Korean Chem. Eng. Res., 55(4), 535-541 (2017)
https://doi.org/10.9713/kcer.2017.55.4.535
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

도금 폐수 중 유가 금속 회수를 위한 이온교환섬유의 상용화기술

유성식†

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부
31253 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600
(2017년 4월 3일 접수, 2017년 5월 1일 수정본 접수, 2017년 5월 2일 채택)

Commercialization of Ion Exchange Fiber System for Recovering Valuable Metals in Plating Wastewater

Seong-sik You†

School of Energy, material & chemical engineering, Korea University of technology and education, 1600, Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan, 31253, Korea
(Received 3 April 2017; Received in revised form 1 May 2017; accepted 2 May 2017)

요 약

Ag 200 ppm과 총유량 120 l/h의 기준으로 이온 교환 섬유 시스템을 제작하였다. 이 시스템은 이온교환 섬유로서 강염기성인 FIVAN A-6을 이용하였고, 이온교환 섬유의 교환이 용이하고 고정틀이 필요 없도록 고안된 이중관 형 이온교환 섬유조로 구성되어있다. 이 시스템의 이온교환섬유의 Ag에 대한 이온교환 용량은 4.6 meq/g 이었으며, 공정조건별로는 다음과 같은 결과를 얻었다. 흡착공정의 경우 유속의 영향을 확인한 후 40~90 l/h의 범위에서 운전하였으며, pH 7~12 범위에서는 Ag의 착이온 형성에 대한 pH의 영향이 없는 것으로 나타났다. 역세공정의 경우 60~120 l/h의 범위에서 Ag 회수율 실험을 수행하였으며, 역세용 화학물질로는 NaOH, NH_4Cl, NaCl을 이용하여 비교실험을 하였고, 역세 화학물질이 고농도 일수록 탈착시간은 짧아지지만 몰당 탈착 효율은 저하되는 경향이었으므로 탈착시간과 농도의 균형을 잘 맞추어 운전해야 경제적 운전이 될 수 있음을 확인하였다. 강염기성 음이온 섬유인 FIVAN A-6와 이중관형 이온교환 섬유조를 이용하여 Ag 흡착율은 99.5% 이상, 총 Ag회수율은 96% 이상의 결과를 얻을 수 있었으며 상용화 가능함을 확인할 수 있었다.

Abstract – On the basis of 200 ppm of Ag and 120 l/h of feed flow rate, we built a pilot plant of an ion exchange fiber system having an double tube type ion exchange chamber with strong base ion exchange fiber (FIVAN A-6) which was designed to replace fibers easily and to eliminate the need for a fixture. The following results were obtained for the double tube type of ion exchange fiber system with an ion exchange capacity of 4.6 meq/g for Ag. The adsorption process was operated in the range of 40~90 l/h after confirming the effect of the flow rate and, pH did not affect formation of complex ion of Ag in the range of pH 7~12. In the case of backwash process, the recovery rate of Ag was tested in the range of 60~120 l/h and comparative experiments were carried out using NaOH, NH_4Cl, and NaCl as the chemicals for backwash. Although the desorption time was shortened at higher concentration, the desorption efficiency per mol was lowered. Therefore, it was confirmed that the desorption time and the concentration should be well balanced to operate economically. The desorption pattern of the backwash process is slower than the adsorption process and takes a lot of time. The results showed that the Ag adsorption ratio was 99.5% or more and the Ag recovery ratio was 96% or more, and commercialization was possible.

Key words: Ion exchange resin, Ion exchange fiber, Ag, Strong basse ion exchange, Recovery of metal

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssyou@kut.ac.kr
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

반도체 제조 공정 중 리드프레임의 제조 과정에는 Ag도금이 필수적으로 필요하며 도금 후에 순수로 세정을 하므로 세정수에는 Ag, Cu 등의 유가금속이 함유되어 있다. 폐수처리 및 재활용에 의한 원가절감, 환경오염방지 및 환경친화적인 경영을 위해서는 이들 유가금속의 회수가 필수적이다.

유가금속 회수를 위해 적용 가능한 기술들로서는 중금속들이 함유되어 있는 폐수를 처리하는 데 이용되고 있는 화학적 침강, 막분리, 역삼투압, 용매추출, 전기투석, 이온교환 방법과 증발농축법 등을 생각할 수 있다[1-6].

이들 중 리드프레임 세정액 중의 유가금속 회수를 위해서는 역삼투압, 이온교환 방법, 증발 농축 등을 고려해 볼 수 있다. 역삼투막을 사용하는 경우는 폐수처리와 병행하여 실시하고 있으며, 폐수의 성상에 의한 영향을 비교적 적게 받을 뿐 아니라 운전 자동화가 가능하고, 슬러지 발생량이 적다는 장점이 있으나, 전후 처리 공정 및 2차 농축, 건조 시설이 요구되며, 세정액 중의 유효한 성분까지도 제거되고 마이크로필터등 소모품 교체가 잦다.

위탁 처리를 하는 경우에는 증발농축법을 이용하고 있으며 이것은 운반비 등을 고려하여 증발농축하여 부피 감소를 시키는 방법으로서 이 경우에도 시설비가 과다할 뿐 아니라 에너지비용이 많이 소요되는 단점을 앉고 있다.

또한, 리드프레임 제조시 세정 공정에서 발생되는 폐액에는 100 ppm 이상의 Ag가 함유되어 있으며, 다른 금속분들과 수지 성분이 혼합된 폐수가 발생한다. 이 폐수는 수분만을 농축하여 위탁처리 하거나 이온교환 기술을 이용하여 현장에서 처리하고 있다. 위탁 처리하는 경우 타 폐수와 혼합된 후 재처리를 하므로 회수율이 매우 낮으며, 혼합 폐수의 경우 분리 기술 및 설비 상의 어려움이 있으므로 현장의 세척 공정 단계에서 세정수를 처리하여 고농도의 유가금속을 회수를 할 수 있는 기술을 이용하는 것이 바람직하다.

현재 현장 설치 가능한 기술은 이온교환체를 이용하여 은을 농축하고 농축된 은을 전기분해하여 회수하는 기술이 상업화 되어있으며, 이온교환체로는 주로 이온교환 수지를 이용한 기술이다[7-12]. 이온교환체에는 수지와 섬유가 있으며 입상형 이온교환 수지는 높은 선택성과 고충진밀도가 장점이지만 높은 압력손실 및 낮은 처리용량이 문제이다. 반면에 섬유형 이온교환체는 섬유상이므로 낮은 충진 밀도가 단점이지만 교환 면적이 크고, 고 확산속도, 낮은 압력손실 등의 장점이 있다.

본 연구에서는 보다 고 효율 처리 용량을 가진 이온교환 섬유를 이용하여 유가 금속을 회수하는 상용화 기술개발을 위한 최적 운전조건 확립 및 이온교환 섬유를 이용한 기술의 상용화 가능성을 검토하고자 하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 이온교환섬유

역세 공정에서 사용한 화학물질은 NaCl(덕산, 99.5% 순도), NH_4Cl(덕산, 95% 순도), NaOH(덕산, 98% 순도), Na_2CO_3(덕산, 99.2% 순도)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

실험에 이용할 섬유로는 강산성 양이온 섬유 비롯하여 세가지 종류의 섬유를 선택하였으며 이는 Ag의 회수뿐만 아니라 도금 공정의 폐수에서 유가 금속의 회수를 염두에 두고 선별하였다. 다양한 금속의 회수를 위하여 세가지 종류의 섬유 즉, 강염기성, 킬레이트, 그리고 강산성 섬유들에 대하여 검토는 하였지만 은 회수를 위한 목적으로는 강염기성 이온교환 섬유만 유용하므로 본 연구에 이용된 강염기성 이온교환 섬유(㈜시온텍 FIBAN A-6)의 특성만 간단히 정리하였다. 아크릴계의 매트릭스에 이온교환체로서 R-N+과 -R-N= 관능기를 가지고 있으며, 필라멘트 직경은 25~40 μm이며 SO_4^{2-} 와 NO_3^-, Cl^- 들의 흡착이 가능하다.

2-2. 이온교환장치

설계기준은 은의 농도를 200 ppm, 유량은 120 l/h이하를 기준으로 하여 모든 시스템을 설계하였다.

2-2-1. 이온교환 섬유조

이온교환 섬유조는 크게 수평형과 수직형으로 나눌 수 있으며, 수평형의 경우 탈착시 문제가 있고 부직포의 고정틀이 필요하다. 본 연구에서는 섬유 장착이 쉽고, 섬유를 고정하기 위한 별도의 틀이 필요 없도록 Fig. 1의 그림과 같이 이중관 원통형으로 제작하여 이온교환 섬유를 이중 관들 사이에 위치하도록 설계하였다. 섬유가 중심의 작은 관과 가운데 원통형관 사이에 충진 되므로 부직포형을 사용하는 경우에 필요한 고정틀이 필요 없으므로 섬유의 교환 및 유지보수가 쉽다.

운전시에는 하부로 원료 또는 재생액이 주입되면 이중관의 내부에 구멍이 뚫린 관을 통하여 외부로 유출되고, 섬유층을 통과하면서 이온교환이 일어나며 상부로 배출되는 방식으로서 설계되었다.

2-2-2. 이온교환 섬유 공정

전체적인 이온교환 섬유 공정은 Fig. 2에 나타나 있으며 이온교환 수지 및 섬유조 외에 원료 공급 및 역세 펌프 그리고 전도도 및 온도 측정 장치가 장착되어 있다. 또한 이온교환 수지조도 장착하여 이온교환수지를 이용한 실험도 가능하게 제작되었다. 이온교환 수지는 섬유와 같은 기준으로 설계하였으며 직경 100 mm 높이 1000 mm인 원통형으로서 플랜지가 장착되어있다. 이온교환 섬유 공정은 흡착공정과 역세공정으로 나누어져 있다.

(1) 흡착공정

먼저 이온교환 섬유 또는 수지를 채운 후 유가금속이 포함된 원료 공급탱크로부터 정량펌프로 이온교환탑으로 주입한다. 이 때 원하는

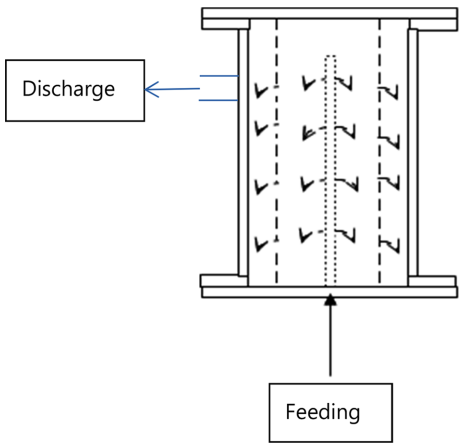

Fig. 1. Double tube type ion exchange fiber chamber.

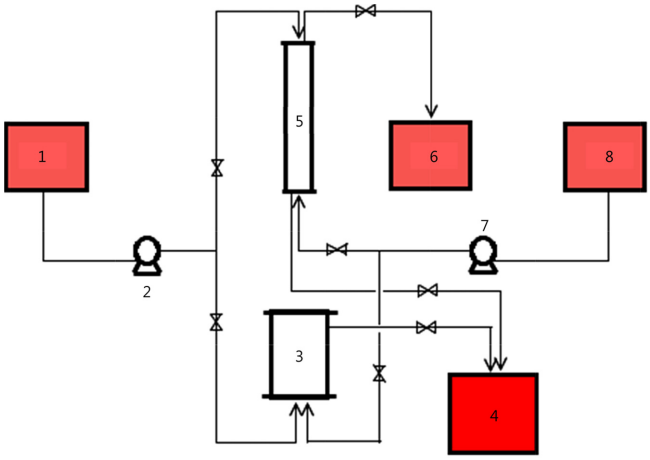

Fig. 2. Schematic diagram of ion exchange process.

1. Feed tank
2. Feed supply metering pump
3. Ion exchange fiber chamber
4. Effluent tank
5. Ion exchange resin chamber
6. Backwashing effluent tank
7. Backwashing metering pump
8. Backwashing chemical tank

유량을 실유량 체크하여 미리 유량을 알아두어야 한다. 주입된 금속은 이온교환탑에서 이온 교환을 하게 되며 반도체 세정액이나 도금액의 경우 Ag는 액상으로 보통 $Ag(CN)_2^-$ 로 존재하므로 아래와 같은 반응이 일어난다[13].

$$AX^- + Ag(CN)_2^- + B+ \rightarrow AAg(CN)_2^- + BX \quad (1)$$

여기서, A는 이온교환체를 의미한다.

위의 반응에 의해 시안화은이 이온교환 수지 또는 섬유와 교환된 후 배출된다.

(2) 역세공정

회수율을 구하기 위한 실험을 하는 경우는 관 내부에 남아 있는 세정액을 씻어내기 위해서 역세하기 전에 먼저 물로서 세척을 하였다.

이온교환수지 또는 섬유에 흡착된 이온은 적당한 역세용액에 의해 정량펌프로 역세용액을 수지의 경우는 향류로 섬유는 병류로 이온교환탑에 주입한다. 역세용액이 주입되면 아래와 같은 반응에 의해 탈착된다. 역세용액으로는 은화합물의 탈착을 위해서 NaOH, NaCl, NH_4Cl 등과 같은 알칼리 용액을 이용할 수 있다.

$$AAg(CN)_2^- + NaOH \rightarrow AOH + Na^+Ag(CN)_2^- \quad (2)$$

위의 반응에 의해 탈착된 은이온은 다시 전기 분해 공정에서 은을 회수하게 된다.

3. 실험 결과 및 검토

3-1. 이온교환 용량 및 Ag농도

일정량의 이온교환수지와 이온교환 섬유를 작은 이온교환관을 이용하여 이온교환시켜 이온교환 용량을 알아보고자 하였다. 실험은 강염기성 음이온 섬유를 이용하여 측정하였으며 Ag의 회수율이 4.6 meq/g-fiber 이었다.

흡착공정 및 역세공정에서도 회수되는 유가금속의 양을 정확히 측정하는 것이 관건이며 간단한 분석방법에 의해 결과를 구하는 것이 최선의 방법이므로 전도도에 의한 분석가능성을 알아보기 위해 기초 검토를 하였지만 다양한 이온이 섞여 있어서 전도도로 어떤 경향성을 발견하기가 어려웠으므로 모든 실험은 시료채취 후 원자흡광광도계(AAS-2380, Perkin Elmer)를 이용하여 분석하였다.

3-2. 공정 조건별 실험결과

3-2-1. 흡착공정

(1) 원료 유속의 영향

먼저 은이 함유된 원료의 유속에 따른 흡착율의 변화를 알아보기 위해 각 유속(39, 60, 87 l/h)에 대한 흡착율 실험을 하였으며, 39 l/h인 경우 흡착율이 가장 좋은 것으로 나타났지만 실험 오차 내의 차이였으므로 이 범위의 유속에서는 유속에 크게 영향을 받지 않는 것으로 볼 수 있었다.

추가적으로 유속의 영향을 알아보기 위해 누적양에 따른 Ag%를 구하여 Fig. 3에 나타 내었다. 이 결과는 흡착공정에서의 이온교환 후 배출수 중 Ag양을 이용하여 흡착되는 Ag%를 나타낸 것으로서 유속이 증가함에 따라 기울기가 작아지는 것을 알 수 있고, 흡착속도가 떨어지는 것으로 나타났다. 전체적인 흡착율은 실험범위의 유속에서는 흡착율이 실험오차 범위이지만 유속이 증가함에 따라 흡착속도가 떨어지며 또한 87 l/h에서는 전반적으로 손실되는 Ag양이 많아지는 경향이었으므로 실험은 87 l/h 이하의 원료 유속에서 수행하였다.

(2) pH의 영향

반도체 세정 폐수 또는 도금 폐수에도 은은 착이온의 형태로 존재하는 경우가 많으므로 착이온의 형성은 pH와 관계가 있을 것으로 예상되어 pH에 따른 흡착율에 대해 실험 하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 결과는 음이온 교환 수지를 이용하였으므로 흡착율은 착이온 형성 되는 정도와 관계가 있을 것으로 예상되지만 실험 범위(pH 7~12)에서 pH가 흡착율에 크게 영향을 미치지 않는

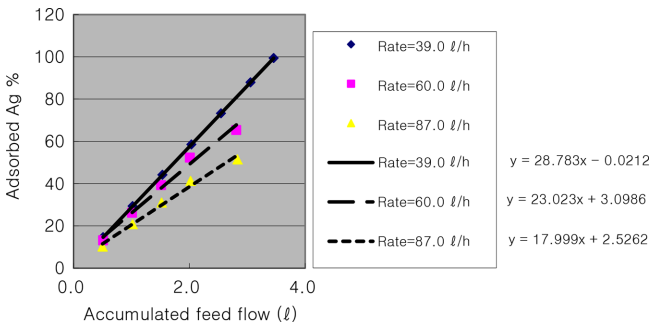

Fig. 3. The diagram of Adsorbed Ag % vs. Accumulated feed flow.

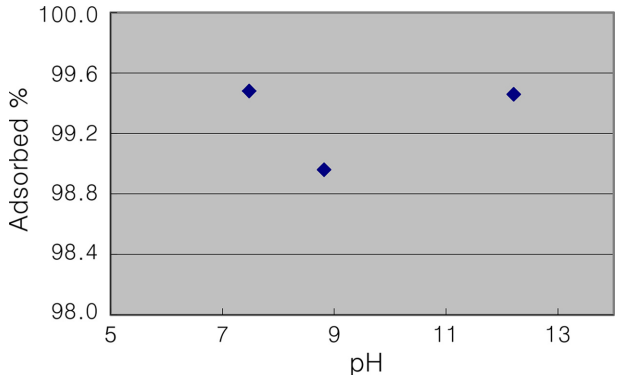

Fig. 4. pH vs Adsorbed Ag %.

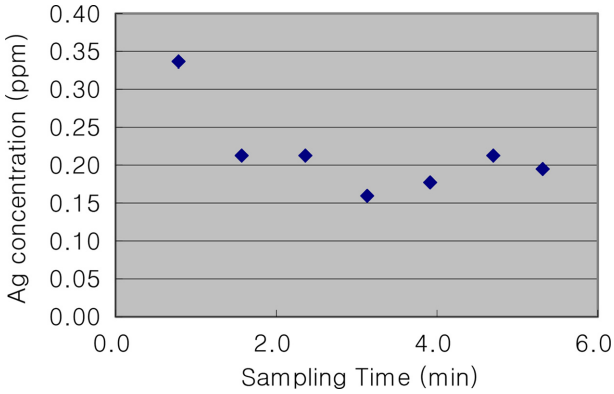

Fig. 5. Ag concentration of effluent flow vs. sampling time.

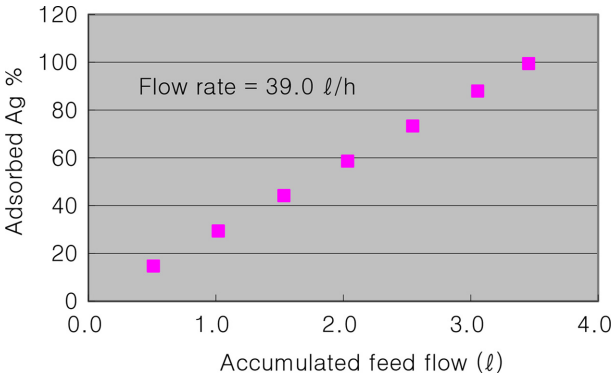

Fig. 6. Adsorbed Ag % in effluent flow vs. Accumulated feed flow.

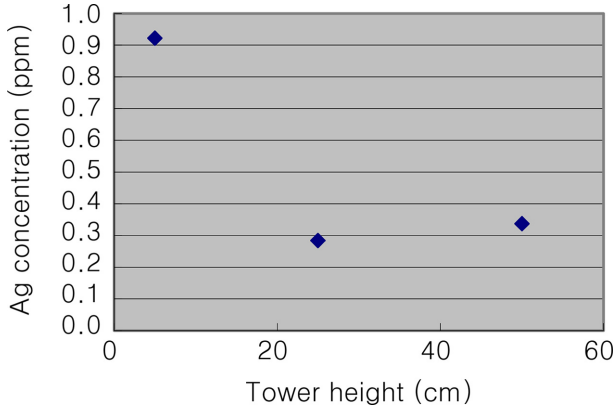

Fig. 7. Ag concentration vs. Ion exchange tower height.

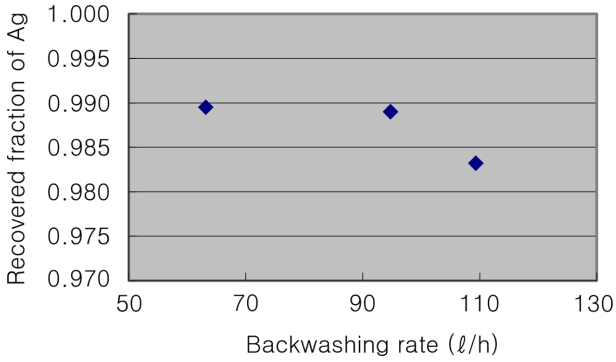

Fig. 8. Recovered fraction of Ag vs. Backwashing rate.

것으로 결과가 나타났으므로 은의 착이온 형성은 실험범위의 pH에서는 큰 문제가 되지 않을 것으로 예상된다.

(3) 흡착 곡선

음이온교환 수지에 의한 시간에 따른 은의 흡착 농도를 측정하여 흡착 형태를 알아보기 위한 실험을 수행하였으며 그 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 이 결과는 시료 채취 시간에 따른 이온교환 후 배출수 중의 은의 농도를 나타낸 것으로서 시간에 따른 배출수 중의 은의 농도가 거의 일정하므로 물론 파과점 부근에 도달하면 다른 현상이 일어날 것으로 기대되지만 은이 섬유 내부에 흡착되어도 일정속도로 이온교환이 일어남을 알 수 있다.

Fig. 6은 누적 재생용액의 부피에 따른 누적 Ag의 섬유에 대한 흡착율을 나타낸 것으로서 대략 누적재생용액의 부피 4 l 부근에서 거의 흡착이 완료된 것으로 보이며 시간으로는 약 5.8분 정도된다. 유속의 영향부분에서 설명한 대로 저유속일 경우 기울기가 커지고 즉, 흡착 속도가 빨라지는 경향이며 직선성을 보이는 것은 정상상태로 같은 속도로 은의 흡착이 가능하다는 것을 나타낸다. 앞의 그림에서 설명한 대로 시간에 따라 즉 흡착량이 많아져도 흡착속도가 변하지 않고 일정하다는 것이다.

(4) 탑의 높이에 따른 농도

이온 교환탑 내의 온도 분포를 알아보기 위해 이온교환탑의 높이별로 시료를 채취하여 농도를 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그림을 보면 흡착공정에서는 고농도의 원료가 아래에서 유입되므로 높이가 높아지면서 농도가 낮아질 것으로 예상되지만 시료 채취한 시간이 거의 탈착이 완료될 시점이어서 일정 높이 이상에서는 농도가 유사하였다.

3-2-2. 역세공정

(1) 유속의 영향

역세 속도의 영향을 알아보기 위하여 다른 조건은 동일하게 유지시킨 후 역세 유속 63, 94.2, 109 l/h에 대하여 회수된 Ag분율을 구하였으며 이 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 결과에 의하면 94.2 l/h 이하에서는 회수율의 차이가 오차범위라고 볼 수 있지만 109 l/h의 경우는 다른 두 유속에 비해 회수율이 낮았다.

Fig. 9는 공정 운전 시간과 회수된 Ag의 관계를 낸 것으로서 저유속으로 운전할 경우 공정 운전시간이 길어지지만 회수율은 증가하고 고 유속일 경우 회수율은 약간 떨어지지만 공정운전 시간은 단축되는 경향이므로 실제 공정운전시에는 운전 시간과 회수율과의 최적조건을 구해야 한다. 하지만 아래의 결과에 의하면 유속이 94.2 l/h 이하에서는 유속에 따른 영향이 크지 않을 것으로 예상된다.

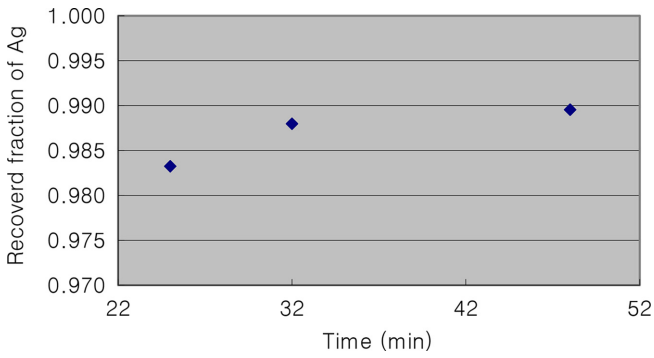

Fig. 9. Recovered fraction of Ag vs. Operating time.

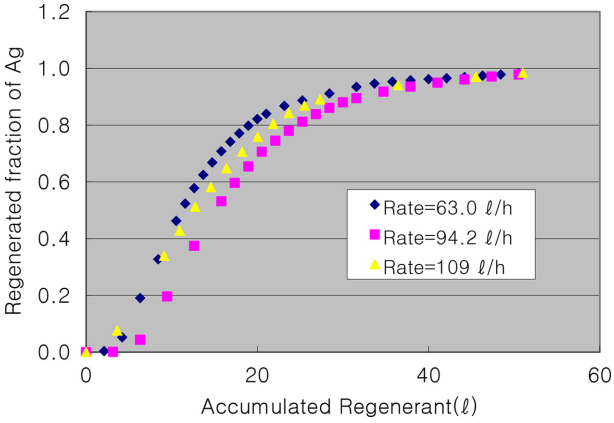

Fig. 10. Regenerated fraction of Ag vs. Accumulated Regenerant.

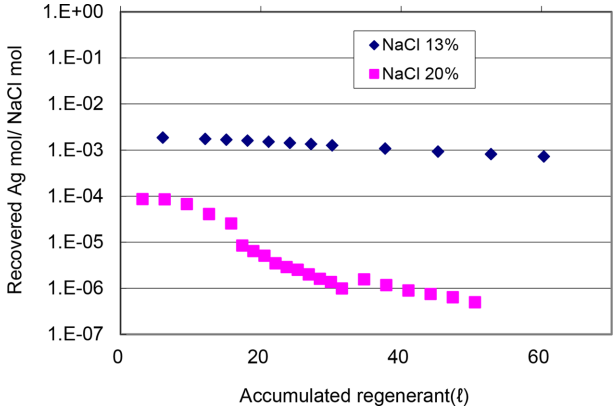

Fig. 12. Recovered Ag mol/NaCl mol vs. Accumulated regenerant.

Fig. 10은 누적 역세량에 따른 누적 Ag 회수율을 나타낸 것이다. 즉 시간에 따른 누적 Ag회수량을 비교한 결과로서 초기에는 약간의 차이가 있는 것처럼 보이지만 같은 양의 역세액을 사용할 경우 최종 회수율은 거의 비슷한 것으로 나타났다. 앞에서 설명한 대로 회수율에 지장이 없는 범위 내에서 고유속으로 운전하는 것이 운전비용 및 시간을 절약할 수 있으며 결과를 종합하면 유속에 따라 탈착 속도는 차이가 나지만 적당한 범위의 유속에서는 전체 회수율에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 즉 본 연구의 시스템으로는 94.2 l/h 이하에서 운전하면 회수율에 지장이 없이 운전이 가능할 것으로 생각되어서 이 조건에서 실험을 수행하였다.

(2) 역세 화학물질

역세 화학물질의 영향을 검토하기 위하여 역세물질 외에는 같은 조건으로 Ag회수율 실험을 수행하여 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 누적 재생액에 대한 역세용 화학물질 몰당 회수된 Ag 몰을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 것처럼 검토한 세가지 물질 중 NaCl이 가장 좋은 것으로 나타났지만 큰 차이를 보이지는 않았다.

(3) 역세 화학물질 농도의 영향

역세용액의 적절한 농도를 알아보기 위해 농도에 따른 Ag회수량을 Fig. 12에 나타내었다. 다른 조건은 같지만 NaCl의 농도만 13%, 20%에서 수행한 것으로서 회수 Ag/주입 NaCl의 비가 저농도에서 보다 좋은 것으로 나타났다. 즉 NaCl몰당 회수되는 Ag몰은 저농도에서 더 우수한 것으로 나타났다.

하지만 역세시간으로 볼 때 95%의 Ag를 회수하기 위하여 20%의 경우 약 30분 정도 소요되지만 13%의 경우는 약 40분이상 소요되므로 회수 효율은 저농도가 유리하지만 공정 운전시간으로 볼 때는 고농도가 유리하므로 실제 공정에서 몇 % 역세 용액을 사용할지에 대한 것은 공정운전 시간과 사용할 역세 화학물질 사용량의 경제적인 분석을 통하여 결정해야 될 문제이다.

본연구에서는 역세 시간을 단축하기 위해서 용해에 문제가 없는 범위 내에서 가능한 고농도의 역세 용액을 이용하였다.

(4) 탈착

시료 채취 시간에 따른 배출 흐름 중Ag농도를 Fig. 13에 나타내었다. 이 그림에서 초기시간에는 Ag농도가 매우 낮은 데 이것은 초기에는 흡착공정 후에 세척수가 관에 남아 있어서 배출수 중 Ag의 농도가 낮지만 점점 시간이 지날수록 농도는 높아지고 일정시간이 지난 후에는 다시 농도가 감소하는 경향이며 10분이내에 흡착이 완료되지만 탈착은 20분 이상 걸리므로 흡착시간에 비하여 탈착시간이 매우 길다.

Fig. 14은 누적 역세용액에 대한 역세공정의 배출수 중 누적 Ag량을 나타낸 것으로서 초기에는 빠른 속도로 탈착되지만 시간이 지날수록 탈착 속도가 느려지는 경향을 보여주고 있다.

흡, 탈착 결과에 의하면 흡착공정은 역세공정과 달리 주입된 원료의 양에 흡착속도가 영향을 받지 않지만 탈착공정에서는 시간이 흐르면 흐를수록, 즉 역세액이 많이 주입되면 될 수록 탈착 속도가

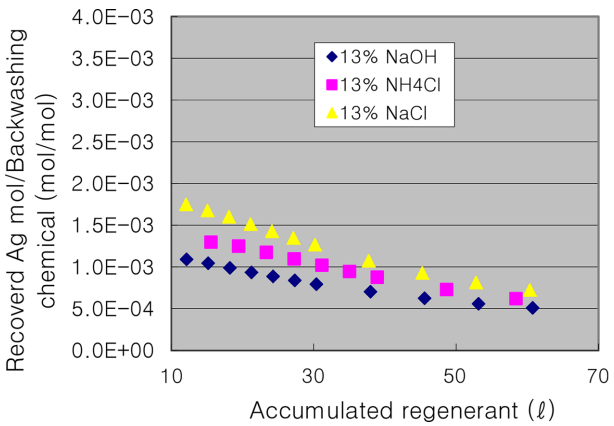

Fig. 11. Recovered Ag/Backwashing chemicals vs. Accumulated regenerant.

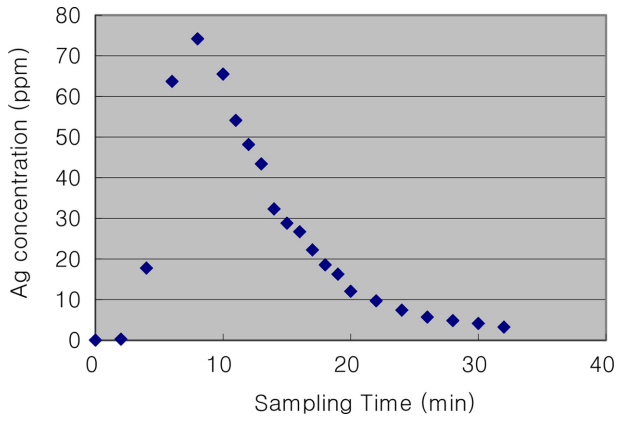

Fig. 13. Ag concentration in effluent of backwashing process as a function of time.

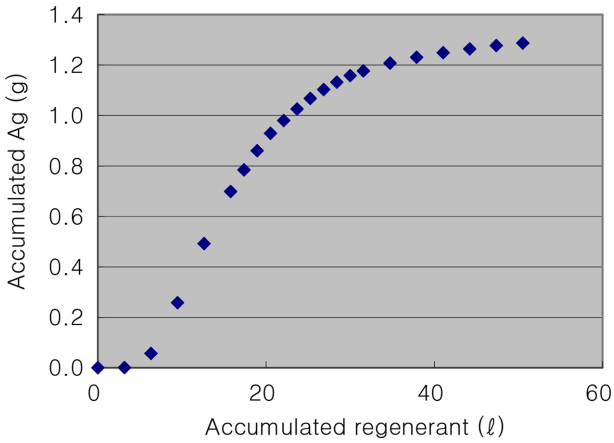

Fig. 14. Accumulated Ag quantity in effluent of backwashing process as a function of accumulated regenerant.

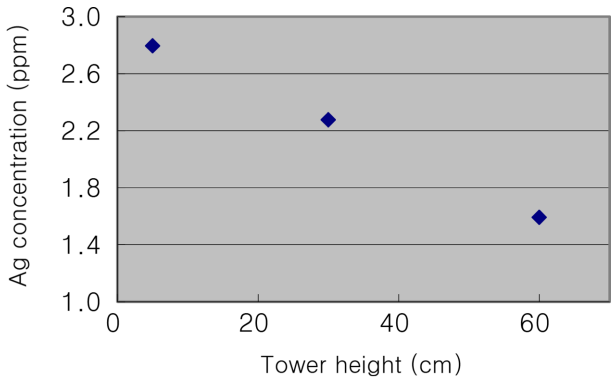

Fig. 15. Ag concentration vs. Ion exchange tower height.

느려지므로 운전시간이 길어지는 경향이다. 따라서 실제 공정에서는 회수율과 운전시간과의 관계를 고려하여 적당한 탈착시간을 정해야 하며 Fig. 14의 누적 Ag 그림에 의하면 40 l 정도까지 역세를 하면 약 26분 정도의 운전시간이 필요하고 회수율은 97% 정도 된다. 그러므로 누적 Ag 곡선을 그려서 실 공정에서는 최적 역세 조건을 구하여야 한다.

(5) 탑의 높이에 따른 농도

본 연구의 이온교환 시스템은 역세공정도 흡착공정과 마찬가지로 아래에서 주입하여 위로 배출시키고 있는 공정이므로 흡착공정과 마찬가지로 탑의 낮은 부분의 농도가 높고 상부로 올라가면서 낮은 경향을 보이고 있다. 이 결과를 Fig. 15에 나타내었다.

3-2-3. 이온교환 섬유별 Ag 회수율

반도체 세정수 또는 도금 폐수 중에는 Ag 뿐만 아니라 다양한 금속이온들이 함유 되어 있지만 우선 Ag만 있는 경우의 Ag의 흡착율 및 회수율 실험을 다양한 공정조건에 따라 수행 하였으며 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

여기서 흡착된 Ag%는 이온교환 후 배출되는 배출수의 농도를 측정하여 구하였으며 배출되지 않은 Ag는 모두 흡착되는 것으로 간주하였다. 흡착율은 유입되는 Ag 무게에 대한 흡착된 Ag의 무게 %로 정의 하였다.

또한 회수된 Ag%는 역세공정이 끝난 후 모든 배출수를 포집하여 농도 측정하여 배출수 중의 Ag양을 구하였으며 이를 유입된 Ag의 무게 %로 나타낸 것이다.

결과를 보면 Fiber I은 실험방법 부분에서 설명한 강염기성 이온교환 섬유를 이용한 실험으로서 유속, pH, 역세 화학물질 농도 및 종류에 따른 다양한 조건에서 Ag의 섬유에 대한 흡착율은 99.5% 이상이며 회수 Ag%는 96% 이상이었다. 이온교환 수지의 경우 Amberlite IRA 400, 402를 이용하여 80~90% 회수율[12]을 보이고 있으므로 이온교환 섬유도 충분히 경쟁력이 있을 것으로 예상된다.

Fiber II는 킬레이트 섬유로서 주로 중금속 제거에 이용되는 섬유로서 거의 Ag가 흡착되지 않았다. 이것은 이 섬유가 양이온 이온교환 섬유에 가까운 것이기 때문으로 생각된다.

Fiber III은 강산성 양이온 교환체에 대한 결과로서 흡착되거나 회수된 Ag가 없었다. 따라서 Ag^{+}형태로는 존재하지 않으며 실험 pH 범위에서는 전부 $Ag(CN)_2^{-}$로 존재하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Ag 200 ppm과 유량 120 l/h의 기준으로 이온교환 섬유 시스템 제작하였으며, 이온교환조는 이중관 형으로서 원료액과 역세용액을 하부로 주입하여 상부로 배출되는 형태로서 고정틀 없이 이용할 수 있도록 설계하여 섬유의 교환이 용이하도록 하였다.

본 연구에서 이용한 강염기성 섬유의 경우 Ag에 대해서 측정한 이온교환 용량이 4.6 meq/g 이었으며 공정조건 별로 아래의 결과를 얻었다.

흡착공정의 경우 원료 유속이 40~90 l/h의 범위에서 섬유에 대한

Table 1. Adsorbed and Recovered Ag % as a function of several operating conditions

Ion Exchange Fiber	Feed		Adsorbed Ag %	Backwashing		Recovered Ag %
	pH	Flow rate, ℓ/h		Chemical	Flow rate	
Fiber I[a]	8.85	39	99.7	20% NaCl	63	98.9
//	8.85	60	99.5	//	95	98.8
//	9.14	87	99.6	//	109	98.3
//	12.21	61	99.9	13% NaOH	92	97.2
//	7.48	90	99.7	13% NH_4Cl	117	97.5
//	8.82	64	99.8	13% NaCl	92	96.0
Fiber II[b]	9.15	30	??	20% NaCl	99	negligible
Fiber III[c]	8.85	39	0	//	60	0

[a]Fiber I : Strong basic ion exchange fiber
[b]Fiber II : Iminodiacetate chelating ion exchange fiber
[c]Fiber III : Strong acidic ion exchange fiber

흡착율 실험에서 실험오차 범위 내로 나타났으므로 실험범위에서는 유속의 영향이 작았으며, pH 는 7~12 범위에서 실험한 결과 Ag의 착이온 형성에 영향이 없는 것으로 나타났다.

역세공정의 경우 60~120 l/h의 범위에서 Ag 회수율 실험을 수행하였으며 유속이 증가 하면서 회수율이 약간 감소하는 경향이었지만 그 차이가 미미하였다. 역세용 화학물질로는 NaOH, NH_4Cl, NaCl을 이용하여 비교실험을 하였지만 화학물질에 따른 탈착 속도의 차이가 크지 않았고, 고농도 일수록 탈착시간은 짧아지지만 몰당 탈착 효율은 저하되는 경향이었으므로 탈착시간과 농도의 균형을 잘 맞추어 운전해야 경제적 운전이 될 수 있다.

역세공정의 탈착 패턴은 흡착공정에 비해 속도가 느려서 많은 시간이 걸리므로 회수율과 역세운전 시간의 조화를 잘 맞추어 운전해야 되며 시간에 따른 탈착곡선을 이용하여 최적 시간을 구해서 운전해야한다.

양이온 교환 섬유로는 Ag를 전혀 회수할 수 없었으므로, 반도체 세정액의 경우 Ag가 $Ag(CN)_2^-$의 착이온 형태로 존재하는 것을 알 수 있었으며, 강염기성 음이온 섬유(FIVAN A-6)로 Ag흡착율은 99.5% 이상, 총 Ag 회수율은 96% 이상이었으므로 상용화 가능함을 확인할 수 있었다.

Reference

1. Valverde, J. L., de Lucas, A., Gonzalez, M. and Rodriguez, J. F., "Ion-exchange Equilibria of Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, and Na^+ ions on the Cationic Exchanger Amberlite IR-120", *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 1404-1409(2001).
2. Yang, L., Li, Y., Jin, X., Yeb, Z., Ma, X., Wang, L. and Liu, Y., "Synthesis and Characterization of a Series of Chelating Resins Containing Amino/imino-carboxyl Groups and Their Sorption Behavior for Lead in Aqueous", *Chem. Eng. J.*, **168**, 115-124(2011).
3. Chen, C. Y., Chiang, C. L. and Chen, C. R., "Removal of Heavy Metal Ions by a Chelating Resin Containing Glycine as Chelating Groups", *Sep. Purif. Technol*., **54**, 396-403(2007).
4. Shukla, S. R., Pai, R. S. and Shendarkar, A. D., "Adsorption of Ni(II), Zn(II) and Fe(II) on Modified Coir Fibres", *Sep. Purif. Technol*., **47**, 141-147(2006).
5. Juang, R. S., Kao, H. C. and Chen, W., "Column Removal of Ni(II) from Synthetic Electroplating Waste Water Using a Strong-acid Resin", *Sep. Purif. Technol*., **49**, 36-42(2006).
6. Donia, A. M., Atia, A. A. and Elwakeel, K. Z., "Gold(III) Recovery Using Synthetic Chelating Resins with Amine, Thio and Amine/mercaptan Functionalities", *Sep. Purif. Technol*., **42**, 111-116(2005).
7. Fleming, C. A. and Cromberge, G., "The extraction of Gold from Cyanide Solutions by Strong- and Weak-base Anion Exchange Resins", *J. South. Afr. Inst. Min. Metall*., **84**, 125-137(1984).
8. Fleming, C. A. and Cromberge, G., "Small-scale Pilot-plant Tests on the Resin-in-pulp Extraction of Gold from Cyanide Media", *J. South. Afr. Inst. Min. Metall*., **84**, 369-378(1984).
9. Kotze, M., Green, B., Mackenzie, J. and Virnig, M., "Resin-in-pulp and Resin-in-solution", *Dev. Miner. Process*, **15**, 603-635(2005).
10. Edebali, S. and Pehlivan, E., "Evaluation of Chelate and Cation Exchange Resins to Remove Copper Ions", *Powder Technology*, **301**, 520-525(2016).
11. Schoeman, E., Bradshawa, S. M., Akdogana, G., Snyders, C. A., and Eksteenb, J. J., "The Extraction of Platinum and Palladium from a Synthetic Cyanide Heap Leach Solution with Strong Base Anion Exchange Resins", *International Journal of Mineral Processing*, **162**, 27-35(2017).
12. Ha, J. W., Lee, K. B., Lee, S. H., Lee, Y. W. and Kim, J. N., "Removal of Alkali Metal Ion using Inorganic Ion Exchanger", *Korean Chem. Eng. Res*., **46**(2), 423-429(2008).
13. http://sfnews.co.kr/news/view.html (2014).