J. Korean Soc. Environ. Eng., 38(10), 543~550, 2016
Original Paper
http://dx.doi.org/10.4491/KSEE.2016.38.10.543
ISSN 1225-5025, e-ISSN 2383-7810

아민형 PP-g-VBC의 NO_3-N과 PO_4-P 흡착특성

Nitrate and Phosphate Adsorption Properties by Aminated Vinylbenzyl Chloride Grafted Polypropylene Fiber

이용재 · 송재준 · 나춘기†
Yong-Jae Lee · Jee-June Song · Choon-Ki Na†

목포대학교 환경공학과
Dept. of Environmental Engineering, Mokpo National University

(Received August 22, 2016; Revised October 6, 2016; Accepted October 10, 2016)

Abstract : Amine-type PP-g-VBC-EDA adsorbent, which possesses anionic exchangeable function, was prepared through photo-induced graft polymerization of vinylbenzyl chloride (VBC) onto polypropylene non-woven fabric and subsequent amination reaction using ethylenediamine (EDA). Adsorption characteristics of anionic nutrients on the PP-g-VBC-EDA adsorbent have been studied by batch adsorption experiments. The equilibrium data well fitted the Langmuir isotherm model, and the maximum monolayer sorption capacity was found to be 59.9 mg/g for NO_3-N and 111.4 mg/g for PO_4-P. The adsorption energies were higher than 8 kJ/mol indicating anion-exchange process as the primary adsorption mechanism. The pseudo-second order kinetic model described well the kinetic data and resulted in the activation energy of 9.8-36.7 kJ/mol suggesting that the overall rates of NO_3-N and PO_4-P adsorption are controlled by the chemical process. Thermodynamic parameters such as ΔG^o, ΔH^o and ΔS^o indicated that the adsorption nature of PP-g-VBC-EDA for anionic nutrients is spontaneous and exothermic. The PP-g-VBC-EDA could be regenerated by washing with 0.1 N HCl.
Key Words : *Anionic Nutrients, Adsorption, Vinylbenzyl Chloride, Graft Polymerization, Amination*

요약 : 비닐벤질클로라이드(VBC)를 PP부직포에 광그라프트 중합시키고 에칠렌디아민을 이용한 아민반응을 통해 음이온 교환기능기를 갖는 아민형 PP-g-VBC-EDA 흡착제를 제조하고, 회분식 흡착실험을 통해 음이온 영양염에 대한 흡착특성을 평가하였다. 흡착평형은 랭뮤어 흡착등온식과 잘 일치하였으며, 그로부터 계산한 단일층 최대흡착량은 NO_3-N이 59.9 mg/g, PO_4-P가 111.4 mg/g이었다. 흡착에너지는 8 kJ/mol 이상으로 이온교환이 주된 흡착메커니즘임을 나타내었다. 흡착속도는 이차흡착속도모델식과 일치하였으며 9.8-36.7 kJ/mol의 흡착활성화에너지를 나타내어 화학적 흡착과정에 의해 지배되었음을 시사하였다. 흡착에 대한 열역학 함수 ΔG^o, ΔH^o와 ΔS^o는 음이온 영양염에 대한 PP-g-VBC-EDA의 흡착이 자발적이고 발열적으로 일어남을 나타내었다. PP-g-VBC-EDA 흡착제는 0.1 N HCl 용액을 이용한 세척과정을 통해 재생할 수 있었다.
주제어 : 음이온 영양염류, 흡착, 비닐벤질클로라이드, 그라프트 중합, 아민화

1. 서 론

최근 강, 호소 등 담수계에서 녹조현상이 빈번하게 발생하고 있다. 이러한 녹조현상은 지구온난화에 따른 기온상승, 강수량 감소, 체류시간 증가 등도 부수적 원인으로 작용하겠지만 유역으로부터 영양염류의 과다 유입에 따른 부영양화 현상이 가장 주된 원인이다. 하수 중의 질소와 인은 1, 2차 처리에서 완전히 제거되지 않고 방류되어 담수계에 영양염류의 증가를 초래한다. 최근 이런 문제점을 극복하기 위하여 기존의 생물학적 처리공정에 물리화학적 처리공정을 조합한 고도하수처리공정이 빠르게 도입되고 있다.[1~4] 특히 부영양화 현상의 주 원인물질인 총인 농도를 낮추기 위해 화학적 응집을 바탕으로 하는 총인처리시설을 도입하고 있지만 응집제 주입량 및 응집 조건 등을 최적화하지 못할 경우 오히려 부정적인 영향을 초래할 수 있다.

흡착공정은 질소와 인 또는 중금속 등과 같은 이온성 물질을 선택적으로 제거할 수 있으면서도 이차오염물질을 발생시킬 위험성이 없고 처리효율이 일정하다는 장점이 있다.[5] 따라서 흡착공정은 생물학적 처리공정과 연계한 고도처리시스템을 구축하는데 있어 쉽게 적용할 수 있으면서도 효율적인 단위공정이다. 이에 따라 다기능성, 고효율성, 선택성 및 경제성을 갖춘 흡착소재를 개발하기 위해 많은 노력이 이루어지고 있다. 고분자 흡착제는 분자설계가 가능하여 다양한 관능기를 도입할 수 있으며, 또한 사용목적에 따라 섬유, 필름 및 시트 등 다양한 형태로 가공할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 특히 그라프트 중합법은 원재료의 물성을 크게 손상시키지 않으면서 기능성 단량체를 그 표면에 도입시킬 수 있어 기능성 고분자 소재를 합성하는데 폭넓게 활용되고 있다.[6,7] 기능성 단량체로는 아크릴산, 스티렌, 아크릴로니트릴 등 비닐계가 널리 사용되고 있다.[8~10] 스티렌을 클로로메틸화한 비닐벤질클로라이드(vinylbenzyl chloride)는 두 개의 관능기 즉 비닐기와 클로로메틸기를 가지고 있어 중합반응이 용이하고 친핵성 치환반응을 통해 다양한 관능기를 도입할 수 있다는 장점이 있지만[11~13] 음이

† Corresponding author E-mail: nack@mokpo.ac.kr Tel: 061-450-2483 Fax: 061-450-2489

온 흡착제 합성을 위한 단량체로서의 적용성 및 효율성에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 광그라프트 중합기술을 바탕으로 폴리프로필렌(PP) 섬유에 vinylbenzyl chloride (VBC)를 그라프트 중합시킨 다음, 화학적 개질반응을 통해 그라프트 중합된 VBC에 아민기(-NH_2)를 도입시키는 방법으로 음이온 흡착 기능성 섬유소재를 제조하고, 질산성 질소(NO_3-N)와 인산성 인(PO_4-P)에 대한 흡착특성을 평가하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료 및 시약

실험재료로는 180 g/m^2, 12D의 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 부직포를 세제수용액으로 세척한 다음, 증류수로 세척하고 60℃에서 진공 건조한 후 그라프트중합에 사용하였다. 단량체로는 vinylbenzyl chloride (96%, Sigma-Aldrich, VBC), 광증감제로는 벤조페논(benzophenone, BP)을, BP 용해 및 호모폴리머 제거 용매로는 메탄올을 각각 사용하였다. 또한 그라프트 중합된 VBC 그룹에 아민기를 도입하기 위한 시약으로는 Ethylenediamine ($NH_2CH_2CH_2NH_2$, 75-80%, Aldrich, EDA)을 사용하였다.

흡착기능성 평가용 인공폐수로는 KNO_3와 KH_2PO_4 적정량을 아세트산 완충용액에 용해시켜 제조하였다. 아세트산 완충용액은 CH_2COOH와 CH_3COONa를 사용하여 제조하였다. 비교 흡착제로는 삼양사의 강염기성 음이온교환수지(PA308, -$N^+(CH_3)_3Cl^-$)를 사용하였다.

2.2. 흡착제의 제조

흡착제는 광그라프트 중합과 아민화 반응을 통해 제조되었다(Fig. 1). 광그라프트 중합은 메탄올에 vinylbenzyl chloride (VBC) 6 vol.% 및 벤조페논(BP) 0.2 wt.%를 첨가한 단량체 용액에 PP 부직포(2 cm × 10 cm)를 침지시키고 질소가스로 퍼징한 후 60℃의 온도조건에서 3시간 자외선을 조사하는 방식으로 수행하였다. 광그라프트 중합을 위한 광원으로는 고압수은램프(400 W)를 사용하였으며, 시료와 광원과의 거리는 10 cm로 하였다. VBC가 그라프트된 PP (PP-*g*-VBC)부직포에 포함된 호모폴리머 및 미반응 단량체를 제거하기 위하여 메탄올을 이용하여 2시간동안 속시렛 추출하고 60℃에서 건조한 다음 중량 증가로부터 그라프트율을 계산하였다.

$$Degree\ of\ graft(\%) = \frac{100(W - W_0)}{W_0} \quad (1)$$

여기서 W_0와 W는 각각 기질고분자인 PP와 VBC가 그라프트 중합된 PP-g-VBC의 무게(g)이다.

아민화 반응은 유리병에 EDA와 PP-*g*-VBC 부직포를 1:20의 비율로 넣고 밀봉한 다음 60℃에서 4시간 반응시키는 방법으로 실시하였다. 반응이 완료된 후 증류수로 충분히 세척하여 아민기가 도입된 PP-*g*-VBC-EDA 부직포에 포함된 미반응 상태의 아민시약을 완전히 제거한 다음 60℃에서 완전히 건조하고 데시케이터에 보관하였다.

2.3. 표면특성 및 흡착능 평가

흡착제의 표면특성을 고찰하기 위하여 FT-IR분석(Magna IR Spectrometer 550) 및 주사전자현미경(SEM: Shimadzu S-3000N) 관찰을 실시하였다.

흡착실험은 PO_4-P와 NO_3-N을 함유하는 인공폐수 100 mL에 PP-g-VBC-Am 부직포 0.1 g을 투여한 다음 항온교반기를 이용하여 15-35℃에서 120 rpm으로 교반하는 회분식 흡착실험을 바탕으로 실시하였다. 인공폐수의 바탕용액으로는 총 0.01몰의 아세트산 완충용액(pH 4.7)을 사용하였다. 흡착량(mg/g)은 흡착실험 후 여액 중 PO_4^{3-} 및 NO_3^-이온의 잔류농도를 수질공정시험법에 의거 UV spectrometer (Shimadzu UV-2401PC)로 분석한 다음 질량수지식을 이용하여 계산하였다.

$$q(mg/g) = \frac{(C_o - C)\ V}{W} \quad (2)$$

여기서 C_o와 C는 각각 초기 및 흡착실험 후 여과액의 이온농도(mg/L)이며, V는 실험용액의 부피(L), W는 흡착제의 투여량(g)이다. 또한 흡착제의 재생효율 및 내구성을 고찰하기 위해 흡착 후 0.1 M의 염산을 이용하여 흡착질을 탈착시킨 다음 증류수로 세정하고 건조하는 방식으로 재생하고 재흡착시키는 과정을 반복 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 표면특성

Fig. 2는 VBC를 75% 그라프트 중합한 PP-g-VBC 및 아민

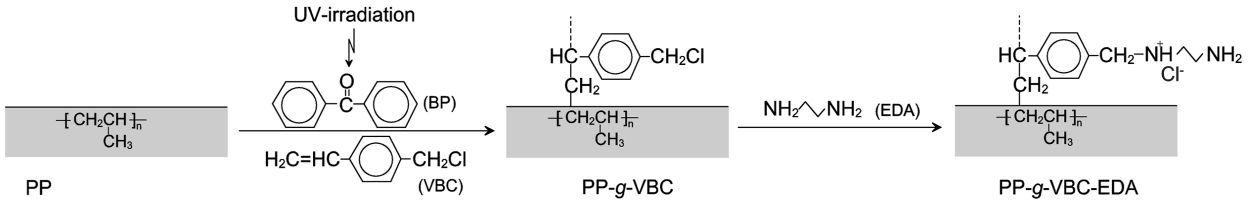

Fig. 1. Preparation and chemical structure of PP-g-VBC-EDA.

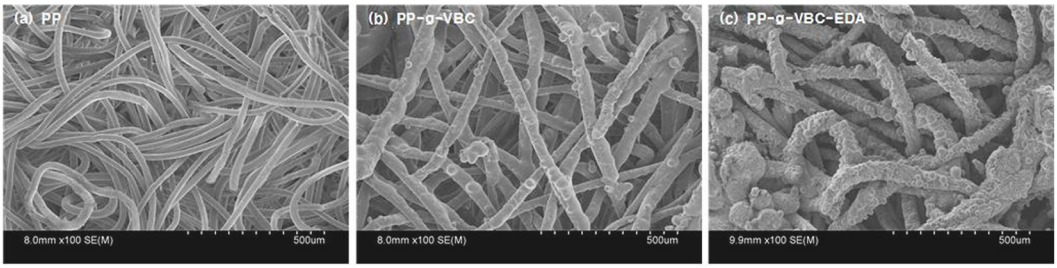

Fig. 2. SEM images of PP substrate(a), PP-g-VBC (b), and PP-g-VBC-EDA (c).

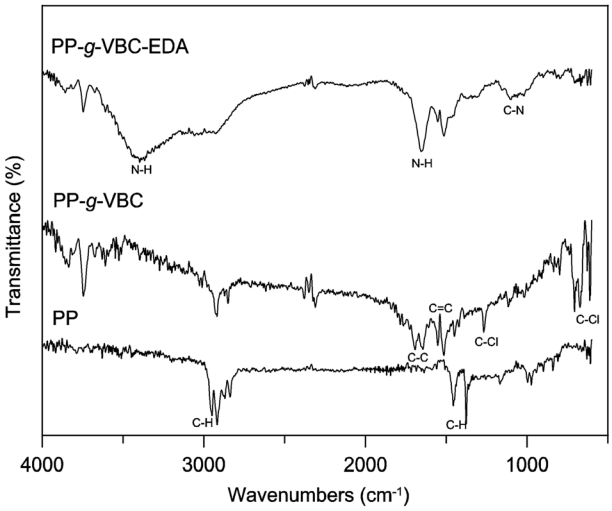

Fig. 3. FTIR spectra of PP substrate, PP-g-VBC and PP-g-VBC-EDA.

형 PP-g-VBC-EDA 섬유의 SEM 사진으로 단량체인 VBC가 PP 섬유표면을 둘러싼 형태로 중합되어 있고 일부는 불규칙한 방울형태로 덩어리져 중합되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 형태는 스티렌(C_6H_5 - CH = CH_2)을 단량체로 이용한 광그라프트 중합체에서도 관찰되어 클로로메틸스티렌인 VBC도 스티렌과 동일한 광조사 그라프트 중합 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.[8,14] 아민화 후에도 PP-g-VBC와 마찬가지로 망울형태가 그대로 유지되는 특성을 보였다. Fig. 3은 FT-IR 스펙트럼을 비교하여 나타낸 것으로, PP의 경우 1,400과 2,900 cm^{-1} 부근에서 CH_2와 CH_3의 C-H 신축진동 피크들이 주로 나타나는 반면, VBC가 그라프트 중합된 PP의 경우 740과 1,265 cm^{-1} 부근에서 CH_2Cl 그룹의 C-Cl 신축에 기인하는 피크와 1,500-17,00 cm^{-1} 부근에서 지방족 사슬의 C-C 및 C-H 신축에 기인하는 피크들이 새롭게 검출되었고, 아민화된 PP-g-VBC-EDA의 경우 1,018, 1,670 및 3,490 cm^{-1} 부근에서 -CH_2-NHR_2 type의 C-N 및 N-H 피크가 특징적으로 검출되어 VBC 그라프트 중합체와 아민기의 존재를 확인할 수 있었다.

3.2. 흡착메커니즘

PP-g-VBC-EDA 부직포의 흡착메커니즘을 고찰하기 위하여 초기농도 0.2-2.0 mmol/L의 PO_4-P 및 NO_3-N 이온을 함유하는 인공폐수 100 mL에 흡착제 0.1 g 씩을 투여하고 25℃에서 24시간 교반(120 rpm)하는 조건에서 회분식 흡착실험을 실시하고, 그 결과를 각종 흡착등온식에 적용하였다.

Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 도입한 식으로, Langmuir 흡착을 단분자층 흡착이라고 하며 Webber에 의해 직선식이 제안되었다.[15,16]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b} \tag{3}$$

여기서 C_e는 평형농도(mg/L), q_e는 평형흡착량(mg/g), b는 흡착에너지와 관련된 Langmuir 상수이다. 한편 Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식으로 $q_e = K_F C_e^{1/n}$로 정의되며 양변에 로그를 취하여 다음과 같은 직선식으로 변형할 수 있다.[17]

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4}$$

여기서 K_F와 n은 Freundlich 상수이다. K_F는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나지만 1 이하일 때는 흡착이 어려운 것으로 알려져 있다. PO_4-P 및 NO_3-N에 대한 PP-g-VBC-EDA의 흡착등온 실험 결과를 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식에 적용하여 Fig. 4에 나타내었으며, 각각의 직선회귀식으로부터 구한 상수들은 Table 1에 나타내었다.

Langmuir 식에 적용한 경우 직선회귀상수 R^2값은 NO_3-N 0.989, PO_4-P 0.999, Freundlich 식에 적용한 경우 직선회귀상수 R^2값은 NO_3-N 0.982, PO_4-P 0.919로 나타나 NO_3-N과 PO_4-P에 대한 PP-g-VBC-EDA의 흡착거동은 Freundlich 흡착등온식보다 Langmuir 흡착등온식에 더욱 잘 일치함을 알 수 있었다(Table 1). Langmuir 흡착등온식에서 구한 단일층 최대 흡착량 q_m 값은 NO_3-N 59.9 mg/g, PO_4-P 111.4 mg/g, b값은 NO_3-N 0.051 L/mg, PO_4-P 0.126 L/mg이었다. 한편 Freundlich 흡착등온식에서 흡착능의 척도를 나타내는 K_F값

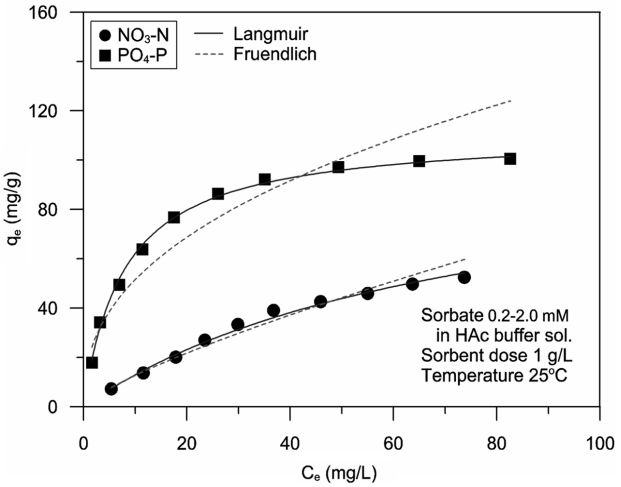

Fig. 4. Adsorption isotherms for NO_3 and PO_4 on PP-g-VBC-EDA.

Table 1. Langmuir and Fruendlich isotherm parameters

Pollutant	Langmuir isotherm			Fruendlich isotherm		
	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g) $(L/mg)^{1/n}$	n	R^2
NO_3-N	59.9	0.051	0.989	2.14	1.29	0.982
PO_4-P	111.4	0.126	0.999	19.77	2.40	0.919

은 NO_3-N 2.14 $mg^{1-(1/n)}L^{1/n}/g$, PO_4-P 19.77 $mg^{1-(1/n)}L^{1/n}/g$, 흡착동력의 크기를 나타내는 n값은 NO_3-N이 1.29로 중간정도 흡착성을 나타내었고 PO_4-P의 경우 2.40으로 흡착이 쉽게 일어날 수 있는 영역에 속하였다.[18]

Dubinin-Radushkevich (D-R) 흡착등온식과 Temkin 흡착등온식은 흡착에너지를 구하거나 흡착메커니즘을 이해하는데 있어 가장 널리 사용되고 있다. D-R 흡착등온식은 다음과 같은 직선식으로 표현된다.[19]

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \quad (5)$$

$$\varepsilon = RT\ln(1+1/C_e) \quad (6)$$

여기서 q_m은 최대흡착량(mol/g), k는 흡착에너지상수(mol^2/kJ^2), ε은 Potential 에너지, R은 기체상수(kJ/mol K), T는 절대온도(K)를 의미한다. $\ln q$대 ε^2을 그래프에 도시하여 직선이 되면 절편과 기울기로부터 최대흡착량과 흡착에너지를 구할 수 있다. 흡착에너지는 D-R 흡착등온선의 기울기에 해당하는 흡착에너지상수 k를 이용하여 $E=(-2k)^{-0.5}$으로 구할 수 있으며, 8-16 kJ/mol이면 흡착과정을 이온교환으로 설명할 수 있다. 한편, Temkin 흡착등온식은 다음의 직선식으로 표현된다.[20]

$$\frac{q}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q}\ln k_0 C_e \quad (7)$$

여기서 ΔQ는 흡착에너지(J/mol), k_0는 temkin 상수(L/mg)이며, 최대흡착량 q_m(mg/g)은 Lamgmuir 흡착등온식에서 구한 값을 사용하였다.

PP-g-VBC-EDA의 PO_4-P 및 NO_3-N에 대한 등온흡착거동을 D-R 등온식 및 Temkin 등온식에 적용하여 Fig. 5에 나타내었으며, 각각의 직선회귀식으로부터 구한 상수들은 Table 2에 나타내었다. D-R 흡착등온선의 직선회귀상수 R^2값은 NO_3-N 0.992, PO_4-P 0.949로서 PO_4-P보다 NO_3-N에 대한 PP-g-VBC-EDA의 흡착 거동이 D-R 모델과 더 잘 일치함을 알 수 있다. D-R 흡착등온선의 기울기로부터 구한 흡착에너지(E)는 NO_3-N 8.04 kJ/mol, PO_4-P 11.40 kJ/mol로 PP-

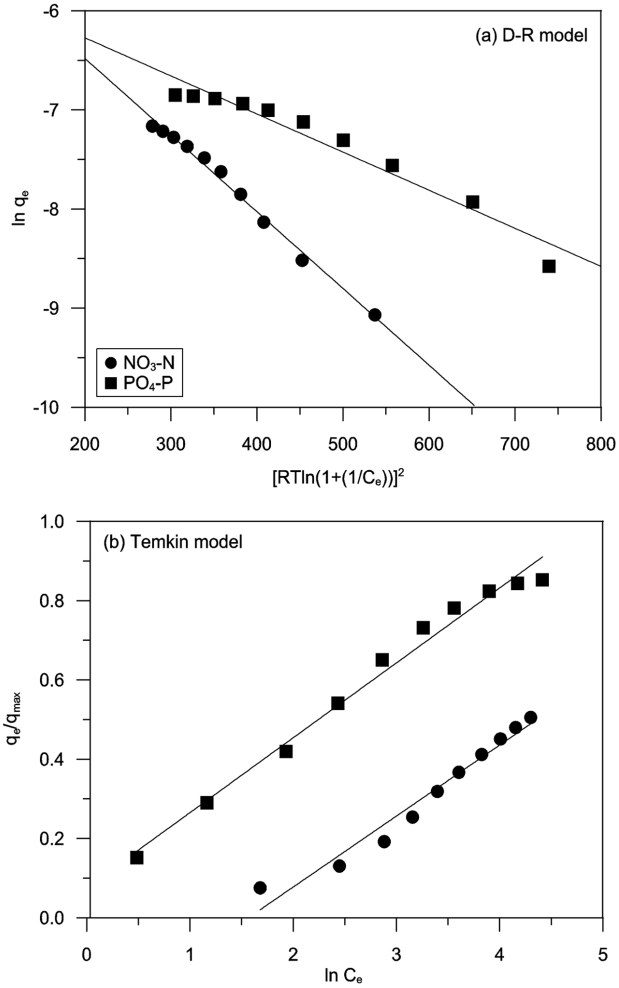

Fig. 5. D-R and Temkin plots for NO_3 and PO_4 sorption on PP-g-VBC-EDA.

Table 2. D-R and Temkin isotherm parameters

Pollutant	Dubinin-Radushkevich isotherm			Temkin isotherm		
	E (kJ/mol)	q_m (mmol/g)	R2	ΔQ (kJ/mol)	K_0 (L/mg)	R^2
NO_3-N	8.04	7.21	0.992	13.83	0.53	0.963
PO_4-P	11.40	4.08	0.949	13.11	12.02	0.985

g-VBC-EDA의 음이온 흡착과정이 이온교환반응에 의해 지배됨을 알 수 있었다. 한편, Temkin 모델의 경우 직선회귀상수 R^2값이 NO_3-N 0.963, PO_4-P 0.985로서 NO_3-N보다 PO_4-P에 대한 PP-g-VBC-EDA의 흡착 거동이 Temkin 모델과 더 잘 일치함을 알 수 있다. 이는 PO_4-P가 Langmuir 등온식과 잘 일치하여 상대적으로 더 정확한 최대흡착량(q_m)을 구할 수 있었기 때문으로 판단된다. Temkin 모델로부터 구한 흡착에너지는 13.00-13.83 kJ/mol로 D-R 모델에서의 흡착에너지와는 상당한 차이를 나타내었으나, 양 모델로부터 얻은 높은 양의 흡착에너지 값은 이들 흡착과정이 발열흡착과정(exothermic sorption process)에 의해 지배됨을 시사한다.

3.3. 흡착속도

흡착속도를 평가하기 위해 PP-g-VBC-EDA 흡착제 0.1g을 NO_3-N 또는 PO_4-P 농도 1.0 mmol/L를 포함하는 아세트산 완충용액(총 이온농도 0.01 mol/L) 100 mL에 각각 투여하고 25℃에서 120 rpm으로 1-24시간 동안 교반시키는 조건에서 각 교반 시간별 흡착량을 구하였다. 그 결과는 흡착속도 모델식을 적용하여 흡착속도상수를 분석하였다. 1차 속도모델[21]과 2차 속도모델[22]의 직선식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \tag{8}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{9}$$

여기서 k_1과 k_2는 각각 1차 속도상수(min^{-1})와 2차 속도상수(g/mg · min), q_t는 반응시간 t에서 흡착량(mg/g), t는 시간(min)이다. 흡착속도 실험 결과를 1차 속도 모델식과 2차 속도 모델식에 적용하여 Fig. 6에 나타내었으며, 각각의 직선회귀식으로부터 구한 상수들은 Table 3에 나타내었다. Fig. 6(b)에 나타난 바와 같이 1차 속도 모델의 경우 반응시간 120분을 기준으로 이원화되는 선형관계를 나타내어 전체 흡착반응시간을 수렴하지 못하였다. Table 3의 1차 속도상수들은 흡착시간 120분까지의 실험결과에 대한 직선회귀식을 바탕으로 계산된 값들이지만 평형 흡착량(q_e)에 대한 실험값과 모델식으로부터 구한 이론값이 상당한 차이를 보이고 있어, PP-g-VBC-EDA의 NO_3-N과 PO_4-P 흡착을 1차흡착속도식으로 설명하기 어려웠다. 이에 반해 2차 속도식은 Fig. 6(c)와 Table 3에 나타낸 바와 같이 이온의 종류에 관계없이 모두 직선회귀상수 $R^2 > 0.999$인 선형적 관계를 보여 전체 흡착반응시간을 잘 수렴하였다. 또한 2차 속도식으로부터 구한 이론적 평형흡착량은 실험값과 잘 일치하고 있어 PP-g-VBC-EDA 흡착제에 의한 음이온의 흡착속도가 주로 화학적 흡착거동에서 나타나는 2차 속도식에 지배되고 있음을 알 수 있다.

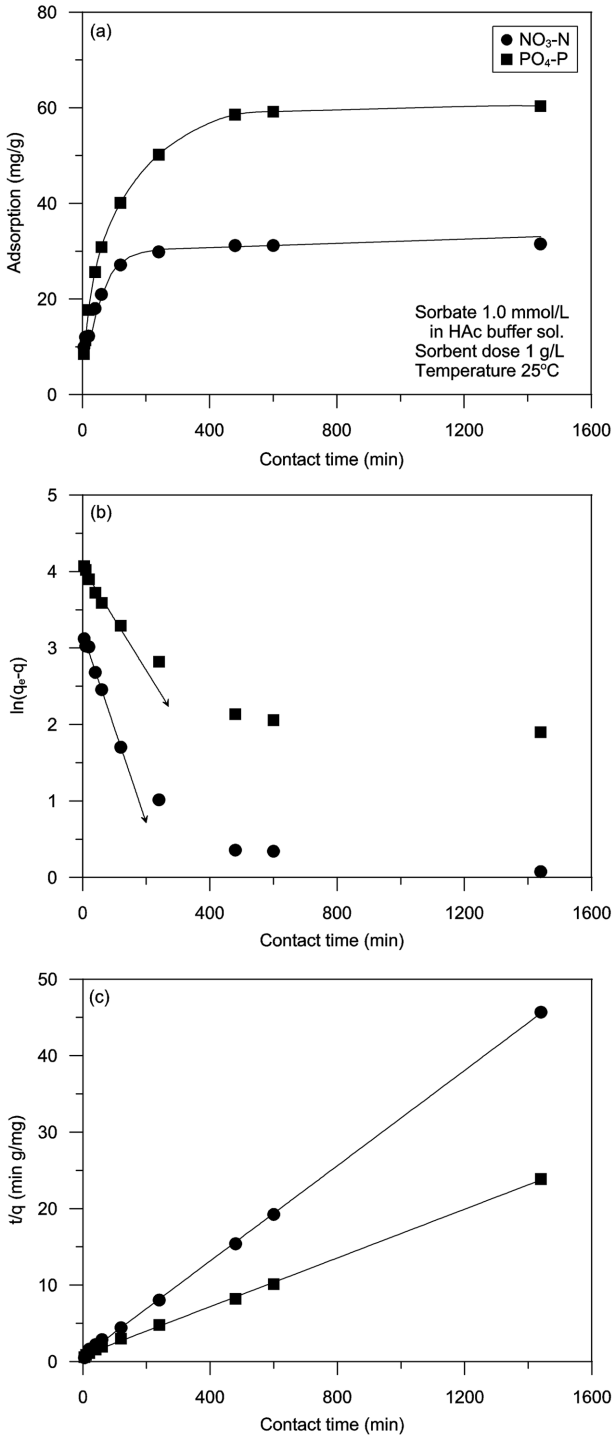

Fig. 6. Adsorption rates of NO_3 and PO_4 on PP-g-VBC-EDA.

Table 3. First- and second-order kinetic parameters for NO_3 and PO_4 sorption on PP-g-VBC-EDA

Pollutant	Experiment	Pseudo-first-order kinetics*			Pseudo-second-order kinetics		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	q_e (mg/g)	R^2	k_2 (g/mgmin)	q_e (mg/g)	R^2
NO_3-N	31.5	1.24×10^{-2}	24.3	0.995	1.39×10^{-3}	32.2	1.000
PO_4-P	60.4	7.80×10^{-3}	57.4	0.968	3.14×10^{-4}	62.9	0.999

* Only for initial sorption period (0-120 min)

3.4. 흡착에 미치는 온도의 영향

흡착반응에 수반되는 Gibbs의 자유에너지 변화량 ΔG^0는 온도별 흡착평형실험을 통해서도 구할 수 있다. 즉, 최소 3개 이상의 다른 온도조건에서 흡착평형실험을 실시하고, 그 결과를 Langmuir 등온식에 적용하여 각 온도별 b_M값을 구한 다음 Van't Hoff 식에 적용하여 열역학 상수들을 산출할 수 있다.[23] 즉, 평형에서 표준 Gibbs 자유에너지의 변화(ΔG^0)와 Langmuir 상수(b_M)의 관계는 $\Delta G^0 = -RT\ln b_M$로 표시되고, ΔG^0와 표준엔탈피(ΔH^0) 및 표준엔트로피(ΔS^0) 변화관계는

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o \tag{10}$$

로 표시되므로, 다음 식 (11)이 성립한다.

$$\ln b_M = \frac{\Delta S^o}{R} + \frac{\Delta H^o}{RT} \tag{11}$$

Fig. 7은 온도조건 15℃, 25℃ 및 35℃에서의 흡착평형실험을 통해 구한 $\ln b_M$과 $1/T$의 관계를 보여주고 있다. 각 직선회귀식의 Y축 절편과 기울기를 식 (11)에 대입하여 ΔS^0와 ΔH^0를 계산하고, 이를 식 (10)에 대입하여 25℃에서 ΔG^0를 계산하였다(Table 4). Fig. 7과 Table 4에 나타낸 바와 같이 $\ln b_M$ 대 $1/T$의 직선회귀상수(R^2)는 NO_3-N이 0.981로 약간 낮았으나, PO_4-P의 경우 0.999로 거의 직선에 수렴되는 경향을 보였다. 이로부터 구한 열역학적 상수 ΔS^0와 ΔH^0는 각각 NO_3-N -69.9 J/mol K와 -37.7 kJ/mol, PO_4-P -0.88 J/mol K, -22.5 kJ/mol이었으며, 25℃에서 계산한 ΔG^0는 NO_3-N이 -16.91 kJ/mol, PO_4-P가 -22.2 kJ/mol로 단일 온도조건(25℃)에서의 흡착등온식을 이용하여 구한 값과 거의 일치하였다. 또한 음의 ΔH^0값은 이 흡착반응이 발열반응으로 온도가 낮을수록 흡착이 잘 일어남을 시사한다.

또 다른 대안으로 식 (12)의 Langmuir 상수 b_M대신 분배계수 K_d를 이용하여 각 흡착조건별 열역학적 상수를 구해

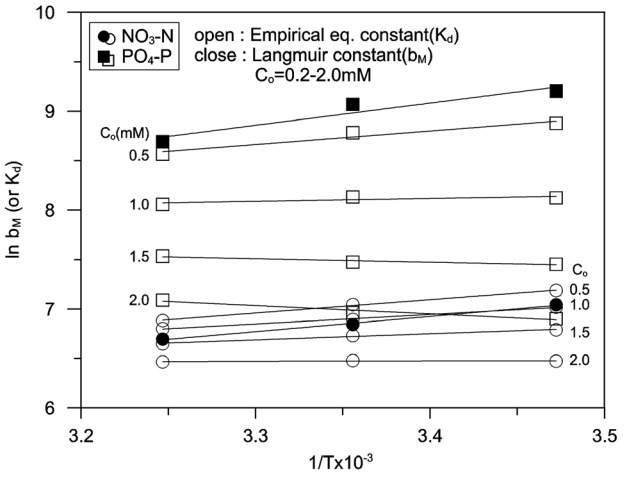

Fig. 7. Van't Hoff plots for NO_3 and PO_4 sorption on PP-g-VBC-EDA.

Table 4. Thermodynamic parameters for NO_3 and PO_4 sorption on PP-g-VBC-EDA

Pollutant		ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol K)	ΔG° (kJ/mol) at 25℃ ΔH° - TΔS°	ΔG° (kJ/mol) at 25℃ - RTlnb_M	E_a (kJ/mol)
NO_3-N	b_M	-37.74	-69.90	-16.91	-16.95	9.80
	0.5 K_d	-11.22	20.84	-17.43		
	1.0 K_d	-8.03	30.44	-17.10		
	1.5 K_d	-5.17	38.54	-16.65		
	2.0 K_d	-0.27	52.90	-16.03		
PO_4-P	b_M	-22.51	-0.88	-22.25	-22.23	36.72
	0.5 K_d	-11.42	34.33	-21.65		
	1.0 K_d	-2.41	59.32	-20.09		
	1.5 K_d	2.95	72.13	-18.54		
	2.0 K_d	6.94	81.39	-17.31		

* b_M is Langmuir constants (L/mol), K_d is empirical equilibrium constant at a particular initial concentration (0.5-2.0 M)

보았다. 여기서 분배계수 K_d는 특정 흡착질 농도 또는 흡착제 투여량 조건에서의 q_e / C_e인 실험적인 흡착평형상수이며, q_e는 흡착평형조건에서 흡착제 단위중량 당 흡착량(mg/kg)이고 C_e는 흡착평형 후 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/L)이다. 일정 흡착질 농도 또는 흡착제 투여량 조건에서의 $\ln K_d$ 대 $1/T$의 관계를 Fig. 7에, 이를 바탕으로 계산한 열역학적 상수들을 Table 4에 제시하였다. 분배계수 K_d를 이용한 열역학적 상수의 평가는 K_d가 열역학적 평형상수가 아니고 단순히 특정 반응조건에서만 유용한 실험적 상수이기 때문에 실험조건에 따라 K_d값이 달라질 수 있고, 이는 결국 ΔS^0, ΔH^0 및 ΔG^0값의 계산에 반영되므로 그 값들은 그 실험조건에서만 유효하다는 한계가 있다.[24] 그럼에도 불구하고 Fig. 7과 Table 4에 나타낸 바와 같이 K_d를 이용하여 계산한 열역학적 상수는 흡착질 농도 및 흡착제 투여량에 따른 흡착반응의 열역학적 변화 거동을 가늠하는데 유용한 정보로 활용될 수 있음을 보여주었다. 즉, 흡착질의 농도가 높을수록 ΔH^0와 ΔS^0는 물론 ΔG^0도 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 흡착질의 흡착에 의한 흡착제 표면의 덮임 비율이 증가할수록 발열반응이 약화되거나(NO_3-N) 발열반응에서 흡열반응으로 바뀌어(PO_4-P) ΔH^0가 증가하고 고-액 계면간 무질서도가 커져 ΔS^0가 증가하지만 ΔG^0가 증가되어 점차 흡착반응이 둔화됨을 의미한다.

흡착반응을 위한 활성화에너지(E_a)를 구하기 위해 서로 다른 온도에서 구한 2차흡착속도상수(k_2)를 Arrhenius식에 적용시켰다.[23] 여기서, A는 온도와 무관한 지수앞인자이다.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{12}$$

Fig. 8에 나타낸 바와 같이 $\ln k_2$와 $1/T$은 유의한 수준의 직선회귀상수($R^2 > 0.9$)를 갖는 직선적 관계를 나타내었다. 이 직선회귀식의 기울기를 이용하여 계산한 활성화에너지 E_a는 NO_3-N 9.8 kJ/mol, PO_4-P 36.7 kJ/mol이었다. 활성화에

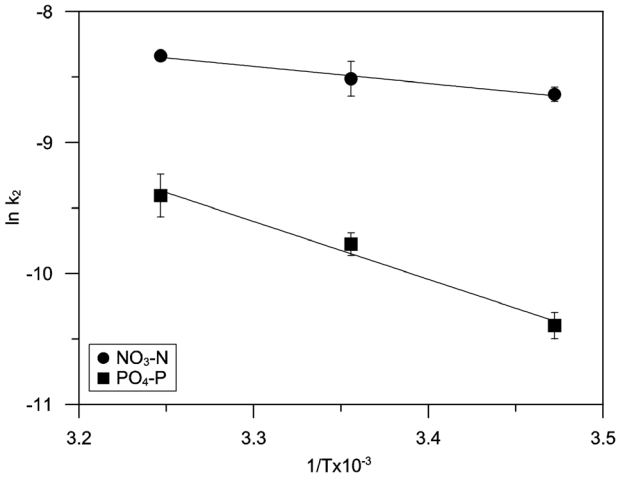

Fig. 8. Arrhenius plot for NO_3 and PO_4 sorption on PP-g-VBC-EDA.

너지의 크기는 흡착형태에 대한 정보를 제공한다. 즉, 낮은 활성화에너지는 물리흡착의 특성이며, 높은 활성화에너지는 화학흡착과 관련이 있다. 일반적으로 물리흡착의 활성화에너지는 보통 4.2 kJ/mol을 초과하지 않는 것으로 알려져 있다. 비활성화학흡착은 활성화에너지가 거의 0에 가까운 반면 흡착속도가 온도의존성인 활성화학흡착반응의 활성화에너지는 보통 8.4~83.7 kJ/mol의 범위를 나타낸다.[25,26] 따라서 PP-g-VBC-EDA의 음이온 흡착반응에서 구한 활성화에너지는 활성화학흡착반응과 동일한 수준임을 알 수 있다.

3.5. 재생효율

흡착제로서 PP-g-VBC-EDA 부직포의 재생 활용율을 평가하기 위해 NO_3-N과 PO_4-P 이온의 흡착과 재생실험을 반복하였다. 흡착실험은 1 mmol/L의 NO_3-N 또는 PO_4-P를 함유하는 인공폐수 100 mL에 흡착제를 투여하고 6시간 교반시키는 방식으로, 재생실험은 음이온이 흡착된 PP-g-VBC-EDA 부직포를 0.1 M HCl 용액에 투여하고 1시간 동안 교반시켜 탈착시킨 후 여과하고 증류수로 세척하여 건조한 다음 다시 흡착제로 사용하는 방식으로 수행하였다. PP-g-VBC-EDA 부직포의 재생횟수별 흡착량은 Fig. 9에 나타낸 바와 같이, 재생횟수에 따른 흡착량은 1회 재생 후 초기 흡착량에 비해 NO_3-N이 12%, PO_4-P가 6% 정도 급격히 감소한 다음 점차 감소하여 5회 재생 후에는 초기 흡착량에 비해 NO_3-N이 15%, PO_4-P가 8% 정도 감소하였다. 한편 재생횟수에 따른 흡착제 손실량은 점진적으로 감소하여 5회 재생 후 약 5% 정도 감소하였다. 이상의 결과로 미루어 비록 유의한 수준의 흡착량 감소를 수반하지만 PP-g-VBC-EDA 부직포 흡착제는 간단한 산세척만으로 심각한 흡착능 저하 없이 5회 이상 재생 가능함을 알 수 있다.

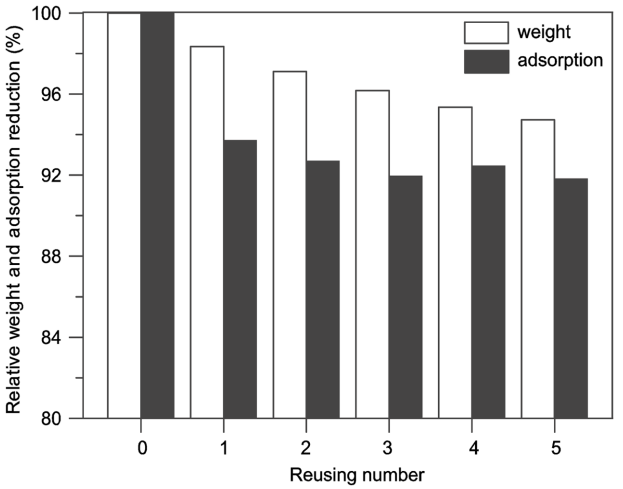

Fig. 9. Regeneration efficiency of PP-g-VBC-EDA by 0.1N HCl washing.

4. 결 론

VBC의 광그라프트 중합과 아민화를 통한 음이온흡착 기능성 섬유소재를 제조하고 합성조건별 NO_3-N과 PO_4-P에 대한 흡착특성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PP-g-VBC-EDA의 NO_3 흡착은 Fruendlich 등온식과, PO_4 흡착은 Langmuir 등온식과 잘 일치하였으며, Langmuir 등온식으로부터 구한 PO_4 최대 흡착량은 111.4 mg/g으로 계산되었다.

2) D-R 모델로부터 구한 흡착에너지는 8.03-11.4 kJ/mol로 이온교환메커니즘을 나타내는 흡착에너지 범위에 속하였다. Temkin 모델로부터 구한 흡착에너지는 13.00-13.83 kJ/mol로 이들 흡착과정이 발열흡착과정(exothermic sorption process)에 의해 지배됨을 시사하였다.

3) 흡착속도는 주로 화학적 흡착거동에서 나타나는 2차 흡착속도식과 잘 일치하였으며, 외부확산과 내부세공확산에 의해 지배되는 거동을 보였다.

4) Van't Hoff식과 Arrhenius식을 통해 구한 열역학 상수들은 PP-g-VBC-EDA의 NO_3와 PO_4 흡착이 대체로 발열반응이고 자발적인 활성화학흡착반응임을 나타내었다.

5) PP-g-VBC-EDA 부직포 흡착제는 0.1 N HCl을 이용한 산세척 공정을 통해 심각한 흡착능 저하없이 5회 이상 재생 가능하였다.

6) PP-g-VBC-EDA 부직포는 PO_4에 대해 높은 흡착선택성을 보여 하·폐수 중의 인 제거용 흡착제로 활용 가능성이 높았다.

Acknowledgement

본 연구는 “2014년 중소기업청 기업부설연구소 신규설치 사업”으로 지원받은 과제(과제번호 C0193685)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

KSEE

References

1. Lin, S. H. and Kiang, C. D., "Combined physical, chemical and biological treatments of wastewater containing organics from a semiconductor plant," *J. Hazard. Mater.*, **B 97**, 159~171(2003).
2. Espulgas, S., Contreras, S. and Ollis, D. F., "Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: simple mechanistic models for the oxidation treatment," *J. Environ. Eng.*, **130**, 967~974(2004).
3. Al-Bastaki, N. M., "Performance of advanced methods for treatment of wastewater: UV/TiO_2, RO and U," *Chem. Eng. Proc.*, **43**, 935~940(2004).
4. Yeon, K. M., Park, J. S., Lee, C. H. and Kim, S. M., "Membrane coupled high-performance compact reactor: a new MBR system for advanced wastewater treatment," *Water Res.*, **39**, 1954~1961(2005).
5. Henry, W. D., Zhao, D., Sengupta, A. K. and Lange C., "Preparation and characterization of a new class of polymeric ligand exchangers for selective removal of trace contaminants from water," *React. & Funct. Polym.*, **60**, 109~120(2004).
6. Park, H. J. and Na, C. K., "Adsorption characteristics of anionic nutrients onto the PP-g-AA-Am non-woven fabric prepared by photoinduced graft and subsequent chemical modification," *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1201~1209(2009).
7. Park, H. J., Nguyen, D. C. and Na, C. K., "Phosphate removal from aqueous solutions using (vinylbenzyl)trimethylammoinum chloride grafted onto polyester fibers," *Water Sci. & Technol.*, **71**(12), 1875~1883(2015).
8. Na, C. K., Park, H. J. and Kim, S. Y., "Ammonia adsorption property of acrylic acid grafting polypropylene non-woven fabric synthesized by photo-induced polymerization," *J. Korean Soc. Waste Manage.*, **19**(7), 883-894(2002).
9. Na, C. K., Park, H. J. and Kim, S. Y., "Adsorption behavior of ammonium and heavy metals onto styrene graft polypropylene non-woven fabric synthesized by photoinduced polymerization," *J. Korean Soc. Environ. Technol.*, **3**(2), 113-121 (2002).
10. Na, C. K., Park, H. J. and Kim, B. G., "Optimal amidoximation conditions of acrylonitrile grafted onto polypropylene by photoirradiation-induced graft polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 776~785(2012).
11. Cormack, P. A. G., Davies, A. and Fontanals, N., "Synthesis and characterization of microporous polymer microspheres with strong cation-exchange character," *React. & Funct. Polym.*, **72**, 939~946(2012).
12. Saiwana, C., Muchana, P., deMontigny, D. and Tontiwachwutikul, P., "New poly(vinyl-benzylchloride/divinylbenzene) adsorbent for carbon dioxide adsorption, II. Effect of amine functionalization," *Energy Proc.*, **63**, 2317~2322(2014).
13. Ting, T. M., Nasef, M. M. and Hashim, K., "Modification of nylon-6 fibres by radiation- induced graft polymerisation of vinylbenzyl chloride," *Rad. Phys. Chem.*, **109**, 54~62(2015).
14. Kim, S. Y. and Na, C. K., "Preparation and characterization of acrylic acid grafted polypropylene nonwoven fabric," *J. Korean Soc. Cloth. Ind.*, **6**(3), 384~392(2004).
15. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361~1403(1918).
16. 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).
17. Freundlich, H. M. F., "Over the adsorption in solution," *J. Phys. Chem.*, **57**, 385~470(1906).
18. McKay, G., "The removal of color from effluent using various adsorbents-IV silica," *Water Res.*, **14**, 1~27(1980)
19. Dübinin, 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. Temkin, M. I., "Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on nonhomogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed molecules," *Zh. Fiz. Khim.*, **15**, 296~332 (1941).
21. Lagergren, S., "About the theory of so-called adsorption of soluble substances," *Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **24**, 1~39(1898).
22. Ho, Y. S. and McKay, G., "A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents," *Trans IChemE, Part B, Proc. Saf. Environ. Prot.*, **76**, 332~340(1998).
23. Smith, J. M., "Chemical Engineering Kinetics," 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore(1981).
24. Na, C. K. and Park, H. J., "Defluoridation from aqueous solution by lanthanum hydroxide," *J. Hazard. Mater.*, **183**, 512~520(2010).
25. Nollet H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P. and Verstraete, W., "Removal of PCBs from wastewater using fly ash," *Chemosphere*, **53**, 655~665(2003).
26. Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z. and Shi, J., "Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode," *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **279**, 238~246 (2006).