

염료 제거용 흡착제로써 고분자 전해질이 함침된 메조 동공 실리카의 제조

박종철, 주지봉, 이유진, 김영훈, 이종협
서울대학교 응용화학부

Preparation and Characterization of the Polyelectrolyte Impregnated Mesoporous Silica as an Adsorbent for the Dye Removal

Jong Chul Park, Ji Bong Joo, Youjin Lee, Younghun Kim and Jongheop Yi
School of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

합성염료의 사용이 광범위하게 증가되면서 염색공정에서 배출되는 폐수에 의한 수질 오염의 문제와 이를 처리하기 위한 효과적이고 경제적인 공정의 개발 필요성이 증대되고 있다. 염색폐수는 특히 색도가 매우 높고 미생물에 의해서는 분해가 어려운 화학물질을 다량으로 포함하고 있어 수계에 배출되었을 경우 수중에 서식하는 어류 및 생태계에 매우 심각한 위험을 초래할 가능성이 높다[1-2]. 염색폐수의 처리 방법으로는 주로 응집, 침전 등에 의한 물리적인 방법과 활성슬러지 공정과 같은 생물학적인 처리 방법이 주를 이루어왔다[3]. 또한, 흡착 공정을 활용하여 염색폐수로부터 염료를 흡착시켜 제거하고자 하는 연구들이 많은 연구자들에 의하여 시도되어 왔는데, 흡착제로는 주로 활성탄이나 다양한 무기 산화물 또는, 다른 공정에서 발생하는 부산물을 흡착제로써 이용하고자 하는 연구들이 시도되어 왔다[4-6]. 이러한 흡착제들은 흡착 용량이 매우 낮거나, 흡착 속도가 느리기 때문에 일부의 활성탄을 제외하고서는 실제적인 폐수처리 공정에 활용하기에는 어려움이 있었다. 본 연구에서는 최근에 개발된 메조 동공 실리카의 하나인 SBA-15 형태의 메조 동공 실리카를 흡착제로 사용하여 염색폐수로부터 염료를 흡착에 의하여 제거하고자 하였다.

이론 및 실험

염료를 분류하는 데는 다양한 기준들이 사용되지만 수용액 상태에서 염료 분자가 갖는 전하를 기준으로 분류한다면 양이온 염료, 음이온 염료 및 중성 염료의 세 가지로 분류할 수 있다. 이온성 염료는 수용액 상에서 이온화하여 각각 양이온과 음이온으로 되어 전하를 나타내게 된다. 실리카의 경우 표면에 수산기(hydroxyl group)를 가지고 있어 용액의 pH에 따라서 양전하 또는 음전하를 나타낼 수 있는데, 이러한 실리카 표면의 전하는 이온성 염료에 대하여 전기적인 상호작용을 통한 흡착을 가능하게 할 수 있다. 특히, MCM-41의 합성 이후로 많은 연구가 이루어지고 있는 메조 동공 실리카의 경우에는 염료와 같이 크기가 큰 분자의 흡착제로 사용하기에 적합한 기공 특성을 갖는 것으로 알려져 있다. 메조 동공 실리카의 하나인 SBA-15의 경우 6~10 nm의 균일한 기공 크기와 ~ 700 m²/g 이상의 넓은 비표면적을 나타낼 뿐만 아니라, 5~6 nm의 상대적으로 두꺼운 기공 벽두께에 의하여 높은 수열안정성을 나타낸다[7]. 본 연구에서는 이러한 SBA-15 형태의 메조 동공 실리카를 제조하여 이를 염료의 흡착제로 사용하고자 하였으며 또한 고분자 전해질을 메조 동공 실리카의 기공 내부에 함침하여 실리카 표면의 전하를 변화시킴으로써 양이온 염료뿐만 아니라 음이온 염료에 대해서도 흡착이 가능하도록 하였다.

메조 동공 실리카인 SBA-15은 구조 유도체로 삼원 공중합체인 Pluronic 123을 사용하였으며 산성 조건에서 TEOS를 실리카 전구체로 사용하여 제조하였다. 제조된 SBA-15은 450°C에서 3시간 동안 소성하여 구조 유도체를 제거하였으며, 질소 흡착 실험과 저각 X선 산란 분석 결과, 기존의 문헌에서 보고되었던 바와 같이 6 nm 정도의

기공 크기와 육각 벌집 형태의 기공 구조를 갖는 것으로 확인되었다. 이렇게 제조된 SBA-15은 HCl 용액으로 처리하여 표면에 분포하는 수산기를 증가시킨 다음에 흡착제로 사용되거나 고분자 전해질의 함침 과정을 거쳐서 흡착제로 사용되었다. 고분자 전해질로 싸는 PDDA(Poly(diallyldimethylammonium chloride), Aldrich Co.)를 사용하였으며 PDDA는 수용액 상에서 이온화하여 양전하를 띄게 된다. 고분자 전해질이 함침된 SBA-15 흡착제는 2.0 wt. %의 PDDA 수용액 500 ml에 SBA-15 10.0 g을 넣고 5시간 동안 교반한 다음 여과와 진공 건조 과정을 거쳐서 제조하였다. 위와 같이 제조된 두 가지의 흡착제에 대하여 흡착제가 갖는 기공 특성과 염료에 대한 흡착 특성을 알아보았으며, 메조 동공 실리카가 아닌 일반적인 실리카를 사용한 경우와 비교하였다.

결과 및 토론

흡착제로 사용된 메조 동공 실리카인 SBA-15과 일반적인 실리카인 CS의 기공 특성은 Figure 1에 나타낸 바와 같다. SBA-15은 육각 벌집 형태의 기공 구조를 갖는 메조 동공 실리카의 전형적인 흡착/탈착 등온선과 이력현상을 보이는 반면 CS의 경우에는 상대압력 0.6 이상의 높은 압력에서 이력현상을 나타내었다. 기공 크기의 분포에 있어서도 SBA-15은 5.4 nm에서 피크를 나타내며 상대적으로 균일한 기공 분포를 나타내고 있다. 이러한 SBA-15의 기공 크기 분포는 PDDA가 함침되면서 감소하여 4.8 nm에서 피크를 나타내지만 기공 구조에 있어서의 변화는 없는 것으로 나타났다. 반면에 CS의 경우에는 5 ~ 21 nm 사이에서 매우 넓은 피크를 보이면서 기공 크기에 있어서는 SBA-15 보다 더 큰 기공을 갖는 것으로 나타났다. SBA-15의 경우 738 m²/g의 높은 비표면적을 나타내었으며 PDDA의 함침 이후에도 349 m²/g의 비표면적을 나타내었으나, CS와 PDDA/CS의 경우에는 각각 305, 270 m²/g의 비표면적을 나타내었다. 기공의 부피에 있어서는 SBA-15과 PDDA/SBA-15은 각각 0.78, 0.48 cm³/g의 값을 나타낸 반면에 CS와 PDDA/CS의 경우에는 각각 1.11, 1.01 cm³/g으로 매우 높은 값을 보였다. SBA-15의 경우에 PDDA의 함침에 의하여 CS와 비교할 때 더 많은 비표면적, 기공 부피의 감소를 나타낸 것은 비표면적이 넓은 메조 동공 실리카에 보다 많은 PDDA 분자가 함침되었기 때문으로 생각되며 이러한 결과는 PDDA의 함침 이후에 흡착제에서의 탄소와 질소 원자의 함량을 분석한 원소 분석 결과에 의해서도 뒷받침되었다.

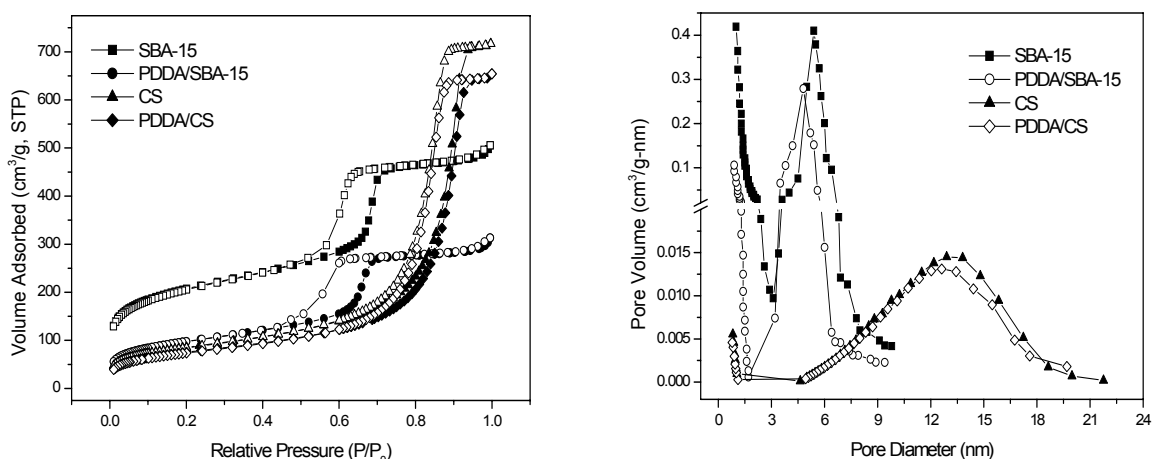


Figure 1. N₂ isotherms and pore size distributions of the adsorbents SBA-15, PDDA/SBA-15, CS and PDDA/CS

본 실험에서 사용된 고분자 전해질인 PDDA의 경우 원소 분석에 의하여 정량적으로 함침량을 구하는 데는 한계가 있기 때문에 SBA-15과 CS에서의 PDDA의 함침량에 대한 정량적인 비교는 이루어지지 않았다. 위의 결과를 종합하여 볼 때 실리카에 고분자 전해질을 함침시키는 과정에서 함침량에 가장 큰 영향을 주는 것은 기공의 크기와 더불어 담체가 갖는 비표면적인 것으로 생각된다.

제조된 각각의 흡착제들에 대하여 염료의 흡착 특성을 알아보기 위하여 9가지의 서로 다른 특성을 갖는 염료에 대하여 회분식 흡착 실험을 행하였다. 본 실험에서 사용된 염료는 3가지의 음이온 염료, 3가지의 양이온 염료와 3가지의 중성 염료로써 각각의 염료에 따라서 염료 분자의 크기와 유효 전하 (effective charge)가 다른 것들을 선택하였으며 다음의 Table 1에 각 염료의 특성을 나타내었다.

Table 1. Dye specifications and its charges

Symbol	Name	Property	Charge
A1	Rifazol Yellow GR	Reactive	Negative
A2	Rifazol Red BB 150	Reactive	Negative
A3	Rifaxil Yellow 3RN 150H	Reactive	Negative
C1	Rifa Cationic Pink FG	Basic	Positive
C2	Rifa Cationic Red 4G	Basic	Positive
C3	Rifa Cationic G/Yellow GL 200L	Basic	Positive
N1	Rifalon Black BNF 300(R)	Disperse	Neutral
N2	Rifalon Red E-FBL 200	Disperse	Neutral
N3	Rifalon Blue 2BLN	Disperse	Neutral

회분식 흡착 실험은 500 ppm 농도의 염료 용액 100 ml에 흡착제를 넣고 20분간 교반해준 다음 흡착제를 여과하여 제거하고 남은 용액에서의 염료의 농도를 UV/Vis를 이용하여 측정하였다. SBA-15의 경우 0.05 g을, CS의 경우 0.3 g의 흡착제를 사용하여 실험하였으며, 다음의 Figure 2에는 각 흡착제들에 의하여 흡착된 염료의 비율을 나타내었다. SBA-15과 CS의 경우에는 C1~C3의 양이온 염료에 대한 흡착량이 A1~A3와 N1~N3의 중성 염료에 대한 흡착량보다 높은 것으로 나타났으며, PDDA가 함침된 흡착제인 PDDA/SBA-15과 PDDA/CS의 경우에는 A1~A3의 음이온 염료를 더 많이 흡착하는 것으로 나타났다. 이러한 결과는 실험 조건에서 PDDA가 함침되지 않은 흡착제의 기공 표면은 음전하를 띠는 반면에 PDDA가 함침된 흡착제의 경우에는 PDDA가 갖는 여분의 양전하에 의하여 표면이 양전하를 띠기 때문인 것으로 생각된다. 즉, 각각의 흡착제와 염료 사이에서 양전하와 음전하의 전기적인 상호 작용이 염료의 흡착에 있어서 결정적인 영향 인자라고 생각된다. 또한, 같은 전하를 나타내는 세 가지의 염료에 대한 흡착량이 다르게 나타나는 것은 각 염료 분자가 갖는 특성에 따른 것으로 생각되는데, 염료 분자의 크기가 작을수록, 유효 전하가 클수록 보다 많은 흡착이 이루어지는 것으로 생각되며 이에 대해서는 각 염료 분자의 구조적인 특성에 따른 분자의 크기와 유효 전하에 대한 추가적인 분석 및 연구가 필요하다고 생각된다.

흡착제로 사용된 SBA-15과 CS를 비교하여 보면 기공 크기와 기공 부피에 있어서는 CS가 보다 큰 값을 갖는 데에도 불구하고 SBA-15이 보다 많은 양의 염료를 흡착할 수 있는 것으로 나타났다. 이런 경향은 PDDA가 함침된 후인 PDDA/SBA-15과 PDDA/CS에

있어서도 마찬가지로인데, 비표면적에 있어서는 SBA-15이 CS에 비하여 크다는 점과 SBA-15의 보다 넓은 비표면적에 의하여 더욱 많은 양의 PDDA가 함침되었다는 점을 고려하여 본다면 전기적인 상호 작용과 더불어서 흡착제의 비표면적이 이들 흡착제들에 있어서 염료의 흡착량을 결정하는 데 가장 큰 영향을 주는 인자라고 생각된다.

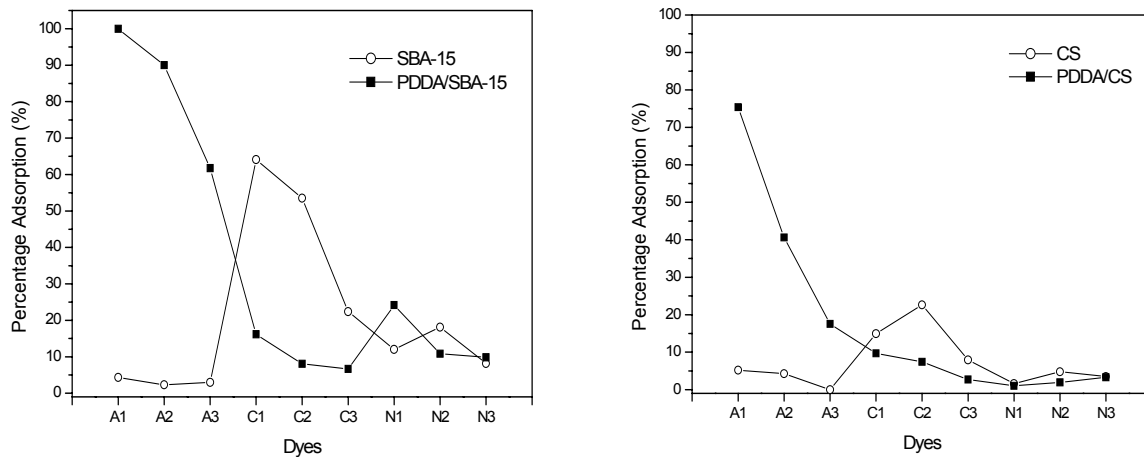


Figure 2. Percentage adsorption of each dyes on the adsorbents SBA-15, PDDA/SBA-15, CS and PDDA/CS

결론

메조 동공 실리카인 SBA-15 또는 고분자 전해질인 PDDA가 함침된 SBA-15 흡착제를 제조하고 이를 이용하여 수용액 중의 염료를 흡착하여 보았다. 그 결과 염료의 흡착은 염료와 흡착제 표면 사이에서의 전기적인 상호작용에 의하여 이루어지는 것으로 나타났다. 메조 동공 실리카인 SBA-15이 갖는 넓은 비표면적이 염료의 흡착에 있어서 중요한 인자로 작용하는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. C. Namasivayam and D. Arasi, *Chemosphere*, **34**(2), 401, 1997.
2. Y. Magdy and A. Daifullah, *Waste Management*, **18**, 219, 1998.
3. H. Tamai, T. Yoshida, M. Sasaki and H. Yasuda, *Carbon*, **37**, 983, 1999.
4. M. Borisover, E. Graber, F. Bercovich and Z. Gerstl, *Chemosphere*, **44**, 1033, 2001.
5. R. Sivakumar, P. Senthilkumar and V. Subburam, *Bioresource Technology*, **80**, 233, 2001.
6. W. Chu, *Water Research*, **35**, 3147, 2001.
7. R. Liu, Y. Li and H. Tang, *J. Applied Polymer Science*, **83**, 1608, 2002.