

음이온 선택도 특성

이석중 · 안현경 · 이인형*

Characteristics of Selectivity in Anion Exchanges

Seog Jung Lee, Hyun Kyoung Ahn and In Hyoung Rhee*

요약 이온교환은 액체상 이온과 고체상 이온간의 화학반응이며 연수 및 탈염공정, 특정물질의 제거 및 회수, 토양을 통한 이온성 물질의 이동에서 널리 이용되고 있다. 이온 선택도는 원자기가 높을수록, 수화반경이 작을수록 증가한다. 본 연구는 평형 이온교환에서 결정된 이온 선택도가 칼럼 이온교환에 적용되는가를 조사하였다. 음이온 교환수지에 대한 이온 선택도 순서는 $\text{OH}^- < \text{F}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \leq \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ 이었으며, 음이온 칼럼교환에서도 동일하였다. 또한 바탕 양이온의 전하가 낮을수록 이온교환이 빠르게 진행됨을 알 수 있었다.

Abstract Ion exchange is a chemical reaction between the ions in solution phase and ions in solid phase and is widely used in softening, demineralization, removal and collection of specific ions, and ion migration in the ground water. The ion selectivity depends on the charge and the hydrated radius of ion. The objective of this study was to examine the applicability of anion selectivity obtained from the ion exchange equilibrium ($\text{OH}^- < \text{F}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \leq \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$) to the column ion exchange. The column ion exchange was facilitated in the lower charge of counter-ion in the background electrolyte.

Key Words : Anion Exchange, Column and equilibrium ion Exchange, Selectivity

1. 서론

이온교환은 액체상 이온과 고체상 이온이 수지의 전하자리에 대한 정전기적 인력 및 선택적 화학반응을 통해 위치를 서로 교환하는 단위공정이다. 이온교환은 수지의 물리·화학적 특성, 용액상에서 이온의 존재 형태, 고체상에서 활동도 등의 부족 등으로 인해 정량적인 모델이 수립되어 있지 않다[1, 2]. 그러나 최근 고체상의 전기적인 특성을 질량작용법칙에 포함시킨 전기이중층·착화 이온모델은 이온교환에 대한 이해 및 정량적인 정확도를 한층 제고시켰다[3].

일반적으로 이온교환 선택도는 이온전하, 용액 및 수지의 특성에 따라 좌우된다. 용액의 농도가 낮을수록, 이온의 원자기가 높아짐에 따라, 이온의 수화반경이 작을수록 이온 선택도는 증가하며, 그 정도는 수지상의 작용기 특성 및 종류에 영향을 받는다[4, 5].

따라서 본 연구는 이온교환 평형에서 결정된 선택도가 칼럼 이온교환에 적용되는지를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 평형 이온교환

이온제기가 음이온 선택도에 미치는 영향을 최소화하기 위해 총 음이온 농도를 0.05N로 고정하고, 음이온 교환수지에 대한 평형 이온교환실험을 수행하여 Cl^- , OH^- , F^- , HCO_3^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} 의 선택도를 결정하였다. 음이온 교환수지는 원자력 발전소에서 널리 쓰이는 4가 아민 작용기를 가진 IRN 78(Rohn & Haas Co.)을 사용하였다. 음이온교환능력은 수지 1g을 초순수 200 mL에 투입한 후 0.1N HCl로 적정하여 결정하였다.

전해질의 총농도가 0.05N 저장용액은 NaOH, NaF, NaCl, NaHCO₃, NaBr, NaNO₃, Na₂SO₄를 이용하여 제조하였고, 이 용액을 조합하여 2, 3, 4성분 음이온교환 평형 실험을 수행하였다.

2성분 음이온 평형실험은 250 mL에 두 음이온 용액의 부피의 합이 50 mL가 되도록 투입하고 음이온 교환수지 2.17g(0.05 당량/L에 해당)을 투입한 후 12시간 정치하여 평형에 도달시켰다. 평형 후 상등액을 채취하여 이온크로마토그래피로 분석하여 각 이온의 농도를

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

결정하였으며, 수지에 흡착된 양은 가한 총량과 액상에 존재하는 양의 차이로 계산하였다.

2.2 칼럼 이온교환

이온교환 평형에 사용된 시약을 이용하여 농도가 0.01N, 0.05N인 저장용액을 제조하고, 펌프를 이용하여 수지가 채워진 칼럼에 저장용액을 통과시키면서 온라인으로 칼럼 전·후단에서 pH 및 전도도를 측정하였고 후단에서 시료를 채취하여 각 이온의 농도를 분석하였다. 전해질 주입 유속은 총 이온부하율이 60당량/분·g 수지가 되도록 조절하기 위해, 0.01N인 경우는 6 ml/min·g, 0.05N인 경우는 1.25 ml/min·g가 되도록 유지하였다. 또한 바탕 양이온의 영향을 조사하기 위해 Na^+ , Mg^{2+} 를 선정하였다. 칼럼 출구에서 5~10분 간격으로 채취한 음이온 시료는 이온크로마토그래피를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 2성분 음이온 평형교환

Figure 1은 총 음이온농도가 0.05N에서 Cl^- 을 기준으로 여러 가지 음이온에 대한 2성분 음이온교환 평형을 나타낸다. Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- 는 Cl^- 보다 수지에 대한 선택도가 높고, HCO_3^- , OH^- , F^- 는 선택도가 낮다. 2가 음이온인 SO_4^{2-} 는 1가 음이온보다 흡착 능력이 높았으며, 같은 1가 음이온간에도 이온의 크기 및 특성에 따라 선택도 차이가 있었다. 본 연구에서 사용한 음이온들의 선택도는 $\text{OH}^- < \text{F}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \leq \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ 순서이다.

3.2 2 성분 칼럼 음이온교환

Figure 2는 총 음이온농도가 0.05N에서 Cl^- - SO_4^{2-} 간

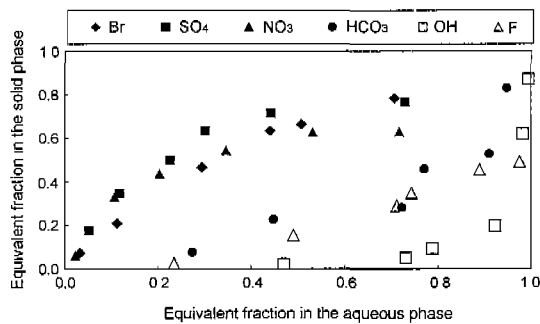


Figure 1. OH^- - Cl^- , Cl^- - Br^- , Cl^- - SO_4^{2-} , Cl^- - NO_3^- , Cl^- - HCO_3^- , Cl^- - F^- Equilibrium Anion Exchange (TCC=0.05 N, Na Background).

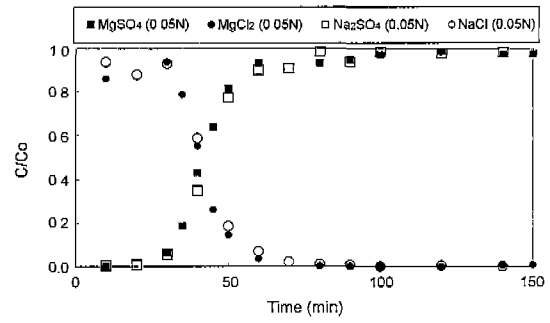


Figure 2. Cl^- - SO_4^{2-} Column Anion Exchange (TCC=0.05 N, Na^+ , Mg^{2+} Background).

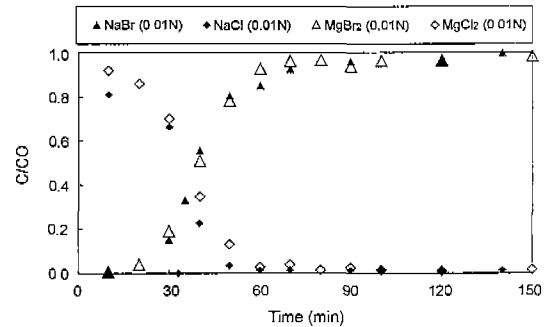


Figure 3. Cl^- - Br^- Column Anion Exchange (TCC=0.01 N, Na^+ , Mg^{2+} Background).

2성분 칼럼 음이온교환(Na^+ , Mg^{2+} 양이온 바탕)을 보여 주고 있다. SO_4^{2-} 파과곡선은 농도가 일정할 때 바탕 양이온이 Na^+ 에 비해 Mg^{2+} 일 경우 더 예리하다. 그 이유는 Mg^{2+} 이 Donnan Potential이 증가시켜 Donnan Exclusion이 쉽게 되고 SO_4^{2-} 확산을 촉진시켜 이온교환을 빠르게 하기 때문이다.

Figure 3은 총 음이온농도가 0.01N에서 Cl^- - Br^- 간 2 성분 칼럼 음이온교환(Na^+ , Mg^{2+} 양이온 바탕)을 나타

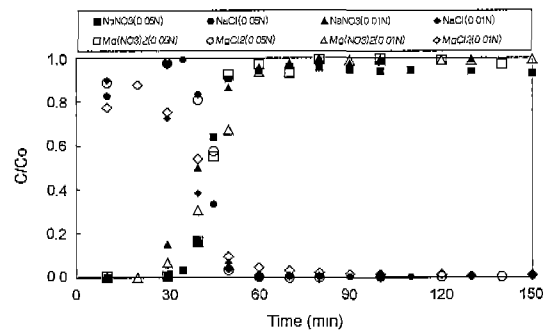


Figure 4. Cl^- - NO_3^- Column Anion Exchange (TCC=0.01 N, 0.05 N, Na^+ , Mg^{2+} Background).

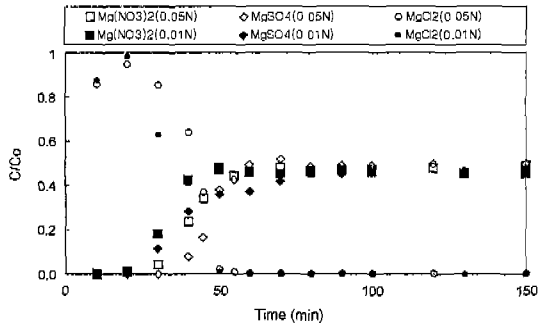


Figure 5. $Cl^-NO_3^-SO_4^{2-}$ Column Anion Exchange (TCC =0.01 N, 0.05 N, Mg^{2+} Background).

내며, 바탕 양이온이 Na^+ 일 때 수용액에서 음이온과 이온쌍 형성능력이 낮고 Br^- 의 이온전위가 Cl^- 보다 낮으므로 빨리 용출 되었다.

Figure 4는 총 음이온농도가 0.01N에서 0.05N로 증가할 때 NO_3^- 파괴곡선이 예리해지고, 바탕 양이온이 1가일 때 음이온과 이온쌍 형성이 낮으므로 용출이 빨라지는 것을 보여주고 있다.

3.3 3 성분 칼럼 음이온교환

Figure 5는 3성분 음이온 칼럼흡착 실험결과를 나타내며, 농도가 높을 때 이온부하율이 높아 이온교환이 촉진되어 파괴곡선이 예리해지는 것을 보여주고 있다.

Figure 6은 총 음이온농도가 0.01N에서 바탕 양이온이 Na^+ 또는 Mg^{2+} 일 때 3성분 칼럼 이온교환($Cl^-Br^-SO_4^{2-}$)을 보여주고 있으며, 2성분 선택도 순서가 지켜지고, 바탕 양이온의 전하에 따라 파괴곡선 및 용출시간이 달라지는 것을 나타내고 있다.

Figure 7은 총 음이온농도가 0.01N, 0.05N일 때 $Cl^-Br^-NO_3^-$ 3성분 칼럼 이온교환을 나타내며, Br^- 와 NO_3^- 는 선택도가 유사하고 고농도에서 예리한 파괴곡

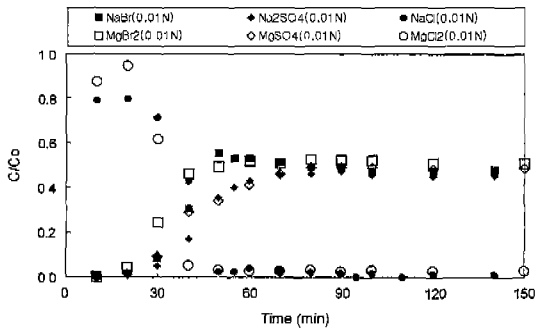


Figure 6. $Cl^-Br^-SO_4^{2-}$ Column Anion Exchange (TCC =0.01 N, 0.05 N, Na^+ , Mg^{2+} Background).

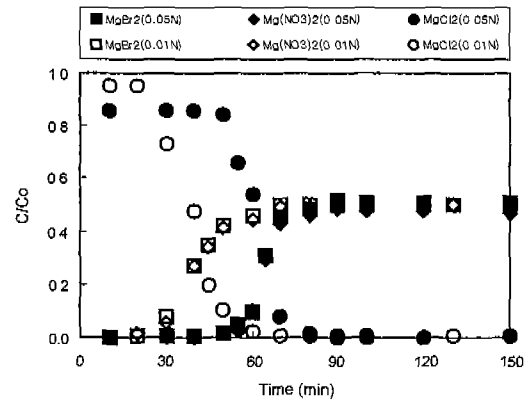


Figure 7. $Cl^-Br^-NO_3^-$ Column Anion Exchange (TCC =0.01 N, 0.05 N, Mg^{2+} Background).

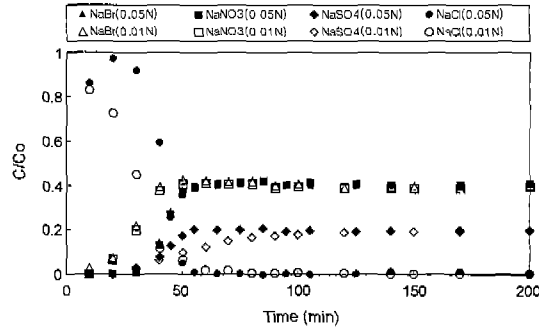


Figure 8. $Cl^-Br^-NO_3^-SO_4^{2-}$ Column Anion Exchange (TCC=0.01 N, 0.05 N, Na^+ Background).

선을 얻었으며 그 이유는 Figure 5, 6에서와 같다.

3.4 4성분 칼럼 음이온교환

Figure 8은 4성분 칼럼 음이온교환을 나타내며, 이온

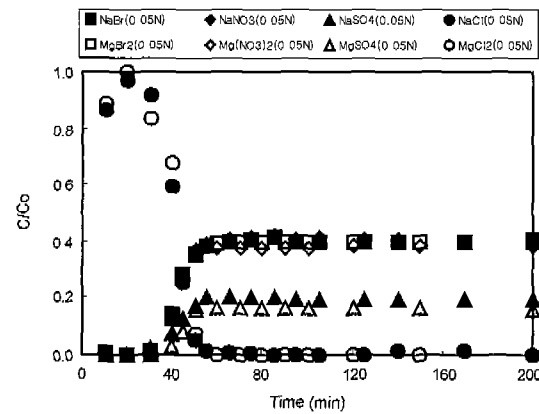


Figure 9. $Cl^-Br^-NO_3^-SO_4^{2-}$ Column Anion Exchange (TCC=0.05 N, Na^+ , Mg^{2+} Background)

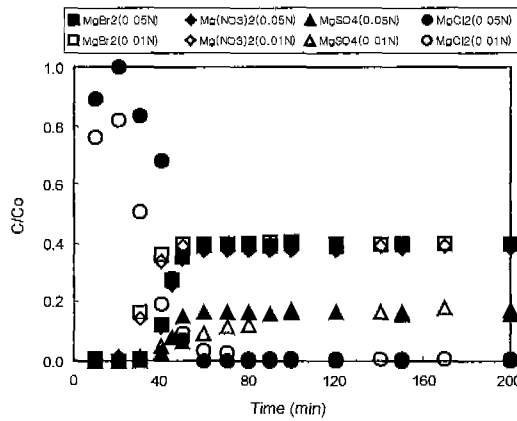


Figure 10. Cl^- - Br^- - NO_3^- - SO_4^{2-} Column Anion Exchange (TCC=0.01 N, 0.05 N, Mg^{2+} Background).

선택도에 따라 Br^- 와 NO_3^- 가 유사하고 SO_4^{2-} 가 가장 큼을 보여준다.

Figure 9는 총 음이온농도가 0.05N에서 바탕 양이온이 2가인 경우 음이온과 이온쌍 형성 능력이 높으므로 용출시간이 늦어짐을 보여주고 있다.

Figure 10은 동일한 바탕 양이온 상태에서 총 음이온 농도가 0.01N에서 0.05N로 증가할 때 이온교환 속도가 촉진되어 파과곡선이 예리해지는 것을 보여주고 있다.

4. 요약 및 결론

본 연구에서 평형흡착과 칼럼흡착에 대해 이온교환 특성을 조사하였다.

음이온 선택도는 용액의 농도가 낮을수록, 수화반경이 작을수록, 원자가가 높을수록 선택도가 높으며, 평형 흡착실험 결과 음이온 선택도 순서는 $\text{OH}^- < \text{F}^- <$

$\text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- \leq \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ 였다.

이온교환 평형에 대한 선택도가 칼럼흡착에서도 유지됨을 알 수 있으며, 다음과 같은 결과를 얻었다.

첫째, 용액상의 농도가 높아지면 수지에 대한 이온 부하율이 증가해 빠르게 이온교환이 이루어지므로 흡착 지역이 감소해 이온 파과곡선이 예리해진다.

둘째, 바탕 양이온의 이온전하가 낮을수록 파과곡선이 예리해진다. 바탕 양이온의 전하가 높으면 음이온과 이온쌍(ion pair) 생성율이 높아 음이온의 이온교환 능력이 저하되어 이온교환이 발생하는 지역이 넓어져 파과곡선이 예리하지 못하다.

셋째, 바탕 양이온의 전하수가 높을수록 이온의 파과 시점이 늦어진다. 1가 양이온인 경우 1가 음이온과 이온쌍을 형성하면 수지에 포획되지 않으나, 2가 양이온은 1가 음이온과 이온쌍을 형성하면 +1 전하를 띠므로 이온교환이 가능하여 2가 바탕 양이온인 경우 이온교환 효율이 높다.

넷째, 다성분 이온교환에서 SO_4^{2-} 가 존재할 경우 양이온간 선택도 차이가 증가해 1가 양이온을 빠르게 치환하여 용출시키므로 1가 이온의 파과곡선이 예리해진다.

참고문헌

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