

초저이온 농도에서 불완전 혼합층 이온교환의 거동에 대한 연구

노병일, 윤태경*, 김진순**, 문병현***

동서대학교, 동의대학교*, 부산대학교 화학공학과**, 창원대학교 환경공학과***

Study on the Performance of Incomplete Mixed-Bed Ion Exchange at Ultralow Ionic Concentrations

Byeong Il Noh, Tae Kyung Yoon*, Jin Soon Kim**, Byung Hyun Moon***

Dept. of Chem. Eng., Dongseo Univ., Donggeui Univ.*, Pusan Natl. Univ.**,

Dept. of Envir. Eng., Changwon Natl. Univ.***

서론

용해이온의 농도가 ppb영역인 초순수는 고압 보일러용수, 제약용수, 반도체 및 전자공업용수, 배터리, 도금, 양조용수, 화학제품 제조용수, 필름 현상 수세용수, 원자로용수 등 광범위한 산업체에서 다양한 용도로 사용되고 있다. 이러한 산업체에서는 초순수를 생산하기 위해 강산의 양이온교환수지와 강염기의 음이온교환수지를 연속식 컬럼내에서 잘 혼합하여 사용하는 혼합층 이온교환(Mixed-Bed Ion Exchange)기술을 이용한다. 이 기술은 각 이온의 이온교환속도를 증가시키며 이온교환반응을 비가역적으로 만들어 이온교환기의 효율을 증가시킨다.

현재 고용량의 이온교환수지가 개발되어 그 이용범위가 점차 확대되고 있으며, 이에 따라 혼합층 이온교환컬럼의 합리적인 설계와 가동을 위해 이온교환의 거동에 대한 정확하고도 실질적인 연구가 요구되고 있다. 하지만, 기술적인 응용수준에 비해 이론적인 연구는 미진하여 이온교환 현상을 정확히 이해하고 표현하기 위한 수학적 모델과 실험 data가 절실히 필요한 실정이다. Haub와 Foutch[1,2]는 초저이온 농도에서 혼합층 이온교환의 거동을 예측할 수 있는 수학적 모델을 개발하였고 이 모델은 후에 Divekar 등[3]에 의해 온도효과를 포함하도록 개선되었다. 이 모델들의 정확성을 판명하고 개선하기 위한 실험적 연구는 행하여졌으나[4,5] 다양한 조건하에서의 실험data는 여전히 부족하다.

혼합층 이온교환기술을 이용하여 대량의 초순수를 제조하는 산업체에서는 일정기간 사용 후 각 이온교환수지를 서로의 밀도차를 이용하여 기계적으로 분리하여 재생한 다음 다시 혼합하여 사용한다. 재혼합과정에서 각 이온교환수지가 완전히 혼합을 하지않고 가벼운 음이온교환수지는 컬럼의 상층부에, 무거운 양이온교환수지는 하층부에 편중되는 경향을 보인다. 이러한 수지의 불완전 혼합은 혼합층 이온교환의 정확한 거동의 예측을 어렵게하고 결과적으로 비효율적인 설계와 가동의 원인이 된다. 본 연구의 목적은 혼합층 이온교환의 거동에 대한 수지의 불완전 혼합의 영향을 실험을 통하여 규명하는 데에 있다. 또한, 실험 data와 Haub와 Foutch[1,2]모델의 예측값과 비교하여 모델의 정확성을 판명하고 개선하고자 한다.

실험

그림1은 본 연구에서 사용된 혼합층 이온교환 실험장치를 나타낸다. 이 장치는 실험컬럼과 feeding, heating, 그리고 측정장치 등의 주변기기로 구성되어 있다. 실험컬럼은 투명한 Pyrex glass로 만들어 컬럼내에 채워진 수지의 혼합상태를 알 수 있게 하였다. 증류수를 커다란 초순수 제조용 이온교환컬럼을 통과시켜 초순수로 만든 다음 이를 이용하여 5.0×10^{-5} M NaCl용액을 만들어 feed로 사용하였다. 이온교환수지는 미국 Dowex사의 것으로 각 이온교환수지의 색깔이 서로 달라 혼합상태를 육안으로 확인할 수 있다. 20°C의 일정한 실험온도를 유지하기 위해 실험컬럼과 그 주변을 단열시켰으며, 실제 현장에서 사용하는 컬럼의 가동조건과 유사한 실험조건을 사용하였다.

일정량의 양이온 및 음이온교환수지를 각각 준비하여 음이온교환수지의 반과 양이온교환수지를 완전히 혼합하여 컬럼의 하층부에 넣고 나머지 음이온수지를 컬럼의 상층부에 채워 불완전 혼합층 이온교환컬럼을 만들었다. 이온교환수지의 양에 따른 수지의 불완전 혼합의 영향을 연구하기 위하여 양이온교환수지비를 0.5와 0.6으로 하여 사용하였다. 실험 시작 전에는 초순수만을 실험장치에 통과시켜 실험조건을 안정화 한 후 feed를 주입하였다. 컬럼을 통과한 용액은 초순수제조용 컬럼을 통과하여 feed를 위해 재사용되었다. 컬럼의 유출수를 매 시간마다 채취하여 Dionex사의 IC를 이용하여 분석하였다. 실험컬럼의 입구와 출구에 전기저항도, pH 및 온도를 측정하기 위한 sensor를 설치하여 일정시간마다 기록하였다.

결과 및 토론

본 실험의 결과는 시간에 대한 각 이온의 C/Co(샘플을 분석하여 얻은 컬럼유출수 중의 각 이온(Na^+ , Cl^-)의 농도를 feed 중의 각 이온의 농도로 나눈 무차원의 값)의 변화로 나타내었다. 그림 2와 3은 양이온교환수지의 비가 0.5일 때의 Cl^- 이온과 Na^+ 이온의 파과곡선에 대한 수지의 불완전 혼합의 영향을 보여주고 있다. 그림 4와 5는 수지비를 0.6으로 하였을 때의 각 이온의 파과곡선을 보여주고 있으며, 특히 이 실험값들은 Haub와 Foutch[1,2]의 모델에 의한 예측값과 비교되었다. 이들 그림에서 유도된 결론은 다음과 같다.

1. 수지의 불완전 혼합은 반응 초기에 양이온의 교환속도를 약간 증가시키고 음이온의 교환속도를 약간 감소시킨다. 이것은 알칼리성 용액에서는 양이온의 물질전달계수가 증가하여 양이온의 교환속도가 증가하고 산성 용액에서는 음이온의 물질전달계수가 증가하여 음이온의 교환속도가 증가하는 것에 기인한다. 이러한 불완전 혼합의 영향은 음이온의 교환이 평형 상태에 도달한 뒤에는 사라진다.
2. 양이온의 파과곡선에 대한 수지의 불완전 혼합의 영향은 양이온 교환수지의 비가 증가할 수록 감소한다. 이에 반해 음이온의 파과곡선에 대해

서는 양이온 교환수지의 비가 달라짐에 따른 불완전 혼합의 영향은 별다른 변화가 없다.

3. Haub와 Foutch[1,2]의 모델에 의한 수지의 불완전 혼합의 영향은 실험 결과와 그 경향이 일치하지만 그 정확성은 개선될 여지가 있다. 모델의 정확성을 개선하기 위해서는 초저이온 농도 범위에서의 각 이온의 물질전달계수 및 그 밖의 물리적 특성에 대한 정확한 값들이 요구되어 진다.

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. Divekar, S.V., G.L. Foutch, and C.E. Haub, *Ind. & Eng. Chem. Research*, 26(9), 1906(1987)
4. Yoon, T.K., B.H. Moon, and B.I. Noh, *Hwahak Konghak*, 33(1), 121(1995)
5. Kim, J.S., T.K. Yoon, B.I. Noh, and B.H. Moon, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, 1(2), 273(1995)

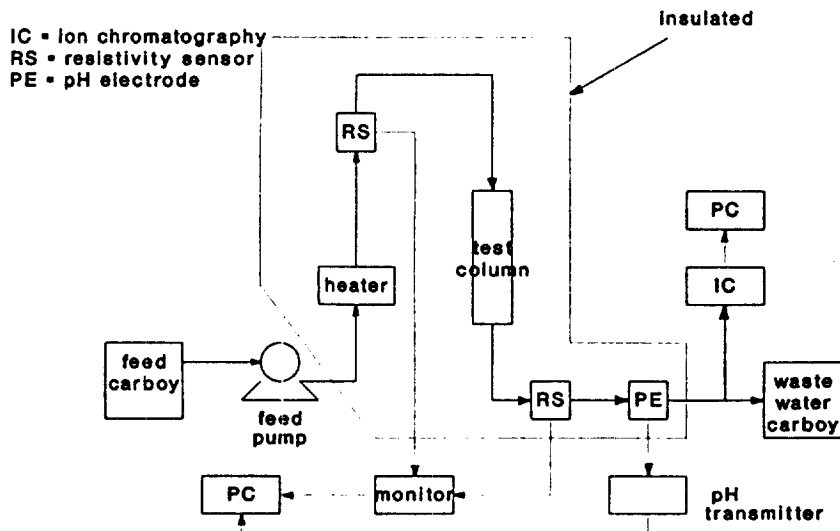


Figure 1. Flow Diagram for MBIE Experimental System

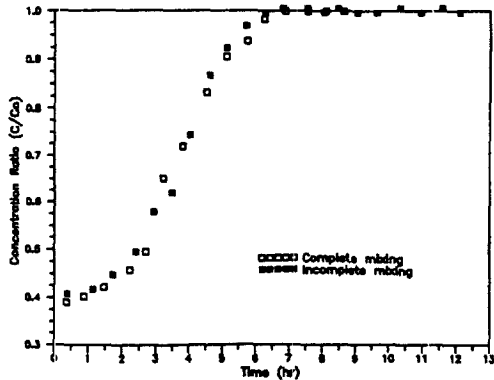


Fig.2 The Effect of Incomplete Mixing of Resins on Chloride Breakthrough Curve with FCR=0.5

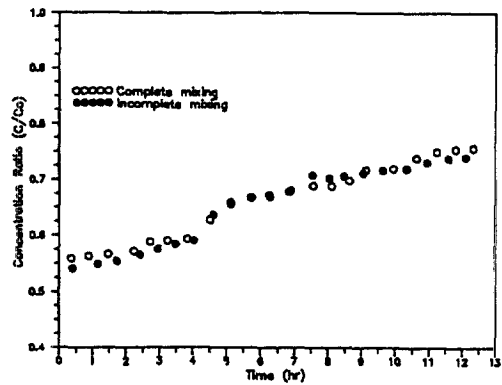


Fig.3 The Effect of Incomplete Mixing of Resins on Sodium Breakthrough Curve with FCR=0.5

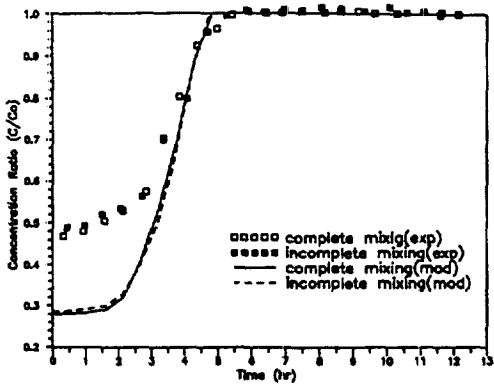


Fig.4 Experimental Data and Model Predictions for the Effect of Incomplete Mixing of Resins on Chloride Breakthrough Curve with FCR=0.6

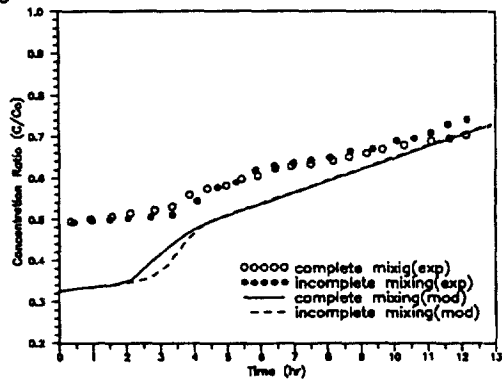


Fig.5 Experimental Data and Model Predictions for the Effect of Incomplete Mixing of Resins on Sodium Breakthrough Curve with FCR=0.6