

혼합층 이온교환 칼럼의 Sodium 제거능에 대한 양이온수지의 불완전 재생의 영향

노병일*, 이준용¹, 이강춘², 윤태경², Gary L. Foutch¹

동서대학교 에너지/생명공학부 신소재공학전공

¹Oklahoma State University 화학공학과

²동의대학교 환경공학과

(binoh@dongseo.ac.kr*)

Mixed Bed Ion Exchange for Sodium Removal with Incomplete Regeneration of Cation Resin

Byeong Il Noh*, Joon Yong Lee¹, Gang Choon Lee², Tae Kyung Yoon²,

Gary L. Foutch¹

Dept. of Advanced Material Eng., Dongseo Univ., Busan, Korea

¹Dept. of Chem. Eng., Oklahoma State Univ., OK U.S.A

²Dept. of Environmental Eng., Donggeui Univ., Busan, Korea

(binoh@dongseo.ac.kr*)

서론

혼합층 이온교환은 구형(spherical shape)의 양이온 및 음이온 교환수지를 연속식 칼럼 내에서 잘 혼합하여 사용하는 기술로서, 수중에 불순물 형태로 존재하는 양이온 및 음이온을 동시에 제거하는 데에 사용된다. 이 기술은 장치의 조작이 간편하며, 각 이온교환수지의 밀도 차를 이용한 이온교환 수지의 분리와 재생이 가능하여 경제적이기 때문에 발전소, 전자산업 등 여러 형태의 산업체에서 초순수를 생산하기 위한 수단으로 널리 응용되고 있다. 혼합층 이온교환 칼럼은 이온의 과과점까지 사용되어지다가 그 이 후엔 수지의 재생과정을 거쳐 다시 사용된다(Chowdiah, Foutch and Lee, 2003). 일반적으로 H⁺ 형태의 강산성 양이온 수지의 재생은 HCl 용액을 이용하여 수지의 sodium 이온을 제거함으로써 행하여지나, 불완전한 재생의 결과 약간의 sodium 이온이 수지상에 존재하게 된다. Sodium은 일반적으로 장치의 유출수 중에서 제일 먼저 검출되는 이온으로 steam cycle 내 부식의 원인을 제공하기 때문에 반드시 제거되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 불완전한 양이온 수지의 재생이 혼합층 이온교환 칼럼의 sodium 제거능에 미치는 영향을 실험적으로 규명하고 모델의 예측값과 비교 분석하였다.

실험

본 실험에서는 초순수 제조를 위한 혼합층 이온교환 칼럼의 성능에 커다란 영향을 미치는 모델인자 중 양이온교환수지의 불완전 재생의 효과를 분석하기 위해 연속식 칼럼 실험을 행하였다. 전체적인 실험장치는 세 개의 칼럼과 각각의 칼럼에 연결된 flow meter 와 feed storage tank, feed pump, injection pump 등으로 이루어졌다. 양이온교환수지의 hydrogen 이온을 각각 2.0%, 7.39%, 9.13% sodium 이온으로 치환한 다음, hydroxide 이온 형태의 음이온교환수지와 1:1의 비로 혼합하여 세 개의 칼럼에 채웠다. 이온교환수지는 Dowex사의 650C monosphere(양이온수지)와 550A monosphere(음이온수지)를 사용하였다. 칼럼과 flow line의 재질은 ionic leaching 문제를 해결할 수 있는 PFT, PEX 등으로 하였다. 칼럼의 크기는 1 inch diameter이며 칼럼내의 이온교환수지는 15 inch의 높이로 채웠다. 칼럼으로의 주입용액은 칼럼과 초순수 저장용기 사이에 농축액을 주입함으로써

연속적으로 제조되었다. 농축액은 calcium carbonate, sodium metasilicate nonhydrate, ammonium hydroxide, ferrous sulfate, copper nitrate trihydrate 등을 용해시켜 준비하였다. 각 칼럼으로의 주입용액 중 sodium의 농도는 5.0ppb이며 실험온도는 25°C이다. 칼럼 유출수 중의 sodium이온농도는 N3010-177 sodium measuring electrode를 장착한 Waltron Sodium Aqualyzer 9041 analyzer를 이용하여 측정하였으며, 이 외의 측정기구는 HACH sensIon5 conductivity meter, Oakton pH tester 30 pH meter, Metrohm 790 Ion Chromatograph 등이다.

결과 및 토론

본인이 참여한 연구팀에서 개발한 혼합층 이온교환칼럼의 거동을 예측할 수 있는 수학적 모델은 dissociative species를 포함한 다성분 시스템에 적용이 가능하며 규모가 작은 lab용 칼럼이나 규모가 큰 현장 칼럼의 거동을 모두 예측할 수 있는 것으로 현재 Oklahoma State University의 대용량 컴퓨터에서 작동되고 있다(Foutch, 2002; Yi and Foutch, 2004). 실험조건과 동일한 상태에서 모델은 칼럼의 작동시간에 따른 pH, conductivity, ammonium, sodium, copper, iron농도 등의 변화를 예측할 수 있다. 모델의 예측결과 이온교환수지가 9.13%의 sodium을 포함하는 경우 칼럼의 유출수 중 sodium의 농도가 1.0ppb에 도달하기까지 걸리는 시간이 5.8days로 나타났다. 이 외에, sodium의 농도가 2.00%, 7.39%인 경우 각각의 파과점에 도달하는 시간을 구해 그 경향을 분석하였고 실험결과와 비교하였다.

Fig. 1은 세 개의 실험칼럼으로부터의 유출수 중에 포함된 sodium의 농도변화를 나타낸다. 이 그림에 의하면 양이온교환수지 상의 sodium의 농도가 낮을수록 파과점(sodium의 농도가 1.0ppb에 달하는 시점)에 이르는 시간은 길어짐을 알 수 있다. 일반적으로 수지상의 sodium이온은 재생과정을 위해 음이온수지와 양이온수지를 분리할 때 불완전하게 분리되거나 또는 비효율적인 재생과정으로 인해 존재하게 된다. 이것으로 인해 혼합층 칼럼의 효율이 저하되고 재생과정을 빈번히 하게 되어 결과적으로 이온교환수지의 사용주기를 단축시키는 결과를 가져온다. Fig.1에서 주의깊게 볼 것은 9.13%의 sodium을 가지고 있는 수지의 경우에도 처음 3일간은 1.0ppb이하의 sodium농도를 보인다는 것이다. 또한, 9.13%와 7.39%의 경우 파과점에 이르는 시간이 약 0.2days의 차이가 있고, 2.0%와는 2.5days의 차이가 있음을 보이고 있다. 본 실험에서 sodium의 농도는 분석기의 최저측정한계값에 가까운 범위에 속하며, 이로 인해 상대적으로 측정오차는 클 것으로 예상된다.

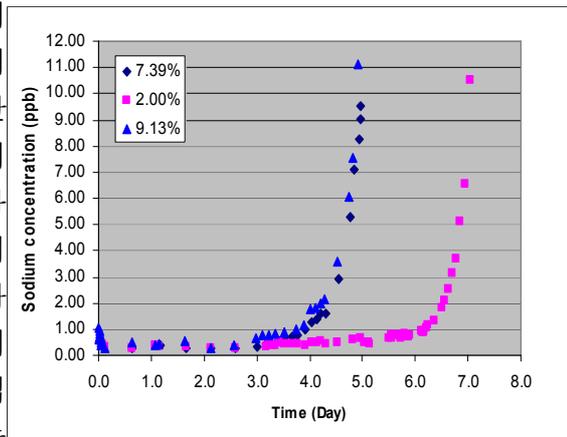


Fig.1 Sodium breakthrough with different initial loading of sodium on cation resin.

칼럼의 유출수 중 sodium이온의 농도는 칼럼의 공급수의 pH를 조절하기 위한 ammonium의 영향을 크게 받는다. 보통 ammonium에 대한 양이온교환수지의 선택도계수가 sodium보다는 크기 때문에 수지상의 sodium은 ammonium으로 교환되어 용액 중으로 나오고(equilibrium leakage), 용액 중의 sodium이 수지상의 hydrogen이온과 교환될

가능성이 현저히 줄어든다(kinetic leakage). 따라서 유출수 중의 sodium의 농도가 feed 중의 sodium농도보다 높아지게 된다. 실제로 본 실험에서는 유출수 중의 sodium의 농도가 10ppb가 되는 시점에서 해당 칼럼의 실험을 종료하였다. Ammonium이 평형상태에 도달하게 되면 유출수 중의 sodium의 농도는 feed 농도인 5.0ppb를 유지할 것으로 예상된다.

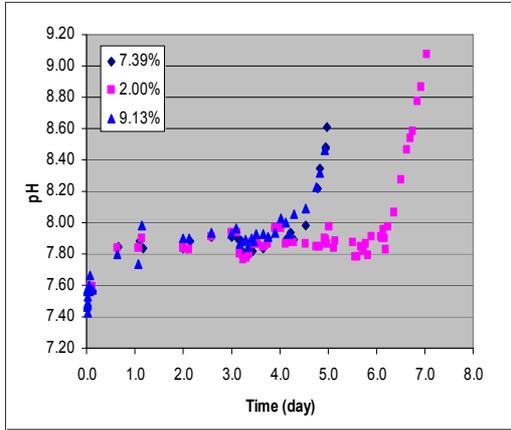


Fig.2 pH changes with different initial loading of sodium on cation resin

다.

각 칼럼의 유출수의 pH의 변화는 Fig. 2에 나타나 있다. 이 그림은 9.13%, 7.36%의 sodium을 가지는 수지의 경우 처음 4일간은 pH8 근처를 유지하다가 pH8.6 으로 증가하고 2.0%의 경우 처음 6일간 pH8을 유지하다가 pH9.1로 증가함을 보여주고 있다. 이러한 현상은 모델에 의해 예측된 것과는 차이가 있지만 측정오차 범위내에 있음이 파악되었다. Feed의 pH가 7.40임에 비해 반응초기에 pH8.0으로 증가하는 것은 음이온교환속도가 양이온의 속도보다는 다소 빠르다는 것을 의미한다. 또한, 수지상의 sodium의 양이 많을수록 양이온의 교환속도는 빨리 느려짐을

알 수 있다.

Fig. 3은 9.13%의 실험결과와 모델의 예측값을 비교하고 있다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 실험결과는 모델의 예측값보다는 이른 과과점을 보이고 있다. 유출수 중의 sodium의 농도가 1.0ppb가 될 때까지 걸리는 시간이 실험에서는 3.8days, 모델의 예측값은 5.8days이다. 이러한 차이는 분석기의 측정한계치에 기인한 실험오차일 가능성이 커 보인다. 실제로 sodium의 농도는

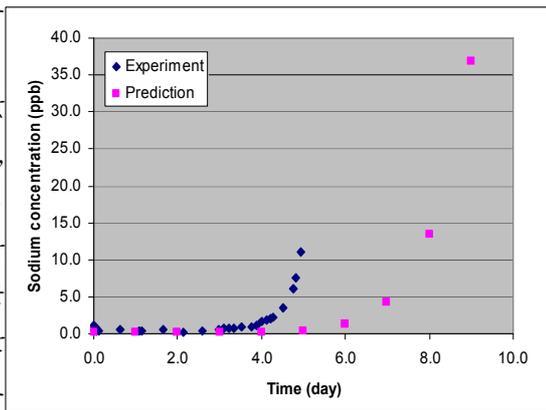


Fig.3 Experimental results and model prediction with 9.13% initial loading of sodium on cation resin

측정한계치보다 낮으며 따라서 정확한 절대값보다는 그 값의 변화만을 측정할 수 있었다.

Fig. 4는 양이온교환수지 상에 존재하는 sodium의 양을 달리하였을 때 과과점에 도달하는 시간을 실험과 모델에 의해 측정된 값을 서로 비교하여 보여준다. 7.39%와 9.13%의 수지 경우 실험결과는 모델의 예측값보다 2days, 2.0%의 경우 1day가 빠른 시간을 보이고 있다. Fig. 3에서 설명하였듯이 이러한 차이는 실제 사

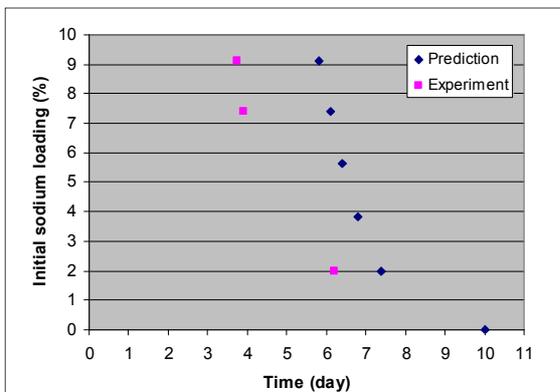


Fig.4 Experimental results and model prediction for sodium breakthrough time

용된 측정장치의 한계값에 기인한 것으로 볼 수있다. 하지만, 실험결과는 예측값과 동일한 경향을 보이고 있다.

결론

본 연구에서는 혼합층 이온교환 칼럼의 sodium 제거능에 대한 양이온 교환수지의 불완전 재생의 효과를 연속식 칼럼 실험을 통하여 규명하였다. 이를 위해 불완전 재생의 정도가 서로 다른 양이온 수지를 사용하였으며, 칼럼의 유출수 중 sodium의 농도가 1.0ppb가 되는 과과점을 서로 비교하였다. 실험 결과에 의하면 과과점에 이르는 시간은 불완전 재생의 정도가 높을수록 짧아지는 것으로 나타났으며, 수학적 모델에 의한 예측값과 비교한 결과 실험값이 예측값보다 이른 과과점을 나타내고 있지만 전반적인 과과곡선의 경향은 서로 일치하였다.

참고문헌

- Chowdiah, V. N., Foutch, G. L., and Lee, G. C., "Binary Liquid-phase Mass Transport in Mixed-bed Ion Exchange at Low Solute Concentration," Ind. Eng. Res., Vol.42, p1485-1494(2003)
- Foutch, G. L., OSUMBIE, Ultrapure Water Research Group, Oklahoma State University, 2002.
- Yi, Jia and Foutch, G. L., "True Multicomponent Mixed-bed Ion Exchange Modeling," Reactive Polymers, Invited paper in an issue honoring Michael Streat, 60C, p121-135(2004).