

Glycerine-NaCl-H₂O-Cation Exchanger 계의 이온 배타 평형

강 광 성 · 도 갑 수

송전대학교 화학공학과

(1982년 2월 3일 접수)

Ion Exclusion Equilibria for the System

Glycerine-Sodium Chloride-Water-Cation Exchanger

Kwang-Sung Kang and Kap-Soo Doh

Department of Chemical Engineering,

College of Engineering, Soong-Jun University, Seoul 151, Korea

(Received; February 3, 1982)

요 약

Amberite IR 120 과 Diaion SK 1B 를 사용한 Glycerine-NaCl-H₂O 계에 있어서 Glycerine 0~60 wt %, NaCl 0~6 wt% 일 때 계의 조성과 온도가 이온 배타 평형치에 미치는 영향을 고찰하였다. 그결과 25°C에서의 평형은 NaCl의 농도가 감소할수록 이온 배타의 효과가 증가함을 알았고, Glycerine 농도는 Amberite IR 120 일 경우 40~50 wt%, Diaion SK 1B의 경우 30~40 wt%일 때 최대 분배계수를 얻었다. 또한 온도 영향은 Amberite IR 120 은 40~50°C에서 Diaion SK 1B 는 20~30°C에서 최대가 되었다.

ABSTRACT

Ion exclusion equilibrium of glycerine-sodium chloride-water system was studied using Amberite IR 120 and Diaion SK 1B. The effects of temperature and component concentrations, glycerine concentrations varying from 0 to 60 wt% and NaCl concentrations being 0, 2, 4, and 6 wt%, on the equilibrium were observed. At 25°C, ion-exclusion increased with decreasing NaCl concentration.

Maximum distribution factor of the system was observed at glycerine concentration of 40~50 wt% and at 40~50°C when Amberlite IR 120 was used, and at glycerine concentration of 30

~40 wt% and at 20~30°C when Diaion SK 1B was used.

1. 서 론

이온 배타(Ion exclusion)는 비 전해질이나 약 전해질로부터 강 전해질의 분리를 위하여 동질 이온간의 반발력을 이용한 분리 공정으로 수지 내의 이온과 해리된 전해질 이온 상호간의 반발을 이용하므로써 수지의 재생 조작이 불필요하게 되고 연속 공정이 용이하여 많은 연구가 진행되고 있다.^{1~6)} 양이온 교환 수지는 음이온 교환 수지보다 화학적으로 안정하며 수명이 길고 가격도 저렴하므로 이온 배타 조작에는 양이온 교환 수지가 주로 이용된다.

본 실험에서는 이온 배타의 기초 실험으로 Glycerine-NaCl-H₂O 3 성분계에서 양이온 교환 수지를 사용하여 이온 배타 평형 실험을 하였다. 양 이온 교환수지로는 널리 보급된 미국 Rohm and Haas Company의 Amberlite IR 120과 국내 삼양사에서 생산되기 시작한 Diaion SK 1B를 사용하였으며 계의 조성과 온도가 평형에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 기초 실험

실험에 사용된 양이온 교환 수지와 시약의 물

리적 특성은 Table 1과 같다.^{7~8)} 일반적으로 양이온 교환 수지는 교환기가 H⁺ 형으로 되어 있으므로 이를 그대로 사용하면 수지상의 H⁺ 이온이 전해질의 Na⁺ 이온 보다 전기 음성도가 크기 때문에 서로간에 이온 교환이 일어나 목적하는 이온 배타 실험을 할 수 없기 때문에 먼저 수지를 계의 전해질의 양이온과 동형의 Na⁺ 형으로 치환해 주어야한다. 수지의 치환을 위하여 치환 탭(1.6' × 100 cm(200 ml))을 설치하여 수지를 충전한 후 10 wt% NaCl 수용액을 치환제로 하여 5.886×10^{-4} kg/sec.m³의 유속으로 치환시키고 증류수를 사용하여 충분히 세척하였다. 수지를 NaCl 수용액으로 치환시키면 다음 반응과 같이 된다.

$Res-SO_3^-H^+ + NaCl \rightarrow Res-SO_3^-Na^+ + HCl$ 따라서 수지의 치환 상태는 유출액의 pH가 7로 유지될 때 치환탑에서의 유입액과 유출액의 굴절율(n_D^{25})을 측정하여 일치됨으로 수지가 완전하게 Na⁺ 형으로 치환되었음을 확인하였다.

그리고 25°C에서 NaCl의 농도가 0, 1, 2, 3, 5, 10 wt%인 각 경우에 대하여 Glycerine의 농도를 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 wt%로 변화시켜 Abbe 굴절계(미국 Fisscher 제)를 사용하여 굴절율(n_D^{25})을 측정하여 굴절율과 Glycerine 조성과의 관계를 NaCl 농도를 매개변수로 하여 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Properties of Cation Exchanger and Reagents

Property Cation	Moisture Content(%)	Particle Size(mesh)	Effective Dia(mm)	Density (lb/ft ³)	Porosity (%)	Uniformity Index
Amberlite IR-120	44~88	16~50	0.45~0.60	48~54	45~60	1.8
Dia Ion SK-1B	43~50	20~40	0.4~0.6	50~52.5	40~45	1.6

Glycerine $n_D^{25} = 1.4696$
 $D^{25} = 1.1580$

Water $n_D^{25} = 1.3329$
 $D^{25} = 0.9970$

Na Cl E.P

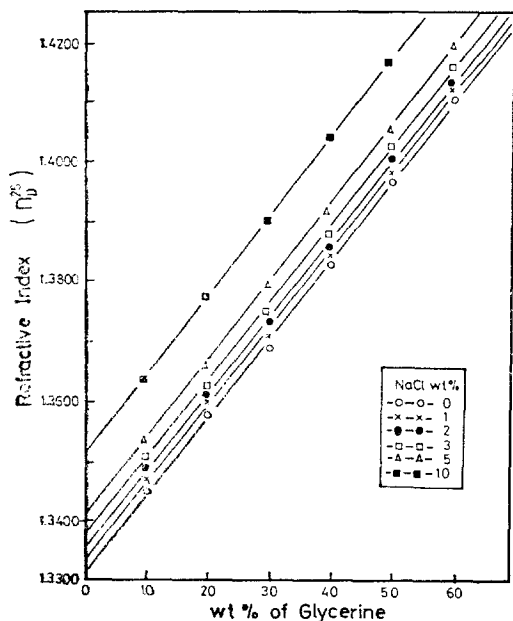


Fig. 1. The Calibration Curve between Composition and n_D^{25} for Glycerine-NaCl-H₂O System

Glycerin-NaCl-H₂O 3 성분계는 Table 2 와 같이 조제하여 평형실험에 사용하였다.

2-2. 평형 실험

Na⁺ 형으로 치환된 수지를 진공 건조기를 사용하여 60°C 이하에서 건조시킨 후 desiccator 속에서 2~3 일 보관하여 완전히 탈수시켜 실험에 사용하였다. 건조된 수지 일정량을 취하여 준비된 시료 원액과 함께 실험병에 넣은 다음 항온조에서 8 시간 이상 유지시킨 후 원심 분리기를 사용하여 수지상과 액상으로 분리시켜 분리 용액의 조성을 측정하였다. Table 2. 의 모든 시료 원액에 대하여 15, 25, 45, 65°C로 온도를 변화 시키면서 평형 실험을 하였다. 분리 용액의 분석 방법으로 NaCl 농도는 Mohr 법⁹⁾을 사용하여 측정하고 Glycerine의 농도는 25°C에서 굴절율을 측정하여 미리 준비된 Fig. 1의 검량선을 통하여 결정하였다.

수지상에서의 NaCl과 Glycerine 조성은 시료 원액의 조성과 분리 용액의 조성 사이의 물질

Table 2. Sample for Experiment of Ion Exclusion Equilibrium

Sample	Composition wt%		
	NaCl	Glycerine	water
A ₁	0	10	90
A ₂		20	80
A ₃		30	70
A ₄		40	60
A ₅		50	50
A ₆		60	40
B ₀	2	0	98
B ₁		10	88
B ₂		20	78
B ₃		30	68
B ₄		40	58
B ₅		50	48
B ₆		60	38
C ₀	4	0	96
C ₁		10	86
C ₂		20	76
C ₃		30	66
C ₄		40	56
C ₅		50	46
C ₆		60	36
D ₀	6	0	94
D ₁		10	84
D ₂		20	74
D ₃		30	64
D ₄		40	54
D ₅		50	44
D ₆		60	34

수지를 이용하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 이온 배타 평형치

25°C에서의 Glycerine-NaCl-H₂O-Cation Exchanger 사이의 이온 배타 평형 실험 data를 Table 3, 4에 나타내었다. 15, 45, 65°C의 각 온도에 대하여도 이와 같은 data를 얻었으나 그 Table 표시는 생략한다. Table 3, 4에서 D 값

Table 3. Ion Exclusion Equilibria for the System of Glycerine NaCl-H₂O-Amberlite IR120 at 25°C

Sample NO	Solution Phase						Cation Exchanger Phase					
	NaCl	Glycerine	Water	NaCl/H ₂ O	Gly/H ₂ O	Gly/NaCl	NaCl	Glycerine	Water	Gly/NaCl	Gly/Resin	D
A ₁		9.7	91.3		0.1062			11.439	88.561		11.762	
A ₂		19.5	80.5		0.2422			22.676	77.324		26.603	
A ₃		28.9	71.1		0.4065			35.166	64.934		45.502	
A ₄		33.9	61.1		0.6367			45.492	54.508		61.138	
A ₅		50.4	49.6		1.0161			47.836	52.164		85.560	
A ₆		53.3	41.6		1.4014			65.130	34.870		90.104	
B ₀	2.112	—	97.833	0.0216	—	—	0.535	—	99.464	—	—	—
B ₁	2.144	9.6	83.255	0.0243	0.1033	4.478	1.934	8.800	88.215	4.940	19.869	1.103
B ₂	2.043	19.9	78.052	0.0262	0.2550	9.717	1.117	17.833	81.050	15.935	47.089	1.642
B ₃	2.132	29.0	68.838	0.0310	0.4211	13.622	1.105	31.832	67.063	23.807	52.338	2.118
B ₄	2.451	33.4	59.146	0.0415	0.6492	15.648	0.916	42.658	55.425	46.570	72.943	2.976
B ₅	2.278	49.3	48.422	0.0470	1.0181	21.612	0.835	52.862	46.333	65.667	90.025	3.034
B ₆	2.630	57.0	40.370	0.0651	1.4119	21.673	1.149	59.045	39.806	51.338	96.077	2.371
C ₀	4.113	—	95.885	0.0429	—	—	2.239	—	97.961	—	—	—
C ₁	4.072	9.7	86.228	0.0472	0.1125	2.332	2.973	11.880	85.147	3.999	19.108	1.677
C ₂	4.049	19.3	76.651	0.0528	0.2518	4.767	2.942	22.434	74.624	7.625	34.412	1.599
C ₃	4.030	30.4	65.570	0.0615	0.4635	7.543	2.504	32.512	64.934	12.984	51.035	1.721
C ₄	4.476	40.8	54.724	0.0818	0.7455	9.115	2.189	39.800	58.011	18.182	64.849	1.995
D ₅	4.332	51.1	44.538	0.0972	1.1443	11.793	2.210	53.258	44.532	24.099	84.381	2.043
C ₆	4.709	60.9	34.391	0.1369	1.7708	12.933	2.310	65.448	32.242	28.332	106.257	2.191
D ₀	6.744	—	93.254	0.0723	—	—	3.831	—	93.119	—	—	—
D ₁	6.551	9.1	84.349	0.0777	0.1079	1.339	3.053	14.101	82.846	4.619	31.290	3.325
D ₂	6.162	19.4	74.433	0.0828	0.2606	3.148	5.711	22.500	71.789	3.940	25.667	1.252
D ₃	6.175	29.3	64.525	0.0957	0.4541	4.745	4.738	34.743	60.469	7.256	49.412	1.529
D ₄	6.519	40.5	52.931	0.1230	0.6277	6.213	4.526	47.493	47.971	10.493	63.537	1.693
D ₅	6.416	49.8	43.784	0.1466	1.1374	7.762	3.349	52.746	43.915	15.797	99.839	2.035
D ₆	6.392	60.7	32.908	0.1942	1.8445	9.493	4.932	64.673	30.345	12.931	103.410	1.357

은 분배계수(distribution factor)를 나타내며

$$D = \frac{(\text{Glycerine/NaCl})_{\text{Resine Phase}}}{(\text{Glycerine/NaCl})_{\text{Solution Phase}}}$$

로 구하였다.

3-2. 이온 배타 현상

NaCl에 대한 상 평형치를 Fig. 2, 3에 나타내었다. 분리 역상에서의 NaCl 농도가 수지상에서의 NaCl 농도보다 높게 나타나므로 이 계에서 NaCl은 이온 배타 현상이 잘 일어남을 알 수 있다. 또한 Fig. 4, 5에 도시한 Glycerine에 대한 상 평형치에서는 이온 배타 현상을 볼 수 없

으므로 이온 배타는 전해질 물질에 의해 일어남을 확인하였다. 분리용액상에서의 물에 대한 Glycerine 양과 수지상에서의 수지에 대한 Glycerine 양을 양 대수 좌표에 도시하여 Fig. 6, 7을 얻었다. 여기서 직선 관계를 얻었으며 이는 25°C에서 수지에 대한 Glycerine의 흡착은 Freundlich 흡착이 성립함을 알 수 있었다.

3-3. 계의 조성에 의한 영향

용액상의 Glycerine 농도에 대하여 NaCl/H₂O를 도시하여 시료용액과 분리 용액을 비교해 본 결과(Fig. 8, 9) Glycerine의 농도가 높고 NaCl

Table 4. Ion Exclusion Equilibria for the System of Glycerine-NaCl-H₂O-Dia Ion SK 1B at 25°C

Sample	Solution Phase						Cation Exchanger Phase					
No	NaCl	Glyce- rine	Water	NaCl/ H ₂ O	Gly/H ₂ O	Gly/ NaCl	NaCl	Glyce- rine	Water	Gly/ NaCl	Gly/ Resin	D
A ₁		10.1	89.9		0.1123			9.459	90.541		7.455	
A ₂		20.0	80.0		0.2500			20.000	80.000		21.488	
A ₃		29.0	71.0		0.4080			35.384	64.616		40.543	
A ₄		39.1	60.9		0.6420			44.667	55.332		60.767	
A ₅		50.8	49.2		1.0325			46.235	53.765		84.960	
A ₆		59.0	41.0		1.4390			62.273	37.727		89.175	
B ₀	2.281	—	97.718	0.0233	—	—	0.818	—	99.182	—	—	—
B ₁	2.111	9.9	87.939	0.0240	0.1125	4.690	1.593	8.995	89.407	5.629	13.527	1.200
B ₂	2.139	19.8	78.061	0.0273	0.2536	9.257	1.052	18.574	80.374	17.656	28.806	1.907
B ₃	2.200	29.0	63.780	0.0323	0.4216	13.063	1.038	32.199	66.763	31.020	50.415	2.375
B ₄	2.338	39.3	58.362	0.0401	0.6734	16.309	0.956	42.173	56.633	45.321	62.569	2.693
B ₅	2.351	49.6	48.049	0.0489	1.0323	21.097	0.963	52.593	46.342	50.700	85.744	2.403
B ₆	2.427	59.0	38.573	0.0629	1.5293	24.310	1.099	59.356	39.635	58.827	93.544	2.420
C ₀	4.483	—	95.517	0.0469	—	—	1.445	—	98.555	—	—	—
C ₁	4.165	10.0	85.835	0.0485	0.1165	2.401	3.265	11.290	85.445	3.433	16.915	1.430
C ₂	4.153	19.2	76.647	0.0542	0.2505	4.623	2.573	22.426	75.001	8.716	36.255	1.885
C ₃	4.136	30.3	65.564	0.0631	0.4621	7.326	1.922	32.359	65.719	16.836	51.212	2.298
C ₄	4.143	40.4	55.457	0.0747	0.7285	9.751	2.303	40.742	56.955	23.691	64.712	2.430
C ₅	4.309	50.6	45.091	0.0956	1.1222	11.743	2.054	52.741		25.677	96.761	2.187
C ₆	4.121	62.5	33.379	0.1235	1.8724	15.166	3.039	60.683	36.278	19.968	93.614	1.317
D ₀	6.096	—	93.904	0.0655	—	—	5.355	—	97.976	—	—	—
D ₁	6.554	8.9	84.546	0.0757	0.1053	1.358	2.478	11.634	85.888	4.695	29.490	3.457
D ₂	6.507	18.8	74.633	0.0871	0.2517	2.889	4.044	20.857	75.099	5.158	30.644	1.785
D ₃	6.525	27.4	64.425	0.0958	0.4563	4.199	4.239	34.337	60.924	8.100	49.744	1.929
D ₄	6.312	40.4	53.598	0.1122	0.7539	5.317	4.043	47.690	52.967	10.633	59.225	2.057
D ₅	5.924	51.6	42.476	0.1395	1.2148	8.710	4.172	53.059	42.769	12.718	73.787	1.460
D ₆	6.259	60.7	33.041	0.1894	1.8371	9.698	4.991	62.507	32.502	12.524	97.468	1.291

의 농도가 낮을수록 분리 용액상에서 골에 대한 NaCl의 비의차가 높게 나타남을 알았다. 분배 계수 D 를 사용하여 NaCl 농도를 매개 변수로 Glycerine 농도에 대하여 Fig. 10, 11에 도시하였다. 양이온 교환 수지로 Amberite IR 120을 사용했을 때 NaCl의 농도는 낮을수록, 그리고 Glycerine 농도는 40~50%일 때 가장 높은 D 값을 나타내며 Diaion SK 1B를 사용한 경우에는 NaCl 농도는 낮을수록, Glycerine 농도는 30~40%일 때 가장 높은 D 값을 나타낸다.

3-4. 계의 온도에 의한 영향

분배 계수 D 를 사용하여 온도 변화에 따라 NaCl 농도를 매개 변수로 Fig. 12, 13에 도시하였다.

Glycerine의 농도가 30%인 경우 Amberite IR 120을 사용한 계에서는 40~50°C에서 가장 높은 D 값을 나타내며 Diaion SK 1B를 사용한 경우에는 20~30°C에서 가장 높은 D 값을 나타낸다.

3-5. 양이온 교환 수지의 비교

NaCl의 모든 농도에 걸쳐 비슷한 추세를 보

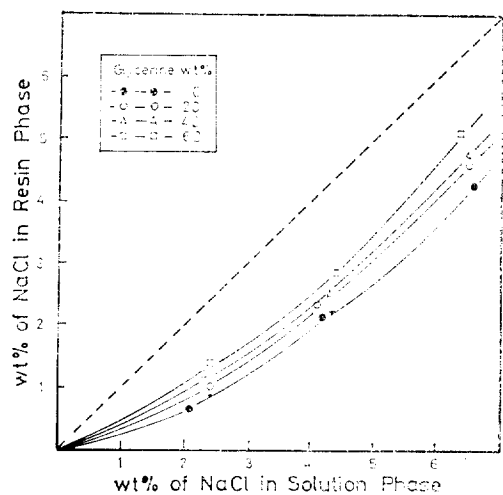


Fig. 2. Phase Equilibria for NaCl at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Amberite IR 120)

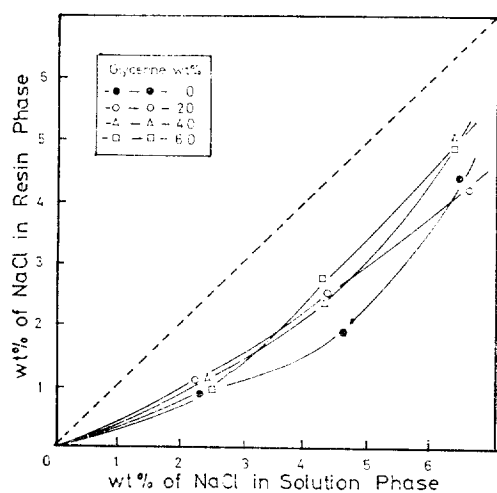


Fig. 3. Phase Equilibria for NaCl at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Diaion SK 1 B)

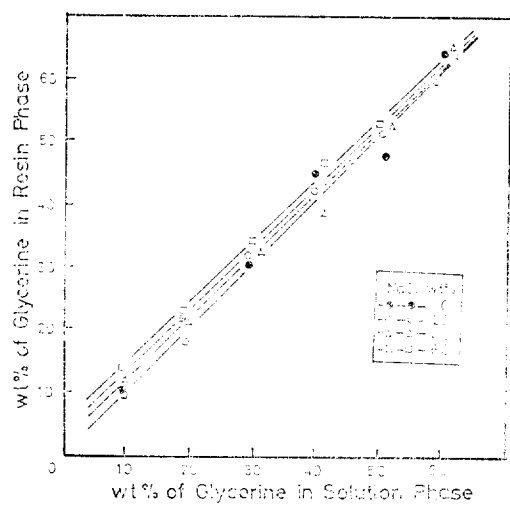


Fig. 4. Phase Equilibria for Glycerine at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Amberite IR 120)

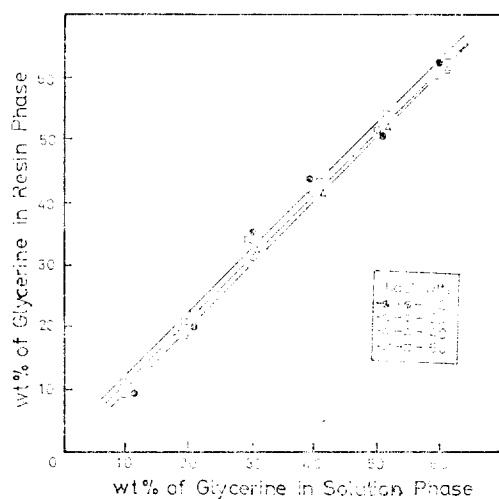


Fig. 5. Phase Equilibria for Glycerine at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Diaion SK 1 B)

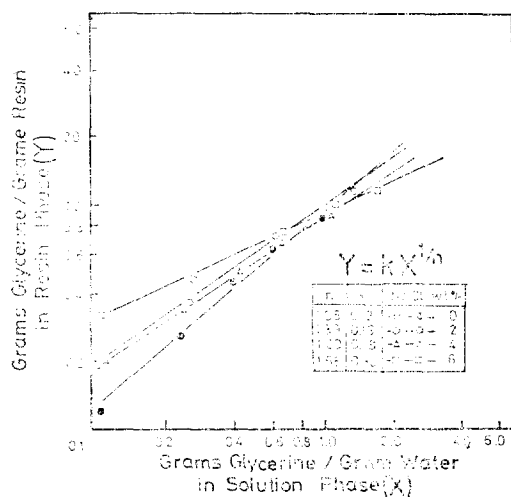


Fig. 6. Freundlich Isotherm at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Amberite IR 120)

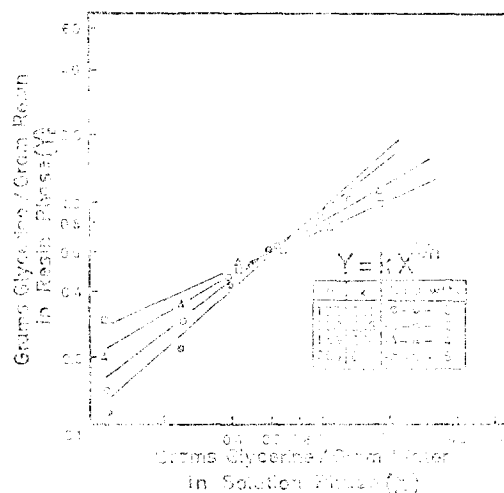


Fig. 7. Freundlich Isotherm at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Diaion SK 1B)

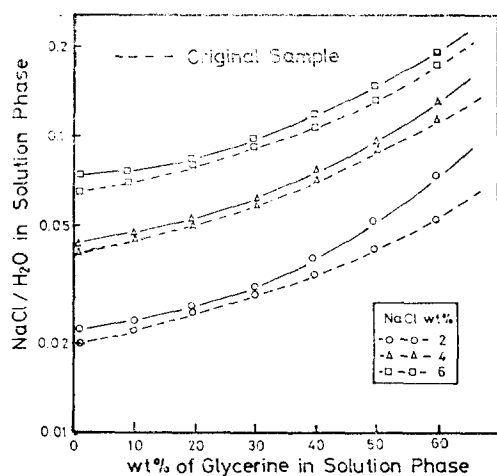


Fig. 8. Effect of Glycerine Concentration
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Amberite IR 120)

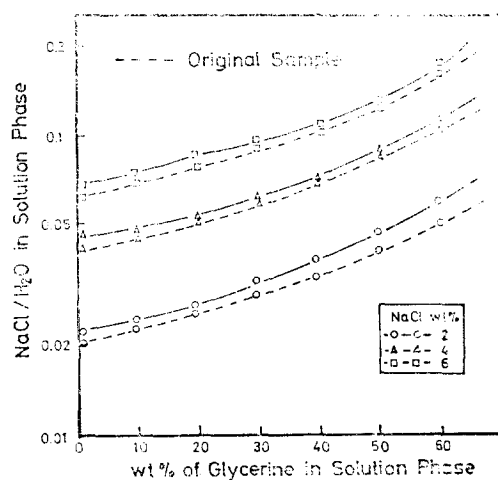


Fig. 9. Effect of Glycerine Concentration
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Diaion SK 1B)

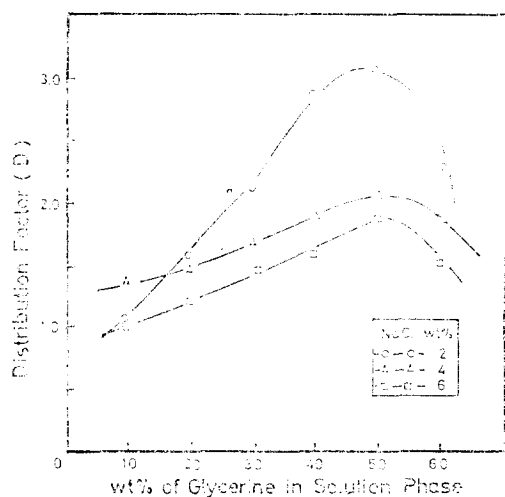


Fig. 10. The Plot of Distribution Factor According to Glycerine Concentration at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Amberlite IR 120)

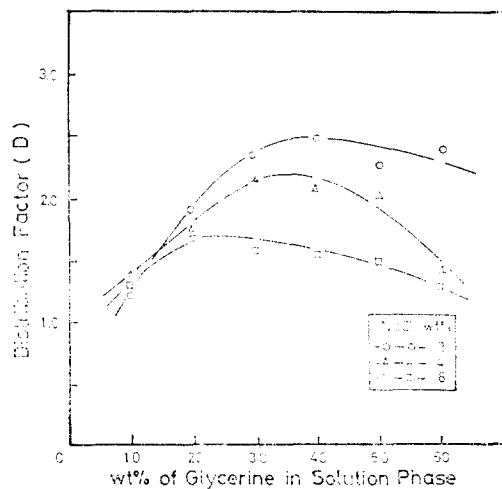


Fig. 11. The Plot of Distribution Factor According to Glycerine Concentration at 25°C
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Diaion SK 1 B)

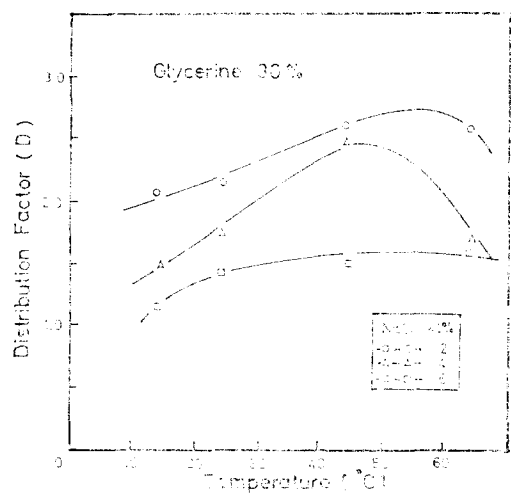


Fig. 12. The Plot of Distribution Factor According to Temperature at Glycerine 30%
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Amberlite IR 120)

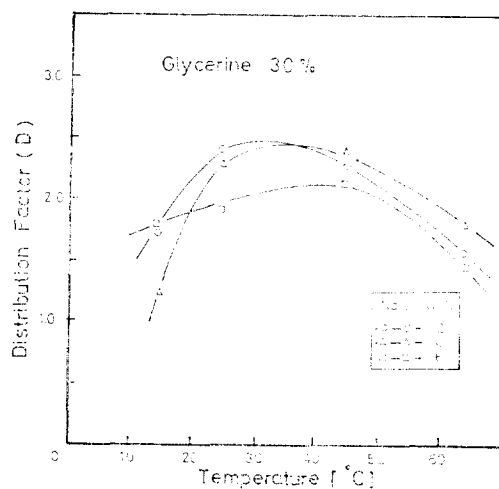


Fig. 13. The Plot of Distribution Factor According to Temperature at Glycerine 30%
(System: Glycerine-NaCl-H₂O-Diaion SK 1 B)

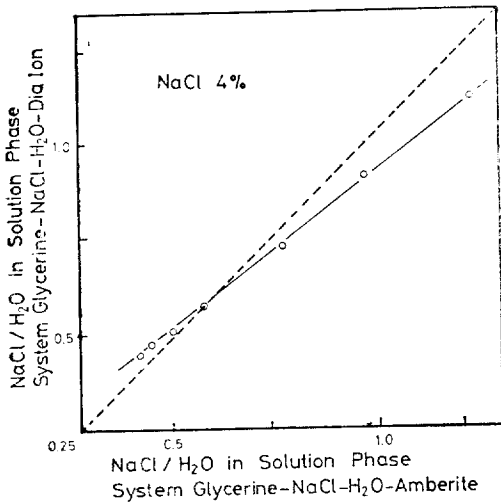


Fig. 14. Comparison of Amberite IR 120 with Diaion SK 1B for Ion Exclusion Effect

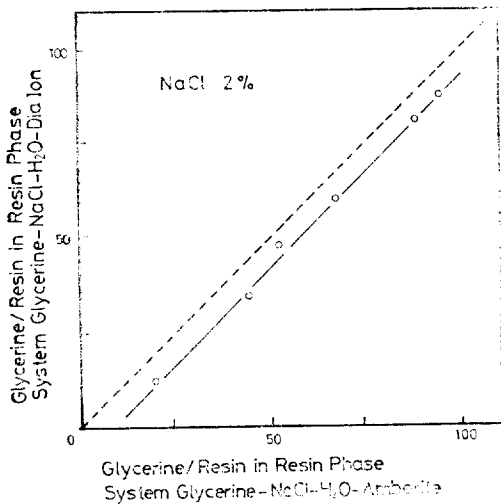


Fig. 15. Comparison of Amberite IR 120 with Diaion SK 1B for Adsorption Effect

였으나 4%인 경우를 선택하여 양이온 교환 수지로 Amberite IR 120과 Diaion SK 1B를 각각 사용하였을 때 분리 용액상에서의 H₂O에 대한 NaCl 양을 비교 도시하여 Fig. 14에 나타낸 결과 Glycerine의 농도가 낮은 경우에는 Diaion SK 1B를 사용하였을 때 높은 이온 배타 효과가 나타나며 Glycerine의 농도가 높은 경우에는 Amberite IR 120을 사용하였을 때 이

온 배타 효과가 크게 나타난다. NaCl 농도가 2%인 경우 수지에 대한 Glycerine 흡착 효과를 Fig. 15에 도시해 본 결과 일반적으로 Diaion SK 1B보다 Amberite IR 120이 우수한 흡착능을 가지고 있음을 알았다.

4. 결 론

(1) Glycerine-NaCl-H₂O 3 성분계에서 양이온 교환 수지로 Amberite IR 120이나 Diaion SK 1B를 사용한 모든 경우 NaCl에 의한 이온 배타 현상이 잘 일어남을 확인하고 계의 조성과 온도 변화에 따른 이온 배타 평형치를 얻었다.

(2) 수지에 대한 Glycerine의 흡착은 Freundlich의 흡착이 성립함을 알았다.

(3) 분배 계수 D 를 사용하여 계의 조성에 의한 영향을 조사해 본 결과 NaCl 농도는 감소할수록 증가하고 Glycerine 농도는 Amberite IR 120을 사용한 경우 40~50%에서 Diaion SK 1B를 사용한 경우 조금 낮은 30~40%에서 최대치를 나타낸다.

(4) 분배 계수 D 를 사용하여 온도의 영향을 조사해 본 결과 Amberite IR 120은 40~50°C에서 Diaion SK 1B는 20~30°C에서 최대치를 나타낸다.

(5) Amberite IR 120과 Diaion SK 1B를 비교해 볼 때 어느 면에서 Amberite IR 120의 성능이 우수한 듯 보이나 경제적인 면을 고려할 때 Diaion SK 1B의 사용도 바람직하다.

감 사

본 논문은 1982년도 문교부 연구비 지원에 의하여 이루어졌음을 알려드리고 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. F. Helfferich, "Ion Exchange," McGraw-

- Hill, New York, 1962. p.132.
2. R.M. Wheaton, W.C. Bauman, Ann. N.Y. Acad. Sci., 57(1953), 159.
 3. D.N. Setherland, C.B. Moutfort, Ind. Eng. Chem. Chem. Process Des. Dev., 8 (1969), 75.
 4. D.W. Simpson, W.C. Bauman, Ind. Eng. Chem., 46(1954), 1958.
 5. W. Meyer, R. S. Olsen, S.L. Kalwani, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 6(1967), 55.
 6. P.C. Nigam, D. Slngh, R.N. Sharma, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20(1981), 182.
 7. Rohm and Haas Co., Amberite IR 120 Catalogue.
 8. 삼양사, 삼양다이아 이온 기술자료.
 9. 김 학제, 성 백능, 김 기수, 조 병하, "이 화학 대사전," 신일출판사, 서울, 1980. p.340.