

이온교환 칼럼 충전비의 변화가 도금폐수 중 니켈이온 흡착에 미치는 영향

황택성[†] · 이진혁

충남대학교 공과대학 화학공학과

(2002년 3월 8일 접수, 2002년 6월 25일 채택)

Effect of Packing Density of Ion-Exchange on the Nickel Adsorption Column in Electroplating Rinse Water

Taek-Sung Hwang[†] and Jin-Hyok Lee

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

[†]e-mail: tshwang@cuvic.cnu.ac.kr

(Received March 8, 2002; accepted June 25, 2002)

요약 : 술폰산형 섬유이온교환체를 이용하여 도금 폐수 중 니켈 이온 분리를 위해 각각의 조건에 따른 니켈 이온에 대한 흡착 특성을 관찰하였다. 술폰산형 섬유이온교환체의 함수율은 술폰화도 및 용매의 극성이 클수록 크게 나타났으며 이온교환용량은 술폰화도가 증가함에 따라 증가하였으며 술폰화도 16%에서 3.38 meq/g로 높게 나타났다. 니켈이온의 흡착은 pH 변화에 따라 크게 변화하지 않았고 모든 흡착은 10분 이내에 약 7.5 mg/min의 흡착속도로 매우 빠르게 평형에 도달하였다. 재생 시 흡착용량은 7회까지 3.15 meq/g으로 거의 100% 가까이 탈착되었으며 그 이상에서는 2.01 meq/g으로 약간 감소하는 것으로 보아 본 연구에 사용한 이온교환체는 내구성에 문제가 없는 것으로 판단되었다. 한편 흡착평형 시간은 L/D 의 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며, 최대 흡착용량은 각각 2.71~3.01 meq/g으로 약간 증가하였고 L/D 의 변화에 크게 영향이 없는 것으로 보아 $L/D < 2$ 로 흡착 칼럼의 설계가 가능할 것으로 사료되었다. 또한 이온교환 섬유의 충전비가 일정할 때 pH 변화에 따른 니켈 이온의 흡착량은 산성 pH에서는 큰 변화가 없는 것으로 보아 도금수세액의 pH가 산성인 점을 고려할 때 pH 5 이하가 적합한 것으로 판단되었다.

ABSTRACT : It was observed that adsorption characteristics of sulfonated fabric ion-exchanger for separating nickel ion from electroplating rinse water. Swelling ratio was increased by increasing degree of sulfonation and polarity of solvent. Ion-exchange capacity was also increased by increasing degree of sulfonation and showed 3.38 meq/g at 16% sulfonated ion-exchanger. There was little effects of pH. Adsorption equilibrium was attained within 10 min, and adsorption rate was 7.5 mg/min. Adsorption capacity was not changed after 7 cycles of regeneration process. Regeneration adsorption capacity was slightly decreased to 2.01 meq/g. It confirmed that durability of sulfonated fabric ion-exchanger was suitable for adsorption process. Adsorption equilibrium time was linearly increased by increasing L/D and adsorption capacity showed the ion exchange capacity within the range of 2.71~3.01 meq/g in continuous process. Design of adsorption column could be possible for $L/D < 2$. Under constant L/D condition, there is no little pH effect when rinse water is acidic solution, and operation condition of adsorption process was optimized under pH 5.

Keywords : adsorption capacity, adsorption rate, adsorption equilibrium, L/D , rinse water.

서 론

최근 산업이 발달함에 따라 중금속 함유 폐수의 발생량이 날로 증가하고 있는 실정이다. 이들 폐수 중 도금공정에서 발생하는 도금폐수는 니켈, 크롬, 구리와 같은 중금속이 다량 함유되어 있어 하천의 오염은 물론 토양 오염 등으로 생태계에 많은 영향을 끼쳐 도금 폐수 중에 함유되어 있는 이들 중금속의 제거는 필수적이라 하겠다. 현재 도금폐수의 발생은 주로 도금공정의 수세액으로 여기에는 공정에 따라 니켈, 크롬 및 구리와 같은 이온이 순수한 상태로 다량 함유되어 있어 이들을 효과적으로 회수할 수 있다면 재사용이 가능한 실정이다.¹

지금까지 알려진 도금수세수 중의 이온 분리방법으로는 실리카겔, 활성탄, 활성 알루미늄 등의 흡착제를 이용한 물리적 흡착 방법이 사용되고 있다.²⁻⁵ 그러나 이들 방법은 수세수 중의 니켈 및 중금속 이온이 다른 금속 또는 유기물 등과 함께 비교적 고농도로 존재하고 있어 이들 이온에 대한 선택적 분리에 한계가 있다. 도금수세수의 처리방법으로는 산화/환원법, 응집 침전법, 흡착, 이온교환법, 전기투석법, 역삼투압법, 중화법, 추출법 등이 있으며 이중 전기 투석법과 역삼투압법이 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 그러나 두 방법 모두 고농도의 폐수에는 이온성 물질을 제거하는 경우를 제외하고는 다른 방법과 비교하여 설치비 및 운영비가 많이 들고 고농도의 처리에 있어 압력이 높아 처리에 한계가 있다. 따라서 이러한 단점을 보완한 새로운 방법이 필요한 실정이다.

이온교환법은 특정 금속이온에 선택흡착성이 있고 제조가 간편하며 타 공정에 비해 저렴하며 특히 재생성이 있어 관심이 집중되고 있다. 이온교환법은 오래전부터 알려진 기술로 주로 비드 형태를 칼럼에 충전시켜 흡착 처리하였으나 비드 이온교환체를 장시간 사용 시 크랙이 발생하고 베드 압력 손실이 커져 분리능이 낮아지고, 처리속도가 낮아지는 단점이 있다. 따라서 이들 단점을 보완한 섬유상 이온교환체를 이용한 연구에 많은 관심이 집중되고 있는 실정이다.⁶⁻¹⁰

지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Kun 등은 이온교환체를 이용한 이온교환 분리방법을 제시한 이래 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되었다.^{6,7}

비드를 이용한 연구로는 styrene-*g*-divinylbenzene (ST-*g*-DVB) 공중합체를 이용하여 유기물을 제거하는 방법, 3-carboxy-4-hydroxy benzyl metacrylate divinylbenzene (CHBM-DVB) 이온교환체를 공중합 방법으로 합성하여 중금속이온을 분리 회수하는 연구 등이 있다.¹¹⁻¹³

한편 섬유 이온교환체를 이용한 연구로는 Soldatov 등은 방사선 중합법을 이용하여 polypropylene-*g*-acrylic acid (PP-*g*-AAc) 섬유상 이온교환체를 합성하였고, 이를 이용하여, Cu, Pb, Cr 등 중금속 흡착에 관한 연구를 하였으며 Egawa 등은 polypropylene-*g*-acrylonitrile (PP-*g*-AN) 공중합체를 방사선 전 조사법으로 합성하고 아미드옥심화하여 이온교환체를 제조한 후 해수 중의 우라늄 흡착에 관한 연구를 수행하였다.^{13,14} 최근에는 이들을 이용하여 반도체 클린룸 유해가스 제거 등에 이용되고 있으나, 섬유이온교환체를 칼럼에 충전하거나 또는 시스템에 장착하여 사용 시 섬유의 충전밀도 및 부피 변화에 따라 흡착 성능에 많은 영향을 미쳐 이들의 변화가 흡착능에 미치는 영향을 고찰하여 최적조건을 고찰하는 것이 필수적이다. 따라서 본 연구에서는 도금 수세액 중의 니켈이온을 흡착 분리하는데 있어 pH와 칼럼내 섬유의 충전비 (L/D)를 변화시켜 니켈이온에 대한 흡착거동을 고찰하여 최적 조건을 규명하였다.

실 험

시 약. 술폰화 PP-*g*-styrene (이하 SPP-*g*-Styrene) 이온교환섬유는 (주)시온텍 제품의 부직포 타입 섬유를 사용하였다. 또한 nickel (III) sulfate 수화물($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)는 Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였으며, pH 표준용액은 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였다. 또한 HCl, NaOH, H_2SO_4 는 Wako Pure Chemical사의 특급시약을 사용하였으며 기타 용매 등은 특급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

함수 및 이온교환용량 측정.¹⁵⁻¹⁸ 이온교환섬유의 이온교환용량은 다음의 방법을 이용하여 측정하였다. 섬유 0.2 g를 정량하여 100 mL 삼각플라스크에 넣은 다음 50 mL의 0.1 N NaOH 수용액을 넣고, 하루 동안 방치하였다. 그 중 10 mL를 분취하여 0.1 N

HCl 용액으로 적정하였다. 이온교환용량은 다음 식 (1)을 이용하여 측정하였다.

$$\text{Capacity (meq/g)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - 5 \times (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}})}{\text{섬유의 무게}} \quad (1)$$

여기서 V_{NaOH} 와 V_{HCl} 은 NaOH와 HCl의 전체 부피를 mL로 나타낸 것이고, N_{NaOH} 와 N_{HCl} 은 노르말 농도이다.

또한, 세척 건조된 이온교환수지를 정량하여 25 °C 증류수에 24시간 동안 담가 팽윤 평형에 도달시켰다. 여과 후 주변의 수분을 제거한 뒤 무게를 측정하여 함수율을 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{Water Uptake (\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_g 와 W_w 는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

분포 계수 측정. 술포산형 섬유이온교환체를 1 g씩 정확히 정량하여 작은 폴리에틸렌병에 각각 넣고 각각의 농도에 따른 염산 수용액을 40 mL씩 가한 후, 0.1 M 니켈 용액 10 mL을 각 병에 넣고 24시간 동안 교반한 후 평형에 도달된 용액을 각각 10 mL씩 취하여 니켈의 농도를 분석하였다. 니켈 농도 값을 다음 식 (3)을 이용하여 K_d^{30} 값을 구하였다.

$$K_d^{30} = \frac{C_i - C_f}{C_f} \quad (3)$$

여기서, C_i 와 C_f 는 각각 초기 농도와 최종 농도를 나타낸다.

회분식 흡·탈착시험.¹⁹⁻²¹ 술포산형 PP-*g*-styrene 섬유이온교환체의 니켈 이온에 대한 흡착 속도 및 흡착 평형 용량을 관찰하기 위하여 니켈 모의용액을 제조하여 회분식 흡착 실험을 수행하였다. 이때 모의용액의 농도는 도금 수세액의 농도와 거의 동일하게 1800 ppm으로 제조하여 사용하였다. 시료 1 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 150 mL의 모의용액을 넣은 후 pH 2~5 범위로 고정하고 교반하면서 일정 시간 간격으로 상등액을 분취한 후 ICP-AES 분석하여 흡착량을 구하였다.

한편 니켈 흡착된 이온교환체의 탈착능은 1 N H₂SO₄ 용액으로 탈착 실험을 행하였으며 흡착과 동일한 방법으로 탈착량을 계산하였다. 또한 이온교환체의 내구성은 동일한 방법으로 흡·탈착 반복실험을 행하여 고찰하였다.

연속식 흡·탈착 시험.²²⁻²⁴ 술포산형 섬유이온교환체의 니켈 이온에 대한 흡착 용량 및 공정변수에 따른 흡착능 변화를 관찰하기 위하여 Figure 1의 자체 제작한 흡착 장치를 이용하여 연속식 흡착 실험을 수행하였다. 이때 흡착실험은 칼럼에 일정량의 섬유를 L/D를 0.5, 1, 2, 3으로 변화시켜 충전하고 1800 ppm 니켈용액의 유속을 1 mL/sec로 칼럼 하부에서 상부로 공급하면서 일정 시간 간격으로 시료를 채취하여 ICP-AES 분석을 통하여 니켈 이온의 흡착량을 구하였다. 니켈 이온의 흡착에 대한 공정상 pH 영향을 관찰하기 위하여 pH 2~8에 대한 연속식 흡착 실험을 하였으며 이를 통하여 흡착에 대한 pH 영향을 관찰하였다. 또한 탈착 실험은 1 N H₂SO₄ 용액으로 역세척하여 행하였으며 내구성 시험 또한 회분식 공정과 동일한 방법으로 흡·탈착 실험을 10회 반복하여 행하였다.

주사 전자현미경 (SEM) 관찰. 이온교환수지의 흡·탈착 전후의 표면상태를 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 ion current 5 mA로 금 증착한 후 JEOL사

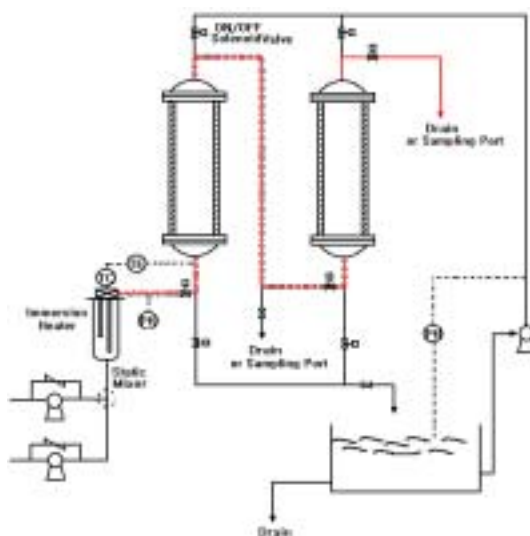


Figure 1. Scheme of continuous adsorption apparatus.

의 JSM-840A Model 주사 전자현미경으로 2000배의 배율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

원소분석. 흡·탈착 전후의 술폰산형 섬유이온교환체의 원소의 조성 변화를 관찰하기 위하여 CE Instrument사 (model : EA 1110)의 원소분석기를 이용하여 시료를 분석하였으며 이를 토대로 섬유이온교환체의 관능화율을 측정하였다.

결과 및 고찰

이온교환용량 및 함수율. 이온교환체의 함수율은 중금속 이온의 흡착능에 많은 영향이 있다. 따라서 본 연구에서도 이들의 영향을 알아보기 위해 술폰산형 섬유이온교환체의 함수율과 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 1과 Table 2에 각각 나타나 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 이온교환용량은 술폰산화도가 증가함에 따라 증가하였으며 술폰화도 16%에서 이온교환용량은 3.38 meq/g으로 높게 나타났다. 한편 Table 2는 각기 다른 용매 내에서 SPP-*g*-styrene 섬유이온교환체의 함수율을 측정한 결과로 Table 1 및 2에서 보는 바와 같이 술폰산화도가 증가할수록 물을 용매로 사용한 경우 선형적으로 증가하였으며 각기 다른 용매 하에서 측정한 함수율은 H₂O₂ 내에서 5.67 g/g로 가장 높게 나타났다. 이렇게 술폰산화도의 증가에 따른 함수율의 증가는 높은 술폰산화도를 갖는 이온교환체의 경우 내부의 높은 이온농도에 의한 용매 흡수 및 이온 농도 저하작용에

Table 1. Ion-exchange Capacity and Swelling Ratio of SPP-*g*-Styrene Ion Exchanger

degree of sulfonation (%)	4	8	12	16
ion-exchange capacity (meq/g)	1.87	2.32	2.79	3.38
swelling ratio (g/g)	4.42	4.67	5.14	5.43

Table 2. Swelling Ratios of SPP-*g*-Styrene Ion-Exchangers in Various of Solvent

solvent	swelling ratios (g/g)
methanol	4.76
ethanol	4.80
propanol	5.14
water	5.42
hydrogen peroxide	5.67

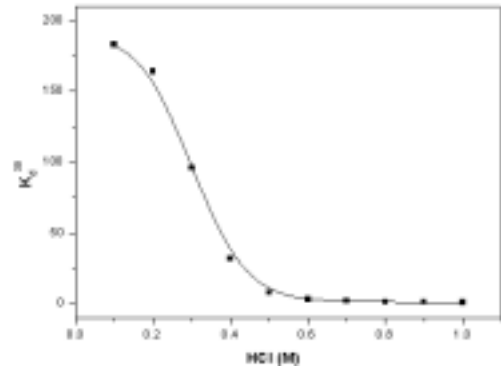


Figure 2. Distribution coefficient of nickel ion by concentration of HCl on SPP-*g*-styrene fibrous ion-exchanger.

의하여 함수율이 높은 것으로 사료되었다. 또한 용매의 종류에 따른 함수율의 변화는 극성용매에 대하여 함수율이 높게 나타났는데 이는 용매의 극성이 증가함에 따라 관능기인 술폰산기 사이에 작용하는 정전기적 인력 (electrostatic interaction)이 크게 작용하기 때문인 것으로 사료되었다.

분포 계수. 술폰산화 PP-*g*-styrene 섬유이온교환체의 니켈 이온에 대한 흡착성을 알아보기 위해 분포계수를 측정한 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2에서 보는 바와 같이 술폰산형 섬유이온교환체의 분포 계수는 염산 용액 농도가 증가함에 따라 0.5 M까지 급격히 감소하였고 그 이후에는 일정한 경향을 보였다. 이렇게 분포 계수가 감소하는 이유는 섬유이온교환체 내의 술폰산기와 Ni (II) 이온간에 착물형성을 하지 않고 이온결합을 하는 것으로 사료되었다.

회분식 흡·탈착 시험. 술폰산형 섬유이온교환체의 니켈 이온에 대한 회분식 흡·탈착 실험 결과를 Figure 3과 Figure 4에 각각 나타나 있다.

Figure 3은 술폰산형 섬유이온교환체의 pH 변화에 따른 니켈 이온의 흡착능과의 관계를 나타낸 것이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 흡착 속도는 pH의 변화에 대하여 큰 변화 없이 거의 일정하였으며 흡착은 10분 이내에 약 7.5 mg/min의 흡착 속도로 매우 빠르게 평형에 도달하였다. 이렇게 pH의 변화에 따라 흡착량에 변화가 없고 흡착 속도가 매우 빠른 이유는 술폰산기 (-SO₃H)가 강산성으로 이온친화력이 크고,

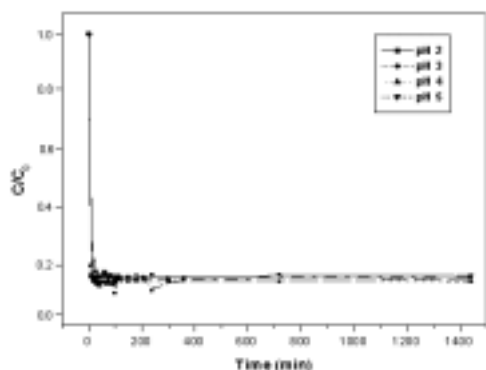


Figure 3. Adsorption of nickel ion by SPP-*g*-styrene fibrous ion exchanger as a function of time in batch process (C_0 =inlet concentration, C =outlet concentration).

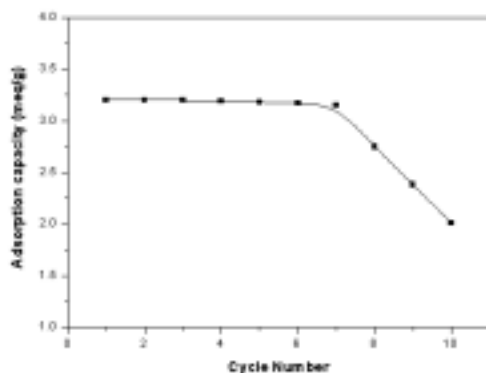


Figure 4. Plot of adsorption capacities of SPP-*g*-styrene fibrous ion-exchanger and regeneration frequency in batch process.

니켈 이온에 대한 높은 흡착성이 있기 때문에 사료되었다. 이온교환수지의 의한 흡착 속도는 니켈 이온의 이온교환수지 내부로의 확산에 의하여 결정되어진다. 앞에서 언급한 Table 2의 함수율 측정 결과에서 알 수 있듯이 본 연구에서 사용한 술폰산형 섬유이온교환체는 용매의 흡수가 용이하며 극성을 띠어 내부 확산 속도가 빠른 것을 알 수 있다. 따라서 니켈 이온에 대한 흡착시 니켈 이온의 섬유이온교환체 내부로의 확산이 용이하며 이에 흡착 속도가 빠르게 나타나는 것으로 사료된다.

한편 회분식 흡착실험 결과 술폰산형 섬유이온교환체의 흡착용량은 3.20 meq/g으로 이온교환용량 시

험 결과와 거의 동일하였는데 이는 술폰산형 섬유이온교환체의 표면 관능기에 니켈 이온이 고르게 흡착되기 때문으로 사료되었다. 또한 Figure 2의 분포 계수 측정 결과와 비교 시 술폰산형 섬유이온교환체의 높은 분포 계수에 대하여 니켈 이온의 흡착이 이루어지는 것으로 사료되었다.

Figure 4는 1 N H_2SO_4 용액으로 술폰산형 섬유이온교환체에 흡착된 니켈의 흡·탈착 시험을 10회 행한 결과로 Figure 4에서 보는 바와 같이 7회까지 흡·탈착량은 평균 3.15 meq/g으로 거의 100%의 재생율을 나타내었으며, 그 이상에서는 2.01 meq/g으로 감소하였는데 이는 흡·탈착이 반복됨에 따라 황산에 의한 술폰산기의 손상 또는 결합된 니켈 이온의 착물 형성 및 고정 이온화로 인한 탈착을 감소로 사료되었다.

또한 탈착물의 감소원인을 정량적으로 규명하기 위해 원소분석을 한 결과 흡착전·후의 술폰화율은 4.68%에서 3.12%로 1.56% 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이로부터 반복 사용 시 이온교환체의 성능 저하 원인을 확인할 수 있었다.

연속식 흡착 실험. 도금 수세수내의 니켈이온 흡착에 있어 경제적으로 최적조건을 규명하기 위하여 동일무게의 술폰산형 섬유이온교환체를 칼럼 ($\phi 1$ cm)에 L/D 를 0.5~3.0으로 변화시켜 충전하고 pH를 변화시켜 도금 수세액 중의 니켈 이온에 대한 흡착실험을 한 결과를 Figure 5~7에 각각 나타나 있다.

Figure 5는 농도와 pH를 일정하게 하고 술폰산형 섬유이온교환체의 L/D 의 변화에 따른 니켈 이온 흡착량과의 관계를 나타낸 그래프이다. Figure 5에서

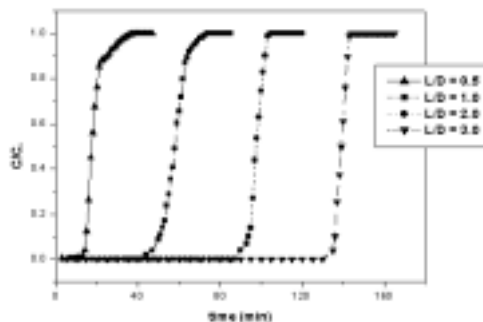


Figure 5. Normalized breakthrough curve for nickel ion on SPP-*g*-styrene fibrous ion-exchanger various of bed volume (L/D).

보는 바와 같이 유속이 일정할 때 니켈 이온의 흡착 평형 시간은 L/D 의 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며 최대 흡착용량은 각각 2.71~3.01 meq/g으로 약간 증가하는 것을 확인할 수 있었다. L/D 가 증가함에 따라 흡착 용량의 비선형적 증가를 의미하여 이는 L/D 가 증가함에 따라 흡착 유효 길이 (adsorption efficient length)가 증가하는 것을 의미한다.

$L/D < 2$ 에서는 흡착 파과 특성이 빠른 파과 과정에 있어서 중간에 변곡점을 갖으며 흡착율의 감소가 둔화되는 것을 관찰할 수 있다. 이는 편류 현상에 의한 빠른 파과 시 미흡착 부분에 대한 니켈 이온의 흡착이 이루어지면서 발생하는 것으로 사료된다. 또한 니켈 이온의 짧은 체류시간, 흡착제내의 미확산으로 인하여 흡착이 이온교환 섬유의 표면 흡착에 의존하며, $L/D > 2$ 에서는 흡착시간이 길어 니켈 이온의 흡착제 내부로의 확산 및 관능기와의 접촉을 통한 충분한 흡착이 일어나 흡착용량이 증가하는 것으로 사료되었다. 이들 결과로부터 도금 수세수로부터 니켈 이온에 대한 경제적인 회수를 위해서는 최대 흡착 용량은 다소 낮으나 흡착 파과 시간이 빠르며 흡·탈착 반복을 통한 처리 용량의 증대가 가능한 흡착 충전비가 $L/D < 2$ 에서 운전이 적합한 것으로 판단되었다.

Figure 6은 유속 및 이온교환 섬유의 충전비가 일정할 때 pH 변화에 따른 니켈 이온의 흡착량과의 관계를 나타낸 결과이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 pH 5까지 흡착량은 약간의 변화는 있으나 거의 일정하였으며 그 이상의 영역에서

는 흡착량이 감소하는 경향을 나타내었다. 이렇게 산성 영역의 pH에서 흡착량이 거의 일정한 것은 이온교환체의 술폰산기가 강산성으로 흡착과정에서 완전 해리되어 니켈 이온과 교환이 일어나기 때문이며 알칼리 영역의 pH에서는 산성 pH에서의 반응과 역반응이 일어나 흡착량이 감소하기 때문으로 사료되었다. 그러나 본 연구에서 사용한 도금 수세액의 pH는 2~5이므로 술폰산형 섬유이온교환체는 니켈 이온 회수에 적합한 소재로 사료되었다.

Figure 7은 술폰산형 섬유이온교환체에 니켈 이온을 흡착평형에 도달시킨 후 1 N H_2SO_4 용액으로 탈착시켜 탈착속도와 탈착능을 관찰한 결과이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 동일한 pH에서 황산용액의 유속을 일정하게 유지하고 각기 다른 충전비를 가진 칼럼의 탈착속도를 측정한 결과 L/D 의 변화에 관계없이 흡탈착을 10회 반복한 결과 회분식 공정의 결과와 마찬가지로 10회까지 10분 이내에 L/D 의 비에 관계없이 거의 100% 탈착되고 흡착용량의 저하가 없는 것은 연속공정에서는 1 N H_2SO_4 를 일정주기로 분무하여 탈착하는 방식으로 섬유이온교환체에 흡착된 Ni(II)이온의 이온고정화가 일어나지 않기 때문으로 사료되었다.

SEM 관찰. Figure 8은 술폰산형 섬유이온교환체의 니켈이온 흡착 전후의 표면구조 변화를 관찰한 사진이다.

Figure 8에서 보는 바와 같이 흡착 후 술폰산형 섬유이온교환체의 표면은 흡착 전과 비교하여 표면에 주름

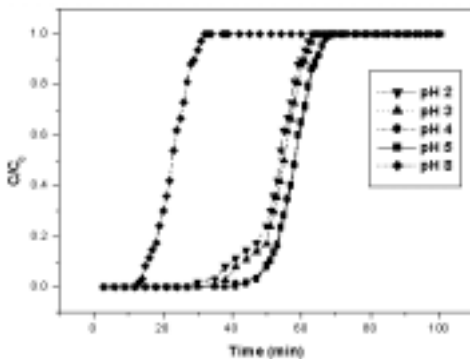


Figure 6. Normalized breakthrough curve for nickel ion on SPP-*g*-styrene fibrous ion-exchanger various of pH ($L/D=1$).

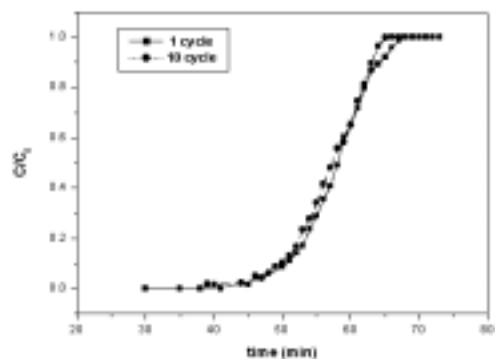
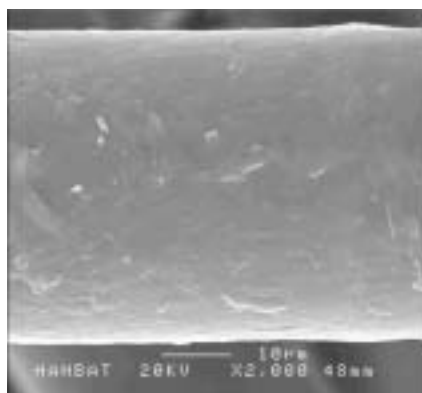
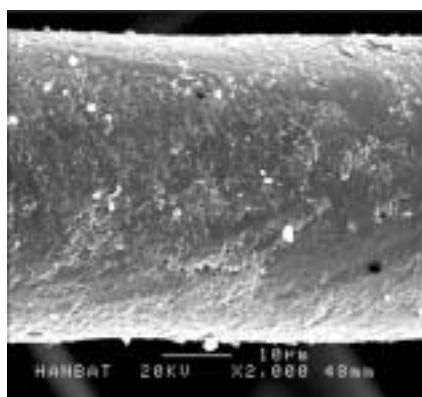


Figure 7. Normalized breakthrough curve for nickel ion on SPP-*g*-styrene fibrous ion-exchanger by column process ($L/D=1$).



(a) before adsorption



(b) after adsorption

Figure 8. SEM photographs of fibrous ion-exchanger before and after nickel adsorption.

이 많이 발생되어졌으며, 니켈 이온의 흡착으로 인한 스폰지 모양의 착물 형성을 관찰할 수 있었다. Enelken 등의²⁵ 연구결과에서 보는 바와 같이 이온교환체에 금속이온이 흡착되었을 경우, 관능기와 금속이온간의 착물 형성으로 인하여 표면이 작은 혹, 스폰지, 뇌형태, 그리고 침상 형태 등이 나타난다고 보고하였는데 본 연구결과도 이와 비슷한 형태로 이루어진 것으로 보아 섬유 표면에 금속이온이 흡착되었음을 확인할 수 있었다.

결 론

술폰산형 PP-*g*-styrene 섬유이온교환체를 이용하여 회분식 및 연속식 흡착방식에 의해 수지 충전

bed volume, pH를 변화시켜 도금 수세액 중의 니켈 이온에 대한 흡착실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이온교환체의 함수율은 용매의 극성이 증가할수록 크게 나타났으며, 이온교환용량은 술폰산화도가 증가함에 따라 증가하였으며 술폰화도 16%에서 3.38 meq/g으로 높게 나타났다.
2. 니켈 이온의 흡착은 pH 변화에 따라 크게 변화하지 않았으며 모든 흡착은 10분 이내에 약 7.5 mg/min의 흡착속도로 매우 빠르게 평형에 도달하였다. 또한 술폰산형 섬유이온교환체의 재생율은 7회까지의 흡착 용량이 3.15 meq/g으로 거의 100% 가까이 재생되었으며, 그 이상에서는 2.01 meq/g으로 감소하였다.
3. 흡착평형 시간은 L/D 의 값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하였으며 최대 흡착용량은 각각 2.71 ~ 3.01 meq/g이었고 L/D 의 변화에 크게 영향이 없었다.
4. 이온교환섬유의 충전비가 일정할 때 pH 변화에 따른 니켈 이온의 흡착량은 산성 pH에서는 큰 변화가 없었으며 최적 pH는 5 이하가 적합한 것으로 사료된다.

감사의 글 : 본 연구는 2002 산업 폐기물 재활용 기술 개발 사업 연구 기금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. M. Smith, P. Todd, and C. N. Bowmann, *Sep. Sci. Tech.*, **30**, 3849, (1995).
2. J. W. Patterson, "Industrial Wastewater Treatment Technology", 2nd Ed., Butterworth Publisher, Boston, 1985.
3. I. A. Tarkonskaya, T. I. Kononchuk, and N. I. Pestrikova, *Chem. Abstr.*, **74**, 116321 (1971).
4. Herschel A. Elliott and Chin-Pao Huang, *J. Amer. Chem. Soc.*, **4**, 1 (1980).
5. Toyoaki Aori and Makoto Muenmori, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **55**, 730 (1982).
6. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polymer Science*, **A1**, 2689 (1968).
7. K. A. Kun and R. Kunin, *J. Polymer Science*, **B2**, 587

- (1964).
8. W. L. Sederel and G. J. Dejong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2835 (1973).
9. H. Halgen, G. J. Dejong, and W. L. Sederal, *J. Polym. Sci.*, **19**, 2647 (1975).
10. K. Dusek, *J. Polym. Sci.*, **B3**, 209 (1965).
11. T. Goto and G. Izumi, *J. Chem. Soc. Japan*, **7**, 1315 (1974).
12. V. S. Soldatov, G. I. Sergeev, and R. V. Mart-sinkevich, *Dokl. Akad. Nauk USSR*, **28**, 1009 (1984).
13. H. Egawa and H. Maeda, *J. Chem. Soc. Japan*, **3**, 518 (1976).
14. H. Egawa, T. Nonaka, and Y. Fujiyama, *J. Chem. Soc. Japan*, **6**, 888 (1977).
15. A. A. Garcia and C. J. King, *Ind. Eng. Chem.*, **16**, 204 (1989).
16. Y. Kuo, C. L. Munson, W. G. Rixey, A. A. Garcia, M. Frierman, and C. J. King, *Sep. Purif. Methods*, **16**, 31 (1987).
17. C. L. Munson, A. A. Garcia, Y. Kuo, M. Frierman, and C. J. King, *Sep. Purif. Methods*, **16**, 65 (1987).
18. M. Frierman, Y. Kuo, D. Joshi, A. A. Garcia, and C. J. King, *Sep. Purif. Methods*, **16**, 91 (1987).
19. V. M. Bhandari *Sep. Sci. and Tech.*, **33**, 2009 (1998).
20. F. L. D. Cloete and A. P. Marais, *Ind. and Eng. Chem. Research*, **34**, 2464 (1996).
21. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York, 1962.
22. W. Holl and H. Sontheimer, *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 755 (1977).
23. R. S. Juang and T. C. Chou, *Sep. Sci. and Tech.*, **31**, 1409 (1996).
24. N. L. Ricker, E. F. Pittman, and C. J. King, *J. Sep. Pro. and Tech.*, **1**, 23 (1980).
25. R. D. Engelken and H. E. Mccloud, *J. Electrochem. Soc.*, **32**, 568 (1985).