

論 文

容存空氣浮上法(DAF)에서 微細氣泡의 제타電位測定

Measuring Zetapotential of Microbubbles in DAF

獨孤哲* · 韓武榮** · 朴仲鉉***

Seok Dock Ko* · Moo Young Han** · Chung Hyun Park***

Abstract

Dissolved Air flotation (DAF) has become increasingly important in the field of drinking water treatment, however, the research to investigate the mechanism of collision between bubble and particle has been limited. The electrostatic repulsion forces between them are critical to collide with each other. Zetapotential of bubble and particle show their electrostatic condition. In this research, a setup to measure the zetapotential of rising microbubble is made using electrophoresis method and measured ZP of bubble in our Lab. The results show the effect of pH on zetapotential of bubble. The findings from this research are compared with other results. It will be helpful to understand and explain the mechanism of collisions between bubble and particle on different conditions of bubble charge in DAF process.

1. 序 論

수중의 藻類나 플록과 같이 밀도가 낮은 粒 子를 제거하기 위하여 DAF를 많이 사용하고 있다. 이 방법은 微細氣泡을 발생시켜 이 때 상승하는 微細氣泡과 부유 또는 침전하는 粒 子들의 衝突을 유발하여 氣泡과 粒 子の 집합체를 가볍게 만들어 수면위에서 제거하는 원리를 이 용하고 있다.

이제까지 DAF에 대하여 연구된 실험 및 운

전결과에 의하면 높은 처리효율을 얻기 위해서 는 전처리가 매우 중요하다고 결론을 내고 있 다. 이와 같은 결론은 粒 子和 微細氣泡의 衝突 效率의 관점에서 보면 粒 子和 微細氣泡과의 靜 電氣的 성질로서 설명될 수 있다. 즉, 자연수 계 내에 존재하는 대부분의 粒 子들은 음의 전 하를 띄면서 안정적으로 부유하며, 微細氣泡 역시 음의 전하를 띄고 상승한다. 따라서 전처 리를 하지 않은 상태 하에서는 음의 粒 子和 음 의 微細氣泡간의 衝突은 거의 발생하지 않으 나, Al^{3+} 및 Fe^{3+} 와 같은 금속염을 주입하여 전처리를 하게 되면, 粒 子は 양의 전하 또는 等 電點의 상태가 되어 상승하는 微細氣泡과 衝突 하게 되어 제거효율이 높아지게 된다. 따라서 DAF에서 부상효율을 증가시키려면, 粒 子 및

* 우석대학교 환경공학과 전임강사

** 경희대학교 토목공학과 부교수

***서울대학교 도시공학과 교수

微細氣泡의 표면전하의 성질을 파악하여 그에 알맞는 공정을 조절하는 것이 필요하다.

粒子的 표면전하는 상용화된 제타電位 측정 장치에 의하여 측정이 가능하며 그 결과치는 많은 응집공정을 제어하는데 사용되어 왔다. 그러나 微細氣泡의 표면전하 측정결과는 일부 계면화학자들에 의하여 연구 발표되었는데, 발표된 결과들도 불안정하고 측정조건도 수처리 공정에 사용되는 조건이 아니었기 때문에 직접 DAF에 이용하기에 적절하지 못하였다. 특히 微細氣泡의 크기가 작고 상승속도가 빠르게 때문에 일반적인 제타電位 측정장치를 사용할 수 없었다.

이제까지 알려진 微細氣泡의 제타電位 측정 방법은 크게 네가지 방법으로 구분할 수 있다. 즉, 가장 먼저 시도한 방법은 McTaggart 등(1922)이 spinning cylinder를 이용하여 측정한 방법이 있고, Usui 등(1978), Tambo 등(1985)이 사용한 streaming potential을 이용한 방법, Collins등(1978), Fukui 등(1982), Yoon 등(1986), Okada 등(1987), Kubota 등(1993)이 사용한 電氣泳動的 방법, 그 외에 Somasundaran 등(1992)이 사용한 방법이다.

그러나 대부분의 결과는 같은 조건하에서도 큰 편차를 나타내기 때문에 측정자들 스스로도 불확실하다고 보고하기도 하였고(Sato et al., 1979), 결과가 있더라도 일부분의 조건에서만 측정되었기 때문에(Okada et al., 1990), 일반적인 DAF공정에서 사용한 곤란하였다. 또한 일반적인 제타電位 측정장치를 이용하여 얻어진 결과들도 불안정하다고 보고하였다(Malley Jr., 1995).

이 가운데서도 적합한 방법으로 여겨져 계속 발달되어온 것이 電氣泳動的 방법으로서, 이것은 Collins 등(1978)이 시작하여, 최근까지도 Okada 등(1987, 1990)에 의하여 개선되어져 비교적 정확한 결과를 도출하고 있다. 그러나 Okada 등(1990)의 결과도 停止面(stationary level)에 대한 정확한 고려와 측정결과에 있어서 좁은 pH범위로 한정되어 있다는 단점이 있었다.

본 研究의 目的은 DAF공정에서 微細氣泡의 靜電氣의 성질을 나타내는 氣泡의 제타電位를 올바로 측정하는 것이다. 이를 위하여 Okada가 사용한 電氣泳動裝置를 개량하여 정확한 停止面을 구하고, 그 면에서 측정하는 방법을 사용하였다. 현미경의 대안렌즈대신 CCD 카메라를 이용하여 Video 이미지를 분석하는 畫像分析技法을 도입함으로써, 넓은 범위의 pH에서 제타電位변화를 측정하였고, 이것을 이전의 결과들과 比較分析하였다.

2. 實 驗

2.1. 實驗裝置 및 方法(Apparatus and Methods)

본 연구에서는 微細氣泡의 제타電位를 측정하기 위하여 그림 1과 같은 舉動分析裝置를 제작하였다. 이러한 장치는 Collins 등(1978), Yoon 등(1986), Okada 등(1987), Kubota 등(1993)의 微細電氣泳動법(micro electrophoresis) 연구를 토대로 제작한 것이다. 그림 1과 같이 電氣泳動셀과 압력탱크(ADT tank), 수평으로 설치된 현미경, 여기에 연결된 CCD 카메라, Image Analysis S/W가 탑재된 컴퓨터로 구성되었다.

電氣泳動셀은 그림 2와 같으며, 두 개의 직사각형 형태의 슬라이드 글라스를 포개어 제작

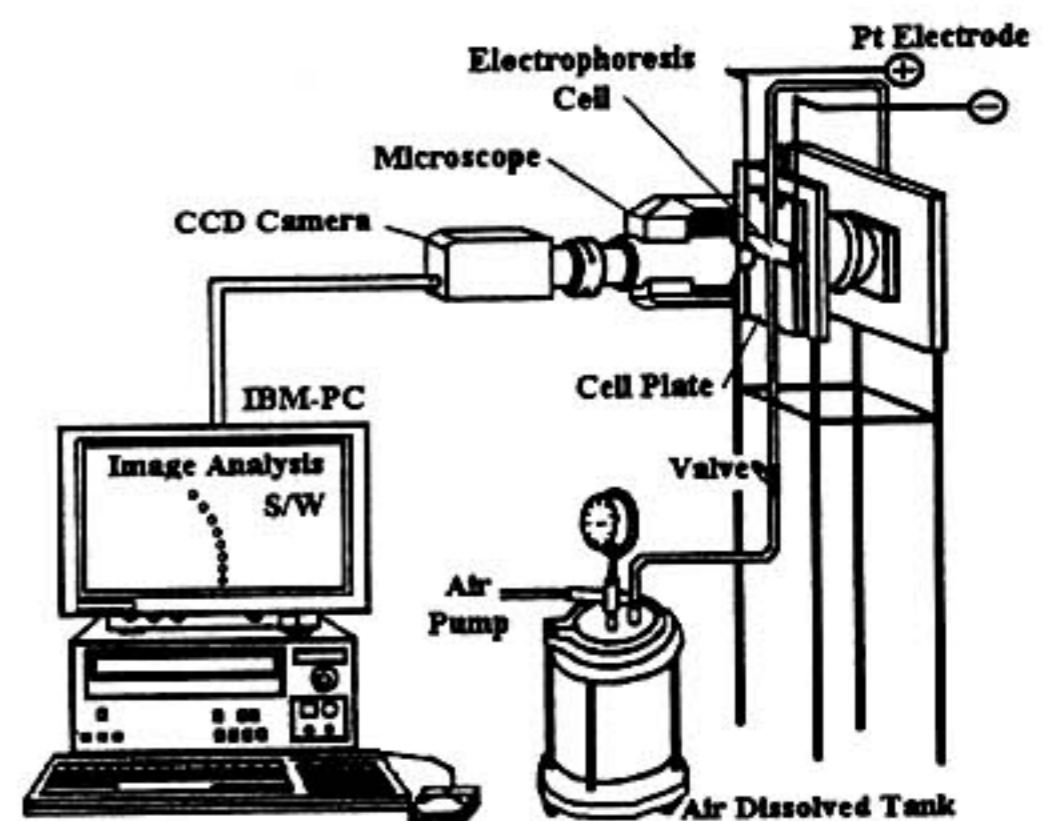


그림 1. 微細氣泡의 제타電位測定 및 舉動分析裝置

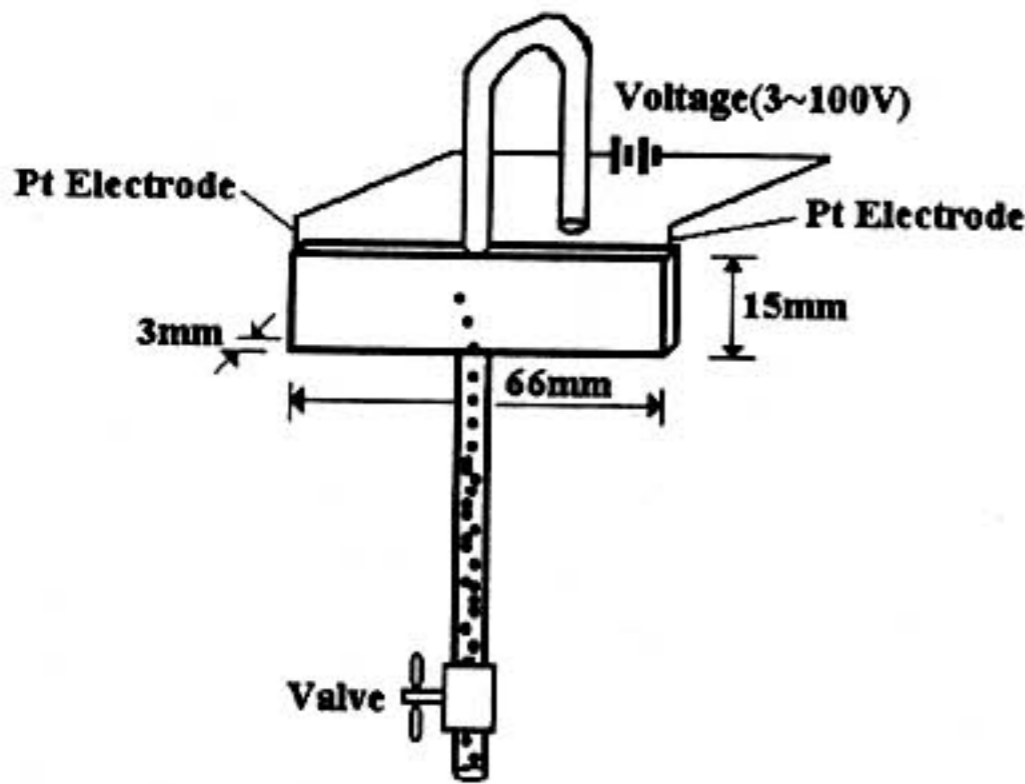


그림 2. 微細氣泡의 제타電位 測定(電氣泳動) 셀

되었다. 셀의 내부치수는 가로 66mm × 폭 15mm × 두께 3mm로서 수직으로 세워져 있으며, 셀 양쪽 끝에 있는 백금전극(Pt electrode)을 연결시키고 epoxy resin으로 밀봉한 후, 직류전압을 가할 수 있도록 제작되었다. 이 셀의 上下의 中央에는 작은 원형구멍을 뚫어 직경 1mm의 모세 유리관(capillary glass tube)을 셀의 上部와 下部에 각각 연결하여 微細氣泡가 주입될 수 있도록 가압탱크와 연결시켰다.

微細氣泡는 4.5L용량의 cylindrical air dissolved tank에서 5기압으로 약 1시간 정도 가압시킨후, 그림 2의 하단밸브를 열면 容存空氣의 가압수가 나오면서 셀내부로 유입된다. 수직코크를 잠그면 와류가 사라지고 대기압으로 감압되면서 발생한 microbubble이 steady state로서 서서히 셀내부로 유입된다. 이렇게 유입된 微細氣泡는 셀 중앙의 아래쪽에서 윗쪽으로 상승하게 되는데, 이때 셀의 양쪽에 直流電壓(3~100V)을 걸어주면 氣泡의 표면전하에 의해 반대의 전극방향으로 수평이동하면서 상승한다. 이와 같이 수평이동하는 微細氣泡를 현미경의 plate screw를 손으로 돌리면서 상승氣泡를 추적하게 되는데, 이때 현미경의 초점은 전기삼투흐름의 영향이 없고 실제의 제타電位에 의한 이동만이 존재하는 stationary level에 정확히 맞춘 상태에서 측정하는 것이 중요하다. 이와 같이 CCD 카메라로 추적녹화한 다음, 최근 개

발된 Image Analysis S/W(PC Vison97)를 이용하여 이것을 1/30frame씩 재생하면서, 수평이동변위, 속도, 이때의 전류를 각각 측정한다. 이 S/W에 의하여 각 frame은 화소단위(약 3.448 μ m/pixel)로 측정되어 계산된다. 이 지점에 초점을 맞춘 상태에서 각각의 pH에 따라 微細氣泡의 제타電位를 측정한다. 電氣泳動셀 내부의 온도변화를 방지하기 위하여 현미경내부 부착된 filter로서 광선을 차단시켰다.

본 실험에서 사용한 셀을 이용하여, 셀 내부의 電氣滲透흐름을 파악하기 위한 실험을 실시하였다. Kaolin 100mg/L를 주입하여 현미경의 초점거리를 바꾸면서, 粒子들의 속도를 측정하여 셀폭에 따른 속도분포를 그림 3과 같이 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 셀 내부의 중앙선에서 가장 빠른 電氣滲透속도가 발생하며 양 벽면으로 가면서 점차 감소한다.

3. 셀內部の 電氣滲透現象의 影響

폭이 좁은 電氣泳動셀 내부에서 粒子가 부유하는 수중에 전기를 걸어주면 粒子는 자신의 전하로 인하여 반대쪽 전극방향으로 서서히 이동하는데, 이때 셀내부의 폭이 매우 좁기 때문에 포물선 형태의 속도분포를 나타내면서 이동한다. 이와 같은 흐름을 전기삼투현상이라고 하며, 관찰된 粒子의 속도는 실제 電氣泳動속도와 電氣滲透速度를 합한 속도이다. 따라서 순수한 電氣泳動속도만을 얻기 위하여 이러한 電氣滲透現象이 작용하지 않는 지점을 찾아 그곳에서 측정해야 하는데, 이와 같이 電氣滲透速度가 0인 곳은 다음 식에서 구할 수 있다 (Hunter, 1981).

$$y = \pm \frac{h}{\sqrt{3}} \tag{1}$$

여기서 y는 셀폭의 중심선에서부터 떨어져 있는 거리이고, h는 셀폭의 중심선에서 셀벽면까지의 거리이다. 본 電氣泳動 셀의 두께가 3mm이므로 중심선으로부터 $\pm 1.5/\sqrt{3}$ mm지

점인 $\pm 866\mu\text{m}$ 떨어진 곳이 전기삼투속도가 작용하지 않는 stationary level이다(그림 3에서 화살표지점).

본 연구에서는 이러한 電氣泳動셀 내부의 유속을 측정하여 그 결과를 그림 3과 같이 profile로 나타내었다.

그림 3의 결과에서 微細氣泡의 電氣泳動속도는 셀 내부에서 어느 지점에서 측정하는가에 따라 크게 차이가 날 수 있음을 알 수 있다. 즉 stationary level을 정확히 설정했는가에 따라 제타電位 측정값에 오차가 크게 발생한다. 즉, 이 停止面 보다 셀의 중앙쪽에서 움직이는 粒子를 관찰하면 영동속도는 실제보다 빨라서 큰 제타電位를 나타내고, 셀의 바깥쪽에서 움직이는 粒子의 속도를 관찰하면 제타電位는 실제보다 작아진다. 따라서 이 停止面을 맞추는 것은 단지 微細氣泡가 초점거리내에 있는지의 여부를 화상의 명확도에 의해서만 판단할 수 있으므로 이 停止面에 정확히 초점이 맞추어졌는가에 따라 오차 여부가 결정된다.

4. 微細氣泡의 제타電位 計算例

일반적으로 수평방향의 電氣泳動速度를 구하면, 다음과 같은 Wiersema의 계산식으로 부터 제타電位를 구할 수 있다.

$$\zeta = \frac{u\lambda\eta S}{i\epsilon} \quad (2)$$

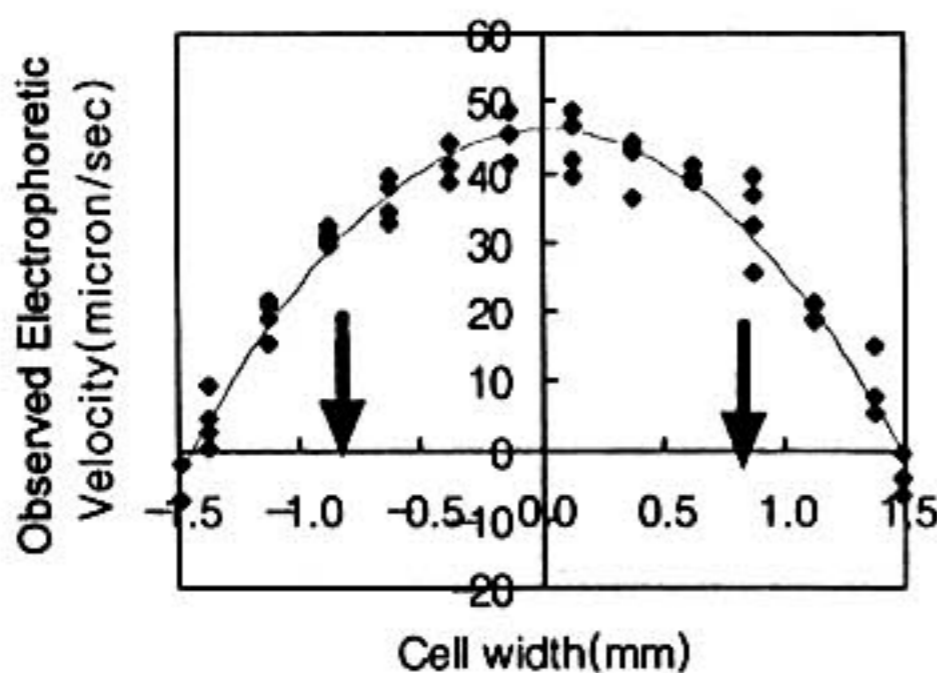


그림 3. 셀 내부의 電氣滲透흐름에 의한 流速分布圖

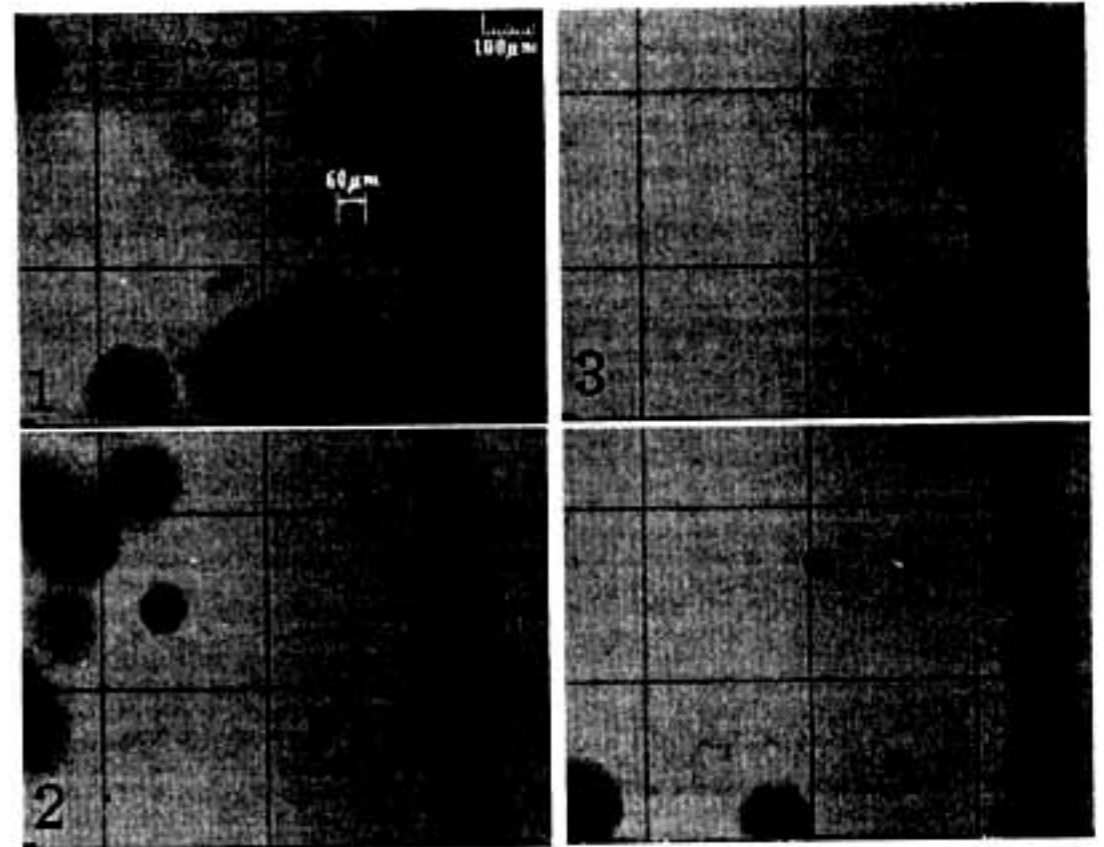


그림 4. 미세기포의 셀내부에서의 이동사진

여기서 u 는 electrophoretic velocity of microbubble(m/s), η 는 specific conductivity (S/m), λ 는 fluid viscosity (Pa.s), i 는 electric current(mA), ϵ 은 permitivity(F/m)이다.

그림 4에서 停止面에 초점거리를 맞춘 후 停止面을 지나가는 微細氣泡가 반대의 극성을 지닌 전극방향(사진에서는 왼쪽)으로 서서히 이동하면서 상승하는 것을 포착한 사진이다. 직경이 $60\mu\text{m}$ 인 微細氣泡가 pH 4.3인 증류수 내를 상승할 때 95V의 직류전압을 電氣泳動셀 내부에 걸어주었을 때의 이동모습으로(왼쪽, 오른쪽), 이때의 전류가 0.35mA, 수평이동변위는 $24.136\mu\text{m}$, 소요된 시간은 0.53초이다. 이것은 (2)식을 이용하여 제타電位를 계산하면 다음과 같다.

$$\frac{(-24.136 \times 0.00186 \times (0.000894 \times 0.015 \times 0.003))}{(0.53 \times 0.35 \times (78.54 \times 8.854 \times 10^{-12}))} = -14\text{mV} \quad (3)$$

5. pH에 따른 제타電位 測定結果

1차 증류수(single distilled water)에 H_2SO_4 , NaOH 1N을 이용하여 pH 2.0에서 pH 12로 변화시킨 후, 가압탱크에서 1시간 동안 가압시켰다. 이 가압수를 電氣泳動셀 내부로 유입시

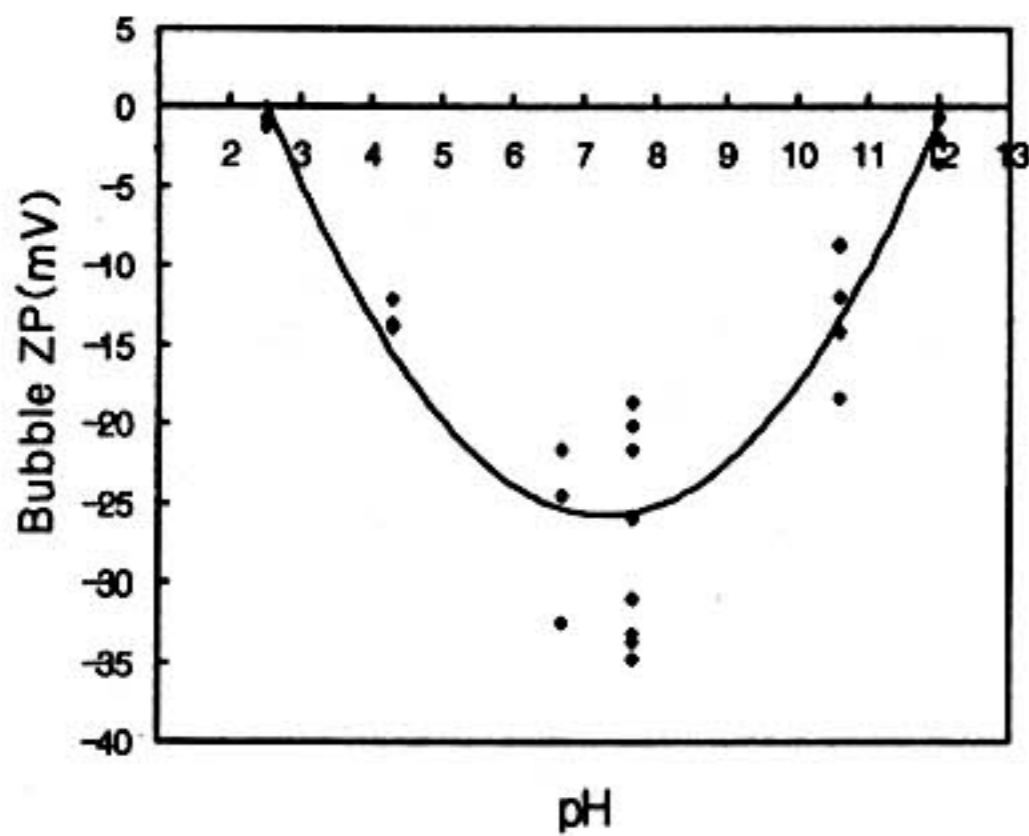


그림 5. pH에 따른 微細氣泡의 제타電位變化

키면서 발생하는 微細氣泡의 제타電位를 측정 한 결과가 그림 5에 나타나 있다. 이 결과를 보면 微細氣泡의 제타電位는 수중의 다른 粒子의 경우와 마찬가지로 모두 음의 값을 지니면서 변화하고 있다. 또한 微細氣泡의 제타電位는 pH에 따라 변화한다. 즉, 중성 pH의 부근에서 가장 큰 값인 -25mV정도의 제타電位를 나타내고 그보다 낮은 pH에서는 작은 음의 값을 지닌다. pH 2.5와 pH 12 부근에서는 제타電位가 0mV인 등전점을 지닌다.

본 연구에서 나타난 결과를 기존의 연구결과 (Tambo 등, 1985; Okada 등, 1990; Kubota 등, 1993)의 측정결과를 함께 비교하여 오버랩하여 나타낸 것이 그림 6이다. 이들의 결과도 마찬가지로 음의 값을 지니면서 pH에 따라 변화하는 형태를 나타내고 있다.

이 결과 중 Tambo는 streaming potential을 이용한 방법으로 측정하였고, Okada와 Kubota는 電氣泳動的 방법을 이용하였다. Tambo의 결과만 pH 4-8로 좁은 범위의 값만을 제시하였으며, 제시된 제타電位는 -100 ~ -200mV로서 배의 높은 결과를 나타내고 있다. 또한 그의 논문에서 그의 결과와 유사하다고 언급한 연구자들 (Sato, 1979; Fukui, 1982)의 연구결과들도, 그들 자신이 그 결과에 대한 신뢰도가 낮다고 스스로 인정하고 있다. 이와 같이 결과값의 차이가 심한 것은 측정방

법의 차이가 서로 상이하고, 그가 제타電位의 계산과정에 사용한 상승속도식 $w_a = \frac{gd_a}{12v}$ 의 영향으로 결과값이 크게 나왔다고 생각된다. Okada 등(1990), Kubota 등(1993)은 본 실험과 같은 방법을 사용하였으며, 측정치는 모두 0~-50mV사이의 음의 값을 나타내었다. Okada의 결과는 pH 2-8까지만 측정된 결과를 보고하고 있으므로, 그보다 높은 pH에서의 제타電位를 알 수 없다. 반면 Kubota의 측정결과는 pH 8근처에서 가장 높은 음의 값을 가지다가 그보다 높은 pH에서는 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 그의 측정은 pH 10까지만에 한정되어 있다.

6. 結 論

1) 상승하는 微細氣泡의 제타電位를 電氣泳動장치와 畫像分析技法을 이용하여 측정하였다. 특히 기존의 연구자들이 좁은 pH범위에 한정되어 측정되었으나, 본 연구에서는 넓은 pH 변화에 따른 제타電位를 파악하였다.

2) 電氣泳動셀 내부에서 발생하는 電氣滲透現象의 영향은 제타電位측정에 많은 영향을 미친다. 따라서 정확한 값을 얻기 위해서는 정확한 stationary level을 결정하는 것이 중요

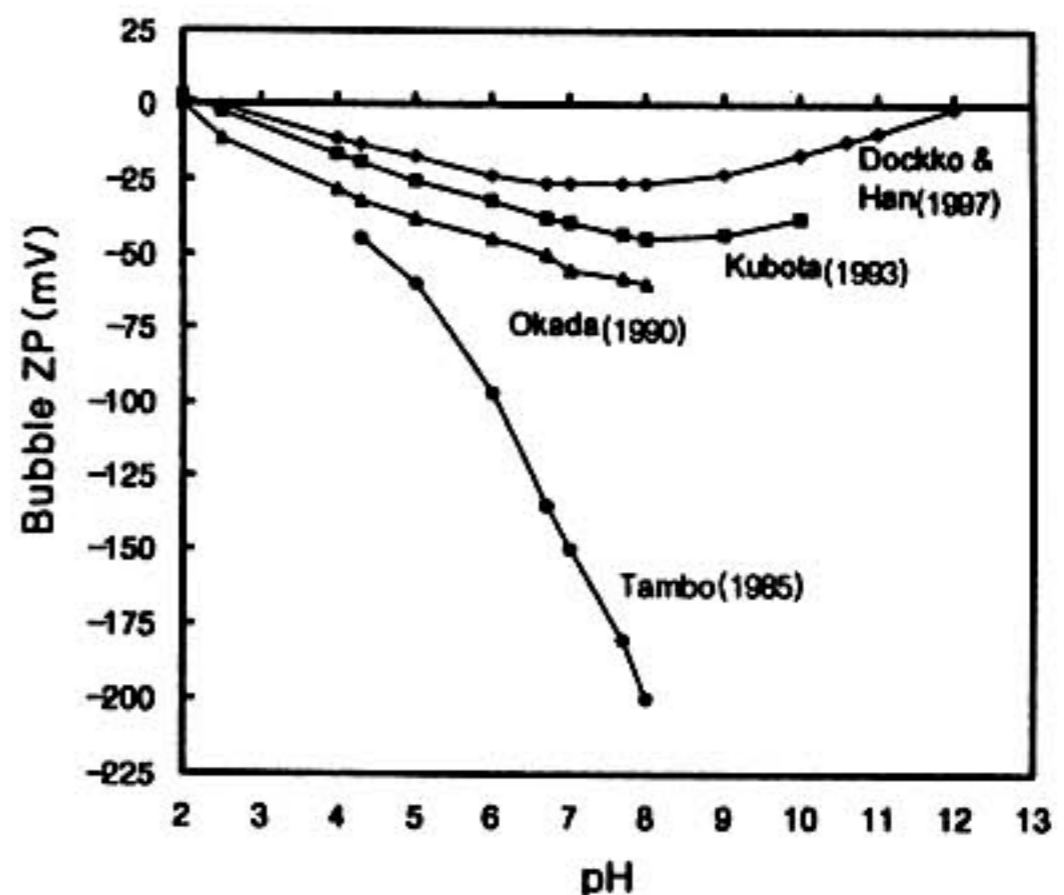


그림 6. 다른 研究者들과의 結果比較

하다.

3) 微細氣泡의 제타電位는 증류수에서 pH가 낮거나 높으면 等電點에 도달되지만 중성에서는 음의 값으로 크게 증가되어 대칭적 형태를 나타내고 있다.

4) 이와 같은 결론은 수중의 부유물질을 제거하기 위하여 DAF를 이용할 때, 부유물질과 微細氣泡 상호간의 靜電氣的 성질을 파악함으로써, 최대의 제거효율을 나타낼 수 있는 전처리 공정의 목표를 정할 수 있도록 해주며, 또한 후속되는 논문들과 함께 DAF공정에 대한 더욱 자세한 이해와 응용을 가능하게 해 줄 수 있을 것이다.

7. 參考文獻

- Collins, G. L., Motarjemi, M., Jameson, G. J. (1978). "A method for measuring the charge on small gas bubbles", *J. of Colloid Interface Sci.*, Vol. 63. No.1, pp.69-75.
- Dissolved Air Flotation. (1997). *The chartered institution of water environmental management*, London
- Flotation Process in Water and Sludge Treatment, (1994). *IAWQ-IWSA-AWWA Joint Specialized Conference*, Orlando USA, 1994.
- Fukui, Y., and Yuu, S. (1982). "Measurement of the Charge on Small Gas Bubble", *J. of AIChE*, Vol. 28, No. 5, 866-868.
- Han, M. Y., Dockko, S., Park, C. H. (1997). "Collision efficiency factor of bubble and particle in DAF", *CIWEM*, London, pp.409-416.
- Hunter, R. J. (1981). *Zeta potential in colloid science*, Academic press, 1981.
- Kubota, K., Jameson, G. J. (1993). "A study of the electrophoretic mobility of a very small inert gas bubble suspended in aqueous inorganic electrolytic and cationic surfactant solutions", *J. of chemical eng. of Japan*, Vol. 26, No. 1
- Li, C., Somasundran, P. (1992). "Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solution-Effect of Aluminum", *J. Colloid Interface Sci.*, Vol. 148, 587-591
- Mally, J. P., Edzwald, J. K. (1991). "Concepts for dissolved air flotation treatment of drinking waters", *Water SRT-Aqua*, 40, No.1, 7-17.
- Matsu, Y., Fukushi, K. and Tambo, N. (1998). "Modelling, simulation and operational parameters of dissolved air flotation", *Aqua* Vol. 47, No. 1, pp. 9-20.
- Okada, K., Akagi, Y. (1987). "Method and apparatus to measure the zeta potential of bubbles", *J. Chem. Eng. of Japan*, Vol. 20, No. 1, 11-15.
- Park, C., H., Han, M. Y., Dockko, S., Nam, K., J. (1997). "Collision Characteristics of algae removal in DAF", *Proceedings of Korea Water Quality Association*.
- Sato, Y., et. al. (1979). "Removal of emulsified oil particles by dissolved air flotation", *J. of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 12, No. 6, 454-459.
- Schulze, H. J. (1984). *Physico-chemical elementary processes in flotation*, Elsevier
- Usui, S., Sasaki, H. (1978). "Zeta potential measurements of bubbles in aqueous surfactant solutions", *J. of Colloid Interface Sci.*, Vol. 65. No.1, 36-45.
- Yoon, R. H., Yordan, J. L. (1986). "Zeta potential measurements on microbubbles generated using various surfactants", *J. of Colloid Interface Sci.*, Vol. 113. No.2, 430-438.
- Wiersema, P. H., A. L. Loeb and J. Th. G. Overbeek. (1966). "Calculation of the Electrophoretic Mobility of a Spherical Colloid Particle", *J. Colloid Interface Sci.* 22, 78-98.