

적조생물의 구제

2. 황토에 의한 적조생물의 응집제거

김 성 재

경상대학교 해양과학대학 해양환경공학과 · 해양산업연구소

Removal of Red Tide Organisms

2. Flocculation of Red Tide Organisms by Using Loess

Sung-Jae KIM

Department of Marine Environmental Engineering and Institute of Marine Industry
College of Marine Science, Gyeongsang National University
Tongyeong, Gyeongnam, 650-160, Korea

The objective of this study was to examine the physicochemical characteristics of coagulation reaction between loess and red tide organisms (RTO) and its feasibility, in developing a technology for the removal of RTO bloom in coastal sea. The physicochemical characteristics of loess were examined for a particle size distribution, surface characteristics by scanning electron microscope, zeta potential, and alkalinity and pH variations in sea water. Two kinds of RTO that were used in this study, *Cylindrotheca closterium* and *Skeletonema costatum*, were sampled in Masan bay and were cultured in laboratory. Coagulation experiments were conducted using various concentrations of loess, RTO, and a jar tester. The supernatant and RTO culture solution were analyzed for pH, alkalinity, RTO cell number. A negative zeta potential of loess increased with increasing pH at 10^{-3} M NaCl solution and had -71.3 mV at pH 9.36. Loess had a positive zeta potential of $+1.8$ mV at pH 1.98, which resulted in a characteristic of material having an amphoteric surface charge. In NaCl and $CaCl_2$ solutions, loess had a decreasing negative zeta potential with increasing Na^+ and Ca^{2+} ion concentration and then didn't result in a charge reversal due to not occurring specific adsorption for Na^+ ion while resulted in a charge reversal due to occurring specific adsorption for Ca^{2+} ion. In sea water, loess and RTO showed the similar zeta potential values of -12.1 and -9.2 mV, respectively and sea sand powder showed the highest zeta potential value of -25.7 mV in the clays. EDLs (electrical double-layers) of loess and RTO were extremely compressed due to high concentration of salts included in sea water. As a result, there didn't almost exist EDL repulsive force between loess and RTO approaching each other and then LVDW (London-van der Waals) attractive force was always larger than EDL repulsive force to easily form a floc. Removal rates of RTO exponentially increased with increasing a loess concentration. The removal rates steeply increased until 800 mg/l of loess, and reached 100% at $6,400$ mg/l of loess. Removal rates of RTO exponentially increased with increasing a G-value. This indicated that mixing (i.e., collision among particles) was very important for a coagulation reaction. Loess showed the highest RTO removal rates in the clays.

Key words: Loess, RTO, Coagulation reaction, Zeta potential, PDI, EDL, EDL repulsive force, LVDW attractive force

서 론

산업화와 도시화로 인한 수질오염이 그 동안 연안에 누적되어 왔고 이들은 근래에 들어서 계속적으로 유입하는 육상오염물질과 함께 오염환 (pollution ring)을 형성하여 심각한 연안오염현상을 나타내고 있다. 현재 적조는 해를 거듭함에 따라 발생지역이 다변화하고 발생빈도가 많아지고 발생기간도 길어지며 장기화하는 추세로서 출현종도 무독성종에서 유독성종으로 바뀌고 있다. 이로 인하여 해마다 수산양식어업의 피해액은 증가하고 어장은 황폐화되고 있는 실정이다. 그러므로 현재 적조를 제거하고 발생을 억제시킬 수 있는 기술개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

자연상태의 황토는 주로 규소 (Si) 및 알루미늄 (Al)을 포함하는 각종 점토 (clay)와 불순물인 철 (Fe) 및 기타 미량금속으로 구성된 금속산화물로서 북위 $24\sim 55$ 도 사이에 위치한 우리나라 전역에 널리 분포하고 있다. 일반적으로 층상구조가 파쇄된 금속산화물은 건조한 상태에서는 표면의 금속이온이 완전한 격자구조를 이루지 못하나 물속에서는 빈 격자구조에 화학적 흡착반응이

일어나 물분자가 결합하므로써 surface hydroxyl group을 형성한다 (Dzombak and Morel, 1987). 금속산화물의 표면과 물 사이의 계면 (interface)에서는 전형적인 산염기 반응이 일어나서 수중의 금속산화물의 표면에는 pH의 변화에 따라 산성단 (acidic site)과 염기성단 (basic site)이 형성된다. 따라서 금속산화물의 surface hydroxyl group은 H^+ 이온을 결합하거나 방출할 수 있으므로 금속산화물의 표면은 용액의 pH에 따라서 amphoteric surface charge를 띠게 된다 (Parks and deBruyn, 1962). 금속산화물의 surface charge의 극성과 크기는 용액의 H^+ 과 OH^- 이온의 농도에 의하여 결정되며, H^+ 과 OH^- 이온을 PDI (potential-determining ion)이라고 한다 (James and Parks, 1982).

자연계에 존재하는 점토 (금속산화물)는 소수성 콜로이드 (hydrophobic colloid)의 성질을 가지며 반면에 다양한 고분자물질로 구성되어 있는 대부분의 조류의 표면은 친수성 콜로이드 (hydrophilic colloid)의 성질을 나타내고, 이들은 대부분의 자연수 pH 영역에서 이온화되어 음전하를 띤다 (Ives, 1956; Tenny and Stumm, 1965; Benefield et al., 1982).

수중에서 음전하를 띤 두 입자의 표면이 서로 접근할 때 EDL (electrical double-layer)의 분산층 (diffuse layer)이 서로 겹치게 되고 입자의 표면에 흡착된 이온들의 상호작용으로 말미암아 두 입자 사이에 통상 반발력이 발생한다. 이러한 반발력을 EDL repulsive force라고 하며, 이것은 높은 농도의 IDI (indifferention), PZPC (point of zero proton condition)으로의 pH 조정, 입자의 표면에 흡착되는 높은 농도 및 이온가를 지닌 반대이온 (opposite ion) 등에 의하여 EDL이 압축됨으로 인하여 감소하게 되고, 이런 조건에서 수중의 입자들은 불안정 (destabilization)하여 쉽게 응집할 수 있는 상태가 된다 (Hunter, 1981; Benefield et al., 1982; O'Melia, 1987)

수중에서 상호 접근하는 두 입자 사이에는 EDL repulsive force뿐만 아니라 LVDW (London-van der Waals) attractive force도 작용하며, 이 두 힘은 공통적으로 입자 사이의 거리에 대하여 함수관계가 있고, 수 Debye length (분산층의 두께)의 범위 안에서 항상 상호작용을 일으켜 입자간 어떤 점에서 힘의 평형상태를 유지하게 된다. EDL repulsive force는 거리에 따라 지수함수적으로 변하는 반면 LVDW attractive force는 이차함수적으로 변한다. 그래서 입자간 매우 가까운 거리에서 EDL repulsive force는 유한한 최대값이 되나 LVDW attractive force는 무한대값에 접근하여 total energy는 무한한 인력이 작용하는 위치에 이르게 되는데 이 점을 primary minimum이라고 한다. 한편 EDL repulsive force는 입자간 거리가 증가함에 따라 LVDW attractive force보다 더 급격하게 감소하여 0에 근접하게 된다. 두 입자 사이에 강한 EDL repulsive force가 작용하면 어떤 중간점에 energy barrier가 형성되고 입자들은 매우 분산된 상태 (stable state)로 존재하게 된다. 그러나 LVDW attractive force의 절대값은 입자 사이의 매우 가까운 거리와 먼 거리에서 EDL repulsive force의 값보다 항상 크므로써 비슷한 크기의 강한 EDL repulsive force와 LVDW attractive force가 상호작용하면 energy barrier가 형성되기 전에 인력이 크게 작용하는 secondary minimum을 형성하여 이 점에서 응집이 일어날 수 있다. 만약 입자간 전 구간에서 EDL repulsive force가 LVDW attractive force보다 작을 때에는 total energy는 항상 음의 값 혹은 0을 나타내고 거리가 감소함에 따라 지속적으로 감소하여 (즉, 음의 값이 증가하여) 입자들은 매우 응집되기 쉬운 상태에 있게 된다 (Verwey and Overbeek, 1948; Shaw, 1970; Gregory, 1975).

응집반응은 콜로이드 용액 중에서 일어나는 매우 복잡한 자연 현상으로써 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 것으로써 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 반비례적 함수관계가 있고, 물리적 이동에 의하여 일단 가까워진 두 입자 사이에는 먼저 EDL 반응이 일어나며, 입자의 EDL이 압

축되어 있을 때에는 용이하게 LVDW attractive force가 작용할 수 있는 입자간 거리에 도달함으로써 이를 통하여 형성된 새로운 힘의 평형에 따라서 두 입자가 응결하는 화학적 흡착반응이 일어난다 (O'Melia and Stumm, 1967). 일반적으로 응집반응은 ① EDL의 압축 (electrical double-layer compression), ② 흡착 및 전하중화 (adsorption and charge neutralization), ③ 거물망 동반침전 (enmeshment in a precipitate), ④ 흡착 및 입자간 가교 (adsorption and interparticle bridging) 등의 4가지 메카니즘에 의하여 일어난다 (Weber, 1972; Benefield et al., 1982; Amirtharajah and O'Melia, 1990).

본 연구는 적조생물입자를 제거하기 위한 기술을 개발하는 것으로써 황토를 사용하여 실시한 응집실험을 통하여 적조생물입자와 황토입자 사이의 물리화학적 응집특성을 구명 (究明)하는 것이다.

재료 및 방법

본 연구에서 응집제로써 사용한 황토는 거제도에서 채취하였으며, 황토를 105°C 온도의 건조기에서 2시간 동안 건조한 후 막자사발에서 미세한 분말상태로 마쇄하여 사용하였다. 본 실험에 사용한 다른 점토도 황토와 같은 조건으로 처리한 후 막자사발에서 미세한 분말상태로 마쇄하여 사용하였다. 황토의 입도분포는 입도분석기 (Model 770 AccuSizer, Particle Sizing Systems, Inc., Santa Barbara, U.S.A.)를 사용하여 측정하였다. 황토의 금속성분은 X-ray 회절분석법에 의하여 측정하였다. 황토입자, 점토 및 적조생물입자의 zeta potential은 제타 미터 (Model 501 Laser Zee Meter, Pen Ken, Inc., U.S.A.)를 사용하여 측정하였다.

본 연구에 사용한 적조시료는 마산만에서 채집한 *Cylindrotheca closterium*과 *Skeletonema costatum*의 두가지 규조류의 배양액이며, 배양액의 성분은 Table 1과 같다. 배양액에 사용한 해수는 실제 해수를 0.45 μm 유리섬유여과지 (Millex[®], Millipore Corporation, Bedford, MA, USA)를 이용하여 여과한 후 60°C에서 4시

Table 1. Constituents of Culture Solution for Red Tide Organisms (Diatom)

Materials	Concentration (mg/l)
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.0196
ZnCl ₂	0.021
CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.02
MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.0036
Na ₂ MoO ₄ · 2H ₂ O	0.0126
Na ₂ EDTA	4.36
FeCl ₃	3.15
NaNO ₃	75.0
NaH ₂ PO ₄ · H ₂ O	5.0
Tiamin · HCl	0.1
Biotin	0.0005
Vitamin B ₁₂	0.0005
Na ₂ SiO ₃	15.0
Sea Water	1000 ml

간 동안 멸균하여 사용하였다. 응집실험에 사용하기 직전의 배양액의 pH는 평균 9.53이고 적조생물의 수는 약 2,175,100 cell/ml이었다.

응집실험은 6개의 500 ml의 비이커에 400 ml의 적조배양액을 각각 취한 후 황토를 200, 400, 800, 1,600, 3,200, 6,400, 12,800 mg/l의 농도가 되도록 더하고 jar tester를 사용하여 G-value 139 sec⁻¹에서 45초간 급속교반 (rapid mixing)을 하고 1분간 완속교반 (slow mixing)을 한 후 1시간 동안 방치하였다. 1시간 후 상청액 (上清液)에 대하여 개체수, pH, 알칼리도를 측정하였다. 적조생물의 개체수는 상청액 (上清液) 4ml를 취하여 규조류 고정액 (포르말린과 빙초산을 1:1로 혼합)으로 고정한 후 개체수를 토호마 혈구계수기를 이용하여 계수하였다.

결과 및 고찰

1. 황토입자의 물리화학적 특징

본 실험에 사용한 황토입자의 입도 분포는 Fig. 1과 같다. 입도 분포는 정규분포를 보여주는 하나의 peak로 나타났으며, 입자의 평균 지름은 25.0 μm이고 변동계수는 65.1%이다. Fig. 1에서 84.5%의 황토입자가 9.8~55.0 μm의 범위에 속하는 것을 알 수 있다.

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. Fig. 2는 황토입자의 전자현미경 사진이다. 표면이 거칠고 다공질이며 부정형의 입자로 되어 있는 것을 보여주고 있다.

일반적으로 수중에서 고체입자의 zeta potential은 용액의 화학조건에 의하여 영향을 받는다. 본 연구에서는 용액의 화학조건이 황토입자의 전기동력학적 특징 (electrokinetic property)에 어떻게 영향을 미치는지를 알기 위하여 zeta potential을 측정하였다. 초순수 (pH=5.5)를 이용하여 만든 10⁻³ M NaCl 용액의 pH를 2~12까지 변화하면서 측정한 결과는 Fig. 3에 나타나 있고, 초순수 (pH=5.5)를 이용하여 만든 여러 가지 농도의 NaCl (1:1 elect-

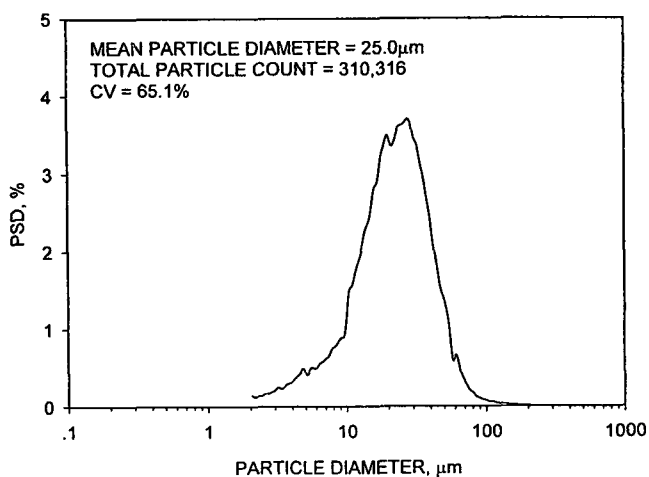


Fig. 1. Particle size distribution for loess.

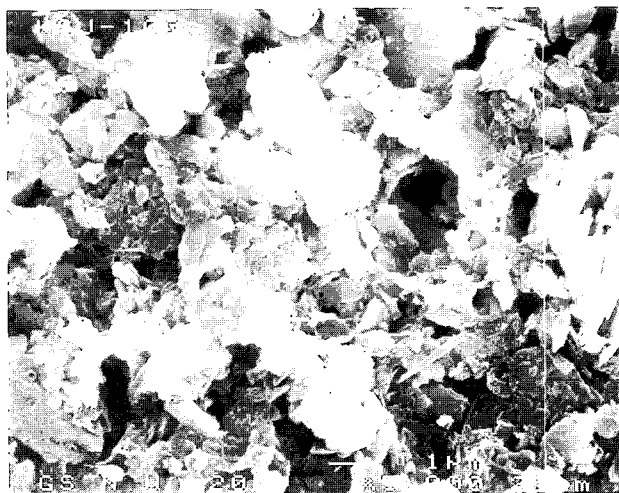


Fig. 2. Secondary electron image of loess by SEM. Magnification is 5,000 times.

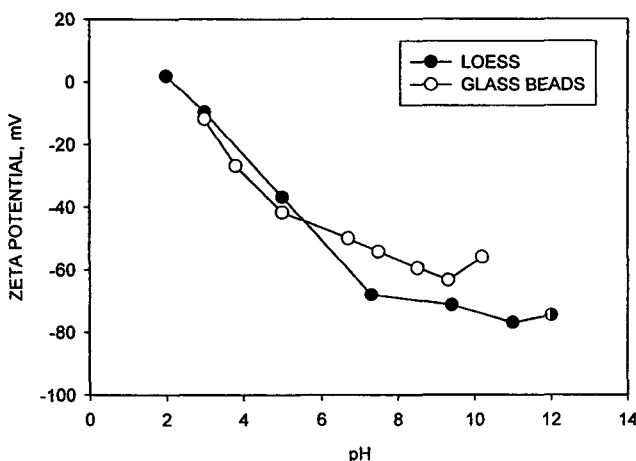


Fig. 3. Effects of pH on zeta potential for loess and glass beads.

rolyte), CaCl₂ 및 MgCl₂ (2:1 electrolyte) 용액에 대하여 측정한 결과는 각각 Fig. 4, 5에 나타나 있다. Figs.의 zeta potential 값은 5번 반복 측정한 값을 평균하여 나타낸 것이다. Figs에 나타난 유리구슬에 대한 zet. potential 값은 순수한 surface silanol group (>SiOH)을 가진 유리구슬과 그렇지 못한 황토를 비교하기 위하여 Kim (1993)이 동일한 조건에서 측정한 값을 인용한 것이다.

Fig. 3에서 황토입자는 10⁻³ M NaCl의 수용액 중에서 음전하를 띠며 pH가 증가함에 따라서 negative zeta potential 값이 증가하여 pH 9.36에서 -71.3 mV를 나타내고 이후 거의 일정한 값을 나타내었으며, pH 1.98에서 +1.8 mV를 나타내었다. 이로써 황토입자는 amphoteric surface charge를 가지는 물질임을 알 수 있으며, PDI는 H⁺, OH⁻ 이온이고, pH 2 부근에서 PZPC를 나타내었다.

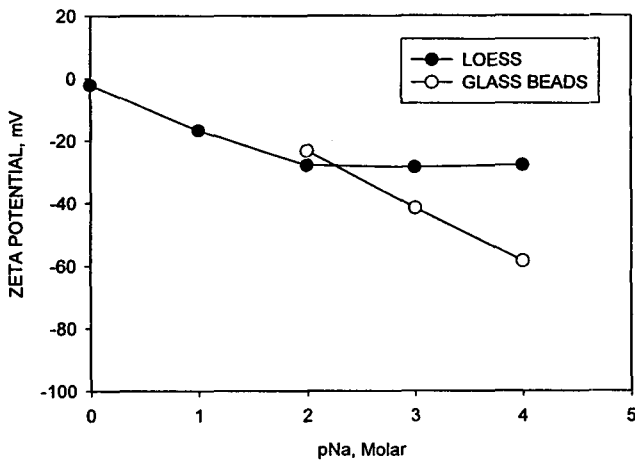


Fig. 4. Effects of sodium ion concentration on zeta potential for loess and glass beads. A constant pH for loess and glass beads is 5.6 and 5.0, respectively. Different pNa was maintained with NaCl.

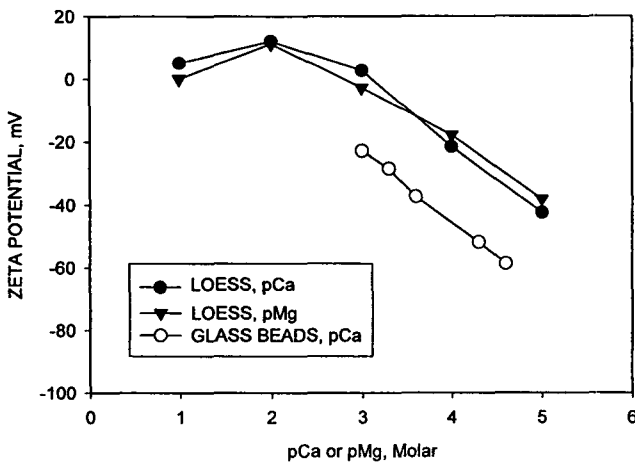


Fig. 5. Effects of calcium and magnesium ion concentration on zeta potential for loess and glass beads. A constant pH for loess and glass beads is 5.6 and 5.0, respectively. Different pCa and pMg were CaCl₂ and MgCl₂.

황토입자의 이러한 전기동력학적 특징은 SiO₂가 주성분인 유리 표면과 유사한 것으로 밝혀졌으며, 이로써 본 연구에 사용한 황토중의 규소 (Si) 이온은 점토의 층상구조의 바깥 부분에 위치하여 수용액의 pH에 따라서 이온화하는 것으로 생각된다. 즉 황토는 미세분말로 마쇄함으로써 파쇄된 층상구조의 바깥쪽에 배열한 SiO₂와 물분자가 결합하여 surface silanol group (>SiOH)을 형성하는 것으로 생각된다.

Fig. 4에서 용액의 전해질이 NaCl일 경우 10⁻² M (pNa=2) 이상의 농도에서는 Na⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라서 황토입자의 negative zeta potential 값은 일률적으로 감소하다가 Na⁺ 이온의 농도가 1 M (pNa=0)이 되었을 때 zeta potential은 0에 근접하

였다. 즉, 높은 Na⁺ 이온의 농도에서도 전하역전 (charge reversal)은 일어나지 않았다. 용액의 농도가 10⁻² M (pNa=2) 이하일 경우에는 Na⁺ 이온의 농도에 상관없이 거의 일정한 zeta potential을 보여주었다. 한편 표면에 순수한 silanol group (>SiOH)만을 가지고 있는 유리구슬의 경우에는 10⁻² M (pNa=2) 이하의 농도에서도 Na⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라서 일률적으로 negative zeta potential 값이 감소하는 것을 보여주었다 (Kim, 1993). 황토 입자와 NaCl 용액의 계면에서 일어나는 이와 같은 현상에 대한 원인은 대체적으로 두 가지로 요약할 수 있다. 첫째, Na⁺ 이온은 IDI으로써 황토입자의 음전하를 정전기적으로 중화하여 EDL을 압축하는 효과는 나타내나 입자의 surface chemical group과의 specific adsorption에는 관여하지 않으며, 둘째, 황토입자는 유리구슬과는 달리 pH 5.5에서 Na⁺ 이온의 정전기적 중화효과를 감소시키는 surface silanol group (>SiO⁻) 이외의 surface chemical group을 포함하고 있기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5에서 용액의 전해질이 2 : 1 electrolyte (CaCl₂와 MgCl₂)의 경우 Ca²⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라서 황토입자의 negative zeta potential 값이 일률적으로 감소하다가 약 10⁻³ M (pCa=3)의 농도에서 등전점을 나타내고 전하역전이 일어났다. Ca²⁺ 이온의 농도가 10⁻³ M (pCa=3)에서부터 10⁻¹ M (pCa=1)로 증가함에 따라서 positive zeta potential이 증가하여 10⁻² M (pCa=2)에서 최대값을 보이고 다시 감소하여 0에 근접하였다. 이러한 현상은 Ca²⁺ 이온이 황토입자의 surface chemical group과 specific adsorption을 함으로써 일어난 것이다 (Hunter, 1981). 용액의 전해질이 MgCl₂의 경우 CaCl₂와 같은 결과를 나타내었다.

Fig. 6은 소성 굴패각 분말 (ignited oyster shell powder; IOSP), 굴패각 분말 (oyster shell powder; OSP) 그리고 점토로써 황토 (LOESS), montmorillonite ((Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂ · nH₂O; MONT), 화강암 (granite; K(AlSi₃O₈); GRNT), 백운석 (dolomite; CaMg(CO₃)₂; DLMT), 해사 (sea sand; SiO₂; SSND) 분말 및 적조 배양액 (red tide organisms; RTO), chlorella 배양액 (Nanno chloropsis; NCHL)에 대하여 해수중의 zeta potential

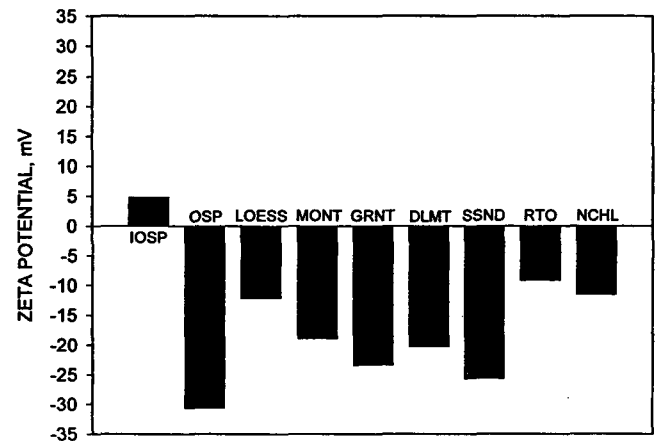


Fig. 6. ζ-potentials for various clay particles and other particles (IOSP, OSP, RTO, and NCHL) in sea water.

을 측정된 결과를 보여주고 있다. 황토와 적조생물입자는 비슷한 negative zeta potential을 나타내었고, 점토 중에서 해사가 가장 큰 negative zeta potential을 나타내었다. 소성 굴패각 분말을 제외한 나머지 모두 negative zeta potential을 나타내었다.

Fig. 7은 해수중에서 상호 접근하는 황토입자와 적조생물입자 사이에 작용하는 interaction energy를 계산하고 (Kim, 1999), 그 변동을 보여주는 그래프이다. 해수에서 황토입자와 적조생물입자의 zeta potential은 각각 -12.1 , -9.2 mV이고, EDL의 두께는 약 0.4 nm로 극히 얇은 상태이다. 이런 상태에서 두 입자가 상호 접근할 경우 모든 간격에서 LVDW attractive force의 절대값이 EDL repulsive force의 절대값보다 항상 큰 값을 나타낸다. 이는 해수에 포함된 고농도의 염류 농도 (Na^+ 이온 약 0.5 M, Mg^{2+} 이온 약 0.05 M 등)로 인하여 황토입자와 적조생물입자의 EDL의 두께가 극히 얇게 압축되어 EDL repulsive force가 거의 존재하지 않기 때문이다. 그러므로 해수중에서 황토입자와 적조생물입자들은 모든 간격에서 negative total interaction energy값 (attractive force)을 나타내어 항상 용이하게 floc을 형성할 수밖에 없는 조건에 있다.

2. 응집반응의 특징

1) 황토에 의한 응집

물리화학적 관점에서 해양의 살아있는 적조생물 (생물플로이드입자)은 전기동력학적으로 안정하여 분산되어 있다. 이들을 응집시키기 위해서는 정전기적으로 안정한 상태 (stabilization)를 불안정한 상태 (destabilization)로 만들 수 있는 어떤 물질을 살포하여 주는 것이 필요하다. 일반적으로 황토는 비중이 크고 무기물로 되어 있으며 해수중에서 입자의 EDL이 크게 압축되어 용이하게 응결 침전할 수 있으므로 적조생물의 응집을 위하여 해양에 살포할 수 있는 적절한 물질로 생각된다.

Fig. 8은 여러 가지 황토의 농도에 대한 적조생물의 응집제거 효율을 보여주는 것이며, Fig. 9는 황토에 의하여 적조생물이 응

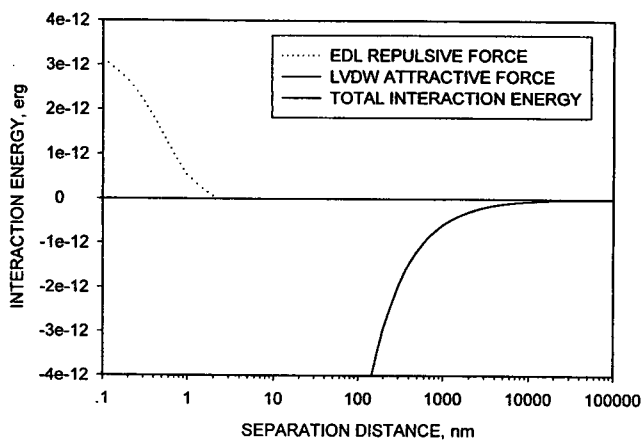


Fig. 7. Interaction energy profiles for loess and RTO approaching each other in sea water. The zeta potentials are -12.1 mV for loess and -9.2 mV for RTO in sea water. Hamaker constant is 5×10^{-13} erg.

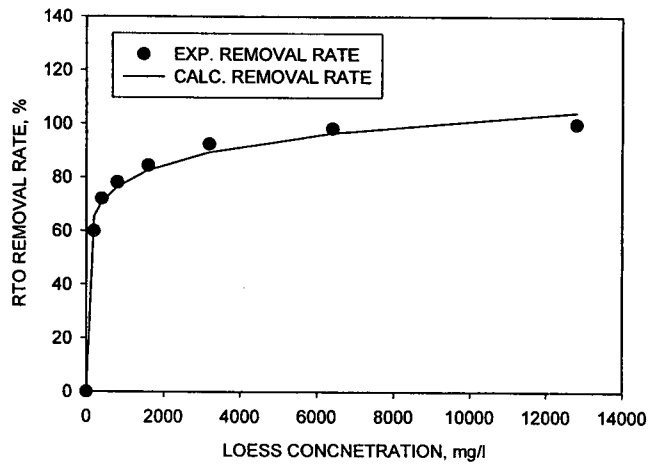


Fig. 8. RTO removal rates for various loess concentrations.

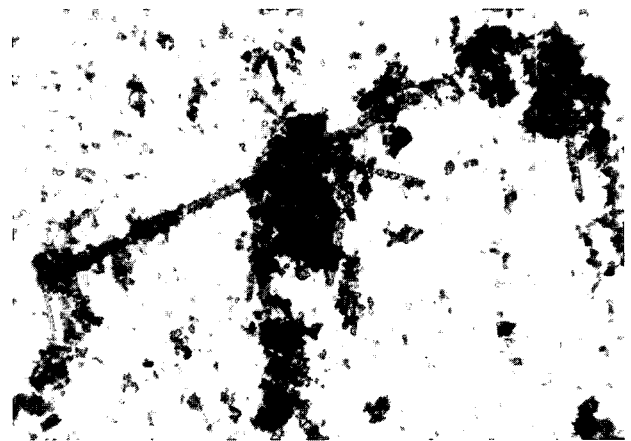


Fig. 9. Compound light microscope image of RTO coagulated by loess in sea water. Magnification is 400 times.

집 제거된 모습을 보여주는 사진이다. Fig. 8에서 황토의 농도 200, 400, 800, 1,600, 3,200, 6,400, 12,800 mg/l에서 각각 59.9, 72.0, 78.1, 84.4, 92.4, 98.2, 100%의 적조생물이 응집 제거된 것을 알 수 있다. 적조생물의 응집제거 효율은 황토의 농도가 증가함에 따라서 지수함수적으로 증가하였다 ($Y=36.04 \times X^{0.11}$; $R^2=0.9906$). 즉 200~800 mg/l의 비교적 낮은 황토 농도에서 급격한 증가를 보이다가 황토의 농도가 계속 증가함에 따라서 점점 완만한 증가를 나타내었다.

황토 800 mg/l에 대하여 G-value (교반의 세기를 나타내는 값)를 1, 6, 29, 139 sec^{-1} 로 맞춘 후 응집실험을 하고 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. G-value가 증가함에 따라 적조생물입자의 응집제거 효율이 각각 65.5, 70.7, 74.7, 78.1%로 증가하였다. 이로써 황토를 사용한 응집반응에서는 입자간 충분한 충돌이 일어날 수 있도록 교반하는 것이 매우 중요함을 알 수 있다.

자연계에 존재하는 대부분의 조류의 표면은 친수성의 다양한 고분자 화합물질로 구성되어 있고 이런 유기물질은 수중에서 이

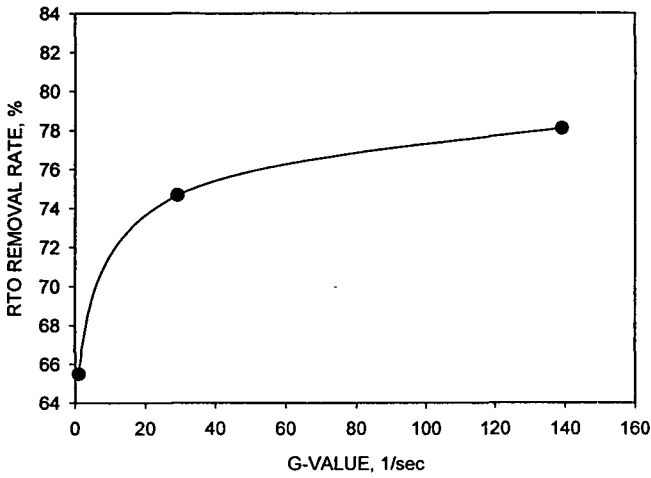


Fig. 10. RTO removal rates for various G-values. Loess concentration is 800 mg/l.

산화되어 대부분 음전하를 띠게 된다. 황토와 같은 점토입자는 일반적으로 단위 무게당 표면적이 크고 ionized surface group을 가지고 있으므로 이온성 물질의 흡착능력이 탁월하다 (Dzombak and Morel, 1987). 해수는 고농도의 Na⁺ 이온을 포함하므로 조류와 황토가 해수중에 있을 경우 Schulze-Hardy rule에 따라서 EDL의 압축이 크게 일어나게 되어 용이하게 응결하여 침전하는 성질을 나타낸다 (Verwey and Overbeek, 1948; Benefield et al., 1982).

황토입자와 적조생물입자 사이의 응집반응의 효율은 ① 황토입자와 적조생물입자 사이의 EDL 반응에 소요되는 시간 (the time of a Brownian collision), ② 황토입자, 적조생물입자가 각각 자체의 EDL을 재편성하는데 소요되는 시간 (the relaxation time of electrical double-layer), ③ 황토입자, 적조생물입자가 각각 자체의 surface charge를 재조정하는데 소요되는 시간 (the time for the Stern layer adjustment)에 의하여 결정된다 (Overbeek, 1977; Lyklema and van Leeuwen, 1982). ①은 용액의 이온강도와 입자의 확산계수에 의하여 결정되고, 용액의 이온강도와 입자의 확산계수가 클수록 시간은 짧아진다. ②는 용액의 이온강도와 이온확산계수가 클수록 시간은 짧아진다. ③은 입자 사이에 이동하는 전하의 밀도에 의하여 결정되고, 이동하는 전하의 밀도가 클수록 시간은 단축된다. ①~③의 시간이 짧아질수록 응집반응의 속도는 신속하고 효율은 증가한다. ②와 ③은 용액과 입자표면의 화학조건에 의하여 결정되므로 결국 응집반응의 효율을 높이기 위해서는 황토입자와 적조생물입자 사이의 EDL 반응에 소요되는 시간을 단축해 주어야 한다. 그렇게 하기 위해서는 입자간 거리를 좁혀 충돌회수를 증가시켜 주어야 하므로 ① 황토를 미세한 분말로 만들어서 입자의 Brownian 운동을 증가시켜 주어야 하며, ② 적절한 교반장치를 사용하여 황토입자와 적조입자 사이의 충돌을 증가시켜 주어야 한다 (Overbeek, 1977).

한편 황토의 밀도 (density)는 약 2.92 g/cm³, 해수에서의 비중

(specific gravity)은 약 1.56 g/cm³이다. 황토입자의 지름을 본 연구에서 사용한 황토입자와 같이 평균 25.0 μm로 가정할 경우 해수에서의 Stokes settling velocity는 2.17 m/hr가 된다. 그러나 실제로 황토입자는 해수중에서 입자 상호간에 응결이 쉽게 일어나므로 입자의 크기는 25.0 μm보다 커지게 되며 따라서 Stokes settling velocity도 2.17 m/hr보다 커지게 된다. 그러므로 황토를 미세한 분말로 만들고 적절한 교반장치를 사용하여 살포와 동시에 충분한 분산을 일으켜 적조생물과 충돌을 유발시키지 않을 경우 그 자체가 쉽게 응집 침강하는 성질을 나타내어 효과적인 적조생물의 응집제거를 기대할 수 없다 (Kim, 1999).

2) 각종 점토에 의한 응집

본 연구에서 여러 가지 점토 800 및 6,400 mg/l를 사용하여 적조생물에 대한 응집실험을 하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 800 mg/l 농도에서 응집제거 효율은 황토가 78.1%로써 가장 우수하고 그 다음이 montmorillonite로써 49.3%이며 해사가 17.8%로써 가장 낮은 효과를 나타내었다. 점토의 농도를 6,400 mg/l로 증가할 경우 해사를 제외한 모든 점토에서 현저한 응집효율의 개선이 있는 반면 해사는 16.3%로써 800 mg/l 농도에서와 거의 같은 응집효율을 나타내었다. 이는 해사와 적조생물입자 사이에서 전기동력학적 반발력이 다른 점토와 적조생물입자 사이에서보다 크게 작용하기 때문인 것으로 생각된다 (Figs. 6, 7 참조).

3) 황토에 의한 pH 감소효과

Fig. 12는 각종 점토 800 및 6,400 mg/l를 사용하여 적조배양액에 대한 응집실험을 한 후 상청액 (上淸液)에 대하여 pH를 조사한 결과를 보여주고 있다. 황토를 제외한 나머지 점토는 pH 9.5 내외로써 적조배양액의 pH 9.63과 거의 같은 pH를 나타낸 반면 황토는 각각 pH 8.59, 8.34로써 1.04, 1.29의 pH 감소효과를 나타내었다. 해사가 가장 큰 pH 상승효과를 나타내었다. 황토의 pH 감소효과로 말미암아 황토입자와 적조입자의 EDL이 다른 점토의 경우보다 더 크게 압축됨으로써 보다 용이하게 응집될 수 있고, 결과적으로 가장 높은 제거효율을 나타낸 것으로 생각된다.

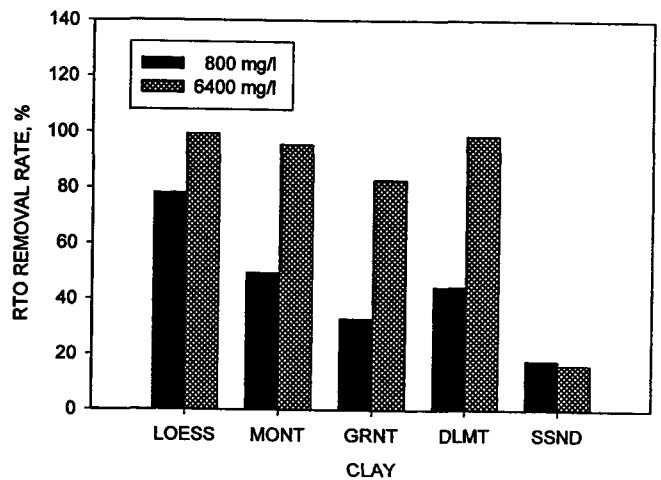


Fig. 11. RTO removal rates for 800 and 6400 mg/l of each clay.

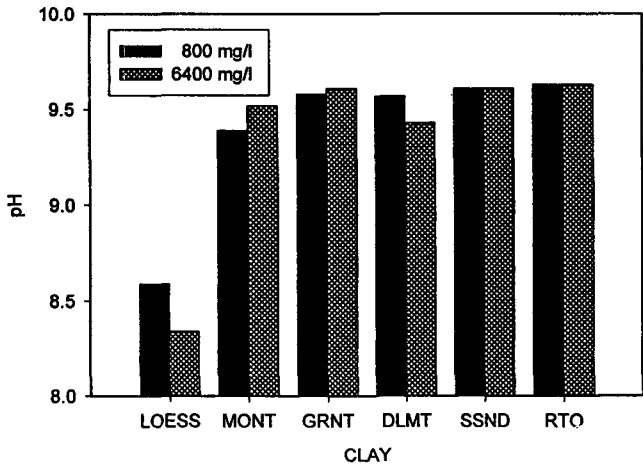


Fig. 12. Variations of pH for effluents of coagulation reaction using 800 and 6400 mg/l of each clay and RTO culture solution.

Fig. 13은 여러 가지 농도의 황토를 사용하여 적조배양액에 대한 응집실험을 한 후 상청액(上淸液)에 대하여 pH, alkalinity를 조사한 결과를 보여주고 있다. 황토의 농도가 증가함에 따라 pH는 거의 일률적으로 감소하여 황토농도 12,800 mg/l에서 7.85를 나타내었고, total alkalinity는 적조배양액의 134.5 mg/l as CaCO₃가 황토농도 12,800 mg/l에서 73.3 mg/l as CaCO₃로 61.2 mg/l as CaCO₃ 감소하였다. methyl orange alkalinity의 변화는 적조배양액의 90.8 mg/l as CaCO₃가 황토농도 12,800 mg/l에서 73.3 mg/l as CaCO₃로 소폭 감소한 반면 phenolphthalein alkalinity는 적조배양액의 43.7 mg/l as CaCO₃가 황토농도 12,800 mg/l에서 0 mg/l as CaCO₃로 완전히 제거됨으로써 total alkalinity의 감소분의 약 71% 정도가 phenolphthalein alkalinity의 제거에 의한 것임을 알 수 있다. phenolphthalein alkalinity를 나타내는 물질은 OH⁻, CO₃²⁻ 이온들으로써 이러한 이온들은 pH를 상승시킬 뿐만 아니라 음전하를 띤 입자에 흡착하여 surface charge를 증가시키는 작용을

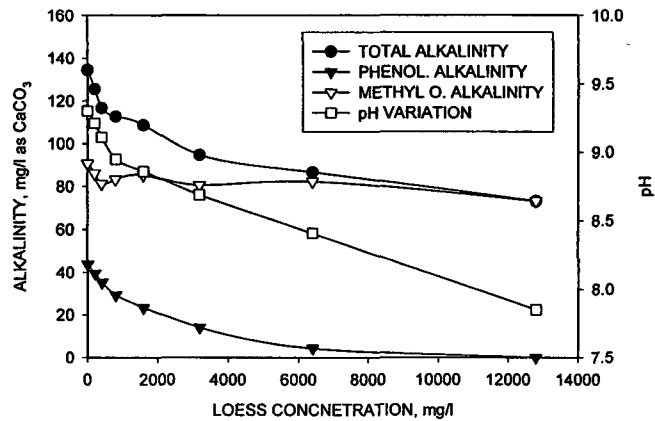
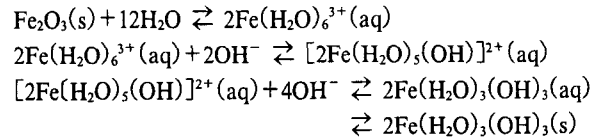


Fig. 13. Variations of alkalinity and pH for effluents of coagulation reaction using various loess concentrations.

한다. 황토가 이러한 이온을 흡착 제거함으로써 EDL을 크게 압축하여 응집반응을 보다 용이하게 일어나게 한다.

이런 현상은 주로 황토에 포함된 Fe가 수화금속화합물 (aquo-metal complexes)를 형성한 후 일련의 연속적인 가수분해반응 (hydrolytic reaction)을 거쳐 수산화금속화합물 (hydroxometal complexes)을 형성하는 과정에서 용액의 phenolphthalein alkalinity를 소모하기 때문인 것으로 생각된다 (Parks, 1967; Weber, 1972; Wnek, 1974; Benefield et al., 1982). Parks (1967)는 이것에 관련한 다음과 같은 일련의 반응식을 나타내었다.



수화금속화합물중의 H₂O 분자가 용액중의 OH⁻ 이온에 의하여 치환될수록 화합물의 중심에 위치한 금속원자와 아직 치환되지 않고 남아있는 H₂O 분자 사이의 상호작용은 감소하게 되고 수화금속화합물은 더욱 소수성 (hydrophobic property)을 띠게 되며 고체입자의 표면에 쉽게 흡착하여 전하중화 (charge neutralization)를 일으킨다 (Stumm and O'Melia, 1968).

그러므로 황토에는 >SiOH의 음전하단 (negative sites)과 수화금속화합물의 양전하단 (positive sites)이 공존하는 것으로 생각되며, 이 수화금속화합물에 의하여 황토가 나머지 점토 특히 해사 (sea sand)와 다른 응집특성을 보여주는 것으로 생각된다.

요 약

점중하는 적조로부터 수산피해를 줄이는 것은 시급한 문제이다. 황토를 살포하여 적조생물입자를 응집 제거하는 것이 하나의 방법이 되고 있다. 황토를 이용하여 적조생물입자에 대한 응집실험을 한 결과는 다음과 같다.

본 실험에 사용한 황토입자의 입도 분포는 정규분포를 보여주는 하나의 peak로 나타났으며, 입자의 평균 지름은 25.0 μm이고, 약 84.5%의 황토입자가 9.8~55.0 μm의 범위에 속하며 변동계수는 65.1%이었다. 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. 전자현미경 사진에 나타난 황토입자의 표면은 거칠고 다공질이며 부정형의 입자로 되어 있었다.

황토입자는 10⁻³ M NaCl의 수용액 중에서 pH가 증가함에 따라 negative zeta potential 값이 증가하여 pH 9.36에서 -71.3 mV를 나타내고 이후 거의 일정한 값을 나타내었으며, pH 1.98에서 +1.8 mV를 나타내어 amphoteric surface charge를 가지는 물질의 성질을 나타내었다. 전하결정이온은 H⁺, OH⁻ 이온이고, pH 2 부근에서 PZPC를 나타내었다.

용액의 전해질이 NaCl일 경우 10⁻² M (pNa=2) 이상의 농도에서는 Na⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라서 황토입자의 negative zeta potential 값은 일률적으로 감소하다가 Na⁺ 이온의 농도가 1

M (pNa=0)이 되었을 때 zeta potential은 0에 근접하였다. 용액의 전해질이 2:1 electrolyte (CaCl₂와 MgCl₂)의 경우 Ca²⁺ 이온의 농도가 증가함에 따라서 황토입자의 negative zeta potential 값이 일률적으로 감소하다가 약 10⁻³ M (pCa=3)의 농도에서 등전점을 나타내고 전하역전이 일어났다. 해수중의 황토와 적조생물입자는 비슷한 negative zeta potential을 나타내었고, 점토 중에서 해사가 가장 큰 negative zeta potential을 나타내었다.

해수중에서 황토입자와 적조생물입자의 EDL은 해수에 포함되고 농도의 염류 농도로 인하여 극히 얇게 압축되고, 이런 상태에서 두 입자가 상호 접근할 경우 모든 간격에서 LVDW attractive force의 절대값이 EDL repulsive force의 절대값보다 항상 큰 값을 나타낸다. 해수중에서 황토입자와 적조생물입자는 모든 간격에서 negative total interaction energy 값 (attractive force)을 나타내어 항상 용이하게 flocc을 형성할 수밖에 없는 조건에 있다.

적조생물입자의 응집제거 효율은 황토의 농도가 증가함에 따라서 지수함수적 ($Y=36.04 \times X^{0.11}$; $R^2=0.9906$)으로 증가하였으며, 황토의 농도 800 mg/l까지 급격한 증가를 보이다가 황토의 농도가 계속 증가함에 따라서 완만한 증가를 나타내었다. 적조생물은 황토 6,400 mg/l에서 거의 100% 응집제거 되었다.

황토 800 mg/l을 사용하고 G-value를 1, 6, 29, 139 sec⁻¹로 단계적으로 증가시키기에 따라 응집제거 효율은 지수함수적으로 증가하였다. 이는 응집반응의 효율을 높이기 위해서는 황토입자와 적조생물입자 사이에 충분한 충돌이 일어날 수 있도록 교반하는 것이 매우 중요함을 나타내 주는 것이다.

800 mg/l의 농도에서 황토는 철을 함유하지 않은 다른 점토보다 28.8~60.3% 더 높은 처리효율을 나타내었다. 황토에는 >SiOH의 음전하단과 수중의 phenolphthalein alkalinity를 소모하는 수화금속화합물의 양전하단인 공존하며, 이 수화금속화합물에 의하여 황토가 나머지 점토 특히 해사와 다른 응집특성을 보여주는 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- Amirtharajah, A. and C.R. O'Melia. 1990. Coagulation processes: destabilization, mixing, and flocculation. In *Water Quality and Treatment*, F.W. Pontius, ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, pp. 269~365.
- Benefield, L.D., J.F. Judkins, Jr. and B.L. Weand. 1982. *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, pp. 211~238.
- Dzombak, D.A. and F.M.M. Morel. 1987. Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems. *J. Hydraulic Engineering*, 113, 430~475.
- Gregory, J. 1975. Interfacial phenomena. In *The Scientific Basis of Filtration*, K.J. Ives, ed., Noordhoff International Publishing, Leyden, Netherlands, pp. 53~90.
- Hunter, R.J. 1981. *Zeta Potential in Colloid Science*. Academic Press, London, 233 pp.
- Ives, K.J. 1956. Electrokinetic phenomena of planktonic algae. *Proc. Soc. Water Treat. Exam.* 5, 41~58.
- James, R.O. and G.A. Parks. 1982. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties. E. Matijevi, ed., In *Surface and Colloid Science*, 12, pp. 119~216.
- Kim, S.J. 1993. Factors Influencing Colloidal Particle Transport in Porous Media. Ph.D. Dissertation, Auburn University, Auburn, pp. 185~199.
- Kim, S.J. 1999. Settling characteristics of natural loess particles in seawater. *J. Korean Fish. Soc.*, 32(6), 706~712 (in Korean).
- Lyklema, J. and H.P. van Leeuwen. 1982. Dynamic properties of the AgI solution interface: implications for colloid stability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 16, 127~137.
- O'Melia, C.R. 1987. Particle-particle interactions. In *Aquatic Surface Chemistry, Chemical Processes at the Particle-Water Interface*, W. Stumm, ed., Wiley-Interscience, New York, pp. 385~403.
- O'Melia, C.R. and W. Stumm. 1967. Theory of water filtration. *J. AWWA*, 59, 1326~1344.
- Overbeek, J.Th.G. 1977. Recent developments in the understanding of colloid stability. *J. Colloid and Interface Science*, 1, 431~445.
- Parks, G.A. 1967. Aqueous surface chemistry of oxides and complex oxide minerals. *Advances in Chemical Series*, 67, 121 pp.
- Parks, G.A. and P.L. DeBruyn. 1962. The zero point of charge of oxides. *J. of Physical Chemistry*, 66, 967~973.
- Shaw, D.J. 1980. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. Butterworths, London, pp. 183~212.
- Stumm, W. and C.R. O'Melia. 1968. Stoichiometry of Coagulation. *J. AWWA*, 60, 514.
- Tenney, M.W. and W. Stumm. 1965. Chemical flocculation of microorganisms in biological waste treatment. *J. WPCF*, 37, 1370~1388.
- Verwey, E.J.W. and J.Th.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, pp. 106~134.
- Weber, W.J., Jr. 1972. *Physicochemical Processes*. Wiley-Interscience, New York, pp. 67~75.
- Wnek, W.J. 1974. Electrokinetic and chemical aspects of water filtration. *Filtration & Separation*, 11(3), 237~242.

2000년 7월 28일 접수

2000년 9월 23일 수리