

이온교환법을 이용한 해수 중 붕소이온 분리 반응 특성

정부영 · 강석환 · 이재천* · 황택성†

충남대학교 화학공학과, *한국지질자원연구원 자원활용소재연구부
(2005년 10월 18일 접수, 2006년 1월 4일 채택)

Separation Reaction Characteristics of Boron Ion by Ion Exchange Method

Boo-Young Jung, Suk-Hwan Kang, Jae-Chun Lee*, and Taek-Sung Hwang†

School of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

*Minerals and Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,
30 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea

(Received October 18, 2005; accepted January 4, 2006)

초록 : 본 연구에서는 합성된 해수 중의 붕소 분리에 관한 연구를 수행하였다. 실험에 사용된 이온교환수지는 글루카아민(glucamine) 작용기가 함유되어 있는 Amberlite IRA 743이며, 해수의 pH, 붕소의 초기농도, 반응온도 등을 변화시켜가면서 회분식 반응기에서 수행하였다. 그 결과, Amberlite IRA 743수지의 붕소흡착에 적합한 pH는 8.5로 나타났으며, 313 K에서 최고의 흡착효율을 나타냄을 알 수 있었다. 흡착속도는 온도의 증가에 따라 빠르게 나타났으며, 반면에 붕소 초기 농도가 증가하면 감소하였다. 또한, 실험 결과들을 2차 균일반응의 모델에 적용하여 다음의 속도 식을 얻을 수 있었다.

$$\frac{X}{1-X} = 780[C_0]^{-1.65} t^{1.48} \exp\left(-\frac{17883}{RT}\right) \quad ; \text{ pH } 8.5$$

Abstract : In this study, it was investigated on the boron separation from synthetically prepared seawater. Ion exchange resin used in the experiments was Amberlite IRA 743, containing glucamine functional group. The experiments were carried out as a function of the conditions of the pH, boron initial concentration and temperature of seawater in a batch reactor. As a result, optimum conditions for boron adsorption were at pH 8.5 and 313 K, respectively. The adsorption rate was increased very fast with increasing the temperature, but decreased with increasing the initial concentration of boron. Also, the kinetics for boron adsorption applied the pseudo-second order model, as follows:

$$\frac{X}{1-X} = 780[C_0]^{-1.65} t^{1.48} \exp\left(-\frac{17883}{RT}\right) \quad ; \text{ pH } 8.5$$

Keywords : boron separation, glucamine, batch reactor, adsorption kinetics.

서 론

붕소는 해수와 같이 자연적으로 발생하거나 오염에 의해 발생하며 자연환경에 주로 붕산(H₃BO₃)이나 붕산식염(NaBO₂, Na₂B₄O₇ · 10H₂O)으로 폭넓게 분포하고 있다. 이러한 붕소는 동·식물의 중요한 무기염류이지만 필요한 양은 한정되어 있으며, 필요 이상의 붕소는 제거하거나 회수해야만 한다.¹ 반면에, 최근 붕소는 BN, B₄C 등과 같은 세라믹 원료뿐만 아니라 반도체 도핑제와 같은 첨단산업의 소재는 물론 유리공업, 합금, 화장품 및 세척제, 접착제 등 다용도로 그 수요가 급격히 증가하고 있는 실정이다. 그럼에도 불구하고 붕소 원소의 지하 매장량의 한정과 향후 자원고갈 및 수입의 한계성에 대비하여 새로운 공급원의 개발이 절실히 요구되고 있는 실정이다.²

해수나 폐수로부터 붕소의 분리 방법에는 용매추출법, 공침법, 이온교환법 등이 있으며, 용매추출법은 유기소재를 이용하여 유기상과 수용액을 분배계수의 차이에 의해 분리하고 정제하는 방법으로 이들을 효율적으로 분리하기 위해서는 두 상간의 부피비, 추출물질의 농도, 존재하는 금속 이온농도 등 많은 공정 변수와 특히 저농도의 붕소분리에는 적합하지 않은 단점을 지니고 있다.³ 한편, 공침법은 침전제를 사용하여 침전 및 석출의 차이에 의해 분리하는 방법으로 이들 방법은 리튬과 같은 금속이온에는 적합하나 붕소이온에 대해서는 경제성이 없는 것으로 보고되었다. 이러한 단점을 보완한 방법이 이온교환수지를 이용한 붕소의 선택흡착 분리방법이다. 이온교환 방법은 붕소이온에 선택흡착성이 있는 수지의 관능기와 붕소이온이 킬레이트 화합물을 형성하여 흡착하고, 탈착액으로 염의 형태로 탈착하여 분리 및 회수하는 방법으로 다른 방법에 비해 반복 사용이 가능하고 시스템의 구성에 따라 대량 회수가 가능하며, 특히 낮은 회수비용과 저농도의 붕소회수에 매우 효과적인 장점을 지니고 있다.⁴

† To whom correspondence should be addressed. E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

Table 1. Summary of Previous Studies on the Adsorption Reaction Kinetics of Boron Removal by Ion Exchange Resin

| Investigators | Ion exchange resin | | Reactor | | Experimental parameter | Analysis method |
|---|------------------------------|------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-----------------|
| | type | functional group | type | size | | |
| Sahin ² | Amberlite XE 243 | | | 20 mm ID 730 mm H | Flow rate Boron con. | Carminic acid |
| Smith <i>et al.</i> ⁵ | NMGPE | methyl glucamine | Ultrafiltration membrane | | pH | NMR |
| Boncukcuoglu <i>et al.</i> ⁶ | Amberlite IRA 743 (bead) | methyl glucamine | Batch | 500 mL V | Temperature S/L ratio pH | Carminic acid |
| Na and Lee ⁷ | Amberlite IRA-78LC (bead) | | Batch | 132 mm ID 200 mm H 2600 mL V | Temperature Boron con. pH | Titration |

NMGPE: NMG(*N*-Methyl-*D*-glucamine) grafted epichlorohydrin.

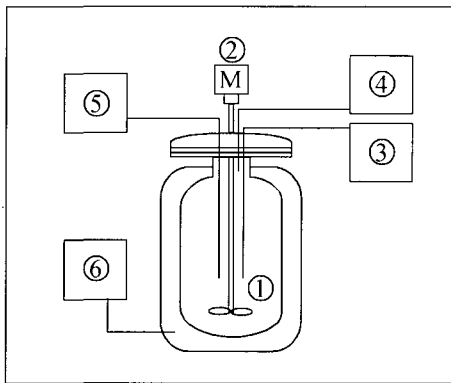


Figure 1. Schematic diagram for synthesis of ion exchanger. ① Reactor, ② motor, ③ Condenser, ④ Thermo couple, ⑤ Nitrogen inlet, ⑥ Thermo controller.

지금까지 붕소의 분리에 사용된 이온교환수지는 Table 1에서 볼 수 있듯이 대부분이 글루카민 작용기를 함유하고 있는 아민형 음이온교환 킬레이트수지가 주로 사용되고 있으며, 이 수지들은 섬유상 또는 입상형으로 되어 있다. 이 밖에도 Smith 등은⁵ 글루카민 작용기가 부착되어 있는 막을 이용하여 pH에 따른 붕소의 분리에 관하여 보고한 바 있다. 그럼에도 불구하고, 이들 수지와 붕소의 흡착 반응에 대한 속도론적 해석은 일부 연구자들에 의해서만 보고되고 있으며,^{6,7} 이에 대한 연구는 매우 미흡한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 상업용의 Amberlite IRA 743을 이용하여 모사의 해수로부터 붕소의 분리에 관한 연구를 수행하였으며, 회분식 반응기에서 붕소의 초기농도, 반응온도, 모의해수의 pH 등이 붕소의 제거에 미치는 영향을 고찰하였다. 각각의 실험조건에 따라 붕소의 제거 평가뿐만 아니라 수지와 붕소이온의 흡착속도를 실험적으로 해석하여 다른 연구자들의 결과와 비교하였다.

실 험

본 연구에 사용된 모의 용액은 99.995%의 붕산(H₃BO₃, Aldrich Co.)을 정제된 증류수에 녹여 사용하였다. 반응 장치는 Figure 1에 나타내었으며, 항온조에 의해 이중 반응기의 온도를 조절하였고, 질소 분위기 하에서 교반하면서 수행하였다. 붕소 분리를 위해 글루카민 작용기를 함유하고 있는 음이온교환수지인 Amberlite IRA 743을 사용하였는데, 이 수지의 물성과 붕소에 대한 흡착성능을 Table

Table 2. Characteristics of Ion Exchange Resins⁶

| Parameters | Amberlite IRA 743 |
|---------------------------------------|-------------------|
| Exchange capacity, meq/mL | 0.60 |
| Particle size, mm | 0.40~0.60 |
| Effective size, mm | 0.52 |
| Moisture content, % | 56 |
| pH range | 0~1 |
| Uniformity coefficient | 1.40 |
| Max. operation Temp., K | - |
| Ionic form | OH ⁻ |
| True density (wet), g/cm ³ | 0.68 |

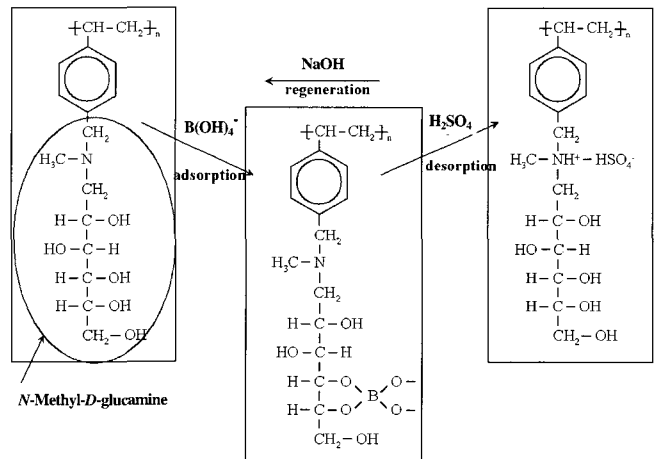


Figure 2. Mechanism for adsorption, desorption and regeneration of boron by ion exchange resin.

2에 나타내었다.

붕소의 이온화와 아민의 양성자 반응은 다음의 식과 같이 진행되며, 이들의 반응은 Figure 2에서 볼 수 있듯이 흡착반응이 진행되며 더불어 황산에 의해 붕소이온의 탈착과 수산화나트륨(NaOH)에 의해 이온교환수지가 재생되는 과정도 함께 나타내었다.⁶



Table 3. Experimental Parameters of Boron Adsorption by Ion Exchange Resin

| Parameters | Range |
|----------------------------------|---------------------|
| Temperature, K | 283, 293, 313 |
| Initial con. of boric acid, mg/L | 40, 80, 120, 160 |
| Solution, pH | 4.0, 7.0, 8.5, 11.0 |
| sampling time, min | 100 |

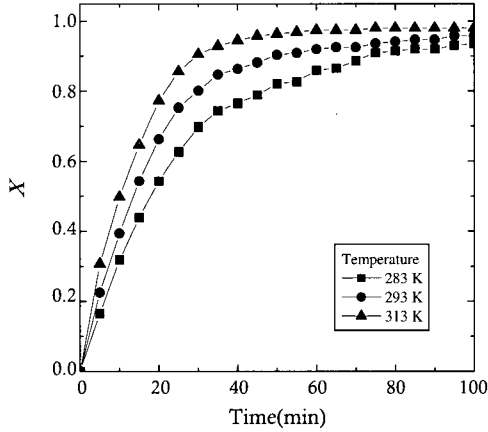


Figure 3. Effects of adsorption time on the removal of boron (pH=8.5, $C_0=120$ ppm).

본 실험에 사용된 변수는 Table 3에서 보는 바와 같이 반응온도, 붕소의 초기농도 및 모의해수의 pH 등이었으며, 시간의 경과에 따라 시료를 채취하여 유도결합플라즈마 질량분석기(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, ICP-MS)를 이용하여 붕소의 농도를 측정하였다.

결과 및 토론

조업변수에 대한 흡착 특성. 본 연구에서는 이온교환수지의 붕소에 대한 흡착성능을 반응 온도, 붕소의 초기농도, 이온교환수지의 양 그리고 모의 폐수의 pH의 변화 등에 의해 평가하였으며, 이의 결과를 토대로 경험식에 근거한 흡착반응 속도를 결정하고자 한다.

해수의 pH가 8.5이고, 붕소의 초기농도가 120 ppm인 조건에서 반응온도가 흡착반응에 미치는 영향을 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 온도가 증가하면 흡착반응에 대한 전환율은 빠르게 상승하였으며, 100분 후 전환율은 283, 293, 313 K의 온도에서 각각 0.93, 0.96, 0.98의 전환율을 얻었다. 그러나, Boncukcuoglu 등은⁶ 313 K 이상의 온도에서는 시간에 따른 전환율의 변화 곡선이 거의 유사하다고 보고하였다.

해수 내에 존재하는 붕소의 초기 농도가 흡착반응에 미치는 영향을 Figure 4에 나타내었다. pH가 8.5이고, 흡착반응 온도가 293 K인 조건에서의 결과이며, 붕소의 초기농도가 40 ppm에서는 전환율이 0.9에 도달하는데 걸리는 시간이 약 30분으로 160 ppm의 경우보다 매우 빠르게 나타났다. 붕소의 농도는 흡착반응에서 물질전달과 반응속도에 제한을 주며, 특히 연속식 흡착반응의 경우 용액의 유량과 더불어 이러한 제한들을 야기시키는 중요한 요소이다.⁸ 또한, Fick의 제1법칙에서 볼 수 있듯이 낮은 농도에서의 확산계수가 높은 농도

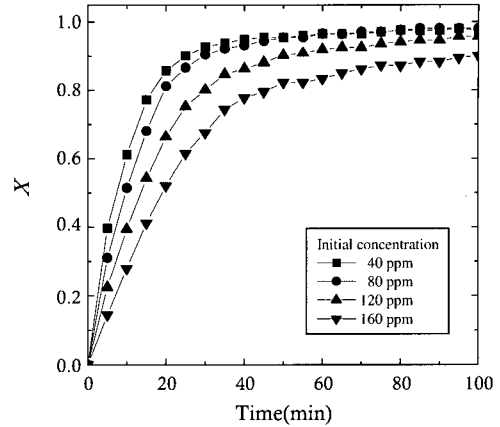


Figure 4. Effects of concentration on the removal of boron (pH=8.5, T=293 K).

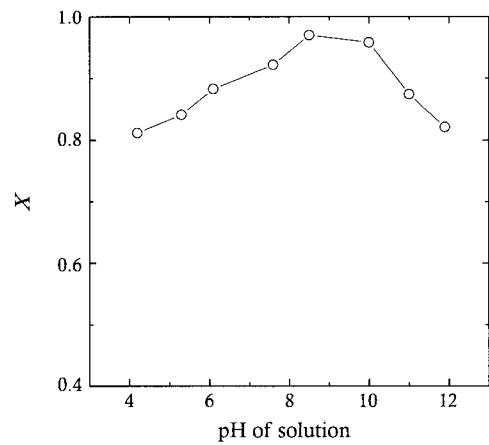


Figure 5. Effects of pH on the removal of boron (T=293 K, $C_0=120$ ppm, Measurement after 5 hours).

보다 더 크기 때문에 Figure 4와 같은 결과를 예측할 수 있었다.

모의 해수의 pH가 붕소 흡착반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 본 연구에서는 pH를 5.0, 7.0, 8.5, 11.0 등으로 변화시켜 실험하였다. 더불어 좀 더 폭 넓은 pH의 영향을 확인하기 위하여 pH 4.2에서 11.9의 범위로 수행하여 얻은 결과를 Figure 5에 나타내었다. 온도는 293 K, 붕소의 초기농도는 120 ppm, 그리고 흡착반응 5시간 동안 충분히 반응시킨 후에 얻은 결과이다. 수용액내에서의 붕소는 약한 산성으로 존재하는데, 수용액의 pH가 변화함에 따라 여러 이온의 형태로 해리된다. pH가 7보다 작으면, 붕산은 H_3BO_3 또는 $B(OH)_3$ 으로 해리되지 않은 상태로 존재하지만 pH가 11.5보다 크면 $[B(OH)_4]^-$ 으로 해리된다고 보고되었다. 이로 인하여 Figure 5와 같이 pH가 8.5에서 10의 범위에서 최적의 흡착반응 결과를 얻은 것으로 사료된다.

붕소 흡착반응에 pH가 미치는 영향은 Figure 6에 나타내었다. Figure 5의 흡착반응 결과에서 보는바와 같이 Figure 6에서도 pH가 8.5에서 빠른 흡착반응을 보였으며, pH가 11.0인 경우의 흡착반응에 대한 전환율이 가장 느린 속도로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 pH에 따라 붕소의 해리 상태나 이온의 형태에 따른 결과라 볼 수 있다.

흡착반응 속도론. 이온교환수지를 이용한 흡착공정에서 반응 속

도론적 연구는 불균일 표면에서의 1차 가역반응으로 가정하는 방법,⁹ Langmuir의 흡착 모델을 적용하는 방법,¹⁰ 이온교환수지 표면으로 유체의 확산, 표면의 필름을 통과하여 침투 및 확산하는 과정과 흡착반응 등을 고려하는 미반응 핵모델(unreacted core model)을 적용하는 방법들이¹¹ 사용되고 있지만 아직 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 붕소이온과 글루카아민기의 일대일 반응을 고려하여 2차 균일반응으로 가정하였으며, 그 밖의 변수(시간, pH, 붕소의 초기농도 등)들은 기초적인 2차 반응에 추가하였다. 이온교환수지의 2차 균일반응의 일반적인 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dX}{dt} = k(1-X)^2 \quad (3)$$

$$\frac{X}{1-X} = kt \quad (4)$$

식 (3)을 적분한 후 식 (4)를 얻을 수 있으며, $X/(1-X)$ 와 t 에 대하여 도시하면 속도상수인 k 를 얻을 수 있다. 이 결과를 Figure 7에 나타내었는데, 그림에서 볼 수 있듯이 시간의 변화에 따라 $X/(1-X)$ 의 값은 지수적으로 변화함을 알 수 있다. 또한, 실험변수는 붕소의 초

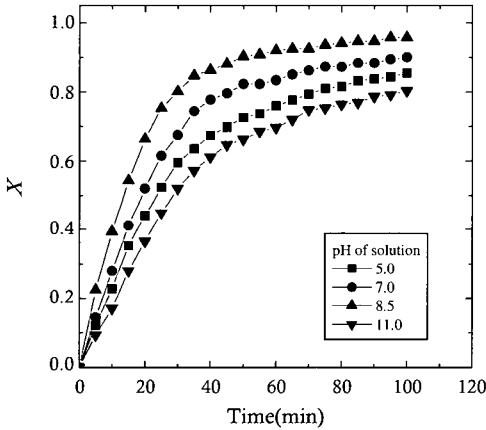


Figure 6. Effects of pH on the removal of boron ($T=293$ K, $C_0=120$ ppm).

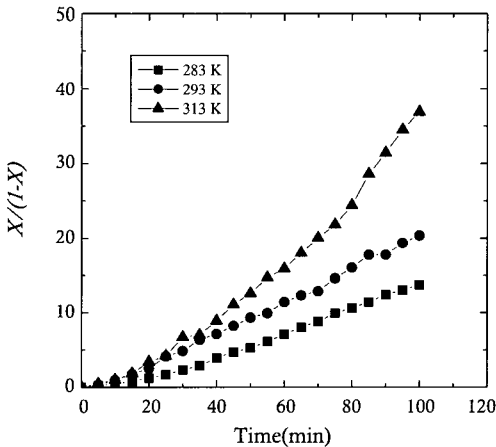


Figure 7. Plot of $X/(1-X)$ vs. time of various ($\text{pH}=8.5$, $C_0=120$ ppm).

기농도와 모의해수의 pH 등이 사용되었으므로 속도상수는 다음의 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.⁶

$$k = [C_0]^a [OH]^b k_1 \quad (5)$$

$$k_1 = k_2 t^c \quad (6)$$

여기서, k_2 는 속도상수와 시간에 대한 상수이며, 시간에 대한 지수인 c 는 1.48로 계산되었다. 그리고, k_2 는 온도만의 함수로서 Arrhenius 식에 의해 얻을 수 있다. 따라서 실험변수에 근거한 속도식의 표현은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{X}{1-X} = k_0 [C_0]^a [OH]^b t^c \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (7)$$

초기농도가 120 ppm이고, pH가 8.5인 조건에서 속도상수를 얻기 위한 Arrhenius plot는 Figure 8에 보여주었다. 식 (7)의 지수인 a 는 Figure 7의 결과로부터 쉽게 얻을 수 있지만 b 의 경우에는 pH에 따라 최대점을 보이므로 단순히 지수항으로 나타내는 것은 무의미하므로 각각의 pH에 대하여 속도식을 평가하는 것이 바람직하다고 사료된다.

실험값을 근거한 각각의 pH에 대한 속도식의 결과를 식 (8)~(11)에 나타내었다.

$$\frac{X}{1-X} = 1305 [C_0]^{-1.32} t^{1.48} \exp\left(-\frac{27364}{RT}\right) ; \text{pH } 5.0 \quad (8)$$

$$\frac{X}{1-X} = 1054 [C_0]^{-1.52} t^{1.48} \exp\left(-\frac{21546}{RT}\right) ; \text{pH } 7.0 \quad (9)$$

$$\frac{X}{1-X} = 780 [C_0]^{-1.65} t^{1.48} \exp\left(-\frac{17883}{RT}\right) ; \text{pH } 8.5 \quad (10)$$

$$\frac{X}{1-X} = 1160 [C_0]^{-1.43} t^{1.48} \exp\left(-\frac{26385}{RT}\right) ; \text{pH } 11.0 \quad (11)$$

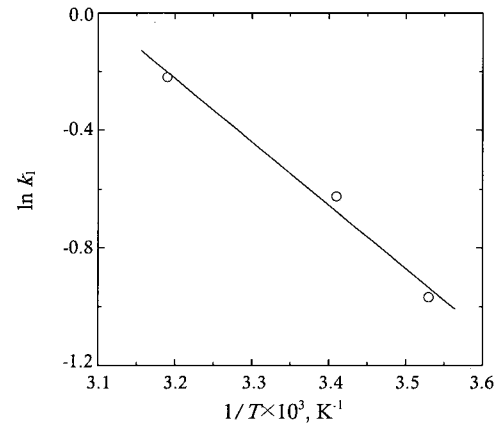


Figure 8. Kinetic analysis by using Arrhenius plot ($\text{pH}=8.5$, $C_0=120$ ppm).

결 론

글루카아민 작용기가 함유되어 있는 이온교환수지를 이용하여 합성된 해수 중의 붕소 분리에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

흡착반응 반응온도의 증가에 따라 빠르게 나타났지만, 초기농도의 증가에 따라서는 확산계수의 감소에 의해 흡착반응은 매우 느리게 진행되었다. 모의 해수의 pH에 대한 영향은 pH에 따라 붕소의 이온화 정도와 borate의 생성으로 인해 8.5에서 최대값을 가졌다.

모의 해수의 초기농도와 반응온도, 그리고 반응시간 등의 변수들을 2차 균일반응의 모델에 적용하여 pH가 최적인 8.5에서 다음의 속도 식을 얻을 수 있었다.

$$\frac{X}{1-X} = 780[C_0]^{-1.65} t^{1.48} \exp\left(-\frac{17883}{RT}\right)$$

감사의 글 : 이 연구는 한국지질 자원연구원 “해수 중 보론 분리용 고기능성 흡착소재의 합성 및 회수 기술개발” 연구의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. G. S. Baruelos, G. Cardon, B. Mackey, L. Ben-Ascher, P. Beuselinck, S. Akohoue, and S. Zambrzuski, *J. Environ. Qual.*, **22**, 786 (1993).
2. S. Sahin, *Desalination*, **143**, 35 (2002).
3. S. H. Cho, K. C. Kim, and J. S. Oh, *J. KSEE*, **18**, 333 (1996).
4. T. S. Hwang, J. H. Lee, and M. J. Lee, *Polymer(Korea)*, **25**, 451 (2001).
5. B. M. Smith, P. Todd, and C. N. Bowman, *Sep. Sci. Technol.*, **30**, 3849 (1995).
6. R. Boncucuoğlu, A. Erdem Yllmaz, M. Muhtar Kocakerim, and Mehmet Çopur, *Desalination*, **160**, 159 (2004).
7. J. W. Na and K. J. Lee, *Ann. Nucl. Energy*, **20**, 455 (1993).
8. J. Deson and R. Rosset, *Bulletin de la Société Chimique de France*, **8**, 4307 (1968).
9. S. Rengaraj, C. K. Joo, Y. Kim, and J. Yi, *J. Hazard. Mater.*, **B102**, 257 (2003).
10. Lj. V. Rajakovic and M. Dj. Rrsttc, *Carbon*, **34**, 769 (1996).
11. L. K. Doraiswamy and M. M. Sharma, *Heterogeneous Reactions, Analysis, Examples, and Reactor Design*, Vol. 2, Wiley, New York, 1984.