

계면활성제가 담지된 메조포러스 실리케이트에 의한 수중 납이온 제거

최현석 · 이동규 · 조국진 · 이채영 · 정진석 · 유익근 · 신은우[†]

울산대학교 생명화학공학과
680-749 울산시 남구 무거2동 산 29
(2005년 11월 23일 접수, 2006년 1월 24일 채택)

Removal of Pb²⁺ Ions from Water by Surfactant-templated Mesoporous Silicates

Hyun Suk Choi, Dong Gue Lee, Guk Jin Cho, Chae Young Lee, Jin Suk Chung,
Ik-keun Yoo and Eun Woo Shin[†]

School of Chemical Engineering and Bioengineering, University of Ulsan, San 29, Mugeo 2-dong, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea
(Received 23 November 2005; accepted 24 January 2006)

요 약

메조포러스 실리케이트 물질은 포어 내에 thiol(-SH)기나 amine(-NH₂)기 등의 관능기를 도입하여 수중의 중금속이온을 제거하는 흡착제로 많이 활용되어왔다. 본 연구는 메조포러스 실리케이트 합성에서 구조형성 전구체로 사용되는 계면활성제가 중금속 이온의 흡착활성점으로도 작용하는지를 조사하고자 하였다. 서로 다른 계면활성제를 사용하는 세 가지 메조포러스 실리케이트(SBA-15, MCM-41, HMS)를 합성하여 소성 전 계면활성제가 담지되어 있는 경우와 소성되어 계면활성제가 사라진 경우에 이들의 수중 납이온의 흡착거동을 살펴보았다. 먼저, X선 회절분석 실험과 질소 기체 흡착 거동으로 메조포러스 실리케이트의 메조포어 구조를 확인하였고, FT-IR 분석을 통해 소성 전의 계면활성제의 존재와 소성 후에 계면활성제의 제거를 확인하였다. 중금속인 납이온을 사용하여 이들의 흡착능을 측정할 결과, 모든 소성된 메조포러스 실리케이트 물질과 공중합 고분자를 계면활성제로 이용하는 SBA-15는 수중에서 납이온에 대한 흡착능이 극히 미비한 반면에 각각 dodecylamine과 hexadecyltrimethylammoniumbromide(HDTMA)를 계면활성제로 사용하는 HMS, MCM-41은 소성의 흡착능을 보여주었다. 초기 납이온 농도가 50 ppm, 용액 pH가 5인 흡착 조건에서 얻은 흡착 키네틱 데이터를 pseudo second order kinetic model에 적용하여 계산한 결과, 계면활성제가 담지된 HMS는 115.16 mg/g, 계면활성제가 담지된 MCM-41은 26.60 mg/g의 납이온 흡착능을 나타내었다. 이러한 흡착능은 기존의 다른 메조포러스 실리케이트 흡착제의 흡착능과 유사하며, 그들과 비교하여 계면활성제가 담지된 흡착제는 전처리나 후처리 없이 흡착제로 활용할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Abstract – Mesoporous silicate materials have been used as adsorbents for the removal of heavy metals from water by introducing functional groups such as thiol and amine. In this research, it was investigated whether surfactants used as templating agents in synthetic processes can act as adsorption sites for heavy metals. Three mesoporous silicates-SBA-15, MCM-41, and HMS were synthesized using, respectively, block copolymer, hexadecyltrimethylammoniumbromide (HDTMA), and dodecylamine as surfactants. X-ray diffraction and N₂ gas adsorption analysis confirmed that the mesoporous silicates were well prepared and FT-IR spectra resulted in the existence of the surfactants in as-synthesized mesoporous silicates and the removal of surfactants after calcination. The interactions between Pb²⁺ ions and the mesoporous silicate materials with/without surfactants were observed. In adsorption kinetic experiments, it revealed that the calcined mesoporous silicates and the surfactant-loaded SBA-15 almost had no adsorption capacity for Pb²⁺ ions. In contrast, the surfactant-loaded MCM-41 and HMS showed, respectively, the adsorption capacities of 26.60 and 115.16 mg/g which were acquired through the fits of adsorption kinetic data to the pseudo second order kinetic model. The adsorption capacities were comparable to those of other mesoporous adsorbents for heavy metals.

Key words: Mesoporous Silicates, Pb²⁺ Ions, Surfactants

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

1. 서 론

중금속을 함유한 산업 폐수는 그대로 방류될 경우, 인간을 포함한 생태계의 생물에게 심각한 피해를 준다. 중금속의 독성으로 인한 환경생태계의 교란은 심각한 환경문제로 수 환경계로의 중금속의 방류는 엄격한 최고 허용 농도 기준을 통해 제한되고 있다[1, 2]. 중금속 이온 중 납이온에 중독될 시에는 가벼운 증상으로 구토, 무기력증 등이 나타나고, 심할 경우 고혈압, 체중감소, 호흡 장애, 뇌 신경장애까지 진행될 수 있다[2, 3]. 납은 수환경계에서 주로 무기물 형태로 2가의 이온으로 존재하나, 4가의 이온으로도 존재할 수 있으며, 또한, 미생물이나 박테리아에 의해 유기화되어 여러 경로를 거쳐 생체 내에 축적되기도 한다[3].

납이온을 포함한 중금속 폐수를 처리하는 일반적인 방법은 무기물 응집제를 이용한 침전법이나 미생물을 이용한 생물학적 처리법이다[4]. 그러나 침전법이나 생물학적 처리법은 저농도에는 효율이 낮고, 많은 슬러지를 발생시키는 단점이 있다. 특히, 슬러지의 해양 투기가 억제된 요즘은 대량의 슬러지 발생은 기술적으로 혹은 경제적으로 새로운 문제를 야기시킨다[2]. 그래서 약 100 ppm 이하의 중금속 농도를 함유한 폐수를 처리하는 기술로는 흡착제를 이용한 흡착공정이 많이 이용되고 있다[2, 5]. 흡착공정은 흡착제의 선택이 공정의 경제성과 효율성에 지대한 영향을 미친다. 지금까지 이온 교환제[5], 다양한 생흡착제[6-8] 그리고 무기물 흡착제[9-14] 등이 중금속 이온 흡착제로 소개되어 왔다. 최근에는 무기물인 메조포러스 실리케이트 물질에 다양한 활성 물질을 담지시켜 중금속 이온을 제거하는 흡착제들이 많이 발표되어 왔다.

M41S계의 메조포러스 실리케이트 분자체가 1992년 Mobi사 연구팀에 의해 처음 합성된 이래 다양한 메조포러스 실리케이트 물질이 제조되어 촉매, 흡착제 그리고 센서 연구분야로 적용되어 왔다[15-17]. 흡착제로서의 메조포러스 실리케이트의 응용은 주로 여러 가지 담지 기술에 의한 활성 물질의 메조포러스 분자체내로의 도입을 통해 이루어졌다[11-14, 18-20]. 메조포러스 실리케이트 내에는 실란올기라는 표면 관능기가 있으나 필요한 활성물질을 분자체 세공 내로 담지하여 흡착제의 흡착성을 향상시켜 주었다. 중금속 이온 흡착에 많이 사용된 관능기는 thiol(SH) 혹은 amine(NH₂) 관능기이며, 이들은 주로 합성 후, 후 담지 기술로 메조포러스 기공 내로 도입되었으나, 최근에는 직접합성법으로 합성할 때 바로 담지가 되도록 하기도 한다[11, 13-14].

한편, Zhao 등[21]에 따르면, 메조포러스 실리케이트를 제조시 사용된 계면활성제를 제거하지 않고 유기오염물에 대한 흡착제로 사용한 경우가 계면활성제를 제거한 경우, 즉 소성한 경우보다 높은 흡착효율을 보여주었다고 한다. 이는 계면활성제에 있는 관능기들이 흡착제로서 역할을 수행한다는 것을 보여준다. 이처럼 계면활성제가 담지된 메조포러스 실리케이트를 흡착제로 사용할 경우, 기존의 다른 메조포러스 흡착제와 비교해 볼 때, 소성과정과 후처리 과정의 생략으로 흡착제 처리과정이 간소화되어 훨씬 경제적인 수 있다. 지금까지 계면활성제가 포함된 메조포러스 실리케이트가 유기오염물의 흡착기능이 있음을 확인하였지만 중금속과 같은 양이온 오염물에 대한 결과는 아직 발표되지 않았다. 본 연구에서는 다른 계면활성제를 사용하는 세 가지 메조포러스 실리케이트(SBA-15, HMS, MCM-41)를 제조하여 이들의 중금속 양이온인 납이온에 대한 흡착 성능을 살펴봄으로써 계면활성제가 담지된 메조포러스 실

리케이트가 중금속 양이온 흡착제로써 이용될 수 있는지를 조사해 보고자 하였다.

2. 실험방법 및 분석

2-1. 실험재료

본 연구에서 사용된 메조포러스 실리케이트는 문헌에 소개된 방법을 따라 제조되었다[16, 19, 21, 22]. SBA-15의 제조방법은 다음과 같다. 계면활성제인 Pluronic P123(Sigma-Aldrich Korea Co., 경기도 용인) 4.0 g을 실험실에서 제작한 합성용 테프론 반응기에 넣은 후, 2 M HCl 120 g과 초순수 30 g에 부어 계면활성제가 녹을 때까지 자석막대로 잘 교반시켰다. 이후, 실리카 소스인 tetraethylorthosilicate (TEOS, Sigma-Aldrich Korea Co., 경기도 용인) 8.5 g을 반응기에 추가하여 308 K에서 20시간 동안 교반시켜 주었다. 균일하게 잘 교반된 용액을 353 K의 오븐에 넣고 24시간 동안 숙성시킨 후, 제조된 고체 분말을 펄베와 진공펌프를 이용하여 걸러내고, 초순수 물로 여러 번 세척하였다. 이렇게 하여 얻어진 고체 분말을 상온의 공기 분위기하에서 잘 말리고, 이렇게 제조된 시료를 As-syn SBA-15이라 명명하였다. 이 As-syn SBA-15을 전기로에 넣고 773 K까지 14시간에 걸쳐 승온시킨 뒤, 773 K에서 6시간 동안 열처리하였다. 이렇게 소성된 SBA-15을 SBA-15이라 명명하였다.

또 다른 메조포러스 실리케이트인 MCM-41의 합성은 아래와 같이 진행하였다. 초순수 7.35 g, 메탄올 2.45 g 그리고 수산화나트륨 0.065 ml를 합성용 테프론 반응기에 넣었다. 그리고 계면활성제인 hexadecyltrimethylammoniumbromide(HDTMA, Sigma-Aldrich Korea, 경기도 용인) 0.2 g을 넣은 후, 308 K에서 30분간 잘 젓어주었다. 그런 다음, 실리카 소스인 tetramethylorthosilicate(TMOS, Sigma-Aldrich Korea, 경기도 용인) 0.625 ml를 반응기에 부은 후, 또 308 K에서 30분간 교반하였다. 교반된 용액을 오븐에 넣은 후, 373 K에서 4일간 숙성하였다. 제조된 고체 분말은 걸러지고 세척된 뒤, 상온에서 건조되었다. 이렇게 제조된 고체 분말을 As-syn MCM-41이라 명명하였고, 이 시료를 823 K에서 소성시킨 후 제조된 고체 분말을 MCM-41이라 명명하였다.

Hexagonal mesoporous silicate(HMS)의 합성은 다음과 같다. 계면활성제인 dodecylamine(Sigma-Aldrich Korea, 경기도 용인) 1.35 g을 에탄올 10 ml와 함께 합성용 테프론 반응기에 넣었다. 이후, 초순수 91.6 g과 TEOS 6.63 g을 반응기에 넣고 상온에서 20시간 동안 강하게 교반시켰다. 제조된 고체 분말은 위와 언급된 방식과 동일하게 걸러지고, 세척되고, 건조되었다. 이렇게 제조된 고체 시료를 As-syn HMS라고 명명하였으며, 이 시료의 소성 조건은 SBA-15의 소성조건과 동일하고, 소성 후 시료를 HMS라고 명명하였다.

따라서 본 연구에서 제조된 흡착제는 세 가지 메조포러스 실리케이트의 소성 전, 후 시료로 모두 6개이다. 세 가지 메조포러스 실리케이트인 SBA-15, MC M-41, HMS는 소성 전에는 담지되어 있는 계면활성제가 서로 다른 것이 뚜렷한 차이이고, 소성 후에는 계면활성제가 사라지면서 생성되는 나노포어의 크기가 다른 것이 뚜렷한 차이라고 할 수 있다. 본 연구에서 사용된 흡착제와 그들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

2-2. 납이온 흡착실험 및 농도 분석

1,000 ppm Pb²⁺ 표준용액(Kanto Chemical Co., Tokyo, Japan)을 희

Table 1. Characteristics of calcined mesoporous silicate materials

Samples	Surfactants	Surface area (m ² /g)	d ₁₀₀ (nm)	a ₀ (nm)	D _{BJH} [*] (nm)
SBA-15	Pluronic P123	771.2	—	—	4.71
MCM-41	Hexadecyltrimethyl ammoniumbromide	788.3	3.65	4.21	2.62
HMS	Dodecylamine	997.3	3.35	3.87	4.42

*D_{BJH} = 4 V_{BJH}/A_{BJH}; V_{BJH} and A_{BJH} are pore volume and surface area, respectively, calculated by BJH analysis.

석시커 50 ppm Pb²⁺ 용액을 제조하였다. 600 mL 비이커에 250 mL의 50 ppm Pb²⁺ 용액을 넣고 0.1 M NaOH, 0.1 M HCl 용액을 이용하여 pH 5.0으로 조절하였다. 수용액 pH를 5.0으로 정한 이유는 pH 6의 흡착조건에서 실험을 수행하여 본 결과, 수용액에 납 이온의 석출이 관찰되어 흡착제의 흡착량 계산에 영향을 미쳤고, 문헌에 보고된 바에 따르면 납 흡착량에 미치는 pH의 영향이 미비하여 pH를 낮추어도 흡착량에 별 영향을 주지 않을 것으로 생각되었기 때문이다[23]. 그 후, 0.1 g의 흡착제를 넣고 상온에서 교반하면서 24시간 동안 흡착실험을 수행하였다. 흡착실험을 진행하는 동안 0.1 M NaOH, 0.1 M HCl 용액을 이용하여 용액의 pH를 5.0±0.1로 유지하였다. 농도 분석용 액상 시료는 흡착제를 넣기 전 초기 용액과 반응 후 10, 30, 60, 120, 180, 1,440분마다 용액을 샘플링하여 마련되었다. 채취된 액상 시료의 농도 분석은 원자흡광분광기(AA-6200, Shimadzu, Japan)를 이용하여 분석되었으며, 분석된 납 농도로부터 아래의 (1)식을 이용하여 흡착량을 계산하였다.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{M} \quad (1)$$

여기서 q는 시간 t에서의 흡착제의 납이온 흡착량(mg/g), V는 용액의 양(L), M은 사용된 흡착제 양(g), C₀와 C_t는 초기 납이온 농도와 시간 t에서의 납이온 농도(mg/L)를 의미한다.

얻어진 흡착 데이터는 흡착 속도상수와 평형상태의 흡착량을 계산하고자 Pseudo-second-order 속도론 모델에 적용되었다. 이 모델은 화학흡착을 기반으로 하여 제시되었으며, 중금속 흡착 속도론 모델로서 실제 실험 결과치와 높은 상관계수를 보여주었다[7, 8, 24]. 이 모델의 속도식은 아래와 같다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

여기서 q_t와 q_e는 각각 시간 t와 평형상태에서의 납이온의 흡착량(mg/g)을, k는 이 모델식에서의 속도상수(g/mg min)를 의미한다. (2)식을 0과 t 구간에서 적분하여 정리하면, 아래와 같은 선형식의 형태로 떨어진다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (3)$$

이 식에서 t 대 t/q_t로 선형화 그래프를 그리면 기울기와 절편값에서 k와 q_e의 값을 유추할 수 있다.

2-3. 특성분석실험

흡착제를 제조한 뒤, 흡착제에 있는 계면활성제를 관찰하고, 소성 후 계면활성제의 사라짐을 확인하고자 FT-IR 실험을 수행하였다. 흡착제로 제조된 기본 6개의 고체 시료는 KBr 법을 통하여 FT-IR

측정용 디스크로 전환되었다. 즉, 0.001 g의 고체 시료와 0.1 g의 KBr을 섞어 막자사발에서 잘 갈아준 후, 30 mg의 시료를 채취하여 반복가압법으로 펠렛화하였다. 측정에 사용된 FT-IR은 ATI Mattson Genesis series(Mattson, Madison, Wisconsin, U.S.A.)로서 4 cm⁻¹의 분해능으로 100번 반복하여 스캔하였다.

제조된 메조포러스 실리케이트의 구조의 규칙성을 확인하고자 X선 회절 분석을 수행하였다. 부산대학교 구내 기초과학지원연구소에 있는 Rigaku D/Max 2000 X선 회절 분석기(Japan)로 파장 0.154 nm의 Cu Kα 복사선을 X-ray source로 이용하였다. 측정은 0.7°에서 4°까지 수행하였으나 1.2° 이하에서는 검출기에 감지되는 복사선의 강도가 너무 커 실험데이터로 활용할 수가 없었다. 따라서 데이터의 해석은 1.5° 이상의 데이터를 중심으로 이루어졌다.

제조된 흡착제 중 소성 시료의 표면적과 세공구조에 대한 정보를 얻고자 질소기체 흡, 탈착 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 기기는 Micromeritics사의 ASAP 2020 모델이며, 각 소성 흡착제의 BET 표면적 및 세공의 크기 분포 및 평균 세공 크기 값을 얻을 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 메조포러스 실리케이트의 특성분석

먼저 메조포러스 실리케이트가 제대로 합성되어 메조포어 구조를 가지고 있는지를 X선 회절분석실험을 통해 확인하고자 하였다. 그 결과, MCM-41는 (100, 110, 200)의 회절피크가 뚜렷이 나타나므로 정형적인 hexagonal 구조를 띠고 있음이 확인되었다(Fig. 1). MCM-41의 경우, 100면의 X선 회절 피크가 2θ = 2.42에 나타나므로 이 값을

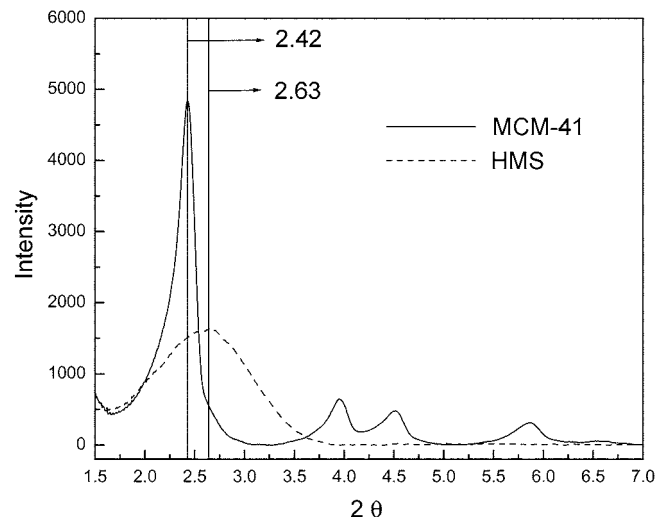


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of MCM-41 and HMS.

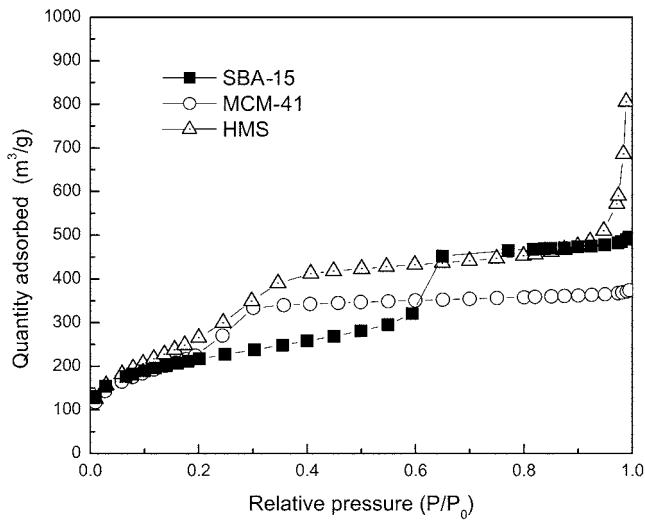


Fig. 2. N₂ gas adsorption isotherms of SBA-15, MCM-41, and HMS.

Bragg's law에 적용하여 계산하여 보면, $d_{100} = 3.65$ nm와 $a_0 = 4.21$ nm의 값을 취한다(Table 1). 즉 나노크기의 메조포어가 제대로 형성되었음을 알 수 있다. HMS는 $2\theta = 2.63$ 에서 주 회절 피크가 나타나는 데, 이 값은 $d_{100} = 3.35$ nm와 $a_0 = 3.86$ nm로 전환되어진다(Table 1). 따라서, 이 두 메조포러스 실리케이트는 나노포러스 구조를 가지고 있으며 이들 메조포어의 크기는 대략 3 nm 이하일 것으로 추측할 수 있다.

한편, SBA-15는 주회절 피크가 1도 이하에서 나타나는데 본 연구에 사용된 회절분석기는 저각에서 빔강도가 매우 높아 1.5도 이하의 회절 피크는 제대로 확인할 수가 없었다. 즉, 본 연구에 사용된 X선 회절분석기로는 SBA-15의 메조포어 구조를 확인할 수 없었다. 하지만, SBA-15의 메조포어 구조는 질소 기체 흡착탈착 거동을 통한 기공 구조 분석에서 4.71 nm의 메조포어가 생성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 세 가지 메조포러스 실리케이트 물질의 질소 흡착 등온선을 보여주고 있다. SBA-15의 경우, 문헌에 보고된 질소 기체 흡착 거동에 거의 동일하고[19, 25], 이를 바탕으로 하여

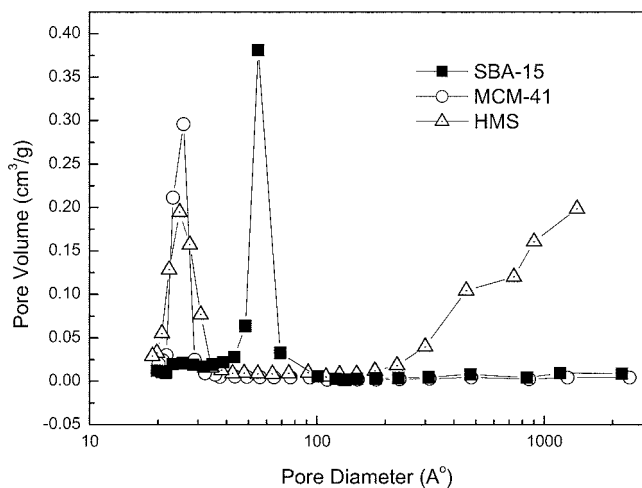


Fig. 3. Pore size distributions of SBA-15, MCM-41, and HMS.

언어진 포어 분포에서 약 5 nm 근처에서 단일 메조 포어를 가지고 있음을 확인되었다(Fig. 3). MCM-41의 경우에도, 질소 기체 흡착 등온선의 패턴은 기존의 보고와 일치하며[22], 2~3 nm 사이에서 단일 메조포어 분포를 가지고 있었다(Fig. 3). HMS의 질소 기체 흡착 등온선에서는 상대압력 0.9 이상에서 갑작스런 질소흡착량이 증가하였는데, 이는 HMS에 존재하는 매크로포어 때문인 것으로 추정된다. HMS에서 매크로포어의 존재는 HMS의 평균 포어 크기를 높여주는 결과를 가져다주어 기공크기 값이 4.42 nm에 이른다. 이 부분을 제외하고는 MCM-41에서의 질소 기체 흡착 등온선과 매우 유사하며, 역시 2~3 nm 사이에서 메조포어를 가지고 있음이 확인되었다(Fig. 3). Table 1에 각 메조포러스 실리케이트의 평균 포어 크기를 도시하였는데, 단일 포어 분포를 가지는 SBA-15과 MCM-41은 평균 포어 크기나 포어분포곡선에서 나타난 값과 일치하지만, 매크로포어와 메조포어를 동시에 가지는 HMS는 평균 포어 크기가 거의 4 nm 이상이다.

Fig. 4~6은 각 메조포러스 실리케이트의 소성 전후의 FT-IR 패턴

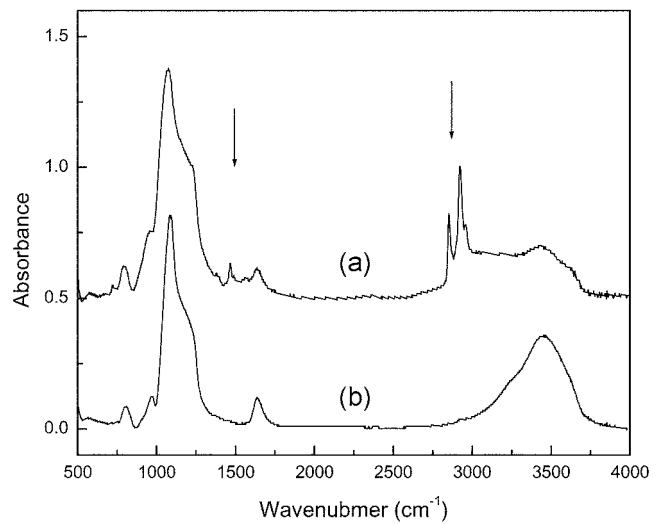


Fig. 4. FT-IR spectra of (a) As-syn HMS, and (b) HMS.

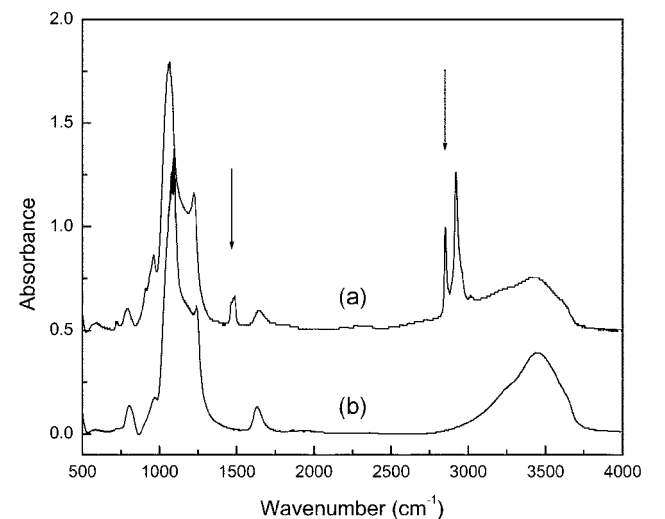


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) As-syn MCM-41, and (b) MCM-41.

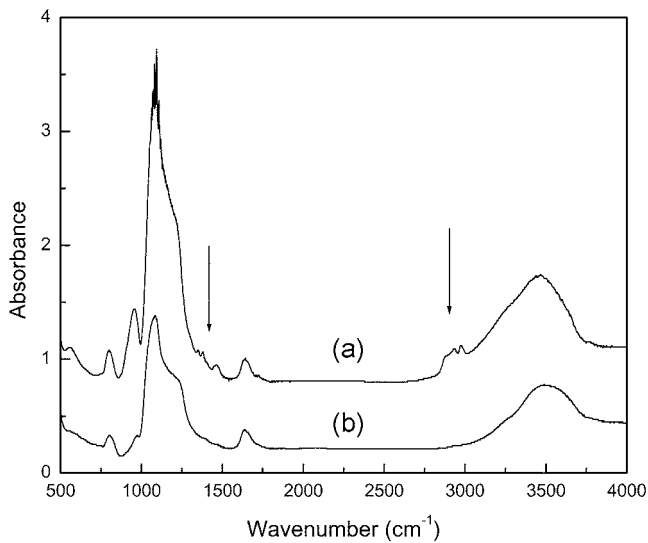


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) As-syn SBA-15, and (b) SBA-15.

이다. 각 메조포러스 실리케이트의 소성 후 FT-IR 패턴은 대동소이하다. 800과 1,085 cm^{-1} 에 나타나는 피크는 SiO_2 구조내의 내부 tetrahedral 구조에 존재하는 산소 원자의 비대칭 신축진동과 굽힘진동에 관련된 것이다. 960 cm^{-1} 에서 나타나는 IR 피크는 메조포러스 실리케이트 표면 실란올기에 해당한다. 1,650과 3,400 cm^{-1} 에서의 넓은 폭의 피크들은 수분의 굽힘진동과 신축진동으로 인해 발생한다. 소성 전 메조포러스 실리케이트 물질들의 FT-IR 패턴에서는 위에서 언급한 IR 피크외에 계면활성제에 의한 IR 피크들이 존재한다. 대표적인 계면활성제 IR 피크는 2,800~3,000 cm^{-1} 에서 나타나는 피크들로 계면활성제에 들어 있는 C-H 신축진동에 의하여 발생한다. 이 피크들은 세 가지 메조포러스 실리케이트의 소성 전 FT-IR 패턴에서 공히 나타난다. 계면활성제가 아민기를 가지고 있는 HMS는 1,560 cm^{-1} 근처에서 N-H 피크가 나타나며, 계면활성제에 C-O 결합이 있는 SBA-15는 1,350~1,390 cm^{-1} 에서 IR 피크가 나타난다. 따라서 소성 전에는 각 메조포러스 실리케이트에 각각의 계면활성제가 잘 담지되어 있음을 FT-IR 분석으로 확인할 수 있었다. 또한, 계면활성제와 관련된 IR 피크는 소성 후 IR 패턴에서 거의 사라졌는데 이는 소성과정에서 계면활성제가 산소와 반응하여 완전히 분해되었기 때문이다.

3-2. 메조포러스 실리케이트 흡착제의 납이온 흡착

각 흡착제의 납이온의 흡착 키네틱 실험을 pH 5, $\text{Pb}^{2+} = 50$ ppm의 조건에서 수행하였다. 소성된 흡착제와 As-syn SBA-15는 거의 납이온을 흡착하지 않는 것으로 보인다. 용액에서의 납이온의 농도가 분석 오차 범위 안에서 변할 정도로 낮은 흡착량을 보여 주었다. 즉, 소성된 메조포러스 실리케이트 흡착제에서는 실리케이트에 존재하는 실란올 그룹이 납 이온과는 거의 상호작용이 없다는 것을 알 수 있다. 또한, 비이온 계면활성제인 공중합 고분자 Pluronic P123 역시, 물속의 납이온과는 전혀 상호작용하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 반면에 계면활성제에 아민기가 포함된 As-syn HMS와 암모늄브로마이드가 포함된 As-syn MCM-41은 납 양이온에 대한 일정한 흡착성능을 보여준다. 이들의 흡착 키네틱 거동을 Fig. 7에

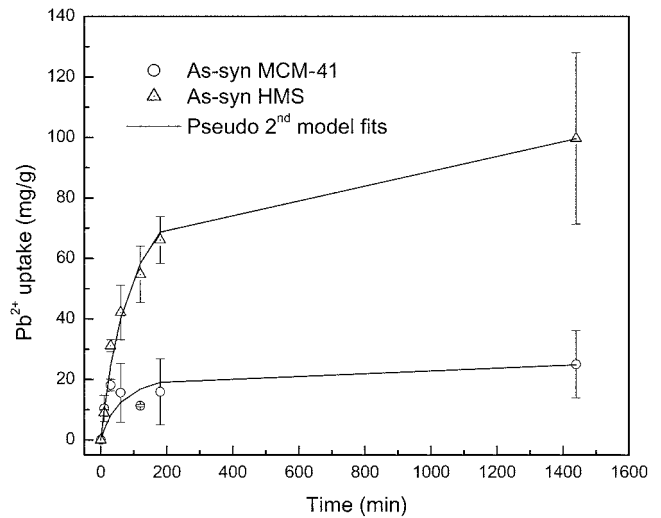


Fig. 7. Pb^{2+} adsorption kinetic data of As-syn MCM-41 and As-syn HMS. Other adsorbents showed no Pb^{2+} adsorption ability. Initial concentration of $\text{Pb}^{2+} = 50$ ppm, solution pH = 5.0 ± 0.1 .

Table 2. Parameters from the fits of kinetic data to the pseudo second order equation

Samples	q_e (mg/g)	R^2
As-syn MCM-41	26.60	0.989
As-syn HMS	115.16	0.999

도시하였다. 두 번씩 실험하여 평균값과 표준편차를 도시하였으며, 정량적 분석을 위하여 pseudo second order 모델에 적용하여 평형 흡착량을 구하였다. 각 데이터를 pseudo second order 모델에 적용한 결과가 Table 2에 표시되었다. 키네틱 데이터를 pseudo second order 모델에 적용하였을 때, 그 상관계수가 0.98 이상의 높은 값을 나타낸 반면에 다른 모델식에 적용하였을 때는 0.9 이하의 낮은 상관계수가 얻어져, 비교적 pseudo second order 모델이 계면활성제가 담지된 메조포러스 실리케이트의 납이온 흡착 특성을 설명하는데 적합하다고 할 수 있다. 이는 메조포러스 실리케이트의 계면활성제와 납 이온이 강한 화학결합을 통해 상호작용한다는 것을 보여 준다.

키네틱 데이터를 pseudo second order 모델에 적용하여 얻은, 두 흡착제 As-syn MCM-41과 As-syn HMS의 평형 납이온 흡착량은 각각, 26.60과 115.16 mg/g이다. 두 흡착제의 계면활성제인 HDTMA와 dodecylamine 둘 다 납이온과 상호작용한다고 할 수 있지만 dodecylamine의 경우에 훨씬 높은 납이온 흡착량을 보여주고 있다. 단위 흡착제 무게 당으로 흡착능을 비교하면, 주어진 흡착조건에서 As-syn HMS가 As-syn MCM-41보다 약 4배나 높은 납이온 흡착량을 가지고 있다. 그러나 엄밀한 의미에서는 담지된 계면활성제가 납이온에 대한 흡착능을 보여주므로 단위 계면활성제당 납이온 흡착량(흡착밀도: adsorption density)를 비교하는 것이 필요하다. 두 흡착제의 납이온 흡착량을 몰단위를 기준으로 한 단위 계면활성제당 납이온 흡착량으로 전환하여 계산하여 보았다. 생성된 메조포러스 실리케이트의 실리카와 계면활성제 간의 당량이 초기 mol의 당량비와 동일하다고 가정하면 HMS 1 g에는 0.169 g의 dodecylamine이 존재하고 이를 몰로 전환하면 0.911 mmol이 된다. MCM-41 1 g에

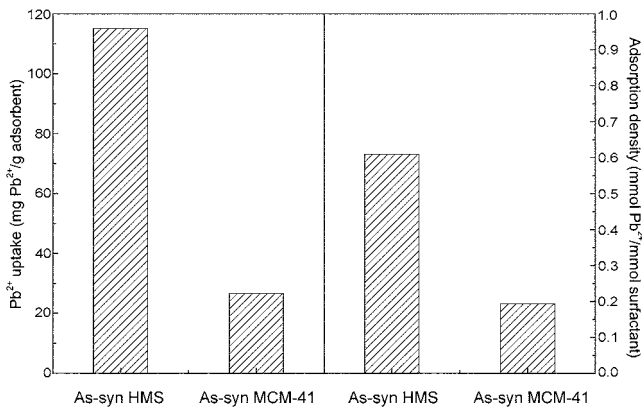


Fig. 8. Pb²⁺ uptake and adsorption densities of As-syn HMS and As-syn MCM-41.

Table 3. Adsorption capacities and densities of various mesoporous silicate adsorbents for heavy metals

Adsorbents	Adsorbates	Adsorption capacity (mmol/g)	Adsorption density
MP-HMS-C12 [22]	Hg ²⁺	1.5	1.0
MP-HMS-C8 [22]	Hg ²⁺	0.55	0.61
MP-MCM-41 [22]	Hg ²⁺	0.59	1.0
MP(2)-MSU-2 [13]	Hg ²⁺	2.3	1.0
MP-MSU-2 [13]	Hg ²⁺	0.9	1.0
FMMS [20]	Hg ²⁺	2.5	0.78
S-S [11]	Cu ²⁺	0.1	-
N-S [11]	Cu ²⁺	0.1	-
NN-S [11]	Cu ²⁺	0.5	-
NNN-S [11]	Cu ²⁺	0.5	-
Amine-containing MCM-41 [26]	Cu ²⁺	1.67	-
As-syn HMS	Pb ²⁺	0.513	0.563
As-syn MCM-41	Pb ²⁺	0.125	0.188

는 0.242 g의 HDTMA가 존재하고 이는 0.664 mmol의 양으로 전환된다. 납이온 흡착량도 분자량을 이용하여 무게단위에서 몰단위로 전환한 후, 위에서 얻어진 값을 대입하면 단위 계면활성제 몰당 흡착한 납이온 몰 수, 즉 흡착밀도(mmol Pb²⁺/mmol surfactant)를 계산할 수 있다. 최종적으로 얻어진 값은, MCM-41에 대해서는 0.193 mmol Pb²⁺/mmol surfactant, HMS에 대해서는 0.609 mmol Pb²⁺/mmol surfactant이었다. 계면활성제 몰당 납이온 흡착량을 비교하면, dodecylamine이 HDTMA보다 약 3배 높은 납이온 흡착능을 보여주었다. 이러한 결과를 Fig. 8에 도시하였다.

본 연구에서 사용된 흡착제의 중금속 흡착능과 다른 메조포러스 실리케이트 양이온 흡착제와의 흡착능 비교 결과를 Table 3에 도시하였다. 다른 메조포러스 실리케이트 흡착제는 메조포어 내로 amine이나 thiol을 도입한 것들이다. MP-HMS와 같이 앞에 MP가 붙은 흡착제들과 FMMS 그리고 S-S는 thiol 관능기가 도입된 메조포러스 실리케이트 흡착제이다. 이 흡착제들은 주로 수은 흡착에 많이 이용되었고, 높은 수은 흡착량과 흡착밀도를 보여준다. Table 3에 있는 다른 흡착제는 아민기를 포함하는 메조포러스 흡착제이며, 이들의 구리 흡착결과가 도시되었다. Thiol 관능기를 함유한 메조포러

스 실리케이트 흡착제의 수은 이온의 흡착량은 As-syn HMS의 납이온 흡착량보다 최대 5배 정도 많다. 아민기를 포함한 메조포러스 실리케이트의 경우 구리 흡착량이 As-syn HMS보다 최대 3배 정도 높았다. 문헌에 의하면 각 활성 관능기는 흡착종에 따라 다른 흡착능을 보여준다. 예를 들면 동일조건에서 thiol기는 구리이온보다는 수은이온을 더 많이 흡착하며, amine기는 이 반대의 현상을 보여준다[12]. 즉, 흡착종에 따라 활성관능기 별로 흡착량의 편차가 존재한다. 그러므로 As-syn HMS의 납이온 흡착량이 다른 흡착제의 다른 이온의 흡착량과 비교하여 절대적인 값으로는 차이를 보이지만, 대략적으로 같은 차수에서 존재하므로 본 연구의 흡착제도 비슷한 흡착량을 취한다고 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서 사용된 As-syn HMS는 다른 메조포러스 실리케이트 양이온 흡착제와 비교하여 비슷한 흡착효율을 가지고 있으면서 흡착제 제조시 전처리나 후처리 공정이 없어 상대적으로 쉽게 흡착제를 제조할 수 있다는 것이 장점을 가지고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 계면활성제가 담지된 메조포러스 실리케이트를 중금속 양이온 흡착제로 활용하고자 하였다. 합성된 뒤 소성처리된 메조포러스 실리케이트 물질들은 수중의 납이온에 대해 거의 흡착능이 없는 것으로 드러났으며, 비이온계면활성제를 가지고 있는 SBA-15도 납이온에 대해 흡착능이 없는 것으로 조사되었다. 반면에 dodecylamine이 담지된 HMS나 hexadecyltrimethylammoniumbromide가 담지된 MCM-41은 다른 메조포러스 실리케이트 양이온 흡착제에 비견될만한 납이온 흡착능을 보여주었다. 따라서 메조포러스 실리케이트 제조에서 구조형성 전구체로 작용하는 계면활성제는 이뿐만 아니라 물 속에서 양이온과 상호작용하는 흡착점의 역할도 수행하는 것으로 보인다. 이것은 아민기를 포함하는 계면활성제를 사용하는 메조포러스 실리케이트 물질은 별다른 후속 처리없이 양이온 흡착제로 사용될 수 있음을 나타낸다.

감 사

본 연구는 2005년 울산대학교 교내 연구비에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

- Gaballah, I. and Kilbertus, G., "Recovery of Heavy Metal Ions Through Decomposition of Synthetic Solutions and Industrial Effluents Using Modified Barks", *J. of Geochemical Exploration*, **62**(19), 241-286(1998).
- Saeed, A., Iqbal, M. and Akhtar, M. W., "Removal and Recovery of Lead(II) from Single and Multimetal(Cd, Cu, Ni, Zn) Solutions by Crop Milling Waste (black gram husk)", *J. of Hazardous Materials B*, **117**(10), 65-73(2005).
- Forster, C. F. and Wase, D. A. J., "Biosorption of Heavy Metals: An Introduction," in *Biosorbents for metal ions* edited by Wase, J. and Forster, C., 1-10, Taylor & Francis, London(1997).
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A. and Samara, C., "Occurrence and Fate of Heavy Metals in the Wastewater Treatment Process," *Chemo-*

- sphere*, **53**(2), 1201-1210(2003).
5. Dabrowski, A., Hubicki, Z., Podkoscielny, P. and Robens, E., "Selective Removal of the Heavy Metal Ions from Waters and Industrial Wastewaters by Ion-exchange Method," *Chemosphere*, **56**(1), 91-106(2004).
 6. Davis, T. A., Volesky, B. and Mucci, A., "A Review of the Biochemistry of Heavy Metal Biosorption by Brown Algae," *Water Res.*, **37**(1), 4311-4330(2003).
 7. Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Le Cloirec, P., "Adsorption of Several Metal Ions Onto a Low-cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies," *Environ. Sci. Technol.*, **36**(28), 2067-2073(2002).
 8. Shin, E. W. and Rowell, R. M., "Cadmium Ion Sorption Onto Lignocellulosic Biosorbent Modified by Sulfonation: The Origin of Sorption Capacity Improvement," *Chemosphere*, **60**(8), 1054-1061(2005).
 9. Ouki, S. K. and Kavannah, M., "Treatment of Metals-contaminated Wastewaters by Use of Natural Zeolites," *Water. Sci. Technol.*, **39**(16), 115-122(1999).
 10. Pitcher, S. K., Slade, R. C. T. and Ward, N. I., "Heavy Metal Removal from Motorway Stormwater using Zeolites," *Sci. of the Total Environ.*, **334**(17), 161-166(2004).
 11. Bois, L., Bonhomme, A., Ribes, A., Pais, B., Raffin, G. and Tessier, F., "Functionalized Silica for Heavy Metal Ions Adsorption," *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **221**(23), 221-230(2003).
 12. Liu, A. M., Hidajat, K., Kawi, S. and Zhao, D. Y., "A New Class of Hybrid Mesoporous Materials with Functionalized Organic Monolayers for Selective Adsorption of Heavy Metal Ions," *Chem. Commun.*, 1145-1146(2000).
 13. Brown, J., Richer, R. and Mercier, L., "One-step Synthesis of High Capacity Mesoporous Hg²⁺ Adsorbents by Non-ionic Surfactant Assembly," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **37**(5), 41-48(2000).
 14. Algarra, M., Jimenez, V., Rodriguez-Castellon, E., Jimenez-Lopez, A. and Jimenez-Jimenez, J., "Heavy Metals Removal from Electroplating Wastewater by Aminopropyl-Si MCM-41," *Chemosphere*, **59**(4), 779-786(2005).
 15. 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**, 710-712(1992).
 16. Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F. and Stucky, G. D., "Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, **279**, 548-552(1998).
 17. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C. H. and Ryoo, R., "Characterization of the Porous Structure of SBA-15," *Chem. Mater.*, **12**(27), 1961-1968(2000).
 18. Walcarius, A., Etienne, M. and Delacote, C., "Uptake of Inorganic Hg^{II} by Organically Modified Silicates: Influence of pH and Chloride Concentration on the Binding Pathways and Electrochemical Monitoring of the Processes," *Analytica Chimica Acta*, **508**(12), 87-98(2004).
 19. Shin, E. W., Han, J. S., Jang, M., Min, S.-H., Park, J. K. and Rowell, R. M., "Phosphate Adsorption on Aluminum-impregnated Mesoporous Silicates: Surface Structure and Behavior of Adsorbents," *Environ. Sci. Technol.*, **38**(35), 912-917(2004).
 20. Feng, X., Fryxell, G. E., Wang, L.-Q., Kim, A. Y., Liu, J. and Kemner, K. M., "Functionalized Monolayers on Ordered Mesoporous Supports," *Science*, **276**, 923-926(1997).
 21. Zhao, H., Nagy, K. L., Waples, J. S. and Vance, J., "Surfactant-templated Mesoporous Silicate Materials as Sorbents for Organic Pollutants in Water," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(25), 4822-4827(2000).
 22. Mercier, L. and Pinnavaia, T. J., "Heavy Metal Ion Adsorbent Formed by the Grafting of a Thiol Functionality to Mesoporous Silica Molecular Sieves: Factors Affecting Hg(II) Uptake," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(14), 2749-2754(1998).
 23. Jeon, C., Park, J. Y. and Yoo, Y. J., "Characteristics of Metal Removal Using Carboxylated Alginic Acid," *Water Res.*, **36**(17), 1814-1824(2002).
 24. Ho, Y. S. and McKay, G., "The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions Onto Sphagnum Moss Peat," *Water Res.*, **34**(4), 735-742(2000).
 25. Jang, M., Park, J. K. and Shin, E. W., "Lanthanum Functionalized Highly Ordered Mesoporous Media for Arsenic Removal," *Micropor. Mesopor. Mater.*, **75**(20), 159-168(2004).
 26. Sayari, A., Hamoudi, S. and Yang, Y., "Applications of Pore-expanded Mesoporous Silica. 1. Removal of Heavy Metal Cations and Organic Pollutants from Wastewater," *Chem. Mater.*, **17**(34), 212-216(2005).