

OB1 휴믹산의 응집에 미치는 pH, 입자 및 이온강도의 영향

감상규*, 김대경, 허철구, 이기호, 이민규¹
제주대학교 해양과학부, ¹부경대학교 화학공학부

1. 서 론

휴믹질은 용존 유기물의 50-80%를 차지하며(Thurman, 1985), 카르복실기, 알코올성 및 페놀성 수산기, 케토(keto)기, 키노이드(quinoid) 기능기 등을 가지고 있는 복잡하고 이질적이며 난분해성의 물질로서 용액의 pH에 따라 양성자가 첨가 혹은 이탈되며, 분자량은 수백에서 수십만의 광범위한 범위를 가지고 있으며 자연수 중에는 풀빅산(fulvic acid)과 휴믹산(humic acid)이 대부분을 차지하고 있다(Vik과 Eikebrokk, 1989). 이들이 수중에 존재하면 염소처리시 발암성과 변이원성을 유발하는 소독부산물을 생성하는 등 여러 가지 악영향을 나타나게 된다.

수 중 유기물을 제거하기 위해 여러 가지 공정이 사용되지만 가장 일반적인 공정은 응집공정이고, 계속적으로 여과, 침전 또는 부상 공정이 수반된다. 수 중 유기물은 일반적인 수 중 pH(6-8)에서 음이온을 띠므로 황산 알루미늄(alum), 염화 폴리알루미늄(PAC) 같은 무기응집제 또는 양이온 고분자전해질 같은 유기응집제 등의 양이온 응집제와 강하게 상호작용하여 응집반응을 나타낸다.

본 연구에서는 응집제로서 수중의 무기 및 유기 응집제를, 응집모니터로서 연속적인 응집상태를 모니터링 하기 위해 Gregory와 Nelson(1986)에 의해 개발된 광학 모니터를 사용하여 수 중 휴믹질중 대부분을 차지하고 있는 휴믹산에 대해 pH, 입자 및 이온강도 등의 영향을 검토하였다.

2. 재료 및 방법

휴믹산은 Aldrich 사의 휴믹산을 사용하여 25 mg/L로 조제하였고, 입자는 Aldrich 사의 kaoline 및 montmorillonite를 사용하여 35 NTU로 조제하였다. 용액의 pH는 5, 7 및 9로 조제하였다. 이온강도는 NaCl, MgCl₂ 및 CaCl₂를 사용하여 0.5 mM로 조제하였다. 응집제는 무기응집제로서 alum 및 PAC를 사용하였으며, 유기응집제로는 Allied Colloids Ltd.의 전하밀도 및 분자량이 다른 4 종을 사용하였다.

응집실험은 일정한 온도로 유지되어 있는 항온수조(20±1℃)에 놓여있는 300 ml pyrex 비이커에 휴믹산 용액 (25mg/L, pH7) 200mL를 취하고, 여기에 일정량의 응집제를 가한 후 비이커 바닥으로부터 10mm에 놓여있는 single flat blade(6.7mm x 7mm x 1mm thick)로 급속교반(200rpm, G=852s⁻¹) 1분, 완속교반(50rpm, G=106s⁻¹) 15분 수행하여 나타내는 응집상태를 microtube pump (Eyla MP-3N, Japan)를 이용하여 내경 2.65mm 인 투명 PVC tube를 통해 15ml/min의 유량으로 연속적으로 통과시키면서 PDA(PDA

2000(Rank Bros Ltd, England)를 통해 on-line 모니터링 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 휴믹산의 응집에 미치는 pH의 영향

휴믹산 용액의 응집에 미치는 pH의 영향을 응집제의 최적주입량에서 살펴보면 pH 7에서 가장 큰 값을 보였고, 다음으로 pH5, pH9의 순으로 감소함을 볼 수 있었다. 이는 사용된 응집제 및 휴믹산의 특성 즉, pH에 따라 생성되는 응집제의 이온종, 가수분해 및 휴믹산의 음이온으로서의 해리정도에 따른 차이 때문인 것으로 사료된다.

3.2 휴믹산의 응집에 미치는 입자의 영향

휴믹산이 단독으로 수중에 존재하는 상황보다, 휴믹산(25mg/L)과 점토 kaoline, montmorillonite 현탁액이 수중에 공존하였을 때 같은 양의 응집제를 주입하였어도 Flocculation Index 값이 더 증가하였고, 지체시간(Lag time)이 짧아지는 것을 볼 수 있으며, montmorillonite와 휴믹산이 공존할 때 kaoline과 공존할 때보다 더 높은 Flocculation Index 값을 나타내고 있다.

응집제의 최적주입량에서 휴믹산의 제거율을 살펴 보면 휴믹산이 단독으로 존재할 때보다 점토와 공존할 때의 제거효율이 더 높게 나타났고, 점토입자 사이에서는 montmorillonite의 공존이 존재할 때 kaoline과 공존할 때보다 더 높은 제거율을 보임을 알 수 있었다.

그리고 응집제의 최적주입량에서 생성된 플록의 제타전위는 0에 가까이 도달하는 것을 알 수 있었다.

3.3 휴믹산의 응집에 미치는 이온강도의 영향

각 응집제 주입량(Alum: 70 mg/L, PAC: 5 mg/L, P-A: 22.5 mg/L, P-B: 17 mg/L, P-C: 9 mg/L, P-D: 7 mg/L)에서 1가인 NaCl과 2가인 MgCl₂, CaCl₂등이 전해질이 첨가되었을 때와 주입되지 않았을 때의 응집곡선을 나타낸 것으로 전해질의 주입되지 않았을 경우에는 응집이 일어나지 않았고, Flocculation Index값이 변동이 거의 일어나지 않았다. 그러나 salts를 주입하였을 경우에는 응집이 일어나서 Flocculation Index값이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 모든 응집제의 경우에서 이온가가 1가인 NaCl보다 2가인 MgCl₂, CaCl₂에서 응집반응을 일으키기 전까지의 지체시간(Lag time)이 짧았고, Flocculation Index값의 증가하였으나, 이온가가 2가인 MgCl₂, CaCl₂에서는 큰 차이를 보이지 않고 있다.

각 응집제 주입량을 달리하여 즉, Alum 80 mg/L, PAC 6 mg/L, P-A 27.5mg/L, P-C 9 mg/L에서 응집곡선은 전해질의 주입이 없이 응집제만으로 응집현상이 관찰되었으나 전해질을 첨가한 경우에는 오히려 Flocculation Index값이 감소하는 경향을 보이고 있다.

응집제의 주입량을 보면 P-B, P-D는 전해질이 주입되지 않았을 때의 최적주입량(P-B; 20 mg/L, P-D 9 mg/L)의 경우이고, Alum, PAC, P-A, P-C는 최적주입량이라고

사료되는 주입량보다 조금 적은양의 응집제주입량(Alum: 80 mg/L, PAC: 6 mg/L, P-A: 27.5mg/L, P-C: 9 mg/L)에서 응집반응은 Flocculation Index값의 변동이 응집제 P-B와 P-D에서는 salts를 주입하지 않았을 때 Flocculation Index값의 가장 높게 일어나는 것을 볼 수 있고, Alum, PAC, P-A, P-C에서는 NaCl의 Flocculation Index값의 가장 높게 2가인 MgCl₂, CaCl₂에서는 낮은 Flocculation Index값을 보이고 있다. 이는 입자를 중화시키는데 필요한 적정량의 응집제 보다 과량의 응집제가 주입되는 결과를 초래하여 입자의 안정화 정도가 증가했기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

반응용액의 pH가 증가할수록, 휴믹산은 더욱 음전하를 띠게되고 응집제의 가수분해 등에 응집제 주입량이 증가하였고, 응집되는 플록의 크기는 pH7>pH5>pH9의 순으로 감소 하였다.

점토입자의 공존시 응집제의 최적주입량은 차이가 없었으나 휴믹산의 플록의 크기 및 제거율은 증가하였고, 이의 효과는 kaoline 보다 montmorillonite에서 더크게 나타났다.

휴믹산의 응집에 미치는 전해질이 영향은 명확하며, 1가이온 보다 2가이온의 전해질이 더 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- Thurman, E.M., 1985, Organic Geochemistry in Natural Waters, Martinus Nihoff/Dr W. Junk Publisher, Dordrecht.
- Vik, E.A, and B. Eikebrokk, 1989, Coagulation process for the removal of humic substances from drinking water, In Advances in Chemistry Series 219: Aquatic Humic Substances-Influence on Fate and Treatment of Pollutants (eds. by Suffet, L.H. and P. MacCarthy), American Chem. Soc., Washington, D.C., 385~408.