

## 이중응집이 응집공정에 미치는 영향

### Effects of Dual-Coagulant Performance

김희근<sup>1,\*</sup> · 문병현<sup>1</sup> · 김승현<sup>2</sup>

Hee-Geun Kim<sup>1,\*</sup> · Byung-Hyun Moon<sup>1</sup> · Seung-Hyun Kim<sup>2</sup>

1 창원대학교 환경공학과

2 경남대학교 토목환경공학부

(2004년 12월 2일 논문 접수; 2005년 1월 28일 최종 수정논문 채택)

#### Abstract

This research is to investigate the effect of the dual coagulant using inorganic coagulants( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ) and polymer on the coagulant process. Jar-test was conducted by using Kaolin injected raw water. PDA(Photometric Dispersion Analyzer) equipment in order to analyze the size of the particles and the characteristics of the shapes. The change in the rate of sample ores' residual deposited after coagulants were also compared.

According to the result derived from this experiment, the concentration of inorganic coagulant reduced 50% and the residual was lower by using dual coagulants compared to using single coagulant. However the dual coagulant required sufficient mixing time, and affected particle characteristics, with the effect of the injection order of coagulants, the simultaneous injection of inorganic coagulant and polymer showed the most effective in the particle removal.

**Key words:** Dual Coagulant, Al(III) coagulants, Floc size, Fractal dimension

**주제어:** 이중응집, 염화제이알루미늄, 입자 크기, 입자 형태

#### 1. 서 론

일반적으로 상수 및 하·폐수의 처리는 상수 및 하·폐수 속에 함유된 부유성 또는 용존성 오염물질을 화학적·생물학적 방법을 이용하여 오염물질의 분리가 용이하도록 입자상 물질로 변환시켜 고액분리하

여 목표수질을 달성하게 된다. 이 중 입자상 물질의 집합체인 floc의 형태 특성은 후속공정과 밀접한 관계를 가지며 처리수질에 지대한 영향을 미치게 된다. 상수 및 하·폐수의 처리시설의 건설이 증가되고 목표수질이 엄격해지는 추세에 따라 보다 효율적인 처리 방법이 필요하게 되며 이를 위해서는 고액분리와 밀접한 관계를 가지는 입자상 물질의 집합체인 floc의

\*Corresponding author Tel: +82-55-279-7569, FAX : +82-2-579-7213, E-mail: hegni@changwon.ac.kr (Kim, H.G.)

형태 특성에 대한 연구는 중요한 연구 과제라 할 수 있다.

지금까지 일반수처리 시설에서 운영하는 응집 공정을 살펴보면 알루미늄과 철염을 중심으로 한 무기응집제가 가장 널리 이용되고 있으나, 무기응집제의 파잉 투입이나 부적절한 응집조건으로 인하여 처리수질이 양호하지 않고 다량의 슬러지가 발생하는 등의 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 여러 가지 방법들이 연구되고 있는데 최근 고분자응집제를 같이 사용함으로써 처리효율을 증대시킬 수 있다는 연구가 발표되고 있다(주 등, 2003).

일반적인 응집은 높은 분자량의 고분자응집제를 반대로 대전된 부유물에 적용시켜 이용되어진다. 그러나 이단응집에서는 둘 또는 그 이상의 응집제를 순차적으로 주입시켜 응집과정에 있어 시너지 효과를 만들어내게 된다.

최근 수처리 또는 하·폐수처리에 있어서 수중의 입자상 오염물질의 응집효과를 개선시키기 위해 이중으로 고분자응집제를 주입하는 시스템이 종종 보고되고 있다(Yu 등, 1993).

일부 국내 연구에서도 성질이 다른 응집제를 혼합하여 적용한 이단응집에 대한 연구가 발표되고 있는데 PACl(polyaluminum chloride)과 polyamine계 응집제를 혼합하여 응집제의 최적주입량이나 최적주입조건 등에 관한 연구, alum과 함께 고분자응집제를 응집보조제로 사용하여 응집제의 최적주입시점, alum 사용량의 감소에 대한 연구 등이 이루어졌다(주 등, 2003; 이 등, 1998). 국외의 경우 이단응집을 사용하여 응집처리 효율을 증대시키고 또한 슬러지의 개량에 있어서도 특성이 상이한 두 종류의 고분자를 혼합 사용하여 이중개량하는 방법으로 탈수성을 향상시키려는 연구들이 발표되고 있다(Ammary, 1995; Pan, 1999; Glover 등, 2000; Lee 등, 2001; Watanabe 등, 1999). 응집 및 슬러지 개량에 사용된 응집제의 종류, 농도, 그리고 각기 다른 응집제의 주입순서에 따라 응집처리의 결과가 달라지고 최적의 응집효율을 나타내는 시점 역시 달라진다고 발표하였다. 이러한 이단

응집의 다양한 사용에도 불구하고 여전히 이중응집에 대한 메카니즘의 규명에 대한 이해가 부족할 뿐 아니라 이에 관한 연구가 활발히 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 무기응집제( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )와 양이온계 고분자 응집제를 사용하여 단독응집 과 이단응집시 생성되는 입자의 크기변화 차이를 관찰하였으며 이와 병행하여 생성된 입자의 형태특성이 응집효율에 어떠한 영향을 미치는지를 살펴보기 위하여 Fractal Dimension 값을 관찰하였다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2.1. 현탁액의 제조 및 응집제

조제수는 105°C에서 2시간 이상 미리 건조시킨 카울린 분말(Junsei Chemical Co.) 20g과  $NaHCO_3$  1g을 취한 후 1/ 비이커에 취하고 충분히 녹인 후 5시간 이상 방치한 후 사용하였다. 원수의 특성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 응집제

무기응집제는  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  2g/L로 조제하여 사용하였으며 양이온계 고분자 응집제는 Allied Colloids Ltd.(현재 Ciba Speciality Chemicals, UK)에 의해 제공된 poly(diallyldimethyl-ammonium chloride)를 사용하였으며 그 특징은 Table 2에 나타내었다. 양이온성 고분자 응집제는 0.2%로 만든 후 희석하여 사용하였으며 수화현상을 방지하기 위하여 실험할 때마다 제조 하여 사용하였다.

### 2.3. 응집실험(Jar-test)

응집실험은 Jar-test(Phipps & Bird stirrer)를 이용하여 실시하였다. 단일 응집제를 사용한 경우는 응집제 주입 후 급속교반 2분(150rpm) 완속교반 15분(45rpm) 실시하였으며 이중응집실험은 무기응집제 주입 후 150rpm에서 1분간 급속 교반한 후 유기성고

Table 1. Properties of the raw water

pH	Alkalinity as $CaCO_3$ (mg/L)	Turbidity (NTU)
7.8	40~50	20

Table 2. Characteristics of the polymer

% cation	molecular mass	diameter(nm)
100	3~4 × 10 <sup>4</sup>	70

\*The dimensions of the polymer in 0.5M NaCl were quoted from Lee (1991).

**Table 3.** Symbols for tests with different coagulant injection order

무기응집제 주입 후 고분자 응집제를 주입 한 경우	Al(III) + Polymer
고분자 응집제 주입 후 무기 응집제를 주입한 경우	Polymer + Al(III)
무기응집제와 고분자응집제를 동시에 주입한 경우	Al(III) = Polymer

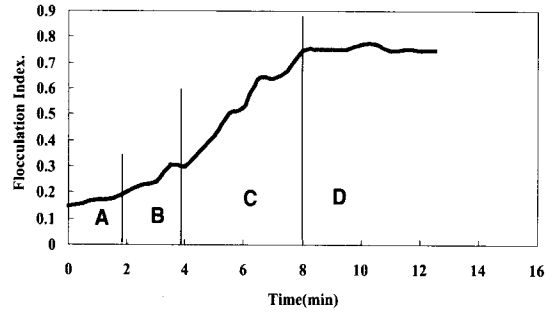
분자 응집제를 주입하여 1분간 급속 교반 후 15분간 완속교반 하였으며 침전시간은 30분으로 동일하게 적용하였다. 또한 이중응집에서 주입순서에 따른 영향을 살펴보기 위하여 유기성 고분자 응집제를 먼저 주입한 경우와 무기응집제와 유기성 고분자 응집제를 동시에 주입한 경우를 비교하였다. 응집제 주입순서에 따른 기호는 **Table 3**에 나타내었다.

#### 2.4. 플러 형성 및 Fractal dimension 측정

응집과정에서 입자특성의 변화는 플록의 크기와 형상을 중심으로 조사하였다. floc의 크기변화는 PDA(Photometric Dispersion Analyzer)를 이용하여 측정하였으며 입자 형상은 동일한 기기로 측정하여 Fractal dimension 값을 계산하여 나타내었다.

PDA 장치는 조제수 측정에 앞서 우선 증류수를 흘려보낸 후 DC(Steady component) 값은 '10', RMS(Root mean square) 값은 '0'으로 조정하였다. 조제수에 응집제가 투입된 초기에는 높은 탁도값을 나타내지만 입자가 거의 형성되지 않기 때문에 Ratio 값은 작게 나타난다. 하지만 응집제를 주입한 후 플록이 형성되면서 크기가 증가하면 제한된 단면적에서 투과되는 빛의 양이 플록에 의해 분산 또는 흡수되어 감소함에 따라 Ratio 값은 증가하게 되고 DC 값은 감소한다. 이렇듯 PDA에서 측정되는 값 중 Ratio 값은 입자의 응집상태에 따라 민감한 반응을 나타내므로 'Flocculation Index(FI)' 로 사용 할 수 있다(Kam 등, 2002). **Fig. 1**에 응집과정을 FI 값으로 나타냈다. 이 그림에 의하면 응집과정은 4영역으로 구분된다.

A영역은 입자가 불안정화될 정도의 충분한 양의 응집제가 흡착되지 않아 입자가 충돌을 하더라도 응집이 되지 않은 시간까지로 시간에 따른 Flocculation Index의 변화가 거의 나타나지 않으며 B영역에서는 Flocculation Index의 증가가 나타나기 시작하여 응집



**Fig. 1.** Typical flocculation curve(Fe(III); 5mg/L, Kaolin solution; 20NTU).

이 시작되는 시간임을 알 수 있다. C영역에서는 응집속도가 일정하여 Flocculation Index는 직선적으로 증가함을 보이고 있다. 마지막으로 D영역은 많은 양의 응집제의 흡착으로 인해 응집속도가 감소하고 Flocculation Index는 거의 일정한 값에 도달함을 알 수 있다(Kam 등 2002).

Fractal dimension은 Small Angle Laser light Scattering(SALLS) method를 사용하여 분석하였다. SALLS 방법에 따르면 floc의 형태특성, 즉 fractal dimension은 빛의 투과 시 floc에 의한 빛의 산란강도  $I(Q)$  및 사용한 빛의 파동의 함수  $Q$ 와 밀접한 관계를 가진다. 이들의 관계는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

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

Floc의 구조에 따른 빛의 산란강도  $I(Q)$ 와 사용한 빛의 파동의 함수  $Q$ 의 관계를 log-log 그래프에서 직선 영역의 기울기를 구함으로써 Fractal dimension을 측정하는 방법은 floc의 파괴 없이 신속하게 측정이 가능하다고 발표되고 있다(Guan 등, 1998; Bushell 등, 2002).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 응집제의 단독 사용

이중응집을 실시하기 위한 예비실험은 Al(III)과 양이온성 고분자 응집제를 단독으로 사용한 경우의 입자변화를 측정하여 **Fig. 2, 3**에 나타내었다.

무기응집제를 사용한 경우를 살펴보면 응집제의 농도가 40mg/L 이상일 때는 거의 입자를 형성시키지

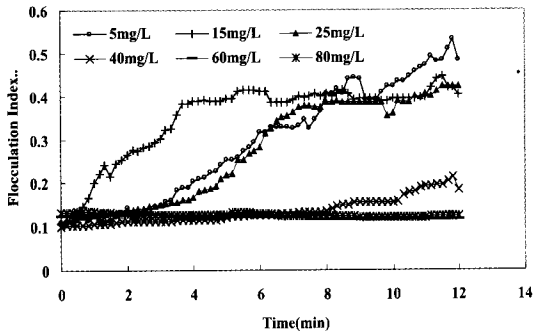


Fig. 2. Variation of Flocculation Index of inorganic coagulation.

못하였다. 그리고 응집제의 농도에 따라 입자가 형성되는 시간에 차이를 나타내고 있는데 15mg/L을 주입한 경우가 가장 빠른 시간에 입자를 형성하였으며 크기 또한 크게 나타났다. 이때의 잔류탁도 역시 2.6NTU로 가장 양호한 결과를 나타내었다.

Fig. 3을 살펴보면 양이온성 고분자 응집제의 경우 0.07mg/L 일 때 가장 양호한 플럭을 형성하여 양이온성 고분자 응집제 단독으로 사용한 경우 0.07mg/L을 최적주입 농도로 결정하였다.

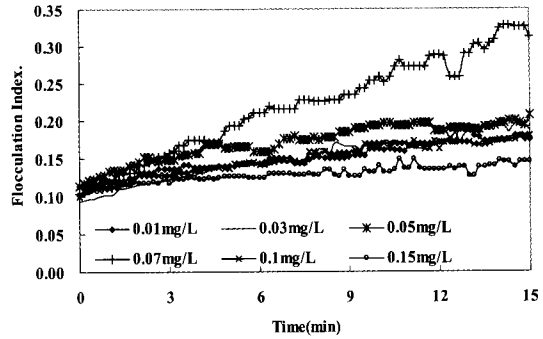
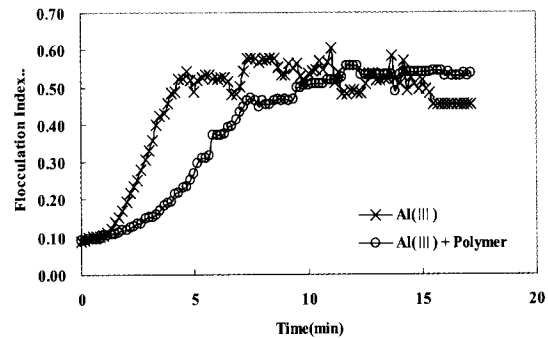


Fig. 3. Variation of Flocculation Index of cationic organic polymer.

### 3.2. 최적주입 농도에서의 이중응집

단독응집에서 구한 최적주입 농도에서 무기응집제와 양이온성 고분자 응집제의 이중응집에 대한 실험을 실시하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 살펴보면 무기응집제를 단독으로 사용한 경우가 이중응집을 한 경우보다 큰 플럭을 만들었다. 무기응집제를 이용한 단독응집에서 약 5분 내에 반응이 일어나 플럭을 형성하였지만 이중응집을 한 경우는 약 8분이상이 소요되어 단독응집보다 좋지 못한 결과를 나타내었다. 그러나 일정한 크기까지 성장한 플럭(응집곡선의 D영역)의 FI값을 살펴보면 단독응집일때 0.51 이중응집일때 0.53의 FI값을 나타내어 비슷한 크기를 나타내었다. 또한 형성된 입자의 형태특성을 나타내는 fractal dimension값을 살펴보면 무기응집제의 단독주입의 경우 1.50의 값을 나타내어 이중응집의 1.45보다 큰 값을 나타내었다. 잔류탁도의 경우 1.80과 1.74NTU로 별다른 차이를 나타내지 않은 이유는 입자가 충분한 크기로 형성될 수 있는 완속교반 시간이 주어졌기 때문으로 판단된다. 탁도의 가장 효율적인 제거는 (+)로 하전된 금속 침전물의 표면에 적당한



조건

탁도: 20NTU, 급속교반 2분(150rpm), 완속교반 15분(45rpm),  
pH 7.8, 알칼리도: 40mg/L(as CaCO<sub>3</sub>)  
AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 15mg/L, Polymer 0.07mg/L

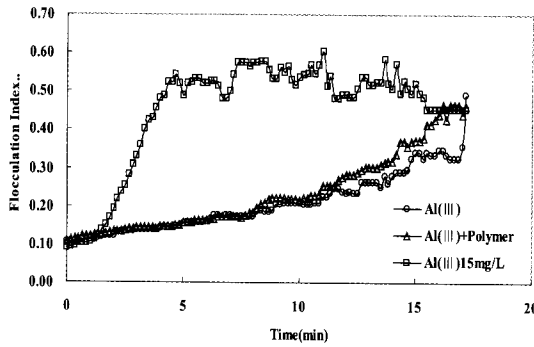
	탁도(NTU)	Fractal Dimension
Al(III)	1.80	1.50
Al(III) + Polymer	1.74	1.45

Fig. 4. Comparison of Flocculation Index of single and dual coagulation.

고분자응집제가 흡착될 때 얻어진다. 만약 초과 고분자응집제가 있다면 기존의 흡착층에 2차고분자 흡착을 일으켜 금속 침전물의 부착을 방해하는 표면을 형성한다(신 등, 1997). 결국 잉여의 고분자응집제는 flocc을 불안정하게 만드는 것으로 보인다.

### 3.3. 무기응집제의 농도를 50% 저감시킨 경우

기존의 이중응집에 관한 연구를 살펴보면 무기응집제와 고분자 응집제를 이용한 이중응집의 결과는 무기응집제의 농도를 50%까지 줄일 수 있다는 결과를 나타내었다(Yu 등, 1993; 이 등, 1998; Ammary,



조건

탁도: 20NTU, 급속교반 2분(150rpm), 완속교반 15분(45rpm),  
pH 7.8, 알칼리도: 40mg/L(as CaCO<sub>3</sub>)  
AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 7mg/L, Polymer 0.07mg/L

		탁도(NTU)	Fractal Dimension
Al(III)15mg/L		1.80	1.50
Al(III)	Al(III)	2.21	1.47
7mg/L 주입	Al(III) + Polymer	2.08	1.50

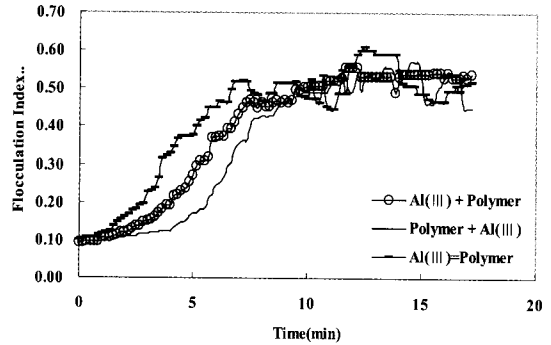
Fig. 5. Flocculation Index with half the original concentration used for inorganic coagulation.

1995: Pan 등, 1999). 이에 위에서 실시한 동일한 조건에서 무기응집제의 농도를 절반으로 줄여 입자의 형성을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

무기응집제의 농도를 15mg/L로 한 단독실험에서는 입자응집곡선이 4영역으로 뚜렷이 구분되었지만 무기응집제의 농도를 절반으로 줄인 경우는 완속교반이 끝날 때까지 입자의 형성이 계속되었다. 입자형성 시간면에서는 이중응집이 매우 불리하게 나타났지만 최종적인 입자형성결과를 보면 FI값이 거의 비슷하게 나타나고 있으며 탁도값 역시 1.80NTU와 2.08NTU로 비슷한 값을 나타내고 있다. 또한 입자의 형태특성을 나타내는 fractal dimension값 역시 1.50으로 비슷한 형태를 나타내어 무기응집제의 농도를 절반으로 줄인 경우에도 충분한 시간이 주어진다면 그 효과를 나타내었다.

### 3.4. 응집제 주입 순서에 따른 영향

이중응집에서 응집제 주입순서가 입자형성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 양이온성 고분자 응집제를 주입하고 무기응집제를 주입한 경우와 무기응집제와 양이온성 고분자 응집제를 동시에 주입하여 입자



조건

탁도: 20NTU, 급속교반 2분(150rpm), 완속교반 15분(45rpm),  
pH 7.8, 알칼리도: 40mg/L(as CaCO<sub>3</sub>)  
AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 15mg/L, Polymer 0.07mg/L

		탁도(NTU)	Fractal Dimension
Al(III) + Polymer		1.74	1.45
Polymer + Al(III)		2.00	1.43
Al(III) = Polymer		1.67	1.80

Fig. 6. Flocculation Index for different coagulant injection orders.

형성을 비교하였다.

이중응집에서 주입순서에 따른 입자형성특성을 살펴보면(Fig. 6) 무기응집제와 양이온성 고분자 응집제를 동시에 주입한 경우가 가장 빠르게 입자가 형성되었으면 다음으로 무기응집제를 먼저 주입한 경우, 마지막으로 양이온성고분자 응집제를 먼저 주입한 경우의 순으로 입자가 형성되었다. 입자가 형성되는 순서에 따라 탁도값 역시 동시에 주입한 경우가 1.67, 무기응집제를 먼저 주입한 경우가 1.74로 나타났으며 양이온성 고분자 응집제를 먼저 주입한 경우 가장 좋지 못한 잔류탁도값을 나타내었다.

동시에 주입한 경우에 fractal dimension값이 1.80으로 가장 큰 값을 나타내어 입자형성도 빠르고 침전에 유리한 형태를 나타내었고 다음은 잔류탁도 순서와 같이 무기응집제를 먼저 주입한 경우, 마지막으로 양이온성 고분자 응집제를 주입한 순으로 나타났다. Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O를 사용하여 이중응집을 실시한 실험과 유사한 결과를 나타내었으면 이러한 영향은 응집제의 급속시간과 상관있다는 결과를 발표하였다(Bashaar 등, 2004). 분자량이 큰 유기성고분자의 경우 응집은 폴리머를 주입하는 즉시 일어나지 않는다. 가

교작용과 정전기적 Patch 모델에 있어 응집이 일어나기 위해서는 입자에 폴리머가 흡착되어 충분히 불안정화가 이루어진 후 입자간 충돌이 일어나기 때문(김, 2002)에 무기응집제와 유기고분자응집제의 급속 교반시간이 가장 길게 적용된 경우(동시주입)가 가장 큰 fractal dimension을 값을 나타내어 침전에 유리한 플럭을 만들어 낸 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

무기응집제( $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ )와 양이온성 고분자 응집제를 사용한 이중응집 실험에서 입자크기와 입자의 형태특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무기응집제와 양이온성 고분자 응집제 모두 최적주입량이 존재하였으면 그 농도를 넘어서면 입자형성이 거의 일어나지 않아 응집제의 과잉주입은 응집 과정에 좋지 못한 영향을 나타내었다.
2. 단독응집실험에서 결정된 최적주입농도에서의 이중응집은 별다른 효과를 나타내지 못하였고, fractal dimension 값이 더 낮게 나타나 침전에 불리한 입자를 형성함을 알 수 있었다.
3. 단독응집에서 결정된 무기응집제 농도 절반만을 이용한 이중응집에서는 입자가 최대까지 성장하는 시간이 단독응집이 이중응집보다 훨씬 짧게 걸렸지만 완속교반 15분이 완결되는 시점에서는 비슷한 크기까지 성장하였다. 또한 동일한 fractal dimension 값을 나타내어 충분한 완속교반이 이루어지면 무기응집제의 양을 절반으로 줄일 수 있었다.
4. 양이온성 고분자 응집제를 사용한 이중응집에서 응집제 주입순서에 따른 입자형성을 관찰한 결과 무기응집제와 양이온성 고분자 응집제를 주입한 경우가 가장 빠른 시간내에 최대크기의 입자를 형성하였으면 fractal dimension 값 역시 가장 크게 나타나 동시에 주입하는 경우가 그 외의 조합보다 유리함을 알 수 있었다.

#### 사 사

본 연구는 경남대학교 연안역 폐자원 및 환경연구센터에 의하여 지원되었으며 이에 감사의 뜻을 표함

니다.

#### 참고문헌

- 김대경 (2002) 무기 및 유기응집제에 의한 수중 휴믹산의 응집특성, 제주대학교 환경공학과.
- 이화자 외 2인 (1998) 정수공정 개선을 위한 유기성 Polymer의 사용, *한국환경과학회지*, 7(2), pp. 217-221.
- 주득중 외 6인 (2003) "정수처리를 위한 혼합응집제의 적용", *한국물환경학회지*, 19(1), pp. 59-66.
- 신명철, 최상준, 이석훈, 신준호, 박이순(1999) 고분자응집제를 이용한 상수처리의 효율 향상, *대한환경공학회*, 19(8), pp. 1043-1050.
- Ammary, B.Y. (1995) Flocculation Kinetics using dual coagulants: Effects of temperature, addition sequence, rapid mixing, and sulfate, ph.D. thesis, Iowa State University.
- Bashaar Y. Ammary, John L. Cleasby, (2004) Effect of addition sequence on dual-coagulant performance., *Journal AWWA* 96(2).
- Bushell, G. C. et al. (2002), On techniques for the measurement of the mass fractal dimension of aggregates, *Advances in Colloid and Interface Science*, 95, pp. 1-50
- Glover, S. M., et al. (2000) Bridging flocculation studied by light scattering settling, *Chemical Engineering Journal*, 80, pp. 3-12.
- Guan, J., Waite, T.D., Amal, R (1998) Rapid determination of fractal structure of bacterial assemblages in wastewater treatment - Implications to process optimization, *Wat. Sci. Tech.*, 38(2), pp. 9-15.
- Lee, C.H. and LIU, J.C. (2001) Enhanced sludge dewatering by dual polyelectrolytes conditioning, *Water Research*, 34(18), pp. 4430-4436.
- SANG-KYU KAM, JOHN GREGORY(2001) "The Interaction of humic substances with cationic polyelectrolytes" *Wat. Res.* 35(15), pp. 3557-3566
- Sang-Kyu Kam, Dae-Kyoung Kim, Chang-Seong Moon, BYung-Churl Ko, and Min-Gyu Lee (2002) Flocculation Characteristics of Kaolin Suspensions in Water by Cationic Polyelectrolytes, *J. of the Environmental Sciences*, 11(2), pp. 93-102
- Yu, X. and Somasundaran, P(1993) Enhanced flocculation with double flocculants, *Colloids Surfaces*, 81, pp. 17-23.
- Pan., J.R., et al. (1999) Evaluation of a modified chitosan biopolymer for coagulation of colloidal particles, *Colloids and Surfaces.*, 147, pp. 359-364. 1999.
- Watanabe, Y., Kubo, K. and Sato, S. (1999) "Application of Amphoteric Polyelectrolytes for Sludge Dewatering", *Langmuir.*, 15, pp. 4157-4164.