

술폰화된 베타피넨계 이온 교환수지의 합성과 이온교환능

정 영 언 · 손 진 언 · 김 완 영*

동아대학교 화학공학과 · *전북대학교 화학공학과

(1986년 8월 22일 접수)

Synthesis and Ion Exchange Capacity of Sulfonated β -Pinene Based Ion Exchange Resin

Young Eon Cheong, Jin Eon Sohn, and Wan Young Kim*

Dept. of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 600-02, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Cheon-buk National University, Chonju 520, Korea

(Received August 22, 1986)

요 약 : 베타피넨과 푸루푸랄로부터 모체 고분자를 합성하고 진한 황산으로 술폰화하여 술폰산기를 갖는 강산성 양이온 교환수지를 합성하였다. 술폰화시 최적 조건은 반응온도 60℃, 반응시간 6hr 이었다. 이 이온교환 수지의 이온교환 용량은 4.9 meq/g (건조수지)이었다. 또 여러 pH 범위에서 금속이온들의 흡착능을 조사하였다. 여러 농도범위의 염산용액에서 금속이온들의 분배계수를 구하였다. 분배계수는 염산의 농도가 감소함에 따라 증가하였다. 분배계수 곡선으로부터 몇가지 금속이온들의 용리현상에 대하여 논하였고, 이 이온교환수지의 재생성을 알아 보았다.

Abstract : The ion-exchange resin containing sulfonic acid group was derived from resin synthesized with β -pinene and furfural. In the preparation of sulfonated β -pinene-furfural polymer, the optimum reaction conditions were studied with various temperatures and times. The total capacity of sulfonated ion-exchange resin was 4.9 meq/g. The adsorption and distribution coefficient of metal ions at various hydrochloric acid concentration were discussed. The adsorption and distribution coefficients of several metal ions on the ion-exchange resin decreased as hydrochloric acid concentration increased. Several cations can be separated by elution-column chromatography with the sulfonated β -pinene based ion-exchange resin.

서 론

합성 고분자를 모체로하여 여기에 이온교환 작용을 할 수 있는 관능기를 도입시켜 만든 이온교환수지의 종류와 성능은 다양하다. 1935년 Adams 와 Holmes¹가 이에 대하여 최초로 발표한 이래 그 후 Hale²와 그의 공동연구자는 스틸

렌-디비닐벤젠을 공중합시켜 이 중합체에 진한황산과 클로로술폰산을 사용하여 술폰화시켜 이온교환수지를 합성하였고, 이후 몇몇 사람들이^{3,4} 술폰화시 유기용매를 사용하여 중합체를 팽윤시켜 반응을 원활히 하였다. 그 후 Moody⁵는 SO₃을 사용하여 기상반응으로 술폰화를 가능케 하였다. 근래에 와서 또한 Kim⁶등은 잿묵을 인산화 및

술평화하여 이온교환체를 합성하고 그것에 대한 이온교환특성을 연구한 바 있다. 한편 Harrey⁷는 산 촉매와 물 존재하에 α -pinene과 formaldehyde의 비를 변화시켜가며 축합을 시켰는데 이때 얻어진 생성물은 액상이었다. 또한 Isagulyants와 Khomko⁸는 강산성 양이온 교환수지를 얻고자 α -pinene과 formaldehyde를 축합시켜 얻은 생성물질이 액상이어서 가교결합된 수지를 얻고자 phenol과 furfural로 각각 처리하여 가교 결합된 수지를 얻었다. 또 최근에는 Martinez⁹에 의해서 β -pinene의 양이온 중합에 대하여 보고한 바 있다. 저자들은¹⁰ 이미 β -pinene과 furfural로부터 고분자를 합성하고 이를 모체로하여 인산기를 배위자로 갖는 킬레이트수지를 합성하여 여러 금속이온과의 흡착특성에 대하여 보고한 바 있다.

본 실험에서는 전보¹⁰에서 밝힌 β -pinene과 furfural로부터 합성된 중합체를 모체 고분자로 하여 여러온도 범위와 반응시간을 달리하여 진한황산으로 술평화하여 술평산기를 갖는 강산성 이온교환수지를 합성하여 이온교환능과 몇가지 금속이온에 대한 흡착 특성에 관하여 연구 하였으며 특히 폐수처리시 공존이온의 영향 및 중금속 이온을 분리 또는 회수하는 것에 대하여 알아 보았다.

실험 방법

시 약

이온교환수지의 합성에 사용한 β -pinene과 furfural (Tokyo Kasei Co.)은 66.5°C/20 mmHg와 67.8°C/20 mmHg에서 각각 감압증류하여 사용하였고 무수염화알루미늄과 무수염화아연 (Shimaku's Pure Chemicals)등의 시약은 시약 1급을 그대로 사용하였으며 금속이온 표준용액은 모두 1000 ppm 표준용액 (Junsei)을 희석하여 사용하였다.

장치 및 기기

금속이온 정량은 Atomic Absorption Spectrophotometer (Shimadzu AA-646)에 의하여 측

정하였고 IR-spectra는 Perkin Elmer Model 683 Infrared Spectrophotometer 를 사용하여 KBr에 의한 펠렛반응으로 측정하였고 pH는 Corning, Model 7을 사용 조정하였으며 시료용액의 교반은 Dong Yang Scientific Co.의 전동식 교반기를 사용, 실시 하였다.

수지의 합성

전보¹⁰에서 합성한 것과 같은 방법으로 β -pinene과 furfural (몰비 1 : 1)을 삼구플라스크에 취하고 무수염화아연을 촉매로 하여 모체 고분자를 합성하였고 미반응 물질은 메탄올로 세척하여 제거한 후 건조 분쇄하였다. 다음에 β -pinene-furfural 모체고분자 10 g (60/80 mesh)을 반응 플라스크에 취하고 진한황산 (95%) 100 g을 가하여 온도는 40~100°C 범위와 반응시간은 3~10시간동안 각각 반응시킨후 얼음냉수에 부어 냉각시킨 후 여과하였다. 여액에 BaCl₂용액을 떨어뜨려 흰색침전이 생기지 않을때까지 증류수로 세척하여 잔존황산을 제거하였다. 그리고 이온교환수지의 총교환용량은 H⁺형으로 한 수지를 일반적인 방법으로 측정하였다.

이온교환 수지의 열적 성질

이온교환 수지의 열안정성을 조사하기 위해서 수지 0.5 g과 증류수 50 ml를 플라스크에 넣고 봉하였고 100°C 이상에서는 건조수지 그대로 각 온도에서 24시간 동안 가열한 후 공기중에서 건조시켜 이온교환량을 구하여 감소율을 계산하였다. pH 변화에 따른 금속이온의 흡착

pH에 따른 이온교환수지의 금속이온 흡착실험은 회분식에 의하여 실험하였다. 즉 수지 150 mg을 100 ml 폴리에틸렌병에 취하고, 100 ppm 금속이온 용액을 25 ml 가하여 24시간동안 전동식 교반기로 교반하면서 반응시켰으며 이 용액의 pH는 완충용액으로 조절하였다. 이때 사용한 완충용액은 HOOC C₆H₄COOK-HCl(pH 2.3) HAC NaAc (pH 4.5), KH₂PO₄-NaOH(pH 6.7)이다. 여액중에 남아있는 금속이온의 농도를 Atomic Absorption Spectrophotometer로 측정하여 이 결과로부터 금속이온의 흡착량을 구하였다.

분배계수, 금속이온의 분리 및 이온교환수지의 재생

이온교환수지의 흡착상태를 알아보기 위해 분배계수를 회분법으로 측정하였다.^{12,13} 이온교환수지 (60/80 mesh) 0.2 g을 100 ml 폴리에틸렌병에 넣고 여기에 1 ml의 0.01몰 농도의 금속이온 용액을 가하고 각각 다른 농도의 염산용액을 29 ml씩 가한다음, 실온에서 평형흡착이 이루어지도록 24시간동안 교반한후 여액중에 남은 금속이온 농도를 측정하여 수지의 흡착된 양을 계산하여 다음식에 의해 분배계수 K_D 를 구하였다.

$$K_D = \frac{V}{R} \times \frac{Gr}{Gs}$$

V : volume of solution (ml)

R : weight of resin (g)

Gr : weight of solute on the resin

Gs : weight of solute in solution

그리고 금속이온들의 선택적인 분리와 이온교환수지를 반복사용할때 재생성을 알아보기 위하여 컬럼법에 의하여 실험하였다. Cd(II)과 Cr(III), Fe(III)과 Zn(II)의 선택적인 분리를 위해서 0.01몰 농도의 금속이온을 포함하는 용액 5 ml를 흡착시키고 0.1 N-HCl 용액과 0.5 N-HCl 용액으로 용리시켰다. 이때 분리관의 수지층은 6 mm ϕ $\times$ 74 mm이며 용리속도는 4.6 ml/hr이었다.

또 수지의 재생능을 알기 위하여 같은 수지층에 8.5 m mol/l의 Co(II)용액 10 ml를 유출시킨 다음 유출액중의 금속이온 농도를 측정하여 흡착량을 측정하고 증류수로 수지사이의 남아있는 이온을 세척하여 흡착량을 보정하였다. 그리고 수지에 흡착된 금속이온을 1 N-HCl 용액과 1N-HNO₃ 용액으로 각각 용리하여 탈착능을 측정하고 증류수로 중성이 될때까지 세척한 후 위와 같은 방법으로 다시 흡착능과 탈착능을 5회 반복 실험하였다.

결과 및 고찰

수지의 합성

Fig. 1의 (A)는 술폰화전 즉 모체고분자의 IR spectrum이며 (B)는 술폰화시킨 이온교환수지의 IR spectrum이다. A의 spectrum에서 $>CH_2$ group이 2960~2850cm⁻¹에서 $>(CH_3)_2$ group이 1380cm⁻¹에서 흡수를 나타냈으며 B의 spectrum에서 S=O group이 1040cm⁻¹에서 -SO₃H group이 1170cm⁻¹에서 비교적 광범위하게 흡수를 일으킴을 볼 수 있다.¹⁴

또 모체 고분자를 술폰화시 최적의 반응시간과 반응온도를 알기위해 여러 조건하에서 수지를 합성하고 그의 이온교환능을 조사하였는데 그의 결

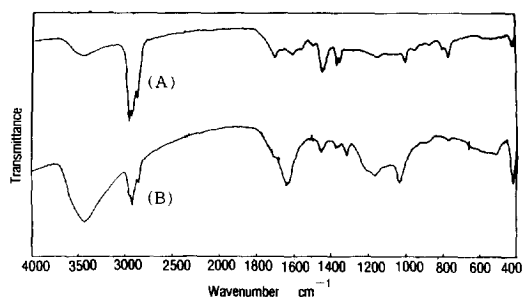


Fig. 1. IR spectra of the resin. A : before sulfonation, B : after sulfonation

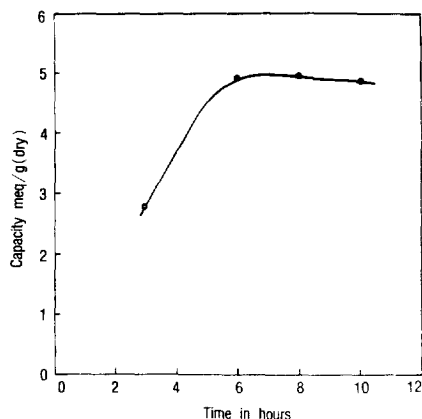


Fig. 2. Effect of sulfonation time on the capacity. reaction temp. : 60°C

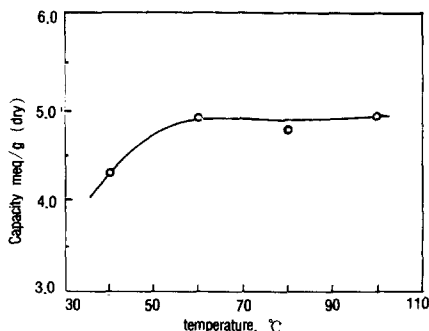
Table 1. Effect of Sulfur Content on Total Capacity of Ionexchange Resins

Reaction time (hr.)	Reaction temp. (°C)	Sulfur content (%)	Total capacity meq/g (dry)
6	40	1.1	4.31
6	60	1.7	4.92
6	80	1.6	4.78
6	100	1.7	4.94
3	60	0.7	2.84
8	60	1.6	4.89
10	60	1.6	4.82

과는 Fig. 2,3과 같다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 반응시간이 증가함에 따라 이온교환능도 증가하나 6시간 이상에서는 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

또 Fig. 3에서 나타난 것처럼 반응온도 60°C에서는 이온교환능이 4.92 meq/g으로 증가하였으며 60°C이상에서 온도가 증가하여도 이온교환능은 큰 변화를 가져오지 않았다. 따라서 최적의 반응시간은 6시간이며 반응온도는 60°C가 술폰화시 최적의 온도임을 확인하였다. 또 반응시간과 반응온도 변화에 따라 $-\text{SO}_3\text{H}$ group의 양을 알고자 이온교환수지중의 황의 함량을 분석¹⁵하여 이로부터 SO_3H group의 양을 측정하였는데 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 나타난 바와 같이 총이온교환량과 $-\text{SO}_3\text{H}$ group 함량 사이에는 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 반응시간 6시간, 반응온도 60°C에서 SO_3H group 함량이 제일 높게 나타났다.

**Fig. 3.** Effect of sulfonation temperature on capacity, reaction time : 6hr**Table 2.** Thermal Stability of Ionexchange Resin

Heating Temperature (°C)	Total Capacity meq/g (dry)		Loss in capacity (%)
	Before heating	After heating	
40	4.92	4.86	1.22
60	4.92	4.79	2.64
80	4.92	4.60	6.50
100	4.92	4.48	8.94
120	4.92	4.31	12.40

* Period of heating : 24 hr

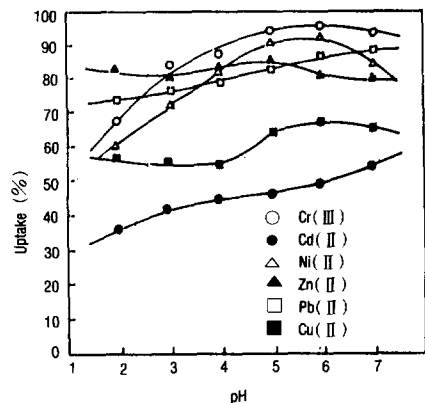
반응온도가 60°C이상이고 반응시간이 6시간 이상에서는 SO_3H group 함량에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

이온교환수지의 열적 성질

일반적으로 현재 사용하고 있는 강산성 이온교환수지의 사용상한온도는 gel 형은 120°C MR형 (Macro reticular)은 150°C로 알려졌다. Table 2에서 100°C 미만에서는 10%미만의 교환능의 감소를 나타냈다. 가열온도가 120°C에서도 교환능이 12.4% 떨어질지라도 이온교환능은 4.31 meq/g으로 비교적 좋다.

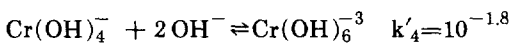
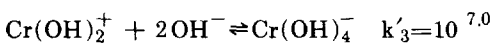
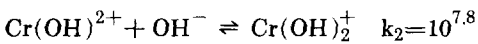
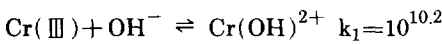
pH변화에 따른 금속이온의 교환용량

이온교환수지의 pH변화에 따른 각 금속 이온들의 이온교환용량을 조사하여 Fig. 4에 나타냈

**Fig. 4.** Adsorption of metal ions on the ionexchange resin as a function of pH; ion exchange resin (150 mg) in 25 ml of metal ion solution (100 mg/l), shaking time 24 hr. at 25°C.

다.

pH가 증가함에 따라 금속이온의 교환능은 증가하였다. 이것은 이온교환평형에서 pH가 증가함에 따라 수소이온농도의 감소로 반응이 이온교환쪽으로 진행되어 금속이 이온 교환능을 증가시켜 주는 것을 잘 설명해 주고 있다.¹⁶ pH3 이상에서는 Cr(III) 이온이 Pb(II)이나 다른 2가 이온에 비해 흡착이 잘 됨을 알 수 있다. 이것은 저농도 수용액에서 이온의 원자가가 크면 흡착도 커진다는 이론을 잘 반영해 주고 있다. 또 Cr(III) 이온이 pH가 증가함에 따라 흡착이 증가하는 것은 수용액중에 주로 용존해있는 화학종 즉 Cr(III)의 수산화물이 다음과 같은 평형을 이루고



있기 때문에 용존해 있는 Cr(III)의 각 수산화물의 존재비¹⁸와 Fig.4의 Cr(III) 흡착곡선을 비교하면 흡착이 일어나는 영역은 Cr(OH)₂⁺의 영역에서 강하게 일어난다. 통상 Cr(III)의 배위수는 6이므로 Cr(OH)₂(H₂O)₄⁺로 존재한다고 생각되어진다.

분배계수 금속이온의 분리 및 이온교환수지의 재생

분배계수는 금속이온의 전하량, 수화하는 정도, 편극력에 의하여 영향을 받는다. Fig. 5에서 염산의 농도가 증가할수록 분배계수는 적어진다.

또 산화수가 클수록 분배계수는 크게 나타나고 있다. 즉 Cr(III)은 이온반경은 적어도 분배계수가 큰 것은 이러한 사실을 잘 반영하고 있다. Cd(II)과 Cu(II)를 비교할 때 이 이온반경의 크기는 Cd(II) > Cu(II)이다. 염산의 농도가 10⁻³mol/l

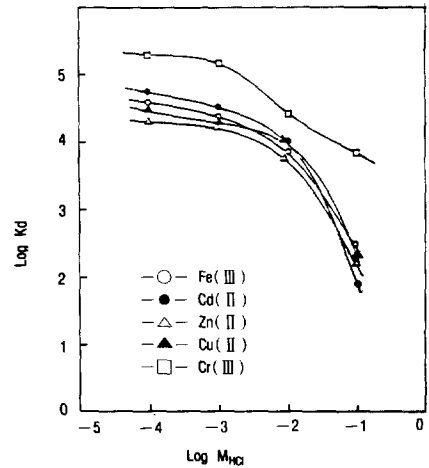


Fig. 5. Log Kd versus concentration of hydrochloric acid for metal ions on the ionexchange resin. ion exchange resin : 0.2 g shaking time : 24 hr. at 25°C

Table 3. Effect of Chloride Anion

Cation	Kd in 0.1M-HCl	Kd in 0.1M-HNO ₃
Cu(II)	223.1	473.5
Cd(II)	59.3	585.7

이하의 묽은 용액중에서는 분배계수 크기가 이온반경 순서와 같다. 한편 염산의 농도가 10⁻²mol/l에서는 거의 같으며 10⁻¹mol/l 일때는 오히려 Cu(II)의 분배계수가 크다. 이것은 염산의 농도가 짙은 용액에서는 이온반경의 효과보다 음이온 착물형성의 능력이 큼을 알 수 있다. 이것은 다음 Table 3에서도 잘 나타났다. 음이온 착물형성의 영향을 알아보기 위해 0.1N-HNO₃ 용액에서 Cu(II)과 Cd(II)의 K_D값을 구하여 0.1N-HCl 용액에서의 값과 비교하였다. Cu(II)의 K_D값보다 Cd(II)의 K_D값의 차가 현저히 크다. 이는 Cd(II)이 Cu(II)보다 Cl⁻에 의해서 착물형성의 능력이 큼을 알 수 있다.

여러 금속이온의 분리는 염산의 농도와 분배계수 사이의 관계로부터 예견 할 수 있다. 따라서 분리에 가능한 분배계수와 그 때의 염산의 농도를 선택하면 혼합된 금속이온들의 분리가 가능해

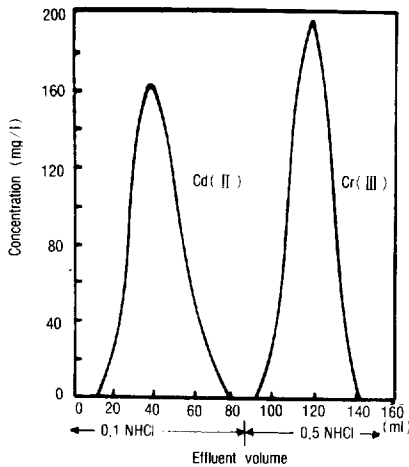


Fig. 6. Elution curves of metal ions [Cd(II), Cr(III)] with hydrochloric acid as eluent on ionexchange resin.
column : 0.6×7.4 cm, flow rate : 4.6 ml/hr

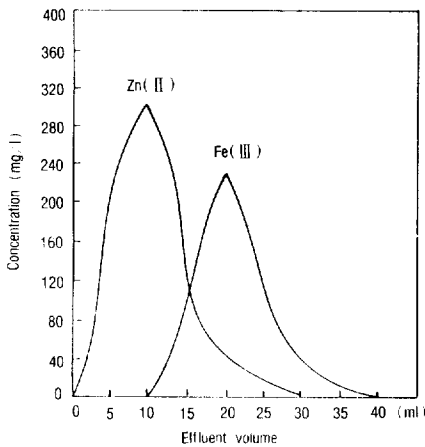


Fig. 7. Elution curves of metal ions Zn(II), Fe(III) with 0.1 N hydrochloric acid as eluent on the ionexchange resin.
column : 0.6×7.4 cm, flow rate : 4.6 ml/hr

지리라 생각된다. Fig. 5에서 Cd(II)과 Cr(III)의 분배계수차가 제일 크다. 따라서 10^{-1} mol/l 염산 용액으로 Cd(II)을 먼저 용리시키고 5×10^{-1} mol/l 염산용액으로 Cr(III)을 용리시켜 두 혼합용액을 분리시켰다. 이 용리곡선은 Fig. 6과 같다. Fig. 6에서와 같이 본 이온교환수지로서 선택적 분리가 가능함을 알 수 있다. 그러나 Zn(II), Fe

Table 4. Regeneration of the Ionexchange Resin

Repetition	1N-HCl		1N-HNO ₃	
	Uptake (%)	Recovery (%)	Uptake (%)	Recovery (%)
1	99.6	99.3	99.7	98.5
2	99.8	99.7	99.6	96.2
3	98.8	98.8	98.4	96.1
4	98.2	98.8	98.5	95.4
5	97.8	98.7	97.6	94.6

* Column : 0.6×7.4

Flow rate : 4.6 ml/hr

Metal ion : 8.5 mmol/l Co(II) solution 10 ml

(III)의 경우는 Fig. 7에서와 같이 HCl용액으로는 분리가 곤란함을 알 수 있다.

이온교환수지를 재생하여, 1회 이상 정량에 사용할 수 있도록 재생이 가능하다면 몇 번이고 다시 사용할 수 있어 이것은 이 수지의 큰 이점이라 할 수 있다. 이온교환수지를 충전한 칼럼을 사용하여 Co(II)용액을 흡착 분리한 다음 묽은 염산을 통과하게 하여 수지에 흡착된 Co(II)을 추출하였다. 이 수지를 중성이 될 때까지 증류수로 세척한 다음 다시 Co(II)용액을 흡착시켜 재생성을 확인하였다. 이와같은 조작을 5회 반복 실험한 결과는 Table 4와 같다. 흡착량은 거의 저하가 없으며 추출에 있어서 1N-HCl이 1N-HNO₃보다 우수하며 1N-HCl이 98% 이상의 추출률을 나타냈다.

결 론

술폰산기를 가지는 β -pinene계 이온교환 수지의 합성 및 이 수지의 금속이온 흡착과 관계되는 성질에 대한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 술폰화시 최적의 반응온도와 반응시간은 60°C, 6시간이었으며 이 이온교환수지의 총교환용량은 4.92 meq/g 이었다.
2. 각 pH에서의 금속이온 흡착량은 pH가 증가함에 따라 커지며 최적의 pH는 6-7이다.
3. 염산의 농도가 증가할 수록 분배계수는 적어

지며 Cd(II)이 염소이온에 의한 착물 형성 능력이 커서 다른 cation에 비해 영향을 제일 많이 받았다. Cd(II)과 Cr(III)이 공존시 염산용액을 용리제로하여 선택적 분리가 가능하였다.

4. 본 이온교환 수지의 금속이온 흡착과 추출시 추출용매로서 HNO₃용액보다 HCl 용액이 우수하였고 또 5회 반복 사용하여도 금속이온 흡착능에는 큰 변화를 일으키지 않았다.

참 고 문 헌

1. B. A. Adams and E. L. Holmes, *J. Soc. Chem. Ind.*, **54** (1935).
2. D. K. Hale and D. Reichenberg, *Discussions Faraday Soc.*, **7**, 79(1949).
3. W. P. Hochenstein and H. Mark, *J. Polymer Sci.*, **1**, 126(1946).
4. K. W. Pepper, *J. Appl. Chem.* (London), **1**, 124(1951).
5. H. R. Moody, H. Valley, and R. W. Edwards, *U. S. Pat.* **32**, 830(1965).
6. D. W. Kim, H. Y. Song, M. C. Hawang, and N. I. Ryu, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 300 (1981).
7. M. T. Harvey, *U. S. Pat.*, **2**, 350,230(1941); *Chem. Abstr.*, **39**, 1572(1941).
8. V. I. Isagulyants and S. V. Khomko, *J. Appl. Chem. USSR*, **41**, 645(1968).
9. F. Martinez, *J. Polymer Sci.*, **22**, 673(1984).
10. W. Y. Kim, S. P. Hong, M. W. Goo, J. E. Sohn, and Y. E. Cheong, *Polymer (Korea)*, **9**, 200(1985).
11. Friedrich Helfferich "Ion Exchange" McGraw-Hill, 91(1962).
12. F. W. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185(1960).
13. D. J. Pietrzyk and C. H. Chu, *Anal. Chem.*, **49**, 757(1977).
14. Charles and J. Pouchert, "The Aldrich Library of Infrared spectra", 2nd ed. 999(1981).
15. Willan Horwitz, "Method of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists" (A.O.A.C.), 12th, 400(1975).
16. J. Kennedy, *J. Inorg. Chem.*, **22**, 269(1961).
17. C. Y. Joo, "Analytical Chemistry", 160, Hyung Seol Press, (1982).
18. Yasuo Nakamura, *Bunseki Kagaku*, **31**, 55 (1982).