



하수의 화학적 응집조건 및 응집제별 응집효율 분석

Chemical Coagulation Conditions and Efficiency of Sewage with Al(III) and Fe(III) Coagulants

박준규¹ · 전동걸¹ · 박노백² · 전항배^{1*}

Park, June-Gue¹ · Tian, Dong-Jie¹ · Park, Noh-Back² · Jun, Hang-Bae^{1*}

1 충북대학교 환경공학과, 2 농촌진흥청 국립농업과학원

(2009년 8월 25일 접수 ; 2010년 3월 16일 수정 ; 2010년 8월 11일 2차수정 ; 2010년 8월 13일 채택)

Abstract

In this study, chemical coagulation conditions for treating combined sewer overflow(CSO) occurred during rainy season were evaluated by jar tests with aluminum sulfate[Al₂(SO₄)₃ · 17H₂O] and ferric chloride[FeCl₃ · 6H₂O]. The raw domestic sewage sampled from the primary sedimentation tank at a local sewage treatment plant was filtered through 150 μ m sieve before using. Point of zero charge(PZC) for various dose of aluminum sulfate occurred at pH 5.8–6.5, while for ferric chloride occurred at pH 5.3–6.0 in term of streaming current(SC) values. Charge neutralization ability of aluminum sulfate was bigger than that of ferric chloride. Optimum pH and dose of aluminum sulfate and ferric chloride were 6.2, 0.438mM and 5.8, 0.925mM, respectively. Removal efficiencies of TCOD, turbidity, SS and TP were 75, 97, 95, 96% with aluminum sulfate and 74, 96, 98, 99% with ferric chloride at their optimum coagulation conditions. More efficient removal of SS, TP and small particles was possible with ferric chloride at optimum coagulation conditions. Both SC values and COD removal started to increase where soluble phosphorus was completely removed.

Key words : Coagulation, Combined Sewer Overflow(CSO), Total phosphate(TP), Streaming Current Detector(SCD)

주제어 : 응집, 하수유통수, 총인, 유동전류계

1. 서론

하수원수에는 다양한 오염물질이 포함되어 있으며, 입자의 크기를 기준으로 부유물질(SS)과 콜로이드 및 용존물질(DS)로 분류할 수 있다. 부유물질 중에서 일반적으로 침전이 가능한 입자의 크기는 약 100 μ m이며, 1–100 μ m 크기의 입자를 큰 콜로이드 물질(supracolloidal), 0.1–1.0 μ m 크기의 입자를 콜로이드 물질, 0.1 μ m크기 이하의 물질을 용존

성 물질로 분류하고 있다(Metcalf & Eddy, 2004). 하수처리 분야에서 용존유기물질(SCOD)은 사용하는 여과지의 기공크기에 따라 다르나, 일반적으로 기공이 0.45 μ m 크기의 멤브레인 필터를 사용하여 분류하고 있다. Chae(2004) 등에 따르면, 하수의 상태나 사용한 분리막의 기공크기에 따라 다르나, 콜로이드(0.45 μ m) 크기이상의 유기물질이 총 유기물질의 55–60%정도를 차지하며, 1 kDa이하의 순수 용존성 유기물질은 약 20%정도였다.

* Corresponding author Tel:+82-43-261-2470, Fax:+82-43-271-7976, E-mail: jhbcbe@cbnu.ac.kr(Jun, H.B.)

생물학적 하수처리공정은 쉽게 분해되는 유기산과 같은 용존성 유기물질(readily biodegradable COD)과 천천히 분해되는 콜로이드와 같은 콜로이드성 물질이나 침전성이 낮은 부유성 물질은 화학적 응집에 의해서도 제거가 가능하며, 휴믹산과 같은 고분자 유기물질들도 응집에 의해 제거할 수 있다(전항배 등, 2003). 화학적 응집은 활성슬러지법과 같이 2차 처리방법의 하나로 폐수처리공정에서 유기물질 부하량을 낮추는 전처리 공정으로 활용되고 있으며, 상수처리공정에서 탁도나 색도를 제거하는데 폭넓게 활용되고 있다(강성길 등, 1993). 특히, 생물학적 처리공정에서 제거하기 어려운 색도와 같은 난분해성 유기물질이나, 최근 관심의 대상이 되고 있는 인이나 중금속등의 제거에 효과적이다(성동모 등, 1999).

향후(2013년) 강화되는 인의 방류수 수질기준(0.2mg/L)을 만족시키고, 장마철 합류식 하수 월류수(CSO) 처리나 관리를 위하여 화학적 응집 방법이 검토되고 있다. 화학적 응집은 응집제를 주입하여 하수중의 인이나 콜로이드 물질을 응집시켜 제거하는 공정으로 독성물질이 유입하거나 유량이 불규칙한 경우 신속한 대응이 가능한 장점이 있다(Jenkins and Snoeyink, 1980). 응집공정에서 가장 중요한 운영인자는 응집제 주입률과 응집 pH이다. 이 외에 물리적 요소로 교반강도와 반응시간 등이 응집효율에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 응집은 원수

의 알카리도, 이온강도, 이온의 종류, 탁질의 전기화학적 특성 등 수 많은 인자들에 의해 영향을 받기 때문에 최적의 응집조건을 찾기 위하여 일반적으로 Jar-test를 활용하고 있으며, 제타전위나 유동전류(Streaming Current) 등을 사용하기도 한다(유명진 등, 2006; Zhou et al., 2008). 유동전류는 제타전위와 같이 입자 표면의 하전량을 측정하는 것으로 입자의 표면전위를 연속적으로 측정할 수 있고, 원수의 이온강도나 pH 등과 같은 정보를 민감하게 반영해 주기 때문에 응집제 주입률 제어 및 응집현상 파악 등에 많이 활용되고 있다(Dentel, 1991; 한무영 등, 1997; 진용숙 등, 2001; 전항배 등, 2003; 이은태 등, 2007).

본 논문의 목적은 집중호우 시 도구로 방출되거나 하수처리장에서 1차침전후 방류되는 CSO의 화학적 응집조건을 도출하고, 각 오염물질 별 제거효율을 분석하는 것이다. 대표적 응집제인 황산알루미늄과 염화제이철을 사용하여 각 응집제별 하수의 응집특성을 비교 분석하였고, SCD 및 입자 분석을 통하여 응집의 주요 인자인 응집제 주입률과 pH에 따른 하수의 응집효율을 측정하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 원수의 성상

본 연구에 사용된 원수는 C시 환경사업소의 1차침전지로

Table 1. Characteristics of raw and pre-treated sewage

Parameters		Raw sewage	Pre-treated sewage
pH		7.10	7.10
CODcr (mg/L)	TCODcr	692	324
	SCODcr	121	120
SS (mg/L)		300	197
VS (mg/L)		29	25
TN (mg/L)	NH ₄ ⁺ -N	20	20
	NO ₂ ⁻ -N	0.0057	0.0057
	NO ₃ ⁻ -N	2.87	2.87
	TKN	37.7	37.1
TP (mg/L)	Inorganic-P	2.95	2.95
	Organic-P	3.72	3.42
Turbidity (NTU)		142.75	109

유입되는 도시하수를 사용하였으며, 원수를 150 μ m Sieve로 체거름을 통한 전처리 후에 사용하였다.

유입TCO중 침전성 COD(150 μ m 이상)는 약 53% 이었고, 0.45 μ m 이상 입자성 COD는 약 63% 이었다. 전처리 후의 원수 수질특성은 각각 pH 7.1, TCOD_{cr} 324mg/L, SCOD_{cr} 120mg/L, SS 197mg/L, TP 6.37mg/L, Turbidity 109NTU 이었다. 전처리 전·후의 기타 수질특성을 Table 1에 나타내었고, 전 처리한 원수의 입도분포별 입자의 수를 Fig. 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치 및 방법

1) Jar test 실험장치

일반적으로 응집실험에 사용되는 Jar-test 실험장치를 사용하여 응집제 주입률 및 pH 조건에 따른 하수의 응집효율을 분석하였다. 실험에 사용된 Jar는 2L 용량의 Phipps & Bird사의 제품을 이용하였고, 규격(W×L×H)은 11.5×11.5×21cm 이었으며, 임펠러의 규격(W×L)은 7.62×2.54 cm 이었다. 응집제 주입과 동시에 180 rpm(G = 200 sec⁻¹)에서 1분간 급속교반, 45 rpm(G = 25 sec⁻¹)에서 15분간 완속교반, 30분간 침전 후 상정수를 채취하여 분석하였다.

응집제 종류별 응집특성은 Jar내부에 pH와 SCD (Steaming Current Detector) 전극을 설치하여 pH 및 응

집제 주입량의 변화에 따른 SC값을 측정하여 관찰하였다. 응집제는 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃ · 17H₂O)과 염화제이철(FeCl₃ · 6H₂O) 두 가지를 사용하였으며, 각각의 농도를 10%로 조제한 후 실험에 사용하였다. 응집 pH는 5N HCl 및 5N NaOH 용액을 사용하여 원하는 값으로 조절하여 주었다. SCD는 혼화·응집 공정과 배출수 처리공정 내에서 고형물 조성과, 탈수시설의 응집제 주입량을 모니터링 하고 자동으로 제어하기 위해 개발된 기기이다. SCD는 입자의 하전상태를 연속적으로 측정하는 것이 가능하기 때문에 응집제 주입의 모니터링과 제어기능을 동시에 가지고 있는 것으로 알려져 있다(전옥표 등, 2004).

2) 분석방법

SC값은 Coagulant Charge Analyzer(CCA 3100, Chemtrac)을 사용하여 분석하였으며, 암모니아성 질소는 Nessler법(NH₄⁺-N Distillation method, HACH, USA)을 이용하여 측정하였고, COD_{cr}은 closed reflux 및 colorimetric method를 이용하여 측정하였다. 질산성 질소(NO₃⁻-N) 및 아질산성 질소(NO₂⁻-N), 인산염 인(PO₄³⁻-P)등의 음이온 농도는 Ion Chromatography (Metrohm modular, Switzerland)를 이용하여 측정하였으며, SS 및 VS는 Standard method에 준하여 실험하였다 (APHA, 1995). 입자분석은 입자분석기(Melvorn

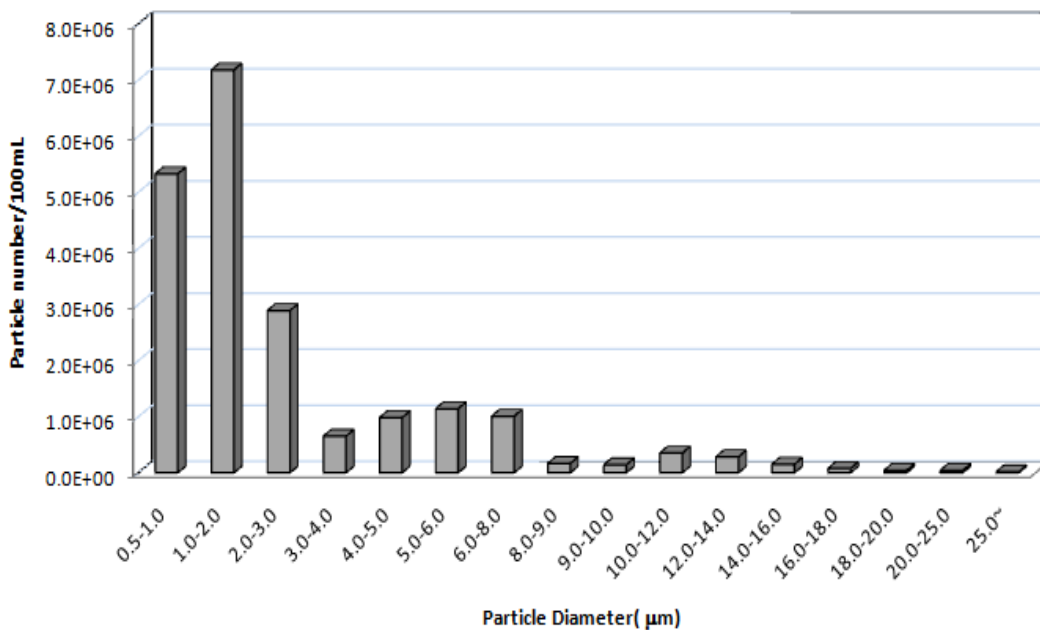


Fig. 1. Particle size distribution of pre-treated sewage

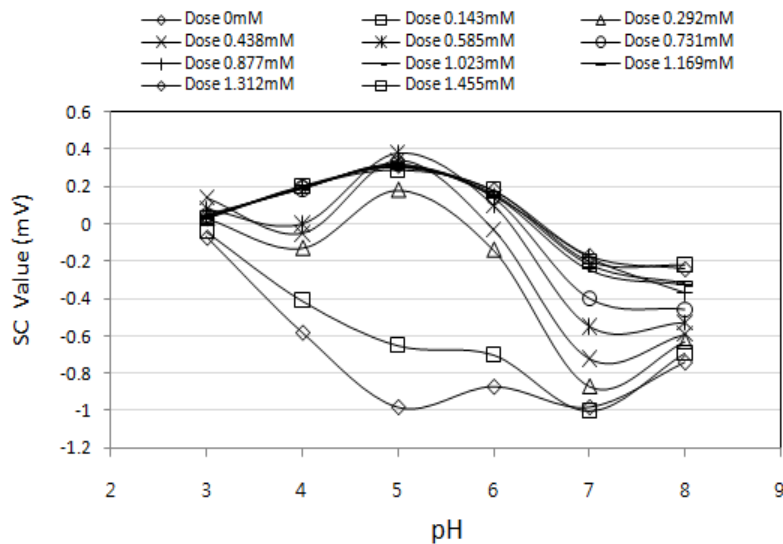
Instruments UK/Spray tech, 측정범위 : 0.5~25 μ m)를 사용하여 급속교반과정에서 입자의 성장과정을 관찰하였으며, 기타 pH (Orion 420A⁺, Thermo) 및 탁도(DR 2010, HACH, USA)등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

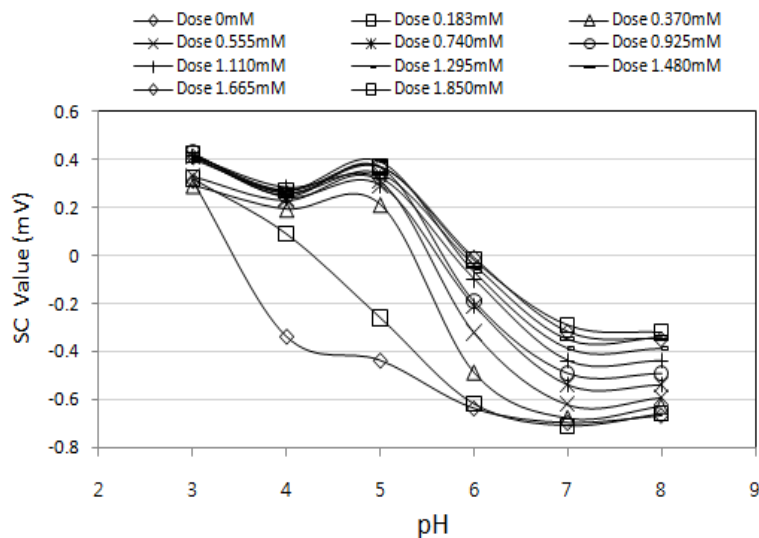
3.1. pH에 따른 응집플록 SC값의 변화

다양한 응집제 주입률에서 pH에 따른 SC값을 측정하여

응집플록의 표면전위 값의 변화를 관찰하였다(Fig.2). 황산알루미늄과 염화제이철 주입량이 0.2mM이하로 낮을 경우 pH가 증가함에 따라 SC값은 계속 감소하는 경향을 보이고 있고, 0.2mM이상일 경우에는 황산알루미늄의 경우 pH가 4.0에서부터 SC값이 증가하여 pH 5.0일때 최대값을 갖고, 점차 감소하여 pH 6.0 근처에서 SC가 0의 값을 갖는다. 응집제 주입률에 따라 SC값이 0이 되는 등전점의 pH는 5.8에서 6.5 범위에서 결정되는 것을 알 수 있고, 응집제 주입률이 높을수록 pH에 따른 SC 값의 변화폭은 감소하는



(a) Al(III)



(b) Fe(III)

Fig. 2. SC values at different pH with (a) Al(III) and (b) Fe(III)

것을 알 수 있다. 염화제이철의 경우도 유사한 경향을 보이고 있지만, SC값이 0이 되는 등전점의 pH가 황산알루미늄보다 약간 낮은 5.3에서 6.0범위에서 발생하였다. 등전점은 입자를 둘러싸고 있는 전기 이중층내의 이온분포가 배경용액내의 이온분포와 같다는 것을 의미하는 것으로 콜로이드 입자의 표면전하가 중화되었음을 말해 준다. 즉, 콜로이드의 음전하량을 주입된 응집제의 양전하가 전기적으로 중화시켜 콜로이드 입자 상호간에 작용하는 전기적 반발력이 없는 상태를 의미한다(이상현 등, 2004). 등전점을 기준으로 pH가 낮을 경우 SC값이 양의 값을 갖고, pH가 높을 경우 음의 값을 갖는다. 즉, 등전점을 벗어난 pH 범위에서 응집시킬 경우 응집효율이 떨어질 수 있다는 것이며, SC 값이 양의 값을 갖는 구역을 재 안정화(re-stabilization) 구역으로 명명하고 있다. 그러므로 이러한 등전점에서 항상 최적의 응집조건이 설정되는 것은 아니고, 원수의 탁질이나 유기물질 농도에 따라 약간 더 높은 pH영역에서 결정되기도 한다(Amirtharajar and O'Melia, 1990). 그러나 이 정보는 최적의 응집 pH조건을 설정하는데 중요한 요소이며, 응집제 주입량의 범위를 결정하는데도 활용될 수 있다.

pH에 따른 SC값을 이용한 등전점을 분석한 결과 황산알루미늄의 경우 주입량이 약 0.5mM일 때 등전점은 pH 6.2

에서 발생하였고, 염화제이철의 경우 주입량이 0.9mM일 때 등전점은 pH 5.8에서 발생하였다. 염화제이철의 경우 등전점은 황산알루미늄에 비해 약간 낮은 pH에서 발생함을 알 수 있다.

3.2 응집제별 전하중화특성

전 처리한 하수의 원수를 2리터 Jar에 채우고 pH와 SCD 센서를 설치한 후 급속교반 시키면서 응집제 주입률에 따른 SC값을 측정하였다. pH는 산과 염기용액을 이용하여 황산알루미늄과 염화제이철의 pH를 각각 6.2와 5.8로 고정시킨 상태에서 SC값을 측정하여 전하중화적곡선을 작성하였다(Fig. 3).

황산알루미늄의 경우 pH 6.2에서 주입량이 0.438mM일 때 등전점을 지났고, 염화제이철의 경우 pH 5.8에서 주입량이 0.925mM일 때 등전점을 지났다. 등전점이상으로 응집제 주입량을 증가시키면 SC값은 양의 값을 갖게 되지만, SC값이 계속 증가하는 것이 아니라 0.1에 수렴하는 것으로 나타났다. SC값은 Fig. 2에서와 같이 어느 정도이상의 응집제 주입량에서는 pH에 따라 그 값이 결정되기 때문에 등전점 근처의 pH에서 최소의 응집제 주입량이상에서는 SC값의 변화가 크지 않게 된다. 그러므로 등전점에 이르는데

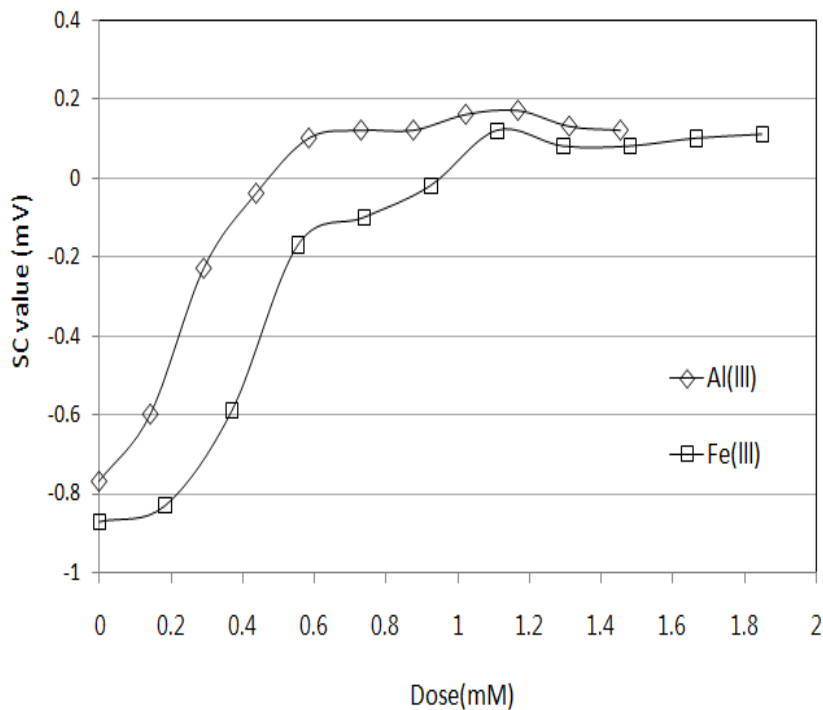


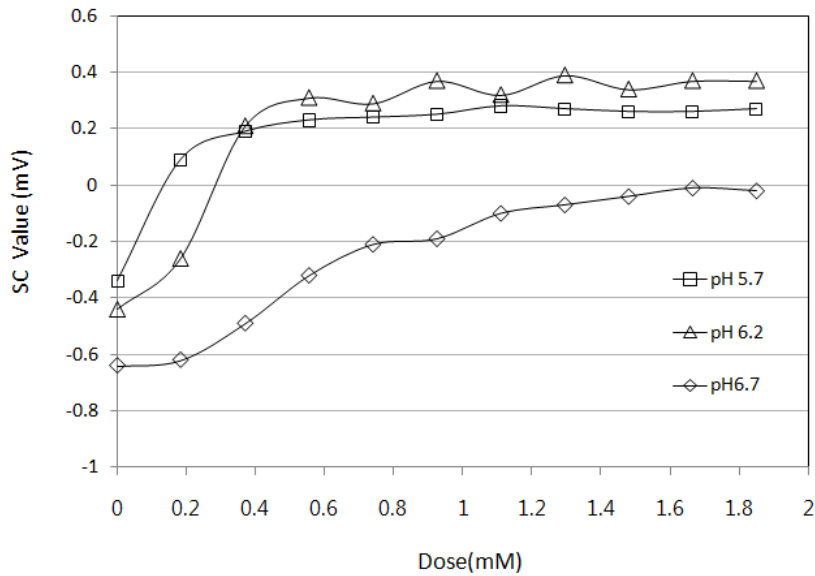
Fig. 3. SC values at fixed pH 6.2 for Al(III) and 5.8 for Fe(III)

필요한 최소의 응집제 주입률을 결정하는 것이 중요하며, 실제 공정에서는 이보다 약간 많은 응집제를 주입해 주고 있다.

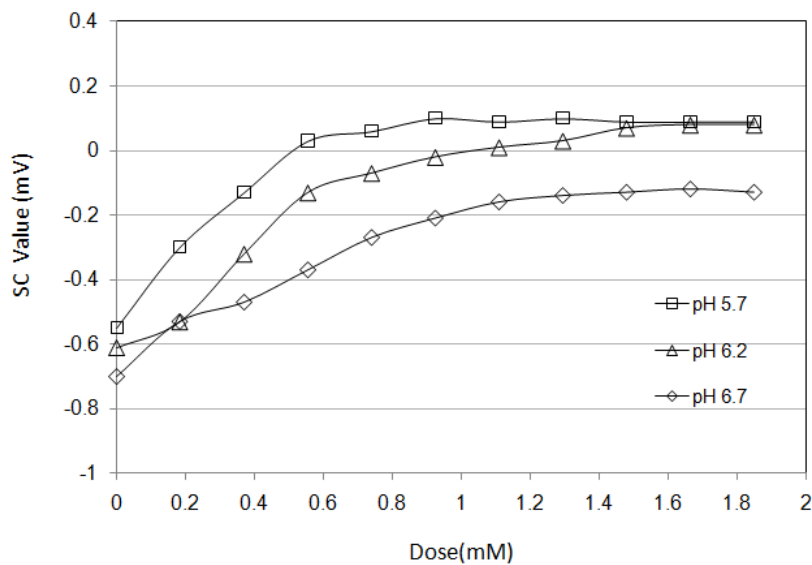
알루미늄과 철은 같은 3가의 금속이온이지만 콜로이드의 전하를 중화시키는 능력은 알루미늄이온이 철 이온보다 약

2배정도 큰 것으로 나타났다. 철염의 경우 응집 pH 범위가 넓고, 특히 유기물질 응집에 효과적인 것으로 알려져 있으나(황보봉형, 1998), SC값을 이용한 입자의 전하중화 능력은 알루미늄염에 비해 낮은 것으로 나타났다.

Fig.4는 다양한 pH에서 알루미늄염과 철염의 전하중화



(a) Al(III)



(b) Fe(III)

Fig. 4. SC values at various pH as a function of coagulant dose of (a) Al(III) and (b) Fe(III)

능력을 평가한 결과이다. 이 실험에서는 동일한 pH에서 두 응집제의 전하중화능력을 SC값을 측정하여 평가하였다. 두 응집제에서 공통적으로 관찰되는 현상은 pH가 낮을수록 응집제의 전하중화능력이 커서 적은 응집제 주입량(0.15mM 황산알루미늄, pH 5.7)에서 등전점이 형성된다는 것이다. 이는 Fig.2에서와 같이 응집플록의 SC 값이 pH 5에서 최대 양의 값을 갖는다는 것과 일치하는 것이다. 그러나 다양한 pH에서 알루미늄염과 철염의 전하중화능력은 Fig. 3과 같이 알루미늄염이 더 큰 것으로 나타나고 있다.

Table 2는 pH별 등전점에 이르는데 필요한 각 응집제의 주입량을 정리한 것이다. 철염의 경우 같은 pH에서 등전점에 도달하기 위해서는 알루미늄염 보다 2-3배의 양을 주입해 주어야 하는 것으로 나타났고, pH가 6.7에서는 주입량을 증가시켜도 등전점에 도달하지 않았다. 또한, 등전점을

지난 후에도 알루미늄염에 비해 상대적으로 작은 SC값(0.1 이하, 알루미늄염의 경우 최대 0.4)을 갖는 것으로 나타났다. 즉, 응집제 주입량이나 pH에 따른 등전점 부근에서 SC 값의 변화폭이 적기 때문에 철염의 응집 pH 범위가 넓다는 것을 잘 설명해 주고 있다(Fig.4).

3.3 최적응집조건에서의 응집 효율

Table 3은 SCD를 이용하여 응집제 종류별 설정한 적정 pH 범위와 응집제 주입량을 바탕으로 응집실험을 수행한 결과이다. 응집실험 후 상정수를 채취하여 TCOD_{cr}, TP, SS 및 탁도를 분석하였다. 황산알루미늄의 경우 적정 응집제 주입률이 0.438mM 이었고, 본 응집실험에서는 이를 중심으로 0.292~1.023mM 범위에서 분석한 결과 TCOD_{cr}는 70-77%, TP는 96-98%, SS는 94-97%, 탁도는 96-97% 정도 제거되는 것으로 나타났다. 염화제이철의

Table 2. Coagulant doses required for PZC at different pH

Coagulants	pH 5.7	pH 6.2	pH 6.7
Al(III), mM	0.15	0.32	0.46
Fe(III), mM	0.50	0.98	-

Table 3. Coagulation results of pre-treated sewage at different coagulant doses with Al(III) and Fe(III)

Parameter		Al(III)						Fe(III)					
Coagulant Dose	mM	0.292	0.438	0.585	0.731	0.877	1.023	0.555	0.740	0.925	1.110	1.295	1.480
	mg/L	100	150	200	250	300	350	150	200	250	300	350	400
TCOD _{cr} (mg/L)		98.5	78.5	91	76	91	73.5	83.5	83.5	83.5	88.5	78.5	83.5
SCOD _{cr} (mg/L)		63.5	61	56	66	71	61	66	73.5	78.5	68.5	66.0	56.0
SS (mg/L)		5.7	10.7	10	10	11.3	9.3	6	4.7	5.3	4.7	4	3
VS (mg/L)		2.6	3.3	6	6	8	6	3	2.3	3.7	3	3.6	2
NH ₄ ⁺ -N (mg/L)		20.5	20.5	20.25	20.25	20	20	18	19.25	20	20	20	20
NO ₂ ⁻ -N (mg/L)		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NO ₃ ⁻ -N (mg/L)		1.3	1.2	1.1	1.14	1.05	1.1	1.68	1.6	1.6	1.56	1.56	1.51
TKN (mg/L)		32.34	34.3	33.32	34.02	34.3	33.74	22	34.72	31.08	33.18	32.9	31.92
Inorganic-p (mg/L)		0.01	0.007	0.14	0.01	-	-	0.017	-	-	0.033	-	-
Organic-p (mg/L)		0.13	0.069	0.062	0.104	0.06	0.044	0.276	0.274	0.244	0.158	0.199	0.188
Turbidity (NTU)		3.4	4.7	4.4	3.6	4.1	3.5	1.9	1.6	1.5	2.2	1.4	1.1

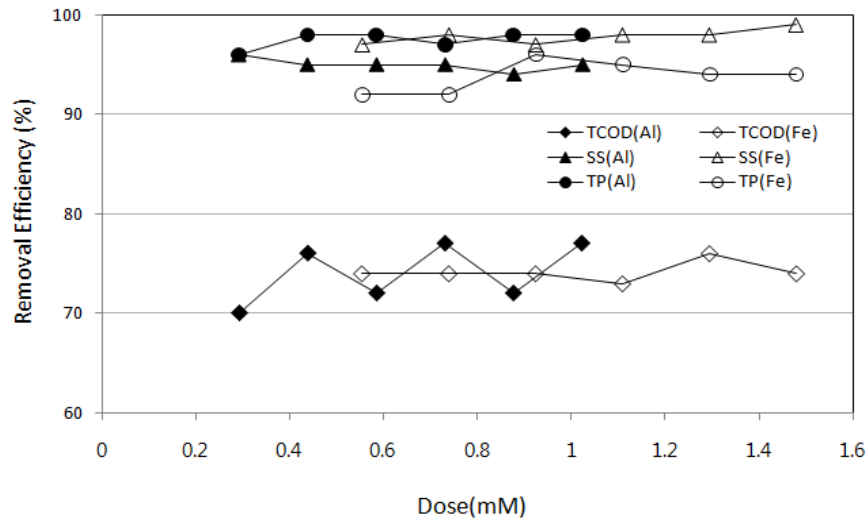


Fig. 5. Removal efficiency of pre-treated sewage as a function of coagulant dose with Al(III) and Fe(III)

응집 실험 결과는 응집제 주입률이 0.555~1.480mM 범위에서 TCOD_{cr}, TP, SS, 탁도의 제거율이 각각 73~76, 94~99, 97~99, 98~99% 정도로 나타났다. SCD를 이용하여 설정한 응집제 최적 주입량으로 Jar test를 수행한 결과 부유물질과 TP의 경우 96% 이상 제거할 수 있었다. 그러나 등전점이상의 응집제 주입률에서는 각 오염물질의 제거효율이 변하지 않고 유지되었으나, 등전점이하의 주입률에서는 알루미늄염의 경우 약간 낮았고, 철염의 경우 큰 차이가 없었다. 가장 낮은 철염 주입률(0.555mM)에서의 TCOD_{cr}, TP, SS 및 탁도의 제거율은 74, 97, 99, 98%로 동일한 주입률에서 알루미늄염을 이용한 실험결과와 큰 차이가 없었다. 하수의 응집실험에서 SCD는 철염보다 알루미늄계 응집제를 사용할 경우 더 정확한 응집조건을 결정하는데 활용될 수 있는 것으로 생각된다. 철염의 경우 보다 응집실험결과를 이용하여 SC값의 0점(setting point) 조정이 필요할 것으로 생각된다. 실제 폐수처리공정에서 최적의 응집영역(optimum sweep zone)은 등전점의 응집제 주입량과 pH 범위보다 일반적으로 높게 설정하여 운영하며 (Amirtharajah and O'Melia, 1990), 이는 안정적인 오염물질 처리효율을 확보해 줄 수 있기 때문이다.

3.4. 입자제거 특성

최적응집조건에서 응집 후 상정수를 채취한 후 입자분석기를 이용하여 콜로이드성 입자크기별 분포도를 관찰하였다(Fig. 6). 최적응집조건에서 황산알루미늄의 경우 직경

5 μ m이하의 입자제거율은 약 70%, 직경 5 μ m이상의 입자제거율은 약 90% 정도로 나타났으며, 염화제이철의 경우는 모든 입자가 90% 이상 제거되었다. Fig.6은 하수 내 입자의 99%가량을 차지하고 있는 3.0 μ m이하 입자의 제거효율을 나타낸 것이다. Fe(III)계 응집제의 경우 응집제 주입률에 관계없이 90% 이상 제거되고 있으나, Al(III)계 응집제의 경우 입자크기별로 50~80% 정도 제거되었다.

이는 Fe(III)계 응집제의 주입률이 Al(III)계 응집제와 비교하여 2배 이상 컸고, 일반적으로 Fe(III)계 응집제의 pH 범위가 넓고, 유기물제거에 효율적인 것으로 알려져 있기 때문에 사료된다(황보봉형 등, 1997; Corez et al., 1995; Robert et al., 1995; Tang and Stumm, 1987). 또한, 황산알루미늄이 염화제이철에 비해 응집 시 형성된 플록의 크기가 작고, 그 무게 또한 가볍기 때문에 입도가 작은 입자들의 제거에 효율이 떨어지고 침전과정에서 염화제이철보다 낮은 침전효율을 나타낸다는 선행연구결과(황보봉형 등, 1997)를 잘 설명해 주고 있다. 그러나 Al(III)계 응집제의 경우 입자제거 효율은 낮으나 TCOD의 제거효율은 철염과 유사한 것으로 나타나, 상등수에서 관찰된 입자수는 원하수에 포함되어 있는 입자가 아니고, 응집제에 의해 생성된 응집플록으로 사료된다.

3.5. 낮은 응집제 주입량에서 인산이온과 TCOD의 제거

Fig.4와 같이 응집제 최적 주입률 범위에서 각 오염물질

Table 4. Removal of inorganic phosphate, COD and SC values at lower dose of Al(III) and Fe(III)

Parameters		Al(III)									
Coagulant Dose	mM	0	0.058	0.117	0.175	0.234	0.292	0.350	0.409	0.467	0.526
	mg/L	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
TCOD _{cr} (mg/L)		121.0	64.1	62.0	63.8	58.3	43.4	43.4	37.9	37.9	36.0
Inorganic-P (mg/L)		5.375	2.771	1.836	0.911	0.664	0.389	0.308	0.352	0.179	-
SC Value		-0.73	-0.60	-0.57	-0.50	-0.26	-0.20	-0.13	-0.04	0.05	0.06
Parameters		Fe(III)									
Coagulant Dose	mM	0	0.074	0.148	0.222	0.296	0.37	0.444	0.518	0.592	0.666
	mg/L	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
TCOD _{cr} (mg/L)		121.0	67.6	63.8	63.8	52.3	50.8	45.3	43.4	32.3	32.3
Inorganic-P (mg/L)		5.375	2.979	1.898	0.979	0.454	0.165	0.029	-	-	-
SC Value		-0.83	-0.76	-0.76	-0.72	-0.62	-0.54	-0.4	-0.25	-0.2	-0.15

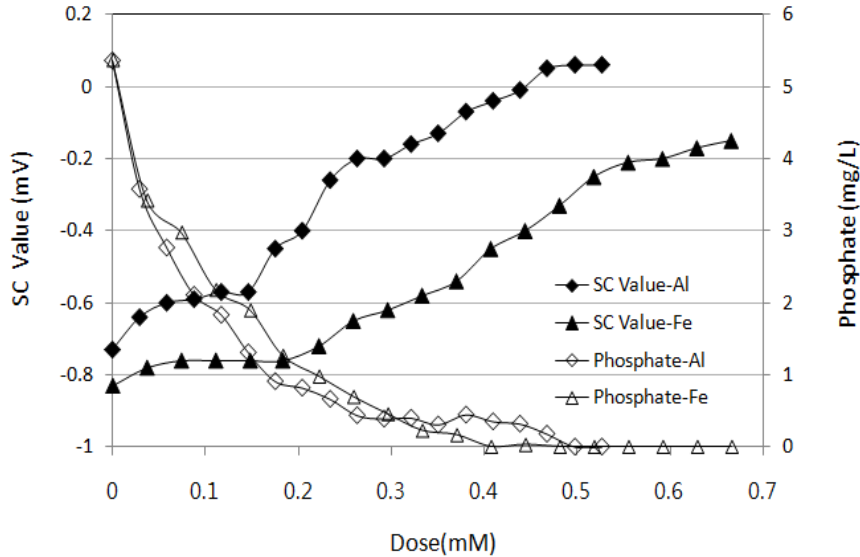
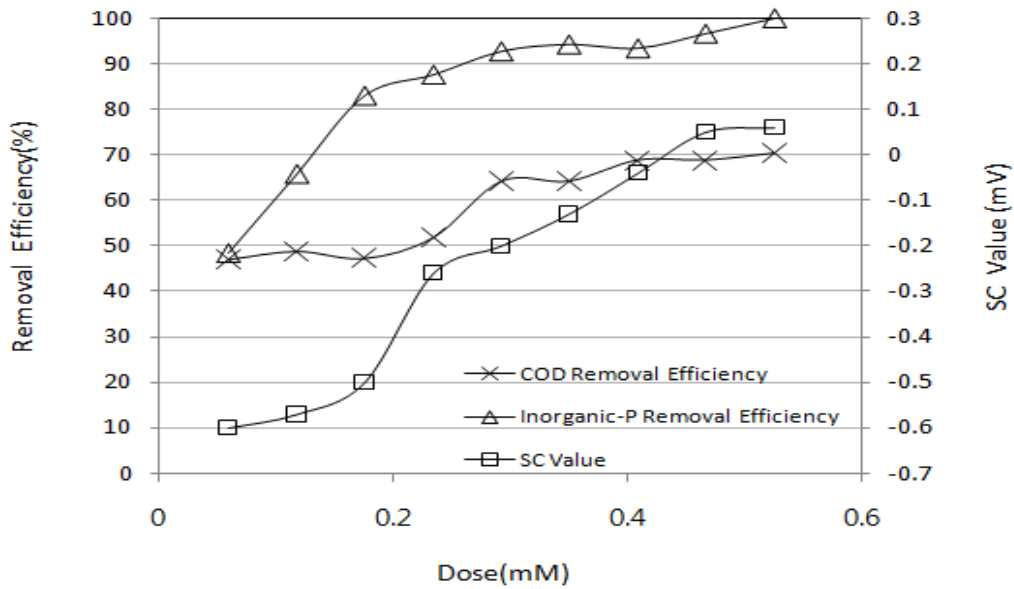


Fig. 8. Relations of inorganic phosphate with SC values as a function of coagulant dose

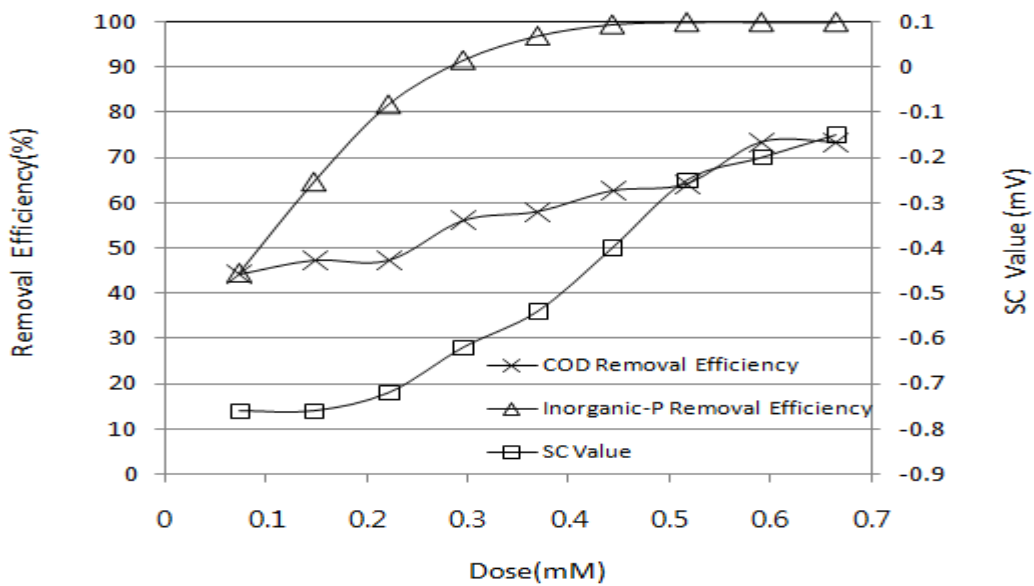
의 제거효율은 큰 차이가 없다. 두 응집제의 응집특성을 비교하기 위하여 최적 응집제 주입률보다 낮은 영역에서 각 오염물질의 제거특성을 관찰하였다. 선행실험에서의 최적 pH[Al(III): 6.2, Fe(III): 5.8]에서 응집제 주입량을 작게 하여 인산이온과 유기물(TCOD)의 제거효율을 관찰하였다. 인이 완전히 제거되는 주입량에서의 TCOD농도와 SC 값을 측정하였다(Table 5, Fig. 8). 전 처리 한 하수의 인과 TCOD의 농도는 각각 5.38, 121.0 mg/L 이었고, 황산알루

미늄과 염화제이철의 최적 pH에서 초기 SC값은 각각 -0.73과 -0.83이었다.

SC값은 전 실험결과와 유사하게 알루미늄염이 철염보다 전하중화능력이 큰 것으로 나타났고, 철염의 경우 등전점에 도달하지 않는 응집제 주입량에서 평가하였다. TCOD의 경우 초기 인이 제거가 되는 시점에서는 약 40~50%정도의 제거율을 나타냈으며, 인이 80%이상 제거되는 시점부터 COD의 제거율이 상승하여 약 70%의 제거율을 나타내었



(a) Al(III)



(b) Fe(III)

Fig. 9. Removal efficiency of inorganic phosphate and COD as a function of (a) Al(III) and (b) Fe(III) dose

고, 인의 경우 등전점 주입률까지 계속적으로 감소하였다. TCOD의 제거효율은 Table 3에 있는 등전점 이상의 응집 범위에서 계산된 값과 유사하였다.

하수의 응집에서 SC값은 COD나 SS보다 용존인의 농도와 직접적인 관련이 있는 것으로 나타났다. 응집제 주입률

이 증가함에 따라 하수의 인의 농도가 감소하기 시작하며, 인이 거의 다 제거되어야 알루미늄염의 경우 등전점을 지난다. 물론, 철염의 경우에는 인이 완전히 제거되어도 등전점에 이르지 못하나, 인이 거의 다 제거되는 시점을 중심으로 COD 제거효율이 향상되는 것으로 나타났다. 양의 전하를

갖는 응집제 플록이 음의 전하를 갖는 수중 입자표면에 흡착하여 표면전하를 중화시키면서 SC값이 감소하게 된다. 3가 이온인 알루미늄과 철 이온은 수중의 알카리(수산기)와 반응하여 응집플록을 만들기도 하지만, 용존인과 반응하여 불용성의 침전물도 만든다. 두 화학반응은 반응물질의 농도에 따라 반응속도가 좌우되는데, 응집 pH가 6.0이라고 할 때 수산기(OH⁻)의 농도는 10⁻⁵mM이므로 인의 농도가 약 3.1mg/L (0.1mM)일 경우 알루미늄과 철 이온은 인과 먼저 반응하게 된다. 결과적으로 SC값은 응집제 주입률이 0.15mM이하에서는 거의 증가하지 않고, 0.2mM이상부터 인이 1.0mg/L이하가 되면서 서서히 증가하고 있다.

4. 결 론

본 논문에서는 집중호우 시 도구로 방출되거나 하수처리장에서 1차침전후 방류되는 CSO를 적정 처리하기 위한 화학적 응집조건을 도출하고 효율을 평가하였다. 대표적인 응집제인 황산알루미늄과 염화제이철을 사용하여 하수의 응집특성을 비교 분석하였고, SCD 및 입자 분석을 통하여 응집의 주요 인자인 응집제 주입률과 pH에 따른 하수의 응집효율 등을 측정하여 결론은 다음과 같다.

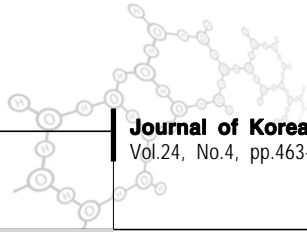
- 1) 황산알루미늄 주입량에 따른 등전점은 pH 5.8에서 6.5 범위에서 결정되었고, 염화제이철의 경우에는 pH 5.3에서 6.0범위에서 결정 되었으며, SC값을 기준으로 전하중화능력을 분석한 결과 황산알루미늄이 염화제이철보다 전하중화 능력이 컸다.
- 2) Jar-test를 통한 황산알루미늄의 최적응집조건은 pH 6.2, 주입량은 0.438 mM, 염화제이철의 최적응집조건은 pH 5.8, 주입량은 0.925 mM로 염화제이철의 적정 pH가 황산알루미늄보다 약간 낮은 범위에서 나타났으며, 주입량 또한 약 2배 정도 크게 나타났다.
- 3) 최적응집조건에서 황산알루미늄을 사용한 경우 TCOD_{cr}, TP, SS, 탁도의 제거효율은 각각 75, 97, 95, 96%이었고, 염화제이철을 사용한 경우는 각각 74, 96, 98, 99%이었으며, SS 및 탁도 제거에는 염화제이철의 효율이 더 우수하게 평가되었다. 또한, 입도분포별 입자의 개수를 측정결과 역시 염화제이철이 황산알루미늄보다 입자제거 효율이 높은 것으로 나타났다.
- 4) 용존 인(IP)이 80%이상 제거되는 응집제의 주입량은 황산알루미늄과 염화제이철이 각각 0.19, 0.21mM로 최적

응집조건과는 달리 비슷한 주입량을 나타냈으며, 이때의 SC값은 -0.50과 -0.71로서 황산알루미늄의 전하중화 능력이 크게 나타났다.

- 5) 용존 인이 80% 이상 제거되는 시점부터 SC값과 COD 제거율이 증가하였으며, 하수의 응집에서 SC값은 SS나 COD보다 용존 인의 농도와 직접적인 관련이 있는 것으로 나타났다.

참고문헌

- 강성길, 최상준(1993), 흡착콜로이드부상법에 의한 수용액중의 Cr(VI)이온제거, *대한화학공학회지*, **31**(5), pp. 611-617.
- 성동모, 윤태일(1999), 알칼리 응집을 이용한 하수처리에 대한 연구, *한국물환경학회지*, *J. KSWQ MAR* **15**(1), 1999, pp. 79-88.
- 유명진, 장미정, 박귀수(2006), 최적응집을 위한 Streaming Current의 기준값 설정에 관한 연구, *대한환경공학회지*, **28**(1), pp. 34-41.
- 이상헌, 오현제, 정진홍, 황태문(2004), 공정에서 제타전위와 Jar-test 및 조건표를 이용한 약품 주입기법의 비교, *대한상하수도학회 · 한국물환경학회 공동추계 학술발표회논문집*, pp. 204-206.
- 이은태, 김원경, 성윤경(2007), 응집제 자동제어에 있어서 SCD의 문제점과 대안 기술 CAST-V2의 적용사례, *대한상수도학회 · 한국물환경학회 공동추계학술발표회 논문집*, pp. 84-90.
- 전옥표, 오석영(2004), 응집제 주입설비 최적 운영방안, *유체기계 연구개발 발표 회논문집*, pp. 275-281.
- 전항배, 이영주, 채선하(2003), SCD를 이용한 알루미늄 수화물의 하전 및 응집특성 평가, *대한환경공학회지*, **25**(4), pp. 454-459.
- 진용숙, 심유섭, 유명진, 이상수, 광중운, 김용태(2001), SCD를 이용한 무기응집제의 응집특성 및 현장 적용성 평가, *대한환경공학회 춘계학술연구발표회논문집(I)*, pp. 305-306.
- 한무영, 유재오, 임부상(1997), 응집공정에서의 SCD의 성능평가 및 분석-정수장에서의 적용, *대한토목학회논문집*, **17**(II-3), pp. 277-285.
- 황보봉형, 김정숙, 이병현, 강임석(1997), 산업 폐수(물리화학적 처리 I) : 원수내 Al(III)계 염과 Fe(III)계 염의 응집제를 이용한 유기물 응집에 관한연구, *대한환경공학회 춘계학술연구 발표회논문집*, pp. 329-332.
- Amirtharajah. A., O'Melia. C. R.(1990), "Coagulation process: Destabilization, mixing, and flocculation",



- Chapter 6, In *Water Quality and Treatment*, 2nd ed., pontius. F. W., New York : McGraw-Hill, pp. 269-365.
- APHA(1995), Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition.
- Chae, S.R., Jeong, H.S., Lim, J.L., Kang, S.K., Shin, H.S., Paik, B.C., and Youn, J.H.(2004), Behaviors of intracellular materials and nutrients in biological nutrient removal process supplied with domestic wastewater and food waste, *Water Environmental Research*, Vol. 76, No. 3, pp.272-279.
- Crozes, G., White, P. and Marshall, M.(1995), Enhanced coagulation: its effect on NOM removal and chemical costs, *J. AWWA*, **87**(1), pp. 78-95.
- Dentel, S.K.(1991), Coagulation control in water treatment, *Critical Reviews in Environmental Control*, **21**(1), pp. 78-95.
- Jenkins, D. and Snoeyink, L. V.(1980), *Water chemistry*. John wisely & Sons.
- METCALF & EDDY(2004), *Wastewater Engineering Treatment and Reuse*, Mc Graw-Hill.
- Roberts, C., Cheng, S.W., Krasner, J.F., and Kevin L.W.(1995) Enhanced coagulation a preliminary evaluation *J. AWWA*, **87**(2), pp. 91-103.
- Tang, H. and Stumm, W.(1987), The coagulating behaviors of Fe(III) polymeric species I., *Wat. Res.*, **21**, pp. 115-128.
- Zhou, Y., Liang, Z. and Wang Y.(2008), Decolorization and COD removal of secondary yeast wastewater effluents by coagulation using aluminum sulfate, *Desalination*, **225**, pp. 301-311.