

碩士學位論文

수 중 휴믹산의 응집특성에 미치는
pH와 이온강도의 영향



濟州大學校 大學院

環境工學科

許美蘭

2005年12月

수 중 휴믹산의 응집특성에 미치는 pH 및 이온강도의 영향

指導教授 甘 相 奎

許 美 蘭

이 論文을 工學碩士學位 論文으로 提出함



2005 年 12 月

제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

許 美 蘭의 工學碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 李 容 斗 印

委 員 趙 恩 一 印

委 員 甘 相 奎 印

濟州大學校 大學院

2005 年 12 月

Effects of pH and Ionic Strength on Flocculation Characteristic of Humic Acid in Water

Mei-Lan Xu

(Supervised by Professor Sang-Kyu Kam)

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



This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Doo-Yong Lee, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Eun-Il Cho, Prof. of Environmental engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental engineering

December, 2005

Department of Environmental Engineering
GRADUATE SCHOOL
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

< 목 차 >

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	4
1. 응집	4
1) 응집제의 종류	4
2) 응집 (Coagulation)과 응결(Flocculation)이론	5
3) 응집에 의한 NOM 제거 메커니즘	9
2. 플록 특성 평가	12
1) 플록 형성과 파괴	13
2) 플록 강도	14
3) floc strength and recovery factor	16
3. PDA를 이용한 on-line monitoring 기술	16
III. 재료 및 방법	20
1. 실험 재료	20
1) 휴믹산	20
2) 응집제	20
2. 실험 방법	21
1) 응집실험	21
2) 플록 특성 실험	22
IV. 결과 및 고찰	24
1. 휴믹산의 응집에 미치는 pH 및 이온강도의 영향	24
1) pH 영향	24
2) 이온강도의 영향	31
2. 휴믹산 플록 특성에 미치는 pH 및 이온강도의 영향	38
1) pH 영향	38
2) 이온강도의 영향	46
V. 결 론	52
VI. 참고문헌	54

List of Tables

Table 1. A review of the different methods employed in shear-based techniques for determining floc strength	15
Table 2. Properties of organic coagulants used	21
Table 3. Summary of experimental conditions	23
Table 4. Effect of salt (electrolyte) and its concentration on zeta potential of flocculated material and removal efficiency of humic acid by each of alum, PAC and P-A and its dosage	33
Table 5. Strength and recovery factors of humic flocs obtained by alum, PAC and P-A at different pH (5 and 7) and at different breakage time under the condition of 400 rpm	44
Table 6. Strength and recovery factors of humic flocs obtained by alum, PAC and P-A at different ionic strength and at different breakage time under the condition of 400 rpm and pH 7	50

List of Figures

Fig. 1. Colloidal inter-particulate forces versus distance	7
Fig. 2. Design and operation diagram for alum coagulation	10
Fig. 3. Schematic diagram of the turbidity fluctuation technique	18
Fig. 4. Measuring Values by PDA on Flocculation Process	18
Fig. 5. A typical flocculation curve	19
Fig. 6. Schematic diagram of experimental set-up	23
Fig. 7. The flocculation curves of humic acid solution, and residual humic acid concentration by centrifugation and zeta potential of flocculated material after flocculation test, with the dosage of alum (a), PAC (b) and P-C	28
Fig. 8. As for Fig. 7, but for flocculation at pH 7	29
Fig. 9. As for Fig. 7, but for flocculation at pH 9	30
Fig. 10. The effect of ionic strength on flocculation of humic acid (25mg/L) by alum at pH 7	34
Fig. 11. As for Fig. 10, but for PAC	36
Fig. 12. As for Fig. 10, but for P-A	37
Fig. 13. Effect of pH on breakage and reformation of humic flocs formed by alum (a), PAC (b), P-A (c) and P-B and P-C (d)	43
Fig. 14. Strength and recovery factors of humic flocs obtained during 4 repeated cycle at different pH under the conditions of stirring rate of 400rpm for 30s	45
Fig. 15. Effect of ionic strength on breakage and reformation of humic flocs formed by alum (a), PAC (b), P-A (c) and P-B and P-C (d)	49
Fig. 16. Strength and recovery factors of humic flocs obtained during 4 repeated cycle at different ionic strength under the conditions of stirring rate of 400rpm for 30s and pH 7	51

Summary

The flocculation and floc characteristics of humic acid in water are investigated at different pH (5, 7 and 9) and ionic strength, using several inorganic (alum, polyaluminum chloride (PAC) with degree of neutralization, $r=(\text{OH}/\text{Al})$ of 1.7) and organic coagulants with different molecular mass and charge density, and a simple continuous optical technique. The results obtained are summarized as follows:

1. It has been shown that the flocculation and subsequent removal of humic acid by the coagulants are dependent on pH. For PAC and organic coagulants, they occur by a simple charge neutralization mechanism, regardless of pH used in this study. However, for alum, at pH 5, they occur by both mechanisms of charge neutralization at lower dosages and sweep flocculation at higher dosages, occur by sweep flocculation mechanism at pH 7, and there is little flocculation at pH 9, because of the electrostatic repulsion between negatively charged humic acid and negatively charged aluminum species ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) formed mainly at this pH.

2. It has been found that the flocculation and subsequent removal of humic acid are also affected by ionic strength and its effect is caused on its charge and so is more evident for the salts of highly charged cationic species, such as CaCl_2 and MgCl_2 . However, it has been observed that the salts have no effect on those at the optimum dosage for alum acting by the mechanism of sweep flocculation at pH 7, regardless of their charge.

3. The humic floc characteristics (floc breakage of pre-formed floc at high shear rate and reformation of broken floc at reduced shear rate) are not affected by the pH of the solution in case of PAC and organic coagulants, but are affected by it in case of alum. The flocs of humic acid by organic coagulants are

more stronger than those by inorganic ones and are more stronger for the coagulants with higher molecular mass among the organic ones. The reformation of broken humic flocs at reduced shear rate occurs reversibly for the organic coagulant with lower molecular mass, but occurs irreversibly for the other inorganic and organic coagulants.

4. The ionic strength has not affected the humic floc characteristics for alum acting by the mechanism of sweep flocculation at pH 7, has affected humic floc strength and the degree of reformation of broken flocs positively than those in its absence for PAC, and has affected them negatively than those in its absence for organic coagulants.

I. 서론

수 중에 존재하는 자연 유기물(natural organic matter, NOM) 중 대부분을 차지하고 있는 휴믹질(humic substances)은 복잡하고 이질적이며 난분해성의 물질로 (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). 수 중에 휴믹질이 존재하면 황색-갈색의 색도를 유발하고, 염소 처리시 발암성과 변이원성을 유발하는 소독부산물을 생성하는 등 정수처리시 여러 가지 악영향을 유발하므로(Tipping, 1993; Smeds 등, 1995; Huang과 Yeh, 1997; Nobukawa와 Sanukida, 2000) 이의 효과적인 제거에 관해 많은 관심이 집중되고 있다.

수 중에 존재하는 이와 같은 유기물을 제거하기 위해 여러 가지 공정이 사용되지만 가장 일반적인 공정은 응집공정이다. 수 중 유기물은 일반적인 수 중 pH에서 음이온을 띠므로 황산 알루미늄(alum), 염화 폴리알루미늄(PAC) 같은 무기응집제 또는 양이온 고분자전해질 같은 유기응집제 등의 양이온 응집제와 강하게 상호작용하여 응집반응을 나타낸다(Rebhun과 Lurie, 1993; Kam과 Gregory, 2001). 국내 및 외국의 정수처리장에서 응집공정은 주로 탁도 제거에 최적화되어 있으며, 이 최적 조건은 수 중 NOM의 제거 최적 조건과 항상 같지 않으며 수 중 탁도가 매우 높지 않으면 응집제 투입량은 NOM의 농도에 의해 결정된다고 보고 되고 있으며(Semmens와 Field, 1980; Gregor 등, 1997), 또한 이는 약간의 중요한 예외가 있지만(Gregory, 1996), 주로 수 중 불순물(입자 또는 유기물)이 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.

응집공정을 살펴보면 주어진 전단력에서 수 중 불순물은 응집제와 반응하여 플록이 생성되고, 이의 크기가 증가함에 따라 파열력(disruptive force)(Matsuo와 Unno, 1981)과 입자의 충돌효율의 감소(Brakalov, 1987)의 결과로 더 이상의 성장은 제한된다. 즉, 플록 성장과 파괴 사이의 동력학적 균형은 정상 상태 (steady-state) 플록 크기 분포를 초래하고, 플록 크기 제한은 적용된 전단력에 의존한다(Muhle, 1993). 그

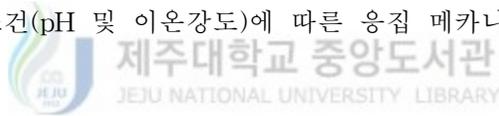
러나 다른 경우에서 최대의 플록 크기에 도달하고, 계속적으로 플록 크기 감소가 일어난다(Peng과 Williams, 1994; Gregory와 Rossi, 2001). 플록은 적용된 전단력의 결과로 보다 치밀해진다는 것이 일반적으로 관찰되고 있고(Serra 등, 1997), 이와 같은 플록 크기와 구조는 입자분리 동안 고형물 제거 효율에 영향을 미치는 매우 중요한 요인이다.

이미 형성된 플록은 전단력을 증가시키면 비슷한 크기의 분절로 파열 또는 플록 표면으로부터 작은 입자의 침식 등으로 플록파괴가 일어날 수 있으며, 난류(turbulent flow)에서 플록 파괴 양식은 미세규모의 난류에 관계하는 플록크기에 의존한다(Muhle, 1993). 플록파괴는 주로 전단강도와 아직까지 잘 정리된 개념이 아닌 플록강도에 의존한다. 플록강도는 입자사이의 상호작용의 성질과 입자당 평균 결합수(즉, 플록 밀도)에 의존하며, 긴 사슬을 가진 폴리머에 의한 가교 응집은 매우 강한 플록을 생성할 수 있고, 무기염에 의한 입자의 불안정화는 다소 약한 플록을 생성한다는 것이 알려져 있으며, 실제적으로 플록 강도의 측정은 주어진 전단 조건하에서 생성된 플록 크기를 측정하는 경험적인 방법에 의해 행해지고 있다(Yukselen과 Gregory, 2002). 그리고 파괴된 플록을 최초의 낮은 전단 조건으로 바꾸게 되면 정상 상태의 플록크기로 되돌아 가거나 이 보다 작은 플록크기로 재성장, 즉 비가역적으로 제한된 크기의 플록의 재성장이 일어난다(Francois와 Van Haute, 1984; Clark과 Flora, 1992).

이러한 플록 특성은 사용된 응집제의 종류와 플록형성 메카니즘에 달라진다(Gregory와 Dupont, 2001; Yukselen과 Gregory, 2002; Duan과 Gregory, 2003). 즉, 응집공정에서 일반적으로 사용되는 alum은 빠르게 가수분해하여 생성된 여러 가지의 양이온 종에 의한 전하중화와 과잉의 응집제 주입량 또는 높은 pH에서 형성되는 무정형의 수산화물 침전에 의한 체거름 응집(sweep flocculation)에 의해 불순물이 제거되는데(Duan과 Gregory, 2003), 형성된 플록은 교반강도 및 이의 시간에 따라 파괴 및 플록 재형성의 정도가 달라진다고 하였으나(Gregory와 Dupont, 2001), 형성된 플록의 응집 메카니즘의 차이에 따른 플록 파괴 및 재형성의 정도에 대해서는 검토하지 않았다. Alum의 고분자물질인 PAC(poly aluminum chloride)의 응집 메카니즘에 대해서는 아직 명확히 알려져 있지 않으나 주로 이 물질이 띠고 있는 높은 전하(예, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$)에 의한 전하중화로 설명하고 있으나 체거름 응집도 작용하고 있

다고 설명하고 있다(Gregory와 Dupont, 2001). 그리고 유기 응집제는 고분자 가교 또는 정전기적 패치 효과로 주로 강한 플록을 생성하고 이로 인해 플록 파괴에 훨씬 저항적이라고 보고되고 있다(Ray와 Hogg, 1987; Bolto, 1995; Gregory, 1996). 이와 같은 플록의 특성은 수중 입자를 대상으로 연구가 수행되었으며, 또한 일정한 응집조건에서 수행되었다.

상기에서 언급한 바와 같이 대부분 정수장에서 응집공정은 수중 탁도 제거를 위해 최적화되어 있고, 주로 사용되고 있는 응집제는 가수분해하는 무기 응집제이며, 또한 응집공정 결과 생성되는 플록의 특성(플록의 파괴와 재형성)에 대해서는 주로 점토 입자를 대상으로 연구가 수행되었다. 본 연구의 목적은 수 중 NOM의 대부분을 차지하고 있는 휴믹질의 주성분인 휴믹산을 대상으로 다른 pH 및 이온강도에서 수종의 무기 및 유기 응집제에 의한 응집특성, 특히 응집 메커니즘을 살펴보고 이를 토대로 이들 응집조건에서 주기적으로 교반속도(전단력)를 변화시켜 플록의 특성, 즉, 플록의 생성, 파괴 및 재형성을 체계적으로 검토하는 것이고, 이 결과로부터 응집제의 종류 및 응집조건(pH 및 이온강도)에 따른 응집 메커니즘 및 플록특성을 비교하였다.



II. 이론적 고찰

1. 응집(coagulation/flocculation)

응집은 작은 입자들이 결합하여 큰 입자를 형성하는 과정을 말한다. 작은 입자가 분산되어 있는 수 중에 응집제(coagulant 또는 flocculant)을 넣으면 입자들끼리 서로 떨어져 있으려는 힘이 감소하여 입자들은 불안정해지고, 불안정하게 된 입자들은 서로 만나 뭉쳐서 플록을 형성한다. 이와 같은 응집과정에서 입자의 불안정화 과정을 coagulation이라 하고, 불안정화 된 입자들이 결합하여 플록을 형성하는 과정을 flocculation이라고 한다. 보통의 수 처리 공정에서는 응집을 거치고 난 뒤 침전(sedimentation), 여과(filtration)등을 거쳐 최종 처리수를 생산해 낸다.

1) 응집제의 종류

수처리에서 사용하는 응집제는 크게 무기응집제와 유기응집제로 나눌 수 있다. 무기 응집제는 크게 Al 계열과 Fe 계열로 나눌 수 있는데, Fe 계열의 응집제는 외국(미국, 호주, 스웨덴, 영국 등)의 일부 정수장에서 사용하고 있지만, 아직은 제한적이며, 색도 유발, 관의 부식, 응집 능력 저하 등의 문제가 있기 때문에 한국의 정수 처리장에서는 Al 계열 응집제를 주로 사용하고 있다(곽, 1998a).

Al 계열 응집제에는 단분자 응집제로서 과거부터 정수장에 주로 사용되고 있는 alum(황산알루미늄) 외에, 무기고분자 계열로서 PAC(polyaluminum chloride), PACS(polyaluminum chloride silicate), PASS(polyaluminum chloride sulfate silicate) 등을 들 수 있다.

Al 무기고분자 응집제는 Al 단분자 응집제를 적당한 고온, 고압 하에서 염기(OH⁻)와 반응시켜 Al³⁺ 이온의 중화, 수화(hydrolysis) 혹은 염기화를 유발하여 응집에 효과적인 종으로 알려진 Al 고분자 이온이 주로 존재하도록 만든 응집제이다(Gray 등, 1995). 이와 같은 Al 무기 고분자 응집제는 단분자 응집제에 비해 탁도와 용존 유기물 제거율이 높고 플록의 강도가 커져서 침전속도가 증가하고 잔류 알루미늄 감소

효과가 두드러진다(곽, 1998b).

Al 무기 고분자 응집제의 성상을 나타내는 지표로서, 염기도(Basicity)를 들 수 있는데 Al 이온이 수화된 정도를 나타내며, 식 (1)으로 표현된다.

$$\text{Basicity}(\%) = \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Al}] \times 3} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

즉, free Al³⁺ 은 0%, Al 이온이 최대로 수화된 경우 Al(OH)₃는 100%가 되며, 대개 무기 고분자 응집제의 염기도는 약 40~50% (OH/Al= 1.2~1.5)의 범위로서 응집 성능이 우수하고, 안정한 상태로 존재한다. 이렇게 생성된 가수분해 화합물의 장점은 다핵 화학종이 현탁액에 주입되기 전에 형성되어 있으며, 가수분해 반응은 pH와 온도 같은 인자에 의해 제한을 적게 받기 때문에 생성된 화합물은 상대적으로 안정하고, 다른 가수분해 화합물과 비교할 때 면적/부피비가 상대적으로 더 크기 때문에 음으로 하전된 콜로이드 입자에 흡착될 때 전하중화가 더 효과적으로 이루어진다.

유기응집제는 주로 합성된 고분자 전해질(polyelectrolyte)로서 합성에 사용된 모노머(monomer)의 동중중합(homopolymerization) 고분자 전해질과 그 종류 monomer의 공중합(copolymerization)으로 분류되며, 이는 수만에서 수백만의 분자량을 가진 수용성의 선상 폴리머이다. 무기 고분자 응집제는 항상 +전하를 띠고 있지만 유기응집제는 +전하, -전하 혹은 양쪽 성질을 모두 띠게 할 수도 있어 이러한 성질에 따라 유기응집제는 음이온성, 양이온성, 양쪽성 유기응집제로 나누어지며, 이를 구성 하고 있는 monomer의 성질, 전하를 띠고 있는 작용기의 형태, 전하밀도, 분자량 등에 따라 응집특성이 다르게 나타나고 있다.

2) 응집 (Coagulation)과 응결(Flocculation)이론

응집은 주로 10⁻⁹ - 10⁻⁶m이내의 크기 입자들의 콜로이드라고 하는 작은 입자들을 큰 입자로 핵을 형성하는 공정이고(Amirtharjah와 O'Melia, 1990), 응결은 응집된 입자들이 후속공정인 침전 및 여과과정에 의해 제거 될 있도록 조대화시켜 주는 과정이다. 콜로이드 입자는 너무 작아서 중력에 의한 자체침전이 장기간 소요되어 고액분리를 효과적으로 달성하기 위하여 빠르게 침전할 수 있는 응결과정이 필요하다.

응집은 화학적 콜로이드의 교환과정이므로 다른 입자와 서로 접촉하여 큰 입자를 형성할 수 있다. 이는 화학반응, 화학적 흡착 내에서 전기이중층의 압축 및 콜로이드의 물리적인 enmeshment에 의한 입자 불안정화에 의하여 얻을 수 있으며(Cornwell 과 Brishop, 1983), 응결(flocculation)은 응집된 입자들이 서로 이동하여 접촉하여 큰 집합체를 이루는 과정이다(Gregor 등, 1997).

콜로이드 입자는 자연수의 pH 범위에서 일부는 양의 하전을 띠지만 일반적으로 음의 하전을 띠며 쉽게 부착하지 않는다. 입자의 표면하전은 i) 입자표면에서의 화학반응, ii) 입자표면 격자의 결합, iii) 표면 활성이온의 흡착에 의해 발생한다. 이들 중 첫 번째가 가장 일반적이며, 입자표면에 이온화된 기능족 또는 다른 용매의 배위에 의해 하전 된다. 입자표면의 전하들은 반대이온(counter-ion)을 끌어당기며 이때 작용하는 힘을 van der Waals force 또는 London force라 한다. 또한 하전 된 입자들은 같은 전하를 띤 입자들의 접근을 방해하며 이때 작용하는 힘을 정전기적 반발력(electrostatic repulsion)이라 한다. 반대로 작용하는 두개의 힘에 의하여 입자와 용액 사이에는 안정된 분산층을 형성한다. 반발력을 극복하고 뭉침(aggregation)이 일어나도록 하는 과정을 응집이라 한다. 응집은 물리적 요소(입자들의 효과적인 충돌과 관련된 입자의 이동)와 화학적 요소(입자의 전하중화와 관련된 입자의 불안정화)의 두 단계로 나누어진다.

이러한 두 단계는 아래와 같이 4단계 과정에 의해서 콜로이드상태의 NOM을 불안정화 할 수 있다.

(1) 전기적 이중층의 압축(Compression of the Double Layer)

용액 중에서 콜로이드 입자는 표면에 하전된 음이온과 양이온의 정전기적인 힘에 의해 양이온이 이동하여 콜로이드 입자를 둘러싸게 됨으로서 전기적인 이중층이 형성된다. 순수하게 정전기적인 응집제와 콜로이드 입자간의 상호작용에 의해 같은 전하를 가진 입자는 서로 반발을 하게 되고, 반대 전하를 가진 입자들은 서로 끌리게 된다. 반대 전하를 가진 이온에 의한 불안정화는 입자를 둘러싸고 있는 전기 이중층의 분산층(diffuse layer)의 압축에 의하여 발생한다. 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 정도까

지 압축되어질 수 있다. 즉 수용액내의 전해질농도가 높으면 입자를 둘러싸고 있는 분산층의 반대이온농도가 높아지게 되어 정전기적 인 중화를 유지하기 위하여 분산층의 두께가 감소하게 된다(Amirtharajah와 O'Melia, 1990). 따라서 같은 콜로이드 입자끼리의 반발력은 감소하고 van der Waals 인력이 우세하게 되어 활성화 에너지 장벽이 사라지고 입자들의 정전기적 안정화(electrostatic stabilization)가 제거되고 입자들끼리의 응집이 일어난다(Fig. 1).

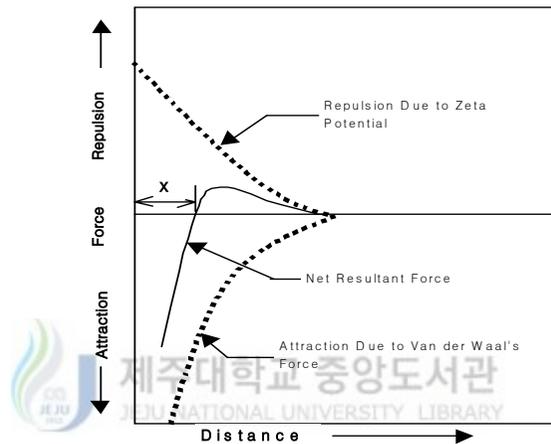


Fig. 1. Colloidal inter-particulate forces versus distance

(2) 흡착 및 전기적 중화 (Adsorption and Charge Neutralization)

전위차가 100mV 되는 일가의 반대이온과 입자의 경우 정전기적인 에너지의 인력은 9.8 KJ/mol 정도인데 반해, 공유결합의 결합에너지는 대개 200에서 400 KJ/mol이고 수소결합의 결합에너지는 20 KJ/mol 정도이다. 이는 응집제와 콜로이드 입자간의 상호 작용에서 정전기적인 영향뿐만 아니라 화학적인 영향이 중요한 인자일 수 있다는 것을 나타낸다. 만약 용액에 응집제를 과량 주입하면 콜로이드의 재안정화(restabilization)가 일어난다. 이러한 입자의 재안정화는 전하역전(charge reversal)을 수반하는데, 음으로 대전되었던 콜로이드가 과량의 반대전하를 흡착함으로써 콜로이드 입자는 음에서 양으로 전하가 바뀌어 나타나는 결과이다. 철(III)이나 알루미늄 염에 의한 응집의 경우, 응집제의 량 주입에 의한 전하 역전이 일어날 수 있으며, 유기

고분자 응집제의 경우는 빈번히 발생한다. 만약 정전기적인 상호작용이 입자의 불안정화의 주요한 원인이라면, 과량의 반대전하의 흡착에 의한 입자의 전하 역전과 재안정화는 일어나지 않을 것이다.

일반적인 수처리 공정에서 사용되는 수화된 알루미늄 이온과 양이온 고분자 전해질(cationic polyelectrolyte) 응집에도 특정한 흡착이 일어나는데, 이런 경우는 응집제와 콜로이드 입자와의 화학적 상호작용에 의한 것이다.

(3) 투여 입자의 공침(Enmeshment in a precipitate)

$Al_2(SO_4)_3$ 나 $FeCl_3$ 과 같은 금속염의 응집제가 물속에서 금속 수산화물($Al(OH)_3(s)$ 또는 $Fe(OH)_3(s)$)을 형성할 수 있을 만큼 충분한 양의 응집제가 물에 주입되면, 콜로이드 입자들은 금속 수산화물이 생기는 동안에 침전에 체거름(enmeshment)되거나 혹은 그 이후에 침전물과 만나서 충돌한다. 이런 형태의 불안정화 현상을 “Sweep floc” 응집이라고 한다.

(4) 흡착 및 가교작용(Adsorption and interparticle bridging)

가교에 의한 입자의 불안정화는 고분자 사슬의 여러 부분이 하나 이상의 입자에 흡착하여 이들 입자들을 서로 연결시킬 때 발생한다. 고분자 응집제가 콜로이드 입자의 표면에 닿게 되면 고분자의 반응성이 있는 부분은 입자의 표면에 흡착되고 다른 부분은 용액 중으로 길게 늘어지게 된다. 만약 다른 입자가 용액 중으로 늘어진 고분자 응집제의 부분과 접촉하여 부착이 가능해지면 입자간의 가교가 이루어지게 된다.

입자-고분자-입자의 집합체(aggregate)는 고분자가 가교 역할을 할 때 형성되는 것이다. 효과적인 가교가 이루어지기 위해서는 흡착된 고분자가 충분히 용액 중으로 늘어져서 다른 콜로이드 입자와 만나야 하고, 또한 흡착에 필요한 표면이 남아 있어야 한다. 만약 콜로이드 입자에 흡착되고도 남을 만큼의 과량의 고분자 응집제가 주입되면, 콜로이드 입자는 표면 포화(surface saturation)에 의해 재안정화(restabilization) 즉, 입체적으로 안정화(steric stabilization)된다.

3) 응집에 의한 NOM 제거 메커니즘

(1) 알루미늄 이온[Al(III)]에 의한 응집

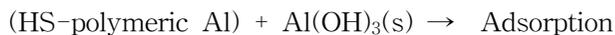
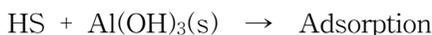
알루미늄염이 휴믹질(humic substances, HS)를 응집시키는 메커니즘은 다양하고, 가끔은 불확실하다. 그 중에서 지금까지 밝혀지고 널리 받아들여지고 있는 메커니즘으로는 용존 알루미늄 이온(monomeric, polymeric)이 음전하를 띤 휴믹질과 결합하여 전하중화를 유발하면서 직접 침전을 일으키거나, 알루미늄 고체 수산화물, Al(OH)₃(s)에 휴믹질 또는 알루미늄-휴믹질 착체가 흡착 체거름 (enmeshment)되거나, 혹은 앞의 두 현상이 섞여진 메커니즘을 들 수 있다. 이러한 메커니즘은 실험 조건(휴믹질과 용액의 이온의 종류와 양, pH, 응집제 주입량 등)에 따라서 구별되어 나타난다. 낮은 응집제 주입에서는 입자 불안정화의 전하중화 메커니즘이 가능하지만 과량의 응집제 주입에서는 전하 역전이나 입자 불안정화가 발생 할 수 있다. 더 높은 응집제 주입에서는 비 결정 금속 수산화물의 침전은 중요한 작용을 하게 되고, 이러한 것은 소위 말하는 'sweep flocculation'을 이끌고 입자들은 침전물 내의 망에 걸러진다(Gregory, 2004).

알루미늄 응집제와 휴믹물질의 응집응결 단계를 아래 식으로 설명할 수 있다.

Charge Neutralization & Precipitation (lower pH, low Al dose)



Adsorption (pH>7, high alum dose)



Amirtharajah 등(1982)은 이전의 여러 연구자들이 alum을 이용하여 여러 형태의 원수에서 응집조건(alum dose, pH)의 변화에 따른 응집효율을 관찰한 응집 실험(jar-test)결과를 수집하여 제거율이 높게 나타난 영역을 하나의 diagram으로 일반화시켜 나타냈다(Fig. 2). 이들은 응집조건에 따라 전하중화(charge-neutralization)와 체

이 과정은 연속적으로 일어나고 각과정은 다른 과정에 영향을 미칠 수 있으므로 모든 분석과정을 분석하는 것은 매우 어렵다.

유기 고분자 응집체의 응집 메커니즘은 응집체 자체의 특성, 분자량, 전하밀도에 의하여 나뉘어 진다. 일반적으로 알려진 유기고분자응집체의 응집메커니즘은 다음과 같다.

① 전하중화에 의한 응집

전하중화는 입자의 전하와 그 반대되는 유기응집체의 전하가 순수하게 균형을 이루면서 일어나는 것이다. DLVO이론에 따라 입자 주위의 전하이중층이 줄어드는 현상으로 분산된 입자들 사이에는 정전기적인 반발력 외에도 van der Waals 인력이 작용한다. 따라서 두 입자사이에는 상호작용에 의한 총에너지는 정전기력과 인력의 합이다. 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 플록이 성장 할 수 있다. 이렇듯 전하중화는 입자의 전하와 반대되는 유기응집체의 전하가 순수하게 균형을 이루면서 일어나는 것이다.

② 가교작용(polymer bridging)

고분자 응집체에 의한 내부 입자의 가교작용을 이루는 흡착에 의한 불안정화는 높은 분자량을 가지고 있는 폴리머에 의하여 많은 입자들이 흡착됨으로 인해 발생된다. 즉, 콜로이드 물질이 폴리머에 접촉될 때, 폴리머의 작용기가 입자의 표면에 흡착되고 잔여하는 작용기는 수중에 남게 된다. 만약 다른 콜로이드 물질이 폴리머의 비어있는 작용기에 흡착이 일어날 경우 폴리머는 내부입자의 가교를 형성한다. 따라서 폴리머는 전기적인 2중층의 불안정화 외에 충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 폴리머이어

야 할 것이다. 하지만 과도한 폴리머에 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 존재하여야한다(Ruehrwein과 Ward, 1952). 만일 적은 양의 가교작용이 이루어진다면 교반 등의 조건에 의하여 생긴 전단력에 의해 형성된 플록이 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.

③ 정전기적 패치 모델(Electrostatic patch model)

Gregory(1973)는 콜로이드 입자 전하가 흡착된 고분자 응집체에 의해 균일하게 중화되지 않은 electrostatic patch model 개념을 설명하였는데, 이는 고분자 응집체의 전하밀도가 높고 입자표면의 전하밀도가 낮을 때 일어난다. 입자가 띠고 있는 각 전하는 반대 전하를 띠고 있는 고분자 응집체의 segment에 의해 기하학적 이유로 각각 중화되지 않아 고분자 응집체는 인접한 반대 전하를 띠고 있는 입자에 전하를 제공할 수 있는 patch를 제공한다. 이와 같은 patch-wise 형식으로 흡착된 고분자 응집체를 가진 입자는 다른 입자의 반대 전하를 띤 영역이 접촉하는 방식으로 상호작용하여 응집체를 형성하고(Bolto, 1995), 이와 같이 patch-wise 흡착에 의해 일어나는 여분의 상호작용은 단순한 금속염에 의해 형성된 플록보다 강한 플록을 형성하며 응집속도를 증가시키며(Gregory, 1996), 이는 특히 낮은 이온강도에서 이 효과가 뚜렷하게 일어난다(Gregory, 1976).

3) 플록 특성 평가

응집공정으로부터 얻어진 플록의 특성은 응집 후 잔류 용존 유기물질과 탁도, 그리고 다음에 거치게 되는 침전, 여과 등의 고액분리 공정의 효율에 매우 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 강도가 크고 비교적 균일한 크기분포를 갖는 플록의 생성은 침

전조에서 슬러지 생성에 유리하며 이것은 결국 침전 상등수의 수질을 좌우하게 된다 (조, 1991).

(1) 플록의 형성과 파괴

플록 강도는 플록 구조와 직접적으로 연관이 있고 또한 플록형성 과정에 크게 의존한다. 응집(coagulation)과 응결(flocculation)의 목적은 작은 입자, 콜로이드, 그리고 미세오염 물질의 제거효율을 높이기 위한 플록 크기의 증가이다. 입자를 덩어리로 형성하게 하려면 반드시 처음에는 입자들끼리 충돌하여야 하고 다음은 반드시 충돌에 부착하여야 한다. Gregory(1989)는 이러한 과정들은 독립적으로 진행된다고 하였다. 그러나 플록은 주어진 교반강도 하에서 계속 성장하지 않고 정상상태(steady state) 크기 즉 플록의 성장과 파괴사이의 평형에 도달한다(Spicer, 1995). 그리고 플록 성장은 일반적으로 플록 파괴를 함께 동반하므로 응집 속도는 플록 형성과 파괴사이의 평형에 의하여 고려되어 진다(Francois, 1987; Spicer와 Pratsinis, 1996).

현탁액에서 플록의 안정성은 응집체가 얼마나 쉽게 파괴되는가에 의존하며 이것은 플록 강도와 플록간의 결합을 이루는 평균 결합 수(즉, 플록 밀도)에 직접적으로 관련 있으며, 플록의 강도가 크다는 것은 플록이 그만큼 치밀하게 밀집되어 있다는 것을 의미하는데, 이는 플록간의 연결을 이루는 결합의 수가 증가함으로써 결합들을 더 강하게 할 수 있기 때문이다(Jarvis 등, 2005). 처음 응집이 급속으로 형성되는 단계에서는 플록 형성이 파괴보다 지배적이지만, 플록 파괴의 중요성은 플록크기가 steady-state상태의 플록크기 분포에 도달할 때까지 증가함에 따라 증가한다. 따라서 steady-state상태에서의 제한된 플록 크기는 널리 행해지는 전단 조건에 의하여 좌우된다.

이미 형성된 플록은 교반강도를 증가시키면 플록 파괴가 일어나고 이 때 다시 낮은 교반강도로 하면 파괴된 플록이 재성장하여 새로운 최대 플록 크기에 도달하게 된다. 이때 생성된 플록은 처음 생성된 플록보다 더 치밀한 결합 (높은 fractal dimension)된 구조를 갖고 있다고 하였다(Clark과 Flora 1991). 입자 충돌율과 입자 상호작용은 플록 성장율(R_{floc})에 의존하며 또한 플록 형성율과 파괴율 (R_{br})의 차이로 나타낸다. 플록 형성은 또한 입자 충돌율(R_{col})과 충돌 효율 factor, α 로 표현할 수 있다. 여기서 factor, α 는 총 충돌한 것 중에서 부착된 분율을 말한다. 그러므로 플록

성장율은 식 (2)와 같이 표현된다.

$$R_{\text{floc}} = \alpha R_{\text{col}} - R_{\text{br}} \dots\dots\dots (2)$$

식 (2)의 오른쪽 항에서 두 항의 값이 같다면, 플록 성장율은 0이 되고 플록 크기는 제한된 크기에 도달하게 된다. 여기서 충돌효율은 상수가 아니며, 효과적인 전단 속도와 입자 크기에 의존한다. 주어진 교반조건에서 αR_{col} 는 입자(플록)크기가 증가함에 따라 감소하는데 이는 시스템 내에서의 입자수가 감소하기 때문이며, 이것은 플록이 제한된 크기에 도달하는 다른 이유이다(Brakalov, 1987). 중요하게 고려하여야 할 다른 사항은 플록 파괴는 어느 정도로 비가역적이기 때문에 파괴된 조각들은 완전히 재형성되지 않는다(Francois, 1987; Yukselen과 Gregory, 2002). 여기서 비가역적이란 표준혼합 조건에서 플록이 성장한 후, 플록을 파괴, 다음 표준혼합 조건에서 플록을 다시 재 형성시켰을 때 플록 구조가 파괴전의 플록과 동일한 구조를 가지지 않는 것을 말한다(Clark, 1991). 비가역적인 파괴에서 충돌효율은 감소하게 될 것이고, 완전히 비가역적인 파괴에서는 $\alpha=0$ 이 된다.

플록 형성과 파괴를 요약하면, 부유 물질의 응집은 일반적인 전단 조건에 좌우되며, 안정상태에 도달하게 되고, 교반속도를 증가하게 되면 플록은 파괴되고 새로운 steady-state 상태에 도달하게 된다. 어떠한 경우에는, 플록 파괴의 비가역적인 성질 때문에, 만일 높은 교반속도 하에서 파괴되었다면 플록은 재성장 할 수 없다.

(2) 플록 강도 측정

플록강도를 측정하는데는 기본적으로 두가지 접근법이 있다. macroscopic 측정법은 플록을 파괴하기 위한 에너지를 필요로 하여서 측정하는 방법이고, microscopic 측정법은 각 플록 내의 입자사이의 인력을 측정하는 방법이다. 주어진 조건에서 플록의 크기를 측정할 수 있기에 플록강도의 측정은 macroscopic영역에서 많은 연구를 진행하고 있다. 플록강도의 측정을 위한 서로 다른 방법들을 Table 1에 정리하였다 (Jarvis 등, 2005).

Table 1. A review of the different methods employed in shear-based techniques for determining floc strength (Jarvis 등, 2005)

Type of flocs	Impeller system	Method of determining floc size	Sher levels investigated	References
Tap water +ferric chloride	2 L glass tank with a turbine type impeller	Photography+image analysis	G_{av} 160 - 500 s^{-1}	Leentvaar and Rebhun (1983)
Kaolin+alum	4 L stirred vessel (unknown impeller type)	Small angle light scattering (Malvern Mastersizer 2200) in situ measurement. Single pass to waste.	G_{av} 30 - 1000 s^{-1}	Francois (1987)
Polystyrene +alum	2.8 L baffled tank with Rushton impeller	Small angle light scattering (Malvern Mastersizer E) in situ measurement. Continuous recycled pump loop	100-460rpm G_{av} 50 - 500 s^{-1} G_{max} 597 - 5969	Spicer et al. (1998)
Activated sludge	1.2 L baffled mixing tank with six flat blade impeller	Small angle light scattering (Malvern Mastersizer E) in situ measurement. Continuous recycled pump loop	100-700rpm G_{av} 19.4 - 444 s^{-1}	Biggs and lant (2000)
Bentonite +alum	Jar tester (unknown volume and impeller type)	Video camera+image analysis Non-invasive measurement	30 - 150 rpm G_{av} 9 - 33 s^{-1} G_{max} 35 - 360	Bouyer et al. (2001)
Humic +alum	2 L square beaker with single flat blade impeller	Video camera+image analysis Non-invasive measurement	G_{av} 10 - 400 s^{-1}	Bache and Rasool (2001)
Sewage sludge+cationic polymer	Couette flocculator powered by variable speed motor	Image anlysis with flocs removed <i>ex situ</i>	G_{av} 10 - 400 s^{-1}	Wu et al. (2003)
Kaolin+alum/polyaluminium chloride	1 L jar test beaker with single flat blade impeller	Photometric dispersion analyser (PDA) Continious re-yled pump loop	50 - 400 rpm G_{av} 23 - 520 s^{-1}	Gregory and Dupont (2001) Fitzpatrick et al. (2003)

(3) Floc strength factor 과 Recovery factor

플록 강도를 측정하는 간단한 방법 중의 하나는 floc strength factor을 계산하는 것이다(Francois, 1987). 그는 초기 생성된 플록의 크기를 d_1 , 파괴 후 플록의 크기를 d_2 그리고 재형성 된 플록의 크기를 d_3 으로 표시하고 플록강도와 연관된 두개의 변수 strength factor과 recovery factor을 정의하였다. 여기에서 strength factor은 생성된 플록이 높은 교반강도 하에서 나타내는 플록의 파괴 정도를 나타내는 것으로 플록이 어느 정도 단단히 조밀하게 결합되어 있는 가를 나타내는 변수이며, recovery factor은 플록 파괴 후 교반강도를 낮추었을 때 파괴된 플록이 어느 정도 재형성 되는지를 나타내는 변수로 이는 응집메커니즘에 따라 다르다고 알려져 있다(Yukselen과 Gregory, 2002). Yukselen 과 Gregory(2002)는 실제 플록 크기가 아닌 Flocculation Index(FI)라는 용어로 플록의 크기를 나타내었으며 여기서 d_1 을 FI_1 으로, d_2 를 FI_2 로, d_3 를 FI_3 으로 하여 식 (3) 과 같이 Strength factor과 Recovery factor을 나타내었다.

$$\text{Strength factor} = (FI_2 / FI_1) * 100$$

$$\text{Recovery factor} = [(FI_3 - FI_2)/(FI_2 - FI_1)] * 100 \dots\dots\dots (3)$$

Strength factor가 크면, 교반강도를 증가시켰을 때 플록이 적게 파괴되며, 따라서 플록이 강하게 결합되었다고 말할 수 있다. Strength factor값은 상수가 아니며, 파괴 시의 적용된 교반조건에 의하여 달라지므로 같은 교반 조건하에서만 비교될 수 있다. 또한 strength factor은 온도가 증가함에 따라 감소한다(Fitzpatrick 등, 2003). 일반적으로 플록 강도는 플록 크기가 증가함에 따라 감소하는 경향을 갖고 있다. 즉 처음 낮은 교반강도 하에서 형성된 플록이 높은 FI값을 가지면 낮은 FI값을 가진 플록 보다 낮은 Strength factor을 가진다고 보고 되고 있다. Floc strength factor은 상대적으로 플록강도 값을 측정하는 빠르고 쉬운 방법이다. 그러나 파괴 교반 속도와 교반 특징은 연구자마다 다르므로 그 결과들을 직접적으로 비교하기는 어렵다.

4) PDA를 이용한 on-line monitoring 기술

응집현상을 모니터링 하기 위해 사용되는 방법들로는 콜로이드 입자의 표면전위 측정을 기초로 한 전기동 역학적 방법, 간단한 광학기술 그리고 흐르는 시료를 통과

한 빛과 그 강도변화 측정법 등이 있다. 시료를 통과한 투과광의 강도변화에 기초한 방법은 Gregory와 Nelson(1986)에 의해 개발된 PDA(photometric dispersion analyzer)를 이용하는 것으로, 이는 용액이 관내를 흐르는 동안에 생기는 투과광의 세기가 평균값을 중심으로 변화하는 것을 이용하였다(Fig. 3).

측정원리는 현탁액을 통과한 빛의 강도를 광 검출기에서 검출하여 이를 전기적 신호로 바꾸어서 결과 값을 나타낸다. PDA의 측정값으로는 DC, RMS, Ratio 등이 있으며 현탁액의 탁도 변화에 따라 측정된다. DC(Steady component)는 투과된 빛의 평균 강도를 나타내고, AC(fluctuating component)는 빛이 투과된 현탁액내의 평균 입자수에 대한 광강도를 나타낸다. AC의 표준편차나 변동전압 값의 제곱의 제곱근 값(root mean square)으로 RMS로 표시되며, 이 값은 입자 농도의 제곱근 값에 따라 변화되는 특성이 있다.

RMS와 Ratio (rms/dc)값은 현탁액의 농도와 현탁액 내 부유하는 입자들의 크기와 관련된 값으로 현탁액의 응집상태를 나타낸다. 입자들이 응집하여 플록의 크기가 증가하면 RMS와 ratio값은 증가하고, 입자들이 작은 크기로 분산되면 반대로 감소하게 된다. 따라서 RMS와 ratio값은 응집상태, 즉 응집의 정도를 나타내는 실험적인 값으로서 응집제의 최적 주입량을 결정하는데 적용할 수 있다.

불균일한 현탁액의 경우 ratio값은 식 (4)와 같이 표현할 수 있다(Gregory, 1994).

$$\text{Ratio} = (L/A)^{1/2} (\sum N_i C_i^2)^{1/2} = \text{RMS}/\text{DC} \dots\dots\dots (4)$$

- 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

Fig. 4는 응집과정에서 PDA를 사용하여 on-line monitoring할 때 얻어지는 값들의 일반적인 형태이다. 최초에는 입자들의 크기가 매우 작기 때문에 Ratio 값이 작으나 응집제를 주입한 후 플록이 형성되면 제한된 단면적에서 투과되는 빛의 양이 플록에 의해 분산 또는 흡수되면서 감소함에 따라 Ratio값은 크게 증가하게 되지만 DC값은 감소하지만 그 변화폭은 적다. 따라서 측정된 PDA 값 중에서 Ratio 값은 가장

유용하게 사용되고 있으며, 이는 응집상태에 따른 민감한 반응을 나타내므로 Flocculation Index (FI)⁸라 불리어 진다.

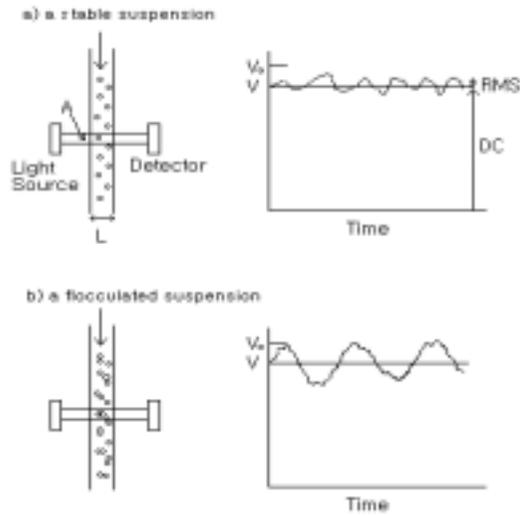


Fig. 3. Schematic diagram of the turbidity fluctuation technique [a) a stable suspension and b) a flocculated suspension].

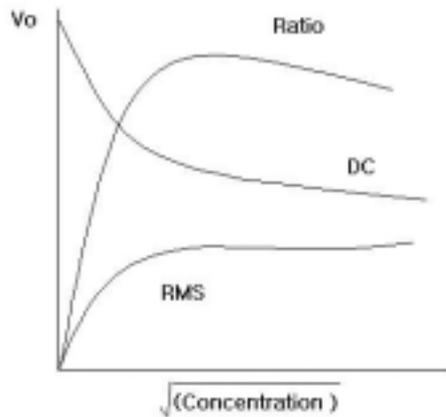


Fig. 4. Measuring Values by PDA on Flocculation Process.

Fig. 5 는 응집제 주입 후 나타내는 응집곡선으로 임의적으로 4영역으로 구분할 수 있다. A영역은 입자가 불안정화 될 정도의 충분한 양의 응집제가 흡착되지 않아 입자가 충돌을 하더라도 응집이 되지 않는 시간까지로 시간에 따른 Flocculation Index의 변화가 거의 나타나지 않았다. 이 후 B영역에서는 Flocculation Index의 증가가 나타나기 시작하여 응집이 시작되는 시간임을 알 수 있었다. C영역에서는 응집속도가 일정하여 Flocculation Index는 직선적으로 증가함을 보이고 있으며, 최고의 응집속도를 나타내는 응집제 양은 응집제의 특성, 입자농도 및 용액의 이온강도에 의해 결정 된다(Lee, 1991). 보다 많은 응집제의 흡착으로 인해 응집속도가 감소하고 Flocculation Index는 거의 일정한 값에 도달함을 알 수 있었다(D영역).

응집제 주입량이 입자를 불안정화 시키기에 충분한 양이 아니더라도 플록은 응집제의 종류, 교반조건 및 플록강도에 따라 제한된 크기에 도달하는 것으로 알려져 있다(Lee와 Gregory, 1990).

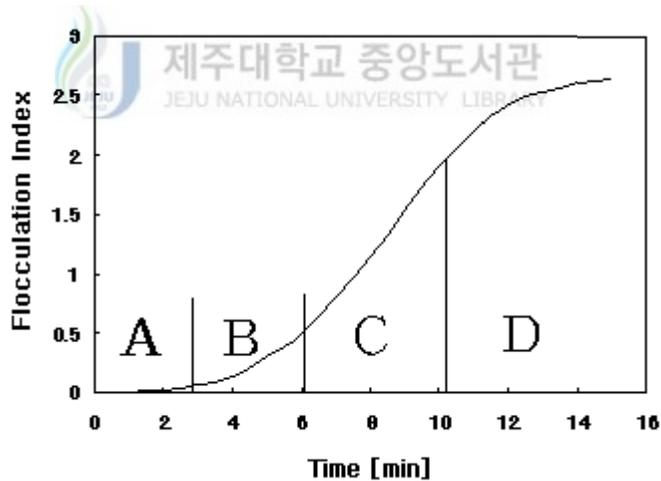


Fig. 5. A typical flocculation curve.

Ⅲ. 재료 및 방법

1. 실험 재료

1) 휴믹산

휴믹산은 분자량이 2000 이상으로 알칼리성 물질에 의하여 추출되기는 하지만 pH가 2보다 낮을 경우 용해되지 않고 침전하는 물질이다. 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).

휴믹산 원액은 휴믹산(Aldrich Chemical Co., USA) 2.5 g를 취하여 0.1 N NaOH 500 mL에 녹이고(5 g/L) 난 후 glass microfiber filters (Whatmmann)에 여과하여 사용하였다. 실험에 사용된 휴믹산 농도(25 mg/L)는 휴믹산 원액 20 mL를 4L 유리 용기에 취하고 여기에 0.1 N-Na₂CO₃ 40 mL와 증류수를 넣어 전량을 4 L로 한 후 실험수로 이용하였다. 실험수의 pH는 0.1 N HNO₃/NaOH를 이용하여 조정하였다.

2) 응집제

본 연구에 사용된 응집제는 황산알루미늄(Alum, Al₂(SO₄)₃ · 16H₂O: Junsei Chemical Co., Ltd.)과 염기도 r(=OH/Al)가 1.7인 무기성 고분자 응집제인 PAC(Poly Alumium Chloride, 10.2% as Al₂O₃, Summit Research Lab, USA) 등의 무기 응집제와 Allied Colloids Ltd.(현재 Ciba Speciality Chem., UK.)에서 제공된 acrylamide와 dimethylaminoethyl acrylate의 copolymer로 후자가 methyl chloride로 4급 암모늄 형태로 된 P-A, P-B와 polydiallyldimethylammonium chloride (P-C) 등의 유기 응집제를 사용하였다. 무기 응집제의 stock solution은 alum 및 PAC에 대해 각각 1000 mg Al/L, 100 mg Al/L 으로 조제하였고, 이들 용액의 aging effect를 방지하기 위해 2주마다 새로 조제하였으며, 4℃의 냉장고에 보관하여 사용하였다.

유기 응집제는 액상인 P-A (40% active solution)는 0.25 g 을 취하여 증류수를 가하여 전량을 100 mL로 하고, 고체시료인 P-B와 P-C는 각각 0.1 g에 methanol 2 mL를 가하고 증류수로서 전량을 100 mL로 한 다음 30 rpm의 속도로 2시간 진탕하여 조제하였고 실험 시 이들 폴리머를 증류수 로 희석하여 각각 0.01% 용액(100 mg/L) 을 만들어 사용하였으며 aging문제를 고려하여 1주일마다 새로 만들어 사용하였다. 이들 유기 응집제의 성질을 Table 2에 나타내었다

Table 2. Properties of organic coagulants used

Organic coagulant	% Cationic	Mmolecular mass ^a
P-A	100	$3\sim 4 \times 10^4$
P-B	20	$2\sim 3 \times 10^6$
P-C	40	$2\sim 3 \times 10^6$

^a calculated from intrinsic viscosity given by the manufacturer, using the Mark-Houwink equation ($[\eta]=KM\alpha$), with estimates of the constants K and α taken from Griebel and Kulicke (1992).

3) 카올린(kaoline) 현탁액

카올린(Aldrich Chemical Co., USA) 현탁액은 카올린 미립자를 105℃에서 2시간 이상 건조시킨 후 50 g을 취하여 비이커에 넣고, 증류수 400 mL를 넣어서 녹였는데 이때 카올린 현탁액을 완전히 분산시키기 위해 0.1 N NaOH를 사용하여 자기 교반기에서 급속 교반하면서 pH를 7.5로 조정하였다. 다음 1 L 메스 실린더에 가하고 증류수를 넣어 1 L 로 한 후 24시간 이상 방치한 후 상부 600 mL를 취하여 점토 현탁액으로 사용하였다. 이때 입도분석기(Malvern 2600, UK)로 분석된 입자크기는 5.33~6.18 μm (평균 5.74)이었으며, 입자의 농도는 2.872 W/V%이었다. 실험수는 이 현탁액을 희석하여 35 NTU로 하여 사용하였으며, 1 N 또는 0.1 N HNO₃로 pH 7로 조정하였다.

2. 실험 방법

1) 응집실험

휴믹산 용액의 응집에 있어서 응집제의 메카니즘에 영향을 미치는 pH 및 이온강도의 영향을 검토하였다.

일정한 온도로 유지되어 있는 항온수조($25\pm 1^\circ\text{C}$)에 놓여있는 300 mL pyrex 비이커에 휴믹산 용액(25 mg/L) 200mL를 취하고, 여기에 일정량의 응집제를 가한 후, pH 5, 7, 9로 맞춘 다음 비이커 바닥으로부터 10 mm 위치에 놓여있는 single flat blade(67mm x 8mm x 1 mm 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 2.65 mm 인 투명 PVC tube를 통해 15 mL/min의 유량으로 연속적으로 통과시키면서 PDA 2000(Rank Brothers Ltd, Cambridge, UK)을 통해 on-line 모니터링 하였다.

PDA로부터 나타나는 응집상태(Flocculation Index)는 digital form으로 전환되어 chart recorder로 기록하거나 연속적인 분석을 위해 컴퓨터 spreadsheet에 저장되었다(Fig. 6). 응집실험 후 즉시 응집된 시료입자의 제타전위를 Zeta-potential meter (Sephy Zetaphoremeter III, France)로 측정하였고, 나머지 용액 일정량을 취하여 4000 rpm에서 약 20분동안 원심분리 후 상정액을 취하여 254nm에서 흡광도를 측정하여 잔류 휴믹산의 농도를 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(25 mg/L, pH 7)에 0.5, 1, 2.0 mM의 NaCl, MgCl₂, 및 CaCl₂를 주입하였을 때 응집상태를 검토하였다. 이때 Alum의 경우 높은 산성도를 지니고 있는 황산이온 때문에, PAC는 부분적인 중화도로 인해 설정 pH를 낮추므로 응집제 주입전에 미리 일정량의 NaOH를 주입하여 pH를 조절하였다.

2) 플록 특성 실험

상기 응집조건(pH 및 이온강도)에서 각 응집제에 의해 형성된 휴믹산 플록 특성(플록의 파괴와 재형성)을 검토하기 위해 주기적으로 교반 강도를 변화시켜 이에 따

른 플록 크기를 PDA를 이용하여 모니터링하였다.

일정한 온도로 유지되어 있는 항온수조(25±1℃)에 놓여있는 1000 mL pyrex 비이커에 휴믹산 용액 (25mg/L, pH 5 및 7) 800 mL를 취하고, 여기에 일정량의 응집제를 가한 후 비이커 바닥으로부터 25 mm에 놓여있는 single flat blade (29 mm x 65 mm x 1 mm thick)로 급속교반(400rpm, $G=729s^{-1}$) 10s, 완속교반(50rpm, $G=32s^{-1}$) 10-30분 수행하여 응집 시켰다. 다음 플록의 파괴는 교반속도를 400 rpm으로 높이고 10-300s 범위 내에서 파괴하고 다시 완속교반(50rpm) 10분 수행하여 응집시켰고 이를 4회 반복하였다. 위의 내용을 요약하면 Table 3과 같다.

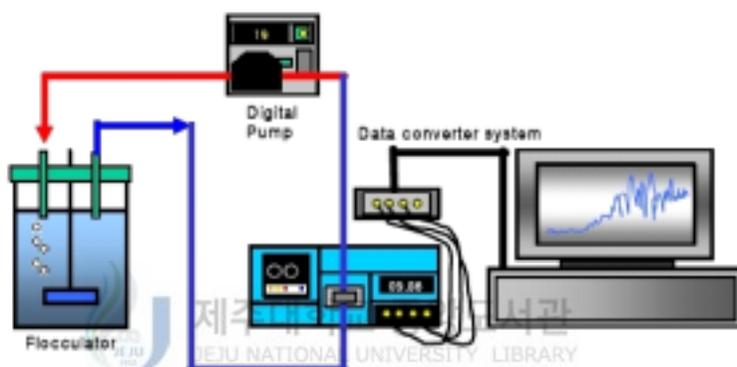


Fig. 6. Schematic diagram of experimental set-up.

Table 3. Summary of experimental conditions

	Items	Value
Solution	Humic acid conc.(mg/L)	25
	turbidity(NTU)	35
	Ionic strength (mM) (NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂)	0.5, 1, 2
Condition	pH	5, 7, 9
	Temperature(℃)	25
Clay	Kaoline (NTU)	35
Mixing	Rapid mixing	200 rpm(60 s); 400 rpm(10 s)
	Slow mixing	50 rpm (600 s ~ 1800 s)
Floc reversibility	Mixing intensity for floc break-up	400 rpm(10, 30, 60, 120 300 s)
	Mixing intensity for re-flocculation	50 rpm (600 s ~ 1800 s)

IV. 결과 및 고찰

1. 휴믹산의 응집에 미치는 pH 및 이온강도의 영향

1) pH 영향

pH가 유기물 혹은 입자의 응집에 영향을 미치는 인자라는 것은 널리 알려져 있다 (Hall과 Packham, 1965; Kretzschmar과 Sticher, 1998). 반응용액의 pH가 응집에 미치는 영향을 검토하기 위하여 pH 5, 7 및 9에서 휴믹산 용액(25 mg/L)에 무기 응집제(alum, PAC)와 유기응집제(P-A)를 일정량씩 가하여 얻은 결과를 PDA를 통하여 on-line monitoring하여 비교하였다. PDA로 연속 측정된 응집 상태의 결과는 ratio 값으로 나타내었고, 이는 입자의 응집상태를 매우 민감하게 나타내므로 향후 결과에서는 flocculation index (FI)로 표현되었다.

pH 5, 7 및 9에서 각 응집제 주입량에 따라 형성된 휴믹 플록을 PDA로 연속 모니터링 한 결과와 이에 따른 잔류 휴믹산의 농도 및 zeta potential을 Fig. 7(a-c), Fig. 8(a-c) 및 Fig. 9(a-c)에 나타내었다.

Fig. 7(a-c)는 pH 5에서 각 응집제를 주입하여 얻은 결과를 나타낸 것이다. 응집 곡선은 개략적으로 4개 영역으로, 즉, 응집제 주입 후 시간의 경과에 따라 FI 값에 거의 변화가 없는 영역 A, 응집이 시작되어 FI 값에 증가를 나타내는 영역 B, 응집 속도가 일정하여 FI 값이 직선적으로 증가하는 영역 C 및 FI 값이 최대 값에 도달하여 일정하게 유지되는 영역 D로 나누어서 나타낼 수 있다(Lee와 Gregory, 2000; Kam 등, 2002). P-A(Fig. 7(c)의 경우 가장 낮은 응집제 주입량(5.5 mg/L)에서는 FI 값은 거의 변화가 없었는데 이는 응집이 거의 일어났음을 의미한다. 응집제 주입량을 7.5 mg/L까지 증가시킴에 따라 지체시간(lag time)이 짧아지고 C영역의 기울기는 더 크게 증가하였는데 이는 보다 빠른 응집이 진행되었다는 것을 의미한다. 7.5 mg/L보다 많은 응집제의 주입량에서는 휴믹산은 과량의 P-A를 흡착하여 재 안정화가 일어나 충돌효율의 감소로 FI값이 감소함을 알 수 있다. 10.5 mg/L 및 이보다 높은 응집제 주입량에서는 가장 낮은 응집제 주입량(5.5mg/L)을 주입에서와 마찬가지로 FI값

은 거의 변화가 없었다. 이로부터 최적 응집제 주입량은 7.5mg/L이며 이때 기울기도 가장 컸고 FI값도 가장 컸다. 그리고 P-A의 주입량에 따른 잔류 휴믹산의 농도 및 zeta potential의 그림으로부터 최적주입량에서 가장 높은 휴믹산의 제거율을 보였으며 zeta potential은 0에 접근하였는데 이로부터 P-A는 pH 5에서 전하중화 메커니즘에 의하여 응집되는 것을 알 수 있었다. PAC(Fig. 6(b))도 pH 5에서 같은 결과를 나타내었는데 이는 PAC도 마찬가지로 전하중화 메커니즘에 의하여 응집됨을 알 수 있었다.

그러나 pH 5에서 alum에 의한 응집은 PAC, P-A와 조금 다른 형태를 나타내었다(Fig. 7(a)). 낮은 응집제 주입량(1.6 mg Al/L)에서는 FI값에 변화가 거의 없었으며 이는 16분 동안 응집이 거의 일어나지 않았다는 것을 의미한다. 응집제 주입량을 3.9 mg Al/L까지 증가시키기에 따라 지체시간이 짧아지고 기울기가 증가하였는데 이는 빠른 응집이 진행되었다는 것을 의미한다. 그러나 3.9~ 6.3 mg Al/L 사이의 응집제 주입량에서는 지체시간이 길어지고 C영역에서 기울기가 감소하였는데 이것은 재안정화가 일어났기 때문인 것으로 판단된다. 6.3 mg Al/L보다 많은 응집제를 주입하였을 때 FI값이 증가하는데 이는 아마 높은 응집제 주입량에서는 다른 메커니즘 즉 생성된 무정형의 $Al(OH)_3$ 에 휴믹산의 흡착(sweep flocculation)이 일어났기 때문인 것으로 사료된다(Gregor 등, 1997; Duan과 Gregory, 2003). 이와 같은 결과는 또한 응집 주입량에 따른 잔류 휴믹산의 농도와 제타전위와의 관계로부터 보다 명확히 알 수 있다. 즉 휴믹산 농도가 3.9 mg Al/L 이하의 응집제 주입량에서는 응집제 주입량이 증가함에 따라 휴믹산 농도가 감소하였고 zeta 전위도 -로부터 거의 0에 접근하였으며 3.9~6.3 mg Al/L 사이에서는 잔류 휴믹농도가 최초의 휴믹산 농도(25 mg/L)와 거의 비슷한 값으로 증가하였고 zeta potential 값도 양의 값을 나타내었다. 이것은 6.3 mg Al/L이하에서는 전하중화 메커니즘에 의하여 응집이 일어난다는 것을 나타내고 있다. 이로부터 6.3 mg Al/L보다 높은 응집제의 주입에서는 잔류 휴믹산의 농도는 감소하고 zeta potential은 계속 + 값을 띠고 있어 이 둘 두 파라미터 사이에는 상관성이 없음을 나타내고 휴믹산의 제거는 이와 같은 높은 응집제 주입량에서 형성되는 무정형의 $Al(OH)_3$ 에 휴믹산의 흡착(sweep flocculation)에 기인된다고 판단된다.

Fig. 8(a-c)는 휴믹산 용액이 pH 7에서 각각 alum, PAC 및 P-A에 의하여 응집된 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8(b)와 Fig. 8(c)에서 보여주듯이 PAC와 P-A는 최적 응

집제 주입량(PAC의 경우 2.3 mg Al/L, P-A의 경우 9.0 mg/L)을 제외하고는 응집 곡선, 휴믹산 제거율 그리고 zeta potential 값의 형태는 각각 pH 5에서와 같았는데 이것은 이 두 응집제의 경우 pH 7에서도 전하중화 메커니즘에 의하여 응집됨을 알 수 있다. 그러나 pH 7에서의 PAC의 응집 메커니즘은 Gregory와 Dupont(2001)가 제시한 시판 PAC 제품을 이용하여 중성 부근에서 카올린 입자의 응집을 검토한 결과 생성된 침전물의 부피는 응집제의 주입량에 따라 증가하였고 수산화 침전물의 부피는 응집제의 주입량에 의존한다고 판단할 수 있으므로 sweep flocculation이 어느 정도 작용하고 있다고 한 결과와 달랐다. Wang 등(2002)에 의하면 PAC 제품의 전하중화도(=OH/Al)에 따라 이의 메커니즘은 다르다고 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 PAC와 Gregory and Dupont(2001)의 연구에서 사용된 PAC 사이의 제거 메커니즘 차이는 명확하지는 않지만 이들 제품의 전하 중화도 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 그리고 pH 7에서 최적 응집제 주입량이 pH 5보다 높은 것은 휴믹산의 탈 양성화의 증가로 하여 음의 전하가 증가하였기 때문이다(Kam과 Gregory, 2001).

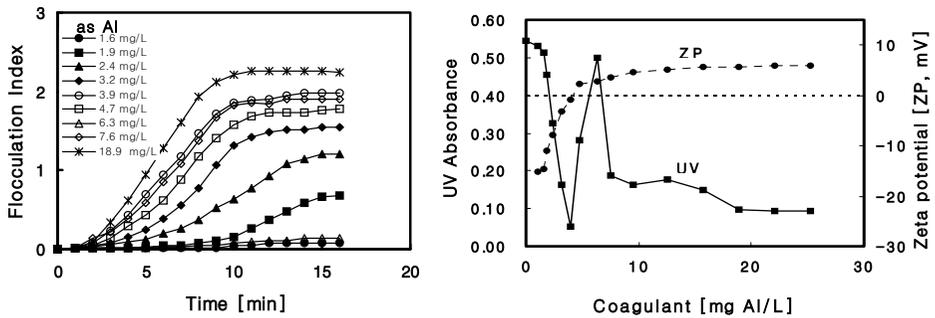
pH 7에서 alum에 의하여 형성된 응집 곡선의 형태, 잔류 휴믹산의 농도 및 zeta potential을 Fig. 8(a)에 나타내었는데 이는 pH 5(Fig. 7(a))와 다른 형태를 나타내었고, 또한 pH 7에서의 PAC, P-A와도 다르게 나타났다. 응집제 주입량이 증가함에 따라 최대 FI값은 9.5 mg Al/L의 주입량까지 증가하다가 11.0 mg Al/L의 주입량에서는 조금 감소하였고 이 양을 초과한 주입량에서는 FI값이 다시 증가하였다. 9.5 mg Al/L의 주입량에서는 잔류 휴믹산 농도가 상당히 감소하였지만, 응집제 주입량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하나 zeta potential 값은 15.0 mg Al/L의 응집제를 주입할 때까지는 음의 값을 나타내었다. 20 mg Al/L 이상의 주입량에서는 zeta potential은 약간 +의 값을 나타내고 주입량이 증가함에 따라 zeta potential은 거의 변화가 없었다. 이것은 pH 7 조건하에서 alum에 의한 휴믹산의 제거는 전적으로 생성된 수산화물 침전물에의 흡착(sweep flocculation)에 의해 일어난다는 것을 의미하고 있다. 그리고 높은 응집제 주입량의 pH 7에서 잔류 휴믹산의 감소는 pH 5에서 보다 약간 더 큼을 알 수 있었다.

Fig. 9(a-c)는 각각 pH 9에서 alum, PAC 및 P-A에 의한 결과를 나타낸 것이다. Fig. 9(b)와 Fig. 9(c)에서 보여주듯이 PAC와 P-A는 최적 응집제 주입량(PAC의 경우 3.4 mg Al/L, P-A의 경우 9.5 mg/L)를 제외하고는 응집제의 주입량에 따른 응

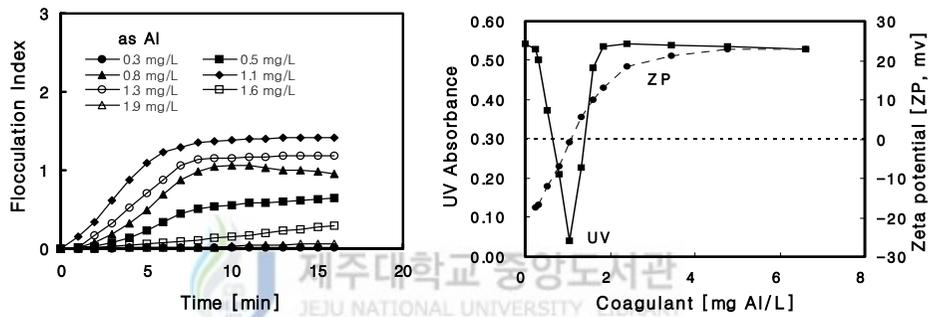
집 곡선, 잔류 휴믹산 농도 및 형성된 플록의 zeta potential 값의 변화 형태는 각각 pH 5 및 pH 7에서와 같았는데, 이는 pH 9에서 이 들 응집제에 의한 휴믹산의 제거는 전하중화 메커니즘에 의하여 일어남을 알 수 있었다.

Alum은 pH 9에서 Fig. 9(a)에서는 보여지지 않았지만 넓은 응집제 주입량의 범위에서 FI 값은 거의 변화가 없었으며, 오직 콜로이드 범위에 있는 미세 플록만이 생성되었는데, 이는 이 pH에서 형성되는 음이온의 Al 종($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) (Edzwald와 Tobiason, 1999)과 음이온의 휴믹산 사이의 정전기적 반발력에 의한 것으로 판단된다. 이러한 설명은 약 60 mg Al/L까지의 넓은 응집제 주입량에서 잔류 휴믹산 농도 및 zeta potential 값이 거의 변하지 않는 결과에 의해 보다 명확하다.

a) Alum



b) PAC



c) P-A

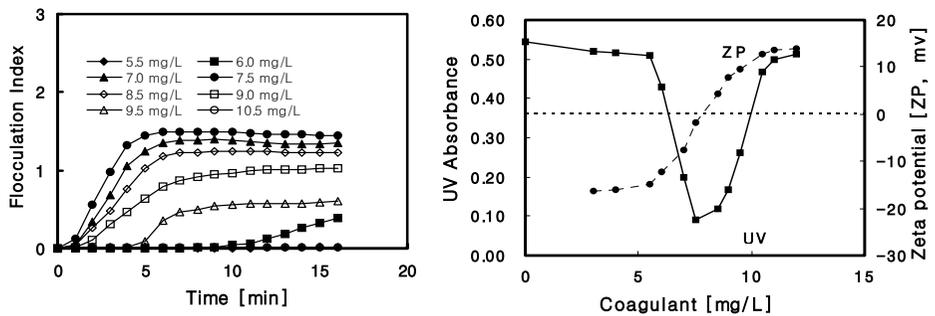
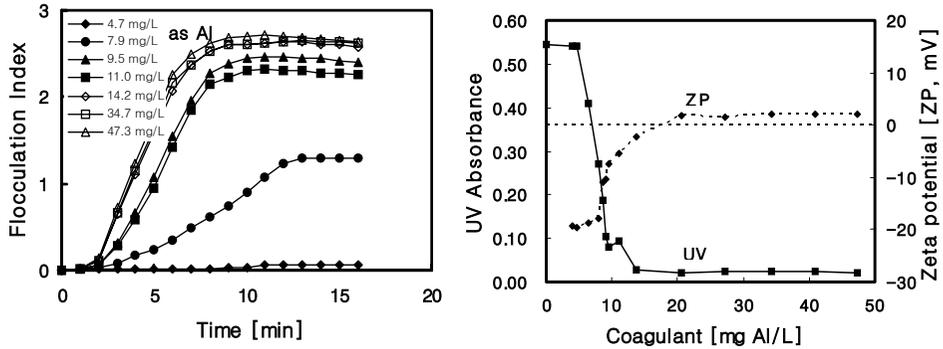
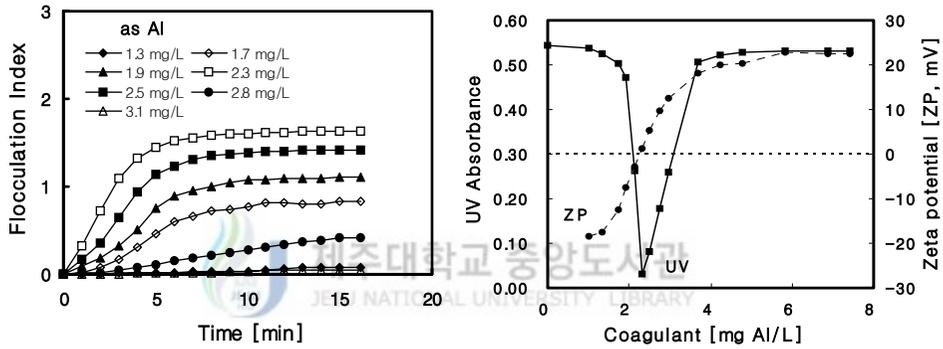


Fig. 7. The flocculation curves of humic acid solution, and residual humic acid concentration (shown as residual UV absorbance at 254 nm) by centrifugation and zeta potential of flocculated material after flocculation test, with the dosage of alum (a), PAC (b) and P-A(c) at pH 5.

a) Alum



b) PAC



c) P-A

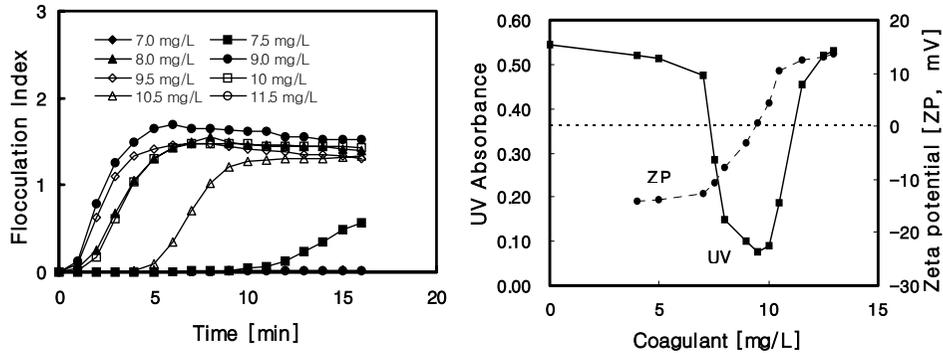
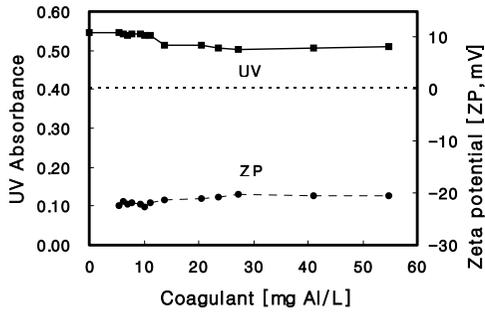
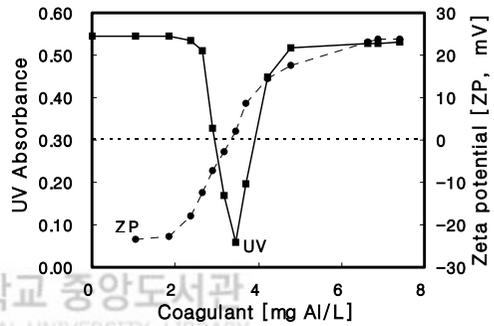
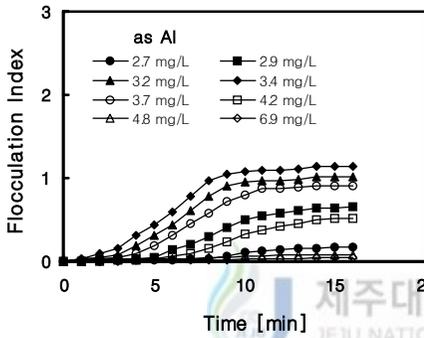


Fig. 8. As for Fig. 7, but for flocculation at pH 7.

a) Alum



b) PAC



c) P-A

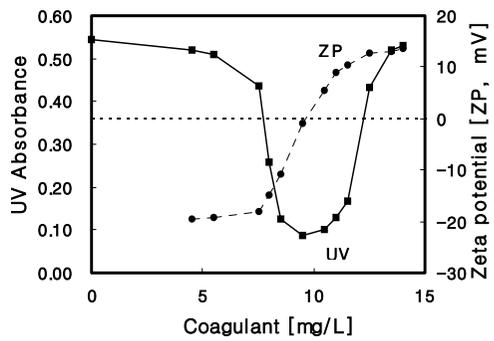
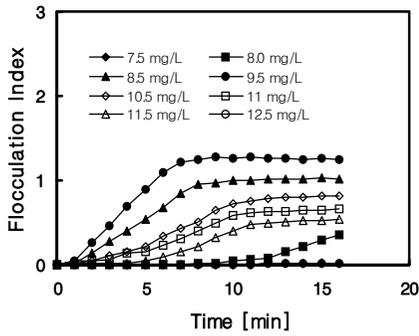


Fig. 9. As for Fig. 7, but for flocculation at pH 9.

2) 이온강도의 영향

용액 중의 이온강도는 수 중 불순물의 응집에 여러 가지 방법으로 영향을 미칠 수 있다(Lee, 1991; Wall과 Choppin, 2003; Lee와 Kam, 2005). 음전하를 띤 불순물이 양전하를 띤 응집제에 의한 불안정화와 재 안정화는 주로 전하중화에 의하여 진행되며, 특히, 불순물의 농도가 낮을 경우이다. 불순물의 불안정화는 흡착된 응집제에 의한 전하중화 메커니즘과 가수분해하는 금속염의 경우 중성 조건에서 생성되는 무정형의 수산화 침전물에 의한 체거름 또는 표면 흡착 등의 sweep flocculation 메커니즘 또는 염류(전해질) 영향에 의한 전기적인 반발력의 감소에 의해 일어난다. 전해질의 영향으로 효과적인 전기 이중층의 감소(압축)는 흡착된 고분자 유기 응집제에 의한 불순물의 가교작용을 증가시켜 더 강한 플록을 만들 수 있다.

적당량의 전해질의 존재 하에서 응집을 일으키는데 필요한 응집제의 주입량은 감소하며, 응집은 보다 광범위한 응집제 농도 범위에서 일어난다. 이온강도의 증가는 불순물 사이의 반발력을 감소시킬 뿐 아니라 고분자 응집제 사슬의 전하를 띠고 있는 분절사이의 중합된 고분자 사슬의 전하를 띤 부분사이의 반발력을 감소시킨다. 즉, 고분자 응집제는 더 치밀한 입체형태를 취하게 된다. 결론적으로 이온강도의 영향은 응집제의 흡착과 응집효율에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

본 연구에서는 수 중의 응집제(alum, PAC 및 P-A)의 휴믹산의 응집에 미치는 이온강도의 영향을 검토하기 위해, 휴믹산 용액(25 mg/L, pH 7)에 자연수 중에 일반적으로 존재하는 전해질(NaCl, CaCl₂ 및 MgCl₂)의 농도(0, 0.5, 1 및 2 mM)를 가하고 3가지의 응집제 주입량(즉, 상기 pH의 영향의 전해질이 존재하지 않은 pH 7에서 응집제의 주입량에 따른 응집곡선 및 휴믹산의 제거율의 결과로부터 휴믹 플록이 형성되지 않는 최대 응집제 주입량, 중간 정도의 휴믹 플록이 형성되는 응집제 주입량 및 최대의 플록 크기와 휴믹산 제거율이 최대인 최적 응집제 주입량)하여 검토하였다. 응집제 주입량은 alum의 경우, 4.7, 7.9 및 13.7 mg Al/L, PAC의 경우는 1.3, 1.7 및 2.3 mg Al/L, P-A의 경우는 7, 7.5 및 9 mg/L 이었고, 이들 각각의 응집제 주입량에서 휴믹산의 응집에 미치는 이온강도의 영향에 대한 결과는 응집곡선(Fig. 10(a-c)~ Fig. 12(a-c)) 및 휴믹산 제거율 및 zeta potential 값(Table 5)으로 나타내었다.

Fig. 10(a-c)은 alum에 대한 결과를 나타낸 것이다. 4.7 mg Al/L의 주입량에서는 전해질(염)이 존재하지 않을 때에는 응집이 거의 일어나지 않았지만 전해질이 존재할

경우 휴믹산의 응집이 현저하게 일어나고, 이 영향에 따른 플록의 크기, 즉 FI 값은 2가의 양전하를 띠고 있는 CaCl_2 와 MgCl_2 가 1가 양이온 전하의 NaCl 보다 더 크게 나타남을 알 수 있었다. 그러나 본 연구에 사용된 전해질의 농도에서는 FI 값과 응집 곡선의 형태는 유사함을 알 수 있었다. 이는 이들 농도가 휴믹산의 응집에 미치는 영향은 거의 없음을 나타낸다. 전해질의 종류 및 농도에 따른 이들 영향은 Table 5에 제시된 휴믹산 제거율과 형성된 플록의 zeta potential 값으로 보다 명확히 알 수 있다. 즉, 음이온을 띠고 있는 휴믹산과 양이온을 띠고 있는 전해질의 상호작용과 높은 전하를 띠고 있는 양이온 중에서는 보다 강한 상호작용의 결과로, 휴믹산 제거율은 전해질이 존재하지 않은 경우, 1%의 제거율을 보였지만, 전해질 존재하에서는 농도에 관계없이 NaCl 의 경우 약 23%, CaCl_2 와 MgCl_2 의 경우에는 약 60%의 제거율로 증가하였고, zeta potential 값은 전해질이 존재하지 않은 경우의 -19.7 mV에서 전해질의 존재하에서는 NaCl 의 경우는 $-15 \sim -14$ mV, CaCl_2 와 MgCl_2 의 경우는 $-14 \sim -12$ mV로 증가하였다. 그러나 전해질 농도 증가에 따라 휴믹산이 띠고 있는 음의 zeta potential 값은 감소하지만 휴믹산 제거율에는 거의 변화가 없었다. 유사한 결과가 7.9 mg Al/L의 주입량에서도 얻어졌다(Fig. 10(b) 및 Table 4).

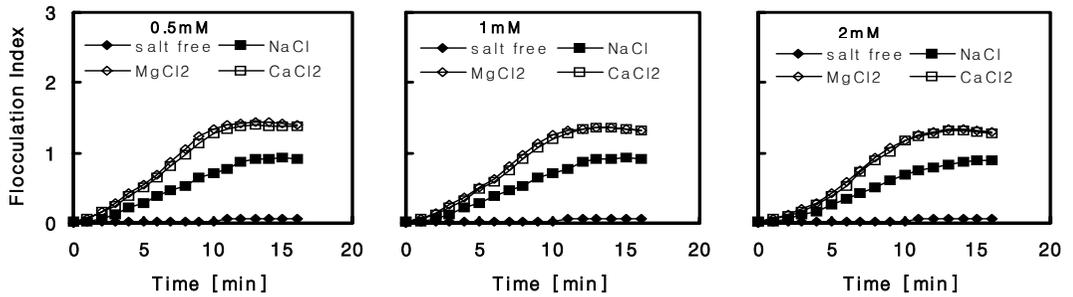
13.7 mg Al/L의 주입량에서는 4.7 및 7.9 mg Al/L의 주입량과 다소 다른 결과를 얻었는데(Fig. 10(c)), 전해질이 존재하지 않은 경우와 비교하여 전해질 존재시 응집은 보다 빠르게 일어나지만 최대 FI값은 오히려 감소하였고, 또한 다른 주입량에서와는 달리 전해질 종류에 따른 영향은 거의 없음을 알 수 있었다. 이는 다른 방법으로 휴믹산의 응집 및 제거효율에 영향을 미침을 의미한다. 이와 같은 결론은 휴믹산의 제거율과 생성된 플록의 zeta potential 값의 자료에 의해 보다 명확히 알 수 있다. 즉, 전해질의 존재시의 최대 FI 값은 없을 경우보다 감소하였지만 휴믹산의 제거율은 전해질의 존재 여부와 관계없이 변화가 없었다. 또한 전해질의 존재시의 zeta potential 값은 다른 주입량에서와는 달리 전해질이 존재하지 않을 경우보다 더욱 음의 전하를 보였다. 전해질의 영향은 일반적으로 이들이 띠고 있는 양이온 전하의 효과로 가해진 전해질의 농도에 의존하여 불순물이 띠고 있는 음의 전하의 감소 또는 양의 전하로 역전으로 설명할 수 있다. 결론적으로 상기 pH 영향에서 언급한 바와 같이 pH 7에서 휴믹산 제거에 sweep flocculation으로 작용하고 있는 alum의 최적 주입량에서는 이들 전해질의 전하는 휴믹산 제거에 영향을 미치지 않는다고 사료된다.

Table. 5. Effect of salt (electrolyte) and its concentration on zeta potential of flocculated material and removal efficiency of humic acid by each of alum, PAC and P-A and its dosage.

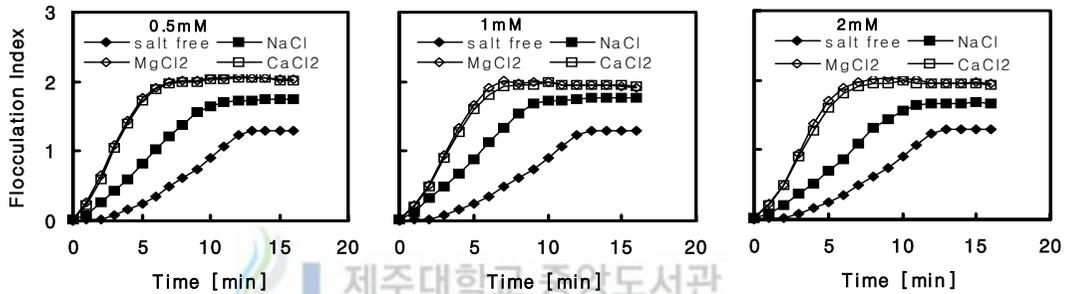
Coagulant	Dosage	In the absence of salt			In the presence of salt						
		of salt		Conc. (mM) ³⁾	NaCl		CaCl ₂		MgCl ₂		
		ZP (mV) ¹⁾	RE (%) ²⁾		ZP (mV) ¹⁾	RE (%) ²⁾	ZP (mV) ¹⁾	RE (%) ²⁾	ZP (mV) ¹⁾	RE (%) ²⁾	
Alum	4.8	-19.7	1	0.5	-14.8	23	-13.8	60	-13.1	60	
				1	-14.7	26	-13.2	58	-12.7	60	
				2	-13.8	22	-12.8	58	-11.7	59	
	7.9	-17.9	50	0.5	-9.9	68	-7.9	84	-7.9	85	
				1	-9.6	69	-7.8	83	-7.2	83	
				2	-8.8	67	-7.1	82	-6.9	83	
	13.7	-2.3	95	0.5	-6.4	95	-5.9	96	-5.4	96	
				1	-6.1	96	-5.3	96	-5.2	96	
				2	-5.9	95	-4.7	96	-4.4	96	
	PAC	1.3	-17.5	4	0.5	-10.7	26	-4.9	93	-5.9	93
					1	-9.7	30	-4.3	92	-3.8	92
					2	-9.3	22	-3.4	91	-3.1	92
1.7		-8.7	50	0.5	-5.1	70	2.8	45	3.2	46	
				1	-4.2	71	3.4	45	4.1	45	
				2	-3.0	67	4.6	45	4.6	45	
2.3	1.1	94	0.5	1.4	95	6.3	19	6.9	15		
			1	1.6	95	7.2	14	7.0	14		
			2	2.2	94	8.7	12	7.4	13		
P-A	7	-12.7	13	0.5	-3.2	77	2.1	83	2.0	83	
				1	-3.1	77	3.0	82	3.0	82	
				2	-3	76	4.2	80	4.2	80	
	7.5	-10.7	48	0.5	-2.6	82	4.5	54	4.1	55	
				1	-2.0	82	5.3	54	5.1	54	
				2	-1.7	81	6.1	53	5.9	53	
9	1.2	86	0.5	1.3	77	7.9	27	7.8	27		
			1	1.5	77	8.2	26	8.0	26		
			2	1.9	76	9.7	24	9.6	25		

¹⁾zeta potential of flocculate material; ²⁾removal efficiency of humic acid; ³⁾salt concentration.

a) 4.8 Al mg/L



b) 7.9 Al mg/L



c) 13.7 Al mg/L

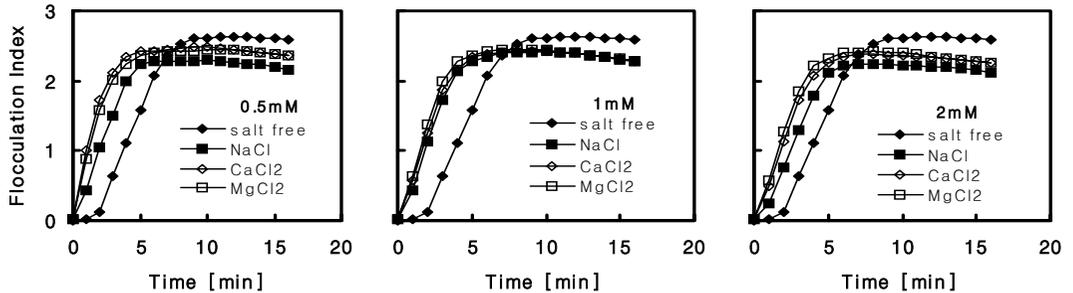
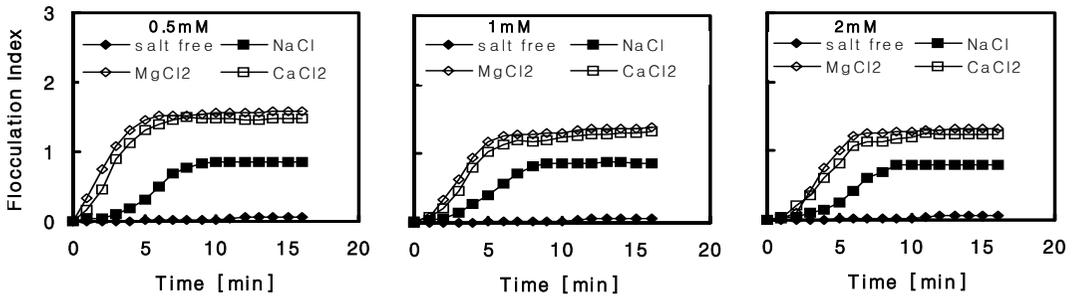


Fig. 10. The effect of ionic strength on flocculation of humic acid (25 mg/L) by alum at pH 7. Each of the three alum dosages shown in (a), (b) and (c) is the maximum dosage not forming humic flocs, the intermediate dosage forming humic flocs to some extent, and optimum dosage showing the maximum FI value and removal efficiency at pH 7 in the absence of electrolytes respectively.

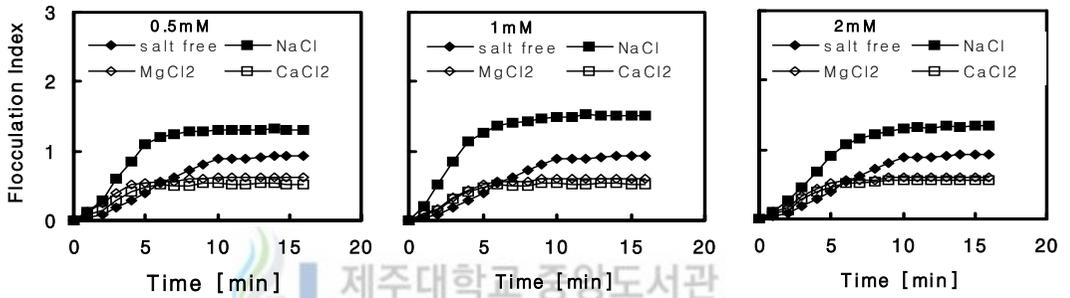
PAC에 대한 전해질의 영향을 Fig. 11(a-c)에 나타내었다. Fig. 11(a-c)에서 보여지는 바와 같이 전해질 사이의 전하의 영향은 보다 크게 영향을 미침을 알 수 있다. 즉, 1가의 양이온인 NaCl의 경우 1.3 및 1.7 mg Al/L의 주입량에서 주입량이 증가함에 따라 NaCl이 존재하지 않을 경우 보다 FI 값은 점차적으로 증가하였고, 2.3 mg Al/L의 주입량에서는 NaCl이 존재하지 않을 경우와 거의 같은 FI 값을 나타내었다. 그러나 2가 양이온인 CaCl₂ 및 MgCl₂의 경우, 1.3 mg Al/L의 주입량에서는 FI 값이 크게 증가하였지만 1.7과 2.3 mg Al/L의 주입량에서는 과잉의 전하의 흡착에 의한 휴믹 플록의 재안정화로 인해 점차적으로 감소하였다. 이는 PAC에 의한 휴믹산의 응집에 있어 전하중화 메카니즘의 중요성을 나타내고 있다. 이와 같은 결론은 Table 5에 제시된 휴믹산의 zeta potential 값과 휴믹산의 제거율 자료로부터 보다 명확히 알 수 있다.

P-A의 경우 PAC와 비슷한 결과를 보임을 알 수 있다(Fig. 12(a-c)). 전해질이 존재하지 않는 경우 응집이 거의 일어나지 않는 7 mg/L의 주입량에서 2가 양이온인 CaCl₂와 MgCl₂의 존재시의 FI 값은 전해질이 존재하지 않을 때의 최적 응집제 주입량에서와 거의 같은 결과를 얻었고, 이 보다 높은 주입량에서는 FI값은 감소하였다. 1가 양이온인 NaCl의 영향은 2가 양이온인 CaCl₂ 및 MgCl₂ 보다 적음을 알 수 있는데, 이는 P-A에 의한 휴믹산의 불안정화 및 재안정화는 전하중화에 의해 일어남을 나타내고 있다.

a) 1.3 Al mg/L



b) 1.7 Al mg/L



c) 2.3 Al mg/L

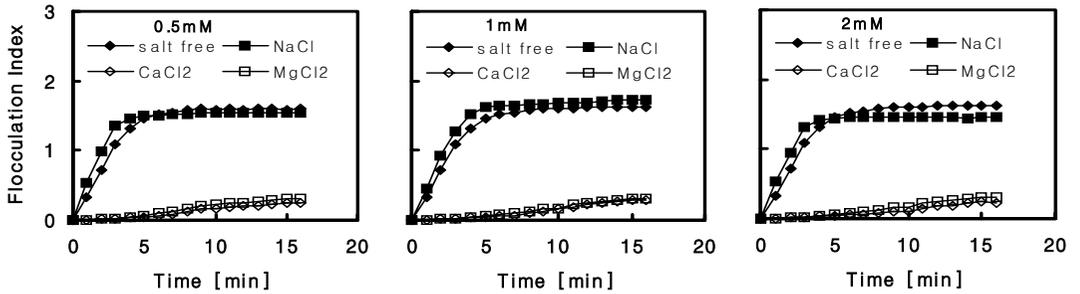
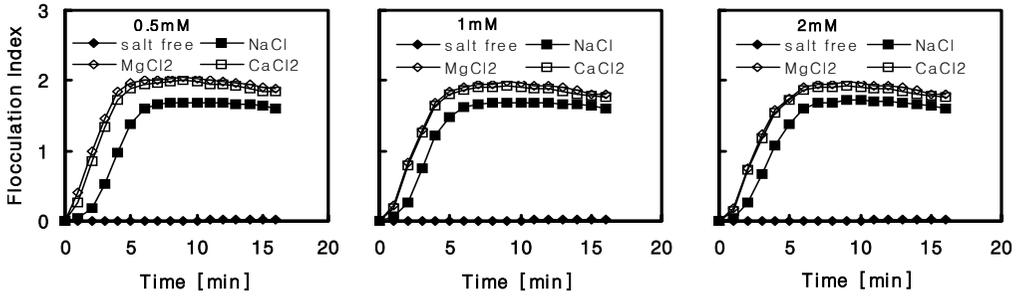
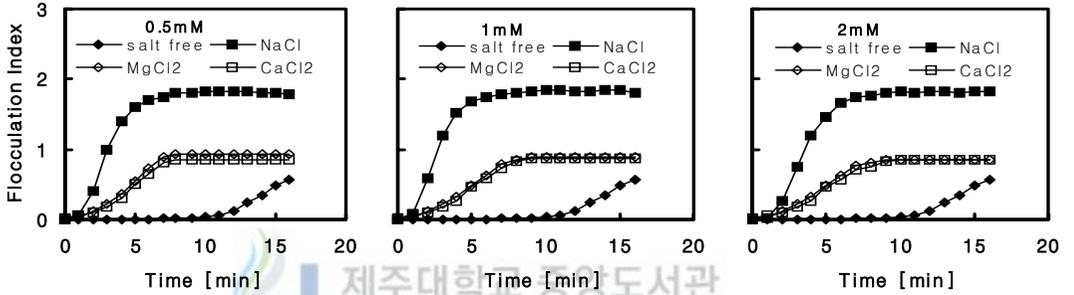


Fig. 11. As for Fig. 10, but for PAC.

a) 7 mg/L



b) 7.5 mg/L



c) 9 mg/L

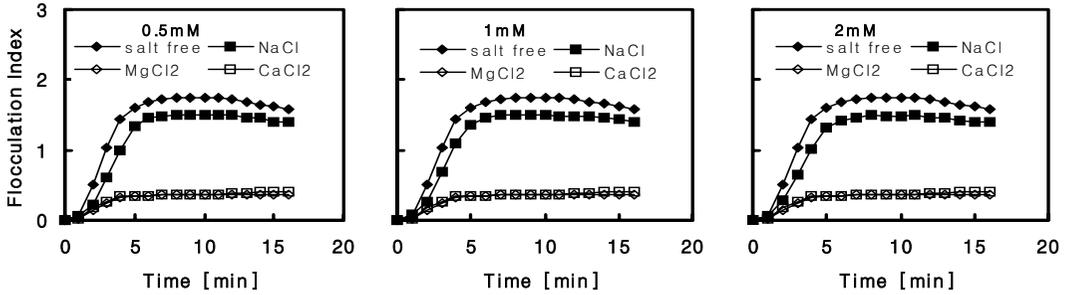


Fig. 12. As for Fig. 10, but for P-A

2. 휴믹산 플록 특성에 미치는 pH 및 이온강도의 영향

1) pH의 영향

상기 휴믹산의 응집에 미치는 pH의 영향에서 언급한 바와 같이 pH는 응집제에 의한 휴믹산의 응집형성 메커니즘에 영향을 미치는 주요 인자로 다른 메커니즘에 의해 형성된 플록의 특성은 다를 것으로 판단된다. 반응 용액의 pH가 휴믹산의 플록 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 pH 5 및 7의 휴믹산 용액(25 mg/L) 800 mL에 최적의 무기(alum, PAC) 및 유기 응집제(P-A, P-B, P-C) 주입량을 가하고(alum: 3.9 mg Al/L (pH 5), 13.7 mg Al/L (pH 7); PAC: 1.1 mg Al/L (pH 5), 2.3 mg Al/L (pH 7); P-A: 7.5 mg/L (pH 5), 9 mg/L (pH 7); P-B: 29 mg/L; P-C: 20 mg/L) 400 rpm에서 10 s 동안 급속 교반하고, 다음 50 rpm에서 10-30 분 동안 완속 교반하였다. 플록 파괴와 재형성을 검토하기 위하여 교반 속도는 다시 400 rpm에서 10-60 s 동안 증가하였고, 다시 50 rpm에서 완속 교반하였다. 그리고 이것을 4회 연속 반복하였다. 모든 과정을 PDA로 on-line monitoring 하여 플록의 파괴와 재형성 과정을 고찰하였고, 얻어진 FI 값을 이용하여 Francois(1987)에 의해 제시된 식 (3)의 strength factor와 recovery factor를 계산하였으며, 그 결과를 Fig. 13(a-d), Fig. 14(a-c) 및 Table 5에 나타내었다.

Fig. 13(a)는 alum에 대한 플록 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 alum 플록은 유기 응집제에 비해 보다 빠르게 일어남을 알 수 있었는데, 이는 주어진 전단 강도에서 빠른 시간에 플록의 생성과 파괴 사이에 동력학적 균형이 일어나고 있다고 생각된다. 플록의 파괴는 가해진 높은 전단력에 의하여 짧은 시간 안에 일어나고 거의 비슷한 크기로 파괴되었다. 따라서 플록 파괴 시에 가해지는 순간적인 파괴 전단력에 의해 플록은 파괴 초기에 대부분 파괴되었음을 알 수 있다. 플록 파괴는 30-60s 파괴 기간에는 거의 같은 FI로 감소하였고 또한 이 경우에 50 rpm으로 완속교반 하였을 때 FI값은 비슷한 정도로 재형성되는 것을 알 수 있다. 400 rpm에서 10 s동안 플록을 파괴하였을 경우 가장 작은 FI 감소를 보였는데, 이는 처음 플록의 파괴를 완성하는데 시간이 불충분한 것으로 사료된다(Yukselen와 Gregory, 2004). 그리고 이 경우에 완속교반 후 플록이 재형성되는 정도는 보다 긴 시간의 파괴시간에서 보다 크고 또한 FI의 증가는 보다 빠르게 일어남을 알 수 있다. 400 rpm에서 300

s 동안 파괴하였을 경우 플록은 최소의 크기에 도달하였고, 플록은 매우 제한적인 크기로 재형성됨을 알 수 있다. Alum을 응집제로 한 경우, 파괴된 플록은 어느 정도 재형성되었으나 FI 값은 최초 FI 값의 일정 부분에 도달하였다. 이는 이러한 전단 조건에서 파괴된 플록은 비가역적이라는 것을 의미한다.

Fig. 13(a)의 결과로부터 식 (3)에 의한 strength factor와 recovery factor를 구하여 pH에 따른 플록의 강도와 플록의 가역성을 검토하였다(Table 5). Table. 5에서 나타내듯이 floc strength factor는 10 s, 30 s, 60 s 및 300 s의 파괴시간에서 pH 5의 경우 각각 27, 24, 23, 20 이었으며, pH 7의 경우 각각 40, 33, 32, 26 로 나타나 pH 5에서 플록 강도는 pH 7에서 더 높은 플록 강도를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 alum의 경우 pH 7에서 sweep flocculation에 의하여 형성된 플록은 pH 5에서 전하중화에 의해 형성된 플록보다 더 강한 플록을 생성함을 의미하고 있다. Floc recovery factor은 10 s, 30 s, 60 s 및 300 s의 파괴시간에서 pH 5의 경우 89, 73, 69, 44, pH 7의 경우 각각 36, 25, 23, 18 으로 floc strength factor와는 반대의 결과를 얻었다. 즉, alum의 경우 전하중화에 의해 형성된 플록의 파괴는 sweep flocculation에 형성된 플록의 파괴에서 보다 플록의 재형성이 크게 일어남을 알 수 있다. 이는 전하중화에 의하여 형성된 플록이 파괴되더라도 파괴된 플록 표면들이 전하를 띠고 있어 전하중화를 하기 때문이다(McCurdy 등, 2004). Sweep flocculation에 의해 형성된 플록의 파괴시 재형성 정도가 낮은 이유에 대해 Yukselen과 Gregory(2002)는 이에 대해 정확히 알려져 있지 않지만 아마 파괴 시 침전된 수산화물의 화학적 결합이 파괴되어 재형성 시 파괴전보다 적은 반응 부위를 제공하기 때문인 것으로 보고하고 있다.

Alum에 대해 400 rpm의 30 s의 파괴시간에서 플록의 파괴 및 재형성을 4회 반복하여 얻은 strength factor와 recovery factor를 Fig. 14(a)에 나타내었다. 이 때 2-4회 시의 이들 수치는 이전의 플록 크기에 대해 식 (3)과 같은 방법으로 계산하였다. 플록 크기는 Fig. 13(a)에 보여지는 바와 같이 파괴 횟수가 증가함에 따라 점차적으로 감소하지만 이전의 플록에 대한 이들 수치는 증가함을 알 수 있었다(Fig. 14(a)). 이에 대해 Clark과 Flora(1991), Yeung과 Pelton(1996)은 플록 파괴 횟수를 증가함에 따라 생성된 플록은 재배열을 통하여 처음 생성된 플록보다 더 조밀하게 결합 (높은 fractal dimension)된 구조를 갖기 때문인 것으로 보고하고 있다.

Fig. 13(b)는 PAC에 대한 플록 특성을 나타낸 것으로, PAC는 alum과 마찬가지로

짧은 시간 안에 거의 동시에 파괴되었고, 생성된 휴믹 플록이 파괴 후 완속 교반시 재형성되는 정도는 alum과 마찬가지로 비가역적으로 일어났으나 alum과 다른 양상을 보임을 알 수 있었다. 즉, Table 5에서 나타내듯이 floc strength factor은 10 s, 30 s, 60 s 및 300 s의 파괴시간에서 pH 5의 경우 각각 39, 34, 33, 26 이고, pH 7의 경우 각각 41, 35, 34, 28 이며, recovery factor은 pH 5의 경우 각각 32, 21, 18, 14 이고, pH 7의 경우 각각 32, 22, 19, 14 으로 floc strength factor 및 recovery factor는 pH 5 및 7에서 유사한 값을 나타내었다. 이러한 결과는 본 연구에 사용된 PAC에 의한 휴믹산의 응집 메커니즘은 alum과 달리 pH에 관계없이 전하중화에 의해 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 플록의 재형성이 매우 낮은 것은 alum의 pH 7에서 형성된 수산화 침전물의 파괴에 기인한다는 결과와 유사한데, PAC에 의해 형성된 플록의 파괴의 재형성 정도가 매우 낮은 것은 강한 교반강도에 의해 고분자 응집제인 PAC를 이루고 있는 Al사이의 결합이 절단되었기 때문인 것으로 사료된다.

PAC에 대해 400 rpm의 30 s의 파괴시간에서 플록의 파괴 및 재형성을 4회 반복하여 얻은 strength factor와 recovery factor를 Fig. 14(b)에 나타내었다. Alum과 마찬가지로 strength factor와 recovery factor는 파괴 횟수를 반복할수록 뚜렷이 증가하는 것을 보였지만 2차 파괴 후 strength factor와 recovery factor는 뚜렷한 변화는 없었다.

Fig. 13(c)는 P-A에 대한 플록 특성을 나타낸 것으로, 그림에서 보여 지는 바와 같이 최초에 형성된 플록들은 가해지는 파괴 전단력에 의하여 짧은 시간 안에 거의 비슷한 크기로 파괴되었을 뿐만 아니라 10 s ~ 300 s 파괴시간에 거의 같은 FI 값으로 감소하였고 또한 이 경우에 10 ~ 60 s에서는 50 rpm으로 완속교반 하였을 때 FI 값은 비슷한 정도로 재형성되었다. 이는 유기 고분자 응집제는 무기 응집제와 달리 파괴 지속 시간이 플록의 파괴와 재형성에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 제시하고 있다. 그리고 Table 5에서 알 수 있듯이 floc strength factor는 10 s, 30 s, 60 s 및 300 s의 파괴시간에서 pH 5의 경우 각각 40, 38, 37, 35 이고, pH 7의 각각 40, 39, 37, 36 으로 전하중화 메커니즘에 형성되는 P-A에 의한 휴믹산의 플록강도는 pH에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있었다. 그리고 P-A에 의한 플록강도는 alum 응집제에 의한 pH 7에서와는 유사하나 기타 조건에서의 무기 응집제에 비하여 더 큰 값을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 이 P-A가 가지고 있는 높은 전하밀도에 의한 정

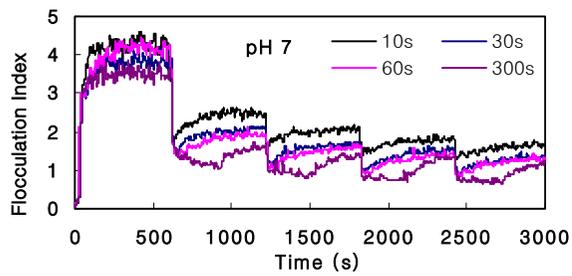
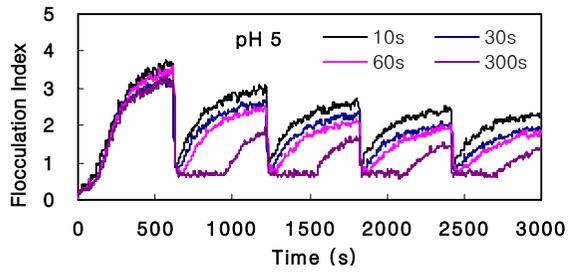
전기적 패취 효과에 의한 것으로 판단된다.

그리고 recovery factor은 10 s, 30 s, 60 s 및 300 s의 파괴시간에서 pH 5의 경우 각각 99, 99, 99, 90 이고, pH 7의 경우 99, 99, 99, 92으로 pH에 관계없이 거의 가역적으로 일어남을 알 수 있는데, 이러한 결과는 Yukselen과 Gregory(2004)의 수 중 입자의 플록 가역성 연구의 결과와 유사하다. 그러나 파괴 횟수를 증가함에 따라 recovery factor는 다소 감소하였는데, 이는 고분자 유기 응집제가 점차적으로 파괴되기 때문인 것으로 사료된다(Fig. 14(c)).

Fig. 13(d)는 높은 분자량($2\sim 3\times 10^6$)을 갖고 있으나 전하밀도가 다른 P-B(20% cationic) 및 P-C(40% cationic)에 대한 휴믹산의 플록특성을 나타낸 것이다. Fig. 13(c)에서 보여지는 바와 같이 이들 응집제에 비해 높은 전하밀도(100% cationic)를 갖고 있으나 분자량이 낮은($3\sim 4\times 10^4$) P-A는 400 rpm에서 P-A는 짧은 시간(10s)동안에 매우 빠르게 파괴 되었으나 Fig. 13(d)에서 보여지는 바와 같이 P-B와 P-C는 400 rpm에서 짧은 시간 안에 전혀 파괴 되지 않고, 매우 긴 시간에서 약간의 파괴가 일어나며, 교반강도를 500 rpm 및 600 rpm으로 증가시켰을 때 파괴는 일어나나 같은 분자량을 갖으나 전하밀도가 낮은 P-B는 P-C에 비해 플록의 파괴가 어렵다는 것을 알 수 있다. 즉, 높은 분자량을 가진 유기 고분자 응집제 중에서 보다 낮은 전하밀도를 가진 응집제가 강한 플록을 형성하는 것을 의미한다. 이에 대해 명확한 설명은 어렵지만 낮은 전하밀도를 가진 고분자 유기 응집제는 주로 가교작용에 의해 일어나지만 높은 전하밀도를 가진 고분자 유기 응집제는 가교작용도 일어나지만 정전기적 패취효과가 보다 강하게 작용하기 때문인 것으로 판단된다(Gray와 Ritchie, 2005).

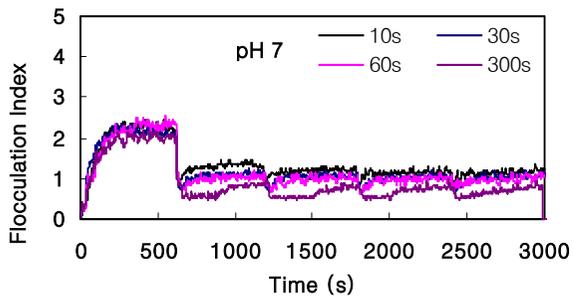
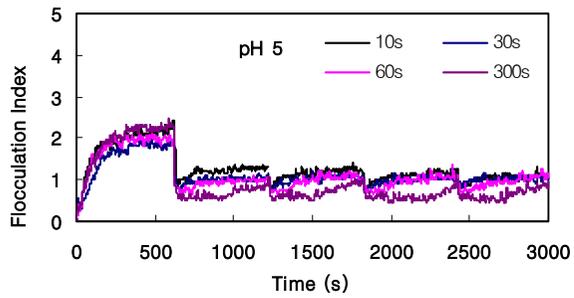
파괴된 플록의 재형성에 대해 P-A는 가역적으로 일어났지만(Fig. 13(a)), acrylamide와 dimethylaminoethyl acrylate의 copolymer인 P-B와 P-C는 높은 교반강도에 의해 파괴된 플록은 재형성이 완전히 일어나지 않음을 알 수 있는데, 이는 이들 copolymer의 파괴 때문인 것으로 사료된다(Ditter 등, 1982; Horn와 Merrill, 1994).

a) alum



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

b) PAC



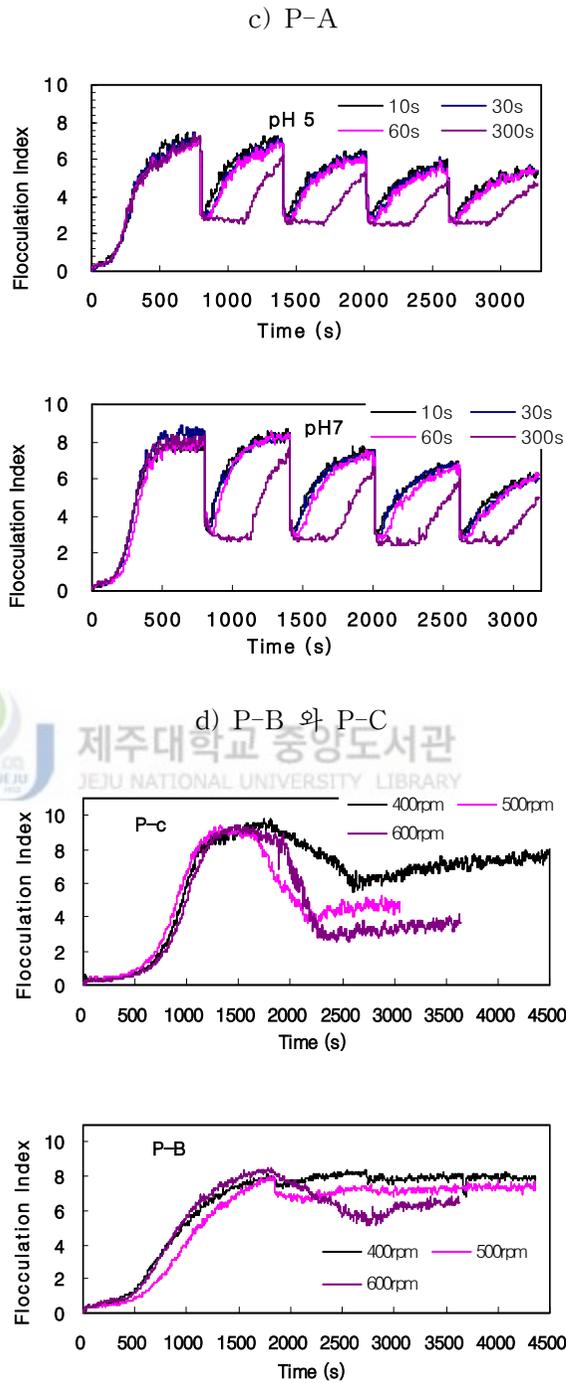


Fig. 13. Effect of pH on breakage and reformation of humic flocs formed by alum (a), PAC (b), P-A (c) and P-B and P-C (d).

Table 5. Strength and recovery factors of humic flocs obtained by alum, PAC and P-A at different pH (5 and 7) and at different breakage time under the condition of 400 rpm

		Conditions				
		pH	breakage time at 400 rpm			
			10 s	30 s	60 s	300 s
Strength factor	alum	5	27	24	23	20
		7	40	33	32	26
	PAC	5	39	34	33	26
		7	41	35	34	28
	P-A	5	40	38	37	35
		7	40	39	37	36
Recovery factor	alum	5	89	73	69	44
		7	36	25	23	18
	PAC	5	32	21	18	14
		7	32	22	19	14
	P-A	5	99	99	99	90
		7	99	99	99	92

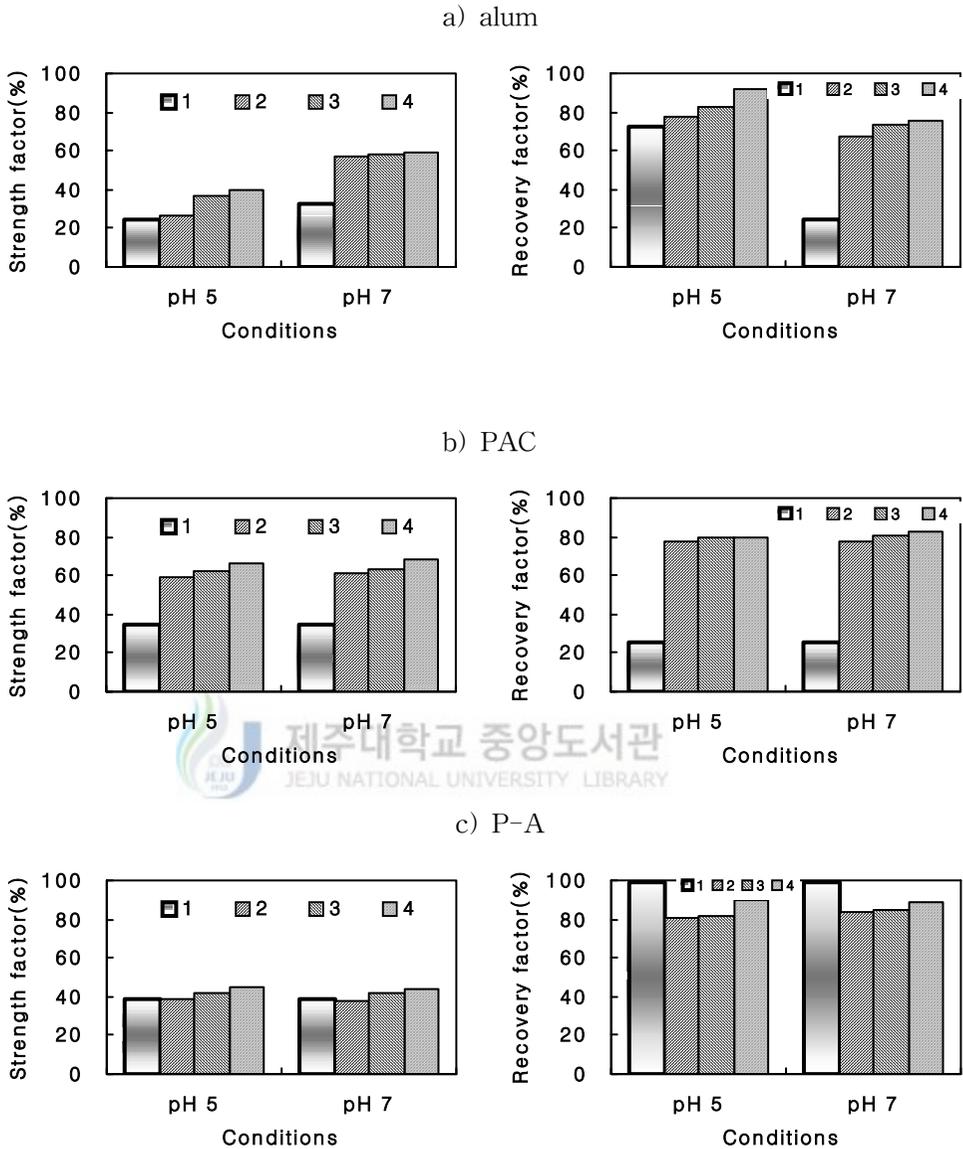


Fig. 14. Strength and recovery factors of humic flocs obtained during 4 repeated cycle at different pH under the conditions of stirring rate of 400rpm for 30s.

2) 이온강도의 영향

상기 휴믹산의 응집에 미치는 이온강도의 영향에서 언급한 바와 같이 이온강도는 응집제에 의한 휴믹산의 응집형성 메커니즘에 따라 최적 응집제의 주입량에 영향을 미치는 것을 밝힌 바 있다. 또한 이러한 이온강도의 영향으로 형성된 플록의 특성은 이온강도가 존재하지 않을 경우와 다를 것으로 판단된다. 반응 용액의 이온강도가 휴믹산의 플록 특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 pH 7의 휴믹산 용액(25 mg/L) 800 mL에 1 mM의 NaCl와 CaCl₂를 가하고, 이들 이온강도의 존재하 상기 응집곡선, 휴믹산의 제거율 및 제타전위의 관계로부터 구한 응집제의 최적 주입량을 가한 후 (alum: 전해질의 종류에 관계없이 13.7 mg Al/L, PAC: 2.3 mg Al/L(NaCl), 1.7 mg Al/L(CaCl₂), P-A: 9 mg/L(NaCl), 6.5 mg/L(CaCl₂)), pH의 영향에서와 동일하게 수행하였고, 그 결과를 Fig. 15(a-c), Fig. 16(a-c) 및 Table 6에 나타내었다.

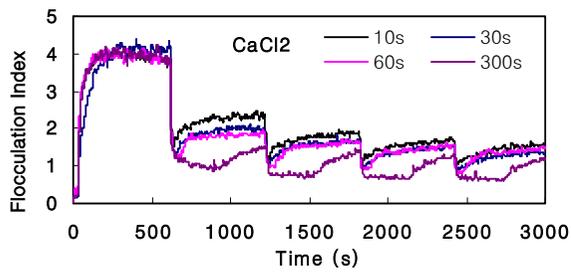
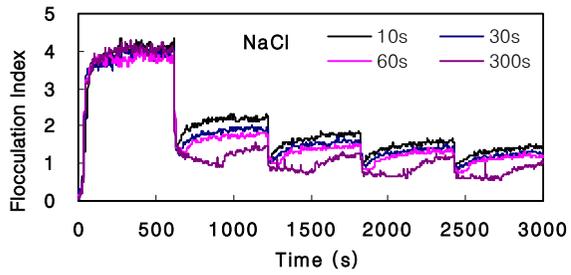
Fig. 15(a)는 alum에 대한 플록 특성을 나타낸 것이다. 그림에서 보여 지는 바와 같이 전해질의 존재하의 alum 플록의 생성과 파괴는 pH 7에서 전해질이 존재하지 않은 경우(Fig. 13(a))와 동일한 경향을 보이며, 또한 이러한 결과는 전해질의 종류에 관계없음을 알 수 있는데, 이는 sweep flocculation이 일어나는 응집조건에서는 전해질의 존재는 플록의 특성에 아무런 영향을 미치지 않음을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Table 6의 floc strength factor 및 recovery factor 및 Fig. 16(a)의 400 rpm의 30 s의 파괴시간에서 플록의 파괴 및 재형성을 4회 반복하여 얻은 strength factor와 recovery factor의 결과에서 보다 명확히 알 수 있다.

Fig. 15(b)는 PAC에 대한 플록 특성을 나타낸 것으로, PAC는 alum과 마찬가지로 짧은 시간 안에 거의 동시에 파괴되었고, 생성된 휴믹 플록이 파괴 후 완속 교반시 재형성되는 정도는 alum과 마찬가지로 비가역적으로 일어났으나 alum과는 다른 양상을 보임을 알 수 있었다. 즉, Table 6에서 나타내듯이 floc strength factor은 10 s, 30 s, 60 s 및 300 s의 파괴시간에서 NaCl 존재시의 경우 각각 42, 39, 38, 30 이고, CaCl₂ 존재시의 경우 각각 43, 41, 40, 32 이며, recovery factor은 NaCl 존재시의 경우 각각 40, 34, 33, 27 이고, CaCl₂ 존재시의 경우 각각 38, 33, 31, 26 으로 floc strength factor 및 recovery factor는 전해질의 종류에 따라서는 거의 동일한 결과를 보이지만 전해질이 존재하지 않을 경우의 floc strength factor(각각 41, 35, 34, 28) 및

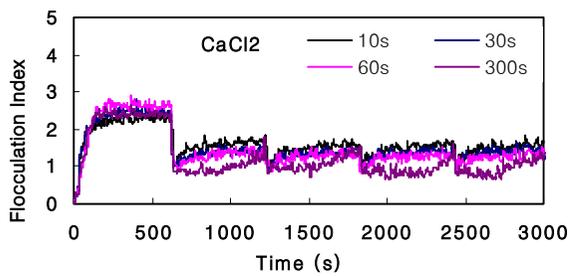
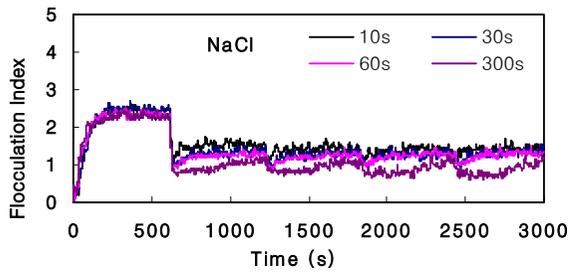
recovery factor(각각 32, 22, 19, 14) 보다는 높은 값을 보임을 알 수 있었다. 그리고 Fig. 16(b)의 400 rpm의 30 s의 파괴시간에서 플록의 파괴 및 재형성을 4회 반복하여 얻은 strength factor와 recovery factor에서 전해질이 존재하지 않을 경우에는 2차 파괴 후 strength factor와 recovery factor는 뚜렷한 변화는 없었으나 전해질이 존재하는 경우는 파괴 횟수를 증가함에 따라 점차적으로 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 15(c)는 P-A에 대한 플록 특성을 나타낸 것으로, 그림에서 보여 지는 바와 같이 전해질이 존재하지 않을 경우(Fig. 13(a))와 다른 양상을 나타내었는데, 즉, 파괴된 플록의 재형성은 전해질이 존재하지 않을 경우에는 recovery factor가 90% 이상으로 거의 가역적으로 일어났으나 전해질이 존재할 경우는 NaCl에서는 55-72%, CaCl₂에서는 46-54%로 재형성 정도가 훨씬 낮으며, 또한 floc strength factor는 전해질이 존재하지 않을 경우에는 36-40을 보였으나 전해질이 존재하는 경우 NaCl에서는 21-27, CaCl₂에서는 16-23로 전해질이 존재하지 않을 경우보다 역시 낮음을 알 수 있었고, 특히 양이온의 전하가 큰 CaCl₂에서 플록 강도 및 재형성이 매우 낮았다. 이러한 결과는 전해질의 존재로 최적의 응집을 일으키는 P-A의 주입량이 감소하고 (특히 양이온의 전하가 큰 CaCl₂의 존재 시) 이로 인해 P-A가 가지는 정전기적 패취 효과가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 그리고 파괴 횟수를 증가함에 따라 strength factor와 recovery factor는 점차적으로 증가하는 경향을 보였는데, 이는 전해질이 존재하지 않을 때의 recovery factor가 다소 감소하고, strength factor는 거의 변화가 없는 경향과 다른 경향이다. 이러한 결과는 위에서 언급한 바와 같이 P-A의 주입량의 감소에 따른 P-A가 가지는 정전기적 패취 효과가 감소하기 때문인 것으로 판단된다.

a) alum



b) PAC



c) P-A

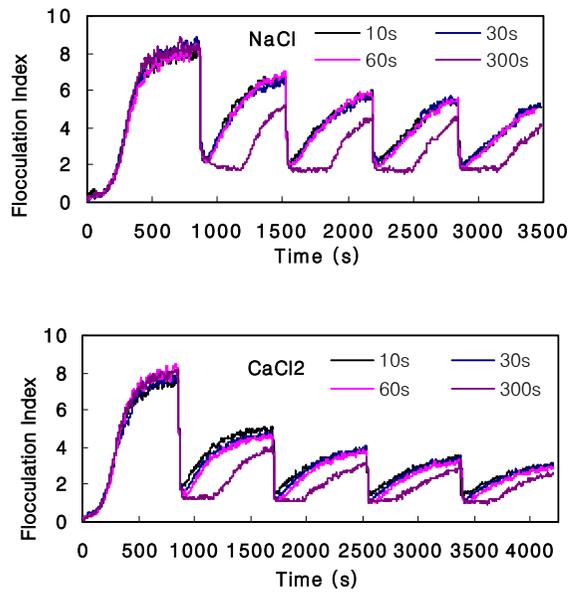


Fig. 15. Effect of ionic strength on breakage and reformation of humic flocs formed by alum (a), PAC (b) and P-A (c).

Table 6. Strength and recovery factors of humic flocs obtained by alum, PAC and P-A at different ionic strength and at different breakage time under the condition of 400 rpm and pH 7

	Coagulant	Ionic strength (1 mM)	Conditions			
			breakage time at 400 rpm			
			10s	30s	60s	300s
Strength factor	alum	NaCl	34	31	30	25
		CaCl ₂	36	32	31	24
	PAC	NaCl	42	39	38	30
		CaCl ₂	43	41	40	32
	P-A	NaCl	27	26	25	21
		CaCl ₂	23	21	19	16
Recovery factor	alum	NaCl	35	25	22	15
		CaCl ₂	34	26	22	17
	PAC	NaCl	40	34	33	27
		CaCl ₂	38	33	31	26
	P-A	NaCl	72	71	70	55
		CaCl ₂	54	50	49	46

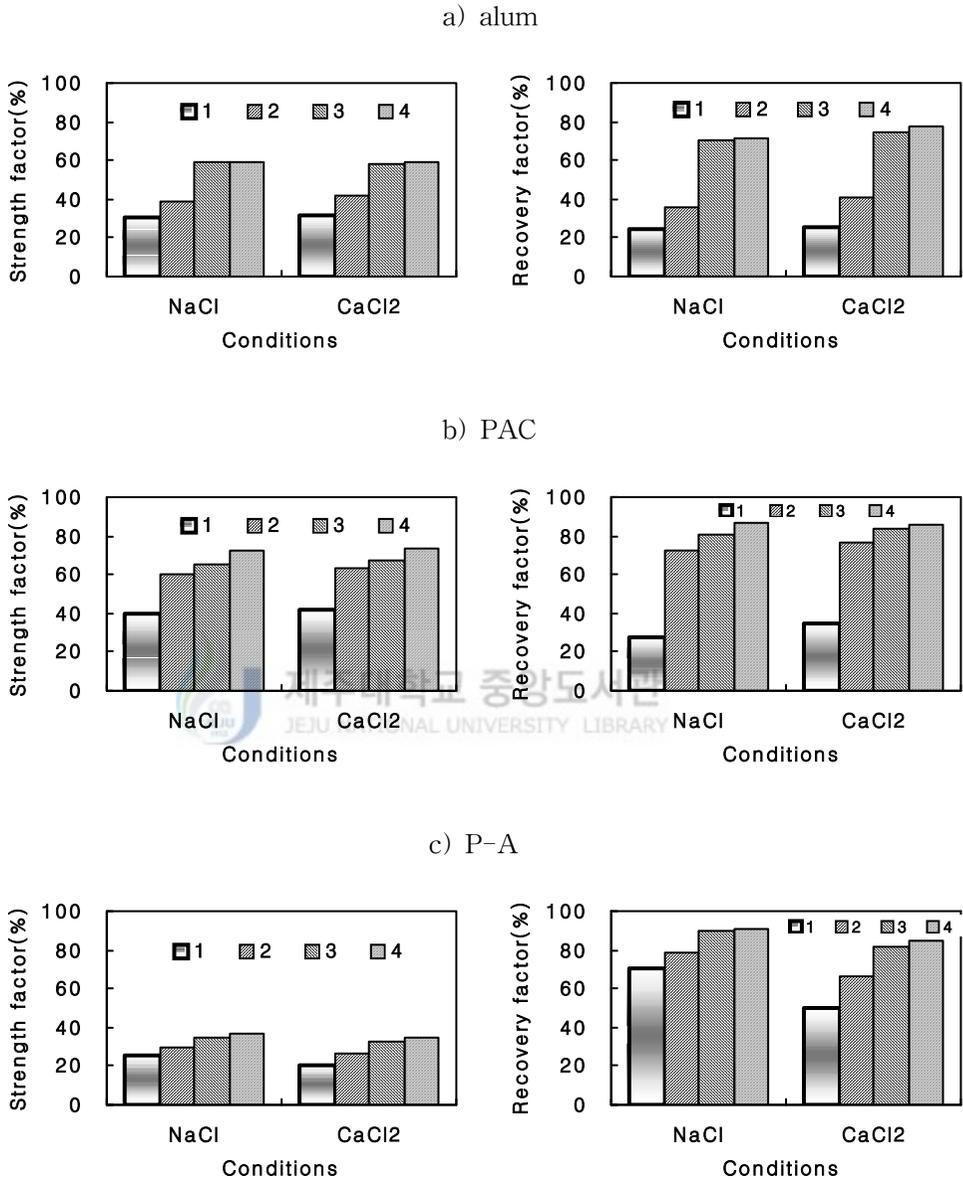


Fig. 16. Strength and recovery factors of humic flocs obtained during 4 repeated cycle at different ionic strength under the conditions of stirring rate of 400rpm for 30s and pH 7.

V. 결 론

수 종의 무기(alum, PAC)와 분자량 및 전하밀도가 다른 유기 응집제와 연속적으로 플록 크기를 모니터링할 수 있는 광학적 장치를 사용하여 휴믹산의 응집 및 생성된 휴믹산의 플록 특성(플록의 파괴와 재형성)에 미치는 pH (5, 7 및 9) 및 이온강도의 영향을 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 수종의 응집제에 의한 휴믹산의 응집과 이어 일어나는 휴믹산의 제거는 pH에 의존함을 알 수 있었다. 즉, PAC 및 유기 응집제는 본 연구에 사용된 pH에서 휴믹산의 응집은 pH에 관계없이 단순한 전하중화에 의해 일어나나 alum의 경우 pH 5에서는 응집제 주입량이 적을 경우에는 전하중화, 응집제 주입량이 많을 경우에는 sweep flocculation의 복합 메커니즘에 의해, pH 7에서는 sweep flocculation에 의해 일어남을 알 수 있었고, 그러나 pH 9에서는 이 pH에서 주로 생성되는 음이온 전하의 Al 종($Al(OH)_4^-$)과 음이온 전하의 휴믹산 사이의 정전기적 반발력에 의해 응집이 거의 일어나지 않았다.
2. 휴믹산의 응집 및 제거는 이온강도의 영향을 받았으며, 이의 영향은 전해질이 띠고 있는 전하에 기인하며, 특히 높은 전하를 띠고 있는 전해질은 보다 명확히 영향을 미쳤다. 그러나 pH 7에서 sweep flocculation 메커니즘에 의해 휴믹산의 응집 및 제거가 일어나고 있는 alum의 경우 최적 주입량에서는 전해질은 거의 영향을 미치지 않았다.
3. 유기 고분자 응집제 및 PAC의 플록특성에 미치는 pH의 영향은 없었으나 alum의 경우 pH에 따라 플록강도 및 재형성 정도는 달랐고, 유기 응집제가 무기 응집제보다 보다 강한 플록을 형성하였으며, 유기 응집제는 분자량이 클수록 강한 플록을 형성하였다. 그리고 파괴된 플록의 재형성 정도는 낮은 분자량을 가지고 있는 유기 응집제에 대해서는 가역적으로 일어나나 다른 무기 및 유기 응집제는 모두 비가역적으로 일어남을 알 수 있었다.

4. pH 7에서 플록의 특성에 미치는 이온강도의 영향은 sweep flocculation에 의해 응집이 일어나는 alum의 경우 영향이 없었으며, PAC는 전해질의 종류와는 상관없으나 전해질이 존재할 경우는 없는 경우보다 플록강도 및 플록의 재형성 정도가 컸으며, 유기응집제는 전해질이 존재할 경우는 전해질이 존재할 경우는 없는 경우보다 플록강도 및 플록의 재형성 정도가 크게 감소하였다.



VI. 참 고 문 헌

- 곽중운, 1998a, 무기응집제의 특성과 수처리응용(1), 첨단환경기술, (4), 106-117
- 곽중운, 1998b, 무기응집제의 특성과 수처리응용(5), 첨단환경기술, (9), 76-84
- 조인호, 1991, 플록의 강도평가를 위한 파괴조건의 선정에 관한 연구, 인하대학교 석사 학위논문, 3pp.
- Amitrharajah, A. and M. M. Kirk, 1982, Rapid-mix design for mechanisms of alum coagulation, J. AWWA., 74(4), 210-216.
- Amirharjah, A. and C. R. O'Melia, 1990, Coagulation Processes: destabilization, mixing and flocculation, Water Quality and Treatment, 269-365.
- Bache, D. H. and E. R. Rasool, 2001, Characteristics of alumino-humic flocs in relation to DAF performance, Water Sci, Technol., 43, 203-208.
- Bernhardt, H. and H. Schell, 1993, Control of flocculants using a streaming current detector(SCD), J. Water SRT-Aqua, 42, 239-251.
- Biggs, C. A. and A. Lant, 2000, Activated sludge flocculation: on-line determination of floc size and the effect of shear, Water Res.,34, 2542-2550.
- Black, A. P., 1965, De-stabilization of dilute clay suspensions with labeled polymers, J. AWWA., 55, 897.
- Bolto, B. A., 1995, Soluble polymers in water purification, Elsevier Sci. Ltd., 20, 987-1041.
- Bouyer, D., A. Line, A. Cockx and D. Q. Zhang, 2001, Experimental analysis of floc size distribution and hydrodynamics in a jar-test, Trans. Inst. Chem. Eng., 79, 1017-1024.
- Brakalov, L. B., 1987, A connection between ortho-kinetic coagulation capture efficiency of aggregates and their maximum size. Chem. Eng. Sci., 42, 2373-2383.
- Clark, M. M. and J. R. V. Flora, 1991, Floc restructuring in varied turbulent mixing, J. Colloid Interface Sci., 147, 407 - 421.

- Ditter, W., J. Eisenlauer and D. Hoin, 1982, Laser optical method for dynamic flocculation testing in flowing dispersions, Academic Press, London, 323-342.
- Duan, J. and J. Gregory, 2003, Coagulation by hydrolysing metal salts, *Colloid Interface Sci.*, 100-102, 475-502.
- Edwards, G. A. and A. Amirtharajah, 1985, Removing color caused by humic acid, *J. AWWA.*, 77(3), 50-57.
- Edzwald, J. K. and J. E. Tobiason, 1999, Enhanced coagulation: US requirements and a broader view, *Water Sci. Technol.*, 40(9), 63-70.
- Francois, R. J., 1987, Strength of aluminium hydroxide flocs, *Water Res.*, 21, 1023 - 1030.
- Francois, R. J. and A. A. Van Haute, 1984, Floc strength measurements giving experimental support for a four level hydroxide floc structure, *Stud. Environ. Sci.*, 23, 221.
- Fitzpartick, S. B., E. Fradin and J. Gregory, 2003, Temperature effects on flocculation using different coagulants, *Proceedings of the Nano and Micro Particles in Water Waster-water Treatment Conference*, International Water Association, Zurich.
- Gray, S. R. and C. B. Ritchie, 2005, Effect of organic polyelectrolyte characteristics on floc strength, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*.
- Gregor J. E., C. J. Nokes and E. Fenton, 1997, Optimising natural organic matter removal from low turbidity waters by controlled pH adjustment of aluminum coagulation, *Water Res.*, 31, 2949-2958.
- Gregory, J., 1976, The effect of cationic polymers on the colloidal stability of latex particles, *J. Colloid Interface Sci.*, 55, 35-44.
- Gregory, J. and D. W. Nelson, 1986, Monitoring of aggregates in flowing suspensions, *Colloids and Surfaces*, 18, 175-188.
- Gregory, J., L. Rossi and L., Bonechi, 2000, Monitoring flocs produced by water treatment coagulants, In H. Hahn, E. Hoffmann, and H. Odegard,

- Eds. Chemical Water and Wastewater Treatment VI. Berlin: Springer, 56.
- Gregory, J. and V. Dupont, 2001, Properties of flocs produced by water treatment coagulants, *Water Sci. Technol.*, 44(10), 231-236.
- Gregory, J., 1996, Polymer adsorption and flocculation, In: Finch, C.A (Ed.), *Industrial Water Soluble Polymers*, Royal Society of Chemistry, Cambridge UK., 62-75.
- Gregory, J., 1989, Fundamentals of flocculation, *Crit Rev. Environ. Control*, 19, 185-230.
- Hall, E. S. and R. F. Packham, 1965, Coagulation of organic matter with hydrolyzing coagulants, *J. AWWA.*, 57(9), 11-49.
- Horn, A. F. and E. W. Merrill, 1984, Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow, 312, 140-141.
- 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*, 32(8), 2311-2366.
- Jarvis, P., B. Jefferson, J. Gregory and S. A. Parsons, 2005, A review of floc strength and breakage, *Water Res.*, 39, 3121-3137.
- Kam, S. K. and J. Gregory, 2001, The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes, *Water Res.*, 35(15), 3557-3566.
- 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.
- Kimberly A. G., C. H. Yao and C. R. O'Melia, 1995, Inorganic metal polymers: preparation and characterization, *J. AWWA.*, 87(4), 136-146.
- Kretzschmar, R., H. Holthoff and H. Sticher, 1998, Influence of pH and humic acid on coagulation kinetics of kaolinite: a dynamic light scattering study, *J. Colloid Interface Sci.*, 202, 95-103.
- Lee, S. Y. and J. Gregory, 1990, The effect of charge density and molecular mass of cationic polymers on flocculation kinetics in aqueous

- solution, *Water Supply*, 8, 11-17.
- Lee, M. G. and S. K. Kam, 2005, Charge determination of cationic polyelectrolytes by visual titrimetry and spectrophotometry, *J. Environ. Sci.*, 14(6), 525-532.
- Lee, S. Y., 1991, The flocculation of charged particles in aqueous solutions by cationic polyelectrolytes, Ph.D. thesis, University College London, UK., 163.
- Leentvaar and M. Rebhun, 1983, Strength of ferric hydroxide flocs, *Water Res.*, 17, 895-902.
- Matsuo, T., H. Unno, 1981, Forces acting on floc and strength of floc, *J. Environ. Eng. ASCE.*, 07, 527-545.
- McCurdy K., K. Carson and D. Gregory, 2004, Floc morphology and cyclic shearing recovery: comparison of alum and polyaluminum chloride coagulants, *Water Res.*, 38, 486-494.
- Muhle, K., 1993, Floc stability in laminar and turbulent flow, In: Dobias, B. (Ed.), *Coagulation and Flocculation*. Dekker, New York, 355-390.
- Ray, D. T., R. Hogg, 1987, Agglomerate breakage in polymer-flocculated suspensions, *Colloid Interface Sci.*, 116, 256-268.
- Rebhun, M. and M. Lurie, 1993, Control of organic matter by coagulation and floc separation, *Water Sci. Technol.*, 27(11), 1-20.
- Serra, T., J. Colomer and X. Casamitjana, 1997, Aggregation and breakup of particles in a shear flow, *J. Colloid Interface Sci.*, 187, 466.
- 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.
- Spielmin, L. A., 1985, Hydrodynamic aspects of flocculation, In *mathematical Models and Design Method in Solid Liquid Separation*, Martinus Nijhoff Publishers, dordrecht.
- Spicer P. T., 1995, The dynamics of shear-induced flocculation in a stirred tank, M.S. thesis, Univ. of Cincinnati., Ohio.

- Spicer, P. T., and S. E. Pratsinis, 1996. Shear-induced flocculation: The evolution of floc structure and the shape of the size distribution at steady state, *Water Res.*, 30, 1049 - 1056.
- Spicer, P. T., and S. E. Pratsinis et., 1998, Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tanks, *Power Tech.*, 97, 26-34.
- Park, S. J., H. S. Lee and T. I. Yoon, 2002, Evaluation of dominant mechanisms for soluble humic acid removal in coagulation process by aluminum sulfate, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, 24(9), 1623-1631.
- Parker, D. S., W. J. Kaufman and D. Jenkins, 1972, Floc breakup in turbulent flocculation processes, *J. Sanit. Eng. Div.: Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, 79-99.
- Pelssers, E. G. M., M. A. Cohen Stuart and G. J. Fler, 1990, Kinetics of bridging flocculation, Role of relaxations in the polymer layer, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86(9), 1355.
- Peng, S. J. and R. A. Williams, 1994, Direct measurement of floc breakage in flowing suspensions, *J. Colloid Interface Sci.*, 166, 321.
- Wall, N. A. and G. R. Choppin, 2003, Humic acids coagulation: influence of divalent cations, *Appl. Geochem.*, 18, 1573-1582.
- Wang, D., H. Tang and J. Gregory, 2002, Relative importance of charge neutralization and precipitation on coagulation of kaoline with PACl: effect of sulfate ion, *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1815-1820.
- Wu, C. C., J. J. Wu and R. Y. Huang, 2003, Floc strength and dewatering efficiency of alum sludge, *Adv. Environ. Res.*, 7, 617-621.
- Yukselen, M. A. and J. Gregory, 2002, Breakage and re-formation of alum Floccs, *Environ. Sci. Engineering*, 73, 229-236.
- Yukselen, M. A. and J. Gregory, 2004, The reversibility of floc breakage, *Int. J. Miner. Process*, 73, 251-259.

감사의 글

대학원 2년 생활 너무나 짧게 느껴지고 부족함과 아쉬움만 남습니다. 이제 논문을 마치면서 지난 대학원 생활을 돌아보며 많은 분들께 감사의 글을 올립니다.

우선 대학원 생활 2년동안 학습과 생활에서 자상한 관심과 많은 도움을 주시고 이렇게 논문을 작성할 수 있도록 이끌어 주신 감상규 교수님께 고개 숙여 깊은 감사를 드립니다. 그리고 논문 심사과정에서 세세한 부분까지 지적해주시며 아낌없는 조언과 충고를 주신 이용두 교수님, 조은일 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 많은 관심과 가르침을 주신 오윤근 교수님, 허목 교수님, 허철구 교수님, 이기호 교수님, 그리고 멀리 부산에 계시는 이민규 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

늘 관심과 조언을 주신 류성필 선생님, 이준호 과장님, 강진영 선생님, 송희경 선생님, 김현석 선생님, 신우석 선생님, 송정화 선생님께 고마움을 전합니다.

대학원 생활 초기부터 지금까지 힘들고 어려울 때 항상 따뜻한 조언과 가르침을 주신 강경호 선생님, 고병철 선생님, 김대경 선생님, 진유경 선생님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 굳은 일 마다하지 않고 도와 준 우리 실험실 학부생 정재, 재형에게도 고마움을 전합니다.

논문을 작성하면서 함께 동고동락하고 서로 의지했던 성민 오빠, 경연에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 이제 논문 준비를 하느라 바쁠 상일 오빠, 득영 오빠, 동명 오빠, 수윤에게도 감사를 드립니다.

먼 곳에 있지만 늘 안부 전하며 힘들 때 언제나 힘이 되어준 나의 소중한 친구들 -은희, 향란, 정숙, 해봉.....너무 고맙고 늘 좋은 일만 가득하길 바랍니다.

마지막으로 언제나 자식걱정만 하시며 묵묵히 뒷바라지를 해주신 부모님께 저의 이 작은 결실을 바치며 부모님의 크나큰 사랑에 10분지 1나마 보답할 수 있도록 오래도록 건강하시기를 진심으로 바랍니다. 그리고 멀리 나와서 공부한다고 잘 챙겨주지 못하여도 불평 하나 없이 따라준 동생 창훈에게 미안함과 고마움을 전합니다. 그리고 힘들 때 언제나 옆에서 큰 힘이 되어주고 버팀목이 되어준 사랑하는 광일, 너무 고마워!