

수중 탄산칼슘 입자의 전기적 거동에 미치는 무기염류의 영향

오세진 · 최은진 · 김동수[†]

이화여자대학교 환경학과

The Effect of Inorganic Electrolyte on the Electrokinetic Features of Calcium Carbonate Particles in Aqueous Environment

Se-Jin O · Eun-Jin Choi · Dong-Su Kim[†]

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University
(Received 15 September 2009, Revised 4 December 2009, Accepted 14 December 2009)

Abstract

The electrokinetic potential of CaCO_3 , which takes an important part in aquatic system, has been measured and the variation of total energy between CaCO_3 particles with the distance of particles was estimated based on DLVO theory. The electrokinetic potential of particles was observed to increase to positive direction as the charge valence of cations which was added to suspension was increased. Also, the total interaction energy between particles was estimated to be more negative as the charge valence of cation was higher and its concentrations was raised. When a mixture of cations with different charge valences was added, the influence of cation with a higher charge valence was more significant on the total interaction energy between particles. When anion was added to the suspension of CaCO_3 , the total energy estimated by DLVO theory was examined to move to positive direction and the electrokinetic potential of particles became more negative. Likewise cations, the effect of anions on the electrokinetic potential of particles and total interaction energy between them was observed to be proportional to their charge valence and the influence of the mixture of anions with different charge valence became more remarkable as the mixing ratio of the anion with a higher charge valence was increased.

keywords : Calcium carbonate, DLVO theory, Electrokinetic feature, Inorganic electrolyte

1. 서론

수중에서 입자물질의 거동은 수중환경의 특성을 규정하는데 있어 중요한 역할을 한다. 즉, 입자물질이 안정한 상태의 콜로이드 상으로 존재하는 경우에는 수중에 존재하는 용해성 유기 및 무기물질이 흡착하여 그 농도에 영향을 미치게 되며, 이와는 반대로 외부의 요인에 의해 입자들이 불안정한 상태로 전환되면 침전성 물질을 형성하며 국부적으로 혐기성 분위기를 조성함으로써 수중에서 진행되는 여러 형태의 반응에 영향을 주게 된다. 또한, 이의 결과로 수질이 변화하게 됨으로써 수중생태계에도 변화를 초래할 수 있는 요인으로 작용할 수 있다. 이러한 입자물질들 가운데 자연계에서 가장 중요한 의미를 지니는 것으로 CaCO_3 을 고려할 수 있다(Keller and Luner, 2000). 즉, 탄산칼슘은 수중에 존재하는 Ca^{2+} 이온이 CO_2 의 용해에 의해 형성되는 Carbonate Species들과 반응하여 형성될 수 있는 고형물질로서 반응의 조건에 따라 미립상태의 콜로이드성 물질이 생성될 수 있다(Cheng et al., 2004). 또한, 탄산칼슘은 물의 Alkalinity에 영향을 미쳐 이의 완충능력을 변화시킴으로써

수중 생태계의 유지에 영향을 줄뿐 아니라 정도에도 관계한다. 그리고, 물의 Biomass Productivity에도 영향을 주어 수질의 특성이 결정되는데 있어 중요한 역할을 한다(Alimi et al., 2009; Bob and Walker, 2001; Chibowski et al., 2003).

수중에서 입자성 물질의 거동에 영향을 미치는 에너지적 요인은 크게 두 가지 형태로 구분할 수 있다. 입자성 물질들 간의 끌어당기는 힘은 근본적으로 Dispersive Force에 의해 결정되며, 입자들 간의 반발하는 힘은 주로 입자표면의 전기적 요인에 의해 결정된다. 이러한 두 힘이 종합적으로 작용하여 총 에너지가 양의 값을 가지면 전체적으로 입자들이 반발을 하게 되며, 이와는 반대로 음일 경우에는 인력이 척력보다 커져서 입자들이 궁극적으로 응집하게 될 것으로 예상할 수 있다(정세웅 등, 2008; Liang et al., 2007). 따라서, 입자의 거동에 영향을 미치는 이러한 힘들을 고려하여 수중에서 존재하는 입자들이 어떠한 거동을 보일 것인지 예측할 수 있으며 이에 의거하여 수중 생태계의 특성을 파악할 수 있을 것으로 사료된다.

수중 입자들 가운데 환경적으로 큰 의미를 가지는 탄산칼슘 입자의 거동을 에너지적으로 해석하는 것은 중요하다고 판단된다. 특히, 폐수처리 시설의 운영에 있어 입자성 물질의 존재는 응집제의 양 및 폐수체류시간, 처리과정 후 형성되는 슬러지의 특성에도 영향을 미치므로 이에 대한

[†] To whom correspondence should be addressed.

Dongsu@ewha.ac.kr

연구는 중요하다고 판단되는 바, 다양한 무기염류를 탄산칼슘 분산체에 첨가시켜 콜로이드 상에서 흡착과 관련해 중요한 역할을 하는 Electrokinetic Potential을 측정하여 이들의 상호작용에 의한 Potential의 변화를 살펴보고(Kosmulski et al., 2003; Moulin and Roques, 2003), 실험의 결과를 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO)이론에 적용하여 각 이온에 따른 Interaction Energy 변화 양상을 비교 분석해보고자 하였다. 또한 단일한 이온 뿐 아니라 각 이온을 일정한 비율로 혼합시켜 봄으로써 탄산칼슘 입자의 안정성에 미치는 영향을 고찰해 보기로 하였다.

2. 연구방법

2.1. 탄산칼슘 현탁액 제조

입자물질로서 수질에 영향을 미치는 탄산칼슘의 화학적 거동의 변화를 살펴보기 위해 특정 조건으로 CaCO₃을 포함한 분산체를 제조하여 실험해 보기로 하였다. 문헌에서 일반적으로 제시되는 CaCO₃의 입자 사이즈는 1.0 μm으로 알려져 있다(Feng et al., 2007). CaCO₃(Duksan Chemical Co. > 99.9% pure)와 1차 증류수를 이용, 1차 증류수 100 mL 당 CaCO₃ 0.5 g을 기준으로 상온에서 1시간 이상 교반시켜 현탁액을 제조하였다.

2.2. 이온 염류의 선택 및 적용

단일 이온이 탄산칼슘 분산체에 미치는 영향을 알아보고자 양이온성 무기염류로 1가는 Lithium Chloride(LiCl, Duksan Chemical Co.)를, 2가 염류에는 Calcium Chloride (CaCl₂), 그리고 3가에는 Aluminum Chloride(AlCl₃, > 99.99%)를 선택하였다. 음이온성 무기염류는 Potassium Nitrate(KNO₃), Potassium Sulfate(K₂SO₄), 그리고 Potassium Phosphate(K₃PO₄)를 각각 1가, 2가 그리고 3가로 선택하였다. 실험에 사용된 모든 무기염류는 순도가 99.99% 이상인 시약을 사용하였다.

2.2.1. 단일인자의 영향

전하를 띠는 각각의 무기염류들의 단일인자 종류 별 입자의 거동 상태를 관찰하기 위해 위에 언급한 세 종류의 양이온성 무기염류들을 제조하였다. 우선 각 이온들의 1 M을 1차 증류수를 이용하여 제조한 후 10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M, 10⁻⁴ M 농도로 희석시켰다. 음이온성 무기염류도 위와 같은 방법으로 1 M 용액을 조제한 후에 희석하여 10⁻¹ M, 10⁻² M, 10⁻³ M, 10⁻⁴ M을 만들었다. 이 때 모든 용액은 상온에서 조제하였다. 각 샘플은 100 mL씩 주입한 CaCO₃ 현탁액에 1 mL씩 첨가시켜 15분간 Shaking Incubator (Chang-shin Scientific co. C.SK.6)에 200 rpm 속도로 Stirring시킨 후 정지시켰다.

2.2.2. 혼합 이온염류의 영향

각각의 이온염류가 탄산칼슘 분산체의 안정도에 미치는 복합적인 영향을 파악하고자 단일인자에서 사용한 염류를

일정한 농도 비율로 혼합시켜 적용해 보기로 하였다. 양이온의 경우, Li⁺와 Ca²⁺에 해당하는 LiCl와 CaCl₂을 합한 총 농도가 10⁻¹ M에서 10⁻⁴ M이 되도록 조제하되 각 농도에 대해 두 물질이 농도비가 1:0.5, 1:1, 1:2, 그리고 1:3이 되도록 하였다. 음이온의 경우 역시 단일인자에서 사용한 1가와 2가 염류인 KNO₃와 K₂SO₄를 동일한 비율로 만들어 각 농도에 맞게 제조하였다. 각 시료는 1 mL씩 100 mL CaCO₃ 분산체에 첨가시킨 후 200 rpm으로 Shaking Incubator (Chang-shin Scientific co. C.SK.6)에서 15분간 교반시켰다.

2.3. 분석방법

본 연구에서는 양이온으로는 Li⁺, Ca²⁺와 Al³⁺를, 음이온으로는 NO₃⁻, SO₄²⁻ 그리고 PO₄³⁻의 농도에 따른 Electrokinetic Potential의 변화는 물론, 이온 간 비율을 조절하여 전기영동 측정기기(Zeta Meter Inc., Model 3.0+)로 Potential을 측정하였다. 결과에 나타난 값은 샘플 당 총 20개의 Potential을 측정해 평균을 구한 것이다.

또한 이온염류를 혼합한 CaCO₃ 현탁액의 에너지 변화 양상을 해석해 보기 위해 측정된 각 샘플의 Electrokinetic Potential을 DLVO이론에 적용하여 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무기 이온 염류에 따른 Electrokinetic potential의 변화

실험에 적용할 무기염류를 선택할 때 염두해야 할 중요한 인자로는 용액 내에서의 수화력과 Swamping Effect, Complexing, 안정성 등이 있다(신성혜와 김동수, 2002). 이를 바탕으로 본 실험에서는 양이온으로는 Li⁺, Ca²⁺ 그리고 Al³⁺를 선택하였으며 음이온으로는 NO₃⁻, SO₄²⁻와 PO₄³⁻로 결정하였다. 결정된 이온에 따라 실험에서는 양이온의 경우 Chloride 염류인 LiCl, CaCl₂와 AlCl₃을 사용하였으며 음이온은 수중에서 안정한 이온인 K⁺를 포함한 KNO₃, K₂SO₄와 K₃PO₄를 선택하였다. 다음은 위의 이온염류들의 Electrokinetic Potential을 측정된 결과이다.

Fig. 1은 양이온의 농도에 따른 Electrokinetic Potential 값을 나타낸 것이다. 결과에 따르면, 전체적인 Electrokinetic Potential이 이온염류의 Charge Valence가 클수록 양의 방향으로 증가하는 것으로 나타났다. 또한, 측정된 Potential값은 농도가 전해질수록 양의 방향으로 증가하였다. 그러나 10⁻² M 이상의 농도에서는 유사한 Potential 값이 유지되었다. 이온의 Charge Valence가 +1에서 +3으로 증가할수록 Potential의 값이 양의 방향으로 증가하는 이유는 +3가인 Al³⁺이온이 CaCO₃입자에 미치는 영향력이 Li⁺보다 크기 때문이라고 사료된다. 양이온의 Charge Valence에 따른 Potential의 경향은 Physisorption과 Chemisorption개념을 이용해서 설명할 수 있다. Ca²⁺의 경우 CaCO₃ 분산체에 존재하는 Ca²⁺에 의해 Chemisorption이 일어날 것이라고 예측할 수 있다. Ca²⁺는 우선적으로 Physisorption이 나타난 후 점차적으로 탄산

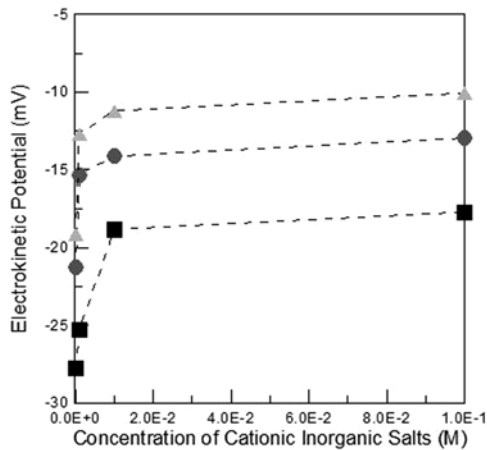


Fig. 1. Change of electrokinetic potential of CaCO_3 particles according to various cationic inorganic salts (■ = LiCl , ● = CaCl_2 , ▲ = AlCl_3).

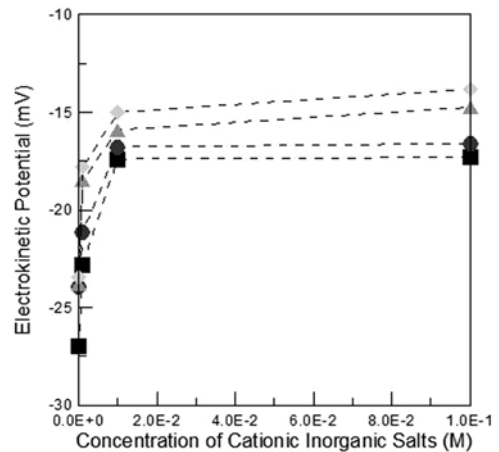


Fig. 2. Change of electrokinetic potential of CaCO_3 particles with different ratio of LiCl and CaCl_2 (■ = 1:05, ● = 1:1, ▲ = 1:2, ◆ = 1:3).

칼슘 분산체와의 화학적 반응이 일어나면서 Chemisorption이 발생했을 것이라고 사료된다. 이 때, Chemisorption의 속도는 활성화 에너지에 의해서 결정된다. 2가 이온과 달리 Li^+ 나 Al^{3+} 의 경우, Physisorption은 일어났으나 Chemisorption이 나타났는지 여부를 확인할 수 없다. 그러나 두 이온의 Electrokinetic Potential의 경향이 Ca^{2+} 의 결과와 유사하게 나타난 것으로 보아 Physisorption 역시 Potential의 결과에 영향을 미치는 것으로 판단되었다(Adamson, 1967). 또한 농도의 증가에 따른 Potential의 값이 0에 가까워져 증가하는 것은 더 많은 양의 이온염류들이 탄산칼슘 입자와 반응하기 때문이다. 그러나 탄산칼슘 분산매가 부족하기 때문에 일정 농도 이상에서는 거의 유사한 Potential값이 유지된다고 판단된다.

양이온성 무기염류인 LiCl 와 CaCl_2 를 일정한 농도비로 혼합시켜 Electrokinetic Potential을 측정해 보았다(Fig. 2). 혼합인자들은 양이온을 단일하게 측정했을 때와 마찬가지로 농도가 증가하면서 Potential 역시 양의 방향으로 증가하였다. 그러나 10^{-2} M 이상의 농도에서는 Electrokinetic Potential값이 큰 변화없이 거의 일정한 값을 나타냈다. 또한 혼합인자의 조건에서 1:05에서 1:3이 될수록, 즉 상대적인 CaCl_2 의 양이 증가할수록, 양의 방향으로 증가하였다. 그러나 모든 농도 조건의 결과는 LiCl 만 측정했을 때의 Potential보다는 크고 CaCl_2 를 단일인자로 측정했을 때의 값보다는 작았다. 농도의 증가함에 따른 Potential의 양의 방향으로 증가는 탄산칼슘 입자와 반응하는 이온이 상대적으로 많아지기 때문이라고 사료된다. 그렇지만 이온의 농도가 일정 이상이 되면 이온과 반응할 수 있는 입자의 수에 제한이 생기기 때문에 그 농도 이상에서의 Potential 값이 유사하게 나타나는 것으로 판단된다. 조건에 따른 Potential의 경향을 살펴본 결과, LiCl 와 CaCl_2 가 동시에 존재할 때 서로 탄산칼슘 입자와 반응하려는 경향을 나타낸다. 따라서 LiCl 이 차지하는 비율이 CaCl_2 보다 높을 때에는 CaCO_3 입자와 반응하는 Li^+ 가 많아져 다른 결과에 비해 상대적으로 큰 음의 Potential을 가지며 Ca^{2+} 이 더 많이 존재하게 되면

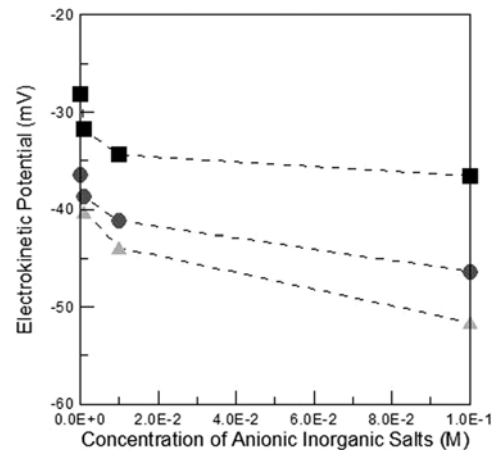


Fig. 3. Change of electrokinetic potential of CaCO_3 particles according to various anionic inorganic salts (■ = KNO_3 , ● = K_2SO_4 , ▲ = K_3PO_4).

양의 방향으로 증가된 값을 나타내는 것으로 판단된다. 혼합인자의 조건과 상관없이 +1가 이온과 +2가 이온이 혼합된 상태이므로 모든 결과가 단일하게 Li^+ 만 현탁액에 첨가한 경우와 Ca^{2+} 만 혼합시킨 결과 범위 사이에 나타나게 된 것이라 판단된다.

Fig. 3은 음이온을 단일하게 적용했을 때의 Potential양상을 파악하기 위해 KNO_3 , K_2SO_4 와 K_3PO_4 를 첨가한 탄산칼슘 현탁액의 Electrokinetic Potential을 측정된 결과이다. 10^{-4} M일 때의 Potential은 10^{-4} M의 각 양이온을 측정했을 때와 별 차이가 없었다. 그러나 농도가 더해지면서 점차 음의 방향으로 증가했다. 또한 이온의 Charge Valence가 증가할수록, 즉 NO_3^- , SO_4^{2-} 그리고 PO_4^{3-} 의 순서대로 동일한 농도에서 더 큰 음의 값을 가졌다. 이러한 경향은 양이온과 혼합시켰을 때와 유사한 원리로 설명될 수 있다. 즉, 농도가 증가하면서 탄산칼슘과 반응하는 음이온의 수가 증가하기 때문에 더 큰 음의 Potential 값을 나타내는 것이라 사료된다. 또한 동일한 농도 조건 하에 Charge Valence에 따라 다른 Electrokinetic Potential값을 가지는 이유는 일정

한 양의 이온이 탄산칼슘 입자와 반응하더라도 이온의 Charge Valence가 가장 큰 PO₄³⁻을 혼합시킨 경우에 가장 큰 음의 Potential을 나타낼 것이며 SO₄²⁻, NO₃⁻순서로 Charge Valence가 점차 감소하기 때문에, 이로서 점차적으로 양의 방향으로 증가하는 Potential이 측정된다고 판단된다.

-1가 무기염류인 KNO₃와 -2가 염류인 K₂SO₄를 일정한 농도 비율로 혼합하여 적용시킨 Electrokinetic Potential값의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 각 음이온을 단일하게 측정된 결과와 마찬가지로 농도가 10⁻⁴ M에서 10⁻¹ M로 진행될수록 Potential이 음의 방향으로 증가하였는데 이는 농도의 증가에 따라 CaCO₃입자와 반응하는 이온의 수 역시 증가하면서 이온의 Charge Valence가 Potential값에 반영되기 때문이라고 사료된다. 또한 NO₃⁻와 SO₄²⁻을 혼합시킨 모든 인자들은 동일한 농도에서 단일하게 질산이온의 Electrokinetic Potential보다는 더 음의 값을 가지며 황산이온보다는 양에 가까운 결과를 나타냈다. 이는 SO₄²⁻이온의 비율이 낮은 1:0.5에서는 NO₃⁻의 상대적인 영향력이 더 커 Potential의 값이 작게 나타나지만 1:1에서 1:2, 1:3을 거치면서 점차적으로 K₂SO₄의 비율이 높아져 SO₄²⁻의 영향력이 증가하게 되고 이에 Potential값이 음의 방향으로 증가하게 됨을 파악할 수 있다.

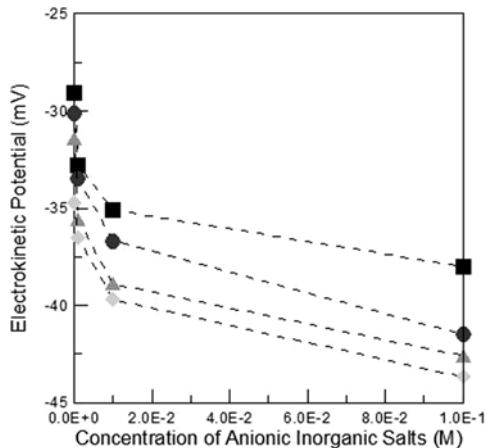


Fig. 4. Change of electrokinetic potential of CaCO₃ particles with different ratio of KNO₃ and K₂SO₄ (■ = 1:05, ● = 1:1, ▲ = 1:2, ◆ = 1:3).

3.2. 이온염류 단일인자 적용에 따른 변화양상

Fig. 1과 Fig. 3에 나타난 양이온과 음이온을 포함한 탄산칼슘 분산체의 Electrokinetic Potential 결과를 바탕으로 입자의 안정성을 결정하는 DLVO 이론을 적용해 VT(Total Interaction Energy)값을 검토해 보았다(Liang et al., 2007).

$$V_T = V_A + V_R \tag{1}$$

$$V_A = -Aa / 12H \tag{2}$$

$$V_R = B\epsilon k^2 T^2 a^2 \gamma^2 \exp(-\kappa H) / Z^2 \tag{3}$$

$$\gamma = \{ \exp(Ze\psi_\delta / 2kT) - 1 \} / \{ \exp(Ze\psi_\delta / 2kT) + 1 \} \tag{4}$$

DLVO이론은 반대 전하를 띠는 이온들을 포함하고 있는 이중층에 의한 van der Waals Attraction과 Electrostatic Repulsion이 미치는 영향을 포함시켜 식으로 표현한 것으로 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다(Liang et al., 2007). 즉, V_T (Total Interaction Energy)는 인력을 나타내는 V_A와 Interaction Force를 나타내는 V_R의 합이다. 식 (2)에서의 A는 Hamaker Constant로 상수값이 커질수록 입자간 인력이 커짐을 의미하며, 본 연구에서는 CaCO₃ 분산체에 적합한 (3.6±0.8)×10⁻²¹ J을 적용하였다(Adamson and Gast, 1997; Hiemenz, 1977; Oshimaa et al., 1982). 또한 입자의 반지름을 나타내는 a는 문헌을 통해 찾아낸 CaCO₃의 반지름인 1.0 μm 값을 대입하였으며(Feng et al., 2007), H는 입자들 간의 거리를 나타낸다. 식 (3)에서의 B는 상수로 3.93×10³⁹이며 유전상수를 나타내는 ε는 25°C의 물에 적합한 값인 78.36을 사용하였다. 또한 κ는 볼츠만 상수(=1.37×10⁻²³ J/K)이고, Z는 실험에 사용한 무기염류의 전하를 나타내며, κ는 전해질의 농도로 이온염류의 농도 값을 적용하였다. 마지막으로 식 (3)에 언급되어있는 γ는 다음 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다(Shaw, 1992). 이 식에서의 e는 Electron의 charge(=96500c/(6×10²³))값을, ψ_δ은 현탁액의 안정성을 나타내는 Stern Potential으로 실험에서 측정한 Electrokinetic Potential값을 대신 사용하였다(Adamson and Gast, 1997).

Fig. 5는 Electrokinetic Potential을 측정한 1가에서 3가 양이온, 즉, Li⁺, Ca²⁺ 그리고 Al³⁺의 결과를 DLVO 이론에 적용해 나타낸 Interaction Energy 값이다. 각 이온에 대해 0 nm에서 50 nm까지의 양상을 살펴본 결과 동일한 이온에서 농도 별 차이가 두드러지게 나타나지 않아 (b), (d)와 (f)에서는 그 범위를 40 nm에서 50 nm로 좁혀 농도에 따른 Interaction Energy를 구분해보았다. 양이온성 무기염류의 경우, +1가인 LiCl에서 CaCl₂, AlCl₃의 순서로, 즉 이온의 Charge Valence가 증가할수록 동일한 입자 간 거리에서의 10⁻⁴ M에서 10⁻¹ M까지의 최소와 최대 Energy폭이 축소되는 것이 확인되었다. 또한, 이온에 따른 에너지 값의 차이는 농도가 진행되면서 점차적으로 감소하다가 실험에서 적용한 가장 진한 농도인 10⁻¹ M에서는 거의 나타나지 않는 것으로 나타났다. 이로서 일정한 농도 이상에서는 탄산칼슘 현탁액과 이온 간의 상호 에너지에 유사한 영향을 미칠 것이라고 판단된다.

다음은 음이온인 NO₃⁻, SO₄²⁻ 그리고 PO₄³⁻를 농도별로 첨가한 탄산칼슘 현탁액의 이온과 CaCO₃ 입자 간의 상호 에너지 변화를 나타낸 것이다(Fig. 6 참조). (a), (c), (e)는 0 nm부터 50 nm의 Interaction Energy이고 (b), (d), (f)는 농도 별 Energy의 차이를 구분해보고자 40 nm부터 50 nm까지 적용한 결과이다. 양이온을 단일인자로 실험했을 때와 마찬가지로 농도의 변화에 따른 상호 에너지의 범위는 -3 가를 띠는 K₃PO₄에서 가장 작게 나타났다. 이로 이온의 Charge Valence가 커질수록 최소와 최대 Interaction Energy의 차이가 작아진다. 또한 동일한 농도에서 염류의 에너지 값 역시 이온의 Charge Valence가 작은 NO₃⁻가 가장 큰 음의 값을 가지고 이후 SO₄²⁻ 그리고 PO₄³⁻의 순서대로 점차

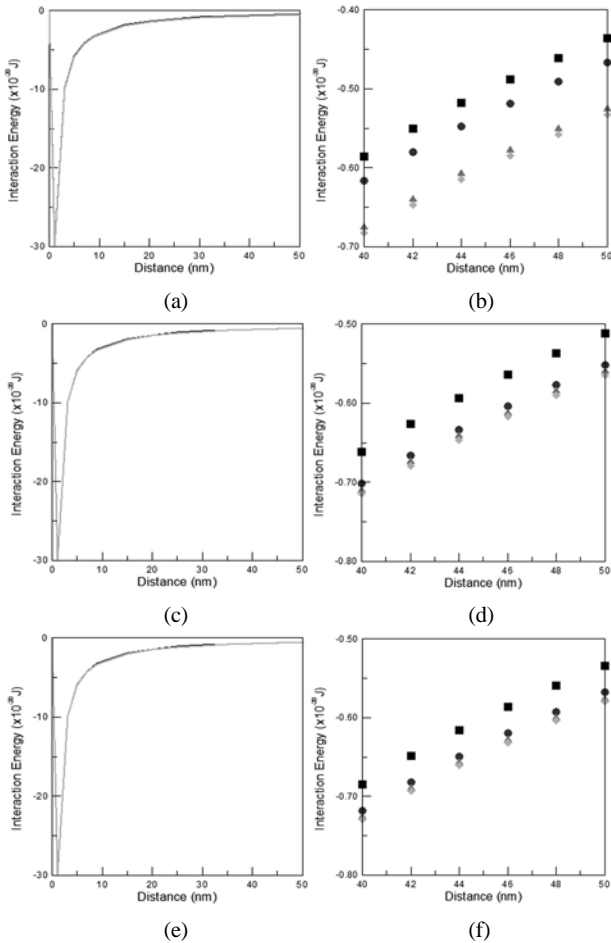


Fig. 5. Interaction energy diagram of CaCO_3 particles with (a)(b) LiCl , (c)(d) CaCl_2 and (e)(f) AlCl_3 according to the distance between particles ((a)(c)(e) = 0~50 nm, (b)(d)(f) = 40~50 nm) (■ = 10^{-4} M, ● = 10^{-3} M, ▲ = 10^{-2} M, ◆ = 10^{-1} M).

양의 방향으로 감소한다는 것을 알 수 있다. 그러나 음이온을 단일인자로 적용한 경우도 마찬가지로 일정 농도 이상이 되었을 때 에너지 값에 아주 미세한 차이가 나타나면서 농도의 영향은 유사할 것이라고 사료된다.

3.3. 무기염류 혼합인자 적용에 따른 변화양상

Fig. 7은 1가와 2가 양이온인 LiCl 와 CaCl_2 를 농도비율로 1:0.5, 1:1, 1:2 그리고 1:3으로 혼합시킨 후 측정된 Electrokinetic Potential값인 Fig. 2의 결과를 이용해 나타낸 Interaction Energy 값이다. 동일한 비율 조건에서는 농도가 증가할수록 탄산칼슘 분산체와 이온들 간의 상호 에너지 값이 감소하는 것으로 밝혀졌다. 또한 1:0.5에서 1:3으로 상대적으로 이온 중 CaCl_2 의 비율이 높아질수록 동일한 거리와 농도에서 측정된 상호 에너지의 값은 음의 방향으로 증가하는 것으로 관찰되었다. 그러나 이러한 결과는 단일인자를 적용했을 때와 마찬가지로 10^{-22} J단위 범위 내의 작은 차이를 나타내므로 일정한 값 이상이 되었을 때 농도가 Interaction Energy에 미치는 영향은 유사할 것이라고 사료된다.

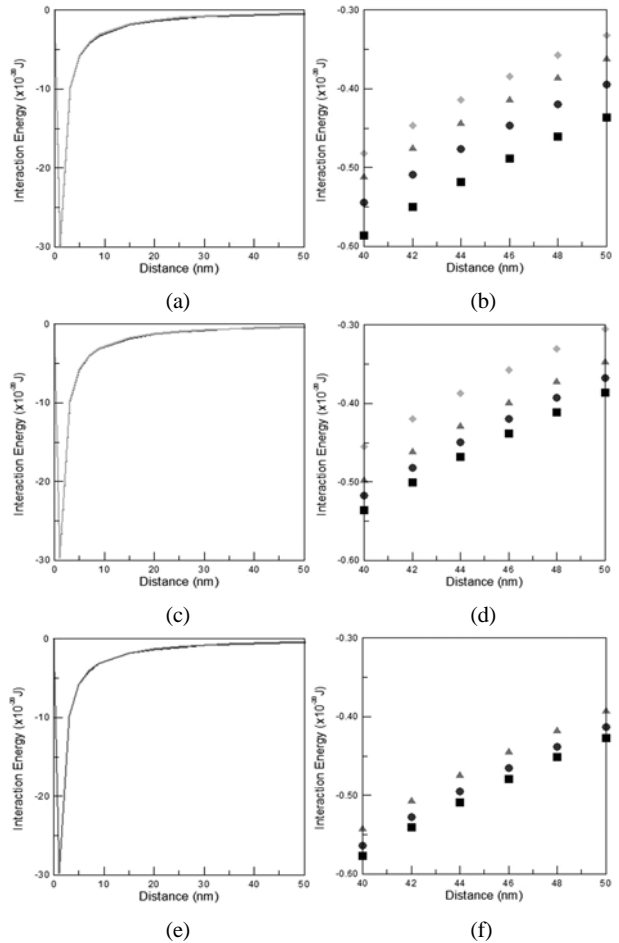


Fig. 6. Interaction energy diagram of CaCO_3 particles with (a)(b) KNO_3 , (c)(d) K_2SO_4 and (e)(f) K_3PO_4 according to the distance between particles ((a)(c)(e) = 0~50 nm, (b)(d)(f) = 40~50 nm) (■ = 10^{-4} M, ● = 10^{-3} M, ▲ = 10^{-2} M, ◆ = 10^{-1} M).

Fig. 8은 1가 음이온을 포함한 무기염류 KNO_3 와 SO_4^{2-} 을 포함한 K_2SO_4 을 혼합시킨 인자들의 Interaction Energy값이다. SO_4^{2-} 이온의 농도가 진해질수록, 즉 1:3에 가까워질수록 Energy값이 양의 방향으로 증가하였다. 그러나 음이온들을 혼합시켜 교반시킨 경우도 마찬가지로 농도가 증가하면서 점차 미세한 범위의 에너지 차이를 나타냈기 때문에 염류가 어느 정도의 양을 초과할 경우 Interaction Energy에 미치는 영향은 유사할 것이라고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 수중 생태계에서 중요한 역할을 하는 입자성 물질인 CaCO_3 을 포함한 분산체를 제조하여 Electrokinetic Potential을 측정하고 이를 DLVO이론에 적용하여 입자들 간의 거리에 따른 Total Interaction Energy를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) Charge Valence가 다른 양이온의 농도에 따른 Electrokinetic Potential을 측정해 본 결과 동일한 농도의 조건에서 무기염류의 Charge Valence가 증가할수록 Potential

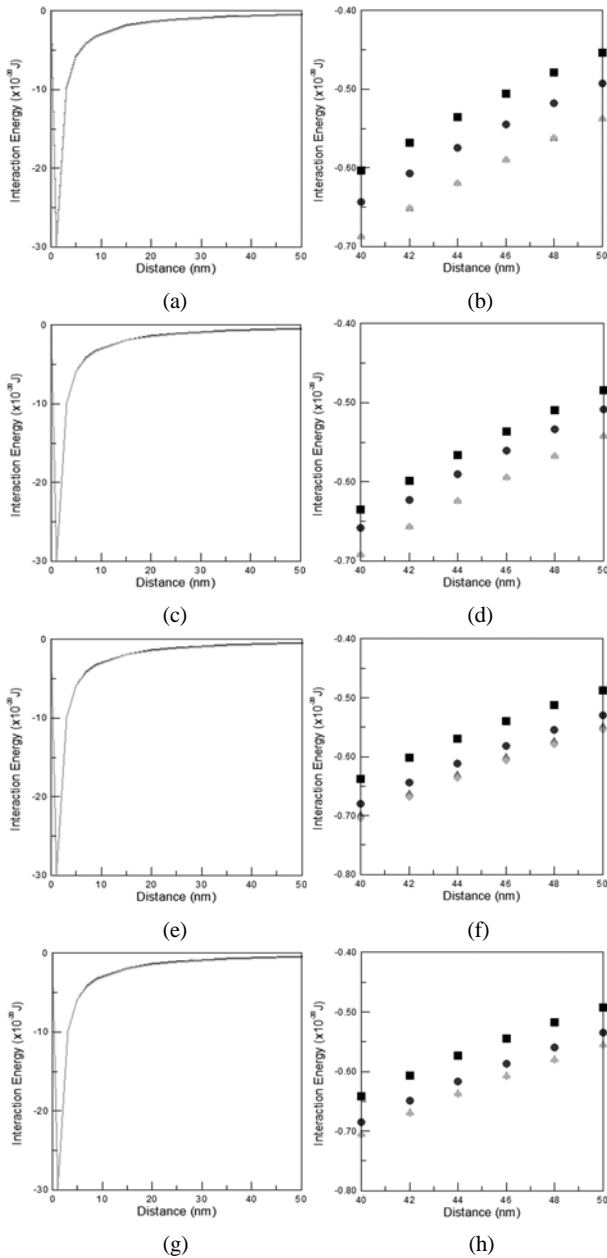


Fig. 7. Interaction energy diagram of CaCO_3 particles with various ratios of LiCl and CaCl_2 according to the distance between particles ((a)~(b) = 1:0.5, (c)~(d) = 1:1, (e)~(f) = 1:2, (g)~(h) = 1:3) (■ = 10^{-4} M, ● = 10^{-3} M, ▲ = 10^{-2} M, ◆ = 10^{-1} M).

값이 양의 방향으로 증가하는 것으로 나타났다. CaCO_3 입자와 입자 간의 상호 에너지를 파악하기 위해 DLVO 이론에 적용시켜 본 결과 염류의 Charge Valence가 크고 농도가 진해질수록 음의 에너지 값을 나타냈다.

2) 1가와 2가의 양이온성 무기염류를 농도비율로 혼합한 샘플들의 Electrokinetic Potential은 상대적으로 2가 양이온이 많은 양이 포함된 경우 양의 방향으로 증가하는 경향을 나타냈을 뿐 아니라 모든 혼합인자는 농도가 진해지면서 Potential이 양의 방향으로 증가하였다. 이를 바탕으로 측정된 Interaction Energy는 농도의 값이 증가할수록 에너지가 음의 방향으로 증가하였다.

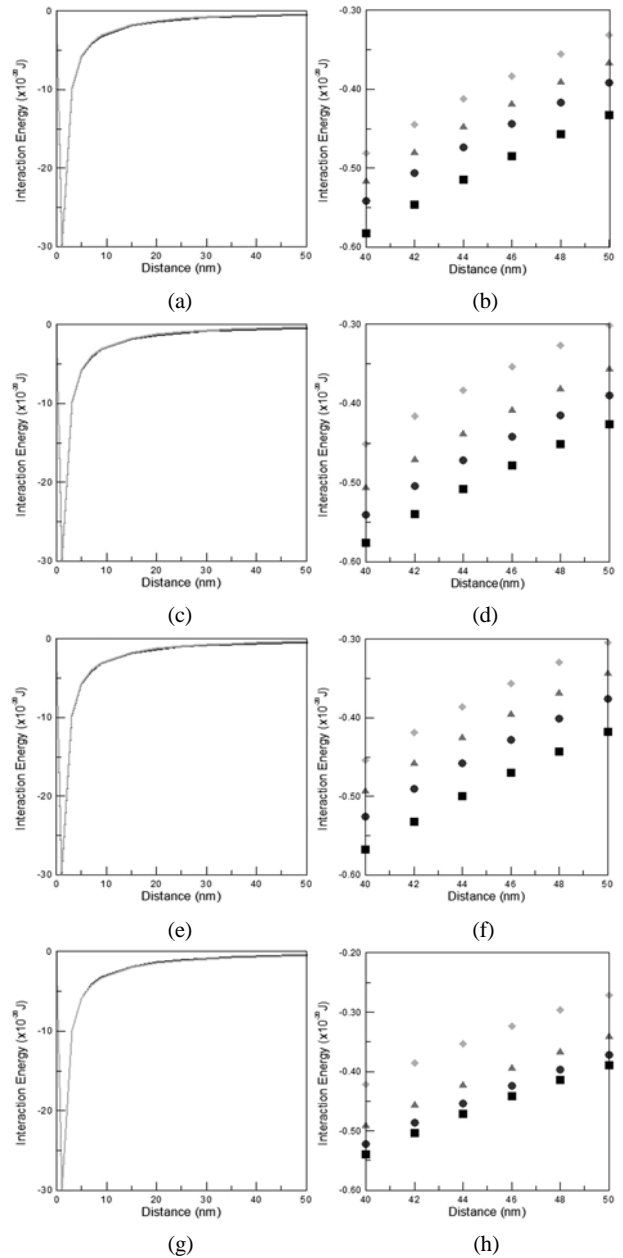


Fig. 8. Interaction energy diagram of CaCO_3 particles with various ratios of KNO_3 and K_2SO_4 according to the distance between particles ((a)~(b) = 1:0.5, (c)~(d) = 1:1, (e)~(f) = 1:2, (g)~(h) = 1:3) (■ = 10^{-4} M, ● = 10^{-3} M, ▲ = 10^{-2} M, ◆ = 10^{-1} M).

3) 음이온의 경우, 첨가한 염류량이 증가할수록 Electrokinetic Potential이 음의 방향으로 증가하였다. 또한, 이온의 Charge Valence가 증가할수록 Potential이 음의 방향으로 증가하였다. 결과를 이용해 계산한 Total Interaction Energy는 음이온의 농도가 증가할수록 음의 값에서 점차적으로 양의 방향으로 증가하는 것으로 확인되었다.

4) 1가와 2가 음이온의 농도 별 비율을 다르게 하여 형성된 혼합인자들을 실험에 적용하여 본 결과, 농도가 진해질수록 CaCO_3 입자와 반응하는 이온의 양이 많아지면서 Potential이 점차 음의 방향으로 증가하는 경향을 나타내었고, 이를 DLVO이론에 적용시켜보면 높은 농도일수록

음을 유지하되 양의 방향으로 증가하는 값을 나타내었다.

사 사

이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2009-0093-461).

참고문헌

- 신성해, 김동수(2002). O/W 에멀전의 응집 거동에 미치는 무기염류의 영향 및 DLVO 이론에 의한 비교 분석. *대한환경공학회지*, **24**(9), pp. 1539-1549.
- 정세웅, 이흥수, 정용량(2008). 입자크기 분포를 고려한 부력침강 저수지 밀도류의 탁도 모델링. *수질보전 한국물환경학회지*, **24**(3), pp. 365-377.
- Adamson, A. W. (1967). *Physical Chemistry of Surfaces 2nd edition*. Interscience Publishers.
- Adamson, A. W. and Gast A. P. (1997). *Physical Chemistry of Surfaces 6th edition*. John Wiley and Sons, Inc.
- Alimi, F., Tlili, M. M., Amor, M. B., Maurin, G., and Gabrielli, C. (2009). Effect of magnetic water treatment on calcium carbonate precipitation: Influence of the pipe material. *Chemical Engineering and Processing*, **48**, pp. 1327-1332.
- Bob, M. and Walker, H. W. (2001). Enhanced adsorption of natural organic matter on calcium carbonate particles through surface charge modification. *Colloids and Surfaces*, **191**, pp. 17-25.
- Cheng, B., Lei, M., Yu, J., and Zhao, X. (2004). Preparation of monodispersed cubic calcium carbonate particles via precipitation reaction. *Materials Letters*, **58**, pp. 1565-1570.
- Chibowski, E., Hotzsz, L., and Szcześ, A. (2003). Time dependent changes in zeta potential of freshly precipitated calcium carbonate. *Colloids and Surfaces : Physicochem*, **222**, pp. 41-54.
- Feng, B., Yong, A. K., and An, H. (2007). Effect of various factors on the particle size of calcium carbonate formed in a precipitation process. *Materials Science and Engineering A*, **445-446**, pp. 170-179.
- Hiemenz, P. C. (1977). *Principle of Colloids and Surface Chemistry*, Marcel Dekker Inc.
- Keller, D. S. and Luner, P. (2000). Surface energetics of calcium carbonates using inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces*, **161**, pp. 401-415.
- Kosmulski, M., Maczka, E., Marczevska-Boczkowska, K., and Rosenholm, J. B. (2003). Electrokinetic Potentials of mineral oxides and calcium carbonate in artificial seawater. *Marine Pollution Bulletin*, **46**, pp. 120-122.
- Liang, Y., Hilal, N., Langston, P., and Starov, V. (2007). Interaction forces between colloidal particles in liquid : Theory and experiment. *Advances in Colloid and Interface Science*, **134-135**, pp. 151-166.
- Moulin, P. and Roques, H. (2003). Zeta Potential Measurement of Calcium Carbonate. *Colloid and Interface Science*, **261**, pp. 115-126.
- Oshimaa, H., Inoko, Y., and Mitsui, T. (1982). Hamaker constant and binding constants of Ca²⁺ and Mg²⁺ indipalmitoylphosphatidylcholine/water system. *Journal of Colloid and Interface Science*, **86**(1), pp. 57-72.
- Shaw, D. J. (1992). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry 4th edition*, Butterworth / Heinemann.