

碩士學位論文

무기 및 유기응집체에 의한 수중 휴믹산의
응집특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

金 大 敬

2002年 12月

무기·유기응집체에 의한 수중 휴믹산의 응집 특성

指導教授 甘 相 奎

金 大 敬

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함



金大敬의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 李 起 浩 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2002年 12月

Flocculation Characteristics of Humic Acid in Water by Inorganic and Organic Coagulants

Dea-Kyoung Kim
(Supervised by Professor Sang-Kyu Kam)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement
for the degree of Master of Engineering



2002. 12.

This thesis has been examined and approved

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

December. 2002

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

목 차

Summary

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 휴믹질의 특성	3
2. 응집	4
1) 응집제의 종류 및 특성	5
2) 응집 메카니즘	9
3) 응집 인자	14
4) 응집현상 모니터링 방법	17
5) PDA에 의한 응집과정 및 응집곡선 특징	18
III. 재료 및 분석방법	21
1. 실험 재료	21
1.1 휴믹산	21
1.2 점토 현탁액	21
1.3 응집제 제조	18
2. 실험방법	24
IV. 결과 및 고찰	25
1. 교반강도	25
2. Floc의 가역성	31
3. 응집반응 시 액성 조건에 따른 영향	34
2.1 pH의 영향	34
2.2 휴믹산 농도의 영향	37
4. 수중 공존물질 존재 시 응집에 미치는 영향	40

4.1 휴믹산 단독 존재 시	40
4.2 점토 단독 존재 시	45
4.3 수중에 휴믹산과 점토공존 시	50
4.4 휴믹산 용액에 전해질 첨가 시	53
V. 결 론	57
VI. 참고문헌	59



List of Figures

Fig. 1. Colloidal interparticulate forces versus distance	10
Fig. 2. Schematic illustration of bridging flocculation[a] and lectrostatic patch model	13
Fig. 3. Schematic diagram of the turbidity fluctuation technique(a) a stable suspension and b] a flocculated suspension)	18
Fig. 4. Measuring values by PDA on flocculation process	19
Fig. 5. A typical flocculation curve(P-A; 0.75mg/ℓ , kaolin solution; 35NTU)	20
Fig. 6. The structure of P-A and P-B(a), P-C(b) and P-D(c)	23
Fig. 7. Schematic diagram of experimental set-up	24
Fig. 8. Effect of Rapid Mixing intensity on flocculation of humic acid by the coagulants(humic acid conc. 25mg/L; alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L ; rapid mixing time: 1min) slow mixing(50rpm) for 15min were followed.	27
Fig. 9. Effect of slow mixing intensity on flocculation of humic acid(rapid mixing : 200rpm(1min), the other conditions were the same as Fig. 8).	29
Fig. 10. Floc reversibility(floc formation, breakage and reformation) for the flocculation of humic acid by each coagulant(humic acid: 25mg/L, coagulant dosage : Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L, Inital mixing condition : rapid : 200rpm(1min), slow: 50rpm(15min).	33
Fig. 11. Effect of pH on flocculation of humic acid by each coagulant of optimum dosage (humic acid : 25mg/L, rapid 200rpm (1min), slow 50rpm (15min))	36
Fig. 12. Effect of humic acid concentration on it's flocculation by each coagulant of optimum dosage at pH 7.	38

Fig. 13. The maximum removal efficiency of humic acid of different concentrations (25mg/L) at optimum dosage of each coagulant.	39
Fig. 14. Relationships between the humic acid concentration and optimum coagulant dosage.	39
Fig. 15. The effect of coagulants dosage on flocculation of humic acid(25 mg/L).	42
Fig. 16. Residual fraction of humic acid after addition of different coagulants to humic acid(25mg/L, pH7), stirring and sedimentation for 2hr.	43
Fig. 17. The removal efficiency of humic acid(25 mg/L) at optimum dosage of each coagulant (alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L).	43
Fig. 18. Zeta potential of humic acid(25mg/L) flocculation with the dosage of each.	44
Fig. 19. The effect of each coagulant dosage on the flocculation of kaolin suspension(35 NTU).	47
Fig. 20. The effect of each coagulant dosage on the flocculation of montmorillonite suspension(35 NTU).	47
Fig. 21. The relationship of coagulant dosage and zeta potential of a) kaolin particles(35 NTU), b) montmorillonite particles(35 NTU).	48
Fig. 22. The effects of the content of clay particles on the flocculation of humic acid solution(25mg/L, 25mg/L with 35NTU; (Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L).	50
Fig. 23. The maximum removal efficiency of humic acid in absence and presence of clay (kaoline, montmorillonite) particles(35NTU) at the optimum dosage of each coagulant(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L).	51
Fig. 24. Zeta potential of humic acid in presence of clay(kaoline, montmorillonite) particles(35NTU) flocculated with each coagulant dosage.	51

Fig. 25. Effect of ionic strength on flocculation of humic acid solution(25mg/L) at maximum coagulant dosage((25mg/L; Alum: 70mg/L, PAC: 5mg/L, P-A: 22.5 mg/L, P-B: 17 mg/L, P-C: 9 mg/L, P-D: 7 mg/L) not forming flocs (salt conc. : 0.5nM). 55

Fig. 26. Effect of ionic strength on flocculation of humic acid solution(25mg/L) at the coagulant dosage forming flocs(salt conc. : 0.5nM).The effect 56



List of Tables

Table 1. Properties of polymers used.	22
Table 2. Summay of experimental conditions.	25



Summary

Using a simple continuous optical technique, coupled with measurements of zeta potential, the flocculation characteristics of humic acid by several coagulants were investigated. The effects of several factors (mixing intensity, solution pH, humic acid concentration, clay particles, electrolytes, etc.) on its flocculation and the reversibility of the flocs formed were examined. The results obtained were summarized as follows:

1. The optimum mixing in this study was obtained at rapid mixing of 200 rpm ($G=852s^{-1}$) for 1 min and slow mixing of 50 rpm ($G=106s^{-1}$) for 15 min, regardless of coagulants.

2. The flocs formed under general mixing intensity, underwent breakage when they were subjected to a higher shear rate, and the flocs grew back to nearly previous size on restoring the previous low shear conditions, but the extent of floc break-up and re-formation of flocs were different according to the coagulants used.

3. With increasing solution pH, the coagulant dosage increased because of the increase of negatively charged group of humic acid and hydrolysis of some coagulants. The floc size of humic acid formed with pH decreased in the following sequences: pH 7 > pH 5 > pH 9.

4. With increasing humic acid solution, the optimum dosage of each coagulant, floc size formed and the removal of humic acid increased. Moreover, a very good linear relationship was obtained between humic acid concentration and optimum dosage of each coagulant.

5. In the presence of clay particles, the optimum dosage of each coagulant required to remove the humic acid by flocculation process, was the same as that in the absence of clay particles, but at the dosage, the floc size were greater and removal efficiency of humic acid were higher, in comparison with those in the absence of clay particles. This effect was higher for montmorillonite than kaoline.

6. The effect of the electrolytes on flocculation of humic acid was evident and was greater for that of higher valency.

7. The optimum dosage of each coagulant where the most flocculation occurs and the flocs reach the greatest size, was lower for the coagulants of higher charge density and at the dosage, the zeta potential of humic acid flocculated reached to near zero.



I. 서론

자연수 중의 유기물은 주로 식물체의 부분적인 분해산물로 구성되어 있고, 대부분이 휴믹질(humic substances), 친수성 산 및 간단한 유기화합물 같은 용존 유기물(dissolved organic matter, DOM)로서 발견되고 있다. 휴믹질은 DOM의 50-80%을 차지하며(Thurman, 1985), 카르복실기, 알코올성 및 페놀성 수산기, 케토(keto)기, 키노이드(quinoid) 기능기 등을 가지고 있는 복잡하고 이질적이며 난분해성의 물질로서 용액의 pH에 따라 양성자가 첨가 혹은 이탈되며, 분자량은 수백에서 수십만의 광범위한 범위를 가지고 있으며(Rebhun 과 Lurie, 1993; Tipping, 1993; Hintelmann 등, 1997). 자연수 중에는 풀빅산(fulvic acid)과 휴믹산(humic acid)이 대부분을 차지하고 있다(Vik과 Eikebrokk, 1989).

수중에서 휴믹질이 존재하면 염소처리시 발암성과 변이원성을 유발하는 소독부산물을 생성하고(Smeds 등, 1995; Nobukawa와 Sanukida, 2000), 황색-갈색의 색도를 유발하고, 배수계에서 미생물의 성장을 초래할 수 있으며, Fe과 Mn의 제거를 방해하며, 오염물질의 이동을 용이하게 하는 등 여러 가지 악영향을 나타나게 된다(Prakash와 McGregor, 1983; Rebhun 과 Lurie, 1993; Kersting 등, 1999).

또한 휴믹질은 소수성 및 친수성 성분을 모두 가지고 있어 많은 미네랄 입자의 표면에 흡착될 수 있으며(Buffle, 1990), 이들 사이에서 상호작용은 소수성 영향, 배위자 교환, 정전기적 인력, van der Waals 힘, 공흡착(coadsorption), 경쟁반응 등이 있으며, 주요 상호작용은 입자 및 휴믹질이 종류에 달라진다고 보고 되고 있다(Chou 등, 1994). 입자에 휴믹질의 흡착은 입자의 (-)전하를 증가시키며(Hunter와 Liss, 1982; Tipping과 Cooke, 1982), 입자 콜로이드 안정성(Fairhurst와 Warwick, 1998; Kretzschmar 등, 1998) 및 이동성(Amirbahman과 Olson, 1993)에 영향을 미치며, 점토 입자의 유기탄소 함량에 기여하여 순수한 점토입자보다 다른 유기화합물에 대해 더 높은 흡착능을 나타낸다(Murphy 등, 1990). 이들 이유 때문에 수중에 유기물이 함유되어 있을 때 기존의 수처리 공정에 의해서는 입자의 제거를 더욱 어렵게 할 수 있다.

수 중 유기물을 제거하기 위해 여러 가지 공정이 사용되지만 가장 일반적인 공정은

응집공정이고, 계속적으로 여과, 침전 또는 부상 공정이 수반된다. 수 중 유기물은 일반적인 수 중 pH(6-8)에서 음이온을 띠므로 황산 알루미늄(alum), 염화 폴리알루미늄(PAC) 같은 무기응집제 또는 양이온 고분자전해질 같은 유기응집제 등의 양이온 응집제와 강하게 상호작용하여 응집반응을 나타내며(Rebhun과 Lurie, 1993; Kam과 Gregory, 2001), 응집제 주입량은 수중 입자 또는 유기물이 띠고 있는 전하를 중화시키는 양과 관련되며(Bernhardt와 Schell, 1993), 수 중 이온강도(Lee, 1991), pH(Kam과 Cho, 1998; Kam and Gregory, 2001)에 따라 달라진다고 보고 되고 있다. 응집반응에 의해 생성된 플록특성은 교반강도에 의해 크게 달라지며(Gregory와 Guibai, 1991; Kam 등, 2002), Yukselen과 Gregory(2002)는 응집제별 작용양식과 플록구조에 관한 정보를 얻기 위해 카울린 현탁액에 대해 alum, PAC 및 고분자전해질을 사용하여 일반적인 교반강도하에서 형성된 플록을 높은 교반강도에서 플록을 파괴하고 파괴된 플록에 대해 교반강도를 낮추어 플록의 재형성 정도, 즉 플록의 가역성을 검토하였다.

본 연구에서는 응집제로서 수중의 무기 및 유기 응집제를, 응집모니터로서 연속적인 응집상태를 모니터링 하기 위해 Gregory와 Nelson(1986)에 의해 개발된 광학 모니터를 사용하여 수 중 휴믹질중 대부분을 차지하고 있는 휴믹산의 응집특성을 검토하였다. 이를 위해 휴믹산과 응집제 사이의 응집에 미치는 교반강도의 영향, 응집제에 따른 생성된 플록의 가역성, pH, 이온강도 및 휴믹산의 농도에 따른 응집제 주입량의 영향, 점토 입자의 영향을 살펴보고, 각 조건에서 휴믹산의 제거율을 검토하였다.

본 연구결과는 수중 유기물을 응집공정에 의해 제거하고자 할 때 유기물과 다양한 응집제 사이의 응집특성에 관한 정보를 제공할 수 있을 것이다.

II. 이론적 고찰

1. 휴믹질의 특성

상수원에 포함된 유기물은 자연적으로 발생된 자연 유기물과 가정 및 사회활동에서 발생하는 인위적인 유기물이 있다. 이들 유기물중에 소독 부산물등으로 정수공정에서 관심이 높아지고 있는 자연유기물은 토양유기물에서 유래된 휴믹산 과 풀빅산 및 휴민으로 구성되어 있으며, 휴믹산과 풀빅산은 자연수중에 대부분을 차지하고 있다(Vik와 Eikebrokk, 1989).

휴믹산은 pH 2에서 불용성인 성질을 가지고 있고, 황갈색 내지 흑갈색의 중·고분자의 산성 물질로서 무정형이며, 이들은 셀룰로오스와 단백질의 경우처럼 효소에 의하여 생성되기보다는, 구성물질의 다중 응축(polycondensation)에 의해서 생성되기 때문에 어떤 휴민산 분자들도 정확히 같지는 않다. 또한 그 조성은 탄소 50~60%, 수소 3~5%, 질소 1.5~6%, 황 1% 내외, 산소 30~35%로 구성되어 있고, 벤젠핵과 나프탈렌, 피리딘, 안드라센 등 방향족 고리를 가지고 있으며, 공액 이중결합을 많이 가지고 있다. 그리고 휴믹산은 양이온 치환용량이 매우 높으며, 1가의 양이온과 결합한 염은 수용성이지만, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} 등과 같은 다가이온과 결합한 염은 물에 용해되기 어렵다.

풀빅산은 저분자의 휴믹산과 비슷한 물질 및 비휴믹 물질인 단당류, 아미노산, 탄닌, 폴리우로니드, 페놀글루코사이드, 유기인산염 등과 같은 여러 가지 유기화합물이 혼합된 혼합물이다. NaOH에 의해 추출되고 pH 2에서도 여전히 가용성인 물질로서 분자량이 비교적 작아 1,000~30,000사이로 알려져 있다. X선분석, 전자현미경, 점성측정에 의하여 풀빅산은 비교적 느슨하고 유동성 있는 구조임을 보여 준다. 한편 풀빅산은 여러 가지 크기의 빈자리가 있어서, 그 자리에 맞는 유기 화합물의 전하가 상호보완적일 경우, 포착하여 고정하는 성질을 가지고 있다. 휴믹산에 비해 탄소의 함량은 적지만 산소의 함량은 많은 편이며, 칼슘, 마그네슘, 알루미늄, 철 등의 이온과 결합하여 물에 잘

용해되는 염을 만든다(윤, 1998).

휴민은 불용성의 부식으로서 전체 휴믹질의 20~30%를 차지하고, 무기성분과 매우 강하게 결합되어 있다. 한편 주체는 분해 되지 않은 식물조직과 탄화된 물질 및 보통 방법으로는 추출되지 않는 휴믹산 등이 그 주체를 이루고 있다.

휴믹산과 풀빅산은 자연유기물질(Natural Organic Matter ; NOM)의 한 부분으로서 여러 가지의 자연 상태의 탄수화물, 아미노산 등이 부패되어 만들어지는데, 이러한 산들은 상수처리과정에서 염소와 반응하여 발암과 변이성을 유발하는 Trihalomethanes (THMs), haloacetic acids(HAAs)등과 같은 소독 부산물을 생성한다(Huang 와 Yeh, 1997).

2. 응집

응집은 수중의 현탁고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불안정화시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로 흡착 또는 침전물 형성에 의해 용해성 물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다.

1) 응집제의 종류 및 특성

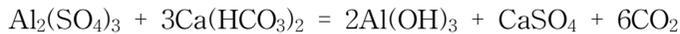
수처리에 사용되는 응집제는 크게 무기와 유기응집제로 분류되는데, 무기응집제는 구성하고는 구성하고 있는 기본금속에 따라 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 염화알루미늄(AlCl_3), PAC(poly aluminium chloride), PASS(poly aluminium silicate sulfate)등의 알루미늄계 무기응집제와 황산철($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 염화제일철(FeCl_3) 등의 철염계 무기응집제로 나눌 수 있다.

유기응집제는 합성된 고분자 전해질(polyelectrolyte)로서 합성에 사용된 모노머(monomer)의 동중합(homopolymerization) 고분자 전해질과 그 종류 monomer의 공중합(copolymerization)으로 분류된다.

1.1) 무기응집제

① 황산알루미늄(alum)

황산알루미늄은 흔히 황산반토라고도 하며 고체와 액체가 있다. 고체는 백색내지는 미황색의 세립 또는 소판상의 덩어리로 산화알루미늄(Al_2O_3)이 16%이상이고, 액체는 8.0%이상이다. 액체의 농도가 8.3% 이상이 되면 결정이 석출하여 겨울철에는 주입관이 폐쇄되는 경우가 있다. 알루미늄의 응집작용은 물속의 알칼리와 반응하여 $Al(OH)_3$ 를 생성하고 이것이 물중의 부유물질과 결합해서 점차 성장하여 큰 플럭으로 되어 침강한다.



그러나 $Al(OH)_3$ 의 생성과정과 응집기전은 복잡하여 응집과정에서 Al의 중합이온 ($Al_8(OH)_{20}^{4+}$, $Al_8(OH)_{22}^{2+}$ 등이 혼재함)이 생성되며, 이온들의 생성은 pH, 공존이온, 응집제등에 좌우되며 floc의 형성 능력에 크게 영향을 미친다. 또한 수산화알루미늄의 용해도는 pH 5.5~8.5에서는 10^{-6} M 이하이므로 황산알루미늄에 의한 응집은 이 범위 내에서 이루어진다. 황산알루미늄의 주요 특성은 다음과 같다.

첫째 플럭의 비중이 가벼워 침강이 느리다. 특히 겨울철에는 여름보다 낮은 수온과 탁도로 인하여 플럭이 안정화를 이루지 못하여 침강이 느림으로써 미처 침전되지 않은 상태로 수돗물에 공급되기 때문에 잔류 알루미늄의 농도가 높게 나타난다.

둘째 응집보조제의 추가적인 주입이 필요하다. 황산알루미늄은 floc강도가 작으므로 이를 보완하기 위해서 알긴산소다와 같은 응집보조제에 대한 연구가 진행되고 있다.

셋째 적용 pH범위가 작다. pH는 응집작용을 지배하는 인자 중에서도 특히 중요한 것으로 알칼리도와 관계가 있는데 각 응집제별로 초적 pH값이 존재하고, 이 조건하에서 응집작용이 최대가 되고, 또한 floc의 용해도가 최소가 되도록 조정해야한다. 황산알루미늄의 최적의 pH범위는 5.5~7.5를 나타내고 있는데 폴리염화알루미늄이나 기타 알루미늄 계열의 응집제 중에서도 pH범위가 가장 좁고 응집 반응 후 pH가 가장 많이 낮아지는 단점 때문에 고알칼리도의 원수인 경우를 제외하고는 그 사용이 감소되고 있다.

② 폴리염화알루미늄(PAC)

폴리염화알루미늄(PAC)은 황산알루미늄의 단점을 보완하기 위하여 단분자인 알루미늄을 고분자화시킨 것으로 정수장에서 가장 많이 사용되고 있는 응집제이며, $[Al_2(OH)_nCl_{6-n}]$ 의 조성을 갖고 있는 염기성 중합알루미늄으로서 무색 내지 옅은 황갈색의 액체이며 산화알루미늄(Al_2O_3)의 함량은 10~11%이다. 이제품은 양의 하전을 갖

는 Al의 다핵착이온을 많이 함유하고 있고 물속의 부유물질에 대한 전기적 중화능력과 OH 가교작용에 있어서 황산알루미늄보다 우수하며 황산알루미늄 주입 시에 일어나는 알카리도 및 pH 저하 현상이 없어 최적 응집 pH범위가 넓고, 물의 수온이 낮아도 사용할 수 있어 정수처리장의 유지관리가 쉬워 일반적으로 우리나라의 전국 정수장에서 이 제품을 널리 사용하고 있다.

③ 폴리황산규산알루미늄(poly aluminum silicate sulfate)

폴리황산규산알루미늄(PASS)은 1992년에 개발된 것으로 황산알루미늄에 이산화규소(SiO₂)가 부가된 형태의 응집제로써, Al_a(OH)_b(SO₄)_c(SiO₂)_d(H₂O)_x의 조성을 갖고 있는 염기성 폴리알루미늄 히드록시 실리케이트 설페이트화합물로서 투명한 액체이며 산화알루미늄(Al₂O₃)의 함량은 8.0%이다. 이 제품의 특징은 PAC와 같이 넓은 pH에서 작용하므로 원수의 pH를 조절할 필요가 없으며 수온의 영향을 적게 받아 동절기에도 효과가 지속되며 사용량도 AS 또는 PAC의 75% 정도로 좋은 응집효과를 얻을 수 있으며, 이 제품 중에 함유되어 있는 규소성분의 작용으로 flocc이 무거워 침강속도가 우수하고 탁도도 더 개선된다. 저온, 고탁도시에도 폴리염화알루미늄보다 처리효과가 우수한 것으로 알려져 있으나 장기간 보관 시 침전물이 형성되기 때문에 보관기간이 짧다는 단점이 있으며, 타 응집제에 비해 국내사용 년 수가 짧다.

④ 폴리수산화염과규산알루미늄(poly aluminum hydroxide chloride silicate)

폴리수산화 염화규산 알루미늄(PAHCS : 일명 PACS, 본 논문에서는 PACS로 통일함)은 AlNa_xSi_y(OH)₂Cl_b의 조성을 갖고 있는 염기성 폴리알루미늄 히드록시 실리케이트 클로라이드화합물로서 무색내지 미황색의 점조성 액체이며 산화알루미늄(Al₂O₃)의 함량은 16.0%~18.0%이다. 이 제품의 특징은 PAC와 같이 저온, 고 탁도에서의 응집력이 좋으며, 고온, 높은 pH에서도 응집성능이 감소되지 않고 flocc이 치밀하며 무겁고 균질하여 침강속도가 빠르다.

일명 PACS인 폴리염화수산화규산알루미늄(또는 폴리수산화염화규산알루미늄)은 폴리염화알루미늄에 황성규산을 첨가한 것으로 국내에서 인체에 미치는 영향 등에 대한 연구가 부족하여 G-7 프로젝트를 통하여 부산물 생성 등에 관한 연구가 추가적으로 진행되었다.

⑤ 폴리유기황산알루미늄(poly aluminum sulfate organic)

폴리유기황산알루미늄은 황산알루미늄과 폴리아크릴아마이드계 고분자응집제를 혼

합하여 만든 응집제이다. 일부 정수장에서 황산알루미늄의 대용으로 또는 슬러지 처리용으로 사용되고 있으나 원료로 사용되는 아크릴아마이드의 인체 유해성에 관한 논란이 지속적으로 진행되어 왔다. 이는 수처리를 행한 후 즉, 산화제 등을 사용하는 살균처리를 행한 후의 폴리머 응집제가 어떠한 부산물을 발생시키는지 아직 밝혀지지 않고 있기 때문이다. 미국이나 영국, 일본 등에서는 이미 응집제로서의 사용을 금지하거나 슬러지 처리용으로 일부 인정하고 있는 실정이다. 폴리유기황산알루미늄은 사용되는 중화제의 주입이 많은 편이고 슬러지 생성량도 많은 단점도 아울러 포함하고 있다.

⑥ 황산제이철

황산제이철은 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 갖고 있는 철화합물로서 회색 내지 백색의 분말 또는 결정이다.

이 응집제의 특징은 지하수용의 정수처리 응집제로서 효과적이며 다른 응집제와의 혼합체로서 사용도 검토할 필요가 있다. 잔류 알루미늄의 문제점은 없으나 용출되는 철의 관리가 필요하다.

⑦ 염화제이철

염화제이철은 FeCl_3 의 조성을 가 갖고 있는 황갈색 내지 오렌지색의 액체이다. 이 응집제의 특징은 황산제이철의 특성과 유사하나 적용 특징의 검토가 필요하다.

2.2) 유기 응집제

고분자 전해질이 수처리 분야에 적용할 수 있는 몇 가지 특성이 있다. 이는 이를 구성하는 monomer의 성질, 전하를 띠고 있는 작용기의 형태, 전하밀도, 분자량, 구조(직선구조, 가지 달린 구조)이다.

고분자 전해질은 monomer의 성질에 따라 양이온, 음이온, 비이온으로 구분될 수 있으며, 대부분의 제품은 acrylamide monomer의 동중중합 혹은 공중합에 의해 생산되며, 전자에 의해 비이온 polyacrylamide가 형성되며(Mangravite, 1983), 후자의 경우 acrylamider sodium acrylate 과의 공중합에 의해 음이온 고분자 전해질(Yen, 1976), dimethylaminoethylacrylate 또는 methacrylate등과의 공중합에 의해 양이온 고분자 전해질(gregory, 1986)이 생성될수 있다.

전하밀도는 이온을 띠 수 있는 그룹의 수와 이온화도에 따라 달라지고, 이온을 띠 수 있는 그룹의 수는 고분자 전해질의 합성 시 예를 들면, polyacryamide의 가수분해

정도 혹은 양이온 monomer의 결합에 의해 결정될 수 있다. 4급화 되지 않은 양이온 전하 또는 부분적으로 4급화된 polyamine은 pH에 따라 달라 전하밀도가 달라지나 4급화가 된 polyamine은 광범위한 pH범위에서 전하밀도는 거의 일정하다(Lee, 1991).

수처리에 사용되는 유기응집제의 종류 및 특성은 다음과 같다.

① PAM(polyacrlamide)

PAM은 오늘날 가장 범용으로 사용되는 유기응집제중의 하나이다. 비이온 PAM은 acrylamide와 여러 가지 유도체의 acrylic acid의 반응으로 이루어진다. PAM의 응집반응은 patching하여 입자의 표면 위를 점령하고, 그다음 bridging하여 입자끼리 상호 연결하는 특징이 있다. 한편 음이온 PAM은 acrylamide와 acrylic acid 혹은 sodium acrylate 공중합 반응으로, 양이온 PAM은 acrylamide와 dimethylaminoethylacrylate (DMAEA)와의 공중합 반응으로 생성된다.

PAM의 분자량은 대개 100만이 넘으며, 양이온 PAM은 산업폐수나 하수처리 슬러지 처리에 주로 사용되며, 비이온 혹은 음이온 PAM은 응집 보조제로 주로사용 된다.

② PolyDADMAC

수처리에 많이 쓰이고 있는 유기응집제 중의 하나로 diallyldimethylammonium chloride(DADMAC)로부터 제조된다. 일반적으로 사용되는 농도는 30~50%이고, 분자량은 $10^5 \sim 10^6$ 이다.

③ Polyamine

이 유기응집제는 분자량이 10,000~500,000으로서 멜라민-포름알데히드로 제조되며, 폐수처리에 주로 사용되며, 특히 제지폐수의 색을 제거하는데 사용할 수 있다.

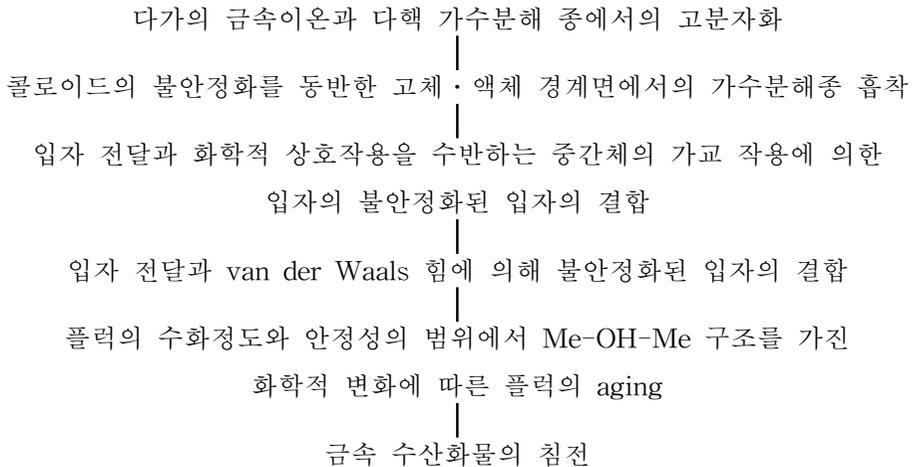
2) 응집 메카니즘

2.1) 콜로이드 입자 응집

2.1.1) 유기응집제의 응집 메카니즘

콜로이드 입자의 응집은 2단계로서 이루어질 수 있는데 첫째 입자의 접촉이 일어나는 전달과정이고, 둘째로는 접촉이 되었을 때 흡착현상으로 인한 입자의 불안정화를 들 수 있다(Vik 와 Eikebrokk, 1989). 수처리에 있어서 입자의 불안정화에 대한 정확

한 메카니즘은 착화합물의 형성단계로서, 많은 반응물과의 반응이 이루어진다. 이에 대하여 Stumm 과 O'Melia(1967)는 무기응집체에 의한 응집에서의 반응 단계를 시간에 따라서 몇 가지 단계를 설명하였다.



이들의 단계는 연속적으로 일어나고, 일부는 중복되기도 하고, 또한 일부는 어떤 조건하에서 동시에 일어나기도 한다. 이에 따라 가수분해되는 금속염에 의한 수처리의 응집에 있어서 입자의 불안정화에 따른 2가지의 주된 메카니즘으로 나타낼 수 있다 (Amirtharajah 와 O'Melia, 1990).

- ① 전하중화의 원인이 되는 콜로이드 상에서의 가수분해종의 흡착
- ② 금속응집체의 수산화 침전물에 의한 응집 콜로이드입자의 체거름현상(Sweep flocculation)

위 2가지 메카니즘에 덧붙여 입자의 불안정화에 대한 다른 2가지의 메카니즘이 표현될 수 있다.

- ③ 2중층의 압축
- ④ 내부 입자의 가교 작용을 이루는 흡착

2중층 압축 이론은 비슷한 전하를 띤 입자 사이들 사이에서 정전기적 반발력에 기초를 둔 것으로, 반대 전하를 띤 이온이 입자사이를 둘러쌀 때 정전기적 반발력이 감소되어진다. 일정한 농도를 가진 이온에 의해 2중층은 이론적으로 인력으로 인해 입자들을 결합 시킬 수 있는 정도까지 압축되어질 수 있다. 즉 수용액내의 전해질농도가 높으면 입자를 둘러싸고 있는 분산층의 반대이온농도가 높아지게 되어 정전기적 인

중화를 유지하기 위하여 분산층의 두께가 감소하게 된다(Amirtharajah 와 O'Melia, 1990).

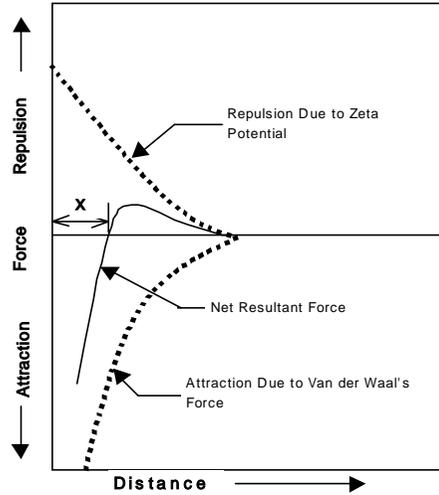


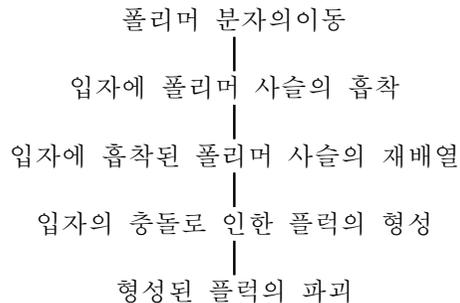
Fig. 1. Colloidal interparticulate forces versus distance



이러한 이유로 비슷한 크기의 콜로이드 입자사이에 존재하는 반발력의 범위는 감소하게 되고, 입자간 van der Waals 인력이 강하게 작용하여 정전기적 안정화 상태가 사라지게 된다.

2.1.2) 유기응집체의 응집 메카니즘

유기응집체에 의한 콜로이드입자의 응집은 다음과 같은 복잡한 과정으로 일어나게 되는데 Akers(1972)는 다음과 같은 단계를 제시하였다.



이 과정은 연속적으로 일어나고 각과정은 다른 과정에 영향을 미칠 수 있고, 모든 분석과정을 분석하는 것은 매우 어렵다. 또한 유기응집체의 응집 메카니즘은 무기응집체에 비하여 상당히 복잡한 양상을 띤다.

① 전하중하에 의한 응집

넓은 의미에서 모든 응집은 전기중화 개념으로 설명된다.

분산된 입자들 사이에는 정전기적인 반발력 외에도 van der Waals 인력이 작용한다. 따라서 두 입자사이에는 상호작용에 의한 총에너지는 정전기력과 인력의 합이다. 입자사이에 작용하는 인력은 Debye force (영구쌍극자~유도쌍극자 상호작용), Keeson force(영구쌍극자~영구쌍극자 상호작용), 그리고 London force(유도쌍극자~유도쌍극자 상호작용)으로 나눌 수 있으며, 극성물질의 경우에는 Keeson force, 비극성물질의 경우에는 London force가 지배적으로 작용한다. 두개의 입자가 서로 충돌하여 새로운 입자를 생성하기 위해서는 에너지 장벽을 넘어야하며, 이러한 에너지 장벽은 전해질농도, 반대전하를 가진 이온의 산화수 등에 의존한다.

전해질을 첨가함으로써 응집을 촉진하며, 반대 전하를 가진 이온의 전하가 높으면 높을수록 응집효율이 더 좋다는 것은 Schultz-Hardy법칙으로 잘 알려진 사실이다.

안정된 입자를 불안정화 시키려면 어떤 형태이든 에너지가 필요하다. 입자의 안정에 해당되는 만큼의 에너지를 감해 주어야 그 입자를 불안정하게 만들어 서로 뭉치게 할 수 있으며, 침전되게 할 수 있다. 콜로이드 입자 전하와 반대되는 금속을 첨가하여 입자의 표면을 중화시켜야 입자간의 상호인력이 작용하여 플러키 성장 할 수 있다. 이렇듯 전하중화는 입자의 전하와 반대되는 유기응집체의 전하가 순수하게 균형을 이루면서 일어나는 것이다.

② 가교작용

내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지고 있는 polymer에 의하여 많은 입자들이 흡착됨으로 인해 발생된다. 즉, 콜로이드 물질이 polymer에 접촉될 때, polymer의 작용기가 입자의 표면에 흡착되고 잔여하는 작용기는 수중에 남게 된다. 만약 다른 콜로이드 물질이 polymer의 비어있는 작용기에 흡착이 일어날 경우 polymer는 내부입자의 가교를 형성한다. 따라서 polymer는 전기적인 2중층의 불안정화 외에 충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 polymer이어야 할 것이다. 하지만 과도한 polymer에 의한 흡착은 수중에서 재안정화를 야기할 수 있다.

가교작용에 의한 응집이 일어나기 위한 조건은 흡착된 폴리머가 다른 입자와 결합을 하기 위하여 충분한 길이의 사슬을 지니고 있어야 하며 다른 입자에는 폴리머 분자가 흡착되지 않은 부분이 충분히 존재하여야 한다 (Ruehrwein과 Ward, 1952). 만일 적은 양의 가교작용이 이루어진다면 교반 등의 조건에 의하여 생긴 전단력에 의해 형성된 플러크가 파괴될 수 있다 (Black 등, 1965). 반대로 너무 많은 폴리머 흡착이 이루어진다면 가교작용이 방해받게 된다. Pelssers 등(1990)은 흡착된 폴리머 분자가 시간이 지남에 따라 입자표면에 가까이 달라붙어 압축되는 현상으로 인해, 흡착두께가 입자의 정전기적 반발력 보다 짧을 경우에 입자간 가교작용 능력은 상실된다고 하였다. 칼슘과 같은 이온은 polymer 연결에 작용하는 연결작용기로서 입자사이의 가교작용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Black 등, 1965; Lyklema, 1978; Dentel, 1991).

③ 정전기적 Patching 모델

정전기적 Patch모델로서 가교작용의 다른 형태로 간주되며 흡착된 폴리머 분자의 두께에 있어서 차이를 나타낸다. 입자에 흡착된 폴리머에 의해 입자 표면이 국부적으로 과잉의 양 또는 음전하를 나타내게 되며 (Gregory, 1973), 양의 전하를 갖고 있는 입자표면이 음전하를 띠고 있는 다른 입자와 충돌할 경우 Fig. 3[b]와 같이 응집이 일어난다. 이와 같은 응집 메커니즘은 전하밀도가 높은 폴리머를 사용할 경우에 중요하게 작용을 한다. 입자의 응집은 폴리머를 주입하는 즉시 일어나지는 않는다. 가교작용과 정전기적 Patch 모델에 있어 응집이 일어나기 위해서는 입자에 폴리머가 흡착되어 충분히 불안정화가 이루어진 후 입자간 충돌이 있어야 한다. 폴리머에 의해 입자의 응집이 일어날 때 입자에 흡착된 폴리머는 3차원 coil에서 거의 2차원의 납작한 coil로 변하지만 (Lee, 1991) 이러한 폴리머의 재배열에 대해서는 거의 알려져 있지 않다.

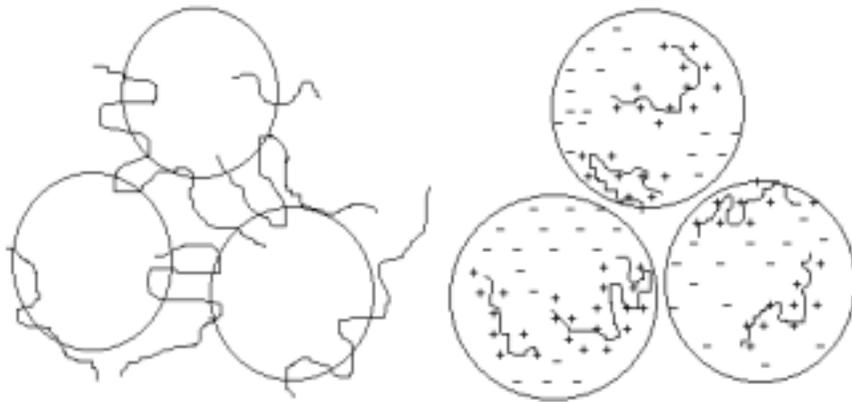
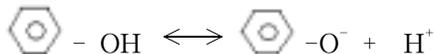
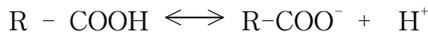


Fig. 2. Schematic illustration of bridging flocculation[a] and electrostatic patch model

2.2) 유기물 응집

대부분의 자연수의 pH 조건에서 유기물질은 음이온성을 띠고 있으며, 이와 같은 음이온의 전하는 주로 카르복실기 또는 페놀기와 같은 작용기를 가지고 있고 pH에 따라 이러한 작용기의 전하가 이동된다.



따라서 수중에서 pH가 증가함에 따라 작용기의 재용해로 인하여 더욱 안정한 상태로 있으며 음으로 전하가 증가하는 것으로 나타난다. 이와 관련하여 Narkis와 Rebhun(1977)는 유기물질 중 분자량이 낮은 풀빅산의 경우가 비교적 분자량이 큰 휴믹산 보다 강한 음전하를 띠는 것으로 보고하였다.

유기물의 제거에 대한 메카니즘은 정수처리 운전조건을 결정함에 있어서 중요하다. 실제 정수처리장에 있어서 유기물의 제거에 관한 운전조건에는 여러 가지의 제거 메카니즘이 작용하며 어떤 경우의 유기물제거에 있어서는 유기물제거 메카니즘의 서로 중복되기도 한다. 이러한 유기물 제거에 관하여 3가지의 메카니즘을 살펴보면 전하중화, sweep 작용, 흡착을 들 수 있다(Gregor 등, 1996).

이와같이 유기물 제거 메카니즘은 흔히 높은 분자량을 지니고 있는 휴믹산인 콜로

이드성 유기물의 제거에 이용된다. 또한 휴믹산의 경우는 낮은 전하밀도를 가지고 있으므로 불안정화를 유발하는데 있어 낮은 응집제의 주입량을 필요로 한다. 하지만 유기물중 용해성이 강한 풀빅산의 경우는 높은 음이온의 전하밀도를 가지므로 재용해를 야기한다. 그러므로 콜로이드성 유기물의 제거에 있어 효과적인 작용이라고 할 수 있는 sweep flocculation은 용해성인 풀빅산의 경우에서도 효과적이라 할 수는 없을 것이다.

Randtke (1988)는 응집에서의 유기물제거는 불안정화와 침전, coprecipitation의 3가지 메카니즘에 의한다고 하였다.

콜로이드 불안정화는 2중층 압축, 흡착과 전하중화, 입자간 가교 작용, 체거름 현상으로 구분하며, 2중층 압축외의 메카니즘은 주로 입자성 유기물제거에 관련되고 침전과 coprecipitation의 메카니즘은 주로 용존성 유기물질의 제거에 관련된다. 흔히 침전은 응집에 있어서 용존성 금속이온과 용존성 유기물로부터의 고형물 형성으로 이루어지며, coprecipitation 단계는 주로 표면 흡착에 의해 발생한다.

용존성 유기물은 금속 수산화물의 표면에 흡착되어 많은 제거가 일어나며, 응집과정에서 약 30% 정도의 용존성 유기물이 이와 같은 표면흡착에 의해 제거된다. 이러한 유기물 제거정도는 수중에 존재하는 유기물질 특성과 처리공정에 다소 차이를 나타낸다. 흔히 유기물의 높은 제거율은 분자량이 큰 유기물질을 함유한 원수에서 발생되며 상대적으로 유기물 제거율이 낮은 경우는 분자량이 작은 유기물질을 함유한 원수에서 발생된다(Randtke, 1988). 이러한 유기물의 응집에 영향을 미치는 영향인자로는 주로 유기물질의 초기 농도와 응집제의 주입량 그리고 응집 pH를 들 수가 있다(Hall 과 Packham, 1965; Edzwald 등, 1985).

3) 응집 인자

응집효율에 영향을 미치는 주요요인으로는 pH, 수온, 알카리도, 탁도 등의 원수특성과 응집제의 투여량, 혼화지 및 응집지 체류시간, 교반강도 등이 외부조건으로 작용할 수 있다(유명진 등, 1995) 또한 Hall과 Packham(1965), Edzwald등(1985)은 유기물의 응집에 영향을 미치는 영향인자로는 주로 유기물질의 초기 농도와 응집제의 주입량 그리고 응집 pH를 들 수 있다고 말하고 있다.

교반강도는 다음식과 같이 G값으로 불리우는 평균속도경사(mean velocity gradient)로 나타낸다. Camp 와 Stein 은 여러 가지 형태의 응집조안에서 속도경사가 생긴다는 것을 알아내고 그의 영향을 연구하여 교반장치의 설계와 운전에 사용될 수 있는 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$G = \sqrt{\frac{P}{\mu V}} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 G= 속도의 경사

P= 소용동력

μ =점성계수

V= 응집조의 부피

기계적으로 운전된 응집기들에 대한 G값은 다음과 같이 산정된다. 첫째로 소요동력은 다음 식에 의해 결정되어 진다.

$$P = D \nu_p \dots\dots\dots (2)$$

여기서 P=소용동력

D=패들의 항력

ν_p =패들의 속도



또한 패들의 항력은 다음 식(3)에서 얻어진다.

$$D = C_D A_P \rho \frac{v_p^2}{2} \dots\dots\dots (3)$$

여기서 C_D =항력계수, flat 날들에 대해 1.8

A_P = 패들 날들의 면적

ρ =물의 밀도

식(3)을 식(2)에 대입하면 식(4)와 같이 되고,

$$P = \frac{C_D A_P \rho \nu_p^3}{2} \dots\dots\dots (4)$$

식(4)를 식(1)에 대입하면 G 값은 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$G = \left(\frac{C_D A_P \rho \nu_p^3}{2 V \mu} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

일반적으로 혼화 응결에 있어서 적절한 G값이 존재하는데, 급속혼화 시 700~

1000/sec로 높은 G값으로 적절하고, 완속혼화 시 20~60/sec 의 낮은 G값으로 교반하는 것이 바람직 한 것으로 알려졌다(AWWA,1990; Reynolds,1982).

단위 시간당 입자의 충돌 횟수 및 강도는 G값으로 간접적으로 나타낼 수 있으며 교반시간동안의 충돌횟수는 G값과 교반시간(t_d)의 곱인 Gt_d 로 나타낼 수 있다.

입자의 농도를 고려하지 않을 경우 적정교반 조건의 Gt_d 값은 20,000~200,000이 적절한 것으로 알려졌다.

입자의 충돌횟수는 입자의 농도(C)와 밀접한 관계가 있으므로 입자의 수를 고려하면 GCt_d 로 나타내기도 한다. 丹保憲仁 등(1995)은 입자의 농도를 원수의 탁도로 보았을 때 적정 GCt_d 값을 약 1,000,000으로 보았다. 또한 다른 연구자들은 입자의 농도를 용액 중 입자가 차지하는 비율(ϕ)로 적용하여 $G\phi t_d$ 을 제안하였는데 적정값은 약 100이라고 주장하였다(Armitharajah, 1978). 이외에도 Andreu-Villegas와 Letterman(1976)은 최적 G값의 2.8제곱과 황산알루미늄의 농도(C) 그리고 교반시간(t_d) 의 곱인 $G^{2.8}Ct_d$ 값이 4,400,000 이면 적절하다고 주장하였다.

또한 원수의 pH는 인위적으로 조절하기가 어렵고 국내의 경우 원수의 pH를 조절하기 위하여 산을 사용할 수 없으므로 원수의 pH가 증가하면 불가피하게 응집제 투입량이 증가하게 되고, Floc의 강도가 저하할 뿐만 아니라 슬러지의 생성량도 상대적으로 증가한다(곽, 1998).

응집이 반응 중 전하를 띤 표면이 이온을 포함한 용액에 존재할 때 전기적 이중층이 형성되며, 이때 입자표면으로부터 멀어질수록 전위차는 감소하게 되며 이는 식(6) 같은 Poisson-Boltzmanntlr으로 주어진다.

$$\Psi = \Psi_0 \exp(-kX) \dots\dots\dots (6)$$

여기서 Ψ : 퍼텐셜,

k : Debye 변수,

X : 표면으로부터의 거리

여기에서 k 는 전기적 이중층에서 중요한 의미를 가지며 응집과 관계가 있다. 즉, Debye 변수의 역수인 k^{-1} 로부터 전기적 이중층의 두께를 구할 수 있으며, 이는 다음 식(7) 같이 주어진다.

$$\frac{1}{k} = (\epsilon kT/2e^2)^{1/2} 1/\sqrt{I} \dots\dots\dots (7)$$

ϵ 는 유전상수를 말하며, 이온강도 I 는 식(8)과 같다.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_{i0} \dots\dots\dots (8)$$

여기서 Z_i 는 이온전하, n_{i0} 는 이온의 농도를 말한다. (곽, 1998)

4) 응집현상 모니터링 방법

응집현상을 모니터링 함에 있어 콜로이드 입자에 의해 분산되는 빛을 측정하는 방법이 이용되고 있으며, 일반적으로 분산되는 빛의 각도에 의해 나타나는 빛의 강도를 측정하는 방법과 투과광의 세기를 측정하는 방법 두 가지 유형이 있다.

응집현상을 모니터링 할 수 있는 세 번째 방법은 투과광 세기의 변화에 기초한 방법으로 Gregory와 Nelson(1986)에 의해 개발되었다.

PDA 2000은 용액이 관 내를 흐르는 동안에 생기는 투과광의 세기가 평균값을 중심으로 변화하는 것을 이용하였다(Fig. 3). 측정원리는 현탁액을 투과한 빛의 강도를 광 diode검출기에서 검출하여 이를 전기적 신호로 바꾸어서 결과 값을 나타낸다. 측정값은 현탁액의 탁도와 관계하며, 투과된 빛의 평균강도에 해당하는 DC(Steady component)와 빛이 투과되는 현탁액내의 입자수가 국부적으로 변화하기 때문에 생기는 AC(fluctuating component)로 나타낼 수 있다. Fluctuation signal(AC)의 평균에 대한 표준편차는 평균 AC값의 실효치(RMS, root mean square)로 이 값은 입자 농도의 제곱근값에 따라 변화되는 특성이 있다.

RMS와 Ratio(rms/dc)값은 응결의 정도를 나타내는 값으로, 응집제의 최적 주입량을 결정하는데 적용할 수 있다(Guibai 와 Gregory 1991).

불균일한 현탁액의 경우 ratio값은 식(9)와 같이 표현할 수 있다.(Gregory, 1994)

$$\text{Ratio} = (L/A)^{1/2} (\sum N_i C_i^2)^{1/2} = \text{RMS/DC} \dots\dots\dots (9)$$

- L : 빛이 투과하는 길이 (tube의 직경)
- A : 빛이 투과하는 유효단면적 (tube의 단면적)
- N : 분산단면적 C_i 를 갖는 입자의 수
- C_i : 입자의 빛의 분산 단면적

따라서 ratio값은 입자가 작을수록 작아지며, 응결하여 입자의 크기가 커지면 증가하

게 된다.

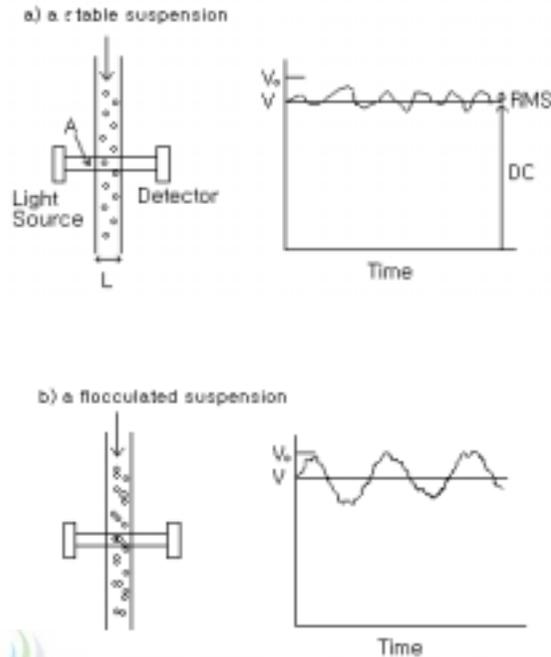


Fig. 3. Schematic diagram of the turbidity fluctuation technique (a) a stable suspension and b) a flocculated suspension).

5) PDA에 의한 응집과정 및 응집곡선 특징

현탁액내에서 응집제를 투입했을 때 flocc 생성 변화를 관찰할 수 있는 기법이 Gregory 등에 의해 개발되었다. Gregory 등은 PDA를 이용하여 탁도가 높은 하천수 시료에 대해 유기성 고분자응집제를 사용하여 응집제 주입량과 교반조건 등에 따른 응집과정중 flocc의 크기 변화 양상을 관찰하였다.

Fig. 4는 응집과정에서 PDA를 사용하여 on-line monitoring할 때 얻어지는 값들의 일반적인 형태로, RMS와 Ratio값은 응결된 flocc들의 크기가 커질수록 증가하지만, 이 값들을 이용하여 flocc의 크기와 농도관계를 정확하게 설명한다는 것은 곤란하다. 현탁액을 polyethylene tube를 통해 흘려보내기 전에 먼저 증류수를 흘려보내면서 DC값은 10, RMS값은 0으로 조정 한 후 현탁액에 대한 DC와 RMS값을 측정하기 시작하면서 응집제를 주입하여 응집과정중의 flocc의 크기변화에 대한 DC와 RMS값을 측정한다.

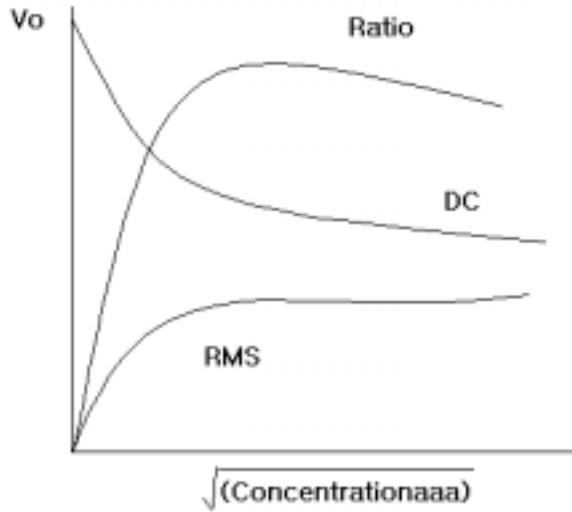


Fig. 4. Measuring Values by PDA on Flocculation Process

현탁액은 탁도가 높으나 응집처리 되지 않아서 입자들의 크기가 매우 작기 때문에 RMS값이 작다. 하지만 응집제를 주입한 후 flocc이 형성되면서 제한된 단면적에서 통과되는 빛의 양이 flocc에 의해 분산 또는 흡수되어 감소함에 따라 RMS값은 증가하게 되고 DC값은 감소하게 된다.

이렇듯 PDA에서 측정되는 값 중 Ratio는 입자의 응집상태에 따라 민감한 반응을 나타내므로 'Flocculation Index' 로 사용하였다. Fig. 5 는 P-A를 0.75 mg/ℓ 주입할 경우 나타내는 응집곡선으로 임의적으로 4영역으로 구분할 수 있다.

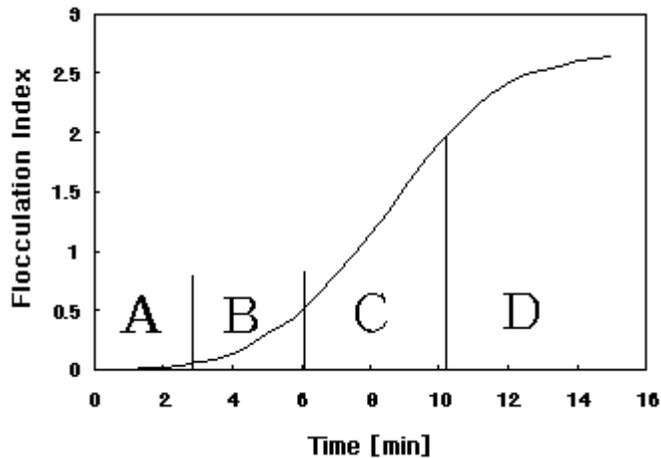


Fig. 5. A typical flocculation curve (P-A; 0.75mg/ℓ, kaolin solution; 35NTU).

A영역은 입자가 불안정화될 정도의 충분한 양의 폴리머가 흡착되지 않아 입자가 충돌을 하더라도 응집이 되지 않는 시간까지로 시간에 따른 Floculation Index의 변화가 거의 나타나지 않았다. 이 후 B영역에서는 Floculation Index의 증가가 나타나기 시작하여 응집이 시작되는 시간임을 알 수 있었다. C영역에서는 응집속도가 일정하여 Floculation Index는 직선적으로 증가함을 보이고 있으며, 최고의 응집속도를 나타내는 폴리머 양은 폴리머의 특성, 입자농도 및 용액의 이온강도에 의해 결정된다 (Lee, 1991). 보다 많은 폴리머의 흡착으로 인해 응집속도가 감소하고 Floculation Index는 거의 일정한 값에 도달함을 알 수 있었다(D영역).

폴리머 주입량이 입자를 불안정화 시키기에 충분한 양이 아니더라도 플럭은 폴리머의 종류, 교반조건 및 플럭강도에 따라 제한된 크기에 도달하는 것으로 알려져 있다 (Lee, 1991; Lee 와 Gregory, 1990).

Ⅲ. 재료 및 분석방법

1. 실험재료

1.1 휴믹산

휴믹산 원액은 휴믹산(Aldrich chemical co., USA)를 2.5g를 취하여 0.1N NaOH 500mL에 100min반응시켜 녹이고(5g/L) 난 후 glass Microfiber filters(Whatmmann)에 여과 하여 사용하였다. 실험에 사용된 휴믹산 농도(10, 15, 10, 15mg/L)는 휴믹산 원액 8mL, 12mL, 16mL, 20mL를 4L 유리용기에 취하고 여기에 0.1N- Na_2CO_3 40 ml와 증류수를 넣은 후 HNO_3 를 이용하여 pH 7로 조정하여 전량을 4 l로 한 후 실험수로 이용하였다.

1.2 점토(Kaoline, Montmorillonite)현탁액

점토 현탁원액은 점토 미립자(Aldrich chemical co., USA)를 105℃에서 2시간 이상 건조시킨 후 50 g을 취하여 증류수 400 ml에 취하고, 녹이고, 0.1N-NaOH를 사용하여 pH 7.5로 조정한 후 점토 미립자를 완전히 분산시키기 위해 1시간 이상 교반 후 증류수를 넣어 1 l 실린더에 옮긴 후 24시간 이상 방치한 후 상등수 600 ml를 취하여 점토 현탁원액으로 사용하였다. 이때 MALVERN Instrument SR20 입도분석기로 분석된 점토 주요 입자크기는 5.33~6.18 μm (평균 5.74)이었으며, 입자의 농도는 Kaoline, Montmorillonite에 대해 각각 28.72g/L, 12.40g/L이었다. 실험에 사용된 점토 현탁액은 미리 제조된 점토 현탁원액(35NTU)을 Kaoline 2.86 mL, Montmorillonite 9.0mL를 4L 유리용기에 취하고 0.1N- Na_2CO_3 40 ml와 증류수를 넣은 후 HNO_3 를 이용하여 pH 7로 조정하여 전량을 4 l로 한 후 실험점토 현탁액으로 사용하였다.

1.3 응집제 제조

본 시험에 사용된 응집제는 다음과 같은 종류를 사용하였다.

① 무기 응집제

무기 응집제로는 황산알루미늄(Alum, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14 \sim 18H_2O$: Junsei chemical Co., Ltd.)와 PAC(Poly Aluminium Chloride, 10% Summit Research Labs.)를 사용하여 증류수로 1%, 0.1% 및 0.01%로 희석하여 사용하였다.

② 유기 응집제

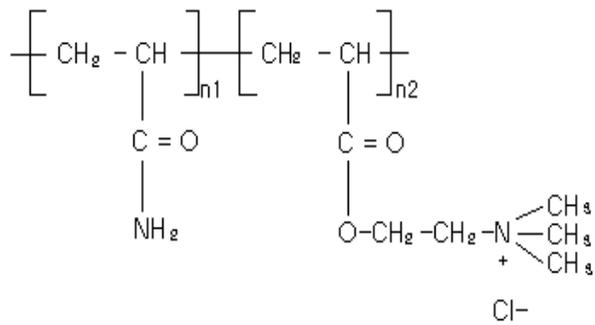
유기응집제는 Allied Colloids Ltd.(현재 Ciba Speciality Chemicals, UK.)에 의해 제공된 acrylamide와 dimethylaminoethyl acrylate의 copolymer이고, 후자가 methyl chloride로 4급 암모늄 형태로 된 P-A와 P-B, poly (2-hydroxypropyl-N,N-dimethyl-ammonium chloride(P-C), poly(diallyldimethyl-ammonium chloride(P-D)이다. 고체시료인 P-A와 P-B는 각각 0.1 g을 methanol 3 ml에 녹인 후 전량을 100 ml로 하고, 액상인 P-C (50% active solution)와 P-D(40% active solution)는 각각 0.2 g, 0.25 g을 취하여 증류수를 넣어 전량을 100 ml로 한 다음 조용히 1시간 혼합하였다. 실험시 이들 폴리머를 증류수로 희석하여 각각 0.01 % 및 0.001 %용액을 만들어 사용하였고, aging문제를 고려하여 1주일마다 새로 만들어 사용하였다.

Table 1.과 Fig. 7.에 유기고분자응집제의 성질과 분자구조를 나타내었다

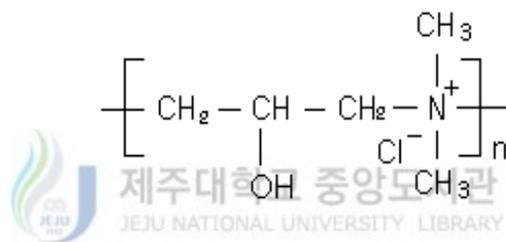
Table 1. Properties of polymers used.

polymer	% cationic	molecular mass	diameter (nm) ¹⁾
P-A	20	$2 \sim 3 \times 10^6$	110
P-B	40	$2 \sim 3 \times 10^6$	140
P-C	100	$3 \sim 4 \times 10^4$	70
P-D	100	$3 \sim 4 \times 10^4$	70

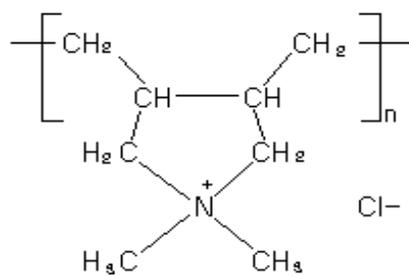
¹⁾ The dimensions of the polymers in 0.5M NaCl were quoted from Lee(1991).



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. The structure of P-A and P-B(a), P-C(b) and P-D(c).

2, 실험방법

일반적인 응집실험은 일정한 온도로 유지되어 있는 항온수조($20\pm 1^\circ\text{C}$)에 놓여있는 300 ml pyrex 비이커에 휴믹산 용액 (25mg/L, pH7) 200mL를 취하고, 여기에 일정량의 응집제를 가한 후 비이커 바닥으로부터 10mm에 놓여있는 single flat blade(6.7mm x 7mm x 1mm thick)로 급속교반(200rpm, $G=852\text{s}^{-1}$) 1분, 완속교반(50rpm, $G=106\text{s}^{-1}$) 15분 수행하여 나타내는 응집상태를 microtube pump (Eyla MP-3N, Japan)를 이용하여 내경 2.65mm 인 투명 PVC tube를 통해 15ml/min의 유량으로 연속적으로 통과시키면서 PDA(PDA 2000(Rank Bros Ltd, England)를 통해 on-line 모니터링 하였다.

그 결과 나타나는 응집상태(Flocculation Index)를 chart recorder 로 기록 하였다 (Fig7). 응집실험 후 즉시 응집된 시료입자의 제타전위를 Zeta-potential meter(sephy Zetaphometer III, France)로 측정하였고, 2시간 침강 후 상등액을 취하여 254nm에서 흡광도를 측정하여 잔류 휴믹산의 농도를 구하였다.

교반강도의 영향은 휴믹산 용액 25mg/L에 대해 급속교반강도의 경우 100rpm ($G=301\text{s}^{-1}$), 200rpm($G=852\text{s}^{-1}$), 300rpm($G=1564\text{s}^{-1}$) 1분, 완속교반 50rpm($G=106\text{s}^{-1}$) 15분의 조건에서 급속교반강도를 구하였고, 완속교반의 경우 상기에서 구한 최적 급속교반 1분에서 완속교반의 강도를 30rpm($G=49\text{s}^{-1}$), 50rpm($G=106\text{s}^{-1}$), 70rpm($G=176\text{s}^{-1}$)으로 변화시켜 15분동안 반응시켜 최적 완속교반 강도를 구하였다.

휴믹산 용액의 응집에 미치는 pH의 영향은 휴믹산 용액을 0.1N NaOH/HNO₃ 로 pH를 5, 7, 9로 변화시켜 pH의 변화에 따른 응집제 주입량과 응집상태를, 이온강도의 영향은 휴믹산 용액(25mg/L, pH7)에 0.5mM의 NaCl, MgCl₂, CaCl₂를 주입하였을 때 응집상태를 점토입자의 영향은 휴믹산 용액(25mg/L, pH7)에 35NTU (점토 Kaolin, Montmorillite) 입자를 가하여 응집제량과 여기에 따른 응집상태를, 그리고 휴믹산 용액과 각 응집제와의 응집반응에 의해 형성된 플록의 가역성을 검토하기 위해 최적응집조건에서 형성된 플록을 교반강도를 증가시켜 플록을 파괴하고, 다시 교반강도를 낮추어 플록의 재생되는지를 검토하였다 이를 요약하면 Table 2.와 같다

Fig. 7. Schematic diagram of experimental set-up.

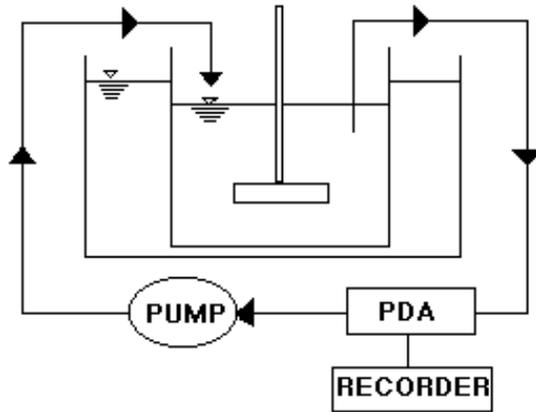


Table 2. Summary of experimental conditions

Items		Value
Solution	Humic acid conc.(mg/L)	10, 15, 20, 25
	turbidity(NTU)	35
	Ionic strength(mM) (NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂)	0.5
	pH	5, 7, 9
	Temperature(°C)	20
Clay	Kaoline, Montmorillite	
Mixing	Rapid mixing(rpm), (time,min)	100, 200, 300 (1)
	Slow mixing(rpm),(time, min)	30, 50, 70 (15)
Tube	Internal diameter(mm)	2.65
	Length(mm)	950
Flowing	Flow rate(ml/min)	15
Separation	Settling(hr)	2
	Mixing intensity	300~400
Floc reversibility	for floc break-up	
	Mixing intensity for re-flocculation	50

IV. 결과 및 고찰

1. 교반강도

교반강도는 현탁액에서 주입된 응집제를 짧은 시간 내에 균일하게 분산시키고, 입자와 응집제 상호간의 접촉효과를 증대시켜 응집효율을 향상시키기 때문에 응집공정에서 매우 중요한 영향을 미치는 과정이며(윤 등, 1994), 이러한 교반강도가 약하면 일부 입자에 과용량의 응집제가 흡착되어 입자가 재안정화되어 응집된 입자에서 residual haze를 초래하게 된다. 또한 교반강도를 증가시키면 응집제를 분산시켜 입자 표면에 흡착을 증가시켜 입자의 응집을 용이하게 하나 교반강도를 너무 강하게 하면 생성된 플록은 일정한 강도를 가지므로 플록이 파괴되고, 고분자전해질인 경우 사슬이 끊어지는 것으로 알려져 있다(Ditter 등, 1982). 그러므로 플록형성 과정에 있어서 교반의 강도와 교반 시간은 입자의 크기나 침전특성을 결정하는 매우 중요한 인자이다(Camp, 1954; AWWA, 1990; 이 등, 1992; 한, 1995).

고분자전해질이 입자에서 수송 및 입자와 입자사이의 충돌은 교반강도에 좌우되며, 입자를 불안정하게 하기 위하여 입자에서 충분한 양의 고분자전해질이 흡착은 입자사이의 충돌속도에 비해 비교적 느리고, 흡착된 고분자전해질의 최종 평형상태로의 재배열은 긴 시간이 요구되며 역시 교반강도에 좌우된다(Pefferkorn and Ellassari, 1990).

Fig. 8은 본 연구의 최적 급속 교반강도 조건을 구하기 위해서 조제된 휴믹산(25mg/L, pH7)과 용액 200mL에 대해 얻어진 최적주입량(응집곡선의 C영역에서 기울기가 가장 크고 Flocculation Index 수치가 가장 클 때 사용된 주입량 (Kam 등, 2002)) (Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L)을 주입하여 1분 동안 급속교반강도를 100rpm($G=301s^{-1}$), 200rpm($G=852s^{-1}$), 300rpm($G=1564s^{-1}$)변화시킨 후 완속교반 50rpm으로 하여 15분 동안 반응시켜 형성된 Flocculation Index를 on-line 모니터링 하여 나타낸 그림이다.

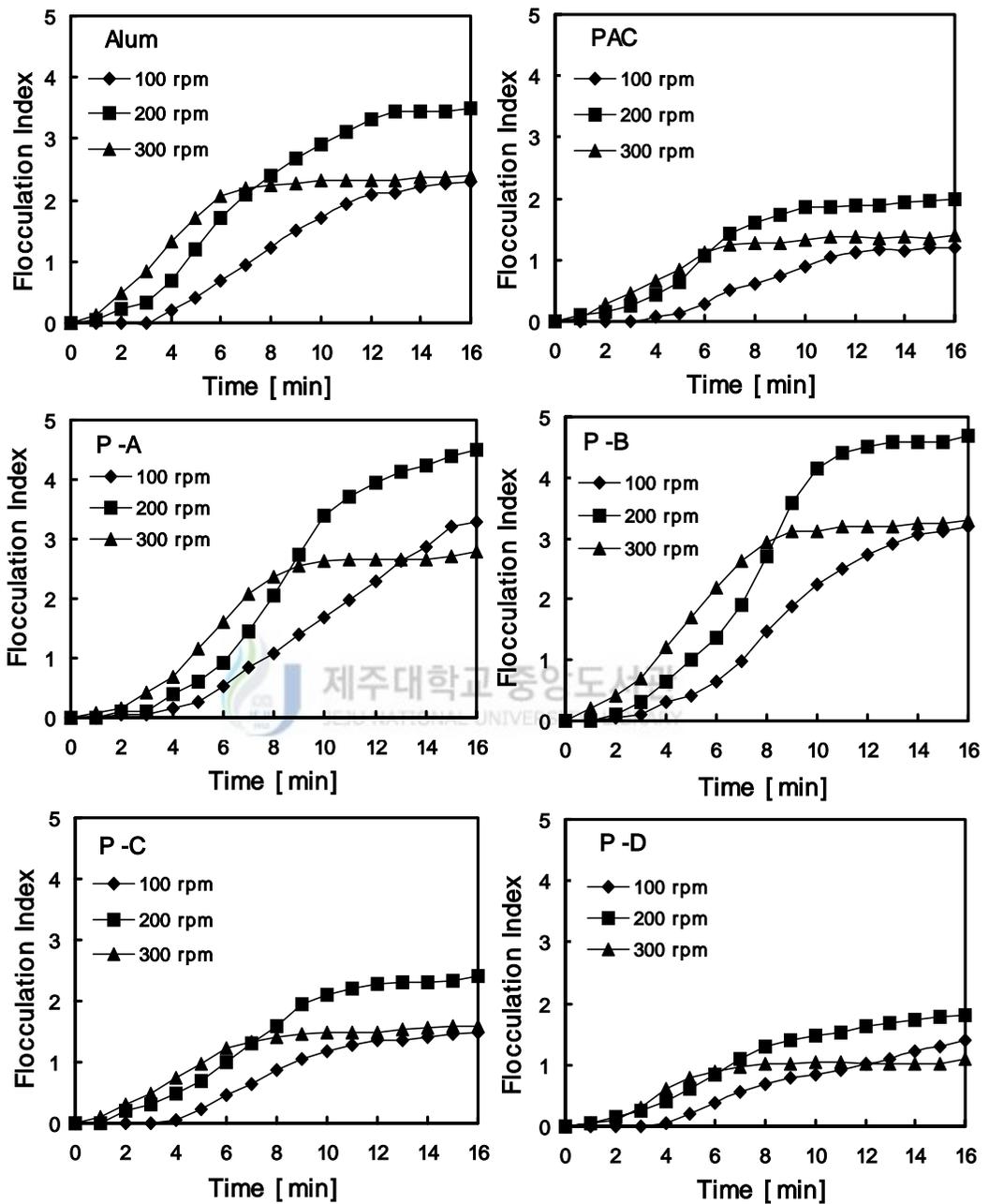


Fig. 8. Effect of Rapid Mixing intensity on flocculation of humic acid by the coagulants(humic acid conc. 25mg/L; alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L ; rapid mixing time: 1min, slow mixing(50rpm) for 15min were followed).

Fig. 8.에서 보여지는 바와 같이 각 교반속도에서의 Flocculation Index 값의 변화를 기록한 것인데, 100rpm, 200rpm으로 교반속도를 증가시킬수록 점차적으로 Flocculation Index가 증가하는 경향을 보이고, 200rpm보다 높은 300rpm에서는 200rpm보다 초기 응집 속도는 증가하나 어느 정도 시간의 흐른 후에는 Flocculation Index가 일정한 값을 보이다가 Flocculation Index값이 감소되는 경향을 보이고 있다. 이는 윤 등(1994)의 실험한 교반강도에 따른 실험결과에서도 유사한 경향을 보이고 있다. 그리고 Flocculation Index값이 감소하는 것은 교반의 강도가 강해서 응집체 구조가 파괴되거나, 응집되었던 Floc들이 파괴되기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 급속교반에 대한 많은 연구들이 급속교반의 이론적인 최적 시간과 실제적인 최적 시간의 구별을 인식하지 못하고 화학적인 메카니즘과 난류교반의 유체역학적인 이론만을 강조하여 여러 가지 권고치가 보고 되고 있고(Sanks, 1979), 몇몇 연구에서는 흡착에 의한 안정 파괴 이론에 기초를 두고 1초 이하의 순간적인 교반시간을 권고하고 있으며(Hudson, 1967; Vrale, 1971; Kawamura, 1973), 다른 연구들은 급속교반의 다음 처리 단계에서 floc의 침전성과 같은 특성을 향상시키기 위해 급속 교반시간을 수분으로 권고하고 있다(Letterman, 1973; Camp, 1968).

급속교반 시간동안에 응집체는 콜로이드성 물질들을 탈 안정화 시켜 작은 플럭을 형성하지만, 더 큰 Floc로 성장하지는 못하여 침전성이 떨어지고 최종 잔류탁도가 높아진다. 따라서 낮은 교반강도로 완속 교반을 실시하여 최종 잔류 탁도를 감소시키고, 생성된 Floc의 침전속도를 증가시킨다(윤 등, 1994). 급속 교반 시간 동안에 응집체는 콜로이드성 물질들을 안정성을 감소시켜 작은 플럭을 형성하지만, 더 큰 플럭으로 성장하지는 못하여 침전성이 떨어지고 최종 잔류탁도가 높아진다. 따라서 낮은 교반강도로 완속 교반을 실시하여 최종 잔류 탁도를 감소시키고, 생성된 플럭의 침전속도를 증가시킨다(윤 등, 1994).

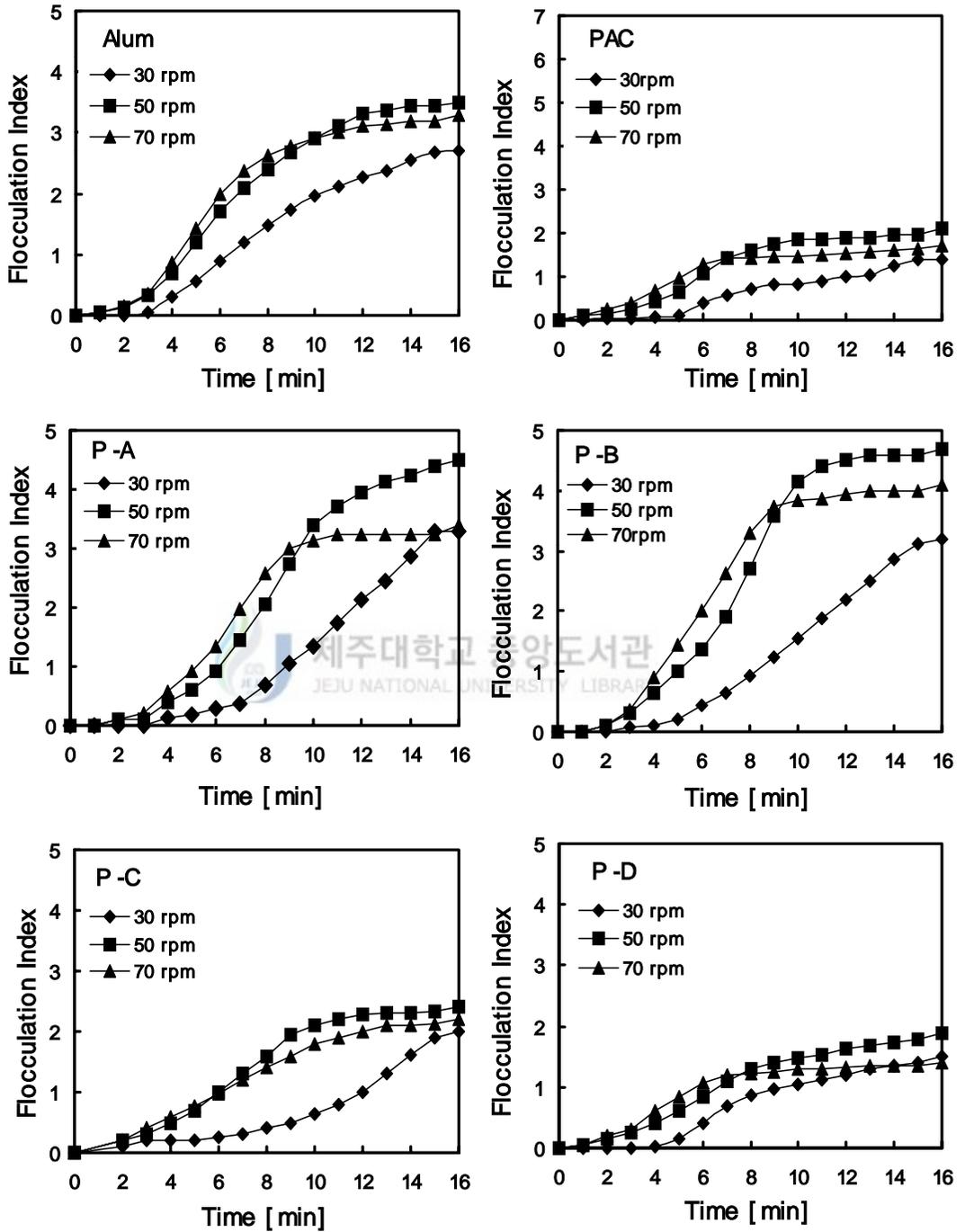
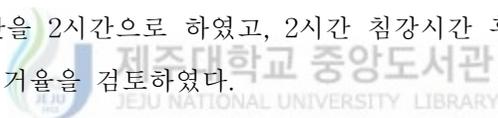


Fig. 9. Effect of slow mixing intensity on flocculation of humic acid(rapid mixing : 200rpm(1min), the other conditions were the same as Fig. 8).

Fig. 9는 본 연구의 최적 완속교반 강도조건을 구하기 위하여 Fig. 8에서 구해진 급속교반조건(200rpm, 1min)에서 완속교반을 각각 30rpm($G=49s^{-1}$), 50rpm($G=106s^{-1}$), 70rpm($G=176s^{-1}$)의 속도로 변화 시켜 15분 동안 응집실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

급속교반 200rpm에서 1분간 반응시킨 후 완속 교반속도를 30rpm에서 70rpm으로 변화시켜 실험한 결과 30rpm에서 50rpm으로 교반강도를 증가시키면 Flocculation Index 값이 증가하는 경향을 보였으나 70rpm에서는 50rpm의 완속교반 조건에서 보다 Flocculation Index 값 낮게 나타나는데 이는 floc들이 파괴가 일어나는 것으로 사료된다. 그리고 향후 연구에서는 최적 교반강도조건인 200rpm에서 1분, 50rpm에서 15분 동안 응집실험을 수행하였다. 그리고 휴믹산의 경우 침강시간을 24시간에서 플럭이 완전히 침강된다는 연구들이 있으나 본 연구에서는 예비실험에서 플럭의 침강시간은 2시간이후부터 급격한 플럭의 침강이 이루어지지 않았고, 24시간 후 조금씩 변화는 있었으나 거의 일정하게 유지되었으며, 운영되고 있는 정수처리장의 침강시간을 고려하여 플럭의 침전시간을 2시간으로 하였고, 2시간 침강시간 후 254nm에서 흡광도를 측정하여 휴믹산의 제거율을 검토하였다.



2. Floc의 가역성

최적이라 사료되는 응집실험조건에서 형성된 플럭의 가역성을 검토하기 위해 교반강도의 영향에서 형성된 플럭에 대해 교반강도를 300~400 rpm으로 교반시켜 플럭을 파괴시킨 후 다시 50rpm에서 응집실험을 PDA를 통하여 응집과정을 on-line monitoring 하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fig. 10에서 보여지는 바와 같이 모든 응집제가 초기 교반강도 200rpm 1min, 50rpm 15min의 조건에서 Flocculation Index값이 증가하는 현상을 보이고 있고, 이후 교반강도를 300~400 rpm으로 증가시켰을 때 각 응집제 마다 조금씩의 차이를 보이기는 하지만 대체적으로 Flocculation Index값이 감소하는 경향을 보이고 있다. 이후 Flocculation Index값이 더 이상 감소되지 않는 시점에서 교반강도를 50rpm의 교반속도로 응집반응을 행하였는데 모든 응집제에서 Flocculation Index값이 증가하는 경향을 살펴볼 수 있었다. 이러한 경향은 초기응집제의 첨가로 형성되어진 플럭이 강한 교반강도에 의해서 플럭이 파괴되고 다시 느린 교반강도에 의해서 파괴된 플럭의 재형성함으로서 Flocculation Index값이 변화를 보이는 것으로 사료된다.

전하량이 큰 P-D와 무기 고분자응집제인 PAC는 다른 응집제(Alum, P-A, P-B, P-C)보다 floc의 파괴되는 속도가 느리게 나타나고 있고, 즉 P-D와 PAC에 의해서 형성된 휴믹플럭은 매우 조밀하게 응집되어 플럭의 강도가 강하다. Yuksenen와 Gregory(2002)는 응집제로서 2종류의 PAC와 alum, 응집대상물질로서 카올린입자제거에 대해 검토한 결과 재응집되는 플럭의 크기는 파괴되기 전보다 훨씬 낮다고 보고되고 있다. 이것은 사용된 응집제의 성질의 다르고, 응집대상물질과 반응기의 조건이 다르기 때문인 것으로 사료된다. 파괴된 플럭은 모든 응집제에서 재응집이 나타나고 있다. 그러나 파괴된 플럭의 재응집 정도는 응집제 마다 조금씩 차이를 보이고 있으며, P-A, P-B, P-D는 플럭을 파괴시키기 전보다 더 큰 Flocculation Index값을 보이고 있으며, Alum, P-C는 플럭을 파괴시키기 전보다 더 낮은 Flocculation Index값을 보이고 있으며, PAC는 Floc을 파괴시키기 전과 유사한 Flocculation Index값을 보이고 있다.

이와 유사한 실험을 점토입자를 가지고 응집제를 첨가하였을 때 교반강도에 따른 Floc의 가역성을 정(1997)이 실험을 행하였는데, 본 실험과 유사한 형태의 Floc이 파괴

와 재응집되는 현상을 살펴볼 수 있었으며, 플럭을 파괴시킨 후 다시 형성되는 플럭은 초기 교반강도에 의해 형성된 플럭보다 더 균일하고, 플럭의 강도가 더 강하다고 말하고 있다(정, 1997). 또한 Tambo and Wang(1993)와 Chung(1993)의 실험에서도 유사한 형태의 실험을 수행하여 유사한 결과를 보이고 있으며 또 다른 연구자들의 연구결과에서도 응집제와 실험조건 및 응집대상물질의 다름으로 인해서 플럭의 파괴 속도와 재형성된 플럭의 크기 차이를 보이고 있기는 하지만 유사한 형태의 결과를 보여주고 있다.



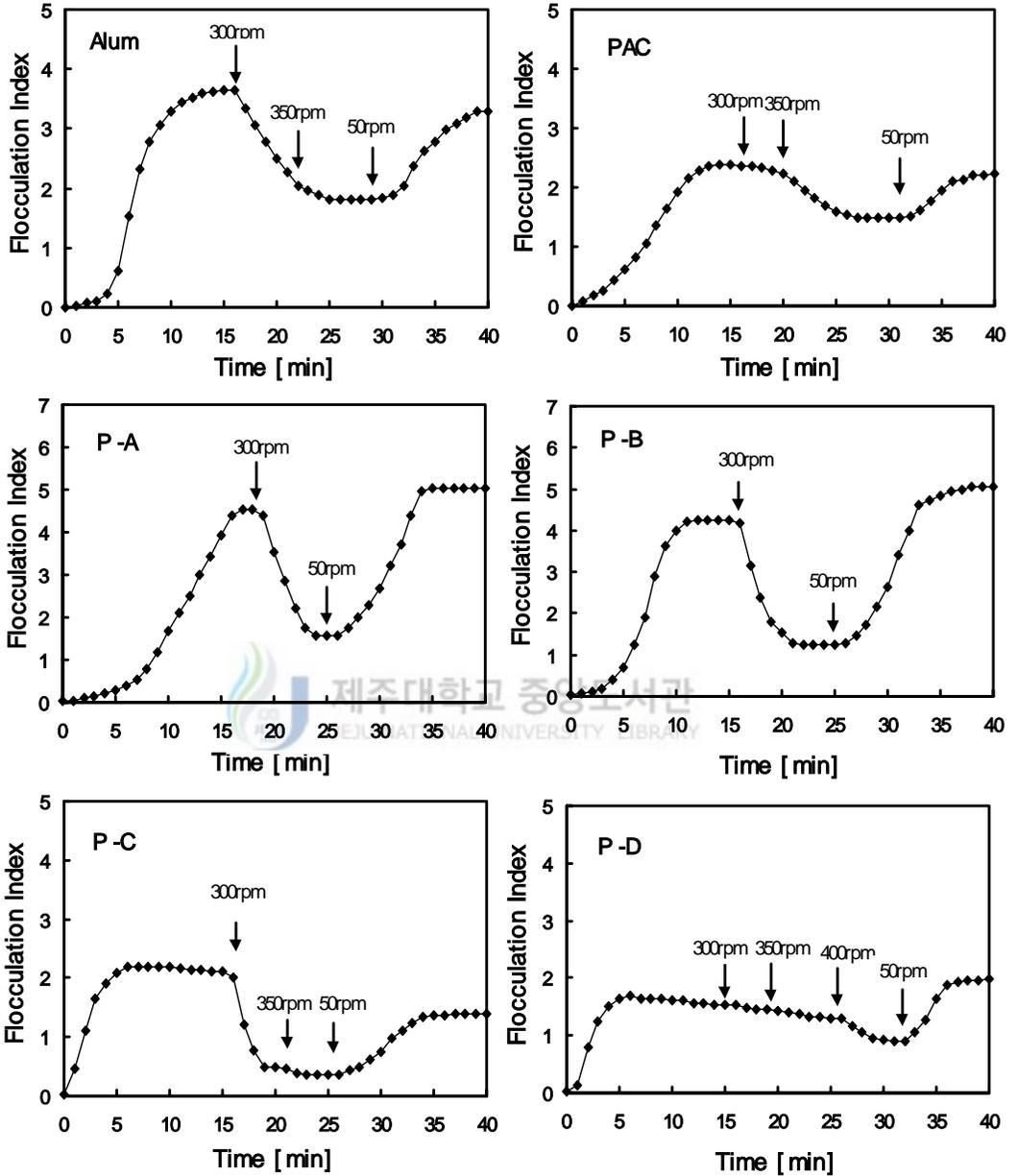


Fig. 10. Floc reversibility(floc formation, breakage and reformation) for the flocculation of humic acid by each coagulant(humic acid: 25mg/L, coagulant dosage : Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L, Inital mixing condition : rapid: 200rpm(1min), slow: 50rpm(15min)).

3. 응집반응 시 액성 조건에 따른 영향

3.1 pH의 영향

정수장에서 수처리용 원수의 pH는 인위적으로 조절하기가 어렵고 국내의 경우 원수의 pH를 조절하기 위하여 산을 사용할 수 없으므로 원수의 pH가 증가하면 불가피하게 응집제 투입량이 증가하게 되고, Floc의 강도가 저하하게 된다(곽, 1998). 그리고 Hall 와 Packham(1965)는 pH를 유기물의 응집에 영향을 미치는 영향인자로서 pH도 중요한 인자라고 말하고 있다.

반응용액의 pH가 응집에 미치는 영향을 검토하기 위해 휴믹산 용액(25mg/L) 200mL의 pH를 5, 7 및 9로 변화시켜 200rpm에서 급속교반을 1분간 시킨 후 완속교반을 50rpm에서 15분간 교반 시키면서 각 응집제를 주입하고, PDA를 통하여 on-line monitoring 하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

각 응집제의 pH에 따른 최적주입량을 살펴보면 pH5, 7 및 9에서 alum은 각각 55mg/L, 90mg/L, 130mg/L, PAC는 각각 6.5mg/L, 7mg/L, 8mg/L, P-A는 각각 25mg/L, 29mg/L, 31mg/L, P-B: 17mg/L, 20mg/L, 22mg/L, P-C: 5: 10.5mg/L, 11.5mg/L, 12mg/L, P-D는 각각 7.5mg/L, 9mg/L, 9.5mg/L으로 pH가 증가할수록 최적 주입량의 증가함을 알 수 있었다. 이는 휴믹산이 pH가 증가함에 따라 카르복실기 EH는 페놀성 OH등이 해리되어 그룹이 증가하여, 이를 전하중하 메카니즘에 의해 응집시킬 때 사용되는 응집제의 주입량이 증가하기 때문인 것으로 사료된다(Kam과 Gregory, 2002). 또한 P-A와 P-B와 같이 acrylamide와 trimethylaminoethyl acrylate와의 공중합에 의해 형성된 양이온 고분자전해질은 양이온을 띠는 후자의 가수분해에 의해 이의 전자밀도가 감소하여 휴믹산의 전하중하에 의해 응집시키기 위해 많은 주입량의 필요하다고 보고되고 있다(Kam과 Gregory, 1999). 또한 Fig. 11에서 보여지는 바와 같이 휴믹산 용액의 pH에 따른 응집제의 최적 주입량에서 Flocculation Index값을 살펴보면 pH 7에서 가장 큰 값을 보였고, 다음으로 pH5, pH9의 순으로 감소함을 볼 수 있었다. 이는 현재까지 pH 변화에 따른 alum에 의한 자연유기물질 제거 메카니즘에서 pH 6 보다 낮은 pH에서는 주로 aluminum hydro-cationic species들이 존재하

여 자연유기물질의 대부분을 차지하는 휴믹질들인 음이온 휴믹산과 풀빅산의 전하를 중화하면서 불용성의 착화합물을 형성하여 침전하는 전기중화가 우세하게 일어나는 것으로 보고 있으며, pH 6 이상 높은 pH에서는 주로 불용성 $Al(OH)_3$ 이 주로 발생하여 이 미세플록 표면위에서의 전하에 의해 이 미세플록 위로 음이온 휴믹산과 풀빅산이 흡착되거나 미세플록이 이를 형성하는 과정 중에 함께 enmershment 되어 제거되는 공침이 우세하게 일어나는 것으로 보고 있다(Krasner 와 Amy, 1995 , Crozes. 등, 1995, Dennett 등 1996).



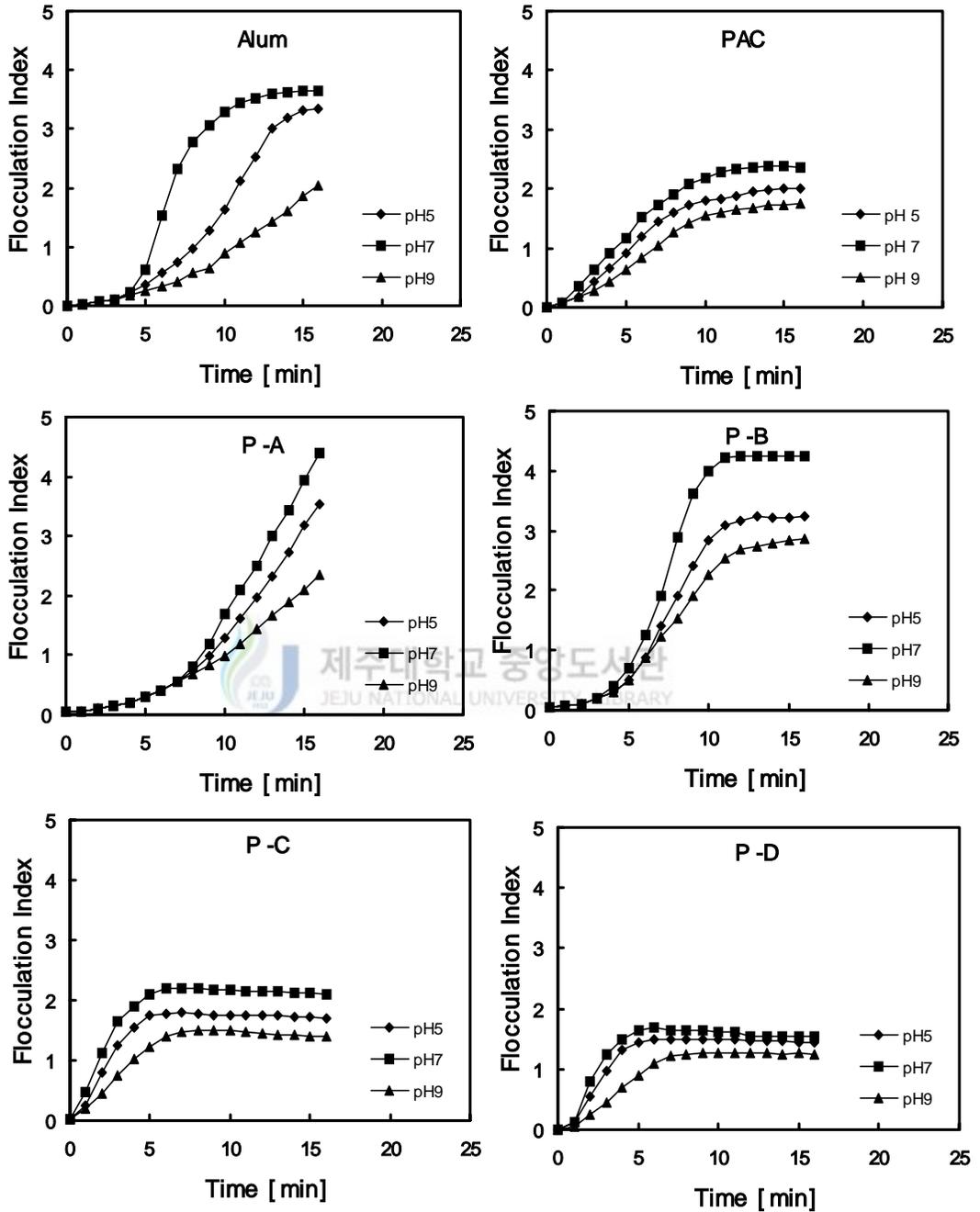


Fig. 11. Effect of pH on flocculation of humic acid by each coagulant of optimum dosage (humic acid : 25mg/L, mixing intensity : rapid 200rpm (1min), slow 50rpm(15min)).

3.2 휴믹산 농도의 영향

휴믹산 농도가 응집에 미치는 영향을 검토하기 위해 휴믹산 용액이 농도를 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L으로 변화 시키고 200 rpm에서 급속교반을 1분간 시킨 후 완속교반을 50rpm에서 15분간 교반 시키면서 각 응집제 주입량을 주입하여 응집곡선의 변화를 PDA를 통하여 on-line monitoring 하였고, 각 응집제의 최적주입량에서 결과를 Fig. 12에, 이후 2시간 방치시켜 제거되는 휴믹산의 제거율을 Fig. 13에 그리고 휴믹산 농도와 응집제의 최적주입량과의 관계는 Fig14에 나타내었다.

Fig. 12를 보면 휴믹산 용액 10 mg/L, 15 mg/L, 20 mg/L, 25 mg/L에 대해 응집제의 최적 주입량은 alum의 경우 각각40mg/L, 55mg/L, 70mg/L, 90mg/L, PAC의 경우 각각 3.0mg/L, 4.5mg/L, 5.5mg/L, 7mg/L, P-A의 경우 각각 11.5mg/L, 17.5mg/L, 23.5mg/L, 29mg/L, P-B의 경우 각각 8mg/L, 12.5mg/L, 16mg/L, 20mg/L, P-C의 경우 각각 4.5mg/L, 7mg/L, 9.5mg/L, 11.5mg/L, P-D의 경우 각각 3.5mg/L, 5.5mg/L, 7.5mg/L, 9mg/L으로 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 이를 응집시키기 위해 응집제의 주입량은 증가하였다. 또한 Fig. 12에서 보여지는 바와 같이 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 응집을 일으키는데 걸리는 시간이 단축되고, 생성되는 플럭의 크기가 증가되는 (Flocculation Index의 증가) 것을 알 수 있는데 이는 휴믹산과 응집제의 농도가 증가됨에 따라 교반강도조건 하에서 기회가 증가하여 빠르게 응집이 일어나고, 응집되는 물질이 증가하여 이들의 플럭형성으로 플럭 크기가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 13에서 휴믹산의 농도가 증가함에 따라 휴믹산의 제거율이 증가하는 것을 알 수 있었으며, 응집제 사이에서는 alum<P-A<P-B<PAC<P-C<P-D 의 순으로 증가하였다. 이러한 결과는 Kam 등(2002) 여러 가지 고분자 전해질에 의한 카올린 입자의 응집에서 카올린 입자의 농도가 증가할수록 이의 제거율은 증가하였고, 응집제의 전하 밀도가 증가할수록 증가한다는 결과와 유사하다. 즉 응집제 사이의 전하밀도가 클수록 수중불순물이 제거율을 증가시킬 수 있다는 것을 제시하고 있다.

Fig 14는 휴믹산의 농도에 따른 각 응집제의 최적주입량은 직선적으로 증가함을 알 수 있었다. 따라서 휴믹산을 응집에 의해 제거하고자 할때 각 농도에 따른 응집제의 검량선을 작성하여 이에 따른 각 응집제에서 최적의 주입량을 가해야한다.

휴믹산의 농도와 최적 응집제 주입량의 상관계수(r^2)값은 Alum($r^2=0.9797$), PAC

($r^2=0.9888$), P-A($r^2=0.9932$), P-B($r^2=0.9978$), P-C($r^2=0.9973$), P-D($r^2=0.9956$)으로 상관 계수 값이 매우 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다

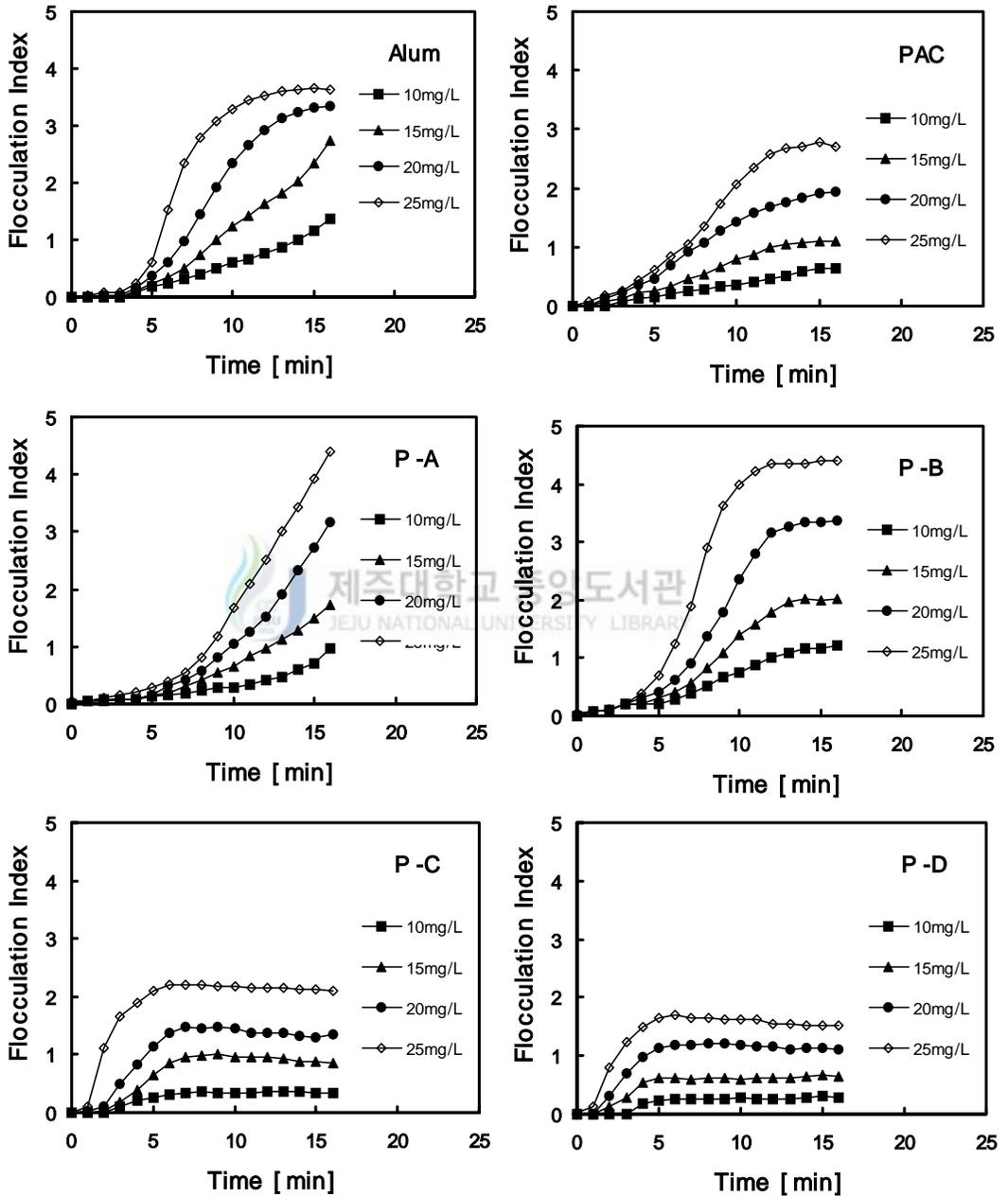


Fig. 12. Effect of humic acid concentration on it's flocculation by each coagulant of optimum dosage at pH 7.

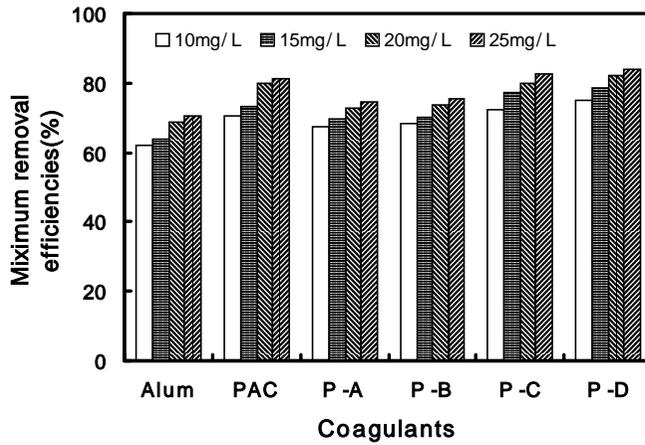


Fig. 13. The maximum removal efficiency of humic acid of different concentrations 25mg/L) at optimum dosage of each coagulant.

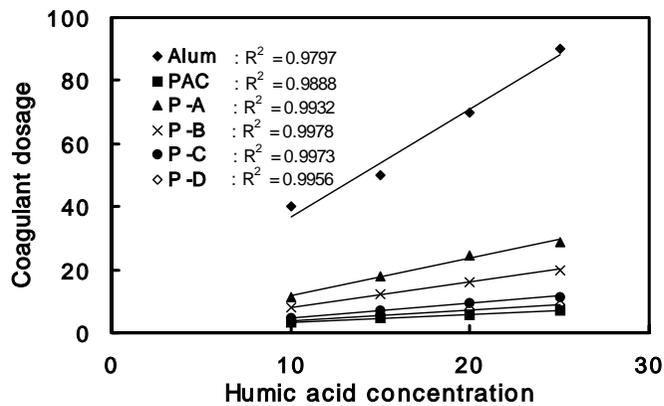


Fig. 14. Relationships between the humic acid concentration and optimum coagulant dosage.

4. 수중 공존물질 존재 시 응집에 미치는 영향

4.1 humic acid 단독 존재 시

본 실험에서는 휴믹산 용액(25mg/L)에 각 응집제(Alum, PAC, P-A, P-B, P-C, P-D)의 주입량을 변화시키면서 Flocculation Index의 변화를 PDA를 통하여 on-line monitoring하였고, 이후 응집된 용액의 제타전위를 측정하고 2시간 침강시간 후에 휴믹산의 농도를 UV₂₅₄에서 측정하여 제거효율을 검토하였다.

Fig. 15 는 25mg/L의 휴믹산 용액에 각 응집제(Alum, PAC, P-A, P-B, P-C, P-D)의 주입량에 따른 응집과정을 나타낸 것으로 응집제 주입량이 증가함에 따라 세가지 특징을 확인할 수 있었다.

첫째는 각 응집제별로 지체시간(A영역)이 일정 응집제 주입량 까지 짧아진다는 것이며 이는 입자-응집제간의 충돌속도가 응집제 주입량의 증가와 함께 빨라짐을 의미한다. 즉 응집제 주입량이 증가할수록, 입자를 불안정화 시키는데 필요한 충분한 양의 응집제가 흡착하는데 요구되는 시간은 짧아짐을 보여주고 있다. 최적이라고 보이는 응집제 주입량(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9 mg/L)에서 P-A의 지체시간은 4 min 정도임에 비하여 P-B의 지체시간은 1 min 정도로 짧게 나타났으며, 전하량이 낮은 응집제의 경우 입자를 불안정화 시키는데 필요한 충분한 양이 흡착되는데 걸리는 시간이 전하량이 높은 응집제에 비해 길다는 Lee(1991)의 결과와 일치함을 보이고 있다.

두 번째는 응집곡선 중 C영역의 기울기가 응집제의 주입량이 증가할수록 커짐을 알 수 있었고 기울기가 커질수록 응집 속도가 증가한다는 것을 보여주고 있다.

세 번째는 응집제 주입량이 증가함에 따라 Flocculation Index가 계속 증가하여 각 폴리머별로 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있었고 최고 Flocculation Index는 전하밀도가 높은 P-B가 전하밀도가 낮은 P-A보다 높게 나타나고 있음을 확인하였다. 그러나 P-C 와 P-D의 Flocculation Index는 P-A 또는 P-B에 비해 매우 작게 나타났는데 이는 전자가 후자보다 분자량이 작아 가교작용이 적고, 높은 전하량을 가지므로 입자의 불안정화에 필요한 응집제 주입량이 적어 생성된 flocc이 작기 때문인 것으로

사료된다. 계속하여 응집제 주입량이 증가하게 되면 지체시간은 다시 증가하고 기울기가 감소하게 되는데 이는 응집제의 과량주입으로 인해 입자의 재 안정화가 이루어지고 있기 때문엔 것으로 사료된다.

Fig. 16에서는 Fig. 15의 응집 실험을 한 뒤 침강 2시간 후 반응기의 중간지점에 시료를 채취하여 254 nm파장에서 휴믹산의 흡광도의 변화를 측정된 것이다.

그림에서 보여지는 바와 같이 각 응집제(Alum, PAC, P-A, P-B, P-C, P-D)의 주입량에 따른 잔류 휴믹산에 의한 흡광도이 차이를 보이고 있음을 알 수 있다.

고분자전해질의 경우 전하량이 20%, 40%로 작은 P-A, P-B는 응집제 주입량에 또는 흡광도의 변화가 적은데 비해 전하량이 큰 P-C와 P-D는 흡광도가 크게 변하고 있음을 알 수 있었다. 또한 alum과 PAC를 비교하면 alum에 비해 이를 중합한 PAC는 응집제의 주입량에 따른 잔류 휴믹산의 흡광도가 크게 변하고 있음을 알 수 있었다. 이는 휴믹산을 응집공정에 의해 제거하고자 할 때 전하중화 메카니즘이 크게 작용함을 나타내고 있다.

Fig. 17은 각 응집제의 최적주입량(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9 mg/L)에서 응집반응 후 휴믹산의 제거효율을 나타내었다. 휴믹산의 제거효율은 Alum < P-A < P-B < PAC < P-C < P-D로 나타나고 있다.

alum보다 고분자 응집제에서의 제거율이 뛰어나게 나타나고 있으며, 유기고분자응집제에서 전하량이 높고 분자량이 작은 P-C와 P-D가 전하량이 낮고 분자량이 큰 P-A, P-B보다 높은 제거효율을 보이며, 분자량이 비슷하지만 전하량이 높은 P-B가 P-A보다 높은 제거효율을 보인다. 즉 본 연구에서 휴믹산의 제거는 분자량의 크기에 따른 bridging 메카니즘 효과는 미비한 것으로 나타났다. 그러나 분자량도 비슷하고 100%의 전하량을 가지는 P-D가 P-C보다 제거효율이 높은 분자구조상의 차이로 인한 것으로 사료된다.

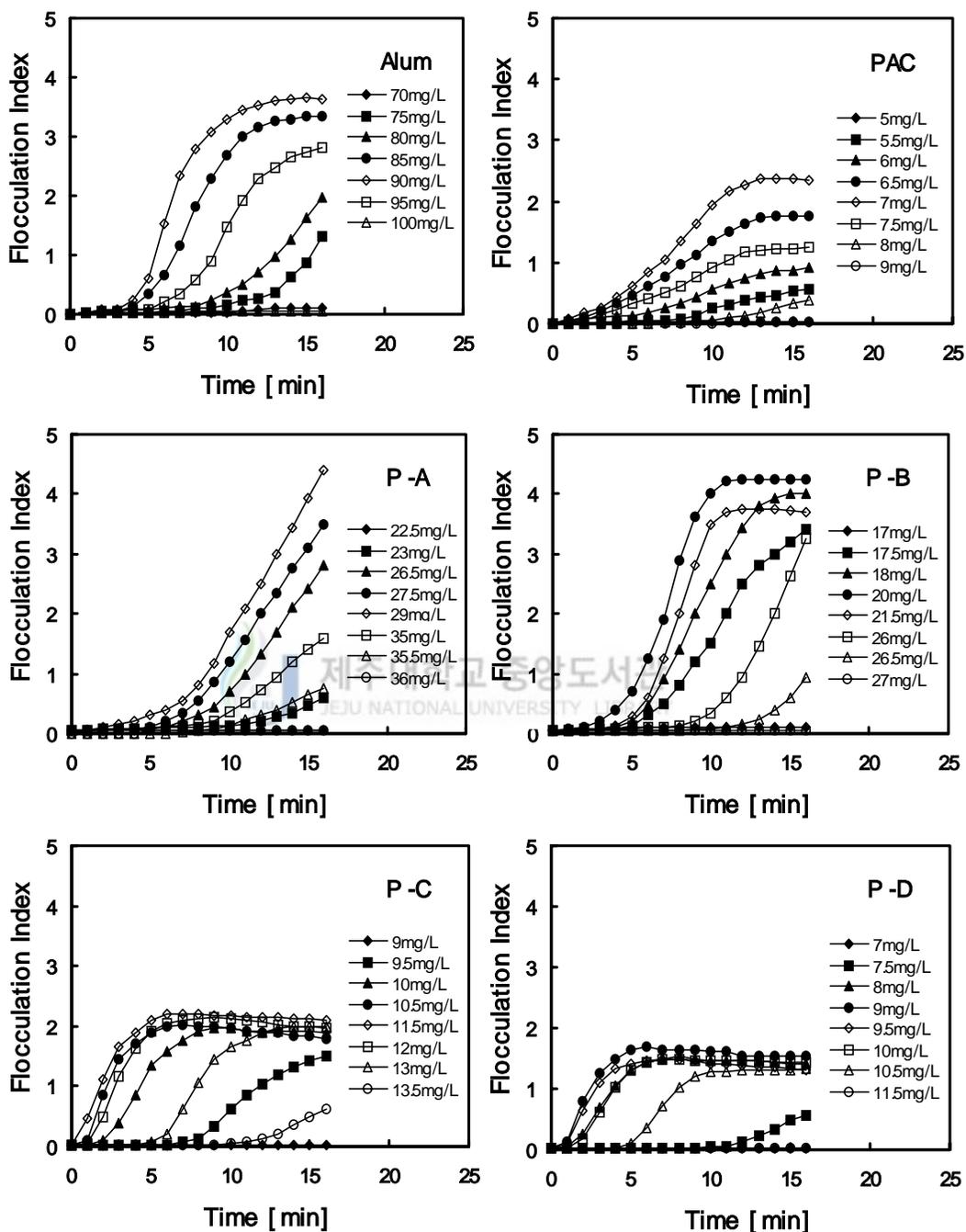


Fig. 15. The effect of coagulants dosage on flocculation of humic acid(25 mg/L)

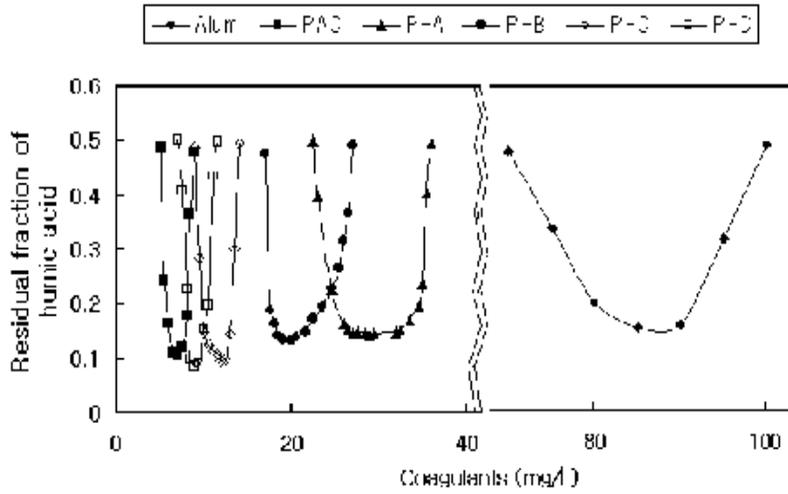


Fig. 16. Residual fraction of humic acid after addition of different coagulants to humic acid(25mg/L, pH7), stirring and sedimentation for 2hr.

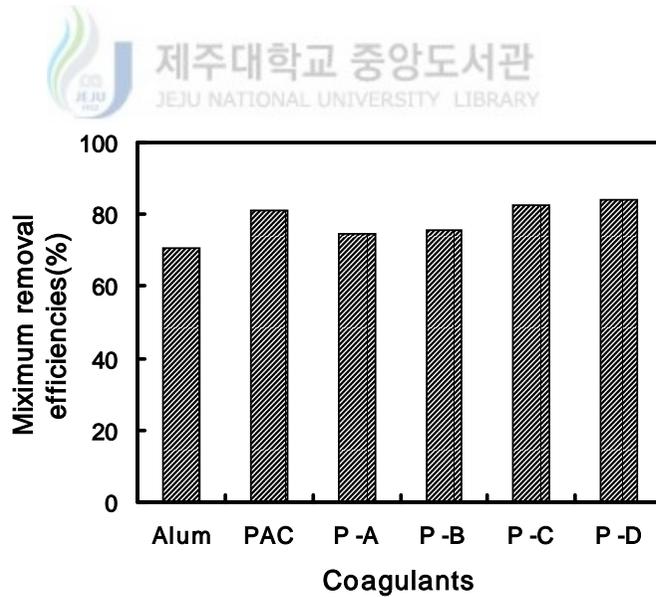


Fig. 17. The removal efficiency of humic acid(25 mg/L) at optimum dosage of each coagulant (alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L).

Zeta potential은 입자의 이중층에 의한 반발력을 나타내는 지표로서 입자의 안정성을 측정하는 척도로 사용되어져 왔다(Chandrakanth와 Amy, 1996, Fairhurst와 Warwick, 1998, Fairhurst 등 1995, Kretzschmar 등, 1998, Okubo와 Suda, 1999, Schwarz 등, 1998, Tsuruta 등, 1995). 응집제가 입자에 흡착되면 입자의 표면전하를 중화하게 되고, 과잉의 응집제가 주입되면 전하의 역전이 일어나게 된다.

Fig. 18 는 Fig. 15 에서 나타난 응집제의 최적 주입량에 따른 제타전위의 값을 측정한 것으로, 응집제 주입량의 증가할수록 입자의 (-)전하는 감소하고 최적 주입량(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9 mg/L)휴믹 플릭의 전하가 거의 0에 가깝고, 과량의 주입량에서는 입자는 (+) 전하를 나타남을 알 수 있었다.

따라서 응집곡선의 Flocculation Index로부터 구한 최적 주입량은 입자의 전하를 완전히 중화시키는 양으로, Flocculation Index는 응집제의 최적 주입량을 결정하는데 효과적으로 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

또한 최적의 응집제 주입량은 이의 전하량이 높을수록 응집제의 최적 주입량은 적다는 것도 알 수 있었다.

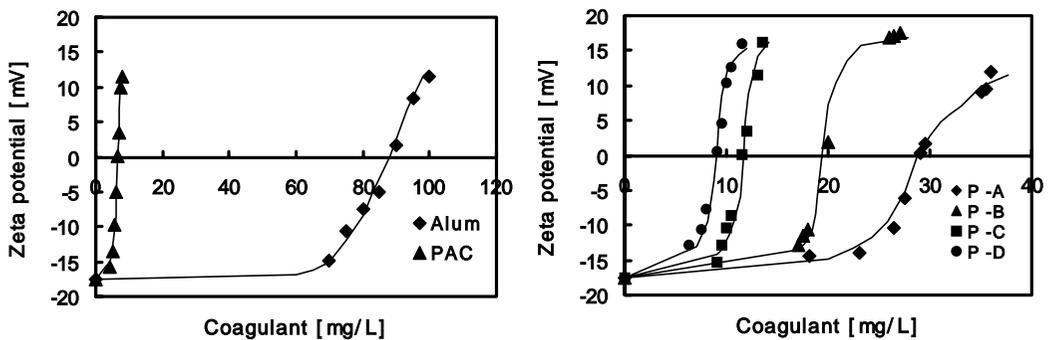


Fig. 18. Zeta potential of humic acid(25mg/L) flocculation with the dosage of each coagulant.

4.2 점토 단독 존재 시

Fig. 19와 Fig. 20은 각각 35NTU의 kaoline 현탁액(35NTU)과 montmorillonite 현탁액(35NTU)에서 각 응집제(Alum, PAC, 양이온 고분자전해질(P-A~P-C))의 주입량에 따른 응집곡선을 나타낸 것이다. 본 실험에서는 앞에 교반강도에서 유기고분자응집제에서는 응집반응이 활발히 일어나지 않아 예비실험을 통하여 얻어진 교반강도를 200rpm에서 응집실험을 하였다. Lee와 Gregory(1990)도 유사한 실험 조건하에서 수종의 양이온 고분자전해질에 의한 실리카 현탁액의 응집실험에서 교반강도를 역시 200 rpm으로 하여 수행하였다.

Fig. 19와 Fig. 20에서 나타난 여러 종의 응집제중에 Alum의 주입량의 영향을 살펴보면, 가장 낮은 주입량인 5 mg/L에서는 15분간 응집과정에서 Flocculation Index값에 변화가 거의 없었다. 즉, 이 주입량에서는 응집이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 응집제 주입량이 증가함에 따라(10~20 mg/L) 지체시간(A영역)이 짧아지고 C영역에서의 기울기는 더 커짐을 알 수 있었다. 즉 이 주입량의 범위에서는 응집제의 주입량이 증가함에 따라 응집이 더 빨리 일어남을 알 수 있었다. Alum의 경우, 최적 주입량은 영역 C에서 기울기 및 Flocculation Index값이 가장 큰 20 mg/L로 사료된다. 즉, 이 주입량에서 응집이 가장 빨리 일어나고 플록은 최대 크기를 나타낸다. 20 mg/L보다 과잉의 주입량에서는 kaoline, montmorillonite 입자를 완전히 불 안정화시키는데 필요한 양보다 많은 여분의 응집제를 흡착하여 입자가 재 안정화되어 충돌효율이 감소하고 영역 A에서의 지체시간이 길어지고 Flocculation Index값은 감소하고 있다. 가장 높은 주입량인 50 mg/L에서는 가장 낮은 주입량인 5 mg/L에서와 마찬가지로 응집이 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과는 다른 응집제(PAC, P-A, P-B, P-C, P-D)에 대해서도 동일하게 얻어 졌다.

분자량은 같으나 전하량이 다른 P-A(20% charged)와 P-B(40% charged)의 응집곡선을 비교하여 보면, 전하량이 높은 P-B에서 입자를 불 안정화시켜 응집시키는데 적은 주입량이 필요하고 이 때 지체시간이 짧음을 알 수 있었다. P-B가 P-A보다 더 짧은 지체시간을 보이는 이유는 P-B가 더 높은 전하량을 가지므로 이의 segment 사이의 정전기적 반발력이 커서 고분자전해질 사슬이 더 크게 팽창하고 따라서 더 큰 충돌반경을 가지므로 더 빨리 입자에 흡착되기 때문인 것으로 사료된다.

P-D와 P-B의 응집곡선을 비교하여 보면, P-D는 P-B보다 더 적은 분자량을 가지므로 가교작용(bridging effect)이 약하여 최대 Flocculation Index값은 훨씬 적으나, P-D(100% charged)는 P-B(40% charged)보다 훨씬 전하량이 크므로 최적의 응집을 일으키는데 필요한 주입량은 훨씬 적음을 알 수 있다.

Fig. 19의 응집곡선을 보면 Alum: 20 mg/L, PAC: 1.5 mg/L, P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04mg/L의 응집제 주입량에서 Flocculation Index값이 가장 크게 나타났고, Fig. 20의 응집곡선에서는 Alum: 16 mg/L, PAC: 1.4 mg/L, P-A: 0.7 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.04 mg/L, P-D: 0.05mg/L의 응집곡선에서 가장 크게 Flocculation Index값을 보이고 있으며, 이는 응집제주입량의 점토종류에 따라 다르게 나타나는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 21는 각 응집제의 주입량에서 200rpm의 교반강도로 15분간 응집과정을 거친 후 현탁액의 제타전위를 측정하여 나타낸 것이다.

Fig. 19과 Fig. 20에 나타난 응집제의 최적 주입량이라고 사료되는 응집제주입량에서 제타 전위는 거의 0에 가까움을 Fig. 21에서 확인 할 수 있었다



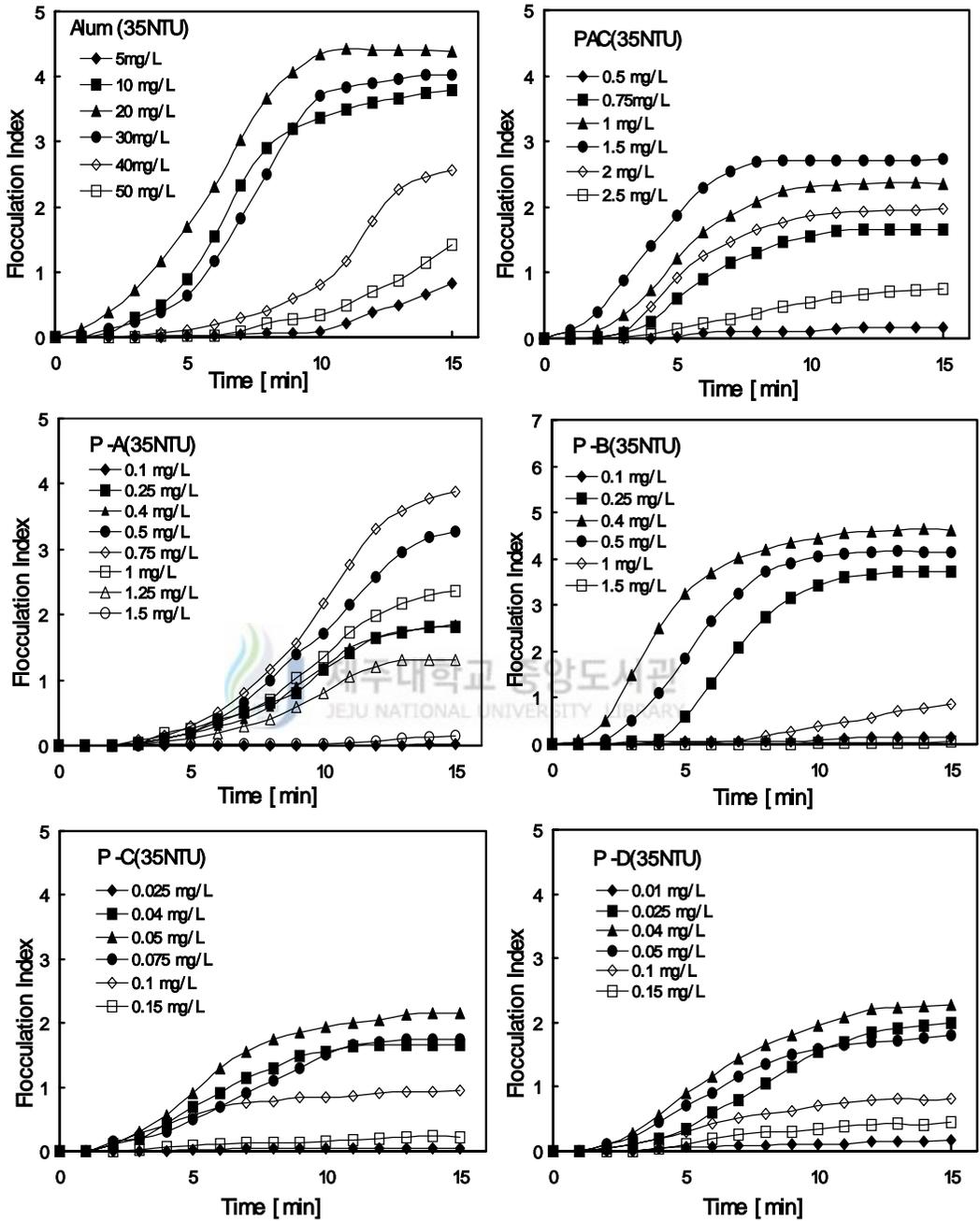


Fig. 19. The effect of each coagulant dosage on the flocculation of kaolin suspension(35 NTU).

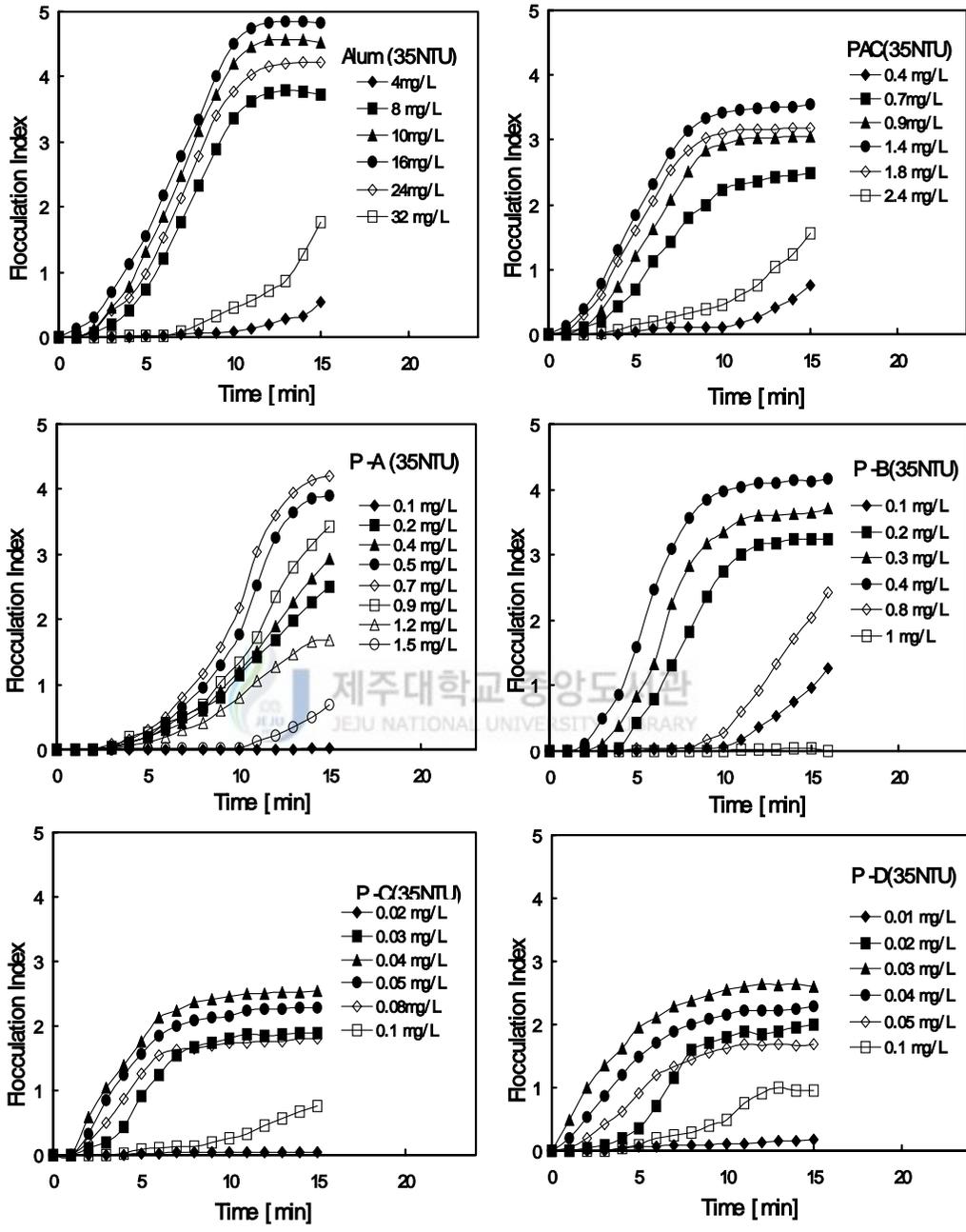


Fig. 20. The effect of each coagulant dosage on the flocculation of montmorillonite suspension(35 NTU).

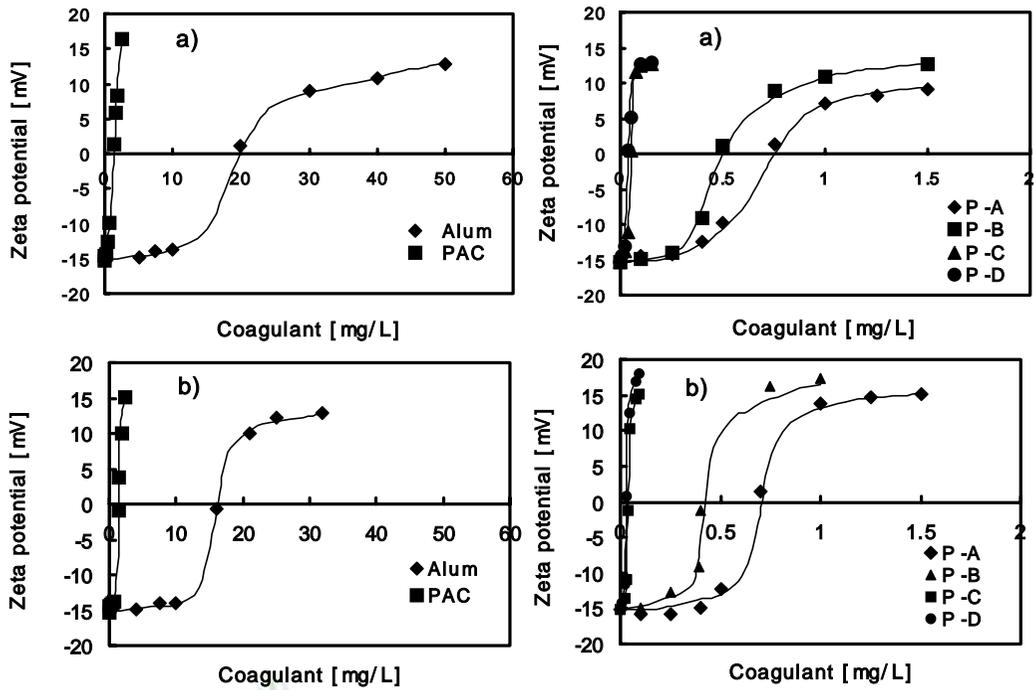


Fig. 21. Zeta potential of kaoline(35NTU) particles a), montmorillonite (35NTU) b) flocculation with each coagulant dosage.

4.3 수중에 휴믹산과 점토 공존 시

본 실험에서는 휴믹산(25 mg/L) 용액에 용액 내 35 NTU의 탁도를 형성할 수 있도록 koline, montmorillonite 입자를 주입하여 급속 200rpm에서 1분, 완속 50rpm에서 각 응집제의 주입량을 변화시키면서 응집과정의 변화를 PDA를 통하여 on-line monitoring하였고, 응집이 끝난 후 제타전위, 침강시간 2시간 후에 잔류탁도를 탁도계를 이용하여 측정하였다.

휴믹산이 단독으로 존재할 때와 응집제 주입량의 변화는 거의 보이지 않았고, 일정한 응집제 주입량까지 Flocculation Index가 증가하였고, 입자를 중화시키는데 필요한 적정량의 응집제양보다 과량이 주입되면 Flocculation index값이 감소하는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 22은 휴믹산(25mg/L) 단독으로 존재할 때와 점토(kaoline, montmorillonite)와 같이 공존할 응집제 최적 주입량(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9 mg/L)에서의 Flocculation Index 값을 관찰한 것이다. 휴믹산이 단독으로 수중에 존재하는 상황보다, 휴믹산(25mg/L)과 점토 kaoline, montmorillonite 현탁액이 수중에 공존하였을 때 같은 양의 응집제를 주입하였어도 Flocculation Index 값이 더 증가하였고, 지체시간(Lag time)이 짧아지는 것을 볼 수 있으며, montmorillonite와 휴믹산이 공존할 때 kaoline과 공존할 때보다 더 높은 Flocculation Index 값을 나타내고 있다.

Fig. 23.은 최적주입량에서 제거율을 나타내었다. 휴믹산이 단독으로 존재할 때보다 점토와 공존할 때의 제거효율이 더 높게 나타났고, 점토입자 사이에서는 montmorillonite의 공존이 존할 때 kaoline과 공존할 때보다 더 높은 제거율을 보임을 알 수 있었다.

Fig. 24는 휴믹산과 점토성분이 공존하고 있을 때 응집제의 주입량에 따라 생성된 플러키 제타전위를 측정된 것으로 koline 공존보다 최적주입량에서 각 응집제의 주입량에서 제타전위를 측정하였다. 최적 주입량(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L)에서 제타전위는 0에 가까이 도달하는 것을 알 수 있었다.

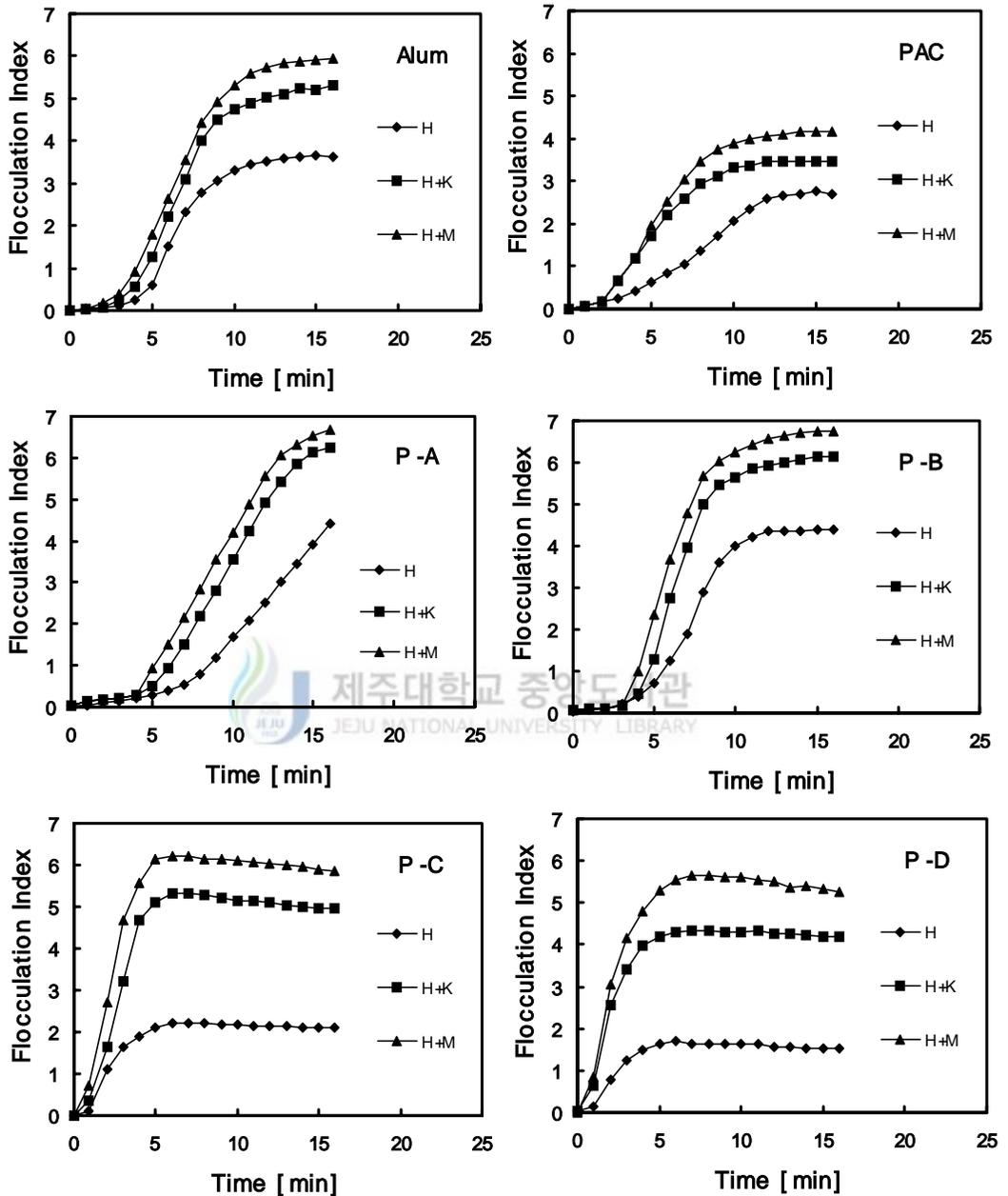


Fig. 22. The effects of clays(kaoline, montmorillonite) particles (35NTU) on the flocculation of humic acid solution(25mg/L; after optimum dosage of each coagulant, with 35NTU; (Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L).

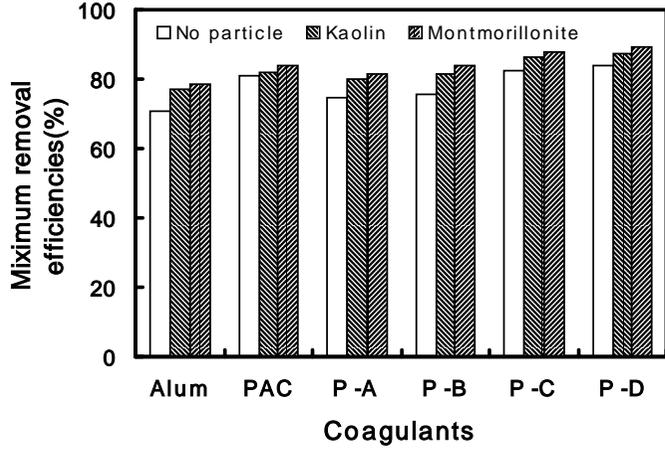


Fig. 23. The maximum removal efficiency of humic acid in absence and presence of clay (kaoline, montmorillonite) particles(35NTU) at the optimum dosage of each coagulant(Alum: 90 mg/L, PAC: 7 mg/L, P-A: 29 mg/L, P-B: 20 mg/L, P-C: 11.5 mg/L, P-D: 9mg/L).

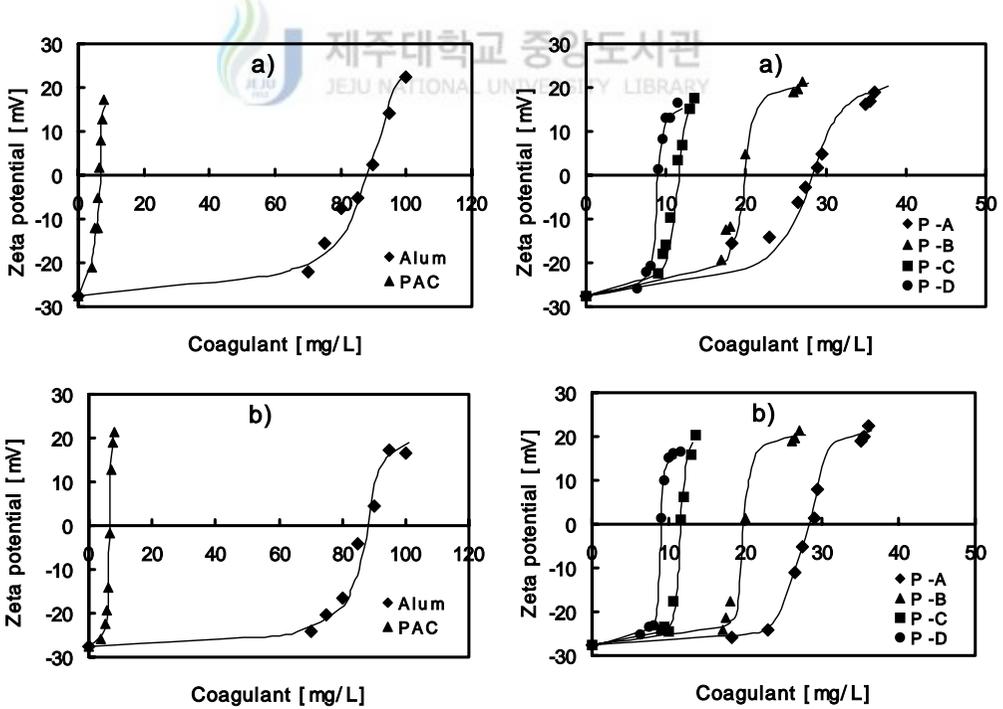


Fig. 24. Zeta potential of humic acid in presence of clay(kaoline, montmorillonite) particles(35NTU) flocculated with each coagulant dosage.

4.4 휴믹산 용액에 전해질 첨가 시

전해질농도의 증가에 따라 입자의 표면과 이온과의 거리도 함께 감소하게 되고, Salts의 이온가가 클수록 입자표면에 더 가까이 머물게 되어 응집효과와 밀접한 관계를 가지고 있다(곽, 1998).

본 연구에서는 휴믹산(25mg/L)에 이온가가 1가인 NaCl과 2가인 MgCl₂, CaCl₂을 용액의 농도를 가 0.5 mM 첨가한 후 응집제의 주입량을 변화 시키면서 PDA를 통하여 on-line monitoring 하여, 그 결과를 Fig. 25와 Fig. 26에 나타내었다.

Fig. 25는 각 응집제 주입량(Alum: 70 mg/L, PAC: 5 mg/L, P-A: 22.5 mg/L, P-B: 17 mg/L, P-C: 9 mg/L, P-D: 7 mg/L)에서 1가인 NaCl과 2가인 MgCl₂, CaCl₂등이 전해질이 첨가되었을 때와 주입되지 않았을 때의 응집곡선을 나타낸 것으로 전해질의 주입되지 않았을 경우에는 응집이 일어나지 않았고, Flocculation Index값이 변동이 거의 일어나지 않았다. 그러나 salts를 주입하였을 경우에는 응집이 일어나서 Flocculation Index값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 모든 응집제의 경우에서 이온가가 1가인 NaCl보다 2가인 MgCl₂, CaCl₂에서 응집반응을 일으키기 전까지의 지체 시간(Lag time)이 짧았고, Flocculation Index값의 증가하였으나, 이온가가 2가인 MgCl₂, CaCl₂에서는 큰 차이를 보이지 않고 있다.

Fig 26는 Fig. 25와는 다른 응집제 주입량(Alum: 80 mg/L, PAC: 6 mg/L, P-A: 27.5mg/L, P-C: 9 mg/L)에서 응집곡선을 나타낸 것으로 전해질의 주입이 없이 응집제만으로 응집현상이 관찰되었으나 전해질을 첨가한 경우에는 오히려 Flocculation Index값이 감소하는 경향을 보이고 있다.

응집제의 주입량을 보면 P-B, P-D는 전해질이 주입되지 않았을 때의 최적주입량(P-B; 20 mg/L, P-D 9 mg/L)의 경우이고, Alum, PAC, P-A, P-C는 최적주입량이라고 사료되는 주입량보다 조금 적은양의 응집제주입량(Alum: 80 mg/L, PAC: 6 mg/L, P-A: 27.5mg/L, P-C: 9 mg/L)에서 응집반응을 나타낸 것이므로 Flocculation Index값의 변동이 응집제 P-B와 P-D에서는 salts를 주입하지 않았을 때 Flocculation Index값의 가장 높게 일어나는 것을 볼 수 있고, Alum, PAC, P-A, P-C에서는 NaCl의 Flocculation Index값의 가장 높게 2가인 MgCl₂, CaCl₂에서는 낮은 Flocculation Index 값을 보이고 있다. 이는 입자를 중화시키는데 필요한 적정량의 응집제 보다 과량의 응

집제가 주입되는 결과를 초래하여 입자의 안정화 정도가 증가했기 때문으로 사료된다.

이는 Lee(1991)의 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 Fig. 26에서 보여지는 바와 같이 각 salt의 종류에 따른 영향은 1가인 NaCl은 2가 MgCl₂, CaCl₂ 보다 더욱 많은 양을 응집제를 주입해야만 응집이 일어남을 알 수 있었고, 이온강도는 응집제의 응집에 영향을 미치고 있다는 것을 알 수 있다.



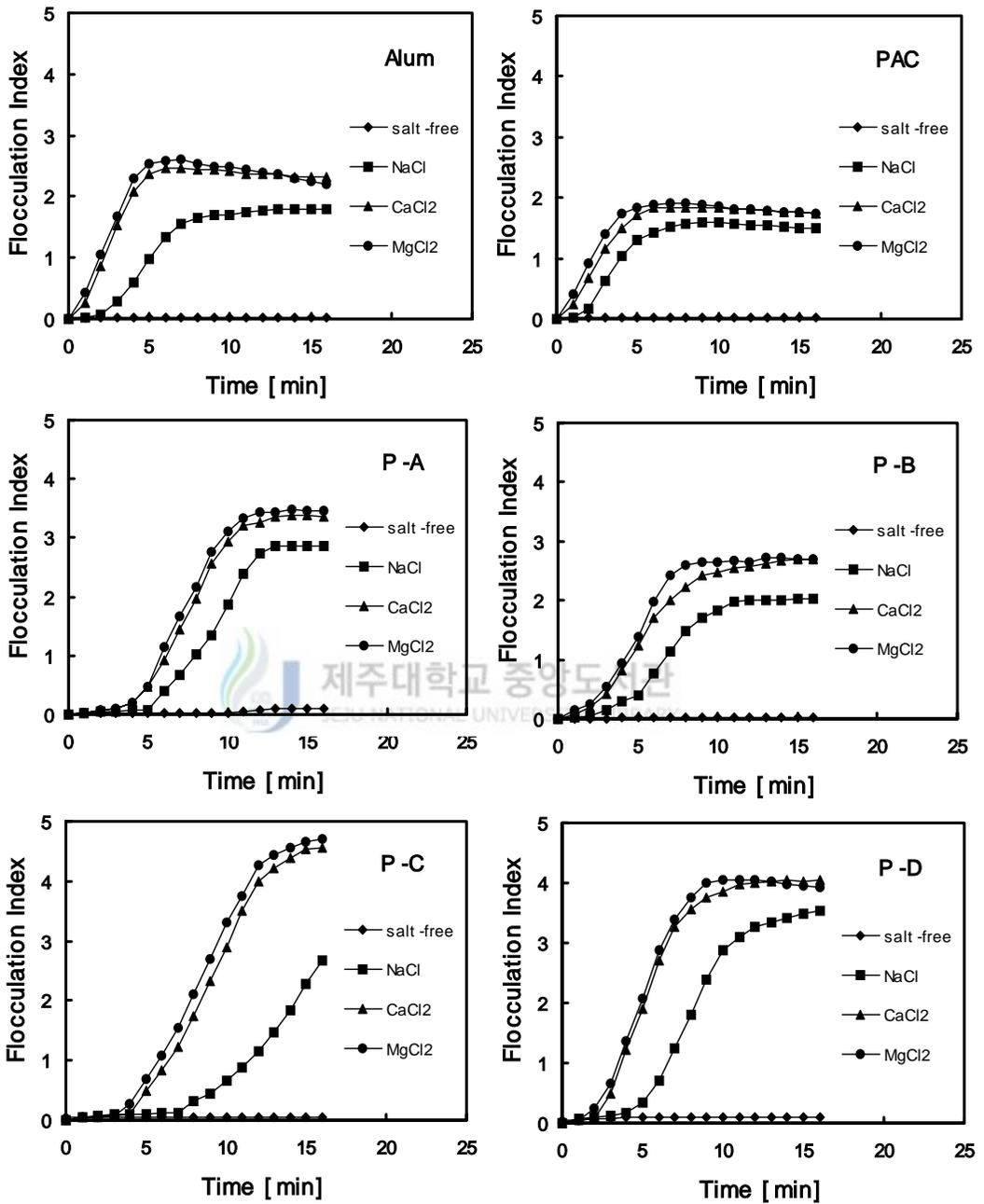


Fig. 25. Effect of ionic strength on flocculation of humic acid solution(25mg/L) at maximum coagulant dosage((25mg/L; Alum: 70mg/L, PAC: 5mg/L, P-A: 22.5mg/L, P-B: 17mg/L, P-C: 9mg/L, P-D: 7mg/L) not forming flocs (salt conc. : 0.5nM).

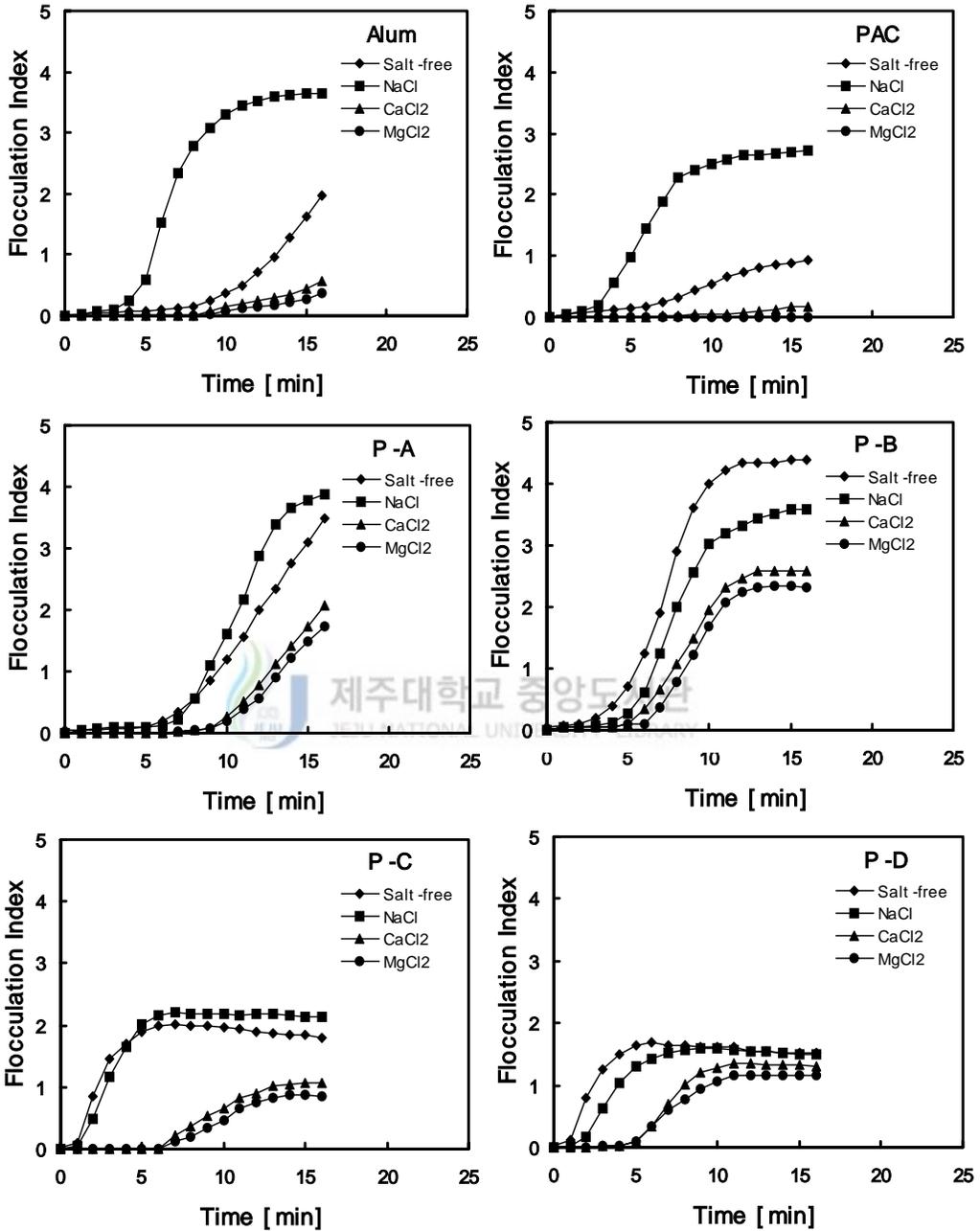


Fig. 26. Effect of ionic strength on flocculation of humic acid solution(25mg/L) at the coagulant dosage forming flocs(salt conc. : 0.5nM).

V. 결론

응집제로서 2종류의 무기응집제(alum, PAC) 및 4종류의 유기응집제(양이온고분자 전해질)를 사용하고, 응집모니터로 PDA 및 제타전위 측정을 통해 휴믹산의 용액의 응집에 미치는 여러 인자의 영향(교반강도, pH, 휴믹산의 농도, 점토입자의 공존, 전해질 등) 및 생성된 플럭의 가역성을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 본 연구의 교반강도의 최적 조건은 응집제에 관계없이 급속교반의 경우 200rpm에서 1분, 완속교반의 경우 50rpm에서 15분에서 얻어졌다.
2. 생성된 플럭은 높은 교반강도조건에서 파괴되고, 파괴된 플럭은 낮은 교반강도에서 원래의 플럭과 유사한 크기로 다시 형성되나, 응집제의 종류에 따라 플럭의 파괴 및 파괴된 플럭의 재형성정도의 차이를 보임을 알 수 있었다.
3. 반응용액의 pH가 증가할수록, 휴믹산은 더욱 음전하를 띠게되고 응집제의 가수분해 등에 응집제 주입량이 증가하였고, 응집되는 플록의 크기는 pH7>pH5>pH9의 순으로 감소 하였다.
4. 휴믹산의 농도가 증가할수록 생성되는 플록의 크기 및 휴믹산의 제거효율이 증가하였으며, 휴믹산 농도와 최적응집제 주입량 사이에는 매우 양호한 직선적인 관계를 보임을 알수있었다.
5. 점토입자의 공존시 응집제의 최적주입량은 차이가 없었으나 휴믹산의 플럭의 크기 및 제거율은 증가하였고, 이의 효과는 kaoline 보다 montmorillonite에서 더크게 나타났다.

6. 휴믹산의 응집에 미치는 전해질이 영향은 명확하며 , 1가이온 보다 2가이온의 전해질이 더 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

7. 휴믹산의 응집에서의 최적 주입량은 가장 큰 플록이 생성되는 주입량이고, 이는 응집제의 전하밀도가 클수록 그 주입량도 적었으며, 이 주입량에서 휴믹산의 제타전위는 거의 0에 접근함을 알 수 있었다.



VI, 참고문헌

- 곽종운, 1998. 물리·화학적 수처리 원리와 응용, 도서출판 지샘, 722pp.
- 김동수, 조경숙, 이종목, 1997, 알루미늄계 수처리 응집제 적용시의 부유물질 응집거동에 관한 연구, 한국수처리기술연구회, 5(1), 31-43.
- 신정래, 1990, 수처리약품, 동화기술, 서울.
- 이상일, 서인석, 조항문, 1992, 바닷물에 의한 응집처리시 교반인자의 영향. 대한환경공학회지. 14(2), 121~127
- 윤태일, 김민숙, 김재형, 김낙주, 정재기, 1990, 수처리에서 플록 생성에 미치는 급속교반의 영향, 대한환경공학회지, 12(1), 65~75.
- 윤태일, 성동모, 1997, PDA를 이용한 응집공정에서의 pH 영향의 On-line Monitoring, 대한환경공학회지, 19(11), 1443~1454.
- 윤태일, 성동모, 서형준, PDA를 이용한 최적응집 조건의 결정 및 플럭크기의 On-line Monitoring, 대한환경공학회지, 16(7), 829~839,
- 유명진, 1998, 상수처리-정수의 기술
- 윤형준, 1998, 정수처리 응집공정에서 탁도 및 유기물제거 메카니즘 연구, 울산대학교, 석사학위논문, 21~25.
- 한무영, 1995, 응집이론(II)-플록형성에서의 G값의 의의. 대한상하수도학회지, Vol. 9, No. 4, 63~71
- 한승만, 2000, 상수처리용 무기고분자 응집제의 제조 및 적용, 부경대학교, 박사학위논문, 27~40.
- 丹保憲仁, 小笠原著, 柳明長, 趙容模 共譯, 1995, 上水處理, 淨水の技術. 柳
- Akers, R.J. 1972. Factors affecting the rate of the polyelectrolytes flocculation reaction. Filtration and Separation. 9. 423~425.
- Andreu-Villegas. R. and R.D. Letterma, 1976, Optimizing flocculator power input, ASCE J. Env. Eng. Dev., 251.
- Amirbahman, A. and T.M. Olson, 1993, Transport of humic matter-coated hematite in packed beds, Environ. Sci. Technol., 27, 2807.

- Armotharajah. A., 1978, Design Flocculation Systems. in R.L. Sanks(ed), Water Treatment Plant Design for the Practicing Engineer.
- AWWA., 1990, Water Quality And Treatment. A Handbook of community Water Supplies.
- Bernhardt, H. and H. Schell, 1993, Control of flocculants using a streaming current detector(SCD), J. Water SRT-Aqua, 42, 239~251.
- Black, A.P., 1965, Destabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers, J. AWWA, 55, 897.
- Buffle, J., 1990, The analytical challenge posed by humic and fulvic compounds, Anal. Chim. Acta, 232, 1~2.
- Camp, T.R., 1954, Flocculation and flocculation basins., Tans. ASCE. 2722.
- Camp, T.R., 1968, J. AWWA, 60, 417.
- Dentel, S.K., 1991, Coagulant control in water treatment, Critical Reviews in Environmental Control, 21, 1, 41-135, CRC press, Boca Rotan, 21(1), 41~135.
- Ding, J.W. and J.C. Wu, 1997, Transport of organochlorine pesticides in soil columns enhanced by dissolved organic carbon, Water Sci. Technol., 35, 139-145.
- Ditter, W., J. Eisenhauer and D. Horn. 1982. Laser optical method for dynamic flocculation testing in flowing dispersions. In: Tadros, Th. F.(ed.). The Effect of Polymers on Dispersion Properties. Academic Press, London, pp. 323-342.
- Edzward, G.A. and Amirtharajah, A., 1985, Rmoving color caused by humic acid, J. AWWA, 77, 50-57.
- Fairhurst, A.J. and P. Warwick, 1998, The influence of humic acid on europium-mineral interactions, Colloids and Surfaces A, 145, 229~234.
- Gregor, J.E., Fenton, E., Brokenshire, G., van den Brink, P., and O'Sullivan, B., 1996, Interactions of calcium and aluminum ions with alginate, Wat. Res., 30(6), 1319-1324
- Gregory, J. and D.W. Nelson, 1986, Monitoring of aggregates in flowing suspensions, Colloids and Surfaces, 18, 175~188.
- Gregory, J. and S.Y. Lee, 1990, The effect of charge density and molecular mass of cationic polymers on flocculation kinetics in aqueous solution, Water Supply, 8,11~17.

- Gregory, J. and L. Guibai, 1991, Effects of dosing and mixing conditions on polymer flocculation of concentrated suspensions, *Chem. Eng. Comm.*, 108, 3~21.
- Guibani, L. and J. Gregory, 1991, Flocculation and sedimentation of high-turbidity waters, *Water Research*, 25, 1137-1143.
- Hall, E.S. and R.F. Packham, 1965, Coagulation of organic color with hydrolyzing coagulants, *J. AWWA*, 57(9), 1149.
- Hintelmann, H. and P.M. Welbourn and R.D. Evans, 1997, Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis, *Environ. Sci. Technol.*, 31(2), 489~495.
- Huang, W.J. and H.S. Yeh, 1997, The effect of organic characteristics and bromide of disinfection by-products formation by chlorination, *J. Environ. Sci. Health*, A32(8), 2311~2366.
- Hudson, H.E. Jr., et al., 1967. *J. AWWA*, 59. 1257.
- Hunter, K.A. and P.S. Liss, 1982, Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters, *Limnol. Oceanogr.*, 27, 322~335.
- Kam, S.K. and J. Gregory, 1999 charge determination of synthetic cationic polyelectrolytes by colloid titration, *colloid and surface A*, 159.
- Kam, S.K., D.K. Kim, C.S. Moon, B.C. Ko and M.G. Lee, 2002, Flocculation characteristics of kaoline suspensions in water by cationic polyelectrolytes, *J. Environ. Sci.*, 11(2), 93~102.
- Kam, S.K. and J. Gregory, 2001, The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes, *Water Res.*, 35(15), 3557~3566.
- Kersting, A.B., D.W. Efur, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith and J.L. Thompson, 1999, Migration of plutonium in ground water at the Nevada test site, *Nature*, 397, 56~59.
- Kersting, A.B., D.W. Efur, D.L. Finnegan, D.J. Rokop, D.K. Smith and J.L. Thompson, 1999, Migration of plutonium in ground water at the sea Nevada Test Site, *Nature*, 397, 56-59.
- Kretzschmar, R.,H. Holthoff and H. Sticher, 1998, Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic scattering study, *J. Colloid and Interface Sci.*, 202, 95~103.

- Letterman, R.D. et al., 1973, J. AWWA, 65(11), 716.
- Lee, S.Y., 1991, The flocculation of charged particles in aqueous solutions by cationic polyelectrolytes, Ph.D. Thesis, University College London, 164.
- Lyklma, J., 1978, Surface chemistry of colloids in connection with stability, in Ives, K.J. eds., The Scientific basis Flocculation, Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands.
- Mangravite, F.J., 1983, Synthesis and propenties of polymers used in water treatment, Proc. of AWWA Seminar on use of Organic Polyelectrolytes in water treatment, Las Vegas, Nevada, AWWA Publication, No. 20713.
- Murphy, E.M., J.M. Zachara and S.C. Smith, 1990, Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, Environ. Sci. Technol., 24, 1507~1516.
- Narkis, N. and M. Rebhun, 1977, Stoichiometric relationship between humic acid and fulvic acids flocculants, J. AWWA, 69(6) 325~328.
- Nobukawa, T. and S. Sanukida, 2000, Genotoxicity of halogenated by-products in the disinfected waters, Texts of Posters of 1st IWA World Water Congress, 3-7 July, 2000, Paris, France, Np~049.
- O'Melia, C.R. and W. Stumm, 1967, Aggregation of silica dispersions by iron(III), Jour. Colloid Inter. Sci., 23, 437~447.
- Pefferkorn, E. and H. Ellassari. 1990, Adsorption-desorption processes in charged polymer/colloid systems; structctual relaxation of adsorbed macromolecules. J. Colloid Interface Sci., 138, 187~194.
- Pelssers, E.G.M., M.A. Cohen Stuart and G.J. Fleeer. 1990. Kinetics of bridging flocculation. Role of relaxations in the polymer layer. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86(9), 1355.
- Prakash, A. and D.J. McGregor, 1983, Environmental and human health significance of humic materials: an overview, In Aquatic and Terrestrial Humic Materials(eds. by Christman, P.F. and E.T. Gjessing), Ann Harbor Publisher, Michigan, pp. 481~491.
- Randtke, S.J., 1988, Organic contaminant removal by coagulation and reated process combination, J. AWWA, 80(5) 40.

- Rebhun, M. and M. Lurie, 1993, Control of organic matter by coagulation and flocc separation, *Water Sci. Technol.*, 27(11), 1~20.
- Reynolds, T.D., 1982, Unit Operations and Processes in Environmental Engineering
- Rook, J.J. 1974, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Wat. Treat. Exam.*, 23. 234~243.
- Ruehrwein, R.A. and A. Ward. 1952. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. *Soil Sci.*, 73. 485
- Sanks, R.T. 1979, Water Treatment plant Design for the Practicing Engineer., Ann Arbor Science. 2nd ed.
- Sawyer. C. N. P., P. L McCarthy, 1994. Chemistry for Environmental Engineering(4th ed.), McGraw-Hill, Toronto.
- Smeds, A., R. Franzen and L. Kronberg, 1995, Occurrence of some chlorinated enol lactones and cyclopentene-1,3-diones in chlorine-treated waters, *Environ. Sci. Technol.*, 29(7), 1839~1844.
- Streitwieser, A. Heathcock, C.H. and Kosower, E.M. 1992. Introduction to Organic Chemistry(4th ed.), Macmillan Publishing.
- Stumm, W. and C.R. O'Melia, 1968, Stoichiometry. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- Thurman, E.M., 1985, Organic Geochemistry in Natural Waters, Martinus Nihoff/Dr W. Junk Publisher, Dordrecht.
- Tipping, E. and D. Cooke, 1982, The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite(α -FeOOH) in freshwaters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 75~80.
- Tipping, E. 1993. Modeling ion binding by humic acids. *colloid and Surf.*, 73. 117~131
- Vik, E.A, and B. Eikebrokk, 1989, Coagulation process for the removal of humic substances from drinking water, In *Advances in Chemistry Series 219: Aquatic Humic Substances-Influence on Fate and Treatment of Pollutants*(eds. by Suffet, L.H. and P. MacCarthy), American Chem. Soc., Washington, D.C., 385~408.
- Vrale, L. et al., 1971. *J. AWWA*, 62, 52.

Yen, Y.C., 1976, Acrylamide and polyacrylamide, Stanford Research Institute Report, 99, 203~204.

Zhou, J.L., S. Rowland, R.F.C. Mantoura and J. Braven, 1994, The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions a mechanistic study, Water Res., 28(3), 571~579.



감사의 글

돌이켜 보면 지난날들이 짧게만 느껴지고, 부족했던 것들만이 떠오릅니다.

이제 또 하나의 문턱을 넘어서기 위해 작은 결실을 내 면서 그동안 은혜를 베풀어주신 모든 분께 감사를 드립니다.

오늘의 결실이 있기까지 바쁘신 와중에도 미흡한 저를 위해 대학원 생활 동안 학문적으로 지도해주신 감상규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 바쁘신 중에도 저의 논문을 심사하여 주시고, 지도편달 해주셨던 허철구 교수님과 이기호 교수님, 항상 깊은 관심과 조언을 아끼지 않으셨던 허목 교수님, 조은일 교수님, 오윤근 교수님, 이용두 교수님, 이민규 교수님께도 감사드립니다.

대학원생활을 하면서 어려움을 나뉘던 류성필, 한지용, 양순미, 장용식, 김병현, 강병남, 김광진, 윤도현, 강기봉, 부창산, 양희준, 김성수, 김현희, 강춘희, 강진영, 현승규, 송희경, 김효정, 홍정연, 오경미, 송정화, 양수미, 김수미, 김대준, 오태권, 현경자 학형과 김창영 교수님, 박용이 교수님, 문창성 선생님, 한경용 선생님, 정근식 선생님께도 이 자리를 빌어 고마움을 전합니다.

실험실 생활을 하면서 많은 힘이 되어주신 김길성, 김재성, 오재영, 현성수, 고병철, 오승희, 안이선, 문상희 선배님께 감사드리고, 항상 옆에서 도와준 경호, 하영, 경진이와 논문을 준비하느라 바쁜 중에도 도움을 준 현정, 지용에게도 감사드립니다.

힘들 때마다 저를 도와주는 누나와 매형에게 고마움을 전하며, 사랑스런 나의 예비신부와 동생 대진이께도 감사의 마음을 전하며, 힘든 역경 속에서도 자식을 기르시며 헌신하신 어머님과 고인이 되신 아버님께 감사드리며 이 논문을 바칩니다.