

용매-물-피리딘계에 대한 삼성분계의 액-액 평형에서 염효과

서진기 · 이진우 · 박동원

동아대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 6월 8일 접수, 1992년 9월 4일 채택)

Salt Effect in Liquid-Liquid Equilibrium for Ternary Systems with Solvent-Water-Pyridine

Jin Gi Seo, Jin Woo Lee and Dong Won Park

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Dong-A Univ., Pusan 604-714, Korea
(Received 8 June 1992; accepted 4 September 1992)

요 약

25°C 에서 NaCl염 수용액을 5%, 10%, 15%의 수용액으로 제조하여 solvent(aniline, ethyl acetate, n-butyl acetate)-NaCl salt solution-pyridine계에 대하여 용해도곡선과 대응선을 측정하였다. 대응선 계산치를 예측하기 위하여 대응선 실험치를 NRTL 모델식에 상호연관시켜 모델 내의 파라미터와 대응선 계산치를 구하였다. 또한 대응선 실험데이터의 전전성과 염농도 증가에 따른 액-액 평형에 대한 염첨가 효과를 고찰하였다.

Abstract—The experimental binodal curves and tie lines were determined for solvent-NaCl salt solution-pyridine systems at 25°C, and those tie line data were used to test thermodynamic consistency. The NaCl salt solutions were prepared with aqueous solution of 5%, 10% and 15% NaCl salts respectively. The experimental tie line data were correlated with the NRTL model, and the parameters and the calculated values of tie line were predicted. The effect of salt addition on liquid-liquid equilibria was also studied along with the increment of salt concentration.

1. 서 론

화학공정에서 분리조작을 하고자 하는 액체혼합물은 2성분 이상의 다성분 액체혼합물로서 그들의 종류가 다양할 뿐만 아니라 휘발도가 거의 같은 성분으로 되어 있는 경우도 많다. 이러한 계에 적당한 용매를 가하여 휘발도가 다른 성분으로 바뀌면 혼합물을 분리할 수 있으며, 이러한 분리공정을 실행하기 위해서는 상평형 데이터의 상호관계 및 계산은 대단히 중요하다. 따라서 이러한 목적으로 상온이나 상압에서 비전해질 및 전해질 혼합물에 대하여 액체모델을 적용하거나 개발하는 연구

[1-6]가 진행되어 왔으며, 이러한 연구 중 전해질 수용액인 혼합용매(mixed solvent)-염계의 상평형에 대한 고찰은 염을 포함한 액체혼합물의 종류, 액-액 추출(liquid-liquid extraction), 전해질용액으로부터의 염첨전과 같은 단위조작에 실제로 유용하다. 이런 모든 경우에 있어서 액체혼합물에 염이 존재하면 계의 상평형에 커다란 영향을 미치므로 염을 포함한 액체혼합물의 열역학적 성질을 나타내어 줄 수 있는 모델이 필요하게 되었다. 그러나 이와 같은 염을 포함한 액체혼합물의 고찰은 기-액 평형에 대해서는 많은 연구[7-11]가 이루어졌으나, 액-액 평형에 미치는 염효과는 몇몇 연구자들의

연구결과[12-14]만이 발표된 바 있어 아직 미비한 실정으로 액-액 평형의 염첨가 효과에 대한 실험데이터의 제시와 더불어 이론적인 연구가 요망된다.

따라서 본 연구에서는 전보[15]에서 발표된 25°C solvent-water-pyridine계에서 무기염인 NaCl을 5%, 10%, 15%의 수용액으로 제조하여 solvent-NaCl salt solution-pyridine계에 대한 액-액 평형 데이터를 나타내고 염농도 증가에 따른 액-액 평형의 거동을 비교, 고찰하였으며 염이 첨가된 이 실험데이터를 이론적으로 해석하기 위하여 염을 포함한 4성분계의 액-액 평형은 용해도 곡

선상에 있는 대응선의 점에서 염을 제하면 염을 포함하지 않은 3성분계의 액-액 평형이 된다는 가정하에 과잉 김스 자유에너지 식으로 나타내는 NRTL[16] 모델식에 상호연관시켜 모델 내의 파라미터를 추산하고, 실험데이터에 대응하는 계산값을 구하였으며 또한 염첨가에 따른 분배도를 계산하여 3성분계의 액-액 평형에 대한 염효과 해석을 일반화시켰다.

2. 실험

25°C 에서 무기염(NaCl)을 5%, 10%, 15% 포함하여

Table 1. Experimental binodal curve data for solvent(1)-NaCl salt solution(2)-pyridine(3) systems at 25°C(wt%)
(1) aniline-NaCl salt solution-pyridine (2) ethyl acetate-NaCl salt solution-pyridine

Salt conc.	Aniline	Water	Pyridine	NaCl	Salt conc.	Ethyl acetate	Water	Pyridine	NaCl
5%	96.23	3.58	0.00	0.19	5%	96.35	3.83	0.00	0.18
	88.10	3.70	8.00	0.20		82.32	4.59	12.85	0.24
	73.60	3.81	22.39	0.20		75.09	4.84	19.81	0.26
	66.01	4.00	29.78	0.21		61.87	5.82	32.00	0.31
	51.43	5.86	42.40	0.31		47.79	8.74	43.01	0.46
	35.98	9.40	54.12	0.50		36.91	10.36	52.18	0.55
	14.61	33.62	50.00	1.77		30.83	12.69	55.81	0.67
	11.77	42.84	43.13	2.26		23.81	32.96	41.50	1.73
	6.81	61.55	28.40	3.24		18.69	51.96	26.61	2.74
	4.84	79.96	10.99	4.21		13.56	67.63	15.25	3.56
	3.83	89.27	2.22	4.70		8.60	82.27	4.80	4.33
	3.54	91.64	0.00	4.82		6.85	88.49	0.00	4.66
10%	97.61	2.15	0.00	0.24	10%	96.97	2.73	0.00	0.30
	84.24	2.87	12.57	0.32		84.41	3.69	11.49	0.41
	74.51	3.32	21.80	0.37		71.40	4.50	23.60	0.50
	63.58	4.20	31.75	0.47		62.94	5.38	31.08	0.60
	48.76	6.23	44.32	0.69		46.29	8.82	43.91	0.98
	29.79	11.08	57.90	1.23		39.08	11.26	48.81	1.25
	5.90	51.74	36.61	5.75		25.11	13.95	59.39	1.55
	4.99	57.16	31.50	6.35		11.30	49.49	33.71	5.50
	4.01	67.76	20.70	7.53		8.71	65.34	18.69	7.26
	3.40	74.34	14.00	8.26		7.25	74.13	10.38	8.24
	2.95	85.23	2.35	9.47		6.25	81.68	2.99	9.08
	2.86	87.43	0.00	9.71		5.91	84.68	0.00	9.41
15%	98.77	1.03	0.00	0.18	15%	97.82	1.85	0.00	0.33
	84.04	2.52	12.99	0.45		88.75	2.71	8.06	0.48
	75.13	3.03	21.30	0.54		72.59	4.25	22.41	0.75
	58.32	4.83	35.80	0.85		63.12	5.33	30.61	0.94
	38.81	8.03	51.74	1.42		54.65	6.80	37.35	1.20
	32.46	9.69	56.14	1.71		38.30	10.70	49.11	1.89
	2.00	54.65	33.70	9.65		20.79	16.83	59.41	2.97
	2.20	63.05	23.62	11.13		3.89	53.43	33.25	9.43
	2.11	69.75	15.83	12.31		4.97	63.94	19.81	11.28
	1.90	76.68	7.89	13.53		4.73	73.61	8.67	12.99
	1.47	82.38	1.61	14.54		4.55	78.23	3.42	13.80
	1.35	83.85	0.00	14.80		4.32	81.33	0.00	14.35

Table 1. Continued

(3) n-butyl acetate-NaCl salt solution-pyridine

Salt conc.	n-butyl acetate	Water	Pyridine	NaCl
5%	100.00	0.00	—	0.00
	92.92	0.85	6.19	0.04
	85.59	1.23	13.11	0.07
	78.96	1.89	19.05	0.10
	60.31	3.79	35.70	0.20
	49.35	5.93	44.41	0.31
	39.41	8.53	51.61	0.45
	17.80	25.75	55.09	1.36
	12.69	39.62	45.60	2.09
	5.39	61.46	29.91	3.24
	1.23	86.73	7.48	4.56
	0.18	93.97	0.90	4.95
10%	100.00	0.00	—	0.00
	92.03	0.78	7.10	0.09
	84.55	1.12	14.21	0.12
	71.27	2.08	26.42	0.23
	63.78	2.80	33.11	0.31
	47.70	6.12	45.50	0.68
	29.27	11.46	58.00	1.27
	3.10	59.31	31.00	6.59
	1.88	72.28	17.81	8.03
	1.18	80.10	9.82	8.90
	0.72	86.39	3.29	9.60
	0.41	88.98	0.72	9.89
15%	100.00	0.00	—	0.00
	89.50	1.61	8.60	0.29
	74.91	3.65	20.80	0.64
	66.99	4.93	27.21	0.87
	59.89	5.96	33.10	1.05
	44.73	8.83	44.88	1.56
	31.74	12.33	53.75	2.18
	1.43	63.87	23.43	11.27
	1.24	70.42	15.91	12.43
	0.87	76.19	9.49	13.45
	0.27	81.97	3.30	14.46
	0.15	83.30	1.85	14.70

2성분이 수용액인 4성분계 solvent-NaCl salt solution-pyridine계에 대한 용해도 곡선과 대응선을 결정하기 위하여 전보[15]에서 나타난 바와 같이 cloud point titrator를 응용한 실험장치를 사용하였다. 이 때 시료 중 물은 2차 증류하였으며, 무기염인 NaCl은 Junsei Co.의 특급시약(99.5%)을 사용하였고 다른 시료의 물성치는 전보에 나타내었다. 용해도 곡선(binodal curve)은 Othmer 등[17]의 방법을 응용하여, 항온이 유지되는 자켓 내의 시료병에 기지의 용매를 넣고 교반하면서 염 수용액, pyridine을 각각 넣은 마이크로 뷰렛으로 변갈아

적정시켰다. 이 때 백탁이 생기는 영역(부분 혼합영역)과 염이 석출되는 영역(투명영역)의 경계선을 추적하여 결정하였으며, 용해도 곡선을 이루는 점들은 적정액에 의하여 민감하게 이루어 졌다.

대응선은 대상으로 하는 계의 용질에 대한 전체 혼합물의 굴절율을 측정하므로써 결정되었으며 이 때 사용된 굴절계는 Abbe 굴절계를 이용하였다. 이상의 용해도 곡선과 대응선 결정 방법 등은 이미 몇몇 연구자들[18, 19]에 의해 상세히 나타나 있다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 실험데이타의 건전성

25°C 에서 NaCl을 5%, 10%, 15%의 수용액으로 제조하여 solvent-NaCl salt solution-pyridine계에 대하여 용해도 곡선과 대응선의 실험데이타를 구하였다. 이 때 용매로는 aniline, ethyl acetate, n-butyl acetate를 사용하였으며, 각 계에 대한 용해도 곡선과 대응선 실험 데이타는 Table 1과 2에 각각 나타내었다. 또한 각 계에 대한 실험데이타의 정확도를 확인하기 위하여 성분의 분배율을 조성의 함수로 나타내 주는 모델로서 대표적으로 Ishida[20]식과 Othmer-Tobias[21]식 등이 있는데 이러한 식들은 경험적인 식들로서 실험데이타의 검정이나 내삽에 간접적으로 적용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 각 계에 대한 실험데이타를 건전성 확인에 잘 적용되는 Ishida식을 사용하여 실험데이타의 정확도를 확인하였다. 그 결과 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 모든 계에 대하여 거의 직선관계로 나타나 각 계의 실험데이타가 Table 3에 나타난 Ishida식의 상관계수값 범위에서 잘 적용되어 실험데이타의 건전성을 간접적으로 확인하였다. 다음은 건전성 판정에 사용된 Ishida식이다.

$$\log[(X_{31}X_{12})/(X_{32}X_{11})] = M \log(X_{21}X_{12}/X_{22}X_{11}) + N \quad (1)$$

3-2. 파라미터 추산과 액-액 평형 조성 계산

각 계의 실험에 의한 대응선 데이타는 Saravanan과 Srinivasan[22], Ramasubramanian과 Srinivasan[23] 등이 연구한 방법과 같이 용해도 곡선상에서 염농도 만큼 염을 제거하여, 4성분계의 액-액 평형을 3성분계의 액-액 평형으로 전환시킨 후 과잉 깃스 자유에너지 식으로 나타난 NRTL식과 혼합 깃스 자유에너지 식을 조합하여 Varhegyi와 Eon[24]이 제시한 방법에 의하여 대응선 실험데이타만으로 NRTL 모델식 내의 파라미터를 추산하고 대응선 계산치를 구하였다. 또한, 본 연구에서 사용된 최소화 방법은 전보와 동일하며 계산과정 중 목적함수는 다음 (2)식과 같으며

Table 2. Experimental tie line data for solvent(1)-NaCl salt solution(2)-pyridine(3) systems at 25°C(mole%)

Salt-free basis

Solvent	Salt conc.	Solvent layer			Water layer		
		X_{11}	X_{21}	X_{31}	X_{12}	X_{22}	X_{32}
aniline	5%	0.6152	0.1646	0.2202	0.0097	0.9697	0.0206
		0.5422	0.1699	0.2879	0.0113	0.9588	0.0299
		0.4649	0.1980	0.3371	0.0122	0.9456	0.0422
		0.3423	0.2595	0.3982	0.0151	0.9169	0.0681
		0.2426	0.3279	0.4295	0.0230	0.8666	0.1104
	10%	0.6349	0.1463	0.2188	0.0072	0.9763	0.0165
		0.5183	0.1771	0.3046	0.0078	0.9641	0.0281
		0.3981	0.2252	0.3767	0.0087	0.9463	0.0450
		0.2882	0.2952	0.4166	0.0110	0.9192	0.0698
		0.1919	0.3691	0.4390	0.0148	0.8754	0.1098
	15%	0.6483	0.1354	0.2163	0.0047	0.9726	0.0277
		0.5734	0.1550	0.2716	0.0050	0.9634	0.0316
		0.4302	0.2113	0.3585	0.0057	0.9381	0.0562
		0.3371	0.2544	0.4085	0.0061	0.9158	0.0781
		0.2184	0.3371	0.4445	0.0061	0.8714	0.1225
ethyl acetate	5%	0.6912	0.1886	0.1202	0.0206	0.9666	0.0128
		0.6533	0.1935	0.1532	0.0222	0.9618	0.0160
		0.6212	0.1962	0.1826	0.0244	0.9541	0.0215
		0.5945	0.1993	0.2062	0.0252	0.9506	0.0242
		0.5627	0.2080	0.2293	0.0287	0.9398	0.0315
	10%	0.6630	0.1612	0.1758	0.0163	0.9694	0.0143
		0.5964	0.1840	0.2196	0.0176	0.9626	0.0198
		0.5080	0.2126	0.2794	0.0190	0.9507	0.0303
		0.3601	0.2955	0.3444	0.0229	0.9250	0.0521
		0.2662	0.3634	0.3704	0.0284	0.8928	0.0788
	15%	0.5600	0.1938	0.2462	0.0123	0.9680	0.0197
		0.3747	0.2840	0.3413	0.0136	0.9438	0.0426
		0.2635	0.3602	0.3763	0.0146	0.9205	0.0649
		0.1651	0.4432	0.3917	0.0130	0.8879	0.0991
		0.0749	0.5471	0.3780	0.0105	0.8291	0.1604
n-butyl acetate	5%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
		0.9196	0.0353	0.0451	0.0003	0.9975	0.0022
		0.8047	0.0654	0.1299	0.0008	0.9911	0.0081
		0.6627	0.1024	0.2349	0.0021	0.9787	0.0192
		0.4848	0.1530	0.3622	0.0070	0.9287	0.0643
	10%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
		0.8560	0.0470	0.0970	0.0009	0.9953	0.0038
		0.7507	0.0640	0.1853	0.0013	0.9910	0.0086
		0.6642	0.0974	0.2384	0.0014	0.9857	0.0129
		0.5321	0.1236	0.3443	0.0020	0.9743	0.0237
	15%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
		0.8924	0.0485	0.0591	0.0001	0.9972	0.0027
		0.6208	0.1664	0.2128	0.0006	0.9884	0.0110
		0.4827	0.2293	0.2880	0.0012	0.9792	0.0196
		0.2994	0.3177	0.3829	0.0022	0.9556	0.0422

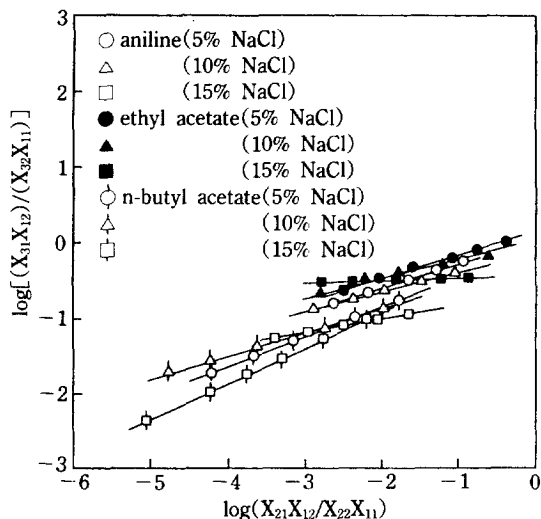


Fig. 1. Ishida correlation for solvent(1)-NaCl salt solution (2)-pyridine(3) systems at 25°C.

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 [X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i)]^2 \quad (2)$$

모델 내의 파라미터는 g_{11} 을 고정시켜 놓고 g_{22} , g_{33} , g_{12} , g_{13} , g_{23} , α_{12} , α_{13} , α_{23} 의 8개를 추산하였고 대응선의 실험치와 계산치 사이의 오차는 다음식으로 구하였다.

$$RMSD = 100 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^2 [(X_{jk}^{exp}(i) - X_{jk}^{cal}(i))^2 / 6n]^{1/2} \quad (3)$$

이상에서 추산한 파라미터와 RMSD값은 Table 4에 나타내었고, 계산된 대응선 값은 Table 5에 나타내었다. 실험치와 계산치간의 비교선도는 대표적으로 aniline-5 % NaCl salt solution-pyridine계에 대하여 Fig. 2에 도시하였으며, 이상의 계산은 IBM 386 DX로 행하였다.

3-3. 액-액 평형에 대한 염첨가 효과

Table 3. Ishida correlation of equilibrium data for solvent-NaCl salt solution-pyridine systems at 25°C

Salt conc.	Aniline	Ethyl acetate	n-butyl acetate
5%	M = 0.3078	0.3338	0.4221
	N = 0.0217	0.2040	-0.0033
	r = 0.9970	0.9760	0.9965
10%	0.2346	0.2899	0.3263
	-0.1754	0.1337	-0.1646
	0.9818	0.9287	0.9897
15%	0.1844	0.0649	0.4673
	-0.6131	-0.4013	0.0274
	0.9369	0.9858	0.9944

Solvent(aniline, ethyl acetate, n-butyl acetate)-water-pyridine의 각 계에서 NaCl을 5%, 10%, 15% 첨가하면 Fig. 3-5에 보는 바와 같이 NaCl염을 첨가함에 따라 용해도 곡선이 증가하였으며, 염이 10%, 15%일 경우 완전 혼합계인 water-pyridine이 부분 혼합계로 되며 상계점 이 없어져, type II(부분 혼합계가 두 개 존재하는 계)의 액-액 평형으로 되므로 상계점 근처에서의 용매추출이 용이하게 이루어질 수 있었다. 또한 solvent-water pyridine계에서 NaCl염을 10%, 15% 첨가하였을 때 물에 대한 비전해질의 상호 용해도가 감소(활동도계수 증가)하는 salting-out 현상을 보이고 있다. 이는 추출하고자 하는 용질을 포함한 solvent(aniline, ethyl acetate, n-butyl acetate)-water-pyridine계에서 염첨가에 의하여 두 성분간의 상호에너지의 변화가 있었음을 추측할 수 있다.

3-4. 용매의 분배도

염을 첨가하지 않은 액-액계에 염을 첨가하여 물층에 녹아있는 용질을 용매층으로 이동시켜 분리효과를 향상시킬 수 있다. 이러한 분리효과의 척도로 사용되는 것은 분배계수이다. 따라서 NaCl 염효과에 따른 분배

Table 4. NRTL model parameter for solvent(1)-NaCl salt solution(2)-pyridine(3) systems at 25°C

Solvent	Salt	g_{11}	g_{22}	g_{33}	g_{12}	g_{13}	g_{23}	α_{12}	α_{13}	α_{23}	RMSD
aniline	5%	1000.00	1027.34	1484.16	3495.63	820.59	1709.61	0.3587	0.9334	0.0010	0.5644
	10%	1000.00	2233.51	457.51	7112.63	106.80	1842.00	0.2426	0.0010	0.0179	0.9203
	15%	1000.00	2259.27	191.83	6696.85	274.85	1734.81	0.2357	0.0010	0.0332	0.6351
ethyl acetate	5%	1000.00	1015.28	1215.79	3494.64	919.32	1629.38	0.3811	0.4161	0.0202	1.1458
	10%	1000.00	2222.75	419.14	7141.01	349.16	1836.58	0.2461	0.0010	0.0010	1.1511
	15%	1000.00	2239.81	608.24	7520.01	50.00	1902.87	0.2318	0.0010	0.1912	1.0890
n-butyl acetate	5%	1000.00	1727.53	2139.11	3198.28	200.49	1744.18	0.2584	0.1799	0.0010	0.8187
	10%	1000.00	2138.74	360.51	7000.85	299.75	1893.71	0.2149	0.8752	0.0241	0.5272
	15%	1000.00	2461.63	88.64	7548.54	244.42	1947.98	0.2169	0.0010	0.1912	0.4182

Constraint: $50 \leq g \leq 9999$, $0.001 \leq \alpha \leq 0.999$

Table 5. Experimental tie line data for solvent(1)-NaCl salt solution(2)-pyridine(3) systems at 25°C(mole %)
Salt-free basis

Solvent	Salt conc.	Solvent layer			Water layer		
		X ₁₁	X ₂₁	X ₃₁	X ₁₂	X ₂₂	X ₃₂
aniline	5%	0.6129	0.1431	0.2440	0.0105	0.9667	0.0228
		0.5448	0.1816	0.2736	0.0113	0.9558	0.0299
		0.4681	0.2240	0.3079	0.0125	0.9471	0.0404
		0.3475	0.2839	0.3686	0.0161	0.9137	0.0702
		0.2527	0.3266	0.4207	0.0218	0.8621	0.1161
	10%	0.6266	0.1257	0.2477	0.0000	0.9872	0.0128
		0.5155	0.1873	0.2972	0.0001	0.9777	0.0222
		0.3965	0.2464	0.3571	0.0002	0.9585	0.0413
		0.2909	0.3011	0.4080	0.0008	0.9277	0.0715
		0.1988	0.3620	0.4392	0.0029	0.8801	0.1170
	15%	0.6373	0.1013	0.2614	0.0001	0.9757	0.0242
		0.5670	0.1397	0.2933	0.0001	0.9697	0.0302
		0.4263	0.2162	0.3575	0.0004	0.9487	0.0509
		0.3348	0.2662	0.3990	0.0007	0.9254	0.0739
		0.2181	0.3395	0.4424	0.0024	0.8758	0.1218
ethyl acetate	5%	0.6857	0.1768	0.1375	0.0128	0.9682	0.0190
		0.6565	0.1995	0.1440	0.0130	0.9667	0.0203
		0.6091	0.2213	0.1696	0.0141	0.9600	0.0259
		0.5895	0.2182	0.1923	0.0151	0.9535	0.0314
		0.5668	0.2226	0.2106	0.0161	0.9474	0.0365
	10%	0.6497	0.1414	0.2089	0.0000	0.9860	0.0140
		0.5944	0.1827	0.2229	0.0000	0.9844	0.0156
		0.5113	0.2338	0.2548	0.0001	0.9771	0.0228
		0.3586	0.3121	0.3293	0.0005	0.9502	0.0493
		0.2631	0.3646	0.3723	0.0014	0.9191	0.0795
	15%	0.5570	0.1949	0.2481	0.0000	0.9880	0.0120
		0.3711	0.3001	0.3288	0.0001	0.9661	0.0338
		0.2623	0.3669	0.3708	0.0004	0.9375	0.0621
		0.1969	0.4413	0.3891	0.0014	0.8950	0.1036
		0.0887	0.5411	0.3702	0.0059	0.8240	0.1701
n-butyl acetate	5%	0.9753	0.0247	0.0000	0.0079	0.9921	0.0000
		0.9193	0.0334	0.0473	0.0076	0.9900	0.0024
		0.8063	0.0510	0.1427	0.0069	0.9856	0.0075
		0.6699	0.0808	0.2493	0.0067	0.9703	0.0230
		0.5020	0.1382	0.3578	0.0090	0.9197	0.0713
	10%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
		0.8606	0.0069	0.1325	0.0000	0.9970	0.0030
		0.7496	0.0299	0.2205	0.0000	0.9918	0.0082
		0.6586	0.0646	0.2768	0.0001	0.9865	0.0134
		0.5337	0.1325	0.3338	0.0002	0.9772	0.0226
	15%	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000
		0.8933	0.0071	0.0996	0.0000	0.9944	0.0056
		0.6114	0.1416	0.2470	0.0000	0.9871	0.0129
		0.4809	0.2239	0.2952	0.0000	0.9805	0.0195
		0.3018	0.3287	0.3695	0.0001	0.9583	0.0416

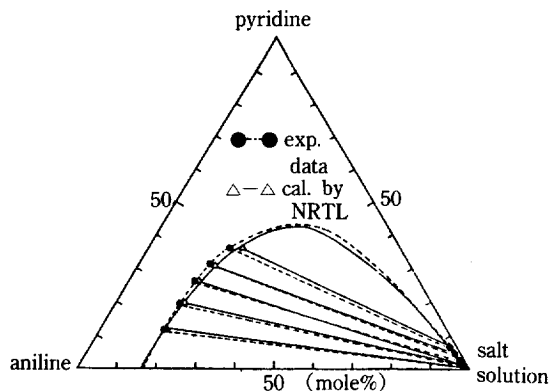


Fig. 2. Comparison of experimental data and values calculated by NRTL model for aniline(1)-5% NaCl salt solution(2)-pyridine(3) system at 25°C.

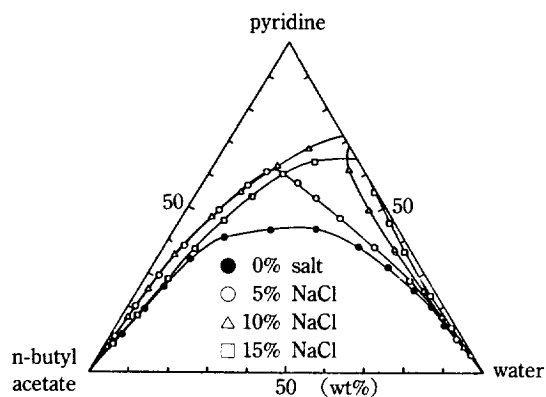


Fig. 5. Salt effect on binodal curve n-butyl acetate(1)-water(2)-pyridine(3) system at 25°C.

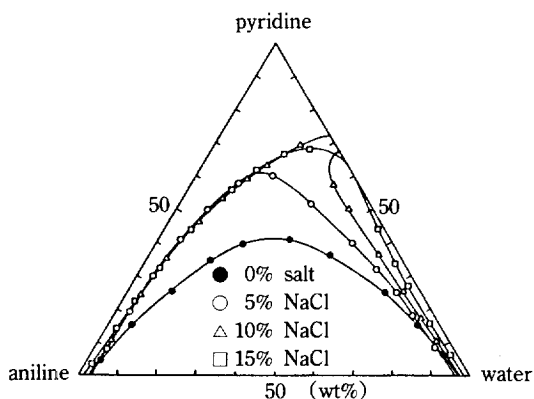


Fig. 3. Salt effect on binodal curve of aniline(1)-water(2)-pyridine(3) system at 25°C.

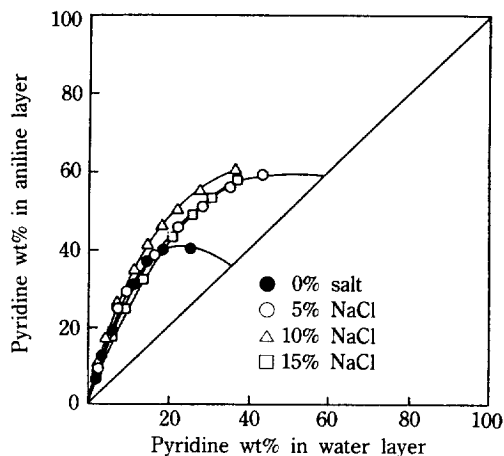


Fig. 6. Salt effect on distribution of pyridine between aniline and water layer at 25°C.

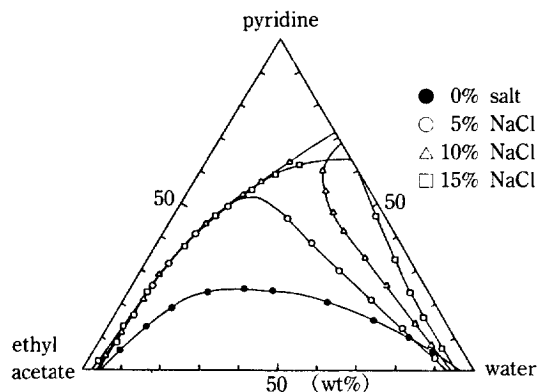


Fig. 4. Salt effect on binodal curve of ethyl acetate(1)-water(2)-pyridine(3) system at 25°C.

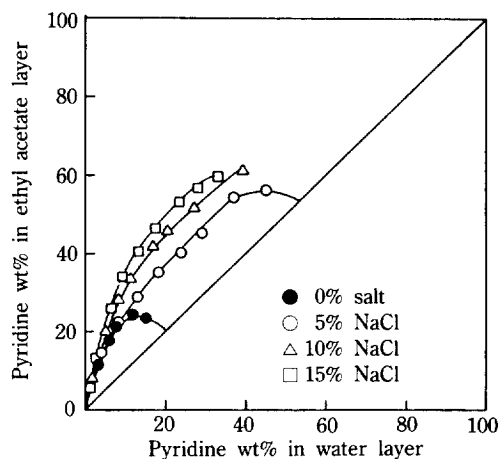


Fig. 7. Salt effect on distribution of pyridine between ethyl acetate and water layer at 25°C.

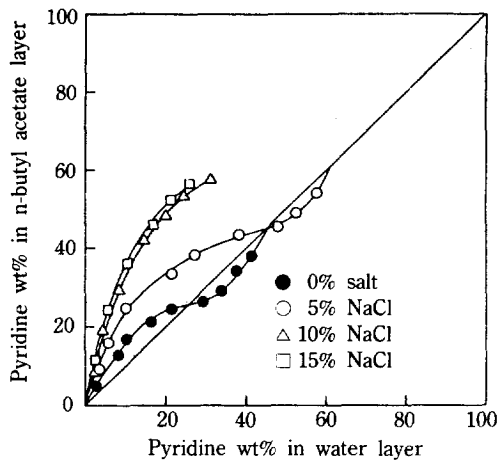


Fig. 8. Salt effect on distribution of pyridine between n-butyl acetate and water layer at 25°C.

곡선을 Fig. 6-8에 나타내었다. Fig. 6-8에서 보는 바와 같이 NaCl은 5-15% 농도범위로 첨가하면 염을 포함하지 않는 3성분계와 비교하여 용매층으로 용질의 분배를 증가시켜 주어 용매의 추출 성능을 향상시켜 주었으며, Fig. 8에서는 전보에서 이미 언급한 n-butyl acetate-water-pyridine계의 분배시 solutropy 현상이 NaCl을 10%, 15% 포함하였을 때 없어짐을 알 수 있었다. 이상에서 사용된 분배계수는 다음과 같다.

$$D = \frac{\text{pyridine wt\% in solvent layer}}{\text{pyridine wt\% in water layer}} = \frac{X_{31}}{X_{32}} \quad (4)$$

4. 결 론

25°C 에서 NaCl을 5%, 10%, 15% 수용액으로 제조한 solvent-NaCl salt solution-pyridine계에 대한 용해도 곡선과 대응선의 실험데이타를 구하였으며, 대응선 실험데이타의 건전성은 Ishida식에 의하여 건전함을 확인하였고, 대응선 실험데이타를 이용하여 NRTL식 중의 파라미터와 대응선의 계산치를 구하였다. 또한 염을 첨가하지 않는 solvent-water-pyridine계에 대한 액-액 평형의 염첨가 효과는 염이 10%, 15% 첨가될 경우, type II의 형태로 상점점 근처에서 용매추출이 용이하였다. 또한, 이미 전보에서 나타난 용매 중 n-butyl acetate의 분배시 solutropy 현상이 NaCl염을 10%, 15% 포함하였을 때 없어짐을 알았고, 각 계의 분배곡선에 의하면 염농도 증가에 따라 용매의 성능은 향상되는 결과로 나타났다.

사용기호

- n : number of experimental tie line data
- g_{ij} : NRTL binary interaction parameter [cal/g-mol]
- X_i : mole fraction of component i in the liquid phase
- X_{jk} : mole fraction of component j in k phase
- $X_{jk}^{exp}(i)$: the i -th experimental tie line of component j in k phase
- $X_{jk}^{cal}(i)$: the i -th calculated tie line of component j in k phase

그리스 문자

- α_{ij} : nonrandomness parameter in NRTL eq.

참고문헌

1. Pitzer, K. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2902(1980).
2. Magnussen, T.: *I & EC Pro. Des. Dev.*, **20**, 331 (1981).
3. Chen, C. C., Britt, H. I. and Evans, L. B.: *AIChE J.*, **28**, 588(1982).
4. Brandani, V., Chianese, A. and Rossi, M.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 27(1985).
5. Mukhopadhyay, M. and Pathak, A. S.: *I & EC Pro. Des. Dev.*, **25**, 733(1986).
6. Chen, C. C. and Evans, L. B.: *AIChE J.*, **32**, 44(1986).
7. Jaques, D. and Further, W. F.: *I & EC Fundam.*, **13**, 238(1974).
8. Sada, E., Kito, S. and Ito, Y.: *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 373(1975).
9. Pitzer, K.: *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 2902(1980).
10. Sander, B., Fredenslund, A. and Rasmussen, P.: *Chem. Eng. Sci.*, **41**, 1171(1986).
11. Sander, B., Rasmussen, P. and Fredenslund, A.: *ibid.*, **41**, 1185(1986).
12. Eisen, E. O. and Joffe, J.: *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 480(1966).
13. Desai, M. L. and Eisen, E. O.: *J. Chem. Eng. Data*, **16**, 200(1971).
14. Shah, D. and Tiwari, K. K.: *J. Chem. Eng. Data*, **26**, 375(1981).
15. Seo, J. G., Lee, J. W. and Park, D. W.: *WHAHAK KONGHAK*, **30**, 89(1992).
16. Renon, H. and Prausnitz, J. M.: *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
17. Othmer, D. F., White, R. E. and Trueger, E.: *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 1240(1941).
18. Park, D. W.: Ph. D. Dissertation, Hanyang-Univ., Seoul, Korea(1987)

19. Choi, J. S. and Rhim, J. N.: *WHAHAK KONGHAK*, **24**, 185(1986).
20. Ishida, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **33**, 693(1960).
21. Othmer, D. F. and Tobias, P. E.: *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 693(1942).
22. Saravanan, G. and Srinivasan, D.: *J. Chem. Eng. Data*, **30**, 166(1985).
23. Ramasubramanian, J. and Srinivasan, D.: *Chem. Eng. Commun.*, **19**, 335(1983).
24. Varhegyi, G. and Eon, C. H.: *I & EC Fundam.*, **16**, 182(1977).