J. Korean Soc. Environ. Eng., 38(8), 428~434, 2016
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.8.428
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

티타늄계열응집제를 이용한 하수 내 인 제거

Phosphorus Removal from Municipal Wastewater Using Ti-based Coagulants

신소연 · 김종호* · 안종화†
So-Yeon Shin · Jong-Ho Kim* · Johng-Hwa Ahn†

강원대학교 환경공학과 · *전남대학교 응용화학공학부
Department of Environmental Engineering, Kangwon National University
**Department of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University*

(Received June 10, 2016; Revised June 30, 2016; Accepted July 19, 2016)

Abstract : This study evaluated the efficacy of Ti-based coagulants on phosphorus (P) removal from municipal wastewater and compared them with Al-based coagulants. Jar test experiments were performed at various chemical doses and OH/Ti molar ratio (B value). The higher the intial phosphate (PO_4-P) concentration, the lower the [Ti]/[P] to reach a residual concentration below 0.2 mg P/L. Removal efficiencies of total phosphorus increased with an increased coagulant dose but decreased after the efficiencies reached their maximum value regardless of coagulant or B value. On the other hand, PO_4-P removal showed an increasing trend with an increased coagulant dose, reaching the plateau value under large coagulant dose conditions for both Ti- and Al-based coagulants regardless of B value. The chemical dose of Ti-based coagulants was approximately twice higher than that of Al-based coagulants with the same P-removal efficiency. The coagulation efficiency was influenced by different B values.
Key Words : *Municipal Wastewater, OH/Ti Molar Ratio, Phosphorus, Poly Titanium Chloride, Ti-based Coagulant*

요약 : 본 연구에서는 하수 내 인 제거 시 티타늄계열 응집제의 인 제거특성을 알아보기 위해 알루미늄계열 응집제와 비교하였다. Jar-tester를 이용하여 다양한 OH/Ti 몰비(B값)의 응집제를 투여하여 실험을 진행하였다. 초기 인 농도가 증가할수록 처리 후 PO_4-P 농도가 0.2 mg P/L 이하에 도달하기 위한 [Ti]/[P]는 감소하였다. T-P 제거효율은 응집제 주입량이 증가할수록 높아졌지만, 최고 제거효율에 도달한 후에는 B값에 관계없이 감소하였다. 반면에 PO_4-P 제거율은 최고점에 도달한 후 B값에 상관없이 일정하게 유지하는 경향이 나타났다. 동일한 인 제거효율에서 Ti계열 응집제의 주입량은 Al계열 응집제보다 약 2배정도 높았다. 또한, Ti계열 응집제의 B값에 따라 인제거효율에 영향을 미쳤다.
주제어 : 하수, OH/Ti 몰비, 인, 폴리티타늄클로라이드, 티타늄계열 응집제

1. 서 론

인은 주로 생활하수, 산업폐수 내에 존재하며 부영양화의 원인이며, 부영양화는 수중의 산소를 소비해 수중생물을 죽게 하고 물을 부패시키는 등 수질을 악화시킨다. 2012년부터 환경부는 공공수역의 생태계 보전을 목적으로 공공하수 처리시설의 방류수 수질기준 중 총인(total phosphorus, T-P)을 I지역(처리용량 500 m^3 이상)기준 0.2 mg/L로 강화하였다.[1] 따라서 총인제어를 위해 알루미늄, 철 등 응집제의 사용이 늘어나고 있는 실정이다.[2]

일반적으로 인 응집에 사용되는 알루미늄계열, 철염계열 응집제는 금속염이다. 금속염 응집제는 응집 후 잔류 이온이 수중에 존재하게 된다.[3] 알루미늄의 경우 생체 내 축적될 경우 신경계질환을 일으킬 수 있는 가능성이 있는 것으로 알려져 있으며,[4] 철염의 경우에는 어류 등에 영향을 미치는 등 환경에 2차 오염을 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다.[5] 또한 기존 응집제들은 많은 하수슬러지를 발생시키는 문제점을 가지고 있다.[6] 기존 응집제가 현재까지 인체 및 환경에 큰 영향 없이 사용되어지고 있으나, 만일 이러한 문제점이 대두되었을 때 기존 응집제를 신속히 대체할 방안에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

티타늄계열 응집제는 이러한 기존 응집제들의 문제점을 보완할 수 있는 물질로 제시되고 있다.[7,8] 티타늄은 환경에서 발생되는 티타늄 및 티타늄화합물과 독성에 대한 데이터들은 현재수준에서 일반인들의 건강에 위험이 되지 않는다고 보고하고 있으며,[9] 인체 골격, 생물의학 장비 등으로 사용할 정도로 생체에 대해 거부반응이 없고, 안정적이며 환경과 인체에 유해성이 크지 않은 물질로 설명되고 있다.[10,11] 따라서 현재 많이 사용되고 있는 알루미늄계열의 응집제에 비해 안정적이라 판단한다. 또한 티타늄계열의 응집제는 응집 후 응집슬러지를 소성하여 이산화티타늄(TiO_2)으로 재활용 가능하며 기존 응집제들과 유사한 제거효율을 가지고 있어 티타늄계열의 응집제에 대한 다양한 연구가 이루어지고 있다.[12~14]

기존 알루미늄계열, 철염계열 응집제들은 poly aluminium chloride (PAC), poly ferric chloride (PFC) 등과 같은 폴리머 응집제가 개발되어져왔다. 폴리머 응집제는 단위체 응집제에 비해 제거효율이 좋으며 응집 후 잔류 이온농도가 낮고 응집 후 pH가 적게 감소하는 장점이 있다.[15] 티타늄계열 응집제 역시 폴리머 응집제에 대한 연구가 이루어지고 있

† Corresponding author E-mail: johnghwa@kangwon.ac.kr Tel: 033-250-6357 Fax: 033-254-6357

지만 유기물, 탁도 등의 제거에 초점을 맞춰 왔으며,[16,17] 인 제거에 대한 연구는 본 연구진을 제외하고 국내외에서 찾아 볼 수 없다. 따라서 본 연구에서는 인 제거에 초점을 맞추어 기존 응집제(alum, PAC)와 티타늄계열의 응집제($TiCl_4$, poly titanium chloride (PTC))를 비교하며 티타늄계열응집제를 하수에 적용하였을 때 인 제거특성을 제시하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 실험방법

실험에 사용한 하수는 A시 하수종말처리장의 2차침전지 방류수를 사용하였다. 채취한 하수는 균질화 후 4 L 용기에 담아 냉동보관(-20℃)하였고, 실험 시 실온에서 해동하여 사용하였다. 티타늄계열의 응집제는 $TiCl_4$ (20 wt%, (주)빛과 환경, 대한민국)와 PTC((주)빛과 환경, 대한민국)를 사용하였다. PTC-sodium carbonate (PTC-S C)는 합성 시 sodium carbonate를 사용하였고, PTC-hydrogen peroxide (PTC-HP)는 합성 시 hydrogen peroxide를 사용하여 제조된 것이다. PTC-SC의 OH/Ti비는 0.3-0.8, PTC-HP의 OH/Ti비는 0.3-3.0으로 제조되었다. 기존응집제는 알루미늄계열의 alum과 PAC (17.4 wt% as Al_2O_3, OH/Al molar ratio = 0.45, A 제조사, 대한민국)을 사용하였다. Alum은 황산알루미늄(51-57 wt%, Yakuri Pure Chemials CO., LTD, Japan)을 Al_2O_3 8 wt%로 제조하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 Jar-tester는 6개의 패들로 이루어져있으며 교반속도 조절이 가능한 Jar-tester (FC6S, Velp scientifica, Italy)를 사용하였다. 동일한 시료량(500 mL)에서 인 제거실험을 진행하였고, Jar-test 처리조건은 1분 동안 급속교반(120 rpm) 후, 20분 동안 완속교반(30 rpm)을 거쳐 30분 동안 침전하였다.[18]

$TiCl_4$와 alum의 비교 실험은 1차 시료를 사용하였다(Table 1). 초기 인 농도에 따른 인 제거효율에 대한 실험은 2차 시료가 사용되었으며 인 농도를 조절하기 위하여 K_2HPO_4 (98%, 대정화금, 대한민국)를 1,000 mg P/L의 인 stock용액을 제조하여 하수에 주입하여 연구하였다. 폴리계열 응집제를 사용한 실험은 3차 시료를 사용하였다.

Table 1. Characteristics of secondary clarifier effluent at a municipal wastewater treatment plant

Parameter	1st (Mar 9, 2015)	2nd (Jun 11, 2015)	3rd (Aug 21, 2015)
T-P (mg/L)	-	0.17±0.01[a]	1.72±0.07
PO_4-P (mg/L)	0.549±0.030	0.067±0.003	1.380±0.030
Alkalinity (mg $CaCO_3$/L)	130.0±1.4	53.0±0.1	28.6±0.1
pH	7.1±0.2	7.1±0.6	7.0±0.3
TOC (mg/L)	4.57±0.69	4.17±0.34	7.79±0.08
UV_{254} (cm^{-1})	0.127±0.001	0.101±0.001	0.125±0.001
SUVA (L/mg·m)	2.78	2.42	1.60
SS (mg/L)	5.00±0.60	9.33±0.29	13.95±1.32
VSS (mg/L)	2.60±0.01	7.17±0.14	10.25±0.82

[a]average ± standard deviation

2.2. 분석방법

인 농도는 Standard Methods에 준하여 T-P와 PO_4-P를 측정하였다. 알칼리도는 Standard Methods에 따라 적정법을 사용하였고, 응집실험 전, 후 pH (UB-10, Denver instrument, US)를 측정하였다. 시료 내 유기물질 변화를 알아보기 위해 dissolved organic carbon (DOC)와 파장 254 nm에서 자외선 흡광도(UV_{254})는 Standard Methods에 따라 측정하였다. Specific ultra violet absorbance (SUVA)는 UV_{254}와 DOC의 비율을 통해 나타내었다. Suspended solid (SS)는 GF/C를 이용하여 Standard Methods에 준하여 105℃에서 건조하였다. Volatile suspended solid (VSS)는 GF/C를 이용하여 여과 후 Standard Methods에 준하여 550℃에서 강열하였다.[19] 흡광도를 측정하기 위하여 UV-Vis spectrophotometer (Libra S60, Biochrom, UK)를 사용하였고, DOC는 total organic carbon (TOC) 분석장치(TOC-VCPH, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 응집제와 인의 몰 비는 주입된 응집제의 몰농도를 하수 내 인의 몰농도로 나눈 값으로 표현하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 대상하수 성상분석

1차 시료의 PO_4-P는 0.549 mg/L이고, 2차 시료의 T-P는 0.17 mg/L, PO_4-P는 0.067 mg/L로 1, 3차 시료에 비해 낮았고, 3차 시료의 T-P는 1.72 mg/L, PO_4-P는 1.380 mg/L였다 (Table 1). 1, 2, 3차 시료의 T-P 농도는 서울시 내 하수처리장 4개소의 2차 침전지 방류수 인 농도 범위 내에 있다.[20] 1차 시료의 알칼리도는 130 mg $CaCO_3$/L로 2, 3차 시료에 비해 높은 편이었으며 pH는 7.1이었다. 2차 시료의 알칼리도는 53.0 mg $CaCO_3$/L였고 pH는 7.1이었다. 3차 시료의 알칼리도는 28.6 mg $CaCO_3$/L였고 pH는 7.0으로 1, 2차 시료에 비해 알칼리도가 낮은 편이었다. 1, 2, 3차 시료의 알칼리도와 pH는 문헌에 제시된 2차 처리수 측정값 범위 내 (27-220 mg $CaCO_3$/L, pH 6.3-7.4)에 존재한다.[21]

3.2. $TiCl_4$와 alum을 이용한 PO_4-P 제거효율 비교

$TiCl_4$와 alum 모두 응집제의 농도가 증가할수록 응집 후 PO_4-P 농도가 감소하였다(Fig. 1(a)). $TiCl_4$의 경우 주입량이 0.05 mM ([Ti]/[P] = 2.5)일 때 응집 후 PO_4-P 농도는 0.19 mg/L다. Alum은 0.034 mM as Al([Al]/[P] = 2.0)일 때 응집 후 PO_4-P 농도가 0.19 mg/L로 측정되었다. 유기물, 탁도 등의 인자에 대해 연구한 선행연구에서는 동일한 제거효율을 얻기 위해서 $TiCl_4$와 기존응집제(alum, $FeCl_3$ 등)의 주입된 몰농도는 유사하였다.[22,23] 그러나 PO_4-P 제거의 경우 $TiCl_4$가 alum에 비해 약 1.5배의 몰농도로 주입될 때 유사한

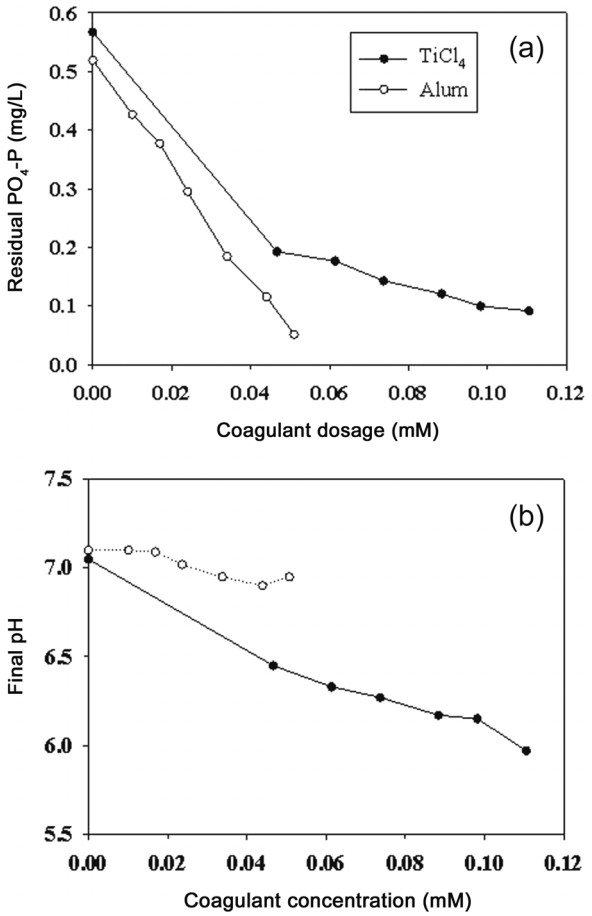

Fig. 1. Residual PO_4-P concentration (a) and final pH (b) with $TiCl_4$ and alum concentrations.

PO_4-P 제거효율을 나타냈다. 응집 후 pH의 경우 응집제 농도가 증가함에 따라 $TiCl_4$는 초기 pH 7.1에서 6.0로 감소하였고, alum은 7.2에서 6.9로 감소하였다(Fig. 1(b)). Alum에 비해 $TiCl_4$를 사용하였을 경우 최종 pH가 더 낮지만 5.8 이상으로 수질오염물의 배출허용기준(pH 5.8-8.6)에는 만족하였다.[24]

3.3. 하수의 초기 PO_4-P 농도에 따른 잔류 PO_4-P 농도

초기 PO_4-P 농도에 따른 PO_4-P 제거효율은 초기 PO_4-P 농도가 증가할수록 낮은 [Ti]/[P]에서도 높은 제거효율을 보였으며 응집 후 PO_4-P 농도가 0.2 mg P/L 이하에 도달하였다(Fig. 2). 1.0 mg P/L의 경우 [Ti]/[P]가 5.3일 때 처리 후 PO_4-P 농도는 0.162 mg P/L, 1.5 mg P/L은 [Ti]/[P]가 4.6일 때 0.140 mg P/L, 2 mg P/L은 [Ti]/[P]가 4.0일 때 0.199 mg P/L, 2.5 mg P/L은 [Ti]/[P]가 3.7일 때 0.028 mg P/L, 4 mg P/L은 [Ti]/[P]가 2.5일 때 0.052 mg P/L, 6 mg P/L은 [Ti]/[P]가 2.3일 때 0.024 mg P/L였다. 처리 후 PO_4-P 농도가 0.2 mg P/L 이하에 도달하기 위한 [Ti]/[P]는 초기 PO_4-P 농도가 증가할수록 감소하였다. $FeCl_3$를 이용한 선행연구의 경우 고농도(5-50 mg P/L)의 초기 인 농도를 사용하여 [Fe]/[P]를 1.0-2.0으로 증가시키며 실험을 진행하였다.[25] 본 실험결과와 유사하게 초기 인 농도가 높은 25 mg P/L의 경우 몰 비가 1.0에서 94.8%의 제거효율을 보였지만, 초기 인 농도가 낮은 5 mg P/L에서는 몰 비가 2.0에서 93.1%의 제거효율을 보여 초기 인 농도가 증가할수록 낮은 [Fe]/[P]에서도 높은 인 제거효율을 보임을 알 수 있다. 따라서 하수의 특성상 인 농도가 일정하지 않기 때문에 이를 고려하여 주입하는 응집제 양을 결정할 필요가 있다.

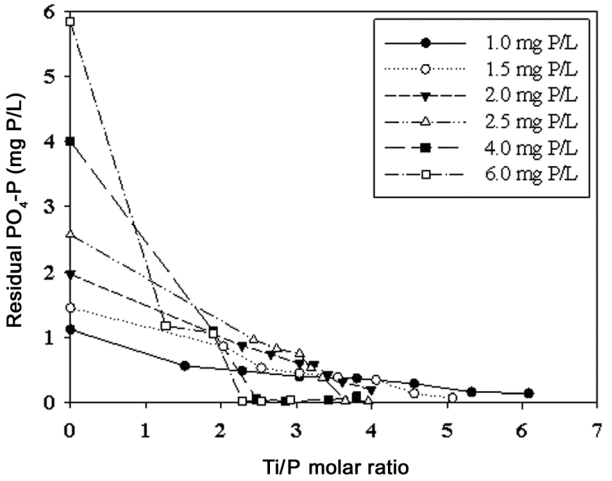

Fig. 2. Effect of initial PO_4-P concentration on residual PO_4-P concentration with Ti/P molar ratio.

3.4. Poly titanium chloride와 poly aluminium chloride을 이용한 인 제거효율 비교

3.4.1. Poly titanium chloride-sodium carbonate

PTC-SC와 PAC의 주입량이 증가할수록 T-P 제거효율은 증가하다가 감소하는 경향을 보이는(Fig. 3(a)) 반면에, PO_4-P 제거효율은 증가하다가 일정하게 유지하는 경향을 보였다(Fig. 3(b)). T-P 제거효율이 증가하다가 감소하는 경향을 보이는 이유는 응집제 농도가 증가하게 되면 시료의 알칼리도를 소모하게 되는데 시료의 알칼리도를 모두 소모하게 될 경우 응집성과 침강성이 저하되기 때문이다.[26,27] 즉, 응집제 농도가 필요 이상 주입할 경우 응집성과 침강성이 저하되어 시료가 탁도가 증가하여 T-P 제거효율이 감소한 것으로 판단된다.

T-P 제거효율의 경우 PAC은 0.077 mM에서 최대제거효율인 85.1%를 보였으며 PTC-SC는 OH/Ti비 0.3에서 0.126 mM일 때 75.8%, OH/Ti비 0.5에서 0.188 mM일 때 85.9%, OH/Ti비 0.8에서 0.181 mM일 때 87.2%로 최대제거효율을 보였다. OH/Ti비 0.8의 경우 가장 높은 T-P 제거효율을 보였으며 PAC보다 2.3배로 주입될 때 유사한 제거효율을 보였다. PO_4-P 제거효율의 경우 PAC은 0.08 mM에서 99.7%의 제거효율을 보이며 그 이상의 주입량에서는 제거효율이 더 이상 향상되지는 않았다. PTC-SC는 OH/Ti비에 관계없이 0.18 mM 이상의 주입량에서 PO_4-P가 94% 이상 제거되었다. 응집 후 pH는 응집제 농도가 증가할수록 PTC-SC의 경우 초기 pH 6.9에서 3.3 정도로 저하되었고 PAC의 경우

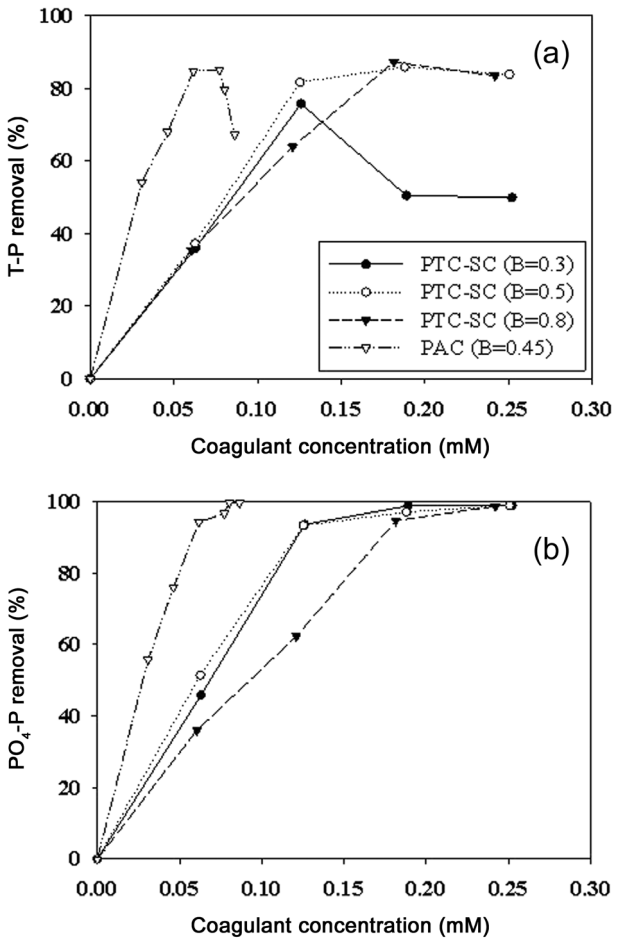

Fig. 3. Effect of OH/Ti molar ratio on TP removal (a) and PO_4-P removal (b) efficiencies with concentration of poly titanium chloridesodium carbonate compared with poly aluminium chloride (OH/Al molar ratio=0.45).

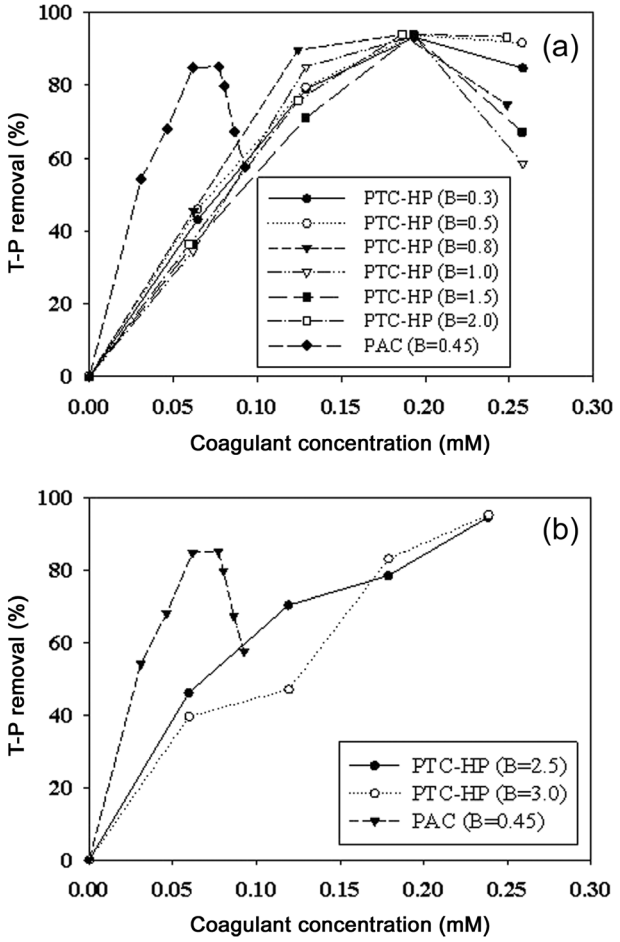

Fig. 4. Effect of OH/Ti molar ratio (0.32.0 (a) and 2.53.0 (b)) on TP removal efficiency with concentration of poly titanium chloridehydrogen peroxide compared with poly aluminium chloride (OH/Al molar ratio=0.45).

초기 pH 7.1에서 5.7로 저하되었다. PTC-SC를 사용하였을 때 PAC보다 최종 pH가 더 저하되었다. pH가 많이 저하되는 이유는 시료의 초기 알칼리도가 28.6 mg $CaCO_3$/L로 매우 낮아 알칼리도가 빨리 소모되어 pH가 급격히 저하되는 것으로 판단된다. 또한 1차 시료보다 3차 시료에서 인 농도가 높아 더 많은 응집제를 투여하였기 때문이다(Table 1). 이와 같은 경우 알칼리도의 조절 또는 응집 후 pH 조절이 필요할 수 있다.

3.4.2. Poly titanium chloride-hydro peroxide

PTC-HP도 주입량이 증가할수록 PTS-SC와 마찬가지로 T-P 제거효율은 증가하다가 감소하는 경향을 보였고(Fig. 4), PO_4-P 제거효율은 증가하다가 일정하게 유지하는 경향을 보였다(Fig. 5(a)). T-P 제거효율이 증가하다가 감소하는 경향을 보이는 이유는 3.4.1절의 결과와 마찬가지로 응집제 농도를 필요이상 주입할 경우 응집성과 침강성이 저하되어 시료가 탁도가 증가하여 T-P 제거효율이 감소한 것으로 판단된다. PTC-HP의 OH/Ti비 2.0 이하의 응집제는 T-P 제거효율이 0.18 mM 부근에서 94% 이상의 제거효율을 보였으며 OH/Ti비 2.5와 3.0은 0.24 mM에서 94.5%, 95.2%의 T-P 제거효율을 보였다. PAC의 경우 최고 T-P 제거효율이 85.1%였지만 PTC-HP는 최고 T-P 제거효율이 95.2%로 더 많은 주입량이 요구되었지만 PAC보다는 10% 높은 T-P 제거효율을 보였다. 이는 티타늄계열 응집제의 침강성이 알루미늄계열 응집제보다 좋아 상등수에 응집체들이 적게 존재하여 PTC-HP의 T-P 제거효율이 보다 높은 것으로 판단된다.

PTC-HP의 PO_4-P 제거효율의 경우 OH/Ti비 0.3-2.0은 주입농도 0.18 mM 부근에서 95% 이상 제거되었지만 OH/Ti비 2.5와 3.0은 주입량 0.24 mM 이상에서 96% 이상 제거되었다. 응집 후 응집제 농도가 증가할수록 초기 pH 6.9에서 3.3 정도로 저하되었다. 이는 3.4.1절과 같이 시료의 초기 알칼리도가 28.6 mg $CaCO_3$/L로 낮아 알칼리도가 빨리 소모되어 응집 후 pH가 많이 저하된 것으로 판단되며 1차 시료보다 3차 시료에서 인 농도가 높아 더 많은 응집제를 투여하였기 때문이다(Table 1). 이와 같은 경우 알칼리도의 조절 또는 응집 후 pH 조절이 필요할 수 있다.

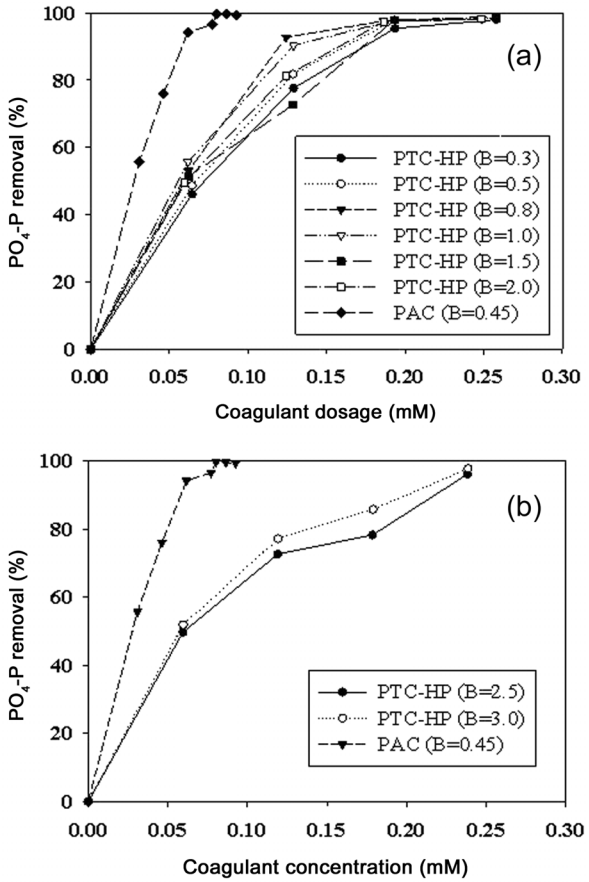

Fig. 5. Effect of OH/Ti molar ratio (0.32.0 (a) and 2.53.0 (b)) on PO_4-P removal efficiency with concentration of poly titanium chloridehydrogen peroxide compared with poly aluminium chloride (OH/Al molar ratio=0.45).

3.5. Poly titanium chloride의 OH/Ti비에 따른 응집 후 인 제거효율, dissolved organic carbon, UV_{254} 비교

PTC-HP의 경우 OH/Ti비가 낮을 때(0.3-0.8) OH/Ti비가 증가할수록 인 제거효율이 증가하는 경향을 보였지만, 전반적으로는 PTC-SC와 PTC-HP 모두 OH/Ti비가 증가할수록 인 제거효율이 감소하는 경향을 보였다(Fig. 6). PAC을 이용한 인 제거 관련 문헌[28~30]을 살펴보면 OH/Al비가 증가함에 인 제거효율이 감소하는 경향을 보였다. PTC-SC를 이용한 문헌[16]에서는 OH/Ti비가 증가함에 따라 탁도는 적정 OH/Ti비 이상에서 잔류 탁도가 증가하는 경향을 보였으며, DOC, UV_{254}는 OH/Ti비가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 경향을 보였다. PAC를 이용한 문헌[29]에서는 PAC의 OH/Al비가 증가할수록 OH가 Al과의 착화합물 형성으로 고분자성 Al종(예 : $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$)의 함량이 증가하는데 $AlPO_4$(s)와 같은 인의 침전물 형성에는 고분자성 화학종이 효과적이지 않다고 보고하였다. 티타늄계열 응집제도 마찬가지로 OH/Ti비가 증가할수록 고분자성 Ti종의 함량이 증가한다.[16] 따라서 알루미늄계열 응집제와 마찬가지로 고분자성 Ti종 보다 저분자성 Ti종이 인 제거에 보다 유리하기 때문에 적정 OH/Ti비를 초과하면 OH/Ti비가 증가할수록 인 제거효율이 감소한다고 판단된다. T-P 제거효율의 경우 PTC-HP 중 OH/Ti비 0.8인

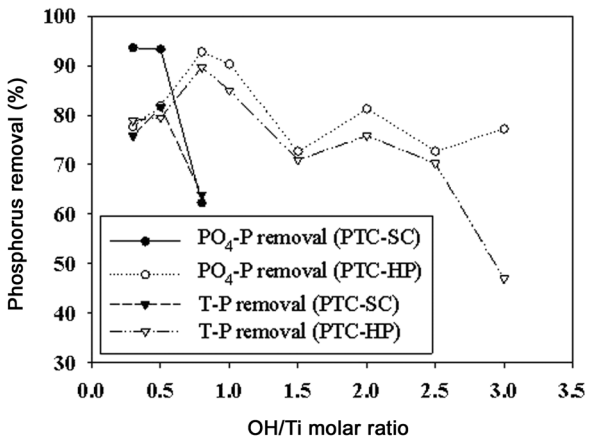

Fig. 6. Phosphorous removal efficiency with OH/Ti molar ratio at [Ti]=0.12 mM for poly titanium chloridesodium carbonate and -hydrogen peroxide.

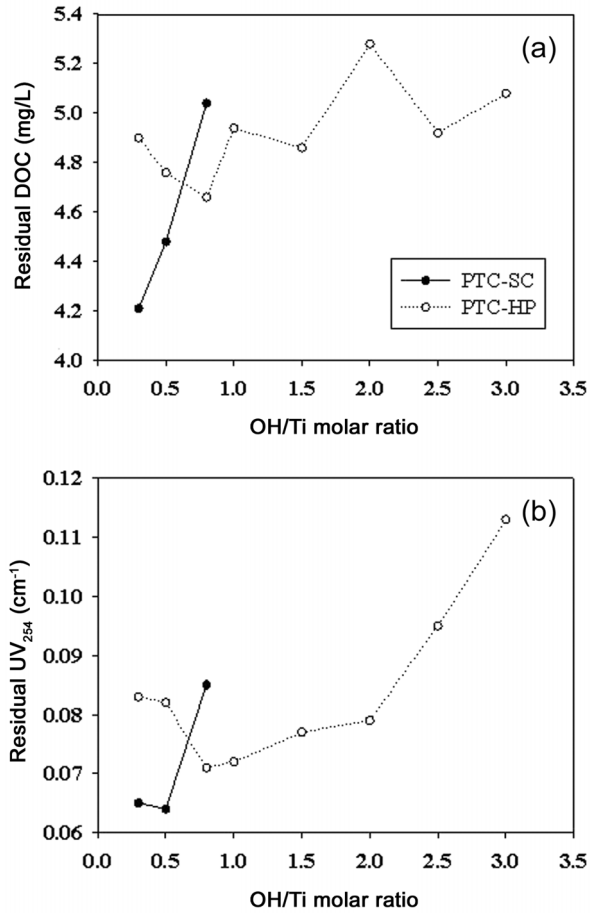

Fig. 7. Residual dissolved organic carbon (a) and UV_{254} (b) with OH/Ti molar ratio at [Ti] = 0.12 mM for poly titanium chloridesodium carbonate and hydrogen peroxide.

응집제에서 89.7%, PO_4-P 제거효율의 경우 PTC-SC 중 OH/Ti비 0.3인 응집제에서 93.6%로 제거효율이 가장 높았다. PTC-HP 중에서는 OH/Ti비 0.8인 응집제에서 PO_4-P 제거효율이 92.8%로 가장 높은 제거효율을 보였다. PO_4-P 제거효율에서는 PTC-SC중 OH/Ti비 0.3과 PTC-HP OH/Ti비 0.8이

PO_4-P 제거효율이 유사하였지만 PTC-SC의 OH/Ti비 0.3인 응집제의 T-P 제거효율이 PTC-HP의 OH/Ti비 0.8인 응집제에 비해 14% 정도 낮아 PTC 중 인 제거에 있어 가장 우수한 응집제는 PTC-HP OH/Ti비 0.8이라고 판단된다.

PTC-SC와 PTC-HP 모두 동일한 응집제 농도에서 OH/Ti비가 증가할수록 응집 후 DOC 농도(Fig. 7(a)), UV_{254} (Fig. 7(b)) 등은 대체적으로 증가하는 경향을 보였다. Zhao[16]와 Zhao[17]는 OH/Ti비가 증가할수록 중합체의 안정성이 떨어져 응집제의 가수분해종이 분해되어 제거효율이 감소한다고 보고하고 있다. 따라서 OH/Ti비가 증가할수록 고분자성 Ti종이 불안정하여 응집에 참여하지 못하고 분해되어 DOC 농도와 UV_{254}가 증가한다고 판단된다. PTC 주입량(0.12 mM)을 고정하였을 때 응집 후 DOC 농도는 PTC- SC 중 OH/Ti비 0.3에서 가장 낮았다. 잔류 UV_{254}는 PTC-SC 중 OH/Ti비 0.5에서 가장 낮았다. PTC-HP는 OH/Ti비 0.8에서 잔류 DOC 농도와 UV_{254} 모두 가장 낮았다.

4. 결 론

$TiCl_4$는 [Ti]/[P]가 2.5일 때 응집 후 PO_4-P농도가 0.19 mg/L였으며, 초기 인 농도가 증가할수록 처리 후 PO_4-P 농도가 0.2 mg P/L 이하에 도달하기 위한 [Ti]/[P]는 감소하였다. PTC-SC 중 OH/Ti비 0.5와 0.8은 PAC에 비해 2.3배의 농도로 주입될 때 87%로 유사한 T-P 제거효율을 보였다. OH/Ti비 2.0 이하인 PTC-HP 응집제는 PAC에 비해 2.3배의 농도로 주입될 때 94%의 T-P 제거효율을 보였다. PTC-HP 중 OH/Ti비 3.0, 주입농도 0.24 mM에서 95.2%로 가장 높은 T-P 제거효율을 보였으며 PAC보다 10% 높은 T-P 제거효율을 보였다. PTC-HP에서 적정 OH/Ti비 이상 증가할수록 T-P, PO_4-P 제거효율 모두 감소하는 경향을 보였으며 잔류 DOC 농도, UV_{254} 등은 증가하는 경향을 보였다. 응집제 농도를 동일하게 주입하였을 때 PTC-HP 중 OH/Ti비가 0.8인 조건에서 인 제거 효율이 가장 높았다. 따라서 티타늄계열의 응집제를 하수의 인 제거에 적용 가능할 것으로 판단된다.

Acknowledgement

본 연구는 환경부의 환경정책기반공공기술개발사업에서 지원받았습니다.

KSEE

References

1. Ministry of Environment, Water Quality and Ecosystem Conservation Act(2014).
2. Kim, S. J. Lee, J. H., Cho, H. S., Chung, I. Y., Jin, Y. H., Kim, S. H., Kim, H. S., Park, J. R., Lee, M. S., Han, H. J., Park, S. Y., Seong, K. S., Woo, M. H., Lee, S. H. and Yang, H. J., Characteristics of Residual Metals from Phosphorus Removal in Sewage Treatment Plants Around Paldang Lake, NIER-RP 2012-333, National Institute of Environmental Research (NIER), p. 1(2012).
3. Kim, S. H. and Cheon, C. H., "Variation in Aluminum Concentration During Water Treatment and Its Causes," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **17**(12), 1289~1297(1995).
4. Nayak, P., "Aluminium : Impacts and Disease," *Environ. Res., Section A*, **89**, 101~115(2002).
5. Vuorinen, P., Keinanen, M., Peuranen, S. and Tigerstedt, C., "Effects of Iron, Aluminium, Dissolved Humic Material and Acidity on Grayling (*Thymallus thymallus*) in Laboratory Exposures, and a Comparison of Sensitivity with Brown Trout (*Salmo trutta*)," *Boreal Environ. Res.*, **3**, 405~419(1999).
6. Kim, J. B., Park, H. J., Lee, K. W., Jo, A. R., Kim, M. W., Lee, Y. J., Park, S. M., Lee, K. Y., Shon, H. K. and Kim, J. H., "Application of Ti-salt Coagulant and Sludge Recycling for Phosphorus Removal in Biologically Treated Sewage Effluent," *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **51**(2), 257~262(2013).
7. Shon, H. K., Vigneswaran, S., Kim, I. S., Cho, J., Kim, G. J., Kim, J. B. and Kim, J. H., "Preparation of Titanium Dioxide (TiO_2) from Sludge Produced by Titanium Tetrachloride ($TiCl_4$) Flocculation of Wastewater," *Environ. Sci. Technol.*, **41**(4), 1372~1377(2007).
8. Upton, W. V. and Buswell, A. M., "Titanium Salts in Water Purification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**(8), 870~871(1937).
9. World Health Organization (WHO), http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc24.htm(1982).
10. Mishnaevsky, Jr. L., Levashov, E., Valiev, R. Z., Segurado, J., Sabirov, I., Enikeev, N., Prokoshkin, S., Solov'yov, A. V., Korotitskiy, A., Gutmanas, E., Gotman, I., Rabkin, E., Psakh'e, S., Dluhoš, L., Seefeldt, M. and Smolin, A., "Nanostructured Titanium-Based Materials for Medical Implants: Modeling and Development," *Mater. Sci. Eng.*, **81**, 1~19 (2014).
11. Sun, Y., Zhou, G., Xiong, X, Guan, X., Li, L. and Bao, H., "Enhanced Arsenite Removal from Water by $Ti(SO_4)_2$ Coagulation," *Water Res.*, **47**, 4340~4348(2013).
12. Wu, Y.-F., Liu, W., Gao, N.-Y. and Tao, T., "A Study of Titanium Sulfate Flocculation for Water Treatment," *Water Res.*, **45**(12), 3704~3711(2011).
13. Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H., Cao, B. and Kim, J. H., "Coagulation Characteristics of Titanium (Ti) Salt Coagulant Compared with Aluminum (Al) and Iron (Fe) Salts," *J. Hazard. Mater.*, **185**, 1536~1542(2011).
14. Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H., Kim, J. H., Yue, Q. Y. and Wang, Y., "Floc Characteristics of Titanium Tetrachloride ($TiCl_4$) Compared with Aluminum and Iron Salts in Humic Acid-Kaolin Synthetic Water Treatment," *Sep. Purific. Technol.*, **81**, 332~338(2011).
15. Han, S. W. and Kang, L. S., "Comparison of PACl with Al (III) Coagulants in Water Treatment and its Characterization," *J. Korea Soc. Water Qual.*, **15**(3), 345~352(1999).
16. Zhao, Y. X., Phuntsho, S., Gao, B. Y., Huang, X., Qi, Q. B., Yue, Q. Y., Wang, Y., Kim, J. H. and Shon, H. K., "Pre-

paration and Characterization of Novel Polytitanium Tetrachloride Coagulant for Water Purification," *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 12966~12975(2013).

17. Zhao, Y. X., Phuntsho, S., Gao, B. Y., Yang, Y. Z., Kim, J. H. and Shon, H. K., "Comparison of a Novel Polytitanium Chloride Coagulant with Polyaluminium Chloride: Coagulation Performance and Floc Characteristics," *J. Environ. Manage.*, **147**, 194~202(2015).
18. Shin, S., Kim, J. and Ahn, J., "Optimization of $TiCl_4$ Concentration and Initial pH for Phosphorus Removal in Synthetic Wastewater," *J. Korean Soc. Water Environ.*, **31**(6), 619~624(2015).
19. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation (APHA, AWWA, and WEF), Standard Method for the Examination of Water & Wastewater, 22nd Edition, American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation, Washington D. C., USA(2012).
20. Kim, C. M., Gil, H. K., Shim, M. H., Cho, H. Y., Park, C. H., Lee, M. Y. and Eo, S. M., "Water Quality and Ecotoxicity Assessment of Sewage Treatment Centers in Seoul," *Report of Seoul Metropolitan Government Res. Inst. Public Health and Environ. (S.I.H.E)*, **48**, 173~182(2012).
21. Kim, Y., Chang, I. S. and Lee, D. R., "Design Considerations of Reuse Treatment Facility for the Secondary Effluent from municipal Wastewater Treatment Plant," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **25**(8), 946~954(2003).
22. Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Shon, H. K., Kim, J. H., Yue, Q. Y. and Bo, X. W., "Anionic Polymer Compound Bioflocculant as a Coagulant Aid with Aluminum Sulfate and Titanium Tetrachloride," *Bioresour. Technol.*, **108**, 45~54(2012).
23. Zhao, Y. X., Gao, B. Y., Zhang, G. Z., Phuntsho, S. and Shon, H. K., "Coagulation by Titanium Tetrachloride for Fulvic Acid Removal: Factors influencing Coagulation Efficiency and Floc Characteristics," *Desalination*, **335**, 70~77 (2014).
24. Ministry of Environment, Emission Standard of Water Pollution(2014).
25. Tran, N., Drogui, P., Blais, J. F. and Mercier, G., "Phosphorus Removal from Spiked Municipal Wastewater using Either Electrochemical Coagulation or Chemical Coagulation as Tertiary Treatment," *Sep. Purific. Technol.*, **95**, 16~25(2012).
26. Banu, R. J., Do, K. U. and Yeom, I. T., "Phosphorus Removal in Low Alkalinity Secondary Effluent using Alum," *Environ. Sci. Technol.*, **5**(1), 93~98(2008).
27. Kim, S. S., Kim, H. J., Lee, K. S. and Cho, J. H., "A Study on the Treatment of Domestic Wastewater by using Coagulant," *J. Korea Soc. Environ. Admin.*, **19**(2), 61~66(2013).
28. Diamadopoulos, E. and Vlachos, C., "Coagulation-Filtration of a Secondary Effluent by Means of Prehydrolyzed Coagulants," *Water Sci. Technol.*, **33**(10), 193~201(1996).
29. Han, S. W. and Kang, L. S., "Removal Mechanism of Phosphorus in Wastewater Effluent using Coagulation Process," *J. Korean Soc. Environ. Eng.*, **32**(8), 774~779(2010).
30. Zouboulis, A. I. and Tzoupanos, N. D., "Polyaluminium Silicate Chloride-A Systematic Study for the Preparation and Application of an Efficient Coagulant for Water or Wastewater Treatment," *J. Hazard. Mater.*, **162**, 1379~1389(2009).