

활성탄에 의한 Trihalomethane의 흡착

전희동 · 이문득

서울대학교 공과대학 공업화학과

(1984년 7월 31일 접수, 1985년 1월 12일 채택)

Adsorption of Trihalomethane on Activated Carbon

Hee Dong Chun and Moon Deuk Lee

Department of Chemical Technology, College of Engineering,

Seoul National University, Seoul 150, Korea

(Received 31 July 1984; accepted 12 January 1985)

요 약

수도물 중에 존재하는 발암성 유기물질인 THM (trihalomethane)을 활성탄을 이용하여 흡착·제거하기 위하여, 대표적인 THM인 클로로포름의 활성탄에 대한 흡착특성을 연구하였다. 회분흡착을 행한 결과, 활성탄에 대한 클로로포름의 흡착은 매우 신속하게 일어났으며 세공확산이 표면확산보다 우세함을 알 수 있었다. 또한 흡착속도는 온도 및 활성탄 입자크기의 역수에 비례하여 직선적으로 증가하였다. 고정층 흡착 결과 활성탄의 크기 보다는 활성탄 층의 길이가 전체 break through curve의 모양에 크게 영향을 미침을 알 수 있었다.

Abstract—The adsorption characteristics of THM on the activated carbon were studied to remove the THM in the chlorinated drinking water. Batch and column adsorption were conducted to find the limiting step of adsorption, the adsorption rate and breakthrough curve. In the batch adsorption, it was found that chloroform was adsorbed rapidly and the pore diffusion was faster than the surface diffusion. The adsorption rate was linearly increase with the temperature and the reciprocal of particle size. In the column adsorption, the breakthrough curve was more dependent on the activated carbon column length than on the activated carbon particle size.

1. 서 론

수도물 중에 존재하는 발암성 유기물질인 Trihalomethane (THM)을 제거하는 방법으로는 첫째, 염소처리공정을 다른 방법으로 바꾸는 방법, 둘째, THM의 전구물질 (precursor)을 염소처리 이전에 미

리 제거하는 전처리 방법 그리고 셋째, 이미 생성된 THM을 제거하는 후처리 방법 등으로 대별할 수 있다[1, 2, 3, 4]. 염소처리를 대신할 수 있는 살균처리공정으로는 오존처리가 가장 많이 연구되고 있으나 이 경우 THM은 생성되지 않지만, 잔류효과 없고 인체에 유독한 다른 부산물이 생길 수

있으며 더우기 경제적인 측면에서 아직 염소처리를 대체하기는 어렵다[5, 6]. THM의 전구물질을 염소처리과정 이전에 미리 효과적으로 제거하려면 전구물질의 종류와 그 성상을 정확히 파악할 필요가 있다. 그러나 아직 이에 대한 확실한 보고가 없을 뿐 아니라 이러한 전구물질의 종류 및 분포는 자연수 주위의 환경에 따라 일정하지 않으므로 이들을 염소처리 이전에 미리 제거하는데 여러가지 어려움이 있다. 혁신적인 살균처리공정의 개발과 전구물질의 성상이 정확히 밝혀지고 있지 않는 현재로서는 염소처리 과정에서 생성된 THM을 제거하는 후처리 방법이 가장 효과적이다. 그 방법으로는 유기물에 대한 흡착능이 뛰어난 활성탄에 의한 흡착제거 방식이 일반적이다. 자연수 또는 폐수 중에 존재하는 페놀류 화합물, Total Organic Carbon (TOC) 등의 활성탄에 의한 흡착연구는 많이 보고되어 있으나[7, 8, 9, 10] THM에 대해서는 별로 알려진 바가 없다.

본 연구에서는 THM의 활성탄에 대한 흡착특성을 알아보기 위해, 대표적인 THM인 클로로포름의 회분흡착 및 고정층흡착실험을 통하여 흡착속도, 흡착반응의 율속단계 및 breakthrough curve의 변화 등을 구하여 실제 활성탄 흡착공정에 적용할 수 있는 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험

2-1. 활성탄

활성탄(裕林化学, 株)을 입자의 크기 별로 구분하여 이온교환수로 씻은 후 110°C에서 24시간 건조시킨 뒤 데시케이터에 보관하였다. 활성탄의 표면적 및 세공분포는 서울대학교 공과대학 기기분석실의 Surface Area and Pore Volume Analyzer (Shimadzu, 2100D)를 이용하여 분석하였다.

2-2. 분석방법

용매추출법으로 THM을 분석하였다. 즉, 용량 15ml의 screw cap vial에 10ml의 시료수를 넣은 후 1ml의 n-펜탄을 첨가하여 약 30초 간 강하게 흔들어 클로로포름을 추출한 다음, 약 5분간 방치한 후 상층액 1 μ l을 Ni^{++} Electron Capture Detector

(ECD)가 내장된 Gas Chromatography에 주입하여 분석하였다. 자세한 분석조건은 저자들이 PACH·EC'83에 보고한 바와 같다[11].

2-3. 회분흡착실험

클로로포름의 활성탄에 대한 흡착속도와 흡착반응에서의 율속단계(limiting step)를 구하기 위해 회분흡착실험을 행하였다. 클로로포름의 초기 농도가 150 $\mu\text{g/l}$ 인 시료수 650ml와 활성탄 390mg을 넣은 용량 660ml의 둥근플라스크에 교반기를 부착하여 항온조 내에 장치하였다. 약 500rpm 정도로 교반하면서 클로로포름을 흡착시켜 처음 1시간 동안은 매 10분 마다, 그 후에는 30분 혹은 1시간 간격으로 시료를 채취하여 잔유 클로로포름의 농도를 분석하였다.

2-4. 고정층흡착실험

Breakthrough curve를 구하기 위해 내경 2.7 cm의 아크릴 column에 활성탄을 3, 12 및 20cm로 채우고 클로로포름 농도 400 $\mu\text{g/l}$ 인 시료수를 미량펌프로 매 분 약 80ml의 유속으로 96시간 동안 계속 통과시켰으며 그 장치도는 Fig. 1과 같다. 시료수는 이온교환수지 및 활성탄 층을 통과시킨 수도물에 클로로포름을 첨가하여 제조하였다. 시료수의 초기농도는 Fig. 1의 8번에서 수시로 채취, 분석

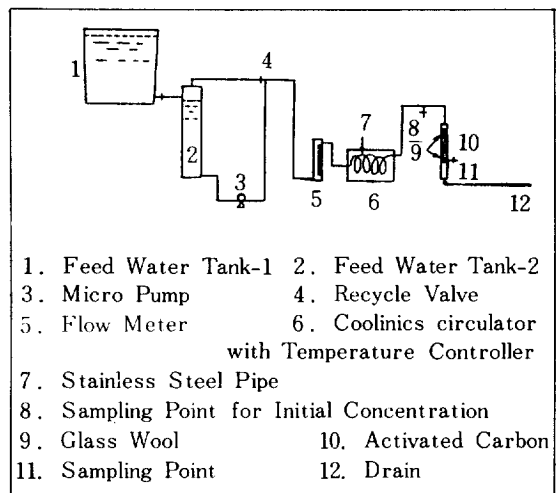


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus for fixed bed column adsorption.

하였다. 또한 유출수 중의 클로로포름의 농도는 활성탄 탑의 하부에서 2 내지 6 시간 간격으로 시료를 채취, 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 최분흡착

3-1-1. 흡착모델

미량 유기물이 활성탄에 흡착될 때 막 전달계수, 세공확산계수 및 표면확산계수를 비교적 쉬운 방법으로 구할 수 있는 F-P (film-pore diffusion) 및 F-S (film-surface diffusion) 모델을 가정한다.

활성탄을 반경 a_p 인 球라고 가정하고 입자의 중심에서 r_a 만큼 떨어진 곳의 미소부분 dr_a 에 대해 농도 C (mg/l)와 흡착량 q (mg/g) 사이의 물질수지식을 세우면 다음과 같다.

$$4\pi r_a^2 dr_a \epsilon_s \frac{\partial}{\partial t} (C + \frac{\rho_s}{\epsilon_s} q) = \frac{\partial}{\partial r_a} \{ 4\pi r_a^2 D_p (\frac{\partial C}{\partial r_a}) \} dr_a \quad (1)$$

여기서 ϵ_s 는 ρ_s 에 비해 적으므로 무시하고 정리하면,

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{D_p}{r_a^2} \frac{\partial}{\partial r_a} (r_a^2 \frac{\partial C}{\partial r_a}) = D_p (r_a^2 \frac{\partial^2 C}{\partial r_a^2} + \frac{2}{r_a} \frac{\partial C}{\partial r_a}), \quad 0 < r_a < a_p \quad (2)$$

또한 입자의 중심에서 물질수지식은 $r_a = \frac{dr_a}{2}$ 로 놓으면

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = 6 \frac{D_p}{r_a} \frac{\partial C}{\partial r_a} \quad r_a = \frac{dr_a}{2}, \quad r_a = 0 \quad (3)$$

입자표면에서의 물질수지식은

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{2D_p}{(dr_a)^2} [C_s - C_s - C_s + \frac{k_f}{D_p} \frac{dr_a}{a_p} (1 + \frac{dr_a}{a_p}) (C_s - C_s)], \quad r = a_p \quad (4)$$

경계조건은 $t = 0$ 일 때 $C = q = 0$, $C_s = C_{s0}$. 흡착반응의 활성탄 첨가량을 M_a (g/l)로 하면 반응기내의 농도감소는 활성탄에 의한 흡착량과 같으므로 다음 식으로 표시된다.

$$\frac{3M_a}{a_p^3} \int_0^{a_p} q r_a^2 dr_a = C_{s0} - C_s \quad (5)$$

(1)~(4)식을 다음과 같은 범용성이 있는 무차원 변수를 정의하여 변형시키면 식 (9)~(12)로 표시할 수 있다.

$$\bar{r} = r_a / a_p \quad (6)$$

$$T_p = D_p \cdot t / a_p^2 \quad (7)$$

$$G_p = k_f \cdot a_p / D_p \quad (8)$$

$$\text{즉, } \rho_s \frac{\partial q}{\partial T_p} = \frac{\partial^2 C}{\partial \bar{r}^2} + \frac{2}{\bar{r}} \frac{\partial C}{\partial \bar{r}}, \quad 0 < \bar{r} < 1 \quad (9)$$

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial T_p} = \frac{6}{\bar{r}} \frac{\partial C}{\partial \bar{r}} \quad \bar{r} = 0 \quad (10)$$

$$\rho_s \frac{\partial q}{\partial T_p} = \frac{2}{(d\bar{r})^2} [C_s - C_s - C_s + G_p \cdot d\bar{r} (1 + d\bar{r}) (C_s - C_s)], \quad \bar{r} = 1 \quad (11)$$

$$3M_a \int_0^1 q \bar{r}^2 d\bar{r} = C_{s0} - C_s \quad (12)$$

경계조건도 다음과 같이 바꾸어 쓸 수 있다. $T_p = 0$, $C = q = 0$, $C_s = C_{s0}$. 결국 k_f 및 D_p 를 산출하기 위해서는 식 (9)~식 (11)을 만족시키는 G_p 를 가정한 다음 G_p - T_p 관계와 실험결과를 비교하여 가장 잘 일치하는 G_p 를 찾아내어 주어진 a_p 와 식 (6)~식 (8)로부터 k_f 및 D_p 를 산출해 낼 수 있다. 또한 위의 식들에서 D_p , T_p 및 G_p 대신 D_s , T_s 및 G_s 를 대입해서 계산하면 k_f 및 D_s 를 알 수 있다.

3-1-2. 율속단계의 결정

클로로포름이 활성탄에 흡착되는 현상은 크게 아

Table 1. Data of film transfer coefficient(K_f), pore diffusion coefficient(D_p) and surface diffusion coefficient(D_s) by F-P and F-S model at various adsorption condition.

		10℃ *	15℃ *	20℃ *	25℃ *	12/16** mesh	16/20** mesh	20/30** mesh
F-P Model	$K_f (\times 10^{-3})$	2.94	3.44	4.57	5.46	0.04	0.09	0.30
	$D_p (\times 10^{-3})$	3.71	3.61	3.60	3.44	17.68	8.37	4.03
F-S Model	$K_f (\times 10^{-3})$	2.48	2.96	3.73	4.04	4.99	4.40	3.98
	$D_s (\times 10^{-3})$	7.30	7.17	7.03	6.89	35.80	17.20	8.90

* : data were obtained at 20/40 mesh

** : data were obtained at 20℃

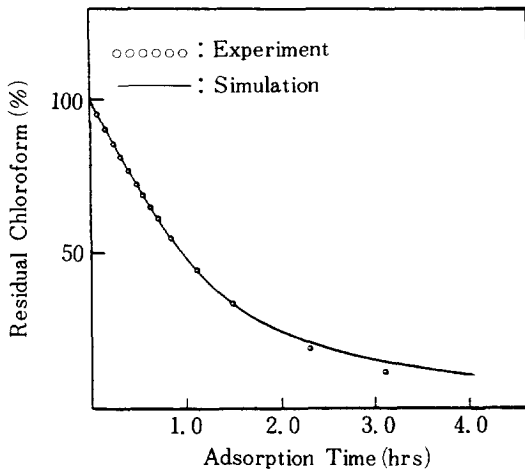


Fig. 2. Comparison of experimental result with computer simulation result by F-P model at 15°C, 20/40 mesh.

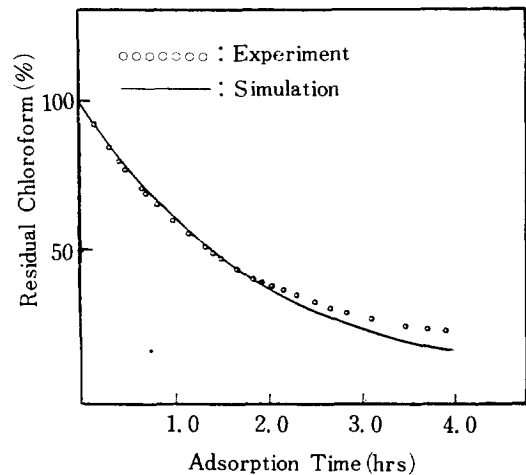


Fig. 3. Comparison of experimental result with computer simulation result by F-S model at 20°C, 12/16 mesh.

래의 3 단계로 이루어진다고 볼 수 있다.

(1) Film transfer : 흡착질이 film을 통해 bulk 용액에서 흡착제의 표면으로 이동하는 단계

(2) 입자내 확산 : 흡착질이 흡착제의 입자내에서 확산하는 단계로 세공확산과 표면확산의 두가지로 나눌 수 있다.

(3) 흡착 : 흡착질이 흡착제의 표면에서 흡착되는 단계

위의 3 단계 중에서 진행이 가장 느린 단계가 전체의 흡착속도를 지배하게 된다. 그런데 보통 (3)의 흡착현상은 순간적으로 이루어짐으로 흡착 속도를 규명할 때 무시하는 수가 많다[12]. 저자들은 온도, 활성탄의 크기 및 클로로포름의 농도를 변화시켜 회분흡착실험한 결과와, 위에서 가정한 model 식을 이용하여 舟保등이 제시한 방법으로[12] film transfer coefficient (k_f), pore diffusion coefficient (D_p) 및 surface diffusion coefficient (D_s)를 구하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 클로로포름의 활성탄에 대한 흡착현상은 film transfer와 입자내확산이 병행되어 이루어지며 또한 D_p 는 D_s 보다 매우 커 전반적으로 세공확산이 표면확산보다 우세한 방향으로 이루어짐을 알 수 있다.

또한 Fig. 2 및 Fig. 3은 F-P 및 F-S model로부터 구한 결과와 저자들이 회분흡착한 결과 가장

잘 일치하는 경우를 비교하여 도시한 것으로 각 경우 흡착시간이 2시간이 될 때까지 거의 완전히 일치함을 알 수 있었으며 그 후에는 약간씩 차이가 남을 알 수 있는데 이는 흡착제 입자내의 확산의 복잡성에 기인한 것으로 이에 대한 정확한 해석은 아직 이루어지지 않고 있다.

3-1-3. 온도의 영향

흡착온도에 따른 클로로포름의 흡착속도의 변화

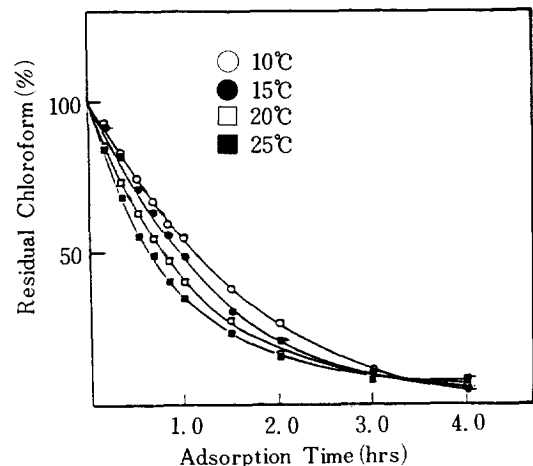


Fig. 4. The effect of adsorption temperature on the removal of chloroform by activated carbon (20/40 mesh).

를 알아보기 위하여 초기농도를 $150\mu\text{g}/\text{l}$ 로 일정하게 하고 흡착온도를 10°C , 15°C , 20°C 및 25°C 로 변화시켜 흡착시간에 대한 잔유 클로로포름의 농도를 Fig. 4에 나타내었다.

활성탄의 흡착속도는 온도가 증가할 수록 조금씩 빨라짐을 알 수 있으나 평형에 이르는 데는 오히려 온도가 낮을 수록 빨리 도달함을 알 수 있다. 이는 저자들이 PACHEC '83에서 밝힌 등온흡착의 결과와(11) 클로로포름의 흡착이 발열반응인 것으로 생각될 때 타당성이 있는 것으로 여겨진다. Fig. 4의 결과로부터 W. J. Weber(13)등이 다공성 흡착제의 경우 좋은 직선관계가 성립한다고 제시한 흡착량 $q(\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1})$ 와 흡착시간의 제곱근($\text{hr}^{1/2}$) 사이의 관계를 구하여 Fig. 5와 같은 결과를 얻었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 각 경우에 있어서 흡착시간이 1시간이 경과할 때 까지는 흡착량과 흡착시간의 제곱근 사이에 직선관계가 성립함을 알 수 있으며 이 직선의 기울기로 부터 흡착 속도 $r(\mu\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{hr}^{-1/2})$ 을 계산하였다.

활성탄과 같은 다공성 흡착제에 미량 유기물을 흡착시킬 경우에는 평형에 이르는 데 수일에서 수십일이 걸리므로 흡착조건의 변화에 대한 흡착상태를 알아보는 간단한 방법으로 J. S. Jogorski(14) 등

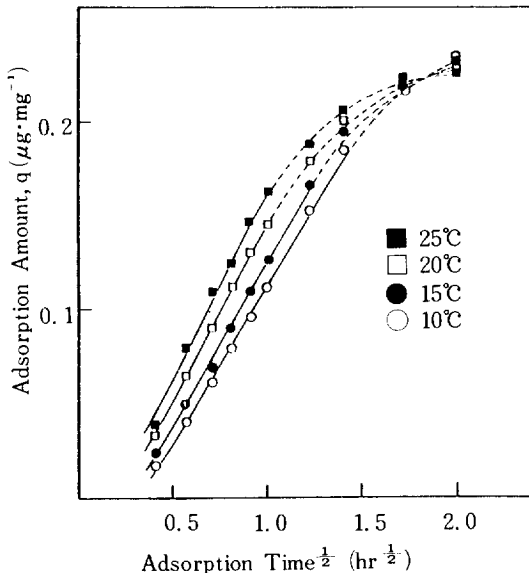


Fig. 5. The relation between adsorption amount of chloroform and square-root time at various adsorption temp. at 20/40 mesh.

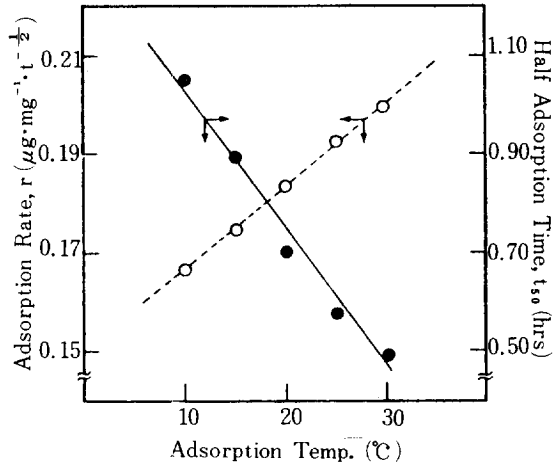


Fig. 6. The effect of adsorption temperature on the adsorption rate and half adsorption time at 20/40 mesh.

이 제시한 반흡착시간, t_{50} 의 개념을 도입하였다.

Fig. 4 및 Fig. 5의 결과로부터 평형흡착량의 절반이 흡착되는, t_{50} 과 온도 및 흡착속도 r 과 온도와의 관계를 구하여 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 흡착속도는 직선적으로 증가하여 30°C 의 흡착속도는 10°C 의 그것에 비해 약 20%정도 증가하였음을 알 수 있고 반 흡착시간 t_{50} 도 온도가 증가할수록 줄어들어 30°C 의 t_{50} 은 10°C 의 그것에 비해 약 33분 정도 단축됨을 알 수 있었다. 이러한 변화로부터 약간의 수온변화가 클로로포름의 흡착에 상당히 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있어 활성탄 흡착공정을 운영하는 데 주의하여야 할 것으로 여겨진다.

3-1-4. 활성탄 입경의 영향

흡착온도를 20°C , 초기농도를 $150\mu\text{g}/\text{l}$ 로 하고 활성탄을 8/12, 12/16, 16/20, 20/30, 및 30/40mesh로 변화시켜 회분흡착시킨 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 활성탄 입경의 변화에 따른 잔유 클로로포름의 농도변화는, 온도를 변화시켰을 때 보다 매우 급격히 감소하고 있음을 알 수 있었으며 이로부터 흡착현상에 있어서 온도보다는 활성탄의 크기가 더욱 크게 영향을 미치는 것으로 판단되어진다. Fig. 7의 결과로부터 구한 흡착속도 r 과 활성탄 입경의 역수 $1/D$ 및 반흡착시간 t_{50} 과 $1/D$ 사이의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과로부터

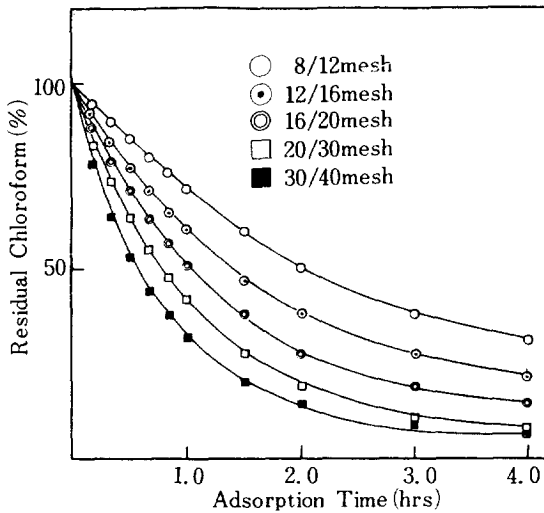


Fig. 7. The effect of activated carbon particle size on the removal of chloroform at 20°C.

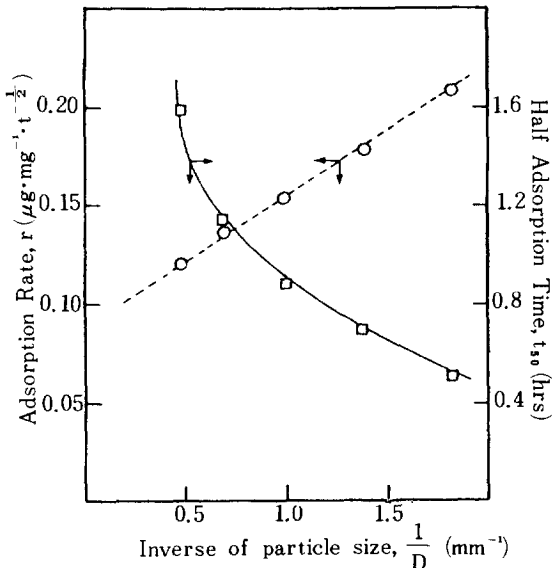


Fig. 8. The effect of activated carbon particle size on the adsorption rate and half adsorption time at 20°C.

$1/D$ 과 r 사이에는 직선관계가 성립함을 알 수 있었고 30/40 mesh의 흡착속도는 8/12 mesh의 그것에 비해 약 90% 정도 증가하였으며 반흡착시간은 급격히 줄어들어 약 65분이 단축됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 온도의 영향과 비교하여, 클로로포름을 활성탄으로 흡착시킬 때 매우 유의해야 할 것

으로 생각된다. 또한 저자들은 초기농도의 변화에 따른 실험결과 흡착속도는 초기농도에 비례하여 증가하였으나 반 흡착시간은 실험한 농도범위인 $100 \sim 250 \mu\text{g/l}$ 에서는 거의 변화가 없었다.

이상의 흡착온도, 활성탄의 입경 및 초기농도의 변화에 따른 회분흡착의 결과로부터 얻은, 이들 조건들과 흡착속도 및 반 흡착시간의 상관관계는 음료수 제조시 THM 제거를 위한 활성탄 흡착공정을 설계, 운영하는 데 도움을 줄 뿐 아니라 클로로포름의 흡착 kinetics를 연구하는데 많은 도움이 되리라 생각된다.

3-2. 고정층흡착

고정층흡착의 결과는 breakthrough curve로 나타나며 이것은 활성탄층을 통해서 흘러나오는 유출수 중의 흡착질의 농도와 통과시간의 관계를 도시한 것이다. 본 실험에서의 운전조건을 살펴보면, 유입수의 통과유량이 평균 80ml/min 로 일정하게 하였고 중력식 흐름방식을 택하여 접촉시간은 column의 길이가 3cm인 경우에는 약 4.0초, 12cm인 경우에는 약 25초, 그리고 20cm는 약 50초가 되었다. 유입수의 클로로포름의 농도는 $400 \pm 20 \mu\text{g/l}$ 로 하였고 흡착온도는 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시켰다.

이상의 실험조건에서 활성탄 column의 길이와 활성탄의 크기를 변화시켰을 때의 breakthrough curve의 변화를 보기 위해 column의 길이를 3cm, 12cm 및 20cm로 하였고 활성탄의 크기는 16/20, 20/30 mesh의 두가지로 하여 고정층흡착시킨 결과를 Fig. 9 및 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9에서 나타난 바

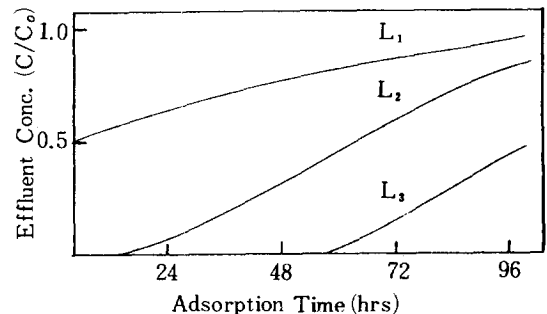


Fig. 9. Breakthrough curve for various column length ($L_1=3\text{cm}$, $L_2=12\text{cm}$, $L_3=20\text{cm}$) with 16/20 mesh of GAC, $C_0=400 \mu\text{g/l}$, 25°C .

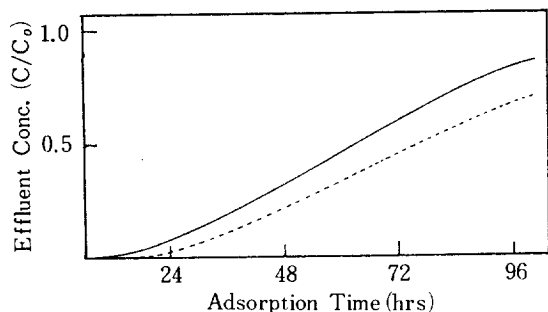


Fig. 10. Breakthrough curve for two activated carbon particle size (—: 16/20 mesh, ---: 20/30 mesh) $C_0 = 400 \mu\text{g/l}$, 25°C .

와 같이 활성탄 층의 길이에 따라 breakthrough curve의 모양은 상당히 차이가 있다. 즉 3cm인 경우에는 초기에 이미 유출수 중에 초기농도의 약 45%의 클로로포름이 함유되어 있으며 그 이후의 증가추세는 극히 완만함을 알 수 있다. 그러나 20cm의 경우에는 흡착시킨지 55시간이 경과한 후에 클로로포름이 나타나기 시작하며 그 이후의 증가추세 또한 빨라져서 결국 column의 길이가 길수록 breakthrough curve의 모양이 S자형에 가까와짐을 알 수 있다. 이는 활성탄 column의 길이에 따라 클로로포름에 의한 포화진행상태의 차이에 기인하는 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 고정층흡착방식을 통하여 수도물 중의 클로로포름을 제거하고자 할 때 활성탄 column의 길이를 결정하는데 도움이 될 것으로 기대되어진다. Fig. 10에서 두가지 경우의 곡선의 모양은 거의 비슷하며 단지 활성탄 크기에 따른 흡착능의 차이에 따라 곡선이 옆으로 이동하는 정도이다. 또한 수도수 중의 THM 규제치인 $100 \mu\text{g/l}$ 을 breakthrough point로 생각하면 각각 40 및 50시간이 경과한 후 나타남을 알 수 있다. 즉 이시간이 경과한 후에는 활성탄 column의 교환이 필요하다고 짐작할 수 있다. 이상의 고정층흡착 실험결과를 실제 활성탄 column을 이용하여 클로로포름을 제거시킬 때 활성탄의 크기 및 column의 길이를 선택하는데 필요한 기초자료로 활용할 수 있을 것으로 생각되어진다.

결 론

회분흡착의 결과 클로로포름의 입상활성탄에 대

한 흡착은 매우 신속히 일어남으로써 음료수 중의 THM을 줄이는데 활성탄을 이용한 후처리 방법의 타당성을 찾았다. 여러 흡착조건에서 세공확산계수 및 표면확산계수를 구한 결과 흡착현상은 세공확산이 우세한 방향으로 진행됨을 알 수 있었다.

온도 및 활성탄 입경의 역수와 흡착속도는 각각 직선관계를 가지고 증가하였으며 이 중 활성탄의 입경이 온도보다 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 고정층흡착의 결과 활성탄 column의 길이는 breakthrough curve의 모양에 변화를 주었으나 활성탄의 크기는 단지 곡선을 옆으로 이동시키는 것으로 나타나 고정층흡착의 경우 활성탄 column의 길이를 선택하는데 더욱 유의하여야 할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 연구를 지원하여 주신 재단 당국에 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

K_f	; film transfer coefficient, cm/sec
D_p	; pore diffusion coefficient, cm^2/sec
D_s	; surface diffusion coefficient, cm^2/sec
ϵ_s	; porosity of activated carbon
ρ_s	; superficial density of activated carbon, g/cm^3
C_{B_0}	; initial concentration of adsorbate mg/l
C_B	; concentration of adsorbate in solution at time t, mg/l
C_s	; concentration of adsorbate at surface of adsorbent, mg/l
a_p	; particle diameter of activated carbon, cm
r	; adsorption rate, $\mu\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \text{hr}^{-1/2}$
t_{50}	; half adsorption time, min.

REFERENCES

- Blank, C. A.: J. AWWA, 71, 525 (1979).

2. Stevens, A. A. and Symons, J. M.: *ibid*, **69**, 547 (1977).
3. Vogt, C. and Regli, S.: *ibid*, **73**, 33 (1981).
4. Schreiber, J. S.: *ibid*, **73**, 154 (1981).
5. Greenberg, A. E.: *ibid*, **73**, 31 (1981).
6. Rice, R. G. et al.: *ibid.*, **73**, 44 (1981).
7. Kavanaugh, M. C.: *ibid*, **70**, 613 (1978).
8. McGuire, M. J. et al.: *ibid*, **70**, 621 (1978).
9. Rook, J. J. and Evans, S.: *ibid*, **71**, 520 (1979).
10. Weber, W. J. Jr. and Vanvliet, B. M.: *ibid*, **73**, 426 (1981).
11. Lee, M. D. and Chun, H. D.: PACHEC '83 vol. IV, 283 (1983).
12. 舟保憲仁, 日本水道協會誌, No. 50, 14 (1978).
13. Weber, W. J. Jr. and Morris, J. C.: *J. Sanit. Eng. Div.*, **89**, 31 (1963).
14. Zogorski, J. S. et al.: *J. Colloid and Interface Sci.*, **55**, 329 (1976).