



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2018년 2월

석사학위 논문

이온교환섬유를 이용한 수중 비소(V)
제거에 관한 연구

조선대학교 대학원

환경공학과

이 하 은

이온교환섬유를 이용한 수중 비소(V) 제거에 관한 연구

A study on the removal of As(V) from aqueous solution
using ion exchange fibers

2018년 2월 23일

조선대학교 대학원

환경공학과

이 하 은

이온교환섬유를 이용한 수중 비소(V) 제거에 관한 연구

지도교수 정 경 훈

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2017년 10월

조선대학교 대학원

환경공학과

이 하 은

이하은의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 신 대 윤 (인)

위 원 조선대학교 교수 박 천 영 (인)

위 원 조선대학교 교수 정 경 훈 (인)

2017년 11월

조선대학교 대학원

CONTENTS

List of Tables	iii
List of Figures	v
ABSTRACT	vii
1. 서론	1
2. 이론적 고찰	2
가. 비소	2
1) 비소의 정의	2
2) 비소에 의한 영향	4
나. 비소 처리기술	5
1) 침전법	5
2) 멤브레인	6
3) 이온교환	7
4) 흡착	8
다. 흡착	9
라. 이온교환수지	11
1) 이온교환수지의 개념	11
2) 이온교환수지의 종류와 반응	12
3) 이온교환의 선택성	14
마. 이온교환섬유	15
3. 실험방법 및 분석방법	16
가. 회분식 실험	16
1) pH 변화에 따른 비소(V) 제거	16
2) 이온교환섬유 투입량에 따른 비소(V) 제거	16
3) 초기농도에 따른 비소(V) 제거	17

4) 이온교환성유의 탈착17

5) 이온교환성유의 재생17

나. 연속식 실험18

다. 분석 방법18

4. 결과 및 고찰21

가. 이온교환성유 형태21

나. 이온교환성유 구조23

다. 회분식 실험25

1) pH 변화에 따른 비소(V) 제거25

2) 이온교환성유 투입량에 따른 비소(V) 제거29

3) 초기농도에 따른 비소(V) 제거33

4) 이온교환성유의 탈착37

5) 이온교환성유의 재생38

라. 등온흡착 실험41

마. Dubinin - Radushkevich 흡착등온식45

바. 동적흡착 실험49

사. 연속식 실험57

5. 결론59

REFERENCES61

List of Tables

Table 1. The characteristics for main compounds of As	3
Table 2. The characteristics of ion exchange fiber	15
Table 3. Measurement and parameters	19
Table 4. Analysis condition of FE-SEM	19
Table 5. Analysis condition of FT-IR	20
Table 6. Analysis condition of ICP/MS	20
Table 7. The Functional group of ion exchange fibers	23
Table 8. Isotherm parameters obtained from Freundlich and Langmuir model analysis	44
Table 9. Parameters and correlation coefficient from Lagergren pseudo first and second model analysis	56

List of Figures

Fig. 1. Overall diagram of a membrane system (USEPA, 2002)	6
Fig. 2. SEM image of ion exchange fibers by magnification of 2000	21
Fig. 3. Elemental mapping of ion exchange fibers after As(V) adsorption using EDS on FESEM image	22
Fig. 4. FT-IR spectra of ion exchange fibers	24
Fig. 5. Effect of solution pH on As(V) removal by the ion exchange fiber(KC31)	26
Fig. 6. Effect of solution pH on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA)	27
Fig. 7. Effect of solution pH on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA2)	28
Fig. 8. Effect of time on As(V) removal by the ion exchange fiber(KC31) at amount	30
Fig. 9. Effect of time on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA) at amount	31
Fig. 10. Effect of time on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA2) at amount	32
Fig. 11. Effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(KC31) at initial concentration	34
Fig. 12. Effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA) at initial concentration	35
Fig. 13. Effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA2) at initial concentration	36
Fig. 14. Desorption effect of NaCl mol concentration on As(V) removal by ion exchange fiber(KC31)	37
Fig. 15. Regeneration effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(KC31)	38
Fig. 16. Regeneration effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA)	39

Fig. 17. Regeneration effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA2)	40
Fig. 18. Freundlich adsorption plots of As(V) by ion exchange fibers	43
Fig. 19. Langmuir adsorption plots of As(V) by ion exchange fibers	44
Fig. 20. D-R adsorption plots of As(V) by ion exchange fiber(KC31)	46
Fig. 21. D-R adsorption plots of As(V) by ion exchange fiber(SA)	47
Fig. 22. D-R adsorption plots of As(V) by ion exchange fiber(SA2)	48
Fig. 23. Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(KC31)	50
Fig. 24. Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA)	51
Fig. 25. Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA2)	52
Fig. 26. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(KC31)	53
Fig. 27. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA)	54
Fig. 28. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA2)	55
Fig. 29. The breakthrough curve of ion exchange fiber(KC31) toward As(V) at regenerated with 0.5M NaCl	58

Abstract

A study on the removal of As(V) from aqueous solution using ion exchange fiber

By: Lee, Ha Eun

Advisor: Prof. Cheong Kyung-Hoon Ph. D

Department of Environmental Engineering

Graduate School of Chosun University

Recently, The arsenic concentrations found in natural waters ranges from less than 0.5 mg/L to more than 5000 mg/L. Due to the high toxicity of arsenic, the United States Environmental Protection Agency (US EPA) and World Health Organization (WHO) recommend a maximum contaminant level of 10 $\mu\text{g/L}$ for arsenic in drinking water. In order to solve this problem, physical and chemical arsenic removal technologies investigated. To select the most appropriate treatment technology, the disposal option for residuals and costs should be considered along with the treated water quality. The ion exchange process does not generate a large amount of waste and the resins can be regenerated.

Thus, this study focuses on ion exchange fibers and their application for the removal of As(V) from aqueous solution in batch system. As(V) removal experiments were performed to examine the effects of solution pH, input quantity, initial arsenic concentration, and regeneration effects. The As(V) removal efficiency of the ion exchange fiber was affected by the solution pH and the efficiency was affected according to the fiber's functional group. The removal efficiency of As(V) was increased by increasing the input quantity of ion exchange fibers. The removal efficiency of As(V) increased as the initial concentration of the As(V) solution decreased.

The ion exchange fibers can be effectively regenerated by using 0.5 M NaCl and the regeneration efficiency changed according to the fiber's functional group. Adsorption equilibrium data for As(V) on the ion exchange fibers reasonably matched the Langmuir isotherm model. In addition, batch adsorption studies have shown that the adsorption reaction can be described by the secondary-order reversible reaction. The adsorption energies obtained from the D-R model for the KC31, SA and SA2 ion exchange fibers, 18.35, 10.25 and 9.25 kJ/mole, respectively. This indicates that chemical sorption is the main adsorption mechanism for the KC31 ion exchange fiber and that ion exchange is the main adsorption mechanism for the other ion exchange fibers.

In the continuous experiments, the KC31 ion exchange fiber treated 800mL of the As(V) solution at 8.67 mL/min, and 3,020 mL of the As(V) solution at 8.67 mL/min. The KC31 ion exchange fiber was regenerated using a sodium chloride (0.5 M NaCl) solution.

1. 서 론

국내 휴, 폐 금속 광산에는 광물찌꺼기가 적절한 조치 없이 광산주변에 산재되어 있다. 이러한 휴, 폐광으로 인하여 주변 지역의 환경은 광해의 원인이 되기 시작하였다. 특히 광산폐수 자체에 중금속 함량이 높아 강우 등으로 인한 중금속 용출이 크며, 동시에 광물채취에 쓰이는 각종 독성 화학물질 등이 함유되어 있어 광물찌꺼기의 무분별한 매립은 주변 수계와 토양 오염원으로 작용한다.¹⁾

비소는 폐 광산에 남겨진 광미 혹은 광물찌꺼기에서 용출되는 중금속으로 암석 및 광물의 풍화작용, 토양 미생물 활동에 의해 자연적으로 발생하며 농약, 토양매립폐기물, 반도체제조 등에 의해 인위적으로 발생한다.²⁾

비소는 무기비소와 유기비소로 나뉘며, 무기비소는 -3, 0, +3, 및 +5 인 4가지 산화 상태로 존재한다. 그 중 수용액에서 가장 보편적인 형태는 5가인 arsenate와 3가인 arsenite 이다.

장시간 및 단시간의 비소 노출은 독성의 원인이며 암 위험을 증가시킨다. 특히 방글라데시, 인도, 동남아시아 지역의 지하수의 비소오염이 심각하다고 보고되었으며 WHO에서는 음용수의 비소 수질기준을 0.05 mg/L에서 0.01 mg/L로 강화하였다.

이러한 비소를 제거하는 방법으로는 침전처리, 활성알루미나, 역삼투, 전기투석 그리고 이온교환 등이 있다.³⁾ 이 중 이온교환 기술은 중금속 제거에 널리 이용되고 있으며 처리 속도가 빠르고 슬러지가 발생하지 않는다는 장점을 지니고 있다.

또한 재생을 통한 반복 사용과 유가 금속의 회수가 가능하여 경제적 측면에서 이점을 지닌다.⁴⁻⁶⁾

현재 수처리 공정에서 통상적으로 사용되는 이온교환체는 입자상 이온교환수지이나, 새로운 유형의 이온 교환물질인 섬유상 이온교환체가 가지는 여러 가지 장점으로 인하여 최근 아크릴계 이온교환섬유를 이용한 수중 크롬제거⁷⁾, 이온교환섬유의 수처리 적용⁸⁾에 관한 연구 등 이온교환섬유에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

따라서, 본 연구는 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 사용하여 회분식실험, 연속식실험을 통하여 최적 조건과 탈착(재생) 가능성을 확인하였으며, 등온흡착, Dubinin - Radushkevich 흡착등온식 및 동적흡착 모델에 적용하여 흡착특성을 검토하였다.

2. 이론적 고찰

가. 비소

1) 비소의 정의

비소의 분자식은 As 이며, 자연 중에 포함되어 있는 광물로 비소의 원자번호는 33번이며, 원자량은 74.92, 전하는 2.0이며, 여러 가지 금속 원소와 결합하여 금속 비소광물을 형성한다.⁹⁾

비소는 산소, 염소, 황 등과 결합하고 있는 무기 비소와 탄소나 수소와 결합하고 있는 유기 비소로 분류되며, 일반적으로 무기 비소가 유기 비소에 비해 독성이 더 큰 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

자연수에서 비소는 대부분 비소(III)와 비소(V)로 언급되며 아비산이온과 비산이온 형태로 존재한다.

비소(V)는 비소(III)와 비교하여 열역학적으로 안정된 형태로 존재하며, 자연수에 주요 오염물질의 원인이 되므로 비소(V) 제거는 비소(III)의 독성과 관계없이 잠재적으로 중요하다고 알려져 있다.¹¹⁾

또한 비소(V)는 산소와 이중결합을 하고 있는 형태로서, 수소를 잃게 되면 전하가 분리되고 이온화 능력으로 인해 비소(V)가 비소(III)에 비하여 더 높은 제거율을 보이고 있다.¹²⁾

비소는 주로 합금제제로 이용되며, 강화유리 또는 납의 합금 시 강도를 높이기 위하여 사용된다. 무기비소의 주요 용도는 목재 보존제이며, 비소는 전자공학 산업과 반도체 제조공정에서 사용되며, 의약품과 독소로도 널리 이용되고 있다.

비소는 여러 가지 화합물상태로 존재하는데 비소의 주요 화합물은 Table 1에서 나타내었다.⁹⁾

Table 1. The characteristics for main compounds of As

화합물	화학식	주용도	비고
오산화비소	As_2O_5	착색유리제조, 살균제	(무수비산)
삼염화비소	$AsCl_3$	염소계비소제합 성, 요업용	치사량 70~80mg/kg
비산	$H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	목제방부제, 의약, 염료원료	반수 치사량토끼, 정맥주(6mg/kg)
아비산나트륨	$NaAsO_2$	방부제, 소독용, 아비산	
비산칼슘	$Ca_3(AsO_4)_2$	농약	폭로한계 (비소로서) 1 mg/m ³
아비산연	$Pb(AsO_2)_2$	살충제	
비산연	$PbHAsO_4$	농약(살충제)	폭로한계 (비소로서) 0.15 mg/m ³
세레그린	$CuHAsO_3$		
에메랄드그린	$Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot$ $3Cu(AsO_2)_2$		

2) 비소에 의한 영향

비소는 IARC에 따르면 인간의 발암성과 관련하여 가장 위험한 A급으로 분류되어 있으며 인체에 심각한 위해성 때문에 전 세계적으로 가장 주목하고 있는 화합물질이다.¹⁾

5~20년 동안 인체에 노출되는 독성 비소는 피부질환, 간, 방광, 신장, 폐 및 암과 관련하여 건강에 다양한 부정적인 영향을 유발하고 있다. 이러한 이유로 WHO는 비소 농도를 10 $\mu\text{g}/\text{L}$ 로 최대 허용치를 권고 하고 있다.¹³⁾

만성적인 비소의 섭취는 비소 중독의 원인이 되고 다양한 건강문제로 이어지게되며, 비소의 높은 독성과 이동성 및 수용성 특성으로 인하여 인체에 유해한 무기비소로 판단되고 있다. UNICEF의 보고서에 따르면 생체 내 적절한 의료치료와 비소의 인체 노출 방지의 해결책이 미흡함이 보고되었다.

일반적으로 비소는 전임상, 임상, 합병증 및 악성종양 4단계로 발생한다. 전임상에서 비소 함량은 환자의 신체 조직의 소변에서 발견된다. 임상단계 에서 환자는 다양한 변화를 보이는데 그 중 피부에서 일어나는 변화가 크다. 흑색증(특히 손바닥의 피부색 변화) 과 각화증(경화와 피부의 두꺼워진 결절)이 주요 피부병이다. 합병증 단계는 환자의 내장 기관에 영향을 준다. 주로 간, 신장, 비장 등이 이 단계에서 영향을 받으며, 최종단계는 비소증, 악성 종양, 암에 의한 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾

비소의 높은 독성은 황(Sulfur)과 강하게 결합하기 때문이며, 당분해 동안에 생성된 피르부산염(Pyruvate)은 Pyruvate Dehydrogenase(PDH) System에 의해서 신진대사 구성요소인 아세틸 CoA(Acetyl-CoA)로 변환된다.

Transacetylase의 활성화에 의하여 Dihydrolipoamide이 되며 이는 3가 비소와 공유결합을 이루어 결합 각도가 안정적인 5개의 원소로 이루어진 구성 고리를 생성하게 된다. 이 반응은 전자들의 수송을 막는 역할을 하기 때문에 비소에 의한 불활성화는 해당 작용의 에너지 손실을 초래하게 되어 적은 양이라도 치명적이게 된다.¹²⁾

나. 비소 처리기술

1) 침전법

침전 처리기술은 오염물질을 침전 후 불용성 형태의 고형물로 변환시키고, 오염물질을 포함한 고형물을 막 여과나 필터를 통과한 물로 분리하여 오염물질을 걸러내어 처리하는 기술이다.

지하수에서 비소를 처리하는 방법 중에서 가장 많이 사용하는 처리기술이며, 산화제로 오존이나 과산화수소, 과망간산칼륨과 같은 화학물질을 사용하여 비소에 대한 침전 처리 효율을 높이고 pH 조정 및 응집제를 첨가하여 응결, 침강의 단계를 통과한 후 비소를 고형물 형태로 바꾸어 제거한다.

처리기술은 침전방법에 따라서 철/망간 산화, 응집 및 석회 연수화로 구분된다. 철/망간 산화는 정수처리시설에 사용되고 있으며, 지하수에 용존 하는 철과 망간을 산화시켜 불용성인 수산화물로 만들어 처리하는 기술로 불용성인 수산화물에 비소가 침전 또는 흡착하므로 비소의 75% 이상이 제거되고 있다.¹⁵⁾ 또한 응집을 이용한 비소 처리에는 알루미늄 응집제(Alum)와 철 응집제(Ferric salts)가 가장 많이 사용되고 있다. 같은 조건에서 알루미늄 응집제와 철 응집제를 비교 하였을 때 알루미늄 응집제는 비소(Ⅲ) 처리하는데 비효율적이며, 비소(V)를 처리하는데 있어 철 응집제와 비슷한 메커니즘을 가지고 있으나 제거효율이 낮다고 보고되고 있다.¹²⁾

중금속 처리 기술로 고농도의 중금속 함유 폐기물의 처리에 경제적이다. 공정이 비교적 간단하고 경제적이긴 하지만 중금속에 대한 선택도가 없어 회수가 어렵다. 또한 침전법으로 처리한 폐수는 막분리, 이온교환 또는 흡착과 같은 방법으로 재처리하여야만 중금속 농도를 규제치 이하로 낮출 수 있다.¹⁶⁾

2) 멤브레인

멤브레인 처리 기술은 오염된 비소를 멤브레인 막에 통과시켜 제거하는 기술로, 용존된 물질이 선택적으로 통과하지 못하는 특성을 이용한다.¹²⁾

멤브레인처리 기술은 멤브레인 막을 통하여 물질을 이동시키는 방법에 따라 구동력을 이용하는 역삼투(Reverse Osmosis)와 전위를 이용하는 전기투석(Electrodialysis)으로 구분할 수 있다.

역삼투 및 전기투석은 수자원에 있는 비소를 효율적으로 제거하기 위해 비소(III)을 비소(V)로 산화시키는 전처리 과정이 필요하고 대규모 정수처리시설에서는 많이 사용하지 않아 POU나 POE와 같은 가정용 처리장치나 소규모 정수처리시설에 적합하다.¹⁵⁾

또한 역삼투 및 나노여과는 비소 제거에 있어 2가지 공통적인 압력 구동인 멤브레인 프로세스로서 비소(V)의 제거 효율은 높으나 비소(III)의 제거 효율은 매우 낮음을 보이고 있다. 비소 제거 효율에 있어 막의 종류와 pH에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾

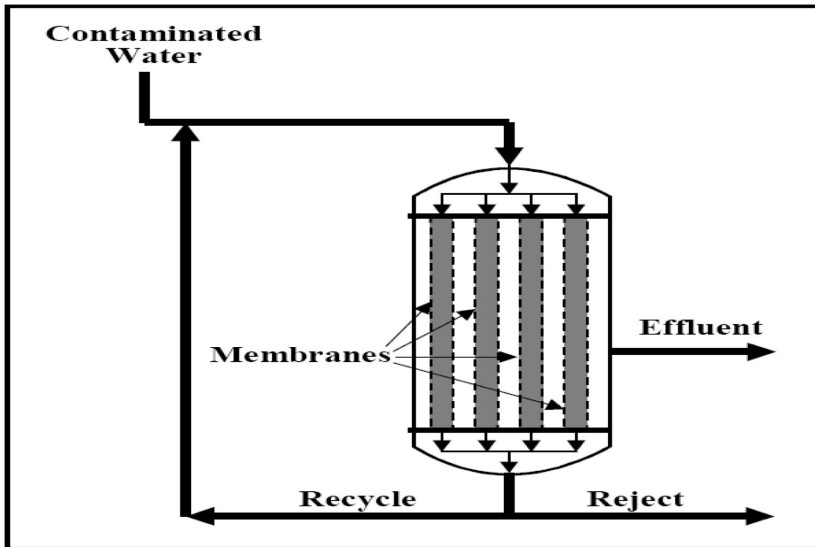


Fig. 1. Overall diagram of a membrane system (USEPA, 2002)

3) 이온교환(ion exchange)

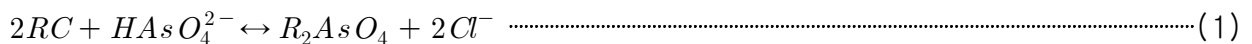
이온교환이란 서로 다른 상에 존재하는 이온이 서로 치환하는 반응으로, 용액에 존재하는 불용성 고체의 어떤 이온이 같은 부호를 가진 주의 다른 용존 이온과 가역적으로 교환하는 반응을 말한다. 예를 들면 물과 접촉하는 광물이나 다른 곳에 존재하는 한 종류의 이온을 물에 녹아있는 다른 종류의 이온으로 교환 하는 것을 들 수 있으며 교환하는 이온의 전하에 따라 양이온 교환과 음이온 교환으로 구분된다.¹⁸⁾

이러한 이온교환법은 잘 알려진 기술로서 물의 연성화와 정화에 널리 사용되고 있다. 이온교환은 중금속제거에 있어서는 매우 효율적인 기술로 알려져 왔으며 이온교환법은 폐수의 3차 처리 혹은 최종 처리나 은, 크롬 등의 유가금속의 회수에 사용되고 있다.¹⁶⁾

이온교환수지는 합성유기물질, 무기물질 및 자연중합물질로 만들어진다. 비소를 제거하기 위해서는 보통 강 염기성수지를 사용하며 이온교환수지를 컬럼 내에 충전 하고 비소로 오염된 수자원을 통과시켜서 이온교환을 일으키게 한다.

pH가 9 이하일 경우 비소(III)이 중성이온으로 존재하기 때문에 이온교환을 통해서는 비소(III)은 거의 제거되지 않는다. 따라서 이온교환처리를 하기 전에 비소(III)를 비소(V)로 산화시키는 전처리 과정이 필요하다.¹⁵⁾

따라서 이온교환법에서는 비소(III)에서 비소(V)로 산화가 필요하며 이것이 염소상태로 이루어져 있는 음이온 교환수지층을 통과한다.⁹⁾



4) 흡착

흡착은 용존성 물질이 고체의 표면과 접촉한 후 물로부터 제거되어 흡착제 표면에 부착되는 공정기술이다. 흡착제가 고정층 컬럼의 중간매질로 채워지고 비소로 오염된 수자원이 이 고정층 컬럼을 지나가면서 비소가 흡착제에 흡착되어 제거되어진다. 흡착제의 흡착능력이 포화에 이르게 되면 컬럼에 있는 흡착제는 재생과정을 통하거나 새로운 흡착제로 교환된다. 흡착의 효과는 수자원의 특성에 따라서 달라지며 흡착을 이용한 처리기술은 POU나 POE와 소규모의 가정용 처리장치와 소규모의 정수처리시설에 적합하다.¹⁵⁾

수산화물 형태의 철, 망간, 알루미늄 등 다양한 소재는 비소를 흡착 및 공침 할 수 있는 흡착제로 사용되고 있으며, 흡착시 용액의 pH, 표면적 및 표면 전하 등이 큰 영향을 미친다. 주로 철과 알루미늄 수산화물을 사용하며, 비소(V)에 대한 흡착 제거 효율은 높지만 비소(III)에 대한 효율은 떨어진다.¹²⁾

다. 흡착

흡착은 어떤 상에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면 또는 계면에 응축되거나 농축되어 농도가 다르게 되는 현상으로 고체, 액체의 계면 어느 곳에서든 일어난다. 흡착하는 고체 물질을 흡착제(Adsorbent) 라고 하며 흡착된 물질을 피흡착질(Adsorbate) 이라 한다.¹⁹⁾

흡착제는 다공성이고 모세관이 많을수록 고체계면이 증가하게 된다. 흡착제의 가장 중요한 특성은 비표면적 흡착 대상물질과 친화력이 있어야 하며, 그 힘이 클수록 흡착 효과는 커지게 된다.

또한 일반적으로 흡착에는 물리 흡착 (Physical adsorption)과 화학 흡착 (Chemical adsorption)의 두 종류가 있다.¹²⁾

일반적으로 물리 흡착은 표면과 흡착질 사이에 반데르발스(Van der waals)힘에 기인하며 가역적으로 발생한다. 용질은 용질과 용매 사이의 인력보다 클 때 흡착제 표면과 달라붙게 된다. 물리적 흡착의 예로는 탄소입자 내에 수많은 모세관을 가지고 있는 활성탄을 들 수 있으며 입자의 외부 표면과 공극 내 표면이 흡착할 수 있는 표면으로 포함된다.

화학흡착은 강한 공유 결합의 화학적 결합 또는 이온 결합 으로 결합력이 강하고 흡착제와 흡착질 간에 전자 이동으로 화학적 화합물이 형성되기 때문에 비가역적이다. 또한 활성탄과 전기적 힘, 피 흡착제 분자의 반응기가 서로 반응하여 안정화된 탄소결합을 형성하는 화학적 반응에 의해서 일어난다.²⁰⁾

흡착제와 접촉한 용액내의 용질은 다음과 같은 4단계를 거쳐 흡착제의 표면으로 이동하여 흡착된다. 이러한 물질 전 현상은 흡착된 용질과 용액중의 용질농도 사이에 평형을 이룰 때 까지 계속된다.

1단계는 흡착질이 액막 표면으로 이동하는 과정, 2단계는 흡착질이 용액 내에서 흡착제 표면까지 이동하는 과정, 3단계는 흡착질이 활성탄의 공극내부로 확산하여 흡착 영역으로 이동하는 과정. 4단계는 흡착질이 흡착제 표면의 작용기와 물리, 화학적 결합이 이루어지는 단계이다.

일반적으로 1단계는 용액의 혼합에 의해 순간적으로 이루어지며, 2단계와 3단계는 율속 단계이고 두 단계 중에서 어느 쪽이 더 큰 영향을 미치는가는 용액의 상태, 반응 조건 및 흡착제와 피 흡착제의 종류 등에 따라 달라진다. 흡착율은 피 흡착제의 분자의 이동에 의

해서 결정된다고 볼 수 있다. 4단계는 물리, 화학적 반응에 의해 빠르게 진행된다.²¹⁾

흡착제가 매우 강한 흡착 영역인 경우에는 흡착된 분자는 비가역적으로 표면에 흡착되기 때문에 표면의 이동성은 더 이상 존재하지 않는다. 그리고 흡착질이 흡착제에 흡착이 잘될 때는 입자내 확산 과정 중 표면 확산이 중요하다. 그러나 흡착이 잘 일어나지 않는 경우에는 표면 확산이 입자내 확산으로 작용하지 않는다.²²⁾

라. 이온교환수지

1) 이온교환수지의 개념

이온교환수지는 미세한 3차원 구조의 고분자 기체에 이온 교환기를 결합시킨 것으로, 극성 또는 비극성 용액 중에 녹아 있는 이온을 교환 또는 정제 하여 주는 고분자 물질을 말한다. 즉 이온 교환 수지가 가지고 있는 이온이 용액 중의 다른 이온과 서로 치환하여 주는 합성수지이다. 일반적으로 널리 사용되고 있는 이온 교환 수지는 폴리스타이렌 과 다이비닐벤젠이 가교된 공중합체에 산이나 염기를 반응시켜 수지를 제조하며, 교환기에 따라서 이온 교환성이 다르며 크게 양이온을 교환하는 양이온 교환 수지와 음이온을 교환하는 음이온 교환 수지로 나눈다.²³⁾

교환기의 성질에 따라 강산성, 강염기성 등으로 분류되며, 특정 무기이온을 킬레이트 반응에 의하여 선택적으로 흡착/이온교환 하는 수지를 킬레이트수지라고 한다.

또한 제조방법에 따라 styrene과 DVB가 중합해서 제조된 이온교환수지인 gel형 이온교환수지와 특수한 중합법으로 물리적 다공성을 갖는 다공형 이온교환수지로 구분된다.

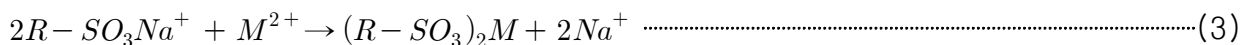
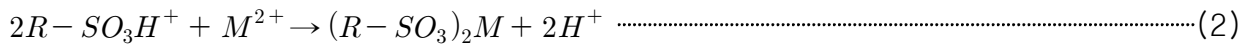
현재 비소 연구에 있어 이온교환수지는 폴리머 교환기를 가진 폴리스티렌지를 사용하며, 수정된 코코넛 야자 껍질과 목질 섬유소의 잔류물은 에피클로로히드린, 디메틸아민 및 염산과의 연속적인 반응을 통하여 지하수에 비소(V)를 효과적으로 제거하고 있다.³⁾

2) 이온교환수지의 종류와 반응

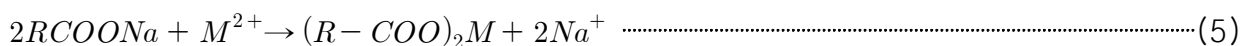
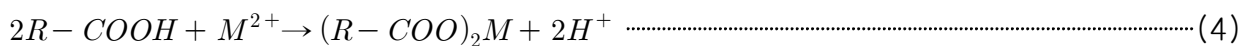
가) 양이온 교환수지

3차원 망상구조의 기초 고분자 모체에 교환기로서 술폰산기(-SO₃H)와 카르복실기(-COOH)등을 결합시킨 것으로써 Na⁺, H⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 같은 양이온을 교환한다.²⁴⁾

여기서, 강산성 양이온 교환 반응은 styrene과 DVB(Divinylbenzene) 중합 반응을 통하여 -SO₃H⁺ Functional group을 갖으며, 이온교환수지의 기초 고분자 모체부분을 R로 표시하면 R-SO₃-H⁺로 나타내어진다. (2)식과 같이 염산, 황산 등의 무기산에 해당되는 강산성이고 넓은 pH 영역에 걸쳐서 양이온교환이 가능하다. 또한 H형의 강산성수지를 충전한 컬럼에 NaOH를 통수시키면 (3)식처럼 NaOH의 Na가 수지에 포착되어, H₂O를 생성한다.



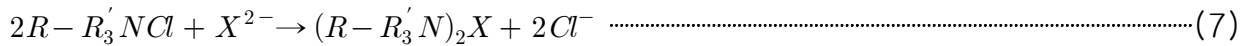
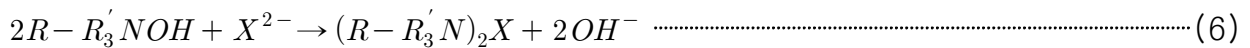
약산성 양이온 교환 반응은 Methacrylic acid와 DVB 중합 반응을 통하여 carboxylic acid functional group을 갖으며, -COOH로 나타내어진다. (4)식과 같이 유기산에 해당하는 약산으로 pH가 중성-알칼리성 용액에서 해리되어 이온교환 한다. 또한 (5)식처럼 H형 약산성수지 탑에 NaOH나 Ca(HCO₃)₂ 등의 알칼리용액이 이온교환 된다.¹⁸⁾



나) 음이온교환수지

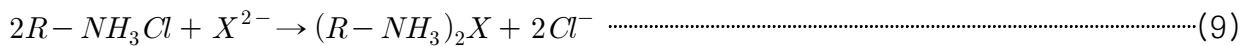
음이온교환수지는 3차원으로 공중합한 고분자 모체에 4급 암모늄 또는 1 ~ 3급 아민 (-NH₂, -NHR, -NR₂)교환기로 결합시킨 것으로 HCO₃⁻, SO₄²⁻, OH⁻, Cl⁻ 등과 같은 음이온을 교환한다.²⁴⁾

여기서 강염기성이온교환수지는 styrene과 DUB공중합체에 4급 암모늄을 결합시킨 형태로 R₄NOH로 나타내어진다. (6)식과 같이 pH에 관계없이 해리되어 넓은 pH 영역에 음이온교환반응이 일어나며 그 결과 OH⁻가 방출되어 알칼리성을 띤다. 또한 (7)식처럼 강산(HCl), 규산(H₂SiO₃)은 중성염(NaCl)으로 이온교환된다.



약염기성음이온교환반응은 styrene과 DUB공중합체에 1 ~ 3급 아민(-NH₂, -NHR, -NR₂)을 결합시킨 것이다.

(8)식 과 같이 NaOH와 Na₂CO₃로 재생가능하다. 또한 (9)식처럼 강산(HCl), 강산과 약염기로부터 만들어지는 (NH₄Cl)과 같은 염은 교환가능 하지만 규산(H₂SiO₃), 중성염(NaCl)은 교환할수 없다.

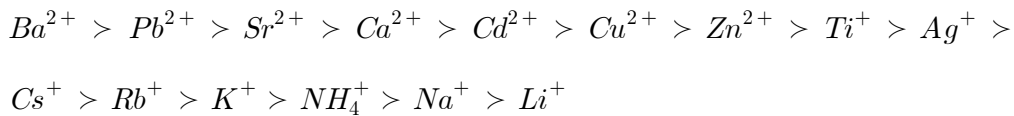


따라서 비소 제거에 있어 강염기성 음이온 교환수지를 이용하며, 모체는 Polystyrene+DVB 이고, 교환기는 -N⁺(CH₃)₂C₂H₄OHCl⁻ (Dimethyl ethanol ammonium) 이다.

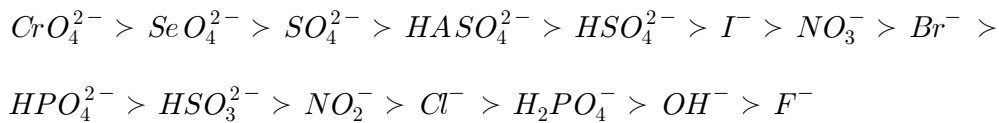
3) 이온교환의 선택성

가) 양이온 교환수지의 선택성

양이온 교환수지를 이용해서 이온 수용액을 처리하는 경우 이온의 선택성은 이온의 원자수가 높을수록 크게 된다. 또 원자수가 같은 경우 원자번호가 높을수록 선택성이 커진다. 양이온 교환수지의 선택 순서는 다음과 같다.



음이온 교환수지의 경우 1형과 2형 그리고 약염기성에 따라서 약간의 선택성 차이는 있지만 일반적인 음이온의 선택성 순서는 다음과 같다.



마. 이온교환섬유

이온교환섬유는 고분자섬유의 표면을 개질하여 이온교환능력을 부여한 고분자 신소재로 PP-based ion exchange fibers와 Poly acrylic-based ion exchange fibers로 나누어진다. 또한 중합된 이온 교환기에 따라 양이온교환섬유, 음이온교환섬유로 크게 구분되며, 다양한 종류로 세분화 되어 있다. Table. 2는 이온교환섬유의 종류에 따른 특징을 나타내었다.

이온교환섬유는 입자상에 비하여 상대적으로 표면적이 매우 크고, 용액 투과성이 높으며, 섬유의 특성상 다양한 밀도 및 형태로의 가공이 용이하다. 또한 무기이온 형태의 중금속류를 처리하는데 있어 이온교환섬유 표면 기능기까지의 반응 확산거리가 가깝기 때문에 처리 속도도 매우 빠르다.²⁵⁻²⁸⁾

현재 여러 연구에서 다양한 폴리머를 사용하여 수용액으로부터 비소 제거를 위한 이온교환섬유의 합성이 보고되었다. 그 예로는 폴리아크릴로니트릴(PAN)섬유와 폴리프로필렌 섬유가 있다. 폴리아크릴로니트릴섬유는 히드라진과 화학적으로 가교된 음이온교환섬유이며, 폴리에틸렌으로 코팅된 폴리프로필렌섬유와 셀룰로오스 섬유는 전자 조사 및 화학 약품을 사용하여 변형시킨 이온교환섬유이다. 그러나 경제적이고 상용화된 섬유의 합성 및 개발은 여전히 필요하다.²⁹⁾

Table 2. The characteristics of ion exchange fiber

종류 \ 항목	화학적	수지모체	교환기	형상	유효 pH범위
양이온 교환섬유	강산성	PVA	Sul fon기	Endless 섬유	0~14
음이온 교환섬유	중염기성	PVA	제 4급 암모늄기 및 제 2,3급 아민기	Endless 섬유	0~14

3. 실험방법 및 분석방법

가. 회분식 실험

본 실험에서는 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 사용하여 수용액 상의 비소(V) 처리를 위한 최적 조건과 흡착 특성을 알아보기 위해 회분식 실험을 하였다.

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Disodium Hydrogenarsenate Heptahydrate, JUNSEI)를 초순수에 용해시켜 50 mM 비소(V) 용액으로 제조 한 후 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 각각 1.5 g 투입하여 shaking incubator(SI-600R, JEIO TECH)를 사용하여 150rpm 으로 교반하였다. 반응 후에는 5, 15, 30, 60, 120분 간격으로 0.45 μm 실린지 필터를 이용하여 시료채취 후 용액 내 비소(V) 농도를 ICP/MS로 분석하였다.

1) pH 변화에 따른 비소(V) 제거

pH 변화가 비소(V)제거 효율에 미치는 영향을 알아보기 위해 50 mg/L As(V)용액 100 mL를 500 mL 삼각플라스크에 각각 0.1 M 수산화나트륨(NaOH)과 0.1 M 염산(HCl)을 사용하여 pH meter(TOA WM-22EP) 로 2, 4, 6, 8, 10범위로 조절한후 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2) 1.5 g을 넣고 150rpm으로 5, 15, 30, 60, 120분 간격으로 실린지 필터를 이용하여 시료채취 후 용액 내 비소(V) 농도를 ICP/MS로 분석하였다.

2) 이온교환섬유 투입량에 따른 비소(V) 제거

이온교환섬유의 양에 따른 비소(V)제거 효율을 알아보기 위해 50 mg/L As(V) 용액 100 mL를 500 mL 삼각플라스크에 주입한 후 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 각각 0.5, 1, 1.5 g을 투입하여 150rpm으로 교반 후 5, 15, 30, 60, 120분 간격으로 실린지 필터를 이용하여 시료채취 후 용액 내 비소(V) 농도를 ICP/MS로 분석하였다.

3) 초기농도에 따른 비소(V) 제거

초기 농도에 따른 비소(V) 제거 효율을 알아보기 위해 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2) 각각 1.5 g을 As(V) 농도 30, 50, 80 mg/L 용액 100 mL를 500 mL 삼각플라스크에 각각 주입하여 150rpm으로 교반 후 5, 15, 30, 60, 120분 간격으로 실린지 필터를 이용하여 시료채취 후 용액 내 비소(V) 농도를 ICP/MS로 분석하였다.

4) 이온교환섬유의 탈착

이온교환섬유(KC31)에 NaCl 몰 농도에 따른 탈착 효율을 알아보기 위해 50 mg/L 비소(V) 용액 100 mL를 500 mL 삼각플라스크에 주입한 후 이온교환섬유(KC31) 1.5 g을 투입하고 흡착 한 후 각각 0.1, 0.3, 0.5, 1 및 2 Mol NaCl 용액을 사용하여 150rpm으로 교반하여 120분 반응 후 실린지 필터를 이용하여 시료채취 후 용액 내 비소(V) 농도를 ICP/MS로 분석하였다.

5) 이온교환섬유의 재생

이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)에 의한 비소(V) 재생 효율을 알아보기 위해 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2) 각각 1.5 g을 50 mg/L 비소(V) 용액을 500 mL 삼각플라스크에 각각 100 mL에 주입하여 150rpm으로 교반한 후 0.5 M NaCl 용액을 사용하여 120분 탈착시키고 비소(V) 용액 100 mL를 주입하여 5, 15, 30, 60, 120분 간격으로 실린지 필터를 이용하여 시료채취 후 용액 내 비소(V) 농도를 ICP/MS로 분석하였다.

나. 연속식 실험

본 실험에서 이온교환섬유(KC31)의 비소(V) 제거율을 알아보기 위하여 연속식 실험을 하였다.

Column을 통한 연속식 실험은 직경 2.5 cm, 높이 40 cm의 원통이며, 아래부분에 탈지면을 깔고 그 다음 이온교환섬유(KC31) 10 g을 충전 한 후 펌프를 이용하여 8.67 mL/min의 속도로 상향류 방식으로 50 mg/L 비소(V) 용액을 흘려보내어 실험을 실시하였다.

Column속에 충전된 이온교환섬유(KC31)를 통과한 유출수내 비소(V)농도를 측정하기 위해 15 mL conical tube(Self-standing bottom)에 10 mL 씩 담아 ICP/MS로 분석하였다.

다. 분석방법

본 실험에서 사용된 분석항목 및 분석방법은 Table 3 ~ 6에 나타내었으며, 이온교환섬유의 표면형태를 확인하기 위해 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)으로 관찰하였고 이온교환섬유의 구조분석은 Fourier transform-infrared spectroscope (FT-IR, Nicolet6700, Thermo Scientific, USA)을 사용하여 확인하였으며, Inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP/MS, Elan DRC II, Perkin Elmer, USA)을 이용하여 비소(V)를 분석하였다.

Table 3. Measurement and parameters

Parameters	Measurement
pH	TOA HM-25R, TOA, Japan
FE-SEM	S-4800, Hitachi, Japan
FT-IR	Nicolet6700, Thermo Scientific, USA
ICP/MS	Elan DRC II, Perkin Elmer, USA
IC	883 Basic IC plus, Metrohm, Switzerland

Table 4. Analysis condition of FE-SEM

Descriptions	Conditions
Type	Cold
Tip	FE
Acceleration voltage	15kV
Accelerated current	10mA
W/D	8mm
Mag	1.0K
Coating	Pt

Table 5. Analysis condition of FT-IR

Descriptions	Conditions
Number of sample scans	32
Number of background scans	32
Resolution	4.000
Sample gain	4.0
Optical velocity	0.6329
Aperture	100.00
Coating	Pt

Table 6. Analysis condition of ICP/MS

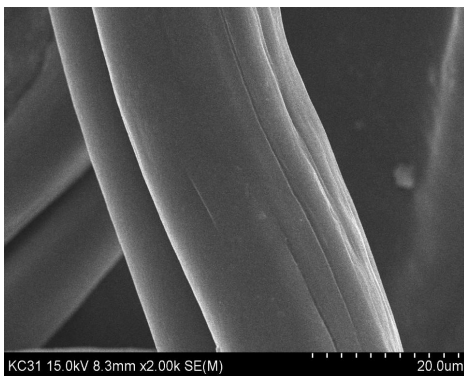
Descriptions	Conditions
R.F.generator	Free-running type, 40 MHz
RF power	1400(W)
Coolant gas flow rate	17.0 L/min
Auxiliary gas flow rate	2.00 L/min
Nebulizer gas flow rate	1.05 L/min
Sample uptake flow	1.00 L/min
Nebulizer	Concentric type
Spray chamber	Cyclonic type
Torch	Demountable
Interface cone	Platinum
Quadrupole chamber	1×10^{-6} torr
Dwell time	600 ms

4. 결과 및 고찰

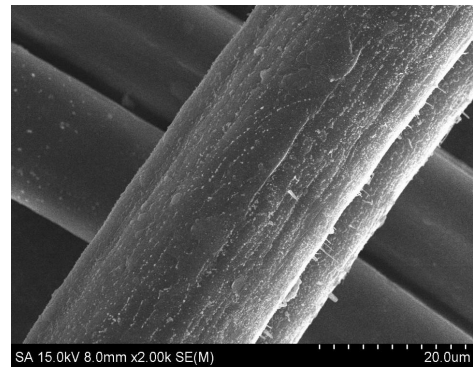
가. 이온교환섬유 형태

Fig. 2 와 3에는 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 SEM과 EDS로 본 결과를 나타내었다. Fig. 2에 SEM 사진을 보면 이온교환섬유는 공통적으로 원기둥 형태임을 확인할 수 있었고, Fig. 3에서 흡착 후 섬유 표면의 비소이온을 EDS로 본 결과 이온교환섬유(KC31)에는 크게 탄소, 산소, 비소로 구성되어 있으며 그중 비소는 2.87% 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.

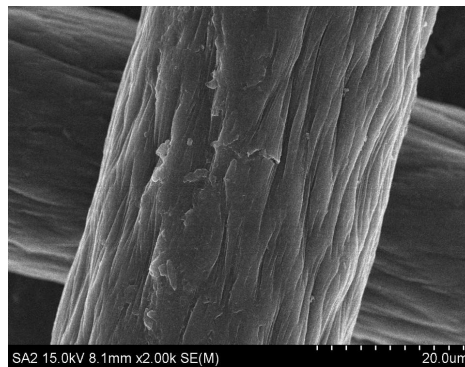
또한 Fig. 3에서 이온교환섬유(SA, SA2)에는 크게 탄소, 산소, 비소, 염소로 구성되어 있으며, 그중 비소는 각각 4.56, 0.07% 함유되어 있다는 것을 알 수 있었다.



(a) KC31

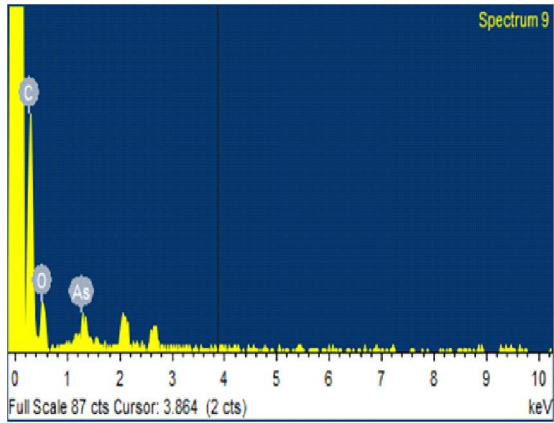


(b) SA

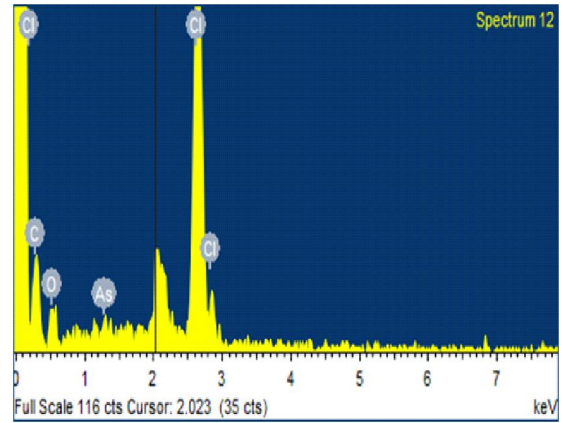


(c) SA2

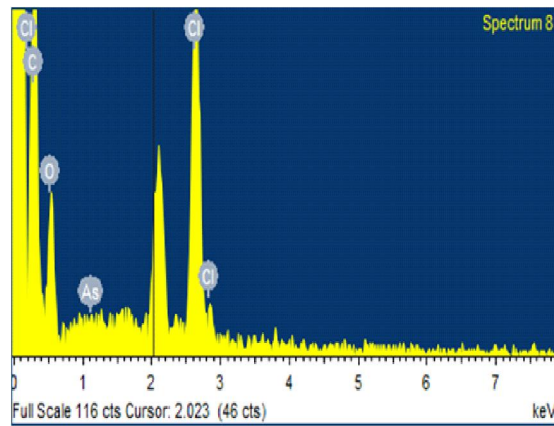
Fig. 2. SEM image of ion exchange fibers by magnification of 2000.



(a) KC31



(b) SA



(c) SA2

Fig. 3. Elemental mapping of ion exchange fibers after As(V) adsorption using EDS on FESEM image.

나. 이온교환섬유 구조

Table 7은 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)의 작용기를 나타낸 결과이고 Fig. 4는 그 결과를 스펙트럼으로 나타낸 결과이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 흡착 전 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)의 FT-IR에서 3400~3500 cm^{-1} 부근에 2급 아민의 N-H결합, 섬유의 지지체인 PAN, PVC에서 볼 수 있는 2240~2260 cm^{-1} 부근의 C≡N결합이 나타나며, 1590~1650 cm^{-1} 와 1500~1560 cm^{-1} 근처에서 각각 CONH (amide I) 와 CONH (amide II)인 것을 확인할 수 있었다.

Table 7. The Functional group of ion exchange fibers

Wavenumber (cm^{-1})			Bond
SA	SA2	KC31	
3351	3293	3292	N-H in amine
2924	2920	2928	C-H in PAN and PVC
2241	2242	2237	C≡N in PAN
1721	1726	1721	C=O
1641	1642	1650	CONH (amide I)
1556	1551	1560	CONH (amide II)

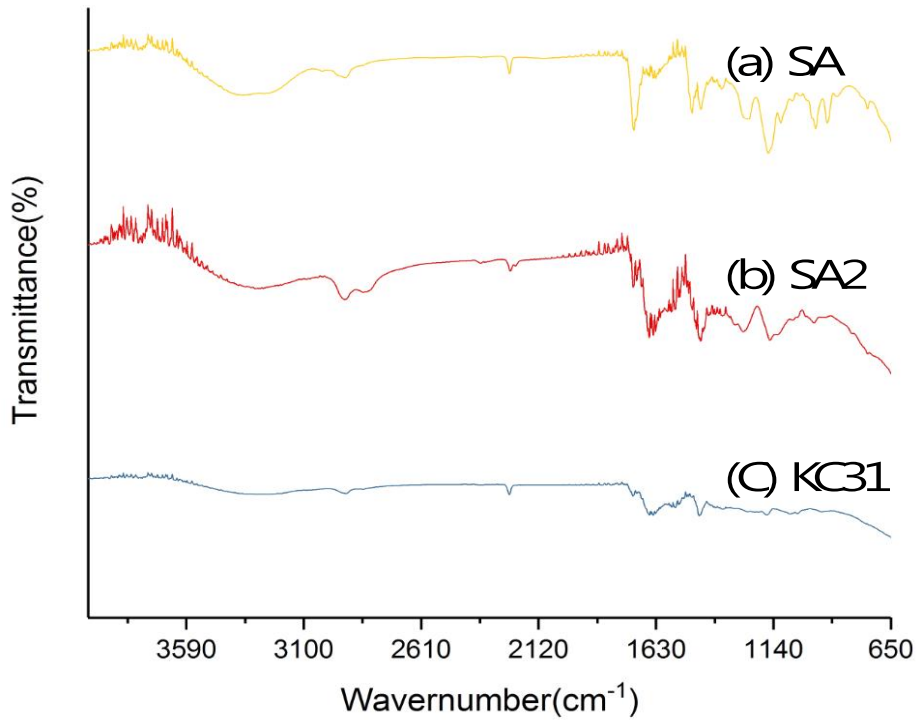


Fig. 4. FT-IR spectra of ion exchange fibers.

다. 회분식 실험

1) pH 변화에 따른 비소(V) 제거

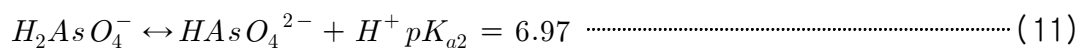
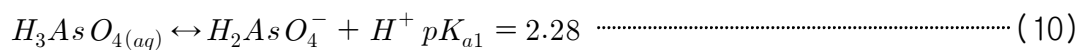
Fig. 5 ~ 7은 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)의 pH에 따른 비소(V) 흡착효과를 나타내었다. Fig. 5는 pH를 변화시켜 이온교환섬유(KC31) 흡착실험을 행한 결과로 pH 2에서 가장 높은 흡착능을 보였고 pH 2, 4, 6, 8, 10에서 각각 120분 반응 후에는 99.74, 99.48, 99.46, 87.99 및 75.97%의 흡착율을 보였다. 이온교환섬유 KC31의 pH 영향은 pH가 낮을수록 제거율이 증가함을 확인 할 수 있었다

이온교환섬유(KC31)의 작용기인 아민그룹은 H^+ 이온이 결합되어있지 않은 형태이다. 이러한 아민기에 낮은 pH 용액에서 H^+ 이온이 결합되어 NH_3 형태로 양자화 되며 이는 비소(V)를 흡착할 수 있는 작용기가 증가한 것으로 사료된다.

Sanghyup³³⁾ 등 도 식(10)과 같이 비소(V) 흡착은 비이온성 종이 pH 2.28 보다 낮은 용액에 지배적임을 나타내었으며, 또한 식(11)과 같이 $H_2AsO_4^-$ 음이온에 H^+ 이온이 결합된 형태의 이온종이 증가함을 보고한 바 있다.

한편 Fig. 6은 pH를 변화시켜 이온교환섬유(SA)를 흡착 실험한 결과로 비소(V) 제거 효율은 50.69, 72.58, 74.67, 77.17 및 80.02%이며 마찬가지로 Fig. 7 또한 pH를 변화시켜 이온교환섬유(SA2)를 흡착 실험한 결과로 비소(V) 흡착 효율은 50.62, 26.05, 75.83, 73.42 및 41.96% 로서 pH가 증가함에 따라 이온교환섬유의 흡착능은 증가하였고 염기성 영역에서 흡착량이 높게 나타났다.

이러한 경향은 이온교환섬유 SA와 SA2에는 작용기인 아민기가 이미 H^+ 이온이 결합된 형태로 수용액 내의 H^+ 농도는 작용기의 활성화에 영향을 미치지 않는다는 것으로 판단된다.



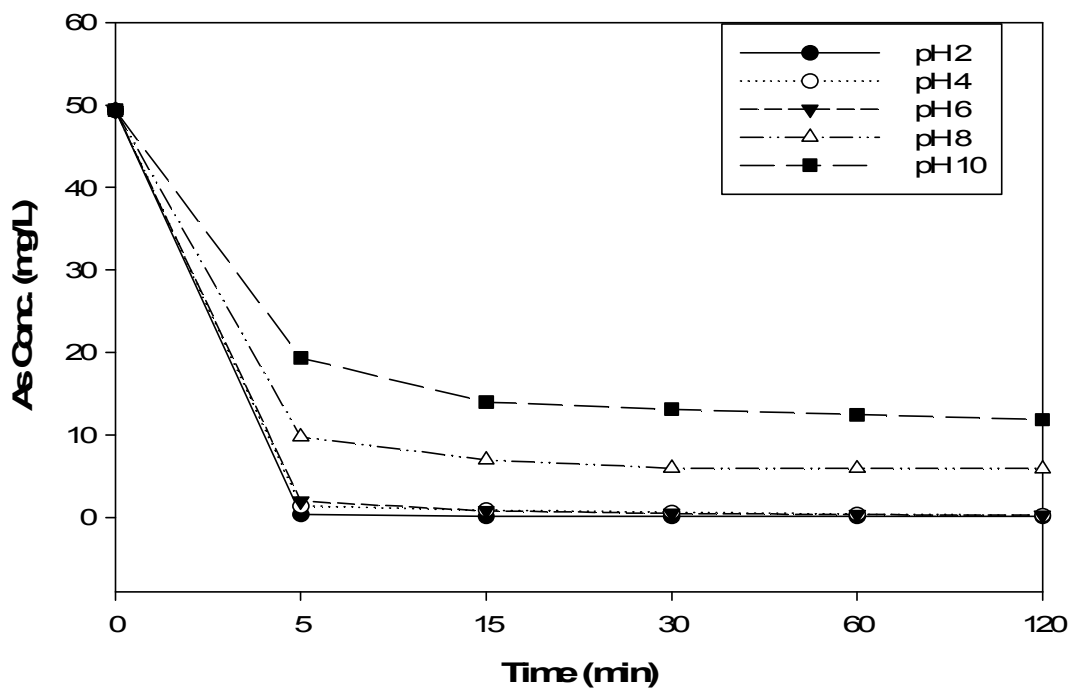


Fig. 5. Effect of solution pH on As(V) removal by the ion exchange fiber(KC31).

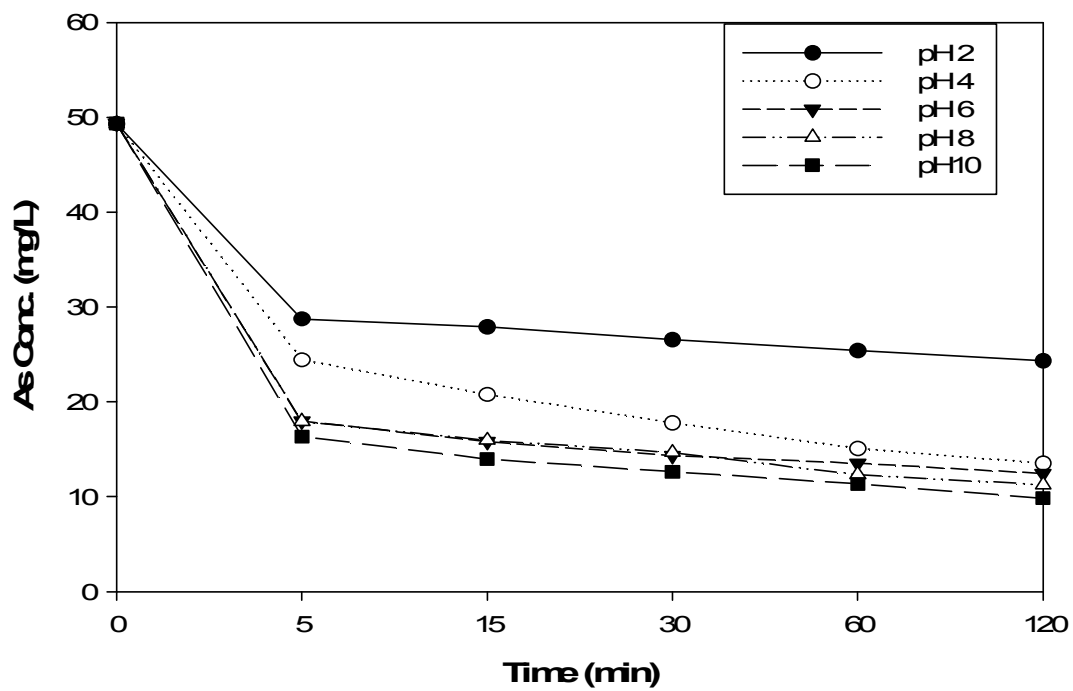


Fig. 6. Effect of solution pH on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA).

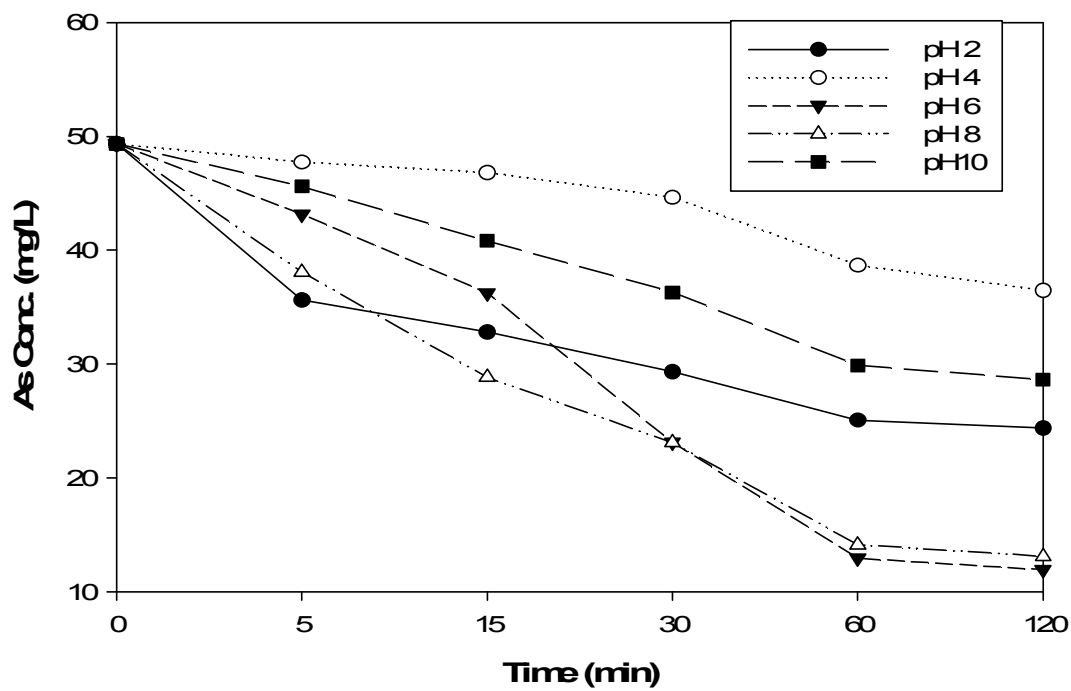


Fig. 7. Effect of solution pH on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA2).

2) 이온교환섬유 투입량에 따른 비소(V) 제거

Fig. 8 ~ 10은 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2) 양에 따른 비소(V) 흡착 제거 변화를 나타내었으며, 투입량은 0.5, 1 및 1.5 g으로 50 mg/L 비소(V) 용액 100 mL와 반응시킨 결과이다.

Fig. 8의 이온교환섬유(KC31) 경우 120분 반응 후에 각각 비소(V) 흡착율을 보면 93.41, 98.57 및 98.77%이며, 각각에 대한 시료 g당 비소(V) 제거량을 보면 각각 9.22, 4.86 및 3.25 mg으로 나타났다. 또한 Fig. 9의 이온교환섬유(SA)의 비소(V) 흡착율을 보면 각각 74.02, 80.17 및 82.67%이며, 각각의 시료 g당 비소(V) 제거량은 7.30, 3.96 및 2.72 mg 이었고 Fig. 10의 경우에도 이온교환섬유(SA2)의 비소(V) 흡착 제거효율은 50.59, 71.74 및 76.55% 이며, 각각의 시료 g당 비소(V) 제거량은 4.99, 3.54 및 2.52 mg으로 나타났다.

이와 같이 투여한 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2) 양이 많을수록 비소(V) 흡착량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

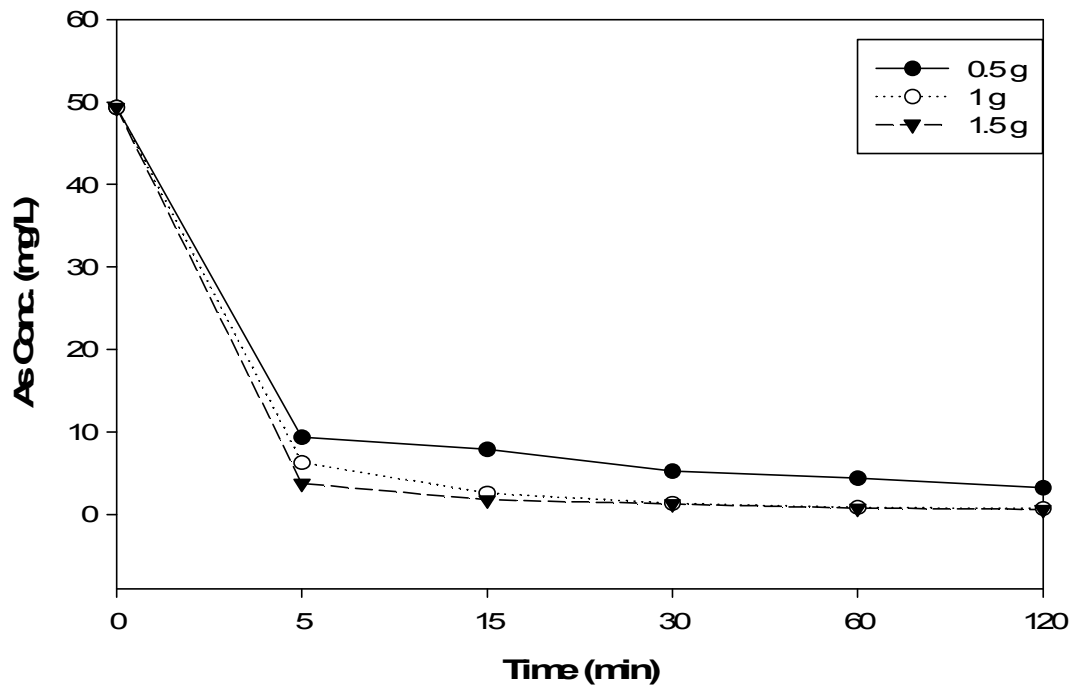


Fig. 8. Effect of time on As(V) removal by the ion exchange fiber(KC31) at amount.

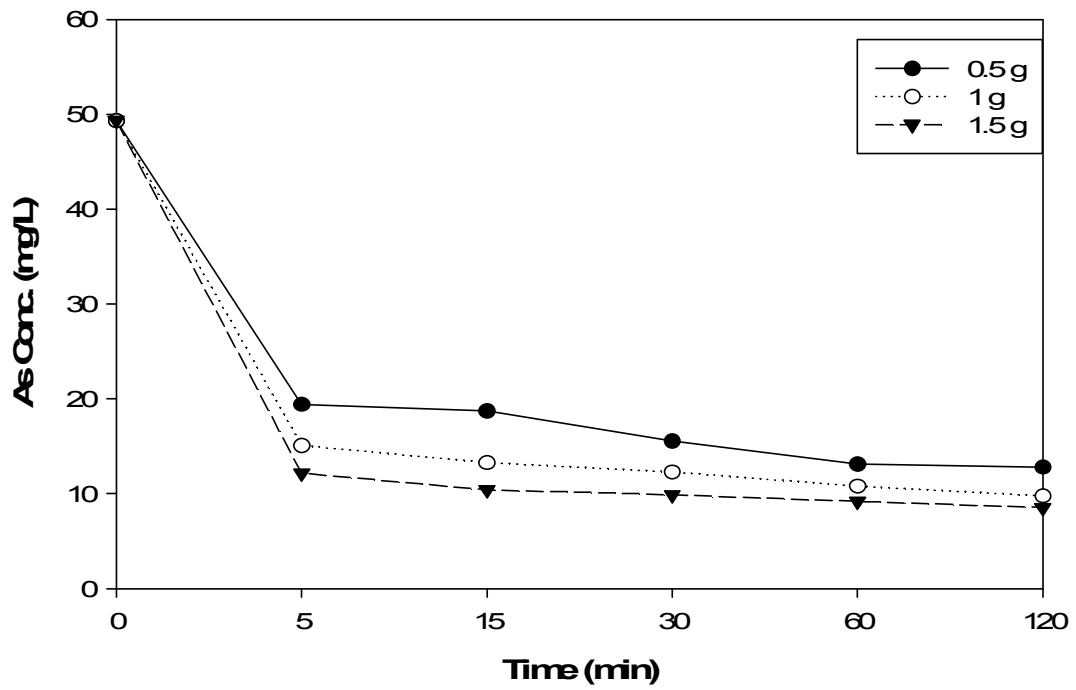


Fig. 9. Effect of time on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA) at amount.

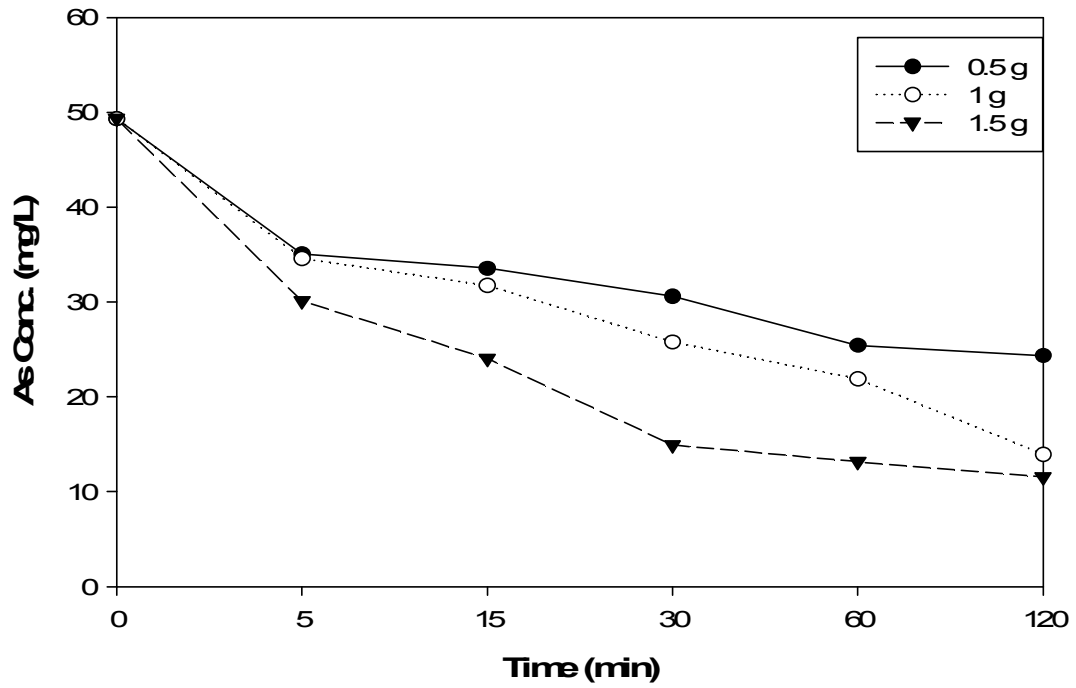


Fig. 10. Effect of time on As(V) removal by the ion exchange fiber(SA2) at amount.

3) 초기농도에 따른 비소(V) 제거

Fig. 11 ~ 13은 초기농도에 따른 비소(V)제거를 나타내었다. 이온교환섬유 (KC31, SA 및 SA2) 투입량은 1.5 g 이며 각각의 농도조건은 30, 50, 80 mg/L 으로 하였다. 초기농도는 33.89, 49.33 및 82.28 mg/L 로 하여 Fig. 11에서 이온교환섬유(KC31)의 경우 120분 반응 후에 각각 0.21, 0.61 및 9.03 mg/L 농도로 나타났으며, 각각 비소(V) 흡착효율은 99.38, 98.77 및 89.02% 로 나타났다. 이와 마찬가지로 Fig. 12의 이온교환섬유(SA)는 120분 후 8.25, 8.55 및 26.08 mg/L 로 반응하였으며, 비소(V) 흡착효율은 각각 75.65, 82.67 및 68.31% 이고 Fig. 13에서 이온교환섬유(SA2)의 경우 120분에 11.57, 14.26 및 34.76 mg/L의 농도를 나타냈으며, 비소(V) 흡착효율은 65.86, 71.09 및 57.76%를 보였다.

또한 각각의 농도에 대한 g당 비소(V) 제거량은 120분 기준으로 Fig. 11의 경우 2.25, 3.25, 4.88 mg 이며, Fig. 12의 경우 1.71, 2.72, 3.75 mg 이고 Fig. 13의 경우 1.49, 2.34, 3.17 mg 으로 나타났다.

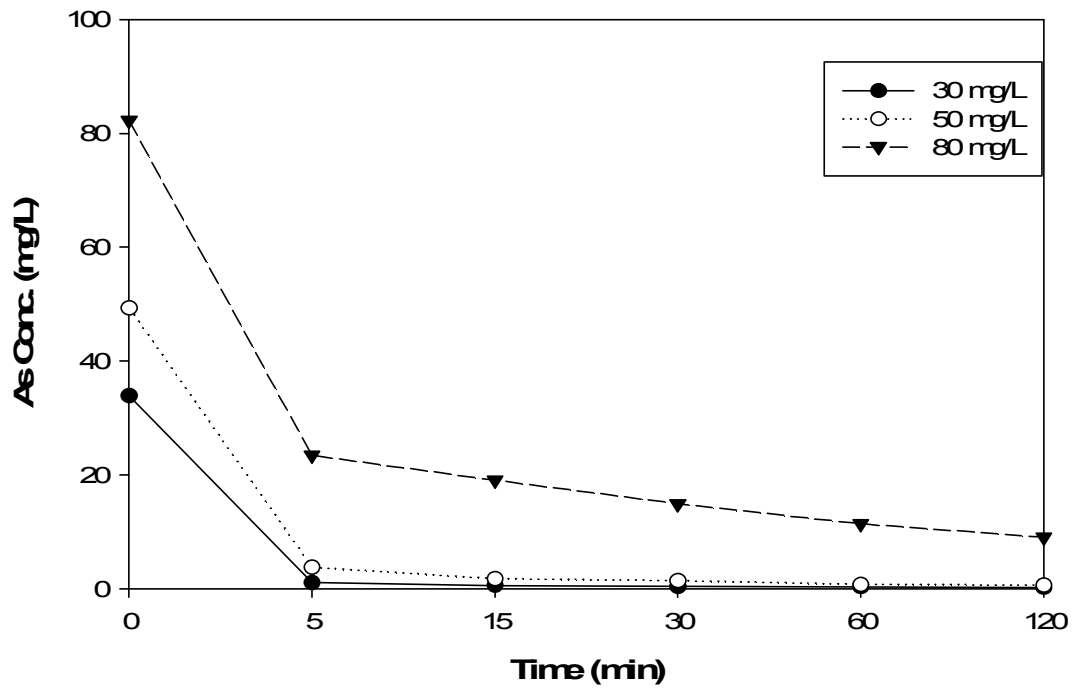


Fig. 11. Effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(KC31) at initial concentration.

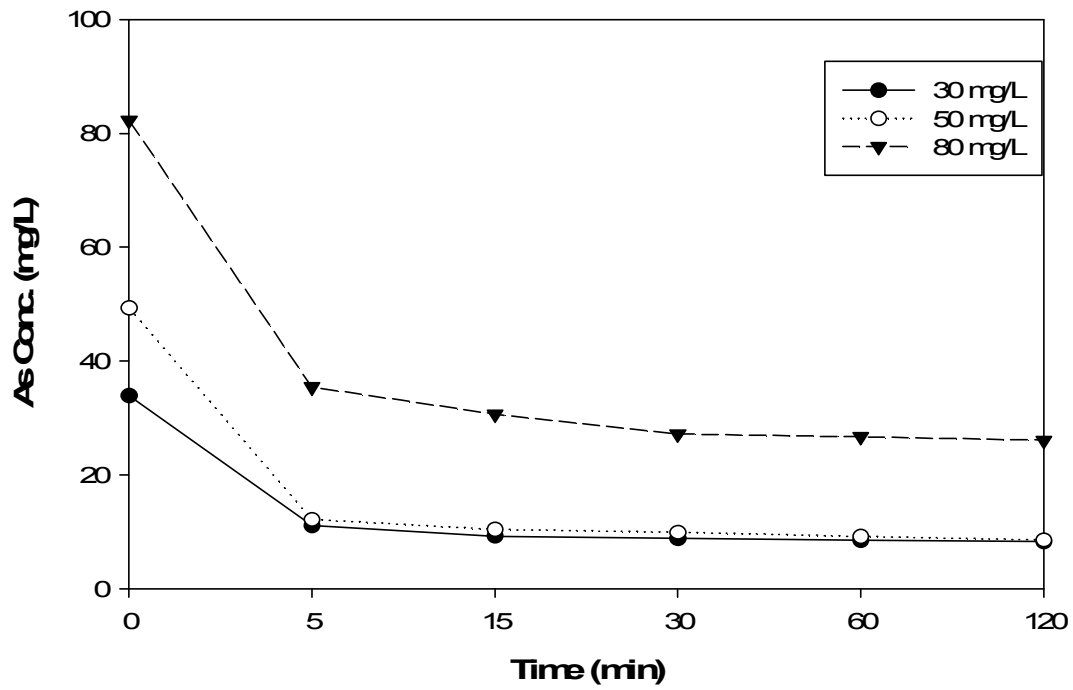


Fig. 12. Effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA) at initial concentration.

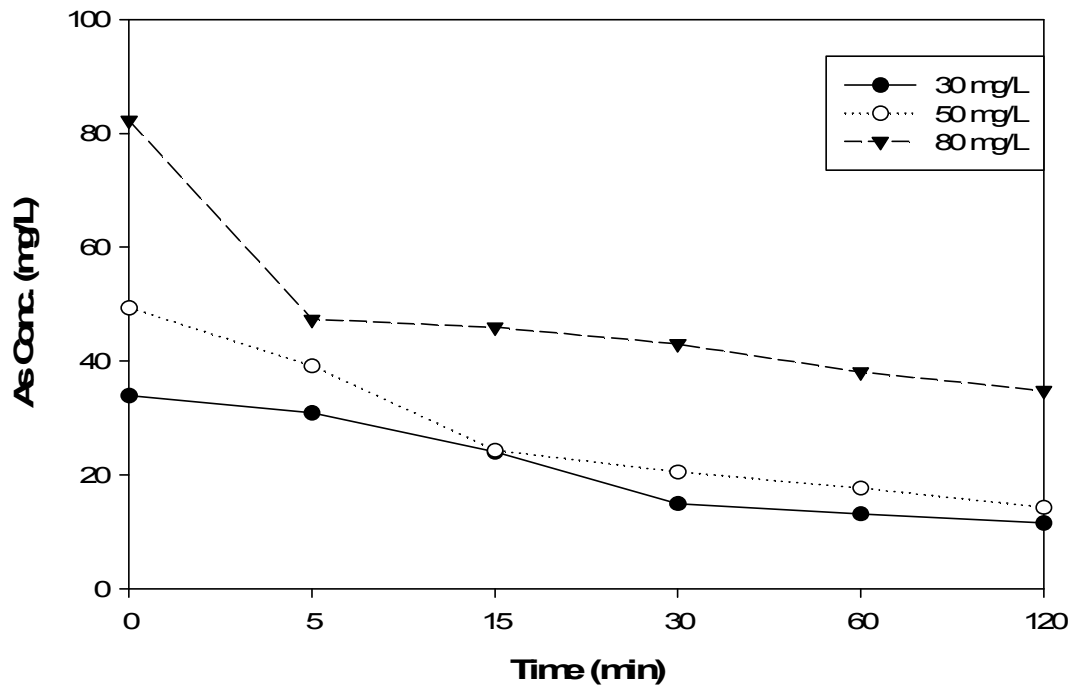


Fig. 13. Effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA2) at initial concentration.

4) 이온교환섬유의 탈착

Fig. 14는 이온교환섬유(KC31)에 흡착한 비소(V)를 재생액인 NaCl 몰농도에 따라 탈착시켜 나타낸 결과이다. 0.1, 0.3, 0.5, 1 및 2 Mol의 120분 반응 후 탈착효율은 63.31, 78.78, 93.78, 99.10 및 90.47%로 나타났으며, 1 M NaCl을 사용하였을 때 가장 효율이 높게 나타났다.

그러나 1 M NaCl과 0.5 M NaCl과 비교하였을 경우 탈착 효율의 차이가 적음을 보였고 경제성을 고려하여 본 실험에서는 0.5 M NaCl을 사용하여 탈착하였다.

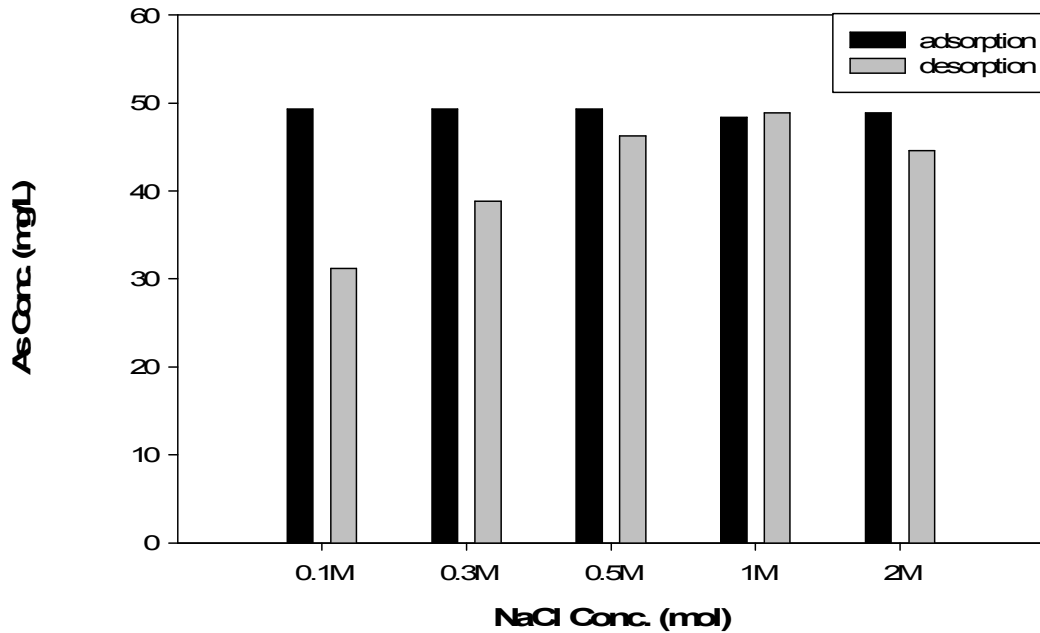


Fig. 14. Desorption effect of NaCl mol concentration on As(V) removal by ion exchange fiber(KC31).

5) 이온교환섬유의 재생

Fig. 15 ~ 17은 50 mg/L 비소(V) 용액에 흡착된 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2) 1.5 g을 0.5 M NaCl 용액으로 탈착한 후 재생시켰을 때 섬유가 다시 비소(V)에 대한 제거 능력이 있는지 검토한 결과이다.

Fig. 15 ~ 17에서 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)의 흡착율은 각각 99, 83 및 76% 이며 재생효율은 각각 94, 96 및 96% 로 나타났다.

이와 같이 이온교환섬유를 사용하여 비소(V)를 흡착하는데 있어 이온교환섬유의 표면 기능기까지의 반응 확산거리가 가깝기 때문에 쉽게 접근할 있으며, 이는 섬유의 작용기에 따라 흡착효율과 재생효율은 차이가 있음을 나타낸다.⁷⁾

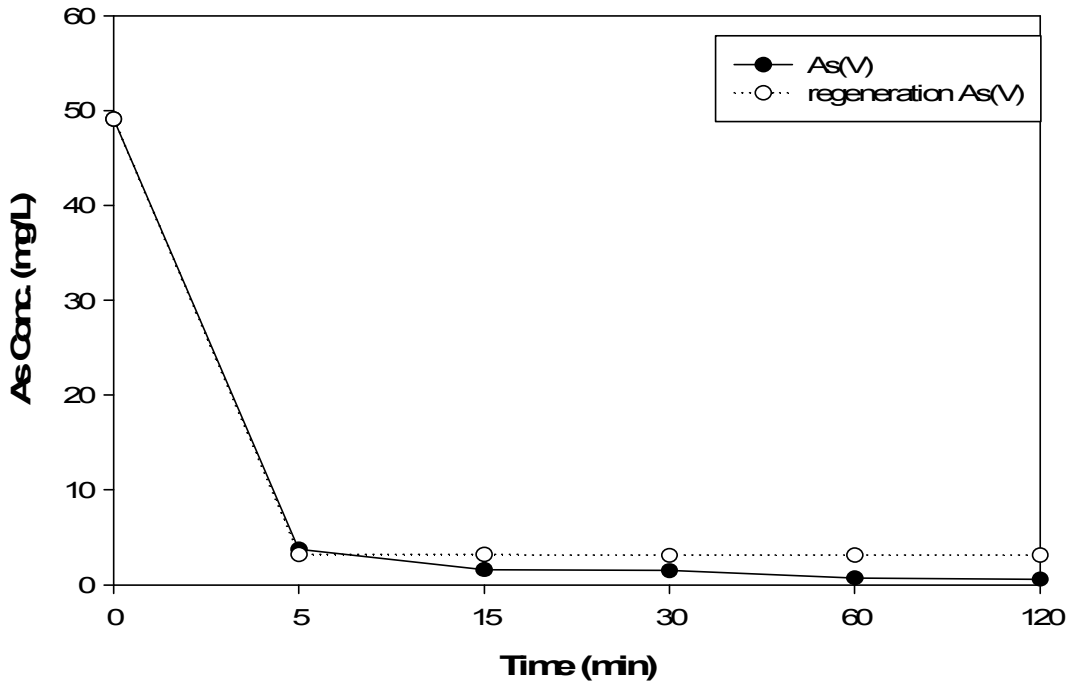


Fig. 15. Regeneration effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(KC31).

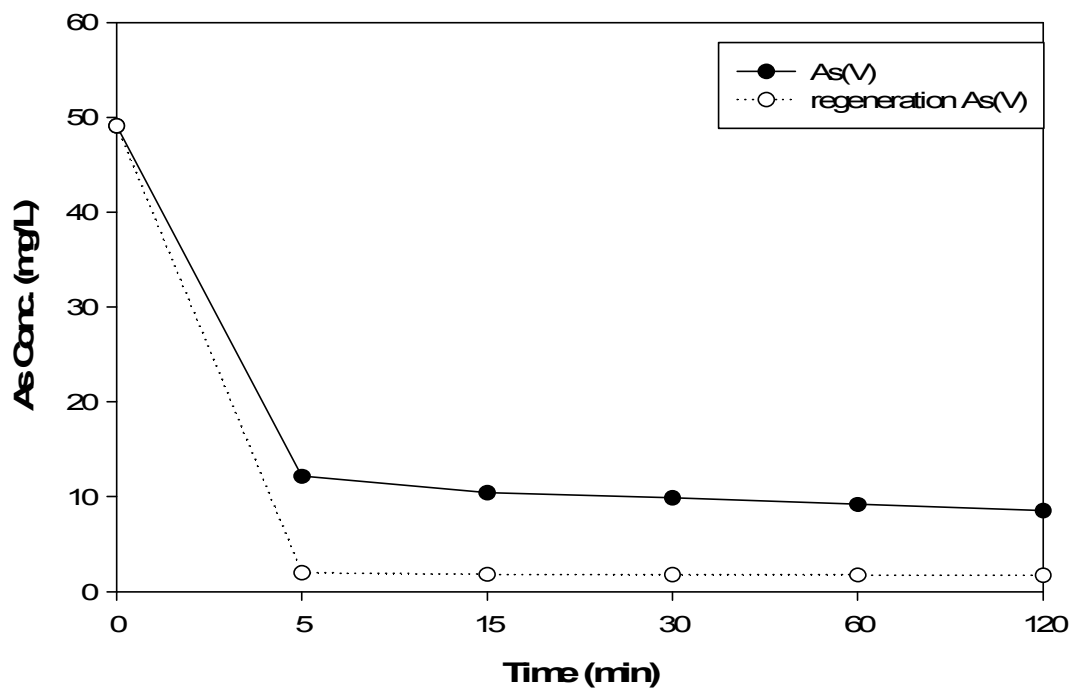


Fig. 16. Regeneration effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA).

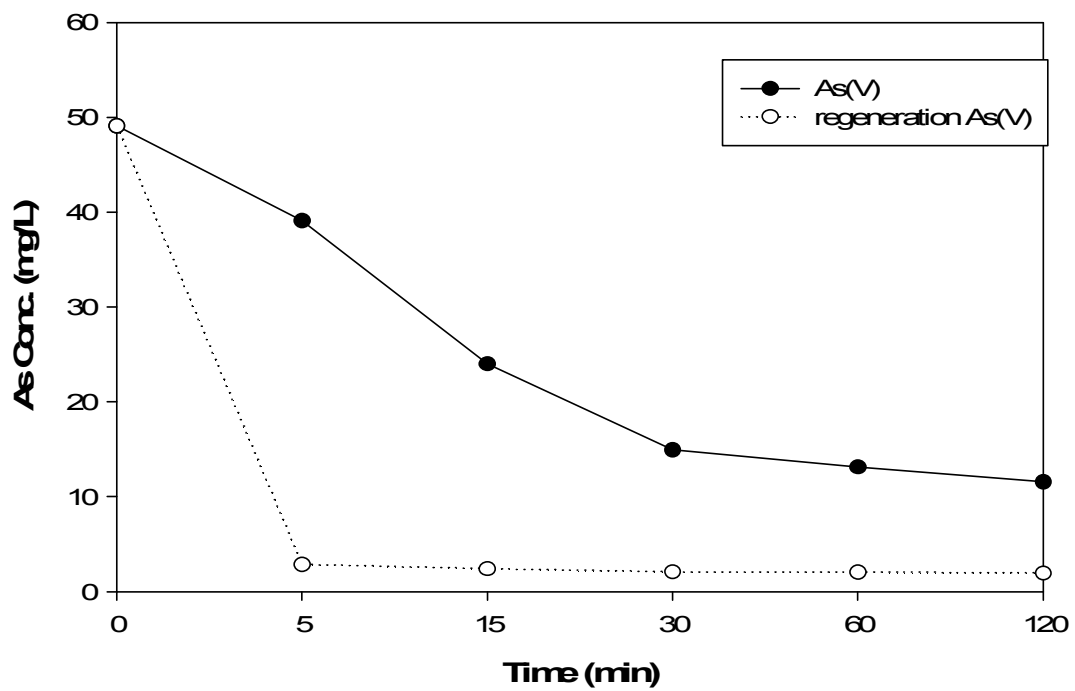


Fig. 17. Regeneration effect of time on As(V) removal by ion exchange fiber(SA2).

라. 등온흡착 실험

고체와 액체간의 흡착반응이 평형상태에 도달하게 되었을 때, 고체와 액체 사이에 용질의 분배가 이루어지는데 이 분배는 흡착점을 정하는 척도가 된다. 등온흡착식은 흡착반응의 평형 중 일정 온도에서 고체 흡착제 단위중량 당 흡착질의 양과 용액에 남아있는 용질의 농도를 함수로 표현한 것을 의미한다. 등온흡착식에는 Freundlich model(12) 과 Langmuir model(13) 이 대표적으로 사용되고 있다,

Freundlich model 식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = k_F C^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots(12)$$

여기에서 X 는 흡착된 용질의 양, M 은 흡착제의 양, C 는 평형상태에서의 용질의 농도 이며 k, n 은 실험적상수 이다.

Freundlich 식을 보면 액체상 농도 C 를 x 축에 고체상 농도 X/M 를 y 축에 놓았을 때 $\ln c_e$ 와 $\ln q_e$ 로부터 기울기와 절편을 구할수 있으며 이 등온흡착선은 직선으로 나타낼수 있다. 또한 n 은 흡착강도를 나타내며 k 값은 특정 중금속에 대한 흡착제의 상대적인 흡착용량을 나타낸다. $0.1 \leq \frac{1}{n} \leq 0.5$ 이면 흡착이 용이하며 이는 저농도에서의 흡착효과가 더 크다는 것을 의미한다.

Langmuir 식은 다음과 같다.

$$\frac{X}{M} = \frac{abC}{1+bC} \dots\dots\dots(13)$$

여기에서 정수 a 는 이론적인 단분자층 흡착용량, b 는 흡착에너지와 관계되는 정수이며 C 는 평형상태에서의 농도로서 각각의 절편과 기울기로부터 구할 수 있다.

Langmuir 식은 한정된 표면만이 흡착에 이용되고, 표면에 흡착된 용질물질은 그 두께가 분자 한 개 정도의 두께이다. 흡착제를 용액에 넣으면 흡착과 탈착이 일어나며 흡착율이 탈착율보다 훨씬 크지만 흡착은 가역적이고 평형조건으로 이루어졌다고 가정하

여 유도된 식으로 이러한 평형조건은 흡착율이 탈착율과 같을 때 얻어진다.¹⁾

Freundlich 와 Langmuir 흡착등온선을 Fig. 18 ~ 19에 나타내었으며, Table 8에서는 각각의 model 에 있어서의 흡착용량과 흡착 평형정수를 나타내었다.

Freundlich constant의 $\frac{1}{n}$ 은 30, 50 및 80 mg/L에서 각각 0.196, 0.497 및 0.585으로 흡착이 용이하며 본실험의 결과는 Freundlich model에도 잘 적용되는 것으로 사료된다.

또한 Langmuir constant 에 적용하였을 때 30, 50 및 80 mg/L에서 a와 b는 각각 5.043, 5.989 및 5.696 mg/g 과 3.364, 0.065 및 0.037 mg/g 으로 나타났다.

한편, Table 8에서 보듯이 Freundlich model과 Langmuir model 에 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Freundlich model은 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)일 때 각각 0.9539, 0.6797 및 0.8061이고, Langmuir model은 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)일 때 각각 0.9999, 0.7947 및 0.8096 로 나타났다.

이와 같이 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 사용하여 비소(V)를 흡착한 경우 Freundlich 등온선에도 잘 맞지만 이보다 Langmuir model에 더 적합한 것으로 판단된다.

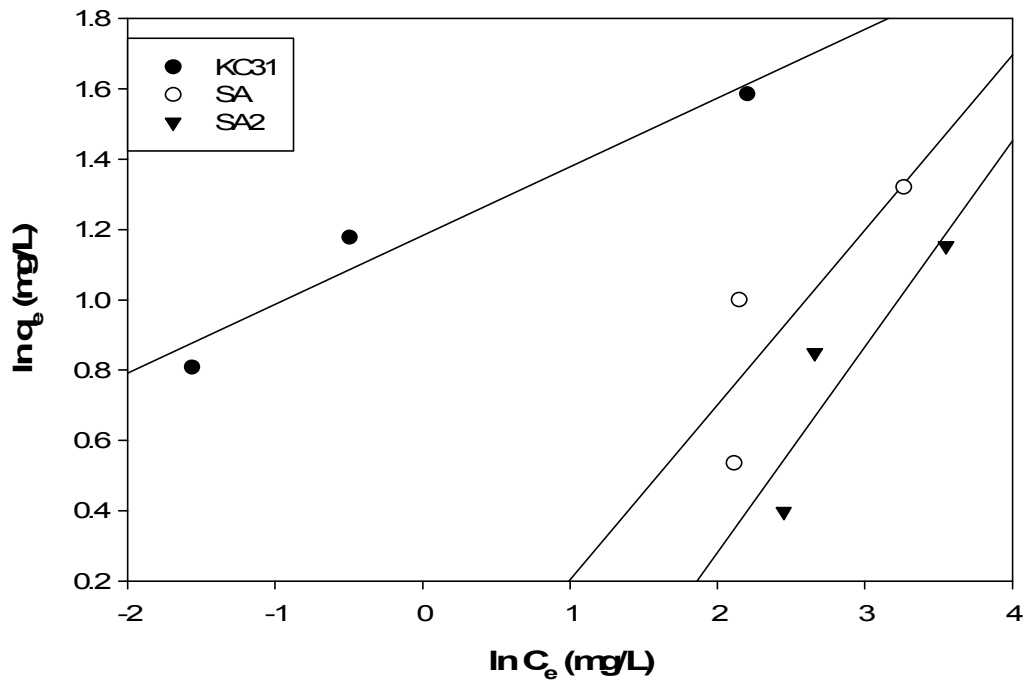


Fig. 18. Freundlich adsorption plots of As(V) by ion exchange fibers.

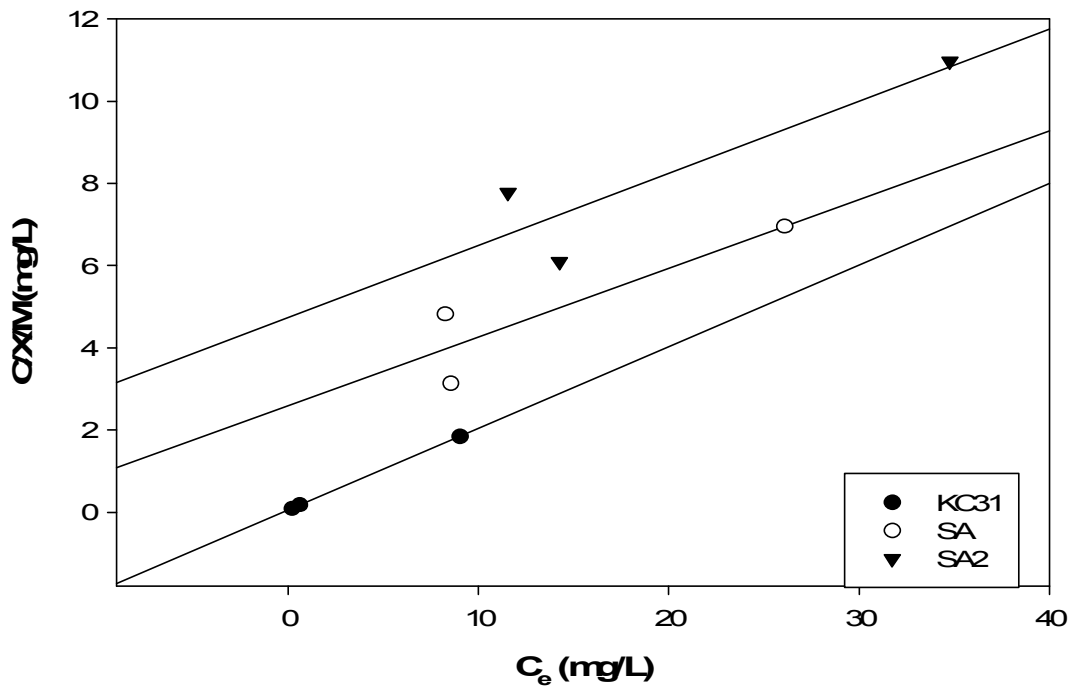


Fig. 19. Langmuir adsorption plots of As(V) by ion exchange fibers.

Table 8. Isotherm parameters obtained from Freundlich and Langmuir model analysis

	Freundlich isotherm			Langmuir isotherm		
	k	1/n	R ²	a	b	R ²
KC31	3.2607	0.1955	0.9539	5.0430	3.3635	0.9999
SA	0.7457	0.4972	0.6797	5.9885	0.0645	0.7947
SA2	0.4122	0.5845	0.8061	5.6962	0.0371	0.8096

마. Dubinin - Radushkevich 흡착등온식

Dubinin은 매우 미세한 세공에서의 흡착과정은 세공 벽에서의 흡착층 형성이 아니라 세공 내 filling이라는 생각과 Polanyi의 potential 이론에 기초를 두고 이론을 전개하였다. Dubinin - Raduskevich(D-R)³⁰⁾ 흡착등온식은 흡착에너지를 구하거나 흡착메커니즘을 이해하는데 있어 가장 널리 사용되고 있으며, 그 식(14)은 다음과 같다.

$$\ln q = \ln q_m - k\epsilon^2 \dots\dots\dots (14)$$

여기서, C_e 는 흡착질 평형농도(mg/L), T 는 절대온도(K), R 은 기체상수(kJ/mol K), q_m 는 흡착제의 최대 흡착량(mol/g), k 는 흡착에너지 상수(mol²/kJ²), ϵ 은 Potential 에너지 [$RT \ln(1+1/C_e)$]를 의미한다. $\ln q$ 대 ϵ^2 을 그래프에 도시하여 직선이 되면 절편과 기울기로부터 최대 흡착량과 흡착에너지를 구할 수 있다. 흡착에너지는 D-R 흡착등온선의 기울기에 해당하는 흡착에너지 상수 k 를 이용하여 $E = (-2k)^{-0.5}$ 을 이용하여 구할 수 있으며, $E \leq 8$ kJ/mol이면 물리흡착반응, $8 < E < 16$ kJ/mol이면 이온교환반응, $E \geq 16$ kJ/mol이면 화학흡착반응에 의해 흡착이 이루어진다고 설명할 수 있다.³¹⁾

Fig. 20 ~ 22에는 Dubinin - Raduskevich(D-R) 흡착등온식을 적용하여 흡착에너지를 나타낸 결과이며, 이온교환성유(KC31, SA 및 SA2) 각각 18.35, 10.25 및 9.25 kJ/mol 로 KC31의 경우 화학흡착, SA 와 SA2의 경우 이온교환반응을 나타내었다.

이와 같이 이온교환성유(KC31)이 화학흡착반응을 보이는 것은 아민기 작용기에 H⁺이온이 흡수된 상태로 음이온성 대상 물질과 결합한다는 것을 추측할 수 있다.

또한 이온교환성유(SA, SA2)에는 작용기에 Cl⁻가 포함되어 있어 As와 Cl⁻이온간에 이온교환반응이 일어나는 것으로 사료된다.

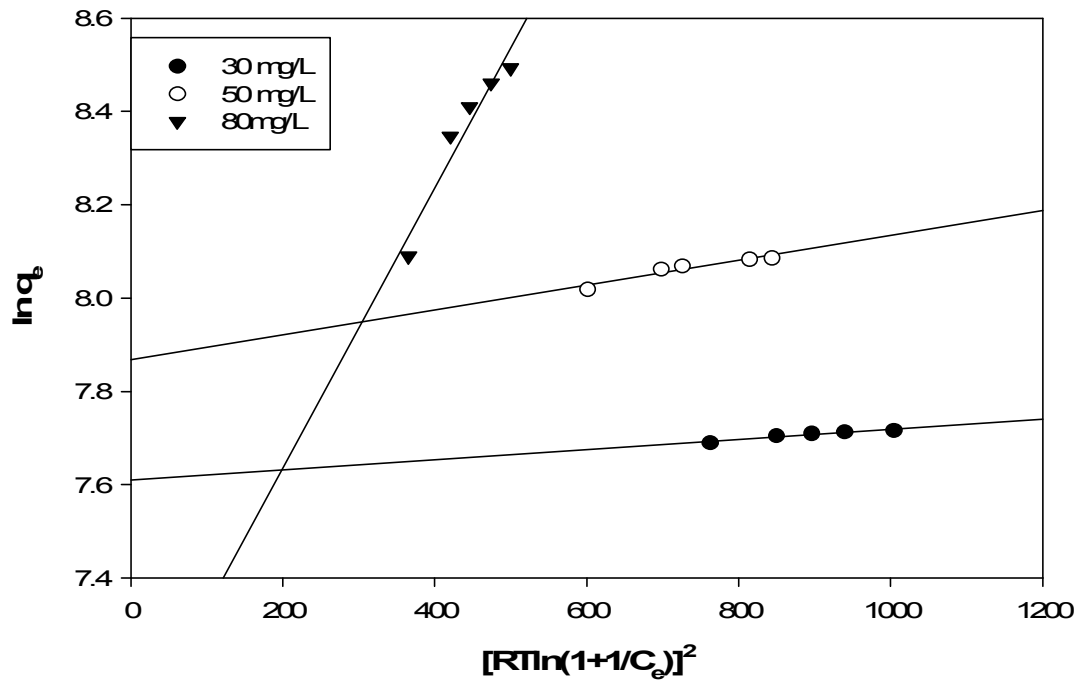


Fig. 20. D-R adsorption plots of As(V) by
 ion exchange fibers(KC31).

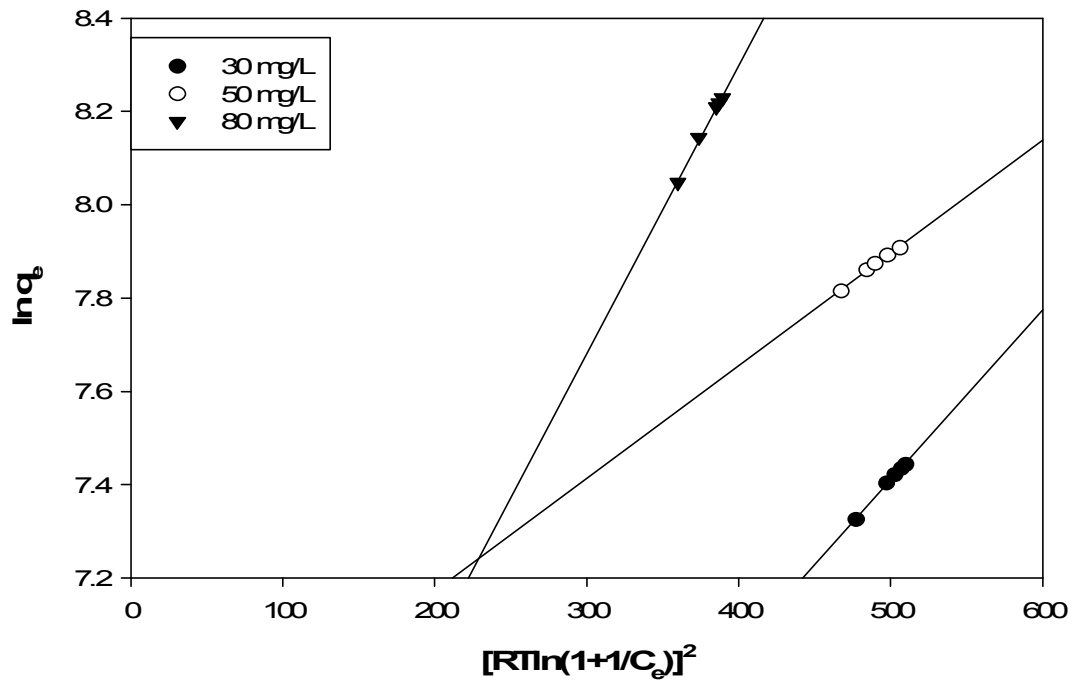


Fig. 21. D-R adsorption plots of As(V) by ion exchange fibers(SA).

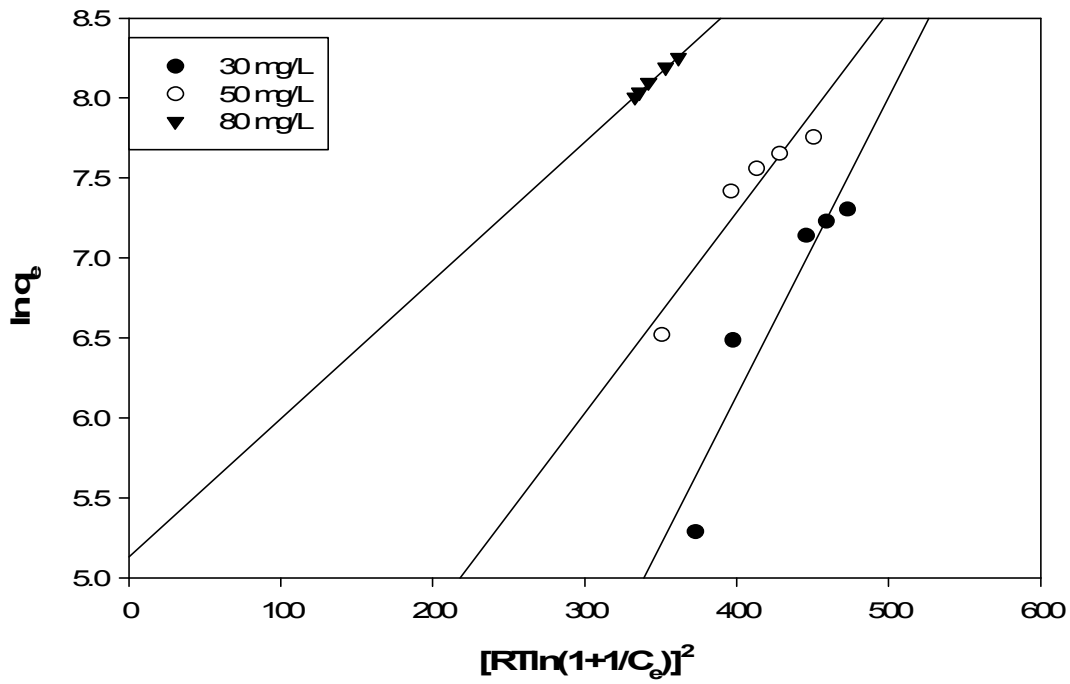


Fig. 22. D-R adsorption plots of As(V) by ion exchange fibers(SA2).

바. 동적흡착 실험

1차 반응속도식은 수용액상 용질의 흡착과정을 알기 위해 가장 널리 사용되는 속도식 중 하나로 Lagergren에 의해 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었다. 2차 반응속도식은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있다.

회분 반응기에서 흡착제의 내부로 물질의 이동을 설명하기 위해서 heterogeneous diffusion model, homogeneous surface diffusion model 및 pore diffusion model과 같은 많은 model이 적용되어 왔지만 이러한 model들은 수학적 복잡성 때문에 실질적으로 사용하기에는 불편한 것으로 알려졌다.

탄소 표면에 있어서의 많은 여러 관능기(anhydride, carboxylic, carbonyl, ether, hydroxyl, lactone, quinone) 및 배열 때문에 흡착제와 흡착질 사이에 여러 상호작용이 일어날 것으로 예측되기도 한다.^{32,33)}

흡착에 대한 간단한 kinetic analysis는 pseudo first-order와 pseudo second-order이며 중금속 이온의 흡착인 Lagergren first-order 식으로 구할 수 있다.

Pseudo first-order식과 pseudo second-order 식은 다음과 같다.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots(15)$$

$$\frac{t}{q^t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(16)$$

여기 식(15)에서 q_e 와 q_t 는 각각 평형(mg/L)과 시간(min)에서 흡착제에 흡착된 피흡착제의 양이며, k_1 은 pseudo first-order 흡착(min^{-1})의 속도정수이고 식(16)에서 k_2 는 pseudo second-order 정수($\text{g/mg}\cdot\text{min}$)이다.

흡착속도 정수(k_1)은 $\ln(q_e - q_t)$ 와 t 의 plotting을 통하여 그린 직선의 기울기로부터 구할 수 있으며, 정수(k_2)는 $\frac{t}{q^t}$ 와 t 의 plotting을 통하여 그린 직선의 기울기와 절편으로부터 구할 수 있다.

pseudo first-order와 pseudo-second-order를 각각 Fig. 23 ~ 25 와 Fig. 26 ~ 28에 나타내었고 Table 9에서는 k_1 과 k_2 의 값과 상관계수 R^2 을 나타내었다..

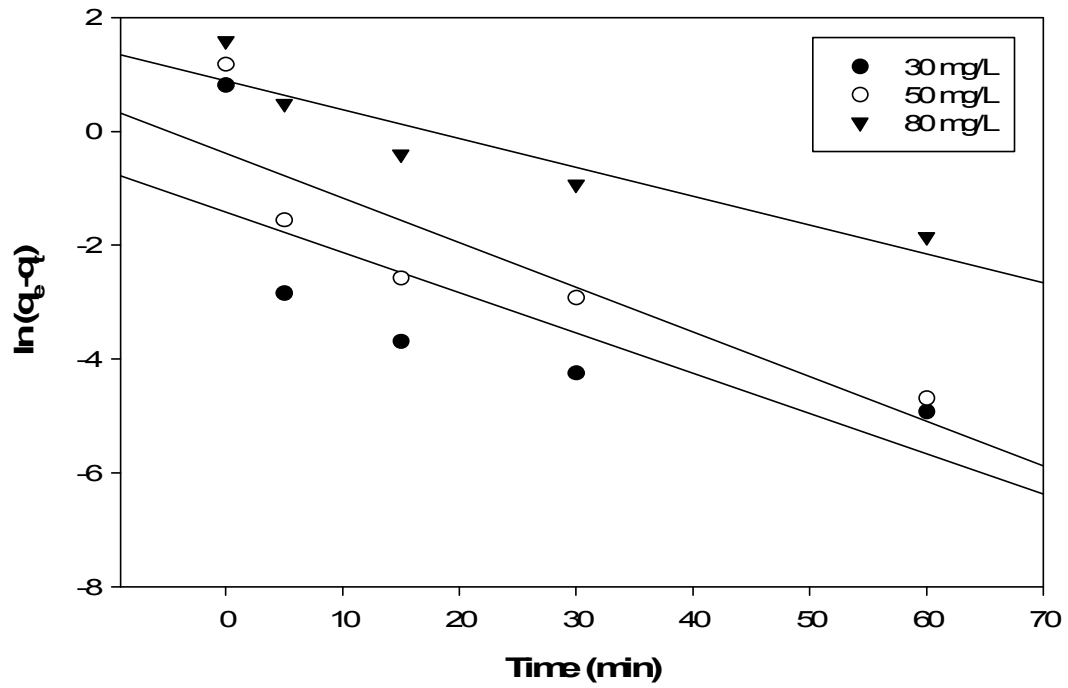


Fig. 23. Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(KC31).

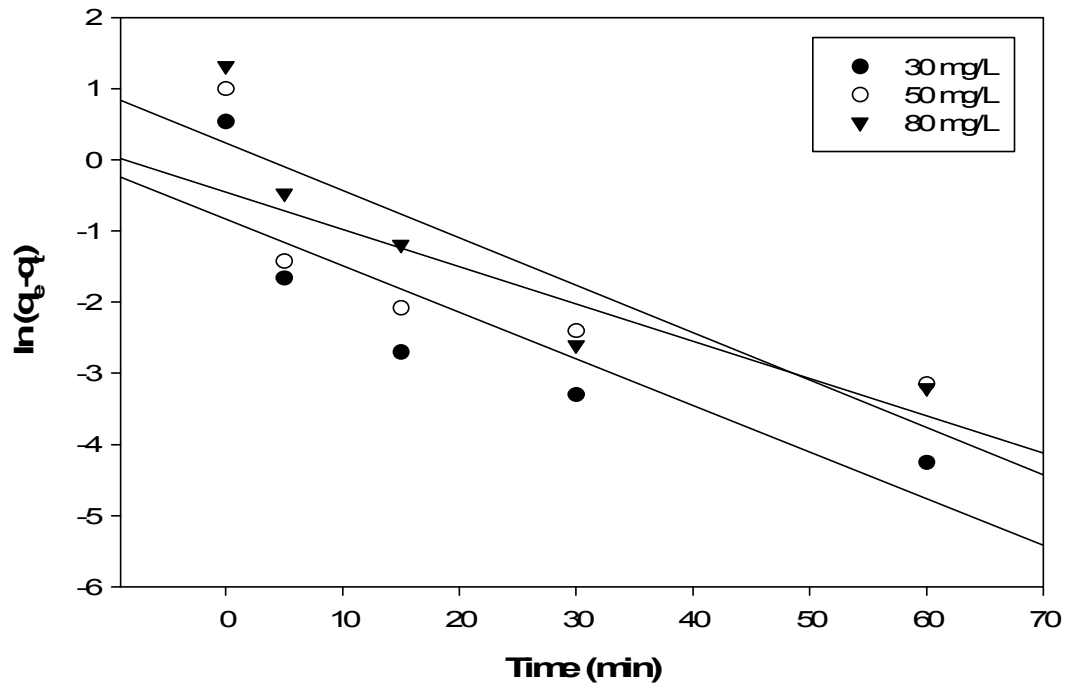


Fig. 24. Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA).

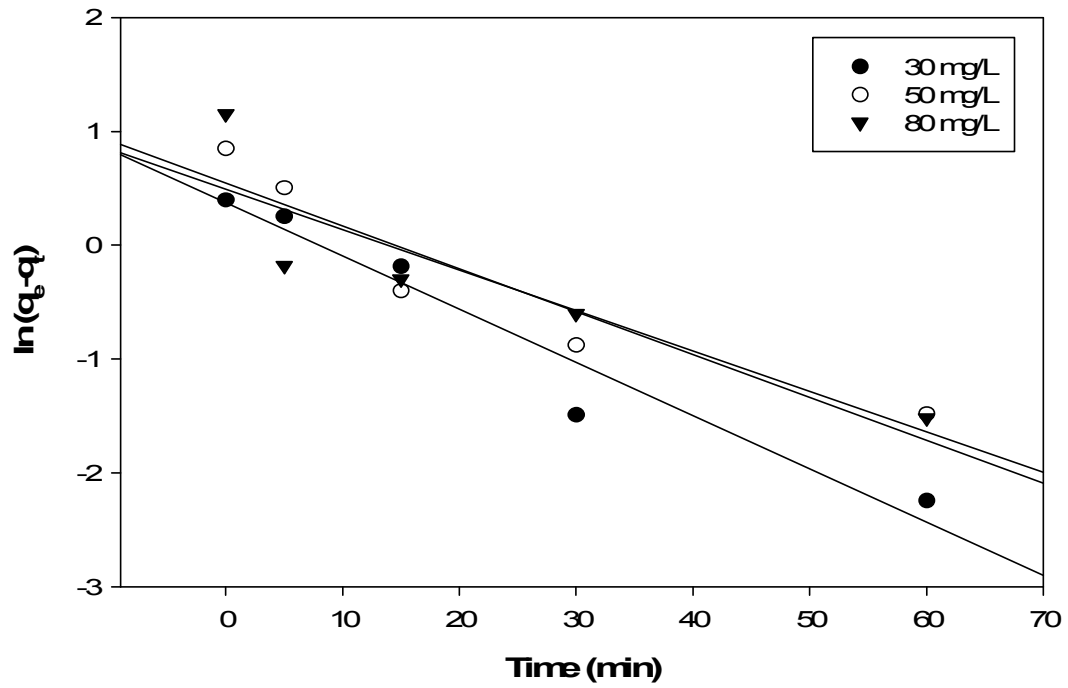


Fig. 25. Pseudo first-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA2).

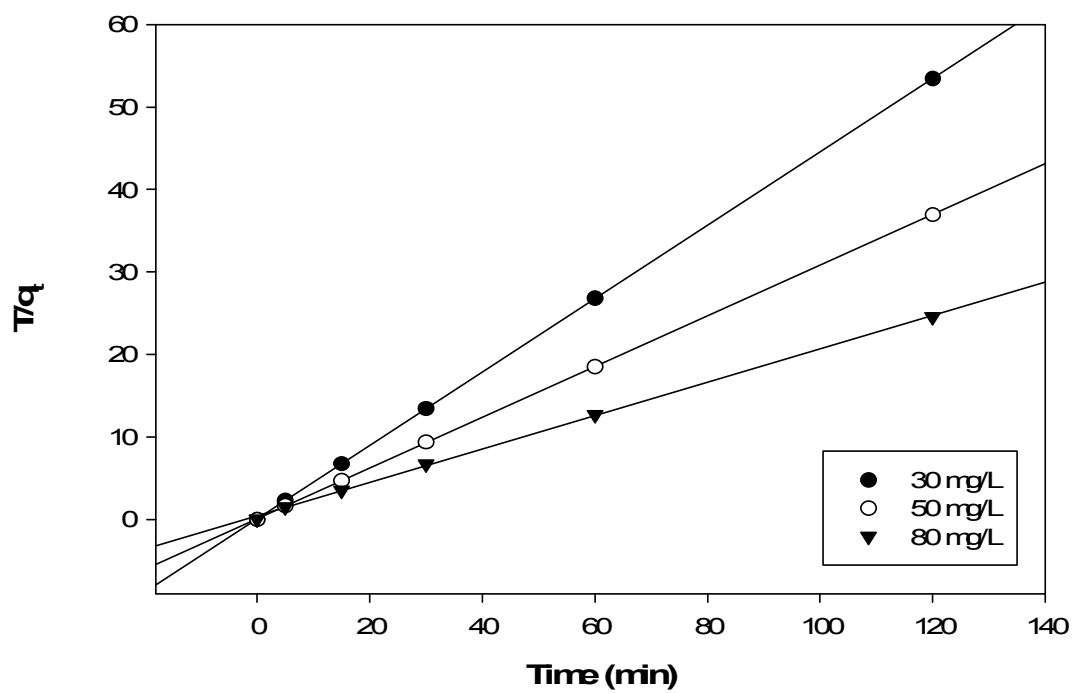


Fig. 26. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(KC31).

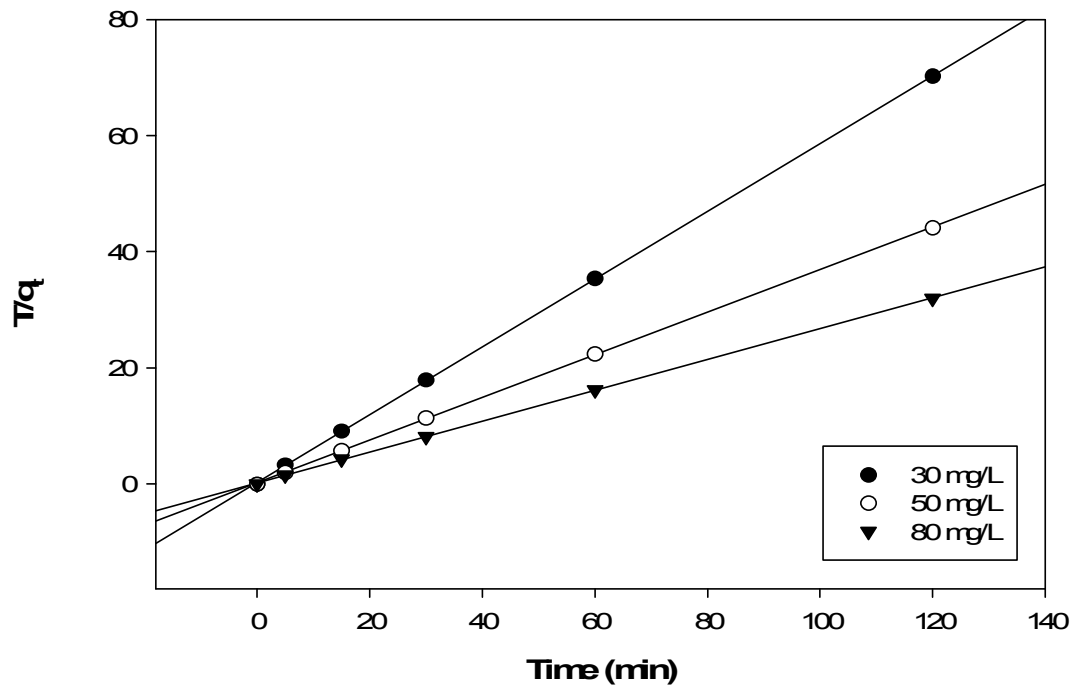


Fig. 27. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber(SA).

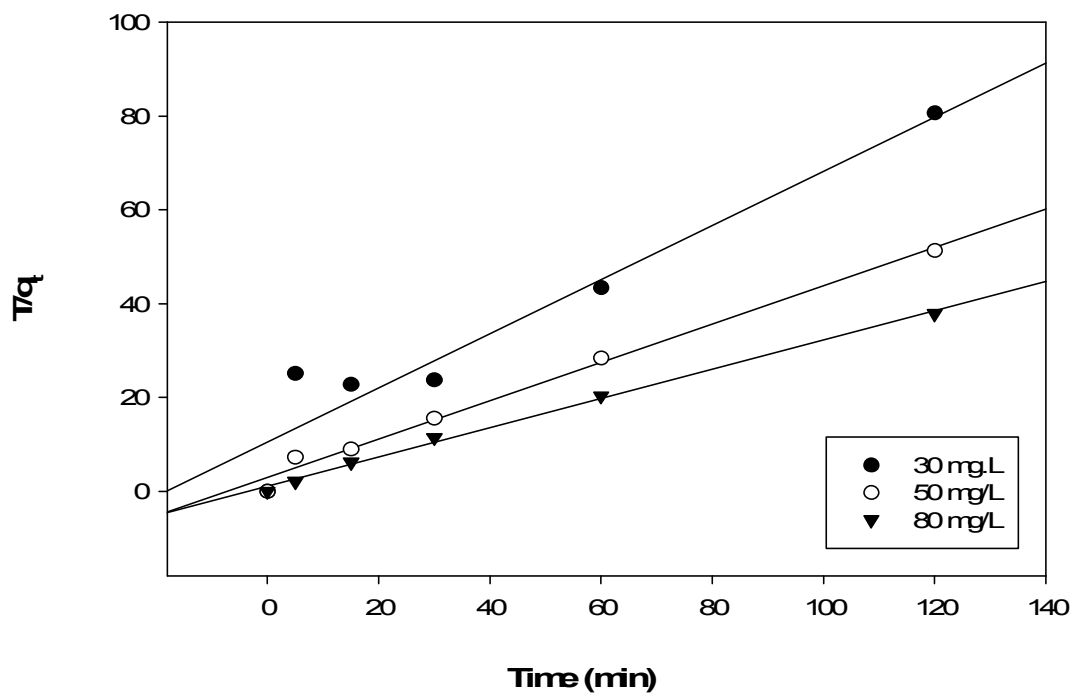


Fig. 28. Pseudo second-order kinetic plots for the adsorption of As(V) on ion exchange fiber (SA2).

Table 9. Parameters and correlation coefficient from Lagergren pseudo first and second model analysis

Table	Pseudo first-order				Pseudo second-order			
	C(mg/L)	$q_t(\text{exp})$ (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2	k_2 (g/mg/min)	$q_e(\text{cal})$ (mg/g)	R^2
KC31	30	2.2454	0.0707	0.2410	0.5749	2.2514	2.2483	0.9999
	50	3.2481	0.0785	0.6807	0.7707	0.6880	3.2600	0.9999
	80	4.8832	0.0507	2.4372	0.8598	0.0672	4.9937	0.9999
SA	30	1.7093	0.0655	0.4342	0.7451	0.7823	1.7190	0.9999
	50	2.7188	0.0523	0.6319	0.6349	0.4116	2.7332	0.9999
	80	3.7470	0.0666	1.2645	0.8036	0.2261	3.7833	0.9999
SA2	30	1.4880	0.0468	1.4547	0.9473	0.0177	1.9231	0.9499
	50	2.3378	0.0377	1.7295	0.8922	0.0361	2.5457	0.9976
	80	3.1681	0.0355	1.6371	0.7946	0.0621	3.2648	0.9978

Fig. 23 ~ 25 와 Fig. 26 ~ 28은 pseudo first-order kinetic model 과 pseudo second-order kinetic model의 직선성을 나타내었으며, Fig. 23 ~ 25를 1차 반응식에 적용한 결과 pseudo first-order kinetic model의 상관계수 값은 각각 0.5749 ~ 0.8598, 0.7451 ~ 0.8036 와 0.7946 ~ 0.9473 으로 흡착반응은 매우 느리며 미량의 흡착이 이루어지는 것을 알 수 있었다.

또한 Fig. 26 ~ 28를 2차 반응식에 적용한 결과 pseudo second-order kinetic model의 상관계수 값은 각각 0.9999, 0.9999 및 0.9499 ~ 0.9978 이며, 직선으로부터 얻은 이론적 q_e 값이 실험적 q_t 값과 매우 근사하다는 것을 알 수 있었다.

따라서 이온교환성유(KC31, SA 및 SA2)를 사용한 비소(V) 흡착 반응한 결과는 2차 속도반응식인 pseudo second-order kinetic model에 더 잘 따르는 것으로 판단된다.

사. 연속식 실험

Fig. 29는 이온교환섬유(KC31) 10 g을 충전 한 column을 사용하여 분당 8.67 mL/min의 속도로 연속적으로 비소(V)를 흡착시켰을 때의 유출수의 농도 변화를 나타내었다. 통수 용량이 약 750 mL까지 농도는 0.68 mg/L로 98.62%의 제거율이 나타났고, 이 후 점차 증가하는 경향을 보였으며, 통수량 800 mL에서는 약 1.5 mg/L로 96.96%의 제거율을 보였다. 이 후 비소(V)농도는 급격하게 증가하여 1,000 mL에서는 19.23 mg/L, 1,500 mL에서는 34.36 mg/L로 각각 61.02%와 30.35% 제거효율이 나타났다.

허용 비소(V)농도가 25 mg/L이하인 것을 고려하여 본 실험의 조건에서는 약 1,500 mL까지는 연속적으로 비소(V)를 흡착할 수 있는 것으로 사료된다.

또한 Fig. 31에서 재생액 0.5 M NaCl을 사용하였으며, 통수량 2,890 mL에서는 약 유출수의 비소(V)농도는 약 0.2 mg/L, 제거율은 99.59%로 점차 증가하여 통수량 3,020 mL에서는 약 1.5 mg/L로 96.96%를 나타내었다. 이 후 비소(V)농도는 급격하게 증가하여 3,170 mL에서는 5.7 mg/L, 3,400 mL에서는 37 mg/L로 각각 88.45%와 25% 제거효율이 나타났다.

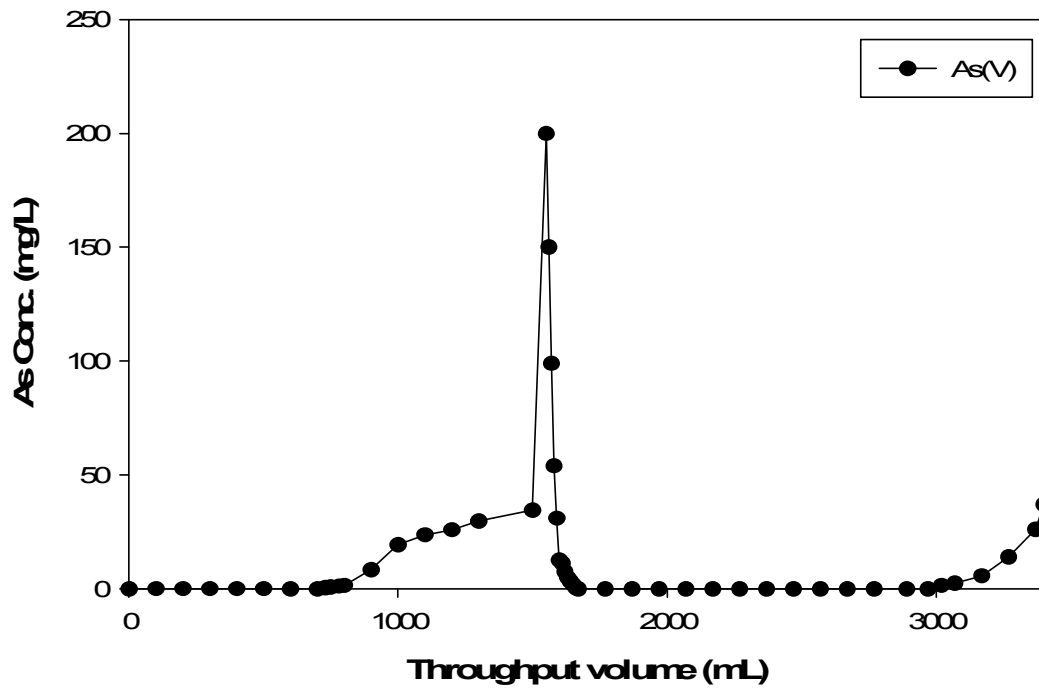


Fig. 29. The breakthrough curve of ion exchange fiber(KC31) toward As(V) at regenerated with 0.5 M NaCl.

5. 결론

광산폐수에서 발생하는 Arsenic을 처리하기 위하여 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)를 사용하여 회분식실험, 연속식실험을 통하여 얻은 데이터와 등온흡착, Dubinin - Radushkevich 흡착등온식 및 동적흡착 특성 등을 검토한 결과 다음과 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 이온교환섬유(KC31)의 pH 2, 4, 6, 8, 10에서 120분 반응 후 비소(V) 제거율은 99.74, 99.48, 99.46, 87.99 및 75.97% 으로 강산성 영역에서 흡착량이 높게 나타났고, 이온교환섬유(SA, SA2) 일 때 각각 제거효율은 50.69, 72.58, 74.67, 77.17 및 80.02%와 50.62, 26.05, 75.83, 73.42 및 41.96% 로서 염기성 영역에서 흡착량이 높게 나타났다.
- 2) 이온교환섬유의 투입량을 0.5, 1 및 1.5 g으로 하였을 때 120분 반응 후 비소(V) 제거율은 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)인 경우 각각 93.41, 98.57 및 98.77%와 74.02, 80.17 및 82.67% 이며, 50.59, 71.74 및 76.55%로 나타났고, 각각의 시료 g당 비소 제거량은 각각 9.22, 4.86 및 3.25 mg과 7.30, 3.96 및 2.72 mg이며, 4.99, 3.54 및 2.52 mg으로 나타났다. 이온교환섬유 투입량이 많을수록 비소(V) 제거량과 제거율이 증가하였다.
- 3) 비소(V)의 초기농도를 30, 50, 80 mg/L으로 하였을 때 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)인 경우 120분 반응 후 제거효율은 각각 99.38, 98.77 및 89.02% 와 75.65, 82.67 및 68.31% 그리고 65.86, 71.09 및 57.76%으로 나타났다.
- 4) 이온교환섬유(KC31)에 흡착한 비소(V)를 NaCl 몰농도 0.1, 0.3, 0.5, 1 및 2 Mol에 따라 120분 반응 후 탈착한 효율은 각각 63.31, 78.78, 93.78, 99.10 및 90.47%로 1 M NaCl을 사용하였을 때 가장 효율이 높게 나타났지만 경제성을 고려하여 본 실험은 0.5 M NaCl을 사용하여 탈착하였다.

- 5) 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)에 흡착한 비소(V)를 0.5M NaCl를 사용하여 탈착 한 후 재생한 120분 후 결과, 흡착효율은 각각 99, 83 및 76%이고, 재생효율은 94, 96 및 96% 로 나타났다. 이는 이온교환섬유의 작용기에 따라 흡착효율과 재생효율에 차이가 있는 것으로 판단된다.
- 6) 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)에 Langmuir model과 Freundlich model을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Langmuir model의 경우 각각 0.9999, 0.7947 및 0.8096이며, Freundlich model의 경우에는 각각 0.9539, 0.6797 및 0.8061로 나타났다. 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)는 두 모델의 경우 Langmuir model 에 더욱 적합한 상관관계를 나타냈다.
- 7) 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)에 Dubinin - Raduskevich(D-R) 흡착등온식을 적용하여 흡착에너지를 나타낸 결과 각각 18.35, 10.25 및 9.25 kJ/mol 로 KC31의 경우 화학흡착, SA 와 SA2의 경우 이온교환반응을 보였다.
- 8) 이온교환섬유(KC31, SA 및 SA2)에 pseudo first-order kinetic model 과 pseudo second-order kinetic model에 적용한 결과 Pseudo first-order의 경우 각각 0.5749 ~ 0.8598, 0.7451 ~ 0.8036 와 0.7946 ~ 0.94730이며, Pseudo second-order의 상관계수는 각각 0.9999, 0.9999 및 0.9499 ~ 0.9978 으로 Pseudo second-order kinetic model에 더 잘 따르는 것으로 나타났다.
- 9) 이온교환섬유(KC31)을 이용한 연속식 실험결과 50 mg/L 비소(V)용액을 8.67 mL/min의 속도로 통수 시켰을 때 750 mL까지 0.68 mg/L, 1,500 mL에서는 34.36 mg/L로 각각 98.62% 와 30.35% 의 제거율을 보였으며, 이 후 0.5M NaCl 재생액을 사용하였고 재생후 통수량 2,890 mL에서는 유출수의 비소(V)농도가 약 0.2 mg/L, 3,400 mL에서는 37 mg/L 이며, 제거율은 각각 99.59% 와 25%로 나타났다.

REFERENCES

- 1) 이태훈, 흡착과 이온교환에 의한 갱내수의 비소제거에 관한 연구, 중앙대학교 대학원, 석사학위논문, 2007.
- 2) Mandal, B. K., Suzuki, K.T. , 2002, Arsenic round the world: areview, *Talanta*, 58, pp. 201-235.
- 3) Ahmed, M. Donia. , Asem, A. Atia. , Dalia, H. Mabrouk. , 2011, Fast kinetic and efficient removal of As(V) from aqueous solution using anion exchange resins, *Journal of Hazardous Materials* 325, 223~229.
- 4) Mojdeh, O., Mohamed, K. A., Wan, A. W. D. and Saeid, B., 2009, Removal of Hexavalent Chromium-contaminated Water and Wastewater, *Water Air Soil Pollut.*, 200, 59~77.
- 5) Rengaraj, S., Yeon, K. H. and Moon, S. H., 2001, Removal of Chromium from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins, *J. Hazard. Mater.*, B87, 273~287.
- 6) Fenglian and Wang, Q., 2011, Removal of Heavy Metal Ion from Waste waters, *J. Environ. Manage.*, 92, 407~418.
- 7) 남아름, 박정안, 도태구, 최재우, 최웅수, 김경남, 윤성택, 이상협, 2017, 아크릴계 이온교환섬유를 이용한 수중 크롬(VI) 제거, pp. 112~117.
- 8) 배상태, 2013, Cartridge-type 이온교환섬유의 수처리 적용에 관한 연구, *한국환경기술학회지*, 14(4), 241~248.
- 9) 엄영경, 응집제를 이용한 비소의 제거, 동국대학교 대학원, 석사학위논문, 2003.
- 10) 배옥남, 이무열, 정승민, 하지혜, 정진호, 2006, 환경 오염물질 비소의 체내 대사 및 인체 위해성, pp. 1~11.
- 11) Pratap Chutia, Shigeru Kato, Toshinori Kojima, Shigeo Satokawa. 2009, Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites, *Journal of Hazardous Materials* 162, 440~447.
- 12) 추윤엽, 철 흡착제를 이용한 수중 비소제거 반응성 연구, 고려대학교 대학원. 석사학위논문, 2016.

- 13) Chen-Shiuan Fan, Ssu-Chia Tseng, Kung-Cheh Li, Chia-Hung Hou, 2016, Electro-removal of arsenic(III) and arsenic(V) from aqueous solutions by capacitive deionization, pp. 208~215.
- 14) P.V.Nidheesh, T.S.Anantha Singh, 2017, Arsenic removal by electro coagulation process: Recent trends and removal mechanism, Chemosphere 181, 418~432.
- 15) 방선백, 최은영, 김경웅, 2005, 비소오염지하수의 현장처리기술 동향: 리뷰, pp. 599~606.
- 16) 엄윤섭, 수산화알루미늄에 의한 비소 제거에 대한 연구, 울산대학교 교육대학원, 교육학석사 학위논문, 2004.
- 17) Dan Qu, Jun Wang, Deyin Hou, Zhaokun Luan, Bin Fan, Changwei Zhao, 2009, Experimental study of arsenic removal by direct contact membrane distillation, Journal of Hazardous Materials 163, 874~879.
- 18) 이종수, 이온 교환수지를 이용한 인산염인 제거, 경상대학교 대학원, 석사학위논문, 2011.
- 19) 최정윤, 수중 환경에서 황과 구리 이온 간의 침전 및 흡착 반응성에 관한 연구, 이화여자대학교 과학기술대학원, 석사학위 청구논문, 2003.
- 20) Tchobanoglous, G. and Franklin L., Wastewater Engineerion : Treatment, Disposal and Reuse, McGraw Hill, New York, 1991.
- 21) Tom D. Reynolds, : Unit operations and processes in environmental engineering, PWS-KENT, Boston, 1982.
- 22) 정숙경, 참나무와 대나무의 침착탄화물을 이용한 Cr(VI) 제거에 관한 연구, 조선대학교 대학원, 박사학위논문, 2012
- 23) 박수진, 음이온 교환 수지를 이용한 오쏘인산염 제거에 관한 연구, 연세대학교 대학원, 석사학위논문, 2010
- 24) 한정규, 이온교환수지를 이용한 하수의 질소, 인 제거, 동신대학교 대학원, 석사학위논문, 2014.
- 25) Jassal, M., Bhowmick, S., Sengupta, S., Patra, P. K. and Walker, D. I., 2014, Hydrolyzed Poly(acrylonitrile) Electrospun Ion-Exchange Fibers, Environ. Eng. Sci., 31(6), 288~299.

- 26) Wang, W., Li, M. and Zeng, Q., 2012, Column Adsorption of Chromium(VI) by Strong Alkaline Anion-Exchange Fiber, *J. Appl. Poly. Sci.*, 126, 1733~1738.
- 27) Huang, J., Zhang, X., Bai, L. and Yuan, S., 2012, Polyphenylene Sulfide Based Anion Exchange Fiber: Synthesis, Characterization and Adsorption of Cr(VI), *J. Environ. Sci.*, 24(8), 1433~1438.
- 28) Inamuddin and Mohammad, L., 2012, *Ion Exchange Technology I: Theory and Materials*, Springer.
- 29) Chang-Gu Leea, Pedro J.J. Alvareza, Aram Namb, Seong-Jik Parkc, Taegu Dod, Ung-Su Choid, Sang-Hyup Lee, 2017, Arsenic(V) removal using an amine-doped acrylic ion exchange fiber: Kinetic, equilibrium, and regeneration studies, *Journal of Hazardous Materials* 325, 223~229.
- 30) Kilislioglu, A. and Bilgin, B, 2003, Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsorption on amberlite IR-118H resin. *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 58, 155~160.
- 31) Helfferich, F, 1962, *Ion Exchange*, McGraw-Hill, New York, 260~262.
- 32) Chatzopoulos, D., Varma, A and Irvine, RL., 1993, Activated carbon adsorption and desorption of Toluene in the aqueous phase, *AIChE, J.*, 39(20), 27~41.
- 33) Zhou, ML. and Martin, G., 1995, Adsorption kinetics modeling in batch reactor onto activated carbon by the model HSDM, *Environ. Technol.*, 16(8), 27~38.