

나노 메조포러스 흡착제를 이용한 중금속 흡착에 관한 연구

박 상 원

계명대학교 에너지환경과학과
(2006년 7월 10일 접수; 2007년 5월 3일 채택)

A Study for Heavy Metals Adsorption by Nano-mesoporous Adsorbents

Sang-Won Park

Department of Energy · Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Manuscript received 10 July, 2006; accepted 3 May, 2007)

Mesoporous silicas for heavy metals adsorption were prepared by co-condensation of surfactant as a template and Ludox HS-40 as a silica precursor.

Various mesoporous silicas with the introduction of chelating ligands (mercaptopropyl and aminopropyl groups) were synthesized to remove heavy metal ions from aqueous solutions. The surface modification was conducted with a co-condensation process using the sequential or simultaneous addition of mesoporous silica and high concentration of the organosilane(3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane). These materials have been characterized by elemental analysis, XRD, SEM and TEM analysis.

Adsorbents synthesized with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane shows a high loading capacity for Hg(II), Pb(II), Cd(II) and anion Cr(VI). Especially the one synthesized with a mercaptopropyl function has the highest adsorption capacity for Hg(II) and Cd(II).

Key Words : Mesoporous Silica, Surface functional group, Heavy metals Adsorbents

1. 서 론

산업의 고도화, 다양화, 복잡화로 수많은 종류의 화학물질들이 생성, 소비, 배출됨으로써 환경문제는 국제 무역에서도 환경오염의 저감은 주요 쟁점으로 대두되고 있으며, 이에 기인하여 에너지를 적게 소비하는 효율적인 생산 공정으로 통제 및 관리하려는 경향이 강화되고 있다. 그리고 청정생산기술의 필요성이 더욱 요구되고, 양적으로 많은 오염물을 배출하는 공정을 최대한 줄이려는 공정개선의 중요성이 요구되고 있고, 배출 오염 물질 종류의 확대 및 규제 기준이 엄격 강화되면서 중금속, 유기오염물질 등에 대한 유독성 중금속류, 유기오염물질 등에 대한 저비용 고효율 오염물 처리 기술개발이 더욱 요구되고 있다.

최근에는 처리효율의 고도화, 저비용, 무해화, 2차 환경오염 (슬러지 발생, 과다 약품 사용 등)최소화, 운영 관리의 단순화 등을 위하여 나노과학 기술을 융합한 환경오염물질 처리기술에 연구 개발되고 있는 경향이다. 특히, 막분리 기술, AOP 기술, 고효율 흡착제 개발 등이 대표적인 연구개발 사례로 들 수 있다. 대개 처리되어야 할 폐수의 경우 구성성분이 단일성분으로 이루어져 있지 않으며 이런 경우 폐수 중 유해물질이 착물 형성, 침전/용해, 산화/환원, 가수분해 등의 여러 복잡한 반응을 하여 물리/화학적 특성이 전혀 다르게 되므로 이런 특성을 고려하지 않은 경우 실제 처리 효율에 많은 문제점이 있게 된다. 한편 선진외국의 경우 특정유해 오염물의 제거에 대한 연구가 현재 활발히 진행 중이며, 폐수 중 제거되거나 무해화 하고자 하는 유독물질의 물리/화학적 특성에 대한 정확한 규명의 기반위에서 그 특성에 맞는 적절한 기술을 연구하고 있다. 그러나 이들 연구들도 대개 단일 성분으로 이루어진 폐

Corresponding Author : Sang-Won Park, Department of Energy · Environmental Science and Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Phone: +82-53-580-5212
E-mail: swpark@kmu.ac.kr

액을 대상으로 하여 복합 유해 오염원들로 이루어진 폐수의 처리에는 아직도 많은 문제가 지적되고 있다. 일반적으로 많은 연구 보고된 점토류, 활성탄, 화산재 등의 흡착제는 환경오염물질 처리에 다음과 같은 문제점을 가지고 있다.

첫째, 불균일한 입자 기공을 가지기 때문에 흡착 효율이 낮다. 둘째, 미세분말 흡착제 사용에 따른 회수가 어렵다. 셋째, 기존의 흡착제는 저농도의 중금속 및 유독성 오염물질에 대한 흡착력이 매우 낮다. 넷째, 기존의 흡착제는 단일매질에 대한 단일성분만을 흡착제거 되기 때문에 중금속류 또는 유기화합물이 혼합되었을 경우 선택적 흡착이 어렵다.

메조포러스 실리카는 구조유도체 주형 물질(templat)로 계면활성제를 사용하여 계면활성제와 실리카의 상호 작용에 의해서 합성한다. 즉 계면활성제 분자의 머리 부분에 있는 양전하와 규산 음이온이 정전기적 균형을 맞추기 위하여 결합하는 동시에 액정구조의 형성과 구조화에 참여하여 육각형 배열구조의 계면활성제의 액정 구조가 형성되고 합성이 안정화된 후 고온으로 소성시키면 구조유도체인 계면활성제는 탄화되고 다공성을 가지는 실리카 겔만 남게 된다^{1,2)}.

메조포러스의 표면 개질은 중금속 또는 소수성 유기화합물의 흡착을 용이하게 하기위하여 메조포러스 합성물질 표면에 Mercapto, EDTA 또는 $(CH_3)_3Si$ 기능기를 부착하는 합성기술이다^{3~5)}. 나노 기술이 융합된 다공성 메조포러스 합성 물질은 활성탄, 점토류 등의 기존의 흡착제와 비교해서 우수한 흡착제로 다음과 같은 장점을 가진다⁵⁾.

첫째, 합성 조건에 따라 입자의 크기와 기공의 크기를 조절 할 수 있고, 넓은 비표면적(1,000 cm^2/g 이상)균일한 다공성을 가지기 때문에 흡착 효율이 높다. 둘째, 수용액상에서 물리/화학적으로 안정하고, 기계적 강도 높다. 셋째, 다공성 메조포러스 합성 물질의 표면 개질에 따라 중금속 또는 유기화합물을 선택적 흡착이 가능하다. 넷째, cluster 타입의 흡착제로 운영관리가 편리하다. 다섯째, 흡착제의 회수 및 재생이 용이하다. 여섯째, 중금속류, 유기산, 소수성 유기화합물 등의 동시 흡착이 가능하다.

중금속류 제거 목적으로 흡착제 개발에 많은 연구결과가 보고되었지만 대부분 단일 또는 복합 매질을 이용하여 특정 성분의 중금속을 제거하는 연구가 이루어져 왔다. 그러나 도금산업, 전자산업에서는 중금속 뿐 만 아니라 고농도의 유기물과 질소(N), 인(P) 성분이 함유되어 있어 흡착제의 효율을 저하시키는 요인이 된다. 특히, 폐수 또는 폐액 중에는 여러 화학적 성상 변화로 특정 성분의 중금속 흡

착을 방해하고 흡착효율을 저하시키는 요인이 되기 때문에 특정 성분만을 흡착하는 점토류 또는 활성탄, 화산재와 같은 흡착제는 현장 적용에 많은 제약을 받아왔다. 그리고 이들 흡착제는 회수가 어렵고 침전물에 의한 슬러지 발생량이 많아 2차 환경오염을 유발시킨다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 중금속 뿐 만 아니라 유기물, 기타 무기물을 동시에 제거할 수 있는 신소재 흡착제는 이와 같은 문제점을 해결할 수 있을 것이다.

본 논문에서는 폐수의 특성을 고려한 다양한 표면 특성을 가진 나노 구조체인 다공성 메조포러스 흡착제를 합성 및 제조하고, 중금속 오염물질에 대한 고/액 계면 관점에서 표면특성을 규명하고, 흡착제거에 관한 연구를 한다.

2. 실험방법

2.1. 메조포러스 흡착제 제조 및 기능기 합성

Mesoporous 흡착제의 제조는 구조유도체로 hexadecyltrimethylammonium bromide 계면활성제를 사용하여 졸-겔 방법에 기반을 둔 자기조합법을 통하여 합성하였다. Ludox-40(silica 40%)을 1M NaOH로 75°C에서 1시간 동안 교반시키고, 증류수 29.8g에 계면활성제 9.6g을 용해시킨다. 그리고 두 용액을 혼합시킨 후 100°C에서 24시간 동안 수열합성시킨다. 합성반응 후 실온에서 냉각시켜 acetic acid로 pH 10으로 조절한다. 그리고 NaCl 1.3g을 첨가한 후 1시간 동안 반응 시킨 후 침전물을 80°C에서 건조시키 후 96% ethanol과 0.1N NH_4NO_3 용액 속에서 soxhlet 추출을 2시간 동안 한다. 최종 침전물을 550°C에서 3시간 동안 소성(calcination)시켜 제조한다. 본 연구에서 제조된 mesoporous silica에 대한 계면활성제와 silica source의 투입량을 Table 1에 나타내었다.

2.1.1. Mercapto 기능기 합성 (MS-S)

Mesoporous 흡착제에 대한 표면개질을 위하여

Table 1. Summary of mesoporous adsorbent synthesis conditions prepared by surfactant and silica source

Sample	Surfactant template	Silica source
MS-1	C ₁₆ TAB, 14.4g	Ludox HS-40, 4.4g
MS-2	C ₁₆ TAB, 14.4g	Ludox HS-40, 6.2g
MS-3	C ₁₈ TAB, 10.4g	Ludox HS-40, 6.2g
MS-4	C ₁₈ TAB, 15.3g	Ludox HS-40, 8.8g

Mesoporous Silica(MS), Hexadecyltrimethylammonium bromide(C₁₆ TAB)
octadecyltrimethylammonium bromide(C₁₈ TAB)

표면에 mercapto 기능을 결합시켰다. 수분이 완전히 제거되지 않은 실리카에 기능을 부착할 경우 mercapto의 알콕시(-OR)그룹이 수화와 축합 반응을 막기 위하여 제조된 실리카 3g을 24시간 동안 진공 건조시켜 지지체 내 잔류 수분을 제거한다.

톨루엔 35mL 3-mercaptopropyltrimethoxysilane 3g과 제조된 mesoporous silica 3g을 혼합하여 에멀전 상태로 만들어 교반하면서 24시간 동안 환류 시키다.

본 연구에서는 3-mercaptopropyltrimethoxysilane과 mesoporous silica의 함량 비율은 0.5 : 1, 1 : 1 molar 비율로 합성하였다.

2.1.2. Amino 기능기 합성 (MS-NNN)

Mesoporous silica의 template로 dodecylamine ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$)를 사용하였고, silica 전구체로 tetraethoxysilane (TEOS)를 사용하였다. Amino기능기의 전구체는 [(2-aminoethylamino)ethylamino] propyltrimethoxysilane($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$)를 사용하였다. 여기서 ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OMe})_3$)는 NNN-S로 표현한다.

22 mM dodecylamine은 60°C에서 가열 교반 하면서 에탄올 4.6 mL로 용해시키면서 물 58 mL를 첨가한다. 이 혼합물을 30분간 계속 교반시켰다.

17 mM TEOS와 3 mM NNN-S은 dodecylamine, 물, 에탄올을 격렬히 교반하면서 동시에 첨가한다. 교반 혼합은 60°C에서 24시간 반응 시킨다. 침전 생성물을 filtering한 후 대기중에서 건조시킨다. 건조 생성물은 에탄올과 물로 여러 번 세척하고 6시간 동안 soxhlet 추출하여 잔류 계면활성제를 완전히 제거한 후 50°C에서 건조시킨다.

2.1.3. Iron(III) 산화물이 담지된 mesoporous silica 합성 (MS-Fe(III))

FOOH/Mesoporous silica binary 고체 분말은 mesoporous silica (MS) 분말을 사용하여 합성된다. 5%, 10% FeCl_3 용액 100 mL에 각각 MS 분말 20g을 넣고, 1 M NaOH 용액으로 pH 7.5가 될 때까지 서서히 첨가하여 FeOOH 침전물을 생성시킨 후 4시간동안 혼합 교반을 계속 시킨다. 합성된 침전물은 filtering 하여 실온에서 건조 시킨다. 그리고 건조 침전물은 5°C/min의 온도로 250°C까지 올린 후 약 2시간 동안 소성 시킨다.

2.1.4. La(III) 산화물이 담지된 mesoporous silica 합성 (MS-La(III))

Mesoporous silica (MS)에 담지시킬 La(III) 산화물의 전구체로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 을 사용하였다.

5%, 10% $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액 100 mL에 각각 MS 분말 20 g을 넣고, 50 °C의 온도에서 4시간 동안 교반한다. 교반 후 침전물은 filtering 하여 실온에서 건조 시킨다. 건조된침전물은 5°C/min의 온도로 550°C 까지 올린 후 약 2시간 동안 소성시킨다.

2.2. 중금속 이온 흡착 실험

Mercapto 그룹으로 표면 개질된 mesoporous silica에 대한 수은 (Hg), 카드뮴 (Cd)과 납 (Pb), 크롬 (Cr(VI), Cr(III)), 셀레늄 (Se(V)), 불소 (F)에 대한 양이온/음이온 중금속 과 음이온 무기물에 대한 흡착실험을 수행하였다. 대상 시료는 기능을 부착한 mesoporous silica와 기능을 부착하지 않은 mesoporous silica와 비교 흡착실험을 하였다. 흡착 실험은 각 중금속과 음이온 무기물(F)에 대하여 흡착제의 주입량, pH 변화에 따른 실험을 수행 하였고, 단일 성분계과 이성분계에 대해서 흡착실험을 수행 하였다. 흡착실험에 사용된 중금속 용액은 metal nitrate salts를 이용했다. $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 등 그 외 1000 ppm Hg(II), 1000ppm Cd, 1000ppm Pb, 1000ppm Cr(VI), 1000 ppm Cr(III) 표준시약을 사용 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Mesoporous silica 표면특성 분석

본 연구에서는 계면활성제와 실리카의 함량에 따라 다양한 종류의 메조포러스 흡착제에 대한 표면 특성을 XRD를 이용하여 분석하였다. XRD의 분석은 2θ에서 10°에서 90°의 범위에서 0.01° 간격으로 측정분석 하였다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 MS-1

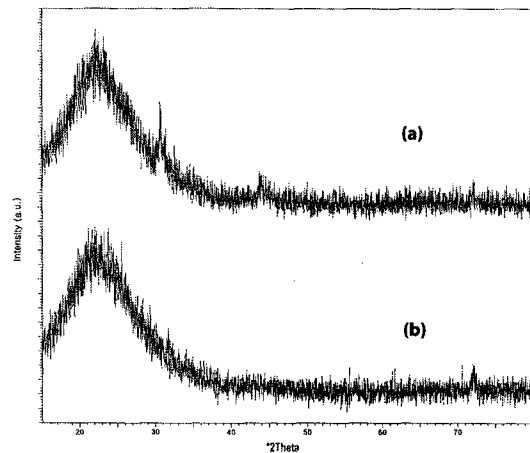


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) MS-1 and (b) MS-3.

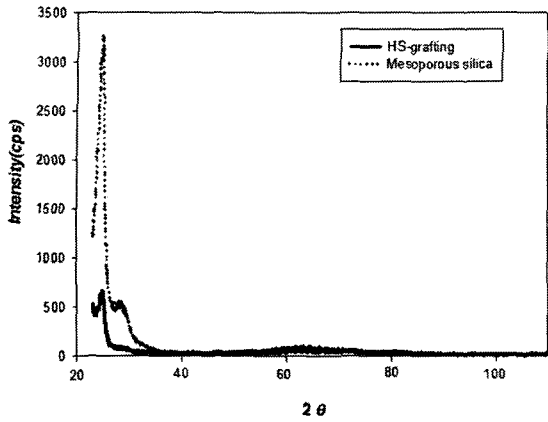


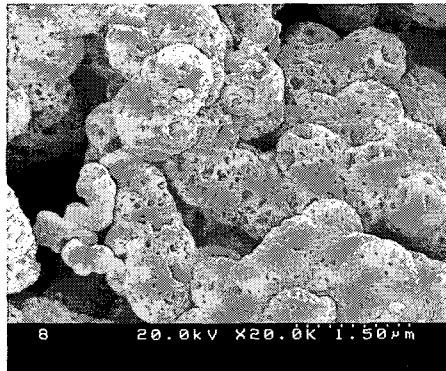
Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MS-1 and functionalized MS-1-HS.

과 MS-3에 대한 XRD의 패턴은 2θ 에서 23° 부근에서 SiO_2 를 나타내는 뚜렷한 피크를 확인하였다. 이는 메조포러스 골격이 무정형의 실리카 구조로 이루어 졌다는 것을 확인할 수 있다. Mercapto기능기를 부착한 MS-1에 대한 XRD 분석결과 Fig. 2에서 보

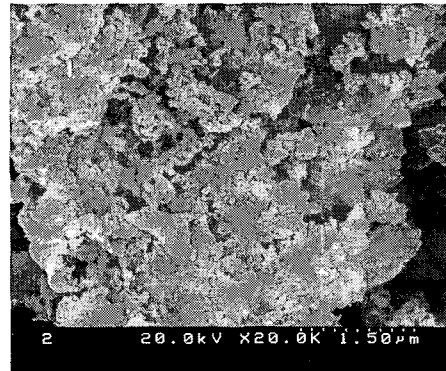
는바와 같이 mercapto 기능기를 부착하였을 경우 2θ 에서 23° 부근에서 피크의 강도가 현격히 감소함을 알 수 있다.

메조포러스 흡착제 (MS-1, MS-2와 MS-4)에 대한 SEM분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. MS-1에 대하여 $30\ \mu\text{m}$ 에서 SEM을 분석한 결과 뚜렷한 기공의 형태를 확인할 수 없지만, Fig. 3의 (B)는 $1.5\ \mu\text{m}$ 에서 SEM을 분석한 MS-2의 경우 무수히 많은 기공을 확인할 수 있었다. 그러나 Fig. 3의 (C)의 경우 silica source (Ludox-HS 40)의 농도를 2배 주입하여 합성하였을 경우 다공성이 현격히 줄어들고, silica 물질이 서로 뭉쳐져 있음을 알 수 있다. 이는 메조포러스 흡착제의 주형물질로 사용되는 계면활성제의 농도 보다 silica 농도가 높을 경우 계면활성제와 미반응한 silica의 잔류물이 생성물질로 나타났기 때문이다.

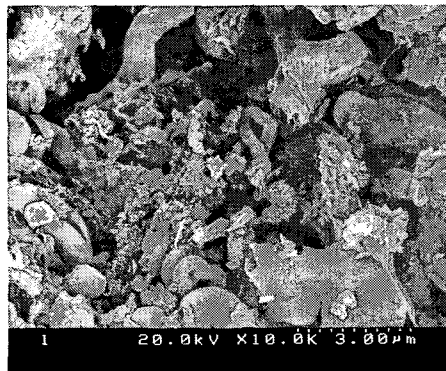
Fig. 4는 10% Fe(III)와 5% La(III)으로 표면개질된 메조포러스 실리카에 대한 SEM 이미지를 관찰한 결과이다. 메조포러스 실리카의 기공 표면에 Fe(III)와 La(III) 산화물을 담지 시켰을 경우 산화물



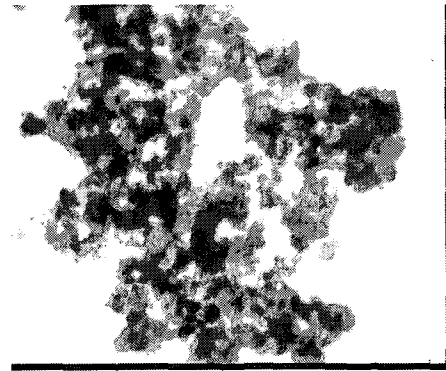
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. SEM images of (a) MS-1, (b) MS-3 and (c) MS-4, and (d) TEM image of MS-3.

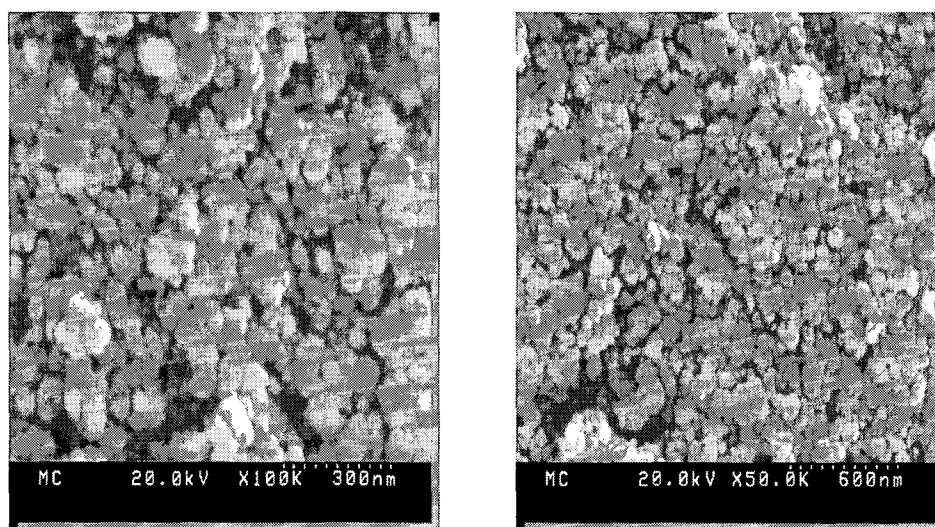


Fig. 4. SEM images of (A) 10% Fe(III)-, (B) 5% La(III)-impregnated mesoporous silica.

이 기공에 채워지기 때문에 비표면적이 많이 감소됨을 알 수 있다. 다양한 조건에서 제조된 mesoporous silica와 표면 개질된 mesoporous 흡착제에 대한 비표면적 측정결과 약 1,023~1,169 m²/g 으로 높은 비표면적을 가짐을 알 수 있다 (Table 2).

C16를 가진 계면활성제를 사용한 한 경우 비표면적이 1,169 m²/g 이고, C18를 가진 계면활성제를 사용한 경우 1,228 m²/g로 더 높은 비표면적을 가짐을 확인하였다.

Mercapto-, Amino-기능기로 mesoporous silica를 표면개질 시켰을 경우 비표면적이 873, 932 m²/g로 비표면적 감소되었다. 그리고 메조포러스 실리카의 기공 표면에 Fe(III)와 La(III) 산화물을 담지 시켰을 경우 446,589 m²/g 비표면적이 절반가량 감소하였다.

Table 2. BET surface area properties of synthesized mesoporous and functionalized mesoporous adsorbents

Mesoporous adsorbents	BET Surface Area (m ² /g)
MS-1	1,169
MS-2	1,023
MS-3	1,228
Mercapto-functionalized mesoporous	873
Amino-functionalized mesoporous	932
10% Fe(III)-impregnated mesoporous	446
5% La(III)-impregnated mesoporous	589

3.2. 양이온 중금속 용액에 대한 흡착 연구

본 연구에서는 표면 개질된 메조포러스 실리카흡착제를 이용하여 수은, 납, 카드뮴, 크롬이 존재하는 액상에서의 중금속 흡착 실험을 실시하였다. 이를 위하여 단일상의 중금속 용액 뿐 아니라 이성분계 용액에 관한 흡착실험을 통하여 특정 금속이온과 흡착제간의 선택성을 파악하고 흡착능력을 연구하였다.

메조포러스 실리카를 이용하여 중금속이온을 제거하기 위해서는 중금속이온과 선택적으로 반응할 수 있는 리간드가 필요하다. Mercapto 기능기는 여러 중금속이온(Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺)에 대하여 친화력이 우수한 것으로 알려져 있다^{6~7)}. 이들 기능기가 부착된 메조포러스 실리카는 금속이온에 대한 흡착능이 매우 크고, 특히 수은과 같은 특정 금속이온에 대한 높은 선택적 흡착을 한다. 그리고 Aminopropyl기능기를 실리카 표면에 부착할 경우 음이온형태의 중금속(CrO₄²⁻, AsO₄³⁻)이온에 우수한 흡착제의 작용기로 작용한다.

Fig. 5는 기능기를 부착한 메조포러스 실리카를 흡착제로 전 pH 영역에서 수은, 납, 카드뮴, 크롬의 각각의 이온농도 변화에 따른 흡착 실험한 결과이다. Hg(II)이온의 농도 10, 20, 40 ppm에 Mercapto 기능기로 표면 개질된 흡착제를 이용하여 흡착 실험한 결과 pH 4.5이하에서 10ppm과 20ppm의 수은(Hg)이 각각 90 ppm, 86ppm 이상 흡착제거 되었고, pH 5.0 이상의 영역에서는 95% 이상 수은이 제거되었다. 수은은 다른 중금속과 달리 pH 4이상에서

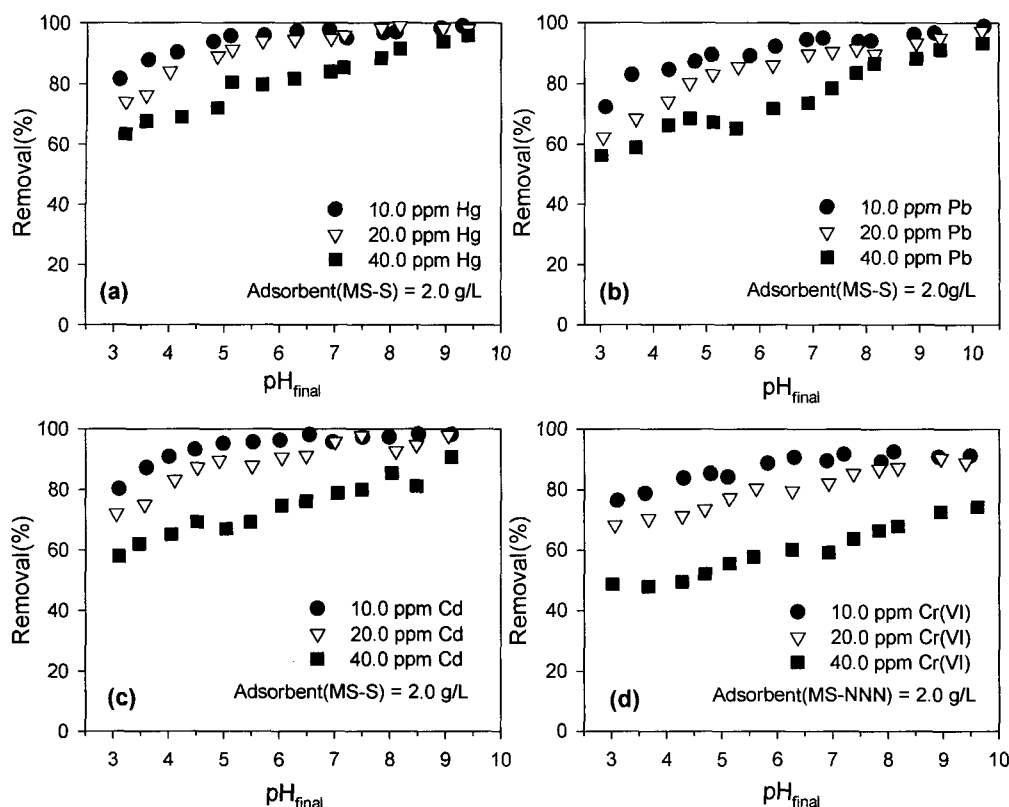


Fig. 5. The removal of heavy metal ions(a: Hg, b: Pb, c: Cd, d: Cr(IV)), by MS-S and MS-NNN as a function of pH (ionic strength : 0.01M NaCl).

Hg(OH)₂ 또는 HgO 형태로 침전되지만 약 5×10⁻⁴M (약 80 ppm 이하)의 저농도의 경우 수산화물 형태로 침전되지 않고 대부분 이온형태로 존재한다.

Mercapto 기능기로 표면 개질된 흡착제에 대하여 Pb(II)를 흡착 실험한 결과 pH 4.5~8영역에서 높은 흡착 제거율을 나타내었다. 이 pH 영역에서 10.0 ppm과 20.0 ppm Pb(II)는 약 85~95%이상 흡착 제거되었다. Pb의 농도를 40.0ppm으로 증가시켰을 경우 수은과 마찬가지로 약 70%로 흡착 제거율이 감소하였다. Pb는 pH 9.5 이상의 영역에서 수산화물 형태인 Pb(OH)₂로 침전된다. Pb는 약 10⁻⁴M(20 ppm 이하)의 저농도인 경우 수산화물로 침전되지 않고 이온형태로 존재한다.

Cd(II)에 대해서도 Mercapto 기능기로 표면 개질된 흡착제를 이용하여 흡착 실험한 결과 수은과 납의 경우 같이 우수한 흡착력을 나타내었다. pH 4.0~7.0영역에서 10.0 ppm과 20.0 ppm의 카드뮴(Cd) 농도는 각각 92%이상, 87%이상 흡착제거 되었다. Cd(II) 중금속은 pH 8.5 이상의 영역에서 Cd(OH)₂의 수산화 착물을 형성하여 침전된다. 그리고 pH 8.5이하의 영역에서는 10⁻²M (1,120 ppm)의 고농도

에도 이온상태 (Cd²⁺)로 존재한다. Hg, Pb와 Cd와 같은 중금속이온에 대한 흡착반응 메커니즘은 mercapto 리간드와 킬레이트 착물을 형성하여 흡착제거 된다.

Aminopropyl 기능기를 이용하여 메조포러스 실리카 표면 개질하여 Cr(VI)을 흡착 실험한 결과 Cr(VI)은 As(V)과 같이 중성 pH 수용액상에서 대부분 음이온 형태(CrO₄²⁻, AsO₄³⁻)로 존재하는 음이온 계열 중금속이다. 수용액상에서 Cr(III)는 CrOH₂, Cr(OH)²⁺, Cr(OH)⁴⁺, Cr(OH)₃ 형태로 존재하고, Cr(VI)은 pH 6 이하의 영역에서 Cr₂O₇²⁻와 HCrO₄⁻, pH 6이상에서는 CrO₄²⁻로 존재한다. Cr(VI)이온의 흡착반응 경로는 양이온의 amino site와 chromate (CrO₄²⁻)의 산소음이온(oxyanion)간의 높은 정전기적 인력에 의한 킬레이트 착물을 형성하게 된다. Cr(VI) 이온에 대한 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었고, 10.0ppm과 20.0ppm Cr(VI)에 대하여 pH 4.5에서 7.0 영역에서 각각 85~93%, 75~87% 흡착제거 되었다.

제조된 흡착제의 특정 중금속의 선택성을 파악하기 위하여 이성분계 (Hg/Pb, Hg/Cd)의 흡착실험을

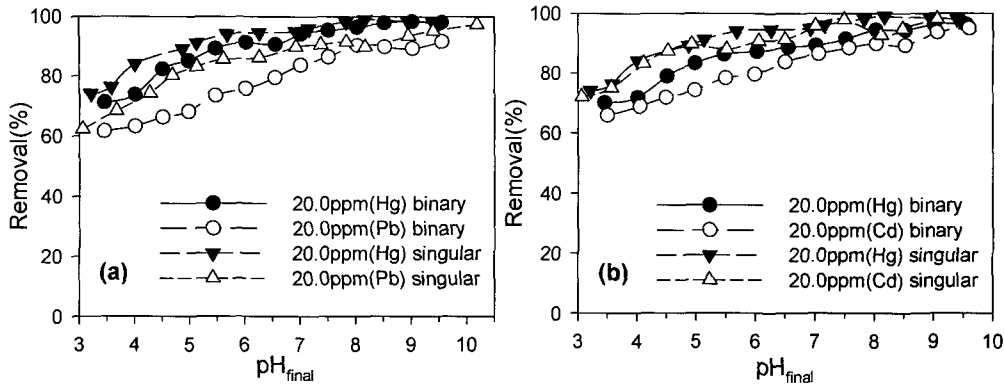


Fig. 6. Adsorption test for single and binary heavy metal solution(a: Hg, Pb, b: Hg, Cd) on MS-S (adsorbent : 2g/L, ionic strength : 0.01M NaCl).

실시하였다. 흡착실험 결과는 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 pH 6.2-6.5를 기준으로 볼 때 단일이온 (Hg와 Pb)일 경우 제거율이 각각 93%와 86%이상의 제거되었으나, 이성분계에서는 Hg와 Pb는 90%와 78%로 약 제거율이 감소하였다. Hg는 단일이온일 때와 비교해서 이성분계 흡착 실험에서 제거율이 약 3% 감소되었는데 반면, Pb는 약 8% 제거율이 감소되었다.

Hg, Pb와 Cd와 같은 중금속이온에 대한 흡착반응 메카니즘은 mercapto 리간드와 킬레이트 착물을 형성하여 흡착제거 된다. 그러나 mercapto 리간드에 의한 중금속의 선택적 흡착능력은 대부분 정전기적 인력에 의하여 킬레이트 착물을 형성하기 때문에 중금속의 열역학적 에너지에 따라 mercapto 리간드에 흡착되는 흡착력은 달라진다. 즉, Gibbs free energy(- $\Delta_{hyd}G^0$)와 enthalpy(- $\Delta_{hyd}G^0$)에 영향을 받는다. Gibbs free energy(- $\Delta_{hyd}G^0$)와 enthalpy(- $\Delta_{hyd}G^0$)값이 큰 중금속일 수록 중금속이온과 mercapto 리간드와의 상호 인력이 감소하기 때문에 중금속의 흡착력이 감소하게 된다. 예를 들어 각 중금속의 enthalpy(- $\Delta_{hyd}G^0$)는 Hg<Cd<Pb<Cu<Ni 순이다⁸⁻⁹). Hg와 Pb의 경쟁반응에서 mercapto 기능기와 친화력이 강한 수은이 경쟁적으로 흡착제의 기능기에 우선적으로 흡착되었기 때문에 Pb가 흡착할 수 있는 기능기의 활성 site가 감소하여 단일금속 흡착에서 보다 흡착능이 떨어진 것으로 고려된다.

Mercapto 기능기에 대한 친화력이 Hg과 유사한 Cd 이온과의 경쟁흡착 반응 실험한 결과 단일성분계 일 때 보다 이성분계 실험에서 Hg과 Cd 이온 제거율이 전반적으로 약 7-10% 감소하였다. Hg는 단일이온 흡착 제거율과 비교해서 Hg와 Pb의 경쟁반응에서 약 3% 감소되었으나, Cd 과의 반응에서는 약 7% 감소하였다. 이는 mercapto 기능기와 친화력

이 유사한 Cd 이온과의 경쟁반응에서 Hg 이온이 우선적으로 흡착하는 활성 site가 감소되었기 때문이다.

본 연구에서는 표면개질된 메조포러스 흡착제를 이용한 회분식 흡착 실험을 바탕으로 여러 종류의 중금속이 혼합된 산업체 도금폐수의 1차 처리수에 대한 실험 결과를 Table 3에 나타내었다. 흡착실험에 사용된 흡착제는 MS-S와 MS-NNN을 1 : 1로 혼합하였고, 흡착제의 주입량은 3.0g/L, pH는 6.5, 흡착반응시간은 3시간에서 흡착 실험을 하였다. 도금폐수에 함유된 8종류의 중금속이온은 중금속 이온종에 따라 제거율 차이가 있지만 85.3-96.5% 제거되었다.

3.3. 음이온 중금속 및 무기물 용액에 대한 흡착 연구

MS-Fe(III)와 MS-La(III)로 표면개질된 흡착제에 대하여 음이온 중금속인 비소 (As)와 음이온 무기물인 불소 (F)의 흡착제거 실험한 결과를 Fig. 7~8

Table 3. Heavy metal adsorption test result for raw wastewater(S plating industry) by mesoporous adsorbent

Component	Initial Concentration (ppm)	Residual Concentration (ppm)	Removal Rate (%)
Cr	27.23	4.49	83.5
Al	2.16	0.075	96.5
Zn	32.82	4.17	87.3
Ci	24.12	1.83	92.4
Ni	3.45	0.44	87.1
Pb	3.56	0.13	96.2
Cd	5.35	0.41	92.3
Fe	48.63	8.17	83.2

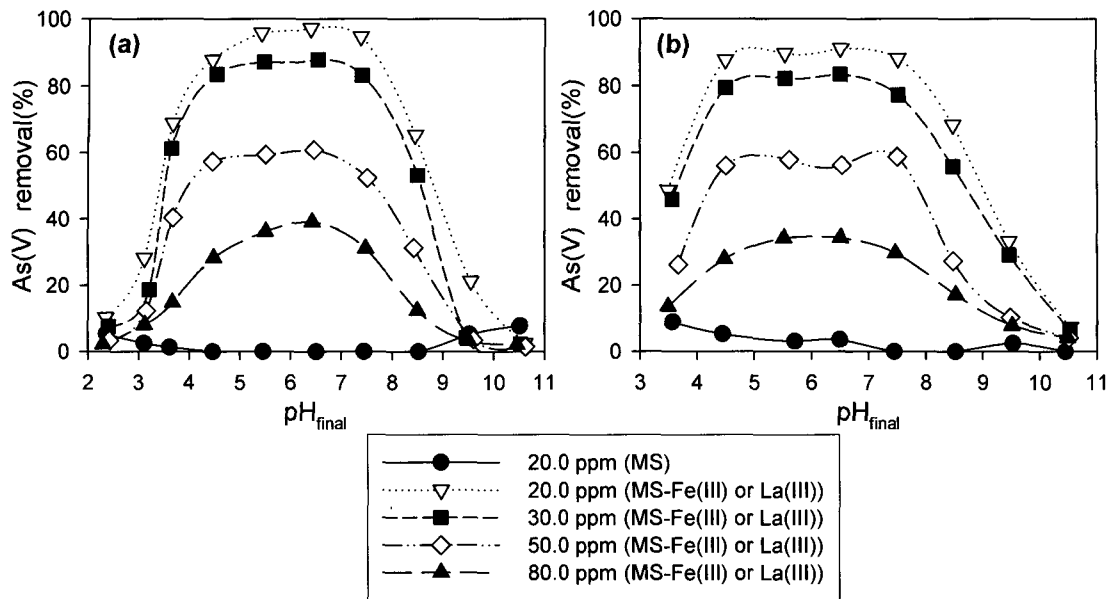


Fig. 7. The removal of As(V) ion by (a) 10% Fe(III)-, (b) 5% La(III)-impregnated mesoporous silica as a function of pH and concentration (adsorbent : 2g/L, Ionic strength : 0.01 M NaCl).

에 나타내었다. Fig. 7는 Fe(III)으로 표면개질된 흡착제에 대하여 As 5가 이온 (AsO_4^{3-})의 제거율을 나타내었다. 표면처리하지 않은 메조포러스 흡착제의 경우 As(V)이온이 거의 제거효과가 거의 없었다. 이는 메조포러스 흡착제의 주성분이 SiO_2 이며, 수용액상에서 SiO_2 는 강한 (-) 하전을 띠기 때문이다. Fe(III)로 표면 처리된 흡착제를 이용하여 20 ppm As(V)를 흡착 실험한 결과 pH 4.5~7.5영역에서 약 90 % 흡착제거 되었으며, As(V)의 농도를 30 ppm으로 증가시켜 흡착 실험한 결과 약 83 % 흡착제거 되었다. 그리고 50 ppm과 80 ppm으로 As(V)를 더욱 증가시켰을 경우 각 60 %와 30 %로 제거율이 감소되었다. Fig. 7은 La(III)로 표면 개질된 메조포러스 흡착제에 대하여 Fig. 6과 같은 방법으로 전 pH 영역에서 농도를 변화시키면서 As(V)이온의 제거율을 실험한 결과이다. 흡착 제거율은 pH 4.5~7.5 영역에서 가장 높게 나타났으며, 20 ppm As(V)를 흡착 실험한 결과 95 % 이상 제거되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 와 La(III)과 Fe(III)로 표면 개질된 메조포러스 흡착제로 불소 (F)이온에 대하여 전 pH 영역에서 흡착실험 결과이다. La(III)으로 표면 개질된 흡착제의 경우 pH 2.5~7.0 영역에서 대부분 흡착되었으며, 이 pH 영역에서 19 ppm F에 대해서는 95 % 이상 흡착제거 되었으며, 불소의 농도를 38 ppm으로 증가시켰을 때 약 90 % 이상 흡착 제거되었

다. Fe(III)로 표면 개질된 흡착에 대해서 Fig. 7과 같은 방법으로 흡착 실험한 결과 La(III) 산화물 보다는 흡착제거율이 다소 낮지만 pH 2.5~7.0 영역에서 불소 이온이 흡착되었다.

4. 결 론

본 연구는 균일한 다공성 물질인 나노-메조포러스 흡착제를 합성 제조하여 복합적으로 함유된 폐수중의 중금속류를 효과적으로 처리할 수 있는 우수한 흡착력을 가진 나노-메조포러스 흡착제를 개발하고, 수용액상에서의 여러 유독성 물질의 물리/화학적 흡착 특성을 규명하고, 유독성 양이온 중금속(Hg(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III))과 음이온 중금속(Cr(VI), As(V)), 음이온 무기물(F^-)에 대한 흡착 분리능을 평가하였다.

4.1. 다양한 형태의 나노-메조포러 흡착제 제조 및 표면 개질

hexadecyltrimethylammonium bromide 계면활성제와 Ludox-40을 이용하여 mesoporous silica 합성한 결과 1,023~1,169 m^2/g 의 높은 비표면적을 가진 흡착제를 제조하였고, 흡착제의 특성 분석은 XRD, SEM, TEM으로 확인 하였다.

양이온 중금속의 선택적 흡착을 위하여 Mercapto-, Amino-기능기를 mesoporous silica를 표면개질 시켰고, 음이온 중금속 및 음이온 무기물을 선택적으

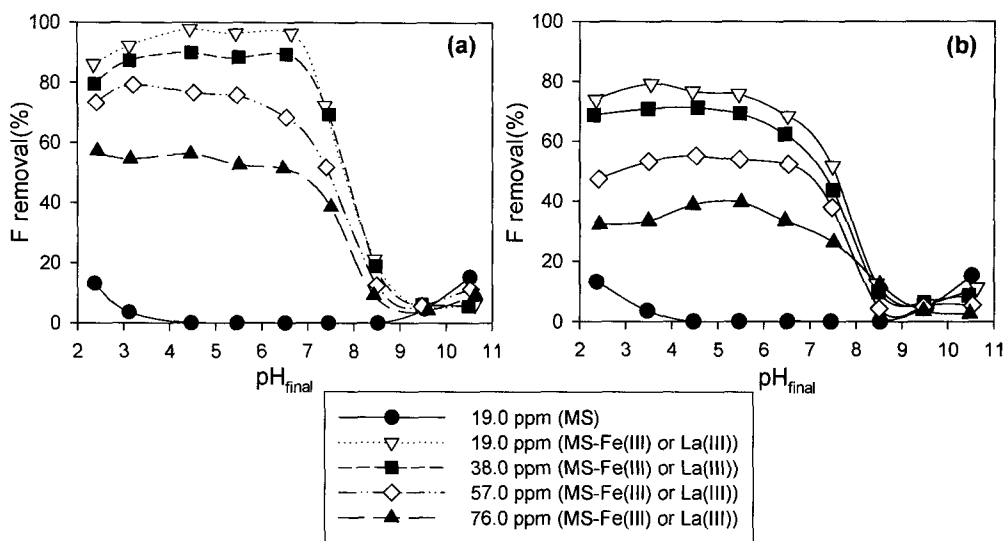


Fig. 8. The removal of F ion by (a) 5% La(III)-, (b) 10% Fe(III)-impregnated mesoporous silica as a function of pH and concentration. (adsorbent : 2g/L, Ionic strength : 0.01 M NaCl).

로 흡착시키기 위하여 Fe(III) 또는 La(III) 산화물이 담지된 메조포러스 실리카 합성 제조하였다.

4.2. 메조포러스 흡착제를 이용한 양이온 중금속 및 음이온 중금속 흡착능력 평가

표면 개질된 메조포러스 흡착제를 이용하여 유독성 양이온 중금속(Hg(II), Pb(II), Cd(II), Cr(III))과 음이온 중금속(Cr(VI), As(V)), 음이온 무기물(F⁻)에 대하여 흡착능력을 실험한 결과 Mercapto 기능기로 표면 개질된 흡착제에는 Hg(II), Pb(II), Cd(II)에 대하여 90% 이상의 우수한 흡착력을 가졌고, Amino 기능기로 표면 개질된 흡착제에는 Cr(VI)에 대하여 우수한 흡착력을 가졌다.

메조포러스 흡착제에 Fe(III) 또는 La(III)를 담지시켜 As(V)와 F에 대하여 흡착 실험한 결과 95% 이상 흡착제거 되었다.

그리고 8가지 중금속 성분이 함유된 현장 실패수(1차 처리수)에 대하여 표면 개질된 메조포러스 흡착제로 흡착 실험한 결과 85-96% 이상의 흡착제거 되었다.

참고 문헌

- 1) Back J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., 1992, A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834-10843.
- 2) Walcarius A., Delacote C., 2005, Mercury(II) binding to thiol-functionalized mesoporous silicas: critical effect of pH and sorbent properties on capacity and selectivity, *Analytica Chimica Acta*, 547(1), 3-13.
- 3) Algarra M., Jimenez M. V., Castellon E. R., Lopez A. J., Jimenez J. J., 2005, Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41, *Chemosphere*, 59(6), 779-786.
- 4) Kang M. S., Lee M. H., 2005, Synthesis and characterization of Al-, Bi-, and Fe-incorporated mesoporous titanosilicate (MPTS) materials and their hydrophilic properties, *Appl. Catal. A*, 284, 215-222.
- 5) Liu A. M., Hidajat S., Zhao D. Y., 2000, A new class of hybrid mesoporous materials with functionalized organic monolayers for selective adsorption of heavy metal ions, *Chem. Commun.*, 230, 1145.
- 6) Huo Q., Margolese D. I., Ciesla U., Feng P., Gier T. E., Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schuth F., Stucky G. D., 1994, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, *Nature*, 368, 317.
- 7) Feng X., Feyxell G. E., Wang L. Q., Kim A. Y., Liu J. and Kemner K. M., 1997, Functionalized

- monolayers on ordered mesoporous supports, *Science*, 276, 923.
- 8) Mercier L., Pinnavaia T. J., 1998, Heavy metal ion adsorbents formed by the grafting of a thiol functionality to mesoporous silica molecular sieves: Factors affecting Hg(II) uptake, *Environ. Sci. Technol.*, 32, 2749-2754.
- 9) Yang P., Zhao D., Maroglese D. I., Chmelka B. F., Stucky M. S., 1998, Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semi-crystalline frameworks, *Nature*, 396, 152.