

## 수용액상에서 부유 미립자의 표면전위와 응집특성에 관한 연구

박 상 원 · 김 성 국 · 홍 대 일\*  
계명대학교 환경과학대학 · 계명대학교 화학과  
(1998년 9월 21일 접수)

## Studies on the surface charge and coagulation characteristics of suspended particles in the aqueous phase

Sang-Won Park, Sung-Kuk Kim, and Dae-Il Hong\*

Department of Environmental Science & Engineering, Keimyung University, Taegu, Korea

\*Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu, Korea

(Manuscript received 21 September, 1998)

This study aimed to elucidate the relationship between theoretical parameters affecting the coagulation process and the real coagulation phenomenon applied to the dye wastewater.

Emphasis was placed on the effective removal of the suspended particulates. Parameters studied in this study are pH, coagulant concentration and surface potential.

Optimal dosages of coagulants by the measurement of the zeta potential at lower than 25 °C are  $5 \times 10^{-3}$  M of  $\text{FeCl}_3$  and  $1.4 \times 10^{-6}$  M of  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . The results were well agreed with the separate Jar-test results. Emphasis was also placed on the relationship between water quality and the content of SS. It was found that the wastewater quality is greatly dependent on the amount of SS. At the condition with the best removal of SS, COD and DOC were reduced to 65 % and 85 %, respectively. The turbidity at the above condition was reduced from 300 NTU to 0~1 NTU. Efforts were made to clarify the behavior of the suspended solid as affecting the water quality. 12,000~13,000 particles/10mL in 1~50 $\mu\text{m}$  size range particulates in the raw wastewater were reduced to 300 particles/10mL in the same range after treatment. This research has proposed the methodology to find out the optimal condition of coagulation for small scale wastewater treatment plant or chemical coagulation process.

Key words : Coagulation, Zeta potential, Particle size distribution

### 1. 서 론

급격히 발달하는 공업화에 의해 각종 산업공장에서 배출되는 산업폐수의 증가로 인한 수질오염 상태는 매우 심각하다. 그리고 산업폐수의 종류가 다양해짐에 따라 새로운 처리 기술의 개발이 필연적임에도 불구하고 현재 국내의 폐수처리공정에는 별다른 변화가 없다. 기존의 염색폐수 처리는 응집공정에서 약품주입을 수질변동에 알맞게 대응하기 곤란하고, 슬러지 발생량이 많은 문제점이 있다. 이것은 응집공정에서 적정 응집제 투입량을 과학적인 방법에 의하기보다는 경험적 육안의 판단에 의존하기 때문이다. 이러한 처리법은 응집제의 적정량 투입이 어려울 뿐만 아니라 많은 처리 시간을 요하게 된다. 적정 응집제 투입량은 폐수의 성상에 따라 응집에 영향을 주는 pH, 온도 등을 고려하여 과학적인 방법에 의해 적정량을 투입하면 응집제도 절약할 수 있을 뿐만 아니라 처리 시간을 단축할 수 있다. 발생원이 다른 폐

수에 대해서도 폐수 중 제거되어야 할 부유 미립자의 표면전위를 조절 매개 변수로 활용할 경우 매우 간단하고 편리하게 최적 응집 조건을 설정할 수 있을 것이다. 폐수 중 부유 미립자(SS : suspended solids)는 수질 오염원의 50~90% 이상을 차지함으로 염색 폐수 중에 존재하는 콜로이드상의 미립자 제거를 목적으로 한다. 염색폐수의 경우 다른 산업폐수에 비해 다양한 폐수의 성상을 가지며 난분해성 물질을 포함하고 있다. 특히 pH, 색도, 이온농도 등의 변화가 심하다. 응집처리 공정에서 무기 응집제를 투입할 때 수용액의 다양한 조건에서 수산화금속 콜로이드가 형성됨으로 폐수의 성상에 따라 그 용액분적 특성이 달라지게 된다.

본 논문에서는 폐수의 수질 특성중 수용액 내에서의 응집 반응성에 영향을 줄 수 있는 pH, 응집제의 투입농도에 따라 미립자의 표면전위를 측정하여 최적응집조건을 설정하고자 한다. 응집제 종류, 응집제 투입량, pH 등

의 변화에 따라 응집현상을 조사하여 각 응집제 별, pH에 따라 부유물질의 농도, 입자 크기별 제거도 등의 특성을 규명한다. 이와 같이 폐수 성상 및 부유 미립자 특성을 분석하고 그 결과에 따라 주응집제의 선정 및 폐수 수질에 따른 응집특성을 비교 분석하였다.

2. 이론적 배경 및 적용

수용액 중 제거되어야 할 콜로이드상의 부유 미립자는 일반적으로 부피에 비하여 대단히 큰 표면적을 가진다. 입자들 간의 반발력은 전기 이중층 구조에 의해 결정되며 인력은 London-Van der Waals인력에 의존한다.<sup>1)</sup> 만약 반발력이 인력보다 더 큰 경우 입자들은 수용액 내에서 안정하게 분산되며 그 반대인 경우 입자들은 응집을 하게 된다. 응집 속도는 공학적 응용 측면에서 매우 중요하다. 화학적인 특성을 조절 매개 변수로 활용하기 위해서 급속 응집속도상수( $k_r$ )와 완속 응집속도상수( $k_s$ )와의 관계식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>2,3)</sup>

$$k_r = W k_s$$

$$W = \frac{\int_0^\infty \frac{\exp(\frac{\phi}{kT})}{(s+2)^2} ds}{\int_0^\infty \frac{\exp(\frac{\phi_A}{kT})}{(s+2)^2} ds} \quad (1)$$

응집에 관여하는 입자간의 충돌수가 증가할수록 인력은 증가하고 안정도비는 감소한다. 급속 응집을 유도하기 위해서는 인력을 증가시키고, 반발력을 감소시켜야 한다. 총 전위 에너지(Total potential energy)는 인력과 반발력을 포함하는 것으로 전기 이중층의 특성으로 나타낼 수 있다. 단일분산구형 입자의 경우 미립자간의 총 전위에너지는 다음의 관계를 가진다.<sup>4)</sup>

$$\phi = \phi_R + \phi_A$$

$$\phi = \frac{64\pi R n_0 k T \gamma_0^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa r) - \frac{A R}{12 r} \quad (2)$$

그리고 효과적인 응집을 유도하기 위해서는 표면에 형성된 전위를 중화시켜야 한다. 그러기 위해서는 표면 전위가 어떤 인자에 의해 변화되는지 알 수 있는 조정 매개 변수를 이용해야 한다.

무차원 표면 전위 매개 변수는 다음과 같이 정의된다.

$$\gamma_0 = \tanh\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right) \quad (3)$$

인력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\phi_A = -\frac{AR}{12r} \quad (4)$$

이와 같이 식(2)와 (3)에서 응집을 조절할 수 있는 조 작 매개 변수는 T,  $n_0$ ,  $\psi_0$ ,  $\kappa$ , r 임을 알 수 있다. 여기서  $\kappa$ 는 이온의 농도에 따라 결정 되고, r은 폐수의 화학적 특성에 따라 결정된다. 결국 폐수나 상수 원수의 경우 온 도나 이온 강도를 변수로 하지 않는 한, 표면 전위만이 유일한 조정 매개 변수임을 알 수 있다. 그러나 실험적으 로 콜로이드상의 미립자 표면전위는 측정하기가 용이하 지 않다. 수화된 미립자의 표면은 다음 그림과 같은 전기 이중층(Electrical Double layer)의 구조를 가진다.<sup>5)</sup>

본 실험에서 측정된 제타 전위는 Fig. 1과 같이 표면 전위와 확산층에서 표면전위를 동일하다고 가정하여 Gouy-Chapman 모델을 사용하여 다음과 같은 관계에 의하여 제타 전위를 조정 매개 변수로 하여 응집실험 결과와 비교분석 하였다.<sup>6,7)</sup> 표면전위는 Gouy-Chapman 모 델을 이용하여 제타 전위와의 관계식을 다음과 같이 나 타내었다.

$$\tanh\left(\frac{e\zeta}{4kT}\right) = \tanh\left(\frac{e\psi_0}{4kT}\right)\exp(-\kappa X_{sh}) \quad (5)$$

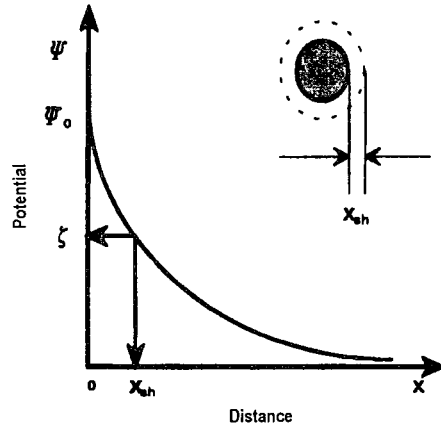


Fig. 1. Schematic diagram shows relationship between zeta potential and surface potential.

3. 실험 및 방법

3.1. 시약 및 시료 채취

실험에 사용된 시약은 특급 및 일급 시약을 사용하였 으며 증류수는 탈염된 3차 증류수를 사용하였다. 무기응 집제로는 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·17H<sub>2</sub>O(Junsei Chemical Co.), 8%Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(이화실업)와 무기고분자 응집제는 10% PAC(Poly Aluminum Chloride), 10%PACS(Poly Aluminum hydroxide Chloride Silicate), 10%PAS(Poly Aluminum Sulfate), 10%PAX(PACS일종으로 Silicate계 응집제)(경기화학)를 사용하였다.

실험에 사용된 염색가공 공장폐수는 염색폐수(1500 ton/ 1day)와 황산으로 산(acid)처리한 감량폐수(250 ton/ 1day) 그리고 황산제이철과 고분자 응집제로 응집 처리한 로터 리 폐수(150 ton/ 1day)가 혼합되어 방류되는 폐수를 채 취했다. 채취시기에 따라 다소 차이는 있지만 본 실험에 서는 주로 오후 2~4시에 방류되는 폐수를 시료로 사용 했다.

3.2. 실험방법

응집실험은 Jar-Tester를 사용하여 25℃이하의 온도 에서 실험을 했다. 500ml 비커에 시료 500ml를 준비하여 각각의 비커에 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 응집제 5×10<sup>-4</sup>M을 주입하 고 pH를 각각 3, 4, 5, 7, 9로 조절한 후 처음에는 170rpm으로 2분간 급속 교반한 후 다시 40rpm에서 10분 간 완속 교반을 하여 응집을 유도한다. 이와 같은 방법으 로 FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 1×10<sup>-3</sup>M, 2×10<sup>-3</sup>M, 3×10<sup>-3</sup>M, 4×

$10^{-3}M$ ,  $5 \times 10^{-3}M$ ,  $7 \times 10^{-3}M$ 의 응집제 농도에 대해서 pH를 달리하여 응집을 유도한다. 그리고  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 17H_2O$ ,  $Fe_2(SO_4)_3$ , PAC, PAS, PACS, PAX 응집제에 대해서도 같은 방법으로 응집을 유도한다.

응집 실험 후 1시간 동안 방치한 후 상층액을 취하여 탁도(Hach사, USA), 전기전도도(Denki Kagaku, Japan), TOC(TOC-500 Shimadzu, Japan), 입도분석(Auto Counter ALPS 150H, Malven Instruments, England), ICP(Jobin Yvon 38S, France)등을 분석한다. 그리고 TOC와 ICP측정을 위해서  $0.45\mu m$  수용성 멤브레인 필터를 이용하여 콜로이드상의 SS를 제거한 후 측정한다.

수용액속에 존재하는 콜로이드 입자의 표면전위와 입도분석은 Zeta master(Malven, Instruments, England)와 Auto Counter ALPS 150H(Malven, Instruments, England)를 이용해서 제타 포텐셜과 콜로이드 입자 크기와 입자수의 분포도를 다음과 같이 측정하였다.

응집제를 주입하지 않은 폐수시료 500ml를 자석젓개로 교반하면서 평형 pH를 측정한다. pH는 1M, 0.1M  $H_2SO_4$ 와 1M, 0.1M NaOH로 pH 범위를 2~11로 조정하였다. 조정된 pH에서 시료 채취용 주사기로 시료 용액 25 ml를 취하여 제타 포텐셜 측정용 셀 주입구에 주입하여 측정하였다. 제타 포텐셜 측정치는 3회 측정치의 평균치를 이용했다. 그리고 폐수 시료 500ml에 대해서  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  응집제 농도를 증가시키면서 pH 범위를 2~11로 조정하면서 제타 포텐셜을 측정한다. 그 외의 응집제에 대해서도 같은 방법으로 측정한다. 부유 미립자 입도 분석은 Auto Counter ALPS 150H로 측정하였으며 시료 10ml를 자동으로 주입하도록 설정하고 입자크기 측정 범위에 따라 USER형(2, 3, 10, 15, 25, 30,  $50\mu m$ )의 측정 범위를 설정하고 입자크기와 입자수를 측정한다. 그리고 시료를 측정하기 전에  $5\mu m$ ,  $15\mu m$ ,  $68\mu m$  입자크기 표준시약(Duke Scientific Corp., USA)으로 검량선을 작성한 후 응집실험 전·후의 시료에 대해서 측정한다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1. 염색가공 공장폐수의 특성

염색폐수의 경우 COD가 약 200~300 ppm, pH 9.3~

11.28, DOC 700~900 ppm 이다. 감량폐수의 경우 COD가 약 4000~4,500 ppm, pH 12.8 이상, DOC 11,000 ppm 이상 그리고 로터리 폐수의 경우 COD가 약 800 ppm 이상, pH 11 이상, DOC 1400~2000 ppm 이다. 본 실험에서 사용된 염색가공 공장폐수는 염색폐수와 감량폐수, 로터리 폐수가 혼합되어 방류되는 폐수를 시간별로 채취하여 수질분석 결과 중 시료채취 시기에 따라 다소 차이가 있으나 원폐수의 물리화학적 조성은 Table 1과 같다. 그리고 응집처리 후 처리수에 대한 화학적 조성 분석 결과를 Table 2에 나타내었다.

##### 4.2. 응집 실험

Fig. 2와 3은 염색폐수, 감량폐수, 로터리 폐수가 혼합되어 방류되는 폐수 500ml에 대해서 응집 실험한 결과이다. 이 응집실험에서 응집제 종류별의 투입량과 pH를 달리하면서 여러 차례의 반복실험 한 다음 가장 응집상태가 좋은 처리수의 탁도와 DOC를 분석한 결과들이다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 무기 응집제[(a)  $5 \times 10^{-3}M$   $Al_2(SO_4)_3$ , (b)  $5 \times 10^{-3}M$   $FeCl_3$ , (c)  $1.6 \times 10^{-6}M$   $Fe_2(SO_4)_3$ , pH4.05, (d)  $1.6 \times 10^{-6}M$   $Fe_2(SO_4)_3$ , pH3.08]를 사용하여 응집 후 탁도를 측정된 결과 (a)와 (b)의 경우 1NTU 이상인데 비해 (c)와(d)는 0.6 NTU와 0.45NTU, 응집상태가 가장 좋았다. 무기 고분자 응집제로 (e) PACS, (f) PAC, (g) PAS, (h) PAX를 각각 100ppm 투입하여 응집시킨 후 탁도를 측정된 결과 PACS, PAS, PAX는 탁도가 3NTU이상으로 나타났으며 pH5.48, 100 ppm PAC를 응집제로 사용했을 경우 0.45NTU로 나타났다. 용존 총 유기물의 농도인 DOC를 분석한 결과 Fig. 3에 나타내었다.  $FeCl_3$ (b)와  $Fe_2(SO_4)_3$ (c~d)를 응집제로 사용하였을 때 약 260 ppm과 230ppm미만으로 현저한 DOC의 감소를 보이거나  $Al_2(SO_4)_3$  (a)와 무기고분자 응집제(e~h)는 약 850ppm 이상으로 특별한 DOC의 감소를 보이지 않았다. 특히 PAC의 경우 0.45NTU의 탁도로 높은 응집효율을 나타내지만 DOC가 약 1,050ppm으로 용존 유기물 제거율이 낮게 나타났다. 따라서 탁도와 DOC 제거 또는 감소를 위해서 철염응집제  $FeCl_3$ , 8%  $Fe_2(SO_4)_3$ 가 가장 적절하였다. 특히, Fig. 2에서 철염응집제( $5 \times 10^{-3}M$   $FeCl_3$ , pH4.05), ( $1.6 \times 10^{-6}M$   $Fe_2(SO_4)_3$ , pH4.05, pH3.80)에 대해서 탁도가 약

Table 1. Analysis data of raw waste water

Sampling time	COD(mg/ℓ)	DOC(mg/ℓ)	TDS(mg/ℓ)	Turbidity (NTU)	Conductivity ( $\mu$ mho/cm)	SS(mg/ℓ)	Dissolved ionic con.
A.M 12hr	580	1,470	3,264	320	5,100	155	0.163
P.M 2hr	610	1,560	3,392	317	5,300	162	0.170
P.M 3hr	680	1,620	3,712	400이상	5,800	175	0.186
p.M 4hr	620	1,540	3,488	320	5,450	165	0.174

Table 2. Analysis data of treatment waste water

Analysis item	Na	K	Fe	Ca	Mg	Al,Cr,Sr,PO <sub>4</sub>	Mn	Cl	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>4</sub>	Phenols
Con.	0.13%	7.8ppm	1.0ppm	5.5ppm	2.9ppm	×	0.17ppm	180ppm	0.28%	13ppm	0.57ppm

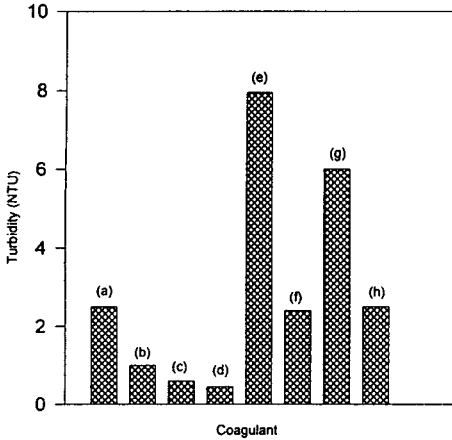


Fig. 2. Turbidity after treatment by various coagulants. Exp. conditions : (a)  $3 \times 10^{-3} M Al_2(SO_4)_3$ , pH 4.92 (b)  $5 \times 10^{-3} M FeCl_3$ , pH 4.05 (c)  $1.6 \times 10^{-6} M Fe(SO_4)_3$ , pH 4.05 (d)  $1.6 \times 10^{-6} M Fe_2(SO_4)_3$ , pH 3.08 (e) 100ppm PACS, pH 4.84 (f) 100ppm PAC, pH 5.48 (g) 100ppm PAS, pH 5.04 (h) 100ppm PAX, pH 5.03

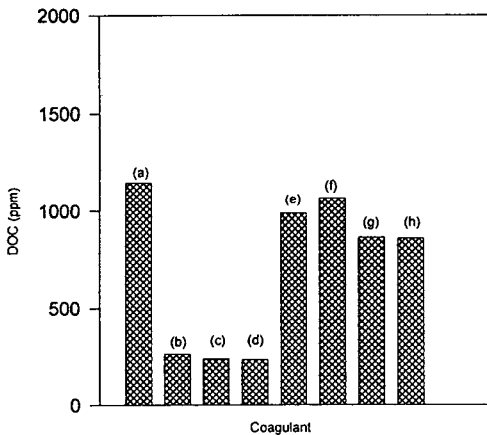


Fig. 3. DOC after treatment by various coagulants. Exp. conditions : (a)  $3 \times 10^{-3} M Al_2(SO_4)_3$ , pH 4.92 (b)  $5 \times 10^{-3} M FeCl_3$ , pH 4.05 (c)  $1.6 \times 10^{-6} M Fe(SO_4)_3$ , pH 4.05 (d)  $1.6 \times 10^{-6} M Fe_2(SO_4)_3$ , pH 3.08 (e) 100ppm PACS, pH 4.84 (f) 100ppm PAC, pH 5.48 (g) 100ppm PAS, pH 5.04 (h) 100ppm PAX, pH 5.03

1.0NTU미만으로 나타났다. 본 실험에 사용된 원수가 약 COD 600ppm이상, DOC 1500ppm이상인 점을 감안하면 용존 유기물이 효과적 응집에 의하여 제거될 수 있음을 알 수 있다.

#### 4.3. 부유 미립자의 표면특성

보다 이론적인 접근을 하기 위하여 폐수 중 제거되어야 할 부유 미립자의 표면전위를 측정하였다. 표면전위

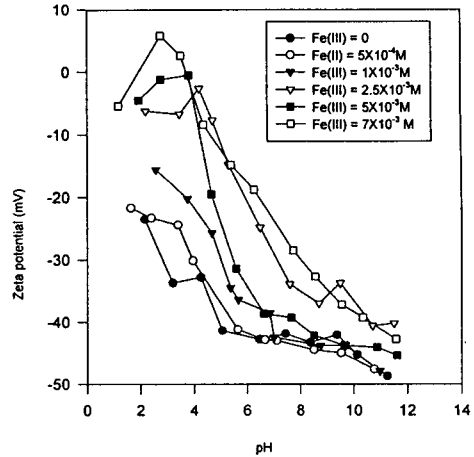


Fig. 4. Zeta potential of SS in the presence of FeCl<sub>3</sub>.

는 제타 전위의 절대값으로 표현된다. 응집의 개념에서 살펴보면 제타전위의 절대치가 클수록 부유 미립자간의 정전기적 반발력이 형성되어 안정한 분산 상태를 유지하게 된다. 그리고 그 값이 영(zero)이거나 영에 가까울 때 입자는 불안정하게 되어 응집이 일어난다. 부유 미립자의 안정성과 불안정성은 제타 전위 절대값이 0이 되는 임계 제타 전위(Critical Zeta Potential)의 경계면을 중심으로 일어난다.<sup>4)</sup> 따라서 효과적 응집을 유도하기 위해서는 표면에 형성된 전위를 중화시켜야 한다. 표면전위가 어떤 인자에 의하여 변화되는가를 알아내서 이를 조절 매개 변수로 활용할 수 있다. Fig. 4에서 응집제를 투입하지 않은 입자의 경우 전 pH 영역에서 음전하를 띠을 알 수 있다. 이의 결과는 양이온형의 응집제를 투입하여야 응집이 유도될 수 있다. 그리고 pH가 증가함에 따라 더욱 큰 음 전하를 띠는 사실은 pH 조정 역시 중요한 인자임을 알 수 있다. FeCl<sub>3</sub> 응집제량을 증가시키면서 pH 2~11 영역에서 표면전위를 측정하였다. FeCl<sub>3</sub> 응집제의 농도를 증가시킬수록 제타 전위의 절대치가 감소됨을 알 수 있다(Fig. 4). FeCl<sub>3</sub> 응집제의 투입량이  $5 \times 10^{-3} M$ 인 경우 pH 4에서 표면전위가 0이 됨을 알 수 있다. 따라서 표면전위가 0이 되는 조건에서 가장 효과적인 응집이 일어난다. FeCl<sub>3</sub>의 농도가  $10^{-3} M$  이하에서는 제타 전위값이 0에 접근하지 않음을 보여준다. 이는 효과적인 응집이 이루어지지 않음을 의미한다. 응집제 투입량을  $7 \times 10^{-3} M$ 로 더욱 증가시켰을 경우 pH 4영역에서 표면전위가 양전하를 띄게 되며 제타 전위의 절대치가 증가하여 입자간의 반발력이 형성되기 때문에 오히려 응집 효과가 저하된다. 응집제의 농도  $5 \times 10^{-3} M$ 과 pH 4의 조건이 가장 바람직한 실험 조건임을 알 수 있다. 이 결과는 Fig. 2의 실험결과와 잘 일치하였다. Fig. 5는 8% Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 응집제의 양을 달리하여 투입하고 pH 2~11영역에서 표면전위를 측정하였다. 역시 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 응집제의 투입량이  $1.4 \times 10^{-6} M$ 인 경우 pH 4영역에서 표면전위가 0이 됨을 알 수 있다. Fig. 6은 무기고분자 응집제인 PAC 응집제를 투입하였을 때의 제타 포텐셜을 측정한다

결과이다. PAC 50ppm 투입량에 대해서 pH 4.45영역에서 표면전위가 0이 됨을 알 수 있고, 농도를 100ppm으로 증가 시켰을 경우 pH 4.45영역에서는 양전하를 띄게 되지만 pH 3.85와 pH 5.45에서는 제타 전위가 0이 됨을 알 수 있다. 이것은 응집제의 투입량을 달리할 경우 적절한 pH가 조정되어야 함을 알 수 있다.

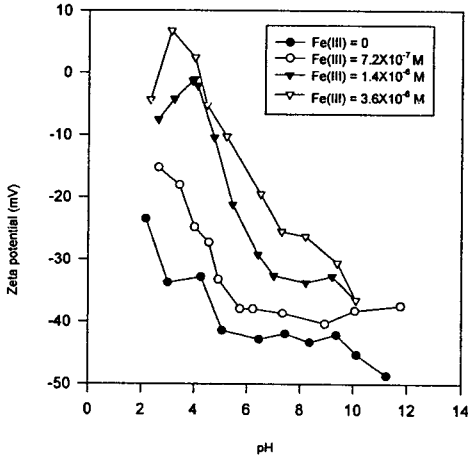


Fig. 5. Zeta potential of SS in the presence of  $Fe_2(SO_4)_3$ .

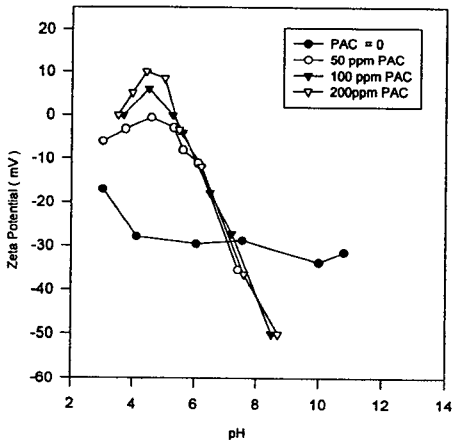


Fig. 6. Zeta potential of SS in the presence of PAC.

#### 4.4. 부유 미립자의 거동

Fig. 7은 염색가공 공장폐수의 입자 크기에 따른 부유 미립자의 입자수를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 약 20~30 $\mu m$  이상의 입도를 가진 입자의 경우 자연침강을 하므로 부유상에서 측정된 입자수의 결과치는 염색가공 공장 폐수에 존재하는 입자수 보다는 적은 수치를 나타낼 수 있다. Fig. 7에 의하면 2~10 $\mu m$  범위 내에서 거의 모든 부유 미립자가 존재함을 알 수 있으며 총 입자의 수는 시료 10ml당 약 12,000~13,000개이다. Fig. 8은  $FeCl_3$  응집제를 pH4 전후에서 각각 다른 양을 투입하였을 때 시료 10ml 당의 총 입자수를 분석한 결과이다. Fig. 8은  $FeCl_3$ 의 투입량이  $5 \times 10^{-4} M$  일때 2~10 $\mu m$  범위 내에 있

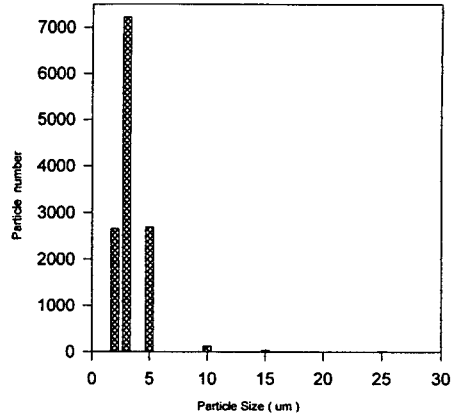


Fig. 7. Particle size distribution of raw waste water.

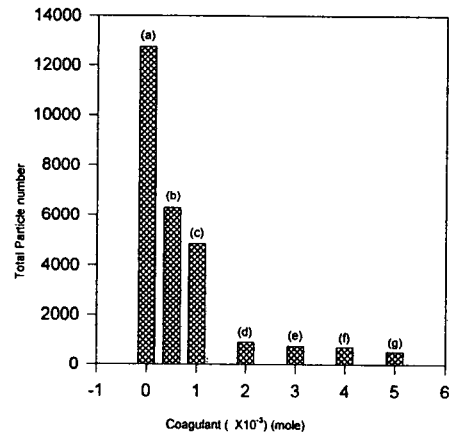


Fig. 8. Total particle counting as affected by different dose of  $FeCl_3$ .

(a) untreated, pH12.24 (b)  $5 \times 10^{-4} M$ , pH4.19 (c)  $1 \times 10^{-3} M$ , pH4.16 (d)  $2 \times 10^{-3} M$ , pH4.06 (e)  $3 \times 10^{-3} M$ , pH4.08 (f)  $4 \times 10^{-3} M$ , pH4.08 (g)  $5 \times 10^{-3} M$ , pH4.14

는 부유 미립자가 많이 제거되지 않았음을 볼 수 있는데 이것은 표면전위 측정에서 알 수 있듯이 응집이 잘 이루어지지 않았음을 뜻한다. 응집제 투입량을  $1 \times 10^{-3} M$ 로 두 배 증가 시켰을 때  $5 \times 10^{-4} M$ 에 비해 다소 2~10 $\mu m$  범위 내에 있는 부유 미립자가 제거되었음을 알 수 있다.  $2 \times 10^{-3} M$ 으로 응집제 투입량을 더욱 증가 시켰을 때 부유 미립자의 입자수가 현저하게 감소됨을 알 수 있다. 응집제 투입량을  $5 \times 10^{-3} M$ 까지 증가 시켰을 때 2~10 $\mu m$  범위 내에 있는 부유 미립자의 총 입자수가 가장 많이 감소되었으며 총 입자수가 시료 10ml당 약 12,000~13,000개라는 점에 비추어 볼 때 총 입자수가 500개 미만으로 감소되었음을 알 수 있다. 이것은 표면전위 측정에서 제타 전위 값 0이 되는 pH 4전후에서  $5 \times 10^{-3} M$ 을 투입했을 때 응집상태가 가장 효과적임을 예측한 것과 잘 일치한다. Fig. 9는 8%  $Fe_2(SO_4)_3$   $1.4 \times 10^{-6} M$ 에 대해서 pH를 달리하면서 미립자의 거동을 나타내었다. 이는

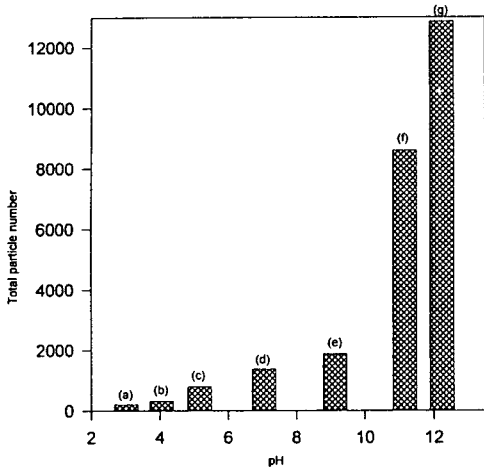


Fig. 9. Total particle counting as a function of pH in presence of  $Fe_2(SO_4)_3$ . (Coagulant dosages :  $1.4 \times 10^{-6} M$ , raw wastewater : pH12.24)

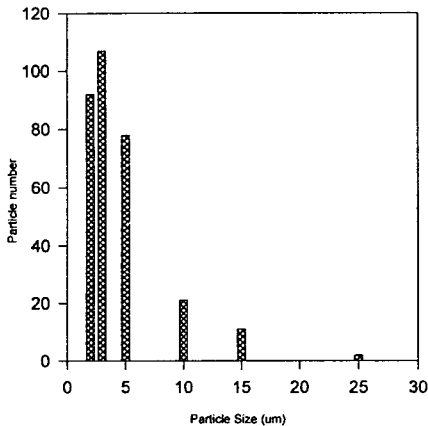


Fig. 10. Particle size distribution as affected of  $Fe_2(SO_4)_3$ . (Exp. condition :  $1.4 \times 10^{-6} M Fe_2(SO_4)_3$ , pH4.05)

부유 미립자 제거에 강한 pH의존성을 보여준다. Fig. 10은 최적의 응집 조건에서 부유 미립자 제거 입도 분포를 2~15 $\mu m$ 범위 내에서 측정된 결과이다. 입자 제거면에서 입자수가 최대 300개미만으로 감소했음을 보여준다. Fig. 8~10에서 보는바와 같이 2~10 $\mu m$ 범위 내에서 부유 미립자를 효과적으로 제거하기 위한 최적조건은 시약급  $FeCl_3$ 의 경우 pH4 전후에서  $5 \times 10^{-3} M$ 이며, 그리고 공업용시약  $Fe_2(SO_4)_3$  경우 pH4 전후에서  $1.4 \times 10^{-6} M$ 의 농도가 최적조건임을 알 수 있다.

#### 4.5. 미립자 거동과 수질간의 관계

미립자의 거동에 따른 용존 유기물 제거 특성을 규명하고자 제타전위 측정에서 얻어진 최적 응집조건과 부유 미립자 거동 실험에서와 같은 조건에서 DOC와 COD를 측정하여 비교 검토하였다. Fig. 11은  $1.4 \times 10^{-6} M Fe_2(SO_4)_3$ 의 응집조건에서 pH를 달리하면서 부유 미립자를 응집

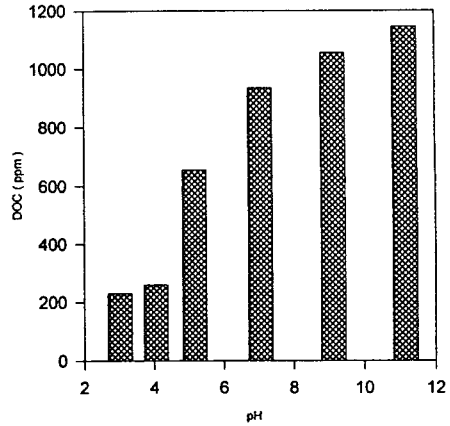


Fig. 11. DOC nting as a function of pH in presence of  $Fe_2(SO_4)_3$ . (Coagulant dosages :  $1.4 \times 10^{-6} M$ , raw wastewater : pH12.24)

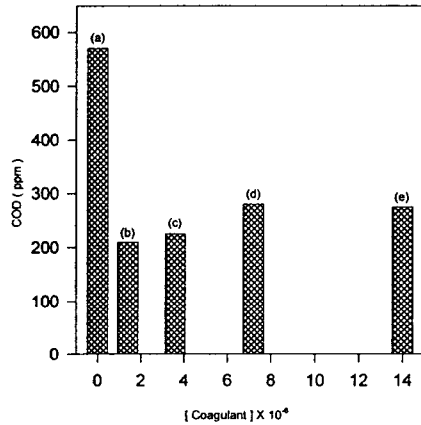


Fig. 12. COD as affected by different of coagulant  $Fe_2(SO_4)_3$ . (a) untreated, pH 12.24 (b)  $1.4 \times 10^{-6} M$ , pH4.03 (c)  $3.6 \times 10^{-6} M$ , pH 4.08 (d)  $7.2 \times 10^{-6} M$ , pH4.01 (e)  $1.4 \times 10^{-5} M$ , pH3.97)

시킨 후 DOC를 측정된 결과이다. pH 3~4영역에서 응집 처리 후 DOC 제거율이 높게 나타났으며 pH 5이상의 영역에서는 DOC 제거율이 낮게 나타났다. 이것은 Fig. 5에서 보는 바와 같이 pH 3~4에서는 제타 포텐셜의 절대치가 0이 되는 영역으로 효과적인 응집이 일어난다. 그러나 pH 5이상의 영역에서는 제타전위의 절대치가 높아지기 때문에 효과적인 응집이 일어나지 않는다. 실험 결과에서는 나타내지 않았지만  $FeCl_3$  경우에도 거의 같은 경향으로 나타났다.

Fig. 12는 pH 4를 전후에서 응집제 투입량을 달리하여 응집시킨 후 COD 분석결과를 나타내었다. 응집효율이 가장 좋은  $1.4 \times 10^{-6} M Fe_2(SO_4)_3$ 의 응집제 투입량에 대해서 약 200ppm의 COD를 나타내었지만 응집제 투입량을  $3.6 \times 10^{-6} M$ 로 증가시켰을 경우 COD수치가 조금 높아짐을 알 수 있다. COD 수치가 감소하지 않고 오히려

증가한 이유는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 응집제 투입량을 계속 증가시켰을 경우 제타 전위의 절대치가 증가하여 안정한 입자의 형태로 분산되기 때문에 응집 효율이 오히려 나빠짐을 알 수 있다. Fig. 11과 Fig. 12에서 보는 바와 같이  $1.4 \times 10^{-6} \text{M}$   $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , pH4의 조건에서 원수의 DOC가 약 1500ppm, COD가 약 650ppm인 점을 감안하면 처리수의 DOC와 COD는 200ppm내외로 더 이상 감소되지 않았지만 DOC기준 87%, COD 기준 69%저감되었다.

Bishop et al.<sup>8)</sup>에 의하면 부유 미립자는 용존 유기물질을 평균 50%이상 함유하고 있고, 가정 생활 하수의 경우 콜로이드상의 부유 미립자에 용존 유기물질이 80%이상 함유하고 있다고 하였다. 부유 미립자는 부피에 비해서 큰 표면적을 가지기 때문에 많은 용존 유기물을 포함하고 있어 용존 유기물은 부유 미립자에 따라 수용액상에서 이동한다.<sup>9)</sup> 응집 효과에 따라 DOC와 COD제거에 영향을 주는 인자임을 알 수 있다.

## 5. 결 론

염색 가공공장 폐수를 선정하여 응집제의 선정, 응집제의 주입농도와 pH를 Jar-Test 실험을 통한 경험적인 실험 방법을 통해 탁도, DOC, 잔류 부유 미립자의 크기와 입자수를 분석하여 최적 조건을 산출하였다. 그리고 별도의 실험 방법으로 폐수의 수질 특성중 수용액 내에서의 응집 반응성에 영향을 줄 수 있는 pH, 응집제의 주입농도에 따라 부유 미립자의 표면전위를 측정하여 최적 응집조건을 설정하여 확인하였다.

1) 부유 미립자의 효과적 제거를 위하여 미립자 표면의 전기적 특성인 제타 전위를 측정하여 응집공정에 필요한 조정 변수로 설정하였다. 제타 전위 측정을 통한 최적 응집조건은 온도 25°C이하, pH 4 전후에서  $\text{FeCl}_3$  농도가 약  $5 \times 10^{-3} \text{M}$ , 그리고 공업용 시약  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $1.4 \times 10^{-6} \text{M}$  이었으며 별도의 Jar-Test 실험을 통하여 이론적으로 제시한 조건과 잘 일치함을 알 수 있었다.

2) 부유 미립자의 거동을 규명하기 위해서 미립자의 크기와 입자수를 분석한 결과 원수 10ml에는 2~50 $\mu\text{m}$  범위 내에 존재하는 입자수는 약 12,000~13,000개의 입자가 존재하는데 응집처리 후 2~10 $\mu\text{m}$  범위의 크기를 가진 미립자가 약 300개정도 존재함을 확인하였다.

3) 최적 응집 조건에 따라 부유 미립자를 제거한 결과 COD 기준 약 65%, DOC 기준 약 85% 이상의 수질 개선이 가능하였다. 동일한 조건에서 측정된 탁도의 경우 최대 1 NTU 미만으로 처리하지 않은 폐수의 탁도가 약 300NTU인 점을 감안할 때 약 99% 이상이 제거되었다.

응집 공정에서 미립자 표면의 전기적 특성인 제타 전위 측정에 의한 부유 미립자의 표면전위를 조정 매개 변수로 설정할 경우 폐수의 성상 변화에 따른 최적 응집조건을 설정하는데 적용될 수 있음을 확인하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) Van de ven, T. G. M. and S. G. Mason, 1976, The Microrheology of Colloidal Dispersion-IV: Paris of Interacting Spheres in Shear Flow, J. Colloidal Interface Sci., 57(105).
- 2) Osipow, L. I., 1977, Surface Chemistry : Theory and Industrial Application, Robert E. Krieger, New York, 120pp.
- 3) Werner Stumm & James J. Morgan., 1981 Aquatic Chemistry, 2 nd ed., John Wiley & Sons, Inc., 656pp.
- 4) Jia-Ming Chern., 1987, Simulation of Colloidal Destabilization with Metal Coagulants, Ph. D Thesis, University of Delaware., 15pp.
- 5) Paul C. Hiemenz., 1977, Principles of Colloid and Surface Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel., 360pp.
- 6) Hunter, R. J., 1981, zeta Potential in Colloid Science, Academic Press, London. 11pp.
- 7) Davis, J. A., R. O. James, and J. O. Leckie, 1978, Surface ionisation and complexation at the oxide/water interface. I. Computation of electrical double layer properties in simple electrolytes, J. Colloid Interface Sci. 63, 480-499pp.
- 8) Bishop, D. F., L. S. Marshal, T. P. O'Farrell, R. B. Dean, B. O'Connor, R. A. Dobbs, S. H. Griggs, and R. V. villiers, 1967, Studies on Activated Carbon Treatment, J. Water Poll. Con. Fed., 39, 188-203pp.
- 9) Walter J. Weber, JR., 1976, Physicochemical Processes For Water Quality Control, John Wiley & Sons, Inc., 61pp.