

수처리용 Fe(III)계 응집제의 특성 및 응집특성 비교 Comparison of Fe(III) Coagulants and their Characterization for Water Treatment

한승우* · 강임석[†]

Seung Woo Han* · Lim Seok Kang[†]

*이에프티 기업부설연구소 · 부경대학교 환경공학과

*EFT R&D Center · Department of Environmental Engineering, Pukyong National University

(Received January 19, 2016; Revised February 19, 2016; Accepted March 9, 2016)

Abstract : This research explored the feasibility of preparing and utilizing preformed polymeric solution of Fe(III) as coagulants for water treatment. The differentiation and quantification of hydrolytic Fe(III) species in coagulant was done by utilizing spectrophotometric method based on the interaction of Fe(III) with Ferron as a complexing agent. The properties of the synthesized polymeric iron chloride (PICl) showed that the quantity of polymeric Fe(III) produced at $r=1.5$ was 20% of the total iron in solution, as showing maximum contents. Coagulation experiments were conducted under the condition of various coagulant doses and pH for each coagulant prepared. From the comparison of the characterization of coagulation for $FeCl_3$ ($r=0.0$) and PICl ($r=0.5, 1.0, 1.5$) coagulants, PICl ($r=0.5, 1.0, 1.5$) coagulants was found to be more effective than other coagulant for the removal of organic matters. The experimental results for the coagulation tests at various pH ranges showed that the PICl was least affected by the coagulation pH and PICl was very effective for the removal of turbidity and organic materials over wide pH range (pH 4-9) tested.

Key Words : Coagulant, Basicity, Polymeric, Ferric, Coagulation

요약 : 수처리용 응집제로서 미리 가수분해시켜 고분자성 Fe(III)의 이용과 제조에 대한 연구에서, Ferron 분석법을 통해 Fe(III) 응집제내에 함유된 가수분해종을 정량화하고 그 차이를 살펴보았다. 제조된 PICl (polymeric iron chloride) 중에서 $r=1.5$ 의 경우에서 가장 많은 20%의 고분자성 Fe(III)종을 함유하고 있는 것으로 나타났다. 응집 실험은 r 값에 따라 제조된 응집제를 이용하여 응집제 투입량과 응집 pH의 조건을 달리하여 수행하였다. $FeCl_3$ ($r=0.0$)와 PICl ($r=0.5, 1.0, 1.5$)를 이용한 응집 특성 비교에서, PICl ($r=0.5, 1.0, 1.5$)에서 $FeCl_3$ ($r=0.0$) 보다 유기물 제거에 효과적인 것으로 나타났다. 응집 pH에 따른 응집 실험에서도 PICl의 경우에서 pH에 대한 영향이 적게 나타났으며, 폭 넓은 응집 pH(pH 4-9)에서 탁도와 유기물 제거효율이 높은 것으로 나타났다.

주제어 : 응집제, 염기도, 고분자, 철, 응집

1. 서론

정수처리 시 흔히 사용되고 있는 응집제로는 alum이나 PACl과 같은 Al(III)계 응집제가 있다. 이와 같은 Al(III)계 응집제를 사용함에 따라 나타나는 잔류알루미늄은 배수관망에서 알루미늄 침전물의 재형성에 의하여 탁도를 증가시키고, 송수과정에서 Al(III) 침전물은 미생물을 보호하여 소독과정을 방해한다. 이러한 잔류알루미늄에 노출되었을 경우 인체의 건강에 따른 영향은 알츠하이머병(Alzheimer's disease)이라 불리는 노인성 치매 및 기타 신경계 장애를 일으키는 것으로 보고되고 있다.¹⁾

Al(III)계 응집제의 사용으로 인한 수돗물 내 잔류알루미늄의 위해성이 알려지면서 Al(III)계 응집제를 적게 쓸 수 있는 PACl과 같은 고효율의 Al(III)계 응집제나 Fe(III)염 응집제로 대체하는 노력이 다각도로 모색되고 있는 추세이다. Fe(III)염 응집제의 특징을 살펴보면 잔류알루미늄에 대한 건강상의 문제를 방지할 수 있으며, 알루미늄에 비하여 넓고 안정된 응집 pH를 가지고 있으며, 특히 높은 pH (> pH

8.0)에서의 우수한 응집효과를 유지할 수가 있다. 또한 유기물 제거율이 우수하고, algae bloom시 침강성이 우수한 floc을 형성할 수 있으며, 저온에서의 응집효과가 우수하다는 장점이 있다.²⁻⁴⁾ 또한 철염 응집제의 응집효율에 대한 연구는 문 등,⁵⁾ 이 등,⁶⁾ 황보 등⁷⁾ 및 한과 강⁸⁾을 통해 철염에 대한 응집의 우수성이 확인되었으나, 실제 국내 정수장에서 적용은 전무한 실정이다. 연구자^{7,8)}의 연구결과에 의하면 낙동강 상수원수를 이용한 Fe(III)염 응집제의 적용 시 Al(III)계 응집제에 비하여 넓은 응집 pH를 유지하고 있으며, 탁도 및 유기물의 제거가 우수하였다. 그리고 동일한 응집효율의 비교에서 Al(III)계 응집제에 비하여 적은 양의 Fe(III) 응집제가 소요됨을 확인하였으며 이에 따라 기존에 사용되는 응집제 양을 절감시킬 수 있는 연구결과를 나타낸 바가 있다. 또한 최근 역삼투막(RO)을 이용한 해수담수화 플랜트가 증가하면서 철염응집제에 대한 관심이 다시 증가하고 있다. 일반적으로 해수의 응집에는 $FeCl_3$ 등의 철염 응집제가 주로 사용되고 있다.⁹⁾

이에 따라 본 연구에서는 Fe(III)염 응집제와 염기도에 따

[†] Corresponding author E-mail: kangls@pknu.ac.kr Tel: 051-629-6527 Fax: 051-629-6523

른 다양한 Fe(III) 가수분해종을 지닌 Fe(III)염 무기고분자 응집제인 PICl (Polyiron chloride)을 제조하여 응집제의 물리·화학적 특성과 응집 특성을 통하여 효율적인 유기물 제거를 위한 Fe(III)염 응집제의 적용을 검토하였다. Al(III)염을 가수분해하여 제조된 PACl (polyaluminum chloride)에 대해서는 많은 연구가 진행되었으며 실제 국내외 정수장에서도 다양한 PACl이 사용되고 있으나 PICl에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. PICl의 제조 및 특성 분석

PICl 응집제의 제조에 있어서 사용된 초기의 Fe(III) 용액으로는 0.3M FeCl₃ · 6H₂O를 사용하였으며, Fe(III)염의 가수분해를 위하여 사용된 염기는 1.0 N Na₂CO₃로서 Na₂CO₃의 농도를 조정하여 다양한 염기도의 PICl 응집제를 제조하였다. 투입되는 염기 입자에 의한 영향을 최소화하기 위하여 Na₂CO₃용액은 0.45 μm filter로 여과한 후 적정에 사용하였으며, 염기로 Na₂CO₃의 사용 이유는 CO₃²⁻가 NaOH에 비하여 염기의 적정이 이루어지는 동안 핵 형성이 느려지고 침전물 형성에 따른 반응이 늦게 일어나기 때문이다.^{10,11)}

산성을 띠고 있는 FeCl₃는 염기 첨가에 따른 가수분해 반응에 의해 중화되며, 첨가되는 염기의 첨가율을 염기도라고 하고 가수분해에 의하여 생성되는 수소이온이 중화되는 정도를 의미하고 r (=OH_{added}/Fe_r)로 표시된다. 본 연구에서는 이러한 r 값을 변화시켜 다양한 PICl을 제조하였다.

Fe(III)염 응집제에 대한 특성 분석은 Murphy 등¹²⁾에 의해 사용된 재현성과 신뢰성이 우수한 Ferron 방법이 사용되었다. Ferron 방법은 Ferron 시약(C₉H₆INO₄S)과 제조된 Fe(III) 응집제를 반응시켜 반응 과정 동안 UV 흡광도 파장 600 nm에서 시간의 변화에 의한 흡광도 수치로 Fe(III)종의 변화를 파악할 수 있는데, 먼저 monomeric Fe(III)종은 Ferron 시약과 1분 이내에 반응이 종결되고,¹²⁾ polymeric Fe(III)종 24시간까지 반응에 관여하는 것을 나타내며, 24시간 후 반응하지 않고 남아 있는 화학종을 precipitate Fe(III)종으로 나타내었다. 따라서 polymeric Fe(III)종은 1분에서 24시간까지의 반응에서 나타난 흡광도 수치의 차를 이용하여 구할 수 있다.

2.2. 응집실험

응집실험에서 사용된 시수는 낙동강 하류부의 상수 원수가 사용되었으며, 상수원수의 성상은 Table 1과 같다. 원수 성상의 변화를 방지하기 위해 실험실로 운반 즉시 응집실험을 실시하였다. 응집실험에 사용된 응집제는 FeCl₃ (r = 0.0)과 r 값별로 제조한 PICl 응집제에 대하여 응집실험을 실시하였다. 또한 응집실험에서의 응집제 주입은 PICl 응집제의 경우 희석하는 동안의 Fe(III)종의 변화를 막기 위해서 원

Table 1. Characteristics of raw water

Item	Unit	Low turbidity	High turbidity
Temperature	℃	16	16
pH	-	7.97	8.04
Turbidity	NTU	3.94	32.9
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	0.082	0.139
TOC	mg/L	5.347	6.185

Table 2. Analytical method and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
pH	(-)	pH meter (METTLER DELTA 345)
Turbidity	(NTU)	Turbidimeter (HACH, 2100P)
TOC	(mg/L)	TOC Analyzer, Shimadzu TOC-V
UV ₂₅₄	(cm ⁻¹)	UV-Spectrophotometer (UV-2401PC, Shimadzu)

액을 그대로 사용하였으며, FeCl₃는 0.30 M stock solution (FeCl₃ · 6H₂O)을 제조 후, 실험 하루 전 초순수를 사용하여 10 g/L로 희석하여 dosing solution으로 사용하였다. 그리고 dosing solution 제조 시 희석에 의한 응집제 성분변화에 따른 오차를 최소화하기 위하여 dosing solution을 실온에서 하루 방치하여 안정화시킨 후 사용하였다. 응집 교반조건은 교반속도 (rpm)에 따른 평균속도경사(G) 값을 사용하여 예비실험을 통하여 결정하였다. 예비실험 결과 도출된 최적 G 값 및 교반시간은 급속 및 완속의 교반조건에서 각각 250 rpm (G = 550 sec⁻¹ at 20℃)과 30 rpm (G = 22 sec⁻¹ at 20℃), 교반시간은 각각 1 min과 30 min으로 하였다. 그리고 완속 교반 후 침전시간은 30분으로 하였으며 침전 후 상징액을 수표면 밑 10 cm 지점에서 채취하여 수질분석을 실시하였다.

2.3. 수질분석

본 연구에서 실시된 수질분석은 Standard methods¹³⁾에 준하여 수행되었으며 분석에서 사용된 수질분석 항목과 기기는 Table 2와 같다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PICl 응집제의 특성

Fig. 1은 Ferron 분석 방법을 사용하여 r 값에 따라 제조한 PICl 응집제에 대하여 Fe(III) 가수분해종의 함유정도를 나타낸 것이며, r = 0.0의 경우 monomeric Fe(III)종이 93.3%로서 염기가 주입되지 않은 경우 monomeric Fe(III)종이 주종을 이루고 있는 것으로 나타났다. 또한 r 값의 증가에 따라 Fe(III)의 가수분해 진행으로 monomeric Fe(III)종은 감소하며 polymeric Fe(III)종과 precipitate Fe(III)종은 증가하는 것으로 나타났다. r = 1.5의 경우 polymeric Fe(III)종이 20.7%로 가장 많이 함유되어 있는 것으로 나타났으나, precipitate Fe(III)종이 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 이리

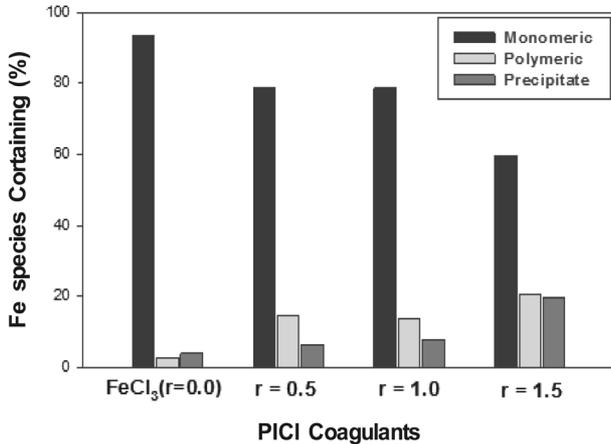


Fig. 1. Distribution of Fe(III) species for hydrolysis products of various coagulants (FeCl₃ and PICI (r = 0.5, 1.0, 1.5)).

한 결과는 Murphy 등¹²⁾과 Tang과 Stumm^{14,15)}에 의한 연구 결과와 유사함을 발견할 수 있는데, 높은 r 값의 경우에 있어서 가수분해가 진행되어 monomer로부터 빠르게 침전물로의 전이가 이루어지는 것으로 생각된다. Tang 등¹⁶⁾에 의하면 Fe(III)염은 Al(III)염에 비하여 가수분해 반응속도가 빨라서 r 값 증가에 따라 polymeric Fe(III) 성분을 유지하는 것이 어렵다.

3.2. 응집특성

제조된 PICI 응집제에 대하여 r 값의 변화에 따른 응집실험을 실시한 결과로서, 응집제의 주입량은 각 응집제에 대한 mM (as Fe)로서 표현하였으며, 탁도에 대한 농도의 변화는 채취한 원수에 대하여 저탁도와 고탁도를 유지하였다. 저탁도의 경우는 원수내 탁도가 3~5 NTU 정도일 때 채수한 것을 그대로 사용하였으며, 고탁도의 경우에는 30~35 NTU 정도의 원수를 채수하여 응집 실험을 실시하였다. pH에 대한 응집실험에서는 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 사용하여 응집제 주입 후 pH를 4, 7, 9 (±0.5)가 유지되도록 하였으며, 응집제의 주입량은 0.05~0.30 mM (as Fe)로 실시하였다.

3.2.1. 응집제 주입량에 따른 응집특성

먼저 저탁도인 경우에 있어서 응집제 주입량에 따른 탁도와 zeta potential의 실험 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2의 탁도 경우에 있어서 응집실험에서 사용된 응집제 모두 응집제의 주입량이 증가함에 따라 80% 이상의 탁도 제거효율을 나타내었으며, r = 0.5인 경우 다소 낮은 탁도 제거효율을 나타내었다.

Fig. 3의 zeta potential의 결과를 보면, r = 0.5의 경우 응집제 주입량의 증가에 따라 zeta potential 값이 FeCl₃ (r = 0.0) 보다 높게 나타났는데, 이는 염기 첨가에 따라 monomeric Fe(III)종은 감소하며 polymeric Fe(III)종으로 전이가 이루어짐으로서 양전하의 증가됨에 따른 것으로 판단된다. 이에 따라 r = 0.5의 경우 전하중화에 의한 탁도제거가 더 이루어짐을 알 수 있다. r = 1.0과 r = 1.5의 경우 FeCl₃ (r = 0.0) 보다

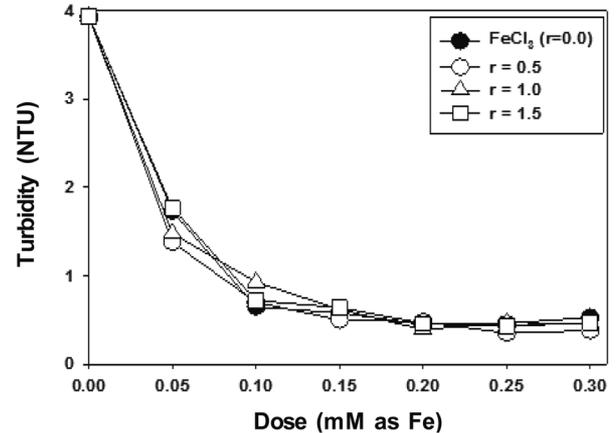


Fig. 2. Comparison of PICI coagulants with different r values for turbidity removal as a function of coagulant dose (Initial turbidity : 3.94 NTU).

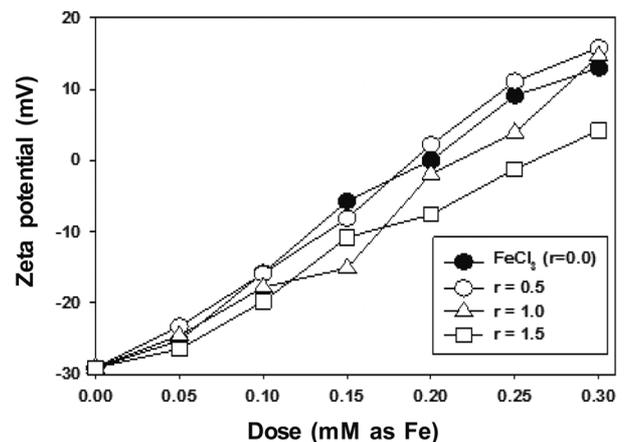


Fig. 3. Comparison of PICI coagulants with different r values for varied zeta potential as a function of coagulant dose (Initial Zeta potential : -29.1 mV).

낮은 zeta potential 값을 나타내었다. 이는 Tang과 Stumm^{14,15)}의 연구 결과에서와 같이 PICI 제조시 r 값이 1.0~2.3의 경우에 있어서 탈양성자화에 따라 가지고 있는 전하가 감소하게 되고, 높은 r 값에서 Fe(OH)₃ 침전물이 더욱 많이 함유된 결과로 인한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 응집제의 주입량에 따른 UV₂₅₄ 제거정도를 나타낸 것으로서, 응집제 주입량 0.15 mM에서 50% 이상의 제거효율로 그 제거정도가 높은 경향을 보이고 있다. 그러나 적정 응집제 주입량 이상의 범위에서 r 값에 따른 UV₂₅₄ 제거정도의 차이는 거의 없이 안정된 UV₂₅₄ 제거정도를 나타내었다. r = 0.5의 경우 polymeric Fe(III)종에 의한 전하중화 및 precipitate Fe(III)종에 의한 흡착의 작용으로 다소 안정된 UV₂₅₄ 제거정도를 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 응집제의 주입량에 따른 TOC 제거정도를 나타낸 것으로서, 사용된 응집제에 있어서 약 50%의 제거정도를 나타내었다. 응집제 주입량이 0.15 mM 이상에서는 r = 1.0과 r = 1.5 PICI가 다소 높은 TOC 제거 정도를 나타내었다. 즉, r 값(염기도)이 증가함에 따라 유기물 응집효과가 더

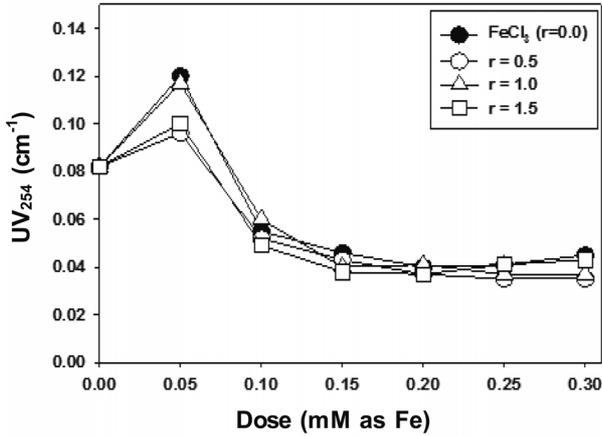


Fig. 4. Comparison of PICl coagulants with different r values for UV_{254} removal as a function of coagulant dose (Initial UV_{254} : 0.082 cm^{-1}).

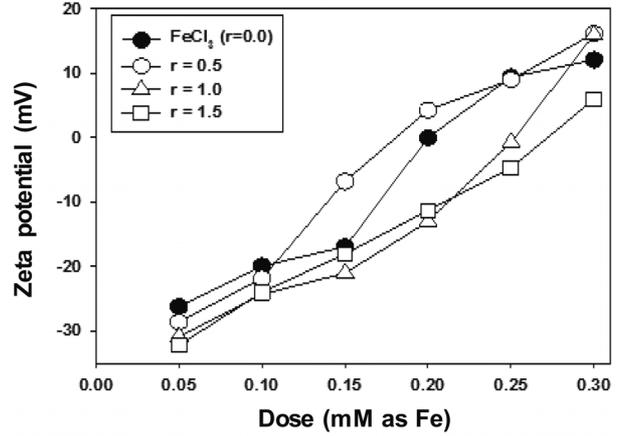


Fig. 7. Comparison of PICl coagulants with different r values for varied zeta potential as a function of coagulant dose (Initial Zeta potential : -29.1 mV).

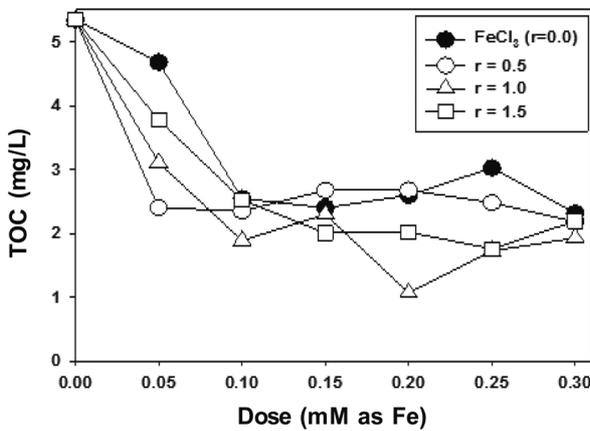


Fig. 5. Comparison of PICl coagulants with different r values for TOC removal as a function of coagulant dose (Initial TOC : 5.347 mg/L).

높은 것으로 나타났다.

탁도가 높은 30 NTU 정도에서의 응집제 주입량에 따른 응집실험에 있어서 Fig. 6과 7은 응집제별 응집제 주입량에

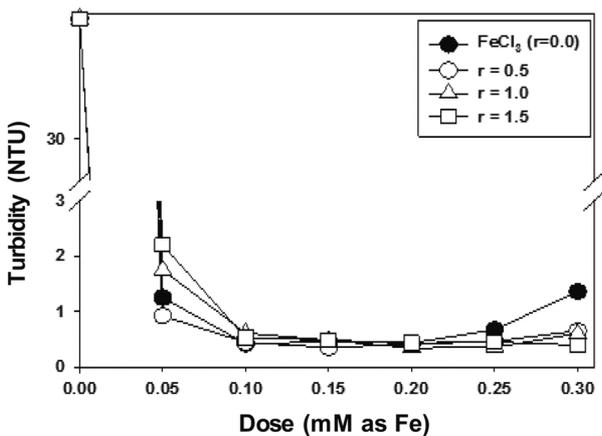


Fig. 6. Comparison of PICl coagulants with different r values for turbidity removal as a function of coagulant dose (Initial turbidity : 32.9 NTU).

따른 탁도 제거정도와 zeta potential의 값을 각각 나타낸 것이다. Fig. 2의 저탁도 경우에서와 마찬가지로 사용된 응집제 모두에 있어서 응집제 주입량의 증가에 따라 탁도의 제거정도가 증가함을 볼 수 있다. $FeCl_3$ ($r=0.0$)의 경우 0.25 mM 이상의 주입량에서 재안정화 현상이 나타났으며, $r=0.5, 1.0, 1.5$ 의 경우에는 재안정화 없이 안정된 탁도 제거효율을 나타내었다. 또한 Fig. 7의 zeta potential의 결과를 보면, Fig. 3의 저탁도 경우에서와 같이 $r=0.5$ 의 경우 응집제 주입량의 증가에 따라 zeta potential 값이 $FeCl_3$ ($r=0.0$) 보다 높게 나타났는데, 이는 염기 monomeric Fe(III)종은 감소하며 polymeric Fe(III)종으로 전이가 이루어짐으로서 양전하의 증가됨에 따라 다른 것으로 판단된다. 이에 따라 $r=0.5$ 의 경우 전하중화에 의한 탁도 제거가 더 이루어짐을 알 수 있다.

Fig. 8과 9는 응집제별 응집제 주입량에 따른 UV_{254} 와 TOC의 제거정도를 각각 나타낸 것이다. 먼저 Fig. 8의 UV_{254} 제거정도를 살펴보면 응집제 주입량의 증가에 따라 80% 정도의 UV_{254} 감소를 보이고 있다. 하지만 $FeCl_3$ ($r=0.0$)의 경우에 있어서는 다량의 응집제 주입량에서 전하역전에 의한

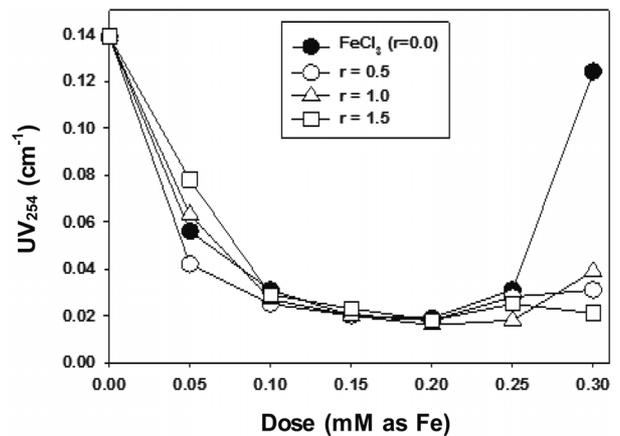


Fig. 8. Comparison of PICl coagulants with different r values for UV_{254} removal as a function of coagulant dose (Initial UV_{254} : 0.139 cm^{-1}).

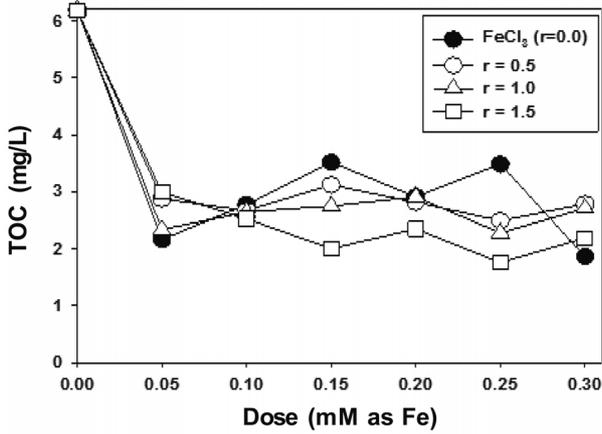


Fig. 9. Comparison of PCl₃ coagulants with different r values for TOC removal as a function of coagulant dose (Initial TOC : 6.185 mg/L).

재안정화 현상으로 인하여 낮은 제거정도를 나타내고 있으나, r=0.5, 1.0, 1.5의 경우에는 응집제 내에 함유된 precipitate Fe(III)종에 의한 sweep floc mechanism에 따라 응집의 작용으로 인하여 많은 양의 응집제 주입에 있어서도 안정된 응집효율의 제거정도를 보이고 있다. Fig. 9의 TOC 경우에서도 사용된 응집제 모두 50% 이상의 유기물 제거정도를 보이고 있으며 염기도가 높은 r=1.5의 경우에 있어서 다소 안정적인 제거정도를 나타내고 있다.

3.2.2. 응집 pH에 따른 응집특성

저탁도를 유지하는 상수원수에 대한 응집 pH에 따른 응집실험에 있어서 Fig. 10은 응집제 종류별 pH에 따른 탁도 제거정도를 나타낸 것으로서 이 때 응집제 주입량은 0.10 mM (as Fe) 동일한 주입량으로 응집실험을 실시하였다. Fig. 10에 나타난 바와 같이 응집의 효과는 r 값에 따라 전체적으로 높은 pH에서 80% 이상의 제거정도로 향상됨을 볼 수가 있다. PCl₃ (r=0.5, 1.0, 1.5)의 경우 FeCl₃ (r=0.0)의 경우 보다 탁도 제거정도가 우수한 것은 응집제 내 함유된 polymeric Fe(III)종들에 의한 적절한 전하중화와 precipitate Fe(III)종

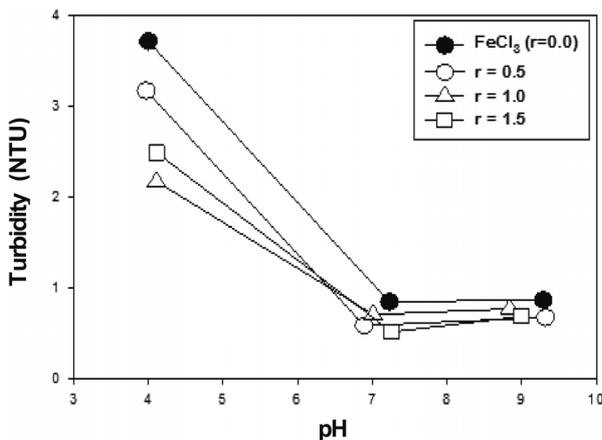


Fig. 10. Effect of coagulation pH on turbidity removal with each PCl₃ (Initial turbidity : 3.94 NTU, Dose : 0.1 mM as Fe).

에 의한 sweep 응집작용으로 인하여 나타나는 것으로 생각된다. 특히 Fig. 10의 결과에 의하면 높은 응집 pH (pH > 7.0)에서도 응집효율이 우수한 것으로 나타났는데 이는 Fe(III) 응집제의 경우 용해도가 Al(III)의 용해도 보다 낮으며, Fe 용해도의 변화가 Al 보다 용액의 pH 변화에 덜 민감하기 때문으로 판단된다.¹⁶⁾ 그리고 염기도가 높은 응집제의 경우 응집제 제조 시 미리 가수분해를 시킴으로써 polymeric Al(III)종을 많이 함유함에 따라 응집효율이 향상됨에 따라 염기도가 높은 응집제일수록 응집효율이 나은 것으로 나타났다.

Fig. 11과 12는 응집제 주입량을 0.10 mM (as Fe)로 하여 응집제별 응집 pH에 따른 UV₂₅₄와 TOC의 제거정도를 각각 나타낸 것으로서, Fig. 11에 나타난 바와 같이 낮은 pH (pH ≃ 4)와 높은 pH (pH ≃ 9)의 경우에서 낮은 유기물 제거정도를 나타내고 있으며 중성의 pH (pH ≃ 7)인 영역에서 다소 높은 유기물 제거정도를 보이고 있다. Fig. 12의 TOC 경우에 있어서는 응집 pH에 따른 제거 정도는 PCl₃ (r=0.5, 1.0, 1.5)의 경우 FeCl₃ (r=0.0)의 경우 보다 우수한 것으로 나타났다. Leprince 등¹⁷⁾에 의하면 0~25°C, pH 4.0~8.0

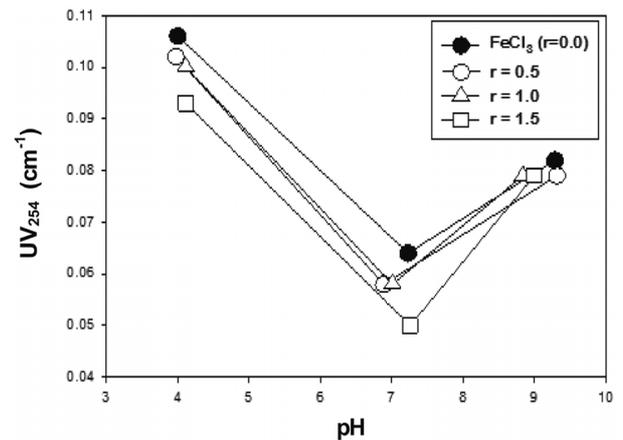


Fig. 11. Effect of coagulation pH on UV₂₅₄ removal with each PCl₃ (Initial UV₂₅₄ : 0.082 cm⁻¹, Dose : 0.1 mM as Fe).

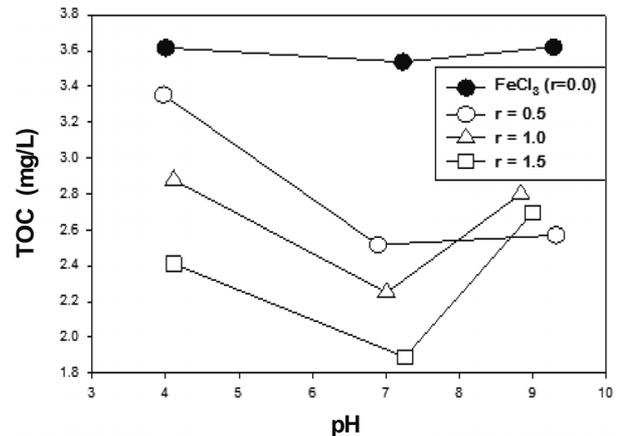


Fig. 12. Effect of coagulation pH on TOC removal with each PCl₃ (Initial TOC : 5.347 mg/L, Dose : 0.1 mM as Fe).

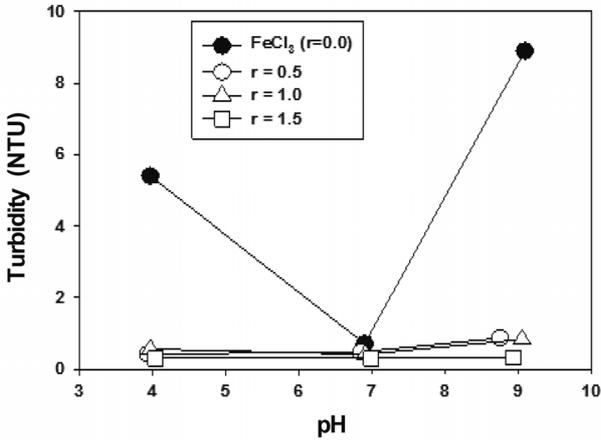


Fig. 13. Effect of coagulation pH on turbidity removal with each PICl (Initial turbidity : 32.9 NTU, Dose : 0.1 mM as Fe).

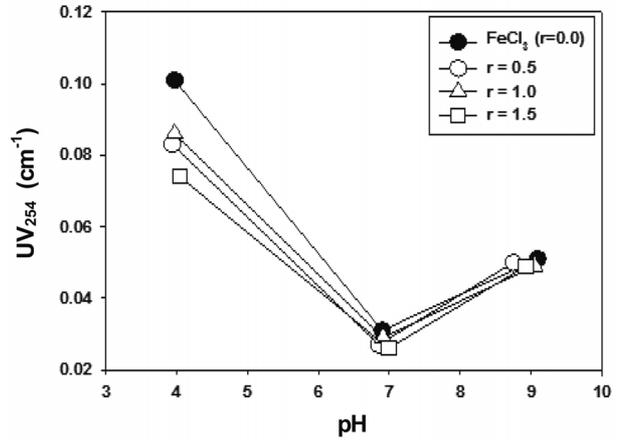


Fig. 14. Effect of coagulation pH on UV₂₅₄ removal with each PICl (Initial UV₂₅₄ : 0.139 cm⁻¹, Dose : 0.1 mM as Fe).

에서 PICl과 FeCl₃는 당량적으로 유기물 제거가 이루어진다고 하였으며, Langford 등¹⁸⁾에 의하면 fulvic acid(약 10 mg/L)는 pH 6.0에서 hydrous ferric oxide의 표면에 흡착되고, hydroxo-iron(III) polymer는 fulvic acid와 배위결합을 하여 hydrous oxide colloids 보다 큰 입자의 형태로 fulvic acid의 가교가 이루어진다고 하였다.¹⁹⁾ 이에 따라 pH가 중성인 영역에서 유기물의 제거정도가 다소 높은 것으로 판단된다.

고탁도를 유지하는 원수에 대하여 응집 pH에 따른 응집 실험에 있어서 Fig. 13은 0.10 mM (as Fe)의 동일한 응집제 주입량에서 응집 실험에 사용된 응집제별 응집 pH에 따른 탁도 제거정도를 각각 나타낸 것이다. 사용된 응집제 모두 전 pH에 걸쳐 80% 이상의 제거정도를 나타내었다. 그러나 탁도가 높은 경우에 있어서 FeCl₃ (r=0.0)의 경우는 2개의 영역에서 낮은 탁도 제거정도를 나타내었다. 낮은 pH (<pH 4)에서는 높은 양의 전하를 가진 Fe(III) 종에 의해 입자의 불안정화를 이루지 못하여 낮은 탁도 제거 정도를 나타내며, 높은 pH (>pH 8)에서는 음으로 하전된 Fe(III) 종에 의해 입자의 불안정화를 이루지 못하여 낮은 탁도 제거 정도를 나타낸 것으로 판단된다. 이는 Fe(III) 용해도 곡선에 의하여 확인할 수 있는데 약 pH 8.0 이상에서 주종을 이루는 것은 음으로 하전된 Fe(III)종인 FeOH₄⁻임을 알 수 있다. PICl (r=0.5, 1.0, 1.5)의 경우에 있어서는 전 응집 pH 구간에 걸쳐 재안정화 영역이 없이 안정된 탁도의 제거정도가 나타났는데 이는 응집제 내에 함유된 polymeric Fe(III)종에 의해 전하중화 뿐만 아니라 가교 및 흡착작용이 이루어져 나타나는 것으로서 특히 낮은 pH와 높은 pH에 있어서 주로 polymeric 종에 의한 흡착으로 인하여 안정된 탁도 제거정도를 보여 주는 것으로 판단된다.

Fig. 14는 0.10 mM (as Fe)의 동일한 응집제 주입량에서 응집 pH에 따른 UV₂₅₄ 제거정도를 나타낸 것으로 UV₂₅₄ 제거정도에서는 응집 pH에 따른 유기물의 제거정도 영역이 뚜렷하게 구분이 되었다. 즉 중성 pH 부근에서는 사용된 모든 응집제에 있어서 75% 이상의 UV₂₅₄ 감소가 나타났으며,

높은 pH 영역에서는 60~70%의 UV₂₅₄ 감소 그리고 낮은 pH의 영역에서는 50% 이하의 낮은 UV₂₅₄ 제거정도를 나타내었다. 이러한 2 곳의 낮은 유기물 제거정도를 나타내는 것은 탁도의 경우에서와 같이 낮은 pH 영역의 경우에는 낮은 pH에 따라 수소이온과 organic ligand의 반응에서 형성되는 일부의 유기산이 침전되지 않음으로 인하여²⁰⁾ 유기물 제거정도가 낮게 나타나는 것으로 생각된다. 높은 pH의 영역에서는 낮은 pH의 영역에서 보다는 다소 우수한 UV₂₅₄ 제거정도를 보이고 있으나 pH 증가에 따른 유기물질은 음의 전하를 강하게 가지고 있고 또한 응집제에서도 음으로 하전된 종의 증가로 인한 입자의 불안정화를 이루지 못하여 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 15는 0.10 mM (as Fe)의 동일한 응집제 주입량에서 응집 pH에 따른 TOC 제거정도를 나타낸 것이다. 전 응집 pH에 걸쳐 pH에 따른 TOC 제거 정도는 차이가 없으므로 나타났다. 그러나 Amirtharajah 등²¹⁾에 의하면 유기물 응집의 최적 pH는 Al(III)염 응집제는 pH 5, Fe(III)염 응집제는 pH 4인 것으로 보고되었다. Fig. 15의 결과에서 Fe(III) 응집제 별 응집효과는 polymeric Fe(III)종을 많이 함유한

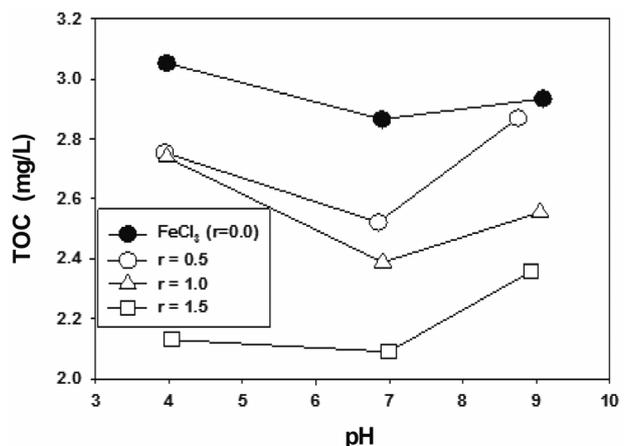


Fig. 15. Effect of coagulation pH on TOC removal with each PICl (Initial TOC : 6.185 cm⁻¹, Dose : 0.1 mM as Fe).

PICl의 경우에 FeCl_3 ($r = 0.0$)의 경우 보다 매우 우수한 유기물 제거정도를 나타내었으며 특히 염기도가 증가할수록 높은 TOC 제거를 나타내고 있으며, 특히 염기도가 가장 높은 PICl ($r = 1.5$)가 매우 우수한 TOC 제거를 나타내었다.

4. 결론

1) Ferron 분석방법을 통한 Fe(III) 응집제에 대한 가수분해 종 분석결과에서, FeCl_3 ($r = 0.0$)의 경우 사용하여 monomeric Fe(III)종이 93%로 주종을 이루고 있는 것으로 나타났으며, PICl 응집제의 경우 r 값의 증가에 따라 monomeric Fe(III)종은 감소하며 polymeric Fe(III)종과 precipitate Fe(III)종은 증가하는 것으로 나타났다.

2) 저탁도에 대한 응집제 주입량에 따른 응집실험에서 PICl의 경우 FeCl_3 ($r = 0.0$) 보다 탁도 및 유기물에 대한 응집효율이 우수한 것으로 나타났으며, polymeric Fe(III)종에 의한 전하중화 및 precipitate Fe(III)종에 의한 흡착의 작용으로 다소 높고 안정된 UV₂₅₄ 제거정도를 나타내었다.

3) 고탁도에 대한 응집제 주입량에 따른 응집실험에서 PICl의 경우 FeCl_3 ($r = 0.0$) 보다 탁도 및 유기물에 대한 응집효율이 우수한 것으로 나타났으며, 응집제 내에 함유된 polymeric Fe(III)종에 의한 전하중화 및 precipitate Fe(III)종에 의한 sweep floc mechanism에 따라 응집의 작용으로 인하여 많은 양의 응집제 주입에 있어서도 안정된 응집 효율의 제거정도를 보이고 있다.

4) 저탁도 및 고탁도에 대한 응집 pH에 따른 응집실험에서 PICl의 경우 FeCl_3 ($r = 0.0$) 보다 탁도 및 유기물에 대한 응집효율이 우수한 것으로 나타났으며, polymeric Fe(III)종에 의한 전하중화 및 precipitate Fe(III)종에 의한 흡착의 작용으로 재안정화 없이 안정된 응집 효율을 나타내었다.

5) 저탁도 및 고탁도에 대한 응집 pH에 따른 응집실험에서 FeCl_3 ($r = 0.0$)의 경우 낮은 pH (< pH 4)에서는 높은 양의 전하를 가진 Fe(III) 종에 의해 입자의 불안정화를 이루지 못하여 낮은 응집효율을 나타내었으며, 높은 pH (> pH 8)에서는 음으로 하전된 Fe(III) 종에 의해 입자의 불안정화를 이루지 못하여 낮은 응집 효율을 나타내었다.

6) 염기도가 증가할수록 높은 TOC 제거를 나타내고 있으며, 특히 염기도가 가장 높은 ($r = 1.5$) PICl가 매우 우수한 TOC 제거를 나타내었다.

Acknowledgement

본 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년)에 의하여 연구되었습니다.

References

1. Letterman, R. D. and Driscoll, C. T., "Survey of residual aluminum in filtered water," *J. Am. Water Works Assoc.*, **80**(4), 154~158(1988).
2. Crozes, G., White, P. and Marshall, M., "Enhanced coagulation: Its effect on NOM removal and chemical costs," *J. Am. Water Works Assoc.*, **87**(1), 78~89(1995).
3. Haarhoff, J. and Cleasby, J. L., "Comparing aluminum and iron coagulants for in-line filtration of cold water," *J. Am. Water Works Assoc.*, **80**(4), 168~175(1988).
4. Morris, N. and Knocke, W. R., "Temperature effects on the use of metal-ion coagulants for water treatment," *J. Am. Water Works Assoc.*, **76**(3), 74(1984).
5. Moon, S. D., Son, H. J., Yeom, H. S., Choi, J. T. and Jung, C. W., "Application of enhanced coagulation for Nakdong River water using aluminum and ferric salts coagulants," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **34**(9), 590~596(2012).
6. Lee, C. H., Lee, S. H. and Okada, M., "Removal algae and Cryptosporidium on drinking water treatment by polysilicate-iron coagulant," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **26**(8), 876~882(2004).
7. Hwang-Bo, B. H., Kim, J. S., Han, S. W. and Kang, L. S., "Comparison of Al(III) and Fe(III) salt coagulants for improving water treatment process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **20**(7), 1005~1014(1998).
8. Han, S. W. and Kang, L. S., "Comparison of Al(III) and Fe(III) Coagulants for Improving Coagulation Effectiveness in Water Treatment," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **37**(6), 325~331(2015).
9. Nikolay, V., "Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system," *Desalination*, **261**, 354~364(2010).
10. Schwyn, B., "Die Hydrolyse von Eisen(III) β -Eisenoxyhydroxid: Von der Keimbildung bis zur Koagulation, Ph. D. dissertation No. 7404," ETH, Zürich, Switzerland(1983).
11. Schneider, W. and Schwyn, B., "The hydrolysis of iron in synthetic, biological, and aquatic media: In Aquatic Surface Chemistry (Stumm, W. eds.)," John Wiley and Sons, NY (1990).
12. Murphy, P. J., Posner A. M. and Quirk, J. P., "Chemistry of iron in soils. Ferric hydrolysis products," *Australian J. Soil Res.*, **13**, 189~201(1975).
13. APHA, AWWA and WEF, "Standard Method of the Examination of Water and Wastewater 21th Eds.," APHA, AWWA and WEF(2012).
14. Tang, H. and Stumm, W., "The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric species, I. Preformed polymers by base addition," *Water Res.*, **21**, 115~121(1987a).
15. Tang, H. and Stumm, W., "The coagulation behaviors of Fe(III) polymeric species, I. Preformed polymers in various concentrations," *Water Res.*, **21**, 115~121(1987b).
16. Tang, H. X., Luan, Z. K., Wang, D. S. and Gao, B. Y., "Composite inorganic polymer flocculants. In Chemical water and wastewater treatment V, Hahn, H.H., Hoffmann, E. and Odegaard H. Eds.," Springer(1998).

17. Leprince, A., Fiessinger, F. and Bottero, J. Y., "Polymerized iron chloride: An improved inorganic coagulant," *J. Am. Water Works Assoc.*, **76**(10), 93~97(1984).
18. Langford, C. H., Wong, S. M. and Underdown, A. W., "The interaction of a soil fulvic acid with precipitating hydrous ferric oxide at pH = 6," *Canadian J. Chem.*, **59**, 181~186 (1981).
19. Langford, C. H. and Khan, T. R., "Kinetics and equilibrium of binding of Fe³⁺ by a fulvic acid: A study by stopped flow methods," *Canadian J. Chem.*, **53**, 1979~2984(1975).
20. Randtke, S. J., "Organic contaminant removal by coagulation and related process combination," *J. Am. Water Works Assoc.*, **80**(5), 40(1988).
21. Amirtharajah, A., Dennett, K. E. and Studstill, A., "Ferric chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors," *Water Sci. Technol.*, **27**, 113~121(1993).