

Cyanoguanidine-formaldehyde Resin에 의한 반응성 염료 응집 특성

나인욱 · 진양오 · 황경엽

한국과학기술연구원 환경공정연구부

(2000년 6월 29일 접수, 2000년 10월 13일 채택)

Coagulation of Synthetic Reactive Dye Wastewater by Cyanoguanidine-formaldehyde Resin

In Wook Nah · Yang Oh Jin · Kyung Yub Hwang

Environment & Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology

ABSTRACT

The coagulation of anionic colloidal particles by the cyanoguanidine(CG)-formaldehyde resin has been reported to be caused by an electrostatic interaction of the diamino-methylene urea (DU) cation with an anionic surface charge of particles. In this research, 100~500 nm sized cationic cyanoguanidine-formaldehyde resin was synthesized to coagulate anionic dye wastewater, and the results showed that the less pH of aqueous cyanoguanidine-formaldehyde resin solution was, the higher Zeta potential of that was. In case of coagulating 0.4 g/L reactive dye by cyanoguanidine-formaldehyde resin at pH 3, 5, 7, 9, and 11, COD removal and the percent decolorization of synthetic dye wastewater at pH 3 are higher than those of other pH conditions. The COD removal and the percent decolorization of synthetic dye wastewater were 74% and 90% at 400 ppm, pH 3.

Key Words : Cyanoguanidine-formaldehyde Resin, Zeta Potential, Coagulation of Synthetic Reactive Dye

요 약 문

시아노구아니딘-포름알데히드 수지에 의한 음이온성 콜로이드 입자의 응집현상은 음이온성 입자의 표면전하와 디아미노메틸렌우레아(diaminomethylene urea: DU) 이온과의 전기적인 작용에 기인한다고 보고되어 있다. 본 논문에서는 음이온성 염료폐수를 응집처리하기 위하여 100~500 nm의 양이온성 시아노구아니딘-포름알데히드 수지를 합성하였고, 응집제 수용액의 pH가 낮을수록 응집제의 Zeta potential은 높게 측정되었다. 농도 0.4 g/L 반응성 염료폐수를 응집처리하였을 경우 pH가 3, 5, 7, 9, 11 중에서 pH가 3인 조건이 다른 pH조건보다 COD, 색도 제거율이 높게 나타났으며, pH 3인 조건에서 400 ppm 주입시 COD 74%, 색도 90% 정도 제거할 수 있었다.

주제어 : 시아노구아니딘-포름알데히드 수지, Zeta potential, 반응성 염료, 응집

1. 서 론

Cyanoguanidine과 formaldehyde의 합성체는 요소, 멜라민-포름알데히드 수지의 중간체로 쓰이거나 염료 등의 상업적인 응집제로 사용되기도 한다.¹⁾ 산분위기에서 시아노구아니딘과 포름알데히드의 반응에서는 먼저 시아노구아니딘이 디아미노메틸렌우레아(diaminomethylene urea: DU)로 변화되는데 그러기 위해서는 시아노구아니딘의 하이드로메틸레이션과 축합은 물론 DU와 포름알데히드의 하이드로메틸레이션과 축합을 동시에 동반하기 때문에 전체 반응은 매우 복잡한 과정을 거치게 된다.

시아노구아니딘-포름알데히드 수지에 의한 음이온 콜로이드 입자의 응집현상은 양이온의 DU와 표면전하의 중화에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다.¹⁾

콜로이드의 안정도에 관련된 중요한 인자 중의 하나는 표면전하이다.³⁾ 표면전하는 매체(폐수)와 콜로이드 입자의 화학적 구성요소에 따라 여러 가지 방법으로 생기게 되는데 콜로이드나 입자의 표면이 전기를 띄게 되면, 반대전기를 가진 이온들이 표면에 붙게 된다. 이 이온들은 열역학적 교란에 의한 힘보다 큰 정전기적인 힘과 van der Waals 힘에 의해 계속 붙어 있게 된다. 표면전하의 발달과정에 상관없이, 입자들이 서로 뭉쳐져 쉽게 가라앉기에 충분한 질량을 가진 큰 입자가 되려면 이 안정도보다 큰 힘이 있어야만 한다.²⁾

입자를 응집시키기 위해서는 입자의 전하를 줄이거나 또는 이 전하의 영향을 극복하기 위한 단계가 필요하다. 전하의 영향을 극복하기 위한 방법들 중에 한 가지는 전위결정이온을 첨가하여 콜로이드 표면을 채우거나 반응을 하여 표면전하를 줄이거나, 전해질을 첨가하여 분산층의 두께를 줄여서 Zeta potential을 줄이도록 하는 방법이 알려져 있다.³⁾ 주어진 전해질의 농도가 증가하면 Zeta potential이 감소하게 되고 따라서 반발력의 크기가 줄어들게 된다. 다시 말하면, 콜로이드가 콜롱의 전기적인 반발력에 의해 입자들끼리 응집을 방해하는 경우 입자들의 전하를 감소시켜주면 입자들의 응집을 발생시키게 된다.³⁾

본 논문에서는 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 입자 형상, Zeta potential을 관찰하였다. 또한 제조된 응집제를 염료 중에서 현재 국내에서 각종 생산량 및 수입량으로볼 때 가장 생산량과 수입량이 많은 반응성 염료를 대상으로 pH, 주입량이 응집에 미치는 영향에 관하여 알아보하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 사용한 시아노구아니딘-포름알데히드 수지

Fig. 1은 시아노구아니딘과 포름알데히드가 반응

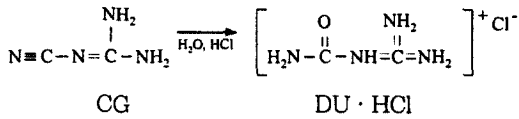


Fig. 1. Chemical formula of cyanoguanidine-formaldehyde resin.

하여 합성된 시아노구아니딘-포름알데히드 수지를 간단히 화학식으로 나타내었다. 본 실험에서는 시아노구아니딘 : 포름알데히드의 비율을 1 : 6(몰비)으로 완전히 녹인 후 서서히 염산을 소량 투입하여 제조하였다.¹⁾ 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 중 포름알데히드 비율이 높으면 분자량이 커져서 응집 효과가 높아진다고 알려져 있다.¹⁾ 응집실험을 하기 위해 제조한 시아노구아니딘-포름알데히드 수지를 물에 녹여 사용하였다.

2.2. 반응성 염료 제조 및 응집 실험

염색폐수 응집 공정을 위한 실험 조건은 다음과 같다. 대상 염색폐수는 Table 1에서와 같은 조성으로 제조되어 실험에 사용한 부피는 300 mL씩으로 하였다. 물은 황산 또는 NaOH 용액으로 pH 3, 5, 7, 9, 11로 조절하였으며, 그 뒤 폐수에 각각 300, 400, 500, 600 ppm에 해당하는 농도의 응집제를 주입하였다. 균일한 용액이 되게 하기 위해 5분 정도 교반한 뒤 30분 정도 정치시켰으며, 상등액을 취해 색도, COD 등을 측정하였다.

응집 공정은 다음과 같은 몇 가지 과정을 거쳐 수행하였다. 먼저, flocc을 형성시키는 응집제 양을 결정하기 위하여 대상폐수를 교반하면서 서서히 응집제를 주입하면서 flocc이 형성되는지를 육안으로 확인하였다. 최적의 pH를 결정하기 위하여 대상폐수의 pH를 각각 변화시킨 다음 결정된 응집제 양을 투입하여 COD, 색도 제거율 등을 측정하였다. 적당한

pH가 결정되면 그 pH 조건에서 응집제 양을 변화시키면서 COD, 색도 제거율, 슬러지 발생량 등을 측정하였다.

대상 원수의 COD는 290 ppm으로 나타났고, 대상 원수의 흡광도는 파장 400~700 nm 중에서 500 nm에서 흡광도가 가장 높게 나타났는데 응집전후의 색도 제거율은 파장 500 nm에서의 흡광도 차이로 계산하였다.

2.2.1. SEM

합성된 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 입자 형상을 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4200)을 이용하여 관찰하였다.

2.2.2. Zeta potential

합성된 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 입자의 표면전하는 Zetasizer 2c(Malvern)을 이용하여 측정하였으며, Smoluchowski 식으로 계산하였다.

2.2.3. COD

Standard Methods⁴⁾에 따라 측정하였다.

2.2.4. 색도

대상 폐수의 색도는 흡광도 차이를 이용하여 계산하였는데 photometer(Spectronic 21, Milton, Roy Co.)를 이용하였다. 400~700 nm의 파장 범위에서 10 nm 간격으로 측정하여 그 중 가장 흡광도가 높은 파장에서 흡광도 차이를 이용하여 색도 제거율을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 특성

Fig. 2는 백색 분말을 SEM으로 촬영한 사진이다. 응집제는 100~500 nm 정도 크기의 입자들로 구성 되어 있었으며, 형상은 구형에 가까운 정육면체 모양을 가지고 있었다.

Table 1. Synthetic dye wastewater composition

Component	gram in 1L water
reactive dye	0.4
sodium sulfate	5.3
sodium carbonate	0.8
sodium hydroxide	0.1

Fig. 2. SEM of cyanoguanidine-formaldehyde resin ($\times 30,000$).

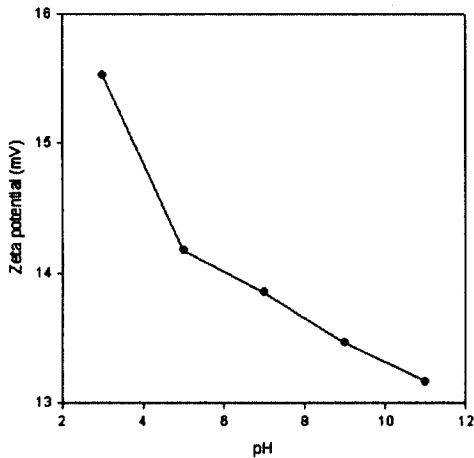


Fig. 3. pH of aqueous cyanoguanidine-formaldehyde resin solution vs. zeta potential.

Fig. 3은 pH의 변화에 따른 응집제 수용액의 Zeta potential의 변화를 나타내었는데 응집제 수용액의 pH가 감소할수록 Zeta potential 값은 증가함을 알 수 있다. pH 3~11에서는 등전점(isoelectric point)이 존재하지 않았고, Zeta potential 값이 전체적으로 양이온 값을 나타내었다.

3.2. 시아노구아니딘-포름알데히드 수지에 의한 반응성 염료 응집 특성

대상 원수에 응집제를 주입하면서 육안으로 floc이 생성되는 농도는 대략 300 ppm 정도 되었다. Fig. 4에서는 대상폐수의 pH를 3, 5, 7, 9, 11로 변

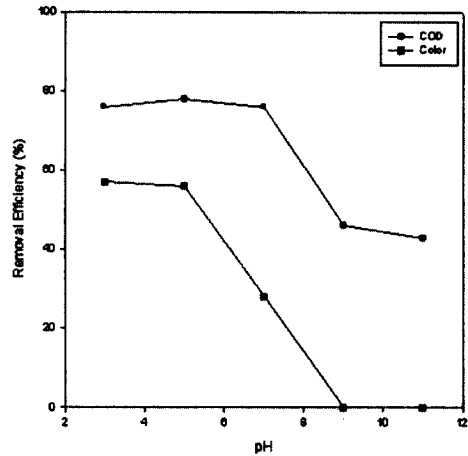


Fig. 4. pH change of synthetic dye wastewater vs. COD removal and percent decolorization(coagulant 300 ppm).

화시킨 후 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 응집제 300 ppm을 주입한 후 COD, 색도 제거율을 나타내었다. pH 3~11 사이의 조건에서는 pH가 3일 때 COD 제거율 78%, 색도 제거율 59%를 나타냈으며 pH 7일 때 COD 제거율 77%, 색도 제거율 28% 정도를 나타내었다. pH 9 이상에서는 COD 제거율이 50% 이하로 떨어졌으며, 색도 제거는 거의 이루어지지 못했다. 이는 Fig. 3에서 보여주듯이 pH가 낮을수록 응집제의 Zeta potential이 증가하여 대상 폐수 입자의 전하를 줄여주어서 입자들간의 반발력의 크기가 줄어든 것으로 사료된다.

그러나, 실제 염색폐수를 본 수지 응집제로 처리하였을 경우에는 폐수마다 응집에 적정 pH가 있는 것으로 판단되며, 이는 폐수내의 여러 이온들의 존재하기 때문으로 사료된다.

Fig. 5에는 대상폐수의 pH가 3일 때 응집제 농도를 300, 400, 500, 600 ppm으로 하였을 때의 COD, 색도 제거율을 나타내었다. 응집제를 300 ppm 주입하였을 경우 COD 제거율은 76%이지만 색도 제거율은 57%에 불과하였으며, 슬러지 발생량은 17%(V/V)로 나타났다. 400 ppm을 주입하였을 경우 COD 제거율은 74%로 약간 감소하지만 색도 제거율은 90%로 증가하였으며, 슬러지 발생량은 21% (V/V)로 나타났다. 400~600 ppm 주입한 경우 색도 제거율은 90~93%로 약간 증가하나 COD 제거율은 77~67%로 감소하였다. 슬러지 발생량은

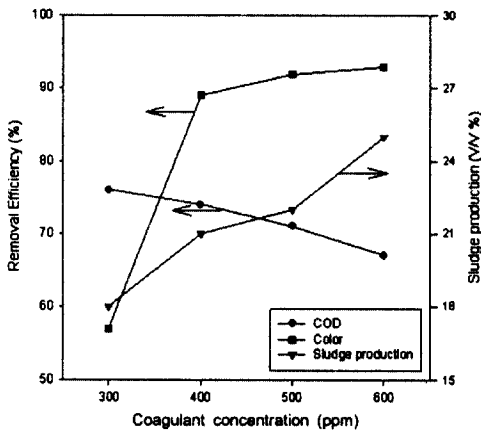


Fig. 5. Coagulant concentration vs. COD removal, percent decolorization and sludge production(pH 3).

300~600 ppm 주입하였을 경우 17~25%(V/V) 발생하였는데 COD 제거율 증가, 색도 제거율 증가, 슬러지 발생량 등을 고려할 경우 대상 원수의 경우에는 400 ppm 정도가 적당한 것으로 사료된다.

300 ppm 이상 응집제 양이 증가하면 COD 제거율이 약간씩 감소하는 것은 응집제가 대상폐수입자와 완전히 반응하여 슬러지로 침전되지 않고 상등수에 잔류되어 있는 것으로 사료된다. 참고로 대상 합성 폐수에 FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 응집제 500 ppm을 사용하였을 경우 pH 변화에 큰 관계없이 색도 제거율이 10%에도 미치지 못하였고 슬러지 발생량도 월등히 많았다.

기존에 흔히 사용되던 응집제, FeSO_4 (pH 9), FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH 6~9), $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (pH 6)에 비해 효과는 뛰어나지만 비용 관계를 고려하여 기존의 응집제와 적절히 혼합하여 사용한다면 보다 경제성 있는 염색 폐수 처리 공정이 되리라 사료된다.

4. 결 론

시아노구아니딘-포름알데히드 수지에 의한 반응

성 염료 응집 특성 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 시아노구아니딘 : 포름알데히드의 비율을 1 : 6으로 제조하여 100~500 nm 크기의 양이온을 띤 시아노구아니딘-포름알데히드 수지를 합성하였다.
- 2) 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 응집제의 Zeta potential은 pH가 낮을수록 높게 나타났다으며, 이 응집제로 반응성 염료를 처리하였을 경우 pH가 낮을수록 COD와 색도 제거율이 높게 나타났다.
- 3) 시아노구아니딘-포름알데히드 수지 응집제로 반응성 염료를 처리하였을 경우 pH 3에서 400 ppm을 주입하면 COD 74%, 색도 90% 정도 제거될 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Shiba, R., Takahashi, M., Ebisuno, T., Shindou, Y., and Takimoto, M., "Reaction of Cyanoguanidine with Formaldehyde. V. Properties of Cyanoguanidine-Formaldehyde Resin as a Coagulating Agent of Anionic Colloidal Particles," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3438~3441(1991).
2. George, T. and Franklin, L. B., *Waste-water Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, McGraw-Hill, 3rd Ed., p. 265 (1991).
3. Eilbeck, W. J. and Mattock, G., *Chemical Process in Waste Water Treatment*, John Wiley & Sons, pp. 237~244(1987).
4. APHA, AWWA and WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th Ed., Washington, DC. (1992).