

아크릴산 그래프트 폴리프로필렌 부직포로부터 아민형 음이온 교환체의 합성 및 이온교환특성(II)

Synthesis of Amin-type Anion Exchanger from Acrylic Acid Grafted Polypropylene Nonwoven Fabric and Its Ion-exchange Property(II)

나춘기 · 박현주 †
Choon-Ki Na · Hyun-Ju Park †

목포대학교 환경공학과
Department of Environmental Engineering, Mokpo National University

(2009년 1월 7일 접수, 2009년 8월 11일 채택)

ABSTRACT : PP-g-AA-Am nonwoven fabric, which possess anionic exchangeable function, was prepared by chemical modification of carboxyl (-COOH) group of PP-g-AA nonwoven fabric to amine (-NH₂) group using diethylene triamine (DETA). Its adsorption characteristics for anionic nutrients including isotherm, kinetics and co-anions were studied by batch adsorption experiments. Adsorption equilibriums of PO₄-P on PP-g-AA-Am fabric were well described by the Langmuir isotherm model, and their adsorption energies were ranged 10.3 kJ/mol indicating an ion-exchange process as primary adsorption mechanism. The adsorption selectivity of PP-g-AA-Am nonwoven fabric for anions under competition with each other was in following order: SO₄²⁻ > PO₄³⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻. Also, all results obtained from this study indicate that the PO₄-P removal capacity of PP-g-AA-Am nonwoven fabric was extremely superior to that of PA308 anion-exchange resin.

Key words : Polypropylene nonwoven fabric, Amination, Anion exchange, PO₄-P, Ion selectivity

요약 : PP-g-AA 부직포의 양이온교환기능성 카르복실기(-COOH)를 DETA를 사용하여 화학적 개질반응을 통해 아민기(-NH₂)를 도입한 음이온교환성 PP-g-AA-Am 부직포를 합성하였다. PP-g-AA-Am 부직포에 대한 회분식 흡착실험을 통하여 흡착등온, 흡착평형 및 공존이온 영향을 살펴보았다. PO₄-P의 흡착거동은 Langmuir 흡착등온식에 일치하였으며 흡착에너지는 10.3 kJ/mol로 PO₄-P의 흡착과정을 이온교환 반응으로 설명할 수 있었다. 음이온이 같은 몰농도로 혼합된 용액에서 PP-g-AA-Am 부직포의 이온 경쟁력은 SO₄²⁻ > PO₄³⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻ 순이었다. 또한 PP-g-AA-Am 부직포는 모든 실험에서 이온교환수지인 PA308보다 PO₄-P의 흡착능이 우수한 것으로 나타났다.

주제어 : 폴리프로필렌 부직포, 아민화, 이온교환, PO₄-P, 이온선택성

1. 서론

호소나 연안 등 폐쇄성 수역에 과량의 영양염류가 유입될 경우 조류 등의 수생생물이 이상 증식하여 부영양화가 발생한다. 최근 부영양화의 원인물질인 질소와 인의 오염물질이 환경문제와 관련되어 큰 사회적인 문제점으로 대두되었다. 질소와 인은 일반적인 정수처리로서는 간단히 제거되지 않아 특수한 수처리기술이 요구되어지고 있는데, 현재 생물학적 공정과 이온교환법 및 흡착법¹⁾, 역삼투압법²⁾, 전기분해법 및 전기투석법³⁾ 등을 조합하여 고도처리형 hybrid system으로 개발하기 위해 많은 시도가 이루어지고 있다.^{4,5)} 특히 이온교환법과 흡착법은 효율성, 경제성 및 작업의 편리성 등의 측면에서 가장 실용적이며 현실적으로 접근 가능한 기술이라고 평가되고 있다.^{1,6)}

이에 따라 최근 합성고분자 물질을 모체로 극성을 도입시켜 제조한 이온교환체를 이용하여 오염물질을 제거하는 방법이 다양하게 연구되어지고 있다.^{7,8)} 남등⁹⁾은 자성 음이온교환수지를 합성하여 수처리제로서의 적용 가능성을 알아본 바 있으며, 김등은 방사선 그래프트 중합법을 이용하여 음이온교환막을 합성하여 음이온에 대한 흡착특성을 연구하였다.¹⁰⁾ 특히 이온교환법으로 오염물질을 제거 할 경우 가장 큰 문제점 중의 하나는 이온교환수지에 대한 이온의 선택성 문제이며^{11~13)}, 이들은 음이온교환수지의 관능기 구조에 따른 제거 이온의 선택적인 흡착성에 대해 연구하였다.¹⁴⁾ 또한, 이온교환법에 의한 고도화된 탈질소공정개발에서 작용기의 입체효과에 따른 이온의 선택성 변화에 대해서도 이등에 의해 연구된 바 있다.⁶⁾ 이와 같이 다기능성, 고효율성 및 이온 선택성을 갖춘 흡착소재물

† Corresponding author : E-mail : hyunju@mokpo.ac.kr Tel : 061-450-2480 Fax : 061-452-8762

개발하기 위해 고분자 합성기술이 폭넓게 응용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 선형연구를¹⁵⁾ 통하여 합성된 아민형 아크릴산 그래프트 폴리프로필렌(PP-g-AA-Am) 부직포를 이용하여 인에 대한 이온 흡착특성을 연구하였다. 특히 공존 음이온에 대한 선택성과 평형속도 등을 기존의 음이온교환수지와 비교 평가하였으며, 이와 함께 폐수처리를 위한 음이온교환체로서 PP-g-AA-Am 부직포의 활용 가능성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험재료 및 시약

실험재료로는 180 g/m², 12D의 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 부직포를 1×10 cm 크기로 절단하여 세제수 용액으로 세척한 다음, 증류수로 수차례 세척하고 60℃에서 진공 건조하여 그래프트중합에 사용하였다. 단량체로는 아크릴산(acrylic acid, AA), 광증감제로는 벤조페논(benzophenone)을, 호모폴리머 방지제로는 H₂SO₄와 FeSO₄·7H₂O를, 호모폴리머 제거 용매로는 메탄올을 사용하였다. 또한 PP-g-AA 부직포의 양이온교환기능성 카복실기를 음이온교환기능성 아민기로 전환시키기 위한 시약으로는 디에틸렌트리아민(diethylene triamine, DETA)을 사용하였다.

아민기를 도입한 PP-g-AA (PP-g-AA-Am) 부직포의 흡착능을 평가하기 위한 흡착실험용 SO₄²⁻, PO₄³⁻, NO₃⁻ 및 NO₂⁻ 이온은 표준용액(1,000 mg/g)을 희석하여 사용하였으며, Cl⁻ 이온은 일본 Junsei의 NaCl (99%)을 녹여서 사용하였다. PP-g-AA-Am 부직포의 비교 흡착제로 삼양사의 강염기성 음이온 교환수지 PA308 (-N⁺(CH₃)₃Cl⁻, AEC≥1.0 meq/mL)을 사용하였다.

2.2. 아민화 반응

광그래프트 중합법에 의해 제조된 PP-g-AA 부직포의 카복실기(-COOH)를 음이온성 이온교환체로 활성화하기 위하여 아민기 도입반응을 수행하였다. 그래프트된 PP-g-AA 부직포 3~5 g을 DETA 97%용액에 넣고, 80~160℃에서 1~6시간 반응시켰다. 아민화 반응 후 1 N HCl 용액을 이용하여 흡수상태 또는 미반응 상태의 아민기를 완전히 제거한 후, 증류수로 중성이 될 때까지 반복 세척하고 60℃ 이하의 온도에서 진공 건조하여 사용하였다. PP-g-AA-Am 부직포의 아민 전환율은 무게증가율로부터 식 (1)을 이용하여 계산하였다. W₀는 PP 무게, W_g는 그래프트 반응 후 무게, W_s는

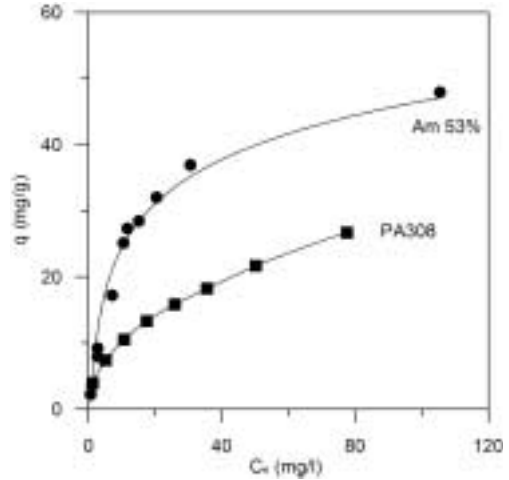


Fig. 1. Adsorption isotherms of PO₄-P on PP-g-AA-Am non-woven fabric and PA308 resin. Adsorption was done for 24 h at 25℃, the Sihwa constructed wetland.

아민화 반응후 무게를 나타내며 72.06과 103.17은 각각 아크릴산과 디에틸렌트리아민의 분자량이다.

$$\text{아민전환율(\%)} = \frac{(W_s - W_g)/103.7}{(W_g - W_0)/72.06} \times 100 \quad (1)$$

2.3. 흡착실험

PP-g-AA-Am 부직포와 PA308의 폐수 중 PO₄-P에 대한 흡착특성을 평가하기 위해서 PO₄-P 이온을 함유하는 인공폐수를 제조하고, 이를 대상으로 회분식 흡착실험을 수행하였다. PP-g-AA-Am 부직포와 PA308의 흡착속도와 공존 음이온이 PO₄-P의 흡착능에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 PO₄³⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, Cl⁻ 및 HCO₃⁻이온이 다양하게 공존하는 인공폐수를 대상으로 흡착능을 평가하였다. 흡착량은 흡착실험 후 여액 중의 잔류농도를 측정하는 방법으로 구하였으며, 여액 중 잔류 음이온의 농도는 IC (Ion chromatography)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착메커니즘

PP-g-AA-Am 부직포의 음이온에 대한 흡착메커니즘을 고찰하기 위하여 다양한 초기 농도의 PO₄-P을 함유하는 인공폐수 100 mL에 아민전환율 53% (그래프트율 150%)의 PP-g-AA-Am 부직포 300 mg 씩을 침적하고 25℃에서 24시간 교반하는 조건으로 흡착실험을 수행하였다. 또한

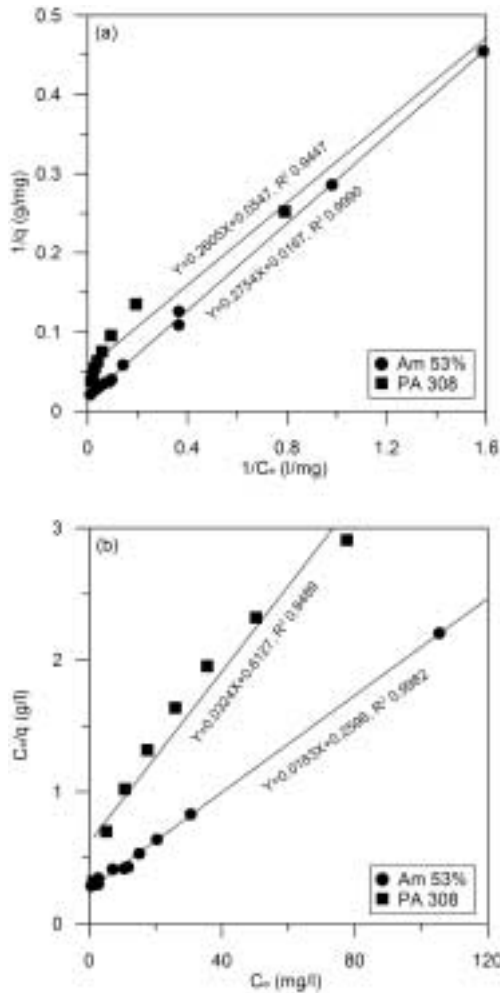


Fig. 2. Langmuir isotherms of PO₄-P adsorption by PP-g-AA-Am nonwoven fabric and PA308 resin.

PP-g-AA-Am 부직포의 비교 흡착제로 사용한 강염기성 음이온 교환수지 PA308도 동일한 조건에서 흡착실험을 실시하여, 그 결과를 여러 가지 흡착등온식에 적용하였다.

Fig. 1은 PO₄-P의 평형농도(C_e)에 대한 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308의 평형흡착량(q_e) 변화를 나타낸 것이다. PA308의 경우에는 평형 흡착량대 잔류량이 평형농도 20 mg/L 이상에서는 직선에 가까운 선형적 관계를, PP-g-AA-Am 부직포의 경우 로그곡선형태를 보였으며, PO₄-P의 농도가 증가할수록 흡착능이 증가하는 결과를 보였다. 또한 PP-g-AA-Am 부직포의 등온선 형태는 L형(Langmuir형)에 속하며, L형 흡착등온선은 일반적으로 흡착제의 흡착사이트에 대해 용매와 흡착질간의 경쟁이 강하지 않고 흡착질이 흡착제의 표면에 단층(monolayer)으로 흡착하는 경우에 나타나는 것으로 알려져 있다.

Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지

않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도입한 것으로 Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고 하며 식 (2)에 나타난 바와 같다. Langmuir 흡착등온식은 다양한 형태의 식이 제안되어 있으며, 그 중 Stum and Morgan에 의한 식 (3)와 Weber에 의한 식 (4)이 있다.^{16,17)}

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b C_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Langmuir-1}) \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \quad (\text{Langmuir-2}) \quad (4)$$

여기서, C_e와 q_e는 각각 용액중의 평형 농도(mg/L)와 흡착제 단위 증량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g), q_m과 b는 단분자층 최대흡착량(mg/g)과 Langmuir 상수를 의미한다. PP-g-AA-Am 부직포와 PA308의 흡착등온 실험결과를 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 PA308의 경우, 전체 농도영역을 하나의 식으로 수렴하기 어려운 형태를 보여 Langmuir 흡착등온식으로 표현하기 곤란하였다. 반면, PP-g-AA-Am 부직포에 의한 PO₄-P의 흡착거동은 단일층 흡착으로 설명할 수 있는 Langmuir 흡착등온식과 잘 일치되고 있음을 알 수 있었다. Stum and Morgan¹⁴⁾에 의한 식의 R²값은 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308이 각각 0.9990과 0.9447을 보였으며, 최대흡착량 q_m값은 PP-g-AA-Am 부직포 59.88 mg/g, PA308 18.28 mg/g으로 산출되어 PP-g-AA-Am 부직포의 q_m값이 3배 이상 높게 나타났다. Weber에 의한 식으로 표현할 경우, Fig. 2b에 나타난 바와 같이 PP-g-AA-Am 부직포의 R²값과 q_m값은 각각 0.9982와 54.64 mg/g이었으며, PA308은 R²값 0.9489, q_m값 30.86 mg/g으로 PP-g-AA-Am 부직포의 R²값과 q_m값이 높게 나타났다.

Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 등온흡착식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식으로 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양과 용액의 농도의 관계는 q_e = K_F C_e^{1/n}로 정의되며 양변에 로그를 취하여 식 (5)와 같이 일차식으로 변형할 수 있다.¹⁸⁾

$$\ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

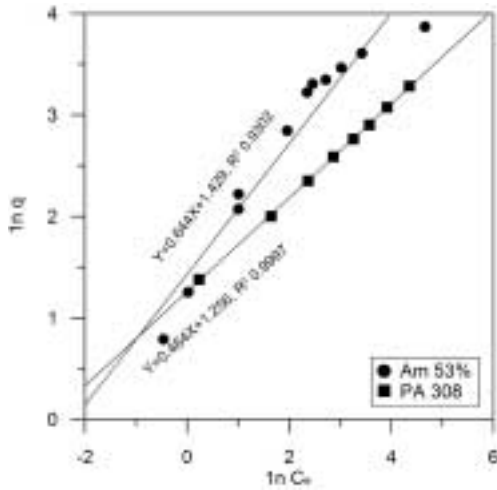


Fig. 3. Freundlich isotherms of PO₄-P adsorption by PP-g-AA-Am nonwoven fabric and PA308 resin.

여기서, q_e 는 흡착제 단위 중량당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g), K_F 와 n 은 Freundlich 상수이며, C_e 는 용액중의 평형 농도(mg/L)를 의미한다. Freundlich 흡착등온식 상수 (K_F)는 흡착제의 흡착능에 대한 척도($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$)로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n 은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n 이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n 이 1 이하인 물질은 난흡착성이다.^{15,16)} 본 연구의 흡착실험 결과에 대한 Freundlich 흡착등온식의 적용 결과(Fig. 3), PP-g-AA-Am 부직포의 R^2 값은 0.9302로 낮은 반면, PA308은 0.9997을 보여 PA308의 흡착거동이 Freundlich 흡착등온식과 일치함을 알 수 있었다. K_F 값은 PP-g-AA-Am 부직포의 경우 $1.429 \text{ mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ 으로 PA308의 $1.256 \text{ mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n}/\text{g}$ 에 비해 높은 값을 보였다. Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타내는 n 값은 PP-g-AA-Am 부직포가 1.5528, PA308이 2.1552로 모두 1보다 높은 값을 보여 흡착이 쉽게 일어나는 반응임을 알 수 있었다.

Dubinin-Radushkevich (D-R) 흡착등온식은 흡착에너지를 구하거나 흡착메커니즘을 이해하는데 있어 가장 널리 사용되고 있다. D-R 흡착등온식은 다음과 같은 식 (6)으로 표현된다.¹⁹⁾

$$\ln q = \ln q_m + k\varepsilon^2 \quad (6)$$

여기서, q_m 은 최대흡착량(mol/g), k 는 흡착에너지 상수 (mol^2/kJ^2), 은 Potential 에너지 $[RT \ln(1+1/C_e)]$, R은 기체 상수(kJ/mol K), T는 절대온도(K)를 의미한다. $\ln q$ 대 ε^2 을 그래프에 도시하여 직선이 되면 절편과 기울기로부터 최대

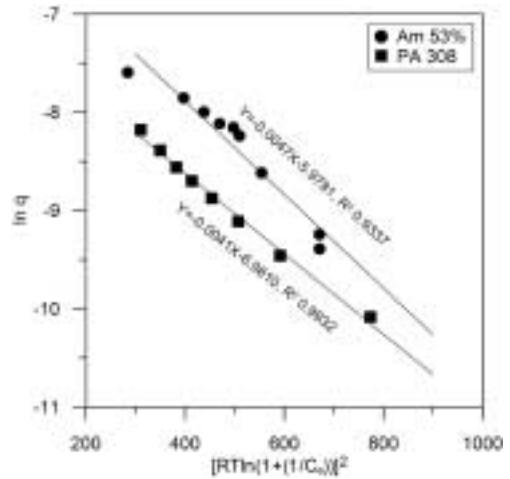


Fig. 4. D-R plot of PO₄-P sorption on PP-g-AA-Am nonwoven fabric and PA308 resin.

흡착량과 흡착에너지를 구할 수 있다. 흡착에너지는 D-R 흡착등온선의 기울기에 해당하는 흡착에너지 상수 k 를 이용하여 $E = (-2k)^{0.5}$ 으로 구할 수 있으며, 흡착에너지가 8~16 kJ/mol이면 그 흡착과정을 이온교환으로 설명할 수 있다. PP-g-AA-Am 부직포와 PA308에 대한 PO₄-P의 등온흡착거동을 D-R 등온식에 적용하여 Fig. 4에 나타내었다. D-R 흡착등온선은 PP-g-AA-Am 부직포 보다 PA308이 직선에 일치하는 특성을 보였으며, 그 절편으로 구한 최대흡착량 q_m 값은 PP-g-AA-Am 부직포 240 mg/g, PA308은 88 mg/g으로 다른 흡착등온식에 비해 월등히 높게 나타났다. 특히 PP-g-AA-Am 부직포의 경우 D-R 등온선에서는 최대흡착량 q_m 값이 Langmuir나 Freundlich 흡착등온식으로부터 구한 q_m 값에 비해 4배 이상 높게 나타나 그 신뢰성을 인정하기 어려웠다. 이러한 특성은 D-R모델을 적용한 거의 모든 논문에서 나타나는 현상으로 최대흡착량을 구하는데 있어 D-R 흡착등온모델의 적용 한계성으로 지적되고 있다. D-R 등온식으로부터 구한 흡착에너지는 PP-g-AA-Am 부직포가 10.3 kJ/mol, PA308은 11.0 kJ/mol으로 모두 이온교환반응을 나타내는 에너지 범위 8~16 kJ/mol에 들어와 두 흡착제에 대한 PO₄-P의 흡착과정을 이온교환 반응으로 설명할 수 있었다.

3.2. 흡착평형속도

광조사법에 의해 제조된 PP-g-AA 부직포에 아민기를 도입시킨 PP-g-AA-Am 부직포와 강염기성 이온교환수지 PA308을 이용하여 PO₄-P 및 음이온에 대한 흡착평형속도 실험을 실시하였다. 바탕용액으로 증류수를 사용할 경우 PP-g-AA-Am 부직포의 이온교환작용으로 흡착시간에 따

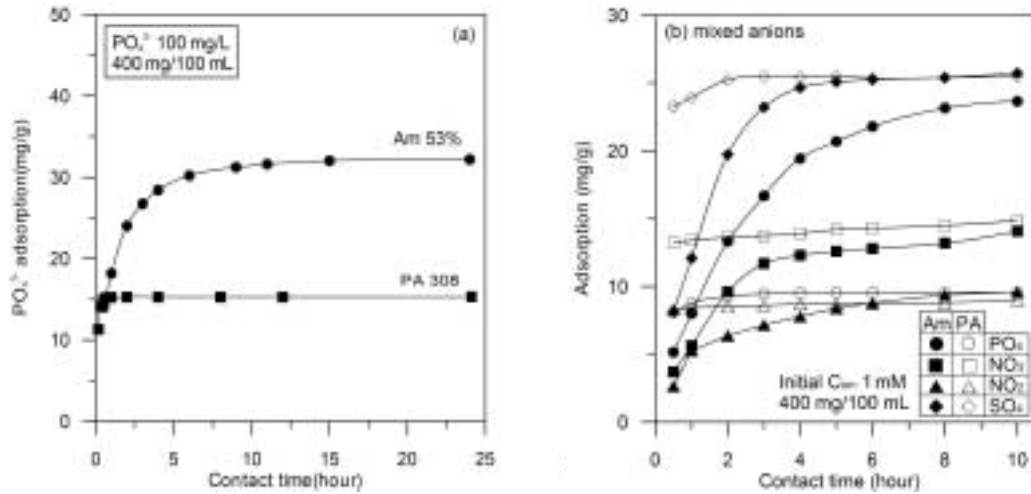


Fig. 5. Adsorption kinetics of PO₄-P on PP-g-AA-Am nonwoven fabric and PA308 resin.

라 pH가 변할 수 있기 때문에 흡착량에 미치는 pH 영향을 최소화하기 위하여 CH₃COOH 0.005 M: CH₃COONa 0.005 M로 이루어진 아세트산(pH 4.7) 완충용액을 바탕용액으로 사용하였다. 아민화율이 53%인 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308 400 mg을 100 mg/L의 PO₄-P를 함유하는 용액 100 mL에 각각 침적하고 상온에서 24시간동안 교반(120 rpm)시키면서 교반 시간별 흡착량을 구하여 Fig. 5a에 나타냈다. 그 결과 PP-g-AA-Am 부직포의 경우 6시간까지는 흡착량이 급속히 증가하다 그 이후부터는 흡착량 증가율이 둔화되는 경향을 보였으며, 10시간 정도에서 거의 흡착평형에 도달하였다. 반면, PA308은 30분 이내에 흡착평형에 도달하여 PP-g-AA-Am 부직포보다 흡착평형에 도달하는 시간이 짧았다. Fig. 5b는 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308을 PO₄³⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ 및 NO₂⁻이온 1 mM씩 함유하는 음이온 혼합용액에 각각 400 mg씩 침적하고 10시간 동안 교반하면서 교반시간에 따른 음이온들의 흡착량을 나타낸 것이다. PP-g-AA-Am의 음이온에 대한 흡착평형속도는 NO₃⁻의 경우 1시간, NO₂⁻와 PO₄³⁻는 2시간 및 SO₄²⁻ 6시간 정도에서 대략 흡착평형에 도달하는 특성을 보였다. 반면, PA308의 경우 모든 음이온이 2시간 이내에 흡착평형에 도달하였다. 결과적으로 PP-g-AA-Am 부직포는 음이온교환수지인 PA308에 비하여 상대적으로 흡착평형에 도달하는 시간은 더 길게 나타났으며, 흡착능은 높게 나타났다. 각 음이온들의 흡착능을 비교해보면 PP-g-AA-Am 부직포는 SO₄²⁻ > PO₄³⁻ > NO₃⁻ > NO₂⁻, PA308은 SO₄²⁻ > NO₃⁻ > PO₄³⁻ > NO₂⁻, 순으로 나타났다.

PP-g-AA-Am 부직포와 PA308의 PO₄-P 흡착반응속도에 대한 정량적 정보를 비교하기 위해 1차 속도모델

(pseudo-first-order kinetic model)과 2차 속도 모델(pseudo-second-order kinetic model)을 사용하여 분석하였다. 이 두 가지 속도 모델 기본식 (7)과 변형된 식 (8)은 다음과 같다.^{20,21)}

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q), \ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (7)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2, \frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

여기서,

K_1 = pseudo-first-order rate constant (/min)

q_e = 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)

q = 반응시간 t 에서 흡착제표면에서의 흡착량

t = 시간(min)

K_2 = pseudo-first-order rate constant (g/mg · min)

흡착실험결과를 1차 속도모델식 (7)에 적용하여 Fig. 6a에 나타내었다. PO₄-P에 대한 흡착반응은 PP-g-AA-Am 부직포의 경우 음이온 혼합용액과 PO₄-P 단독용액에서 모두 300분까지 1차 속도식에 잘 부합되었다. 반면, PA308은 음이온 혼합용액과 PO₄-P 단독용액에서 PO₄-P에 대한 흡착반응이 각각 90분과 30분까지 1차 속도식에 부합되었으며, 속도상수는 PP-g-AA-Am 부직포가 PA308보다 큰 값을 나타내었다. 1차 속도모델에서는 전체반응시간에 대한 결과값을 얻기 어려워 2차 속도모델식 (8)에 적용시킨 후, K_2 와 q_e 값을 산출한 결과를 Fig. 6b에 나타내었다. PP-g-AA-Am

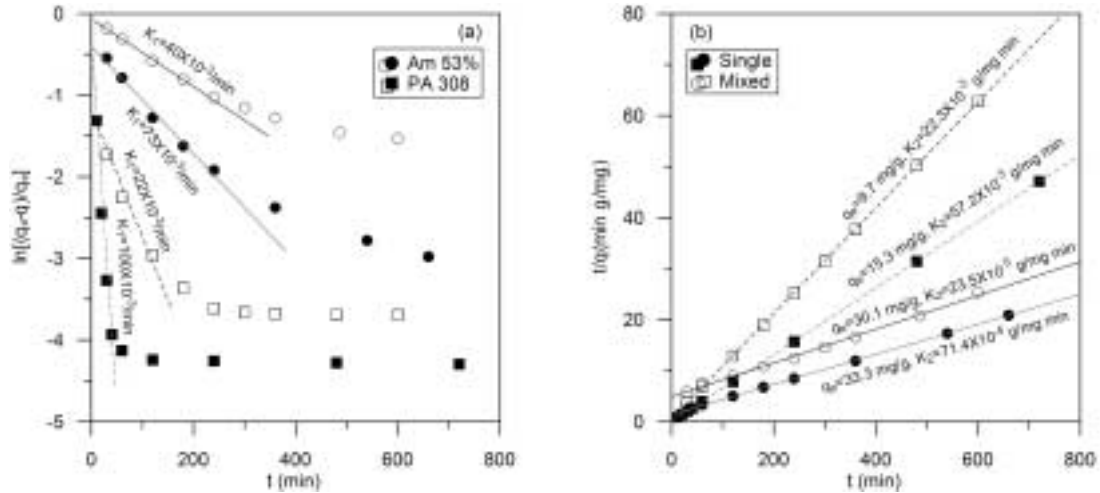


Fig. 6. Pseudo first-order(a) and second-order(b) plots for PO_4 -P adsorption on PP-g-AA-Am non-woven fabric and PA308 resin.

부직포와 PA308 모두 음이온 혼합용액과 PO_4 -P 단독용액에서 2차 속도모델에 잘 부합되는 것처럼 보였다. 또한 식 (8)의 식으로 구한 각 초기농도에 대한 흡착반응 속도상수 (K_2)는 PP-g-AA-Am 부직포가 $23.5 \times 10^{-5} \sim 71.4 \times 10^{-5} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$, PA308은 $22.3 \times 10^{-3} \sim 57.2 \times 10^{-3} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ 이었다. 평형상태에서의 흡착량(q_e)은 PP-g-AA-Am 부직포가 30.1~33.3 mg/g, PA308은 9.7~15.3 mg/g을 나타내어 실험값과 잘 일치하였다.

3.3. 이온경쟁력과 공존 음이온의 영향

이온교환법으로 오염물질을 제거할 경우 가장 큰 문제점 중의 하나는 이온교환수지에 대한 이온의 선택성 문제이다. 본 연구에서는 PP-g-AA-Am 부직포의 흡착메커니즘이 이온교대작용이라는 점을 감안하여 공존하는 음이온의 흡착경쟁력을 검토하였다. 다섯가지 음이온 PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- 및 HCO_3^- 이온을 두가지 또는 네가지 종류의 이온이 공존하게 혼합하여 흡착실험을 실시하여, PP-g-AA-Am 부직포와 PA308에 대한 각각의 음이온 선택도를 알아보았다. 먼저 폐수 중에 존재하는 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 및 HCO_3^- 각각의 이온이 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308의 PO_4 -P 흡착능에 미치는 영향력을 검토하여 비교하였다. 아세트산 완충용액(pH 4.7)을 바탕으로 PO_4 -P 100 mg/L에 NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 및 HCO_3^- 이온이 0, 20, 50, 100 mg/L씩 공존하는 인공폐수를 제조하였다. 각 혼합용액 100 ml에 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308을 400 mg씩 침적하고 항온 회전교반기(25°C, 110 rpm)에서 24시간동안 반응시켜 공존하는 NO_3^- , SO_4^{2-} 및 Cl^- 각각의 음이온이 PP-g-AA-Am 부직포 및 PA308의 PO_4 -P 흡착능에 미치는 영향을 상호 비교하

여 보았다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 공존 음이온이 PO_4 -P와 같은 100 mg/g 농도 조건에서 PP-g-AA-Am 부직포의 PO_4 -P의 흡착능에 미치는 영향은 SO_4^{2-} 이온 8%, NO_3^- 이온 6% 및 Cl^- 이온 4%인 반면, HCO_3^- 이온은 0.05%로 그 영향이 거의 없음을 나타냈다. 또한 PO_4 -P에 대한 음이온교환수지 PA308의 흡착능은 공존하는 SO_4^{2-} 이온 48%, NO_3^- 이온 27%, Cl^- 이온 22%, HCO_3^- 이온에 의해 0.4%의 영향을 받는 것으로 나타났다. 이와 같이 PA308의 경우 PO_4 -P의 흡착능이 공존하는 음이온에 영향을 받는 반면, PP-g-AA-Am 부직포는 상대적으로 영향력이 적음을 알 수 있었다.

오·폐수 중에 다양하게 존재하는 음이온 중 PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- 및 SO_4^{2-} 이온을 모두 혼합하여 동일한 양의 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308을 동시에 침적하여 각각의 이온 선택성을 비교해 보았다. 흡착실험은 PO_4^{3-} , NO_3^- , NO_2^- 및 SO_4^{2-} 이온이 각각 1 mM이 되도록 혼합용액을 제조하여 위와 동일한 방법으로 실시하였다. 그 결과, Fig. 8에 나타난 바와 같이 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308에 대한 각각의 음이온의 흡착능은 SO_4^{2-} 와 NO_2^- 이온의 경우 비슷한 흡착능을 보이거나 PP-g-AA-Am 부직포가 약간 높게 나타났다. 또한, NO_3^- 이온의 경우는 미미한 차이이긴 하지만 PA308이 높게 나타났다. 그러나 PO_4^{3-} 이온의 경우 PA308에 비해 PP-g-AA-Am 부직포가 2배 이상 높은 흡착능을 보였다. 결과적으로 음이온이 같은 몰농도로 혼합된 용액에서 PP-g-AA-Am 부직포에 대한 이온 경쟁력은 $SO_4^{2-} > PO_4^{3-} > NO_3^- > NO_2^-$ 순으로, PA308은 $SO_4^{2-} > NO_3^- > NO_2^- > PO_4^{3-}$ 순으로 나타났다. 일반 자연수나 폐수 중에는 Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 이외에 SO_4^{2-} , NO_2^- , HCO_3^- , F^- , OH^- 등의 다양한 음이온이 존재하며, 이들은 모두 이온교환체에 의해

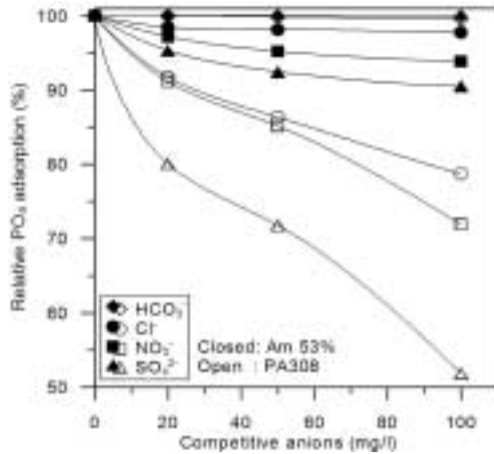


Fig. 7. Effect of concentrations of coexisting anion on adsorption capacities of PO₄-P by PP-g-AA-Am nonwoven and PA308 resin.

경쟁적으로 제거된다.^{6,12} 음이온 선택도에 영향을 미치는 인자로는 이온세기와 이온가(산화수) 및 이온의 수화반경 등을 들 수 있다.^{6,11} 그러나 폐수 중에는 음이온이 단원자 이온과 다원자 이온이 공존하고 있을 뿐만 아니라 다양한 형태의 이온으로 존재하므로 이온교환물질에 대한 흡착능의 순서를 정확히 예측하기 어려울 것으로 생각된다. 결과적으로 PP-g-AA-Am 부직포는 NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ 및 Cl⁻ 이온이 혼합된 상태에서나 단독으로 있을 때 모두 이온교환수지인 PA308보다 PO₄-P의 흡착능이 우수한 것으로 나타나 PO₄-P 선택성 이온교환체로 활용 가능함을 알 수 있었다.

4. 결론

양이온 교환 기능성을 갖는 PP-g-AA 부직포에 아민기를 도입시켜 음이온 교환 기능성을 갖는 PP-g-AA-Am 부직포와 음이온교환수지 PA308의 흡착특성을 비교한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) PP-g-AA-Am 부직포에 의한 PO₄-P의 흡착거동은 단일층 흡착으로 설명할 수 있는 Langmuir 흡착등온식과, PA308의 경우 Freundlich 흡착등온식과 일치함을 알 수 있었다. Langmuir 흡착등온식으로부터 PP-g-AA-Am 부직포의 최대흡착량은 54.64~59.88 mg/g이었다.
- 2) D-R 흡착등온식에 의한 흡착에너지는 PP-g-AA-Am 부직포가 10.3 kJ/mol, PA308은 11.0 kJ/mol로 모두 PO₄-P의 흡착과정을 이온교환 반응으로 설명할

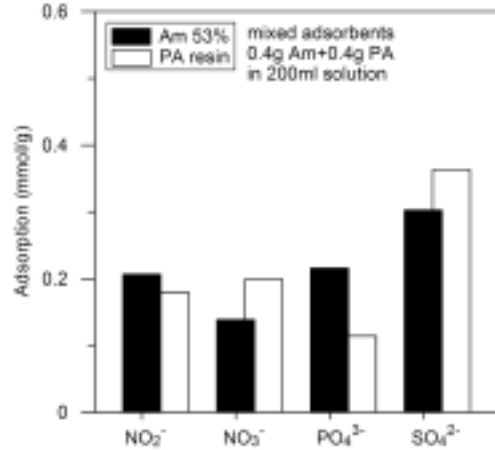


Fig. 8. Ion selectivity of PP-g-AA-Am non-woven fabric and PA resin in the presence of equimolar anions.

수 있었다.

- 3) PP-g-AA-Am 부직포의 흡착평형 속도는 전체 흡착량의 90% 이상이 5시간 이내에 흡착되었으며 10시간 정도에서 거의 흡착평형에 도달하였으며, PA308은 30분 이내에 흡착평형에 도달하였으며, 모두 pseudo-second-order kinetic model과 잘 일치하였다.
- 4) 공존 음이온이 PO₄-P와 같은 농도 조건에서 PO₄-P의 흡착능에 미치는 영향은 PP-g-AA-Am 부직포의 경우 SO₄²⁻이온에 의해 8%, NO₃⁻이온에 의해 6%, Cl⁻이온에 의해 4%, HCO₃⁻이온에 의해 0.05% 감소하는 반면, PA308은 SO₄²⁻이온에 의해 48%, NO₃⁻이온에 의해 27%, Cl⁻이온에 의해 22%, HCO₃⁻이온에 의해 0.4% 감소하는 것으로 나타났다.
- 5) 음이온이 같은 몰농도로 혼합된 용액에 PP-g-AA-Am 부직포와 PA308을 동시에 침적하여 흡착실험을 실시한 결과, PP-g-AA-Am 부직포에 대한 이온 경쟁력은 SO₄²⁻>PO₄³⁻>NO₃⁻>NO₂⁻ 순으로, PA308은 SO₄²⁻>NO₃⁻>NO₂⁻>PO₄³⁻ 순으로 나타났다. 즉, PP-g-AA-Am 부직포는 모든 실험결과에서 이온교환수지인 PA308보다 PO₄-P의 흡착능이 우수한 것으로 나타났다.

KSEE

사 사

이 논문은 2007년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-359-D00009(I00036)).

참고문헌

1. Clifford, D., and Liu, X., "Ion exchange for nitrate removal," *J. AWWA*, **85**(4), 135~143(1993).
2. Lauch, R. P., and Guter, G. A., "Ion exchange for the removal of nitrate from well water," *J. AWWA*, **78**(5), 83~88(1986).
3. Miquel, A. F., and Oldani, M., "A Newly Developed Process for Nitrate Removal from Drinking Water," Nitrate Contamination: Exposure, Consequence and Control, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 385~394(1991).
4. 현길수, "침출수 고도처리수중의 이온성분제거를 위한 전기투석 공정의 운영특성분석," 한국수처리학회지, **10**(2), 51~56(2002).
5. 김진모, 김지훈, 김형수, 염익태, 이용훈, 나승우, "하수의 재이용을 위한 GAC-MF 하이브리드 시스템," 대한환경공학회지, **26**(1), 89~94(2004).
6. 이동환, 이민규, "이온교환법에 의한 탈질소 공정개발의 기초연구(VI)-작용기의 입체효과에 따른 $\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ 의 선택성 변화," 한국공업화학회, **15**(8), 850~854(2004).
7. 김재훈, 김민, 김병식, "이성질체 분리를 위한 음이온교환재료의 합성," 한국공업화학회, **7**(2), 803~806(2003).
8. Shailesh, M. K., and Ashok, K., "Preparation of strong base anion exchange membrane using ^{60}Co gamma radiation," *Radiation Physics and Chemistry*, **74**, 384~390(2005).
9. 남성남, 김명진, 정범석, 이용훈, "자성 음이온교환수지(FMIEX)의 합성 및 수처리제로서의 적용 가능성 평가," 대한환경공학회지, **25**(9), 1078~1084(2003).
10. 김준구, 김민, "방사선 그래프트 중합법에 의한 음이온교환막의 합성 및 특성," 한국공업화학회, **4**(1), 37~40(2000).
11. 이석중, 이인형, "이온세기에 따른 2, 3, 4 성분 음이온교환 선택성," 한국공업화학회, **4**(2), 185~188(2000).
12. 김동원, 김공수, 이남기, 박상래, "CHBM-DVB 이온교환수지의 합성과 그의 이온교환 특성," 대한공업교육학회지, **9**(2), 105~108(1984).
13. Kormgold, E., "Removal of nitrates from potable water by ion exchange," *Water, Air, Soil Pollut.*, **2**, 15(1973).
14. 이동환, 김승일, 전진희, 김광락, 이민규, "음이온교환수지의 관능기 구조에 따른 제거 이온의 선택성 변화," 한국공업화학회, **3**(1), 305~308(1999).
15. 박현주, 나춘기, "아크릴산 그래프트 폴리프로필렌 부직포로부터 아민형 음이온 교환체의 합성 및 이온교환특성(I)," 대한환경공학회지, **28**(5), 527~534(2006).
16. Stumm, W., and Morgan, J. J., "Aquatic Chemistry, 2nd ed.," Wiley interscience, John Wiley & Sons., 521(1981).
17. Weber, J. J., "Adsorption in Physicochemical Processes for Water Quality Control," Wiley Interscience, NY, In Metcalf, R. L. and Pitts, J. N. (Eds.), 199~259(1972).
18. Freundlich, H. M. F., "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385~470(1906).
19. Dubinin, M. M., Zaverina, E. D., and Radushkevich, L. V., "Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors," *Zh. Fiz. Khim.*, **21**, 1351~1362(1947).
20. Lagergren, S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, 1~39(1898).
21. Ho, Y. S., and McKay, G., "A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents," *Trans IChemE, Part B, Process Saf. Environ. Prot.*, **76**, 332~340(1998).
22. Blanchard, G., Maunaye, M., and Martin, G., "Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites," *Water Res.*, **18**, 1501~1507(1984).