마그네슘 및 칼슘 이온이 알루미늄 응집에 의한 인 제거에 미치는 영향

Effect of Magnesium and Calcium Ions on the Phosphorus Removal by Aluminium Coagulation

전동걸 · 이 범 · 이영주* · 전항배†
Dong-Jie Tian · Beom Lee · Young-Ju Lee* · Hang-Bae Jun†

충북대학교 환경공학과 · *한국수자원공사 수자원연구원
Department of Environmental Engineering, Chungbuk Natianal University
**Korea Institute of Water and Environment, Korea Water Resources Corporation*

(2011년 3월 22일 접수, 2011년 4월 20일 채택)

Abstract : The effects of magnesium and calcium ions on phosphorus removal by aluminium coagulation were investigated with various jar tests using settled raw sewage. Maximum TP (total phosphate) removal occurred at pH around 5~6 with aluminium coagulation, and it decreased above pH 6. TP and $H_nPO_4^{n-3}$ removal efficiencies, however, were kept above 95% at pH above 6 by adding the divalent metallic ions like magnesium or calcium ions on aluminium coagulation process. At molar ratio of Al/P (Al^{3+}/$H_nPO_4^{n-3}$) above 3, TP removal efficiency was as high as 80%, and residual TP less than 0.2 mg/L occurred at Al/P ratio above 6. TP removal efficiency was improved by adding magnesium or calcium ions and the optimum Al^{3+}/Mg^{2+} and Al^{3+}/Ca^{2+} ratios were about 2. The required dose of aluminium coagulant was reduced for equivalent amount of TP removal by adding magnesium or calcium ions, as a result sludge generation was also reduced.
Key Words : *Aluminium Coagulation, TP Removal, Optimum Coagulation pH, Magnesium and Calcium Ion (Mg^{2+} and Ca^{2+})*

요약 : 본 연구는 알루미늄 응집에 의한 인 제거 공정에 마그네슘 및 칼슘과 같은 2가의 금속이온을 첨가하였을 경우 인의 응집특성에 미치는 영향을 조사하였다. 인을 제거하기 위한 최적 알루미늄 응집 pH는 약 5~6 사이이며, 그 이상 pH에서는 TP 제거효율이 감소하였다. 마그네슘이나 칼슘과 같은 2가의 금속이온을 알루미늄 응집공정에 함께 사용할 경우 pH 6 이상에서도 TP 및 $H_nPO_4^{n-3}$ 제거효율은 안정적으로 95% 이상을 유지하였다. 응집초기 $Al^{3+}/H_nPO_4^{n-3}$ (Al/P) 몰비가 3 이상에서 TP 제거효율이 80% 이상 높게 유지되었으며, 응집 후 잔류 TP 농도를 0.2 mg/L 이하로 제어하기 위해서는 Al/P 몰비는 약 6 이상이었다. 마그네슘이나 칼슘 이온을 알루미늄 응집공정에 함께 사용할 경우 TP 제거를 위한 최적의 알루미늄 대비 마그네슘 및 칼슘 이온의 몰비(Al^{3+}/Mg^{2+} or Ca^{2+})는 모두 2이었다. 알루미늄 응집공정에 마그네슘이나 칼슘 이온을 함께 사용하면, 동일한 양의 TP를 제거하기 위한 알루미늄 응집제 주입량이 감소하였고, 결과적으로 최종 슬러지 발생량도 감소하였다.
주제어 : 알루미늄 응집, TP 제거, 최적 응집 pH, 마그네슘과 칼슘이온(Mg^{2+}, Ca^{2+})

1. 서 론

인은 수중에서 pH에 따라 다양한 형태의 인산이온(phosphate, $H_nPO_4^{n-3}$)과 다양한 금속이온과 불용성의 침전물 형태로 존재하며, 또한 기타 일부의 인은 유기물질과 결합된 상태의 유기인이나 다중인산(poly phosphate) 등으로 존재하고 있다. 하수로부터 인을 제거하는 방법에는 생물학적 방법과 화학적 방법이 있다. 생물학적 인 제거 방법은 미생물 세포 합성이나 미생물 세포내 인의 과잉 축적 등에 의해 제거된다. 따라서 미생물 활성이 높은 환경조건(수온, COD/P 비 등)일 경우, 생물학적 방법만으로도 만족할 만한 방류수인 농도(TP<0.2 mg/L)를 유지할 수도 있지만, 4계절이 뚜렷한 지역에서 수온이 낮거나 기타의 수질환경이 미생물 활성에 불리할 경우 강화된 방류수 수질을 확보하는 것이 쉽지 않은 실정이다.

화학적 인 제거 방법은 주로 알루미늄이나 철염계 응집제를 사용하여 인을 불용화시키는 것으로 응집제 주입량 등 응집조건을 조절하여 원하는 농도까지 인을 제거할 수 있기 때문에 특별한 수질관리가 필요한 유역의 방류수 수질을 관리하는데 있어서 효과적으로 사용될 수 있다. 그러나 응집제 첨가에 따라 무기계 슬러지가 발생하고, 추가적으로 약품 및 슬러지 처리 비용이 소요된다는 단점이 있다.[1)] 주 응집제로 사용되는 알루미늄이온은 적정 응집 pH 범위가 일반적으로 사용하는 주입률(약 30 mg/L $Al_2(SO_4)_3$ 14.2 H_2O)에서 5.5~7.5이며, 인을 제거하기 위한 최적의 응집 pH는 5.4~ 6.5로 비교적 좁다.[2)] 그러므로 약 알칼리성인 하수에서 응집으로 인을 제거하기 위해서는 pH 조절이 중요하며, pH가 6.5 이상일 때에는 더 많은 응집제를 주입해 주어야 한다. 그러나 칼슘이나 마그네슘과 같은 2가의 금속이온을 알루미늄 응집공정에 첨가해줄 경우 알칼리성 영역에서 생성될 수 있는 음이온성 수화물($Al(OH)_4^-$)과 반응하여 최적의 응집 pH 범위보다 높은 pH 영역에서도 안정적인 응집효율을 유지시킬 수 있는 것으로 보고된 바 있다.[3)]

따라서 본 연구에서는 마그네슘이나 칼슘과 같은 2가의

† Corresponding author E-mail: jhbcbe@chungbuk.ac.kr Tel: 043-261-2470 Fax: 043-271-7976

금속이온이 알루미늄에 의한 화학적 인 제거에 미치는 영향을 평가하였다. 알루미늄 응집공정에 마그네슘이나 칼슘 이온을 함께 사용하여 이에 따른 TP 및 인산이온 제거특성을 관찰하였으며, 최적의 마그네슘 및 칼슘이온 주입량과 각 이온이 알루미늄 응집에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 원수 수질특성

실험에 사용한 시료는 인근 도시하수종말처리장의 1차 침전지로 유입되는 도시하수를 채수한 후, 큰 부유물질의 영향을 최소화하기 위해 응집실험 전에 150 μm 체로 걸러서 사용하였다. 원하수의 성상은 Table 1과 같이 평균 TCOD가 약 165 mg/L, SS가 83 mg/L, TP가 3.0 mg/L이었다.

2.2. 시약

화학적 응집 실험을 위하여 본 연구에서는 응집제로 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14.2\ H_2O$)을 사용하였고, 마그네슘과 칼슘 이온은 각각 황산마그네슘($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)과 염화칼슘($CaCl_2 \cdot 2H_2O$)을 0.1 mole/L의 수용액으로 제조하여 사용하였다. 응집제는 0.05 mmole/L 단위로 점진적으로 증가시키며 주입하여 주었고, 응집 후 각 시료의 pH는 응집실험 중에 1 mole/L의 염산(HCl) 및 수산화나트륨(NaOH)용액을 이용하여 조절하여 주었다.

2.3. 응집 실험(Jar Test) 실험방법

마그네슘 및 칼슘과 같은 금속이온이 알루미늄에 의한 인 제거 응집에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Phipps & Bird사의 Jar test 장치 및 2 L의 4각 Jar를 이용하여 실험하였으며, 응집실험에서의 교반강도 및 이에 따른 교반 시간은 표준 Jar 테스트 조건, 즉 급속교반 250 rpm에서 1분, 완속교반 20 rpm에서 10분, 침전 시간 20분[4]으로 하였다. 실험종료 후 시료는 각 Jar의 수표면으로 부터 2 cm 아래에서 채취하였고, TP 및 용해성 인산이온 등의 수질항목을 측정하였다. 용해성 인산이온은 IC(Ion Chromatography)를 이용하여 측정하였다. 기타 pH, TP, SS 등은 Standard methods[5]에 준하여 분석하였다.

Table 1. Characteristics of the settled raw sewage

Parameter	Mean	Range
pH	7.3	7.2~7.5
Temperature (℃)	24	23~25
Alkalinity (mg/L as $CaCO_3$)	185	168~202
TP (mg/L)	3.0	2.0~4.1
$H_nPO_4^{n-3}$-P (mg/L)	1.8	1.4~2.2
TN (mg/L)	33	29~37
NH4+-N (mg/L)	24	21~27
TCOD (mg/L)	165	107~222
SCOD (mg/L)	70	46~94
Turbidity (NTU)	65	56~74
SS (mg/L)	83	60~105
UV-254 (ads/cm)	0.71	0.71~0.73

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 알루미늄(Al^{3+})/인산염($H_nPO_4^{n-3}$) 몰비 영향

알루미늄에 의한 인 제거특성을 알아보기 위해, 일련의 Jar 테스트를 이용하여 알루미늄(Al^{3+})/인산이온($H_nPO_4^{n-3}$), (Al/P) 몰비에 따른 인 제거효율을 분석하였다. 알루미늄에 의한 인 제거 효율은 응집제 투입량에 비례하며, 응집제 주입량이 클 수록 인 제거 효율 또한 향상된다. 일반적으로 화학적 인 제거를 위한 이론적 Al/P 몰비는 식 (1)과 같이 1:1로 알려져 있다.[6]

$$Al^{3+} + H_nPO_4^{n-3} \rightarrow AlPO_4 + nH^+ \quad (1)$$

식 (1)에 의하면 알루미늄이온 1 mole은 1 mole의 인산이온과 반응하여 1mole의 인산 알루미늄$(AlPO_4)_{(s)}$ 침전물을 생성하며 침전제거 된다. 그러나 이 반응은 알루미늄 이온이 수중의 다른 여러 이온들과의 경쟁반응에 관련된 평형상수, 하수에 존재하는 알칼리도, pH, 미량물질과 리간드 등에 의해 알루미늄의 몰비가 1:1 보다 더 크게 된다. 특히, 알루미늄 이온은 pH가 6.0 이상에서 수산화이온(OH^-)과 반응하여 다양한 수산화알루미늄 ($Al(OH)_n^{3-n}$)이나, 복잡한 수산화인산알루미늄$(Al(PO_4)_{(3-n)/3}(OH)_n)_{(s)}$ 침전물을 생성하게 된다. 이러한 침전물은 pH 및 인산이온 농도에 따라 알루미늄이온과의 경쟁반응 결과로부터 생성되는데, Hsu 등[7]은 알루미늄이온이 먼저 가수분해를 거쳐 수산화알루미늄을 생성하고, 그 수산화알루미늄 침전물이 수중의 인산이온을 흡착하여 제거한다고 보고하고, 아래와 같은 화학식을 제안하였다.

$$Al^{3+} + OH^- \rightarrow Al(OH)_n^{3-n} \quad (2)$$

$$Al(OH)_n^{3-n} + (3-n)/3\ H_nPO_4^{n-3} \rightarrow [Al(PO_4)_{(3-n)/3}(OH)_n]_{(s)} + n(3-n)/3\ H^+ \quad (3)$$

식 (1)~(3)에서와 같이 수중에 주입된 알루미늄 이온은 수산화 이온(OH^-)과 인산이온과 다양한 조건에서 각각 반응하여 인산알루미늄이나 수산화인산알루미늄 침전물을 생성하기 때문에 인 제거에 필요한 알루미늄 양은 Al/P 몰비가 1:1 보다 더 크게 된다.

pH 7에서 Al/P 몰비에 따라 인 제거 특성을 분석하였다 (Fig. 1). 실험에 사용한 시료의 TP 농도는 3.5 mg/L, 용해성 인산이온($H_nPO_4^{n-3}$) 농도는 2.1 mg/L, 탁도는 62.7 NTU 이었고, 알루미늄 이온을 0.05 mM 단위로 증가시켜 Al/P

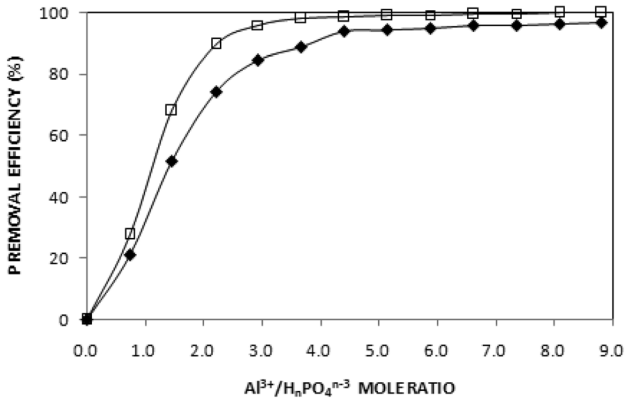

Fig. 1. Removal efficiencies of (◆) TP and (□) $H_nPO_4^{n-3}$ as a function of Al/P ($Al^{3+}/H_nPO_4^{n-3}$) mole ratio at pH 7.

몰비를 증가시켜 주었다. TP 및 $H_nPO_4^{n-3}$ 모두 Al/P 몰비가 3 이상에서 80% 이상의 안정적인 높은 제거효율을 보이고 있다. 이는 Arias 등[8]의 연구 결과와 유사한 것으로 그 들은 폐수 중의 인 제거효율을 60~80% 정도 달성하기 위해 Al/P 몰비를 3 이상 유지해야 한다고 밝히고 있다.

인산이온은 하수 중에서 다양한 형태로 존재하는데, 정인산(ortho phosphate) 이온이 전체 농도의 약 60%, 다중인산(poly phosphate)이 약 30%, 유기성 인(organic phosphate)이 약 10%를 차지한다고 한다.[9] TP 제거효율이 인산이온 제거효율보다 약 10% 낮은 이유는 응집 플록이 완전히 제거되지 않았거나, 유기성 인이 소수성을 지니고 있어 응집 침전에 의한 용존 유기물의 제거효율(20~50%)이 높지 않기 때문인 것으로 생각된다.[10]

2012년 강화될 방류수 수질기준에 따른 잔류 TP 농도를 0.2 mg/L 이하로 제어하기 위해서는 Al/P 몰비를 약 6 이상으로 해야 하며, 그 때의 잔류 TP 및 인산이온의 농도는 각각 0.19 mg/L, 0.02 mg/L이었다. 그러나, 적절한 침전공정의 설계와 여과공정을 도입할 경우 TP의 농도를 낮출 수 있기 때문에 Jar 테스트를 이용하여 응집제 주입률을 결정할 경우 TP와 인산이온의 농도를 동시에 고려하여 응집제 주입률을 산정하는 것이 합리적일 것으로 생각된다.

3.2. pH 및 마그네슘과 칼슘이온의 영향

Fig. 2는 Al/P 몰비를 5.4 (Al^{3+} 0.4 mM, $H_nPO_4^{n-3}$ 2.3 mg/L로 TP제거 기준 최적의 응집제 주입률)로 하고, pH에 따른 TP 및 인산이온의 제거효율을 측정한 결과이다. 알루미늄 응집제를 이용한 응집반응은 pH에 따라 크게 영향을 받았다. 일반적으로 최적의 응집 pH 범위는 6.0~8.0이다.[11] 또한 알누미늄 응집에 의한 인 제거 최적의 pH는 5.4이고, 그 이상의 pH에서는 알루미늄 수화물이 생성되기 때문에 응집제 주입률이 더 증가하게 되고, 인의 제거효율은 감소하게 된다.[2] Fig. 2의 (a)에서와 같이 TP의 제거효율은 pH가 5.4일 때 최대가 되며, pH가 증가할수록 TP 제거효율은 감소하였다. 인산이온의 경우(Fig. 2(b)) pH 7 이상에서 제거효율이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 인산이온의 경우 0.45 μm

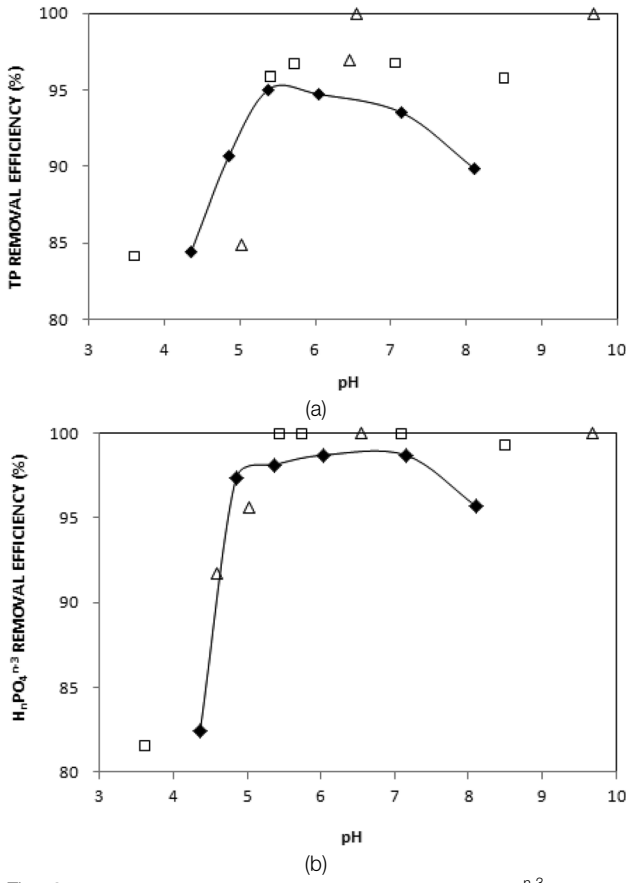

Fig. 2. Removal efficiencies of (a) TP and (b) $H_nPO_4^{n-3}$ by Aluminium coagulation with (◆) no Mg^{2+} and Ca^{2+}, (□) 0.1 mM Mg^{2+} (Al^{3+}/Mg^{2+} mole ratio of 4), (△) 0.1 mM Ca^{2+} (Al^{3+}/Ca^{2+} mole ratio of 4) as a function of pH at Al/P mole ratio of 5.4; TP = 3.0 mg/L, $H_nPO_4^{n-3}$-P = 2.3 mg/L, alum dose = 0.4 mM.

막으로 여과 후 측정하였기 때문에 알루미늄 이온과 직접 반응하거나 다양한 알루미늄 수화물에 흡착되어 제거된 것으로 추정된다. TP는 20분 침전 후 상징액을 채취하여 분석하였기 때문에 입자의 침전성이 우수하지 않을 경우 높게 측정될 수 있다. 그러므로 Fig. 2(a)에 있는 TP의 응집실험결과는 화학적 반응과 생성된 입자의 침전성을 동시에 설명해 주는 것으로 pH 5.4에서 입자의 침전성이 가장 우수하다는 것을 의미한다.

그러나 여과한 후 인산이온의 농도가 pH 5~7사이에서 큰 변화가 없다. 이것은 알루미늄 수화물에 의해 인산이온이 효과적으로 응집된다는 것을 의미하며, 생성된 입자의 침전성은 pH 5.4일 때 우수하다는 것을 보여 주고 있다. Georgantas 등[12]도 알루미늄 응집에 의한 인 제거시 최적 pH는 5~6 사이이며, 그 이상 및 그 이하의 pH 구간에서는 인의 제거효율이 감소한다고 보고한 바 있다. pH가 5.4 이상으로 증가할 경우 입자의 침전성(TP 제거율 기준)이 악화되고, pH 7.0 이상에서는 인산이온의 응집효율도 감소하였다(Fig. 2). 마그네슘 및 칼슘이온을 각각 0.1 mM 첨가할 경우 TP의 경우 pH가 5.4 이상에서도 제거효율이 감소하지 않았

고, 인산이온의 경우 pH 7.0 이상에서도 제거효율이 98% 이상 높게 유지되고 있다.

이상의 결과로부터 알루미늄 응집에 의한 인의 제거효율은 높은 pH 영역(TP의 경우 5.4, 인산이온의 경우 7.0 이상)에서 영향을 받아 제거효율이 감소하였으나, 마그네슘이나 칼슘과 같은 2가의 양이온을 첨가할 경우 높은 pH 영역에서도 인의 높은 제거효율이 유지되었다. 이를 테면 마그네슘 이온을 첨가할 경우 pH가 5.4 이상에서 TP제거효율이 95% 이상, 인산이온 제거효율이 98% 이상을 유지하였으며, 칼슘 이온의 경우 pH가 6.5 이상에서 TP는 95%, 인산이온은 98% 이상으로 유지가 가능하여, pH가 10까지 증가하더라도 제거효율은 감소하지 않고 보다 안정적이면서도 높은 제거효율을 유지하는 특성을 보이고 있었다. 이는 마그네슘이나 칼슘과 같은 2가의 금속이온이 pH가 7 이하에서 전기이중층 압축이나, 인산이온에 의한 응집플록의 음전하량을 줄여 플록의 하전중화를 유도하고, pH가 7 이상에서는 $Al(OH)_4^-$ 이온에 의한 음전하를 중화시켜 보다 안정적인 높은 제거효율을 유지한 것으로 판단된다.[13] 특히, pH가 7 이상에서는 알루미늄 수화물이 다시 음이온인 $Al(OH)_4^-$이 되기 때문에 플록을 생성시키는 응집효율이 저하되고, 음이온인 인산이온의 흡착을 방해하여 인의 제거효율 또한 감소하게 된다. 이와 반면에 2가의 금속이온 첨가는 이들과 반응하여 양이온성 플록을 생성시켜 응집효율 향상을 나타낸 것으로 해석할 수 있다. 결론적으로 pH가 7.0보다 높은 알칼리성 하수로부터 응집에 의해 인을 제거할 경우 마그네슘 및 칼슘이온 등을 첨가할 경우 보다 안정적이고 높은 제거효율 유지할 수 있었다.

3.3. 마그네슘 및 칼슘이온 주입량 영향

알루미늄 주입량을 0.2 mM로 고정하고, 마그네슘 및 칼슘이온의 주입량을 증가시켜가며 인의 응집효율을 분석하였다. 사용한 하수의 TP는 3.1 mg/L, 인산이온은 2.0 mg/L 이었으며, 응집 후 pH는 7.0이 되도록 조절하였다. 마그네슘과 칼슘 이온의 효과를 증폭시키기 위해서 주 응집제의 주입량을 0.2 mM (Al/P 몰비 3.3)로 낮게 하여 실험하였다. 마그네슘 및 칼슘 이온은 알루미늄 응집제와 거의 동시에 주입하여 실험하였고, Al^{3+}/Mg^{2+}와 Al^{3+}/Ca^{2+} 몰비에 따른 잔류 TP 및 인산이온 농도를 측정하여 최적의 마그네슘 및 칼슘 이온 농도를 결정하였다(Fig. 3). 마그네슘 및 칼슘 이온을 첨가할 경우 알루미늄 응집제만 주입하여 응집하였을 때보다 인의 제거효율은 약 2~10% 이상 향상되었다. 마그네슘 이온을 첨가할 경우 인의 제거효율은 평균 2% 이상 향상되었고, 칼슘이온을 첨가한 경우 평균 9% 이상 향상되었다. 칼슘이온이 마그네슘이온에 비하여 제거효율 향상 효과가 더 큰 것으로 나타났다. 2가 금속이온별 이러한 차이에 대한 원인은 각 이온별 반응속도나 평형상수 등의 차이에 기인되는 것으로 추정되나 좀 더 구체적인 연구가 필요하다.

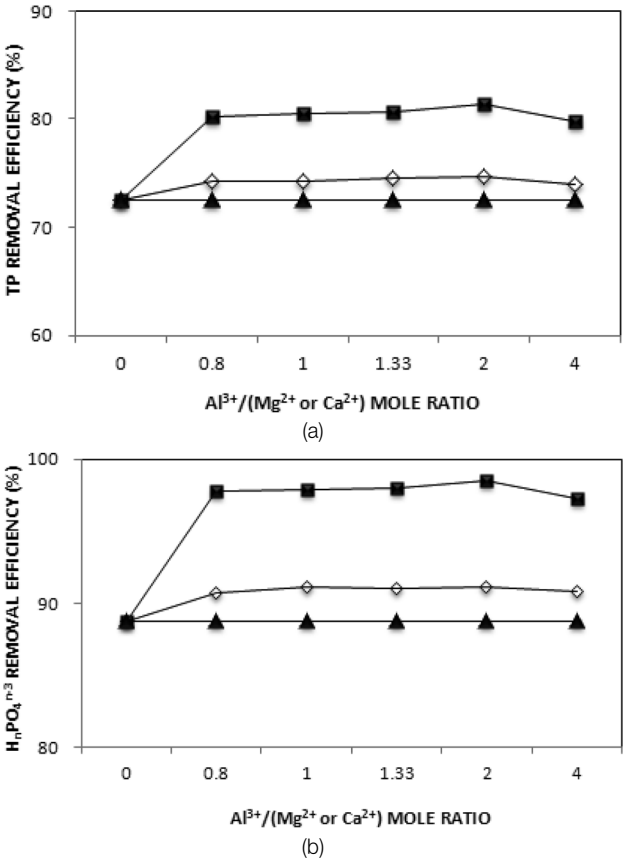

Fig. 3. Effect of Al^{3+}/Mg^{2+} and Al^{3+}/Ca^{2+} mole ratio on (a) TP, and (b) $H_nPO_4^{n-3}$ removal efficiency at Al dose of 0.2 mM and pH of 7.0; (◇) Al^{3+}/Mg^{2+}, (■) Al^{3+}/Ca^{2+}, (▲) Al^{3+}.

Fig. 3과 같이 인의 제거효율은 마그네슘 및 칼슘 이온의 주입량이 모두 Al^{3+}/Mg^{2+}와 Al^{3+}/Ca^{2+} 몰비 2에서 가장 높았으나, 0.8 이상에서는 인의 제거효율에 미치는 효과가 거의 비슷하였기 때문에 최적의 몰비는 2로 결정하는 것이 합리적일 것으로 판단된다. 인을 최대로 제거할 수 있는 Al/Ca 몰비 2에서 잔류 TP는 0.65 mg/L, 인산이온은 0.05 mg/L이었다. 칼슘이온을 첨가해 줌으로써 인의 제거효율은 TP가 약 9%, 인산이온이 약 10% 향상되었다.

3.4. 알루미늄 주입량 및 슬러지 발생량

알루미늄 응집에 의한 인 제거와 알루미늄과 마그네슘이나 칼슘 이온을 동시에 사용한 응집실험에 의해 제거되는 TP 및 슬러지 발생량을 측정하였다. 실험에 사용한 하수의 TP 농도는 2.0 mg/L, 인산이온 농도는 1.5 mg/L로 다소 낮았고, 응집 pH는 7.0로 고정하였다. 마그네슘 및 칼슘 이온은 각각 0.1 mM로 고정하였고, 알루미늄 응집제 주입량을 증가시켜가며 TP의 제거량을 측정하였다(Table 2). 마그네슘 및 칼슘 이온 첨가 여부에 따라 동일한 알루미늄 응집제 주입률에서 인의 제거량은 증가하였다. 알루미늄 주입률이 0.4 mM일 때, Al/TP(제거된 량) 몰비는 알루미늄 응집제, 알루미늄 응집제 + 마그네슘이온(0.1 mM), 알루미늄 응집제 + 칼슘이온(0.1 mM)의 경우 각각 7.08, 6.78, 6.61이었

Table 2. Removed TP and Al/TP (removed) ratios and sludge production at various Al^{3+} dose at pH 7.0

Dosage of Al^{3+} (mM)		0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
0 mM Mg^{2+} and Ca^{2+}	Removed TP (mg)	2.814	3.224	3.496	3.652	3.790
	Molar ratio of Al/TP	8.82	7.69	7.08	6.78	6.56
	Sludge prodution (mg)	112	160	176	184	192
0.1 mM Mg^{2+}	Removed TP (mg)	3.054	3.352	3.656	3.772	3.836
	Molar ratio of Al/TP	8.08	7.41	6.78	6.56	6.45
	Sludge prodution (mg)	88	122	140	152	164
0.1 mM Ca^{2+}	Removed TP (mg)	3.076	3.502	3.746	3.932	3.984
	Molar ratio of Al/TP	8.08	7.08	6.61	6.30	6.20
	Sludge prodution (mg)	94	144	154	162	176

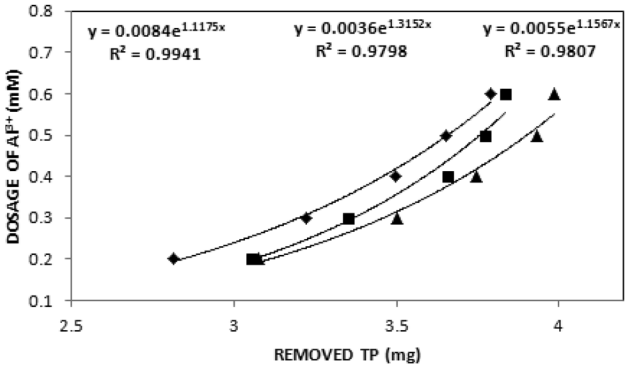

Fig. 4. Aluminium coagulant required to the amount of TP removed without Mg^{2+} and Ca^{2+} ion (◆), with 0.1 mM Mg^{2+} (■), and with 0.1 mM Ca^{2+} (▲) at pH = 7.

다. 이는 2가의 금속이온을 함께 사용할 경우 TP를 제거하기 위해 필요한 주 응집제인 알루미늄이 적게 소요된다는 것을 의미한다. Fig. 4는 Table 2의 결과를 이용하여 TP 제거량에 따른 필요한 알루미늄 주입량의 관계를 비선형회귀분석 한 결과를 나타낸 것이다.

Fig. 4로부터 TP 제거에 필요한 알루미늄 주입량은 TP 제거량이 증가할수록 직선적으로 증가하는 것이 아니라 지수함수적으로 증가함을 관찰할 수가 있었다. 이는 TP의 농도를 1 mg/L 이하로 낮게 처리하기 위해서는 알루미늄 응집제 주입량이 기하급수적으로 증가함을 알 수 있으며, 마그네슘이나 칼슘과 같은 2가의 금속이온을 함께 사용할 경우 주 응집제의 주입량 또한 줄일 수 있다는 것을 알 수 있다. 2가 금속이온 중 마그네슘보다 칼슘이온을 함께 첨가하여 사용할 경우 TP 제거효율과 알루미늄 응집제 주입량 저감효과가 더 큰 것으로 나타났다.

주 응집제인 알루미늄 주입량을 줄일 수 있다는 것은 결과적으로 슬러지 발생량 또한 줄일 수가 있는 가능성을 보여준다. 이에 근거하여 본 연구에서는 Table 2의 알루미늄 응집에 의한 TP 제거량(mg)당 2가 금속이온 주입여부에 따른 슬러지 발생량을 비선형회귀분석 한 결과를 정리하여 Table 3에 나타내었다. 따라서, 이 결과로부터 2가 금속이온을 알루미늄 응집제와 함께 사용할 경우 동일한 양의 TP 제거를 달성하기 위한 알루미늄 응집제 주입량을 저감할 수 있었을 뿐만 아니라, 결과적으로 이에 따른 슬러지 발생량 또한 저감할 수 있다는 것으로 나타내었다.

Table 3. Sludge production from aluminium coagulation with or without Mg^{2+} and Ca^{2+} to TP removed (pH = 7)

TP removal (mg)		2.0	2.4	2.8	3.2	3.6	4.0
Sludge production (mg)	0 mM Mg^{2+} and Ca^{2+}	76	94	117	146	181	225
	0.1 mM Mg^{2+}	42	56	76	102	137	184
	0.1 mM Ca^{2+}	50	64	83	107	138	179

결론적으로 마그네슘 및 칼슘과 같은 금속이온을 인 제거를 위한 알루미늄 응집공정에 의한 인 제거 응집에 첨가할 경우 마그네슘 및 칼슘 이온을 첨가하지 않았을 경우에 비해 인 제거효율은 2~9% 향상시킬 수 있었고, 목표 TP 농도를 달성하기 위한 알루미늄 응집제 주입량 또한 감소하였으며, 그 결과 슬러지 발생량은 18~45% 감소시킬 수 있었다.

4. 결 론

Jar-Test를 이용하여 마그네슘 및 칼슘과 같은 금속이온을 알루미늄 응집공정에 함께 사용할 경우 TP제거를 위한 알루미늄 응집특성 및 응집효율에 미치는 영향을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 응집초기 $Al^{3+}/H_nPO_4^{n-3}$ (Al/P) 몰비가 3 이상에서 TP 제거효율이 80% 이상 높게 유지되었으며, 응집 후 잔류 TP 농도를 0.2 mg/L 이하로 제어하기 위해서는 Al/P 몰비는 약 6 이상이었다.

2) 알루미늄 응집으로 TP를 제거할 경우 최적 pH는 5.4 이었고, 그 때 TP 제거효율은 95%이었으나, pH가 증가함에 따라 TP제거효율은 감소하였다. 마그네슘 및 칼슘 2가 금속이온을 알루미늄 응집에 함께 사용할 경우 pH 7 이상에서도 TP 제거효율이 95% 이상으로 높게 유지되었다.

3) 마그네슘과 칼슘 이온을 알루미늄 응집공정에 함께 사용할 경우 TP 제거를 위한 최적의 알루미늄 대비 마그네슘 및 칼슘 이온의 몰비(Al^{3+}/Mg^{2+} or Ca^{2+})는 모두 2이었다.

4) 알루미늄 응집에 의한 TP 제거에서 마그네슘이나 칼슘 이온을 함께 사용하면, 동일한 량의 TP를 제거하기 위한 알루미늄 응집제 주입량이 감소하였고, 결과적으로 최종 슬러지 발생량도 감소하였다.

사 사

본 연구는 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

KSEE

참고문헌

1. 한승우, 강임석, "응집공정을 이용한 하수처리수 중의 인 제거 Mechanism," 대한환경공학회지, **32**(8), 774~779(2010).
2. Vernon L, Snoeyink, David JenKins, "Water Chemistry," (1980).
3. 전항배, 이준상, 이선주, "SCD를 이용한 Ca^{2+} 이온이 자연유기물질 응집에 미치는 영향," 대한환경공학회지, **25**(6), 753~759(2003).
4. James M. Ebeling, Philip L. Sibrell, Sarah R. Ogden, Steven T. Summerfelt, "Evaluation of chemical coagulation-flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge," *Aquacultural Eng.*, **29**(1-2), 23~42(2003).
5. Andrew D. Eaton, Lenore S. Clesceri, Arnold E. Greenberg, "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater," 19th ed. APHA, AWWA and WEF, Washington DC(1995).
6. Weimin Xie, Qunhui Wang, Hongzhi Ma, Yukihide Ohsumi, Hiroaki I. Ogawa, "Study on phosphorus removal using a coagulation system," *Proc. Biochem.*, **40**(8), 2623~2627 (2004).
7. Hsu, P. H., "Interaction between aluminium and phosphate in aqueous solution," *Adv. Chem. Ser.*, **73**, 115~127(1968).
8. Arias C. A., Del Bubba M., Brix H., "Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds," *Water Res.*, **35**(5), 1159~1168(2001).
9. 서동주, "철 전기 분해장치에 의한 하수 내 인 제거에 대한 연구," 전남대학교 대학원 석사학위논문(2010).
10. Letterman, R. D., Amirtharajah, A. and O'Melia, C. R., "Coagulation and Flocculation. In Water Quality and Treatment," A Handbook of Community Water Supplies, pp. 6.3~6.8(1999).
11. McGraw-Hill, "Water Treatment Plant Design," 4th ed., Environment & Environmental Engineering(2007).
12. Georgantas, D. A. and Grigorpoulou, H. P., "Orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide," *J. Colloid Interface Sci.*, **315**(1), 70~79(2007).
13. Bernhart, H., Lüsse, B. and Hoyer, O., "The addition of calcium to reduce the impairment of flocculation by algogenic organic matter," *Zeitschrift für wasser-und Abwasser-Forschung A.*, **19**(6), 219~228(1986).