

분말활성탄 응집침전 공정을 이용한 부영양화 호소수의 용존 유기물 및 인의 제거 연구

조 경 철* / 이 민 희** / 박 정 환*** / 정 종 태****⁺

A Study on Removal of Dissolved Organic Matter and Phosphorus in Eutrophic Lake by Coagulation Process Using Powdered Activated Carbon

Kyung Chul Cho* / Min Hee Lee** / Jung Hwan Park*** / Jongtai Jung****⁺

요지 : 본 연구는 부영양화 호소의 개선을 위하여 분말활성탄 공정을 적용하고 호소수 내의 용존 유기물과 인의 제거특성을 파악하고자 수행되었다. 용존 유기물의 제거특성은 부유물질의 제거특성과 다르며 응집제 투입량과 pH에 영향을 받음을 확인하였다. 용존 유기물은 분말활성탄에 의해 흡착으로 제거되며 응집과정에서 용존 유기물의 제거효율을 증가시킬 수 있었다. 응집침전공정의 인 제거 과정과 같은 화학침전과정에서 형성되는 용존성 착화합물과 콜로이드성 물질은 인의 제거효율을 저하시키는 요인이다. 분말활성탄의 투입으로 콜로이드성 물질과 용존성 착화합물을 흡착함으로써 인의 제거효율을 증가시킬 수 있었다. 또한 분말활성탄은 응집과정의 flocc의 밀도를 증가시켜 침전속도를 높이고 고액분리 효율을 높일 수 있었다.

핵심용어 : 응집침전공정, 분말활성탄, 용존 유기물, 인

Abstract : This study was conducted to evaluate the removal behaviors of DOM(dissolved organic matter) and phosphorus in eutrophic lake water by coagulation process with PAC(powdered activated carbon). It was observed that the removal characteristic of soluble matter was different from that of dissolved one, and the removal of DOM was effected by both pH and coagulant dosage. It was founded that PAC could increase the removal efficiency by an adsorption of DOM in coagulation process. A formation of soluble and colloidal matters resulted in the degradation of phosphorus removal efficiency in a chemical precipitation process. The phosphorus removal efficiency could be enhanced by an absorption of colloidal matter and dissolved complex with PAC addition. In addition, the PAC addition caused the increase of floc density in coagulation process, that led to the rise of sedimentation rate, and resulted in a significant improvement of solid-liquid separation efficiency.

keywords : coagulation process, powdered activated carbon, dissolved organic matter, phosphorus

1. 서 론

국내 용수원의 상당 부분을 차지하고 있는 호소수와 하천은 인구증가와 산업 활동으로 인해 유기물 및 영양염류가 지속적으로 유입되고 축적

됨으로서 부영양화가 심화되어 하천 및 호소수의 자정능력이 급격히 저하되고 있는 실정이다. 이로 인해 특정시기에 대량으로 번식하였던 조류는 계절과 관계없이 물꽃(bloom)을 발생시키고 있다. 이러한 호소수의 수질관리를 위해 많은 연구들에

+ Corresponding author : jtjung@incheon.ac.kr

* 비회원 · 인하대학교 환경공학과 연구교수 · E-mail : greeno@chol.com

** 비회원 · 인천대학교 건설환경공학과 박사과정 · E-mail : scienbank2002@yahoo.co.kr

*** 정회원 · 인하공업전문대학 화공환경과 교수 · E-mail : jhpark@inhac.ac.kr

**** 정회원 · 인천대학교 환경공학과 교수 · E-mail : jtjung@incheon.ac.kr

서는 부영양화의 제한인자인 질소와 인의 제어가 필수적이라고 보고되고 있다. 영양물질인 질소와 인은 수중조류의 성장을 가속화하는 역할을 하며 그중 인은 조류성장의 제한인자로 알려져 있다. Jeer(1997)의 보고에 의하면 1 lb의 인은 305~700 lb의 녹조류를 생성하므로 부영양화를 제어하기 위해서는 인에 대한 처리가 매우 중요하다.

또한 상수원의 부영양화가 진행됨에 따라 정수장으로 유입되는 다량의 조류는 높은 음전하를 지니고 있으며 상대적으로 비중이 낮아 정수처리과정에서 플럭의 침강성을 악화시켜 후속공정인 여과공정에서 여과지 폐색을 일으킬 수 있다. 또한 조류성장 시 생성되는 성장부산물인 AOM(algogenic organic matter)은 처리수의 이취미를 유발시키며 염소처리로 인한 소독부산물(DBPs; disinfection by-products)인 THMs과 같은 발암성 물질을 생성할 수 있다.

한편 조류발생 및 조류파괴에 의해 생성되는 microcystin은 분자량이 약 1000 MWCO의 매우 작은 크기를 갖기 때문에 응집, 침전, 여과, 살균의 일반적인 처리과정에서는 제거되기 어렵다. 이러한 microcystin은 수중의 DOC의 농도를 증가시키며 염소소독시 소독부산물질의 생성을 가중시키고 있다. 국내에서 일반적으로 활성탄 흡착, 오존 산화 등의 고도정수처리는 이러한 미량유기물의 제거를 위해 적용되고 있다.

본 연구에서는 활성탄 주입 응집침전을 이용한 자연유기물질 및 조류의 제거효율을 검토하고 조류성장에 영향을 주는 인을 제어함으로써 부영양화의 원인물질을 제거하여 부영양호수의 복원하는 방법을 제시하는데 그 목적이 있다.

2. 재료 및 방법

2.1 대상수

본 연구는 원수로서 인하대학교 내에 위치한 부영양호인 인경호에서 채취한 호소수를 사용하였다. 대상 호소의 식물성 플랑크톤의 지표농도인 Chl-a가 91.5 mg/m³으로 부영양화가 상당히 진행되어 있는 상태이다. 대상 호수의 N/P ratio는 16

이상으로 호수의 영양상태는 T-P가 주요 제한인자라고 볼 수 있다. 해당 호소수의 수질은 COD_{Mn}는 18.2 mg/L, TSS는 47.7 mg/L, T-P는 0.094~0.9 mg/L 이며 그 외의 수질은 아래 표 1과 같다. 해당 호소의 조류는 *Microcystis sp.*, *Scenedemus sp.*, *Synedra sp.* 그리고 *Melosira sp.* 등이 발견되었다.

Table 1 Characteristics of raw water

Parameter	Raw water
Chl-a ($\mu\text{g/L}$)	80~100
Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	16.7~21.2
pH	7.68~8.54
Turbidity(NTU)	21~25
Alkalinity(mg/L as CaCO ₃)	95~110
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.031~0.0578
DOC(mg/L)	5.5~6.8
T-P(mg/L)	0.094~0.9

2.2 응집침전실험

대상수의 응집침전 경향을 파악하기 위하여 Jar test를 이용하였다. Jar tester의 rotor는 직사각형으로 1 inch×3 inch의 크기이다. 사용된 Jar의 형태는 사각형의 Jar 로서 대상수를 2 L를 채웠을 때, flocc의 침강속도와 월류부하율을 고려하기 위해 수면으로부터 10 cm 하부에 시료 채취구를 설치하였다. 급속교반은 alum 주입후 2분, 완속교반은 유기고분자응집제를 투여 후 20분을, 침전은 30분간 행한 후 상등수를 시료 채취구를 통해 취하여 COD_{Mn}, T-P, SS, Chl-a 등을 분석하였다. 분석방법은 Standard method에 따라 분석하였다.

Jar test시 응집제는 alum을 50,000 mg/L로 제조하여 사용하였으며 flocculant로는 음이온 유기고분자 응집제를 사용하였다. 음이온 유기고분자 응집제의 주입량은 0.5 mg/L로 하였다. 응집보조제로서 석탄계 분말활성탄을 5,000 mg/L의 농도로 증류수에 분산시켜 slurry 상태로 정량 주입하도록 하였다.

Table 2 Analytical methods and instruments

Item	Unit	Analytical method and instruments
Jar-test	-	Gator's Jar
Turbidity	NTU	Turbidimeter(NEPHLA)
DOC	mg/L	multi N/C 3000(Analytik Jena AG)
UV ₂₅₄	cm ⁻¹	UV-spectrophotometer(Agilent 8453)
Chl-a	μg/L	Standard methods
T-P	mg/L	Standard methods
COD _{Mn}	mg/L	Standard methods

3. 결 과

3.1 Alum 주입량에 따른 SS 및 조류 제거

응집제 주입량을 0~100 mg/L로 변화시키면서 주입량에 따른 조류와 SS의 제거효율을 확인하였다. 원수의 pH는 7.68~8.54이며 알칼리도가 높아 alum 주입시 적정 응집 pH로 조절하기 위하여 H₂SO₄를 사용하여 pH 7로 조정하였다.

실험결과를 나타낸 Fig. 1을 살펴보면 SS의 제거효율은 75~94%로 높은 제거효율을 보였으며 Chl-a의 제거효율은 SS의 제거효율에 따라 alum의 주입량이 증가함에 따라 증가하는 유사한 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 2에 나타난 바와 같

이 Chl-a는 SS와 높은 상관관계를 가지고 있기 때문에 입자성의 조류세포가 침전제거 됨에 따라 조류 내에 포함되어 있는 Chl-a가 제거되었기 때문이다.

침전과정은 20분으로 하였으며 이 때 침전 계면의 높이는 응집제 주입량에 따라 감소하였으나 모든 경우 침전 계면이 Jar의 sampling port에 위치하여 시료 채취시 일부 SS가 유출되었다. 조류는 비표면적이 크며 조류세포 외벽에 있는 EPS(extracellular polymeric substance)로 인해 응집제 필요량이 증가하게 된다. 또한 부유하는 조류의 구조상 침전시 침전 계면이 압축되기 어려우므로 침전계면이 높게 형성되었다고 판단된다.

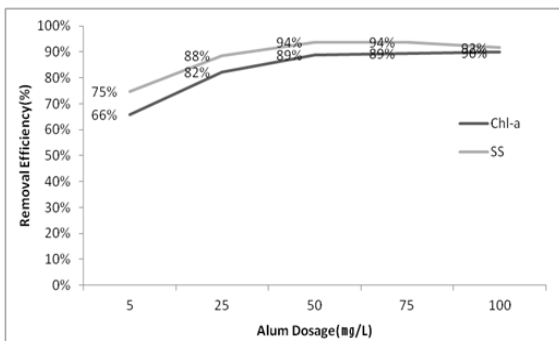


Fig. 1 Removal efficiency of SS and Chl-a against Alum dosage

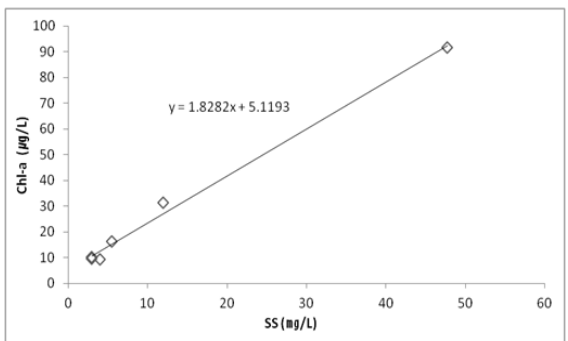


Fig. 2 Correlation between SS and Chl-a

3.2 Alum 주입량에 따른 총 유기물 및 용존 유기물의 제거

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 응집제 주입량에 따라 총 유기물의 제거효율은 점차 증가하는 추세를 보이고 있으며 SS의 경우와는 매우 유사한 증가추세를 보이고 있다. 이는 조류제거로 인한 입자성 유기물의 제거로 나타나는 결과로 사료된다. 반면 용존 유기물의 제거효율의 증가추세는 총유기물과 입자성 유기물의 제거효율과는 다른 형태를 보이고 있다. 이는 응집침전공정에서 용존 유기물의 제거가 일어나고 있음을 나타낸다. 응집침전공정에 의한 용존 유기물의 제거는 이미 많은 연구자들에 의해 보고된 바가 있다. 특히 이러한 결과는 Semmens 등(1980)의 연구결과와 일치한다. 이들은 응집침전공정에 의하여 입자성 물질의 제거가 좋은 유기물질의 제거를 결정하나 입자성 물질과 유기물질의 제거에는 차이가 있음을 지적하였다. Dempsey 등(1984)과 Reckhow 등(1984)은 alum에 의해 용존 유기물의 제거가 알루미늄 화학종의 착화합물의 흡착 또는 반응 그리고 전하중화에 의해 일어난다고 보고하고 있다. 따라서 용존 유기물의 제거는 응집제 주입량과 응집공정에서의 반응 pH가 중요한 인자로 작용한다. 본 실험에서 DOC의 alum 주입량에 따라 효율이 증가되는 것은 알루미늄 착화합물의 흡착과 전하중화에 의해서 제거되었음을 알 수 있다. 이러한 용존 유기물의 제거는 응집제의 주입량에 증가함에 따라 거의 양론적으로 증가될 것이라고 예상된다. 한편 UV₂₅₄는 용존 유기물을 구성하는 탄소결합의 불포화정도를 나타내는 척도이다. 이는 친수성 물질의 존재하는 정도를 파악하고 응집공정 적용 시에 제거 가능한 정도를 파악하는데 유리할 수 있다고 알려져 있다. 이러한 용존 유기물의 특성은 pH 변화에 따라 변화하는데 이는 응집 pH 조건이 용존 유기물의 제거특성에 영향을 줄 수 있음을 나타낸다. Fig. 4의 실험결과에서처럼 pH의 변화에 따라 용존 유기물의 제거효율이 달

라지는 것으로 확인되었다. DOC의 제거율은 pH 5에서 최대로 나타났으며 pH가 상승함에 따라 점차 제거율이 감소하였다. 또한 pH 4에서도 제거효율이 감소하는 것으로 나타났다. Elisabeth 등(1997)은 pH가 용존 유기물의 특성뿐만 아니라 알루미늄의 응집특성에도 영향을 준다고 하였다. 이러한 실험 결과는 낮은 pH에서는 알루미늄의 용해도가 증가하여 불용성 알루미늄 수산화물을 형성하지 못하였기 때문이며 높은 pH에서는 유기물의 특성 변화에 따라 응집침전으로 제거되기 어려운 친수성 물질이 증가되었기 때문이라 판단된다. 따라서 용존 유기물의 제거는 alum 주입량뿐만 아니라 pH에 의해서 결정될 수 있을 것으로 판단된다. 한편 alum의 최적 응집 pH는 6.3~7.5로 보고되어 있으며 용존 유기물의 제거를 위해서는 고액 분리가 가능한 최적 pH를 찾아야 할 것이다.

3.3 분말 활성탄의 주입량에 따른 SS 와 용존 유기물의 제거

사용된 분말활성탄은 석탄계 분말활성탄으로써 진비중이 1.9~2.3이므로 수중에 투입 후 교반하지 않을 경우 침전될 수 있는 성질을 가지고 있다. 본 실험에서는 급속교반에서 alum 주입 3분 후에 분말활성탄을 주입하여 SS 및 유기물의 제거효율을 확인하였다. 활성탄은 상대적으로 큰 비표면적을 가지고 있으므로 alum 주입 이전에 투입하는 경우 SS 제거를 위해 주입되는 alum의 소모량을 증가시킬 수 있다. 따라서 본 실험에서는 알루미늄 화학종이 착화합 반응에 의해 수화물을 형성하여 SS의 표면전하를 충분히 감소시킬 수 있는 시간인 3분 후에 활성탄을 주입하였다. 또한 주입된 활성탄과 전하중화된 SS성분들은 이후 고분자 유기 응집제에 의하여 응결(flocculation)하도록 하였다. 활성탄의 접촉시간은 10분으로 하고 이후 고분자 유기응집제를 주입하여 완속 교반 후 침전시켰다.

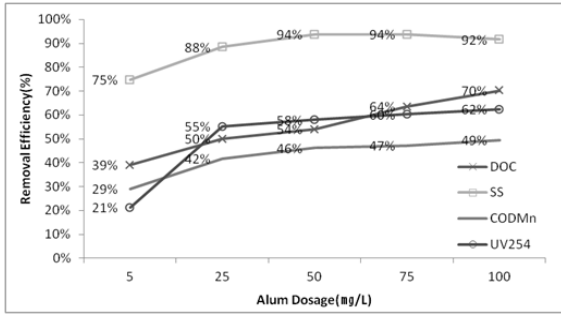


Fig. 3. Removal efficiency of SS, COD_{Mn}, DOC and UV₂₅₄ against Alum dosage

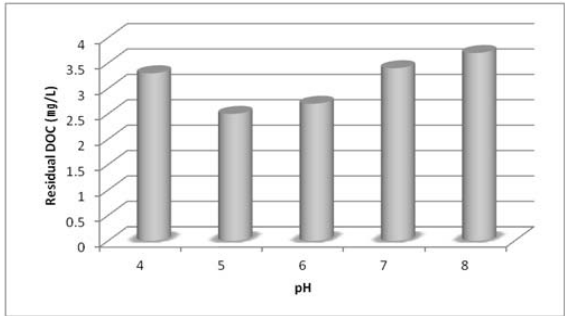


Fig. 4. Residual DOC concentration of effluent against pH adjustment

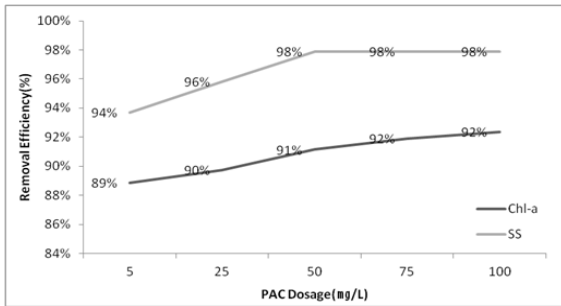


Fig. 5 Removal efficiency of SS and Chl-a against PAC dosage

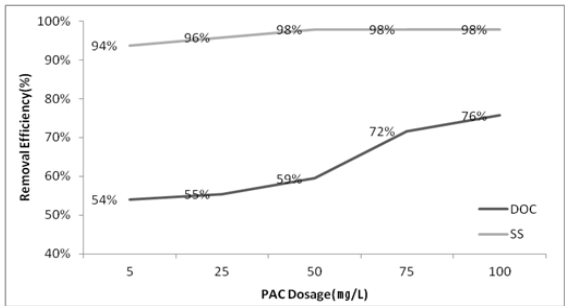


Fig. 6 Removal efficiency of SS and DOC against PAC dosage

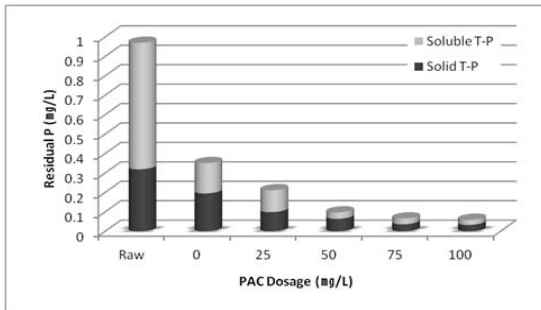


Fig. 7 Residual phosphorus concentration against PAC dosage

Fig. 5에 나타난 바와 같이 응집교반 후 침전 계면의 형성은 alum 단독 주입보다 크게 감소하였고 그에 따라 침전효율이 증가하여 SS의 제거율이 증가하였다. 이는 분말 활성탄의 주입으로 응집과정에서 생성되는 floc의 밀도를 증가시켜 floc의 침전속도 및 슬러지의 계면을 상당히 압축

시킬 수 있었기 때문이라 사료된다. 또한 활성탄의 흡착 과정은 일부 조류 세포의 자발적 파괴로 인해 수중으로 유출된 일부 세포성분을 제거할 수 있으므로 Chl-a의 제거효율이 활성탄 주입량에 따라 증가되었다.

이러한 활성탄의 흡착은 이후 용존 유기물의 제거와도 관계가 있으며 Fig. 6의 결과에서도 활성탄 주입량에 따라 DOC의 처리효율이 증가함을 알 수 있었다.

3.4 분말활성탄 주입량에 따른 인의 제거

분말활성탄의 주입으로 인한 제거율의 향상은 인의 제거에서도 나타남을 확인하였다. Alum의 주입량을 50 mg/L를 주입하고 분말활성탄의 주입량을 0~100 mg/L로 변화시켰을 때 처리수 내의 용존성 인과 입자성 인의 농도를 확인하였다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 분말활성탄 주입량

에 따라 용존성 및 입자성 인의 제거율이 점차 증가하는 것을 나타내고 있다. 입자성 인의 제거는 SS의 제거율에 따라 증가되었을 것으로 사료된다.

Elisabeth(1997)와 Hsu(1980)의 보고에 의하면 일반적인 인의 제거 기작은 alum 내에 포함되어 있는 알루미늄 금속염이 수중의 인산염과 결합하여 불용성 입자를 형성함으로써 침전되는 것으로 보고되었다. 이러한 불용성 입자의 생성 반응에서 금속염은 용존성의 인산염 이온과 수중에 OH⁻이온간에 경쟁관계에 있으며 이들은 모두 불용성 물질을 생성하게 된다. 인의 제거반응에서 금속염은 일부 착화합 반응에 의하여 용존성 물질로 남아있게 되며 인의 처리효율에 영향을 미치게 된다. 또한 응집과정 중 생성된 불용성 알루미늄 수화물은 일부 인산염을 흡착 제거할 수 있다고 알려져 있다.

본 실험에서 alum의 주입과 동시에 알루미늄 염은 수중의 수화반응(hydrolysis)에 의해 물 분자와 리간드를 형성하고 수중에 수산화이온이 치환되면서 고분자화가 진행된다. 이때 수중의 인산염은 알루미늄 리간드와 결합을 하게 되며 불용성입자가 형성되게 되는데 일부는 용존성의 착화합물을 형성함으로써 수중에 잔류하게 된다. Gillberg(2003)와 Fong(1969)는 자신의 연구에서 일부 생성된 불용성 입자는 콜로이드를 형성함으로써 처리수 내의 인의 농도를 높일 수 있다고 보고하였다. 따라서 활성탄의 주입은 반응 중에 생성된 착화합물을 흡착할 수 있는 표면을 제공함으로써 잔류하는 용존성 Al-PO₄-OH의 착화합물을 제거하며 일부 잔류하는 알루미늄과 인산염의 콜로이드성 성분을 흡착한다. 따라서 alum에 의한 인의 제거에서 용존성의 인산염과 알루미늄 염이 결합하여 불용성 물질을 형성하는 일련의 과정에서 형성되는 착화합물 및 콜로이드성 입자는 처리수 내에 인의 농도를 높이는 원인이 되며 활성탄 주입은 이들 물질을 제거하여 처리수 내의 인의 농도를 상당히 감소시키는 역할을 할 수 있다고 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 부영양 호소를 개선하기 위하여 수중에 존재하는 조류 응집침전 특성을 파악하고 용존 유기물 및 인의 제거 방법을 제안하고자 하였다.

연구결과 응집침전공정에서 사용된 alum의 주입량은 용존 유기물의 제거에 영향을 미치며 pH에 따른 용존유기물의 특성변화에 따라 적정 응집 pH는 용존 유기물의 제거특성을 개선할 수 있을 것으로 판단된다. 활성탄 주입 응집공정에서 사용된 활성탄은 응집보조제로서 응집과정에서 형성된 floc의 침강성을 증가시키고 슬러지의 부피를 감소시켜 고액분리를 원활하게 할 수 있다. 또한 큰 비표면적을 가지고 있는 활성탄은 용존 유기물을 흡착하고 인 제거 과정에서 생성되는 콜로이드성 물질 및 용존성 착화합물을 흡착할 수 있음을 확인하였다.

따라서 활성탄 주입 응집침전 공정은 입자성 물질의 침전성 개선은 물론 용존 유기물과 인의 제거를 증가시킬 수 있어 부영양화 호소수의 처리를 위한 처리 공정으로 제안할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 인천대학교 교내 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Dempsey, Brian A., Ganho, Rui M. and O' Melia Charles R., 1984. The Coagulation of Humic Substances by Means of Aluminum Salts. J. AWWA, 76(4). 141~150
- Elisabeth G and Roland G., 1997. Phosphorus Removal from Wastewaters: Experimental and Theoretical Support for Alternative

- mechanism. Wat. Res. 31(2). 328~338
- Fong D-W and Grunwald., 1969. Kinetic Study of Proton Exchange between the $Al(OH_2)_6^{3+}$ Ion and Water in Dilute Acid. Participation of Water Molecules in Proton Transfer. J. Amer Chem Soc 91(10): 2413~2422.
- Gillberg L, Hansen B, Karlsson I, Nordströmm EA & Pålsson A., 2003. Water Treatment. Helsingborg Sweden, Kemira Kemwater. 115~150.
- Hsu, P. H. 1980. Interaction between aluminum and Phosphate in Aqueous Solution. Environmental Science and Technology. 14. 537~541 (1980)
- Jeer, Sanjay, et al. 1997. Nonpoint Source Pollution: A Handbook for Local Government, No. 476. Washington, D.C.: American Planning Association, December 1997. pp. 31.
- Reckhow, David A and Singer, Philip C., 1984 The Removal of Organic Halide Precursors by Preozonation and Alum Coagulation, JAWWA 76(4). 151~157
- Semmens, Michael J. and Field K., 1980. Coagulation: Experiences in Organic Removal. J. AWWA, 72(8). 476~483
- 논문접수일 : 2012년 07월 05일
 - 심사의뢰일 : 2012년 07월 08일
 - 심사완료일 : 2012년 11월 02일