

초친수성 우수분리필터 제조공정에 관한 전과정평가

박성목 · 김지은 · 염창주 · 이혜진 · 양성익* · 엄익춘** · 김필제** · 김영훈†

광운대학교 화학공학과
01897 서울시 노원구 광운로 20
*경희대학교 응용화학과
17104 용인시 기흥구 덕영대로 1732
**국립환경과학원 환경건강연구부
22689 인천시 서구 환경로 42

(2016년 7월 22일 접수, 2016년 8월 23일 수정본 접수, 2016년 8월 24일 채택)

Life Cycle Assessment for the Fabrication Process of Superhydrophilic Oil/Water Separator

Sungmook Park, Jieun Kim, Changju Yeom, Heyjin Lee, Sungik Yang*, Ig-chun Eom**, Pil-je Kim** and Younghun Kim†

Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 20, Gwangun-ro, Nowon-gu, Seoul, 01897, Korea

*Department of Applied Chemistry, Kyunghee University, 1732, Deogyong-daero, Giheung-gu, Yongin, Gyeonggi, 17104, Korea

**Environmental Health Research Department, National Institute of Environmental Research, 42, Hwankyung-ro, Seo-gu, Incheon, 22689, Korea

(Received 22 July 2016; Received in revised form 23 August 2016; accepted 24 August 2016)

요 약

나노기술의 급격한 발전은 다양한 산업응용분야에 기여를 하고 있다. 그러나 나노제품의 증가와 함께, 비의도적인 환경노출이 발생되고 있다. 나노제품에 의한 잠재적인 환경영향은 전과정평가(LCA)를 통해 해석할 수 있다. LCA는 제품의 생산과 폐기에 이르는 전체 공정상의 자원소모 및 배출에 관한 체계적인 해석을 할 수 있다. 본 연구에서는, 나노-TiO₂를 이용한 초친수성 우수분리필터를 제조하는 공정에 관하여 LCA를 수행하였다. 이를 위해 무료로 공개된 TOTAL™을 사용하였으며, 6대 환경영향인자인 자원소모, 기후변화, 오존층영향, 산성화, 부영양화, 광화학산화물생성 등의 지표를 해석하였다. 또한 나노-TiO₂를 사용하는 것이 우수분리필터 제조공정에서 벌크-TiO₂를 사용하는 것보다 긍정적으로 환경영향인자에 기여하는 것으로 파악되었다.

Abstract – Rapid growth in nanotechnologies promises novel benefits through the exploitation of their unique industrial applications. However, as the production volume of nanomaterials increases, their unintentional exposure to the environment has been occurred. Potential impacts of nanoproducts on the environment can be evaluated in the life cycle assessment (LCA). LCA is the systematic analysis of the resource usages and emissions over the life time from the primary resources to the moment of disposal. In this study, we performed LCA for fabrication processes of superhydrophilic oil/water separator using nano-TiO₂. TOTAL™ freeware was used to analyze for all fabrication processes, and 6-environmental impact factors (resource depletion, climate change, ozone depletion, acidification, eutropification, and photochemical oxidation) were introduced. In addition, the use of nano-TiO₂ in the fabrication of superhydrophilic oil/water separator was actively contributed to the environmental impact factors, compared to the bulk-TiO₂.

Key words: Life cycle assessment, Nanomaterials, Nanoparticles, Environmental impact, TiO₂

1. 서 론

나노물질의 다양한 응용과 함께 나노입자를 함유한 나노소비재(nano-consumer product)들이 시장에 널리 퍼지고 있다. 은나노입자

(AgNP)를 함유한 항균제품 및 정수필터, 이산화티탄(TiO₂)을 이용한 UV 차단 기능성 제품, 탄소나노튜브를 이용한 전자부품 등 다양한 분야에서 나노물질이 사용되고 있다[1]. 나노물질의 사용은 추후 나노폐기물을 양산하게 되며, 제품의 생산과 사용 과정에서 비의도적으로 환경매질(대기, 수계, 토양) 등으로 노출되게 된다[2]. 대기로 노출된 나노물질은 자연순환을 거쳐 수계나 토양으로 이동하게 되므로, 수계 및 토양에 노출되는 나노물질의 환경 및 인체 영향 파악이 중요해지고 있다. 실제 AgNP를 함유한 양말과 TiO₂가 코팅된 자외선 차단 의복의 사용에 따른 환경 노출 농도를 분석한 보고에 의

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: korea1@kw.ac.kr

‡ 이 논문은 광운대학교 한 춘 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하면[3], 해당 제품의 세척과정에서 세척수에 다양한 농도로 나노물질이 존재하게 되고, 비의도적으로 수계로 이동하는 것으로 확인되었다. 수계로 이동한 나노물질 또는 나노소비재에 포함된 나노입자는 최종적으로는 하폐수처리장으로 이동하게 된다. 문헌 결과에 의하면 하수처리장의 활성슬러지법으로는 AgNP의 90~95%를 제거하는 것으로 나타나고 있어서 기존 하폐수처리장에 의한 나노물질 제거가 효율적으로 이루어지고 있음을 알 수 있다[4]. 그러나 여전히 미량의 나노물질이 하천수로 유입되고 있으며, 제거된 나노물질은 활성슬러지에 농축되므로 폐슬러지케익의 토양 매립시에 2차적인 오염을 유발할 수 있다.

이처럼 비의도적으로 환경중 나노물질은 미량이라도 노출되고 있으며, 나노제품을 생산중에 환경중 노출된 나노물질은 인체 및 환경에 지속적인 영향을 미칠 수 있다. 이에 학계와 정부에서는 나노물질의 안전관리를 위하여 전주기 관점에서의 나노물질 위해성 평가를 고려하고 있다[5]. 일부 나노물질은 신규화학물질로 간주되어 ‘화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률(화평법)’상 등록대상이 되기 때문에 나노물질을 취급, 사용하는 과정에서 환경 및 인체에 노출될 가능성에 대한 전과정평가 관점에서 다룰 필요가 있다. 나노물질의 전과정평가 또는 전주기적평가(life cycle assessment, LCA)는 나노물질의 인체건강과 환경에 미치는 영향을 평가하기 위하여 제품디자인, 원료물질 채취, 제품의 제조, 포장 및 소비자 분배, 사용 및 유지, 재활용 및 폐기 단계별로 전주기에서의 평가연구를 수행하는 것을 지칭한다[6]. 나노물질 LCA는 기존 화학물질 LCA에 바탕을 두고 있으며, 나노물질의 물리적 화학적 특성파악을 위한 다양한 기법들을 LCA에 적용할 수 있다.

나노물질 제조 혹은 나노물질을 함유한 나노제품을 생산하는 공정에 관한 LCA를 적용한 사례가 종종 보고되고 있다. 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)의 활용도가 높아지면서 CNT의 부정적인 환경영향을 최소화하기 위한 LCA를 적용하고, 어느 공장에서 가장 큰 환경부담을 주는지를 분석하는 용도로 사용하였다[7]. 은나노물

질(AgNP)이 함유된 상처치료용 밴드에 대한 환경영향인자 및 환경노출에 관한 평가를 위해 LCA를 적용하고, 환경독성 및 지구온난화 관점에서의 영향을 분석한 사례도 있다[8]. 국내에서는 AgNP를 함유한 비누에 관하여 LCA를 적용한 사례가 있으나, 현장 조업자료의 비공개로 인해 환경영향인자를 도출하지 못한 바 있다[6]. 이상과 같이 나노물질에 대한 LCA가 다양한 공정, 다양한 응용 분야에 대해 적용되고 있으나, 현장 조업조건 등에 관한 자료와 end-of-life (EOL) 영역에서는 명확한 결과값을 도출하지는 못하고 있어서 신뢰도 높은 LCA 분석을 이루지 못하고 있다.

최근 환경부에서는 정량적인 환경부하 및 환경영향을 평가할 수 있는 환경성 평가 도구로써 환경성적표지 전용 LCA 소프트웨어를 제작 배포(환경부 고시 제2011-35호)하고 있다. 2014년에 TOTAL 4.1.5 소프트웨어를 공개하여, 많은 산업체 및 연구기관에서(화학) 제품 생산 공정에 관한 6가지 환경영향인자 분석에 활용하고 있다. TOTAL 프로그램은 레이저프린터, 휴대전화기, 천연가스 등 다양한 제품군에 대하여 성공적으로 적용되고 있으나, 나노제품 또는 나노물질에 대해 적용한 사례가 없다. 이에 본 연구에서는 나노미터 크기의 TiO₂를 코팅한 초친수성 유수분리필터 제조공정에 관한 LCA를 수행하고, 벌크 TiO₂ 코팅에 따른 영향인자의 차이를 비교하고자 하였다.

2. 실험 및 평가

2-1. 초친수성 유수분리필터 제조

유수분리필터는 스테인리스스틸 메쉬(50-150 μm 기공)를 기반으로 20 nm의 TiO₂ (Evonik)를 딥-코팅(dip-coating) 처리하여 제조하였다. 메쉬는 산처리(황산)를 통해 표면의 거칠기를 향상시켜 친수성 개선을 도모하고자 하였다. TiO₂는 20 L 반응기에서 분산시켰으며, 이 과정에서 공기중으로 노출되는 나노물질은 입자분석기(scanning mobility particle sizer, SMPS)로 분석하였다. 이를 통해 코팅과정에서 손실되

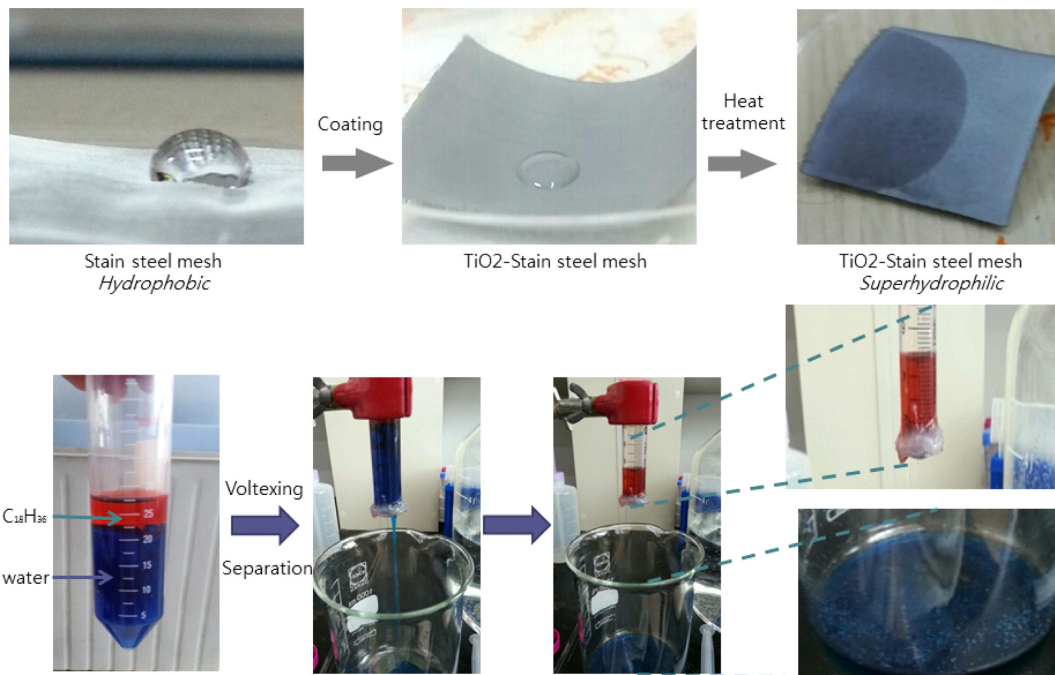


Fig. 1. Preparation of superhydrophilic oil/water separator and its separation test.

Table 1. Categories for environmental effects in TOTAL™

Category	Unit	Reference
Resource depletion	kg antimony-Eq	Guinee, 2001 with modification for crude oil, natural gas, hard coal and soft coal. Reserve basis
Climate change	kg CO ₂ -eq	IPCC, 1994~1995, 100 years
Ozone depletion	kg CFC-11-Eq	WMO(World Metrological Organization), 1999
Acidification	kg SO ₂ -Eq	Heijungs et al, 1992 (updated with Hauschild & Wenzel, 1998)
Europhication	kg PO ₄ -Eq	Heijungs et al, 1992 (with some modifications)
Photochem. oxidation	kg PO ₄ -Eq	Derwent et al, 1998 (updated in Jenkin & Hayman, 1999; included inorganic substances Derwent et al, 1996), in high Nox

는 TiO₂의 함량을 분석하였다. 코팅후 남은 TiO₂는 원심분리를 통해 회수하였으며, 코팅 및 원심분리후 남아 있을 수 있는 TiO₂는 폐수 처리하였다. 이 과정에서도 나노 TiO₂의 손실률을 평가하여 LCA에 사용할 정보를 취득하였다. TiO₂ 코팅후 500°C에서 2시간 열처리를 통해 나노입자의 고정을 견고하게 하였다. 상세한 제조 방법 및 유수분리 효율 평가법[9,10]은 문헌에 보고된 방법을 준용하였다(Fig. 1).

2-2. TOTAL 프로그램을 위한 공정도 작성

환경부와 친환경상품진흥원에서 개발한 TOTAL™은 국내외 LCA 프로그램 및 LCI DB와의 호환을 유지하며, 해외 LCA S/W인 TEAM, SimaPro, GaBi, LCAiT 등과의 호환이 가능하게 제작되었다. 사용하는 DB는 환경부, 산자부 자료와 APME, IISI 등의 공인 DB를 사용하고 있다. 환경성적표지제도의 6개 영향범주별 특성화 팩터, CML2002의 특성화 팩터, 산업자원부의 정규화 및 가중화 팩터, World1995 정규화 및 가중화 팩터 등을 제공하고 있다. 해당 프로그램에서는 Table 1과 같은 6가지 범주별 특성화 인자와 DB 출처를 밝히고 있다. 자원소모, 기후변화, 오존층영향, 산성화, 부영양화, 광화학산화물생성 등과 같은 영향인자를 TOTAL LCA를 통해 해석 가능하다. 유수분리필터 제조공정 및 발생한 폐수의 이동경로를 포함한 공정도를 Fig. 2와 같이 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 물성자료 수집

주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 TiO₂ 코팅 전후의 메쉬 표면을 분석하였으며(Fig. 3), 이를 통해 TiO₂가 균일하게 분산되었음을 확인하였고, Fig. 1과 같이 유수분리에서도 효율적인 분리가 이루어짐을 확인하였다. 본 연구에서는 유수분리효율을 평가하는 것이 아닌 해당 제품을 생산하는 공정 및 폐기 과정에 이르는 전과정에 관한 환경영향을 평가하는 데 목적이 있기 때문에, 보다 상세한 물성 분석이나 유수분리[10]는 생략하였다.

TiO₂의 제조 및 재분산 과정에서 20 L 액상 반응기를 사용하며, 이 과정에서 배치 반응기의 개폐에 따른 대기중 노출이 발생한다. 이는 주변의 상대습도에 따른 물의 확산으로 해석되며, 물의 증발과 함께 TiO₂는 액적내 함유된다[11]. 이 과정에서 Fig. 4와 같이 상당수의 나노입자가 대기중으로 노출되며, 농도 분석 결과 원료 대비 대기중으로 손실되는 양은 11.2%에 해당하는 것으로 분석되었다. 벌크 TiO₂는 100 nm 이상의 응집체를 사용하였으며, 입자의 크기 증가로 인해 대기중 증발이 억제되어 2.1%의 대기중 노출 손실이 있는 것으로 파악되었다. 원심분리에서는 7~9%의

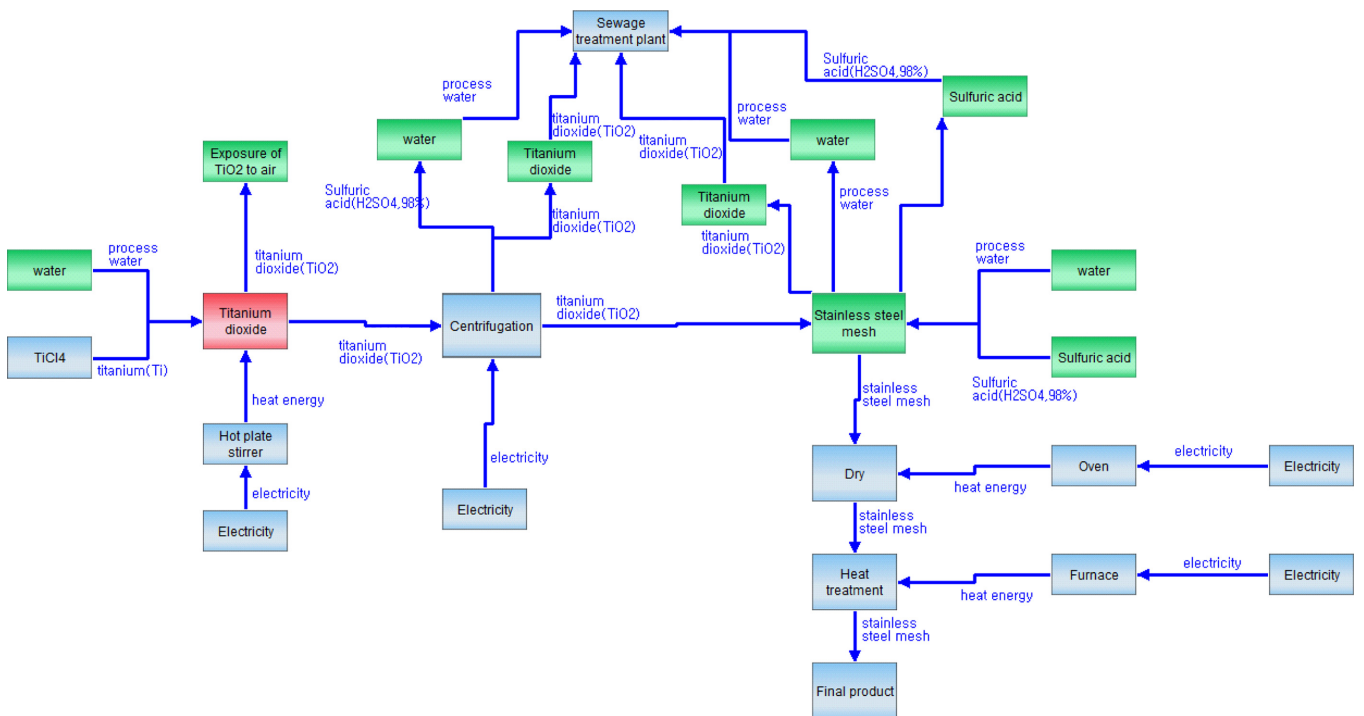


Fig. 2. Process diagram for fabrication of oil/water separator using nano-TiO₂.

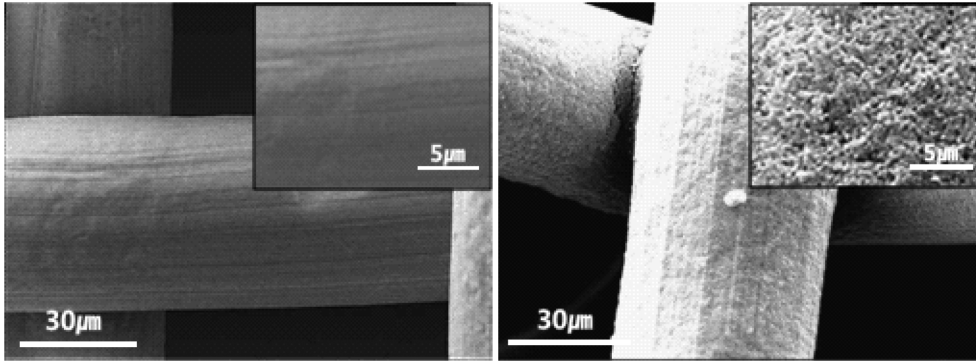


Fig. 3. SEM images of meshes before and after TiO₂ coating on the stainless steel meshes.

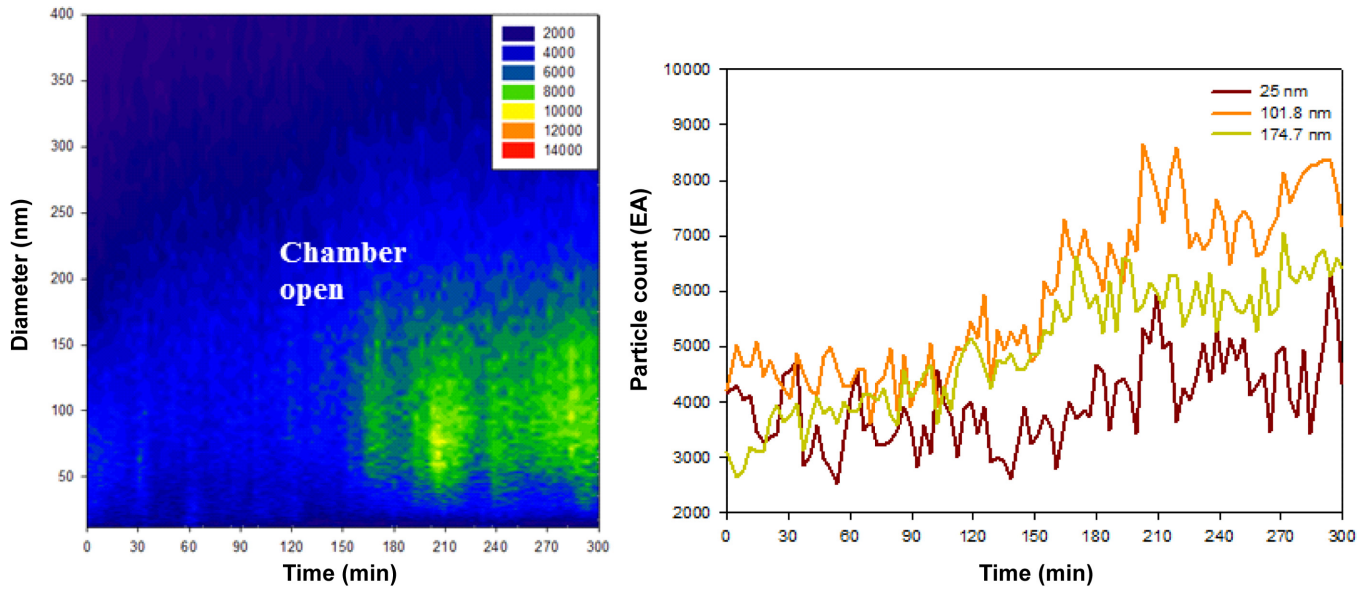


Fig. 4. SMPS result for preparation and dispersion of nano-TiO₂ in batch reactor.

Table 2. Weight loss of TiO₂ in fabrication processes of oil/water separator

Processes	Nano-TiO ₂	Bulk-TiO ₂
Preparation of TiO ₂	11.2%	2.1%
Ultracentrifugation	8.9%	6.8%
Wastewater after coating	12.5%	81.3%

손실이 있었으며, 코팅 폐수로는 원료대비 12.5%의 나노 TiO₂의 손실과 81.3%의 벌크 TiO₂ 손실이 발생하는 것으로 분석되었다 (Table 2).

3-2. TOTAL™을 이용한 LCA 해석

제품 생산 공정은 Fig. 2와 같이 ① 습식법을 이용한 TiO₂ 제조, ② 원심분리, ③ 코팅전 TiO₂ 재분산, ④ 스테인레스 메쉬내 TiO₂ 코팅, ⑤ 건조, ⑥ 열처리 등으로 구성하였다. 이미 제조된 나노 TiO₂를 사용하였지만, 프로그램상에서는 이를 반영할 수 없기에 TiO₂ 제조 공정을 추가하였다. 모든 공정에 대한 원료 및 제품 사용량, 전기 자원 사용량 등은 실제 사용한 기기를 바탕으로 해석하였다. TOTAL™을 이용한 해당 공정의 LCA 해석 결과는 6가지 환경영향인자로 도출되며, 해당 값은 Table 3에 정리하였다.

Table 3. Environmental impact factors analyzed by TOTAL™ LCA software

TiO ₂	kg antimony-Eq Resources (×10 ⁵)		kg CO ₂ -Eq Climate change (×10 ²)		kg CFC11-Eq Ozone Depl. (×10 ⁹)		kg SO ₂ -Eq Acidification (×10 ⁴)		kg PO ₄ -Eq Eutrophication (×10 ⁵)		kg C ₂ H ₄ -Eq Photochem. oxidation (×10 ⁵)	
	Nano	Bulk	Nano	Bulk	Nano	Bulk	Nano	Bulk	Nano	Bulk	Nano	Bulk
Preparation of TiO ₂	2.005	2.201	2.610	2.860	5.345	5.891	1.770	1.947	0.761	0.834	2.951	3.324
Acid treatment	0.242	0.045	0.309	0.058	0.673	0.126	0.218	0.041	0.089	0.017	0.356	0.067
TiO ₂ coating on mesh	2.560	3.151	5.010	6.170	22.380	27.550	0.714	0.879	1.456	1.792	2.397	2.950
Exposure of TiO ₂ to air	0.318	0.391	0.275	0.338	1.564	1.925	0.627	0.771	0.150	0.185	0.700	0.862
Disposal	0.770	3.047	0.932	3.780	2.657	9.080	1.018	3.129	0.347	1.187	1.402	4.770
Total	5.894	8.835	9.135	13.206	32.619	44.572	4.347	6.767	2.803	4.014	7.806	11.972

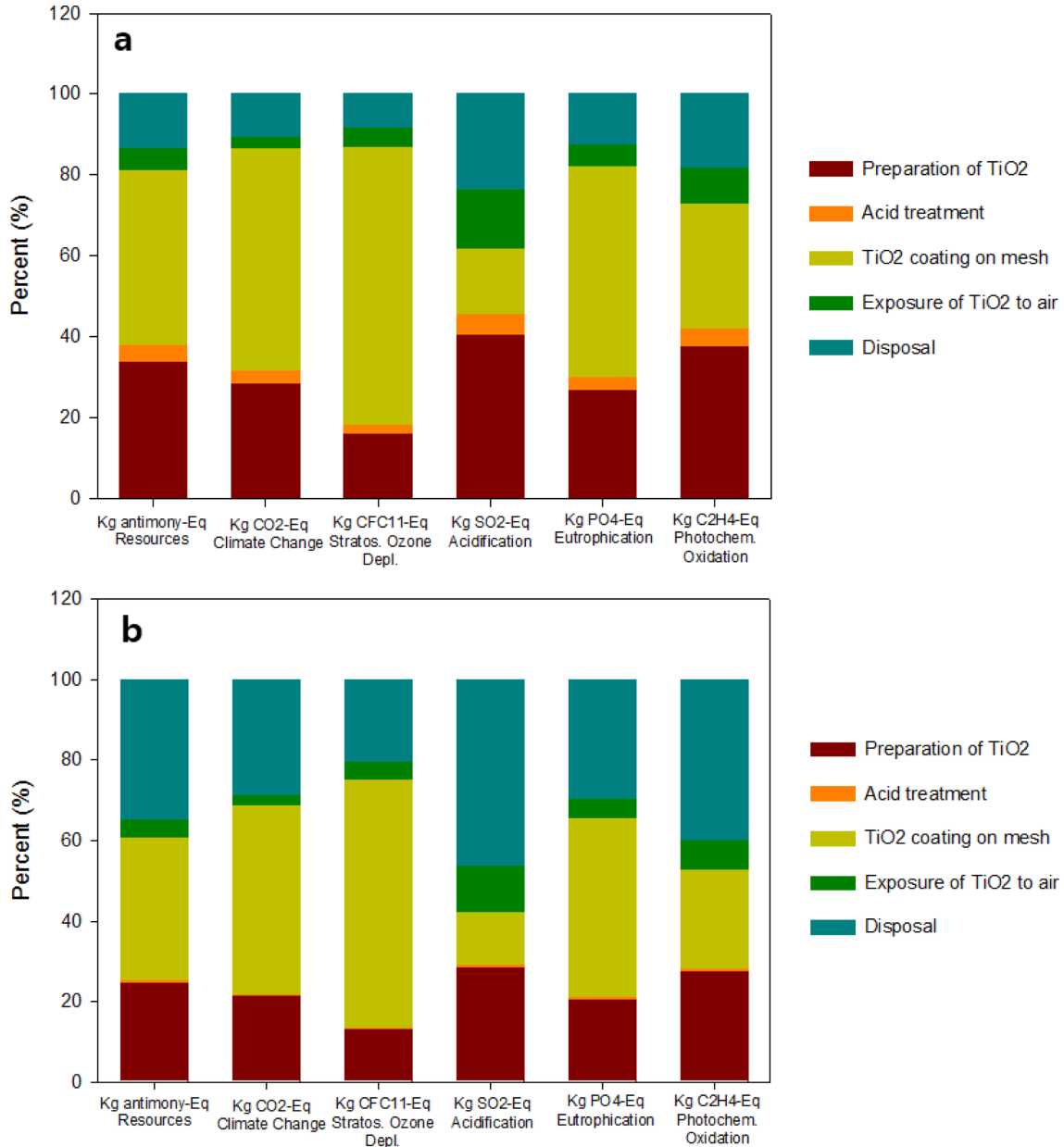


Fig. 5. Percentage of six-environmental impact factors for the fabrication process of oil/water separator using (a) nano-TiO₂ and (b) bulk-TiO₂.

Fig. 5와 같이 공정별로 6개 환경영향인자 도출하였고, 각각 안티몬, CO₂, CFC11, SO₂, PO₄, C₂H₄ 등의 화학물질별 당량값으로 환산되어 정량비교가 가능하게 하였다. 환경영향인자의 기여도는 ‘기후변화 > 산성화 ~ 광산화 > 자원소모 > 오존층파괴 > 부영양화’ 순서로 나타났다. 기후변화가 크게 나타난 것은 제품 생산 과정에서 소모되는 기본 자원(물, 전력, 화학물질 등)의 소모에 기인하며, 대부분의 LCA 해석에서 가장 큰 값을 차지한다. 산성화와 광산화는 제품 제조과정에서 강산을 사용하여 발생된다. 공정상의 기여도는 주로 코팅과정에서 가장 큰 영향 기여도를 보이고, 물질제조, 폐기 단계에서 영향 기여도가 높게 나타났다. 코팅공정이 초친수성 유수분리필터 제조의 가장 핵심이 되는 공정으로 자원소모, 기후변화(지구온난화), 오존층파괴, 부영양화 등 4개 지표에서 가장 큰 기여도를 보였다. 이는 TiO₂가 나노미터이건 벌크이건 무관하게 나타났다. TiO₂를 원료물질(TiCl₄)로부터 제조하는 공정이 두 번째로 높은 환경영향인

자에 기여하였으며, 산처리 공정이 가장 적은 기여도를 보였다. 본 연구에서는 기술하지 않았지만 분산도가 좋은 ZnO를 이용한 코팅 공정과 비교했을 때, 분말상의 TiO₂가 모든 환경영향인자 값이 더 낮게 나타났다. 이는 액상 분산특성이 좋은 ZnO가 수계내 장기간 체류하여 환경영향이 큰 것으로 보인다.

입자의 크기에 따른 코팅 효과를 비교한 결과에서는, 나노 TiO₂를 사용한 경우가 벌크 TiO₂를 코팅한 경우보다 30% 이상 환경영향 기여도가 적은 것으로 해석되었다. LCA를 해석하기 전에는 나노입자의 환경영향이 더 클 것으로 예상하였지만, 벌크상 입자에 비해 공정상 손실되는 양이 적기 때문에 소량으로 효율적인 사용이 이루어지게 된다. 이를 통해 벌크상 입자에 비해 6개 환경영향인자 해석에서는 더 긍정적인 것으로 해석되었다. 즉 나노기술을 적용했을 때 벌크 TiO₂를 사용한 경우보다 환경에 미치는 영향이 더 적을 수 있다는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 TOTAL에서는 해석이 불가

한 인체 및 환경 위해성 자료가 추가적으로 해석되면 나노물질의 환경영향 중 부정적인 효과가 정량적으로 규명할 필요가 있다.

4. 결 론

나노물질을 함유한 초친수성 유수분리필터 제조공정에 관하여 시범적으로 전과정평가를 실시하였다. 환경부에서 공개한 TOTAL™ LCA 소프트웨어를 사용하였으며, 나노제품 생산에는 처음 적용된 사례라고 할 수 있다. 공정도 해석을 위해 제품 제작 과정에서 요구되는 물성값을 모두 분석하였고, 이를 바탕으로 5가지 공정을 도시하였다. 이를 통해 기후변화, 산성화, 광산화, 자원소모, 오존층파괴, 부영양화 등 6가지 환경영향인자를 도출하였다. 해석 결과, 기후변화와 산성화, 광산화가 전체공정에서 많은 기여를 하는 것으로 나타났고, 특히 핵심공정인 코팅공정이 가장 많은 환경영향인자에 기여하는 것으로 해석되었다. 또한 나노 TiO₂가 벌크 TiO₂ 보다 공정상 손실률이 적기 때문에 환경영향인자에 긍정적인 기여를 하는 것으로 파악되었다. 인체 및 건강 위해도 해석이 불가한 TOTAL™의 한계로 인한 문제점을 나노물질의 위해성 자료 생산을 통해 향후 개선되리라 기대한다. LCA 해석을 통해 어느 공정이 가장 큰 영향을 미치는지를 해석할 수 있었고, 생산자 입장에서 해당 공정의 안전조치 및 부정적인 환경영향 저감을 위한 대체공정이 필요함을 인식시킬 수 있는 근거를 제공했다고 할 수 있다.

감 사

본 연구는 환경부·국립환경과학원의 NANoREG 대응사업 및 환경산업선진화기술개발사업(201400-0140002)의 지원으로 이루어졌습니다.

References

1. Oh, S. Y., Sung, H. K., Park, C. and Kim, Y., "Biosorptive Removal of Bare-, Citrate-, and PVP-Coated Silver Nanoparticles from

Aqueous Solution by Activated Sludge," *J. Ind. Eng. Chem.*, **25**, 51-55(2015).

2. Umh, H. N., Roh, J., Lee, B.-C., Park, S., Yi, J. and Kim, Y., "Case Studies for Nanomaterials' Exposure to Environmental Media," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(6), 1056-1063(2012).
3. Benn, T. M. and Westerhoff, P., "Nanoparticle Silver Released Into Water from Commercially Available Sock Fabrics," *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 4133-4139(2008).
4. Kiser, M. A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Perez-Rivera, J. and Hristovski, K., "Titanium Nanomaterial Removal and Release from Wastewater Treatment Plants," *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 6757-6763(2009).
5. Kim, Y., "Nanowaste Treatment Via Incineration," *Clean Technol.*, **22**, 1-8(2016).
6. Park, J., Kwak, B. K., Bae, E., Lee, J., Kim, Y., Choi, K. and Yi, J., "Life Cycle Assessment of Nanomaterials," *J. Korean Soc. Environ. Anal.*, **13**, 26-32(2010).
7. Upadhyayula, V. K. K., Meyer, D. E., Curran, M. A. and Gonzalez, M. A., "Life Cycle Assessment as a Tool to Enhance the Environmental Performance of Carbon Nanotube Products: A Review," *J. Clean. Prod.*, **26**, 37-47(2012).
8. Pourzahedi, L. and Eckelman, M. J., "Environmental Life Cycle Assessment of Nanosilver-Enabled Bandages," *Environ. Sci. Technol.*, **49**, 361-368(2015).
9. Gondal, M. A., Sadullah, M. S., Dastageer, M. A., McKinley, G. H., Panchanathan, D. and Varanasi, K. K., "Study of Factors Governing Oil-water Separation Process Using TiO₂ Films Prepared by Spray Deposition of Nanoparticle Dispersions," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 13422-13429(2014).
10. Jo, S. and Kim, Y., "Superhydrophilic-Underwater Superoleophobic TiO₂-Coated Mesh for Separation of Oil from Oily Seawater/Wastewater," *Korean J. Chem. Eng.*, in press (2016).
11. Park, J., Kwak, B. K., Bae, E., Lee, J., Kim, Y., Choi, K. and Yi, J., "Characterization of Exposure to Silver Nanoparticles in a Manufacturing Facility," *J. Nanopart. Res.*, **11**, 1705-1712(2009).