

단 신

수용성 키틴 유도체들을 이용한 염색폐수 처리

김 선 정 · 조 성 관 · 이 영 무[†] · 최 규 석

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1994년 10월 5일 접수)

Dyestuff Wastewater Treatment Using Water Soluble Chitin Derivatives

S. J. Kim, S. K. Cho, Y. M. Lee[†], and K. S. Choi

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering Hanyang University,

Seoul 133-791, Korea

(Received October 5, 1994)

서 론

최근 환경오염의 문제가 더욱 심각하게 대두되고 있어 전 세계적으로 환경보호에 대한 관심이 집중되고 있다. 산업폐수에 의한 수질오염을 줄이기 위한 방법이 각 방면으로 연구되고 있다. 고분자 재료분야에서 천연고분자 중의 키틴은 생분해성 및 무공해성을 지닌 기능성 다당류로서 의약품, 식품, 농업 및 환경분야에 많이 응용되고 있다.¹⁻⁶ 따라서 폐수처리에 응용하기 위해 폐수처리제는 수용성이며 수용액 상태에서 이온성을 띠어야 하고 현탁된 입자는 흡착할 수 있는 기능이 있어야 한다.⁷ 키틴은 입체배좌에서 분자내, 분자간의 많은 수소결합을 이루므로 유기용매에 대한 용해성 및 화학적 반응성이 비교적 낮다. 이와 같은 키틴의 특성은 같은 다당류로서 셀룰로오스에 비해 산업적으로 이용가능성이 제한되어 왔다. 그러므로 키틴이 자연에 풍부하고 무공해성이고 경제성이 있지만 용해성 및 반응성을 향상하는 것이 산업적 이용에 있어서 일차적 관점이다.^{1,2,5,8-10}

현장 염색폐수에는 방적할 때 부착된 기름, 호제, 섬유원료에서의 왁스, 색소 등의 불순물, 사용된 염료, 약품보조제 그리고 강산과 강알칼리 등

많은 오염 물질을 포함하고 있어 처리가 매우 어려운 폐수로 인정되고 있다.

본 연구에서는 천연고분자인 키틴을 대부분의 유기 용매에 불용성이지만 아세틸글루코사민 단위내에 친수성 작용기를 가진 bulky한 치환기를 치환시켜 친수성 키틴 유도체를 합성하고 이것의 폐수 처리 효과를 검토하고자 한다.

실 험

시 약. 키틴은 오징어 뼈에서 추출하여 분말(60 mesh) 형태로 roll-mill을 사용해 분쇄한 후 60℃에서 48시간 동안 진공오븐에서 감압건조시켜 사용하였다. 에테르 형태의 수용성 키틴 유도체들을 합성하기 위하여 클로로프로판 디올은 일본 Tokyo Kasei Co. 특급시약을 사용하였고 산화프로필렌(일본 Yakurin Pure Chemical Co.)은 특급시약을 사용하였으며, 이소프로필 알코올(일본 덕산화학)과 수산화나트륨(Sinyo Pure Chem. Co.)은 1급시약을 사용하였고 그 외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

히드록시프로필 키틴의 합성. 삼구 플라스크(500 mL)에 환류냉각기와 얼음중탕을 장치한 후

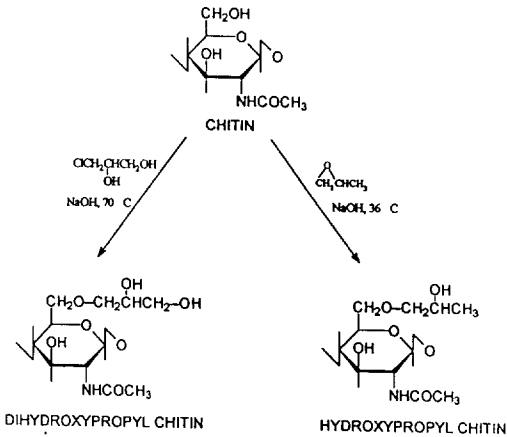


Fig. 1. Schematic structure of chitin, HPC, and DHPC.

키틴 5 g, 산화 프로필렌 63 mL 그리고 증류수 8 mL를 넣고 자석교반기를 사용하여 교반시켰다. 50% 수산화나트륨 수용액 15 mL를 약 30분 동안 적하시키면서 계속 교반시켰다. 위 상태로 1시간 동안 교반 후에 반응물의 온도를 36℃로 유지시켜 12시간 동안 교반시켰다. 이 때 산화 프로필렌(b.p.=34℃)이 반응기 밖으로 증발되는 것을 최소한 줄이기 위하여 환류냉각기를 이용해 냉각수를 환류시켰다. 반응생성물은 냉각 증류수(15~20℃)에 침적시키고 염산을 사용해서 pH 7로 조절 한 후 증류수와 아세톤으로 생성물을 수 회 세척하여 미반응물이나 불순물을 제거하였다. 그리고 생성물을 여과시켜 60℃ 진공오븐에서 48 시간 동안 감압건조 시켰다(Fig. 1).

디히드록시프로필 키틴의 합성. 삼구 플라스크 (500 mL)에 환류냉각기와 물중탕을 장치한 후 키틴 5 g과 이소프로필 알코올 100 mL를 넣고 반응 온도 25℃를 유지하여 질소가스를 주입시키면서 1시간 동안 교반시킨다. 50% 수산화나트륨 수용액 8 mL를 약 30분 동안에 적하시킨다. 이 후 약 1시간 정도 계속 교반시킨 후에 클로로프로판 디올 6 mL를 약 30분 동안 적하시킨다. 적하가 끝난 후 반응온도를 70℃로 승온시켜 약 2시간 정도 교반시킨 후에 반응온도를 상온으로 낮추어 약 12시간

동안 상온 교반시켰다. 그리고 반응생성물의 침적 및 건조처리는 히드록시프로필 키틴과 같은 방법으로 행하였다(Fig. 1).

용해성 시험. 합성한 에테르 형태의 키틴유도체들의 용해성시험을 위해 각각의 시험관(10 mL)에 용매 5 mL와 시료 0.1 g을 넣어 25℃의 오븐에서 7일 동안 저장하여 용해 정도를 측정하였다.

폐수 처리제의 제조. 히드록시프로필 키틴과 디히드록시프로필 키틴을 증류수에 녹여 1000 ppm 용액을 제조하여 사용하였다.

응집 시험. 내경이 15 mm, 길이 300 mm의 침강관에 국내의 한 염색공장에서 채취한 염색폐수(1 μ 이상의 부유물질 약 120 ppm, 화학적 산소요구량 약 500 ppm)를 300 mL 취하고, 이에 소정량의 폐수처리제를 가하여 침강관을 20회 강하게 흔들었다. 그 후, 침강관을 수직으로 세워 20분간 정지시키고 상등액을 채취하여 투과도, 부유물질(suspended solid, SS) 제거율과 화학적 산소 요구량(chemical oxygen demand, COD)를 측정하였다.

응집성능의 측정 방법. 투과도는 UV-spectrophotometer를 이용하여 응집실험 상등액으로 550 nm에서 증류수의 투과도를 100으로 하여 측정하였다. SS 측정은 정치된 상등액을 무게를 알고있는 여과지로 1 μm 이상의 입자를 필터링하여 감압오븐에서 50℃, 4시간 동안 건조시킨 후 무게를 측정하였고 SS 제거율은 다음 식과 같이 계산하였다.

부유물질 제거율(%) =

$$\frac{\text{원폐수의 SS 무게} - \text{응집 처리수의 SS 무게}}{\text{원폐수의 SS 무게}} \times 100$$

COD의 측정은 시료를 산성으로 하여 과망간산 칼륨 일정과량을 넣고 일정시간 가열반응시키고 소비된 과망간산칼륨으로부터 산소의 양을 측정하는 방법으로 행하였다. COD와 COD 제거율은 다음식

으로 계산하였다.

$$\text{COD (mg/L)} = (b-a) \times f \times \frac{1,000}{V} \times 0.2$$

a : 바탕시험 적정에 소비된 0.025 N-과망간산칼륨액 (mL)

b : 본 시험 적정에 소비된 0.025 N-과망간산칼륨액 (mL)

f : 0.025 N-과망간산칼륨액 역가 (factor)

V : 시료의 양 (mL)

COD 제거율 (%) =

$$\frac{\text{원폐수의 COD-응집 처리수의 COD}}{\text{원폐수의 COD}} \times 100$$

결과 및 고찰

수용성 키틴유도체의 합성분석. 합성한 에테르 형태의 키틴유도체는 순수 β -키틴과 비교하여 수용성 치환체인 히드록시프로필기와 디히드록시프로필기의 치환정도 및 치환위치를 FT-IR과 solid state CP/MAS ^{13}C -NMR로 확인하여 전고¹¹에 나타났다.

원소분석. Table 1은 에테르 형태의 키틴유도체의 원소분석 결과치이다. 합성한 유도체내에서는 글루코오스 단위당 1/2 mol의 물이 함유된 것으로 가정하여 이론치를 계산하였으며, 이론치와 실험치를 비교하여 치환 정도를 구했다. 히드록시프로필 키틴은 0.82 그리고 디히드록시프로필 키틴은 0.47의 치환도를 나타냈고 그 치환 위치는 solid state CP/MAS ^{13}C -NMR 스펙트라에서 확인되었다.^{11,12}

Table 2는 수용성 유기용매 중에서의 용해성 시험에서 치환도가 높은 HPC와 친수성기가 치환기 내에 2개 존재하는 DHPC는 물 또는 수용성 산용액에 용해되는 결과를 나타냈다.

Table 1. Elemental Analysis of Chitin and Ether Type Chitin Derivatives

Samples	C(%)		H(%)		N(%)		Degree of Substitution
	Calc.	Obsd	Calc.	Obsd	Calc.	Obsd	
Chitin	45.28	44.01	6.65	6.13	6.60	6.23	-
HPC	50.85	48.96	7.90	6.70	4.41	5.70	0.82
DHPC	45.57	45.30	6.78	6.70	6.03	5.21	0.47

* Degree of substitution was calculated on the assumption that 0.5 mol H_2O was included per each *N*-acetylglucosamine unit.

Table 2. Solubility of Chitin and Ether Type Chitin Derivatives in Water-Acidic Organic Solvents

Solvents	Samples		
	Chitin	HPC	DHPC
H_2O	I	S	S
$\text{CH}_3\text{COOH} : \text{H}_2\text{O}(7:3, \text{v/v})$	I	S	S
$\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}(3:7, \text{v/v})$	I	S	S
$\text{HCOOH} : \text{H}_2\text{O}(7:3, \text{v/v})$	I	S	S

* I=insoluble, W=swelling, and S=soluble.

폐수처리제의 성능 평가. Fig. 2는 염색공정 폐수를 대상으로 pH에 따라 $1 \mu\text{m}$ 이상의 크기를 갖는 SS 제거율의 변화를 알아 본 결과이다. 일반적으로 히드록시프로필 키틴과 디히드록시프로필 키틴은 중성 영역에서 가장 좋은 제거율을 나타냈다. 이것은 키틴 유도체가 수용액 상태를 이루며 고액분리, 즉 물분자를 배제하기 위해 물분자와의 친수성을 잘 조정하는데 역점을 두고 수용액 상태에서의 이온성에 의해 그 기능이 발휘되는데 pH에 따라 그 성능이 달라지는데 pH가 너무 낮거나 높아도 응집제 용해도가 증가하므로 중성 영역에서 가장 좋은 응집효과를 나타냈다.

Fig. 3은 적정 pH인 pH 7에서의 응집제 농도에 따른 SS 제거율의 변화이다. 수용성 키틴 유도체들은 폐수처리제의 농도가 30 ppm까지 증가하다가 더이상 증가하지는 않았고 폐수처리제의 양이 약 2배가 되면 제거율이 오히려 낮아지는 경향을 보였다. 응집율은 다음과 같은 물리적 요소에 의해 영향받는다. 즉, 반대 전하의 이온이 균등하게 분배되는 비율, 반대 전하의 이온이 확산층으로 퍼진 후 콜로이드 입자의 표면에 흡착되어 콜로이드 입

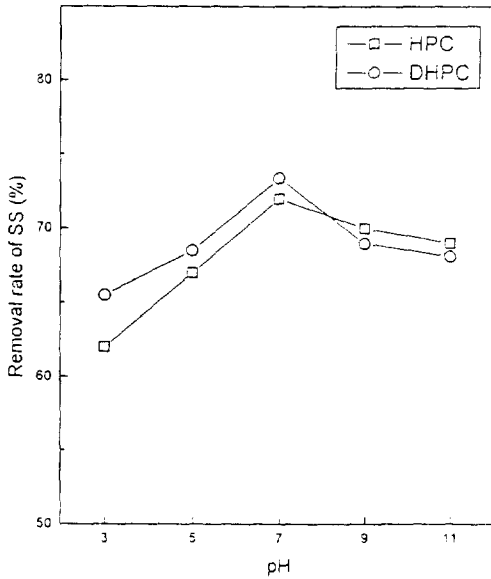


Fig. 2. Removal rate of SS in variation to pH in waste water (flocculant conc. : 20 ppm).

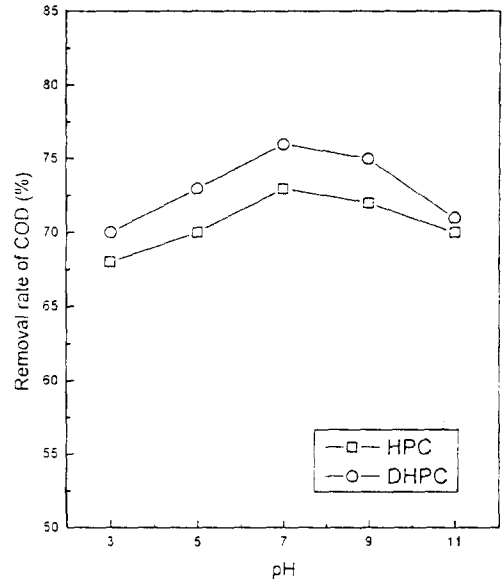


Fig. 4. Removal rate of COD in variation to pH in waste water (flocculant conc. : 20 ppm).

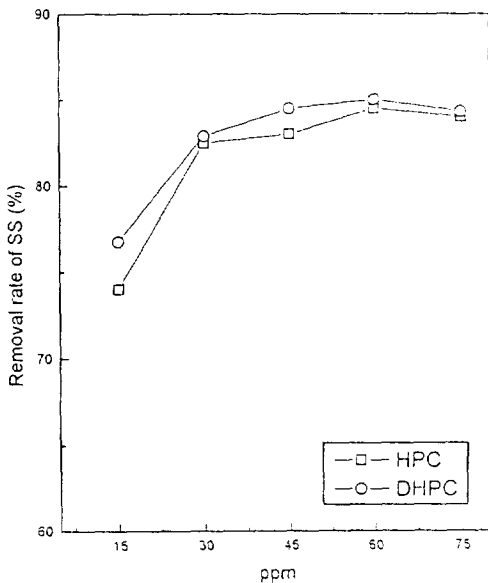


Fig. 3. Removal rate of SS in variation to concentration in waste water at pH 7.

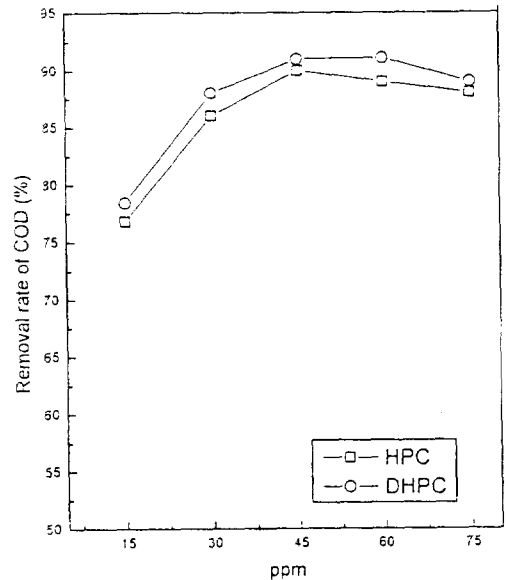


Fig. 5. Removal rate of COD in variation to concentration in waste water at pH 7.

자의 zeta potential이 감소되는 비율과 전하가 감소된 콜로이드 입자들이 상호 충돌하는 비율, 따라서 응집제의 양이 많아지면서 전하의 과잉 현상으

로 오히려 투과도, 즉 제거율이 낮아지는 현상으로 생각된다.

Fig. 4는 염색공정 폐수를 대상으로 pH에 따른

COD 제거율의 변화를 알아본 결과이다. 시료들은 중성 영역에서 다른 영역보다 좋은 COD 제거율을 보였다. pH 7에서 폐수처리제 농도에 따른 COD 제거율(Fig. 5)은 두 수용성 유도체 모두 유사하게 나타났다. 이와 같은 COD의 제거율 현상도 SS 제거율과 같이 수용성 키틴 유도체의 고분자 응집제로서 분자량이 큰 유기체로서 물에 용해되면 고도로 이온화 되고 콜로이드 전하는 고분자 전해질의 전하에 의해 중화되고 고분자 전해질이 콜로이드 간의 응결축진 작용에 의한 특성에 기인하는 것으로 사료된다.

결 론

에테르 형태의 수용성 키틴 유도체들로서 히드록시프로필 키틴과 디히드록시프로필 키틴을 합성하였고, FT-IR과 solid state CP/MAS ^{13}C -NMR 스펙트럼에서 치환체는 키틴의 글루코사민 단위의 6번 탄소 위치의 일차 알코올의 히드록시기에 치환된 것을 확인하였다. 용해성 시험에서 히드록시프로필 키틴과 디히드록시프로필 키틴 모두 수용성을 나타냈다. 그리고 염색폐수 처리효과에서 SS 제거율은 히드록시프로필 키틴과 디히드록시프로필 키틴 모두 중성 영역에서 가장 좋은 효과를 나타냈고, COD 제거율은 중성 영역에서 두 수용성 유도체들 모두 비슷하게 나타났다.

감사의 글 : 본 연구는 1994년 교육부 신소재분야 연구비 지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 키틴·키틴산연구회編, “키틴·키틴산의應用”, 技報堂出版, 1990.
2. 平野茂博 外 多, “키틴·키틴산의開發と應用”, p. 3-4, 日本工業技術會, 1987.
3. 矢吹稔 外 多, “最後のバイオマス-키틴·키틴산”, p. 21-23, 日本 技報堂出版(株), 1988.
4. K. M. Rudall and W. Kenchington, *Biol. Rev.*, **48**, 594-597 (1973).
5. R. A. A. Muzzarelli, “Chitin”, *Pergamon Press*, New York, 1977.
6. Z. Tamura, M. Miyasaki, and T. Suzuki, *Chem. Pharm. Bull.*, **13**, 333 (1965).
7. Hajime Unno, “Application of Polymeric Flocculant and Its Prospective”, Tokyo Institute of Technology, *Chem. Ind.*, **74**, 178 (1984).
8. S. Tokura, “4th Int'l Conf. Chitin and Chitosan”, p. 45-50, Norway, 1988.
9. N. Nishi, J. Noguchi, S. Tokura, and H. Shiota, *Polym. J.*, **11**, 27 (1979).
10. K. Kaifa, N. Nishi, T. Komai, and O. Somorin, *Polym. J.*, **13**, 241 (1981).
11. S. J. Kim, S. S. Kim, and Y. M. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 1687 (1994).
12. S. S. Kim, S. J. Kim, Y. D. Moon and Y. M. Lee, *Polymer*, **35**, 3213 (1994).