

화학적 응집을 이용한 생물학적 돈분폐수 처리수의 색도제거

박노백 · 서태경 · 최우영 · 전항배[†]

충북대학교 환경공학과

(2008년 8월 28일 접수, 2008년 10월 30일 채택)

Removal of Color from a Biological Piggery Wastewater Treatment Effluent by Chemical Coagulation

Noh-Back Park · Tae-Kyeong Seo · Woo-Young Choi · Hang-Bae Jun[†]

Department of Environmental Engineering, Chungbuk National University

ABSTRACT : This study was to evaluate the optimum conditions for chemical coagulation to remove color from the effluent of a piggery wastewater treatment process. The DOC concentration in the effluent was about 227.3 mg/L, color was 2,430 CU, turbidity was 22.1 NTU, and UV₂₅₄-absorbance was 3.7 cm⁻¹. The fractions of hydrophobic, transphilic, and hydrophilic substance of the effluent was about 55.3%, 17.4%, 27.3% respectively. Also, molecular weight cut-off(MWCO) of below 0.5 K, 0.5 K to 1 K, 1 K to 10 K, 10 K to 30 K, and over 30 K were 74.2%, 7.3%, 5.5%, 7.1%, and 5.9% respectively. SCD(streaming current Detector) was used to find out the optimum pH values and coagulant dosages. The optimum dosages and pH of Al³⁺ were 5.84 mM and 5.3, while those of Fe³⁺ were 9.25 mM and 5.0, respectively. At optimum conditions of coagulation, color removal efficiencies for aluminium sulfate and ferric chloride were as high as 91.9 and 98.7%, respectively. Chemical coagulation showed good performance to remove color from on biologically treated piggery wastewater.

Key Words : Piggery Wastewater, Coagulation, SCD(Streaming Current Detector), Color

요약 : 돈분폐수 처리수의 색도를 제거하기 위해 최적의 응집 조건에 대하여 평가하였다. 유출수의 용존 유기 탄소 농도는 227.3 mg/L, 색도는 2,430 CU, 탁도는 22.1 NTU, 그리고 UV₂₅₄는 3.7 cm⁻¹이었다. 유출수의 소수성 유기물은 55.3%, 반친수성 유기물은 17.4%, 그리고 친수성 유기물은 27.3%로 세분화하였다. 또한, 겔보기 분자량 분포는 0.5 K 이하, 0.5~1 K, 1~10 K, 10~30 K 및 30 K 이상은 각각 74.2%, 7.3%, 5.5%, 7.1% 및 5.9%이었다. 최적의 pH 및 응집제 주입량을 결정하기 위해 유동전류계를 사용하였다. 황산알루미늄과 염화 제 2철의 최적 응집제 주입량 및 pH는 각각 5.84 mM, pH는 5.3이며, 9.25 mM, pH는 5.0이었다. 최적의 응집 조건에서 황산알루미늄과 염화 제 2철은 각각 91.9%와 98.7%로 높은 색도 제거 효율을 얻었다. 생물학적 처리를 거친 돈분폐수는 화학적인 응집으로 색도제거에 좋은 성과를 보여주었다.

주제어 : 돈분폐수, 응집, 유동전류계, 색도

1. 서론

축산폐수는 유기물질, 질소 및 인과 같은 오염물질의 농도가 높아 심각한 수질오염 물질로 인식되고 있다.¹⁾ 축산폐수는 발생량 기준으로 총 폐수발생량의 0.9%에 불과하나, 부하량이 큰 고농도 유기성 폐수로 분류되고 있으며, 하천의 수질악화와 호소의 부영양화를 초래하는 원인이 되고 있다.²⁾

축산폐수는 대부분 생물학적 공정에 의해 처리되고 있으나, 방류수에는 생물학적으로 분해하기 어려운 유기물 복합체와 미생물의 생화학적 반응에 의한 중간 생성물 등으로 인해 색도를 띠게 된다. 천연유기물질(Natural Organic Matter ; NOM)은 기본적으로 리그닌의 분해로 생성된 탄닌

(tannin), 휴믹산(humic acid), 펄빅산(fulvic acid) 등으로 구성되어있다.³⁾ 이러한 갈색의 색도 유발 물질들은 심미적으로 불쾌감을 유발하여, 인근주민들에게 악취와 함께 민원의 대상이 되고 있고, 색도의 증가로 인한 광투시도 감소 등으로 호소의 자정능력을 감소시키는 요인이 되고 있다.⁴⁾ 또한 정수처리공정에서의 약품투입량 증가와 특히, 소독부산물 생성 원인이 될 수 있다.^{5~8)}

따라서 생물학적 2차 처리수내에 존재하는 색도와 난분해성 유기물질을 3차 처리하기 위한 방법으로 흡착, 막분리, 고급산화공정(Advanced Oxidation Process ; AOP) 및 화학적 응집 등의 물리 화학적 공정에 대한 연구가 수행되어 왔다.^{9~11)}

화학적 응집은 무기응집제 또는 고분자중합체(polymer)를 이용하여 콜로이드성 입자와 색도를 띠는 난분해성 유기물을 전기적 불안정화를 유도함으로써 흡착 및 응집과정을 통해 제거하는 공정이다. 그러나 난분해성 유기물과 색도제

[†] Corresponding author
E-mail: jhbcb@cbnu.ac.kr
Tel: 043-261-2470

Fax: 043-271-7976

거는 대상원수의 성장과 화학적 특성 등에 따라 각각의 제거효율과 최적 운전조건이 상이하게 나타난다. 화학적 응집공정은 비교적 높은 제거효율을 보이지만, 운전 및 유지관리의 기술적 어려움, 경제적 비효율성 등으로 인하여 적용에 어려움을 겪고 있는 실정이다.^{12~16)}

한편, 대상 원수 내의 콜로이드성 입자 또는 용존성 유기물의 작용기(functional group)는 일반적으로 음으로 하전되어 있어 침전에 의해 잘 제거되지 않는 특성을 가지고 있다. 수화물 입자들의 전하밀도를 간접적으로 측정할 수 있는 SCD(streaming current detector)는 응집조건을 결정하는데 활용되고 있으며,¹⁷⁾ Dentel은 SCD값이 전기영동도나 제타포텐셜과 밀접한 선형적 관계가 있음을 밝혔고, 재현성이 뛰어나다는 것을 입증한 바 있다.¹⁸⁾ 따라서 응집제 주입률을 증가시키며 SC를 측정함으로써 다가의 양이온성 금속염에 의해 색도물질을 정전기적으로 중화시키는 적정 주입률을 결정할 수 있다. 칼슘과 같은 2가 금속염은 색도 유발물질과 흡착하여 humate 또는 fulvate 등과 같은 착화합물(complex)을 형성시켜 응집효율을 향상시킬 수도 있다.¹⁹⁾

본 연구에서는 돈분폐수의 생물학적 2차 처리수내 색도 성분을 제거하기 위한 화학적 응집 방법에 대하여 연구하였다. 화학적 응집에서 pH 및 응집제(황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$), 염화 제 2철($FeCl_3 \cdot 6H_2O$)) 주입률이 색도제거에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한, SCD (streaming current detector)를 이용하여 최적 응집조건을 도출하였으며, 최종적으로 응집 및 침전공정에 의한 색도제거 효율을 관찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 원수 성상

본 연구에 사용된 대상시료는 고농도 돈분폐수를 생물학적 혐기-호기성(TPAD-BNR)공정²⁰⁾으로 처리한 최종 유출수이다. 유출수의 유기물 농도는 각각 TCOD 513.3, SCOD 446.5, DOC 227.3 mg/L이었다. 반면에 BOD₅는 평균 10.9 mg/L로 상대적으로 낮았다. 이는 돈분폐수의 고도처리 과정에서 생물학적으로 이용 가능한 유기물은 대부분 제거되

었기 때문이다. 사용한 시료의 색도는 2,430 CU (color unit)이었으며, 기타 시료의 성상은 Table 1과 같다.

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. XAD를 이용한 유기물 분류

상용화된 XAD 수지를 이용하여 유기물을 분리하기 전에 수지 자체에 함유된 유기물을 제거하기 위한 세척을 수행하였다. 0.5 N-NaOH, 메탄올, acetonitrile, 메탄올의 순서로 세척하였고, 이를 다시 충전된 수지의 5 bed volume 이상이 되도록 충분한 양의 0.1 N-NaOH, 0.1 N-HCl 용매를 이용하여 연속적으로 세척하였다. 용매를 이용한 세척이 끝난 수지는 메탄올 슬러리 상태로 유리 관(column)에 충전하여 증류수를 이용하여 유출액의 DOC 농도가 0.5 mg/L 이하가 될 때까지 세척하였다.

원수 시료 100 mL를 입경 0.45 μm 막여과지(membrane filter)로 여과한 후, 1.0 N-HCl을 사용하여 pH 2.0 이하로 조절하였다. 이 때 pH 1.0 미만에서 유기물을 분리하는 것은 산이 침투되어 유기물과의 반응으로 인해 혼합물이 형성되거나 구조상의 변화가 발생하여 분석결과에 영향을 줄 수 있으므로 pH 1 미만이 되지 않도록 하였다.²¹⁾

Fig. 1은 XAD 수지를 이용하여 친수성(hydrophilic), 반친수성(transphilic), 소수성(hydrophobic) 유기물을 분류하기 위한 실험 장치를 나타내었다.³¹⁾ XAD-7 및 4 수지를 내경 1 cm, 높이 25 cm의 칼럼에 각각 15 cm 정도 충전하였다. 이 때 원수 시료 100 mL를 XAD 수지가 충전된 유리관에서 유출속도 1 mL/min으로 유지시키면서 통과시켰다. XAD-7 수지를 통과한 유출수를 연속적으로 XAD-4 수지에 통과시킨 후 최종 유출수를 친수성 유기물로 구분하였다. 각 수지에 흡착된 유기물은 0.1 N-NaOH 100 mL를 이용해 탈착시켜 XAD-7 수지에서 흡착되었던 유기물을 소수성 유기물로 구분하였다. 마찬가지로 0.1 N-NaOH 100 mL를 이용해 XAD-4 수지에서 흡착된 부분을 반친수성 유기물로 구분하였다. 또한, 최적 응집 조건일 때 같은 방법으로 친수성, 반친수성, 소수성 유기물을 분리하여 제거 거동을 관찰하였다. Table 2는 실험에 사용된 XAD 수지의 물리화학적 특성이다.³¹⁾

Table 1. Characteristics of the effluent from the two-phase anaerobic digestion - biological nitrogen removal (TPAD-BNR) process²⁰⁾

Parameter	Concentration	Average
Color Unit (CU)	2170.0~2690.0	2430.0
TCOD (mg/L)	493.8~532.1	513.3
SCOD (mg/L)	443.9~449.0	446.5
BOD ₅ (mg/L)	7.8~14.1	10.9
DOC (mg/L)	216.6~237.9	227.3
Turbidity (NTU)	21.7~22.5	22.1
pH	8.4~8.7	8.6
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	3.4~3.9	3.7
SUVA (L/mg · m ⁻¹)	1.57~1.64	1.61

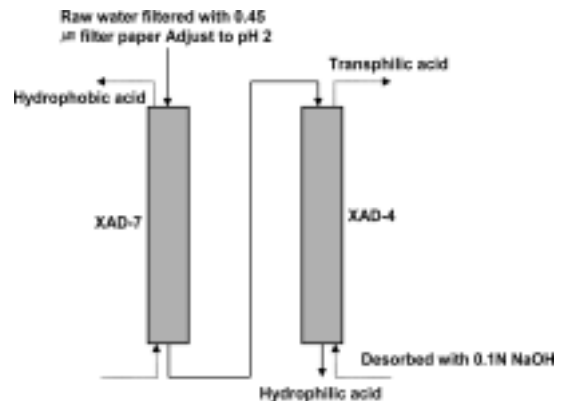


Fig. 1. Schematic diagram of natural organic matter (NOM) fractionation with XAD-resin.

Table 2. Physical characteristics of the resins used for classification of the organic matters³¹⁾

Resin	Chemical Nature	Dry Density (g/mL)	Surface Area (m ² /g)	Pore Dia. (Å)	Mesh Size	Pore Vol. (mL/g)
XAD 7	Acrylic Ester (moderate polarity)	1.24	450	90	20 ~ 60	1.14
XAD 4	Hydrophobic Polyaromatic	1.08	725	40	20 ~ 60	0.98

2.2.2. Stirred Cell을 이용한 겔보기 분자량(Apparent molecular weight) 분포

Fig. 2는 원수 중의 유기물의 분자량 분포를 분석하기 위한 Stirred Cell 장치이다. 박테리아 등의 부유성 물질을 제거하기 위하여 시료 50 mL를 0.45 μm 막여과지로 여과하였다. 여과된 시료를 50 mL Stirred Cell (Series 8200, Amicon)에 주입하고 질소가스 압력 55 psi에서 교반시키면서 분자량별 분획을 수행하였다. 이 때 막 표면의 겔(Gel) 분극화 현상을 방지하기 위하여 자력회전막대(magnetic bar)로 시료를 혼합하면서 실험을 진행하였다.

분획 분자량이 30 K, 10 K, 1 K 및 0.5 K로써 큰 막(YM 30)부터 작은 크기(YC 0.5)순으로 순차적으로 여과시키고 각각의 여과수 시료 중 일부는 분석을 위해 채취하였다. 나머지는 계속하여 여과를 수행함으로써 유기물 분석을 통하여 정량화하는 연속 한외여과(series ultrafiltration)방법을 이용하였다.²²⁾ 또한, 동일한 방법을 이용하여, 최적 응집 조건일 때 분자량 분포별 제거효율을 분석하였다.

2.2.3. 유동전류계(SCD)를 사용한 색도제거의 pH 범위와 응집제 주입량 결정

SC(streaming current)는 수중에 존재하는 입자표면에 형성된 전기적 이중층에서 분산층을 기계적으로 파괴하여 전기적 인력에 의해 잡혀있는 이온들을 분리시키고, 분산층 밖의 평형상태에 있는 배경용액의 이온과의 농도차이에 의해 발생하는 전류를 의미한다. 이 전류를 정류하여 측정하는 기기가 SCD(streaming current detector)이다.¹⁷⁾ 구조적으로 Sampling Chamber와 실린더 내에 왕복 운동하는 피스톤, 센서 그리고 신호증폭기로 구성된다. SCD는 수중에서 pH와 응집제 주입량 등의 변화에 따른 입자의 전하밀

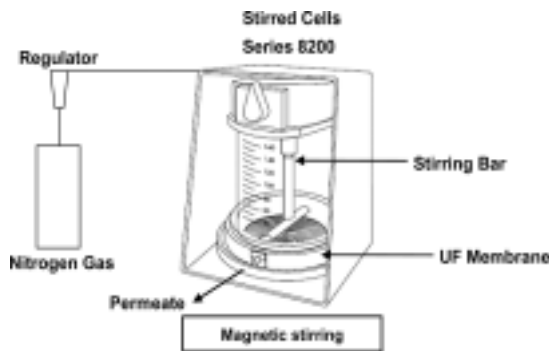


Fig. 2. Schematic diagram of ultrafiltration apparatus.

도를 측정함으로써 빠르고 간편하게 응집의 최적 조건을 찾을 수 있다는 장점이 있다.²³⁾

본 실험에서는 500 mL 비이커에 시료를 주입하고 비이커에 SCD 전극을 담근 후 pH 범위와 응집제 주입량 등을 변화시키며 SC 값의 변화를 관찰하였다. 응집제는 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃ · 14H₂O)과 염화 제 2철(FeCl₃ · 6H₂O)을 각각 10%로 조제하여 사용하였으며, pH는 10 N-NaOH 및 10 N-HCl을 사용하여 조절하였다.

2.2.4. Jar-test를 이용한 색도제거의 최적 응집제 주입량 및 최적 pH 결정

Jar-test를 이용하여 응집에 의한 생물학적 처리수의 색도제거를 관찰하였다. Jar-Tester(WiseStir™, USA)와 2 L 용량의 jar (Phipps & Bird, USA)를 이용하였다. Jar의 규격은 11.5×11.5×21(W×L×H) cm³이었으며 수면으로부터 10 cm 아래의 밸브에서 샘플을 채취하여 분석하였다. Jar-test에 사용된 임펠러의 규격은 7.62×2.54(W×L) cm²이었다. Jar-test는 응집제 주입과 동시에 180 rpm(200 s⁻¹)에서 1분간 급속교반, 45 rpm(20 s⁻¹)에서 15분간 완속교반 후에 30분간 침전을 수행하고 수질분석을 위해 시료를 채취하였다.

2.3. 분석 방법

DOC는 시료를 0.45 μm 막여과지(membrane filter)로 여과한 후, TOC (TOC-V CPH, SHIMADZU Co., Japan) 분석 기기로 정량화하였다. SC값은 Coagulant Charge Analyzer (CCA3100, Chemtrac)를 사용하였다. pH(Orion 420A+, Thermo), 색도(DR 2010, Hach Co.) 및 탁도(2100P, Hach Co.)를 측정하였으며, 기타 COD, BOD 등의 분석항목은 Standard methods에 준하여 실험하였다.²¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 돈분폐수 처리수 내 유기물질 분자량분포와 특성 분석

Table 3은 돈분폐수를 생물학적 2차 처리 과정을 거친 최종 유출수의 유기물을 친수성과 반친수성, 그리고 소수성으로 분리한 결과이다. 총 DOC 농도 중 친수성과 반친수성 유기물은 각각 62.1 mg/L(27.3%)와 39.6 mg/L(17.4%)를 차지하였다. 반면, 소수성 유기물이 125.5 mg/L로 55.3%를 차지하는 것으로 나타났다. 국내 상수원수 또는 하천수를 비롯하여 하·폐수, 분뇨, 축산폐수처리장에서 원수를 분석한 경우, 상수원수는 친수성 성분이 약 41~50%, 소수성 성분은 약 50~59%, 하천수는 친수성 성분이 약 22~53%, 소수성 성분이 47~78%, 하·폐수의 경우 친수성 성분이 약 40~43%, 소수성 성분이 약 57~60%였으며, 축산·분뇨처리장은 친수성 성분이 약 26.4~29%, 소수성 성분이 약 70.9~73.7%로 소수성 성분이 친수성 성분 보다 높은 비율을 차지하고 있다고 보고되고 있다.²⁴⁾ 반면, 본 연구에서 생물학적 처리를 거친 돈분폐수의 경우, 기존 선행

Table 3. Fractionation of dissolved organic matters in the treated piggery wastewater

Fraction	DOC Concentration (mg/L)	Distribution (%)
Hydrophilic	62.1	27.3
Transphilic	39.6	17.4
Hydrophobic	125.5	55.3

연구에 비해 상대적으로 소수성 성분이 약 17% 정도 낮게 나타났다. 소수성 성분은 대체로 화학적 응집에 의해 잘 제거되는 것으로 알려져 있고, 생물학적 폐수처리 유출수에는 미분해된 유기물질이 포함되어있기 때문에 축산·분뇨처리장에 비해 친수성 및 반친수성 성분이 높은 것으로 사료된다.

Table 4는 한외여과장치를 이용하여 원수의 분자량 분포를 분석한 결과이다. 돈분폐수의 생물학적 2차 처리수를 0.45 μm 막여과기로 여과한 후, 분자량 분획(MWCO)범위 30 K, 10 K, 1 K 및 0.5 K인 막으로 분리하였다.

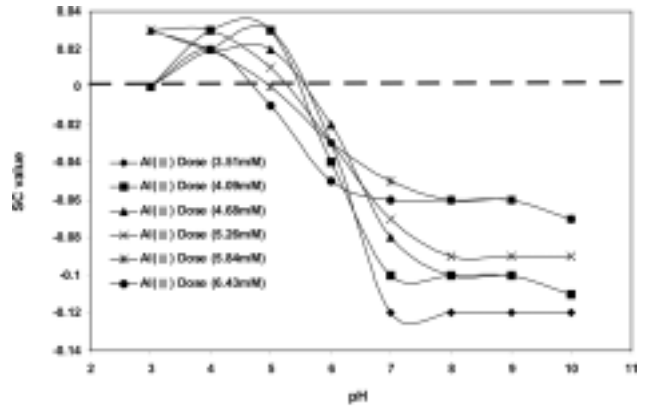
분자량 분포 분획 실험 시 초기 DOC의 농도는 250.5 mg/L 이었고 분자량 분획 후 측정된 DOC 농도의 합이 273.7 mg/L로 DOC 기준으로 오차는 약 9.3%이었다. 분자량 30 K 이상, 30~10 K, 10~1 K, 1~0.5 K 및 0.5 K 이하의 DOC 농도는 각각 16.1, 19.5, 15.2, 19.9 그리고 203.0 mg/L이었다. 여기서, 분자량 500 이하의 저분자 유기물이 약 74.2%로 원수의 대부분을 차지하고 있음을 알 수 있었다. Gourdon 등은 축산폐수나 침출수의 생물학적 처리 후 분자량 분포특성이 달라지는 것은 고분자 유기물이 저분자 유기물로 전환되기 때문이라고 하였다.²⁵⁾ 또한 Gagnon 등도 고분자 유기물이 생분해에 기인하여 저분자 유기물이 증가된다고 보고하였다.²⁶⁾

Table 4. Molecular weigh distribution of raw water

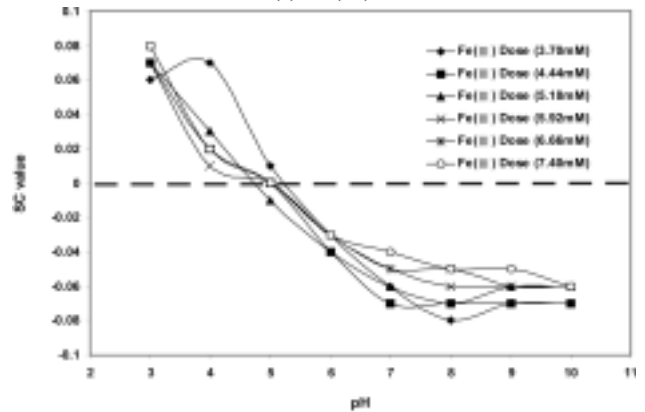
Molecular size (Dalton)	DOC Concentration (mg/L)	Distribution (%)
> 30K	16.1	5.9
10 - 30K	19.5	7.1
1 - 10K	15.2	5.5
0.5 - 1K	19.9	7.3
< 0.5K	203.0	74.2

3.2. SCD를 이용한 pH 및 주입량 범위 결정

Fig. 3은 황산알루미늄(aluminium sulfate, Al(III))과 염화 제 2철(ferric chloride, Fe(III))의 주입량과 pH 변화에 따른 SC 값을 측정된 결과이다. 황산알루미늄의 경우 약 pH 3과 5.6에서 SC 값이 0 (PZC, point of zero charge) 근처였고, 그 pH 사이에서는 양(+)의 값을 갖는 것으로 나타났다. 반면, pH 6 이상에서는 모두 SC 값이 감소하기 시작했다. 또한 약 pH 5와 7사이에서 SC 값이 급격히 변화하는 것을 볼 수 있는데, 이는 황산알루미늄을 이용할 때 응집이 가능한 pH 범위가 좁다는 것으로 해석할 수 있다. SC 값이 0 근처인 pH 5와 6 사이가 응집을 위한 최적 pH 범



(a) Al(III)



(b) Fe(III)

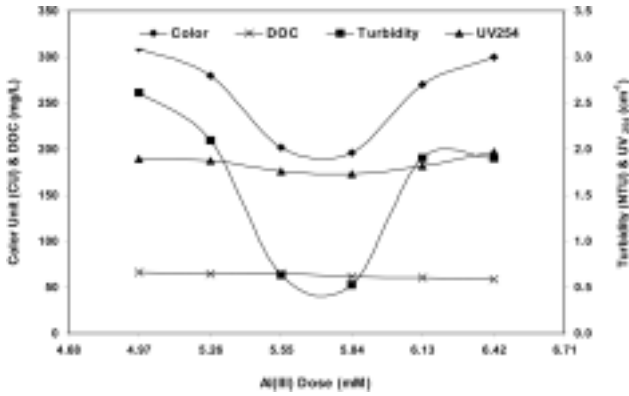
Fig. 3. SC value at different pH value using (a) Al(III) and (b) Fe(III).

위를 알 수 있다. 이는 자연유기물질을 제거하기 위한 제색응집 또는 강화응집(enhanced coagulation)의 pH 조건이 5.5~6.5이라는 문헌상의 결과와 잘 일치하고 있다.²⁷⁾

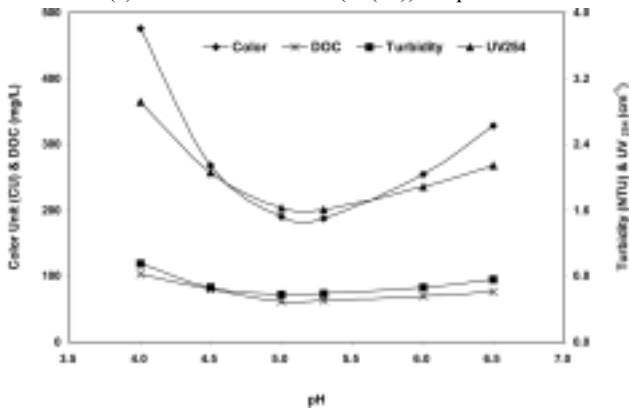
염화 제 2철의 경우 pH 4와 5 사이에서 SC값이 0에 근접하여 응집의 최적 pH범위인 것을 확인할 수 있었다. 또한 염화 제 2철을 이용할 경우, 황산알루미늄에 비해 pH 변화에 따른 SC값이 0 근처에서 SC 값의 변화폭이 상대적으로 작았다.

3.3. 최적 pH 및 응집제 주입량 결정

Fig. 4, 5는 응집제 종류별 pH 및 응집제 주입율에 따른 색도 및 탁도제거 특성을 나타낸 것이다. SC 값을 분석하여 결정한 최적 pH 범위와 응집제 주입율에서 Jar-test를 이용하여 색도 및 유기물 제거거동을 관찰하였다. 먼저 pH를 앞에서 도출한 최적 pH값으로 고정하고 황산알루미늄(aluminium sulfate, Al(III))과 염화 제 2철(ferric chloride, Fe(III))의 주입율에 따른 색도제거효율을 관찰하였다. 원수의 색도와 탁도, UV₂₅₄ 그리고 DOC는 각각 2,430 CU(color unit), 22.1 NTU, 및 3.7 cm⁻¹, 227.3 mg/L이었다. 황산알루미늄의 경우, Jar-test 수행 후 주입율 5.84 mM에서 각각 처리수의 색도는 196 CU, 탁도는 0.53 NTU, UV₂₅₄는 1.73 cm⁻¹, 및 DOC는 61.2 mg/L로 가장 좋은 제거효율을 나타



(a) Aluminium sulfate (Al(III)) at pH 5.3



(b) Aluminium sulfate (Al(III)) Dose 5.84 mM

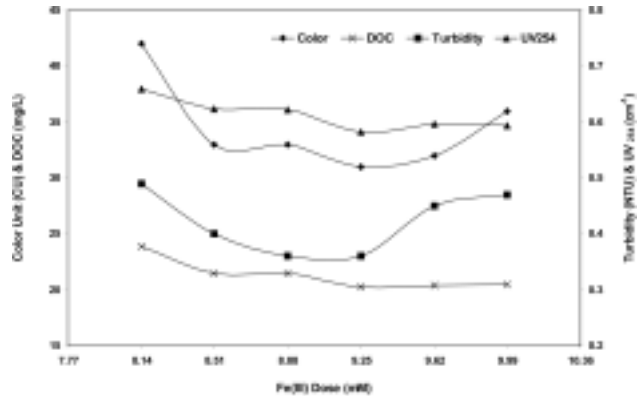
Fig. 4. Effects of coagulant dose on removals of color, dissolved organic matters and turbidity.

났다. 염화 제 2철은 주입율 9.25 mM에서 색도 31 CU, 탁도 0.36 NTU 및 UV₂₅₄ 0.58 cm⁻¹, DOC 20.24 mg/L를 나타냈다.

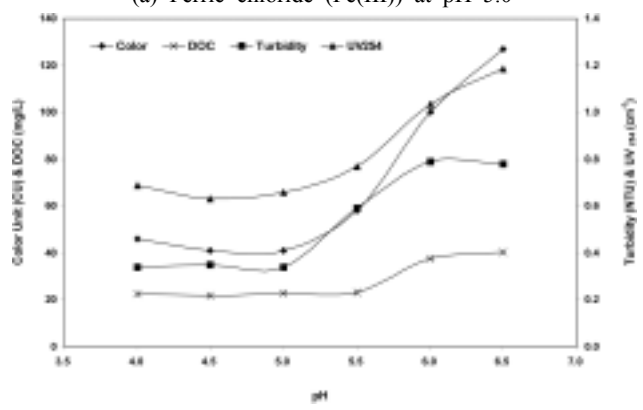
상기의 실험결과를 바탕으로 황산알루미늄과 염화 제 2철의 최적 주입율을 각각 5.84와 9.25 mM 고정하고, pH를 4.0~6.5 범위로 변화시키며 응집 실험을 수행하였다. 황산알루미늄과 염화 제 2철의 최적 응집 조건일 때, 각각 92%, 98% 이상의 높은 색도 제거율을 나타내었다. 최적 색도 제거율은 각각 pH 5.3(황산알루미늄), 5.0(염화 제 2철)에서 나타났고, 선행되었던 최적 응집제 주입량 결정 실험 결과와 일치하였다. 또한 황산알루미늄을 이용하였을 때 pH가 증가할수록 색도 제거율이 증가하다가 pH 5.3 이상부터 제거효율이 감소되는 경향을 나타내었고, 염화 제 2철은 pH 5.0 이상부터 색도제거율이 감소되는 경향을 나타내었다. 황산알루미늄을 사용하였을 경우 탁도 제거 효율이 증가하다가 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 동일한 pH 범위에서 SC 값의 변화를 관찰한 결과와 잘 일치하며, 이 범위에서 SC값이 다시 음의 값을 갖기 때문에 응집효율이 감소하고, 탁도의 재분산이 발생되기 때문으로 사료된다.

3.4. DOC 분자량 분포 및 친수성에 따른 응집특성

Table 5는 황산알루미늄(aluminium sulfate, Al(III))과 염화 제 2철(ferric chloride, Fe(III))의 최적 응집 조건 즉, 황



(a) Ferric chloride (Fe(III)) at pH 5.0



(b) Ferric chloride (Fe(III)) Dose 9.25 mM

Fig. 5. Effects of coagulant dose on removals of color, dissolved organic matters and turbidity.

산알루미늄은 주입량 5.84 mM, pH 5.3인 경우와 염화 제 2철의 경우 주입량 9.25 mM, pH 5.0일 때, DOC의 친수성과 반친수성, 그리고 소수성 성분의 응집실험 결과이다. 황산알루미늄과 염화 제 2철을 사용하였을 때 친수성과 반친수성은 70% 이상의 제거효율을 보였고 소수성은 약 90% 정도의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 이는 화학적 응집처리를 통해 생물학적으로 분해가 어려운 천연유기물질(NOM) 및 난분해성 유기물을 효과적으로 제거할 수 있다는 문헌의 결과와 일치하고 있다.²⁸⁾

Fig. 6은 황산알루미늄(aluminium sulfate, Al(III))과 염화 제 2철(ferric chloride, Fe(III))의 최적 응집 조건일 때 분자량 분포 변화를 나타낸 결과이다. Gary 등의 연구에서는 Colorado 강과 Grasse 강 등의 원수(pH 6.1~8.3, Non-Volatile TOC 2.54~8.27 mg/L)를 한외여과방법만을 사용하였을 때 고분자량의 물질은 약 100% 가까이 제거되었

Table 5. DOC removal of each of coagulation fractionation of dissolved organic matters after coagulation

Fraction	DOC Concentration (mg/L)		
	Raw water	Al(III) Coagulation	Fe(III) Coagulation
Hydrophilic	62.1	17.3	5.3
Transphilic	39.6	10.2	15.2
Hydrophobic	125.5	11.4	13.8

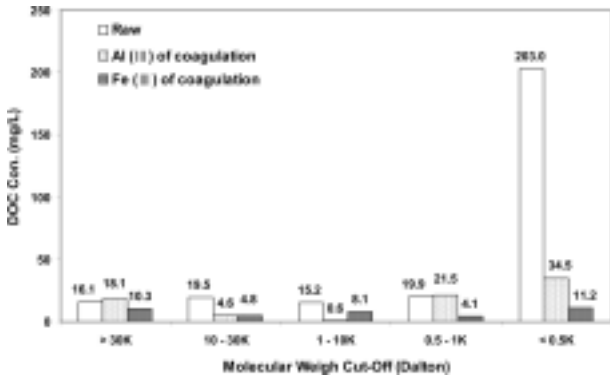


Fig. 6. At optimum conditions of coagulation molecular weight distribution of raw water.

지만, 0.5K 이하의 저분자량 물질은 약 7~45%의 낮은 제거효율을 나타냈다.²²⁾ 또한 국내의 명 등은 원수(pH 6.91~9.10, DOC 2.09~4.04 mg/L)로써 인공시료와 자연시료를 이용하여 1 K 이하의 저분자량 물질을 제거하기위해 급속 교반 120 rpm(1 min), 완속교반 20 rpm(20 min), 침전(30 min), 1.83 mM Fe³⁺/mM Al³⁺ 물비의 혼합응집제 30 mg/L를 주입한 물리·화학적 조건으로 pH 6.0과 7.5일 때 각각 27~35%, 10~25% 제거 효율을 보였는데 이는, 저분자량 물질이 물리·화학적으로 안정하여 잘 제거가 되지 않는다고 보고²⁹⁾되고 있는 반면, 본 연구에서는 고농도의 생물학적 처리를 거친 돈분폐수를 사용하여 저분자량 물질이 황산알루미늄과 염화 제 2철의 최적 응집조건에 의해 각각 83%, 94%의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 이는 원수 성상 및 조사 지역 그리고 계절변화에 따라 큰 차이를 보인다고 판단된다. 따라서 응집으로 저분자량의 유기물을 효과적으로 제거 하기위해서는 SCD를 이용하여 입자의 표면전하가 중화된 PZC 값을 찾아 최적 pH 및 응집제주입량 결정짓고, Jar-test 운전조건결정 및 pH 변화에 따른 영향 즉, 응집에 있어서 시료의 pH 변화는 가수분해 반응과 응집제의 화학적 성질을 변화시킴으로써 응집-응결조건이 변화하고 금속수산화물 생성을 크게 변화시켜 영향을 준다.³⁰⁾ 이에 따른 적절한 응집제 종류의 선택 및 주입량 결정과 그리고 알루미늄과 철의 용해도 변화와 같은 화학적인 변화 뿐 만 아니라 물에서 입자의 밀도, 점도와 같은 물리적인 변화를 일으키는 온도²⁹⁾ 등의 영향인자를 고려하여 생물학적 돈분폐수 처리수의 색도제거를 해야 할 것으로 생각된다.

4. 결론

생물학적 2차 처리를 거친 돈분폐수의 최종 유출수를 대상으로 화학적 응집을 이용하여 색도제거를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 생물학적으로 처리된 돈분폐수의 최종 유출수의 유기물 특성을 분석한 결과, 친수성과 반친수성 성분은 각각

27.3%, 17.4%를 차지하였고, 55.3%가 소수성 성분으로써, 소수성 성분이 친수성 성분 보다 높은 비율을 차지하고 있었다.

2) 유출수의 분자량 분포를 분석한 결과, 분자량 30 K 이상, 30~10 K, 10~1 K, 1~0.5 K 및 0.5 K 이하의 DOC 농도는 각각 16.1(5.9%), 19.5(7.1%), 15.2(5.5%), 19.9(7.3%) 그리고 203.0(74.2%) mg/L로써 0.5 K 이하의 저분자 유기물이 대부분을 차지하고 있었다.

3) SCD를 이용한 응집제의 최적 pH 및 응집제 주입량 결정은 실제 응집 실험 결과와 유사하였다. 황산알루미늄의 경우, SC값이 0에 근접한 pH 범위는 약 3과 5.6이었고, 응집실험 결과 pH 5.3에서 색도제거 효율이 가장 높은 것으로 나타났다. 반면, pH 6 이상에서 효율이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다.

4) SCD를 이용한 응집제의 최적 pH 및 응집제 주입량 결정 결과 염화 제 2철의 경우, pH 4와 5 사이에서 SC값이 0에 근접하였으며, 실제 응집실험 결과 pH 5.0에서 최대 색도제거효율을 보여주었다.

5) Jar-test 결과, 색도제거의 최적 주입율은 황산알루미늄의 경우 5.84 mM이었으며 제거효율은 91.9%이었다. 염화 제 2철의 경우에는 최적 주입율 9.25 mM에서 98.7%의 높은 색도제거효율을 얻을 수 있었다.

6) 최적 응집 조건일 경우 친수성과 반친수성 유기물은 70% 이상의 제거효율을 보였고 소수성은 약 90% 정도의 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 또한 황산알루미늄(5.84 mM, pH 5.3)과 염화 제 2철(9.25 mM, pH 5.0)에 의해 분자량 분포 0.5 K 이하의 저분자량 유기물이 각각 83%, 94%의 높은 제거효율을 보였다.

사사

이 논문은 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. 박완철, "축산폐수의 합리적인 처리방안 및 처리기술현황," Livestock Wastewater Symposium, Feb, pp. 23 (2001).
2. 조일형, 이내현, 장순웅, 안상우, 윤영환, 조경덕, "화학적 응집공정에서 요인배치 중심 합성설계법을 이용한 축산폐수의 COD 제거특성 평가 및 최적화 연구," *J. Korean Soc. Water Qual.*, **23**(1), 111~121(2007).
3. Vernon L. Snoeyink, David Jenkins, *Water Chemistry*, John Wiley & Sons, USA, pp. 232(1980).
4. 차재욱, 강선홍, 박종훈, "응집을 이용한 돈사폐수의 탁도 및 색도 제거," *한국물환경학회지*, **19**(3), 279~286(2003).
5. Khan, E., Babcock, R. W., Suffet, I. H., and Stenstorm, M. K., "Biodegradable dissolved organic carbon for indi-

- cation wastewater reclamation plant performance and treated wastewater quality,” *Water Environ. Res.*, **70**, 1033 ~ 1040(1998).
6. Siddiqui, M. S., Amy, G. L., and Murrhy, B. D., “Ozone enhanced removal of natural organic matter from drinking water source,” *Water Res.*, **31**, 3098 ~ 3106(1997).
 7. Oliver, B. G., “Dihaloacetonitriles in drinking water: algae and fulvic acid as precursors,” *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 80 ~ 83(1983).
 8. Peters, R. J. B., Leer, E. W. B., and de Galan, L., “Dihaloacetonitriles in Dutch drinking water,” *Water Res.*, **24**, 797 ~ 800(1990).
 9. 강준원, 이상준, 간은성, 박성범, 고창일, “H₂O₂/UV 공정을 이용한 난분해성 물질의 처리에 있어서 UV lamp별 처리특성,” 한국폐기물학회, **16**(2), 197 ~ 203(1999).
 10. 박대원, 김동건, 장원석, 고창일, “고정상 생물막 공법을 이용한 상수원수 전처리,” 한국물환경학회지, **18**(6), 647 ~ 655(2002).
 11. 박재홍, 고급 산화공법에 의한 유기안료폐수 난분해성 유기물과 색도제거, 부산대학교 대학원 석사학위논문, pp. 73 ~ 81(1998).
 12. 라덕관, 허동균, “응집을 이용한 매립지 침출수의 색도 제거,” 대한환경공학회지, **20**(5), 701 ~ 710(1998).
 13. Chudoda, J., “Quantative Estimation in COD of Refractory Organic Compounds Produced by Activative Sludge Micro-organism,” *Water Res.*, **19**, 37 ~ 45(1985).
 14. Fenton, H. J. H., “Oxidation of Tartanic Acid in the Presence of Iron,” *J. Chem. Soc.(Brit)*, **65**, 899(1894).
 15. Artan, N. and Orhon, D., “The Effect of Reactor Hydraulics on the Performance of Activated Sludge System. II-The Formation of Microbial Products,” *Water Res.*, **23**, 1511 ~ 1519(1989).
 16. Christian, H. M., “Wastewater Biofilters used for Advanced Treatment of Papermill Effluent,” *Water Sci. Technol.*, **40**(11-12), 101 ~ 108(1999).
 17. 전항배, 이영주, 채선하, “SCD를 이용한 알루미늄수화물의 하전 및 응집특성 평가,” 대한환경공학회지, **25**(4), 454 ~ 459(2003).
 18. Dentel, S. K., “Coagulation control in water treatment,” *Critical Reviews in Environmental Control*, **21**(1), pp. 41 ~ 135(1991).
 19. 한국수자원공사, 정수처리기술총람, pp. 7 ~ 27(2001).
 20. 박상민, 박노백, 서태경, 전항배, “2상 혐기성 소화공정에서 탈질반응이 산생성에 미치는 영향,” 대한환경공학회지, **30**(6), 628 ~ 636(2008).
 21. APHA, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th edition(1995).
 22. Gary, L., Amy, M. R., Collins, C. J., “Comparing gel permeation chromatography and ultrafiltration for the molecular weight characterization of aquatic organic matter,” *J. AWWA*, **79**(1), 43 ~ 49(1987).
 23. 전항배, 이준상, 이병두, “SCD를 이용한 Ca²⁺이온이 NOM 응집에 미치는 영향,” 대한상하수도학회 · 한국물환경학회 공동추계학술발표회 논문집, 315 ~ 318(2001).
 24. 박정민, 허성남, 정제호, 양상용, 김용환, “XAD 수지분획에 의한 용존 유기물질 특성 연구,” 한국물환경학회 · 대한상하수도학회 공동추계학술발표회 논문집, 888 ~ 891(2005).
 25. Gourdon, R., Comel, C., Vermande, P., and Veron, J., “Fractionation of the organic matter of a landfill leachate before and after aerobic or anaerobic biological treatment,” *Water Res.*, **23**(2), 167 ~ 173(1989).
 26. Gagnon, G., Booth, S. D. J., Peldszus, S., Mutti, D., Smith, F., and Huck, P. M., “Carboxylic acids : formation and removal in full-scale plants,” *J. AWWA*, **89**, 88 ~ 97(1997).
 27. Hamini Abdul Aziz, Salina Alias, Mohd. Nordin Adlan, Faridah, A. H. Asaari, and Mohd. Shahrir Zahari, “Colour removal from landfill leachate by coagulation and flocculation processes,” *Bioresour. Technol.*, **98**, 218 ~ 220(2007).
 28. Zayas, T., Romero, V., Salgado, L., Meraz, M., Morales, U., “Applicability of coagulation/flocculation and electrochemical processes to the purification of biologically treated vinasse effluent,” *Separation and Purification Technology*, **57**(2), 270 ~ 276(2007).
 29. 명복태, 우달식, 최종현, 이윤진, 남상호, “응집공정에서 혼합응집제 주입에 의한 자연 유기물질의 제거,” 한국환경위생학회지, **27**(2), 60 ~ 66(2001).
 30. Letterman, R. D., Vanderbrook, S. G., “Effect of Solution Chemistry on Coagulation with Hydrolyzed Al(III),” *J. Water Res.*, **17**, 195(1981).
 31. 박주현, “정수공정에서 강화응집을 통한 소독부산물 생성 저감,” 충북대학교 대학원 박사학위논문, pp. 42 ~ 44(2008).