

깻묵 이온교환체의 이온교환능

金東洹[†] · 宋海永^{*} · 黃明天^{*} · 柳海日^{*}

충북대학교 자연과학대학 화학과

*충남대학교 공업교육대학 화공학교육과

(1981. 1. 28 접수)

Capacity of Oil Cake Ion Exchanger

Dong Won Kim[†], Hae Young Song^{*}, Myung Cheon Hawang^{*} and Hae Il Ryu^{*}

Department of Chemistry, College of Natural Sciences,

Chungbuk National University, Cheonju 310, Korea

*Department of Educational Chemical Engineering,

Chungnam National University, Daeduk 300-31, Korea

(Received Jan. 28, 1981)

요 약. 콩깻묵과 들깻묵을 각각 인산화 및 술폰화하여 이온교환체를 만들었다. 이렇게 만든 40~60
메쉬의 이온교환체를 사용하여 여러농도의 염산과 알코올 혼합용매에서 이온교환용량, 몇가지 금속
이온에 대한 흡착능 및 분포계수를 알아보았다.

깻묵 이온교환체의 이온교환용량은 4 meq/g 이상이었으며, 깻묵 이온교환체에 대한 금속이온은 일
반적으로 pH가 증가함에 따라 증가하였다. 특히 술폰화된 콩깻묵 이온교환체에서는 Co(II)가 높은
흡착을 나타내었다. 또한 분포계수는 여러 금속에 있어서 알코올 용매분자의 탄소수가 증가하거나
히드록시기의 수가 증가함에 따라 감소한다. 이는 알킬기의 입체이성 현상이나, 리간드의 인력이 크
게 작용했기 때문인 것으로 보인다.

만들어진 콩깻묵 이온교환체는 시판되는 이온교환체와 거의 비슷한 이온교환능을 가지고 있음을
알 수 있었다.

ABSTRACT. The soy bean oil cakes and perillar oil cakes are phosphorylated and sulfonated
to be used as ion exchangers. There 40~60mesh cations exchanges have been tested on the
capacity of ion exchange, the adsorption and distribution coefficients of several metal ions in
various concentrations of binary solution mixture, hydrochloric acid and alcohol.

From these experiments, the following results are concluded. The ion exchange capacity of ion
exchangers are higher than 4meq/g. The adsorption of metal ions on ion exchangers are increased
generally as pH is increased, especially Co (II) on sulfonated soy bean oil cake. The distribution
coefficients of various metal ions are decreased as the number of branches of carbon and hydroxyl
groups are increased. There show that the stereo-isomerism of alkyl group or attraction of ligand
have influenced upon various metal ions. Consequently it is deduced that there ion exchangers
from soy bean oil cake and perillar oil cake resemble in properties to current ion exchangers.

1. 서 론

석탄이나 셀루로오스 및 전분등을 사용하여
이온교환체를 만든 예는 많이 있다. 예를들면

리그닌을 술폰화하여 이온교환체를 만들었고¹,
그밖에 이탄², 종이³, 및 톰밥⁴ 등을 인산화 및
술폰화하여 이온교환를 제조하였다.

보고에 의하면 탈지한 깻묵은 단백질(콩깻묵 : 19.20 %, 들깻묵 : 19.0 %)과 조섬유(콩깻묵 : 3.98 %, 들깻묵 : 7 %)를 함유⁵하고 있다.

본 연구에서는 비료 및 가축사료로 사용되고 있는 콩깻묵(Soy Bean Oil Cake)을 인산화(이하 P-SBOC라 칭함) 및 술폰화(S-SBOC)하고 들깻묵(Perillar Oil Cake)을 인산화(P-POC) 및 술폰화(S-POC)하여 양이온 교환체를 제조하였다.

적외선 분광광도계에 의한 이온교환체의 인산화 및 술폰화의 확인과 이온교환용량, pH 변화에 따른 몇가지 금속이온의 흡착능 및 분포계수를 측정하였으며, 특히 알코올용매의 히드록시기의 변화와 알킬기의 증가에 따른 분포계수의 변화에 대해서 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 기구

시약은 특급 및 일급시약을 사용했으며, 적외선 분광광도계는 Beckmann Model 430과 TOA Model HM-20B(Japan)의 pH meter를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 인산화⁴

85% 인산 100 ml와 오산화인 75g을 교반하면서 가열하여 완전히 용해시킨 다음, 냉각 후 여기에 40~60 메쉬로 만든 탈지된 콩깻묵과 들깻묵을 각각 10g 씩 가하고 교반하면서 실온으로 3일간 방치한 후 1N 수산화나트륨을 가하여 pH 7.5~8.0이 되게 한다. 그 다음 중류수를 가지고 중성이 될 때까지 충분히 세척하여 실온에서 건조시킨다.

2.2.2 술폰화⁴

-10°C로 냉각된 에틸알코올 60ml에 깻묵시료 20g을 잘 혼합하여 이를 냉각된 200ml의 황산에 가하고 10°C가 넘지 않도록 잘 교반한 후, 2~3시간 방치하여 온도가 너무 올라가지 않도록 주의하면서 흐석한다. 그런 다음 이를 중류수로 중성이 될 때까지 잘 세척한 후 실온에서 건조시킨다.

2.3 적외선 스펙트럼 분석

적외선 분광광도계를 사용하여 깻묵의 인산화와 술폰화를 KBr 법으로 확인하였다.

2.4 이온교환용량⁶

제조한 이온교환체 5g을 1N 염산용액으로 씻어 수소형으로 완전히 만든 다음 중류수로 중성이 될 때까지 충분히 세척한 후 건조시킨다. 그 중 0.5 g을 폴리에틸렌 병에 넣고 5% 염화나트륨을 포함하는 0.1N 수산화나트륨용액 100 ml를 가하여 하루동안 방치한 후 상등액 50 ml를 취하여 0.1N 염산용액으로 적정하였다.

2.5 금속이온의 흡착능⁴

이온 교환체 1g을 폴리에틸렌병에 넣고 여기에 일정한 pH의 암모늄 완충용액을 포함하는 0.01M 금속염용액 100 ml를 넣고 교반하면서 24시간 방치한 다음 상등액 50 ml를 취하여 농도를 측정하였다.

2.6 분포계수^{4,6}

폴리에틸렌병에 건조된 이온교환체 1g을 넣은 다음 여러 농도의 염산과 알코올의 혼합용매 49ml와 해당하는 0.1M 금속염화물용액 1ml를 각각 넣고 24시간 동안 혼들어 완전히 평형에 도달하게 한다. 용액의 분석은 일반적인 칼레이트 적정법에 의해서 수행하였으며, 분포계수는 다음식에 의해서 계산하였다.

$$K_d = \frac{(C_{st} - C_{eq}) \cdot V_t}{C_{eq} \cdot M_p}$$

여기서 K_d 는 분포계수이며, C_{st} 는 표준용액의 농도이고 C_{eq} 는 평형 후의 금속이온농도이다. 또한 V_t 는 전체용액 부피이며 M_p 는 이온교환체의 무게를 나타낸다.

2.7 표준용액

Ba(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) 및 Mg(II)의 표준용액으로는 이들 금속염화물의 0.01 및 0.1M 용액을 사용하였으며, 염산용액은 해당하는 농도로 만들어 이것을 해당하는 알코올과 각각 20, 40, 60 및 80% 혹은 30, 60 및 90%의 혼합용액을 만들어 사용하였다.

2.8 분석방법⁷

Ba(II), Cd(II), Co(II), Cu(II) 및 Mg(II)의 분석은 모두 EDTA를 사용하여 칼레이트 적

정법으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

만들어진 콩깻묵 및 들깻묵 이온교환체에 대한 적외선 스펙트럼이 각각 Fig. 1과 Fig. 2에 나타나 있다.

Fig. 1, 2에서 보는 바와 같이 단백질의 펩티드기의 N-H의 신축진동에 의한 $3000\sim3600\text{cm}^{-1}$ 영역과, C-H 신축진동에 의한 $2560\sim3000\text{cm}^{-1}$ 의 흡수대가 나타나 있음을 보게 된다. 또한 카르보닐기에 의한 $1600\sim1700\text{cm}^{-1}$ 영역 및 O-N 신축진동에 의한 $950\sim1130\text{cm}^{-1}$ 영역의 흡수대가 관측된다. 또한 인산화 및 술폰화한 깻묵 이온교환체의 관능기에 의한 흡수대가 각각 $880\sim960\text{cm}^{-1}$ 및 $1100\sim1160\text{cm}^{-1}$ 에 나타나 있음을 알 수 있다.

인산화 및 술폰화된 깻묵의 이온교환용량은 Table 1에서 보는 바와 같이 비교적 큰 값을 가지고 있으며, 이는 시판용 이온교환체인 Dowex 50W-x8의 이온교환용량과 거의 비슷한 값이다. 술폰화 및 인산화되기 전의 깻묵들은 어느 경우에 있어서나 그의 이온교환용량이 약 $0.1\sim0.2\text{ meq/g}$ 에 불과하였다. 여기서 어느 경우에 있어서나 들깻묵 이온교환체가 그 이온교환용량에 있어서 콩깻묵의 이온교환용량에 비하여 약간 더 큰 값을 가지고 있는데, 이것은 들깻묵의 조성 유함유량이 콩깻묵의 그것에 비하여 많기 때문에 나타나는 현상인 것 같다.

양이온 교환수지인 Dowex 50W-x8의 교환용량은 4.8 meq/g 이며, Wofatit KPS 200의 이온

교환용량은 4.5 meq/g 이다⁸. P-셀룰로오스 이온교환체의 이온교환용량은 $0.8\sim0.9\text{ meq/g}$ 이고 PEI-셀룰로오스 이온교환체의 이온교환용량은 이보다 약간 더 큰 1.0 meq/g 이다⁹. 한편 양이온 석탄 이온교환체인 Zerolit-Na 와 sucrose로부터 만든 약산성 양이온 교환체인 CM-Sephadex-50의 이온교환용량은 각각 1.8 meq/g 및 $4\sim5\text{ meq/g}$ 이다. 여기서 만든 깻묵 이온교환체의 이온교환용량은 매우 큰 값을 가지고 있으며, $4.16\sim4.32\text{ meq/g}$ 의 이온교환용량값은 어떤 이온교환체의 이온교환용량에도 손색이 없다. 만든 깻묵이온교환체의 흡착능은, S-SBOC 이온교환체에 대한 Ba(II), Ca(II), Cd(II) 및 Co(II) 이온들의 흡착능을 나타낸 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 일반적으로 pH 값이 증가할수록 증가하며, 특히 Co(II)이온은 대단히 큰 흡착능을 나타내었다.

Fig. 4~6은 Cd(II), Co(II) 및 Mg(II)의 분포계수를 나타낸 것으로, 일정한 염산 농도하에서 알코올 농도가 증가할수록 금속의 분포계수가 증가함을 알 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 알코올 용매의 농도비가 40% 이상에서는 분포계수가 거의 직선적으로 변화함을 알 수 있다.

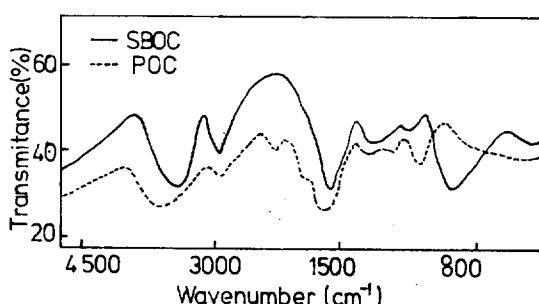


Fig. 2. IR-Spectrum of sulfonated oil cake ion exchanger.

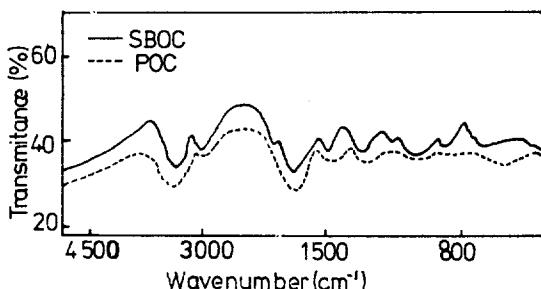


Fig. 1. IR-Spectrum of phosphorylated oil cake ion exchanger.

Table 1. Capacity of various oil cake ion exchangers

Ion exchanger	Capacity (meq/g)
P-POC	4.28
P-SBOC	4.16
S-POC	4.32
S-SBOC	4.25

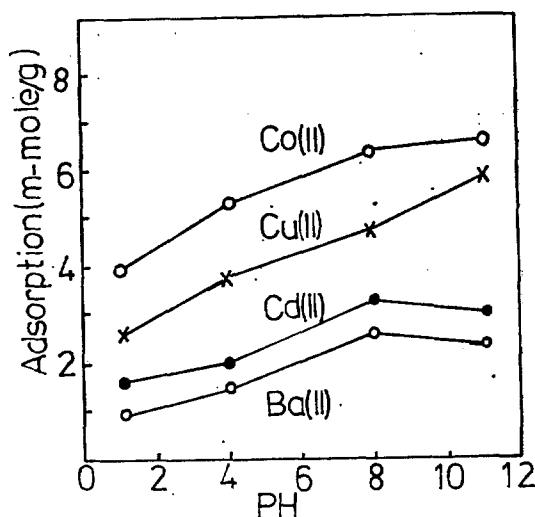


Fig. 3. Adsorption of metal ion on sulfonated soy bean oil cake ion exchanger.

이와 같은 양상은 알코올 용매의 농도가 증가함에 따라 이온의 수화도가 감소되거나 혹은 옥소늄 콤플렉스가 형성되는 것에 기인된다고 설명할 수 있다.¹¹

알코올 분자에 의한 옥소늄 콤플렉스의 형성은 수소이온의 농도를 상대적으로 감소시키고, 또한 생성된 옥소늄 콤플렉스의 크기는 수소이온에 비하여 훨씬 크므로, Mg(II)와 Cd(II) 이온의 수지에 대한 흡착을 유리하게 해주기 때문이다. 동일한 알코올 농도비에서의 금속이온의 분포계수값은 염산 농도가 증가함에 따라 작아지는데, 이것은 염산 농도가 증가하면 수소이온의 농도가 증가하여 교환형이 수지의 재생 쪽으로 이동되기 때문이다. 같은 농도하의 서로 다른 용매에서 분자내 탄소원자의 수가 증가함에 따라 금속이온의 분포계수의 값은 약간 감소함을 보게 된다. 이것은 콤플렉스를 형성하는 리간드의 크기가 커질수록 수지에 흡착되기가 어렵기 때문에 나타나는 현상인 것으로 생각된다. 따라서 같은 조건하에서의 Mg(II) 및 Cd(II)의 분포계수는 메틸알코올 > 에틸알코올 > 프로필알코올의 순서로 감소한다. 이러한 현상은 유전 상수의 개념을 도입하여 설명할 수도 있다. 메틸알코올, 에틸알코올 및 프로필알코올의 유

전상수는 각각 32.6, 24.3 및 22.2이다.¹² 염산 수용액에 알코올과 같은 유기용매를 가하면 금속염화물의 유전상수가 감소됨으로, 더욱 센 금속염화물 콤플렉스가 형성되어 분포계수가 감소할 것이다. 따라서 금속이온과 염소이온과의 이온화합이 잘 일어나, 안정한 음이온 콤플렉스가 형성될 것이다.^{13,14} 그러므로 금속이온의 분포계수는 알코올 용매의 유전상수의 값이 작아지는 순서로 감소하게 된다.

Fig. 7에는 40~60 메쉬의 S-SBOC 이온교환체에 대한 Co(II)의 분포계수가 농도를 달리하는 염산과 알코올 용매의 여러 농도비에 대하여 나타나 있다. 알코올 분자내의 히드록시기의 수가 증가함에 따라 같은 조건하에서는 금속이온의 분포계수가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 히드록시기와 금속이온간에 작용하는 퀄레이트 효과로서 설명될 수 있다. 히드록시기가 증가함에 따라 배위수가 증가하므로, 배위수가 많을수록 금속이온에 큰 인력이 작용하여 그만큼 이온교환체에 대한 흡착력을 약화시킨다. 한편 Fig. 8에는 Fig. 7과 동일한 조건하에서의 Mg(II)에 대한 분포계수가 그려져 있다. Co(II)는 Mg(II)보다 동일조건에서 큰 분포계수의 값을 가지고 있다. 알코올중에 할로젠화수소가 존재하게 되면, 카르보 음이온의 형성이 메틸알코올에서는 매우 느리게 일어나기 때문에 Mg(II)의 행동은 자유롭게 된다. 그러나 글리코올과 글리세린의 히드록시기는 매우 큰 전자인력군이되어 쉽게 양성자화 (ROH_2^+) 반응을 일으키게 된다. 그러므로 Cl^- 이온의 친핵성 치환반응의 S_N1 반응 경향을 높게 하기 때문에 유리되는 $-\text{OH}_2^+$ 와 금속이온이 결합하게 된다.¹⁵ 따라서 이런 콤플렉스 형성이나 금속이온의 수화현상의 증가는 자연적으로 금속이온의 분포계수를 감소시키는 원인이 된다. 그러므로 알코올 분자내의 히드록시기의 수의 증가에 따라 Mg(II) 혹은 Co(II)의 분포계수의 값은 감소하게 된다.

Fig. 7과 8에 이런 사실이 잘 나타나 있다. 그리고 또한, 그림에 나타나 있는 것처럼 Co(II)의 분포계수가 Mg(II)에 비하여 동일한 조건하에서 큰 사실은 Pauling 이온 반경으로 설명할

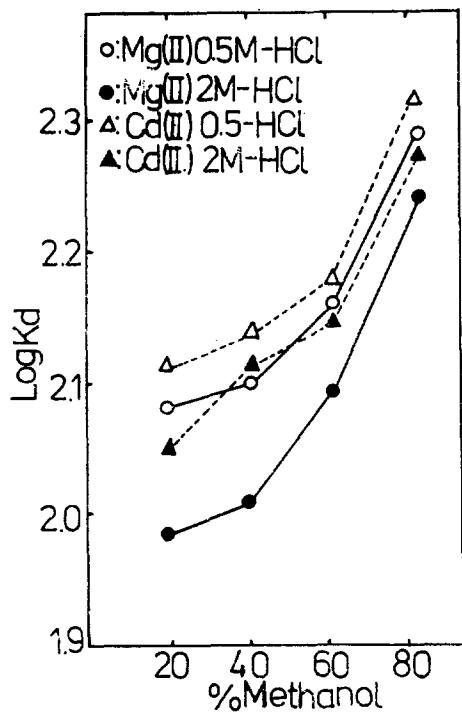


Fig. 4. Log K_d versus various rates of hydrochloric acid-methanol mixtures for Cd(II) and Mg(II) on 40~60 mesh S-POC ion exchanger.

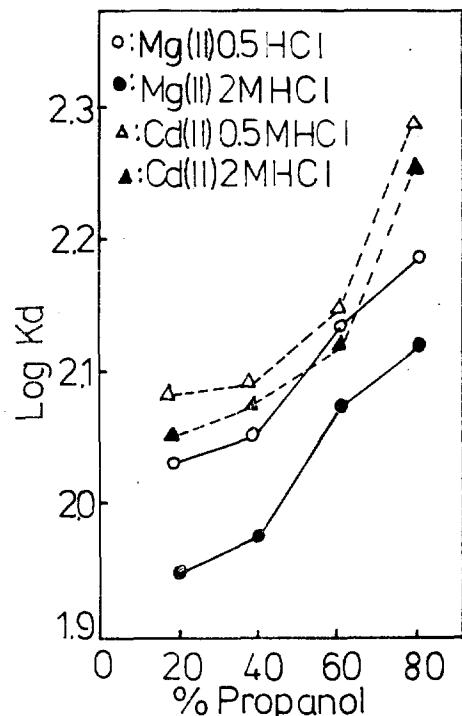


Fig. 6. Log K_d versus various rates of hydrochloric acid-propanol mixtures for Cd(II) and Mg(II) on 40~60 mesh S-POC ion exchanger.

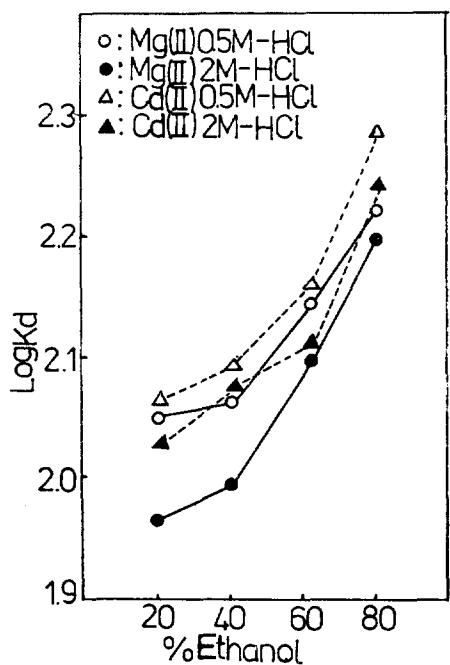


Fig. 5. Log K_d versus various rates of hydrochloric acid-ethanol mixtures for Cd(II) and Mg(II) on 40~60 mesh S-POC ion exchanger.

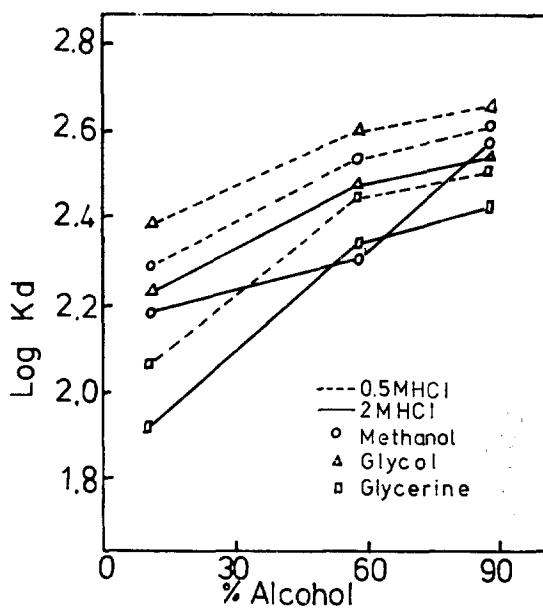


Fig. 7. Log K_d versus various rates of hydrochloric acid-alcohol mixtures for Co(II) on 40~60mesh S-SBOC ion exchanger.

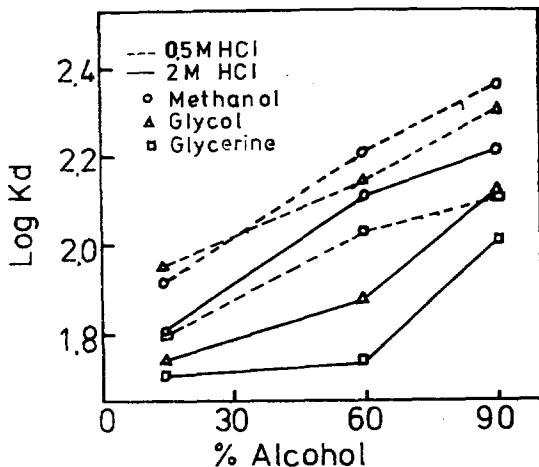


Fig. 8. Log K_d versus various rates of hydrochloric acid-alcohol mixtures for Mg(II) on 40~60mesh S-SBOC ion exchanger.

수 있다. Co(II)의 Pauling 이온반경이 Mg(II)에 비하여 크기 때문에, 그의 분포계수가 Mg(II)에 비하여 크게 된다. Mg(II), Co(II) 및 Cd(II)의 Pauling 이온반경은 각각 0.65, 0.74 및 0.97 Å이다.^{16,17} 따라서 이온의 전하밀도는 Cd(II) < Co(II) < Mg(II)의 순서로 증가할 것이다. 같은 전하의 이온에 있어서 이온반지름이 작으면 이온의 전하밀도가 크게 되므로 수화가 잘된다. 그러므로 같은 조건하에서는 Mg(II) < Co(II) < Cd(II)의 순으로 분포계수가 증가하게 될 것이다. 그러나 Fig. 4~8을 통하여 보면, 분포계수는 Mg(II) < Cd(II) < Co(II)의 순으로 증가한다. 이것은 Cd(II)와 염소이온과의 음이온 콤플렉스가 매우 안정하기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다. CdCl₄²⁻ 콤플렉스의 안정도상수는 10³이다.¹⁸ 이런 이유 때문에 Cd(II)의 분포계수가 이온반경에서 예견되는 값보다 작은 값을 갖게 되는 것이라고 생각할 수 있다. Hg(II)의 분포계수는 염산수용액 중에서는 언제나 이온반경에서 예견되는 값보다 매우 작은 값을 갖게 되는데,^{19~21} 이것은 HgCl₄²⁻의 안정도상수가 매우 크기 때문이다. HgCl₄²⁻의 안정도상수는 10¹⁶이다.¹⁸ 이와 같은 사실은 금속이온의 분포계수가 이온반경의 유일한 함수가 되지 못한다는 것을 알려주고 있다.

REFERENCES

- H. Deuel und K. Hutschneker, *Chimia*, **9**, 49 (1955).
- H. Deuel und F. Hostettler, *Experientia*, **6**, 445 (1950).
- F. Kiermeizer, *Z. Lebensmittel-Unters.*, **94**, 221 (1952).
- D. W. Kim, *Reports of Sci. Edu.*, Kongju National Teacher's College, **10**, 61 (1978).
- 金尚淳, 李漢昌, 食品學, p. 189, 修學社 1977.
- D. W. Kim and H. Y. Song, *Reports of Sci. Edu.*, Kongju National Teacher's College, **10**, 69 (1978).
- D. W. Kim et al., *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 361 (1980).
- K. Dorfner, Ionenaustauscher, Dritte Aufl., Walter de Gruyter, 294 (1970).
- Ibid., P. 299.
- Ibid., P. 90, und P. 99.
- C. G. Sabau, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 195 (1962).
- Y. Marcus and A. S. Kertes, "Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes," P. 927, Wiley-Interscience, 1969.
- D. W. Lee et al., *Yonseinonchong*, **7**, 40 (1970).
- J. Korkisch and I. Hazan, *Anal. Chem.*, **36**, 2308 (1964).
- N. L. Allinger et al., "Organic Chemistry", 3rd Ed., P. 388~409. Worth Pub. Inc., U.S.A., 1973.
- L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd Ed., P. 514~518, Ithaca, Cornell Univ. Press, 1967.
- F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* 3rd Ed., P. 52, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1972.
- Ibid., P. 514.
- D. W. Kim et al., *J. Kor. Chem. Soc.*, **24**, 361 (1980).
- F. W. E. Strelow, *Anal. Chem.*, **32**, 1185 (1960).
- D. W. Kim, *J. Kor. Chem. Soc.*, **25**, 21 (1981).