

방사선 중합 설폰화 PONF-*g*-스티렌과 양이온교환수지 복합 이온교환섬유의 중금속 흡착 특성

백기완 · 조인희 · 노영창* · 황택성†

충남대학교 바이오응용화학부 화학공학전공, *한국원자력연구소 방사선응용연구팀

(2006년 8월 2일 접수, 2006년 11월 10일 채택)

Adsorption Properties for Heavy Metals Using Hybrid Ion Exchange Fibers with Sulfonated PONF-*g*-Styrene by Radiation Polymerization and Cation Exchange Resin

Ki-Wan Baek, In-Hee Cho, Young-Chang Nho*, and Taek-Sung Hwang†

School of Biological Chemistry and Applied Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Radioisotopes Radiation Application Team,

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-606, Korea

(Received August 2, 2006; accepted November 10, 2006)

초록 : 본 연구에서는 PONF에 스티렌을 방사선 조사에 의하여 그래프팅한 후, 설폰화시킨 이온교환섬유를 제조하였다. 또한 핫멜트 점착방식으로 이들과 비드 수지를 결합시켜 복합 이온교환섬유를 제조하고 이들의 중금속 흡착특성을 확인하였다. 설폰화 PONF-*g*-스티렌 이온교환섬유의 이온교환용량과 함수율은 비드나 단일 이온교환섬유에 비해 모두 증가하였으며, 이온교환용량과 함수율은 각각 최대 4.76 meq/g, 23.5%로 높게 나타났다. 또한 복합 이온교환섬유의 Hg²⁺ 흡착과 시간은 130분으로 비드와 섬유상 이온교환체보다 매우 늦게 나타났다. Hg²⁺의 흡착과 시간은 pH가 증가함에 따라 과파가 빠르게 진행되었으며, 농도가 증가함에 따라 초기 흡착과 시간은 10분 전후에서 일어났다. 복합 이온교환섬유의 혼합용액(Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺)에서의 흡착은 초기 20분 이내에 급격한 흡착 반응이 진행되었으며, Hg²⁺가 가장 빠른 흡착과파가 일어났다. 또한 온도 변화에 따른 복합 이온교환섬유의 중금속 흡착은 Hg²⁺가 가장 빠른 흡착이 이루어졌다.

Abstract : In this study, Sulfonated PONF-*g*-styrene ion exchange fibers were synthesized by radiation induced graft copolymerization. And also, hybride ion exchange fibers, which was combined sulfonated PONF-*g*-styrene fibers and cationic ion exchange resin, were fabricated by hot melt adhesion method and then their adsorption properties were investigated. Ion exchange capacity and water content of hybrid ion exchange fibers increased as compared with those of bead and ion exchange fiber. Their maximum values were 4.76 meq/g and 23.5%, respectively. Adsorption breakthrough time for mercury of hybrid ion exchange fiber was slower than those of bead resin and fibrous ion exchanger. It's value was 130 minutes. Their breakthrough time become short as increasing of pH, and concentration. The initial breakthrough time was observed before and after 10 minutes as increasing of concentration. The adsorption of hybrid ion exchange fibers for Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ among heavy metals in the mixed solution was observed before 20 min. And also, The adsorption for Hg²⁺ among the heavy metals by hybride ion exchange fibers was observed.

Keywords : heavy metal, hybrid ion-exchanger, radioactive ray, adsorption.

서 론

최근 산업이 발전함에 따라 산업공정에서 발생하는 산업폐수로 부터의 환경오염은 우리들이 해결해야 할 가장 중요한 사회문제 중 하나로 대두되었다. 비료산업, 광물 추출공정, 피혁산업, 섬유

산업, 반도체산업과 같은 많은 산업공정들은 중금속을 포함한 폐수를 방출시켜 이로 인한 환경오염은 물론 국민 보건에 영향이 있어 현재 국가별로 폐수의 허용기준치를 법적으로 엄격히 제한하고 있어 이들을 효과적으로 처리하기 위한 기술개발이 매우 시급한 실정이다.^{1,2}

지금까지 알려진 수중의 중금속 제거 기술은 화학 침전법, 활성탄소를 이용한 물리적 흡착법, 미생물을 이용한 생물학적 방법, 및

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

이온교환법 등이 주로 사용되고 있다. 화학 침전법은 중금속 침전 화학물질을 이용하여 중금속을 침전시켜 제거하는 방법으로 대량 처리가 가능하나 대량의 슬러지 발생으로 2차 환경오염의 우려가 있다. 또한 활성탄법은 처리비용이 저렴하나 효율이 낮고, 생물학적 방법은 처리성능은 우수하나 특정 미생물의 발견이 어렵고 처리비용이 많이 드는 단점이 있다.^{3,4} 따라서 이들의 단점을 보완한 것이 이온교환수지를 이용한 처리방법인데 이온교환법은 처리공정이 간단하고 효율이 높으며, 또한 처리 후 재생이 가능한 장점이 있다. 이온교환법에 의한 지금까지의 연구결과를 살펴보면 Chen 등은 폴리프로필렌(PP) 필름을 방사선 전자사시켜 아크릴아미드와 아크릴산을 그래프트시켜 IPN 수화젤을 합성하였고, El-Sayed A 등은 산업폐수로부터 중금속을 흡착 분리하기 위하여 방사선 중합으로 폴리에틸렌(PE) 필름에 아크릴산과 스티렌을 공중합 반응시켜 멤브레인을 제조하였다. 또한 Kawai 등은 PP 섬유에 아크릴로니트릴과 메타크릴산을 전자선 조사시켜 친수성 아미드 옥심 섬유의 합성에 대해 연구하였다.⁵⁻⁷ 현재까지 사용되고 있는 이온교환 방법은 주로 수지형태의 이온교환체를 사용하였는데 이는 처리효율은 높으나 수지의 특성상 처리시간이 길어 새로운 소재의 개발이 요구된다. 따라서 이들의 단점을 보완한 소재로 이온교환섬유를 사용하였는데 이온교환섬유는 처리시간이 빠르고 효율이 높으나 부피가 커서 전체적인 이온교환용량이 낮은 단점이 있다. 따라서 본 연구에서는 이들의 단점을 보완하기 위하여 방사선 중합법을 이용하여 내부와 외부가 PE와 PP로 co-extrusion하여 제조한 poly-olefin nonwoven fabric(이하 PONF라 칭함) 섬유에 스티렌을 그래프트시키고 여기에 설폰화 반응으로 설폰산기를 도입한 이온교환 섬유를 합성하였다. 또한 이온교환용량을 높이며, 실제 공정에 적용 시 여러 문제점을 보완하기 위하여 비드상 양이온교환수지를 핫멜트 블로운 방법으로 섬유표면에 일정하게 부착시켜 고성능의 복합 이온교환섬유를 제조하였다. 한편 이들의 구조를 확인하였으며, 제조한 복합 이온교환섬유의 중금속이온에 대한 흡착 특성을 pH, 초기 농도, 온도, 이온의 종류, 유속 등 변수에 따라 시험하여 최적흡착 특성을 규명하였다.⁸

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용한 PONF 복합섬유는 PE(shell)와 PP(core)로 구성된 부직포 형태로 (주)남양부직포에서 공급받아 사용하였다. 한편 스티렌 단량체는 Junsei Chemical사의 순도 99.0% 1급시약을 사용하였고, 설폰화제인 황산과 클로로설폰산은 덕산화학사의 순도 95.0% 1급 시약을 사용하였다. 또한 용매인 dichloroethane은 Aldrich사 특급 시약을 사용하였다. 그리고 비드 이온교환수지는 DIAION PK220를 삼양사에서 공급받았으며, Lead(II) Nitrate [Pb(NO₃)₂] 및 Cadmium chloride · 2.5-hydrate [CdCl₂ · 2.5H₂O], Kokusan chemical사의 Mercuric chloride [HgCl₂] 등은 덕산화학 및 Kanto사의 특급시약을 사용하였다. 지시약으로는 Samchun pure chemical사의 EBT(Eriochrome black T)를 사용하였다.

설폰화 PONF-g-스티렌 이온교환섬유의 합성. 방사선조사 방법으로 PONF 부직포를 기재로 하여 Table 1과 같은 조건으로 강산

성 이온교환 부직포를 제조하였다. 합성을 위하여 PONF 부직포를 PET bag에 넣고 질소 치환시킨 후 진공 포장하여 Co⁶⁰ γ-ray로 조사한 후 이를 메탄올과 스티렌 단량체의 혼합용액에 넣고 질소 치환하면서 2시간 동안 교반하여 공중합체를 합성하였다. 반응 중 단일 중합체 생성을 억제하기 위하여 Mohr's salt와 일정량의 황산을 첨가하였다. 반응후 공중합체를 메탄올과 탈이온수로 충분히 세척하여 폴리스티렌 단일 중합체를 제거하고 50 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 PONF-g-스티렌 그래프트 공중합체를 합성하였다.

한편, 합성한 PONF-g-스티렌 공중합체 부직포에 설폰산기 (-SO₃H)를 도입하기 위해 반응기에 일정량의 공중합체 부직포를 넣고, droppong funnel을 이용하여 5~20 vol% chlorosulfonic acid/dichloroethane 혼합 용액을 적하한 후 교반하면서 50 °C에서 2시간 동안 설폰화 반응을 하였다. 반응 후 황산 용액과 탈이온

Table 1. Synthetic Conditions of Sulfonated PONF-g-Styrene Ion Exchange Fibers

Graft copolymerization		Sulfonation		
Total dose (KGy)	Styrene (wt%)	Chloro sulfonic acid (V%)	Temperature (°C)	Reaction time (min)
8~10	10	5	50	120
	20	10	50	120
	30	15	50	120
	50	20	50	120

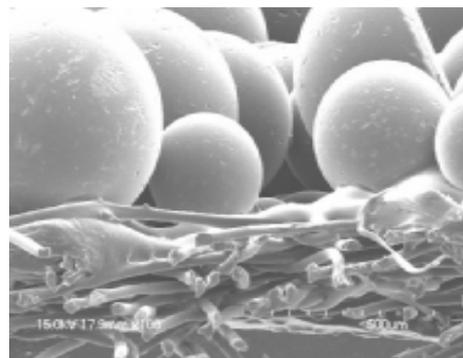
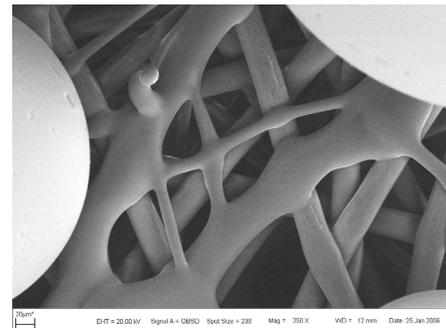


Figure 1. SEM photographs of hybrid ion-exchange fibers.

수로 번갈아 세척하고 60 °C에서 진공 건조하여 복합 이온교환섬유를 합성하였다.

FTIR 스펙트럼 분석. 방사선중합에 의해 합성한 설폰화 PONF-g-스티렌/DVB 이온교환섬유의 구조확인을 위하여 FTIR 스펙트럼 분석을 하였다. 스펙트럼 분석은 Shimatzu FTIR spectrometer (IRPrestige-21)를 이용하여 ATR 방법에 의해 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 scan number 32, resolution 4 cm⁻¹으로 하여 모든 시료의 스펙트럼 분석을 하였다.

이온교환용량 및 함수율 측정. 위와 같은 방법으로 합성한 이온교환섬유의 이온교환용량을 측정하기 위해 적정법을 사용하여 섬유의 이온교환용량을 측정하였다. 이온교환용량을 측정하기 위하여 건조된 양이온교환섬유를 1 N HCl 용액으로 세척하고, 증류수로 중성이 될 때까지 2차 세척한 후 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조한 후, 섬유 1 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N NaOH 표준용액 100 mL를 첨가하고 실온에서 24시간 교반하여 평형에 도달시켰다. 반응후 상등액 20 mL를 분취하여 0.1 N HCl 표준용액으로 적정하였으며 식 (2)를 사용하여 이온교환용량을 계산하였다.

한편, PONF 이온교환섬유의 함수율을 측정하기 위하여 1 g의 섬유를 메스실린더에 넣고, 탈 이온수에 24시간 침적시킨 후 무게 변화를 측정하고 식(1)로 PONF 이온교환섬유의 함수율을 계산하였다.

$$\text{Water uptake (\%)} = \frac{W_w - W_a}{W_a} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Ion exchange capacity (meq/g)} =$$

$$\frac{N_{\text{HCl}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000} - \frac{V_{\text{HCl}}}{V_{\text{sample}}} \times N_{\text{NaOH}} \times \frac{V_{\text{HCl}}}{1000}}{\text{g of dry sample}} \quad (2)$$

여기서 W_a , W_w 는 이온교환섬유의 팽윤 전후 무게를 나타내며, V_{HCl} 와 V_{NaOH} 는 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl} 와 N_{NaOH} 는 노르말 농도를 나타낸다.

전자현미경(SEM) 관찰. 합성한 설폰화 이온교환섬유 및 비드와 이를 접합한 복합 이온교환섬유의 모폴로지를 관찰하기 위하여 Jeol 사의 Model(JSM-840A) SEM을 이용하여 시료를 관찰하였다. 이때 배율을 250배로 하고 모든 시료를 gold coating 하여 분석하였으며 Figure 1에 나타내었다.

비드/섬유 혼성 이온교환체 제조. 방사선 조사에 의해 합성된 섬유상 이온교환체에 DIAION PK220 비드 이온교환수지를 핫멜트 스프레이 장치를 이용하여 복합 이온교환섬유를 제조하였다. 복합 이온교환섬유를 제조하기 위하여 합성된 설폰화 PONF-g-스티렌 이온교환 부직포에 일정량의 핫멜트를 도포한 후 여기에 비드 이온교환수지와 섬유상 이온교환체의 비율을 1:1로 하여 비드 이온교환수지를 고루 분산시킨 후 압착 로울러를 통과시켜 비드 수지를 섬유 부직포에 고정시킨 후 압축공기로 미부착 수지를 탈기하여 복합 이온교환섬유를 제조하였다. 부직포에 비드형 이온교환체를 부착시켜 복합 이온교환체를 제조하였다.

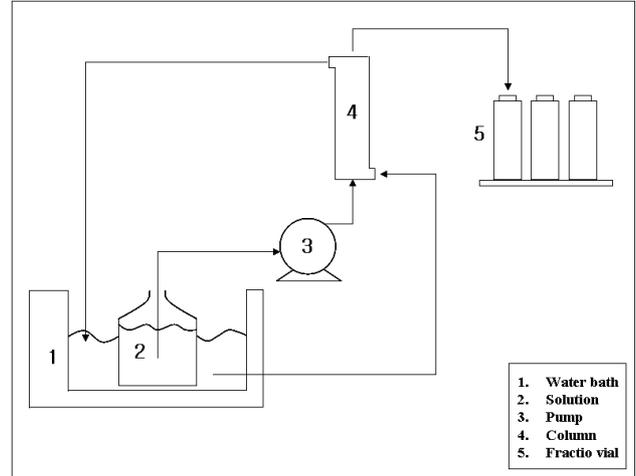


Figure 2. Scheme of adsorption column bed.

Table 2. Adsorption Conditions for Havey Metals by Hybrid Ion-Exchange Fibers

Temperature (°C)	Flow rate (mL/min)	Ionic species	pH	Concentration (ppm)
10	4	Cd ²⁺	7	100
20	6	Hg ²⁺	9	300
40	8	Pb ²⁺	10	500
	10	mixture	11	

중금속 흡착성능 시험. 본 연구에서는 PONF-g-스티렌 복합 이온교환섬유의 중금속 흡착 특성을 평가하기 위하여 정량펌프가 부착된 Figure 2와 같은 20×150 mm 아크릴 칼럼에 합성한 복합 이온교환체 0.3 g을 충전하고 Hg²⁺, Cd²⁺ 및 Pb²⁺의 농도가 각각 100, 300 500 ppm이 되도록 단일 또는 혼합 표준용액을 제조하고 이들을 pH, 온도 및 유속을 달리하여 시간에 따른 흡착 성능을 Table 2와 같은 조건하에서 실험하였다. 이때 흡착 반응 온도를 10, 20, 40 °C, 유속은 4~10 mL/min로 실험하였고, 매 10분마다 일정량의 시료를 분취하고 이들을 킬레이트 적정법과 이온크로마토그래피(IC) (Waters 2690, Waters Corporate Headquarters, USA)로 분석하였다.⁹⁻¹²

결과 및 토론

FTIR 스펙트럼 분석. Shimatzu FTIR spectrometer (IRPrestige-21)를 이용하여 ATR 방법으로, 합성한 이온교환섬유의 IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 설폰화 PONF-g-스티렌 이온교환섬유의 구조를 확인하기 위하여 ATR-FTIR 스펙트럼 분석을 한 결과이다. Figure 3(a)는 PONF 기체의 스펙트럼으로서, Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 3500 cm⁻¹ 부근에서 OH 피크와 3000~2872 cm⁻¹에서 C-H에 의한 신축 진동 피크가 나타나 있으며, 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O 및 1435 cm⁻¹에서 CH₂의 rocking deformation과 1383 cm⁻¹에서 PP의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PE/PP 복합섬유의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 Figure 3(b)는 PONF-

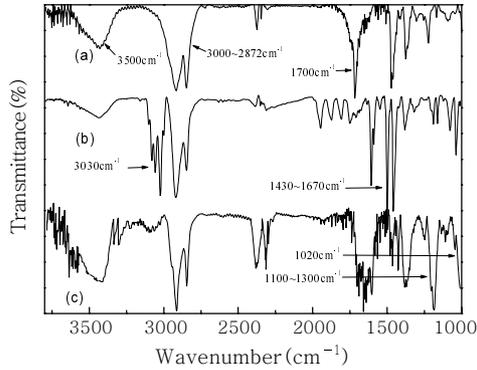


Figure 3. ATR FTIR spectra of ion exchange fibers. (a) Trunk polymer, (b) PONF-*g*-styrene copolymer, and (c) sulfonated PONF-*g*-styrene ion exchange fibers.

Table 3. Swelling Ratio and Ion Exchange Capacity(IEC) of Sulfonated PONF-*g*-Styrene Ion Exchange Fibers

Sulfonation degree (%)	Sulfonated PONF		Hybrid ion exchanger
	IEC (meq/g)	Swelling ratio (%)	IEC (meq/g)
48	3.57	14.9	5.37
57	3.96	16.0	5.76
61	4.12	17.9	5.92
70	4.32	20.5	6.12
73	4.65	21.3	6.45
75	4.76	23.5	6.56

g-스티렌 공중합체의 FTIR 스펙트럼으로 공중합 반응이 진행됨에 따라 POF 기재에서 볼 수 없었던 방향족 C-H 신축진동 피크가 3030cm⁻¹에서 나타나고, C=C 이중결합 특성 피크가 1430~1670 cm⁻¹부근에서 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 알 수 있다. 또한 Figure 3(c)는 설폰화 반응시킨 이온교환체의 FTIR 스펙트럼으로 Figure 3(c)에서 보는 바와 같이 3500 cm⁻¹ 부근에서 OH 특성피크와 1100~1300 cm⁻¹과 1020 cm⁻¹ 부근에서 SO₃H의 특성피크가 새로이 나타나는 것으로 보아 설폰화 이온교환체가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

함수율 및 이온교환용량 : 설폰화 PONF-*g*-스티렌 이온교환섬유의 함수율과 이온교환용량 그리고 복합 이온교환섬유의 이온교환용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3은 설폰화율과 이온교환용량 및 함수율의 관계를 나타낸 것으로 Table 3에서 보는 바와 같이 이온교환용량과 함수율은 모두 증가하였으며, 설폰화 PONF-*g*-스티렌 이온교환섬유의 이온교환용량은 최대 4.76 meq/g으로 단일 섬유 기재를 사용한 이온교환섬유보다 매우 높게 나타났다. 또한 함수율 역시 최대 23.5%로 높게 나타났다. 이렇게 이온교환용량이 단일 섬유 기재를 사용한 이온교환섬유보다 높게 나타나는 이유는 Figure 4의 반응 메커니즘에서 보는 바와 같이 그래프트 공중합 반응단계에서 PONF 섬유의 내부(PP core 부분)와 외부(PE shell 부분)에 스티렌 단량체가 그래프트 공중합되어 도입된 벤젠고리의 양이 증가하기 때문에 설폰화율이 높고 이에 따른 이온교환용량이 증가하는 것으로 사료되었다.

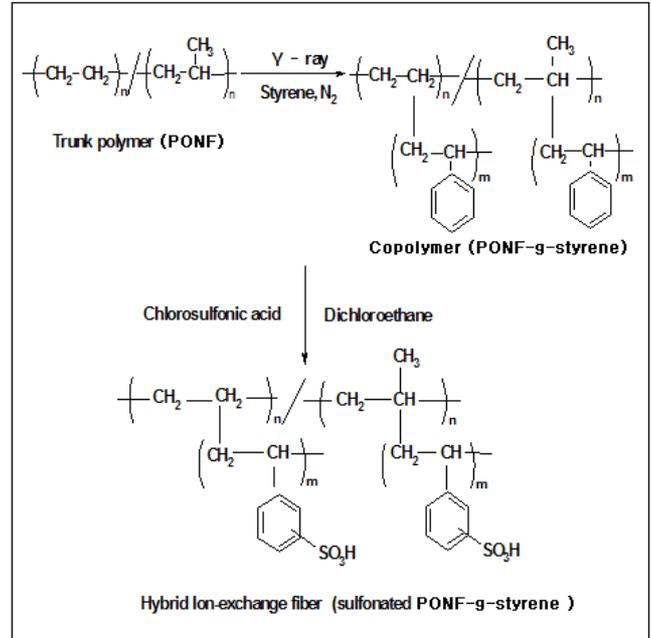


Figure 4. Synthesis mechanism of sulfonated PONF-*g*-styrene ion-exchange fiber.

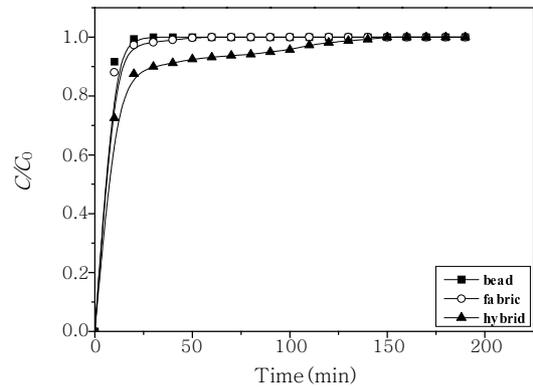


Figure 5. Adsorption breakthrough curves for mercury in various of ion exchange fibers.

또한 함수율이 설폰화율이 증가함에 따라 증가하는 이유는 도입된 설폰산기가 친수성으로 이들 관능기가 많아져 높게 나타나는 것으로 사료되었다. 복합 이온교환섬유의 이온교환용량과 함수율 또한, 위와 동일한 방법으로 측정하였다.

중금속 흡착실험 : 본 연구에서 제조한 복합 이온교환섬유의 중금속 이온에 대한 흡착실험을 하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다.

Figure 5는 Hg²⁺에 대한 비드상, 섬유상 그리고 이들을 복합 이온교환섬유의 흡착성능을 나타낸 그래프로 Figure 5에서 보는 바와 같이 비드와 섬유상 이온교환체는 20분 전후에서 모두 파괴되었으나, 복합 이온교환섬유의 경우 동일조건하에서 흡착과파는 130분으로 매우 느리게 나타나는 경향을 보였다. 이렇게 복합 이온교환섬유의 흡착과파 시간이 길어지는 이유는 비드와 이온교환섬유의 복

합화에 따른 이온교환용량이 증가하기 때문으로 사료되었다. 따라서 이러한 결과로부터 본 연구에서 제조한 복합 이온교환섬유를 공정에 적용할 경우 사용주기의 연장이 가능할 것으로 판단된다.

pH 영향. 합성한 복합 이온교환체의 중금속 이온에 대한 흡착거동 시 pH의 영향을 확인하기 위하여 pH 변화에 따른 흡착성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다.¹³

Figure 6은 pH의 변화에 따른 Hg²⁺의 흡착과파 평형과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 6에서 보는 바와 같이 알칼리 영역에서 pH가 증가함에 따라 파과가 빠르게 진행되는 경향을 보였다. 이렇게 pH가 증가함에 따라 파과가 빨라지는 것은 염기도가 높아져 Hg²⁺과 복합 이온교환섬유의 설폰산기의 이온결합 강도가 증가하기 때문으로 판단되었다.

농도의 영향. 복합 이온교환섬유의 금속이온 초기농도 변화에 따른 흡착실험을 한 결과가 Figure 7에 나타나 있다.

Figure 7는 Hg²⁺의 농도를 달리하여 제조한 모의용액 중 복합 이온교환섬유의 수은 흡착과파 특성과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 7에서 보는 바와 같이 Hg²⁺의 농도가 증가함에 따라 초기 흡착과파는 10분 전후에서 일어났으며 100 ppm의 경우 초기 흡착과파가 늦어지는 경향을 보였다. 그러나 최종 흡착평형은 농도에 관계없이 모두 60분 전후에서 동일하게 일어나는 경향을 보였다. 이렇게 Hg²⁺ 농도가 증가함에 따라 파과시간이 짧아지는

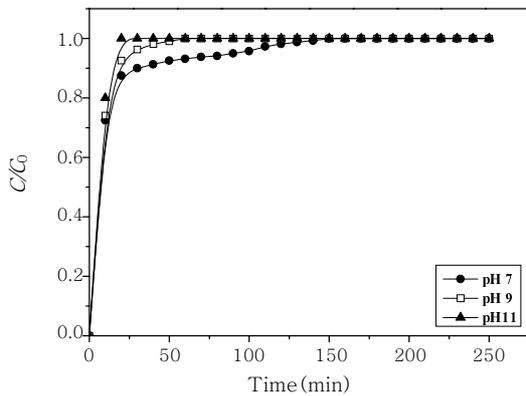


Figure 6. Effect of pH on the adsorption breakthrough curves of mercury by hybrid ion exchange fibers.

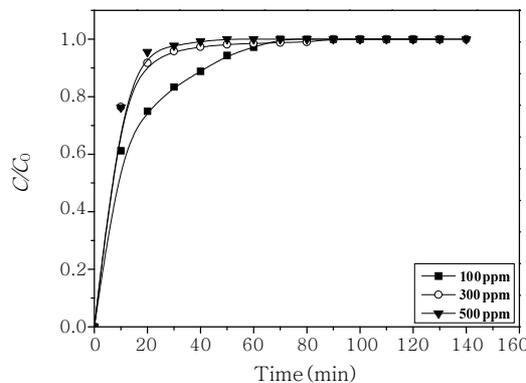


Figure 7. Effect of concentration on the adsorption breakthrough of mercury by hybrid ion exchange fibers.

것은 흡착계 중의 이온농도가 높아져 복합 이온교환체 내의 설폰산기와 이온교환반응이 활발히 진행되기 때문으로 판단되었으며 최종 흡착평형 시간이 농도에 무관하게 동일한 것은 초기 흡착은 농도에 영향을 받으나 흡착평형 도달은 복합 이온교환체의 이온교환용량에 비례하기 때문으로 사료되었다.

유속의 영향. Figure 8은 pH, 농도, 온도 등 동일조건 하에서 모의용액의 유속을 변화시켜 복합 이온교환섬유의 Hg²⁺의 흡착거동을 나타낸 것으로 Figure 8에서 보는 바와 같이 초기 흡착과파는 10분 이내에 거의 비슷하게 진행되었으며, 유속이 증가함에 따라 파과시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 최종 흡착평형 시간은 약 90분 전후로 유속에 관계없이 동일하게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 흡착에서 가장 중요한 초기 흡착과파가 유속이 증가함에 따라 빠르게 나타나는 것은 유속이 증가하면 일정한 길이의 칼럼을 통과하는데 걸리는 시간이 짧아져 복합 이온교환섬유와 접촉시간이 짧기 때문에 이온교환반응이 충분히 이루어지지 않기 때문으로 사료되었다.¹⁴⁻¹⁶

혼합용액에서 중금속 흡착. 제조한 복합 이온교환섬유의 서로 다른 동일 농도의 중금속이 혼합된 용액에서 이들 이온에 대한 흡착성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 9에 나타나 있다. Figure 9은 pH, 유속, 온도, 농도 등 동일조건 하에서 복합 이온교환섬유의 Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺의 흡착거동을 시험한 결과로 Figure 9에서

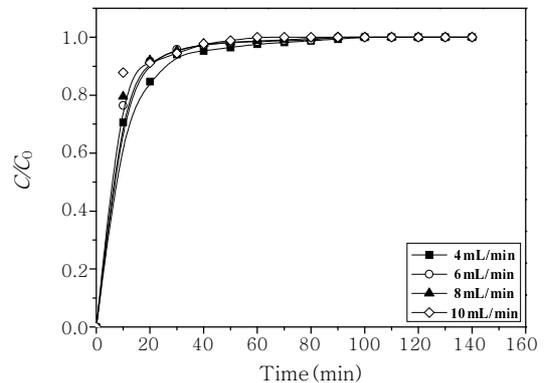


Figure 8. Effect of flow rates on the adsorption breakthrough of mercury by hybrid ion exchange fibers.

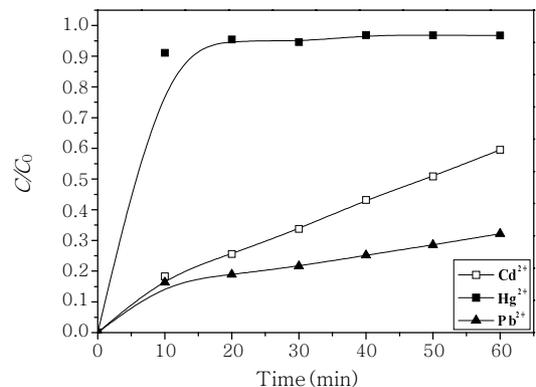


Figure 9. Adsorption breakthrough curves in the mixture solution by hybrid ion exchange fiber.

보는 바와 같이 초기 20분 이내에 급격한 흡착반응이 진행되었으며, Hg^{2+} 의 경우 가장 빠른 흡착과파가 되었으며 Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 은 거의 비슷한 경향을 보였으며 Hg^{2+} 의 경우보다 약 120분 늦게 흡착평형이 되었다. 이렇게 Hg^{2+} 이 다른 이온들에 비해 흡착과파가 빠르게 일어나는 것은 이온화 경향이 Pb^{2+} 와 Cd^{2+} 이온보다 커서 복합 이온교환섬유의 실폰산기와 이온교환반응이 먼저 진행되기 때문으로 사료되었다.

Figure 10은 혼합 모의용액의 온도 변화에 따른 복합 이온교환섬유의 흡착거동을 나타낸 것으로 Figure 10에서 보는 바와 같이 Figure 9과 마찬가지로 Hg^{2+} 이 가장 빠른 흡착이 이루어 졌으며, Cd^{2+} 과 Pb^{2+} 의 경우 흡착과파가 일어나지 않음을 관찰할 수 있었다. 또한 동일 이온에 대한 흡착은 온도가 증가함에 따라 흡착과파가 빠르게 진행되었으며, Cd^{2+} 과, Pb^{2+} 의 경우 매우 낮은 흡착이 되었으며 온도의 변화에 따라 일정한 경향을 보이지 않았다. 이렇게 온도변화에 따라 흡착반응이 변화는 것은 흡착반응 시 온도에 따라 이온들의 활성화 에너지가 낮아져 금속 원자들의 이 이온화 경향이 커져 흡착속도가 빨라지기 때문으로 사료되었다.

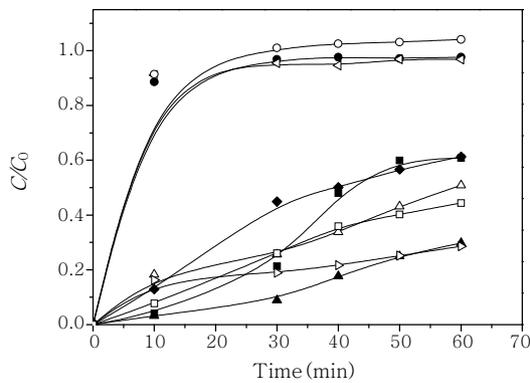


Figure 10. Adsorption breakthrough curves for mixture solution at different from temperature (Hg^{2+} : ○: 40 °C, △: 20 °C, ●: 10 °C) (Cd^{2+} : ◆: 40 °C, △: 20 °C, ■: 10 °C) (Pb^{2+} : □: 40 °C, ▷: 20 °C, ▲: 10 °C).

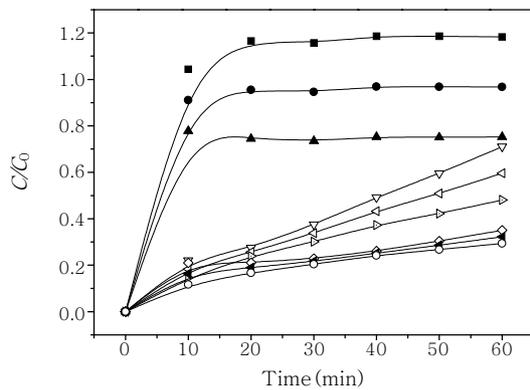


Figure 11. Effect of flow rate on the adsorption breakthrough curves by hybrid ion exchange fibers (Hg^{2+} : ■: 4 mL/min, ●: 6 mL/min, ▲: 8 mL/min) (Cd^{2+} : ▽: 4 mL/min, △: 6 mL/min, ▷: 8 mL/min) (Pb^{2+} : ◇: 4 mL/min, ◀: 6 mL/min, ○: 8 mL/min).

혼합용액에서 흡착에 미치는 유속의 영향. 혼합용액 내에서 유속 변화에 따른 증금속 흡착 실험을 하였는데 그 결과가 Figure 11에 나타나 있다. Figure 11은 유속을 4, 6, 8 mL/min으로 하여 흡착 실험한 결과로 Figure 11에서 보는 바와 같이 단일용액의 흡착결과와 마찬가지로 이온화 경향에 따라 Hg^{2+} 의 흡착이 가장 빠르게 진행되었으며, Cd^{2+} 과, Pb^{2+} 의 경우 흡착이 매우 느리게 진행되는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 복합 이온교환섬유의 선택성은 수은이 가장 우수한 것으로 사료되었다. 유속을 각각 6, 8 mL/min으로 증가시켜 pH, 온도 및 농도를 동일하게 하여 실험한 결과, 유속 4 mL/min과 같은 경향을 보였으며 유속의 증가에 따라 동일 이온에 대한 흡착능력이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞의 단일용액에 대한 실험결과와 마찬가지로 유속이 증가함에 따라 체류시간이 낮아 복합 이온교환섬유 내의 실폰산기와 이온들간의 접촉시간이 짧아져 이온교환 반응성이 낮아지기 때문으로 사료되었다.¹⁷⁻²²

결론

방사선 중합에 의해 합성 이온교환섬유와 비드상 수지를 접합하여 제조한 복합 이온교환섬유의 증금속 흡착특성을 고찰한 결론을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 복합 이온교환섬유의 이온교환용량은 비드나 단일 이온교환섬유에 비해 모두 증가하였으며, 실폰화 PONF-g-스티렌 이온교환섬유의 이온교환용량과 함수율은 각각 최대 4.76 meq/g, 23.5%로 높게 나타났다.
- 2) 복합 이온교환섬유의 파과시간은 130분으로 비드와 섬유상 이온교환체보다 매우 늦게 나타났으며, pH에 따른 Hg의 흡착과파 시간은 pH가 증가함에 따라 파과가 빠르게 진행되었다. 또한 Hg^{2+} 의 농도가 증가함에 따라 초기 흡착과파는 10분 전후에서 일어났으며 100 ppm의 경우 초기 흡착과파 시간이 늦어졌으며, 최종 흡착평형은 농도에 관계없이 모두 60분 전후에서 동일하게 일어났다. 또한 유속이 증가함에 따라 파과시간이 짧아지는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) 복합 이온교환섬유의 혼합용액(Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+})에서의 흡착은 초기 20분 이내에 급격한 흡착반응이 진행되었으며, Hg^{2+} 이 가장 빠른 흡착과파가 일어났다. 또한 온도 변화에 따른 복합 이온교환섬유의 증금속 흡착은 Hg^{2+} 이 가장 빠른 흡착이 이루어졌으며, Cd^{2+} 과, Pb^{2+} 의 경우 흡착과파가 일어나지 않음을 관찰할 수 있었다.
- 4) 혼합용액 내에서 유속 변화에 따른 증금속 흡착은 Hg^{2+} 의 흡착이 가장 빠르게 진행되었으며, Cd^{2+} 과, Pb^{2+} 의 경우 흡착이 매우 느리게 진행되었고, 유속의 증가에 따라 동일 이온에 대한 흡착능력이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2006년 과학기술부지원 원자력 연구개발사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. E. S. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka, and D. D. Adrian,

- Water Res.*, **33**, 2469 (1999).
2. G. T. Spiro and W. M. Stigliani, *Chemistry of the Environment*, Prentice-Hall, New Jersey, 1996.
 3. W. E. Morf, *The principles of Ion-selective Electrodes and of Membrane Transport*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
 4. K. Umezawa and Y. Umezawa, *CRC Handbook of Ion-selective Electrodes: Selectivity Coefficients*, Y. Umezawa, Editor, Boca Raton, FL, 1990.
 5. J. Chen, L. Yang, M. Wu, Q. Xi, S. He, Y. Li, and Y. C. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 313 (2000).
 6. El-Sayed A. Hegazy, H. Kamal, N. Maziad, and A. M. Dessouki, *Nucl. Instrum. Meth.*, **151**, 386 (1999).
 7. T. Kawai, K. Saito, K. Sugita, T. Kawakami, J. J. Kanno, A. Katakaic, N. Seko, and T. Sugo, *Radiat. Phys. Chem.*, **59**, 405 (2000).
 8. D. Ammann, W. E. Morf, P. Aufer, P. C. Meier, E. Pretsch, and W. Simon, *Ion-Selective Electrode Rev.*, **5**, 3 (1983).
 9. N. M. Al El-Sawy and F. Sagheer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 2692 (2002).
 10. N. Meunier, J. Laroulandie, J. F. Blais, and R. D. Tyagi, *Bioresour. Technol.*, **90**, 255 (2003).
 11. I. Villaescusa, M. Martinez, and N. Miralles, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **75**, 1 (2000).
 12. H. Niu and B. Volesky, *Hydrometallurgy*, **71**, 209 (2003).
 13. H. Yamamoto and S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 1115 (1994).
 14. Y. Umezawa, M. Kataoka, W. Takami, E. Kimura, T. Koike, and H. Nada, *Anal. Chem.*, **60**, 2392 (1988).
 15. K. Tohda, M. Tange, K. Odashima, Y. Umezawa, H. Furuta, and J. L. Sessler, *Anal. Chem.*, **64**, 960 (1992).
 16. C. S. Luo and S. Huang, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 1253 (1993).
 17. D. A. Harkins and G. K. Schweitzer, *Sep. Sci. Technol.*, **26**, 345 (1991).
 18. A. Denizli, D. Tanyolac, B. Salih, E. Aydinlar, A. Ozdural, and E. Piskin, *J. Membrane Sci.*, **137**, 1 (1997).
 19. J. Muslehiddinoglu, Y. Uluedag, H. O. Ozelge, and L. Yilmaz, *J. Membr. Sci.*, **140**, 251 (1998).
 20. R. A. Beuvais and S. D. Alexandratos, *React. Funct. Polym.*, **36**, 113 (1998).
 21. B. E. Reed and M. R. Matsumoto, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 2179 (1993).
 22. D. Marani, G. Macchi, and M. Pagano, *Water Res.*, **29**, 1085 (1995).