

## 정수처리에서 pH 저감에 의한 응집효율향상에 관한 연구

이 환 · 이철효 · 정창규\* · 이윤진\*\*†

(주)오이코스, \*한국수자원공사, \*\*건국대학교 환경공학과

## Improving Coagulation Performance with pH Preadjustment in Drinking Water Treatment

Hwan Lee · Cheol Hyo Lee · Chang Gue Jung\* · Yoon Jin Lee\*\*†

OIKOS Co., Ltd.

\*Korea Water Resources Corporation

\*\*Department of Environmental Engineering, Konkuk University

(Received February 4, 2003; Accepted May 19, 2003)

### ABSTRACT

This paper reports on a pilot scale comparison of PACS coagulation with and without pH preadjustment. The pH of the water was adjusted with carbon dioxide and sulfuric acid. Process performance was assessed on the basis of total organic carbon(TOC), UV absorbance, turbidity and disinfection by-product(DBP) precursors. Coagulation pH appeared to be a determining factor for maximum NOM removal. The optimum coagulation pH in order to decrease TOC and turbidity were pH 7. Preadjustment of pH 7 increased TOC removal to as much as 43, 47 percent with sulfuric acid and carbon dioxide. Moreover, coagulation at pH 7 caused a reduction in UV<sub>254</sub>, THMFP and HAAFP compared to the baseline coagulation. For preadjustment of pH 7 with carbon dioxide, the percentage of TOC, UV<sub>254</sub>, THMFP and HAAFP shows the reduction rate of 3.8, 0.5, 4.8, 9.4% comparing to the coagulation condition using sulfuric acid. Acid addition to depress pH during coagulation decrease Langelier Saturation Index(LSI), potentially causing increase corrosion in water distribution systems. LSI for carbon dioxide and sulfuric acid at pH 6 was -2.3, -3.3. Therefore, carbon dioxide was more effective at controlling corrosion than sulfuric acid.

**Keywords:** Coagulation, Carbon dioxide, Sulfuric acid, pH, TOC, DBPs

### I. 서 론

국내에서는 상수원의 92% 이상을 지표수로 이용하고 있는데, 지표수의 경우 하수 및 산업폐수의 유입 등으로 인해 오염에 직접적으로 노출되어 있다.<sup>1)</sup> 이들 오염 물질 중 각종 유기성 오염물은 기존의 정수방법으로는 제거효율이 낮고 소독처리를 거치는 동안 트리할로메탄 및 할로젠 화합물과 같은 인체에 유해한 물질을 형성하는 원인이 된다.<sup>2,3)</sup> 또한 정수처리에서 제거되지 못한 미량의 유기물들은 배급수관망을 거치면서 2차 오염의 원인으로 제공된다.<sup>4)</sup>

응집공정은 수중의 입자를 불안정화시켜 조대화시킨

후 후속되는 침전이나 여과공정에서 제거되게 하는 공정이다.<sup>5)</sup> 응집공정은 혼화지에서 원수의 약품을 주입한 후 급속하게 교반하는 혼화지와 표면 하전이 중화된 원수 중의 콜로이드성 입자들을 침강성이 큰 플록으로 성장시키는 플록형성단계로 구분된다.<sup>6)</sup> 자연수중의 유기물질이 응집에 의해 제거되는 주요 메카니즘은 콜로이드성 자연유기물의 전하중화, humate 또는 fulvate의 침전, 금속수화물 표면흡착에 의한 공동 침전 등이 제시되고 있다.<sup>7-9)</sup>

응집에 영향을 미치는 인자들은 pH, 알칼리도, 응집제의 종류 및 주입농도 등이 제시되고 있다.<sup>10-12)</sup> 이들 중 응집 pH는 응집제의 가수분해종, humic, fulvic acid의 해리도 등에 영향을 주는데, 특히 낮은 pH에서는 자연유기물의 전하밀도가 감소되고 흡착가능한 소수성 물질로 전환되며 응집제에서 유도되는 가수분해종이 양전하를 가지게 하여 응집제의 요구량을 감소시

†Corresponding author : Dept. of Environmental Engineering, Konkuk University  
Tel: 82-2-447-8367, Fax: 82-2-447-8367  
E-mail : yjlee@konkuk.ac.kr

킨다.<sup>13)</sup>

그러나 최근 팔당 유역권의 상수 원수의 경우 연 200여일 이상 pH 7.5 이상을 나타내고 있으며, 심지어 갈수기에는 pH 9 이상을 나타내는 경우도 있어 이로 인해 응집제의 요구량이 증가되며 응집공정의 효율이 저하되고 있는 실정이다. 또한 높은 pH의 원수는 처리시 후속되는 소독공정에서도 염소제의 산화력을 저하시킬 수 있다.<sup>14)</sup>

따라서, 본 연구는 D 정수장에 위치한 응집, 침전 pilot plant에서 원수의 pH를 저감시켜 기존 응집공정의 효율을 향상시키기 위한 기법을 개발하기 위해 수행되었다. pH 조절을 위한 약품으로 현재 정수처리장에서 pH 조절용으로 많이 이용되고 있는 황산과 먹는 물에 첨가시 안전성이 높은 이산화탄소를 적용하여 응집효율을 비교 평가해 보았다. 또한 현재 상수도 처리공정의 실질적 운영목표가 되고 있는 탁도물질의 제거효율에 저해받지 않으면서 자연 유기물 및 소독부산물을 효율적으로 제어하며 후속되는 공정에서 수질문제를 유발시키지 않는 응집조건을 도출하고자 하였다.

## II. 연구방법

### 1. 실험장치

본 연구는 D 정수장내 착수정에 위치한 pilot plant에서 수행되었으며 공정도는 Fig. 1에 도시하였다. Pilot plant는 유량 조정조, pH 조정조, 급속혼화조, 플록형성조, 침전조로 구성되어 있으며 처리 수량 6.9 l/min로 연속 운전하였다. 응집제로는 PACS(Poly Aluminium

Chloride Silicate)를 peristaltic pump로 정량주입하였다. 플록형성조는 3단으로 병렬연결되어 있으며 수직축 플록큐레이터가 설치되어 있고 각 단과 단 사이에는 정류공이 있는 정류벽이 있다. 급속혼화조 및 플록형성조에서의 체류시간은 각각 1분과 30분을 유지하였다. 침전조는 장방형 구조로 유출구에는 삼각웨어를 설치하였으며 총 침전시간은 150분이었다.

### 2. 실험방법

Pilot plant에서의 실험은 Table 1과 같은 원수를 대상으로 pH 조건, pH 조정 약품의 변화 등에 따른 탁도, 총 유기탄소, 소독부산물의 제거율을 검토하였다. Jar test 실험은 급속교반을 250 rpm에서 1분간, 완속교반은 45, 35, 25, 20 rpm으로 회전속도를 점진적으로 낮추어 각 3분씩 총 12분간 수행하였으며 침전시간은 30분간이었다. 응집제로는 PACS를 증류수에 녹여 0.2 N으로 제조하여 실험에 이용하였다. pH 조절제는 0.2 N 황산용액과 99.5% 순도의 액화 이산화탄소를 이용하였으며 원수의 pH를 6~7 범위로 조정하였다.

Table 1. Water quality of raw water

Item	Condition
Temperature(°C)	20±2
Turbidity(NTU)	18±7
pH	7.9±0.4
Alkalinity(mg/l as CaCO <sub>3</sub> )	50±5
TOC(mg/l)	1.2±2
UV <sub>254</sub> (l/m)	3.7±1.5

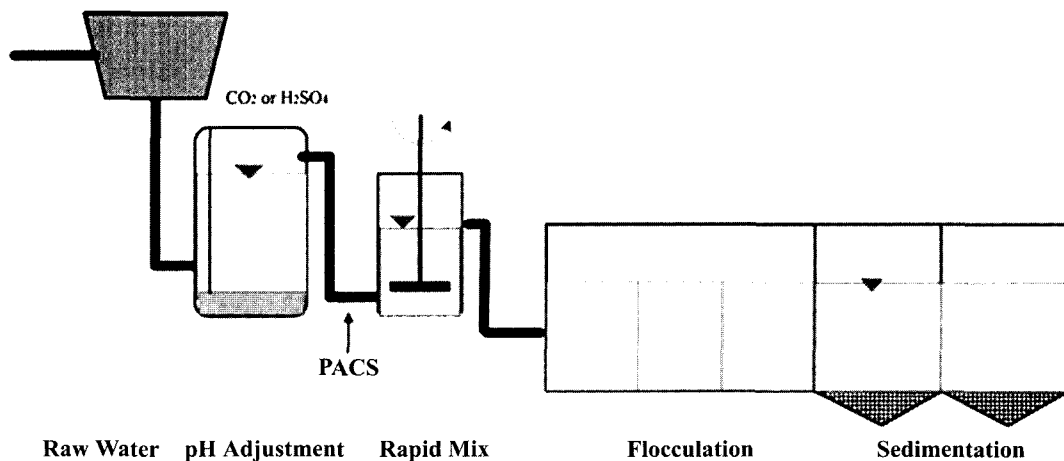


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

**Table 2.** Operating conditions for the gas chromatograph

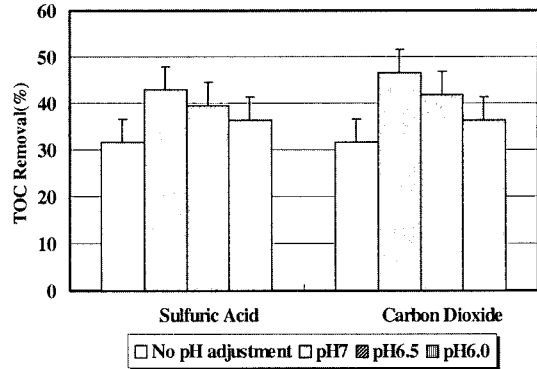
Item	Analyzing condition
Detector	ECD
Initial Temp(°C)	50
Initial Time(min)	2
Final Temp(°C)	130
Final Time(min)	2
Detector Temp(°C)	250
Injection Port Temp(°C)	130
Column Flow Rate	3.17
Rate(°C/min)	4
Split Ratio	10

TOC(Total Organic Carbon)는 Persulfate-Ultraviolet Oxidation Method에 따라 TOC 분석기(TOC 5000, Shimadzu)로 분석하였다. UV<sub>254</sub> 흡광도는 시료를 0.45 μm Membrane Filter로 여과한 후 10 mm cell로 UV Visible Spectrophotometer(UV-1610, Shimadzu)를 이용하여 파장 254 nm에서 측정하였다. 탁도는 Turbidimeter (Model 2100A, HACH)를 이용하여 측정하였다. THMFP(trihalomethane formation potential), HAAFP(haloacetic acid formation potential)는 시료 일정량을 30 mL vial에 취하고 n-hexane(Matsunoen Chemicals, Japan)을 1:1의 비율로 넣어 20초간 강하게 교반한 후 30분간 정치시켜 추출하였다. 추출한 시료는 GC/ECD (HP 5890 Series II, Hewlett Packard)로 분석하였으며 운전조건은 Table 2와 같다.

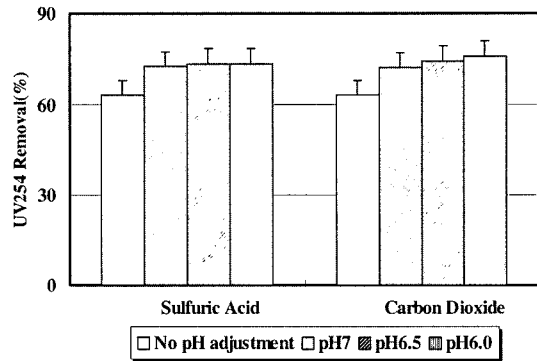
### III. 결과 및 고찰

#### 1. 응집효율평가

원수의 pH를 이산화탄소 및 황산을 이용하여 pH 6, 6.5, 7로 조정하고, PACS 12 mg/l를 동일하게 주입한 후 처리수중의 총 유기탄소의 제거율은 Fig. 2와 같다. pH 7로 조정했을 때 응집효율이 가장 높았는데 황산 및 이산화탄소 적용시 미조정시에 비해 각각 11, 15% 더 향상되었다. 반면, pH 7 이하의 범위에서는 유기물의 제거 효율이 점차 감소하여 pH 6에서는 두 조건 모두에서 제거율이 미조정시에 비해 총 유기탄소제거율 향상이 5% 미만이었다. 이산화탄소를 pH 6.5, 7로 적용할 경우 황산에 비해 총 유기탄소의 제거율이 각각 2, 4% 높았고 pH 6의 조건에서는 두 조건 모두에서 동일한 제거율을 나타냈다. 이같은 결과는 bench scale 연구를 통해 이산화탄소를 이용하여 응집 pH를 낮춘 후 TOC 및 UV<sub>254</sub> 물질을 효율적으로 제어할 수



**Fig. 2.** Rate of TOC removal with sulfuric acid and carbon dioxide.



**Fig. 3.** Rate UV<sub>254</sub> removal with sulfuric acid and carbon dioxide.

있었다는 Chowdhury 등의 보고와 일치하였다.<sup>15)</sup>

동일한 조건에서 UV<sub>254</sub> 유기물의 제거율은 Fig. 3과 같다. 수중의 유기물중 UV<sub>254</sub>에 흡수되는 벤젠류나 불포화지방족 물질들은 pH가 낮아짐에 따라 감소되었으나, pH 7 이하의 범위에서는 큰 차이를 나타내지 않았다. pH 6에서 TOC 제거율은 황산 및 이산화탄소 적용시 각각 74, 76%로 미조정시에 비해 증가하였다. 즉 UV<sub>254</sub>에서 흡수되는 유기물질은 수중의 pH를 저감시킴으로써 더욱 증가하였다. Rechhow and Singer(1990)는 낮은 pH에서의 Alum 응집시 THMs, HAAs 등의 전구체보다는 UV에 흡수되는 물질에 대한 제거효율이 양호하였다고 보고하였다.<sup>16)</sup>

Fig. 4는 pH를 6, 6.5, 7로 조정한 후 처리수 탁도의 변화를 제시하였다. 이산화탄소 적용시 탁도의 제거는 유기물의 제거과 달리 pH가 감소함에 따라 탁도의 제거율이 높아졌다. 이같은 결과는 유기물 및 소독부산물의 제어를 목적으로 처리수의 pH를 이산화탄소로 이

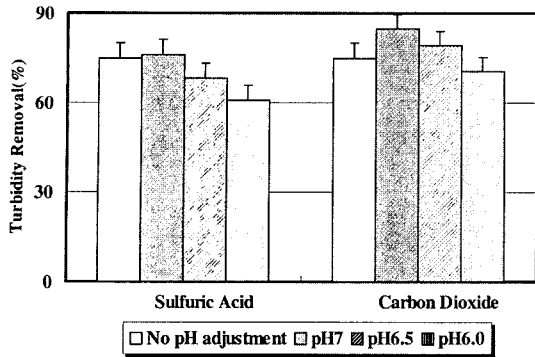


Fig. 4. Rate of turbidity removal with sulfuric acid and carbon dioxide.

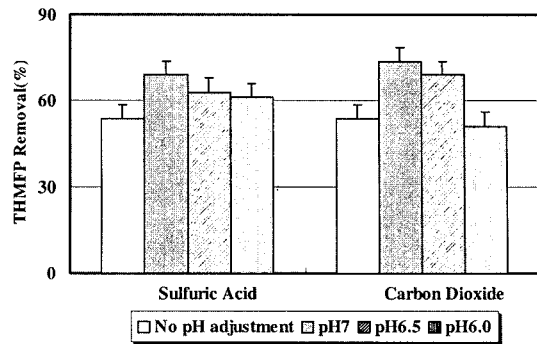


Fig. 6. Rate of THMFP removal with sulfuric acid and carbon dioxide.

용하여 감소시킬 때 탁도의 제거에도 효율적임을 나타낸다.

반면, 황산의 주입시 탁도의 제거율은 pH가 감소됨에 따라 오히려 낮아졌다. 즉, 황산을 적용시 탁도 제거 효율이 감소될 수 있음을 보여준다. 따라서 황산을 이용하여 pH를 저감시킬 때 탁도제거에 영향을 미치지 않는 범위를 산정하여 주입할 것이 요구된다. 명(2000)의 보고에 의하면 TOC 및 탁도제거의 최적 pH 범위는 서로 일치하지 않았으며, TOC의 최적 범위는 탁도의 최적범위보다 낮게 나타났다.<sup>17)</sup>

원수의 pH를 7로 조정하여 PACS 응집시 최적 주입량은 Fig. 5와 같다. 이산화탄소를 주입한 조건에서 50% 이상의 탁도제거 효율을 나타내기 위해 요구되는 최적 응집제의 주입량은 8 mg/l이었고 pH를 조정하지 않은 조건 10 mg/l에 비해 낮았다. 황산으로 pH 조정시 최적 응집제의 주입량은 12 mg/l로 오히려 pH를 조정하지 않은 조건에 비해 더 높은 농도가 요

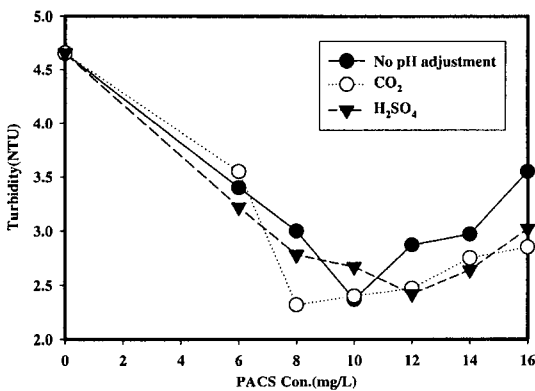


Fig. 5. Impact of PACS dose on removal of DOC.

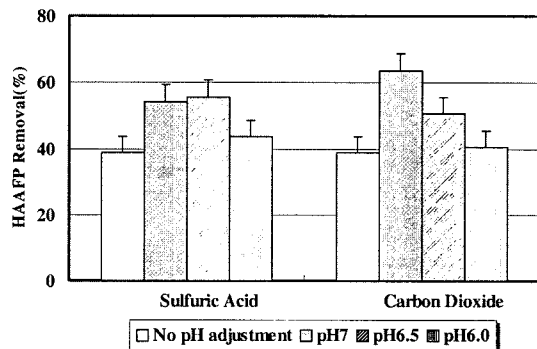


Fig. 7. Rate of HAAFP removal with sulfuric acid and carbon dioxide.

구되었다.

pH 제어를 통한 응집처리시 THMFP, HAAFP의 제어 효과를 고찰한 결과는 Fig. 6 및 7과 같다. pH 8 인 원수에 대해 PACS 응집시 THMFP 및 HAAFP의 제거 효율은 각각 54, 39%이었다. pH 7로 낮출 때 소독부산물의 제어효과가 증가하였는데 이산화탄소를 이용할 경우 THMFP 및 HAAFP의 제거 효율은 각각 74, 64%이었고 황산을 이용할 경우 각각 69, 54%이었다. pH 7 이하의 범위에서도 소독부산물에 대한 제어 효과는 pH를 저감하지 않은 시료에 비해서 높았다. 즉 원수의 pH 제어만으로도 응집공정에서 소독부산물의 제거효과를 높일 수 있을 것으로 판단된다. Chowdhury 등은 이산화탄소를 적용하여 응집 pH를 낮춘 결과 HAA는 감소하였으나 THM의 제거효율에는 영향을 주지 않았다고 보고하였다.<sup>15)</sup>

2. 부식에 대한 영향

유기물에 대한 응집 효율향상을 위해 이산화탄소 및

황산을 이용하여 pH를 조정한 후 시간변화에 따른 pH의 거동은 Fig. 8 및 9과 같다. 본 실험에서는 이산화탄소와 황산을 이용해 원수의 pH를 6으로 조정하고 PACS를 주입하여 응집 후 침전조에서 채취한 시료의 pH를 측정하였다. pH를 낮게 조정한 후 pH의 회복이 이루어지지 않는다면 응집제 및 염소투입 등으로 인해 부식성이 더욱 증가하여 배급수관망의 부식을 촉진시킬 우려가 있다.<sup>18)</sup> 따라서 정수 시설물 및 관망 보호를 위해서는 응집시 최적의 효율을 위해 낮추어진 pH가 그 이후에서 점차 회복이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

황산의 경우 응집이후의 공정에서도 pH 회복이 전혀 나타나지 않았으며 시간이 경과해도 pH는 일정하게 유지되었다. 반면, 이산화탄소로 pH 조정시 응집공정을 통과한 후 침전조에서 pH가 점차 증가되는 현상이 나타났는데 실제 정수장의 침전조에서의 체류시간이 본 실험조건보다 연장되는 것을 감안할 때 응집 후 pH 회

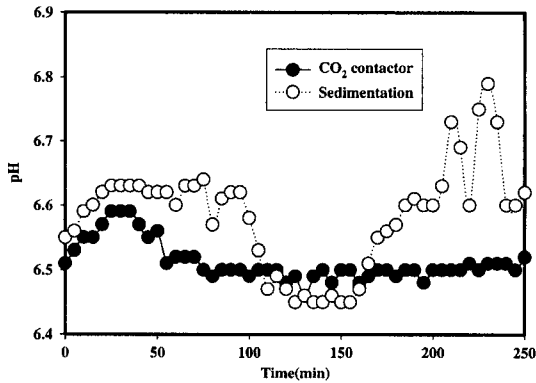


Fig. 8. The variation of pH after carbon dioxide addition.

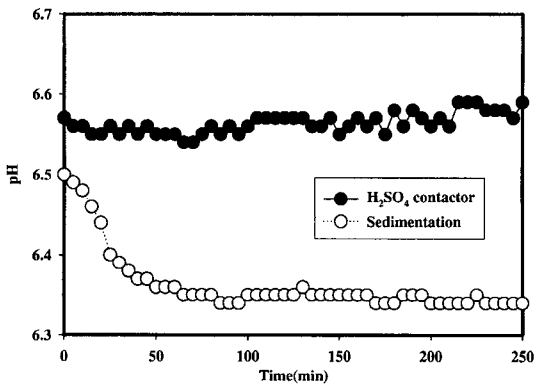


Fig. 9. The variation of pH after sulfuric acids addition.

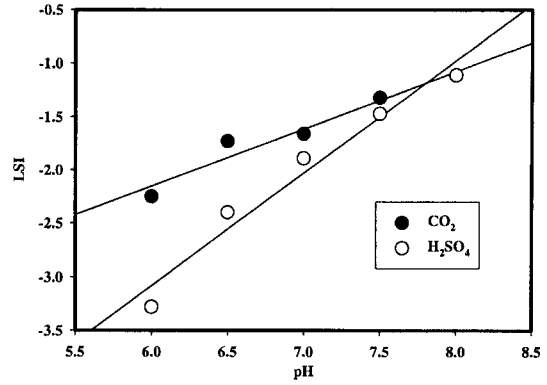
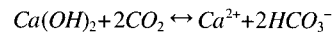


Fig. 10. Correlation between pH and LSI.

복정도는 더욱 클 것으로 판단된다.

응집처리시 이산화탄소 및 황산에 의한 pH 감소에 따른 침전 유출수의 부식성의 변화를 고찰한 결과는 Fig. 10과 같다. 원수의 LSI는 -1.1로 수질 자체가 부식성 수질(LSI<0)의 특성을 나타냈으며 여기에 황산과 이산화탄소의 주입하여 pH를 감소시킴에 따라 그 부식성은 더욱 증가하였다. 황산으로 pH 조절시 pH와 부식지수와의 관계는 LSI=1.05pH-9.41이므로 pH 감소시 부식지수가 급격히 감소하였고 pH 6에서는 부식지수가 -3.2이었다.

이산화탄소의 경우 LSI=0.54pH-5.38로 단위 pH 1의 감소에 따른 시료의 부식성 증가는 황산의 주입시보다 완만한 관계를 나타냈다. Fig. 10에서와 같이 이산화탄소로 처리수를 pH 6까지 낮추어도 시간의 경과에 따라 pH 회복이 이루어지므로 침전지 유출수에서의 LSI가 -2.3을 나타냈다. 따라서 처리수의 부식성 감소를 위해 별도의 처리과정을 도입할 경우 알칼리제나 방청제의 주입량에 있어서 이산화탄소를 적용한 경우가 황산에 비해 경제적으로 유리할 것으로 보이며, 특히 알칼리제로 소석회를 투입할 경우 다음의 반응식에 따라 관표면에 탄산칼슘피막이 형성되므로 관부식 방지에 시너지 효과를 가져올 수 있을 것이라 생각된다.



#### IV. 결 론

본 연구는 D 정수장에 설치된 응집, 침전 pilot plant에서 pH 8 이상으로 증가되는 갈수기의 상수 원수를 대상으로 탁도, 자연 유기물 및 소독부산물에 대해 이산화탄소 및 황산을 이용하여 응집 pH를 낮추어 응집

효율을 비교 평가해 보았다. 연구로부터 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. PACS 응집시 총 유기탄소 및 탁도에 대한 제거효율은 pH 7에서 가장 우수하였으며, 이 보다 낮거나 높은 pH에서는 제거효율이 감소되었다. 황산 및 이산화탄소를 이용하여 pH 7로 조정하면 pH를 조정하지 않은 원수에 비해 유기물에 대한 제거율이 각각 11, 15% 향상되어 이산화탄소 이용시 유기물에 대한 제거효율이 높았으며 이때 응집제의 주입량도 감소되었다.

2. 소독 부산물 제거를 위한 최적 응집 pH 7이었고 이산화탄소를 이용하여 pH 7로 저감시킬 때 미조정시보다 THMFP, HAAFP의 제거율은 각각 20, 25% 향상되었고, 황산을 적용할 경우 각각 15, 16% 향상되었다. 즉, 응집공정에서 원수의 pH 조정만으로도 소독부산물의 제거효율이 향상되었다.

3. LSI 부식지수로 처리수의 부식성을 평가한 결과 이산화탄소 및 황산을 이용해 원수의 pH를 저감할 때 수질의 부식성이 증가하였다. 그러나 이산화탄소의 경우 pH 저감시 응집, 침전을 거치는 동안 pH 회복현상이 나타났으며 LSI도 시간에 따라 점차 증가하여 관망 및 시설물의 부식에 대한 영향이 황산에 비해 낮았다.

### 참고문헌

- 김영탁, 임정아, 김은희, 윤정효, 김동윤 : 염화제이철을 이용한 응집·침전 공정에서 낙동강 원수의 DOC 제거 및 분자량 분포 특성. *대한환경공학회지*, **21**(1), 65-75, 1999.
- 윤제용, 송명석 : 기존 정수처리공정에서 트리할로메탄 생성 및 제거특성에 관한 연구. *한국물환경학회지*, **12**(2), 159-166, 1996.
- 배철호, 홍성호, 허완수, 강위경 : 화학적 처리를 이용한 상하수도의 중금속 및 자연유기물질제거-Enhanced Coagulation에 의한 자연유기물질제거 및 THM의 생성에 관한 고찰. *대한환경공학회지*, **20**(2), 205-216, 1988.
- Kimberlyk, A. B., Mortza, A. and Gary, A. : Enhanced and optimized coagulation for removal of particulate and microbial contaminants. *Proceedings of the AWWA Annual Conference*, 303-310, 1996.
- Edzwald, J. K. : Coagulation in drinking water treatment - particles, organic and coagulants. *Wat. Sci. Tech.*, **27**(11), 21-35, 1993.
- 전항배, 채선하, 백흥기, 신항식 : Alum의 응집 Mechanism을 고려한 2단산화공정의 탁도 및 유기물질 응집특성 연구. *대한환경공학회지*, **19**(5), 633-642, 1997.
- Amirtharjah, A. and O'Melia, C. R. : Coagulation processes - destabilization, mixing and flocculation, *Water Quality and Treatment*, 4th. ed., McGraw-Hill, Inc, 269-365, 1990.
- Dempsey, B., Ganho, R. M. and O'Melia, C. : The coagulation of humic substances by means of aluminum salts. *J. AWWA*, **76**(2), 141-150, 1984.
- Dental, S. K. and Gosset, J. M. : Mechanism of coagulation with aluminum salts. *J. AWWA*, **80**(4), 187-198, 1988.
- Morris, J. K. and Knocke, W. R. : Temperature effects on the use of metal-ion coagulants for water treatment. *J. AWWA*, **76**(3), 74-79, 1984.
- Nishith, M. and Vasavada, P. E. : Wastewater pH adjustment using liquid carbon dioxide. *Proceedings of Water Environment Federation 65th Annual Conference*, 115-120, 1992.
- Randtke, S. J. : Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations. *J. AWWA*, **80**(5), 40-45, 1988.
- Black, A. P. : Basic Mechanisms of Coagulation. *J. AWWA*, **52**(4), 492-495, 1960.
- Geo, C. W. : *The Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 3rd Ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 290-478, 1992.
- Chowdhury, Z. K., Papadimas, S. P. and Olivieri, B. : Cost of implementing enhanced coagulation and ICR - a city of Tempe experience. *Proceedings of the AWWA Annual Conference*, 35-37, 1995.
- Reckhow, D. A. and Singer, P. C. : Chlorination by-product drinking waters: from formation potentials to finished water concentrations. *J. AWWA*, **82**(4), 173-175, 1990.
- 명복태 : 정수처리에 있어서 탁도 및 용존유기물질의 동시제거를 위한 향상응집의 영향 인자에 관한 연구. *건국대학교 석사논문*, 34-85, 2000.
- Costello, J. J. : Corrosion control within water distribution systems. *Proceedings of the AWWA Annual Conference*, 86-95, 1981.