

양친매성 유기폴리머를 이용한 스�멕타이트 복합체의 특성과 중금속 및 페놀의 흡착성

제은주^{1*}, 황진연¹, 김재곤²

¹부산대학교 지질학과 (jyhwang@hyowon.pusan.ac.kr)

²농업기반공사

1. 서언

층간팽창이 가능한 점토광물들은 쉽게 유기물에 의해 교환되어 유기-점토 복합체를 이루고 점토광물과 유기물간의 반응은 광물의 식별에서부터 광범위한 산업활용, 환경응용분야까지 그 이용이 매우 다양하다. 보통 유기-점토 복합체는 양이온 교환 반응을 통해 4가 암모늄 화합물을 접목시킴으로써 합성하는데 이때 가장 많이 이용되는 유기물이 HDTMA (hexadecyltrimethyl ammonium)이다. 긴 알킬 체인이나 벤젠링을 가지는 유기물은 강한 소수성 성질 때문에 방향족 화합물에 대한 높은 흡착능력을 가지나 중금속 이온에 대해서는 무척리 점토보다 낮은 흡착능력을 가진다. 그러나 실제 오염환경에서는 쓰레기 매립장의 침출수처럼 유기오염물이나 무기오염물이 혼합되어 나타나는 경우가 많아 무·유기오염물을 동시에 제거해야할 필요성이 있다. 따라서 친수성(hydrophilic)과 소수성(hydrophobic)을 동시에 가지는 양친매성 폴리머를 이용한 유기-점토 복합체를 합성하여 중금속과 유기물의 흡착성을 검토하고자 한다. 본 논문은 HDTMA와 함께 양친매성 폴리머를 사용하여 Na-몬모릴로나이트와 유기-점토 복합체를 합성하여 이들의 특성을 규명하고, 중금속과 유기오염물인 니트로페놀에 대한 흡착특성을 조사하였다.

2. 재료 및 실험방법

본 논문에서 사용한 점토는 미국의 와이오밍(Wyoming)주 크룩카운티(Crook County)지역의 Na-몬모릴로나이트(SWy-2)로 수중침강법에 의해 $2\mu\text{m}$ 이하로 정제된 점토분만을 사용했다. X-선 회절선에서는 소량의 석영이 포함되는 것을 제외하면 대부분 몬모릴로나이트로 구성된 것으로 나타났다. 사용한 폴리머는 세 가지 종류의 수용성 유기폴리머이며, HDTMA는 hexadecyltrimethylammonium bromide로 화학식은 $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ 이고 양전하를 띠며 분자량은 364.5이다. 양친매성인 Igepal Co 720는 polyoxyethylene (12) nonylphenyl ether로, 화학식은 $4-(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$, $n\sim 12$ 이고 분자량은 749.0이다. Brij 56은

polyoxyethylene (10) cetyl ether로 화학식은 $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_n OH$, $n \sim 10$ 이고 분자량은 683.0이다. 이 두 양친매성 폴리머는 중성으로 전하를 띠지 않는다.

Na-몬모릴로나이트를 HDTMA-bromide, Igepal Co 720, Brij 56의 세 폴리머와 batch equilibration 방식으로 합성하여 폴리머-점토 복합체를 만들었다. HDTMA 0.03 mol/l 용액 200ml를 점토 2g에 혼합하여 magnetic stirrer를 이용하여 3일동안 충분히 섞고 dialysis 튜브에 넣어 $AgNO_3$ 테스트에 의해 Br가 없어질때까지 증류수를 갈아준다. dialysis가 끝나면 증류수로 세척하고 5000rpm에서 30분동안 원심분리하여 획득한 고형체를 오븐에서 건조시킨다. Igepal-clay와 Brij-clay를 합성하는 과정도 앞의 dialysis 과정을 제외하면 HDTMA-clay 합성실험과 동일하다.

이들 폴리머-점토 복합체의 중금속 흡착실험은 중금속 Cu, Pb, Zn, Cd, Ba의 10 ppm 용액을 만들고 NaOH로써 pH는 6으로 조정하여 Na-몬모릴로나이트, HDTMA-clay, Igepal-clay와 Brij-clay를 각각 2g씩 위 중금속용액 200ml와 혼합하여 5000rpm에서 30분동안 원심분리하고 상층액을 수집한다. 니트로페놀 흡착실험에서는 니트로페놀을 증류수에 녹여 10ppm으로 만든 후 폴리머-점토 각 2g을 니트로페놀 용액 200ml와 혼합하여 5000rpm에서 30분동안 원심분리하고 상층액을 0.45 μ m의 실린지 필터로 여과한다. 이러한 여액을 ICP와 액체크로마토그래프를 이용하여 성분을 분석하였다.

3. 폴리머-점토 복합체의 특성

폴리머-점토 복합체에 대한 X-선회절분석 결과, Na-몬모릴로나이트의 d(001)값이 15.2 Å에서 나타났는데, 이에 비하여 HDTMA-clay, Igepal-clay, Brij-clay의 경우는 각각 18.4, 18.0, 18.0Å으로 증가되어 나타났으며 이는 Na-몬모릴로나이트의 층간에 폴리머가 잘 흡착되어 폴리머-점토 복합체가 형성되었음을 나타낸다. 이것은 가열처리와 에틸렌글리콜 처리로도 확인할 수 있다. 또한 폴리머 점토의 (00 l)반사가 규칙적으로 일어남으로써 폴리머가 점토층간에서 규칙적인 배열을 이루고 있는 것으로 나타났다. 적외선분광분석에서도 복합체내에 폴리머에 의한 흡수선이 나타났다. 열분석에서도 층간수의 탈수에 의한 흡열반응과 중량감소가 Na-몬모릴로나이트에 비해 미약하게 나타남으로써 층간에 폴리머가 흡착되어 있는 것으로 나타났다. 복합체의 열적 특성은 가열에 따른 X-선 회절패턴의 변화와도 일치하였다.

4. 유기물 및 중금속 흡착실험

폴리머-점토 복합체를 이용한 중금속과 니트로페놀에 대한 흡착실험을 수행한 결과, 중금속 Ba, Cd, Cu, Pb, Zn에 대한 흡착의 경우, HDTMA-clay는 Cd, Ba가 흡착률이 16, 17%로 상당히 낮은 편이었고 Cu, Pb는 53, 56% 정도의 흡착률을 보였다. Na-몬모릴로나이트

는 70~88% 정도로 중금속 흡착이 전반적으로 잘 이루어지는 편이었다. Igepal-clay와 Brij-clay의 경우, Ba이 99%의 상당히 높은 흡착률을 보였고 나머지 금속들도 70~80%의 높은 흡착률을 보여주었다.

니트로페놀 흡착실험의 결과, HDTMA-clay의 니트로페놀 흡착능력은 나머지 시료들에 비해 월등히 높은 90%가 넘는 흡착률을 보여 HDTMA가 유기물 흡착에 상당히 뛰어난 효능을 가지고 있는 것으로 나타났다. Na-몬모릴로나이트는 니트로페놀 흡착률이 30.9%로 나타났고 Igepal-clay와 Brij-clay는 각각 44.4%와 38.3%의 흡착률을 보여 무처리 Na-몬모릴로나이트보다 다소 나은 흡착성을 보였다.

소수성인 HDTMA를 이용한 폴리머-점토 복합체는 니트로페놀 흡착에 있어서는 높은 흡착률을 보인 반면 중금속 흡착에 있어서는 가장 저조한 결과를 가져왔고 Igepal Co 720과 Brij 56을 이용한 폴리머-점토 복합체들의 니트로페놀 흡착은 HDTMA-clay보다 감소하였지만 중금속 흡착은 높게 나타났다. 양친매성 폴리머에 대한 복합체는 중금속과 유해 유기물을 동시에 흡착할 수 있는 능력이 다소 있는 것으로 보이거나 무처리 점토와 뚜렷한 큰 차이는 나타나지 않았다.

5. 결론

- 1) 유기폴리머-스펙타이트 복합체를 만든 결과, HDTMA-clay는 18.4Å, Igepal-clay는 18.0Å, Brij-clay는 18.0Å으로 스펙타이트 층간격이 증가하여 intercalation이 형성되었으며, 폴리머들이 스펙타이트의 층간에 침투하여 비교적 규칙적인 배열을 이루는 것으로 나타났다.
- 2) 중금속 흡착실험 결과 HDTMA-clay는 중금속의 흡착성이 가장 낮게 나타났으며, 양친매성 폴리머를 이용한 Igepal-clay와 Brij-clay는 비교적 높은 흡착성을 나타냈다.
- 3) 니트로페놀에 대한 흡착실험 결과, HDTMA-clay가 가장 높은 흡착성을 보였고, Igepal-clay와 Brij-clay도 무처리 Na-몬모릴로나이트보다 다소 나은 흡착성을 나타냈다.
- 4) HDTMA를 이용한 폴리머-점토 복합체는 니트로페놀 흡착에 있어서는 높은 흡착을 보인 반면, 중금속 흡착에 있어서는 가장 저조한 결과를 가져와 특정 유기오염물의 처리에 대해서만 이용이 가능한 것으로 나타났다. 그러나 양친매성 폴리머인 Igepal Co 720과 Brij 56 이용한 폴리머-점토 복합체는 니트로페놀 흡착은 HDTMA-clay보다 다소 낮지만, 중금속 흡착은 다소 높기 때문에 중금속과 유기물의 동시 흡착이 가능한 것으로 나타났다. 이에 대해서는 더 많은 연구가 필요한 것으로 생각된다.