광조사 중합법에 의해 합성된 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포의 암모니아성 질소 흡착특성 비교

박현주 · 나춘기

목포대학교 환경공학과

(2008년 7월 21일 접수; 2008년 9월 1일 수정; 2008년 9월 18일 채택)

Ammonium Adsorption Property of Acrylic Acid and Styren Grafting Polypropylene Non-Woven Fabric Synthesized by Photo-induced Polymerization

Hyun-Ju Park and Choon-Ki Na

Department of environmental engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea

(Manuscript received 21 July, 2008; revised 1 September, 2008; accepted 18 September, 2008)

Abstract

The efficiency of PP-g-AA and PP-g-St nonwoven fabric synthesized by photoinduced polymerization as an adsorbent for removal $\text{NH}_3\text{-N}$ from waste water was evaluated. The results evidently indicate that the adsorption capacities of $\text{NH}_3\text{-N}$ onto PP-g-AA nonwoven fabric were extremely superior to those onto sulfonated PP-g-St nonwoven fabric, PK and zeolite. PP-g-AA nonwoven fabric showed the maximum adsorption capacity of $\text{NH}_3\text{-N}$ at the degree of grafting of 80 wt.%. The adsorption behaviour of $\text{NH}_3\text{-N}$ onto PP-g-AA and sulfonated PP-g-St nonwoven fabric was controlled by an ion exchange reaction, and tended to be similar to both trends of Langmuir and Freundlich isotherm. Furthermore, PP-g-AA non-woven fabric could be regenerated more than 5 times by a simple washing with 0.1N HCl with no decrease of adsorption capacity and no degradation of physical properties. Also sulfonated PP-g-St nonwoven fabric could be regenerated by washing with 0.1N H_2O_4 . However, their regeneration efficiency was significantly low because grafting layer acted as functional radical for adsorption was continuously desquamated in the adsorption or regeneration processes, which resulted in decrease of adsorption capacity and weight of adsorbent. All results obtained from this study indicate that the $\text{NH}_3\text{-N}$ removal capacity of PP-g-AA non-woven fabric was extremely superior to those of PP-g-St non-woven fabric, PK and zeolite.

Key Words : Photoinduced polymerization, Acrylic acid graft polypropylene non-woven fabric, Styrene graft polypropylene non-woven fabric, Adsorption capacity, Ammonium

Corresponding Author: Hyun-Ju Park, Department of Environmental Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Korea
Phone: +82-61-450-2480
E-mail: hyunju@mokpo.ac.kr

1. 서 론

수질개선 대책의 하나로 폐·하수 종말처리장에서 오염물질 배출허용기준이 강화되었으며 수년 전부터 고도처리가 본격화 되었다¹⁾. 현재 고도처리공

법에는 A_2O , UCT, 5단계 Bardenpho 공법, 전기분해법 및 이온교환법, 흡착법 등이 있으며, 대부분 물리·화학적 공정과 생물학적 공정을 조합하는 형태로 구성되어 있다^{2,3)}. 특히 이온교환법과 흡착법은 질소·인 또는 중금속 등과 같은 이온성 물질의 동시 제거가 가능하면서도 기후 및 농도에 관계없이 처리효율이 비교적 일정하고, 부생독성물질을 생성시킬 위험성이 없을 뿐만 아니라 처리공정과 유지관리가 단순하고 용이하다는 장점을 가지고 있다^{4,5)}. 따라서 이온교환법 또는 흡착법은 기존의 생물학적 처리공정과 연계한 고도처리형 hybrid system을 구축하는데 있어 가장 단순하고 안정적인 단위공정의 하나가 되고 있다. 이 때문에 환경기술과 관련된 흡착소재개발과 흡착기술의 응용에 관한 연구가 활발히 수행되고 있다^{6,7)}. 폐수 중의 질소·인 제거를 위해 제올라이트를 이온교환체로 하는 연구가 수행되어 이미 실용화 되었으며, 미량의 오염물질을 처리하기 위한 일환으로 활성탄소소염 제조에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다⁸⁾. 특히 최근 다기능, 고효율성 및 선택성을 갖춘 흡착소재를 개발하기 위한 일환으로 고분자 합성기술이 폭넓게 응용되고 있다⁹⁾. 따라서 흡착공정을 수처리 및 유기오염물질 처리기술 응용 등 다양한 분야에서 응용하기 위해서는 개발된 흡착제의 성능을 평가에 대한 새로운 해석수법의 이론적인 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 선행연구결과에^{10,11)} 따라 광그라프트 중합법을 이용하여 아크릴산 그라프트 폴리프로필렌(PP-g-AA)부직포와 스티렌 그라프트 폴리프로필렌(PP-g-St) 부직포를 제조하고, 암모니아성 질소에 대한 PP-g-AA 부직포와 PP-g-St 부직포의 흡착효율을 비교함으로써 흡착체로서 그 한계성 및 효율성을 고찰하였다.

2. 재료 및 방법

실험재료는 180 g/m^2 , 12D 폴리프로필렌 부직포, 단량체는 아크릴산(AA)과 스티렌(St), 광증감제로는 벤조페논(BP)과 벤조인에틸에테르(BEE)를 각각 이용하여 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포를 제조하여 사용하였다. 중합반응 후 시료에 부착된 호모폴리머 및 미반응 단량체를 제거하기 위하여 PP-g-AA 부직포는 메탄올을 이용하여 PP-g-St 부직포는 벤젠을

이용하여 24시간 속시렛 추출하였다. PP-g-St 부직포는 $ClSO_3H$ 5 vol.%를 함유하는 $ClSO_3H/ClCH_2CH_2Cl$ 혼합용액에서 1시간 동안 반응시켜 술폰산기를 치환 도입시킨 후 흡착실험에 사용하였다. 비교흡착제로는 S사의 강산성 양이온교환수지 PK208($-SO_3^-$)와 활성탄 및 제올라이트를 사용하였다.

PP-g-AA와 술폰형 PP-g-St 부직포 및 PK의 흡착능은 암모니아성 질소를 흡착질로 하는 회분식 흡착실험을 통해 평가하였다. 합성된 부직포를 다양한 농도의 NH_4^+ 을 함유하는 용액 100 ml에 침적하여 일정시간 교환하는 방법으로 흡착실험을 수행하였다. 또한 흡착제의 재생효율 및 내구성을 고찰하기 위해 흡착 후 0.1N의 황산(H_2SO_4) 및 염산(HCl)을 이용하여 흡착질을 탈착시킨 다음 증류수로 세정하고 건조하는 방식으로 재생하고 재흡착 시키는 과정을 반복 실시하였다. 여액 중의 잔류 암모니아성 질소의 농도는 공해공정시험법에 의거 UV spectrometer (Shimadzu UV-2401PC)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP-g-AA와 PP-g-St 부직포의 합성

선행 연구결과^{12,13)}를 바탕으로 본 연구의 중합실험에서는 CH_3OH-H_2O 3:7 용매계를 바탕으로 하였다. PP-g-AA 부직포는 광증감제로 벤조페논을 0.2 wt.%, 호모폴리머 방지제로 H_2SO_4 0.4N, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 5.0×10^{-3} M을 첨가하는 것을 기본조건으로 하였으며, 상기 기본용매에 적당량(5~10 vol.%)의 아크릴산을 혼합한 중합용액을 사용하였다. PP-g-St 부직포의 경우 광증감제로 1.0 wt.%의 벤조인에틸에테르, 그라프트 증가제로 H_2SO_4 를 최종농도로 1.0 M을, 단량체로 10~20 vol.%의 스티렌을 혼합한 중합용액을 사용하였다. PP-g-AA와 PP-g-St 중합반응용액 30 ml를 각각 pyrex 시험관에 취해 폴리프로필렌 부직포를 침지시키고 5분간 질소로 퍼지시킨 다음 광조사하는 방식으로 부직포를 제조하였다. Fig. 1은 단량체 농도를 10 vol.%, 반응온도를 $50^\circ C$ 로 고정하고 광조사 시간을 30~180분까지 30분 간격으로 변화시키며 광그라프트를 수행한 결과로서, AA와 St 단량체 모두 광조사 시간이 길어짐에 따라 그라프트율도 비례적으로 증가하는 경향을 보였다. 이는 광조사 시간이 길어짐에 따라 에너지를 흡수

Fig. 1. Effect of UV irradiation time on the degree of grafting.

singlet state로 여기될 수 있는 광개시제의 분자가 많아지고, 여기된 광개시제 분자가 많아진 만큼 이들에 의해 PP 부직포의 활성수소가 축합, 활성사이트화 됨으로써 단량체들과 중합반응을 개시할 수 있는 PP 라디칼의 생성이 많아지기 때문이다. 동일조건에서 AA와 St를 단량체에 대한 그래프트 효율을 비교해 보면, AA는 최대 160 wt.%, St는 123 wt.%를 나타내 AA를 단량체로 사용할 경우 그래프트 효율이 높게 나타났다.

3.2. PP-g-AA와 PP-g-St 부직포의 흡착특성

3.2.1. 그래프트유별 흡착능

그라프트올과 흡착능과의 관계를 고찰하기 위하여 10~200 wt.%의 그라프트올을 갖는 PP-g-AA와 그라프트올이 5~118 wt.%로 술폰화된 PP-g-St 부직포를 300 mg/l의 NH_4^+ 를 함유하는 용액 100 ml에 침적하여 15시간 교반하는 방법으로 흡착실험을 수행하고 각 그라프트올별 흡착량을 구하였다(Fig. 2). 또

Fig. 2. Adsorption capacities of $\text{NH}_3\text{-N}$ according to degree of grafting.

한 동일 조건에서 구한 PK와 제올라이트 및 활성탄의 흡착능을 대비자료로 같이 나타내었다. PP-g-AA 부직포는 그래프트율 80 wt.%까지는 그래프트율이 증가함에 따라 $\text{NH}_3\text{-N}$ 흡착량도 증가하였으나 그 이상 그래프트율에서는 흡착량이 거의 증가하지 않았으며, 그래프트율 130 wt.% 이상에서는 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 술폰화된 PP-g-St 부직포는 그래프트율이 증가할수록 증가하여 그래프트율 51 wt.%에서 42 mg/g의 최대값에 이른 다음 112 wt.%에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 광그래프트법에 의해 합성된 부직포의 흡착효율을 평가하기 위한 대비자료로 PK와 활성탄 및 제올라이트의 흡착량을 구하고 그 결과를 비교한 결과, PP-g-AA 부직포가 PK에 비해 약 3배, 활성탄에 비해 7배, 제올라이트에 비해 3배 높은 흡착능을 보였다. 또한 PP-g-AA 부직포는 술폰화된 PP-g-St 부직포보다 2~3배 높은 흡착능을 보이고 있어 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거용 흡착제로써 그 효율이 매우 우수함을 알 수 있었다.

3.2.2. 흡착메커니즘

광그래프트 중합법에 의해 합성된 부직포에 대한 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 흡착메커니즘을 고찰하기 위하여 다양한 농도의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 를 함유하는 인공폐수 100 ml에 각각 그래프트율 70 wt.%와 50 wt.%의 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포 150~300 mg 씩을 침적하고 15시간 교반하는 조건으로 흡착실험을 수행하였다. Fig. 3은 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 평형농도(C_e)에 대한 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포의 평형흡착량(q_e)을 나타낸 것으로 모두 평형 흡착량대 잔류량이 같은 형태의 변화를 보였으며, $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 농도가 증가할수록 흡착능이 증가하는 결과를 보였다.

Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도입한 것으로 Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고 하며 Langmuir 흡착등온식은 식 3)에 나타낸 바와 같다. Langmuir 흡착등온식은 다양한 형태의 직선식이 제안되어 있으며, 그 중 Stum and Morgan¹⁴⁾에 의한 직선식이 가장 널리 사용되고 있다(식 4).

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (3)$$

Fig. 3. Adsorption isotherms of $\text{NH}_3\text{-N}$ on PP-g-AA and sulfonated PP-g-St non-woven fabrics.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (4)$$

PP-g-AA와 PP-g-St 부직포의 흡착등온 실험데이터를 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포에 의한 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 흡착거동은 단일층 흡착으로 설명할 수 있는 Langmuir 흡착등온식과 잘 일치되고 있음을 알 수 있었으며, Table 1에 나타낸 바와 같이 R^2 값은 각각 0.9991과 0.9977를 보였다. 또한 최대흡착량을 나타내는 q_m 값은 PP-g-AA 부직포 경우에는 5.33×10^{-3} mol/g, PP-g-St 부직포의 경우 3.02×10^{-3} mol/g으로 산출되어 PP-g-AA 부직포의 q_m 값이 높게 나타나는 경향을 보였다.

Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 등온흡착식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식으로 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양과 용액의 농도의 관계는 $q_e = K_F C_e^{1/n}$ 로 정의되며 양변에 로그를 취하여 식 5)와 같이 변형할 수 있다.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

여기서, q_e 는 흡착제 단위 중량당 흡착된 흡착질

Fig. 4. Langmuir(a) and Freundlich(b) plots of $\text{NH}_3\text{-N}$ adsorption on PP-g-AA and sulfonated PP-g-St non-woven fabrics.

Table 1. Langmuir and Freundlich isotherms parameters

	Langmuir			Freundlich		
	b (L/mol)	q_m (mol/g)	R^2	K_F ($\text{mol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}$)	n	R^2
PP-g-AA	3.51×10^3	5.33×10^{-3}	0.9991	0.0489	2.48	0.8509
PP-g-St	1.17×10^3	3.02×10^{-3}	0.9977	0.0284	2.28	0.8961

의 양(mg/g), K_F 와 n 은 Freundlich 상수이며, C_e 는 용액중의 평형 농도(mg/l)를 의미한다. Freundlich 흡착등온식 상수(K_F)는 흡착제의 흡착능에 대한 척도($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}$)로서 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n 은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n 이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n 이 1 이하인 물질은 난흡착성이다^{15,16}.

본 연구의 흡착실험 결과에 대한 Freundlich 흡착등온식의 적용 결과는 Fig. 5에 나타내었다. K_F 값은 PP-g-AA 부직포의 경우 $0.0489 \text{ mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}$, PP-g-St 부직포는 $0.0284 \text{ mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} / \text{g}$ 으로 산출되어 PP-g-AA 부직포의 흡착능이 양호함을 나타내었다. Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타내는 n 값은 PP-g-AA 부직포 2.48, PP-g-St 부직포 2.28로 단량체에 관계없이 모두 2보다 높은 값을 보여 흡착이 쉽게 일어나는 반응임을 알 수 있었다(Table 1).

또한 전술한 모든 흡착실험에서 흡착이 진행됨에 따라 용액의 pH가 흡착량과 비례적으로 감소하는 특성을 보이고 있다는 사실(Fig. 5)은 PP-g-AA와 술

Fig. 5. Variation of pH of solution with adsorbing amounts of $\text{NH}_3\text{-N}$ on PP-g-AA and sulfonated PP-g-St nonwoven.

폰형 PP-g-St 부직포의 흡착메커니즘이 H^+ 와 NH_4^+ 이온의 교대작용과 관련되어 있을 가능성을 시사한

다. 이는 PP부직포에 흡착관능기로 그래프트 시킨 아크릴산의 카르복시기(-COOH)와 그래프트 스티렌에 도입된 술폰산기(-SO₃H)가 주된 흡착활성기인 점을 고려할 때 매우 타당한 것으로 생각된다. 흡착이 진행됨에 따라 용액 중에 수소이온을 방출하기 때문에 용액의 pH가 흡착량에 비례하여 낮아졌다고 할 수 있으며, NH₃-N 흡착능에 미치는 pH 영향은 흡착이 진행됨에 따라 용액의 pH가 변화하기 때문에 일반적으로 시행하는 초기 pH의 조절은 큰 의미가 없었다.

3.2.3. 흡착평형속도

광조사법으로 합성된 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포 및 PK의 암모니아성 질소에 대한 흡착형평속도를 알아보기 위하여 그래프트율이 각각 60 wt.%, 120 wt.%인 PP-g-AA 부직포와 그래프트율 51 wt.%와 93 wt.%의 PP-g-St 부직포 및 PK에 대한 흡착실험을 실시하였다. 흡착제 250 mg을 200 mg/l의 NH₃-N를 함유하는 용액 100 ml에 각각 침적하고 상온에서 24시간동안 교반(120 rpm)시키면서 교반시간별 흡착량을 구하였다. 그 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 PP-g-AA의 경우 그래프트율에 관계없이 6시간까지는 흡착량이 급속히 증가하다 그 이후부터는 흡착량 증가율이 둔화되는 경향을 보였으며, 그래프트율 60 wt.%

는 10시간, 그래프트율 120 wt.%는 15시간 정도에서 거의 흡착평형에 도달하였다. PP-g-St 부직포는 그래프트율 51 wt.%의 경우 4시간 이내에 흡착평형에 도달하며, 93 wt.%에서는 5시간까지 흡착량이 증가하다가 5시간 이후부터 거의 일정하게 유지되는 경향을 보였다. 이처럼 그래프트율이 증가함에 따라 흡착평형시간이 길어지는 이유는 그래프트율이 증가할수록 흡착활성기로 작용하는 아크릴산 그래프트층의 두께가 두꺼워지고 치밀해짐에 따라 흡착질이 내부활성사이트까지 확산될 수 있도록 그래프트층이 팽윤되는 시간과 확산되는 시간이 길어지기 때문으로 생각된다. 반면 이온교환수지 PK는 30분, 제올라이트는 60분 정도에서 흡착평형에 도달하여 PP-g-AA나 PP-g-St 부직포보다 흡착평형에 도달하는 시간이 짧았다.

PP-g-AA 및 PP-g-St 부직포와 NH₃-N의 흡착반응 속도에 대한 정량적 정보를 얻기 위해 1차 속도모델(pseudo-first-order kinetic model)과 2차 속도 모델(pseudo-second-order kinetic model)을 사용하여 분석하였다. 이 두 가지 속도 모델 기본식과 변형된 식은 다음과 같다^{17,18}.

$$\frac{dq}{dt} = K_1(q_e - q), \ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2, \frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

여기서, K_1 = pseudo-first-order rate constant(/min)

q_e = 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)

q = 반응시간 t 에서 흡착제표면에서의 흡착량

t = 시간(min)

K_2 = pseudo-first-order rate constant(g/mg · min)

흡착실험결과를 1차 속도모델식 6)에 적용한 결과는 Fig. 7에 나타내었다. NH₃-N에 대한 흡착반응은 그래프트율 60 wt.%와 120 wt.%의 PP-g-AA가 각각 300분과 900분, 50 wt.%와 93 wt.%의 PP-g-St 부직포가 각각 360분과 540분까지 1차 속도식에 부합되었다. 반면, 양이온교환수지와 제올라이트의 NH₃-N

Fig. 6. Adsorption rates of NH₃-N ion on PP-g-AA and sulfonated PP-g-St non-woven fabrics, PA resin and Zeolite.

Fig. 7. Pseudo first-order plots for $\text{NH}_3\text{-N}$ adsorption on PP-g-AA and sulfonated PP-g-St non-woven fabrics, PA resin and Zeolite.

에 대한 흡착반응은 각각 30분과 60분까지 1차 속도식에 잘 부합되었으며, 속도상수도 광중합된 부직포보다 큰 값을 나타내었다. 또한 그 이후의 반응에서는 직선에서 벗어나 1차속도식에 잘 부합된다고 설명하기 어려웠으며, 1차속도식에 부합된 구간에서 산출한 K_1 , q_e 값을 Table 2에 나타내었다. 1 차

속도모델식을 토대로 얻어진 각 초기농도에 대한 흡착반응 속도상수(K_1)와 평형상태에서의 흡착량(q_e)은 PP-g-AA보다 PP-g-St 부직포가 큰 값을 나타내었으며, 실험을 통해 얻은 q_e 값과 1차 속도모델로부터 얻은 q_e 값은 그래프를 60 wt.%의 PP-g-AA 부직포를 제외하고 거의 비슷하게 산출되어 흡착의 대부분이 1차 속도반응구간에서 일어남을 알 수 있었다.

1차 속도모델에서는 전체반응시간에 대한 결과 값을 얻기 어려워 2차 속도모델식 7)에 적용하여 K_2 , h , q_e 값을 산출한 결과를 Table 3과 Fig. 8에 나타내었다. Table 3에서 볼 수 있듯이 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포에 대한 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 흡착결과를 식 7)에 적용한 결과, R^2 값이 0.9874~0.9996으로 2차 속도모델에 잘 부합되는 것처럼 보였다. 또한 식 7)의 직선식으로 구한 각 초기농도에 대한 흡착반응 속도상수(K_2)는 $1.07 \times 10^{-4} \sim 5.98 \times 10^{-4} \text{ g/mg} \cdot \text{min}$ 이며 초기흡착율을 나타내는 h 값은 31.93~67.36 $\text{mg/g} \cdot \text{min}$ 이었다. 또한, 평형상태에서의 흡착량(q_e)은 그래프를 120 wt.%의 pp-g-AA 부직포에서 가장 큰 값을 나타내었으며, 이는 제올라이트의 8배, 양이온교환수지의 3배의 흡착량이다.

3.2.4. 재생효율

흡착제로서 광그래프트법에 의해 합성된 흡착제

Table 2. Pseudo first-order kinetic rate parameters

	K_1 (/min)	q_e (mg/g)	t_t (min)*	K_1 (/min)	q_e (mg/g)	exp- q_e (mg/g)
PP-g-AA 60%	0.0072	33.71	300	0.0007	1.75	53.37
PP-g-AA 120%	0.0048	67.36	900	0.0012	2.50	73.08
PP-g-St 50%	0.0088	31.93	360	0.0006	1.74	37.30
PP-g-St 93%	0.0083	45.33	540	0.0003	1.48	39.55
PK208	0.1204	20.04	30	0.0004	0.09	25.94
Zeolite	0.0290	9.10	60	0.0004	0.17	10.50

* t_t : transition time from fast initial sorption process to slower second sorption process.

Table 3. Pseudo second-order kinetic rate parameters

	K_2 (g/mg $\cdot$ min)	h (mg/g $\cdot$ min)	q_e (mg/g)	R^2	exp- q_e (mg/g)
PP-g-AA 60%	5.98×10^{-4}	33.71	54.70	0.9996	53.37
PP-g-AA 120%	1.07×10^{-4}	67.36	81.10	0.9962	73.08
PP-g-St 50%	1.07×10^{-3}	31.93	37.85	0.9993	37.30
PP-g-St 93%	2.45×10^{-4}	45.33	43.74	0.9874	39.55
PK208	4.13×10^{-2}	20.04	25.97	1.0000	25.94
Zeolite	6.41×10^{-3}	9.10	10.75	0.9996	10.50

Fig. 8. Pseudo second-order plots for $\text{NH}_3\text{-N}$ adsorption on PP-g-AA and sulfonated PP-g-St non-woven fabrics, PA resin and Zeolite.

의 재생 활용율을 고찰하기 위해 PP-g-AA 부직포 88 wt.%와 숯분형 PP-g-St 부직포 93 wt.%에 대한 흡착실험과 재생실험을 반복하였다. 재생실험은 PP-g-AA는 0.1N의 HCl, PP-g-St는 0.1N의 H_2SO_4 용액 100 ml에 각각 1시간동안 침적 교반시키는 산세법에 의해 수행되었다. 흡착-재생과정은 5회 반복 시행하였으며, 각 회에서 얻어진 $\text{NH}_3\text{-N}$ 의 흡착량의 변화를 측정하여 Fig. 9에 나타내었다. 재생횟수에 따른 $\text{NH}_3\text{-N}$ 흡

착능의 변화는 5회의 흡착-탈착 반복 실험결과, PP-g-AA 부직포의 경우 5회 재생과정에서 모두 일정한 흡착능을 보였다. 반면, PP-g-St 부직포의 경우 흡착제 단위무게당 흡착량을 계산할 경우 재생횟수가 증가함에 따라 흡착효율이 계속 감소해가는 경향을 나타내었다. 재생횟수에 따른 흡착제의 무게 변화는 PP-g-AA 부직포의 경우 재생과정이 반복됨에 따라 점차 감소하여 5회 재생후 약 5% 미만의 무게가 감소되는데 그쳐 재생에 의한 손실이 극히 적었다. 반면, PP-g-St 부직포의 경우에는 5회 재생 후 초기 무게의 65%만이 잔존할 정도로 재생으로 인한 부직포의 무게손실이 많았다. 이러한 무게감소의 원인으로는 산세과정에서 그래프트된 스티렌의 용해, 흡착 및 재생시 진탕과정에서 발생하는 물리적 마찰작용에 의한 부직포 조직의 파괴 또는 그래프트층의 탈리 등을 생각할 수 있다.

4. 결 론

광조사 그래프팅법을 이용하여 아크릴산과 스티렌을 그래프트한 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포 및 이온교환수지 PK의 $\text{NH}_3\text{-N}$ 에 대한 흡착특성을 살펴본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 광조사법을 이용한 PP-g-AA와 PP-g-St 부직포 제조에서 그래프트 효율은 PP-g-AA는 최대 160 wt.%, PP-g-St는 123 wt.%의 그래프트율을 나타내 AA를 단

Fig. 9. Regeneration efficiencies of PP-g-AA and sulfonated PP-g-St non-woven fabric by 0.1N HCl and H_2SO_4 washing.

량체로 사용할 경우 그래프트 효율이 높게 나타났다.

2) $\text{NH}_3\text{-N}$ 흡착량은 PP-g-AA 85 wt.%에서 108 mg/g으로 가장 높게 나타났으며, 그래프트율 130 wt.% 이상부터는 흡착량이 감소하는 경향을 보였다. 술폰형 PP-g-St 부직포는 51 wt.%에서 42 mg/g, PK는 29 mg/g, 제올라이트(A-4) 35 mg/g의 흡착량을 나타냈다.

3) 흡착평형시간은 대체로 술폰형 PP-g-St 부직포는 5시간, PP-g-AA 부직포는 6~15시간정도로 그래프트율이 증가할수록 길어지는 경향을 보였으며, 제올라이트는 1시간, PK는 30분 이내였다.

4) 암모니아성 질소에 대한 PP-g-AA와 술폰형 PP-g-St 부직포의 흡착메커니즘은 이온교환작용에 의해 지배되었으며 Langmuir와 Freundlich 흡착등온선 모두를 만족시키는 흡착거동을 보였다.

5) PP-g-AA 부직포는 단순한 산세과정만으로도 흡착능 및 물성의 저하없이 5회 이상 재생할 수 있으며, 술폰형 PP-g-St 부직포의 경우 5회 재생할 때 35%의 무게 손실과 30%정도 흡착효율이 감소되었다.

6) 결론적으로 PP-g-AA 부직포는 $\text{NH}_3\text{-N}$ 제거 효율면과 재생 내구성면에서 PP-g-St 부직포나 PK보다 우수한 특성을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2007-359-D00009(I00036)).

참고 문헌

- 1) 환경부, 1998, 수질환경보전법, 시행규칙 별표 5 및 별표 11.
- 2) 박태진, 이정민, 송경석, 조일형, 김영규, 정문호, 2000, A_2O 공정에서의 섬모상 담체 사용 유무에 따른 하수의 질소·인 제거에 관한 연구, 한국환경위생학회지, 26(3), 69-75.
- 3) 남영우, 김남경, 신호철, 윤영자, 1997, 천연제올라이트에 의한 상하수의 암모니아성 질소 제거에 관한 연구(I)-양이온 교환특성 및 재생방법-, 한국폐기물학회지, 14(7), 784-791.
- 4) 이상섭, 주현중, 이석찬, 장만, 이택건, 심호재, 신용배, 2002, 광합성 박테리아를 이용한 폐수의 고도처리시스템개발, 한국미생물생명공학회, 30(2), 189-197.
- 5) 연익준, 주소영, 신태수, 정영도, 김광렬, 2000, 비산회로부터 합성한 제올라이트에 의한 암모늄 이온 제거시 공존 양이온의 영향, 한국폐기물학회지, 17(3), 337-348.
- 6) Eromosele I. C., Bayero S. S., 2000, Adsorption of chromium and zinc ions from aqueous solutions by cellulosic graft copolymers, Bioresource Technology, 71, 279-281.
- 7) Hegazy E. A., Abd El-Rehim H. A., Ali A. M. I., Nowier H. G., Aly H. F., 1999, Characterization and application of radiation grafted membranes in treatment of intermediate active waste, NIM B, 151, 393-398.
- 8) 문동철, 이태원, 김창수, 김도형, 김미란, 신채호, 박일영, 남성열, 이창기, 2000, 활성탄소섬유의 미세기공 분석 및 흡착특성, 한국분석과학회, 13(1), 89-95.
- 9) Ishihara K., Iwasaki Y., Ebihara S., Shindo Y., Nakabayashi N., 2000, Photoinduced graft polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine on polyethylene membrane surface for obtaining blood cell adhesion resistance, Colloids and Surface B: Biointerfaces, 18, 325-335.
- 10) 나춘기, 박현주, 김상률, 2002, 광조사 중합법에 의해 합성된 아크릴산-그래프트 폴리프로필렌 부직포의 암모니아성 질소 흡착특성, 한국폐기물학회지, 19(7), 883-894.
- 11) 나춘기, 박현주, 김상률, 2002, 광그래프트 중합법에 의해 합성된 스티렌-그래프트 폴리프로필렌 부직포의 암모늄 및 중금속 흡착거동, 한국환경기술학회지, 3(2), 113-121.
- 12) 황택성, 황대성, 박정기, 2000, 방사선 중합법에 의한 ACF/PP-g-AAc 혼성섬유 흡착제의 합성 및 중금속 분리 특성에 관한 연구, Polymer (Korea) 24(1), 1-7.
- 13) 김상률, 김윤정, 권오현, 노영창, 최창남, 2000, 광그래프팅에 의한 폴리프로필렌 부직포의 복합기능화가공(I), 한국섬유공학회지, 37(10), 582-590.
- 14) Stumm W., Morgan J. J., 1981, Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley interscience, John Wiley & Sons.
- 15) McKay G., Otterburn M. S., Sweeney A. G., 1980, The removal of colour from effluent using various adsorbents-IV. Silica: Equilibria and column studies, Water Res., 14, 21-27.
- 16) Terybal R. E., 1981, Mass-Transfer Operations, 3rd ed., McGraw Hill.
- 17) Ho Y. S., McKay G., 1998, A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents, Trans IChemE, Part B, Process Saf. Environ. Prot., 76, 332-340.
- 18) Blanchard G., Maunaye M., Martin G., 1984, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, Water Res., 18, 1501-1507.