

PACl을 이용한 오염물질 제거 및 입자 특성에 관한 연구

문병현 · 김승현* · 이향인

창원대학교 환경공학과 · 경남대학교 공간환경시스템 공학부

Pollutant Removal and Characteristic of Floc by PACl Coagulation

Byung-Hyun Moon · Seung-Hyun Kim* · Hyang-In Lee

Dept. of Environ. Eng., Changwon National University.

**Dept. of Architectural, Civil and Environ. Eng., Kyungnam University.*

Abstract

This study is to investigate the floc structure and removal of turbidity and organic matter by PACl coagulation. The turbidity removal by PACl coagulation was obtained at larger pH range than alum coagulation. And the removal of organic matter was obtained at smaller pH range than that of turbidity. The organic matter was removed by the adsorption of $Al(OH)_3$ precipitates.

Floc structure was characterized by measuring fractal dimension and volume diameter using AIA and SALLS. Fractal dimension measured by AIA did not show the different characteristics of floc produced in sweep floc and charge neutralization region. Using SALLS, flocs in sweep floc region were found to be larger size and fractal dimension than flocs in charge neutralization region. As pollutant removal increased, larger fractal dimension and size of floc were measured. SALLS method was found to be more useful method to characterize flocs in coagulation than AIA method.

KEYWORDS : PACl, Coagulation, AIA, SALLS, Fractal Dimension

1. 서 론

급속한 산업화와 인구의 증가에 따라 환경오염이 심화됨으로 인해 상수원수의 수질이 점점 나빠지고 사람들의 건강에 대한 관심이 증대되면서 양질의 먹는 물을 요구하게 되었다. 이에 대해 대부분의 나라에서는 먹는 물의 수질기준을 강화시켜 가고 있는 추세이며, 이를 위해 상수원수의 수질관리와 효과적인 정수처리공정의 개발 및 개선이 필요하게 되었다.

정수처리공정은 일반적으로 응집-침전-여과-살균과정으로 구성되어 있고 응집공정은 이들 중 가장 중요한 공정중의 하나이다. 일반적으로 응집 공정의 효율은 탁도 제거율로 평가하였으나, 탁도는 물 속에 포함되어 있는 부유입자(floc)의 산란도로 그 양을 표시하는 간접적인 방법으로 응집 공정에서 발생하는 입자의 집합체인 floc의 크기 및 형태를 파악하기 어렵다. 응집공정에서 발생하는 floc의 크기 및 특성은 응집공정의 다음 단계인 침전 및 여과조작의 효율에도 큰 영향을 미치며, 침전 후 생성된 슬러지의 탈수성에도 중요한 인자이다¹⁾. 그러므로 floc의 크기 및 특성을 파악하는 것은 정수처리 효율을 증대시키기 위한 효과적인 운전 및 관리에 필요하다.

응집공정에서 발생하는 floc의 크기 및 형태는 원수의 성상, 응집제의 종류 및 운전조건에 따라 변화한다. Floc 형태는 응집제 이온 및 침전물과 원수에 함유된 입자가 결합하여 형성된 다공성의 불규칙한 형태의 느슨하게 연결된 집합체로 묘사될 수 있다. 최근에 불규칙적인 floc의 형태를 fractal dimension(d_f)을 이용하여 파악하고자 하는 연구²⁾들이 수행되고 있다. 입자의 d_f 를 측정하는데 이용되는 기술은 free-settling 시험에 의한 방법, Small Angle Scattering(SAS)등이 있다. Floc의 침강 속도를 측정하여 d_f 를 측정하는 Free-settling 방법³⁾은 floc의 침강 속도를 측정하기 위해 고도의 촬영 기술과 많은 수의 실험 결과가 필요하며 측정시 floc의 파괴 및 재구조화가 일어날 수 있다. 그리고 이 방법은

floc의 침강속도를 이용하여 d_f 로 변환시 오차를 내포하고 있다. SAS 방법은 대부분 1 μm 보다 작은 floc의 d_f 를 측정하는데 이용하는 기술이고 고가의 장비가 필요하다. 최근 발표된 Small Angle Laser Light Scattering (SALLS)을 이용한 d_f 측정 방법은 위에서 언급한 방법들의 한계점을 극복할 수 있는 기술로 알려져 있다^{4,5)}.

본 연구에서는 응집공정에서 발생하는 floc의 크기와 형태 특성을 조사하고 원수에 함유된 탁도 및 유기물 제거효율을 파악하고자 하였다. 본 연구에서 수행한 상수 원수는 낙동강 원수를 이용하였다. 응집제는 기존 정수장에서 폭 넓게 사용하고 있는 Polyaluminum Chloride (PACl)을 사용하였으며 pH, 응집제 주입량에 따른 탁도, UV₂₅₄, TOC 제거율을 pC-pH diagram으로 도식화하여 낙동강 원수의 최적 응집영역을 도출하고자 하였다. 또한 앞의 diagram을 바탕으로 다른 응집 조건에서 발생하는 floc의 특성을 Automatic Image Analysis (AIA)와 SALLS방법을 이용하여 floc의 크기와 d_f 를 측정하여 응집메카니즘을 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 Jar-test

본 실험에 사용한 jar-test는 국내의 연구에서 많이 사용되고 있는 Philpops & Birds사의 표준형과 같은 제원으로 제작하였다. 장치의 제원은 가로·세로 11.5 cm, 높이 21.5 cm이며 너비 3 cm, 길이 8 cm의 교반기와 시료의 분석을 용이하게 하기 위해 밑 부분에서 5cm에 시료 채취구를 설치하였다. 실험에 사용된 원수는 1999년 1월에서 11월에 취수한 낙동강원수를 사용하였고, 원수의 특성은 Table 1과 같다. 이때 UV₂₅₄는 여과후의 흡광도 값을 나타내었다.

실험은 6개의 jar-test에 PACl을 주입한 후 150 rpm에서 1분동안 급속교반을, 30rpm에서 20분 동안 완속교반을 실시하여 floc이

형성된 후 시료를 채취하여 floc의 형태를 측정하였고, 30분간 침전시켜 상정액의 수질을 분석하였다. 실험에 사용한 pH와 응집제 주입량의 범위는 각각 4~10, 1~100 mg/L로 조절하였다. 이때 pH의 조절은 0.2 N H₂SO₄, 0.2 N NaOH를 사용하였다.

이므로 채취하여 현미경 슬라이드 글라스에 조심스레 놓고, AIA를 사용하여 최대길이, 원주, 투영면적을 구하였다. 여기서 최대길이와 원주와의 관계로부터 1차 d_F를 측정하였고, 최대길이와 투영면적의 관계로부터 2차 d_F를 계산하였다. Floc 입자 분석 시 현미경의 배율은

Table 1 Water quality of raw water

Parameter	Range	Average
pH	7.20~8.5	7.35
Alkalinity(mg/L as CaCO ₃)	46~50	48
Turbidity(NTU)	10~20	16
UV ₂₅₄ (cm ⁻¹)	0.050~0.060	0.056
TOC(mg/L)	5.05~6.00	5.50
Volume diameter(μm)	16~18	16.5

2.2 floc의 특성 분석

응집과정에서 발생하는 floc의 특성을 floc의 크기 및 d_F로 나타내었다. 일반적으로 d_F는 다음 식으로 나타낼 수 있다^{6,7)}.

$$\begin{aligned}
 P &\propto L^{D_1} \\
 A &\propto L^{D_2} \\
 M &\propto L^{D_3}
 \end{aligned}$$

여기서 L은 floc 최대 크기를 나타내고, P는 원주, A는 투영면적, M은 무게를 나타낸다. D₁, D₂, D₃는 1차, 2차, 3차 d_F로 정의된다. D₁의 값이 1보다 클수록 floc의 형태가 불규칙하다고 할 수 있다. D₂의 값이 2에 접근할수록 floc의 형태가 원에 가깝고 D₃의 값이 3에 접근할수록 구형의 형태를 가진다. 즉 D₂와 D₃ 값이 작을수록 형태가 불규칙하고 밀도가 적은 floc으로 표현 할 수 있다. 1, 2차 d_F측정은 20분 완속교반 후 생성되는 floc을 스폰

200배로 하여 측정하였다. 3차 d_F측정은 SALLS 방법을 이용하였다. Floc의 형태 특성 즉 d_F는 빛의 투과 시 floc에 의해서 빛의 산란강도, I(Q), 사용한 빛의 파동의 함수, Q 와 밀접한 관계를 가진다. 이들의 관계는 다음 식으로 나타낼 수 있다^{4),8)}.

$$I(Q) \propto M^2P(Q)S(Q)$$

여기서 P(Q)는 floc을 구성하는 입자의 형상 인자 (form factor)를 나타내며 S(Q)는 입자간 구조인자 (interparticle structure factor)를 나타낸다. 위의 식에서 P(Q)는 대부분 상수이다. 그리고 원수의 입자의 크기가 측정시 사용한 빛의 파장보다 작은 경우에는 다음과 같이 나타낼 수 있다⁸⁾

$$I(Q) \propto Q^{-D_3}$$

SALLS 방법에 사용된 기기는 Malvern Mastersizer/E를 사용하였으며 5mV He-Ne laser 광원과 300 mm 렌즈를 이용하였다. Floc 채취는 20분 완속 교반후 jar testor의 시료 채취구에서 floc의 깨짐을 방지하기 위해 직접 측정셀에 채취하여 측정하였다.

2.3 수질분석

탁도 측정에 사용된 기기는 HF Scientific Inc. DRT 100B의 탁도계를 사용하였고, UV₂₅₄의 측정은 상정수의 시료를 0.45µm의 유리섬유여과기로 여과한 후, SHIMADZU-1201를 사용하여 UV 254 nm에서 측정하였다. TOC 측정은 SHIMADZU -5000A를 사용하였으며 검량선 작성은 C₈H₅KO₄와 Na₂CO₃, NaHCO₃을 표준용액으로 사용하였다. 알칼리도 측정은 0.02N의 황산을 사용하여 pH 4.3까지 중화하는데 필요한 황산의 양을 CaCO₃의 등가량(equivalent)로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Jar test를 이용한 응집실험

3.1.1 탁도 제거

낙동강 원수의 pH 및 주입량에 따른 탁도 제거율의 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

실험결과 상정수 pH 6.5~9, PACl 주입량 10~70 mg/L 범위에서 80%이상의 제거율을 나타내었고, pH 4~10, 주입량 10 mg/L이상의 넓은 범위에서 70%이상의 탁도제거율을 얻을 수 있었다. 이 영역은 부유 입자들이 Al(OH)₃ 침전물에 의해 흡착되는 sweep floc 영역이었다. Zeta potential 측정결과 pH 4.5와 주입량 20 mg/L에서 0에 가까운 값을 나타내어 이 부분이 charge neutralization 영역으로 나타났다. Fig.1에는 kaolin 조제수의 탁도를 alum을 이용해서 제거한 Amirtharajah의 실험결과와 비교하였다. 본 실험결과 PACl을 응집제로 사용함으로써 훨씬 넓은 pH에서 효율적으로 탁도를 제거할 수 있음을 알 수 있었다.

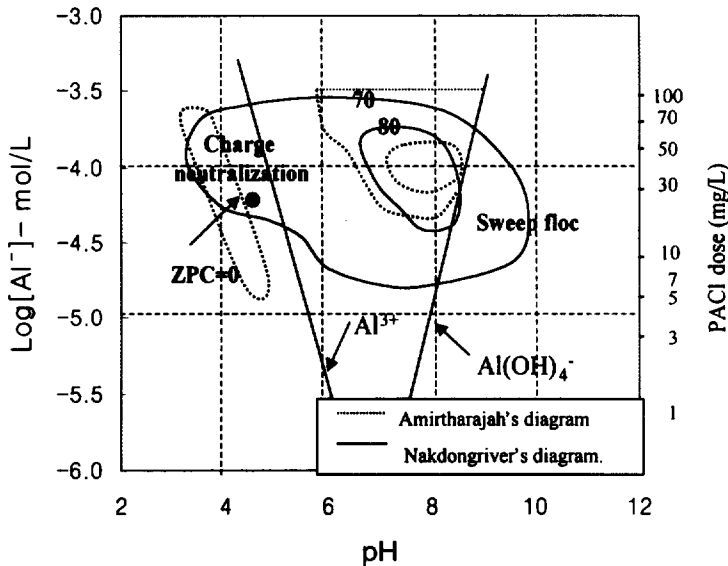


Fig. 1 The PACl coagulation for turbidity removal.

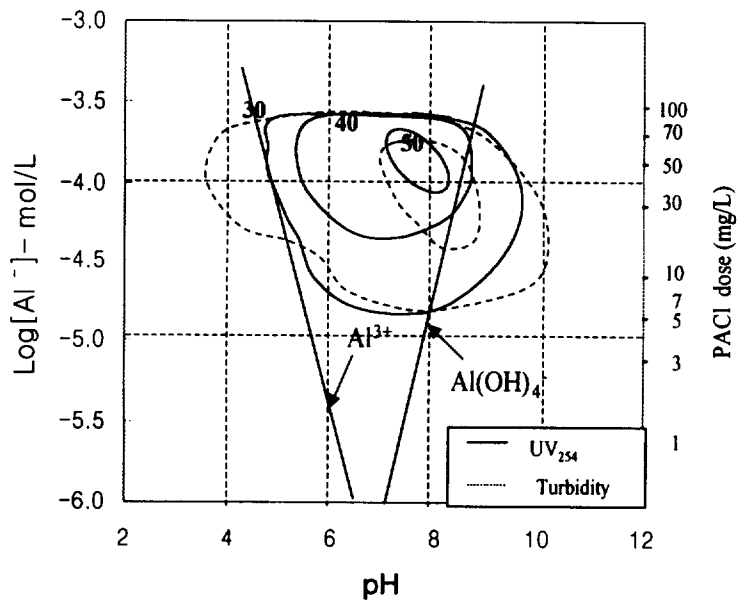


Fig. 2 The PACI coagulation diagram for UV₂₅₄ removal.

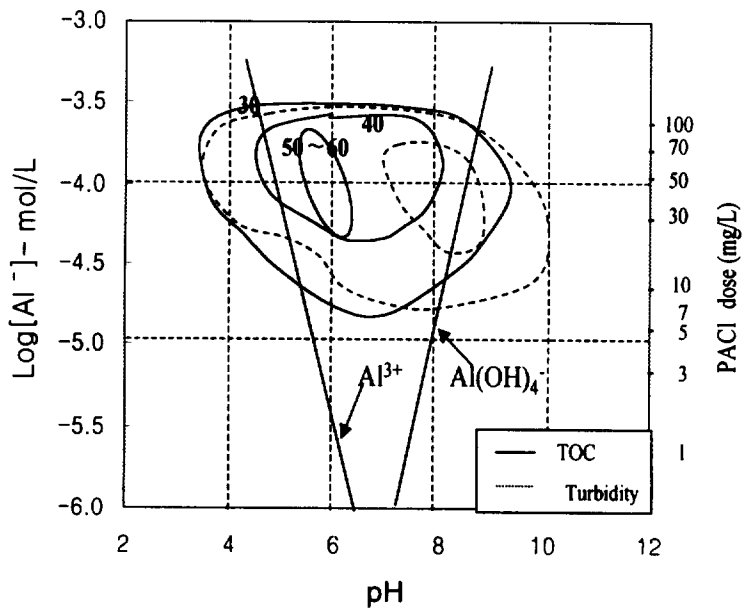


Fig. 3 The PACI coagulation diagram for TOC removal.

3.1.2 유기물 제거

응집 pH 및 응집제 주입량에 따른 유기물 제거율을 pC-pH 표에 나타난 결과를 Fig. 2, 3에 제시하였다. 실험결과 응집 pH 5.5~8, PACl 주입량 10 mg/L에서 40% 이상의 제거율을 나타내었다. 유기물 제거영역은 탁도 제거영역보다는 좁아졌다. 탁도 제거의 경우 pH 4~10의 넓은 범위에서 효율적으로 제거된 반면 UV₂₅₄의 경우 pH 5이하 9이상에서는 제거율이 20%대로 감소하였다. 유기물의 최적 제거영역은 Al(OH)₃ 침전물이 형성되는 영역과 일치하였다. 이는 유기물이 Al(OH)₃ 침전물의 흡착에 의해서 제거되는 것을 의미한다. TOC 제거도 UV₂₅₄와 유사하였으나 단지 낮은 pH에서 최적 영역이 나타났다.

3.2 Fractal dimension

응집 메카니즘이 상이한 sweep floc과 charge neutralization 영역에서의 입자의 특성을 비교하기 위하여 각 영역에서의 floc의 형상을 d_F로 측정하였다. Table 2는 d_F를 측정한 조건의 탁도, UV₂₅₄, TOC 제거율을 나타내었다.

3.2.1 AIA 방법

· 1차 d_F

AIA방법에 의해 sweep floc과 charge neutralization 영역의 입자의 최대길이와 원주를 log-log 좌표에 나타낸 결과를 Fig 4, 5에 제시하였다. 조사결과 sweep floc영역에서 분석된 317개 입자들의 1차 d_F와 charge

Table 2 Turbidity, UV₂₅₄, TOC removal efficiency at sweep floc and charge neutralization.

	pH	PACl dose (mg/L)	Turbidity (%)	UV ₂₅₄ (%)	TOC (%)
Sweep zone	6.7	50	80	37	46
Charge Neutralization	4.3	5	21	0	6

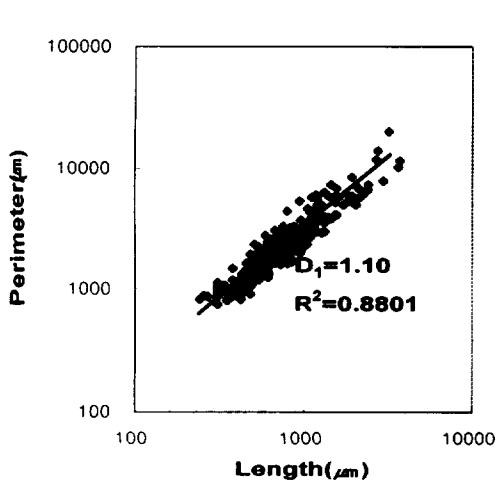


Fig. 4 1st fractal dimension(perimeter-length) for sweep floc.

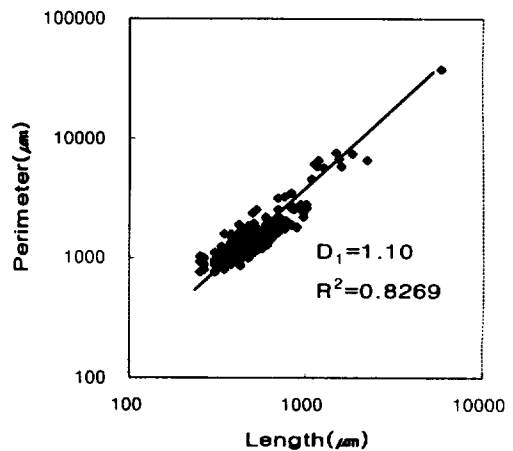


Fig. 5 1st fractal dimension (perimeter-length) for charge neutralization.

neutralization 영역에서의 267개 입자들의 1차 d_F 값은 1.10으로 똑같이 나타났다.

· 2차 d_F

1차 d_F 에서 측정된 동일한 floc을 AIA 방법을 이용하여 floc의 최대길기와 투영면적을 계산하여, log-log 좌표에 측정된 기울기로 2차 d_F 를 계산한 결과를 Fig. 6, 7에 제시하였다.

조사결과 sweep floc 영역에서의 D_2 값은 1.32로 charge neutralization영역에서의 D_2 값 1.37 보다 조금 낮게 측정되었다. 이는 sweep floc에 의해서 형성된 floc이 charge neutralization영역의 floc보다 불규칙한 형태를 나타내고 있는 것을 의미한다. 그러나 이들 사이의 차이가 크지 않았다.

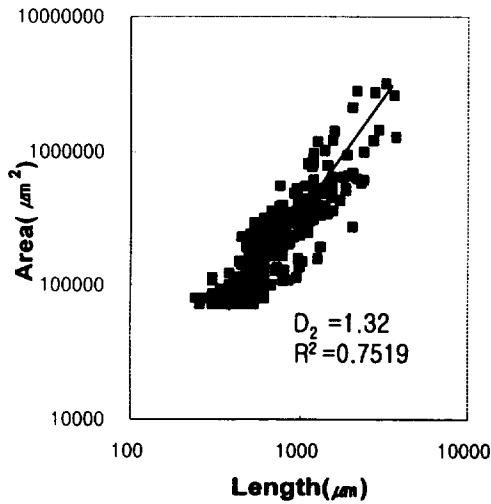


Fig. 6 2nd fractal dimension (area-length) for sweep floc.

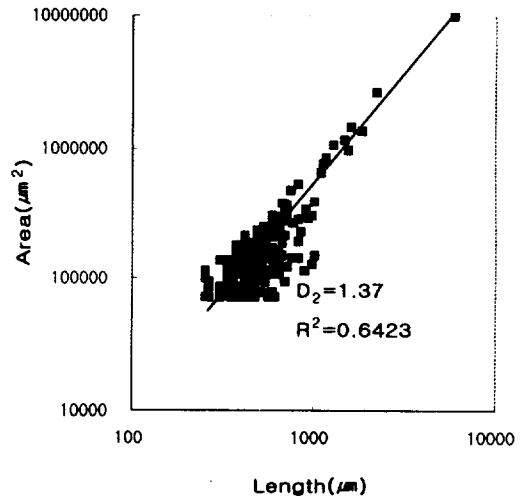


Fig. 7 2nd fractal dimension for charge neutralization.

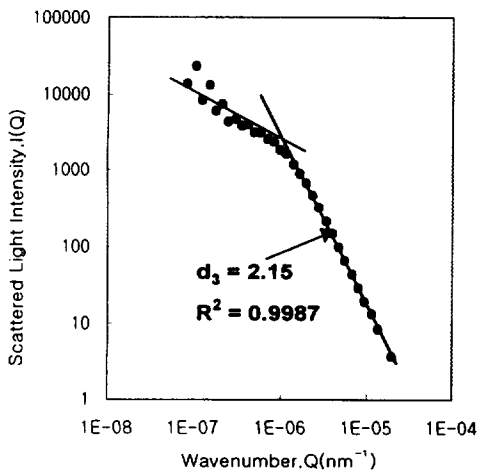


Fig. 8 3rd fractal dimension for sweep floc.

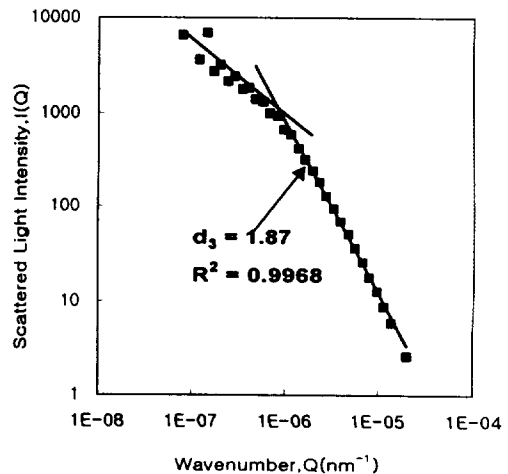


Fig. 9 3rd fractal dimension for charge neutralization.

3.2.2 SALLS방법

3차 d_F 는 SALLS방법을 이용하여 측정된 3차 d_F 값을 이용하여 floc의 특성을 평가하였다. Floc의 구조에 따른 빛의 산란강도, $I(Q)$ 와 사용한 빛의 파동의 함수, Q 의 관계를 Fig. 8, 9에 제시하였다.

Q 와 I 의 관계에서 Q 값이 클수록 I 값이 서서히 줄어들다가 Q 값이 10^{-6} 이상인 부분에서는 일정하게 감소되는 것을 볼 수 있다. 서서히 감소하는 부분을 Guineir 영역, 일정하게 감소되는 직선 영역을 fractal영역으로 구분할 수 있으며 일정하게 감소하는 부분을 이용하여 d_F 를 측정할 수 있다⁴⁾. Fig. 8과 9에 나타난 d_F 값은 5회 응집 실험을 수행하여 측정된 평균값을 나타내었다. SALLS방법은 AIA방법보다 높은 상관계수($R^2=0.99$)를 나타냈다. SALLS방법을 이용한 d_F 값은 sweep floc 및 charge neutralization영역에서 각각 2.15 (± 0.0525)와 1.87 (± 0.0488)이었다. Sweep floc영역에서의 floc의 d_F 값이 charge

neutralization영역의 d_F 값보다 크게 나타난 것으로 보아 sweep floc 영역의 floc이 조밀한 입자들로 형성된 특성을 나타내며 이러한 특성으로 밀도가 높은 floc이 생성됨을 알 수 있다.

Fig. 10에서는 낙동강 원수, sweep floc 및 charge neutralization 영역에서 floc의 크기 분포를 제시하였다. 원수의 입경분포는 10~20 μm 에서 대부분 밀집되어 있으며 평균 입경은 16.5 μm 였다. PACI을 주입하면서 floc의 크기는 증가하였다. Sweep floc과 charge neutralization 영역에서 측정된 평균 입자크기는 각각 92.77 μm , 35.96 μm 로 나타났다. 예상한 바와 같이 sweep floc영역의 floc이 큰 크기를 나타내었다. Fig. 1의 결과와 같이 sweep floc영역에서 charge neutralization 영역보다 높은 제거효율을 얻을 수 있었다. 그러므로 floc의 d_F 가 클수록 오염물 제거가 유리한 것을 알 수 있었다. 입자의 d_F 와 크기가 클수록 침전속도도 빨라지므로 효율적으로 오염물 제거율을 얻을 수 있었다. Floc의 특성을

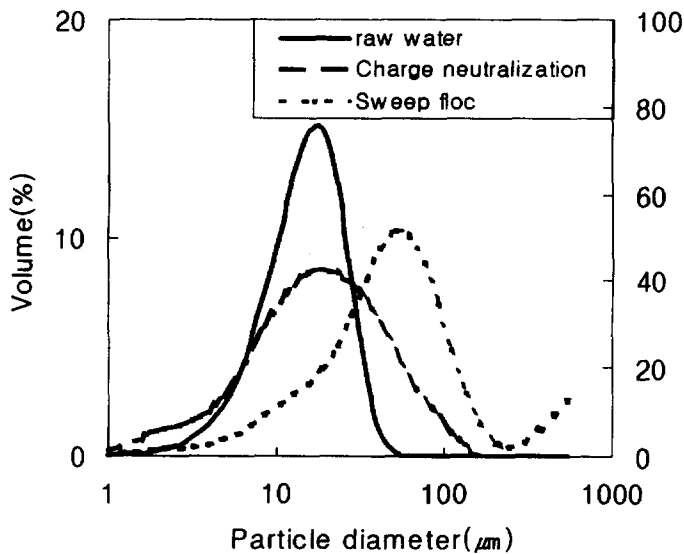


Fig. 10 Particle size distribution of raw water, sweep floc and charge neutralization.

평가하는데 사용한 SALLS 방법은 AIA방법에 비해 측정이 용이하고 측정시 floc의 재구조화 발생의 우려가 적고, 응집과정에서 발생하는 floc의 on-line 측정이 가능한 장점이 있었다.

3.3 pH 및 주입량에 따른 fractal dimension

SALLS 방법을 이용하여 pH 및 주입량에 따라 d_F 의 변화를 살펴 보았다. Fig. 11은 원수의 pH를 5~8로 먼저 조절한 후 응집제를 5, 10, 30, 50, 100 mg/L 주입하면서 변화하는 floc의 d_F 값을 나타냈다. 원수의 pH를 5로 조절한 후 응집제 주입량을 변화하여도 d_F 값은 1.90~2.0으로 비슷하게 나타났다. 응집 pH를 6으로 조절시에는 응집제 주입량이 50 mg/L까지는 증가되다가 100 mg/L에서는 더 이상 증가되지 않고 약간 줄어드는 경향을 보

였다. 응집 pH를 7로 조절시 주입량이 많을수록 d_F 값이 증가하였으나, 50 mg/L이상에서는 비슷한 값을 나타내었다. 다른 조건과 비교시 최대 d_F 값을 나타내었다. 원수의 pH를 8로 조절한 경우는 응집제 주입량이 30 mg/L까지는 증가되다가 그 이상에서는 약간 감소하였다. 전반적으로 응집제 주입량과 함께 d_F 값도 증가하였다. 그러나 응집제를 최적 주입량 이상으로 주입되었을 때는 d_F 값이 더 이상 증가하지 않거나 감소하였다. 최대 d_F 값은 응집 pH 7과 주입량 70mg/L에서 얻을 수 있었다. Fig 1에 의하면 탁도제거율은 상층수 pH6.5~9, 주입량 10~70mg/L의 범위에서 80% 이상의 제거율을 보였다. 이 영역은 d_F 값이 높은 영역과 일치한다. 그러므로 입자의 d_F 값이 높을수록 오염물 제거효율도 높다는 것을 알 수 있다.

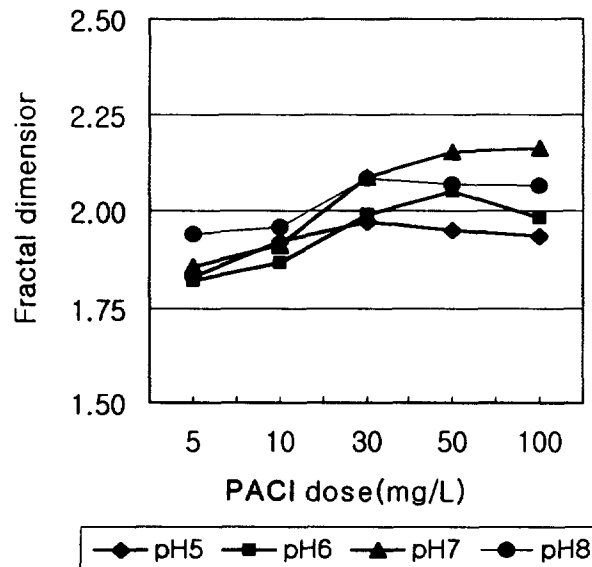


Fig. 11 pH and PACl dose effects on fractal dimension.

4. 결 론

응집 pH와 주입량에 따른 오염물제거 및 입자형상과의 관계를 파악하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Alum을 사용한 Amirtharajah의 실험결과와 PACl을 사용한 본 연구를 비교한 결과 PACl사용한 경우가 폭 넓은 pH에서 탁도를 효율적으로 제거할 수 있었다.
2. 유기물 제거 영역은 탁도 제거영역보다 pH 범위가 좁았고, 이 영역은 $Al(OH)_3$ 침전물의 흡착에 의한 것을 알 수 있었다.
3. AIA를 이용해서 산출한 floc의 1차 d_F 값은 sweep floc, charge neutralization 영역에서 비슷하게 나타났으며 또한 2차 d_F 값은 sweep floc, charge neutralization영역에서 각각 1.32, 1.37으로 나타나 sweep 영역의 floc이 불규칙한 형태를 보였으나 그 차이는 미미했다.
4. SALLS방법을 이용하여 3차 d_F 를 측정된 결과 sweep floc, charge neutralization영역에서 각각 2.15, 1.87로 나타났다. 이러한 결과는 sweep floc영역에서의 floc이 charge neutralization 영역에서의 floc에 비해 구형에 가까운 형태와 큰 밀도 특성을 가진 응집에 유리한 형태였음을 측정할 수 있었다.

사 사

본 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김상구 외 3인, 응집에 미치는 물리-화학 인자, 대한 상하수도 학회지, 제 11 권, 제 1호 (1997).
2. Mandelbrot, B. B., *The Fractal Geometry of Nature*, W. H. Freeman and Co., NY (1983).
3. Tambo, N. and Watanabe, Y., Physical aspects of flocculation I: The floc density function and aluminum floc, *Water Research*, Vol. 13, 409-419 (1979a).
4. Waite, T. D., Measurement and implication of floc structure in water and wastewater treatment, *Colloids and Surfaces*, Vol. 151, 27-41 (1999).
5. Jung, S. J., Amal, R., and Raper, J. A., Characterization of floc structure using small angle laser light scattering, in *Proceedings of 6th Int. symp. Agglomeration*, Nagoya, Japan, 785 (1993).
6. Logan, B. E. and Wilkinson, D. B., Fractal dimension and porosities of *Zoogloea ramigera* and *Saccharomyces cerevisiae* aggregates, *Biotechnol. Bioeng.*, Vol. 38, 389-396 (1991).
7. Logan, B. E. and Kilips, J. R., Fractal dimension of aggregates formed in different fluid mechanical environment, *Water Research*, Vol. 29, No. 2, 443-453 (1995).
8. Spicer, P. T. et al., Effect of shear schedule on particle size, density, and structure during flocculation in stirred tank, *Powder Technology*, Vol. 97, 26-34 (1998).