

산업폐수중 Chromate이온 처리용 소재특성

전용진* · 김영준* · 홍영호**

Properties of Materials for Treatment of Chromate in Industrial Wastewater

Yong-Jin Chun*, Young-Jun Kim* and Young-Ho Hong**

요약 산업폐수중 anion인 chromate(CrO_4^{2-})처리에 필요한 기능성소재로 이온교환 및 흡착기능을 가진 PAN계 이온교환섬유를 제조하고 성능평가를 실시하여 소재특성을 연구하였다. Poly(acrylonitrile)섬유와 diethylenetriamine을 AlCl_3 촉매 하에서 반응시켜 poly(acryloamidino diethylenediamine)을 제조하고, ^{13}C -NMR 분석으로 확인하였다. 온도에 따른 polymer의 개질반응 정도를 FT-IR 분석으로 조사하여 개질반응의 최적 온도 120°C 를 확인하였다. 개질반응된 polymer의 chromate 최대 흡착량을 분석하고, 음이온 흡착에 대한 소재특성을 pH별로 실시하였다. poly(acryloamidino diethylenediamine)/ CrO_4^{2-} coordination 과정의 FT-IR spectra 분석하여 분자내, 분자간 결합형태를 밝히고 coordination된 구조를 제시하였다.

Abstract This paper was studied the properties of materials for treatment of anionic chromate(CrO_4^{2-}) in industrial wastewater. Ion exchange fiber, poly(acryloamidino diethylene diamine) with ion exchange and adsorption was prepared PAN fiber and diethylenetriamine under AlCl_3 catalyst at 120°C and was analyzed ^{13}C -NMR and FT-IR spectroscopy. The maximum adsorption and the coordination of chromate on chelating fiber were analyzed FT-IR spectra. We proposed the coordination structure with inter/intramolecular bond.

Key Words : PAN fiber, Ion exchange fiber, Chromate adsorption

1. 서 론

공업화와 산업화에 따라 산업폐수가 대량 방출되면서 특정오염원에 따른 처리기술을 개발함으로써, 향후의 물 부족을 해결하도록 산업현장에서 재활용할 수 있다. 기존의 폐수처리 기술공정인 전처리 및 기능성 필터 시스템에서 오염물질이 제거되는 구형입자 형태의 이온교환수지 보다 비표면적이 커서 흡착과 이온교환능력을 극대화시킬 수 있는 섬유상 이온교환체 개발이 요청된다. 한 예로써 기존 섬유로서 poly(acrylonitrile) (PAN)섬유의 장점을 살리고 작용기를 변형시켜 ion binding 능력이 뛰어난 기능성 섬유상 이온교환체의 개발을 들 수 있다.

이온교환기술은 여러 분야에서 폭넓게 응용분야를 확대해왔을 뿐 만 아니라 폐수 속에 녹아있는 중금속 제거와 유기금속의 회수 등의 기술에 많이 응용되고 있

다[1, 2]. 이온교환체는 주로 구형입자 형태로 사용되어 왔으며 이온교환체의 또 다른 형태는 섬유상이다. 섬유상 chelating polymer는 흡착성능의 우수함과 입자형태에 비해 취급이 용이하므로 새로이 주목을 받고 있다 [2-5]. 이들 섬유상 이온교환체는 섬유상 고분자인 cellulose, PAN, poly(vinyl alcohol) 등으로 만들어진다. 이들은 구조와 연관되어진 특징을 갖고 있는데 큰 장점은 자체적인 비표면적이 매우 커서 gel-structure granular ion exchanger 보다 100배 혹은 다공성 co-polymer 보다 5-6배 큰 표면적을 갖고 있다는 것이다.

일반적으로 양이온 금속은 carboxylic acid, nitric acid, sulfonic acid 등에 흡착된다. 그러나 metal oxide ion은 이들 작용기에 흡착되지 않는다. 폐수처리시, anionic 화합물(metal oxide, nitrate, phosphate, sulfate ion etc.)[6, 7]은 처리에 어려움이 많은 문제점을 갖고 있어 많은 연구자들이 표면적이 넓은 PAN 섬유 등에 amine기를 도입하여 이들 anionic 화합물과 complex를 형성시켜 처리하려고 시도해왔다[2, 5]. PAN섬유는 amino기를 도입하기에 좋은 구조로 cyano기(CN)와 amine기를 반응시켜 amidine기를 만드는 알려진 합성

*청운대학교 신소재응용화학과
E-mail : yjchun@chungwoon.ac.kr
**해전대학 환경의료재료계열

방법이다[8, 9].

본 연구는 기존 장점을 갖고 있는 PAN 섬유용 nitrile기를 DETA(diethylenetriamine)로 반응시켜 새로운 작용기를 도입한 이온교환섬유를 제조하였다. 섬유상 이온교환체로 anion인 chromate ion의 흡착특성을 분석하고, 개질된 PAN섬유와 chromate 이온의 binding 능력을 pH값 변화에 따라 FT-IR로 특성을 분석하였다. PAN계 이온교환섬유의 anion 흡착특성에 대한 분자내, 분자간 결합형태를 밝혀 coordination 구조를 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 사용 시약 및 기기

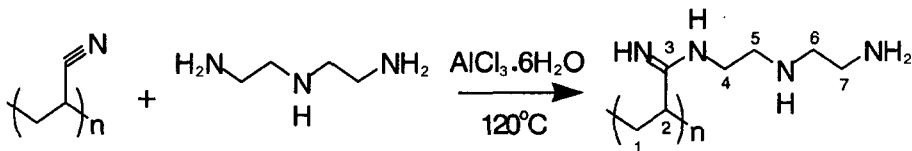
국내에서 제조된 PAN섬유의 불순물을 제거하기 위해 에탄올로 추출하고 진공건조한 후 사용하였다. PAN의 nitrile기의 개질반응을 위해 사용한 DETA는 함유된 수분을 제거하기 위해 40°C에서 진공 건조하였다. 사용한 aluminium trichloride hexahydrate($AlCl_3 \cdot 6H_2O$)와 potassium chromate(K_2CrO_4)는 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였다.

Fourier-transform infrared(FT-IR) spectroscopy는 FT-IR 610 spectrometer로 Jasco사 제품을 사용하였다. ^{13}C -NMR spectra는 Bruker MSL200 spectrometer를 사용하여 시료를 고체상태로 측정하였다. 흡착된 chromate ion의 정량분석은 Thermo Jarrell Ash사의 Polyscan 61E의 inductively coupled plasma(ICP) mass spectrophotometer를 사용하였다.

2.2. Poly(acryloamidino diethylenediamine) 합성

PAN섬유 6g과 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 40 g, DETA 500 g을 응축 냉각기가 달린 둥근바닥 플라스크에 넣고 oil bath에서 3시간 환류, 교반시켰다. Scheme 1과 같이 개질 반응된 PAN 섬유는 증류수로 세척하고 40°C에서 진공 건조하였다. 개질된 PAN 섬유의 특성분석을 위해 고체상태로 ^{13}C -NMR 분석을 실시하였다.

^{13}C -NMR(solid state); $\delta = 32.3(C1)$, $35.1(C2)$, $36.5(C7)$, $39.4(C4)$, $43.7(C5)$, $48.1(C6)$, $164.6(C3)$



Scheme 1. Synthesis of poly(acryloamidino diethylenediamine)

2.3. 흡착된 chromate ion(CrO_4^{2-})의 정량분석

개질된 PAN섬유의 이온교환 특성능력을 분석하기 위해 개질된 PAN섬유에 의해 흡착된 chromate ion(CrO_4^{2-})을 정량 분석하였다. Potassium chromate (K_2CrO_4) 0.01M 용액 100 ml을 만들어 HCl과 NaOH로 pH를 조절한 후, 개질된 PAN섬유 0.1 g을 삼각플라스크에 넣고 24시간 교반시켰다. 반응용액을 ICP-mass spectrophotometer로 back-titration하였다. chromate ion이 흡착된 개질 PAN섬유는 40°C에서 진공건조하고 FT-IR spectroscopy로 정량 분석하였다. HCl salt form의 개질 반응된 PAN섬유는 poly(acrylo-amidino diethylenediamine)을 0.1N HCl용액에 담가 24시간 교반시킨 후 건조하여 FT-IR 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Poly(acryloamidino diethylenediamine) 합성

개질반응에 대한 온도에 따라 poly(acryloamidino diethylenediamine)의 합성 결과를 FT-IR로 조사하여 최적 반응온도를 얻었다. Fig. 1에서 보는바와 같이 반응

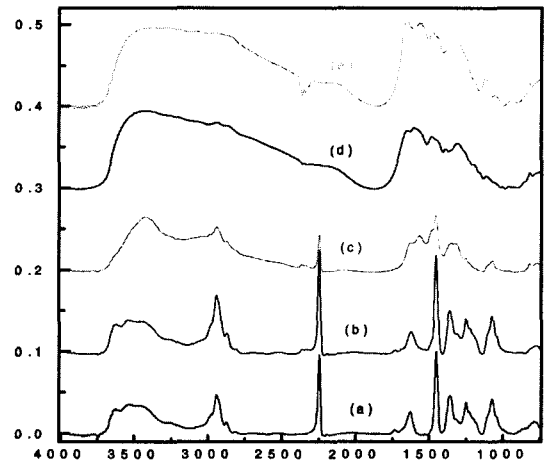


Fig. 1. FT-IR spectra of poly(acryloamidino diethylenediamine) at various reaction temperatures; (a) the raw PAN fibers and (b-e) the raw PAN fibers reaction at (b) 80°C, (c) 100°C, (d) 120°C, and (e) 170°C.

전의 PAN 섬유(a)와 80°C에서 개질 반응한 PAN섬유(b) 작용기의 파장 값에 따른 흡광도는 같은 크기를 나타내므로 반응이 진행되지 않았음을 의미한다. 온도를 올려 100°C에서 반응시켰을 때(c), amidine기(N-C=N, 1650 cm⁻¹), NH₂ (1600 cm⁻¹), NH (1580 cm⁻¹)와 amine기(2000~3500 cm⁻¹)의 흡광밴드가 나타나는 것으로 보아 개질반응이 시작되는 온도임을 시사한다. 2245 cm⁻¹에서 나타나는 nitrile기가 80°C에서 반응된 것의 FT-IR spectra (b)와 비교할 때 많이 줄었지만, 아직도 미 반응된 nitrile기가 존재하고 있다. 120°C에서 개질반응시킨 PAN섬유의 FT-IR spectra(d)와 170°C에서 반응한 FT-IR spectra(e)를 보면, nitrile기가 존재하지 않았다. 한편, 120°C로 개질반응한 (d)에서 보면 diethylenediamine의 CH₂기의 흡광 피크가 1480 cm⁻¹에서 나타나고 있다. PAN섬유 기본 골격의 CH₂ 피크도 1453 cm⁻¹에 함께 나타났다. 반응온도 80°C 부터 온도를 상승시키면서 FT-IR 분석 결과 120°C가 최적온도임을 알 수 있었다.

3.2. 흡착된 chromate ion(CrO₄²⁻)의 정량분석

개질반응된 PAN섬유의 chromate ion 흡착에 대한 정량분석을 pH 변화에 따라 실시하였다. 최대 흡착량은 pH 1.00에서 1g의 개질된 PAN섬유에 대해 5.7 mmol이었다. 이 양은 개질된 PAN섬유 흡착능력의 1/2에 해당되는 양으로 보아 chromate ion과 ammonium ion 사이에 1 : 2로 coordination 되는 것으로 설명될 수 있다. pH 값이 낮을 때 흡착량이 많아지고, pH가 높을 때 흡착량이 적어지는 '역 S-curve'를 보여주고 있다. 이 현상은 pH가 낮을 때에만 chromate ion과 ammonium ion이 ion 결합 형태를 이루는 것으로 판단하였으며, FT-IR 분석으로 확인하고자 하였다. HCl 염 형태로 된 개질 PAN섬유의 FT-IR spectra(b)인

Fig. 2을 보면, non-salt form인 spectra(a)와 구분되는 파장은 2045 cm⁻¹에서 나타나는 NH₃⁺Cl⁻와 NH₂Cl⁻의 흡광 피크이다. 또한 2000~3500 cm⁻¹에서의 amine 피크도 더 커졌음을 확인할 수 있었다. 특히 3423 cm⁻¹에서의 강한 흡광은 개질된 PAN섬유인 poly (acrylo amidino diethylenediamine)의 amine기 피크인 3415 cm⁻¹의 흡광밴드가 shift되어 나타난 것으로 사료된다. 한편, NH₂와 NH의 흡광밴드도 각각 1605 cm⁻¹, 1585 cm⁻¹로 shift되었음을 확인하였다.

여러 pH변화에 따른 개질된 PAN섬유인 poly(acryloamidino diethylene diamine)와 chromate ion의 complex에 대한 FT-IR 분석을 실시하였다. 기존의 FT-IR spectra 분석을 통한 연구보고[9] 같이 본 연구의 FT-IR spectra 인 Fig. 3에서 pH 1.0(a)일 때, ammonium ion(NH₃⁺)과 chromate ion (CrO₄²⁻) 사이의 ion결합에 따라 (~NH₂·H⁺·O-CrO₂-O⁻·H₂N~)처럼 complex가 형성되어 생긴 OH의 흡광이 2990 cm⁻¹에 나타났다. NH₂와 NH의 흡광 피크는 1500 cm⁻¹, 1585 cm⁻¹에서 각각 나타났으며, Cr=O와 Cr-O의 흡광피크도 940 cm⁻¹와 750 cm⁻¹에서 확인하였다. pH값이 커질수록(Fig. 3의 a → f) 이들 피크 값은 점선으로 표시된 부분의 값(A~F)처럼 작아졌다. 한편, Cr=O와 Cr-O의 흡광피크는 895 cm⁻¹, 775 cm⁻¹로 각각 shift된 것을 알 수 있었다. 이 현상은 chromate 기의 산소 O와 개질된 PAN섬유의 NH기 사이의 수소결합(~NH...O~)의 영향으로 해석된다.

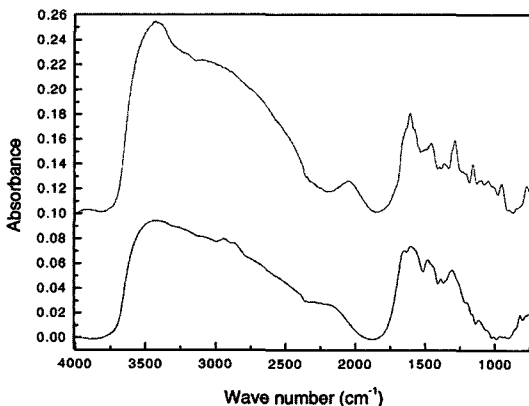


Fig. 2. FT-IR spectra of poly(acryloamidino diethylenediamine) ; (a) non-salt form and (b) HCl salt form.

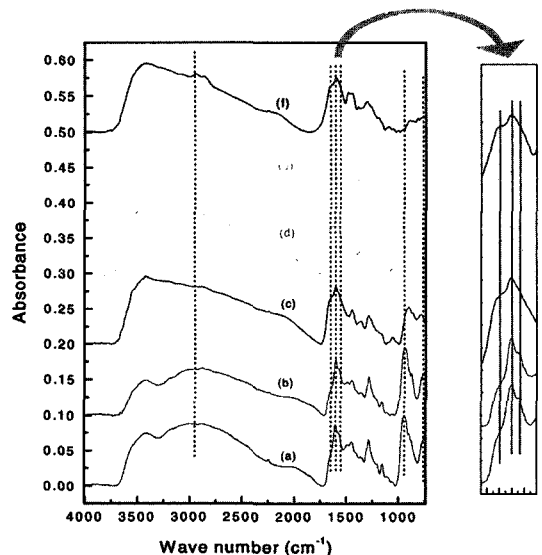
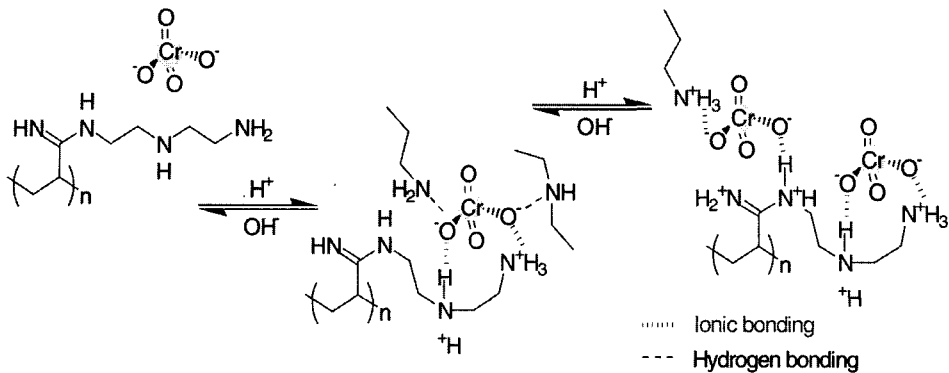


Fig. 3. FT-IR spectra of poly(acryloamidino diethylenediamine) / CrO₄²⁻ coordination with increasing pH; (a) pH 1.0, (b) pH 2.1, (c) pH 3.9, (d) pH 6.1, (e) 9.4, and (f) pH 10.9.



Scheme 2. Coordination structure of poly(acryloamidino diethylene diamine) / CrO₄⁻².

3.3. chromate ion(CrO₄⁻²)의 coordination 구조

수소이온(H⁺)농도의 증가에 따라 poly(acryloamidino diethylenediamine)와 chromate ion의 coordination 구조를 scheme 2에 나타내었다. 이 scheme은 Huston 등 [10]이 제시한 tris(3-aminopropyl)amine과 phosphate 사이의 complex를 이용하여 비금속 이온의 fluorescence 검출결과에 바탕을 두고 있다. poly(acryloamidino diethylenediamine)는 높은 pH 영역에서 chromate ion과 결합하지 않으나, 수소이온을 첨가함에 따라 이온결합과 수소결합을 형성하여 Scheme 2와 같은 coordination 구조를 갖는 것으로 해석된다. 또한 수소이온 농도가 높아질수록 수소결합은 이온결합 형태로 바뀌어 낮은 pH영역에서는 이온결합 형태만 존재한다. Poly(acryloamidino diethylene diamine)과 chromate ion은 분자내 이온결합과 분자간 수소결합에 의해 coordination 구조를 이룬다고 사료된다. Chromate ion과 분자내 complex 구조가 되기 위해서는 poly(acryloamidino diethylenediamine) chain상의 CH₂기가 rotate되어 진다. 기본 소재인 PAN 섬유유 의 carbo-chain 분자의 유연성을활용한 결과이다.

4. 결 론

기존 PAN섬유의 nitrile 작용기를 AlCl₃ 촉매 하에서 diethylenetriamine과 반응시켜 poly(acryloamidino diethylenediamine)을 합성하였다. FT-IR 분석결과 반응 온도는 120°C가 최적이었으며, 합성된 소재는 ¹³C-NMR 분석으로 확인하였다.

개질된 PAN계 이온교환섬유의 chromate anion 최대 흡착량은 pH 1.0에서 5.7 mmol/g-polymer이었다. 흡착 특성에서 poly(acryloamidino diethylene diamine)과 chromate(CrO₄⁻²) ion이 2 : 1로 coordination되었으며,

수소이온(H⁺)에 증가에 따라 각 pH별 coordinaion구조의 FT-IR spectra 분석결과를 통해 분자간 수소결합과 분자내 ion 결합의 결과임을 확인하고 coordination된 구조를 제시하였다.

감사의 글

2003년 충남환경기술개발센터와 중소기업청 - 청운대학교 산학연컨소시엄 지원으로 연구의 일부가 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] L. Dominguez, K. Benak, J. Economy, "Design of High Efficiency Polymeric Cationic Exchange Fibers", *J. Polym. adv. Technol.*, **12**, pp, 197 (2001).
- [2] B. W. Zhang, K. Fischer, D. Bieniek and A. Ketrup, "Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified polyacrylonitrile fibres and application for the removal of heavy metals", *React. Polym.*, **24**, pp. 49 (1994).
- [3] A. C. Templeton, F. P. Zamborini, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, "Controlled and reversible formation of nanoparticle aggregates and films using Cu²⁺-carboxylate chemistry", *Langmuir*, **16**, 6682 (2000).
- [5] R. X. Liu, B. W. Zhang and H. X. Tang, "Synthesis and characterization of poly(acrylamino phosphonic-carboxyl-hydrazide) chelating fibre", *Reactive & Functional Polymers*, **39**, pp. 71-81 (1999).
- [6] Tian-hong Zhang, Xiao-quan Shan, Rui-xia Liu, Hong-xiao Rang and Shu-zhen Zhang, "Preconcentration of Rare Earth Elements in Seawater with Poly(acrylamino phosphonic dithiocarbamate) Chela-

- tion Fiber Prior to Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry”, *Anal. Chem.*, **70**, pp. 3964-3968 (1998).
- [7] Liu Ruixia, Guo Jinlong and Tang Hongxiao, “Adsorption of Fluoride, Phosphate, and Arsenate Ions on a New Type of Ion Exchange Fiber”, *J. Colloid and Interface Science*, **248**, pp. 268-274 (2002).
- [8] H. Wada, T. Murayama, and Y. Kurida, “Recycling of Cyanide Wastewater Applying Combined UV-Ozone Oxidation with a Titanium Dioxide Catalyst and Ion Exchange Resin Method”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **75**, 1399(2002).
- [9] S. B. Savvin, V. P. Dedkova and O. P. Shvoeva, “Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ion-exchange materials”, *Russ. Chem. Rev.(engl. transl.)*, **69**(3), pp. 187-200 (2000).
- [10] M. E. Huston, E. U. Akaya, A. W. Czarnik, “Chelation enhanced fluorescence detection of non-metal ions”, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 8735 (1989).