

Amberlite 200에 의한 양이온 계면활성제의 이온교환 흡착에 관한 연구

김 영 대

太平洋化學(株) 기술연구소

1. 서 론

오늘날 이온교환 및 흡착의 단위조작은 공업적으로 많이 이용되고 있으며 특히 고정상 이온교환 흡착탑 조작의 이해는 중요하다.

이온교환과정은 고체와 전해질용액 계면에서 일어나므로 이온교환 흡착(ion-exchange adsorption)이라 불린다.

이온교환수지 중 양이온교환수지는 주로 공업용수에 함유된 Ca^{++} , Mg^{++} 및 Fe^{++} 등의 금속이온을 제거시키는 연수화, 탈알칼리 연화, 탈이온화, 희토류금속 분리, 아미노산 분리 및 공업폐수 중의 Cr 등 유독 중금속 제거에 널리 이용되고 있다^{1,2}.

한편, 양이온 계면활성제는 주로 섬유연제(fabric softeners), 대전방지제(antistatic), 금속부식방지제(corrosion inhibitors), 헤어콘디셔너(hair conditioner) 및 살균제 등의 용도로 널리 사용되고 있으며^{3,4} 그 효율적인 이용면에서 이온교환 흡착의 이해는 중요하며, 한편 고유의 살균성, 생체자극성 및 거품형성에 의한 수질오염 등의 문제로 인해 폐수 중에서 제거시키는 것이 바람직하다.

지금까지의 유기이온인 양이온 계면활성제의 이온교환 흡착에 관한 연구는 Hale⁵, Tamamushi⁶와 Kressman⁷ 등에 의하여 발표된 바 있다.

Hale 등은 이온교환수지의 이온교환 용량은 유기이온이 내부의 교환 위치에 접근할 수 있는 정도에 따라 결정되므로 특히 가교제(crosslinking agent) Divinylbenzene의 함량이 많으면 비교적 큰 유기이온에 대한 이온교환용량이 줄어들게 된다고 밝혔다.

한편 Semmens는 가교도(crosslinking degree)와 유기 및 무기이온에 대한 수지의 선택도의 영향을 논한 바 있다⁸.

이온교환 흡착 조작중 고정흡착층을 통과하는 유체의 이온교환 공정을 묘사하는 방법에 대해서 Thomas는 불균질 흐름계의 이온교환 현상을 2차 가역반응으로 가정한 모델을 이용하여 해석적으로 풀이하였고⁹, Hougren과 Marshall은 이를 도식적으로 풀이하는 방법을 제시하였다¹⁰.

그리고 Boyd 등은 shallow adsorbent bed에서 동위원소를 이용하여 속도자료를 얻고 이를 이용, 이온교환 흡착 mechanism을 밝힌 바 있다¹¹.

한편 Michaels가 연구한 pseudosteady state method는 고정상 이온교환 공정에서 속도론적 자료해석을 간단하게 할 수 있는 방법으로서 교환대(exchange zone) 방법이라 한다^{12,13}. 이 이론은 가정된 steady state에서 일정폭의 이온교환대가 용액속도, 용질농도 그리고 이온교환수지의 비용량(specific

capacity)에 의해 결정되는 일정속도로 이온 교환탑을 통과하면서 이온교환 흡착 과정이 이루어 진다는 것이다.

본 논문은 고정상 이온교환 흡착탑에서 교환대(exchange zone) 이론을 이용, 25°C에서 양이온 계면활성제 벤잘코니움클로라이드수용액의 유속 및 농도 변화에 따른 양이온 교환수지 Amberlite 200의 이온교환 흡착과과곡선을 구하고 이들 곡선에서 과과흡착용량, 소모점 (bed exhasution)에서의 평형 이온교환 흡착용량 및 흡착탑의 Lost Bed Hieght ($f \cdot Z_a$)를 구하여 이들에 대해 벤잘코니움클로라이드 수용액의 유속 및 농도의 영향을 검토한 것으로서, 25°C에서 회분 평형 이온교환 흡착등온선을 아울러 측정하여 고정상 실험에서 얻은 이온교환 흡착과과곡선의 형태와 평형 이온교환 흡착용량을 비교 검토한 하였다. 하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 양이온 계면활성제 수용액 특성

본 실험에 사용된 양이온 계면활성제는 일본 동경화성공업(주)의 시약급 Benzalkonium chloride B414로서 Fig. 1과 같은 구조식을 가지고 있다.

일반적으로 장쇄의 탄화수소를 가지고 있는 4급 암모니움염(quaternary ammonium salts), 황산염(sulfate salts), 탄산염(carboxylate salts)과 같은 이온성 계면활성제는 보통 $10^{-4}M$ 이하의 묽은 용액에서는 강전해질의 작용과 유사하나 진한 용액에서는 묽은 용액에서 나타나는 이상적인 작용으로부터의 편기가 강전해질보다 더 크게 나타난다.

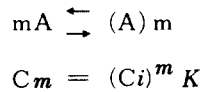
이 작용과 관계있는 성질로서는 표면장력(surface tension), 전기전도도(electrical conductance), 기전력(electromotive force), pH, 밀도(density), 굴절율(refractive index) 및 점도(viscosity) 같은 이동성질(transport property) 등이 있다^{3, 4, 14}.

이와 같은 물리적 성질의 급작스런 변화는

계면활성제 분자나 이온 또는 그 양자가 회합하여 콜로이드(colloid) 크기의 열역학적으로 안정한 집합체인 미셀의 형성에 기인된다.

이 미셀(micelle)이 생성되기 시작하는 좁은 범위의 농도가 임계미셀농도(critical micelle concentration, CMC)이다¹⁴.

이 현상은 질량작용의 법칙을 적용하여 다음과 같이 표현될 수 있다^{15, 16}.



C_m ; m개의 분자로된 micelle의 농도
 C_i ; 단일분자로 존재하는 용질의 농도
 K ; 평형상수

미셀은 어떤 임계농도(CMC)에서 급격히 발생하고, 농도 C_m 은 CMC 이상에서는 전 농도 C 의 증가에 따라서 증가하나 monomer 농도 C_i 는 거의 일정하다.

micelle의 구조에 대해서는 여러가지 이론이 있으나 그 중 Hartley의 구상미셀이론과 McBain의 소형구상이온미셀이론은 잘 알려진 이론들이며¹⁷ Fig. 2. 이들 micelle의 구조를 나타내었다.

2-2. 이온교환 평형

본 실험에 사용된 양이온교환수지 Amberlite 200은 미국 Rohm& Haas사의 제품으로 Fig. 3. 과 같은 구조식을 가지고 있다^{3, 18}.

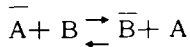
이온교환수지를 수지내의 대이온과 다른 대이온을 갖는 전해질 용액에 첨가하여 일정 시간이 경과하면 이온교환 평형이 이루어 진다¹⁸.

이 이온교환 과정의 정량적인 설명은 두가지 물리화학적 방식으로 할 수 있는데¹⁹, 한 가지는 이온교환 과정을 흡착현상(adsorption phenomena)으로 간주하는 것이고, 다른 한 가지는 질량작용법칙이나 Donnan평형이론에 의해 묘사되는 것과 같이 전해질용액

에서의 정전기적인 힘의 상호작용으로 간주하는 것이다.

어떤 이온교환 반응은 이온교환수지 입자의 membrane 표면에서도 일어나지만 대부분의 이온교환 흡착반응은 이온교환수지 입자의 내부에서 일어난다¹⁹.

Amberlite 200 양이온교환수지를 벤잘코니움클로라이드 수용액에 넣으면 다음과 같은 이온교환 반응이 일어난다.



여기서 \overline{A} 는 원래의 대이온(counter ion) Na로 되어있는 Amberlite 200이며 \overline{B} 는 벤잘코니움 이온이 Na 와 교환된 Amberlite 200이다.

이온교환반응은 보통 가역반응이며 이온의 농도와 성질 그리고 이온교환수지의 성질에 따라서 반응이 진행된다^{18, 20}.

대이온의 최종 평형분배는 계의 모든 성분의 양이 같으면 동일하고, 이온교환수지에서 두 가지의 경쟁 대이온의 농도비는 용액에서의 농도비와 다르다. 이는 이온교환수지가 보통 한 종류의 대이온을 다른 대이온보다 우선적으로 선택하기 때문이다. 이것도 선택도(selectivity coefficient)이며 이온교환 흡착등온선의 형태와 이온교환 흡착량을 결정짓는 중요 인자가 된다¹⁸.

한편, Column 작용을 예시하는 또 다른 방법으로서 selectivity coefficient보다 편리한 분배계수(distribution coefficient)를 사용할 수 있다. 이것은 수지상(resin phase)의 용질의 농도는 용액상에서의 용질의 농도로 나누어준 값으로 정의된다.

2 - 3. 교환 흡착대(Exchange Adsorption Zone)

2 - 3 - 1. 이온교환 흡착대의 형성

양이온교환수지 Amberlite 200에 의한 Benzalkonium chloride 수용액의 이온교환 흡착 과정은 macroporous 구형 수지상인 Amberlite 200을 통한 벤잘코니움클로라이드 이온

의 확산을 포함한다,

고정상 이온교환 흡착 조작에서 이온교환 흡착되는 용질의 농도가 원래농도의 5%에서 95%까지 변하는 영역으로 보통 정의되며^{13, 18} 여기에서도 이 정의를 따른다.

교환 흡착대이론은 Michaels¹²에 의하여 고정상 이온교환 공정에서 속도론적 자료해석의 이론적로서 발표되었다. 이것은 정상 상태조작에서 요구되는 불편함과 고체수송의 어려움 없이 유체혼합물을 고체 사이로 통과시키는 조작이 경제적임을 이용한 것이다. 특히 자료해석의 간편성으로 인해 그 후 고정상 이온교환 및 흡착공정에 많이 이용되고 있다.

초기농도 C^0 에서 강하게 이온교환 흡착되는 용질을 포함한 2성분계 용액을 고려할 때, 액체는 초기에는 용질이 없는 흡착제의 비교적 깊은상(deep bed)을 통하여 연속적으로 아래로 통과하게 된다 Fig. 4. (가)와 (나)처럼 이온교환 흡착탑의 맨 위쪽 부분에서 흡착질이 대부분이 신속히 이온교환 흡착되며 나머지는 보다 아래 부분에서 이온교환 흡착된다. 이 때 탑 아래에서의 유출물은 용질이 모두 제거된, 이온교환 흡착되지 않는 성분이다.

Fig. 4. (다)에 흡착대의 하부는 흡착탑의 하부에 도달하며 유출물 중의 용질농도 C_b 는 상승하기 시작한다. 이 점이 파과점(breakpoint)이다.

파과점을 여기서는 유출물 농도가 유입물 농도는 5%에 달하는 점으로한다^{13, 20}.

용액이 계속 흐를 때 이온교환 흡착되는 액체의 선속도보다 훨씬 느린 속도로 이동하며 이렇게 물질전달이 일어나 농도 구배가 형성된 부분을 교환대(exchange zone), 흡착대(adsorption zone), 물질전달대(mass transfer zone) 또는 교환 흡착대라 한다. 여기서는 교환 흡착대가 보다 적합하므로 이를 사용한다.

유출물 중의 흡착질의 농도는 이온 교환 흡착대가 탑저를 통과함에 따라 급상승하며

Fig. 4(마) 에서와 같이 소모점 (bed exhaustion)을 통과함으로써 초기농도에 가까워진다. 소모점은 유출물 농도가 유입액 농도의 95%가 되는 점으로 한다.

Fig. 4(다)와 (마) 사이의 유출물 농도곡선이 파괴곡선이다^{12, 23, 21}. 용액이 계속 흐르면 탑내부는 공급용액과 실제적으로 평형상태에 있으므로 더 이상의 이온교환 흡착은 일어나지 않는다.

파괴곡선의 형태와 나타나는 시기는 고정상 흡착제의 조작방법에 의하여 크게 영향을 받고, 흡착과정의 실제속도와 mechanism, 흡착평형의 성질, 유체속도, 용질의 농도와 흡착탑의 길이는 모두 파괴곡선의 형태와 나타나는 시기에 영향을 미친다^{12, 13}.

2-3-2. 잔여흡착용량분율 (fractional ability), Lost Bed Height (f·Za) 및 흡착용량

교환 흡착대의 높이는 실험하여 구한 파괴곡선에서 다음과 같이 계산할 수 있다. 교환 흡착대는 Fig. 5에서 C_b 로부터 C_e 까지의 농도변화가 일어나는 흡착탑의 한 부분이며 흡착질의 유체상 농도가 공급용액 농도의 5%에서 95%까지 변하는 부분으로 한정한다^{12, 22, 23}.

Fig. 5에서 파괴곡선이 나타나는 동안 총 유출량 W_a 는 $W_e - W_b$ 이다. θ_a 는 교환 흡착대가 그 높이만큼 이동하는데 소요되는 시간이며 다음 식으로 표시된다.

$$\theta_a = \frac{W_e}{G_s} \dots\dots\dots(1)$$

여기서 G_s 는 흡착탑의 단면적을 기준으로 액체의 질량유속이다.

θ_e 는 교환 흡착대가 형성되어 탑 밖으로 이동하는데 소요되는 시간이다.

$$\theta_e = \frac{W_e}{G_s} \dots\dots\dots(2)$$

흡착탑의 높이가 Z 이고 θ_f 를 흡착대가 형성되는데 소요되는 시간이라하면 흡착대의

길이 Z_a 는

$$Z_a = Z \frac{\theta_a}{\theta_e - \theta_f} \dots\dots\dots(3)$$

파괴점에서 소모점까지의, 흡착대에서 용액으로부터 제거된 흡착질의 양은 Fig. 5.의 사선으로 나타내어진 U 이며 다음 식으로 표시된다.

$$U = \int_{W_b}^{W_e} (C_o - C) dW \dots\dots\dots(4)$$

그러나 흡착대의 모든 이온교환 흡착대가 흡착질로 포화되면 그 양은 $C_o W_a$ 이다.

결국 흡착대가 여전히 흡착탑 내에 있을때의 파괴점에서, 용질을 더 이온교환 흡착할 수 있는 흡착대 내의 잔여흡착용량분율 (fractional ability)^{12, 13}, f 다음과 같이 구해진다.

$$f = \frac{\int_{W_b}^{W_e} (C_o - C) dW}{C_o W_a} \dots\dots\dots(5)$$

만일 $f=1$ 이면 흡착탑내의 이온교환 흡착제는 실제로 흡착질을 포함하지 않으므로 흡착대의 형성시간은 대단히 짧아 0이다.

이 조건은 $\theta_f = (1-f) \theta_a \dots\dots\dots(6)$ 로 표시된다.

식 (3) 과 (6)에서

$$Z_a = Z \cdot \frac{\theta_a}{\theta_e - (1-f) \theta_a} = Z \cdot \frac{W_a}{W_e - (1-f) W_a} \dots\dots\dots(7)$$

흡착탑의 높이가 Z 이고 단면적이 1 이면 $Z\rho_s$ 의 흡착제를 포함한다. 여기서 ρ_s 는 흡착탑 내의 흡착제의 겉보기 충전밀도이다. 이것이 유입액체와 평형을 이루면 농도 X_1 (g·adsorbate/g·adsorbent)로 완전 포화되며 용질의 무게는 $Z\rho_s X_1$ 이다.

파괴점에서 높이 Z_a 의 흡착대는 여전히 탑저에 있으며 탑의 나머지 부분 $Z - Z_a$ 는 실제로 포화되어 있다. 그러므로 파괴점에서 축적된 이온교환 용질의 양은

$(Z - Z_a) \rho_s X_t + Z_a \rho_s (1 - f) X_t$ 이다.

파과점에서, 흡착탑의 포화도의 접근분율을¹³ 포화도라 하고 다음과 같이 정의한다.

$$\begin{aligned} \text{Degree of saturation (D, S)} \\ &= \frac{(Z - Z_a) \rho_s X_t + Z_a \rho_s (1 - f) X_t}{Z \rho_s X_t} \\ &= \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

여기서 $f \cdot Z_a$ 는 Lost Bed Height로서 파과점에서 이온교환 흡착에 이용되지 못한 탑의 부분을 의미한다.

한편 흡착탑의 이온교환수지의 유효용량은 파과점까지 이온교환 흡착된 용질의 양을 충전상에 의해 점유된 평균부피로 나누어 줌으로써 얻을 수 있다¹²

3. 실험장치 및 실험방법

3 - 1. 이온교환 흡착평형 실험

이온교환 흡착평형 실험을 회분식으로 행하였다. 즉 500ml 플라스크에 일정농도 용액을 200~400ml 넣은 다음 정확히 평량한 이온교환수지를 1~20g 넣고 밀봉하여 25°C로 온도가 조절된 oscillatory shaker에서 96 시간동안 흔들며 줌으로써 평행에 이르게 한 다음, 잔류농도를 U. V. spectrometer로 측정하여 이온교환수지 Amberlite 200에 이온교환 흡착된 벤잘코니움클로라이드의 양을 계산하였다. 용액은 충분히 희석을 하여 흡광도와 농도가 직선관계가 있는 범위에서 농도를 측정하였다.

3 - 2. 고정상 이온교환 흡착 실험장치

고정상 이온교환 흡착탑은 내경 1.5cm, 높이 40cm의 조정식 파이렉스(pyrex) Column으로서 본 실험에서는 높이를 10cm로 조정하여 사용하였다.

실험장치는 Fig. 6과 같은데 25°C로 온도가 조절되는 항온실내에서 실험을 했으며 Column을 통한 흐름은 이온교환 흡착실험 진행중 위로 향하여 흐르게 배열하였다.

Column에 충전된 Amberlite 200은 원래는 16~50mesh 크기의 macroporous 구인데 본 실험에서는 wet screen으로 쳐서 16~25mesh 크기의 것을 사용하였다. Column에 충전되는 Amberlite 200은 정확히 일정한 무게를 사용하는 것도 중요하지만 Column 내의 충전 상태로 중요하므로 실린더에서 19ml (wet)를 취한 다음 Column 길이 10cm까지 충전시켜서 일정무게의 Amberlite 200을 일정한 상태로 충전시켜 실험하였다. 사용된 Amberlite 200 19ml (wet)는 건조상태에서는 8.35gr 이었다.

유체수송용 펌프는 France의 Gilson 사의 Minipuls II Peristaltic pump를 사용했는데 이 펌프는 일정 내경의 튜브를 pump head에 사용시 pump head의 r. p. m을 조절할 수 있는 장치가 부착되어 유량을 조절할 수 있다.

사용된 head tube는 내경 0.32cm의 PVC 튜브이다. Column은 wet volume 기준으로 충전되었으며 칼럼의 상하단에는 유리섬유 필터를 부착하였다.

유출물의 농도가 낮을 때는 U. V. spectrometer의 flow cell에 직접연결 연속적으로 농도를 측정 기록하였고, 농도가 높을 때는 국내 맨하탄사의 X-Y형 후랙선콜렉터로 받은 다음 필요한 시간별로 농도를 측정할 수 있게 설치했다.

3 - 3. 실험방법

본 실험은 Amberlite 200 고정상 흡착탑을 통한 벤잘코니움클로라이드 수용액의 유출물을 후랙선콜렉터를 이용하여 계속 채취하면서 진행하였다.

시료는 일본 동경화성공업(주)의 벤잘코니움클로라이드 B414로서 다음 농도로 실험하였다. 즉 5×10^{-2} , 3×10^{-2} , 2×10^{-2} 및 1×10^{-2} equiv/l 이었고 수용액의 유속은 선속도로서 평균 7.98, 5.91 및 4.80cm/min로 실험하였다.

Amberlite 200은 미리 수분이 함유된 것

은 상태로 사용하였으며, 이온교환 흡착 실험 전 이온교환수를 다시 증류한 증류수로 칼럼에 충전된 Amberlite 200을 세척하여 유출수의 U. V. 흡광도를 확인 후 시료용액을 주입하였다.

본 실험에서는 이온교환 흡착을 주로 연구하고자 하였으므로 재생 실험은 하지 않고 매 실험마다 새로운 Amberlite 290을 사용하였다. Table 1. Amberlite 200의 제원이 다^{2, 18}.

사용된 물은 이온교환수를 증류시킨 것이다.

Table 1. Amberlite 200 Specification.

No.	Item	Specification
1	Matrix	Crosslinked polystyrene
2	Crosslinking group	Divinylbenzene 20%
3	Acid & ionic group	$-\text{SO}_3^- \text{Na}^+$
4	Shape	Spherical particle
5	Structure	Macroporous
6	Density (wet)	a. 0.8g/cc (Apparent) b. 1.26 g/cc (True)
7	Moisture content	46 - 51%
8	Total exchange capacity	a. 38.2Kgrs $\text{CaCO}_3/\text{ft}^3$ b. 1.7meq/ml wet c. 4.3meq/g dry
9	Screening grade	a. 16-50 mesh (original) b. 16-25 mesh (used)
10	Maximum operating temperature	300°F

3 - 4. 분 석

고정상 및 회분식 실험용액의 농도는 일본 Hitachi 사의 Double Beam U. V. Spectrometer Model 200-10을 사용하여 측정하였다. 벤잘코니움클로라이드의 최대흡수는 263nm에서 일어났다.

농도가 묽은 때는 Spectrometer의 flow cell을 이용하여 연속적으로 농도를 측정하였고 농도가 진할 때에는 후액선 콜렉터에 받은 후 희석하여 측정하였다. 농도는 충분히 희석하여 흡광도는 농도가 직선적인 비례관계가 있는 범위내에서 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4 - 1. 이온교환 흡착등온선

본 실험에 사용된 벤잘코니움클로라이드의 수용액 특성을 알고자 25°C에서 스위스 Metrohm Herisau사의 Conductometer E 219을 사용한 전기전도도법과 미국 Fisher Scientific Company의 Fisher Model 215 Autotensiomat를 사용한 표면장력법으로 측정한 벤잘코니움클로라이드 수용액의 임계미셀농도는 2×10^{-2} mole/l였다. 이는 Dodecyldimethyl benzyl ammonium chloride 수용액에 대해 Ford²⁴가 측정한 CMC값 1.5×10^{-2} mole/l보다 약간 높은 값인데 이는 알킬쇄 길이의 차이에 기인하는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 7. 은 25°C에서 벤잘코니움클로라이드 수용액의 Amberlite 200에 의한 평형 이온교환 흡착등온선을 나타낸 것이다. CMC 부근에서부터 평형 이온교환 흡착용량은 거의 일정하고 그 형태는 Langmuir의 단층흡착형으로 볼 수 있는데, 이것은 Tamamushi⁶ 등의 실험결과와 잘 일치한다.

만약 이온교환수지의 세공(pore)이 이온성 계면활성제의 크기보다 크고, 이온성 계면활성제의 알킬쇄의 길이가 C_{12} 이상으로 길면 이온교환 흡착용량은 van der Waals 인력에 의해 순수 이론 이온교환용량보다 많

아지며^{6,7}, 이 경향은 본 실험에서 높은농도 부분에서 평형 이온교환 흡착등온선의 모양이 수평보다 약간 높아진 것과 부합된다. 그러나 평형 이온교환 흡착용량에 있어서는 본 실험에서는 입자 크기가 16~25mesh로서 크고, 가교제 Divinybenzene의 함량이 20%로 높은 Amberlite 200을 사용한 결과 sieve action¹⁸과 swelling pressure¹⁸로 인하여 벤잘코니움클로라이드 수용액에서의 평형 이온교환 흡착용량은 이론 이온교환용량 4.3 meq/g (dry)의 36.2%인 1.56meq/g (dry)에 지나지 않았다. 반면 Tamamushi등은 입자 크기가 200~400mesh로 작고, 가교제 Divinylbenzene의 함량이 2% 정도로 낮은 이온교환수지를 도데실디메틸벤질암모니움클로라이드의 이온교환 흡착에 사용한 결과 평형 이온교환 흡착용량이 이론 이온교환용량의 116%가 됨을 밝혔다⁶.

가교제 함량이 많아지면 세공에 비하여 비교적 큰 분자의 이온교환 흡착능이 적어지고 분자의 세공내로의 확산속도도 아주 느려서 Column 실험에서 흡착된 양은 수지의 이론 이온교환용량보다 적어진다⁵.

본 실험중 회분식 이온교환 흡착반응의 평형은 약 120시간 동안 교반하면서 농도를 측정하여 확인한 결과, 약 96시간 계속 흔들어준 후에 얻어졌다. 이는 세공에 비하여 비교적 큰 벤잘코니움클로라이드가 Amberlite 200 세공내로 확산하는 데는 상당히 긴 시간이 소요됨을 의미한다.

4 - 2. 이온교환 흡착파과곡선

양이온 계면활성제 벤잘코니움클로라이드 수용액의 선속도가 7.98, 5.91 및 4.80cm/min일때 각각의 선속도에 대한 농도별 파과곡선은 Fig. 8, 9, 10, 같으며 Fig. 11, 12, 13은 Fig. 8, 9, 10의 파과곡선중 파과점 부근을 확대하여 나타낸 것이다.

유속이 일정할 때 농도가 낮을수록 파과 시간인 유출점이 늦어지는 것을 알 수 있다.

Fig. 14, 15, 16 및 17은 벤잘코니움클로라이드 수용액의 농도가 5×10^{-2} , 3×10^{-2} , 2×10^{-2} 및 1×10^{-2} quiv./ℓ일 때 각 농도에 대한 유속이 7.98, 5.91 및 4.80 cm/min인 경우의 파과곡선을 나타낸다. 농도가 일정할 때 유속이 느릴수록 파과시간이 늦어진다. 즉 파과시간은 이온교환 흡착질의 농도와 유속에 역비례한다.

4 - 3. 평형 흡착용량 및 Lost Bed Height (f · Z a)

Fig. 8, 9, 10에서 C/C_0 가 5% - 95%에서 파과점과 소모점의 유출량을 측정하고 graphical integration에 의해 U값을 계산한 다음, 식(5)에 의하여 f값을 계산할 수 있다. 다시 이들 값을 이용 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량을 계산할 수 있는데, 이렇게 하여 구한 값들을 Table 2 나타내었다.

Fig. 14, 15, 16 및 17은 일정농도의 벤잘코니움클로라이드 수용액의 유속별 파과곡선을 비교하여 나타낸 것이며, Fig. 18은 벤잘코니움클로라이드 수용액의 유속별 농도별 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량을 회분식 평형 이온교환 흡착용량과 비교하여 나타낸 것이다.

일정농도에서는 유속이 낮을수록 일정유속에서는 농도가 낮을수록 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량이 증가함을 알 수 있다.

용액의 농도가 증가할수록 단위시간당 수지에 의해 취해지는 용질의 molal distribution coefficient는 항상 감소한다¹⁸. 이것은 아주 강하게 흡수(sorption)되는 용질의 경우에 특히 나타나는 현상이다.

여기서 수지는 비교적 낮은 용액농도에서 완전하게 포화된다. 따라서 묽은 용액에서의 포화도가 진한 용액에서 보다 크므로 고정상 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량은 벤잘코니움클로라이드 수용액의 농도가 낮을수록 크다.

한편 농도가 임계미셀농도(CMC)보다 낮을수록 고정상의 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량은 회분식 평형 이온교환 흡착용량과 유사했으며 CMC까지는 농도증가에 따라 급격히 감소하여 CMC 이상에서는 거의 일정하였다. 이는 앞에서 설명한 용액의 농도증가 시 molal distribution coefficient의 감소에 따른 포화도의 감소와 아래와 같은 이온성 계면활성제의 수용액 특성에 의한 것 등으로 설명할 수 있다.

즉, 이온성 계면활성제 수용액에 대한 McBain²⁵의 소형구상이온 micelle이론에 의하면 이온성 계면활성제는 아주 묽은 용액중에서는 이온으로 해리되어 있으나 CMC에 가까운 묽은 용액 중에서의 Fig. 2(b)와 같은 소형구상이온 micelle이 생성된다.

이것은 10개 이하의 동일하전 이온이 전하를 가진채로 집합한 이온집합체이고, 특징은 소형이며 대이온에 의하여 그 전하가 다량 중화된 상태가 아니라는 점이다. CMC에 달하면 중성분자 즉 이온대가 상당히 형성된다. 이농도에서도 이온미셀이 존재하고, 어떤 용질농도까지는 이온미셀의 농도는 용질농도에 따라 증가한다. CMC 이상의 농도에서는 소형구상미셀과 증상미셀이 공존한다¹⁷. 따라서 농도가 CMC보다 낮을수록 계면활성제 분자는 해리된 이온으로 존재하므로 이온교환수지 내로의 확산이 용이하고, molal distribution coefficient의 증가에 의해 고정상 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량은 증가하여 회분식 평형 이온교환 흡착용량과 유사해진다.

한편 농도가 CMC에 가까워지면 소형구상이온미셀이 급격히 증가하여 해리된 이온으로 있기 보다는 대이온(counter ion)에 의해 중화된 작은 aggregate를 만들므로²⁵, 고정상 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량은 급격히 감소한다.

CMC 이상에서는 농도가 증가하면 단분자로 있는 양도 증가하나 대부분 분자는 미셀속으로 모여든다. 고전적 열역학적 개념

으로 말하면 미셀형성 분자수 m 에 대해 단 분자와 미셀의 활동도 계수는 용질의 농도 증가에 따라 증가하나 m 이 크면 활동도의 변화는 상쇄되고 거의 무시된다¹⁵. 즉 CMC 이상에서는 활동도는 거의 일정하다.

따라서 CMC 이상에서는 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량은 거의 일정한 값을 갖는다.

한편, 일정농도에서 유속의 증가는 수지와 접하고 있는 용액의 상대적인 용질농도의 증가를 수반하므로 앞에 설명된 molal distribution coefficient의 감소에 의해 수지의 포화도가 감소하게 되며 따라서 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량이 감소된다. 그리고 회분식 이온교환 흡착등온선 실험에서 알 수 있었던 바와 같이 벤잘코니움클로라이드와 같은 비교적 큰 이온의 이온교환 속도는 큰 친화력에도 불구하고 아주 느리므로⁷, Amberlite 200 세공으로의 벤잘코니움클로라이드 분자의 확산은 느려지고, 이 경우 유속에 증가는 용질의 molal distribution coefficient를 더욱 감소시킨다.

표2에 의한 데이터를 이용한 벤잘코니움클로라이드 수용액의 농도별 유속별 소모점에서의 평형 이온교환 흡착용량은 Amberlite 200 이론 이온교환용량 4.3meq/ℓ(dry)의 23.2% 이하 회분식 평형 이온교환 흡착량은 1.56meq/g (dry) Amberlite 200의 65.1% 이하였는데, 이는 회분식 이온교환 흡착평형의 경우는 Amberlite 200 수지의 세공내로 벤잘코니움클로라이드 양이온의 확산하는데 요구되는 96시간동안 장시간 흔들어 주면서 이온교환 흡착 시켰지만 고정상 조작의 경우는 최고 10시간정도의 짧은 시간동안 이온교환 흡착되었기 때문이다.

따라서 Amberlite 200 수지의 세공내로 벤잘코니움클로라이드가 충분히 확산되지 않은 상태에서 소모점에 도달하므로 본 실험에 사용된 농도, 유속 그리고 이온교환흡착층높이 범위에서는 고정상 평형 이온교환 흡착용량이 회분식 평형 이온교환 흡착용량

이 보다 낮다.

한편 이론 이온교환 용량과의 차이는 앞에서 설명한 이유 외에도 Amberlite 200이 20% 정도의 높은 가교제 Divinylbenzene을 함유하기 때문에 비교적 큰 분자인 벤잘코니움클로라이드에 대해 큰 sieve action과 swelling pressure을 나타내기 때문으로¹⁸ 생각된다.

본 실험연서 구한 Lost Bed Height($f \cdot Z_a$)는 흡착탑 조작중 파과점에서 이온교환 흡착에 사용되지 않은 탑중의 일부분을 말하는데 포화도의 파라미터이다.

본 실험에서 사용된 농도와 유속 그리고 이온교환 흡착층높이 범위에서의 $f \cdot Z_a$ 의 값이 Table 2에 나타내져 있다. 그림19는 이들을 그림으로 나타낸 것이다.

$f \cdot Z_a$ 의 평균값은 약 9.44cm였으며 최소값, 최대값과의 차이는 모두 $\pm 15\%$ 오차범위내로서 거의 일정한 값을 갖는다고 할 수 있다.

본 실험자료에서 벤잘코니움클로라이드 수용액의 농도 및 유속은 파과흡착용량, 소모점에서의 평형 흡착용량, 잔여흡착용량분율 및 Lost Bed Height 등에 영향을 미치는데, 이것은 이온교환 흡착과정중 확산에 기인하는 물질전달속도, 계면활성제 이온의 크기, 계면활성제 분자 및 이온의 회합에 기인하는 micelle의 구조 및 작용, Amberlite 200 양이온교환수지의 입자크기, 선택도, 분배계수, 세공의 크기 및 가교제 Divinylbenzene의 함량에 따른 수지내부의 구조적 특성 등에 의한 것으로 생각된다.

결 론

양이온교환수지 Amberlite 200으로 충전된 고정상 이온교환 흡착탑 조작에서 양이온 계면활성제 벤잘코니움클로라이드 수용액의 농도 및 유속의 변화에 의한 흡착특성 실험과 회분식 이온교환 흡착등온선 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Table 2. 파과국선에 의한 흡착용량분율, Lost Bed Height (f·Za)와 흡착용량 데이터

유속	항목 농도Co	유량	t _b	W _b	Q _b	t _e	W _e	W _a	f	U	Q _s	q _s	Z _a	f·Z _a
7.97 cm/min	5 X 10 ⁻² equiv/l	14.3	1.7	4.9	0.20	31.0	423	419	0.133	2.73	2.93	0.35	61.8	8.23
	3 X 10 ⁻² "	14.4	1.8	5.7	0.17	54.0	760	754	0.140	3.16	3.33	0.40	67.6	9.46
	2 X 10 ⁻² "	13.8	2.2	9.9	0.20	95.0	1285	1275	0.193	3.54	3.74	0.45	68.1	9.47
	1 X 10 ⁻² "	15.0	3.3	24.3	0.24	210.0	3125	3100	0.151	4.69	4.93	0.54	68.9	10.40
" 5.91 cm/min	5 X 10 ⁻²	10.4	2.4	4.7	0.24	87.0	469	464	0.132	3.06	3.30	0.39	71.9	9.49
	" 3 X 10 ⁻²	10.3	2.6	6.8	0.21	70.0	701	694	0.145	3.12	3.32	0.40	62.5	9.06
	2 X 10 ⁻²	10.2	3.8	13.7	0.27	128.0	1284	1270	0.154	3.86	4.14	0.50	61.3	9.44
	1 X 10 ⁻²	10.6	5.1	33.3	0.33	389.0	4064	4013	0.165	6.65	6.98	0.84	58.1	9.59
" 4.80 cm/min	5 X 10 ⁻²	8.2	3.2	6.1	0.31	90.0	720	714	0.135	4.80	5.11	0.61	69.7	9.41
	" 3 X 10 ⁻²	8.7	3.8	12.6	0.38	133.0	1230	1117	0.155	4.79	5.17	0.62	64.7	10.03
	2 X 10 ⁻²	8.7	4.6	19.7	0.40	154.0	1545	1526	0.159	4.85	5.24	0.63	58.3	9.27
	1 X 10 ⁻²	8.3	6.9	42.5	0.43	4665.0	4665	4622	0.174	7.95	8.38	1.00	55.2	9.60

1. 고정상의 소모점에서 평형 이온교환 흡착용량은 일정한 유속에서는 농도가 낮을수록, 일정한 농도에서는 유속이 낮을수록 증가하였다. 특히 임계미셀농도(CMC)보다 농도가 낮을 때에는 낮을수록 회분식 평형 이온교환 흡착용량에 가까웠으나 임계미셀농도에 접근함에 따라 급격히 감소하여 임계미셀농도 이상에서는 거의 일정하였다.

2. 고정상 평형 이온교환 흡착용량은 1.0

meq/g(day) Amberlite 200 이하로서 Amberlite 200 이론 이온교환용액 1.3meq/g(dry)의 23.2%이하, 회분식 평형 이온교환 흡착용량 1.56meq/g(dry)의 64.1% 이하였다.

3. 본 실험에 사용된 농도, 유속 그리고 이온교환 흡착층 높이 범위에서 Lost Bed Height($f \cdot Z_a$)는 약 9.44cm로서 최소 및 최대값은 모두 $\pm 15\%$ 오차이내의 일정한 값을 가졌다.

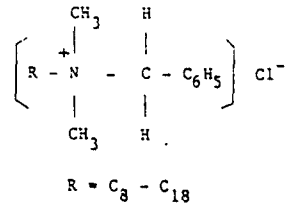


Fig. 1. 양이온 계면활성제 Benzalkonium chloride의 구조식

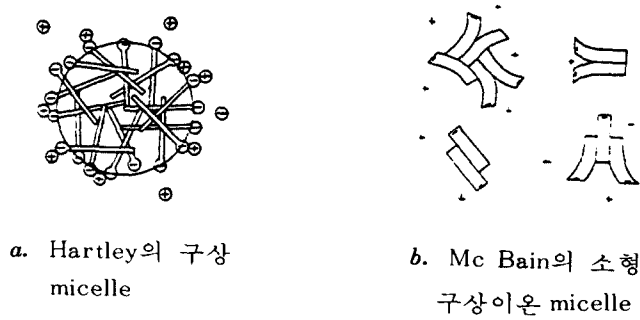


Fig. 2. Micelle의 구조

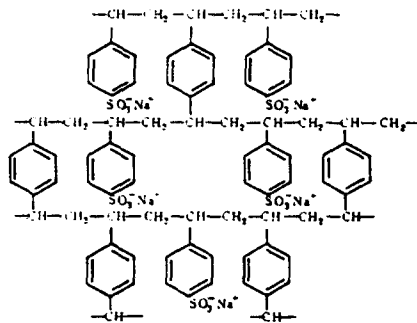


Fig. 3. Amberlite 200의 기본 구조식

공급액 초기농도

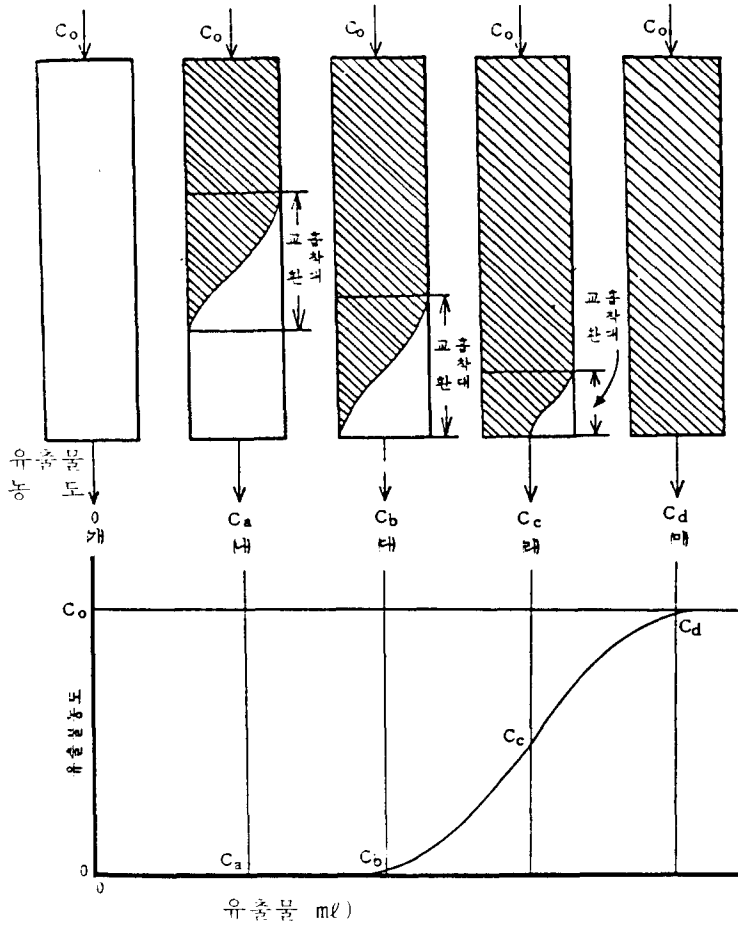


Fig. 4. 고정상 이온교환 흡착탑에서의 흡착과과곡선

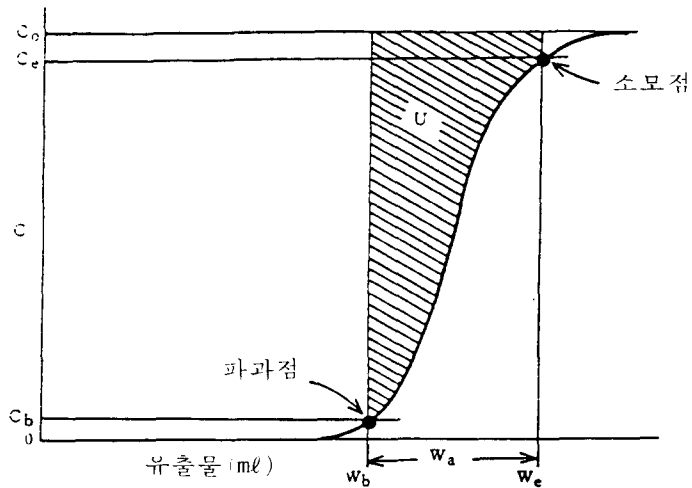
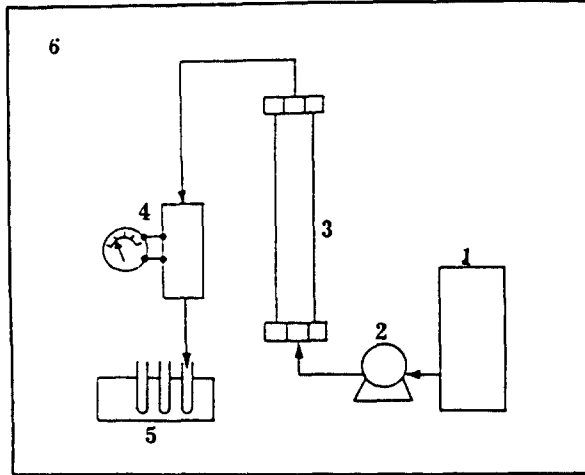


Fig. 5. 과과곡선



1. Feed Tank 2. Pump(peristaltic pump)
 3. Column(pyrex) 4. U. V. Spectrometer
 5. Fraction Collector 6. 항온실 25°C

Fig. 6. 실험장치도

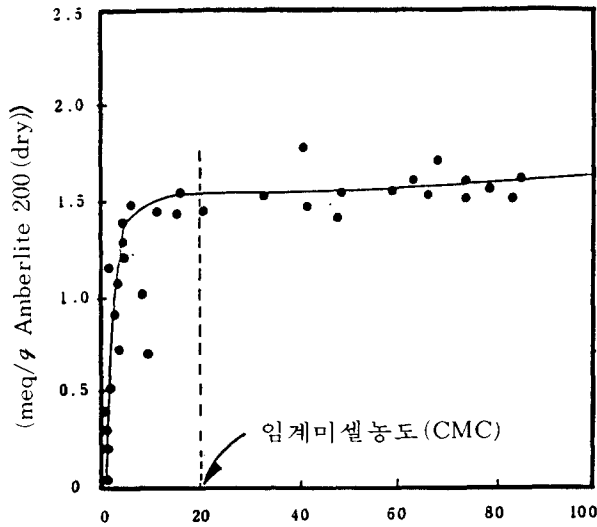


Fig. 7. Amberlite 200에 의한 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드)의 이온교환 흡착등온선(온도: 25°C)

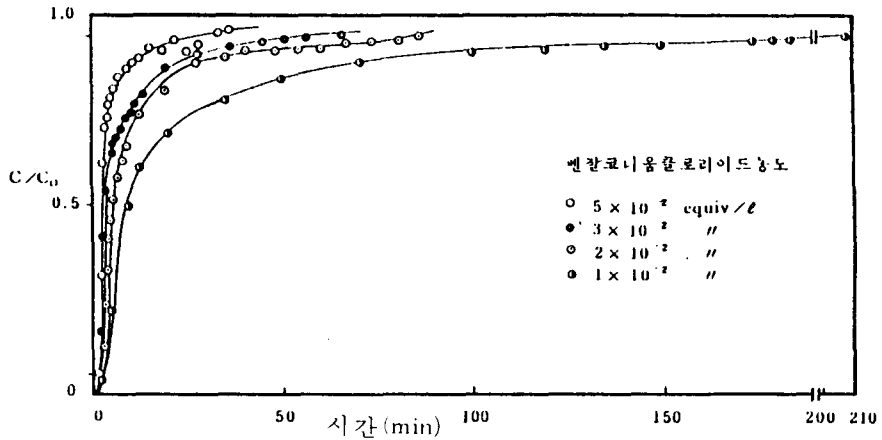


Fig. 8. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드)
농도별 파과곡선 (선속도 7.98cm/min)

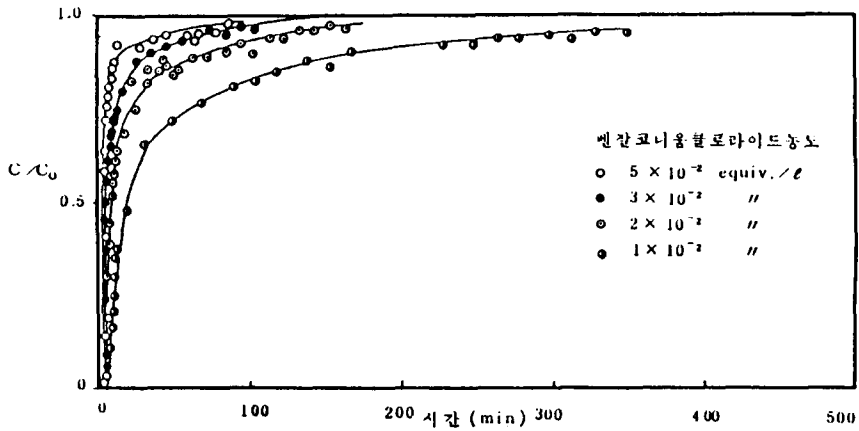


Fig. 9. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드)
농도별 파과곡선 (선속도 5.91cm/min)

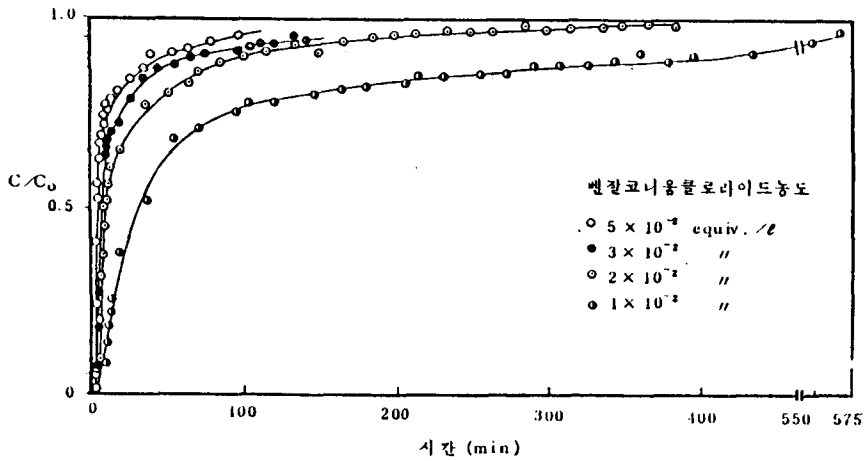


Fig. 10. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드)
농도별 파과곡선 (선속도 4.8cm/min)

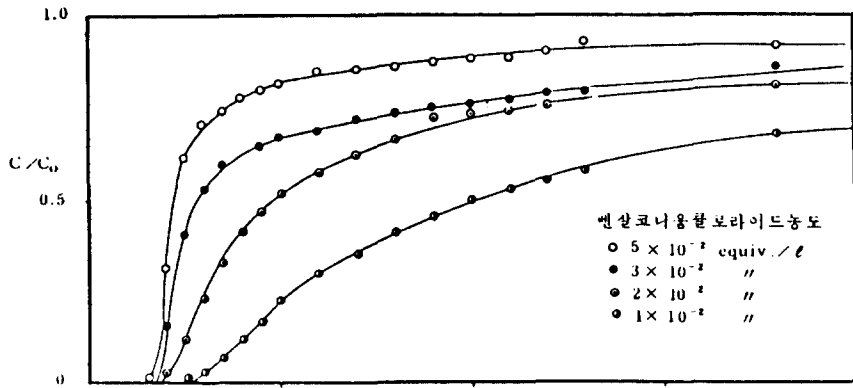


Fig. 11. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 농도별 파과곡선 (선속도 7.98cm/min)

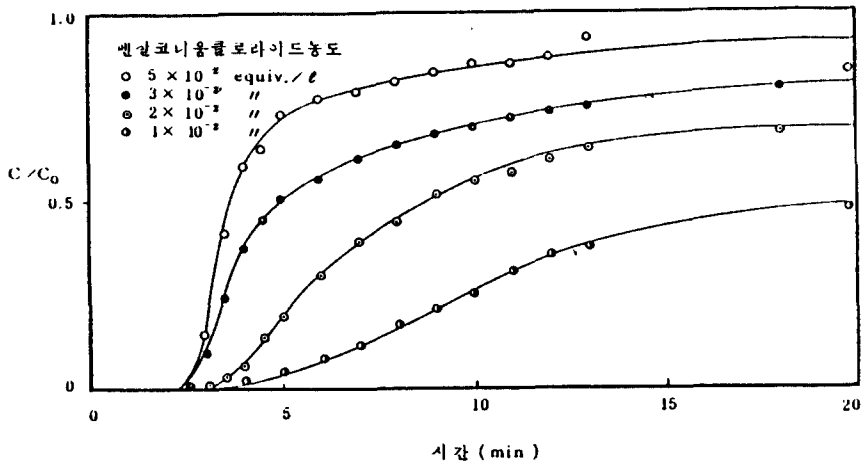


Fig. 12. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 농도별 초기 파과곡선 부분 (선속도 5.91cm/min)

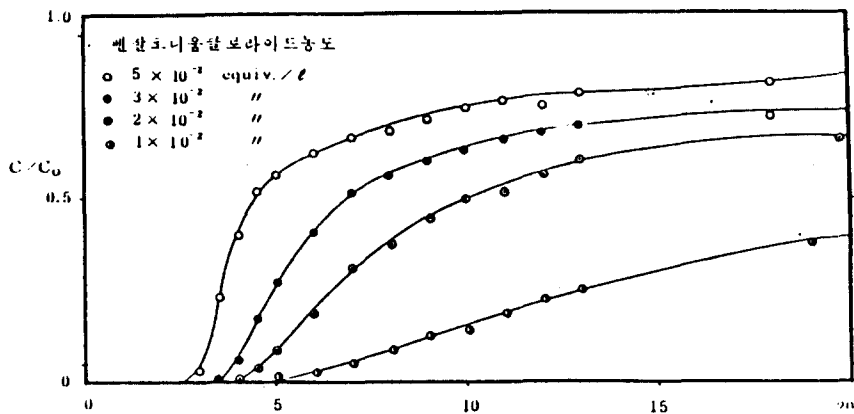


Fig. 13. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 농도별 초기 파과곡선 부분 (선속도 4.8cm/min)

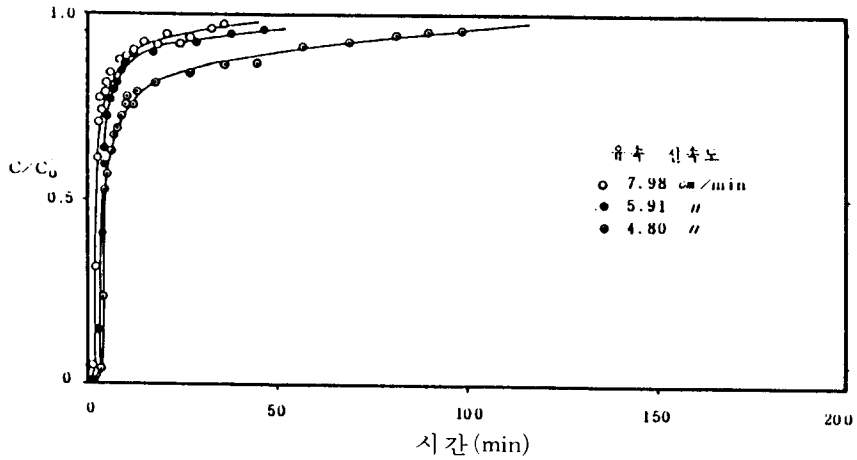


Fig. 14. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 속도별 파과곡선 (농도 5×10^{-2} equiv./l)

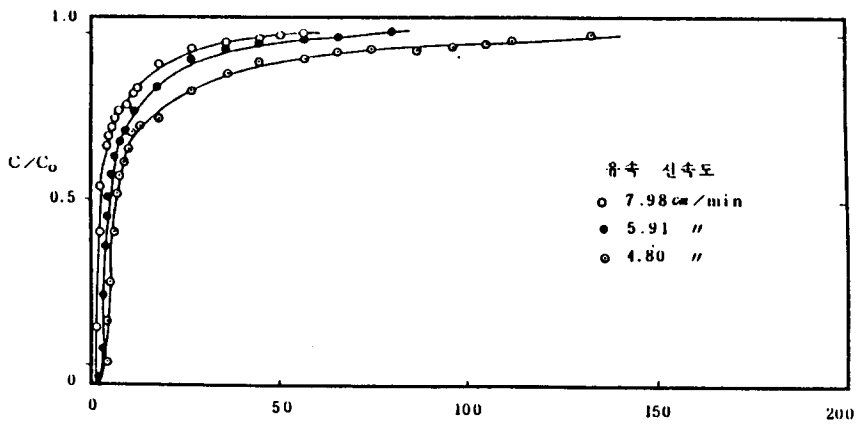


Fig. 15. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 속도별 파과곡선 (농도 3×10^{-2} equiv./l)

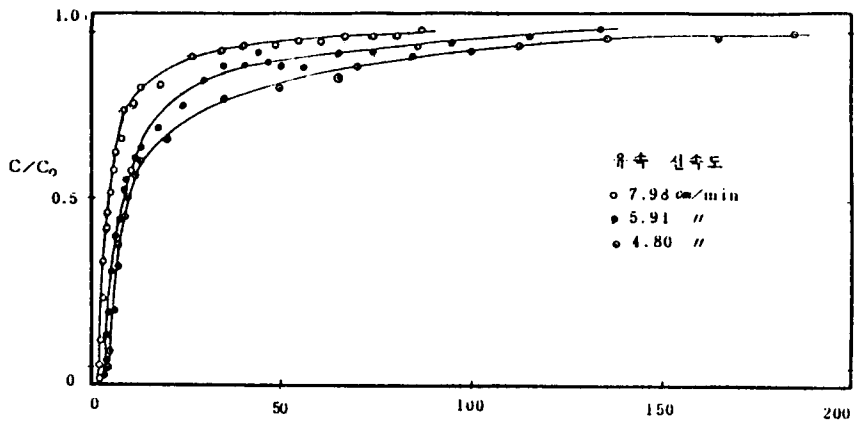


Fig. 16. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 속도별 파과곡선 (농도 2×10^{-2} equiv./l)

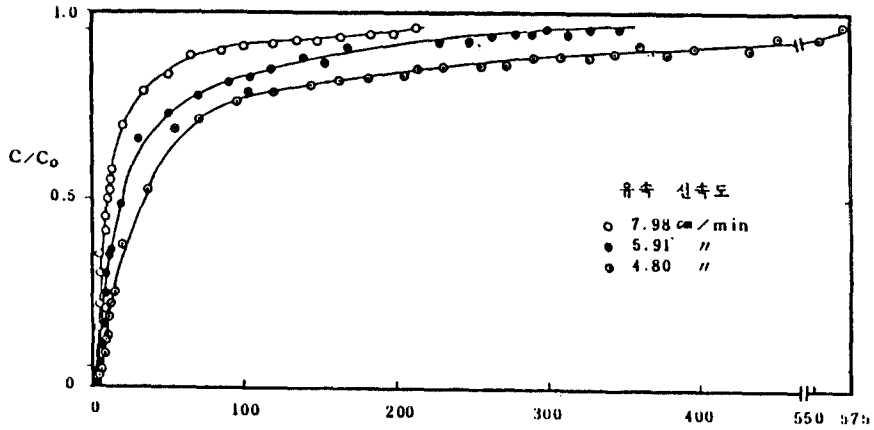


Fig. 17. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드)
속도별 파과곡선 (농도 1×10^{-2} equiv. / ℓ)

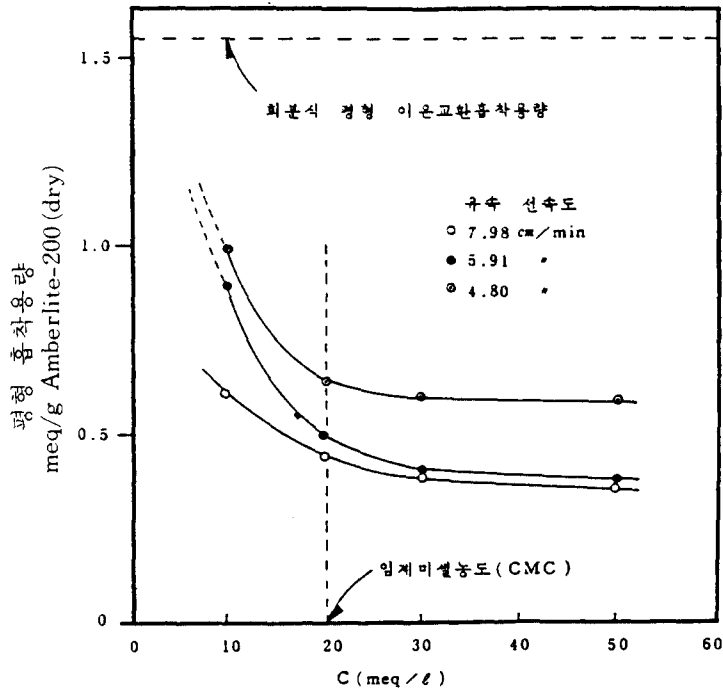


Fig. 18. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드)
고정상 평형 흡착용량

*이론 이온교환용량: 4.3meq/g Amberlite-200 (dry)

회분식 평형 이온교환용량: 1.56 "

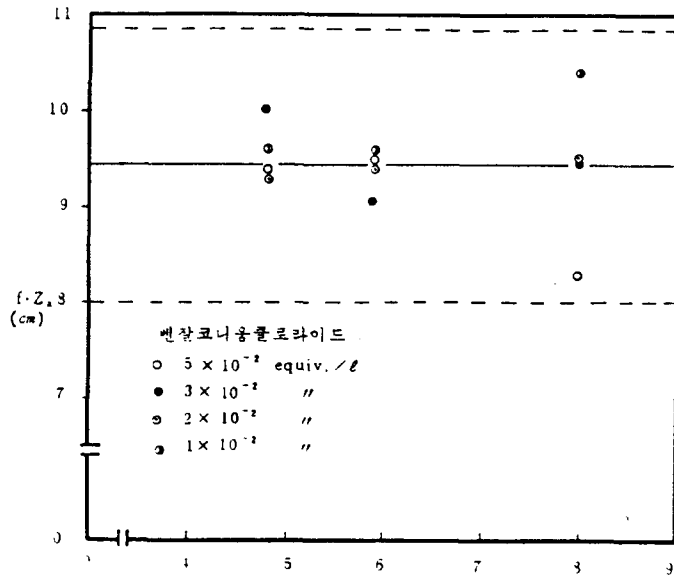


Fig. 19. 양이온 계면활성제 (벤잘코니움클로라이드) 고정상 Lost Bed Hight (f·Za)

..... + 15% 한계값
 ————— f·Za 평균값 9.44cm
 - 15% 한계값

REFERENCE

1. 櫻井芳雄, 廢水高度處理技術. 日本工業用水協會(1979)
2. Rohm & Haas Catalogue
3. Rosen, M.J.: Surfactants and Interfacial Phenomena, Wiley-Interscience (1978).
4. Jungermann, E.: Cationic Surfactants, Marcel Dekker Inc., (1970).
5. Hale, D.K., Packham, D.I. & Pepper, K.W.: J. Chem. Soc., 844 (1953).
6. Tamamushi, B. & Tamaki, K.: Trans. Faraday Soc., 1013 (1951).
7. Kressman, T.R.E. & Kitchener, J.A.: J. Chem. Soc., 1208 (1949).
8. Semmens, M.J.: AICHE Symp. Ser. 71, 152, 214 (1975).
9. Thomas, H.C.: J. Amer. Chem. Soc., 66, 1644 (1944).
10. Hougen, O.A. & Marshall, JR. W.R.: Chem. Eng. Prog., 43, 197 (1947).
11. Boyd, G.E., Myers, JR. L.S. & Adamson, A.W.: J. Amer. Chem. Soc., 69, 2849 (1947).
12. Miachael, A.S.: Ind. Eng. Chem., 44, 1922 (1952).
13. Treybal, R.E.: Mass Transfer Operation 3rd. ed., McGraw-Hill, (1980).
14. Fendler, J.H.: Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems Academic Press, 1980.
15. Kertes, A.S.: Micellization, Solubilization and Microemulsion, Vol. 1, Plenum Press, 1980).
16. Bury G.: J. Chem. Soc., 2263 (1930).
17. 西一郎: 界面活性劑使賢, 産業圖書(1960)
18. Helfferich, F: Ion Exchange, McGraw-Hill, 1962).
19. Khym, J.X.: Analytical Ion Exchange Procedures in Chemistry and Biology, Prentice-Hall (1974).
20. Oscik, J.: Adsorption, Ellis Horwood, (1982).
21. Collins, W.J.: Eng. Prog. Symp. Ser. 74, 31 (1967).
22. Coulson, J.M. & Richardson, J.F.: Chem. Eng., 2nd. ed., Pergamon Press, (1979).
23. Moisen, R.L. & O'Hern, Jr. H.A.: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. Adsorption, Ion Exchange and Dialysis, 24, 55, 72 (1958).
24. Ford, W.: J. Colloid Interface Sci., 21, 522 (1966).
25. McBain, B.: Frontiers in Colloid Chemistry, Interscience Publisher Inc. (1950).

ABSTRACT

A. Study on the Ion Exchange Adsorption of Cationic Surfactant, Benzalkonium Chloride, on Amberlite 200 in Fixed-Bed

Young Dae Kim
Pacific Chemical Ind. Co., Ltd.,
R & D Center

This study is concerned with the ion exchange adsorption of benzalkonium chloride solution in a fixed-bed of cation exchange resin, Amberlite 200. The effects of concentration and linear velocity of benzalkonium chloride solution on adsorption capacity and lost bed height, $f.z_a$, were studied.

The breakthrough curves were obtained experimentally. From the curves, the values of the breakpoint capacity, lost bed height, $f.z_a$, and dynamic, equilibrium ion exchange adsorption capacity at exhaustion were calculated. The average lost bed height, $f.z_a$, was about 9.44 cm.

The equilibrium ion exchange capacity at exhaustion was increased with the decrease of linear velocity at a constant concentration and also with the decrease of concentration at a constant linear velocity.

It was notable that at a low concentration the equilibrium ion exchange capacity at exhaustion in a fixed-bed was close to those obtained in a static, batch experiment. However it decreased rapidly as the critical micelle concentration (CMC) is approached, and remained almost constant above CMC.

The maximum dynamic, equilibrium ion exchange capacity in the fixed-bed was 23.2% of the theoretical ion exchange capacity, 4.3 meq/g (dry), of Amberlite 200, and 65.1% of the equilibrium ion exchange capacity, 1.56 meq/g (dry) from static, batch experiment.