

이온교환 수지에 의한 중금속의 제거 및 회수

도갑수의2명 / 숭실대학교 화학공학과

1. 서론

최근 폐수로 버려지는 여러가지 오염물로 인한 환경 피해가 급속히 늘어나고 있다. 이러한 물질중에는 여러 가지 중금속들이 포함되고 있으며 이미 잘 알려져있는 유해물질이다. 중금속 물질을 제거하는 방법으로는 침전법, 이온교환법 활성탄 흡착법 등이 사용되어 왔다. 이들 중 침전법은 처리한 용액중에 미량의 중금속 이온이 남게 되어 2차, 3차 처리가 필요할 뿐만 아니라 중금속을 포함한 슬러지를 발생하므로 이의 처리에 문제가 있다. 이온교환법은 정전기력으로 고체의 표면에 있는 관능기를 보유한 수지와 전해질 용액사이에서 이온 당량적으로 상호교환하므로 중금속이온을 제거하는 것이다.

이온교환 기술은 폐수가 녹아있는 중금속 제거에 효과적일뿐 아니라, 원자력 발전소의 방사선 폐기물 처리 및 식수 정제에도 응용되고 있다. 본 연구에서는 도금 공장이나 발전소 폐수중 다량 함유되어 있는 구리, 니켈 및 크롬등의 중금속 이온의 제거 및 회수를 위해 이온교환법을 택하여 실험하였다. 흡착평형 실험을 통하여 pH변화에 따른 흡착평형 상수를 구했으며, 이온교환탑을 통한 실험에서는 유입액의 농도 변화에 대한 이온교환 효과와 이온교환 수지층의 양이온과 음이온

분리층과 혼합층에서 이온교환효과를 파과곡선(break through curve)을 통하여 비교했다. 또 수지의 흡착 및 재생상태를 확인하기 위하여 전자현미경 사진을 통해 관찰하였으며, 재생효율은 재생후 이온교환 용량을 측정하여 고찰하였다. 그리고 이온교환 수지내 물질 전달율을 계산하여 유속과의 관계를 구하였으며, 물질전달 계수와 기타 물성과의 상관관계를 얻었다.

2. 실험

2.1 실험장치

본 연구에서 사용된 실험장치는 <fig. 1>에 도시하였다. 탑은 내경 50mm, 높이 750mm인 아크릴로 제작하였으며, 탈하부에 유입액의 분산을 충분히 하기 위해 높이 110mm의 공간을 두었다. 또한 각각 높이가 320mm의 1탑과 2탑을 분리, 연결 조작이 가능하도록 플랜지 이음을 하였으며 수지의 지지망으로는 100mesh stainless steel을 사용하였다. 액의 공급은 정량펌프로부터 유량계를 거쳐 일정한 유량으로 탑의 하단에서 상부로 올라가면서 처리되어지고, 재생액은 탑상부에서 하부로 흘러 수지의 재생과 동시에 중금속 화합물이 회수용 수조에서 얻어지도록 하였다.

2.2 흡착제 및 흡착질 용액 제조

본 실험에서 사용한 흡착제는 스티렌(styrene) 과 디비닐벤젠(D. V. B) 의 고분자 모노머를 공중합 시킨 이온교환수지를 사용하였다. 양이온 교환수지는 교환기가 Na 형태인 DIAION SK1B(삼양사)를 사용하였고, 음이온 교환수지는 Cl형태인 DIAION SA20A(Mitsubishi 사, 일본)를 사용하였으며 각각의 특성을 <Table 1>에 나타내었다. 표준용액은 시약용 황산구리($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), 질산니켈($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 및 Chromium trioxide(CrO_3)를 환경오염공정 시험법에 의하여 일정량 평행한 후 구리, 니켈 및 크롬의 농도를 $500mg/l$, $1000mg/l$, $1500mg/l$ 로 조제하였으며 각각의 표준 검량선을 증류수로 희석하여 $1\sim 20mg/l$ 까지 만들어 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 흡착평형실험

이온교환수지를 각각 1g, 2g, 3g, 4g, 및 5g을 평량하여 구리, 니켈 및 크롬 표준용액과 함께 삼각플라스크에 넣은 다음 온도를 303K로 유지하면서 3일동안 shaking water bath로 흔들어 주었다. 이때 pH는 1.1N H_2SO_4 으로 조절하였으며, 평형 상태에서 용액의 농도(Kmol/g)를 측정하고 이를 이용하여 흡착제 단위 질량당 흡착질의 흡착량(Kmol/g)을 구하였다.

2.3.2 이온교환탑 실험

이온교환탑 실험은 이온교환탑에 수지를 100g을 충전시키고, 일정 농도의 용액을 일정 유량으로 정량펌프로 하부에서 상부로 공급했다. 이때 유출물의 농도를

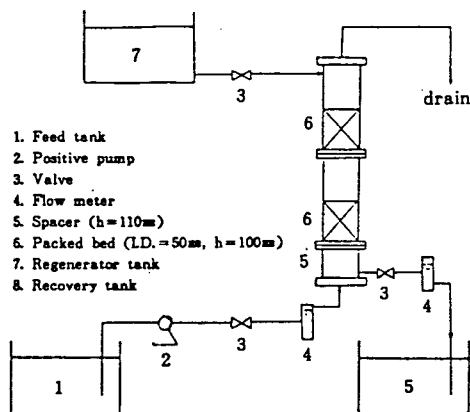


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

일정시간 간격으로 시료 $100ml$ 씩 채취하여 분석했다. 실험 조작의 조건은 <Table 2>와 같다. 물질전달율의 실험은 유량을 각 $60\sim 200ml/min$ 로 변화 시켜 30분동안 흘러 보낸후 시료를 채취하여 측정하였다.

2.4 분석방법

각종 용액중에 함유된 금속이온의 농도는 원자 흡광광도계(shimadzu, AA-646)을 이용하여 분석하였으며, pH측정은 pH meter (Nova Mode 303)로 하였고, 이온교환 수지의 흡착과 탈착(재생)상태는 주사전자현미경(Jeol Ltd. TSM-T200)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH의 변화에 따른 흡착등온식

이온교환 기구를 해석하기 위해서는 먼저 이온교환수지와 교환하려는 이온과의 평형관계를 알아야 하며, 이에 대한 평형관계에는 Freundlich형, Langmuir형, Liner형인 경우를 들 수 있다.

본 연구에서는 구리, 니켈 및 크롬의 평형농도와 이

Table 1. Properties of DIAION SK1B and DIAION SA 20A

Name	DIAION SK1B	DOAOPM SA20A
Items	(cation exchange resin)	(anion exchange resin)
superficial density(g/l)	825	700
Moisture (%)	45	42
Effective diameter(mm)	0.5	0.45
Average diameter(mm)	0.7	0.7
Uniformity coefficient	1.6	1.6
Specific gravity	1.23	0.95
Exchange capacity(meq/m)	1.9	1.3

Table 2. Experimental conditions in the column experiment

	Conditions
resin type	anion, cation, anion + cation(mixed, separated)
feed state	pure component, mixed component
initial conc.	$1000mg/l$, $1000mg/l$, $+1000mg/l$
flow rate	$50ml/min$, $\sim 200ml/min$
initial pH of feed	Cu(II) : 4.8, Ni(II) : 5.6 [CrO_4^{2-}] : 2.2

이온교환 수지에 흡착된 흡착량 사이의 관계를 일정 온도의 흡착 평형에서 아래와 같은 Freundlich 등온식으로 고찰하였다.

$$Q = KC^{1/n}$$

실제 실험결과를 이용하여 log-log좌표상에 평형온도 C와 흡착량 Q를 점철하여 <Fig. 2~Fig. 3>과 같은 직선을 얻었다. 따라서 이들 계는 Freundlich의 흡착등온 관계가 잘 성립함을 알았으며, 이들의 상수값을 구하여 <Table 3>에 나타내었다. 그 상수값들은 pH의 변화에 큰 영향이 없이 n의 값이 1보다 크므로 모두 favorable type를 보였다.

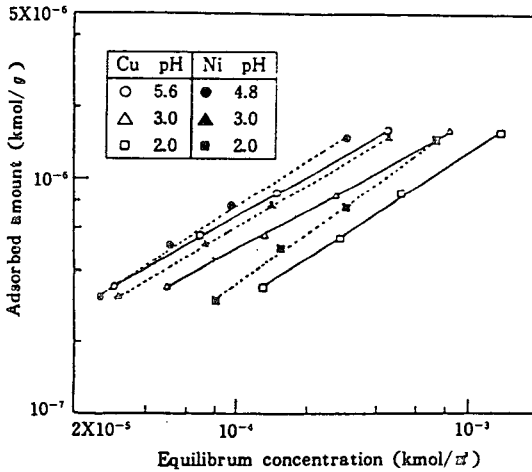


Fig. 2 Freundlich adsorption isotherms of Cu(II) and Ni(II) according to pH value at 303K. (Initial Co=1000mg/l)

Table 3. The parameters of Freundlich equation

Items	pH	K	1/n	
Element				
	Cu(II)	4.8	1.726×10^{-7}	0.651
		3.0	1.622×10^{-7}	0.581
	2.0	7.080×10^{-8}	0.712	
Ni(II)	5.6	1.774×10^{-7}	0.580	
	3.0	1.361×10^{-7}	0.552	
	2.0	2.799×10^{-8}	0.647	
[CrO ₄ ²⁻]	2.2	6.368×10^{-8}	0.709	
	1.6	4.786×10^{-8}	0.479	

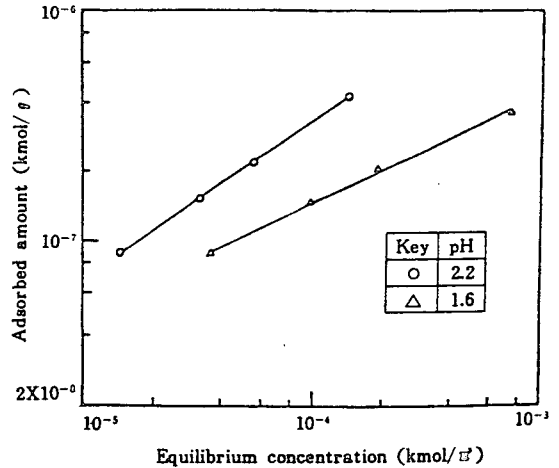


Fig. 3 Freundlich adsorption isotherms of [CrO₄²⁻] according to pH value at 303K (Initial [CrO₄²⁻]=1000mg/l)

3. 2 농도변화에 따른 이온교환 효과

구리, 니켈 및 크롬의 초기농도를 각각 500mg/l, 1, 100mg/l로 변화시키고, 유량을 50ml/min로 유지하여 이온교환탑 실험을 통한 시간에 따른 유출농도를 초기농도의 비로서 breakthrough curve를 얻었으며, 이를 <Fig. 4~Fig. 5>에 시도하였다. 초기농도의 약5%에 해당하는 농도가 급증하는 점(breakthrough point)까지의 이온교환용량(breakthrough capacity)을 <Table 4>에 나타내었다. <Table 4>에서 이온교환 용량이 구리, 니켈, 크롬 모두 농도변화에 영향을 거의 받지 않음을 알 수 있었으며 이로부터 이온교환 수지에서의 교환 반응은 하나의 교환소에서 하나의 반응이 일어나는 당량 대 당량의 교환반응임을 알 수 있었다.

3. 3 혼합용액의 이온교환 효과

구리와 니켈을 각각 1,000mg/l 및 1,500mg/l로 혼합하여 유량 50ml/min로서 이온교환탑 실험을 통한 breakthrough curve를 <Fig. 6>에 도시하였다. 구리와 니켈의 초기농도가 1,000mg/l일때 구리의 교환용량은 1.109×10^{-6} Kmol/g이다. 또한 구리와 니켈의 농도가 1,500mg/l일때 구리의 교환용량은 1.703×10^{-6} Kmol/g, 니켈의 교환용량은 1.104×10^{-6} Kmol/g이며, 전체 교환용량은 2.177×10^{-6} Kmol/g을 나타냈다. 이

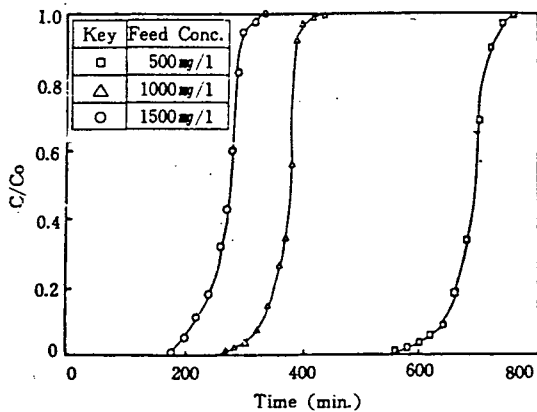


Fig. 4 Breakthrough curves of Cu(II) for effluent concentration.(initial pH : 4.8, 303K)

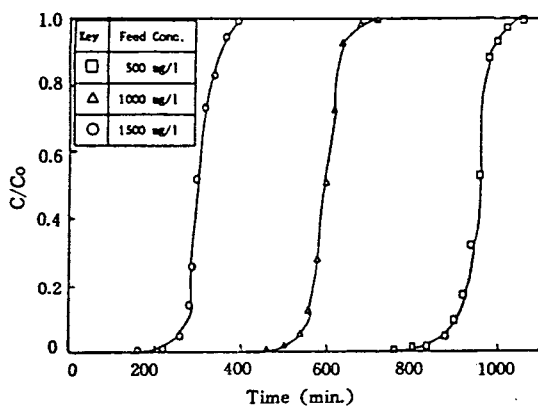


Fig. 5 Breakthrough curves of (CrO_4^{2-}) for effluent concentration.(initial pH : 2.2, 303K)

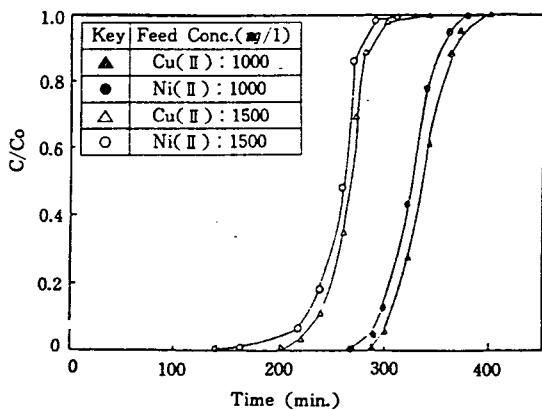


Fig. 6 Breakthrough curves of mixed aqueous solution for effluent concentration.(initial pH : 4.93, 303K)

Table. 4 Comparison of breakthrough capacity according to initial concentration

Elements	Cu(II)(mg/l)			Ni(II)(mg/l)			$(CrO_4^{2-})(mg/l)$		
	500	1000	1500	500	1000	1500	500	1000	1500
B.T.C $\times 10^{-4}$ (Kmol/g)	2.07	2.15	2.15	2.32	2.48	2.21	1.67	1.93	1.67

*ion exchange resin : 100g

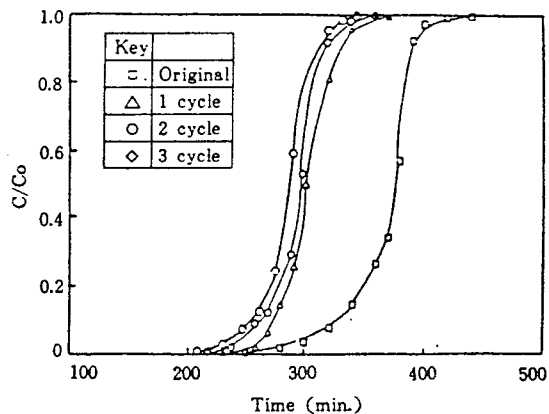


Fig. 8 Breakthrough curves of Cu(II) with regenerated cationic exchanger.
(initial Cu(II) : 1000 mg/l, pH : 4.8 303K)

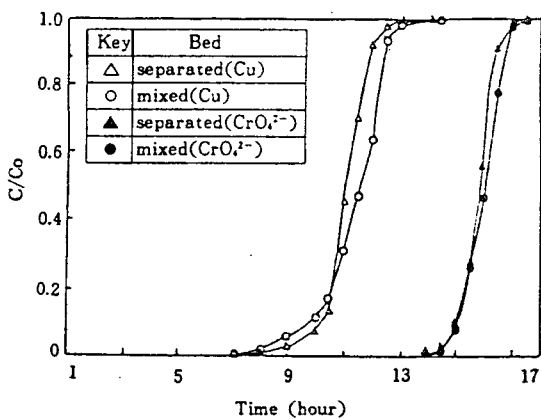


Fig. 7 Breakthrough curves of separated bed and mixed bed for effluent concentration.
(initial Cu(II) : 1000 mg/l, (CrO_4^{2-}) : 100 mg/l, pH : 255, 303K)

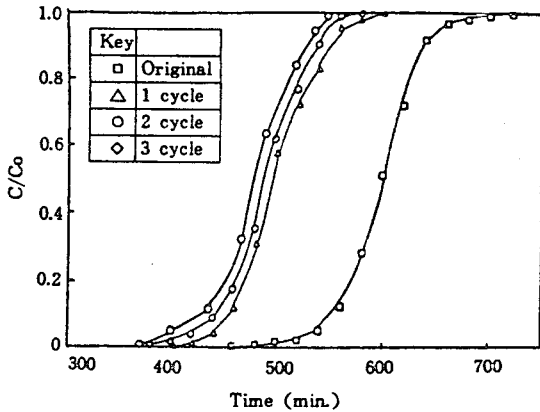


Fig. 9 Breakthrough curves of CrO_4^{2-} with regenerated anionic exchanger.
(initial $[\text{CrO}_4^{2-}] : 1000 \text{ mg/l}$, pH : 2.2, 303K)

를 비교하면 혼합용액일 경우도 농도에 관계없이 교환 용량은 거의 일정함을 알 수 있으며, 니켈의 breakthrough curve가 구리보다 앞에 있으므로 니켈의 흡착속도가 빠름을 알 수 있었고 또 구리이온과 니켈이온의 분리가 가능함을 알 수 있었다.

3.4 분리층과 혼합층의 이온교환 효과

양이온수지와 음이온수지의 층을 분리 및 혼합할 경우 농도가 각각 $1,000 \text{ mg/l}$ 인 구리와 크롬의 혼합물에 대한 breakthrough curve는 <Fig. 7>과 같았다. 그 결과 분리층이나 혼합층의 전체 교환 용량은 거의 일정함을 알았다.

3.5 재생수지의 이온교환 효과에 수지상태

이미 포화된 수지는 재생조작을 통하여 흡착질의 회수와 흡착제의 재사용이 가능하다. 본 실험에서는 $\text{NaCl } 1 \text{ mol/l}$ 용액을 유량 25 ml/min 로 하여 이온교환수지를 재생하고 이를 다시 사용할 경우 재생 cycle수에 대하여 구리, 니켈 및 크롬의 breakthrough curve를 <Fig. 8~Fig. 9>에 도시하였다. 구리를 흡착하고 있는 수지를 재생한 경우에는 고농도의 CuCl_2 를 크롬의 경우는 Na_2CrO_4 를 회수용수조에서 얻을 수 있었다. 본래의 수지와 비교한 재생효율은 1회 사용후 구리, 니켈 및 크롬의 흡착용량 값은 각각 초기 흡착 용량의 80.0%, 82.1%, 79.4%이며 (평균 80.6%), 2회 사용후

평균 74.4%, 3회 사용후 값은 평균 69.9%를 나타냈다. 1회 재생시 효율의 감소가 다소 컸으나, 2회 때는 감소가 둔화되었다. 또 흡착 및 재생상태를 관찰하기 위해 수지의 주사전자 현미경으로 500배 배율로 찍은 것을 <Photo. 1~Photo. 3>에 나타내었다.

<Photo. 1>은 흡착전의 양이온 교환수지를 나타내었으며, <Photo. 2>는 구리와 니켈의 흡착된 상태이며, <Photo. 3>은 NaCl 로 재생된 상태의 이온교환 수지를 나타낸 것이다. 사진에서 이온교환 수지 중금속의 흡착과 탈착 상태를 확인 할 수 있었고, 재생시에는 이온 교환수지가 파손된 상태를 확인 할 수 있었다.

3.6 물질전달 효과

이온교환수지의 물질전달은 액막확산, 수지내 확산 이온교환 반응등을 들 수 있다. 그러나, 이온교환수지를 이용한 이온교환은 여러가지 물질전달 과정이 복잡하게 관여하므로 물질전달 모델은 일반적으로 근사적이며 총괄 물질전달 저항으로 고려하는 것이 보통이다. 본 실험에서는 유속을 변화 시킴으로서 구리와 니켈의 유출농도를 측정하여 일정 시간동안 수지내 흡착된 양을 수지입자의 표면적으로 나눈값인 물질전달을 Nm 을 아래의 식을 이용하여 구했다.

$$Nm = (C_0 - C_1) V/A \quad (2)$$

또한 Nm 을 물질전달 속도 k 로 나타내면 (3) 식과 같다.

$$Nm = k(C - C_0) \quad (3)$$

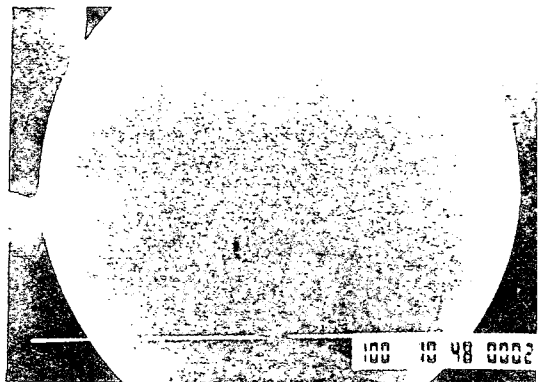


Photo. 1 Scanning electron micrograph of cation exchange resin before adsorption
(magnification X500)



Photo. 2 Scanning electron micrograph of cation exchange resin adsorbed with Cu(II) and Ni(II) (magnification X500)

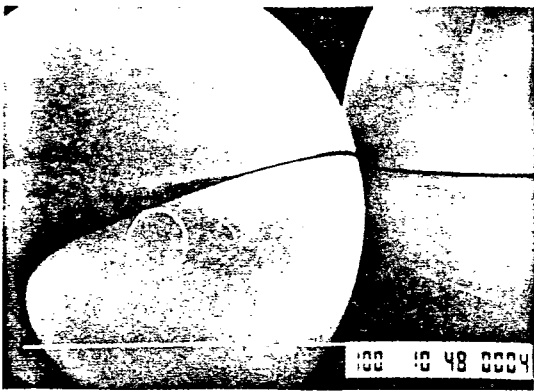


Photo. 3 Scanning electron micrograph of cation exchange resin regenerated with NaCl (magnification X500)

식(2)에서 구한 물질 전달율을 식(3)에 대입하여 물질전달 속도계수를 구한 후 다음 식(4)에 의해 물질전달에 대한 jm 인자의 값을 얻었다.

$$jm = k/u N_{sc}^{2/3} \quad (4)$$

식(4)의 jm 인자와 N_{rep} 와의 관계는 다음식에 의해서 얻었다.

$$jm = a N_{rep} \quad (5)$$

<Fig. 10>에 유속과 물질전달율과의 관계를 도시하였으며 기울기는 0.95를 나타내었다. 이는 물질전달율이 양이온 교환막에 대하여는 0.5제곱에 비례하고, 습벽막(wetted wall column)의 경우는 0.81제곱에 비례함을 비교해 보면 이온교환수지탑에서는 매우 빠른 이온교환반응을 나타냄과 동시에 유속변화에 따른

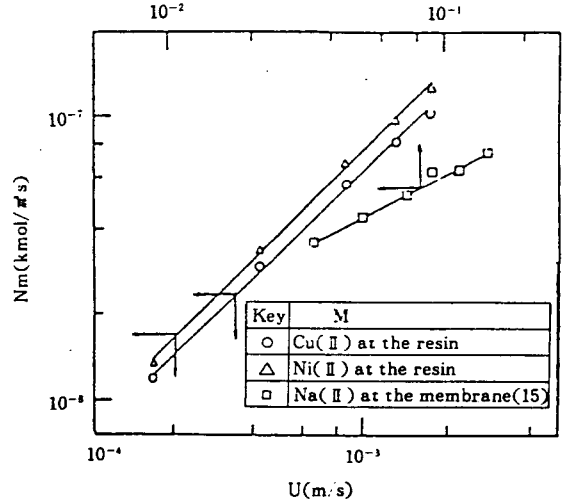


Fig. 10 Effect of flow velocity in the column on transfer rate across the cation exchange resin.

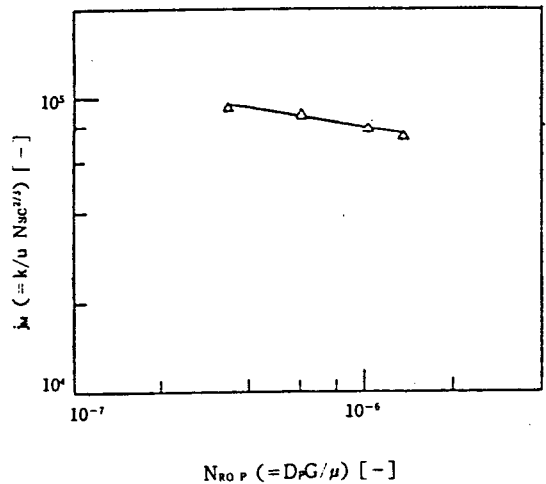


Fig. 11 J_M vs. $N_{Re,P}$ for passing through ion exchange resin column

이온교환 속도를 증가시킬 수 있을 것으로 사료된다. 그러나 향류조작에 있어서는 수지의 entrainment를 고려한 속도를 유의하여야 한다. 충전층에서의 구리와 니켈이온에 대한 물질전달 jm 인자와 Reynolds수와의 관계를 <Fig. 11>에 나타냈으며, 직선 관계를 보이므로 최소 자승법을 사용하여 아래와 같은 식을 얻었다.

$$JM = 7.572 (N_{rep})^{-0.168} \quad (\text{상관계수 } r=0.83)$$

4. 결론

양이온 및 음이온 교환수지에 의한 구리, 니켈 및 크롬이온의 평형 및 이온교환탑 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 이온교환 수지에 의한 중금속 이온의 흡착평형은 Freundlich 흡착등온 관계가 성립하였으며 모든 이온에 대하여 favorable type을 나타내었다.

2. 이온교환탑 실험을 통한 breakthrough curve를 얻어 초기농도의 변화나 혼합용액 또는 분리층, 혼합층에 관계없이 이온교환용량이 구리, 니켈 및 크롬인 경우 각각 2.13×10^{-6} , 2.33×10^{-6} 및 1.76×10^{-6} (Kmol/g)의 값을 나타냈다.

3. 재생수지의 이온교환 용량은 1회 사용후 80.6%, 2회 사용후 74.4%, 3회 사용후에 69.9%로서 비교적 높은 재생효율을 나타냈으며, 주사 전자현미경 사진으로 이온교환 상태를 확인할 수 있었다.

4. 이온교환수지의 물질전달은 유속의 0.95제곱에 비례하는 것을 알았고 구리와 니켈에 대한 다음과 같은 물질전달 상관관계식을 얻었다.*

$$j_m = 7, 575 (N_{Rep})^{-0.168}$$

NOMENCLATURE

- Ar : Superficial area of resin in column (㎡)
 C : Equilibrium concentration (Kmol/㎡)
 C : Average concentration of aqueous solution (Kmol/㎡)
 C_o : Concentration of heavy metal in wastewater at t=0 (kmol/㎡)
 C_t : Concentration of heavy metal in wastewater at time t (Kmol/㎡)
 j_M : Colburn j factor for mass transfer (-)
 k : Mass transfer coefficient (m/s)
 K : Constant of Freundlich isotherm
 n : Constant of Freundlich isotherm
 N_M : Mass transfer rate (Kmol/㎡s)
 N_{Re,P} : Reynolds number of particle (-)
 N_{Sc} : Schmidt number (-)
 Q : Amount of adsorbate adsorbed per unit amount of adsorbent (Kmol/g)
 u : superficial velocity (m/s)
 V : supplied flow rate (l/s)

참 고 문 헌

- 1) Stoker, H. S. and seager, S. L., "Environmental

- Chemistry", 2nd ed., Scott, Foresman and Company, 194-197(1976)
 2) Tchobanoglous, G., "Waste Engineering", 2nd ed., McGraw-Hill, 201-202(1979)
 3) Kojima, T. et al., "A Fundamental Study on Recovery of Copper with a Cation Exchange Membrane", Can. J. of Chem. Eng., vol.60, 642-658(1982)
 4) Goto, M. and Goto, S., "Removal and Recovery of Heavy Metals by Ion Exchange Fiber", J. Chem. Eng. of Japan, Vol.20, No.5, 467-472(1987)
 5) 김광수, "공업용수 처리의 이론과 실제", 기적연구사, 5-6(1988)
 6) Yoshida, H., Kataoka, T. and Ikeda, S., "Intraparticle Mass Transfer in Bidispersed Porous Ion Exchanger", Can. J. of Chem. Eng., Vol.63, 432-429(1985)
 7) 최경수, "이온교환에 의한 폐수중의 중금속 제거", 대한환경공학회지 제 10권, 2호, 25-30(1988)
 8) Adamski, W., "Adsorption in Wastewater Treatment", Effluent and Water Treatment Journal, 225-229(1984)
 9) 이종집, 유용호, 조병린, "입상활성탄에 의한 중금속 킬레이트의 흡착 제거" 대한 환경공학회지 제 10권 3호, 1-15 (1988)
 10) Hanso, S. W. et al., "Removal of Uranium from Drinking Water by Ion Exchange and Chemical Clarification", EPA-600-S2-87-076, 1-8(1987)
 11) 환경청, 환경오염 공정 시험법(수질분야), (1987)
 12) Slejko, F.L., Adsorption Technologie, Marcel Dekker, 10(1985)
 13) Fadgen, T. J., "Industrial Wastes: Metal Recovery by Ion Exchange", Sewage and Industrial Wastes, Vol.24, No.9, 1101-1107 (1952)
 14) Hering, b. and Bliss, H., AIChE J., Vol.9, 495 (1963)
 15) Takahashi, K., Tsuboi, K., and Takashi, H., "Mass Transfer Across Cation Exchange Membrane", J. chem. Eng. of Japan Vol.22, No.4, 352-357(1989)
 16) McCabe, W.C., Smith, J. C. and Harriot, P., Unit Operation of Chemical Engineering, 4th ed., McGraw-Hill, 600-627(1985)
 (이 자료는 한국폐기물학회에서 발간한 「한국폐기물학회지」 제7권1호에서 발췌, 게재한 것입니다.)