

## E-Beam 전조사법을 이용한 복합양이온 교환섬유의 합성 및 금속이온 흡착특성

백기완 · 노영창\* · 황택성†

충남대학교 공과대학 신소재공학부, \*한국원자력연구소 방사선응용연구팀  
(2006년 2월 23일 접수, 2006년 5월 11일 채택)

### Synthesis of Hybrid Cation Exchange Fibers by E-Beam Preirradiation and Their Adsorption Properties for Metal Ions

Ki-Wan Baek, Young Chang Nho\*, and Taek-Sung Hwang†

School of Advanced Materials Engineering, College of Engineering,  
Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305–600, Korea

(Received February 23, 2006; accepted May 11, 2006)

**초록 :** 전자선 전조사를 이용하여 PE/PP와 PET 복합섬유 기체에 스티렌을 그래프트 공중합하여 복합양이온 교환 섬유를 합성하였다. 공중합체의 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 80%일때 123%이었으며 설포화율은 스티렌 농도 70%에서 3.3 mmol/g 이었으며 그 이후에서는 큰 변화가 없었다. 또한 섬유의 인장강도는 기체에 비해 모두 낮게 나타났으며, 공중합체보다 이온교환 섬유의 인장강도가 최대 0.206 kgf/mm<sup>2</sup>로 낮게 나타났다. 이온교환 섬유의 칼슘 및 마그네슘 이온에 대한 흡착과파 시간은 pH, 온도가 증가할수록 길어졌으며, 혼합 용액의 경우 단일 용액에 비해 마그네슘의 흡착과파가 늦게 나타났다. 한편 칼슘 및 마그네슘에 대한 반응속도 상수는 각각 0.012, 0.011 L/mg · h이었으며, 최대 이온교환 흡착용량은 각각 47.06, 42.83 mg/g, 활성화 에너지는 각각 2,169, 1,534 J/mol 이었다.

**Abstract :** The hybrid cation exchange fibers using graft copolymer of styrene onto PE/PP with PET trunk polymers were synthesized by electron beam preirradiation. The degree of grafting showed 123% value at 80% concentration of styrene. And also, amount of sulfonyl group in the ion exchanger was showed 3.3 mmol/g at 70% concentration of styrene and their values were constant after 70%. The tensile strength for fibers was lower than trunk fibers, and their value of ion exchange fibers were also below than copolymer. It was 0.206 kgf/mm<sup>2</sup> value. The breakthrough time for Ca and Mg ions of hybrid cation exchange fibers were increased with the increase in the pH and temperature. The breakthrough of Mg was slower the mixture than single Mg solution. Adsorption rate constant for Ca, Mg ions and maximum ion exchange capacity were 0.012, 0.011 L/mg · h and 47.06, 42.83 mg/g, and also, activation energies were 2169 and 1534 J/mol, respectively.

**Keywords :** hybrid cation exchange fibers, e-beam preirradiation, calcium, magnesium, adsorption, rate constant, activation energy.

## 서 론

최근 산업의 발전과 더불어 공업용수의 사용량이 증가하고 있고, 삶의 질이 향상되면서 개인 보건에 대한 관심이 증가되고 있다. 현재 공업용수로 사용되고 있는 지하수에는 미량의 2가, 혹은 3가의 양이온들이 용해되어 있으며 이중 칼슘과 마그네슘과 같은 2가의 금속 이온들이 주류를 이루고 있다. 따라서 이러한 물을 공업용수로 사용할 경우 공정라인내의 스케일 생성원인이 되며, 음용수 중에 있는 이들 이온은 경도를 증가시켜 이들의 제거가 필요

한 실정이다.<sup>1</sup> 이러한 이온을 제거하기 위한 다양한 방법이 연구를 통해 제시되었는데 지금까지 알려진 방법에는 활성탄 흡착법, 여과 및 침전법, 응집법, 착물 형성법 등이 있으며, 특히 석회 소다 및 가성 소다를 이용한 공침 응집법이<sup>2,3</sup> 알려져 있다. 이러한 기존의 방법은 공정이 간단하고 처리 비용이 적은 장점이 있으나, 처리효율이 낮고 침전물 응집에 의한 2차 처리가 발생되고 특히 음용수와 같은 적용에는 한계가 있어 새로운 처리기술의 개발이 시급한 실정이다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법이 이온교환법이다. 이온교환법은 장치가 간편하며, 2차 처리물질이 발생되지 않고 이온의 제거 효율이 높을 뿐만 아니라, 유지비가 적게 들고 흡·탈착의 반복으로 반영구적으로 사용할 수 있는 장점이 있다.<sup>4</sup> 현재

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

지하수나 상수도 처리에 이온교환체를 이용하는 사례로서 독일의 CARIX 공정,<sup>5</sup> 영국의 혼합층 이온교환법 등이<sup>6</sup> 알려져 있다.

이 부분에 대한 지금까지 연구결과를 살펴보면 이온교환 방법에는 비드 상 이온교환 수지가 주로 이용되었는데 이들은 흡착성능은 좋으나 처리 속도가 느리고 공정 압력손실이 큰 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위하여 섬유 형태의 이온교환체가 사용되는데, 이온교환 섬유는 압력손실이 작고 처리속도가 빠르며 원하는 형태로 성형이 간편한 장점이 있다. 그러나 섬유의 부피가 커서 전반적인 이온교환 용량과 충전 밀도가 낮은 단점이 있다. 또한 이온교환 섬유는 주로 방사선이나, 전자선 또는 자외선과 같은 조사방법으로 합성되는데 지금까지 주로 사용되는 PP 기재섬유는 낮은 조사선량에서 라디칼 생성이 용이하여 그래프트 공중합이 용이하나, 높은 그래프트 반응을 위한 높은 조사선량에서는 섬유 고유의 물성이 파괴되어 사용에 한계가 있다. 따라서 최근 이러한 단점을 극복하기 위하여 비표면적이 크고 결정화도가 높은 극세 섬유를 사용하여 이온교환 섬유를 제조한 보고가 있다. 이 부분에 대한 대표적 연구결과로 직경이 약 20~60  $\mu\text{m}$ 인 PET 극세 섬유를 이용하여 이온교환 섬유의 합성 및 그 흡착 특성을 보고한 바 있다.<sup>7</sup>

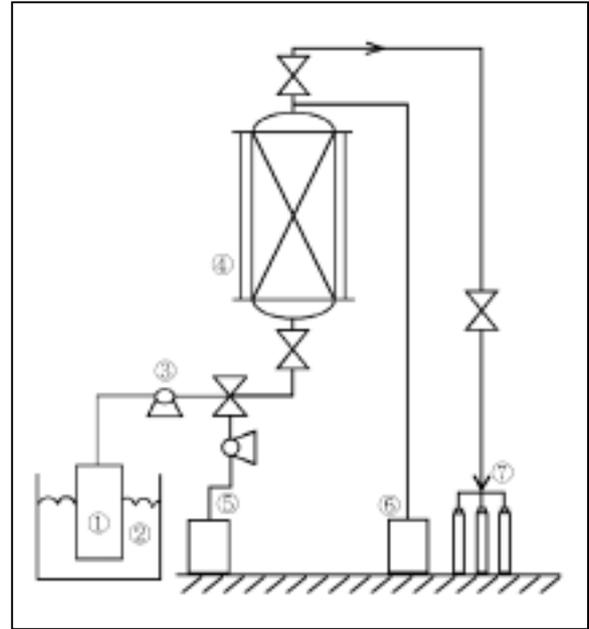
그러나 이들의 연구결과를 살펴보면 기재의 결정화도가 높아 높은 조사선량에서도 섬유의 고유물성에 영향은 없으나, PET 섬유의 결정성이 커서 그래프트율이 낮으며 이로 인하여 높은 이온교환 용량을 지닌 이온교환 섬유의 제조에 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 먹는 물의 경도제어를 위하여 공정 적용시 요구되는 기계적 물성과 금속이온의 제거능력이 있는 이온교환 섬유 소재를 합성하기 위하여 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이축연신 섬유와 결정성이 커서 조사에 영향이 없는 폴리에스터 섬유가 일정비율로 혼합된 평균 직경 20  $\mu\text{m}$ 의 복합섬유를 기재로 하여 전자선 전조사 방법으로 그래프트 공중합체를 합성하였고, 설폰화 반응을 통하여 기계적 물성이 우수한 복합양이온 교환섬유를 합성하였다. 또한 이들의 구조 및 기계적 물성을 확인하였고 흡착성능을 규명하기 위하여 칼슘, 마그네슘에 대한 흡착성능을 시험하고 이를 토대로 최적 합성 및 흡착조건을 규명하였다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 본 실험에서 사용한 PE/PP 및 PET 복합 hybrid fiber 기재는 남양부직포에서 공급받았으며, 기재의 기본 물성은 Table 1과 같다. 또한 스티렌 단량체 및 황산은 각각 Junsei Chemical사의 순도 99.0%와 95.0% 특급 시약을 각각 사용하였으며, Mohr's salt ( $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )는 Merck 제품을 사용하였다. 설폰화 반응을 위한 chlorosulfonic acid 및 dichloroethane은 Aldrich 사 특급 시약을 사용하였으며,  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 는 Ishizu Pharmaceutical의 특급 시약을 정제 없이 사용하였다.

**Table 1. Basic Properties of Hybrid Fiber**

| PE/PP, PET | Diameter ( $\mu\text{m}$ ) | Elongation (%) | Sp. Tension (g/d) |
|------------|----------------------------|----------------|-------------------|
| 1/1        | 20                         | 30             | 5.5               |



**Figure 1.** Schematic diagram of adsorption column bed. (1) Sample, (2) water bath, (3) pump, (4) column bed, (5) regeneration reservoir, (6) removal tank, and (7) fraction vial.

기타 용매 및 시약은 일급 또는 특급 시약을 정제 없이 사용하였다.

**흡착 베드 장치.** 합성한 복합양이온 교환섬유의 금속이온 흡착성능을 시험하기 위하여 Figure 1의 흡착 베드를 제작하였다. Figure 1의 장치는 섬유의 충전이 가능한 흡착 컬럼과 일정 속도로 용액의 공급이 가능하도록 미량 펌프와 eluent 저장용기 및 흡착 반응 온도를 일정하게 유지하기 위한 항온조가 부착되어있는 연속식 흡착장치이다. 본 장치에 사용된 column의 내부직경(ID)은 2.7 cm, 높이 7 cm로 제작되었으며, 컬럼 온도를 조절할 수 있도록 온수가 순환 가능한 dual column으로 제작하였다.

**그래프트 공중합체의 합성.** 전자선 전조사 방법으로 PE/PP 및 PET 복합섬유를 조사선량을 달리하여 조사한 후 메탄올 용매 하에서 스티렌 단량체의 농도를 달리하여 질소기류 하에서 그래프트 공중합하였다. 공중합 반응 시 부반응인 단일중합체 생성을 억제하고 반응을 촉진하기 위하여 Mohr's salt와 황산을 일정량 첨가하여 공중합 반응을 진행하였다.<sup>8</sup> 반응 후 공중합체를 메탄올로 충분히 세척한 후, 다시 탈이온수로 수차례 세척하여 단일중합체를 제거한 후 진공오븐에서 향량이 될 때까지 건조하였다.

**설폰화 반응.** 합성한 공중합체의 설폰화 반응은 Table 2와 같은 반응조건으로 공중합체를 일정량 반응기에 넣고 설폰화제인 chlorosulfonic acid 5%와 dichloroethane 혼합 용액을 첨가한 후 질소 기류 하에서 2시간 동안 반응하고 탈이온수로 여러 번 세척하고 여과한 후 60  $^{\circ}\text{C}$  진공오븐에서 24시간 건조하여 설폰화 반응을 하였다.

**ATR-FTIR 스펙트럼 분석.** 합성한 그래프트 공중합체 및 복합양이온 교환섬유의 구조 확인을 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼 분석을 하였다. 스펙트럼 분석은 Shimadzu사의 IR pretige-1 model 적

**Table 2. Synthetic Conditions for Hybrid Cation Exchange Fibers**

| Trunk polymer (g) | Graft copolymer <sup>a</sup> |          |                    |                                   | Fine fibrous ion exchanger <sup>b</sup> |                |
|-------------------|------------------------------|----------|--------------------|-----------------------------------|---|----------------|
|                   | Solution (v/v%)              |          | Sulphuric acid (M) | Mohr's salt ( $\times 10^{-3}$ M) | Solution (v/v%)                         |                |
|                   | Styrene monomer              | Methanol |                    |                                   | Chlorosulfonic acid                     | Dichloroethane |
| 12                | 50                           | 50       | 0.10               | 1.0                               | 5                                       | 95             |
| 12                | 60                           | 40       | 0.10               | 1.0                               | 5                                       | 95             |
| 12                | 70                           | 30       | 0.10               | 1.0                               | 5                                       | 95             |
| 12                | 80                           | 20       | 0.10               | 1.0                               | 5                                       | 95             |
| 12                | 90                           | 10       | 0.10               | 1.0                               | 5                                       | 95             |
| 12                | 100                          | 0        | 0.10               | 1.0                               | 5                                       | 95             |

<sup>a</sup>Total dose = 25 Mrad; Irradiation time = 3 min; Reaction temperature = 60 °C. <sup>b</sup>Reaction time = 120 min; Reaction temperature = 25 °C.

외선 분광기로 파장범위 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , scan number 32로 하여 스펙트럼 분석하였다.

**인장강도 측정.** 그래프트 반응 전·후 이온교환 섬유 및 복합양이온 교환섬유의 기계적 물성 변화를 UTM(Instron Series IX)으로 시료를 25×100 mm로 절단하여 ASTM 섬유물성 측정 방법에 따라 인장강도를 측정하였다. 이때 측정조건은 cross-head speed 50.0 mm/min 및 full scale load range 500.0 kgf로 고정하여 측정하였다.

**전자현미경 관찰.** 복합양이온 교환섬유의 반응전·후 모폴로지 변화를 관찰하기 위하여 파단면의 전자현미경 사진을 관찰하였다. 이때 섬유를 ion sputter를 이용하여 gold coating 후 JEOL model SEM으로 시료의 모폴로지를 관찰하였다.

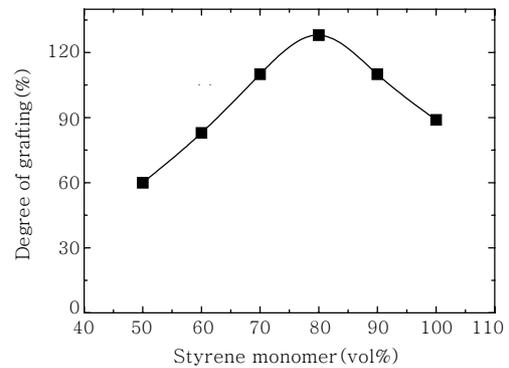
**이온 흡착 실험.** 복합양이온 교환섬유의 금속이온에 대한 흡착실험을 위하여 Figure 1과 같은 흡착컬럼에 이온교환 섬유 12 g을 충전하고 이온의 농도, pH 및 흡착온도를 변수로 모의용액을 상향류 방식으로 컬럼에 통과시키면서 15분 간격으로 용리액을 분취하였다. 분취한 시료를 IC(Waters 2690, Waters Corporate Headquarters, USA)를 이용하여 유속을 1 mL/min로 하여 흡착이온의 농도를 분석하고 이를 통하여 흡착평형 시간을 도출하였다.

**흡착 반응 속도.** 흡착 컬럼에서의 반응 속도론적 해석은 Thomas에 의한 속도론적 접근법,<sup>9</sup> 혹은 Fornwalt와 Hutchins에 의한 확대접근법 등이<sup>10</sup> 주로 사용된다. 본 실험에서는 식 (1), 식 (2)와 같은 Thomas의 속도론적 접근법을 사용하여 흡착 반응속도를 계산하였다.<sup>9</sup>

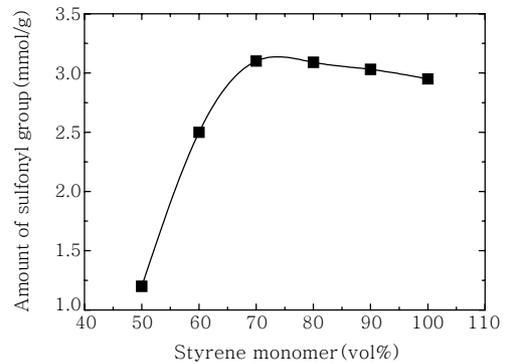
$$C/C_0 \cong \frac{1}{1 + e^{\frac{k_1 q_0 (M - C_0) t}{Q}}} \quad (1)$$

$$\ln(C_0/C - 1) = \frac{k_1 q_0 M}{Q} - \frac{k_1 C_0 V}{Q} \quad (2)$$

여기서  $C/C_0$ 는 유출수와 모의 용액의 농도비이고,  $k_1$ ,  $q_0$ ,  $M$ 은 각각 반응속도상수, 최대 이온교환 용량(mg/g), 이온교환 수지의 양(g)이며,  $V$ 와  $Q$ 는 용액의 부피(mL) 및 유속(L/hr)이다. 또한  $C_0$ 는 용액의 초기 농도(g/L)이다.



(a)

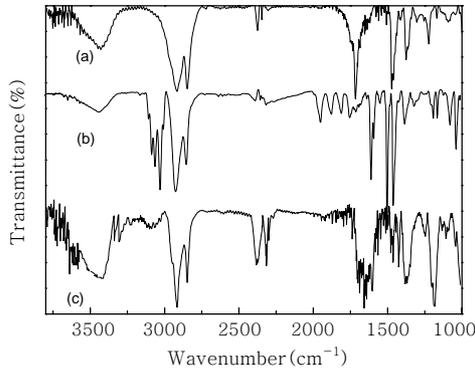


(b)

**Figure 2.** Effect of styrene concentration on the degree of grafting, and amount of sulfonyl group.

## 결과 및 토론

**복합양이온 교환섬유의 합성.** Table 2와 같은 조건으로 합성한 공중합체 및 복합양이온 교환섬유를 합성하고 스티렌 단량체의 농도 변화에 따른 그래프트율 및 설폰산기 도입량과의 관계가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 공중합체의 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 80%일 때 123%로 가장 높게 나타났으며, 그 이후에서는 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 단량체 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 감소하는 것은 Trommsdorff 효과에<sup>10</sup> 의한 것으로 판단되며, 스티렌 단량체 농도가 높아짐에 따라 폴리스티렌 단일중합체가 생성

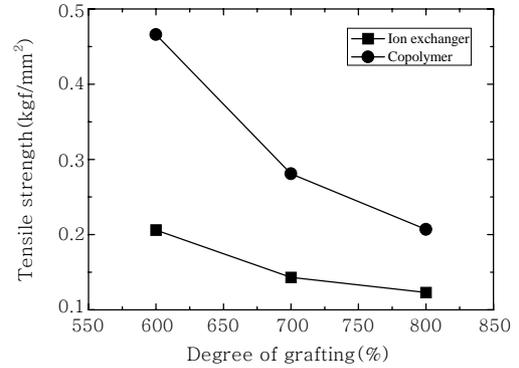


**Figure 3.** ATR-FTIR spectra for (a) trunk polymer, (b) copolymer, and (c) ion exchange fiber.

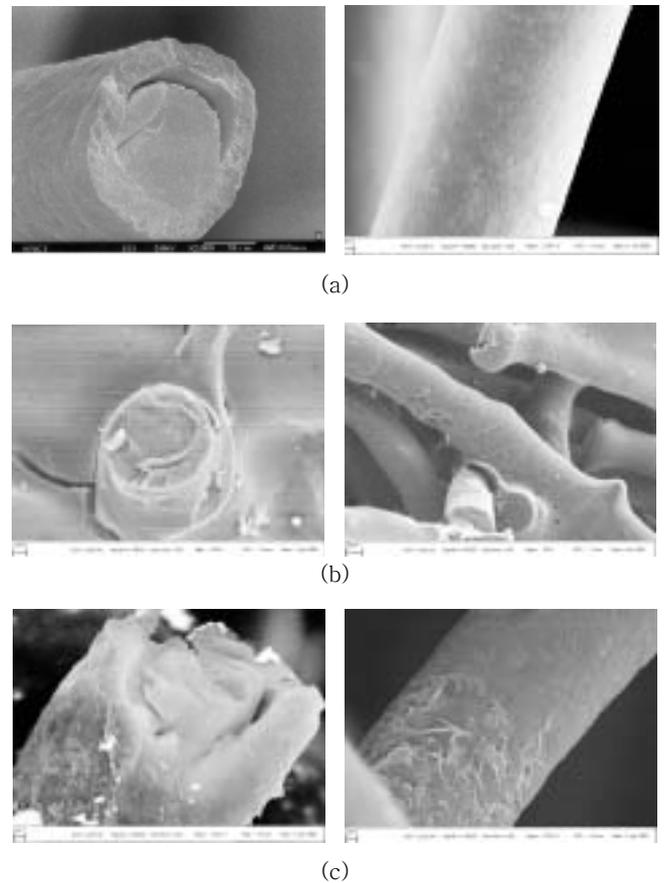
되기 때문에 사료된다. 설폰기 함량 또한 스티렌 농도가 80%에서 합성된 공중합체가 가장 높을 것으로 판단되었으나, Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 스티렌의 농도가 70%일 때 설폰기의 함량이 최대를 나타냈고 그 이후에서는 약간 차이는 있지만 큰 변화 없이 거의 일정한 경향을 보였다. 이러한 원인은 스티렌 농도가 70%와 80%의 차이가 크지 않아 공중합체내 벤젠기의 증가가 크지 않기 때문이며 또한 그래프트율의 변화에서 알 수 있는 바와 같이 고농도에서 공중합체의 생성보다 단일중합체의 생성량이 증가하여 방향족 기의 증가는 수반되지 않기 때문으로 판단되었으며, 그래프트율이 증가함에 따라 입체 장애에 의하여 반응성이 낮아지기 때문으로 사료되었다.<sup>11</sup>

**적외선 분광분석.** Figure 3은 복합양이온 교환섬유의 구조를 확인하기 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼 분석을 한 결과이다. Figure 3(a)는 기체의 스펙트럼으로서, 3500  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 OH 피크와 3000~2872  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_3$ 에 의한 신축 진동 피크가 나타나 있으며, 1700  $\text{cm}^{-1}$ 의 에스테르, 1435  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_2$ 의 rocking deformation 피크, 1383  $\text{cm}^{-1}$ 에서 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 PE/PP 및 PET의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 3(b)는 공중합체의 스펙트럼으로 반응이 진행됨에 따라 기체에서 볼 수 없었던 벤젠기의 C-H 신축 진동 피크가 3030  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나고, C=C 이중결합 특성 피크가 1430~1670  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 알 수 있다. Figure 3(c)는 설폰화 반응시킨 이온교환 섬유의 스펙트럼으로 Figure 3(c)에서 보는 바와 같이  $\text{SO}_3\text{H}$ 에 의한 특성 피크가 1100~1300  $\text{cm}^{-1}$  부근과 1020  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타는 것으로 보아 복합양이온 교환섬유가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

**인장강도 시험.** 그래프트율의 변화에 따른 소재의 인장강도를 측정하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다. Figure 4에서 보는 바와 같이 공중합체 및 이온교환 섬유의 인장강도는 그래프트율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며 전자선 조사 전 PE/PP 섬유의 인장강도는 0.986  $\text{kgf/mm}^2$ 으로 측정되었으나, 그래프트 공중합체 및 이온교환 섬유의 인장강도는 그림에서 보는 것과 같이 조사 전 섬유보다 모두 낮게 나타났다. 600%의 그래프트율을 갖는 이온교환 섬유의 인장강도가 최대 0.206  $\text{kgf/mm}^2$  정도로 나타났다.



**Figure 4.** Effect of total does on the tensile strength.



**Figure 5.** SEM photographs of trunk polymer(a), copolymer(b), and ion exchange fiber(c).

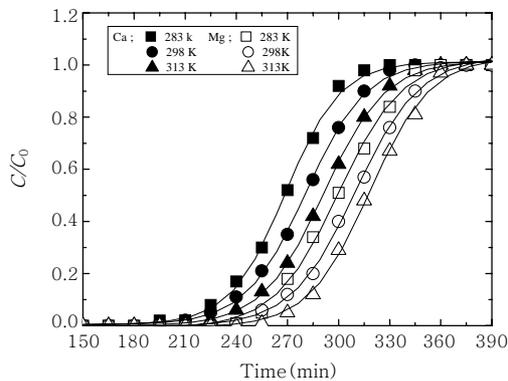
**전자현미경 관찰.** 반응전·후 섬유의 모폴로지를 관찰하기 위하여 전자현미경 사진 관찰을 하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다.

Figure 5는 기체섬유(a)와 그래프트 공중합체(b) 및 이온교환 섬유(c)의 SEM 단면 사진으로 기체섬유는 PE/PP의 코어와 셀 부분이 확연히 구분되어 있으며 그래프트 공중합체(b)의 경우 그래프트 반응이 진행됨에 따라 단면 및 표면에 주름이 지는 것을 확인할 수 있었고 이온교환 섬유(c)의 경우 표면에 다소 균열이 발견되었다. 그러나 PET가 혼재되어 있어 섬유의 물성을 보강

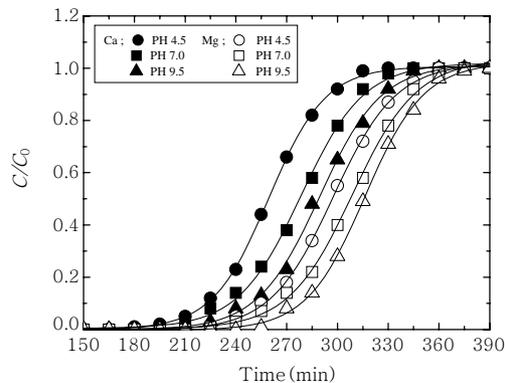
하는 효과가 있어 이온교환 섬유로서 사용에 문제가 없는 것을 확인할 수 있었다.

**이온 흡착에 미치는 온도영향.** Figure 6은 합성한 복합양이온 교환섬유의 칼슘 및 마그네슘 단일 용액 내 이온이 흡착반응에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 실험한 결과를 나타낸 것으로, Figure 6에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 칼슘 및 마그네슘 이온 모두 흡착량이 증가하였으며, 칼슘 이온의 경우 3 시간부터 흡착과파가 시작되어 약 6시간 후에 흡착평형에 도달하였다. 또한 마그네슘 이온의 경우, 흡착반응 후 4시간 후부터 파과가 시작되어 약 6시간 후에 흡착평형에 도달하였다. 한편 온도의 증가에 따른 칼슘 및 마그네슘의 흡착은 온도가 높아질수록 모두 파과 시간이 길어지는 경향을 보였는데 이는 칼슘 및 마그네슘 이온 모두 온도가 증가되면 활성화 에너지가 증가되어 이온화에 따른 반응성이 커져 흡착이 용이하게 이루어지기 때문으로 사료되었다. 그러나 마그네슘 이온의 흡착과파가 칼슘 이온보다 지연되는 이유는 동일온도에서 마그네슘이 칼슘보다 이온화 경향이 낮아 반응성이 떨어지기 때문에 흡착반응이 늦게 진행되는 것으로 사료되었으며 혼합 용액에서도 칼슘이 마그네슘보다 빠른 흡착과파 특성을 보였으며 단일 용액의 경우와 거의 비슷한 경향을 보였다.<sup>12</sup>

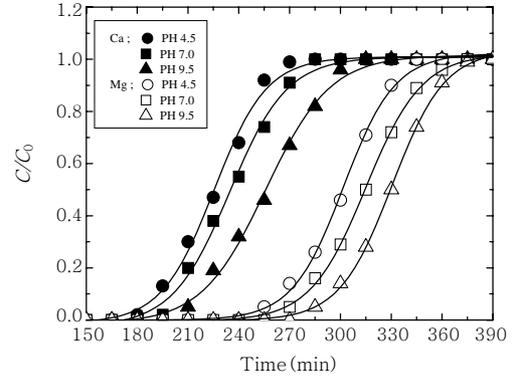
한편 Figure 7은 복합양이온 교환섬유의 pH 변화에 따른 단일 용액인 칼슘과 마그네슘 이온의 흡착거동을 나타낸 것이다.



**Figure 6.** Effect of temperature on the adsorption of calcium and magnesium ions by hybrid cation exchange fibers.



**Figure 7.** Effect of pH on the adsorption of calcium and magnesium ions by hybrid cation exchange fibers.



**Figure 8.** Breakthrough curves for calcium and magnesium ions by hybrid cation exchange fibers in the mixture.

Figure 7에서 보는 바와 같이 칼슘 이온의 경우, pH가 증가할수록 흡착과파 시간이 길게 나타났으며 마그네슘 이온도 동일한 경향을 보였다. 또한, 칼슘 이온이 마그네슘 이온보다 동일 pH 조건에서 흡착평형에 도달하는 시간이 빠르게 나타났는데 이는 반응용액의 pH가 낮을수록 용액 내의 수소 이온의 농도가 높아져 금속 이온과 교환반응에서 해리가 일어나지 않아 흡착이 느리게 진행되기 때문이며 마그네슘 이온의 경우 흡착평형이 늦게 나타나는 것은 칼슘보다 이온화 경향이 낮기 때문으로 사료되었다.

또한 Figure 8은 복합양이온 교환섬유를 이용하여 pH의 변화에 따른 혼합 용액 내에서의 칼슘과 마그네슘 이온의 흡착거동을 나타낸 것이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 칼슘과 마그네슘 이온의 흡착거동은 단일 용액에서 각각의 이온에 대한 흡착거동과 유사한 경향을 보였다. 그러나 각각의 이온에 대한 흡착거동은 단일 용액에서 보다 파과곡선의 기울기가 커지는 것으로 보아 급격히 흡착과파가 이루어지는 것을 알 수 있었다. 이는 Figure 7과 같은 경향으로 혼합용액에서 비슷한 성질의 두 이온이 서로 경쟁하여 상대적으로 이온화 경향이 큰 칼슘 이온의 흡착속도가 빠르기 때문으로 사료되었다.

**흡착반응 속도 및 최대 이온교환 흡착량.** Figures 9, 10은 복합양이온 교환섬유의 칼슘, 마그네슘 단일용액에서 온도 변화에 따른 흡착거동을 이용하여 온도 함수에 따른 반응속도 상수 및 최대 이온교환 흡착용량을 구하기 위하여  $\ln(C_0/C-1)$ 을 처리용량( $V$ )에 대해 도시한 결과이다. Figures 9, 10에서 보는 바와 같이 처리용량  $V$ 에 따른  $\ln(C_0/C-1)$ 의 값은 선형적으로 나타났으며, 이들 직선의 기울기와 절편으로서 반응속도 상수( $k_1$ )와 최대 이온교환량( $q_0$ )을 계산한 결과 Table 3에서 보는 바와 같이 흡착반응에서 반응온도가 증가할수록 속도상수도 감소하였으나, 이온교환 용량은 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 반응온도가 증가할수록 이온교환 용량이 증가하는 이유는 Figure 6의 결과에서 알 수 있듯이 온도가 증가할수록 활성화 에너지가 증가되어 반응성에 영향을 미치기 때문으로 사료되었다.

**흡착반응 활성화 에너지.** Figure 11은 Figures 9, 10의 기울기로부터 칼슘과 마그네슘 이온에 대한 활성화 에너지를 계산하기 위하여  $\ln k_1$ 과  $1/T$ 과의 관계를 나타낸 것이다. Figure 11에서 보는 바와 같이 칼슘과 마그네슘의 활성화 에너지는 각각 2169와 1534 J/mol로 칼슘의 활성화 에너지가 크게 나타났으며

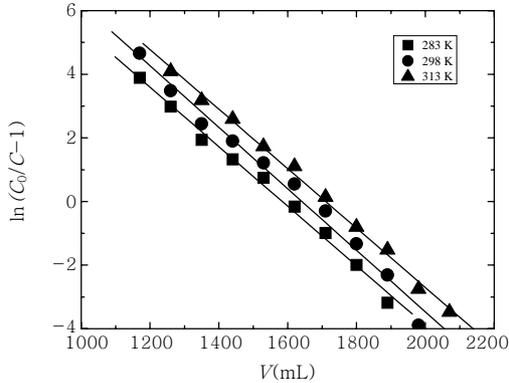


Figure 9. Kinetics approach result with temperature change in calcium ion.

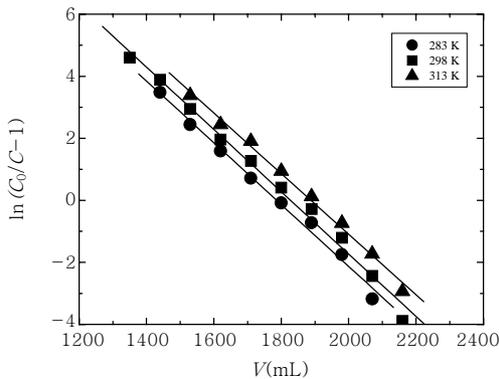


Figure 10. Kinetics approach result with temperature change in magnesium ion.

Table 3. Adsorption Rate Constants and Ion Exchange Capacity Obtained from Kinetic Approach

| Solution                     | Calcium |       |       | Magnesium |       |       |
|------------------------------|---------|-------|-------|-----------|-------|-------|
|                              | 283     | 298   | 313   | 283       | 298   | 313   |
| Temperature (K)              | 283     | 298   | 313   | 283       | 298   | 313   |
| $k_1 \times 10^3$ (L/mg · h) | 11.88   | 11.52 | 11.04 | 11.88     | 11.64 | 11.28 |
| $q_0$ (mg/g)                 | 40.14   | 41.08 | 42.83 | 45.01     | 45.54 | 47.06 |

이들 결과로부터 Figure 6의 마그네슘의 흡착과파가 칼슘의 흡착과파보다 늦게 일어나는 결과를 정량적으로 확인할 수 있었다.

### 결론

혼합 섬유기체를 이용한 복합양이온 교환섬유를 합성하고 이들의 금속 흡착특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 공중합체의 그래프트율은 스티렌 단량체의 농도가 80%일 때 123%로 가장 높게 나타났으며, 그 이후에서는 감소하는 경향을 보였으며 선평화율은 스티렌 농도 70%에서 3.3 mmol/g 이었으며 그 이후에서는 큰 변화가 없었다.

2) 반응전·후 섬유에의 인장강도는 기체에 비해 모두 낮게 나타났으며, 공중합체보다 이온교환 섬유의 인장강도가 최대 0.206

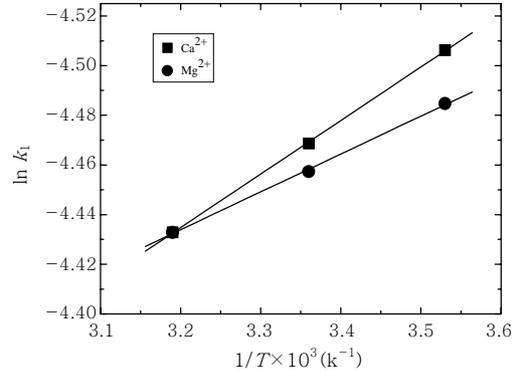


Figure 11. Kinetics of adsorption for calcium and magnesium ions.

kgf/mm<sup>2</sup>로 낮게 나타났으나 공정 요구 물성치보다 모두 높게 나타나 공정적용에 적합하다는 결론을 얻었다.

3) 합성한 복합양이온 교환섬유의 칼슘 및 마그네슘 이온에 대해 흡착과파 시간은 pH, 온도가 증가할수록 길어졌으며, 혼합 용액의 경우 단일 용액에 비해 마그네슘의 흡착과파가 늦게 나타났다.

4) 이온교환 섬유의 칼슘 및 마그네슘 이온에 대한 반응속도 상수는 각각 0.012, 0.011 L/mg · h 이었으며, 최대 이온교환 흡착용량은 각각 47.06, 42.83 mg/g, 활성화 에너지는 각각 2169, 1534 J/mol 이었다.

감사의 글 : 본 연구는 2006년 과학기술부지원 원자력 개발사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

1. E. Yildiz, A. Nuhoglu, B. Keskinler, G. Akay, and B. Farisglu, *Desalination*, **159**, 139 (2003).
2. N. Ogata, *J. Atom Energ. Soc. Japan*, **10**, 672 (1968).
3. E. A. Jdid and P. Blazy, *Sea Technol.*, **25**, 701 (1990).
4. S. H. Cho, K. C. Kim, and J. S. Oh, *J. KSEE*, **18**, 333 (1996).
5. W. H. Hoell, *CARIX Process—A Novel Approach to Desalination by Ion Exchange*, Technomic Publishing Co., Pennsylvania, U.S.A., 1995.
6. R. R. Harries, *The Role of pH Ion Exchange Kinetics, Ion Exchange for Industry*, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1988.
7. N. S. Kwak, T. S. Hwang, S. M. Kim, Y. K. Yang, and K. S. Kang, *Polymer(Korea)*, **28**, 397, (2004)
8. H. C. Thomas, *A Problem in kinetics*, Academy of Science, New York, 1948.
9. H. J. Fornwalt and R. A. Hutchins, *Chem. Eng.*, **73**, 179 (1966).
10. E. Trommsdorff, H. Kohle, and P. Lagally, *Markomol. Chem.*, **1**, 169 (1948).
11. J. S. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **22**, 47 (1998).
12. A. M. Wachinski and J. E. Etzel, *Environmental Ion Exchange*, Lewis Publishers, New York, 1997.