

초저이온 농도범위에서 혼합층 이온 교환능과 온도의 영향

1. 이온 교환능

윤태경[†] · 문병현* · 노병일**

동의대학교 공과대학 화학공학과

*창원대학교 공과대학 환경공학과

**동서공과대학교 화학공학과

(1994년 8월 24일 접수, 1994년 12월 7일 채택)

The Mixed-Bed Ion Exchange Performance and Temperature Effects at Ultra-Low Concentrations

1. Ion Exchange Performance

Taekyung Yoon[†], Byung-Hyun Moon* and Byeong-Il Noh**

Dept. of Chem. Eng., Donggeui Univ., Pusan 614-714

**Dept. of Environ. Eng., Changwon Natl. Univ., Kyungnam 641-773*

***Dept. of Chem. Eng., Dongseo Univ., Pusan 616-010*

(Received 24 August 1994; accepted 7 December 1994)

요 약

본 연구에서는 NaCl 수용액의 초저이온 농도범위(1.0×10^{-4} M 이하)에서의 혼합층 이온 교환능을 실험 연구하였다. 실험실 크기의 연속흐름 칼럼을 통하여 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 교환능이 소모될 때까지 유출농도를 수지층의 위치와 시간의 함수로 측정함으로써 이온 교환능을 연구하였으며, shallow bed 기술을 사용하여 얻은 파과곡선(breakthrough curve)의 결과를 다음과 같은 형태로 나타내었다: (1) 시간의 함수로써 여러 위치에서 파과곡선의 모양, (2) 양이온 수지가 Cl⁻이온의 파과곡선에 미치는 영향과 음이온 수지가 Na⁺이온의 파과곡선에 미치는 영향, (3) 양이온 교환수지 대 음이온 교환수지 비의 함수로써 Na⁺이온과 Cl⁻이온의 파과곡선의 교차점(crossover point)의 위치변화, (4) 비혼합층의 파과곡선 모양 등이다.

Abstract—Mixed-bed ion exchange performance was studied at ultra-low sodium chloride solution concentrations of less than 1.0×10^{-4} M. The performance was tested using the effluent concentration histories as a function of bed position and time for a laboratory-scale continuous flow column until both the cation and anion-exchange resins were exhausted. The breakthrough curves obtained by the shallow-bed technique gave some detailed results: the shape of the breakthrough curves at different positions as a function of time; effects of cation resin on the chloride breakthrough curve and anion resin on the sodium breakthrough curve; the movement of crossover points of sodium and chloride breakthrough curves as a function of resin ratio; and the effects of an unmixed bed.

1. 서 론

현재 하이테크 제조와 가공에 초순수(ultrapure water)는 필수적일 뿐 아니라, 초순수 생산과정 자체가 하이테크를 필요로 한다. 초순수는 여러 가지 산업에 중요하게 사용되며 각 기술산업에서 요구되는 물의 순도의 기준은 각기 다르며 초저이온 농도(20 ppb 이하)의 물을 만들기 위하여 많은 노력을 하고 있다. 현장에서는 초순수제조에 한 가지 방법으로 양이온 교환수지나 음이온 교환수지를 사용하여 물속의 이온을 제거하는 이온 교환법을 사용하고 있다. 이 방법은 현재 많이 사용되어 전 세계 50여개의 제조회사에서 수백 종류의 이온 교환수지들을 생산하고 있다[1].

양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 혼합해서 사용하는 혼합층 이온 교환(mixed-bed ion exchange) 기술은 제 2차 세계대전 중 미국 뉴욕의 Permutit사에서 처음 사용되었다[2]. 당시에는 한번 사용한 후 이온 교환수지를 버리는 작은 크기의 이온 교환기를 사용하였으나 밀도가 다른 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 개발됨으로써 분리와 재생이 가능하게 되므로 초순수 제조에 경제적이며 편리한 방법을 제공하여 현재 많이 사용되고 있다. 혼합층 이온교환 기술은 양이온 교환과 음이온 교환의 두단계를 연속적으로 무한한 회수만큼 조작하는 것과 같으며, 용액에서 염을 제거할 때 염이온의 선택도계수(selectivity coefficient)가 무한대가 되기 때문에 양이온 교환과 음이온 교환의 각각의 연속적인 방법보다 더 효율적이다. 이러한 잇점 때문에 혼합층 이온 교환기술은 초순수를 만들기 위하여 널리 발전되어, 크고 긴 혼합층 이온 교환칼럼은 많은 양의 초순수를 산업에 공급하고 있으며, 고용량의 이온 교환 수지들이 필요에 의해 개발되고 있다.

이온 교환수지를 포함한 이온 교환에 대한 기본적인 정의와 원리 등은 현재 체계적으로 정리되어 있다[3-6]. 전형적인 혼합층 이온 교환계는 H^+ 형의 강산 양이온 수지와 OH^- 형의 강염기 음이온 수지로 구성된다. 용액 중의 염이 분리되어 생긴 양이온은 양이온 수지상의 H^+ 와 교환되고 음이온은 음이온 수지상의 OH^- 와 교환되며, 이 때 교환된 H^+ 와 OH^- 는 서로 중성화반응을 통하여 물을 형성한다. 그러나, 이온 교환과 중성화가 동시에 일어나는 혼합층 이온 교환과 초저이온 농도에서 일어나는 이온 교환의 이론에 대한 이해는 그 기술수준에 비해 뒤떨어져 있으므로 이론적인 체계화와 실험 데이터가 필요하다.

본 연구의 목적은 초저이온 농도용액을 처리하는 혼합층 이온 교환의 거동에 관여하는 중요한 인자들의 영향을 규명하는데 있다. 혼합층 이온 교환에서 고려

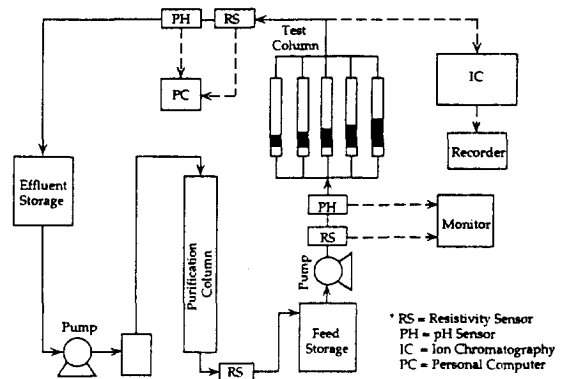


Fig. 1. Flow diagram for mixed-bed experimental system.

되어야 할 계의 실험변수들로는 이온 교환수지의 재생 정도, 수지의 입자지름, 층공극율(bed void fraction), 공급용액농도, 용액유량속도, 칼럼지름, 수지층의 높이, 수지의 용량, 수지의 이온 타입, 교환 이온간의 선택도 계수, 용액의 밀도와 점도, 교환이온들의 확산계수, 양이온 대 음이온 교환수지비, 계의 온도 등이 있다. 이번 연구에서는 연속식 칼럼 내에서 여러 가지 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 비를 이용하여 혼합층 이온 교환의 효과를 연구하고, 음이온 교환수지가 양이온 교환에 미치는 영향과 양이온 교환수지가 음이온 교환에 미치는 영향을 조사하는 등 일반적인 양이온과 음이온의 파과곡선(breakthrough curve)을 구하여 혼합층 이온 교환현상 규명에 도움을 주고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 NaCl용액을 주입용액으로 여러 가지 양이온과 음이온 교환수지비를 사용하여 일반적인 파과곡선을 구하고 혼합층 이온교환의 거동에 어떠한 영향을 미치는지 조사한다. 용액의 이온농도 $1.0 \times 10^{-4} M$ 이상에서는 실험데이터가 많으나[7], $1.0 \times 10^{-4} M$ 이하에서는 실험데이터가 거의 없는 실정이다. 그러므로, 본 실험에서는 $1.0 \times 10^{-4} M$ 의 NaCl용액을 주입용액으로 선택하는데, 이는 condensate polishing plant에서 처리해야 할 최대 이온농도에도 일치한다[8].

2-1. 실험장치

본 실험에서는 유리칼럼을 사용하여 이온 교환층 내의 위치와 시간의 함수로써 용액의 농도를 측정하였다. 실험은 $23 \pm 2^\circ C$ 에서 행하여졌으며 Fig. 1에 본 연구에서 사용된 실험실 혼합층 이온 교환계를 보여준다.

수돗물을 증류하여 마이크로 필터를 통과한 후 다시

큰 혼합층 이온 교환관(purification column)을 통과시켜 18.3 M Ω 의 초순수를 제조하여 1.0×10^{-4} M의 NaCl의 주입용액을 만들었다. 주입용액은 10 L 크기의 carboy로 충분히 섞어서 만든 다음 50 L의 carboy에 저장하였다.

주입용액은 장기간 실험에서도 쪼터지지 않는 실리콘관을 사용한 연동펌프로 각 칼럼에 공급하였다. 유속은 최적의 실험조건을 위하여 시행착오를 겪어 0.45 L/hour를 택하였고 수지량이 다른 여러 개의 칼럼을 동시에 사용하였다.

Computer와 data acquisition system을 이용하여 pH 및 전기저항도 측정 sensor를 칼럼의 입구 및 출구에 설치하여 시간에 따른 변화를 측정하여 기록하였으며 이를 이용하여 용액의 오염가능성을 관찰하여 제거하였다.

혼합층 칼럼 내에서 양이온과 음이온 교환수지가 균일하게 섞였는지 확인하기 위하여 Pyrex유리관을 사용하였으며 층을 지지하기 위하여 직경 1 inch 크기의 칼럼의 바닥에 frit을 달아 균일한 관 내 흐름을 꾀하였다. 처리된 물은 큰 혼합층 수지관으로 재순환되어 주입용액 제조에 사용되었다.

처리된 유출용액의 농도를 측정하여 혼합층 이온 교환의 거동과 능력을 실험하는데 이 용액의 이온농도는 Dionex사의 Ion Chromatography DX-300으로 분석되었다.

2-2. 이온 교환수지

완벽한 초순수를 만들기 위하여 혼합층은 강산성 양이온 교환수지와 강염기성 음이온 교환수지를 혼합해야 하는데 겔타입 이온 교환수지는 산성용액에서 상하기 쉽기 때문에 macroreticular 타입의 수지를 사용하여 계의 안정을 기하였다. 본 연구에서는 색깔이 서로 다른 양이온과 음이온 수지를 사용하여 눈으로 완전한 혼합층과 층분리의 판별이 가능한 Rohm and Haas사의 Ambersep 200 H와 900 OH가 각각 양이온과 음이온 교환수지로 사용되었다.

Kataoka와 Yoshida[9]는 OH형의 음이온 수지는 서로 붙어 cluster가 형성되는 경향이 있는데, 이는 혼합층 공극율의 불균일한 분포와 불규칙한 흐름의 이유가 됨을 지적하였다. 본 실험에서는 cluster는 물속에서의 완전한 교반으로 제거되었으며 쪼은 수지는 일주일 이상 보관되었다. 유리칼럼 속의 혼합층과 frit을 통과한 유속은 규칙적으로 측정되었으며 거의 일정하였다.

본 연구에서는 재생단계를 고려하지 않기 때문에 양이온과 음이온 수지를 분리할 때 사용하는 중간 밀도의 불활성수지를 사용하지 않았다. 또한, 크기가 매우 작은 이온 교환수지입자와 지름이 상대적으로 큰 실험칼럼을

Table 1. Physicochemical properties of the wet resin and bed characteristics

Bed diameter	2.54 cm
Bed height	up to 10 cm
Internal porosity	0.25-0.30
Void fraction	0.34-0.38(0.35)
Resin bead radius(Harmonic Mean Particle Size)	
Ambersep 200 H	0.80-0.85 mm
Ambersep 900 OH	0.58-0.62 mm
Bulk density	
Ambersep 200 H	46-50 lb/ft ³
Ambersep 900 OH	39-44 lb/ft ³
Exchange capacity	
Ambersep 200 H	1.6-1.7 eq/liter
Ambersep 900 OH	0.8-0.9 eq/liter
Specific gravity	
Ambersep 200 H	1.18
Ambersep 900 OH	1.06
Selectivity coefficient	
Ambersep 200 H	Na/H 2.0-2.5
Ambersep 900 OH	Cl/OH 15-18

사용함으로써 칼럼 내의 벽효과를 최대한 줄였다. 이 실험에 사용된 수지와 수지층의 특성들을 Table 1에 나타내었다.

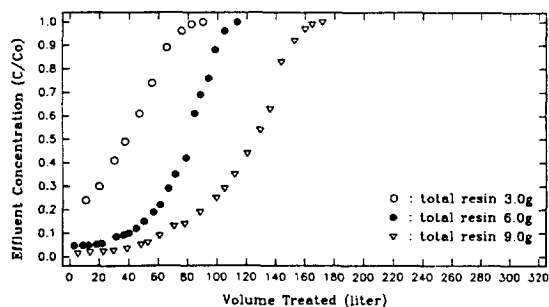
2-3. 실험방법

본 실험에서는 연속식칼럼 방법을 사용하였는데, 이 방법은 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 잘 혼합하여 채워진 칼럼에 NaCl용액을 연속적으로 주입하여 처리한다. 실험순서는 다음과 같다. 두 차폐 증류한 물을 큰 혼합층 이온교환 칼럼을 통하여 저항 18.3 M Ω -cm로 만들고 이 물로 일정농도의 NaCl용액을 만들어 저밀도 폴리에틸렌 통에 저장하며, 오염이 없는 연동성 펌프로 Tygon tubing을 통하여 실험칼럼에 주입하고, 실험칼럼을 통과한 유출용액은 모아서 큰 칼럼에서 재생하여 다시 사용한다. 이 때 실험칼럼을 통과한 용액 일부를 일회용 주사기에 받아서 빠른 시간 내에 ion chromatography에 주사하여 이온농도를 분석하며 결과는 recorder를 통해 나타난 chromatogram의 높이로 실제농도가 계산되었다.

본 실험에서는 실험기간을 단축하기 위하여 shallow bed를 사용하였으나 1.0×10^{-4} M의 저농도를 다루기 때문에 파과점에 도달하는데 오랜기간(20일 까지)이 걸리게 되어 하향류방식을 사용하면 시간이 경과함에 따라 수지층의 공극율이 줄어들어 압력손실이 증가하며 이 결과 유속이 줄어들게 된다. 그래서, 상향류방식을

Table 2. Experimental conditions for general trends of breakthrough curves

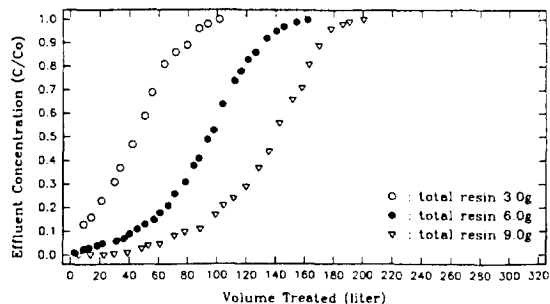
Cation/Anion (dry weight)	Resin amount (g cation/g anion)		
	3.0 g	6.0 g	9.0 g
1/2	1.0/2.0	2.0/4.0	3.0/6.0
1/1.5	1.2/1.8	2.4/3.6	3.6/5.4
1/1	1.5/1.5	3.0/3.0	4.5/4.5
1.5/1	1.8/1.2	3.6/2.4	5.4/3.6
2/1	2.0/1.0	4.0/2.0	6.0/3.0

**Fig. 2. Sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/2.**

선택했는데 빠른 유속에서는 혼합층이 유동층과 같은 모양을 보여주며 특히 가벼운 음이온 수지가 위로 많이 모이는 현상을 보여준다. 그러므로, 0.45 L/hour의 낮은 유속으로 흐름이 균일하고 안정된 양이온과 음이온 수지의 혼합층을 만들었다. 또한, 지름이 크고 얇은 층으로 농도를 층의 위치의 함수로 구하기는 힘들어 정확한 데이터를 구하기 위하여 한개의 칼럼대신에 3 cm에서 10 cm 높이의 여러 개의 칼럼을 동시에 사용하여 수지량으로 위치를 대신하였다.

3. 결과 및 고찰

일반적인 파과곡선의 추세를 조사하기 위하여 여러 가지 조건의 실험을 행하였으며 중복지험을 통하여 실험데이터의 재현성을 확인하였다. 그외에 반대전하 수지들의 파과곡선에의 영향과 불균일층의 곡선모양에 대한 실험을 행하였다. 실험결과는 시간에 따른 유출 농도를 주입농도로 나눈 C/Co의 무차원 형태로 나타내었다. 한개의 혼합층 이온 교환계의 실험으로부터 양이온과 음이온 각각의 파과곡선을 구하고 수지비를 달리한 반복실험으로부터 양이온 대 음이온 수지비의 영향을 규명하였다.

**Fig. 3. Sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/1.5.**

3-1. 위치함수의 파과곡선

파과곡선의 일반적인 추세에 대한 실험조건이 Table 2에 주어졌다. 총 건조수지 3, 6, 9 g에 대해 1/2, 1/1.5, 1/1, 1.5/1, 2/1의 양/음이온 수지비가 사용되었다.

Fig. 2로부터 6은 양이온 교환, Fig. 7로부터 11은 음이온 교환을 보여주는데 이들은 같은 양/음이온 수지비에 대한 다른 양의 혼합수지의 파과곡선을 보여준다. 층의 깊이는 수지량에 비례하기 때문에 Fig. 2로부터 11은 혼합층 위치의 함수로써 나타난다. 여기서 횡좌표는 처리된 수용액의 부피 또는 시간, 종좌표는 유출농도를 나타낸다.

Fig. 2로부터 11은 이온 교환에서 각기 다른 정도의 초기누출(initial leakage)이 유출용액에 나타남을 보여준다. 일반적으로 초기누출은 칼럼길이가 충분하지 않거나 용액공급속도가 빨라서 용액과 수지간의 접촉시간이 충분하지 않아서 나타난다. 이 누출의 정도는 각 이온 교환수지의 선택도계수에 의존한다. 혼합층 6 g과 9 g의 음이온 교환에서는 초기누출이 관찰되지 않으나, 3 g에서는 혼합층의 음이온 수지량에 따라 0.02에서 0.07 사이의 초기누출이 나타났다. Fig. 2의 1 g의 양이온 수지의 양이온 교환에서 초기누출은 0.24가 관찰되었다. 혼합층 9 g을 제외하고는 양이온 교환은 층의 깊이에 의존하는 초기누출을 보여주었다. 양이온과 음이온 교환을 비교하면, 양이온 유출농도가 음이온 유출농도보다 높은 초기누출을 보여주었다. 이는 양이온 수지 보다 상대적으로 높은 음이온 수지의 선택도계수에 기인한다. 음이온 교환에 대한 초기누출의 정도는 파과곡선이 상승하기 이전의 상당기간 동안 매우 낮은 정도로 거의 일정하였다. 양이온 교환에 대한 누출의 정도는 혼합층 6 g과 9 g의 긴 층에 대해서는 거의 일정하였으나 음이온 교환의 누출정도에 비해서 상대적으로 완만하였다.

양이온 파과곡선은 특히 Fig. 4-6의 상대적으로 많은 양이온의 양에 대해서 총 수지량이 증가함에 따라 기

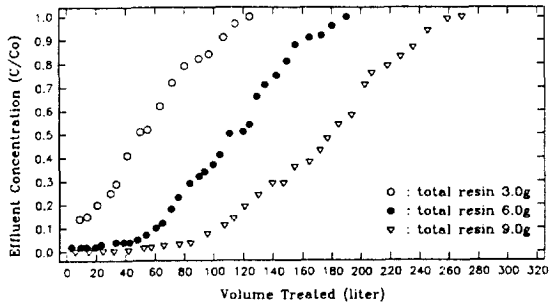


Fig. 4. Sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/1.

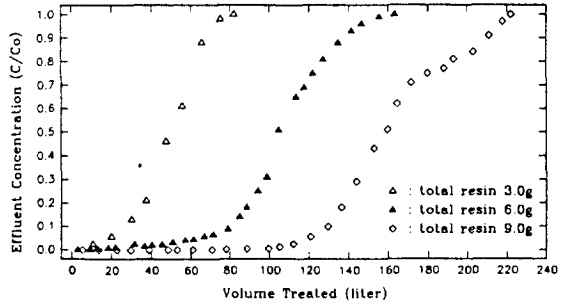


Fig. 7. Chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/2.

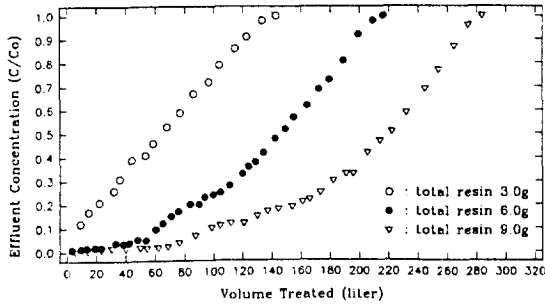


Fig. 5. Sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1.5/1.

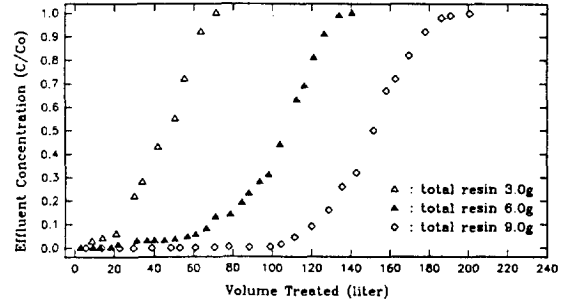


Fig. 8. Chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/1.5.

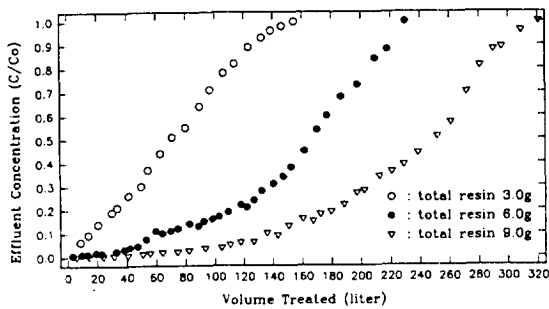


Fig. 6. Sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 2/1.

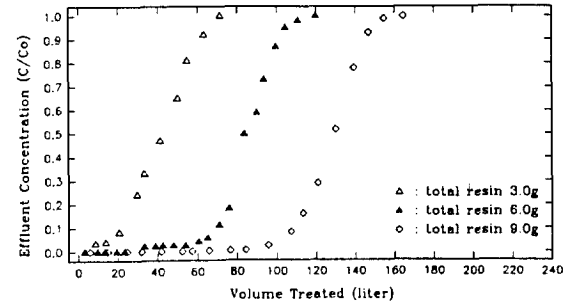


Fig. 9. Chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/1.

울기가 감소함을 보여준다. 이는 부분적으로는 Na-H 교환의 2.0-2.5의 낮은 양이온 수지 선택도계수에 기인한다. Vermeulen 등[10]은 이러한 현상을 평형과 분리 인자의 개념으로 설명하였으며, 높은 선택도계수에서는 수지량의 증가에 따라 일정한 형의 파과곡선을, 그리고 낮은 선택도계수에서는 파과곡선의 기울기가 감소함을 보여주었다. 또한, 이러한 추세는 NaCl 수용액에 H형의 Dowex 50을 사용한 Lapidus와 Rosen[11]의 결과와도

일치한다. 이러한 이유로, Fig. 7로부터 11까지의 음이온 파과곡선은 일치되는 형을 보여준다. 그러나, 이 반응은 Cl-OH의 선택도계수 15-18을 감안한다면 적은 총 수지량에 대해서는 기대만큼 일치하지 않는다. 이는 shallow bed의 일정형 거동의 흡착을 연구한 Coppola와 Leven[12]에 의해 설명된다. 그들은 선택도계수가 클 경우 deep bed의 파과곡선이 일정형 모양에 접근하며 이는 물질전달지역의 위치에 관계된다고 주장하였다. 그러나,

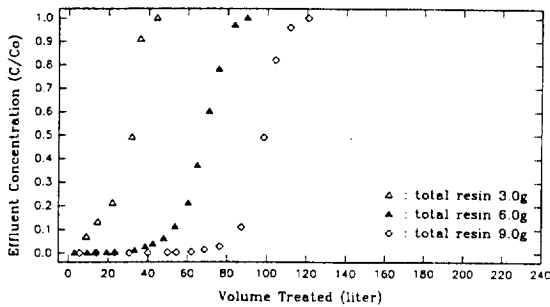


Fig. 10. Chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1.5/1.

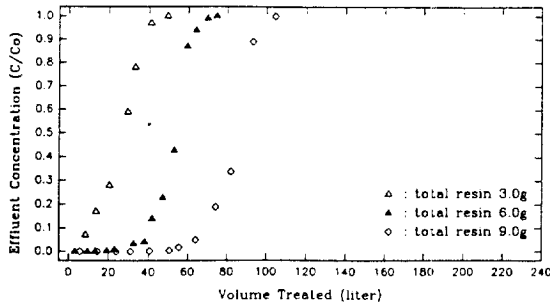


Fig. 11. Chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 2/1.

Table 3. Experimental conditions for the effects of oppositely-charged resin on breakthrough curves

Effect	Cation/Anion resin(g/g)		
Cation resin	1.0/3.0	3.0/3.0	5.0/3.0
Anion resin	3.0/1.0	3.0/3.0	3.0/5.0

물질전달지역은 shallow bed의 총 길이의 상당한 부분을 차지하기 때문에 일정형 모양은 shallow bed에서 가능하지 않으며 파과곡선의 모양은 수지층 깊이에 의존한다. 본 실험컬럼의 총 수지량 6g이나 9g에서는 일정형이 관찰되었으나 Fig. 7로부터 11의 3g에서는 약간 일치하지 않는 형이 관찰되었다. Fig. 10과 11의 불일치형이 Fig. 7-9 보다 더 심각하였다. 이는 수지층 깊이 때문이며 본 실험의 수지층들은 전형적인 shallow bed와 그보다 약간 깊은 층이라고 할 수 있다. 이러한 추세는 양이온 파과곡선에서도 관찰된다. 그러므로, 일반적으로 수지층 깊이라는 변수는 충분히 깊은 수지층에서는 선택도 차이때문에 양이온 파과곡선의 형에 영향을 미칠 뿐 음이온 파과곡선에는 영향을 미치지 않는다.

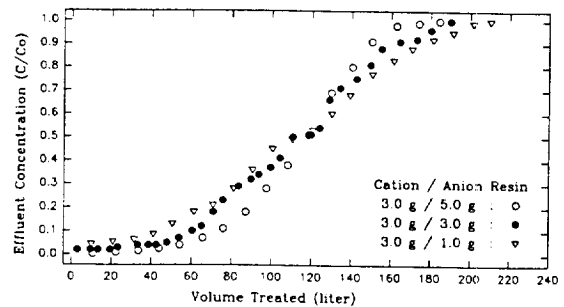


Fig. 12. The effect of anion resin on sodium breakthrough curve.

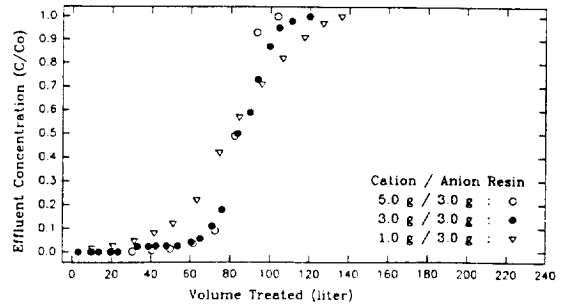


Fig. 13. The effect of cation resin on chloride breakthrough curve.

3-2. 반대전하 수지의 영향

양이온 파과곡선에 미치는 음이온 교환수지의 영향을 연구하기 위하여 3g의 양이온 수지에 음이온 수지를 1, 3, 5g을 섞은 혼합층을 만들었으며, 음이온 파과곡선에 대해서도 마찬가지로의 조건을 만들었다. 이 조건들은 Table 3에 나타나 있으며, 이 실험의 결과는 Fig. 12와 13에 나타나 있다.

Fig. 12에서 보여진 바와 같이, 5g 음이온 수지의 양이온 파과곡선의 기울기는 1g 음이온 수지의 기울기보다 가파르다. Fig. 13의 음이온 파과곡선의 기울기에서도 같은 현상이 관찰된다. Fig. 12와 13을 비교하면 양이온과 음이온 파과곡선의 기울기변화는 비슷한 추세를 보여주나 음이온 파과곡선의 기울기가 더 가파르다.

본 실험에서는 NaCl의 중성염 용액이 주입용액으로 사용되었으며 양이온과 음이온 수지는 각각 H^+ 와 OH^- 형이었다. 그러므로, 이온 교환수지의 양에 따라서 용액의 pH가 결정될 것이다. 음이온 교환수지 보다 많은 양의 양이온 교환수지를 사용하였을 경우 양이온 교환이 주로 일어나 산성 pH의 수용액을 만들게 된다. 반대로,

많은 양의 음이온 수지와 섞인 양이온 수지는 음이온 교환이 주로 일어나 알칼리성 pH의 수용액을 만들게 된다.

Harries[13]는 양이온과 음이온 교환속도에서 수용액의 pH의 영향을 보여주었다. X선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy)를 이용하여 수지를 분석한 결과, 그는 깨어진 강염기성 수지조각들의 bulk 상은 강한 염기성그룹을 가지나, 수지의 표면은 강염기와 약염기 모두의 그룹을 가짐을 지적하였다. 강염기그룹은 넓은 pH의 영역에, 활발하나 약염기그룹은 산성용액에서만 활발하므로, 산성용액은 중성이나 알칼리성용액 보다 음이온 수지에게 더 많은 활발 site를 제공하여 산성용액에서 Cl^- 에 대한 물질전달계수가 크다는 것을 보여주었다. 이는 양이온 교환수지에 대해서도 마찬가지로 적용될 수 있다. 알칼리성 용액은 중성이나 산성용액 보다 양이온 수지에게 더 많은 활발 site를 제공하여 알칼리성 용액에서 Na^+ 에 대한 물질전달계수가 크다. 그러므로, 양이온의 물질전달계수는 높은 pH에서 크기 때문에 양이온 교환이 중성이나 산성용액일 때보다 알칼리성 용액일 때 더 빠름을 보여주었다. 반면에, 음이온의 물질전달계수는 낮은 pH에서 크기 때문에 음이온 교환이 중성이나 알칼리성용액일 때보다 산성용액일 때 더 빠름을 보여주었다. 그러므로, 높은 음이온 수지비의 양이온 교환이 가파른 양이온 파과곡선을 만들며, 높은 양이온 수지비의 음이온 교환이 가파른 음이온 파과곡선을 만든다. 낮은 반대전하 수지비의 양이온과 음이온 교환은 완만한 파과곡선을 만든다. Fig. 12와 13의 실험결과는 Harries[13]의 주장과 같은 결과를 보여주며 양/음이온 수지비의 변화는 혼합층 내의 수용액의 pH를 변화시켜 파과곡선의 모양을 변화시킨다.

Harries[13]는 또한 음이온 교환에 미치는 pH의 영향이 양이온 교환에 미치는 영향보다 크다고 지적하였다. 중성에서 산성으로 pH가 바뀔 때 Cl^- 의 물질전달계수는 중성에서 알칼리성으로 pH가 바뀔 때 Na^+ 의 물질전달계수의 증가보다 더 빨리 증가함을 보였다. 그러므로, 수지비가 변했을 때 음이온 파과곡선의 기울기 변화가 양이온 파과곡선의 기울기변화 보다 크다. 이는 Fig. 13의 양이온 수지가 1g에서 3g으로 변했을 때 보여졌으나 5g으로 변했을 때에는 심각하지 않았다. Fig. 12에서 양이온 파과곡선의 기울기변화는 음이온 수지량이 1g에서 3g으로, 3g에서 5g으로 변할 때 비슷하였다.

3-3. 수지비 함수의 유출농도

Table 2의 총 전조수지 3, 6, 9g에 5개의 수지비는

Table 4. Crossover points of sodium and chloride breakthrough curves

Cation/Anion (dry weight)	Volume treated (L), C/Co		
	3.0 g	6.0 g	9.0 g
1/2	74, 0.95	-	-
1/1.5	40, 0.42	120, 0.82	185, 0.98
1/1	24, 0.22	70, 0.15	110, 0.15
1.5/1	11, 0.12	30, 0.03	70, 0.02
2/1	-	10, 0.02	40, 0.01

각각 5개의 양이온과 음이온 파과곡선의 교차점을 보여준다. 10개의 곡선을 한개의 그림으로 나타내면 구별하기 힘들기 때문에 그 결과를 Table 4에서 수치로 표시하였다.

사용된 양이온 수지의 용량(1.6-1.7 eq/l)과 음이온 수지의 용량(0.8-0.9 eq/l)이 다르기 때문에 1/1.5, 1/1, 1.5/1, 2/1의 수지비는 음이온 교환 보다 높은 양이온 교환 속도를 보여줄 것으로 예상된다. 그러나, 이온 교환 현상에 영향을 미치는 인자들 때문에 파과곡선의 거동은 단순히 수지용량에만 의존하지 않는다. 수지의 선택도 계수, 수지층의 물질전달계수, 이온들의 확산계수가 파과곡선의 모양에 영향을 미칠 것으로 기대된다. 교환 이온에 대한 수지의 선택도는 파과곡선의 기울기를 결정한다.

몇개의 양이온과 음이온 파과곡선은 한점에서 교차하며 몇개는 그렇지 않다. 음이온 파과곡선이 양이온의 곡선보다 가파르기 때문에 한 종류의 수지가 다른 종류의 수지보다 매우 많거나 적지 않으면 한점에서 만난다. 그 교차점은 낮은 양/음이온 수지비에서는 총 수지량에 관계없이 교차점의 높은 유출농도 혹은 처리량에서 교차됨을 보여준다. Table 4는 교차점에서의 유출농도와 처리부피의 값이 수지비의 함수임을 보여준다.

3-4. 섞이지 않는 혼합층의 영향

혼합층 칼럼의 양이온과 음이온 수지는 완전하게 혼합해야 하나 불완전하게 혼합되거나 수지의 밀도차 때문에 음이온 수지가 위로 모여 혼합층의 아래부분에 양이온이 많게 되는 경우가 있다. 이 경우 용액의 흐름을 상향류로 하였을 때 음이온 교환은 더욱 산성용액에서 행해지게 되며 양이온 교환은 약한 알칼리용액에서 행해진다. 이는 양이온 교환속도를 감소시키고 음이온 교환속도를 증가시킨다. 이러한 영향은 혼합이 잘 된 층과 완전히 분리된 층을 비교함으로써 조사되었다. 분리된 층은 3g의 양이온 수지는 밑으로 그위에 3g의 음이온 수지를 두었는데 여기서 구한 파과곡선은 Fig. 14에 보여진다. 음이온 교환은 잘 혼합된 혼합층 보다 더

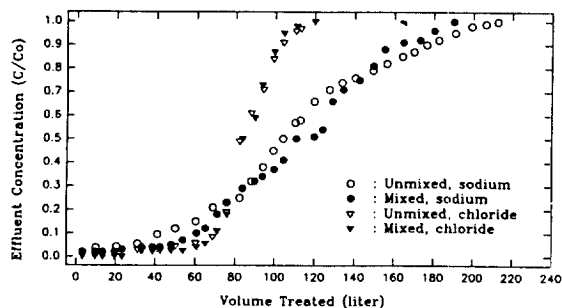


Fig. 14. The effect of bed homogeneity.
(upper anion resin and lower cation resin)

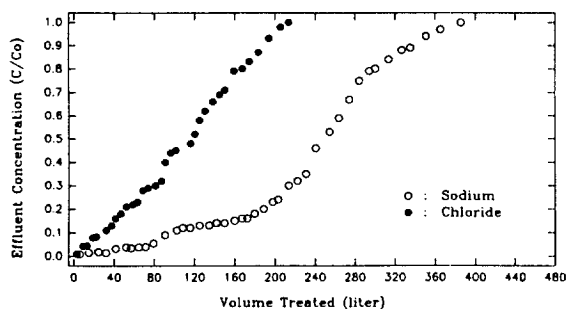


Fig. 15. Sodium and chloride breakthrough curves for an unmixed bed.

산성용액에서 일어났음에도 불구하고 비슷한 형태의 음이온 파과곡선이 관찰되었다. 이는 음이온 파과곡선이 이미 일정한 형을 유지하고 있기 때문이며, 이러한 현상은 Fig. 13에서 3g의 음이온 수지에 3g과 5g의 양이온 수지를 넣었을 때 음이온 수지가 거의 소모되었을 때를 제외하고는 비슷한 결과를 보여주었다. 그러나, 양이온 파과곡선은 잘 혼합되었을 때 보다 완만한 모양을 보여주었다. 이는 아마 잘 혼합되었을 때 보다 덜 알칼리성이므로 낮은 물질전달계수를 가지기 때문일 것이다.

두개의 칼럼에 각각 양이온 수지 6g과 음이온 수지 6g을 사용한 비혼합층에 대해서도 관찰하였다. 이는 반대전하 수지가 파과곡선에 미치는 극단적인 경우의 영향이라 할 수 있는데 이 결과의 양이온과 음이온 파과곡선을 Fig. 15에 동시에 나타내었다. Fig. 15의 결과는 기대한 대로 낮은 물질전달계수 때문에 파과곡선이 매우 완만하며 또한 거의 직선적임을 보여주고 있다.

4. 결 론

지금까지 산업현장에서는 양이온 교환수지 대 음이온

교환수지의 비가 1.5:1 정도일 때 가장 좋다고 하여 널리 사용되고 있으나 이러한 비는 각 공정의 특성이므로 상대 이온들에 대한 효과를 연구함으로써 각 공정에 대해서 보다 나은 수지비를 선택할 수 있다. 본 연구에서는 양이온 대 음이온 교환수지비에 따른 각 이온의 파과곡선의 변화형태 및 상대이온에 대한 영향을 규명하였으며, 이러한 연구의 결과는 이온 교환 장치설계에 대한 많은 자료를 제공해 줄 것이다.

교환수지비의 변화는 수용액의 pH를 바꾸며 파과곡선의 모양을 변화시킨다. 혼합층 이온 교환에서 음이온 교환수지가 양이온 파과곡선에 미치는 영향과 양이온 교환수지가 음이온 파과곡선에 미치는 영향도 양이온 대 음이온 교환수지비를 달리하면 조사할 수 있다. 본 연구의 결과는 음이온 교환수지의 비가 낮을수록 양이온 파과곡선은 완만해지며, 마찬가지로 양이온 교환수지의 비가 낮을수록 음이온 파과곡선도 완만해짐을 보여주고 있다. Cl^-/OH^- 에 대한 음이온 교환수지의 선택도계수는 15-18 정도이며, Na^+/H^+ 에 대한 양이온 교환수지의 선택도계수는 2.0-2.5 정도이다. 이러한 선택도계수의 차이때문에 음이온 교환수지의 양의 변화가 양이온 교환수지의 양의 변화보다 파과곡선에 영향을 많이 미칠 것으로 생각된다. 양이온 교환수지의 선택도계수를 증가시키면 음이온 교환이 잘 일어난다. 그러므로, 특히 선택도계수가 높은 양이온 교환수지의 개발이 필요하다.

물속의 양이온과 음이온의 파과곡선을 한 그래프에 나타내면 양이온과 음이온의 파과곡선은 한 점에서 만나게 된다. 이것은 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 서로 다른 선택도계수 때문인데 양이온 교환수지 대 음이온 교환수지의 비가 낮을수록 유출이온 농도가 높은 점에서 만날 것이다. 왜냐하면, 파과곡선은 이온 교환수지의 선택도계수가 작을수록 기울기가 작으며 클수록 기울기가 커지기 때문이다. 적당한 수지비의 선택은 수지의 재생시간 이전까지 가장 오래 사용할 수 있기 때문에 칼럼의 설계와 조작에서 매우 중요하다.

감 사

이 논문은 1993년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Korkisch, J.: "Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry", Volume VI, CRC Press(1989).
2. Martin, O.: The Industrial Chemist, pp. 448-450,

- October(1952).
3. Helfferich, F.: "Ion Exchange", McGraw-Hill Book Company, New York(1962).
 4. Kunin, R.: "Elements of Ion Exchange", Reinhold, New York(1960).
 5. Grimshaw, R. W. and Harland, C. E.: "Ion Exchange: Introduction to Theory and Practice", The Chemical Society, London, England(1975).
 6. Slater, M. J.: "The Principles of Ion Exchange Technology", Butterworth-Heinemann Ltd., Worcester, Great Britain(1991).
 7. Haub, C. E.: M. S. Thesis, Oklahoma State University, Oklahoma, U.S.A.(1984).
 8. Tittle, K.: *Proceedings of the American Power Conference*, **43**, 1126(1981).
 9. Kataoka, T. and Yoshida, H.: *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **9**(4), 326(1976).
 10. Vermeulen, T., Le Van, M. D., Hiester, N. K. and Klein, G.: "Section 16, Adsorption and Ion Exchange", in "Perry's Chemical Engineers' Handbook", Edited by Perry, P. H. and Green, D., McGraw-Hill Book Company, New York(1984).
 11. Lapidus, L. and Rosen, J. B.: *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, **50**(14), 95(1954).
 12. Coppola, A. P. and Leven, M. D.: *Chemical Engineering Science*, **38**(7), 991(1983).
 13. Harries, R. R.: "The Role of pH in Ion Exchange Kinetics", in *Ion Exchange for Industry*, Edited by Streat, M., Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1988.