

부상공정에서 금속이온의 기포 표면 전위 특성 및 반응효율

The Reaction Efficiency and Surface Characteristics for Metallic Ions in Air Flotation Process

한무영^{1,*} · 독고석² · 김영환³

Han, Moo-Young^{1,*} · Dockko, Seok² · Kim, Young-Hwan³

1 서울대학교 지구환경시스템 공학부

2 우석대학교 환경신소재 공학부

3 UNEP-SNU 빗물연구센터

(2003년 10월 30일 접수; 2004년 1월 29일 최종수정논문채택)

Abstract

Flotation processes involve the use of very small bubbles (micro-bubbles) to separate particles from water. The process has become a good alternative to sedimentation, especially where the particles are small or of low density. Although the flotation process commences with a collision between particles and bubbles, most research has been focused only on the characteristics of the particles. In this paper, recent theoretical and experimental research on the characteristics of bubbles is summarized. The effect on the collision efficiency of the size and charge of bubbles is calculated through trajectory analysis. The size and charge of bubbles are measured under different conditions and the ramifications of the results are discussed. The results may lead to a better understanding and optimization of the existing process. In particular, we discuss an idea that a new advanced flotation process might be possible by the modification of the characteristics of the bubble alone or of both bubble and particle.

Key words: Bubble size, bubble charge, DAF, electroflotation, flotation, trajectory analysis

주제어: 미세기포크기, 기포전하, 용존공기부상법, 전해부상, 부상, 궤적분석

1. 서론

부상공정은 조류 등과 같은 부유성 물질을 고액분리를 시키는 데 효과적인 공정이다. 용존공기부상공

정(DAF)은 가장 널리 사용되는 부상공정으로서, 이외에도 전해질 속에서 전극을 이용한 전해부상(Electroflotation, EF) 등의 방법이 있다. 이러한 DAF 방법은 현장에서 이미 오래 전부터 사용되어 온 전통적인 방법임에도 불구하고, 이론적으로 규명할 것이

*Corresponding author Tel.: +82-2-880-8915 Fax: +82-2-880-1642 Email : myhan@snu.ac.kr (Han, M.Y.)

아직 많이 남겨져 있다.

부상공정은 기포와 입자간의 상호작용에 기초한 것으로, 이러한 입자와 기포의 특성은 처리효율에 직접적으로 영향을 미친다. 그러나 이제까지의 연구가 대부분 입자를 둘러싼 전처리 공정에 초점이 맞추어져 왔으며, 이론적 연구도 유체해석에 치우쳐져 있었다.

본 연구에서는 미세기포의 크기를 정확하게 측정하려는 시도가 있었고 미세기포 주변의 제타전위를 측정한 결과를 기술하였다. 또한 기포크기와 전하량 측정법과 부상공정의 운전 및 제어방법에 관하여 설명하였다. 이를 통하여 미세기포와 플록의 특성 혹은 미세기포의 특성을 변화시킴으로서 반응 전체에 미치는 DAF 공정을 개선하려고 시도하였다.

2. 이론적 모델을 통한 효율분석

2.1. 모델링 가정과 변수

상승하는 미세기포와 침강하는 플록입자의 움직임은 수중의 수리동력학적인 힘과 van der Waals 인력 및 상호간 반발력을 고려한 식으로 표현된다. 이러한 연구논문은 이미 발표된 바 있으며(Han등, 2002), 본 논문에서는 충돌효율계수(Collision efficiency factor α_{bp})를 플록과 미세기포간의 근거리장과 원거리장으로 구분하여 궤적분석방식으로 계산한 결과가 나타나 있다. 특히 미세기포의 특성과 예민도 분석, 반응에 미치는 영향 및 활용에 대한 결과를 기술하였다.

궤적분석에 사용된 변수는 아래의 Table 1에 나타나 있다. 입자의 크기와 밀도는 처리장내 혹은 자연수계에서 실제 존재하는 값을 사용하였다. 그리고 입자와 기포의 제타전위는 문헌과 실측한 값을 적용하여 계산하였다.

2.2. 모델링 결과: 미세기포 크기의 영향

미세기포의 크기가 변화할 때의 충돌효율계수

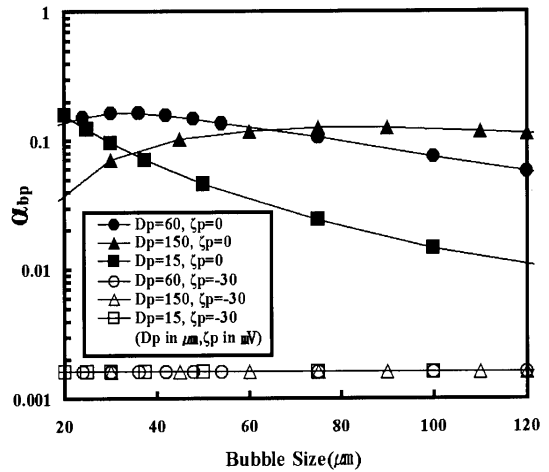


Fig. 1. α_{bp} : Effect of bubble size.

(α_{bp})가 Fig. 1에 나타나 있다. 전처리의 적정성과 효과가 DAF 과정에서도 매우 중요한 요인임을 보여주는 결과이다. 안정화 상태(stabilized condition $\zeta_p = 30mV$)에서의 충돌효율은 매우 낮으나, 불안정화상태(destabilized condition $\zeta_p = 0mV$)에서는 10~100배까지 증가하는 것을 알 수 있다. 최대의 충돌효율을 나타내는 최적의 미세기포 크기는 입자크기에 달려있다. 작은 입자일수록 작은 미세기포와 충돌효율이 높으며, 큰 입자는 큰 기포와 높다. 계산한 결과에 의하면 2:1의 비율을 지니는 것이 적정한 상태이다.

2.3. 모델링 결과: 미세기포의 제타전위

미세기포($d_p = 15\mu m, 60\mu m, 150\mu m$)의 제타전위 영향이 Fig. 2에 나타나 있다. 작은 크기의 입자($15\mu m$)는 응집이 잘 이루어지지 않은 상태를 나타내고 있으나, 큰 크기의 입자($150\mu m$)는 응집이 잘 된 상태이다.

불안정화상태($\zeta_p = 0mV$)에서 충돌효율이 예상대로 높게 나타났다. 이는 전기적으로 서로 반대 내지는 중화되어서 나타난 현상으로 해석할 수 있다. 정

Table 1. Parameters used in the calculation of α_{bp}

	Bubble		Particle		
	Size (micron)	Zeta (mV)	Size (micron)	Zeta (mV)	Density (g/cm ³)
1) Bubble size	20 ~120	-25	15, 60, 150	0, -30	1.2
2) Bubble zeta potential	60	-150 ~10			

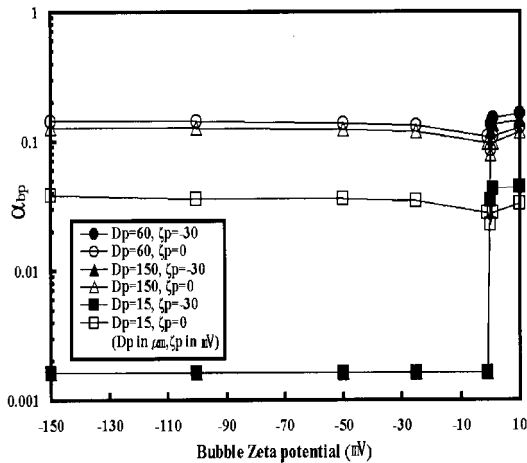


Fig. 2. α_{bp} : Effect of bubble zeta potential.

전기적 인력현상은 서로가 반대의 정전기적 성질을 지니고 있을 때 크게 작용한다. 따라서 음전하의 입자와 음전하의 기포간에는 크게 상호인력이 작용하지 않는다. 아래 그림에 의하면 60 μ m 입자의 충돌효율은 다른 크기보다 효율이 높다는 것이 나타나 있다.

안정화상태($\zeta_p = 30$ mV)에서는 미세기포의 제타전위에 따라서 급격하게 변화하는 양상을 보이고 있다. 모두 음으로 대전된 기포와 입자간의 충돌효율은 낮으나, 그 중 하나의 전하가 전도되면 급격하게 반응이 일어나는 것을 나타내고 있다. 이것은 상반된 전하간의 인력이 증가되었기 때문으로 해석할 수 있다. 특이한 사항은 제타전위가 음인 경우($\zeta_p = 10$ mV ~ 150mV)에는 그 크기와 상관없이 모두 효율이 낮다는 것이다. 이것은 수리학적 힘과 van der Waals인력에 비하여 정전기적 반발력이 매우 크게 작용하기 때문이다.

2.4 이론적 결과 고찰

DAF에서 최적 기포크기와 범위가 제시되었다고 하더라도, 실제 적용하기에 어려움이 있는 것이 사실이다. 충돌효율을 고려하더라도 어떠한 특정한 상황에서 효율이 높다고 다른 상황에서도 같은 효율을 얻을 수 있는 것은 아니다. 따라서 적합한 크기의 기포를 발생시킬 수 있는 주변 장치, 예를 들면 가압탱크와 노즐 등이 선별되어 운전되어야 한다. 여기에는 기본적으로 적합한 응집제, 최적 응집시간, 적절한 플록 크기 및 기포크기 등이 전제되어야 하는 것을 의미한

다.

미세기포의 제타전위를 제어할 수 있다면 DAF 공정에서 최대의 효율을 얻는 방법을 제시할 수 있다. 이제까지 DAF 공정의 설계와 운전에서 전처리가 매우 중요하다고 알려져 왔다. 그러나 만일 미세기포의 제타전위를 변화시킬 수 있다면, 과도한 전처리 과정은 크게 단순화시킬 수 있을 것이다. 다음의 연구 방향은 이러한 기포의 전하를 변화시켜 공정을 단순화시키고자 한다.

3. 실험적 방법

3.1 미세기포의 크기 측정

빠르게 상승하는 미세기포의 크기를 측정할 수 있는 방법은 본 연구진은 개발한 바 있다(Han 등, 2002). 두 대의 입자계수기 (particle counter monitoring, PCM; Chemtrac Model PC2400 D, USA)을 사용하여 아래 Fig. 3과 같이 설치한 다음 on-line 상에서 발생하는 기포의 크기와 수를 측정할 수 있었다.

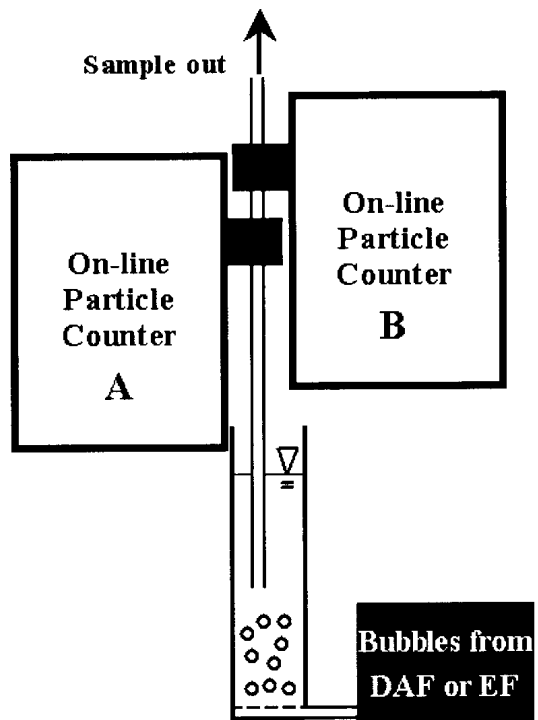
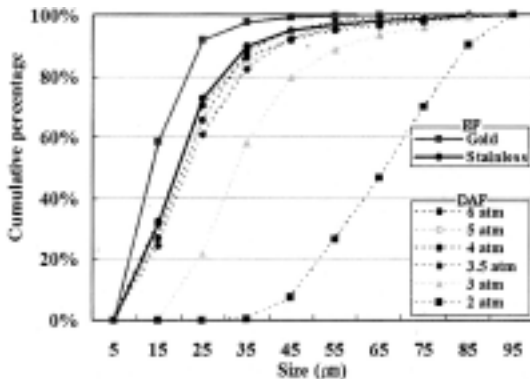


Fig. 3. Schematic of on-line particle counter.

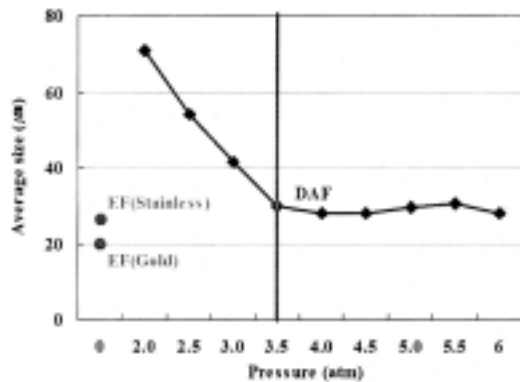
발생하는 기포의 크기 측정결과는 Fig. 4(a)에 나타나 있다. DAF에서 기포크기에 미치는 압력의 효과를 살펴보았다. Fig. 4(b)는 기포크기는 압력이 감소하면서 감소하는 것을 나타내는 결과이다. 압력변화가 크기에 미치는 한계압력은 3.5기압이다. 그 이하로 감소되면 기포의 크기가 감소하였다. 이러한 PCM을 이용한 기포의 크기 측정방법은 이전에 사용한 화상 분석에 의한 것 보다는 시간 면에서나 정확도 면에서 유리하다.

3.2 측정 결과

실제 DAF공정을 운전하는데 있어서 탱크 압력은 일반적으로 4~6기압을 유지하고 있으나, 실험결과에 의하면 기포의 크기는 압력이 3.5이하로 저하되면 증가되는 것으로 나타나고 있다. 따라서 작은 기포를



(a) DAF시 압력에 따른 크기변화분포



(b) 전해부상시 압력변화에 따른 크기분포

Fig. 4. Bubble size distribution and average bubble size of DAF and EF.

제조하는데 3.5기압 이상으로 유지하려는 지나친 노력은 경비면에서 그다지 유리하다고 할 수 없다. 작은 기포를 만드는데 있어서 또 하나 노즐의 역할이 중요하다. 실제 현장에서 가압탱크에서 노즐까지 통과하면서 압력저하가 일부 발생되기 때문에 기포의 크기가 증가할 우려가 있으나, 이에 대한 연구는 연속되는 논문에 기술되어 있다.

3.3 미세기포의 제타전위 측정방법

수중에서 발생하는 상승하는 미세기포가 지니고 있는 제타전위를 측정하는 연구가 본 연구진에 의하여 수행된 바 있다(Dockko등, 1998). 그것은 전기적 영동장치(electrophoresis measurement EPM)를 이용한 것으로 마이크로 셀, CCD 카메라, 비디오 화상분석장치 등을 이용하여 측정하였다. 50mm(length) × 40mm(width) × 2mm(depth)의 슬라이드 그라스를 포개어 제작되었으며, 양쪽에 백금전극을 부착하여 전기장을 걸어주어 상승하는 미세기포의 전하량에 의하여 반대 전극으로 편향하도록 설계되었다. 즉, 상승하면서 반대전하가 끌어다니는 힘의 크기만큼 편향하면서 상승할 때 그때의 편향정도를 계산하여 제타전위를 산정하는 기법이다.

3.4 측정결과

초순수를 사용하여 수중의 제타전위를 측정한 결과가 아래 Fig. 5에 나타나 있다.

최대의 제타전위 값은 -25mV로서 pH 7 부근에서 측정되었다. pH 7을 중심으로 양끝으로 갈수록 0mV

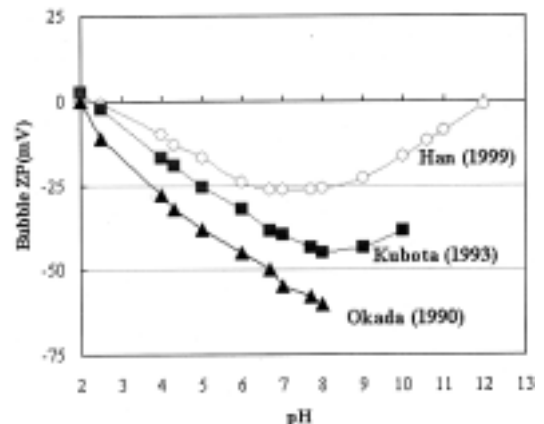


Fig. 5. Bubble zeta potential as a function of pH.

Table 2. Solution conditions for measuring the ζ -potential of bubbles

Valency of ion		Metal species	Metal conc.	pH	Background electrolyte
monovalent		Na, K	$10^{-2}M$	3~12	NaCl 0.01M
	divalent trivalent	Mg, Ca Al	$10^{-3}M$		

에 근접하는 결과를 보이고 있다. 이전에 측정된 결과와는 유사하지만 전 구간에 걸쳐서 측정된 최초의 결과라는데 의미가 있다. 측정에 주의할 점은 발생하는 미세기포가 상승하면서 등전점인 수직정지면(stationary level)을 지나도록 하면서 측정해야 신뢰할 수 있는 값을 얻을 수 있다는 것이다.

전해부상(EF)을 이용하여 발생하는 기포의 제타전위를 측정된 결과가 아래 **Table 2**에 나타나 있다. 사용한 금속은 다섯 종류로서 Na, K, Ca, Mg, Al이다. 수산화물에 대한 제타전위는 Zetaphoremeter II (Sephy, France)로 측정하였다.

제타전위 pH 곡선은 5가지의 금속물에 따라서 **Fig. 6**에 나타나 있다.

미세기포의 제타전위는 이온의 원자가에 따라서 상이하게 변화하는 것을 보이고 있다. 1가 이온인 Na와 K에서 미세기포는 전 구간에 음으로 대전되어 변화하였고, pH가 증가하면서 음의 값으로 더욱 증가하였다. 2가 이온인 Ca와 Mg는 pH 9부근에서 양으로 전환되어 최대 +30 mV로 증가하였다. 반면 Al이

온은 pH 8.2까지 양의 값을 지니고 변화하다가 그 이상에서는 갑자기 음으로 전환되었다

결과적으로 미세기포의 제타전위는 pH와 금속이온의 성질에 따라 변화한다고 할 수 있다. 금속의 수산화물이 미세기포의 표면에 흡착되어 이러한 특성을 나타낸다고 설명할 수 있다. 이러한 원리를 이용한다면 양전하를 지닌 수산화물을 미세기포 표면에 흡착시켜 양으로 하전된 미세기포를 인위적으로 제조하여 반응시킬 수 있다. 이러한 양전하를 지닌 기포를 활용하면 전처리 없이 DAF 반응을 얻을 수 있을 것으로 사료된다. 그러므로서 새로운 방식의 DAF 처리방법에 대한 한 걸음 도전이 될 것이다.

4. 결론

부상공정에서 미세기포의 기본원리를 이론적으로, 실험적으로 연구하였다. 부상에서 충돌이론 모델을 이용하여 미세기포의 크기와 입자의 크기영향, 제타전위의 영향 등을 살펴보았다. DAF공정에서 압력에 따른 기포의 크기는 비직선적으로 변화하며, 3.5기압 이하에서는 기포의 크기가 증가하는 경향을 보이고 있다.

발생하는 미세기포는 전기영동법을 사용하여 제타전위를 측정할 수 있었으며, 모든 pH영역에서 측정이 가능했다. EF를 이용한 기포의 제타전위 측정에서 금속이온의 특성이 미세기포의 전하를 결정하는 주요한 원인임을 밝혀내었으며, 이를 활용하면 양전하의 수산화물을 미세기포의 표면에 흡착시켜, 양전하를 지닌 미세기포의 발생도 가능할 것이다.

참고문헌

Dockko, S., Han, M. Y., Park, C. H. (1998) Measuring

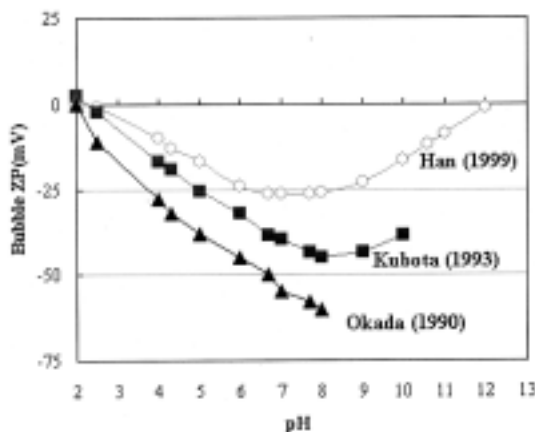


Fig. 6. Zeta potential of bubbles dosing with metal ions.

- Zetapotential of Microbubbles in DAF, *J. of Korean Society of Water and Wastewater*, **12**(4), pp. 53-58.
- Han M.Y. and Dockko S. (1999) Zeta potential measurement of bubbles in DAF process and its effect on the removal efficiency, *Water Supply: the review journal of the international water supply association*, **17**(34), pp. 177-182.
- Han, M. Y., (2002) "Modeling of DAF: the effect of particle and bubble characteristics", *AQUA*, **51**(1), pp. 27-34.
- Han M.Y., Park Y.H. and Yu T.J. (2002) Development of new method of measuring bubble size, *Wat. Sci. & Tech.: Water Supply*, **2**(2), pp. 77-83.
- Kubota K., Jameson G.J. (1993) A study of the electrophoretic mobility of a very small inert gas bubble suspended in aqueous inorganic electrolytic and cationic surfactant solutions, *J. of Chemical Eng. of Japan*, **26**(1).
- Okada, K., Akagi, Y., Kogure M. and Yoshioka, N. (1990) Analysis of particle trajectories of small particles in flotation when the particles and bubbles are both charged. *The Canadian Journal of Chemical Eng.*, **68**, pp. 614-621.