

급속교반조건에서 Alum 응집제의 가수분해종 분포특성과 유기물특성변화

Characterization of Natural Organic matter by Rapid Mixing Condition

송유경¹ · 정철우^{2,*} · 손희종³ · 손인식¹

Yu-Kyung Song¹ · Chul-Woo Jung^{2,*} · Hee-Jong Son³ · In-Shik Sohn¹

1 부경대학교 토목공학과

2 울산산업진흥 TP 전략산업기획단

3 부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2006년 3월 20일 논문 접수: 2006년 8월 3일 최종 수정논문 채택)

Abstract

The overall objective of this research was to find out the interrelation of coagulant and organic matter during rapid mixing process and to identify the change of organic matter by mixing condition and to evaluate the effect of coagulation pH. During the coagulation, substantial changes in dissolved organics must be occurred by coagulation due to the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates. Increase in the organic removal efficiency should be mainly caused by the removal of microflocs formed during coagulant injection. That is, during the mixing period, substantial amount of dissolved organics were transformed into microflocs due to the simultaneous formation of microflocs and NOM precipitates. The results also showed that 40 to 80% of dissolved organic matter was converted into particulate material after rapid mixing process of coagulation. During the rapid mixing period, for purewater, formation of dissolved Al(III) (monomer and polymer) constant by rapid mixing condition, but for raw water, the species of Al hydrolysis showed different result. During the rapid mixing period, for high coagulant dose, Al-ferron reaction increases rapidly. At A/D(Adsorption and Destabilization) and sweep condition, both Al(OH)₃(s) and dissolved Al(III) (monomer and polymer) exist, concurrent reactions by both mechanism appear to cause simultaneous precipitation.

Key words: coagulation, rapid mixing, microflocs, dissolved organic, hydrolyzed Al(III)

주제어: 응집, 급속교반, 미세플록, 용존성유기물, 가수분해종

*Corresponding author Tel: +82-52-219-8562, FAX: +82-52-289-8334, E-mail: cwjung@uria.or.kr (Jung, C.W.)

1. 서론

정수처리공정에서 응집공정은 가장 중요한 공정중의 하나이다. 응집공정은 수중의 유기물질과 입자상 물질을 응집제를 이용하여 플록을 형성시키는 공정이다. 효과적인 응집공정의 운전은 침전효율을 증가시켜 수중에 잔존하는 유기물질의 농도를 최소화함으로써 처리수의 수질을 향상시키고 여과지에 수질부하를 적게 하여 여과 지속시간을 연장시킬 수가 있다. 정수공정 중에서 중요한 공적인 응집공정을 최적화하기 위해서는 원수특성, 응집제 첨가에 따른 금속염 응집제의 가수분해 특성, 교반조건에 의한 영향 등 다양한 변수가 고려되어야 한다. 그중 응집제 선정과 교반조건에 대한 설계는 가장 중요한 요소라 하겠다. 응집제는 양질의 처리수를 얻기 위한 중요한 인자로서 처리수의 수질뿐만 아니라 슬러지 발생량, 운전의 안정성 및 용이성 등 다양한 분야에 많은 영향을 미친다. 응집공정이 정수처리 공정에 도입된 이래 가장 널리 사용되고 있는 응집제는 황산알루미늄(alum)이며 최근에 무기고분자 응집제인 PACl(polyaluminum chloride) 등이 사용되고 있다. 응집공정에서 교반조건은 금속염의 가수분해와 밀접한 상관관계를 가지며 급속교반강도와 교반시간에 따라 응집공정에 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다. 수용액상에 금속염 응집제인 alum을 첨가하면 간단한 구조의 모노머성 Al(III), 폴리머성 Al(III) 형성과정을 거쳐 최종 가수분해산물인 Al(OH)₃(s) 성분으로 전이된다. 금속염 응집제인 alum의 경우 수중에서 수산화알루미늄 Al(OH)₃(s)로 변하기까지의 시간이 매우 짧으므로(1~7sec) 빠른 시간내에 응집제를 높은 교반강도로 오염물질과 접촉시켜 주어야 흡착·전하중화에 의한 응집을 유도할 수 있다 (Amirtharajah and Mills, 1982; Amirtharajah, and O'Melia, 1990; David, and Parker, 1992). 이와같이 Al(III)의 가수분해 및 침전물 형성(precipitation)에 대한 메커니즘의 이해는 응집제의 특성과 응집효과의 분야에서 중요한 부분이다. 특히 Al(III)계 응집제의 특성에 있어서 가수분해 반응이 중요성을 갖는 이유는 가수분해가 진행되는 동안 형성되는 각종 Al(III)의 가수분해 종이 각기 다른 응집 특성을 나타내기 때문이다. 예로서 가수분해 종 중에

서 폴리머성 Al(III)은 높은 양전하를 띠고 있고 흡착성이 높아 대부분 음전하를 띠고 있는 수중의 입자상 물질의 전하 변이에 가장 효율적인 가수분해 종으로 알려져 있다(Pouillot and Suty, 1992). 가수분해 경로를 통하여 형성되는 폴리머성 Al(III)과 침전물형태의 알루미늄인 Al(OH)₃(s)가 형성되는 반응 속도 또한 응집에 있어 중요한 고려사항이다. 왜냐하면 응집제 투입직후 가수분해 속도에 따라서 응집에 작용하는 Al(III)종의 분포가 다르기 때문이다. 이에 따라, 급속교반공정에서 금속염 응집제의 가수분해 특성 연구는 중요한 부분이라 할 수 있다. 이러한 급속교반중에 발생하는 유기물의 거동 파악은 응집공정의 안정적인 운전을 위해서는 필수적인 연구임에도 불구하고 현재 급속교반조건에 따라 발생하는 가수분해 종분포특성과 유기물의 거동 파악에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다. 또한 많은 연구자들은 응집제 자체에서 발생하는 Al(III) 가수분해종의 구조 분석에 중점을 두고 연구를 실시하였으며 실제 급속교반과정에서 발생하는 Al(III) 가수분해 종의 변화에 대해서는 연구가 진행되지 못하였다(Wang et al., 2003; Tang et al., 2004). 따라서 본 연구에서는 급속교반공정중에 교반강도와 교반시간에 따른 유기물의 성장별 거동을 파악하고자 하였으며 또한 급속교반조건에 따른 가수분해 분포특성을 살펴보고자 하였으며 마지막으로 응집 pH에 따른 유기물의 변화특성과 가수분해 분포특성을 조사하고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 원수의 수질특성 분석

응집실험에 사용된 시수는 휴믹산을 이용한 인공시수와 낙동강 원수가 사용되었다. 휴믹산을 이용한 인공시수는 NaHCO₃를 이용하여 알카리도를 50~60mg/L(as CaCO₃)로 유지시켰으며 초기 DOC 농도는 약 4mg/L로 조정하여 사용하였다. 휴믹산을 이용한 인공시수는 시그마사에서 판매하는 휴믹산을 사용하여 휴믹산의 저장용액은 10g의 휴믹산을 취하여 30%의 NaOH 용액에 첨가하여 hot plate를 이용하여 고온을 유지하면서 5일 간 녹인 후 3일 동안 침전시켜 0.45 μ m 필터를 이용하여 입자상 물질을 제거한 후 사용하였다. 낙동강 원수는 하류부인 물금지역

Table 1. Characteristics of raw water

Item	Unit	Nakdong river water	Humic acid
Temp.	-	13~22	18~20
pH	-	7.4~7.8	7.2
Turbidity	NTU	0.2	0.2
UV254	cm-1	0.045~0.06	0.113
TOC	mg/L	3.5~4.5	4.0
Alkalinity	mg/L as CaCO ₃	45~50	45~50

에서 취수하여 원수 성상이 변화하는 것을 막기 위해서 운반 즉시 실험을 수행하였다. **Table 1**은 실험에 사용된 2가지 종류의 원수의 수질 특성을 나타내고 있다. 인공시수의 경우와 마찬가지로 낙동강 원수는 입자상물질의 영향을 최소화하기 위하여 시수 채취 후 1.2µm filter를 이용하여 입자상물질을 제거한 후

실험을 실시하였다.

2.2. 유기물의 성상별 분류

수중의 용존 유기물질 성상별 분류는 XAD-4 수지 (Supelite DAX-4, Supelco, U.S.A.)와 XAD-8 수지 (Supelite DAX-8, Supelco, U.S.A.)를 이용하여 원수를 소수성 물질(hydrophobic fraction: HPO), 친수성 물질(hydrophilic fraction: HPI)로 분류하였다. XAD-8 수지에 흡착된 부분을 0.1 N-NaOH로 탈착시킨 것을 소수성 물질, XAD-8 수지를 통과하여 나온 유출수를 다시 XAD-4 수지가 충전된 컬럼을 통과하여 나온 유출수를 친수성 물질로 분류하였다(Thurman and Malcom, 1981; Collins et al, 1986). 수지를 이용한 유기물 성상별 분류 모식도를 **Fig. 1**에 나타내었다.

Water sample
: filtered with 0.2 µm membrane filter and acidified to pH 2

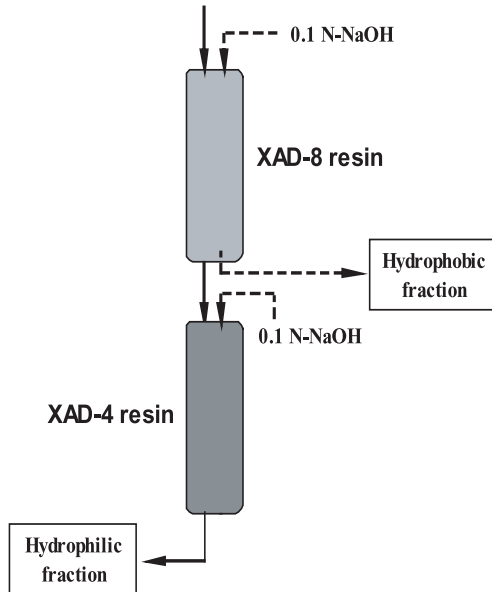


Fig. 1. Analytical procedure for NOM fractionation.

2.3. 응집실험(Jar-Test)

급속교반중에 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해종의 분포특성과 유기물의 거동을 파악을 조사하기 위해서 일반적으로 많이 사용되고 있는 Al(III)계 응집제인 Alum(Al₂(SO₄)₃ · 16H₂O)을 사용하였다. 응집 실험에 사용된 jar-tester는 2L용량의 사각형 jar로 paddle(two-blade)식 임펠러를 사용하였다. 응집제 주입은 0.25M stock solution을 제조하여, 실험 중 응집제의 급격한 성상변화에 의한 영향을 최소화하기 위해서 24시간 전에 10g/L dosing solution을 제조하여 사용하였다. 응집제 주입량은 0.05mM, 0.1mM, 0.15mM로 주입하였다. **Table 2**는 본 실험

Table 2. Chemical characteristics of coagulants.

	Conc.(mg/L)	Al _a	Al _b	Al _c
Alum	1 × 10 ⁴	83%	8%	9%

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

에 사용된 Alum 응집제 자체의 Al(III) 가수분해 종 분포특성을 나타내었다. Alum의 경우 모노머성 Al(III)이 83%, 폴리머성 Al(III)이 8%, 침전물형태의 Al(III)이 9%로 분포되어 있었다. 교반강도의 영향을 조사하기 위하여 급속혼화의 교반강도는 교반강도가 작은 $G = 150\text{sec}^{-1}$, 교반강도가 큰 $G = 550\text{sec}^{-1}$ 의 2가지 교반강도에서 교반시간을 변화시키며 실험을 수행하였다.

2.4. Al(III) 가수분해 종의 특성실험

급속교반조건에 따른 Al(III) 가수분해 종 분포 실험에 사용된 시수는 Al(III)의 가수분해 반응시 순수 Al(III) 가수분해 종 변화를 살펴보기 위하여 순수와 실제 정수장 조건에서 영향을 살펴보기 위하여 낙동강원수를 사용하여 비교 분석하였으며 사용된 순수의 경우 응집제 주입시 가수분해 현상을 유도하기 위하여 순수제조는 NaHCO_3 를 사용하여 이온강도를 0.1N로 조정하였으며 알카리도는 50mg/L로 고정하였으며 초기 pH 7.2에서 실험을 실시하였다. Al(III) 가수분해종을 분석하는 다양한 방법중 착화합제와 반응율에 기초한 방법으로는 8-quinolinol chloroform 추출방법, 페론 (8-hydroxy-7-iodoquinoline-5-sulfonic acid) 방법, aluminon 방법등이 있으며 기기분석방법으로는 Al NMR과 FI-IR 분석방법 등이 있다. 이 중에서 페론 방법은 간단하고 정확하여 많은 연구자들에 의하여 사용되고 있으며 페론 분석법에 의하여 분류된 Al(III) 가수분해종은 Al NMR와 FI-IR 분석방법에 의하여 최근 재검증된 방법으로서 신뢰성이 입증된 바 있다 (Parker and Bertsch, 1992; Akitt et al, 1972; Ishikawa et al, 1999). 본 연구에서는 Al(III) 가수분해종의 특성을 조사하기 위하여 착화합제와의 반응율에 기초로 한 페론 분석법을 통하여 특성실험을 실시하였다. 페론과 Al(III) 가수분해종과의 상호반응은 (1) 모노머성 Al(III) 가수분해 종은 페론과 빠르게 반응하여 흡광도가 즉시 일정하게 되며 (2) 폴리머성 Al(III)은 페론과 일정시간동안 일정속도로 반응하여 평형에 이르면 흡광도가 일정하게 되며 (3) 침전물 형태의 Al(III) 가수분해종은 페론과 반응하지 않는다는 사실을 기초로 하였다. Al(III) 가수분해종 분석을 위한 Al(III) 표준용액은 모노머성 Al(III) 성분만을 포함하게 만들어 시료의 적정 농도범위에 맞

게 희석하여 사용하였다(Jardine and Zelazny, 1986; Parker and Bertsch, 1992; 정등, 2004).

이때 Al(III)과 페론 사이의 반응관계는 아래와 같이 나타낼 수 있다(Smith, 1971).

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

여기서, Al_a = 모노머성 Al(III)

Al_b^0 = 0 시간에 용액내에 존재하는 폴리머성 Al(III)

Al_t = t 시간에 페론과 반응한 Al(III)

k = Al_b 종의 1차 반응속도 상수

본 연구에서는 Jardine and Zelazny(1986)의 연구에서 사용된 페론분석법을 기초로 하였다. 또한 페론분석법에 의한 가수분해 특성실험은 적용된 응집조건에서 형성된 Al(III) 가수분해 분포를 현황을 나타내고 있다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 급속교반 강도에 따른 유기물 거동

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

응집제 주입농도에 대한 영향을 살펴보면 응집제

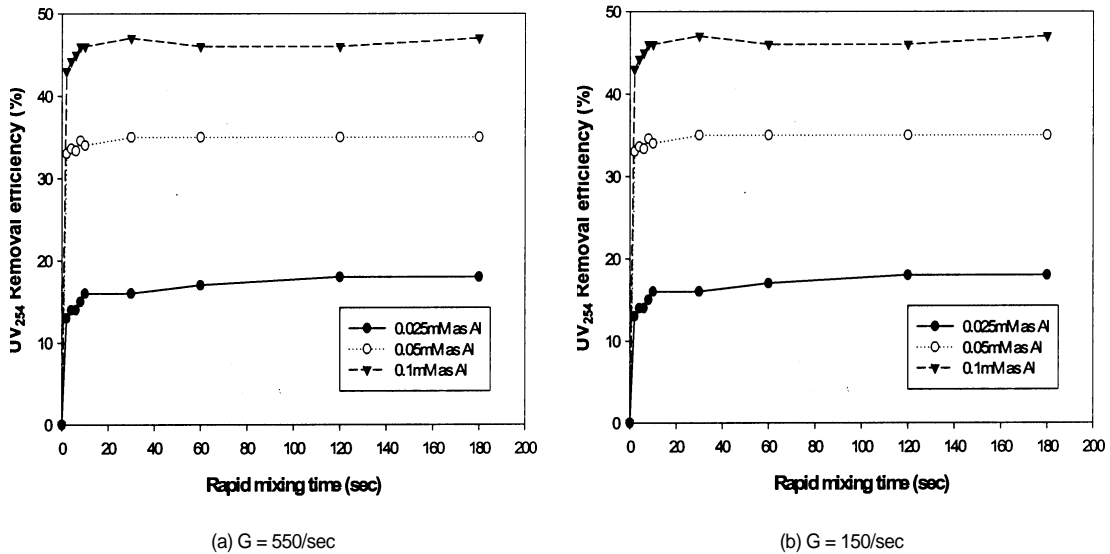


Fig. 2. Changes in UV₂₅₄ as a function of coagulation condition and coagulant dose (coagulant = alum, Raw water).

주입농도를 0.025mM로 주입한 경우 약 20% 미만의 제거율을 보인 반면 응집제 주입량을 0.05mM 이상 주입한 경우 35% 이상의 제거율을 보이고 있다. 또한 응집제 주입량에 대한 영향을 살펴보면 0.05mM 이상의 주입량에서는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)와 동일한 실험조건에서 교반강도를 G = 150/sec에서 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. Fig. 2(a)와 마찬가지로 응집제 첨가후 초기 10초내에 반응이 거의 일어남을 알 수 있으며 10초에서 180초까지 거의 유사한 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 응집제 주입량의 영향을 살펴보면 응집제 주입량이 증가 할수록 유기물 제거율의 차이를 보이고 있다. 응집제 주입량이 0.025mM인 경우 약 18%, 0.05mM에서는 약 30%, 0.1mM에서는 약 15%의 제거율을 보이고 있으며 Fig. 2(a)의 교반강도 G = 550/sec에서 응집제 주입량에 대한 실험결과와 다소 차이가 발생하고 있다. 이는 교반강도의 차이에 의하여 유기물 제거율의 차이가 발생함을 알 수 있다. 즉 교반강도가 높을수록 응집제가 수중에 골고루 분산되어 수중의 유기물의 입자 불안정화를 증대시켜 유기물 제거율이 높게 나타난다. 응집제의 가수분해 반응은 매우 빠르게 발생하므로 응집제 첨가와 동시에 수중에서 골고루 분산시켜주는 높은 교반강도에서는 응집제 주입량의 영향을 적게 받으며

낮은 교반강도에서는 상대적으로 응집제 주입량의 영향이 크게 나타난다고 판단된다. 정등(2004)의 연구에서도 교반강도와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해 종분포 변화를 살펴본 결과 교반강도에 따른 영향이 발생하였음을 알 수 있다.

Fig. 3은 Fig. 2와 동일한 실험조건에서 휴믹산을 이용한 인공시수를 제조하여 응집제 주입량에 따른 용존성 유기물질의 변화를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 원수를 사용한 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 휴믹산을 이용한 경우 원수와 마찬가지로 교반시간 초기 10초 정도에 모든 반응이 발생하였으며 10초 이상의 경우 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 유기물 제거율을 살펴보면 응집제 주입량이 0.025mM인 경우 약 40%의 제거율을 보이고 있으며 0.05mM 이상에서는 거의 80%의 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 또한 0.05mM 이상의 응집제 주입량에서는 거의 유사한 제거율을 보이고 있다. Fig. 1의 원수를 사용한 경우에 비하여 동일한 응집제 주입량에서 상대적으로 높은 제거율을 보이고 있다. 이는 원수의 경우 다양한 유기물이 혼재되어 있어 응집에 의한 제거가 어려우나 인공시수의 경우 휴믹산 단일 물질로 구성되어 있으므로 응집에 의한 효과가 상대적으로 크게 나타나는 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3(b)의 교반강도 G = 150/sec에서 응집제 주입량

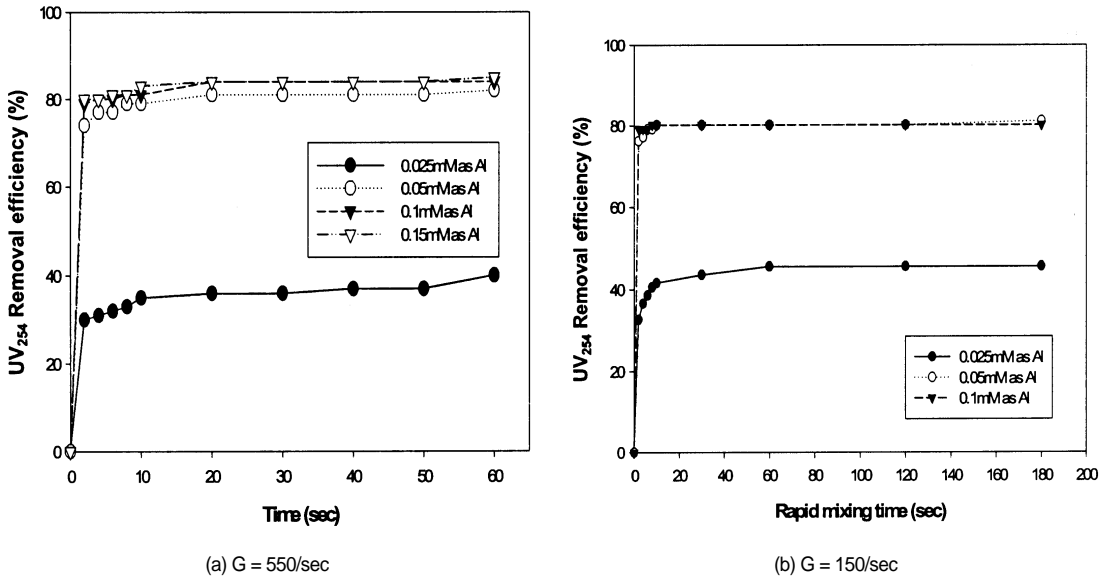


Fig. 3. Changes in UV₂₅₄ as a function of coagulation condition and coagulant dose (coagulant = alum, Humic acid).

이 0.05mM 이상에 약 80% 정도의 유사한 제거율을 보이고 있다. Fig. 2(b)의 원수의 경우 0.05mM 이상의 응집제 주입량에서는 유기물 제거율의 차이가 발생하였으나 단일물질로 구성된 휴믹산의 경우 응집제 주입량이 0.05mM 이상에서는 유기물의 차이가 발생하지 않음을 알 수 있다. 이는 앞선 설명한 바와 같이 원수의 경우 다양한 유기물이 혼재되어 있어 응집조건에 대한 영향이 민감하게 작용함을 알 수 있으나 휴믹산 단일물질로 구성된 인공시수의 경우 교반강도의 영향보다는 응집제 주입량의 영향이 더 크게 작용함을 알 수 있다.

3.2. 유기물 성상별 거동변화 및 가수분해 종 분포변화

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

펴보았다. Fig. 4은 응집제 주입량에 따른 급속교반과정중에 발생하는 탁도 변화와 입도분포변화를 나타내었다. Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 용존성 유기물질만이 존재하는 시수에 응집제를 첨가한 경우 급속교반중에 탁도의 변화가 일어나고 있음을 알 수 있으며 또한 응집제 주입량이 증가할수록 탁도가 더 많이 증가함을 알 수 있다. 이는 응집제 첨가에 따라 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어 미세플러키 많이 형성되기 때문이다. 그리고 급속교반시간에 따라 탁도증가를 살펴보면 급속교반초기 10초 사이에 거의 대부분이 입자상물질로 전환됨을 알 수 있다. 초기 탁도는 0.1 NTU로 거의 검출되지 않았으나 그림에서 알 수 있듯이 응집제 주입후 교반이 진행되는 동안 탁도는 증가함을 보여 주고 있으며 급속교반후에 높은 탁도값을 보이고 있다. 또한 유기물 성상별 탁도 생성정도를 살펴보면 소수성 성분에 비하여 친수성 성분의 경우 더 높은 탁도값을 보이고 있는데 이는 친수성 성분의 경우 소수성 성분에 비하여 미세입자가 상대적으로 더 많이 생성되었기 때문이다. Fig. 4(b) 급속교반 1분 후 수중의 입도 분포 변화를 살펴보았다. 그림에서 나타난 바와 같이 입자상 물질을 제거한 원수의 경우 입자상물질이 거의 나타나고 있지 않음을 알 수 있다. 그러나 급속교반 공정후 입도

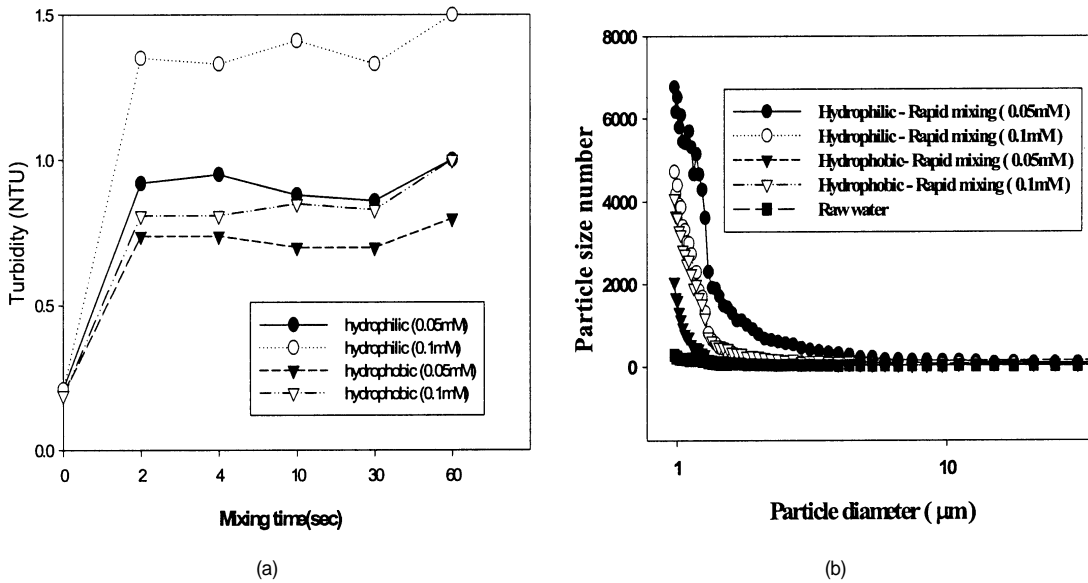


Fig. 4. Changes in turbidity and particle size distribution as a function of coagulant dose.

분포 변화를 살펴보면 $1\mu\text{m}$ 부근의 입자가 상대적으로 많이 증가함을 알 수 있다. 또한 응집제 투입량이 증가할수록 $1\mu\text{m}$ 크기의 입자상 물질이 상대적으로 많이 증가하고 있으며 소수성 물질에 비하여 친수성 물질이 상대적으로 다양한 입도 분포의 변화를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 응집제 투입량이 증가할수록 수중에 존재하는 용존성 유기물질이 응집제와 반응하여 상대적으로 많은 입자상 물질로 전환되고 있음을 알 수 있다. 이상과 같은 실험결과를 살펴보면 응집공정을 적용한 경우 용존성 유기물질이 입자상으로 전환이 일어나며 급속교반 과정 중에 전환이 완전히 일어남을 알 수 있다. 이에 따라 용존성 유기물질이 입자상 물질로 전환되어 제거되어지는 현상을 자세히 살펴보기 위하여 유기물질을 친수성과 소수성 성분으로 분리한 후 alum을 이용하여 교반조건과 응집제 투입량에 따른 TOC와 UV_{254} 에 대한 제거율을 Fig. 5에 나타내었다. 응집제 투입량이 0.05mM인 경우 친수성 유기물 TOC 제거율은 약 15%, UV_{254} 제거율은 20%로 나타났으며 소수성 유기물 TOC 제거율은 약 30%, UV_{254} 제거율은 50%로 나타났다. 응집제 투입량이 0.1mM로 증가한 경우 친수성 유기물 TOC 제거율은 약 30%, UV_{254} 제거율은 40%로 나타났으며 소수성 유기물 TOC 제거율은 약 40%,

UV_{254} 제거율은 60%로 나타났으며 유기물의 종류와 응집제 투입농도에 따라서 차이가 발생함을 알 수 있다. 특히 소수성과 친수성 유기물 모두 응집제 투입량이 증가 할수록 유기물 제거율이 높게 나타나고 있다. 따라서 급속 교반 과정중에 대부분의 용존성 유기물이 입자상물질로 상(相)변화가 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이는 급속교반 중에 용존성 유기물질이 미세플러크로 전환이 일어나고 있음을 알 수 있으며 급속교반과정에 Al(III) 가수분해 반응이 일어나는 동안 용존성 유기물이 입자상으로 상(相)변화를 일으킨다고 판단된다. Mhaisalkar et al(1991)는 급속교반중 교반조건에 따른 입도분포의 변화에 대한 실험결과를 통하여 급속교반의 강도와 시간에 따라 급속교반중 미세플러크의 크기분포가 다양하게 나타나며 이러한 영향이 응집효율에도 크게 영향을 미친다고 하였다. 유기물성상별 TOC, UV_{254} 제거율을 살펴보면 친수성 성분에 비하여 소수성 성분의 경우 상대적으로 높은 제거율을 보이고 있다. 따라서 친수성 성분에 비하여 소수성 성분이 응집에 의하여 제거가 더 잘 이루어진다고 할 수 있다. 수중의 자연유기물질은 humic substance (소수성)와 nonhumic substance (친수성)로 나뉘는데, humic substance는 소수성이 더욱 강하여 흡착 또는 응집에 의해 제거가 잘 되는 반면 단백질

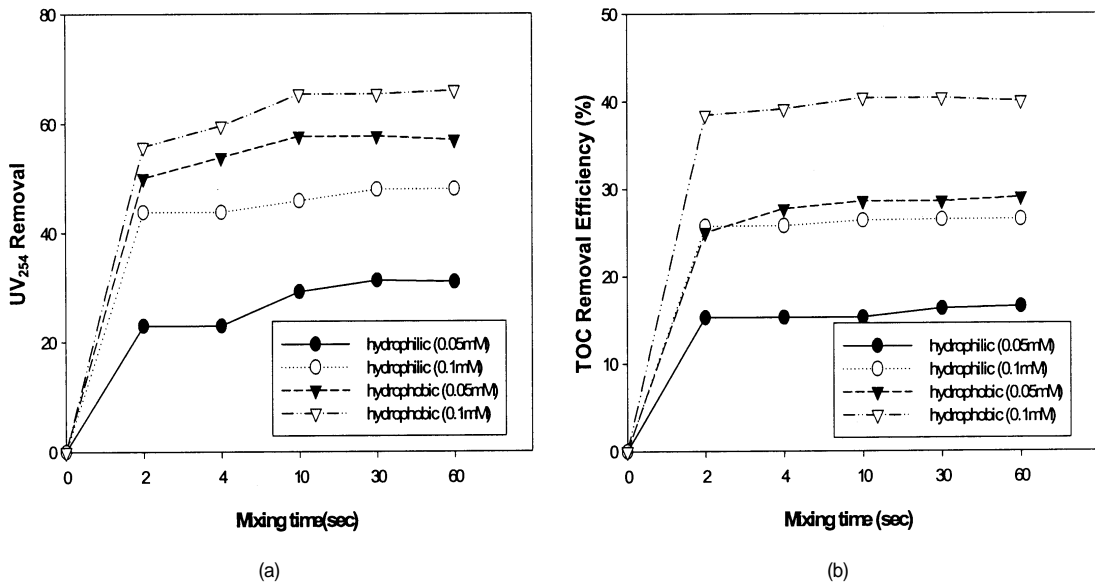


Fig. 5. Changes in UV₂₅₄ and TOC as a function of coagulant dose for organic fraction.

과 아미노산과 같은 nonhumic substance는 친수성이 강하여 응집에 의하여 제거가 어렵다 (Douglas et al, 1993; Edward et al, 1995). 하지만 본 연구의 실험결과를 살펴보면 적절한 응집공정을 적용할 경우 친수성 성분의 제거가 효과적으로 이루어지리라 판단된다.

이상의 실험 결과를 살펴보면 급속교반과정중에 용존성 유기물이 입자상 물질로 전환되어짐을 확인할 수 있었는데 이러한 현상을 보다 자세히 살펴보기 위하여 급속교반중에 발생하는 Al(III) 가수분해 종분포에 대하여 살펴보았다. Fig. 5은 응집제 주입량에 따른 급속교반과정중에 발생하는 순수 Al(III) 가수분해 종 분포특성을 파악하기 위하여 페론과 Al(III) 가수분해종과의 반응을 나타내었다. 사용된 응집제는 일반적으로 많이 사용되는 alum을 사용하였으며 응집제 주입량은 0.1mM (as Al)과 0.15mM (as Al)로 주입하여 비교하였으며 응집제 주입량과 교반조건에 따른 Al(III) 가수분해 종 분포에 대하여 Table 3에 자세히 나타내었다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 전반적으로 교반강도에 상관없이 응집제 주입량이 증가할수록 폴리머종의 함량이 감소하며 침전물형태의 가수분해종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다. 또한 페론과의 반응율을

살펴보면 초기 반응에서는 응집제 농도가 증가할수록 반응율이 빠르게 일어나나 일정한 시간이 경과한 후에 반응율을 살펴보면 응집제 증가량이 증가할수록 반응율이 느리게 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 용존성 Al(III) 가수분해 종의 경우 응집제 주입량이 증가할수록 모노머성 Al(III) 종의 반응율은 증가함을 나타내고 있으나 폴리머성 Al(III) 종의 반응율은 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 순수의 경우 응집제 첨가에 따라 생성되는 Al(III) 가수분해 종이 다른 물질과 반응하지 않으며 그 자체의 가수분해종으로 존재하기 때문에 응집제 주입농도가 증가할 경우 수중에서 형성되는 가수분해 종 분포는 상대적으로 차이가 발생함을 알 수 있으며 응집제 주입량이 과량으로 주입될 경우 응집 pH 특성상 용해도 곡선에서 알 수 있듯이 용존성 Al(III)보다 침전물형태의 Al(III) 가수분해종이 더 많이 생성되기 때문이다. Fig. 6은 Fig. 5와 동일한 실험조건에서 입자상물질과 유기물의 영향을 살펴보기 위하여 상수원수를 사용한 실험결과이다. 그림에서 나타난 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 모노머성 Al(III)종과 침전물형태의 Al(III)종은 감소하고 폴리머성 Al(III) 종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간의 영향은 나타나지 않고 있다. 앞서 순수에서의 동일한 실험조건에서는

0.15mM에서는 용존성 Al(III)가수분해종의 분포는 감소하였으나 상수원수의 경우 용존성 Al(III) 가수분해종의 분포는 증가하였다. 이는 순수의 경우 응집제 주입시 다른 물질과 반응할 수 있는 조건이 아니라 순수 가수분해종의 변화만을 진행하고 있으나 입자상 물질과 유기물질이 존재하는 상수원수의 경우 응집제 주입시 생성되는 Al(III) 가수분해종이 입자상물질 및 유기물질과 우선적으로 반응함에 따라 침전물형태의

Al(III)으로 진행되는 분포가 상대적으로 적게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 수중에 존재하는 유기물질과 탁도유발물질의 존재유무에 따라 생성되는 Al(III) 가수분해종의 차이가 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 응집제 첨가에 의하여 생성되는 가수분해종이 수중에 존재하는 물질과 우선적으로 반응하기 때문에 교반시간에 따라 형성되는 가수분해종의 차이에 의하여 수중에서 형성되는 가수분해종의 반응율의

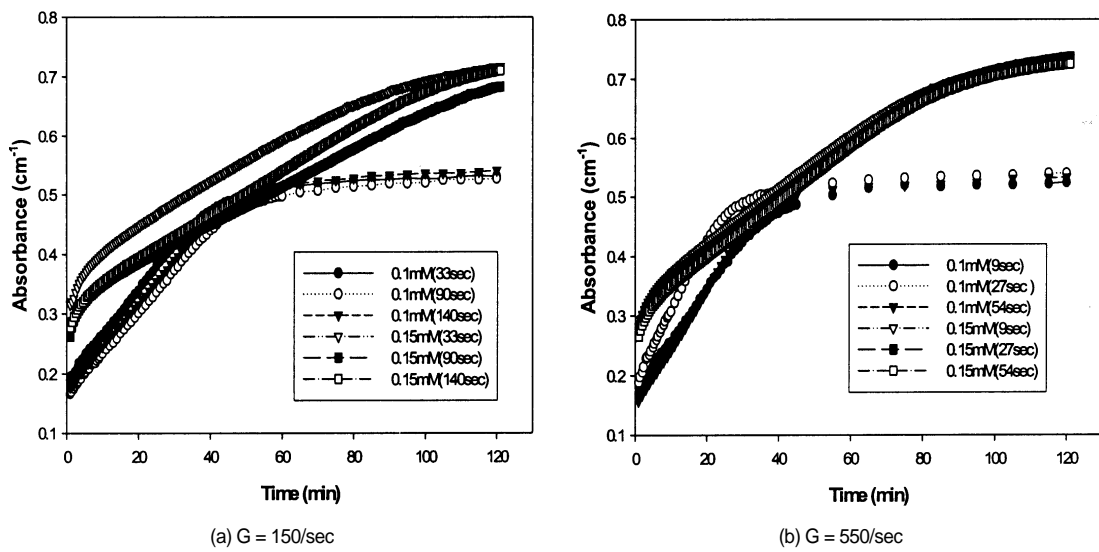


Fig. 6. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (purewater).

Table 3. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing

G = 150sec ⁻¹ (Purewater)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	33s	90sec	140sec		33sec	90sec	140sec
Ala(%)	17.36	12.57	14.34	Ala(%)	29.00	23.45	24.34
Alb(%)	62.25	66.35	67.27	Alb(%)	48.08	49.39	51.98
Alc(%)	20.39	21.08	18.39	Alc(%)	22.92	27.16	23.68
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

G = 550sec ⁻¹ (Purewater)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	9sec	27sec	54sec		9sec	27sec	54sec
Ala(%)	14.42	21.23	11.37	Ala(%)	25.56	24.88	23.02
Alb(%)	63.94	60.10	68.68	Alb(%)	53.89	54.86	55.23
Alc(%)	21.64	18.67	19.95	Alc(%)	20.55	20.26	21.75
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

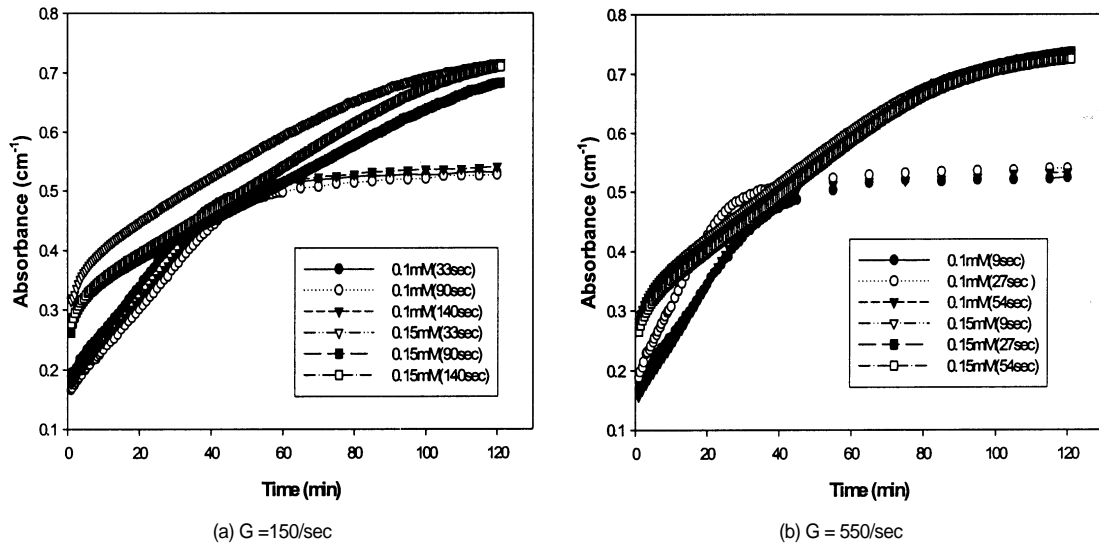


Fig. 7. Effect of Al concentration on the reaction with ferron during rapid mixing period (rawwater).

Table 4. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing

G = 150sec ⁻¹ (Raw water)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	33sec	90sec	140sec		33sec	90sec	140sec
Ala(%)	18.33	17.76	9.92	Ala(%)	22.01	15.08	13.90
Alb(%)	60.92	62.02	66.97	Alb(%)	56.41	64.64	68.01
Alc(%)	20.75	20.22	23.11	Alc(%)	21.58	20.28	18.09
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

G = 550sec ⁻¹ (Raw water)							
Al species	0.1mM(as Al)			Al species	0.15mM(as Al)		
	9sec	27sec	54sec		9sec	27sec	54sec
Ala(%)	22.34	23.80	27.17	Ala(%)	18.15	12.96	13.16
Alb(%)	61.91	62.44	61.47	Alb(%)	63.82	68.93	69.99
Alc(%)	15.75	13.76	11.36	Alc(%)	18.03	18.11	16.85
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

차이가 나타나는 것으로 판단된다. 또한 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해 종 분포를 살펴보면 교반시간에 따라 거의 유사한 Al(III) 가수분해 종분포를 보이고 있다. 이는 앞서 급속교반시간에 따른 유기물 제거실험결과에서도 교반시간에 따른 제거율은 거의 비슷한 제거율을 보이고 있었다. 따라서 동일한 교반조건과 동일한 응집제 투입량에서는 교반시간의 영향은 거의 없는 것으로 판단된다. 이에따라 각 교반강도와

교반시간에 따른 Al(III) 가수분해 종 분포에 대하여 Table 3과 4에 나타내었다.

3.3. 응집 pH에 따른 유기물의 거동변화 및 가수분해 종 분포변화

Fig. 8은 응집 pH에 따른 원수자체의 제거특성과 유기물성상별 제거특성을 살펴보았다. 응집 pH는 응집 메커니즘에 따라 전하중화 메커니즘을 유발하는

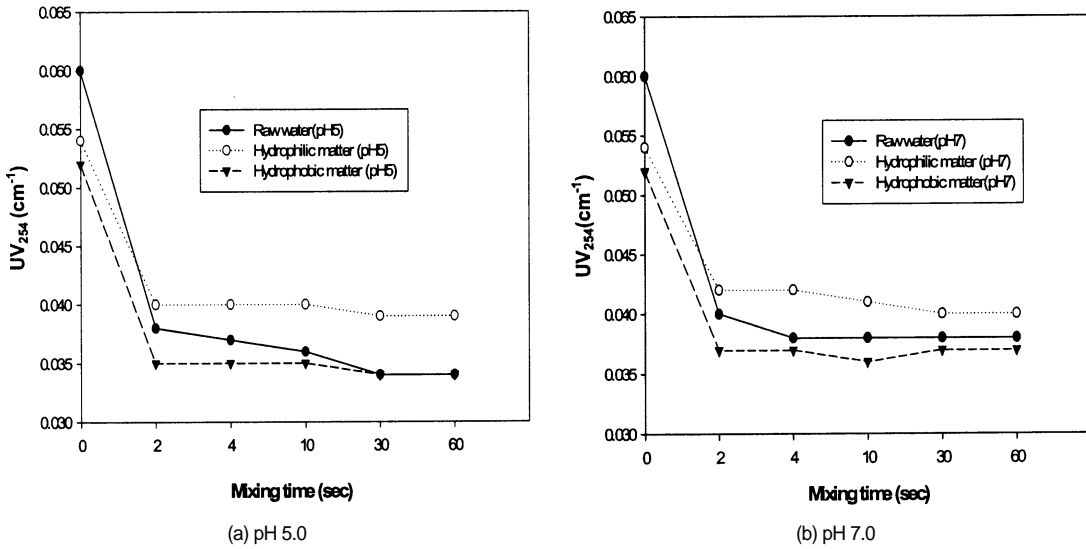


Fig. 8. Changes in UV_{254} as a function of coagulation pH for organic.

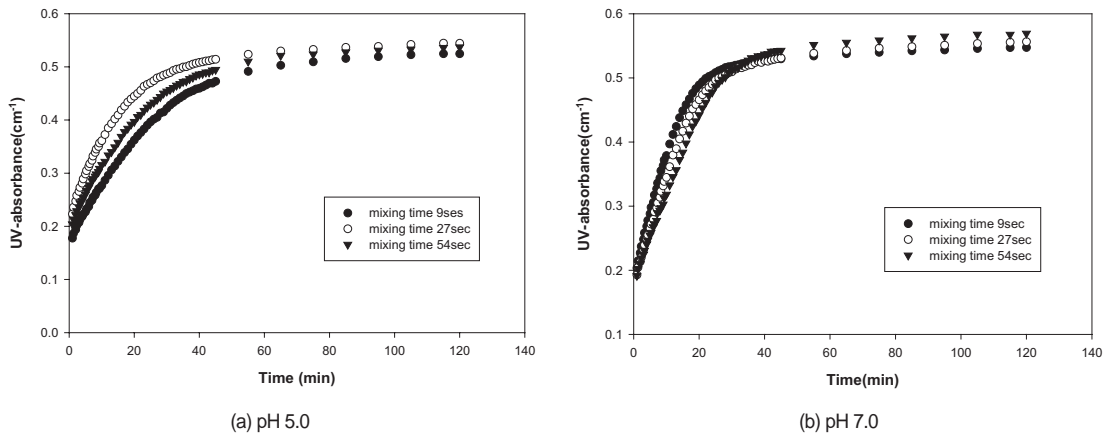


Fig. 9. Effect of the intensity of mixing during rapid mixing on the ferron test (coagulant dose = 0.1mM, raw water).

pH 5.0, 체거름 메카니즘을 유발하는 pH 7.0에서 실험을 수행하였으며 응집제 주입량은 0.1mM, 교반강도 $G = 550/\text{sec}$ 로 고정하여 교반시간에 따른 영향을 살펴보았다. pH 5.0에서는 교반시간에 대한 영향은 거의 나타나지 않고 있으며 상대적으로 소수성 유기물질의 제거가 많이 일어나고 있다. 일반적으로 응집에 의한 제거율을 살펴보면 친수성 유기물질보다는 소수성유기물질의 제거가 잘 이루어진다고 보고되어 지고 있으나 본 연구에서는 친수성 유기물질의 경우 거의 30%이상 높은 제거율을 보이고 있다. 또한 체거름 현상을 유발하는 응집 pH 7.0에서도 약 25%

친수성물질의 제거율도 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 친수성물질의 경우에도 급속교반 공정중에서 용존되어 있는 유기물이 입자상으로 전환되고 있음을 알 수 있다. 응집 pH에 따른 영향을 살펴보면 전반적으로 전하중하메카니즘을 일으키는 pH 5.0에서 높은 제거율을 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 전하중하메카니즘을 발생시키는 pH 5.0부근에서 형성되는 Al(III) 가수분해종이 모너머성 Al(III) 또는 폴리머성 Al(III) 가수분해종이 많이 형성되어짐에 따라 유기물의 제거율이 높게 나타난다고 판단되며 체거름 현상을 유발하는 pH 7.0부근에서 Al(III) 수산화물이 상

Table 5. Chemical characteristics of Al(III) hydrolysis species formed after rapid mixing

Al species	pH 5.0			Al species	pH 7.0		
	0.1mM(as Al)				0.1mM(as Al)		
	9sec	27sec	54sec		9sec	27sec	54sec
Ala(%)	10.54	12.19	15.54	Ala(%)	18.41	19.22	19.39
Alb(%)	77.43	74.03	68.84	Alb(%)	66.11	64.59	64.39
Alc(%)	12.03	13.78	15.62	Alc(%)	15.48	16.19	16.22
total(%)	100	100	100	total(%)	100	100	100

대적으로 많이 형성되어지므로 용존성 유기물의 제거가 상대적으로 낮아지는 것으로 판단된다. 이상의 응집 pH에 따른 제거특성을 자세히 살펴보기 위하여 응집 pH에 따른 Al(III) 가수분해종 분포 특성을 살펴보았다. Fig. 9은 응집 pH와 교반조건(교반강도, 교반시간)에 따른 페론과 Al(III) 가수분해종과의 시간에 따른 반응을 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 동일한 교반강도에서 교반시간이 증가할수록 용존성 Al(III) 가수분해 종이 증가함을 알 수 있으며 교반시간이 90초까지는 거의 유사한 경향을 보이지만 140초로 증가되었을 경우 반응율의 차이를 보이는 것을 알 수 있다. pH 7.0에서 Al(III) 가수분해종과 페론과의 반응시간에 따른 변화를 살펴보면 pH 5.0에서와 달리 교반시간에 따라 거의 유사한 경향을 보이고 있으며 교반시간의 따른 영향은 나타나지 않고 있다. Al(III) 가수분해 종의 분포특성결과 전하중화 메카니즘을 유발하는 pH 5.0에 비하여 체거름 현상을 유발하는 pH 7.0에서 상대적으로 침전물 형태의 Al(III)종의 분포가 높게 나타나고 있다. 따라서 높은 pH와 높은 alum 주입량에서 Al(III)가수분해에 의한 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 형성되며 이로 인한 sweep floc이 형성된다는 현상과도 일치하였다. Hundt와 O'Melia(1988)의 연구에서도 응집제별 가수분해종의 특성실험결과 alum 응집제의 경우 낮은 pH에 비하여 높은 pH에서 침전물 형태의 Al(III)종인 Al(OH)₃(s)가 증가하는 경향을 보였다. 이상의 응집 pH에 따른 영향을 살펴본 결과 Al(III) 가수분해종의 형성 시간은 굉장히 짧기 때문에 용존성 Al(III)이 많이 존재하는 pH 5.0에서는 교반시간에 따른 영향이 상대적으로 크게 나타남을 알 수 있다. 하지만 Al(III) 용해도가 낮아 침전물 형태의 Al(III)이 상대적으로 많이 분포하는 pH 7.0의 부근에서는 교반시

간에 따른 영향은 상대적으로 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한 전하중화메카니즘을 유발하는 pH 5.0에 비하여 체거름 현상을 유발하는 pH 7.0에서 상대적으로 침전물 형태의 Al(III)종의 분포가 높게 나타났으며 높은 pH와 높은 alum 주입량에서 가수분해에 의한 침전물 형태의 Al(III)이 더 많이 형성되어짐을 알 수 있었다. 이에따라 응집 pH와 교반시간에 따른 Al(III) 가수분해 종 분포에 대하여 Table 4에 나타내었다.

4. 결 론

1. Alum 응집제 주입과 동시에 용존성 유기물이 10초내의 빠른시간에 입자상물질로 빠르게 전환화되며 급속교반시간 10초 후에는 거의 유사한 경향을 보였다.
2. 상수원수의 경우 다양한 유기물이 혼재되어 있어 교반조건과 응집제 주입량에 대한 영향이 민감하게 작용하고 있었으며 휴믹산 단일물질로 구성된 인공시수의 경우 교반강도의 영향보다는 응집제 주입량의 영향이 더 크게 나타났다.
3. 유기물 성상별 탁도 생성정도를 살펴보면 친수성과 소수성물질 모두 입자상물질로 전환되었으며 입도분포결과 1 μ m 부근의 입자가 상대적으로 많이 증가하였으며 소수성 물질에 비하여 친수성물질이 상대적으로 다양한 입도 분포의 변화를 보였다.
4. 급속교반중에 발생하는 Al(III) 가수분해 종 분포결과 순수의 경우 침전물 형태의 Al(III) 분포가 높게 나타났으며 상수원수의 경우 용존성 Al(III)분포가 높게 나타났으며 교반시간에 따른 영향은 없는 것으로 나타났다.
5. 응집 pH에 따른 실험결과 pH 5.0에서는 교반

시간에 따른 영향이 크게 나타났으며 pH 7.0의 부근에서는 교반시간에 따른 영향은 작게 나타났다. 또한 전하중화메카니즘을 유발하는 pH 5.0에 비하여 체거름 현상을 유발하는 pH 7.0에서 상대적으로 침전물 형태의 Al(III)종의 분포가 높게 나타났다.

참고문헌

1. 정철우, 정수일, 손인식, 강임석, 급속혼화조건에서 Al(III) 가수분해종의 분포특성, *상하수도학회지*, **18**(2) pp. 128-136, (2004).
2. Amirtharajah, A. and Mills, K.M., (1982), Rapid-Mix Design for Mechanisms of Alum Coagulation, *J. AWWA*, **74**(4), 210-221.
3. Amirtharajah, A. and O'Melia, C.R., (1990), Coagulation process: destabilization, mixing, and flocculation, In *Water Quality and Treatment*, 4th Ed., McGraw-Hill, NY.
4. Amirtharajah, A., Rapid mixing and the coagulation process, *Presented at the AWWA Annual Conference*, Kansas, (1987).
5. Batchelor, B., Mcewen, J.B. and Perry, R., (1986), Kinetics of Aluminum Hydrolysis: Measurement and Characterization of Reaction Products, *Environ. Sci. Technol.*, **20**(9), 891-894.
6. Bolto, B., Dixon, D., Eldridge, R., King, S. and Toifl, M., (1998), The use of cationic polymers as primary coagulants in water treatment. In *Chemical Water and Wastewater Treatment V*, Hahn, H.H., Hoffman, E. and Odegaard, H. (Eds), 171-185, Springer, Berlin.
7. Clark, M. M., David, R., and Wiesner, M.R., (1987), Effect of micromixing on product selectivity in rapid mix, *Proc. AWWA Annual Conf.*, Kansas City, Mo, June.
8. David, R. and Parker., (1992), Identification and Quantification of the Al₁₃ Tridecameric Polymeric Polycation Using Ferron. *Environ. Sci. Tech.*, **26**(5), 908-914.
9. Douglas M. Owen, Gary L. Amy, and Zaid K. C., (1993), *Characterization of natural organic matter and its relationship to treatability*. AWWA Research Foundation and American Water Works Association.
10. Edward, J. B., Goel, S. and Hozalski, R. M., (1995), *Removal of natural organic matter in Biofilters*. AWWA Research Foundation and American Water Works Association.
11. Hundt, T. R. and O' Melia, C. R., (1988), Aluminum-Fulvic acid interactions: Mechanisms and Applications, *J. AWWA*, **80**(4), 176-186.
12. Jardine, P. M. and Zelazny L. W., (1986), Mononuclear and polynuclear aluminum speciation through differential reactions with ferron. *J. Soil Sci. Am*, **50**, 895-900.
13. Mhaisalkar, V.A., Paramasivam. R. and Bhole. A.G., (1991), Optimizing physical parameters of rapid mix design for coagulation-flocculation for turbid water, *Water Res.*, **25**(1), 43-52.
14. Parker, D. R. and Bertsch, P. M., (1992), Formation of the Al tridecameric polycation under diverse synthesis condition, *Environ. Sci. & Tech.*, **26**(5), 914-921.
15. Tang, H.X., Wang D.S. and Xu, Y., (2004), Optimization of the Concepts for Polyaluminum species, In Chemical water and wastewater treatment VIII, *Proceedings of the 11th gothenburg symposium 2004*, Orlando, Florida, 139-149.
16. Thurman, E.M., (1985), *Organic Geochemical of Natural Waters*, Kluwer Academic, Boston, MA, U.S.A., 497-498.
17. Wang, S.L., Wang, M.K. and Tzou, Y.M., (2003), Effect of temperature on formation and transformation of hydrolytic aluminum in aqueous solution, *Colloids and Surfaces, A*, **231**, 143-157.