

## 化學工業에 있어서 이온交換樹脂

金 殷 泳\*

### 開 發

約 1 世紀 前 즈음하여 最初로 Way<sup>1)</sup> 와 Thomson<sup>2)</sup> 은 땅에 散在한 Zeolithe 에 結合되어 있는 알칼리 成分이 물의 硬化劑(Hardner)인 칼슘이나 마그네슘 成分과 交換된다는 事實을 觀察하였다. 그 後 얼마 안 되어 Gans<sup>3)</sup> 는 이온 交換 現像이 自然에서 유래되는 物質, 即 Zeolithe, Montmorillonite, Glaukonite 등에서 일어난다는 事實을 發見하였다. 그는 原因을 鑛物의 硅酸알루미늄基에서 온다고 闡明하면서 이러한 基를 가진 化合物들을 合成하였다.

最初로 合成된 이온 交換體는(Fig. 1, a) 自然에서 유래되는 物質(b)보다 比較的 높은 交換能力을 갖고 있지만 높은 溫度나 酸알칼리에 매우 弱하고 使用中 硅酸을 放出하여 특히 金屬이나 有機物質을 받아들인 後에는 곧 이온 交換性質을 잃어버린다. 더욱이 이것은 反應性이 弱해 長時間 동안 處理液을 接觸시켜야 하는 결점이 있다. 다음으로 合成된 質 交換體(c, Na-Al-Sili-

cate 와 Na-Fe-Al-Silicate)는 매우 빠른 이온 交換速度를 갖고 있으나 炭酸을 含有하거나 硅酸鹽의 濃度가 적은 물에는 不安定하여 硅酸을 遊離하며 分解한다.

1930 年代에 이르러 高分子 有機矽酮酸이 陽이온 交換體로 適合하다는 것이 發見되어 有機이온 交換體가 合成되기 始作하였다. 最初로 合成된 物質이 炭을 原料로 한 交換體였으며 無機交換體와 比較하여 耐熱, 耐酸, 耐알칼리성이 우수하여 廣範圍한 領域에서 使用할 수 있으며 또한 硅酸이 分離되어 나오지 않는 長點이 있다. 그러나 亦是 機械的 強度가 弱하고 後에 開發된 樹脂系 交換體의 登場으로 오늘날 使用되지 못하고 있다<sup>4)</sup>.

Adams 와 Holmes<sup>5)</sup> 는 마침내 페놀樹脂를 基鑛으로 한 矽酮酸基의 陽이온 交換樹脂를 合成하였으며 현재 널리 利用되고 있는 交換體中的 하나이다.

最近에 이르러 D'Alieio<sup>7)</sup> 에 의해 架橋 폴리스타이렌의 矽酮화가 成功되어 폴리스타이렌系 이온 交換樹脂가 合成되고 곧 이어 第4級 암모늄鹽을 폴리스타이렌의 벤젠핵에 도입시킴으로서 強鹽基性 이온 交換樹脂가 開發되었다<sup>8,9)</sup>.

그 以外에 아크릴樹脂系의 弱酸性 交換體를 비롯하여 여러 가지가 開發되어 市販되고 있으나 폴리스타이렌系樹脂가 大部分의 用途를 占하고 있다.

最近에 있어서 이온 交換樹脂 製造 研究의 動向을 살펴 본다면 아래와 같다.

- 1) 多孔性 交換樹脂의 製造<sup>10,11,12)</sup>
- 2) 選擇의인 이온 交換樹脂의 製造<sup>13)</sup>
- 3) 酸化 還元性 交換樹脂 製造<sup>14)</sup>

多孔性 이온 交換樹脂는 現在 使用되고 있는樹脂의 製造時에 多孔性화한 것으로 보통 이온 交換樹脂보다 빠른 이온 交換速度와 높은 이온 交換能率을 갖고 있다. 따라서 이樹脂를 使用하면 短時間內에 많은 量을 處理할 수 있다. 또한樹脂 内部의 많은 큰 空間으로 因하여 比較的 큰 有機化合物의 基를 收容할 수 있다. 이에 對한 研究는 最近 10 여 년 동안 꾸준히 계속되어 폴리스타이렌系 이온 交換樹脂가 市販되고 있으며 아직 다른 系通의樹脂는 開發되고 있는 中이다.

選擇의인 이온 交換樹脂는 폴리스타이렌系樹脂가 製

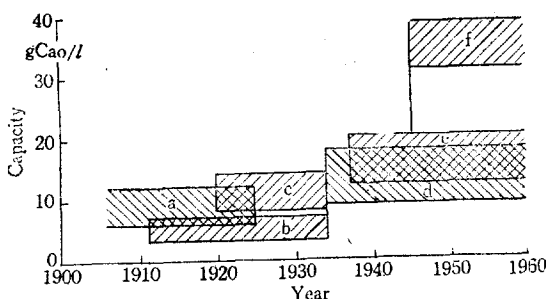


Fig. 1 Development of Ion Exchanger<sup>6)</sup>

- a. primarily synthesized inorganic ion exchanger
- b. inorganic natural zeolithe
- c. inorganic synthesized zeolithe
- d. sulfonated coal
- e. phenolic exchange resin
- f. polystyrene exchanger

\* 韓國科學技術研究所 高分子 研究室

선택된지 얼마 안 되어 研究의 對象이 되었다. 셀론이나 카복실기를 갖고 있는 樹脂는 이온에 對한 選擇性이 매우 적어 이온이 混合되어 있는 溶液에서 어느 特殊한 이온만을 收容하는 能力이 없다. 이러한 選擇性을 向上시키기 爲하여 樹脂에 새로운 基들이 導入된 基들은 大部分이 分析化學에서 使用되는 有機物質의 錯鹽形成 試藥이나 沈澱劑 等이다. 이 試藥의 種類가 많고 또한 지금까지의 合成技術로는 高分子物質에 導入할 수 없는 것이 있어 이 새로운 選擇의 이온 交換樹脂에 關한 研究은 끝이 없다 할 수 있다.

最近에 이르러 Cassidy, Manecke, Sansoni 等에 의하여 開發된 酸化 還元性 交換體는 架橋된 高分子物質에 酸化 還元基, 例로 quinone 과 같은 基를 갖고 있다. 지금까지 合成된 交換樹脂는 大部分이 有機物質의 酸化 還元性 基를 갖고 있으며 새로운 樹脂의 合成이 계속 研究되고 있다.

이와 같이 이온 交換樹脂 分野는 오늘날 多種 多樣하게 發展되었으며 研究 活動도 매우 활발하게 되었다. Fig. 2 에는 參考로 Kunin<sup>15)</sup> 이 綜合한 資料를 紹介한다.

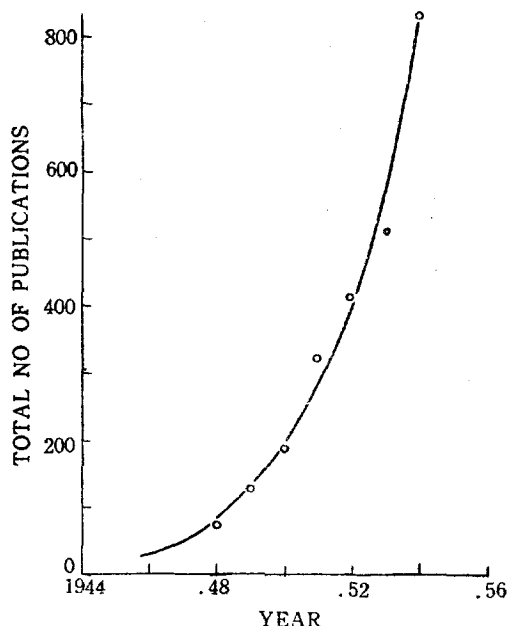


Fig. 2 Number of publications on ion exchange as a function of time<sup>15)</sup>.

## 應 用

### 물의 軟化

이온 交換樹脂는 오늘날 廣範圍하게 모든 分野에 使用되지만 特히 用水의 軟化 處理用으로 使用되는 量은 莫大하다.

元來 물을 軟化하는 데는 Ca 이나 Mg 分을 適當한 化工藥品으로 處理하여 沈澱시키고 이것을 濾過하여 除去시켰다. 따라서 물의 組成, 即 Ca 와 Mg 含量이나 處理水의 量에 따라 藥品의 첨가량이 變함으로 調節하기가 매우 어렵다. 뿐만 아니라 過剩의 化工藥品을 첨가하게 되면 處理 前보다 더 많은 量의 鹽이 處理水에 含有될 可能性이 있다. 또 한가지의 缺點은 이와 같은 方法으로는 물을 完全히 軟化시킬 수 없다는 것이다.

이러한 諸問題는 이온 交換樹脂를 使用함으로 解決되었다. 물 중에 Ca 나 Mg 은 處理 過程中 樹脂의 Na 와 交換되며 이 鹽들은 물에 잘 녹아 工場用水로 使用하는 데에 아무런 支障을 갖아오지 않는다. 即 交換樹脂를 使用하면 處理水의 量이나 鹽濃도에 影響을 받지 않으며 손쉽게 O°dH 까지 軟化시킬 수 있다.

이렇게 軟化 處理된 물은 生産 工場을 비롯하여 거의 모든 分野에서 使用되며 이를 綜合하면 다음과 같다:

- 1) 纖維工業: 硬化劑(Ca, Mg)가 염색과 같은 生産工程에 影響을 미치는 境遇
- 2) 洗濯所: 硬化劑로 因하여 많은 量의 비누를 必要로 하거나 織物의 수명을 短縮시킬 境遇
- 3) 食品工業: 硬化劑가 直接 食品에 影響을 미치는 境遇
- 4) 飲料工業: 硬化劑로 因하여 香氣가 없어지거나 貯藏中 混濁을 가져 올 境遇
- 5) 冷却水를 多量 必要로 하는 生産工場: carbonate scale 로 因하여 熱傳導率이 低下될 境遇

이온 交換樹脂를 利用한 處理工程은 다른 方法보다 操作이 훨씬 簡便할 뿐 아니라 再生하는데 필요한 化工藥品 값이 매우 저렴함으로 現在는 工業用水 以外에 食水의 軟化 處理에도 使用되고 있다.

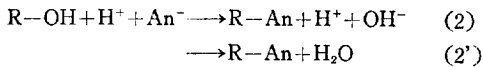
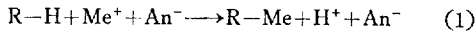
### 물의 脫이온化

脫이온化는 물에 溶解되어 있는 모든 이온을 除去하는 工程을 말한다. 이와 같이 하여 얻어진 물은 순수하며 이온 交換樹脂를 使用하지 않고는 얻을 수가 없다. 이 순수한 물의 用途는 生産工場에 보일러用水로 매우 重要하다. 低壓 및 中壓 보일러에는 軟化處理(0.03~0.04°dH)된 물이 使用될 수 있으나 最近에는 高壓이나 超高壓 보일러가 登場하여 더 높은 效率를 要求하게 되었다. 여기에 쓰이는 물도 純粹한 것을 要求하게 되자 물을 陽이온 및 陰이온 交換樹脂로 處理하게 되었으며 아울러 물을 完全 脫이온化하는 處理工程이 發達되기 始作하였다.

### 一段階 脫이온化 裝置:

물의 脫이온化 裝置는 2段階로 構成되어 있다. 第1段階는 陽이온 交換 濾過裝置이며 여기서는 모든 陽이온이 樹脂의 H-이온과 交換됨으로써 물에 溶解되었던 鹽이 해당된 酸으로 轉換된다. 第2段階는 陰이온 交換 濾過裝置로 모든 陰이온이 OH-이온과 置換되어 實

在로는 脫이온化 或은 脫鹽된 순수한 물이 된다. 이 두 段階에서 일어나는 交換 反應을 살펴 보면 다음과 같다:



이온 交換樹脂가 陽이온이나 陰이온으로 채워져 있으면 이를 再生하면 된다. 陽이온 交換樹脂는 소금이 나 黃酸으로 다시 H-이온 形態로 再生되며 陰이온 交換樹脂는 苛性소다 溶液으로 OH-이온 狀態로 再生된다.

다음 Fig. 3 에는 陰陽이온 交換樹脂가 한 容器 안에 混合되어 있는 濾過 裝置를 再生시키는 例를 나타내었다.

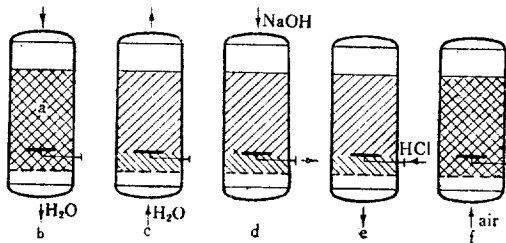


Fig. 3 Regeneration of mixed bed filter<sup>4)</sup>

- a. mixed bed filter
- b. operating direction
- c. separation of two ion exchanger with water
- d. regeneration of anion exchanger with NaOH
- e. regeneration of cation exchanger with HCl
- f. mixing two exchanger with air

우선 왼쪽으로 물을 注入하여(c) 比重이 큰 陽이온 交換樹脂와 比重이 가벼운 陰이온 交換樹脂를 分離한다. 다음 苛性소다나 黃酸溶液으로 分離面을 中心으로 各各 別度로 再生하고 마지막으로 壓縮空氣를 밑으로부터 불어 넣어 두 種類의 樹脂를 均一하게 混合한다.

이 裝置로 處理된 물의 純度を 살펴 보면 理論의으로 純粹한 물의 電氣 傳導度(18°C)는 물의 解離로 인하여  $0.038 \mu\text{Scm}^{-1}$ , 低抗은  $26 \cdot 10^6 \Omega\text{cm}$  인데 反하여 處理된 물의 電氣傳導도는  $0.1 \mu\text{Scm}^{-1}$  이다. 한편 高成能의 蒸溜 裝置로부터 얻은 물의 電氣傳導도는  $1 \sim 2 \mu\text{Scm}^{-1}$  이다. 또한 處理된 물이 갖고 있는 硅酸濃도는  $20 \mu\text{g/l}$  以下로 겨우 定量할 수 있을 程度이다.

#### 多段 脫이온化 裝置:

脫이온化 濾過 裝置를 여러 段階로 分離하여 各 段階마다 選擇성이 틀린 이온 交換樹脂를 充填한다. 다음 Fig. 4 에서 보는 바와 같이 弱酸性 陽이온 交換樹脂를 使用하여 弱酸(Carbonic acid, Hydrogencarbonic-acid)에 結合되어 있는 陽이온을 H-이온과 交換시키

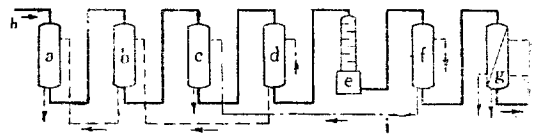


Fig. 4 Multiple ion exchanger columns for deionizing of water with high concentration of salt<sup>4)</sup>

- a. weak acid cation exchanger
- b. strong acid cation exchanger
- c. middle basic anion exchanger
- d. strong acid anion exchanger
- e. gas releaser
- f. strong basic anion exchanger
- g. mixed bed exchanger
- h. for deionization
- i. for regeneration

고 나머지 陽이온( $Mg^{++}$ ,  $Ca^{++}$ )은 다음 裝置에 充填된 强酸性 이온 交換樹脂(b)를 使用하여 交換시킨다. 陰이온의 除去 方法도 이와 同一하다.

이 多段階 交換 濾過 裝置는 첫째 施設費가 싸고, 둘째로 弱酸이나 弱鹽基性 交換樹脂의 再生이 容易한으로 操作費가 싸다.

이 裝置를 通하여 인어진 물은 매우 純粹하며 主로 高壓 보일러用水, 加熱 및 凝縮 裝置의 循環水, 그리고 다음과 같이 물의 品質이 生産 製品의 品質에 큰 영향을 미치는 境遇에 있어서 使用된다.

- 1) 電氣의 性質이 우수한 중이를 만들 境遇
- 2) 化粧品 및 醫藥品 製造 分野
- 3) 透明한 어름을 만들 境遇
- 4) 電氣 鍍金의 境遇
- 5) 蓄電池 등에 使用될 境遇

#### 製糖工業<sup>16)</sup>

이온 交換樹脂가 實際로 製糖工業에 利用된 것은 約 20年 前부터이다. 물의 軟化 處理와 同一하게 糖汁을 軟化하면 蒸溜器에서 일어나는 蒸皮 現象(Incrustation)을 막을 수 있다. 다만 물의 軟化 處理 境遇와 다른 점은 보통 糖즙은 매우 높은 濃度の 鹽을 포함하고 있어 이온 交換樹脂를 再生하는 때에 藥品이 많이 들고 또한 有機化合物 即 콜로이드와 色素 등이 樹脂에 作用되어 處理操作中 交換 容量을 20~30% 低下시킨다.

여기에 쓰이는 스타이렌스樹脂는 耐熱성이 우수하여  $70 \sim 95^\circ\text{C}$  에서 使用하기 맞았고 더욱이 形態가 球形이어서 不純物의 侵害를 받지 않는다.

보통 處理液中 鹽의 濃도가 크면 反對 이온 效果 現象이 일어나 이온 交換이 원만히 일어나지 못한다. 糖

습의境遇도 매우 큰濃度の鹽이 함유되어 있어 한 번處理한 後에도 相當히 높은 軟의 硬度가 남아 있다. 이 殘存硬度는 우리가 이온 交換樹脂를 두 裝置에 分離하여 各各 處理함으로써 相當히 低下시킬 수 있다. 即 糖漿을 軟化 處理하기 爲해 우선 樹脂를 濾過 裝置1에 2/3쯤 넣고 나머지를 裝置 2에 넣는다. 樹脂를 再生시킬 때 全 소금액을 처음 裝置 2에, 다음 1의 順序로 通過시키면 裝置 2는 實際로 3배나 되는 量으로 再生된 셈이다. 糖漿 軟化 處理時는 後處理로 裝置 2를 使用함으로써 매우 낮은 糖漿의 硬度值(0.3~0.4°dH)를 얻게 된다. 이 程度の 硬度는 蒸溜過程中 失透를 低下시켜 糖의 粘度가 적어진다. 아울러 蒸溜 過程이 促進되고 蒸溜器의 效率이 上昇되며 氣泡의 生成이 減少될 뿐 아니라 後에 遠心 分離機 處理 操作이 容易하여 진다.

#### 글리세린의 製造

내우 純粹한 化學 및 製藥用 글리세린은 蒸溜法이나 이온 交換法 或은 이 두 가지를 並用하여 製造된다. 特別히 이온 交換樹脂를 使用하면 다른 方法보다 製造費가 훨씬 덜 들어 經濟的이다.

글리세린은 3價 알코올로 解離하지 않지만 이 중에 不純物로 存在하는 이온들은 交換이 可能하다. 脫이온 化處理에 앞서 글리세린은 水酸化 바리움, 黃酸알루미늄, 鹽酸암모늄 등을 沈澱劑로 使用하여 精製된다. 다음 陽이온 交換樹脂에 通過시켜 大部分의 陽이온을 除去하고 弱鹽基性 陰이온 交換樹脂, 陽이온 交換樹脂, 다시 弱 혹은 強鹽基性 陰이온 交換樹脂, 마지막으로 陰陽 混合 이온 交換樹脂를 通過시키면 無色 無臭의 글리세린이 얻어진다. 이 글리세린은 純度面으로 보아 보통 두 번 蒸溜하여 얻은 製品과 比較된다.

매우 純粹한 글리세린을 얻고자 할 때는 이온 交換 裝置에 蒸溜裝置를 연결한다. 단순히 蒸溜 裝置만 使用하면 보통 10~15%의 글리세린 損失을 갖어오지만 이온 交換 裝置를 並用하면 약 1~3%로 減少된다. 또한 에너지 費用은 蒸溜 裝置만을 使用할 때보다도 1/4 程度로 減少된다.

#### 金屬의 表面 處理 工程<sup>17)</sup>

金屬의 表面 處理 工程中 Inhibitor를 使用하여도 많은 量의 金屬, 鐵이 處理液중에 함유된다. 이 液을 계속 使用하면 處理 時間을 더 연장하지 않으면 안 되므로 鐵分 含量을 減少시켜야 할 必要가 있다. 特別히 磷酸를 使用할 境遇는 處理되기 前에 金屬 表面이 磷酸 鹽化됨으로 이것을 防止하기 爲해서도 鐵分을 除去하면 一定한 時間 간격으로 새로운 處理液을 供給하여 주어야 한다. 後者의 境遇 處理 費用이 莫大함으로 오늘날은 이온 交換樹脂를 使用하여 過剩의 鐵分을 除去

한다.

處理液으로 크롬酸을 쓸 境遇도 同一한 方法으로 鐵分의 含量을 줄일 수 있다.

#### 葡萄酒 處理

葡萄酒의 맛이나 貯藏性을 높이기 爲하여 特別한 境遇 이온 交換樹脂를 使用한다.

葡萄酒를 陰이온 交換樹脂로 處理하면 여기에 포함되어 있는 遊離酸 即 타타르酸, 말酸(Malic acid), 亞黃酸, 蘋果酸, 그 以外 휘발성 酸들의 酸基가 樹脂의 OH基와 交換된다. 이 境遇에 있어 葡萄酒의 맛이나 냄새는 變化되지 않고 또한 色의 變化도 없어 흰 葡萄酒나 빨강 葡萄酒의 處理가 可能하다. 酸의 濃도가 低下된 葡萄酒는 大部分 消費者들의 기호에 알맞다.

葡萄酒를 陽이온 交換樹脂로 處理하면 여기에 포함된 陽이온(특히 Ca, Mg, K) 등이 除去되어 貯藏性이 改良된다. 이들은 特別 酸의 含量이 적은 Portwine의 境遇 陽이온이 H-이온과 交換됨으로 總 酸의 濃도가 增加됨으로 calcium tatarate와 같은 沈澱物이 생성되지 않는다. 또한 葡萄酒를 寒冷한 地域으로 運搬하더라도 陽이온들에 의한 白濁이 貯藏中 일어나지 않는다.

이와 같은 葡萄酒의 處理에서는 Batch System을 使用한다.

#### 其他 應用

上記 以外에도 이온 交換樹脂의 應用 分野는 오늘날 매우 廣範圍하게 開拓되어 일일이 叙述할 수가 없다.

이 중 重要な 分野를 더 追加하면 우선 核工學分野를 들 수 있다. 여기서 이온 交換樹脂는 없어서는 안 될 重要な 位置를 占하고 있다. 原鑛으로부터 우라늄을 分離하여 精製하거나<sup>20)</sup> 原子爐의 用水 處理<sup>21)</sup>, 廢水로부터 放射線 物質을 除去하는 데에 使用된다<sup>22)</sup>.

또한 이온 交換樹脂는 分析分野에 매우 緊要하게 應用되고 있으며 이것이 더욱 發展하여 工業적으로 金屬을 分離하는데 使用되고 있다<sup>23)</sup>.

그 以外에 化學工場의 觸媒로서도 使用되며 醫學 分野에선 高血壓, 心臟病 患者의 人體內 소금分을 줄이기 爲하여 암모늄이온으로 된 이온 交換樹脂를 服用시키는 例도 있다<sup>24)</sup>.

#### 引用 文獻

- 1) J. T. Way, J. Roy. Agric. Soc. 11, 313 (1850)
- 2) H. S. Thomson, J. Roy. Agric. Soc. 11, 68 (1850)
- 3) R. Gans, Jb. R. preuß. geol. Landesanstalt Berlin, 26, 179 (1905)
- 4) K. Heinrich, VDI-Zeitschrift 102, 1061 (1960)
- 5) R. Griessbach, Austauschadsorption in Theorie und Praxis, Akademie-Verlag, Berlin, 1967, 1

- 6) B. A. Adams and E. L. Holmes, J. Soc. Chem. Ind. (London) 54, 1 (1935)
- 7) G. F. D'Alelio (General Electric Co.), USP 2366007 (1945), USP 2366008 (1945)
- 8) W. C. Bauman and R. McKellar (The Dow Chemical Co), USP 2614099 (1952)
- 9) G. W. Bodamer (Rohm & Haas Co.), USP 2597440 (1952)
- 10) R. Kunin, E. F. Meitzner, J. A. Oline, S. A. Fisher and N. Frisch, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. & Develop. 1, 140 (1962)
- 11) J. R. Millar, D. G. Smith, W. E. Marr and T. R. E. Kressman, J. Chem. Soc. (London) 1963, 2779
- 12) D. Braun and U. Y. Kim, Kolloid-Z. u. Z. Polymere 216, 321 (1967)
- 13) F. Helfferich, Ionenaustauscher Band I, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1959, 38
- 14) H. G. Cassidy and K. A. Kun, Oxidation-Reduction Polymers, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965
- 15) R. Kunin and F. McGarvey, Ind. Eng. Chem. 47, 565 (1955)
- 16) R. Griessbach, Zuckerindustrie 9, 181, (1959)
- 17) N. V. D. Meeberg, Indian Soap J. 22, 143 (1957)
- 18) K. Heinrich and W. Busse, Galvanotechnik 51, 67 (1960)
- 19) K. Hennig, Der Deutsche Weinbau 10, 126 (1955)
- 20) A. H. Greer, A. B. Mindler and J. P. Termini, Ind. Eng. Chem. 50, 166 (1958)
- 21) P. Profos, Chem.-Ing.-Techn. 31, 442 (1959)
- 22) G. Weiss, Chem.-Ing.-Techn. 31, 133 (1956)
- 23) O. Samuelson, Ion Exchange Separation in the Analytical Chemistry, Almquist & Wiksell, Stockholm, 1963.
- 24) K. Heinrich, VDI-Zeitschrift 102, 1103 (1960)