

해수 중에서 자연상태 황토입자의 침강특성

김 성 재

경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과, 해양산업연구소

Settling Characteristics of Natural Loess Particles in Seawater

Sung-Jae KIM

Department of Marine Environmental Engineering, Institute of Marine Industry,
College of Marine Science, Gyeongsang National University, Gyeongnam, Tongyeong, Korea

PSD (particle size distribution) for 2,000 mg/l natural loess in seawater showed normal distribution curve at 0 minute settling time, accompanying with very large particle distribution range with its mean particle diameter of 31.6 μm and coefficient of variance of 72.6%. With elapsed time it showed that the PSD was rapidly changed from normal distribution curve to abnormal distribution curve, steepened the right-hand side of it and its coefficient of variance was getting increased because of rapid settling of large size particles. Cumulative weight distribution showed that 2,000 mg/l natural loess in seawater was almost 100% constituted of particles bigger than 20 μm in diameter. Ratio of $V_s / (D_{50})^2$ for loess particles in seawater was increased with increase of particle size in geometrical progression. Almost all loess particles in seawater had Stokes settling velocity not less than 2,255 times of Brownian diffusion coefficient. There was almost no EDL (about 0.4 nm) around natural loess particles in seawater. Thus, there was always LVDW attractive force between loess particles approaching each other in seawater, and almost no EDL repulsive force. Loess particles were not always in the condition of easy floc formation. Concentration of natural loess in seawater increasing from 400 mg/l to 10,000 mg/l, characteristics of the settling was changed from Type I settling (discrete settling) to Type II settling (flocculation settling). PVD (particle volume distribution) showed that natural loess particles in seawater were largely constituted of two types of particles, such as rapidly settling particles and suspended and dispersed particles for a long time. Amount of the latter was much less than that of the former.

Key words: PSD, natural loess, cumulative weight distribution, Stokes settling velocity, Brownian diffusion coefficient, Type I settling, Type II settling, PVD

서 론

자연상태의 황토는 주로 규소 (Si) 및 알루미늄 (Al)을 포함하는 층상구조를 하고 있는 각종 점토와 철 (Fe) 및 기타 미량금속을 포함하는 불순물로 구성된 금속산화물이다. 일반적으로 금속산화물은 건조한 상태에서는 표면의 금속이온이 완전한 격자구조를 이루지 못하나 물속에서는 빈 격자구조에 화학적 흡착반응을 일으켜 물분자가 결합하므로써 표면수산기그룹 (surface hydroxyl group)을 형성한다 (Dzombak and Morel, 1987). 수중에서 금속산화물의 표면과 물 사이의 계면에서는 전형적인 산염기 반응이 일어나서 금속산화물의 표면에는 pH의 변화에 따라 산성단과 염기성단이 형성된다. 따라서 금속산화물의 표면수산기그룹은 수소이온 (H⁺)을 결합하거나 방출할 수 있으므로 금속산화물의 표면은 용액의 pH에 따라서 양쪽성 표면전하 (amphoteric surface charge)를 띠게 된다 (Dzombak and Morel, 1987).

황토의 금속성분을 분석한 결과는 규소 (Si)가 48%, 알루미늄 (Al)이 35%, 철 (Fe)이 11%로서 94%를 차지하며 나머지 6%는 칼륨 (K), 구리 (Cu), 아연 (Zn), 티타늄 (Ti) 등으로 구성되어 있었다. 황토의 밀도는 약 2.65이고, 해수 중에서 황토입자의 zeta potential은 -11.2 mV이었다 (Kim, 1996).

미세한 입자상태의 수화금속산화물 (hydrated metal oxide)은 단위 무게당 넓은 표면적을 가지고 있으며, 표면수산기그룹이 이온화하므로써 매우 높은 이온 친화성을 나타낸다. 수화금속산화물은

자연계에서 각종 입자 (점토, 무기물·유기물입자, 조류입자 등)의 피막제 역할을 한다 (Anderson and Morel, 1982; Jenne, 1968, 1977). 규소, 알루미늄, 철 등의 금속산화물은 지각의 주성분으로써 널리 분포하며 무기이온에 대한 강한 친화력 때문에 자연계와 수처리과정에서 주요한 무기흡착제가 된다 (Jenne, 1968, 1977; Benjamin et al., 1982).

응집반응은 콜로이드용액 중에서 일어나는 매우 복잡한 자연현상으로서 자연계의 호수, 강, 만, 해양 등에서 끊임없이 일어나고 있다. 응집반응은 물리적 이동과 화학적 흡착이라는 두 가지의 연속된 동력학적 과정을 통하여 일어난다. 물리적 이동에 영향을 미치는 인자는 한 콜로이드 입자를 다른 콜로이드 입자의 표면으로 이동시키는 것으로서 브라운운동, 분자확산, 용액의 전단력, 중력 등이고, 화학적 흡착에 영향을 미치는 인자는 입자의 표면특성과 수용액의 화학조건 (pH, 이온가, 전해질의 종류) 등이다 (O'Melia and Stumm, 1967). 두 입자 사이에 작용하는 힘은 입자간 거리와 지수함수적 반비례관계가 있고, 물리적 이동에 의하여 일단 가까워진 두 입자 사이에는 먼저 전기이중층 (electrical double layer, EDL)의 반응이 일어나며, 입자의 EDL이 압축되어 있을 때에는 용이하게 인력 (London-van der Waals attractive force, LVDW attractive force)이 작용할 수 있는 입자간 거리에 도달함으로써 이를 통하여 형성된 새로운 힘의 평형에 따라서 두 입자가 응결하는 화학적 흡착반응이 일어난다 (O'Melia and Stumm, 1967).

최근에 여름철마다 통영을 중심으로 한 남해안에 빈발하여 수 산피해를 내는 *Cochlodinium* 적조를 방제하기 위하여 황토를 사용하고 있으나 비과학적이고 효과가 검증되지 못한 방법으로 살포함으로써 필요 이상의 황토를 사용하여 자연훼손과 부차적인 해양오염을 유발시킬 위험을 초래하고 있다. 현재 적조를 제거하기 위하여 주로 사용하고 있는 황토살포방법은 자연상태의 황토를 단순히 해수에 풀어 살포하고 있다. 황토를 이용하여 적조를 효과적으로 응집제거하기 위해서는 황토입자가 적조생물입자로 이동하여 적조생물입자와 충분한 충돌을 일으키도록 하는 것과 화학적 흡착반응을 일으키도록 하는 것이 필수적인 메카니즘이다. 그래서 황토입자가 급격하게 침강하기보다는 해수 중에서 넓게 부유 분산하여 적조생물과 충분한 충돌을 일으키도록 하는 것이 매우 중요한 원리가 된다.

본 연구에서는 현재 사용하고 있는 황토살포방법의 효과를 검증하고 동시에 효과적인 황토살포기술개발의 기초를 위하여 해수 중에서 자연상태의 황토입자(물리적 혹은 화학적 처리과정을 거치지 않은 황토입자)의 침강특성(沈降特性)을 구명(究明)하고자 한다.

기 본 이 론

해양에 황토가 살포되었을 때 황토입자에 가해지는 물리적 및 물리화학적 힘은 ① 입자의 Brownian 운동에 의한 Brownian diffusion (이것은 용존성 물질에 대한 분자확산과 같은 것으로서 입자가 물분자와 충돌하여 수평과 수직방향으로 스스로 퍼져나가는 속도를 말한다), ② 중력에 의한 침강, ③ 조류에 의한 수평운동, ④ 입자 사이의 상호 작용에 의한 interaction energy (electrostatic force와 molecular force 및 그 상호작용에 의한 에너지) 등으로 생각할 수 있다. 이들 힘이 상호간에 작용하여 평형상태에 도달한 점에서 입자의 물리적 거동이 결정된다. 일반적으로 해수 유동이 적은 내만 해역에서 입자에 작용하는 주된 힘은 ②와 ④이며, 응집작용으로 인하여 입자의 침강은 가속화된다.

1. 입자의 Brownian운동 및 침강운동

Browian diffusion coefficient는 콜로이드 입자가 물분자와 충돌함으로써 일어나는 Brownian 운동의 크기를 나타내는 값으로써 계산식은 Stokes-Einstein equation에 따라 다음과 같이 표시된다.

$$D_{bm} = \frac{kT}{6\pi\mu a_p} \quad (1)$$

여기서 D_{bm} 은 Brownian diffusion coefficient, k 는 Boltzman 상수, T 는 절대온도, μ 는 용액의 점도, a_p 는 입자의 반경이다.

Stokes settling velocity는 Reynolds number 0.3 이하의 정수역(laminar flow regime)에서 중력이외의 입자에 작용하는 모든 힘은 무시하고 입자의 모양을 동일한 부피의 구형으로 간주하여 다음과 같은 식으로 계산한다.

$$V_s = \frac{(2/9)g(\rho_p/\rho_f - 1)a_p^2}{\eta_f} \quad (2)$$

여기서 V_s 는 Stokes settling velocity, g 는 중력가속도, ρ_p 는 입자의 밀도, ρ_f 는 유체의 밀도, a_p 는 입자의 반경, η_f 는 용액의 동점성계수이다.

Stokes settling velocity는 입자반경의 제곱 및 입자의 밀도와 용액의 밀도차에 비례한다. 입자의 밀도가 용액의 밀도 보다 클 경우 입자는 궁극적으로 침강 퇴적하게 된다.

2. 입자의 전기동력학적 에너지

수중에 있는 입자 주위에는 수중의 이온농도에 따라 다양한 두께의 EDL (electrical double layer)이 형성되며, 이들 입자가 상호 접근할 때 EDL 사이에 반응이 일어나서 두 입자 사이에는 입자간 거리와 지수함수적 반비례 관계를 가지는 힘의 평형이 형성된다. 자연상태에서 대부분의 입자들은 동일한 음전하를 띠고 있었어 이 힘은 보통 EDL repulsive force (electrical double-layer repulsive force)로 해석된다. 입자간 거리가 더욱 가까워져 EDL의 두께보다 작아졌을 때 LVDW attractive force가 작용하게 된다. 수중의 상호 접근하는 소수성(hydrophobic) 입자 사이에 형성되는 interaction energy는 DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 이론에 따라 해석될 수 있다 (Verwey and Overbeek, 1948).

해수 중의 염의 농도는 약 0.5 M이며, 이 농도에서 해수 중의 황토입자 주위에 형성되는 EDL의 두께는 0.4 nm로써 입자의 평균 지름 31.6 μ m와 비교하여 볼 때 매우 작은 상태이다. 이 경우 상호 접근하는 두 입자 사이의 EDL의 반응은 Derjaguin's method에 따라 평면으로 간주할 수 있는 극소의 평행한 두 원주 사이에서 일어난다고 생각할 수 있고, 유도된 EDL interaction force는 다음과 같은 식으로 계산된다 (Hogg et al., 1966).

$$V_R = \frac{\epsilon a_1 a_2 (\phi_1^2 + \phi_2^2)}{4(a_1 + a_2)} \left[\frac{2\phi_1 \phi_2}{(\phi_1^2 + \phi_2^2)} \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa\delta)}{1 - \exp(-\kappa\delta)} \right) + \ln(1 - \exp(-2\kappa\delta)) \right] \quad (3)$$

여기서 V_R 은 EDL repulsive force, ϵ 은 유체의 electric permittivity, a_1 과 a_2 는 상호 접근하는 두 입자의 반경, ϕ_1 과 ϕ_2 는 두 입자의 surface potential 혹은 zeta potential, κ 는 EDL의 두께, δ 는 두 입자 사이의 간격 등이다. 식 (3)은 수중에서 동종 또는 이종의 두 입자 사이의 EDL interaction force를 계산할 수 있는 완전한 일반식으로써 ϕ_1 과 ϕ_2 의 절대값이 25 mV 이하이고 EDL의 두께가 입자의 크기에 비하여 매우 작은 경우에 한하여 정확하게 적용될 수 있다.

Hamaker (1937)는 상호 접근하는 동종인 구형의 두 입자 사이에 작용하는 LVDW attractive force를 근사적으로 다음과 같은 식으로 계산하였다.

$$V_A = - \frac{A a_1 a_2}{6(a_1 + a_2)\delta} \quad (4)$$

여기서 V_A 는 LVDW attractive force, A 는 Hamaker constant이다. TiO_2 , Al_2O_3 , MgO , SiO_2 등의 금속산화물은 수중에서 동일한 표면특성을 가지므로 이들 사이의 상호작용에 대한 Hamaker

constant는 대략 같은 값을 나타낸다. 수중에서 금속산화물의 Hamaker constant는 $3.5 \times 10^{-13} \sim 8.0 \times 10^{-13}$ erg 정도이다 (Hogg et al., 1966).

두 입자 사이의 total interaction energy (V_T)는 EDL repulsive force (V_R)와 LVDW attractive force (V_A)를 단순히 더함으로써 계산된다.

$$V_T = V_A + V_R \quad (5)$$

두 입자 사이의 거리가 증가함에 따라 EDL repulsive force는 지수함수적으로 감소하고, LVDW attractive force는 이차함수적으로 감소한다. 따라서 매우 근접한 거리나 먼 거리에서 LVDW attractive force의 절대값은 EDL repulsive force의 절대값보다 항상 큰 값을 나타낸다.

재료 및 방법

본 연구에서 사용한 황토는 통영시 용남면에서 채취하였으며, 황토를 그늘진 곳에서 풍건한 후 시료로 사용하였다. 해수 중에서 자연상태의 황토입자의 입자크기분포 (particle size distribution, PSD)와 침강특성을 조사하기 위하여 4 g, 20 g, 100 g의 황토를 여과해수 (0.45 μm 유리섬유여과지를 이용하여 여과한 해수) 10 l에 넣고, 손으로 으깨어 미세한 분산상태의 400, 2,000, 10,000 mg/l 황토용액을 만들었다. 균질하게 분산되도록 이 황토용액을 격렬하게 저으면서 1 l 비이커 8개에 각각 1,000 ml씩 따르고, 0, 1, 5, 15, 30, 60, 90, 120분의 시간이 경과함에 따른 침강특성을 조사하였다. 2,000 mg/l 용액에 대해서는 침전 후 상정액에 대하여 PSD와 부유황토의 농도 (SS)를 측정하였다. 400 mg/l과 10,000 mg/l 황토용액에 대해서는 부유황토의 농도만을 측정하였다. 따로 황토의 비중을 측정하였다 (Standard Methods, 1995).

황토의 PSD는 입도분석기 (Model 770 AccuSizer, Particle Sizing Systems, Inc., Santa Barbara, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. 황토의 표면사진은 전자현미경 (Scanning Electron Microscope, Model JSM-6400, Jeol, Japan)으로 촬영하였다.

결과 및 고찰

1. 황토입자의 물리적 특성

Fig. 1은 해수 중에 잘 분산된 자연상태의 2,000 mg/l 황토현탁 용액에 대하여 침강시간의 경과에 따른 PSD (particle size distribution)를 나타내며, Table 1은 PSD의 범위와 평균입경, 표준편차, 변동계수들을 보여주고 있다. Table 1에서 입자의 평균 지름은 31.6 μm 이고 변동계수는 72.6%로써 매우 광범위한 입자 크기의 분포상태를 나타내고 있다. Fig. 1에서 원시료 (0 min. 침강시간)에 대하여 85.7%의 황토입자가 10~100 μm 의 범위에 속하고 있음을 알 수 있다. 0 min. 침강시간에서 PSD 그래프는 정규분포곡선을 닮고 있으나 시간이 경과함에 따라서 입경이 큰 입자의 침강이 신속하게 일어나므로 점점 곡선의 오른쪽 면은 가파르게 되고

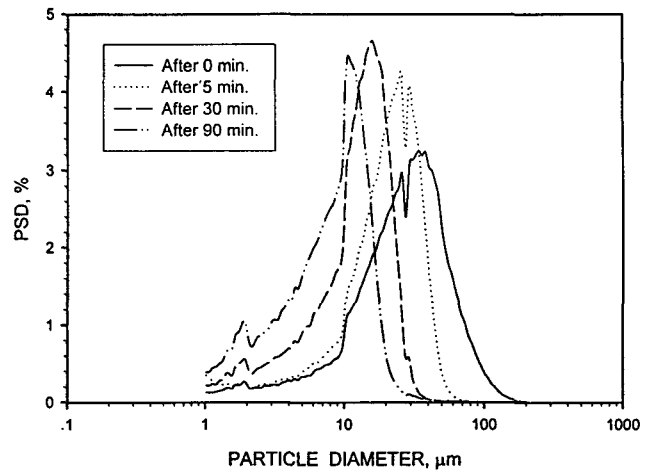


Fig. 1. Particle size distributions for 2,000 mg/l natural loess in seawater with elapsed time.

Table 1. Results of particle size analysis for loess suspension

Elapsed Time (min.)	Range (μm)	Mean Particle Dia. (μm)	Std. Deviation	Coeff. of Variance (%)
0	0.7~295.4	31.6	23.0	72.6
1	0.7~146.5	26.0	14.6	56.2
5	0.7~131.5	20.4	12.0	58.7
15	0.7~124.6	14.9	9.2	61.4
30	0.7~118.0	12.9	7.4	57.6
60	0.7~111.8	10.7	6.4	59.8
90	0.7~111.8	8.8	5.9	67.6
120	0.7~68.8	7.7	4.7	61.3

왼쪽 면은 긴 꼬리를 가진 비정규분포곡선을 나타내었다. 해수 중에서의 황토의 비중은 1.54를 나타내었다.

0 min. 침강시간에서 2,000 mg/l의 자연상태의 황토용액에 대한 PSD와 부유황토의 농도로부터 계산된 각 입자의 크기에 대한 황토의 무게누적분포 (cumulative weight distribution) 곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2, Appendix 1에서 20 μm 미만은 전체 황토무게의 오직 0.7%, 30 μm 미만은 3.5%, 50 μm 미만은 17.5%에 불과하고, 대략 50%가 fine sand와 같은 크기이고, 25.5%가 coarse sand와 같은 크기임을 알 수 있다.

Fig. 3은 자연상태의 황토의 전자현미경 사진이다. 황토의 표면은 거칠고 부정형의 형태를 하고 있다.

2. 황토입자의 침강특성

Fig. 4는 본 실험에서 사용한 자연상태 황토입자의 크기에 대한 Brownian diffusion coefficient의 제곱근 ($(D_{bm})^{1/2}$)과 Stokes settling velocity (V_s)의 비 ($V_s / (D_{bm})^{1/2}$)를 계산하고, 이 비의 값과 황토입자의 크기와의 관계를 나타내는 그래프이다.

Fig. 4에서 $V_s / (D_{bm})^{1/2}$ 비의 값은 입자의 크기가 0.1 μm 일 때 0.004, 1 μm 일 때 1.3, 10 μm 일 때 398.6, 100 μm 일 때 126,034 등으로 입자의 크기가 증가함에 따라서 기하급수적으로 증가하는 경향을 나타냈다. 즉, 해수 중에서 황토입자의 V_s 와 $(D_{bm})^{1/2}$ 사이

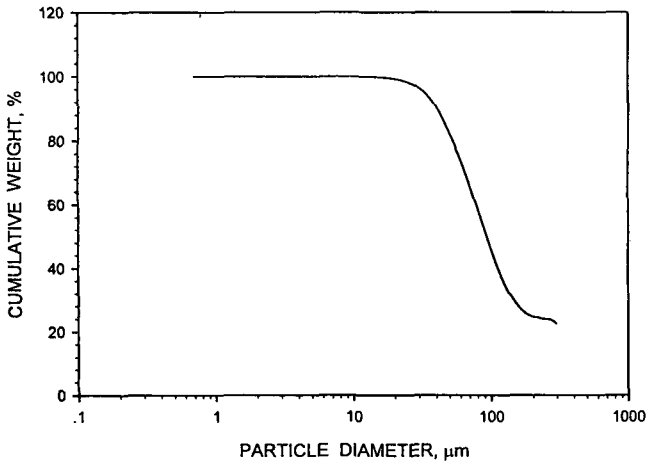


Fig. 2. Cumulative weight distribution for 2,000 mg/l natural loess in seawater with particle diameters at 0 minute settling time.

Appendix 1. Cumulative weight distribution for each particle size for loess suspension at 0 min. settling time

Particle Dia. (μm)	Cum. Weight (%)	100-CW (%)
1	100.0	0.0
10	100.0	0.0
20	99.3	0.7
30	96.5	3.5
40	90.5	9.5
50	82.5	17.5
60	74.0	26.0
70	66.0	34.0
80	57.0	43.0
90	51.7	48.3
100	45.7	54.3
200	24.5	75.5
300	22.5	77.5



Fig. 3. Secondary electron image of natural loess particles by SEM. Magnification is 5,000 times. Length of bar scale is 1 μm.

에는 지수함수의 관계가 있고 $V_s/(D_{bm})^2$ 비의 값은 입자의 크기가 증가함에 따라 증가하여 입자가 1 μm 보다 커짐에 따라 입자가 받는 점성저항 및 관성력으로 인하여 Brownian 운동이 크게 제한되어 비의 값은 기하급수적으로 증가한다. 반면에 1 μm 이하의 입자에 대하여 Brownian 운동은 매우 중요하며, 입자의 크기가 작아질수록 더욱 증가하여 $V_s/(D_{bm})^2$ 비의 값은 기하급수적으로 감소하게 된다. 즉, 콜로이드 입자가 수중에 분산되었을 때 1 μm 입자를 기점으로 이 이상은 중력에 의한 침강이 입자의 물리적 거동을 지배하고, 이 미만은 Brownian diffusion이 지배한다. 한편 대부분의 자연상태의 황토입자는 Table 2에서 알 수 있듯이 거의 100% 입자가 20 μm 이상의 입자들로서 Stokes settling velocity가 Brownian diffusion coefficient보다 2,255배 이상 매우 큰 값을 나타내었다 (Fig. 4).

Fig. 5는 해수와 10^{-3} M NaCl 용액 (pH=7.0) 중에서 상호 접근하는 두 황토입자 사이에 작용하는 interaction energy를 식 (3),

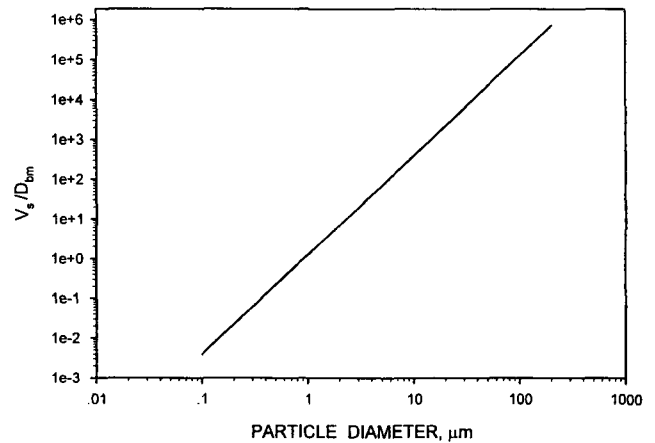


Fig. 4. Relationship of $V_s/(D_{bm})^2$ versus particle diameter in seawater.

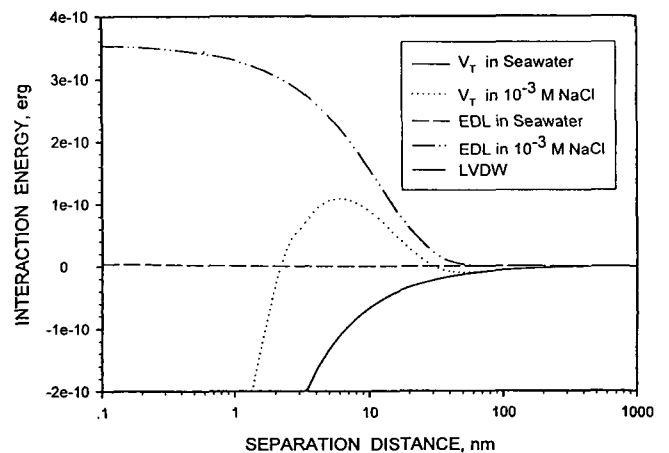


Fig. 5. Interaction energy profiles for loess particles approaching each other in seawater. The zeta potential is -11.2 and -67.3 mV in seawater and 10^{-3} M NaCl solution, respectively, and Hamaker constant is 5×10^{-13} erg.

(4), (5)를 이용하여 계산하고, 그 변동을 보여주는 그래프이다.

10^{-3} M NaCl 용액 (pH=7.0)과 해수에서 황토입자의 zeta potential은 각각 -67.3 , -11.2 mV이고 (Kim, 1996), EDL의 두께는 각각 9.6, 0.4 nm 이다. Fig. 4에서 황토입자의 응결 (flocculation)을 저해하는 높은 EDL repulsive force를 나타내는 energy barrier가 10^{-3} M NaCl 용액 (pH=7.0)의 경우 total interaction energy 곡선 중의 대략 2~30 nm의 간격에서 나타났다. 반면에 해수의 경우 모든 간격에서 LVDW attractive force의 절대값이 EDL repulsive force의 절대값보다 항상 큰 값을 나타내었다. 이는 해수 중의 높은 염류 농도로 인하여 황토입자의 EDL 두께가 극히 얇아져서 EDL repulsive force가 거의 존재하지 않기 때문이다. 그러므로 Fig. 5에서 해수 중의 황토입자들은 모든 간격에서 음의 total interaction energy 값 (attractive force)를 나타내어 항상 용이하게 flocc을 형성할 수밖에 없는 조건에 있다.

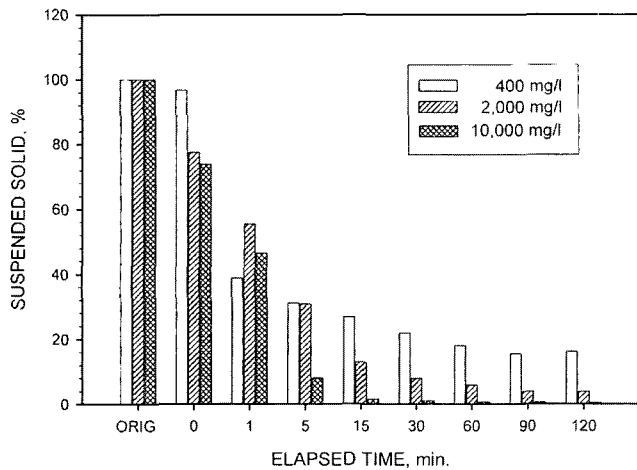


Fig. 6. Variations of suspended solid with elapsed time for the settling experiments conducting with 400, 2,000, 10,000 mg/l natural loess in seawater.

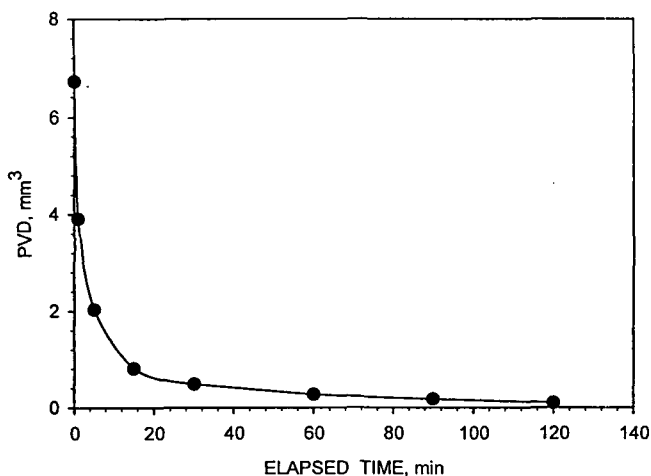


Fig. 7. Particle volume distribution with elapsed time for the settling experiment conducting with 2,000 mg/l natural loess in seawater.

그러므로 $V_s / (D_{bm})^3$ 비의 값과 total interaction energy로부터 해수 중에서 자연상태의 거의 모든 황토입자는 조류의 강한 유속이나 외부의 강력한 분산장비에 의한 전단력이 없는 스스로 확산될 수 없는 상태에 있다. 따라서 조류의 수평운동이 적은 내만에 살포했을 때는 중력에 의한 수직운동 즉 침강이 다른 힘들을 압도하고 지배적으로 작용하게 된다.

Fig. 6은 400, 2,000, 10,000 mg/l 황토용액에 대하여 실시한 침강실험에서 시간 경과에 따른 상청액 중의 부유황토의 농도분포를 보여주고 있다.

Fig. 6에서 황토용액의 농도가 증가함에 따라 매우 다른 침강특성을 나타내고 있다. 2,000 mg/l 황토용액의 경우 대략 22.5%의 황토는 격렬한 교반에도 불구하고 즉시 침강하였고, Table 1로부터 그 입도의 분포는 대략 300 μ m 이상에 해당하는 것을 알 수 있다. 황토의 농도가 400 mg/l에서 10,000 mg/l로 증가함에 따라 입자들 사이의 간격이 좁아짐으로써 (입자끼리의 충돌율이 높아짐으로써) 시간의 경과에 따라 더 많은 flocc을 형성하였다. 10,000 mg/l 용액에서 시간당 가장 많은 양의 황토입자가 침강하였다. 즉 황토농도가 400, 2,000, 10,000 mg/l로 증가함에 따라 침강특성은 개별입자침강 (個別粒子沈降, Type I settling or discrete settling)에서 응결침강 (凝結沈降, Type II settling or flocculation settling)의 상태로 바뀌었다. 이것은 실제 해양에서 황토입자들 끼리 flocc을 형성할 정도의 다량의 황토를 적절한 분산 장치 없이 사용하는 것을 지양해야 하며, 또한 동일한 농도의 황토용액도 살포방법에 따라 분산의 크기가 달라질 수 있음을 의미하는 것이다.

Fig. 7은 2,000 mg/l 황토용액에 대하여 실시한 침강실험에서 시간 경과에 따른 PVD (particle volume distribution)를 보여주고 있다.

PVD는 황토입자의 평균입도와 PSD data로부터 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$PVD = N \frac{\pi}{6} d^3 \quad (6)$$

여기서 N은 황토입자의 총수, d는 황토입자의 평균입경이다.

Figs. 6, 7에서 2,000 mg/l 황토용액에 대하여 침강실험을 시작한지 15분 안에 87.1%의 황토입자가 침강하고 그 후에 정상상태에 도달함을 알 수 있다. 이와 같이 자연상태의 황토는 급격하게 침강하는 입자와 장시간 부유하며 천천히 침강하는 입자로 구성되어 있고, 후자의 양이 전자의 양에 비하여 매우 적은 상태이다 (Table 2 참조). 그래서 미세한 분말상태로 분쇄하지 않고서는 어떤 강력한 분산장비를 사용하더라도 적조제거에 유효한 PVD를 얻을 수 없을 것으로 생각된다.

Fig. 8은 1, 5, 15, 30분의 시간이 경과한 후의 각 황토입자에 대한 settling depth를 Stokes settling velocity를 이용하여 계산하고, 이것과 황토입자의 크기와의 관계를 보여주는 그래프이다.

적조층의 넓이가 가로 세로 각 100 m, 수심이 표층으로부터 3.5 m인 적조띠의 경우 황토입자가 적조 제거에 효과가 있기 위해서는 적조층의 수심 3.5 m를 적어도 30분 이상 부유하면서 침강해야 할 것으로 생각된다. 이 경우 황토입자의 크기는 Fig. 8에서 대략

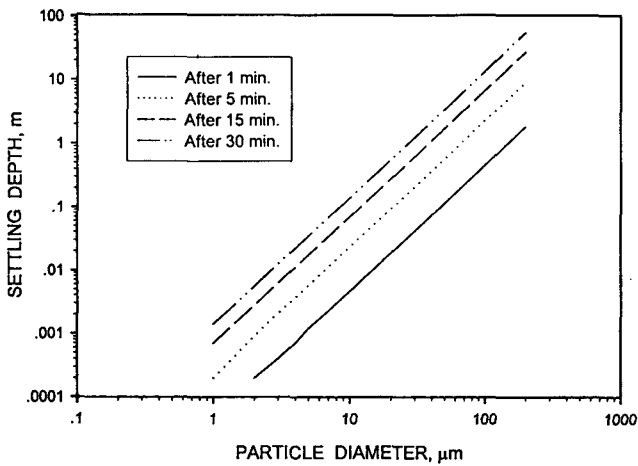


Fig. 8. Relationships of particle diameter versus settling depth calculated with Stokes settling velocity for elapsed times of 1, 5, 15, and 30 minutes.

50 μm 이하가 됨을 알 수 있다. 만약 내만의 조류의 유속을 5 cm/sec라고 하면 30분간 3.5 m까지 침강할 동안 황토입자는 90 m까지 수평으로 분산하게 된다. 그러나 이것은 입자들 사이의 electrostatic force에 의한 응집작용과 해수유동에 의한 전단력을 고려하지 않은 이론적인 계산이다. 실제 바다에서는 해수유동에 의한 전단력, 황토입자끼리의 응집작용, 황토입자와 적조입자 사이의 응집작용 등에 의하여 이론치와는 다르게 나타날 수 있다.

Table 2에서 2,000 mg/l 황토용액의 경우 50 μm 이하의 자연산 황토입자는 17.5%에 불과하고 82.5%의 황토는 적조생물입자와 충분한 접촉 없이 침강한다고 추정된다.

요 약

해수 중에서 자연상태의 황토입자의 침강특성에 관한 연구의 요약은 다음과 같다.

1. 2,000 mg/l 황토용액에 대한 PSD 곡선은 0 min. 침강시간에서 정규분포곡선을 나타내었고 평균입도는 31.6 μm , 변동계수는 75.6%로써 매우 광범위한 입도의 분포상태를 보여 주었다. 그러나 침강시간이 경과함에 따라 비정규분포곡선의 양상을 나타내었다. 한편 무게누적분포곡선에서 거의 100%의 입자가 20 μm 보다 큰 입자로 구성되어 있었다.
2. 해수 중에서 황토입자에 대한 $V_s / (D_{bm})^{1/2}$ 비의 값은 입자의 크기가 증가함에 따라 기하급수적으로 증가하였으며, 1 μm 입자를 중심으로 이 이상은 V_s 가 $(D_{bm})^{1/2}$ 보다 크고 이 미만은 $(D_{bm})^{1/2}$ 이 V_s 보다 큰 값을 나타내었다. 20 μm 크기의 입자에 대하여 $V_s / (D_{bm})^{1/2}$ 비의 값은 2,355이었다.
3. 해수 중에서 황토입자는 매우 얇은 EDL 두께 (0.4 μm)를 나타냄으로써 EDL repulsive force가 거의 존재하지 않았으며, 상호 접근하는 황토입자는 모든 간격에서 LVDW attractive force가 EDL repulsive force보다 큰 값을 나타내어 항상 용이하게 floc을 형성할 수밖에 없는 조건에 있었다.
4. 해수 중의 황토입자의 $V_s / (D_{bm})^{1/2}$ 비의 값과 total interac-

tion energy로부터 자연상태의 황토입자는 해수 중에서 외부의 강력한 전단력이 없이는 매우 확산되기 어려운 상태에 있으며, 조류의 수평운동이 적은 내만에서는 입자의 물리적 거동은 침강에 의하여 지배되는 것으로 나타났다.

5. 2,000 mg/l 황토용액에 대한 침강실험에서 대략 22.5%의 황토는 격렬한 교반에도 불구하고 즉시 침강하였다. 황토농도가 400, 2,000, 10,000 mg/l로 증가함에 따라 침강특성은 개별입자침강 (個別粒子沈降, Type I settling or discrete settling)에서 응결침강 (凝結沈降, Type II settling or flocculation settling)의 상태로 바뀌었다. 이것은 실제 해양에서 황토입자들끼리 floc을 형성할 정도로 많은 양의 황토를 적절한 분산장치 없이 살포하는 것은 지양해야 하며 동시에 동일한 농도의 황토용액도 살포방법에 따라 분산의 크기가 달라질 수 있음을 의미하는 것이다.

6. PVD 그래프로부터 자연상태의 황토는 급격하게 침강하는 입자와 장시간 부유하며 천천히 침강하는 입자로 구성되어 있었고 후자의 양이 전자의 양에 비하여 매우 적은 상태로 나타났다.

7. 황토를 이용하여 적조를 효과적으로 제거하기 위해서는 자연상태의 황토를 그대로 사용하기보다는 ① 미세한 입자상태로 분쇄하고, ② 적절한 살포장비와 분산장비를 사용하여 해수 중에서 황토입자가 넓게 부유 분산하여 적조생물과 충분한 충돌을 일으키도록 해야한다. 이것은 적어도 황토입자를 이용하여 적조를 응집 제거하려고 할 경우 피할 수 없는 기본적 원리가 되며 동시에 황토 사용량을 줄일 수 있는 하나의 방법이 된다.

8. 일반적으로 입자의 크기는 응집 및 흡착반응에 매우 중요한 인자가 된다. 황토입자는 크기가 작을수록 용이하게 분산시킬 수 있으며 더욱 효과적으로 *Cochlodinium* 적조를 제거할 수 있다. 실제로 어떤 황토입자의 크기가 적조 제거에 효과적인가는 현장 실험을 통하여 침강속도, 수평분산범위, 적조제거효율 등을 조사하여 반드시 결정하여야 한다.

참 고 문 헌

APHA, AWWA and WEF. 1995. Standard Methods. A. D. Eaton, L. S. Clesceri and A.E. Greenberg, eds., APHA, Washington, DC.

Anderson, M.A. and F.M.M. Morel. 1982. The influence of aqueous iron chemistry on the uptake of iron by the coastal diatom *Thalassiosira weissflogii*. Limnology and Oceanography, 27, 789~813.

Benjamin, M.M., K.F. Hayes and J.O. Leckie. 1982. Removal of toxic metals from power-generation waste streams by adsorption and coprecipitation. J. WPCF, 54, 1472~1481.

Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel. 1987. Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems. J. Hydraulic Engineering, 113, 430~475.

Hamaker, H.C. 1937. The London-van der Waals attraction between spherical particles. Physica, 4, 1058~1072.

Hogg, R., T.W. Healy and D.W. Fuerstenau. 1966. Mutual coagulation of colloidal dispersions. Tran. of the Farad. Soc., 62, 1638~1651.

Jenne, E.A. 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: the significant role of hydrous

- Mn and Fe oxides. In *Trace Inorganics in Water*, Advances in Chemistry No. 73, American Chemical Society, Washington, D. C., 337~387.
- Jenne, E.A. 1977. Trace element sorption by sediments and soils: sites and processes. In *Molybdenum in the Environment*, Vol. 2, W. R. Chappell and K. K. Peterson, eds., Marcel Dekker, Inc., New York, N.Y., 425~553.
- Kim, S.J. 1996. Flocculation of red tide organisms by using loess and ignited oyster shell powder. Seminar for preventive measures against fisheries damage due to red tide. Changwon, May 22, 1996, 65~78 (in Korean).
- O'Melia, C.R. and W. Stumm. 1967. Theory of water filtration. *J. AWWA.*, 59, 1326~1344.
- Verwey, E.J.W. and J.T.G. Overbeek. 1948. Theory of the stability of lyophobic colloids: The interaction of sol particles having an electric double layer. Elsevier Publishing Co., New York.

1998년 7월 9일 접수

1999년 10월 14일 수리