

論 文

이온화세기, 제타전위, 입자크기에 따른
속도차 침전에서의 입자간 충돌특성에 관한 연구

**A Study of Collision Characteristics in differential sedimentation
according to variation of Ionic Strength,
Zeta Potential and Particle Size**

韓武榮* · 獨孤哲** · 朴仲鉉***

Han Moo Young · Dock Ko Seok · Park Chung Hyun

Abstract

The possibility of collision of two particles slowly settling one after another in water can be described using the collision efficiency factor in differential sedimentation (α_{DS}). α_{DS} was found to be a function of several parameters: particle size, particle size ratio, Hamaker constant, density of liquid and particle, gravity acceleration. Previous researches were limited to the case when there is no electric repulsion assuming that the suspension is destabilized.

In this paper, α_{DS} is calculated for the stabilized condition. The relative trajectory of two particles are calculated including hydrodynamics, attraction and repulsion forces. Ionic strength and surface potential significantly affect the collision possibility of two settling particles. Depending on the surface potential and ionic strength, α_{DS} value is divided into three regions; stable, unstable and transition zone. α_{DS} increases as the ionic strength increases, and as the surface charge decreases. This result can be used to model both destabilized and stabilized suspension incorporating the collision efficiency factors of the other coagulant mechanisms such as fluid shear and Brownian motion.

1. 서 론

침전은 수중에서 부유입자의 운명을 결정하

는 대표적인 고액분리과정이다. 침전하는 입자들간의 작용력은 침전속도와 충돌기회에 영향을 미친다. 낮은 레이놀즈수의 유체상태하에서 침전하는 두입자의 거동은 최근에 개발된 수리동력학식[1]으로 표현될 수 있으며, 또한 입자 상호간의 작용력은 DLVO이론을 이용하여 수식으로 나타낼 수 있다. 이와같이 자연수 중의 부유입자간의 충돌에 영향을 미치는 변수로서

* 경희대학교 토목공학과 부교수
** 서울대학교 대학원 도시공학과 박사과정
***서울대학교 도시공학과 교수

는 이온화세기와 표면전하를 나타내는 제타전위, 입자의 크기와 몇몇 요인들이 있다.

충돌가능성에 대한 이전의 연구들[2,3]은 정전기적 반발력이 고려되지 않은 불안정화 상태에 한정되어 연구되었으며, Valioulis & List(1984)[4]와 Han 등(1996)[5]은 안정화 상태에 대한 충돌효율계수(α_{BR})를 계산하였으나, 브라운 운동에 한정된 것이었다. 이에 본 연구에서는 이러한 정전기적 반발력이 속도차침전에서 두입자간의 충돌에 미치는 영향을 충돌효율계수(α_{DS})를 이용하여 나타내고자 하였다.

2. 충돌효율(α_{DS})의 정의와 계산

과거에는 침전속도가 서로 다른 두 입자가 침강할 때, 두 입자의 수직 투영면의 그림자끼리 서로 겹치면 충돌이 일어난다고 가정한 직선모델이 사용되었는데, 이때 수리동력학과 입자상호간의 작용력은 고려되지 않았다. 그러나 크기가 서로 다른 침전하는 두개의 입자가 낮은 레이놀즈수의 유체내에서 움직일 때, 각각 입자는 상호작용력에 의한 곡선모델과 같이 거동하므로, 비록 두 개의 입자가 수직투영면에서 서로 중복되었다더라도 침전시 두 입자는 충돌하지 않고 빗겨지나간다. 이때 충돌하지 않고 빗겨나아가는 상대체적을 열린체적(open trajectory)이라고 하며, 충돌하는 체적을 닫힌체적(close trajectory)이라고 한다. 따라서 여기서 발생하는 충돌은 아래의 그림1에서 보여 주듯이 두 입자 상호간의 초기의 중심간의 수평이격거리에 따라 달라지며, 큰 입자에 의한 영향을 받지 않을 정도로 충분히 아래로 떨어진 수직좌표(Y)에 있어서 초기수평거리(X)를 바꾸어 계산해가면 열린체적과 닫힌체적을 구분하는 임계 수평이격거리(X_c)를 구할 수 있다.

α_{DS} 는 두 입자의 반지름의 합을 반지름으로 하는 원의 면적에 대한 X_c 를 반지름으로 하는 원의 면적의 비율로 정의된다. 이와같은 정의에 의하면 직선적 이론에서의 α_{DS} 은 항상 1이

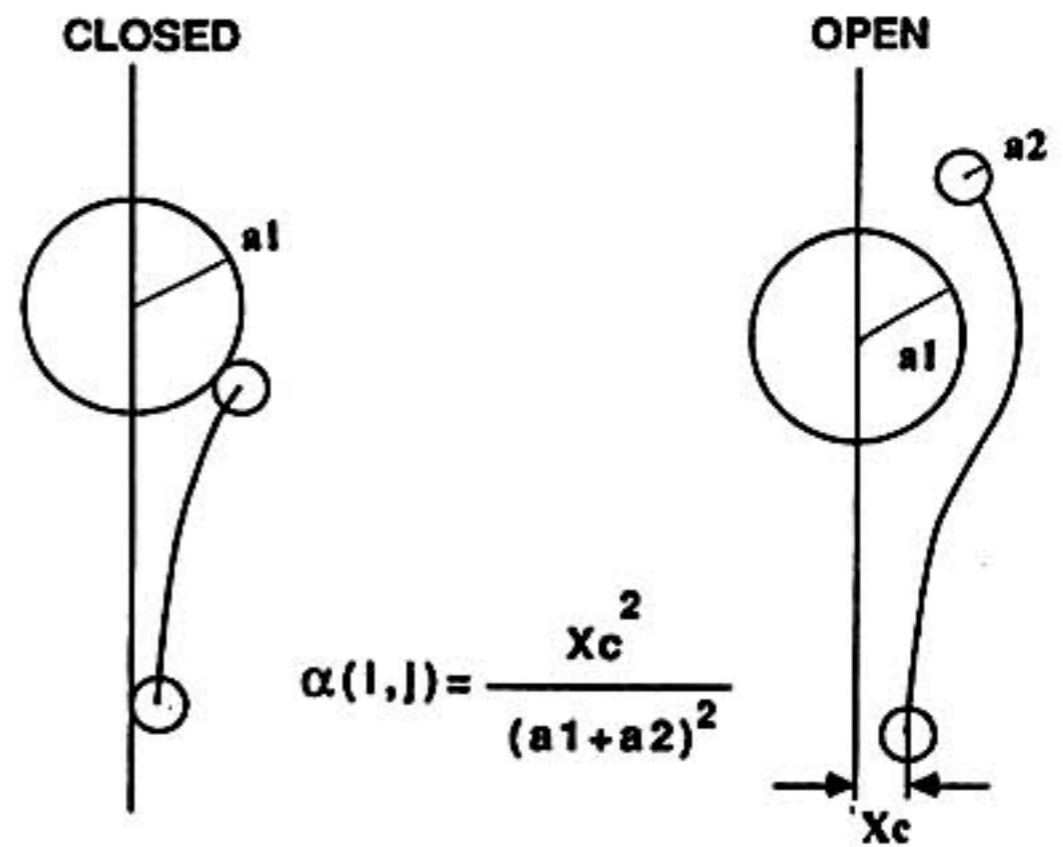


그림 1. 충돌효율계수(α_{DS})의 정의

며 곡선적 이론서의 α_{DS} 는 직선모델로 부터 계산된 충돌주기를 보정할 때 곱해주는 보정치를 나타낸다.

크기가 서로 다른 두 입자가 침전할 때 큰 입자에 대한 작은 입자의 상대체적은 다음의 식 (1)을 적분하여 계산할 수 있으며 이로부터 충돌효율을 구할 수 있다.

$$y' = \frac{d\gamma}{d\theta} = s \frac{U_\gamma}{U_\theta} \tag{1}$$

$$= s \frac{-\cos\theta L(s, \lambda) U_{s12} - \frac{D_{12}}{kT} G(s, \lambda) \nabla\Phi_{12}}{M(s, \lambda) \sin\theta U_{s12}}$$

식 (1)에서 L, G, M은 입자의 크기비(λ)와 중심간 거리의 함수(s)로서 수리동력학에 의한 거동을 나타내는 계수이며, r과 θ 는 중심간거리를 극좌표로 나타낸 것이며, U는 입자의 속도, D는 확산계수, k는 Boltzmann 상수, T는 절대온도, ϕ 는 입자간에 작용하는 포텐셜을 나타낸다. 입자간 상호인력은 DLVO이론으로 나타나며, 입자의 크기비(λ)와 입자크기(A), 입자간 거리(s)의 함수로 표현된다. 본 연구에서는 초기 수직이격거리 $S_y = 20$ 인 무차원 거리를 사용하였다.

3. 불안정화 상태시의 α_{DS} 의 계산결과

α_{DS} 는 궤적분석(trajjectory analysis)으로 부터 계산할 수 있으며, 이 과정은 Han & Lawler(1991)[2]의 논문에 잘 요약되어있다. 여기서는 정전기적 반발력을 고려하지 않고, 수리동력학과 입자상호간 힘만을 고려하여 α_{DS} 를 계산하였다. 이때 α_{DS} 는 입자의 크기, 입자 크기의 비, Hamaker 상수, 유체와 입자의 밀도, 중력가속도에 따라 변화하는 함수였다. 입자의 크기가 감소함에 따라, 입자크기의 비가 증가할수록, 중력가속도가 증가할수록, 밀도가 증가할수록 α_{DS} 는 증가하였다. 이후에 Han 등 [6]은 궤적분석을 매번하지 않더라도 α_{DS} -Ng의 관계로부터 α_{DS} 를 구할수 있도록 다음의 (2)식 과 같이 무차원변수 Ng를 사용하여 나타내었다.

$$Ng = \frac{48A}{\pi g(\rho_p - \rho_l)d_i^4} \quad (2)$$

여기서 A는 Hamaker 상수($g \text{ cm}^2/\text{sec}^2$)이고, π 는 3.141592, g는 중력가속도(cm/s^2), ρ_p 와

ρ_l 은 각각 입자와 유체의 밀도(g/cm^3), d_i 는 큰 입자의 크기(cm)를 나타낸다.

4. 안정화 상태시의 α_{DS} 의 계산결과(7,8)

수중에서 부유하고 있는 안정화 상태의 α_{DS} 를 계산하기 위하여, van der Waals 인력과 정전기적 반발력이 함께 고려되어 계산되어야 한다. 이때 정전기적 반발력은 입자의 이온화세기와 표면전하의 함수이다. 두입자의 인력과 반발력의 상호작용으로 인하여 서로 충돌되기도 하며 빗겨나아가기도 한다. 이들 두 힘의 관계를 나타낸 것이 그림 2이다.

입자간에는 두입자의 상호거리에 따라 궤적 분석을 수행하여 그림으로 나타내면 그림 3과 같다. 크기가 서로 다를 경우 이러한 입자는 서로 근접함에 따라 반발력으로 인하여 열린궤적을 그리며 빗겨나아간다. 즉, 상호작용력의 크기에 따라 서로 충돌하여 한덩어리가 되어 움직이거나, 반발력으로 인하여 서로 빗겨나아가는 것이다.

그림 4는 입자의 크기가 각각 $2\mu\text{m}$ 과 $1\mu\text{m}$, 이온화세기가 0.0001M, 제타전위가 0.01mV

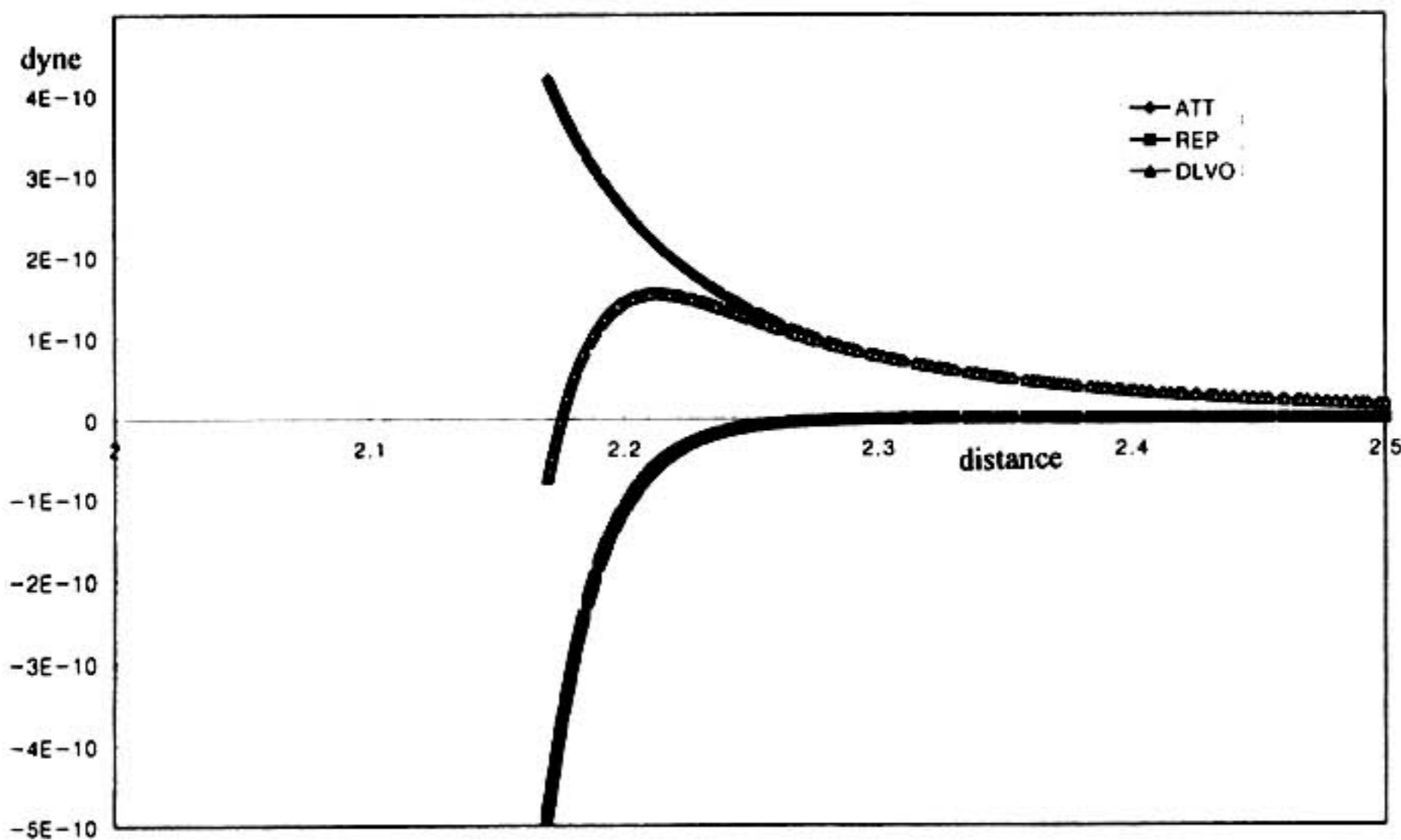


그림 2. 입자간의 인력과 반발력의 변화

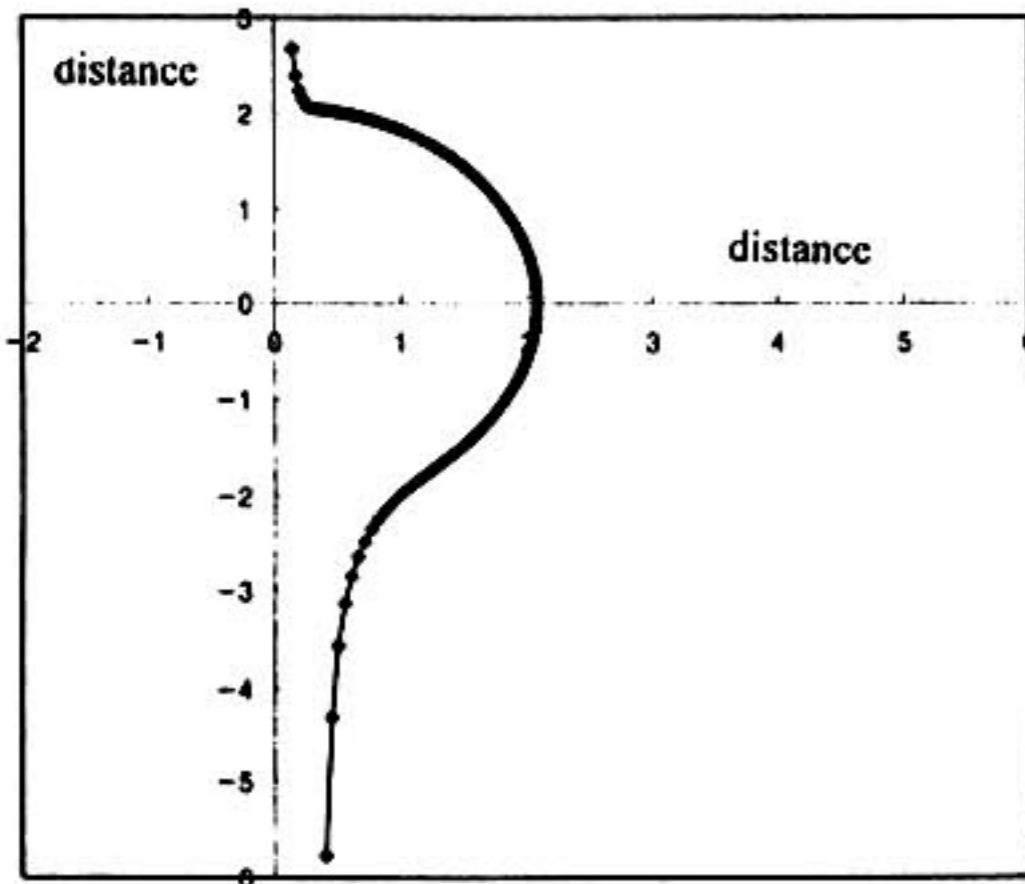


그림 3. 2 μ m 입자의 궤적분석결과

인 경우, 크기가 1 μ m인 입자가 근접하다가 빗겨나아가는 것을 입자간 거리에 따른 θ 중심각 변화로 나타낸 것으로 Okada[9] 등도 유사한 연구결과를 발표한 바 있다.

이러한 결과들을 충돌효율계수를 사용하여 나타낸 것이 다음의 결과들이다.

그림 5는 입자의 크기가 2 μ m, 입자크기의 비(λ)는 0.55, Hamaker수는 10kT인 유체내

에서 이온화세기 변화에 따른 충돌효율계수 (α_{DS})의 변화를 나타내고 있다. 강우가 하천을 따라 바다로 흘러들어가는 동안의 자연수계 이온화세기의 범위는 그림의 하단부에 나타나있다. 수중의 부유입자간에 아무런 힘이 작용하지 않았다고 가정하면, 아무런 보정도 α_{DS} 에 필요하지 않으므로, 그 값은 언제나 1로서 직선모델의 결과를 나타내고 있다(그림의 1번선). 반면, 수리동력학과 van der Waals인력만이 고려되었을 때의 α_{DS} 은 이온화세기와는 관계없이 직선적으로 변화하며 이것은 불안정화 상태의 α_{DS} 값과 동일한 값을 지닌다(그림의 2번선). 즉, 이 경우 입자간 반발력이 없으므로 상당한 충돌이 발생되어 플록이 형성된다.

그러나 정전기적 반발력이 존재하면, α_{DS} 은 이온화세기와 제타전위에 따라 급격한 변화를 나타낸다. 예를들면 제타전위가 20mV일 때, α_{DS} 는 낮은 이온화세기에서 낮은 값을 지닌다. 그러나 이온화세기가 증가함에 따라 α_{DS} 는 불안정화 상태까지 급격하게 상승한다(그림의 3번선). 이때 일정한 전이구간이 존재하는 데, 그 폭은 경우에 따라 다양하다. 이것은 하천을

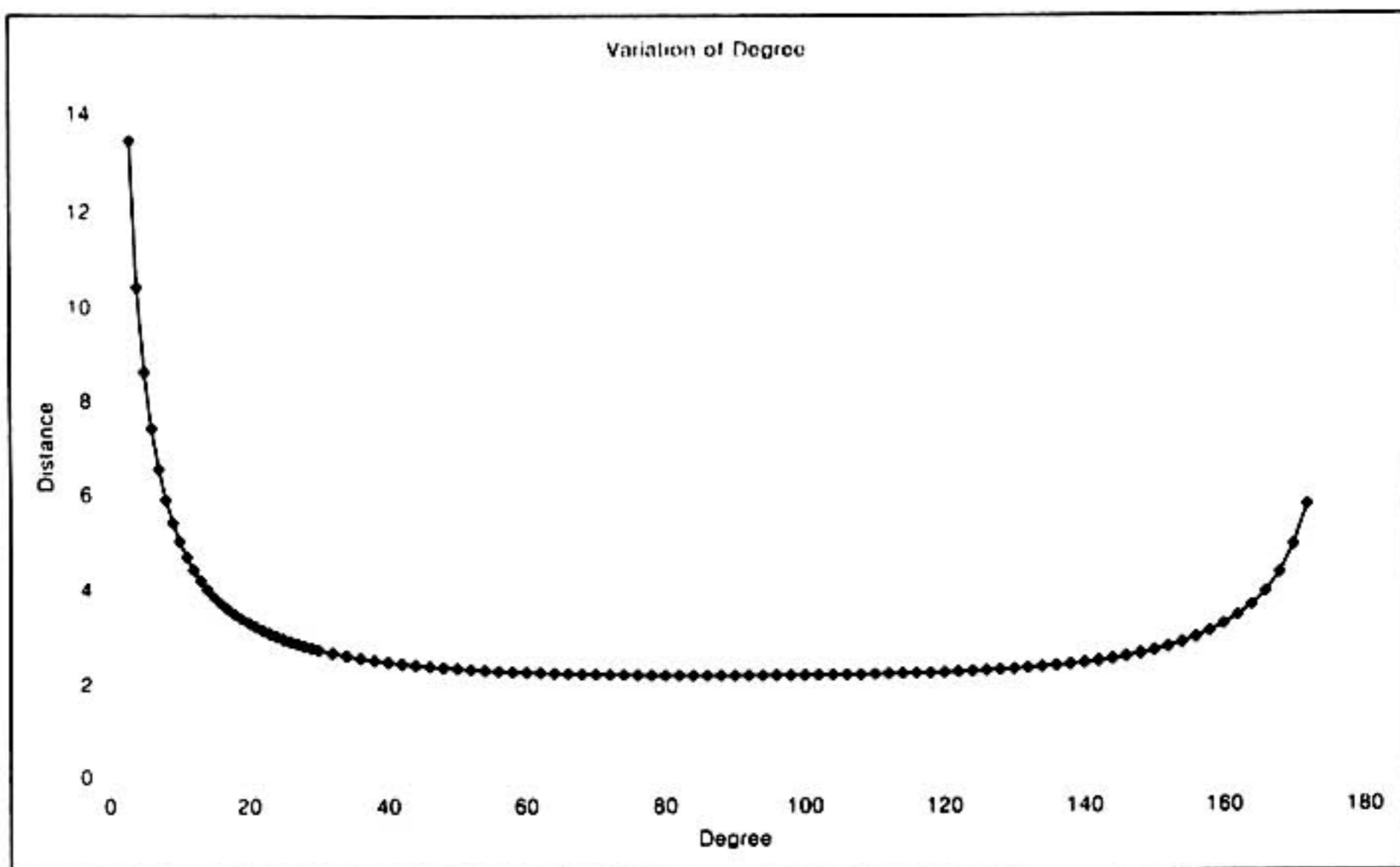


그림 4. 열린궤적에서의 입자간 거리와 θ 의 관계

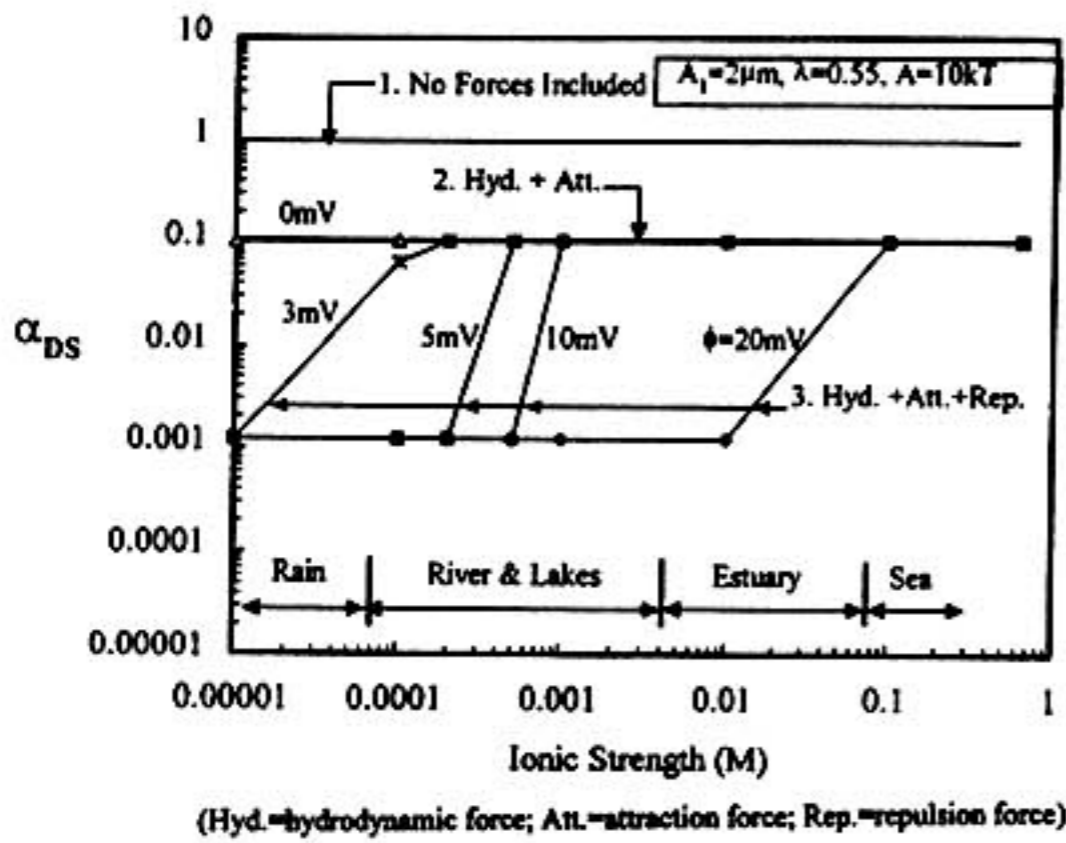


그림 5. 이온화세기에 따른 α_{DS} 에 영향

따라 바다로 흘러들어가는 부유입자가 해수와 만나는 지점에서 이온화세기가 증가되어 급격한 침전이 일어나 삼각주를 형성하는 것을 잘 설명해준다.

그림 6은 α_{DS} 에 대한 이온화세기와 제타전위의 영향을 3차원 그래프를 통하여 나타내고 있다. 이 그림에서 입자의 크기는 $2\mu\text{m}$ 이고 입자 크기의 비는 0.55이다. α_{DS} 값은 A지역, B지역 그리고 전이지역 등으로 크게 분할할 수 있다. A지역에서의 α_{DS} 는 불안정화 상태시의 α_{DS} 와 같은 결과를 지니며, B지역에서의 α_{DS} 값은 다른 변수들과 관계없이 일정한 0.001값을 지닌다. 표면전하가 0일 경우 α_{DS} 는 이온화세기와 관계없이 불안정 상태시와 같은 값을 지닌다. 제타전위가 증가할수록, 불안정화 구간은 급격한 전이구간을 거쳐 안정화 구간으로 된다. 이것은 정수장과 같은 곳에서 응집제를 투여하였을 때, 입자의 제타전위가 낮아지는 동안 급격한 충돌효율의 상승으로 인하여 입자간의 충돌과 응집이 발생하는 것을 설명해준다.

그림 5와 그림 6의 결과를 토대로 이온화세기와 제타전위의 결과만을 2차원 평면 그래프로 나타낸 것이 그림 7이다. 즉, 입자의 크기에 따라 이온화세기와 임계표면전하를 나타낸 것이다. 예를 들어 $2\mu\text{m}$ 입자를 보면, 굵은 선 옆의 점선구간은 전이구간을 나타내는 것으로 입자의 크기가 증가할수록 전이구간은 더욱 넓

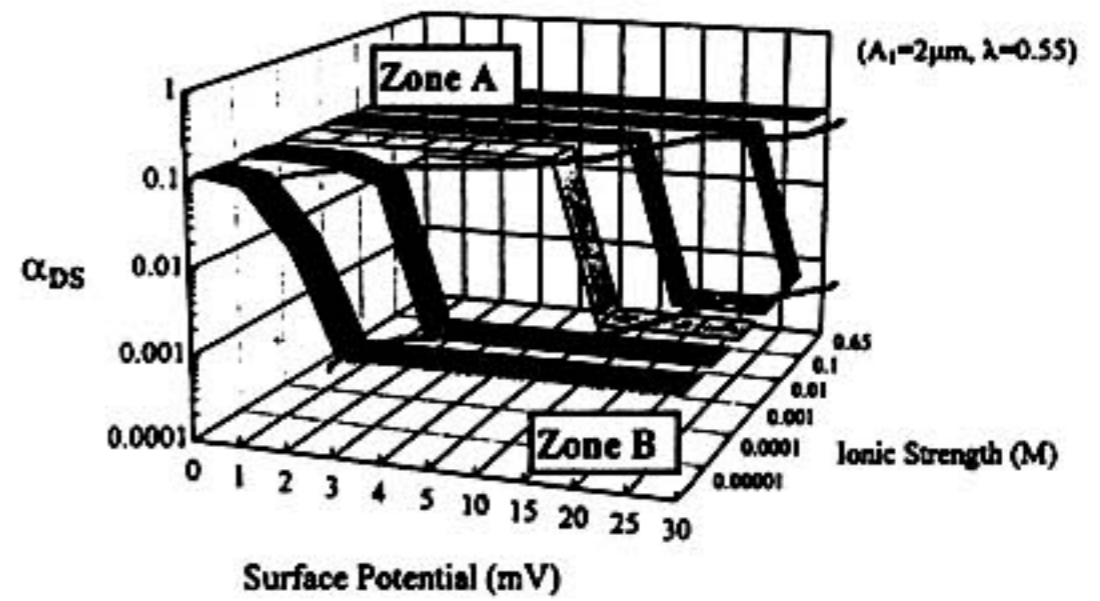


그림 6. 이온화세기와 제타전위에 따른 α_{DS} 에 영향

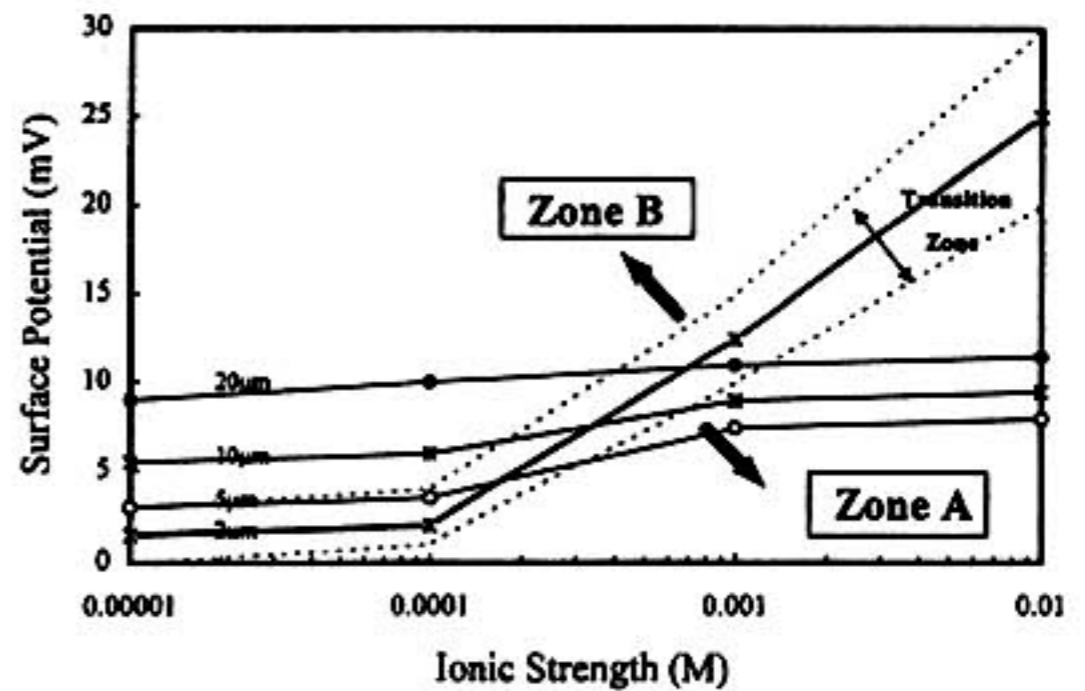


그림 7. 안정화-불안정화지역의 임계표면전하

어진다. 이 굵은 직선의 아래방향은 A지역으로서 불안정한 상태에서의 α_{DS} 값을 나타내며, 이 직선의 윗방향은 B지역의 안정화 상태지역으로서 일정한 0.001의 값을 나타낸다. A, B지역 사이의 전이구역의 α_{DS} 값은 보간법을 이용하여 계산할 수 있다. 입자의 크기가 증가할수록 임계표면전하는 이온화세기의 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있다.

그림 8은 α_{DS} 에 대한 입자의 크기와 표면전하의 관계를 3차원 그래프를 통하여 나타내고 있다. 그림에서 입자의 크기가 $2\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ 으로 변화할 때의 제타전위가 α_{DS} 에 미치는 영향을 알 수 있다. 여기서 이온화세기는 0.0001M이고 입자의 크기비는 0.55이다. 제타전위가 0일때의 α_{DS} 는 불안정화 상태와 같은 값을 지니며, 입자의 크기가 증가할수록, α_{DS} 는 감소하는 경향을 나타낸다. 제타전위가 증가할수록, 일정한 임계표면전하를 지니면서 α_{DS} 는 안정화상태인 0.001까지

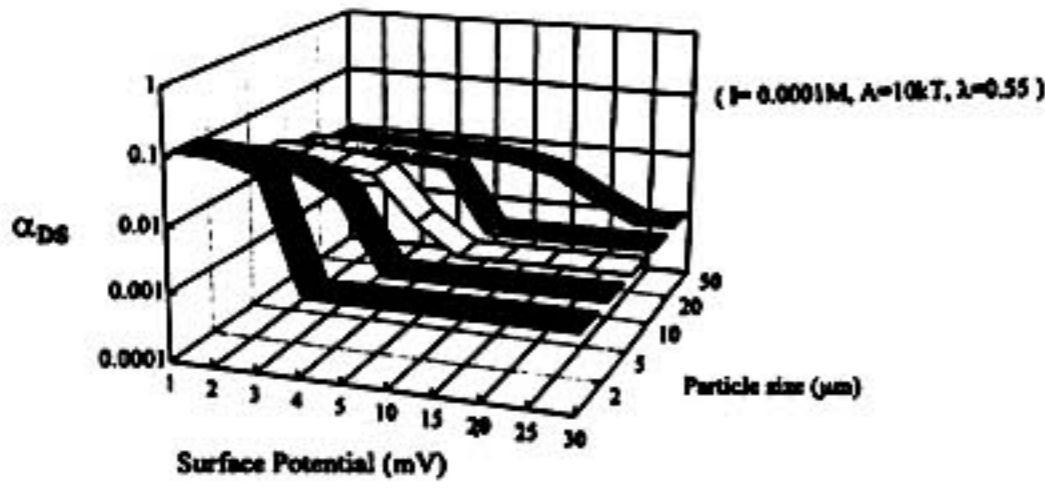


그림 8. 입자크기와 제타전위에 따른 α_{DS} 에 영향

감소한다. 전이지역의 폭은 입자크기가 증가할수록 넓어진다. 불안정화 지역과 안정화 지역의 두 지역간의 α_{DS} 값의 차이는 입자크기가 증가할수록 감소하여, 50 μ m 이상에서는 제타전위의 변화에 거의 영향을 받지 않는다. 즉, 이는 원수중의 작은 입자는 표면전하에 매우 민감하여 적은 제타전위의 변화에도 충돌활동이 활발히 발생하는 것을 나타낸다. 이것은 다음의 그림 9에도 잘 나타나 있다.

그림 9는 α_{DS} 에 대한 입자의 크기와 이온화세기의 관계를 나타낸 것으로, 입자의 크기가 증가할수록 이온화세기의 영향도 적어지는 것을 나타내고 있다. 또한 이온화세기의 영향은 입자의 크기가 큰 것보다는 작은 것에 많은 영향을 미친다.

그림 10은 입자크기에 따른 Hamaker값의 변화가 α_{DS} 에 미치는 영향으로서, 불안정화 상태에서 α_{DS} 에 많은 영향을 주었던 Hamaker값이 안정화 상태시, 어느 정도 충돌에 영향을 미치는 가를 나타낸 그림이다. Hamaker값이 클수록 α_{DS} 값도 크며, Hamaker값이 작으면 α_{DS} 값도 작아지지만 그 영향은 Hamaker값의 변화에 따라 크게 차이가 없음을 알 수 있다. 이는 불안정화시에 크게 영향을 미쳤던 것과는 상이한 결과이다.

그림 11은 제타전위에 따른 입자의 크기비(λ)가 α_{DS} 에 미치는 영향을 나타낸 것으로, 이것 역시 불안정화 상태시 α_{DS} 에 많은 영향을 주었던 변수였으나, 안정화 상태시에서는 충돌 효율에 거의 영향을 미치지 못하였다. λ 가 1에 근접할수록 α_{DS} 는 더 크고, 0에 가까울수록 작

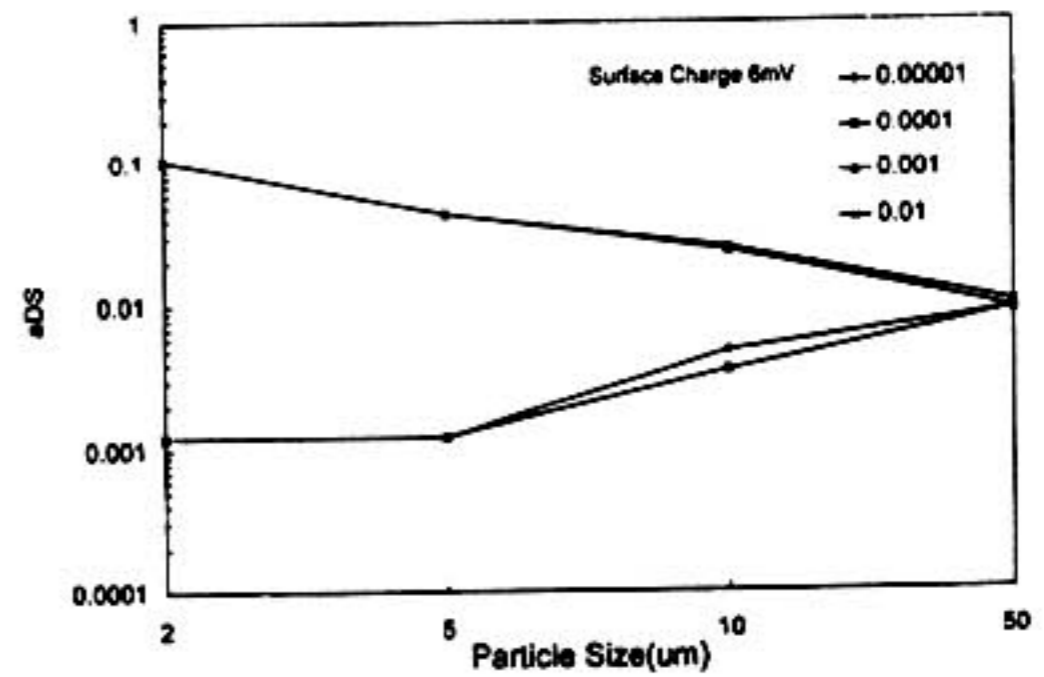


그림 9. 입자크기와 이온화세기에 따른 α_{DS} 에 영향

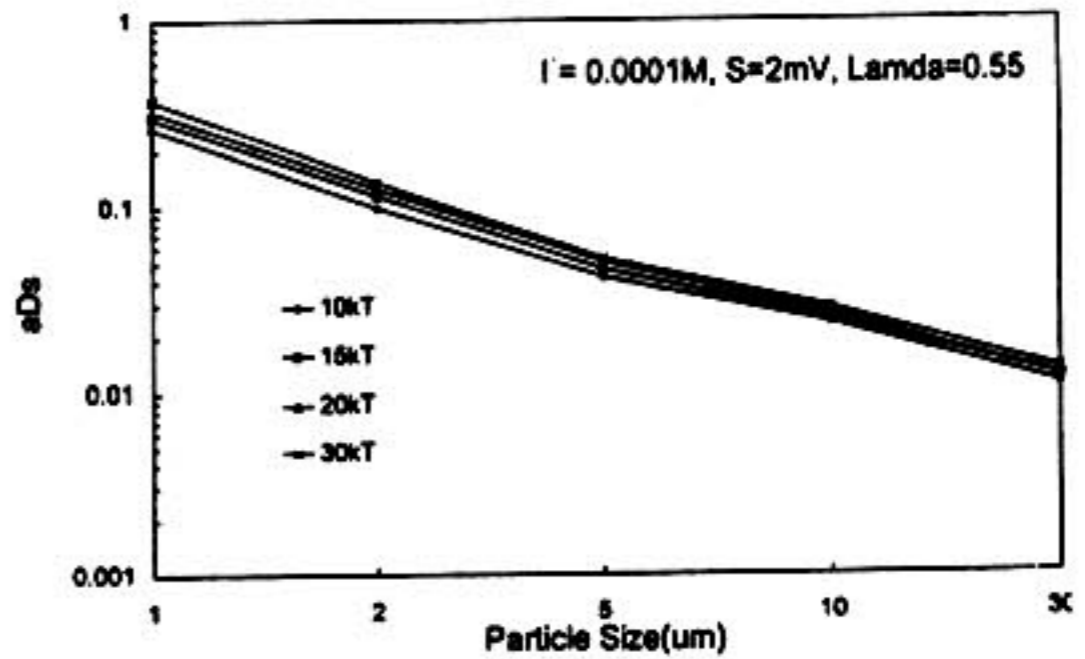


그림 10. Hamaker수에 따른 α_{DS} 에 영향

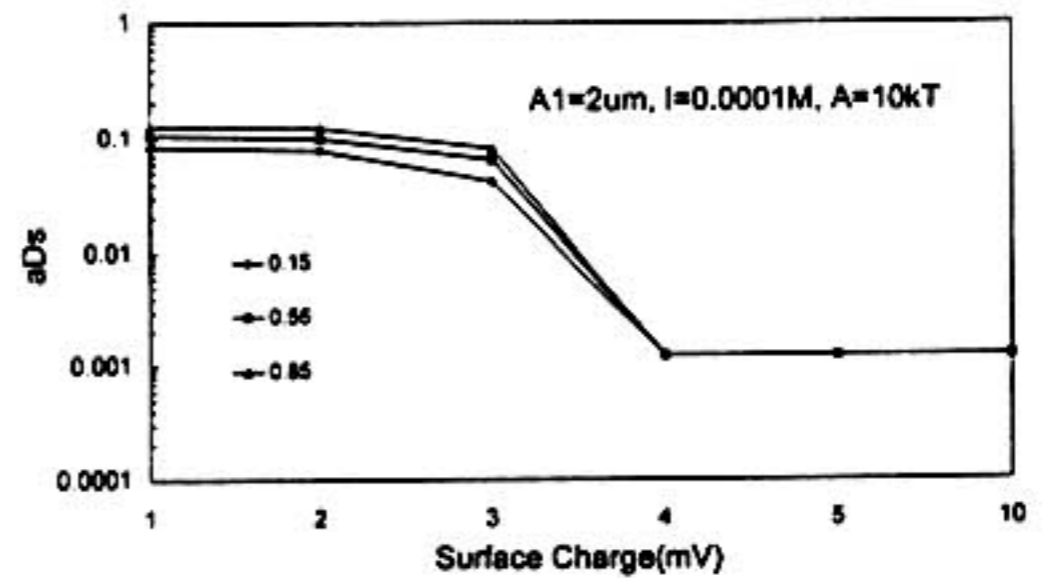


그림 11. 입자의 크기비(λ)에 따른 α_{DS} 에 영향

아진다. 전체적으로 α_{DS} 값은 미소하게 변화되므로, 결정적인 변수로 작용하지는 않음을 나타내고 있다.

5. 결 론

물 속에서 침강하는 두 개의 입자간의 충돌 가능성은 충돌효율계수(α_{DS})를 써서 나타낼 수 있다. 부유입자의 안정화 상태에서 두 개의 입자간의 상대체적을 해석하기 위하여 수리동력학과 입자간의 작용력을 고려하였다. 입자간 정전기적 반발력은 제타전위와 이온화세기에 따라서 변화하는데, 이에 따른 α_{DS} 는 불안정화 지역, 안정화 지역 그리고 전이지역 등 3개 지역으로 분할된다. 전이지역은 입자의 크기가 커짐에 따라 점차 넓은 지역으로 확대된다. α_{DS} 는 이온화세기가 증가할수록 증가하고, 제타전위가 감소할수록 증가하며, 입자의 크기가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내며, Hamaker값이나 입자의 크기 비는 거의 영향을 미치지 못한다. 이러한 연구결과를 이용하면 강하구에서 점토입자가 퇴적되는 현상이나 수처리공정에서 응집제를 넣어 입자의 전하를 중화시키면 응집이 잘 이루어지는 현상들을 정량적으로 잘 설명할 수 있다. 이러한 결과를 응집침전 모델링에 이용하면 자연수계내에서 부유물의 거동을 더욱 현실에 가깝게 예측할 수 있으며, 수처리공정에서 최적의 효율이 얻어질 수 있도록 인위적인 공정조절 방안을 강구할 수 있다.

참고문헌

1. Jeffrey, D. J. and Onishi, Y. (1984). Calculation of the resistance and mobility functions for two unequal rigid spheres in low Reynolds number flow. *Jour. Fluid Mech.*, 139, 261-290.
2. Han, M. Y. and Lawler, D. F. (1991). Interactions of two settling spheres: settling rates and collision efficiencies. *Jour. Hydraulic Engineering-ASCE*, 117, 10, 1269-1289.
3. Han, M. Y. and Lawler, D. F. (1992). The (relative) insignificance of G in flocculation. *Jour. AWWA*, 79, 10, 79-91.
4. Valioulis, I. A. and List, E. J. (1984). Collision efficiencies of diffusing spherical particles: hydrodynamic, van der Waals and electrostatic forces. *Journal of Colloid & Interface Science*, 20, 1-20.
5. Han, M. Y., Lee, H. K., Lawler, D. F. and Choi, S. I. (1996). Collision efficiency factor in Brownian coagulation (α_{BR}) including hydrodynamics and interparticle forces. *Proceedings of IAWQ/IWSA Joint Specialist Group on Particle Separation 4th International Conference, Jerusalem*, 45-51.
6. Han, M. Y., Lawler, D. F., and Park, C. H. (1994). A dimensionless parameter Ng for describing the collision efficiency in differential sedimentation. *Proceedings of The International Conference and Exhibition on Water and Wastewater (ICEWW' 94), Beijing*, 89-95.
7. 독고석 (1995) "속도차침전에 있어서 충돌효율계수에 관한 연구", 서울대학교 대학원 도시공학과
8. Han, M. Y., Seok, D. K., and Park, C. H. (1997). Collision efficiency factor in Differential Sedimentation (α_{DS}) including hydrodynamics and interparticle forces. *Proceedings of IAWQ' 97 Asian Regional Conference, Seoul*, 1241-1248.
9. Okada K. and Y. Akagi, (1990). "Analysis of Particle Trajectories of Small Particles in Flotation When the Particles and Bubbles are Both Charged", *Can. J. Chem. Eng.* 68, 614-621.