

## 해수의 농도 변화에 따른 bentonite 침전에 대한 유변학적 고찰

최상원 · 서호준 · 권오윤 · 김남정\* · 방정환\*\*

여수 수산대학교 화학공학과 · \*삼육대학교 화학과 · \*\*서남대학교 화학과  
(1995년 10월 23일 접수)

### Rheological Study on bentonite Clay Sedimentation with various concentrations of Sea water

Sang-Won Choi, Ho-Joon Seo, Oh-Yun Kwon, Nam-Jung Kim\*  
and Jung-Hwan Bang\*\*

*Dept. of Chemical Engineering, Yosu National Fisheries University, Yosu, 550-749, Korea*

*\*Dept. of Chemistry, Sahn Yook University, Kong Neung 2 Dong, NoWonKu, Seoul, Korea*

*\*\*Dept. of Chemistry, Suh Nam University, Nam Won Si, Jeon Buk, Korea*

(Manuscript received 23 October 1995)

#### Abstract

For studying of coagulation and sedimentation in estuarine clay, we obtained several flow curves with various concentrations of sea water by using Coutte type rotational rheometer. The initial shear stress on high concentration of sea water was observed big, but after this, its value is decreasing with increasing shear rate. The maximum pick of shear stress is decreasing with the decreasing of concentration of sea water. The trend is same totally above for viscosity. The sedimentation times with the concentration of sea water vary in  $\infty \sim 5$  minutes.

The zeta potential is changed dramatically between 1/4 and 1/8 concentration of sea water. That is consistent with the sedimentation graph. From these results, the phenomena of coagulation and sedimentation can be explained with viscoelastic terms on structural formation among particles by the changes of surface potential affected from contacting sea water to dispersed particles.

Key Words : bentonite, rheology, sea water, sedimentation, viscosity, shear rate, shear stress

#### 1. 서론

무기 분산계의 분산과 응집 그리고 침전에 대한 성질은 정전기적인 반발력 이론(Derjaguin - Landau - Verwey - Overbeek, D.L.V.O. Theory)(1948)과 인력(Hamaker Theory)으로서 설명된다. 이들 분산

계의 취급은 페인트, 잉크, 식품 그리고 폐수처리 등에서 매우 중요하다. 특히 상대적으로 높은 농도의 분산계에서는 부유 입자간 또는 분산매와의 상호작용에 기인하는 복잡한 유동, 유변학적 현상이 나타난다. 이러한 분산계의 성질은 분산입자를 둘러 싸고 있는 전해질의 종류와 농도 그리고 유

속과 유향 등에 의하여 복합적으로 영향을 받는다.

일반적으로 하구에서의 육수의 바닷물로의 유입은 두 수괴의 밀도차에 의하여 육수가 해수위에 부유한 채로 상당한 거리의 연안에 까지 이동하는 현상(밀도류라고함)이 알려져 있다(1978). 이 때 양 수괴의 접촉면에서는 육수에 의하여 운반된 각종 부유 물질이 해수의 여러가지 이온들과의 만남을 통하여 분산 입자간의 반발력의 감소에 의한 응집과 침전 현상이 광범위하게 발생하며, 이러한 침전물에 의한 늪지 또는 삼각주 등을 형성하게 된다. 또한 이러한 현상은 온도, 유속, 유향 등의 물리적 요인과의 작용에 의하여 그 해석이 매우 복잡하다.

Krone(1962,1963)은 San Francisco 만에서의 부유물의 응집체 형성에 대한 internal shear의 영향에 대한 연구를 한 바 있다. 또한 whitehouse (1954)에 의하면 점토질의 무기물 분산계에서 이들의 구성에 따라 분산계의 안정성은 매우 다르며, 이에 따른 유변학적 성질 또한 큰 차이를 나타내는 것으로 보고하고 있다.

본 연구는 하구에서의 무기질의 분산입자의 거동을 조사하기 위하여 Coutte type rotational rheometer를 이용하여 해수 이온 농도에 따른 유변학적 성질들을 고찰하여 보았다.

## 2. 재료 및 방법

시료는 bentonite(G.R., Yakuri Pure Chem. Co., Japan) 2wt.% 분산계로 하였다. 해수는 원수 및 1/2 희석, 1/4희석, 1/8희석 그리고 증류수를 분산매로 하였다. 측정장치는 PHYSICA 社의 Coutte type rotational rheometer(RHEOLAB MC 20, Germany)를 사용하여 0 - 100 sec<sup>-1</sup>의 범위에서 flow curve를 측정하였다(Fig. 1).

cup radius는 13.56 mm, bob radius는 12.5 mm이다. 간격은 1.06 mm이며 bob의 회전에 의하여 주어진 shear stress는 전압으로 전환되고 이어서 Computer에 의하여 계산된 후 Recorder에 의하여

기록되어 진다(Fig. 2-1, Fig. 2-2).

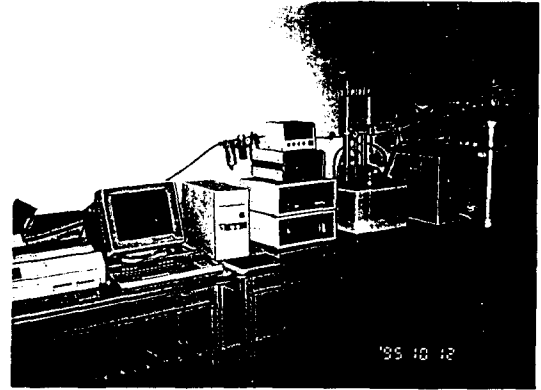


Fig. 1. Rheometer

본 연구에서의 측정은 온도 27°C에서 shear rate vs. shear stress 와 shear rate vs. viscosity를 측정하였다. 표면전하의 측정은 zeta meter (MALVERN 社, ZetaSizer, England)로 시료를 30배 희석하여 측정하였다(Fig. 10).

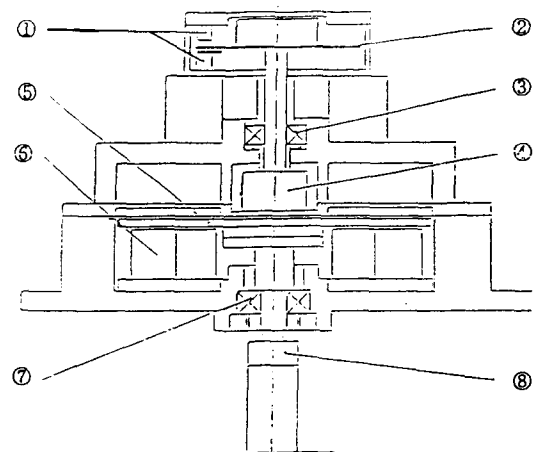


Fig. 2-1. Elementary drawing of drive for a rheometer.

- ① light source and photocell
- ② increment disk
- ③ movable bearing
- ④ commutator system, current transmission for drive or measuring variables(current, voltage)
- ⑤ rotor disk(coil)
- ⑥ permanent magnet
- ⑦ fixed bearing (to take up axial forces)
- ⑧ coupling for measuring bob

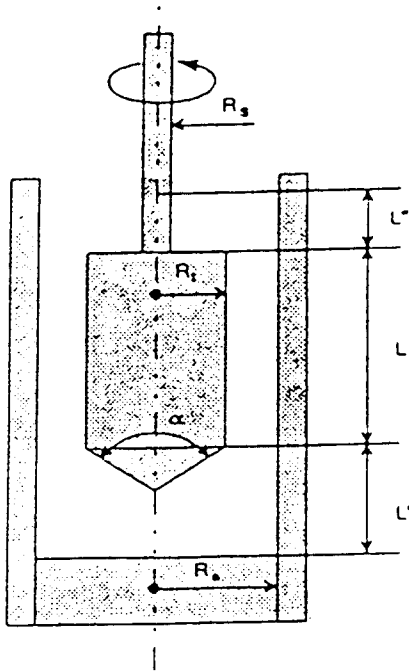


Fig. 2-2. Cylinder measuring system to DIN 53 019  
 L length of the inner cylinder  
 L' distance of the bottom edge of the inner cylinder to the bottom  
 L'' immersed shaft length  
 R<sub>i</sub> radius of the inner cylinder  
 R<sub>o</sub> radius of the outer cylinder  
 R<sub>s</sub> shaft radius  
 α cone angle at the bottom of the inner cylinder

### 3. 실험결과

Fig. 4는 2wt% bentonite suspension의 해수 농도 변화에 따른 shear stress vs. shear rate flow curve 들이다. 농도의 증가에 따라 peak의 위치가 낮은 shear rate 영역으로 이동하며 그 높이가 높게 나타났다. Fig. 5는 2wt% bentonite suspension의 viscosity vs. shear rate flow curve 들이다. 농도가 높아짐에 따라서 높은 viscosity를 보이며, 이후 shear rate의 증가에 따라 거의 같은 수치를 나타낸다.

Fig. 6은 sedimentation graph이다. 초기의 낮은 농도에서의 침전 속도의 변화가 크나 1/6 회석 이상의 상대적으로 높은 농도에서는 거의 변화가 없

는 것으로 나타났다. Fig.7은 유동에 따른 activation energy를 구하기 위한 것으로  $E_a = 2.75$  Kcal/mol의 값을 나타내었다. Fig.8은 농도 변화에 따른 shear stress vs. shear rate flow curve 들이다. 8wt% 에서의 초기 shear rate 에서의 shear rate 값이 매우 두드러진 값을 나타내고 있다. 이러한 현상은 6wt% 와 3wt% 까지 나타나고 있으나 3wt%에서는 거의 나타나지 않고있다.

Fig.9는 농도 변화에 따른 viscosity vs. shear rate flow curve 들이다. 높은 농도에서의 구조 점성이 현저하다. Table 1은 2wt% bentonite의 30배 희석 시의 각 해수 농도에서의 zeta potential 값이다. 1/4 희석 과 1/8 희석수에서 표면전하가 크게 변하였다.

### 4. 고찰

강물과 바닷물의 염도차이는 대략 35%이며 이에 따른 밀도 차이는 2%정도이다(1978). 하구에서 바다로 유입되는 육수내의 분산질들은 일차적으로 해수와의 혼합을 통하여 분산 입자간의 응집 현상이 예상되는데 이것은 분산 입자의 전기적 이중층이 해수의 반대이온(counter ion)들에 의하여 그 정전기적인 절대값의 감소에 의한 입자간의 반발력의 감소에 기인한다.

DLVO 이론에 의하여 이러한 현상은 다음과 같이 설명한다.

Fig. 3에서 x축은 입자간 거리 y축은 potential energy이다. 입자간의 거리가 x축에 따라 어느정도 이내로 접근하면 급격한 반발력이 정전기적으로 생성되므로 입자간의 응집을 막는다. 이러한 분산계에 전해질이 첨가되면 표면전하(분산매가 물인 경우 주로 음의 부호를 나타냄)가 반대 부호의 이온(counter ion)들에 의하여 감소되므로 입자간의 접근과 접촉을 용이하게 함으로 응집에 의한 느슨한 삼차원적 구조형성 또는 중력에 의한 침전 현상을 유발한다. 따라서 이차적으로 생각해 볼 수 있는것은 이러한 입자들의 응집에 따른 삼차원적인 느슨한 net work의 형성 또는 침전현상에 의한 Non-Newtonian으로서의 유동성질인데, 이것

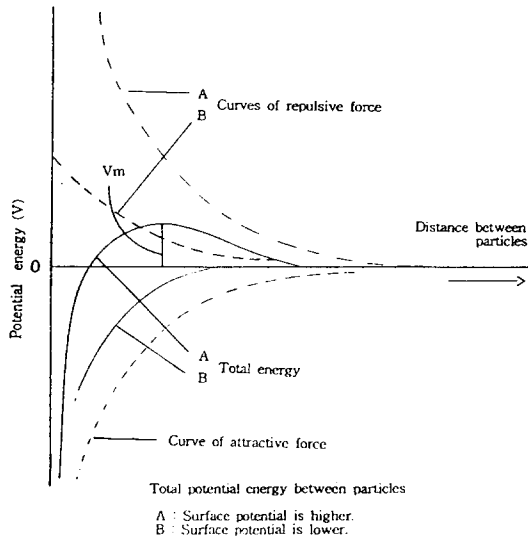


Fig.3. Potential energy between two particles (1980).

은 계의 초기흐름을 어렵게 하게 되며 이에 따른 항복치(yield value) 또는 높은 shear stress 나 viscosity가 나타나게 된다.

박 등(1971)에 의한 10wt%의 높은 shear rate 범위(최대 700 sec<sup>-1</sup>)에서의 bentonite 분산계에 대한 연구 결과를 보면 최대 shear stress는 1000 dynes cm<sup>-2</sup> 정도를 나타내는 전형적인 Thixotropy 계임을 보이고 있다.

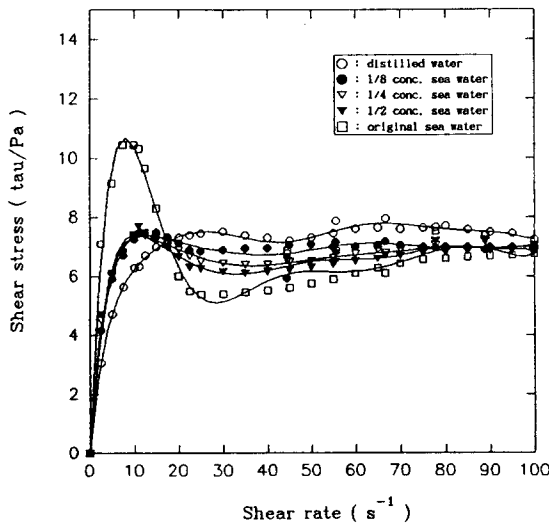


Fig. 4. The rheological curves for 2wt.% bentonite-water suspensions with various concentration of sea water.

Fig. 4로 부터의 본 연구 결과는 실제 하구에서의 값에 접근하는 낮은 shear rate 범위(최대 100 sec<sup>-1</sup>)에서 측정된 것으로 최대 stress는 75~107 dynes cm<sup>-2</sup> 정도로 나타났다. 특히 높은 shear rate의 측정에서 보이지 않던 낮은 shear rate 영역에서의 높은 shear stress peak의 생성은 입자간의 구조(scaffolding structure)형성에 기인한 것으로 생각되며 이것은 Fig. 5에서의 해수농도 변화에 따른 점도 변화 곡선에서도 확인할 수 있다. 특히 원수를 사용한 경우 peak의 높이가 두드러지게 높은데, 이것은 상대적으로 높은 해수의 이온 농도에 의하여 분산 입자의 표면 전하의 붕괴에 의한 입자간의 구조 형성과 초기 shear rate에서의 이들 구조들의 상대적인 견고성에 의한 것으로 생각 할 수 있다. Fig. 6에서의 침전 실험의 결과 해수농도 1/6 보다 낮은 영역에서는 농도의 영향이 매우 큰데, 이것은 Table 1에서의 zeta potential의 경향과도 일치성을 보인다.

Table 1. Zeta potential and PH values for concentration variation of sea water, 2wt.% bentonite

Concentration (diluted solution)	1	1/2	1/4	1/8	0
Zeta Potential (mV)	-1.7	-2.1	-1.5	-25.1	-36.4
PH(-)	8.5	8.9	9.1	8.7	9.5

즉 counter ion의 영향은 1/6해수 농도에서 거의 포화 상태가 되는 것으로 보인다. 특히 KCl 농도에 대한 박 등(1971)의 결과와 비교하면 다소 복잡한 flow curve를 나타내는 바 이는 낮은 농도와 shear rate 영역에서의 측정시에 발생하는 기계적인 민감성에 어느정도 원인이 있는것으로 사료된다.

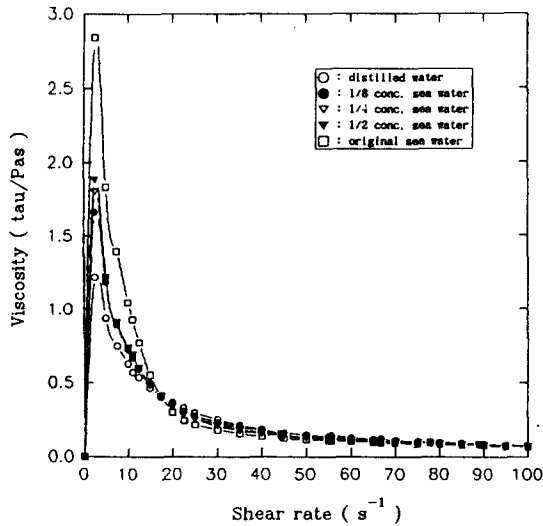


Fig. 5. The viscosity curves for 2wt.% bentonite-water suspensions with various concentration of sea water.

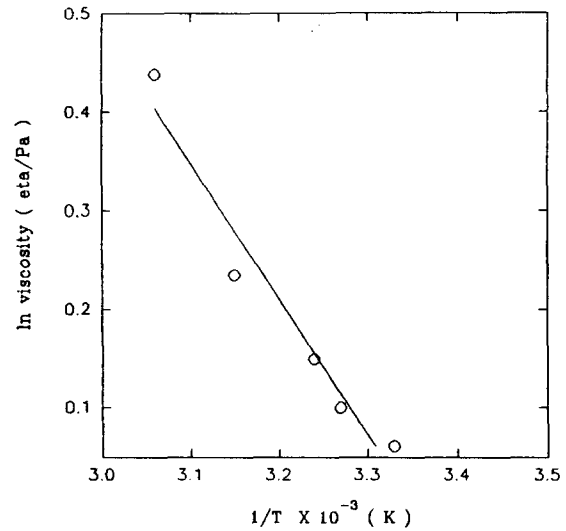


Fig. 7. In viscosity vs.  $1/T$ .

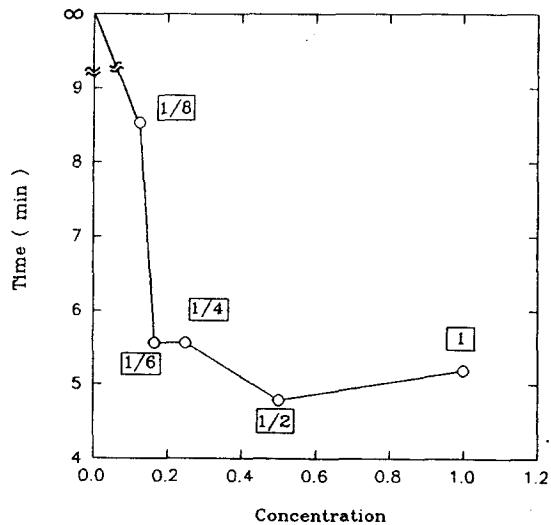


Fig. 6. The sedimentation time for 2wt.% bentonite-water suspensions with various concentration of sea water.

분산질의 농도가 클수록 입자간의 상호 충돌이 크며, 또한 응집체의 형성이 쉬울것으로 생각된다. 이른바 " hindered settling " 즉 이들 응집체 간의 상호작용에 의한 침전의 방해 현상은 10 g/l 이상이 되어야 나타나는 것으로 알려져 있다(1966). 그

러나 상대적으로 큰 shear rate가 나타나는 하구 등의 경우에는 Bingham plastic의 유변 성질이 나타난다고 보고 된 바 있다(1966). Fig. 8과 Fig. 9에서는 이러한 일반적인 경향과 함께 농도에 따른 구조 점성 현상이 낮은 shear rate 영역에서 두드러지게 나타나고 있다. 그러나 shear rate의 증가에 따라 전체적인 점도는 일정한 값에 수렴함으로써 이러한 분산계에 있어서의 입자 자신에 의한 계의 점도에 대한 기여는 높은 shear rate 에서 크게 감소되는 것으로 나타났다.

## 5. 결론

육수 중에 분산되어 있는 무기물 분산질의 해수 유입시의 유변적 거동을 보기 위하여 여러가지 해수 농도에서의 유동곡선 과 점도곡선 그리고 침전과 표면전하(zeta potential) 등을 측정하여 비교 분석하였다. 낮은 농도의 무기 분산질(2wt.% bentonite suspension)에서도 Non-Newtonian적인 거동을 보였다. 특히 바닷물 원수인 경우 낮은 shear rate 영역에서 큰 shear stress peak를 나타내어 분산 입자간의 응집에 의한 구조점탄성(structural viscoelasticity)현상을 보였다.

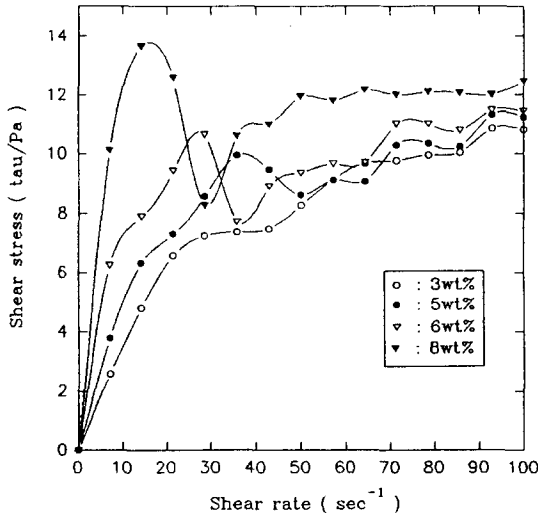


Fig. 8. The rheological curves for various concentration of bentonite-water suspensions

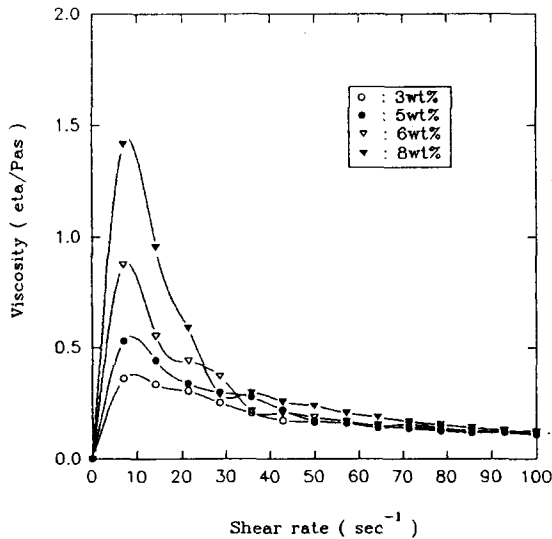
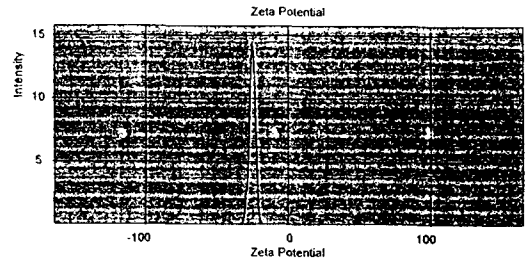


Fig. 9. The viscosity curves for various concentration of bentonite-water suspensions.

회석농도 1/6 정도에서 counter ion에 대한 포화치(saturated value)를 보였으며, 이것은 표면전하(zeta potential) 측정값으로부터도 확인할 수 있었다. 농도 변화에 따른 점도 변화로부터 높은 shear rate 영역에서 분산 입자에 의한 분산계의 점도 기여는 크게 감소하였다.

STANDARD TEST 1  
 Live data  
 Cell type AZ104 Cross Beam Mode F (tau) = 1.50 (Smoluchowsky)  
 Data taken on 29/09/95 at 12:24:44  
 Cell voltage 90.3 Current 0.6 mA Conductivity 0.34 mS  
 Temperature 25.3 Viscosity 0.884 Dielectric Constant 79.0  
 Count rate 1639482.3 ph 8.67 flr 1.50 Cell Position 21.10  
 Zeta Potential -25.1 StDev 2.2



Zeta	Intensity	Zeta	Intensity	Zeta	Intensity
53.0	0.0	-16.7	27.0	-83.3	0.0
41.7	0.0	-25.0	45.1	-91.7	0.0
33.3	0.0	-33.3	27.9	-100.0	0.0
25.0	0.0	-41.7	0.0	-108.3	0.0
16.7	0.0	-50.0	0.0	-116.7	0.0
8.3	0.0	-58.3	0.0	-125.0	0.0
0.0	0.0	-66.7	0.0	-133.3	0.0
-8.3	0.0	-75.0	0.0	-141.7	0.0

Peak 1 mean: -25.1 width: 2.2

Fig. 10. The result of zeta potential.

### 참고문헌

Duncan, J. 1980. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 183-206pp.  
 Dyer, K. R. 1978, Estuarine hydrography and sedimentation, Cambridge university press.  
 Heywood, N. I. and Richardson, J. F., 1978, Rheological Behavior of Flocculated and Dispersed Aqueous Kaolin Suspensions in pipe Flow, J. Rheology, 22, 6, 599-613.  
 Ippen, T., 1966, Estuary and Coastline hydrodynamics, 652-658.  
 Krone, R. B., 1962, Flude studies of the transport of sediment in Estuarial shoaling processes.  
 Krone, R. B., 1963, A Study of Rheological

- Properties of Estuarial Sediment, Technical Bulletin, 7.
- Park, K. and T. Ree, 1971, Kinetics of Thixotropy of Aqueous Bentonite Suspension, J. Chemical Society, 15, 6, 293-303.
- Park, K., T. Ree and H. Eyring, 1971, Effect of Electrolytes on Flow properties of Aqueous Bentonite suspension, 15, 6, 303-312.
- Sestak, J., H. Houska and R. Zitny, 1981, Mixing of Thixotropic Fluids, J. Rheology, 26, 5, 459-475.
- Shishkovskii, G. K., N. N. Serb-serbina, N. B. Uriev and P. A. Rebinder, 1969, Dokl. Akad. Nauk., 89, 369.
- Verwey, E. J. W. and J. T. G. Overbeek, 1948, Theory of the stability of Lyophobic Colloids, Elsevier, Amsterdam, 205.
- Whitehouse, U. G. and L. K. Jeffrey, 1954, Flocculation in Estuaries.