

암모늄 기능기와 계면활성제가 포함된 메조포러스 음이온교환수지를 이용한 수용액중 퍼리네이트(Perrhenate) 음이온 제거

이병환[†] · 정연성 · 박철환*

계명대학교 화학시스템공학과
704-701 대구시 달서구 달구벌대로 2800
*광운대학교 화학공학과
139-701 서울시 노원구 월계동 447-1
(2007년 12월 14일 접수, 2008년 1월 22일 채택)

Effects of the Surfactant and the Quaternary Ammonium Functional Groups on the Removal of Perrhenate Anions using Mesoporous Anion-Exchange Resins in Aqueous Solutions

Byunghwan Lee[†], Yeon-Sung Chung and Chulhwan Park*

Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, 2800 Dalgubeoldaero, Dalseo-gu, Daegu 704-701, Korea

*Department of Chemical Engineering, Kwangwoon University, 447-1 Wolgye-dong, Nowon-gu, Seoul 139-701, Korea

(Received 14 December 2007; accepted 22 January 2008)

요 약

수용액에서 음이온을 제거하기 위하여 다양한 종류의 유기/무기 복합음이온교환수지를 제조하였다. 제조된 음이온 교환수지들은 질소흡탈착 실험, 적외선분광실험, 원소분석 등을 통하여 그 특성을 조사하였다. 또한 제조된 음이온교환수지의 음이온 교환 특성을 조사하기 위하여 배치(batch) 실험과 키네틱(kinetic) 실험을 수행하였다. 제조된 시료들 가운데 트리메틸암모늄 기능기를 사용했을 때보다 트리부틸암모늄 기능기를 사용하였을 때 더욱 큰 흡착량을 나타내었는데, 이것은 호프마이스터 효과와도 부합된다. 또한, 소수성기를 다량 보유하고 있는 계면활성제인 헥사데실아민도 소수성 음이온에 대한 교환능이 있는 것을 알 수 있었다.

Abstract – Organic-inorganic hybrid mesoporous anion-exchange resins were prepared for the adsorption of anions from aqueous solutions. The prepared samples were characterized using nitrogen adsorption-desorption measurements, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, and elemental analyses. Batch and kinetic experiments were performed to examine the anion-exchange performances of the prepared samples. Among the prepared samples, the hybrid mesoporous anion-exchange resins functionalized with tributylammonium groups showed higher adsorption capacities for perrhenate ions than did the resin functionalized with trimethylammonium groups. The surfactant, hexadecylamine, which had hydrophobic alkyl chains, also showed affinity for hydrophobic perrhenate anions.

Key words: Surfactant, Quaternary Ammonium Groups, Perrhenate, Mesoporous Anion-Exchange Resin, Organic-Inorganic Hybrid Material

1. 서 론

산업이 발달함에 따라 신중 미량유해물질의 등장과 생산량이 계속 증가하고 있어 유해물질로 인한 환경오염의 심각성과 그 위해성에 대한 관심이 커지고 있다. 이러한 미량 유해물질 중 최근 국내에서 문제가 되고 있는 무기오염물로 퍼클로레이트(ClO_4^-)와 같은 음이온 물질이 있다. 이러한 음이온 물질은 지하수와 같은 수계로 배출되었을 때 화학적으로 아주 안정하고 물에 대한 용해도가 높아 이동속도가 빠르며 오랜 기간 동안 분해되지 않고 생체 조직 내에

농축되는 것으로 알려져 있다[1]. 이러한 음이온 물질을 수용액 중에서 분리, 제거하는 방법으로 생물학적 처리와 흡착 공정 등이 주로 사용되는데, 특히 저농도의 음이온 물질을 처리하는데 있어 음이온교환수지를 이용한 흡착 공정이 가장 적절한 방법으로 주목받고 있다[2].

현재는 일반적으로 유기 음이온교환수지가 산업폐수에 존재하는 음이온들을 제거하기 위하여 폭넓게 사용되고 있다. 그중에서도 4차 암모늄 기능기가 포함된 수지를 많이 사용하고 있으며, 또한 효율이 좋은 것으로 알려져 있다. 그러나, 이러한 유기 음이온교환수지들은 재료의 특성상 몇 가지 단점들을 가지고 있는데, 유기용매나 산화제 등과 같은 화학약품에 약하고, 지지체의 표면적이 작고,

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leeb@kmu.ac.kr

고분자 지지체를 사용하여 표면이 소수성이기 때문에 물에 대한 접촉 특성이 나쁘고, 열에 약하고, 용매와 접촉하였을 때 부피가 팽창하거나 변형될 수 있다[3]. 이러한 이유로 유기무기 복합수지에 대한 필요성이 제기되었고, 일부 개발된 유기무기 복합수지는 음이온 흡착에 사용되었다. 특히 균일한 기공 특성을 가져 물질 확산 특성이 우수한 메조포러스 물질이 만들어진 이후에[4, 5], 메조포러스 물질을 지지체로 하여 음이온교환에 적용하는 연구들이 꾸준히 이루어지고 있다. 구리 킬레이트 화합물을 포함하고 있는 메조포러스 실리카를 사용하여 수용액중에서 비소 음이온(arsenate)을[6], 아민 기능을 포함하는 메조포러스 실리카를 사용하여 크롬 음이온(chromate)을[7] 흡착, 제거하는 연구들이 수행되었다. 메조포러스 알루미늄이 수용액에서 비소 음이온 제거에 적합함을 보이는 연구도 수행되었다[8]. 우리도 4차 암모늄 기능기와 메조포러스 물질을 이용하여 새로운 유기무기 복합음이온교환수지들을 공중합법으로 제조하여 수용액중의 페리네이트(ReO_4^-) 음이온 흡착에 사용하였다[9]. 이때 메조포러스 실리카와 메조포러스 유기-실리카 복합물질(periodic organosilica materials) 등 다양한 종류의 지지체를 사용하여 지지체의 비친수 표면특성과 음이온 교환능에 대한 상관관계를 조직적으로 실험, 분석하였다. 이때 사용된 페리네이트 음이온은 퍼클로레이트 음이온과 퍼테크네이트(pertechnate) 음이온 등과 유사한 흡착특성을 가지고 있어 크기가 큰(bulky) 음이온 흡착에 적합하였다.

메조포러스 물질 자체를 이온교환수지로 사용하거나, 지지체에 기능을 결합시키는 방법 외에, 메조포러스 물질을 제조하는데 필요한 구조유도체인 계면활성제를 오염물질 제거에 이용하는 방안에 대한 연구들도 이루어졌다. Zhao 등[10]은 메조포러스 실리카를 제조하여 계면활성제를 제거하지 않고 유기오염물에 대한 흡착제로 사용하여 소성에 의해 계면활성제를 제거했을 때보다 흡착효율이 더 높아지는 것을 보였다. 또한, 도데실아민(dodecylamine)과 같은 계면활성제는 납이온과 같은 중금속 양이온 흡착에 활용되었다[11]. 이는 계면활성제에 있는 관능기들이 유기오염물 또는 양이온에 대한 흡착 기능이 있다는 것을 보여준다. 또한, 이와 같이 계면활성제가 담지된 메조포러스 실리카를 흡착제로 사용할 경우, 기존의 다른 메조포러스 흡착제 제조 과정과 비교해 볼 때 후처리 과정이 생략되어 더욱 경제적이 될 수 있다.

지금까지 계면활성제가 포함된 메조포러스 실리카를 사용하여 유기오염물과 중금속 양이온에 대하여 흡착 특성이 있음을 확인하였지만, 계면활성제가 페리네이트와 같은 음이온 흡착에 활용될 수 있는지 여부에 대한 연구가 수행되지는 않았다. 페리네이트와 같이 크기가 큰(bulky) 음이온 물질은 수용액상에서 상대적으로 소수성(hydrophobic)을 나타내어 흡착제의 친수성/소수성 등의 표면 특성에 따라 흡착 특성이 달라짐을 선행 연구에서 보였다[9]. 따라서, 본 연구에서는 앞서 수행한 연구를 더욱 확장하여 소수성 관능기를 다량 보유하고 있는 계면활성제가 페리네이트와 같은 음이온 교환에서 어떤 역할을 하는지, 그리고 우수한 음이온 흡착 특성을 보이는 4차 암모늄 기능기와 함께 계면활성제가 사용되었을 때 어느 정도의 흡착 특성을 나타내는지, 단일한 종류의 4차 암모늄 기능기뿐만 아니라 2가지 종류의 4차 암모늄 기능기를 함께 사용하였을 때 음이온의 흡착속도 및 흡착량 등에 어떤 변화가 나타나는지, 배치(batch) 형태로 음이온 교환 실험과 키네틱(kinetic) 실험을 수행하였을 때 어떠한 차이점을 나타내는지 등에 대한 연구를 수행하였다.

이러한 연구결과는 새로운 음이온교환수지 개발 및 이를 이용한 운전 등의 기초자료로 활용될 수 있다.

2. 실험방법 및 분석

2-1. 메조포러스 음이온교환수지 제조

본 연구에서는 HMS 형태의 메조포러스 물질을 사용하였으며 그 제조법은 다음과 같다[5]. 계면활성제인 헥사데실아민(1-hexadecylamine, 98%, Aldrich) 1.67g을 에탄올(99.5%, Aldrich) 15.98 g에 녹이고 증류수 25 ml를 혼합하여 교반하면서, 이 용액에 tetramethyl orthosilicate (TMOS; 98%, Fluka) 4.22 g을 첨가하여 24시간동안 교반하였다. 만들어진 시료를 증류수와 에탄올로 충분히 씻어주면서 필터링하여 계면활성제를 포함하고 있는, 분말 형태의 메조포러스 실리카 A-HMS를 얻었다. 시료에 포함되어 있는 계면활성제를 제거하기 위해 공기중에서 550 °C까지 시료를 가열하는 소성 과정을 거쳐 계면활성제가 제거된 메조포러스 실리카 HMS를 얻었다.

HMS를 제조하는 방법과 유사하게 트리메틸암모늄 기능을 포함하는 음이온교환수지를 제조하였다. 헥사데실아민 1.67 g을 에탄올 15.98 g에 녹이고 증류수 25 ml를 혼합하여 교반하였다. 이 용액에 TMOS 4.22g과 *N*-((trimethoxysilyl)propyl)-*N,N,N*-trimethylammonium chloride(TSPMC; 50% in methanol, Gelest) 2.15 g을 첨가하여 24시간동안 교반하였다. 만들어진 시료를 증류수와 에탄올로 충분히 씻어주면서 필터링하여 계면활성제를 포함하고 있는, 분말 형태의 음이온교환수지 A-HMS_M을 얻었다. 계면활성제를 제거하기 위해 A-HMS_M 1 g을 에탄올 100 ml와 혼합하여 환류(reflux)시키며 계면활성제를 추출하였다. 필터링하여 대기중에서 건조된 시료를 50 °C에서 6시간 이상 진공 건조하였다. 이러한 과정을 3회 반복하여 계면활성제가 제거된 음이온교환수지 HMS_M을 얻었다.

트리부틸암모늄 기능을 포함하고 있는 A-HMS_B와 HMS_B도 *N*-((trimethoxysilyl)propyl)-*N,N,N*-tri-*n*-butylammonium chloride (TSPBC; 50% in methanol, Gelest)를 사용하여 위와 유사한 방법으로 제조되었다. 또한, 트리메틸암모늄 기능기와 트리부틸암모늄 기능을 모두 포함하고 있는 A-HMS_{MB}와 HMS_{MB}도 동일한 몰수의 TSPMC와 TSPBC를 사용하여 위와 유사한 방법으로 제조되었다. 이때 실리카 전구체와 4차 암모늄 기능기의 몰비율은 1:0.15로 유지하였다.

2-2. 특성 분석

제조된 시료들의 기공 특성을 분석하기 위하여 질소 흡탈착 실험을 수행하였다(ASAP 2010, Micromeritics). 이를 통해 제조된 시료들의 표면적, 기공크기분포, 기공부피 등을 측정하였다. 시료 내에 계면활성제의 존재 여부를 확인하고, 4차 암모늄 기능기가 잘 결합되어 있는지를 확인하기 위하여 적외선분광측정(FTIR; Research2, ATI Mattson, US)을 수행하였다. 또한, 시료에 포함되어 있는 계면활성제 및 기능기의 양을 측정하기 위하여 C, H, N 원소분석(EA 1110, FISON)을 수행하였다.

2-3. 음이온교환 실험

배치 형태의 음이온교환 실험을 위하여 증류수를 사용하여 NaReO₄(99.99%, Aldrich) 30.9 ppm 용액을 제조하였다. 시료 0.1 g과 NaReO₄ 용액 10 ml를 혼합하여 시료와 용액이 잘 혼합될 수 있

도록 10분동안 초음파 진동(sonication)을 준 후, 50분동안 교반하고 수용액을 걸러내어 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP-AES; Flame Modula S, Spectro)로 Re의 농도를 측정하였다. 키네틱 실험을 수행하기 위해 NaReO₄ 2.74 ppm 수용액 1 l에 시료 0.1 g을 혼합하여 교반하면서 60분동안 일정한 시간 간격으로 수용액을 10 ml씩 취하였다. 이후 분석과정은 위와 동일하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 메조포러스 음이온교환수지의 특성 분석

Fig. 1에 제조된 음이온교환수지들에 대한 질소흡탈착 실험 결과를 나타내었다. HMS에서는 예상대로 framework 기공이 잘 발달되어 있으며, textural 기공도 일부 관찰됨을 확인할 수 있었다[12, 13]. 트리메틸암모늄 기능이 결합된 HMS_M에서는 framework 기공이 거의 관찰되지 않았고, 대부분의 기공이 textural 기공 형태로 존재하였다(Fig. 1b). 트리부틸암모늄 기능기의 함유량이 증가할수록 textural 기공은 상대적으로 감소하고, framework 기공 특징이 더욱 뚜렷해졌다(Fig. 1c, d). 주로 framework 기공의 특성을 나타내는 기공크기분포에서도 이와 동일한 경향을 보여, HMS에서는 2.53 nm의 기공크기를 가지는 기공크기분포가 뚜렷하게 얻어졌으나(Table 1), HMS_M에서는 뚜렷한 기공 특성이 보이지 않았다(Fig. 2).

이러한 결과가 나타나게 된 원인으로 몇 가지를 생각해볼 수 있는데, 먼저 우리는 앞선 연구에서 실리카 전구체인 Si(OR)₄와 기능이 결합되어 있는 R'Si(OR)₃와의 졸겔(sol-gel) 반응에서 R이 염

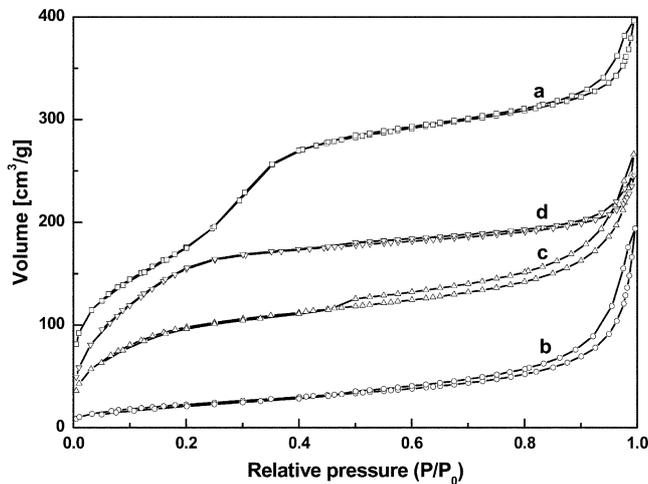


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of the prepared materials: (a) HMS, (b) HMS_M, (c) HMS_{MB}, and (d) HMS_B.

Table 1. Properties of the prepared anion-exchange resins: surface area, pore diameter, and pore volume

Samples	BET surface area (m ² /g)	Pore diameter ^a (nm)	Pore volume ^b (cm ³ /g)
HMS	645.8	2.53	0.55
HMS _M	85.3	-	0.19
HMS _{MB}	371.6	1.17	0.33
HMS _B	611.4	1.43	0.34

^aThe maximum diameter in BJH adsorption isotherm

^bSingle point total pore volume

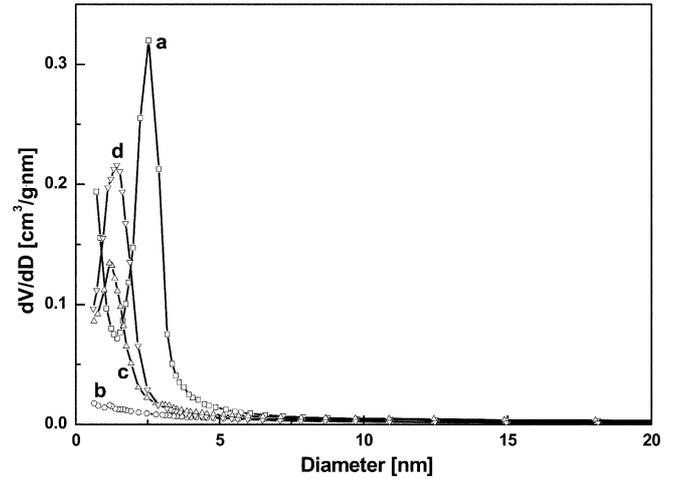


Fig. 2. Pore size distribution of the prepared materials: (a) HMS, (b) HMS_M, (c) HMS_{MB}, and (d) HMS_B.

기성이 강한 아민류(-NH₂, -NHCH₂CH₂NH₂ 등)일 때 아민이 염기 촉매로 작용하여 Si(OR)₄와 R'Si(OR)₃가 빠른 속도로 수화되어, 제조되는 물질의 기공 규칙성이 많이 감소되는 것을 보였다[12, 14]. 그러나, 본 연구에서는 4차 암모늄 기능을 사용하여 아민에 비하여 염기성이 강하게 나타나지 않을 것으로 사료되어 이것이 주된 원인은 아닐 것으로 짐작된다. 트리메틸기에 비하여 소수성이 더욱 강한 트리부틸기를 사용하였을 때 기공크기가 1.43 nm이고, framework 기공 특성이 뚜렷해지는 것을 볼 수 있는데(Fig. 1d), 구조유도체의 소수성기인 헥사데실 그룹과 트리부틸기의 상호작용이 좋아 기공특성이 뚜렷한 메조포러스 물질이 만들어진 것으로 사료된다. 이와 같은 몇 가지 원인들이 복합적으로 작용하여 트리메틸 암모늄 기능이 트리부틸암모늄 기능기에 비하여 더욱 빠른 속도로 TMOS와 수화 및 중합하여 기공 특성이 나쁘게 나타난 것으로 보인다.

C, H, N 각 원소에 대한 분석 결과를 흡착제 단위 무게당 각 원

Table 2. The elemental analyses of the synthesized mesoporous anion-exchange resins

Samples	N [mmol/g _{ads}]	C [mmol/g _{ads}]	C [mmol/g _{ads}] (calculated from N)	H [mmol/g _{ads}]	N [1/nm ² _{ads}]
A-HMS	1.68	26.6	26.8	63.9	
HMS	0.06	0.25		3.11	
A-HMS _M	2.12	21.8	18.2	57.2	
HMS _M	1.57	9.95	9.43	33.9	11.1
A-HMS _{MB}	2.07	26.0	26.2	64.3	
HMS _{MB}	1.24	11.4	13.0	34.6	2.01
A-HMS _B	1.82	26.9	28.1	63.6	
HMS _B	0.96	13.4	14.4	35.7	0.94

소들의 몰수로 환산한 값들을 Table 2에 나타내었다. 원소분석에서 측정된 탄소의 양과, 측정된 질소의 양으로부터 계산된 탄소의 양이 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 예를 들어, A-HMS에서 측정된 탄소의 양은 26.6 mmol/g_{ads}이었는데, A-HMS에서 발견되는 탄소는 모두 구조유도체인 핵사테실아민에서 유래된 것으로, 측정된 질소의 양으로부터 탄소의 양을 계산하면 26.8 mmol/g_{ads}이 되어 서로 일치하였다. 구조유도체가 제거된 음이온교환수지들, 즉 HMS_M, HMS_{MB}, HMS_B에서 측정된 탄소의 양과, 측정된 질소로부터 계산된 탄소의 양이 서로 일치하여 용매 추출에 의하여 구조유도체가 잘 제거되었음을 알 수 있다.

각 시료들에 대한 원소분석 결과와 위에서 기술한 표면적 및 기공특성 분석 결과와 일치하였다. 4차 암모늄 기능기가 결합된 음이온교환수지에서 모든 기능기가 표면에 존재한다고 가정하여 암모늄 기능기의 표면 밀도를 구하였다. HMS_B에서는 음이온교환수지 1 nm²에 약 0.94개의 암모늄 기능기가 존재하는데 반해, HMS_M에서는 11.1개가 존재하는 결과가 나왔다. 선행연구에서 이미 제조된 메조포러스 실리카에 grafting 방법을 사용하여 mercapto기(-SH)를 결합시켰을 때 표면 밀도가 0.14개/nm²에서부터 1.77개/nm²인 것을 보였다[13]. 이러한 선행연구 결과와 비교하였을 때 11.1개/nm²는 너무 많은 값으로 4차 암모늄 기능기의 크기를 고려하였을 때 물리적으로 불가능한 값이다. 위에서 표면적 및 기공 특성 분석에서 보인 바와 같이 트리메틸암모늄 기능기는 표면에 분포되지 않고 실리카 구조 내부에 많이 포함된 것으로 사료된다. 이에 반해, 기공특성 분석과 원소분석 결과를 보았을 때 트리부틸암모늄 기능기는 제조된 음이온교환수지의 표면에 잘 분포된 것을 알 수 있다. 이러한 특성으로 인해 트리부틸암모늄 기능기가 이후 음이온교환 실험에서 더욱 우수한 음이온교환능을 나타내었다.

제조된 시료들의 용매 추출 전과 후에 대한 적외선분광분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 구조유도체를 제거하기 전 메조포러스 실리카 A-HMS에서 C-H 신축진동에 의해 나타나는 2,918 cm⁻¹과 2,850 cm⁻¹ 위치의 피크들이 소성 후에는 사라졌다. A-HMS의 스펙트럼에서 1,468 cm⁻¹ 위치에 나타난 N-C 피크 역시 소성 후에 HMS

에서 발견되지 않았다(Fig. 3a, e). 4차 암모늄 기능기가 포함된 음이온교환수지에서는 용매 추출 후에 그 강도들이 많이 감소되었으나 기능기에 포함된 트리메틸암모늄 또는 트리부틸암모늄 기능기 때문에 약한 C-H 피크와, 작지만 뚜렷한 N-C 피크가 관찰되었다(Fig. 3f, g, h). 이러한 분석결과는 위의 원소분석 결과와도 잘 일치한다.

3-2. 메조포러스 음이온교환수지를 이용한 음이온 교환

일반적으로 호프마이스터 효과(Hofmeister effect)에 의하여 4차 암모늄 기능기에서 결합되어 있는 알킬기의 크기가 크고 비친수 특성이 강할수록, 페리네이트와 같이 크기가 크고 수용액에서 상대적으로 비친수 특성을 가지는 음이온에 대하여 흡착 특성이 더욱 우수한 것으로 알려져 있다[15]. 그러나, 음이온교환을 위한 암모늄을 둘러싼 알킬기의 크기가 크고 소수성이 커질수록 분자의 steric hindrance가 커져 이온교환 반응 속도는 감소한다. 이와 같이 알킬기의 길이 또는 크기가 미치는 영향이 선택성과 반응속도에 서로 상반되는 측면이 있어, 유기 음이온교환수지에서는 알킬기의 크기가 큰 기능기와 작은 기능기들을 함께 사용하고 있으나, 유기무기 복합 음이온교환수지에 적용된 사례는 드물다. 본 연구에서는 알킬기의 크기가 음이온 교환에서 선택성 및 반응속도에 미치는 영향을 살펴보고자, 4차 암모늄 기능기로 트리메틸암모늄 기능기(TSPMC)와

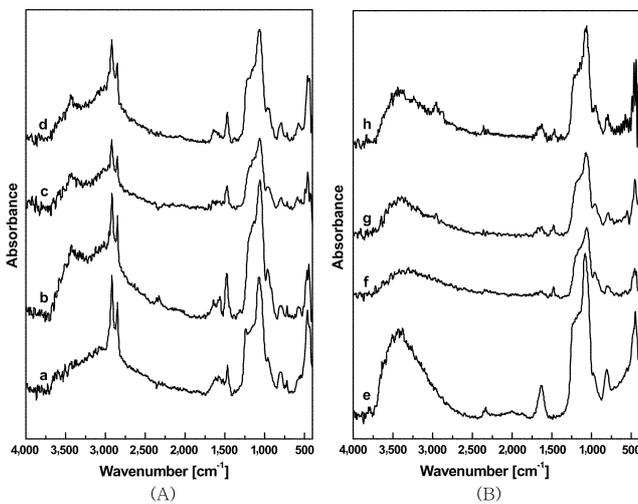


Fig. 3. FTIR spectra of the as-synthesized materials (A) and the materials after solvent extraction (B): (a) A-HMS, (b) A-HMS_M, (c) A-HMS_{MB}, (d) A-HMS_B, (e) HMS, (f) HMS_M, (g) HMS_{MB}, and (h) HMS_B.

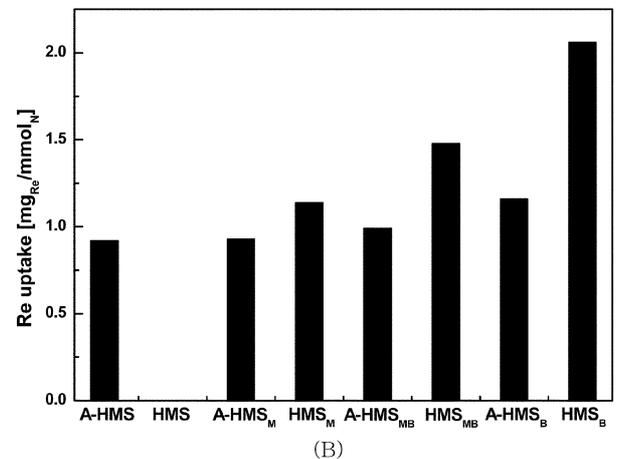
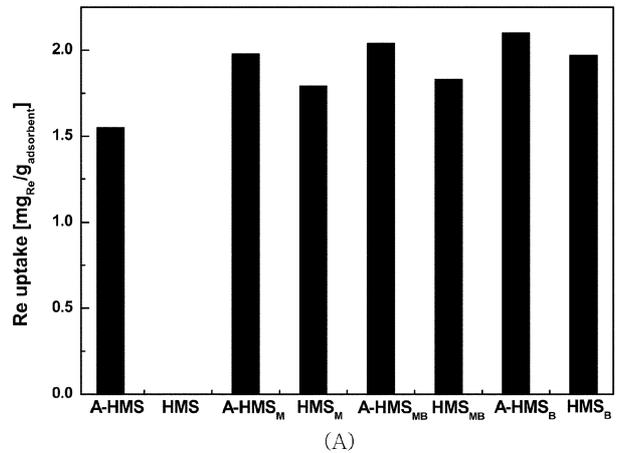


Fig. 4. The amount of the Re uptake in batch adsorption tests: (A) the amount of Re adsorbed per weight of adsorbents and (B) per the amount of amine functional group.

Table 3. Capacities for Re uptake of prepared anion-exchange resins in batch tests

Samples	Re [ppm]	Re (C/C ₀)	Re uptake [mg _{Re} /g _{ads}]	Re uptake [mg _{Re} /mmol _N]	Re [% ads]	K _d
A-HMS	5.59	0.27	1.55	0.92	73.5	277
HMS	22.48	1.07	-	-	-	-
A-HMS _M	1.265	0.06	1.98	0.93	94.0	1,565
HMS _M	3.183	0.15	1.79	1.14	84.9	562
A-HMS _{MB}	0.621	0.03	2.04	0.99	97.1	3,291
HMS _{MB}	2.766	0.13	1.83	1.48	86.9	661
A-HMS _B	0.1047	0.00	2.10	1.16	99.5	20,015
HMS _B	1.34	0.06	1.97	2.06	93.6	1,472

트리부틸암모늄 기능기(TSPBC)를 사용하여 TMOS와의 공중합을 통해 메조포러스 음이온교환수지를 제조하였다. 또한, 메조포러스 물질 제조시 사용되는 구조유도체의 소수성 그룹이, 수용액상에서 다른 음이온들에 비하여 상대적으로 소수성을 띠는 퍼리네이트 음이온 흡착 특성이 있는지에 대해서도 조사를 하였다.

제조된 음이온교환수지들의 음이온 교환 배치 실험 결과를 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. 순수한 실리카 물질인 HMS는 음이온 흡착능을 보이지 않았고, 그 외의 모든 음이온교환수지들은 음이온 흡착능이 있는 것으로 나타났다. 제조된 음이온교환수지들 중 A-HMS_B가 2.10 mg_{Re}/g_{ads}으로 가장 높은 흡착능을 보였고, 이때 흡착평형상수 K_d 값도 20,015로 가장 컸다. 흡착평형상수 K_d는 아래 식으로부터 계산하였다[9].

$$K_d = \frac{(C_i - C_f) / C_f \times V}{m_{ads}} \quad (1)$$

여기서 C_i는 흡착 실험 이전 용액의 초기 농도, C_f는 흡착 실험 이후 용액의 최종 농도, V는 용액의 부피(ml), m_{ads}는 흡착제의 무게(g)이다. 이처럼 구조유도체인 계면활성제를 포함하고 트리부틸암모늄 기능기가 결합된 음이온교환수지가 가장 큰 음이온 흡착능이 있는 것으로 관찰되었다. 그러나, 계면활성제와 기능기의 양을 고려하여 Re의 흡착량을 구하면 HMS_B에서 2.06 mg_{Re}/mmol_N으로 가장 큰 음이온 흡착능을 보였다. 그럼에 나타난 바와 같이 계면활성제를 포함한 음이온교환수지에서 더 큰 Re 흡착량을 보였지만 (Fig. 4A), 기능기의 양을 고려하여 Re 흡착량을 구하면 계면활성제를 제거한 음이온교환수지에서 더 높은 음이온 흡착능을 보였다 (Fig. 4B).

각 시료들에 대한 키네틱 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 흡착 실험에서 매우 빠른 흡착 속도를 보여 A-HMS를 제외한 모든 시료에서 기능기의 종류에 상관 없이 흡착 반응이 3분 이내에 일어남을 알 수 있었다. 제조된 음이온교환수지들이 모두 HMS 형태의 메조포러스 실리카로서 표면이 친수성이고 기공들이 3차원적으로 연결되어 있는 구조를 가져 이와 같이 빠른 흡착 속도를 나타내는 것으로 사료된다.

본 키네틱 실험결과를 가장 잘 나타내는 속도 모델을 찾기 위해 pseudo-first order, pseudo-second order, parabolic diffusion 속도 모델 등을 적용하였다[16, 17]. 이 가운데 pseudo-second order 속도 모델이 실험 결과에 가장 잘 부합하였다. 다른 두 개의 속도 모델은 실험결과와의 상관계수가 0.97 이하인데 반하여 pseudo-second order 속도 모델은 실험결과와의 상관계수가 A-HMS를 제외한 모든 시료에서 0.99 이상으로 실험결과와 매우 잘 일치하였다(Table 4). Pseudo-second order 속도 모델은 증감속 흡착 속도 모델로서 실제

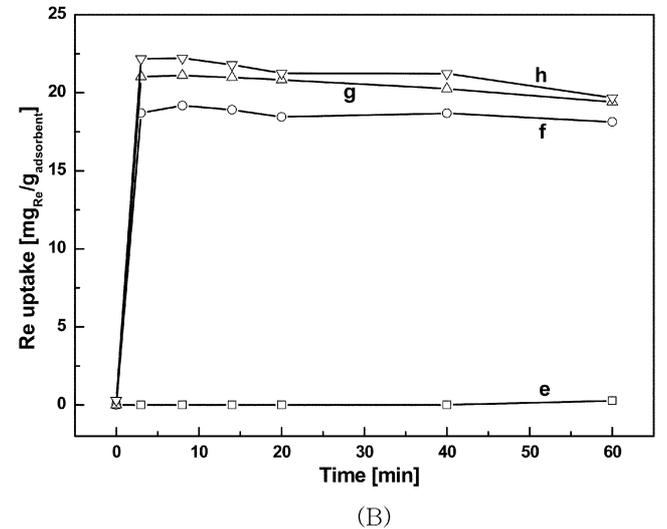
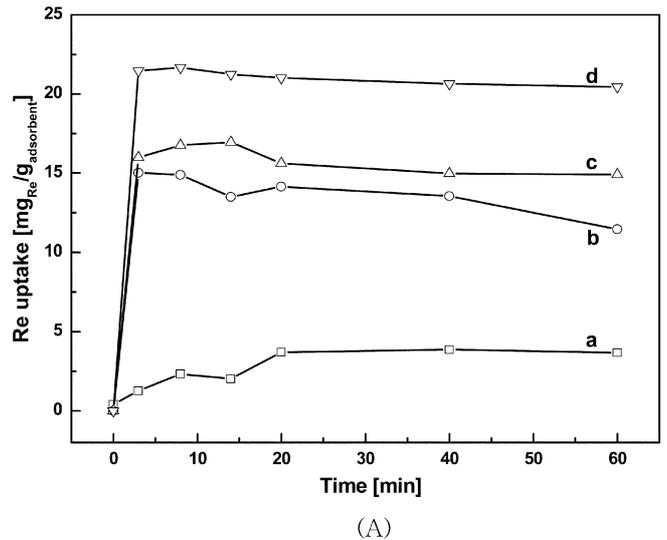


Fig. 5. The amount of the Re uptake in kinetic adsorption tests of the as-synthesized materials (A) and the materials after solvent extraction (B): (a) A-HMS, (b) A-HMS_M, (c) A-HMS_{MB}, (d) A-HMS_B, (e) HMS, (f) HMS_M, (g) HMS_{MB}, and (h) HMS_B.

실험 결과와 높은 상관관계를 보이는 것으로 보고되고 있다[11]. 이 모델의 속도식은 아래와 같으며,

$$dq_t/dt = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

여기서 q_t와 q_e는 각각 시간 t와 평형상태에서의 흡착량(mg/g)을, k는 이 모델식에서의 속도상수(g/mg·min)를 의미한다. 식 (2)를 적

Table 4. Capacities for Re uptake from the fits of kinetic data to the pseudo second order equation

Samples	q_e (mg _{Re} /g _{ads})	q_e (mg _{Re} /mmol _N)	R ²
A-HMS	4.06	2.42	0.956
HMS	-	-	-
A-HMS _M	11.74	5.54	0.989
HMS _M	18.21	11.59	0.999
A-HMS _{MB}	14.79	7.16	0.999
HMS _{MB}	19.49	15.71	0.999
A-HMS _B	20.41	11.24	0.999
HMS _B	19.88	20.75	0.997

분하면 아래와 같은 선형식이 얻어진다.

$$t/q_t = 1/kq_e^2 + t/q_e \quad (3)$$

여기서 평형상태 흡착량 q_e 값을 계산할 수 있으며 그 결과를 Table 4에 정리하였다.

배치 실험 결과에서와 유사하게 계면활성제와 트리부틸암모늄 기능기를 포함하고 있는 A-HMS_B가 20.41 mg_{Re}/g_{ads}으로 가장 높은 흡착 특성을 보였지만, 기능기의 양을 고려하였을 때에는 HMS_B가 20.75 mg_{Re}/mmol_N으로 가장 높은 흡착 특성을 나타내었다. 그러나, 다른 흡착제들에서는 배치 실험 결과와는 다른 흡착 양상을 보였는데, 계면활성제를 포함하고 있는 음이온교환수지들이 더 낮은 흡착용량을 나타내었다. 이것은 10 ml의 매우 적은 양의 수용액을 사용한 배치 실험에서와 달리 다량의 수용액(1 l)을 사용함으로써 계면활성제들이 수중에 녹아들어감으로써, 퍼리네이트 음이온들이 음이온교환수지에 결합되지 않고 도리어 수용액상에서 안정해지도록 하는 역할을 했기 때문으로 사료된다.

본 실험에서 제조된 메조포러스 음이온교환수지들은 빠른 흡착속도를 나타내었으며, 특히 트리부틸암모늄 기능기가 결합된 음이온교환수지인 HMS_B는 제조된 음이온교환수지중 가장 높은 음이온교환능과 안정성이 있었다. 메조포러스 물질을 만드는데 사용한 구조 유도체인 계면활성제도 일정량의 음이온교환능이 있어 적용 가능성이 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구로부터 소수성기를 다량 보유하고 있는 계면활성제가 퍼리네이트와 같은 음이온 교환능이 있는 것을 알 수 있었다. 그러나, 사용되는 음이온교환수지의 양에 비하여 다량의 수용액이 사용되면 계면활성제가 수용액상으로 용출되어 음이온교환을 도리어 감소시키는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고, HMS의 기공 특성 때문에 단일한 종류의 4차 암모늄 기능기를 사용하든지 2가지 종류의 4차 암모늄 기능기를 함께 사용하든지 흡착속도는 모두 빠른 것을 알 수 있었다. 호프마이스터 효과에 의하여 트리메틸암모늄 기능기를 사용했을 때보다 트리부틸암모늄 기능기를 사용하였을 때 더욱 큰 흡착량을 나타내었다. 본 연구에서는 파우더 형태의 음이온교환수지를 이용한 키네틱 데이터를 확보하였는데 음이온교환수지를 실제 공정에 적용하기 위해서는 비드(bead) 형태의 흡착제를 사용한 고정층 흡착탑을 이용하는 것이 더 유리하다. 이후

본 연구 결과는 비드 형태의 메조포러스 음이온교환수지를 제조하고, 이를 이용한 고정층 흡착 연구를 수행할 때 기초자료로 활용될 것이다.

감 사

이 논문은 2006년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구이며, 이에 감사를 드립니다(KRF-2006-331-D00120).

참고문헌

1. Bull, R. J., Chang, A. C., Cranor, C. F., Shank, R. C. and Trussell, R., *Perchlorate in Drinking Water: A Science and Policy Review*, Urban Water Research Center, University of California, Irvine, CA(2004).
2. Logan, B. E., "Assessing the Outlook for Perchlorate Remediation," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(23), 482A-487A(2001).
3. Ju, Y. H., Webb, O. F., Dai, S., Lin, J. S. and Barnes, C. E., "Synthesis and Characterization of Ordered Mesoporous Anion-Exchange Inorganic/Organic Hybrid Resins for Radionuclide Separation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**(2), 550-553(2000).
4. Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**(6397), 710-712(1992).
5. Tanev, P. T. and Pinnavaia, T. J., "A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves," *Science*, **267**(5199), 865-867(1995).
6. Lin, Y., Fryxell, G., Wu, H. and Engelhard, M., "Selective Sorption of Cesium Using Self-Assembled Monolayers on Mesoporous Supports," *Environ. Sci. Technol.*, **35**(19), 3962-3966(2001).
7. Yoshitake, H., Yokoi, T. and Tatsumi, T., "Adsorption of Chromate and Arsenate by Amino-Functionalized MCM-41 and SBA-1," *Chem. Mater.*, **14**(11), 4603-4610(2002).
8. Kim, Y., Kim, C., Choi, I., Rengaraj, S. and Yi, J., "Arsenic Removal Using Mesoporous Alumina Prepared via a Templating Method," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(3), 924-931(2004).
9. Lee, B., Bao, L.-L., Im, H.-J., Dai, S., Hagaman, E. W. and Lin, J. S., "Synthesis and Characterization of Organic-Inorganic Hybrid Mesoporous Anion-Exchange Resins for Perrhenate (ReO₄⁻) Anion Adsorption," *Langmuir*, **19**(10), 4246-4252(2003).
10. Zhao, H., Nagy, K. L., Waples, J. S. and Vance, G. F., "Surfactant-Templated Mesoporous Silicate Materials as Sorbents for Organic Pollutants in Water," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(22), 4822-4827(2000).
11. Choi, H. S., Lee, D. G., Cho, G. J., Lee, C. Y., Chung, J. S., Yoo, I.-K. and Shin, E. W., "Removal of Pb²⁺ Ions from Water by Surfactant-templated Mesoporous Silicates," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**(2), 172-178(2006).
12. Lee, B., Kim, Y., Lee, H. and Yi, J., "Synthesis of Functionalized Porous Silicas Via Templating Method as Heavy Metal Ion Adsorbents: the Introduction of Surface Hydrophilicity onto the Surface of Adsorbents," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **50**(1), 77-90(2001).
13. Kim, Y., Lee, B., Cho, Y. S. and Yi, J., "Effects of the Pore Prop-

- erties of Mesoporous Silica on the Metal Adsorption Capacities," *Korean Chem. Eng. Res.*, **39**(2), 228-236(2001).
14. Hûsing, N., Schubert, U., Mezei, R., Fratzl, P., Riegel, B., Kiefer, W., Kohler, D. and Mader, W., "Formation and Structure of Gel Networks from $\text{Si}(\text{OEt})_4/(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NR}'_2$ Mixtures ($\text{NR}'_2 = \text{NH}_2$ or $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)," *Chem. Mater.*, **11**(2), 451-457(1999).
 15. Kavallieratos, K. and Moyer, B. A., "Attenuation of Hofmeister Bias in Ion-Pair Extraction by a Disulfonamide Anion Host Used in Strikingly Effective Synergistic Combination with a Calix-crown Cs^+ Host," *Chem. Commun.*, (17), 1620-1621(2001).
 16. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Cloirec, P. L., "Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(9), 2067-2073(2002).
 17. Seidel, H., Gõrsch, K., Amstãtter, K. and Mattusch, J., "Immobilization of Arsenic in a Tailings Material by Ferrous Iron Treatment," *Water Res.*, **39**(17), 4073-4082(2005).