

- 박사학위 연구논문

응집제의 주입량 및 압력변화에 따른 여과 특성 (상)



이성호

청림환경 C&C 대표이사
(세명대학교 환경공학과 겸임교수)

목 차

I. 서론

II. 이론

1. 응집
2. 여과이론

III. 실험

1. 시료
2. 실험장치
3. 실험방법
4. 실험결과 및 고찰

IV. 결론

V. 참고문헌

I. 서론

제지공업은 다른 공업에 비해 용수 소비량이 많고 이에 따라 폐수의 배출량도 많은 용수 다소비 산업이다. 제지 폐수의 처리는 물리적, 화학적, 처리로 1차 처리를 하고 생물학적 처리로 2차 처리를 한 후, 필요에 따라 고도처리를 행하여 재이용 하거나 방류하는 시스템으로 구성되어 있다. 물리적 처리 중 응집침전법에 의한 처리방법은 생물학적 처리의 전 단계로서 처리가 불량할 경우 생물학적 처리 시스템의 부하량이 높아져 처리율의 저하를 유발한다. 또한 가장 비용이 적게 드는 처리방법이므로 응집침전에서 많은 오염물을 제거하는 것이 비용 면에서도 유리하다고 할 수 있다. 제지공장의 폐수에는 Fiber, Filler, 그 밖의 유기용매가 포함되어 있으며, 폐수량이 많기 때문에 그 만큼의 설비자본과 운영비가 소요된다. 그러므로 폐수의 양을 줄이고 그 안에 함유된 여러 가지 물질들을 적은 비용으로 효율적으로 제거하는 방법이 필요하게 된다. 본 실험은 제지폐수를 보다 효율적으로 여과하는 방법을 찾고자 함에 있어 가압 여과시험을 채택하여 응집제의 종류 및 첨가량 그리고 압력의 변화를 주면서 여과의 특성 실

험을 하였다.

폐수내의 섬유나 Filler 등은 미세하게 분산되어 콜로이드성 물질이 되는데 이것은 여과시에 여재 위에 쌓여 여과 조작을 방해한다. 여기에 응집제를 첨가하게 되면 분산된 콜로이드 입자를 응집제가 표면에 사슬처럼 붙어 안정화시킨다. 즉, 침전성과 여과성이 향상되고 SS가 떨어진다.

본실험에 사용된 응집제는 FeCl₃, Alum, CaCl₂. Polymer 이며, 네 가지 응집제를 0.01g, 0.03g, 0.05g 씩 첨가(폐수 100ml에 대해)하고 압력을 49, 98, 147, 196 kPa로 변화시키면서 실험을 하였다. 이와 같은 여러 변화의 실험을 통하여 각 단위 시간 별로 여과되는 여액량을 측정하여 여과 속도 및 탁도 등을 측정하였다.

II. 이론

1. 응집

1) 입자의 분류

(1) 근원에 따른 분류

물속에서 탁도와 색도를 유발하는 물질은 주로 모래(sand), 실트(silt), 점토(clays)에서 생긴 광물질(Minerals)과 식물과 동물의 분해과정에서 생긴 휴믹산(humic acid), 펄빅산(fulvic acid)등의 부식산으로 된 유기물질(organic substances)과 박테리아, 플랑크톤, 조류(algae), 바이러스등의 미생물(micro organisms)등으로 구성되어 있다.

(2) 크기에 따른 분류

물속에서 쉽게 침전되지 않는 입자들은 크기에 따라 분류하면 1m μ 이하의 분자상 용해성물질, 1m μ ~1000m μ 크기의 콜로이드물질, 1 μ ~10 μ 크기의 세립현탁물질, 10 μ ~100 μ 크기의 조립현탁물질로 구분되며 아래 Fig. 1과 같이 표현될 수 있다.

동 식물의 잔해가 토양중에서 미생물에 의하여 분해작용을 받아 셀룰로스, 리그닌, 단백질등의 원조직이 변질되어 새롭게 합성된 갈색 또는 암갈색의 일정한 형태가 없는 교질상의 복잡한 고분자물질을 부식질(humus)이라 하며 부식탄(humin), 펄빅산(fulvic acid), 히마토멜란산(hymatomelanic), 휴믹산(humic acid)등으로 이루어져 있고 생물학적으로 분해되기 어렵우며 크기가 1m μ ~10m μ 정도로 수중에서 착색을 일으키는 물질로 알려져 있다. 일반적으로 환경오염 물질의 규제항목인 부유물질(SS)은 0.1 μ ~2mm범위의 입자상물질을 일컫는다.

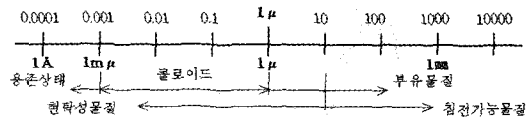


fig. 1 Characteristic and size aquatic particle

2) 콜로이드 입자의 성질

(1) 콜로이드 분산의 분류

정수처리 또는 하 폐수처리에서 쉽게 침전되지 않는 입자상물질의 대표적인 크기가 콜로이드 물질에 해당되며 수중현탁물질의 응집 및 침강특성을 파악하고 현장에 응용하기 위하여는 콜로이드물질의 특성을 충분히 이해하고 있어야 한다.

액체중에 분산된 콜로이드 분산은 콜로이드 입자인 분산질(dispersed phase)과 그것을 분산시키고 있는 매질인 분산매(dispersion medium)의 상에 따라 Table 1.과 같이 분류된다. (Table 1. 참조)

Table. 1 Classification of colloid dispersion

분산질	분산매	명칭
액체	고체	졸(sol) 서스펜션(suspention)
액체	액체	에멀전(emulsion)
액체	기체	foam

(2) 일반적 성질

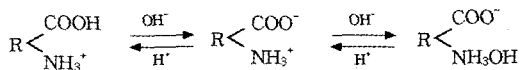
콜로이드 입자들은 대단히 작아서 질량에 비하여 표면적이 매우 크므로 입자의 질량에 의한 중력의 영향은 중요하지 않으며 주로 표면현상이 콜로이드의 거동을 제어하게 된다.

(3) 표면전하

콜로이드 입자들은 표면에 전하를 띠고 있으며 이 표면전하는 입자간의 정전기적 반발력에 의하여 입자들이 상호 응집되지 못하고 안정화되는 주요 인자가 되며, 이 전하를 1차 전하라 한다.

이와 같이 콜로이드 입자가 전하를 띠는 원인은 수중에 분산된 화학적 불활성물질들이 매질내 음이온(특히, 수산화이온)의 선택적 흡착에 의해 음전하를 띠거나, 단백질이나 미생물과 같은 물질의 경우에는 아래와 같이 입자를 구성하는 분자의 끝단에 있는 활성 groups인 카르복실기와 아미노기의 이온화에 의해 표면전하를 얻게 되며, 점토입자는 점토속에 있는 Si(IV)이온과 Al(III)이온등의 다가이온(poly valent)이 이들보다 작은 전하를 가지고 있는 Ca, Mg, 금속이온 등의 저가이온에 의해 치환되는 이종동형 치환(isomorphous replacement)에 의해 표면에 음(-)전하를 띠게 된다.

따라서, 자연수중에 존재하는 주요 현탁물질인 점토질 콜로이드, 조류, 박테리아 세포, 단백질 등과 하수처리과정에서 발생하는 폐활성슬러지등은 대부분 음전하를 띠고 있으므로 양전하를 가진 무기응집제나 양이온성(cationic) 유기고분자 응집제에 의하여 표면전하가 중화되어 응집이 일어난다.



(4) Brown 운동

콜로이드 입자들은 분산매 분자들과 충돌시 작은 질량으로 인하여 분산매내를 움직인다. 이 운동을 Brown운동이라 한다. 이러한 브라운 운동은 한외 현미경을 이용하여 관찰할 수 있다.

(5) Tyndall 효과

콜로이드 입자들의 크기는 백색광의 평균파장보다 길기 때문에 빛의 투과를 간섭하며 입자에 닿은 빛이 반사되기도 한다. 따라서, 빛살에 대하여 직각에 가까운 각도에서 콜로이드 입자를 관찰하면 콜로이드 서스펜션속을 통과하는 빛살을 볼 수 있다. 이 현상을 관찰한 영국의 물리학자 Tyndall의 업적을 기려 Tyndall효과라고 하였다. 물의 혼탁도를 측정하는 방법으로 많은 경우 Tyndall 효과를 이용하고 있다.

(6) 흡착

콜로이드는 대단히 큰 표면적을 가지고 있으며 큰 흡착력을 가지고 있다.

대개의 흡착은 선택적으로 일어나며, 이 선택작용은 전하를 띤 입자를 만들어 콜로이드 분산의 안정도에 기여한다.

(7) 콜로이드의 분류

콜로이드는 물과 작용하는 것을 바탕으로 친수성(hydrophillic), 소수성(hydrophobic), 회합성으로 구분할 수 있다.

친수성 콜로이드는 물과 강하게 결합하는 것으로 비누, 가용성 녹말, 가용성 단백질, 단백질 분해생성물, 혈청, 우뭇가사리, 아라비아 고무, 펙틴 및 합성세제 등이다.

친수성 콜로이드는 물에 쉽게 분산되며 그 안정도는 콜로이드가 가지고 있는 약한 전하량보다 용매에 대한 친화성에 의존하며 수용액으로부터 이들을 제

거하기 곤란해 진다. 단백질 및 단백질 분해생성물은 알루미늄염이나 철염과 염을 형성하여 불용성으로 된다.

친수성콜로이드들의 대부분은 소수성 콜로이드를 보호하는 작용을 한다. 이와 같은 계에서 응집을 일으키기 위하여는 통상적인 폐수처리에서 사용하는 양의 약10~20배의 약품을 투입하여야 한다.

친수성 콜로이드에 대한 응집제의 작용에 관한 지식은 매우 부족한 상태로 많은 연구가 필요한 분야이다.

소수성 콜로이드는 물과 반발하는 성질을 가지고 있는 입자들로서 모두 전기적으로 하전되어 있어 전기장내에 두면 입자는 어느 쪽 방향으로 이동한다. 또한 반대 부호로 대전된 콜로이드를 혼합하면 서로 중화되어 전하를 잃게 되어 간단히 응결한다.

회합성 콜로이드는 용매중에 녹아 있는 비교적 작은 분자 또는 이온들로서 micelles이라고 부르는 조그만 용해성 입자들이 응결하여 형성하고 있는 부유성 입자를 말하며 비누와 세정제는 회합성 콜로이드를 형성한다.

3) 입자의 응집침강 이론

(1) 단독입자의 침강

현탁입자의 침강에는 ① 비응집성 입자의 단독 침강(discrete settling) ② 입자가 응집되어 생긴 flocc상의 응집침강(flocculent settling) ③ 응집 현탁액이 격자구조를 형성하여 현탁부분과 청동부분이 경계면을 나타내며 침강하는 계면침강(zone settling) ④ 침강된 슬러지층의 중력으로 인하여 하부의 슬러지를 서서히 누르면서 하부의 물을 상부로 분리시키는 압밀침강(compression settling)의 4가지 형태가 있다.

단독입자(discrete particle)란 입자가 침강하면서 크기, 형태, 중량등 물리적 성질이 변하지 않고 침강하는 입자를 말한다.

미립자가 중력에 의해 수중을 침강하면 차츰 가속도가 가해져서 침강속도가 증가하고 물의 마찰저항력이 증가하여 입자의 중력과 균형이 이루어질 때 입자는 등속도로 침강하게 된다. 이 때의 일정속도를 한계침강속도(critical settling velocity) 또는 종속도(terminal settling velocity)라 하고 보통 침강속도라고 하는 것은 이것을 말한다.

입자의 중력과 입자에 작용하는 유체의 마찰저항으로부터 단독입자의 침강속도가 아래와 같이 유도되어 Stoke's 법칙으로 사용되어 진다.

Stoke's 공식은 Re<1의 경우에 구형 또는 구형에 가까운 입자가 정지유체 또는 층류중을 침강하는 경우에 적합하며 부유물입자의 응집성이 아주 크지 않은 경우에 쓰여 진다.

$$V_s = \frac{g(\rho_s - \rho_l)d^2}{18\mu}$$

g = 중력가속도(m/sec²), ρ_s = 입자의 밀도(kg/m³)
 ρ_l = 액체의 밀도(kg/m³), d = 입자경(m)
 μ = 액체의 점도(kg/m·sec), V_s = 입자의 침강속도(m/sec)

단독입자의 침강속도는 Stoke's 공식에서 보는 바와 같이 입자와 액체의 밀도차에 비례하며 입자크기의 제곱에 비례하고, 액체의 점도에 반비례한다.

따라서, 입자의 침강속도를 크게 증가시키기 위하여는 입자의 크기가 매우 중요하므로 입자의 크기를 증가시키는 방법으로 응집처리가 필요하게 된다.

(2) 입자의 응집 이론

콜로이드 입자가 침강하기 위하여는 입자간의 응집이 이루어져 입자의 크기가 커져야 한다. 그러나 앞에서 검토한 바와 같이 콜로이드 입자는 표면의 전하로 인하여 두 대전체 사이의 반발하는 힘인 쿨롱(Coulomb)력에 의한 반발로 응결을 방해하는 안정요소로 작용하며 두입자 사이의 반데르발스(Van der Waals)력에 의한 인력은 응집을 일으키는 불안

정요소로 작용한다.

Fig. 2는 두 입자들 사이에 존재하는 정전기적인 반발력(쿨롱력)과 반데르 발스 인력을 나타낸 것으로 두입자들이 서로 접근하게 되면 서로 떨어져 있으려는 정전기적 반발력이 증가한다.

그러나, 이 에너지 장벽을 넘어 서로 충분히 가까워지면 반데르 발스 인력이 지배적으로 되어 입자들이 합쳐 지게 된다.

콜로이드 입자들을 응결시키려면 이 입자들 사이의 에너지 장벽을 극복할 수 있는 충분한 운동에너지를 가해 주거나, 입자표면의 반대전하를 가진 응집제를 가하여 표면전하를 중화시키거나, 전해질을 첨가하여 Fig. 3에서 보는 바와 같이 입자간의 반발력을 감소시켜 에너지 장벽을 낮추어야 한다.

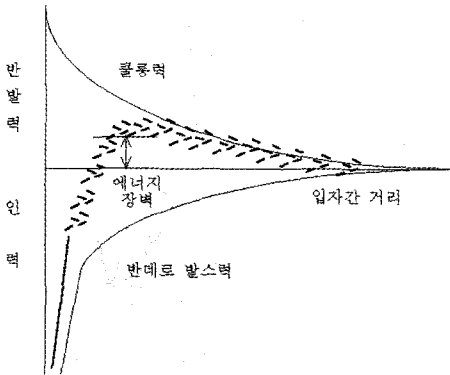


fig. 2 Attraction and repulsion among stable colloid atoms

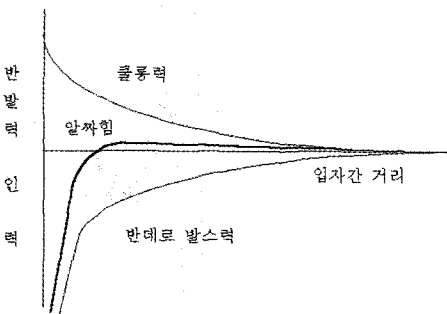


Fig. 3 Attraction and repulsion among unstable colloid atoms

(3) 콜로이드 입자의 하전과 전기이중층

자연수중의 현탁입자는 점토미립자와 부식과 같은 유기착색물질의 미립자로서 이들 콜로이드 입자는 보통 음으로 하전되어 있기 때문에 정전기적 반발력에 의해 응결이 방해되어 안정상태에 있다.

음으로 하전된 콜로이드 입자는 전해질 용액중에서 양이온에 대하여는 인력을 음이온에 대하여는 반발력을 나타내므로 콜로이드 입자의 표면 가까이에는 양이온이 흡착되어 양이온 농도가 높게 되고 반대로 음이온은 바깥쪽으로 반발되어 음이온 농도가 낮게 되어 Helmholtz의 고정전기이중층(electrical double layer)이 형성된다.

한편, 수중의 이온은 열역학적 운동에 의하여 농도 분포가 균일하게 되려고 하여 음이온과 양이온의 농도 불균형은 입자의 표면으로부터 어느 정도 떨어진 곳까지 미치게 된다.

이와 같이 넓어진 구조의 전기이중층을 Gouy Chapman의 확산이중층(diffused double layer) 또는 Gouy층이라고 부르고 있다.

Stern은 이후 이론을 수정하여 입자의 바로 표면에는 반대이온 또는 반대 전하를 가진 미립자가 흡착되어 고정층을 형성하고 있다고 하여 이를 Stern층이라 하고 Stern층과 확산이중층의 두가지 층이 콜로이드의 외측 부분을 형성하고 있다고 생각하였다. 이것을 Stern-Gouy 이중층이라 한다. 이 상태를 모형적으로 나타낸 것이 Fig. 4이다. 이와 같이 이중층은 전위가 ψ_0 에서 ψ_s 로 떨어지는 치밀층(Compact Layer, Stern)과 열역학적 교란 때문에 치밀층의 외부에 어느정도 거리까지 반대전하이온의 농도가 높은 Gouy 확산층으로 구성되어 있다. Gouy확산층 전단면에서의 전위를 Zeta Potential(Zeta potential : ζ 전위)라 하며 Zeta Potential은 콜로이드의 표면전하와 용액의 구성성분에 따라 변하며 입자간의 응결이 일어나려면 Zeta Potential을 감소시켜야 하며 입자 표면에 대

하여 반대하전을 가진 응집제를 용액에 첨가하여 Zeta Potential을 감소시켜 응집을 촉진시킬 수 있다.

Psi(Ψ_s)전위는 측정할 수 없지만 ζ 전위는 측정할 수 있으므로 콜로이드 입자가 포함된 현탁액으로부터 콜로이드 입자를 제거하기 위하여 응집제를 사용할 때 적절한 응집제의 선정과 적절한 응집제의 투입량을 알기 위한 목적으로 Zeta Potential이 사용되어 진다.

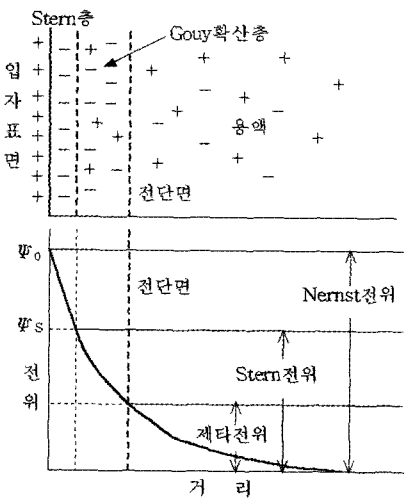


Fig. 4 Electrical double layer model of colloid atom

Zeta Potential은 다음과 같이 정의 된다.

$$\zeta = \frac{4\pi\nu}{\epsilon X} = \frac{4\pi\eta EM}{\epsilon}$$

ν = 입자의 속도

ϵ = 매체의 유전상수(dielectric constant)

η = 매체의 점도

X = cell의 단위길이에 가한 전위

EM = 전기이동도(electrophoretic mobility)

실제로 Zeta Potential 측정에 이용하기 위하여 위식을 다시 쓰면

$$\zeta(\text{mV}) = \frac{113,000}{\epsilon} \eta(\text{poise}) EM\left(\frac{\mu\text{m/s}}{\text{V/cm}}\right)$$

EM = 전기이동도, ($\mu\text{m/s}$)(V/cm)

25°C일 때 $\zeta = 12.8EM$ 이 된다.

Zeta Potential은 셀을 통한 콜로이드 입자의 이동을 현미경으로 보면서 측정하여 측정하는데 Laser Zee meter 등의 기구로 측정할 수 있다. 통상 자연수의 Zeta Potential은 15~20mV 정도이며 최적의 응집을 일으키게 하기 위하여는 Zeta Potential을 5mV 이하로 조절하여야 한다.

(4) 응결(Coagulation)

콜로이드 입자의 표면전하를 저하시켜 입자가 접촉하도록 하는 작용을 응결(Coagulation)이라고 하며 이러한 응결은 무기계 전해질 응결제나 유기고분자 응집제의 전해기에 의한 콜로이드 입자의 표면전하를 중화하여 일어나게 된다.

응결제는 현탁입자와의 친화성이 크고 현탁입자의 계면에 머물러 그 전하를 중화할 수 있어야 한다. 전해질 이온의 응결력은 이온의 원자수가 클수록 기하급수적으로 커지게 되며 이러한 현상은 Schulze Hardy의 법칙에 따른다.

콜로이드의 응결과 분산은 고체표면의 전위 등에 지배되며 입자의 접근에 따라 나타나는 Potential장벽이 0이 되는 전해질 농도가 응결가이다. 응결가 C와 이온의 원자가 ν 와의 사이의 관계는 아래와 같고 이식을 Schulze Hardy의 법칙이라 한다.

$$C \propto 1/\nu^6$$

따라서 1가, 2가, 3가 이온의 응결가는 1 : (1/2)⁶ : (1/3)⁶의 비율이 되어 Al과 같은 3가 이온의 응결제가 주로 사용되는 이유중의 하나이다.

다음호에 계속