

자력을 이용한 토양입자와 마이크로자성체의 분리 연구

서형석* · 신현철 · 유영석

한국건설기술연구원(KICT) 건설환경연구부

(2005년 3월 11일 받음, 2005년 4월 19일 최종수정본 받음)

환경정화 등의 가능성을 부여할 수 있는 고분자자성체가 토양 오염물처리에 사용될 수 있는지 여부를 살펴보았다. 본 연구에서는 수산화기를 지닌 마이크로 고분자자성체를 분체로 걸러진 토양(<0.025 mm), 물과 함께 혼합하고 교반시킨 후 1.2 Tesla의 자력을 지닌 자석으로 자성체를 분리하였다. 이때 고려되어진 인자는 토양과 고분자자성체의 비율, 토양과 물의 비율, 반응용기의 크기 그리고 자력의 크기였다. 토양과 고분자자성체의 분리실험 결과, 고분자자성체와 물의 양이 분리도에 영향을 미친 반면 반응용기의 크기와 자력은 이 소규모의 실험에서 별다른 영향이 없었다. 본 실험을 통하여 전체적으로 반응조건을 최적화시켜 90~100%의 분리도를 달성할 수 있었다. 이로서 기능성고분자를 환경 처리에 적용함에 있어서, 수처리 뿐만 아니라 토양처리에도 사용이 가능함을 확인하였다.

주제어 : 고분자자성체, 기능성 기, 토양 분리, 자석

I. 서 론

자성을 가지는 소재는 많은 분야에서 그 중요성이 증대되고 있다. 기능성 고분자자성체는 기능성을 가지는 고분자 물질과 마그네타이트로 이루어져 있다. 마그네타이트(산화철, $Fe_3O_4=FeO \cdot Fe_2O_3$)는 흑색 내지 흑청색으로 역스핀넬 타입의 구조로 결정화되어 있고, 철의 가장 안정한 산화물이며 자성을 띠고 있다. 마그네타이트 입자와 망상 고분자로 구성된 자성입자는 처음에 그 큰 표면적을 이용하여 느린 이온교환 프로세스를 빠르게 촉진시키기 위하여 합성되었다[1]. 따라서 초기의 고분자 자성입자는 대부분 이온교환수지의 용도로 합성되었다[1, 2]. 오늘에 와서는 높은 기능성과 하이드로겔의 성질을 가지는 입자가 마그네타이트와 폴리비닐알콜로부터 가장 많이 제조되고 있다. 이러한 장점 이외에도 이렇게 합성된 자성입자는 합성 후에 표면에 있는 수산화기를 다른 여러 가지 기능성 그룹으로 변화시킬 수 있다는 장점이 있다. 고분자 자성체는 단백질 분석이나 약물전달시스템과 같은 의학 분야에 주로 사용되고 있다[3-8].

자성입자는 근래에 들어와 의학 분야뿐만 아니라 환경 분야에서도 그 이용이 주목받고 있다. 그 중 가장 많이 연구가 진행된 분야는 단연 자성입자를 이용한 수처리일 것이다. 자성입자를 이용하여 수중의 오염물질들을 흡착시키고 이를 자력으로 회수한 뒤, 재생시켜 공정에 재투입하여 오염물질들을 처리하는 방법은 이미 학술적으로 많이 연구되어져 있다[9-12]. 그리고 호주 등 몇몇 나라에서는 이러한 공정이 이미 실

제적으로 활용되어 그 경제성이 인정되고 있다. 특히 이러한 방법은 특정한 오염물을 함유한 폐수처리에 효율적으로 적용될 수 있다. 그러나 아직 이러한 공정이 토양처리에는 적용된 예가 없다. 특히 토양입자와 자성입자가 혼합되어 있을 때 이를 효율적으로 잘 분리할 수 있는지 여부에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 그리하여 본 연구에서 토양오염물과의 강한 결합력이 입증된 자성체를 적용하여 오염물질을 자성체로 이동시키고, 자력을 이용하여 자성체를 효율적으로 토양입자로부터 추출할 수 있는지 여부를 알아보고자 하였다. 이를 위하여 오염토양과 물을 적정 비율로 섞고, 오염물 처리에 적합한 기능성 마이크로자성체를 투입하여 토양 오염물을 결합시킨 후 자석을 사용하여 자성체를 분리하는 실험을 수행하였다. 대상 오염물로는 중금속을 선택하였는데 카드뮴, 납, 수은 등의 중금속들은 금속 폐 광산이나 군대 주둔지가 많은 우리나라에서 토양오염의 주범으로 특히 문제가 되어 국가적인 현안이 되고 있다[13].

만일 높은 회수율로 자성체를 토양입자로부터 분리시킬 수 있다면 산이나 킬레이트를 사용하여 토양 생태계를 파괴하는 기존의 토양세척법과는 달리 친환경적이면서도 효율적으로 우수한 토양세척공정이 개발될 수 있을 것이다.

II. 실험

2.1. 재료

2.1.1. 시약

본 실험에는 정제된 물이 사용되었고 사용된 시약들은 그 순도에 있어서 분석용(p.a) 이상의 것이 사용되었다. 기능성

*Tel: (031) 910-0742, E-mail: hyungsuk@kict.re.kr

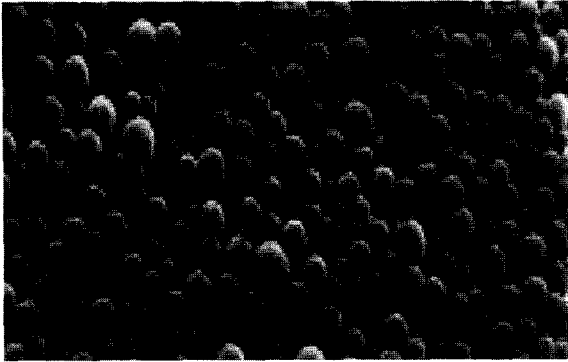


Fig. 1. Scanning electron micrograph of magnetic beads [14].

고분자자성체는 독일 Chemagen사의 것을 사용하였는데 기능성 기로 카르복실기를 가지고 있고 그 양은 1g의 입자 당 900 μmol 이었다(Fig. 1). 이들 입자들의 크기는 1~3 μm이었고, 물과 함께 서스펜션(50 mg/ml) 형태로 보관되어 있었다.

2.1.2. 실험 장치 및 기구

본 실험의 유리기구들은 세척기를 이용하여 95 °C에서 세정제로 씻고 증류수로 헹구어준 다음 건조시킨 후에 사용하였다. 자력분리를 위한 실험기구로 사용된 원통형 자석은 Fig.

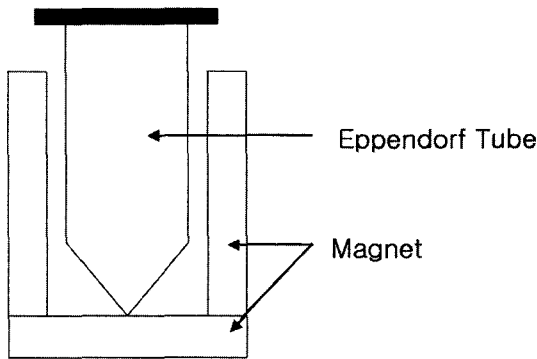


Fig. 2. Eppendorf tube and cylinder shaped magnet for particle separation.

Table I. General equipment.

장치 및 기구	제조사
분체 (2 mm 및 0.025 mm)	Retsch
미니 웨이커	IKA
분석/화학 천평, SBA 31	Scaltec
분석/화학 천평, P 1200N	Mettler
자석 (재료: Nd/Fe/B)	Fehrenkemper Magnetsysteme
자석 (재료: Ba/Fe)	Fehrenkemper Magnetsysteme
물 정제기, Milli-Q Water Systems	Millipore
열풍 순환식 건조기, 561504	Memmert

2와 같이 원형관모양의 자석(외부직경: 30 mm, 내부직경: 11 mm, 높이: 38 mm, 재료: Nd/Fe/B, 자력: 1.2 Tesla)과 원판모양의 자석(직경: 30 mm, 높이: 4 mm, 재료: Nd/Fe/B, 자력: 1.2 Tesla)을 합쳐서 조립하였다. 이 원통형 자석에는 2.0 ml Eppendorf 튜브가 정확하게 들어맞았다.

Table I에는 본 실험에 사용된 장치, 기구와 그 제조사를 정리하였다.

2.2. 실험 방법

본 실험의 토양재료는 폐 광산 지역에서 채취하여 일주일 동안 상온에서 대기건조 시키고 0.025 mm 분체로 거른 후, 자석을 이용하여 산화철이 제거된 미세토양이 사용되었다. 중량을 알고 있는 2.0 ml Eppendorf 튜브에 정확한 양의 미세 토양을 넣고 피펫을 이용하여 정해진 양의 물을 추가로 넣었다. 여기에 마이크로 주사기와 피펫을 사용하여 고분자자성체를 주입하고 튜브의 뚜껑을 닫은 후 미니 웨이커로 10초 동안 3회 교반시켜 주었다. 계속하여 튜브를 원통형 자석에 끼우고 전체를 손으로 4~5회 흔들어준 다음, 자력을 이용하여 고분자자성체들을 튜브의 벽으로 유도하기 위하여 1분 동안 실험대 위에 세워두었다. 그 다음 튜브가 자석에 끼워진 상태에서 튜브의 뚜껑을 열고 조심스럽게 물과 토양을 털어내었다. 이때 튜브를 너무 심하게 털어 벽에 흡착된 고분자자성체가 휩쓸려 나오지 않도록 주의하여야 한다. 이렇게 하면 대부분의 토양입자가 물과 함께 분리되어 나오지만 고분자자성체가 흡착되는 과정에서 같이 벽면으로 이동한 토양입자가 아직 소량 남아있다. 이것의 처리를 위하여 튜브를 자석에서 분리하고 물 1 ml를 넣은 뒤 다시 위와 같이 교반하고 자력 분리 시켰다. 튜브와 내용물은 건조기에 넣어 섭씨 40도로 24시간 건조시킨 후 그 중량을 측정하여 고분자자성체가 토양으로부터 얼마나 분리되어 나왔는지 알아보았다.

본 실험에 있어서, 자력에 의한 토양과 고분자자성체의 분리도는 여러 인자들에 따라서 달라질 수 있다. 분리도에 영향을 줄 수 있는 인자로는 토양과 고분자자성체의 혼합비율, 토양과 물의 혼합비율, 튜브의 크기 그리고 자력의 크기 등이 있다. 이들 인자들을 변화시켜 실험하여 토양과 고분자자성체가 최적으로 분리될 수 있는 조건을 찾았다.

2.2.1. 토양 및 고분자자성체의 비율 변화

Table II와 같이 토양 0.6 g에 대한 고분자자성체의 양을 변화시켜 실험에 투입하여 교반한 후 그 분리도를 측정하였다. 이때 물의 양은 1.8 ml로 일정하게 유지하였다.

2.2.2. 토양 및 물의 비율 변화

본 실험에서도 실험 2.2.1.에서와 같이 물을 1.8 ml로 일정하게 투입하였다. 그러나 물에 대한 토양의 양은, 토양과 고분자자성체의 비율을 1:0.0086으로 일정하게 유지시키며,

Table II. Samples with variation factor, soil to magnetic beads.

시료	자성체(mg)	토양: 자성체(비율)
1	0.60	1:0.0010
2	0.24	1:0.0004
3	0.48	1:0.0008
4	0.96	1:0.0016
5	1.92	1:0.0032
6	3.84	1:0.0064

Table III. Samples with variation factor, water.

시료	토양(g)	자성체(mg)
7	0.000	0.80
8	0.180	1.54
9	0.225	1.92
10	0.360	3.07
11	0.600	5.12

Table IV. Samples with variation factor, size of tube.

시료	자성체(mg)	토양: 자성체(비율)
12	0.70	1:0.0047
13	0.28	1:0.0019
14	0.56	1:0.0037
15	1.12	1:0.0075
16	2.24	1:0.0149

Table III과 같이 변화시켜 주었다.

2.2.3. 튜브 크기의 변화

본 실험에서는 실험 2.2.1.에서와 같이 토양과 고분자자성체의 비율을 변화시켜 분리도를 측정하였는데 2.0 ml 대신 0.5 ml Eppendorf 튜브를 반응용기로 사용하였고 토양 0.15 g, 물 0.45 ml를 투입하였다(Table IV 참조).

2.2.4. 자력의 변화

본 실험에서는 실험 2.2.3.과 같은 조건을 적용하였으나 토양과 고분자자성입자의 분리 시 350 mT의 자력을 가진 이방성 자석(재료: Ba/Fe)을 사용하였다(시료번호: 17-21).

III. 결과 및 고찰

3.1. 토양 및 자성체의 비율에 따른 분리도

실험 2.2.1.의 목적은 토양에 대한 자성체의 양을 변화시키며 반응시켜 이것이 자력을 통한 차후의 고분자자성체 회수에 어떠한 영향을 주는지 알아보는 것이었다. 시료는 토양 0.6 g에 대해 0.1 %인 0.6 mg의 자성체를 투입한 시료를 1번으로 하였고 이보다 적은 양에서 차츰 투입량을 2배로 늘이는 방법을 취하였다. 실험결과 Fig. 3과 같이 토양에 대해 고분자자성체의 비율이 높아질수록 그 회수율이 낮아졌고, 그

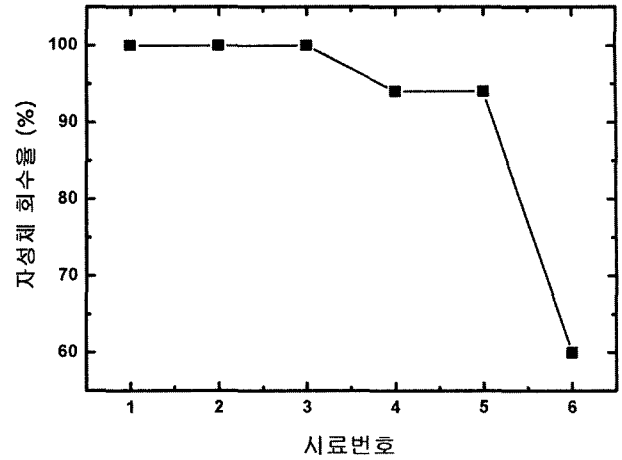


Fig. 3. Result of separation with variation factor, soil to magnetic beads.

비율이 0.3 % 이상일 경우 효율이 급격히 낮아짐을 알 수 있었다. 이것은 물 현탁액에서 고분자자성체의 양이 토양의 양에 비해 증가할 경우 많은 양의 자성체가 자력에 의해 반응용기 벽면으로 이동되어야 하는데 그렇지 못하거나, 이동된다 하더라도 토양제거 시 토양과 함께 밖으로 휩쓸려 나오는 것이라 해석할 수 있다.

3.2. 토양 및 물의 비율에 따른 분리도

실험 2.2.2.에서는 서스펜션에서 토양의 영향을 알아보기 위하여 초기시료(시료 7)에 토양을 전혀 넣지 않고 자력으로 고분자자성체를 회수하여 자력의 세기를 시험하여 보았다. 토양 입자의 방해가 없는 상태에서 자력에 의한 고분자자성체의 높은 회수율을 기대할 수 있을 것이다. 또한 단원 3.1.에서 토양 0.6 g에 대해 고분자자성체의 양이 0.3 % 이상인 경우 그 분리효율이 현저히 낮아졌기 때문에 토양에 대한 고분자자성체의 양을 0.86 %로 고정하고 실험 2.2.1.에서와 같이 물

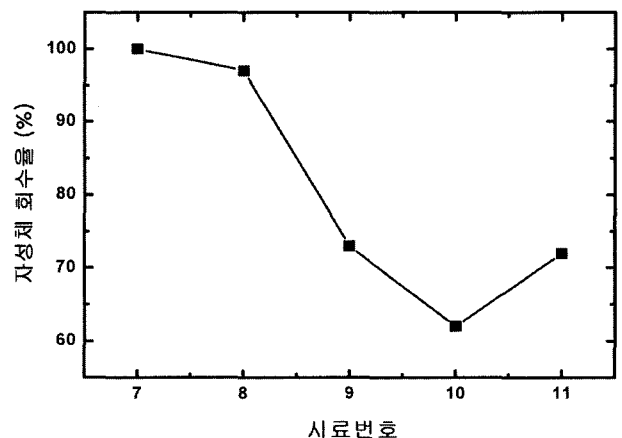


Fig. 4. Result of separation with variation factor, water.

1.8 ml, 토양 0.6 g을 사용한다면(시료 11) 토양과 고분자자성체의 분리도가 그리 높지 않을 것이라는 예상을 할 수 있다. 그렇다면 서스펜션에서 토양과 자성체의 농도가 같이 커질 때 그 분리도의 변화를 살펴보면 최적조건으로 서스펜션의 농도를 조절할 수 있게 된다. 실험 결과, 예상한 바와 같이 토양이 없는 경우 고분자자성체가 100 % 회수되었고 토양 0.18 g이 투입되어 0.1 g/ml의 농도로 토양이 물에 존재할 때(시료 8)까지는 95 % 이상의 회수율을 유지하였으나 토양과 고분자자성체의 농도가 더 증가하면 그 효율이 현저하게 낮아졌다(Fig. 4).

3.3. 튜브 크기에 따른 분리도

반응용기의 크기가 커지게 되면 상대적으로 자력이 미치는 범위가 축소되어 토양과 고분자자성체의 분리도에 영향을 줄 수 있다. 실험 2.2.1의 결과에 튜브 크기가 영향을 주었는지 알아보기 위하여 실험 2.2.3.에서는 실험 2.2.1과 같이 토양에 대한 고분자자성체의 양을 변화시키며 조건을 설정하되 튜브로는 0.5 ml 용기를 사용하여 더 소규모에서 실험하여 보았다. 실험 결과 2.0 ml 튜브에서처럼 토양에 대한 고분자자성체의 비율이 0.47 %일 때까지 100 %의 분리도를 유지하다가 그 이상에서 효율의 저하가 있었다(Fig. 5). 이로써 본 소규모 실험에서 반응용기의 크기가 고분자자성체 회수율에 거의 영향을 주지 않음을 알았다.

3.4. 자력의 크기에 따른 분리도

본 실험에서는 조건이 2.2.3과 정확히 같으나 토양과 고분자자성체를 분리할 때 사용하는 원통형 자석의 재질을 달리 하여 350 mT의 약한 자력을 가진 자석을 사용하였다. Fig. 6에서 보는바와 같이 본 소규모 실험에서는 자력의 변화가 용기 크기의 변화와 마찬가지로 토양과 고분자자성체의 분리도에 별 영향을 미치지 못하였다.

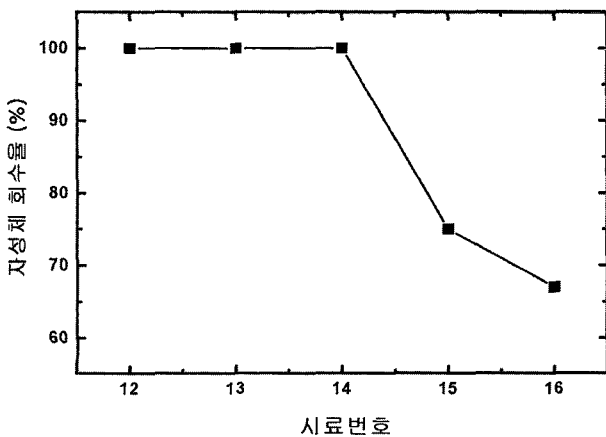


Fig. 5. Result of separation with variation factor, size of tube.

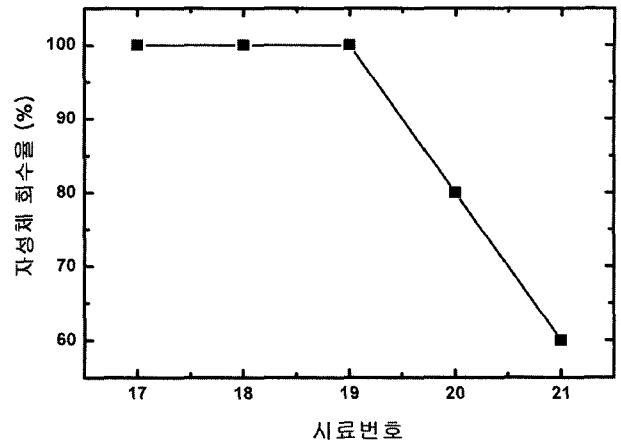


Fig. 6. Result of separation with variation factor, magnetic force.

IV. 결 론

본 논문에서는 마이크로 단위의 크기를 가진 고분자자성입자들이 토양 오염물처리의 환경정화 가능성을 가지기 위한 분리공정의 성취 여부에 연구의 목적을 두었다. 자력을 이용한 토양과 고분자자성체의 분리실험 결과를 보면, 토양으로부터의 고분자자성체 회수율은, 토양의 양이 일정할 때, 자성체의 양이 적을수록 증가함을 뚜렷하게 알 수 있다. 또한 물의 양도 고분자자성체의 회수율에 영향을 준다. 즉, 사용되는 물의 양이 많아질수록 회수율은 높아진다. 이에 반하여 작은 규모의 실험에서는, 실험용기의 크기와 자력은 회수율에 아무 영향을 주지 않는다. 그러나 실제로는 자력이 미치는 범위가 무한대일 수 없는 이상 용기의 크기와 자력이 분리도에 큰 영향을 미칠 것이다. 큰 용기에서의 분리공정 연구는 더 진행되어야 한다.

또한 시료로 직경이 작은(25 μm 이하) 토양을 분체로 걸러 사용하여 고분자자성체와의 분리를 어렵게 설정하였는데 실제로는 평균토양입자가 이보다 큰 대부분의 토양에서 분리가 더 용이할 것으로 예상된다. 그리고 고분자자성체에 붙어있는 기능성 작용기도 그 크기나 구조에 따라서 자성에 영향을 주는데, 예를 들어 제조사인 Chemagen사의 정보에 따르면, 중금속 추출을 위하여 표면에 카르복실기를 가진 고분자자성체는 수산화기를 가진 고분자자성체에 비하여 자성을 차폐하는 효과가 크기 때문에 회수하기 위하여 더 큰 자력을 필요로 한다.

결론적으로, 작은 입자의 토양과 상대적으로 자성의 차폐 효과가 큰 기능성 기를 가진 고분자자성체를 시료로 하였음에도 불구하고 토양과 고분자자성체의 비율, 토양과 물의 비율, 반응용기의 크기 그리고 자력의 크기 등의 조건을 최적화하면 자력을 이용하여 토양으로부터 90~100 %의 고분자자

성체를 회수할 수 있음을 알았다. 이로써 고분자자성체를 이용하여 토양 오염물질을 제거하는 공정개발의 가능성을 확인하였다.

참고문헌

[1] B. A. Bolto, Waste Management, **10**, 11(1990).
 [2] H. Ozaki, Z. Liu, and Y. Terashima, Wat. Sci. Technol., **23**, 1125(1991).
 [3] G. S. Chaga, J. Biochem. Biophys. Methods, **49**, 313(2001).
 [4] D. Müller-Schulte, and H. Brunner, J. Chromatography A, **711**, 53(1995).
 [5] C. Bergemann, D. Müller-Schulte, J. Oster, L. à Brassard, and A. S. Lübbe, J. Magn. & Magn. Mat., **194**, 45(1999).
 [6] I. Parikh, and P. Cuatrecasas, Affinity Chromatography. In: Molecular Interactions in Bioseparations, Ngo, T. N. (eds.), Plenum Press New York (1993) pp. 3-13.
 [7] A. Nissim, Y. Gofur, S. Vessillier, G. Adams, and Y. Chernajovsky, Trends in Molecular Medicine, **10**(6), 269(2004).
 [8] P. Gould, Materialstoday, **7**(2), 36(2004).
 [9] V. Hencel, and P. Mucha, Magn. Electr. Separ., **5**, 155(1994).
 [10] W. Y. Chen, P. R. Anderson, and T. M. Holsen, Research Journal of Water Pollution Control Federation, **63**, 958(1991).
 [11] N. Buske, Progr. Colloid & Polym. Sci., **95**, 175(1994).
 [12] B. A. Bolto, and T. H. Spurling, Environ. Monitoring and Assessment, **19**, 139(1991).
 [13] 정익재, 폐금속광산 광미의 중금속 불용화, 서강대학교 화학공학과 박사논문 (2001) pp. 1-11, 40-82.
 [14] 서형석, 나인옥, 황경엽, 신현철, 김범석, 유영석, 지하수토양환경, **10**(1), 13(2005).

Separation Between Soil Particles and Magnetic Beads by Magnetic Force

Hyungsuk So*, Hyun Chul Shin and Yeong-Seok Yoo

Korea Institute of Construction Technology

(Received 11 March 2005, in final form 19 April 2005)

It was evaluated whether magnetic beads able to add the functionality of environment purification can be employed in processing soil pollutants. In this study, the micro scale magnetic beads containing carboxyl groups were mixed with water and the soil (<0.025 mm) filtered through a sieve, and then it was agitated before isolating the magnetic substances by the use of outer magnetic force. The factors considered at this step were the ratio of soil to magnetic beads, ratio of soil to water, size of the tube where the reaction occur, and intensity of the magnetic force. From the separation experiment between soil and magnetic beads, it was concluded that the magnetic beads and water quantity have an impact on the degree of separation, yet the size of the tube and magnetic force does not have a considerable effect upon that in this small-scaled experiment. Through this experiment, the reaction conditions were optimized to achieve 90~100 % of separation. Therefore, it was concluded that when the functionalized magnetic beads is introduced to environmental processing, it is able to be adopted to the soil processing as well as the water processing.

Key words : magnetic beads, functional group, soil separation, magnet