

## 수중 콜로이드성 고형물의 계면화학적 특성 및 영향 인자 조건에 따른 안정성의 변화

신성혜 · 김동수

이화여자대학교 공과대학 환경공학과

(2000년 8월 26일 접수, 2000년 10월 20일 채택)

# Interfacial Features of Colloidal Particles in Aqueous Environment and Change in Its Stability According to Influential Conditions

Sung-Hye Shin · Dong-Su Kim

*Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University*

### ABSTRACT

The interfacial features of suspension system made of  $\text{CaCO}_3$  particles have been investigated for the purpose of designing its effective treatment process. For the examination of variation of electrokinetic potential as a function of pH, the value of potential was observed to shift in the negative direction, which was thought to be due to the adsorption of hydroxide ion on the particle surface. Adsorption of surfactant on suspended particles resulted in the change of surface charge and shift in electrokinetic potential, which was dependent upon the sign of head charge and concentration of surfactant. Addition of inorganic salts affected stability of suspension greatly and sedimentation rate of suspension was influenced by the electric valence and amount of ions produced by dissolution of inorganic coagulants. DLVO theory made it possible to construct a energy profile diagram and a close correlation was found between experimental result and theoretically derived consequences. Non-specific adsorption of indifferent electrolyte resulted in the compression of electrical double layer and specific adsorption induced the shift of IEP and PZC in the opposite direction.

---

Key Words : Suspended Particle, Interfacial Phenomena, Inorganic Salt, Surfactant, Adsorption

## 요약문

수중 부유입자의 효과적인 제거 방안을 모색하고자  $\text{CaCO}_3$ 로 구성된 부유물의 계면화학적 특성을 고찰하였다. pH에 따른 전기영동도 측정에서는 수중  $\text{OH}^-$ 의 작용으로 pH가 상승함에 따라 electrokinetic potential은 음의 방향으로 변환하는 것으로 나타났다. 계면활성제는 부유물의 안정성에 영향을 끼치는 바, 계면활성제의 농도 및 전하에 따라 영향을 미치는 양상이 다르게 나타났다. 무기응집제의 경우에 있어서도 그 전하가 및 농도에 따라 부유물의 계면화학적 거동이 달라졌으며 이는 DLVO 이론에 의거하여 작성된 potential energy의 변화추이와 관련하여 이론적으로 해석될 수 있었다. Non-specific adsorption은 전기이중층의 압축을 초래하여 electrokinetic potential의 절대값 감소를 야기시켰으며 specific adsorption은 부유입자의 IEP 및 PZC가 상호 반대방향으로 이동하는 결과를 나타내었다.

주제어 : 부유물질, 계면화학, 무기응집제, 계면활성제, 흡착

## 1. 서론

정수처리의 기본이 되는 혼화공정과 응집공정을 통하여 콜로이드는 안정한 상태에서 불안정한 상태, 즉 플록으로 성장하며 많은 정수처리단계를 통해 원수의 현탁물질 또는 오염물질의 제거 공정이 이루어지고 있다. 그러나, 자연상태에서는 대부분의 콜로이드상 현탁물질이 침전이 불가능한 안정한 상태를 유지하고 있기 때문에 용이하게 제거되지 않는다. 일단 안정화된 현탁물질은 후공정 전체에 영향을 미치며 그로 인한 심각한 환경 피해를 야기시키게 된다. 예를 들면, 수중의 탁도를 증가시켜 심미적인 환경 피해를 일으킬 수 있으며 방출된 부유물질은 빛을 흡수함으로써 해양에서의 많은 수중 생물들의 광합성 작용의 수심을 결정하게 되어 광합성 작용을 제한시키고 동시에 수표면의 온도를 증가시켜 용존산소의 양에 영향을 미치는 등의 해양생태계를 파괴시키는 주원인 중의 하나로 작용하고 있다.<sup>1-3)</sup> 즉, 부유물질에 의한 모든 환경적인 피해의 원인은 이의 안정한 상태에 기인하는 것으로 볼 수 있으며, 이러한 상태의 정도에 따라 피해 정도가 달라지게 되는 것이다. 따라서 부유물질에 의한 환경 오염 피해 정도를 최소화하기 위해서는 환경으로 배출되기 이전에 안정한 상태의 콜로이드를 불안정한 상태의 콜로이드상으로 전환시켜야 한다.

콜로이드의 안정성에 영향을 미치는 인자들은 매

우 다양한데, 예를 들면 응집제 종류 및 농도, 그리고 온도 등이 있으며 실제로 이들과 관련된 연구들이 다수 발표되었고,<sup>4-8)</sup> 기존의 일반적인 정수처리 공정을 응용한 많은 실험들과 방안들이 연구되고 있다.<sup>9,10)</sup> 그럼에도 불구하고 부유물질로 인한 환경적 피해가 줄어들지 않고 있는 이유는 기존의 정수처리 공정을 거쳐 일단 성장된 플록 상태의 콜로이드가 후단위공정으로 이동되는 과정에서 파괴되기 쉬우며, 한번 파괴된 플록을 재응집시키는 것은 용이하지 않으므로 상당량의 파괴된 상태의 콜로이드가 수계로 유출되기 때문이다. 또한, 응집제와 혼화제의 거리가 멀거나 교반 강도 변화가 매우 심하거나 하는 등의 공정 설계상의 문제점으로 인해서 이런 플록의 성장과 파괴현상이 빈번하게 반복적으로 일어날 수도 있다. 게다가 산업 및 생활 폐수 중에 포함되어 있는 콜로이드 입자는 금속, 살충제, 그리고 영양소 등이 부착된 상태로 방출되는 경우가 많기 때문에 수자원의 오염을 야기시킬 수 있다.<sup>11-13)</sup> 이처럼 매우 어렵고 까다로운 콜로이드 입자 처리상의 문제점은 보다 근본적인 콜로이드 입자의 표면화학적 성질을 파악함으로써 이의 안정화와 불안정화에 대한 조절을 통해 해결할 수 있을 것으로 사료된다. 즉, 안정성에 영향을 미치는 많은 인자들이 콜로이드 입자의 반발력 및 정전기력에 미치는 정도를 파악함으로써 부유물의 불안정화를 보다 더 효과적으로 수행할 수 있는 방법을 모색할 수 있다.

본 연구에서는 부유물질의 효율적이며 체계적인 제거 방안 모색을 위해 콜로이드 입자의 안정성을 좌우하는 계면화화학적 특성에 관해 조사하였다. Electrokinetic potential의 변화는 콜로이드 입자의 표면화화학적 거동에 있어서 중요한 영향인자이므로, pH 변화에 따른 입자의 거동을 관찰하였으며, 또한 이의 거동에 영향을 미칠 것으로 사료되는 계면활성제와 응집제로서의 무기염류의 영향성도 고찰하였다. 즉, 계면활성제는 콜로이드 입자 표면에 흡착되어 입자의 표면 전하에 영향을 미치게 되므로 각기 다른 전하 특성을 갖는 계면활성제의 영향성을 검토하고자 하였다. 그리고, 무기응집제의 특성에 따른 콜로이드 입자의 거동 변화를 살펴보고 이를 바탕으로 부유물의 침전성을 평가하고 입자간의 응집성을 에너지적 관점에서 해석하였다. 또한, 수중 이온들의 specific adsorption과 non-specific adsorption에 따른 부유입자의 거동 변화에 대해서도 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험 재료

콜로이드 입자의 관찰을 위해 부유물질을 포함하는 인공적인 폐수를 제조하였는데, 이는  $\text{CaCO}_3$  (Aldrich, Co., >99.0%)와 3차 증류수(> 18 M $\Omega$ )를 이용하여 제조하였으며, 전반적인 실험에서 보다 정확한 용액 제조를 위해 각각의 실험 직전에 만들어 사용하였다. 실험에 사용한 용액의 pH 조절은 HCl(Fisher Co., Analytical Grade)과 NaOH(Duksan Inc., >99.99%)로 하였다. 음이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate(SDS,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ )와 dodecylpyridium chloride hydrate(DPCH,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NC}_5\text{H}_5\text{Cl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )는 모두 Aldrich Co.로부터 시약급으로 구매하여 사용하였고, 중성의 계면활성제로는 oleic acid( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CHCH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ , Duksan Inc., >98%)를 사용하였다. 무기염류의 영향성에 관련된 실험에서는 sodium chloride(NaCl, Merck Co., >99.99%)와 sodium sulfate

( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , Duksan Inc., Analytic Grade)를 각기 다른 음이온가를 나타내는 무기염류로 선택하여 수행하였다.

### 2.2. 분석방법

#### 2.2.1. Electrokinetic Mobility 측정

부유물질의 계면화화학적 거동 변화 관찰을 위해 electrokinetic mobility를 측정하였는데 이는 electrophoresis measurement 기구(Zeta Meter Inc., Model 3.0+)를 사용하여 수행되었다. 모든 실험에서 측정에 사용된 부유물질의 농도는 침전성 평가의 경우를 제외하고는 1 g/L로 일정하게 조제되었으며, 이를 100 mL 비이커에 50 mL 정도 취한 후에 교반기를 이용하여 1분간 교반해 준 후에 부유물질의 안정화를 위해 수분간 정치시킨 다음 사용하였다. 이 때 온도는 water bath를 사용하여 25 °C 로 일정하게 조절하였다.

#### 2.2.2. 탁도 측정

콜로이드 입자를 함유한 용액의 탁도를 측정하기 위해서 turbidimeter(HACH Chemical CO., Model 2100A)를 사용하였다. 특히, 탁도를 측정하기 위해서는 각 영향 인자들을 첨가시켜준 뒤 jar tester(Shinil Science, JS-600)를 이용하여 교반 실험을 수행하였는데, 우선 각각의 측정 대상 부유물을 250 mL 비이커에서 1분간 급속교반을 시켜준 후 5분간 30 rpm, 25°C 조건에서 완속교반을 한 뒤 3분간 정치시켜 주고 전체 용액 중 50 mL 정도를 표면에서 3 cm 아래 위치에서 피펫을 사용하여 취하여 측정에 사용하였다.

### 2.3. 계면활성제에 따른 거동 변화

우선 부유물질인  $\text{CaCO}_3$ 의 계면화화학적 조건에 따른 거동양상을 살피기 위해 제조된 용액을 50 mL 씩 취한 후  $\text{CaCO}_3$ 가 산성조건에서 용해된다는 것을 고려하여 선택적으로 pH 7 이상의 영역에 대해 pH를 적절한 간격으로 조절하였으며, 온도는 모두 25°C로 일정하게 유지시켜준 후에 electroki-

netic mobility를 측정하였다. 그리고, 이 측정 후에 전술한 분석 방법에 따라 각 용액의 탁도 또한 측정하였다. 이러한 부유물질 자체의 pH에 따른 거동 양상을 파악하기 위한 실험을 수행한 후, 계면활성제에 대한 영향성을 파악하기 위해 세 종류의 계면활성제를 적절한 농도로 조제한 후 각 용액에 대해 동일한 양(1 g/L)의  $\text{CaCO}_3$ 를 첨가하였다. 실험에서 각 용액의 pH는 중성인 7.0, 그리고 온도는 25 °C로 일정하게 고정시켜 준 뒤, 계면활성제 농도에 따른 콜로이드 입자의 전기적 거동을 살펴보았다. 그 다음으로 각기 다른 농도의 계면활성제 용액의 pH를 이전 실험 결과를 바탕으로 적절한 범위 내에서 조절하고 온도 또한 동일하게 유지시킨 상태에서 농도별 pH에 따른 입자의 electrokinetic mobility를 측정하였다.

#### 2.4. 무기염류의 영향 및 침전성 평가

콜로이드 입자의 응집에 따른 플록 형성을 야기시키는 응집제들의 영향에 대한 실험에서는 우선  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-1}$ , 그리고 1.0 mM 농도의 NaCl 용액으로 조제한 후 부유물질과 교반기를 사용하여 1분간 잘 혼합한 다음 electrokinetic potential을 측정하였고, 전하가가 다른 이온의 영향성을 비교 분석해보기 위해  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 사용하여 동일한 방법으로 측정하였다. 이 실험에서 pH와 온도는 7.0과 25 °C로 고정시켜 주었다. 이 결과를 바탕으로 부유물질간의 거리에 따른 interaction energy를 도출하여 무기염류가 콜로이드의 안정성에 미치는 영향성을 에너지적 관점에서 해석하였다. 또한, 무기염류의 농도에 따른 부유물질의 침전성 변화를 평가하기 위해 5 g/L의 농도로 조제한 부유물질을 1,000 mL 메스실린더에 준비한 후 무기염류의 농도를 조절하고 이를 1분간 급속교반하였다. 이를 5분간 정지한 후 침전층의 높이를 측정하여 초기 수면의 높이에 대한 비율로서 침전성을 나타내었다.

#### 2.5. Specific Adsorption과 Non-specific Adsorption의 비교

본 실험에서는 부유물질의 표면화학적 거동에 있

어서 specific adsorption과 non-specific adsorption의 영향성을 파악하기 위해  $\text{KNO}_3$ 와  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 를 사용하여 그 농도 변화에 따른 electrokinetic mobility를 측정하였고, potentiometric titration을 실시하여 부유물질의 PZC를 도출하였다. 이 실험에서 부유입자의 electrokinetic potential은 음으로 조절해주기 위해 pH를 11.5로 고정하였으며 온도는 25 °C로 일정하게 유지시켜 주었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 수용액의 pH 조건에 따른 부유물질의 거동

일반적으로 수중에서 부유물질들은 그 자체의 등전점(IEP, isoelectric point)과 pH와의 관계에 따라 각기 다른 값의 정전기력을 나타내게 된다. 일반적으로 대부분의 부유물질에 대해 pH가 증가하게 되면 그 표면전하가 음의 값으로 증가하는 경향을 보이게 되는데 이는 pH 증가에 따른 수중  $\text{OH}^-$  이온의 농도가 상승하여 이의 부유물질 표면에 대한 흡착으로 인해 표면전하밀도가 음의 방향으로 상승하고, 따라서 electrokinetic potential도 동일한 방향으로 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>14)</sup> 이런 콜로이드의 정전기력은 입자간의 반발력과 인력의 상대적인 크기에 영향을 미치게 되는데, 인력은 van der Waals force에 의해 생기는 반면 반발력은 콜로이드 입자간의 정전기력 때문에 생겨나는 것으로 이 힘은 electrokinetic potential 측정을 통해 확인할 수 있다. 이런 electrophoresis 현상은 전하를 띠고 있는 표면과 bulk solution간에 관련된 것으로서 콜로이드와 같이 전하를 띠는 입자들에 대해서는 다음 식들을 통해 나타낼 수 있다.<sup>15)</sup>

$$\sigma = D\zeta / 4\pi\tau \quad (1)$$

여기서,  $\sigma$ 는 표면전하밀도를 나타내고 D는 medium의 유전상수를 의미한다. 그리고,  $\zeta$ 와  $\tau$ 는 각각 electrokinetic potential과 전기이중층의 두께를 의미한다. 여기서  $\tau$ 는 보통  $1/\kappa$ 로 표현되는 값

과 일치한다.

식 (1)은 다음과 같이 전기장내에서 입자가 이동하는 속도 ( $v$ )에 대한 형태로 변형될 수 있다.

$$v = \zeta DF / 4\pi \eta \quad (2)$$

여기서,  $F$ 는 전기장의 세기를 뜻하며,  $\eta$ 는 medium의 viscosity를 의미한다. 식 (2)에서  $D \times F$ 는 dielectric constant( $\epsilon$ )로 환산될 수 있으므로 위의 식은 콜로이드 입자의 속도와 electrokinetic potential간의 관계를 표현하는 다음의 Smoluchowski equation으로 표현될 수 있다.<sup>16)</sup>

$$v = \zeta \epsilon / 4\pi \eta \quad (3)$$

Shearing plane에서의 콜로이드 입자의 potential( $\zeta$ )이 커질수록 전기장에서의 입자의 속도( $v$ )도 커지게 되므로 전기장내에서의 입자의 속도측정을 통해서 electrokinetic potential을 구하는 것이 가능하다. 이런 원리를 바탕으로 본 연구에서 부유물질의 pH변화에 따른 electrokinetic potential의 변화양상을 고찰하였다(Fig. 1).

Fig. 1의 결과를 살펴보면 electrokinetic potential은 pH 7 부근에서 약 83 mV 정도의 값을 보이다가 pH가 증가함에 따라 점차 그 값이 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 수중에서의 OH<sup>-</sup>농도 증가에 따른 표면전하의 변화에 기인한 현상으로 간주할 수 있다. pH 증가에 따라 electrokinetic potential이 계속 감소하는 추세를 보이다가 pH 11 부근에서 0의 값을 보이고 있으며, 따라서 이 pH에서 IEP가 형성됨을 파악할 수 있다. pH 11 이상에서 전하가 양에서 음으로 역전된 후 계속하여 pH가 증가함에 따라 점차 potential은 다시 0의 값에 접근하는 양상을 보이고 있는데, 이는 electrical double layer 두께의 감소에 기인한 것으로 간주된다. Fig. 1의 결과를 potentiometric titration방법에 의해 측정된 PZC(point of zero charge)의 값과 비교해 볼 때 상호 잘 일치하는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, PZC의 정의는 다음의 식 (4)로 표현되는데 이에 의하면 부유물질의 표면에 흡착된 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>의 양이 동일한 경우에 PZC가 형성되는 것을 알 수 있다.

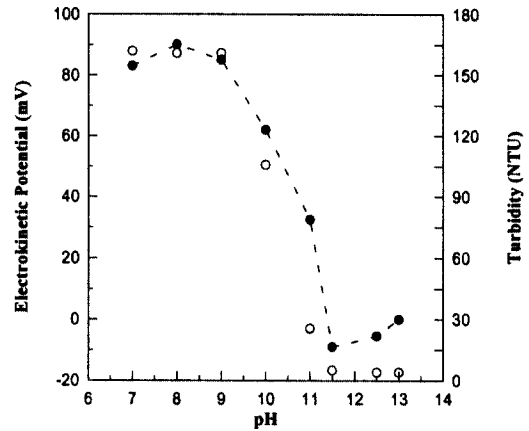


Fig. 1. Change of electrokinetic potential (●) and turbidity (○) of suspended particles according to pH.

$$F \times (\Gamma_{H^+} - \Gamma_{OH^-}) = 0 \quad (4)$$

그런데, Fig. 1의 결과는 부유물질의 표면전하에 영향을 주는 요인이 pH에만 국한되는 상황이므로 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>에 의해서만 그 값이 결정되는 PZC의 경우와 동일하다고 할 수 있다. 따라서, electrophoresis 관찰에 의한 IEP와 potentiometric method에 의한 PZC는 상호 동일한 결과를 나타낼 것임을 예측할 수 있으며 실험을 통해 이를 확인할 수 있었다.

pH에 따른 부유물질의 탁도 변화를 관찰한 결과 또한 Fig. 1에 함께 나타내었다. 이를 electrokinetic potential의 변화 추세와 비교해보면 potential이 큰 영역에서는 입자 상호간의 정전기적 반발력으로 부유물질의 안정성이 커져서 탁도가 증가하는 것을 알 수 있으며, 이와는 반대로 potential이 낮은 영역에서는 부유물질의 불안정화로 인해 탁도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 실제로 pH 11 이상의 영역에서는 거의 탁도가 관찰되지 않았는데, 이는 부유입자들이 이 pH영역에서는 작은 값이나 음의 전하를 띠고는 있으나 입자간의 반발을 형성하기에는 충분하지 못한 값을 갖기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.2. 부유물질 거동에 대한 계면활성제의 영향

수용액의 조건을 pH 7로 고정시킨 상태에서 특성이 각기 다른 계면활성제의 농도 및 각 계면활성제

가 존재하는 상태에서의 pH 변화에 따른 부유물질의 electrokinetic potential의 변화양상을 조사하였다. Fig. 2는 SDS와 DPCH, 그리고 oleic acid의 농도에 따른 부유물질의 potential변화를 나타낸 것이다. 이 결과에 따르면 양이온성 계면활성제인 DPCH의 경우 그 첨가량이 증가함에 따라 potential이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 DPCH가 흡착함에 따라 부유물의 표면에 양의 전하를 부여함으로써 electrokinetic potential도 양의 방향으로 증가함에 따른 결과로 사료된다. 즉, 양이온성의 계면활성제는 부유물의 표면전하를 양의 방향으로 이동시키는 효과를 나타낸다고 생각할 수 있다. 이와는 반대로 음이온성 계면활성제인 SDS의 경우에는 그 potential이 음의 방향으로 이동하는 현상이 관찰되었다. 이는 DPCH의 경우와 동일한 내용으로 해석할 수 있는데, 즉 음이온성 계면활성제인 SDS는 흡착시 음의 전하를 표면에 부여하여 음의 방향으로의 potential의 이동을 야기시키는 것으로 볼 수 있다. 이들 전하를 띤 계면활성제의 경우와는 달리 비이온성 계면활성제인 oleic acid의 경우 첨가된 농도에 관계없이 부유물의 potential은 거의 일정하게 유지되는 것을 관찰할 수 있다. 즉, 이 경우에는 oleic acid가 부유물의 표면에 흡착됨에도 불구하고 전하를 부가시키지 못하기 때문에 potential의 변화도 야기되지 않는 것으로 사료된다. 이 결과를 종합적

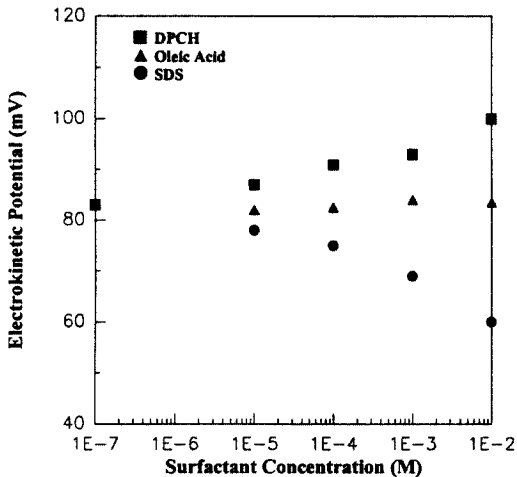


Fig. 2. Change in the electrokinetic potential of suspended particles according to the concentration of different surfactants.

으로 고찰해보면 부유물의 표면전하는 흡착되는 계면활성제의 전하에 따라 크게 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 따라서 부유물질의 안정성에도 큰 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 3은 pH를 변화시키면서 각 pH에서의 부유물의 비이온성 계면활성제의 농도에 따른 electrokinetic potential의 변화를 조사한 결과이다. 이를 살펴보면 oleic acid의 농도가 증가함에도 불구하고 부유물의 potential은 거의 영향을 받지 않고 있음을 알 수 있다. 즉, oleic acid의 경우 비이온성이므로 상대적으로 높은 농도로 존재하는 경우에도 부유물의 안정성에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 간주할 수 있다. Fig. 4와 5는 각 pH에서의 DPCH와 SDS의 농도 증가에 따른 부유물의 electrokinetic potential의 변화를 관찰한 내용이다. 이 결과에서 DPCH의 경우 그 농도가 증가함에 따라 각 pH에서 부유물의 potential은 강한 알칼리 영역의 경우를 제외하고는 점차 양의 방향으로 이동하는 반면, SDS의 경우에는 역시 강알칼리 조건외의 각 pH에서 음의 방향으로 potential의 값이 변환되는 것을 알 수 있다. 또한 두 경우에 있어서 공히 potential의 값이 변환되는 정도는 각 계면활성제의 농도에 비례함을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 언급한 바와 같이 계면활성제의 흡착에 따른 potential의 변화 양상은 계면활성제의 전하의 영향을 받는다는 것과 동일한 내용으로 설명될 수 있다.

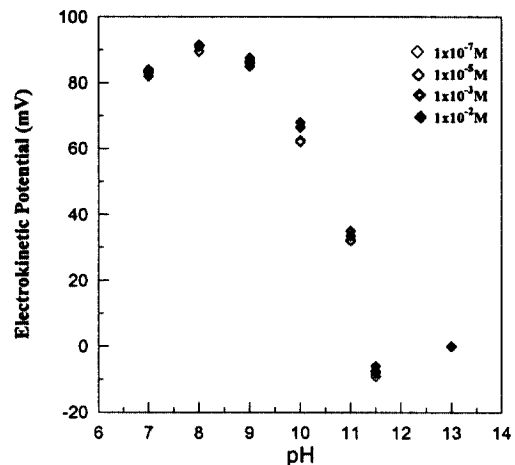


Fig. 3. Effect of concentration of oleic acid on the electrokinetic potential of suspended particles at different pH.

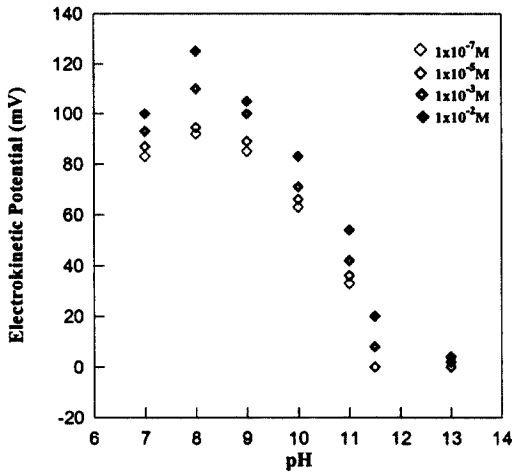


Fig. 4. Effect of concentration of DPCH on the electrokinetic potential of suspended particles at different pH.

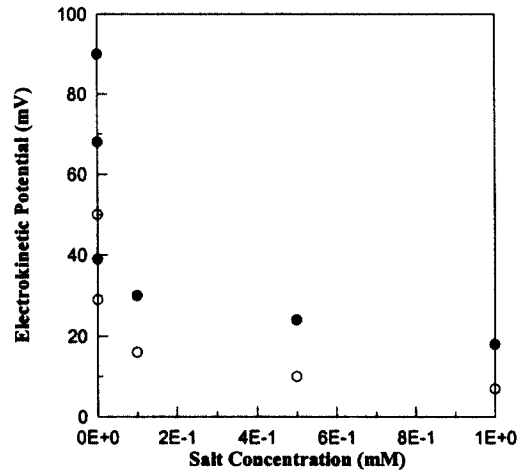


Fig. 6. The variation of electrokinetic potential of suspended particles according to salt concentration (●: Cl<sup>-</sup>, ○: SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

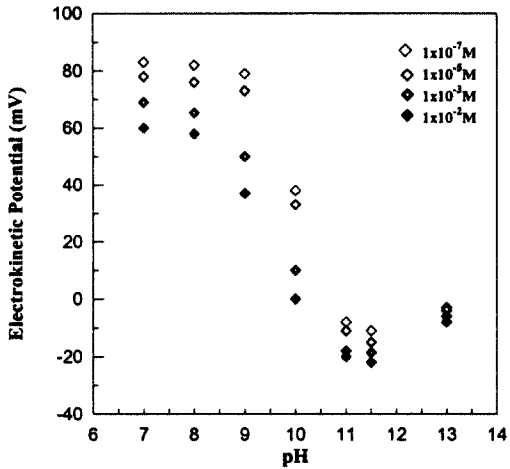


Fig. 5. Effect of concentration of SDS on the electrokinetic potential of suspended particles at different pH.

### 3.3. 무기염류의 영향

부유물의 응집에 미치는 이온가의 영향을 검토하고 이를 에너지적인 관점에서 해석하기 위해 부유물의 potential이 양인 pH조건에서 음이온의 전하가 -1과 -2인 NaCl과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 무기염류로 사용하여 그 작용양상을 조사하였다. Fig. 6은 이들 무기염류의 농도에 따라 부유입자의 electrokinetic potential이 변화하는 정도를 나타낸 것이다. 이에 따르면 무기염류의 농도가 증가함에 따라 potential

은 점차 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 Cl<sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 부유입자의 표면전하가 중화됨에 따른 결과로 생각할 수 있으며 Cl<sup>-</sup>에 비해 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 경우에 중화효과가 더 크게 나타나고 있음을 파악할 수 있다. 즉, 부유입자의 표면전하가 양인 경우 수중에 존재하는 음이온의 전하가 증가할수록 표면전하의 중화는 더욱 효과적으로 진행하게 된다.

Fig. 6의 결과를 바탕으로 부유입자간의 거리에 따른 interaction energy의 변화를 검토하였다. DLVO이론에 의거하면 액상에 존재하는 부유입자들간에 작용하는 힘은 van der Waals force에 기인하는 인력(V<sub>a</sub>)과 정전기적 반발에 의해 형성되는 척력(V<sub>r</sub>)의 합으로 표현된다(식 (5)).

$$V = V_a + V_r = -Aa/12H + B\epsilon k^2 T^2 a \gamma^2 \exp[-\kappa H]/Z^2 \quad (5)$$

- 여기서, A = Hamaker constant
- a = radius of suspended particle
- H = distance between suspended particles
- B = constant
- ε = dielectric constant
- k = Boltzmann constant
- T = absolute temperature

$\kappa$  = reciprocal of double layer thickness  
 Z = charge valance

이 식에서  $V_r$ 에 포함되어 있는  $\gamma$ 는  $\{\exp[Ze\psi_s/2kT]-1\}/\{\exp[Ze\psi_s/2kT]+1\}$ 을 의미하는데 여기서 surface potential( $\psi_s$ )은 electrokinetic potential과 크게 다르지 않으므로 이 값과 대치될 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>17)</sup> 따라서, 무기염류의 존재하에 측정된 electrokinetic potential을 이 식에 대입하여 입자간 거리에 따른 interaction energy를 구할 수 있으며 이를 Fig. 7과 8에 나타내었다. 우선 Fig. 7의 결과를 살펴보면  $Cl^-$ 의 경우에 있어 그 농도가 증가함에 따라 interaction energy는 점차 음의 방향으로 변환하고 있음을 알 수 있는데 이는 부유입자간의 응집성이 증대됨을 의미한다. 이는 Fig. 6에서 제시된  $Cl^-$  농도에 따른 electrokinetic potential의 변화에 대한 결과와도 관련시켜 생각할 수 있는데, 즉 electrokinetic potential의 절대값이 감소됨에 따라 상호 반발력이 줄어들어 입자간의 결합은 촉진되는 것으로 생각할 수 있다. 또한, energy diagram에서  $10^{-1}$  mM 이상의 농도에 대해서는 energy profile이 거의 일치하게 되는 것을 관찰할

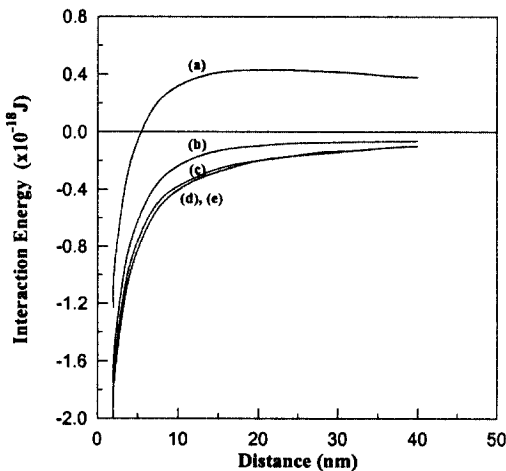


Fig. 7. Interaction energy profile as a function of the distance between dispersed particles; (a)  $10^{-3}$  mM, (b)  $10^{-2}$  mM, (c)  $10^{-1}$  mM, (d)  $5 \times 10^{-1}$  mM, (e)  $10^0$  mM of  $Cl^-$ .

수 있는데 이는 이 이상의 농도조건에 대해서는 입자의 응집성에 미치는 무기염류의 영향이 농도변화와 무관하다는 것으로 해석될 수 있다. Fig. 8은  $SO_4^{2-}$ 의 농도별 energy diagram인데  $Cl^-$ 의 경우와 비교해 볼 때 상대적으로 낮은 농도에서도 동일한 수준의 energy 감소를 초래하고 있음을 알 수 있다. 즉, 앞서 제시된 무기염류의 농도에 따른 electrokinetic potential의 변화에서  $Cl^-$ 에 비해  $SO_4^{2-}$ 의 경우 potential의 감소에 더욱 효과적임을 파악할 수 있었는데 이와 관련하여 입자간의 interaction energy의 감소에 있어서도 상대적으로 높은 효과를 보이고 있는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 9는 무기염류의 농도에 따른 부유물의 침전성을 관찰한 결과이다.  $Cl^-$ 의 경우 약  $10^{-1}$  mM 정도의 농도에서 침전성이 크게 증가되는 것을 파악할 수 있는데 이는 electrokinetic potential 및 energy diagram의 내용과 연관되는 결과로 볼 수 있다.  $SO_4^{2-}$ 의 경우에는 상대적으로 낮은 농도에서도 높은 침전성을 보이고 있으며 이 또한 앞서 제시된 농도에 따른 potential 및 energy의 변화 양상과 관련하여 상호 부합되는 결과로 사료된다.

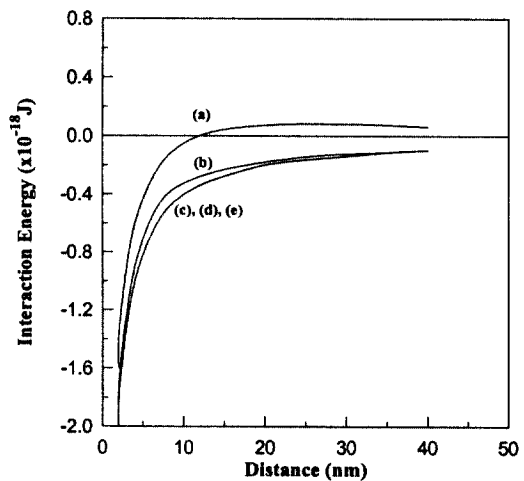


Fig. 8. Interaction energy profile as a function of the distance between dispersed particles; (a)  $10^{-3}$  mM, (b)  $10^{-2}$  mM, (c)  $10^{-1}$  mM, (d)  $5 \times 10^{-1}$  mM, (e)  $10^0$  mM of  $SO_4^{2-}$ .



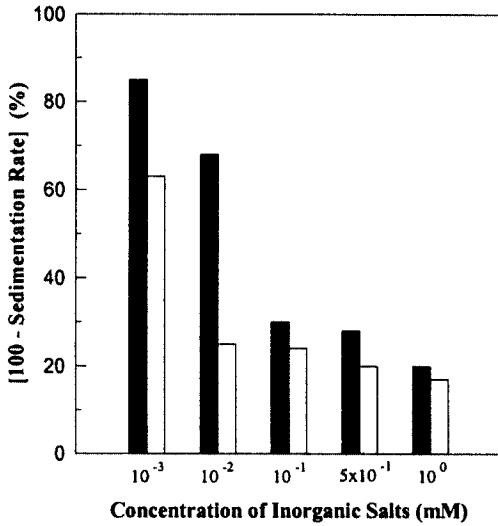


Fig. 9. The variation of sedimentation rate of suspension according to the concentration of inorganic salts (■; Cl<sup>-</sup>, □; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>).

### 3.4. Specific Adsorption과 Non-specific Adsorption

Fig. 10은 CaCO<sub>3</sub>로 구성된 부유입자의 표면에 대한 specific adsorption과 non-specific adsorption의 특성을 검토하기 위해 KNO<sub>3</sub>와 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 농도에 따라 pH를 11.5로 고정시킨 상태에서 부유물의 electrokinetic potential의 변화를 측정한 결과이다. 이를 살펴보면 KNO<sub>3</sub>의 농도가 증가함에 따라 potential이 점차 음의 방향으로 증가하다가 어느 농도 이상 첨가시에는 그 값이 감소하여 궁극적으로 0의 값에 근접하는 것으로 나타났다. 이에 비해 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 경우에 있어서는 농도 증가에 따라 지속적으로 양의 방향으로 potential이 이동하다가 약 10<sup>-4</sup> M 정도의 농도조건에서 부유물의 potential이 음에서 양의 값으로 전환되는 결과를 보이고 있다.

KNO<sub>3</sub>는 수중에서 해리되면 K<sup>+</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 형성되는데 일반적으로 양이온의 경우 그 크기 차이로 인해 음이온에 비해서 수화가 잘 되므로 부유물 표면에 대한 음이온의 흡착성이 상대적으로 큰 것으로 파악되고 있다. 따라서, Fig. 10에서 KNO<sub>3</sub>의 초기 농도증가단계에서 electrokinetic potential이 점차

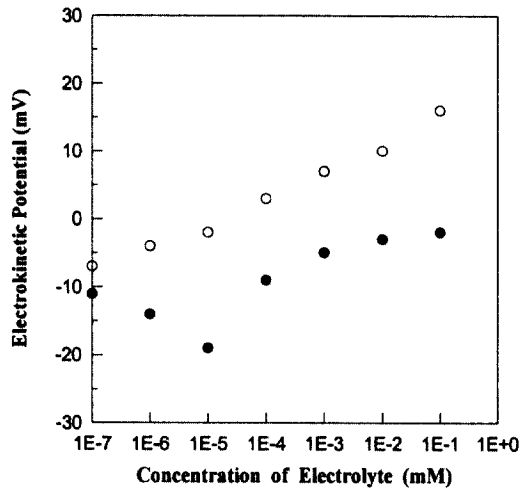


Fig. 10. Electrokinetic potential of suspended particles in solutions of different electrolytes with various concentrations (●; KNO<sub>3</sub>, ○; Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

음의 방향으로 증가하는 것은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>가 부유물의 표면에 흡착되어 표면전하가 음의 방향으로 증가하게 되고, 이로 인해 surface potential 또한 증가함으로 인한 현상으로 사료된다. 그런데, KNO<sub>3</sub>의 농도가 계속 증가하게 되면 부유물 표면에 형성되어 있는 전기이중층의 압축현상(compression of electrical double layer)이 일어나 electrokinetic potential이 0으로 접근하게 되는 것으로 예측할 수 있으며 이는 Fig. 10의 결과와도 잘 일치하고 있다. 즉, 전기이중층의 두께는 다음 식으로 표현되는  $\kappa$ 의 역수로 나타낼 수 있는데<sup>18)</sup> 여기서 전해질의 농도가 증가함에 따라  $\kappa$ 의 값은 증가하게 되고, 따라서 전기이중층의 두께는 감소하게 된다. 이의 결과로부터 KNO<sub>3</sub>는 CaCO<sub>3</sub>로 형성된 부유물질에 대해 non-specific adsorption을 일으키는 indifferent electrolyte로 작용하는 것으로 간주할 수 있다.

$$\kappa = (2 e^2 n_0 Z^2 / \epsilon k T)^{0.5} \quad (6)$$

- 여기서, e = electronic charge
- n<sub>0</sub> = number of adsorbate molecules per unit volume
- Z = charge valence
- ε = dielectric constant
- k = Boltzmann constant
- T = absolute temperature

이에 비하여  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우에 있어서는 농도 증가에 따라 electrokinetic potential이 지속적으로 양의 방향으로 이동하다 potential의 부호가 역전되는 현상을 관찰할 수 있다. 이러한 결과는  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 가 수중에서 해리되어 생성되는  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{NO}_3^-$  두 이온의 경우에 있어  $\text{Ca}^{2+}$ 가  $\text{NO}_3^-$ 에 비해  $\text{CaCO}_3$  표면에 대한 흡착성이 상대적으로 더 높음으로 인해 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 즉,  $\text{CaCO}_3$ 는 그 결정구조를 구성하는 격자가  $\text{Ca}^{2+}$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 이루어져 있는데 수중에서 임의의 고체상의 부유물에 대해 그 격자구성 물질이 용해된 상태에서 형성되는 이온과 동일한 형태의 흡착질은 그 부유물에 대해 더 높은 흡착성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서,  $\text{Ca}^{2+}$ 는  $\text{NO}_3^-$ 에 비해 수화성이 높은 양이온임에도 불구하고  $\text{CaCO}_3$ 의 표면에 선택적으로 흡착되어 그 표면의 전하를 변화시키게 된다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 흡착은 부유물의 electrokinetic potential의 양의 방향으로의 전환을 초래하게 되고 그 농도가 증가됨에 따라 부유물의 potential의 부호가 역전되는 결과로부터  $\text{Ca}^{2+}$ 는  $\text{CaCO}_3$ 의 표면에 specific adsorption을 하는 것으로 파악된다. 결과적으로  $\text{CaCO}_3$ 의 표면에 non-specific adsorption을 하는  $\text{KNO}_3$ 의 경우에는 indifferent electrolyte로 흡착시 부유물 표면의 전기이중층의 두께를 감소시키는 효과만을 보이는데 반해, specific adsorption을 형성하는  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 경우에 있어서는 전기이중층의 두께 감소뿐 아니라 전하의 역전까지 초래하는 potential determining ion의 역할을 하는 것으로 사료된다.

Fig. 11은 앞의 실험 결과에서  $\text{CaCO}_3$  표면에 대해 specific adsorption을 하는 것으로 파악된  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도에 따른  $\text{CaCO}_3$  입자의 IEP와 PZC의 변화양상을 조사한 결과이다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 농도가 증가함에 따라 IEP는 점차 pH가 증가하는 방향으로 이동하고 이와는 반대로 PZC는 pH가 감소하는 방향으로 이동함을 알 수 있다. 이는 수계에서 부유물의 표면에 potential determining ion이 흡착할 경우 그 안정성을 결정하는데 있어 중요한 요인인 IEP와 PZC가 변화한다는 것을 나타내는 의미있는 결과로 사료된다.  $\text{Ca}^{2+}$ 의 흡착시 IEP가 상승하는 것은  $\text{Ca}^{2+}$ 의 흡착으로 인해 surface potential이 양의

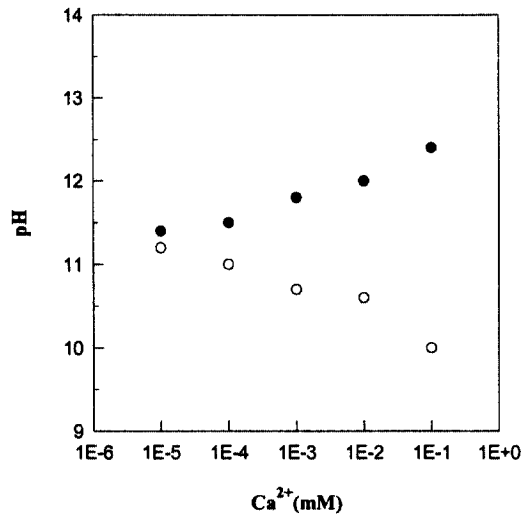


Fig. 11. Change in the IEP (●) and PZC (○) of suspended particles depending on  $\text{Ca}^{2+}$  concentration.

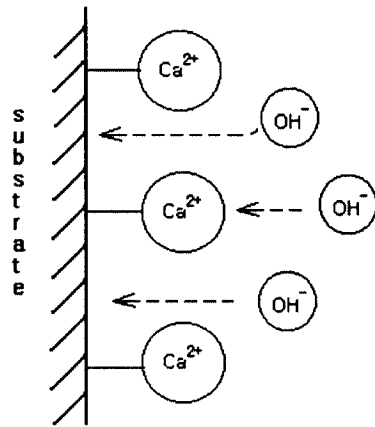


Fig. 12. Schematic representation of screening effect by specifically adsorbed ions.

방향으로 커져 결과적으로 electrokinetic potential도 동일한 방향으로 증가함에 따른 현상이며 이를 전기적으로 중화시키기 위해서는 더 많은  $\text{OH}^-$ 가 공급되어야 하므로 결국 pH는 상승하게 되는 것으로 생각할 수 있다. 이에 비해  $\text{Ca}^{2+}$ 의 흡착시 이에 따른  $\text{CaCO}_3$  표면에서의 제거를 효과(Fig. 12)로 인해  $\text{OH}^-$ 가 흡착될 수 있는 자리가 제공되고 새로운 PZC가 형성되기 위해서는 PZC의 정의(식 (4))에 의해  $\text{H}^+$ 가 더 많이 공급되어야 하므로 PZC는

낮아지게 되는 것으로 판단된다. 따라서, 부유물의 IEP와 PZC는 고정된 값이 아니라 수계에서 일어날 수 있는 흡착반응의 내용 및 흡착질의 성질에 따라 변화될 수 있는 값이며 상황에 따라 결정되어야 하는 특성으로 간주할 수 있다.

#### 4. 결 론

수질관리에 있어 중요한 처리대상인 부유물질의 효과적인 처리방안을 모색하기 위하여  $\text{CaCO}_3$ 로 제조한 부유물에 대해 여러 조건에 따른 계면화학적 특성 및 안정성의 변화를 검토하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 수용액의 pH에 따른 부유입자의 electrokinetic potential은 pH증가에 따라 지속적으로 감소하는 경향을 보였으며 부유물의 탁도는 potential의 절대값 크기에 비례하는 것으로 파악되었다.
- 2) 부유물의 potential에 미치는 계면활성제의 영향을 고찰한 결과 계면활성제의 전하 및 농도에 따라 potential이 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한, 비이온성 계면활성제의 경우에는 부유물의 안정성에 미치는 작용이 거의 없는 것으로 관찰되었다.
- 3) 부유물의 안정성 변화에 대한 무기응집제의 작용은 수중에서 무기응집제가 해리되어 형성되는 이온의 부호 및 전하가에 따라 달라지며 전하가 클수록 안정성에 미치는 효과가 증가하는 것으로 파악되었다.
- 4) 수중 부유입자간 거리에 따른 interaction energy diagram을 DLVO이론을 바탕으로 electrokinetic potential의 측정으로부터 구성할 수 있었으며, 이 결과는 부유물의 침전성과 상호 밀접한 연관성을 나타내었다.
- 5) Non-specific adsorption은 입자표면의 전기 이중층의 압축을 초래하는 것으로 나타났으며, specific adsorption이 형성되는 경우에는 전기이중층의 압축뿐만 아니라 전하의 역전 또한 일어나는 것으로 조사되었다.
- 6) Specific adsorption은 potential deter-

mining ion이 흡착되는 경우에 일어나며 이때 부유입자의 IEP는 pH가 상승하는 방향으로, 그리고 PZC는 pH가 하강하는 방향으로 전환되는 것으로 나타났다.

#### 사 사

본 연구는 BK연구지원사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Krishnappan, B. G., "In situ size distribution of suspended particles in the fraser river," *J. of Hydraulic Eng.*, **126**(8), 561~569(2000).
2. Jambers, W. and Vangriekon, R., "Single particle characterization of inorganic suspension on lake Baikal, Siberia," *Environ. Sci. Technol.*, **31**(5), 120~125(1997).
3. Skelland, A. H. P. and Hassan, N. M., "Suspended solids distribution in agitated, baffled vessels containing three concentric cooling coils," *Chem. Eng. Sci.*, **54**(19), 4273~4284(1999).
4. Hovestad, A., Heesen, R. J., and Janssen, L. J. J., "Electrochemical deposition of zinc-polystyrene composites in the presence of surfactants," *J. Appl. Electrochem.*, **29**(3), 331~338(1999).
5. Briganti, G. and Bonincontro, A., "A dielectric method to investigate the interfacial composition of micellar aggregates," *Colloids Surf., A*, **140**, 1~3(1998).
6. Koehler, R. D. and Kaler, E. W., "Colloidal phase transitions in aqueous nonionic surfactant solutions," *Langmuir*, **13**(9), 58(1997).
7. Chen, X., "Thermophoretic force on a small

- particle suspended in a plasma with a combined specular and diffuse reflection at the particle surface," *Plasma Chem. Plasma Process.*, **19**(1), 33~51(1999).
8. Chen, X., "The thermophoretic force action on a small particle suspended in the near-wall region of a low-pressure plasma processor," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32**(16), 2075~2082(1999).
  9. Giordano, R. L. C., Giordano, R. C., and Cooney, C. L., "Performance of a continuous Taylor-Couette-Poiseuille vortex flow enzymic reactor with suspended particles," *Process Biochem.*, **35**(10), 1093~1101 (2000).
  10. Micale, G., Carrara, V., Grisafi, F., and Brucato, A., "Solids suspension in three-phase stirred tanks," *Chem. Eng. Res. Des.*, **78**(3), 319~326(2000).
  11. Wu, W. T., Wang, P. M., Chang, Y. Y., Huang, T. K., and Chien, Y. H., "Suspended rice particles for cultivation of *Monascus purpureus* in a tower-type bioreactor," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **53**(5), 542~544(2000).
  12. Cuna, M., Jato, J. L. V., and Torres, D., "Controlled-release liquid suspensions based on ion-exchange particles entrapped within acrylic microcapsules," *Int. J. Pharm.*, **199**(2), 151~158(2000).
  13. Cassano, A. E. and Alfano, O. M., "Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors," *Catal. Today*, **58**(2~3), 167~197(2000).
  14. Hiemenz, P. C., *Principle of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 750~775(1986).
  15. Adamson, W., *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th Ed., John Wiley & Sons, Inc., Los Angeles, Ch. 5(1995).
  16. Shaw, D. J., *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, 3rd Ed., Butterworths, London, pp. 173~176(1980).
  17. Rios, G., Pazos, C., Coca, J., "Zeta potentials of cutting-oil water emulsions: Influence of inorganic salts," *J. Dispersion Sci. Technol.*, **19**(5), 661~678(1998).
  18. Morgan, J. J., *Aquatic Chemistry*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, New York, Ch. 9 (1995).