黃酸溶液으로부터 이온交換樹脂 Lewatit TP 220에 의한 니켈의 回收[†]

姜南姬*** · *朴庚鎬* · P.K.Parhi*

*韓國地質資源研究院 鑛物資源研究本部, **聯合大學院大學校(UST) 資源循環工學專攻

Recovery of Nickel from sulfuric acid solution using Lewatit TP 220 ion exchange resin[†]

Nam-Hee Kang***, *Kyung-Ho Park* and P.K.Parhi*

*Mineral Resources Research Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM),
Daejeon 305-350, Korea

**Resources Recycling, University of Science and Technology (UST), Daejeon 305-350, Korea

요 약

황산용액 중에 존재하는 니켈을 회수하기 위해 이온교환수지법을 이용한 기초연구를 수행하였다. 제조된 모의 니켈(Ni)용액에 독일 Lanxess社의 Lewatit Monoplus TP 220를 이용하여 회분식 실험을 하였다. 흡착반응에 영향을 미치는 온도, 교반속도, 반응시간, pH, 이온교환수지 양, 니켈이온농도 등에 대해 고찰하였다. 초기 pH(2.0~5.0)와 교반속도는 니켈의 흡착에 거의 영향을 미치지 않았으며, 평형에 도달하기 위하여 72시간의 시간이 필요했다. 평형실험결과 Freundlich 흡착등온식에 적합하였고, 흡착반응속도는 유사 2차 반응 모델(pseudo-second order)로 잘 묘사되었다. 한편 니켈을 함유한 실제 도금세정폐액의 흡착 실험을 행하여 모의용액의 흡착거동과 비교하였고, 흡착된 니켈은 황산 농도가 높아짐에 따라 수지로부터 효과적으로 용리되었다.

주제어 : 흡착, 니켈, Lewatit Monoplus TP 220, 이온교환수지

Abstract

The adsorption of nickel(Ni) from sulfuric acid solution was carried out by ion exchange method. A series of batch tests in synthetic solutions were carried out using Lewatit Monoplus TP 220 resin. The following experimental parameters, such as temperature, shaking rate, reaction time, pH, resin dosage and concentration of nickel ions etc. were investigated to establish the effective optimum conditions of nickel adsorption. The solution pH(2.0~5.0) and shaking rate had little effects on the adsorption of nickel and adsorption time of 72hours was required to reach equilibrium. The experimental results show a good agreement with Freundlich isotherm and pseudo-second order reaction. The adsorption behavior of Ni obtained from synthetic solution was compared with that of waste electroplating solution. Elution of nickel from loaded resin increased with increase in H₂SO₄ concentration.

Key words : Adsorption, Nickel, Lewatit Monoplus TP 220, Ion exchange resin

1. 서 론

최근 산업발달과 함께 중금속 함유 폐수의 발생량이 증가하고 있다. 그 중에서도 도금 공정은 표면의 활성

화 과정을 위해 탈지, 에칭 등 전처리 폐액, 노후 도금액, 수세 폐수 등 거의 모든 공정 단계에서 다양한 형태의 폐액을 다량 발생시킨다. 이러한 폐수가 처리되지 않고 방류 되면 인체에 치명적인 문제를 유발하는데 특히 니켈(Ni)은 구토, 가슴통증, 호흡곤란, 암 등을 유발하는 독성을 지닌 금속으로 인식되어 왔으며 이온형태로 도금폐액 중에 존재한다¹⁻²⁾.

[†] 2011년 6월 14일 접수, 2011년 7월 7일 1차수정

2011년 9월 27일 2차수정, 2011년 10월 19일 수리

*E-mail: khpark@kigam.re.kr

도금폐액은 고농도 도금폐액과 저농도 도금세정폐액으로 나뉘며, 1차 처리, 2차 처리, 3차(고도) 처리를 거침으로써 미량의 중금속 제거와 유기물질의 회수 등이 이뤄진다.

1차 처리로 폐수 중에 함유된 부유물(Suspended solid)을 제거한 후, 2차 처리에서 미생물에 의해 산화 가능한 용해성 유기물이 처리되고, 불용성 유기물, 유해성 중금속 등은 화학적으로 처리되는 공법을 거친다. 1차·2차 처리로도 제거되지 못한 미량의 중금속 및 질소(N)나 인(P) 같은 영양염류 등을 제거하기 위해 3차(고도) 처리를 거친다³⁾. 3차(고도)처리 방법에는 중화 응집 침전법, 산화/환원법, 활성탄 흡착법, 전기투석법, 역삼투압법 등이 있다⁴⁻⁵⁾. 고도처리 방법은 도금 폐액의 산성에서 알칼리성까지 다양한 pH와 금속염의 성질을 고려하여 결정된다.

이러한 방법 중 중화 응집 침전법은 응집제, 중화제와 같은 약품 소비가 많고, 다량의 원료물질이 슬러지에 포함되어 폐기되기 때문에 친환경적이지 못한 방법이다. 산화/환원법은 응집 침전법처럼 약품에 의한 처리방법이지만 영양염류나 중금속 등을 제거하는 데는 한계가 있다. 활성탄 흡착법은 흡착 후 재생이 가능하지만 재생능력이 떨어지며, 정상상태까지의 기간이 길다. 전기 투석법과 역삼투압법은 성능이 우수하지만 두 방법 모두 고농도의 폐수의 이온성 물질을 제거하는 경우를 제외하고는 다른 기존의 방법과 비교해보면 설치비 및 운영비가 많이 들고 처리에 있어 압력이 높아 처리에 한계가 있는 단점이 있다⁶⁾.

따라서 이러한 단점을 보완한 방법이 필요하다⁷⁾. 이온교환수지방법은 특정이온과의 이온교환 반응을 통해 물질의 분리 회수에 응용된 방법으로 난분리성 금속원소들의 분리나 소량 함유된 금속이온 및 불순물 제거 등에 선택적인 흡착성이 있다. 준비과정 및 사용이 편리하며, 흡착 후에 재생성에 있어 재사용이 가능하기 때문에 비용경쟁력 측면에서 많이 이용되고 있는 방법이다. 용액중의 금속이온과 불용성 수지(insoluble solid)사이에서 같은 하전을 가진 이온들의 가역적 교환이기 때문에 용액을 오염시키지 않고 원하는 금속 이온만 선택적으로 흡착한다는 장점이 있다⁸⁾. 따라서 도금폐액 중 50% 이상을 차지하고 있는 저농도 도금세정폐액 중 금속이온 회수에도 적절한 방법이다.

이러한 장점을 가진 이온교환수지를 이용한 금속이온 분리 및 회수연구 중 현재까지 니켈흡착에 관련된 연구들이 최근 몇 년 동안 수행되어져왔다. Lewatit

Monoplus SP 112 resin⁹⁾, NRW-100 resin¹⁰⁾, Chelex 100¹¹⁾, Amberlite IRC 748, Lewatit TP 207, Lewatit TP 208, Purolite S930, Lewatit TP 207 Monoplus¹²⁾, Purolite S930¹³⁾, XAD-16 resin¹⁴⁾, Amberlite IRN77¹⁵⁾, Dowex M4195, Ionac SR-5¹⁶⁾ 등의 이온교환수지는 니켈 및 다른 금속이온의 선택적 흡착 연구에 사용되어온 대표적인 이온교환수지 종류이다.

앞서 언급한 바와 같은 니켈흡착에 관한 이온교환수지법에 관한 연구는 많지만 Lewatit Monoplus TP 220에 관련된 연구는 현재까지 전무하다. 따라서 본 연구에서는 이온교환수지 Lewatit Monoplus TP 220를 사용하여 도금전해폐액으로부터 니켈을 분리·회수하기 위한 기초실험으로 모의용액을 사용하여 니켈흡착에 관한 기본 연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용한 실제 도금세정폐액은 부산의 P 도금 업체로부터 제공받은 것으로 약 200 mg/L 니켈 농도를 함유하며, 모의용액은 일본 Junsei Chemical Com.의 Nickel sulfate hexahydrate ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 증류수에 녹여 실제 도금전해폐액과 같은 농도로 제조하였고 용액의 pH는 1M 황산으로 조정하였다.

본 실험에서 사용한 Lewatit Monoplus TP 220 이온교환수지(Bayer Chemical Com.)는 bis-picolyamine을 관능기로 갖는 킬레이트 수지로 분자식은 Fig. 1과 같으며 물리적, 화학적 특성은 Table 1에 나타내었다. 실험을 위하여 사용한 화학약품들은 시약급이었다.

2.2. 실험방법

본 실험에서 이온교환수지는 흡착실험을 하기 전에 아래와 같은 방법으로 활성화하였다. 먼저 이온교환수지 제조과정 중 생성될 수 있는 유기물을 제거하기 위해 질량비 4% 수산화나트륨(NaOH)으로 세척한 후, 중

Fig. 1. Lewatit Monoplus TP 220 resin.

Table 1. The physical and chemical characteristics of Lewatit monoplus TP-220

Characteristics	Value
General Description	
Ionic form as shipped	fully protonated
From	weak
Type	chelating resin
Functional group	bis-picolylamine
Matrix	crosslinked polystyrene
Structure	macroporous
Appearance	opaque
Physical and Chemical Characteristics	
Uniformity Coefficient(max.)	1.1
Mean bead size(mm)	0.68(+/- 0.05)
Bulk density(+/- 5%)(g/L)	690
Density(approx.)(g/L)	1.1
Water retention(wt.%)	48-58

류수로 여러 차례 세척하였다. 후에 부피비 7% 염산(HCl)으로 이온교환수지를 다시 처리하여 활성화 시켰고, 증류수로 용액의 pH가 6.0 이상이 될 때까지 충분히 세척하였다. 이러한 과정을 2번 이상 반복함으로써 제조 과정 중 생성 될 수 있는 이온교환수지 내 유기 물질을 제거하였다. 후에 45°C 오븐에서 24시간 이상 건조하였다.

교반속도, 흡착시간, pH, 이온교환수지 첨가량, 반응 온도, 니켈농도가 끼치는 영향에 대한 실험을 위해 삼각플라스크(500 mL PYREX)에 미리 제조한 200 mg/L 니켈용액을 200 mL 넣고 다음과 같은 조건으로 실험하였다. 교반속도는 80, 100, 150 rpm, 반응온도는 298, 318, 338 K, 흡착시간은 72시간 이상, 초기 pH는 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 이온교환수지 첨가량은 0.1~1.5 g, 니켈 농도 50~500 mg/L조건에서 실험하였다. 모든 흡착실험은 온도 조절이 가능한 수평방향 교반기(Lab. company BS-21)를 사용하여 행하였다. 이후 일정시간마다 시료를 채취하여 용액중의 니켈 농도를 원자흡광분석기(Atomic absorption spectrometer, AAnalyst 400, PerkinElmer Inc.)를 사용하여 분석 후 용액중의 니켈 이온의 흡착률을 구하였다.

이 때 분취한 시료의 흡착량 측정은 흡착 전후의 농도차에 의해 다음 식 (1)으로부터 계산하였다.

Fig. 2. The effect of resin dosage on the adsorption of nickel (Ni²⁺ Conc. : 200 mg/L, Temp : 298 K, Time : 24 hrs, pH : 2, Resin dosage : 2.0 g).

$$\%M = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 %M은 용액으로부터 흡착된 니켈이온의 백분율이고(%), C₀와 C_t는 각각 초기상태 및 평형상태에서 니켈이온의 농도이다(mg/L).

흡착이 끝난 후의 이온교환수지는 황산농도 부피비 1, 2, 5, 7, 10%의 용액에 온도 조절이 가능한 수평방향 교반기에 24시간 이상 교반하여 농도에 따른 탈착 정도를 비교실험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 교반속도의 영향

수평방향 교반기를 이용하여 교반 속도에 따른 흡착 실험을 하였다. 200 mg/L Ni²⁺를 함유한 모의용액에 1.0 g의 이온교환수지를 첨가하여 80 rpm, 100 rpm, 150 rpm의 흡착률 실험을 하였다. 80 rpm, 100 rpm 및 150 rpm의 흡착정도는 Fig. 2에서 알 수 있듯이 각각 94.6%, 94.7%, 94.9%로 크게 다르지 않아 교반속도가 이온교환수지의 흡착능에 크게 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 하지만 이후의 모든 실험은 충분한 교반을 위해 150 rpm에서 수행하였다.

3.2. 초기 pH의 영향

모든 흡착실험에 있어 pH는 상당히 중요한 변수가 된다. 회분식 실험에서는 실험 도중 pH 조절이 불가하

Table 2. Initial pH and equilibrium pH of nickel synthetic solution in adsorption test

Initial pH	1.04	2.05	3.03	4.00	4.97
Equilibrium pH	0.9	1.44	1.52	1.52	1.52

므로 초기 pH의 변화가 흡착에 미치는 영향에 대해 실험하였다. 200 mg/L Ni^{2+} 를 함유한 모의용액에 1M 황산을 첨가하여 초기 pH 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0로 조절한 후 각각 1.0 g의 이온교환수지를 첨가하여 흡착실험을 수행하였다. Table 2에 평형 pH와 초기 pH의 변화를 나타내었다. 전반적으로 평형 pH가 초기 pH 보다 낮아지는 것을 알 수 있는데 그것은 첫째, 이온교환수지에 있던 수소이온이 니켈이온과 치환되면서 용액으로 방출되어 pH에 영향을 주기 때문이며 둘째, 전처리과정에서 사용된 염산의 수소이온이 완전히 세척되지 않고 이온교환수지 내에 머물러있다가 흡착시에 이온교환수지로 부터 용액에 방출되기 때문으로 사료된다.

초기 pH가 1.0인 경우를 제외하고는 초기 pH와는 상관없이 평형 pH가 약 1.5로 큰 변화를 보이지 않았다. 따라서 이 후의 모든 실험은 초기 pH 2.0에서 수행하였다. Fig. 3에서는 초기 pH 변화에 따른 이온교환수지의 니켈 흡착률을 나타내었다. 초기 pH 변화에 따른 니켈이온 흡착률은 초기 pH가 1.0인 경우에는 흡착률이 47.5%로 다른 pH의 흡착률이 85.5%에서 93.9%인 것에 비하여 현저히 낮다. pH 2.0 이상에서는 거의 같은 값을 보이고 있는데 이는 Table 2의 결과와 잘 부합하며 그 이유는 평형 pH가 거의 같기 때문이다.

Fig. 3. The effect of pH on the adsorption of nickel (Ni^{2+} Conc. : 200 mg/L, Temp : 298 K, Time : 24 hrs, Shaking rate : 150 rpm, Resin dosage : 1.0 g).

3.3. 이온교환수지 첨가량의 영향

초기 pH 2.0인 200mg/L Ni^{2+} 를 함유한 모의용액에 0.1 g부터 1.5 g까지 이온교환수지 양을 달리하여 첨가한 후 흡착 실험결과 추이를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 0.1 g의 이온교환수지를 첨가한 경우는 33.8%, 0.2 g은 49.5 g, 0.3 g은 60.7%, 0.5은 73.4%, 0.7g은 84.4%, 1.0g은 91.8%, 1.5g은 94.2%로 Lewatit Monoplus TP 220의 첨가량이 증가하면 증가할수록 모의용액중 니켈이온이 보다 많이 흡착되는 경향을 보이고 있다. 반응시간이 경과함에 따라 니켈 흡착률은 꾸준히 증가하였으며 24시간 정도 반응 후 0.1g, 0.2 g을 첨가한 반응을 제외하고 대부분의 반응이 평형상태에 도달하는 것을 알 수 있었다.

3.4. 반응 온도의 영향

앞서 행한 이온교환수지 첨가량 실험에서 0.3 g, 0.5g의 결과가 각각 60.7%와 73.4%의 흡착률을 나타내었기 때문에, 초기 pH 2.0, 200 mg/L Ni^{2+} 를 함유한 200mL 모의용액에 이온교환수지 0.4g을 첨가하여 298 K, 318 K, 338 K에서 실험하였다. Fig. 5에서와 같이 기울기를 통해 298 K에서는 72시간이상의 충분히 교반이 되는 상태에서도 흡착평형에 도달하지 못하고 계속해서 흡착이 진행되고 있음을 알 수 있으며, 318 K에서는 실험 후 24시간 부근에서 평형상태에 도달하는 결과를 보였다. 그리고 338 K에서는 실험 후 6시간 부근에서 평형상태를 나타내어 318 K보다 빨리 평형에 도달하였다. 이것은 낮은 온도일수록 흡착평형에 도달하

Fig. 4. The effect of resin dosage on the adsorption of nickel (Ni^{2+} Conc. : 200 mg/L, Temp : 298K, Time : 72hrs, Shaking rate : 150 rpm, pH : 2).

Fig. 5. The effect of temperature on the adsorption of nickel (Ni^{2+} Conc. : 200 mg/L, Time : 72 hrs, Shaking rate : 150 rpm, pH : 2, Resin dosage : 1.0g).

Fig. 6. The effect of Ni^{2+} concentration on the adsorption of nickel (Temp : 298 K, Time : 72 hrs, Shaking rate : 150 rpm, pH : 2, Resin dosage : 0.4 g).

는 반응시간이 느린 것일 뿐 평형상태이후의 흡착능에는 큰 차이가 없었다는 것을 보여준다.

3.5. 니켈이온농도의 영향

초기 pH 2.0에서 이온교환수지 첨가량을 0.4 g으로 일정하게 유지하고, 용액 중 니켈이온농도를 변화시켜 흡착능이 달라지는 정도를 비교하였다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 니켈 농도 500 mg/L의 경우 24.98%의 니켈만 흡착되었지만, 400 mg/L는 28.4%, 350 mg/L는 35.5%, 300 mg/L는 49.8%, 200 mg/L는 62.0%, 100 mg/L는 85.8%, 50 mg/L의 경우에는 94.5%의 니켈이 흡착되는 것을 보아 니켈이온농도가 높아지면 높

아질수록 이온교환수지 단위무게당 흡착되는 니켈이온의 양은 증가하지만 흡착능은 감소함을 알 수 있다.

3.6. 흡착의 반응속도

100 mg/L, 200 mg/L, 400 mg/L의 모의 니켈용액으로부터 니켈 흡착 반응속도 연구를 하였다. Lagergren pseudo-first order, pseudo-second order, Elovich 등 여러 가지 반응속도식이 제안되어 있는데¹⁷⁾ 아래의 유사 2차 반응 모델(pseudo-second order)로 가장 잘 묘사되었다.

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (\text{pseudo-second order}) \quad (2)$$

$$(q_e - q_t) = x$$

로 치환하면

$$-dq_t = dx$$

가 되고

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x^2} = \int_{t_1}^{t_2} k dt$$

로 적분해서 정리하면

$$\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} = k(t_2 - t_1)$$

$$x_2 = (q_e - q_t), x_1 = q_t$$

$$t_2 = t, t_1 = 0$$

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} - \frac{1}{q_e} = kt$$

위의 식 (2)을 직선으로 plot하기 위하여 정리하면 아래 식 (3)과 같다.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}(t) \quad (3)$$

x축을 t, y축을 t/q_t 로 plot하면 Fig. 7과 같은 그래프를 얻을 수 있으며, 는 단위시간에 흡착제 단위 무게당 흡착된 금속이온의 양($\text{mg/g} \cdot \text{min}$), k는 pseudo-second order의 흡착속도상수($\text{g/mg} \cdot \text{min}$), q_e 는 흡착제 단위 무게당 흡착된 금속이온의 총 평형흡착량이다($\text{mg/g} \cdot \text{min}$)¹⁸⁾. 니켈농도 변화에 따른 유사 2차 반응속도 식으로부터 얻어진 값들을 Table 3에 표시하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 유사 2차 반응속도 모델로부터 얻은 평형흡착량 $q_{e,cal}$ 와 실제 실험으로 얻은 평형흡착량 $q_{e,exp}$ 이 잘 일치하고 있다. 한편 이온교환수지의 니켈의 흡착량은 첨가한 수지의 양에 따라 변하며 수지의 양이 100, 200 그리고 300 mg/L인 경우 각각 225, 342 그

Table 3. Pseudo-second order kinetic model parameters

Conc.(mg/L)	k_2	r^2	slope	intercept	$q_{e,cal}$	$q_{e,exp}$
100	3.97E-05	0.9990	0.0043	0.4658	232.5	225.2
200	6.82E-05	0.9998	0.0029	0.1233	344.8	342.5
400	5.12E-05	0.9992	0.0024	0.1125	416.6	413.5

Fig. 7. Pseudo-second order kinetic model for nickel adsorption on Lewatit Monoplus TP 220 resin with different initial concentraion (Ni^{2+} Conc. : 100, 200 and 400 mg/L, Temp : 298K, Time : 72 hrs, Shaking rate : 150 rpm, pH : 2, Resin dosage : 0.4 g).

Fig. 8. Freundlich isotherm model for nickel adsorption on Lewatit Monoplus TP 220 resin with different resin dosage(Ni^{2+} Conc. : 200 mg/L, Temp : 298 K, Time : 96 hrs, Shaking rate : 150 rpm, pH : 2).

리고 414 mg/g으로 첨가한 수지의 양이 적을수록 흡착량이 증가함을 알 수 있다.

3.7. 흡착등온선

흡착제를 이용한 금속이온의 흡착에는 Freundlich 흡착등온식이 널리 사용된다. 이 식은 표면이 불균일하여 금속이온이 여러 층으로 흡착되는 흡착제에 주로 적용되며 다음 식 (4)과 같이 나타낼 수 있다¹⁹⁾.

$$q_e = k_F + C_e^n \quad (4)$$

위의 식 (4)의 양변에 대수를 취하면 식 (5)가 얻어진다.

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

여기서 q_e 는 흡착제 단위 무게당 흡착된 금속이온의 양(mg/g), C_e 는 용액에 남아 있는 금속이온의 평형농도(mg/L), n 는 Freundlich 평형상수, $1/n$ 는 실험상수이다.

Table 4. Freundlich isotherm parameters

n	K_F	r^2	slope	intercept
1.4729	4.4524	0.9612	0.6789	0.6486

양대수 그래프의 종축에 q_e 를, C_e 횡축에 를 두고 데이터를 플롯하면, Freundlich 식이 성립할 때에는 절편이 $\log k_F$ 이고, 기울기가 $1/n$ 인 직선을 얻을 수 있다(Fig. 8).

일반적으로 k_F 는 흡착능력을 나타내고 $1/n$ 은 반응에너지 또는 흡착강도와 관련있는 상수들이다. 따라서 k_F 의 값이 커지면 흡착능력은 증가하고, $1/n$ 의 값이 0.1~0.5 사이로 나타날 때 바람직한 흡착 평형관계에 있다고 할 수 있으며, $1/n > 2$ 의 범위에서는 흡착이 일어나기 어렵다.

Table. 4에서 나타낸바와 같이, 이 실험에서는 $1/n$ 의 값이 0.6로 흡착이 잘 일어나는 것을 알 수 있다.

3.8. 실제 도금전해폐액의 적용

모의용액에서 얻은 흡착 조건을 실제 도금전해폐액에 적용하여 비교 실험을 하였다. 도금전해폐액을 이용하

여 이온교환수지 첨가량에 따른 흡착능을 Fig. 9에 나타내었다. 200 mg/L의 니켈농도 200mL의 도금전해액에 모의용액과 같은 양의 이온교환수지를 첨가하였지만 모의용액과 실제용액의 니켈흡착능에 차이가 있었다. Fig. 10에서 보이는 결과처럼 이온교환수지가 적게 첨가 될수록 실제용액과 모의용액의 흡착능에 차이가 낮으며, 충분한 이온교환수지 1.0 g을 첨가하면 흡착능이 비슷해지는 결과를 보였다. 두 용액의 니켈 농도가 비슷하더라도 니켈이온만 존재하는 모의용액과는 달리 실제 도금전해액에는 붕산, 유기첨가제 등이 다량 함유

되어 있다. 따라서 니켈 이외의 다른 이온들이 니켈이 이온교환수지에 흡착되는 것을 방해하여 흡착능 차이를 보이는 것으로 사료된다.

3.9. 탈착

황산 농도에 따른 니켈이온탈착 정도에 관하여 비교 실험을 하였다. 탈착실험은 500 ml 삼각플라스크에 200 ml의 니켈 용액, 0.4 g의 이온교환수지를 넣고 교반 장치에 150 rpm으로 3일 이상 실험하여 니켈이온이 흡착된 이온교환수지를 사용하였다. 이온교환수지로부터 흡착된 니켈을 탈착시키기 위해 부피비 1, 2, 5, 7, 10% 황산을 사용하여 용리하였다. 흡착된 이온교환수지로부터 니켈의정확한 탈착정도를 알기 위하여, 흡착 후 이온교환수지를 증류수로 수차례 세척하였다. 이 후 일정 시간마다 시료를 채취하여 용액중의 Ni 농도를 원자흡광분석기로 분석하였다. Fig. 11에서 초기 1시간까지 탈착진행속도는 빨랐으며 탈착 실험 3시간 이후 평형에 도달하였다. 부피비 1%와 2%의 황산용액은 24시간의 교반 후에도 니켈이온이 이온교환수지에 남아 완전한 탈착이 되지 않았으며, 5% 이상의 황산용액에서는 24시간 교반 후 니켈이온이 완전히 탈착된 것을 알 수 있다. 5%와 7%의 황산용액은 24시간 교반 후 완전히 탈착된 반면 10%의 황산용액에서는 3시간 후 니켈이 이온교환수지로부터 완전히 탈착되었다. 따라서 용액 중 황산의 농도가 높을수록 반응 초기에 니켈이온이 탈착된다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9. Adsorption of Ni with synthetic solution and waste electroplating solution (Ni^{2+} Conc. : 200 mg/L, Temp : 298 K, Time : 72 hrs, Shaking rate : 150 rpm, pH : 2, Resin dosage : 0.1 g, 0.3 g, 1.0 g).

Fig. 10. The effect of resin dosage on the adsorption of waste electroplating nickel solution (Ni^{2+} Conc. : 200 mg/L, Temp : Time : 72 hrs, pH : 2, Shaking rate : 150 rpm).

Fig. 11. The effect of H_2SO_4 concentration on the desorption of nickel ions (H_2SO_4 Conc. : 1, 2, 5, 7, 10 v/v%, Temp : 298 K, Time : 24 hrs, Shaking rate : 150 rpm).

4. 결 론

니켈 모의용액으로부터 Lewatit Monoplus TP 220을 사용하여 니켈을 흡착하는 회분식 연구를 수행하였고 실험도금전해폐액에 적용하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 흡착실험에서 교환속도에 따른 흡착 영향은 크게 받지 않았으며, 초기 pH 2.0~5.0 범위에서는 비슷한 흡착률을 보였다.
- 2) 200 mg/L Ni 농도에 대해서 흡착능의 증가는 이온교환수지 첨가량 1.5 g 까지 증가하면 증가하였고, 이온교환수지 첨가량 0.4 g에 대해서 니켈농도가 낮을수록 더 많이 흡착되었으며
- 3) 흡착평형에 도달하기까지 72시간이 필요하였다.
- 4) 실험결과는 Freundlich 흡착등온식에 잘 부합하였고, 흡착반응속도는 유사 2차 반응 모델(pseudo-second order)이 잘 묘사되었다.
- 5) 이온교환수지 첨가량이 적을 경우 실제 도금전해폐액내 니켈의 흡착률과 모의 용액중의 니켈의 흡착률은 차이를 보였지만, 이온교환수지의 첨가량이 충분히 많을 경우 흡착률은 큰 차이를 보이지 않았다.
- 6) 흡착된 니켈은 수지로부터 황산 농도가 높아짐에 따라 효과적으로 용리되었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행한 2011년도 해외 우수연구기관 유치사업으로 수행한 결과이며 이에 감사드립니다(2011-00123).

참고문헌

1. Y.S. Huang, X.T. Zeng, X.F. Hu, F.M. Liu, 2004 : *Corrosion Resistance Properties of Electroless Nickel Composite Coatings*, *Electrochimica Acta*, 49, pp. 4313-4319.
2. 윤용수, 2001 : 전기투석에 의한 니켈도금 폐수처리 공정에서 한계전류밀도와 불균질 이온교환막의 재생, *대한위생학회지*, 16(2), pp. 38-46.
3. 하재남, 2004 : *환경공학*, 제3장, pp168-177, 동화기술, 서울, 대한민국.
4. 박수현, 2009 : 결정화 공정을 이용한 폐액의 인산 재활용 기술, *The plant Journal*, 5(2), pp. 6-13.
5. 소순섭, 안재우, 2008 : 황산동전해액 중 은 제거를 위한 연구, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 17(5), pp. 60-65.
6. 나규환, 2003 : *수질오염학*, 제7장, pp. 207-211, 신평문화사, 서울, 대한민국.
7. 김경수, 김석환, 정일현, 2001 : 전기투석장치의 니켈 도금 폐수처리를 위한 불균질 이온교환막의 제조, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12(5), pp. 560-568.
8. Nghiem Van Lee et al., 2008 : *Ion Exchange of Copper from Sulphate Effluent using DOWEX G-26*, *J. of Korean Inst. of Resources Recycling*, 17(4), pp. 37-46.
9. Nadir Dizge, Bulent Keskinler, Hulusi Barlas, 2009 : *Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin*, *J. of Hazardous Materials*, 167, pp. 915-926.
10. Ruey-Shin Juang, Hsiang-Chien Kao, Wei Chen, 2006 : *Column removal of Ni(II) from synthetic electroplating waste water using a strong-acid resin*, *Separation and Purification Technology*, 49, pp. 36-42.
11. Heikki Leinonen, Jukka Lehto, 2000 : *Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100*, *Reactive & Functional Polymers*, 43, pp. 1-6.
12. Zaimawati Zainol, Michael J. Nicol, 2009 : *Comparative study of chelating ion exchange resins for the recovery of nickel and cobalt from laterite leach tailings*, *Hydrometallurgy*, 96, pp. 283-287.
13. A. Deepatnana, M. Valix, 2008 : *Desalination*, 218, pp. 334-342.
14. Saima Q. Menon et al., 2007 : *The efficacy of nitrosonaphthol functionalized XAD-16 resin for the preconcentration/sorption of Ni(II) and Cu(II) ions*, *Talanta*, 72, pp. 1738-1745.
15. 양현수 외, 1998 : 원자로 일차 냉각재 계통내 탈염공정의 양이온 교환수지상에서 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 은(Ag) 이온의 흡착 특성, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, 10(1), pp. 51-57.
16. F. D. Mendes, A. H. Martins, 2004 : *Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins*, *Int. J. Miner. Process.*, 74, pp. 359-371.
17. Nadir Dizge, Bulent Keskinler, Hulusi Barlas, 2009 : *Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resin*, *J. of Hazardous Materials*, 167, pp. 915-926.
18. K. Vasanth Kumar and S. Sivanesan, 2006 : *Pseudo second order kinetic models for safranin onto rice husk: comparison of linear and non-linear regression analysis*, *Process biochemistry*, 41, pp. 1198-1202.
19. Magdalena Greluk, Zbigniew Hubicki, 2010 : *Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins*, *Chemical Engineering Journal*, 162, pp. 919-926.

姜 南 姬

- 현재 과학기술연합대학원대학교 자원순환공학과 통합과정
- 당 학회 제 20권 5호 참조

朴 庚 鎬

- 현재 한국지질자원연구원 영년직 연구원
- 당 학회 제 10권 3호 참조

Pankaj Kumar Parhi

- PhD.: 2009, Chemistry, North Orissa University {Working place at Institute of Minerals and Materials Technology (IMMT)}, CSIR, Orissa, India.
- MSc.: 2002, Chemistry, NorthOrissa University,Orissa,India.
- BSc.: 2000, Chemistry, North Orissa University, Orissa, India.
- Presently: Post Doctoral Fellow at KIGAM, Daejeon, Korea.

學會誌 投稿 安內

種 類	內 容
論 說	提案, 意見, 批判, 時評
展望, 解說	現況과 將來의 견해, 研究 技術의 綜合解說, Review
技 術 報 告	實際的인 試驗, 調查의 報告
技術, 行政情報	價値있는 技術, 行政情報를 간결히 解說하고, comment를 붙인다.
見 聞 記	國際會義의 報告, 國內外의 研究 幾關의 見學記 등
書 評	
談 話 室	會員相互의 情報交換, 會員 自由스러운 말, 隋霜 등
Group 紹介	企業, 研究幾關, 大學 등의 紹介
研究論文	Original 研究論文으로 本 學會의 會誌에 揭載하는 것이 適當하다고 보여지는 것

수시로 원고를 접수하오니 많은 투고를 바랍니다.