

Polyacrylamidoxime 수지의 합성과 금속의 흡착에 관한 연구

신정호 · 이상훈 · 정갑섭*†

부산대학교 화학공학과

*동명대학 공업화학과

(1998년 9월 26일 접수, 1998년 11월 20일 채택)

A Study on Metal Adsorption with a Synthesized Polyacrylamidoxime Resin

Jeong Ho Shin, Sang-Hoon Lee and Kap Seop Jeong*†

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Department of Industrial Chemistry, Tongmyong College, Pusan 608-740

(Received 26 September 1998; accepted 20 November 1998)

요 약

Polyacrylonitrile을 모체로 하여 hydroxylamine에 의한 amidoxime화 반응으로 amine기와 oxime기를 함께 가지는 amidoxime형 수지로서 polyacrylamidoxime(PAO)을 합성하고, 이를 킬레이트형 흡착제로 사용하여 수용액 중의 금속이온의 흡착특성을 고찰하였다. 적외선 분석과 원소분석으로 PAO의 화학적 구조 및 조성을 확인하였으며, 반응물 농도와 반응 온도의 영향을 고찰하여 PAO의 합성속도와 활성화 에너지를 결정하였다. PAO에 의한 금속의 흡착은 Langmuir 모델을 따르는 화학흡착으로서 흡착온도 및 금속 수용액의 pH 증가에 비례하여 증가하였고, 수종의 금속 혼합 수용액으로부터 구리의 선택적 흡착이 가능함을 확인하였다.

Abstract— PAO(polyacrylamidoxime) as chelating adsorbent was synthesized by the amidoximation of polyacrylonitrile with hydroxylamine. Chemical structure and composition of PAO were identified by infrared spectra and elemental analysis, and specific surface area and density of PAO were also determined. The reaction rate of PAO synthesis and the activation energy were obtained, and the adsorption of copper, cadmium, nickel and zinc with synthesized PAO was discussed. It was found that the synthetic reaction was the first order reaction with respect to the concentrations of hydroxylamine and polyacrylonitrile, respectively. The metal adsorption with PAO was chemical adsorption obeying the Langmuir isotherm, and the amount of adsorbed metals was increased with increasing adsorption temperature and pH of metal aqueous solution. The adsorption selectivity of copper from cadmium, nickel and zinc mixed solution was comparatively high.

Key words: Polyacrylamidoxime, Metal Adsorption, Chelating Resin, Adsorption Selectivity

1. 서 론

중금속은 화합물을 구성하고 있거나 분해되어도 원소 고유의 독성을 가지고 있는 경우가 많아 환경적 요소에 작용하는 영향이 심하다. 따라서 오염물질 중의 각종 중금속의 분리제거는 다양한 처리법에 따른 많은 연구와 공정의 개발에도 불구하고 환경오염의 방지 측면에서 더욱 절실한 문제가 되고 있다. 중금속이 용해되어 있는 수용액으로부터 이를 분리하기 위한 한 방법으로서 고체 흡착제를 이용한 제거법은 분리속도가 빠르고, 연속적인 조작에 적당한 이점 등으로 인해 다른 여러 물리화학적 및 생물학적인 처리법과 더불어 지속적인 연구와 활용이 되고 있다. 이 중 킬레이트형 고분자 수지를 이용한 흡착분리법은 이온교환 수지의 한 형태로서 다좌 배위자를 가진 고분자를 흡착제로 사용하여 금속이온과 킬레이트를 형성함으로써 분리제거가 가능하다. 즉 고분자 사슬에 집단적으로 인접

하여 배열된 배위기들이 금속이온과 결합하는 킬레이트형 고분자는 저분자 배위자의 경우와 달리 모체 고분자 사슬간 그리고 인접 배위자간의 정전기적 상호작용과 입체적 상호작용, 고분자 사슬의 골격 구조의 변화에 따른 강직성, 형상 및 가교효과 등의 영향을 받으며 [1-6], 또 배위자의 전자구조, 비배위 인접기의 조해효과나 금속이온과 배위자간의 물비 및 금속 수용액의 pH 등이 관계되어 특이한 고분자 킬레이트를 형성한다[7,8].

이러한 기능적 특성에 따라 다양한 고분자 흡착제들이 개발되어 고분자 공업, 유·무기화학공업, 섬유 및 플라스틱 공업 등 다방면으로 응용되고 있다. 특히 최근 산업의 급속한 발전과 더불어 각종 유해성분 및 유용 물질의 배출이 집중적으로 증가하고 있어, 고체 흡착제에 의한 수용액 중 중금속의 흡착분리로부터 독성 성분의 제거나 활용가능한 폐자원의 회수에 의한 2차 자원의 확보 등에 그 응용이 기대되고 있다. 그러나 흡착제에 의한 금속의 분리를 보다 효율적으로 하기 위해서는 고성능의 흡착제의 개발에 있어서 대량 금속을 효과적이고 선별적으로 분리할 수 있도록 목적 금속에 대한 선택성이

†E-mail: ks0903@yongma.tmc.ac.kr

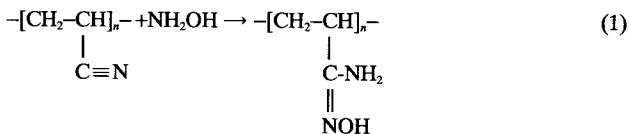
높아야 하고 흡착된 금속의 용출이 용이해야 하며, 흡착속도가 충분히 빠름은 물론 화학적으로 안정하여 연속적으로 사용할 수 있고 또 독성이 적어야 한다는 등의 여러 조건이 충족되어야 한다. 이와 같은 조건을 만족하는 흡착제의 개발 및 응용 연구가 활발히 진행되고 있으나 보다 효과적인 양질의 수지가 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 킬레이트형 고분자 수지를 합성하여 수용액 중의 중금속 이온의 흡착분리에 효과적인 흡착제로서의 응용 가능성을 검토하고자 하였다.

Polyacrylonitrile을 모체 고분자로 하여 hydroxylamine과 반응시켜 amine기와 oxime기를 함께 가지고 있으므로서 안정한 금속 킬레이트를 형성할 것으로 기대되는 amidoxime형 배위기를 갖는 고분자를 합성하고, 몇 가지 물성을 측정하였다. 또 반응물의 농도 및 반응 온도 등의 영향을 실험함으로써 합성 반응속도와 활성화 에너지를 결정하였으며, 합성한 PAO를 사용한 금속 흡착실험으로부터 흡착에 대한 pH와 온도의 영향 및 금속의 흡착 선택성 등의 흡착특성을 고찰하고, 흡착모델과 흡착기구를 구명하였다.

2. 실험

2-1. PAO의 합성실험

용매추출제로 많이 사용하는 amidoxime은 금속의 추출률은 높으나 추출과정에서 수상으로의 손실이 많고 적절한 유기용매를 선정해야 하는 등의 문제점이 있다[9, 10]. 본 연구에서는 수상으로의 손실이 거의 없고 유기용매의 사용이 필요없는 금속 흡착성 킬레이트형 수지의 하나로서 polyacrylonitrile(PAN)을 hydroxylamine으로 amidoxime화시켜 polyacrylamidoxime(PAO)을 다음과 같이 합성하였다.



일정 온도로 유지되는 항온 수조내에 수은으로 기밀된 교반기와 온도계 및 환류 냉각기를 설치한 1l 용량의 사구 플라스크를 장치하고, 먼저 증류수 250 ml를 주입한 다음 상온에서 교반하며 hydroxylamine 염산염 1 mol을 용해하였다. 여기서 PAN의 CN기를 amidoxime기로 치환시키기 위해서는 유리 hydroxylamine이 필요한데 보통 hydroxylamine은 염산이나 황산의 염을 이루고 있기 때문에 본 연구에서 사용한 염산염($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)은 pH를 측정하면서 중탄산나트륨을 소량씩 첨가함으로써 염산을 중화하여 사용하였다.

중화하여 얻은 유리 hydroxylamine 용액에 0.5 mol의 백색의 PAN 분말(평균분자량 127,700, (주)한일합성)을 가하여 amidoxime기를 도입하고, 일정 시간 동안 교반반응하여 PAO를 합성하였다. 생성물질의 숙성을 위하여 반응 후 약 2시간 정도 같은 온도로 정치한 다음 침전물을 꺼내어 세척하되 pH를 측정하여 세척액에 hydroxylamine이 검출되지 않아 중성이 될 때까지 침전물을 증류수로 충분히 세척하였다. 이를 여과한 다음 반응온도와 동일한 온도에서 약 2시간 항온건조한 후 불밀로 분쇄하여 황색의 제품을 얻었으며, 상온에서 데시케이터내에 보관하며 흡착제로 사용하였다.

합성반응시 반응시간은 1-7시간, 반응온도는 25-70 °C의 범위로 변화시켜 가며 실험하였으며, 반응의 정도는 PAN에 도입되는 amidoxime기의 함량으로 판단하였다. 이것은 유기 원소분석기로 측정된 질소함량의 증가치로부터 계산하여 구하였다. 합성한 PAO의 화학적 구조와 조성은 적외선분광기(DR 8001, Shimadzu)와 유기원소분석기(EA 1108, Calro Erba)를 사용하여 확인하였다.

Table 1. Effect of agitation on reaction rate of PAN and hydroxylamine

Agitation speed (rpm)	200	300	400	500	600	700	800
Reaction rate($\times 10^6$ mol/l·sec)	1.10	2.01	3.20	3.80	3.96	4.01	4.00

initial concentration : PAN=0.5 mol/l, hydroxylamine=0.5 mol/l

2-2. 합성속도 실험

PAO의 합성속도에 대한 각종 인자들의 영향을 고찰하여 합성속도식을 구하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 합성반응 온도를 일정하게 유지하고 반응물인 PAN과 hydroxylamine 중 한 물질의 농도를 고정시키고 나머지 한 물질의 농도를 변화시키면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 반응시간에 따른 hydroxylamine의 농도변화를 측정하여 PAO의 합성속도에 대한 반응물 농도의 영향을 검토하였다. PAN의 농도는 0.2-1 mol/l, hydroxylamine의 농도는 0.1-0.5 mol/l의 범위에서 실험하였다. 또한 반응온도가 반응속도에 미치는 영향을 고찰하기 위해 반응물의 농도는 일정하게 하고, 온도를 30-60 °C로 변화시키면서 반응시간에 따른 hydroxylamine의 농도변화를 측정하였다.

먼저 교반이 PAO의 합성속도에 미치는 영향을 검토하기 위하여 중화시킨 0.5 mol/l 농도의 hydroxylamine 용액에 같은 농도의 PAN을 가한 후 40 °C의 일정 온도에서 자석식 교반기를 사용하여 여러 교반속도에서 실험하고, 시간에 따른 hydroxylamine의 농도변화를 측정하여 초기 기율기로부터 반응속도를 구하였다. 그 결과 Table 1과 같이 나타났다. 여기서 hydroxylamine 농도는 일정시간 간격으로 소량의 시료용액을 채취하고, MO지시약 하에 염산에 의한 중화적정으로 얻은 검량선으로부터 구하였다.

Table 1에서 500 rpm 이하의 범위에서는 교반속도의 증가에 따라 반응속도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 교반속도가 증가함에 따라 물질전달 저항이 감소하고, 반응물간 접촉면적이 증가하기 때문으로 생각된다. 그러나 교반속도가 600 rpm 이상에서는 반응속도가 최대로서 거의 일정하여 이 이상의 교반속도에서는 합성속도에 대한 영향을 무시할 수 있으므로 이후의 합성속도실험에서는 교반속도를 600 rpm으로 일정하게 하여 실험하였다.

2-3. 합성체의 물성측정

불밀로 분쇄한 PAO를 120-170 mesh 범위의 표준체로 입자를 분리하여, 다시 증류수로 세척한 후 50 °C에서 약 2시간 건조하여 물리적 특성으로서 비표면적과 밀도를 측정하였다. 본 연구에서는 각 실험마다 얻어진 PAO의 물성을 모두 측정하지는 않고, 앞서의 합성실험으로부터 최적의 반응온도와 반응시간으로 얻어진 생성물을 기준으로 측정하였다. 비표면적 측정장치[ASAP 2010, Micromeritics]를 사용하여 -196 °C에서 질소흡착법으로 PAO입자의 BET표면적을 측정[10]하였으며, 밀도 측정장치(YDK 01, Satorius)를 사용하여 PAO입자의 밀도를 측정하였다.

2-4. 금속흡착 실험

합성한 PAO의 금속흡착성을 확인하기 위하여 구리를 비롯한 네 가지 종류의 금속이온에 대하여 흡착률을 측정하였으며, 여러 금속의 혼합용액에서 특정 이온의 선택적 흡착 가능성을 실험하였다.

2-4-1. 흡착평형 도달 시간

1×10^{-3} mol/l의 구리 수용액 100 ml에 0.5 g의 PAO를 넣고 온도 25 °C에서 자석식 교반기로 맹렬히 교반접촉시키고, 흡착시간에 따른 수용액상과 PAO에 흡착된 구리의 농도 변화를 각각 측정하였다. 각 상의 농도가 일정해지면 평형에 도달한 것으로 볼 수 있으므로

그 소요시간을 흡착평형에 도달하는 시간으로 간주하였다. 그 결과 흡착시간 2시간 정도에서 수용액 중의 구리의 잔류농도가 거의 일정해지는 것으로 나타나 평형에 도달한 것으로 보았고, 이로부터 흡착실험은 평형에 충분히 도달할 수 있도록 하기 위하여 접촉교반 시간을 4시간으로 하였다.

2-4-2. 금속흡착실험

구리($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 카드뮴($\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), 니켈($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 아연(ZnCl_2)을 용해한 금속 수용액 100ml씩을 각각 조제하고, 0.1 mol/l의 NaCl로 이온강도를 일정하게 조절한 다음 일정량의 PAO를 주입하여 접촉교반시켜 흡착하였다. 평형에 도달한 후 수용액을 여별하여 PAO와 분리시킨 후 수용액에 남아 있는 금속농도와 PAO에 흡착된 금속농도를 각각 측정하였다. 이때 흡착된 금속의 농도는 금속이 흡착된 PAO를 1N 염산 수용액과 충분히 접촉교반시켜 용출한 다음 용출 수용액 중의 금속농도를 측정함으로써 구하였다. 온도는 25 °C, pH는 2-7의 범위에서, 금속이온의 농도는 1×10^{-3} mol/l의 범위로 하였고, PAO의 양은 0.4 g으로 실험하였다. 금속의 농도는 원자흡수 분광광도계(Spectr AA-30, Varian)를 사용하여 얻은 흡광도 검량선으로부터 구하였다.

2-4-3. 혼합금속에서의 선택흡착

금속 혼합계로부터 특정 금속이온의 선택적 흡착 분리성을 검토하기 위하여 Cu-Cd-Zn-Ni의 혼합 수용액에 대해서 각 금속이온 단독계와 같은 방법으로 흡착실험을 행하였다. 이때 흡착온도는 25 °C, pH는 2-6의 범위로 하였으며, 사용 금속이온의 농도는 5×10^{-4} mol/l, PAO의 양은 0.4 g으로 하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PAO의 합성

3-1-1. 반응시간과 온도의 영향

PAO 합성의 최적 반응시간과 반응온도를 확인하기 위해 PAN에 hydroxylamine을 반응시키고 시간변화에 따라 PAN에 도입되는 질소함량의 증가를 기준으로 반응의 정도를 측정된 결과 Fig. 1과 같이 나타났다. 그림에서 보듯이 반응온도를 50 °C로 유지하였을 때 반응시간이 약 5시간까지는 시간에 비례하여 합성체의 질소함량이 점차 증가하였으나, 그 이상의 반응시간 경과에 대해서는 별다른 증가를 보이지 않았다. 또 6시간 동안의 반응 조건에서 반응온도에 따른 반응도의 측정결과 약 50 °C 이하의 온도에서는 온도의 증가에 따라 역시 합성체의 질소함량이 증가하나, 그 이상의 온도에서는 별다른 증가를 보이지 않았다. 즉 본 연구에서의 PAN으로부터 hydroxylamine에 의한 PAO 합성의 최적조건은 PAN에 도입되는 질소의 함량을 기준으로 할 때 Fig. 1에서와 같이 반응온도 50 °C 정도, 반응시간은 6시간 정도였다.

따라서 본 연구에서 합성체의 물성치 측정과 합성체에 의한 금속의 흡착실험 등에 사용한 PAO는 모두 이 반응조건에서 합성한 것을 다시 세척액에 hydroxylamine이 검출되지 않을 때까지 증류수로 충분히 세척하여 건조시킨 것을 사용하였다.

3-1-2. 원소분석

PAN과 hydroxylamine이 반응하여 식 (1)과 같이 PAO를 형성하면 PAN에 amine기와 oxime기가 도입되므로 질소와 수소 및 산소의 함량이 증가할 것이다.

모체 고분자인 PAN과 합성한 PAO에 대한 화학적 조성을 유기원소 분석기로 분석한 결과와 앞서 제시한 반응에 따라 예상되는 구조로부터 계산한 조성비의 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 반응물 PAN 중의 각 원소의 함량은 측정치와 계산치가 거의 일치하고 있으며, PAN이 hydroxylamine과 반응하여 PAO로 된 후 질소의 함

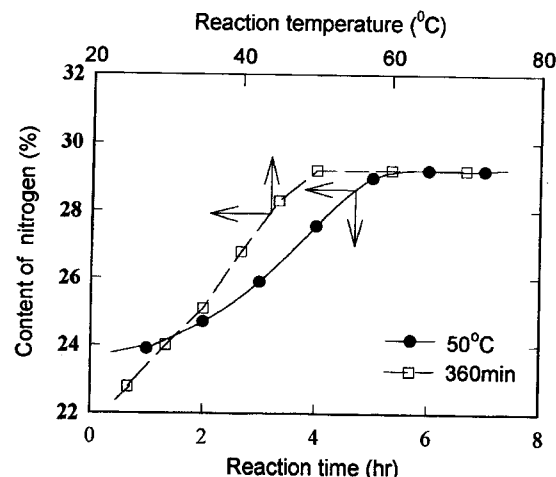


Fig. 1. Effect of reaction time and reaction temperature on PAO synthesis.

Table 2. Results of elemental analysis of PAN and PAO.

Element	PAN		PAO*	
	Measured (wt%)	Calculated (wt%)	Measured (wt%)	Calculated (wt%)
N	25.24	26.42	29.22	32.56
C	68.82	67.92	42.96	41.86
H	5.94	5.66	7.84	6.98
O	-	-	19.98	18.60

*Reaction condition: 50 °C, 6 hr

량은 측정치와 계산치가 모두 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 PAN에 amidoxime기의 도입이 이루어졌음을 나타낸다. 그러나 PAO의 원소분석에서 질소함량의 측정치가 계산치와는 약간의 차이를 보이고 있다. 이것은 amidoxime기가 합성반응에 의해 예상되는 조성으로 완전하게 도입되지는 않았기 때문인 것으로 생각된다.

3-1-3. 구조분석

합성한 PAO의 화학적 구조를 확인하기 위하여 반응 전의 PAN과 합성한 PAO에 대한 적외선 분광 분석을 행하고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림 (a)에서 반응 전 PAN의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 기의 존재를 나타내는 $2,240\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크가 합성 후의 PAO의 스펙트럼 그림 (b)에서는 현저히 줄어든 반면 NH_2 기의 존재를 나타내는 $3,460\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크와 $\text{C}=\text{N}$ 기 및 $\text{N}-\text{O}$ 기의 존재를 나타내는 $1,650$ 과 920 cm^{-1} 부근의 피크가 새로이 나타남을 볼 수 있다. 이로부터 PAN의 $\text{C}\equiv\text{N}$ 기가 hydroxylamine과의 반응으로 amidoxime화하여 식 (1)과 같이 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NOH}$ 로 변화하였음을 확인할 수 있다.

3-2. 합성체의 비표면적 및 밀도

비표면적 측정장치로부터 구한 PAO입자의 BET표면적은 $44.26\text{ m}^2/\text{g}$ 으로 얻어졌고, 입자의 밀도는 19.6 g/cm^3 이었다. 입자의 직경은 120-170 mesh의 표준체로 분리하여 산술평균인 $1.08 \times 10^{-4}\text{ m}$ 로 하였다. 그리고 PAO에 도입된 amidoxime기의 양은 50 °C에서 6시간 반응으로 합성한 PAO의 경우 2.7 mmol/g이었다. 이것은 PAO 일정량을 0.1N 염산 100 ml에 가하고 충분히 교반한 다음 상등액 10 ml를 취하여 0.1N NaOH로 중화적정하여 측정한 염산의 양으로부터 구하였다. 또 합성한 PAO의 열분석 결과 250 °C 부근에서 구조의 파괴로 인한 발열현상이 있었으며, 233-398 °C에서 약 33%의 무게감량이 일어나 비교적 고온에서는 불안정성을 보여 안정성 부여를 위한 연구가 추가되어야 할 것으로 생각된다.

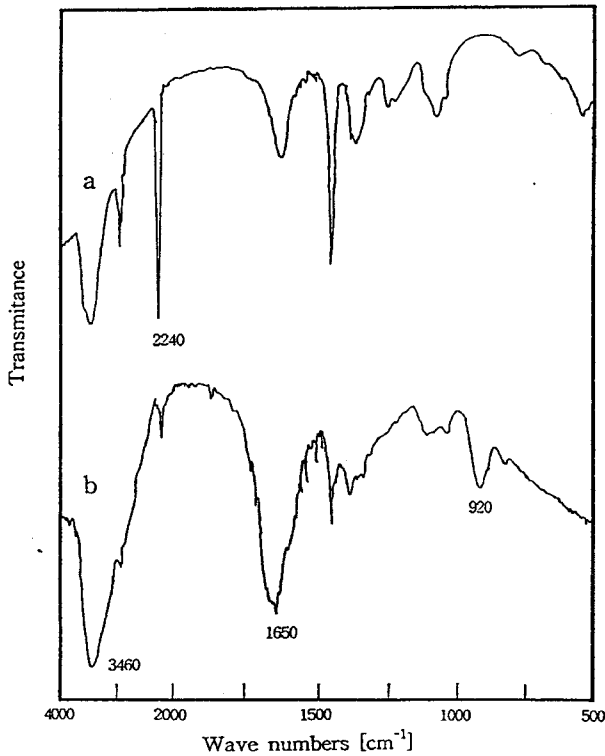


Fig. 2. Infrared spectra of PAN (a) and synthesized PAO (b).

3.3. 합성속도

3.3.1. 반응물 농도의 영향

PAN과 hydroxylamine에 의한 PAO의 합성속도는 반응물의 농도, 반응온도 등 여러 인자에 따라 달라질 수 있으므로 합성속도의 표시는 이들이 미치는 영향을 고려하여야 한다. 먼저 PAO의 합성속도에 대한 hydroxylamine 농도의 영향을 고찰하기 위해 온도 40 °C에서 합성속도 실험을 행하여 시간에 따른 hydroxylamine의 농도변화를 측정하고, 농도 곡선의 초기 기울기로부터 반응속도를 도출한 결과 hydroxylamine의 농도에 따라 Fig. 3과 같이 나타났다. 그림에서 초기 반응속도는 hydroxylamine의 초기 농도에 직접 비례하는 것을 알 수 있다. 또 PAO의 합성속도에 대한 PAN 농도의 영향을 고찰하기 위해 PAN의 초기 농도변화에 따른 hydroxylamine의 잔류 농도의 시간변화를 측정하고, 이 곡선으로부터 PAO의 합성속도를 구하여 PAN의 초기농도에 따라 역시 Fig. 3에 반응속도를 도출하였다. 그림에서 PAO의 합성속도는 PAN의 초기 농도에도 직접 비례하는 것을 알 수 있다.

따라서 PAN과 hydroxylamine에 의한 PAO의 합성반응에서 초기 합성속도는 반응물인 hydroxylamine을 A로, PAN을 B로 표시할 때 각각의 농도에 대해서는 1차 반응이고, 전체 반응차수는 2차인 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$r_{PAO} = kC_A C_B \quad (2)$$

3.3.2. 반응온도의 영향

PAO의 합성속도에 대한 반응온도의 영향을 고찰하기 위해 반응물 hydroxylamine과 PAN의 초기농도를 0.5 mol/l로 동일하게 하고, 온도를 30-60 °C로 변화시키면서 반응시간에 따른 hydroxylamine의 농도변화를 측정하여 Fig. 4에 도출하였다. 이 그림에서 반응온도가 증가함에 따라 hydroxylamine의 감소속도가 커지고 그 만큼 PAO의 생성속도가 증가함을 알 수 있다. 이것은 hydroxylamine과 PAN에

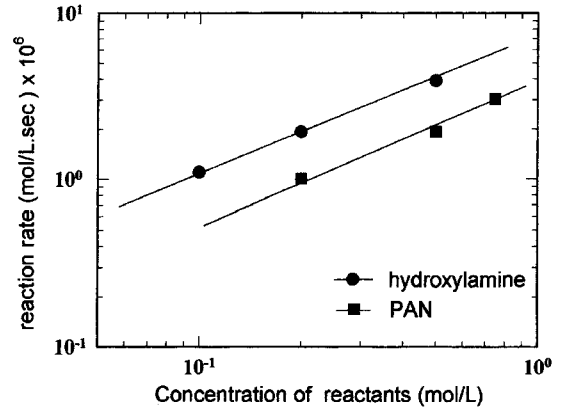


Fig. 3. Effect of PAN and initial NH_2OH concentration on reaction rate.

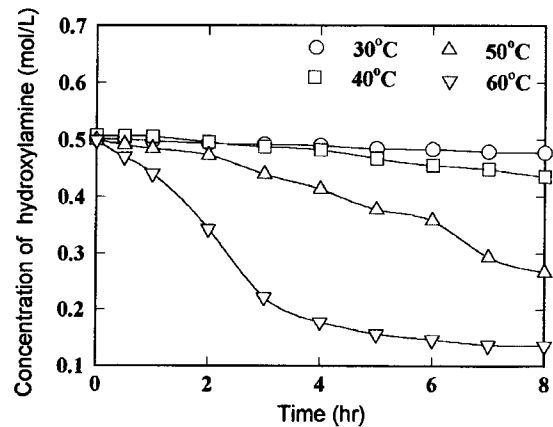


Fig. 4. Variation of hydroxylamine concentration with reaction temperature (PAN=0.5 mol/l).

의한 PAO의 생성반응이 흡열반응임을 나타낸다. 여기서 hydroxylamine과 PAN의 초기농도를 동일하게 설정하는 경우에는 2차 반응이 되므로 PAO의 합성속도(r_{PAO})는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$r_{PAO} = kC_A^2 \quad (3)$$

r_{PAO} 는 $-(dC_A/dt)$ 이므로 이 식을 적분하면 다음으로 된다.

$$\frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{A0}} + kt \quad (4)$$

여기서 C_{A0} 는 hydroxylamine의 초기농도이다.

따라서 각 온도에 대한 hydroxylamine의 농도변화로부터 $1/C_A$ 를 구하여 시간에 따라 도출하여 직선관계가 성립하면 PAO의 합성반응은 2차 반응임을 나타낸다. Fig. 4의 농도변화를 이용하여 위 식에 따라 도출한 결과 Fig. 5와 같이 나타났다. 그림에서 직선관계를 잘 만족하므로 PAO의 합성 반응속도는 전체 반응물 농도에 대해 2차 반응임을 확인할 수 있다.

반응속도상수는 온도에 의존하는 Arrhenius식으로 나타낼 수 있으므로 반응속도상수의 대수값과 온도의 역수관계로부터 활성화에너지를 구할 수 있다. Fig. 5의 각 온도에 따른 직선의 기울기로부터 속도상수를 구하고, 이로부터 $\ln k$ 를 $1/T$ 에 따라 도출하여 Fig. 6을 얻었다. 그 결과 직선관계를 잘 만족하였고, 이 직선의 기울기와 Arrhenius식으로부터 구한 PAO합성반응의 활성화에너지는 27.4 kcal/mol이었다.

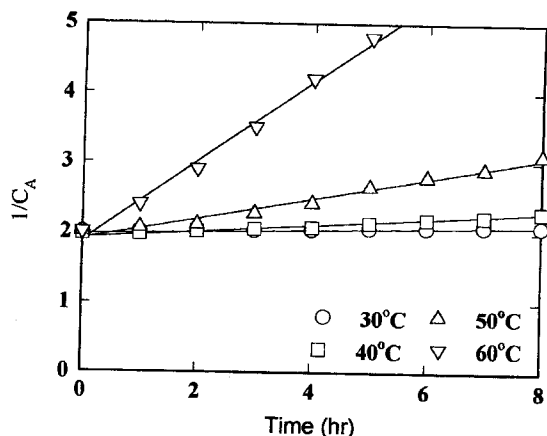


Fig. 5. Relationship between concentration of hydroxylamine and reaction time.

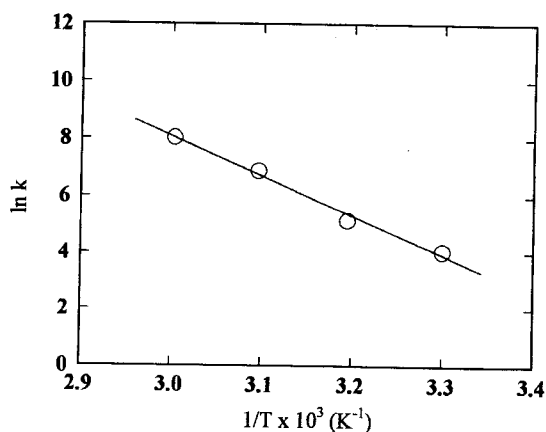


Fig. 6. Arrhenius plot for determination of activation energy.

3-4. 금속의 흡착

3-4-1. 금속의 흡착물

금속이온이 용해한 수용액에 별도의 유기용액의 첨가없이 PAO만을 주입시켜 금속의 흡착제거를 확인한 앞서의 결과에 근거하여 수용액의 초기 pH를 달리한 구리, 카드뮴, 아연 및 니켈 등의 수용액들에 대한 흡착 평형실험을 행하고 각 금속의 흡착물을 비교하였다. 여기서 합성체 PAO는 금속 흡착제로 작용하여 금속이온이 용해되어 있는 수용액에서 해리하여 이온화한 다음 이 이온화된 흡착제 배위자가 금속이온과 킬레이트를 형성함으로써 금속의 흡착분리가 일어나는 것으로 간주하였다.

온도 25 °C에서 PAO의 농도를 1.1×10^{-2} mol/l로 하고, 각 금속이온의 농도를 1×10^{-3} mol/l로 일정하게 하여 흡착한 결과 pH에 따른 흡착물의 변화는 Fig. 7과 같이 나타났다. 이 도식에서 알 수 있듯이 PAO에 의한 구리의 흡착물은 낮은 pH에서부터 급격히 증가하여 pH 4 이상에서는 거의 100% 흡착되어 상당히 높은 흡착물을 보이고 있다. 카드뮴, 니켈 및 아연 등도 pH가 증가함에 따라 흡착물의 증가를 보이기는 하나, pH 4 이하의 낮은 pH 영역에서는 구리에 비해 극히 낮은 흡착물을 보이고 있으며, pH 6 이상에서의 최대 흡착물도 각각 카드뮴 50%, 니켈 70%, 아연 80% 정도로 구리의 흡착물보다 낮았다.

모든 금속 공히 낮은 pH에서는 흡착량이 적고, pH 증가에 따라 흡착량이 증가하는 것은 낮은 pH에서는 수소 이온농도가 커서 흡착제의 해리가 작으나 pH가 증가함에 따라 수소 이온농도의 감소로

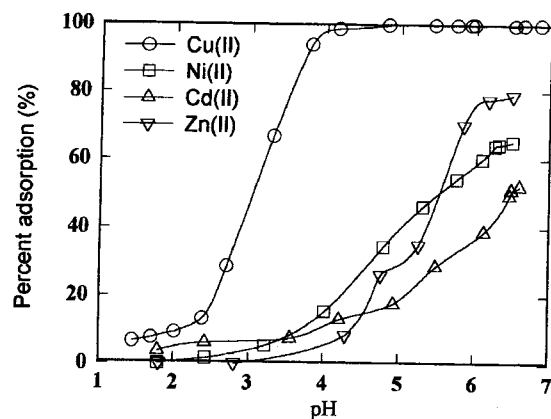
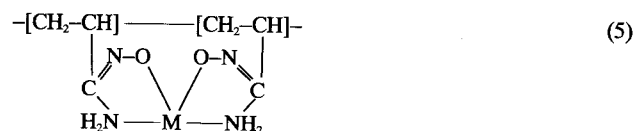


Fig. 7. Percent adsorption of metal with pH (Temp.=25 °C, $[M^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ mol/l, $[PAO] = 1.1 \times 10^{-2}$ mol/l).

흡착제의 해리도가 커지고, 따라서 금속과 흡착제 리간드간의 킬레이트 형성이 증가하기 때문으로 생각된다. 이때 합성한 PAO와 금속 이온간의 킬레이트의 구조는 2:1 구조의 킬레이트로서 다음과 같을 것으로 생각된다[11].



3-4-2. 흡착등온모델

pH 5로 유지된 다양한 농도의 구리 수용액에 일정량(0.1 g)의 흡착제 PAO를 가하여 흡착실험을 행하고, 그 결과를 용액 중의 평형 농도에 대한 구리의 평형 흡착량으로 Fig. 8에 도시하였다. 동일한 평형농도에 대해 구리의 흡착량은 흡착온도가 증가함에 따라 증가하였다. 일반적인 물리흡착에서 온도가 증가할수록 흡착량이 감소하는 것과는 반대의 경향을 나타내는 것은 PAO에 의한 구리의 흡착이 흡열반응으로 일어나기 때문으로 보인다. 여기서 수용액 중의 금속이온의 흡착과 같은 액체-고체계의 흡착현상에 대한 일반적인 모델은 화학흡착에 의한 단분자 흡착의 경우 식 (6)과 같은 Langmuir 등온식으로, 물리흡착에 의한 다분자 흡착의 경우 식 (7)의 Freundlich 등온식으로 각각 표시된다.

$$q = \frac{q_m bC}{1 + bC} \quad (6)$$

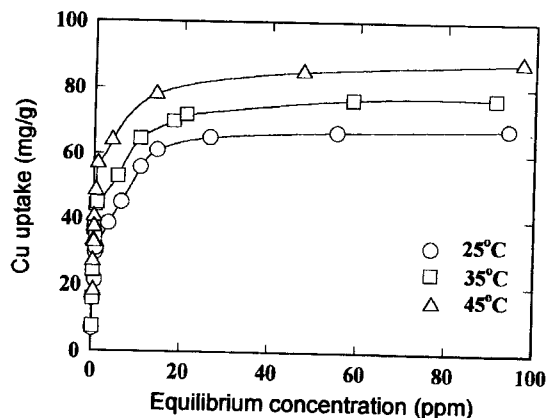


Fig. 8. Copper-uptake with temperature at pH 5.

$$q = kC^{1/n} \quad (7)$$

여기서 q_m 은 흡착제 단위질량당 흡착질의 최대흡착량이다. 위 두 식은 각각 다음으로 변형된다.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m b C} + \frac{1}{q_m} \quad (8)$$

$$\ln q = \frac{1}{n} \ln C + \ln k \quad (9)$$

Fig. 8의 결과를 이용하여 본 연구에서의 흡착등온 모델을 확인하기 위하여 식 (8)과 (9)에 따라 온도별 흡착량을 도식하여 Fig. 9와 10을 얻었다. 두 그림에서 구리의 농도가 증가할수록 흡착량은 증가하나 Freundlich 모델에 의한 Fig. 10에서는 곡선적으로 증가한 반면 식 (8)을 적용한 경우는 직선으로 잘 도시되어 PAO에 의한 구리의 흡착은 Langmuir 흡착등온 모델을 따르는 것으로 볼 수 있다. 즉 Langmuir 모델을 따르는 흡열반응의 단분자층 화학흡착으로 볼 수

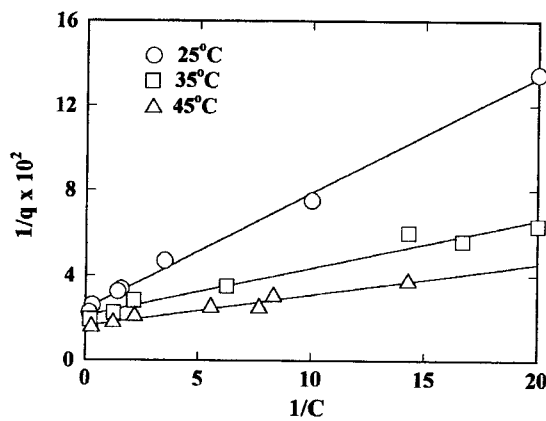


Fig. 9. Langmuir isotherm for copper adsorption with PAO at various temperature (pH=5).

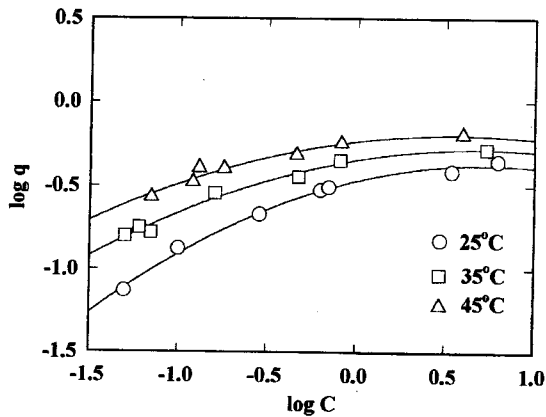


Fig. 10. Freundlich isotherm for copper adsorption with PAO at various temperature (pH=5).

Table 3. Langmuir constants and maximum Cu-uptake with temperature

Temperature (°C)	Langmuir constant		Maximum Cu-uptake (mg/g)
	q_m	b	
25	76.92	3.74	67.88
35	83.33	5.31	76.98
45	90.91	7.48	87.75

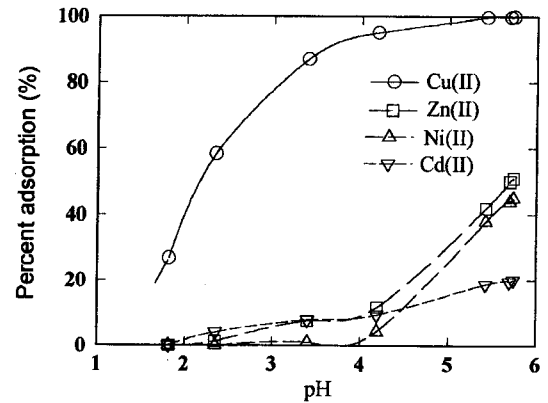


Fig. 11. Percent adsorption of metal from metal-mixed solution with pH (Temp.=25 °C, [PAO]= 1.1×10^{-2} mol/l, $[M^{2+}] = 5 \times 10^{-4}$ mol/l).

있다. 각 온도별 Langmuir 등온 모델의 상수는 직선의 기울기와 절편으로부터 Table 3에 나타내었다.

3-4-3. 혼합금속에서의 선택흡착

금속 혼합계로부터의 특정 금속의 선택적 흡착 여부를 고찰하기 위하여 구리-카드뮴-니켈-아연 등 네 종류의 금속이온 혼합 수용액에 대하여 흡착실험을 행하고 그 결과를 Fig. 11에 도시하였다. 그 결과 단독계의 경우보다 각 금속 공히 흡착량은 감소하였으며, 구리는 단독계의 흡착에서와 같이 낮은 pH에서부터 높은 흡착량을 보이거나 다른 금속은 pH가 증가할수록 단독계에서보다 흡착량이 더 떨어짐을 알 수 있었다. 따라서 구리-카드뮴-니켈-아연의 혼합 금속계에 대한 흡착시 구리가 선택성이 있음을 알 수 있다. 이것은 각 금속의 이온반경과 이온화 에너지에 관련되는 것으로 생각된다. 즉 2가 금속의 이온이 해리된 흡착제 배위자와 킬레이트를 형성할 때 구리이온의 반경은 카드뮴이나 니켈 및 아연 등 다른 금속의 이온반경보다 작아서 양전하를 더 강하게 띠는 반면 이온화 에너지는 다른 금속보다 커서 전자와의 결합력이 강하므로 흡착제 배위자와의 결합이 용이[12]하기 때문으로 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서는 polyacrylonitrile과 hydroxylamine의 반응으로 킬레이트형 고분자 흡착제로서 polyacrylamidoxime(PAO)를 합성하고, 이에 의한 금속의 흡착특성을 고찰하였다. IR분광분석과 원소분석으로 PAO의 화학구조와 조성을 확인하였고, PAO의 합성은 PAN에 도입되는 질소량을 기준으로 할 때 합성온도 50 °C, 반응시간 6시간의 조건에서 최대의 도입량을 보였으며, 합성반응에 대한 활성화 에너지는 27.4 kcal/mol로서 합성속도는 2차 반응으로 표시할 수 있었다. PAO에 의한 금속의 흡착은 흡열반응으로서 화학흡착에 의한 Langmuir 등온모델로 표시되었고, pH와 온도 증가에 따라 흡착량이 증가하였으며, Cd, Ni 및 Zn보다 Cu의 흡착제거가 훨씬 높았다. 낮은 pH에서 혼합 금속계로부터 Cu의 선택성이 높아 Cu의 효과적인 흡착제로서 응용이 기대된다.

참고문헌

- Lewis, J. and Wilkins, R. G.: "Modern Coordination Chemistry", Interscience, New York(1960).
- Liu, K. J. and Gregor, H. P.: *J. Phys. Chem.*, **69**, 1252(1965).
- O'Neill, J. J., Loeb, E., Kandanian, A. Y. and Morawetz, H.: *J.*

- Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **3**, 4201(1965).
4. Nippon Kobunshi Kakukai: "Kinosei Kobunshi", Kyoritsu Shuppan, Tokyo(1974).
 5. Harris, W. F. and Sweet, T. R.: *J. Phys. Chem.*, **60**, 509(1956).
 6. Gustafson, R. L. and Lirio, J. A.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 1502(1968).
 7. Lee, G. S.: "Organic Chelating Reagents", Dongmyongsa, Seoul (1990).
 8. Anspach, W. M. and Marinsky, J. A.: *J. Phys. Chem.*, **79**, 433 (1975).
 9. Shin, J. H., Min, S. K., Jeong, K. S. and Kim, J. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**(1), 149(1994).
 10. Huh, K. S. and Suh, G. D.: *HWAHAK KONGHAK*, **29**, 63(1991).
 11. Pearse, G. A. and Pflaum, R. T.: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 6505(1959).
 12. Petrucci, R. H. and Harwood, W. S.: "General Chemistry", Macmillan, New York(1993).