

초저이온 농도에서 혼합층 이온교환의 거동에 대한 온도의 영향

김진순, 윤태경, 노병일*, 문병현**
동의대학교, 동서공과대학교* 화학공학과, 창원대학교 환경공학과**

Temperature Effect on Mixed-Bed Ion Exchange Performance at Ultra-Low Ionic Concentrations

Jin Soon Kim, Tae Kyung Yoon, Byeong Il Noh*, Byung Hyun Moon**
Dept. of Chem. Engr., Dongeui University, Dongseo University*
Dept. of Environ. Engr., Changwon National University**

서론

ppb 영역이하의 초순수는 현재의 하이테크 제조와 가공에 필수적이다. 각 기술산업에서 요구하는 물의 순수한 정도의 기준은 각기 다른데, 각 산업에서는 아주 깨끗한 물을 만들기 위하여 고용량의 이온교환 수지들을 사용하고 있으며, 실제로 수백종류의 이온교환 수지들이 생산되고 있다. 연속식 칼럼내에서 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 잘 섞어서 사용하는 MBIE (Mixed-Bed Ion Exchange) 기술은 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 밀도차를 이용하여 분리 및 재생이 가능하며 경제적이며 편리하기 때문에 현장에서 많이 사용되고 있다. MBIE 기술은 한개의 칼럼에서 양이온 교환과 음이온 교환의 두단계를 연속적으로 무한한 회수만큼 조작하는 것과 같으며, 각기 다른 칼럼에서 이루어지는 양이온 교환과 음이온 교환의 연속적인 방법보다 더 효율적이다.

산업 현장에서는 상온에서 뿐만 아니라 고온에서 초순수를 처리 및 제조하며 온도상승때 이온교환의 효과가 좋다는 사실을 발견한다. 이러한 현상은 수지가 상하지 않는 온도범위 내에서 계속된다. 만약, steam 싸이클에서 이온교환이 일어난다면 물의 온도를 수지기능이 퇴화되지 않는 온도로 내려야 하며 어떤 경우에는 이온교환의 효율을 높이기 위하여 온도를 상승시켜야 할 것이다. 이들은 온도를 함수로 하는 몇가지 인자들의 특성때문이다.

물의 이온화상수, 이온들의 확산계수, 이온교환수지의 선택도 계수 및 용액의 점도 등 네가지의 매우 중요한 이온교환 인자들이 온도의 함수이다. 따라서 온도변화와 위의 여러가지 물리 화학적인 인자들과의 상관관계가 서로 엇갈리는 효과를 나타내어 breakthrough 곡선에 영향을 미친다.

온도가 증가하면 선택도계수는 감소하여 이온교환효과를 감소시킨다. 또한 용액의 점도는 감소하나, 이온 확산계수는 증가하여 이온교환속도를 상승시킨다. 물의 이온화상수는 이온교환의 여러가지 면에 복잡한 효과를 나타내나 그 결과는 높은 온도에서 이온교환을 상승시키는 것이다. 온도가 상승하면 용액의 점도는 감소한다. 이상 네가지 인자들은 혼합층의 특성에 의존하기 때문에 이온교환기의 거동에 대한 종합된 효과를 정량적으로 표시하기는 힘들다.

본 연구의 목적은 초저이온 농도에서의 MBIE의 거동에 대한 온도의 영향을 실험을 통하여 규명하는데 있다. 또한 실험결과를 이미 개발된 Haub와 Foutch[1,2]의 수학적 모델의 예측값과 비교하여 모델의 성능을 판명하고 개선하고자 한다

수학적 모델

Haub와 Foutch[1,2]는 초저이온 농도에서 MBIE의 거동을 예측할 수 있는 수학적 모델을 개발하였다. 이 모델은 양이온과 음이온을 분리하여 생각하고 물분자의 해리, 이온교환의 가역현상, 교환된 양이온과 음이온의 중성화반응 등도 고려한다. 또한 균일한 액상용액, particle과 film 경계면의 평형, 일시적인 중성화, 일정 활동도계수, film을 지나는 물질전달의 가정상상태, 등온상태 및 축방향의 확산 등의 가정을 포함한다. 각 이온의 flux에 대해서는 Nernst-Planck 식을 사용하고, 이온교환의 액상물질전달에 대해서는 static-film식을 사용하여 이온의 flux식을 얻는다. 또한 비이온 물질전달계수는 Carberry[3]와 Kataoka 등[4]에 의해 제시된 식을 이용한다.

Divekar 등[5]은 온도의 효과를 고려하여 Haub와 Foutch[1,2]의 모델을 개선하였다. 개선된 모델은 선택도 계수를 위해 Bonner 와 Smith[6]의 데이터를 토대로한 실험식을 사용하며, Robinson 과 Stokes[7]에 의해 구해진 데이터를 Nernst-Einstein[8] 정의를 사용하여 온도의 함수로 표시되는 이온의 확산계수 식을 사용한다. 또한 물의 이온화상수를 위해서는 Harned 와 Robinson[9]의 식을, 용액의 점도를 위해서는 Robinson 과 Stokes[7]의 식을 이용한다. 하지만 이 모델은 아직 그 성능과 정확성이 증명되지 못한 실정으로 이를 위한 실험 데이터가 시급한 실정이다.

실험

본 실험에서는 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 잘 혼합하여 채워진 이중 유리칼럼에 NaCl 용액을 연속적으로 주입하여 시간의 함수로써 유출용액의 농도를 측정하였다. 실험은 20, 30, 40, 50°C에서 행하여 졌으며 그림 1에 본 연구에서 사용된 실험실의 혼합층 이온교환계를 보여준다.

수돗물을 증류하여 마이크로 필터를 통과한 후 다시 초순수제조기를 통과시켜 저항 18.3M Ω -cm의 초순수를 제조하여 1.0x10⁻⁴ M의 NaCl의 주입용액을 만들어 저밀도 폴리에틸렌 통에 저장하며, 오염이 없는 연동성 펌프로 Tygon Tubing을 통하여 실험칼럼에 주입하고, 실험칼럼을 통과한 유출용액은 모아서 재생하여 다시 사용하였다. 이 때 실험칼럼을 통과한 용액 일부를 일회용 주사기에 받아서 빠른 시간 내에 Ion Chromatography 에 주사하여 이온농도를 분석하였다.

주입용액은 장기간 실험에서도 찢어지지 않는 silicone tube를 사용한 연동 펌프로 실험 칼럼에 공급하였다. 혼합층 칼럼내에서 양이온과 음이온 교환수지가 균일하게 섞였는지 확인하기 위하여 Pyrex유리관을 사용하였으며 충을 지지하기 위하여 직경 1 cm 크기의 칼럼을 screening하여 균일한 관내 흐름을 피하였다. 처리된 물은 큰 혼합층 수지관으로 재순환되어 주입용액 제조에 사용되었다. 처리된 유출용액의 농도를 측정하여 혼합층 이온교환의 거동과 능력을 실험하는데 이 용액의 이온농도는 Dionex사의 Ion Chromatography DX-300으로 분석되었다.

결과 및 토론

실험 결과는 특정 온도에서 시간에 따른 음이온과 양이온의 유출농도를 각 이온의 주입농도로 나눈 C/Co의 무차원 형태로 나타내었다. 각 실험은 온도를 제외한 다른 모든 조건을 동일하게 두고 행하여졌다. 그림 2와 3은 서로 다른 온도에서의 전체용액의 부피에 대한 음이온과 양이온의 농도를 각각 나타내고 있다. 이 그림들은 온도가 상승할수록 음이온과 양이온의 breakthrough time이 증가하고 곡선의 기울기가 증가함을 보여주고 있다. 이는 온도가 상승할수록 각

이온의 교환속도가 증가함을 의미한다. 온도의 영향을 받는 네가지 인자 중 가장 중요한 인자는 물의 이온화상수인데 10 에서 60°C 의 온도변화 때 16배 증가한다. 이때 이온화상계수는 3배 증가하며, 수지의 선택도계수는 1.5배 감소하고, 용액의 점도도 3배 감소한다. 결과적으로 온도 상승에 의한 물의 이온화상수와 이온화상계수의 증가는 다른 두 인자의 감소를 상쇄함과 동시에 이온교환 속도에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 나타난다.

그림 4와 5는 20°C와 30°C에서의 실험결과를 Haub와 Foutch[1,2]의 모델값과의 비교를 나타낸다. 현재 초저이온 농도범위에서의 물리적 특성값이 부정확한 관계로 전체적으로는 실험결과와 모델값이 차이를 보이고 있지만 온도 영향에 대한 일반적인 경향은 서로 일치하고 있다.

참고문헌

1. Haub, C.E. and G.L. Foutch, *Ind. & Eng. Chem. Fund.*, **25**(3), 373(1986)
2. Haub, C.E. and G.L. Foutch, *Ind. & Eng. Chem. Fund.*, **25**(3), 381(1986)
3. Carberry, J.J., *AIChE Journal*, **6**(3), 460(1960)
4. Kataoka, T. and Yoshida, H., *J. of Chem. Engr. of Japan*, **9**(4), 326(1976)
5. Divekar, S.V., G.L. Foutch and C.E. Haub, *Ind. & Eng. Chem. Research*, **26**(9), 1906(1987)
6. Bonner, O.D. and L.L. Smith, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1614(1957)
7. Robinson, R.A. and R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions," Butterworths Scientific Publications, London, 1959
8. Nernst, W., *Z. Physik. Chem.*, **47**, 52(1904)
9. Harned, H.S. and R.A. Robinson, *Trans. Fara. Soc.*, **36**, 973(1940)

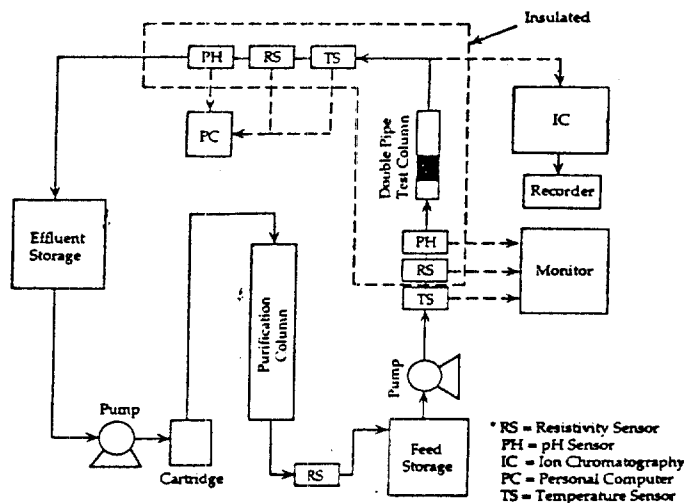


Figure 1. Flow Diagram for Mixed-Bed Experimental System

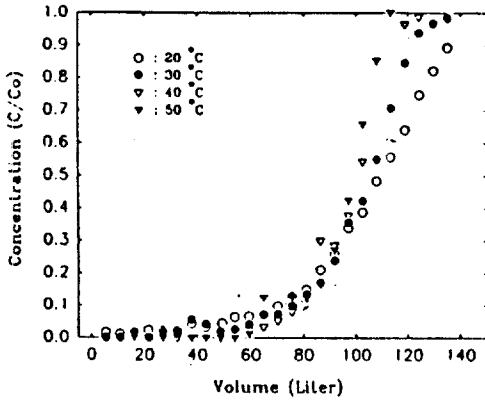


Figure 2. Chloride Breakthrough Curves

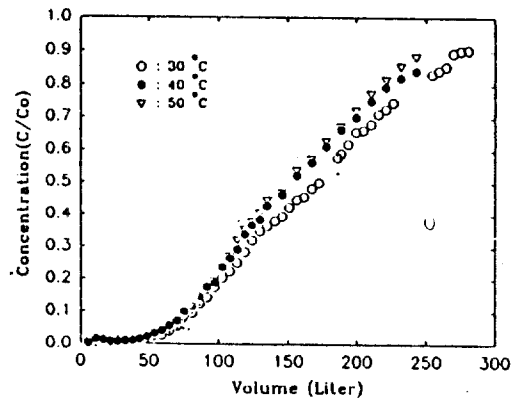


Figure 3. Sodium Breakthrough Curves

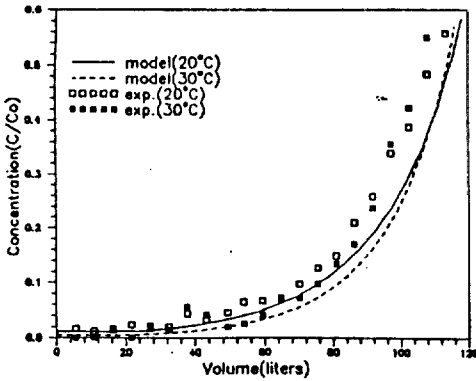


Figure 4. Experimental Data and Model Prediction for Effect of Temperature on Chloride Breakthrough Curve

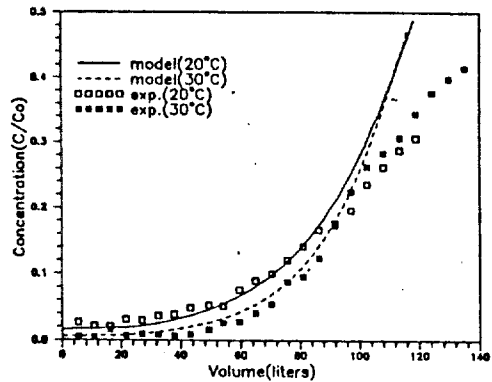


Figure 5. Experimental Data and Model Prediction for Effect of Temperature on Sodium Breakthrough Curve