

KAERI/AR - 472/97



KR9800577

이온 및 침전부상법 기술현황

State of the Art on
Ion and Precipitate Flotation

한국원자력연구소

Korea Atomic Energy Research Institute

2

29 - 41

제 출 문

한국원자력연구소 소장 귀하

본 “이온 및 침전부상법의 기술현황분석” 보고서를 소내 방폐시설의 극저준위 방사성폐액 처리방안의 일환으로 제출합니다.

1997. 8.

주저자 : 정 인 하

공저자 : 양 명 승

배 기 광

손 종 식

조 영 현

책임감수위원 : 서 인 석

감 수 위 원 : 전 관 식

요 약 문

거품분리 기술은 용액 중에 극히 소량으로 녹아있는 이온이나 부유물질 등을 제거하거나 분리시키는 기술로서, 원리는 계면활성제로 고-액 또는 기-액의 계면을 활성화하여 용액 중에 부상하는 기포에 이들을 흡착시킨 다음 용액으로부터 분리해 내는 것이다.

본 보고서에는 거품분리기술에 대한 연구현황을 조사하였으며, 거품분리 기술의 이론적 배경, 거품분리에 사용되는 계면활성제의 종류, 제특성, 일반적인 구조 및 역할, 고체/액체, 액체/기체, 액체/액체 상호계면에서의 계면활성제의 흡착기구, 흡착효과 및 흡착효율 등을 기술하였고, 계면활성제가 고/액계면에 흡착하는 메카니즘을 전기이중층 이론을 이용하여 설명하였으며, 희박용액내에서 용질의 고체표면 단위면적당 흡착 가능한 계면활성제 농도를 계산하기 위하여 Gibbs 흡착식을 이용하였다.

농도가 극히 낮은 방사성폐액에 적용 가능한 이온부상법과 침전부상법의 흡착기구 및 이론, pH의 영향, 외부이온의 영향 및 초기금속이온 농도의 영향 등을 최근에 발표된 논문들을 통하여 분석하였다. 거품분리기술 현황분석을 통하여 이 기술은 농도가 극히 희박한 세탁폐액이나 샤워폐액 등과 같은 극저준위 방사성폐액의 처리에 적용 가능할 것으로 판단하였다.

Abstract

Foam separation is an effective technique to remove or separate very dilute ionic or floating substances from their solutions. The principle of this technique is to convert a surface-nonactive material to surface-active one in the solution, selectively, with the aid of a surfactant and thus to adsorb or attach it on the surface of rising bubbles through a liquid pool.

This report is contained research status of foam separation technique and thus theoretical backgrounds, the kinds of surfactants using for the foam separation technique, their characteristics, general structure and role, surfactant absorption mechanism at liquid/vapor/solid interfaces, effectiveness and efficiency were interpreted with well known models.

Ion flotation and precipitate flotation which are applicable for the treatment of very low radioactive liquid wastes were analyzed on the effect of pH, foreign ions, initial concentrations of metal ion through the recent presented papers. As the result of technical analysis of foam separation technique, foam separation technique seems to be applicable for the treatment of very low radioactive liquid wastes such as laundry and shower waste.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 2 장 거품분리기술의 이론적 배경	3
1. 계면활성제 종류와 제특성	3
가. 계면활성제의 역할	3
나. 계면활성제의 일반적인 구조 및 종류	3
2. 계면에서의 계면활성제 흡착	5
가. 전기 이중층	5
나. 액체/기체, 액체/액체 계면에서의 흡착	9
1) Gibbs 흡착식	9
2) 흡착 효과	13
3) 흡착 효율	14
다. 고체/액체 계면에서의 흡착	15
1) 흡착 기구	15
2) 등온 흡착	17

3) 흡착제 표면특성에 따른 영향	20
제 3 장 본 론	25
1. 거품분리 기술의 종류	25
2. 분리 공정	27
3. 거품분리 기술에 의한 금속이온의 제거	31
가. 이온부상법	31
1) 반응 기구	31
2) pH의 영향	32
3) 초기계면활성제 농도의 영향	35
4) 기체 유속의 영향	38
5) 외부 이온의 영향	39
6) 초기 금속이온 농도	43
나. 침전 부상법	45
1) 침전 이론	45
2) pH의 영향	46
3) 초기 계면활성제 농도의 영향	53

4) 기체유속의 영향	55
5) 외부 이온의 영향	58
6) 초기 금속이온의 농도	61
제 4 장 결 론	63
참고 문헌	64

그림 목 차

Fig.1. Helmholtz model of the electrical double layer	6
Fig.2. Gouy-Chapman model of the electrical double layer	6
Fig.3. Stern model of electrical double layer	8
Fig.4. Stern model of electrical double layer	8
Fig.5. Grahame model	9
Fig.6. Ion exchange	16
Fig.7. Ion pairing	16
Fig.8. Hydrogen bonding	17
Fig.9. S-shaped adsorption isotherm for an ionic surfactant onto an oppositely charged substrate	20
Fig.10. Adsorption of an ionic surfactant onto an oppositely charged substrate by ion exchange	21
Fig.11. Schematic classification of the adsoption bubble separation technique	26
Fig.12. The batch apparatus	28
Fig.13. Schematic diagram of experimental system	29
Fig.14. Flow sheet for scavenging-precipitation foam separation process to decontaminate process waste water	30

Fig.15. Effect of pH Cu(II) removal by foam frationation	33
Fig.16. Dependance of Ce(III) and Pm(III) flotation on pH	34
Fig.17. Effect of pH on the foam separation of Zinc(II) with NLS	35
Fig.18. Effect of initial surfactant concentration on Cu(II) removal by foam fractionation	36
Fig.19. Ce(III) and Pm(III) flotation	37
Fig.20. Effect of gas flow rate on Cu(II) removal by foam fractionation	38
Fig.21. Effect of foreign anions on Cu(II) removal by foam fractionation	40
Fig.22. Dependence of Ce(III) and Pm(III) floatation on the con- centration of the surface - inactive electrolyte NaNO ₃	41
Fig.23. Effect of ionic strength on the foam separation of Zinc(II) at pH 5	42
Fig.24. Effect of initial Cu(II) concentration on Cu(II) removal by the foam fractionation	43
Fig.25. Dependence of Ce(III) and Pm(III) flotation on their concentration	44
Fig.26. Effect of pH on Cu(II) removal by precipitate flotation.	47
Fig.27. Foam separation of U(VI) with NLS from nitrate media	48

Fig.28. Foam separation of 0.1 mM Zinc(II) with varying amounts of SLS at different pH and ionic strength	49
Fig.29. Effect of pH on the foam separation of Zn(II) at different collector ratios	50
Fig.30. The influence of collector concentration on the flotation of strontium carbonate precipitates	52
Fig.31. Foam separation of U(VI) with CTAB from sulfate media	55
Fig.32. Effect of gas flow rate on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0	56
Fig.33. Foam separation of U(VI) with LACl at different initial pH values and gas rate	57
Fig.34. Effects of foreign anions on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0	59
Fig.35. Effects of foreign cations on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0	60
Fig.36. Effect of initial Cu(II) ion concentration on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0	61
Fig.37. Foam separation of U(VI) with LACl from sulfate media	62

표 목 차

Table 1	Foam flotation of Co(II) With LIX 65	51
Table 2	The effects of initial surfactant concentration on Cu(II) removal by the precipitate flotation	53

제 1 장 서 론

거품분리(foam separation)기술은 용액중에 극히 소량으로 녹아있는 이온이나 부유물질등을 효율적으로 제거하거나 분리시키는 기술로서, 그 원리는 계면활성제를 이용하여 고체-액체 또는 기체-액체의 계면을 활성화하여 용액중에 부상하는 기포에 이들을 흡착시킨 다음 용액으로 부터 분리해 내는 것이다.

거품분리 기술은 공업폐수로 부터 중금속의 제거, 도시폐수의 처리, 식수 또는 공업용수로 사용하기 위한 지하수의 정제, 의약품으로 사용되는 hemoglobin, albumin 등의 농축, 또 바닷물로 부터 구리, 코발트, 니켈, 크롬, 망간, 우라늄 등 유효물질의 회수 등에 실로 다양하게 이용되어 왔다[1, 2, 3, 4].

거품분리의 장점은 특히 희박용액의 분리에 효과적이며, 처리 속도가 빠르고, 장치가 차지하는 면적이 작으며, 처리대상 물질이 다양하고 응용성이 광범위하며, 감용비가 커서 경제성이 뛰어나다는 점이다[5]. 경제성 및 처리속도의 우수성 면에서는 1982년 Gregory 등[40]이 공장폐수중 Cu(II), Zn(II), Cr(II)이온의 제거에 사용된 pilot plant를 예로 들수 있는데, 여기에 사용된 거품컬럼은 내경 1m, 높이 3m정도로서 일일 15시간 가동으로 190ton의 폐수를 처리하였으며, 금속이온의 99.6%이상을 제거한바 있다.

또, Koyanaka[11]는 Sr-90, Zr-95, Ru-106, Cs-137, Ce-144가 혼합된 용액에 $Cu_2[Fe(CN)_6]$, $Fe(OH)_3$ 등의 응집제, octadecylamine acetate, sodium oleate 등의 계면활성제를 사용하여 pH를 조절해가면서 동위원소들을 선택적으로 각각 분리하기도 하였다.

거품분리 기술은 제거 대상물질의 종류 및 제거해 내는 방법에 따라 거품분별법, 광물부상법, 극미세 포말부상법, 분자부상법, 침전부상법, 이온부상법, 흡착 콜로이드부상법[11] 등으로 나눌 수 있는데, 여기서 주로 다루고자 하는 이온부상법은 1959년 Sebba[12]에 의해 거품에 관한 연구에서부터 시작되었으며, 그후 1963년 Baarson과 Ray[16]에 의해 침전부상법이 중금속의 제거에 시도되었다.

현재 우리 연구소에서는 정련, 변환, 핵연료 가공 및 조사후 시험시설 등

이 운영되고 있고, 또한 하나로시설도 곧이어 본격 가동될 시점에 와 있다. 이들 시설의 운영시에는 세탁폐액이나 샤워폐액 등과 같이 방사성 농도가 극히 낮은 액체폐기물이 상당량 발생될 것이며, 이러한 폐기물은 물리, 화학적 특성이 다양하므로 처리효율을 높이기 위하여서는 보다 적합한 처리방법이 필요하다. 이들은 현재 방사성폐기물처리시설에서 증발농축기 및 자연증발조에 의하여 처리되고 있다. 이러한 폐액을 증발농축이나 자연증발에 의하여 처리한다면, 포함되어 있는 계면활성제 때문에 처리가 효율적이지 못할 뿐 만아니라 비경제적이어서 보다 적합한 처리방법이 필요하다고 생각한다.

이러한 극저준위 방사성폐액의 처리는 거품분리에 의한 방법이 보다 효과적일 것으로 판단되어, 본 보고서에서는 현재까지 이온부상법과 침전부상법이 이용된 사례의 분석을 통하여 이 기술의 적용가능성을 평가하였고, 공정의 원리, 잇점, 조업특성 등에 대한 내용을 분석하였다.

제 2 장 거품분리기술의 이론적 배경

1. 계면 활성제의 종류와 특성[6, 7, 8, 9]

가. 계면활성제의 역할

계면활성제(surface-active agent 혹은 surfactant)는 계의 표면(Surface) 혹은 계면(interface)에 방향성을 가지고 흡착하여 자유에너지(free energy)를 낮추거나 높이는 작용을 한다. 여기서 표면이란 일반적으로 한쪽 계면이 공기인 경우를 말하며, 계면이란 서로 섞이지 않는 물질이 이루는 경계면을 말한다. 계면의 단위 면적당 자유에너지는 두 상간 계면을 형성하는데 필요한 최소한의 일(work)을 나타내며, 두 상간의 계면장력(interfacial tension) 혹은 표면장력(surface tension)을 결정한다. 이때 계면활성제는 두 상간에 계면이 형성될 때 필요한 일을 최소화시키는 역할을 한다. 즉,

$$W_{\min} = \gamma \times A$$

여기서 W_{\min} : 최소의 일,

γ : 계면장력,

A : 두상 경계면의 면적

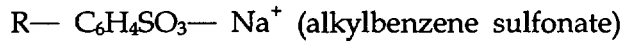
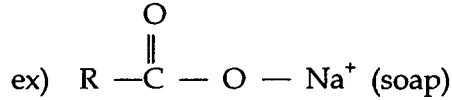
계면활성제의 성능(performance)의 척도는 원하는 변화를 가져오기 위하여 소요된 계면활성제의 양 또는 양에 관계없이 계내에서의 최대하전량(maximum charge)으로 한다. 전자는 효율(efficiency), 후자는 효과(effectiveness)라고 표현하며, 이러한 개념으로 효율이란 평형상태에서 필요한 정도의 효과를 유발할 수 있는 "계면활성제의 농도"를 말하며, 효과란 농도에 관계없이 interfacial process를 유발하는 계면활성제의 최대 효과를 말한다.

나. 계면활성제의 일반적인 구조 및 종류

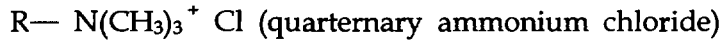
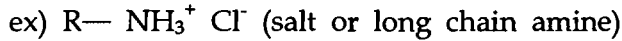
계면활성제는 용매와는 결합력이 약한 소수성단(lyphobic group) 혹은 강한 결합력을 가진 친수성단(lyophilic group)을 가지는 구조로 되어 있다. 계의 온도, 전해물질 또는 첨가제 등을 변화시켜 소수성과 친수성단의 구조

변경을 유도함으로써 적절한 수준에서 표면활성을 유지하도록 할 수도 있다.
일반적으로 친수성단은 이온 혹은 높은 극성을 가지고 있는 단이 여기에 속하며 친수성단의 특성에 따라 계면활성제는 다음과 같이 분류된다.

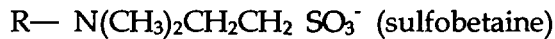
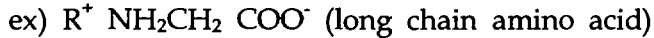
1) 음이온계 계면활성제 : 양전하의 표면활성 부분을 갖는 물질



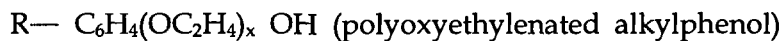
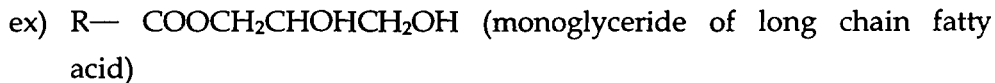
2) 양이온계 계면활성제 : 양전하의 표면활성 부분을 갖는 물질



3) Zwitterionic 계면활성제 : 양전하 및 음전하를 둘다 가짐



4) 비이온성 계면활성제 : 전하를 띠고있는 부분이 없는 계면활성제



소수성단은 친수성단에 비하여 많이 알려지지 않았지만, 일반적으로 long chain hydrocarbon residues, halogenated 혹은 oxygenated hydrocarbon, siloxane chain 등이며 다음과 같은 구조를 갖는다.

- 1) Straight chain, long alkyl group(C8 - C20)
- 2) Branched chain, long alkyl group(C8 - C20)
- 3) Long chain(C8 - C15) alkyl benzene residues
- 4) Alkyl naphthalene residues(C3 and greater length alkyl groups).
- 5) Rosin derivatives
- 6) High molecular weight propylene oxide polymers
(polyoxypropylene glycol derivatives)

- 7) Long chain perfluoroalkyl groups
- 8) Polysiloxane groups

2. 계면에서의 계면활성제 흡착

가. 전기 이중층(Electrical double layer)

어떤 계면에서라도 서로 다른 두 상간에는 전기적 하전량(electrical charge)의 불균형적인 분포가 항상 존재한다. 이러한 불균형적인 분포때문에 계면의 한쪽이 특별한 부호로 하전되며, 다른 한쪽은 그 반대의 부호로 하전되어 계면에서 포텐셜을 유발하게 되어 용액중에 존재하는 고체표면의 전하와 반대되는 부호의 이온 즉, 상대이온(counter ion)은 고체표면을 향하여 끌리고, 같은 부호의 이온(coions)은 고체표면으로부터 밀려나게 된다. 결국 정전기적인 힘과 열적 교란 사이에 평형을 나타내는 공간배치가 이루어지게 되고 이것이 전기이중층(Electrical double layer)을 구성하게 된다. 현재 받아들여지고 있는 이론은 Gouy(1910), Chapman(1913), Stern(1924), Graham(1947) 등의 연구 결과이다. 그러나, 전기이중층 모델의 시초라고 할 수 있는 Von Helmholtz(1879)가 제안한 바에 의하면, 용액중에 있는 중성전하(neutralizing charges)들이 하전된 표면에 한개의 분자반지름 크기만큼 간격을 유지하여 일렬로 배열하며, 전기포텐셜은 하전표면으로부터 거리가 멀어짐에 따라 급격히 감소한다(Fig. 1).

그러나 실제로 용액내에서는 열로 인한 분자의 운동이 일어나기 때문에 약간의 상대이온이 확산된다는 것을 생각하면 부적절한 이론이다. 그후 Gouy(1910)와 Chapman(1913)에 의해 보완된 이론이 제안되었는데, 상대이온의 농도는 하전된 표면으로부터 거리가 멀어짐에 따라 초기에는 급격히 감소하다가 그 다음부터는 점차적으로 감소한다고 하였다(screening effect) (Fig. 2). 즉, 하전된 표면의 둘레에 이온분산층(diffuse layer)이 존재한다고 하였다.

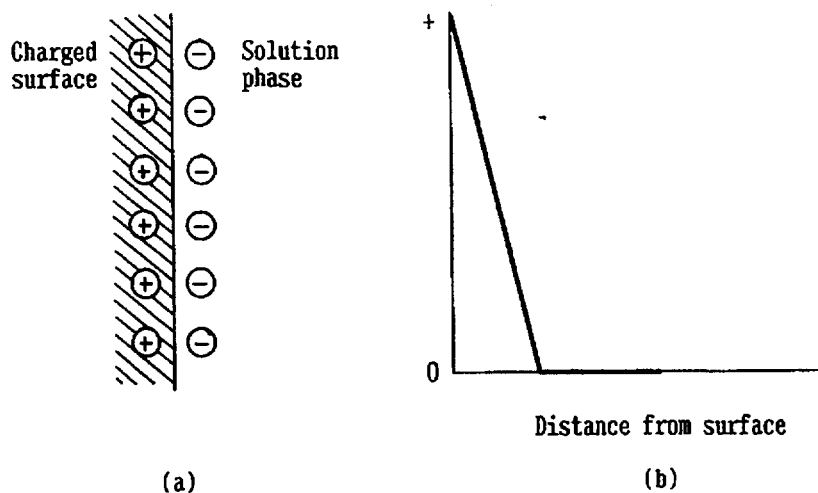


Fig. 1. Helmholtz model of the electrical double layer.
 (a) Distribution of counterions in vicinity of charged surface.
 (b) Variation of electrical potential with distance from charged surface.

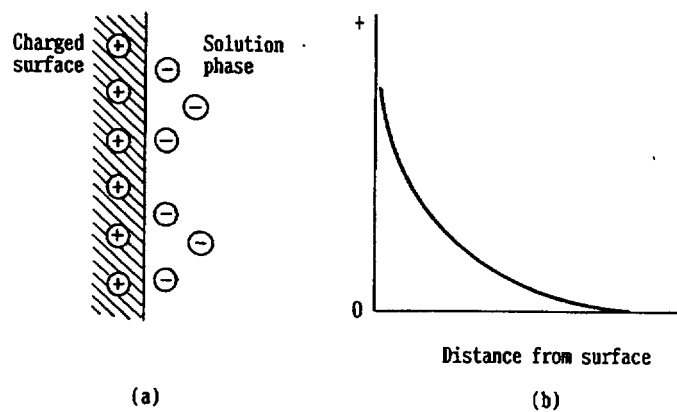


Fig. 2. Gouy-Chapman model of the electrical double layer.
 (a) Distribution of counterions in vicinity of charged surface.
 (b) Variation of electrical potential with distance from charged surface.

이 모델은 낮은 하전밀도를 가진 평평한 형태의 하전면 혹은, 하전면으로부터 그리 멀지 않은 거리에서는 유효한 반면, 높은 하전밀도를 갖는 경우 특히, 하전면에 매우 인접한 거리에서는 부적합함이 밝혀졌다. 왜냐하면, 용액내에서 하전입자의 크기를 무시하였으며, 그 하전체를 하나의 점(point charge)로 간주하였기 때문이다. 그래서 이 이론은 다시 Stern(1924)에 의해 보완되어 오늘날에 까지 널리 이용되고 있다. Stern은 이중층중 용액쪽에 위치한 층을 두 부분으로 나누어 생각하였다. 즉,

- Langmuir 흡착 형태로서, 고체표면에 강하게 흡착되어 있는 상대이온 층(Guoy - Chapman 모델의 결점을 보완, Stern layer)과
- Fig. 3, 4와 같은형태로 상대이온의 분산층이 존재하는 영역(diffuse layer)이다.

Stern layer는 정전기적 포텐셜에너지와 보조적인 화학적 흡착에너지(Vander Waals 힘 또는 쌍극자힘에 의한)가 관계하며, 분산층은 흡착을 방해하는 열적 교란의 힘이 관계하고 있다. 보조적인 화학적 흡착에너지가 충분히 크다면, 중성분자나 고체표면과 같은 부호를 가진 이온도 흡착 가능성을 지니게 된다. Stern layer의 첫번째 층(고정된 상대이온층)은 하전면에 따라서 포텐셜의 부호가 변하기도 한다. 이때 첫번째 층의 두께를 유효두께(effectiveness thickness) 혹은 Dedye length라 하며, $1/k$ 로 나타낸다. 즉

$$\frac{1}{k} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 RT}{4 \pi F^2 \sum_i C_i Z_i^2} \right)^{1/2}$$

$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$: 용액내에서의 상대유전율 혹은 유전상수

ϵ : 용액내에서의 유전율(static permittivity)

ϵ_0 : 진공내에서의 유전율

F : Faraday 상수

C_i : 액상중 i 이온의 몰농도

Z_i : 이온가

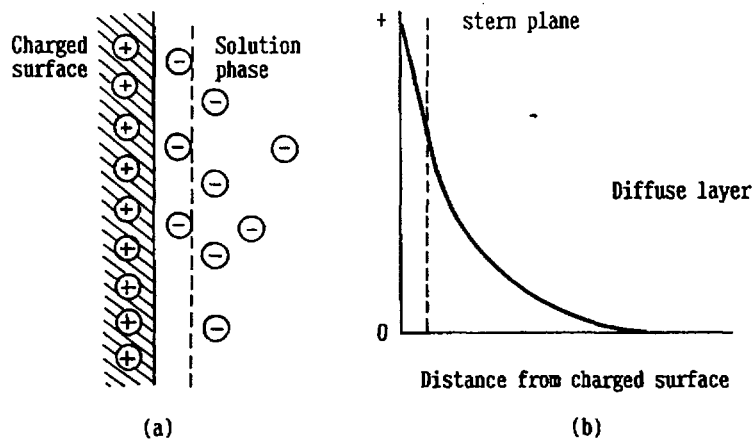


Fig. 3. Stern model of electrical double layer.
 (a) Distribution of counterions in vicinity of charged surface.
 (b) Variation of electrical potential with distance from charged surface.

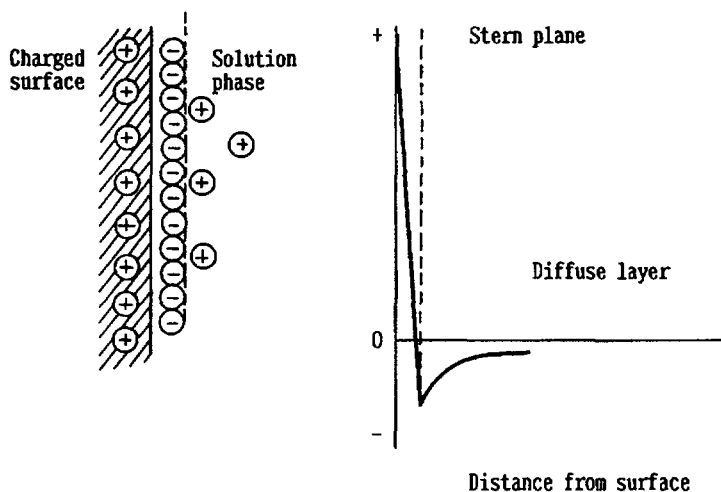


Fig. 4. Stern model of the electrical double layer, showing reversal of sign of charged surface caused by adsorption of counterions in the Stern layer.

1/k은 용액중에 있는 이온가 및 농도에 반비례 하며, 온도와 용액의 유전율(static permittivity)에 비례한다. 전기적 효과는 물과 같이 높은 유전상수(dielectric constant)를 갖는 용매인 경우가 낮은 유전상수를 갖는 탄화수소와 같은 화합물에서 보다 훨씬더 넓은 범위까지 용액상에 영향을 미친다. 마찬가지로, 용액중에 전해질이 존재하는 경우 전기적 효과는 전해질이 없는 경우보다 더욱더 강력하게 작용하여 전기이중층을 압축시킨다. Grahame은 표면에 가장 가까이 있는 반대부호를 가진 상대이온의 중심을 지나는 면(Helmholtz 내부평면PIE)과 가장 가까이 있는 같은 부호의 이온의 중심을 지나는 면(분산층의 한계에 해당하는 Helmholtz의 외부평면PEH)을 구별하는 더 복잡한 모델을 제안 하였다(Fig. 5).

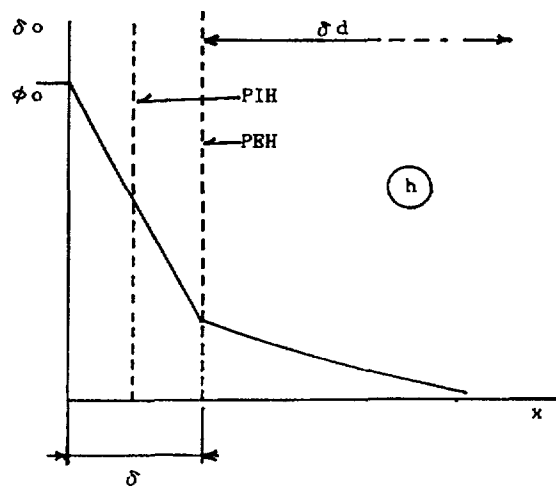


Fig. 5. Grahame model

나. 액체/기체, 액체/액체 계면에서의 흡착

1) Gibbs 흡착식

계면의 단위면적당 흡착된 흡착질(adsorbate)의 양은, 표면 혹은 계면장력

을 측정하여 간접적으로 알 수 있다. 즉, 표면 혹은 계면장력을 액중 계면활성제의 평형농도로 polt 하여 Gibbs 흡착식을 이용하면 계면의 단위면적당 흡착된 계면활성제의 양을 계산할수 있다. 계면활성제의 활동도는 주로 계면활성제의 구조에 따라 달라지며 용매, 온도 등 기타 조건에 따라서도 변한다.

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2.1)$$

여기서 $d\gamma$: 표면 또는 계면장력 변화

Γ_i : i 성분의 표면과잉농도

$d\mu_i$: i 성분의 화학포텐셜 변화

(2.1)의 Gibbs 흡착식(Gibbs, 1928)은 모든 흡착공정에 이용되는 가장 일반적인 형태이다.

계면과 벌크상의 농도가 평형상태 일 때,

$$d\mu_i = RT d \ln a_i$$

라고 쓸수 있다. 여기서,

a_i : 벌크상중 i 성분의 활동도

R : 기체상수

T : 절대온도

이다.

따라서

$$\begin{aligned} d\gamma &= -RT \sum_i \Gamma_i d \ln a_i \\ &= -RT \sum_i \Gamma_i d \ln x_i f_i \\ &= -RT \sum_i \Gamma_i d(\ln x_i + \ln f_i), \end{aligned} \quad (2.2)$$

여기서, x_i 는 벌크상에서 i 성분의 몰분율, f_i 는 활동도계수를 각각 나타낸다.

2-성분계 용액에서

$$d\gamma = RT (I_1 d \ln a_1 + I_2 d \ln a_2) \quad (2.3)$$

과 같이 되며, 여기서 첨자 1은 용매, 2는 용질을 각각 나타낸다.

10^{-2} M이하의 희박용액에서 용매 및 용질의 활동도는 일정하다고 볼 수 있으며, 용질의 몰 분율 x_2 는 C_2 로 바꾸어 쓸수 있다. 그래서 (2.3)식은

$$d\gamma = - RT I_2 d \ln C_2 \quad (2.4)$$

γ : dynes/cm 혹은 ergs/cm²

R : 8.311×10^7 erg/mole ° k

I : mole/cm₂

가 되며, 이 식은 비이온성 계면활성제만을 포함하고 있는 2-성분계 용액에 일반적으로 적용되는 Gibbs 흡착식이다.

전해질을 포함하는 희박용액에서 활동도 계수는 Debye-Huckel 이론에 의하여 다음과 같이 정의 된다.

$$\ln f_i = -k \left| Z_+ + Z_- \right| \left(\frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

여기서, k : 상수, Z_i : 이온가 이다.

용질이 완전히 1:1 전해질로 용해될때

$$\ln f_2 = -k\sqrt{C_2}$$

$$d \ln f_2 = \frac{-k dC_2}{2\sqrt{C_2}} \quad (2.6)$$

10^{-2} M 이하 농도의 1:1 A⁺ B⁻ 전해질의 경우

$$I_{A^+} = I_{B^-} = I_2$$

전기적 중성을 유지하는 경우

$$d\gamma = - RT (I_{A^+} d \ln a_{A^+} + I_{B^-} d \ln a_{B^-})$$

그러므로, $a_{A^+} = a_{B^-} = a_{C_2} = C_2 \times f_2$

$$d\gamma = - 2RT I_2 d (\ln C_2 + \ln f_2)$$

$$= -2RT \int I_2 d(\ln C_2 - k\sqrt{C_2}). \quad (2.7)$$

25 °C 물에서 $k \approx 1$ 이므로, 이 용액의 경우 (2.7)식중 ()속의 두 번째 항은 무시된다. 그러므로,

$$\begin{aligned} d\gamma &= -2RT \int I_2 d \ln C_2 \\ &= -4.606 RT \int I_2 d \log C_2 \end{aligned} \quad (2.8)$$

일반적으로 전해질이 없는 이온성 계면활성제가 용해되어 있는 희박용액에 대하여 Gibbs 흡착식은 다음과 같은 형태로 된다.

$$d\gamma = -2.303 XRT \int I_2 d \log C_2 \quad (2.9)$$

여기서, X는 계면활성제의 벌크상에서의 농도(C_2)가 변함에 따라 표면에서 농도도 변하는 계면활성제의 분자당 입자의 수이다.

계면활성제가 완전히 해리된 1:1 전해질의 희박용액에서는

$$\begin{aligned} d\gamma &= -RT \int I_2 d \ln C_2 \\ &= -2.303 RT \int I_2 d \log C_2 \end{aligned} \quad (2.10)$$

이러한 조건하에서 계면활성제가 아닌 일반이온의 흡착에 따른 활동도 변화는 영이다. 이것은 희박용액에서 비이온성 계면활성제에 대해서도 같다.

NaCl과 같은 물질이 용액내에 1:1로 해리되었을 경우

$$\begin{aligned} d\gamma &= -y RT \int I_2 d \ln C_2 \\ &= -2.303 yRT \int I_2 d \log C_2 \end{aligned} \quad (2.11)$$

여기서

$$y = 1 + C_2 / (C_2 + C_{NaCl})$$

이 계는 이상용액으로 볼 수 없으므로 활동도계수는 1로 부터 매우 많은 편차를 가진 것으로 생각된다.

예를 들면, 2가 혹은 다가 이온이 용액내에 존재하거나 계면활성제의 농도가 $10^{-2}M$ 을 초과하는 경우 $d \log C_2$ 는 $d(\log C_2 + \log f_2)$ 로 대체된다. 25 °C 물에서 $\log f_2$ 의 값을 (2.5)식으로부터 유도된 결과만을 표시하면

$$\log f_2 = \frac{-0.509 |Z_+ + Z_-| \sqrt{I}}{1 + 0.33 \alpha \sqrt{I}} \quad (2.12)$$

여기서 용액의 총 이온세기 I 는,

$$I = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (2.13)$$

이며, α 는 이온간의 평균거리(A°)이다.

2) 흡착효과(Effectiveness)

액체/기체 혹은 액체/액체 계면에서 계면활성제의 흡착에 대한 효과(effectiveness)를 측정하면 표면 포화농도 γ_m 에서의 표면과잉농도(\approx 표면농도)를 알 수 있다. 왜냐하면 이 농도가 흡착이 최대로 이루어질 수 있는 값이기 때문이다.

이온성 계면활성제에 수화결합반경이 작은 이온들, 예를들면 Cs^+ , K^+ , NH_4^+ 과 같은 상대이온이 강하게 결합되어 있을 경우, 느슨하게 붙어있는 Na^+ , Li^+ , F^- 등의 경우보다 매우 효과적으로 흡착한다. 그러나 tetraalkyl ammonium salt의 경우 예외적으로 흡착효과가 낮다[10].

한편, 친수성단의 특성에 따라서도 흡착효과가 달라진다. 일반적으로 수용액 계면에서 분자당 면적은 계면에서 수화 친수성단(hydrated hydrophilic group)의 흡착단면적에 의해서 결정된다. Carboxylates는 보통 Sulfonates나 Organic sulfates에 비하여 높은 흡착효과를 갖는다.

이온성 계면활성제와 비슷한 크기의 소수성단 사슬을 갖는, 반대로 하전된 계면활성제(예, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4^-$ 또는 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^+ \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^-$)간 염이 생성될 경우 분자당 흡착단면적의 감소로 흡착효과가 크게 증가하며, 계면에 소수성단이 수직방향으로 흡착하여 거의 치밀한 film을 형성할 수 있다. 그 이유는 이온성단 상호인력과 소수성단의 상호인력의 조합 효과 때문일 것으로 판단된다. $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{SO}_4^- \cdot \text{Na}^+$ 혹은 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OPO}(\text{OH})_2$ 에서와 같이 polyoxyethylene group이 완전히 친수성단이 되든가 혹은 부분적으로 친수성단을 형성하는 polyoxyethylenated group은 수용액 내에서 coil의 형태로 존재하기 때문에

oxyethylene unit수가 증가함에 따라 흡착단면적이 증가한다. 같은 몰비로 oxyethylene을 포함하는 비이온성 polyoxyethylenated material의 흡착효과는 소수성단의 길이가 증가함에 따라 흡착효과가 증가한다. 전해질을 함유하지 않는 이온성 계면활성제의 수용액에 중성 전해물질(NaCl, KBr)을 첨가하면 수용액/공기 계면에 흡착량이 증가하게 된다. 그 이유는 수용액의 ionic strength가 증가할때 계면에 배열된 ionic head간의 반발력이 감소하기 때문이다.

3) 흡착효율

고체/액체 계면과 액체/기체 혹은 액체/액체 계면에서와의 흡착성능을 비교해 보기 위해서는, 계면에 원하는 양의 계면활성제를 흡착시키기 위하여 필요한 액상에서의 계면활성제 농도 즉, "흡착효율"을 측정해 보는것이 편리하다. 수용액/공기, 수용액/heptane 계면에서 계면활성제 구조에 따른 흡착효율은 소수성단의 직쇄형 사슬에 있는 탄소원자의 수가 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 보인다. 비이온성 계면활성제의 흡착효율은 일반적으로 소수성단에 같은 수의 탄소를 가진 이온성 계면활성제에 비하여 매우 크다. 그 이유는 이온성 계면활성제가 흡착할때, 이미 계면에 있는 계면활성제 이온과 ionic head간 전기적 반발력이 작용하기 때문이며, 그리고 유사하게 하전된 이온성 계면활성제가 벌크상 내부에서 고체표면으로 이동하는 경우 자유에너지가 증대되기 때문이다.

1가 이온 친수성단 하전부호의 변화는 흡착효율에 거의 영향을 미치지 않는다. 그러나 견고하게 흡착된 상대이온이 교환될 경우 흡착효율이 증가하는데 그 이유는, 견고하게 부착된 상대이온에 의하여 계면활성제의 전하가 중성화되기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 이미 흡착된 계면활성제 이온과 고체표면으로 접근하는 계면활성제 이온 사이에 전기적 반발력이 작아지기 때문이다.

비활성 전해질 또는 기타 이온들을 이온성 계면활성제 용액에 첨가할 경우, 액체/기체 계면에서 흡착효율은 대단히 증가한다(Boucher, 1968). 그러나, 흡착효과에는 그렇게 큰 영향을 미치지 않으며, water structure-breakers(Urea, N-methylacetamide)를 비이온성 계면활성제 수용

액에 첨가할 경우 흡착효율은 감소하며, fructose, xylose와 같은 structure formers를 첨가시킬 경우에는 흡착효율이 증가한다.

다. 고체/액체 계면에서의 흡착

1) 흡착 기구

고체/액체 계면에서 계면활성제의 흡착은 다음의 인자에 의해 강하게 영향을 받는다.

- 고체 표면에 있는 작용기의 구조 특성
표면이 강한 하전면인가 혹은 무극성 작용기인가, 또 표면 site 또는 group을 이루고 있는 원자들의 특성
- 흡착되는 물질의 분자구조
이온성 혹은 비이온성, 소수성단의 길이, 끝은 사슬만으로 이루어져 있는가, 혹은 결사슬도 포함하고 있는가, 또 지방족인가, 방향족인가
- 수용액의 분위기
PH, 전해질의 유무, 짧은 사슬의 극성, 알콜 혹은 urea 등과 같은 첨가제의 유무, 온도

수용액내에서 계면활성제가 고체표면에 흡착하는 기구는 일반적으로 micelles의 형태보다는 단일이온인 경우가 많으며 다음의 형태로 나눌수 있다.

- 이온 교환(ion exchange)
흡착제 표면에 인접해 있는 이온과 비슷하게 하전된 계면활성제 이온이 계면에서 서로 교환됨(Fig. 6). 사실은 계면에서 계면활성제의 소수성단이 인접 수소성단과 결합하여 고체표면에서 망상구조를 이루며, 친수성 혹은 소수성단의 배열방향에 따라 고체표면이 친수성인가 혹은 소수성인가의 특성이 나타난다.
- 이온쌍의 형성(ion pairing)
비어있는 고체표면에 계면활성제의 상대이온이 흡착됨(Fig. 7).
- 수소 결합(hydrogen bonding)
고체표면 분자와 계면 활성제간의 수소결합에 의한 흡착(Fig. 8).

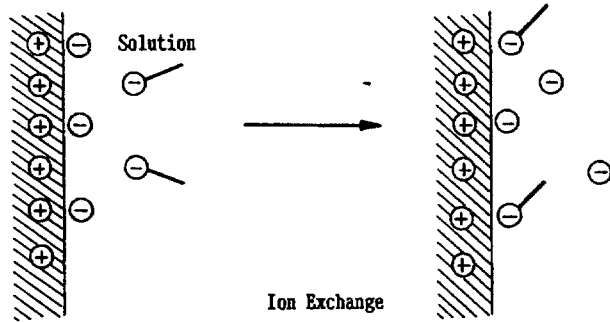


Fig. 6. Ion exchange.

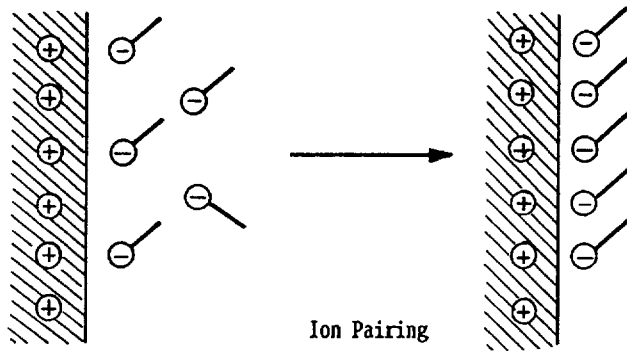


Fig. 7. Ion pairing.

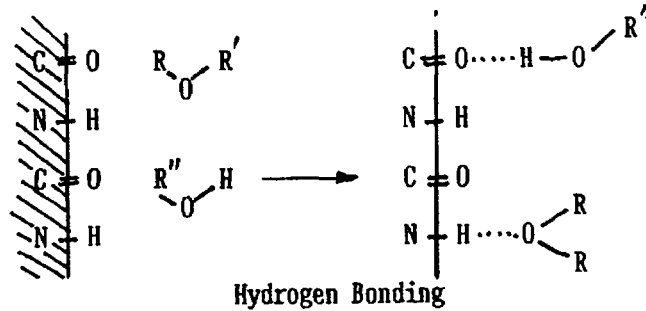


Fig. 8. Hydrogen bonding.

- π -전자의 분극에 의한 흡착(Adsorption by polarization of π electrons)
전자가 풍부한 방향성 핵(electron-rich aromatic nuclei)을 갖는 계면활성제와 양으로 강하게 하전된 site를 갖는 고체표면 간의 흡착(snyder, 1968)
- 분산력에 의한 흡착(Adsorption by dispersion force)
고체표면과 계면활성제 사이에 작용하는 London-Vander Waals 분산력에 의한 흡착. 이 흡착은 일반적으로 흡착되는 물질의 분자량이 증가할수록 흡착도가 크며, 단독적으로도 일어나는 흡착기구일 뿐만 아니라, 다른 모든 흡착에서 보조적으로 수반되는 흡착기구이기도 하다. 예를들면, 이온교환기구에서 고체표면에 인접하여 존재하는 용액중의 하전체가 비슷한 크기로 하전된 계면활성제 이온으로 대체되는 기구에서도 적용된다.
- 소수성 결합(hydrophobic bonding)
계면활성제의 소수단이 수용액으로부터 배척된후, 고체표면에 나와 있는 사슬이나 혹은 이미 표면에 달라붙은 계면활성제 작용단과 결합.

2) 등온 흡착(Adsorption isotherm)

등온식은 흡착을 서술하는 일반적인 방법이다. 2-성분용액에서 고체 흡착체에 흡착되는 양은 다음의 식으로 계산할 수 있다(Aveyard, 1973a.)

$$\frac{n_0 \Delta x_2}{m} = n_2^s x_1 - n_1^s x_2 \quad (2.14)$$

여기서, n_0 : 흡착전 용액의 총몰수

$$\Delta x_2 = x_{2.0} - x_2$$

$x_{2.0}$: 흡착전 2성분의 몰분율

x_1, x_2 : 흡착평형이 일어나기 전까지의 1성분 및 2성분의 몰분율

m : 흡착제 무게

n_1^s, n_2^s : 흡착평형상태에서의 흡착제 단위무게(g)당 흡착된 1 및 2성분의 몰수

계면활성제(성분 2)가 희박용액을 이룰 때 고체흡착제에 용매(성분 1)보다 더욱더 강하게 흡착된다.

그래서, $n_0 \Delta x_2 \approx n_0 \Delta n_2$, 단, Δn_2 : 용액에서 2성분의 몰수변화이다.

또, $n_1^s \approx 0, x_1 \approx 1$ 이 되므로,

$$n_2^s = \frac{\Delta n_2}{m} = \frac{\Delta C_2 \times V}{m} \quad (2.15)$$

여기서, $\Delta C_2 = C_{2.0} - C_2$

$C_{2.0}$: 흡착전 2성분의 몰농도(moles/liter)

C_2 : 흡착평형상태에서 2성분(계면활성제)의 몰농도

V : 용액의 부피(liter)

계면활성제를 미소량 포함하는 희박용액의 경우 고체흡착제 단위 무게당 흡착된 계면활성제의 몰수는 흡착제와 혼합되기 전,후의 액상에 있는 용질의 농도를 측정하므로써 알 수 있다. 그다음 n_2^s 를 C_2 에 대하여 플롯하면, 등온흡착식을 알 수 있다. Langmuir type 등온식은 다음의 조건에서 성립한다.

- (1) 흡착제가 균일하다.
- (2) 용질과 용매 모두 등몰 표면적(molar surface area)을 갖는다.
- (3) 표면 또는 계면과 벌크상이 이상적이다. 즉, 용질-용매, 용질-용질간 상호작용이 없다.

(4) 흡착막이 단일분자층 구조이다.

이러한 많은 제약이 있음에도 불구하고 계면활성제를 포함하고 있는 대부분의 용액은 Langmuir type 흡착특성을 보이며, 이 제약조건에 맞지 않을 경우에도 Langmuir type 흡착특성을 갖는다. 등온흡착선의 형태를 변화시키는 기타 영향은 다음과 같다.

- 계면활성제의 Micellization

이러한 경우 CMC(critical micell concentration)이하 농도에서 흡착곡선의 기울기를 수평으로 되게 하는 원인이 된다. 왜냐하면, 일단 micellization이 일어나면, 액상에서 계면활성제의 농도가 증가하더라도 계면활성제의 활동도는 미소량 밖에 증가하지 않기 때문이다.

- 표면 포텐셜

만약 계면활성 이온이 흡착제 표면과 같은 부호라면, 흡착량은 감소되며, 등온선의 기울기도 감소한다.

- 흡착제의 불균일성

높은에너지 site를 가진 곳에서의 흡착은 낮은에너지 site를 가진 곳에서의 흡착에 비하여 보다 높은 기울기를 갖는다. 에너지가 변하는 site에서 흡착량의 합은 BET(multilayer) isotherm 혹은 Freundlich isotherm($n_2^s = k C_2^{1/n}$, $k, n = \text{constant}$, n 은 보통 1보다 크다)의 특성을 보인다.

- 측방향 상호작용

계면활성제 간에 측방향으로 상호인력이 작용하는 경우 등온흡착선의 기울기가 매우 급하며, S-형태를 이루기도 한다.

불균일 혹은 순수하지 못한 흡착표면에 불순물이 많은 용질이 흡착하는 경우, 흡착등온선은 최대 값을 가지거나, 다층흡착 특성을 나타낸다. 비록 이러한 현상은 높은농도의 용액 혹은 기상에서의 흡착의 경우에도 나타나나, 계면활성제가 미량 용해된 희박용액에서 이러한 흡착특성은 이론적으로 규명하기가 매우 어렵다. 이런 현상은 순수한 흡착제 또는 순수한 계면활성제를 사용할때 없어지는 현상이기도 하여, 불순물이 존재하기 때문인 것으로 믿어지고 있다.

3) 흡착제 표면 특성에 따른 영향

가. 강하게 하전된 표면에서의 흡착

강하게 하전된 흡착표면에 계면활성제가 흡착할때 이온교환이 일어나거나, 이온쌍 결합, 소수성결합 메카니즘이 일어난다. 반대의 부호로 하전된 흡착 표면에 이온성계면활성제의 등온흡착, 예를 들면, 반대부호로 하전된 Al_2O_3 에 sodium alkanesulfonates 또는 alkyl benzene sulfonates이 흡착하는 경우 전형적인 S-형 흡착기구를 보인다.

Fig. 9와 같은 형태의 등온흡착선은 세가지 유형의 흡착형태를 내포하고 있다고 생각할 수 있다.

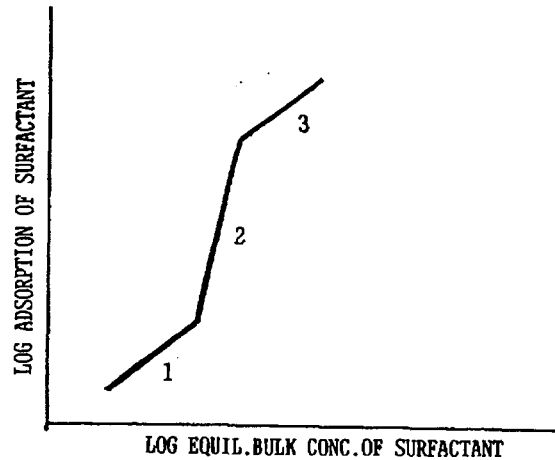


Fig. 9. S-shaped adsorption isotherm for an ionic surfactant onto an oppositely charged substrate.

- 1영역 : 주로 이온교환에 의해서 계면활성제가 흡착한다. 고체 흡착제의 Stern 층에서의 하전밀도 혹은 포텐셜은 거의 일정하다.
- 2영역 : 흡착이 급격히 증가한다. 그 이유는 흡착제에 이미 흡착한 계면활성제와 흡착표면에 접근하는 계면활성제 소수성사슬간의 상호작용 혹은 접근하는 계면활성제 이온들간 상호작용 때문인것으로 여겨진다.

소수성단의 응집(aggregation)은 CMC이하의 계면활성제 농도에서도 일어날 수 있으며, 이를 hemimicelle(Wakamatsu, 1968) 혹은 상호흡착(cooperative adsorption, Gils, 1974)라고 부른다. 이 경우 고체표면의 원시 전하는 반대부호로 하전된 계면활성제 이온에 의해 중성이 되거나, 어떤 경우에는 그 반대의 전하를 띠게 되어, 2-영역의 끝부분에서는 고체표면이 계면활성제 이온과 같은부호로 하전되기도 한다. 1-영역과 2-영역 사이의 과정을 Fig. 10에 나타내었다.

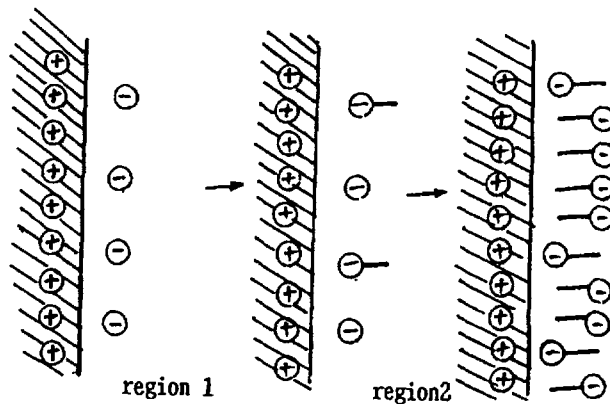


Fig. 10. Adsorption of an ionic surfactant onto an oppositely charged substrate by ion exchange (region 1) and ion pairing (region 2).

- 3-영역의 등은흡착선의 기울기는 감소된다. 그 이유는 접근하는 계면활성제 이온은, 흡착고체 표면에 이미 흡착된 계면활성제 이온과 정전기적 반발력을 극복해야 하는 입장이기 때문이며, 이러한 유형의 흡착은 계면활성제가 고체표면에 단일층 흡착상태를 유지할때 생기는 현상이다. 대부분의 경우, 이러한 현상은 CMC근처에서 일어난다. 그 이유는 계면활성제가 micelles 형태 보다는 단일이온으로서 흡착에 관여하기 때문이다. 소수성단 꼬리의 상호작용이 이온성 친수성단 간의 상호반발력에 비하여 약할 경우(즉, 소수성단 사슬의 길이가 짧거나, 계면활성제내에 서로 유사하게 하전된 이온단이 2개 또는 그 이상 있을때, 혹은 수용액의 이온세기(ionic strength)가 낮을때 소수성단의 응집은 일어나지 않으며, 따라서 2-영역은 존재하지 않게 된다. 용액내 이온세기가 낮을때 등은흡착선은 L-형으로 바뀌게 되며, 1-영역에서의 흡착은 흡착제 표면이 중성으로 될

때까지 혹은 계면활성제 이온과 같은 부호로 하전될 때까지 이온교환 및 이온쌍 결합이 계속된다. 이때 흡착등온선의 기울기는 감소되며, 흡착은 S-형 등온흡착선의 3-영역과 같은 형태로 계속 될것이다.

수용액의 이온세기가 너무 높을때, Fig. 10의 1-영역과 3-영역 양측에서 전기적 상호작용은 매우 약하게 되며, 두 영역에서의 흡착등온선 기울기가 서로 같게 되는 경향이 있다. 이 경우 소수성단 끼리의 응집이 상당한 정도까지 일어나지 않는다고 한다면, 등온선의 형태는 유사선형(pseudolinear)의 형태가 될 수도 있다.

반대부호로 하전된 고체 흡착표면에 비전기적 상호작용이 수반되는 이온성 계면활성제의 흡착효율은 Stern층에서의 포텐셜이 영(Point of Zero Charge, P.Z.C)이 될때 액상 계면활성제의 평형농도를 이용하여 측정할수 있다.

계면활성제의 소수성단 길이가 증가할수록 흡착효율은 증가한다. 그 이유는, 물과 접하는 소수성단의 방향전환성 및 반발력에 의하여 응집/흡착하려는 경향이 커지기 때문이다. 또 소수성단의 길이가 증가할수록 이온교환 또는 이온쌍결합에 의한 흡착효율은 증가한다. 흡착효과는 경우에 따라 증가 또는 감소할 수 있으며, 소수단의 길이가 증가하더라도 아무런 변화가 없을 수도 있다. 이는 흡착제-용액 계면에서 흡착질(adsorbate)의 배열방향에 따라 흡착효과가 달라지기 때문이다. 만약, 흡착질이 치밀하게 흡착제 표면에 수직으로 흡착된다면, 소수단의 직쇄형 사슬(straight - chain)의 길이가 증가하더라도 흡착 단위표면적당 흡착된 계면활성제의 몰수는 큰변화가 없다. 왜냐하면, 계면에 수직하게 흡착된 사슬의 단면적은 사슬의 단위수(units)가 증가한다 하더라도 변하지 않기 때문인 것으로 여겨진다.

수직으로 흡착하는 경우 흡착효과는 친수성단의 단면적이 소수단의 단면적에 비하여 클때 친수성단의 크기에 따라서 결정된다. 즉, 친수성단의 크기가 클수록 흡착표면에 흡착되는 계면활성제의 양은 적어진다. 만약 흡착제 표면에 치밀하게 배열하지는 않지만, 대략 수직하다던가, 약간 기울어지게 흡착될 경우, 소수성단의 길이가 증가함에 따라 Vander Waals 상호작용이 증가되기 때문에, 사슬의 길이가 길어질수록 치밀하게 흡착하여 흡착효과는 증가한다(Connor, 1971). 그러나, 계면활성제가 흡착표면과는 반대로 하

전된 두개의 이온단을 가졌거나, 혹은 소수성단이 흡착표면과 강하게 상호작용을 할 경우 흡착효과는 사슬의 길이가 증가함에 따라 흡착단면적이 증가하므로 흡착효과는 감소할 것이며, 적은 분자수에도 흡착표면은 포화가 된다.

비이온성 계면활성제는 이온성 계면활성제와는 완전히 다른 기구로 흡착된다. 예를들면, 음의 부호로 하전된 silica면에 양이온은 이온교환과 이온쌍결합으로 흡착하는 반면, polyoxyethylenated nonionic은 흡착제 표면에 있는 -SiOH 기와 oxyethylene단에 있는 산소와 수소결합에 의해 흡착한다. 이러한 유형의 흡착은 polyoxyethylene단의 길이에 따라 매우 복잡한 형태를 나타낸다. 짧은 사슬의 polyoxyethylene단의 길이가 증가할수록 흡착효과는 감소하고, oxyethylene의 함량이 증가함에 따라 다층 흡착특성을 나타내며, 매우 긴 polyoxyethylene사슬의 경우 전혀 흡착되지 않는다.

흡착제 하전면에 이온성 계면활성제가 흡착하는 경우, PH가 낮을수록 고체표면은 심하게 양의 부호로 하전되거나, 혹은 약간의 음의 부호로 하전된다. 왜냐하면, 수용액중에 있는 양성자(proton)들이 전하를 띠고 있는 고체표면에 흡착하기 때문이며, 그 결과 음이온계 계면활성제의 흡착은 증가하게 되고, 양이온계 계면활성제의 흡착은 감소하게 된다. PH가 높을때는 그 반대이다. PH의 영향은 carboxylate단이나, nonquaternary 암모늄단을 포함하는 경우에는 더욱더 현저하게 나타난다. 이 경우 PH의 변화는 반대로 하전된 흡착제에 강하게 흡착될 수 있는 이온성단을 중성화시켜, 수소결합이나 분산력(dispersion force)에 의해서만 흡착될 수 있도록 변화시켜 버린다. 또한 PH는 비이온성계 계면활성제에도 영향을 미쳐서 낮은 PH에서 양성자를 받을수 있는 polyoxyethylene단과 같은 무리를 양의 부호로 하전시켜, 음으로 하전된 흡착표면에 흡착되도록 하기도 한다.

NaCl이나 KBr과 같은 중성전해질을 첨가하여 ionic strength를 증가시키는 경우, 흡착제 표면과 반대로 하전된 이온성 계면활성제는 흡착 방해를 받는 반면, 표면과 유사하게 하전된 계면활성제는 흡착이 된다. 이러한 경우 표면과 유사하게 하전된 계면활성제의 흡착은 수용액의 ionic strength가 강할수록 증가하여 효율 및 효과가 증대되는 결과가 생긴다. 이러한 효과는 아마도 높은 ionic strength에서 반대로 하전된 물질간에는 상호작용이 감소하고, 유사하게 하전된 물질간에 반발력이 상쇄가 되기 때문인것으로 생각된다.

다.

다가의 양이온 특히 Ca^{+2} 이 용액에 존재하는 경우 음이온계 계면활성제의 흡착을 증가 시킨다. 그 이유는 Ca^{+2} 가 흡착표면에 흡착하여 표면을 양의 부호로 하전시키고, 그 위에 음의 부호로 하전된 음이온계 계면활성제가 흡착하기 때문인것으로 판단된다.

온도의 증가는 효율과 효과를 감소시킨다. 그러나, 그 영향은 PH의 변화로 일어나는 변화에 비하여 작은 편이다. 온도가 증가하면 소수성단인 polyoxyethylene단을 포함하는 계면활성제의 흡착이 증가하게 된다. 그 이유는 용질-용매간 상호작용을 감소시키기 때문인 것으로 판단된다 (polyoxyethylene단의 탈수 반응).

나) 무극성 흡착표면

어떤 농도로 용해되어 있는 계면활성제가 불순물이 없는 흡착제 표면에 흡착하게 되면, 친수성단이 물쪽을 향하여 배열되는 현상이 생긴다. 그래서 흡착표면의 친수성은 증대되며 이온성 계면활성제의 경우 표면의 전하밀도를 증가시켜 더욱더 물에 젖기가 쉬워진다. 그리고 흡착제가 미세입자라면 수용액내에서 분산성이 강해진다. 이러한 성질로서 비이온성 또는 이온성 계면활성제가 포함되어 있는 수용액에서 carbon black의 분산성 향상을 설명할 수 있다. polyoxyethylen을 포함하고 있는 비이온성 계면활성제가 흡착표면에 흡착하게 되면 polyoxyethylene단의 coiling 현상으로 말미암아 steric barrier를 형성하며, 특히 미세입자의 형태 일 경우 steric barrier때문에 응집이 되지 않는다.

제 3 장 본 론

1. 거품분리기술의 종류

기포 분리기술은 계면활성제의 사용유무, 제거대상 물질이 용해성인가 또는 불용성 인가에 따라 여러가지로 대별되며 Fig. 11과 같이 분류할 수 있다[4].

기포분리기술(adsorptive bubble separation)은 거품(foam) 또는 기포(froth)의 생성을 필요로 하는가, 또는 그렇지 않은가에 따라 크게 foam separation(거품분리법)과 무거품 기포분리법(nonfoaming adsorptive bubble separation)으로 나눌 수 있다. 그중 여기에서 주로 언급하고자 하는 거품 분리법은 용액중에 녹아 있는 물질을 제거해내는 기술인 거품분별법(foam fractionation)과 불용성 물질을 거품을 이용하여 분리해내는 기술인 거품부상법(froth flotation)으로 나눈다.

거품부상법은 불용성물질의 종류 및 제거해내는 방법에 따라 ore flotation(광물부상법), macro-flotation, micro-flotation(극미세 포말부상법), precipitate flotation(침전부상법), ion flotation(이온부상법), molecular flotation(분자부상법), adsorbing colloid flotation(흡착콜로이드 부상법)등 여러 종류로 나누어지며, 명칭은 연구자에 따라 다소 다르나 Fig. 11의 부류에 모두 속한다고 할 수 있다.

폐수중의 중금속처리를 위하여 초기에는 이온부상법과 거품분별법에 대하여 많은 연구를 하였다. 그러나 이 방법들은 많은 양의 계면활성제가 소요되고 용액중에 다른 이온들이 존재하는 경우 효과적인 분리법이 되지 못하였다[12, 13, 14, 15]. 그래서 최근에는 경제성, 선택도 및 분리 효율성 때문에 침전부상법과 흡착 콜로이드 부상법에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

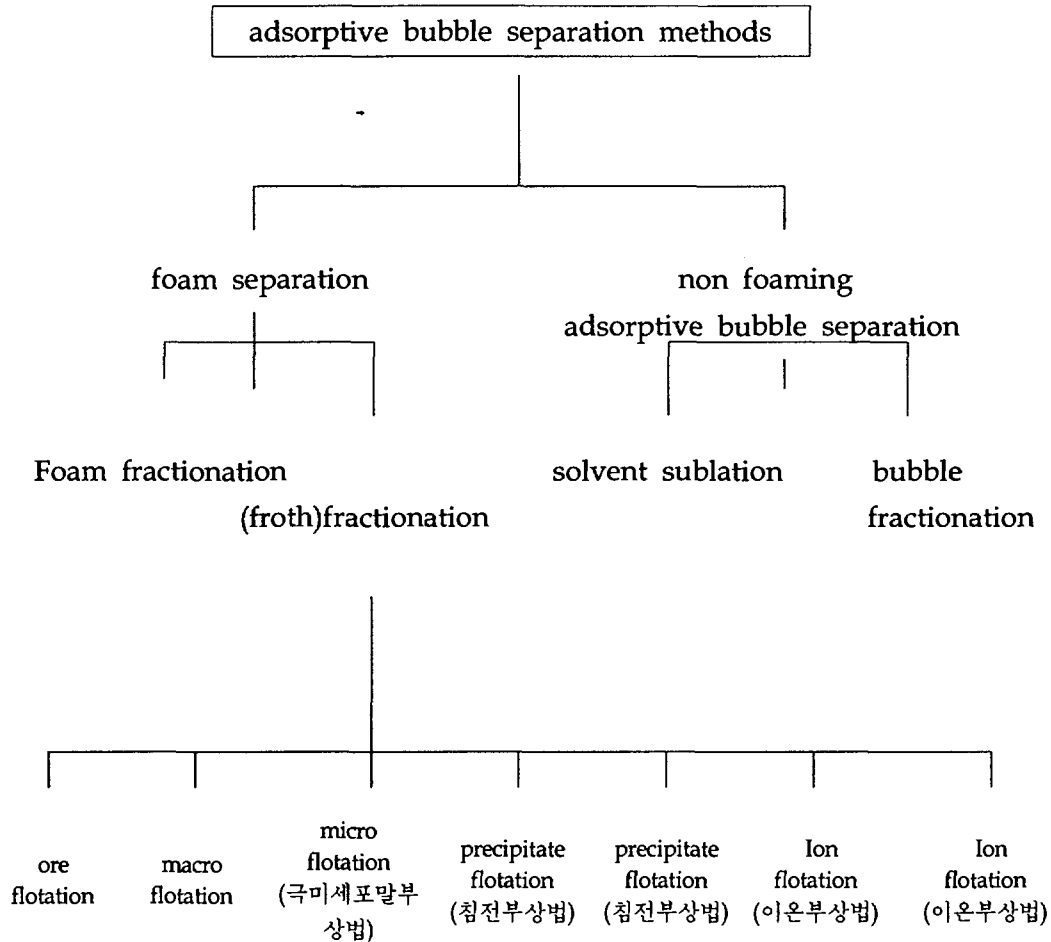


Fig. 11. Schematic classification of the adsorptive bubble separation technique.

본 보고서에서는 극저준위 방사성폐액중 동위원소의 제거에 적합하다고 판단되는 이온부상법과 침전부상법의 개략적인 기술적 내용을 다루고자 한다.

- 이온부상법 : 용액중의 이온을 포말의 활성제, 즉 기-액체 계면 계면활성제로 활성시켜, 이온이 포말계면에 흡착되도록 하거나, 또는 이온이 계면활성제와 결합하여 호기성의 표면성질을 가지게 하여 포말에 흡착되도록 한다음 포말을 회수하는 기술.
- 침전부상법 : 용액중의 이온을 침전물의 형태로 만들어 침전물의 표면을 계면활성제로 호기성이 되도록 한다음 이를 포말에 흡착시켜 그 포말을 회수하는 기술.

이온부상법은 1959년 Sebba[12]에 의해 거품에 관한 연구에서부터 시작되었으며, 침전부상법은 Baarson과 Ray[16]에 의해서 처음으로 개발되어 중금속 제거에 많이 이용되었다[17, 18, 19, 20]. 침전부상법은 이온부상법에 비해 용액중에 존재하는 다른 이온의 영향을 훨씬 적게 받으며, 적은 양의 계면활성제로도 분리가 가능하다. 그러나 부상시켜 분리하는 동안 침전물이 컬럼을 타고 내려와서 용액중으로 재분산되는 문제가 있다.

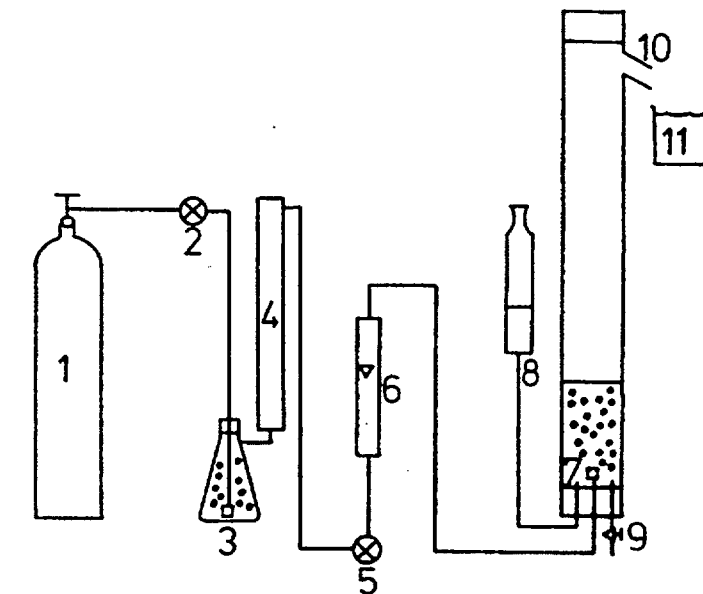
본 보고서에서 다루고자하는 내용은 아니지만, 별도의 침전제를 사용해야 하는 흡착 콜로이드부상법은 Zeitlin그룹[21, 22, 23]이 사용한 이래 최근까지 많은 연구가 이루어졌다. 이 방법은 $FeCl_3$ 나 Alum을 용액중에 첨가하여 중금속을 공침시키거나, 침전물이 흡착하도록하여 분리시키는 방법으로서, 침전부상법에 비하여 낮은 pH에서도 공침시킬 수 있으며, $FeCl_3$ 나 Alum이 응집물질이기 때문에 컬럼부상에서의 부상도중의 재분산을 없앨수 있는 장점이 있다[24, 25, 26, 27, 28, 29].

2. 분리 공정

Fig. 12 및 Fig. 13에 거품부상 실험을 위한 회분식 및 연속식 실험장치를 나타내었다[30]. 이 실험에 사용된 거품컬럼은 PYREX glass로 내경 50mm, 높이 100cm의 크기이며, 거품은 질소가스를 소결한 유리스파저(Buchner funnels, porosity F, 4~5.5 μm)를 통하여 생성시켰다. 이때 질소가스는 증발현상을 방지하기 위하여 물로 포화시킨 다음, 동반된 입자나 액체를 제거하기 위하여 glass wool column을 통과시켰다. 균일한 유속으로 기체를 공급하기 위하여 PI controller가 부착된 Mass Flow Controller(Brooks Model 5850E)를 사용하였으며, 일정시간이 경과한 후 용액속에 잔존하는 cobalt이온의 농도를 측정하기 위하여 별도의 시료채취구로 부터 샘플을 채취하여

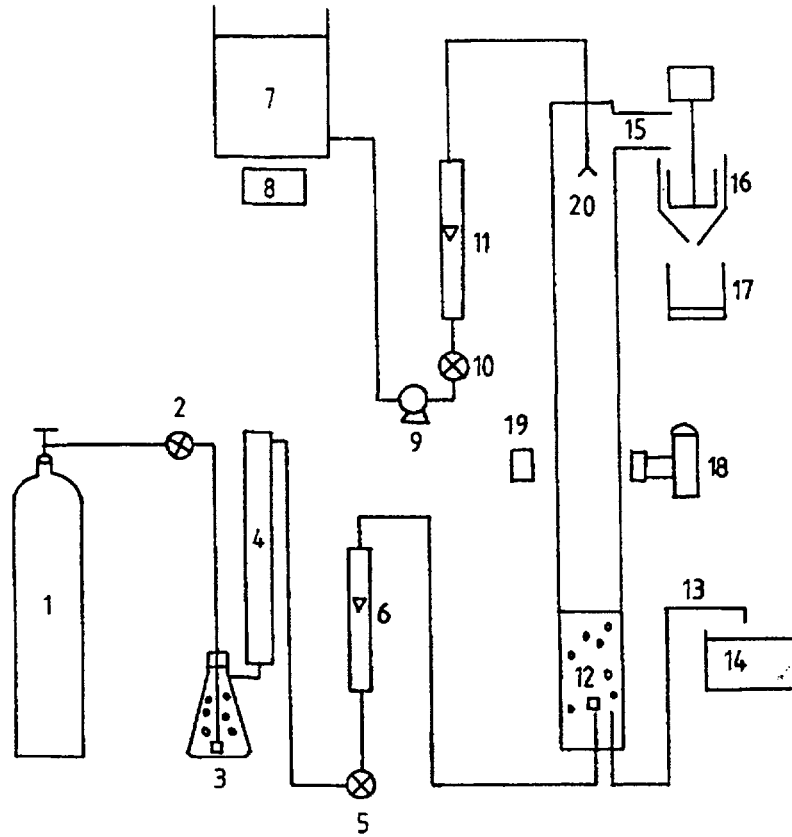
AA(Atomic Absorption analyzer)를 사용하여 부상 후 용액내에 남아 있는 금속이온의 잔존농도를 측정하였다.

Fig. 14는 1960년 미국의 ORNL에서 방사성폐수중의 Cs-137, Sr-90, Co-60, Ce-139 등의 동위원소를 제거하기 위한 실험에 사용한 장치로서, 연속식이며 500,000 gal/day의 처리규모로서 상승하는 거품내에서의 금속이온 농도를 증가시키기 위하여 다단 포종탑을 이용한 것이 인상적이다. 이 실험에서 10^{-5} ~ 10^{-6} M의 Sr-90과 Cs-137의 DF를 10^6 까지 증가시켰으며, 감용비도 3000 ~ 7500정도로 좋은 결과를 얻었다.



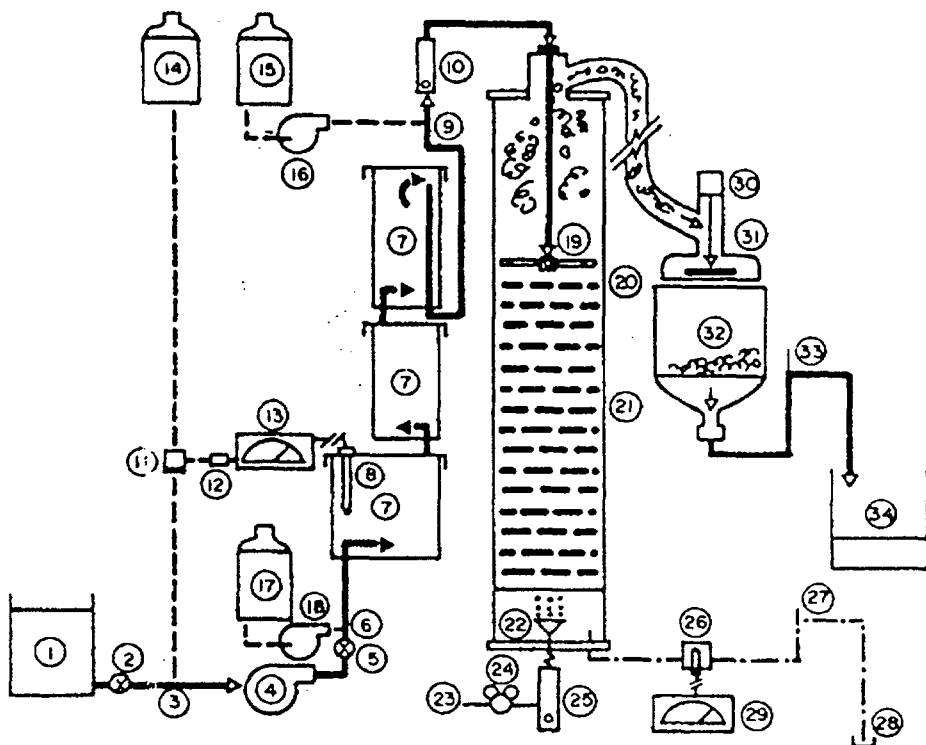
- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1 : nitrogen supply | 7 : fritted glass sparger |
| 2 : valve | 8 : reagent syringe |
| 3 : humidifier | 9 : drain and sampling |
| 4 : glass wool column | 10 : foam discharge port |
| 5 : needle valve | 11 : discharge foam |
| 6 : rotameter | |

Fig. 12. The batch apparatus



- | | |
|-----------------------|----------------------------|
| 1 : Nitrogen supply | 11 : Rotameter |
| 2 : Needle valve | 12 : Fritted glass sparger |
| 3 : Humidifier | 13 : Level controller |
| 4 : Glass wool column | 14 : Effluent |
| 5 : Needle valve | 15 : Discharge foam |
| 6 : Rotameter | 16 : Foam breaker |
| 7 : Reservoir | 17 : Foamate |
| 8 : Magnetic stirrer | 18 : Photographic unit |
| 9 : Pump | 19 : Flash |
| 10 : Influent valve | 20 : Dispersion Head |

Fig. 13. Schematic diagram of experimental system



- | | |
|------------------------------------|------------------------------------|
| 1. Waste Tank | 18. FeCl ₃ Feed Pump |
| 2. Waste Tank Valve | 19. Flow Dispersion Head |
| 3. NaOH Injection Tee | 20. Column |
| 4. Main Pump | 21. Baffles |
| 5. Flow Control Valve | 22. Air Diffuser |
| 6. FeCl ₃ Injection Tee | 23. Air Supply Line |
| 7. Mixing Chamber | 24. Air Pressure Regulator |
| 8. Control pH Electrode | 25. Air Flow Rotometer |
| 9. NLS Injection Tee | 26. Monitoring pH Electrode |
| 10. Waste Flow Rotometer | 27. Column Liquid Level Control |
| 11. NaOH Solenoid Valve | 28. Effluent Line |
| 12. Electrical Junction Box | 29. Monitoring pH Meter |
| 13. Control pH Meter | 30. Foam Breaker Motor |
| 14. NaOH Tank | 31. Foam Breaker |
| 15. NLS Tank | 32. Clarifier |
| 16. NLS Feed Pump | 33. Clarifier Liquid Level Control |
| 17. FeCl ₃ Tank | 34. Broken Foam Container |

Fig. 14. Flow sheet for scavenging-precipitation foam separation process to decontaminate process waste water

3. 거품분리 기술에 의한 금속이온의 제거.

가. 이온 부상법

용액중에 녹아 있는 금속이온과 계면활성제가 이온쌍결합에 의해 결합하여 불용성물질이 되는 경우 이온부상법(Ion flotation)에 의해 제거할 수 있다. 용액중에 있는 금속이온은 대부분 비활성물질이므로 여기에 반대의 전하를 가진 계면활성제를 사용하여 계면활성 특성을 부여하고 기체-액체 계면으로 이들 화합물을 모이게 한후 거품과 함께 제거한다.

일반적으로 방사성동위원소인 Cs-137, Co-60, Mn-54, Zn-65, U-238, Al(III), Pb(II)과 Fe(III), Cu(II) 등의 전이원소들은 용액의 pH와 금속이온의 농도 등에 따라서 수화물형태를 이루기도 하는데[10], 이온부상법은 이들 금속들이 극히 낮은 농도 또는 낮은 pH에서 이온의 형태를 갖는 상태에서 제거되어지는 방법이며, 수화물의 형태를 이룰 때 침전부상법이라는 기술로서 제거되어진다.

이온부상법의 효율에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 pH이며, 기타의 영향으로는 계면활성제의 농도, 컬럼내로 공급되는 기체의 유속, 외부 음이온 또는 양이온의 존재, 초기 금속이온의 농도에 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이온부상법으로 제거할 수 있는 금속이온의 적당한 농도는 10^{-3} M 이하인 것으로 알려지고 있다[31, 32].

1) 반응기구

용액내에 존재하는 금속이온들은 대부분 양의 전하를 띠고 있으며 계면활성이 없다. 이온부상법에 의해 이들 금속들을 제거해 내기 위해서는 기체와 액체 계면에 방향성을 가지고 배열하는 특성이 있는 계면활성제를 필요로 한다. 이론적으로는 금속이온과 계면활성제가 양론적으로 결합한다[33]. 그러나 금속이 이온으로 존재하는 낮은 pH의 범위에서는 수소이온도 공존하기 때문에 선택성의 차이는 있으나, 음이온계 계면활성제에 금속이온과 수소이온이 경쟁적으로 반응하기 때문에 양론적인 양 이상의 계면활성제가 소요된다. 그러나, 적당량 이상으로 과잉의 계면활성제가 존재할 경우, 컬럼내부로 부상하는 거품에 액이 동반상승되어 포말액의 농도가 낮게되는 경우가 생기

기도 하며, 용액내에서 micelle을 형성하기도 하여 오히려 제거효율이 낮을 수도 있다.

2) pH의 영향

Fig. 15[30]는 Cu(II)이온 제거시의 pH의 영향을 보이고 있다. Fig. 15의 점선은 pH에 따른 soluble한 구리(II)이온의 농도를 나타낸다. 구리이온의 침전점은 pH 6-7이므로 pH 6 미만에서 구리이온은 soluble한 형태로 존재한다. 이온부상법은 soluble한 중금속이온이 계면활성제와 결합하여 분리되는 것이므로 구리이온의 이온부상법은 pH 6.0미만에서 이루어져야 한다. Fig. 15의 실선은 부상실험을 한 결과인데 거품분별법에 의한 구리이온 제거가 일어나는 pH 범위에서는 pH에 크게 의존하지 않고 있다. 실험결과 Cu(II)이온 농도에 대한 계면활성제 농도비, $\phi = 2.5$ 에서 제거효율은 75%미만이었다.

Fig. 16[37]에는 방사성동위원소인 $^{144}\text{Ce(III)}$ 와 $^{147}\text{Pm(III)}$ 에 대한 이온 부상법의 결과이다. $^{144}\text{Ce(III)}$ 와 $^{147}\text{Pm(III)}$ 의 등전점은 각각 7.6과 7.0으로서 그 이상의 pH에서는 수화물의 형태로 존재한다. 등전점이하에서 $^{144}\text{Ce(III)}$ 와 $^{147}\text{Pm(III)}$ 의 제거효율은 각각 65% 이하, 90%이하였으며, 등전점이하에서 이들 표면의 Z.P은 음이므로 양이온계 계면활성제로 제거가 잘되는 것을 볼수 있다.

Fig. 17[34]에는 등전점이 pH 8인 10^{-4} M의 Zn^{2+} 를 음이온계 계면활성제인 sodium sulfate로서 제거하는 경우의 pH에 대한 영향이 나타나 있다. 이온부상법에 의해 분리가 이루어지고 있는 pH 범위내에서는 pH에 크게 의존하지 않고 있다. Zn^{+2} 이온의 농도에 대한 계면활성제 농도비, $\phi = 3$ 에서 99% 이상의 제거 효율을 보이고 있다.

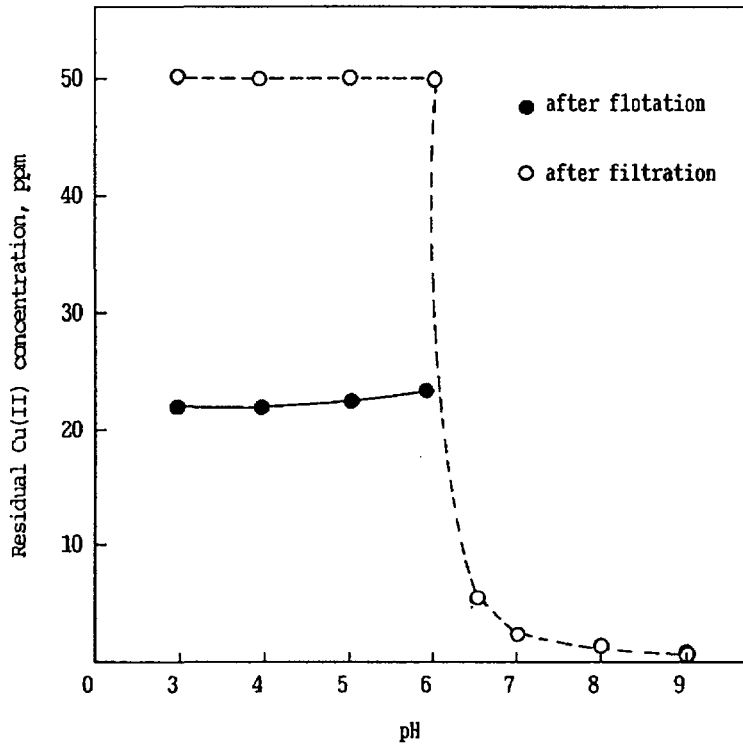


Fig. 15. Effect of pH on Cu(II) removal by ion flotation foam (initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 160 ml/min, flotation time 80min, and NLS 450ppm)

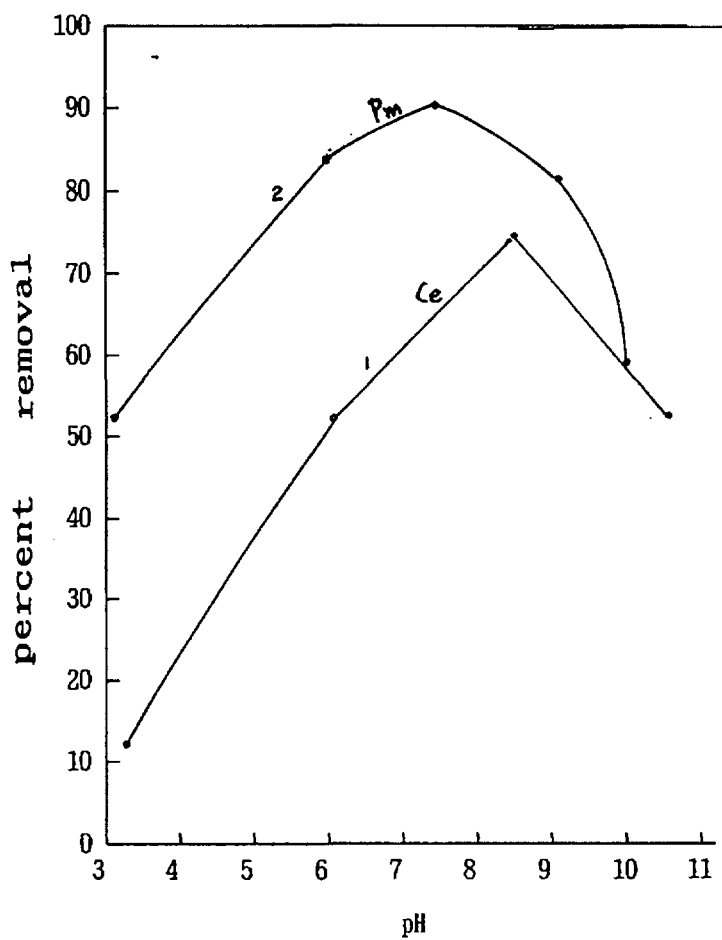


Fig. 16. Dependence of Ce(III) and Pm(III) flotation on pH.
 Curves 1(●) with $^{144}\text{Ce(III)}$, Curves 2(○) with $^{147}\text{Pm(III)}$,
 Curves 1 and 2 with CATB.

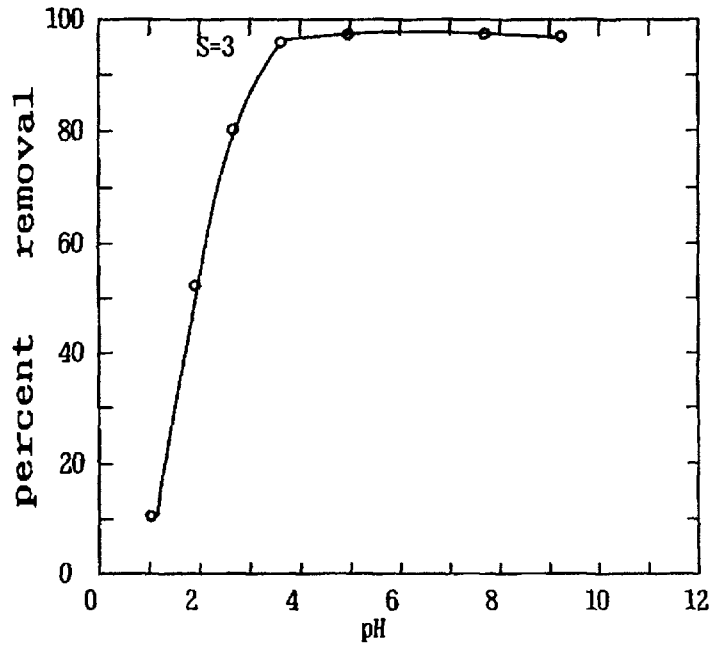


Fig. 17. Effect of pH on the foam separation of Zinc(II) with NLS. $\phi=3$

3) 초기 계면활성제 농도의 영향

Fig. 18[30]은 pH 5.1의 Cu(II) 이온농도, 50ppm의 용액을 이온부상법을 이용하여 분리하는 경우 계면활성제의 농도에 대한 영향을 보이고 있다. 양 이온을 띠고 있는 구리(II)이온이 음이온인 lauryl sulfate(LS⁻)와 결합하여야만 하는데, lauryl sulfate 음이온이 많을수록 제거효율이 우수한 것은 구리(II)이온과 결합할 확률이 커지기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 lauryl sulfate의 양, 900ppm이상에서는 계면활성제의 양을 증가시켜도 더이상 제거효율이 증가하지 않았다. 이것은 계면활성제가 C.M.C이상 존재하면 과잉의

계면활성제는, 부상하는 액체보다는 용액중에 micelle의 형태로 존재하기 때문에, 이와 결합한 구리(II)이온은 잘 분리되지 않기 때문이다. Sodium lauryl sulfate 의 C.M.C는 약 1100ppm 이다.

Fig. 19[37]는 $^{144}\text{Ce(III)}$, $^{147}\text{Pm(III)}$ 10^{-8}M 농도에서 계면활성제의 농도에 대한 영향을 보이고 있다. 역시 일정농도 이상에서 제거 효율은 더 이상 증가 되지 않는것을 알수 있다.

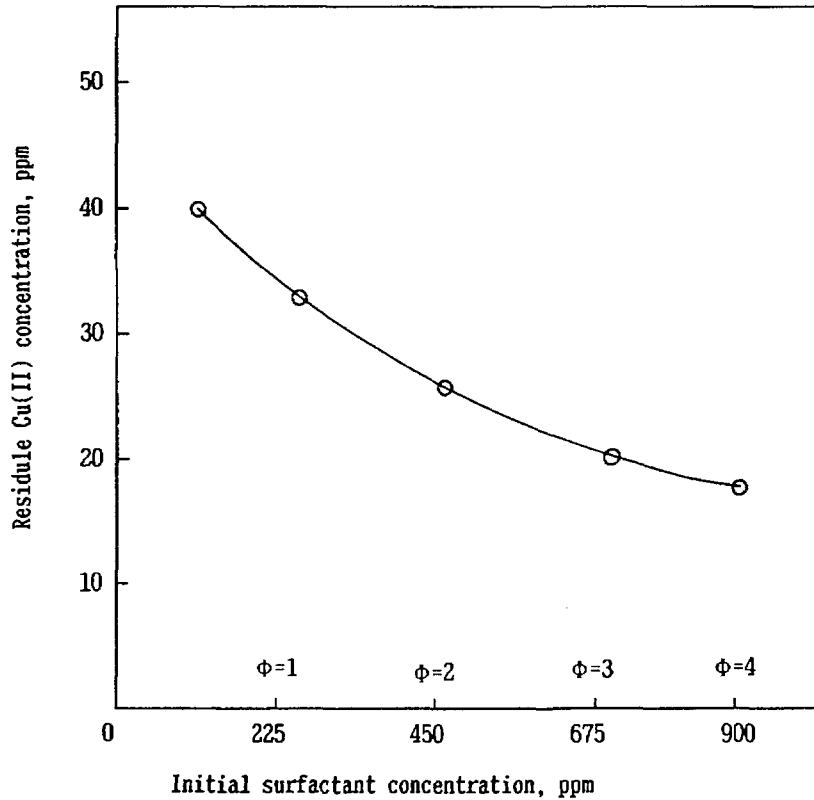


Fig. 18. Effect of initial surfactant concentration on Cu(II) removal by ion flotation(initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 160ml/min, flotation time 80min, and NLS 450ppm)

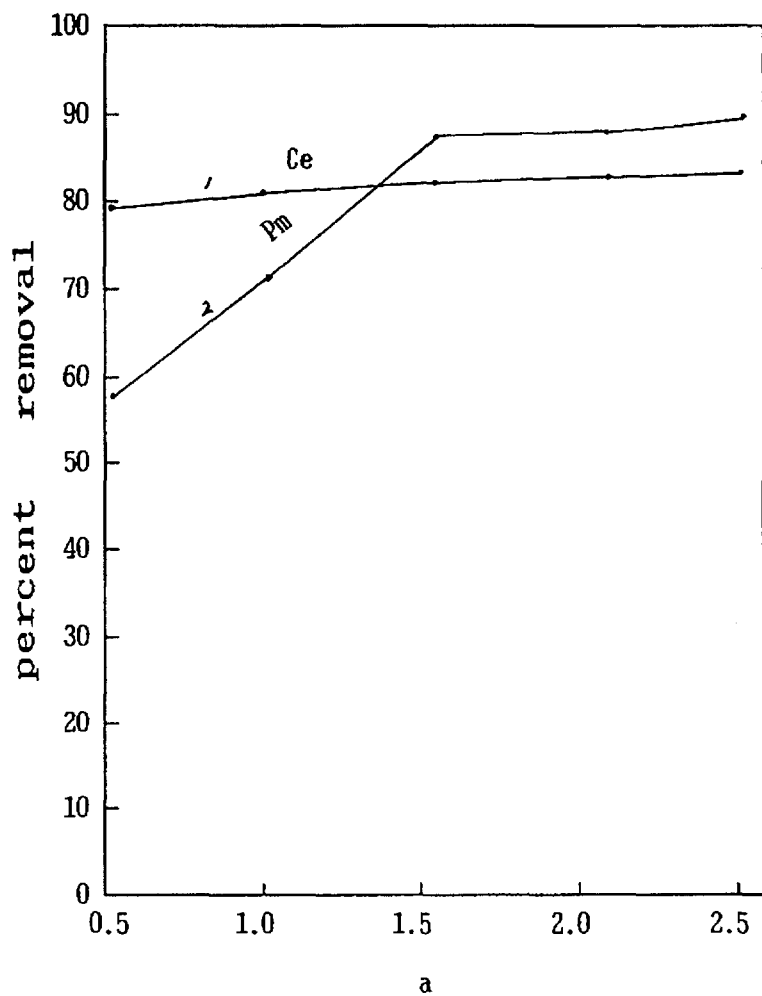


Fig. 19. $^{144}\text{Ce(III)}$ and $^{147}\text{Pm(III)}$ flotation. a is milligrams of surface-active substance in 50ml of the solution. Curves 1(●) with $^{144}\text{Ce(III)}$, Curves 2(●) with $^{147}\text{Pm(III)}$, Curves 1 and 2 with CATB.

4) 기체 유속의 영향.

Fig. 20[30]에 Cu(II) 제거시의 기체유속의 영향을 보이고 있다. 그림에서 관찰할 수 있듯이 기체유속이 최종 제거율에 영향을 미치며, 제거속도에 크게 영향을 미치고 있다. 그러나 기체유속을 너무 증가시키면 거품의 체적이 증가하고 거품컬럼 내에서의 체류시간이 적어 액체의 배출이 충분히 일어나지 않아서 많은 양의 액체가 거품과 함께 위로 동반배출하게 되어 바람직하지 않다.

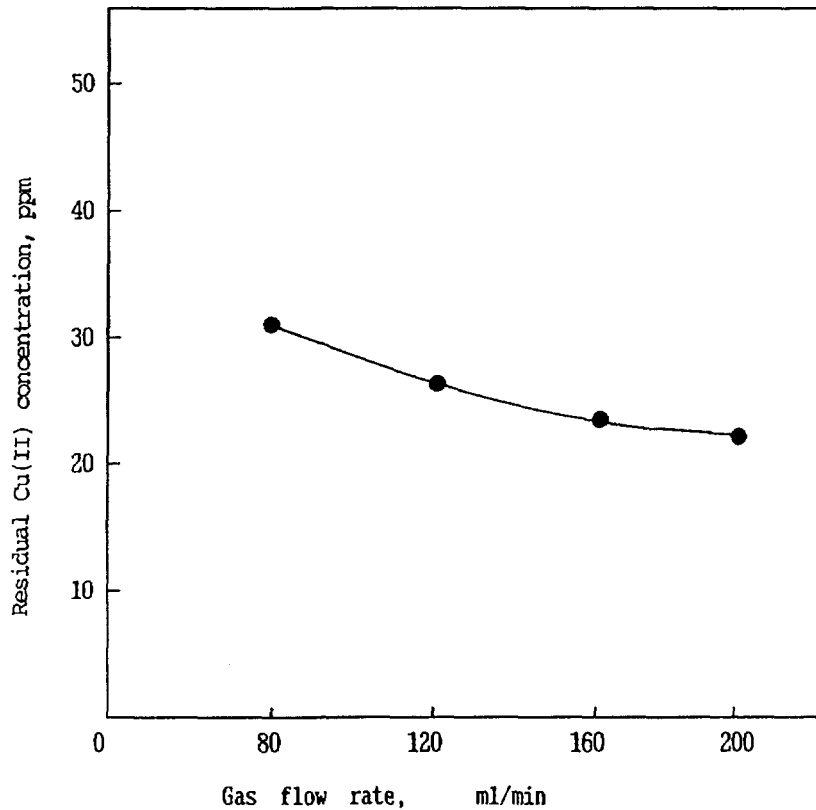


Fig. 20. Effect of gas flow rate on Cu(II) removal by ion flotation(initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 160ml/min, flotation time 80min, and NLS 450ppm)

5) 외부 이온의 영향.

Fig. 21[30]에 Cu(II)이온 제거에 있어서의 외부 양이온의 영향을 보이고 있다. Na^+ 와 Ca^{2+} 의 양이온은 nitrate 형태(NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$)로 도입 되었으며, 그림에서 관찰할 수 있듯이 Na^+ 와 Ca^{2+} 의 영향이 심각하며, 특히 2가 이온인 Ca^{2+} 의 영향이 큼을 볼수 있다.

Cu(II)이온이 제거되기 위해서는 Cu(II)이온이 lauryl sulfate 음이온과 결합하여야 한다. 그런데 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온이 존재하는 경우는 Na^+ 혹은 Ca^{2+} 이온이 Cu(II)이온과 lauryl sulfate 음이온에 대해 서로 결합하기 위하여 경쟁적으로 반응하기 때문에 제거가 잘되지 않는다[35].

Na^+ 이온만 존재하는 경우는 2가인 구리(II)이온이 일가인 Na^+ 이온 보다 charge density가 커서 lauryl sulfate 음이온과 결합하기 쉬우나, Na^+ 이온의 농도가 커질수록 Na^+ 와 lauryl sulfate 음이온의 친화력은 커져 Cu(II)이온의 제거가 잘 되지 않은 것으로 보인다.

Ca^{2+} 이온 존재시에는 ion competition의 영향이 더욱 크게 나타나고 있음을 볼수 있다.

Fig. 22[37]은 NaNO_3 의 외부이온이 용해되어 있는 경우 $^{144}\text{Ce}(\text{III})$ 와 $^{147}\text{Pm}(\text{III})$ 의 제거효율을 나타내고 있다. 양이온계 계면활성제인 CTAB(cethyl trimethyl ammonium bromide), 음이온계 계면활성제인 SLS(Sodium Lauryl Sulfate), 비이온성인 SS(Slovasol 0100)의 각각의 최적 pH에서 NaNO_3 에 대한 영향을 실험한 결과, 음이온계 계면활성제의 제거효율이 좋았다. 양이온계 계면활성제의 경우, 양이온인 $^{144}\text{Ce}(\text{III})$, $^{147}\text{Pm}(\text{III})$ 과의 이온쌍 결합 가능성이 낮기 때문에 효율이 좋지 못한 것으로 보인다.

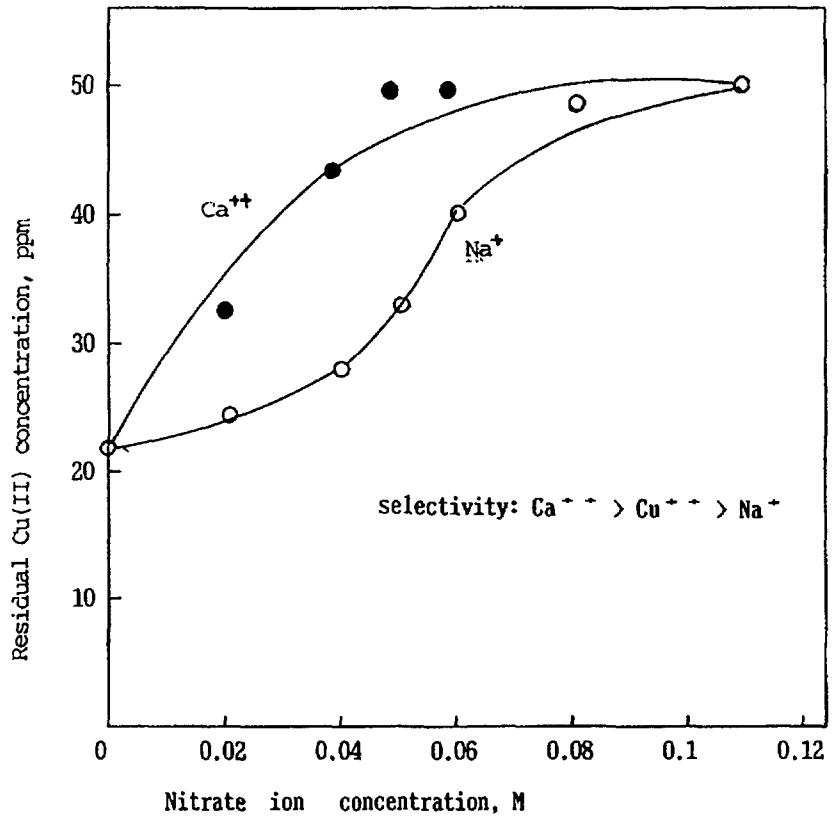


Fig. 21. Effect of foreign anions on Cu(II) removal by ion flotation(initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 160ml/min, flotation time 80min, and NLS 450ppm)

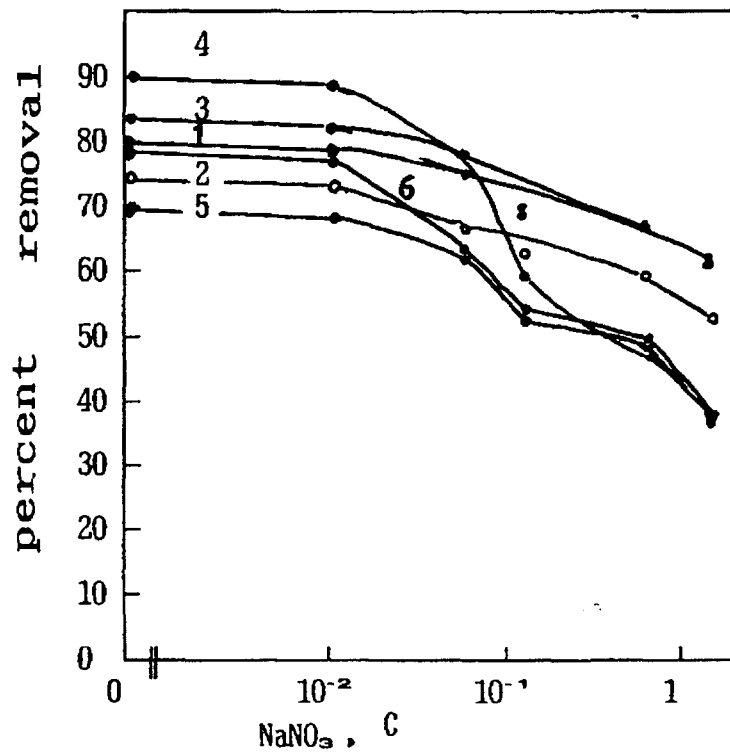


Fig. 22. Dependence of ¹⁴⁴Ce(III) and ¹⁴⁷Pm(III) floatation on the concentration of the surface-inactive electrolyte NaNO₃, C is concentration of NaNO₃ in moles/liters. Curves 1, 2 and 3 with ¹⁴⁴Ce(III), Curves 1 and 4 with CATB, Curves 2 and 5 with SLS, Curves 3 and 6 with SS.

Fig. 23은 등전점이 pH 8인 $10^{-4}M$ 의 Zn^{2+} 를 음이온계 계면활성제인 Sodium Lauryl Sulfate로 제거하는 경우 외부이온으로 도입한 Na^+ 와 NO_3^- 이온의 ionic strength에 따른 제거효율을 보이고 있다[34].

Zn^{2+} 가 이온으로서 존재하는 pH 5에서 ionic strength가 증가함에 따라 제거효율이 급격히 감소하는 것을 볼수 있다.

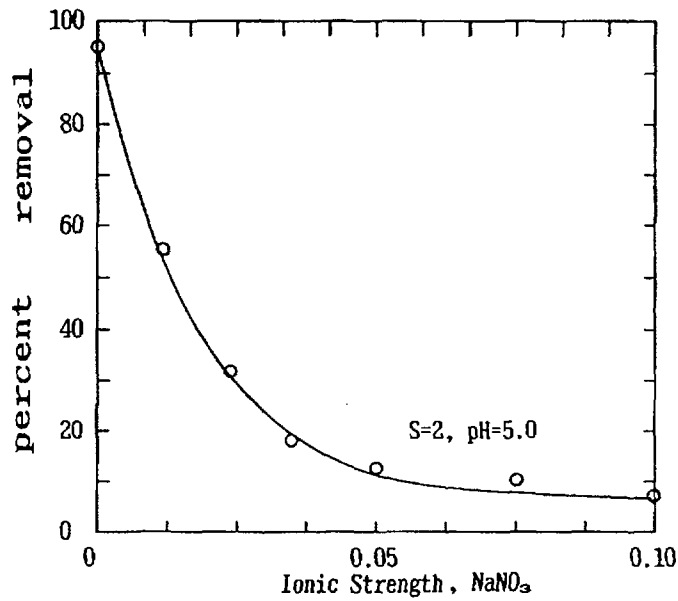


Fig. 23. Effect of ionic strength on the foam separation of Zinc(II) at pH 5

6) 초기 금속이온의 농도.

Fig. 24[30]에 계면활성제량이 일정한 경우 Cu(II) 이온농도에 대한 영향을 보이고 있다. 일정한 계면활성제 양에서 초기 Cu(II)의 농도가 클수록 제거가 잘 되지 않고 있다. 이것은 일정한 계면활성제 양에서 Cu(II)이온의 양이 증가할수록, Cu(II)이온과 계면활성제가 결합할 확률이 줄어들기 때문으로 생각된다.

Fig. 25에 $^{144}\text{Ce(III)}$ 와 $^{147}\text{Pm(III)}$ 의 초기농도에 대한 영향을 나타 내었다. 계면활성제의 농도가 일정한 조건에서 10^{-8}M 의 농도에서 제거효율이 가장 높게 나타남을 볼 수 있다.

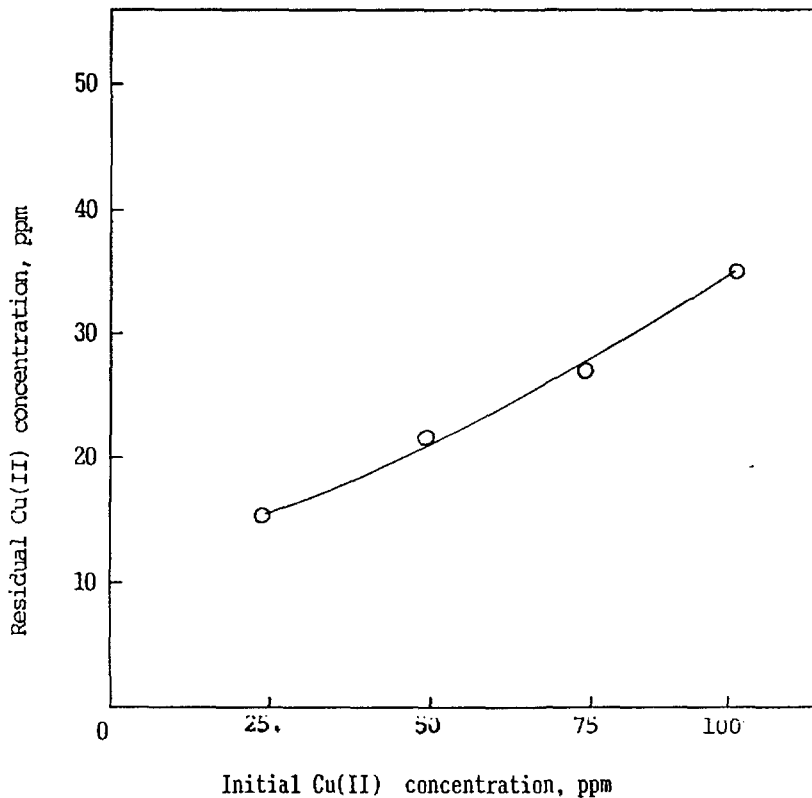


Fig. 24. Effect of initial Cu(II) concentration on Cu(II) removal by the ion flotation(initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 160ml/min, flotation time 80min, and NLS 450ppm)

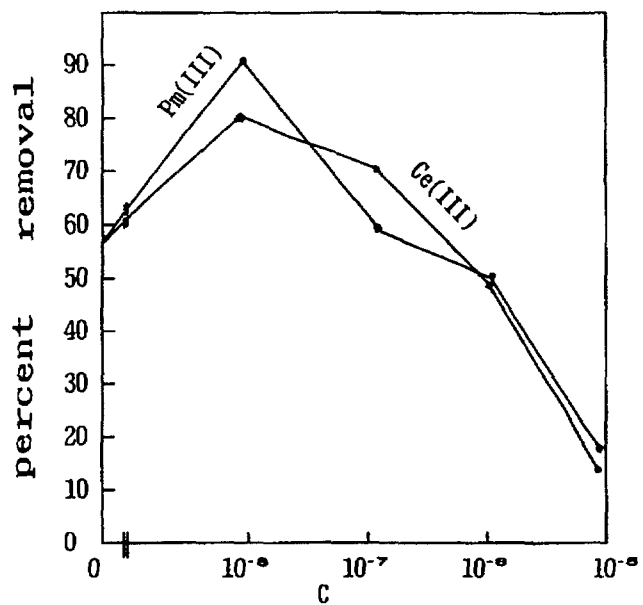


Fig. 25. Dependence of $^{144}\text{Ce(III)}$ and $^{147}\text{Pm(III)}$ floatation on the concentration. C is concentration of added carrier in moles/liters. Curves 1 : with $^{144}\text{Ce(III)}$, Curves 2 : $^{147}\text{Pm(III)}$, Curves 1 and 2 with CATB.

나. 침전 부상법.

1) 침전 이론

침전부상법(precipitation)은 물질에 따라 특정 PH에서 수화침전되는 특성을 이용하여, 원하는 물질만을 구분하여 분리시킬 수 있는 기술로서, 대개의 경우 금속원소들은 양이온의 형태로 존재하며, 등전점(Isoelectric point) 부근에서는 수화물의 형태로 침전하게 된다. 등전점에 대한 data는 참고문헌에 잘 나타나 있었다[10]. 등전점은 용액중에 있는 입자표면이 Zero net charge를 가진점에서의 PH로 표현되기도 하고, 용액내 존재하는 양전하와 음전하의 전기적 농도가 같을 때의 PH로 나타내기도 한다. 수용액내에서 수화물의 형태로 존재하는 원소중에는 IEPS(Isoelectric Point of Solid)와 IEP(Isoelectric Point of dissolved material)가 같은 것들이 많다. 입자의 IEPS는 입자의 특성, 수화되는 상태, 순도등에 따라서 달라진다. 특히 용액중에 반대의 전하를 가진 외부 이온이 존재하는 경우 입자가 수화되는 과정에서 외부 이온을 흡착하기도 한다.

산화물 형태의 금속이온들은 다음의 여러가지 기구로 수화된다.

- 1) 금속산화물이 수용액내에 있는 수소이온과 물리적 흡착 또는 수소결합을 하며, 이 경우 평형상태에서도 분리되지 않는다.
- 2) 수용액내의 수소이온과 화학적인 결합을 하여 $-MOH$ 형태로 된다.
- 3) 물분자와 결합하여 수화물의 형태를 이룬다. 즉, $-MO \rightarrow M(OH)_2$

많은 경우 고체산화물의 수화된 상태는 견고하지 못하다. 그래서 이들은 열역학적으로 불안정(예, $Hg(OH)_2$, $Cu(OH)_2$) 하며, 일부원소들은 안정하기는 하나, 수화반응속도가 매우 느리다(예, Fe_2O_3 , Al_2O_3). 산화물 형태의 고체 입자가 수용액내에서 수화반응이 진행됨에 따라 고분자화 또는 수산염의 형태가 되며[41, 42] 이들의 표면은 더욱 수화되기 쉬운 화합물이 배열하여 IEPS가 될때까지 수화반응이 계속 진행되게 된다. 특히 이들의 수화반응후의 표면상태는 PH에 따라 많이 좌우된다.

$MO_m(OH)_n$ 형태로 수화가 되는 경우 m/n 의 비가 커짐에 따라 침전물의 반경에 대한 양전하의 비, z/r 가 증가하며, 정전기적 결합력이 강해지고 침

전물 표면의 acid strength가 증가한다[36, 37]. 따라서 수화물의 분자량은 점점 더 커지게 되며, 반대의 전하를 가진 계면활성제가 쉽게 부착하게 된다.

수산화물 형태의 고체입자의 경우 PH가 증가함에 따라 $M_x(OH)_y$ 의 형태에서 Y가 증가하게 된다.

침전부상법은 용액의 PH, 금속이온의 농도와 특성, 외부이온, 계면활성제의 종류와 농도에 따라 제거효율이 달라진다. 그외 온도 및 공기 공급속도도 효율에 영향을 미치는 인자로 알려져 있다.

2) pH의 영향

침전부상법의 경우 PH는 침전효과에 큰영향을 미칠 뿐만 아니라, 침전물의 표면전하도 변화시키기 때문에 표면전하에 따라 계면활성제를 선택하여야 한다. 예를 들면, PH 6.5에서 수리수화물의 표면은 Cu^{2+} 가 흡착된 상태이므로 양의 부호로 하전되어 있어 음이온계 계면활성제가 효과적이며, 높은 pH에서는 침전물의 표면이 $(OH)^-$ 로 되어 있으므로 양이온계 계면활성제를 사용해야 한다.

액상용액으로 부터의 구리(II)이온 제거시 pH의 영향을 관찰하였다[30]. Fig. 26의 실선은 부상실험을 한 결과인데 pH 9.0 근처에서 최대 제거효율을 나타내었다. 이 그림의 점선은 여과 후의 용액중 잔존 Cu(II)이온 농도를 분석한 것인데 이것은 침전효과만을 나타낸다. 이 경우 최적 조건까지는 급격하게 용액중 잔존 구리(II)이온 농도가 감소하나 최적점 이후에는 일정하다. 침전부상법의 경우 용액중의 Cu(II)의 잔존 농도는 pH 9 이상에서는 pH와 더불어 증가하는 것을 보인다. 부상하는 동안 침전된 금속의 수화물은 거품의 표면에 흡착한다. 이러한 흡착은 계면활성제의 성질에 의해서 이루어진다. 그런데 NLS는 음이온계 계면활성제이기 때문에 금속수화물은 양전하를 띠는 것이 바람직하다. 물속에서의 $Cu(OH)_2$ 의 등전점은 약 9.4[10] 이므로 pH 9.4 미만에서는 금속 산화물이 양전하를 띠므로 분리가 잘 이루어진다. Cu(II)이온의 침전부상법에서 최적효율은 등전점 근처의 pH에서 얻을 수 있었음을 알 수 있다. 최적 pH 이후에서는 금속침전물의

전하는 양전하가 약해져서 음이온 계면활성제인 NLS로서는 제거 효율이 감소된다.

Fig. 27은 10^{-4} M의 U(VI)이온을 음이온계 계면활성제인 NLS에 의해 제거한 실험으로 U(VI)의 등전점인 pH 5.4이상에서 제거가 잘되며, U(VI)의 경우 이온부상법보다 침전부상법을 이용하는 것이 제거효과가 우수함을 알 수 있다.

Fig. 28와 Fig. 29[34]는 10^{-4} M의 Zn(II)의 제거실험 결과인데 Zn(II)의 등전점은 약 pH 8.1 정도로서 역시 이 범위에서 제거효율이 높은 것을 알 수 있으며, pH에 따라 많은 차이를 보이고 있다.

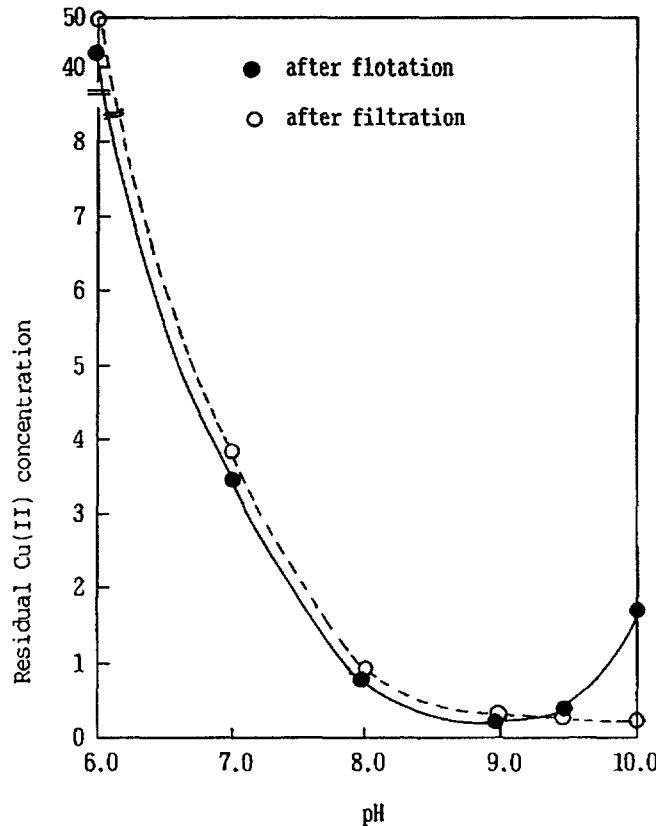


Fig. 26. Effect of pH on Cu(II) removal by precipitate flotation (initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 80ml/min, flotation time 30min, and NLS 100ppm)

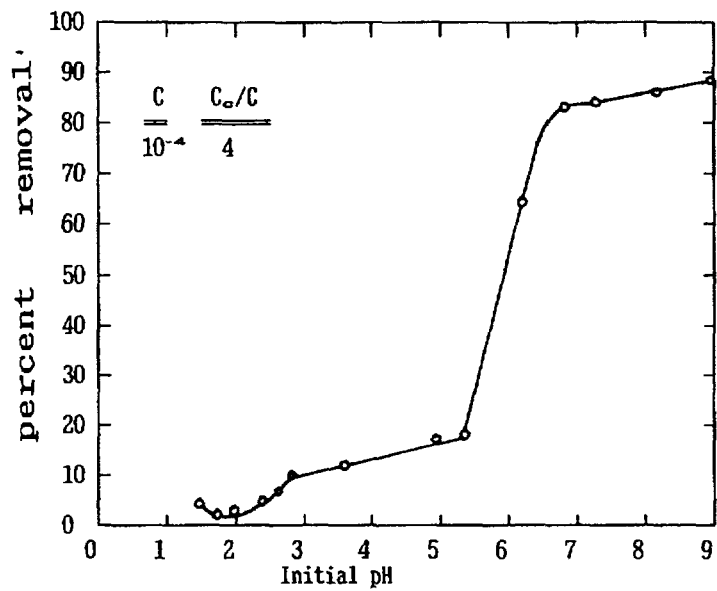


Fig. 27. Foam separation of U(VI) with NLS from nitrate media

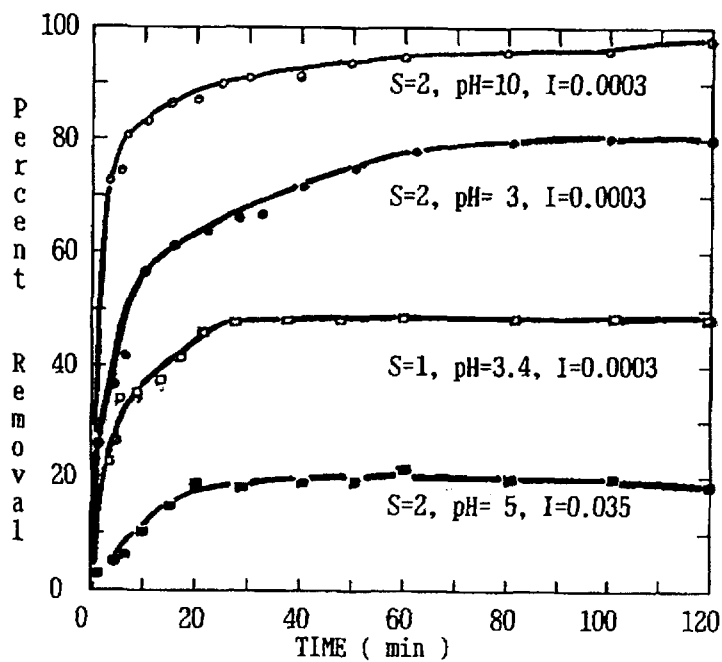


Fig. 28. Foam separation of 0.1mM Zinc(II) with varying amounts of Sodium Lauryl Sulfate at different pH and ionic strength.

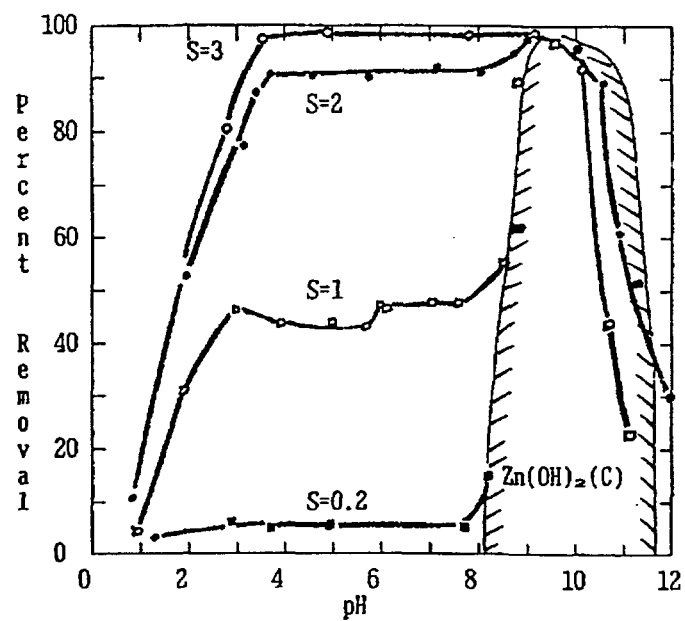


Fig. 29. Effect of pH on the foam separation of Zn(II) at different collector ratios

Table 1[38]에 Co(II)의 제거시 pH에 대한 영향을 나타내었다. Co(II)의 등전점은 약 10.5정도로서 이 실험에서도 등전점 부근에서 제거효과가 우수하였다. 시료로서 50ppm Co(II)와 계면활성제 LIX65 100ppm을 사용하여 pH 10.5 부근에서 제거효율 99.8%를 얻었다.

TABLE 1. Foam flotation of Co(II) with LIX65 Procedure C^a

pH	7.55	8.1	8.15	8.6	9.4	10.2	10.9
Residual Co(II)(ppm)	>10	5.0	2.2	1.6	<0.2	<0.1	<0.1

C^a : 50ppm Co(II) and 100ppm LIX65 in original solution. NaOH was used to adjust the pH. 25ppm TX100 used as carrier surfactant.

LIX65는 상품명으로서 2-hydroxy-5-nonylbenzophnone oxim이며, 물에 대하여는 불용성이다. 여기서는 침전효과를 높이기 위하여 사용하였다.

Fig. 30[39]은 $10^{-5}M$ 의 strontium carbonate를 침전부상법에 의해 제거한 경우로서 사용된 계면활성제 hexadecyl trimethyl ammonium chloride의 농도에 대한 영향이 나타나 있다. $10^{-4}M$ 농도의 계면활성제로서 99%이상의 제거율을 보이고 있다.

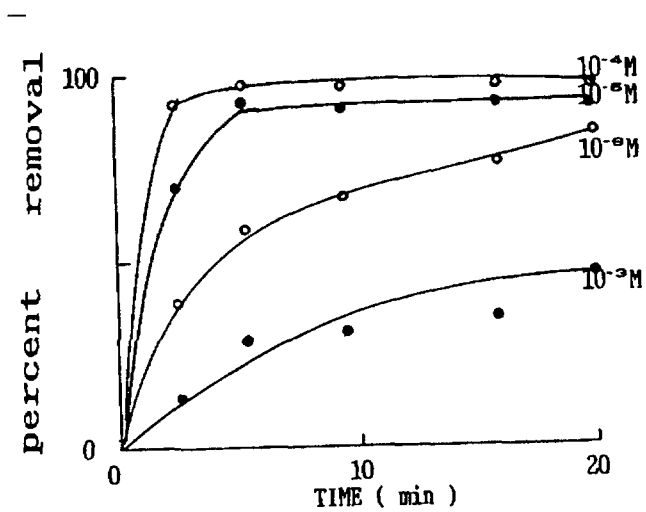


Fig. 30. The influence of collector concentration on the flotation of strontium carbonate precipitates

3) 초기 계면활성제 농도의 영향.

Table 2에 Cu(II)이온 제거시 초기 계면활성제의 영향을 보이고 있다. 표에서 관찰할 수 있듯이 계면활성제의 양이 증가할수록 제거가 잘 이루어지고 있다. 초기 구리이온농도 50ppm에 대한 1:1 당량비에 해당하는 계면활성제 농도는 225ppm인데 당량비보다 적은 양의 계면활성제양인 100ppm 정도에서 제거가 잘 되고 있음을 보이고 있다. NLS농도가 100ppm보다 적은 경우는 거품컬럼을 부상하던 침전물이 다시 용액중으로 재분산되는 현상이 관찰되었다. 이것은 100ppm 이하에서는 안정한 foam을 형성하지 못하기 때문인것으로 간주된다. 계면활성제의 농도가 200ppm 이상에서는 수용액중의 잔존구리(II)이온 농도가 증가하는데 이것은 그림(II-9)와 같은 메카니즘으로 설명된다.

양이온을 띤 구리(II) 수산화물(A)은 친수성을 띠기때문에 계면활성제 없이는 분리시킬 수 없다. 여기에 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate가 결합되면 소수성을 띤 (B)와 같이 되어 기체-액체 계면에 흡착하므로써 분리가 일어날 수 있다. 여기에 과잉의 계면활성제가 결합하여 (C)와 같이 친수성이 되면 기체-액체 계면에 흡착이 되지 않기 때문에 제거가 잘 이루어지지 않게 된다. 그러므로 거품을 충분히 안정화시킬 수 있는 최소한의 계면활성제 양이 최적 조건이 된다. 여기에서는 100ppm의 NLS의 농도가 최적조건이었다.

TABLE 2. The effects of initial surfactant concentration on Cu(II) removal by the precipitation.

pH	initial surfactant concentration(ppm)	residual Cu(II) concentration(ppm)
9.0	25	19.7
	50	16.3
	75	7.5
	100	0.22
	150	0.22
	200	0.32
	250	1.46

All runs were made at initial Cu(II) concentration of 50ppm, the air flow rate of 80 ml/min, and the flotation time 30 min.

Fig. 31[27]에 U(VI)의 제거시 U(VI)의 농도에 대한 계면활성제의 농도 (C_c/C)에 대한 영향이 나와있다. 이 결과에서도 알수 있드시 C_c/C 가 4일 때 제거율 98%로서 최대의 제거효과를 보이며 이보다 낮은 값, 또는 높은 값에서도 제거효율은 낮다. 이 경우도 마찬가지로 필요이상 높은농도의 계면활성제는 수용액중에서 micelle을 형성한다든가, 거품의 계면에 높은 농도로 부착하여 거품의 점도를 감소시키므로 재분산 현상이 일어난다고 생각할 수 있다.

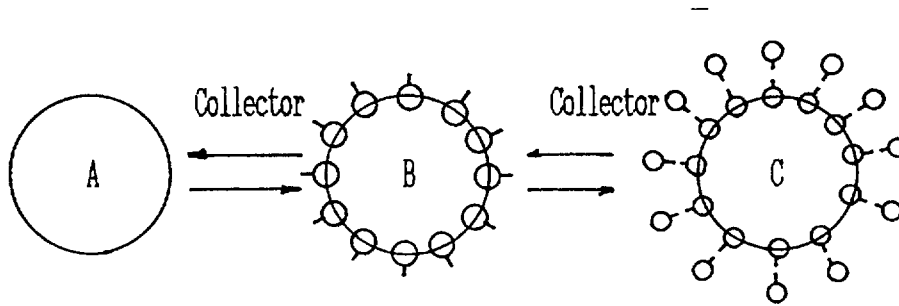


Fig. Equilibrium in the flotation system.

A : Copper (II) hydroxide

B : Copper (II) hydroxide covered with a monomolecular layer of NLS, having hydrophobic properties

C : Copper (II) hydroxide in which the outer layer of ionic functional groups of NLS results in hydrophilic properties

Fig. II-9

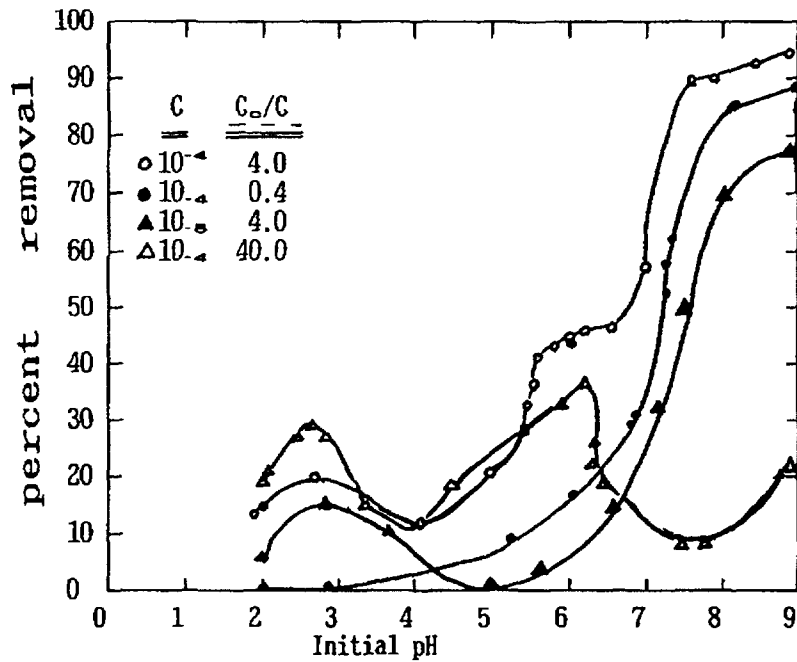


Fig. 31. Foam separation of U(VI) with CTAB from sulfate media.

4) 기체유속의 영향

Fig. 32의 Cu(II)이온제거 실험에서 관찰할 수 있듯이 기체유속이 증가하면 구리(II)이온의 제거는 빨라지나 높은 기체 유속에서는 많은 양의 액체가 동반상승하여 배출량이 많아지고, 기포컬럼을 상승하던 침전물이 재분산되는 현상이 일어나서 바람직 하지않으며, 낮은 기체유속을 사용하여 재분산을 방지할 수 있으나, 산업에의 응용측면에서는 처리시간을 줄이기 위하여 높은기체 유속이 요구되기도 한다.

이 실험에서는 기체유속 80 ml/min, 체류시간 30분 정도에서 잔존구리 농도를 0.22ppm 정도까지 낮출 수 있었다.

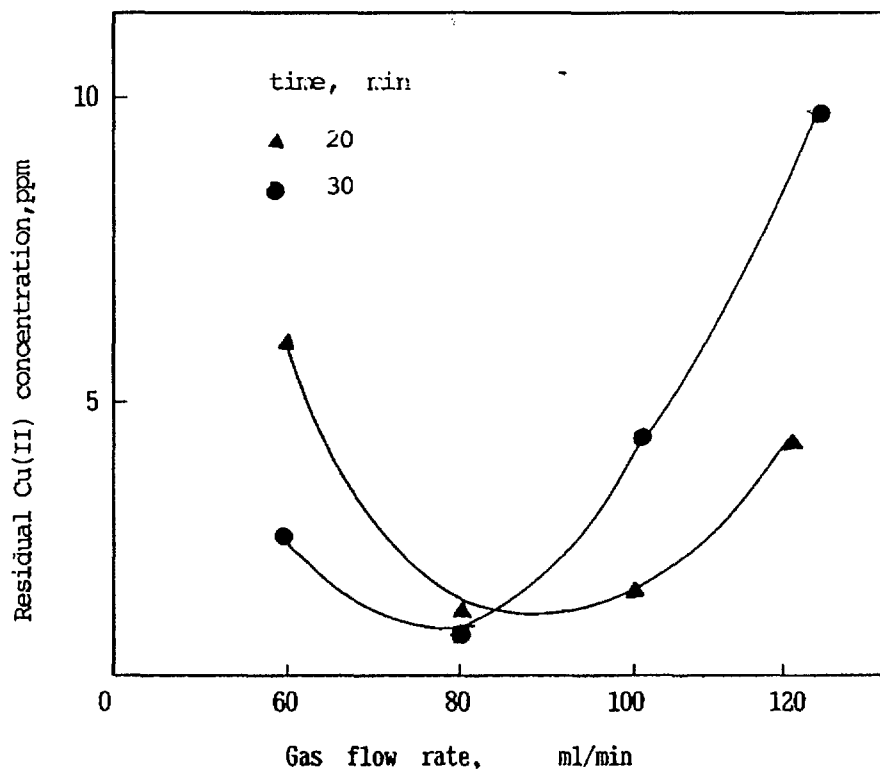


Fig. 32. Effect of gas flow rate on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0 (initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 80ml/min, flotation time 30min, and NLS 100ppm)

Fig. 33[27]에 $10^{-4}M$ 의 U(VI)와 lauryl amine hydrochloride계에서 pH 및 기체공급속도에 대한 영향을 나타내었다. 이 결과에서 U(VI)의 등전점은 pH 약 7이므로 이 이하의 pH에서는 제거효율이 낮으며 이 경우는 이온부상법이 된다. 이온부상법에서는 과량의 계면활성제가 필요하므로, 이 경우와 같이 적은 계면활성제의 농도에서는 효율이 좋지 않다. 기체의 공급속도는 높을수록 제거효과는 커지나, 유출물의 농도는 떨어지는 것으로 이 보고서에도 기록하고 있다.

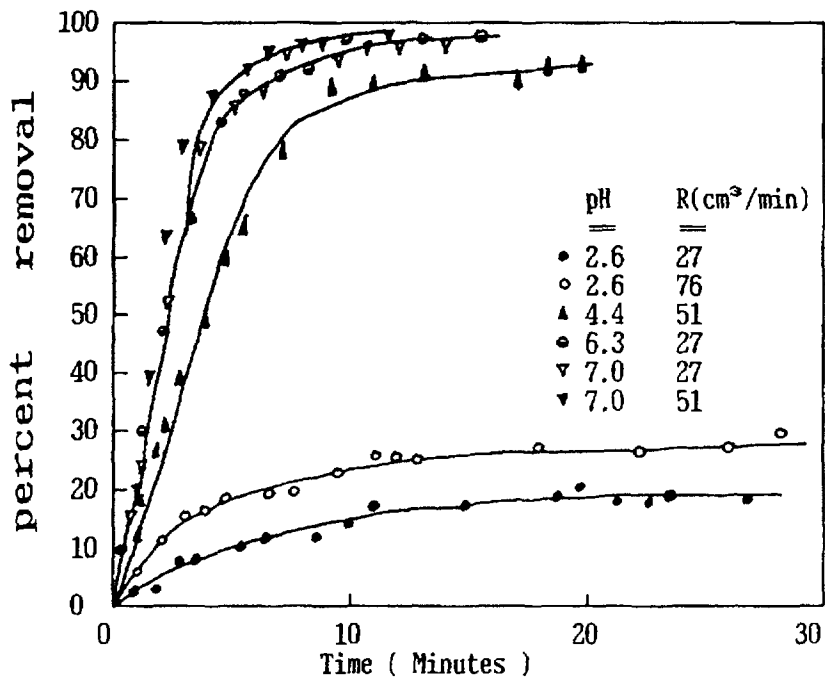


Fig. 33. Foam separation of U(VI) with LACl at different initial pH values and gas rate.

5) 외부이온의 영향

용액내에 존재하는 외부이온은 극히 미량으로 존재하는 경우, 경우에 따라서는 침전물 표면에 흡착하여 계면활성제 ionic head간 반발력을 감소시키기 때문에 표면 흡착효과가 증가하는 경우도 있어 의도적으로 소량의 전해물질을 가하는 경우도 있다[6, 7]. 이 경우 침전물의 표면은 외부이온이 흡착하므로 등전점도 달라지게 된다. 여러실험 결과에서 볼 수 있듯이 과량의 외부이온은 계면활성제와 경쟁적으로 반응하거나, 침전물 표면에 계면활성제 대신 흡착하여 제거효율을 떨어 뜨리는 것으로 알려져 있다.

Fig. 34는 침전부상법에 의한 Cu(II) 제거시 외부음이온의 영향을 보이고 있다. NO_3^- 와 SO_4^{2-} 의 음이온은 소듐(NaNO_3 , Na_2SO_4)형태로 도입되었다. 그림에서 관찰할 수 있듯이 sulfate음이온이 nitrate 이온보다 크게 Cu(II) 제거율을 감소시킨다. sulfate이온에 의한 Cu(II) 제거효율의 심각한 감소현상은 양전하를 띠고있는 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 침전물에 일가의 NO_3^- 이온 보다 2가 음이온인 SO_4^{2-} 가 강하게 흡착하여 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 침전물의 Zeta potential을 감소시켜 양전하를 띤 Cu(II) 침전물과 음이온 계면활성제간의 친화력을 약화시키기 때문이다.

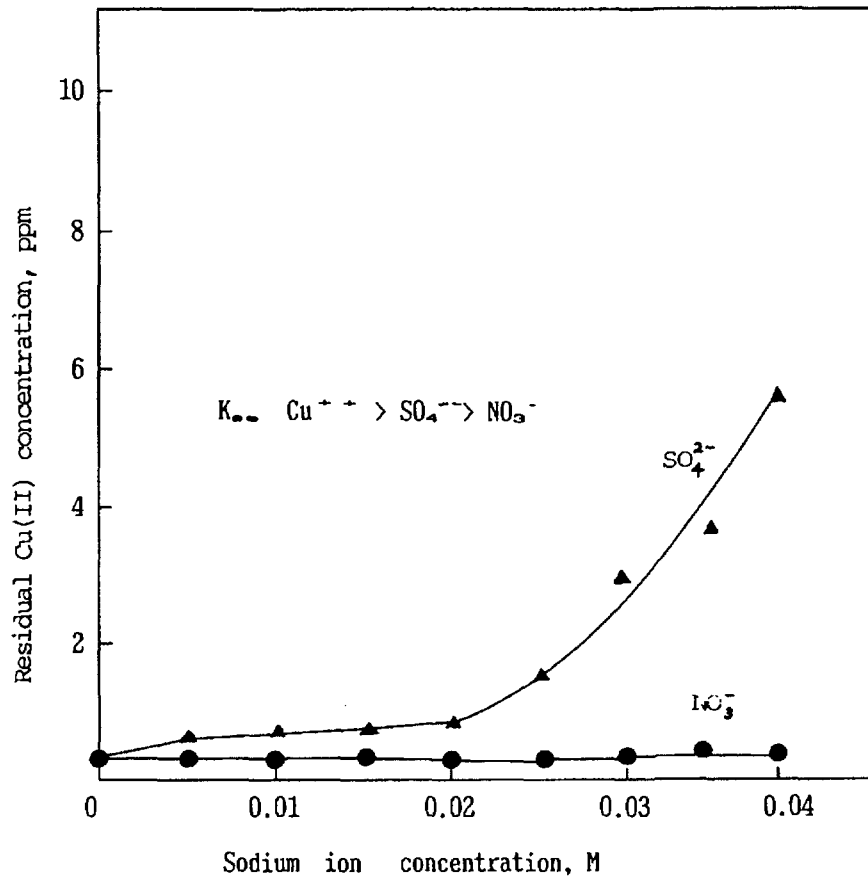


Fig. 34. Effects of foreign anions on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0 (initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 80ml/min, flotation time 30min, and NLS 100ppm)

Fig. 35에 Cu(II)이온 제거에 있어서의 외부양이온의 영향을 나타내었다. Na^+ 와 Ca^{2+} 의 양이온은 nitrate(NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) 형태로 도입되었다. 이가이온의 영향이 1가이온의 영향보다 크게 나타났다. 이것은 용액중 Ca^{2+} 이온의 존재는 음이온 계면활성제에 대하여 양전하를 띤 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 와 서로 결합하려고 경쟁함으로써 Cu(II)이온의 제거효율을 감소시키는 것으로 생각된다.

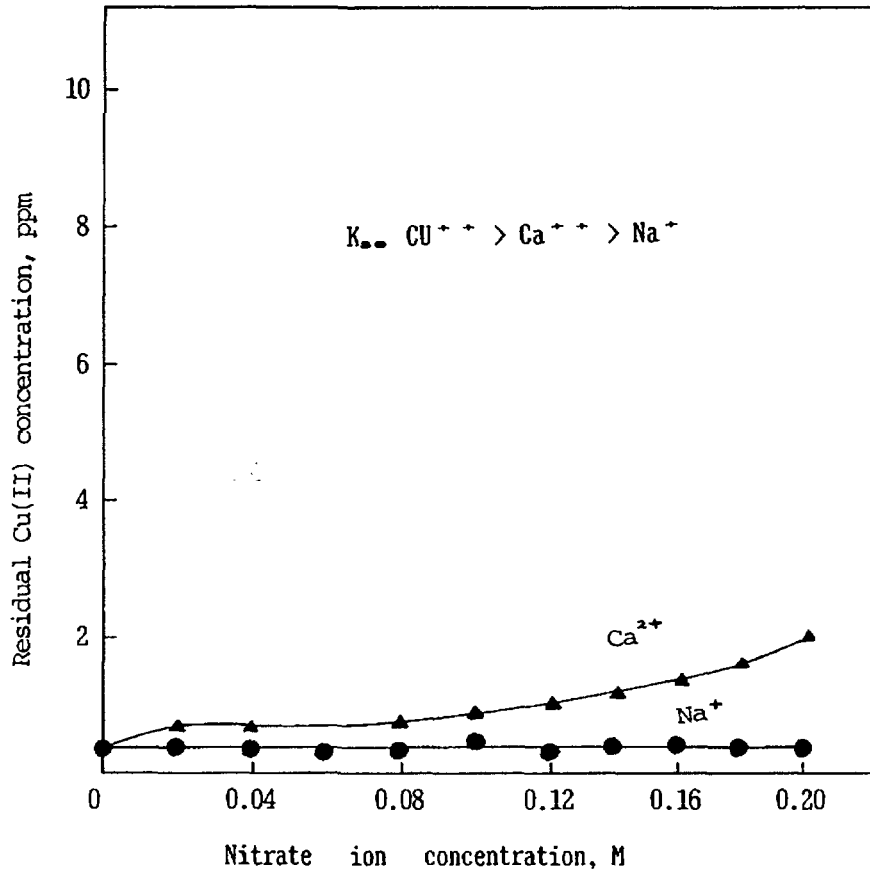


Fig. 35. Effects of foreign cations on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0 (initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 80ml/min, flotation time 30min, and NLS 100ppm)

6) 초기 금속이온의 농도.

여러 실험의 결과에서 초기금속이온의 농도도 제거효율에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 초기 금속이온의 농도가 낮을수록 제거효율은 증가하나, 너무 낮을경우 침전이 잘 일어나지 않거나 침전물의 크기가 작아지고 계면활성제의 소요량이 많아져서 제거효율이 오히려 낮을수도 있다.

Fig. 36은 계면활성제 농도 10ppm, 초기 Cu(II)이온 농도를 25, 50, 75, 100 ppm으로 변화시켜가며 실험을 한 결과이다. 그림에서 관찰할수 있듯이 100ppm의 계면활성제로 Cu(II)이온 75ppm 이하의 농도를 1ppm 이하의 농도로 제거가 가능함을 볼 수 있다.

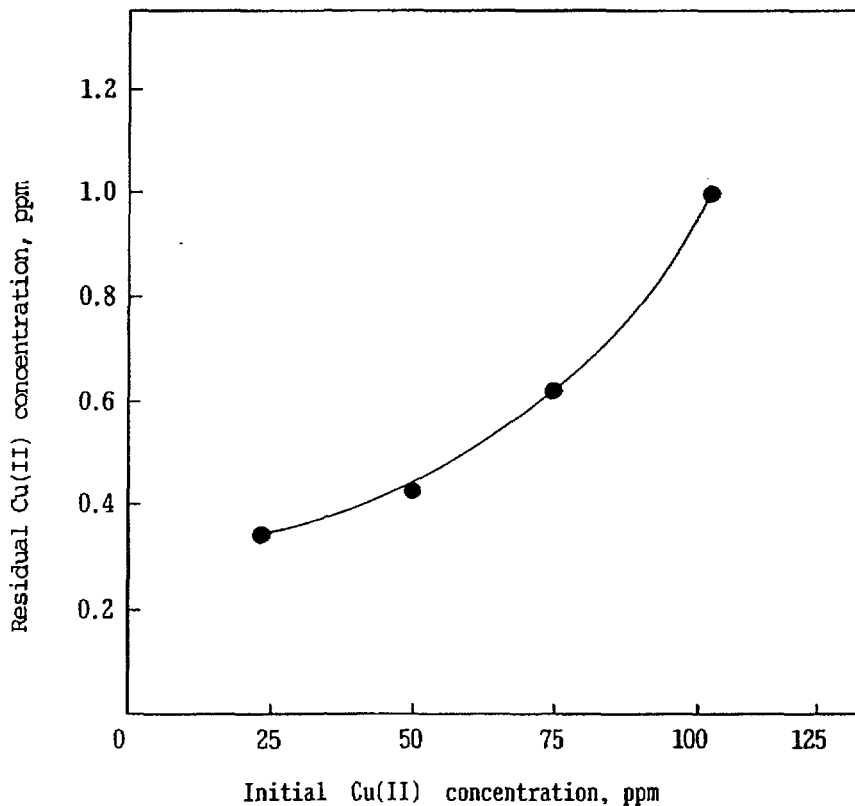


Fig. 36. Effect of initial Cu(II) ion concentration on Cu(II) removal by the precipitate flotation at a pH of 9.0 (initial Cu(II) concentration was 50ppm, the gas flow rate 80ml/min, flotation time 30min, and NLS 100ppm)

Fig. 37[27]은 양이온계 계면활성제인 cethyl trimethyl ammonium bromide로서 sulfate용액에 있는 U(VI)를 침전부상시키는 경우로서, 초기 U(VI)의 농도가 낮을 경우 낮은 pH에서는 침전이 잘 일어나지 않고 있으며 이 경우에도 pH에 대한 영향을 많이 받고 있음을 볼수 있다.

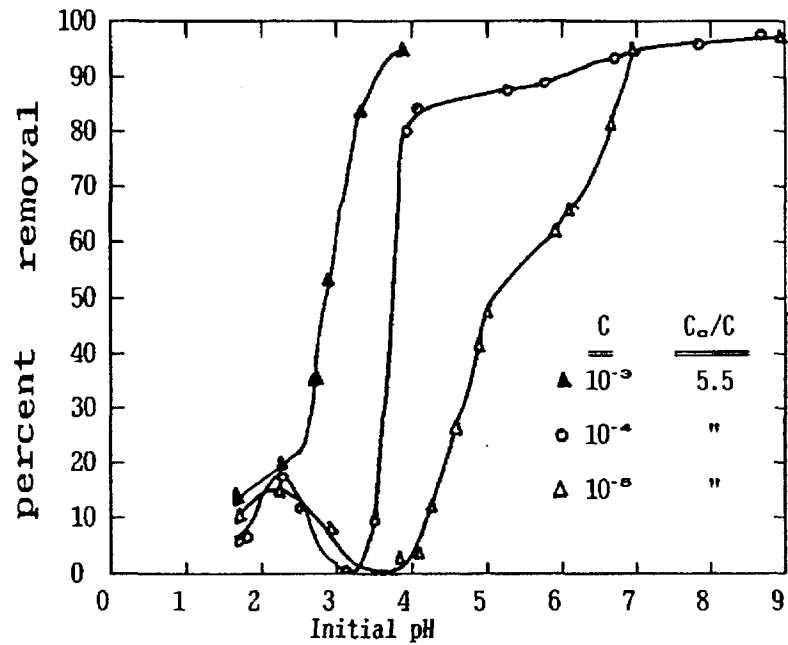


Fig. 37. Foam separation of U(VI) with LACl from sulfate media

제 4 장 결 론

1. 거품을 이용하기 위하여는 계면활성제를 사용하는 것이 효과적이며, 고/액 계면에서의 계면활성제 흡착은 고체표면에 있는 작용기의 구조, 흡착되는 물질의 분자구조, 수용액의 분위기 등에 강하게 영향을 받는다. 따라서 계면활성제의 선택은 제거하고자 하는 물질의 표면특성, 극성, 친수성 유무 등을 고려하여 선택하여야 한다.
2. 수용액내에서 고/액 계면에서의 계면활성제 흡착기구는 이온교환, 이온쌍형성, 수소결합, π -전자분극에 의한 흡착, 분산력에 의한 흡착, 소수성 결합 등의 기구로 설명할 수 있으며, 희박용액내에서 고체표면 단위면적당 흡착 가능한 계면활성제 농도는 Gibbs 흡착식을 이용하여 계산할 수 있다.
3. 계면활성제의 평형농도 이상에서는 흡착효과가 반감되므로 계면활성제의 농도는 C.M.C. 이하가 유지되도록 하여야 한다.
4. 이온 또는 침전부상법의 경우 제거효율에 영향을 미치는 주요인자는 다음과 같았다.
 - 용액의 pH
 - 초기 계면활성제의 농도
 - 기체의 유속
 - 외부이온의 농도
 - 초기금속이온의 농도
5. 이온부상법은 침전부상법에 비하여 많은 양의 계면활성제를 필요로 하며, 특히 외부이온의 농도가 높은 경우 침전부상법이 이온부상법보다 효과적이었다.
6. 이온 및 침전부상법은 $10^{-3}M$ 농도 이하의 금속이온 제거에 효과적이므로 세탁폐액이나 샴푸폐액 등과 같은 극저준위 방사성폐액의 처리에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

참고 문헌

1. Monaka, M., "A Wastewater Treatment System Applying Aeration-Cavitation Flotation Mechanism", *Sep. Sci.* 21(5), 457(1986)
2. Gannon, K. and D.J. Wilson, "Removal of Antimony from Systems", *Sep. Sci.* 21(5), 475(1986)
3. Nyssen, G.A., G.S. Lovell, A.A. Simon, J.J. Smith, and B.K. Tolar, "Removal of Trace Levels of Phenols from Aqueous Solution by Foam Flotation", *Sep. Sci. & Tech.*, 22(11), 2127(1987)
4. Bleasdel, B., "Separation of Metals from Sulfated Deep-sea Ferromanganese Nodules with Organic Precipitating Reagents and Adsorptive Bubble Techniques", *Sep. Sci. & Tech.*, 17(15), 1635(1983)
5. Huang, S.D. and T.F. Wang, "Removal of Cadmium from Aqueous Solution Using Adsorptive Bubble Separation Techniques", *Sep. Sci. & Tech.*, 23 (10 & 11), 1083(1988)
6. Rosen, J.M., "Surfactants and Interfacial Phenomena", John Wiley & Sons, New York(1978)
7. Adamson, A.W., "Physical Chemistry of Surface", John Wiley & Sons, New York(1982)
8. Vold, R.D. and M.J. Vold, "Colloid and Interfacial Chemistry", Addison-Wiley, N.Y., (1983)
9. Rosen, M.J., "Surfactant and Interfacial Phenomena", Wiley-Interscience, N.Y., (1978)
10. Parks, G.A., "The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo Complex Systems", U.S. Atomic Energy Commission, 177(1964)
11. Lemlich, R., "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic, N.Y., (1972)
12. Sebba, F. "Ion Flotation", American Elsevier, New York, (1962)
13. Grieves, R.B. and D. Bhattacharyya, "Foam Separation of Anions", *Sep. Sci.*, 7, 115(1972)
14. Walkowiak, W., D. Bhattacharyya, and R.B. Grieves, "Selective Foam Fractionation of Chloride Complex of Zn(II), Cd(II), Hg(II)

- and Al(III)", *Anal. Chem.*, 48, 975 (1976)
15. Grieves,R.B., D.Bhattacharyya, and J.K.Ghosal, "Ion Flotation of Chromium(VI) species: pH, Ionic Strength, Mixing Time and Temperature", *Sep. Sci.*, 8, 501(1973)
 16. Baarson,R.E. and C.I.Ray, "Precipitate Flotation- A New Metal Extraction and Concentration Techniques," Amer. Inst. of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers Sysposium, Dallas, Texas, (1963)
 17. Pinford,T.A. "Precipitate Flotation in Adsorptive Bubble Separation Techniques", Academic, New York, Chapter 5(1962)
 18. Grieves,R.B. and D.Bhattacharyya, "Precipitate Flotation of Complexed Cyanide", *Sep. Sci.*, 4, 301(1969)
 19. Bhattacharyya,D., J.A.Carton, and R.B.Grieves, "Precipitate Flotation of Chromium", *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* 17, 419(1971)
 20. Grieves,R.B. and R.W.Lee, "Continuous Precipitate Flotation of Chromium(II) Hydroxide", *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, 10, 190(1971)
 21. Thackston,E.L., D.J.Wilson, J.S.Hanson, and D. L.Miller,Jr., "Lead Removal with Adsorbing Colloid Flotation", *J. Water Pollut. Control, Fed.*, 52, 317(1980)
 22. McIntyre,G., J.J.Rodriguez, E.L.Thackston, and D.J.Wilson, "Removal of Zinc by Adsorbing Colloid Flotation Pilot Plant", *Sep. Sci. Technol.*, 17, 673(1982)
 23. Kim,Y.S. and H.Zeitlin, "A Rapid Adsorbing Colloid Flotation Method for the Separation of Molybdenum from Sea Water", *Sep. Sci.*, 6, 505(1971)
 24. Kim,Y.S. and H.Zeitlin, "Separation of Uranium from Sea Water by Adsorbing Colloid Flotation", *Anal. Chem.*, 43, 1390 (1971)
 25. Kim,Y.S. and H.Zeitlin, "Separation of Trace Metal Ions from Sea Water by Adsorptive Colloid Flotation", *Chem. Commun.*, 618, 672(1971)
 26. Clake,A.N., and D.J.Wilson, "Electric Aspects of Foam

- Flotation", *Sep. Sci.*, 10, 417(1975)
27. Robertson,R.P., D.J.Wilson, and C.S.Wilson., "The Adsorbing Colloid Flotation of Lead(II) and Zinc(II) by Hydroxide", *Sep. Sci.*, 1, 569(1976)
 28. Clake,A.N., B.L.Currin, and D.J.Wilson, "Electric Aspects of Adsorbing Colloid Flotation. V. Nonideal flocs and salts", *Sep. Sci.*, 12, 461(1977)
 29. Currin,B.L., R.M.Kennedy, A.N.Clake, and D.J.Wilson, "A Noncoulombic Model for Adsorbing Colloid Flotation", *Sep. Sci. Technol.*, 14, 669(1979)
 30. Choi,S.J., and S.K.Ihm, "Removal of Cu(II) from Aqueous Solutions by the Foam Separation Techniques of the Precipitate and Adsorbing Colloid Flotation", *Sep. Sci. & Tech.*, 23 (4&5), 363(1988)
 31. Lemlich,R., "Foam Fractionation", *Che. Eng.*, 16, 95(1968)
 32. Pinfeld,T.A., "Adsorptive Bubble Separation Technique", 54(1972)
 33. Kiefer, J.E. and P.C.Sundareswaran, "Electrical Aspect of Adsorbing Colloidal Flotation", *Sep. Sci. & Tech.*, 17(4), 561(1982)
 34. Rubin,A.J., and W.Lapp, "Foam Fractionation and Precipitate Flotation of Zinc(II)", *Sep. Sci.*, 6(3), 357(1971)
 35. Sheiham,I. and T.A.Pinfeld, "Ion Flotation", *J. Appl. Chem.*, 18, 217(1968)
 36. Moeller,T., "Inorganic Chemistry, An Advanced Textbook," John Wiley and Sons, New York, Chap.9(1952)
 37. Pauling,L., "The Nature of the Chemical Bond", 3rd Ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 276(1960)
 38. Barnes,J.C., J.M.Brown, N.A.Mumallah, and D.J.Wilson, "Floc Foam Flotation of Nickel, Chromium, Cobalt, and Manganese," *Sep. Sci., & Tech.*, 14(9), 779(1979)
 39. Sheiha,I., and Pinfeld, "Adsorptive Bubble Separation Techniques", Chap.5 p.81(1968).
 40. Gregory,M.I., J.J.Rodriguez, E.L.Tanckston and D.J.Wilson,

- "The Removal of Mixtures of Metals by an Adsorbing Colloid Foam Flotation Pilot Plant", *Se Sci. & Tech.*, 17(5), 683(1982)
41. Rollinson, C.L., "The Chemistry of the Coordination Compounds", J. C. Bailar, Ed., Reinhold Publishing Corp., N. Y., Chap.13 (1956)
 42. Welo, L.A. and O. Baudisch, *Chem. Rev.*, 15, 45(1934)

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	위탁기관보고서번호	표준보고서번호	INIS 주제코드
KAERI/AR-472/97			
제목/부제	이온 및 침전부상법의 기술현황분석		
연구책임자 및 부서명 (TR, AR인 경우 주저자)	정인하(제조시험시설엔지니어링)		
연구자 및 부서명	양명승(DUPIC), 배기광(DUPIC), 손종식(방사성폐기물처리시설), 조영현(연계핵연료주기방사성폐기물관리)		
출판지	대전	발행기관	한국원자력연구소
		발행년	1997. 8.
페이지	67 p.	도표	있음(V), 없음()
		크기	26 Cm.
참고사항			
비밀여부	공개(V), 대외비(), _ 급비밀	보고서종류	기술현황분석보고서
연구위탁기관		계약번호	
초록 (15-20줄내외)			
<p>본 보고서에는 거품분리기술에 대한 연구현황을 조사하였으며, 거품분리기술의 이론적 배경, 거품분리에 사용되는 계면활성제의 종류, 제특성, 일반적인 구조 및 역할, 고체/액체, 액체/기체, 액체/액체 상호계면에서의 계면활성제의 흡착기구, 흡착효과 및 흡착효율 등을 기술하였고, 계면활성제가 고/액계면에 흡착하는 메카니즘을 전기이중층 이론을 이용하여 설명하였으며, 회박용액내에서 용질의 고체표면 단위면적당 흡착 가능한 계면활성제 농도를 계산하기 위하여 Gibbs 흡착식을 이용하였다.</p> <p>농도가 극히 낮은 방사성폐액에 적용 가능한 이온부상법과 침전부상법의 흡착기구 및 이론, pH의 영향, 외부이온의 영향 및 초기금속이온 농도의 영향 등을 최근에 발표된 논문들을 통하여 분석하였다. 거품분리기술 현황분석을 통하여 이 기술은 농도가 극히 희박한 세탁 폐액이나 샤워폐액 등과 같은 극저준위 방사성폐액의 처리에 적용가능할 것으로 판단하였다.</p>			
주제명키워드 (10단어내외)	방사성폐액처리, 극저준위방사성폐액, 거품분리기술, 이온부상법, 침전부상법		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET

Performing Org. Report No.		Sponsoring Org. Report No.		Standard Report No.		INIS Subject Code	
KAERI/AR-472/97							
Title/ Subtitle		State of the Art on Ion and Precipitate Flotation					
Project Manager and Department		Inha Jung(Fabricate facility engineering Dep.)					
Researcher and Department		Myungseung Yang(DUPIC), Kikwang Bae(DUPIC), Jongsik Shon(Radwaste treatment Facility), Younghyun Cho(DUPIC radwaste management)					
Publication Place	Taejon	Publisher	KAERI		Publication Date	1997. 8.	
Page	67 p.	Ill. & Tab.	Yes(V), No ()		Size	26 Cm.	
Note	'90 Basic Research Project						
Classified	Open(V), Restricted(), ___ Class Document		Report Type	State of the Art			
Sponsoring Org.				Contract No.			
Abstract (15-20 Lines)		<p>This report is contained research status of foam separation technique and thus theoretical backgrounds, the kinds of surfactants using for the foam separation technique, their characteristics, general structure and role, surfactant absorption mechanism at liquid/vapor/solid interfaces, effectiveness and efficiency were interpreted with well known models.</p> <p>Ion flotation and precipitate flotation which are applicable for the treatment of very low radioactive liquid wastes were analyzed on the effect of pH, foreign ions, initial concentrations of metal ion through the recent presented papers. As the result of technical analysis of foam separation technique, foam separation technique seems to be applicable for the treatment of very low radioactive liquid wastes such as laundry and shower waste.</p>					
Subject Keywords (About 10 words)		Treatment of radioactive liquid wastes, Very low radioactive liquid wastes, Foam separation technology, Ion flotation, Precipitate flotation					