

아민화 아크릴계 이온교환섬유의 폐수 중 Linear Alkylbenzene Sulfonate 흡착에 관한 연구

황택성[†] · 박진원 · 김원중^{*}

충남대학교 화학공학과, ^{*}(주) 애경산업 중앙연구소
(2002년 2월 26일 접수, 2002년 4월 29일 채택)

Studies on the Adsorption of Linear Alkylbenzene Sulfonate from Waste Water by Fibrous Aminated Acrylic Ion-Exchanger

Taek-Sung Hwang[†], Jin-Won Park, and Won-Jong Kim^{*}

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

^{*}Central Research Lab., Aekyung Industrial Co., Taejon 305-805, Korea

[†]e-mail : tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

(Received February 26, 2002; accepted April 29, 2002)

요약 : 4급 암모늄기를 관능기로 갖는 아민화 아크릴계 이온교환섬유를 이용하여 연속식 흡착공정 중 linear alkylbenzene sulfonate(LAS)의 흡착특성을 확인하였다. 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 LAS 흡착성능은 온도가 증가함에 따라 증가하였으며 40 °C에서 최적 흡착성능을 나타내었다. 또한 컬럼 베드 충전비(L/D)의 변화에 따른 LAS 이온의 흡착능은 L/D>2에서 최대 흡착능을 나타내었다. pH 변화에 따른 LAS이온 흡착능은 pH가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, pH 7에서 최대 흡착능을 나타내었다. 유속변화에 따른 LAS 흡착능은 유속이 증가할수록 낮아졌으며 농도가 높을수록 떨어졌다.

ABSTRACT : The ion exchange characteristic of quaternary ammonium as functional group containing aminated acrylic fibrous ion exchanger were studied for the adsorption of linear alkylbenzene sulfonate(LAS) in a continuous ion exchange process. The adsorption capacities of aminated acrylic for LAS as the adsorption temperature were increased with increasing adsorption temperature and were equilibrated at 40 °C. The maximum adsorption capacities as column packing ratio(L/D) were obtained at L/D>2. The adsorption capacity for LAS was increased with increasing pH and the maximum adsorption capacity as pH was obtained at pH 7. The effects of temperature and pH were similar to those of flow rate and concentration of LAS on the breakthrough curves, the breakthrough time and slope of breakthrough curves decreased with increasing flow rate and concentration of LAS in adsorption process.

Keywords : fibrous ion exchanger, linear alkylbenzene sulfonate(LAS), anionic surfactant, breakthrough curve, continuous adsorption process.

서 론

세탁세제의 주성분인 음이온계 계면활성제 중 세제, 주방용품 및 공업용세제에 널리 사용되어지고 있

는 linear alkylbenzene sulfonate (LAS)는 경성세제인 alkylbenzene sulfonate (ABS)에 비하여 생분해성이 우수하고 발포에 대한 피해가 비교적 적으나 미생물에 대한 독성이 강하고 생분해능이 떨어져 사

용 후 발생하는 세탁폐수는 일반적인 방법인 활성슬러지법이나 폭기법 등의 방법 등으로는 처리가 어려운 단점이 있다.¹

또한 폐수 중 LAS와 같은 계면활성제가 고농도로 존재할 경우에는 계면활성제의 특성인 발포현상에 의하여 일반적인 폐수처리방법으로는 완전제거가 어려우며 계면활성제의 종류, 분자량, 화학구조 및 처리방법에 따라 미생물에 의한 생분해율이 서로 달라 혼합합성 폐수인 경우 일괄적인 처리가 어렵다.²

따라서 고농도의 계면활성제가 함유되어 있는 폐수를 생물학적 처리방법으로 처리하기 위해서는 대량의 희석수가 필요하며, 일정농도 이상의 계면활성제를 함유한 폐수는 발포현상으로 인하여 산소공급과 운전상의 문제를 야기하기 때문에 생물학적 처리 이외의 방법을 사용하여야 한다. 현재 수질환경보전법에는 LAS의 배출기준을 5 ppm으로 규제하고 있으며 이에 따라 경제적이고, 기술적으로 가능한 효과적인 처리법의 개발이 필요한 실정이다.

현재 이 분야에 대한 연구를 살펴보면, Lee 등은³ 미생물에 의한 생화학적 분해에 의한 연구를 수행하였으며, Kim 등은⁴ 세제공장 폐수 중 LAS의 효율적 제거를 위해 활성슬러지법 및 황산철을 이용한 펜턴 산화법을 이용하였으며, A. Cuzzola 등은⁵ 산화철 불균질 촉매를 이용한 산화법으로 LAS를 제거한 연구를 수행하였다. 또한 Mantzavinos 등은⁶ LAS 폐수에 인위적으로 산소를 주입한 후 산소 주입량에 따른 호기성 미생물의 분해능에 관한 연구를 수행한 바 있다. 이상의 생물학적 제거방법 외에 Riu 등은⁷ 전기영동법을 이용하여 폐수 중 LAS를 고상으로 추출하는 연구를 수행한 바 있으며 Sweeny는^{8,9} 활성슬러지 공정에서 물리적 흡착에 의한 제거효율에 대하여 연구한 바 있다. 그러나 지금까지 주로 사용되어온 생물학적 방법은 고농도의 LAS를 함유하고 있는 경우에는 산소의 유입이 용이하지 못하고 그 발생량이 적어 대량 처리에 제한이 있으며, 전기영동법의 경우에는 제거능은 우수하나 대량처리 시 경제성에 문제점이

있다. 또한 물리적 흡착의 경우 발포현상에 의하여 미량의 LAS만이 제거되는 단점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 연속적 재생이 가능할 뿐만 아니라 LAS 내의 SO_3^- 와 선택적 이온교환능을 갖는 아민화 아크릴계 음이온교환섬유를 충전한 컬럼방식으로 섬유 충전 밀도, 온도, 농도 및 pH를 변수로 하여 폐수 중 LAS의 흡착 특성을 연구하였다. 또한 흡·탈착 반복시 섬유의 내구성과 기계적 물성 변화를 측정하였고 섬유의 표면 변화를 관찰하기 위하여 SEM관찰을 하였으며 이들 결과를 토대로 최적 흡착조건을 규명하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에 사용된 아민화 아크릴계 이온교환섬유는 Table 1과 같은 물성을 지닌 (주)시온텍의 섬유상 음이온교환체 (Fiban A-6)를 사용하였고, LAS (순도 96% : dodecylbenzene sulfonic acid, sodium salt)는 (주)애경정밀 제품을 사용하였다. 또한 1 N H_2SO_4 와 1 N NaOH는 Junsei Chemical사의 표준시약을 사용하였으며, 기타 용매는 덕산화학(주)의 특급 시약을 사용하였다.

LAS 흡착 시험. Figure 1과 같은 컬럼방식의 흡착장치를 이용하여 컬럼에 일정량의 아민화 아크릴계 이온교환섬유를 충전하고 Table 2와 같은 흡착조건 하에서 Figure 2의 반응경로로 흡착실험을 행하였다. 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 LAS 흡착능은 흡착공정에서 일정간격으로 용출액을 분취하여 UV 스펙트럼 분석을 통하여 흡착량을 계산하였다.^{10, 11}

내구성 시험. 동일 조건에서 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 내구성을 확인하기 위하여 LAS를 섬유상 음이온교환체에 흡착시키고 1 N NaOH를 이용하여 탈착하는 과정을 연속적으로 반복하여 흡착능의 변화를 측정하고 이를 통해 이온교환섬유의 내구성을 측정하였다. 또한 LAS 흡·탈착에 의한 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 기계적 물성 저하를 측정하기 위

Table 1. Physicochemical Properties of Fibrous Anionic Ion-Exchanger (Fiban A-6)

trunk polymer	fiber type	fiber diameter (μm)	functional group	exchange capacity	ion selectivity
acrylic based	staple	20~30	$\text{R}-\text{N}^+ \equiv$ and $\text{R}-\text{N} \equiv$ Cl^-	1.8~3.2 meq/g	SO_3^-

Table 2. Experimental Conditions of LAS Adsorption by Column Bed

parameters	range
<i>L/D</i>	0.5, 1, 2, 3
concentration (ppm)	500, 1000, 2000, 3000
pH	3, 5, 7, 9
temperature (°C)	20, 30, 40, 50
flow rate (mL/min)	3, 5, 10, 15

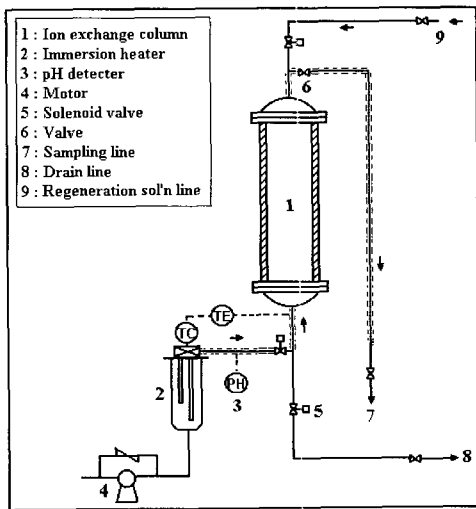


Figure 1. Schematic diagram of adsorption column for LAS removal.

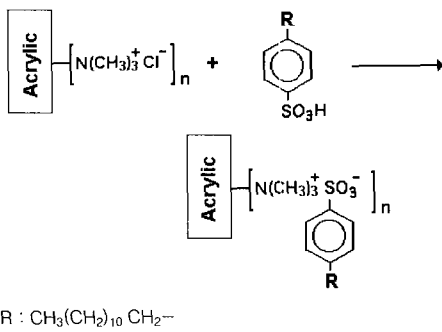


Figure 2. Adsorption mechanism of LAS on fibrous anionic ion exchanger.

하여 Instron사의 Series IX universal testing machine (UTM)을 이용하여 full scale 25 g, load cell 500 g, cross head speed를 20 mm/min이 되도록 고정하여 시료의 인장강도 및 연신율을 측정하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 LAS 흡착 전·후의 구조변화를 확인하기 위하여 Mattson사의 FT-IR spectrometer를 사용하여 파장범위 4000~400 cm⁻¹에서 주사회수를 32, resolution은 4 cm⁻¹으로 하여 스펙트럼 분석하였다.

SEM 분석. 흡착 전·후의 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 모폴로지를 관찰하기 위하여 LAS 흡착 전·후의 섬유를 Akashi Beam Tech WB-6 전자현미경 (SEM)을 사용하여 진공 하에서 gold coating한 후 배율을 2000배로 하여 이온교환섬유의 표면을 관찰하였다.

결과 및 고찰

LAS 흡착에 미치는 컬럼 베드 충전비 (*L/D*)의 영향. Figure 3은 일정조건 하에서 컬럼 내에 충전한 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 충전비에 따른 흡착능의 변화를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 충전비가 증가함에 따라 LAS 흡착속도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 충전비가 1이하인 경우보다 *L/D*>2이상인 경우 *L/D*=3에서 최대 2.4 meq/g으로 흡착량은 증가하였는데 이와 같이 *L/D*가 증가함에 따라 흡착량이 증가하는 것은 *L/D*<1 이하의 경우 시료의 체류시간이 짧아 표면흡착이 일어나고 *L/D*>2 이상에서는 이온교환섬유의 내부까지 시료의 확산이 일어져 충분한 반응이 이루어지기 때문에 흡착량이 증가하는 것으로 사료되었다.

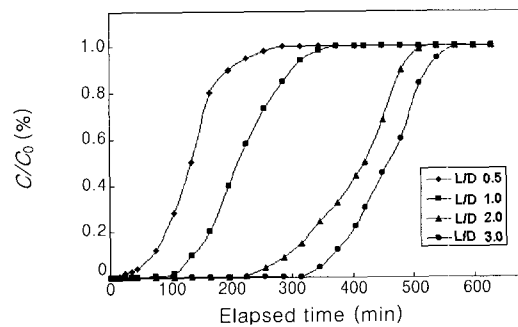


Figure 3. Effect of the column packed bed ratio (*L/D*) on LAS adsorption (Adsorption condition : *v* = 5 mL/min, temp. = 20 °C, conc. = 1000 ppm, pH = 5.00).

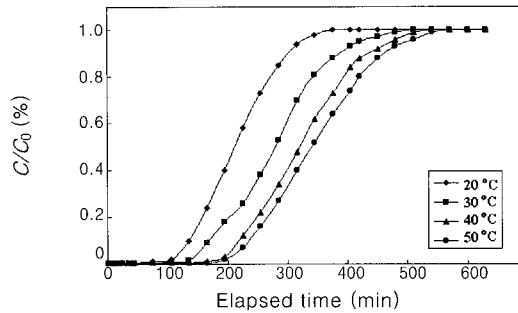


Figure 4. Effect of the temperature profile on LAS adsorption (Adsorption condition : $L/D = 2$, $v = 5$ mL/min, conc. = 1000 ppm, pH = 5.00).

LAS 흡착에 미치는 온도의 영향. 이온교환 흡착공정에서 온도가 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 아민화 아크릴계 이온교환섬유를 이용하여 모의폐수 중 LAS 흡착특성을 시험하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 LAS 흡착은 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 40 °C 이후에는 Juang 등의¹² 연구결과에서 보는 바와 같이 흡착능의 변화에 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 온도가 증가함에 따라 흡착능이 증가하는 것은 온도가 증가함에 따라 용액 중 LAS이온의 활성화도가 증가하여, 이온교환섬유 내의 관능기의 해리도가 증가하고 이들 활성화이온과 시료간의 이온교환이 활발하게 이루어지기 때문으로 사료되었으며, 이들 결과로부터 아민화 아크릴계 이온교환섬유를 이용한 LAS 이온의 흡착온도는 40 °C가 최적임을 확인할 수 있었다.

LAS 흡착에 미치는 pH의 영향. 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 pH 변화에 따른 LAS 흡착능 변화를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5는 $L/D=1$, 흡착온도 20 °C, 유속 5 mL/min에서 1000 ppm LAS를 pH를 변화시켜 흡착실험을 행한 결과로 Figure 5에서 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 흡착능은 pH 7까지 증가하였고 염기성 영역에서는 감소하였으며 최대 흡착량은 2.9 meq/g을 나타내었다. 이렇게 산성영역에서 흡착량이 높게 나타나는 이유는 pH 7에서 LAS의 해리도가 증가하고, 이온교환섬유의 관능기와 결합된 이온결합장

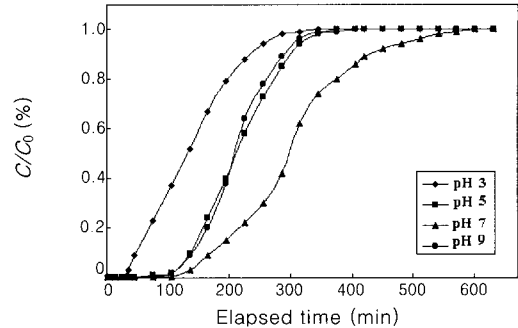


Figure 5. Effect of the pH on LAS adsorption (Adsorption condition : $L/D = 2$, $v = 5$ mL/min, temp. = 20 °C, Conc. = 1000 ppm).

도가 증가하기 때문으로 사료되었다. 또한 높은 pH 영역인 염기성 영역에서는 이온교환체의 관능기인 4급 암모늄기가 염기성 영역의 pH에서 생성된 -OH 이온과의 이온친화력의 차이에 의하여 LAS 이온이 해리되기 때문에 흡착능이 낮아지는 것으로 사료되었으며 이들 결과는 Kim 등의¹³ 연구결과와 일치하는 경향을 보였다.

LAS 흡착에 미치는 농도의 영향. Figure 6은 일정한 pH, 흡착온도에서의 LAS의 농도변화에 따른 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 흡착실험 결과이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 시료의 농도가 1000 ppm까지는 흡착이 느리게 진행되었으며 그 이상의 농도에서는 흡착이 빠르게 진행되었으나 흡착과피는 1000 ppm 이상에서 매우 빠르게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 1000 ppm 이상에서 흡착속도가 빠른 것은 Reed 등의¹⁴⁻¹⁶ 연구결과와 유사하게 이온농도가 높을수록 관능기와 반응속도가 빠르게 진행되기 때문으로 사료되었으며 이들 결과로부터 본 연구에서 사용된 이온교환섬유의 최적 흡착 농도는 1000 ppm이하에 적합한 것으로 판단되었다. 한편 Figure 7은 $L/D=1$, pH 5로 고정된 컬럼에 용리속도를 달리하여 흡착량의 변화를 관찰한 결과로 유속이 증가함에 따라 흡착 과과시간은 짧아졌으며 유속 10 mL/min까지 흡착량은 급격히 증가하였고, 그 이후에서는 흡착량이 현저히 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 유속이 증가함에 따라 흡착과과가 빨라지는 이유는 컬럼 내 LAS의 체류시간이 짧아 표면 흡착만 이루어지기 때문이다. 이들 결과는 앞의 충전비 변화

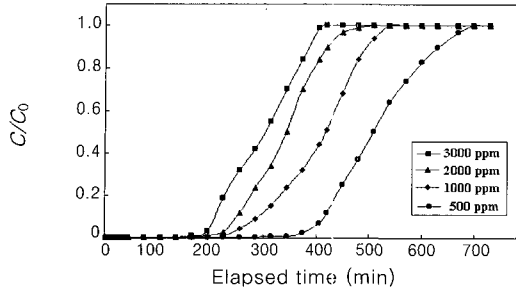


Figure 6. Effect of the concentration of LAS on LAS adsorption (Adsorption condition : $L/D = 2$, $v = 5$ mL/min, temp. = 20 °C, pH = 5.00).

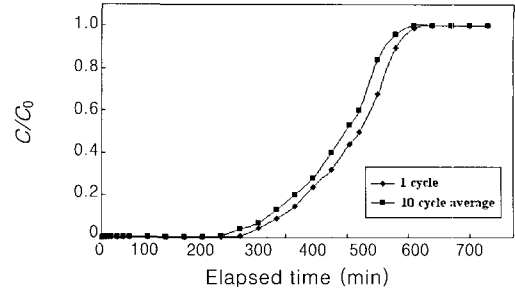


Figure 8. Effect of the regeneration frequency on LAS adsorption (Adsorption condition : $L/D = 2$, conc. = 1000 ppm, temp. = 20 °C, pH = 5.00, $v = 5$ mL/min).

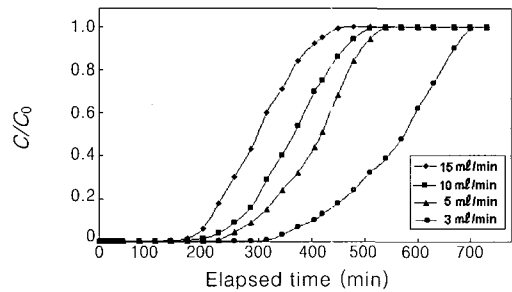


Figure 7. Effect of the flow rate of LAS on LAS adsorption (Adsorption condition : $L/D = 2$, conc. = 1000 ppm, temp. = 20 °C, pH = 5.00).

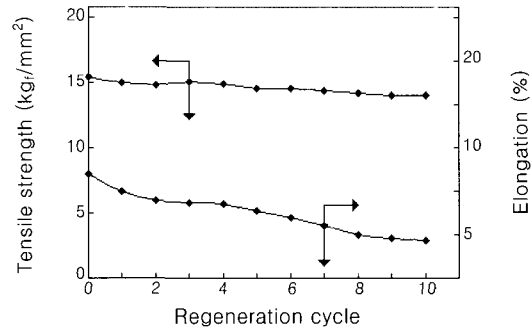


Figure 9. The tensile strength of fibrous anionic ion exchanger with the regeneration frequency.

에 따른 흡착량의 변화실험 결과와 유사한 경향을 보였으며, 이들 결과로부터 최적 유속은 5 mL/min 이하가 적합한 것으로 판단되었다.

내구성 시험. 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 LAS 흡·탈착 반복실험을 통하여 이온교환체의 내구성을 평가하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다. Figure 8은 흡·탈착실험을 10회 반복한 결과의 평균값과 1회 실시한 결과를 비교한 것으로 Figure 8에서 보는 바와 같이 약간의 차이는 있으나 1 cycle과 10 cycle 평균값에 있어 큰 차이가 없는 것으로 보아 본 연구에서 사용한 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 내구성이 큰 것으로 판단되었다. 한편 LAS 흡·탈착에 의한 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 기계적 물성 저하를 측정된 결과가 Figure 9에 나타나 있다. Figure 9에서 보는 바와 같이 LAS 이온의 흡·탈착이 반복됨에 따라 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 인장강도 및 연신율이 약간 감소하는 경향을 나

타내었으나 그 차이가 크지 않았다. 이들 결과로부터 본 연구에서 사용한 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 기계적 물성이 우수한 것으로 판단되었으며 본 연구에서 실험한 연속식 이온교환 공정을 이용하여 폐수 중 LAS 이온의 연속적 제거가 가능함을 확인할 수 있었다.

FT-IR 스펙트럼 분석. Figure 10은 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 LAS 흡착 유무를 정상적으로 확인하기 위하여 관찰한 흡착 전·후의 이온교환섬유의 FT-IR 스펙트럼 결과이다. Figure 10에서 보는 바와 같이 흡착 전 이온교환섬유의 FT-IR에서 4급 암모늄기의 특성피크가 1430~1560 cm^{-1} 부근에서 나타나고, LAS 흡착 후 이온교환섬유의 스펙트럼 (Figure 10(a))에서는 흡착 전 스펙트럼 (Figure 10(a))에서 나타나지 않던 LAS의 $-\text{SO}_3^-$ 기에 의한 특성피크가 1150~1350 cm^{-1} 부근에 새롭게 나타나고 흡착 전

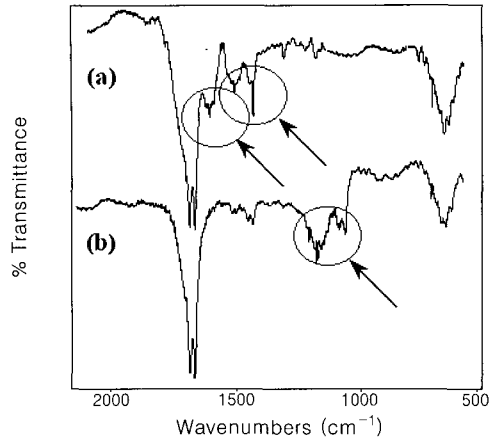


Figure 10. FT-IR spectra of fibrous anionic ion exchanger before and after adsorption of LAS. (a) before and (b) after (Adsorption condition : $L/D = 2$, conc. = 1000 ppm, temp. = 20 °C, pH = 5.00, $v = 5$ mL/min).

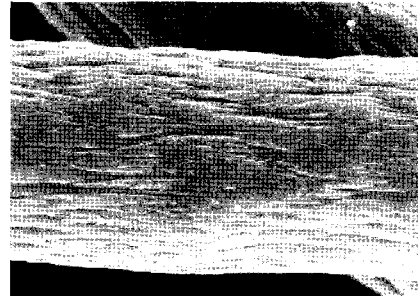
의 4급 암모늄에 의한 특성피크 강도가 현저히 감소하는 것으로 보아 LAS가 이온교환섬유에 흡착되었음을 확인할 수 있었다.

SEM 분석. 흡착 전·후의 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 모폴로지를 관찰하기 위하여 LAS 흡착 전·후의 건조된 이온교환섬유의 SEM 관찰 결과가 Figure 11에 나타나 있다. Figure 11(a)는 흡착 전의 이온교환섬유의 표면을 나타낸 것으로 관능화반응에 의해 표면에 많은 굴곡이 관찰되었다. 흡착 후의 이온교환섬유의 표면을 나타낸 Figure 11(b)의 경우 LAS 이온의 흡착에 의해 섬유의 직경이 증가하였으며 굴곡이 많이 감소되었던 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 섬유의 직경이 증가한 것은 LAS 이온이 이온교환섬유의 표면뿐 아니라 내부에까지 흡착되었기 때문으로 사료되었다.

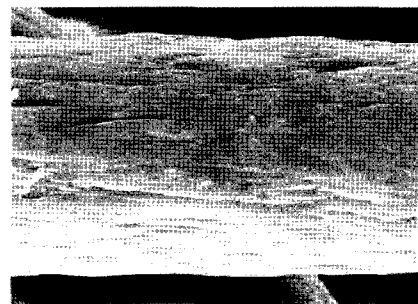
결 론

연속적 흡착 공정에서 아민화 아크릴계 이온교환섬유를 이용하여 모의폐수 중 LAS이온에 대한 흡착실험을 행한 결론은 다음과 같다.

1. 충전비 변화에 따른 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 컬럼 내 충전비에 따른 LAS 흡착량은 체류시



(a)



(b)

Figure 11. SEM photograph of fibrous anionic ion exchanger before and after adsorption of LAS. (a) before adsorption and (b) after adsorption (Adsorption condition : $L/D = 2$, conc. = 1000 ppm, temp. = 20 °C, pH = 5.00, $v = 5$ mL/min).

간에 따른 섬유상 이온교환체 내부까지의 LAS의 확산정도에 따라 $L/D > 2$ 에서 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며, 온도가 증가함에 따라 LAS의 활성화도와 이온교환체의 관능기의 해리도가 증가하여 40 °C에서 최대를 나타내었다.

2. pH 변화에 따른 이온교환섬유의 흡착량은 LAS의 해리도와 이온교환섬유의 관능기와 결합된 이온결합강도에 따라 pH 7에서 최대 흡착량 2.95 meq/g을 나타내었다. 초기 농도에 따른 흡착량은 1000 ppm 이하에서 최대 흡착량을 나타내었으며 LAS의 유속이 증가함에 따라 흡착량은 감소되어 5 mL/min에서 최적 유속을 나타내었다.

3. 아민화 아크릴계 이온교환섬유의 내구성 시험결과 10회의 흡·탈착 반복실험에서 LAS 이온에 대한 흡착능은 거의 변하지 않았으며 기계적 물성 또한 우수한 것을 확인할 수 있었다.

4. 흡착 전·후의 아민화 아크릴계 이온교환섬유의

SEM 관찰 결과 표면에 LAS 이온이 이온교환섬유의 표면뿐 아니라 내부에까지 흡착되어 섬유의 직경이 증가하였으며 표면의 굴곡이 많이 감소되었던 것을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. C. Verge, A. Moreno, J. Bravo, and J. L. Berna, *Chemosphere*, **44**, 1749 (2001).
2. Y. B. Kim and S. R. Lee, *J. Microbio. Bioeng.*, **4**, 117 (1976).
3. W. H. Lee and M. K. Min, *Inst. Environ. Res. Kyungnam Univ.*, **12**, 95 (1990).
4. M. J. Kim, B. H. Lee, H. S. Lee, and H. S. Park, *J. Kor. Soc. Environ. Eng.*, **16**, 553 (1994).
5. A. Cuzzola, M. Bernini, and P. Slvadori, *Applied Catalysis B: Environ.*, **963**, 1 (2001).
6. D. Mantzavinos, D. M. P. Burrows, R. Willey, G. L. Biundo, S. F. Zhang, A. G. Livingston, and I. S. Metcalfe, *Water Res.*, **35**, 3337 (2001).
7. J. Riu, P. Eichhorn, J. A. Guerrero, Th. P. Knepper and D. Barcelo, *J. Chromato. A*, **889**, 221 (2000).
8. W. A. Sweeny, *J. Wat. Poll. Fed.*, **38**, 14 (1964).
9. H. S. Kim, H. S. Han, Y. D. Jeong, and S. G. Jeong, *J. KSEE*, **19**, 491 (1997).
10. Y. Yokoyama and H. Sato, *J. Chromato.*, **555**, 155 (1991).
11. S. R. Kim, S. S. Kim, S. G. Park, and E. H. Cheong, *J. KSWQ SEP.*, **13**, 325 (1997).
12. R. S. Juang and J. Y. Shiau, *J. Hazardous Materials*, **B70**, 171 (1999).
13. S. W. Kim and J. G. Chung, *HWAHAK HONGHAK*, **37**, 575 (1999).
14. B. E. Reed, J. Maqbul, and B. Thomas, *Water Environ. Res.*, **68**, 877 (1996).
15. E. H. Smith and A. Amini, *J. Environ. Eng.*, **126**, 58 (2000).
16. D. C. K. Ko, J. F. Porter, and G. Mckay, *Wat. Res.*, **35**, 3876 (2001).