

〈研究論文(學術)〉

유색배수 처리를 위한 고분자흡착제의 개발과 그 응용(III)

—디에틸아미노에틸화 셀룰로오스계 흡착제—

최지은, 성우경*, 이미경**, 박수민**

대한유화(주)

*경북산업대학교 공학부 섬유공학과

**부산대학교 공과대학 섬유공학과

(1993년 11월 6일 접수)

Development of Polymeric Adsorbents for the Treatment of Colored Waste Waters and It's Applications

—Diethylaminoethylated Cellulosic Adsorbents—

Ji Eun Choe, Woo Kyung Sung*, Mee Kyung Lee**, and Soo Min Park**

Dae Han Oil Chemical Co. LTD., Daegu,

704-330, Korea

**Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Daegu,*

701-702, Korea

***Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan,*

609-735, Korea

(Received November 6, 1993)

Abstract—In the present work, decoloring of acid dye solution by the diethylaminoethylated cellulosic adsorbents(CA_{DEAE}) was studied with the aim of developing polymeric adsorbents for the treatment of colored wastewaters.

To prepare the cellulosic adsorbents, the CA_{DEAE} cellulose and polyvinyl alcohol mixture(80 wt% cellulose content) were crosslinked by tryacryloyl hexahydro-s-triazine(TAHHT), ammonium phosphate and then treated with solutions containing sodium hydroxide and 2-diethylaminoethyl chloride.

Batch and flow method were employed to determine decoloring capacity of CA_{DEAE} for C.I.acid yellow 49.

CA_{DEAE} exhibited much better desorption capacity than activated carbon. Furthermore, the exhausted CA_{DEAE} could be readily regenerated by washing with dilute sodium hydroxide.

1. 서 론

오늘날의 수질오염은 어느때 보다도 심각하므로 폐수에 의한 환경오염의 방지를 위한 대책이 많이 요구되는 실정이다. 이와 관련된 연구로는 천연고분자¹⁾와 이의 유도체^{2~4)}, 유기합성물인 이온교환수지⁵⁾ 및 킬레이트수지^{6~8)}등의 고분자 흡착제에 대

하여 보고되고 있고, 이들 연구는 중금속의 제거 또는 해수로부터의 회귀금속 회수 등에 관한 것이 대부분이다. 또한 현재 염색가공공장의 폐수처리 공정은 여러 제조공정에서 배출되는 폐수를 일괄적으로 모아서 처리하도록 설계되어있다. 이와 같은 처리방법은 공장내의 폐수처리에 있어서 경제성을 고려하지 않은 방법이다. 효율적으로 폐수를

처리하기 위해서는 각 공정에서 배출되는 폐수의 유량과 오염도를 조사한 후 자원을 회수하고 용수를 재이용하는 방법이 바람직하다. 따라서 폐수의 효율적인 처리를 위해서는 각 공정별로의 대책이 마련되어야 한다⁹⁾. 염료를 수중에서 제거하는 방법으로는 무기 및 고분자응집제를 사용하는 응집법을 비롯하여 활성탄과 고분자흡착제를 사용하는 흡착법, 오존산화법, 활성오니법 등이 있다.

용존물질 및 처리수를 궁극적으로 재사용하고 있는 입장에서 보면 수중에서 흡착제에 의하여 착색물질을 제거하는 방법이 분해하는 방법보다 유리하다.

일반적으로 흡착공정에 널리 사용되는 활성탄은 탄소입자 내에 수많은 미세관을 가지고 있으며 흡착할 수 있는 표면으로는 입자의 외부 표면과 더불어 공극내의 표면도 포함된다. 따라서 활성탄은 극히 큰 내부 표면적을 가지게 되므로 이로 인하여 흡착은 견고하게 되고 용매에 의한 탈착재생이 어려우므로 가열에 의하여 재생케 되며, 이때 열에 의한 흡착능의 저하가 초래된다¹⁰⁾. 한편 천연에서 손쉽게 구할 수 있으며 화학적 반응성이 좋은 셀룰로오스를 염료의 흡착제로서 활용한 연구로는 Kimura 등¹⁰⁾이 제지공장에서 발생하는 잔사를 주원료로 하여 글리리이드, 커피잔사, 대두분말, PVA 등을 가교화시켜 흡착제를 제조하고, 이들에 대해서 염료의 탈색성능을 비교 검토하였다. Miyata^{12~13)}는 고지필프에 2-dimethylamino ethyl methacrylate를 그래프트시키고, 그래프트율, 용액의 PH 및 온도의 영향에 따른 염료용액의 탈색율을 고찰한 바 있다. 또한 Guthrie 등^{14~16)}은 셀룰로오스를 알칼리 존재하에서 2-aminoethyl sulfuric acid, 2-chloroethylamine hydrochloride 등을 반응시켜 아민기를 도입한 바 있지만 이의 연구는 섬유에 국한되어 있고 주로 이온성교환 측면에서만 연구되어 졌다. 따라서 상기와 같은 연구 배경하에서 본 연구에서는 흡착제의 내수성 및 탈색성을 부여하기 위해서 셀룰로오스를 관능성 가교제에 의하여 망상구조를 취하게 하고 여기에 아민기를 도입시켜 이온교환기능을 부여하여 음이온성 염료에 대하여 흡착능이 우수한 셀룰로오스계 흡착제를 제조하여 이들의 탈색효과에 대해서 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료 및 시약

흡착제의 재료로는 cellulose powder(sigma)와 polyvinyl alcohol(PVA, DP : 1500, 純正化學)를 사용하였고, tryacryloyl hexahydro-s-triazine(TAHHT), ammonium phosphate, sodium hydroxide, 2-diethyl aminoethyl chloride(DEAEC)등 반응에 사용한 시약들은 모두 1급시약을 사용하였다.

탈색성을 평가하기 위하여 사용된 모델배수의 염료는 C.I.acid yellow 49(Bayer, Telon Yellow K-FGL 200%)의 시판용을 사용하였다.

2.2 셀룰로오스계 흡착제의 제조

셀룰로오스와 PVA를 무게비 8 : 2로 혼합하고 가교제인 TAHHT 1~5%, 촉매인 ammonium phosphate 1%를 첨가하여 온도 90°C의 수용액에서 3시간 반응시켰다. 반응이 끝난 가교물은 증류수로 세정한 후 건조시키고 분쇄하였다. 이어서 얻어진 분쇄물은 상온에서 소정농도의 NaOH/DEAEC의 수용액으로 반응시킨 다음 0.1N acetic acid로써 중화시키고 증류수로 수세 및 건조하여 3급 아민기가 도입된 셀룰로오스계 흡착제를 제조하였다.

2.3 이온교환 용량 측정¹⁷⁾

흡착제를 0.5N NaOH 용액에 48시간 방치하여 염기형으로 한 후 증류수 및 에탄올로 충분히 수세하고 건조한다. 얻어진 염기형의 시료를 0.39평량하고 0.1N HCl 50ml를 가하여 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 0.1N NaOH로 역적정하여 구하였다.

2.4 모델염료 용액에 대한 탈색성 평가

2.4.1 Batch법에 의한 실험

흡착제를 상온의 60ppm 모델염료 용액에 1시간 방치한 후, UV & VIS. spectrophotometer(Hitachi 220, Japan)를 사용하여 잔색을 비색정량하여 흡착제에 의한 염료용액의 탈색성을 구하였다.

2.4.2 유동법에 의한 실험

내경 10mm의 column에 흡착제를 정확히 평량하여 충전시키고 상온에서 소정의 통액속도로 염료 용액은 유출시켜 이를 비색정량하여 탈색성을 구하였다.

2.4.3 탈색재생성 실험

탈색실험한 흡착제에 3% NaOH를 가하여 염료를 탈착시키고 충분히 수세 및 건조하여 재생에 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡착제의 이온교환 용량

셀룰로오스는 알칼리의 촉매하에서 DEAE와 반응에 의하여 3급 아민기를 가지는 diethylaminoethyl cellulose 즉, Cell-O-CH₂CH₂NEt₂를 형성한다. Fig. 1은 순수 셀룰로오스(C) 및 3%의 TA-HHT에 의하여 셀룰로오스와 PVA가 혼합가교된 시료(3T-C/P)에 대해서 NaOH와 DEAE의 혼합 용액에서 DEAE화 처리를 할 때 NaOH농도는 15%로 하고 DEAE농도를 변화시켜 90분간 반응시킬 때 얻어지는 DEAE화 셀룰로오스 흡착제(CA_{DEAE})의 음이온교환능의 값을 나타낸 것이다.

그림에 따르면 순수한 셀룰로오스 보다 PVA가 TAHHT에 의하여 가교화 된 경우 이온교환능이 크게 나타났다. 이는 가교제로 사용된 TAHHT의 트리아진 환에 함유된 질소기의 영향이 큰 것으로 생각된다.

Fig. 2는 5%의 TAHHT로서 가교화 시킨 시료(5T-C/P)를 NaOH와 DEAE의 농도를 변화시켜 90분간 반응시킬 때 음이온교환능의 값을 나타낸 것이다. 대체적으로 DEAE의 농도가 증가할수록 값은 증가되고 촉매역할을 하는 NaOH의 농도는 15% 농도의 부근에서 최고치를 나타내나 이보다 농도가 높으면 DEAE화에 오히려 역효과를 나타내어 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3은 1% 및 5%의 TAHHT로서 가교화시킨 시료인 (1T-C/P), (5T-C/P)에 대해서 NaOH 15%의 조건하에서 DEAE의 농도를 5%와 15%를 하였을 때 반응시간의 변화에 따른 경우이다. 그림

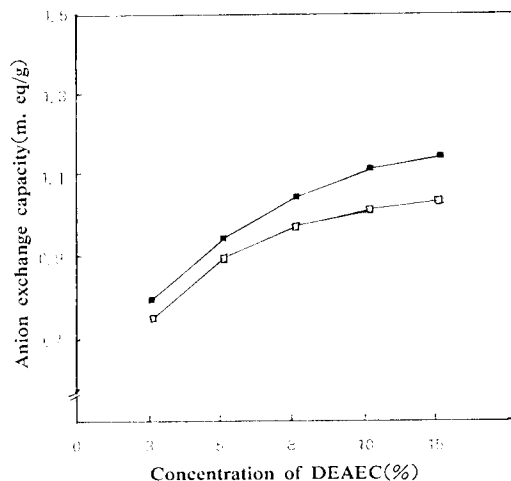


Fig. 1. Effect of DEAE concentration on the anion exchange capacity of the CA_{DEAE}.
 —■— 3T-c/p
 —□— C

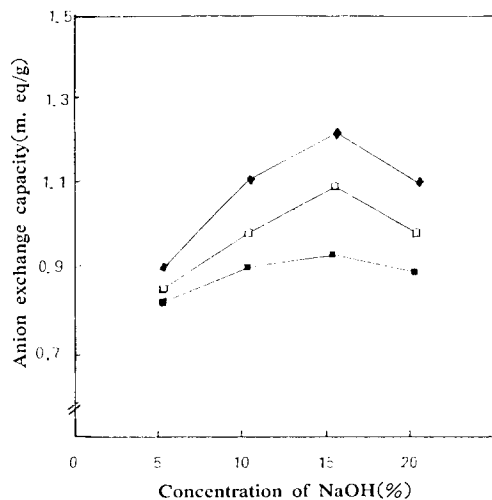


Fig. 2. Effect of NaOH concentration on the anion exchange capacity of the CA_{DEAE} (5T-C/P)
 —■— 15 DEAE
 —□— 10 DEAE
 —◆— 15 DEAE

에 따르면 가교제의 농도가 5%의 경우가 1%보다 값이 크게 나타났으며, 또한 DEAE 5%의 농도에서는 반응시간과 더불어 계속적으로 증가하지만 15%의 농도에서는 90분 경과 후에는 증가폭이

분화되어 나타났다.

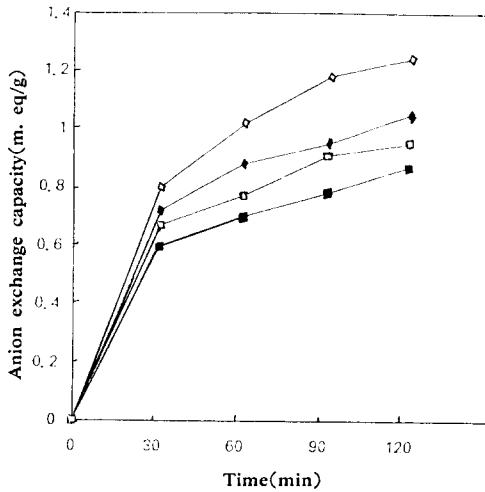


Fig. 3. Effect of treating time on the anion exchange capacity of the CA_{DEAE} .
 -■- 1T-C/P-5DEAEC
 -□- 1T-C/P-15DEAEC
 -◆- 5T-C/P-5DEAEC
 -◇- 5T-C/P-5DEAEC

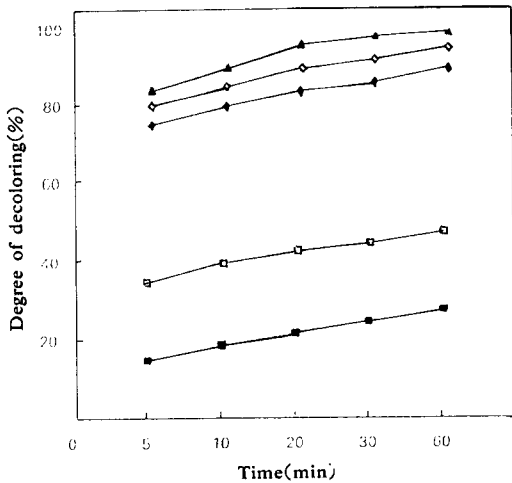


Fig. 4. Effect of treating time on the degree of decoloring in solution of C.I.acid yellow 49 by CA_{DEAE} .
 -■- C
 -□- 3T-C/P
 -◆- 3T-C/P- DEAE(3, 15)
 -◇- 3T-C/P- DEAE(5, 15)
 -▲- 3T-C/P- DEAE(10, 15)

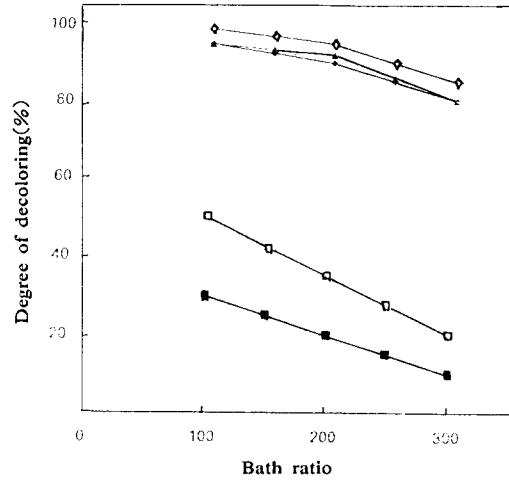


Fig. 5. Effect of bath ratio on the degree of decoloring in solution of C.I.acid yellow 49 by the CA_{DEAE} .
 -■- C
 -□- 5T-C/P
 -◆- 5T-C/P- DEAE(10, 10)
 -◇- 5T-C/P- DEAE(10, 15)
 -▲- 5T-C/P- DEAE(10, 15)

3.2 배치법에 의한 흡착제의 탈색률 거동

Fig. 4, 5 및 6은 제조된 흡착제에 대하여 농도 50ppm, 용비 1 : 100의 모델염료 용액에서 배치법에 의한 탈색률의 거동을 나타낸 것이다. Fig. 4는 (C) 및 (3T-C/P)를 NaOH 15% 조건 하에서 DEAEC의 농도를 3, 5, 및 10%로 변화시켜 제조된 흡착제의 시간에 따른 탈색률을 나타낸 것이다. 그림에 따르면 (C)와 (3T-C/P)는 50% 미만의 흡착률을 보이지만 DEAE 흡착제는 30분후 모두 80% 이상의 탈색률에 달하였다. 또한 DEAE 흡착제는 DEAEC의 농도가 클수록 즉 3, 5 및 10%의 순으로 탈색률이 크게 나타났다.

Fig. 5는 (C) 및 TAHHT 5%에 의한 가교물을 DEAEC 10%의 조건 하에서 NaOH농도를 10, 15 및 20%로 변화시켜 제조된 흡착제를 모델염료 용액에서 30분간 방치시 용비에 따른 탈색률을 나타낸 것이다. 탈색률은 (C) 및 (5T-C/P)에 비하여 DEAE 흡착제가 훨씬 크게 나타났으며, 이때 NaOH의 처리농도는 15% > 20% > 10%의 순으로 나타났다. 또한 DEAE 흡착제의 경우 용비가 1 :

100에서 1 : 300으로 증가하더라도 80% 이상을 유지하고 있다.

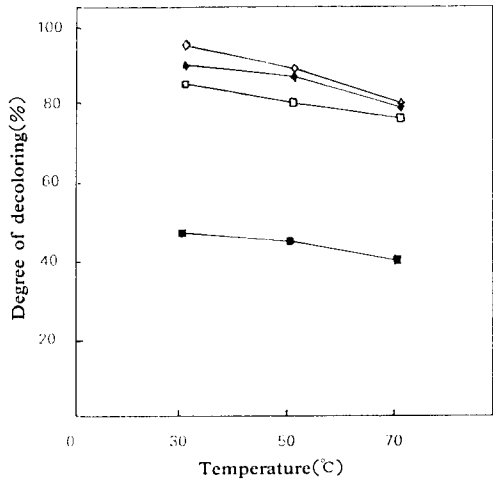


Fig. 6. Effect of temperature on the degree of decoloring in solution of C.I. acid yellow 49 by the CA_{DEAE}.

- 3T-C/P
- 3T-C/P-15 DEAE(3, 15)
- ◆— 5T-C/P-5 DEAE(5, 15)
- ◇— 5T-C/P-5 DEAE(10, 15)

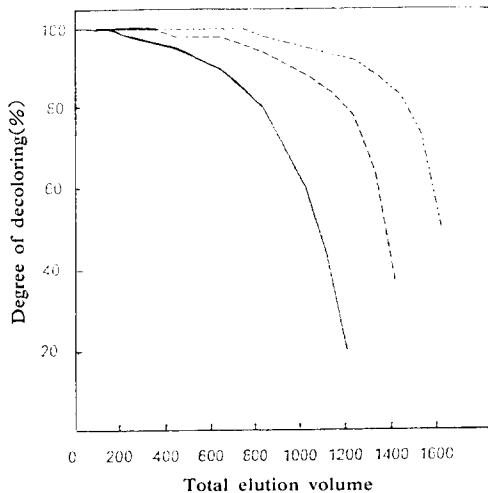


Fig. 7. Effect of elution velocity (EV) on the degree of decoloring in solution of C.I. acid yellow 49 by CA_{DEAE} (5T-C/P-DEAE(5, 15), 90min).

- EV 10
- EV 20
- EV 46

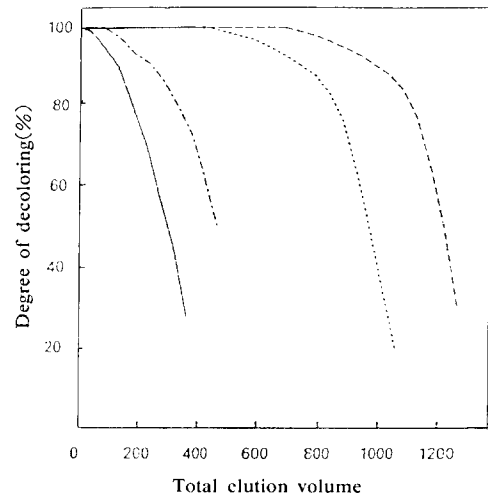


Fig. 8. Effect of various adsorbents on the decoloring in solution of C.I. acid yellow 49 (EV : 30).

- C
- 3T-C/P
- 3T-C/P-DEAE(3, 15)
- 3T-C/P-DEAE(5, 15)

Fig. 6은 제조된 흡착제의 처리온도에 따른 탈색률을 나타낸 것이다. 전반적으로 온도가 상승할수록 탈색률은 약간씩 저하하였다. 이와 같은 현상은 온도가 상승함에 따라 염료분자의 열운동 에너지가 증가함에 따라 흡착제에 대한 흡착성이 저하하기 때문인 것으로 생각된다.

또한 온도상승에 따른 탈색률이 저하하는 상대적 크기는 탈색률이 높을수록, 즉 이온교환용량인 시료일수록 크게 나타났다. 즉 3T-C/P > 3T-C/P-DEAE(3, 15) > 5T-C/P-DEAE(5, 15) > 5T-C/P-DEAE(10, 15)의 순으로 나타났다.

3.3 유동법에 의한 흡착제의 탈색률 거동

Fig. 7과 8은 순수셀룰로오스 및 제조된 흡착제들에 대한 탈색률의 거동을 유동법에 의하여 나타낸 것이다. Fig. 7은 TAHTT 5%에 의한 가교물을 DEAE(5, 15)의 농도 조건하에 90분간 반응시켜서 제조된 흡착제를 Elution Velocity (EV : ml/B.V.hr) 값의 변화에 따른 통액배량 (TEV : ml/B.V)의 거동을 나타낸 것으로 이때 B.V. 값은 단위부채당 겔보기 체적(cc/g)으로 시료마다 미소한 차이가 있지만 평균값인 4.2의 값을 사용하였다.

그림에 따르면 EV값이 증가할 수록 통액배량은 감소하며 탈색률 90% 지점(과과점)에서 통액배량을 살펴보면 EV 10일 경우 1400, EV 20인 경우 1000 그리고 EV 46은 600정도의 값을 나타내었다.

Fig. 8은 EV 값 30의 조건하에서 각 시료들에 대한 탈색률의 거동을 나타낸 것이다. 과과점에서 통액배량은 (C)는 100, 3T-C/P는 200정도지만, 3T-C/P-DEAE(3, 15)는 600, 그리고 5T-C/P-DEAE(5, 15)의 경우는 1000을 각각 나타내어 이온교환능이 큰 시료 일수록 크게 나타났다.

3.4 흡착제의 재생효과

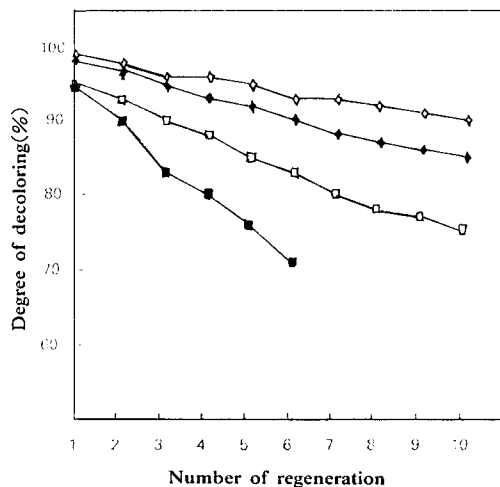


Fig. 9. Relationship between the decoloring of C.I.acid yellow 49 and the number of regeneration of various adsorbents.

- activated carbon
- C-DEAE(5, 10)
- ◆— 3T-C/P- DEAE(5, 10)
- ◇— 5T-C/P- DEAE(15, 15)

Fig. 9는 활성탄을 비롯하여 DEAE화 흡착제의 탈색 및 재생성을 나타낸 것이다. 그림에 따르면 DEAE화 흡착제는 활성탄에 비하여 재생성이 우수하였으며 또한 DEAE화 처리시 순수 셀룰로오스에 비하여 PVA가 혼합된 가교물이 재생성이 좋게 나타났다. 특히 PVA가 가교화 된 흡착제의 경우 10회의 재생시에도 85% 이상의 높은 탈색률을 나타내었다.

4. 결 론

셀룰로오스를 주성분으로 하여 PVA를 TAHHT로써 가교결합시킨 가교물에 대하여 diethylaminoethyl기를 도입하여 3급 아민기를 가지는 흡착제를 제조하였다. 제조된 흡착제의 이온교환 용량과 유색 배수의 재사용 측면에서 유동법 및 batch 흡착법으로 염료의 흡착, 탈착재생 등의 제반특성을 중심으로 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흡착제의 기질로는 순수한 셀룰로오스에 비하여 TAHHT에 의하여 PVA가 가교된 흡착제가 음이온교환 용량 및 탈색률의 값이 크게 나타났다.
2. 흡착제 제조시 NaOH의 농도가 15% 부근에서 교환용량이 최고치를 나타내었고 이보다 높으면 오히려 감소하였다. 또한 DEAE 처리농도가 높을수록 반응시간이 90분 경과하면 교환용량의 증가폭이 둔화되어 나타났다.
3. DEAE기가 도입된 흡착제의 대부분은 모델염료 용액(50ppm)에서의 탈색률은 30분 처리시 90% 이상의 높은 값을 나타내었고 이온교환용량이 높을수록 탈색률은 높게 나타났다. 또한 온도는 높을수록 탈색에는 불리하게 나타났다.
4. EV값이 증가할 수록 흡착제의 통액배량은 감소하였고 이온교환용량이 클수록 과과점에서의 통액배량은 크게 나타났다. 또한 흡착제의 물은 NaOH에 의한 재생효과는 우수하여 10회의 재생시에도 거의 80% 이상의 탈색률을 유지하였다.

참 고 문 헌

1. M. Adam, P. Fietzek, Z. Deyl, J. Rosmus, and K. Kuchn, *Eur. J. Biochem.*, 3, 415(1968).
2. P. Burba, M. Rober, and K. H. Lieser, *Angew. Makromol. Chem.*, 66, 131(1978).
3. T. Sato, K. Karatsu, H. Kitamura, and Y. Ohno, *Kobunshi Ronbunshu*, 39, 699(1982).
4. T. Sato, K. Karatsu, H. Kitamura, and Y.

- Ohno, *Sen-I Gakkaishi*, **39**, 519(1983).
5. T. Nishiuchi and C. Segawa, *Chem. Soc. Jpn.*, 1256(1979).
6. H. Nishide, N. Shimidzu, and E. Tsuchida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4161(1982).
7. C. Beldie, I. C. Poinescu, and V. Cotan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 13(1984).
8. H. Egawa, H. Harada, and T. Shuto, *Chem. Soc. Jpn.*, 1773(1980).
9. 염색폐수처리기술, 중소기업진흥공단편, 18(1992).
10. D. C. Kennedy, B. Stevens, and J. W. Kerner, *Amer. Dye. Rept.*, **63**, 11(1974).
11. M. Kimura and I. Kawamura, *Sen-I Gakkaishi*, **35**, 531(1979).
12. N. Miyata, *Sen-I Gakkaishi*, **37**, 229(1981).
13. N. Miyata, *Sen-I Gakkaishi*, **42**, 468(1986).
14. J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, **17**, 625(1947).
15. W. A. Reeves and J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, **23**, 522(1953).
16. W. A. Reeves, O. J. M. Millan, and J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, **23**, 527(1953).
17. G. J. Shugar, R. A. ShuGar, L. Bauman, and R. S. Bauman, "Chemical Technicians' Ready reference handbook", 2nd ed., Chap. 26, 579, M.Graw-Hill Book Company(1981).