

碩士學位論文

양이온 고분자 전해질에 의한
수중 입자 응집 특성

指導教授 甘 相 奎



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

1113-8

濟州大學校 産業大學院

建設環境工學科

文 彰 成

2001. 6

양이온 고분자전해질에 의한
수중 입자 응집

指導教授 甘 相 奎

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함.

2001년 6월



濟州大學教 産業大學院

建設環境工學科

環境工學專攻

文 彰 成

文 彰 成의 工學 碩士學位 論文을 認准함.

2001년 6월

審査委員長 이 용 두 印


委 員 조 은 일 印

委 員 감 상 규 印

**The Flocculation Characteristics of the
Particles in Aqueous Solutions by Cationic
Polyelectrolytes**

Chang-Seong Moon

(Supervised by Professor Sang-Kyu Kam)

 제주대학교 중앙도서관
A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE
REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF ENGINEERING

**DEPARTMENT OF CONSTRUCTION AND ENVIRONMENTAL
ENGINEERING GRADUATE SCHOOL OF INDUSTRY
CHEJU NATIONAL UNIVERSITY**

2001. 6.

목 차

Summary

I. 서론	1
II. 이론적 고찰	3
1. 응집 이론	3
2. 폴리머에 의한 응집 메카니즘	6
3. 응집 모니터링 방법	10
4. 응집곡선	11
III. 재료 및 분석방법	13
1. 재료	13
1) 현탁원액	13
2) 양이온 고분자 전해질	13
3) 현장 시료	14
2. 실험 방법	16
IV. 결과 및 고찰	17
1. 교반강도의 영향	17
2. 응집제 주입량의 영향	20
3. 탁도 농도의 영향	22
4. 이온강도의 영향	26
5. 현장시료의 응집 특성	31
V. 결론	35
VI. 참고문헌	36

List of Figures

Fig. 1. Attraction and repulsion between particles(곽, 1998).	4
Fig. 2. A schematic diagram showing the conformation of an adsorbed polymer molecule in train, loops and tails.	8
Fig. 3. Schematic illustration of bridging flocculation[a] and electrostatic patch model[b].	9
Fig. 4. Schematic diagram of the turbidity fluctuation technique ..	11
Fig. 5. A typical flocculation curve.	12
Fig. 6. The structure of P-A and P-B(a), P-C(b) and P-D(c).	15
Fig. 7. Schematic diagram of experimental set-up.	16
Fig. 8. The effects of mixing intensity (P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L).	18
Fig. 9. The effect of settling time on residual turbidity of each polymer(dosage: P-A 0.75 mg/L, P-B 0.4 mg/L, P-C 0.05 mg/L, P-D 0.04 mg/L; mixing intensity: 200 rpm; mixing time: 15min).	19
Fig.10. The effect of polymer dosage on the flocculation of kaolin suspension(35NTU) using each polymer.	21
Fig.11. The effects of turbidity on the flocculation of kaolin particles.	23
Fig.12. The removal efficiency of kaolin particles with different turbidity(15 NTU, 35 NTU, 55 NTU) at optimum dosage of each polymer(P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L).	24
Fig.13. The relationships of polymer dosage and zeta potential of kaolin particles with different turbidity(15 NTU, 35 NTU and 55 NTU).	25
Fig.14. The effect of ionic strength(NaCl) on the flocculation of kaolin solution(35NTU) (P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L).	28

Fig.15. The effect of ionic strength(CaCl_2) on the flocculation of kaolin solution(35NTU) (P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L).	29
Fig.16. The effect of ionic strength(MgCl_2) on the flocculation of kaolin solution(35NTU) (P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L).	30
Fig.17. The flocculation curves of field test sample.	33
Fig.18. The zeta potential and removal efficiencies of field test sample at the optimum dosage of each polymer(P-A: 10 mg/L, P-B: 7.5 mg/L, P-C: 2.5 mg/L, P-D: 2 mg/L).	35



List of Tables

Table 1. Summary of characteristic of flocculation parameters for polymers (Lee, 1991).	6
Table 2. Properties of polymers used.	14
Table 3. The change of water quality in Kangjung reservoir in Feb. 28, 2001.	14



Summary

The flocculation characteristics of kaolin suspensions of different turbidity and field test sample (Kangjeong reservoir water), were carried out using several cationic polyelectrolytes of different charge density and molecular weight as flocculants and photometric dispersion analyzer (PDA) as flocculation monitoring technique. The flocculants used in this study were the copolymers of acrylamide and dimethylaminoethyl acrylate, the latter being quaternized with methyl chloride (P-A of high molecular weight and lowest charge density and P-B of high molecular weight and medium charge density), poly(2-hydroxy propyl-N,N-dimethylammonium chloride (P-C of low molecular weight and high charge density) and polydiallyldimethylammonium chloride (P-D of low molecular weight and high charge density). The results obtained in this study were summarized as follows:

1. The optimum flocculation of the particles by polymeric flocculants used in this study was obtained at the mixing intensity of 200 rpm.

2. In the range of 15-55 NTU, the optimum dosage of each flocculant was constant, and Flocculation Index indicating the state of aggregation of the particles and removal efficiency of turbidity increased with increasing the turbidity.

3. The Flocculation Index, optimum dosage and removal efficiency of turbidity by the flocculants of high charge density and low molecular weight (P-C and P-D) were lower, less and higher than those by the flocculants of low charge density and high molecular weight (P-A and P-B), respectively.

4. Ionic strength affected the flocculation of the particles and

its effect among the salts used in this study decreased as follows:
 $\text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2 > \text{NaCl}$.

5. The optimum dosage of each flocculant for the field test sample was higher ten to fifty times, compared with that for kaolin suspension of same turbidity with the former. This is considered to be caused by the different mineral compositions of the sample with kaolin suspension and influx of organic matter from surrounding environment. However, the flocculation characteristics of the sample was similar with above kaolin suspensions.



I. 서론

수처리 공정 중 응집 공정은 그 역사가 가장 오래된 방법일 뿐 아니라 오늘날에 있어서도 상수원수 또는 하·폐수의 처리에 적용되고 있는 물리·화학적 공정으로, 이는 수중에서 음이온을 띠고 있는 입자 또는 유기물에 황산알루미늄 등 가수분해하는 금속염과 양이온 고분자전해질의 응집제를 주입하여 응집물의 생성을 촉진시켜 침전, 여과 또는 부상과 같은 후속적인 공정 수반에 의해 수중 입자 또는 유기물질을 제거하는 것이다.

수처리 플랜트에서 응집제의 주입량은 일반적으로 운전자의 경험이나 주기적인 자-테스터에 의해 결정된다. 그러나 갑작스런 홍수 등으로 상류 유역으로 높은 농도의 토사가 유입될 때 원수의 수질에 적절한 응집제의 주입량을 잘못 조절하여 비효율적인 침강을 초래하고 또한 여과시간을 짧게 하여 궁극적으로 처리수의 수질이 수질 기준을 초과하는 경우가 자주 발생한다(Kan과 Huang, 1998).

서귀포시 일원에 상수원수로 공급되는 강정수원은 평상시 건천으로써 하천 암반틈새에서 용출되는 용천수를 원수로 사용하여 수돗물을 생산·공급한다. 이때 강정수원의 수질은 생활환경기준 1급수이며 탁도도 약 0.3 NTU이내로 응집제를 투입하지 않고 침전, 여과, 소독 공정을 거치면서 정수처리 된다. 그러나 호우시에는 제주도의 지형특성상 한라산에 내린 빗물이 계곡에서 집수되어 흘러내려 오다가 강정수원과 혼합되어 하천이 범람(1996~2000년 동안 하천 범람횟수 10.8회/년) 하는데, 이때 탁도는 약 50 NTU로 크게 증가하여 무기응집제인 황산알루미늄을 사용하여 응집처리하고 있다. 그리고 대부분 정수장에서 상수원수의 탁도제거에 필요한 응집제의 주입량은 시간에 따라 크게 다르다. 따라서 대부분의 응집공정에서 탁도변화에 적절한 양의 응집제를 주입하지 못하여 비효율적인 침강과 여과시간을 짧게 하여 처리수의 수질이 갈수록 강화되고 있는 수질을 만족시키지 못하는 경우가 자주 발생한다(Kan과 Huang, 1998). 또한 알루미늄계통의 응집제는 잔류 알루미늄이 노인성치매라는 병을 유발하고 먹는물 수질 기준에 잔류알루미늄농도를 0.2 mg/l 이하로 규제하고 있어 그 자체만으로

도 알루미늄의 물에 대한 신뢰도는 떨어질 수밖에 없다.

먹는물관리법에서 탁도의 기준은 1 NTU (Nephelometric Turbidity Unit)이하이며 2001년 7월 1일부터는 0.5 NTU 이하로 강화된다(환경부, 1999). 이와같은 낮은 탁도를 유지하려면 여과지 상태는 물론이고, 침전수의 탁도도 낮아야 한다. 침전수의 탁도를 낮추려면 최상의 응집이 이루어져야 하는데, 최상의 응집은 원수특성에 알맞는 응집제가 적절한 농도로 투입되어야 한다.

Kan과 Huang(1998)은 응집 공정에서 입자의 응집 상태를 모니터링하기 위해 Gregory(1984)에 의해 개발된 광도분산분석기(PDA, Photometric Dispersion Analyzer)와 일반적인 자-테스터를 이용하여 응집제인 PAC (Polyaluminum chloride)의 최적 주입량에서 처리수의 탁도 및 슬러지 부피를 비교·검토한 결과 전자는 후자보다 최적 주입량이 적어 경제적이며, 처리수의 탁도 및 슬러지 부피가 낮아 전자가 후자보다 더 효율적이라고 하였다. 그리고 응집제의 최적 주입량은 분자량과 전하밀도(Lee와 Gregory, 1990; Ko, 1999; Kam과 Gregory, 2000)에 의해 달라지며 이 때 제타 전위 또는 유동전류는 거의 '0'에 가깝다고 보고되고 있다 (Bernhardt와 Schell, 1993; Ko, 1999; Kam과 Gregory, 2000). 또한 응집 효율은 교반강도(Gregory와 Guibai, 1991; Kan과 Huang, 1998), 이온 강도 (Lee, 1991) 등에 영향을 받는다고 알려져 있다.

본 연구에서는 응집제로서 양이온 고분자전해질을, 그리고 응집모니터로서 PDA를 이용하여 다양한 농도의 카올린 현탁액에서 응집에 영향을 미치는 교반강도, 응집제 주입량 및 이온강도의 영향을 살펴보았다. 또한 이러한 양이온 고분자전해질을 이용하여 현장 적용성을 검토하기 위하여 집중 호우시 강정수원에 유입되는 하천수를 이용하여 검토하였다.

II. 이론적 고찰

1. 응집 이론

응집은 수중의 현탁고형물 입자에 대하여 응집제와의 접촉으로 불안정화시켜 입자의 표면전하를 중화하여 불안정화된 입자들을 서로 뭉치게 하는 공정으로서 중력침강에 의해 현탁물질 및 용해성 물질의 제거가 효과적으로 이루어지도록 사용되고 있다. 이러한 응집공정에는 응집의 효율을 증가시키기 위한 급속혼화 공정과 입자의 크기를 증가시키기 위한 완속혼화 공정이 있다. 이러한 급속혼화는 응집제를 단시간 내에 골고루 확산시키기 위한 것으로 응집제를 사용함에 있어 효과적인 급속혼화는 더욱 중요시 여겨진다. 이는 응집제가 수중에 투입되면 빠른 시간 내에 가수분해 생성물이 형성된 후 콜로이드 입자에 흡착되어 전기적인 불안정화를 일으키기 때문이다.

대표적인 콜로이드의 응집이론으로는 화학적 이론과 전기 이중층 이론이 있다. 화학적 이론은 모든 콜로이드와 화학종들이 이온화되면서 표면에 전기적 전하를 띠게 되고, 투입된 응집제와 화학적으로 반응하여 불안정화된다. 전기적 이중층 이론은 콜로이드 입자들이 용액속에서 표면에 전기적 전하를 띠게 되면, 전기적 이중층인 고정층(stern layer)에는 콜로이드 표면 주위에 counter-ion들이 매우 높은 밀도로 분포하게 되고 다른 counter-ion들은 용액 중에 확산층(diffuse layer)을 형성한다. 두 층의 유효 두께는 용액중 이온들의 농도에 의해 결정되며 colloid의 크기는 별로 영향을 미치지 못하는 것으로 알려져 있다. 고정층과 확산층간 경계면의 potential을 zeta potential이라 하며, 이 값이 낮으면 쉽게 응집이 이루어지고 높으면 응집이 일어나기 어려워진다.

일반적으로 응집이 일어나는 메카니즘은 전기적 이중층의 압축(Electric double-layer compression), 흡착 및 전하의 중화(Adsorption-charge neutralization), 체거름 응집(Enmeshment) 및 흡착 가교작용(Adsorption-interparticle bridging)의 4가지로 설명될 수 있다.

① 전기적 이중층의 압축(Electric double-layer compression) : 콜로이드는 반대 전하를 가진 입자를 만나게 되면 표면이 중성화되어 불안정하게 된다. 이런 경우 응집 효과는 이온의 전하에 따라 뚜렷이 차이가 나게 된다. 예를 들면 같은 양의 콜로이드를 불안정화 시키는데 필요한 Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} 의 양의 비는 각각 $1:10^1:10^2$ 이다.

반대 전하를 가진 이온에 의한 불안정화는 입자를 둘러싸고 있는 전기적 이중층의 감소에 의해 발생한다. 높은 이온 농도는 주로 콜로이드 표면 방향으로 압축하게 되는데, 이 층이 충분히 압축하면 van der Waals 힘이 전체의 영역에 지배적인 영향을 미치게 되며 순 힘은 인력이 되고 에너지 장벽은 없어진다(Fig. 1).

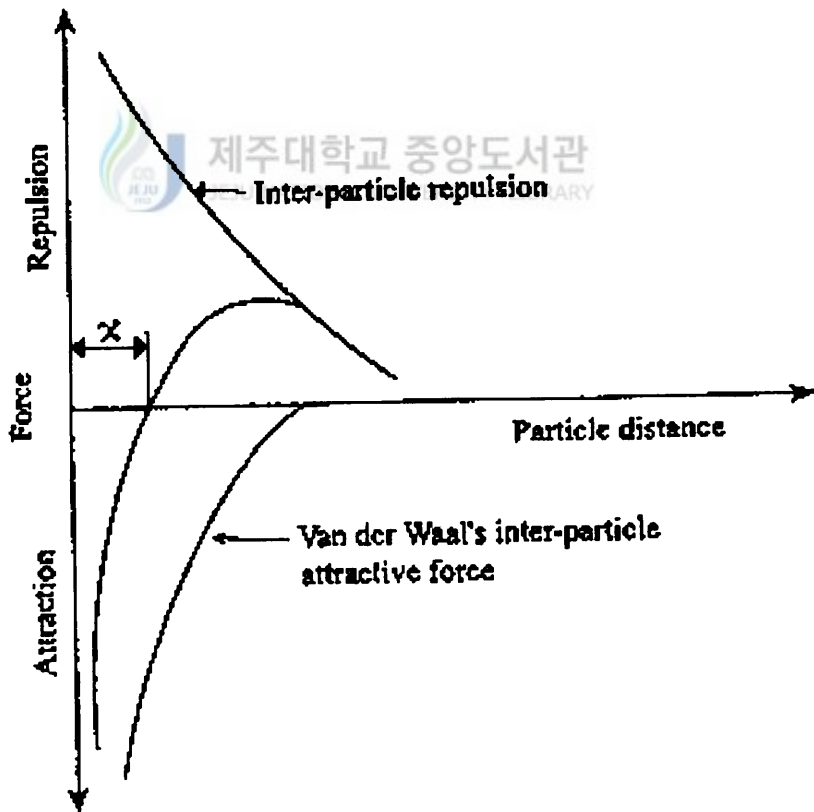


Fig. 1. Attraction and repulsion between particles(곽, 1998).

② 흡착 및 전하의 중화(Adsorption-charge neutralization) : 반대 이온의 흡착은 콜로이드 표면전하의 중화가 가능하며, 이로 인하여 콜로이드간 반발에너지의 감소가 일어나 빠른 응집이 이루어진다. 콜로이드 입자 표면에서의 흡착은 계속하여 일어날 수 있으며 이 경우 반발 에너지 장벽은 다시 생기게 되어 콜로이드는 재안정화가 일어난다.

일반적으로 가수분해되는 다가 금속이온의 모든 형태는 가수분해되지 않은 이온보다 콜로이드 경계면에서의 흡착이 더 효율적이고, 흡착된 표면에서 전하 역전의 원인이 되기도 한다(Matijevic 와 Jananer, 1966; Weber, 1972; Stumm과 Morgan, 1981).

③ 체거름 응집(Enmeshment) : $Al_2(SO_4)_3$ 나 $FeCl_3$ 같은 금속염의 응집제가 물속에서 금속수산화물(예를 들면, $Al(OH)_3(s)$, $Fe(OH)_3(s)$)을 형성할 수 있도록 충분한 양이 유체에 투입되면, 콜로이드 입자들은 금속수산화물이 생기는 동안이나 생긴 후에 충돌과 같은 현상에 의해 같이 침전된다. 이러한 현상을 “Sweep-flocculation” 이라고 한다. 불안정화 단계와 수송 단계가 결합된 이런 조작은 급속교반, 응집, 침전, 여과 공정이 단계적으로 있는 정수과정에서 탁도와 용존유기탄소(DOC, Dissolved Organic Carbon)를 제거하는데 주로 사용된다. 중합 유기 응집제는 충분한 양의 침전물이 생기지 않고 물리적인 응집 효율을 향상시키지 못하므로 일반적으로 낮은 탁도와 색도를 가지는 물을 처리하는 급속교반, 응집, 침전, 여과 공정이 단계적으로 있는 정수처리 과정에서는 사용되지 않는다.

④ 흡착 가교작용(Adsorption-interparticle bridging) : 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 비어 있는 작용기에 흡착이 일어날 경우 폴리머는 내부 입자의 가교를 형성한다. 따라서 폴리머는 전기적인 2중층의 불안정화 외에 충분히 긴 가교를 이룰 수 있는 폴리머이어야 할 것이다. 하지만 과도한 폴리머의 흡착은 수중에

서 입자의 재안정화를 야기할 수가 있다. 칼슘과 같은 이온은 폴리머 연결에 작용하는 연결작용기로서 입자사이의 가교작용에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다(Black, 1965; Lyklema, 1978; Dentel, 1991).

2. 폴리머에 의한 응집 메카니즘

1950년대 후반부터 수처리에 유기합성폴리머가 사용되어져 왔다. 폴리머의 주요 특성은 모노머(monomer)의 성질, 전하그룹의 종류, 전하밀도, 분자량 및 구조(선형 및 가지형)에 따라 달라지게 된다(Lee, 1991).

수처리에 사용되는 폴리머는 모노머가 선형 혹은 가지형태로 연결되어 있으며 기능그룹(functional groups)이 규칙적으로 배열되어 음전하(음이온 폴리머), 양전하(양이온 폴리머) 혹은 중성(비이온 폴리머)을 띠게 된다. 폴리머 특성이 전하중화 및 가교작용에 의한 영향에 대하여는 Table 1에 나타내었다.



Table 1. Summary of characteristic of flocculation parameters for polymers (Lee, 1991).

Parameter	Charge neutralization	Bridging
Molecular mass	<ul style="list-style-type: none"> · little effect · very high molecular mass can give bridging effect 	<ul style="list-style-type: none"> · high molecular mass more effective
Charge density	<ul style="list-style-type: none"> · more effective with high charge density because of greater neutralization effect 	<ul style="list-style-type: none"> · more effective with high charge density because of expansion of polymer chains
Optimum dose	<ul style="list-style-type: none"> · near zero charge · dose proportional to the total surface charge of particles 	<ul style="list-style-type: none"> · usually not zero charge · dose proportional to particle concentration
Overdose	<ul style="list-style-type: none"> · restabilization due to charge reversal 	<ul style="list-style-type: none"> · restabilization due to no vacant bridging sites available

폴리머에 의한 콜로이드입자의 응집은 복잡한 과정으로, 먼저 폴리머가 입자에 흡착된 후 응집이 일어나게 되며 Akers(1972)는 다음의 단계를 제시하였다.

- (a) 폴리머 분자의 이동
- (b) 입자에 폴리머 사슬의 흡착
- (c) 입자에 흡착된 폴리머 사슬의 재배열
- (d) 입자의 충돌로 인한 플럭의 형성
- (e) 형성된 플럭의 파괴

전하중화는 폴리머에 의한 응집현상에 있어서의 주요 메커니즘으로서 최적 응집제 주입량에서의 제타전위는 거의 '0'의 값을 나타낸다(Lee와 Gregory, 1990). 또한 최적응집제 주입량 근처에서 전하의 역전이 일어난다(Lee, 1991). 콜로이드 입자는 폴리머의 주입에 의해 불안정화 되며 이로 인한 응집현상을 두 가지 모델로서 설명할 수 있다.

첫째는 폴리머의 가교작용으로 Fig. 3[a]에서 보는 것과 마찬가지로 폴리머 분자는 한 개 이상의 입자에 흡착하게 되며 이를 가교작용에 의한 응집 메커니즘이라 한다. 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 플럭이 파괴될 수 있다 (Black 등, 1965). 반대로 너무 많은 폴리머 흡착이 이루어진다면 가교작용이 방해될 받게 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. 입자의 농도가 높거나 낮은 폴리머 주입량에 있어서 폴리머 분자의 압축은 매우 중요하게 작용한다. 일반적으로 가교작용에 의한 응집은 높은 분자량(수백만)을 지닌 선형 폴리머에 있어 효과적으로 이루어지며, 이 경우 확장된 loops와 tails(Fig. 2)에 의해 다른 입자를 효율적으로 부착시키게 된다. 또한, 효율적인 응집이 일어나기

위한 적정 주입량 범위가 존재한다. 폴리머 주입량이 적을 경우, 입자간 가교 작용이 일어날 정도의 충분한 폴리머가 존재하지 않게 되고 과량의 폴리머를 주입할 경우 입자표면에 빈 공간이 존재하지 않게 되어 폴리머가 부착된 입자간에 반발력이 생겨 입자는 재안정화가 이루어지게 된다.

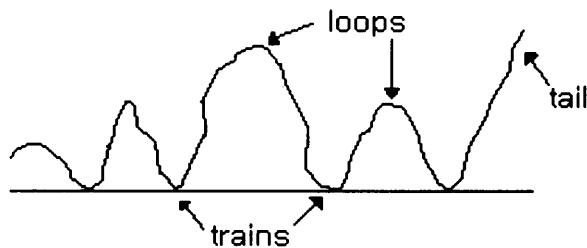
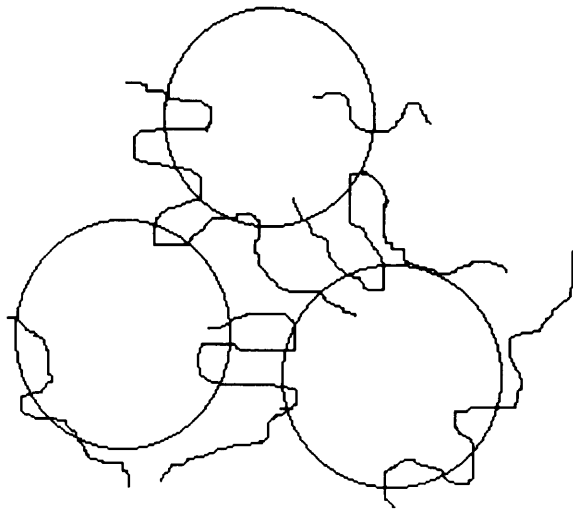
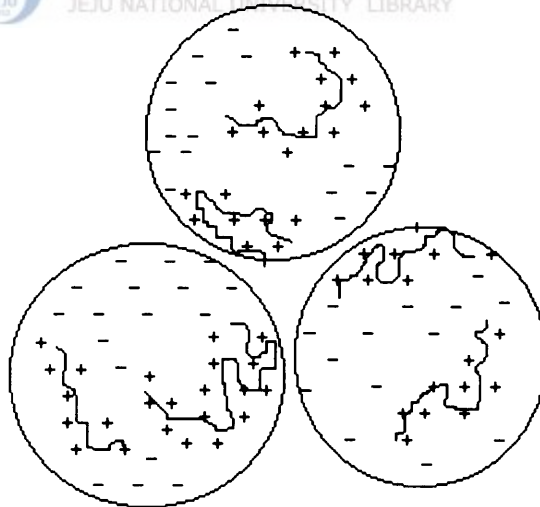


Fig. 2. A schematic diagram showing the conformation of an adsorbed polymer molecule in train, loops and tails.

둘째는 정전기적 Patch 모델로서 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.



[a]



[b]

Fig. 3. Schematic illustration of bridging flocculation[a] and electrostatic patch model[b].

3. 응집 모니터링 방법

현탁 입자에 의해 산란되는 빛을 측정함으로써 현탁액의 응집현상을 모니터링할 수 있다. 빛의 산란에 의해 응집현상을 모니터링 하는 방법은 일반적으로 3가지 유형으로 분류되는데 이는 산란광의 강도가 산란되는 빛의 각도의 함수로 측정되는 angular light scattering법, 투과광의 세기를 측정하는 탁도 측정법, 그리고 Gregory와 Nelson(1984)에 의해 개발된 PDA법으로 이는 투과광 강도의 변동에 기인한 것이다.

PDA는 용액이 관 내를 흐르는 동안에 생기는 투과광의 세기가 평균값을 중심으로 변화하는 것을 이용하는 것으로(Fig. 4), 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 제곱근 값에 따라 변화되는 특성이 있다.

RMS와 Ratio(rms/dc)값은 응결의 정도를 나타내는 값으로, 응집제의 최적 주입량을 결정하는데 적용할 수 있다(Guibai와 Gregory 1991). 불균일한 현탁액의 경우 Ratio값은 다음과 같이 표현할 수 있다(Gregory, 1994)

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

L : 빛이 투과하는 길이 (tube의 직경)

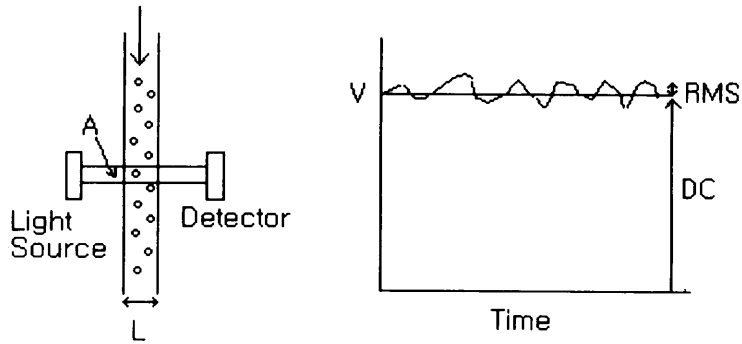
A : 빛이 투과하는 유효단면적 (tube의 단면적)

N : 분산단면적 C_i 를 갖는 입자의 수

C_i : 입자의 빛의 분산 단면적

따라서 Ratio값은 입자가 작을수록 작아지며, 응결하여 입자의 크기가 커지면 증가하게 된다.

a) a stable suspension



b) a flocculated suspension

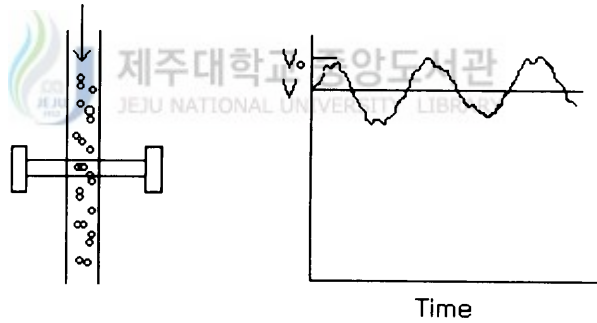


Fig. 4. Schematic diagram of the turbidity fluctuation technique.

4. 응집 곡선

PDA에서 측정되는 Ratio값을 입자의 응집상태에 따라 민감한 반응을 나타내므로 'Flocculation Index' 라고 불리운다. Fig. 5는 35NTU의 카올린 현탁액에 본 실험에 사용된 P-A를 0.75 mg/ℓ 주입할 경우 나타내는 응집곡선으로 크게 4영역으로 구분할 수 있다. A영역은 입자가 불안정화될 정도의 충분한 양의 폴리머가 흡착되지 않아 입자가 충돌을 하더라도 응집

이 되지 않는 시간까지로(lag phase) 시간에 따른 Flocculation Index의 변화가 거의 나타나지 않는 영역으로, 교반조건에 따라 달라진다. 즉 교반강도가 클수록 A영역은 짧아진다. B영역에서는 P-A가 더 많이 입자에 흡착되고, 충돌효율이 증가하여 응집이 시작됨에 따라 FI값은 명확하게 증가한다. C영역에서는 응집속도가 일정하여 Flocculation 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 Flocculation 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), (Lee와 Gregory, 1990).

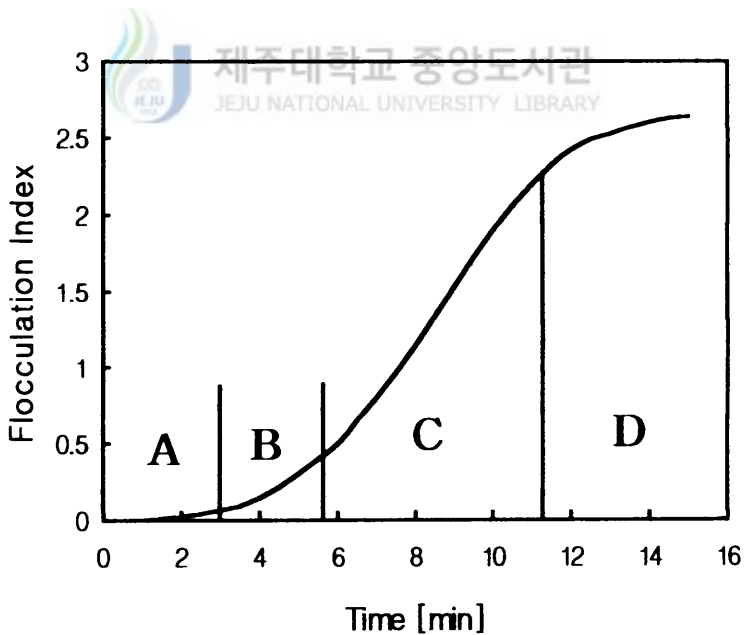


Fig. 5. A typical flocculation curve.

III. 재료 및 방법

1. 재료

1) 현탁원액

현탁원액은 kaolin powder(Aldrich chemical Co., USA)를 105 °C에서 2시간 이상 건조시킨 후 50 g을 취하여 증류수 400 ml에 넣고 입자들이 완전히 분산하도록 하며, NaOH용액을 이용하여 pH 7.5로 조정하였다. 그리고 1시간 교반 시킨 후 증류수를 넣어 전량을 1 l로 하여 실린더에 옮기고 24시간 이상 방치후 상등수 600 ml를 취하여 현탁원액으로 하였다. Particle Size Analyzer(MALVERN 2600, uk)로 측정된 현탁원액의 입자 크기는 5.33~6.18 μm (평균 5.74 μm)이며, 농도는 평균 28.72 g/l 이었다.

사용된 현탁액은 비교실험인 현장수와 비슷한 농도로 15 NTU, 35 NTU 그리고 55 NTU의 탁도를 가지도록 조제하기 위해 4 l 유리 용기에 kaolin 현탁원액 1.24 ml, 2.86 ml 그리고 4.5 ml를 넣고 0.1N- Na_2CO_3 40 ml와 증류수를 넣은 후 HNO_3 를 이용하여 pH 7로 조정하여 전량을 4 l로 한 후 실험수로 이용하였다.

2) 양이온 고분자전해질

사용된 양이온 고분자전해질은 Allied Colloids Ltd.(현재 Ciba Speciality Chemicals, uk)에 의해 제공되었다. 이것은 acrylamide와 dimethylaminoethyl acrylate의 copolymer이고 후자가 methyl chloride로 4 급 암모늄 형태로 된 P-A와 P-B, poly(2-hydroxypropyl-N,N-dimethylammonium chloride(P-C), poly(diallyldimethylammonium 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. 실험 시 이들 폴리머를 증류수로 희석하여 각각 0.01 % 및 0.001 %용액을 만들어 사용하였고, aging문제를 고려하여 1주일마다 새로 만들어 사용하였다. 각 응집체의 성질은 Table 2에, 분자구조는 Fig. 6에 나타내었다.

Table 2. Properties of polymers used.

polymer	% cationic	molecular mass	diameter (nm) ¹⁾
P-A	20	2~3 × 10 ⁶	110
P-B	40	2~3 × 10 ⁶	140
P-C	100	3~4 × 10 ⁴	70
P-D	100	3~4 × 10 ⁴	70

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

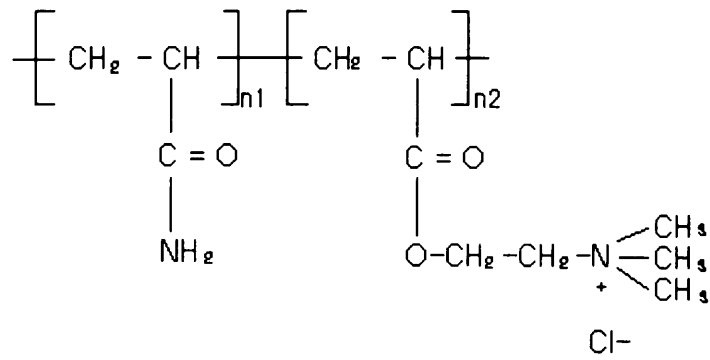
3) 현장 시료



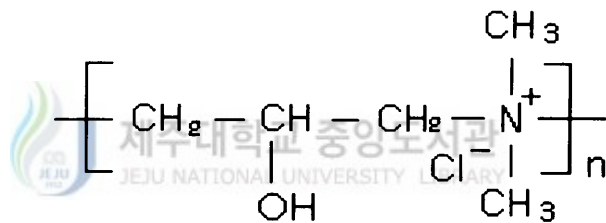
본 실험에 사용된 현장 시료는 2001년 2월 28일 집중 호우시 범람된 빗물과 강정수원인 용천수의 혼합된 시료로, 홍수 초기의 쓰레기, 낙엽 등을 흘려 보낸 다음 강정 취수장에서 시료를 채수하였다. 이 때 강정 취수장에서 시간대별로 측정된 수질변화는 Table 3에 나타내었다.

Table 3. The change of water quality in Kangjung reservoir in Feb. 28, 2001 (precipitation : 46.5 mm)

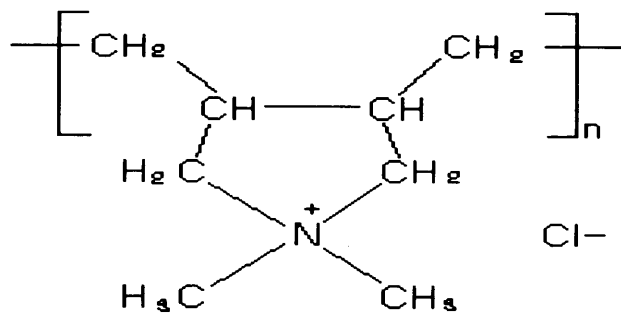
구 분	홍수 유입 전	유입 시	1시간 후	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
pH	7.5	6.8	6.6	6.3	6.3	6.4	6.2	6.3	6.3	6.4	6.6	6.9	6.9	7.0
Turbidity	0.2	34.7	21.6	13.2	9.5	7.4	5.5	5.0	4.5	3.9	3.3	2.5	2.5	2.3
Alkalinity	19	9	2	2	2	2	1	2	2.5	2.5	2.6	5.8	5.8	6.3



(a)



(b)



(c)

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

2. 실험 방법

300 ml 비이커에 kaolin현탁액 및 현장 시료를 각각 200 ml 취한 후 Fig. 7 과 같이 항온수조($25 \pm 1^\circ\text{C}$)에서 실험을 하였다. 그리고 피펫으로 폴리머를 일정량 주입하고 200 rpm으로 15분간 교반을 하면서, microtube pump (Eyla MP-3N, Japan)를 이용하여 직경 2.65 mm인 투명 tube를 통해 시료를 15 ml/min의 유량으로 연속적으로 통과시키면서 PDA를 통해 on-line 모니터링 하였다. 반응시간 동안 pH는 7.0 ± 0.1 로 거의 일정하였고 비이커에서부터 PDA에 의해 측정될 때까지 걸리는 시간은 무시하였다. 응집실험 후 즉시 Zeta-potential meter(Sephy Zetaphoremeter III, France)를 이용하여 Zeta 전위를 측정하고 응집효율을 파악하기 위해 일정시간 침전 후 Turbidity meter(Orbeco-Hellige, USA)를 이용하여 잔류탁도(NTU)를 측정하였다.

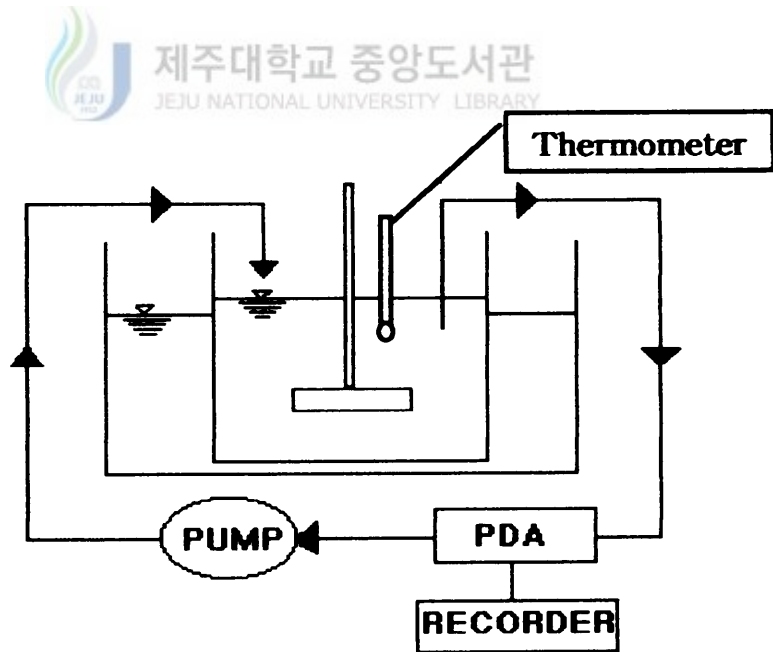


Fig. 7. Schematic diagram of experimental set-up.

IV. 결과 및 고찰

1. 교반강도의 영향

교반강도는 현탁액에서 주입된 응집제를 짧은 시간 내에 균일하게 분산시키고, 입자와 응집제 상호간의 접촉효과를 증대시켜 응집효율을 향상시키기 때문에 응집처리에서 매우 중요한 영향을 미치는 공정(윤 등, 1994)이다.

Fig. 8은 Kaolin 현탁액(55 NTU)에 폴리머(P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L)를 각각 주입하여 15분 동안 교반속도(50 rpm, 75 rpm, 100 rpm, 150 rpm, 200 rpm, 250 rpm)에 따른 Flocculation Index를 나타낸 것이다.

50 rpm에서 200 rpm까지는 점차적으로 Flocculation Index가 증가하는 것을 볼 수 있었으며 250 rpm에서는 매우 빠른 속도로 응집이 일어나지만 8분 이후에는 Flocculation Index가 감소하는 현상을 보임을 알 수 있었다. 이로써 매우 낮은 교반속도(50 rpm)에서도 응집이 일어남을 확인할 수 있었으나 교반속도가 증가할수록 응집은 보다 빠른 시간에 일어남을 알 수 있었다. 그러나, Fig. 8에서 보면 250 rpm에서는 일정시간 지나면 플러의 파괴로 인해 Flocculation Index가 저하됨을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 200 rpm의 교반속도를 사용하였다.

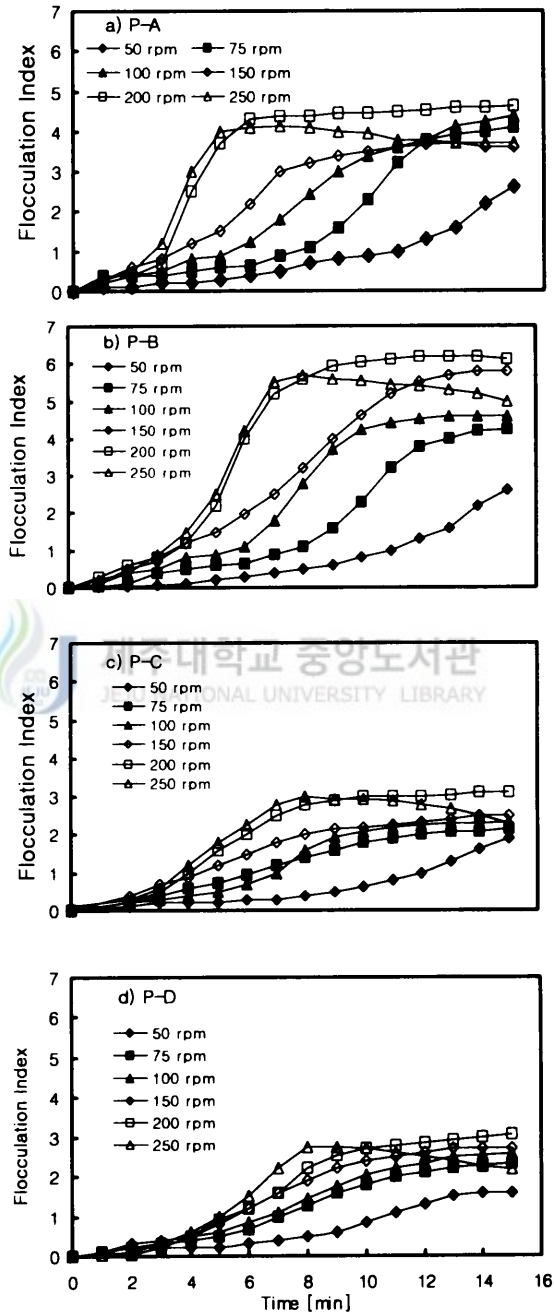


Fig. 8 The effects of mixing intensity(P-A : 0.75 mg/L, P-B : 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D : 0.04 mg/L).

Fig. 9는 최적강도인 200 rpm에서의 교반강도 실험 후 침강효율을 알아보기 위해 각 응집제의 침강시간(30 min, 1 hr, 2 hr, 3 hr, 4 hr, 6 hr, 12 hr, 24 hr)에 따른 잔류 탁도(NTU)의 변화를 나타낸 것이다.

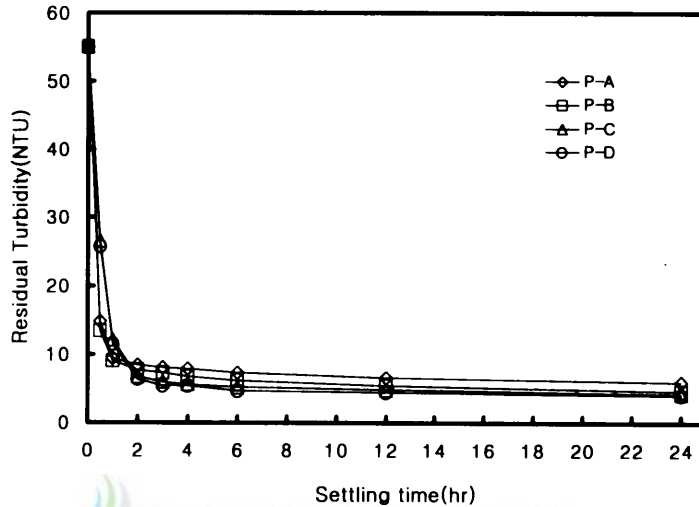


Fig. 9 The effect of settling time on residual turbidity of each polymer(dosage: P-A 0.75 mg/L, P-B 0.4 mg/L, P-C 0.05 mg/L, P-D 0.04 mg/L ; mixing intensity : 200rpm ; mixing time : 15min).

Fig. 9에서 보여주는 바와 같이 짧은 침강시간 (30min)에서는 P-A와 P-B가 높은 탁도 제거 효율을 보였으나 2 hr 이후에는 P-C와 P-D의 탁도제거 효율이 높음을 알 수 있었다. 이는 Table 2 및 Fig. 6에서 보여지는 바와 같이 P-A와 P-B는 P-C와 P-D에 비해 높은 분자량을 가지므로 가교작용에 의해 큰 플럭(Flocculation Index가 큼)을 생성하여 형성된 플럭은 짧은 시간내에 빠르게 침강하여 낮은 잔류탁도를 보이지만, 낮은 전하밀도를 가져 입자의 완전한 불안정화가 일어나지 않아 최종 잔류탁도는 높은 전하밀도를 가진 P-C 또는 P-D에 비해 낮은 것으로 사료된다. 이와 반면 P-C와 P-D는 낮은 분자량을 가지기 때문에 형성된 플럭의 크기가 작아 짧은 시간 내에 P-A와 P-B에 비해 느린 침강속도를 보이거나 높은 전하밀도를 가지므로 입자 대부분의 응집으로 인해 최종 잔류탁도는 낮은 것으로 사료된다. 이의 결과는 Kan과 Gregory(2000)에 의한 양이온 고분자

전해질을 이용한 휴민질 제거 연구에서 고분자 전해질의 낮은 전하밀도가 클수록 제거효율이 크다는 것과 일치한다.

2시간 침강시간 후부터의 잔류탁도 제거효율이 거의 일정하게 유지되었고 폴리머간의 효율 변화가 없었기 때문에 본 연구에서는 침강시간을 2시간으로 하였다.

2. 응집제 주입량의 영향

Fig. 10은 Kaolin 현탁액(35NTU)에 각 폴리머(P-A~P-D)주입량에 따른 응집곡선을 나타낸 것이다. 그러나 매우 낮은 폴리머 주입량에서는 Flocculation Index의 변화가 거의 없었다.

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. 최적의 응집제 주입량(P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L)에서 P-A의 지체시간은 4 min 정도임에 비하여 P-B의 지체시간은 1 min 정도로 짧게 나타났으며, 전하밀도가 낮은 응집제의 경우 입자를 불안정화 시키는데 필요한 충분한 양이 흡착되는데 걸리는 시간이 전하 밀도가 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 응집속도가 증가한다는 것을 보여주고 있다.

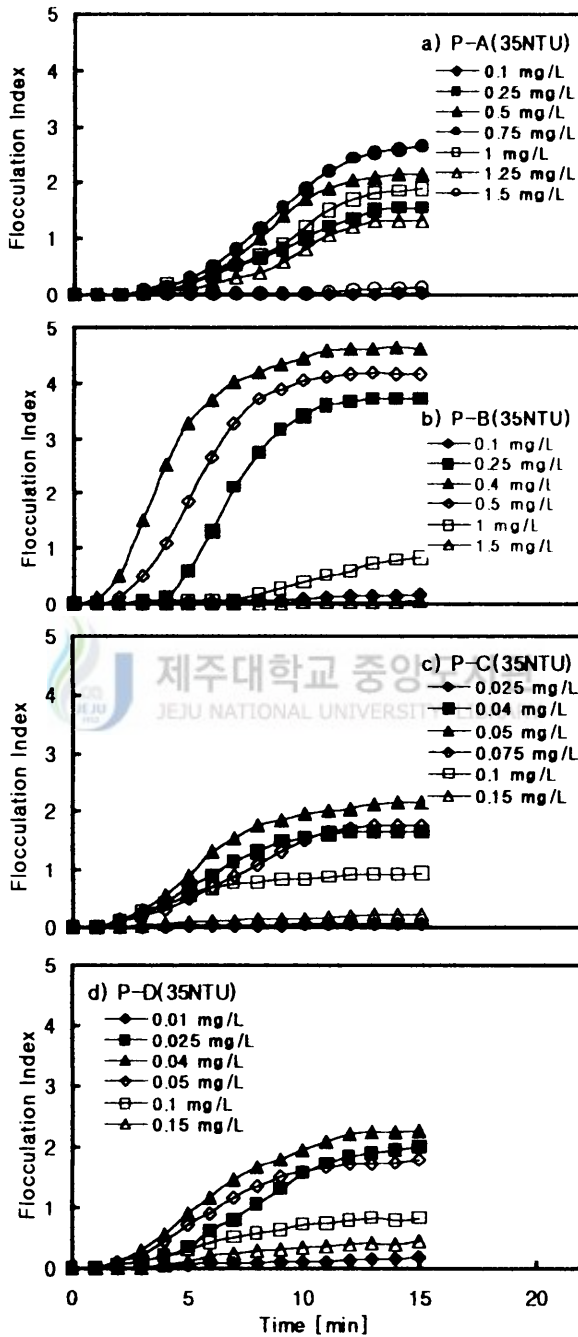


Fig. 10. The effect of polymer dosage on the flocculation of kaolin suspension(35 NTU) using each polymer.

세 번째는 응집제 주입량이 증가함에 따라 Flocculation Index가 계속 증가하여 각 응집제별로 일정한 값을 나타내고 있음을 알 수 있었고 최고 Flocculation Index는 전하밀도가 높은 P-B가 전하밀도가 낮은 P-A보다 높게 나타나고 있음을 확인하였다. 그러나 P-C와 P-D의 Flocculation Index는 P-A 또는 P-B에 비해 매우 작게 나타났는데 이는 전자가 후자보다 분자량이 작아 가교작용이 적고, 높은 전하밀도를 가지므로 입자의 불안정화에 필요한 응집제 주입량이 적어 생성된 플러크가 작기 때문인 것으로 사료된다. 계속하여 응집제 주입량이 증가하게 되면 지체시간은 다시 증가하고 기울기가 감소하게 되는데 이는 응집제의 과량 주입으로 인해 입자의 재안정화가 이루어지고 있기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 10에 나타난 응집제의 최적 주입량은 Zeta Potential이 거의 제로(PZC, point of zero charge)에 가까움을 Fig. 13에서 확인 할 수 있었다.

3. 탁도 농도의 영향

Fig. 11과 Fig. 12은 Kaolin 현탁액(15, 35, 55 NTU)에 응집제 최적 주입량(P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L)에서 얻어지는 응집곡선 및 입자의 제거효율을 나타낸 것으로 탁도가 증가할수록 입자의 제거율이 증가하였고, 탁도 증가에 따른 적정 주입량의 범위는 큰 변화를 보이지 않았으며, 응집제별 제거효율은 P-D > P-C > P-B > P-A와 같이 나타났다. 분자량은 비슷하지만 전하밀도가 높은 P-B가 전하밀도가 낮은 P-A에 비해 제거효율이 양호한 것으로 보아 전하밀도가 높을수록 입자의 제거효율이 증가함을 알 수 있었다. 응집제의 전하밀도가 높을수록 입자 제거효율이 높은 것은 높은 전하밀도로 인해 입자의 완전한 전하중화가 일어나기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 P-C와 P-D는 분자량도 비슷하고 100%의 전하를 가지나 P-D가 P-C보다 높은 탁도 제거효율을 보이는 것은 분자구조상의 차이로 인한 것으로 생각된다.

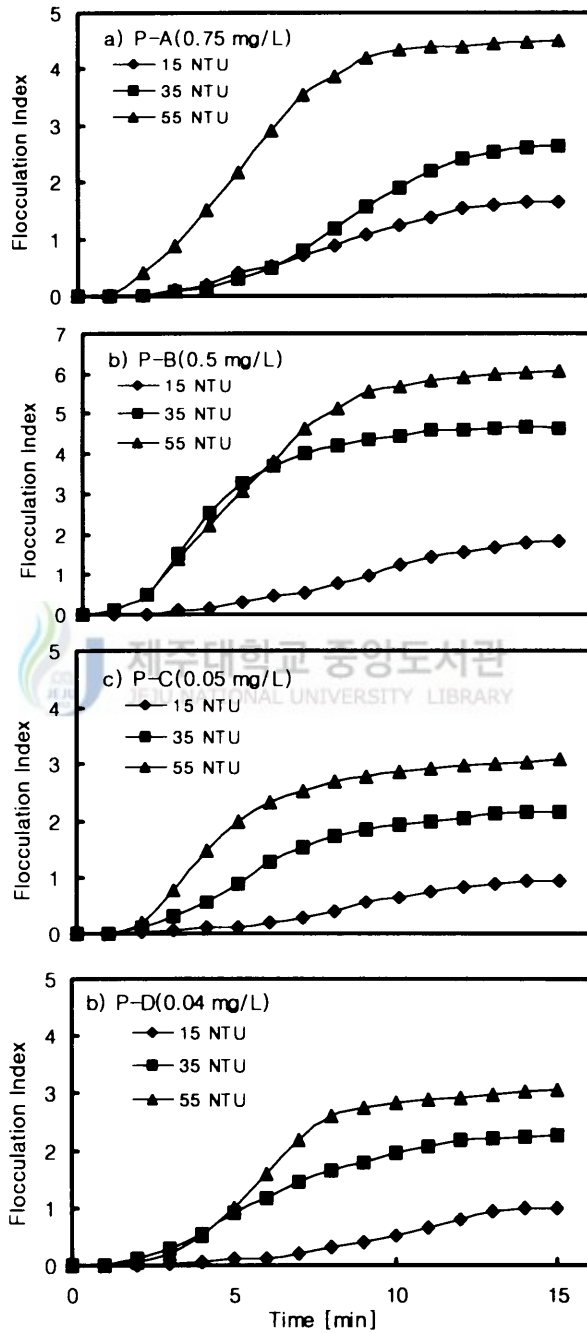


Fig. 11. The effects of turbidity on the flocculation of kaolin particles.

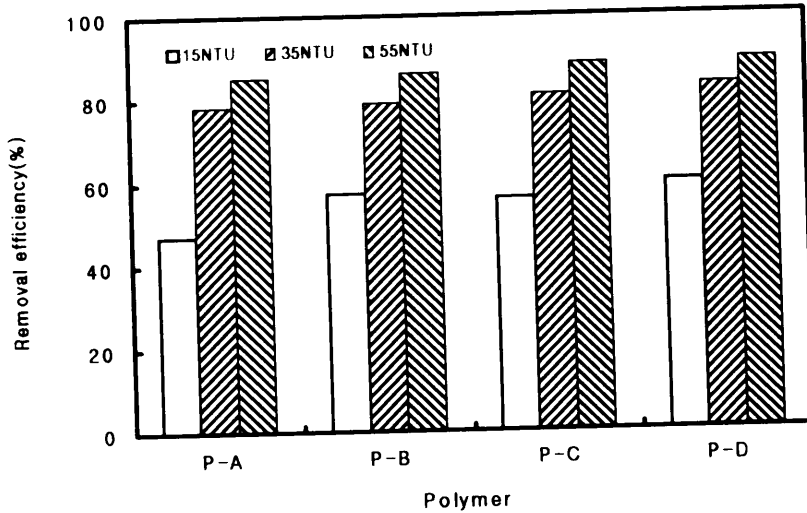


Fig. 12. The removal efficiency of kaolin particles with different turbidity (15 NTU, 35 NTU, 55 NTU) at optimum dosage of each polymer (P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L).

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. 13은 각 응집제의 주입량에 따른 현탁액의 탁도별 Zeta potential을 나타낸 것이다. 그림에서 보여지는 바와 같이 응집제 주입량이 증가할수록 입자의 (-)전하는 감소하고, 최적 주입량(P-A: 0.75 mg/L, P-B: 0.4 mg/L, P-C: 0.05 mg/L, P-D: 0.04 mg/L)에서는 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 응집제의 전하밀도에 관련성을, 즉, 전하밀도가 높을수록 응집제의 최적 주입량은 적다는 것도 알 수 있었다.

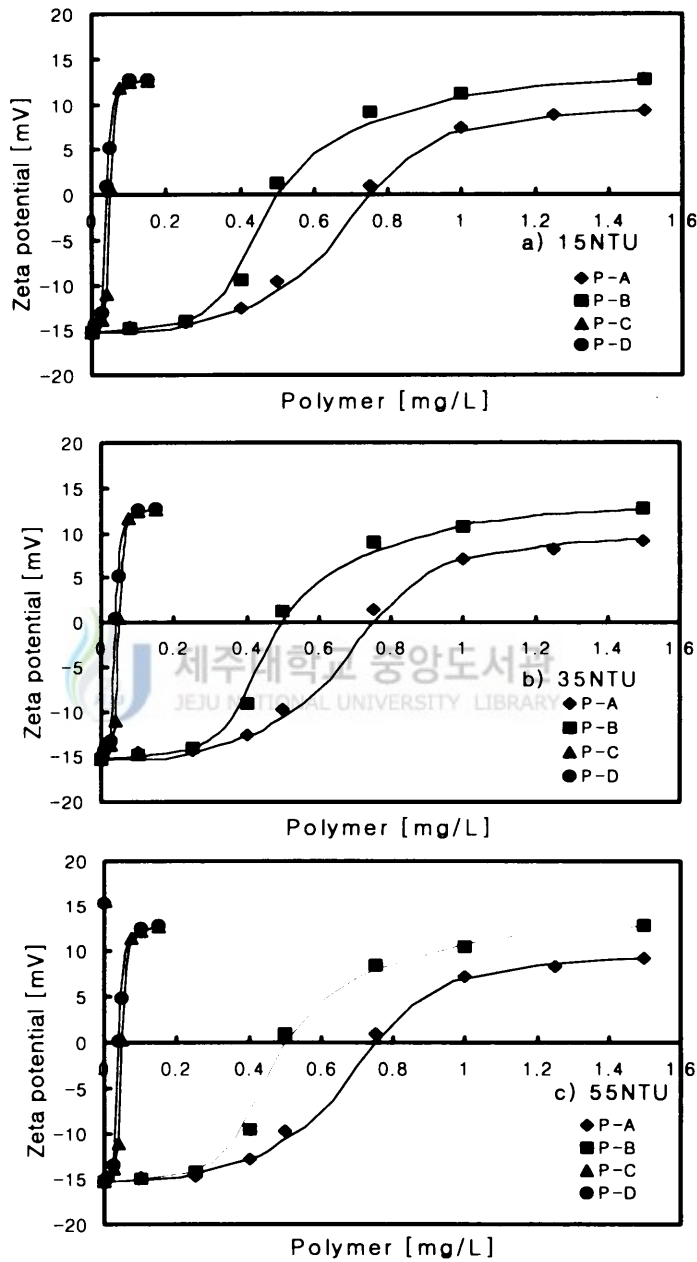


Fig. 13. The relationships of polymer dosage and zeta potential of kaolin particles with different turbidity(15 NTU, 35 NTU and 55 NTU).

4. 이온강도의 영향

전하를 띤 표면이 이온을 포함한 용액에 존재할 때 전기적 이중층이 형성되며, 이때 입자표면으로부터 멀어질수록 전위차는 감소하게 되며 이는 다음과 같은 Poisson-Boltzmann으로 주어진다.

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

Ψ 는 퍼텐셜, k 는 Debye 변수, X 는 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 식과 같이 주어진다.

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

ϵ 는 유전상수를 말하며, 이온강도 I 는 다음과 같다.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 n_{i0}$$

z_i 는 이온전하, n_{i0} 는 이온의 농도를 말한다.

이렇듯 이온강도가 낮으면 표면에너지 값이 아주 크게되고, 입자사이의 거리가 증가하게 되어 입자가 서로 충돌할 경우 서로 붙을 확률이 적다는 것을 의미한다.(곽, 1998)

본 연구에서는 1가인 NaCl과 2가인 MgCl₂, CaCl₂을 사용하여 salt 농도에 따른 영향과 각 금속 Na, Mg, Ca에 따른 영향을 보았다.

Fig. 14~16은 salt가 존재하지 않을 때 응집이 일어나지 않는 응집제 주입량(P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L)에서 각 salt농도 변화에 따른 응집곡선을 나타낸 것이다.

Fig. 14에서 보는 바와 같이 NaCl농도가 17 mM까지는 응집이 거의 일어나지 않았으나 25.5 mM이후부터는 Flocculation Index 값이 점차적으로 상승하고 있다. 또한, salts가 주입되지 않았을 경우와 마찬가지로 P-A, P-B인 경우에는 P-C, P-D보다 Flocculation Index값이 높은 것을 알 수 있었다.

2가인 CaCl₂ 와 MgCl₂의 경우(Fig. 15, Fig. 16), salts가 과량으로 주입되었을 경우에는 점차 입자가 재안정화 되는 경향을 보이고 있으며, 이는 Lee(1991)의 실험결과와 유사한 경향을 보이고 있다.

또한 그림에서 보여지는 바와 같이 각 salt의 종류에 따른 영향은 1가인

NaCl은 2가 $MgCl_2$, $CaCl_2$ 보다 더욱 많은 양을 주입해야만 응집이 일어남을 알 수 있었고, 각 salt에 따른 제거효율은 $CaCl_2 > MgCl_2 > NaCl$ 순으로 나타났다. 이는 각 금속의 전기음성도, 전하량, 반경이 크기에 따라 전기음성도의 선호도가 높고, 전하량의 크며, 반경이 작은 금속이 화학흡착에 유리한 이유 때문인 것으로 사료된다(McBride, 1994).



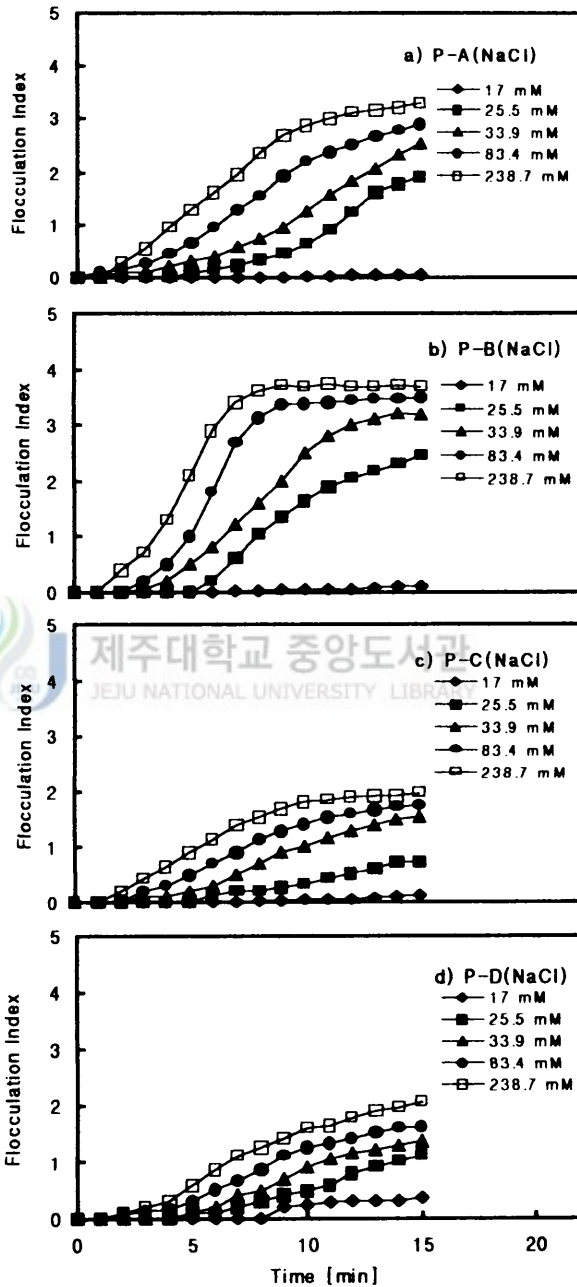


Fig. 14. The effect of ionic strength(NaCl) on the flocculation of kaolin solution(35 NTU) (P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L).

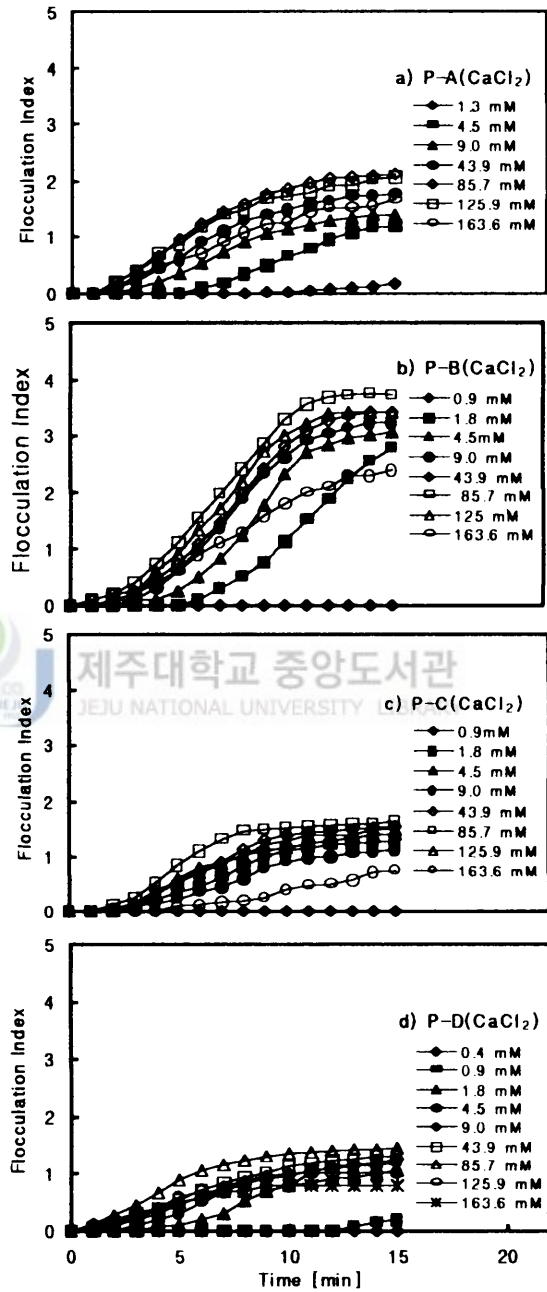


Fig. 15. The effect of ionic strength(CaCl_2) on the flocculation of kaolin solution(35 NTU) (P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L).

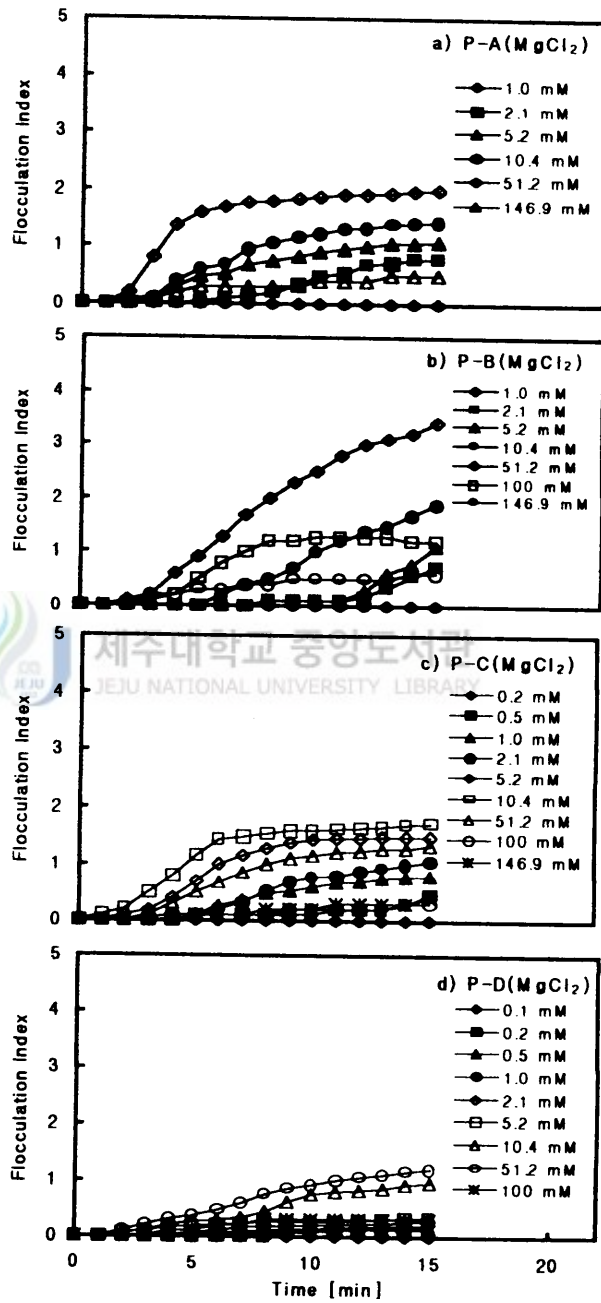


Fig. 16. The effect of ionic strength($MgCl_2$) on the flocculation of kaolin solution(35 NTU) (P-A: 0.1 mg/L, P-B: 0.1 mg/L, P-C: 0.025 mg/L, P-D: 0.01 mg/L).

6. 현장 시료의 응집 특성

실험에 사용된 시료는 2001년 2월 28일 하천 범람시 강정정수장 상수원과 혼합된 하천수로 범람초기의 낙엽, 쓰레기 등 협잡물을 흘러 보낸 다음 채수하였으며 현장수의 pH는 6.8, 탁도는 34.7 NTU이었다.

현장수에 대해 양이온 고분자전해질의 주입량에 따른 응집곡선을 Fig. 17에 나타내었다.

P-A는 0.05 ~ 20 mg/L범위까지 주입량을 변화시키면서 얻어진 결과이다. 최소 주입농도(0.05 mg/L)에서는 응집이 일어나지 않았으며 5 mg/L 주입량 범위에서부터 Flocculation Index가 높은 값을 보이다가 10 mg/L 주입농도에서 가장 높은 Flocculation Index(2.4)를 보임을 알 수 있었다.

현장수와 유사한 Kaolin 용액 35 NTU에서는 전반적으로 5분이 경과되면서 서서히 Flocculation Index가 높게 나타났으나 현장수는 3분대부터 변화를 보였으며 응집 범위도 넓음을 알 수 있다.

P-B는 0.05 ~ 15 mg/L범위까지 주입하였으며, 2.5 mg/L에서 12.5 mg/L범위에서 높은값을 보였으며 7.5 mg/L에서 가장 높은 Flocculation Index(3.6)을 보였다.

P-C는 1 ~ 6 mg/L범위에서, P-D는 0.15 ~ 2.5 mg/L범위까지 낮은 주입농도에서도 Flocculation Index가 변화가 크게 나타났으며, 최적 주입량은 각각 2.5 mg/L, 2.0 mg/L임을 알 수 있었다.

또한, P-C와 P-D는 P-A와 P-B와는 달리 lag time이 짧았으며 그 이유는 카올린 용액에서와 마찬가지로 빠른 시간내에 입자들이 불안정화가 일어나 응집을 빨리 일으켰으리라 사료된다.

본 연구결과로부터 응집제의 주입량은 단순한 탁도법에 의하여 결정하는 것은 부적절한 응집을 초래할 것으로 사료되고, 응집실험을 통해 최적의 응집제 주입량을 구해야 한다. 본 현장수에 대한 응집제 주입량은 이와 유사한 탁도의 카올린 현탁액에 비해 응집제 주입량이 10~50배 정도 크게 증가됨을 알 수 있는데, 탁도 유발 입자의 조성이 다르고, 시료수 중에 유기물이 다량 유입되었기 때문인 것으로 사료된다.

현장수에 대해서도 콜로이드 입자의 표면전하를 중화시킴으로써 입자들의 불안정화되는 과정을 파악하고자 제타전위를 측정하였다.

Fig. 18은 현장수 35 NTU인 시료에 응집제별(P-A~P-D)로 주입농도에 따른 제타 전위의 변화와 최적 주입량에서 탁도 제거율을 나타낸 그림이다.

그림에서 보면 kaolin탁도 현탁액에서 검토한 바와 같이 응집제의 최적 주입량에서 제타전위는 거의 0에 가까움을 보였고 응집제의 최적 주입량에서 탁도 제거효율은 카올린 현탁액과 같은 양상을 보임을 알 수 있었다.



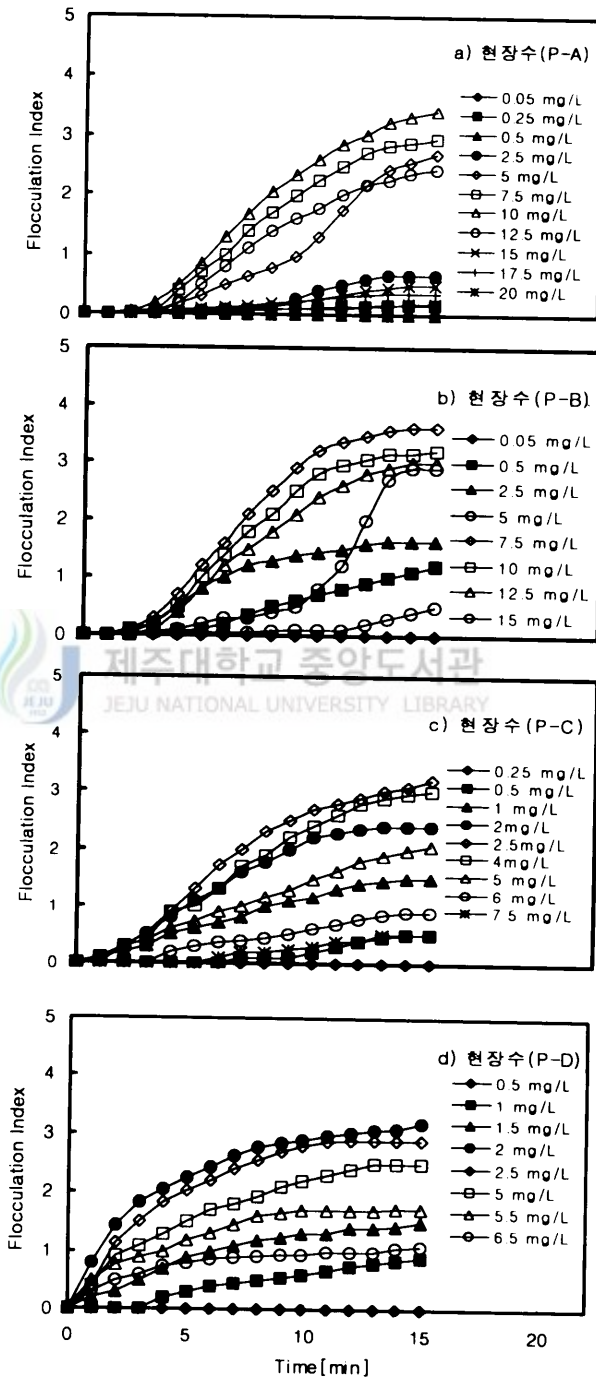


Fig. 17. The flocculation curves of field test sample.

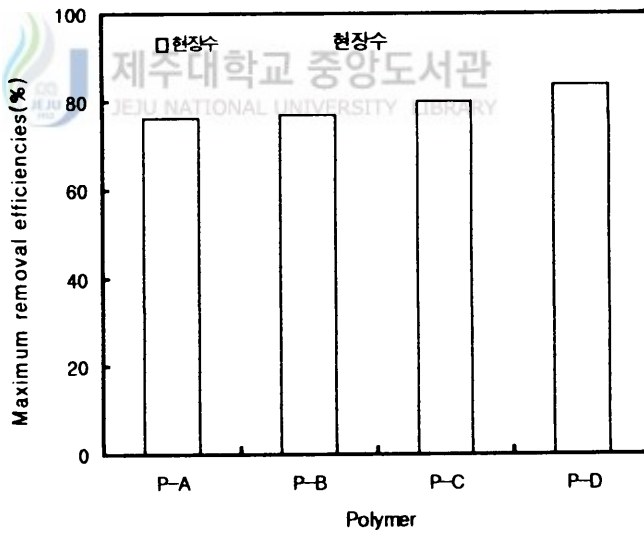
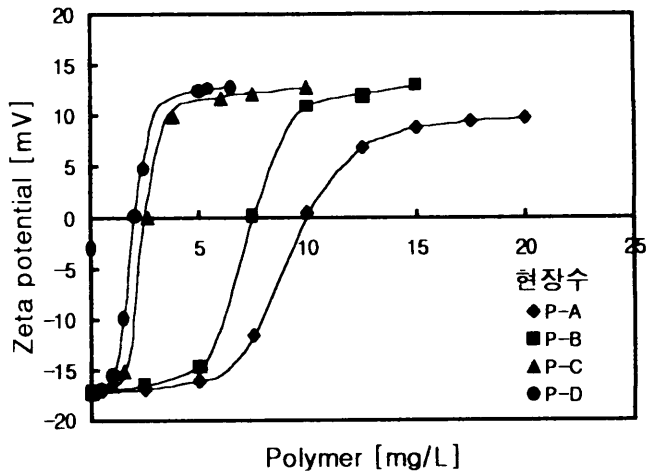


Fig. 18. The zeta potential and removal efficiencies of field test sample at the optimum dosage of each polymer(P-A: 10 mg/L, P-B: 7.5 mg/L, P-C: 2.5 mg/L, P-D: 2 mg/L).

IV. 결 론

응집제로서 다른 분자량과 전하밀도를 가진 수종의 양이온 고분자전해질 (P-A~P-D)을 사용하고, 응집 모니터로서 PDA를 사용하여 다양한 탁도의 카올린 현탁액에 대해 응집에 미치는 교반강도, 응집제 주입량 및 이온강도의 영향을 살펴 보고, 또한 호우시 서귀포시 강정수원에 대해 적용하여 다음 같은 결론을 얻었다.

1. 본 실험 조건에서 고분자전해질에 의한 입자 응집의 교반강도 최적조건은 200 rpm임을 알 수 있었다.
2. 15-55 NTU의 탁도범위에서 각 양이온 고분자전해질의 최적 주입량은 일정하였으며, 탁도가 증가할수록 Flocculation Index 및 입자 제거효율은 증가하였다.
3. 전하밀도가 높고 분자량이 낮은 고분자 전해질(P-C 와 P-D)은 전하밀도가 낮고 분자량이 큰 고분자 전해질(P-A 와 P-B)보다 Flocculation Index는 낮았으나 최적 주입량은 적었고, 또한 최적 주입량에서 입자의 제타전위는 0에 가까움을 알 수 있었다.
4. 이온강도는 고분자전해질의 응집에 영향을 미쳤으며, 이온가가 높은 염 (CaCl_2 , MgCl_2)은 이온가가 낮은 염(NaCl)보다 낮은 농도에서 그리고 CaCl_2 는 MgCl_2 보다 응집에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.
5. 현장수(호우시 서귀포시 강정수원)에 대한 응집제의 주입량은 증가하였으나, 고분자전해질의 입자 응집 경향은 상기 탁도 현탁액과 유사한 경향을 보였다.

VI. 참고문헌

- Akers, R.J. 1972. Factors affecting the rate of the polyelectrolytes flocculation reaction. *Filtration and Separation*. 9. 423~425.
- Beard, J.B & Tanaka, T.S., 1997, A comparison of particle counting and nephelometry in evaluating filtration plant performance, *J.AWWA*, oct.
- 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.
- Black, A.P., F.B. Birkner and J.J. Morgan. 1965. Destabilization of dilute clay suspension with labelled polymers. *J. AWWA*. 57. 1547.
- Chandrakanth, M.S. and G.L. Amy. 1996. Effects of ozone on the colloidal stability and aggregation of particles coated with natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 30. 431~443.
- Dentel, S.K., 1991, Coagulant control in water treatment, *Critical Reviews in Environmental Control*, 21(1), 41~135.
- Fairhurst, A.J., P. Warwick and S. Richardson. 1995. The influence of humic acid on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH. *Colloid and Surf.*, 99. 187~199.
- Fairhurst, A.J. and P. Warwick. 1998. The influence of humic acid on europium-mineral interactions. *Colloid and Surf.*, 145. 229~234.
- Gregory, J. 1973. Rate of flocculation of latex particles by cationic polymers. *J. Colloid and Interface Sci.*, 42(2). 448.
- Gregory J., 1985 , Turbidity flocculation in flowing suspensions. *J. Collid Interface Sci.* In press.105(2), 357~371.
- Gregory, J., 1994, *Cryptosporidium in water : Treatment and monitoring*

- methods, *Filtration & Separation*, 31, 283~289.
- Gregory, J. and L. Guibai, 1991, Effects of dosing and mixing conditions on polymer flocculation of concentrated suspensions, *Chem. Eng. Comum.*, 108, 3~21.
- Gregory J., and Nelson D.W., 1984 "A New optical method for flocculation monitoring, In solid-liquid separation" Ellis Horwood, Chichester, 172, 182.
- Gregory, J. and D.W. Nelson. 1986. Monitoring of aggregates in flowing suspensions. *Colloid and surf.* 18. 175~188.
- Guibai Li, Gregory John, 1991, " flocculation and sedimentation of high turbidity waters. " *water Res.* vol. 25, No. 9, 1137
- Johnson, P.N. and Amirtharajah, A.A., 1983, Ferric chloride and alum as signal and dual coagulants, *J. AWWA.*, Vol. 74, 232~239.
- Kam, S.K. and J. Gregory, 2001, The interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes, *Water Research*, in press.
- Kan, C.C. and C. Huang, 1998, Coagulation monitoring in surface water treatment facilities, *IAWQ 19th International Conference*, 21-26 June, Vancouver, Canada, Vol. 2, pp. 372~379.
- Ko, B.C., 1999, Flocculation characteristics and removal of humic acid by cationic polymers, MS. D. Thesis, Cheju National University, 80pp.
- 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 and Interface Sci.*, 202. 95~103.
- Lee, S.Y., 1991, The flocculation of charged particles in aqueous solutions by cationic polyelectrolytes, Ph.D. Thesis, University College London, 164pp.
- Lee, S.Y. and J. Gregory. 1990. The effect of charge density and molecular mass of cationic polymers on flocculation kinetics in aqueous solution. *Wat. Suppl.*, 8. 11~17.

- Lee, S.Y., et., 1990, " The effect of charge density and molecular mass of cationic polymers on flocculation kinetics in aqueous solution." IWSA/IAWPRC joint specialised conference, water supply, vol. 8, 11.
- Lyklema, J., 1978, Surface chemistry of colloids in connection with stability, in Ives, K.J. eds., The Scientific Basis Flocculation, Sijthoff and Noordhoff, The Netherlands.
- Matijevic, E. and Jananer, G.E., 1966. Coagulation and reversal of charge of lyophobic colloids by hydrolyzed metal ions. II. Ferric nitrate, J. Colloid and Inter. Sci., Vol. 21, 197~223.
- McBride, M. B., 1994, Environmental Chemistry of Soils, Oxford University press, New York, 406pp.
- Okubo, T. and M. Suda. 1999. Absorption of polyelectrolytes on colloidal surfaces as studied by electrophoretic and dynamic light-scattering techniques. J. Colloid and Interface Sci., 213. 565~571.
- Pelssers, E.G.M., M.A. Cohen Stuart and G.J. Fleer. 1990. Kinetics of bridging flocculation. Role of relaxations in the polymer layer. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86(9), 1355.
- Robert F. Conley and Andrew Tobok, 1964, "Kaolin." American perfumer and cosmetics, vol. 79, oct
- Ruehrwein, R.A. and A. Ward. 1952. Mechanism of clay aggregation by polyelectrolytes. Soil Sci., 73. 485.
- Schwarz, S., H.M. Buchhammer, K. Lunkwitz and H.J. Jacobasch. 1998. Polyelectrolyte adsorption on charged surfaces: study by electrokinetic measurements. Colloid and Surf., 140. 377~384.
- Stumm, W. and Morgan, J.J., 1981, Aquatics Chemistry. 2nd eds. John Wiley and Sons, NY.
- Tsuruta, L.R., M.M. Lessa and A.M. Carmona-Ribeiro. 1995. Effects of particle size on colloidal stability of bilayer-covered polystyrene microspheres. J. Colloid and Interface Sci., 175. 470~475.

Weber, Jr. W.J., 1972, Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley-Interscience, New-York.

곽종운, 1998. 물리·화학적 수처리 원리와 응용, 도서출판 지샘, 722pp.

김동수, 조경숙, 이종목, 1997, 알루미늄계 수처리 응집제 적용시의 부유물질 응집거동에 관한 연구, 한국수처리기술연구회 제5권 제1호, 31-43.

유명진, 1998, 상수처리-정수의 기술

최영박, 엄원택, 1991, 상수도학, 형설출판사.

한국수자원공사, 1996, 급속여과 공정 개선 연구 (3차년도).



제주대학교 중앙도서관
JEJU NATIONAL UNIVERSITY LIBRARY

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 부족한 저에게 깊은 관심과 아낌없는 가르침을 주신 감상규 지도교수님께 진심으로 감사드립니다. 마지막까지 논문심사를 해주시며 많은 조언을 아끼지 않으셨던 이용두교수님과 조은일교수님 그리고 환경문제 전반에 대한 이론과 현실에서의 응용 등 많은 토론과 가르침을 주신 오윤근·허목·허철구·이기호교수님께도 감사드리며, 또한 바쁜 업무중에도 학업을 계속할 수 있도록 배려해준 직원 여러분에게도 감사의 말씀을 드립니다. 특히, 시간이 없으면서도 밤샘을 해가며 자기일 처럼 실험을 도와준 김대경, 논문 작성하는데 도움을 준 고병철 대학원생에게도 고마움을 전합니다.

학업을 중단한지 12년 동안 늘 가슴 한 구석엔 새로움에 대한 욕구가 있었으며 다행스럽게도 이 논문을 통해 응집에 대한 연구를 계속할 수 있었다는 것은 참으로 보람된 일이었습니다. 순간의 어려움과 많은 시간을 투자하면서 논문은 끝마쳤지만 그 앞에도 무수한 목표들이 놓여 있음을 알고 배움이란 세계는 참으로 끝이 없다는 생각도 듭니다.

지금까지 저를 믿으며 든든한 힘이 되어준 아내 김순희와 평일에는 직장생활, 휴일과 휴가기간까지도 논문준비를 위해 학교 실험실에서 시간을 보내다 보니 같이 놀아주지 못한 정현이와 정민이 그리고 용준이에게도 미안한 마음으로 이 논문을 드립니다.

2001. 7