

초저이온 농도범위에서 혼합층 이온교환능과 온도의 영향 - 2. 온도의 영향 -

윤태경[†] · 노병일* · 이창원 · 문병현** · 이강춘*** · 조명찬*

동의대학교 화학공학과, *동서대학교 화학공학전공, **창원대학교 환경공학과, ***동양화학 중앙연구소
(1998년 7월 27일 접수, 1998년 11월 20일 채택)

The Mixed-Bed Ion Exchange Performance and Temperature Effects at Ultra-Low Concentrations - 2. Temperature Effects -

Tae Kyung Yoon[†], Byeong Il Noh*, Chang Won Lee, Byung Hyun Moon**, Gang Choon Lee***, and Myung Chan Jo*

Department of Chemical Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714, Korea

*Department of Chemical Engineering, Dongseo University, Pusan 617-716, Korea

**Department of Environmental Engineering, Changwon National University, Kyungnam 641-773, Korea

***Oriental Chemical Industries, Research Center, Incheon 402-040, Korea

(Received July 27, 1998; accepted November 20, 1998)

요약: 본 연구에서는 NaCl 수용액의 초저이온 농도범위 (1.0×10^{-4} M 이하)에서 양이온 교환수지 대 음이온 교환수지의 비, 수지량, 계의 온도를 함수로 한 혼합층 이온교환의 거동을 실험적으로 연구하였다. 실험실 크기의 연속흐름 칼럼을 통하여 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 교환능이 소모될 때까지의 유출농도를 처리된 유량의 함수로 측정하여 파과곡선을 구하였다. 초기누출은 수지량이 적은 경우 양이온과 음이온의 파과곡선에 나타났으나, 선택도계수가 낮은 양이온의 파과곡선에 현격하게 크게 나타났다. 선택도계수는 파과곡선의 기울기에 영향을 미쳤으며, 계수값이 큰 음이온의 파과곡선의 기울기가 급격하였다. 온도변화는 파과곡선의 기울기에 영향을 미쳤으며, 온도가 증가할수록 이온교환속도가 증가하였다. 이 온도효과는 수지비에 관계없이 수지총량이 증가할수록 또는 이온교환수지의 교환능이 감소하여 파과곡선이 평형에 가까워질수록 감소하였다.

Abstract: Mixed-bed ion exchange performance was studied experimentally with variations of cation to anion resin ratio, resin weight and temperature at ultralow sodium chloride solution concentrations of less than 1.0×10^{-4} M. Analyzing the effluent concentration histories the performance test was examined as a function of tested solution volume for a laboratory-scale continuous flow column until both the cation and anion-exchange resins were exhausted. Initial leakage was observed for both cation and anion breakthrough curves, but serious at cation breakthrough curve because of low selectivity coefficient. The slope of breakthrough curve was affected by selectivity coefficient and temperature. The slope of anion breakthrough curve was steep because of the large selectivity coefficient, and ion exchange rates increased as temperature increased. The temperature effect decreased as the total volume was increased or as the resins were exhausted.

Key words: Mixed Bed, Ion Exchange, Selectivity Coefficient, Ultralow Concentrations, Temperature Effect

1. 서 론

초순수를 취급하는 산업 현장에서는 상온에서 뿐만 아니라 고온에서도 초순수를 처리 및 제조하며 온도가 상승함에 따라 이온교환의 효과가 좋아진다는 사실이 발견된다. 이러한 현상은 수지가 상하지 않는 온도 범위내에서 계속된다. 만약 스템싸이클에서 이온교환이 일어난다면 물의 온도를 수지기능이 퇴화되지 않는 온도로 내려야 하며, 어떤 경우에는 이온교환의 효율을 높이기 위하여 온도를 상승시켜야 할 것이다. 온도가 증가할수록 이온교환효율이 높아지는 것은 온도를 함수로 하는 물의 이온화상수, 이온들의 확산계수, 이온교환수지의 선택도 계수 및 용액의 점도 등의 네 가지 매우 중요한 이온교환 인자들의 특성 때문이다[1]. 온도가 증가

하면 선택도계수는 감소하여 이온교환효과를 감소시킨다. 그러나, 용액의 점도는 감소하고 이온 확산계수는 증가하여 이온교환속도를 상승시킨다. 물의 이온화상수는 이온교환의 여러가지 면에서 복잡한 효과를 나타낸다. 이상 네 가지 인자들은 혼합층의 특성에 의존하기 때문에 이온교환장치의 거동에 대한 종합된 효과를 정량적으로 표시하기는 힘들다. 따라서, 온도의 변화와 위의 여러 가지 물리·화학적 인자들과의 상관관계가 서로 엇갈리는 효과를 나타내어 양이온과 음이온의 파과곡선에 영향을 미칠 것이다[2].

혼합층이온교환 현상을 정확히 이해하고 중요인자들이 이온교환속도에 미치는 영향을 평가하기 위한 실험적 연구는 계속되고 있다. 노 등[3]은 불일정 공급농도와 수지의 불완전 혼합이 혼합층이온교환 칼럼의 거동에 미치는 영향을 규명하였으며, 윤 등[4]은 양이온교환수지비 및 수지량의 영향을 연구하였다. 이온교환 현상을 이해하고 이온교환속도를 정확히 예측하는 수학적 모델의 개발을

[†] 주 저자 (e-mail: tkyoon@hyomin.donggeui.ac.kr)

위해서는 이온교환속도에 영향을 미치는 다양한 인자들에 대한 parametric study가 필요하다. 현재까지의 실험적 연구들은 일정한 온도에서 여러 인자들의 영향을 규명하였으나 온도 역시 혼합층이온교환 칼럼의 거동에 관여하는 중요한 인자로서 이에 대한 연구가 요구되고 있다.

본 연구는 “초저이온 농도범위에서 혼합층 이온교환능과 온도의 영향 - 1. 이온교환능”[4]의 연속으로서 NaCl수용액의 초저이온 농도범위 (1.0×10^{-4} M 이하)에서 혼합층 이온교환의 거동에 관여하는 중요한 인자인 온도가 혼합층 이온교환계에 미치는 영향을 실험을 통하여 규명하는데 그 목적이 있다. 이를 위해 연속식 칼럼을 이용하여 실제의 산업현장에서 사용되어지는 여러 온도하에서의 혼합층이온교환의 거동을 연구하고, 온도변화와 더불어 여러 가지 양이온 교환수지 대 음이온 교환수지의 비와 혼합층의 수지량이 양이온과 음이온의 파과곡선에 미치는 영향을 규명한다.

2. 실험

본 연구의 실험장치는 지난번의 연구[4]와 비슷하나 일정한 온도를 유지하기 위하여 항온조를 사용하였고, 지난번과 다른 이온교환수지를 사용하였다.

본 연구에서는 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 잘 혼합하여 채운 이중관 유리칼럼에 1.0×10^{-4} M 농도의 NaCl용액을 연속적으로 주입하여 시간의 함수로서 유출용액의 농도를 측정하였다. 실험을 통해 여러 가지 온도에 대한 일반적인 파과곡선을 구하고 온도가 혼합층 이온교환의 거동에 어떠한 영향을 미치는지 조사한다.

2.1. 실험 장치

본 실험에서 사용된 실험실 혼합층 이온교환계는 Figure 1과 같다. 수돗물을 증류하여 마이크로 필터에 통과시킨 후 다시 Barnstead사의 초순수 제조장치인 NANOpure 시스템에 통과시켜 저항 18.3 MΩ-cm의 초순수를 제조하여 1.0×10^{-4} M 농도의 NaCl 수용액의 주입용액을 만들었다. 이 시스템에는 resistivity sensor가 내장되어 있으므로 따로 설치할 필요없었다. 주입용액은 저밀도 폴리에틸렌 용기인 10 L 크기의 Nalgene사의 carboy로 충분히 섞어서 만든 다음 50 L의 carboy에 저장하였다.

주입용액은 장기간 실험에서도 썩어지지 않는 실리콘 튜브를 사용하여 오염이 없는 Cole-Parmer사의 연동성펌프로 실험칼럼에 공급하였다. 유속은 최적의 실험조건을 위하여 시행착오를 겪어 10.8 L/h를 택하였다.

혼합층 칼럼내에서 양이온과 음이온 교환수지가 균일하게 섞였는지 확인하고 계의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 이중 Pyrex 유리관을 사용하였으며, 주입용액과 바깥관을 지나는 물은 항온조를 통과하게 하여 일정온도를 유지하였다. 충을 지지하기 위하여 직경 1 cm 크기의 칼럼의 바닥에 plastic screen을 달아 균일한 관내 흐름을 꾀하였다. 처리된 물은 초순수 제조시스템으로 재순환되어 주입용액 제조에 사용함으로써 초순수 제조장치 cartridge의 수명을 연장하였다. 처리된 유출용액의 농도를 Dionex사의 ion chromatography DX-300으로 측정하여 혼합층 이온교환의 거동과 능력을 분석하였다.

2.2. 이온교환수지

본 실험에서는 혼합층 이온교환에 사용하기 위하여 특별히 만들어진 Dow Chemical Company의 Dowex Monosphere 650C Cation Resin과 550A Anion Resin을 각각 혼합층의 양이온과 음이온 교환수지로 사용하였다.

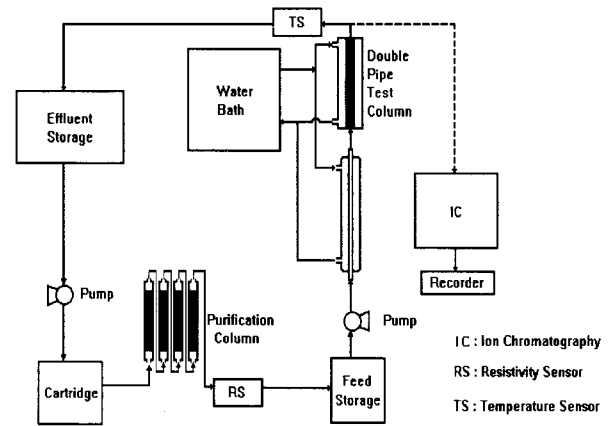


Figure 1. Flow diagram of mixed-bed ion exchange column experiment.

Table 1. Characteristics of Dowex Ion Exchange Resins

Parameters	Cation	Anion
Name	Monosphere 650C	Monosphere 550A
Capacity (meq/mL)	1.90	1.10
Selectivity	Na ⁺ -H ⁺ 1.13	Cl ⁻ -OH 22.0
Water Retention Capacity (%)	46~51	44~50
Diameter (micron)	650 ± 50	590 ± 50
Appearance	Hard, Black, Spherical beads	Hard, White, Spherical beads

이 수지들은 물리적으로 매우 안정하여 마모가 거의 일어나지 않았다. 이 양질의 겔타입 이온교환 수지들은 macroporous수지들 보다 10~30% 정도 총교환용량이 크며, 색깔이 어두운 색과 밝은 색으로 서로 달라 눈으로 구별가능하게 되어 있어 양이온과 음이온 수지의 완전한 혼합층 여부의 구별과 이온교환수지의 재생시 수지의 완전한 층분리의 판별이 용이하였다. 이온교환수지의 입자크기가 평균직경 650 micron과 590 micron으로 매우 균일하여 발전소의 condensate polishing system등의 높은 유속에 적합하게 만들어 졌다. 이 제조회사에서는 이러한 장점들 때문에 혼합층 이온교환용으로 이 두 가지 수지를 동시에 사용하도록 권장하였다. 이들 수지들의 물리·화학적 특성들을 Table 1에 나타내었다.

Condensate polishing system의 매우 낮은 이온 농도의 혼합층에서는 이온교환 속도가 film-diffusion에 의해 지배되므로 이온교환 속도는 이온교환수지의 표면적에 비례한다. 본 연구에서 사용된 수지는 크기가 균일하고 평균입자크기가 작으므로, 이 수지로 채워진 이온교환 칼럼은 다른 일반적인 수지들의 칼럼보다 넓은 표면적을 갖게 되므로 이온교환속도가 증가하게 된다. 또한 monosphere수지를 사용하면 충전층의 공극율이 커지므로 충전층의 압력강하가 증가하지 않으면서 입자크기가 줄어들 수 있었다. 이중관 유리칼럼 속의 혼합층과 screen을 통과한 용액의 유속은 규칙적으로 측정되었으며 거의 일정하였다.

2.3. 실험 방법

본 실험에서는 연속식칼럼 방법을 사용하였으며, 이중관 칼럼을 분리시켜 안쪽 관속에는 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 잘 혼합하여 채우고 일정온도의 NaCl용액을 연속적으로 주입하여 처

Table 2. Experimental Conditions for Variable Temperature Experiment

Parameters	Conditions	
Feed Concentration	1.0×10 ⁻⁴ M NaCl Solution	
Flow rate	3 mL/sec (10.8 L/hr)	
Temperature	20~50 °C	
Column Inside Diameter	1 cm	1.2 cm
Resin Depth	21~22 cm	5.5~6.0 cm
Total Dry Resin Weight	7.5 g	3.0 g
Resin (Weight) Ratio (Cation/ Anion)	1(3.75 g)/1(3.75 g)	1(1.5 g)/1(1.5 g)
	1(2.50 g)/2(5.00 g)	1(1.0 g)/2(2.0 g)
	2(5.00 g)/1(2.50 g)	2(2.0 g)/1(1.0 g)

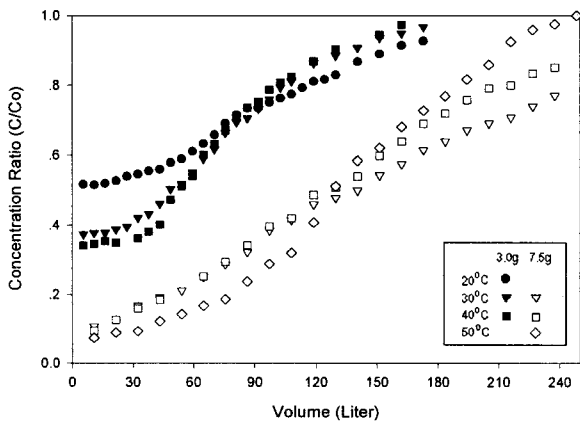


Figure 2. Temperature effect on sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/1.

리한다. 바깥쪽 관에는 항온조를 통과한 물이 안쪽 관내의 일정온도를 유지하기 위하여 흐른다. 실험순서는 다음과 같다. 증류한 물을 초순수제조 시스템을 통하여 저항이 18.3 MΩ·cm인 초순수로 만들고 이 물로 일정농도의 NaCl용액을 만들어 저밀도 폴리에틸렌통에 저장하며, 이 용액을 pyrex glass로 만들어진 이중관에 통과시켜 항온조를 통하여 실험하고자 하는 온도로 만든다. 이렇게 열교환시킨 공급 용액은 오염이 없는 연동성 펌프를 사용하여 실험하고자 하는 온도로 항온되어 있는 이중관 칼럼으로 보내어 진다. 수지를 채운 칼럼의 안쪽관을 통과한 용액은 실험하고자 하는 온도에서 이온교환 반응을 하게 된다. 일정시간마다 실험칼럼을 통과한 용액 일부를 채취하여 빠른 시간 내에 ion chromatography로 이온농도를 분석하며 결과는 recorder를 통해 나타난 chromatogram의 면적으로 실제농도가 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

온도가 파과곡선에 미치는 영향을 조사하기 위하여 여러 온도에서 실험을 행하였다. 실험결과는 시간에 따른 유출농도를 주입농도로 나눈 C/Co의 무차원 형태로 나타내었다. 양이온 대 음이온 교환수지비, 계의 온도, 전체 수지량을 변화시켜 행한 한개의 혼합층 이온교환계의 실험으로부터 양이온과 음이온 각각의 파과곡선을 구하였으며, 이때 사용된 실험조건은 Table 2와 같다.

양이온 대 음이온의 수지비가 파과곡선에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 2/1, 1/1, 1/2의 수지비를 선택하였고, 3.0 g과 7.5 g의 수지 총량을 사용하여 온도범위 20~50 °C에서 적절한 온도를 선

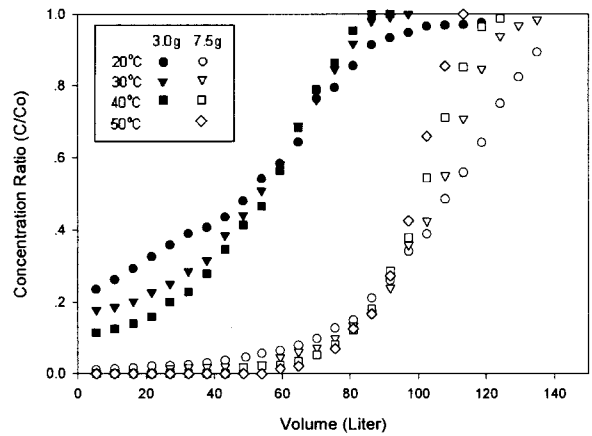


Figure 3. Temperature effect on chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/1.

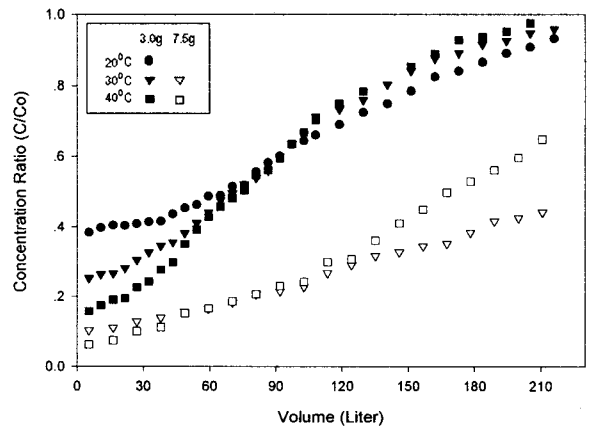


Figure 4. Temperature effect on sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 2/1.

택하여 실험하였다. Monosphere수지에 대해서 제조회사가 제시한 사용가능한 최대 온도는 양이온의 경우 약 150 °C 정도, 음이온의 경우 60 °C 정도였으나, 온도가 상승하면 칼럼속에 기포가 생성되는 등 실험조작의 어려움이 많으므로 본 실험에서는 최대온도를 50 °C로 선택하였다.

Figure 2와 3은 양이온 대 음이온 수지비 1/1에서, Figure 4와 5는 수지비 2/1에서, Figure 6과 7은 수지비 1/2에서의 Na⁺과 Cl⁻ 각각의 파과곡선에 대한 온도의 영향을 보여주며, Figure 8과 9는 수지량 3.0 g과 7.5 g에서 양이온의 파과곡선을, Figure 10과 11은 같은 조건하에서 음이온의 파과곡선을 각각 보여준다. 이들 그림에서 횡좌표는 처리된 수용액의 부피를, 그리고 종좌표는 주입농도에 대한 유출농도의 비를 나타낸다.

Figure 2부터 11은 이온교환에서 각기 다른 정도의 초기누출이 유출용액에 나타남을 보여준다. 초기누출은 용액과 수지간의 접촉 시간이 충분하지 않아서 나타나며, 이 누출의 정도는 각 이온교환 수지의 선택도계수에 의존한다. 양이온교환에서는 전체적으로 높은 초기누출이 나타난다. 수지양이 7.5 g으로 비교적 많은 경우 (Figures 2, 4, 6), Figure 6의 30 °C에서 0.15 정도의 높은 초기누출이 나타났으나, 수지양이 3.0 g으로 적은 경우 (Figures 2, 4, 6), Figure 6의 20 °C에서는 0.6의 높은 초기누출이 나타났다. 이처럼 양이온교환의 초기누출이 일반적으로 큰 이유는 Na⁺-H⁺교환의 양이온수지의 선택도계수가 1.13으로 낮기 때문이다[4]. 이들 그림에

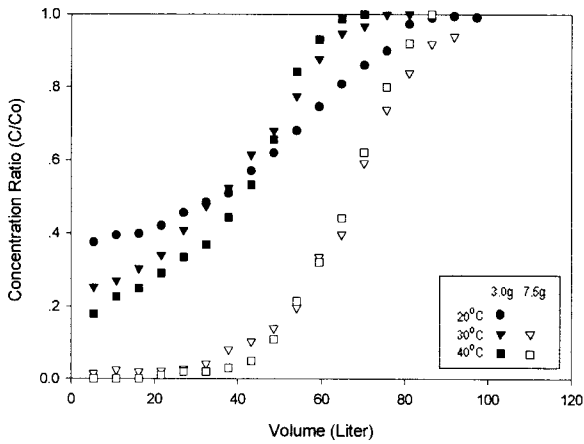


Figure 5. Temperature effect on chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 2/1.

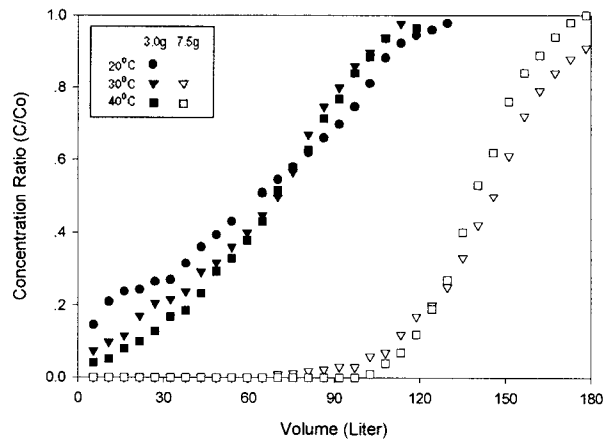


Figure 7. Temperature effect on chloride breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/2.

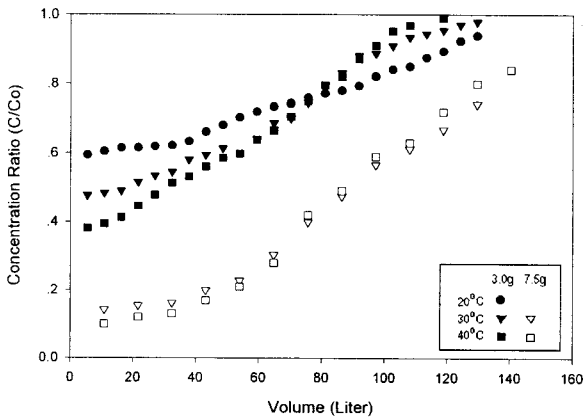


Figure 6. Temperature effect on sodium breakthrough curves for cation/anion resin ratio of 1/2.

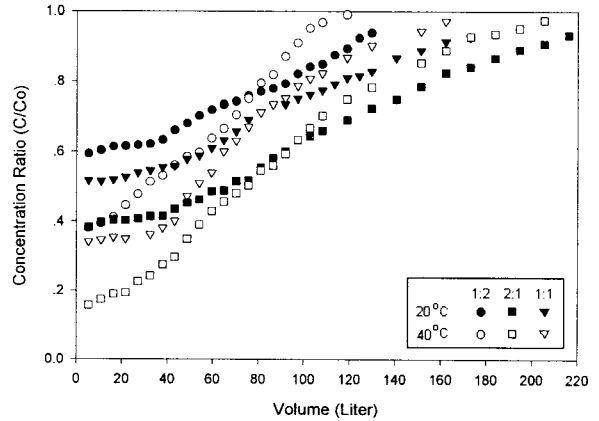


Figure 8. Temperature effect on sodium breakthrough curves for various cation/anion resin ratio. (Total resin weight: 3.0 g)

서 알 수 있듯이 수지총량과 온도가 동시에 파과곡선의 초기누출에 영향을 미친다.

양이온교환에 비해 음이온교환에서는 전반적으로 낮은 초기누출이 보여진다. 7.5 g의 수지총량에 대해 (Figure 3, 5, 7), Figure 3과 5의 낮은 온도에서는 0.01과 0.02사이의 초기누출이 나타났으나 전반적으로 심각하지 않았다. 이는 전체 수지량이 7.5 g으로 많았고, Figure 5의 수지비 2/1에서도 음이온의 수지량이 2.5 g으로 적당히 많았을 뿐 아니라, Cl⁻/OH⁻의 선택도계수가 22.0으로 높기 때문으로 생각된다[4]. 그러나, 수지총량이 3.0 g으로 비교적 적은 경우 (Figure 3, 5, 7), Figure 5의 20 °C에서는 0.4에 이르는 초기누출이 나타났으며, Figure 7의 40 °C에서는 0.03 정도의 초기누출이 나타났다. 이 두 그림에서 양이온의 경우와 마찬가지로 수지량과 온도가 동시에 파과곡선의 초기누출에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Figure 2, 4, 6의 양이온 파과곡선의 경우, 칼럼의 유출농도가 수지총량이나 양이온수지 대 음이온수지의 수지비에 관계없이 온도가 높을수록 낮아짐을 알 수 있다. 이는 온도가 높을수록 이온교환속도가 증가함을 의미한다. 그러나, 일반적으로 30 °C와 40 °C의 차이는 적으나, Figure 2, 4, 6에서 보여준 바와 같이 이들 온도에서의 이온교환속도는 20 °C에서 보다는 다소 크며, Figure 2의 50 °C에서 보다는 다소 작았다. 이러한 경향은 일반적으로 이온교환의 초기에 나타나는 것으로 수지의 이온교환 용량이 감소하여 평형에

도달할 즈음에는 각 온도에 따른 파과곡선의 차이는 감소하는 것으로 보여진다. 그러므로, 이온교환속도에 대한 온도의 영향은 이온교환초기에 가장 민감하게 나타나고 평형에 도달할수록 점점 사라짐을 알 수 있다. 일반적으로 산업현장에서는 파과점에 도달하기 전에 이온교환수지를 재생하기 때문에 이온교환칼럼의 가동 및 설계에서 온도의 영향은 지대하다고 할 수 있다.

Figure 3, 5, 7의 음이온 파과곡선의 경우에도 일반적으로 수지총량에 관계없이 온도가 상승할수록 낮은 유출농도를 보인다. Figure 3에서 나타난 것처럼 50 °C에서 유출농도가 가장 낮았으며 이온교환속도는 가장 크다. 그리고, Figure 3, 5, 7에서 양이온의 파과곡선과 마찬가지로 30 °C와 40 °C의 경우는 서로 다소 비슷하나 20 °C의 경우보다는 이온교환이 비교적 잘 일어나고 있음을 보여준다. 양이온의 경우와 같이 음이온의 파과곡선이 평형에 도달할수록 온도의 효과는 미세해진다.

이온교환속도에 영향을 미치는 인자 중 온도에 따라 그 값이 변하는 것은 물의 이온화상수, 이온의 확산계수, 이온교환수지의 선택도계수 및 칼럼내의 용액의 점도 등이다. 이들 인자와 온도와의 관계식은 Divekar 등[1]에 의해 정리되었으며, 이 관계식들을 사용하여 계산된 각 인자의 값은 Table 3에 나타나 있다. Table 3에 나타나 있듯이 온도가 증가할수록 선택도 계수는 꾸준히 감소하는 반면, 물의 이온화상수와 이온의 확산계수는 증가한다. 물의 이온화상수는 온도가 10 °C에서 50 °C까지 증가할 때 약 20배 정도 증

Table 3. Values of Temperature-dependent Parameters

Temp (°C)	Selectivity Coeff.		Ionization Const. ($\times 10^{-14}$)	Viscosity (cp)	Ionic Diffusivity(cm^2/sec)($\times 10^{-4}$)			
	Cation	Anion			H ⁺	OH ⁻	Na ⁺	Cl ⁻
10	1.5	28.3	0.2932	1.325	0.6969	0.3603	0.0855	0.1363
20	1.3	23.3	0.6842	1.015	0.8549	0.4699	0.1176	0.1802
30	1.2	21.0	1.471	0.806	1.014	0.5842	0.1525	0.2285
40	1.1	20.5	2.937	0.657	1.174	0.7073	0.1904	0.2814
50	1.0	20.0	5.485	0.548	1.334	0.8262	0.2313	0.3392

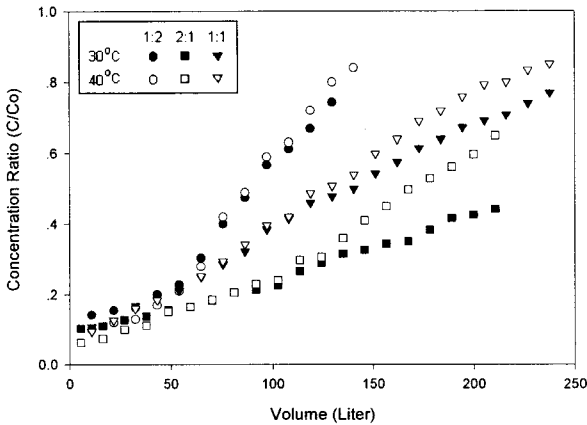


Figure 9. Temperature effect on sodium breakthrough curves for various cation/anion resin ratio. (Total resin weight: 7.5 g)

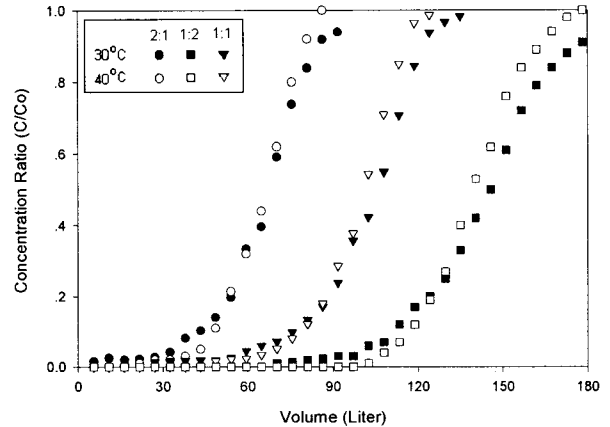


Figure 11. Temperature effect on chloride breakthrough curves for various cation/anion resin ratio. (Total resin weight: 7.5 g)

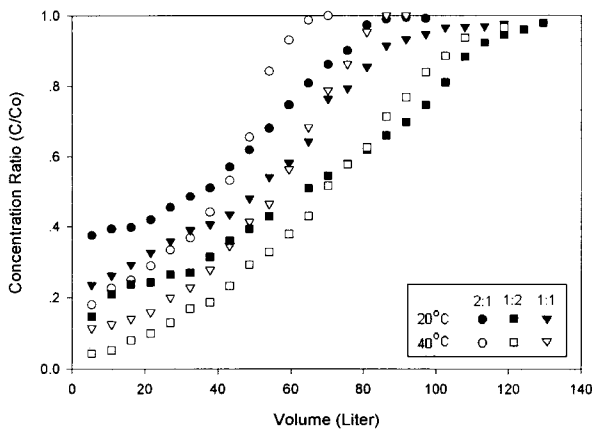


Figure 10. Temperature effect on chloride breakthrough curves for various cation/anion resin ratio. (Total resin weight: 3.0 g)

가하고 이온의 확산계수는 이온에 따라 약 2~3배까지 증가하는 것으로 나타난다. 같은 온도범위에서 용액의 점도는 약 2배 가량 감소하지만 선택도계수는 그 변화의 폭이 다른 인자에 비해 상당히 작음을 알 수 있다. 결과적으로 물의 이온화상수가 온도에 가장 민감하게 변한다.

혼합층이온교환에서 용액중의 불순물인 Na⁺와 Cl⁻ 이온은 농도구배 및 이온간의 친화력에 의해 용액에서 이온교환수지상으로 이동하고, 교환된 H⁺와 OH⁻ 이온은 수지상과 용액 중의 각 이온의 농도구배에 의해 수지상에서 용액으로 이동한다. 전체적인 이온교환 속도는 수지 주위의 박막에서의 이들 이온들의 물질전달속도에 의해 결정된다. 온도가 높아질수록 물의 이온화상수가 증가하고 따라서 용액중의 H⁺와 OH⁻ 이온의 농도가 증가한다. 이에 따라 용액과

이온교환수지상의 이들 이온의 농도구배가 감소하여 수지에서 용액으로의 물질전달속도가 감소하는 효과를 낀다. 따라서 H⁺와 OH⁻ 이온의 물질전달속도는 이온확산계수와 물의 이온화상수라는 두 가지의 서로 반대의 효과를 낀 인자에 의해 달라질수 있다. 큰 이온확산계수는 이온의 물질전달속도를 증가시키는 반면, 용액 중의 H⁺와 OH⁻ 이온 농도의 증가는 물질전달속도를 감소시킨다. 온도가 증가할수록 용액의 점도는 감소하며 용액의 점도가 감소하면 물질전달계수가 커진다. 본 연구의 실험결과는 온도가 높을수록 이온교환속도가 증가함을 보여준다. 따라서, 온도증가에 따른 점도와 이온확산계수의 변화는 선택도계수의 감소와 용액 중의 농도구배의 감소에 따른 효과를 충분히 상쇄한다고 할 수 있겠다.

이온교환수지의 총량에 따른 온도효과 변화는 Figure 2와 3에 잘 나타나 있다. 이들 그림에서 알 수 있듯이 양이온 및 음이온의 경우 수지의 총량이 증가할수록 온도의 효과는 감소하며 이러한 경향은 수지의 선택도계수가 상대적으로 큰 음이온의 경우에 분명하게 나타난다. 또한 온도가 높을수록 파과곡선의 기울기는 급격해지며 평형에 도달하기까지 걸리는 시간이 짧다. 온도와 수지의 총량이 같은 조건에서 양이온의 파과곡선은 음이온에 비해 완만한 기울기를 가지며 높은 초기누출을 보이고 있다. 이러한 사실은 음이온교환수지의 선택도계수가 양이온교환수지에 비해 매우 크기때문으로 여겨진다.

Figure 4와 5에 나타난 수지비 2/1의 실험결과와 Figure 6과 7의 수지비 1/2의 결과도 수지비 1/1의 결과와 비슷한 경향을 보여준다. 결과적으로 온도의 효과는 수지비에 관계없이 수지의 총량이 증가할수록 또는 파과곡선이 평형에 도달할수록 감소함을 알 수 있다. 다만 수지비가 증가하면 양이온수지의 양이 증가하여 양이온의 초기누출은 감소하고 음이온의 초기누출은 증가한다. 수지비가 감소하면 이와는 반대의 현상이 일어난다.

혼합층이온교환에서 양이온 수지 대 음이온 수지의 비가 증가할

수록 양이온 수지의 양이 상대적으로 많아져 용액은 산성이 된다. 반대로 수지비가 감소하면 음이온 수지의 양이 많아져 알칼리성용액이 된다. Figure 5와 6에서처럼 총량수지 7.5 g일 때, 반대수지의 양이 많아 용액을 각각 산성과 알칼리성으로 만들게 되면, 윤 등[4]과 Harries[5]가 지적한 바와 같이, 산성용액은 중성이나 알칼리성용액보다 음이온 수지에게 더 많은 활발 site를 제공하기 때문에 산성용액에서는 Cl⁻에 대한 물질전달계수가 커지고, 또한 알칼리성용액은 중성이나 산성 용액보다 양이온 수지에게 더 많은 활발 site를 제공하여 Na⁺에 대한 물질전달계수를 증가시켜, 각각의 이온교환이 매우 활발해진다. 이 때문에 파과곡선은 거의 최대의 기울기를 보이므로 온도의 영향은 상대적으로 작아진다. 그러나, 나머지 경우에는 온도가 파과곡선에 큰 영향을 미칠 수 있다. 이러한 결과는 이들의 파과곡선을 수지비에 대해서 한꺼번에 모은 Figure 8, 9, 10, 11에서 쉽게 보여진다.

Vermeulen 등[6]과 Lapidus와 Rosen[7]은 높은 선택도계수에서는 수지량의 증가에 따라 일정한 형의 파과곡선이 나타나며, 낮은 선택도계수에서는 파과곡선의 기울기가 감소함을 보여주었다. 이러한 이유로, Figure 11의 음이온 파과곡선은 수지비의 변화에 관계없이 수지량의 증가에 따라 거의 일정되는 형을 보여준다. 이는 Cl⁻-OH⁻의 높은 선택도계수에 기인하는 것으로 생각된다. 윤 등[4]은 선택도계수가 큰 음이온수지라도 물질전달지역이 bed의 총길이의 상당한 부분을 차지하기 때문에 shallow bed의 경우 파과곡선이 일정한 모양으로 나타나지 않고 수지층의 깊이에 의존한다고 하였다. Figure 11의 수지총량이 7.5 g인 경우 거의 일정형의 파과곡선이 관찰되었으므로 본 연구의 경우 물질전달지역이 길어서 물질전달이 충분히 일어나는 적당히 깊은 층 (deep bed)인 것으로 생각된다. 윤 등[4]의 경우 내경 2.54 cm의 칼럼을 사용하였으나, 본 실험에서는 내경 1 cm의 칼럼을 사용하여 수지층의 높이가 21~22 cm여서 주입용액과 이온교환 수지기간에 충분한 접촉이 있었기 때문인 것으로 생각된다. Figure 10의 수지총량이 3.0 g인 경우 수지량이 적어 초기누출이 커서 구별하기가 다소 힘들다. 파과곡선의 기울기는 거의 일정하게 보인다. 그러므로, 일반적으로 수지층 길이라는 변수는 충분히 깊은 수지층에서는 선택도 차이때문에 양이온 파과곡선의 형에 영향을 미칠 뿐 음이온 파과곡선에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구의 전편[4]에서는 양이온 대 음이온 교환수지비에 따른 각 이온의 파과곡선의 변화형태 및 상대이온에 대한 영향을 규명하였으며, 산업현장에서 사용할 수 있는 최적의 양이온 교환수지 대 음이온 교환수지의 비율 논의하였다. 본 연구에서는 이러한 수

지비에 수지량과 온도를 변화시키면서 이들의 파과곡선을 구하여 이온교환 장치의 설계에 도움이 되고자 하였다.

초기누출은 칼럼길이가 충분하지 않거나 주입용액의 공급속도가 빨라서 용액과 이온교환 수지기간의 접촉시간이 충분하지 않아 나타나는데, 수지량의 차이에 의한 영향은 양이온과 음이온 모두의 파과곡선에서 나타났으며, 특히 선택도계수가 낮은 양이온의 파과곡선에 현격하게 나타났다.

온도변화는 파과곡선의 형태에 큰 영향을 미쳤는데, 온도가 증가할수록 각 이온의 파과곡선은 낮은 유출농도와 급격한 기울기를 보였다. 이는 온도가 증가할수록 각 이온의 교환속도는 증가하는 것을 의미한다. 이러한 온도의 효과는 이온교환수지비와는 무관하게 이온교환의 초기단계일수록 또는 이온교환수지의 총량이 상대적으로 적을수록 분명하게 나타난다. 즉, 이온교환속도가 커질수록 이온교환속도에 대한 온도의 효과는 감소한다고 할 수 있다. 실제의 현장에서는 이온교환수지의 이온교환능이 떨어지기 시작하는 파과점 이전에 수지를 재생한다. 그러므로, 온도는 상당히 중요한 혼합층이온교환 장치의 설계 및 가동인자가 된다.

감 사

이 논문은 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. V. Divekar, G. L. Foutch, and C. E. Haub, *I&EC Research*, **26**, 1906(1987).
2. 윤태경, G. L. Foutch, *화학공업과 기술*, **11**, 12(1993).
3. B. I. Noh, T. K. Yoon, and B. H. Moon, *Korean J. of Chem. Eng.*, **13**, 150(1996).
4. 윤태경, 문병현, 노병일, *Hwahak Konghak*, **33**, 121(1995).
5. R. R. Harries, "The Role of pH in Ion Exchange Kinetics," in *Ion Exchange for Industry*, ed. M. Streat, 314, Ellis Horwood Limited, Chichester, England(1988).
6. T. Vermeulen, M. D. Le Van, N. K. Hiestler, and G. Klein, "Section 16, Adsorption and Ion Exchange," in "Perry's Chemical Engineers' Handbook," ed. P. H. Perry and D. Green, McGraw-Hill Book Company, New York (1984).
7. L. Lapidus, and J. B. Rosen, *Chemical Engineering Progress Symposium Series*, **50**, 95(1954).