

친환경적 금속이온봉쇄제 개발

신유식, 송병갑, 전상민, 송선훈, 윤석한, 이용준*

한국염색기술연구소, *대영화학(주)

1. 서 론

환경오염 특히 중금속에 의한 수자원의 오염이 날로 심각해지고 있는 현재 물에 용해되어 있는 금속이온의 제거와 분리를 위한 선택성이 있는 봉쇄제의 개발은 환경오염의 개선, 에너지 절약, 자원의 재활용 등의 문제를 해결하는데 매우 중요한 이슈로 등장하게 되었다⁽¹⁻³⁾.

현재 세계적으로 환경오염에 의한 피해가 날로 심각해지고 있는 가운데 산업폐수 문제와 생분해성에 대한 문제를 해결할 수 있는 생분해성을 갖는 이온교환 수지나 킬레이트 수지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

특히, 최근 EU 등 선진국에서는 수입품에 대해 생산 공정 및 완제품의 환경성 평가가 강화되고 있고, 국내에서도 점진적으로 환경 문제가 심각하게 대두되고 있어서, 섬유산업용으로 사용가능하면서 가정용세제 builder, 산업용 정수제로도 응용 가능한 뛰어난 생분해성 및 우수한 성능을 가진 다기능성 금속이온봉쇄제의 개발이 시급한 실정이다.

이온교환 수지는 고분자와 금속 이온과의 이온 결합에 의하여 금속을 흡착 포집하는 양이온 교환 수지와 할로겐 이온 등의 음이온들을 흡착 포집하는 음이온교환수지가 있다. 이온교환 수지는 고분자 관능기의 이온과 산업폐수 또는 다른 용액 내의 이온이 서로 교환되며 이온 결합을 이루는 것으로 결합속도가 매우 빠른 반면에 결합력이 다소 약하며, 특정 이온에 대한 선택성이 없는 것이 단점으로 여겨지고 있다. 이러한 특성을 가지고 있는 이온교환 수지는 주로 산업 폐수 중의 중금속 이온들을 처리하는데 이용되며 또한 천연수나 증류수에 존재하는 금속이온이나 광물질 등을 흡착하여 탈이온수 등을 제조하는데 이용되고 있다. 또한 킬레이트 고분자는 분자 내에 비공유 전자쌍을 함유하고 있는 리간드가 존재하여 금속이온과 배위결합을 이루며 금속 이온들을 흡착하는 성질을 가지고 있다. 킬레이트 고분자는 이온교환 수지에 비하여 금속 이온들을 흡착하는 속도가 느린 반면에 이온교환 수지보다 금속이온들과의 결합력이 더 강하며, 리간드의 종류에 따라 특정 금속 이온을 더 잘 흡착 포집하는 선택성을 가지는 장점이 있다.

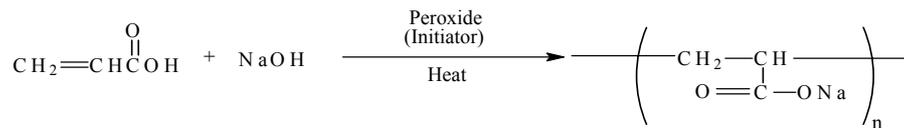
본 연구는 기존의 환경 규제 물질인 EDTA계나 polyphosphate계의 금속이온 봉쇄제를 대체할 수 있고, 질소나 인이 전혀 함유되지 않는 금속이온 봉쇄제(polyacrylate계 및 천연계 물질인 sugar-base의 glucose계의 공중합물)를 합성하고 물성 및 성능시험을 통해 최적의 분자모델을 확정하고, 이 제품을 외산 제품과 비교하여 환경성(생분해도, BOD, COD, total nitrate, total phosphate)을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시제품의 합성

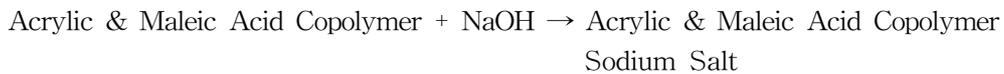
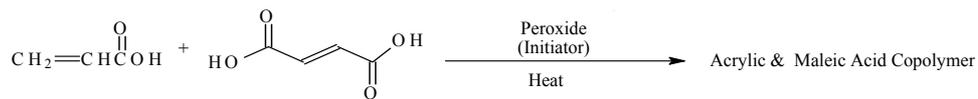
시제품 A의 합성

시제품 A(Sodium Polyacrylate)는 잘 알려진 일반적인 방법에 의하여 Acrylic Acid를 기초로 하여 과산화물을 개시제로 사용한 라디칼 중합 반응에 의하여 합성하였고 이들의 평균 분자량은 2,000 ~4,000 정도로 반응시켰다.



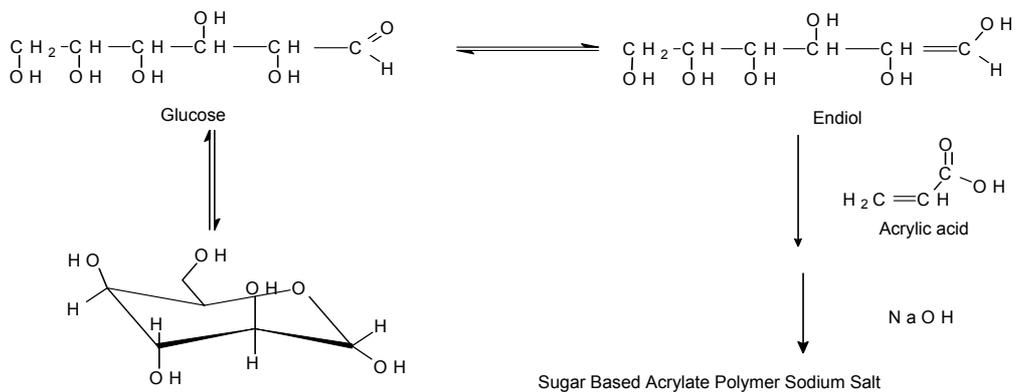
시제품 B의 합성

시제품 B(Acrylic & Maleic Acid Copolymer Sodium Salt)는 Polyacrylate의 공중합물로 제일 많이 사용되는 Maleic Acid를 Acrylic Acid와 라디칼 공중합 반응에 의하여 합성하고 NaOH로 중화하였다.



시제품 C의 합성

시제품 C(Acrylic acid Glucose Copolymer Sodium Salt)는 Acrylic Acid의 Sugar based 공중합물의 합성은 아래와 같은 합성루트로 진행하였고 여러 가지 다양한 방법으로 반응조건을 찾은 결과 다음 도식에 그려진 방법이 제일 좋았다.



2.2 실험 분석

개발된 시제품의 성분 분석을 위해서 AA(Atomic Analysis)를 이용하여 성분 분석을 하였다. 시제품내의 인 함량을 측정하는데 AAS(Atomic Absorption Spectrophotometer)사용하였다. 생분해도 분석 : BOD, COD는 KS M 시험법으로 영양분을 공급하면서 5일 동안 시험하였다. 금속이온 봉쇄력 : 금속이온의 정량 분석은 Metrohm사의 Autotitroprocessor를 이용하여 complexometric Titration에 의하여 Metrohm Application Bulletin No. 101/2e에 제시된 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시제품 A, B, C에서의 N, P의 함량 분석

<표 1-1> 시제품의 N, C, H, S, O 함량 분석표

시제품	Nitrogen (N)	Carbon (C)	Hydrogen (H)	Sulphur (S)	Oxygen (O)
A	0	31.13577	3.79049	0	36.02644
B	0	28.26768	3.209823	0	44.20996
C	0	33.0666	6.003993	0	46.84174

※ 개발된 시제품 A, B, C 모두에서 질소에 대한 성분이 검출되지 않았다.

<표 1-2> 시제품의 인 함량 분석표

시제품	회석배수	측정된 Abs.	표준편차 (1%까지 허용)	계산된농도 (ppm)
A	100	0.000	0.1430%	0
B	100	0.000	0.1254%	0
C	100	0.000	0.3256%	0

상기의 원소 분석과 AAS분석에 의해 N원소와 P원소가 없다는 것을 알 수가 있었다. 즉, 수질오염을 일으키는 유기인과 합질소기가 없다는 뜻으로 본 연구에 부합하는 환경 친화적 금속이온봉쇄제를 합성하였다.

3.2. 금속이온 봉쇄력

<표 2-11> Ca²⁺, Mg²⁺, 수도수의 금속이온농도

시료번호	Ca ²⁺ 64ppm 표준액			Mg ²⁺ 48ppm 표준액			수도수 56ppm		
	0.5g/L	1g/L	2g/L	0.5g/L	1g/L	2g/L	0.5g/L	1g/L	2g/L
1	28.88	49.91	64	14.37	29.17	48 ↑	56 ↑	56 ↑	56 ↑
2	22.26	44.25	64	16.43	33.16	48 ↑	14.83	15.53	17.51
3	4.66	11.57	22.24	9.00	16.3	28.52	47.58	56 ↑	56 ↑
4	34.3	64 ↑	64 ↑	21.6	48 ↑	48 ↑	56 ↑	56 ↑	56 ↑
5	0	0	0	0	0	0	0	0.02	0.45
6	8.2	18.4	36.27	5.66	11.33	23.68	23.53	47.51	56 ↑
7	0.02	0.94	1.04	0.32	0.36	0.42	55.62	55.66	55.75
8	15.65	31.96	64 ↑	9.49	20.03	39.91	42.48	56 ↑	56 ↑
9	19.45	38.07	64 ↑	11.09	23.08	48 ↑	56 ↑	56 ↑	56 ↑
10	11.81	24.68	50.96	0	0	0	3.5	5.73	5.98
11	1.05	1.53	1.61	0	0.56	0.76	16.13	31.28	45.41
12	35.74	64 ↑	64 ↑	15.25	30.36	48 ↑	56 ↑	56 ↑	56 ↑
13	4.9	21.55	44.18	4.91	7.89	12.96	8.28	11.49	13.86
14	6.21	6.21	6.21	0	0	0	0.75	0.99	1.29
15	14.64	22.76	23.42	17.48	32.41	48 ↑	38.1	56 ↑	56 ↑

⇒ 기존품 중에서 No.4 (NTA)가 가장 우수한 금속이온농도를 나타냈으며, 외산품 중에서 No.12가 시제품 중에서는 No.15(시제품 C)가 금속이온농도가 우수함.

3.3 환경성 평가시험

<표 1-3> 환경성 평가표

	제품번호	0day	1day	3day	5day	비 고
폭기조의 pH	11 (외국 C사품 1)	8.11	8.22	8.26	8.14	
	12 (외국 C사품 2)	8.29	8.36	8.36	8.69	
	15 (시제품 C)	7.68	8.18	8.35	8.48	
TOC	11 (외국 C사품 1)	110.5	80.25	66.97	51.88	
	12 (외국 C사품 2)	223.9	55.3	32.3	17.3	
	15 (시제품 C)	150.6	72.6	62.4	50.55	
COD _{Mn}	11 (외국 C사품 1)	159	127.7	110.3	110	
	12 (외국 C사품 2)	285	90.6	65.6	63	
	15 (시제품 C)	312	98.7	72.2	60.5	
COD _{Cr}	11 (외국 C사품 1)	400	266.7	265	260	
	12 (외국 C사품 2)	640	184	130	130	
	15 (시제품 C)	630	220	150	125	
BOD ₅ (생분해성)	11 (외국 C사품 1)	189	149	53	15	
	12 (외국 C사품 2)	296	40	22	11	
	15 (시제품 C)	300	64	16	8	
생분해율 (%)	11 (외국 C사품 1)	0	73.33	85.33	88.00	
	12 (외국 C사품 2)	0	86.49	94.59	96.3	
	15 (시제품 C)	0	85.67	95.98	97.3	

참고 문헌

1. S. H. Choi and Y. C. Nho, "Adsorption of UO_2^{+2} by Polyethylene Adsorbents with Amidoxime, Carboxyl. and Amidoxime/carboxyl Group", *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, pp.187-193(2000).
2. T. Nabeshima, T. Aoki, and Y. Yano, "Highly Selective Transport of Ag^+ by a Macrobicyclic Host Containing a Bipyridine Moiety". *Tetrahedron Lett.*, **38**, pp8323-8326(1977).
3. A. Denizli, R. Say, and Y. Arica, "Removal of Heavy Metal Ions from Aquatic Solutions by Membrane Chromatography", *Sep Purif. Technol.*, **21**, pp181-190(2000).