

## 낙동강 하류 원수의 응집효율 개선을 위한 황산의 적용

류동춘 · 배은영 · 김상구 · 손희종 · 송미정 · 김영진

부산광역시 상수도사업본부 수질연구소

(2000년 4월 29일 접수, 2000년 10월 4일 채택)

## Application of Sulfuric Acid for Improving Coagulation Efficiency on the Down Stream of Nakdong River

Dong-Chun Ryu · Eun-Young Bae · Sang-Goo Kim · Hee-Jong Son ·  
Mi-Jeong Song · Young-Jin Kim

*Pusan Water Quality Institute*

### ABSTRACT

The purpose of this study is to improve coagulation efficiency by pre-treatment of high pH water using sulfuric acid. The common reason of pH increasing at down stream of Nakdong river is water blooming. The pH go above 9.0 during water blooming periods. The higher pH water demands more coagulant and pre-chlorine dosage than lower pH water for better coagulation condition. The DOC, THMFP, UV-254 after coagulation with the same coagulant dosage by pre-treatment from pH 9.2 down to 8.1 with sulfuric acid are 1.84mg/L, 51 $\mu$ g/L and 0.032cm<sup>-1</sup>, by pre-treatment of chlorine are 2.09mg/L, 78 $\mu$ g/L and 0.030cm<sup>-1</sup>, by pre-treatment of sulfuric acid and chlorine are 2.14mg/L, 72 $\mu$ g/L and 0.031cm<sup>-1</sup> respectively. Pre-treatment with sulfuric acid can improve water quality and reduce coagulant demand.

---

Key Words : Eutrophication, Water Bloom, Sulfuric Acid, pH Control, Coagulation

## 요약문

낙동강 상류지역의 점오염원에서 지속적으로 배출되는 오염물질의 가중과 수량의 부족 현상으로 갈수기에는 하천의 부영양화로 인하여 조류증가에 따른 수화(水花) 현상이 나타나 원수의 pH가 상승하여 응집장애를 야기시키고 있다. 조류에 의한 pH 상승은 정수처리시 적정 응집범위를 벗어나게 하여 응집제의 사용량 증가와 수산화알루미늄의 용해도를 상승시켜 정수중의 잔류알루미늄 증가와 같은 문제를 일으킨다. 따라서 본 연구에서는 황산을 이용하여 상수원수의 pH를 응집공정 전에 조절함으로써 응집제의 주입량 및 산화제 사용량을 줄이고, Jar test 결과 황산을 이용하여 pH를 8.1로 조절한 경우 매우 효과적이고 경제적으로 평가되었으며, 응집제 주입량을 약 30% 정도 저감시켜도 pH를 조절하지 않은 경우와 동일한 탁도 제거율을 보였으며, DOC 및 UV-254 같은 유기물 제거효과는 오히려 높은 것으로 조사되었다.

주제어 : 부영양화, 수화현상, 황산, pH 조절, 응집

## 1. 서론

낙동강 하류의 수질특성은 다른 강들과 다르게 중·상류지역에 위치한 각종 공장에서 배출되고 있는 난분해성 폐수의 유입과 가정하수, 축산폐수 등에 함유되어 있는 영양염류로 인해 부영양화가 가속되고 있으며, 연중 활발한 조류의 수화(水花)에 의해 pH와 알칼리도 증가, 부유물질에 의한 탁도 증가, 천연유기물질 및 자생적으로 발생하는 유기물질 증가로 인해 그 오염이 가속화되어 가는 실정이다.

특히 겨울철 갈수기에는 오염물질 농도의 증가로 항상 부영양화된 원수로 유지<sup>1)</sup>되고 있어 이를 상수원으로 하는 낙동강 하류의 경우 조류로 인하여 정수처리에 많은 어려움을 겪고 있다.<sup>2-5)</sup> 또한, 조류의 활발한 광합성작용에 의해 연중 pH가 8 이상을 나타내며, 특히 겨울철 갈수기에는 pH가 9~10 정도로 상승되어 적정 응집범위를 벗어나고 있다. 상수원수의 pH 상승은 응집제의 용해도를 증가시켜 flocc의 형성을 저해<sup>6)</sup>한다고 알려져 있으며, 이로 인하여 응집제 사용량 증가와 수산화알루미늄 용해도 상승에 따른 정수중의 잔류알루미늄 증가 문제가 발생할 수 있다.<sup>7)</sup>

겨울철 암모니아성 질소농도가 1.0mg/L 이상으로 높을 경우 현재 정수처리 공정에서 염소 파과점 처리를 행하고 있어 염소사용량의 증가에 따른 pH 저감으로 응집효율이 향상되지만 이로 인한 염소소

독 부산물의 생성<sup>8)</sup>이 문제되고 있다.

따라서 본 연구에서는 응집에 의한 효율적인 유기물 제거로 양질의 수돗물 생산을 위해 연중 pH가 높은 낙동강 하류의 수질특성을 파악하여 전염소 처리에 의한 응집개선 효과를 검토해 보았으며, 전염소 처리시 부산물의 생성능을 조사하였다. 또한 1997년 12월 개정된 상수도시설기준<sup>9)</sup>에 새로운 수처리제로 선정된 황산을 이용하여 상수원수의 pH를 조절함으로써 응집제의 주입량을 줄이고, 원수의 pH 조절에 따른 응집공정의 향상, 응집효율의 재현성을 유지할 수 있는 조건 선정, 전염소 사용량 감소에 의한 염소소독 부산물 생성능 감소 및 정수약품 사용량 절감 등 정수공정에서의 적용여부<sup>10)</sup>를 사전에 검토하기 위한 실험적인 연구를 수행하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용한 시료수는 낙동강 하류 매리취수장의 원수를 사용하였고, 응집효율을 비교하기 위해 Jar-Test로 원수에 황산을 처리하여 pH 변화에 따른 응집효율을 비교·평가하였다. 또한 원수, 염소 처리한 원수, 황산을 주입한 원수 그리고 염소 및 황산을 주입한 원수로 응집처리 후의 유기물 제거율 및 THM 생성능도 함께 조사하였다.

실험에 사용한 Jar-Tester는 Phipps and Bird社

의 제품을 사용하였으며, Jar-Test의 교반조건은 급속 120rpm( $G=120 \text{ sec}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$ ), 완속 40rpm ( $G=30 \text{ sec}^{-1}$  at  $20^\circ\text{C}$ )으로, 교반시간은 각각 1min과 14min으로 침전시간은 20min으로 하였다. 침전 후 시료는 수면 아래 10cm의 지점에서 취하여 분석하였다. 응집제는 기존 정수장에서 사용되고 있는 PSO-M(Poly Aluminum Sulfate Organic Magnesium, 서정화학)을 사용하였으며, 회석에 의해 변화되는 응집특성을 막기 위해 원액을 직접 사용하였다. 응집실험을 위한 산처리수는 0.5N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 pH를 조절하였고, 염소처리수는 염소가스( $\text{Cl}_2$ )를 물에 용해시킨 후 3mg/L의 농도로 조제하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 낙동강 원수의 수질특성

안동, 임하, 합천, 남강댐 등 상류 4개 댐의 방류량이 매리지역의 수질에 미치는 영향을 평가하기 위해 '97년부터 '98년까지의 방류량과 pH, 클로로필-a 농도의 월 평균값 변화추이를 Fig. 1에 나타내었다. 매리원수의 경우 상류의 원수 방류량이 증가함에 따라 클로로필-a 농도는 낮게 나타나고 있으나, 방류량이 적은 갈수기에는 오염물질 농도의 증가에 따른 부영양화로 클로로필-a의 농도가 높아져서 pH가 9 이상으로 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 매리지역 상수원수의 수질은 상류 4개 댐의 방류량에 크게 의존하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 실제 정수장에서 원수와 전염소 처리 후의 pH 변화를 평가하기 위해 염소소비량과 pH 감소분과의 상관관계를 나타내었다. 염소소비량이 많아지면 pH 감소분도 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있다. 실제 정수장에서는 유입원수의 암모니아성 질소농도에 따라 염소주입량의 차이가 있으며, 겨울철 갈수기시 암모니아성 질소의 농도가 1.0mg/L 정도로 높게 유입될 때 염소 파과점처리로 염소는 10~12mg/L 주입되고 있으며, 10mg/L 이상의 염소처리시 원수의 pH가 1.5~2.0 정도 낮아져 적정 응집 범위에 다소 접근하는 것을 알 수 있었다.

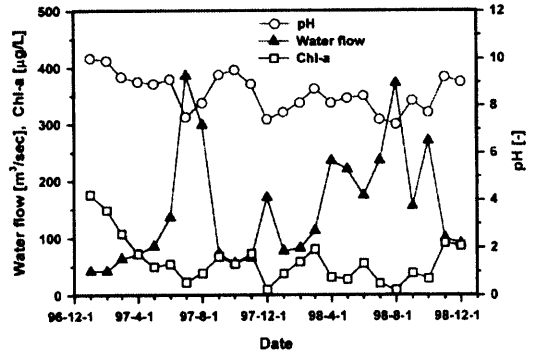


Fig. 1. The variations of pH, chl-a and water flow in the down stream of Nakdong river during '97~'98.

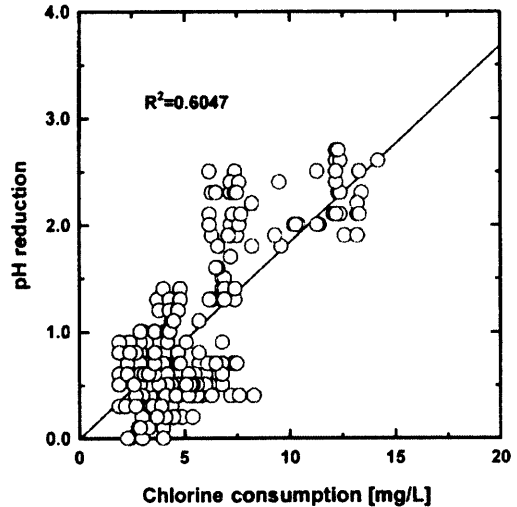


Fig. 2. pH reduction versus chlorine consumption by prechlorination of raw water.

#### 3.2. 낙동강 원수를 이용한 Jar Test

##### 3.2.1. 원수의 황산처리에 따른 pH별 응집효율 비교

pH 9.4인 원수와 0.5N- $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 pH를 8.1, 7.1로 조정하여 조제수를 이용하여 pH별 응집제 주입량에 따른 탁도, DOC 및 UV-254 등의 농도변화를 Fig. 3에 나타내었다.

탁도의 경우 황산을 주입하지 않은 pH 9.4인 원수는 응집제 주입농도 20mg/L까지는 탁도가 제거되지 않고 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는

적정응집 pH 범위를 벗어나 형성된 수산화알루미늄이 탁도로 나타나기 때문에 사료되며, 탁도 제거율은 응집처리 전 13.9NTU에서 1.96NTU로 85% 저감시키는데 소모된 응집약품 주입농도가 40 mg/L인데 비하여 pH 8.1로 조절한 경우 1.96 NTU까지 저감하기 위해서는 29mg/L의 응집제가 소모되어 응집제 사용량이 약 27.5% 정도 감소되었다. 또한, pH 7.1로 조절한 경우 약 25mg/L의 응집제 소모량을 보였으며 pH 9.4인 원수에 비해 36.5%의 응집제 소모량을 감소시킬 수 있어 박 등의 연구<sup>10)</sup>와도 유사한 결과를 보였다.

유기물 제거에서도 DOC와 UV-254 모두 pH 9.4의 원수를 산처리없이 직접 응집처리한 것보다 황산으로 처리하여 pH를 8.1, 7.1로 조절한 것의 제거율이 높게 나타났다. 이는 pH 9.4의 원수를

산처리하면 pH 저하에 따라 유기물의 용해도가 감소하고 형성된 floc이 보다 더 양전하를 띠어 유기물이 floc으로의 흡착이 용이하게 되어 제거율이 향상<sup>11)</sup>된 것으로 판단된다. 따라서, Fig. 3의 실험결과에 따르면 탁도 및 유기물 제거효율은 응집 전의 pH가 7.1 > 8.1 > 9.4의 순으로 pH 7.1일 때가 가장 우수한 응집효과를 나타내었으며, pH가 높은 원수의 응집처리시 황산을 이용하여 적정 응집범위로 pH를 조절하면 응집제 사용량을 줄일 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 pH 9.4의 원수를 7.1까지 낮추는 데에는 8.1까지 낮추는데 비해 약 3배 정도의 황산이 소모되나 실제로 황산투입량에 비하여 응집효율은 응집제 투입량이 40mg/L로 많아질수록 크게 향상되지는 않아 이하의 실험에서는 pH를 8.1로 조정하여 실험하였다.

각 pH별 응집제 주입농도에 따른 처리수중의 잔류알루미늄 농도를 Fig. 4에 나타내었다. 원수의 pH를 산처리하여 낮출수록 잔류알루미늄 농도도 감소됨을 알 수 있다. 이는 수산화알루미늄(aluminum hydroxide)의 경우 pH 6~7 사이에서 용해도가 가장 작으며 이 범위를 벗어나면 용해도가 증가하는 것에서 기인<sup>12)</sup>하는 것으로 판단되며, pH 7.1의 경우 응집제를 20mg/L의 농도로 주입하였을 때의 pH가 6.9로 나타났다.

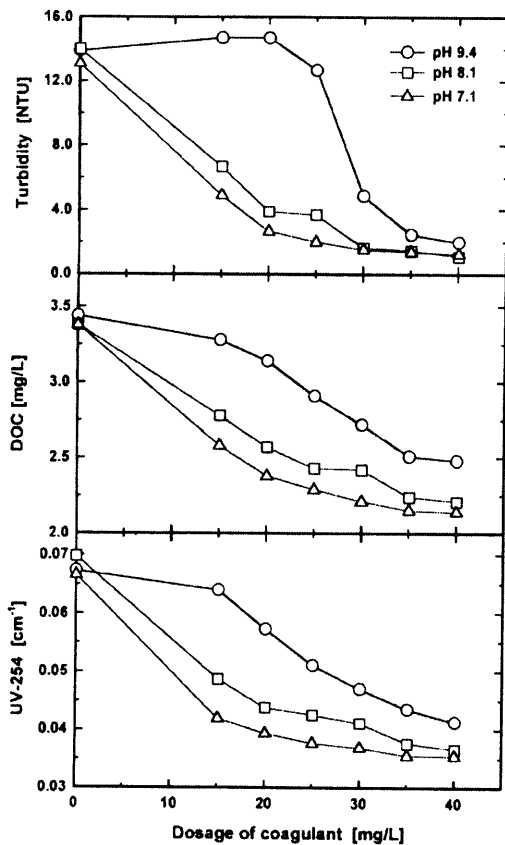


Fig. 3. Concentration of residual turbidity, DOC and UV-254 versus coagulation dosage at the three different pH values (pH 9.4, 8.1, 7.1).

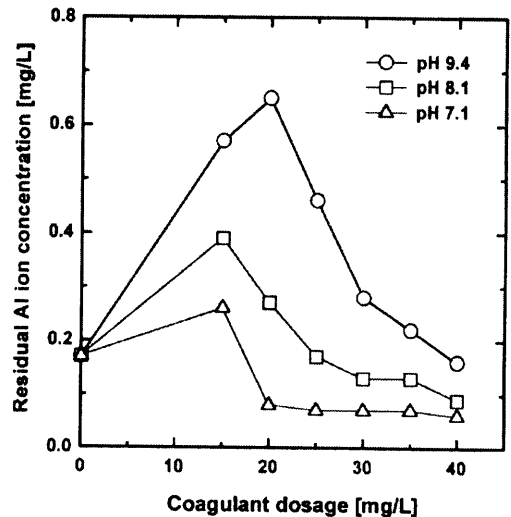


Fig. 4. Residual Al ion concentration versus coagulant dosage at the three different pH value(pH 9.4, 8.1, 7.1).

### 3.2.2. 산처리수와 염소처리수의 pH별 응집효율 비교

각 pH별 응집제 주입농도에 따른 응집효율 실험 결과를 토대로 원수, 염소처리한 원수, 황산을 사용하여 pH를 8.1로 조절한 산처리 원수 및 염소처리한 후 황산으로 pH를 8.1로 조절한 원수에 대한 응집실험을 수행하였다. 본 실험에 사용된 대상 시료들의 수질 성상을 항목별로 분석하여 Table 1에 나타내었다. 염소처리 후의 수질특성은 DOC, THM 생성능(THMFP) 등이 증가하는 경향을 나타내었으며, 또한 대상원수의 클로로필-a 농도는 60 $\mu\text{g/L}$ 이고 규조류인 *Synedra* sp.가 우점종이었다.

각 처리수별 응집제 주입량에 따른 탁도 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 원수나 산처리수에 비해 염소처리수의 탁도 제거율이 높게 나타났는데 이는 원수에 조류가 있을 때 염소처리시 조류의벽을 둘러싸고 있는 젤라틴막이 산화에 의해 제거되어 응집효율이 향상<sup>13)</sup>되는 것으로 판단되며, 탁도 제거능은 염소처리 후 산처리를 한 시료가 가장 우수한 것으로 나타났다.

각 처리수별 DOC와 UV-254 농도변화를 Fig. 6과 7에 나타내었다. 원수와 산처리만을 한 시료는 초기 DOC 값이 2.85mg/L로 비슷한 농도를 나타내었으며, 염소처리 및 염소처리 후 산처리를 한 시료에서는 초기 DOC 값이 3.5mg/L 정도로 높게 나타났다. 이는 염소처리에 의한 세포파괴로 조체내의 IOM(Intracellular Organic Matters), EOM(Extracellular Organic Matters)과 같은 세포내 물질들이 방출되어 초기 DOC 값이 증가<sup>14)</sup>한 것으로 판단되며, 응집제 주입농도가 높아질수록 비례하여 DOC 제거율이 높아지는 것을 볼 수 있었다. 황산만을 이용하여 pH를 8.1로 조절한 시료가 DOC 제거능이 가장 높게 나타났으며, 이는 낮은 초기 DOC 농도와 적정 응집범위로의 pH 조절에 의한 것으로 사료된다.

원수의 경우 응집제 주입농도 15mg/L까지는 DOC 제거가 거의 일어나지 않았으며, 이는 높은 pH로 인해 응집제 중의 알루미늄 전하량이 상대적으로 낮아 적은 응집제 주입비에서는 floc 형성이 용이하지 않았기 때문인 것으로 판단된다.

UV-254의 경우 황산이나 염소에 의해서는 거의 제거효과가 없었으나 산이나 염소의 전처리후 응집

Table 1. Characteristics of raw water examined

Parameters	Raw	Raw (Cl <sub>2</sub> )	Raw (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Raw (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Cl <sub>2</sub> )	
pH	-	9.2	8.6	8.1	8.1
Turbidity [NTU]	8.66	9.11	8.2	9.03	
UV-254 [cm <sup>-1</sup> ]	0.05901	0.05810	0.05814	0.05762	
DOC [mg/L]	2.85	3.52	2.86	3.42	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [mg/L]	28	29	38	31	
THMFP [ $\mu\text{g/L}$ ]	95	117	95	109	
Alkalinity [mg/L]	46	44	39	38	

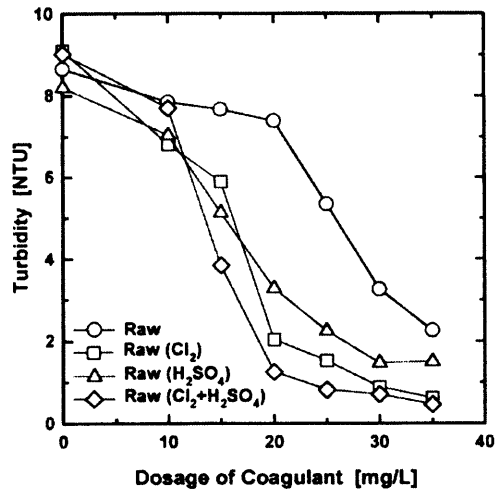


Fig. 5. Turbidity concentration versus coagulant dosage with pretreatment of raw water.

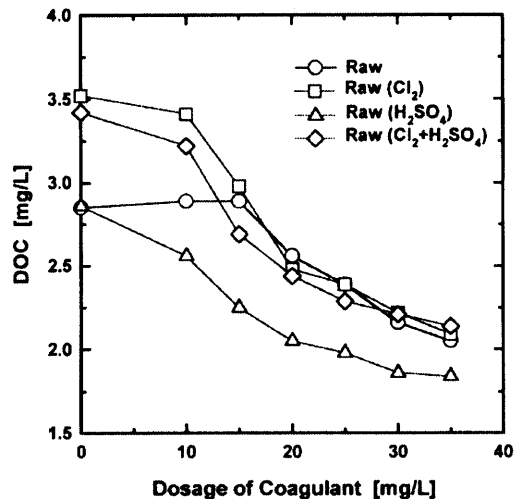


Fig. 6. DOC concentration versus coagulant dosage with pretreatment of raw water.

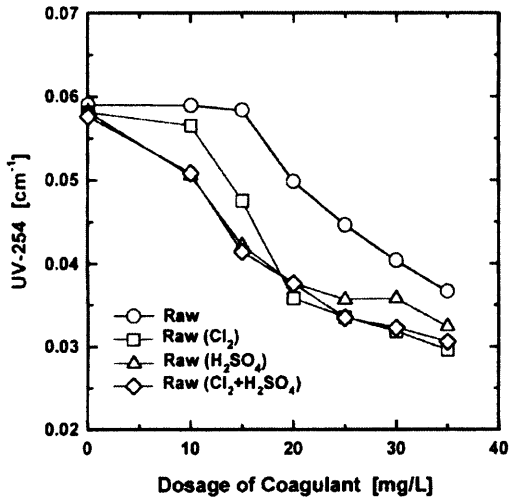


Fig. 7. UV-254 concentration versus coagulant dosage with pretreatment of raw water.

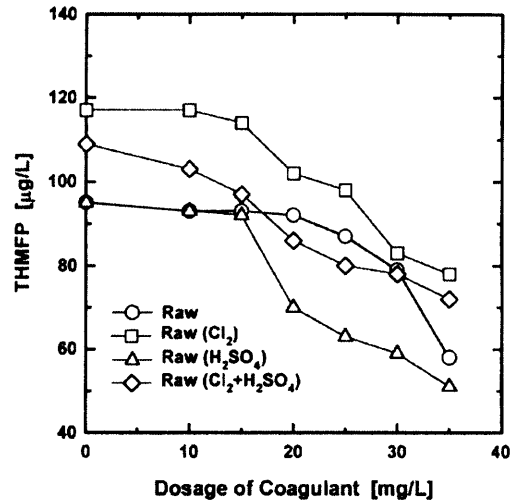


Fig. 8. THMFP concentration versus coagulant dosage with pretreatment of raw water.

침전을 행하면 처리효율이 높아졌다.

각 처리수별 응집제 주입량에 따른 THM 생성능의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 염소처리수가 산처리수나 원수에 비해 THM 생성능이 많은 것으로 나타나 조류의 과다번식으로 원수의 pH가 높을 경우 정수처리 공정에서 황산을 이용하여 pH를 적정범위로 낮추면 전염소 사용량을 줄일 수 있어 THM 생성능도 줄일 수 있는 것으로 나타났다.

각 처리수별 황산이온 농도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 응집제 주입량의 증가에 따라 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 농도가 증가되는 것을 볼 수 있다. 황산을 주입하여 pH를 조절할 경우와 염소처리 후 황산을 주입한 경우 모두 초기 38, 31mg/L 정도에서 응집제 주입량에 따른 큰 증가는 없었다. 적당한 황산처리는 수처리에 있어서 Al(III)용액의 가수분해 침전에 황산이온이 침전물의 구조, 조직, 합성뿐만 아니라 가수분해-침전 과정에서 영향을 주는 것으로 알려져 있으며 낮은 동력학에서도 반응을 가속화시키는 촉매제로 작용하는 것으로 보고<sup>15)</sup> 되어 있다.

#### 4. 결 론

본 연구는 기존 정수처리장의 응집효율을 향상시키기 위한 것으로 낙동강 하류 매리지역 상수원수를

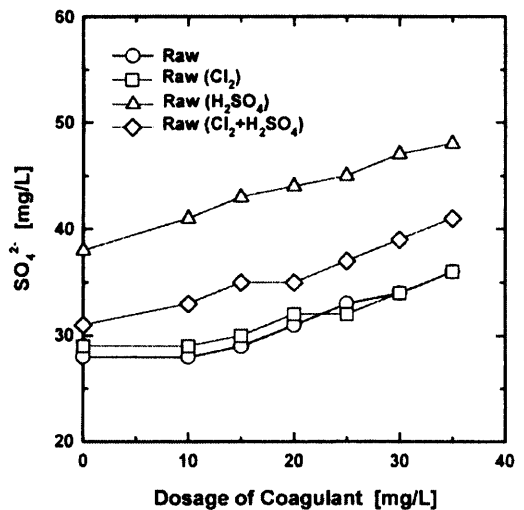


Fig. 9. Sulfate ion concentration versus coagulant dosage with pretreatment of raw water.

대상으로 pH 조절제로 선정된 황산을 사용하여 기존 정수공정에서의 황산의 적용가능성과 황산의 적용시 탁도, 유기물 등의 제거측면에서 pH 조절을 통한 응집제 사용량의 절감에 관한 연구 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 부영양화된 낙동강 하류를 상수원으로 하는 부산의 경우 조류의 활발한 광합성작용에 의한 pH 상승으로 연중 8 이상의 높은 pH를 유지

하고 있으며, 특히 겨울철 갈수기시는 9~10을 유지하였다.

- 2) 겨울철 암모니아성 질소농도가 1.0mg/L 이상으로 높을 때는 염소 파과점처리로 염소주입 농도가 10mg/L 이상 되어 염소처리수의 pH가 1.5~2.0 정도 낮아져 적정 응집범위에 근접하였다.
- 3) 응집공정에서 황산을 사용하여 pH를 8.1 정도로 조절하면 약 30% 정도의 적은 응집제 투입으로 pH 조절을 하지 않은 경우와 비슷한 탁도 제거효과와 더 나은 유기물 제거효과가 있었다.
- 4) pH가 9 이상인 원수의 정수처리에서 황산을 이용하여 pH를 8.1로 조절하면 전염소 사용량을 줄일 수 있어 THM 생성농도 감소시킬 수 있었다.
- 5) DOC, THM 생성능, UV-254의 농도가 각각 2.85mg/L, 95 µg/L, 0.059cm<sup>-1</sup>인 원수를 황산만 투입하여 pH를 8.1로 조절하고 35mg/L의 응집제로 응집한 경우 1.84mg/L, 51µg/L, 0.032cm<sup>-1</sup>, 염소처리 후 황산으로 pH를 8.1로 조절하여 응집한 경우 2.14mg/L, 72µg/L, 0.031cm<sup>-1</sup>, 염소만 투입하여 응집한 경우 2.09mg/L, 78µg/L, 0.030cm<sup>-1</sup>으로 나타났으며, 원수를 전처리없이 응집시킨 경우는 2.05mg/L, 58µg/L, 0.037cm<sup>-1</sup>로 나타났다.

### 참 고 문 헌

1. 유명호, 김영웅, 손희중, "낙동강 수계의 수질변화 특성," 부산수질검사소 상수도연구소보, **4**, 1~15(1998).
2. 송교욱, 낙동강 수계 수질관리를 위한 모델링, 부산수산대학교 박사학위논문(1992).
3. 안옥성, 낙동강 수계의 용존산소 분포에 관한 모델링, 부산수산대학교 석사학위논문(1992).
4. 조교송 외, 호수환경조사법, 동화기술, pp. 259

- ~281(1991).
5. 최영찬, 낙동강 하류역의 부영양화현상에 관한 연구, 부산수산대학교 석사학위논문(1985).
6. Baes, C. F. and Mesmer, R. E., The hydrolysis of cations, John Wiley & Sons, NY.(1976)
7. Letterman, R. D. and Driscoll, C. T., "Survey of Residual Aluminum in filtered water," *Jour. AWWA*, **80**(4), 154~158 (1988).
8. Young, Jr., J. S. and Singer, P. C., "Chloroform Formation in Public Water Supplies : A Case Study," *Jour. AWWA*, **71**(2), 87~95(1979).
9. 환경부, 상수도 시설기준, pp. 196~199 (1997).
10. 박홍석, 이상윤, "정수장 응집공정향상을 위한 수처리제의 최적사용," *대한환경공학회지*, **20**(10), 1435~1447(1998).
11. Dennett, K. E., Amirtharajah, A., Moran, T. F., and Gould, J. P., "Coagulation: its effect on organic matter," *Jour. AWWA*, **88**(4), 129~142(1996).
12. Van Benschoten, J. E. and Edzwald, J. K., "Measuring Aluminum during Water Treatment: Methodology and Application," *Jour. AWWA*, **82**(5), 71~78(1988).
13. 김상구, 류동춘, "물금원수의 정수처리시 전이온의 영향," *한국수질보전학회지*, **12**(2), 197~203(1996).
14. Roger, A. M. and Gary, L. A., *Disinfection By-Products in Water Treatment*, Lewis Publishers(1995).
15. De Hek, H., Stol, R. J., and de Bruyn, P. L., "Hydrolysis-precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions, 3. The role of the sulfate ion," *J. Colloid and Interface Sci.*, **64**(1), 72~82(1978).