

붕소제거제의 제조에 관한 연구

최규만*, 이윤식**

Study on the Fabrication of the Boron Remover

kyu-man Choi*, yun-sik Lee**

요 약

심층수를 음용수화 하는 것은 심층수에 포함되어 있는 붕소 때문에 크게 제약을 받고 있다. 붕소는 사람과 식물에게 유독한 것으로 보고되고 있다. 이러한 붕소를 제거하는 유용한 방법이 몇 가지 있는데, 본 논문에서는 해수에 포함된 붕소를 제거하기 위한 붕소제거제를 폴리머 레진 형태로 합성 하였다. 합성된 레진을 IR분석을 통해 특성을 분석하였고, SEM을 이용하여 그 표면을 관찰하였다. 붕소제거능력을 평가하기 위해 레진을 직경이 0.25mm, 0.5mm 및 1.0mm가 되도록 구분하여 준비하고 배치방식의 실험을 통해 그 결과를 관찰했다.

ABSTRACT

The use of deep water as drinking water is greatly limited of significant concentration of boron in sea water. Boron is reported to be toxic for human and plants. Some of possible methods are available to remove boron. The polymeric resins were synthesized to remove the boron from the sea water. The resin was characterized with IR analysis and the morphology was discussed with SEM images. To assess boron removal capacity of the resin, it was distributed in three different bead size i.e., 0.25mm, 0.5mm and 1.0mm. The removal behavior of this resin was examined under the batch experiments.

Key Word

Polymer, resin, seawater, boron, removal

1. 서 론

최근 지구환경의 급격한 변화에 따른 수자원 부족현상이 크게 심화 되고 있으

며, 세계 여러 나라에서는 부족한 수자원 확보를 위하여 해수에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[1]. 하지만 해수에는 염분과 다양한 미네랄이온들이 포

* 관동대학교 전자정보통신공학부 교수(kmchoi@kd.ac.kr)

** 관동대학교 전자공학과 박사과정(taub-ys@hanmail.net)

#논문번호 : KIIECT2009-03-05

#접수일자 : 2009.07.10

#최종논문접수일자 : 2009.08.05

함되어 있으며[2], 음용수화 하기 위해서는 염분제거는 물론이고 약 4~6ppm가량 포함된 붕소(boron)를 0.5ppm이하로 제거하여 관리되도록 규정되어 있다. 따라서 해수의 음용수화를 위해서는 반드시 붕소제거기술이 확보되어야 한다.

일반적으로 붕소를 함유하는 용액의 처리방법은 함유 농도에 따라서 다양한 방법들이 이용되어지고 있다. 10mg/L이하의 저 농도 붕소 함유수에서는 이온교환수지, 또는 역 삼투막을 이용하거나 용액의 농축조작, 담수화조작, pH변화 조작등을 수반하는 방법으로 붕소를 분리한다[3,4].

또한 고농도 붕소 함유수에서는 강산성 양이온교환수지와 강염기성 음이온교환수지의 조합에 의한 전 탈염방법이나 스티렌(styrene)-디비닐 벤젠(divinyl benzene)공중합체에 N-메틸글루카민등이 결합된 킬레이트 수지(chelate resin)를 흡착제로 사용하는 컬럼방법(column method)등이 있다[5].

하지만 이러한 컬럼방법에서는 킬레이트 수지의 단가가 높고 1회용이어서 운용비용의 부담이 크며, 붕소 제거효과도 미약한 단점이 있어 킬레이트 수지를 이용한 컬럼방법은 아직까지 해수의 음용수화에 적용하지 못하는 실정이다.

본 연구에서는 이러한 문제점을 인식하고 해수의 음용수화를 위해 붕소를 효율적으로 제거하기 위한 구성물과 그 제조방법을 알아냈고, 실제 레진을 제조하여 레진의 붕소제거여부를 검증하여 음용수로서의 적합성을 확인하였다.

II. 본 론

2-1 붕소제거용 레진의 제조

본 연구에서의 해수내의 붕소제거용 구성물의 제조를 위하여 증류수, 황산나트륨(Na_2SO_4), 가수분해된 STMA(말레산-스티렌공중합체의 소디움염)를 플라스크에 넣어 혼합하고 그 플라스크를 실리콘 오일조에 담근 후 혼합물을 교반하여 질소가스를 제거하는 제1혼합물 합성단계, GMA(glycidyl methacrylate), MMA(methyl methacrylate), 65%의 DVB(divinyl benzene), AIBN(azobisisobutyronitrile), 톨루엔(toluene)을 다른 플라스크에 혼합하는 제2혼합물 합성단계와 제1, 제2의 혼합물을 혼합하고 교반하여 융합시키는 혼합물 융합단계, 융합된 혼합물을 냉각수에 부어 레진 알갱이를 형성시키는 레진 알갱이 형성단계, 메탄올을 이용하여 세척한 후 증류수로 행구는 세정단계, 세정된 레진알갱이를 진공건조하여 GMA-MMA DVB 삼량체를 획득하는 삼량체 획득단계를 거쳐서 구성물을 제조했다. 제안된 제조공정은 그림 1과 같고, 제안된 제조공정에 의해 직경 0.125mm ~ 1mm사이의 레진 알갱이를 얻을 수 있었다.

레진의 합성을 위해 사용된 재료는 표 1과 같다.

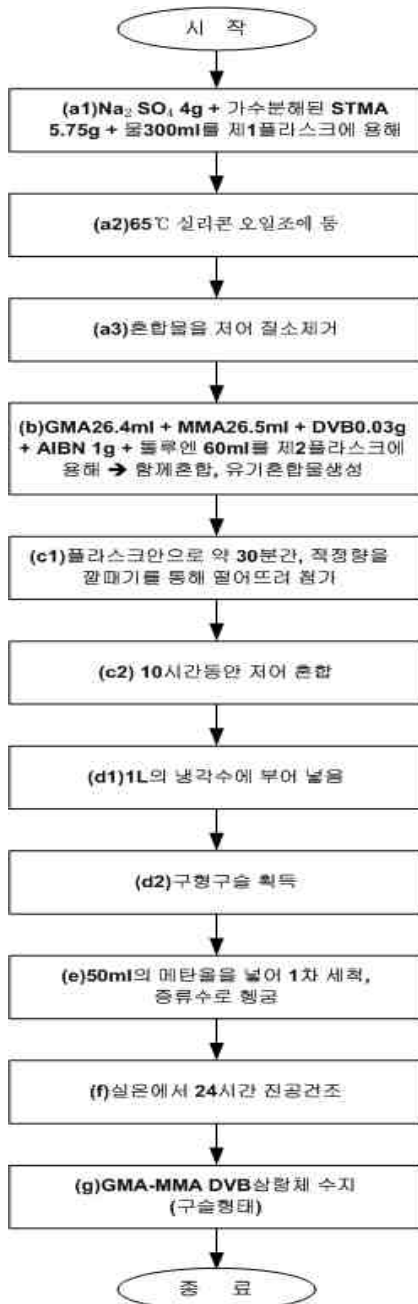


그림 1. 레진알갱이의 제조과정
 Fig 1. The process of the resin fabrication

표 1. 레진합성에 사용된 재료
 Table 1. The materials used in this experiment

재료명	제조사	제조국
GMA	Junsei	일본
MMA	Duksan	한국
DVB	Wako	일본
n-메틸 D-글루카민	Fluka	미국
STMA	Aldrich	미국

n-메틸 D-글루카민은 레진알갱이의 붕소 흡수율을 높이기 위하여 사용되었다. 즉 15.0g의 n-메틸 D-글루카민을 100 mL의 n-메틸 파리로리단에 용해시켰으며, 이 작업을 위해 실리콘 오일조에 넣고 80°C의 상태에서 가열시키고 미리 준비된 레진 17.1g을 가열된 용기에 부어 넣은 다음 반응이 일어나도록 4시간동안 진행을 시켰으며, 최종적으로 혼합이 이루어진 것을 1L의 냉각수에 부어 식혔다. 이때 얻어진 레진은 흰색을 띄며 다양한 크기의 알갱이 상태로 존재하기 때문에 분리를 위해 1차로 GF/C종이 필터를 이용하여 미세한 합성물들을 걸러냈다. 다음으로 50mL의 메탄올에 넣고 1차 세척을 하고 증류수로 2차 세척한 다음 진공건조기를 이용하여 세척된 레진 알갱이를 12시간가량 건조하였다. 최종적으로 얻어진 수정된 레진의 양은 20.2g이었다.

2-2 batch방식의 붕소흡수능력 실험

붕소흡수능력 실험에 사용된 레진알갱이의 크기를 직경이 0.25mm, 0.5mm, 1.0mm로 구분하여 세 가지로 분리하였고, 사용된 레진알갱이의 양은 각각 0.5g으로 하였다. 50mL의 심층수에 레진알갱이를 넣고 실온상태에서 저어주면서 진행하였으며, 시간은 5분, 10분, 15분, 20분으로 구분하여 레진알갱이로의 붕소흡착을 유도하였다. 실험에서 사용된 해양 심층수는 울릉도 부근의 심해에서 채취한 것이고 붕소농도가 4.604mg/L이며, 염분제거를 위해 멤브레인 필터50G.P.D (Clean one, 미국)를 이용하여 전처리하였다. 그리고 ICP-MS 장비를 이용하여 각각 붕소제거용 레진이 흡착한 붕소의 양을 측정했다.

III. 결과 및 고찰

붕소 제거제인 폴리머 레진의 표면은 구멍이 없이 매끈하다. 이는 하이드록실기가 존재한다는 것을 의미하며, 이것이 중성붕소 이스터나 카운터 이온으로써 양이온과 함께 붕소산을 결합시키는 기능을 한다.[6,7]

본 연구에서 제조한 레진을 SEM을 이용하여 관찰한 결과 그림 2와 같이 표면이 매끈한 구형임을 확인했다. 따라서 본 연구에서 제조한 레진도 하이드록실기가 존재한다는 것을 확인할 수 있었다.

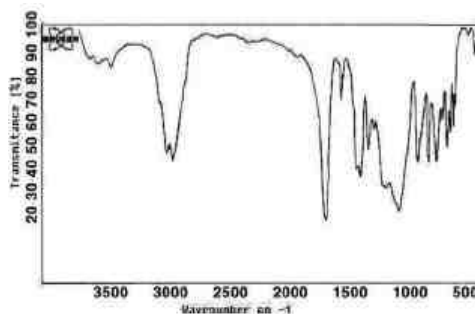


그림 2. 레진알갱이의 표면

Fig 2. The surface of the resin bead

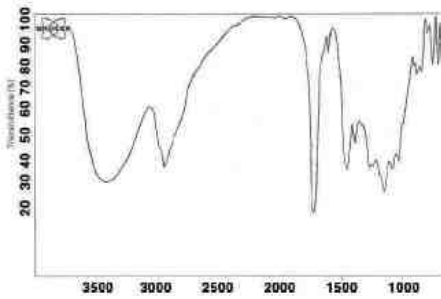
그림 2의 레진을 FT-IR분석기로 얻은 스펙트럼은 그림 3과 같다. (a)는 n-메틸 D-글루카민을 이용하여 처리하기 전의 레진에 대한 스펙트럼이며, (b)는 n-메틸 D-글루카민을 이용하여 처리한 후의 레진에 대한 스펙트럼이다.

이들 레진알갱이의 FT-IR 스펙트럼 간에는 1/1150cm와 1/3300~3500cm에 있는 영역에서만 다소 차이를 보일 뿐이고 전체적으로는 유사한 형태를 보이고 있다. 이러한 결과는 1/1150cm 레진의 NMG 기능의 다섯 개의 카비놀에서 기인하고, 1/3300~3500cm는 수정된 레진



(a) 수정 전 특성

(a). before modification



(b). 수정 후 특성

(b). after modification

그림 3. 레진의 FT-IR 스펙트럼

Fig 3. FT-IR spectrum of the resin

의 구조에서 OH기의 진동에서 기인한다는 것을 보여주는 것이다. 또한 본 실험을 통하여 이들 수정된 레진 알갱이는 물속에서 친수성과 체팽창이 일어짐을 알 수 있었다.

그림 4는 처리된 레진을 이용하여 심층수 내의 붕소 흡착능력을 조사한 결과를 보여주는 그래프 이다.

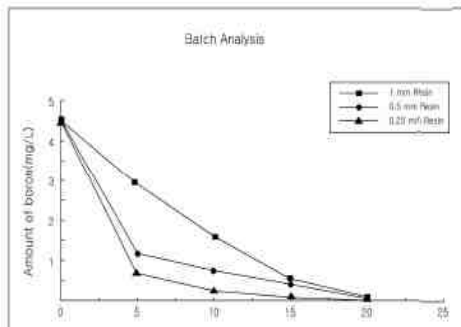


그림 4. 레진알갱이의 직경에 따른 특성

Fig 4. The characteristics v.s. resin bread diameter

batch방식의 붕소 흡수능력의 결과로 그림 4에서와 같이 레진알갱이는 붕소와

매우 뚜렷한 친화력을 가지고 있음을 보여주며 10분 이내에 거의 대부분의 붕소를 흡착하여 20분 후에는 심층수 내의 붕소를 99%이상 흡착하는 것을 알 수 있었다. 레진알갱이의 크기가 작을수록 활성위치가 더욱 많아져 붕소의 흡착이 더욱 용이해졌음을 알 수 있었고, 10분이 경과했을 때 흡착된 붕소는 1, 0.5, 0.25mm의 레진알갱이의 크기에 대하여 0.192, 0.125, 0.25mg/L로 나타나 WHO의 기준치인 0.5mg/L보다 50%가량 낮아 매우 우수한 특성을 지닌 것을 알 수 있었다.

IV. 결론

본 연구에서는 하이드록실기에 의해 붕소산 결합을 이룸으로써 붕소를 제거할 수 있는 폴리머를 베이스로 한 붕소 제거용 레진을 합성했다. 최종적으로 얻어진 레진은 평균 직경 308um의 구슬형태를 보였는데, 카비놀과 하이드록실 그룹이 존재함을 IR 데이터로부터 알 수 있었다. 제조된 레진을 이용하여, 초기 붕소농도가 4.254mg/L인 해수로부터 붕소를 제거하여 WHO의 음용수 기준치인 0.5mg/L 이하인 0.25mg/L 수준까지 제거한 결과를 얻었다.

향후 이번 연구에서 진행하지 못한 레진알갱이의 재사용에 관한 연구가 필요할 것으로 보이며, 레진알갱이의 재사용 시 세정에 관한 연구도 재료측면에서의 접근을 시도해야 할 것이다.

참고문헌

[1] Kim Y. M., Kim J.S., Kim S. Y., Lee S., Kim I.S., Kim J.H, Overview of systems engineering approaches for a large-scale seawater desalination plant with a reverse osmosis network, 238,312-332, 2009.

[2] Kabay N., Sarp S., YukselM., Arar O., Bryjak M, Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins. Reactive &Functional Polymers, 67,1643-1650, 2007.

[3] Yan C., YI W., Ma P., Deng X., Li F, Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins. Journal of hazardous materials, 154,564-571, 2008.

[4] Kavak D, Removal of boron from aqueous solution by batch adsorption on calcined alunite using experimental design. Journal of hazardous material,163,308-314, 2009.

[5] Wang L., Qi T., Gao Z., Zhang Y., Chu J, Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly (GMA-co-TRIM)and its performance as a boron sorbent. Reactive &Functional Polymers,

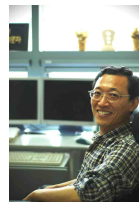
67,202-209, 2007.

[6] Bicak N., Gazi M., Senkal B. F, Polymer supported amino bis-(cis-propan2, 3diol) functions for removal of trace boron from water. Reactive &Functional Polymers, 65,143-148, 2005.

[7] Bicak N., Bulutcu N., Senkal B.F., Gazi M, Modification of cross linked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction. Reactive &Functional Polymers, 47,175-184, 2001

저자약력

최규만(kyu-man Choi)



1981년 부산대학교 학사
 1983년 부산대학교 석사
 1991년 경북대학교 박사
 1983년-1989년 삼성SDI 종합 연구소 선임연구원
 1989년-현재 관동대학교 전자정보통신공학부 교수

<관심분야> 통신부품, 디스플레이, 센서, 반도체

이윤식(yun-sik Lee)



2005년 관동대학교 학사
 2007년 관동대학교 석사
 2007년-현재 관동대학교 박사과정

<관심분야> 통신부품, 디스플레이, 센서, 반도체