

이온교환 수지를 함유한 PONF-*g*-GMA High Loading 음이온교환 섬유의 합성 및 바나듐 흡착 특성

백기완 · 박승욱 · 노영창* · 황택성†

충남대학교 바이오응용화학부, *한국원자력연구원

(2007년 1월 29일 접수, 2007년 5월 10일 채택)

Synthesis of High Loading PONF-*g*-GMA Anion Exchange Fiber Containing Ion Exchange Resin and Their Adsorption Properties of Vanadium

Ki-Wan Baek, Seung-Wook Park, Young Chang Nho*, and Taek-Sung Hwang†

School of Biological Chemistry and Applied Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305–764, Korea

**Radiation Application Team, Korea Atomic Energy Research Institute,*

Daejeon 305–606, Korea

(Received January 29, 2007; Accepted May 10, 2007)

초록 : 본 연구에서는 방사선 중합방법으로 아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 섬유를 합성하였다. 또한 핫멜트 web spray 접착방식으로 이들과 비드 수지를 결합시켜 복합 이온교환 섬유를 제조하고 이들의 바나듐 흡착특성을 확인하였다. 복합 이온교환 섬유의 이온교환 용량은 비드보다는 낮았으며, 단일 이온교환 섬유보다는 높게 나타났다. 최대 4.18 meq/g로 나타났다. 또한, 복합 이온교환 섬유의 바나듐 흡착 파괴평형은 550분으로 비드 이온교환 수지보다 빠르게 진행되었고, 섬유상 이온교환체보다는 느리게 진행되었다. 한편, 바나듐의 흡착과파 시간은 pH가 낮아짐에 따라 파파가 빠르게 진행되었으며, 바나듐 농도가 증가함에 따라 흡착 평형에 도달하는 시간은 400분 전후에서 나타났다.

Abstract : Aminated PONF-*g*-GMA ion exchange fabrics were synthesized by radiation induced graft copolymerization. Hybrid ion exchange fabrics combined with aminated PONF-*g*-GMA fabrics and anionic ion exchange resin were also fabricated by hot melt adhesion method and then their adsorption properties were investigated. Ion exchange capacity of the hybrid ion exchange fabrics was higher than ion exchange fabric and was lower than bead resin. The maximum value was 4.18 meq/g. Adsorption breakthrough time for vanadium of the hybrid ion exchange fabric was 550 min, which was faster than bead resin but slower than fibrous ion exchanger. The Breakthrough time of the hybrid ion exchange fabrics gets longer with increasing pH. The initial breakthrough time occurred around 400 min with increasing vanadium concentration.

Keywords : vanadium adsorption, aminated hybrid ion exchange fabric, radiation induced graft polymerization.

서 론

최근 산업이 발전함에 따라 배출되는 기상 또는 액상 오염물질이 날로 증가하여 환경오염이 심각한 실정이다. 이 중 VOC의 증가로 인한 대기환경 오염이 최근 들어 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있는 분야 중의 하나이다. 그러나 VOC는 성분이 다양하고, 복잡하여 이의 제거가 매우 어려운 실정이다. 지금까지 알려진 VOC의 제

거방법으로는 연소법과, 촉매를 이용한 방법이 있는데 연소법은 제거효율은 좋으나 연소 후 2차 생성물에 의한 환경오염과 에너지 비용이 많이 드는 단점이 있어, 최근 들어 촉매를 이용한 방법이 사용되고 있다.^{1,2} 그러나 촉매에 의한 방법은 성능은 우수하나 VOC를 선택 흡착할 수 있는 신개념의 촉매 개발이 관건으로 현재 사용되고 있는 촉매 소재로는 Pt, Pd, V 등 고가의 금속원소가 사용되고 있다.³⁻⁷ 이들의 대부분은 자연 상태에서 채취하여 사용되고 있으며 고가로 우수한 촉매를 개발하기 위해서는 이들의 확보가 관건이라 하겠다. 이 중에서 바나듐은 촉매성능이 뛰어나 고가로 이들 자원의 확보와 원활한 공급을 위한 이들의 회수기술 확보가 시급한

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

실정이다.⁸⁻¹² 바나듐은 지하수 중에 상당량 이온형태로 함유되어 있어 이들을 선택적으로 분리하는 기술이 확보된다면 바나듐 자원의 확보가 용이할 것이다. 그러나 바나듐은 수중에 이온형태로 다른 금속과 용존하고 있어 이들만을 선택적으로 분리하기가 매우 어려워 이들을 효율적으로 분리할 수 있는 고성능 소재와 고도 기술의 개발이 시급한 실정이다. 지금까지 알려진 회수방법에는 물리적인 방법과 화학적 방법이 알려져 있는데 물리적 방법은 활성탄과 같은 다공성 흡착소재를 이용한 흡착방법이 있으나 이들은 수중의 바나듐 이외에 다른 금속도 동시에 흡착되어 효율이 낮은 단점이 있어 바나듐만을 선택적으로 흡착할 수 있는 이온교환 방법이 주로 사용되고 있다. 이온교환 방법은 바나듐에 선택흡착능이 있는 관능기를 함유한 이온교환 수지를 이용하여 흡착하는 방식으로 지금까지 상용화된 이온교환 수지는 선택 흡착성은 좋으나 비드상으로 처리시간이 길고, 공정적 요인에 한계가 있어 최근 들어 이온교환 섬유를 이용한 바나듐의 흡착 연구를 시도하고 있다. 이온교환 섬유는 수지상 이온교환체보다 흡착시간이 빠르고, 성능이 우수하나 섬유상으로 부피가 커서 공정 적용시 충전 밀도가 낮아 흡착효율이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 이러한 단점을 개선하기 위한 고도의 선택흡착 성능이 있는 소재의 개발이 필수적이다.

따라서, 본 연구에서는 이들의 단점을 개선한 고도의 흡착성능이 있는 바나듐 선택 흡착용 복합 이온교환 섬유를 제조하기 위하여 우선 방사선중합법으로 기재 섬유의 내부와 외부 소재 성분이 다른 폴리올레핀계 기재를 이용하여 기존 이온교환 섬유보다 이온교환 용량이 높은 이온교환 섬유를 합성하였다. 그리고 이들의 구조 확인 및 기본 성능을 시험하였고, 최적조건 하에서 합성된 섬유에 바나듐에 선택흡착성이 있는 이온교환 수지를 web spray 방법으로 고르게 부착시켜 이온교환 용량을 증가시킨 high loading 복합 이온교환 섬유를 제조하였다. 또한 이들의 이온교환용량, 흡수율 등 기본 성능을 시험하고, 농도, pH, 유속 등을 변수로 바나듐의 흡착성능 시험을 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에 사용한 폴리올레핀 섬유(이하 PONF라 칭함)는 Table 1과 같은 기본물성을 지닌 PE(shell)와 PP(core)로 구성된 부직포 형태로 (주)남양부직포에서 공급받아 사용하였다. 한편, glycidyl methacrylate(이하 GMA라 칭함) 단량체는 Aldrich사의 순도 97% 시약을 사용하였고, diethylene triamine, diethylene amine은 Aldrich사의 순도 99, 98% 시약을 사용하였다. 또한 용매인 THF와 메탄올은 Aldrich사의 순도 99% 시약과 Duksan Chemical사의 순도 99.8%를 사용하였다. 아민화 반응 촉매인 NaI는 Shinyo Chemical사의 순도 99%를 사용하였다. 그리고 비드상 이온교환체는 Fluka사의 약염기성 이온교환 수지인 Amberlite IRA 96(이하 R 96이라 칭함)과 강염기성 이온교환 수지인 Amberlite IRA 400(이하 R 400이라 칭함)과 사용하였다.

PONF-g-GMA 공중합체의 합성. 방사선조사 방법으로 PONF를 기재로 하여 Table 2와 같은 조건 하에서 이온교환 섬유를 합성하였다. 공중합 반응은 PONF를 메탄올과 GMA 단량체의 혼합용액에 넣고 질소 치환시킨 후, Co⁶⁰ γ -ray로 동시 조사하여 공중합체

Table 1. Basic Properties of PE/PP Hybrid Fabrics

Matrix	Ratio	Diameter (μ m)	Elongation (%)	Specific tension (g/d)
PE/PP	1/1	20	30	5.5

Table 2. Synthesis Conditions of PONF-g-GMA Copolymer and Aminated Ion Exchange Fabrics

Graft reaction			Amination reaction			
GMA (v/v%)	Total dose (KGy)	Dose rate (KGy/hr)	Amine agent (v/v%)	Temperature (K)	PONF-g-GMA DG (%)	Reaction time (min)
4	2	0.5	Diethylene amine (20, 30, 40)	313		30
						60
5				333	106	120
10	3		Diethylene triamine (20, 30, 40)			150
						180
15				353		240

를 합성하였다. 반응 중 단일중합체 생성을 억제하기 위하여 Mohr's salt와 일정량의 황산을 첨가하였다. 반응 후 공중합체를 메탄올과 탈이온수로 충분히 세척하여 GMA의 단일중합체를 제거하고 50 °C 진공오븐에서 24시간 건조하여 PONF-g-GMA 그래프트 공중합체를 합성하였다. 합성된 PONF-g-GMA 공중합체의 그래프트율은 식 (1)에 의해 계산하였다.^{13,14}

$$\text{Degree of grafting (\%)} = \frac{W_g - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서, W_0 와 W_g 는 각각 그래프트 반응 전, 후의 무게를 나타낸다.

공중합체의 아민화반응. 합성한 PONF-g-GMA 공중합체 부직포에 아민기(-NR₂)를 도입하기 위해 반응기에 일정량의 공중합체 부직포를 DMF/H₂O=1 : 1 혼합용매 100 mL에 넣고 상온에서 팽윤시켰다. 팽윤 후 여기에 NaI 1 g과 diethylene triamine, diethylene amine을 각각 부피분율 20, 30, 40 v/v%를 넣고 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4시간 동안 반응시킨 후, 4시간 동안 안정화시켰다. 그리고 0.1 N 염산용액 및 증류수로 세척 후 50 °C에서 건조시켜 PONF-g-GMA 음이온교환 수지를 합성하였다. 합성된 음이온교환 수지의 아민화 수율을 식 (2)에 의하여 계산하였다.¹⁵

$$\text{Amination yields (\%)} = \frac{(W_a - W_g)/M_a}{(W_g - W_0)/M_m} \times 100 \quad (2)$$

여기서 W_0 , W_g , W_a 는 각각 초기 중합 전 시료의 무게, 중합 후 무게, 아민화 후 시료무게이고, M_a 와 M_m 은 각각 아민용액의 분자량과 단량체의 분자량이다.

원소분석. 합성된 이온교환 섬유의 조성 및 아민화율을 정량적으로 확인하기 위하여 Yanaco CHN Coder MT-3EA 원소 분석기를 사

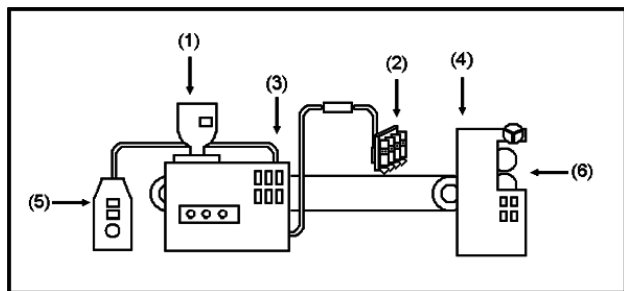


Figure 1. Scheme of web spray for hybrid ion exchange fabric. (1) Hotmelt hopper, (2) Spray nozzle, (3) Hot compressed air line, (4) IER, (5) Compressor, and (6) Roller.

용하여 시료를 분석하였다. 이때 운반기체는 헬륨을 사용하였으며 유속을 15 mL/min으로 하여 시료를 흡수관에 흡수시켜 각 시료중의 원소의 조성을 확인하였다.

이온교환 용량 및 함수를 측정. 위와 같은 방법으로 합성한 이온교환 섬유의 이온교환 용량을 측정하기 위해 적정법을 사용하여 섬유의 이온교환 용량을 측정하였다. 이온교환 용량을 측정하기 위하여 건조된 음이온 교환섬유를 1 N NaOH 용액으로 세척하고, 증류수로 중성이 될 때까지 2차 세척한 후 70 °C 진공오븐에서 24시간 건조한 후, 섬유 0.1 g을 250 mL 삼각플라스크에 넣고 0.1 N HCl 표준용액 100 mL를 첨가하고 실온에서 24시간 교반하여 평형에 도달시켰다. 반응 후 상등액 40 mL를 분취하여 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정하였으며 식 (3)을 사용하여 이온교환 용량을 계산하였다.

$$\text{IEC (meq/g)} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}) - 2.5 \times (V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}})}{\text{weight of sample}} \quad (3)$$

여기서, V_{HCl} 와 V_{NaOH} 은 적정에 사용된 HCl과 NaOH의 부피이며, N_{HCl} 과 N_{NaOH} 은 노르말 농도를 나타낸다.

또한, 합성된 이온교환체의 수분함량을 AND사의 Moisture Analyzer (Model : MX-50)을 이용하여 측정하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 방사선중합에 의해 합성한 아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 섬유의 구조확인을 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였다. 스펙트럼 분석은 Shimadzu FT-IR spectrometer (IRP restige-21)를 이용하여 ATR 방법에 의해 4000~400 cm^{-1} 범위에서 scan number 32, resolution 4 cm^{-1} 으로 하여 모든 시료의 스펙트럼 분석을 하였다.

복합 이온교환 섬유 부직포의 제조. 방사선 조사에 의해 합성된 섬유상 이온교환체에 Amberlite IRA 96 이온교환 수지를 핫멜트 web spray 방법에 의해 수지를 섬유부직포 표면에 고루 분산 부착시켜 복합 이온교환 섬유를 제조하였다. 복합 이온교환 섬유를 제조하기 위하여 Figure 1과 같은 web spray를 이용하여 아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 부직포에 일정량의 핫멜트를 도포한 후 여기에 비드 이온교환 수지를 고루 분산시킨 후 압착 롤러를 통과시켜 비드 수지를 섬유 부직포에 고정시킨 후 압축공기로 미부착 수지를 탈리시켜 복합 이온교환 섬유를 제조하였다.

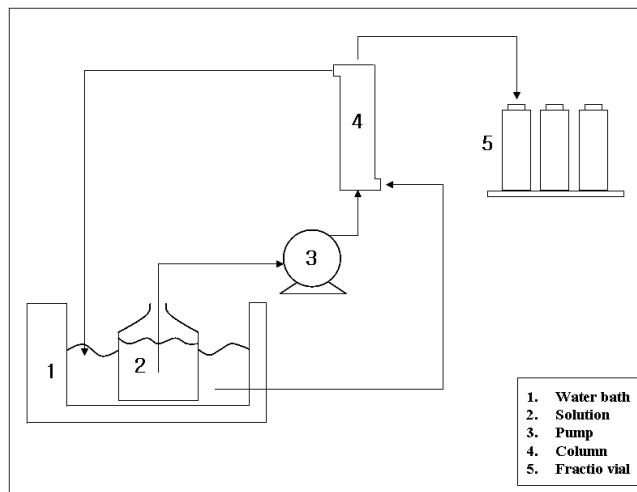


Figure 2. Scheme of adsorption process using column bed.

Table 3. Adsorption Parameters for Vanadium Ion in the Aqueous Solution by Aminated PONF-*g*-GMA Ion Exchange Fabrics

Temperature (K)	pH	Concentration (10^{-4} mol/L)	Flow rate (mL/min)	Amount of HIEF ^a (g)
283	3	2.5	4	0.15
293	5	5.0	6	
313	7	10	8	

^aHybrid ion exchange fabric.

바나듐 흡착시험. 본 연구에서는 PONF-*g*-GMA 복합 이온교환 섬유의 바나듐 흡착 특성을 평가하기 위하여 회분식 및 연속식으로 흡착실험을 하였다. 회분식 실험은 일정량의 이온교환체를 100 mL 삼각플라스크에 넣은 후 바나듐 model 용액 50 mL를 넣은 후 일정 간격으로 2 mL씩 분취하여 분석을 통해 흡착성능을 시험하였다. 또한, 연속 흡착실험은 Figure 2와 같은 20×150 mm 아크릴 칼럼에 합성한 복합 이온교환체 0.1 g을 충전하고 $2.5 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-3}$ mol/L 바나듐 표준용액을 제조하고 온도, 유속을 변수로 흡착실험을 하였으며 이들의 구체적인 흡착조건은 Table 3과 같다. 흡착은 매 10분 간격으로 일정량의 시료를 분취하고 이들을 Thermo Jarrell Ash사의 ICP (Model : Atomscm 25)로 분석하였다.

결과 및 토론

PONF-*g*-GMA 공중합체의 합성. 방사선 조사량, GMA의 농도를 달리하여 Figure 3과 같은 반응경로를 통해 그래프트 공중합체를 합성하고, 단량체의 농도에 따른 공중합체의 그래프트율의 변화를 도시하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나있다. Figure 4은 방사선 조사량을 달리하여 합성한 공중합체의 GMA 농도와 그래프트율과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 4에서 보는 바와 같이 방사선 조사량이 증가할수록 PONF-*g*-GMA 공중합체의 그래프트율은 약간의 차이는 있지만 선형적으로 증가하였으며, GMA의 농도가 15 wt%에서 최대 110%의 그래프트율을 나타내었다.¹⁶

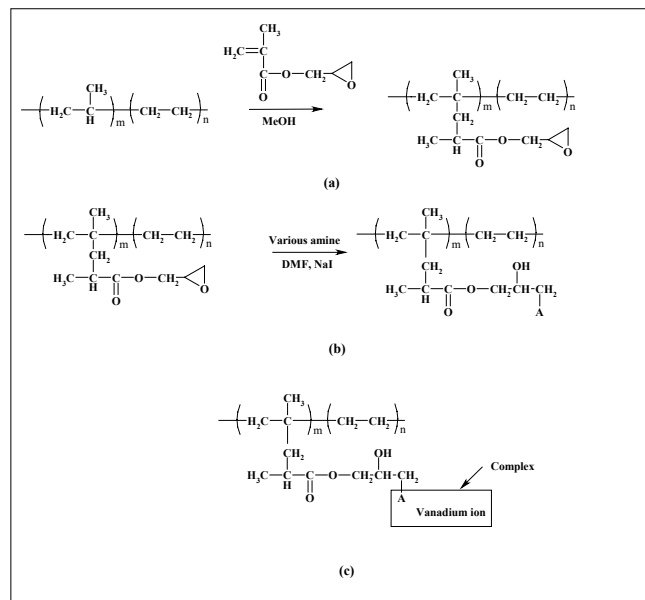


Figure 3. Reaction mechanism for (a) grafting, (b) functionalization, and (c) adsorption.

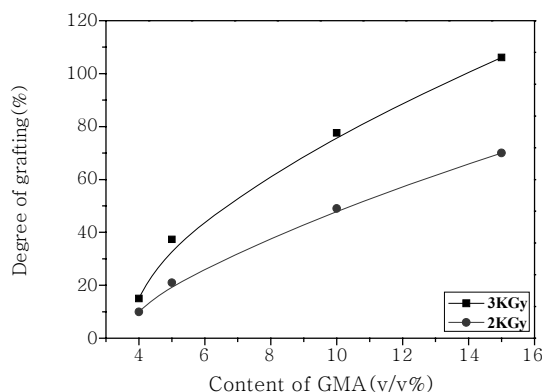


Figure 4. Effect of GMA concentration and total dose on the degree of grafting.

이렇게 방사선 조사선량이 증가함에 따라 그래프트율이 증가하는 것은 조사량에 따른 기재의 3차 수소 탈리에 의한 라디칼의 생성량이 증가하고 또한 GMA의 활성화 정도가 활발히 이루어져 반응성이 증가하기 때문으로 사료되었다. 그러나 방사선량의 증가와 GMA 단량체 농도를 15 wt% 이상 증가시키면 단량체의 활성화에 따른 단일중합체의 생성확률이 높아져 오히려 그래프트율은 감소하는 경향을 보여 본 연구에서는 GMA의 농도를 최대 15 wt%로 하였다.

아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 섬유의 합성. 방사선 그래프트 중합에 의해 합성된 PONF-*g*-GMA 공중합체에 아민기를 도입한 음이온교환 섬유를 합성하기 위하여 아민화제로 diethylene amine과 diethylene triamine으로 아민화 반응을 하고 반응시간에 따른 아민화율을 측정하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 각기 다른 아민화제를 이용하여 이온교환 섬유의 합성한 결과로 Figure 5에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 아민화율은 아민화제의 종류에 관계없이 2시간까지는 증가하

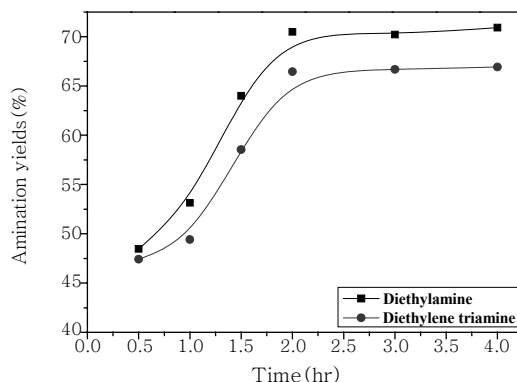


Figure 5. Effect of amines on the amination yields of PONF-*g*-GMA.

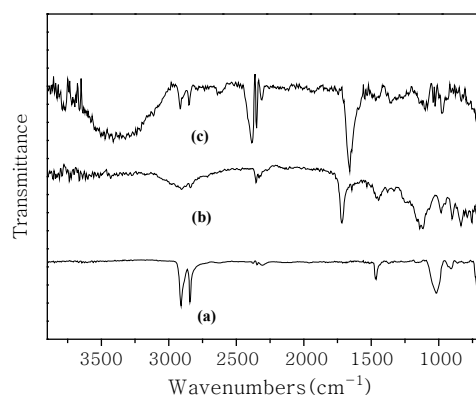


Figure 6. ATR FT-IR spectra of ion exchange fabrics. (a) PONF, (b) PONF-*g*-GMA, and (c) aminated PONF-*g*-GMA.

였으며 그 이상에서는 큰 변화가 없었다. 또한 동일한 반응조건에서 diethylene amine이 diethylene triamine보다 아민화율이 높게 나타났으며, 2시간에서 70%의 아민화 전환율을 나타내었다. 이렇게 초기반응에서 아민화율이 증가하는 이유는 아민기의 질소원자에 결합된 수소원자에 따라 반응성이 달라지기 때문으로 사료되었다. 또한, Figure 5에서 보는 바와 같이 아민화율은 diethylene amine보다 diethylene triamine이 낮게 나타났는데 이는 diethylene triamine의 분자크기가 커서 입체장애가 생겨 반응속도가 낮아지기 때문으로 사료되었다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 합성한 공중합체 및 이온교환 섬유의 구조확인을 위하여 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6는 아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 섬유의 구조를 확인하기 위하여 ATR FT IR 스펙트럼 분석을 한 결과로. Figure 6(a)는 PONF 기재의 스펙트럼으로서, Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 3000~2872 cm⁻¹에서 C-H에 의한 신축 진동 피크가 나타나 있으며, 1435 cm⁻¹에서 CH₂의 rocking deformation과 1383 cm⁻¹에서 PP의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 PE/PP 복합섬유의 구조를 확인할 수 있었다. 또한, Figure 6(b)는 PONF-*g*-GMA 공중합체의 FT-IR 스펙트럼으로 공중합 반응이 진행됨에 따라 PONF 기재에서 볼 수 없었던 에폭시 그룹의 C-O-C 신축진동 피크가 1220~1180cm⁻¹에서 나타나고, C=O

카복실 그룹의 특성 피크가 1750 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 보아 공중합체가 합성되었음을 알 수 있다. 또한, Figure 6(c)는 아민화 반응시킨 이온교환체의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 6(c)에서 보는 바와 같이 3500 cm^{-1} 부근에서 NH 특성피크와 1500 cm^{-1} 근에서 $-\text{NH}_2$ 의 특성피크와 2240 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CN}$ 의 특성피크가 나타나는 것으로 보아 아민화 이온교환 섬유가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

함수율 및 이온교환 용량. 아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 섬유의 함수율과 이온교환 용량을 측정하였는데 그 결과가 Table 4에 나타나 있다. Table 4은 아민화율과 이온교환 용량 및 함수율의 관계를 나타낸 것으로 단위 질량당 복합 이온교환 섬유의 이온교환 용량은 최대 4.18 meq/g 으로, 섬유상 이온교환체보다는 조금 낮게 나타났다. 또한 함수율은 16.4% 로 수지상보다 낮았으며 섬유상보다는 높게 나타났는데 이는 수지를 섬유 부직포에 부착시킬 때 사용된 접착제에 의해 수지의 표면에 접착제가 부분 코팅이 이루어져 함수율이 감소하기 때문으로 사료되었다.

바나듐 흡착실험. 본 연구에서 제조한 복합 이온교환 섬유의 바나듐 이온에 대한 흡착실험을 하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다.¹⁷

Figure 7은 흡착소재의 종류를 달리하여 바나듐 이온에 대한 흡착실험을 한 결과로 Figure 7에서 보는 바와 같이 흡착시간이 지남에 따라 수지의 경우 150분 전후에서 흡착과파가 시작되었으며, 흡착과파 평형시간이 550분 전후로 강염기성 수지의 그것보다

Table 4. Experimental Results for Aminated PONF-*g*-GMA Ion Exchange Fabrics

Materials		IEC (meq/g)	Nitrogen content $\times 10^{-3}$ (%)	Water content (%)
PONF		—	4.27	2.09
PONF- <i>g</i> -GMA		—	9.6	5.61
Ion Exchanger	IEF ^a	2.0	1638.6	10.15
	Resin	4.7	3710.7	18.17
	HIEF	4.18	3224.7	16.41

^aIon exchange fabric.

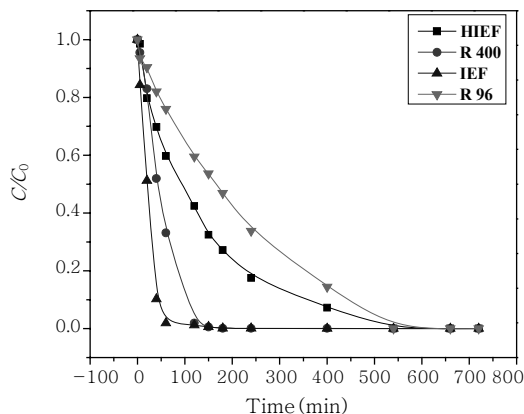


Figure 7. Adsorption breakthrough curves for vanadium by various ion exchangers (R 400: Amberlite IRA 400, R 96: Amberlite IRA 96).

매우 늦어지는 경향을 보였다. 또한, 아민화 PONF-*g*-GMA 이온교환 섬유 부직포의 흡착과파는 50분 전후로 매우 빠르게 일어났으며 이들과 수지를 결합한 복합 이온교환 섬유 부직포의 경우 순수한 수지의 흡착과파 시간과 거의 동일하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 흡착과파 시간 측면에서 복합 이온교환 섬유 부직포와 수지의 흡착과파 시간이 큰 차이가 없었으나 실제 공정상에서는 비드상 이온교환체만을 사용하는 경우 장시간 사용시 크랙에 의한 단락현상이 나타나고, 베드압력 손실이 커져 분리능이 낮아지며 이에 따른 처리속도가 느려지는 단점이 있다. 또한 섬유상 이온교환체만을 사용하는 경우 처리 속도가 너무 빨라 섬유의 교체시기가 매우 짧은 단점이 있어 공정 적용 측면에서 본 연구에서 제조한 복합 이온교환 섬유 부직포의 장점이 있다고 사료되었다.

pH 영향. 복합 이온교환체의 바나듐 이온에 대한 흡착 시 pH의 영향을 확인하기 위하여 pH 변화에 따른 흡착성능을 시험하였는데 그 결과가 Figure 8에 나타나 있다.

Figure 8은 산성 pH 영역에서 pH의 변화에 따른 복합 이온교환 섬유 부직포의 $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ 의 흡착과파 평형과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 8에서 보는 바와 같이 pH가 증가함에 따라 흡착과파가 늦어지는 경향을 보였다. 이렇게 pH가 증가함에 따라 과파가 늦어지는 것은 $\text{VO}_3(\text{OH})^{2-}$, $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$ 와 이온교환체의 관능기간 착물 형성도가 낮기 때문에 흡착과파가 지연되는 것으로 사료되었다.

농도의 영향. 복합 이온교환 섬유의 금속이온 초기농도 변화에 따른 흡착실험을 한 결과가 Figure 9에 나타나 있다.

Figure 9는 바나듐 농도를 달리하여 제조한 모의용액 중 복합 이온교환 섬유의 바나듐 흡착과파 특성과의 관계를 나타낸 것으로 Figure 9에서 보는 바와 같이 바나듐 농도가 증가함에 따라 초기 흡착과파는 10분 전후에서 일어났으며 0.00025 mol/L 의 경우 초기 흡착과파가 늦어지는 경향을 보였다. 그러나 최종 흡착평형은 농도에 관계없이 모두 400분 전후에서 흡착평형점에 도달함을 보였다. 이렇게 바나듐 농도가 증가함에 따라 과파시간이 짧아지는 것은 흡착제 중의 이온농도가 높아져 복합 이온교환체내의 아민기와 이온교환 반응이 활발히 진행되기 때문으로 판단되었으며 최종 흡착평형 시간이 농도에 무관하게 동일한 것은 초기 흡착은 농도에

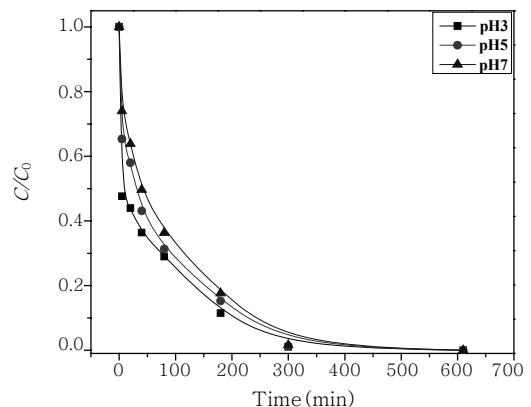


Figure 8. Effect of pH on the adsorption breakthrough curves of vanadium by hybrid ion exchange fabrics.

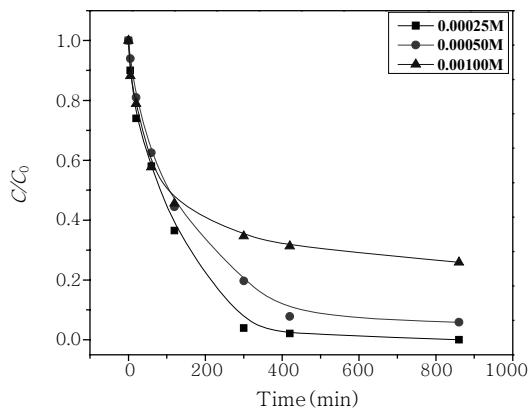


Figure 9. Effect of concentration on the adsorption breakthrough of vanadium by hybrid ion exchange fabrics.

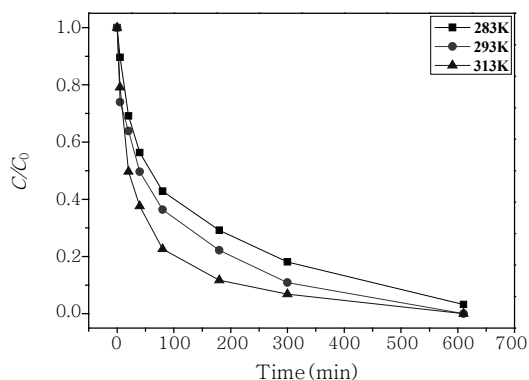


Figure 10. Adsorption breakthrough curves for vanadium at different temperature.

영향을 받으나 흡착평형 도달은 복합 이온교환체의 이온교환 용량에 비례하기 때문으로 사료되었다.¹⁸

온도의 영향. Figure 10은 온도를 달리하여 복합 이온교환 섬유의 바나듐 흡착성능을 시험한 결과이다. Figure 10에서 보는 바와 같이 흡착온도가 높아질수록 바나듐의 흡착속도가 빨라지는 경향을 보였으며 약간의 차이는 있지만 온도의 변화에 관계없이 흡착과과는 600분 전후에서 일어났다. 이렇게 흡착온도가 증가함에 따라 흡착속도가 빨라지는 것은 온도가 증가함에 따라 수용액 중의 바나듐 이온의 활동도가 증가하여 킬레이트 형성 반응성이 증가하기 때문으로 사료되었다.

유속의 영향. Figure 11은 pH, 농도, 온도 등 동일조건 하에서 모의 용액의 유속을 변화시켜 복합 이온교환 섬유의 바나듐에 대한 흡착거동을 나타낸 것으로 Figure 11에서 보는 바와 같이 유속이 증가함에 따라 흡착이 빠르게 진행되었으며 흡착과과 시간은 유속에 관계없이 모두 250분 전후로 거의 동일하게 나타났다. 이렇게 흡착에서 가장 중요한 초기 흡착과과가 유속이 증가함에 따라 빠르게 나타나는 것은 유속이 증가하면 일정한 길이의 칼럼을 통과하는데 걸리는 시간이 짧아져 복합 이온교환 섬유와 접촉시간이 짧아지기 때문으로 이온교환 반응이 충분히 이루어지지 않기 때문으로 사료되었다.

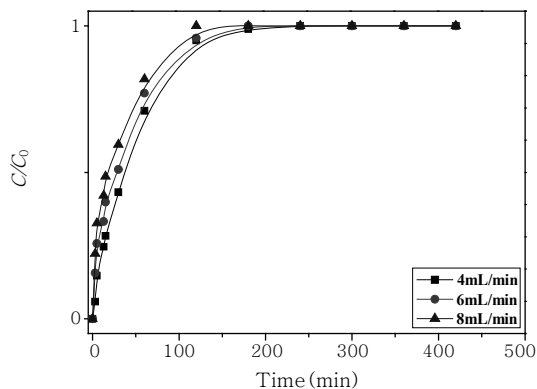


Figure 11. Effect of flow rate on the adsorption breakthrough of vanadium by hybrid ion exchange fabrics.

결론

방사선 중합에 의해 합성한 이온교환 섬유와 비드상 수지를 이용하여 제조한 복합 이온교환 섬유 부직포의 바나듐 흡착특성을 고찰한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1) 공중합체의 그래프트율은 방사선 조사량이 증가할수록 증가하였으며 단량체의 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 또한 GMA의 농도가 15 wt%, 조사량이 3 Kgy에서 그래프트율은 최대 110%를 나타내었다.

2) 아민화율은 아민화체의 종류에 따라 각기 다르게 나타났으며, 디에틸렌아민이 디에틸렌트리아민보다 아민화율이 높게 나타났으며 그래프트율 110%에서 아민화율은 최대 70%를 나타내었다.

3) 아민화 PONF-*g*-GMA 복합 이온교환 섬유의 이온교환 용량은 이온교환 섬유보다 높고, 비드보다는 낮게 나타났으며 이온교환 용량과 함수율은 최대 4.18 meq/g, 16.4%이었다.

4) 복합 이온교환 섬유의 바나듐 흡착결과 10분 이후 파과가 시작되었으며, 비드상보다 빠르게 진행되었고 섬유상 이온교환체보다는 매우 느린 반응을 보였다. 한편, 바나듐의 흡착과과는 pH가 낮아짐에 따라 파과가 빠르게 진행되었고 농도가 증가함에 따라 흡착과과는 10분 전후로 빠르게 진행되었으며, 또한 유속이 증가함에 따라 파과시간이 짧아지는 경향을 보였다.

감사의 글 : 본 연구는 2006년 과학기술부지원 원자력연구개발 사업에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Irusta, M. P. Pina, M. Menendez, and J. Santamaria, *J. Catal.*, **179**, 400 (1998).
2. S. Scire, S. Minicò, C. Crisafulli, and S. Galvagno, *Catal. Commun.*, **2**, 229 (2001).
3. F. I. Khan and A. K. Ghoshal, *J. Loss.*, **13**, 527 (2000).
4. K. J. Beak, S. B. Lee, I. K. Hong and J. D. Lee, *Appl. Chem.*, **6**, 496 (2002).
5. M. C. Kim and J. S. Shin, *Anal. Sci. Tech.*, **19**, 422 (2006).
6. S. M. Oh, *J. Korean Society of Environmental Administration*,

- 9, 407 (2003).
7. M. A. Centeno, M. Paulis, M. Montes, and J. A. Odriozola, *Appl. Catal. B: Environ.*, **61**, 177 (2005).
8. A. G. Chmielewski, T. S. Urbaski, and W. Migda, *Hydro-metallurgy*, **45**, 333 (1997).
9. A. G. Chmielewski, K. Zwolifiski, W. Palyska, W. Migdal, Z. Liptiski, and K. Paluch, Polish Pat., 1478 (1989).
10. L. Minelli, E. Veschetti, S. Giammanco, G. Mancini, and M. Ottaviani, *Microchem. J.*, **67**, 83 (2000).
11. K. Kustin, D. L. Levine, G. C. McLeod, and W. A. Curby, *Biol. Bull.*, **150**, 426 (1976).
12. P. Henry and A. Van Lierde, *Hydrometallurgy*, **48**, 73 (1998).
13. J. K. Chio, C. Y. Lee, H. S. Yang, and Y. C. Nho, *Appl. Chem.*, **3**, 1 (1999).
14. S. H. Chio, Y. H. Jeong, J. J. Reong Ryoo, and K. P. Lee, *Radiat. Phys. Chem.*, **60**, 503 (2001).
15. T. S. Hwang, S. A. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 53 (2001).
16. I. H. Cho, N. S. Kwak, P. H. Kang, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 217 (2006).
17. K. Pyrzynska and T. Wierzbicki, *Anal. Chim. Acta*, **540**, 91 (2005).
18. A. Denizli, B. salih, M. Y. Arica, K. Kesenci, V. Hasirci, and E. Piskin, *J. Chromatogr. A*, **758**, 217 (1997).