Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 38, No. 7, pp. 654~659, 2001.

고령토 슬러리의 분산거동에 미치는 Polyethyleneimine의 영향

박제현 · 박재구† · 신희영*
한양대학교 지구환경시스템공학과
*한국지질자원연구원
(2001년 5월 23일 접수; 2001년 6월 18일 승인)

Effect of Polyethyleneimine on Dispersion Behavior of Kaolin Slurry

Jay Hyun Park, Jai Koo Park† and Hee Young Shin*
Department of Geoenvironmental System Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
*Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Taejon 305-350, Korea
(Received May 23, 2001; Accepted June 18, 2001)

초 록

고령토 슬러리의 분산특성에 미치는 양이온성 polyethyleneimine 결합제의 영향을 고찰하였다. 분산제인 Sodium Hexametaphosphate(SHP)를 0.8 wt% 첨가한 경우와 첨가하지 않은 두 가지 슬러리 내에서 polyethyleneimine(PEI)의 첨가량에 따른 슬러리의 응집, 분산거동을 점도 및 제타전위 측정을 통해 평가하였다. 슬러리내에 SHP 유무에 상관없이 PEI 농도가 0.02 wt%일 경우에는 응집, 0.6 wt%에서는 분산, 0.6 wt% 이상에서는 재응집되는 것으로 각각 나타났다. 슬러리가 응집-분산-재응집과정을 거치는 동안 점토입자의 제타전위는 항상 일정한 값을 유지하였다. 또한 입자표면의 PEI의 흡착량은 SHP를 첨가한 슬러리의 경우가 크게 나타났으며, 분산성은 상대적으로 더 향상됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

It was investigated that the effect of cationic Polyethylencimine (PEI) as a organic binder on dispersion behavior of kaolin slurry. Sodium Hexametaphosphate (SHP) was used as a inorganic dispersant. It was examined that Polyethyleneimine influenced the flocculation of slurry. The slurry was flocculated at 0.02 wt% of PEI concentration and got slightly redispersed between 0.02-0.6 wt% of PEI concentration, as increasing of PEI. The slurry was refloccualated over 0.6 wt% of PEI concentration. This flocculation-stabilization-reflocculation behavior was estimated by viscosity and zeta potential measurement of slurry. The slurry added SHP with PEI was more redispersed than the slurry added PEI only, although zeta potential of particles in slurry was not changed. Because adsorption amounts of PEI on kaolin particles at the slurries with SHP were higher than those at kaolin slurries without SHP.

Key words* : *Kaolin, Dispersion, Flocculation, Phosphate, Polyethyleneimine

1. 서 론

현재 국내에서 산출되는 점토광물의 대부분은 고령토, 장석, 실리카 및 몬모릴로나이트 등으로 구성된 혼합물로서 최근에는 고품위 광종의 고갈로 인하여, 0.5~3% 정도의 철분을 포함하는 것이 일반적이다. 점토광물은 도자기 내화물 등의 주원료로 뿐만 아니라 종이, 고무, 안료, 시멘트 등의 보조원료로도 그 활용도가 매우 높음에도 불구하고 철분함량은 산업적 활용을 제한하는 요소로 지적되고 있다.[1,2] 따라서 국내산 점토의 산업적 활용도를 높이기 위한 방안으로 제품 특성이 철분함량에 영향을 받지 않는 폐수처리용 미생물 담체 등의 다공성 환경소재개발은 그 의의가 매우 크다고 생각된다. 폐수처리용 담체는 50~200 μm 정도의 기공으로 구성된 각종 형상의 다공성 제품으로 분산성이 양호한 고농도 슬러리를 발포시켜 제조하게 된다. 따라서 상기방법으로 다공성 세라믹 제품을 성형 제조할 경우에 슬러리의 분산성은 매우 중요한 인자가 된다.[3,4]

일반적으로 무기입자 슬러리의 분산성은 슬러리내의 이온의 농도 및 폴리머 등 첨가제에 따라 크게 영향을 받는다.[5] 액 중의 이온의 흡착은 표면전하량을 변화시키고, 이온 농도는 입자표면의 전기 2중층의 두께를 변화시키며, 폴리머의 농도는 입자표면의 폴리머흡착층 두께를 변화시켜 슬러리 분산성에 영향을 끼친다.[6] 입자표면에 흡착하는 폴리머의 양은 일반적으로 폴리머의 첨가량에 따라 변하며, 폴리머의 흡착량의 변화에 따라 입자들은 응집 또는 분산과정을 되풀이하게 된다.[7,8,17]

†Corresponding author : jkpark@hanyang.ac.kr

한편 고령토입자는 산성영역액에서의 능대면 결합과 알칼리영역액에서 면대면결합에 의해 서로 응집하여 그 슬러리의 분산성을 저하시키는 것으로 알려져 있다.[9,10] 무기전해질인 인산염의 경우 액 중에서 해리된 인산이온(PO_3^-)이 표면극성이 양(+)인 점토광물의 능표면과의 상호작용으로 슬러리의 분산성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.[11-13] 한편 결합제로 첨가되는 양이온성 polyetheleneimine 또한 고령토 입자에 흡착되어 입자간의 상호작용력에 영향을 미칠 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 결합제로서 수용성 폴리에틸렌이민의 농도 및 무기전해질 sodium hexametaphosphate의 첨가량에 따른 고령토 슬러리의 분산성에 대해 입자의 제타전위와 슬러리의 유동성을 평가하여 고찰하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1. 시료

시료는 시약급의 고령토분말(Shinyo Co.)를 사용하였다. 고령토의 평균 입도는 1.2 μm이었으며, 비표면적은 약 8.8 m^2/g이었다. 분산제는 sodium hexametaphosphate(Junsei chemicals Co., SHP)를 사용하였으며, 결합제는 평균 분자량이 약 25000정도 되는 수용성 양이온성 폴리머인 polyetheleneimine(BASF Co., PEI)을 이용하였다.

2.2. 실험방법

제타전위측정용 시료를 증류수 중에 침강시킨 후 90%통과 입자의 크기가 1 μm 이하의 입자들이 존재하는 상등액을 취하여 상온에서 측정하였다. 측정용액에는 KCl 0.01 M을 첨가하였다. 측정기기는 제타미터(Malvern Co., zetasizer 2000)를 이용하였다. PEI 농도변화에 따른 슬러리의 분산안정성을 평가하기 위하여 슬러리의 점도를 측정하였다. 점도실험에 사용한 슬러리의 농도는 27 vol%로 하였다. PEI 농도 변화에 따른 슬러리의 분산성 평가는 SHP 첨가량을 일정하게 하여 실시하였다. 이때 첨가된 SHP의 양은 첨가량에 따른 슬러리의 점도측정 실험으로부터 0.8 wt%로 결정하였다. 고령토입자에 대한 PEI의 흡착량은 우선 입자농도 27 vol% 현탁액에 PEI를 농도별로 첨가하여 상온에서 24시간동안 교반하고 희석한 후 3000 rpm에서 30분간 원심분리하여 상등액중의 총질소농도에 따른 검량선을 작성하여 평가하였다. 액 중의 총질소는 UV-흡광광도계(Cecil Co.,Cecil 3041)를 이용하여 측정하였으며 이때 파장은 220 nm이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SHP 첨가에 따른 슬러리의 분산성

Fig. 1은 SHP 첨가 슬러리의 전단속도($\dot{\gamma}$)에 따른 전단응력(τ)을 SHP 농도변화에 따라 나타낸 것이다. SHP 첨가 슬러리의 유동특성은 $\tau = \eta\dot{\gamma}$ 관계를 보여 Newtonian 거동을

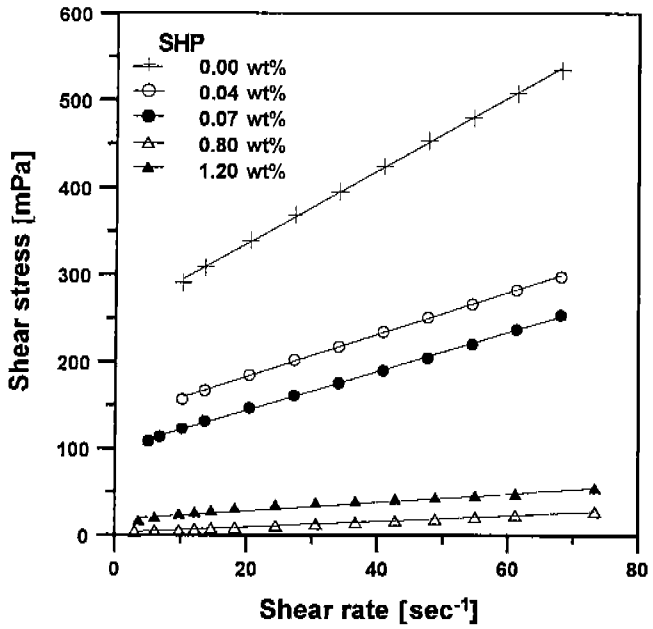

Fig. 1. Flow curves of kaolin slurry dispersed by SHP.

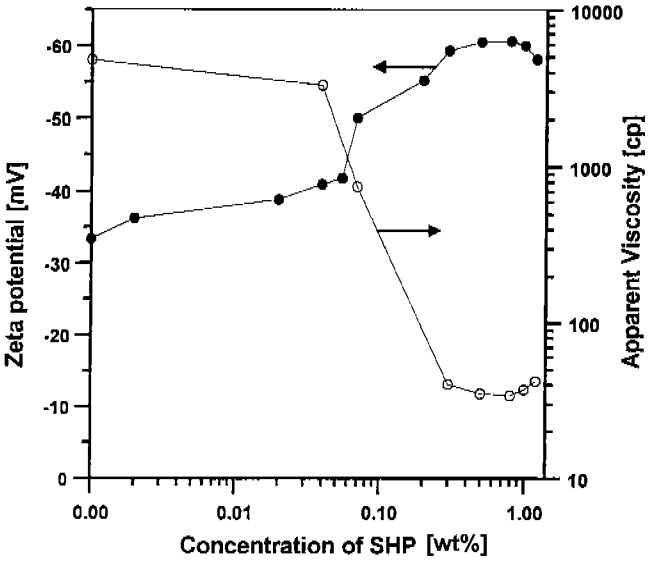

Fig. 2. Zeta potential and apparent viscosity as a function of concentration of SHP.

나타내고 있다. 여기서 비례상수 η는 슬러리의 겉보기 점도를 나타낸다. SHP 함량이 0.8 wt%인 경우 슬러리의 겉보기 점도는 약 35 cp로서 최저치를 나타내어 슬러리의 분산성이 가장 양호함을 알 수 있었다. Fig. 2는 분산제인 SHP의 농도 변화에 따른 입자의 제타전위와 슬러리의 겉보기 점도변화를 나타낸 것이다. SHP 함량이 0.8 wt%인 경우 입자의 제타전위는 -60 mV로 극대치를 나타내어 슬러리의 분산성이 입자의 전기적 척력에 기인함을 알 수 있다. 이 때 고령토 입자의 제타전위의 증가는 SHP 해리에 따른 액 중 인산이온의 특이흡착(specific adsorption) 때문으로 생각된다.

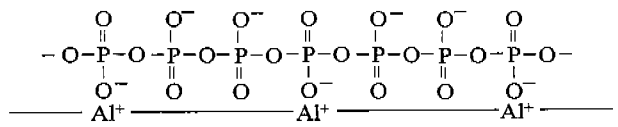

Fig. 3. Adsorption diagram of PO_4 on kaolin particle surface.

Fig. 3은 액 중 고령토입자에 인산이온이 흡착한 형태를 보여주는 모델이다.[11] −극성의 인산이온이 고령토 능에 흡착하여 능에 노출된 +극성이 −극성으로 치환됨으로서 고령토 입자의 제타전위 절대값은 증가한 것으로 사료된다. 일반적으로 입자의 제타전위로부터 액중에서의 전기적 척력은 식 (1)으로부터 구할 수 있다.

$$E_R = \frac{\varepsilon r \zeta^2}{2} \ln[1+\exp(-\kappa H)] \quad (1)$$

여기서 ε는 매체의 유전상수로 매체의 상대유전율(ε_r)과 진공의 유전상수(ε_0)로 나타난다. 25°C 물의 상대유전율은 80, 진공중 유전상수 ε_0는 $8.85\times10^{-12}C^2/Jm$이다. r은 입자의 반경, ζ는 제타전위, κ는 전기이중층 두께의 역수, H는 입자간 표면간의 거리를 각각 나타낸다. 한편 입자가 구형이며 크기가 같다고 가정하면 입자간 Van der Waals력은 거리 H의 함수로 다음 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.[5]

$$E_A = \frac{Ar}{12H} \quad (2)$$

여기서 A는 Hamaker 상수로서 액 중에서 고령토입자의 Hamaker 상수는 약 1.7×10^{-20}J이다.[14] Fig. 4는 식(1)과 (2)로부터 제타전위변화에 따른 입자간 포텐셜 에너지 E(= E_A+E_R)의 변화를 나타낸 것이다. E_R은 입자의 제타전위변화에 따른 전기적 척력, E_A는 입자간 Van der Waals 인력을 나타내며 k_B는 boltzmann상수, T는 절대온도이다. E_1~E_4는 입자의 표면전위 변화에 따른 포텐셜에너지를 나타낸 것이다. E_2는 SHP 0.05 wt% 첨가된 슬러리의 경우로서 제타전위는 -40 mV로 측정되었으며 이때 최대 포텐셜 에너지는 약 15 k_BT가 된다. DLVO 이론에 따르면 energy barrier 값이 15 k_BT 이상이 되는 범위에서 비교적 안정한 분산 슬러리를 얻을 수 있으므로[15] 소량의 SHP 첨가에 따라 고령토 슬러리가 안정화됨을 알 수 있다.

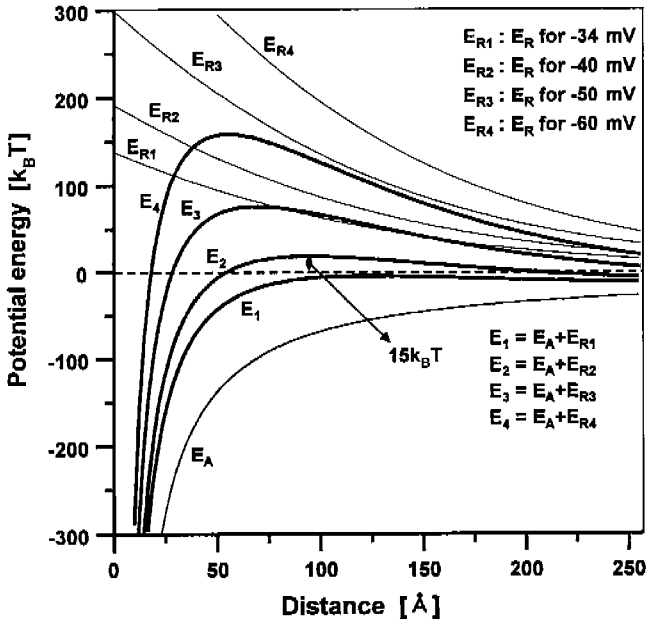

Fig. 4. Potential energy of interaction between two particles with electrical double layers.

3.2. PEI 첨가량에 따른 슬러리의 분산성

3.2.1. 점도

Fig. 5와 Fig. 6은 각각 SHP를 함유하지 않은 슬러리와 SHP를 0.8 wt% 함유한 27 vol% 슬러리의 점도를 PEI 농도변화에 따라 나타낸 곡선이다. 이때 PEI 첨가량은 0.01, 0.02, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1, 2, 4, 8 wt%로 하여 실험을 실시하였다. 슬러리의 점도는 PEI 0.02 wt% 첨가되었을 때 가장 높게 나타났으며 PEI 첨가량의 증가와 함께 슬러리의 점도는 감소하다 다시 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7은 전단속도가 120 sec^{-1}인 경우 PEI 농도에 따른 슬러리의 점도를 비교한 것이다. PEI 농도 전 구간에 걸쳐서, SHP를 0.8 wt% 함유한 슬러리는 함유하지 않은 경우에 비해서 점도가 약간 낮게 나타나 분산성이 양호함을 알 수 있다. 또한 PEI 농도 0.01~0.02 wt%에서 슬러리의 점도가 상승하는 구간 I은 폴리머의 가교(bridging)로 인한 응집 때문인 것으로 판단된다.

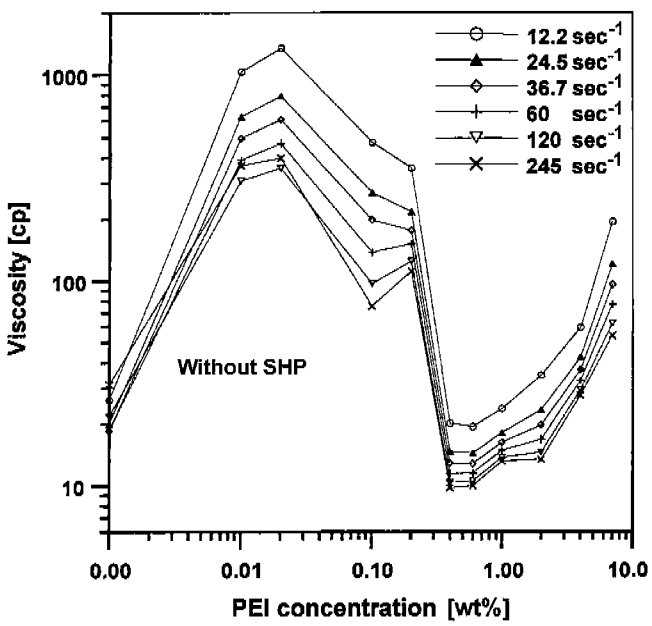

Fig. 5. Viscosity of kaolin slurries with PEI concentration.

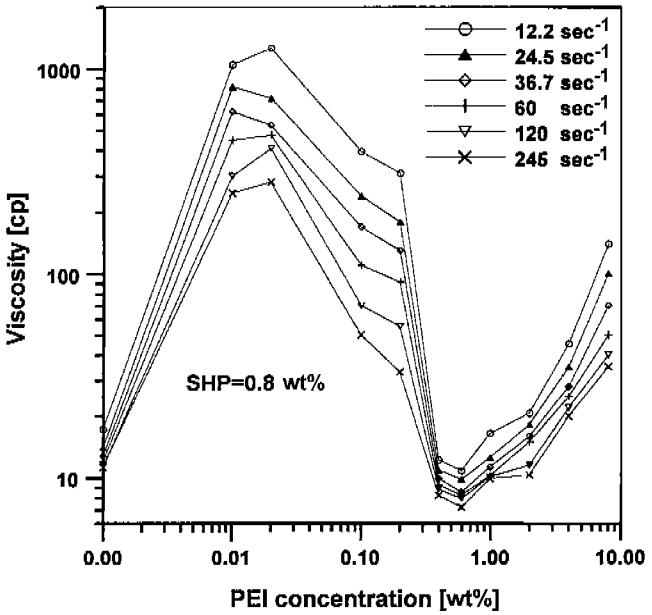

Fig. 6. Viscosity of kaolin slurries added to SHP with PEI concentration.

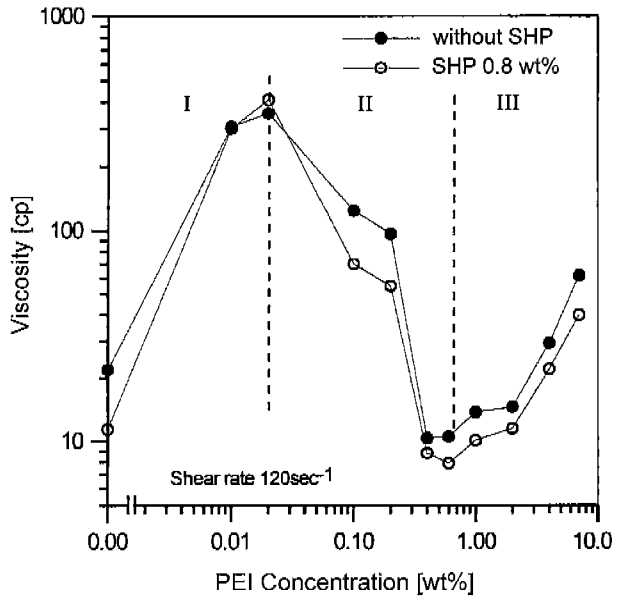

Fig. 7. Viscosity of kaolin slurries as a function of PEI concentration. I: Flocculation by polymer bridging II: Deflocculation caused by polymer adsorption III: Reflocculation by excess amount of polymer.

Fig. 8은 PEI의 농도에 따른 고령토입자의 제타전위를 나타낸 것이다. PEI는 수용성 알칼리 성분으로서 pK_a는 대략 10.98정도이다. 따라서 증류수(pH=6.0)내 PEI의 함유량이 0.05 wt%의 미량인 경우에도 증류수의 pH는 10.5까지 급격히 상승되었으며, 0.05~8 wt% 구간에서는 pH가 10.5~11.8까지 서서히 증가하였다. PEI가 농도에 따른 고령토입자의 제타전위는 -6 mV~2 mV 사이로 큰 변화가 나타나지 않고

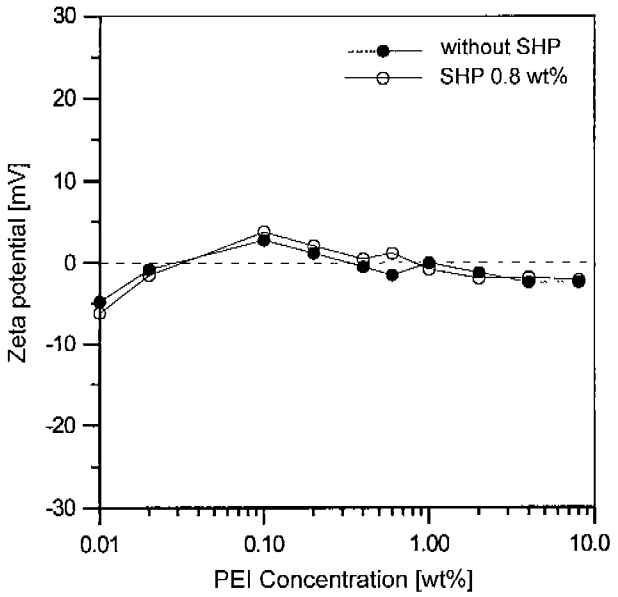

Fig. 8. Zeta potential variation of kaolin slurries with PEI concentration.

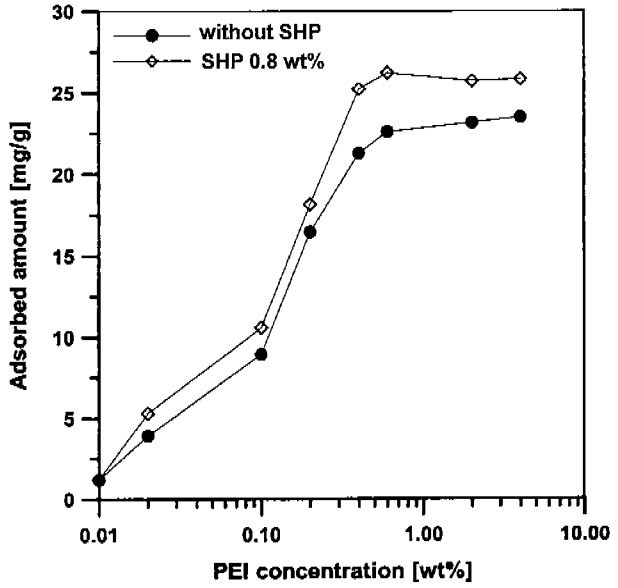

Fig. 9. Adsorption amount of PEI on bare kaolin and kaolin predispersed with SHP 0.8 wt%.

거의 일정함을 알 수 있다. 따라서 Fig. 7의 구간 II와 같이 PEI 첨가량에 따른 슬러리 점도의 감소원인은 입자의 제타전위변화에 기인하기보다는 흡착층효과 때문으로 사료된다.

3.2.2. 흡착량

Fig. 9는 슬러리에 첨가된 PEI 농도에 따른 입자표면에 흡착된 PEI의 양을 나타낸 것이다. PEI 흡착량은 PEI 농도가 낮은 범위에서는 비교적 급증하는 경향을 보이나 일정농도(0.6 wt%)이상에서는 흡착량의 변화가 거의 없음을 알 수

있다. 한편 SHP 첨가유무에 따른 흡착량을 비교해 보면, SHP 0.8 wt%를 첨가한 경우가 PEI 첨가농도 전 구간에 걸쳐 약 1.0~3 mg/g 정도의 흡착량이 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 SHP를 0.8 wt% 첨가한 슬러리의 경우 입자의 표면전위가 음의 값으로 증가하여 양이온성 PEI와의 상호인력이 커지게 되었기 때문으로 사료된다. 따라서 흡착량의 차이로 인해 SHP 0.8 wt%를 첨가한 슬러리가 첨가하지 않은 슬러리에 비하여 점도가 상대적으로 감소한 것으로 사료된다(Fig. 7참조).

또한, Fig. 7의 PEI 0.6% 이상에서 슬러리의 점도가 재상승하는 구간 III은 Fig. 8로부터 PEI의 흡착량이 거의 변화하지 않는 영역임을 알 수 있다. 이와 같이 입자표면에 폴리머 PEI의 흡착량이 일정함에도 불구하고 폴리머의 첨가량이 증가할수록 슬러리의 점도가 상승하는 현상은 depletion 응집현상 때문인 것으로 사료된다. Fig. 10은 폴리머 농도가 비교적 높은 경우에 나타나는 응집현상을 모식적으로 나타낸 것이다. 입자들 사이의 공간과 비흡착 폴리머가 존재하는 벌크수용액 사이의 폴리머 농도구배로 인하여 모세관압력(osmotic pressure)차가 발생하게 된다. 이로 인해 고령토 입자들 사이에 존재하는 액체가 유동하게 되어 입자들은 서로 끌리게 되어 응집된다. 이 depletion 응집현상은 본 고령토 슬러리처럼 입자들 사이의 공간이 좁은 고농도상태에서 과포화 폴리머의 양이 증가할수록 슬러리의 점도가 증가하는 원인을 가장 잘 설명하는 것으로 판단된다.[16,17]

3.3. 슬러리의 분산거동

Fig. 11은 상기한 일련의 실험결과에 대한 원인 분석을 위하여 슬러리의 분산, 응집 메카니즘을 도식으로 나타낸 것이다. (a)는 첨가제가 존재하지 않는 상태에서 입자들의 서로 반대되는 하전으로 인한 일반적인 응집상태를 나타낸 것

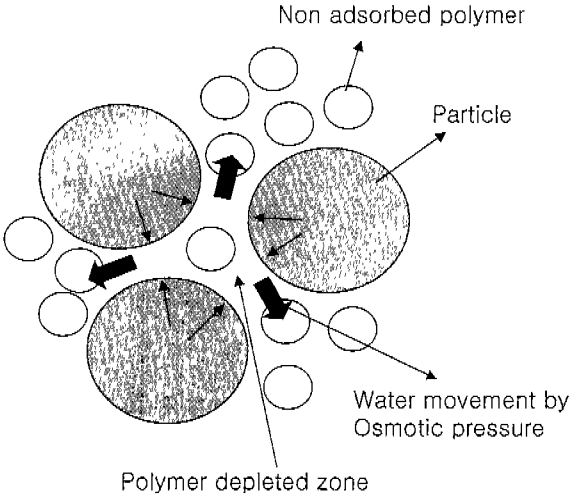

Fig. 10. Depletion flocculation of particles.

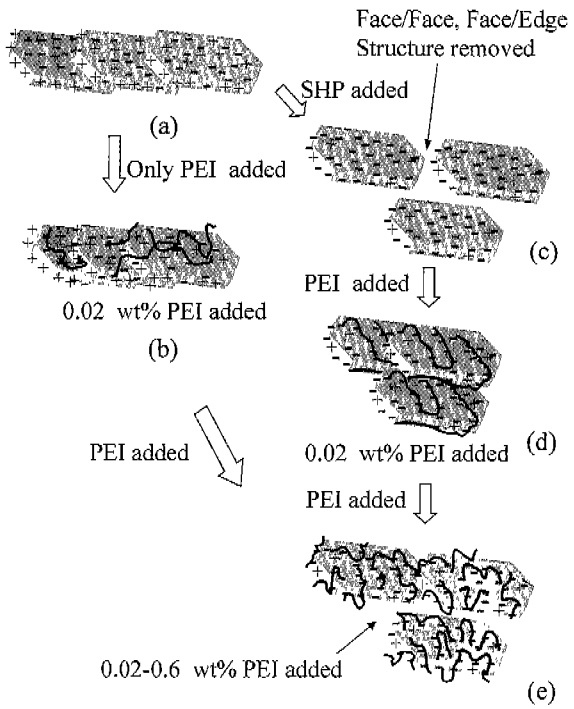

Fig. 11. Schematic representation of stabilization behaviors of kaolin particles with different PEI concentration.

이다. (b)는 PEI와 같은 폴리머를 소량 첨가한 경우로서 폴리머가교에 의한 응집현상을 나타낸 것이다(Fig. 7의 구간 I). 한편 (c)는 SHP와 같은 무기전해질을 첨가한 상태로서 정전기적 척력에 의하여 분산성이 향상된 슬러리내 입자를 나타낸 것이다(Fig. 7의 구간 II). (d)는 SHP와 같이 무기전해질에 의하여 분산된 슬러리인 경우에 폴리머가 첨가됨으로 인하여 폴리머 가교로 인하여 플럭이 형성되는 과정을 나타낸 것이다(Fig. 7의 구간 I). (e)는 폴리머 첨가량이 더욱 증가하였을 때 폴리머 흡착층 효과로 인한 분산상태를 나타낸 것이다(Fig. 7의 구간 II).

4. 결 론

고령토 슬러리의 분산안정성에 미치는 SHP 및 PEI의 영향에 대해서 검토하였다. 실험결과를 요약하면 다음과 같다.

1. SHP 첨가 고령토 슬러리의 유동특성은 Newtonian 거동을 나타냈으며, 첨가량 0.8%일 때 슬러리의 분산성이 가장 양호하였다.

2. PEI 첨가량에 따라 슬러리는 응집→분산→재응집의 과정을 거치며, 그때 응집, 분산메카니즘은 폴리머가교→입체적 안정화(steric stabilization)→depletion 응집에 기인하는 것으로 사료되었다.

3. SHP 첨가에 따른 슬러리의 분산성은 입자의 제타전위 변화에 따른 전기적 척력에 기인하며, 이러한 현상은 폴리머 흡착량의 증가에 기여하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 에너지 자원 개발 사업비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. 김성규, 박두현, 이화영, 오종기, "미생물 침출에 의한 국내 저품위 고령토의 탈철에 관한 연구," 한국자원공학회지, **35**, 391-396 (1988).
2. 이석기, 구광모, 이정훈, 이병교, "헥토라이트 점토의 수열 합성 및 특성," 한국세라믹학회지, **37**(12), 1192-1197 (2000).
3. 이상진, 박홍채, 전병세, "알루미나 콜로이드 현탁액의 응고와 요변성," 요업학회지, **36**(12), 1281-1286 (1999).
4. 김재원, 백운규, 윤경진, "비수계분산매체에서 질화규소와 소결첨가제 AlN 및 Nd_2O_3의 분산," 요업학회지, **36**(2), 210-219 (1999).
5. T. F. Tadros, "Solid/ Liquid Dispersion," pp. 1-16, 97, Academic Press, 1987.
6. J. S. Reed, "Principles of Ceramics Processing," pp. 158-163, Wiley Inter. Science, 1995.
7. T. Sato and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption," pp. 65, Marcel Dekker, NY, 1984.
8. R. J. Pugh, "Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramics Processing," pp. 136-156, Surfactant Science Series, Vol 51., 1994.
9. 문희수, "점토광물학," pp. 507-509, 민음사, 1996.
10. L. B. Garrido, "OH-Al Polymers HMP Adsorption on Kaolinite: Experimental Condition and Viscosity of Defloccualated Suspensions," Coll, & Surface A: Physicochemical & Engineering Aspects, **121**, 163-171 (1997).
11. H. Van Olphen, "An Introduction to Clay Colloid Chemistry," pp. 113-172, John Wiley & Sons., 1977.
12. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces," pp. 66. Academic Press, 1985.
13. W. E. Worrall, "Clays and Ceramic Raw Materials," pp. 133-140, Elsevier, 1986.
14. R. S. Chow, "The Stability of Kaolinite-in-water Dispersions," Coll. & Surfaces, **61**, 241-253 (1991).
15. T. Sato, "Effect of Surfactant Concentration on the Stability of Aqueous Titanium Dioxide Suspensions," *J. of Coll. & Interface Sci.*, **143**(2), 434-439 (1991).
16. H. Ohshima, "Electrical Phenomena at Interfaces," pp. 129-132, Marcel Dekker, 1998.
17. K. Furusawa, "Bridging and Depletion Flocculation of Synthetic Lattices Induced by Polyelectrytes," Coll. & Surface A: Physicochemical & Eng. Aspects, **153**, 575-581 (1999).