

펄스 전기장 처리에 의한 수용액의 물성 변화

Property Change of Solution by Pulsed Electric Field Treatment

최 승 필¹⁾ · 김 찬 수²⁾ · 김 종 오[†]

Choi, Seung-pil · Kim, Chan-soo · Kim, Jong-oh

ABSTRACT : The objective of this study is to investigate the change of physicochemical properties of humic acid, surfactants and water by pulsed electric field treatment. Critical micelle concentration(CMC) of surfactants and physicochemical properties of water were determined by the conductivity measurement, FT-IR and NMR, respectively. In electric field processing, structural changes of C-N complex and C=O were founded by FT-IR analysis. The increase of Hertz wave was in the range of 2.3 to 9.9 Hz in NMR analysis. CMC of cation and anion surfactant decreased to 1.3% and 9.2%, respectively, while the value of UV-vis increased. UV-vis of humic acid decreased by pulsed electric field. Therefore, application of pulsed electric field system was directly indicated to influence the physicochemical properties of water and organic compounds.

Keywords : Pulsed Electric Field, Critical Micelle Concentration, NMR, FT-IR, Surfactant

요 지 : 본 연구에서는 펄스 전기장 처리장치를 이용하여 물, 계면활성제 그리고 휴믹산의 물리화학적 변화 특성을 검토하였다. 펄스 전기장 처리에 따른 물의 구조적 특성변화를 검토한 결과, FT-IR 분석에서 C-N 복합구조와 C=O 구조에서 변화가 일어나는 것으로 나타났으며, NMR 분석에서는 물분자의 운동속도 증가폭이 최소 2.3 Hz에서 9.9 Hz로 나타났다. 각각의 계면활성제를 펄스 전기장 처리 한 결과, 양이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 CMC는 각각 1.3%와 9.2% 낮아지는 것으로 나타났고, UV-vis 값은 증가하는 것으로 나타났다. 그러나 휴믹산은 펄스 전기장 처리를 할 경우 UV-vis 값이 감소하는 것으로 나타났다. 펄스 전기장 처리는 물과 유기화합물의 구조적 특성변화에 직접적인 영향을 미치는 것을 확인할 수 있었다.

주요어 : 펄스전기장, 임계미셀농도, NMR, FT-IR, 계면활성제

1. 서 론

최근 환경문제는 인구증가, 도시화, 산업화와 밀접한 관련을 맺고 있으며, 인구가 증가하면 생산과 소비를 그만큼 더 많이 하게 되고 그 과정에서 환경이 파괴되며 오염물질의 배출량도 늘어나게 된다. 현재 하천이나 호수, 지하수, 다양한 종류의 산업폐수 및 오수에 포함되어 있는 유해 화학 물질 및 유기성 오탁 물질을 정화하기 위해 적용되고 있는 생물, 화학적 처리기술들은 처리 후의 다량의 폐기물 발생, 소독부산물인 THM(Trihalomethane) 등의 위해성 물질 또는 2차 오염의 문제점이 지적되고 있으며 높은 운전비용으로 인해 보다 광범위한 기술의 적용에 걸림돌이 되고 있는 실정이다.

이러한 추세 속에서, 펄스 전기장 처리를 이용한 연구는 생물, 화학적 처리방법에 따른 부산물인 폐기물을 발생시키지 않으며, 위해성 물질 발생 등의 안전성 문제, 2차 오염의 문제, 시스템의 관련 유지비의 절감 등 다양한 이익을 얻을 수 있는 기술로 평가되고 있다.

최근 펄스 전기장에 의한 미생물의 사멸, 응집효과, 파울링 제어 등 펄스 전기장 처리에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

펄스 전기장에 의한 미생물의 사멸에 대해서는 1960년에 Gossling에 의하여 처음으로 제안(Dietrich 등, 1994)되었으며, 이후 수많은 연구가 진행되어 Sale 등 (1967, 1968)과 Hamilton 등 (1967)은 약 25KV/cm 이상의 직류전기장에 의해 세균과 효모가 사멸되며, 미생물의 종류, 전기장의 세기, 처리시간 등에 의해 영향을 받는 것으로 보고하였다.

또한, 펄스 전기응집을 이용한 폐수처리 방법은 산화제 및 환원제와 같은 첨가제가 필요 없으므로 후속처리가 불필요하며 생물학적 처리에 비해 단위부피당 장치의 처리능력이 크고 투자비 및 운용비용이 저렴한 장점이 있다. 뿐만 아니라 중금속 이온 및 시안화물 이온 등과 같이 생물학적 처리가 어려운 폐수에도 적용할 수 있고, 상온 상압 조건하에서 처리가 용이하며 계절적 영향을 받지 않는다. 이 밖에도 간단한 조작으로 다양한 폐수 처리가 가능하며 안정적인 처리결과를 얻을 수 있다는 장점이 있다(Robert 등, 1994;

1) 학생회원, 강릉원주대학교 공과대학 토목공학과 석사과정

2) 정회원, 삼성물산(주) 토목부문

† 정회원, 강릉원주대학교 공과대학 토목공학과 교수(jokim@gwnu.ac.kr)

Sheng 등, 1994).

펄스 전기응집을 이용한 파울링(fouling) 제어에서도 멤브레인 파울링의 주요 성분인 콜로이드 입자의 표면전위의 변화를 유도하여 colloid fouling을 억제하고 분리막의 처리 효과를 증가시킨다는 결과를 얻었고, 필터 교체주기의 향상에 영향을 미치는 것으로 보고되었다(최영훈 등, 2005; 김영범 등, 2004).

그러나 펄스 전기장 처리에 관한 많은 연구가 행해지고 있음에도 불구하고 펄스 전기장 수처리 장치의 매개체(물)의 구조적 변화에 관한 연구는 전무한 실정이다. 이러한 배경 하에 본 연구에서는 펄스전기장 수처리 장치가 매개체인 물의 구조적 변화에 미치는 영향에 대하여 검토하였다.

2. 실험 장치 및 방법

2.1 펄스 전기장(Pulse Electric Field)장치

펄스 전기장 실험장치 개요도를 그림 1에 나타내었다. 펄스 전기장 실험장치는 조절 판넬부로 공급된 교류전압을 24V/DC로 전환하고, 전환된 전압은 전기부에서 30KV의 직류전류로 변환 후 2중으로 절연된 고강도 폴리에틸렌소재의 내부 하전전극으로 전달된다. 하전전극으로 전달된 전류는 관의 외부표면에 설치된 반대전극 사이에서 전기장이 생성된다. 펄스 전기장 실험장치의 크기는 가로 130mm, 세로 120mm, 길이 1,700mm이며, 유효 용량은 2L이다. 펌프의 유입유량은 약 1.32L/min으로 하여 대상 시료가 전기장 처리 시스템을 1회 반응한 시간을 1cycle로 표시하였다.

2.2 실험방법

펄스 전기장 처리 전/후의 임계미셀농도(Critical Micell

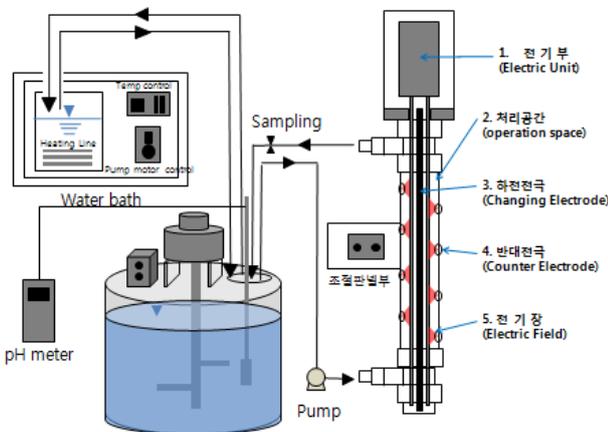


그림 1. 펄스 전기장 실험장치 개요도

Concentration, CMC), FT-IR, NMR-170, UV-vis 변화를 측정하기 위하여 대상 시료는 양이온 계면활성제로 Benzalkonium Chloride (Dae-Jung, Korea), 음이온 계면활성제 Sodium Laurylsulfate (昭和化學, Japan), Kn시의 수돗물, 이온교환수(Barnstead, Easy Pure - RoDi, U.S.A), Humic Acid(ALDRICH, Germany)를 사용하여 표준용액을 만들었다.

임계미셀농도 측정을 위한 표준용액은 계면활성제를 4g 넣은 후 증류수를 가하여 4,000mg/L의 표준용액을 제조하였고, 고농도 용액에 증류수를 첨가하여 4,000mg/L부터 50 mg/L 간격으로 전기전도도를 측정하였다.

UV-vis 측정을 위한 계면활성제 표준용액의 농도는 100 mg/L, 1,000mg/L로 하였고, 휴믹산 표준용액의 농도는 100 mg/L로 하였다.

또한 대상시료의 용량은 4L로 하였으며, 자석교반기를 이용하여 측정온도를 25°C±1로 고정 후 충분한 교반을 실시하였다. 펄스 전기장 처리장치의 샘플은 대상시료가 펄스 전기장 처리 시스템을 1회 반응한 시간을 1cycle로 계산하여 최대 접촉시간은 640cycle(1,920분, 180sec/1cycle)로 하였다. 샘플은 0, 10, 20, 40, 80, 160, 320, 640 cycle 동안 접촉시킨 후 Sampling 하였다.

분석은 Conductivity meter (YSI 30-10FT, U.S.A.), FT-IR, NMR, UV-vis Spectrophotometer를 사용하였다.

FT-IR (BRUKER Tensor27, Germany)은 분자 내에 있는 모든 원자의 화학적 작용기와 관련 있는 스펙트럼을 나타내는 장비이다. 삼원자 분자로 가장 단순한 형태의 화합물이면서 가장 특이한 성질을 가진 물질인 물의 구조분석을 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 측정범위는 400cm⁻¹~4,000cm⁻¹이며 분해능 1cm⁻¹로 하여 용액상태의 구조 변화를 알아보았다. 분석에 사용된 측정 kit은 ZnSe, KBr window for liquid cell로 Liquid 전용 kit을 사용하여 분석하였다.

NMR(Jeol Lambda 300, Japan)은 초전도 물질을 이용하여 강한 자기장을 발생시켜 원자내의 핵스핀이 흡수하는 공명 에너지를 측정함으로써 화합물의 구조 분석을 위한 장비로 본 연구에서는 물의 운동속도를 측정하고자 사용하였다. 측정에 사용된 시료는 이온교환수(Barnstead, Easy Pure - RoDi, U.S.A)로 비저항이 18.2 MΩ/cm 이상인 것을 사용하였고, 측정 자속밀도는 7.05테슬라(T = Wb/m²), 측정온도는 25°C로 고정하여 측정하였다.

UV-vis Spectrophotometer(analytikjena, SPECORD 50, Germany)는 각각의 물질마다 자외선과 가시광선을 흡수 또는 투과하는 정도가 다름을 이용하여 이들 파장의 빛을 시료에 투과시킴으로써 그 빛의 흡수 또는 투과정도에 따라 시료를 정성 및 정량 분석하는 장비이다. 분석을 위한 Wavelength는 scan 모드로 190nm~1,100nm까지 측정하여

정성분석 하였으며, 정량분석은 280nm에서 분석하였다. 측정 셀은 standard 1-cm path를 사용하였으며, scan 분해능은 1nm, 속도는 5nm/sec로 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 임계미셀농도(CMC)변화

계면활성제는 친수성기와 소수성기를 갖고 있기 때문에 수용액 중에 용해되면 소수성기 부분은 물과의 접촉을 피하기 위하여 가운데로 모이고 친수성기 부분은 바깥쪽으로 배향하여 하나의 회합체인 미셀(Micelle)을 형성한다. 이때 최초로 미셀을 형성하게 되는 농도를 임계미셀농도라고 부른다. 계면활성제는 용액 속에 소량만 존재하더라도 용액 계면이나 표면의 성질을 바꿀 수 있으며, 수용액에서 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 세척성, 점성율, 굴절율, 삼투압, 전기전도도, 계면장력 및 표면장력이 크게 변화하게 되지만 임계미셀농도를 기준으로 그 이상의 농도에서는 이런

물성들이 더 이상 크게 변화하지 않게 되므로 임계미셀농도는 계면활성제의 중요한 특성이다(이성현 등, 2009).

계면활성제의 전도도 측정값은 임계미셀농도 전에는 농도가 증가할수록 전도도의 증가폭이 커 기울기가 크지만, 임계미셀농도 이후에는 농도가 증가하여도 전도도의 증가폭이 작아지면서 기울기가 작아지는 양상을 보인다. 따라서 농도에 따른 증가폭의 기울기를 최소자승법으로 구해 임계미셀농도를 얻을 수 있다.

그림 2는 양이온 계면활성제인 Benzalkonium Chloride의 임계미셀농도를 측정된 결과이다. 펄스 전기장 처리를 하지 않았을 경우 25°C에서 임계미셀농도는 2,068ppm이 계산되었으나, 펄스 전기장 처리를 적용하였을 경우에는 2,042ppm이 계산되어 약 1.3% 낮아짐을 보였다.

그림 3은 음이온 계면활성제인 Sodium Laurylsulfate의 임계미셀농도를 측정된 결과이다. 펄스 전기장 처리를 하지 않았을 경우 25°C에서 임계미셀농도는 1,365ppm이 계산되었으나, 펄스 전기장 처리를 적용하였을 경우에는 1,240ppm이 계산되어 약 9.2% 낮아짐을 보였다.

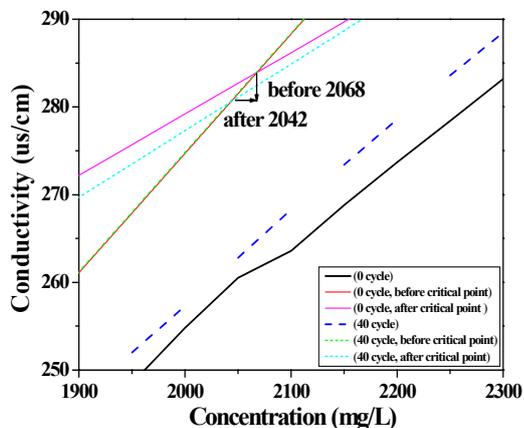
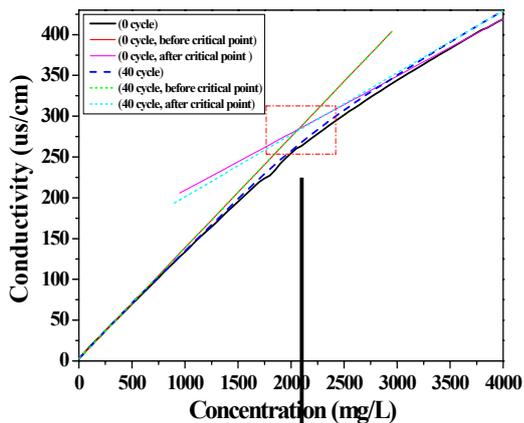


그림 2. 양이온 계면활성제의 임계미셀농도 변화(접촉시간 : 40 cycle)

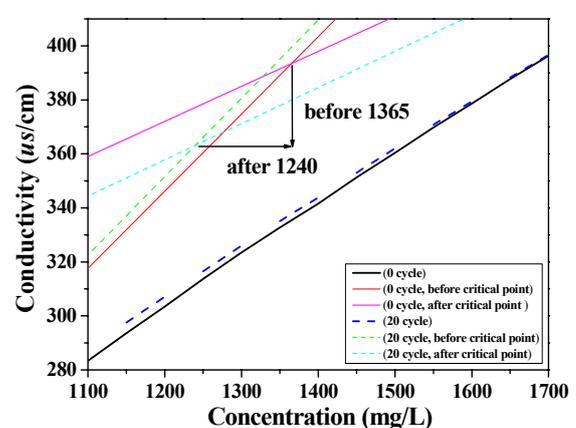
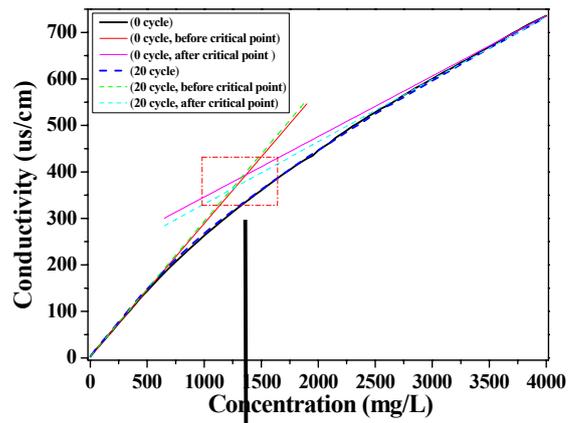


그림 3. 음이온 계면활성제의 임계미셀농도 변화(접촉시간 : 20 cycle)

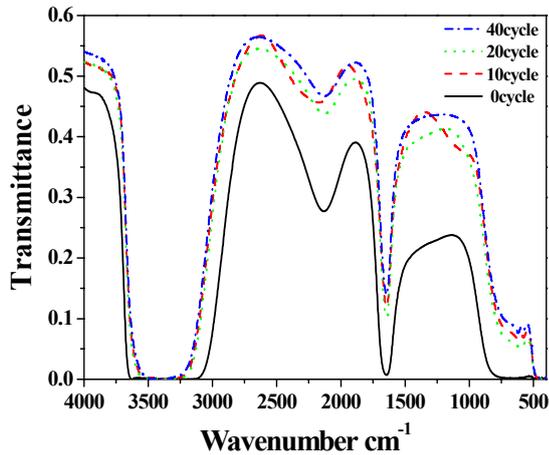


그림 4. 펄스 전기장 처리시간에 따른 물의 구조변화 (접촉시간 : 0~40 cycle)

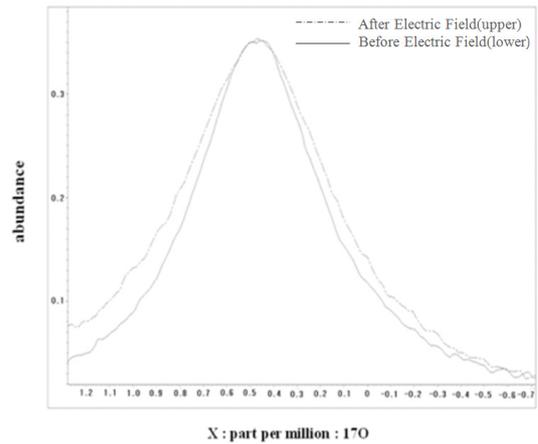


그림 5. NMR 장치를 이용한 이온교환수의 반피폭 변화 (접촉시간 : 20 cycle)

3.2 FT-IR변화

FT-IR은 분자의 진동에 바탕을 두고 있는 장비이며 분자 내에 있는 모든 원자의 화학적 작용기와 관련 있는 스펙트럼을 나타내는 장비로 펄스 전기장 처리 전/후의 구조해석 및 구조분석을 위하여 가장 일반적인 물인 수돗물을 이용하였다.

그림 4는 펄스 전기장 처리시간에 따른 FT-IR의 스펙트럼을 나타낸 결과이다. 그 결과 펄스 전기장 처리 전과 후의 투과도 차이를 확연하게 볼 수 있었다. 2,200 파장대의 C-N 복합구조 및 1,700 파장대의 C = O의 구조에는 투과도의 양의 차이를 보이며 탄소와 산소의 결합구조, 탄소와 질소의 결합에는 펄스 전기장 처리가 영향을 준 것으로 사료된다.

3.3 NMR-170 변화

NMR 장치는 물분자 운동의 속도를 측정할 수 있으며, 헤르쯔(Hz)로 나타낼 수 있다. 헤르쯔(Hz)가 작을수록 물분자의 운동 속도가 빠르며, 온도가 높은 물질수록 헤르쯔(Hz)는 작은 값을 나타낸다. 물의 가장 안정적인 구조인 6각 구조(6각수)는 고온상태가 아닌 저온상태에서 그 형태를 더 확실하게 나타냄을 비추어 볼 때 헤르쯔(Hz)가 클수록 물의 가장 안정적인 구조인 6각 구조를 유지한다.

표 1과 그림 5는 전기장 처리 유/무와 각 cycle별 측정된 피크높이의 반에서의 폭(반피폭)을 측정하여 운동속도를 측정하였다. 온도를 25°C로 고정한 상태에서 펄스 전기장 처

리 전의 이온교환수를 측정된 결과 52.38Hz를 나타내었고, 펄스 전기장 처리를 적용하였을 때에는 평균 56.57Hz로 4.2Hz의 변화를 보였으며, 펄스 전기장 처리장치와의 접촉시간을 20cycle(60분)으로 하였을 때 62.27Hz로 약 9.9Hz의 변화를 보여, 가장 많은 변화를 나타내었다.

3.4 UV-vis 변화

UV-vis Spectrophotometer는 각각의 물질마다 자외선과 가시광선을 흡수 또는 투과하는 정도가 다름을 이용하여 이들 파장의 빛을 시료에 투과시킴으로써 그 빛의 흡수 또는 투과정도에 따라 시료를 정성 및 정량분석하는 장비이다. 분석을 위한 Wavelength는 scan 모드로 190nm~1,100nm까지 측정하였다.

펄스 전기장 처리시간이 증가함에 따라 적색이동(Bathochromic Shift) 및 청색이동(Hypsochromic Shift)은 나타나지 않았지만 흡광광도의 세기가 증가하는 농색효과(Hyperchromic Effect)가 나타남을 알 수 있었다.

그림 6은 펄스 전기장 처리시간에 따른 수돗물의 UV-vis 변화를 측정된 결과이다. 펄스 전기장 처리가 지속됨에 따라 흡광광도의 세기가 증가하는 농색효과가 나타남을 알 수 있었다. 농색효과의 크기는 크지 않았지만 자외선 영역에서의 농색효과가 두드러지게 나타났다.

그림 7, 그림 8은 펄스 전기장 처리시간에 따른 음이온 계면활성제의 UV-vis 변화를 측정된 결과이다. 계면활성제

표 1. 펄스 전기장 처리시간에 따른 반피폭 변화

처리시간 (cycle)	0	10	20	40	80	160	320	640
반피폭 값 (Hz)	52.38	55.71	62.27	56.32	56.06	54.89	56.10	54.65

에서도 펄스 전기장 처리가 지속됨에 따라 흡광광도의 세기가 증가하는 농색효과가 나타남을 알 수 있었다. 농도가 100mg/L, 1,000mg/L으로 증가하여도 비슷한 경향을 나타내었다.

그러나 그림 9에서는 휴믹산(Humic Acid)을 대상으로 UV-vis 변화를 측정한 결과 농색효과가 아닌 담색효과(Hypochromic effect)가 나타났으며, λ_{max} 는 198nm에서 나타났다. 또한 $\pi \rightarrow \pi^*$ Transition이 나타났으며, blue shift 현상이 나타나지 않은 것으로 미루어 수소 결합은 나타나지 않은 것으로 사료된다. 이 결과를 바탕으로 휴믹산 분자에 존재하는 색도 유발 물질에 대한 특성을 정량적으로 나타내는 280nm에서의 흡광계수 값을 측정하였고(이창훈 등, 2003), 그 결과를 표 2에 나타내었다. 휴믹산의 농도변화는 펄스 전기장 처리 전 96.5mg/L에서 160cycle 87.1mg/L로 약 9.7% 제거되었다. 제거율이 크지는 않았지만 펄스 전기장 처리가 휴믹산의 제거에 영향을 미친 것으로 판단된다.

또한 기억현상의 지속시간을 알아보기 위하여 같은 방법으로 반복 실험하여 7일간 상온에 방치한 후 그 결과를 그림 10에 나타내었다.

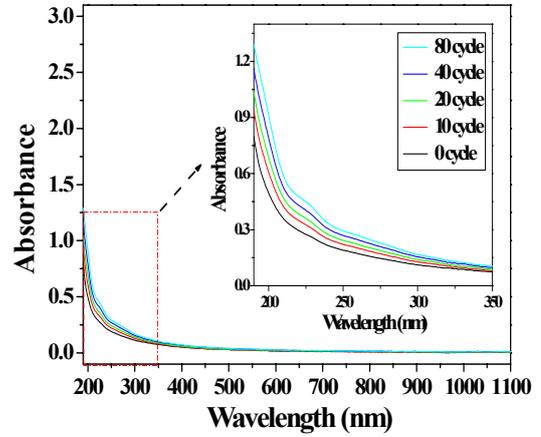


그림 8. 펄스 전기장 처리시간에 따른 음이온 계면활성제의 UV-vis변화(접촉시간 : 0~80 cycle, 농도 : 1,000mg/L)

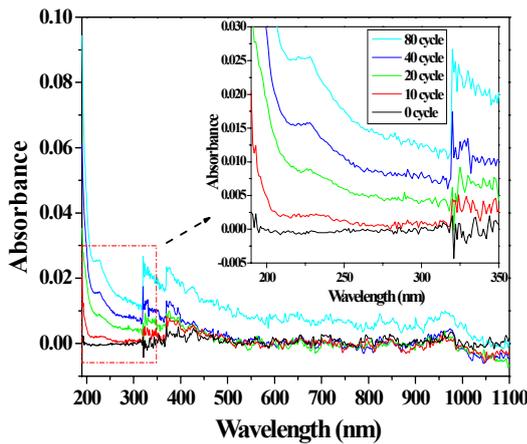


그림 6. 펄스 전기장 처리시간에 따른 수돗물의 UV-vis변화(접촉시간 : 0~80 cycle)

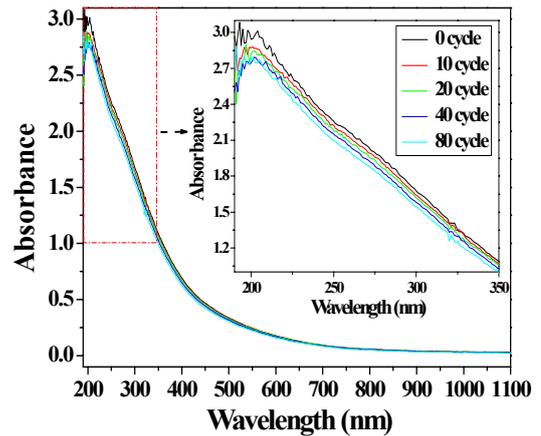


그림 9. 펄스 전기장 처리시간에 따른 휴믹산의 UV-vis변화(접촉시간 : 0~80 cycle, 농도 : 100mg/L)

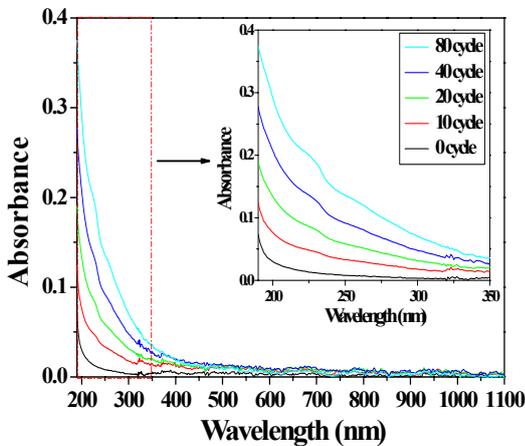


그림 7. 펄스 전기장 처리시간에 따른 음이온 계면활성제의 UV-vis변화(접촉시간 : 0~80 cycle, 농도 : 100mg/L)

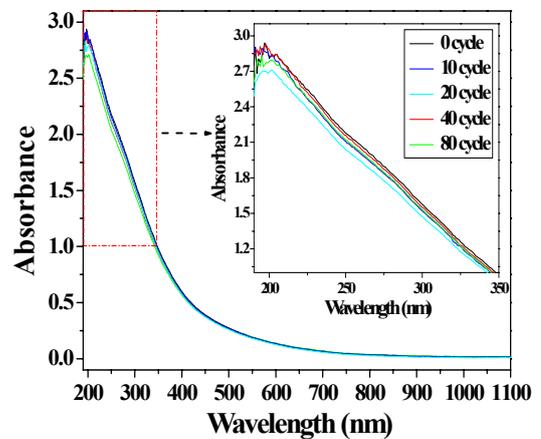


그림 10. 펄스 전기장 처리 7일 후 휴믹산의 UV-vis변화(접촉시간 : 0~80 cycle, 농도 : 100mg/L)

표 2. 펄스 전기장 처리시간에 따른 휴믹산의 농도변화

처리시간(cycle)	측정횟수(No.)	측정농도(mg/L)	평균농도(mg/L)	제거율(%)
0 cycle	1	96.6	96.5	0
	2	96.3		
	3	96.7		
10 cycle	1	94.7	94.9	1.72
	2	95.0		
	3	94.9		
20 cycle	1	93.7	93.9	2.73
	2	93.7		
	3	94.2		
40 cycle	1	92.8	92.6	4.06
	2	92.6		
	3	92.3		
80 cycle	1	90.5	90.6	6.11
	2	90.8		
	3	90.6		
160 cycle	1	87.1	87.1	9.75
	2	87.2		
	3	87.1		

UV-vis 측정결과 접촉시간이 증가함에 따라 흡광도 값은 감소하는 경향을 나타내었으며, 이 결과를 정량적으로 분석하지는 않았으나 휴믹산의 제거에 영향을 미친 것으로 판단된다. 또한, 펄스 전기장 처리수를 정상 상태로 7일간 방치하여도 기억현상이 유지되는 것으로 미루어 펄스 전기장 처리가 수용액의 물성변화에 있어 환원변화가 아닌 영구적인 변화가 이루어 졌다고 판단된다.

(3) UV-vis 측정결과 수돗물 및 계면활성제에서는 농색효과(Hyperchromic Effect)가 나타났고 휴믹산(Humic Acid)을 시료로 하였을 때에는 담색효과(Hypochromic effect)가 나타났다. 또한 휴믹산의 정량분석결과 제거율은 9.7%로 휴믹산 제거에 영향을 준 것으로 나타났고, 기억현상은 7일 경과 후에도 그 기억현상이 유지되는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 펄스 전기장 처리장치가 물, 계면활성제 그리고 휴믹산의 물리화학적 특성변화에 미치는 영향에 대하여 실험한 것으로 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

- (1) 펄스 전기장 처리에 따른 물성변화 실험에서는 펄스 전기장 처리시간이 증가함에 따라 양이온 계면활성제의 임계미셀농도(CMC)는 1.3%, 음이온 계면활성제의 임계미셀농도(CMC)는 9.2% 낮아짐을 보였다.
- (2) FT-IR과 NMR 측정결과 펄스 전기장 처리를 적용하였을 경우 2,200 파장대의 C-N복합구조 및 1,700 파장대의 C=O의 구조에서 변화를 나타냈으며 전기장 처리 적용 후의 반피폭값이 증가하는 결과를 통해 물분자의 운동 속도가 느려져 물의 가장 안정적인 구조(6각구조)를 유지하는데 영향을 준 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 김영범, 박경순, 윤제용, 광중운(2004), 전기장수처리 시스템을 통한 필터 교체주기 향상, 2004년도 춘계학술연구발표회 논문집, 대한환경공학회, pp. 792~798.
2. 이성현, 이석근, 전상일(2009), 자화수에서 계면활성제 임계미셀농도 변화에 관한 연구, 대한화학회지, Vol. 53, No. 2, pp. 125~132.
3. 이창훈, 신현상, 정근호, 조영현, 이창우(2003), 국내 원자력 발전소 주변 토양 휴믹산의 추출 및 특성 규명, 대한방사선방어학회지, Vol. 28, No. 3, pp. 165~172.
4. 최영훈, 박상은, 김영범, 광중운, 이상화(2005), 전기장 장치를 이용한 멤브레인 파울링 제어, 2005년도 춘계학술연구발표회 논문집, 대한환경공학회, pp. 1103~1105.
5. Dietrich, K., Manuela, G., Thomas, G. and Werner, S.(1994), Food Application of High Electric Field Pulses, Trends in Food Science & Technology, Vol. 5, No. 3, pp. 71~75.
6. Hamilton, W. A. and Sale, A. J. H.(1967), Effects of High Electric Field on Microorganisms; II. Mechanism of the Lethal Effect, Biochimica et Biophysica Acta (BBA), Vol. 148, No. 6, pp. 789~800.

7. Robert, J., Davis, J. and Geiner, L.(1994), Degradation of a Ozone Dye by Electrochemical Method, *Water Environment Res.*, Vol. 66, No. 1, p. 50.
8. Sale, A. J. H. and Hamilton, W. A.(1967), Effects of High Electric Field on Microorganisms; I. Killing of Bacteria and Yeasts, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, Vol. 148, No. 3, pp. 781~788.
9. Sale, A. J. H. and Hamilton, W. A.(1968), Effects of High Electric Field on Microorganisms; III. Lysis of Erythrocytes and Protoplasts, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)*, Vol. 163, No. 1, pp. 37~43.
10. Sheng, H. and Chi, F.(1994), Treatment of Textile Wastewater by Electrochemical Method, *Water Environment Research*, Vol. 25, No. 1, pp. 33~34.

(접수일: 2011. 6. 28 심사일: 2011. 7. 19 심사완료일: 2011. 8. 18)