

SiO₂로서 凝結效果에 關한 研究

金 曷 圭 *

The Effect of Coagulation by SiO₂

Byung Kyu, Kim*

* Dept. Chemical Engineering, Sung Kyun Kwan University

Generally, SiO₂ were disliked in natural water suspension solutions and various methods of its exclusion have been investigated in industrial fields.

In colloid science, SiO₂ of the nascent state in water solution is well known as a hydrophilic inorganic sol, and also has negative charge in weak acid, neutral solution and alkali solution. Clay and arsenic trisulfide particles in water solution have the properties of negative charge and hydrophobic sol. In the above cases, the suspension expects to appear phenomena of the sensitization with mutual action according to control the concentration of hydrophilic sol on hydrophobic sol in the disperse system.

In this experiment, it was investigated that the effect of coagulation by this sensitization of As₂S₃ and clay with SiO₂ were calculated by using C₆₀ radioactive isotope method, and moreover, in its coagulation state observed by electromicroscope.

The coagulation effects of the sensitization of SiO₂ sol against clay suspension were much weaker than the electrolytes in industrial water or natural water comparing the action of coagulation of electrolyte (Al₂(SO₄)₃) with non-electrolyte (SiO₂), and the effect of coagulation by SiO₂ concluded in this research to be caused by only van der Waals' forces and not Coulomb's forces.

I. 序 論

凝結劑로 電解質 添加에 따르는 凝結 現象에 對하여는 Schulz¹⁾, Hardy²⁾ 및 여러사람들의 低分子物質에 關한 研究³⁻¹⁵⁾와 Rhurwein¹⁶⁻¹⁷⁾ 등의 高分子 物質에 對한 論文이 있다. 이들은 말한 바 凝結의 原因을 Coulomb force에 基因하는 荷電中和로 究明하였는데, 이에 反하여 非ion 性的 非電解質 凝結劑의 凝結 現象을 究明하려는 움직임은 Overbelk, Verwey¹⁸⁾가 처음으로 van der Waals' force로 適用한데서 始作한

다. 그 後 Needham¹⁹⁾은 水溶性澱粉을 石炭懸濁液(粘土包含)에, 그리고 井口²⁰⁾는 Argin 酸 soda (水中에서 負 ion 荷電)를 赤血球(電位가 負)에, 白木²¹⁾는 石灰와 白雲石(水中負荷電), 또 大山²²⁾는 kaoline, 石英 등에 argin 酸 soda를 凝結劑로 使用하여 凝結效果는 큰 效果가 없다하더라도 凝結 現象의 對象으로서는 充分히 參酌할 수 있음을 言及하였다. 그리고 水溶性 重縮合物的 重合度와 凝結沈降의 影響에 關해서는 野田²³⁾의 研究가 있다. 따라서 本 實驗에서는 高分子物質만을 凝結劑로 研究하여 오던 것을 準高分子物

* 成均館 大學校 理工大學 化學工學科

質²⁴⁾로 代置 함으로써 水溶液 懸濁 分散質의 試料을 工業用水 및 飲料水의 源泉인 天然水 中에 懸濁의 主原因이 되는 粘土(水中에서 負荷電²⁵⁾를 擇하였다. 그러나 粘土 自體는 六角形板狀形^{26, 27)}의 不規則한 物質인 바 이것만으로 負荷電의 同符號 凝結現象을 論할 수 없음으로 比較的 規則的이며 模樣이 球形狀態이며 水溶液 中에서 負荷電²⁸⁾인 As_2S_3 膠質을 比較基準으로 取하였다. 또 一方 自然水中에 많이 包含 되어있는 珪酸(SiO_2)은 水中에서 負荷電²⁹⁾을 띄며 親水性³⁰⁾이고 더욱 粘着力이 강한 性質³¹⁾을 가지며 接着劑³²⁻³³⁾로 使用되고 있다. 그러나 珪酸의 濃도가 진하면 懸濁物의 保護作用으로 沈降을 停滯시킬 뿐만 아니라 例로서 蒸氣罐 中에 scale의 形成 및 turbine 等의 運轉能率을 低下 시키는 等의 惡影響³⁴⁻³⁵⁾을 미치는 關係로 現在 까지의 自然水中의 珪酸에 對하여서는 그 除去³⁶⁻³⁸⁾에만 注力하고 있는 故로 増減作用³⁹⁾에 對한 凝結現象을 van der Waals' force로 解明코져 하는 報文은 아직 없다. 이런 點에 留意하여 粘土 및 As_2S_3 懸濁水溶液中에 凝結劑로 SiO_2 를 添加 하여 同一符號 荷電의 非 ion性 物質間의 凝結效果를 現在 널리 凝結劑로 使用되고 있는 ion性 電解質 $Al_2(SO_4)_3$ ⁴⁰⁾를 擇하여 工業的 價値 與否를 兩者 比較 檢討하였다.

II. 實 驗

1. 試料의 調製

[A] 三硫化砷素 (As_2S_3)의 調製

As_2S_3 의 調製는 Schulz⁴¹⁾方法에 따라 飽和된 亞砷酸溶液을 鹽酸으로 다루어 微酸性亞砷酸水溶液을 만들고 여기에 硫化水素 gas를 通하여 As_2S_3 를 만들었다. As_2S_3 膠質은 水溶液中에서 負로 荷電하기 때문에 H^+ ion이 必要 以上 量을 때 分散系가 放電하여 安定度를 喪失하게 된다. 따라서 鹽酸의 濃度を 調節⁴²⁾하였으며 硫化水素의 過量은 酸化되어 硫黃으로 析出하기 때문에 여기에 水素를 通하여 遊離시켰다. 더욱 그 帶電 關係는 Burton 電氣 泳動裝置로 確認하였다. 또 As_2S_3 의 溶解度⁴³⁾는 5×10^{-5} part/ 10^2 part 이기 때문에 比色計에 미치는 影響은 이를 無視하고 Dubosque colorimeter로 調節하여 101mg/l로 하였다.

[B] 粘土試料

粘土는 人家에서 멀리 떨어진 成均館大學校 第一科學館 北쪽 뒷山 中턱에서 地表로부터 2~3cm 깊이에서 採取하여 magnetic stirrer로 攪拌한 다음 繼續 4~5日間을 蒸溜水로 물위에 뜨는 浮遊物을 傾瀉分離法으로¹⁾ 除

去한 다음 H_2O_2 ⁴⁴⁾로 有機物을 分解 除去하였다. 不純物을 除去한 試料을 乾燥시킨 다음 中央工業研究所 窯業科에 委屬 粉碎하여 그 粒度는 325mesh (0.044m/m) 以下로 篩分 分離하였다. 이 粉碎된 粘土 試料 2g을 1l 蒸溜水에 添加하여 分散劑를 使用하지 않고 6日間 放置하여 重力에 依하여 沈降되는 部分은 傾瀉法으로 가려서 分散된 部分만을 取하여 그 濃度を 39 mg/l로 Dubosque colorimeter로 調節하였다.

[C] SiO_2 의 製法 및 精製

SiO_2 sol 調製는 從來 Baylis⁴⁵⁾ 方法을 改良 하여 $xNa_2O \cdot y \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$ (water-glass) + $2HCl$ ⁴⁶⁾ $\rightarrow ySiO_2 + 2xNaCl + H_2O$ 을 擇하였다. 本來 凝結에 그리 影響을 미치지 않는 鹽酸⁴⁷⁾을 SiO_2 調製에 使用하였으며 water glass (Na_2O 21.1% SiO_2 36.2%(wt))를 (SiO_2 의 生成率을 上記方程式에 依據 100%로 看做하여) SiO_2 12.1 mg/l 濃도가 되게끔 얇게 稀釋하였다. 그 理由는 本人 實驗⁴⁸⁾에 依한 凝結 作用에 適應시키기 爲한 點도 있지만 SiO_2 自身이 PH=7 附近에서 gel化⁴⁹⁾가 이루어지기 쉬움으로 water glass의 濃度を 稀薄하게 調節하여 이 點을 防止하기 爲한 點도 있다. 이 製造 方法에서 無色の SiO_2 sol이 生成 되는데 反應의 完結 點을 指示藥과 SiO_2 의 吸着 關係로 methyl orange를 使用하였다. 또 生成 되는 SiO_2 의 活性⁵⁰⁾을 주기 爲하여 PH=5.5를 鹽酸으로(PH meter: Beckman model B를 使用하여) 調節한 다음 日製 直徑 1.15cm cellophane膜을 約 6cm 높이로 잘라 실로 매어 最大許容電流 0.3~0.8mA/⁵¹⁾透析膜 cm^2 , 使用電壓 100V로 rectifier의 電流가 零을 이룰 때까지 約 2~3日間 蒸溜水를 繼續 보내면서 電氣透析法으로 精製하였다.

2. 測定方法

凝結 및 沈降現象을 實驗의으로 究明하기 爲하여서는 從前에 써 오던 spectro-photo-meter⁵²⁾, Nephelo photo-meter⁵³⁾, Tyndall photo-meter⁵⁴⁾ 等의 光學的 方法 以外에 近來의 傾向은 放射性物質의 應用이 試圖되고 있는 形便이다. 이를테면 Gemat⁵⁵⁾는 放射性 tridecan 酸加里, myristin 酸과 MgO , myristin 酸加里를 變壓器油 分散媒 中에서 G·M tube를 使用하여 電氣泳動度를 測定하였고, McGee⁵⁶⁾는 Co^{60} 溶液을 媒介測定 物質로써 分散質 粒子沈降을 先導하였으며, Magnee⁵⁷⁾는 粘土에 Ra를 吸着시켜 γ 線으로 放射能을 測定하고 있다. 따라서 本 實驗에서 分散懸濁物과 凝結劑(SiO_2) 中 하나를 tagging시켜 放射能測定이 可能하면 界面現象의 複雜性을 免하여 便利하겠으나 粘土는 化合物이 아닌 點, 또 다른 試料은 化合物이지만 그 tagging 方法도 容易

하지 않을뿐 더러 tagging시켰다고 假定 하여도 各 元素들의 半減期가 짧아 最少限 一週日이 要하는 이 實驗에는 適應시키기 어렵다. 따라서 tracer 法을 利用하여 分散質 粒子에 放射能을 吸着시켜 그 粒子의 沈降을 比較 放射能으로 測定하는 方法을 擇하였다. 放射能의 線源으로 흔히 그 性質이 잘 알려져 있으며 손쉽게 얻을 수 있고 또 그 半減期가 길어 核崩壞의 計算誤差因子를 可能한 限 無視할 수 있는 放射性 同位元素 Co^{60} ($CoCl_2$ 溶液 半減期 5.3年 佛蘭西 Commissariat, al energie atomique 1967, 3. 21製造)를 擇하였다. Co^{60} 은 γ 線의 線源으로 1.17Mev, 1.33Mev의 두 種類 外에 0.314Mev β 線도 있으나 β 線은 γ 線에 比하여 飛程이 짧아 線源 及 그 附近에서 熱로 變하기가 β 線의 存在는 考慮치 않았다. 더욱 計數測定에는 分解時間이나 計數 効率이 G. M管 보다 優秀하며 더욱 電壓取扱이 安全한 scintillation detector (P20C型)와 SC 72 Versa/Matic V scaler를 兼用하였다. γ 線의 特性으로 Co^{60} 가 1 m, 1 curie 範圍內에서

$$I = 5.46 \times 10^2 \times \frac{1}{x^2} (1.17 + 1.33)$$

I 는 線量 mr/hr, x 는 detector에서 測定 cell까지의 거리로, 計數管窓의 半徑이 1.1cm인 故로 均 一치 듯한

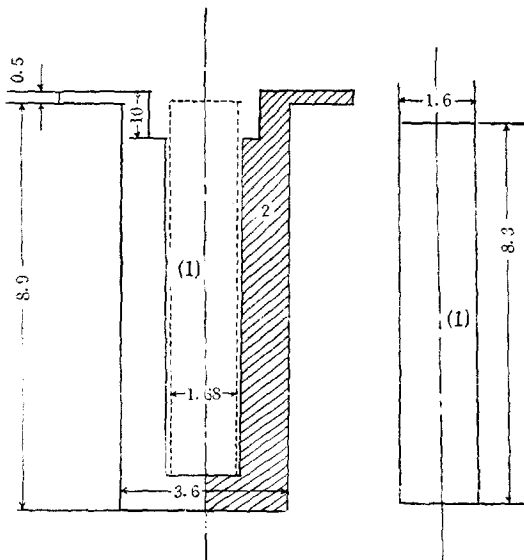


Fig. 1. 1: Detecting cell
2: Cell-supporter unit c/m

試料을 測定할 때의 計數測定誤差를 5% 以內로 하기 爲 하여 0.5cm로 定하고 試料 cell의 半徑은 0.8cm로 Fig. 1과 같이 自作設計하였다.

또 detector에 나타나는 計數率을 R 이라고 하면

$$R = Df_X \cdot f_G \cdot f_C \cdot f_T \cdot f_S \cdot f_B \cdot f_H \cdot f_A \cdot f_W + R_\beta + R_B \text{가 된다.}$$

D :核種의 壞變速度	f_B :後方散亂補正係數
f_X :放出係數	f_H :外部 物體 에서의 散亂係數
f_C :係數効率	f_A :空氣散亂係數
f_G :幾何係數	f_W :Detector窓과 空 氣의 吸收係數
f_T :同時計數補正係數	R_β :같은 核種 β 線의 back-ground
f_S :自己吸收補正係數	R_B :Back-ground

이 式에서 β 線의 存在는 Co^{60} 가 測定試料인 故로 R_β 는 無視할 수 있으며 더욱 이 系를 粒子에 吸收된 點線源으로 보아 f_G 以外의 因子는 같은 Fig. 2, 3과 같은 條件에서 實驗하거나 恒數로 看做할 수 있다고 生覺 하여 $R = k \cdot f_G + R_B$

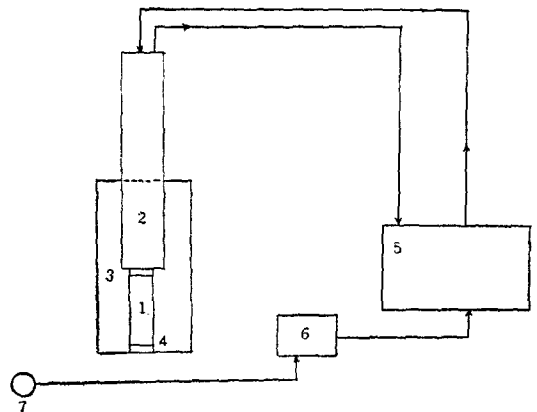


Fig. 2. 1: Detecting cell
2: Scintillation-detector
3: Lead shield
4: Cell-supporter
5: Scaler
6: Transformer
7: Power supply

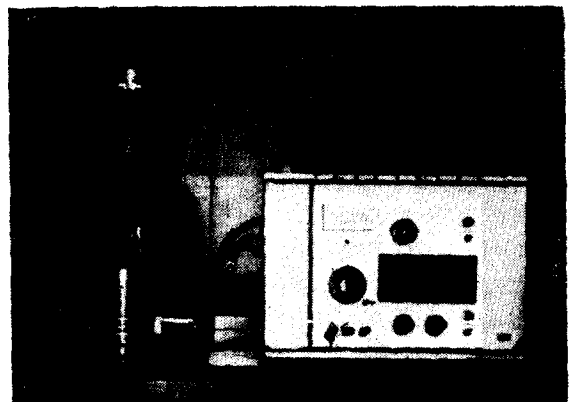


Fig. 3. Scintillation counter V scaler

但 R_B 도 같은 條件에서 實驗 하니가 $R_B=C$ 라고 놓으면 前式은 $R=kf_0+C$ 가 된다.

따라서 R 는 f_0 의 函數로 본다. 특히 點狀 線源으로 粒子的 沈降現象을 生覺할 때

$$f_0 = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \frac{h}{\sqrt{r^2 + h^2}} \right\}$$

r 는 測定用 cell 의 半徑, 따라서 恒數라고 보고 h 는 圓筒形 表面에서의 點源의 깊이(거리)니까 이 경우에는 吸收된 分散質粒子的 沈降에 따르는 變化로서 變數가 된다. 한편 測定用으로 사용되는 同位元素를 現在 알려져 있는 採取 方法으로 取하였을 때 採取量 誤差로 나타나는 計數의 誤差는 顯著함으로 다른 系와의 比較를 止揚하고 더욱 같은 系에서도 그 絕對值를 表示함을 精密치 못함을 認知하고 點狀線源이 時間에 따라 變化하는 cpm 值를 絕對單位로 表示함을 辭讓하고 算出計數의 全般的인 誤差를 防止하기 爲하여 relative cpm 值로 表示하였다.

$$\text{即, } R_r = \frac{R_a}{R_i}$$

R_r : Relative cpm 值

R_a : 任意狀態에서의 試料의 cpm 值

R_i : 그 試料 測定始初의 cpm 值

그런데 R_i 의 值는 試料作成後 그 當日의 cpm 의 值이며 試料에 따라 多少 作成當日의 測定時間 間隔이 다르다. R_i 值는 試料當日에 1分에서 10分까지 timer 를 連結하여 나오는 값을 1分當으로 算出한 값의 算出平均이며 統計學上으로 그 頻度를 보아

$$\bar{M} + \sigma > \bar{M} > \bar{M} - \sigma$$

\bar{M} : 算術平均値 σ : 標準偏差

에서 68% 가 됨을 參酌하여 이를 擇하였다. 또 任意 試料의 cpm 值는 放射性 同位元素 Co^{60} 은 半減期가 5.3年이며 더욱 製造가 今年 3月이니까 그 核崩壞誤差를 計算하는 것이 原則이다. 허나 各 實驗은 大體로 約 1週日 内外를 所要하였고, 더욱 他試料와의 定量的인 比較가 아닌 故로 이 誤差 計算은 無視하였다. 더욱 dpm (disintegration per minute) 와 cpm (counter per minute) 의 比率도 scintillation detector 의 計數率과 核分壞率로서 機器의 性能을 보기 爲하여 測定하였지만 表記하지 않았다.

原子核 自體의 壞變現象이 random 하니가 따라서 實驗으로 얻은 計數値는 本質의으로 誤差를 包含한다.

$$R' = R + \sqrt{\sigma_r} = R + \sqrt{R}$$

R' : 核壞變現象에 따르는 期待計數率 [cpm]

R : 測定器에 나타난 計數率 [cpm]

σ_r : 偏差

이 點을 參酌하여 每日 1分부터 10分間의 cpm 를 測定하여 되도록 誤差를 防止하였다.

이 實驗에서 試料採取量은 勿論 使用한 測定用 cell 에 適合하게 取함은 必然의이지만 Co^{60} 100 λ 는 scintillation detector 計數 자리表 4 자리가 나오는 最少限의 量을 取하였다. 더욱 Co^{60} 의 添加는 採取量 誤差를 되도록 防止하기 爲하여 前記와 같이 調製된 試料 即 分散質과 凝結劑 98.75cc 에 Co^{60} 1.25cc 를 添加하여 100cc 로 稀釋 하였다. 以下 實驗結果에서 試料과 함은 試料 8cc 當 10^{-3}mc 單位의 Co^{60} 100 λ 가 包含되어 있음을 付記 한다.

III. 實驗結果

以上과 같은 여러가지 點을 참고로 우선 scintillation detector 의 使用適合電壓을 얻기 爲하여 電壓變化에 따르는 巾 넓은 cpm 의 變動의 領域을 蒸溜水 6cc 에 Co 溶液 10^{-3}mc 2cc 의 試料로 Fig. 4와 表 1과 같이 調節하여 1400 volt 가 가장 適合함을 알았다.

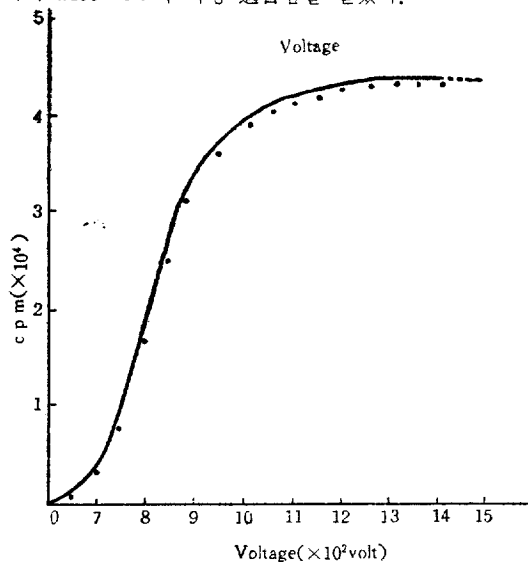


Fig. 4. Voltage control
cpm ($\times 10^4$) Voltage ($\times 10^2$ Volt)

또 分散質과 Co^{60} 과의 界面現象中 沈降現象 與否를 觀察하기 爲하여 調製된 分散質 試料 As_2S_3 및 粘土懸濁液 8cc 中 Co^{60} 100 λ 比率로 Fig. 5, 6, 및 表 2, 3과 같이 6日間의 cpm 를 測定하여 實存上으로 거의 沈降現象이 일어나지 않음을 確認하였다.

兼해서 이 實驗에 SiO_2 도 같은 要領으로 SiO_2 溶液에 Co^{60} 을 添加하여 表 4 와 Fig. 7 과 같은 結果로 沈降이 일어나지 않음을 알았다.

上記와 같은 實驗要領으로 이 比較 實驗에서 凝結劑로 使用되는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 에 對해서도 Fig. 8, 表 5와

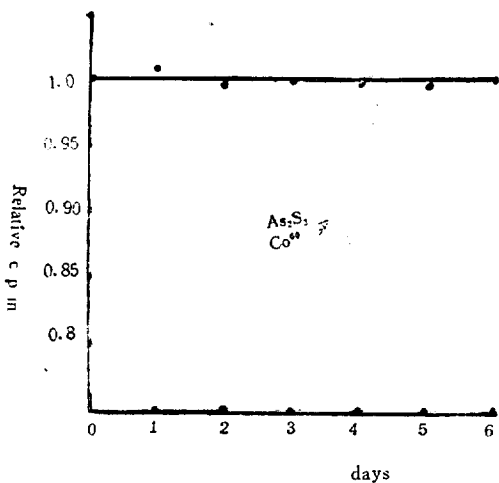


Fig. 5. Relative cpm (days)

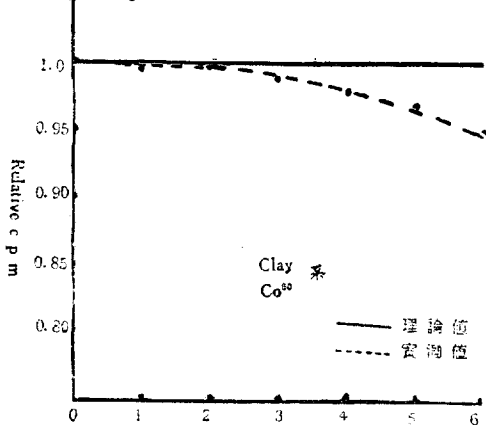


Fig. 6. Relative cpm (days)

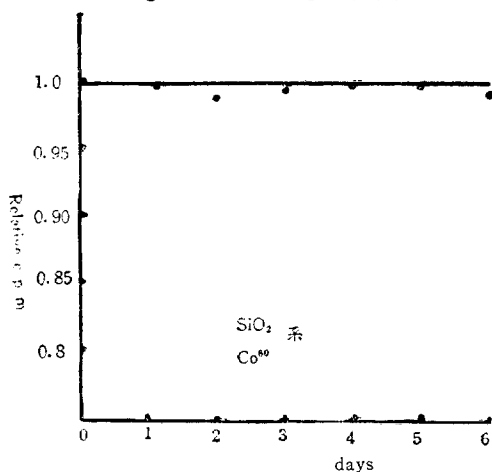


Fig. 7. Relative cpm (days)

같이 試料 卽 凝結劑 8cc 中에 Co^{60} 100 λ 率로 cpm 値를 測定한 結果 그 界面에서 沈降現象이 일어나지 않음을 알 수 있었다.

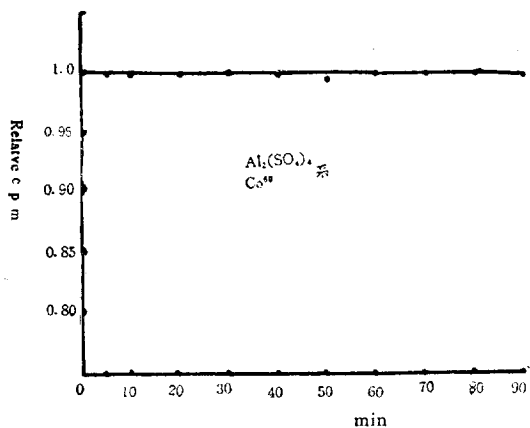


Fig. 8. Relative cpm (min)

비록 時間에 따라 cpm 값이 (이 實驗에서는 減少) 變化한다 하더라도 반드시 粒子가 點狀 線源으로 沈降한다고는 斷定할 수 없다. 메로는 分散質 또는 凝結劑가 放射能을 吸收하였다고도 볼 수 있다. 故로 沈降現象은 이 實驗에서 使用되는 範圍의 界面現象은 本人 豫備實驗^{58, 59)}으로 沈降現象이 일어 남을 미리 알고 있었다. 따라서 工業적으로 널리 使用 되는 凝結劑 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 分散質에 섞어 Fig. 9, 10, 表 6, 7 과 같은 典型的인 沈降現象을 測定 하였다.

이 實驗에서는 凝結速度가 매우 빠르기 때문에 10分 間隔으로 cpm 値를 測定하였고 試料作成後 五分後 부터 cpm 値를 測定하였다.

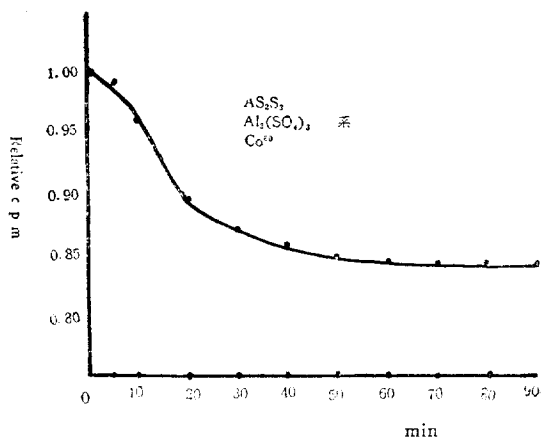


Fig. 9. Relative cpm (min)

이 實驗에서 本趣旨인 凝結劑 SiO_2 sol 의 凝結效果를 보기 爲하여 比較的 均一하게 分散하고 또 界面現象을 論함에 있어서 便利한 球形粒子의 As_2S_3 를 分散質로 擇하여 이 分散質 7 凝結劑 1 比率의 凝結結果를 Fig. 11, 表 8 과 같이 所要期日 6日 程度를 基準으로 沈降에 따르는 cpm 값을 測定하였다.

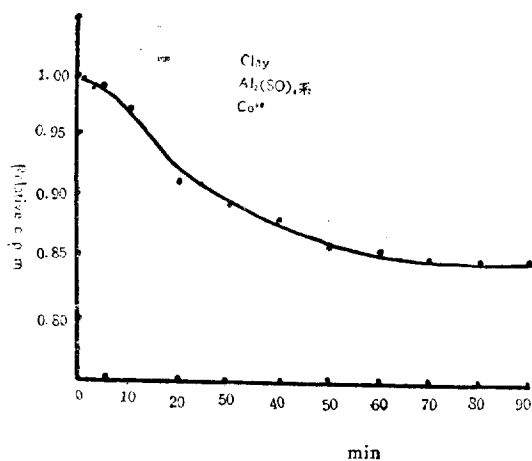


Fig. 10. Relative cpm (min)

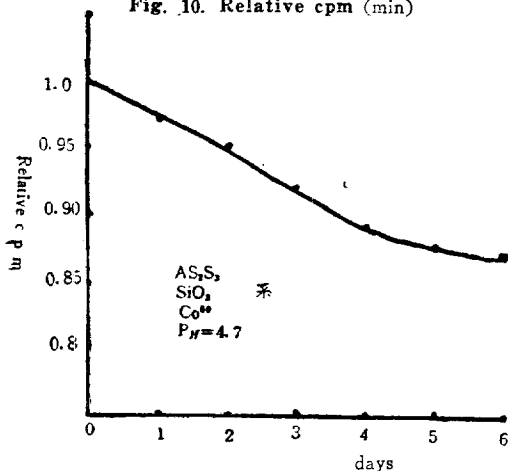


Fig. 11. Relative cpm (days)

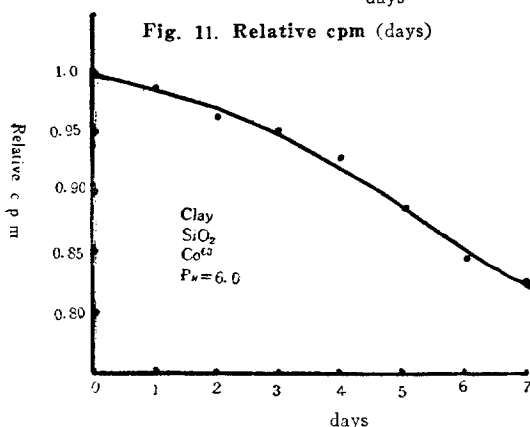


Fig. 12. Relative cpm (days)

이와 같은 실험으로 負荷電 分散質의 沈降傾向을 觀察한 다음 自然水나 工業用水에 混히 섞이는 粘土를 分散質을 擇하여 兼해서 SiO_2 의 工業的 凝結 效果를 粘土試料 7에 凝結劑 1比率의 凝結效果를 Fig. 12, 表 9와 같이 cpm 값을 測定하였다. 따라서 그 凝結現象

이 일어남은 알 수 있으나, 本人 前 實驗에 比하여 比較的 精度가 높음을 알았다.

IV. Data

別表와 같이 各 境遇의 實際 relative cpm 값의 表를 表示 하였지만 그 數字로 보아 放射性 同位元素 核崩壞가 一定치 못함을 알 수 있다. (但 이 表에서 M는 算術平均値, S. D. 는 標準偏差를 말함).

表 1. 使用된 Voltage control

蒸溜水 6cc + Co^{60} 10^{-3}mc 2cc

cpm voltage	1回	2回	3回	4回	M	S. D.
650	8	7	8	8	7.8	0.5
700	71	72	74	73	72.8	1
750	10,817	10,805	10,700	10,774	10,774	53
800	19,957	19,777	19,848	19,861	19,860	74
850	27,751	27,677	27,709	27,712	27,712	30
900	37,985	38,495	37,847	38,109	38,109	263
950	40,854	40,867	41,266	40,996	40,995.7	191
1000	40,967	41,309	41,477	41,651	41,35.1	292
1050	41,727	40,523	41,111	41,120	41,120.2	492
1100	41,128	40,890	41,189	41,069	41,069	129
1150	41,681	41,496	41,789	41,665	41,654.9	121
1200	41,669	42,294	41,928	41,964	41,93.7	250
1250	42,888	42,607	42,562	42,686	42,688	94
1300	43,280	42,864	42,902	43,015	43,015	188
1350	43,067	43,162	43,430	43,220	43,220	154
1400	43,355	43,372	43,166	43,294	43,297	93

表 2. $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{Co}^{60}$ $\text{As}_2\text{S}_3=101\text{mg/l}$ 7.9cc
cpm:Relative cpm ($\times 10^{-3}$) $\text{Co}^{60}=10^{-3}\text{mc}$ 100 λ

days R. cpm. $\times 10^{-3}$ time (min)	1	2	3	4	5	6
cpm	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm
1	1000	995	994	1004	996	991
2	998	994	1000	997	994	998
3	1001	991	1003	1001	996	1000
4	985	991	1006	985	997	1004
5	984	994	1001	989	994	999
6	1000	1001	1000	1000.4	1001	998
7	999	994	991	999.5	1004	991
8	1129	1003	1001	1006	1003	1002
9	1010	997	1002	1009.5	997	995
10	990	1001	997	999	993	994
M	1011	996	999	999	993	997
S. D.	42	4	4	7	4	4

表 3. Clay + Co⁶⁰

粘土 = 39mg/l 7.9cc
Co⁶⁰ = 10⁻³mc 100λ

days	1	2	3	4	5	6
R, cpm (10 ⁻³)	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm
1	987	987	965	994	988	989
2	989	984	983	992	969	898
3	995	985	994	987	968	961
4	1050	983	987	971	961	949
5	996	981	982	967	957	950
6	992	981	983	963	964	949
7	991	982	987	962	976	947
8	991	981	977	964	953	941
9	992	982	986	958	931	970
10	991	982	987	957	963	951
M	992	993	983	972	963	950
S. D.	4	2	5	15	15	18

表 4. SiO₂ + Co⁶⁰

SiO₂ = 12.1mg/l 7.9cc
Co⁶⁰ = 10⁻³mc 100λ

Days	1	2	3	4	5	6
R cpm × 10 ⁻³	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm
1	1020	1007	983	992	995	1009
2	1016	1021	986	993	998	1006
3	1016	1001	988	996	995	1000
4	1011	1006	991	992	991	997
5	1004	909	994	991	990	989
6	1010	987	986	995	998	981
7	1009	982	985	996	995	986
8	990	989	988	993	996	968
9	996	986	1006	993	995	983
10	1007	984	1007	997	990	981
M	1008	987	991	994	994	989
S. D.	9	31	81	2	2	15

表 5. Al₂(SO₄)₃ + Co⁶⁰

Al₂(SO₄)₃ = 10⁻⁴mol/l 7.9cc
Co⁶⁰ = 10⁻³mc 100λ

time(min)	R. cpm
5	1.00
10	998
20	999
30	1.00
40	997
50	992
60	996
70	998
80	999
90	995

表 6. As₂S₃ + Al₂(SO₄)₃ + Co⁶⁰

As₂S₃ = 101mg/l 6.95cc
Al₂(SO₄)₃ = 10⁻⁴mol/l 0.95cc
Co⁶⁰ = 10⁻³mc 100λ

time (min)	R. cpm
5	992
10	960
20	892
30	872
40	859
50	848
60	846
70	843
80	841
90	841

表 7. Clay + Al₂(SO₄)₃ + Co⁶⁰

Clay = 39mg/l 7.9cc
Al₂(SO₄)₃ = 10⁻³mol/l 0.95cc
Co⁶⁰ = 10⁻³mc 100λ

time (min)	R. cpm
5	990
10	971
20	914
30	892
40	888
50	866
60	860
70	855
80	855
90	849

As₂S₃=101mg/l 의 6.95cc
 SiO₂=12.1mg/l 는 0.95cc
 Co⁶⁰=10⁻³mc 100λ
 pH=4.7

表 8.

As₂S₃+SiO₂+Co⁶⁰

time(min) × cpm × 10 ⁻³ days	1	2	3	4	5	6
1	978	948	935	872	859	966
2	971	965	906	901	862	867
3	983	935	928	865	861	854
4	982	948	919	876	863	843
5	981	960	911	910	904	860
6	967	958	920	915	876	856
7	958	951	925	870	872	861
8	962	956	925	923	902	870
9	963	950	930	907	875	858
10	960	939	928	868	904	863
M	970	950	922	890	878	869
S. D.	10	9	9	11	19	8

V. 電子顯微鏡의 追跡

凝結現象에 隨伴되는 cpm 의 값은 測定하였지만 凝結로서 沈降되는 粒子의 模樣 및 狀態를 把握코저 Fig. 13과 같이 As₂S₃의 粒子模樣을 觀察하였으나 이 粒子는 球形狀態이며, 比較的 均一하게 分散하고 있음을 알 수 있으며, 또 Fig. 14와 같이 As₂S₃에 凝結劑 Al₂(SO₄)₃가 ion 狀態로 擴散되어 比較的 凝結이 均一的으로 始作됨을 볼 수 있었고 또 Fig. 15에서는 凝結된 粒子가 더욱 熟成된 粒子 끼리 모여 2次微粒子로 粒子가 더욱 큰 덩어리로 形成됨을 알 수 있다. 여기서 本人은 이와 같이 Coulomb force에 因한 荷電中和로 放電된 然後에는 van der Waals' force로서 粒子가 附着되는 것이 아닌가 본다. Fig. 16은 As₂S₃에 SiO₂를 凝結劑로 作用시킨 境遇인데 Fig. 14, 15에 比하여 無秩序한 것을 보아 SiO₂ sol 이 水溶液 속에서 均一하게 擴散되어 있지 못하고 있음을 示唆하고 따라서 SiO₂ 存在 部所에 따라 局部的으로 凝結되기 始作하며 SiO₂가 粒子와 粒子 사이에 凝結役割을 하는 것이 아닌가 본다. 한편 Fig. 17은 粘土分散質의 水溶液 中에서

Clay=39mg/l 의 6.95cc
 SiO₂=12.1mg/l 의 0.95cc
 Co⁶⁰=10⁻³mc 의 100λ
 pH=6.0

表 9.

Clay+SiO₂+Co⁶⁰

days	1	2	3	4	5	6	7
R cpm × 10 ⁻³	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm	cpm
1	978	975	941	927	895	856	820
2	982	969	942	901	869	842	831
3	991	950	930	925	895	841	815
4	988	951	961	945	871	836	826
5	994	966	955	923	874	841	833
6	986	967	963	913	888	861	829
7	991	951	962	949	891	860	822
8	982	969	960	934	871	844	832
9	991	972	959	926	895	855	816
10	985	967	952	924	891	842	834
M	986	963	952	926	884	847	825
S. D.	5	9	11	14	11	9	7

但: 數字는 小數 以下는 4捨 5入

不均一하게 分散하고 있으며 더욱 粘土 自體의 形態가 앞에서 言及한 바와 같이 不規則한 六角形 板狀形임을 보여 주고 있다. 따라서 Fig. 18은 凝結劑를 使用하지 않은 自體들의 無秩序한 凝結現象을 보여 주며 Fig. 19

는 粘土分散質에 凝結劑 Al₂(SO₄)₃로 凝結이 始作되는 境遇이며, Fig. 20은 같은 系에서 凝結이 完成된 後의 模樣인데 이것은 Fig. 14, 15와 同一 原因의 過程을 밟고 凝結이 進行되었음을 示唆하고 있다. Fig.

21은 粘土分散質에 SiO_2 로 凝結이 如作되는 境遇이며 Fig. 22는 같은系에서 凝結이 完成되는 模樣이며, 여기에 使用한 電子顯微鏡은 日本 日立製 HS-6 TYPE 이다.

IV. 結 論

Spychalsky⁶⁰⁾에 依하면 SiO_2 는 $1/2$, 1 , $1\frac{1}{2}$, 2 , $2\frac{1}{2}$ 등의 H_2O 分子를 갖는다고 하는데 Herman Mayer⁶¹⁾는 이보다 더 많은 물分子가 一段 水和物을 形成하

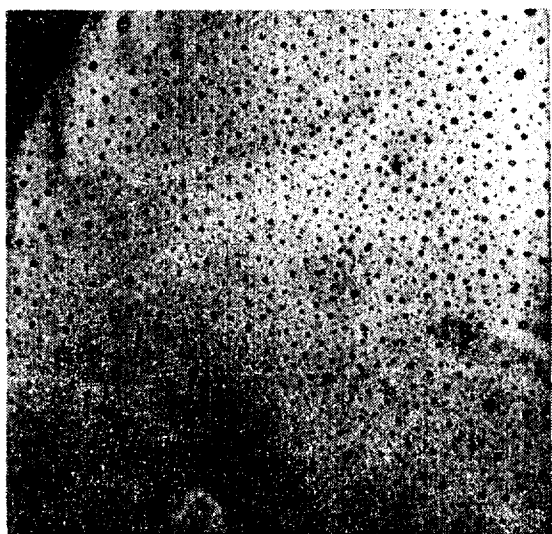


Fig. 13. As_2S_3 의 分散系의 寫眞(2.8×10^4 倍)

되 時間이 오래 경과하는 동안 個個의 水和物로 分離하는 것으로 解釋하고 있다. 한편 Staudinger⁶²⁾는 SiO_2 自體重合을 말하였고 Signer 및 Gross는 3個 乃至 10個의 SiO_2 가 chain을 形成함을 基本單位로 하여 線形重合과 三次元的 網狀構造⁶³⁾를 갖는다고 한다. 이 重合物의 等電點은 $\text{pH}=2\sim3$ 程度로서 다른 物質의 等電點과는 달라 安定度가 크며⁶⁴⁾ 等電點 以下 alkali性內에서는 負⁶⁵⁾로 帶電하고 $\text{pH}=7$ 附近에서 gel化⁶⁶⁾ 된다. 이와 같은 親水性 珪酸의 膠質質을 參照할 때 萬若 As_2S_3 나 粘土 같은 疏水性 物質의 懸濁分散質에 이들 親水性 膠質를 添加하면 SiO_2 一定濃度 限界 內에서 保

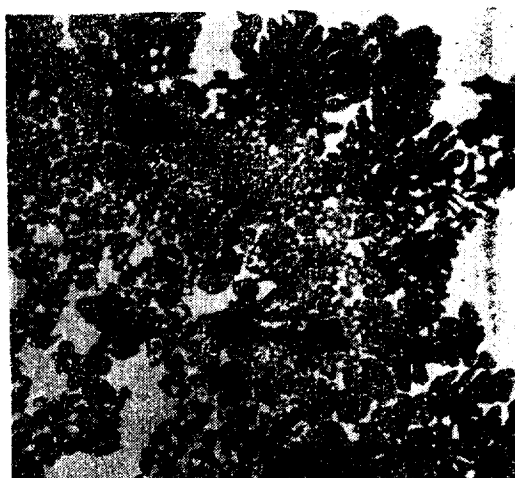


Fig. 15. As_2S_3 가 $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$ 로 凝結이 完成된 後(7×10^3 倍)



Fig. 14. As_2S_3 가 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 로 凝結이 始作 되는 경우(7×10^3 倍)

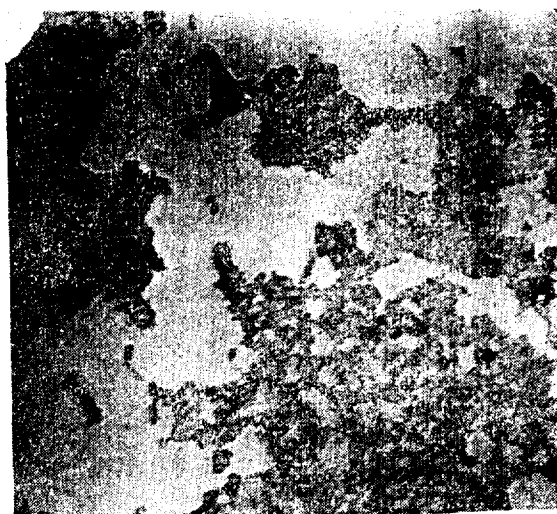


Fig. 16. As_2S_3 가 SiO_2 로서 凝結이 完成된 後(7×10^3 倍)

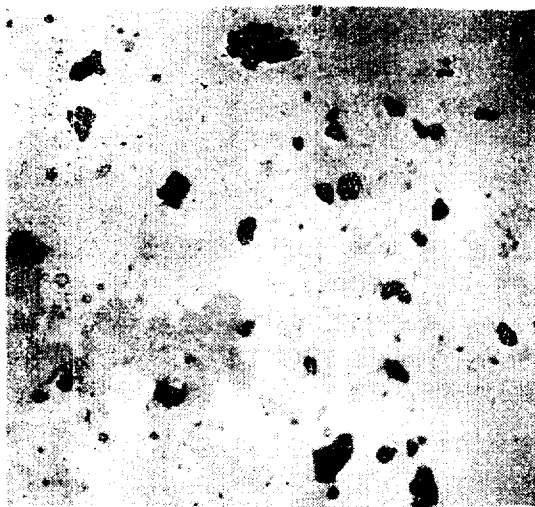


Fig. 17. 粘土分散系の 경우(7×10^3 倍)



Fig. 19. 粘土粒子가 $Al_2(SO_4)_3$ 로서 凝結이 始作되는 경우(7×10^3 倍)



Fig. 18. 粘土 自體가 凝集되어 二次微粒子를 形成하는 경우(7×10^3 倍)



Fig. 20. 粘土 粒子가 $Al_2(SO_4)_3$ 에 의하여 凝結이 完成된 後(7×10^3 倍)

護作用과 増感作用이 일어난은 必然的이지만 그 濃度를 調節함으로써 増感作用에 依한 凝結現象을 Fig. 11, 12, 16, 21, 22 로서 再確認할 수 있다. 然이나 分散質인 As_2S_3 , 粘土 또 凝結劑인 SiO_2 모두 非電解質의 非 ion 性物質들이 前述한 바도 있지만 또 Coehn⁶⁷⁾이 말한 바와같이 分散媒 인들보다 透電恒數가 적으니까 負로 水中에서 같은 符號로 帶電하고 있음을 推測할 수 있으며, 이 分散系에서 凝結이 일어 나는 事實은 荷電中和說이 適用되지 못함은 더 말할 나위 없다. 따라서 같은 符號의 物質 사이의 凝結 現象을 Needham⁶⁸⁾에 依하면 吸着에 따르는 接着 이라고하고 있고, 井口⁶⁹⁾ 立花⁷⁰⁾는 吸着으로 인한 架橋現象이라고 보고 있으며

McCarty⁷¹⁾는 凝結劑 自體가 吸着하여 架橋하거나 그렇지 않으면 그 自體들이 直接 다리를 놓아 密接하게 接着하고 있는 것으로 말하고 있다. 本人은 SiO_2 自體가 親水性이 強함으로 分散系에서 分散質에 dehydration 作用을 하여 그 安定度를 減少시키는 것인지 또는 相互 架橋 作用을 密接하게 附着시켜 凝結한 것인지 그 正確性を 論하기에는 매우 어려운 問題이지만 電子顯微鏡寫眞을 通하여 凝結狀態를 Fig. 16, 21, 22 로 보면 各其 模樣은 다르지만 共通의으로 部分的으로 凝結된 粒子들이 二次的으로 다시 서로가 密接한것을 보며 McCarty 說과 같이 凝結劑 SiO_2 끼리도 다리



Fig. 21. 粘土가 SiO_2 로 凝結이 始作되는 경우(7×10^3 倍)



Fig. 22. 粘土가 SiO_2 로서 凝結이 完成된 後(7×10^3 倍)

를 놓고 또는 SiO_2 가 分散質과 凝結하여 큰 덩어리로 되었다고 解釋할 수 있다. 더욱 電解質 凝結劑 境遇에서 後述의 過程과 같이 凝結된 粒子와 粒子 相互間的 附着도 考慮 해야된다. 卽 上記한 여러 過程의 凝結의 原因은 이 境遇에 있어서는 始初부터 完成까지 van der Waals' force가 作用 하였다고 본다. 以上과 같은 解釋으로 보아 往往 無視되어 오던 이 種類的 힘은 凝結에 重要함을 再次 強調 한다.

끝으로 SiO_2 의 效果는 Fig. 11, 12에서와 같이 凝結은 일어나지만 沈降速度로 보아 電解質添加 境遇보다 매우 弱하므로 工業의 效果에는 有用치 못하나 凝結劑로서는 考慮할 수 있음을 알았다.

Ⅶ. 文 獻

- 1) Schulze, J. Prakt. Chem. 25 (1882) 431
- 2) Hardy Proc. Roy. Soc., 66 (1899) 1100
J. Phys. Chem. 4 (1900) 235 Z. Physik. Chem., 33 (1900) 385
- 3) Freundlich, Kapillarchemie., II (Leipzig, 1932) 122
- 4) Freundlich, Z. Physik. Chem., 44 (1903) 151 "Kapillarchemie", II (Leipzig, 1932, 124
- 5) Whethame, Phil. Mag., [5] 48 (1893) 474
- 6) Schulze, J. Prakt. Chem. 25 (1882) 431
- 7) Linder and Picton, J. Chem. Soc. 67 (1895) 63
- 8) Freundlich, Kolloid-Z., 1 (1907) 321
- 9) Zsigmondy, Z. Physik. Chem. 92(1918)600 Freundlich und Schulz. Kolloid Beihefte 16 (1922) 267.
篠崎孝平, Kolloid-Z. 79 (1926) 316
岩瀬榮一, 歐文日本化學會誌 4 (1929) 120
理化學研究所歐文報告 17 (1932) 68
重名潔, 大阪工業試驗所報告, 第12回 第2號(昭和6年).
富志高, 佐々木萬夫 理化學研究所彙報, 12(昭和8年) 935
- 10) Freundlich, Z. Physik. Chem., 44 (1903) 152
- 11) Freundlich und Schuch, Z. Physik. Chem., 35(1913) 641.
- 12) 河村信一, 東京帝國大學理學部 紀要 25 (1908) Art 8.
宮澤清三郎, 東京化學會誌 33(大正元年) 217.
石坂伸吉, Z. Physik. Chem., 83 1913) 97,
Gann, Kolloid. Beihefte, 8 (1916), 125
- 13) 稻葉見敬氏, 理化學研究所歐文報告, 15 (1931), 277
- 14) 松野吉松氏, 東京化學會誌, 39(1926), 908
東京帝國大學理學部紀要, 41 (1921), Art II.
- 15) 宮澤清三郎, 東京化學會誌, 33(1926), 773
石坂伸吉氏, Z. Physik. Chem., 83 (1913), 97
- 16) R.A. Ruehrwein and D.W. Ward, Soil. Sci, 73, 483 (1932), A.S. Michaels, Ind. Eng. Chem. 46, 1485 (1954); A.S. Michaels and D. Moreles, Ind. Eng. Chem. 47, 180 (1955).
- 17) 野田, 特許公告. 昭和 35—3270; 日業工業用水協會誌 No. 30, 27 (1961)
- 18) E.J.W. Verwey, J. Th. G. Overbelk.
"Theory of the Stability of Lypophobic Colloids"(1948)
- 19) L.W. Needham, Trans. Inst. Min. Eng., 92 28 (1936).
- 20) 井口, Bull. Chem. Soc. Japan, 24, 78 (1951)
- 21) C. A. 1038, 47 (1953)
Yoichi Shiraki (Tokyo Inst. Technol)
J. Ceram. Assoc. Japan, 60 471~4755 (1952)
- 22) C. A. 12196, 50, 1936
Tadashi Oyama and Slimn Osuke us ui (Tohoku Univ Sendai)
J. Mining Inst. Japan, 71, 445—20 (1855)
- 23) 野田, 日化學誌, 82, 1161 (1961)
- 24) 成均館大學教授論文集 第8輯 p. 357 (1963)
- 25) B. Jir. Gerson, H.E. Straumanis A short Text book of colloid chem. p. 129 (1954)
- 26) (23)과 같음.
- 27) 成均館大學教授論文集 7號 213 (1962)
- 28), (29): (25)와同一
- 30) Zeitschr. F. Anorg. Chem. 240, 193, 209—246 (1939)
- 31) (30)과 同一
- 32) J. R. Baylis: J.A.W. W. A. 29, 335 (1937) water, W.Sew. 85, 855 (1938)
- 33) J.G. Vail Soluble Silicates II 524 (1952) R.C. Merrill:

- I.E.C. 30, 1355 (1948)
- 34) C.E. Imhoff, L.A. Burkhard, X-ray.
- 35) F.G. Straub: Steam turbine blade deposits Comb. 16, 43 (1945)
Trans Am Soc. Mech. Engrs. 67, 309 (1945)
- 36) B. S. Behrman, H. Gustafson, Ind. Eng. Chem. 32, 468 (1940)
- 37) L.D. Betz, C.A. Noil, J.J. Maguire: Ind. Eng. Chem. 32, 1320 (1940)
- 38) F.K. Lindsay, J.W. Ryzner: Ind Eng. Chem., 31, 859 (1939)
- 39) (25)의 p. 332
- 40) (25)의 p. 342
- 41) (1)과 同一
- 42) 成均館大學校論文集, 第9輯, p. 323 (1964)
- 43) Handbook of Chemistry Eight edition Lange p. 214
- 44) Bol. Inst. agron 13, 287—95 (354)
Ann. Orgon (57156, 1958) 8, 175—92(1957)
- 45) J.R. Baylis, J.A.W.W. A. 29, 335 (1937)
- 46) (25)의 p. 20
- 47) (41)과 同一
- 48) (42)의 p. 328
- 49) (24)의 p. 364, (42)의 p. 328
- 50) A.V. Graf. U.S.P. 2234, 285 (1941)
C.L. Baker. U.S.P. 2310009 (1943)
H.R. Hay, U.S.P. 2567285 (1951)
- 51) 緒方章, 近藤龍 化學實驗操作法 p. 287 (1955)
- 52) 1296, 82—10 (1961) 日本化學雜誌, 鹿園, 佐佐木,
- 前田東工試 52, 149, 1957, p. 1295, 82—10, 日本化學雜誌
- 53) Yoe, J.H. and Kleinmann, H., "Photometric Chemical Analysis", Vol. I (Nephelometry), John. Wiley & Sons, Inc, New York, 1929
- 54) J. Phys. Chem: Mar 301 (1953)
- 55) Gemant. J. Phys. Chem. 56, 233 (1952)
- 56) McGee: J. A. C. S. 71, 278 (1949)
- 57) Magnee: Bull soc Blege geoll 61, 165—75(1952)
- 58) (24)와 同一
- 59) (42)와 同一
- 60) R. Spychalsky, Kolloid-Zeitschr. 38, 317—20 (1938)
- 61) Hermann Mayer: Bas wassen-glass, p. 57 (1958)
- 62) H. Staudinger und R. Signer, Liebigs Ann. 474, 271—275 (1929)
- 63) R. Signer und H. Gross, Liebigs Ann. 488, 56—73(1931)
E. Konrad, O. Bäche und R. Signer. 同誌 478, 276—295 (1929)
- 64) F. Matossi, Zeitschr. F. Phys. 108 295 (1938)
- 65) Lesley, Trans. Faraday, Soc. 25 (1929), 570.
Neil S. Gordon, Colloid Symposium Monograph, New York 1924 S. 119.
Hazel, J. Phys. Chem. 42, 409 (1938)
- 66) 大藏, 後藤, 小松, 北大工研報 17號(1957)
- 67) (25)의 p. 150
- 68) 19와 같음
- 69) (20)과 동일
- 70) 立花細胞化學 Symposium 3..27(1954)
- 71) M.F. McCarty and R.S. Olson, Min Eng. 11, 61 (1959)