

1-부틸아민과 에피클로로히드린의 축합체인 PBE의 응집작용 특성

김 학 성[†] · 주 득 종

충북대학교 환경공학과

(1998년 3월 3일 접수, 1998년 5월 14일 채택)

Flocculation Characteristics of the Polycondensate of 1-Butylamine and Epichlorohydrin(PBE)

Hag-Seong Kim[†] and Duk-Jong Joo

Dept. of Environmental Eng., Chungbuk Nat'l Univ., Cheongju 361-763, Korea

(Received March 3, 1998; accepted May 14, 1998)

요 약: 1-부틸아민과 에피클로로히드린의 축합체(PBE)인 새로운 수용성고분자를 합성하고, 적외선 스펙트럼과 레이저 광산란에 의한 산란광의 강도 측정에 의한 분자량 결정, 그리고 제타전위를 측정하여 PBE의 특성을 결정하였으며, PBE와 콜로이드상 벤토나이트입자들의 상호작용에 관해서도 연구하였다. PBE는 그 골격에 3차 암모늄기를 가지고 있으며 분자량은 1600정도로 비교적 작은 편이었으며, PBE가 콜로이드성 벤토나이트입자에 흡착되는 현상은 Langmuir흡착등온식으로 잘 묘사되었다. 음전기를 띤 콜로이드성 벤토나이트입자 표면에 PBE의 흡착이 진행되면서 ζ 전위가 음의 값에서 양의 값으로 변하는 결과로부터 PBE가 양이온성고분자전해질인 것과 pH변화 및 Ca^{2+} 이온의 농도변화로부터 PBE가 벤토나이트 표면에 흡착되는 현상은 양이온교환형식으로 이루어지는 것을 확인하였다. 또한 PBE는 무기계 콜로이드인 벤토나이트 현탁액과 소화슬러지에 대해서 응집효과를 가지고 있음이 밝혀졌다.

Abstract: A water soluble polymer, polycondensate of 1-butylamine and epichlorohydrin (PBE), was synthesized by condensation reaction of 1-butylamine and epichlorohydrin. The characteristics of PBE were determined by IR spectroscopy, low angle light scattering measurement, and ζ potential measurement. Its interactions with colloidal bentonite particles in aqueous medium were also studied. The results of the studies are as follows: PBE is a cationic polyelectrolyte carrying tertiary ammonium ions on its backbone. The average molecular weight of PBE is found to be about 1,600. The adsorption of PBE on the colloidal bentonite particles are well described with Langmuir adsorption isotherm. As the amounts of PBE adsorbed on the bentonite particles increase, the ζ potential of the particles changes its sign from negative to positive. This inversion of charge confirms that PBE is cationic in nature. The adsorption of PBE onto the bentonite particles was found to occur through cation exchange reaction. It has been shown that PBE has flocculation effects on the colloidal suspension of bentonite. It has also enhanced effects of filtrability on the digested sludge.

Key words: Flocculation, Cationic Polyelectrolyte, Adsorption Isotherm, Butylamine, Epichlorohydrin

1. 서 론

산업폐수중 일부는 다양한 오염유발물질을 포함하고 있으며, 그 대부분은 난분해성 유기물질과 중금속 등으로서 경우에 따라서는 독성을 띠기 때문에 그 처리에는 주로 물리화학적 처리방법이 이용된다. 상수처리시 용존유기물질이나 미세 콜로이드의 제거에도 물리화학적 처리공정을 사용하고 있다. 이와 같은 물리화학적 처리공정의 하나인 응집에 이용되는 응집제는 크게 무기응집제와 유기고분자응집제 그리고 유기고분자응집제로 나눌 수 있다. 무기응집제로는 황산알루미늄(Alum), 석회(Lime), 염화철(III) 등이 사용되고 있으며, 유기고분자응집제로는 polyaluminium chloride (PAC), polyaluminium sulfate (PAS), polyaluminium silicosulfate (PASS) 등이 사용되고 있다. 그리고 유기고분자응집제는 용액중에서의 하전상태에 따라 양이온성과 음이온성, 그리고 비이온성으로 나누어진다. 고분자응집제는 주로 무기응집제와 함께 사용되며, 일단 무기응집제에 의해 전하중화로 응집된 미세 floc을 보다 거대한 floc으로 변형시켜 침전을 용이하게 하여 처리효율을 높이기 위한 목

적으로 사용된다.

수중에 분산되어 있는 현탁입자를 결합시키는 응집능력을 지닌 유기화합물이 많다. 수용성 고분자화합물은 어느 것이나 약간의 응집능력을 가지고 있다. 그러나 이런 물질들의 응집능력의 정도나 경제성 때문에 상·하수처리나 폐수처리에 이용되는 화합물은 그리 많지 않다. 적어도 분자량이 1,000 이상의 고분자로서 강력한 흡착기능을 갖는 유기화합물을 유기고분자응집제라고 한다[1,2].

고분자응집제의 응집메카니즘은 일반적으로 세 가지가 알려져 있다. 첫째는 입자의 표면전하를 중화시키는 응집메카니즘으로서 대부분의 입자는 음으로 하전되어 있으므로 양이온성고분자응집제가 주로 사용된다. 둘째는 입자 사이에 가교를 형성하여 큰 입자화시킴으로서 침전속도를 증가시키는 메카니즘이 있다. 셋째는 표면전하중화 및 가교형성이 동시에 이루어지는 메카니즘으로서 분자량이 아주 큰 양이온성고분자전해질을 사용할 때 볼 수 있다[3]. 통상 1차 응집제로서 사용되는 양이온성고분자전해질은 폴리아민으로 이들은 전하밀도가 크며 분자량은 50만 이하므로 음이온성고분자전해질 또는 비이온성고분자전해질에 비해 상대적으로 작은 편이다.

에피클로로히드린계의 고분자전해질로는 에피클로로히드린과 에틸렌디아민, 테트라메틸렌디아민, 헥사메틸렌디아민 등의 알킬렌디

[†] 주 저자 (e-mail : kimhags@cubcc.chungbuk.ac.kr)

아민과의 중축합물이 있으며, 암모늄과 반응하여 겔상의 중축합물을 형성하기도 한다. 그리고 에탄올아민, 프로판올아민, 또는 디메틸아민을 에피클로로히드린과 중축합반응시켜 양이온성고분자전해질을 합성하고 응집제와 여과보조제로 활용한 연구도 있다[4-8]. 이 계통의 고분자 전해질들은 골격에 4차 암모늄이온을 가진 경우를 제외하고는 모두 수용액 중에서 해리하여 pH의 변화를 초래하는 것으로 밝혀졌다.

본 연구에서는 양이온성 고분자 응집제로서 부틸아민과 에피클로로히드린의 중축합물인 polycondensate of butylamine and epichlorohydrin (PBE)를 합성하였다. PBE의 적용범위를 파악하기 위하여 물리화학적 특성을 결정할 필요성이 있으며, 또한 수처리시 응집제로 사용이 가능할 경우 응집능 및 응집현상을 규명할 필요성이 있다. PBE의 물리화학적 특성을 알아보기 위하여 IR spectrum을 이용하여 PBE가 보유한 기능기를 알아 보았고, 광산란광도계를 이용하여 분자량을 측정하였다. 그리고 응집능 및 응집현상을 규명하기 위하여 콜로이드성 벤토나이트 현탁액에 대하여 등온흡착실험 및 응집효과를 살펴 보고 흡착평형 후 용액의 pH 변화와 칼슘이온농도의 변화로부터 흡착메카니즘을 제안하였다.

2. 실험방법

2.1. PBE의 합성

부틸아민 (C₄H₉NH₂)을 물에 녹여 1 M 수용액을 만들어 1 L 용량의 3구 플라스크에 넣은 후 냉각관, 교반봉, 시료주입관을 연결한 다음 기계적으로 교반하면서 온도를 80 °C로 유지시키고 에피클로로히드린 (Epichlorohydrin : C₃H₅OCl) 1 M을 적가 하면서 24 시간 반응시킨다. 반응후에 회전증발건조기를 이용하여 감압증류시켜서 수분을 제거한 후 겔상의 중축합물인 PBE를 얻었다. 이때 수율 (yield)은 90% 정도였으며 합성조건 후 특별한 정제과정없이 사용하였다.

2.2. PBE의 구조확인 및 분자량 측정

합성된 PBE의 구조적 특성을 알아 보기 위하여 PBE의 소량을 KBr에 섞은 후 가압하여 펠렛을 만들고, IR spectrophotometer를 사용하여 IR 스펙트럼을 얻었다. 또한 0~5% 수용액을 제조하여 레이저광산란광도계 (Chromatrix KMX-6)를 이용하여 산란광의 강도를 측정하였으며 이로부터 분자량을 결정하였다. 분자량 M은 아래의 Debye 식을 이용하여 산란광의 강도 R(θ)와 PBE의 농도 C로부터 구하였다[9].

$$\frac{KC}{R(\theta)} = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

$$K = \frac{2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N\lambda^4}$$

여기에서 R(θ)은 각도에서의 산란광의 세기, n₀는 용매의 굴절율, n은 용액의 굴절율, C는 농도 (g/mL), N은 아보가드로 수, λ는 진공 중에서 빛의 파장, 그리고 A₂는 2차 비리얼 계수이다.

2.3. PBE의 흡착 특성

콜로이드성 벤토나이트 수용액 100 mg/L에 PBE 일정량을 가하고 자-테스터로 1분간 교반한 후에 정치시킨 다음, 상등액 100 mL를 취하여 G/FC 여과지를 사용하여 여과시켰다. 여액 중에 잔존하는 PBE의 농도는 총 유기탄소분석기 (TOC analyzer, IONICS 1270)를 이용하여 평형농도를 측정하여 구하였다. 그리고 아래의 Langmuir 식[10]에 대입하여 벤토나이트입자의 표면에 PBE의 흡

착현상을 알아보았다.

$$\frac{C}{X/M} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b} C$$

여기에서 C는 흡착 후 용액 중의 흡착질의 평형농도, X/M은 흡착제의 단위질량당 흡착된 흡착질의 양, 그리고 a, b는 상수들이다.

PBE는 분자구조상 골격 (backbone)에 3차 암모늄기를 가진 양이온성고분자전해질이다. 이 양이온성고분자전해질이 표면에 음전기를 띤 벤토나이트입자의 표면에 흡착되면 흡착량이 증가함에 따라서 입자의 표면전하가 변할 것으로 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 제타미터를 이용, 흡착등온실험시 PBE를 흡착한 벤토나이트입자의 ζ전위의 변화를 측정하였다.

2.4. 응집효과 결정

2.4.1. 시 료

본 연구에서는 합성된 PBE의 응집효과를 결정하기 위한 대상시료로 콜로이드성 벤토나이트 수용액을 사용하였다. 콜로이드성 벤토나이트 시료는 벤토나이트 10 g을 1 L에 녹이고 24시간 방치한 후에 상정액 약 800 mL를 모액으로 하여 증류수 또는 수돗물을 이용하여 적정비율로 희석시켜 실험에 사용하였다.

2.4.2. 응집실험

콜로이드성 벤토나이트 수용액에 대한 응집실험은 자-테스터를 이용하여 수행하였다[11]. 벤토나이트 모액을 증류수 또는 수돗물에 적당히 희석하여 응집대상액으로 했으며 여기에 합성한 PBE의 첨가량을 증가시키면서 응집실험을 하였다. 응집실험 조건은 급속교반 120 rpm에서 1분, 완속교반 50 rpm에서 10분, 침전시간 20분으로 하였다. 응집실험이 끝난 후 상정액의 탁도, pH, 여과비저항을 측정하고 원자흡광광도법을 이용하여 Ca²⁺이온의 농도를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PBE의 합성 및 구조적 특성

PBE의 IR 스펙트럼에서 흡수밴드가 3350, 2950, 1460, 1060 cm⁻¹에서 나타났는데 이로부터 PBE는 히드록실기, 메틸렌기, 암모늄기, C-O 결합을 가지고 있음을 알 수 있다.

광산란법을 이용하여 분자량을 측정된 결과를 Figure 2에 PBE의 농도 C의 변화에 따른 후방산란광의 강도 R(θ)변화를 도시하였으며, 이 직선의 기울기를 광산란이론식에 대입하여 분자량을 구

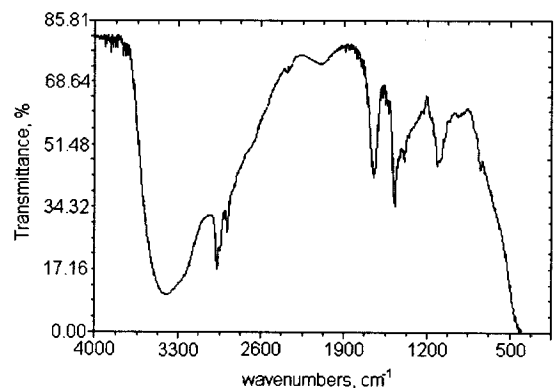


Figure 1. IR spectrum of PBE.

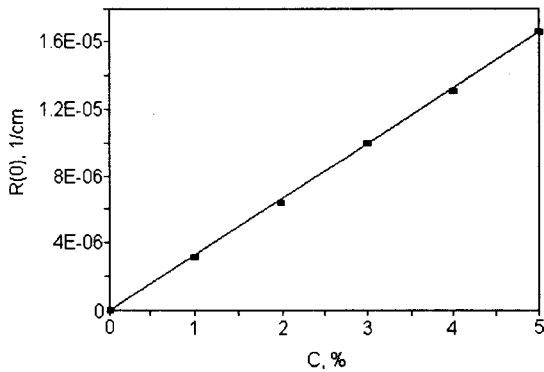
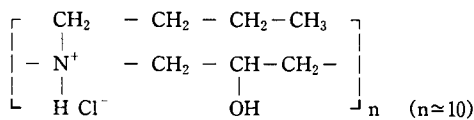


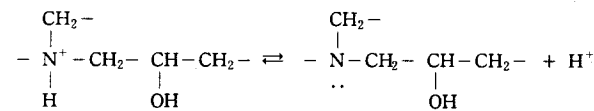
Figure 2. $R(\theta)$ as a function of PBE concentration.

한 결과 PBE의 분자량은 약 1600 정도로 비교적 작은 것으로 밝혀졌다. 분자량을 크게 하기 위해서는 합성시의 온도나 합성원료(부틸아민과 에피클로로히드린)의 농도를 달리하면 가능할 것으로 여겨진다.

합성된 PBE의 구조는 아래에서 볼 수 있는 것과 같이 3차 암모늄기와 수산기를 가지고 있으며 분자량이 약 1600 정도인 것으로 볼 때 여기서 n은 10 정도일 것으로 추정된다.



PBE의 수용액의 pH가 원래보다 낮아지는 것으로부터 PBE의 3차 암모늄기는 물속에서 다음과 같이 부분적으로 해리할 수 있는 것으로 여겨진다.



위와 같은 해리로 인하여 PBE의 수증기동은 pH에 의해서 영향을 받을 것으로 사료된다.

PBE의 농도측정을 위한 TOC 분석결과는 Figure 3에 나타내었는데 상관계수 r값이 0.99로써 좋은 직선성을 보여 주고 있다. 검량선으로부터 TOC와 PBE농도 사이에는 $\text{TOC (mg/L)} = 0.51 \times \text{PBE 농도 (mg/L)}$ 의 관계를 가지고 있다. PBE의 분자구조식에서 탄소의 양이 약 56%이며 이 값과 PBE 농도와 TOC의 관계식에서의 값은 대략 8.9% 정도의 오차를 보였다.

3.2. PBE의 흡착 특성

여액 중에 잔존하는 PBE의 평형농도(C)와 벤토나이트의 단위질량당 흡착된 PBE의 양 (X/M)을 계산하여 $C/(X/M)$ 를 종축으로 그리고 C를 횡축으로 하여 그래프를 그린 결과를 Figure 4에 나타내었는데 좋은 직선성을 보이고 있다. 이로부터 PBE가 벤토나이트 입자에 흡착되는 현상은 Langmuir 흡착등온식에 잘 따르는 것을 알 수 있으며, 이는 PBE가 벤토나이트입자의 표면에 흡착되는 현상은 단층으로 이루어짐을 뜻한다. 단층흡착이 일어나는 이유는 PBE의 전하밀도가 커서 전기적 반발력이 크고 겔까지 사슬인 부틸기가 또 다른 PBE가 입자표면으로 접근하는 것을 방해하기 때문으로 이해된다.

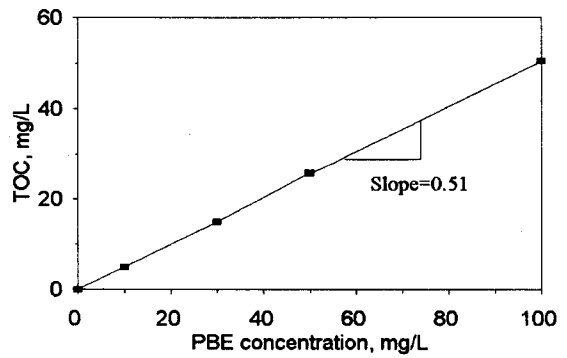


Figure 3. TOC vs. PBE concentration.

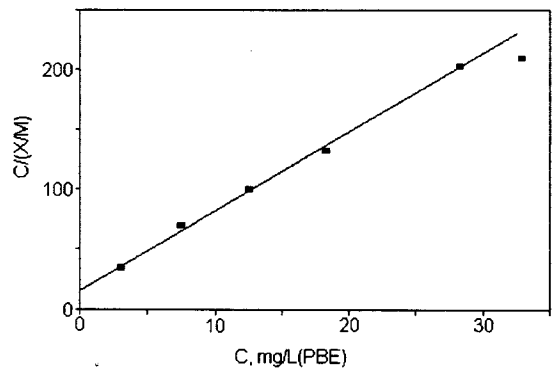


Figure 4. Langmuir adsorption isotherm of PBE on the colloidal bentonite.

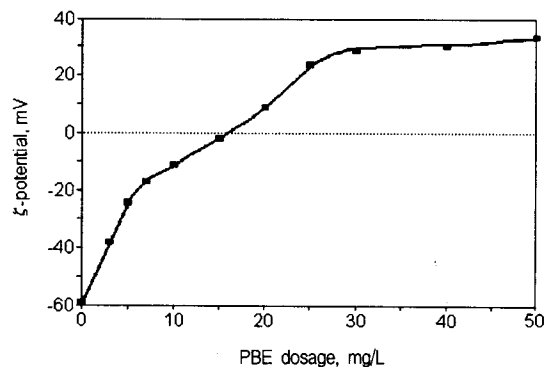


Figure 5. ζ potential vs. PBE dosage.

PBE의 흡착에 따르는 벤토나이트입자의 계타변위를 측정된 결과를 Figure 5에 나타내었다. PBE의 첨가량이 증가함에 따라서 벤토나이트입자의 ζ 전위가 약 -58 mV인 음의 값에서 등전점을 거쳐서 +30 mV인 양의 값으로 변화하는 것을 볼 수 있는데 이는 음전하를 띠고 있는 콜로이드성 벤토나이트에 PBE가 흡착됨에 따라 나타나는 결과로 볼 수 있으며, 이로부터 PBE가 수용액 속에서 해리하여 양전하를 띤 고분자전해질이라는 것을 알 수 있다.

3.3. 응집효과

3.3.1. 벤토나이트 현탁액의 응집

자-테스트 후에 상정액에 잔존하는 탁도를 측정된 결과는 Figure

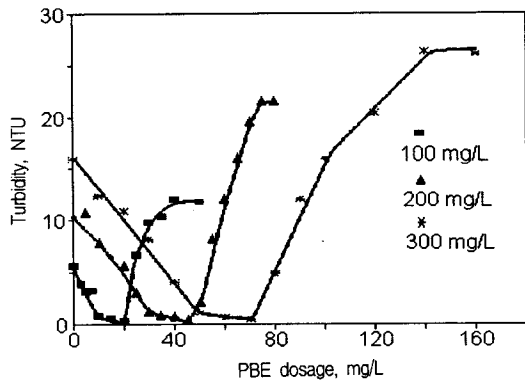


Figure 6. Turbidity vs. PBE dosage for the three different colloidal bentonite solution.

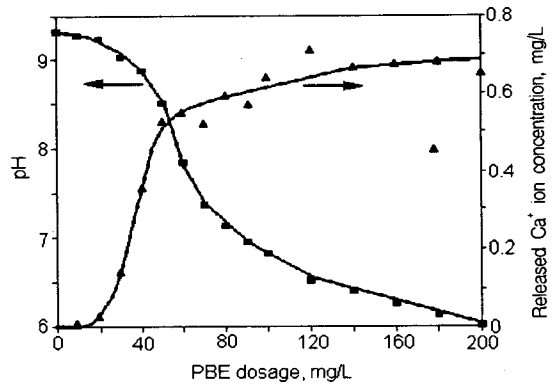


Figure 7. pH and Released Ca²⁺ concentration vs. PBE dosage (bentonite 300 mg/L).

6에 나타내었다. 벤토나이트의 농도가 100 mg/L인 수용액에 대하여 초기탁도는 5.8 NTU로부터 PBE의 첨가량이 증가함에 따라 탁도가 조금씩 감소하다가 최적응집범위에서는 0.1 NTU로 급격히 감소하고 그 범위를 벗어나면 또 다시 12.0 NTU 이상으로 증가하는 추세를 보였다. 벤토나이트의 농도가 200 mg/L와 300 mg/L인 경우에도 그 농도의 증가에 따라서 최적응집범위에 해당하는 PBE의 첨가량이 증가하면서 탁도의 변화추세는 동일한 양상을 보였다. PBE 첨가량이 벤토나이트의 농도에 비해서 상대적으로 낮은 경우에는 침전제거되는 입자의 수가 많지 않아 탁도가 조금씩 감소하지만, 최적응집범위에서는 입자가 충분히 커져서 중력에 의해 침전되어 제거되는 까닭에 상징액이 맑아져 탁도가 낮아지는 것으로 설명할 수 있다. PBE 첨가량이 그 범위를 초과하면 벤토나이트 입자표면에 흡착된 PBE에 의해 표면전하가 양으로 바뀌면서 반발력이 강해지므로 입자들은 계속해서 콜로이드 상태를 유지하게 된다.

이는 Polycondensate of 1-Propanolamine and Epichlorohydrin (PPE)의 연구결과[8]와는 다른 것으로서 이 차이는 PPE와 PBE의 분자구조차이에서 연유된다고 보며 이에 대한 설명은 별도 연구논문에서 다룰 것이다[12]. PBE와 PPE의 응집효과를 비교해 볼 때 최적응집에 해당하는 응집제 주입농도는 PBE의 경우가 더 낮고, 최적응집범위도 PBE의 경우가 더 넓은 것으로부터 PBE는 PPE에 비해 벤토나이트 콜로이드용액을 응집시키는 효과가 더 좋은 것으로 평가할 수 있다.

앞에서 언급한 ζ전위측정결과를 나타낸 Figure 5와 Figure 6을 비교해 보면, 등전점 부근에서 최적응집범위가 나타나는 것을 알 수 있으며 탁도가 높은 범위에서는 ζ전위의 절대값이 비교적 큰 것을 알 수 있다. 최적응집범위가 일반적인 고분자 응집제들과 비교할 때 비교적 좁게 나타난 것은 PBE의 분자량이 비교적 작기 때문에 가교형성에 의한 응집효과가 크지 않아 주로 전하중화메카니즘으로 응집이 이루어지는 까닭으로 여겨진다. 이상의 결과로부터 PBE는 벤토나이트 콜로이드용액에 대해서 응집효과가 있음을 알게 되었다.

3.4. 벤토나이트입자에 대한 PBE의 흡착 메카니즘

벤토나이트입자표면에 PBE가 흡착되는 것은 앞에서 언급한 바와 같이 Langmuir 등온흡착식에 잘 따르며 PBE의 첨가량에 따른 ζ전위의 변화로부터 흡착과정은 벤토나이트입자의 표면전하중화가 중요한 메카니즘임을 알 수 있었다. 그리고 흡착 후 pH의 변화가 Figure 7에서와 같이 초기 PBE에 첨가량의 증가에 따라 pH가 감소한 후 어느 지점에 이르러 PBE의 첨가량이 증가하여도 pH의 변화가 거의 없다가 다시 pH가 감소하는 경향을 보인다. 이때

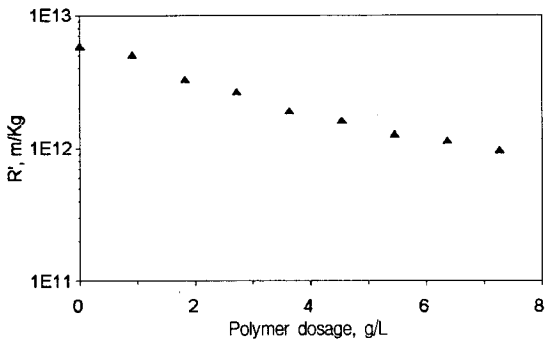


Figure 8. Enhancement of filtrability of digested sludge vs. PBE dosage

PBE의 첨가량에 따른 벤토나이트용액의 Ca²⁺이온의 농도변화는 pH의 변화가 거의 없는 구간으로부터 pH가 다시 감소하기 시작하는 구간까지 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 흡착메카니즘의 측면에서 초기의 pH 감소는 투여된 응집제가 벤토나이트입자표면에 이미 흡착되었던 수소이온과 양이온교환을 함에 따라 나타나는 현상으로 이해된다. pH의 변화가 거의 없는 동안에는 첨가된 PBE와 수소이온과의 양이온교환에 의한 흡착이 끝나고 PBE가 벤토나이트입자 표면의 칼슘이온과 양이온교환형식으로 흡착되기 때문으로 여겨지며, 이때 Ca²⁺이온의 농도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

3.5. 소화슬러지에 대한 여과비저항 측정 결과

일반적으로 하수처리시 발생하는 잉여슬러지는 농축과 혐기성소화과정을 거치게 되며, 이 과정에서 유기물은 분해가 되어 무기물로 전환이 되는데 이렇게 생성된 소화슬러지는 탈수성이 좋지 않기 때문에 탈수전에 화학약품에 의해 슬러지를 개량한 후 탈수기로 이송된다. 슬러지의 개량은 탈수특성을 향상시키기 위한 것으로, 가장 널리 이용되는 방법에는 화학약품의 주입과 열처리이다. 현장에서는 슬러지의 탈수를 용이하게 하기 위한 화학약품으로 주로 양이온성 고분자응집제가 이용되고 있으며 본 연구에서 합성한 고분자응집제 또한 양이온성이므로 슬러지 개량제로서의 사용 가능성을 알아보고자 하였다.

하수처리장 소화슬러지에 대한 응집제주입에 따른 여과비저항을 측정한 결과를 Figure 8에 나타내었다. 응집제의 첨가량이 증가함에 따라 여과비저항값이 감소하지만 강화효과는 비교적 작은 것으로 나타났다. 일반적으로 슬러지 탈수용 고분자응집제의 분자량이

매우 큰 것이 이용되고 있는데 비하여 합성한 고분자응집제의 분자량이 작기 때문에 추정된다.

4. 결 론

양이온성 고분자 응집제-부틸아민과 에피클로로히드린의 축합체의 특성에 대한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) 합성된 PBE는 그 골격에 3차 암모늄기를 가지고 있는 양이온성고분자전해질로서 분자량은 1600으로 비교적 작은 편이다.
- 2) PBE가 콜로이드성 벤토나이트입자에 흡착되는 현상은 Langmuir 흡착등온식에 잘 따른다.
- 3) PBE는 무기계 콜로이드인 벤토나이트 현탁액에 대해서 응집효과 및 여과비저항감소효과와 함께 유기물인 농축슬러지의 안정성을 파괴하여 여과능을 향상시키는 효과를 가지고 있음을 확인하였다.
- 4) 음전기를 띤 콜로이드성 벤토나이트입자표면에 PBE의 흡착이 진행되면서 ζ 전위가 음의 값에서 양의 값으로 변하는 사실로부터 PBE가 양이온성고분자전해질을 확인하였으며, PBE가 벤토나이트 표면에 흡착되는 현상은 양이온교환형식으로 이루어진다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 지원으로 수행한 핵심전문연구(과제번호: 961-1106-037-2) 결과의 일부분이며, 저자들은 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. W. Eckenfelder, "Industrial water pollution control," McGraw-Hill, Inc. NY(1989).
2. J. C. Boeglin, *T.S.M.-L'EAU*, **16**, 363(1970).
3. Metcalf and Eddy, Inc., "Wastewater engineering, treatment, disposal, reuse," McGraw-Hill, New York(1979).
4. H. S. Kim, "Contribution à l'étude des interactions entre une suspension argileuse et des poly électrolytes cationiques," Ph. D. Dissertation, Université Paul Sabatier, Toulouse, France (1983).
5. A. Verdier and H. S. Kim, "Flocculation in Biotechnology and Separation System," ed. Y. A. Attia, 201, Elsevier, Amsterdam(1987).
6. H. S. Kim, C. Lamarche, and A. Verdier, *Colloid & Polymer Sci.*, **261**, 64(1983).
7. H. S. Kim, K. Y. Kim, and K. S. Chung, *J. Kor. Soc. Env. Eng.*, **8**, 61(1986).
8. D. J. Joo and H. S. Kim, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry.*, **6**, 140(1995).
9. K. Shinoda, "Colloidal surfactants," 112, Academic Press, NY(1963).
10. I. Langmuir, *J. Amer. Chem. Soc.*, **40**, 1316(1918).
11. AWWA Research Foundation Report, *J. AWWA*, **68**, 46 (1976).
12. H. S. Kim and D. J. Joo, in preparation.