

아민기로 관능화된 Poly(glycidyl methacrylate) 다공성 입자를 활용한 수용액 중 불화수소의 제거

이상구 · 하종욱* · 박인준 · 이수복 · 손은호

한국화학연구원 그린화학소재연구본부 계면재료화학공정연구센터
(2016년 1월 6일 접수, 2016년 2월 23일 수정, 2016년 3월 4일 채택)

HF Removal from Aqueous Solution Using Amine-Functionalized Poly(glycidyl methacrylate) Macroporous Microspheres

Sang Goo Lee, Jong-Wook Ha^{*}, In Jun Park, Soo-Bok Lee, and Eun-Ho Sohn

Center for Interface Materials and Chemical Engineering, Advanced Materials Division,
Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Korea
(Received January 6, 2016; Revised February 23, 2016; Accepted March 4, 2016)

초록: 아민 화합물로 관능화된 고분자 입자를 합성하고 이를 수용액에 포함되어 있는 불화수소의 제거에 활용하였다. 다공성의 고분자 입자는 glycidyl methacrylate와 trimethylolpropane trimethacrylate 단량체를 톨루엔과 함께 현탁중합하여 제조하였으며 ethylamine을 이용하여 관능화하였다. 불화수소 제거 효율, 흡착평형, 흡착속도 등에 관한 실험을 수행하였으며, 제조된 고분자 입자는 $Q_e=55$ mg/g 이상의 불화수소 흡착 용량을 보였다. 제조된 고분자 입자를 사용하면 acid retardation 효과에 의해 알칼리 금속불화물과 불화수소의 혼합물 수용액으로부터 불화수소를 선택적으로 제거할 수 있어 알칼리 금속불화물의 정제 공정에 적용할 수 있음을 확인하였다.

Abstract: In this study, the amine-functionalized macroporous polymer microspheres are applied to the removal of HF from aqueous solution. Macroporous polymer microspheres were prepared by suspension polymerizations of glycidyl methacrylate and trimethylolpropane trimethacrylate. Toluene was used as a diluent in order to make microspheres porous. These microspheres were functionalized using ethylamine. HF removal efficiency, adsorption equilibrium, and adsorption kinetics were considered experimentally. The resulting polymeric microspheres showed a high capacity for HF removal, more than $Q_e=55$ mg/g. Finally, the amine-functionalized microspheres were utilized in the purification of metal fluoride via acid retardation.

Keywords: HF removal, poly(glycidyl methacrylate), macroporous, amine-functionalized, acid retardation.

서 론

다공성 고분자는 10 내지 10000 Å 범위의 기공을 가지는 재료로서 이온교환수지, 흡착제, 촉매 지지체, 크로마토그래피 분리를 위한 고정상 등으로 널리 사용되고 있다.¹ 특히 마이크로 크기의 구형 다공성 고분자 입자는 분리가 용이하고 충전 컬럼 형태의 공정에서 압력 손실이 적은 장점이 있어 매우 유용하다. 다공성 고분자 입자 제조는 현탁중합에 있어 단량체와 함께 희석제(diluent)로 불리는 유기용매를 추가함으로써 가능하다. 단량체의 중합반응이 진행됨에 따라 균일상을 이루고 있던 단량체와 유기용매가 상분리되어 기공이

생기는 원리로서 가교가 가능한 단량체를 함께 중합하여 유기용매에서의 고분자 용해도를 감소시키는 것이 중요하다.

다양한 고분자들이 구형 다공성 입자를 제조하기 위해 사용되고 있는데 특히 분자 구조 내에 에폭시기를 포함하고 있는 glycidyl methacrylate(GMA)의 공중합체에 대한 관심이 증가하고 있다. GMA를 기반으로 하는 마이크로 크기의 다공성 고분자 입자는 중합에 사용되는 분산안정제, 기공 형성을 위해 사용되는 비활성의 유기용매인 희석제, 그리고 가교제 등의 종류와 사용량 등과 함께 반응 조건을 조절함으로써 입자의 크기뿐만 아니라 기공의 분포, 크기, 그리고 구조 등을 조절할 수 있다.²⁻⁶ 또한 무엇보다도 다양한 구조의 화학물 질과 반응이 가능한 에폭시기를 포함하고 있어 추가적인 기능성을 부여할 수 있다는 장점 때문에 많은 관심을 받고 있으며, 유기 흡착제의 일종인 킬레이트 수지가 구형의 다공성

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jongwook@kriect.re.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

고분자 입자에 관능기가 화학적으로 결합된 대표적인 예이다. 이러한 고분자 기반 흡착제들은 취급이 매우 용이하고 원하는 형태와 크기의 흡착제를 합성하는 것이 비교적 간단할 뿐만 아니라 내화학적이나 기계적 물성이 무기계 흡착제에 비해 우수한 것으로 알려져 있다.

다양한 화합물 중에서도 GMA가 포함된 다공성 고분자의 관능화에 주로 사용되는 것은 암모니아, ethylene diamine, diethyl amine, diethylene triamine 등의 아민화합물과 아민기를 포함하고 있는 고분자들이다.⁷⁻¹⁰ 아민화된 다공성 고분자 입자는 선택도가 높고 흡착 용량이 커서 중금속이나 귀금속 이온들, 또는 염료가 포함된 수처리 공정에 있어 흡착제로서 사용되고 있다.¹¹⁻¹⁶

본 연구에서는 가교제로서 trimethylolpropane trimethacrylate(TMPTMA)를 사용하는 현탁중합에 의해 다공성의 poly(GMA-co-TMPTMA) 입자를 합성하고 GMA의 에폭시기에 아민화합물을 반응시켜 관능화한 후 수용액에 포함된 불소 이온의 흡착에 대한 연구를 수행하였다. 일정 농도 이상의 불소 이온이 포함된 음용수의 유해성으로 인해 흡착제를 사용하여 수중의 불소 이온을 제거하고자 하는 연구는 많이 보고되어 있다.¹⁷⁻¹⁹ 대부분의 연구는 지하수와 같이 천연 상태에 존재하는 불소 이온을 포함하고 있는 수용액을 대상으로 하기 때문에 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 불화염 형태로 존재하는 불소 이온을 제거하는 것을 목적으로 하고 있다. 그러나 산업적으로 발생하는 각종 폐수에는 불화수소 형태로 존재하는 불소 이온을 제거해야 하는 경우가 많이 있다. 대표적인 예로서 불화나트륨(sodium fluoride, NaF), 불화칼륨(potassium fluoride, KF), 불화세슘(cesium fluoride, CsF)과 같은 금속불화물을 제조하는 공정에서는 과량의 불화수소가 사용되어 최종 생성물에 NaHF₂, KHF₂, CsHF₂와 같은 bifluoride를 포함하고 있으며 제품의 순도를 향상시키기 위해 불화수소를 제거하는 것이 필요하다. 본 연구의 목적은 이러한 금속불화물의 수용액으로부터 불화수소를 선택적으로 제거하기 위한 공정에 있어 아민화된 다공성 고분자 입자의 활용 가능성을 검토하는 것이다.

실 험

다공성 Poly(GMA-co-TMPTMA) 입자의 합성. 불소 이온의 흡착이 가능한 고분자 흡착제를 제조하기 위해 다공성 고분자 수지를 현탁중합 방법을 사용하여 합성하였다. 먼저 순환조가 연결된 1 L 자켓형 유리 반응기에 증류수와 분산안정제인 polyvinylpyrrolidone(PVP, $M_w=55000$, Sigma-Aldrich Korea)를 투입하고 단량체인 GMA(Acros, 97%)와 TMPTMA(technical grade, Sigma-Aldrich Korea), 톨루엔(삼진화학, HPLC grade)과 개시제인 2,2'-azobis(isobutyronitrile)(AIBN, Junsei Chem.)을 혼합한 유기상을 투입한 후 기계식 교반기

Table 1. Synthesis of Poly(GMA-co-TMPTMA) Microspheres by Suspension Polymerization

		(g)	G50	G70	G85
Aqueous	Water		500	500	500
	PVP		7.5	7.5	7.5
Organic	GMA		50	70	85
	TMPTMA		50	30	15
	Toluene		150	150	150
	AIBN		1.0	1.0	1.0

를 사용하여 교반하였다. 6날 터빈 임펠러를 사용하여 450 rpm의 속도로 교반하였으며 단량체 투입 후 반응기의 온도를 외부 순환조를 사용하여 75 °C까지 승온하여 반응을 개시하였다. 반응 개시 4시간 후 중합된 입자들을 여과한 후 수차례 물로 세척하여 분산안정제를 제거하였다. 세척된 고분자 수지는 다시 메탄올(삼진화학, EP grade)에 분산하여 1시간 교반 후 6시간 동안 정치하였다. 이를 다시 여과하여 수지 내에 포함된 톨루엔을 제거하고 수차례 메탄올로 세척한 후 진공 건조하였다. 다공성 고분자 수지의 합성예를 Table 1에 정리하였다.

다공성 Poly(GMA-co-TMPTMA) 입자의 아민화. 다공성 수지의 관능화를 위하여 ethylamine(EA, 70 wt% 수용액, Sigma-Aldrich Korea)을 사용하였다. 다공성 수지의 관능화를 위해 수지에 포함된 이론적 에폭시기의 당량에 대해 3배의 EA를 사용하였다. 예를 들어 관능화 반응에 대해 소개하면 다음과 같다. 50 g의 G50 다공성 수지를 200 g의 증류수에 분산하였다. 여기에 68 g의 EA 수용액을 첨가하고 교반과 함께 90 °C 온도에서 6시간 동안 반응하였다. 반응 종료 후 여과에 의해 아민 화합물로 관능화된 다공성 수지를 분리하고 메탄올을 사용하여 수차례 세척한 후 진공 건조하였다.

다공성 Poly(GMA-co-TMPTMA) 입자의 분석. 합성된 고분자 흡착제의 표면 형태와 크기 등은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Mira 3 LMU, Tescan)을 사용하여 관찰하였다. 또한 BET 분석기(Tristar 3000, Micrometrics)를 사용하여 질소 흡착/탈착 등온선을 구한 후 이로부터 다공성 수지에 대한 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 비표면적과 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 기공 크기 및 크기 분포에 대한 결과를 얻었다. 다공성 수지의 에폭시기와 아민화합물과의 반응은 fourier transform infrared spectroscopy(FTIR-4100, Jasco)를 사용하여 확인하였으며, 반응에 의해 도입된 2급 아민의 함량은 원소분석(Flash EA-2000 organic elemental analyzer, Thermo Scientific)을 통하여 측정하였다.

다공성 Poly(GMA-co-TMPTMA) 입자를 이용한 불소 이온 제거. 합성된 흡착제의 불소 제거 효율을 불화수소(hydrogen fluoride, HF, 49 wt% 수용액, Merck)의 수용액을

대상으로 검토하였다. 2 mL의 HF 수용액을 증류수와 혼합하여 용액의 부피가 1000 mL가 되도록 희석하여 불소 이온의 농도가 1000 mg/L인 stock 용액을 제조하였으며, 이를 필요한 농도로 희석하여 불소 이온의 흡착 실험을 진행하였다. 흡착 공정의 개발을 위해 필요한 정보를 얻기 위해 흡착제의 사용량, 흡착 평형, 흡착의 속도론적인 측면을 검토하였다. 모든 실험은 온도 조절이 가능한 자석 교반기를 사용하여 수행하였으며 교반속도는 150 rpm 내외로 동일하게 유지하였다.

흡착제 사용량 효과: 초기 불소 이온의 농도가 100 mg/L인 불화수소 수용액 50 mL에 0.01~0.5 g 내외의 흡착제를 투입하고 상온에서 교반하였다. 3시간 동안 교반한 후 일정량의 시료를 취하여 0.45 μm 실린지 필터를 사용하여 흡착제를 제거한 후 시료와 TISAB(total ion strength adjustment buffer, TISAB II, Thermo Scientific) 용액을 같은 양 혼합하고 ion selective electrode(Star A215, Thermo Scientific)를 사용하여 불소 이온의 농도를 측정하였다. 흡착에 의한 불소 이온의 제거 효율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$HF \text{ Removal}(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서, C_0 와 C_e 는 초기 불소 이온의 농도와 흡착 후 용액 중에 포함된 불소 이온의 농도를 의미한다. 또한 흡착제의 불소 이온 제거 용량(defluoridation capacity) Q_e 는 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

여기서, $V(\text{L})$ 는 실험에 사용된 불소 이온 포함 용액의 부피이며, $m(\text{g})$ 은 실험에 사용된 흡착제의 질량을 나타낸다. 따라서 Q_e 는 흡착제 g 당 제거할 수 있는 불소 이온의 질량으로 표시된다.

흡착 평형(Adsorption Equilibrium): 초기 불소 이온의 농도가 20~500 mg/L인 불화수소 수용액 50 mL에 0.25 g 내외의 흡착제를 투입하고 상온에서 교반하였다. 3시간 동안 교반한 후 일정량의 시료를 취하여 0.45 μm 실린지 필터를 사용하여 흡착제를 제거한 후 불소 이온의 농도를 측정하였다. 흡착 평형 상태에서의 불소 이온 농도 C_e 와 불소 이온 제거 용량 Q_e 간의 수학적 모델을 적용하여 흡착 평형 실험 데이터를 해석하였다.

흡착 속도론(Adsorption Kinetics): 초기 불소 이온의 농도가 100 mg/L인 불화수소 수용액 250 mL에 1.25 g의 흡착제를 투입하고 상온에서 교반하였다. 일정 시간 간격으로 일정량의 시료를 취하여 불소 이온의 농도를 측정하였다. 흡착 시간과 불소 이온 제거 용량 Q_t 간의 수학적 모델을 통하여 흡착 속도론에 관한 실험 데이터를 해석하였다.

불화수소/알칼리 금속불화물 혼합 수용액으로부터 불소 이온의 제거: 불소 이온의 농도가 1000 mg/L인 stock 용액 100 mL와 금속불화물의 수용액을 혼합하여 최종적으로 1000 mL의 수용액을 제조하였다. 이들 수용액들은 불화수소의 농도가 100 mg/L로 일정한 가운데 NaF(10 g/L), KF(1, 10, 50 g/L) 및 CsF(10 g/L)를 각각 포함하고 있었다. 불화수소와 금속불화물 혼합 수용액 50 mL에 0.04~0.40 g 내외의 아민화된 G85 흡착제를 투입하고 상온에서 교반하였다. 1시간 동안 교반한 후 일정량의 시료를 취하여 0.45 μm 실린지 필터를 사용하여 흡착제를 제거한 후 5 mL의 시료를 5 mM NaOH 수용액을 사용하여 적정하여 시료에 포함된 불화수소의 양을 측정하였으며 이로부터 흡착에 의한 불소 이온의 제거 효율을 측정하였다.

결과 및 토론

고분자 다공성 수지 흡착제의 특성. 본 연구에서 합성된 세 종류의 다공성 수지는 동일한 수용상을 사용하면서 유기상 중 GMA와 TMPTMA의 양을 달리한 예이다. TMPTMA는 한 분자 내에 세 개의 중합 가능한 이중결합을 가지고 있는 단량체로 고분자 사슬의 가교를 유도한다. 단량체가 중합됨에 따라 유기상에 포함된 톨루엔에서 용해도가 저하되어 유기상으로부터 침전이 형성되는 것이 고분자 수지가 다공성을 가지게 되는 원인이다.²⁰ Figure 1의 전자 현미경 사진은

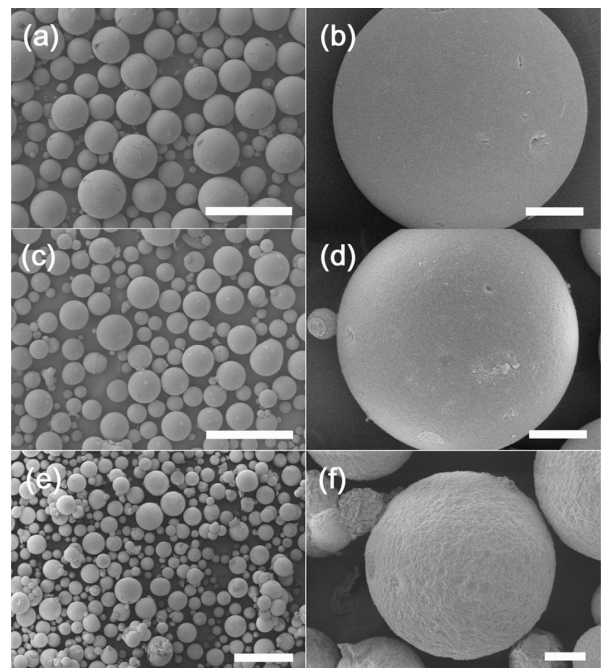


Figure 1. SEM images of amine-functionalized poly(GMA-co-TMPTMA) microspheres. G50 (a,b); G70 (c,d); G85 (e,f). Scale: 500 μm (a, c, e); 50 μm (b, d, f).

로부터 보듯이, GMA와 TMPTMA 비율 이외에 모든 중합 조건이 같은 경우, GMA의 함량이 증가할수록 고분자 입자의 크기는 감소하였다. 다공성 입자의 중합에 사용된 현탁중합의 경우, 매우 높은 단량체 전환율과 중합 후 입자의 회수율이 매우 높아 대부분 이론적인 값의 99% 이상을 보인 것이 특징이다. 한편, EA로 표면이 관능화된 입자의 표면 형태나 입자 크기 등은 반응 전후를 비교하여 크게 변화가 없었다.

Figure 2에 나타낸 것을 EA로 관능화된 고분자 입자에 대해 질소를 흡착 및 탈착하여 얻어진 흡착 등온선을 나타내고 있다. 흡착과 탈착 사이의 hysteresis는 입자가 다공성임을 의미하고 있으며, 이로부터 계산된 입자의 특성을 Table 2에 나타내었다. 합성된 다공성 수지의 비표면적은 단량체 중 포함되어 있는 가교 가능 단량체 TMPTMA의 함량에 비례하여

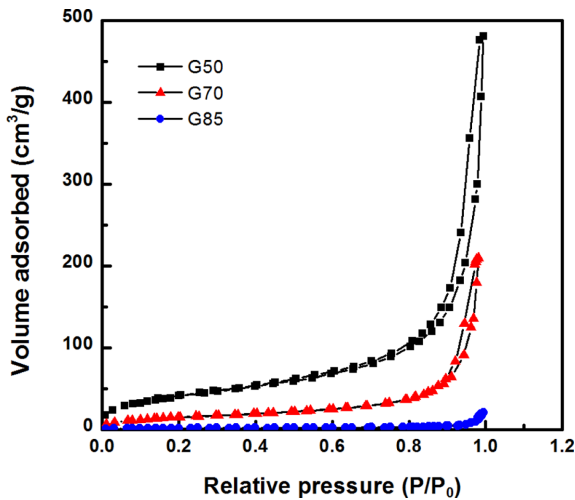


Figure 2. Nitrogen adsorption-desorption isotherms of amine-functionalized poly(GMA-co-TMPTMA) microspheres.

Table 2. Summary of SEM, BET and EA Results for Amine-functionalized Microspheres

Analysis		G50	G70	G85
SEM	D_n (μm)	240	110	73
	CV (%)	41	35	31
BET	Specific surface area (m^2/g)	151	57	6
	Total pore volume (cm^3/g)	0.75	0.33	0.03
	Average pore size (nm)	18.2	21.9	37.6
EA	C (%)	59.9	58.9	58.2
	H (%)	8.3	8.0	8.7
	N (%)	3.1	4.4	4.8

D_n : Number-averaged diameter, $D_n = \sum n_i D_i / \sum n_i$, where n_i is the number of particles with diameter D_i . CV: The coefficient of variation defined as the ratio of the standard deviation to the average diameter.

증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 total pore volume 역시 TMPTMA의 함량에 비례하여 증가한다. 반면에, 평균 기공의 크기는 20-30 nm 내외로 단량체 중 GMA의 함량이 증가할수록 평균 기공의 크기도 증가한다. EA 반응 전후를 비교하면 입자의 다공성 특성에는 큰 영향이 없었으며 전반적으로 입자의 비표면적은 증가하는 반면에, 평균기공 크기는 약간 감소하였다.

한편, 다공성 입자에 포함된 GMA와 EA의 반응은 FTIR을 사용하여 확인할 수 있다(Figure 3). 반응 전 907 cm^{-1} 와 850 cm^{-1} 에서 나타나는 특성 피크는 C-O 결합과 C-O-C 결합의 신축진동에 의해 나타나는 것으로 에폭시기의 존재를 확인할 수 있다. 반면에, 반응 후 3500 내지 3200 cm^{-1} 영역에서 넓게 나타나는 피크는 2급 아민의 N-H 신축진동에 의해 나타나는 피크로 에폭시와 아민 화합물간의 결합이 이루어졌음을 알 수 있다. 또한 반응 전 관찰되던 에폭시 기인 피크들이 반응 후에는 사라진 것 역시 반응이 진행되었음을 의미한다.

Table 2에 수록한 원소분석 결과는 다공성 수지에 포함된 질소의 함량을 측정된 결과인데, 이로부터 수지에 결합된 EA의 당량을 계산할 수 있다. 수지에 포함된 GMA의 양에 비례하여 질소의 함량도 증가하고 있다. 본 연구에서 사용된 다공성 수지의 관능화 반응은 수지의 비표면적과는 큰 관계가 없는 것으로 밝혀졌는데 이는 최외각 표면에 있는 GMA 뿐만 아니라 수지의 내부에 존재하는 GMA도 상당 부분 EA와의 반응이 가능하기 때문으로 보인다. 이후의 실험 결과를 통하여 확인할 수 있듯이 불소 이온의 흡착 당량은 수지에 포함된 EA의 양과 비례한다.

고분자 다공성 수지를 이용한 불소 이온 흡착. EA로 관능화된 다공성 수지의 불소 이온 흡착 능력을 검토하기 위해 먼저 100 mg/L 농도의 불산 수용액을 사용하여 흡착제 사용

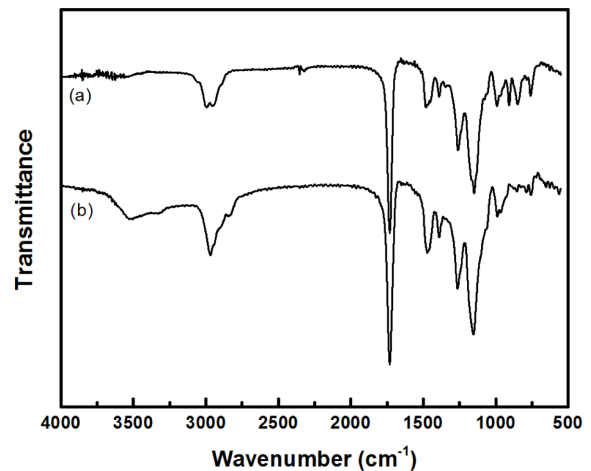


Figure 3. FTIR spectra of (a) before; (b) after amine-functionalization of G50.

량의 영향을 검토하였다. 흡착 실험은 상온에서 진행하였으며 폴리프로필렌 재질의 플라스틱 병에 50 mL의 불산 수용액에 고분자 흡착제를 분산한 후 교반과 함께 3시간 동안 흡착을 진행하였다. Figure 4(a)에서 볼 수 있듯이 다공성 흡착제의 종류와 관계없이 4 g/L 이상의 흡착제를 사용한 경우에는 85% 이상의 제거 효율을 보여 배출허용기준치를 만족하는 흡착성능이 가능함을 나타내고 있다. 그러나 흡착제의 사용량이 4 g/L 이하로 낮은 경우, 고분자 수지에 결합된 EA의

양에 따라 불소 이온의 흡착 당량에는 분명한 차이가 있음을 알 수 있다. 또한 Figure 4(c)에 보인 바와 같이 아민화된 고분자 입자에 불소 이온이 흡착되어 있음을 EDS 분석 결과로부터 확인하였다.

흡착 평형. 아민화 정도가 다른 고분자 수지 별로 어느 정도의 불소 이온을 흡착할 수 있는지를 확인하기 위해 동일한 질량의 흡착제를 사용하고 각각 불소 이온의 농도가 다른 동일량의 수용액을 사용한 흡착 평형 실험을 진행하여 얻은 결과를 Figure 5에 나타내었다. 실험적으로 얻어진 각 수지별 불소 이온의 최대 흡착량은 입자에 도입된 EA의 양과 비례하여 최대 55 mg/g의 불소 이온을 흡착하였다.

흡착 평형 곡선은 평형 상태에서 고체인 흡착제 표면과 액상 사이에 흡착성분의 분포에 대한 정량적인 정보를 제공함으로써 흡착의 메커니즘을 설명하는데 유용하게 사용된다. 이에 대한 다양한 수학적 모델이 있으나 불소 이온의 흡착에 대해서는 Table 3에 포함된 식 (3)과 (4)로 각각 표현되는 Langmuir 등온흡착곡선과 Freundlich 등온흡착곡선 모델이 흔히 사용된다.²¹⁻²³ 어떤 모델이 더 적합한가에 대한 판단은 실험적으로 얻어진 Q_e 와 C_e 를 선형화된 모델식에 적용한 후

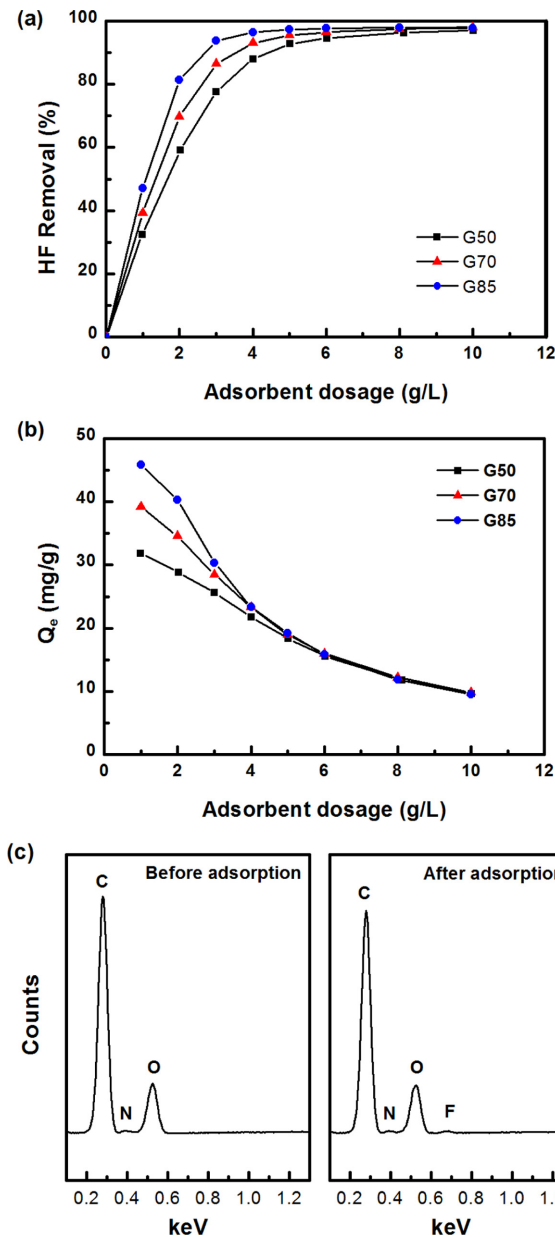


Figure 4. (a) Effect of microsphere adsorbent dosage on the HF removal efficiency; (b) defluoridation capacity, Q_e ; (c) EDS results for G50 before and after HF adsorption.

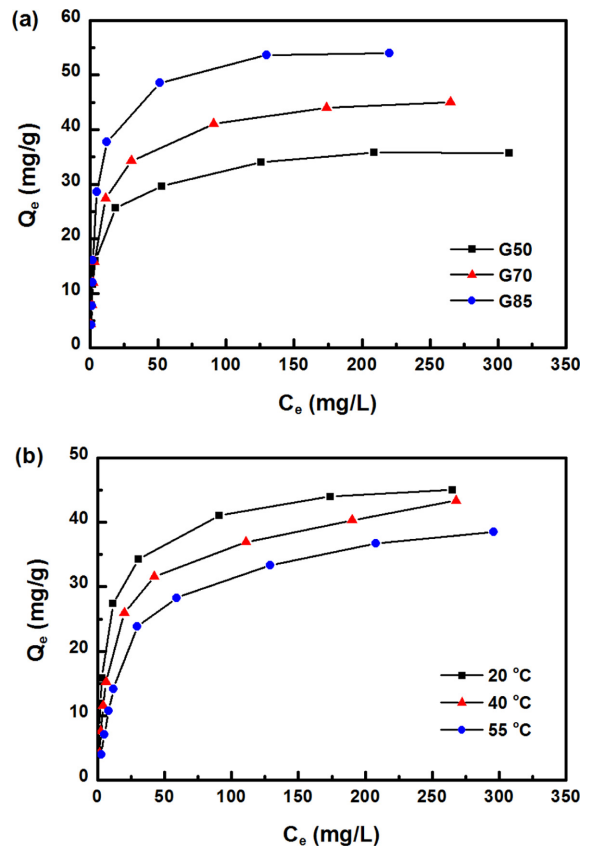


Figure 5. (a) Adsorption isotherms for amine-functionalized microspheres measured at 20 °C; (b) effect of temperature on the HF adsorption isotherm for G70.

Table 3. Isotherm Model Parameters Obtained by Fitting Equilibrium Data

Langmuir isotherm model				
Linearized expression	$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max} b C_e}$ (3)			
Temp. (°C)	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	
G50	20	36.4	0.1658	0.9993
G70	20	46.1	0.1313	0.9996
G70	40	44.4	0.0690	0.9976
G70	55	41.3	0.0406	0.9992
G85	20	56.2	0.1282	0.9983
Freundlich isotherm model				
Linearized expression	$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$ (4)			
Temp. (°C)	K_f (L/g)	n	R^2	
G50	20	8.076	3.331	0.9069
G70	20	7.967	2.782	0.8903
G70	40	5.679	2.483	0.9147
G70	55	3.695	2.199	0.9180
G85	20	8.572	2.460	0.7859

선형화 정도를 나타내는 상관계수를 평가함으로써 가능하다. Table 3에 나타낸 바와 같이 아민화된 고분자 수지의 불소 이온 흡착 과정은 Langmuir 등온흡착곡선을 적용하는 것이 보다 적합하였다. 식 (3)에 포함된 Q_{max} 와 b 는 Langmuir 상수들로서 각각 포화 단분자층 흡착량(mg/g)과 흡착계에 대한 결합에너지(binding energy) 또는 친화도(affinity parameter)와 관계되어 있다.

또한 Figure 5(b)에 나타난 것은 2급 아민으로 관능화된 다공성 고분자 수지의 불소 이온 흡착에 대한 온도의 영향을 나타낸 것으로 온도가 높을수록 불소 이온의 흡착량은 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 불소 이온의 흡착이 발열 반응이라는 것을 의미한다.

흡착속도. 각각의 수지에 대한 불소 이온의 흡착 속도를 검토한 결과를 Figure 6에 나타내었다. 실험에 사용된 모든 고분자 수지는 2단계의 불소 이온 흡착 거동을 보이는데 대부분의 불소 이온은 최초 5분 이내의 매우 짧은 시간 동안에 이루어지며 이후 상대적으로 느린 흡착 속도로 평형 상태에 이르게 된다. 또한 비록 평형 상태에서의 불소 이온 흡착 당량은 유사하지만 다공성 수지에 결합된 EA의 양이 증가할수록 흡착 평형에 도달하는 시간이 훨씬 짧다는 것을 알 수 있다. 이것은 수중에 존재하는 불소 이온의 농도에 대해 다공성 수지에 존재하는 흡착점의 수의 비율과 관련하여 설명할 수 있다. 불소 이온을 흡착할 수 있는 활성점이 훨씬 많은 경우 빠르게 흡착이 이루어짐을 알 수 있다.

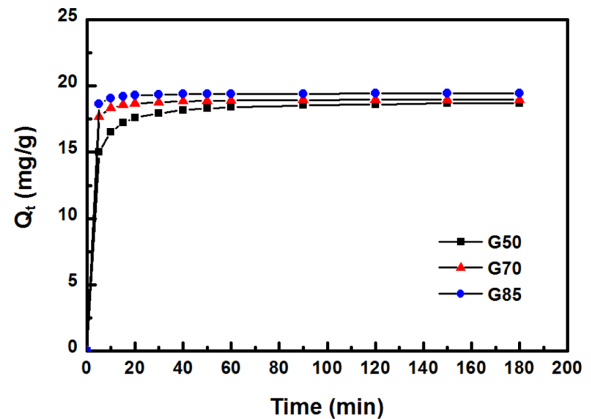


Figure 6. Adsorption kinetics for amine-functionalized microspheres measured at 20 °C.

Table 4. Fitting Results of Adsorption Kinetics

Pseudo-first-order model					
Linearized expression	$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t$ (5)				
Temp. (°C)	Q_e (exp) (mg/g)	Q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	
G50	20	18.71	2.33	0.029	0.9581
G70	20	18.95	0.72	0.039	0.9495
G85	20	19.43	0.31	0.026	0.8644
Pseudo-second-order model					
Linearized expression	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t$ (6)				
Temp. (°C)	Q_e (exp) (mg/g)	Q_e (mg/g)	K_2 (g/mg min)	R^2	
G50	20	18.71	18.83	0.0367	0.9999
G70	20	18.95	18.98	0.1552	0.9999
G85	20	19.43	19.46	0.2724	1.0000

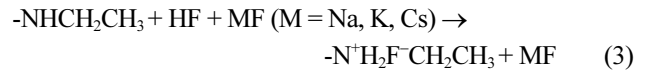
흡착 속도에 대한 이론적 고찰에는 Table 4에 나타난 pseudo-first-order 모델과 pseudo-second-order 모델이 일반적으로 사용된다.²⁴ 앞에 설명한 흡착평형에 대한 이론적 고찰과 마찬가지로 선형화된 이론에 실험 데이터를 적용하여 선형화 정도를 평가하여 적합한 모델을 선정할 수 있는데, pseudo-second-order 모델이 아민화된 고분자 입자의 불소 이온 흡착에 보다 적합하다는 것을 알 수 있다.

금속불화물과의 혼합액으로부터 불화수소의 선택적 제거. Figure 7(a)에는 G70 입자를 알칼리 금속불화물의 일종인 NaF 수용액에 포함된 불소 이온의 제거에 적용한 결과를 나타내고 있다. 초기 불소 이온 농도가 100 mg/L인 경우로서 그림에서 볼 수 있듯이 고분자 수지의 사용량에 관계없이 불소 이온의 제거 효율은 5% 미만으로 아민기로 관능화된 다공성

고분자는 알칼리 금속 불화염으로 존재하는 불소 이온을 제거하는 효과는 거의 미미하였다. 이것은 실험에 사용된 고분자 수지의 관능기가 2급 아민으로 protonation이 불소 이온 흡착의 주요 원인이라는 것을 의미한다. 또한 알칼리 금속 불화물과 혼합되어 있는 불화수소를 아민으로 관능화된 고분자 입자를 사용하여 선택적으로 제거할 수 있음을 예상할 수 있는 근거가 된다. 실제로 Figure 7(b)에 보인 바와 같이, 아민화된 고분자 수지는 알칼리 금속 불화물 중에 포함된 불화수소를 매우 효율적으로 제거할 수 있다. 이러한 현상은 알칼리 금속의 종류에 관계없이 일반적으로 나타난 결과이며 KF와 HF의 혼합물에 대한 실험 결과에서 보듯이 알칼리 금속 불화물의 농도가 높을 때 약간의 효율 저하가 관찰되기는 하지만, 충분한 양의 고분자 수지를 사용한 경우에는 HF 제거 효율의 차이가 거의 없었다. 이상의 결과로부터 유추할 수 있는 다른 하나의 중요한 결론은 흡착제의 재생이 용이하게 수행될 수 있다는 점이다. 불소 이온이 흡착된 흡착제는 NaOH와 같은 알칼리 수용액에 의해 재생이 가능하다. 예를 들어 $Q_e=19.43$ mg/g의 G85 흡착제를 흡착된 불소 이온과 동일한

당량의 NaOH를 포함한 수용액으로 처리한 경우 95% 이상의 재생 효율을 나타내는 것을 확인하였다.

알칼리 금속 불화물과 불화수소의 혼합 수용액으로부터 불화수소를 선택적으로 분리한 본 연구의 결과는 다음과 같다.



이러한 메커니즘은 이온교환수지를 사용하여 무기염으로부터 강산을 분리하는 방법으로 알려져 있는 acid retardation과 동일한 원리이다.²⁵ 예를 들어 NaCl과 HCl 혼합물, $Fe(NO_3)_3$ 와 HNO_3 혼합물로부터 HCl 또는 HNO_3 를 분리할 수 있는데 이온교환수지의 작용기에 대한 무기염과 강산의 친화도 차이를 이용하는 원리이다.

현재 수용액에 포함되어 있는 불소 이온을 제거하기 위해 연구되고 있는 다양한 흡착제들은 대부분 불소 이온과 흡착제의 표면에 존재하는 작용기와의 정전기적인 상호작용의 원리를 이용하고 있다.¹⁸ 금속 불화염의 형태로 존재하는 불소 이온에 대비해서 불화수소에 포함되어 있는 불소 원자 또는 불소 이온과 흡착제 표면과의 상호작용의 크기 차이가 크지 않다. 따라서 불소 이온에 대해 본 연구에서 고려된 아민화된 고분자 입자에 비해 높은 흡착 용량을 보일 수 있는 흡착제들이 많이 제안되고 있으나 선택적으로 불화수소만을 제거할 수 있는 흡착제의 예는 많지 않다.

결론

수용액에 포함되어 있는 불화수소를 제거하기 위한 목적으로 고분자 입자를 GMA와 TMPTMA의 현탁중합에 의해 제조하고 EA를 사용하여 관능화하였다. 불화수소의 제거 원리는 2급 아민의 protonation에 의한 것으로 판단되며 입자가 갖는 다공성의 특성보다는 아민기의 양에 비례하여 불화수소 흡착 용량이 증가하였다. 본 연구에서 사용된 고분자 입자에 의한 불화수소의 흡착은 Langmuir 모델과 pseudo-second-order 모델을 통해 흡착평형과 흡착속도를 설명할 수 있었으며 최대 $Q_e=55$ mg/L 내외의 불화수소 흡착 용량을 나타내었다. 특히 상대적으로 많은 양의 알칼리 금속 불화물이 함께 존재하는 상황에서도 불화수소의 선택적인 제거가 가능하였으며 이로부터 알칼리 금속 불화물의 고순도화가 가능함을 확인하였다.

감사의 글: This project is supported by the R&D Center for reduction of Non-CO₂ Greenhouse gases (2013001690007) funded by Korea Ministry of Environment as Global Top Environment R&D Program.

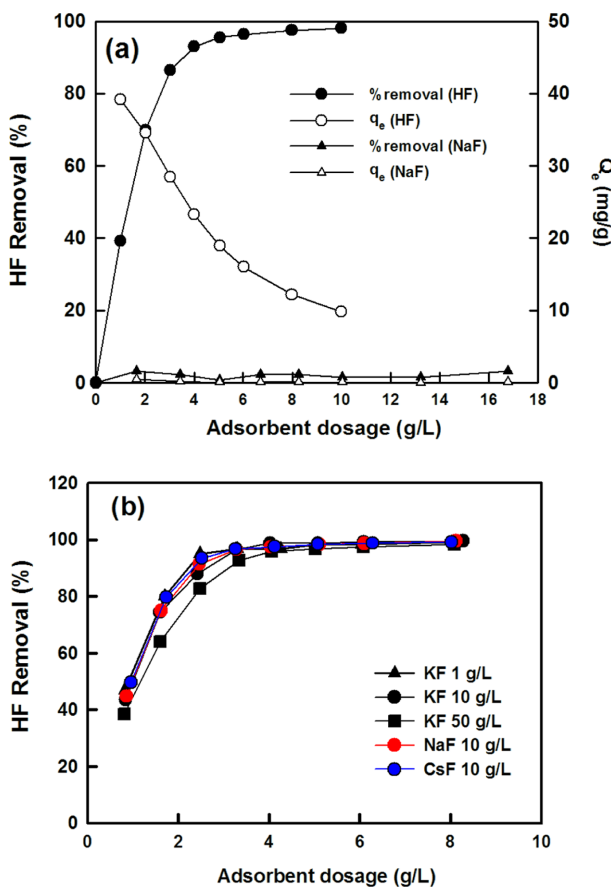


Figure 7. (a) Effect of G70 dosage on the removal of HF from NaF aqueous solution; (b) effect of G85 dosage on the removal of HF in the presence of alkali metal fluoride.

참고 문헌

1. O. Okay, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 711 (2000).
2. F. Svec, *Angew. Makromol. Chem.*, **144**, 39 (1986).
3. S. Jovanovic, A. Nastasovic, N. Jovanovic, K. Jeremic, and Z. Savic, *Angew. Makromol. Chem.*, **219**, 161 (1994).
4. S. Jovanovic, A. Nastasovic, N. Jovanovic, and K. Jeremic, *Mater. Sci. Forum*, **214**, 155 (1996).
5. F. Svec and J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **28**, 7580 (1995).
6. S. Dubinsky, J. I. Park, I. Gourevich, C. Chan, M. Deetz, and E. Kumacheva, *Macromolecules*, **42**, 1990 (2009).
7. A. Jehlickova, J. Kalal, and F. Svec, *Angew. Makromol. Chem.*, **81**, 87 (1979).
8. B. Paredes, E. Suarez, M. Rendueles, M. A. Villa-Garcia, and J. M. Diaz, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**, 1171 (2001).
9. A. Nastasovic, Z. Sandic, L. Surucic, D. Maksin, D. Jakovljevic, and A. Onjia, *J. Hazard. Mater.*, **171**, 153 (2009).
10. I. S. Stefanović, B. M. Ekmešćić, D. D. Maksin, A. B. Nastasović, Z. P. Miladinović, Z. M. Vuković, D. M. Micić, and M. V. Pergal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 6902 (2015).
11. A. Islam, N. Zaidi, H. Ahmad, and S. Kumar, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **22**, 7716 (2015).
12. J. Han, Z. Du, W. Zou, H. Li, and C. Zhang, *Chem. Eng. J.*, **262**, 571 (2015).
13. C. Liu, R. Bai, and L. Hong, *J. Colloid Interface Sci.*, **303**, 99 (2006).
14. N. Bicak, D. C. Sherrington, S. Sungur, and N. Tan, *React. Funct. Polym.*, **54**, 141 (2003).
15. P. Hainey and D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.*, **43**, 195 (2000).
16. B. Pan, B. Pan, W. Zhang, L. Lv, Q. Zhang, and S. Zheng, *Chem. Eng. J.*, **151**, 19 (2009).
17. S. Jagtap, M. K. Yenkie, N. Labhsetwar, and S. Rayalu, *Chem. Rev.*, **2012**, 2454 (2012).
18. P. Loganathan, S. Vigneswaran, J. Kandasamy, and R. Naidu, *J. Hazard. Mater.*, **248**, 1 (2013).
19. S. K. Nath and R. K. Dutta, *Desalin. Water Treat.*, **53**, 2072 (2015).
20. T. Qi, A. Sonoda, Y. Makita, H. Kanoh, and K. O. T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 2374 (2002).
21. S. Ayoob and A. K. Gupta, *J. Hazard. Mater.*, **152**, 976 (2008).
22. S. J. Allen, G. Mckay, and J. F. Porter, *J. Colloid Interface Sci.*, **280**, 322 (2004).
23. G. D. Kinnilburgh, *Environ. Sci. Technol.*, **20**, 895 (1986).
24. Y. S. Ho and G. Mckay, *Chem. Eng. J.*, **70**, 115 (1998).
25. M. J. Hatch and J. A. Dillon, *I&EC Proc. Des. Develop.*, **2**, 253 (1963).