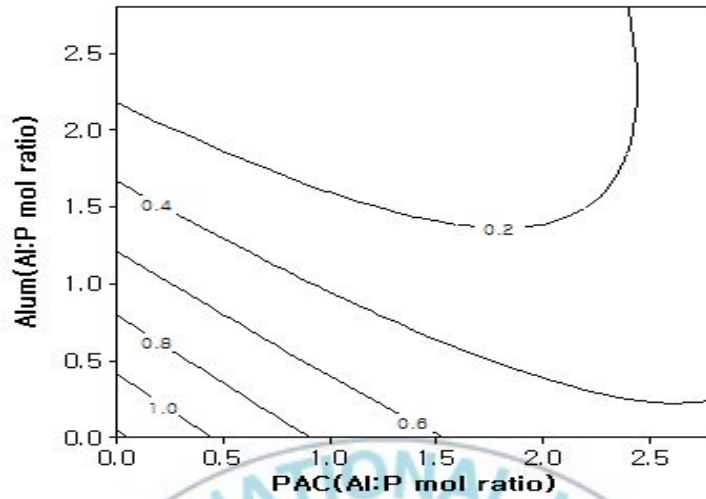


Fig. 4.14 2-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

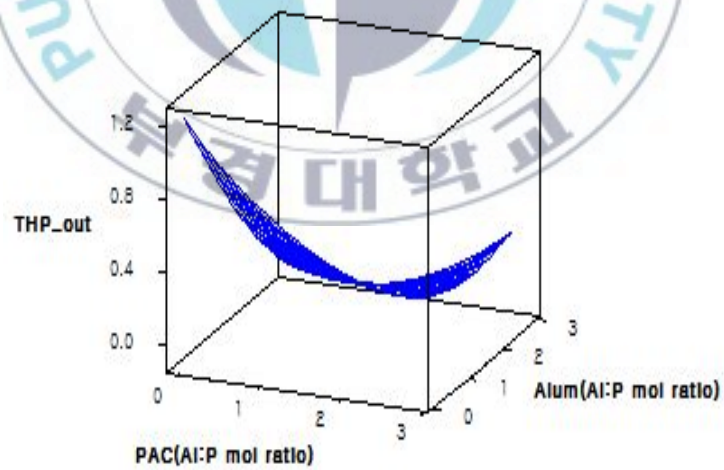


Fig. 4.15 3-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.12 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total hydrolysis–acid phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	2.476	2.476	0.225	0.8	0.638
Linear	4	1.074	0.709	0.177	0.63	0.645
Quadratic	2	0.102	0.100	0.050	0.18	0.837
Error	24	6.744	6.744	0.281		
Lack of fit	19	6.619	6.619	0.348	13.95	0.004
Pure error	5	0.124	0.124	0.024		
Total	35	9.221				

* $R^2 = 0.269$

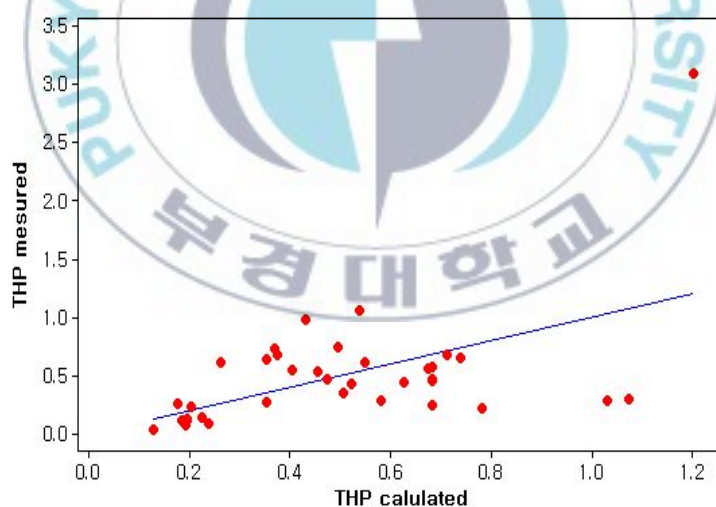


Fig 4.16 Comparison of THP measured value and THP calculated value

6) Dissolved hydrolysis-acid phosphorus(DHP)

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 DHP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.13에 나타내었다. Table 4.13를 살펴보면 alum이 P값이 0.071으로 영향을 있었으며, 그 외 나머지 인자로는 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.14와 같다. Table 4.14에서 생물반응조 부유물 혼합액에서의 DHP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.197, 0.412, 0.567으로 유의성을 낮았으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.407로 종속변수 상관관계를 정확히 표현할 수 없었다. 그리고 Table 4.12에서 주 효과를 나타내는 선형부분과 제곱부분 모두 유의수준(α)이 0.412, 0.567으로 1% 보다 훨씬 크므로 DHP의 회귀모형은 낮은 유의성을 가진다.

2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 DHP 농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.17, Fig 4.18에 제시하였다. 먼저 Fig 4.17 등고선 그래프를 살펴보면 타원의 반모양의 조건을 바로 파악할 수 있으며 PAC와 alum 각각 0.5~2.5이상, 1.3이상의 Al:P mol ratio의 조건이 목표기준에 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, Fig 4.18의 표면 그래프를 보면 TP 농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 2.5이상, 0.8정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 DHP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 DHP 계산 값으로 Fig 4.19으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 회

귀선에 끌고루 분포되지 않아 DHP에 대한 측정값과 계산값이 잘 맞지 않음을 알 수 있었다.

Table. 4.13 Second-order response surface parameter estimates for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P > T
Constant	1.437	0.846	1.698	0.102
PAC	-0.325	0.673	-0.483	0.633
Alum	-1.235	0.653	-1.892	0.071
T-P_in	-0.057	0.059	-0.971	0.341
DRP_in	0.035	0.233	0.151	0.882
PAC*PAC	0.127	0.142	0.894	0.380
Alum*Alum	0.122	0.132	0.921	0.366
PAC*Alum	-0.057	0.156	-0.368	0.716
PAC*T-P_in	-0.002	0.026	-0.073	0.942
PAC*DRP_in	-0.003	0.118	-0.025	0.980
Alum*T-P_in	0.032	0.029	1.094	0.285
Alum*DRP_in	0.177	0.126	1.408	0.172

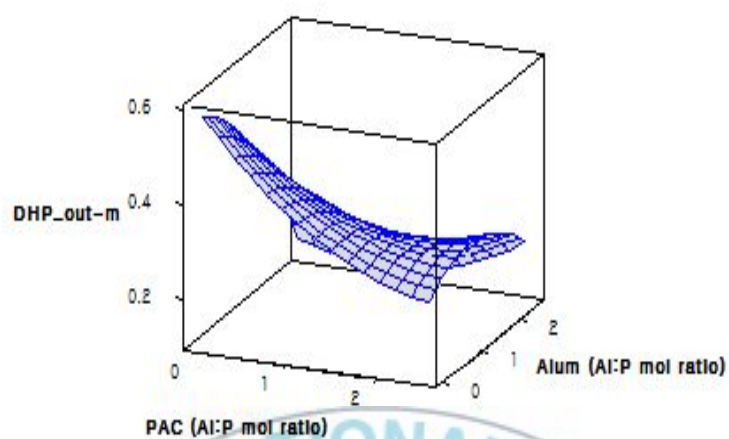


Fig. 4.17 3-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

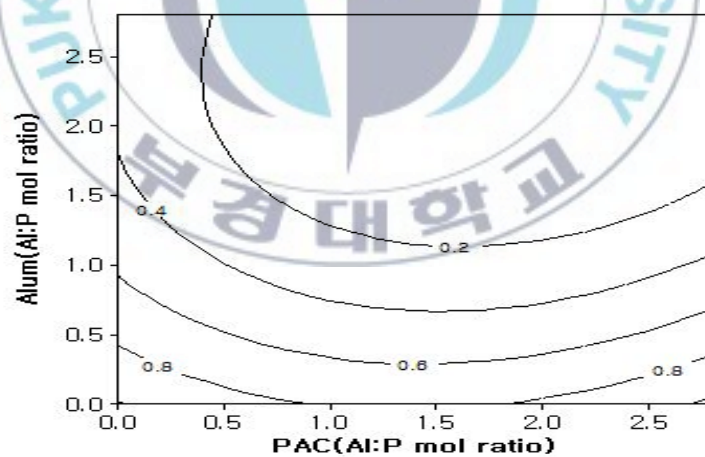


Fig. 4.18 2-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.14 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved hydrolysis–acid phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	11	3.290	3.290	0.299	1.5	0.197
Linear	4	1.367	0.823	0.205	1.03	0.412
Quadratic	2	0.121	0.232	0.116	0.58	0.567
Error	24	4.795	4.795	0.199		
Lack of fit	19	4.750	4.750	0.249	27.53	0.001
Pure error	5	0.045	0.045	0.009		
Total	35	8.085				

* $R^2 = 0.407$

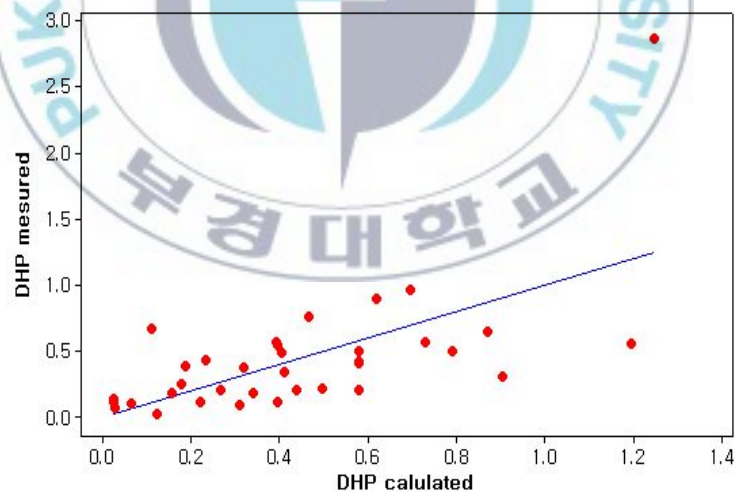


Fig. 4.19 Comparison of DHP measured value and DHP calculated value

4.1.3 생물반응조 부유물 혼합액의 인 제거 최적화

반응변수가 하나 이상일때 이들 반응변수에 대한 등고선을 겹쳐 서로 겹쳐진 부분을 그래프에서 나타낼 수 있다. 이러한 그래프를 중첩 등고선 그래프라고 한다. 실험에 있어서 하나의 변수만 고려하는 것보다 여러 개의 반응변수를 동시에 고려하는 것도 중요하다. 왜냐하면 하나의 반응변수에 대한 최적설계가 다른 반응 변수에 대해서 동일하게 적용하기 힘들기 때문에 여러 반응 변수들을 동시에 고려한 설계를 하는 것이 현명하다. 그러한 여러 반응변수들의 반응결과를 중첩 등고선 그래프는 시각적으로 확인시켜준다.

이 논문에서는 현장에서 인의 농도를 파악하는 기준이 총인과 용존성 인산염임을 염두 해두고 MINITAB의 겹쳐진 등고선 플롯 도구를 이용하여 총인과 용존성 인산염을 변수로 두어 최소값 0.1mg/L를 설정하여 그 결과를 그래프를 Fig 4.20으로 나타내었다. Fig. 4.20의 중첩그래프를 통해 인의 농도를 0.1mg/L를 만족하기 위해서는 PAC와 alum의 주입량이 0.05 PAC, 1.9의 alum Al:P mol 비와 0.1 alum, 2.5이상의 PAC의 Al:P mol비에 해당하는 주입량의 조건을 대략적으로 찾을수 있다.

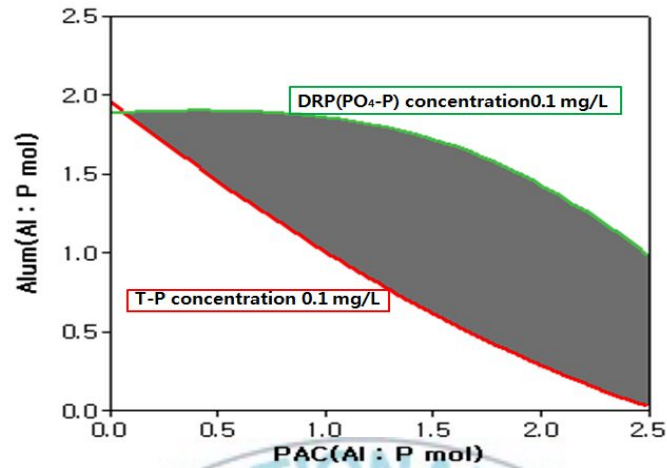


Fig. 4.20 Overlaid contour plot of TP and DRP using Alum and PAC

그리고 2차 등고선 그래프와 3차표면 그래프를 나타내었을 때 반응이 최적화되는 요인 수준의 영역을 대략적으로 알 수 있으나 정확한 수치는 알 수 없다. 본 연구에서는 MINITAB프로그램 중 '반응최적화' 도구를 이용하여 인의 농도를 최소화 하는 것을 목표로 정하여 측정값 중에서 상한 값과 목표 값을 정하여 최적화 하였다. 그 결과 Fig 4.21로 나타내었다. Fig 4.21에서 수직인 선인 PAC와 Alum의 Al:P mol 비의 값을 조절하여 최소의 인의 농도를 얻은 결과 주어진 조건에서 각각 2.80(Al:P mol ratio)와 1.97(Al:P mol ratio)를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다.

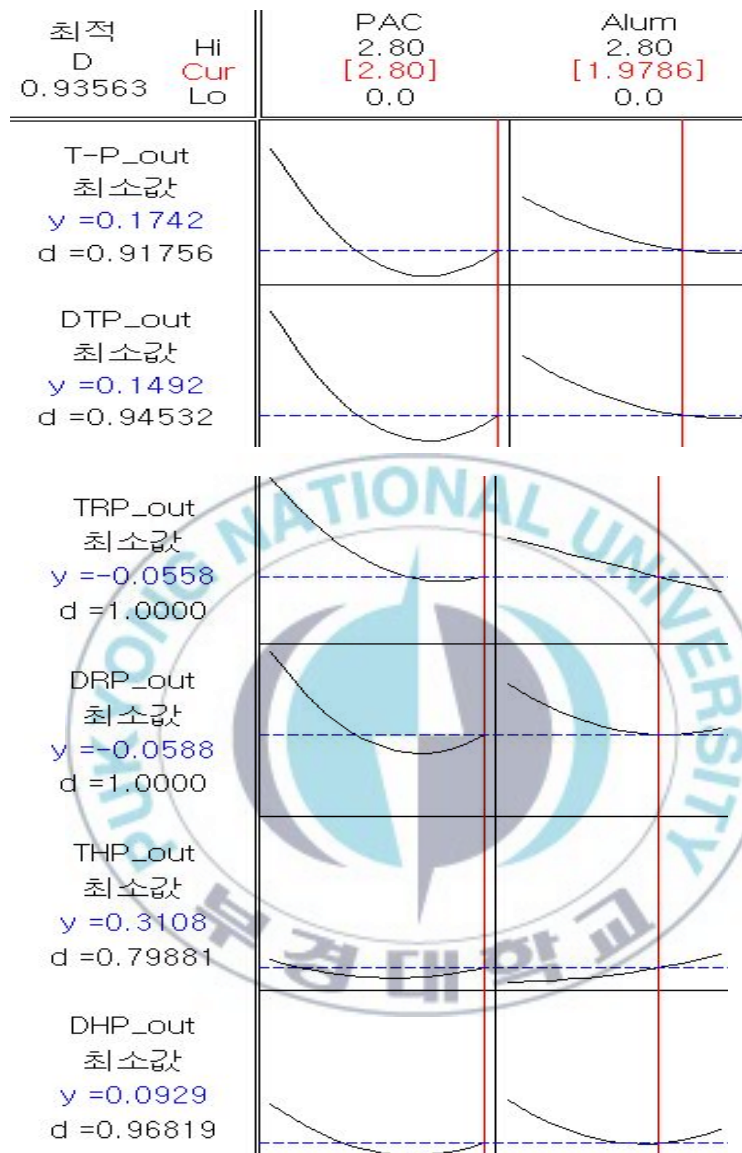


Fig. 4.21 Optimization Conditions for the concentration of Phosphorus fraction.

4.2 생물반응조 유출수의 인 분류 제거특성

4.2.1 생물반응조 유출수의 인 분류 특성

생물반응조 유출수의 인을 분류하여 분석한 결과 인의 평균 농도에 대한 95% 신뢰구간을 Fig 4.14에 나타내었다. 총인(TP)농도는 평균 2.204mg/L 이었으며, 용존성총인(DTP) 평균농도가 1.915mg/L(87%)로 총인 중 용존성 인이 87% 차지하고 있다. 인의 다른 형태별 평균농도는 TRP, THP로 각각 1.927mg/L(87%) , 0.274mg/L(12%)로 TRP의 분포가 높게 나타났다. 이는 반응성 인(TRP)의 대부분이 용존 상태인 Ortho-P형태임을 나타내는 것이며, 생물학적 처리로는 용존성 인이 다른 형태의 인 보다 쉽게 제거되지 않음을 알 수 있다.

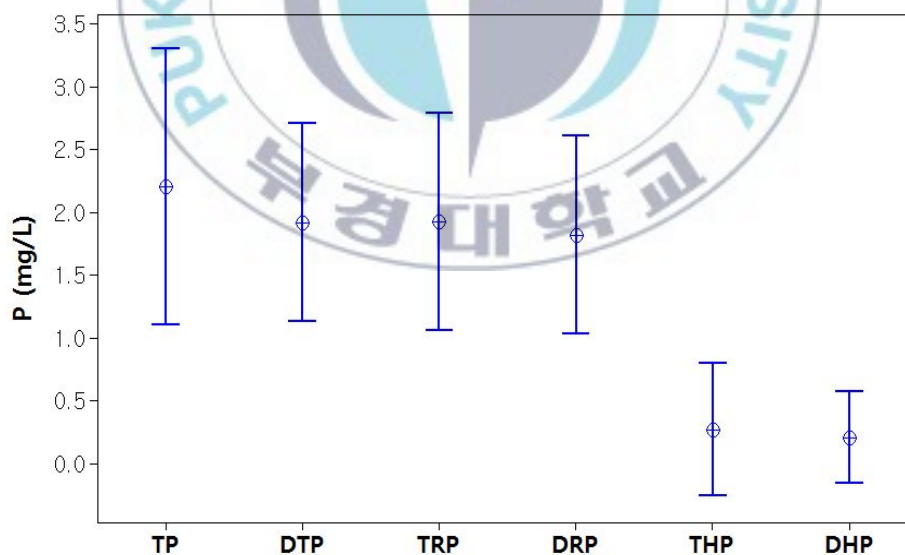


Fig. 4.22 Concentration of variable forms of phosphorus at primary effluent.

4.2.2 생물반응조 유출수의 인 분류별 제거특성

생물반응조 유출수의 인 분류에 따른 제거 특성에 대한 실험 또한 생물반응조 부유물 혼합액에서 했던 과정과 같이 진행하였다. 무기응집제 Alum 주입량과 무기고분자 응집제 PAC(poly-aluminum chloride) 주입량, 생물학적 처리수의 T-P농도와 PO₄-P 농도를 독립변수(설계변수, Process specific variables)로 선택하여, 화학적 응집 처리후의 인의 분류별 농도를 종속변수(response)로 설정하였다. 독립변수의 값과 변화 한계(variation limits)는 실제 현장에서 사용되는 Al mol : P mol의 값에 임의로 값을 변화 시켜 선정하였고, Table. 4.15에 나타내었다. 중심점으로 2개의 같은 실험을 포함하여 중심합성설계에서 2개의 독립변수를 선택할 경우 실험해야 하는 수인 13개의 실험을 본 연구에서 행하였다. 실험조건으로 우선 시료의 농도를 파악한 후 MINITAB 소프트웨어(ver. 14)를 사용하여 실험계획을 세웠으며, 반응표면분석을 통해 응집제 주입조건을 설계하였다. 그에 따른 실험계획과 응집 주입조건을 Table. 4.15에, 실험계획에 따른 실험결과를 Table. 4.16에 나타내었다.

Table. 4.15 the study of two experimental variable
in corded unit and experimental
Coagulation dosage

Run no	반응표면분석법		실험계획	
	PAC	Alum	PAC	Alum
1	0	1.414	1.25	2.50
2	-1	1	0.36	2.13
3	0	-1.414	1.25	0.00
4	0	0	1.25	1.25
5	-1	-1	0.36	0.37
6	0	0	1.25	1.25
7	1.414	0	2.50	1.25
8	-1.414	0	0.00	1.25
9	-1	0	0.36	1.25
10	1	0	2.13	1.25
11	1	-1	2.13	0.37
12	1	1	2.13	2.13

Table 4.16 response results for the study of two experimental variables.

Run no	Coagulation dosage (Al : P mol ratio)		Results (mg P / L)					
	PAC	Alum	TP	TDP	TRP	DRP	THP	DHP
1	1.25	2.50	0.180	0.123	0.172	0.066	0.055	0.022
2	0.36	2.13	0.401	0.254	0.417	0.229	0.121	0.014
3	1.25	0.00	1.143	0.931	1.119	0.866	0.034	0.020
4	1.25	1.25	0.392	0.254	0.376	0.221	0.121	0.009
5	0.36	0.37	1.511	1.225	1.396	1.152	0.046	0.026
6	1.25	1.25	0.368	0.246	0.360	0.237	0.111	0.028
7	2.50	1.25	0.246	0.131	0.246	0.107	0.077	0.025
8	0.00	1.25	1.062	0.801	0.898	0.246	0.034	0.017
9	0.36	1.25	0.833	0.613	0.784	0.515	0.027	0.010
10	2.13	1.25	0.229	0.180	0.197	0.107	0.069	0.019
12	2.13	0.37	0.433	0.278	0.221	0.246	0.014	0.010
13	2.13	2.13	0.172	0.082	0.139	0.050	0.055	0.025

1) Total Phosphorus(TP)

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 생물반응조 유출수의 TP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.17에 나타내었다. Table 4.17를 살펴보면 PAC와 alum이 P값이 0.000으로 단일 응집제로서는 영향과 PAC*PAC 0.027, PAC 와 alum의 혼합응집제의 p값이 0.000로 생물반응조 유출수의 TP농도에 대해 영향을 주는 것으로 알 수 있다. 그 외 나머지 인자로는 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.18와 같다. Table 4.18에서 생물반응조 유출수내의 TP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000, 0.00, 0.006으로 회귀부분, 선형부분, 제곱부분에 대해 유의수준(α) 1%보다 낮으므로 TP에 대한 회귀모형은 높게 유의성을 가진다. 그리고 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.906로 종속변수의 90%정도로 설명 가능한 높은 상관관계를 가진다 .

생물반응조 유출수에 대한 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 TP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량 (Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.23, Fig 4.24에 제시하였다. 먼저 Fig 4.23 등고선 그래프를 살펴보면 타원의 모양이 아닌 직선모양이 나타났으며 그에 대한 조건을 바로 파악할 수 있었다. 그 조건으로 PAC 와 alum 각각 2.1 PAC(Al:Pmol ratio), 1.8 alum(Al:P mol ratio)의 주입량 조건이 목표기준에 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, Fig 4.24의 표면 그래프를 보면 TP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 2.3, 1.5정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 TP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 TP 계산 값으로 Fig 4.25으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 회귀선에 잘 분포되어 측정값과 계산값이 거의 일치하는 결과를 알 수 있었다.

Table. 4.17 Second-order response surface parameter estimates for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	0.824	0.116	7.125	0.000
PAC	-0.437	0.059	-7.414	0.000
Alum	-0.372	0.060	-6.233	0.000
T-P_in	0.856	0.578	1.483	0.146
DRP_in	-0.472	0.599	-0.788	0.435
PAC*PAC	0.204	0.089	2.292	0.027
Alum*Alum	0.109	0.082	1.329	0.191
PAC*Alum	0.211	0.076	2.766	0.008
PAC*T-P_in	0.515	0.333	1.547	0.129
PAC*DRP_in	-0.470	0.346	-1.359	0.181
Alum*T-P_in	0.542	0.276	1.965	0.056
Alum*DRP_in	-0.279	0.278	-1.003	0.321

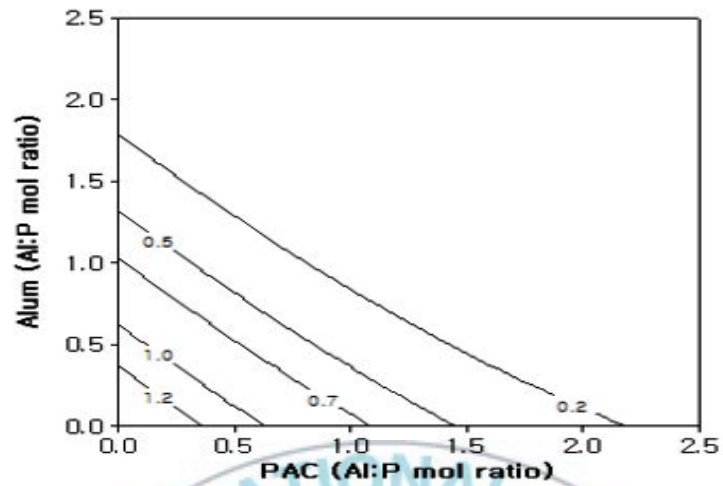


Fig. 4.23 2-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.

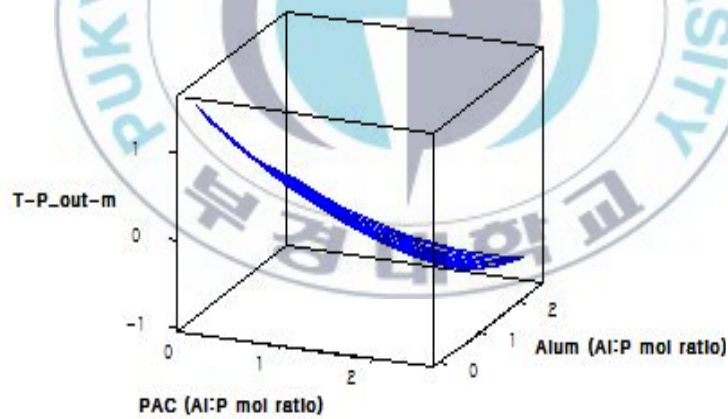


Fig. 4.24 3-D contour plot for Total phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.18 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	7.848	7.848	0.561	28.960	0.000
Linear	4	5.744	2.799	0.700	36.140	0.000
Quadratic	4	1.677	0.641	0.160	8.270	0.006
Error	42	0.813	0.813	0.019		
Lack of fit	39	0.810	0.810	0.021	22.290	0.013
Pure error	3	0.003	0.003	0.001		
Total	56	8.661				

* $R^2 = 0.906$

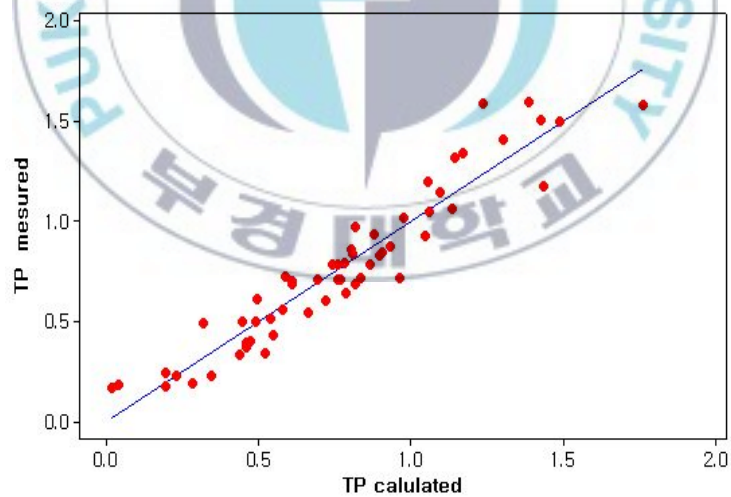


Fig. 4.25 Comparison of TP measured value and TP calculated value.

2) Total dissolved phosphorus

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 생물반응조 유출수의 TDP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.19에 나타내었다. Table 4.19를 살펴보면 PAC와 alum이 P값이 0.000으로 단일 응집제로서는 영향과 Alum*Alum 0.057, PAC*PAC 0.005, PAC 와 alum의 혼합응집제의 p값이 0.009로 생물반응조 유출수의 TDP농도에 대해 많은 영향을 주는 것으로 알 수 있다. 그 외 나머지 인자로는 영향이 미비함을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.20와 같다. Table 4.20에서 생물반응조 유출수내의 TDP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000, 0.000, 0.000으로 회귀부분, 선형부분, 제곱부분에 대해 유의수준(α) 1%보다 낮으므로 TDP에 대한 회귀모형은 높게 유의성을 가진다. 그리고 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.880로 종속변수의 80%정도로 설명 가능한 높은 상관관계를 가진다.

생물반응조 유출수에 대한 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 TDP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량 (Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.26, Fig 4.27에 제시하였다. 먼저 Fig 4.26 등고선 그래프를 살펴보면 TP의 결과와 비슷한 경향으로 타원의 모양이 아닌 직선모양이 나타났으며 그에 대한 조건을 바로 파악할 수 있었다. 그 조건으로 PAC와 alum 각각 1.6 PAC(Al:Pmol retio), 1.6 alum(Al:P mol ratio)의 주입량 조건이 목표기준에 달성할 수 있음을 알 수 있다. 또한, Fig 4.27의 표면 그래프를 보면 TP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로

2.3, 2정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 TP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 TP 계산 값으로 Fig 4.28으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 회귀선에 잘 분포되어 측정값과 계산값이 거의 일치하는 결과를 알 수 있었다.

Table. 4.19 Second-order response surface parameter estimates for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	0.612	0.119	5.162	0.000
PAC	-0.410	0.061	-6.782	0.000
Alum	-0.408	0.061	-6.659	0.000
T-P_in	0.494	0.593	0.833	0.409
DRP_in	-0.103	0.615	-0.167	0.868
PAC*PAC	0.270	0.092	2.946	0.005
Alum*Alum	0.164	0.084	1.955	0.057
PAC*Alum	0.214	0.078	2.732	0.009
PAC*T-P_in	0.070	0.341	0.206	0.838
PAC*DRP_in	-0.072	0.355	-0.204	0.840
Alum*T-P_in	0.279	0.283	0.985	0.330
Alum*DRP_in	-0.204	0.285	-0.716	0.478

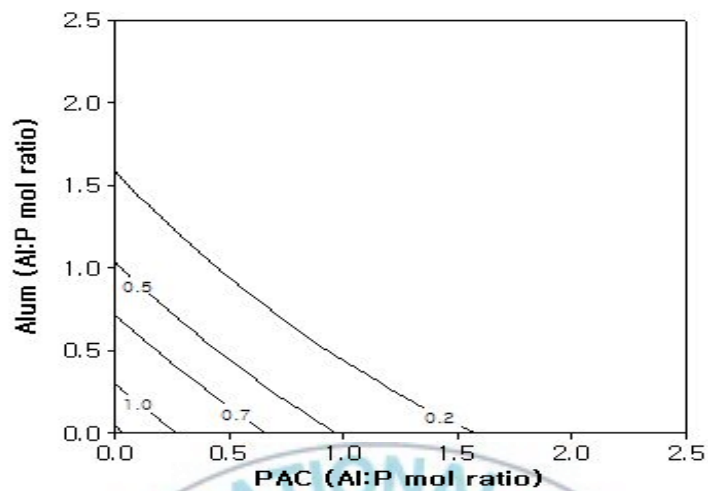


Fig. 4.26 2-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.

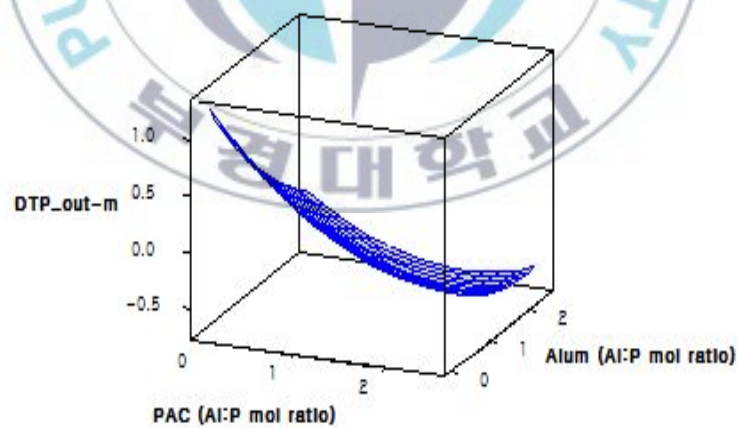


Fig. 4.27 3-D contour plot for Total dissolved phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.20 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total dissolved phosphorus using PAC and alum

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	6.251	6.251	0.446	21.920	0.000
Linear	4	4.264	2.685	0.671	32.950	0.000
Quadratic	4	1.678	0.614	0.154	7.540	0.000
Error	42	0.856	0.856	0.020		
Lack of fit	39	0.855	0.855	0.022	76.060	0.002
Pure error	3	0.001	0.001	0.000		
Total	36	7.107				

* $R^2 = 0.880$

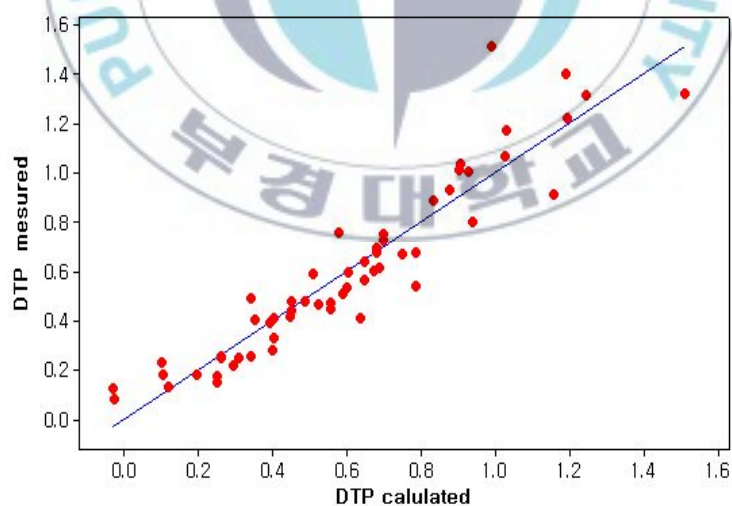


Fig. 4.28 Comparison of TDP measured value and TDP calculated value.

3) Total reactive phosphorus

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 생물반응조 유출수의 TRP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.19에 나타내었다. Table 4.21를 살펴보면 PAC와 alum이 P값이 0.001으로 단일 응집제로서는 영향과 Alum*Alum 0.050로 생물반응조 유출수의 TRP농도에 대해 응집제 alum이 많은 영향을 주는 것으로 알 수 있다. 그 외 나머지 인자로는 영향이 미비하였다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.22와 같다. Table 4.22에서 생물반응조 유출수내의 TRP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000, 0.000으로 회귀부분, 선형부분에 대해 유의수준(α) 1%보다 낮으므로 TRP에 대한 회귀모형은 높게 유의성을 가졌으나 제곱부분으로는 P값이 0.197로 유의수준 1%보다 높은 값을 가져 낮은 유의성을 나타내었다. 그리고 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.821로 종속변수의 82%정도로 설명 가능한 높은 상관관계를 가진다.

생물반응조 유출수에 대한 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 TRP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량 (Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.29, Fig 4.30에 제시하였다. 먼저 Fig 4.29 등고선 그래프를 살펴보면 앞전의 그래프와 비슷한 경향으로 타원의 모양이 아닌 직선모양이 나타났으며 그에 대한 조건을 바로 파악할 수 있었다. 그 조건으로 PAC와 alum 각각 0.6 PAC(Al:Pmol retio), 2.2 alum(Al:P mol ratio)의 주입량 조건이 목표기준에 달성할 수 있었으며 TRP의 농도를 최소화 하기위해서 alum이 효과적 이었다. 또한, Fig 4.30의 표면 그래프를 보면 TRP농도가 감소시키기 위해서는

PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 2.5, 2정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 TP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 TRP 계산값으로 Fig 4.31으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 회귀선에 잘 분포되어 측정값과 계산값이 거의 잘 맞으나 계산값 1.0 1부터는 측정값이 계산값에 잘 맞지 않음을 알 수 있다.

Table. 4.21 Second-order response surface parameter estimates for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P > T
Constant	0.591	0.165	3.579	0.001
PAC	-0.317	0.084	-3.756	0.001
Alum	-0.431	0.085	-5.053	0.000
T-P_in	-1.283	0.825	-1.554	0.128
DRP_in	1.401	0.856	1.636	0.109
PAC*PAC	-0.026	0.127	-0.202	0.841
Alum*Alum	0.237	0.117	2.021	0.050
PAC*Alum	0.173	0.109	1.582	0.121
PAC*T-P_in	0.123	0.475	0.258	0.798
PAC*DRP_in	-0.110	0.494	-0.222	0.825
Alum*T-P_in	0.511	0.394	1.297	0.202
Alum*DRP_in	-0.435	0.397	-1.096	0.279

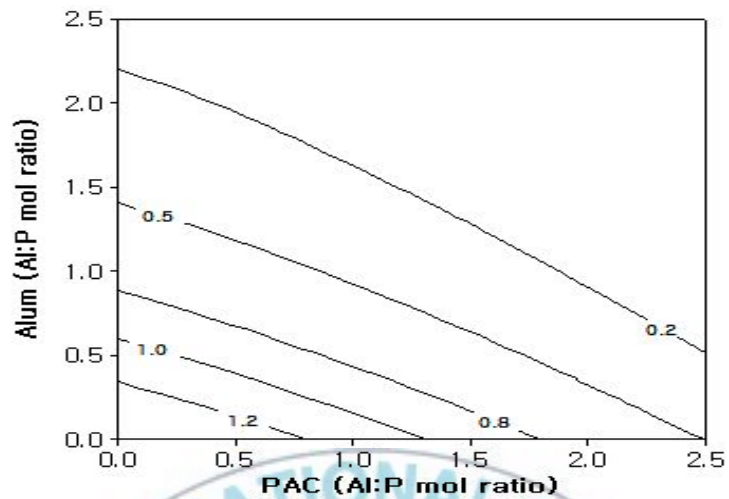


Fig. 4.29 2-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

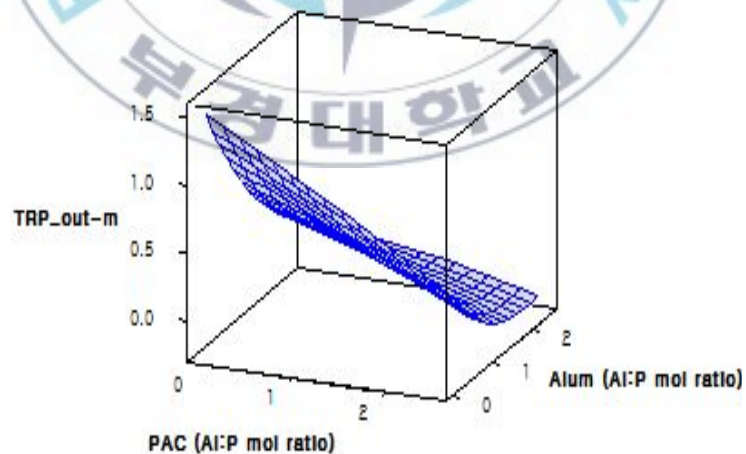


Fig. 4.30 3-D contour plot for Total reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.22 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total reactive phosphorus using PAC and alum

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	7.593	7.953	0.542	13.720	0.000
Linear	4	7.051	1.352	0.338	8.560	0.000
Quadratic	4	0.303	0.250	0.062	1.580	0.197
Error	42	1.660	1.660	0.040		
Lack of fit	39	1.658	1.658	0.043	68.390	0.002
Pure error	3	0.002	0.002	0.001		
Total	56	9.253				

* $R^2 = 0.821$

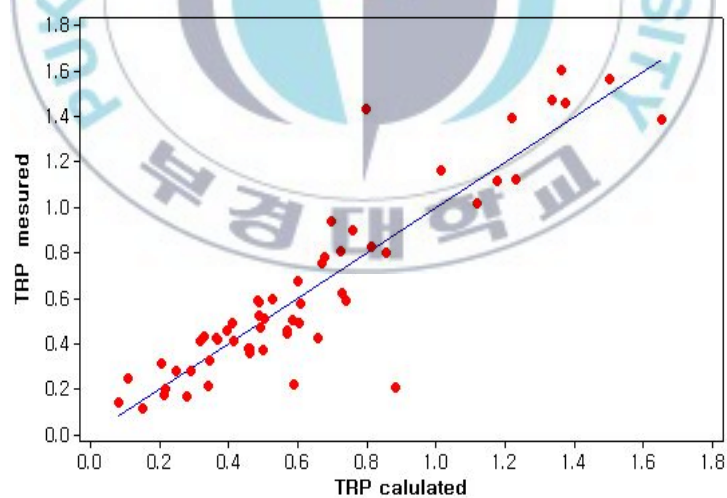


Fig. 4.31 Comparison of TRP measured value and TRP calculated value.

4) Dissolved reactive phosphorus

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 생물반응조 유출수의 DRP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.23에 나타내었다. Table 4.23를 살펴보면 PAC와 alum이 P값이 0.001, 0.000으로 단일 응집제로서는 영향과 Alum*Alum 0.058, 혼합응집제 PAC*alum이 0.015로 생물반응조 유출수의 DRP농도에 대해 영향을 주는 것으로 알 수 있다. 그 외 나머지 인자로는 영향이 미비하였다. 또한 반응표면 분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.24와 같다. Table 4.24에서 생물반응조 유출수내의 DRP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000, 0.000으로 회귀부분, 선형부분에 대해 유의수준(α) 1%보다 낮으므로 TRP에 대한 회귀모형은 높게 유의성을 가졌으나 제곱부분으로는 P값이 0.099로 유의수준 1%보다 높은 값을 가져 낮은 유의성을 나타내었다. 그리고 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.824로 종속변수의 82%정도로 설명 가능한 높은 상관관계를 가진다.

생물반응조 유출수에 대한 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 DRP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량 (Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.32, Fig 4.33에 제시하였다. 먼저 Fig 4.32 등고선 그래프를 살펴보면 앞전의 그래프와 비슷한 경향으로 타원의 모양이 아닌 등근직선모양이 나타났으며 그에 대한 조건을 바로 파악할 수 있었다. 그 조건으로 PAC와 alum 각각 0.7 PAC(Al:Pmol retio), 1.6 alum(Al:P mol ratio)의 주입량 조건이 목표기준에 달성할 수 있었으며 DRP의 농도를 최소화 하기위해서 alum이 효과적 이었다. 또한, Fig 4.30의 표면 그래프를 보면 DRP농도가 감소시키기 위해서는

PAC와 alum 주입 Al:P mol 비가 대략적으로 2.5, 2정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 DRP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 DRP 계산값으로 Fig 4.34으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 계산값이 회귀선에 잘 분포되어 측정값과 계산값이 거의 잘 맞으나 계산값 0.5부터는 측정값이 계산값에 잘 맞지 않음을 알 수 있다.

Table. 4.23 Second-order response surface parameter estimates for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P > T
Constant	0.255	0.1467	1.739	0.089
PAC	-0.265	0.0749	-3.539	0.001
Alum	-0.368	0.0758	-4.863	0.000
T-P_in	-0.276	0.7329	-0.377	0.708
DRP_in	0.330	0.7603	0.433	0.667
PAC*PAC	-0.058	0.1132	-0.509	0.614
Alum*Alum	0.203	0.1040	1.948	0.058
PAC*Alum	0.247	0.0969	2.544	0.015
PAC*T-P_in	0.036	0.4221	0.086	0.932
PAC*DRP_in	-0.098	0.4388	-0.223	0.824
Alum*T-P_in	0.598	0.3498	1.711	0.095
Alum*DRP_in	-0.443	0.3523	-1.256	0.216

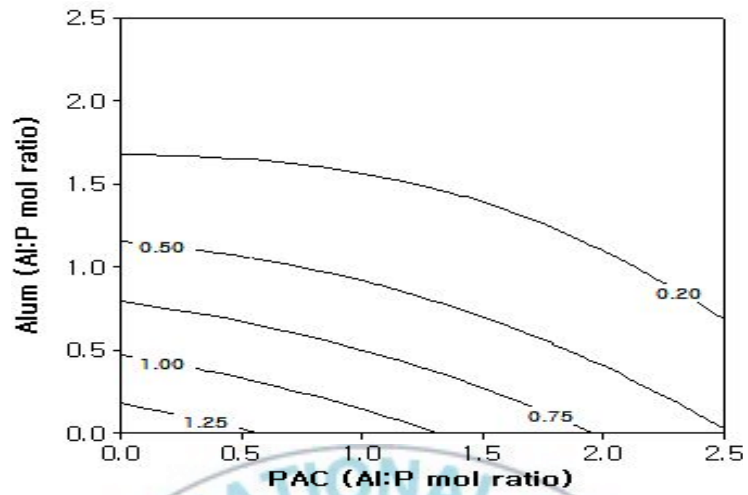


Fig. 4.32 2-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

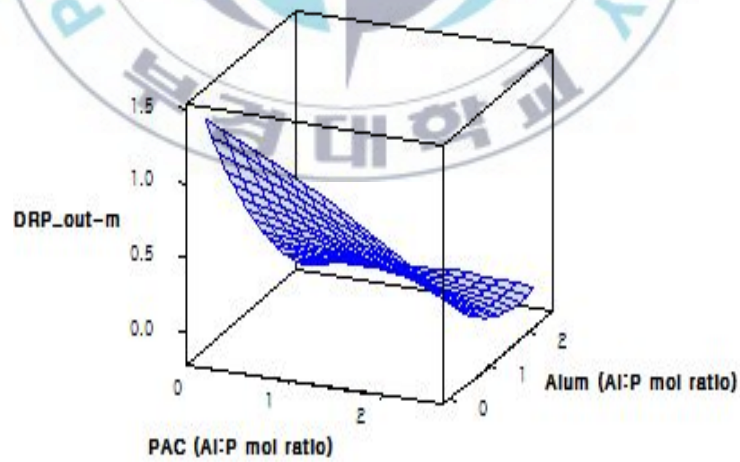


Fig. 4.33 3-D contour plot for Dissolved reactive phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.24 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved reactive phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	6.118	6.118	0.437	14.020	0.000
Linear	4	5.444	1.037	0.259	8.320	0.000
Quadratic	4	0.309	0.261	0.065	2.090	0.099
Error	42	1.309	1.309	0.031		
Lack of fit	39	1.308	1.308	0.034	133.730	0.001
Pure error	3	0.001	0.001	0.000		
Total	56	7.427				

* $R^2 = 0.824$

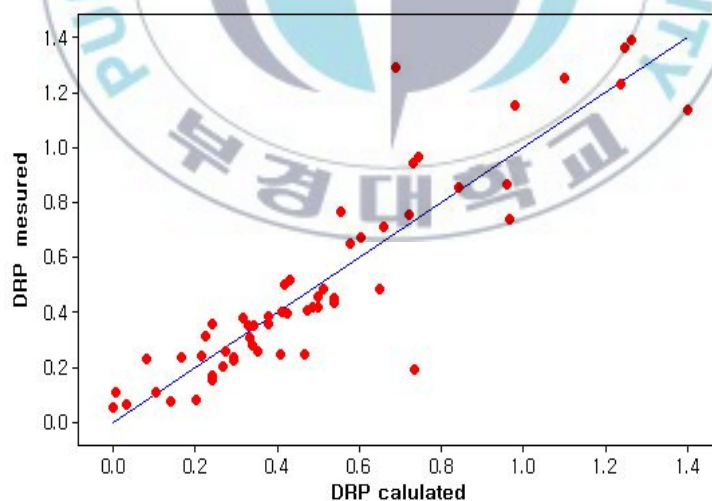


Fig. 4.34 Comparison of DRP measured value and DRP calculated value.

5) Total hydrolysis-acid phosphorus

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 생물반응조 유출수의 THP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.25에 나타내었다. Table 4.25를 살펴보면 P값이 모두 유의수준보다 높아 응집제로서는 생물반응조 유출수의 THP농도에 대해 전혀 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.26와 같다. Table 4.26에서 생물반응조 유출수내의 THP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000, 0.007으로 회귀부분, 제곱부분에 대해 유의수준(α) 1%보다 낮으므로 THP에 대한 회귀모형은 높게 유의성을 가졌으나 선형부분으로는 P값이 0.413로 유의수준 1%보다 높은 값을 가져 낮은 유의성을 나타나며 비선형의 경향을 많이 나타내었다. 그리고 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.585로 종속변수의 58%정도로 설명 가능한 낮은 상관관계를 가진다.

생물반응조 유출수에 대한 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 THP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량 (Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.35, Fig 4.36에 제시하였다. 먼저 Fig 4.35 등고선 그래프를 살펴보면 경향이 타원의 모양이 아닌 한방향 이 아닌 다른방향에서 값이 나타났으며 그에 대한 조건을 바로 파악하기가 어려웠다. THP의 최저농도를 나타내는 조건으로 PAC와 alum 각각 0~1.5 PAC(Al:Pmol retio)범위와, 2.4이상의 alum(Al:P mol ratio)의 주입량 조건이 목표기준에 달성할 수 있었으며 THP의 농도를 최소화 하기위해서 alum이 효과적 이었다. 또한, Fig 4.36의 표면 그래프를 보면 THP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입

Al:P mol 비가 대략적으로 0.2, 2정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 THP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 THP 예측값으로 Fig 4.37으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 예측값이 회귀선에 낮은 분포 되었으며 측정치가 예측치와 잘 맞지 않음 부분이 많음을 알 수 있다.

Table. 4.25 Second-order response surface parameter estimates for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	-0.123	0.115	-1.071	0.290
PAC	-0.104	0.059	-1.772	0.084
Alum	-0.003	0.059	-0.049	0.961
T-P_in	-0.215	0.573	-0.375	0.709
DRP_in	0.148	0.595	0.248	0.805
PAC*PAC	0.020	0.089	0.229	0.820
Alum*Alum	-0.066	0.081	-0.817	0.418
PAC*Alum	0.085	0.076	1.121	0.269
PAC*T-P_in	-0.611	0.330	-1.850	0.071
PAC*DRP_in	0.536	0.343	1.563	0.126
Alum*T-P_in	-0.102	0.274	-0.373	0.711
Alum*DRP_in	0.235	0.275	0.852	0.399

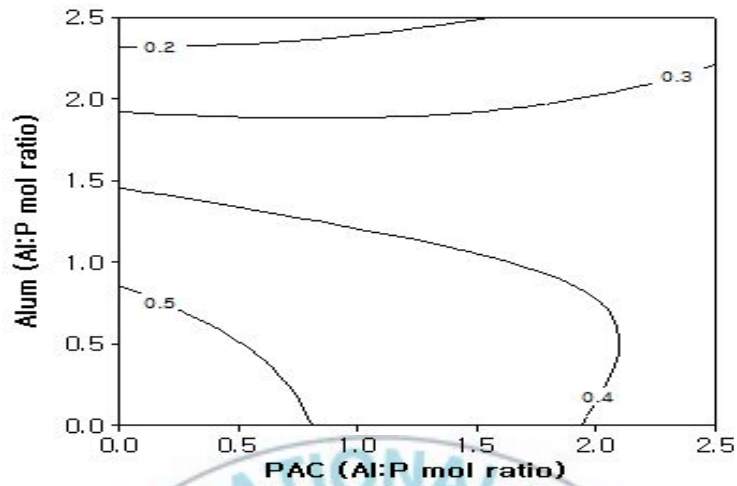


Fig. 4.35 2-D contour plot for Total hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

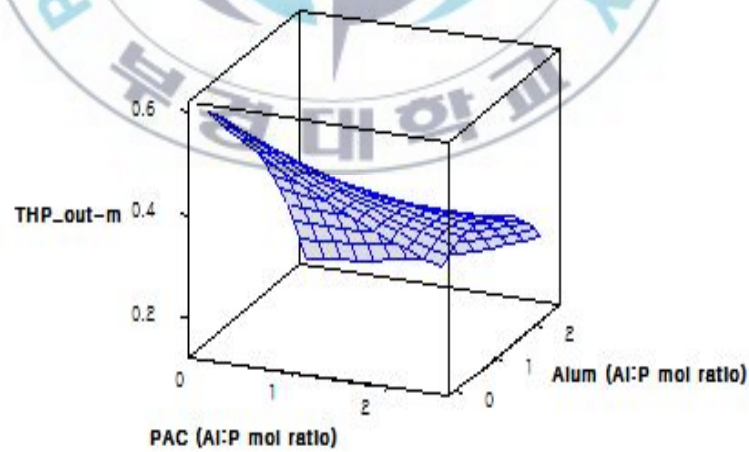


Fig. 4.36 3-D contour plot for Total hydrolysis acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.26 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Total hydrolysis–acid phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	1.127	1.127	0.0805	4.220	0.000
Linear	4	0.545	0.077	0.0192	1.010	0.413
Quadratic	4	0.323	0.313	0.0781	4.100	0.007
Error	42	0.801	0.801	0.0191		
Lack of fit	39	0.800	0.800	0.0205	238.620	0.000
Pure error	3	0.000	0.000	0.0001		
Total	56	1.928				

* $R^2 = 0.585$

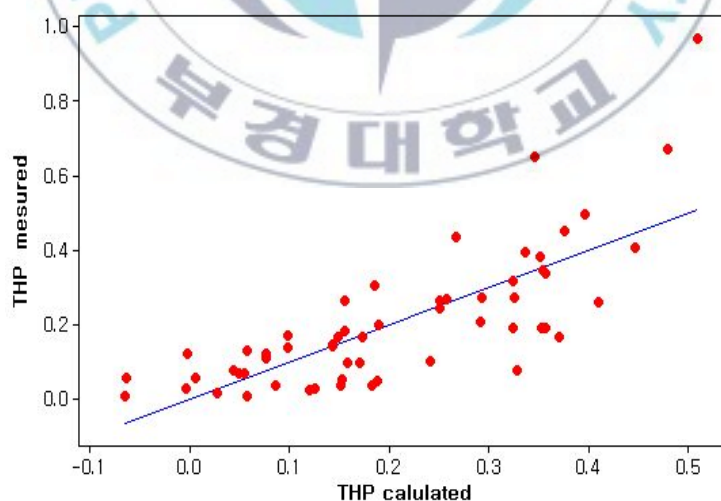


Fig. 4.37 Comparison of THP measured value and THP calculated value.

5) Dissolved hydrolysis-acid phosphorus

중심합성설계에 따라 화학적 응집실험을 실시한 후 생물반응조 유출수의 DHP의 농도에 대한 회귀분석결과를 Table 4.27에 나타내었다. Table 4.27를 살펴보면 P값이 모두 유의수준보다 높아 응집제로서는 생물반응조 유출수의 DHP농도에 대해 전혀 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있다. 또한 반응표면분석법에 의해 도출된 ANOVA 결과를 보면 Table 4.28와 같다. Table 4.28에서 생물반응조 유출수내의 DHP농도에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000, 0.000으로 회귀부분, 제곱부분에 대해 유의수준(α) 1%보다 낮으므로 DHP에 대한 회귀모형은 높게 유의성을 가졌으나 선형부분으로는 P값이 0.246로 유의수준 1%보다 높은 값을 가져 낮은 유의성을 나타나며 비선형의 경향을 많이 나타내었다. 그리고 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 0.769로 종속변수의 76%정도로 설명 가능한 보통수준의 상관관계를 가진다.

생물반응조 유출수에 대한 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 최적의 DHP농도를 위한 최적 Alum 과 PAC 의 주입량 (Al:P mol ratio) 조건영역을 Fig 4.38, Fig 4.39에 제시하였다. 먼저 Fig 4.38 등고선 그래프를 살펴보면 경향이 타원의 모양이 아닌 한방향이 아닌 다른 방향에서 값이 나타났으며 그에 대한 조건을 바로 파악하기가 어려웠다. DHP의 최소농도를 나타내는 조건으로 PAC와 alum 각각 0~2.2 PAC(Al:Pmol retio)범위와, 2.3이상의 alum(Al:P mol ratio)의 주입량 조건이 목표기준에 달성할 수 있었으며 DHP의 농도를 최소화 하기위해서 alum이 효과적 이었다. 또한, Fig 4.39의 표면 그래프를 보면 DHP농도가 감소시키기 위해서는 PAC와 alum 주입

Al:P mol 비가 대략적으로 2, 0.5정도임을 알 수 있었다.

실험을 통한 DHP측정값과 회귀분석을 통해 얻은 DHP 예측값으로 Fig 4.40으로 나타내었다. 위 그래프로 보아 측정값과 예측값이 회귀선에 낮은 분포를 보였으며, 측정치가 예측치와 잘 맞지 않음 부분이 많음을 알 수 있다.

Table. 4.27 Second-order response surface parameter estimates for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Parameter	Estimate	Std Err	T-value	P >T
Constant	-0.190	0.113	-1.680	0.100
PAC	-0.119	0.058	-2.067	0.045
Alum	0.021	0.059	0.361	0.720
T-P _{in}	0.454	0.566	0.803	0.427
DRP _{in}	-0.517	0.587	-0.880	0.384
PAC*PAC	0.063	0.087	0.720	0.475
Alum*Alum	-0.069	0.080	-0.862	0.394
PAC*Alum	0.096	0.075	1.281	0.207
PAC*T-P _{in}	-0.884	0.326	-2.713	0.010
PAC*DRP _{in}	0.829	0.339	2.447	0.019
Alum*T-P _{in}	0.339	0.270	1.255	0.217
Alum*DRP _{in}	-0.202	0.272	-0.742	0.462

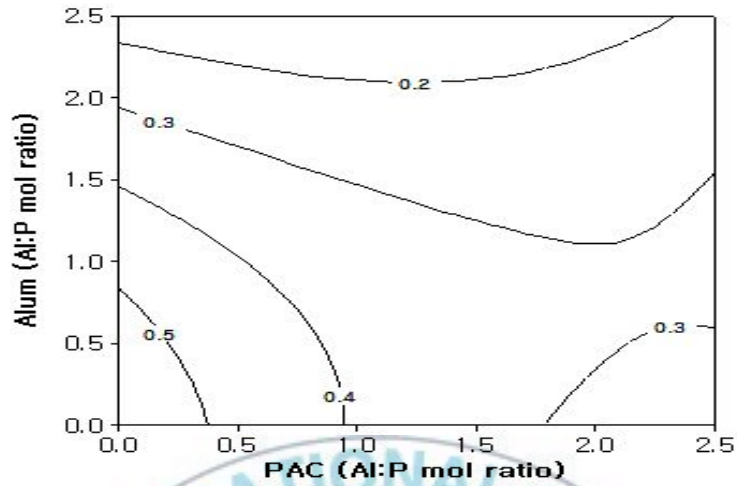


Fig. 4.38 2-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

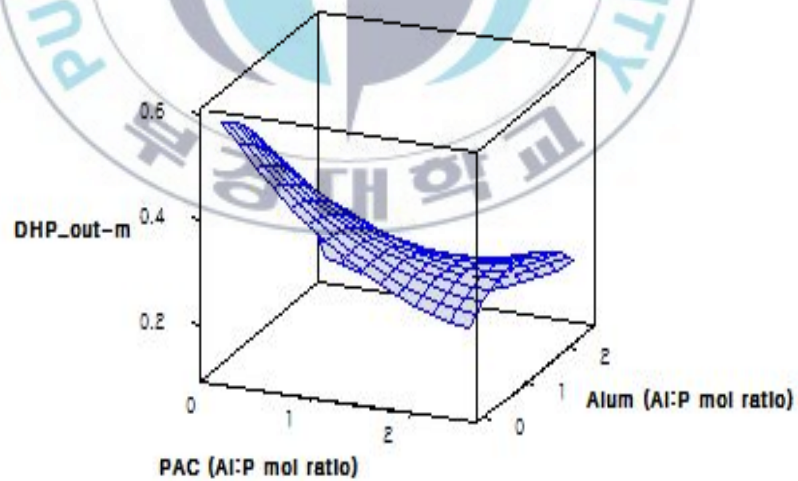


Fig. 4.39 3-D contour plot for Dissolved hydrolysis-acid phosphorus concentration as response using PAC and alum.

Table. 4.28 Regression analysis and response surface model(ANOVA) for Dissolved hydrolysis– acid phosphorus using PAC and alum.

Basic	d.f	Sep SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	14	2.598	2.598	0.1856	9.990	0.000
Linear	4	1.382	0.105	0.0263	1.410	0.246
Quadratic	4	0.630	0.553	0.1382	7.440	0.000
Error	42	0.780	0.780	0.0186		
Lack of fit	39	0.780	0.779	0.0200	180.140	0.001
Pure error	3	0.000	0.000	0.0001		
Total	56	3.378				

* $R^2 = 0.769$

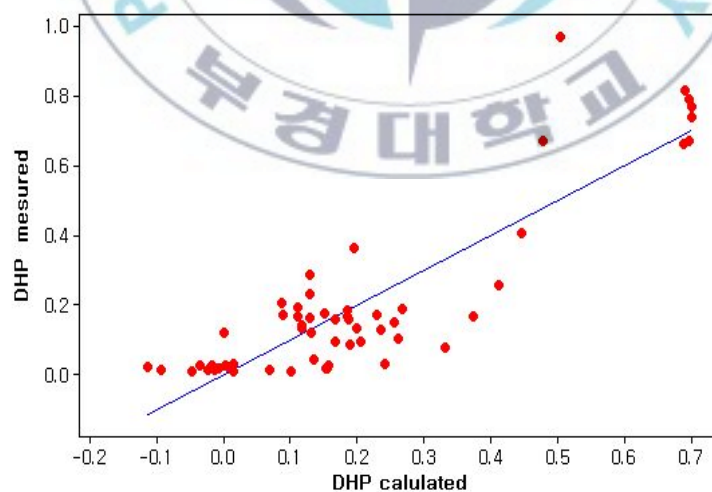


Fig. 4.40 Comparison of DHP measured value and DHP calculated value.

4.2.3 생물반응조 유출수의 인 제거 최적화

반응변수가 하나 이상일때 이들 반응변수에 대한 등고선을 겹쳐서로 겹쳐진 부분을 그래프에서 나타낼 수 있다. 이러한 그래프를 중첩 등고선 그래프라고 한다. 실험에 있어서 하나의 변수만 고려하는 것보다 여러 개의 반응변수를 동시에 고려하는 것도 중요하다. 왜냐하면 하나의 반응변수에 대한 최적설계가 다른 반응 변수에 대해서 동일하게 적용하기 힘들기 때문에 여러 반응 변수들을 동시에 고려한 설계를 하는 것이 현명하다. 그러한 여러 반응변수들의 반응결과를 중첩 등고선 그래프는 시각적으로 확인시켜준다.

이 논문에서는 현장에서 인의 농도를 파악하는 기준이 총인과 용존성 인산염임을 염두 해두고 MINITAB의 겹쳐진 등고선 플롯 도구를 이용하여 총인과 용존성 인산염을 변수로 두어 최소값 0.1mg/L를 설정하여 그 결과를 그래프를 Fig 4.20으로 나타내었다. Fig. 4.20의 중첩그래프를 통해 인의 농도를 0.1mg/L를 만족하기 위해서는 PAC와 alum의 주입량이 0.05 PAC, 1.9의 alum Al:P mol 비와 0.1 alum, 2.5이상의 PAC의 Al:P mol비에 해당하는 주입량의 조건을 대략적으로 찾을수 있다.

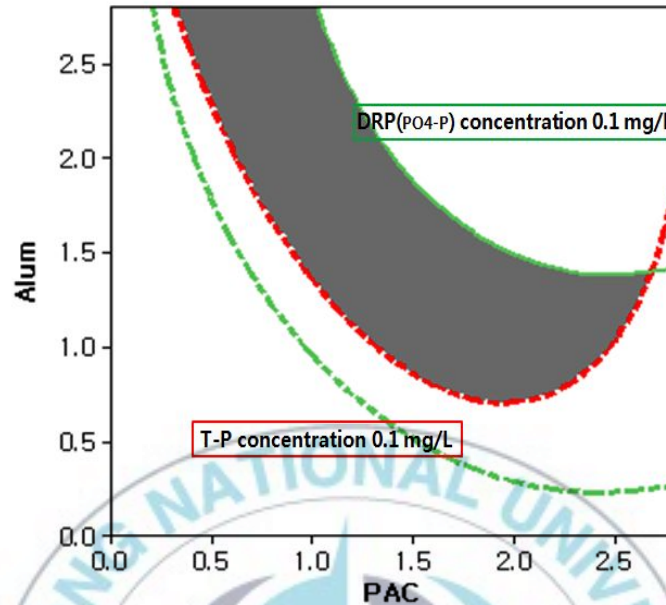


Fig. 4.41 Overlaid contour plot of TP and DRP using PAC and alum.

2차 등고선 그래프와 3차표면 그래프를 나타내었을 때 반응이 최적화되는 요인 수준의 영역을 대략적으로 알 수 있으나 정확한 수치는 알 수 없다. 본 연구에서는 MINITAB프로그램 중 '반응최적화' 도구를 이용하여 인의 농도를 최소화 하는 것을 목표로 정하여 측정값 중에서 상한 값과 목표 값을 정하여 최적화 하였다. 그 결과 Fig 4.42로 나타내었다. Fig 4.42에서 수직인 선인 PAC와 Alum의 Al:P mol 비의 값을 조절하여 최소의 인의 농도를 얻은 결과 주어진 조건에서 각각 2.00(Al:P mol ratio)와 2.45(Al:P mol ratio)를 얻을 수 있는 것으로 예측되었다.

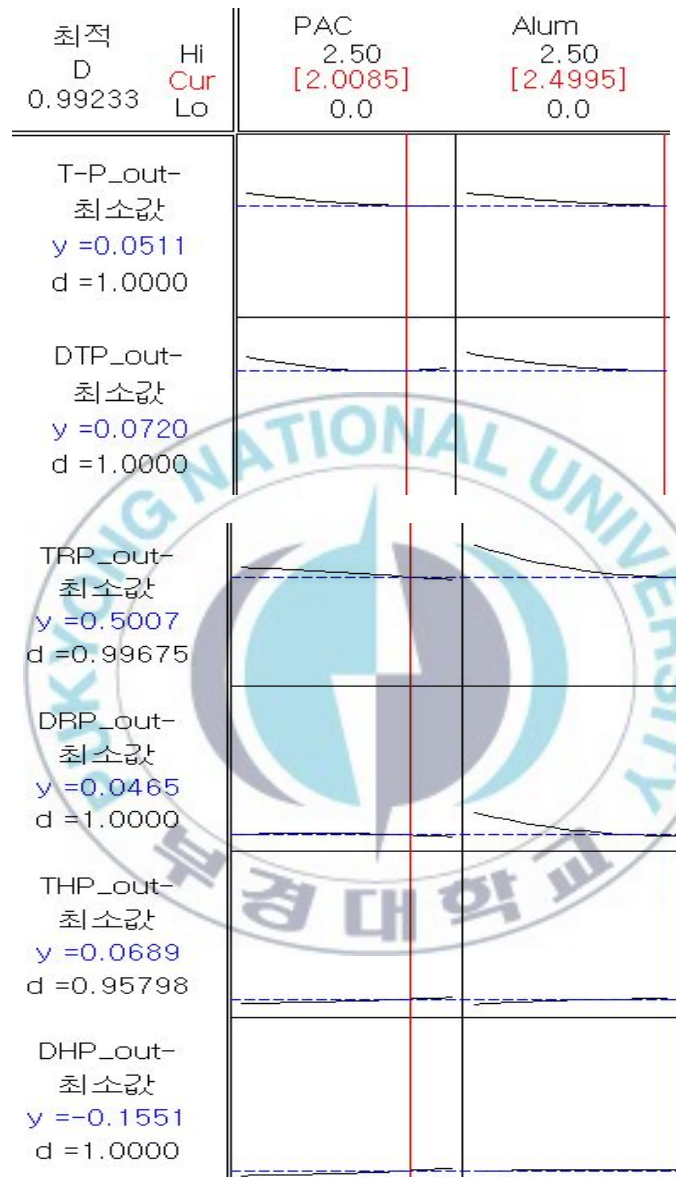


Fig. 4.42 Optimization Conditions for the concentration of Phosphorus fraction using response optimization tool.

제 5 장 결론

1. 생물반응조 내의 TP농도는 평균 15.369mg/L 이었으며, 다른 형태별인 은 DTP, TRP, THP로 각각 3.753mg/L(24.4%), 4.354mg/L(28%), 4.01mg/L(26%)로 나타났으며, 그 외 현탁성 인이 11.62mg/L (TP-DTP) 전체 75%로 높은 비율로 존재하였다. 생물반응조 유출수의 TP농도는 평균 2.204mg/L 이었으며, DTP 평균농도가 1.915mg/L(87%) 로 TP중 용존성 인이 87% 차지하고 있다. 인의 다른 형태별 평균농도는 TRP, THP로 각각 1.927mg/L(87%) , 0.274mg/L(12%)로 TRP의 분포가 높게 나타났다.
2. 생물반응조 부유물 혼합액에서의 TP와 TDP, TRP, DRP에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000으로 1%이하의 높은 유의성을 보였으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R^2 값은 대략적으로 0.800로 종속변수의 80%의 설명 가능한 높은 상관관계를 보였다. 또한 F-검정결과 제곱부분보다 선형부분이 더 반응에 기여하는 것으로 확인되었다. 그러나 THP, DHP에 대해서는 결정계수 R^2 값도 0.269, 0.407로 회귀모형에 대해 낮은 상관관계와 유의성을 가졌다.
3. 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 방류수질을 만족하는 TP농도를 위한 최적 PAC 과 alum 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건 영역을 찾을수 있었다. 응집제 PAC와 alum 주입 비율이 무기 단분자 응집제인 alum보다는 무기 고분자 응집제인 PAC의 주입하는 양이 많을수록 기준에 만족하는 인의 농도에 대해 접근성이 좋았다.

4. 생물반응조 유출수의 TP농도는 평균 2.204mg/L 이었으며, DTP 평균 농도가 1.915mg/L(87%) 로 TP중 용존성 인이 87% 차지하고 있다. 인의 다른 형태별 평균농도는 TRP, THP로 각각 1.927mg/L(87%), 0.274mg/L(12%)로 TRP의 분포가 높게 나타났다. 이로써 생물학적 처리로 용존성 인을 제거하기가 어렵다는 것을 알 수 있다.
5. 생물반응조 유출수에서의 TP와 TDP, TRP, DRP에 대한 유의성 검정결과 P값이 0.000으로 1%이하의 높은 유의성을 보였으며, 회귀모형을 설명할 수 있는 결정계수 R2값은 대략적으로0.800로 종속변수의 80%이상의 설명 가능한 높은 상관관계를 보였다. 또한 F-검정 결과 제곱부분보다 선형부분이 더 반응에 기여하는 것으로 확인되었다. 그러나, THP, DHP에 대해서는 결정계수 R2 값도 0.585, 0.769로 생물반응조 부유물 혼합액에서의 결과보다 높은 수치였으나 회귀 모형에 대해 낮은 상관관계와 유의성을 가졌다.
6. 2차원 등고선 그래프와 3차원 표면 그래프를 통해 방류수질을 만족하는 TP농도를 위한 최적 PAC 과 alum 의 주입량(Al:P mol ratio) 조건 영역을 찾을수 있었다. 생물반응조 유출수에서는 생물반응조 부유물 혼합액의 결과와 상반대는 응집제 PAC와 alum 주입 비율이 무기 고분자 응집제인 PAC보다는 무기 단분자 응집제인 alum의 주입하는 양이 많을수록 Al 침전물이 형성이 증가되어 그 침전물 (Al(OH)₃)에 용존성 인의 흡착등으로 반응이 일어나 기준에 만족하는 인의 농도에 대해 접근성이 좋았다.

7. 중첩 등고선 그래프와 반응최적화 도구를 이용하여 현장에서 인의 농도를 파악하는데 주로 사용하는 TP 와 DRP 값을 변수로 설정하여 인의 농도를 0.1mg/L까지 최소화하는 것을 목표로 하여 최적화 한 결과 생물반응조 부유물질 혼합액의 경우에는는 PAC와 alum이 각각 2.8, 1.97 Al:P mol비의, 생물반응조 유출수의 경우 2.0, 2.5 Al:P mol비의 응집제 주입량 조건을 찾을 수 있었다.
8. 방류수 수질기준에 적합한 인의 농도를 최소화 하기위해 반응분석법을 통해 실험계획을 세워 실험을 실시한 결과 최적의 응집제 PAC와 alum 의 Al:P mol비에 따른 응집제 주입량을 조건을 알수 있었으며, 실험을 통해 얻은 측정값과 예측값을 비교하였으나 반응성 인(THP, DHP)를 제외한 나머지는 측정값과 예측값이 비슷한 경향을 보였다.

참 고 문 헌

- Amirtharajah, A. and Mills, K. M., 1982, Rapid Mix design for mechanisms of alum coagulation, J.AWWA, 74(4), 201
- Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., 1990. Coagulation process destabilization, mixing, and flocculation,. In Water Quality and Treatment, 4th Ed., McGraw-Hill, NY.
- APHA, AWWA, WPCF, 1998, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th ed., American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environmental Federation, Washington D.C, USA
- Aveston, J. 1965, Hydrolysis of aluminum Ion : Ultracentrifuge and Acidity measurement. J. Chem. Soc. London 4483-4443
- Bersillon, J. L, Brown, D. W. and Fiessinger, F. and Hem, J. D, 1978, Studies of hydroxy-aluminum complexes in Aqueous solution. J. Res. U. S. Geol. Survey, 6(3), 325-337
- Bersillon, J., Hsu, P., Fiessinger, F., 1980, Characterization of hydroxy-aluminum solution, J of soil. Sci. soc. Of Amer., 44(3), 630
- Dempsey, B.A., 1984, Removal of naturally occurring compounds by coagulation and sedimentation, CRC critical Reviews in Environmental Control, 14(4), 311

- Dempsey, B.A., 1989, Reaction between fulvic acids and aluminum,
In Aquatic Humic Substances ; Influence on the fate and
treatment of pollutant, Acs
- Flynn, C.M., 1984, Hydrolysis of inorganic iron(III) salts, *Chemical
review*, 84, 31-41.
- John Bratby, 2006, Coagulation and Flocculation in Water and
Wastewater Treatment", 2nd.Ed., IWA Publishing, London
Seattle, pp. 119-149
- Jian-Ping Wang, Yong-Zhen Chen, Xue-Wu Ge, Han-Qing Yu, 2007,
Optimization of coagulation-flocculation process for a
paper-recycling wastewater treatment using response
surface methodology, colloid and surface A: Physicochemical
and Engineering Aspects.
- Hem, J. D and Roberson, C. E , 1967, Form 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
- Hem, J. D and Roberson, C. E , 1967, Form 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
- Hsu, P.H and Bates, T., 1964, Formation of X-ray amorphous and
crystalline aluminum hydroxides, Mineral Magazine, 33, 749-768

- Henter, K. K., and Liss, P. S., 1979. The surface charge of suspended particles in estuarine and coastal water, *Nature*, 282, 823-825
- Khuri, A.I. and Cornell, J.A., 1996, Response surface, Design and analysis, 2nd ed. Marcel Dekker Inc., New York.
- Kim S. H., Cho D. I., Lee M. S., Oh B. S., Kim J. H. and Kim I. S., 2009. SEAHERO R&D program and key strategies for the scale-up of a seawater reverse osmosis (SWRO) system, *Desalination*, 238, 1-9.
- Knight, R.J. and Sylva, R.N., 1974, Precipitation in hydrolyzed iron(III) solutions, *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, 36: 591-597.
- Knops F., Hoof S., Futselaar H. and Broens L., 2007. Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis, *Desalination*, 203, 300-306.
- Mallevalle, J., Odendaal, P. E. and Wiesner, M. R., 1996. Water treatment process, McGraw-Hill.
- Matijevic, E. and Janauer, G. E., 1966, Coagulation and reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed metal ions. II. Ferric nitrate, *Jour. Colloid and Inter sci*, 21, 197-223
- Mesmer, R. E and Baes, C. F., 1971, Acidity Measurements at Elevated Temperature. V. Aluminum ion Hydrolysis, *Inorg. Chem.* 10, 2290-2296
- Neihof, R. A., and G. L. Loeb., 1972, The surface charge of particulate matter in seawater. *Limnol. Oceanogr*, 17, 7-16

Nilsson, J. and Hallstrom, B., 1991. Deviations in the fouling resistance of ultrafiltration membranes due to clean membrane permeability variations, *J. Membrane Sci.*, 67, 177.

Rittmann, B.E., and McCarty, P.L., 2002, Environmental Biotechnology, McGraw-Hill Korea(한영판), pp. 579-590

Shahin Ghafari, Hamidi Abdul Aziz, Mohamed Hasnain Isa, Akbar Zinatizadeh, 2009, Application of response surface methodology(RSM) to optimize coagulation-flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride(PAC) and alum, *Journal of Hazardous Materials* p650-656

Snoeyink, V.J. and Jenkins, D., 1980, *Water Chemistry*, John Wiley and Sons, NY.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1962, Chemical aspects of coagulation, *J. AWWA.*, 56:1:971-994.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, *Aquatics Chemistry*. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.

Sylva, R.N., 1972, The hydrolysis of iron(III), *Reviews of Pure and Applied Chem.*, 22: 115-132.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L. and David, S. H., 2003. Wastewater engineering: treatment and reuse, 4th ed., Metcalf & Eddy Inc., Boston, McGraw-Hill.

Trinh Thuy Khanh 2009, Optimization of Coagulation Process for a Drinking Water Treatment Using Response Surface Methodology(RSM)", 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.

- Van der Woude, J.H.A. and de Bruyn, P.L., 1983, Formation of colloidal dispersions from supersaturated iron(III) nitrate solution. Part I: Precipitation of amorphous iron hydroxide, *Colloides and Surfaces*, 8: 55-78.
- Weber, W. J., 1972. *Physicochemical processes for water quality control*, Wiley-Interscience, New York.
- 고광백, 2002, 폐구처리공학, 동화출판사
- 곽종운, 2009, 물리·화학적 수처리 원리와 응용, 성안당
- 김현구, 2009, 활성슬러지공정 내 철염과 PAC 주입시 인 제거 효과 연구, 경기대학교 환경공학과 석사학위논문
- 석진국, 2003, 전용집 생물막 공정을 이용한 하수의 고도처리 및 재이용에 관한연구, 공주대학교 환경공학과 석사학위논문
- 안수경, 2004, 응집-UF정수 공정을 위한 최적 응집 조건의 결정, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.
- 안태석, 김범철, 조규송, 1989, 소양호에서의 Alkaline Phosphatase 활성도의 Kinetics, *한국육수학회지*, 22(3), pp. 219-225
- 우승순, 1993, 하수처리장에서의 인의 거동과 존재형태에 관한 연구, 강원대학교 토목공학과 석사학위논문
- 윤광현, 2009, Al(III) 가수분해종 분석법을 이용한 상용응집제의 응집특성에 관한 분석, 부경대학교 환경공학과 석사학위논문.
- 이상민, 임경호, 2010, Simultaneous precipitation 공정이 생물학적 고도처리 공정 미생물 활성에 미치는 영향, *한국도시환경학회지*, 10(1), pp,111~ 123

조성렬, 김충래, 김학성, 1996, 활성슬러지법에 의한 하수처리공정별 인의 거동에 관한 연구, 한국수질보전학회지, 23(4), pp.377~382

한승우, 강임석 2010, 응집공정을 이요한 하수처리 중의 인 제거, 대한환경공학회지.

환경부, 2010, <http://www.me.go.kr>

환경부, 2009, 하수처리시설 총인 처리강화 시범운영 연구, 환경부 보도자료, 서울

황보봉형, 1998, 정수공정 개선을 위한 Al(III)염 응집제와 Fe(III)염 응집제의 비교, 부경대학교 환경공학과 석사학위 논문

황응주, 천효창, 2009, 생물공정 처리수의 PAC (poly Aluminum Chloride)응집에 의한 고효율 인 제거 특성, 대한환경공학회지, 31(8), pp.673~678



- 감사의 글 -

대학원 생활을 시작 한지 엇그제 같은데 논문을 마치면서 벌써 졸업이라는 끝과 사회생활의 시작을 준비하는 지금 그동안 저에게 도움을 주셨던 모든 분들께 이 글을 통해 감사의 인사를 드립니다.

논문이 완성하기까지 부족한 저에게 많은 학문적 배움을 지도 해주신 이병헌 교수님께 감사의 인사를 드리며, 또한 세심한 지도와 격려를 해주신 강임석 교수님을 비롯한 여석준 교수님, 김일규 교수님, 김상단 교수님, 이제근 교수님, 이태운 교수님께도 이 기회를 통하여 감사드립니다.

실험실 생활을 하면서 자주 뵙지는 못했지만 아낌없이 조언과 격려 해주시는 은주선배님, 대수선배님, 성재선배님, 은정선배님, 정인선배님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 용덕선배님, 강현선배님, 재성선배님, 명환선배님! 실험실 후배라고 신경써주시고 잘해주셔서 감사했습니다. 그리고 위생방 대장 창욱선배, 부대장 상업선배, 재신언니, 그리고 막내 근영이! 대학원와서 처음에 낯설고 어색해했는데 지금 이 자리까지 왔습니다!ㅋㅋㅋ 편하게 대해주시고 챙겨주셔서 감사했습니다. 제가 표현을 못해서 그렇지 항상 고맙게 생각하고 있습니다.^^

위생방 옆 상수방 사람들! 먼저, 정선언니~ 제가 대학원 면접 보러 왔을때 제일 먼저 본 사람이 언니였는데 그때부터 지금까지 잘 잘해주셔서 감사했어요. 그리고 광훈선배랑 동진선배! 제가 말수도 없고 조용한 편이라서 좀 다가가기 힘들어했는데 먼저 다가와주시고 편하게 해주셔서 감사했습니다. 남은 1년 열심히 해서 꼭 좋은 결과 있길 바래요^^, 그리고 내친구 주희야~ 대학교를 넘어 대학원까지 이렇게 같이 지내서 얼마나 좋았는지 모른다 ㅋㅋ 힘들때 니가 있어서 얼마나 의지가 되었는지 모르지? 내가 먼저 가서 자리잡고 있을게 ㅋㅋ 나도 이제 논문 준비 잘하고 파이팅! 연락자주할게 ^^

그리고 위생방 친구 은미야~ 처음에 어색하고 낯설어서 좀 힘들었는데 그래

도 2년동안 나 힘들때 기쁠때 니가 옆에 있어서 얼마나 좋았는지~~ㅋㅋ 니가
나에게 많은 힘이 되어주었어~ 고마워^^ 앞으로도 연락 자주하고 지내자 ㅋ
ㅋ

이번에 졸업하는 09년도 동기들 은미, 혜민, 보배!! 2년 동안 수고 많았고~^^
사회에 나가서도 잘 해낼 꺼라 믿는다! 졸업 진심으로 축하해ㅋㅋ

그리고 바쁘다는 핑계로 자주 연락도 못하고 소홀히 했던 친구들 선이, 누리,
혜원, 연경, 민아, 수정, 승희, 지민에게도 연락 자주 못해서 미안하고 이해해
줘서 고마워!!

지금 이 자리까지 오기까지 무엇보다도 가족의 힘이 큼니다. 엄마 아빠! 학교
다닌다고 바쁘다고 집에 신경도 못쓰고, 없는 살림에 큰딸 대학원까지 보내서
공부 시켜주셔서 감사합니다. 많이 기다리셨죠? 앞으로 효도할게요! 그리고
동생 인숙아, 재열아! 학교 다닌다고 별로 신경 못써주고 해서 미안하고 앞으
로 열심히 살자~

마지막으로, 저를 아는 모든분들께 감사의 인사를 드리며 이 논문을 바칩니다.