

평형 및 칼럼교환에서 양이온 선택도 특성

이석중 · 이인형*

Characteristics of Cation Selectivity for Equilibrium and Column Cation Exchanges

Seog Jung Lee and In Hyung Rhee*

요 약 이온교환은 이온성 물질을 제거하는 가장 신뢰성 있는 단위공정일 뿐만 아니라 재사용의 측면에서 매우 경제적이다. 특히 이온교환은 토양화학 분야에서 지난 한 세기 동안 수많은 연구가 진행되어 왔으며, 여러 가지 수처리 공정에 널리 이용되고 있다. 이온의 선택도는 이온의 수화반경과 용액의 농도, 이온의 원자가에 따라 좌우된다. 본 연구는 양이온 평형실험과 칼럼실험을 통해 이온들의 선택도 순서와 바탕음이온에 따른 특성을 조사하였다. 양이온의 선택성은 농도가 낮을수록, 이온의 원자가가 높을수록 증가하였다. 평형실험의 양이온 선택도 순서는 $H^+ < K^+ \ll Cu^{2+} < Co^{2+} < Ca^{2+} \ll Ce^{3+}$ 이며, 칼럼흡착에서도 선택도 순서는 동일하였다.

Abstract Ion exchange is the most reliable process to remove the ionic impurities and the economic operation. Ion exchange is widely used in water and wastewater treatment, especially softening and demineralization. Ion selectivity depends on the hydrated radius, charge of ions and concentration. The objective of this study was to determine the selectivity order of cations with equilibrium and column ion exchanges and to investigate the effect of the background anion on selectivity. Cation selectivity increases with decreasing concentration and increasing charge ($H^+ < K^+ \ll Cu^{2+} < Co^{2+} < Ca^{2+} \ll Ce^{3+}$) in equilibrium and column cation adsorptions.

Key Words : Selectivity, Cation Exchange, Equilibrium, Adsorption, ionic impurities

1. 서 론

토양을 이용한 이온교환 연구가 시작된 이후, 이온교환 매체로는 셀룰로오스, 울, 단백질, 활성탄, 석탄, 금속산화물 등이 사용되었으나, 현재 유기이온교환 수지가 가장 널리 이용되고 있다. 재사용 측면에서 이온교환수지는 경제성이 높은 공정이며, 수중의 이온성 물질을 제거하는 가장 신뢰성 있는 단위공정이므로 용수 및 폐수처리에 광범위하게 사용되고 있다[1-3].

일반적으로 이온교환 선택도는 이온의 수화반경이 작을수록, 용액의 농도가 낮을수록, 이온의 원자가가 높아짐에 따라 증가한다[4, 5].

본 연구에서는 평형 및 칼럼 흡착을 통하여 H^+ , K^+ , Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} 등의 다양한 양이온을 이용하여 2, 3, 4, 5성분 이온교환에 대한 이온 선택성을 조사하였다.

2. 실험 방법

이온교환평형은 H형태 양이온 교환수지(IRN-77)를 K, Ca, Co, Cu, Ce 형태로 전환시킨 후 ETA^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , K^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} 등의 이온을 이용하여 총 양이온농도를 0.05 N로 유지하면서 2, 3, 4, 5 성분 이온교환 평형실험을 수행하였다. 2성분 양이온 평형실험은 2가지 양이온의 부피가 100 mL인 저장용액에 수지를 미리 계산된 혼합 비율로 첨가하고 12시간 동안 정치하여 평형시킨 후 상등액을 취하여 원자흡광분석기와 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

칼럼실험은 수지가 충전된 칼럼에 용액을 통과시켜 이온교환이 된 용액을 하단에서 채취하여 이온의 농도를 분석하였다. K^+ , Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ce^{3+} , Na^+ , Li^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} 등의 이온에 대하여 총 양이온농도를 0.05 N 또는 0.01 N로 유지하면서 칼럼흡착 실험을 수행하였고, 바탕음이온의 영향을 조사하기 위해 주어진 양이온에 대해 Cl^- 과 SO_4^{2-} 가 바탕음이온으로 존재한 상태에서 파과곡선을 비교하였다.

*순천향대학교 신소재화학공학과
전화: 041-530-1506, E-mail: ihrhee@sch.ac.kr

이온교환수지의 물리화학적 특성으로 습분함량, 이온 교환능력, 표면적, 표면전하, 밀도, 열안정도 등을 조사하였다. 수지의 습분함량은 100°C에서 12시간 건조시킨 후 무게 차이로부터 결정하였으며, 수지의 양이온교환능력은 H형태 수지 1g을 0.01 N NaOH에 첨가한 후 잔류하는 OH⁻를 0.1 N HCl로 역적정하여 결정하였으며, 표면적은 BET-N₂법을 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온교환 평형

양이온 평형흡착 특성은 평형도달 후 상등액에 존재하는 해당이온의 농도를 분석하여 흡착 정도를 당량분율로 표시하여 나타내었다. 그림 1은 총 양이온농도 (TCC)가 0.05 N에서 H⁺-K⁺, Ca²⁺-K⁺, Co²⁺-K⁺, Cu²⁺-K⁺, Ce³⁺-K⁺ 간 2성분 양이온교환을 나타내고 있다. 양이온간 선택도 크기는 H⁺ < K⁺ < Cu²⁺ < Co²⁺ < Ca²⁺ < Ce³⁺순이며, 이온 선택도는 이온 전하 및 크기에 따라 결정됨을 알 수 있다.

3.2 칼럼흡착 실험

양이온 칼럼흡착 특성을 알아보기 위해 수지층을 통과하여 칼럼 하부로 흘러나오는 용액에 대해 이온분석을 수행하였다. 저장용액의 칼럼 통과 유속을 60당량/분·g수지가 되도록 하고 저장용액 농도가 0.01 N인 경우 1.25 mL/min·g수지로 유속을 일정하게 유지하였다.

3.2.1 TCC 0.01 N에서 2성분 양이온교환

그림 2는 H⁺-K⁺, H⁺-Ca²⁺, H⁺-Co²⁺, H⁺-Cu²⁺, H⁺-Mg²⁺, H⁺-Na⁺, H⁺-NH₄⁺ 간 2성분 양이온교환에 대한

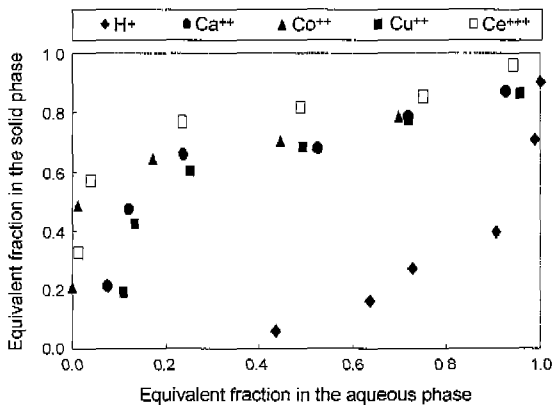


Figure 1. H⁺-K⁺, Ca²⁺-K⁺, Co²⁺-K⁺, Cu²⁺-K⁺, Ce³⁺-K⁺ Equilibrium Cation Exchange (TCC=0.05 N, Cl⁻ Background)

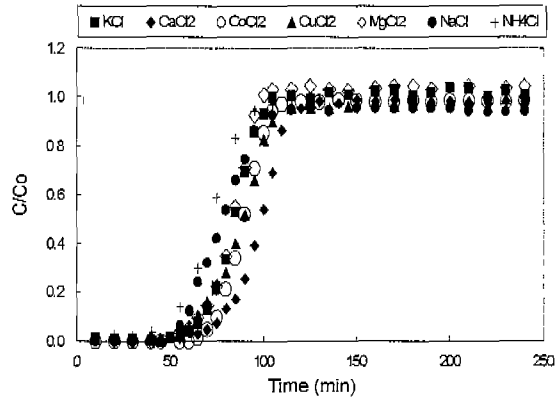


Figure 2. H⁺-K⁺, H⁺-Ca²⁺, H⁺-Co²⁺, H⁺-Cu²⁺, H⁺-Mg²⁺, H⁺-Na⁺, H⁺-NH₄⁺ Column Cation Exchange (TCC=0.01 N, Cl⁻ Background)

칼럼 출구의 농도변화를 보여주고 있다.

그림 2에서 1가 이온의 파과곡선이 2가 이온보다 예리하게 나타나고 있으며, 그림 3은 여러 가지 바탕음 이온에 대한 파과곡선을 나타내고 있으며, 바탕음이온 선택도가 낮을수록 파과점이 빨라짐을 알 수 있다. 바탕음이온의 전하밀도가 낮을수록 Donnan potential이 감소해 양이온의 확산속도가 증가되어 이온교환에 대한 선택도가 감소하므로 빨리 용출된다.

3.2.2 TCC 0.05 N에서 3성분 양이온교환

그림 4는 H⁺-Na⁺-Li⁺간 3성분 양이온교환에 대한 칼럼 출구의 농도 변화를 보여주고 있으며, 2성분 양이온 교환에서와 같이 바탕음이온이 Cl⁻인 경우 SO₄²⁻보다 양이온의 확산속도를 증가시키기 때문에 Na⁺ 파과시점이 단축되었다.

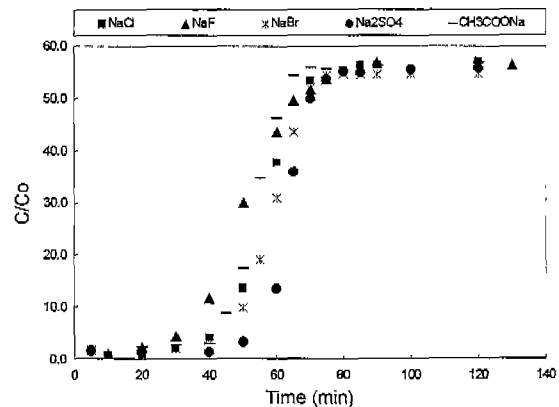


Figure 3. H⁺-Na⁺ Column Cation Exchange (TCC=0.05 N Cl⁻, CH₃COO⁻, F⁻, Br⁻, SO₄²⁻ Background)

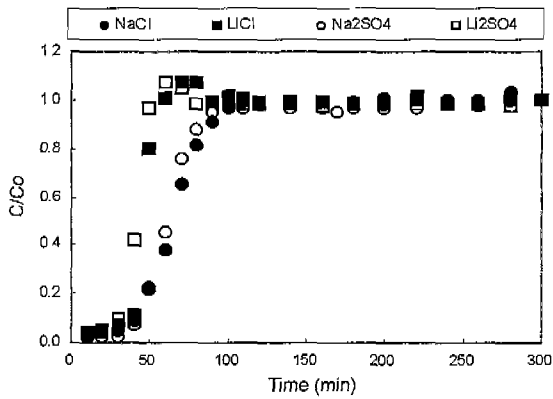


Figure 4. $H^+-Na^+-Li^+$ Column Cation Exchange (TCC=0.05 N Cl, SO_4 Background)

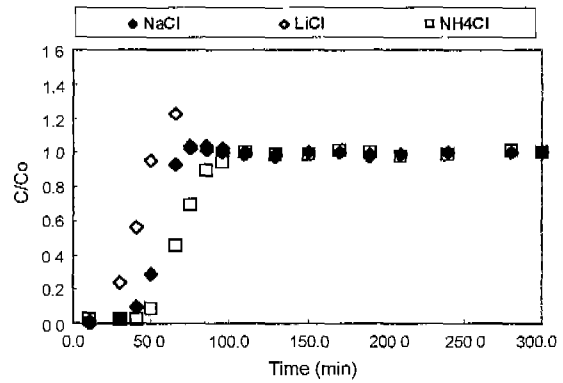


Figure 6. $H^+-Na^+-Li^+-NH_4^+$ Column Cation Exchange (TCC=0.05 N, Cl Background)

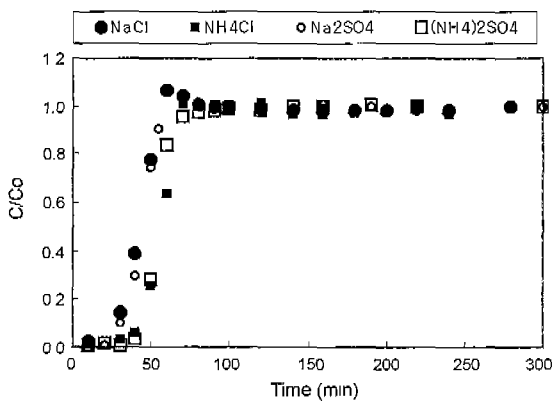


Figure 5. $H^+-Na^+-NH_4^+$ Column Cation Exchange (TCC=0.05 N, SO_4 Background)

그림 5는 $H^+-Na^+-NH_4^+$ 간 3성분 양이온교환을 나타내며, 2성분 양이온교환의 선택도가 유지됨을 보여주고 있다.

3.2.3 4성분 양이온교환

그림 6은 $H^+-Na^+-Li^+-NH_4^+$ 4성분 양이온 교환을 나타내며 2성분에서 결정된 이온 선택도가 4성분에서도 적용되는 것을 보여주고 있다. 선택도가 낮은 이온일수록 예리한 곡선을 볼 수 있는데, 그 이유는 선택도 차이가 클수록 탈착되는 선택도가 낮은 이온을 빠르게 용출시키기 때문이다.

그림 7은 $H^+-Na^+-Li^+-Mg^{2+}$ (SO_4^{2-} 바탕 음이온)간 4성분 양이온교환이며, 2가 음이온 존재시 1가 양이온의 파과곡선이 예리지는 것을 보여주고 있다. 1가 양이온은 SO_4^{2-} 와 이온쌍을 형성할 경우 -전하를 띠므로 양이온 교환수지와 정전기적 반발력이 작용해 이온교환이

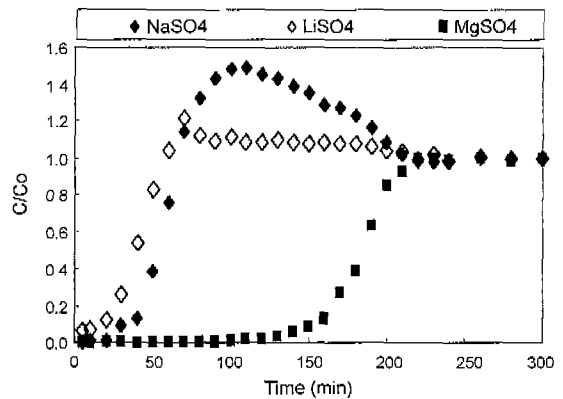


Figure 7. $H^+-Na^+-Li^+-Mg^{2+}$ Column Cation Exchange (TCC=0.05 N, SO_4 Background)

불완전하브로, 2가 양이온은 SO_4^{2-} 와 이온쌍 형성시 중성전하이브로 빨리 용출된다.

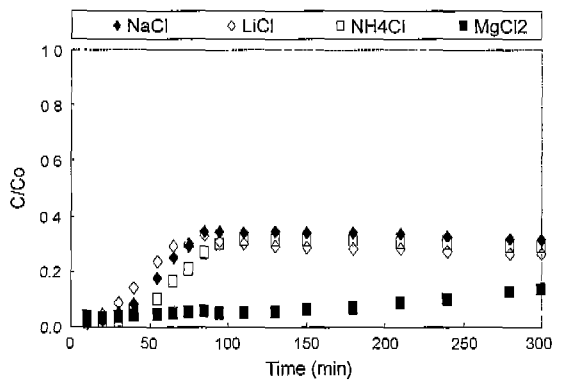


Figure 8. $H^+-Na^+-NH_4^+-Mg^{2+}$ Column Cation Exchange (TCC=0.01 N, Cl Background)

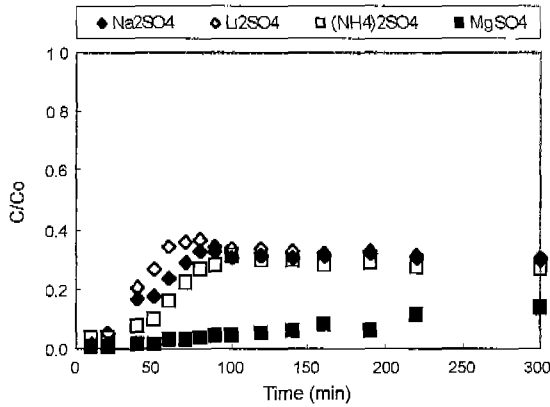


Figure 9. H⁺-Na⁺-NH₄⁺-Mg²⁺ Column Cation Exchange (TCC=0.05 N, SO₄ Background)

3.2.4 5성분 양이온 교환

그림 8과 9는 총 양이온농도가 0.01 N에서 H⁺-Na⁺-NH₄⁺-Mg²⁺의 5성분 양이온 교환을 나타낸다. 5성분 양이온 교환에서 바탕 음이온이 Cl⁻과 SO₄²⁻인 경우 파과곡선 형태가 다르나, 선택도 순서는 2성분 양이온교환에서 얻어진 순서가 유지됨을 알 수 있다.

4. 요약 및 결론

평형 및 칼럼 이온교환에서 양이온에 대한 선택도 및 이온교환 특성은 다음과 같다.

첫째, 평형흡착에서 원자비가 높고, 이온의 수화반경이 작으며, 용액의 농도가 낮을수록, 선택도가 높다는 일반적인 사실을 확인하였으며, 본 연구에서 선정한 양이온에 대한 이온 선택도의 순서는 H⁺ < Li⁺ < Na⁺ < NH₄⁺ < K⁺ < Mg²⁺ < Cu²⁺ < Ca²⁺ < Co²⁺ 이었다.

둘째, 칼럼흡착에서 이온의 용출 형태를 보여주는 파과곡선은 평형 흡착에서 얻어진 이온선택도의 순서를 일관성 있게 보여주고 있다.

셋째, 바탕 음이온의 종류에 따라 양이온 교환의 파과곡선형태와 시점이 다르다. 2성분 양이온 칼럼교환에서 양이온의 파과시간은 바탕 음이온의 전하수가 낮을수록 단축되고 파과곡선의 기울기는 증가하였으며, 수용액상의 총 양이온 농도가 증가하면 이온교환이 촉진되어 파과곡선의 기울기가 증가한다.

참고문헌

- [1] I. H. Rhee, J. of KSEE, 4(3), 195, 1999.
- [2] V. S. Soldatov, and V. A. Bichkova, Reactive Polymers, 3, 207, 1985.
- [3] A. D. Lucas, J. Z. Zarca, and P. Canizares, Separation Science & Technology, 27(6), 823, 1992.
- [4] I. H. Rhee, J. of KSEE, 4(3), 206, 1999.
- [5] I. H. Rhee, and D. A. Dzombak, Langmuir, 14(4), 935, 1998.