

혼합층이온교환칼럼의 Silica 제거능에 대한 모델인자의 영향

노병일*, 윤태경¹, 이강춘¹, 정요한¹
 동서대학교 응용생명공학부 화학생명공학 전공,
¹동의대학교 환경공학과
 (binoh@dongseo.ac.kr*)

The Effects of Model Parameters on the Silica Removal of Mixed-bed Ion Exchange

Byeong Il Noh*, Tae Kyung Yoon¹, Gang Choon Lee¹, Yo Han Jeong¹
 Dept. of Bio & Chemical Eng., Dongseo Univ.,
¹Dept. of Environmental Eng., Dongeui Univ.
 (binoh@dongseo.ac.kr*)

서론

혼합층이온교환(Mixed-bed Ion Exchange, MBIE)은 구형(spherical shape)의 양이온 및 음이온 교환 수지를 연속식 칼럼 내에서 잘 혼합하여 사용하는 기술로서, 수중에 불순물 형태로 존재하는 양이온 및 음이온을 동시에 제거하는 데에 사용된다. 이 기술은 장치의 조작성이 간편하며, 각 이온교환 수지의 밀도 차를 이용한 이온교환 수지의 분리와 재생이 가능하여 경제적이기 때문에 여러 형태의 분리 조작성에 널리 응용되고 있다. 특히, 이온의 농도가 ppb이하의 수준인 초순수의 제조와 특이 이온의 분리 및 회수에 많이 이용되고 있다.

Haub와 Foutch(1986a,b)는 Nernst-Planck식과 static-film 동력학 모델을 사용하여 물의 해리에 근접하는 이온 농도를 취급하는 MBIE 칼럼의 거동을 예측할 수 있는 수학적 모델을 처음으로 개발하였다. 후에 Divekar(1987) 등은 조작성 온도의 영향을 고려하여 모델을 발전시켰다.

MBIE칼럼의 거동에 영향을 미치는 여러 인자의 효과를 규명하여 정확한 이온교환 현상을 체계적으로 분석하며, 또한 이미 개발된 수학적 모델의 정확성을 평가하여 그 성능을 개선하고 MBIE기술의 응용도를 넓히기 위한 실험적 연구가 절실히 요구된다. 현재까지는 NaCl용액을 주로 사용하여 여러 모델 인자들이 초순수 제조를 위한 MBIE칼럼의 거동에 미치는 영향들을 규명하기 위한 연구들이 행하여졌다(Yoon et al., 1994,1995; Noh et al., 1996,1999). 본 연구에서는 다양한 조건하에서 MBIE의 silica제거능을 실험적으로 분석한다. Silica는 터빈이나 보일러의 내부 부식의 원인을 제공하여 전력생산효율을 저하시키며, silicon wafer의 machining동안 microchip의 표면에 흡착하여 불량률을 높이는 것으로 이들 산업체에서는 Na⁺, Cl⁻, Ca²⁺, Mg²⁺ 등과 함께 반드시 제거하여야 한다.

실험

MBIE칼럼 내에 존재하는 silica 및 여러 이온들의 이온교환 현상에 대한 주요 모델인자의 영향을 분석하기 위해서 양, 음이온교환수지를 혼합한 혼합층칼럼을 이용한 연속식 실험을 행하였다. 연속식 실험에 사용된 장치는 Fig. 1에 나타나 있다. 실험장치는 이중관으로 제작된 칼럼, 칼럼으로 용액을 유입하기 위한 펌프, 일정한 온도를 유지하기 위한 열교환기, 유량계 및 샘플분석을 위한 Ion Chromatography(IC)와 UV로 구성되어 있다. 실험 칼럼은 pyrex glass로 만들며, 안에 채워진 수지의 혼합 상태를 관찰할 수 있도록

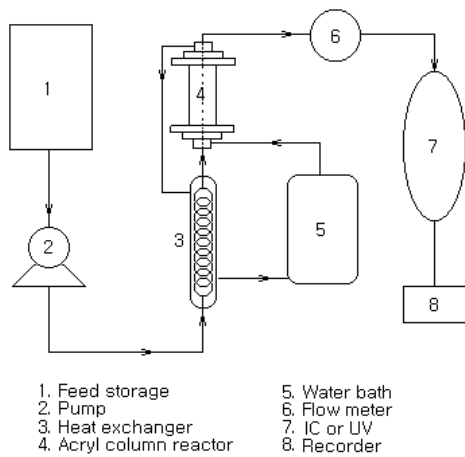


Fig. 1 Schematic diagram of continuous experimental system.

투명하게 만든다. 또한, 칼럼의 직경은 이온교환 수지의 크기보다 상대적으로 크게 하여 벽효과를 줄였다.

실험 장치의 setup이 모두 끝난 다음 장치가 안정될 때까지는 초순수만을 항온조에 통과하여 이온교환 수지가 혼합되어 있는 실험 칼럼에 주입한다. 이때, 오염을 방지하기 위해 오염이 없는 pulse 펌프와 tygon 튜브를 사용한다. 실험 칼럼의 입구에 pH 센서를 설치하여 용액의 pH 변화를 측정한다. system이 안정되면 초순수를 공급 용액으로 대체하여 실험 칼럼에 주입한다. 실험 개시 시각은 공급 용액이 칼럼에 주입되기 시작하는 시각으로 칼럼 입구의 pH가 변화하기 시작하는 시각과 동일하다. 혼합된 양이온 수지에 대한 음이온 수지의 비는 수지의 특성 및 실험 시간을 고려하여 결정한다. 용액의 온도를 일정하게 유지하기 위해 펌프부

터 실험 칼럼의 출구까지의 line을 heating tape으로 감고 칼럼은 2중관으로 만들며 두 개의 관속의 용액들은 항온조를 통과한다. 용액의 공급 속도는 stop watch와 graduated cylinder를 이용하여 실험 line의 맨 끝에서 측정한다. 실험 칼럼을 통과한 용액은 큰 통에 모여져 크고 긴 재생용 혼합식 이온교환 칼럼을 통과시켜 초순수로 만든 다음 다시 공급 용액의 제조를 위해 사용된다. 샘플은 주기적으로 오염이 없는 샘플 병에 받아 UV와 Ion Chromatography를 이용하여 분석한다.

결과 및 토론

모든 샘플을 분석하여 얻은 결과는 샘플 중의 음이온 농도를 시간의 함수로 그래프에 그린 파파곡선으로 나타낸다. 전반적으로 모든 파파곡선들은 농도비 0.1 - 0.3의 초기누출을 보이는데 이는 이온교환수지와 용액과의 접촉시간이 충분하지 않음에 기인한다. 이러한 초기누출은 파파곡선의 전반적인 경향에는 별다른 영향을 주지 않음으로 주요 인자들의 영향을 정확하게 분석하는 데에는 무리가 없어 보인다.

1. 온도 영향

고정층이온교환 칼럼을 이용하여 MBIE칼럼의 유출수에 포함된 silica의 농도변화에 대한 온도의 영향을 규명하기 위해 20, 30, 40°C의 서로 다른 온도에서 실험을 행해 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 실험의 결과는 전반적으로 온도가 증가하면 초기유출이 낮아지고 파파곡선의 기울기는 증가함을 나타내고 있다. 이는 온도가 증가할수록 이온교환속도는 빨라져 파파점 이전의 silica 제거능이 증가함을 의미한다. 하지만, 수지의 용량은 일정하므로 파파점 이후에는 온도가 증가할수록 빨리 평형에 도달하게 된다.

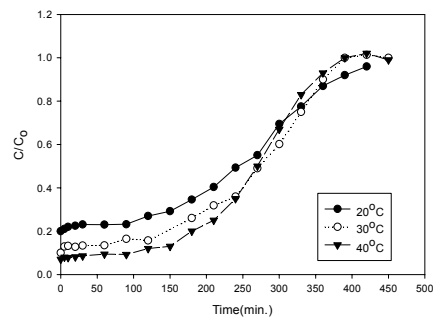


Fig. 2 Temperature effect on silica breakthrough curve.

2. 주입용액의 농도 영향

칼럼 주입용액의 농도의 영향을 분석하기 위해 용액의 농도구배에 임의로 급격한 변화를 1 - 2회 주었다. 용액의 농도가 일정한 경우 silica의 농도는

약 6.7ppm정도이다. 농도구배에 변화를 1회 준 실험의 경우, 실험 개시 후 2시간동안은 6.7ppm의 silica용액이 공급되고 그 후 용액의 농도는 21.3ppm으로 증가하여 1시간동안 공급된 다음 나머지 시간동안은 6.7ppm의 일정한 농도를 유지한다. 2회의 변화를 준 실험의 경우에는 실험 개시 후 1시간동안에는 6.12ppm의 농도를 유지하다가 20.9ppm으로 증가한다. 이 농도는 1시간동안 유지되다가 다시 원래의 초기농도로 환원된 다음 2시간 후 42.8ppm으로 증가하여 1시간동안 유지된 다음 나머지 시간동안은 6.12ppm의 초기농도를 유지한다. 이 들 실험의 결과를 6.7ppm의 일정한 농도를 유지한 실험의 결과와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.

용액의 농도가 증가하면 칼럼의 유출수에 포함된 silica의 농도도 증가하고 용액의 농도가 감소하면 silica의 농도도 따라서 감소한다. 하지만, 일정농도의 실험결과와 1회의 변화를 준 실험결과를 비교하면 주입용액의 농도가 원래의 초기농도로 환원된 후에도 유출수의 농도는 여전히 높음을 알 수 있다. 이는 높은 농도의 용액이 순간적으로 칼럼으로 주입되는 동안 많은 양의 silica가 이온교환에 의해 제거되어 이온교환수지의 가동용량이 급격히 감소되었기 때문이다. 주입용액의 농도가 초기농도로 환원된 다음부터 파과곡선은 일정농도의 파과곡선과 같은 기울기를 유지하며 더 빨리 평형상태에 도달하게 된다. 주입용액의 농도에 2회의 변화를 준 경우, 첫 번째 변화에 대응하는 파과곡선은 위에서 언급한 것과 같은 경향을 보이나 두 번째 변화에 대해서는 다른 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 두 번째 변화가 진행되는 동안 이온교환수지의 silica제거능이 전부 소실되어 이미 평형에 도달하였음을 의미한다.

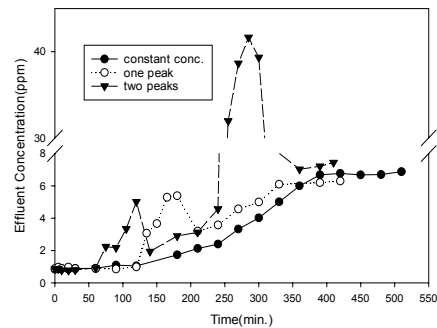


Fig. 3 Effect of one and two peaks in feed concentration on silica breakthrough curve.

3. 양이온교환수지비의 영향

양이온교환수지비가 MBIE칼럼의 silica제거능에 미치는 영향을 분석하기 위해 2:1, 1:1, 1:2의 서로 다른 수지비를 사용하여 실험을 행하여 그 결과를 서로 비교하였다(Fig. 4). 양이온교환수지비가 감소할수록 음이온교환수지의 양은 증가한다. 용액중에 silica는 음이온으로 존재하기 때문에 수지비가 감소할수록 MBIE칼럼의 silica 제거용량은 증가하게 된다. Fig. 4에서 보듯이, 수지비가 감소할수록 silica의 초기유출은 감소하며 파과점은 길어진다. 그러나, 수지비에 무관하게 모든 파과곡선은 비슷한 기울기를 보이고 있다. 이는 수지비는 이온교환속도에는 영향을 주지 않음을 의미한다. 일반적으로 파과곡선의 기울기는 수지의 선택도계수가 클수록 커지며 선택도계수와 수지의 양은 무관하기 때문에 이온교환수지의 양은 파과곡선의 기울기에는 영향을 주지 않는다고 할 수 있다.

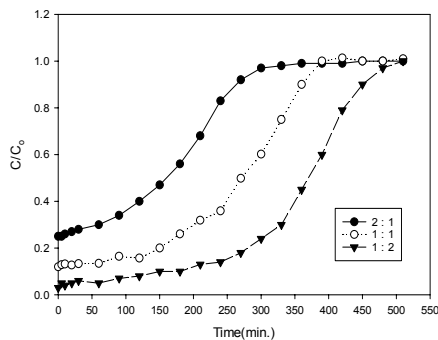


Fig. 4 Effect of cation resin ratio on silica breakthrough curve.

4. 유속변화의 영향

유속의 영향을 규명하기 위해 유속구배에 1 - 2회의 변화를 준 다음 유출수의 농도를 분석하여 일정한 유속실험의 결과와 비교하였다. 1회의 변화를 준 경우, 유속은 초기 2시간동안 2 ml/sec.로 유지되다가 1시간동안 4 ml/sec.로 증가한 다음 초기의 유속으로 환원하여 나

머지 시간동안 일정하게 유지된다. 2회의 변화가 있는 경우, 초기 유속은 2 ml/sec.이고 첫 번째 변화는 실험개시 후 1시간 후에 발생하여 1시간동안 유지되고 두 번째 변화는 실험개시 후 6시간만에 발생하여 1시간동안 유지된다. 증가한 유속은 첫 번째와 두 번째 변화 모두 4 ml/sec.이다. Fig. 5는 예상대로 silica의 파과곡선이 유속변화에 대응하여 변화됨을 보여주고 있다. 유속이 증가하면 유출수의 농도도 증가하고 반대로 감소하면 농도도 감소한다. 이러한 현상은 유속과 Reynolds수와의 상관관계를 고려하면 설명될 수 있다. 주입용액의 유속이 증가하면 Reynolds수가 증가한다. Reynolds수는 Carberry나 Kataoka의 물질전달모델의 분모항에 나타나며(Haub et al. 1986a,b), 따라서 Reynolds수가 증가하면 물질전달계수가 작아지게 되고 결과적으로 이온교환속도가 감소하여 더욱 적은 양의 silica이온이 음이온교환수지에 의해 제거됨을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 초저이온 농도에서 실리카제거를 위한 혼합층이온교환 칼럼의 거동에 대한 온도, 이온교환 수지의 비, 농도 및 유속의 영향을 연속식 칼럼을 이용하여 실험적으로 분석하였다. 이 들 모델인자들은 칼럼의 유출수에 포함된 실리카의 농도에 커다란 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 각 인자의 정량적인 영향은 실리카의 파과곡선을 분석하여 얻었다.

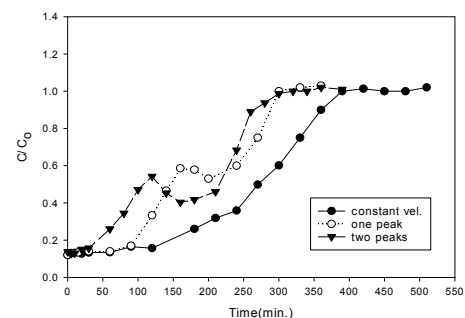


Fig. 5 Effect of one and two peaks in velocity on silica breakthrough curve.

참고문헌

- Haub, C. E. and Foutch, G. L., "Mixed-bed Ion Exchange at Concentration Approaching the Dissociation of Water. 1. Model Development," Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, No.3, Vol.25, pp.373-381(1986)
- Haub, C. E. and Foutch, G. L., "Mixed-bed Ion Exchange at Concentration Approaching the Dissociation of Water. 2. Column Model Applications," Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, No.3, Vol.25, pp.381-385(1986)
- Divekar, S. V., Foutch, G. L., and Haub, C. E., "Mixed-bed Ion Exchange at Concentration Approaching the Dissociation of Water. Temperature Effects," Industrial and Engineering Chemistry Research, No.9, Vol.26, pp.1906-1909(1987)
- Yoon, T. K., Moon, B. H., and Noh, B. I., "The Mixed-bed Ion Exchange Performance and Temperature Effects at Ultra-low Concentrations 1. Ion Exchange Performance," Hwahak Konghak, No.1, Vol.33, pp121-129(1995)
- Yoon, T. K., Noh, B. I., and Moon, B. H., "The Effect of the Cation and Anion Resin Ratio on Mixed-bed Ion Exchange Performance at Ultra-low Concentrations," The Third Korea-Japan Symp. on Sep., 1994
- Noh, B. I., Yoon, T. K., and Moon, B. H., "The Mixed-bed Ion Exchange Performance at Ultra-low Concentrations 1. Variable Feed Concentration and Incomplete Mixing of Resins," KJChE, No.2, Vol.13, pp150-158(1996)
- Noh, B. I., Lee, C. W., Yoon, T. K., Moon, B. H., Lee, G. C., and Shin, C. H., "Parametric Studies on the Performance of Mixed-bed Ion Exchange at Ultralow Concentrations -1. Multicomponent System-," KJChE, No.6, Vol. 16, pp737-744(1999)