

## 비드와 섬유 혼성이온교환 베드를 이용한 황산이온과 질산이온 혼합용액에서 질산이온의 선택 흡착 특성

황택성<sup>†</sup> · 박명규

충남대학교 화학공학과

(2002년 9월 3일 접수, 2003년 1월 3일 채택)

### Selective Adsorption Properties of Nitrate Ion in Sulfate and Nitrate Solution by Bead and Fibrous Hybrid Ion Exchange Bed

Taek-Sung Hwang<sup>†</sup> and Myung-Kyu Park

Department of Chemical Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

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

(Received September 3, 2002; accepted January 3, 2003)

**초록** : 본 연구는 비드상 수지와 섬유이온교환체를 혼합한 이온교환 복합섬유의 지하수 중 질산이온의 선택흡착성능을 확인하였다. HIXF의 팽윤율은 4.45 g/g이었으며, 이온교환용량은 2.45 meq/g으로 IEC, IXF보다 높게 나타났다. 또한 NO<sub>3</sub>/SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 농도비가 1.0 이하에서 NO<sub>3</sub>의 흡착은 100%로 이루어졌으며, 반면 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>은 20% 흡착되었다. 한편, NO<sub>3</sub>의 흡착은 pH 3까지 크게 증가하였으며 그 이상에서는 증가하지 않는 경향을 나타내었다. HIXF의 비드와 섬유이온교환체의 혼합비가 0.5 이하에서 NO<sub>3</sub>에 대한 선택흡착능은 우수하였다.

**ABSTRACT** : In this study, we have investigated the adsorption properties for nitrate ion in ground water using mixed resin type hybrid ion exchanger (HIXF) and fiber type ion exchanger. Their swelling ratio (4.45 g/g) and ion exchange capacities (2.45 meq/g) were higher than the swelling ratio of IEC and IXF. Adsorption yield increased for nitrate (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) and sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ions were optimal at the concentration ratios of nitrate and sulfate below 1.0 and the adsorption yields were 100% and 20%, respectively. On the other hand it was shown that the degree of adsorption for nitrate to pH 3, but it was little changed in the other pH range. We found that the selective adsorption capacity for nitrate was the optimal the mixing ratios of resin and fibrous ion exchanger of below 0.5.

**Keywords** : NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, ion exchange capacity, bead ion exchanger, fibrous ion exchanger, adsorption, selectivity.

#### 1. 서론

최근 상수도원으로 이용되고 있는 상수원의 대부분이 지표수에 의존하고 있어 각종 생활하수, 화학물질 등에 의한 오염문제가 심각한 실정이다. 특히 지하수 중에 포함된 질산성 질소의 허용농도는 10 mL/L 이하로, 기준치 이상의 지하수는 유아에게 메타헤모글로빈병(Methahemoglobin)의 원인물질이 되며, 발암물질이 되는 니트로소아민의 전구물질로 작용하기도 한다.<sup>1</sup> 국내 농촌 지역의 간이상수 오염에 대한 정확한 자료는 부족하나

제주도와 같이 화산암으로 구성되어 있는 용천수중에는 질산성 질소의 농도가 20~30 mL/L으로 타 지역에 비해 매우 높게 나타났으며, 농어촌진흥공사에서 1993년 8월과 94년 2월에 전국의 농어촌 자연부락 간이급수시설 167개를 대상으로 수질을 조사한 결과 20%에 달하는 34개소에서 질산성 질소가 기준이상으로 오염된 것으로 나타났다. 미국의 경우 농촌지역, 축산농가 및 기타 오염인접지역의 지표수에서는 지하수에서 200 mL/L 로 매우 높게 나타났고, 지하수는 150 mL/L의 질산염이 함유되어 있어 음용수로 이용하기 위한 이들 오

염물질의 제거에 대한 연구가 시급한 실정이다.<sup>24</sup> 지금까지 알려진 처리방법으로, 최근에 고도 정수공정으로 도입하고 있는 오존처리방법과, BAC, GAC 공정에서도 제거가 곤란한 오염물질을 제거할 수 있는 화학적 환원, 연수화, 화학적 응집, 이온교환, 생물학적 탈질, 역삼투 막 탈염 또는 전기투석과 같은 방법들이 있다. 이 중에서 삼투압과 전기투석은 효율은 우수하나 TDS와 부가적인 오염물질 제거가 필요하며 타 방법에 비하여 비용이 많이 든다는 단점이 있어서, 현재 일반 하수처리장에서는 생물학적 탈질 공정으로 제거하고 있다. 그러나 상수도에서 생물학적 탈질 공정을 도입하려면 첫째로 음용수를 혐기성 상태로 만들어야 하며, 둘째로 탈질균의 유기 탄소원으로 아세트산이나 메탄올 등을 투입하여야 하는 단점이 있다.<sup>5,6</sup> 한편, 이온교환법은 질산성 질소에 대한 선택흡착성이 있고 재생이 가능하며 흡착능이 뛰어나 최근 들어 사용량이 증가하고 있다. 이러한 이온교환법에 사용되는 이온교환수지는 입상형, 막, 겔형 등이 있으며, 입상형의 경우 선택흡착성은 좋으나 공정압력손실로 인한 처리속도가 낮으며 막의 경우 제조가 어렵고 내구성에 문제가 있다. 따라서 본 연구에서는 비드나 막 형태의 이온교환수지의 단점을 개선한 섬유상 이온교환체와 특히 질산성 질소에 선택흡착성이 뛰어난 비드상 이온교환체를 일정비율로 혼합한 이온교환 복합베드를 이용하여 sulfate/nitrate 혼합용액으로부터 nitrate의 선택 흡착 특성을 규명하였다.

## 2. 실험

**시약.** 본 비드이온교환체(이하 IEC라 함)는 Fluka에서 구입한 HP 555(이하 IEC라 함)를 사용하였고, 비드 이온교환체와 동일한 이온교환구조의 섬유이온교환체(이하 IXF라 함)는 (주)시온텍에서 구입한 Table 1과 같은 이온교환체의 종류 및 관능기(Functional Group) 등의 물성을 지닌 부직포 형태를 사용하였다.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는

**Table 1. Basic Properties of Bead and Fibrous Ion-Exchangers**

classification	physical form	type	functional groups	exchanger diameter ( $\mu\text{m}$ )
IEC	bead	strong anionic ion exchanger	-N=	400
IXF	fiber	strong anionic ion exchanger	-N≡	20
HIXF	hybrid	anionic ion exchanger	-N=, -N≡	20~400

Aldrich Chemical사의 특급시약을 사용하였으며, pH 표준용액은 Junsei Chemical사의 제품을 사용하였다. 또한 HCl, NaOH, AgCl 등의 시약은 Tokuyama Soda사의 일급 시약을 사용하였다.

**팽윤율 및 이온교환용량의 측정.**<sup>7-10</sup> 각 수지의 팽윤율(swelling ratio, S.R.)은 시료 1 g을 10 mL 메스실린더에 넣어 겔보기 체적을 측정한다. 다음, 용매 5 mL를 일정량을 넣은 후 25 °C에서 24시간 동안 충분히 팽윤시킨 다음 팽윤된 체적을 측정하여 다음 식 (1)에 의해 팽윤율을 측정하였다.

$$\text{Swelling ratio(\%)} = \frac{W_w - W_g}{W_g} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $W_g$ 와  $W_w$ 는 각각 팽윤 전과 후의 시료의 무게를 나타낸다.

한편, IEC와 IXF의 이온교환용량은 전위차 적정법을 이용하여 구하였는데, 시료 일정량을 10% NaOH 수용액으로 충분히 세척하여 OH<sup>-</sup> 형태로 치환시킨 다음 증류수로 중성이 될 때까지 세척하고, 70 °C에서 건조하였다. 건조된 수지 일정량을 정확히 평량한 후 0.1 N 염산 용액 50 mL를 가한 다음 24시간 동안 교반시킨 후, 상등액 20 mL를 취하여 0.1 N 수산화나트륨 용액으로 적정하고, 식 (2)에 의해 수지의 이온교환용량을 구하였다.

$$\text{이온교환용량(meq/g)} = \frac{(50 \times C_{\text{HCl}}) - 20(C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}})}{\text{수지무게} \times \% \text{건조무게}/100} \quad (2)$$

여기서,  $C_{\text{HCl}}$ 은 염산용액의 노르말 농도이며,  $C_{\text{NaOH}}$  및  $V_{\text{NaOH}}$ 는 각각 수산화나트륨의 노르말 농도와 소비된 수산화나트륨의 mL수이다.

**분포계수(Distribution Coefficient) 측정.**<sup>11-14</sup> IEC와 IXF의 분포계수를  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ , OH<sup>-</sup>에 대해 각각 측정하였다. 분포계수는 50 ppm  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , NaOH를 250 mL 삼각플라스크에 넣고 여기에 IXF 1 g을 넣은 후 pH를 변화시켜 가면서 24시간 동안 교반하여 평형에 도달시킨 후 상등액 10 mL를 분취하여 적정하고 이로부터 분포계수를 구하였다.

**$\text{NO}_3^-$  선택흡착성능 시험.**<sup>15</sup> Figure 1과 같은 비드와 섬유이온교환 혼성베드를 이용하여 IEC와 IXF, 그리고 HIXF 각 음이온교환체의 분포계수 결과를 이용해 분포계수에 따른 분리효율을 알아보기 위하여  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  혼합용액에 대한 각 수지들의 흡착실험을 수행하였다. 이때 100 mL 용액에 대해 1 g의 이온교환체를 이

용하여 25 °C, pH 2~6 범위로 고정하고 교반하면서 일정시간 간격으로 상등액을 분취하고 회분식 공정으로 6시간 동안 수행하였으며 흡착 실험 조건은 Table 2에 나타내었다. 또한, 이렇게 분취한 시료들을 이온크로마토그래피로 분석하여 흡착량을 구하였다.

**선택흡착성능 및 탈착 실험.**<sup>16,17</sup> IEC와 IXF, 그리고 HIXF 음이온 교환섬유의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온에 대한 파괴점 (break-through point)을 알아보기 위해 직경 1 cm, 길이 15 cm 칼럼에 시료 1 g을 충전하고 미량펌프를 이용하여 50 ppm NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>의 혼합용액을 유속 5 mL/min, 온도 25 °C로 용출시켜 일정 간격으로 10 mL의 시료를 분취한 후 이온크로마토그래피 분석을 통하여 각 이온교환체들의 흡착성능을 시험하였다. 한편, 상기 흡착실험과 같은 조건 하에서 흡착실험과 0.1 N HCl 표준용액으로 탈착실험을 여러 번 반복실험한 후 이온크로마토그래피 분석을 토대로 혼성 섬유이온교환체의 질산 탈착성능을 시험하였다.

**주사전자현미경 관찰(SEM).** 혼성 이온교환체의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 혼합액으로부터 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 선택흡착 실험을 행한 후 흡착 전·후의 수지 표면상태 변화를 관찰하기 위하여 시편을 홀더에 붙인 뒤 이온전류 5 mA로 금 코팅한 후

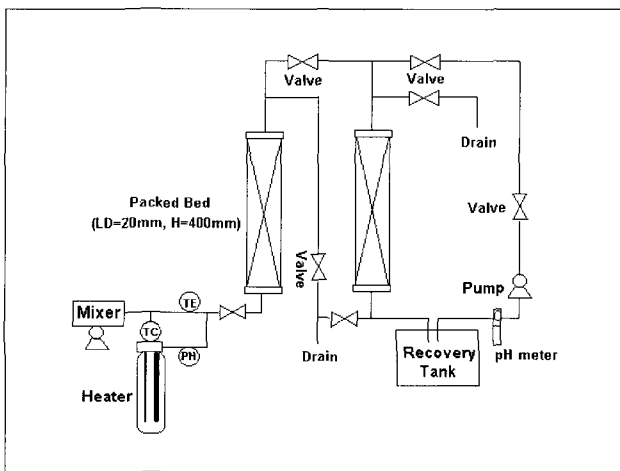


Figure 1. Schematic diagram of adsorption experiment apparatus.

Table 2. Adsorption Conditions of Nitrate in the NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> Mixture by Ion-Exchanger

ion exchanger	concentration (mg/L)		flow rate (mL/min)	operating temp. (°C)	pH range	packing ratio (L/D)
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>				
IEC	50	100	5, 10, 20	25	2~6	0.5, 1.0
IXF	50	100	5, 10, 20	25	2~6	0.5, 1.0
hybrid	50	100	5, 10, 20	25	2~6	0.5, 1.0

JEOL사의 ABT-1300 주사전자현미경으로 모폴로지를 관찰하였다.

### 3. 결과 및 토론

**팽윤율 및 이온교환용량.** 이온교환체로서의 기본특성을 평가하기 위하여 본 연구에서는 IEC와 IXF, HIXF의 팽윤율과 이온교환용량을 측정하였는데, 그 결과가 Table 3에 나타나 있다. Table 3에서 보는 바와 같이 팽윤율은 IEC나 IXF보다 HIXF가 4.45 g/g으로 최대를 나타내는 경향을 보였다. 이렇게 IEC나 IXF보다 HIXF의 팽윤율이 증가하는 이유는 아민화 반응을 통해 제조된 이온교환체내에 OH기와 같은 친수성기가 도입되었기 때문으로 사료되었다. 한편, Table 3에서 보는 바와 같이 각각의 이온교환체에 대한 이온교환용량 또한 HIXF가 2.45 meq/g으로 IEC의 0.90 meq/g이나 IXF 1.98 meq/g 보다 높게 나타났는데 이러한 결과는 IXF와 IEC가 팽윤되어 내부 관능기와의 반응성이 증가하여 이온교환이 더 잘 이루어지기 때문에 IEC나 IXF 단일 이온교환체보다 HIXF의 이온교환용량이 우수한 것으로 사료되었다.

**분포계수.** Figure 2는 IEC와 IXF 및 HIXF의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온에 대한 분포계수 측정 결과이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 IEC는 pH 3.5까지는 IXF와 HIXF보다 분포계수가 높게 나타났으며 그이상의 pH에서는 감소하는

Table 3. Ion-Exchange Capacity and Water Uptake Ratio of Ion Exchangers

classification	shape	ion exchange capacity (meq/g)	swelling ratio (g/g)
IEC	bead	0.90	4.21
IXF	fiber	1.98	3.93
HIXF	bead + fiber	2.45	4.45

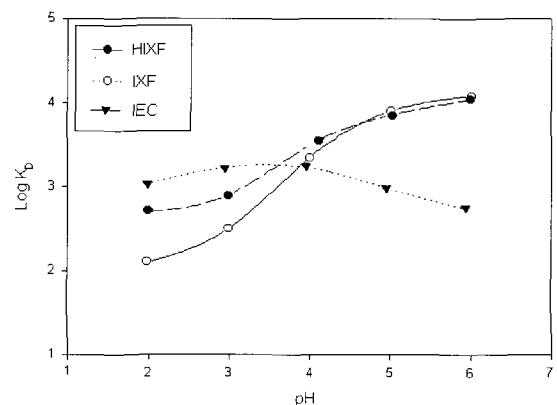


Figure 2. Distribution coefficient of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ion on different pH of IEC, IXF and HIXF ion exchanger.

경향을 보였다. 또한 IXF의 분포계수는 pH가 증가함에 따라 증가하였으며 pH 4이상의 영역에서는 IEC보다 높게 나타났고 HIXF의 경우도 IXF와 비슷한 경향을 보였는데 pH 3.5 이상에서는 IEC나 IXF보다 분포계수가 모두 높게 나타났다. 이렇게 IEC의 경우 분포계수가 산성영역에서 높게 나타나는 것은 IEC 관능기의 해리 상수가 IXF보다 크기 때문이며 pH가 증가함에 따라 IXF나 HIXF의 분포계수가 크게 나타나는 것은 아민화 반응을 통해 제조된 이온교환체 관능기 중의 OH<sup>-</sup> 해리 상수가 Cl<sup>-</sup>보다 커서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과의 이온교환반응이 활발하게 이루어져 선택능이 증가하기 때문으로 사료되었다.

**NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 선택흡착성능.** IEC와 IXF 및 HIXF의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 농도비를 달리하여 제조한 혼합용액에서의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대한 선택흡착 실험을 하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도비를 0.5, 1.0, 2.0으로 각기 다르게 제조한 혼합용액에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 선택흡착 실험 후 흡착시간과 흡착량과의 관계를 plot한 결과로 Figure 3에서 보는 바와 같이 30분 이내에 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착이 거의 100% 일어났으며, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 경우 30분에서 약 20%가 흡착되었다. 또한 IEC나 IXF의 경우는 HIXF보다 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대한 흡착율이 동일시간에서 약 70%로 매우 낮게 나타났다. 이렇게 HIXF의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>에 대한 흡착용량이 높게 나타나는 것은 동일 조건 하에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 이온 활동도가 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>보다 크고 이로 인한 이온교환체의 관능기와 이온교환 반응이 활발히 진행되기 때문으로 사료되었다. 한편, Figure 3에서 보는 바와 같이 혼합용액 중의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 농도가 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>보다 낮은 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착과괴 시간은 길게 나타났으며 농도비가 1.0과 2.0의 경우 100% 흡착과괴는 일어나지 않았는데 이는 혼합용액 중의 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 이온농도가 높아짐에 따라 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착에 영향을 미치기 때문으로 사료되었다. 따라서 혼합용액 중 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 선택성을 높이기 위해서는 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 농도비를 1.0 이하로 유지하는 것이 최적으로 사료되었다.

한편, Figure 4는 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 혼성용액 중 pH 변화에 따른 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착량을 plot한 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착은 pH 3까지 급격히 증가하였고 이때 92%의 흡착성능을 보였으며 그 이상의 pH에서는 흡착의 변화가 거의 없었다. 또한 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>의 경우도 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 비슷한 경향을 나타내었으며 전 pH 영역에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 흡착성능이 낮은 경향을 보였다. 이렇게 동일 pH에서 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 선택흡착성이 낮아지는 이유는 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 이온반경이 크고 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 친수성이 커서 단일이온흡착은 높은 선택성을 보이나 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 혼합되어 있을 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>보다 이온반경이 커서 입체장애로 인한 이온교환체의 관능기와 반응성이 낮아져 선택흡착성이 낮아지는 것으로 사료되었다.

**비드 섬유 혼합비의 영향.** 칼럼 충전에 의한 흡착실험에서 IEC와 IXF의 혼합비가 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착성능에 영향을 미칠 것으로 사료되어 비드와 섬유이온교환체의 혼합비를 0.5~1.0까지 변화시켜 실험을 하였는데 그 결과가 Figure 5에 나타나 있다. Figure 5는 일정크기의 칼럼에 IEC와 IXF의 혼합비를 0.5, 1.0으로 변화시켜 충전하고 유속과 pH를 고정하여 흡착시간에 따른 SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 혼합용액에서 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 선택 흡착량과 시간을 plot한 결과이다. Figure 5에서 보는 바와 같이 IEC와 IXF의 혼합비가 0.5인 경우 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 흡착은 IEC나 IXF 단일 수지의 경우보다 동일 농도에서 흡착성능이 높게 나타났으며 흡착평형 시간에서 100% 흡착이 일어났다. 또한 IEC와 IXF의 혼합비가 1.0인 경우 흡착과괴는 시간에 따라 혼합비가 0.5인 경우보다 약간 늦게 나타났는데

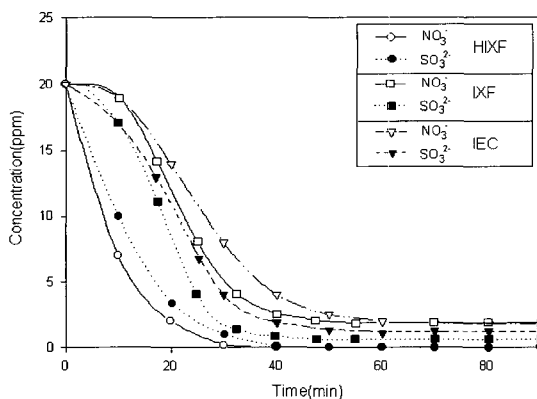


Figure 3. Concentration(ppm) of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in mixed solution with time by batch process.

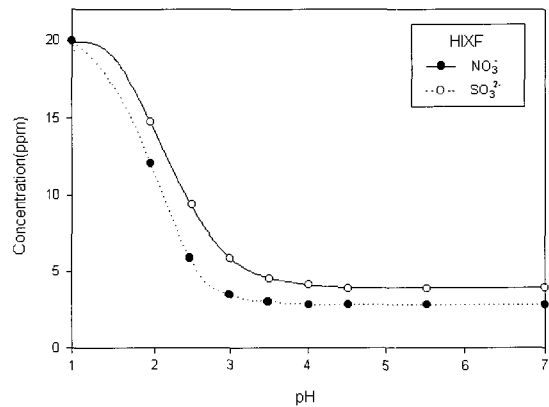


Figure 4. Concentration(ppm) of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> in mixed solution with time by batch process.

이는 HIXF 베드내의 IEC의 증가에 따른 이온교환용량이 증가하기 때문으로 사료되었다. 또한  $SO_3^{2-}$  흡착은 수지 혼합비에 관계없이  $NO_3^-$  보다 약 20% 적게 흡착 되는 것으로 보아 혼합용액에서 HIXF의  $NO_3^-$ 에 대한 선택성이 있는 것으로 사료되었다.

**유속 및 혼합용액에서의 영향.** HIXF 충전 베드의  $NO_3^-$ 와  $SO_3^{2-}$  혼합용액에서  $NO_3^-$  선택흡착성능에 유속 및 혼합용액의 농도의 영향을 알아보기 위하여 유속을 5.0, 10.0, 20.0 mL/min으로 하여 흡착실험을 행한 후 흡착량과 흡착시간을 plot한 결과가 Figure 6에 나타나 있다. Figure 6은 유속변화에 따른  $NO_3^-$  흡착량과의 관계를 plot한 결과로 Figure 6에서 보는 바와 같이 동일한 농도의 혼합용액과 pH에서 유속이 증가함에 따라 흡착량을 감소하는 경향을 보였으나, 그 감소 폭은 큰 차이가 없는 것으로 나타나 있다. 또한  $NO_3^-$ 의 선택흡착성은 유속이 10.0 mL/min 이상에서는 그 이하의 유속에서 보다 약 10% 낮게 나타났는데 이는 유속이 증가함에 따라

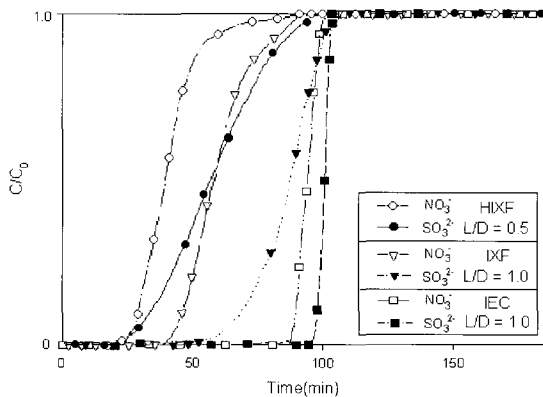


Figure 5. Normalized breakthrough curve for  $NO_3^-$  and  $SO_3^{2-}$  in mixed solution with time of bed volume.

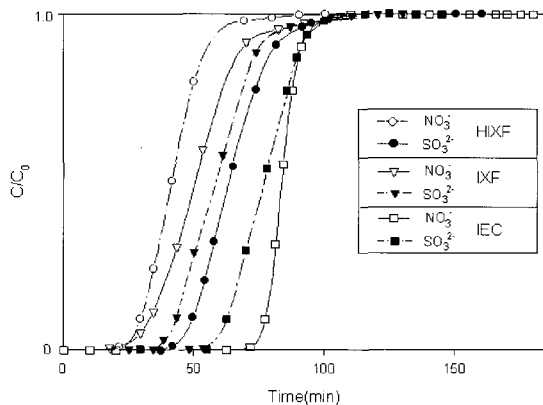


Figure 6. Normalized breakthrough curve for  $NO_3^-$  and  $SO_3^{2-}$  according to adsorption time.

에 따라 수지 및 섬유이온교환체 표면과의 흡착반응이 일어나기 때문이며 이로 인한 선택흡착성이 낮아지는 것으로 판단되었다.

**HIXF의 내구성 시험.** 유속과 농도 및 pH를 고정하고 흡·탈착 실험을 반복한 후  $NO_3^-$ 의 흡착량과 흡·탈착 반복횟수를 plot 하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7에서 보는 바와 같이 흡·탈착을 1 cycle로 하여 10회 반복한 결과  $NO_3^-$  이온에 대한 흡착능은 거의 변하지 않았으며, 기계적 물성도 IEC, IXF 및 HIXF 이온교환체 모두 동일하였다. 이들 결과로부터 본 연구에서 제조한 HIXF의  $NO_3^-$  이온에 대한 적합한 흡착제로 평가되었다.

**SEM 관찰.** Figure 8은 HIXF의  $NO_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$  혼합용액에서 흡착실험을 한 후 HIXF의 표면구조 변화를 SEM 관찰한 결과이다.

Figure 8의 흡착 전후 IEC (Figure 8(a), (b))의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 흡착 전 IEC(Figure 8 (a))의 경우 표면이 매끄러운 형태로 되어있으나 흡착 후 [Figure 8(b)]에는 IEC 표면에 이온 흡착염이 형성되어 있음을 확인하였다. 또한 (Figure 8(c), (d))의 IXF의 SEM에서 보는 바와 같이 흡착 전 IXF (Figure 8(c)) 섬유 표면은 약간의 주름을 나타낸 반면 흡착 후 IXF (Figure 8(d))의 SEM에서 보는 바와 같이 IEC의 경우처럼 표면에  $NO_3^-$  흡착으로 인한 착물이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서 제조한 혼합산성용액 중 HIXF를 이용한

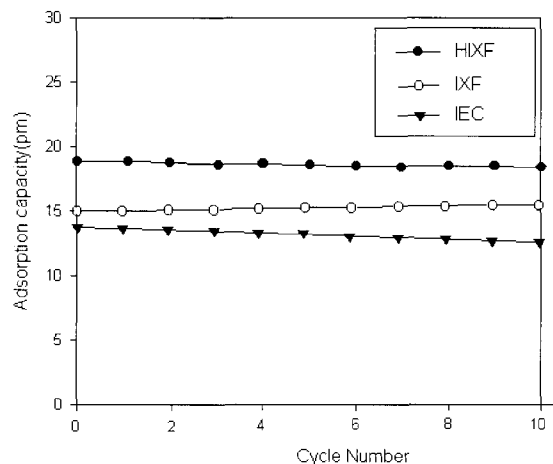
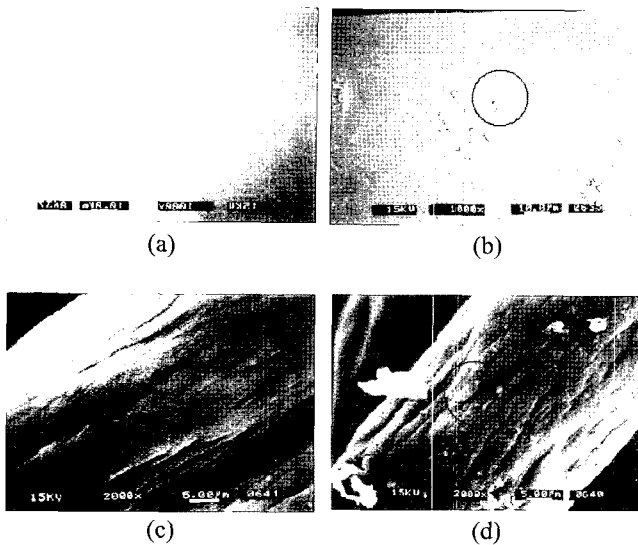


Figure 7. Dependence of the  $NO_3^-$  adsorption capacities of ion exchangers with regeneration frequency.



**Figure 8.** SEM photographs of IEC and IXF. (a) before adsorption (IEC), (b) after adsorption (IEC), (c) before adsorption (IXF), and (d) after adsorption (IXF).

질산 선택 흡착 특성을 고찰한 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. HIXF의 팽윤을 및 이온교환용량은 각각 4.45 g/g, 2.45 meq/g으로 IEC와 IXF의 팽윤을 및 이온교환용량보다 높게 나타났다. 또한 분포계수는 pH가 증가함에 따라 증가하였으며 pH 3.5 이상에서 HIXF의 분포계수가 IEC, IXF보다 크게 나타났다.

2. 산성이온 혼성용액의 농도비가 1.0 이하에서는  $\text{NO}_3^-$ 의 흡착이 30분 이내에 거의 100% 이루어졌으며  $\text{SO}_3^{2-}$ 는 20% 흡착되는 것으로 보아 HIXF의  $\text{NO}_3^-$ 에 대한 선택흡착성능이 우수한 것으로 판단되었다.

3. 혼성용액 중  $\text{NO}_3^-$ 의 흡착은 pH 3까지 급격히 증가하였으며 흡착량은 약 90% 이었으며 pH가 증가함에 따라  $\text{NO}_3^-$ 의 흡착량은 증가하지 않았으며 최적 pH는 3.5인 것으로 확인되었다.

4. HIXF의 섬유와 비드상 혼합비가 증가함에 따라  $L/D=0.5$ 까지는 단일 이온교환체보다 흡착성능이 우수하였으나 그 이상의  $L/D$ 에서는 큰 차이가 없었다. 또한 유속이 증가함에 따라 흡착량은 감소하였으며 10 mL/min 이상에서는 흡착파괴가 빠르게 진행됨을 확인

하였다. HIXF의 혼성용액 중 10회 이상의 흡·탈착 실험결과 성능저하가 전혀 없었으며 내구성이 우수한 것으로 확인되었다

**감사의 글 :** 본 연구는 2002 과학기술처 원자력 중장기 연구 기금으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## References

1. E. N. Ogata, *J. Atom Energy Soc. Japan*, **10**, 672 (1968).
2. S. I. Choi and J. M. Kim, *J. Korean Soc. Water Quality Mar.*, **11**, 87 (1995).
3. J. P. van der Hoek and A. Klapwijk, *Wat. Res.*, **21**, 989 (1987).
4. A. M. Fan, *Regulatory Toxicol. & Pharmacol.*, **7**, 135 (1987).
5. V. M. Goldberg, *Environmental Health Perspectives*, **83**, 25 (1989).
6. G. A. Guter, *Removal of Nitrate from Contaminated Water Supplies for Public Use Final Report*, USPA. Cincinnati, Ohio, 1982.
7. H. M. Anasthas and V. G. caikar, *React. Funct. Polym.*, **27**, 23 (2001).
8. Y. Kuo, C. L. Munson, W. G. Rixey, A. A. Garcia, M. Frierman, and C. J. King, *Sep. Purif. Methods*, **16**, 31 (1987).
9. C. L. Munson, A. A. Garcia, Y. Kuo, M. Frierman, and C. J. King, *Sep. Purif. Methods*, **16**, 65 (1987).
10. M. Frierman, Y. Kuo, D. Joshi, A. A. Garcia, and C. J. King, *Sep. Purif. Methods*, **16**, 91 (1987).
11. T. Kato, T. Kago, K. Kusakabe, S. Morooka, and H. Egawa, *J. Chem. Eng. Japan*, **23**, 743 (1990).
12. K. Shakir and S. G. Beheir, *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, 563 (1980).
13. H. Egawa, T. Nonaka, and H. Maeda, *J. Appl. Polym. Soc.*, **30**, 3239 (1985).
14. D. W. Kim, K. S. Kim, and N. K. Lee, *J. of the Korean Chemical Soc.*, **29**, 164 (1985).
15. V. M. Bhandari, *Sep. Sci. and Tech.*, **33**, 2009 (1998).
16. R. S. Juang and T. C. Chou, *Sep. Sci. and Tech.*, **31**, 1409 (1996).
17. N. L. Ricker, E. F. Pittman, and C. J. King, *Sep. Process. and Tech.*, **1**, 2 (1980).