

## 수용액에서의 이온의 연속 흡착반응에 대하여

金 榮 泰  
工業化學科

### 〈요 약〉

이온 교환 수지를 써서 수용액에서 양 이온을 연속 흡착 시키는데 필요한 물질 전달속도 및 장치 설계에 필요한 계산을 하였다. 공극율과 Reynolds Number와의 관계를 규명하였고 마찰계수의 영향을 조사하였다. 차원 해석으로 실험식을 해석한 결과 실험치가 일치함을 알 수 있었다.

## A Study on the Continuous Adsorption of the Ions in the Aqueous Solution

Kim, Young Tae  
Dept. of Industrial Chemistry

### 〈Abstract〉

This study was undertaken to investigate the performance of the ion adsorption tower for the conduct of continuous process wherein ion exchange resin particle move under the influence of gravity and the countercurrent to a stream of liquid. The rates of mass transfer were measured under the various conditions of column operation.

The method of dimensional analysis was applied and it was found that the data were successfully correlated by the use of these group.

### I. 서 론

이온교환 수지에 의하여 수용액에서 이온흡착 제거는 여러 산업에 의하여 연구되어 왔다.

이온교환 수지의 발명은 근대에 되었지만은 수처리에서는 없어서는 아니될 물질이 되었다.

최근에는 촉매로서 사용되면서부터 이에 대한 연구가 가속화 되었다. 이온교환 수지에 대한 연구는 단위조각, 평형관계, 확산속도, 물질수지 등을 고려해야 한다. 이온교환 수지는 물의 정제에 주로 사용되나 반응기의 촉매, 탈취, 탈색에 이르기까지 현대 화학공업에 빼놓을수 없는 물질이 되었다.

이 방면에 연구는 근간에 주로 특허권을 가지고 있는 Amberlite회사를 주축으로 하여 발달하여 왔으나 실용화되면서 여러 논문이 나오고 특허도 많

이 발표되고 있다.

특히 물의 정제시에는 Cation Tank, Anion Tank 및 Mixed Tank의 순으로 되어 있어서 거의 증류수에 가까운 순수한 물을 정제할 수 있다. 이 때문에 Benson Boiler 같은 고도의 순수성을 요하는 Boiler용수 처리제로서도 사용되게 되었다.

또한 나아가서 수용액에 미량으로 존재하는 중금속이 제거도 가능하여 공해처리 시설에도 사용되고 있다. 그러나 이온교환 수지는 가격이 고가이어서 가능하면 흡착, 재생으로 반복되는 cycle을 증가시켜서 연속적으로 하고저 하는것이 주목적이다.

또한 이 논문에서는 이온수지의 흡착, 반응, 속도, 기구를 규명하고 실험에 의하여 구한 자료에 의하여 다른 계통에 실제 자료로서 사용코저 하는 것이 연구 목적이다.

이 방면에 연구는 Boyd<sup>(1)</sup>이 연속, 역류, 이온,

교환 반응에 대해서 Sieve-plate 탑을 써서 연속적으로 cobalt, copper, zin이온을 치환반응에 대하여 연구하였다.

Selke와 Bliss<sup>(2)</sup>는 Copper 이온을 연속 이동상에 의하여 제거하는 것을 연구하였다.

Hiester<sup>(3)</sup>는 NaCl의 평형관계를 연구하였다.

Koenig<sup>(4)</sup>는 Froude number와 물질 전달계수와 의 관계를 연구하였고, Rewe<sup>(5)</sup>등은 voidage에 대해서 이온교환 수지를 써서 연구하였다. 발전소 같은 대량의 이온교환 수지를 권으로 하는 곳에서는 연속 처리로서 이온교환 수지의 양을 줄일수 있다.

## II. 실험방법 및 장치

이온교환 수지는 물론서 dia-prosim 회사의 Duolite C 20을 사용하였다. 이 수지는 강한 양이온 수지이다. 필터 이온교환 수지의 크기는 0.1~1.2 m/m의 입자로 되어 있으나 0.3~0.6m/m만 선별 하여 실험에 사용하였다.

습윤 팽창하여 오차가 생기는 것을 방지하기 위하여 5N-HCl용액에 5시간 정도 담근 후 여과하여 H형으로 바꾼 다음 실험하였다. 장치는 5cm ID의 아크릴 원통을 80cm 높이로서 제작하여 사용하였다. 단개의 크기는 2.5cm×60cm짜리 stainless 철판을 써서 Motor로서 교환하면서 역류가 되게 하였다. 긴은 크기의 원통을 2개를 준비하여 하나는 흡착시 사용하고 또 하나는 재생(탈착)시 사용하였다.

새 수지는 재생탑에서 흡착탑으로 위에서 투입하면서 자중에 의하여 서서히 밑으로 내려오고 교환이 되면서 용액은 서서히 위로 올라가도록 설계되었다. 밑으로 나온 이온교환 수지는 약간의 물과 같이 급기로 이동되어 여과기를 거쳐서 재생탑으로 돌아가도록 장치되었다.

H형으로 바꾸는 시약은 1-N염산을 사용하였고 용액 약품은 반응성이 큰 NaOH를 사용하였다. pH meter 및 conductivity meter를 사용하여 유입 및 유출용액의 농도는 자동으로 기록되게 하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 고정 충전탑에서 이온교환

이온교환은 교환 자리에서 치환이온의 작용과 동

시에 이루어져 액체 상태로 배출되는 이온으로 이루어진다.

액상에서 속도식을 보면

$$\frac{dq}{dt} = k_L S (C - C_i^*) \quad (1)$$

여기서  $K_L S$ 는 물질 전달 계수와 이온교환 수지의 표면적의 곱이다.  $dq/dt$ 는 이온교환 수지내의 교환이온의 증가 속도다. 만약 수지내에서 이온의 확산 계수가 크다면 수지내의 농도구배는 작아지고  $q_i$ 는  $q$ 와 같아진다.

그러므로 (1) 식에서  $C_i^*$ 는  $C^*$ 가 된다. 만약 고상에서의 이온 확산을 무시하면

$$\frac{dq}{dt} = K_0 S (C - C^*) = K_L S (C - C_i^*) \quad (2)$$

이온교환의 평형 관계가 이온의 부분농도의 함수( $C^*/C_0$ ,  $q/a$ )으로 가장 편리하게 plot 되어있기 때문에 이를 변수로 (2)을 나타내는 것이 편리하다.

Bed의 단위권 계산하는데 시간대신에 Bed을 통과한 용량( $y$ )로 대체하여도 무방하다.

그러므로 (2)을 다시 쓰면

$$\frac{d(q/a)}{dQ} = \frac{K_0 S}{aL} C_0 (C/C_0 - C^*/C_0) \quad (3)$$

가 된다.

유입량과 유출량의 물질 수지면에서 생각하면

$$\frac{d(q/a)}{dQ} = \frac{C_0}{a} = \frac{[(C/C_0)\text{inf} - (C/C_0)\text{eff}]}{H} \quad (4)$$

전 물질을 얻기 위하여 (3)식과 (4)을 합치면

$$K_0 S = \frac{L}{H} \frac{[(C/C_0)\text{inf} - (C/C_0)\text{eff}]}{[C/C_0 - C^*/C_0]_m} \quad (5)$$

분모에서의 driving은 평균값  $m$ 으로 표시하고  $C^*/C_0$ 는 1이므로  $C/C_0$ 가 일정한 값에 있어서는 Bed 속의 이온교환 수지의 길  $L$ 만 알면 전달 계수이다.

실험 초기에는 수지내에서의 농도의 구배는 없고 (5)에서 전달계 전달계수는 액상의 물질 전달 계수와 같다.

단일 내부 확산 단계가 속도에 영향을 주는 경우에는 전 물질 전달 계수를 점점 농도 구배가 깊어 따라 감소될 것이다.

이온 평형 상수와 의 관계식<sup>(6)</sup>을 생각하면 다음과 같다.

$$q/a = \frac{C^*/C_0 K_e}{1 - C^*/C_0 (K_e - 1)} \quad (6)$$

위식에서 보는 바와같이 단결종류에  $K_e$ 만 결정되면  $q/a$ 을 구할수 있다. 이 결과 (5)식에서 탑내의 유속를 길잡이로 구한후  $K_0 S$ 을 계산할 수 있다.

이 관계를 그림 1에서 구한다.

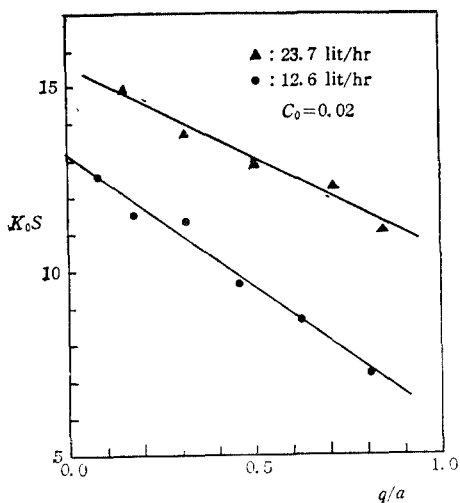


Fig 1. 전물질 전달 계수

2. 공극율과 물질 전달

작은  $Re, N_0$ 에서 유동층에서 공극율과 물질 전달 관계에 대해서 Nelson과 Galloway<sup>(4)</sup>는 Sherwood number와 Voidge 및 Reynolds number와 Schmidt number에 대해서 관계식을 유도하였다. 이후 Rowe<sup>(3)</sup>에 의하여 약간 수정되었다.

일반적으로 이 관계는

$$Sh = A \epsilon^a Re^b Sc^c \quad (7)$$

으로 되어 Nelson과 Galloway는

$$Sh = 0.8 \epsilon^{-1} Re^{0.5} Sc^{1/3} \quad (8)$$

으로 구했다.

그러나 Rowe는 다시 수정하여

$$\frac{Sh \epsilon}{Sc^{1/3}} = \left[ \frac{\epsilon}{(1-\epsilon)^{1/3}} \left( \frac{1}{(1-\epsilon)^{1/3}} - 1 \right) \right] \frac{\alpha^2}{2} Re Sc^{1/3} \quad (9)$$

여기서  $\alpha$ 는 계수로서 수지에 종류에 따라 차이가 있으나 Rowe가 주장한대로 0.7을 취하였다.

NaOH 용액에서 NaOH 이온의 분자 확산계수는 Harriot<sup>(6)</sup>가 구한 값  $1.93 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{S}$ 을 계산에 사용하였다.

공극율은 일반적으로 수지 제조회사가 구한 값  $\epsilon = 0.5$ 을 사용하였다.

그리고 여기서  $Sh$  no를 구하기 위하여 앞에서 구한 물질전달 계수와 Gallaway가 응용한식

$$K_L = \frac{L}{S_E} \ln \left( \frac{C_{in} - C_s}{C_{out} - C_s} \right) \quad (10)$$

을 사용하였다.

입자의 직경은 Sieve를 써서 산술 평균 입자경을 구하였다. 최소치와 최대치의 무게 비율로서 구했다.

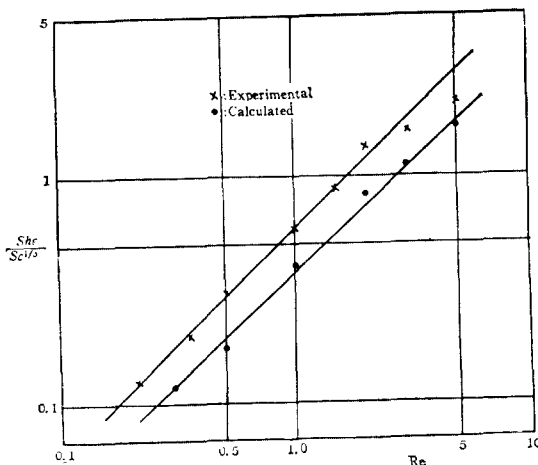


Fig 2.  $Re$  no와 물질 전달 계수

Sherwood no와  $Re$  no 관계를 Nelson식 및 Rowe식을 사용하여 그림에서 비교 검토하였다.

일반적으로  $Sh \epsilon / Sc^{1/3}$ 항의 값이 Rowe의 값보다 실험치나 계산치를 막론하고 크다.

이는 수지의 종류에 따라 다른 변화로서 어떤 수경항 내지는  $\alpha$ 를 변화시켜야 한다는 결론을 얻었다.

3. 마찰계수와 Reynolds Number의 관계

유동 역류탑에서 마찰계수는 소요동력 및 압력강하 계산상 필요한 것으로 여러사람이 이 방면에 연구하였다.

특히 이온교환 수지탑에서는 Koenig<sup>(5)</sup>가 무차원군으로 아래와 같은 식을 유도하였다.

$$f = C \left[ Re^a Fr^b \left( \frac{R}{\Delta R} \right)^c \left( \frac{\rho}{\Delta \rho} \right)^d \left( \frac{R}{d} \right)^e \right] \quad (11)$$

$$\text{여기서 } f = \frac{4gd}{3r^2} \frac{\Delta \rho}{\rho} \quad (12)$$

$$Re = \frac{R(\Delta R)\Omega \rho}{\mu} \quad (13)$$

$$Fr = \frac{\Omega^2 R}{g} \quad (14)$$

차원 해석법으로 지수를 구하기 위하여  $F, N_0$ 을  $Re, N_0$ 의 역 자승으로 곱하여 각속도의 변수의 한군으로 나타낼수 있게 하였다.

그리고  $\log Re$ 와  $\log f$ 와 plot하고 각 속도를 변화시켜서 지수  $\alpha$ 을 결정하고 이와같은 방법으로 나머지 지수도 결정하였다. 결과적으로

$$\begin{aligned}
 f &= C \left[ R_e^{-1.4} F_r^{0.9} \left( \frac{\Delta R}{R} \right) \left( \frac{\rho}{\Delta \rho} \right) \left( \frac{R}{d} \right)^{1.7} \right] \\
 &= C (N_s)^{0.8} \\
 &= 1030 N_s^{0.959} \quad (15)
 \end{aligned}$$

을 얻었다.

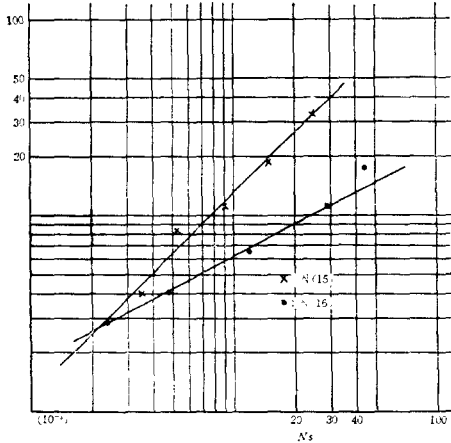


Fig 3.  $f$  vs  $N_s$ .

여기서  $\left( \frac{\rho}{\Delta \rho} \right)$ 항에서  $\Delta \rho$ 는 수지와 용액의 밀도차로서 실제로는 수지에 따라  $\Delta \rho$  차이가 크지않아 상수로 보아도 좋다.  $\left( \frac{\Delta R}{R} \right)$ 와  $\left( \frac{R}{d} \right)$ 은 Rotar의 직경과의 관계보다는  $\Delta R$ 와  $d$ 에 영향이 큰것으로 생각된다. 그래서  $\left( \frac{\Delta R}{d} \right)$ 항으로 고쳐서 계산하여 보았다. 이때 구한  $f$ 값과 Koenig의 값을 실험치와 계산치를 비교하였더니 비슷한 결과를 얻었다.

$$\begin{aligned}
 f &= C \left[ R_e^{-1.4} F_r^{0.9} \left( \frac{\Delta R}{d} \right)^{1.4} \right] = C (N_s) = 890 N_s \\
 & \quad (16)
 \end{aligned}$$

그림 3에서 보는 바와같이 식 (15)와 식 (16)은 기울기와 절편만 틀리고 거의 두 값이 직선으로서  $R_e N_0$ 와  $F_r N_0$ 값이 정해지면 friction factor을 결정 될수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 연속 수지탑의 높이

(ㄱ) 수지상에서 물질 전달

수지의 물질 전달  $K_R$ 는 Gilliland<sup>(9)</sup>의 방법을 썼다 이때의 가정은

- (a) 입자내에서 농도구배는 일정하다.
  - (b) 이온교환의 저항은 농도차에 의한 저항밖에 없다.
- 이것에 의하여 Selke<sup>(2)</sup>은 다음식을 사용했다.

$$\text{Rate} = -D_R S \left( \frac{\partial d}{\partial c} \right) \equiv -D_R S \left[ \frac{a(x_i - x_0)}{(d/2)} \right] \quad (17)$$

수지의 표면과 중심에서 농도를 생각하면

$$x_0 = 4x - 3x_i \quad (18)$$

(17)식을 대입하면

$$\begin{aligned}
 \text{Rate} &= -K_R S [a(x_i - x)] \\
 &= - \left( \frac{8D_R}{d} \right) A [a(x_i - x)] \quad (19)
 \end{aligned}$$

$$\text{여기서 } K_R = \left( \frac{8D_R}{d} \right) \quad (20)$$

(ㄴ) 액상물질 전달

이온교환 수지가 탑에서 증력에 의하여 내려오면서 농도의 차이( $x_i - x$ )는 일정한다고 가정한다. 이것은 액상에서 이온농도의 시간에 따른 변화를 생각하면

$$\frac{dy}{dt} = -K_L \frac{NS}{V_0} (y - y_i) \quad (21)$$

만약  $Jt$  시간에 탑의 어떤 부분의 수지 입자를 생각하면은

$$V_a = K_R S a (x_i - x) \frac{dt}{dx} \quad (22)$$

(21) 식과 (22) 식에서

$$K_L = \frac{K_R a (x_i - x)}{C (y - y_i)} \quad (23)$$

$$\tan \alpha = \frac{y - y_i}{x_i - x} \quad (24)$$

(23)식, (24)식 및 (20)식에서

$$K_L = \frac{8a D_R}{Cd \tan \alpha} \quad (25)$$

(ㄷ) 탑 전체에서 물질수지

$$R'(x_1 - x_2) = L'(y_1 - y_2) \quad (26)$$

$$\frac{NV_a}{V_0 CV_e} = \frac{(y_1 - y_2)}{(r - V_e)(x_1 - x_2)} \quad (27)$$

(27), (25), 및 (20)식에서

$$\frac{dy}{dt} = \frac{8D_R V_e \cdot S (x_i - x) (y_1 - y_2)}{Vd(r - V_e)(x_1 - x_2)} \quad (28)$$

$$\frac{dx}{dx} = \frac{(y_1 - y_2)}{(x_1 - x_2)} \text{이므로}$$

(28)에서

$$\int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{x_i - x} = \frac{8D_R St V_e}{Vd(r - V_e)} \quad (29)$$

$$\therefore Z = \frac{d^2(r - V_e) \left[ \int_{x_2}^{x_1} \frac{dx}{(x_i - x)} \right]}{48D_R} \quad (30)$$

$Z$ 를 구해서 이온교환 수지탑의 높이를 구할수 있다. 이때에 수지와 용액에서 일어나는 화학반응의 반응속도는 무시하였다.

실제 이 반응속도는 전체 반응속도에 영향을 미치지 않는다.

#### IV. 결 론

고정탑에서 보면 액상 확산 및 고상 확산이 중요하며 화학 반응속도는 이온 교환수지 흡착에서는 문제되지 않는다. 또한 명형 상수를 알면 전 물질 수지를 유입, 유출 용액 농도의 변화에 따라 구할 수 있다. 이때 구한값은 실험식과 잘 일치한다. 확산 계수와 voidage의 관계를 실험한 결과 Reynold number 및 Schmidt의 지수항으로 관계식을 유도하였다.

수지 특성치 2만 알면 voidage의 변화에 대한 영향을 알 수가 있었다.

연속 수지탑에서 rotar의 마찰계수를 Reynolds number, Froude number, rotar의 직경, 입자 직경의 지수항으로서 구할 수 있었다.

수지상의 물질 전달 계수 및 용액상의 물질 전달 계수를 계산으로 구했고 이것을 써 연속 수지탑의 높이를 구하는 식을 유도하였다.

#### 기 호

- $a$ : 기전수지 gr당 전교환 능력(meq/gr Resin)  
 $C$ : 교환되는 이온의 농도(meq/liter)  
 $C_{in}$ : 유입용액 농도(mole/liter)  
 $C_{out}$ : 유출용액 농도(mole/liter)  
 $C_s$ : 이온교환 수지 표면에서 농도(mole/liter)  
 $d$ : 입자의 직경(cm)  
 $D$ : 분자 확산계수( $cm^2/sec$ )  
 $f$ : 마찰계수  
 $g$ : 중력 가속도 상수( $cm/sec^2$ )  
 $H$ : 상의 높이( $cm/gr$  Resin)  
 $K_L S$ : 액상의 물질 전달 계수( $liter/g \cdot hr$ )  
 $K_0 S$ : 전물질 전달 계수( $liter/g \cdot hr$ )  
 $K_s$ : 평형상수  
 $L$ : 용액 유속( $cm^3/sec$ )  
 $L'$ : 용액 유속(meq/sec)  
 $N$ : 이론단내의 입자수  
 $q$ : 이온 교환수지 중에서의 교환이온의 농도  
 (meq/gr 건조수지)  
 $Q$ : Bed를 통과한 용액의 부피(liter)

- $r$ : 입자의 침강속도( $cm/sec$ )  
 $R$ : rotar의 직경(cm)  
 $AR$ : rotar와 원통사이 거리(cm)  
 $R'$ : 수지 유속(meq/sec)  
 $S$ : 수지입자의 표면적( $cm^2$ )  
 $S_c$ : Schmidt number( $\nu/D$ )  
 $S_h$ : Sherwood number( $K_L d/D$ )  
 $S_E$ : 탑의 면적( $cm^2$ )  
 $t$ : 시간(sec)  
 $V$ : 수지 입자의 부피( $cm^3$ )  
 $V_0$ : 이론단당 용액부피( $cm^3$ )  
 $V_e$ : 용액의 직선속도( $cm/sec$ )  
 $x$ : 수지상에서 ion분율  
 $y$ : 액체상에서 ion분율  
 $z$ : 수지탑의 높이(cm)  
 $\rho$ : 용액의 밀도( $g/cm^3$ )  
 $\Delta\rho$ : 수지와 용액의 밀도차( $g/cm^3$ )  
 $\Omega$ : 각속도( $rad/sec$ )  
 $\mu$ : 용액의 점도( $gr/cm \cdot sec$ )  
 $\epsilon$ : 공극율  
 $\nu$ : 동점도( $cm^2/sec$ )

#### 참 자

- \*: 평형시  
 $i$ : 계면상  
 inf: 유입액  
 eff: 유출액 농도  
 $r$ : 수지상  
 $l$ : 액체상

#### 참 고 문 헌

1. Boyd, G.E., A.W. Adamson and L.S. Myers, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2836(1947)
2. Selke, W.A. and H. Bliss, Chem. Eng. Progr., 46, 509(1950)
3. Rowe, P.W., Chem. Eng. Sci., 30, 7. (1975)
4. Nelson, P.A. and Galloway T.R., chem. Eng. Sci., 30, 1 (1975)
5. Koenig, W.W., J. Clin., hem. Eng. Pro., 14, 103 (1954)
6. Hiester, N.K., et al., Ind. Eng. Chem., 45, 2402 (1953)
7. Mc Cormack, R. and J.F. Howard, Chem.

- Eng. Progr., 49, 404 (1953) (1965)
8. Harriot, P., A.I. Ch. E.J., 8, 93 (1962) · 12. Weisz, P.B., Trans. Fard. Soc., 63, 1801 (1967)
9. Gilliland, E.R. and R.F. Baddour, Ind. Eng. Chem., 45, 330 (1953) 13. Weisz, P.B. and H. Zollinger, Trans. Farad. Soc., 63 (1963)
10. Helfferich, F., "Ion Exchange", McGraw-Hill, New York (1962) 14. Selim, M.S. and R.C. Seagrave, Ind. End. Chem. Fundl., 12 (1973)
11. Helfferich, F., J. Phys. Chem., 69, 1178