

Sulfonated Polyethylene Terephthalate의 중금속 흡착능

강영구[†] · 김동현^{*}

호서대학교 안전시스템공학과 · 호서대학교 벤처전문대학원
(2003. 8. 11. 접수 / 2003. 11. 24. 채택)

Heavy Metal Absorption Properties of Sulfonated Polyethylene Terephthalate

Young-Goo Kang[†] · Dong-Hyun Kim^{*}

Department of Safety System Engineering, Hoseo University
^{*}Graduate School of Venture, Hoseo University
(Received August 11, 2003 / Accepted November 24, 2003)

Abstract : The purpose of this study is heavy metal absorption of recycled PET(poly ethylene terephthalate) NWF(non woven fabric). The results of test are summarized as follows;

Heavy metal absorption rates in Ni ions were higher than Zn and Cu ions, whereas heavy metal absorption rates by sulfonation times were not different. The heavy metal absorption rates by absorption times have a higher tendency from 60min to 120min.

There were significant negative correlations among the amount used CSA(Chloro Sulfuric Acid) and the amount of absorption Zn($r = -0.33784$, $p < 0.05$), Cu($r = -0.61177$, $p < 0.01$) ions, whereas correlations between heavy metal absorption rates and sulfonation times were not significant.

There were significant positive correlations among the amount of absorption Zn ions and the amount of absorption Ni($r = 0.96475$, $p < 0.01$), Cu($r = 0.51614$, $p < 0.01$) ions, likewise the positive correlations between the amount of absorption Ni ions and the amount of absorption Cu($r = 0.54766$) ions were significant($p < 0.01$).

Key Words : sulfonation, recycled PET(Poly Ethylene Terephthalate), ion exchange capacity, heavy metal absorption

1. 서 론

안전보건상 중금속 중독, 중금속 성분 혼입에 따른 식음료 제품 오염, 염색 공정에서 불균일 색상 변화를 발생하는 공정용수에 용존되어 있는 중금속 이온성분에 의한 제조 공정상 제품의 품질저하, 중금속 함유 용액의 spill에 따른 중금속에 의한 환경 오염, 작업자에 대한 손, 팔 얼굴 등의 피부 및 의복에 대한 중금속 오염 등 ion, fume, dust 등으로 존재하는 중금속에 대한 작업안전 및 환경 오염이 사회의 중요한 문제로 대두되고 있다.

이러한 중금속은 산업의 다양화에 따라 산업활동에서 발생하는 공정용수, 폐수 중에 다량의 유해 중

금속을 함유하고 있으며 적절한 처리없이 방출될 경우 유해물로서 음식이나 물, 토양, 공기 등의 환경오염물질로 작용하고 있다¹⁾. 일반 하수슬러지 중에도 건조량으로 0.5~2.0%의 중금속이 함유되어 있으며 폐수 방출에 따라 유입된 해수중에서도 여러종류의 중금속이 상당량 용해되어 있는 것으로 알려져 있다²⁾.

이와 같은 중금속들은 직접 혹은 간접적으로 인체에 피해를 줄뿐만 아니라 수중생물의 오염물질분해를 저해시킴으로써 수질의 자정작용을 감소시키는 등 생태계에 큰 영향을 미치므로 이들 중금속 독성오염물질의 효과적인 처리를 위한 기술개발이 절실히 요구되고 있다.

지금까지 공정용수, 폐수 등에 포함되어 있는 중금속 성분의 제거는 다양한 방법으로 처리, 제거되고 있으며, 그 처리방법으로는 흡착분리, 활성탄, 제

[†]To whom correspondence should be addressed.
ygkang@office.hoseo.ac.kr

올라이트 등의 무기 흡착제에 의한 분리^{3,4)}, 전기분해 반응에 의한 분리⁵⁾, 중금속 성분과의 착물형성 반응에 의한 분리⁶⁾, 각종 이온교환수지에 의한 분리⁷⁾ 등의 여러 가지 방법이 있다.

단일 물질로 폐수에 함유된 중금속 성분중 Zn, Cu, Ni의 제거방법에 대한 연구는 natural clay 성분인 hydromica, montmorillonite와 chlorite를 이용하여 3종의 중금속 제거 효율에 대하여 진행되었으며⁸⁾, 2- 또는 4-vinyl pyridine과 acrylic acid를 binary monomer로 LDPE substrate에 graft시켜 chelating exchange membrane를 제조하여 중금속의 흡착 제거 효율의 연구가 이루어지고 있다⁹⁾.

또한 직물형의 Cation-exchanger textile에 의한 중금속 제거에 대한 연구로 carboxylate, sulfonate, phosphate가 작용하는 제품화된 섬유를 사용하여 중금속중 Cu, Cd의 흡착성에 대하여 연구되어져 왔다¹⁰⁾.

그러나 현재 사용되고 있는 이온교환수지 방식은 membrane¹¹⁾, beads¹²⁾ 형태로 대부분 사용되고 있으며 원료물질인 이온교환수지 또한 고가로서 그 사용용도가 제한되어 있으며 natural clay는 clay의 particle size, surface treatment 등의 조건에 따라 흡착효율성의 변화가 심하고 또한 제품화된 직물을 사용할 경우 대량의 폐수처리에 사용되는 exchanger textile의 제조비용증가 등에 대한 단점이 있다.

최근 국내에서도 Flyash, 폐각류, 폐셀룰로오스 함유물질 등의 값싼 폐자원을 이용한 중금속 흡착 또는 이온교환매질로 사용하는 환경오염 방지 및 유해중금속 제거 등의 안전조건상에 대한 연구가 동시에 진행되고 있으며^{13,14)}, 이러한 폐자원에 대한 재활용 및 중금속에 대한 위험성 연구의 일환으로 PET recycle을 통한 유기복합성형체 제조 및 중금속을 제거할 수 있는 4급 암모늄염이 도입된 이온교환수지 합성 연구에 대해서도 본 연구진에 의해 수행된바 있다^{15,16)}.

이에 본 연구에서는 의약품, 정밀화학제품, 반도체 제조공정에 사용되는 공정용수 및 각종 폐수에 함유되어 있는 중금속성분을 제거하기 위해 섬유, 음료수병, 각종용기 폐기물인 PET 소재를 부직포로 재활용하여 중금속 흡착제거용 소재를 제조하여 Zn, Cu, Ni의 환경오염 및 인체유해성 중금속 물질의 흡착특성과 제거 효율에 대해 연구하였다.

이러한 재활용 PET는 섬유원료, 필라멘트, 부직포 등에 제한적으로 활용되고 있으며¹⁷⁾ 폐 PET를 이용한 폐수에 포함된 중금속 성분의 제거 방법에

대하여서는 연구가 전무한 상태이다. 섬유상 중금속 흡착 특성은 그 비표면적이 다른 물질에 비하여 크기 때문에 효율이 큰 흡착성능을 나타내는 것으로 알려져 있으며 본 연구는 폐기물로 다량 발생하는 폐자원의 재활용과 동시에 환경오염물질인 중금속을 제거하기 위해 폐 PET 섬유를 이용한 중금속 흡착으로 환경오염의 감소 등 synergy 효과를 나타낼 수 있다.

2. 실험방법

2.1. 분석기기

본 실험에서 중금속을 정량하기 위해 사용한 분석기기는 ICP(Inductively Coupled Plasma, SPS-7000, SEIKO)로 forward power 1.0kw, plasma gas 16 l/min, auxiliary gas 1 l/min, carrier gas 0.7 l/min의 유속으로 분석 측정하였다. FT-IR(Bio-Rad) 분석은 KBr disk법에 의해 400~4000cm⁻¹ 범위에서 분석을 수행하였다. 또한 EDAX(S-4500 Scanning Electron Microscope, Hitachi)를 사용하여 164eV resolution으로 0~20keV의 범위에서 full scale 32cps로 point EDAX를 실시함으로써 PET의 sulfonation 여부를 분석하였다.

2.2. 실험방법

1) PET의 solvent로 1,2-Dichloroethane(DCE)을 슬론화제로 Chloro Sulfuric Acid(CSA)를 사용하였다. 시약은 1급시약을 사용하였으며 금속이온 표준용액은 1000ppm 표준용액을 희석하여 사용하였다.

2) 본 실험에 사용되는 PET는 70℃온도의 건조기에 48시간 건조되었으며 무게는 0.3g씩 균등 분배하여 실험하였다. 용제는 DCE를 각각의 비이커에 19g으로 고정시키고 CSA와 시간을 변수로 두었으며, 실험조건은 Table 1과 같다.

DCE에 CSA를 혼합한 용액에 0.3g씩 측정된 PET를 넣는다. 정해진 시간동안 넣어둔 PET를 미반응의 산을 제거하기 위해 1차로 DCE으로 세척하고 2차로 Deionized Water(DW)로 세척한다. 위와 같이 세척된 PET를 다시 70℃에 48시간 건조시킨다.

3) 슬론화된 PET를 15ml Conical tube에 각각 넣고, Cu와 Ni을 1%의 질산이 함유된 증류수에 100ppm씩 희석시켜서 준비한다.

준비된 중금속 용액을 PET가 들어있는 각각의 Conical tube에 8ml씩 넣는다. 정확한 PET의 흡착량을 알아보기 위하여 30분동안 상온에서 방치한다.

Table 1. The condition of experiments

CSA	DCE	PET	Time
0.2g	19.0g	0.3g	1min
0.2g	19.0g	0.3g	5min
0.2g	19.0g	0.3g	10min
0.3g	19.0g	0.3g	1min
0.3g	19.0g	0.3g	5min
0.3g	19.0g	0.3g	10min
0.4g	19.0g	0.3g	1min
0.4g	19.0g	0.3g	5min
0.4g	19.0g	0.3g	10min

30분 후 각각의 Conical tube에서 2ml씩 채취하여 다시 비어있는 Conical tube에 넣는다. ICP로 중금속의 흡착정도를 정량화하여 데이터화한다.

2.3. 분석방법

각 중금속 측정항목과 분석 자료의 통계적 검정은 SPSS/PC+와 SAS를 이용하였고, 유의성 검정을 위해 t - test, 분산 분석(ANOVA) 및 correlation을 실시하였다¹⁸⁾.

3. 결과 및 고찰

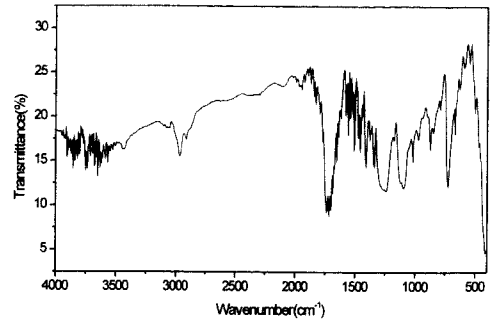
3.1. PET Fabric의 Sulfonation

금속이온의 흡착량의 기본이 되는 PET의 sulfonation 특성은 Fig. 1과 같이 EDAX(Energy Dispersive X-ray Spectrometer)분석을 통하여 0.5, 2.15keV에서 sulfur group의 peak가 측정되어 PET 부직포의 국소 부위에 sulfur group이 도입되어 화학적 결합을 이루고 있으며 PET 부직포의 sulfonation이 적절히 이루어진 것으로 나타났다.

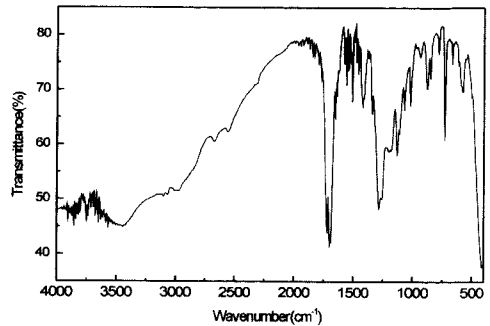
특히 Fig. 2에서와 같이 sulfonation 전후의 FT-IR 분석에서는 1246~1030cm⁻¹ 범위에서 고유의 sulfo-



Fig. 1. EDAX spectrum of the sulfonated PET specimen



(a) PET NWF



(b) Sulfonated PET NWF

Fig. 2. FT-IR spectra of the PET vs. sulfonated PET NWFs

nate group peak가 나타나는 이론과¹⁹⁾ 비교하여 S-O stretching vibration에 의한 미약하지만 새로운 peak가 1069cm⁻¹에서 형성됨으로써 PET의 sulfonation이 이루어진 것으로 나타났다.

새로 나타난 peak는 페PET 부직포 표면의 sulfonation 반응이 크기 때문에 sulfonate기가 형성되었으나 내부 PET chain까지의 sulfonation 반응이 작게 발생되어 peak가 미약하게 발생되는 것이다.

3.2. CSA 사용량 변화에 따른 금속이온의 흡착 효과

CSA 사용량 변화에 따른 금속이온의 흡착량은 Fig. 3과 같다. 금속이온의 흡착능은 Ni 이온이 가장 높은 흡착율을 보였으며, 다음은 Zn 이온이었고 Cu 이온이 가장 낮은 흡착율을 나타내었다. CSA가 0.2g과 0.3g에서 대체적으로 높은 흡착능을 보였으며, 0.4g에서는 낮은 값을 보였다. 따라서 CSA의 사용은 0.2g에서 0.3g정도 사용하는 것이 효율적인 PET sulfonation 사용량으로 추정되었으며, CSA의 사용량과 PET sulfonation과의 관계는 추후 좀더 연구되어야 할 것으로 사료된다.

Table 2. Correlations among the amount of absorption[Zn, Cu, Ni mM/PET g] with sulfonated time, absorption time and amount used CSA

	The amount used CSA[g]	Sulfonated time[min]	Absorption time[min]	The amount of absorption [Zn mM/PET g]	The amount of absorption [Ni mM/PET g]
The amount of absorption [Zn mM/PET g]	-0.33784*	0.02695	-0.11587	-	-
The amount of absorption [Ni mM/PET g]	-0.30912	-0.02149	-0.12115	0.96475**	-
The amount of absorption [Cu mM/PET g]	-0.61177**	0.05486	-0.22087	0.51614**	0.54766**

* p < 0.05, ** p < 0.01

3.3. 술폰화 시간 변화에 따른 금속이온의 흡착 효과

술폰화 시간 변화에 따른 금속이온의 흡착량은 Fig. 4와 같다. 금속이온의 흡착능은 Ni 이온이 가장 높은 흡착율을 보였으며, 다음으로는 Zn 이온이었고 Cu 이온에서 가장 적은 흡착율을 보였다.

전 금속이온에서 술폰화 시간에 따른 중금속 흡착율의 변화는 거의 나타나지 않았다. 따라서 술폰화는 짧은 시간에 일어나는 반응으로 사료되며, 1min 정도의 반응시간을 두고 공정을 설계하는 것이 바람직하다.

3.4. 흡착 시간 변화에 따른 금속이온의 흡착 효과

흡착 시간 변화에 따른 금속이온의 흡착량은 Fig. 5와 같다. 금속이온의 흡착능은 Ni 이온이 가장 높은 흡착율을 보였으며, 다음으로는 Zn 이온이었고 Cu 이온에서 가장 적은 흡착율을 보였다.

CSA가 0.2g과 0.3g에서 대체적으로 높은 흡착능을 보였으며, 0.4g에서는 낮은 값을 보였다. Ni 이온과 Zn 이온은 120min에서 가장 높은 흡착율을 보였으며 그 다음으로는 60min 순이었으며, Cu 이온은 60min에서 가장 높은 흡착율을 보였다.

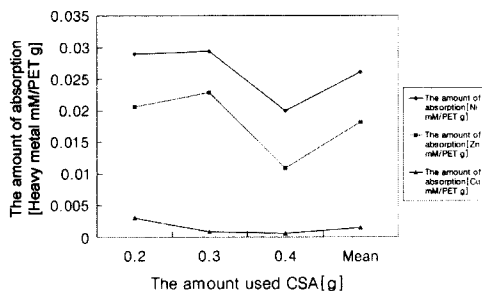


Fig. 3. The amount of absorption[Ni, Zn, Cu mM/PETg] by CSA

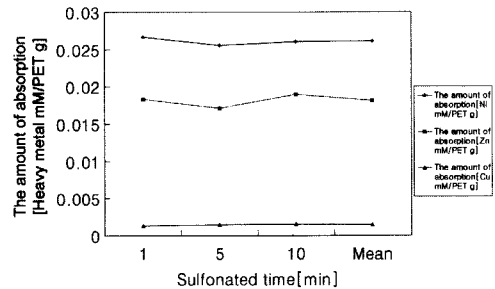


Fig. 4. The amount of absorption[Ni, Zn, Cu mM/PETg] by sulfonated time

따라서 흡착시간은 60min에서 120min 사이가 높은 효율을 나타내는 시간이다.

3.5. CSA 사용량, 술폰화시간 및 흡착시간 과 금속이온 흡착량 간의 상관관계

CSA 사용량, 술폰화시간 및 흡착시간과 금속이온 흡착량 간의 상관관계는 Table 2와 같다. CSA 사용량과 Zn 이온과 Cu 이온의 흡착량은 $r = -0.33784$, $r = -0.61177$ 로 음의 상관관계를 보였으며 통계적으로도 유의수준($p < 0.05$, $p < 0.01$)의 값을 나타내었다. 그 밖의 술폰화시간, 흡착시간과 금속이온 흡착량과는 상관성이 없었다. Zn 이온 흡착량과 Ni 이온, Cu 이온 흡착량과는 $r = 0.96475$, $r = 0.51614$ 로 양의 상관관계를 보였으며, 통계적으로도 유의수준($p < 0.01$)의 값을 나타내었다.

Ni 이온 흡착량과 Cu 이온 흡착량과는 $r = 0.54766$ 로 양의 상관관계를 보였으며, 통계적으로도 유의수준($p < 0.01$) 값을 나타내었다. 따라서 CSA 사용량은 금속이온의 흡착에 음의 상관관계를 보이므로 CSA의 사용량은 적게 사용하는 것이 바람직 할 것으로 사료되나, Fig. 4의 결과로는 0.2g과 0.3g의 차이가 미약하여 0.2g 정도 사용하는 것이 바람직 할 것으로 사료된다.

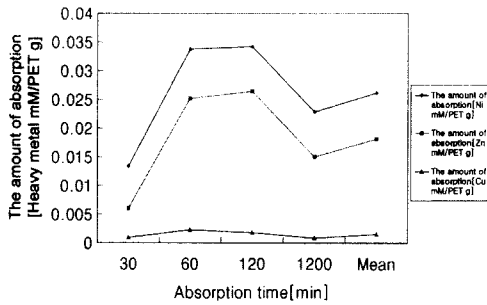


Fig. 5. The amount of absorption[Ni, Zn, Cu mM/PETg] by absorption time

또한 각 금속이온들 간에 높은 양의 상관관계를 보이는 것은 술폰화 정도에 따라 같은 이온 흡착효과를 보이기 때문에 각 금속이온들 간에 높은 양의 상관관계를 보이는 것으로 사료된다.

4. 결론

폐기물인 PET NWF 소재를 이용하여 중금속 흡착제거용 소재를 제조하여 Zn, Cu, Ni의 환경오염 및 인체유해성 중금속 물질의 흡착특성과 제거 효율에 대해 연구실험을 수행한 결과는 다음과 같다.

1) EDAX spectrum 측정결과 Sulfur 성분이 검출되었으며 FT-IR에 측정결과 1069cm⁻¹에서 S-O의 새로운 stretching vibration peak가 형성됨으로써 PET NWF의 sulfonation 반응이 잘 이루어진 것으로 나타났다.

2) 금속이온의 흡착능은 Ni 이온이 가장 높은 흡착율을 보였으며, 다음으로는 Zn 이온이었고 Cu 이온에서 가장 적은 흡착율을 보였다.

3) 전 금속이온에서 술폰화 시간에 따른 중금속 흡착율의 변화는 거의 나타나지 않았다.

4) 흡착 시간 변화에 따른 금속이온의 흡착량은 60min과 120min 사이에서 높은 효율의 흡착율을 보였다.

5) CSA 사용량과 Zn 이온과 Cu 이온의 흡착량은 음의 상관관계, Zn 이온 흡착량과 Ni 이온, Cu 이온 흡착량과는 양의 상관관계, Ni 이온 흡착량과 Cu 이온 흡착량과는 양의 상관관계를 보였으며, 통계적으로도 유의하였다.

6) PET 부직포의 술폰화시간, 흡착시간과 금속이온 흡착량과는 상관성이 없었다.

참고문헌

- 1) A. H. M. Veeken, H. V. M. Hamelers, "Removal of heavy metals from sewage sludge by extraction with organic acids", *Water Science and Technology*, Vol. 40, pp. 129~136, 1999.
- 2) D. K. Jain, R. D. Tyagi, "Leaching of heavy metals from anaerobic sewage sludge by sulfur-oxidizing bacteria", *Enzyme and Microbial Technology*, Vol. 14, pp. 376~381, 1992.
- 3) K. Kadirvelu, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, "Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions", *Bio-resource Technology*, Vol. 87, pp. 129~132, 2003.
- 4) S. Babel, T. A. Kurniawan, "Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 97, pp. 219~243, 2003.
- 5) M. A. Karim, L. I. Khan, "Removal of heavy metals from sandy soil using CEHIXM process", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 81, pp. 83~102, 2001.
- 6) M. M. Matlock, K. R. Henke, D. A. Atwood, "Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs", *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 92, pp. 129~142, 2002.
- 7) P. Brown, I. A. Jefcoat, D. Parrish, S. Gill, E. Graham, "Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution", *Advances in Environmental Research*, Vol. 4, pp. 19~29, 2000.
- 8) T. Vengris, R. Binkienė, A. Sveikauskaitė, "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent", *Applied Clay Science*, Vol. 18, pp. 183~190, 2001.
- 9) E. A. Hegazy, H. A. A. El-Rehim, H. A. Shawky, "Investigations and characterization of radiation grafted copolymers for possible practical use in waste water treatment", *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 57, pp. 85~95, 2000.
- 10) S. Lacour, J. C. Bollinger, B. Serpaud, P. Chantron, R. Arcos, "Removal of heavy metals in industrial

- waste waters by ion-exchanger grafted textiles”, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 428, pp. 121~132, 2001.
- 11) V. Flores, C. Cabassud, “Cu²⁺ removal by ion-exchange in a membrane reactor: Comparison with a packed-bed reactor”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 162, pp. 257~267, 1999.
 - 12) A. Laguecir, Y. Frere, L. Danicher, J. M. Loureiro, B. Ernst, M. Burgard, “Polyacrylic gel beads reinforced by a polyamide membrane: application to copper removal in aqueous media”, *Desalination*, Vol. 146, Issues 1-3, pp. 311~317, 2002.
 - 13) 진영길, 최석철, “하이드록실 아민으로 처리한 아크릴 섬유 중금속 흡착특성(II)”, *한국의류학회지*, 제13권, 2호, pp. 128~136, 1986.
 - 14) 유수용, 이훈용, 정원진, 문명진, 이민규, “폐종이컵을 이용한 이온교환체 제조와 중금속제거 특성”, *한국환경과학회지*, 제11권, 9호, pp. 993~999, 2002.
 - 15) 강영구, 송종혁, “상용화제에 따른 페PE/PET Blends의 강도개선효과”, *한국산업안전학회 춘계학술발표회 논문집*, pp. 412~417, 2003.
 - 16) 강영구, 김기수, “제4급 암모늄염을 도입한 음이온교환수지의 합성에 관한 연구”, *BK21연구보고서*, pp. 1~15, 2000.
 - 17) J. Scheirs, “Polymer Recycling”, John Willy & Son, Chichester, pp. 146~148, 1998.
 - 18) R. P. Cody, J. K. Smith, “Applied Statistics and the SAS Programming Language”, Third Edition, Elsevier Science Publishing Co., Inc. New York, pp. 22~134, 1991.
 - 19) M. S. Kang, Y. J. Choi, I. J. Choi, T. H. Yoon, S. H. Moon, “Electrochemical characterization of sulfonated poly(arylene ether sulfone) (S-PES) cation-exchange membranes”, *Journal of Membrane Science*, Vol. 216, pp. 39~53, 2003.