



Part VIII. Functional Polymers for Purification/Separation Applications

■ Outline of Part

Ion Exchange Resin

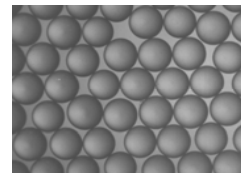


Ion Exchange Resin



목차

1. 이온교환수지의 역사와 제조원리
2. 이온교환수지의 제조원리 및 교환원리
3. 이온교환수지의 성질
4. 이온교환수지의 종류
5. 원수(原水)중 존재하는 불순물과 입구수 조건
6. 이온교환수지의 선택
7. 이온교환 반응MECHANISM과 이온의 선택성
8. CATION, ANION TOWER 흡착대
9. 이온교환수지탑 운전
10. 이온교환수지의 성능변화



Introduction

~1935 천연 이온교환체, PhenolFormaldehyde 양이온교환체 등

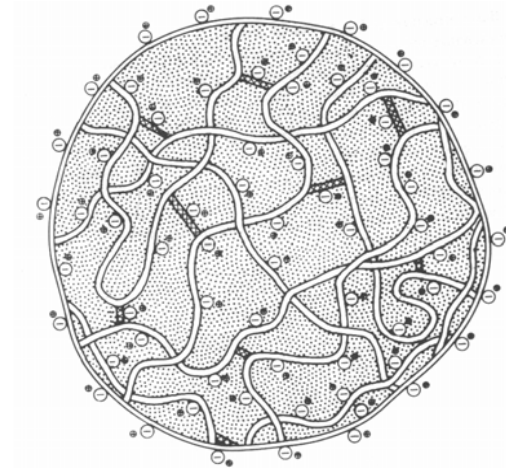
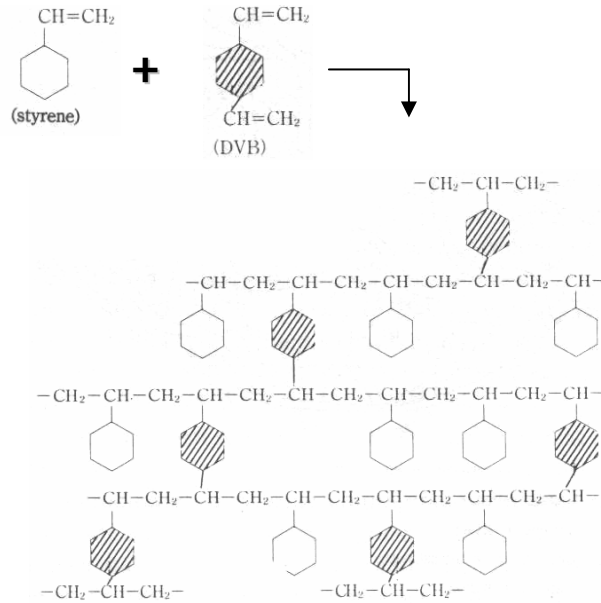
1940 Styrene계 이온교환체 발명

1946 일본 Mitsubishi Chemical Styrene계 이온교환수지 상업생산

1976 한국 삼양사 일본 Mitsubishi Chemical 기술제휴로 양이온교환수지 생산 개시

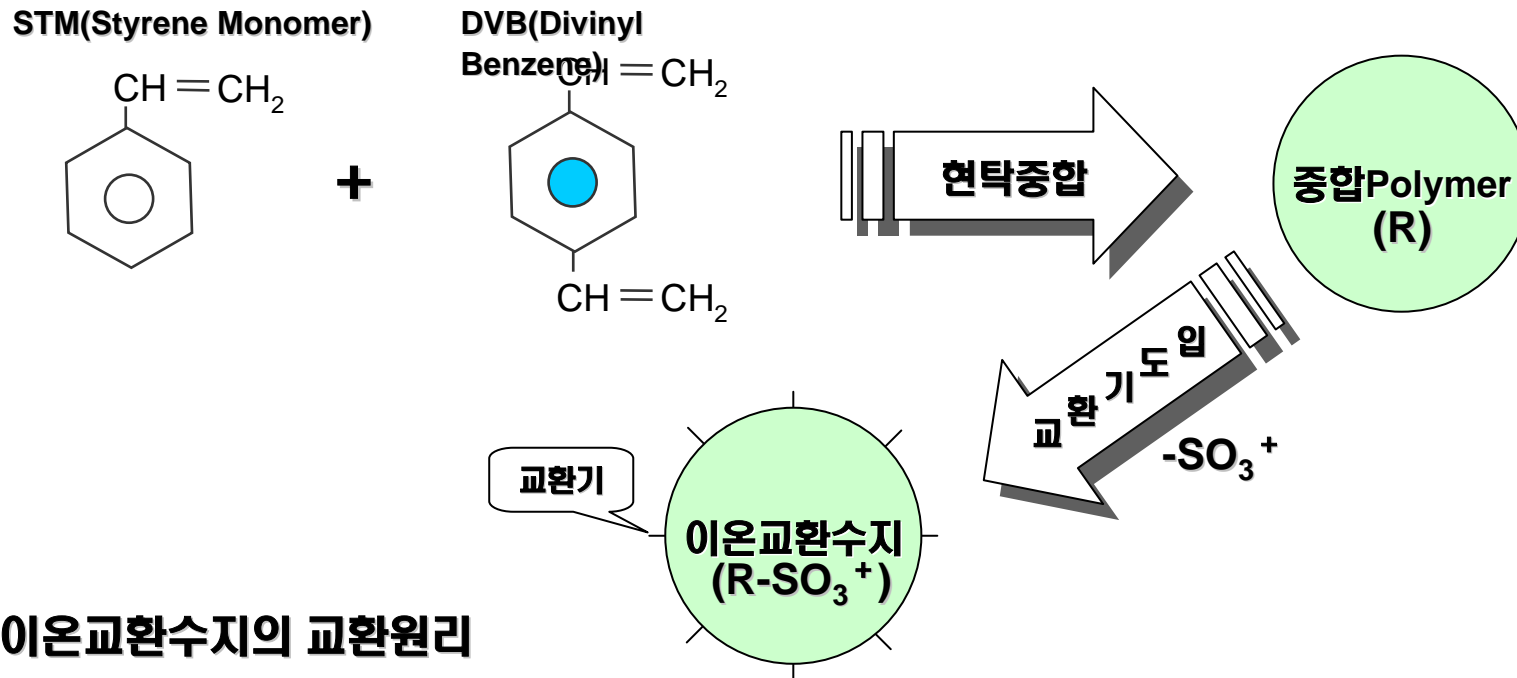
1985 삼양사 음이온교환수지 생산 개시

이온교환수지의 기본구조



Principles

2.1 이온교환수지의 제조원리



2.2 이온교환수지의 교환원리

이온교환수지의 반응은 가역반응(Reversible Reaction)

이온교환수지 + Target Ion → 이온교환수지-Target Ion (ex) $R-SO_3H + Na^+ \rightarrow R-SO_3Na + H^+$

이온교환수지-Target Ion + 재생제 → 이온교환수지 + Target Ion (ex) $R-SO_3Na + H^+ \rightarrow R-SO_3H + Na^+$

가역반응 → 1회용이 아니고 재생을 통하여 지속적으로 사용 가능

이온교환수지의 특성

3.1 이온교환수지 중합체의 성질

이온교환수지 중합체의 조건 : 산, 염기 등 **Chemical**로부터 화학적으로 안정, 물리적으로 강함

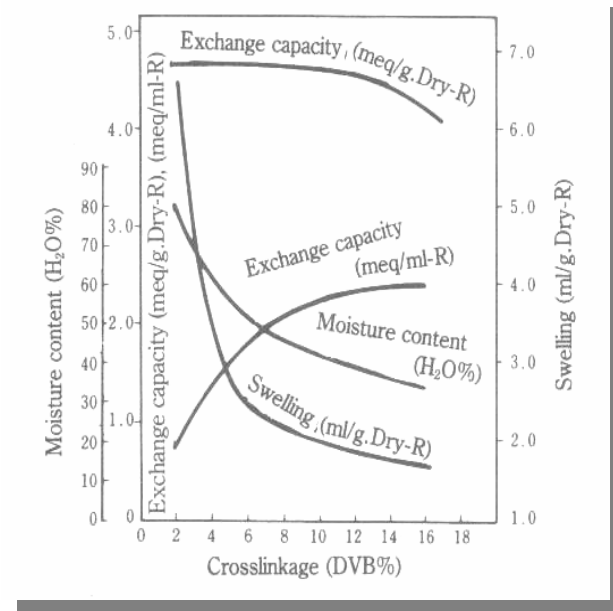
구 분	STM 폴리머	STM + DVB 폴리머
분 자 구 조	선상구조	망상(그물)구조
물리적 특성	약함	강함
화학적 특성	약함(유기용매에 녹음)	강함(유기용매에 불용성)

이온교환수지의 성질

3.2 가교도(DVB%)와 이온교환수지의 성질

$$\text{가교도(DVB\%)} = \frac{\text{DVB사용량}}{\text{STM사용량} + \text{DVB사용량}} \times 100$$

구분	저가교도	↔	고가교도
구조모형		↔	
반응속도	빠름	↔	느림
재생효율	높음	↔	낮음
탈이온時Leak	낮다	↔	높다
대분자이온교환성	양호	↔	불량
내산화성	불량	↔	양호
내유기오염성	양호	↔	불량



이온교환수지의 특성

강산성 양이온교환수지 (Gel Type) (SK series)

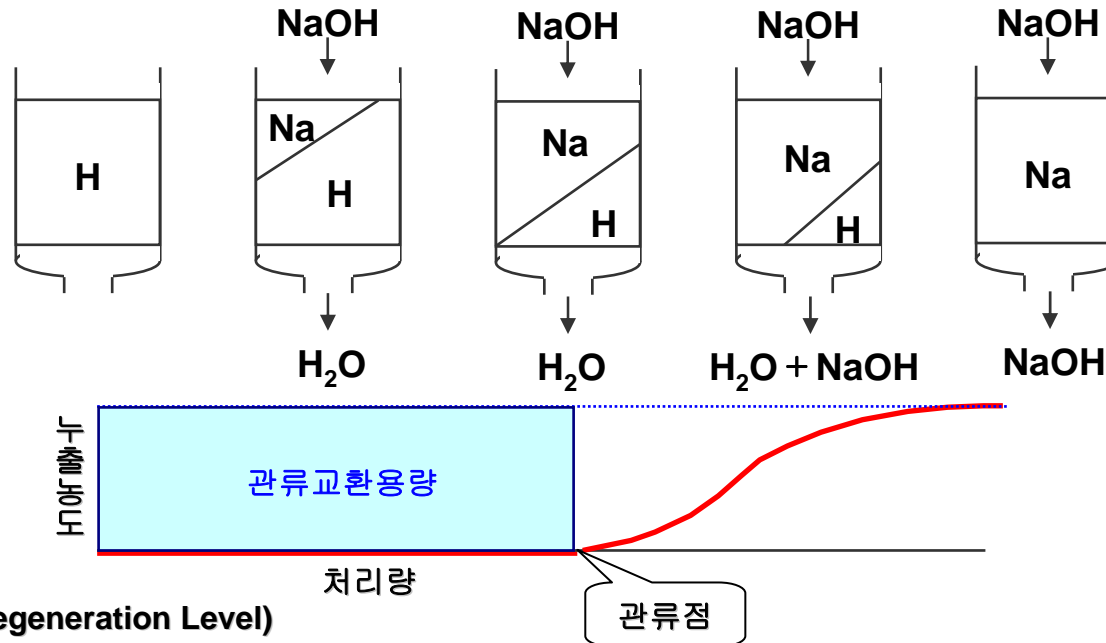
구분	Gel Type						
품명(Grade)	DIAION SK102	DIAION SK104	DIAION SK106	DIAION SK1B	DIAION SK110	DIAION SK112	DIAION SK116
모체(Matrix)	Polystyrene + DVB(Divinylbenzene)						
교환기 (Functional group)	-SO ₃ ⁻ (Sulfonate)						
이온형 (Ionic Form)	Na ⁺						
진비중 (Specific Gravity)	1.09	1.16	1.23	1.29	1.32	1.37	1.38
겉보기밀도 (Shipping Weight, g/l)	745	780	805	825	845	855	865
수분함유율 (Moisture Retention)	72~82	57~67	47~57	43~50	35~45	32~42	27~37
교환용량 (Total Capacity, meq/ml)	0.6↓	1.2↓	1.6↓	2.0↓	2.0↓	2.1↓	2.3↓
유효경 (Effective Size, mm)	0.40↓						
균일계수 (Uniformity Coefficient)	1.6 이하						
입도범위 (Particle Size, mm)	0.3~1.2						
내용온도 (Operating Temp. °C)	120 이하						
유효 pH 범위 (Operating pH Range)	0~14						
용적변화 (Maximum Swelling) (Na ⁺ → H ⁺)	6.0%	8.0%	9.0%	9.0%	7.6%	6.0%	5.6%
DVB% (참고치)	2%	4%	6%	8%	10%	12%	16%
	저가교도	← 표준가교도(8%)			→		고가교도

이온교환용량

3.3 교환용량과 재생레벨

교환용량(Exchange Capacity)

- 이온교환수지가 이온을 흡착할 수 있는 능력을 수지의 일정용적에 흡착하여 얻은 이온의 중량으로 표시한 것, 즉 수지중의 교환기의 총량 (ex) meq/ml-R , $\text{g as CaCO}_3/\ell\text{-R}$



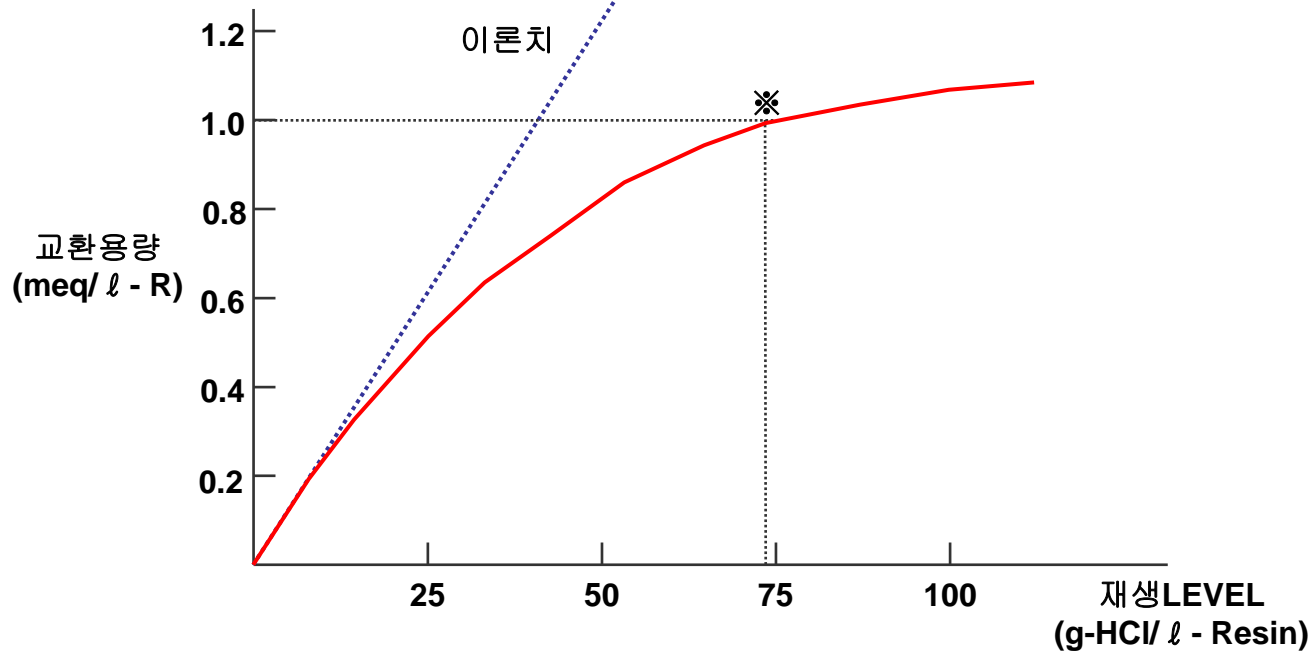
재생레벨(Regeneration Level)

- 이온교환수지의 단위 부피(ℓ)당 사용한 재생제의 양(g)
→ 이온교환수지 1 ℓ 당 사용한 재생제의 양(100%로 환산)

(ex) 이온교환수지 1,000 ℓ 에 35% HCl 143kg을 사용하여 재생하였을 때 재생LEVEL은 다음과 같다
 $143\text{kg HCl} \times 0.35\% \times 1,000(\text{g/kg}) / 1,000 \ell\text{-Resin} = 50\text{g HCl}/\ell\text{-R}$

이온교환용량

재생레벨과 교환용량



- ※ 재생레벨 73g-HCl/ l -Resin(2.0eq HCl/ l -Resin)에서 이온교환수지의 교환용량 이론치는 2.0eq / l - Resin이 되어야 하나 실제로는 1.0eq / l -Resin 이는 이온교환수지 반응이 가역반응이기 때문(역반응이 존재함)

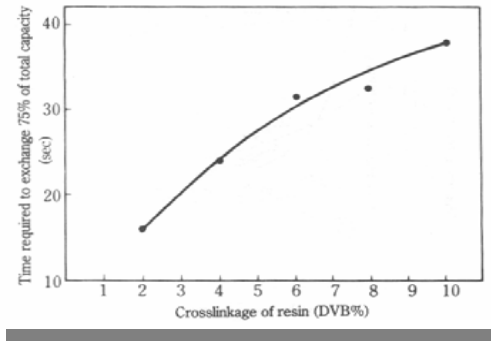
재생효율

- 이온교환수지의 재생효율은 재생제를 투입하였을 때 교환용량이 회복되는 척도
가교도가 낮을수록 재생효율이 높다, 재생효율이 높은 수지를 사용하면 운전 Cost가 낮아 경제적임

기타 인자

3.4 교환속도(Exchange Rate)

- 교환속도는 일반적으로 가교도가 낮을수록 수지입자가 작을수록 용액의 온도가 높을수록 빠른 경향이 있다



3.5 수분(Moisture Retention)

- 정상적인 이온교환수지는 적정 수준이 함유, 일반적으로 가교도가 낮을수록 수분이 높다
이온교환수지와 결합한 이온의 종류에 따라서 수분이 달라지며 비정상적인 수분의 증가는 수지의 산화의 척도

3.6 겉보기 밀도(Shipping Weight)

- 이온교환수지는 수지탑에 채워서 사용하기 때문에 액상이 아님에도 체적을 가진 것으로 취급
즉 부피 단위로 계량함, 가교도가 높을수록 겉보기 밀도는 증가하며 비정상적인 겉보기 밀도의 감소는 수지의 산화의 척도

3.7 체적변화(팽윤, Swelling)

- 水中 이온교환수지는 이온형의 변화에 따라 체적의 변화가 일어난다



(DIAION SK1B 기준)

Particle Size

3.8 입도(Particle Size)

- 이온교환수지의 입도는 물리적, 화학적 성질에 영향

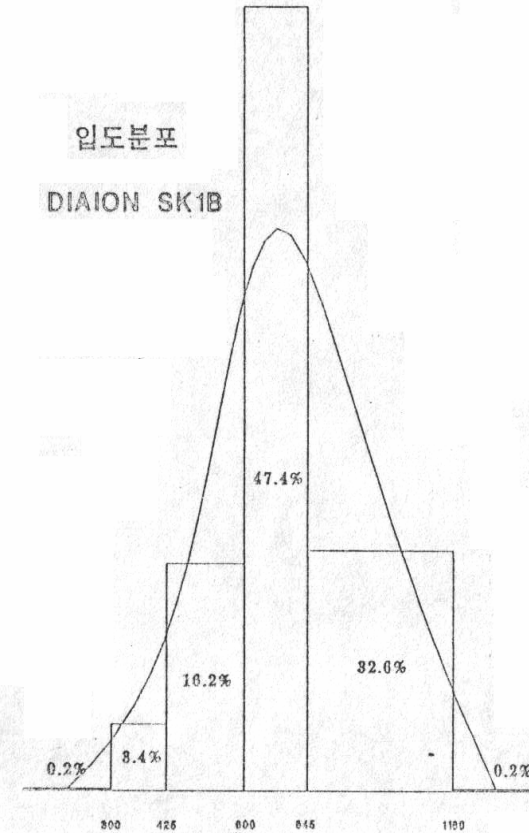
구 분	소립자 ●	대립자 ●
물리적 강도	우수	불량
반응 속도	빠름	느림
통액성	불량	우수

- 일반 사용되는 이온교환수지의 입도범위는 20~40mesh(0.833~0.3mm)

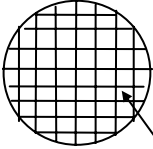
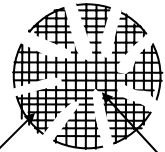
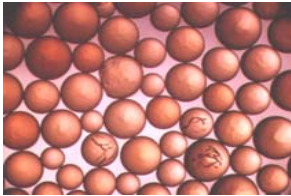
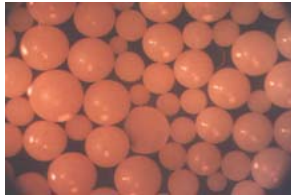
- 정규분포와 유사한 입도 범위를 가진다

- Chromatography분리 등 분리용 이온교환수지는 입자가 매우 작으며 균일

- 균일계 수지는 반응 속도가 균일하여 Process용으로 사용되면 효율이 우수하다



Gel, Porous Type 이온교환수지

구 분	Gel Type	Porous Type
구조모형	 <p>Micro Pore 0~數100Å</p>	 <p>Micro Pore 0~數100Å</p> <p>Macro Pore 數10~數1000Å</p>
수지외관	 <p>투명구상</p>	 <p>불투명구상</p>
수지표면	Micropore	Micropore + Macropore
내열성	비교적 높다	높다
내유기오염성	낮다	높다
반응속도	빠름	매우 빠름

강산성, 약산성 양이온교환수지

구 분	Gel Type	Porous Type
GRADE명	SK1B, SK104外 PK216, PK228外	WK40外
단축모형	R-SO ₃ H	R-COOH
산도(酸度)	강산성	약산성
유효pH	1~14	5~14
교환용량	小	大
재생효율	低	高
이온흡착성	强	弱

- SK(Strong Cation), PK(Porous Cation), WK(Weak Cation)
- 강산성, 강염기성 이온교환수지는 중성염을 분해해서 교환할 수 있어 전 pH범위에서 사용 가능하며 1가 이온을 포함한 모든 이온 교환 가능
- 약산성, 약염기성 이온교환수지는 중성염 분해 능력이 없어 유효 pH범위에서 사용 가능하며 2가 이상 이온 교환 가능

강염기성, 약염기성 음이온교환수지

구 분	Gel Type	Porous Type
GRADE명	SA10AP, SA20AP外 PA312, PA412外	WA30外
단축모형	R-N·OH	R-NH ₃ ·OH
염기도(鹽基度)	강염기성	약염기성
유효pH	1~14	0~9
교환용량	小	大
재생효율	低	高
이온흡착성	强	弱
SiO ₂ 제거	可	不可

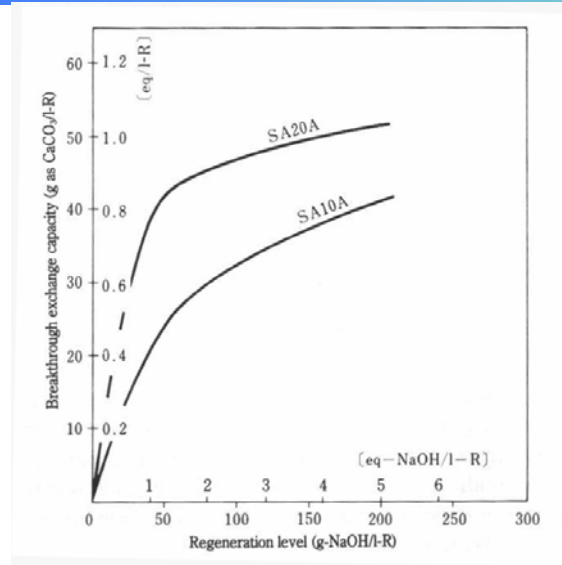
- SA(Strong Anion), PA(Porous Anion), WA(Weak Anion)

강염기성 음이온교환수지 I, II형 비교

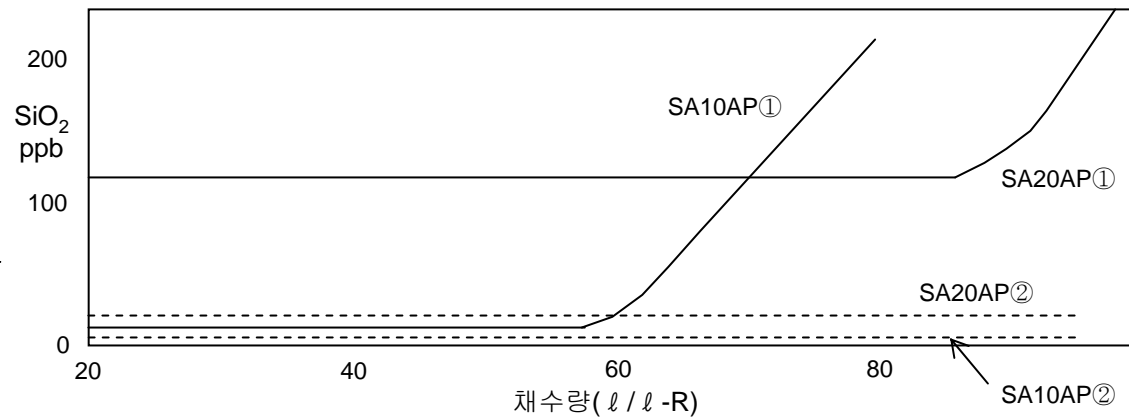
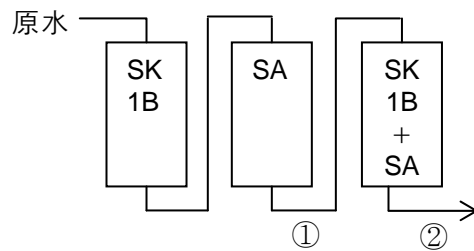
구분	I형	II형
구조모형	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ \text{OH}^- \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 - \text{N}^+ \text{OH}^- \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array} $
GRADE명	SA10AP外 PA312外	SA20AP外 PA412外
염기도(鹽基度)	높다	I형보다는 낮다
관류교환용량	小	大
재생효율	低	高
SiO ₂ Leak	0.1ppm이하	0.2ppm이하
화학적안정성	우수함	I형보다는 낮다
내열성	OH Type 60℃이하 Cl Type 80℃이하	OH Type 40℃이하 Cl Type 60℃이하

Performance

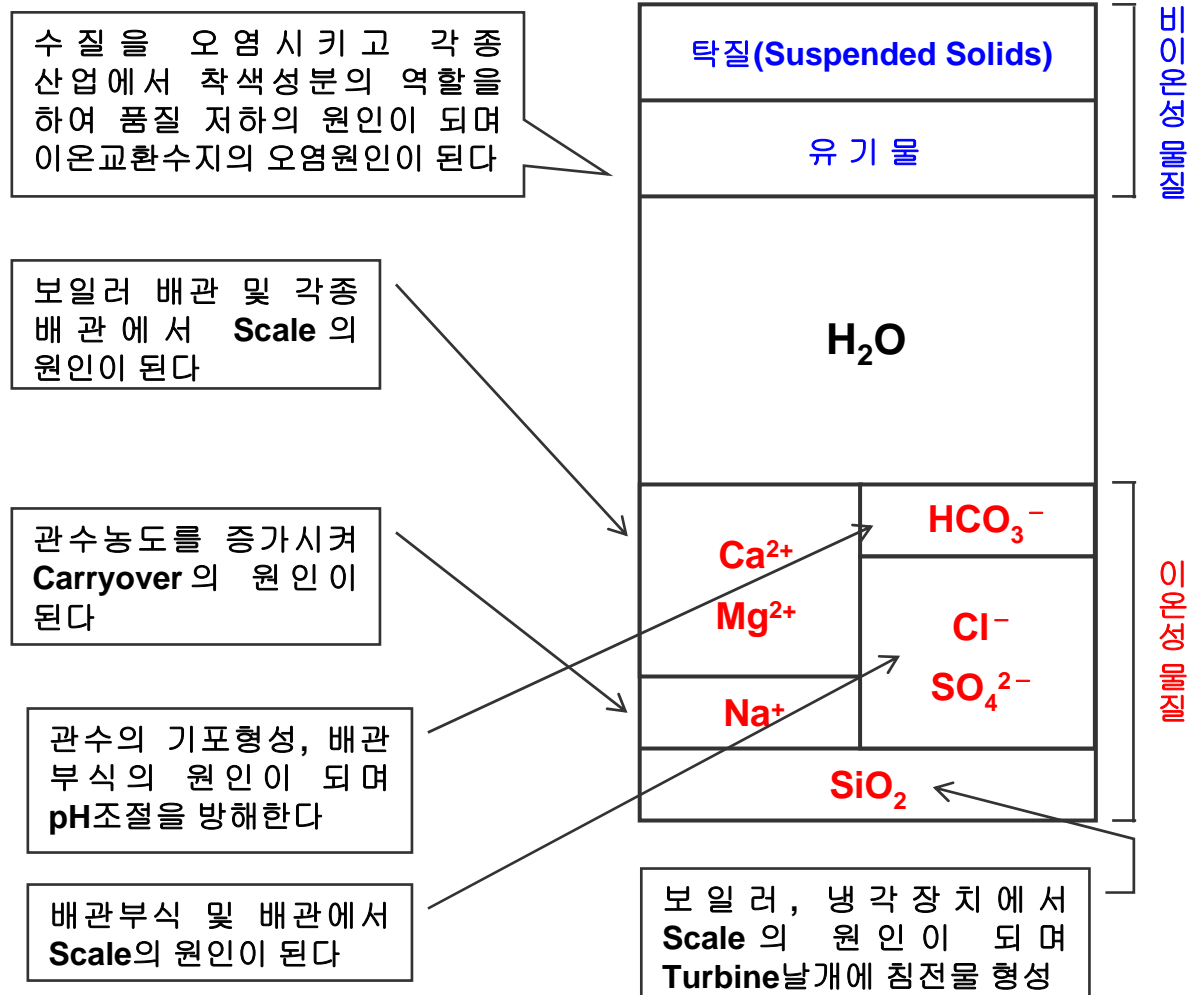
재생효율비교



탈SiO₂성능비교



원수중 존재하는 불순물과 불순물이 일으키는 장애



이온교환수지탑 입구수 조건

구분	입구수 조건
전염량	최대 800ppm 이하
탁도	1도 이하
색도	5도 이하
유리염소(Cl_2)	0.1ppm 이하
전철(Fe)	0.1ppm 이하
COD	2.0ppm 이하
ABS	0.5ppm 이하

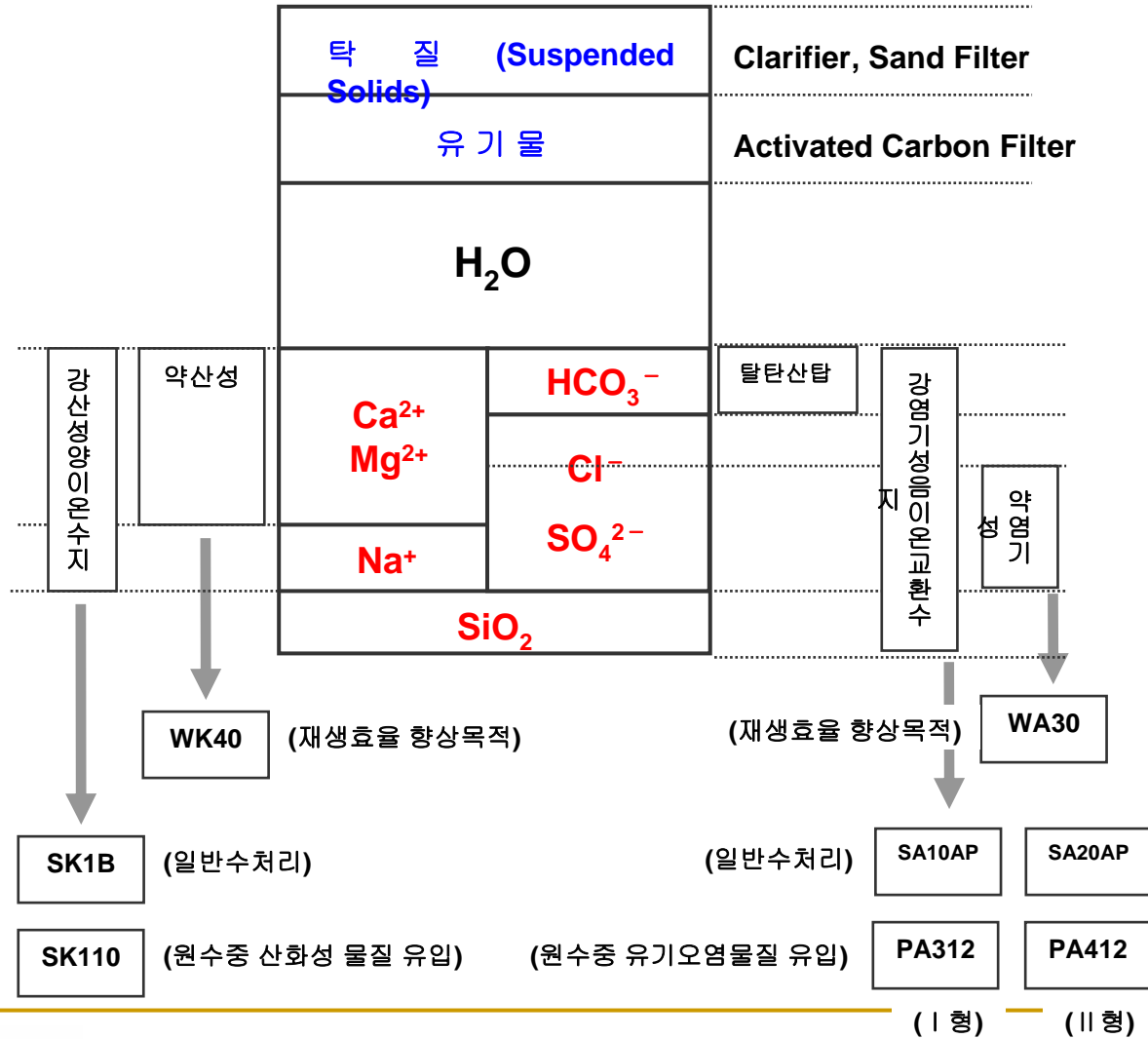
일반적으로 **800ppm**이상 시 이온교환수지 장치로 경제성 없음

Clarifier, Sand Filter등에서 처리되며 이온교환수지의 오염을 일으킴

활성탄에서 제거되며 이온교환수지의 산화를 유발시킨다

수지탑내에서 불용성 침전이 되어 수지 오염의 원인이 된다

이온교환수지의 선택



이온교환 반응 MECHANISM

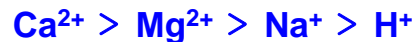
강산성 양이온교환수지	
통 수	$R-SO_3H + Na^+ \leftrightarrow R-SO_3Na + H^+$
재 생	$R-SO_3Na + HCl \leftrightarrow R-SO_3H + Na^+ + Cl^-$
통 수	$2R-SO_3H + Ca^{2+} \leftrightarrow (R-SO_3)_2Ca + 2H^+$
재 생	$(R-SO_3)_2Ca + 2HCl \leftrightarrow 2R-SO_3H + Ca^{2+} + 2Cl^-$

반응 MECHANISM

강염기성 음이온교환수지	
통 수	$R-NOH + Cl^- \leftrightarrow R-NCl + OH^-$
재 생	$R-NCl + NaOH \leftrightarrow R-NOH + Na^+ + Cl^-$
통 수	$2R-NOH + SO_4^{2-} \leftrightarrow (R-N)_2SO_4 + 2OH^-$
재 생	$(R-N)_2SO_4 + 2NaOH \leftrightarrow 2R-NOH + 2Na^+ + SO_4^{2-}$

이온 선택성

■ 양이온교환수지

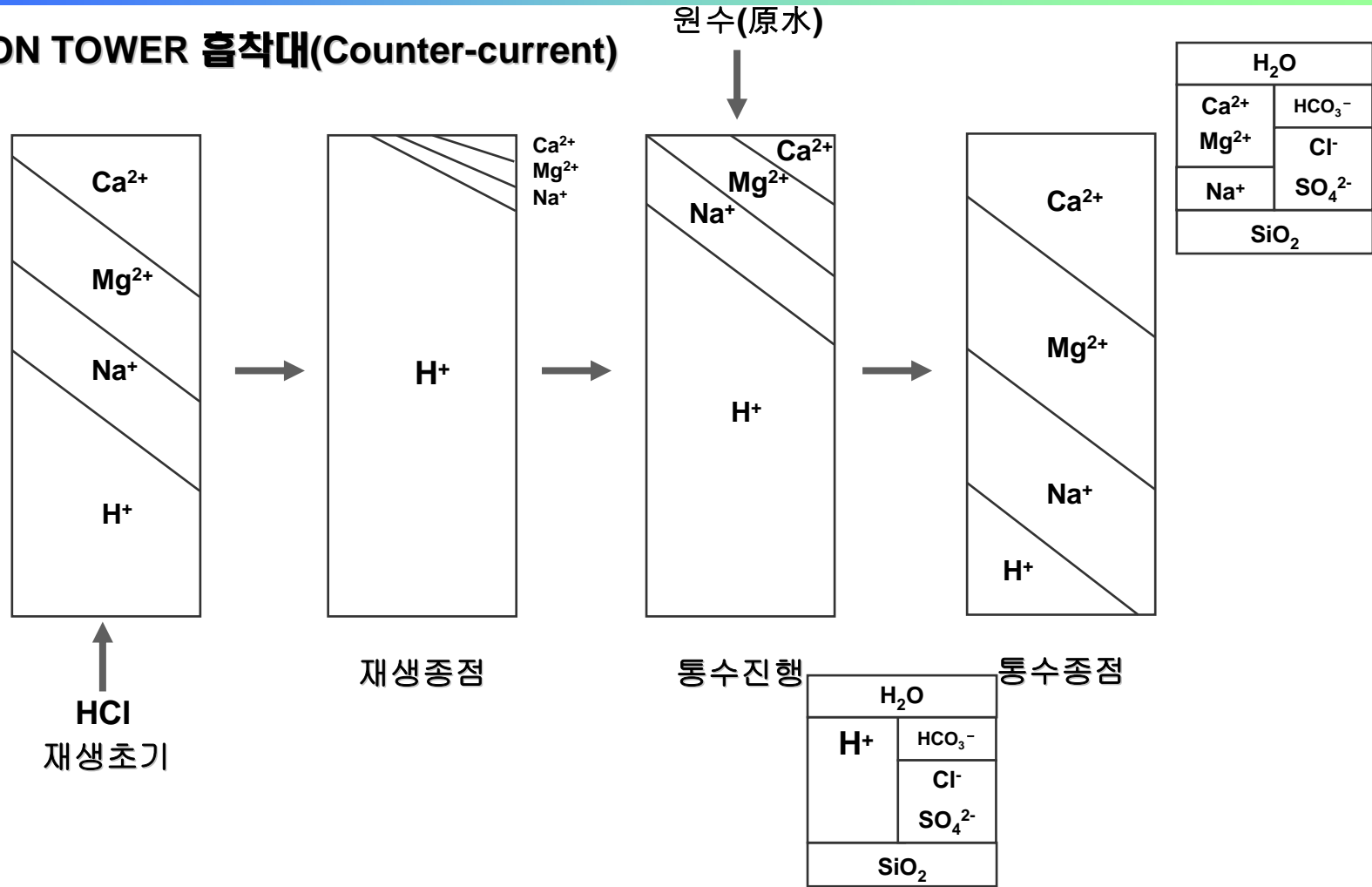


■ 음이온교환수지



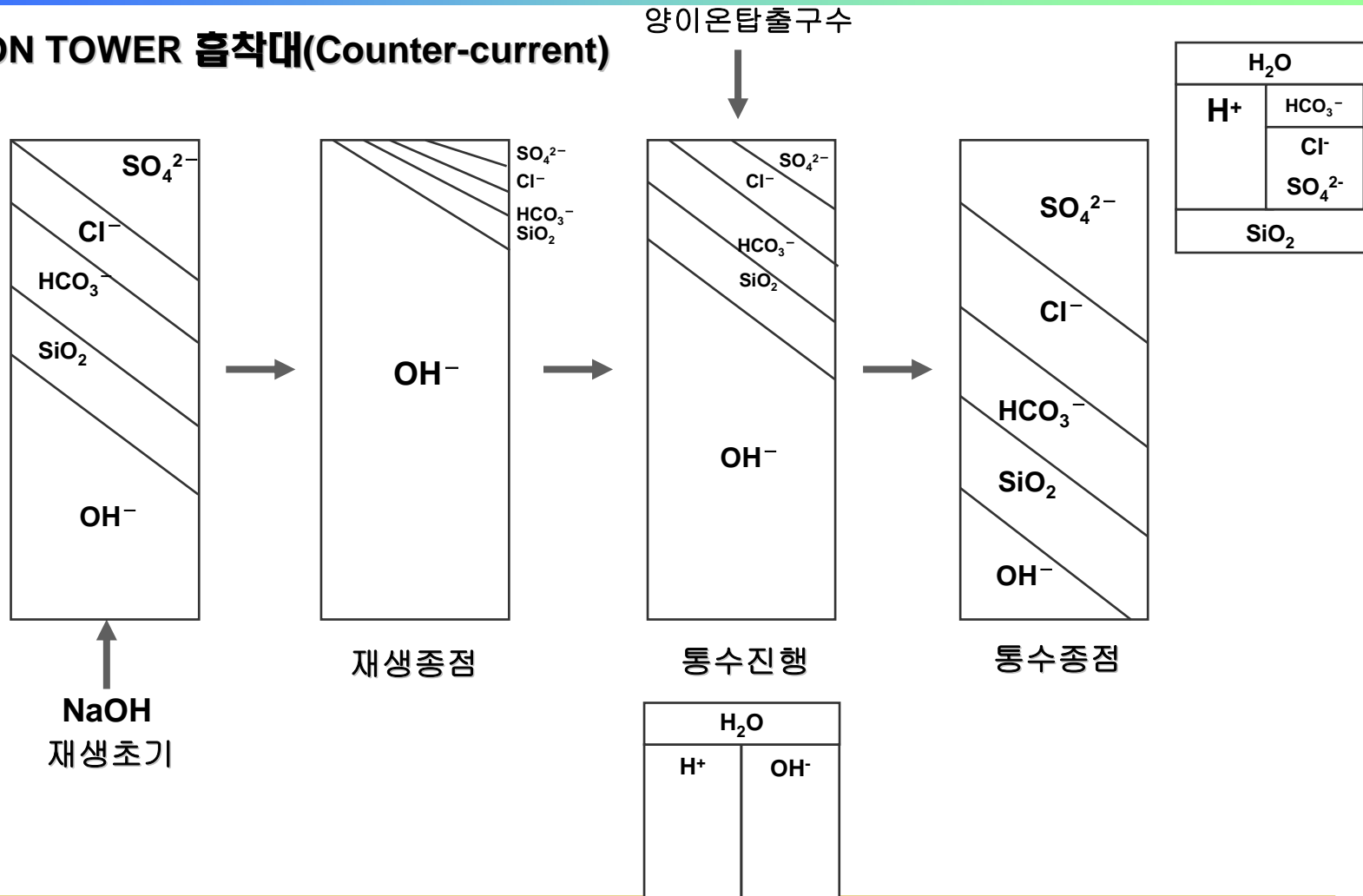
CATION, ANION TOWER 흡착대

8.1 CATION TOWER 흡착대(Counter-current)



CATION, ANION TOWER 흡착대

8.2 ANION TOWER 흡착대(Counter-current)



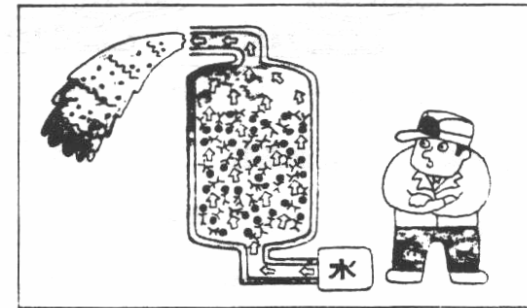
이온교환수지탑 운전

9.1 역세(BACKWASH)

처리액을 통액하면 수지층중에 원수중의 현탁액이 침착하므로 이것을 씻어내고 수지층을 풀어주기 위해 관의 밑으로부터 위로(UP FLOW) 물을 통과시킨다.

이때의 유속은 수지층이 50 - 80%가 증가하는 정도가 적당하고 이 때문에 수지층의 상부에 충분한 공간이 필요하게 된다.

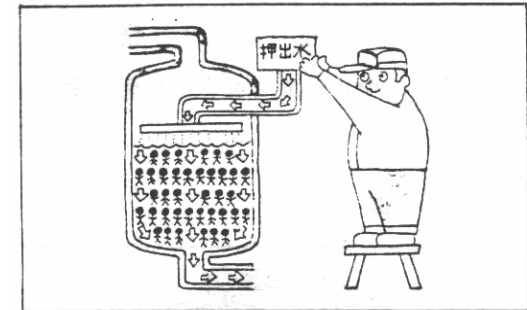
또 역세후의 수지입자경이 작은 것부터 큰 것 순으로 정렬하게 된다. 수지층의 현탁물이 충분히 제거되면 역세를 중지하고 다음 재생공정으로 옮긴다.



9.2 재생(REGENERATION)

재생제액을 수지관 아래에서부터 위로(UP FLOW) 서서히 통과시킨다. 재생제의 양은 수지의 종류, 처리목적 등에 따라서 다르고 일정하지 않다. 재생액이 수지층을 균일하게 분산해서 통과하고, 그러면서도 수지와와의 접촉시간이 긴 것이 이상적이지만 통액을 도중에 중지하는 것은 좋지 않다.

재생이 끝나면 통액을 중지하고 다음 압출공정으로 옮긴다.



9.3 압출(EXPULSION)

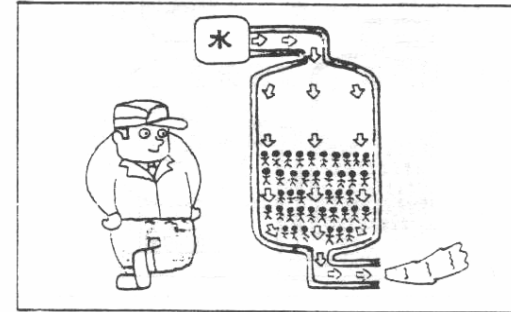
수지층 중에 미반응 재생액이 남아 있으므로 이것을 충분히 이용하기 위해 재생에 이어서 물을 재생액과 같은 요령으로 수지관의 하부에서 부터 주입하여 재생과 같은 유속으로 압출한다.

이 조작은 재생의 연장이라고 생각할 수 있다.

이온교환수지탑 운전

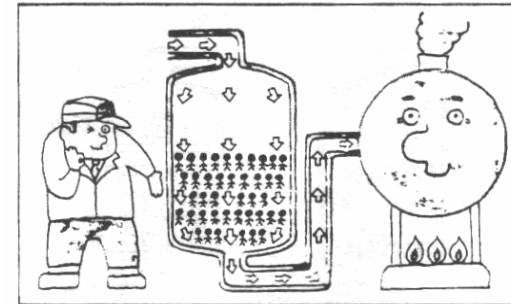
9.4 수세(RINSE)

압출 공정 후에 수지 층에 남아있는 재생 폐액을 씻어내는 공정으로 압출공정에 이어서 물의 유속을 높여서 세정한다. 세정의 종점은 재생제가 완전히 씻겨나갈 때까지 한다.



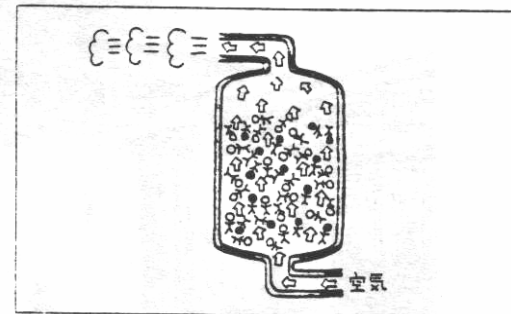
9.5 통액(SERVICE)

목적으로하는 이온교환수지에 피처리액을 하향류로 통액하여 이온교환한다. 통액 유속은 피처리액의 종류에 따라서 다르지만 수처리 등은 비교적 고유속으로 통액시킨다



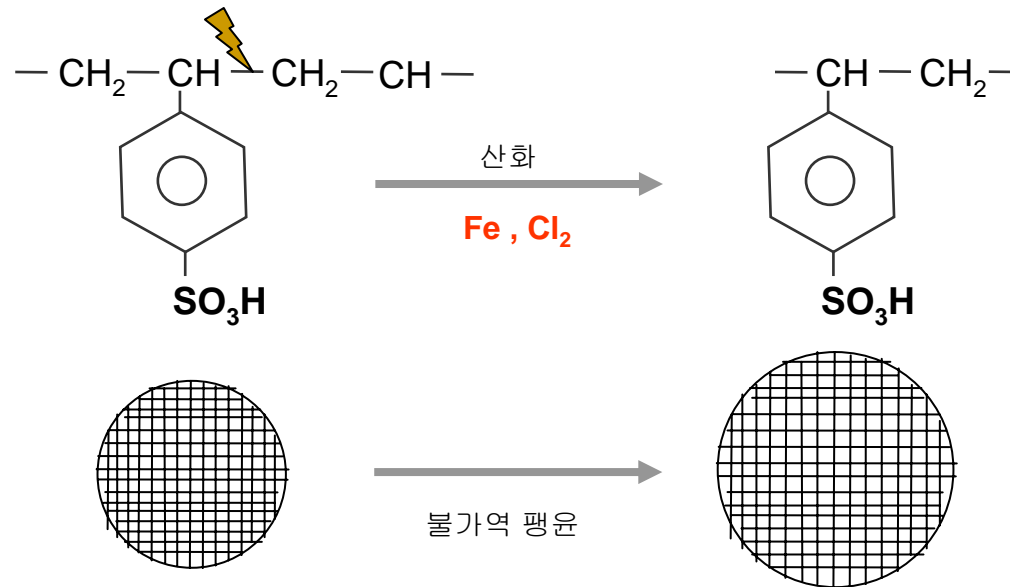
9.6 혼합(MIXING) - 혼상탑

수지층 하부로부터 공기를 주입시켜 양, 음이온 수지를 혼합 하는 공정으로 통상 5분정도로 한다.



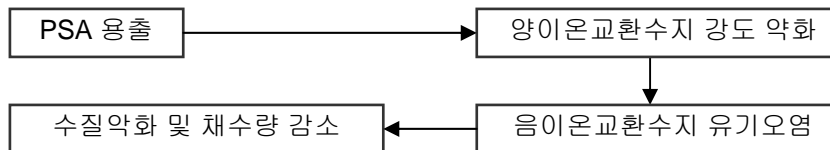
불가역 팽윤(Irreversible Swelling)

Styrene계 강산성 양이온수지는 화학적으로 안정하고 100~120°C의 고온에도 견딜 수 있는 수지이지만 어느 정도 산화되기 쉬운 단점이 있다. 강산성 양이온수지가 산화되면 내부의 가교구조가 절단되어 가교도가 감소하고 불가역 팽윤을 일으킨다



i) 산화초기 : 재생효율이 좋아지고 처리량이 증가할 수 있다

ii) 산화가 계속 진행되면,



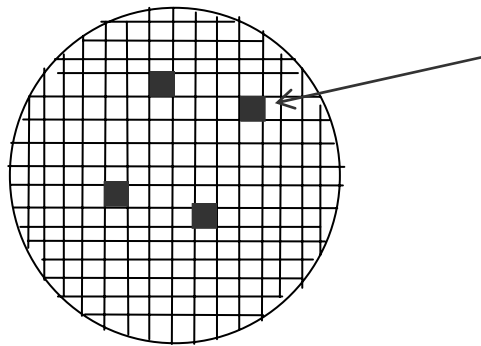
Fe, Cl₂ 등 산화성 물질은 순수장치 전단 활성탄으로 제거하는 것이 바람직하다.

Contamination

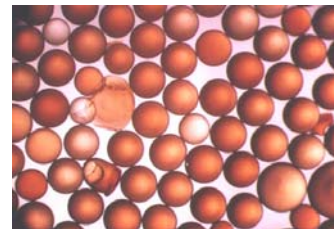
10.2 양이온교환수지의 이물침착에 의한 교환장애

철은 2가, 3가 무기염 또는 분리된 유기물복합체로 존재한다. 2가철은 이온교환수지에서 교환되지만 3가철은 이온교환수지에 의하여 교환되지 못하며 불용성이다. 3가철은 양이온교환수지에 침착하여 성능저하의 원인이 된다. 침착한 철분을 제거하기 위해서는 酸洗 또는 강한 환원제가 사용되어야 한다. 유기물과 결합한 철분은 양이온 교환탑을 지나 음이온교환수지의 오염원인이 된다. 이는 유기물과 함께 제거되어야 한다. 망간성분은 주로 지하수에 존재하며 오염 mechanism은 철분과 유사하다.

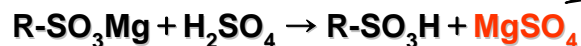
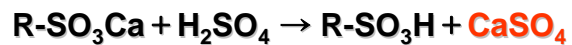
원수 중에 산화철 등의 이물이 존재하면 산화철이 수지세공에 흡착되어 축적되면 이온교환수지는 암적색으로 변하여 교환용량이 저하된다



이온교환수지의 세공(Micropore)에 침착하여 이온의 확산을 막는다



황산으로 재생시 CaSO_4 또는 MgSO_4 로 오염



불용성염

Contamination

10.3 음이온교환수지의 이물침착에 의한 교환장애

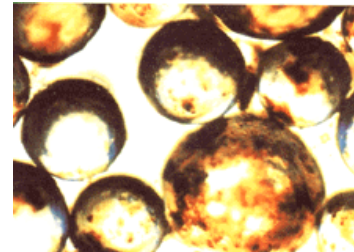
원수중의 유기물은 비이온성 물질이 대부분이고 분자량이 큰 물질이기 때문에 이온교환수지를 오염시키고 성능저하의 원인이 된다.

순수장치에서 일반적으로 음이온교환수지의 유기오염이 문제시 되는 이유는 재생제의 차이에 기인한다. 양이온교환수지는 재생제로 산(酸, ACID. Ex. HCl, H₂SO₄,...)을 사용하므로 이온교환수지의 세공(micropore)에 침착한 유기물이 산세(酸洗)로 제거되어 유기오염의 가능성이 비교적 적다. 그러나 음이온교환수지는 재생제로 염기(鹽基, BASE. Ex. NaOH, ...)를 사용하기 때문에 유기물에 대한 대항력이 떨어진다.



오염안된 이온교환수지

유기물



오염된 이온교환수지

- 처리수의 순도 저하
- 채수량의 감소(이온교환수지의 운전교환용량의 저하)
- 수세수량의 증가

음이온교환수지를 경수(Ca²⁺, Mg²⁺)로서 세정하면 Ca(OH)₂, Mg(OH)₂가 수지중에 석출하여 교환장애를 일으킨다

→ 압출 및 세정수는 연수나 탈이온수를 써야 한다

불용성염

교환기의 분해

10.4 음이온교환수지의 교환기 분해

음이온교환수지가 산화를 받거나 **CYCLE TIME**증가시 강염기가 약염기로 변하고 산화가 진행되면 마침내 교환기가 없어져 교환능력을 잃게 된다. 이때에 성능변화정도는 I형보다 II형이 크고, 저가교도 일수록 크다.

