

양 이온 교환 수지에 의한 이온 배타 조작에 관한 연구

도 갑 수 · 강 광 성
충전대학교 공과대학 화학공학과
(1982년 12월 23일 접수)

A Study on The Ion Exclusion Process with Cation Exchanger

Kap-Soo Doh and Kwang-Sung Kang
Department of Chemical Engineering,
College of Engineering, Soong-Jun University, Seoul 151, Korea
(Received; December 23, 1982)

요 약

이온 배타는 비 전해질 또는 약 전해질로부터 강 전해질의 분리를 위한 공정으로 그 효율은 조작 변수에 의존한다.

단일 연속 실험에서 낮은 유출 속도, 작은 시료 부피 그리고 낮은 전해질 농도가 일정 온도에서 작은 H.E.T.P. 값을 나타내고 전해질과 비 전해질의 혼합 용액의 분리에 보다 좋은 결과를 나타낸다. H.E.T.P.와 이들 변수와의 관계는 실험 결과로부터 다음과 같이 얻었다.

$$\text{H.E.T.P.} = k(\text{유출속도})^{0.48 \sim 0.50} \cdot (\text{시료부피})^{0.24 \sim 0.25} \cdot (\text{전해질 농도})^{0.18 \sim 0.20}$$

여기서 k 는 사용된 계의 특성과 다른 조작 변수에 의한 함수이다.

순환 조작은 높은 순도의 제품을 가능하게 한다.

ABSTRACT

Ion exclusion is one of the processes for separating electrolyte from non-electrolytes or weak electrolytes and its efficiency depends on operating variables. In single-pass experiments, low flow rate, small feed volume and low electrolyte concentration give small H.E.T.P. at constant temperature. It gives better result for separating electrolyte and non-electrolyte mixture. Relationship between H.E.T.P. and these variables obtained from experimental data is as follows: $\text{H.E.T.P.} = k(\text{superficial velocity})^{0.48 \sim 0.50}(\text{feed volume})^{0.24 \sim 0.25}(\text{electrolyte concentration})^{0.18 \sim 0.20}$ where the constant k is a function of other variables and the characteristic of systems used. Recycle procedure makes it possible to obtain a high-grade product.

1. 서 론

양 이온 교환 수지에 의한 이온 배타(Ion Exclusion) 조작은 chromatograph를 이용하여 화학 반응이 일어나지 않는 전해질과 비전해질 물질의 혼합 용액에서 상호 분리를 위하여 유용한 공정으로, 수지의 재생 조작이 불필요하고 연속 공정이 용이하여 많은 연구가 진행되고 있다.^{1~6)}

이온 배타 조작을 다른 분리 공정의 전 처리 조작으로도 이용할 수 있다.

즉 설탕의 정제 공정이나, 해수의 담수화 공정에서 이온 교환 조작에 앞서 이용함으로써 이온 교환 수지의 재생에 소요되는 시간과 경비 그리고 재생후의 폐액 처리 문제등을 해결할 수 있으며, 비누 폐액으로부터 Glycerine을 제조할 때 증류 조작에서 전해질 염의 존재로 인한 장치의 부식 및 비점 상승에 따른 energy 손실을 효과적으로 극복할 수 있다. 나아가 환경 공학적 차원에서 유해한 중금속 이온의 분리 회수에 응용할 수 있다.

이같은 이온 배타 조작의 기초 실험으로 Glycerine-Sodium Chloride-Water 3성분계와 Glycerine-Potassium Chloride-Water 3성분계에서의 양 이온 교환 수지에 의한 평형 실험 결과를 이미 발표 하였다.^{7~8)}

본 연구에서는 양 이온 교환 수지로 Diaion SK 1B를 고정상으로 하는 column에서 일정 조성의 전해질과 비전해질의 혼합액을 시료로 하고 전개제로 증류수를 사용하여 연속 실험을 하였다.

이때 탑내의 유출 속도, 주입한 시료의 부피 그리고 시료의 조성이 분리에 미치는 영향을 유출 곡선과 H.E.T.P.를 구하여 고찰하였다.

또한 연속 조작에서 얻은 유출액의 일부에 새로운 시료를 첨가하여 순환 조작을 계속함으로써 이온 배타 조작의 최종 제품으로 많은 양의 전해질이 제거된 Glycerine 수용액을 얻을 수 있었다.

2. 실험

2-1. 실험 장치

연속 실험과 순환 실험은 모두 160 ml의 수지 충전탑(column 1.6' × 79 cm)에서 수행 하였으며 시약의 물리적 특성과 수지의 전 처리는 전보^{7~8)}에서와 같다.

실험을 위한 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 수지층의 온도는 항온조로부터 column 주위에 설치된 jacket를 통과 하는 순환수로 일정하게

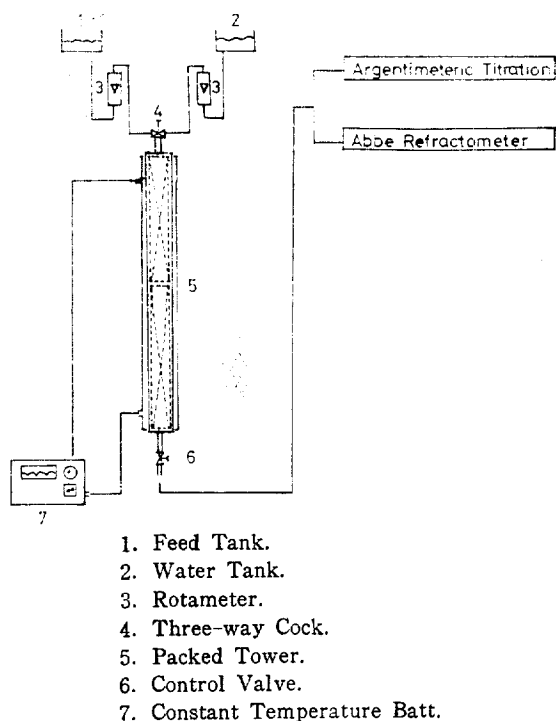


Fig. 1. Schematic Diagram for Experiment.

유지시켰으며, 탑내 유체의 유속은 feed tank의 head를 일정하게 유지시키고 관 아래 부분에 있는 조절 valve에 의해 일정량이 흐르도록 조절하였다.

2-2. 실험 방법

양 이온 교환 수지를 고정상으로 하는 column의 상단에 일정 성분의 시료원액(Glycerine-Salt-H₂O 혼합물)을 주입하고 증류수로 전개시켜 유출물을 일정간격으로 계속 수집하여 비전해질의

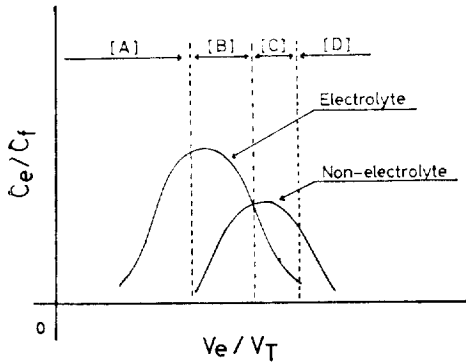


Fig. 2. Fraction of Effluent Curve for Recycle

농도는 25°C에서 Abbe 굴절계로, 전해질 염의 농도는 Mohr 법⁹⁾을 이용하여 분석하였다.

이렇게 하여 측정된 data로부터 V_e/V_T 와 C_e/C_f 관계를 유출 곡선으로 나타내었다. 여기서 V_e 는 유출물의 부피, V_T 는 column의 부피, C_e 는 유출물의 각 성분 농도 그리고 C_f 는 시료 원액의 각 성분 농도를 각각 나타낸다.

초기 시료 주입량을 10 ml로 하고, 충전탑내의 유체 유속을 일정하게 하여 얻은 유출 곡선을 순환 조작 실험을 위하여 Fig. 2와 같이 4단계로 분류 하였다. 즉 첫번째 단계 [A]는 주로 전해질 성분을 포함한 초기 유출 부분, 두번째 단계 [B]는 전해질과 비전해질 성분이 혼합되어 유출되는 중간부분, 세번째 단계 [C]는 전해질 성분의 유출이 끝나고 비전해질이 유출되는 부분이며 끝으로 네번째 단계 [D]는 주입한 시료 원액이 모두 유출되고 끝나는 단계로 비 전해질이 증류수에 희석되어 그 양이 극히 적은 부분을 나타낸다.

여기서 첫번째와 네번째 단계에서 유출되는 부분은 모두 제거하고, 세번째 단계에서 유출되는 부분에 새로운 시료용액 10 ml를 첨가하여 순환 조작을 계속 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 수지 충전탑에서의 유출 속도 영향

일정 조건의 Glycerine-Sodium Chloride-Water 계와 Glycerine-Potassium Chloride-Water

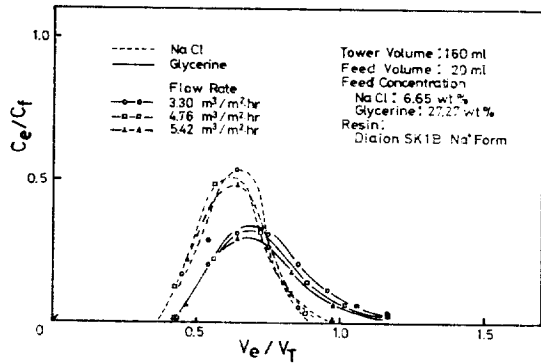


Fig. 3. Effect of Flow Rate for Glycerine-NaCl-H₂O system

계에서 충전탑내의 유출 속도(superficial velocity) 변화에 따른 유출 곡선을 Fig. 3과 4에 각각 나타 내었다.

전해질의 유출 곡선은 낮은 유속에서 파장이 날카롭고 농도의 peak가 높게 나타남을 볼 수 있다.

Martin과 Synge¹⁰⁾는 수지층이 충전된 증류탑과 유사하게 생각할 수 있어 이론단 개념을 적용할 수 있다고 제시하였다. Mayer와 Tompkins¹¹⁾는 이 개념을 적용하여 단과 단 사이의 물질 수지 이론으로 부터 적합한 관계식을 개발하여 실험적 유출 곡선으로 부터 이론 단수를 계산하는 방법을 제시하였고, 이 방법이 Simpson과 Wheaton¹²⁾에 의해 사용되었다. 즉 이론 단수 P 와 H.E.T.P.를 다음 식과 같이 구할 수 있다.

$$P = \frac{2 V_m (V_m - V_i)}{W^2} \quad (1)$$

$$\text{H.E.T.P.} = h/P \quad (2)$$

여기서 V_m = 최대 농도가 나타나는 유출물 부피

V_i = 수지 입자 사이의 틈부피

W = 유출 곡선의 반 폭

h = 수지층의 높이

얻어진 결과로 부터 column이 단의 몇개에 해당 하는가를 구하면 이론 단수 $[P]$ 가 얻어지고 이 값이 크다는 것은 일정 column에서 H.E.T.P.값이 작음을 나타내며, column efficiency가 높아 peak 폭이 작음을 뜻하고 전해질과 비

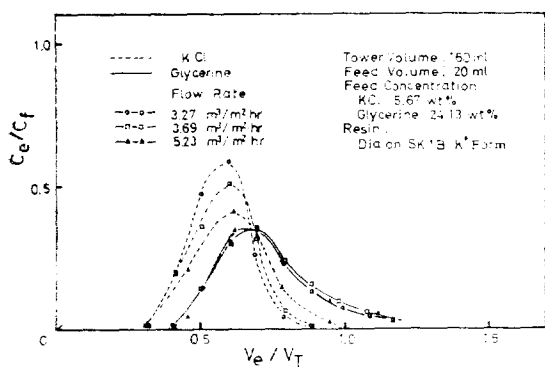


Fig. 4. Effect of Flow Rate for Glycerine-H₂O-KCl system

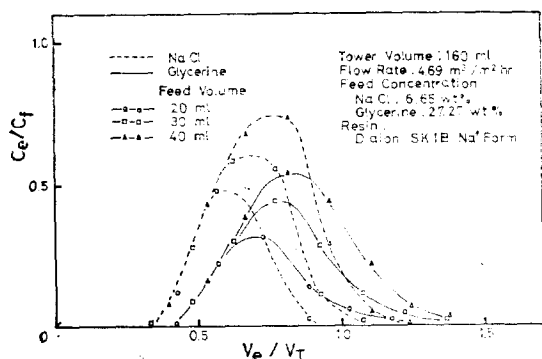


Fig. 5. Effect of Flow Rate on H.E.P.T.

전해질의 상호 분리 효과가 좋을을 나타낸다.

실험 결과의 좀 더 확실한 비교 분석을 위하여 양 대수 좌표상에서 유출속도($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)에 대한 H.E.T.P.(m) 관계를 Fig. 5에 나타 내었다. 여기서 유출속도가 낮을수록 H.E.T.P.값은 선형적으로 작아지고 분리 효과가 좋아짐을 알 수 있었다.

이 같이 낮은 유출 속도에서 H.E.T.P.값이 감소하는 현상은 유출 속도가 낮을수록 조작이 평형에 접근하기 때문이라고 간주된다.

Fig. 3, 4에서 3.82와 5.51($\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{hr}$)에서의 유출 곡선은 그림이 너무 복잡하여 각각 생략하였다.

3-2. 주입한 시료 부피의 영향

일정 조성의 Glycerine-NaCl-H₂O 계와 Glycerine-KCl-H₂O 계에서의 시료 원액주입 부피 변화에 따른 유출 곡선을 Fig. 6과 7에 각각 나타

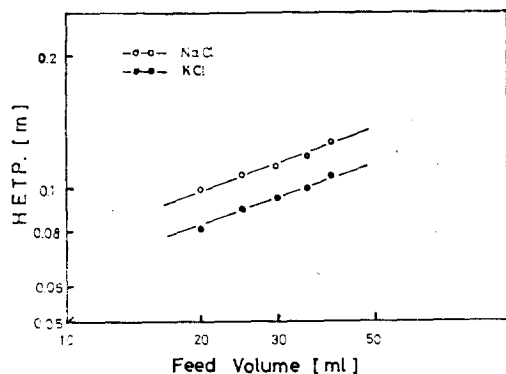


Fig. 6. Effect of Feed Volume for Glycerine-H₂O-NaCl system

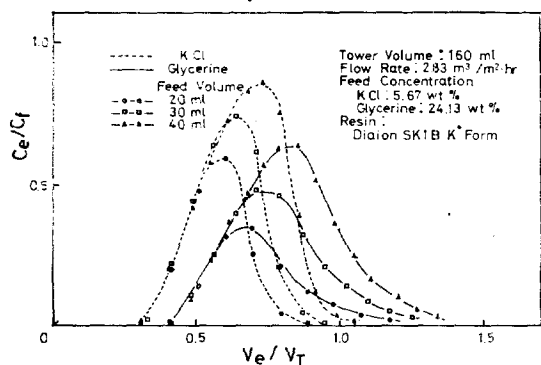


Fig. 7. Effect of Feed Volume for Glycerine-H₂O-KCl system

내었다(단, 25 ml와 35 ml에서의 유출 곡선은 생략). 시료의 부피가 적을수록 전해질의 유출 곡선은 파장이 날카롭고 농도 peak가 낮게 나타남을 볼 수 있다.

상관 관계를 얻기 위하여 양 대수 좌표상에서 첨가한 시료 부피(ml)에 대한 H.E.T.P.(m) 관계를 Fig. 8에 나타 내었다. 실험 범위에서 시

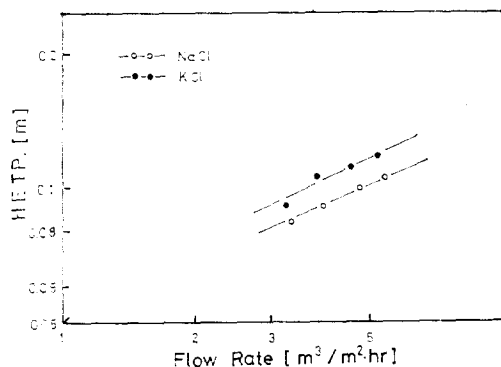


Fig. 8. Effect of Feed Volume on H.E.T.P.

료의 부피가 감소할수록 H.E.T.P.값은 선형적으로 감소하였다.

따라서 시료의 부피가 작은 경우에 전해질과 비 전해질의 상호 분리 효과가 좋았다.

3-3. 시료 용액의 농도 영향

시료 원액의 부피가 일정한 경우 전해질 농도에 따라 전해질 양이 영향을 받게 된다. 조건이 일정한 Glycerine-NaCl-H₂O 계와 Glycerine-KCl-H₂O 계에서의 시료 용액의 농도 변화에 따른 유출 곡선을 Fig. 9과 10에 각각 나타내었다(단, 6wt%인 경우 생략).

전해질의 유출 곡선은 전해질의 농도가 낮을 경우 파장이 날카롭고 농도 peak가 높게 나타남을 볼 수 있다.

양 대수 좌표상에서 전해질의 농도(wt%)에 대한 H.E.T.P.(m) 관계를 도시하면 Fig. 11와 같다.

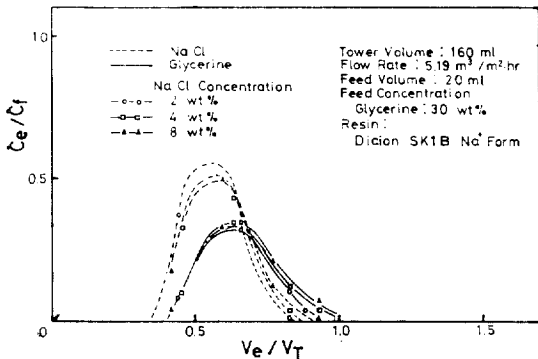


Fig. 9. Effect of Feed Concentration for Glycerine-H₂O-NaCl system

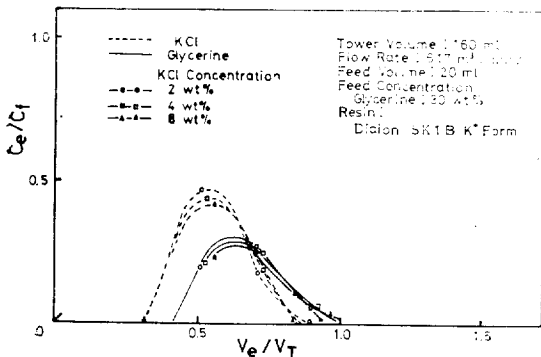


Fig. 10. Effect of Feed Concentration for Glycerine-H₂O-KCl system

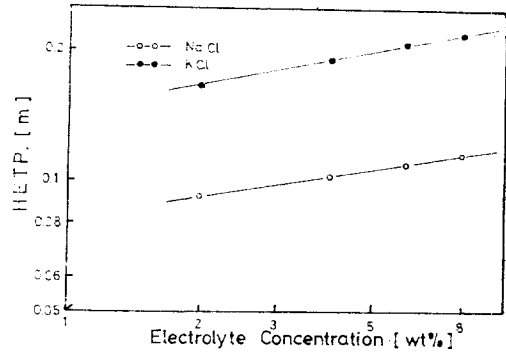


Fig. 11. Effect of Feed Concentration on H.E.T.P.

이 때의 조건에서 전해질 농도가 감소함에 따라 H.E.T.P.값은 선형적으로 감소한다.

따라서 전해질의 농도가 낮을 경우에 전해질과 비 전해질 상호간의 분리 효과가 좋다. 지금까지의 유출 속도, 시료 부피, 전해질 농도의 변화에 따른 분리 능력 즉, H.E.T.P.에 미치는 영향을 고찰해 본 결과 다음 결과식이 성립함을 알았다.

$$H.E.T.P. = k(\text{유출속도})^{\alpha} \cdot (\text{시료 부피})^{\beta} \cdot (\text{전해질 농도})^{\gamma}$$

이때 k 는 다른 조작 변수의 영향과 계의 특성에 의하여 결정되어지며, α, β, γ 값은 Fig. 5, 8, 11의 직선에서 최소 자승법으로 구하여 Table 1에 나타 내었다.

Table 1. Experimental Constant for H.E.T.P.

System	Constant	α	β	γ
NaCl		0.485	0.242	0.182
KCl		0.595	0.251	0.205

Dimension

Superficial Velocity(m³/m²·hr)

Feed Volume(ml)

Electrolyte Concentration(weight%)

3-4. 연속 순환 조작

Glycerine-NaCl-H₂O 계와 Glycerine-KCl-H₂O 계에서의 연속 실험 결과를 Fig. 12, 13에 나타내었다. 순환 실험이 반복될수록 전해질의 유출 곡선 peak가 가파르게 감소하고 비 전해질의 유출 곡선 파장이 크게되므로 분리가 용이하다.

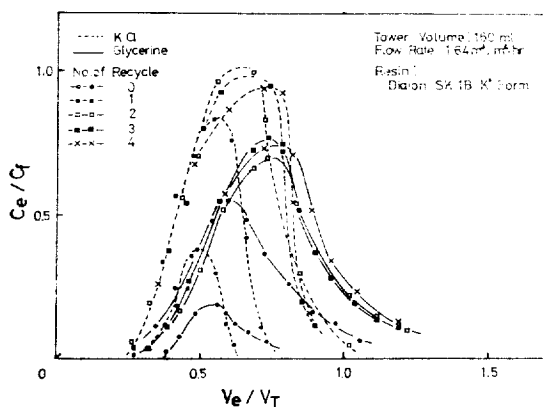


Fig. 12. Effluent Curve for Glycerine-H₂O-NaCl system on Recycle

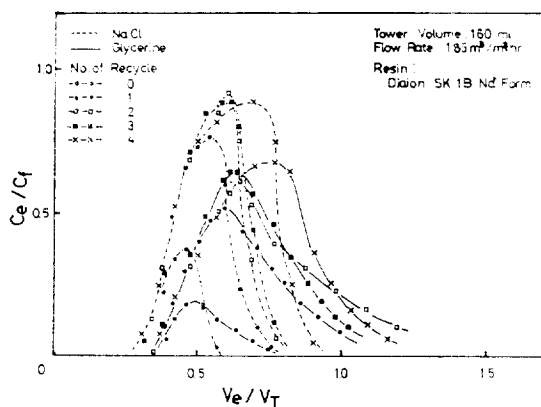


Fig. 13. Effluent Curve for Glycerine-H₂O-KCl system on Recycle

Table 2. Effect of Recycle on Product Quality

No. of Recycle	Feed				Product			
	Recycle (ml)	New-Feed (ml)	Elect-royte (%)	Non Electrolyte (%)	Product Cut (V _e /V _T)	ml	Elect-royte (%)	Non Ele-ctrolyte (%)
=System; Glycerine-NaCl-Water-Diaion=								
0	—	10	6.65	27.27	—	—	—	—
1	25.6	10	2.99	12.32	0.69~0.75	10	0.34	3.75
2	41.0	10	2.68	10.44	0.90~1.00	15	0.30	4.13
3	60.0	10	2.54	10.20	0.80~0.93	20	0.24	4.51
4	56.0	10	2.86	10.59	0.86~0.99	20	0.06	5.01
=System;Glycerine-KCl-Water-Diaion=								
0	—	10	5.67	24.13	—	—	—	—
1	24.0	10	3.81	16.16	0.60~0.66	10	0.67	6.35
2	30.4	10	3.08	14.91	0.66~0.79	20	0.38	6.27
3	48.0	10	3.71	14.12	0.69~0.82	20	0.49	6.66
4	43.2	10	3.72	14.04	0.78~0.91	20	0.40	6.72

제품의 질 향상을 위한 순환 실험의 결과를 Table 2에 나타 내었다.

여기서 순환 실험을 반복할수록 제품에서 전해질 성분의 농도가 감소함을 알 수 있다. 이같은 현상은 초기에 유출되는 전해질 성분을 제거함으로써 제품의 조성이 점차 개선되기 때문이다.

4. 결 론

이상과 같은 실험 결과와 고찰을 통하여 이온

배타 조작의 분리 효과는 유출 속도, 시료 부피 그리고 전해질성분의 농도가 감소할수록 이론 단위[P]가 증가하고 H.E.T.P.가 감소하여 좋은 분리 효과가 나타남을 알았으며, 유출 곡선의 특성 분석에서 다음과 같은 결과식을 얻었다.

$$H.E.T.P. = k(\text{유출 속도})^{0.48 \sim 0.50} \cdot (\text{시료부피})^{0.24 \sim 0.25} \cdot (\text{전해질 농도})^{0.18 \sim 0.20}$$

여기서 k 는 또 다른 조작 변수의 영향과 계의 특성에 의하여 결정된다.

순환 조작을 반복 사용함으로써 이온배타 조작의 최종 제품으로 전해질 성분이 보다 제거된

Glycerine 수용액을 얻을 수 있었다.

감 사

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

Nomenclature

C_e	concentration of effluent
C_f	concentration of feed
k, α, β, γ	experimental constants of H.E.T.P. equation
n_D^{25}	refractive index at 25°C
P	number of theoretical plates
V_i	interstitial volume
V_m	effluent volume up to maximum concentration
V_e	effluent volume
V_T	column volume
W	half-width of the elution curve
H.E.T.P.	height equivalent to a theoretical plate

References

1. H.M. Schoen, "New Chemical Engineering Separation Techniques," John Wiley, New York, 1962. p.99.
2. R.M. Wheaton, W.C. Bauman, Ann. N. Y. Acad. Sci., **57**(1953), 195.
3. D.N. Setherland, C.B. Mountfort, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **8**(1969), 75.
4. D.W. Simpson, W.C. Bauman, Ind. Eng. Chem., **46**(1954), 1958.
5. W. Mayer, R.S. Olsen and S.L. Kalwani, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **6**(1967), 55.
6. P.C. Nigam, D. Slngh and R.N. Sharma, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., **20**(1981), 182.
7. 도갑수, 강광성, 화학공학, **20**(1982), 211.
8. 도갑수, 강광성, 숭전대학교 논문집, **12**(1982), 25.
9. W. Rieman, J.D. Neuss and B. Naiman, "Quantitative Analysis," McGraw-Hill, New York, 1951. p.70.
10. A.J.P. Martin, R.L. M. Synge, J. Biochem. **35**(1941), 1358.
11. S.W. Mayer, E.R. Tompkins, J. Am. Chem. Soc. **69**(1947), 2866.
12. D.W. Simpson, R.M. Wheaton, Chem. Eng. Prog. **50**(1954), 45.

