

소수기를 포함하는 고분자 응집제의 응집특성

신춘환 · 김종현*

동서공과대학교 환경공학과 · *동서공과대학교 화학공학과

(1992년 11월 12일접수)

Flocculating Characteristics of Polymeric Flocculants Containing Hydrophobic Group

Coon-Hwan Shin and Jong-Hyun Kim*

*Department of Enviromental Engineering, Dong-Soe Engineering University, *Department of Chemical Engineering, Dong-Soe Engineering University, Pusan, Koera.*

(Manuscript received 12 November 1992)

Abstract

Because of varied functions and characteristics, water soluble polymers have long attracted much interest in both academic and industrial fields, especially now in pollution problems such as wastewater treatment through polymeric flocculants.

In this regard, the main objective of this study is to synthesize polymeric flocculants containing hydrophobic group in presence of the potassium persulfate/sodium thiosulfate redox system and to estimate their flocculating ability on the kaolin suspension.

In order to test the flocculating power of flocculant prepared on the kaolin suspension system, turbidity of the supernatant liquid, residence time, filtration rate of flocculated samples, have additionally been measured from the flocculation experiments and analysed in comparison with the theoretical background.

KEY WORDS : water soluble polymers, flocculant, hydrophobic group, flocculating ability, turbidity, filtration rate.

1. 서 론

각종 처리수의 부유물질제거에는 화학적 처리방법으로 고분자응집제를 사용하고 있으며 이들 고분자응집제는 수용성이라는 장점을 지니고 있다. 수용성고분자는 다양한 기능과 특성을 가지고 있기 때문에 공업적으로 널리 사용되고 있으며 특히 1960년대부터 공해방지기술에 응용되기 시작하여 수처리기술의 발전에 일익을 담당하고 있다. 수처리에 이용되고 있는 고분자응집제는 alginates, starch, gelatin 등과 같은 비교적 저분자량의 천연고분자

에서부터 분자량이 수백만에 이르는 합성고분자에까지 그 범위가 넓다. 이들중 사용범위가 넓으며 용도가 다양한 것은 합성고분자 응집제이며 1950년의 american cyanamide사가 개발한 polyacrylamide가 최초로 선보이고 있다(Michaels and Morelos, 1955). Polyacrylamide로 대표되는 고분자응집제는 응집침전으로 형성된 flocc의 크기가 크기 때문에 침강속도가 빠르고 flocc이 견고하여 잘 파괴되지 않으며 발생되는 sludge의 양이 적고 처리수의 pH, 공존염류, 온도 등의 영향을 적게 받으며 첨가량이 적다는 장점을 지니고 있다(Buche, 1965).

그러나 직쇄상으로 된 고분자량의 polyacrylamide계 응집제는 용해가 어려우며 용액 형성시 교반에 의한 분자 chain의 절단현상으로 용액점도가 1/3 정도로 감소될 뿐 아니라(Narkis, 1966) aging 현상이 현저하게 나타나고 있는 등의 단점도 가지고 있다(Shyluk, 1969 : Finch, 1983). 이러한 단점을 개선하기 위해 직쇄상(linear form) 고분자에 가지(side chain)를 붙인 응집제를 제조하여 kaolin 현탁계에 응용한 예가 보고되어 있다(Miyata, 1973). 즉, 수용성인 hydroxyethyl cellulose를 직쇄상으로 하고 acrylamide를 가지형태로 붙인 응집제를 kaolin 현탁계에 적용한 결과 분자쇄의 extension과 고유점도의 감소현상이 직쇄상으로만 구성된 polyacrylamide 단독보다는 우수함을 밝히고 있다(Miyata, 1974). 이외에도 starch에 붙어있는 polyacrylamide의 함량에 비례하여 응집성능이 커진다는 보고(Fanta, 1971)도 있으며 또한 Starch 단독보다는 우수한 응집성능을 보여주고 있음도 밝히고 있다(平野, 1971). 이상의 개량된 응집제들은 구성된 성분 모두가 수용성이기 때문에 형성된 flocc에 포함된 수분의 양이 많아 flocc의 재처리문제를 논의하게 되었고 응집현상에 대한 고찰 또한 수용성 물질에 대한 이론만 적용시키고 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 수용성 cellulose의 일종인 sodium CMC에 소수성 기로서 styrene을 도입하여 제조한 응집제를 사용하면 친수성으로만 구성된 응집제에 의한 응집현상과는 다른 응집현상을 예측할 수 있는 것으로 판단하였고 형성된 flocc은 소수기에 의한 영향으로 수분을 적게 함유하고 있어 flocc의 탈수, 농축이 용이할 것으로 판단하였기 때문에 응집제 농도, 응집제종류, 정제 시간 등을 변화시켜 침전된 flocc을 회수하여 소수성의 조성에 따른 여수성(濾水性) 및 여과속도상수를 측정하여 비교 검토하였다.

한편, 본 실험에 사용된 응집제는 분자량이 비교적 작은 것으로서 응집침강속도가 빠르지 않아 이를 개선하기 위한 연구가 계속 되어야 할 것이고 처리수질의 pH, 온도, 미생물 등 다양한 성상의 현탁계에 대한 영향이 검토되어야 할 것이다.

2. 응집이론

Brown 열운동을 하고 있는 입자를 혼탁시킨 현탁계에 고분자응집제를 주입하게 되면 분산 안정한 상태에 있던 혼탁입자들은 고분자입자간의 상호작용에 의해 응집을 일으켜 침강하게 된다(Peter, 1980 ; Hunter, 1983).

이러한 응집현상은

(1) 입자하전의 중화작용(Charge stabilization)에 의한 응집(Coagulation)

(2) Lodon-Van der Waals 힘이나 수소결합 등으로 인한 흡착 및 가교작용(Bridging flocculation mechanism) 등이 의해 일어난다. 이러한 응집이론을 제시하면서 본 연구에 사용된 응집제의 응집성능을 조사하고, 응집기구를 예측하고자 한다.

2.1. 소매성 콜로이드(Lyophobic Colloids)계의 DLVO이론

콜로이드 입자의 안정성(혹은 응결성)은 정전기적 반발력, Van der Waals 인력, 입체효과(Steric effect) 및 용매효과(Solvation effect) 등과 같은 enthalpy적인 힘에 의해 결정된다(Ko, 1983).

이러한 힘들 중 일반적으로는 입자상호간의 정전기적 반발력(V_R)과 Van der Waals 인력(V_A)이 주된 기여를 하고 있다. 먼저 전해질 용액 속의 전기이중층을 형성한 반경 a 인 입자로부터 r 만큼 떨어진 위치에서의 함수 형태는

$$\psi_r = \psi_0 \frac{a}{r} e^{-k(r-a)} \quad (1)$$

여기서 ψ_0 : 입자의 표면전위, $1/k$: Debye screening length(본 연구에 이용한 kaolin은 수용액 중에서 약한 음이온으로 하진되어 있는 ψ_0 가 음의 값을 갖는다)

$$K^2 = 8\pi Z^2 N_A C / \epsilon kT \times 10^3 \quad (2)$$

여기서 Z : counter ion의 가수(magnitude of the charge valance)

C : 전해질 용액의 농도(mol/l)

ϵ : 용매의 유전상수

그러면 온도 T , 유전상수 ϵ 인 용매속에 반경 a 인 하전입자거리 r , 혹은 표면거리 $h(r-2a)$ 만큼 떨어진

반발력은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_R = 3.409 \times 10^9 \epsilon (kT) a r^2 \text{Exp}(-kh)/Z^2 \quad (3)$$

여기서

$$r = [\text{Exp}(Ze\psi_0/2kT) - 1] / [\text{Exp}(ze\psi_0/2kT) + 1] \quad (4)$$

e : 전자의 전기량

또한 두 입자사이에 작용하는 인력 potential(V_A)은 $h \ll 2a$ 의 경우 다음과 같이 쓸수 있다.

$$V_A = -A_h/12h \quad (5)$$

여기서 A : 현탁계의 Hamaker 상수

그러므로 입자간 표면거리 h만큼 떨어진 두입자사이에 작용하는 전체 potential은 다음과 같다.

$$V_T = V_R + V_A \quad (6)$$

이상과 같은 전기이중층을 형성하는 현탁계 내에서 전해질을 별도로 첨가하지 않을 경우, 즉 $R_e \ll 1$ 에서는 반발력 항의 크기는 V_A 보다 커져 $V_T > 0$ 가 된다.

그러므로 입자들은 반발력에 의해 분산 안정화된 상태에 있을 것이고 식(3)과 같이 전해질 이온을 첨가하면, 즉 $k_a \gg 1$ 에서는 counter ion의 중화작용에 의해 전기이중층의 두께(1/k)도 감소하고 Zeta-potential의 크기도 급격하게 감소하게 됨을 알수 있다.

그러므로 어느점에서는 0의 값을 가지게 되어 V_R 이 최소가 되고 응집침강에 의해 상등액의 탁도가 최소가 된다. 그러나 계속하여 전해질을 첨가하게 되면 오히려 입자표면이 양으로 하전되어 다시 정전기적 반발력 항이 우세하게 되어 탁도가 증가함을 알 수 있다. 여기서 V_R 이 최소, 즉 탁도가 최소가 되는 응집제 주입농도를 실험적으로 결정하게 된다. 또한 전해질의 양이 적을 경우 $V_T > 0$ 가 되어 분산 안정화되는 상태를 나타내고 최적농도까지 전해질을 첨가하게 되면 전하중화작용으로 $V_T < 0$ 가 되어 입자간 인력에 의해 응집(Coagulation)되는 상태를 나타낸다. 전해질첨가에 의해 V_T 가 음의 값을 가지게 되는, 즉 응집이 시작되는 농도, C_{crit} (critical coagulation concentration)는 식 (6)에서 $V_T = 0$ 및

$dV_T/dh=0$ 되는 농도를 구하면

$$C_{crit} = 3.86 \times 10^{-25} r^4/A^2 Z^6 \quad (7)이다.$$

식 (7)에서 charge 수, Z가 큰 counter ion일수록 작은 C_{crit} 값, 즉 좋은 응결능을 가짐을 알 수 있다.

한편 하전 중화된 입자사이의 응결속도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dN_0}{dt} = kN_0^2 \quad (8)$$

여기서 N_0 : 임의의 시간 t에서의 입자수

k : 속도상수 = $8\pi DR_m$

(D : 확산계수, R_m : 입자반경)

2.2. Bridging Flocculation

고분자 응집체의 colloid 입자에의 응집침전작용은 다음의 4가지 과정을 생각해 볼 수 있다.

- (1) adsorption of polymers on particles
- (2) rearrangement of adsorbed chains
- (3) collisions between destabilized from aggregates(flocs)
- (4) break-up of flocs.

이상의 4가지 과정 중 피응집물인 colloid상 입자에 가교, 응집을 위하여 먼저 고분자가 흡착되는 요인을 생각해 볼 수 있다.

2.2.1. 등온흡착식(Howard, 1967 : Howard, 1967)

Colloid상 입자에 가교, 응집되는 고분자의 흡착은 (1) Van der Waals 인력 (2) 수소결합(hydrophobic bonding), (3) 수소결합(hydrogen bonding) 및 (4) 쌍극자-결정(이온상) 영역의 효과 (dipole-crystal ionic field effect)등이 있다. 여기서 흡착분율과 고분자응집체의 초기 농도와의 관계, 즉 등온흡착식은 다음과 같이 나타낼 수 있다. 지금 n_0 개의 segment로 된 고분자의 초기농도가 P_0 (mol/l)이고 이것은 단위면적당 표면흡착 site의 수가 s, 전체표면적이 S_0 (즉, 전표면 site의 수는 $s \times S_0$)인 흡착기질(adsorbent)과 접하고 있는 분산계에서 한개의 segment가 adsorbent의 한개 site에 흡착된다고 가정하면($P_0 - P$) mol의 고분자가 입자계면에 모여있고 이때 1

개의 고분자 segment 중 β 개가 흡착(즉, 흡착확률 : β/n_0)되어 있을 때 표면기질의 흡착분율, θ 는 다음과 같다.

$$\theta = \beta(P_0 - P)N_A / sS_0 \quad (9)$$

여기서 N_A : Avogadro 수
(9)식을 정리하면

$$P = P_0 - k\theta/\beta \quad (10)$$

여기서, k : sS_0/N_A

한편 평형농도 P 의 고분자 용액으로부터 고체표면에 대한 흡착은 Langmuir 흡착등온식의 형태로 나타낼 수 있다.

$$\text{즉, } \theta = bp/(1 + bp) \quad (11)$$

여기서, b : 상수
그러므로 식(10) 및 식(11)로부터

$$\theta = \beta/[b^{-1}(1 + bk/\beta) + P_0(1 + bk/\beta)^{-1}] \quad (12)$$

를 얻을 수 있고 또 식(10)과 식(11)에서 θ 를 제거하여 다시쓰면

$$P/P_0 - P = \beta P/k + \beta/kb \quad (13) \text{이 된다.}$$

따라서 $(P/P_0 - P)$ 와 P 의 plot에서 절편 및 기울기를 구하면 상수 b 와 β/k 를 구할 수 있다.

2.2.2. 응집(Flocculation)속도

Bridging mechanism에 의하면 농도 n_0 (단위체적당 개수)의 초기입자등에 고분자가 θ 분율로 흡착되어 있으면 표면의 미흡착 부분과 흡착부분의 상호작용에 의해 network 즉 floc을 형성하여 응집되기 시작한다. 이때 floc의 형성속도 혹은 입자감소 속도는 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$-\frac{dn_0}{dt} = k_1 n_0^2 \theta (1 - \theta) \quad (14)$$

(14)식에서 floc 형성속도는 θ 가 1/2이 될때까지 증가한다. 그 이후로는 입체효과(steric effect) 혹은 친용매적(lyophilic) 분위기 형성효과로 재분산(disintegration)에 의해 감소됨을 알 수 있다. 즉 floc

형성의 역과정인 초기입자의 생성속도($=dn_0/dt$)는 $\theta=0$ 및 $\theta=1$ 에서 bridging이 불가능하다. 그러므로 윗식의 값이 무한대가 되고 $\theta=0.5$ 에서 최소가 되는 함수형태를 취하게 되므로

$$\frac{dn_0}{dt} = k_2 \frac{R_f}{\theta(1-\theta)} \quad (15)$$

여기서 R_f : floc의 반경

또한 floc의 형성 및 파괴되는 속도가 같게 되는 정상상태(steady state)에 도달하게 되면 floc의 크기 R_f 가 일정하게 된다. 그러므로 식(14)와 식(15)를 같게 두면

$$R_f = (k_1/k_2)n_0^2\theta(1-\theta)^2 \quad (16) \text{이 된다.}$$

한편, 여과속도(filteration rate)에 따른 입자의 피복율 θ (혹은 초기고분자농도, P_0)의 영향을 조사하면 다음과 같다. 일반적으로 여과속도 Q 는 다음 식과 같이 생성된 floc의 반경의 제곱에 반비례함이 알려져 있다.

$$Q = K/R_f^2 \quad (17)$$

여기서, K : 상수

또한 flexible coil의 경우에는 R_f 값으로 고분자 chain의 회전반경 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 을 취하는 경우가 많다.(Firth, 1976)

이상의 식(16)과 식(17)로부터

$$Q - Q_0 = (Q_0/r^2) (k_1^2/k_2^2) n_0^4 \theta^4 (1-\theta)^4 \quad (18) \text{이 된다.}$$

여기서 Q_0 : $Q=0$ 즉 미처리시료때의 입자의 여과속도이며 이때 반경 r 을 취한다. 식(12)와 식(18)로부터

$$P_0^{1/2}(Q - Q_0)^{1/8} = A_m + B_m P_0 \quad (19)$$

를 얻는다. 여기서

$$A_m : C(1 + bk/\beta)^{1/2} b^{-1/2}$$

$$B_m : C b^{1/2}(1 + bk/\beta)^{-2/3}$$

C : 상수

그러므로 식(19)에서 Q 가 최대가 되는 P_0 , 즉 $(dQ/dP_0)_{P_0=P_m}=0$ 되는 P_m 을 구하면

$$P_m = A_m/B_m = (1 + bk/\beta)^2 b^{-1} \quad (20)$$

을 얻을 수 있고 이것은 $\eta_{sp}/c = 1/2(1 + bk/\beta)$ 에 해당하고 b 및 k/β 는 식(13)에서 실험적으로 구할 수 있다.

2.2.3. 응집성능의 평가

합성된 고분자응집제의 colloid상에 대한 응집성능을 평가하는 대표적인 방법으로 (1) 응집 및 침강에 의한 현탁액의 농도감소에 따른 탁도의 변화 측정 및 (2) 침강속도(Sedimentation) 측정법이 있다.

2.2.3.1. 탁도측정(Masse, 1982)

Colloid상 용액이나 분산계에서 처럼 굴절율이 각기 다른 두상으로 된 계에는 입사광의 산란에 의한 투과광의 감소로 상등액이 탁해진다. 만약 UV나 IR과 같은 분자의 공명 흡수가 없는 경우의 정량적 관계식은 다음과 같다.

$$I_t/I_0 = \exp(-\tau l) \tag{21}$$

- 여기서, I_0 : 입사광의 강도
- I_t : 투과광의 강도
- τ : 전방향의 산란강도의 합에 해당되는 탁도
- l : 시료의 길이

본 실험의 kaolin 현탁액에 대한 관계, 즉 질량 m인 입자 n개를 포함하는 random 분산계의 경우는 응집, 침강에 의한 현탁액의 농도의 감소와 탁도의 감소는 직선적임을 보이고 있다.

3. 실험 재료 및 방법

3.1. 소수기를 포함하는 고분자 응집제의 제조

본 실험에 사용한 응집제는 4구 flask형 증합기에서 다음과 같이 제조하였다. 점도 평균분자량이 약 120,000(RAO, 1986)이고 치환도가 약 0.72 (ASTM. D. 1963)인 cellulose 유도체 sodium CMC와 유화제인 NaLS를 질소기류하에서 증류수에 분산시킨 다음 소수성인 styrene을 가하고 중합온도까지 상승시킨 후 중합개시제를 첨가하여 중합시킨 다음 Methanol에 침전시켜 중합물을 회수하였다.

여기서 Soxhlet 추출법에 의해 NaLS를 제거하고 KI수용액에서 반응에 참가하지 않은 sodium CMC를 추출하여 소수기를 포함하는 고분자 물질만 선택적으로 회수하고 IR spectroscope에 의해 확인한 다음 본 실험에 사용하였다. 또한 선택적으로 회수된 고분자 물질을 상온의 수용액상에서 팽윤시켜 팽윤도가 50% 이상인 시료만 응집제로 사용하였다.

$$\text{팽윤비}(\%) = \frac{\text{팽윤시료의 무게}(g) - \text{초기시료의 무게}(g)}{\text{초기시료의 무게}(g)} \times 100$$

3.2. 소수기를 포함하는 고분자응집제의 확인

앞절에서 얻은 고분자응집제의 IR spectroscope로 확인한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 보면 소수기를 포함하는 고분자응집제는 sodium CMC의 -OH흡수띠가 3400cm^{-1} 부근에서, -COO가 1640cm^{-1} 에서 -CO가 $1150-1000\text{cm}^{-1}$ 부근에서 나타나며 styrene의 vinyl기의 -CH 흡수띠가 $3000-2850\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나며 방향족 -CH의흡수띠가 3050cm^{-1} 에서 신축진동, 755cm^{-1} 에서 변외각진동으로 나타나므로써 소수성을 포함하는 고분자 물질임을 확인하였다.

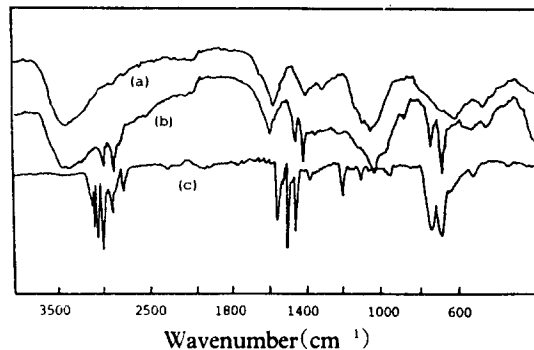


Fig. 1. IR spectra, sodium CMC(a), copolymer(b), and polystyrene(c).

3.3. 응집성능의 측정

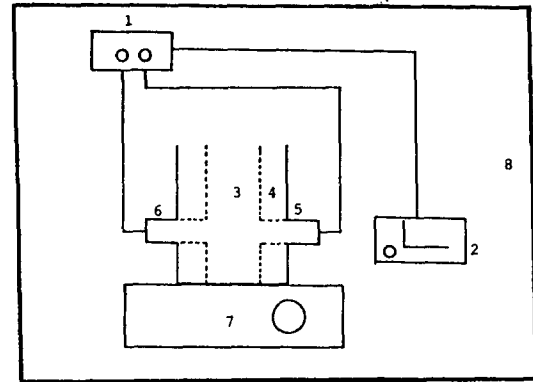
3.3.1. 상등액의 탁도측정

입자경이 균일한 kaolin을 일정농도씩 증류수($20 \pm 1^\circ\text{C}$) 400ml에 분산시키고 농도와 탁도의 상관관계를 고농도와 저농도로 구별하여 조사하였다. 고농도에서는 Fig. 2에 나타난 주문제작한 탁도계를 사용하여 증류수에 대한 혼탁정도를 표시한 비교 탁도를 나타내었고 저농도에 대해서는 digital형의 Monitex(Model 21) 탁도계를 이용하였다. 탁도는 앞절의 응집이론에서 밝힌 바와 같이 분산입자의 가시광선에 의한 전방향 산란정도에 비례한다. 그러므로 상등액에 kaolin과 같은 입자들이 많은 분산해 있을수록 탁도는 크게 나타남을 알 수 있고 또한 Fig. 3과 같이 kaolin 농도에 대해 탁도는 직선적으로 증가하는 경향을 보이고 있어 식(21)의 정량적인 관계와 잘 일치함을 알 수 있다.

또한 이상과 같은 상관관계로 부터 응집제농도와 상등액의 탁도와 의 상관관계를 조사하였다. 즉 500 ml 비이커 각각에 kaolin을 $0.5\text{g}/\ell$ (탁도 : 50)의 농도로 분산시키고 조성이 다른 각 종류의 응집제를 농도별로 주입한 후 약 30초간 일정속도로 교반시키고 5분간씩 정체시킨다. 5분후 비이커의 상등액을 피펫으로 취하여 탁도계의 sample cell에 옮긴다음 상등액의 탁도를 측정하였다. 정체시간에 대한 영향을 고찰하기 위해 실험에서 구한 최적농도의 응집제를 위와같은 조건의 kaolin 현탁액에 넣고 30초간 일정속도로 교반시킨 후 탁도계의 sample cell에 옮겨 시간에 따른 상등액의 탁도를 조사하였다.

3.3.2. Floc의 여수성 측정

조성이 서로 다른 응집제를 일정농도씩 주입하여 응집실험을 한 후 이때 침강한 floc을 회수하고 일정한 압력하에서 아스피레이트를 사용하여 20분간 동일하게 여과시켜 그 무게를 고형물과 수분의 무게로 보았으며 여과한 floc을 $105 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 진공건조기 속에서 건조시켜 고형물의 무게로 보았다. 그리고 응집제의 소수성 고분자 조성에 따른 여과속도를 조사하기 위해 일정시간 정체시킨 후 회수한 floc의 여과시간을 10분, 15분, 20분 등으로 변화시켜 시간에 따른 floc의 함유율을 계산하였으며 이 함유율을 이용하여 각 floc의 여과속도상수를 계산하였다.



1. Control Box
2. Recorder
3. Sample Cell
4. Water Bath
5. Light Source
6. Photo Diode
7. Stirrer
8. Black Box

Fig. 2. Schematic diagram of turbidimeter.

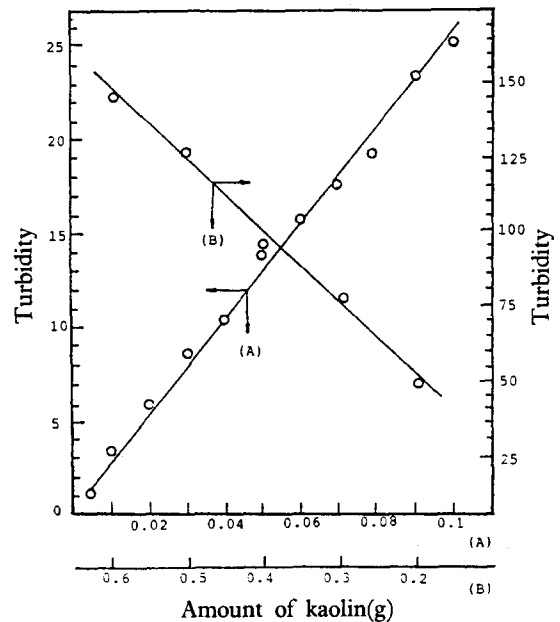


Fig. 3. Effect of kaolin concentration on the turbidity.

4. 결과 및 고찰

4.1. 응집제 종류별 조성

소수성 물질인 styrene의 양을 변화시키고 앞 절에서 사용한 NaLS 대신 소수기를 포함하는 고분자물질을 유화매개체로 사용하여 친수성 및 소수성의 무게조성이 다른 응집제를 table 1과 같이 제조하여 본 응집실험에 사용하였다.

Table 1. Type of flocculant

compositon Number	친수성고분자(w%)	소수성고분자(w%)
F-1	63.5	36.5
F-2	55.2	44.8
F-3	50.2	49.8
F-4	42.3	57.7
F-5	35.1	64.9

4.2. 응집제 농도와 응집현상

4.1절에 나타난 응집제들 중 조성의 차이가 큰 F-1, F-3, F-5를 실험에 사용하여 Fig. 4와 같은 결과를 얻었다. 여기서 보면 세종류의 응집제 어느것이나 미량의 응집제에서는 탁도가 약간 상승하는 현상을 보이고 있다. 이러한 현상은 kaolin입자에 응집제의 친수성 부분인 sodium CMC부분이 흡착하여도 침강할 만큼의 큰 floc이 형성되지 못하여 오히려 탁도를 상승시키는 것으로 간주된다. 또한 최적탁도를 나타내는 일정농도 이상이 되면 탁도가 다시 상승하게 되는 것은 kaolin 표면에 흡착할 수 있는 자리가 이미 포화된 상태($\theta=1$)에서는 흡착하지 못한 응집제가 상당량 용액내에서 분산되어 있을뿐 아니라 상호간 반발력과 친수성 solium CMC가 흡착이중층을 이루는 보호콜로이드를 형성하여 분산안정화하는 현상을 보여주고 있어 흡착기질에 관한 이론적 표현의 $\theta=1$ 이상의 농도를 나타내고 있음을 암시하고 있다(Lamer, 1962 ; Lamer, 1964).

또한 여기서 응집성능이 F-3>F-1>F-5의 순으로 나타나는 것은 kaolin 입자표면에 흡착하는 친수성인 solium CMC와 소수성인 polystyrene의

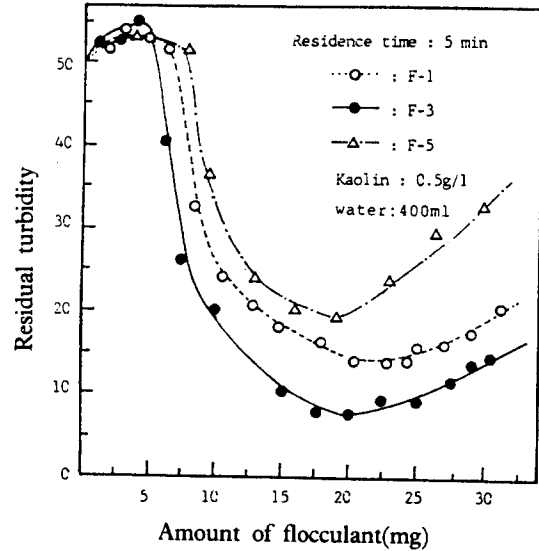


Fig. 4. Relationship between the amount of flocculant and turbidity.

영향에 의한 것으로 소수성의 양이 너무 많으면 흡착할 수 있는 친수성의 양이 상대적으로 작아진다. 그렇게 되면 소수기의 영향을 더 강하게 받게 되어 kaolin 입자로부터 탈착이 쉽게 일어나 용액 중에 분산되는 현상이 나타나게 되어 F-5의 응집제와 같이 응집성능도 다른 것에 비해 떨어질뿐 아니라 과량의 농도에서 급속히 탁도가 상승하는 현상을 보이고 있다. 그리고 F-1과 F-5의 비교에서 보면 F-1쪽이 우수한 응집성능을 보이고 있다. 이것은 F-5보다 많은 양의 친수성 물질로 인해 kaolin 입자에 대한 흡착고정성이 증가되기 때문이며 F-3이 F-1보다 우수한 것은 kaolin 입자에 흡착고정된 친수성 물질의 양이 충분할 경우 소수성 물질의 소수기 간의 가교결합이 응집성능을 향상시키는 것으로 예상할 수 있어 응집이론에서 밝힌 소수기의 영향으로 간주할 수 있다. 따라서 친수기와 소수기의 비율이 최적상태에서 탁도제거의 최대효율은 80% 이상으로 나타나고 있다.

4.3. 정체시간과 응집현상

앞절에서 실험한 F-1, F-3, F-5 응집제를 친수성 물질인 sodium CMC와 함께 사용하여 친수성

물질 단독과 비교하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 보면 Fig. 4의 결과와 마찬가지로 F-3 > F-1 > F-5의 순서로 청정도를 나타내고 있으며 일정시간이 경과된 후에는 어느 응집제나 거의 균일한 탁도를 나타내고 있다. 또한 여기서 F-3와 sodium CMC와의 비교에서 응집성능은 동일한 양의 sodium CMC에서는 소수기를 포함하는 고분자 쪽이 우수한 것을 알 수 있다. 이것은 hydroxyethyl cellulose에 친수성인 acrylamide를 도입한 합성고분자가 동일양의 polyacrylamide보다 우수하다는 결과와 동일하지만(Miyata, 1973; Miyata, 1974) 수용성인 polyacrylamide와 소수성인 polystyrene과는 그 응집성능이 다를 것으로 예상할 수 있다. 그리고 도입된 고분자가 수용성인 경우에 있어서도 도입 고분자 함량의 상승에 따라 응집성능이 증가한다는 종래의 보고(稻野, 1969; 平野, 1971; Hajime, 1986)와는 달리 소수성인 polystyrene의 영향으로 충분한 친수성 고분자가 존재할 때는 합성고분자 쪽이 우수하지만 polystyrene의 양이 너무 많으면 그 성능을 오히려 감소함을 알 수 있다.

여기서, 최신탁도를 나타내는 정체시간 즉 현탁 입자가 응집에 의해 침전하는데 소요되는 시간은 5분 정도로 나타나고 있어 침강속도는 그다지 빠르지 않음을 알 수 있다.

4.4. Floc의 여수성 및 여과속도

응집침강한 floc에 대한 함수율을 계산하여 소수성 물질의 조성과의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 보면 앞절의 응집성능조사에서 소수성 함량이 일정량 이상이 되면 응집성능이 감소하는 현상과는 달리 소수성 함량이 증가할수록 여과된 floc의 함수율은 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 kaolin 현탁액의 입자들이 분산 안정화되어 있을 때는 Brown 운동을 계속하고 있어 용매속의 용질 입자들의 충돌빈도를 크게 하고 있으며 이 충돌로 인해 입자의 치밀한 층을 이루게 되어 gel상태의 응집을 가능하게 할 수 있으며 gel상의 floc은 다량의 물을 함유하게 됨을 암시한다. 이 gel 상태의 floc 형성은 Brown 운동이 끝나면서 일어나기 때문에

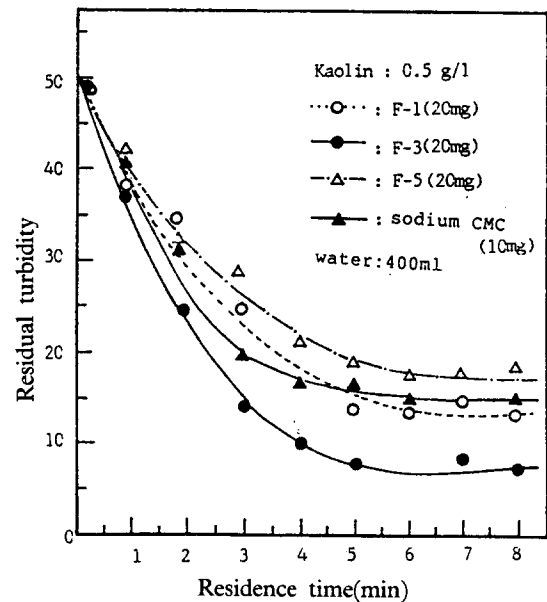


Fig. 5. Effect of residence time on the flocculation.

일종의 평형이 형성되는 것으로 생각하면 인력과 반발력이 균형잡힌 위치에 고체입자들이 놓여 있고 물분자는 그 구조속에 생긴 공극사이에 모여있게 된다(Agnes, 1981). 그러므로 실험에 사용한 응집제들 중 소수성 고분자의 함량이 많으면 이 공극사이에 모여있는 수분은 소수성인 polystyrene의 영향으로 탈착이 용이한 것으로 생각된다. 그러나 소수성 함량이 너무 많으면 그 침강된 floc의 양은 적고 응집성능은 오히려 감소하기 때문에 응집제로서는 큰 역할을 할지 못할 것이다. 그러므로 앞서 밝힌 응집성능의 고찰에서처럼 소수성의 함량이 응집성능을 증가시키는 범위에 있으면 그 여수성도 증가하고 응집성능도 sodium CMC 단독 보다는 우수하기 때문에 응집제로서 좋은 역할을 하 것이며 또한 이렇게 되면 침강한 floc의 처리에 있어서도 탈수, 농축공정이 훨씬 간편하다는 장점을 지니게 되지 않을까 생각한다.

또한 floc의 여과속도를 고찰하기 위해, 회수한 floc은 수분의 함량이 너무 많아 그 무게를 측정하기가 곤란하였기 때문에 일정시간 동일하게 여과시킨 후의 무게를 측정하여 그때의 함수율을 초기

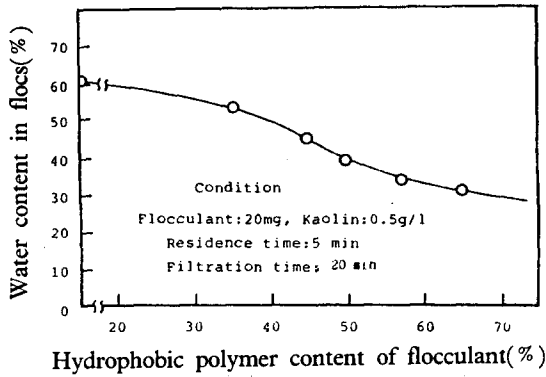


Fig. 6. Relationship between the water content in flocs and the hydrophobic polymer content of flocculant.

함수율로 보았으며 20분간 여과시킨 후의 floc의 함수율을 최종함수율로 보고 다음 식을 이용하여 여과시간 t 와 $\ln \frac{W_t}{W_0}$ 의 상관관계로 부터 기울기를 구하여 여과속도상수, k 를 구하였다(Treybal, 1968).

$$\frac{W_t}{W_0} = e^{-kt} \quad (22)$$

여기서 W_0 : 10분간 여과후 floc의 함수율
 W_t : 20분간 여과후 floc의 함수율
 t : 여과시간
 k : 여과속도상수

이상과 같이 구한 각 floc의 여과속도상수를 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 보면 사용한 응집제 중 소수성의 함량이 증가함에 따라 k 값은 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 실험에 사용한 소수기를 포함하는 응집제는 앞절에서 밝힌바와 같이 응집성능이 가장 좋은 친수성 대 소수성의 비율이 약 50 : 50에서 그 여과속도 역시 친수성인 sodium CMC 단독보다는 크기 때문에 floc의 탈수 시간을 단축할 것으로 판단할 수 있다.

4.5. 예상되는 응집 mechanism

지금까지 알려진 고분자응집제에 의한 응집 me-

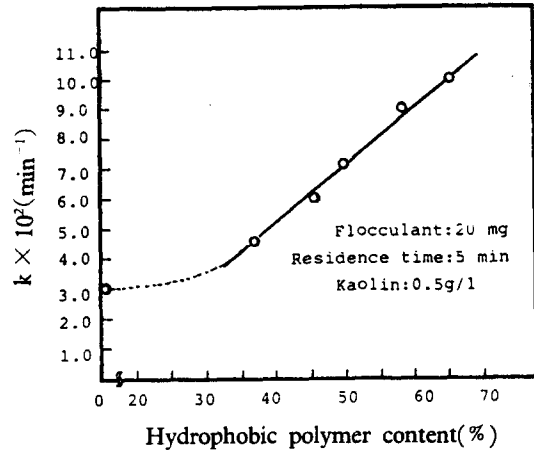


Fig. 7. Relationship between the hydrophobic content and filtration rate constant

chanism은 앞서 밝힌 바와 같이 고분자와 현탁입자간의 가교, 흡착이나 전하 중화 혹은 mosaic형의 정전기력 작용 등에 기인한다고 하지만 아직까지 완전히 구별하지 못하고 있다. 특히 본 실험에 사용한 친수성 고분자인 sodium CMC의 경우는 DS(치환도)가 0.72로서 어느정도 $-\text{COO}^-$ 기를 가지고 있는 수용성 고분자이므로 수용액에서의 extension은 상당히 좋을 것이지만 DS도가 높지 않기 때문에 Sodium CMC의 음이온밀도가 큰 편은 아니다. 그러므로 수용액에서의 약한 음으로 하전된 kaolin 입자와의 흡착 mechanism의 설정에 정전반발력의 기여도는 크기 없다고 볼 수 있고 오히려 van der waals 힘이거나 수소 결합들의 기여도가 클 것이라는 점을 감안하면 sodium CMC 단독으로는 Fig. 8과 같은 응집 mechanism이 가능할 것이다.

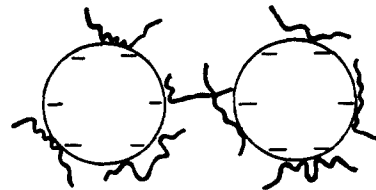


Fig. 8. Schematic behavior of sodium CMC in kaolin suspension (- : sodium CMC, O : kaolin).

그러나 소수성인 styrene을 포함하는 고분자를 응집제로 사용하게 되면 응집 mechanism은 소수성인 styrene의 영향으로 다소 다른 응집현상을 보일 것으로 예상할 수 있다. 즉 친수성 고분자가 가지로서 소수성인 polystyrene이 결합되어 있기 때문에 이 소수성 고분자는 수용액 중에서 거의 extension되지 못할 것이다. 그러나 kaolin 현탁액은 입자들이 독립적으로 존재하면서 Brown 운동을 계속하고 있어 용매속의 용질입자간의 충돌빈도를 크게하고 있으며 이 충돌로 인해 입자가 치밀한 층을 이루게 되어 gel 상태의 응집을 가능하게 한다. 이때 생성된 gel상의 flocc은 Brown 운동이 끝나면서 형성된다는 점을 감안하면 인접한 kaolin 입자에 흡착하고 있는 응집제 중의 소수성인 polystyrene과의 소수결합이 가능할 것으로 예상할 수 있다. 이렇게 보면 본 논문에서 추정할 수 있는 응집의 mechanism은 수용성인 sodium CMC부분 중 일부분이 kaolin 입자표면에 흡착하고 소수성인 polystyrene간의 소수결합도 가능함을 예상할 수 있다. 또한 kaolin 입자에 흡착하지 못한 친수성 고분자가 용액 중으로 extension 되어 있는 상태에서는 kaolin 입자들이 인접하게 될 경우 이들간의 가교결합도 가능하다. 이상과 같은 추정 mechanism으로서 본 실험에 사용한 응집제에 대한 응집 mechanism은 다음의 Fig. 9와 같이 예상될 것이다.

따라서 본 실험에 사용한 응집제의 응집현상은 친수성 부분의 kaolin 표면에 대한 흡착과 수용액 중에 extension된 친수성부분의 가교현상 또한 소수성 부분간의 소수결합 등의 복합적인 방법에 의해 일어날 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

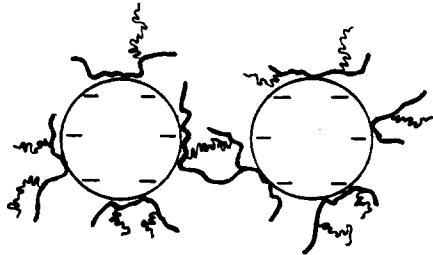
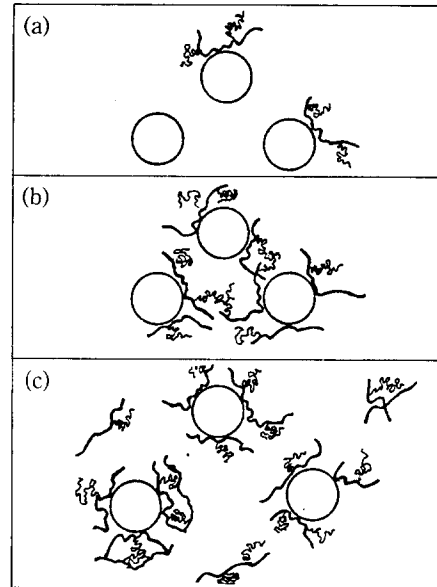


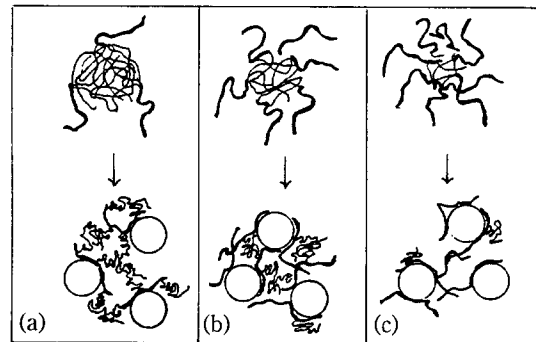
Fig. 9. Schematic behavior of polimeric flocculant containing hydrophobic group in kaolin suspension.

(— : sodium CMC, - : hydrophobic polymer, O : kaolin)

이상의 추정 mechanism으로 부터 kaolin 입자에 대한 소수기를 포함하는 고분자 응집제의 총괄적인 응집 mechanism을 응집제 농도 및 응집제 조성에 따라 Fig. 10에 나타내었다.



a) low concentration b) optimum concentration
c) excess concentration



a) F-5 flocculant
b) F-3 flocculant
c) F-1 flocculant

Fig. 10. Schematic illustration of the effect of flocculant concentrations and compositions. (— : sodium CMC, - : hydrophobic polymer, O : kaolin)

5. 결 론

일반적으로 널리 사용되는 친수성만으로 구성된 고분자응집제의 단점을 개선하기 위하여 본 실험에서는 소수기가 도입된 수용성 고분자응집제를 제조하여 kaolin 현탁계에서 응집실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 친수성고분자의 수중에 대한 extension과 소수기간의 소수결합을 함께 적용시킨 응집 mechanism을 예상할 수 있었다.
2. 소수기의 함량에 따른 응집현상은 소수기의 함량이 증가하면 상대적으로 친수성의 양이 작아지기 때문에 kaolin 입자로 부터 탈착현상이 일어나 용액중에 분산되는 현상을 보이고 응집성능도 떨어진다. 그리고 친수성이 증가하면 kaolin 입자에 대한 흡착고정성이 증가되어 응집성능은 증가하므로 응집이론의 표면피복율과 일치하고 있음을 확인할 수 있었다.
3. 소수기와 친수성의 함량 비율은 50 : 50에서 최대응집성능을 보이는 것으로 친수성 물질이 kaolin 입자에 흡착할 수 있는 만큼만 있으면 소수성 물질의 소수기 간의 가교결합이 응집성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
4. 소수기의 함량이 증가함에 따라 여수성 및 여과속도가 증가하고 있어 소수기가 도입된 응집제를 사용하게 되면 형성된 flocc의 탈수, 농축에 효과적인 것으로 판단하였다.

참고문헌

- 稻野光正, 1969, テンプン系 高分子凝集 剤によるカオリン 懸濁液の凝集, 工化, 72, 10, 134-140.
板稿, 1984, 日本化学會, 第49 春季年會豫稿集, 1, 2361-2368.
- 平野徹, 長谷川俊勝, 1971, スターチ-ホリアクリルアミドクラフト共重合体によるカオリン 懸濁液の 凝集.
- Agnes, F. Hollander, P. Somasundaran and Carl C. Gryte, 1981, Adsorption characteristics of polyacrylamide and sulfonated-containing polyacrylamide copolymer on sodium kaolinite, J. of Appl. polym. sci., 26, 2123-2138.
- ASTM D, 1963, Standard method of testing of sodium carboxymethylcellulose, 1439-63T.
- Bueche, F., 1969, Physical properties, Interscience, New York.
- Fanta, G. F., R. C. Burr, C. R. Russell and C. E. Rist, 1971, Graft copolymers of starch with mineral acid salts of dimethylaminoethyl methacrylate preparation and testing as flocculating agents, J. of Appl. polym. sci., 15, 1889-1902.
- Finch, C. A., 1983, Chemistry and technology of water-soluble polymers, plenum press, New York, 309-318.
- Firth, B. A. and Hunter, R. J., 1976, Flow properties of coagulated colloidal suspensions, III The elastic flow model, J. of Collo. & Interf. sci., 57, 2, 266-275.
- Hajime Serita, Koichi Murai and Chiaki Kimura, 1983, Flocculation of aqueous kaolin suspension with amphoteric graft polyelectrolytes derived from poly-4-vinylpyridine and β -propiolactone, Kobunshi Ronbunshu, 40, 3, 143-149.
- Hajime Serita and Koichi Murai, 1986, Flocculation of aqueous kaolin suspension with quaternary ammonium salts of 2-vinylpyridine-vinylester copolymer, Kobunshi Ronbunshu, 43, 6, 337-343.
- Howard, G. J. and P. McConnell, 1967, Adsorption of polymers at the solution-solid interface. I. polyethers on silica, j. of Phys. chem., 71, 9, 2974-2981.
- Howard, G. J. and P. McConnell, 1967, Adsorption of polymers at the solutionsolid interface. II. polyethers on carbon, ibid, 71, 9, 2981-2990.
- Hunter, R. J., Robyn Matrese and Donald H. Nap- per, 1983, Rheological behavior of polymer flocculated latex suspensions, Collo. & Surf., 7, 1-13.

- Ko Higashitani and Gikiro Hosogawa, 1983, Effect of charge density of cationic polymer on flocculation, *Kagakugokaku*, 9, 5, 543-548.
- Lamer, V. K. and T. W. Healy, 1962, The adsorption flocculation redispersion of a polymer with an aqueous colloidal dispersion, *J. phys. chem.*, 66, 1853-1840
- Lamer, V. K. and T. W. Healy, 1964, The energetics of flocculation and redispersion by polymers, *J. of collo. sci.*, 19, 323-332.
- Masse, P. and A. Verdier, 1982, Physicochemical method for wastewater treatment, plenum press, New York, 129-141
- Michaels, A.S. and O. Morelos, 1955, Polyelectrolyte adsorption by kaolinite, *Ind.Eng. Chem.*, 47, 1801-1809.
- Miyata, Namiko, Sakata, Isao and Senju Ryoichi, 1973, Variation in the degree of polymerization and the branching density of the grafted branches on cellulose-methylmethacrylate graft copolymers, *Senigakkaishi*, 29, 9, 81-87.
- Miyata, Namiko, Sakata, Isao and Senju Ryoichi, 1974, Flocculation of kaolinite suspension with water-soluble cellulose-acrylamide graft copolymers, *chem. soc.(Japan)*, 9, 1782-1788.
- Nakis, N. and M. Rebhun, 1966, Ageing effects in measurements of polyacrylamide solution viscosities, *polymer(London)*, 7, 507-512.
- Peter, R. Sperry, Harold B. Hopfenberg and Noreen L. Thomas, 1980, Flocculation of latex by water-soluble polymers : experimental confirmation of a nonbridging, nonadsorptive, volume-restriction mechanism, *J. of Collo. & Surf. sci.*, 82, 1, 62-76.
- Ram Mohan RAO. M. V. and M. Yasheen, 1986, Determination of molecular weight, *J. Appl. polym. sci.*, 31, 2501-2507.
- Shyluk, W. P. and F. S. Stow, 1969, Aging and loss of flocculation activity of aqueous polyacrylamide solutions, *J. Appl. polym. sci.*, 13, 1023-1036.
- Treybal, R. E., 1968, Mass Transfer operation, McGraw-Hill, NewYork.