

(中央工業研究所 有機化學科) (4290. 5. 受理)

炭質陽이온交換體 製造에 관한 研究

李 範 純 劉 仁 常

Studies on the Cation Exchangers from Coals

With the intention of preparing cation exchangers from the domestic coals, and using these for softening hard water and some other purposes, seven kinds of raw coal were tested and the results are as follows.

- 1) The following conditions of preparation were given the good results.

Reaction time 5 hours
 Reaction temperature 95°C
 Concentration of sulfuric acid 98%
 Amount of sulfuric acid 10 times to the sample (as weight)

- 2) The raw coals which is rich in fixed carbon and have the fuel ratio 0.8 to 1.0 were suitable, and Kampo lignite has shown the best results.
 3) The cation exchangers from coals were able to exchange the cation, both hydrogen and sodium type dynamically and statically, like the synthetic ion exchange resin.

The exchange capacities were as follows.

Total capacity 1.60 meq/g

Breakthrough capacity 1.30 meq/g
 Usable breakthrough capacity 1.20 meq/g
 National Central Research laboratory

Bum Soon Lee

In Sang Yoo

I. 緒 言

1937年 H.L. Tiger 및 P.C. Goetz 氏가 石炭을 使用하여 硬水로부터 軟水를 얻는데 對한 特許를 받았고 其後 日本等地에서도 이를 製造하여 硬水軟水를 비롯한 여러가지 用途에 이온交換性 合成樹脂와 同一하게 應用하고 있다고 한다.⁽²⁾

그러나 우리나라에서는 尙今까지 斯種研究가 없으므로 國產原料로서 이러한 目的에 適用할 製品을 얻고자

(1) 原料炭으로는 7種을 使用하여 炭質陽이온 交換體의 原料로서 使用可能한 炭種의 範圍 및 製造條件의 檢討

(2) (1)에서 收得한 炭質陽이온交換體의 性質을 調査하여 無機質계오라이트 및 이온交換性 合成樹脂와의 比較에 關하여 研究한 바를 이에 報告한다.

II. 原 料 炭

原料炭의 種類와 其工業分析値는 第1表와 같다.

原 料 炭

Table 1 Raw coal

Item Sample No.	Name of coal	Moisture %	Volatil matter %	Ash %	Fixed carbon %	Pure coal %	Fuel ratio
1	Changki lignite 長 髮 褐 炭	10.75	35.45	23.38	30.42	65.87	0.856
2	Kilwon lignite 吉 原 褐 炭	8.87	34.94	25.86	30.33	65.27	0.868
3	Bituminous coal (美國產) 瀝青炭	3.03	43.16	13.38	40.43	83.59	0.936
4	Kampo lignite 甘 浦 褐 炭	14.44	43.21	5.52	36.83	80.04	0.852

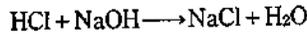
5	Samchok Anthracite 三陟 無煙炭	4.26	7.91	18.05	69.78	77.69	8.823
6	Sihoong peat 始興 土炭	10.10	45.38	31.17	12.35	58.73	0.269
7	Charcoal 木炭	9.04	12.70	3.50	74.76	87.46	5.879

III. 實驗 其一

(1) 實驗方法

35~42 mesh의 乾燥試料 各各 一定量式을 후라스크에 取하여 反應時間, 反應溫度, 反應할 黃酸의 量 및 反應할 黃酸의 濃度를 各各 變動시켜 反應시킨 後 生成交換體를 下記와 같은 方法으로 總交換容量을 測定 比較하였다.

測定方法은 이온交換樹脂의 試驗法을 採擇하였다. 即反應生成物을 鹽酸으로 再生하고 中性이 될때까지 完全洗滌後 乾燥試料 一定量 (a) g을 取하여 食鹽溶液을 加한後, N/10 苛性소다溶液으로 滴定하여 (b) cc를 求하여 算出하였다



$$\text{總交換容量 } E(\text{meq/g}) = \frac{0.1 \times b}{a}$$

(實驗 1) 反應 時間에 따르는 總交換容量의 變動 試料 各 10g 98% 黃酸 100g 反應溫度 95°C, 反應時間을 3, 5, 7, 10時間으로 各各 變動시켜서 反應시킨後, 測定한 總交換容量은, 第2表와 같다. 5時間때가 가장 좋은 結果를 주었다. 土炭은 生成物 中에 물에 可溶物이 많아서 洗滌을 繼續하여도, 可溶物을 除去하기 困難하므로 이는 實際的인 使用價値가 없는 것으로 認定하고 이 試料는 實驗에서 除去하였고 無煙炭과 木炭은 交換容量이 全無한 것으로 보아, 이는 黃酸化反應이 되지 않는 것으로 보고 이것도 實驗에서 除去하였다.

反應時間에 따르는 總交換容量의 變動

Table 2 Variation of total capacity depends upon reacting time (meq/g)
(Sample 10 g. reacting temp. 95°C. 98% H₂SO₄ 100 g)

reacting time Sample No.	3 hours	5 hours	7 hours	10 hours	Remarks
1	1.126	1.288	1.173	1.120	
2	1.167	1.315	1.178	1.126	
3	1.525	1.650	1.361	1.317	
4	1.482	1.560	1.320	1.286	
5	—	—	—	—	none reaction
6	1.425	1.482	1.311	1.256	much soluble
7	—	—	—	—	none reaction

(實驗 2) 反應溫度에 따르는 總交換容量의 變動 試料 各 10g, 98% 黃酸 100g, 反應時間 5 時間, 反應溫度를 70, 95, 120°C로 各各 變動시켜서 反應시킨 後, 測定한 總交換容量은 第3 表와 같고 95°C 때가 가장 좋은 結果를 주었다.

反應溫度에 따르는 總交換容量의 變動

Table 3 Variation of total capacity depends upon reacting temp. (meq/g)

(Sample 10g. 98% H₂SO₄ 100g. reacting time 5 hrs)

Reacting temp. Sample no.	70°C	95°C	120°C
1	0.959	1.280	1.101
2	0.972	1.308	1.179
3	1.446	1.653	1.524
4	1.504	1.560	1.390

(實驗 3) 反應할 黃酸量에 따르는 總交換容量의 變動

試料 10 g, 黃酸의 濃度 90% 反應時間 5時間, 反應溫度 95°C, 黃酸의 量을 試料重量에 對하

여 各各 5, 10, 15倍로 變動시켜서 反應시킨 後 測定한 總交換容量은 第4表와 같고 10倍量을 使用한 때가 가장 좋은 結果를 주었다.

黃酸量에 따르는 總交換容量의 變動

Table 4 Variation of total capacity depends upon amounts of sulfuric acid (meq/g)
(Sample 10 g, reacting time 5 hrs. reacting temp. 95°C, concentration of sulfuric acid 98%)

Amount of sulfuric acid Sample No.	50 g	100 g	150 g	Amount of sulfuric acid Sample No.	50 g	100 g	150 g
1	0.798	1.282	1.164	3	1.146	1.650	1.530
2	0.960	1.325	1.254	4	1.249	1.563	1.498

(實驗 4) 反應할 黃酸의 濃度에 따르는 總交換容量의 變動

試料 10 g, 反應時間 5時間, 反應溫度 95°C, 黃酸의 量 100 g, 黃酸의 濃度を 90, 95, 98, SO₃ 5, SO₃ 15%로 各各 變動시켜서 反應시킨 後

의 總交換容量은 第5表와 같고, 黃酸의 濃도가 높으면 높을수록 큰 交換容量을 가진다. 그러나 發煙黃酸을 作用시킨 反應物은 물에 可溶物이 생겨서 實際 使用할 수 없으므로, 98%가 適當한 것으로 生覺된다.

黃酸濃度에 따르는 總交換容量의 變動

Table 5 Variation of total capacity depends upon concentration of sulfuric acid (meq/g)
(Sample 10 g, reacting time 5 hrs, reacting temp. 95°C, Amounts of sulfuric acid 100 g)

Concentration of Sulfuric acid Sample No.	90 %	95 %	98 %	SO ₃ 5%	SO ₃ 15%
1	0.528	1.025	1.286	1.290	1.252
2	0.624	1.152	1.298	1.335	1.356
3	0.856	1.465	1.642	1.730	1.752
4	0.862	1.423	1.538	1.580	1.642

(綜合)

1. 製造條件으로는 反應時間, 5時間, 反應溫度 95°C, 黃酸의 濃度 98%, 黃酸의 量은 試料重量의 10倍量을 使用하는 것이 좋은 結果를 주었다.

2. 原料炭으로는 純炭分이 많은 것이 性能이 크고 純炭分이 적은 것은 性能도 적다.

3. 燃料比가 큰 (5以上) 無煙炭, 木炭은 거이 黃酸化를 받지 않아서 이온交換能力이 없었으며, 過少한것(0.3以下)은 反應生成物中에 물에 可溶物이 많아서 使用價値가 없고, 0.8~1.0 程度의 것이 適當하였다.

IV 實驗 其二

이 實驗에서는 炭質 陽이온交換體의 이온交換型 및 交換이 可能한 이온의 種類를 決定하여 無機質 제오라이트 및 이온交換性 合成樹脂와의 性質差異를 檢討하였다. 實驗 其一에서 얻은 最良試料로써 酸型, 소오다型의 兩型에 對하여 動的 및 靜的으로 8種의 陽이온과의 交換比較를 行하였다. 試驗方法은 이온交換樹脂의 試驗法을 採擇하였다.

A. 소오다型

(實驗 1) 完全再生한 때의 貫流能力⁽⁴⁾ 過剩量의 食鹽溶液으로 充分히 再生한 各試料의 貫流能力은 第6表와 같다.

貫流能力

Table 6 Break through capacity (meq/g)

Cation Sample No.	Ag ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
1	0.740	0.631	0.673	0.527	0.211	0.367	0.430	0.452
2	0.755	0.691	0.661	0.615	0.293	0.401	0.600	0.725
3	0.754	0.875	0.825	0.701	0.395	0.657	0.900	0.789
4	1.203	1.337	1.263	1.171	0.670	0.868	1.020	0.725

(實驗 2) 實用貫流能力⁽⁶⁾ 로 再生한 때의 各 試料의 實用貫流能力은 第7 規定 食鹽溶液을 膨潤交換體 容量의 5倍量으 表와 같다.

實用貫流能力

Table 7 Usable breakthrough capacity (meq/g)

Cation Sample No.	Ag ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
1	0.542	0.485	0.641	0.451	0.210	0.317	0.340	0.252
2	0.589	0.623	0.634	0.609	0.290	0.284	0.391	0.420
3	0.750	0.805	0.800	0.653	0.298	0.646	0.764	0.489
4	1.026	1.233	1.230	1.064	0.456	0.814	0.614	0.720

(實驗 3) 靜的 交換能力⁽⁶⁾ 1時間 振盪한 後 濾過 洗滌하고, 濾過水中의 殘 完全再生 乾燥한 試料 一定量에 一定量의 交 留 陽이온을 算出하여 第8表와 같은 結果를 얻 換할 各 溶液을 넣고, 20°C 에서 5分間에 1回式 었다.

靜的 交換能力

Table 8 Static exchange capacity (meq/g)

Cation Sample No.	Ag ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
1	0.730	0.620	0.710	0.532	0.891	0.324	0.436	0.850
2	0.763	0.625	0.666	0.523	0.879	0.432	0.428	0.934
3	0.768	0.863	1.245	0.721	1.173	0.648	0.732	1.381
4	1.135	1.263	1.130	1.125	1.261	0.856	1.214	1.344

B. 酸 型 過剩量의 規定 鹽酸으로 再生한 때의 一定量 (實驗 4) 完全再生한 때의 貫流能力⁽⁷⁾ 試料의 貫流能力은 第9表와 같다.

酸 型
Acid type

貫流能力

Table 9 Breakthrough capacity (meq/g)

Cation Sample No.	Ag ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
1	0.711	0.693	0.595	0.542	0.235	0.516	0.320	0.365
2	0.772	0.625	0.542	0.602	0.360	0.722	0.455	0.635
3	0.865	0.923	0.826	0.712	0.720	0.786	0.524	0.723
4	1.223	1.225	1.230	1.125	0.825	0.835	1.120	0.725

(實驗 5) 實用貫流能力⁽⁸⁾

規定 鹽酸을 膨潤試料 容量의 5倍量으로 再生

하였을 때의 實用貫流能力은 第10表와 같다.

酸 型

Acid type

實用貫流能力

Table 10 Usable breakthrough capacity (meq/g)

Sample No.	Cation							
	Ag ⁺	Mg ⁺⁺	Ca ⁺⁺	Mn ⁺⁺	Cu ⁺⁺	Zn ⁺⁺	Al ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺
1	0.520	0.486	0.554	0.426	0.205	0.345	0.310	0.356
2	0.576	0.612	0.515	0.595	0.350	0.487	0.332	0.425
3	0.804	0.720	0.802	0.695	0.505	0.752	0.465	0.589
4	1.125	1.215	1.216	1.025	0.810	0.820	1.082	0.705

IV. 綜 合

(1) 8種의 陽이온에 對한 交換試驗에 있어서 交換容量의 差異는 있으나, 酸型 소오다型의 兩型으로 모다 交換이 可能하였고, 그外의 陽이온과 的 交換도 可能할 것으로 生覺된다. 그러나 이온交換樹脂에 있어서와 같은 이온交換에 있어서의 一定한 規則性은 認定할수 없었다. 酸型, 소오다型의 兩型으로서 陽이온 交換이 된다는 點은 이온交換樹脂와 類似한 性質로서 同一用途에 使用될 수 있을 것이며, 無機質 제오라이트의 性質과는 相違하다.

(2) 甘浦褐炭을 原料로 한 것은 他種의 것에 比하여 交換能力이 클뿐 아니라 再生效果가 크다는 事實을 알았다. 即 同一 條件下의 再生에 있어서 再生後의 交換能力과 總交換能力과의 比가 他種의 것은 50% 内外인데 甘浦褐炭의 것은

80%에 達한다는 點에 있어서 原料炭으로 가장 適當한 것을 알았다.

V. 結 言

1. 原料炭으로 褐炭 乃至 瀝青炭을 使用하여 反應時間 5時間, 反應溫度 95°C, 黃酸의 濃度 98% 黃酸의 量 試料重量의 10倍量을 使用하는 것이 좋은 結果를 주었으며, 其中 甘浦褐炭이 陽이온 交換體로서 交換能力과 再生效果가 가장 크다.

2. 純炭 含有量이 많고 燃料比 0.8~1.0 程度의 原料炭을 使用하여 다음과 같은 交換能力을 갖는 交換體를 얻을 수 있다.

總交換容量	1.60meq/g
完全再生한때의 貫流能力	1.30 "
實用貫流能力	1.20 "

3. 炭質陽이온交換體는 酸型 소오다型의 兩型으로 動的, 靜的인 陽이온交換이 可能하며 이온 交換性合成樹脂와 類似한 用途에 使用할 수 있다.

Table 11 Summary table

Item	Pure coal %	Fuel ratio	Total capacity meq/g	Breakthrough capacity meq/g	Usable breakthrough capacity meq/g	Efficiency of regenerate %
Chanki lignite	65.87	0.856	1.286	0.673	0.641	52.3
Kilwón lignite	65.27	0.868	1.315	0.665	0.634	50.5
Bituminous coal (American)	83.59	0.936	1.630	0.825	0.800	50.6
Kampo lignite	80.04	0.852	1.565	1.263	1.230	80.9

本研究에 있어서 甘浦褐炭을 提供하여 주신 高麗炭鑛株式會社와 多大한 便宜를 供與하여 주신 大韓熱管理研究會에 對하여 謝意를 表하는 바이다

Literatures Cited:

(1) U.S.P. 2,094,564

小田良平, 清水博; 이온交換樹脂 (1953)

(2) 化學工業 6_3, 219 (1955)

(3) 本田雅健, 垣花秀武, 吉野諭吉; 이온交換樹脂

(1955)

(4) 清水博; 이온交換樹脂 (1955)

(5) 小田良平, 清水博; 이온交換樹脂 (1953)

(6) " " " (")

(7) " " " (")

(8) " " " (")

(9) " " " (")

(10) 合成樹脂工業技術研究會; 合成樹脂便覽 (1951)