

DCF공정에서 총돌과 부상효율에 대한 음이온계면활성제의 영향

김성진*

한영대학교 · 호텔조리영양과

(2015년 11월 10일 접수, 2015년 12월 2일 수정, 2015년 12월 10일 채택)

Effect of Surfactant for Collision and Flotation Efficiency in DCF Process

Seong-Jin Kim*

Department of Hotel Culinary Art & Nutrition, Hanyeong College

(Received 10, November 2015, Revised 2, December 2015, Accepted 10, December 2015)

Abstract

Dissolved carbon-dioxide flotation(DCF) has a number of advantages over the dissolved air flotation(DAF), which has been operated as the lower saturator pressure, has been used the waste carbon-dioxide to be generated in the many facilities.

This paper was investigated for the effects of when is added the anion surfactant in the saturator. The optimal saturator operating pressure was about 1.6atm and in this case, the diameter of bubble and the BVC(bubble volume concentration) were about 50 μ m and about 7.04L/m³, which was the higher than when didn't add the anion surfactant in the saturator of DCF. The collision efficiency was also higher, the attached efficiency increased about 2 times. The maximum flotation efficiency was about 93%, that improved about 10% than when didn't add the anion surfactant.

Keywords : DAF, DCF, Flotation, carbon dioxide, BVC(bubble volume concentration), saturator

1. 서론

부상 공정(flotation process)는 분산매 중에 함유된 응집된 플럭(flug)에 직경이 약 10~100 μ m 정도의 미세공기방울을 부착시켜 공기가 접하고 있는 부상조 상층 공기 경계면까지 부상시키는 방법이다¹⁻²⁾. 수중에 부유해 있는 입자를 중력을 이용한 분리방법인 침전법과는 반대로 플럭에 기포를 부착시켜 부력에 의해 상승력을 증가시킴으로써 플럭을 부상시키는 방법으로 부상분리 공정은 초창기 수

처리분야가 아닌 광산업 분야의 부유선광 분리 공정에서 사용되었지만, 1920년대 부상분리 공정에 거품제가 도입됨에 따라서 비광물 물질까지 제거할 수 있게 되면서 다른 분야로 적용범위가 확대되어 왔다³⁾.

최근의 부상분리 연구는 부상공정과 타 공정과의 연계를 통한 package화에 관한 연구 및 실용화가 진행되고 있다. 부상공정과 경사판을 조합한 공정은 Purac사에서 개발하여 LDAF라는 상표로 제품화되었고, 부상공정과 모래여과공정을 조합한 공정은 Purac, Krofta,

*Corresponding author E-mail: water007@hanyeong.ac.kr

Ahlstrom사에 의해서 개발되어 *Flofilter*, *Sandfloat*, *AhiFloat*라는 상표로 실용화되었다. 또한, 오존과 부상공정을 결합한 공정은 *Ozo-Flotation* 및 *Flottozone*이라는 상표로 실용화되었다. 기존의 장방형 침전지를 개량하여 부상조로 만드는 연구도 진행되었으며⁴⁾ 침전의 장점인 고탁도 처리와 부상의 장점인 조류의 처리를 조합하여 기존의 침전지를 개량하는 연구도 활발히 진행되었다⁵⁾.

본 연구는 하·폐수 처리장에서 특히, 혐기성처리를 하는 공정에서 발생하는 이산화탄소를 공기 중으로 배출하는 대신 이를 이용하여 생물반응공정의 전처리 혹은 후처리에서 미세입자를 분리하는데 이용할 수 있도록 하기 위한 새로운 공정(dissolved carbon dioxide flotation, DCF)을 개발하기 위하여 이산화탄소 미세기포를 생성하는 포화기의 최적 운전조건과 부상효율에 영향을 미치는 운전 요소(parameter)의 최적화를 위하여 기존 DAF공정과 비교 연구를 진행하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험장치

본 연구에서 CO₂ 미세기포에 의하여 일련의 입자분리 실험을 실시하기 위하여 Fig. 1에서와 같이 실험실 규모(bench scale)로 이산화탄소를 이용한 공기부상 일명, DCF (dissolved carbon dioxide flotation) pilot plant를 제작하여 회분식(batch) 실험을 실시하였다.

포화기(saturator)의 부피는 약 1 L이며, 반응조의 크기는 직경 7 cm의 약 1.5 L의 원형아크릴로 제작하여 실험을 실시하였다. 포화기의 정확한 압력을 가하기 위하여 포화기 상부에 압력계를 설치하였고, CO₂ 주입은 순도 99.9999%의 순수 이산화탄소 가스를 이용하였다.

2.2. 실험방법

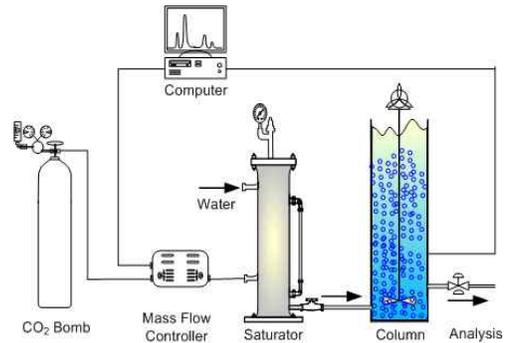


Fig. 1. Schematic diagram of DCF pilot plant

2.2.1. 시료의 조제 및 측정

본 실험에서 사용된 시료는 수돗물과 카올린(kaolin)을 섞은 표준인공시료(탁도 40~50 NTU)를 사용하였으며, 부상컬럼의 부상시간은 10 min으로 하였으며, 부상이 끝나면 부상컬럼 하단 20% 지점에서 시료를 채취하여 부상효율을 분석하였다.

부상효율은 탁도계(HACH, 2100P)를 사용하여 부상 전 후의 탁도 농도차이로 분석하였으며, 0~200 NTU의 표준용액으로 보정시킨 후 2차 표준액으로 확인 후 측정 셀(cell) 내의 기포생성에 주의하며 셀을 흔들어 준 이후 측정하였다. 포화기에 첨가한 계면활성제는 음이온계면활성제 Polyoxyethylene lauryl ether(C₁₂H₂₅(COCH₂CH₂)₂₃OH, CAS NO. 9002-92-0)를 사용하였으며, 포기기에 주입농도는 200ppm을 적용하였다(Table 1).

2.2.2. 플록 응집과 크기 측정

응집에 사용된 약품은 통상 부상처리에 사용되는 폴리염화알루미늄(PACl, poly-aluminium chloride)을 사용하였고, 응집에 요구되는 알칼리도의 보충을 위하여 수산화나트륨(NaOH)를 사용하였다. 응집제 주입은 교반시험(Jar-test)을 걸쳐 확정된 최적 응집제 주입율로 주입하였다. 플록 크기와 표면전하는 Zeta potential & particle size analyzer(ELS-6000, USA)를 이용하여 측정하였다.

Table 1. Coagulated conditions using Ploy aluminum chloride(PAC)

Unit process	Description	Flotation
Coagulation	Mixing time	1 min
	Mixing speed	150 rpm
Flocculation	Mixing time	5 min
	Mixing speed	30 rpm
Chemicals	Coagulant	Ploy aluminum chloride
	Alkalinity agent	NaOH
	Surfactant	Polyoxyethylene lauryl ether, 200ppm

Table 2. The parameters and applied values used in simulation.

	Parameters	Applied values	Methods
Collision efficiency (η_c)	Bubble size (d_p , μm)	30~400	measurement
	Average floc size (d_p , μm)	150	measurement
	Bubble density (ρ_p , 1000kg/m ³)	0.00117	Han et al.(1999) ⁶⁾
	Floc density (ρ_p , 1000kg/m ³)	1.05	Edzwald(1995) ⁷⁾
	Bubble Zeta potential (ξ_p , mV)	-25.0	Okada et al.(1987) ⁸⁾
	Floc Zeta potential (ξ_p , mV)	2.0	Han et al.(1999) ⁶⁾
	Hamaker constant (A, J)	3.5e-20	Okada et al.(1990) ⁹⁾
	Ionic strength (I, mol/m ³)	0.01	Leppinen(1999) ¹⁰⁾
Flotation efficiency (η_f)	Rising velocity of alglomerate (W_{af} , cm/s)	0.3	measurement
	Resident time(t, s)	100	measurement
	Bubble volume concentration (Φ , L/m ³)	1-10	measurement
	Attachment efficiency (α_{pb} , -)	0.1-0.8	simulation

2.2.3. 미세기포 크기와 기포체적농도 측정

부상컬럼에 깨끗한 증류수를 넣은 상태에서 포화기에서 만들어진 포화수(saturated water)를 순간적으로 주입시키면, 주입과 함께 발생하는 미세한 CO₂ 기포들은 군집을 이루면서 서서히 퍼져 부상하게 되며 이 모양이 구름처럼 나타나므로 이를 통상 ‘bubble cloud’ 혹은 ‘milky 속도는 부상 컬럼의 상단과 하단 그리고 중앙부의 이동속도를 각각 측정 측정하여, 기포의 입경과 그 분포를 Stoke’s law에 의하여 계산하여 CO₂ 미세기포의 크기를 제시하였다. 실험의 측정오차를 줄이기 위하여 10회(A~J) 반복 실시하였다. 기포체적농도(Bubble Volume Concentration, BVC)는 CO₂ 기체가 부상컬럼 가압수에 과포화되어 가압수가 채워지지 않은 공간에 CO₂ 기체가 육안으로 확인될 수 있는 정도의 충분한 시간동안 주입하였으며, 주입유량은 부

상컬럼의 부피 1 L의 10%(100 mL)를 부상컬럼에 주입하여 측정하였다.

2.2.4. 충돌효율(η_T)시물레이션

수중에서 존재하는 두 입자의 충돌과 부착에 대한 확률을 충돌효율(collision efficiency, η_c)이라 하며, Malley and Edzwald(1991)는 단일 포집자 충돌효율(Single Collector Collision Efficiency, SCC)이라는 개념에서 식 (1)에서 η_T 로 표현하였으며, $\eta_T \approx \eta_I$ 로서 $\frac{3}{2} \left(\frac{R_p}{R_c} \right)^2$ 을 제시하였다¹¹⁾.

$$\eta_T = \eta_D + \eta_I + \eta_G + \eta_{TA} \quad (1)$$

여기서, η_D : brownian diffusion efficiency
 η_I : interception efficiency
 η_G : gravity force efficiency
 η_{TA} : drag forces efficiency

충돌효율을 계산하기 위한 수학적 모델은 수리 동역학적 힘(hydrodynamic force), 정전기적 반발력(electrostatic force)과 인력(Van der Waals force)을 궤적함수(trjectory function)에 적용하여 방정식으로 만들며, 궤적함수는 유동함수(stream function)(Okada, 1991)과 운동함수(mobility function)(Han et al, 2001a)¹²⁾를 이용하여 많은 연구자들이 모델화하였고, 이 모델을 이한 해 컴퓨터 시뮬레이션을 궤적분석(trajectory analysis)하며. 이를 통해 충돌효율과 충돌효율에 영향을 주는 인자들에 대해 연구하였다.

본 연구에서 유동함수를 이용한 Okada et al.(1991)의 궤적분석 모델을 변형한 Kwak & Kwak et al.(2012)의 궤적분석 시뮬레이션 모델을 이용하여 충돌효율을 예측 하였다.

2.2.5. 부상효율(η_f) 시뮬레이션

부상 컬럼(flotation column)의 부상효율은 Malley and Edzwald(1991)가 제시한 아래 식 (2)의 kinetic 방정식을 적용하였다.

$$\frac{dN_p}{N_p} = -\frac{1}{12} \frac{\alpha_{pb}\eta_T d_b \Phi_b g}{\mu} dt \quad (2)$$

부상 컬럼의 부상효율(η_f)은 식 (1)을 바탕으로 한 식 (2)의 최종 방정식으로 산출되었다.

$$\eta_f = \frac{N_{p,i} - N_{p,e}}{N_{p,i}} = 1 - \exp\left(-\frac{1}{12} \frac{\alpha_{pb}\eta_T d_b \Phi_b g}{\mu} \tau\right) \quad (3)$$

여기서, η_f : flotation efficiency(-)
 N_p : number of particle or floc(-)
 α_{pb} : attachment efficiency(-)
 η_T : collision efficiency(-)
 Φ_b : bubble volume conc.(BVC. L/m³)
 d_b : bubble diameter(μ m)
 μ : water viscosity(g/m·s)
 τ : average retention time(s)
 g : gravity acceleration(m/s²)

충돌효율(η_T)은 궤적 분석을 통한 충돌효율 시뮬레이션 결과를 적용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기포의 크기

DAF공정은 포화기의 가압수에 공기를 포화시키기 위하여 포화기 압력을 통상적으로 4~6 atm으로 조절하여 공기를 용해하며, 포화기의 압력이 3.5 atm이상에서는 기포의 크기가 더 이상 감소하지 않으며, 포화기 압력이 4 atm에서 평균 기포 직경은 약 30 μ m 정도로 알려져 있다¹³⁾.

Table 2와 fig. 2에서와 같이 음이온계면활성제를 첨가하지 않은 경우 압력이 증가함에 따라 CO₂ 기포 크기는 지수적인 증가(exponential growth)를 하였으며, 음이온계면활성제를 첨가 한 경우는 포화기의 압력이 2 atm 까지는 영향을 받지 않다가 그 이후로 비례적으로 증가하였다. 음이온계면활성제가 이산화탄소 미세기포 형성에 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

3.2. 기포의 체적농도(Bubble Volume Concentration, BVC)

일반적으로 DAF공정에서 이용되는 포화기의 압력은 4.0~5.0 atm, 순환비는 7~30% 범위

Table 2. Average CO₂ bubble diameter on saturator pressure.

Saturator pressure(atm)	Bubble diameter(μ m)	
	Non surfactant	Add surfactant
1.0	40	29
1.3	45	30
1.6	60	31
1.9	90	30
2.2	135	35
2.5	200	45
2.8	280	58
3.1	400	72

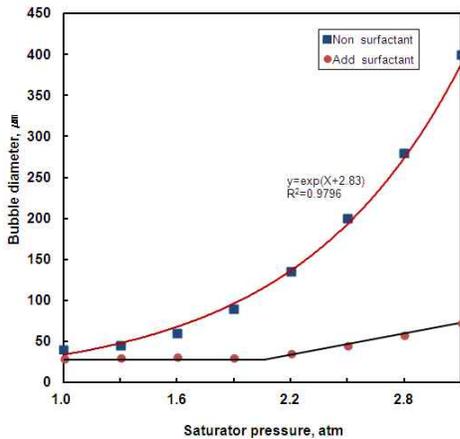


Fig. 2. Average CO_2 bubble diameter on saturator pressure.

이며 기포체적농도 1~10 mL-air/L-water가 통상 사용되며, 기포체적농도는 DAF는 포화기의 압력에 비례하여 증가 한다.

DAF공정에서 수온 20°C, 포화기 압력 4 atm에서 이론적 기포체적농도(BVC)는 20.06 L/m^3 으로 계산되며, 여기에 순환비 30%, 포화기 효율 0.3를 적용할 경우 약 7.2 L/m^3 으로 계산되어 진다.

실험장치의 효율성을 검증하기 위하여 용기용존부상(DAF)을 실시한 결과, 기포체적농도는 4 atm에서 7.3 L/m^3 으로 측정되었으며, 이 결과는 이론적인 기포체적농도와 거의 같은 수치를 보이기 때문에 본 실험에서 사용한 포화기가 정상적으로 운전되고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 DCF의 경우 음이온계면활성제를 첨가 하지 않은 경우 최대 기포체적농도는 1.6 atm에서 4.58 L/m^3 , 첨가한 경우 역시 1.6 atm에서 7.04 L/m^3 으로 음이온 계면활성제를 첨가한 경우가 기포체적농도가 모든 압력 범위에서 첨가하지 않은 경우보다 기포체적농도가 높았으며, DAF와 거의 비슷한 기포체적농도를 보였다.

3.3. 기포와 플록의 충돌효율(η_T)

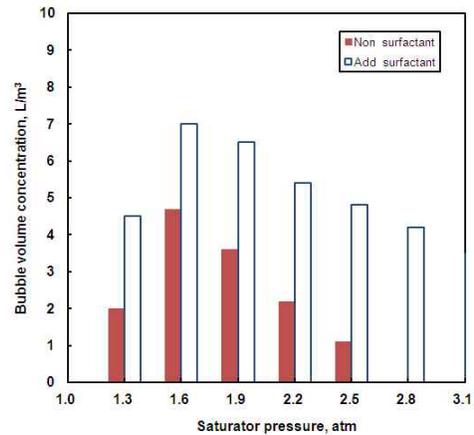


Fig. 3. Variation of BVC by DCF.

식 (3)에서 부상효율을 예측하기 위한 중요한 변수로서, 유체 속의 거대 버블과 미세입자의 충돌에 관한 연구에서 Smoluchowski (1917)¹⁴로부터 시작되어 Yoon & Luttrell (1989)¹⁵이 발전시켰으며, DAF 공정에서는 Okada (1991), Leppien, D.M. (1999), Han et al(2001a) 등이 미세기포와 입자의 충돌에 관한 연구를 하였다.

Table 2에 충돌효율을 예측하기 위한 궤적 분석 시뮬레이션 프로그램에 적용된 변수를 나타내었으며, 그 결과 Fig. 3에서와 같이 음이온계면활성제를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 충돌효율이 높았으며, 첨가하지 않은 경우는 압력에 따라 충돌효율이 비례적으로 감소함을 알 수 있었다.

3.4. 부착효율(α_{pb})의 결정

Yoon & Luttrell (1989)는 부착효율이란 충돌효율이 지속적이고 성공적으로 발생할 수 있는 분율(fraction)을 의미하며, Tambo et al. (1995)¹⁶는 초기부착인자(initial collision-attachment factor, α_0)라는 개념으로 달리 표현하였고, kinetic 방정식의 시뮬레이션과 플록속도에 따른 부상속도의 상관관계 실험의 두 가지 방법을 통해 DAF공정에서 0.3~0.4

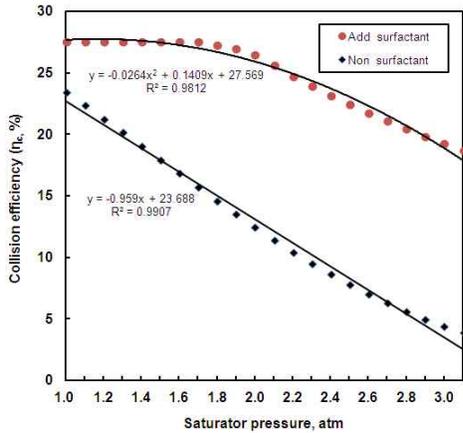


Fig. 4. Variation of Collision efficiency by DCF.

의 값을 적정 값으로 제시하였다.

식 (3)의 부상효율을 계산하기 위하여 Table 2의 변수를 적용하여 부착효율(α_{pb})을 실험값과 비교하여 결정하였다. Fig. 5 (a)에서 음이온계면활성제를 투여하지 않은 경우의 부착효율은 기존의 DAF의 부착효율과 비슷한 0.3을 보였으며, Fig. 5 (b)에서의 계면활성제를 투여한 경우 부착효율이 0.6으로 투여하지 않은 경우보다 증가하였다.

3.5. 기포와 플록의 부상효율(η_f)

궤적분석 시뮬레이션을 통해 fig. 5에서 부착효율을 결정하고, 이 결정된 값을 식 (3)와 table 2의 변수 값을 이용하여 부상효율을 예측하고 실험결과와 fig. 6에서 비교하였다.

부상효율의 예측은 실험결과와 매우 유사한 결과를 나타내었으며, 음이온계면활성제를 첨가한 경우의 최대 부상효율은 약 93%, 첨가하지 않은 경우는 약 83%로서 약 10%의 효율차이를 나타내었다. 또한 최대 부상효율을 달성하는 포화기의 압력은 1.6atm이었으며 포화기 압력이 최적압력에서 계속 증가할 경우, 음이온 계면활성제를 첨가한 경우는 약간 감소하는 경향을 보였으나, 첨가하지 않은 경우는 급격히 감소하였다.

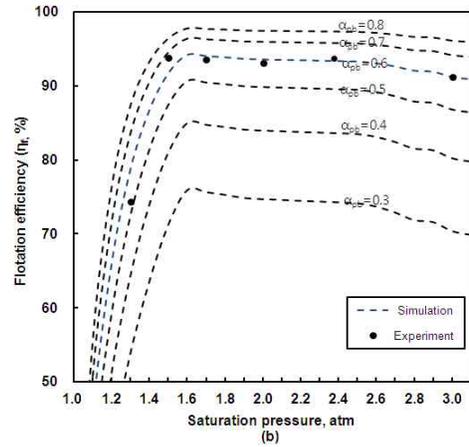
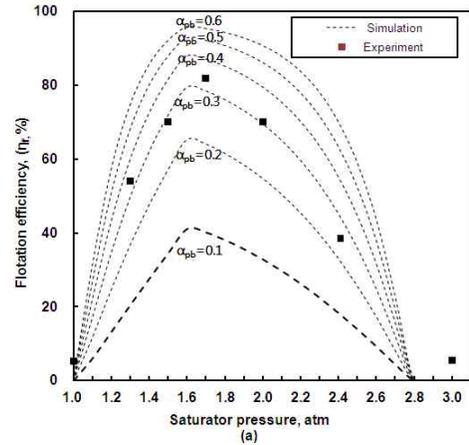


Fig. 5. Decision of attachment efficiency (a) without anion-surfactant and (b) with dose of anion-surfactant 200ppm.

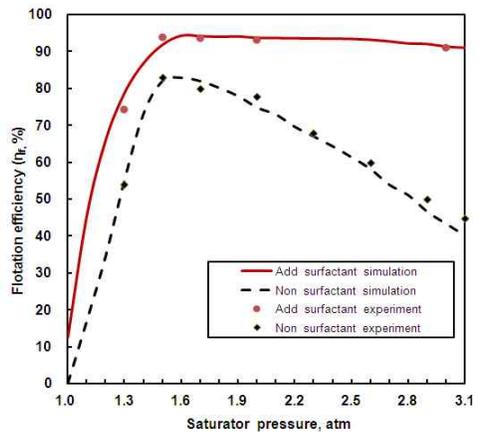


Fig. 6. Flotation efficiency for attachment results of fig. 5.

이와 같은 원인은 기포의 크기와 부착효율의 차이 때문으로, 음이온 계면활성제를 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우보다 기포의 크기가 압력의 증가에 영향을 덜 받기 때문이며, 또한 부착효율이 두 배가량 높기 때문에 기포의 크기가 다소 커지더라도 부상효율의 저하에 큰 영향을 미치지 않기 때문이다.

4. 결론

이산화탄소 재이용 및 저감기술로서 기존 용존공기부상(DAF)의 공기 대신 이산화탄소를 적용한 부상분리 공정(DCF)을 개발고차회분식 실험을 통해 일련의 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 음이온계면활성제를 첨가하지 않은 경우 압력이 증가함에 따라 CO₂기포 크기는 지수적으로 증가(exponential growth) 하였으며, 음이온 계면활성제를 첨가한 경우는 포화기의 압력이 2atm 까지는 영향을 받지 않다가 그 이후로 비례적으로 증가하였다. 음이온 계면활성제는 미세기포의 생성에 큰 영향을 미친다.
- 2) 음이온계면활성제를 첨가 하지 않은 경우 최대 BVC는 1.6 atm에서 4.58 L/m³, 첨가한 경우 역시 1.6 atm에서 7.04 L/m³으로 음이온 계면활성제를 첨가한 경우가 모든 압력 범위에서 첨가하지 않은 경우보다 BVC가 높았으며, DAF와 거의 비슷한 BVC를 달성할 수 있음을 확인하였다.
- 3) 음이온계면활성제를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 충돌효율이 높았으며, 첨가하지 않은 경우는 압력에 따라 충돌효율이 비례적으로 감소함을 알 수 있었다.
- 4) 음이온계면활성제를 투여하지 않은 경우의 부착효율은 기존의 DAF의 부착효

율과 비슷한 0.3을 보였으며, 투여한 경우 부착효율이 0.6으로 투여하지 않은 경우보다 2배의 부착효율의 증가하였다.

- 5) 기포의 크기와 부착효율의 차이로 인하여 부상효율은 음이온 계면활성제를 첨가한 경우의 최대 부상효율은 약 93%, 첨가하지 않은 경우는 약 83%로서 약 10%의 부상효율의 차이를 나타내었다.

References

1. Zabel, T. F. (1983), DAF for Water Treatment, Design, Performance and Cost. Journal of AWWA, Annual Conference, 109 p.
2. Zabel, T. (1985), The Advantages of Dissolved-Air Flotation for Water Treatment, Journal of AWWA, 77(5), May, pp. 42-45.
3. Magravite, Jr. F. J., Cassell, E. A. and Matijević, E., 1972, The microflotation of silica, Journal of Colloid and Interface Science, 39(2), pp. 357-366.
4. Arnold SR, Grubb TP, Harvey P. J. (1995), Recent applications of dissolved air flotation pilot studies and full scale design. Water Science Technology, 31(3-4), pp. 327-340.
5. Dahlquist, J. (1997) The state of DAF development and application to water treatment in Scandinavia. Dissolved Air Flotation. Chartered Institution of Water and Environmental Management, London, Conference Proceedings.
6. Han, M. Y., Dockko S.(1999), Zeta Potential Measurement of Bubbles in DAF Process and its effect in the Removal Efficiency, Journal of Water Supply, Vol.34, pp. 177-182.
7. Edzwald, J. K. (1995), Principles and

- Applications of Dissolved Air Flotation, Water Science Technology, 31(3-4), pp. 1-23.
8. Okada K., and Y. Akagi, (1987) Method and apparatus to measure the ζ - potential of bubbles, J. Chem., Eng., Japan 20, pp. 11-15
 9. Okada, K., Akagi, Y., Kogure M., Yoshioka, N (1990), Analysis of particle trajectories of small particles in flotation when the particles and bubbles are both charged, The Canadian journal of Chemical Eng., 68, pp. 614-621.
 10. Leppien, D.M. (1999). Trajectory analysis and collision efficiency during microbubble flotation. j. Coll. Int. Sci., 212, pp. 431-442
 11. Malley, J. P. and Edzwald, J. K. (1991a), Laboratory Comparison of DAF with Conventional Treatment, Journal of AWWA, Vol.83, No.9, pp. 56-61
 12. Han, M. Y., Kim W. T., Dockko S.(2001a), Collection Efficiency Factor of Bubble and Particle (α bp) in DAF :Theory and Experimental Verification, Journal of Wat. Sci. & Tech., Vol.43, No.8, pp. 139-144.
 13. Han M.Y., Park Y. H. and Yu T.J. (2002) Development of new method of measuring bubble size. Water Science and Technology: Water Supply, 2(2), pp. 77-83
 14. Smoluchowski, M., Z(1917). phys. Chem. 92, 129 p.
 15. Yoon, R. H., and Luttrell, G. H.(1989), Mineral Process. Extract. Metall. Rev. 5, 101 p.
 16. Tombo, N., Fukushi, K., Matsui, Y., "A kinetic model for dissolved air flotation in water and wastewater treatment", Wat. Sci. Tech.(1995), Vol. 31, pp. 37-47.
 17. Schers, G. J., and Van Dijk, J. C. (1992), Flotation, a Theory of the Flow, H₂O, Vol.25, No.11, 283 p.