

수중의 마그네슘과 알루미늄 이온이 기포의 제타전위에 미치는 영향

The Effect of Magnesium and Aluminium Ions on Zeta Potential of Bubbles

한무영^{1,*} · 안현주¹ · 신민석²

Han, Moo-Young^{1,*} · Ahn, Hyun-Joo¹ · Shin, Min-Seok²

1 서울대학교 지구환경시스템공학부,
2 (주)에코프론티어

(2003년 4월 29일 접수; 2004년 8월 20일 최종수정논문 채택)

Abstract

Electroflotation, which is used as an alternative to sedimentation, is a separation treatment process that uses small bubbles to remove low-density particulates. Making allowances for recent collision efficiency diagram based on trajectory analysis, it is necessary to tailor zeta potential of bubbles that collide with negatively charged particles. In this paper, the study was performed to investigate the effects of magnesium and aluminium ions on zeta potential of bubbles. And, it was studied to find out factors which could affect the positively charged bubbles. Consequently, zeta potential of bubbles increased both with higher concentration of metal ions and in the acidic pH value. And, a probable principle that explained the procedure of charge reversal could be a combined mechanism with both specific adsorption of hydroxylated species and laying down of hydroxide precipitate. It also depended on the metal ion concentration in the solution to display its capacity to control the bubble surface.

Key words: bubbles, charge reversal, electroflotation, multivalent metal, zeta potential

주제어: 기포, 전하역전, 전해부상법, 다가 금속이온, 제타전위

1. 서론

상수 및 폐수처리에 있어 침전시키기 어렵거나 밀도가 낮은 입자를 제거하기 위해 미세기포를 부상시키는 부상분리공정이 이용되고 있다. 이 부상분리공

정은 기포를 발생시키는 방법에 따라 전해부상법(electroflotation), 용존공기부상법(dissolved air flotation) 등으로 나뉜다(Burns et al., 1997). 이러한 부상법의 운전효율을 결정하는 기포의 주요변수로는 기포의 종류, 크기, 제타전위 및 발생량 등이 있다(Li and Somasundaran, 1991). 입자와 기포간 충돌 메

*Corresponding author Tel: +82-2-880-8915, FAX: +82-2-885-7376, E-mail: myhan@snu.ac.kr (Han, M.Y.)

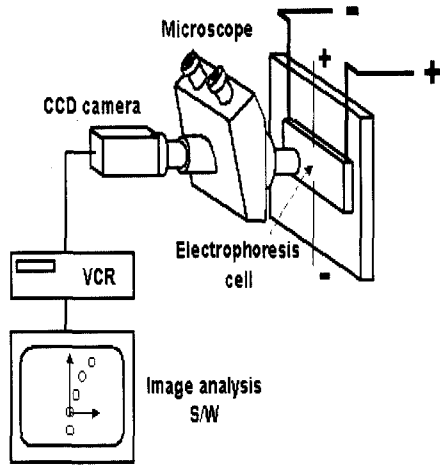


Fig. 1. Measurement apparatus.

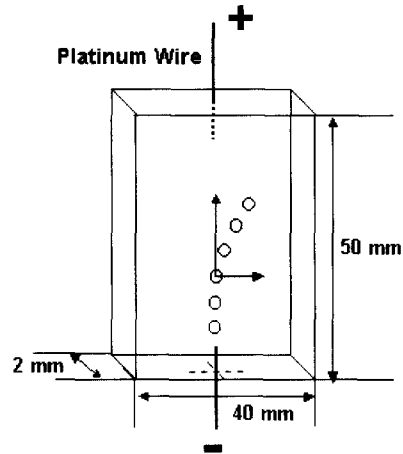


Fig. 2. Electrophoresis cell.

커니즘에 관한 최근 연구에서 기포의 크기 및 표면전하의 영향을 모델링과 실험을 통해 검증한 바 있다 (Han et al., 2001). 일반적으로 수중의 기포는 음전하를 띠며 용액의 영향을 많이 받는다고 알려져 있다 (Weyl, 1951). 한편, 기포의 제타전위 측정에 대한 연구가 수행된 바 있지만(Dockko et al., 1998, Kim et al., 2000), 측정범위가 제한적이어서 기포의 제타전위에 대한 연구는 상대적으로 미비한 실정이다. 또한, 계면활성제를 주입한 용액 내에서 기포의 제타전위에 관한 연구가 Yoon and Jordan(1986), Kubota and Jameson(1993) 등에 의해 수행된 바 있으나, 기포 계면의 성질을 제어하기 위해 계면활성제를 주입하는 것은 부차적인 오염문제 때문에 적용이 제한된다. 따라서, 금속이온과 같은 무기성 염이 기포의 제타전위에 미치는 영향에 대해 연구할 필요가 있다.

따라서 본 연구는 수중에 존재하는 금속이온이 기포의 제타전위에 미치는 영향을 알아보기 위해 자연수 내 용존성분들 중에 비교적 많이 분포하는 Mg 이온과 Al 이온을 선정하였다. 각 금속이온의 농도 및 pH에 따른 기포의 제타전위를 살펴보고, 이 제타전위에 영향을 미치는 인자들을 알아보고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서는 전기분해에 의해 발생하는 미세기포의 제타전위를 측정하기 위해 Fig. 1과 같은 전기영

동장치(electrophoresis measurement: EPM)를 사용하였다. 전기영동장치(EPM)는 전기영동셀(electrophoresis cell), 현미경, CCD 카메라 그리고 비디오 이미지 분석 소프트웨어로 구성되어 있다. Fig. 2는 전기영동장치에 부착하여 사용한 전기영동셀(electrophoresis cell)이다. 두개의 슬라이드 유리로 만들어지고 내부치수는 40mm(폭)×50mm(높이)×2mm(두께)인 전기영동셀(electrophoresis cell)은 상단에 0.2mm의 백금선이 삽입되어 있다. 셀 내에 제조한 용액을 주입한 후, 상단에 (+), 하단에 (-)의 전압을 순간적으로 걸어주면 전기화학적 반응에 의해 각각 산소와 수소기체가 발생하게 된다.

한편, 전기영동셀(electrophoresis cell)내에서의 기포의 움직임을 관찰하기 위해서는 기포의 크기가 너무 커서 상승속도가 빠른 것 보다는 작은 크기의 기포가 유리하다. 따라서, 본 실험에서는 산소기체보다는 작은 크기를 갖는 26-29 μ m 크기의 수소기체를 측정대상 기포로 하였다. 순간적인 전압을 걸어주어 발생된 기포는 Fig. 1에서와 같이 CCD 카메라가 부착된 현미경에 의해 비디오로 촬영/녹화되며 이 기포에 전기장을 가하면, 기포는 자신의 전하와 반대방향의 극판쪽으로 움직이게 된다. 이러한 움직임을 1/15 초로 나누어 분석하여 기포의 전기영동속도를 구하고, 이 수평속도를식(1)과 같은 Smoluchowski식에 대입하여 기포의 제타전위를 구하였다.

Table 1. Solution conditions for measuring ζ -potential of bubble

	Mg	Al
Metal Concentration	10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} and 10^{-2}	10^{-5} , 10^{-4} and 10^{-3}
pH	3-12 (with increment of 1)	
Background Electrolyte	0.01 M NaCl	

$$\zeta = \frac{\eta V_e \lambda A}{\epsilon i} \quad (1)$$

where ζ : zeta potential (mV)

η : viscosity (0.89×10^{-3} Pa · s)

V_e : electrophoretic velocity ($\mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)

λ : specific conductivity (S/m)

A : cross-sectional area of cell (m²)

ϵ : dielectric constant ($= 78.54 \times 8.854 \times 10^{-12}$ F/m)

I : electric current (mA)

폐쇄된 셀 내부의 유체는 전기삼투현상(electro-osmosis)에 의하여 이동속도의 차이가 발생하는데, 이것이 존재하면 순수한 전기영동속도를 알 수 없다. 따라서, 본 연구에서는 백금선의 삽입 위치를 식 (2)를 통해 구한 정지면(stationary layer)에 위치시켜 발생되는 기포가 가능한 정지면을 지나도록 하고 현미경 또한 정지면에 초점을 맞춰 전기삼투현상에 의한 측정오차를 최소화하였다(Hunter, 1981).

$$y = y \pm \frac{b}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

where y : the position of stationary layer from the midway of cell

b : half of depth distance in cell

실험에 사용된 용액조건은 Table 1에 나타내었으며, 각 금속이온은 음이온 종류를 동일하기 하기 위해 MgCl₂과 AlCl₃를 사용하였으며, pH 조절은 HCl, NaOH를 이용하였다. 실험에 사용된 금속이온인 Mg과 Al의 경우 pH를 증가시킬 때, NaOH를 주입할 경우 Na 농도도 증가하기 때문에 이러한 영향을 배제하고자 0.01 M NaCl을 기본 전해질로 하였다. 또한, 본 연구에서는 기포의 제타전위에 영향을 미치는 인자들을 알아보기 위해 금속종 분포도를 그려보고, 수

산화 침전물의 제타전위를 측정하였다.

3. 실험결과 및 분석

3.1 기포의 제타전위

실험용액조건에 따른 서로 다른 농도 MgCl₂과 AlCl₃의 용액 내에서 pH 증가에 따른 기포의 제타전위의 변화를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에서 보듯이 MgCl₂ 용액에서는 pH가 증가하고 MgCl₂의 농도가 낮아질수록 기포의 제타전위는 음으로 증가함을 알 수 있다. 하지만, 10^{-2} M MgCl₂와 같은 고농도 상태와 일부 알카리 영역(pH 9.8-11.2)에서는 기포의 전하가 양으로 역전되는 것을 알 수 있으며, pH가 9.0 정도에서 기포의 제타전위가 등전위에 이르는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에 나타난 AlCl₃ 용액 내에서 발생된 기포의 제타전위를 보면, 10^{-5} M AlCl₃과 같은 비교적 저 농도상태에서부터 10^{-3} M AlCl₃에 이르기까지 pH가 3-

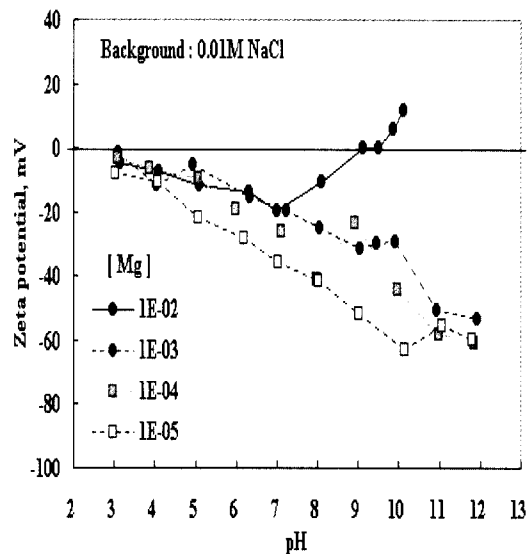


Fig. 3. Zeta potential of bubbles in MgCl₂.

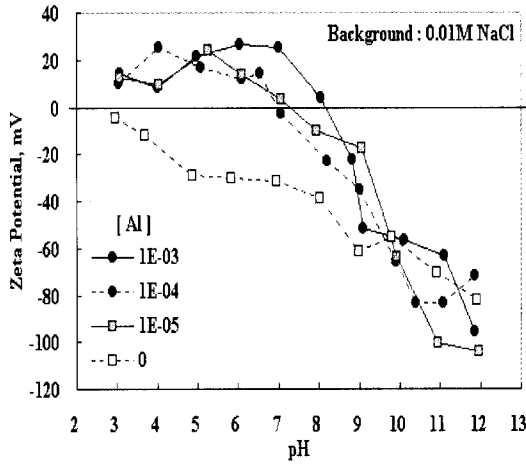


Fig. 4. Zeta potential of bubbles in AlCl_3

7 영역에서 기포의 전하가 역전됨을 알 수 있다. 또한, 10^{-3} M AlCl_3 에서와 같이 농도가 증가함에 따라 중성영역 (pH 8.2)에서도 기포의 전하가 양으로 역전됨을 보이며, 전하가 역전된 기포의 제타전위는 최대 +30 mV에 이르는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 기포의 전하역전은 Mg 이온에 비교할 때, Al 이온의 영향이 더 뚜렷함을 보여준다.

3.2 기포의 제타전위에 영향을 미치는 인자들

Mg 이온과 Al 이온 및 가수분해 생성물과 기포 제타전위 간의 연관성을 살펴보기 위해 농도에 따른 Mg와 Al 화학종의 분포도를 각각 Fig. 5와 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 8은 Mg와 Al 수산화물이 생성되는 pH 범위에 한하여 각각 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 과 $\text{Al(OH)}_{3(s)}$ 의 제타전위를 Sephy社의 zeta phoremeter-II로 측정 한 결과이다.

Fig. 5를 보면 pH가 증가함에 따라 분포하는 Mg 화학종은 Mg^{2+} , Mg(OH)^+ , $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 순임을 알 수 있다. Mg의 농도에 따라 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 가 생성되기 시작하는 pH는 다르지만, 산성영역에서는 Mg^{2+} 가, 알칼리영역에서는 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 가 지배적인 화학종임을 알 수 있다. Fig. 6은 10^{-2} M과 10^{-3} M의 MgCl_2 용액에서 생성된 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 의 제타전위를 측정 한 것이다. $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 가 생성되기 시작하는 pH 9.8 이상의 알칼리 영역에서 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 의 제타전위가 모두 양의 값을 가지며, pH가 증가함에 따라 제타전위의 절대값

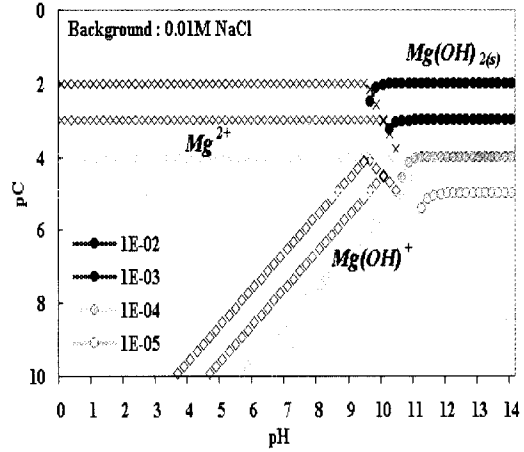


Fig. 5. Distribution of Magnesium species.

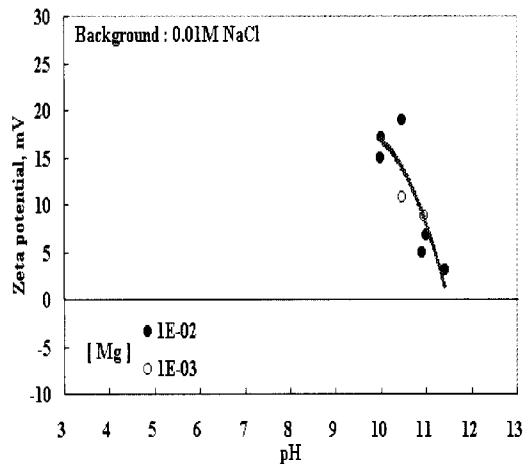


Fig. 6. Zeta potential of $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$.

은 감소하고 있다. 따라서 Fig. 3에서의 10^{-2} M MgCl_2 용액의 일부 알칼리영역에서 기포가 양으로 역전된 것은 양으로 하전된 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 의 존재에 기인한다고 판단된다. 한편, Fig. 6에서와 같이 10^{-3} M MgCl_2 용액에서 생성된 $\text{Mg(OH)}_{2(s)}$ 의 제타전위도 양의 값을 갖지만, Fig. 3에서 10^{-3} M MgCl_2 용액에서 기포의 전하역전현상을 일어나지 않았다. 이 결과를 통해 수산화물이 생성되더라도 10^{-2} M과 같이 일정농도 이상에서 기포의 전하역전에 영향을 미침을 알 수 있다.

Fig. 7의 Al 화학종 분포도를 보면 pH가 증가함에 따라 Al^{3+} , $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, Al(OH)_4^- 이 주된 화학종임을

알 수 있다. Al^{3+} 가 지배적인 화학종을 나타내는 pH가 산성영역에서는 Fig. 4에서와 같이 10^{-5} M $AlCl_3$ 이상의 농도에서 기포의 전하역전을 관찰하였다. 이 구간에서의 기포의 전하역전현상은 Al^{3+} 과 같은 이온 형태의 수산화착물이 기액계면(gas-liquid interface)에 흡착되는 기작에 의해 영향을 받은 것으로 판단된다 (Li and Somasundaran, 1991). 또한, Mg^{2+} 이온의 흡착능과 비교할 때, Al이온이 원자가가 높기 때문에 낮은 농도에서도 기포계면에 흡착이 더 잘 일어남이 설명된다.

$Al(OH)_{3(s)}$ 이 우세한 화학종을 나타내는 pH가 중성인 영역에서 Fig. 4에서와 같이 $AlCl_3$ 용액 내의 기포는 양전하를 띠며, 10^{-3} M $AlCl_3$ 용액과 같이 고농도로 향할수록 기포의 제타전위의 절대값이 증가함을 알 수 있다. 따라서, 이 구간에서의 양으로 하전된 기포는 Al 수산화침전물의 영향으로 판단된다.

Fig. 8은 10^{-2} M과 10^{-3} M의 $AlCl_3$ 용액에서 생성된 $Al(OH)_{3(s)}$ 의 제타전위를 나타낸 것으로써, pH가 증가함에 따라 Al 수산화침전물의 제타전위가 감소하며 pH 9에서의 제타전위는 등전위 값을 나타냄을 알 수 있다. Fig. 8에 따르면, Al의 농도에 관계없이 pH에 따른 Al 수산화침전물의 제타전위는 동일한 경향을 나타낸다. 그리고 10^{-3} M $AlCl_3$ 용액에서 생성된 $Al(OH)_{3(s)}$ 의 제타전위 측정값수가 10^{-2} M $AlCl_3$ 용액에서 보다 작은 것은 Fig. 7에서 나타난 바와 같이 Al 이온의 농도가 감소함에 따라 Al 수산화침전물의 생성구간이 감소하기 때문이다.

따라서, Fig. 4에서와 같이 $AlCl_3$ 용액의 pH가 일부 중성영역에서 나타난 기포의 전하역전 현상은 양으로 하전된 Al 수산화침전물의 영향인 것으로 판단된다. 한편, 같은 양전하를 갖는 $Mg(OH)_{2(s)}$ 는 $Al(OH)_{3(s)}$ 보다 작은 값의 제타전위를 나타내며, 10^{-2} M $MgCl_2$ 용액보다 더 낮은 농도인 10^{-5} M의 $AlCl_3$ 용액에서도 기포의 전하역전이 일어남을 알 수 있다.

즉, 전해부상법에서 양으로 하전된 기포를 발생시키고자 할 경우 2가의 금속이온 보다는 3가 이온으로부터 얻어지는 금속 수산화 침전물이 더 유리할 것으로 판단된다. 또한, Mg 이온을 이용하여 양으로 하전된 기포를 발생시킬 경우 강염기의 용액을 필요로 하기 때문에 양전하를 띠는 기포를 발생시킬 경우 Al 이온의 첨가가 적당할 것으로 생각된다.

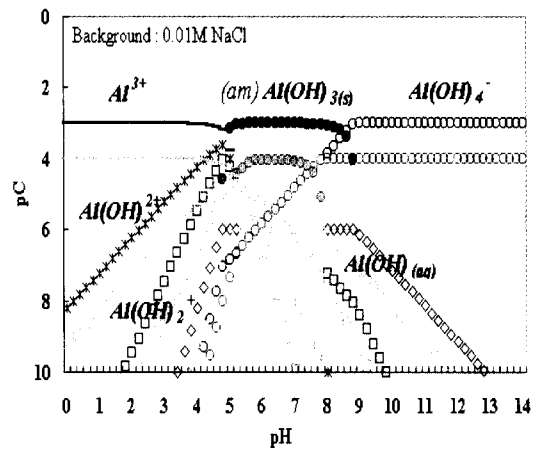


Fig. 7. Distribution of Aluminium species.

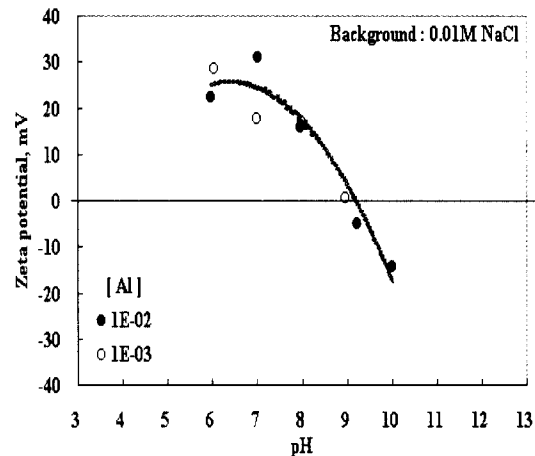


Fig. 8. Zeta potential of $Al(OH)_{3(s)}$.

3.3 금속수산화물이 기포의 제타전위에 미치는 영향

언급한 바와 같이, 기포의 전하역전현상은 양으로 하전된 수산화 침전물의 영향임을 알 수 있었다. 수산화 침전물에 의한 전하역전 메커니즘을 이해하기 위해서 $MgCl_2$ 용액과 $AlCl_3$ 용액에 내 생성된 수산화 침전물의 제거 전·후의 기포의 제타전위를 각각 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 용액 내 생성된 수산화물은 $0.45\mu m$ 의 멤브레인 필터를 사용하여 제거하였다.

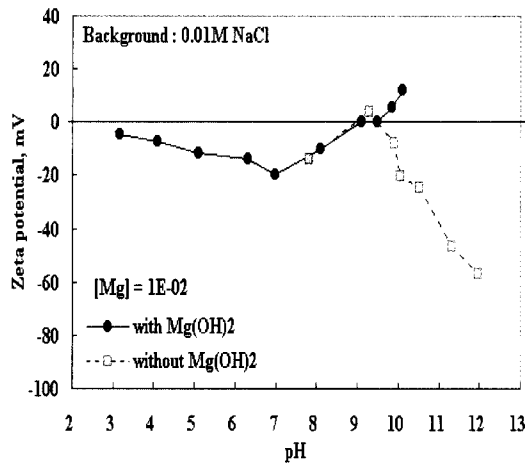


Fig. 9. Zeta potential at 10⁻² M MgCl₂.

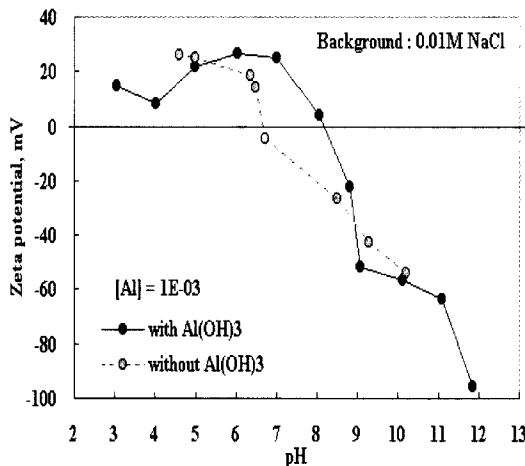


Fig. 10. Zeta potential at 10⁻³ M AlCl₃.

Fig. 9는 Mg 수산화물이 쉽게 생성되는 알칼리 영역에 한해서 Mg 수산화물의 제거 전·후의 기포의 제타전위 측정결과이다. Mg 수산화물을 제거한 후 발생된 기포의 제타전위는 pH가 증가됨에 따라 음전하를 나타내며 그 값은 감소함을 알 수 있다. 따라서 앞서 언급된 바와 같이 양으로 하전된 Mg 수산화물이 기포의 전하역전에 영향을 준것으로 판단된다. 그러나, Mg 수산화물을 제거한 경우 측정된 기포의 제타전위가 pH 9에서 등전점에 이르는데, 이는 Fig. 5에 나타난 Mg 화학종분포도에서 pH 9로 향할수록 증가하는 이온형태의 Mg(OH)⁺에 의해 기포의 제타

전위가 증가한 것으로 생각된다. 또한, 종분포도에서 나타난 Mg(OH)⁺의 감소와 함께 기포의 제타전위는 음전하를 띠는 것을 명확히 알 수 있다.

Fig. 10에서는 10⁻³ M AlCl₃ 용액에서 Al 수산화침전물의 제거 전·후의 기포의 제타전위를 나타내었다. Al 수산화침전물이 제거된 후의 기포의 제타전위는 수산화침전물을 제거 전과 비교할 때, 등전점이 pH가 산성영역으로 이동하여 양의 전하를 갖는 기포의 발생구간이 감소한 것을 알 수 있다. 또한, Al 수산화침전물이 제거 전·후의 기포의 제타전위는 pH가 산성영역에서 거의 동일하게 양전하를 띠는 것으로 보아 이 구간에서는 순수한 Al 이온이 지배적인 종을 나타내기 때문에 Al 수산화물의 영향을 거의 받지 않은것으로 판단된다.

그러나 Al 수산화침전물을 제거한 후의 기포의 제타전위는 pH가 중성부근에서 음전하를 띠는데, 이는 pH가 중성인 영역에서 주된 금속종이 Al(OH)_{3(s)}임을 고려할 때, 이 Al 수산화물이 기포의 전하에 영향을 미치는것으로 판단된다.

한편, Fig. 7을 보면 Al(OH)_{3(s)}과 같은 주된 화학종 이외에도 Al(OH)²⁺, Al(OH)_{3(aq)}, Al(OH)²⁺과 같은 수산화착물들의 분포를 알 수 있다. Al 수산화물을 제거했을 경우의 기포의 제타전위가 양의 값을 나타내는 것은 이러한 수산화침전물과 함께 이온형태의 수산화착물의 영향을 받은것으로 생각된다. 따라서, 기포의 전하역전현상은 이온형태의 수산화착물의 화학적 흡착과 수산화침전물의 계면침전의 두가지 기작에 의해 영향을 받으며, 이러한 기작이 기포에 영향을 미치기 위해서는 금속이온의 농도가 일정농도 이상이 되어야 함을 알 수 있었다.

4. 결 론

다가의 금속이온을 포함하는 용액 내에서 전기분해에 의해 발생되는 미세기포의 동전기적 거동을 전기영동법에 의해 측정하고, 기포의 제타전위에 영향을 주는 인자들을 알아보고자 한 본 연구는 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) Mg 이온의 경우 pH가 산성영역으로 향하고, MgCl₂ 용액의 농도가 증가할수록 기포의 제타전위가

증가하였다. 특히, 10^{-2} M $MgCl_2$ 용액의 알카리 영역에서 기포의 전하가 양으로 역전되었다. 한편, $AlCl_3$ 용액의 경우는 pH가 산성영역과 중성영역에서 기포의 전하역전현상을 관찰할 수 있었다.

2) 금속 별 화학종 분포도를 통해 양으로 하전된 Mg과 Al수산화침전물이 기포의 전하역전 현상에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 또한, Al이온의 경우 높은 원자가를 갖는 이온으로써 이온형태의 Al^{3+} 또한 기포의 제타전위에 영향을 주었다고 판단된다.

3) 한편, $MgCl_2$ 용액과 $AlCl_3$ 용액 내 생성된 금속 수산화물이 제거된 후에도 기포의 제타전위가 증가한 것은 이온형태의 수산화물의 영향으로 판단되며, 이러한 이온형태의 수산화물도 기포가 양으로 하전되는데 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

4) 따라서, 기포의 전하역전현상은 수산화침전물의 계면침전과 이온형태의 수산화물의 화학적 흡착이라는 두가지 기작에 의해 영향을 받으며, 이러한 기작이 기포에 영향을 미치기 위해서는 용액의 농도가 일정농도 이상이 되어야 함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 건설교통부 2001 산·학·연 공동연구 개발사업(과제번호: 2001-자유-A08) 지원으로 수행되었으며, 또한, 서울대학교 공학연구소의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- Burns S.E., Yiacoimi S. and Tsouris C. (1997). Micro-bubble generation for environmental and industrial separations, *Separation and Purification Technology*, **11**, pp. 221-232.
- Collins, G.L., Motarjemi, M. and Jameson, G.J. (1978). A method for measuring the charge on small gas bubbles, *J. of Colloid Interface Sci.*, **63**(1), pp. 69-75.
- Dockko, S., Han, M. Y., Park, C. H. (1998) Measuring Zetapotential of Microbubbles in DAF, *J. of Korean Society of Water and Wastewater*, **12**(4), pp. 53-58.
- Han, M.Y., Kim, W.T. and Dockko, S. (2001). Collision efficiency factor of bubble and particle(α_{bp}) in DAF: Theory and Experimental Verification, *Water Science and Technology*, **43**(8), pp. 139-144.
- Hunter, R.J. (1981). Zeta potential in colloid science, Academic press, USA.
- Kim, W. T., Han, M. Y., Lee, S. W., Han, Y. S. (2000) Zeta Potential Measurement of Micro Bubble Generated by Electroflotation, *J. of Korean Society of Water and Wastewater*, **14**(4), pp. 343-349.
- Kubota, K. and Jameson, G. J. (1993). A study of the electrophoretic mobility of a very small inert gas bubble suspended in aqueous inorganic electrolytic and cations surfactant solutions, *J. of Chemical Eng. of Japan*, **26**(1).
- Li, C. and Somasundaran, P. (1991). Reversal of bubble charge in multivalent inorganic salt solution-Effect of Magnesium, *J. Colloid Interface Sci.*, **146**(1), pp. 215-218.
- Yoon, R. H. and Yordan, J.L. (1986). Zeta potential measurements on microbubbles generated using various surfactants, *J. of Colloid Interface Sci.*, **113**(2), pp. 430-438.
- Weyl, W. A., *J. Colloid Science*, **6**, 389 (1951).