

지르코늄 실리케이트를 응집보조제로 이용한 응집공정에 관한 연구

조재성[†] · 윤태일 · 전유재 · 조정철*

인하대학교 환경토목공학부 · *네오엔비텍(주)

(2008년 6월 26일 접수, 2009년 3월 25일 채택)

A Study on Coagulation Process using Zirconium Silicate as a Coagulation-aid

Jae Seung Cho[†] · Tai Il Yoon · Yu Jae Jeon · Kyung Chul Cho*

Department of Environmental and Civil Engineering, Inha University · *NEO-Envitech

ABSTRACT : The concern of seriousness and harmful effects of environmental pollution is rising by the various water pollutions, appearances of new micro-noxious substances and increase of sustainable pollutants. The method is suggested that can effectively increase the removal of organic substances and several pollutants using a coagulation process. The experiment for characteristics of ZrSiO₄ (zirconium silicate) as a coagulation-aid was carried out for application to coagulation process with domestic wastewater and lake water, and the removal rate of the organic substances depending on a dosage was evaluated by PDA (Photometric Dispersion Analyzer) in this study. Zeta-potential of zirconium silicate solution was -32.22 mv at pH 7 and the lower negative(-) charge was detected in the more acidic conditions. Absorbance on UV₂₅₄ presented higher when zirconium silicate was added than in a domestic wastewater itself. Besides, the results by PDA experiment represented that injection of zirconium silicate could promote growing of floc. Tests for coagulation process were conducted by three ways which are pre-injection, co-injection and post-injection of zirconium silicate with alum. Accordingly, removal efficiency of organic substances increased over 15% in co-injection than in using of alum as a sole reagent. When a 20 mg/L of alum was used with a 10 mg/L of zirconium silicate, the removal efficiency was high up to 90%. Removal efficiency of COD_{Cr} was improved more than 15% in case of dosage of coagulant either PAC (Poly aluminium chloride) or PACS (Poly aluminium chloride Silicate) together with zirconium silicate. As a result, the removal efficiency of COD_{Cr} were 5~10% higher in a co-injection of zirconium silicate with a coagulant than a pre-injection and a post-injection but it of soluble substances was lower in a co-injection.

Key Words : Zirconium Silicate, Coagulation-aid, Organic

요약 : 최근 산업화에 따른 다양한 신종 미량유해물질의 등장과 지속적인 오염물질의 증가로 수질오염의 심각성과 그 위해성에 대한 관심이 커지고 있다. 특히 응집공정을 통하여 유기오염물질 제거를 좀 더 효율적으로 증가시킬 수 있는 방법들이 모색되고 있다. 본 연구는 도시하수 및 호소수를 대상으로 실험하였다. 응집공정에 사용하기 위해 응집 보조제로서 사용될 수 있는 지르코늄 실리케이트(ZrSiO₄)의 특성을 연구 하였다. 응집공정에서의 지르코늄 실리케이트의 주입방법에 따른 유기물 제거율을 PDA (Photometric Dispersion Analyzer)를 통하여 평가하였다. 지르코늄 실리케이트는 pH 7에서 zeta-potential이 -32.22 mv였고 산성에 가까울수록 낮은 음(-)전하 값을 보였으며 지르코늄 실리케이트를 주입하지 않은 도시하수보다 주입하였을 때 UV₂₅₄ 값이 더 높은 특성을 나타내었다. 또한 PDA 실험을 통하여 확인한 결과 지르코늄 실리케이트의 주입은 floc의 성장을 도와주는 것을 확인할 수 있었다. Alum을 이용한 응집공정에 대한 지르코늄 실리케이트의 주입방법을 선 주입, 동시 주입, 후 주입의 3가지 방법으로 실험을 수행하였다. 실험 결과 Alum과 지르코늄 실리케이트를 함께 주입한 경우 Alum을 단독으로 주입한 경우보다 유기물 제거율이 15% 이상 증가하였다. 특히 Alum 20 mg/L과 지르코늄 실리케이트 10 mg/L를 함께 사용한 경우 90% 이상의 높은 유기물제거율을 보였다. PAC (Poly Aluminium Chloride)와 PACS (Poly Aluminium Chloride Silicate)를 응집제로 이용하는 경우에도 지르코늄 실리케이트를 함께 주입 시 COD_{Cr}의 제거효율이 15% 이상 향상되었다. 결과적으로 지르코늄 실리케이트를 응집제와 동시에 주입한 방법이 전, 후로 주입한 경우보다 COD_{Cr} 제거효율이 5~10% 높게 나타났으나, 용존성 물질은 동시주입 시, 더 낮은 제거효율을 보였다.

주제어 : 지르코늄 실리케이트, 응집보조제, 유기물

1. 서론

생활수준의 향상으로 인하여 상수의 수요량이 날로 증가하고 있으며, 이에 따라 생활하수도 증가하고 있다. 또한

산업화에 따른 다양한 신종 미량유해물질의 등장과 지속적인 오염물질의 증가로 인하여 수질오염의 심각성과 그 위해성에 대한 관심이 커지고 있다. 이렇게 발생하는 하수는 하수종말처리장에서 처리된 후 방류수역으로 최종 방류되고 있다. 또한 방류되는 하수처리수에서의 유기물의 축적은 각 지역의 강과 호수, 바다 등에서 관찰되고 있으며 물 이용과 관련된 전체 물 관리 시스템에 문제를 일으

[†] Corresponding author

E-mail: wh9901795@nate.com

Tel: 032-874-7315

Fax: 032-872-1947

키고 있다.¹⁾

유기물을 제거하기 위한 공정에는 여러 공정이 존재하며 이러한 유기물질을 응집공정으로 제거하기 위한 연구도 진행되고 있다. 이러한 응집공정으로 유기물을 제거하기 위한 방법으로 이에 따른 무기응집제의 발전을 가져왔다.²⁾ 응집공정에서의 응집을 통하여 유기물 및 다양한 오염물질 제거를 좀 더 효율적으로 증가시킬 수 있는 방법들이 모색되고 있다.³⁾ 이러한 대안으로서 응집보조제의 중요성이 부각되고 있는데 그 중 지르코늄 사용은 이에 대한 가능성을 가지고 있을 것으로 사료된다. 응집공정은 pH, 수온, 사용된 응집제, 입자의 zeta-potential, 응집과정 중 교반강도 등에 영향을 받는다. 응집공정의 성공여부는 이러한 영향인자들에 의해 형성된 floc의 고액분리 정도에 따라 결정된다. 고액분리는 형성된 floc의 침전성에 의해 결정된다. 이들의 침전성은 floc의 입경 및 밀도에 의해서 결정되며 상대적으로 큰 입경과 밀도가 요구된다. 응집보조제는 응집과정 중 응집제와 같이 주입되며 주로 floc의 밀도를 증가시켜 floc의 침전성을 향상시키기 위한 목적으로 사용된다. 실제로 많은 응집공정에서 응집보조제를 사용하고 있으며 고속응집침전공정, ACTIFLO 등이 그 사례이다.^{4,5)} 지르코늄 실리케이트는 흡착을 통하여 주거시설의 실내와 벽에 존재하는 Volatile organic compounds (VOCs)를 흡착 제거할 수 있으며, 또한 NH₃와 trimethylamine (TMA)과 같은 오염물질을 지르코늄 실리케이트 물질표면에 흡착 할 수 있다.⁶⁾ 본 연구는 지르코늄 실리케이트를 응집보조제로서 사용하여 floc의 침전성과 유기물 제거 및 인의 제거 등을 평가함으로써 지르코늄 실리케이트의 응집보조제로서의 적용 타당성을 평가하고자 수행하였다. 본 연구에서는 기존의 무기응집제인 Alum, PAC, PACS에 응집보조제로서 지르코늄 실리케이트(ZrSiO₄)를 첨가하여 유기물제거에 관하여 연구가 진행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1. 대상하수

본 연구를 위해 쓰인 시료는 인천광역시 연수구에 위치한 승기하수 처리장의 1차침전조 유입수를 사용하였으며 응집침전실험에 앞서 원수 시료에 대해 COD_{Cr}, SS, TKN, T-P, 탁도, DOC, UV₂₅₄ 등을 측정하였다. 분석 결과는 Table 1에 정리하였다.

2.2. 실험 방법

Jar-test를 이용하여 시료 2 L에 대하여 액상황산알루미늄(alum), 폴리염화알루미늄(PAC, KG Chemical Co., Ltd),

Table 1. Characteristics of Seung-Gi wastewater

Parameter	COD _{Cr} (mg/L)	SS (mg/L)	TKN (mg/L)	T-P (mg/L)	DOC (mg/L)	UV ₂₅₄	turbidity
Analysis data	374	224	54.6	12.633	20.04	0.164	112.7

Table 2. Characteristics of Zirconium Silicate

Molecular structure	Zirconium Silicate (ZrSiO ₄)
Chemicophysical characteristic	Melting pint 2,430 °C, Heat expansion coefficient 7.2×10 cm/cm °C, Specific gravity 4.56 Molecular weight 193.3, pH 9.5(1 g/100 mL)
Property of matter	ZrO ₂ 64% min, SiO ₂ 34% max Fe ₂ O ₃ 0.1% max, TiO ₂ 0.15% max

Table 3. Injection method

	Mixing	Rapid mixing	Slow mixing	Mixing	Settling
First injection	ZS (5 min)	Alum (3 min)	Polymer (7 min)		10(min)
Injection at one time		ZS+Alum	Polymer (7 min)		10(min)
After injection		Alum (3 min)	Polymer (7 min)	ZS (5 min)	10(min)

폴리염화알루미늄규산(PACS)를 사용하였다. 응집 보조제로서 지르코늄 실리케이트를 20,000 mg/L로 녹여 사용하였으며, 모든 무기응집제 주입 농도는 Al₂O₃ 기준으로 주입을 하여 비교 분석하였다. 지르코늄 실리케이트(DC Chemical Co., Ltd)의 특징은 Table 2와 같이 나타내었다. 급속 교반은 (160 rpm, 3 min), 완속 교반은 (60 rpm, 7 min), 침전(10 min) 순으로 응집 침전 실험을 행하였다. 지르코늄 실리케이트 주입 방법은 Table 3과 같다.

2.3. 분석항목 및 방법

COD_{Cr}, SS, T-P 측정은 Standard Method 방법으로 측정하였다. DOC의 모든 시료는 0.45 μm filter로 여과하여, Multi N/C3000 (Analytik Jena AG)을 이용하여 측정하였다. UV 흡광도는 DR-5000 (HACH Co., Ltd)을 이용하여 측정하였다.

응집시 floc의 특성 변화는 PDA 2000 (Rank Brothers Ltd)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 응집보조제로서의 지르코늄 실리케이트 특성

응집공정에 영향을 주는 인자는 pH, 수온, zeta-potential 등 다양한 인자가 존재한다. 응집공정시에 이러한 인자에 영향을 주어 좀 더 효율적인 응집공정을 유도하고 자 사용되는 것이 응집보조제이다. 응집보조제로는 다양한 물질이 존재하는데 소석회, 전분, 활성규소, pH 조절을 하는 NaOH, 황산 등이 쓰이고 있다. 본 실험에서는 새로운 응집보조제로서 광물질인 지르코늄 실리케이트의 가능성을 확인해 보기 위해 실험을 실시하였다.

3.1.1. pH에 따른 지르코늄 실리케이트의 Zeta-potential 변화

Table 4. Zeta-potential of Zirconium Silicate with variation of pH (mV)

pH	4	5	6	7	8	9
Zeta-potential	-2.97	-8.03	-24.42	-32.22	-17.18	-15.81

본 연구에서 pH의 변화에 따른 지르코늄 실리케이트의 zeta-potential 변화를 알아보았다. zeta-potential 측정함으로써 가해진 전해질이 콜로이드간의 에너지 장벽을 낮추어 주는 효과를 알 수 있기 때문에 이런 실험을 실시하였다. 응집을 위한 최적조건을 결정하기 위하여 사용할 수 있다. pH의 조절은 0.1 N NaOH와 0.1 N HCl로 하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

지르코늄 실리케이트는 중성 이하의 낮은 pH 값에서는 큰 (-)의 Zeta-Potential 값을 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 염기성에서는 산성에서보다는 상당히 작은 (-)의 Zeta-Potential 값을 갖는 특징을 확인할 수 있다.

3.1.2. 응집공정에서 지르코늄 실리케이트의 최적 주입 농도

위와 같은 지르코늄 실리케이트의 특징을 이용하여 응집보조제로 사용하기 위한 최적 주입량을 알아보기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다. 응집제주입량 고정한 후, 지르코늄 실리케이트의 주입량을 달리하여 실시한 응집공정 처리수의 유기물 제거효율을 확인했다. 그 결과는 Fig. 1과 같다.

지르코늄 실리케이트의 주입 농도 증가에 따라 유기물 및 부유물질 제거효율도 증가하는 경향을 보였으며 10 mg/L 이상에서는 제거효율의 변화가 미미한 것을 확인할 수 있다. 이는 첨가한 지르코늄 실리케이트가 floc의 성장율도와 floc의 밀도를 증가시켜 효율적인 고액분리가 가능하도록 하였기 때문이다.

3.1.3. 지르코늄 실리케이트를 이용한 응집공정에서 pH에 따른 유기물 제거

각 pH에 따라 지르코늄 실리케이트 주입시 제거효율을 확인해보고자 본 실험을 실시하였다. 그 결과는 Fig. 2와

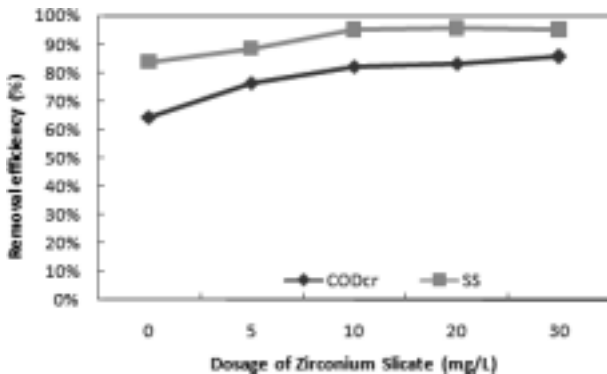


Fig. 1. Effects of PACS and Zirconium Silicate (ZrSiO₄) on COD_{Cr} and SS removal efficiency (pH 7, Zirconium Silicate 10 mg/L).

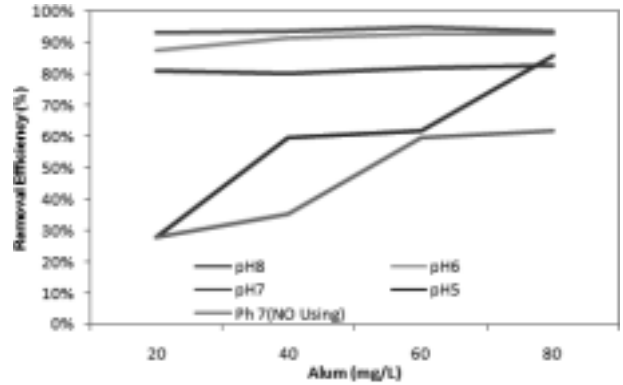


Fig. 2. pH Effects of Alum and Zirconium Silicate (ZrSiO₄) on COD_{Cr} removal efficiency (Zirconium Silicate 10 mg/L).

같이 나타났다. pH 7에서 가장 높은 유기물 제거율을 보여주고 있으며 pH 6의 순으로 유기물 저감을 보이고 있다. 하지만 pH 6, 7, 8에서는 평균 80% 이상의 높은 유기물 저감을 보여 주고 있다. 또한 지르코늄 실리케이트를 주입하지 않은 pH 7보다 더 높은 유기물 제거율을 보여 주고 있음을 확인할 수 있다.

3.1.4. 지르코늄 실리케이트 주입에 의한 PDA 응답곡선

응집공정 중 발생하는 응집 및 floc의 특성을 확인해보고자 PDA 실험을 실시하였다. PDA 실험을 통해서 연속적으로 관찰할 수 있으며, 투과된 빛의 강도로부터 Ratio 값이 얻어진다. Smoluchwsky⁷⁾ 이론에 의하면 플러의 크기가 증가함에 따라 충돌속도가 증가 하게 되고, 이에 따라 응집이 더 빠르게 일어난다고 하였다. 이러한 특징을 토대로 실험을 실시한 결과 Fig. 3과 같은 실험 결과를 확인할 수 있다.

Zirconium Silicate 50 mg/L + Alum 50 mg/L > Zirconium Silicate 10 mg/L + Alum 50 mg/L > Zirconium Silicate 50 mg/L > Zirconium Silicate 10 mg/L > Alum 50 mg/L 순으로 입자의 성장이 나타났다.

Alum은 농도에 상관없이 일정한 floc 성장의 응집경향을 보이고 있으며 지르코늄 실리케이트는 Alum보다는 더 커다란 floc 성장의 응집경향을 보이는 것을 확인할 수 있다.

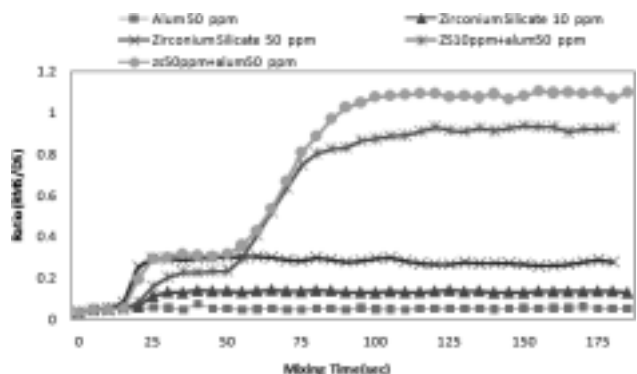


Fig. 3. PDA graphs by various means of Alum and Zirconium Silicate dosage.

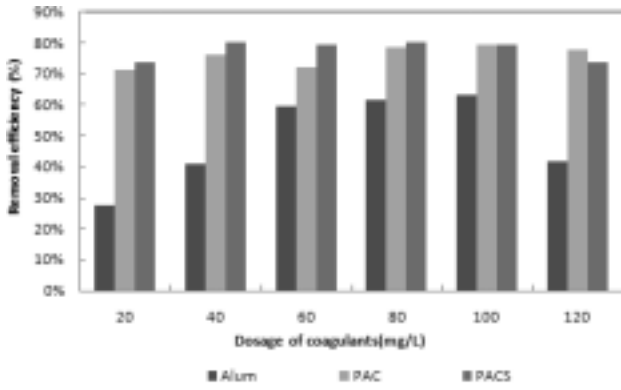


Fig. 4. Effects of coagulants dosage on COD_{Cr} removal efficiency (pH 7, Zirconium Silicate 10 mg/L).

Alum과 지르코늄 실리케이트를 동시에 사용하였을 경우 가장 큰 flocc 성장의 응집경향을 확인할 수 있다.

3.1.5. 응집제 종류에 따른 유기물 제거

지르코늄 실리케이트를 응집보조제로 사용하지 않은 응집공정에서 각 응집제들이 유기물 제거에 어떠한 영향을 미치는지 파악하고자 하였다. 실험 방법으로 pH 7에서 무기응집제의 농도를 20~120 mg/L로 변화시켜 각 응집제의 제거효율을 비교 하였으며 검토 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Alum은 100 mg/L에서 약 60%의 높은 유기물 제거효율을 보여 주고 있으며 PAC와 PACS는 적은 주입량에도 70% 이상의 높은 유기물 제거효율을 유지함을 알 수 있었다. Fig. 4에 용존 유기물 제거효율에 대한 실험 결과를 나타내었다. Alum의 농도 경우에 약 15%의 용존유기물 제거효율을 보여주며, PACS의 경우 80 mg/L에서 25%의 용존유기물 제거효율을 보여 주고 있어 PACS가 제거효율이 더욱 우수한 것으로 판단된다.

3.1.6. 지르코늄 실리케이트를 이용한 응집공정에서 주입 방법 따른 유기물 제거

지르코늄 실리케이트를 응집보조제로 사용하는 응집공정에서 지르코늄 실리케이트의 주입 방법에 따라 유기물 제거 특성을 파악하고자 jar-test를 수행하였다.

Jar-test는 pH 7에서 Alum의 주입량을 20~120 mg/L로 변화 시키며 실험하였고 응집보조제로서 10 mg/L 지르코늄 실리케이트를 주입하였다.

지르코늄 실리케이트 주입 방법은 세 가지 방법으로 실행하였다. 첫 번째 방법은 지르코늄 실리케이트를 응집제보다 먼저 주입하여 5분 교반 후 Alum을 주입하여 응집처리 하는 방법, 두 번째는 응집제와 동시에 주입하였을 경우 세 번째는 응집제 주입 3분 후 지르코늄 실리케이트를 주입 5분 교반 후 응집처리 하는 방법 등의 세 가지 방법을 사용하였다. 본 실험 결과는 Fig 5에서 나타내었으며 주입 순서에 의한 유기물 제거율은 Alum-ZS (Zirconium Silicate)순 > Alum+ZS순 > ZS-Alum순 > Alum의 순으로 나타났으며 지르코늄 실리케이트의 주입 순서에 따라

응집제와 반응하여 응집제 소모량에 영향을 주는 것으로 사료된다. Alum을 단독으로 사용하는 것보다 Alum에 응집 보조제로서 지르코늄 실리케이트를 사용하였을 경우 80%의 일정한 유기물 제거효율을 유지하는 것으로 나타났다. 특히 Alum의 소량 주입에도 높은 유기물 제거효율을 보이고 있는 것을 확인 할 수 있는데 주입 순서에 상관없이 80% 이상의 높은 유기물 제거효율을 유지함 나타낸다. 이는 지르코늄 실리케이트주입으로 인하여 flocc의 증가를 가져오고 따라서 입자의 충돌 기회도 증가시켜 보다 침전이 용이한 flocc을 형성하게 되어 유기물 제거효율의 증가를 가져오는 것으로 사료된다.

PAC를 이용하여 Alum과 같은 방법으로 실험을 실시하였다. 실험결과 Fig. 6에 나타내었는데 PAC를 이용한 실험에서도 Alum의 경우와 유사한 약 80% 이상의 유기물 저감을 볼 수 있다.

Fig. 7에서는 PACS를 이용한 실험결과를 나타내었는데 실험 결과도 PAC나 Alum의 경우와 비슷한 유기물 제거 경향을 나타내었다. 응집공정에서 지르코늄 실리케이트를 후 응집제 주입하였을 경우 제거효율이 높은 것은 수중에 존재하는 입자와 Alum이 먼저 오염 입자와 충분히 반응한 후에 후 주입된 지르코늄 실리케이트와 반응하여 flocc 성장에 도움을 주는 것으로 사료된다. 이러한 영향은 지르

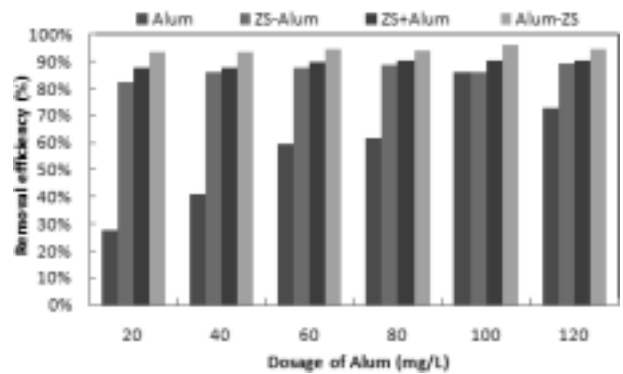


Fig. 5. COD_{Cr} removal efficiency by various means of Alum and Zirconium Silicate dosage (pH 7, Zirconium Silicate 10 mg/L).

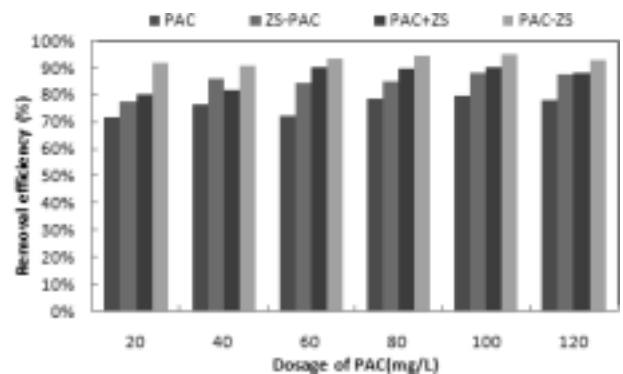


Fig. 6. COD_{Cr} removal efficiency by various means of PAC and Zirconium Silicate dosage (pH 7, Zirconium Silicate 10 mg/L).

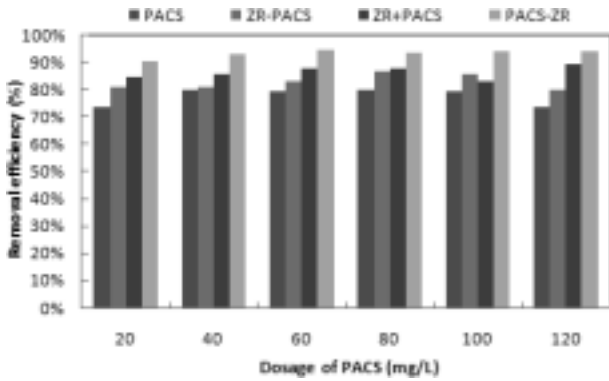


Fig. 7. COD_{Cr} removal efficiency by various means of PACS and Zirconium Silicate dosage (pH 7, Zirconium Silicate 10 mg/L).

코늄 실리케이트를 먼저 주입하였을 경우를 확인해보면 알 수 있다. 지르코늄 실리케이트는 선 주입 후 수중에 존재하며 응집제의 소모에 영향을 주어 응집효율을 저하시키는 것으로 판단된다. 그러나 지르코늄 실리케이트는 각종 무기응집제와 같이 사용할 수 있음을 확인할 수 있으며, 그 결과 지르코늄 실리케이트를 응집보조제로 주입하였을 경우 응집제만을 단독으로 사용하였을 경우보다 더 높은 유기물 제거효율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 지르코늄 실리케이트를 각종 무기응집제와 동시에 주입하여 사용할 수 있음을 보여주고 있다.

3.1.17. 지르코늄 실리케이트의 주입 방법에 따른 용존 유기물 제거효율

본 실험은 지르코늄 실리케이트 주입 방법에 따른 용존 유기물의 제거율을 확인해보고자 실시하였다. 실험 결과는 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 Alum-ZS > Alum+ZS > ZS-Alum > Alum순서로 용존 유기물 제거효율을 보였다. 이러한 결과는 위의 실험결과와 유사한 유기물 제거효율 경향을 나타내는데, 최대 20%의 용존 유기물제거효율 증가를 확인할 수 있다. 지르코늄 실리케이트는 floc의 seed 역할을 하여 침전속도를 높일 뿐 아니라 유기물 제거에 있어서 알루미늄의 수화종을 포함할 수 있는 medium의 역할을 하여 용존 유기물의 제거효율을 증가시킬 수 있을 것으로

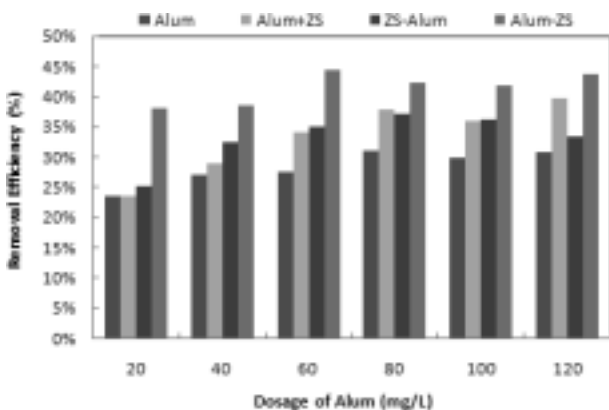


Fig. 8. Effects of Alum dosage on DOC removal efficiency.

사료된다.

4. 결론

본 연구는 Zirconium Silicate (ZrSiO₄)의 응집보조제로서의 새로운 가능성을 확인해보고자 실시하였다.

1) 지르코늄 실리케이트의 응집공정에서의 특징은 중성 이하의 낮은 pH 값에서는 큰 (-)의 Zeta-Potential 값을 나타나는 것을 확인할 수 있었다. pH 7에서 -32.22 mv의 Zeta-Potential 값을 갖는다.

2) 응집공정의 특성을 파악하고자한 PDA의 결과 Alum은 농도에 상관없이 일정한 floc 성장의 응집경향을 보이고 있으며, 지르코늄 실리케이트는 Alum보다는 더 커다란 floc 성장의 응집경향을 보이는 것을 확인할 수 있다. Alum과 지르코늄 실리케이트를 동시에 사용하였을 경우 가장 큰 floc 성장의 응집경향을 확인할 수 있다.

3) 지르코늄 실리케이트를 이용한 응집공정에서 각 응집제에 따른 유기물 제거효율결과 적은 주입량의 Alum에서 제거효율이 80~90%이며, PAC와 PACS를 사용하였을 경우 같은 유기물 제거효율 경향을 확인하였다. 주입 방법에 따라 Alum-ZS > ZS-Alum > ZS+Alum > Alum순서로 나타났으며 이때 지르코늄 실리케이트 주입을 함으로써 입자의 불안정화에 이은 침전 공정으로 입자성 유기물 제거 효율이 전체적으로 10% 이상 증가하는 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. 이용두, 박형진, “제주시 하수처리장 유입수의 수질 특성 연구”, 환경공동학술대회, pp. 2172~2174(2007).
2. Maeda, O., “Literature review on cyanobacterial change from Microcystis to Oscillatoria in Lake Kasumigaura,” Study Report on Development of Methods for Controlling Algal Bloom in Lake Kasumigaura, Ibaraki Prefecture, 1~67(1997).
3. Giger, Walter and Roberts paul V., “Characterization of persistent organic carbon,” *Water Pollution Microbiology*, Ralph Mitchell (Ed), A wiley Interscience Publication. New York, 135~175(1978).
4. 김덕찬, 배재호, 문경환, “환경화학,” 동화기술, p. 400(2005).
5. E. Guibelin, F. Delsalle and P. Binot., “The ACTIFLO process: Ahighy compact and efficient process to prevent water pollution by stormwater flows,” *Water Sci. Technol.*, **30**(1), 86~88(1994).
6. Maneerat Ongwandee, “Adsorption of trimethylamine on zirconium silicate and polyethylene powder surfaces,” *Colloidal and Surfaces*, **310**, 62~67(2007).
7. Smoluchowski, M., “Versuch einer mathemtiischer theorie der koagulation kinetik kolloides lasungen,” *Z. Physic. Chem.*, **92**, 128~168(1917).