

## 응집제종류 및 용존산소농도에 따른 조류의 Autoflotation 효과

권오상 · 박혜경  
국립환경연구원 수질연구부

### Effects of dissolved oxygen and coagulants on algal autoflotation

Oh-sang Kwon · Hae-kyung Park

Water Quality Research Department, National Institute of Environmental Research,

#### Abstract

To develop the removal technique of algal bloom, the efficiencies of algal flocculation/ autoflotation by the kinds of coagulant and oversaturated oxygen concentration were investigated. The summarized results are as follow.

1. In the algae flocculation test with alum[ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ ], optimum pH was 5.5 and, with chitosan optimum pH was 7.0.
2. Chitosan which was natural polymer showed the 5~10 times higher algal biomass flocculation efficiency than alum in the condition of same algal concentration.
3. For the each coagulant, the higher  $\Delta DO$ (oversaturated dissolved oxygen concentration - saturated dissolved oxygen) was, the faster the rising velocity of the algal floc was.
4. In the condition of about 4mg/L  $\Delta DO$ , the rising velocity of chitosan is about 2 times higher than that of alum, and chitosan formed the stronger algal floc.

#### I. 서론

호소내 조류대량증식은 유역으로부터 유입되는 탄소원 및 영양염류를 식물플랑크톤이 섭취하여 일시적으로 대량 발생하는 현상으로서, 이러한 호소수를 상수원으로 이용할 경우 수중 조류는 이상한 맛과 냄새를 유발할 뿐 아니라 정수장 여과지 폐쇄등 많은 문제점을 야기시킨다.<sup>1)</sup> 조류제거에 대한 연구는 주로 안정화지 유출수중의 조류를 대상으로 진행되어 왔으며 제거방법으로는 1) Centrifugation, 2) Microstraining, 3) Coagulation Sedimentation, 4) Autoflocculation, 5) Dissolved air

fotation, 6) Granular media filtration, 7) Intermittent sand filtration과 같은 방법들이 연구되었다.<sup>2)</sup> 일반적으로 조류플록(floc)은 침강속도가 느려 중력에 따른 농축 슬러지를 얻기 힘들기 때문에 침전법보다 농축된 조류 슬러지 상태를 유지하면서도 비교적 빠른 유속에 따른 고-액 분리 처리가 가능한 부상법이 유리하다. 부상에 필요한 미세 기포들은 가압폭기<sup>3)</sup>, CO<sub>2</sub> 주입<sup>4)</sup>, 전기분해<sup>5),6)</sup>와 같은 기계적인 시스템을 이용하여 발생시킬 수 있으나 이들 방법들을 이용할 때 발생효율은 좋지만 운전이 복잡하고 많은 에너지를 소모하는 단점을 가지고 있다.

이와는 달리 미세기포 발생방법으로서 조류의 광합성작용을 이용하는 방법이 있는데 이 방법은 조류의 광합성에 따라 발생하는 과포화 용존산소가 부상기포의 대체물질로 이용되는 방법으로 van Vuuren과 van Duuran<sup>3)</sup>에 의하여 처음으로 광합성시 배출되는 산소에 의한 조류의 부상현상이 관찰되었으며, 후에 "Autoflotation"으로 명명되었다<sup>7)</sup>. 이와 같은 방법은 주로 도시하수 처리를 위한 안정화지에서 발생하는 조류를 제거하기 위하여 여러 연구자들에 의해 이용되어 왔다.<sup>3),4),5),6),7)</sup>

본 연구에서는 호소 만입부 등의 정체지역에서 조류대량 발생시 조류의 부상처리방법의 하나로써 조류의 Autoflotation에 의한 부상처리 가능성을 평가하였다. 조류플럭을 형성시키기 위한 응집제로는 일반적으로 많이 사용되고 있는 황산반토와 독성이 없는 천연고분자응집제인 키토산을 사용하여, 응집제 종류 및 과포화산소농도에 따른 조류부상효과를 검토하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험 재료

실험에 사용된 시료는 팔당호 유역에 위치한 한강수질검사소에 설치된 인공실험지(Pond 1, Pond 2)에 인위적으로 질소, 인산비료를 투입하여 조류대량 발생을 유발시킨 실험지수(實驗池水) 및 조류대량증식이 자연발생된 인공실험지(Pond 3, Pond 4)의 실험지수를 사용하였다. 수질은 Table 1과 같고 발생 조류종은 pond 1, 2에서는 녹조류(*Scenedesmus*

Table 1. Water Quality of Artificial Ponds

Parameter	Pond 1	Pond 2	Pond 3	Pond 4
Dominant algae	Diatom	<i>Scenedesmus</i>	<i>Scenedesmus</i>	<i>Cosmarium</i>
pH	7.4 ~ 9.14	9.27	8.1 ~ 9.3	9.9
Water Temp.(°C)	25.4 ~ 33.6	22	17 ~ 22.5	25
DO(mg/ℓ)	10.4 ~ 15.4	18.5	12.5~15.2	15 ~ 20
BOD(mg/ℓ)	13.9 ~ 23.4	22.2	-	-
SS(mg/ℓ)	38.0 ~ 68.0	92	58~98	32
T-N(mg/ℓ)	1.204 ~ 3.13	6.85	5.329~6.483	-
T-P(mg/ℓ)	0.124 ~ 0.306	2.8	0.8~1.21	0.218
Chl.a(mg/m <sup>3</sup> )	43.2 ~130.3	967.1	505~615	392

spp.)가 pond 3, 4에서는 각각 규조류(Diatom)와 녹조류(*Cosmarium* spp.)가 우점하였다.

### 2. 실험 방법

조류의 응집특성 평가실험을 위해 사용된 Jar Tester는 Bhole and Ives<sup>8)</sup>의 연구에서 사용한 장치의 제원과 같도록 하였으며, 조류의 응집특성을 파악하기 위해 조류종, pH, 응집제의 종류 및 응집제의 농도를 변화시키며 실험하였다. 응집제 주입 후 바로 급속교반(250rpm)을 시작하였으며, 1분 후 교반속도를 20rpm으로 감속시켜 15분 동안 유지시켰다. 30분 정치 후 상등액을 채취하여 pH, 클로로필 a 및 잔류부유물질 농도를 측정하였다. 응집조류의 부상효과는 1ℓ 용량의 메스실린더 5개를 사용하여, 각 실린더에 시료와 용액상의 응집제를 넣고 상층부를 밀폐, 교반후 정치시켜 시간경과에 따라 순서대로 각각의 실린더에서 시료를 20ml씩 채취하여, 상층부에서의 시간별 부상조류량 변화를 파악하였으며, 부상속도는 Fig 1.과 같이 총괄부상속도( $V_{R2}$ )<sup>9)</sup>로 산출하였다.

응집제로 사용된 황산반토[ $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ : Alum] 및 키토산(M.W. ; 100,000~300,000)은 1급의 시약을 사용하였으며, 키토산은 1%의 아세트산(acetic acid)으로 용해하였다. 분석은 주로 수질환경오염공정시험법<sup>10)</sup>과 Standard Methods for the examination of water and wastewater<sup>11)</sup>에 따라 실시하였다.

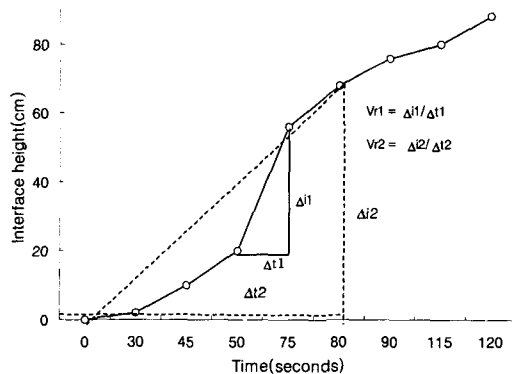


Figure. 1. Typical plot of algal interface height versus time for a batch flotation test

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 조류의 응집특성

조류의 응집특성을 평가하기 위해 Jar Test를 수행하였으며, 응집제로서 황산반토와 키토산을 사용하였다. 이들 응집제를 사용한 조류의 응집처리 효과는 침전제거효율로써 평가하였으며 pH의 영향과 응집제 주입량 변화에 따른 조류제거율을 조류종에 따라 실험하였다.

*Scenedesmus* spp.가 우점한 실험지수를 대상으로 pH 변화에 따른 황산반토와 키토산의 응집특성을 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

황산반토의 경우 pH 4에서는 조류제거율 40% 정도로 응집효과가 낮았으나, pH가 증가함에 따라 응집효과는 상승되어 pH 5.9에서 조류제거율은 85% 정도로 최대 응집율을 나타내었으며, 그 이후에는 급격히 감소하였다. Sandbank<sup>6)</sup>는 황산반토에 의한 조류응집이 pH에 크게 좌우되고 최적 pH는 5.5~5.8인 것으로 보고하였으며 다른 연구결과와도 잘 일치하고 있다고 하였다. 한편 Goleuke and Oswald<sup>12)</sup>는 조류제거를 위한 최적 pH는 6.5이며 pH 6.0~6.8에서는 제거율이 약간 낮아지고 pH 7.0 이상에서는 제거율이 급격히 낮아진다고 보고하였다. 본 실험은 Sandbank<sup>6)</sup>의 연구 결과와 일치하였으며 이러한 약간의 차이는 조류종 및 처리대상 원수의 특성에 따른 것으로 판단된다.

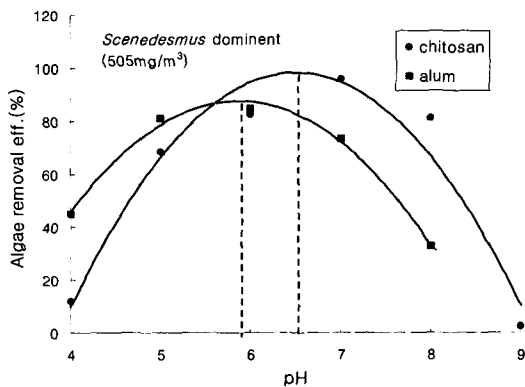


Figure. 2. Effects of pH upon alum/chitosan requirement for algal pond effluent flocculation.

키토산의 경우도 황산반토와 마찬가지로 pH가 조류의 flocc 형성에 크게 관여하였으며, 키토산에 의한 조류의 제거율은 pH 6.6에서 96%로 가장 높았으며 pH 6, pH 8 부근에서 80%정도의 조류제거율을 나타내었고, 이 범위 밖에서는 조류의 플록 형성이 나빠져 조류제거율이 급격히 감소하였다. 이러한 관계들은 pH 변화에 따른 키토산분자의 구조변화, 조류의 활성화 지역(active site)에서의 이온화 정도의 변화, pH에 따른 조류의 이온화 정도의 차이 등에 따른 것으로 보인다. 키토산을 사용한 조류의 응집처리에 있어 최적 pH는 7.0<sup>13)</sup>, pH 7.5~8.5<sup>14)</sup> 범위로 보고되고 있다. 최적 pH에 있어 이러한 가변성은 키토산을 제조하는 방법의 차이에 의한 것으로 여겨진다.<sup>14)</sup>

Fig. 3은 황산반토 투여량에 따른 조류종들의 응집처리효과를 나타낸 것으로서 조류제거율은 클로로필 a 농도로 산정하였다.

우점조류종이 규조류인 경우 황산반토 투여량 80mg/l 일 때 조류제거율 92%로 최적의 응집조건을 나타내었으며, 이때 상등액의 SS 농도는 3.2mg/l로 90%의 SS 제거율을 보였다. 황산반토 20mg/l 투여시에는 미세 flocc이 형성되어 침전성이 좋지 않았으며 황산반토에 의해 부유성물질이 유발되어 상등액의 SS 농도는 원수보다 높았다. 인위적으로 대량 발생시킨 *Scenedesmus* spp.(클로로필 a 농도 : 967.1mg/m³)를 대상으로 실험한 경우, 황산반토 주입량 300mg/l 에서 조류제거율은 85%

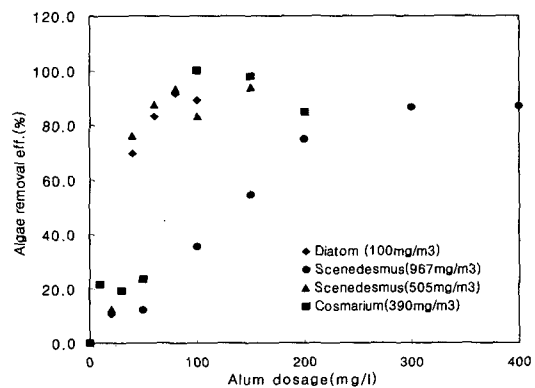


Figure. 3. Changes of algae removal efficiencies by algal species and alum dosage.

로 가장 높았으며 300mg/l 이상 주입하여도 제거율의 차이는 거의 없었다. *Scenedesmus* spp.(클로로필 a 농도 : 505mg/m<sup>3</sup>)를 대상으로 실험한 경우, 황산반토 투여량 150mg/l 일 때 조류제거율 94%로 최적의 응집조건을 나타내었으며 80mg/l 이상에서는 조류제거율의 변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

우점조류종이 *Cosmarium* spp.인 경우, 황산반토 투여량 100mg/l 일 때 99%의 조류제거율로 최적의 응집조건을 나타내었으며, 50mg/l 투여시까지는 응집반응이 일어나지 않았으나 50mg/l 이상에서는 급격한 flocc 형성을 나타내기 시작하였다.

Van Vuuren 등<sup>3)</sup>은 autoflotation 실험에서 alum 을 사용하였는데 황산반토량을 780mg/l 투여함으로써 280mg/l 의 초기 조류농도를 84mg/l (70%)까지 감소시켰다.

Fig. 4는 키토산의 농도 변화에 따른 조류 제거율을 측정된 그래프로서 대상 조류종은 *Scenedesmus* spp.이었다. 그래프에서 보는 바와 같이 키토산 주입농도 증가에 따라 제거율은 급격히 증가하기 시작하였다.

*Scenedesmus* spp. 농도가 967mg/m<sup>3</sup>인 경우 키토산 농도 20mg/l 에서 95%, *Scenedesmus* spp.농도가 505mg/m<sup>3</sup>인 경우는 키토산 농도 16mg/l 에서 99%의 최대제거율을 나타내어 조류농도차이에 따른 키토산 소요량은 황산반토의 경우와는 달리 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이 실험의 결과는

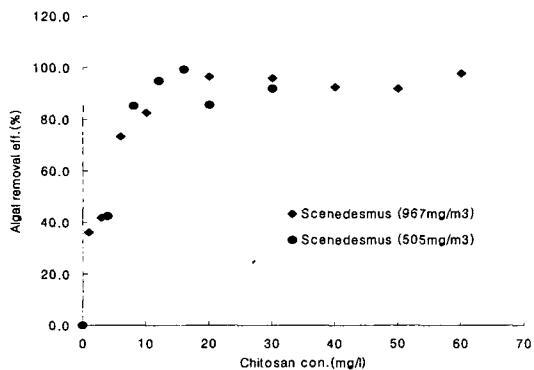


Figure. 4. Changes of algae removal efficiencies by chitosan dosage.

Table 2. Coagulants requirement of dominant algal species at the optimal flocculation condition

Dominant algae	<i>Scenedesmus</i>	<i>Scenedesmus</i>	Diatom	<i>Cosmarium</i>
Chl. a (mg/m <sup>3</sup> )	967	505	100	392
SS (mg/l)	92	58	50	32
Alum dosage (mg/l)	300	150	80	100
Alum requirement (gAlum/gSS)	3.3	2.6	2.1	3.1
Chitosan dosage (mg/l)	-	20	16	-
Chitosan requirement (gChitosan/gSS)	-	0.22	0.28	-

Nigam등<sup>15)</sup>의 연구내용과도 잘 일치하고 있는데 그들은 순수배양한 *Scenedesmus acutus*.에 있어 응집처리를 위한 키토산의 최적투여량은 50mg/l 이었으며 150mg/l 이상의 높은 키토산 투여에 있어서는 제거율이 급격히 감소하고 1000mg/l 의 농도에서는 침전이 전혀 일어나지 않는다고 보고하였다.

조류의 응집특성 평가를 위한 최적 조류응집조건에서 각각의 조류종에 따른 응집제요구량을 Table. 2에 나타내었다.

조류종에 따른 황산반토 요구량은 2.1gAlum/gSS(Diatom)~3.3gAlum/gSS (*Scenedesmus*)로 나타났다으며, *Cosmarium* spp.의 경우 다른 종보다 약품 요구량이 약간 많은 것으로 조사되었다. 키토산 요구량은 0.22gChitosan/gSS(Diatom)~0.28gChitosan/gSS (*Scenedesmus*)로 조류종에 따른 응집제 요구량 차이는 거의 없었다.

## 2. 응집조류의 부상특성

응집조류의 부상효과는 조류의 대사과정 중에 생성된 과포화용존산소농도에 비례하며 조류의 플록형성시 과포화산소의 일부가 미세기포로 전환되면서 발생된 미세기포가 조류플록에 부착하여 조류를 부상시킨다. 응집조류의 부상효과는 메스실린더 상층부에서의 시간별 조류농축량 변화로써 파

Table 3. Autoflotation batch test data of *Scenedesmus* spp.

Chemicals	DO(mg/ℓ)		Floated Sludge Volume(ml)					Floated Sludge Conc.(mg/ℓ)				
	DO <sub>in</sub>	ΔDO	2min	5min	7min	10min	15min	2min	5min	7min	10min	15min
Alum	15.2	5.53	0	230	250	170	140	163	374	451	732	970
	13.8	4.13	0	140	180	200	170	148	223	361	551	756
	11.5	1.87	0	0	0	800	700	0	0	0	94	120
	8.5	-1.27	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Chitosan	14.0	4.33	60	110	110	90	90	769	774	893	1012	1120
	12.4	2.73	30	50	60	110	130	345	450	485	628	682
	11.0	1.33	30	60	60	60	80	222	653	617	526	674
	9.5	-0.73	20	50	50	50	100	109	205	244	402	258

\* ΔDO = DO<sub>in</sub> - DO<sub>sat</sub>

약하였으며 Table. 3에 그 결과를 나타내었다.

응집제로서 황산반토를 사용한 Fig. 5의 경우 ΔDO(과포화용존산소-포화용존산소)가 1.87mg/ℓ 일 때 조류플록의 부상속도는 1.3m/hr이하로 매우 낮았다. 이 때 생성된 조류플록중 40%만이 부상하고 나머지는 침전상태로 존재하고 있어 ΔDO 1.87mg/ℓ 은 조류의 Autoflotation처리에 부족한 것으로 조사되었다.

ΔDO 4.13mg/ℓ 일 때는 생성된 조류 플록의 95%이상 부상하였으며, 조류 플록의 부상속도는 2m/hr~3.8m/hr 범위(생성된 조류플록의 82%)로 조사되었고, ΔDO 5.5mg/ℓ 일 때의 조류 플록의

부상속도는 2.63m/hr~10.5m/hr(생성된 조류플록의 88%)로 조사되어 ΔDO에 따른 조류부상속도의 차이가 크고, ΔDO가 클수록 조류 플록의 부상속도도 높음을 알 수 있었다.

한편 키토산의 경우는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 ΔDO가 2.73mg/ℓ 일 때 거의 모든 조류가 부상하였으나 조류 플록의 부상속도는 1.3~2m/hr범위(생성된 조류플록의 60%)로 낮았다. ΔDO가 4.3mg/ℓ 인 경우의 조류의 부상속도는 2.65m/hr~10.5m/hr범위(생성된 조류플록 100%)로 ΔDO 2.73mg/ℓ 의 경우와 비교하여 조류의 autoflotation효과가 월등함을 알 수 있었다.

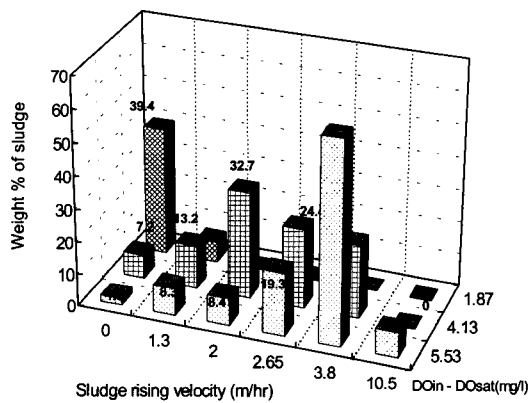


Figure 5. Sludge rising velocities of floating sludges on algae autoflotation test with alum coagulant.

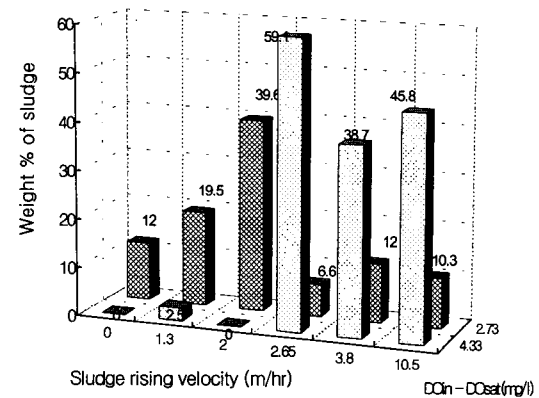


Figure 6. Sludge rising velocities of floating sludges on algae autoflotation test with chitosan coagulant.

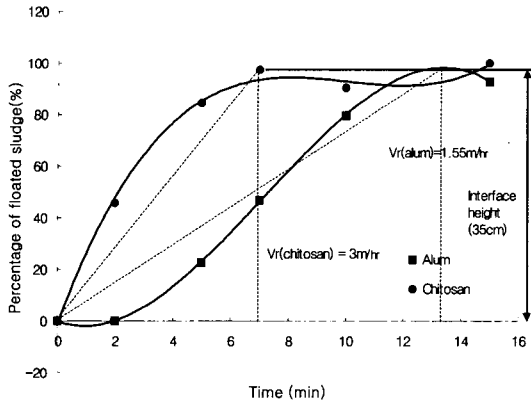


Figure. 7. Comparison of algal rising velocities upon alum/chitosan coagulants for algae autoflotation test at  $\Delta DO$  of  $4\text{mg}/\ell$ .

위의 실험결과로 평가할 때 autoflotation에 의한 조류제거율 80% 이상을 얻기 위해서는 황산반토, 키토산 모두  $\Delta DO$   $4\text{mg}/\ell$  이상이 요구되고, 조류의 부상처리속도는 키토산이 월등할 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 동일  $\Delta DO$ 에서 응집제에 따른 조류플록의 부상능력을 비교하기 위해 부상속도차이를 산출한 그래프로서 조류플록들이 실린더 상층부의 계면상까지 부상을 완료하는데 걸리는 시간이 황산반토의 경우 13.5분, 키토산의 경우 7분이었으며, Fig. 1의 방법으로 산출한 총괄부상속도는 황산반토가  $1.55\text{m}/\text{hr}$ , 키토산이  $3\text{m}/\text{hr}$ 로 조류의 부상처리속도는 키토산이 2배 정도 빠른 것으로 나타났다.

#### IV. 결 론

호소 만입부 등의 정체지역에서 조류대량 발생 시 조류의 autoflotation에 의한 부상제거처리 가능성을 평가하기 위한 기초 연구로서, 응집제 종류 및 과포화산소농도에 따른 조류부상효과를 검토한 결과, 과포화용존산소가 충분히 존재하여  $\Delta DO$ (과포화용존산소농도-포화용존산소농도)가  $4\text{mg}/\ell$  이상이 유지될 경우 조류 부상제거가 적용 가능하며, 이 보다 낮을 때는 부가적인 기포공급장치가 필요할 것으로 판단된다. 실험결과 도출된 연구결과는 다음과 같다.

1. 본 실험에서 응집제로서 황산반토[ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O} : \text{Alum}$ ]를 사용한 경우는 pH 5.9, 키토산의 경우는 pH 6.7에서 최적응집조건을 보였다. 이 조건에서 응집제 소요량은 조류종, 조류현존량 등에 의존하는 것으로 나타났다.
2. 조류의 응집특성 평가를 위한 최적 조류응집조건에서 조류종에 따른 황산반토 요구량은  $2.1\text{g Alum}/\text{gSS}(\text{Diatom}) \sim 3.3\text{g Alum}/\text{gSS}(\text{Scenedesmus})$ 로 나타났으며, *Cosmarium* spp.의 경우 다른 종보다 약품 요구량이 약간 많은 것으로 조사되었다. 키토산 요구량은  $0.22\text{g Chitosan}/\text{gSS} \sim 0.28\text{g Chitosan}/\text{gSS}(\text{Scenedesmus})$ 로 조류종에 따른 응집제 요구량 차이는 거의 없었다.
3. 동일 응집제에 의한 조류의 autoflotation효과는  $\Delta DO$ (과포화용존산소농도-포화용존산소농도)가 클수록 높았으며, 동일  $\Delta DO$  ( $\approx 4\text{mg}/\ell$ ) 조건에서 조류플록의 총괄부상속도( $V_r$ )는 키토산이  $3\text{m}/\text{hr}$ , 황산반토는  $1.55\text{m}/\text{hr}$ 로 키토산의 부상속도가 2배정도 빨랐다.
4. Autoflotation에 의한 조류제거율 80% 이상을 얻기 위해서는 황산반토, 키토산의 경우 모두  $\Delta DO$   $4\text{mg}/\ell$  이상이 요구되고, 조류의 부상처리에는 황산반토보다 약품사용량이 적고, 총괄부상속도가 크며, 천연고분자물질로 독성이 없는 키토산이 보다 효과적인 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. 류재근 등 : 호소만입부에서의 조류대량증식 제어기술 개발(II), 과학기술처, 1992
2. Middlebrooks E. Joe, et al : Techniques for algae removal from wastewater stabilization ponds, J. WPCF. Vol.46, No.12, 2676~2695, 1974
3. Van Vuuren, L. R. J. and van Duuren, F.A. : Removal of algae from wastewater maturation pond effluent, Jour. of WPCF, 37, pp.1256~62, 1965.
4. Conway, R. A., Nelson, R. F. and Young, B. A : High solubility gas flotation, J. WPCF. 53, 1198~1205, 1981

5. Sandbank, E., Shelef, G. and Wachs, A. M. : Improved electroflotation for the removal of suspended solids from algal pond effluents, *Water Research*, 8, pp.587~92, 1974.
6. Sandbank E. and G. Shelef. : harvesting of Algae from High-Rate Ponds by Flocculation, *Wat. Sci Tech*, Vol.19, No.12, pp.257~263, 1987.
7. Anon : Pilot flotation studies at main water quality control plant, Report prepared for the City of Stockton, California. Brown and Caldwell Consulting Engineers, San Francisco, CA., 1972.
8. Bhole A. G. and Ives K. J. : Measuring the Velocity of Water in a paddle Flocculator, *Jour. of AWWA.*, 72, pp.109, 1980
9. 윤태일. 김낙주. 김재형 : 응집처리에서의 Motionless Mixer의 응용, 인하대학교 산업과학 기술연구소, 논문집 제16집, 275~284, 1988.
10. 환경부 : 수질오염공정시험방법, 1995
11. APHA, AWWA, WPCF : Standard methods for the examination of water and wastewater, 18th edition, 1992
12. Golueke, C. G and Oswald, W. J : Harvesting and processing sewage-grown planktonic algae, *J. WPCF*, 37, 471~498, 1965
13. Lavoie, A. and de la Noue, J : Harvesting microalgae with chitosan, *J. World Marical. Soc.* 14, 685~694, 1983
14. Lee S.-I. : Flocculation and flotation of waste-grown microalgae, Florida univ., ph D.dissertation, 1987.
15. Nigam B. P, P. K. Ramanathan and L. V. Venkataraman : Application of chitosan as a flocculant for the cultures of the green algae, *Scenedesmus acutus*, *Arch. Hydrobiol.*, No.88, pp.378-387, April, 1980