

## 가수분해에 의한 PAN 섬유 이온교환체의 합성 및 Ni<sup>2+</sup> 흡착 특성

황택성<sup>†</sup> · 송해영 · 이철호\* · 강경석\*\* · 황의환\*\*\* · 우희권\*\*\*\*

충남대학교 공과대학 신소재공학부, \*공주대학교 화학공학과, \*\* (주)시온텍

\*\*\*국립 천안 공업전문대학 공업화학과, \*\*\*\*전남대학교 화학과

(2001년 7월 18일 접수)

### Synthesis of Pan Fibrous Ion-Exchanger by Hydrolysis and Their Adsorption Properties for Nickel Ion

Taek-Sung Hwang<sup>†</sup>, Hae Young Song, Chu-Ho Lee\*, Kyung-Suk Kang\*\*,  
Eui-Hwan Hwang\*\*\*, and Hee Gweon Woo\*\*\*\*

Division of Advanced Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Kongju 314-701, Korea

\*\*Siontech co., Taejon 305-600, Korea

\*\*\*Department of Industrial Chemistry, Cheonan National Technical College, Cheonan 330-240, Korea

\*\*\*\*Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea

<sup>†</sup> e-mail : tshwang@cuvic.ac.kr

(Received July 18, 2001)

**요약**: 중금속 오염 폐수로부터 니켈 이온을 선택적으로 흡착 제거할 수 있는 섬유상 이온교환체를 합성하기 위하여 PAN계 섬유를 산과 알칼리로 가수분해하여 섬유 내에 1급, 2급 아민기 및 카르복시기(-COOH)를 도입한 섬유상 이온교환체를 합성하였다. PAN 섬유의 가수분해는 산성 용액 내에서 잘 일어났으며 황산 용액 내의 80 °C에서 7시간 반응시킨 섬유상 이온교환체의 함수율은 최대 71.2%이었고 이 때, 이온교환용량은 1.95 meq/g이었다. 니켈 이온 흡착은 흡착 시간 50분에서 초기 흡착 평형이 1.44 meq/min이었으며, 최대 흡착 용량은 2.48 meq/g으로 나타났다. 본 연구에서 합성한 PAN계 섬유 이온교환체는 니켈 이온에 대한 흡착성이 우수한 것으로 나타났다.

**ABSTRACT**: In order to recover nickel ion from waste water containing heavy metals, the PAN fibrous ion-exchanger with primary, secondary amine groups and carboxyl group was synthesized by acid and base hydrolysis. The hydrolysis yield of PAN fiber in acid solution was higher than base solution. The swelling ratio and ion-exchange capacity of PAN fiber which was synthesized in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 80 °C for 7 hrs appeared 71.2% and 1.95 meq/g respectively. We investigated that the adsorption of nickel ion was approached 1.44 meq/g at 50 min and the maximum adsorption capacity of ion-exchanger was 2.48 meq/g. We confirmed that the Ni<sup>+2</sup> adsorption ability of the synthesized PAN fibrous ion-exchanger in this study is excellent.

**Keywords**: PAN fiber, hydrolysis, ion exchanger, adsorption capacity, nickel.

서 론

최근 산업의 발달과 더불어 발생하는 폐수의 양이 날로 증가하고 있으며, 이들 폐기물 중에는 인체에 유해한 각종 중금속 이온이 포함되어 있어 하천의 오염은 물론 지하수까지도 오염시키고 있어 이들 오염원을 처리하는 것이 시급한 실정이다.<sup>1</sup> 이러한 폐수 중의 중금속 이온을 제거하기 위한 방법으로 섬유를 이온교환체 또는 포집 소재로 사용하려는 시도가 1960년대 후반부터 본격적으로 연구되어오고 있다.<sup>2-7</sup> 폐수의 중금속 처리 방법에는 침전법, 생물학적 방법, 이온교환법 등이 있으며 이 중 이온교환법이 저렴하고 재생 등의 장점이 있어 널리 사용되고 있다. 이온교환방법에는 비드가 주로 사용되고 있는데, 이들은 사용시 충전이 어렵고 흡착 속도가 느려 최근에는 이들의 단점을 개선한 섬유 이온교환체가 사용되고 있다. 섬유 이온교환체는 비드 수지에 비해 공정 압력 손실이 낮고 흡착속도가 빠르며 장치에 설치가 용이한 장점을 지니고 있다.<sup>8,9</sup>

지금까지 알려진 섬유상 이온교환체 제조 방법은 라디칼 개시에 의한 연쇄중합법,  $\gamma$ -ray, E-beam 등 방사선을 이용한 방법이 주로 사용되고 있다. 연쇄중합법은 중합과정이 복잡하고 수율이 낮은 단점이 있고 방사선중합법은 사용은 간편하나 단일 공중합체와 같은 부생물이 많아 후처리 공정이 필요하다. 따라서, 이런 단점을 보완하기 위해 최근에는 가수분해에 의해 섬유 표면 관능기를 개질하여 섬유상 이온교환체를 제조하는 연구가 진행되고 있다.<sup>10</sup> 지금까지 이 분야에 대한 연구 결과를 살펴보면 Marshall 등은<sup>11</sup> PAN 섬유를 가수분해, 산 염화물을 형성하고 하이드록실아민(NH<sub>2</sub>OH)으로 관능화하여 섬유상의 킬레이트 이온교환체를 합성하였다. 한편, Mark 등은 PAN계 섬유의 염색성을 증가시키기 위하여 산 또는 염기성 용액으로 가수분해시켜 PAN계 섬유에 카르복시기(-COOH)를 도입하는 연구를 하였다고 보고하였다. 이 밖에 가수분해 방법으로 PAN계 섬유에 관능기를 도입하는 연구를 간헐적으로 진행하였으나 PAN계 섬유의 특성상 관능화 반응시 섬유가 손상되고 관능기 도입에 한계가 있어 이 분야에 대한 연구가 더욱 진행되어야 한다고 생각된다.<sup>12,13</sup>

따라서, 본 연구에서는 중금속 오염 폐수로부터 니켈 이온을 선택적으로 흡착 제거할 수 있는 섬유상 이온

교환체를 합성하기 위하여 PAN계 섬유를 가수분해하여 섬유 내에 1급, 2급 아민기 및 카르복시기를 도입한 이온교환 섬유를 합성하였다. 또한 이들의 구조와 이온교환용량, 함수율 등 기본 물성을 FT-IR, 원소분석 등을 통하여 니켈 이온에 대한 흡착성능을 시험하여 이를 토대로 최적 조건을 규명하였다.

실 험

**시약 및 재료.** 기재인 PAN 섬유는 staple fiber의 형태로 (주)태광산업제품을 사용하였으며 가수분해를 위해 NaOH, KOH, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등은 1급 시약을 사용하였고, dimethylformamide (DMF) 용매도 1급 시약을 사용하였다.

**PAN 섬유의 가수분해.** PAN 섬유의 시안기를 가수분해하여 카르복시기를 도입하기 위하여 Figure 1의 반응 경로를 통해 합성하였으며 반응은 섬유 기재 10 g을 1 L 삼구 플라스크에 넣은 후 여기에 1 N의 NaOH 및 KOH 용액과 1 N HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 제조하여 각각 1000 mL씩 가하고 50 °C에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응 후 알칼리 용액인 NaOH, KOH로 처리한 시료는 1 N의 HCl 안에서 충분히 교반시켜 -COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup> 와 -COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>을 H<sup>+</sup> form으로 치환한 후, 증류수로 세척하여 50°C 이하에서 진공 건조하였고 산성 용액인 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 처리한 시료들은 바로 증류수로 충분히 세척하여 같은 조건으로 진공 건조하여 섬유상 이온교환체를 합성하였다.

또한, 산성 용액에서 반응 온도에 따른 아크릴섬유의 가수분해도를 알아보기 위하여 1 N의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액 1000 mL에 10 g의 PAN 섬유를 넣고, 50, 80, 100, 120 °C의 온도에서 각각 3시간씩 반응시키고 반응 시간에 따른 반응 정도를 보기 위해 반응 시간에 변화를 주어 섬유상 이온교환체를 합성하였다.

**구조 확인.** PAN 섬유의 가수분해에 따른 화학적 구조 변화를 확인하기 위하여 Mattson사 Model GENESIS II FT/IR-ATR spectrometer를 이용하여 파수 4000~400 cm<sup>-1</sup>, scan 수 32, resolution 2 cm<sup>-1</sup>로 하여 시료를 분석하였다.

**원소 분석.** PAN계 섬유 이온교환체의 조성을 확인하기 위하여 Yanaco CHN Coder MT 3EA 원소 분석기를 이용하여 분석하였다. 이 때, He을 운반 기체로

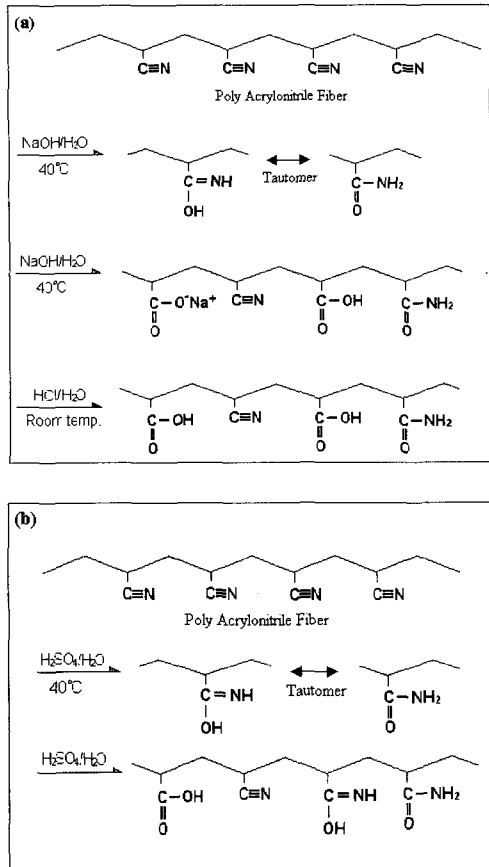


Figure 1. Reaction mechanism of PAN with (a) alkali solution and (b) acid solution.

사용하였으며 He 유속을 15 mL/min으로 하여 시료를 연소시켜 흡수관에 흡수시키고 시료의 조성 백분율로 환산하였다.

**함수율 측정.** 가수분해에 의한 PAN계 섬유 이온교환체의 함수율 변화를 알아보기 위하여 건조한 시료 1.0 g을 24시간 증류수에 담가 충분히 팽윤시킨 후 표면의 수분을 제거하고 팽윤된 섬유의 무게를 측정한다 후 (1) 식에 의해 함수율을 측정하였다.<sup>14</sup>

$$\text{Water uptake (wt\%)} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $W_{\text{wet}}$ 는 팽윤된 섬유의 질량이고,  $W_{\text{dry}}$ 는 건조

한 섬유의 질량을 나타낸다.

**이온교환용량 측정.** PAN 섬유를 가수분해한 이온교환섬유의 이온교환용량을 전위차 적정법을 이용하여 측정하였다. 이 때, 섬유 0.2 g을 칭량하여 100 mL를 삼각플라스크에 넣은 다음, 0.1 N NaOH 수용액 50 mL를 넣고, 24시간 교반한 후 상등액 10 mL를 분취, 페놀프탈레인 지시약을 넣고 0.1 N HCl 표준용액으로 적정한 후, (2) 식에 의해 이온교환체의 이온교환용량을 구하였다.<sup>15, 16</sup>

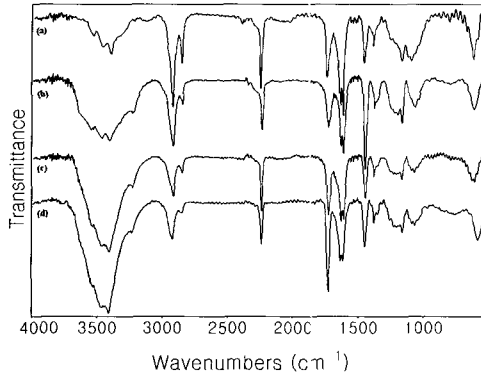
$$\text{Capacity (meq/g)} = \frac{(V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}}) - 5 \times (V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}})}{\text{Weight of fibrous ion-exchanger}} \quad (2)$$

여기서  $V_{\text{NaOH}}$ 와  $V_{\text{HCl}}$ 은 NaOH와 HCl의 전체 부피를 나타내며,  $N_{\text{NaOH}}$ 와  $N_{\text{HCl}}$ 은 NaOH 및 HCl의 노르말 농도를 나타낸다.

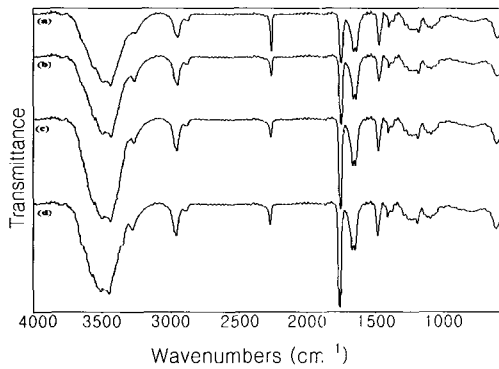
**니켈 이온 흡착 실험.** PAN 섬유를 가수분해하여 합성한 이온교환 섬유의 니켈 이온에 대한 흡착능을 시험하기 위하여 이온교환 섬유 1.0 g을 500 mL 삼각플라스크에 넣고, 100 ppm 니켈 용액 250 mL를 넣은 후, 교반하여 흡착평형에 도달시키기 위해 5분 간격으로 상등액을 5 mL씩 분취하여 ICP-AES 분석에 의해 이온교환체의 니켈 이온 흡착량을 측정하였다.

## 결과 및 고찰

**PAN계 섬유 이온교환체의 구조 확인.** 각기 다른 온도에서 산 또는 알칼리 가수분해 방법으로 PAN계 섬유를 가수분해하여 합성한 섬유 이온교환체의 구조 및 가수분해도를 확인하기 위해서 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데, 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2(a)는 가수분해 전의 PAN 섬유로 Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 PAN 섬유의 -OH에 의한 특성 피크가 3450 cm<sup>-1</sup> 부근에서 폭넓게 나타나고, 2240 cm<sup>-1</sup>에서 CN 특성 피크가 나타나며 1660 cm<sup>-1</sup>에서 카르복시기에 의한 피크가 나타나는 것으로 보아 가수분해되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 2(b)는 PAN 섬유를 NaOH 용액 내에서 가수분해한 후 합성한 PAN계 섬유 이온교환체의 FT-IR 스펙트럼으로 Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 가수분해 전인 Figure 2(a)에 비해 3450 cm<sup>-1</sup>의 OH 피크와



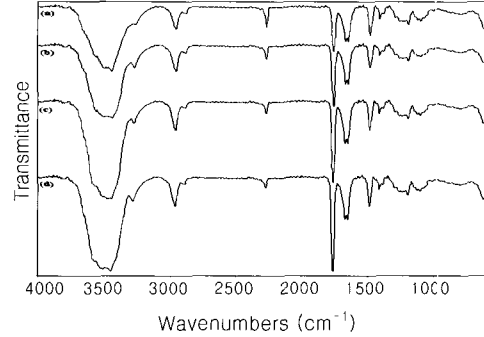
**Figure 2.** FT-IR spectra of various PAN fibers. (a) PAN fiber, (b) the hydrolyzed PAN fiber by NaOH, (c) HCl, and (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure 3.** FT-IR spectra of the hydrolyzed PAN fiber. (a) 50 °C, (b) 80 °C, (c) 100 °C, and (d) 120 °C.

1660 cm<sup>-1</sup>의 카르복시기 피크의 변화가 거의 없었으며 단지 2240 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 CN 피크 intensity가 감소하는 경향을 나타내었다. Figure 2(c) 및 (d)는 PAN계 섬유를 HCl과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 산 가수분해 후 분석한 FT-IR 스펙트럼이다. Figure 2(c) 및 (d)에서 보는 바와 같이 3450 cm<sup>-1</sup>의 OH 피크와 1660 cm<sup>-1</sup>의 카르복시기 피크의 intensity가 가수분해 전보다 증가하는 것으로 보아 가수분해에 의해 PAN계 섬유 내에 카르복시기 관능기가 도입되었음을 확인할 수 있었다. 본 결과로부터 PAN계 섬유의 가수분해에 의한 이온교환체 합성시 염기성 분위기보다 산에서의 가수분해에 의한 관능화가 잘 이루어짐을 확인할 수 있었다.

섬유상 이온교환체의 조성 분석. Table 1은 가수분



**Figure 4.** FT-IR spectra of hydrolyzed PAN fiber according to various treatment time. (a) 3h, (b) 4h, (c) 6h, and (d) 7h.

**Table 1. Composition of Hydrolyzed PAN Fibers**

composition variables	composition of PAN copolymers (%)			
	C	H	N	O
(a) changed composition with various solution				
PAN fiber	66.65(100)	5.17(7.8)	28.18(42.3)	-
NaOH	67.45(100)	5.49(8.1)	26.04(38.6)	1.02(1.5)
KOH	66.16(100)	5.46(8.3)	24.67(37.3)	3.71(5.6)
HCl	66.73(100)	5.47(8.2)	24.95(37.4)	2.85(4.3)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65.58(100)	5.41(8.3)	23.16(35.3)	5.89(9.0)
(b) changed composition with various temp. (°C)				
50	65.58(100)	5.41(8.3)	23.16(35.3)	5.89(9.0)
80	64.37(100)	6.42(10.0)	18.23(28.3)	10.98(17.1)
100	64.63(100)	6.34(9.8)	18.46(28.6)	10.57(16.4)
120	65.21(100)	5.39(8.3)	21.07(32.3)	8.33(12.8)
(c) changed composition with various time (h)				
3	64.37(100)	6.42(10.0)	18.23(28.3)	10.98(17.1)
4	64.43(100)	6.62(10.3)	18.10(28.1)	10.85(16.8)
6	63.92(100)	6.94(10.9)	17.18(26.9)	12.96(20.3)
7	63.81(100)	7.16(11.2)	15.39(24.1)	13.64(21.4)

해 온도, 시간 및 용액 종류를 달리하여 PAN 섬유를 가수분해한 후 생성된 이온교환체의 조성변화를 관찰하기 위한 원소 분석 결과이다. Table 1에서 보는 바와 같이 알칼리 용액으로 가수분해한 PAN 섬유의 조성은 NaOH 용액으로 개질한 경우 질소 함량이 38.6%, 산소 함량이 1.5%이고, KOH의 경우는 질소 함량이 37.3%, 산소 함량이 5.6%로 NaOH 용액에서 보다 KOH 용액 내에서 가수분해가 잘 일어남을 알 수 있었다. 또한 산 가수분해한 경우 HCl 용액에서의 가수분해는 질소 함량이 37.4%, 산소 함량이 4.3% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 가수분해의 경우 질소 함량이 35.3%, 산

소 함량이 9.0%로 나타났다. 이렇게 PAN 섬유를 알칼리 가수분해한 경우가 산 가수분해한 것보다 질소 함량이 높게 나타나는 것은 섬유 내 시안기가 가수분해되어 아민(1급 또는 2급)기로 치환이 용이하기 때문이며 반면, 산성 용액 내에서는 수소 이온에 의한 시안기가 가수분해되어 카르복시기의 생성이 잘 되기 때문에 산소의 함량이 높게 나타나는 것으로 사료되었다. 한편, Table 1(b)에서 보는 바와 같이 반응 온도의 변화에 따른 가수분해능은 80 °C에서 산소함량이 17.1%로 가장 높게 나타나고 그 이후에서는 감소하는 것으로 보아 80 °C에서 가수분해가 가장 잘 일어나는 것을 알 수 있었다. 또한, Table 1(c)는 80 °C에서 반응 시간의 변화에 따른 가수분해능을 알아보기 위하여 원소 분석한 결과로 Table 1(c)에서 보는 바와 같이 반응 시간이 증가함에 따라 생성물 내의 산소 함량은 7시간까지 증가하고 그 이후에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 이렇게 7시간에서 가수분해도가 최대를 이루는 것은 PAN 섬유 내의 시안기가 H<sup>+</sup> 또는 OH<sup>-</sup>와 충분한 교환 반응이 일어나기 때문이며 그 이상에서 감소하는 이유는 생성된 아민 또는 카르복시기가 해리되기 때문으로 사료되었고 이로부터 반응 시간은 7시간이 최적임을 알 수 있었다.

**수율 측정.**<sup>17</sup> Table 2는 PAN 섬유를 산 및 알칼리 용액과 온도 및 시간을 변수로 하여 가수분해한 후 함수율의 변화를 측정된 결과이다. Table 2에서 보는 바와 같이 PAN 섬유를 NaOH 및 KOH 용액 내에서 가수분해한 경우 함수율은 51.25, 54.30%로 가수분해 전 PAN 섬유보다 월등히 높게 나타났고, HCl 및 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에서 산 가수분해 후 측정된 함수율은 57.25, 60.25%로 알칼리 용액에 비해 높게 나타났다. 이렇게 가수분해한 PAN 섬유 내의 시안기가 가수분해되어 친수성기인 아민 및 카르복시기가 도입되었기 때문으로 사료되었다. 또한, 산 가수분해 반응에 의한 생성물의 함수율이 높게 나타나는 것은 알칼리 용액에 가수분해한 경우 아민기 생성과정에서 Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> 이온

과 착염이 형성되기 때문에 낮아지는 것으로 생각되었다. 한편, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에서 가수분해 온도 변화에 따른 함수율은 80 °C에서 가수분해한 PAN 섬유가 64.45%로 최대를 나타내었으며 가수분해 반응 온도가 높아짐에 따라 함수율은 낮아지는 경향을 보였고 80 °C에서 가수분해 반응 시간에 따른 함수율 변화는 7시간 가수분해시 71.25%로 최대를 나타내었는데, 이러한 결과는 앞의 가수분해 전 후 PAN 섬유 조성 분석결과와도 잘 일치하는 경향을 나타내었다.

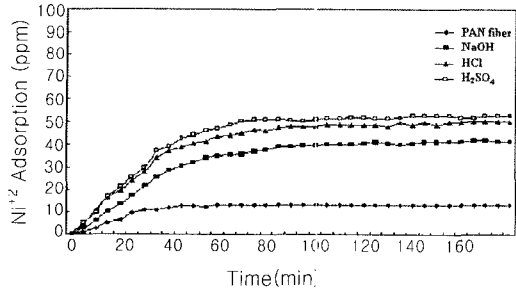
**이온교환용량.** Table 3은 가수분해에 의해 합성한 PAN 이온교환체의 이온교환용량을 측정된 결과이다. Table 3에서 보는 바와 같이 NaOH, KOH, 용액 내에서 가수분해하여 합성한 PAN 섬유 이온교환체의 이온교환용량은 0.25, 0.24 meq/g으로 매우 낮게 나타났으며 HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 내에서 가수분해한 이온교환체의 이온교환용량은 1.5, 1.7 meq/g으로 나타났다. 이렇게 알칼리 용액에서 가수분해한 이온교환체의 이온교환용량이 낮게 나타나는 것은 섬유 내 도입된 아민기의 함량이 적었기 때문이며 산성 용액에서 가수분해된 이온교환체의 경우는 카르복시기의 도입량이 많기 때문으로 사료되었다. 한편, 반응 온도의 변화에 따른 이온교환용량은 반응 온도 80 °C에서 1.8 meq/g으로 최대치를 나타그 이상의 반응 온도에서는 이온교환용량이 감소하는 경향을 나타내었고, 반응 시간의 변화에 따른 이온교환용량은 7시간 가수분해한

**Table 3. Ion Exchange Capacity of Hydrolyzed PAN Fiber**

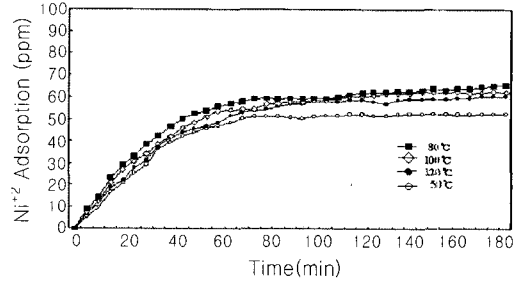
(a) solution	NaOH	KOH	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
capacity (meq/g)	0.25	0.24	1.5	1.7
(b) temperature (°C)	50	80	100	120
capacity (meq/g)	1.7	1.8	1.45	1.35
(c) time (h)	3	6	7	4/4
capacity (meq/g)	1.8	1.9	1.95	1.9

**Table 2. Water Uptake of Hydrolyzed Pan Fiber with Various Temperature and Time**

	(a) solutions					(b) temperature (°C)				(c) time (h)			
	PAN fiber	NaOH	KOH	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	80	100	120	3	4	6	7
water uptake (%)	2.01	51.25	54.30	57.25	60.25	60.25	64.45	61.35	61.50	64.45	65.75	71.20	67.65



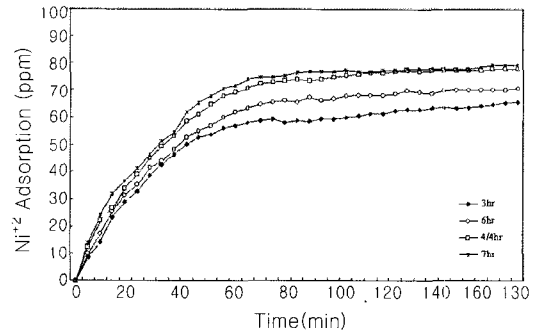
**Figure 5.** Adsorption capacities(ppm) of  $Ni^{2+}$  according to time in the adsorption experimental by the hydrolyzed PAN fiber with various solution.



**Figure 6.** Adsorption capacities(ppm) of  $Ni^{2+}$  according to time in the adsorption experimental by the hydrolyzed PAN fiber with various temperature ( $^{\circ}C$ ).

이온교환체의 이온교환용량이 1.95 meq/g으로 최대이었으며 반응 시간에 따른 이온교환용량은 1.8~1.95 meq/g으로 큰 변화가 없었고 이들 결과로부터 가수분해에 의한 PAN 섬유 이온교환체의 관능화율을 다시 한번 확인할 수 있었다.

니켈 이온 흡착능 시험. 산 또는 염기성 용액 내에서 PAN 섬유를 가수분해하여 합성한 PAN 섬유 이온교환체의 니켈 이온에 대한 흡착성능을 시험한 결과가 Figure 5~7에 나타나 있다. Figure 5는 합성한 섬유 이온교환체 일정량을 삼각 플라스크에 넣고 100 ppm 니켈 용액 250 mL를 가한 후 pH 5로 고정하고 회분식 방법으로 실험한 결과이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 니켈 이온의 흡착량은 흡착 시간이 증가함에 따라 용매의 종류에 관계없이 약 40분까지는 빠르게 증가하였으며 그 이상에서는 서서히 증가하는 경향을 보였다. 또한 니켈 이온의 흡착량은 알칼리 용액 내에서 가수분해하여 합성한 PAN 섬유 이온교환체보다 산성 용액 내에서 가수분해하여 합성한 이온교환체가 높은 흡착량을 나타내었고  $H_2SO_4$  용액 내에서 가수분해한 이온교환체의 흡착량이 가장 높게 나타났다. 이렇게 알칼리 용액에 가수분해한 이온교환체의 니켈 이온 흡착량이 낮은 것은 니켈 이온이 도입된 1, 2급 아민기에 선택 흡착능이 낮기 때문이며 산 가수분해에 의해 합성한 이온교환체에서 니켈 이온의 흡착량이 높은 것은 니켈 이온이 도입된 카르복시기와 아민기에 착이온을 형성하여 흡착율이 높게 나타나는 것으로 사료되었다. Figure 6은  $H_2SO_4$  용액 내에서 반응 온도를 달리하여 가수분해한 PAN 섬유 이온교환체를 사용하여 회분식



**Figure 7.** Adsorption capacities(ppm) of  $Ni^{2+}$  according to time in the adsorption experimental by the hydrolyzed PAN fiber with various time (h).

방법으로 니켈 이온에 대한 흡착실험을 행한 결과이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 흡착 시간이 증가함에 따라 니켈 이온의 흡착량은 약 50분까지 큰 폭으로 증가하였으며 그 이후에는 완만히 증가하는 경향을 보였다.

또한 가수분해 온도 80  $^{\circ}C$ 에서 합성한 시료의 니켈 이온 흡착량은 50분에서 1.79 meq/g으로 최대 흡착되었으며 이들 결과는 앞의 조성 분석에서 설명한 관능화도의 결과와 일치하는 것을 확인할 수 있었다. Figure 7은 가수분해 시간의 변화에 따라 합성한 이온교환체의 니켈 이온 흡착 실험 결과이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 니켈 이온에 대한 흡착량은 약 50분까지 급격히 증가하였으며 7시간 가수분해하여 합성한 PAN 섬유 이온교환체의 니켈 이온 흡착이 약 2.48 meq/g으로 최대 흡착을 나타내었다. 이렇게 니켈 이온에 대한 흡착량이 높은 것은 앞에서 설명한 바와 같이

7시간 가수분해시 PAN 섬유 내에 1급, 2급 아민과 카르복시기 도입이 많아져 이들과 니켈 이온간의 착물 형성량이 증가하였기 때문으로 사료되었다.

### 결 론

산 및 알칼리 용액으로 PAN 섬유를 가수분해하여 섬유상 이온교환체를 합성하고 이들의 흡착특성을 실험한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. PAN 섬유의 가수분해는 알칼리 용액에서 보다 산성 용액 내에서 잘 일어나는 경향을 보였으며 최적 가수분해 조건은 80 °C, 7시간임을 원소분석 결과로부터 확인하였다.

2. 가수분해된 PAN 섬유 이온교환체의 함수율은 황산 용액에서 80 °C로 7시간 반응시 71.2%로 최대값을 나타내었으며 기존 이온교환체보다 2배정도 높은 함수율을 나타내었다.

3. 산 가수분해한 PAN 섬유의 경우 이온교환용량은 1.95 meq/g으로 기존 이온교환체보다 높게 나타났다.

4. PAN 섬유 이온교환체의 니켈 이온 흡착은 50분까지 급격히 증가하였으며 최대 2.48 meq/g까지 흡착하였고 산 가수분해에 의해 합성한 섬유 이온교환체의 흡착량이 가장 우수하게 나타났다.

감사의 글: 본 논문은 21세기 산업폐기물 재활용 기술 개발 사업 연구 기금으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. H. S. Stoker and S. L. Seager, "Environmental

Chemistry", 2nd ed., p. 194, Scott, Foresman and Company, 1979.

2. M. Suzuki, T. Fuji, and S. Tanaka, *Rep. Sprc. Proj. Res. Energy*, **49**, 234 (1987).

3. M. Suzuki, K. Chihara, M. Fujimoto, H. Yagi, and A. Wada, *Bull. Soc. Seawater Soc. Japan*, **39**, 152 (1985).

4. S. S. Kim, M. Park, N. H. Hur, and J. Choi, *Kor. J. Environ. Agric.*, **10**, 11 (1991).

5. T. Kojima, Ishikawa, and T. Tsuji, *J. Chem. Eng.*, **60**, 642 (1982).

6. M. Goto and S. Goto, *J. Chem. Eng. of Japan*, **20**(5), 467 (1987).

7. H. Yoshida, T. Kataoka, and S. Ikeda, *J. Chem. Eng.*, **63**, 432 (1985).

8. H. Omiichi, A. Katakai, T. Sugo, and J. Okamoto, *Sep. Sci. Technol.*, **20**, 163 (1985).

9. G. S. Choi, *Kor. Soc. Environ. Eng.*, **10**(2), 25 (1988).

10. Robert E. Kesting, "Synthetic Polymeric Membranes, A Structural Perspective", 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1985.

11. G. R. Marshall, Ph. D. Thesis, Brisol., 1965.

12. M. C. Yang and J. H. Tong, *J. Membr. Sci.*, **132**, 63 (1997).

13. H. Mark, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", John Wiley & Sons, New York, 1985.

14. S. Hosaka, A. Yamada, H. Tanzawa, and T. Mose, *J. Biomed. Mat. Res.*, **14**, 557 (1980).

15. K. Dorfner, "Ionenaustauscher", p. 292, Berlin, Walter de Gruyter, 1970.

16. D. W. Kim, Dissertation Univ., Innsbruck, 1975.

17. S. J. Winsniewski, Ph. D. Dissertation, The University of Utah, Utah, U. S. A., 1970.