

이온교환수지를 이용한 알칼리 금속 이온 및 염소 이온의 제거

이 경 한 · 길 보 민 · 유 철 휘 · 황 갑 진[†]

호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

(2020년 8월 4일 접수, 2020년 8월 25일 수정, 2020년 8월 26일 채택)

Removal of Alkali Metal Ion and Chlorine Ion Using the Ion Exchange Resin

Kyung-Han Lee, Bo-Min Kil, Cheol-Hwi Ryu, and Gab-Jin Hwang[†]

Graduation School, Department of Green Energy, Hoseo University, Chungnam 31499, Korea

(Received August 4, 2020, Revised August 25, 2020, Accepted August 26, 2020)

요 약: 알칼리 금속 이온과 염소 이온이 포함된 용액으로부터 이온교환수지를 이용한 이온 제거에 대한 연구를 진행하였다. 양이온인 금속이온(Na^+ 와 K^+)의 제거에는 양이온교환수지를, 음이온인 염소 이온(Cl^-)의 제거에는 음이온교환수지를 사용하였다. 용액 A (Na^+ 를 36,633 ppm, Cl^- 를 57,921 ppm 함유)의 경우, Na^+ 이온과 Cl^- 이온은 20분 이내에 99% 이상 제거되었다. 용액 B (K^+ 를 1,638 ppm 함유)의 경우, K^+ 이온은 3분 이내에 99% 이상 제거되었다.

Abstract: A research was conducted on the removal of ion from the solution involving the alkali metal ion and chlorine ion using ion exchange resin. The cation exchange resin and anion exchange resin was used for the remove of metal ion (Na^+ and K^+) and chlorine ion (Cl^-), respectively. In the case of solution A (involving 36,633 ppm of Na^+ and 57,921 ppm of Cl^-), the Na^+ ion and Cl^- ion were removed over 99% within 20 min. In the case of solution B (involving 1,638 ppm of K^+), the K^+ ion was removed over 99% within 3 min.

Keywords: ion exchange resin, cation remove, anion remove, separation, water treatment

1. 서 론

최근, 국내외에서 석탄화력 발전소에서 배출되는 온실가스 및 초미세먼지에 대한 환경규제가 강화되는 추세에 있다[1]. 이러한 환경규제에 대응하고 배출되는 온실가스 및 초미세먼지를 절감하기 위해 펄프공정에서 배출되는 리그닌 추출물로부터 리그닌 및 셀룰로오스 계열의 유기물을 회수하여 이를 수분이 다량 함유된 저급의 석탄과 혼합하여 열효율을 높이는 하이브리드 석탄에 관한 연구가 진행되고 있다[2-5]. 하이브리드 석탄 제조 공정에서는 리그닌을 포함한 바이오매스를 반응시키는 주 반응기에서 배출되는 고체와 액체의 분리를 위해 고액분리기를 사용하여 고체와 액체를 분리하고 있으며, 분리된 고체는 펠릿 연료화 공정으로 보내고,

분리된 액체는 재활용하고 있다. 그러나 분리된 용액에는 다량의 알칼리 금속 이온(Na^+ , K^+)과 염소 이온(Cl^-)이 포함되어 있어 이러한 이온들에 의해 하이브리드 석탄 연소 시 연소기에 슬래킹과 부식을 유발하여 연소효율의 저하와 장기 운전이 어려워지는 문제점이 발생한다[6]. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 고액분리기에 의해 분리된 용액에서 알칼리 금속 이온 및 할로젠 이온을 제거할 필요가 있다.

펄프제조 공정에서는 배출되는 리그닌 추출물로부터 리그닌 및 유기물을 회수하기 위하여 한외여과막(UF, ultrafiltration membrane), 나노여과막(NF, nanofiltration membrane), 이온교환막을 이용하여 리그닌과 용액에 포함된 이온들을 분리하는 연구가 진행되고 있다[7-14]. 또한 액체-고체, 기체-고체, 액체-액체, 기체-액체 등 혼합

[†]Corresponding author(e-mail: gjhwang@hoseo.edu, <https://orcid.org/0000-0002-8350-8154>)

Table 1. Properties of the Ion Exchange Resin[25]

Property	Ion exchange resin	
	Cation (SCR-BH)	Anion (SAR10MB)
Type	Gel	Gel
Form	H ⁺	OH ⁻
Ion exchange capacity (meq./mL)	≥ 1.8	≥ 1.0
Water content (%)	47~54	56~62
Density (g/L)	800	665
Particle size (mm)	0.3~1.2	0.3~1.2

물을 분리하는 방법으로 여과, 재결정, 증류, 추출, 흡착(이온교환) 등의 방법이 사용되고 있다. 이 중에서도 이온교환수지를 활용한 이온교환법은 액상-고상의 평형을 이용하여 해수 등에 포함되어 있는 유용금속의 회수[15,16], 산업폐수로부터 유해성분 제거[17-19], 염료폐수 또는 하수로부터 유기물 또는 염료의 회수[20,21], 방사성 폐수 내의 방사성 이온 제거[22], 제지 공장 폐수로부터 금속이온의 제거[23,24] 등 용액 중의 화학종 특히 이온 종을 효율 좋게 분리하는 방법으로 많이 이용되고 있다.

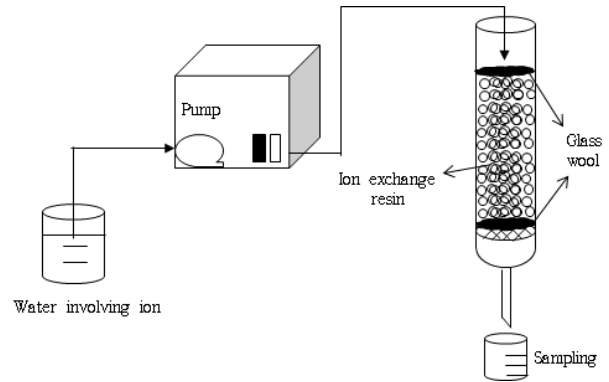
본 연구에서는 하이브리드 석탄 제조 공정의 고액분리기에서 분리된 용액으로부터 알칼리 금속 이온(Na⁺, K⁺)과 염소 이온(Cl⁻)의 제거에 대한 연구를 진행하였다. 양이온과 음이온의 제거에는 각각 양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용하였으며, 각 이온들의 흡착실험을 진행하여 용액으로부터 이온의 제거 가능성을 평가하였다.

2. 실험

알칼리 금속 이온과 염소이온이 함유된 용액으로부터 양이온인 알칼리 금속(Na⁺, K⁺)의 제거 실험에는 양이온교환수지[(주)이온텍, SCR-BH]를, 음이온인 염소 이온(Cl⁻)의 제거 실험에는 음이온교환수지[(주)이온텍, SAR10MB]를 사용하였다. Table 1은 이온교환수지의 특성을 나타낸다.

이온 제거 실험은 Fig. 1의 장치를 이용하여 다음과 같이 진행하였다.

Fig. 1의 칼럼(O.D.: 50 mm, Length: 240 mm)의 아래에 수지의 누출을 방지하고 위해 글라스 울을 넣은 뒤,

**Fig. 1.** Experimental apparatus for removal test using ion exchange resin.

일정량의 이온교환수지(양이온교환수지: 402 g, 음이온교환수지: 346 g)를 채운 후, 다시 그 위에 글라스 울을 넣었다. 실험은 실온에서 진행하였다. 이온이 함유된 용액을 펌프(KNF, SIMDOS)를 이용하여 10 rpm (12 mL/min)의 속도로 칼럼에 공급하고, 칼럼을 통과해 나온 용액을 샘플링 하였다. 일정시간이 지난 뒤 샘플링된 용액의 일정량을 취하여 분석함으로서 각 이온의 농도를 측정하였다. 양이온의 경우 ICP (inductively coupled plasma, Agilent Technologies, 5100 ICP-OES)를 이용하여 분석하였고, 염소 음이온의 경우 IC (ion chromatograph, ThermoFisher Scientific, ICS-2100)를 이용하여 분석하였다.

실험에서 얻어진 농도변화를 이용하여 식 (1)에 의해 흡착량을 계산하였다.

$$Q = \frac{(C_0 - C_s) \times V}{m} \quad (1)$$

여기서 Q는 흡착량(mg/g), C₀는 용액에 포함된 이온의 초기 농도(mg/L), C_s는 샘플에서 이온의 농도(mg/L), V는 용액의 부피(L), m은 이온교환수지의 무게(g)이다.

용액은 하이브리드 석탄 제조 공정의 기초실험에서 고액분리기에서 분리된 실제 용액을 공급받아 사용하였다. 이온이 함유된 용액은 2가지를 사용하였다. 첫 번째는 Na⁺를 36,633 ppm (= mg/L), Cl⁻를 57,921 ppm 함유한 용액이었고, 두 번째는 K⁺를 1,638 ppm 함유한 용액이었다. 첫 번째 용액과 두 번째 용액을 각각 용액 A와 용액 B로 명명하였다.

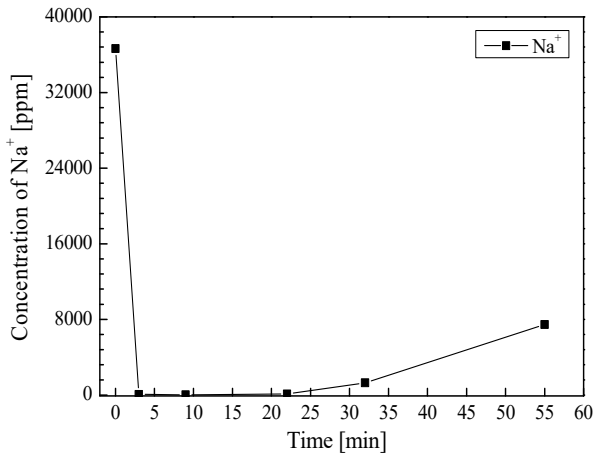


Fig. 2. Relationship between the time and Na⁺ ion concentration in the solution passed the cation exchange resin.

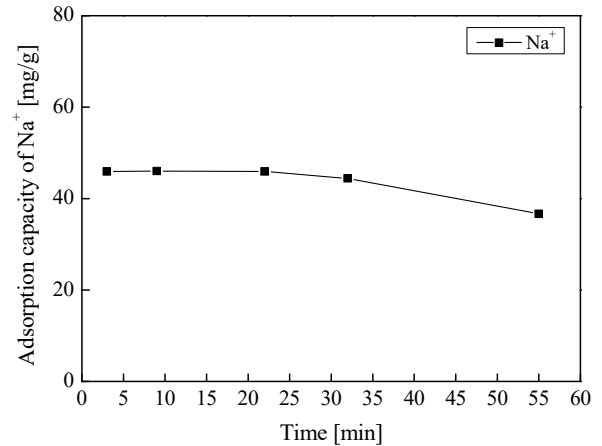


Fig. 3. Relationship between the time and the adsorption capacity of Na⁺ ion in the solution passed the cation exchange resin.

3. 결과 및 토론

3.1. 용액 A로부터 이온의 제거

Fig. 2는 양이온교환수지를 통과한 용액의 시간에 따른 Na⁺ 이온의 농도변화를 나타낸다.

Fig. 2를 보면 알 수 있듯이, Na⁺ 이온의 농도는 시간이 증가함에 따라 급격히 감소하고, 일정시간 뒤 서서히 증가하는 경향을 보였다.

Na⁺ 이온의 농도는 초기(0 min) 36,633 ppm에서 3분 후 64.2 ppm (99.8% 제거)으로 급격히 감소하였으며, 9분 후 12.1 ppm (99.9% 제거)을 보이다가 23분 후 서서히 증가하여 55분에 7,466 ppm을 보였다.

Na⁺ 이온의 농도가 23분 후부터 증가하는 원인은 양이온교환수지에 의한 Na⁺ 이온의 흡착이 23분까지 포화상태에 도달하여 흡착평형을 이루고, 23분 이후부터는 미 흡착 부분이 없어져 흡착된 Na⁺ 이온이 수지로부터 탈착되기 때문으로 판단된다. 따라서 용액 A의 경우 Na⁺ 이온의 제거는 20분 이내에 진행하는 것이 적당할 것으로 사료된다.

Fig. 3은 양이온교환수지를 통과한 용액의 시간에 따른 Na⁺ 이온의 흡착량 변화를 나타낸다.

Na⁺ 이온의 흡착량은 초기(0 min) 0 mg/g에서 3분 후 46 mg/g으로 급격히 증가하였으며, 거의 일정한 값을 보이다가 23분 후 서서히 감소하여 55분에 36 mg/g을 보였다.

23분 후부터 흡착량이 감소하는 원인은 앞서서도 설명한 바와 같이 양이온교환수지에 의한 Na⁺ 이온의 흡

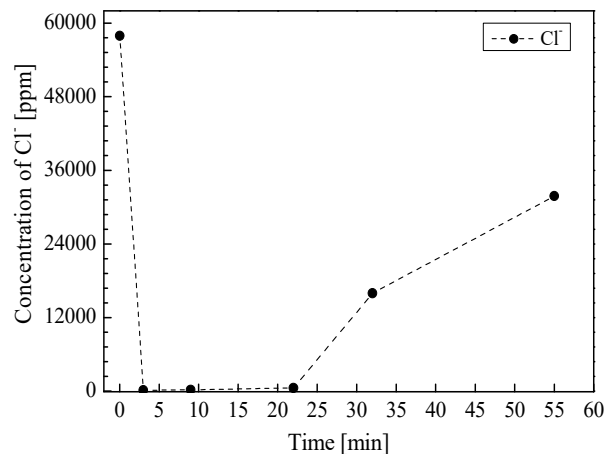


Fig. 4. Relationship between the time and Cl⁻ ion concentration in the solution passed the anion exchange resin.

착이 평형에 도달하여 더 이상 흡착이 되지 않았기 때문으로 판단된다.

Fig. 4는 음이온교환수지를 통과한 용액의 시간에 따른 Cl⁻ 이온의 농도변화를 나타낸다.

Fig. 4를 보면 알 수 있듯이, Cl⁻ 이온의 농도는 시간이 증가함에 따라 급격히 감소하고, 일정시간 뒤 서서히 증가하는 경향을 보였다.

Cl⁻ 이온의 농도는 초기(0 min) 57,921 ppm에서 3분 후 164 ppm (99.7% 제거)으로 급격히 감소하였으며, 9분 후 218 ppm (99.6% 제거)을 보이다가 23분 후 서서히 증가하여 55분에 31,800 ppm을 보였다.

Cl⁻ 이온의 농도가 23분 후부터 증가하는 원인은 음

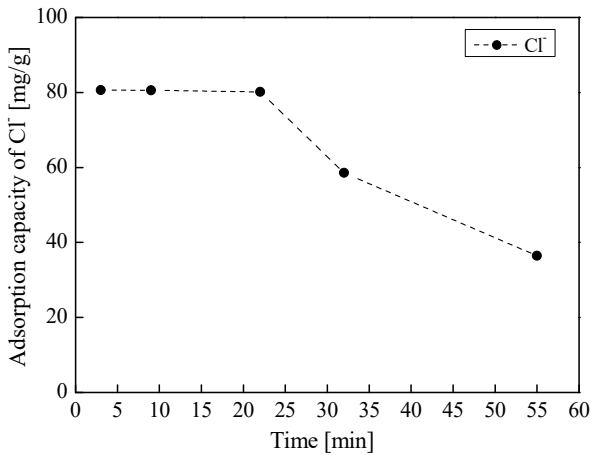


Fig. 5. Relationship between the time and the adsorption capacity of Cl^- ion in the solution passed the anion exchange resin.

이온교환수지에 의한 Cl^- 이온의 흡착이 23분까지 포화 상태에 도달하여 흡착평형을 이루고, 23분 이후부터는 미 흡착 부분이 없어서 흡착된 Cl^- 이온이 수지로부터 탈착되기 때문에 판단된다. 따라서 용액 A의 경우 Cl^- 이온의 제거는 20분 이내에 진행하는 것이 적당할 것으로 사료된다.

Fig. 5는 음이온교환수지를 통과한 용액의 시간에 따른 Cl^- 이온의 흡착량 변화를 나타낸다.

Cl^- 이온의 흡착량은 초기(0 min) 0 mg/g에서 3분 후 80.7 mg/g으로 급격히 증가하였으며, 거의 일정한 값을 보이다가 23분 후 서서히 감소하여 55분에 36.5 mg/g을 보였다.

양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용한 Na^+ 이온과 Cl^- 이온 제거 실험을 통하여 각 이온은 주어진 실험조건에서 20분 이내에 모두 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 용액 B로부터 이온의 제거

Fig. 6은 양이온교환수지를 통과한 용액의 시간에 따른 K^+ 이온의 농도변화를 나타낸다.

Fig. 6을 보면 알 수 있듯이, K^+ 이온의 농도는 시간이 증가함에 따라 급격히 감소하고, 일정시간 동안 거의 일정한 값을 유지하는 경향을 보였다.

K^+ 이온의 농도는 초기(0 min) 1,638 ppm에서 3분 후 1.7 ppm (99.9% 제거)으로 급격히 감소하였으며, 9분 후 0.9 ppm (99.9% 제거)을 보이고 거의 일정한 값

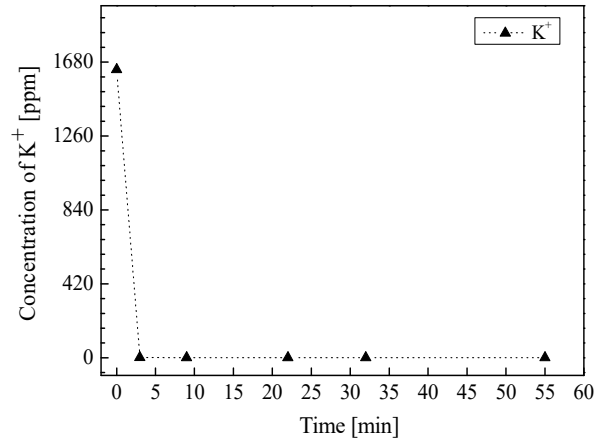


Fig. 6. Relationship between the time and the adsorption capacity of K^+ ion in the solution passed the cation exchange resin.

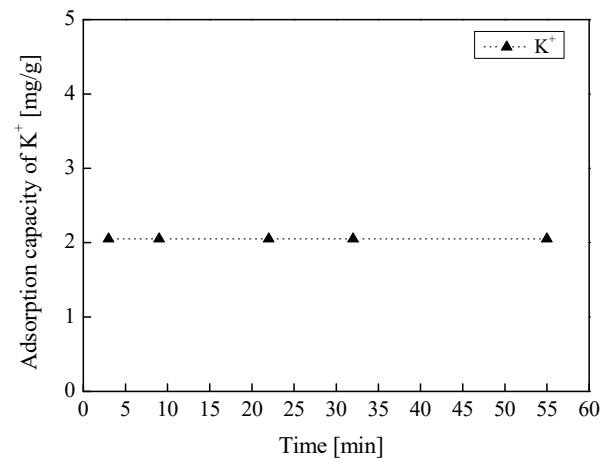


Fig. 7. Relationship between the time and the adsorption capacity of K^+ ion in the solution passed the cation exchange resin.

을 유지하다가 55분에 0.7 ppm을 보였다.

Fig. 7은 양이온교환수지를 통과한 용액의 시간에 따른 K^+ 이온의 흡착량 변화를 나타낸다.

K^+ 이온의 흡착량은 초기(0 min) 0 mg/g에서 3분 후 2.1 mg/g으로 급격히 증가하였으며, 55분까지 거의 일정한 값을 유지하였다.

Figs. 6과 7로부터 용액 B에서 K^+ 이온은 양이온교환수지를 이용하여 3분 이내에 대부분의 이온을 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로부터 하이브리드 석탄 제조 공정의 고액분리기에서 분리된 용액으로부터 알칼리 금속 이온

(Na⁺, K⁺)과 할로겐 이온(Cl⁻)은 각각 양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용하여 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 하이브리드 석탄 제조 공정의 고액분리기에서 분리된 용액으로부터 알칼리 금속 이온(Na⁺, K⁺)과 염소 이온(Cl⁻)을 제거하고자 하였다. 양이온과 음이온의 제거에는 각각 양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용하였으며, 각 이온들의 흡착실험을 진행함으로써 용액으로부터 이온의 제거 가능성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용액 A (Na⁺를 36,633 ppm, Cl⁻를 57,921 ppm 함유)의 경우, Na⁺ 이온과 Cl⁻ 이온을 각각 양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용하여 20분 이내에 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

2) 용액 B (K⁺를 1,638 ppm 함유)의 경우, 양이온교환수지를 이용하여 K⁺ 이온을 3분 이내에 대부분 제거할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3) 이상의 결과로부터 하이브리드 석탄 제조 공정의 고액분리기에서 분리된 용액으로부터 알칼리 금속 이온(Na⁺, K⁺)과 염소 이온(Cl⁻)은 각각 양이온교환수지와 음이온교환수지를 이용하여 제거할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

Reference

1. D. W. Lee, J. S. Bae, Y. J. Lee, S. J. Park, J. C. Hong, B. H. Lee, C. H. Jeon, and Y. C. Choi, "Two-in-One fuel combining sugar cane with low rank coal and its CO₂ reduction effects in pulverized-coal power plants", *Environ. Sci. Technol.*, **47**, 1704 (2013).
2. J. S. Bae, D. W. Lee, Y. J. Lee, S. J. Park, J. H. Park, J. C. Hong, J. G. Kim, S. P. Yoon, H. T. Kim, C. Han, and Y. C. Choi, "Improvement in coal content of coal-water slurry using hybrid coal impregnated with molasses", *Powder Technol.*, **254**, 72 (2014).
3. S. J. Park, D. W. Lee, Y. J. Lee, J. S. Bae, J. C. Hong, J. G. Kim, J. H. Park, J. H. Park, J. S. Shin, and Y. C. Choi, "Hybrid fuel preparation combining glycerol-derived hydrogel and coal and its characterization", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 16206 (2013).
4. J. S. Bae, D. W. Lee, Y. J. Lee, S. J. Park, J. H. Park, J. G. Kim, C. Han, and Y. C. Choi, "An investigation of the evaporation behavior of bioliquid in the pores and its application to hybrid coal combining biomass with coal", *Appl. Therm. Eng.*, **90**, 199 (2015).
5. M. C. Shin, Y. C. Choi, and J. H. Park, "Development of ceramic membrane for metal ion separation of lignin extract from pulp process", *Membr. J.*, **27**(2), 199 (2017).
6. J. Wang, C. Li, K. Sakanishi, T. Nakazatob, H. Taob, T. Takanohashia, T. Takaradac, and I. Saito, "Investigation of remaining major and trace elements in clean coal generated by organic solvent extraction", *Fuel*, **84**, 12 (2005).
7. J. Y. Park, S. J. Choi, and B. R. Park, "Effect of N₂-back flushing in multi channels ceramic micro-filtration system for paper wastewater treatment", *Membr. J.*, **16**(1), 31 (2006).
8. A.-S. Jonsson and O. Wallberg, "Cost estimates of kraft lignin recovery by ultrafiltration", *Desalination*, **237**, 254 (2009).
9. L. M. Nevarez, L. B. Casarrubias, O. S. Cantoa, A. Celzardc, V. Fierroc, R. I. Gomeza, and G. G. Sancheza, "Biopolymers-based nanocomposites: Membranes from propionated lignin and cellulose for water purification", *Carbohydr. Polym.*, **86**, 732 (2011).
10. A. Toledano, L. Serrano, A. Garcia, I. Mondragon, and J. Labidi, "Comparative study of lignin fractionation by ultrafiltration and selective precipitation", *Chem. Eng. J.*, **157**, 93 (2010).
11. A. Arkell, J. Olsson, and O. Wallberg, "Process performance in lignin separation from softwood black liquor by membrane filtration", *Chem. Eng. Res. Des.*, **92**, 1792 (2014).
12. H. Werhan, A. Farshori, and P. R. von Rohr, "Separation of lignin oxidation products by organic

- solvent nanofiltration”, *J. Membr. Sci.*, **423-424**, 404 (2012).
13. H. R. Ghatak, “Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor”, *Industrial Crops and Products*, **28**, 206 (2008).
 14. W. Jina, R. Tolbaa, J. Wena, K. Lib, and A. Chena, “Efficient extraction of lignin from black liquor via a novel membrane-assisted electrochemical approach”, *Electrochimica Acta*, **107**, 611 (2013).
 15. D. H. Phillips, B. Gu, D. B. Watson, and C. S. Parmele, “Uranium removal from contaminated groundwater by synthetic resins”, *Water Res.*, **42**, 260 (2008).
 16. F. Arroyo, J. Morillo, J. Usero, D. Rosado, and H. E. Bakouri, “Lithium recovery from desalination brines using specific ion-exchange resins”, *Desalination*, **468**(15), 114073 (2019).
 17. P. C. C. Siu, L. F. Koong, J. Saleem, J. Barford, and G. McKay, “Equilibrium and kinetics of copper ions removal from wastewater by ion exchange”, *Chinese J. Chem. Eng.*, **24**, 94 (2016).
 18. S. Gamez, K. Garces, E. d. L. Torre, and A. Cuevara, “Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin”, *Hydrometallurgy*, **186**, 1 (2019).
 19. R. K. Nekouei, F. Pahlevani, M. Assefi, S. Maroufi, and V. Sahajwalla, “Selective isolation of heavy metals from spent electronics waste solution by macroporous ion exchange resins”, *J. Hazard. Mat.*, **371**(5), 389 (2019).
 20. J. Sun, X. Li, Y. Quan, Y. Yin, and S. Zheng, “Effect of long-term organic removal on ion exchange properties and performance during sewage tertiary treatment by conventional anion exchange resins”, *Chemosphere*, **136**, 181 (2015).
 21. M. M. Hassan and C. H. Carr, “A critical review on recent advancements of the removal of reactive dyes from dyehouse effluent by ion-exchange adsorbents”, *Chemosphere*, **209**, 201 (2018).
 22. D. H. Shin, J. W. Rhim, S. K. Park, C. H. Seo, and H. H. Park, “How to remove radioactive ions in radioactive waste”, *Membr. J.*, **25**(6), 478 (2015).
 23. M. Bassandeh, A. Antony, P. Le-Clech, D. Richardson, and G. Leslie, “Evaluation of ion exchange resins for the removal of dissolved organic matter from biologically treated paper mill effluent”, *Chemosphere*, **90**, 1461 (2013).
 24. Y. Zhang, S. Nie, X. Wang, W. Zhang, L. Lagerquist, M. Qin, S. Willför, C. Xu, and P. Fatehi, “Ultrafast adsorption of heavy metal ions onto functionalized lignin-based hybrid magnetic nanoparticles”, *Chem. Eng. J.*, **372**, 82 (2019).
 25. Catalog of Iontec Co. (<http://www.iontec.co.kr>).