

축방향의 분산효과가 존재하는 경우의 고정층 이온 교환기의 근사해석

李 哲 洙 · 張 吉 相

韓國核燃料 開發公團

(접수 1978. 11. 1)

An Approximate Solution for Fixed Bed Ion Exchangers in the Presence of Axial Dispersion

C.S. Lee and K.S. Chang

Korea Nuclear Fuel Development Institute, Dae Jeon 300, Korea

(Received November 1, 1978)

要 約

軸方向의 分散效果가 存在하는 境遇의 固定層 이온 交換器의 轉移解는 一般的으로 數値解에 依存하게 되며 交換速度式에 따라서는 상당히 많은 計算時間을 所要하게 된다. 本 報文에서는 分散效果를 나타내는 二次項미분 項을 除去하고 交換速度式 및 速度定數를 補正하여 解를 쉽게 求할 수 있는 方法을 檢討하였으며 線形 및 非線形 交換速度式에 對하여 좋은 結果를 얻었다.

Abstract

Transient solutions for fixed bed ion-exchangers in the presence of the axial dispersion are generally obtained by numerical methods which usually take lengthy computing time depending upon the exchange rate equation used. In this study we obtained the solution relatively easily by omitting the second order derivative term and by adjusting the rate equation and constant. Good results were obtained for both linear and nonlinear rate equations.

의 解로 可能해지고 物質收支式은 다음과 같다.

1. 序 論

$$E \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\rho_b}{t} \frac{\partial n}{\partial t} \quad (1)$$

半徑方向의 變化를 무시할 수 있으면 固定層 이온교환기의 解析은 物質收支式 및 交換速度式

여기에서 n =이온 교환수지내의 이온농도(단위 무게당)

c = 용액상의 이온농도

x = 축방향의 자리

u = 유속

t = 시간

E = 분산계수

ρ_0 = 단위부피당 이온교환수지의 무게

t = 공극율

交換速度式은 交換速度定數 k 를 包含하여 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\partial n}{\partial t} = kF(n^*, n) \quad (2)$$

$$n^* = f(c) \quad (3)$$

여기에서 n^* 은 c 와 평형에 있는 n 값을 표시한다.

먼저 $f'(c) > 0$, $f''(c) < 0$ 이면 이온交換器내의 濃度分布는 一定形態에 漸近하여 이 漸近解는 $E \neq 0$ 인 때를 포함하여 알려져 있다. Rhee의 총설에¹⁾ 이 점이 잘 說明되어 있다.

평형이 $f'(c) > 0$, $f''(c) < 0$ 의 條件을 만족하지 못하면 濃度分布는 一定形態에 漸近하지 못하고 계속 分散하게 된다. Perry의 Handbook²⁾에 여러 경우의 解가 要約되어 있다.

特殊한 경우를 除外하고는 漸近解에 도달하기 前의 解가 必要하거나 또는 漸近解에 到達하지 못하는 경우의 解를 求할 必要가 있으면 數値解法에 依存하게 되며, 數値解析을 위하여서는 $E = 0$ 이면 特性曲線法³⁻⁵⁾을 많이 使用하여 왔다. $E \neq 0$ 이고 特히 速度式이 線形이 아닌 때에는 數値解를 求하는 것은 많은 計算時間을 要하며 近似解를 求할 수 있으면 解析에 많은 도움을 줄 수 있다. Rhee et al⁶⁾은 濃度分布가 漸近解에 達했을 때의 分散效果가 포함된 해를 二次項 미분항을 使用하지 아니하고 一次式으로 表示된 速度式의 速度定數를 補正하여 求할 수 있음을 理論적으로 보였다.

本 報文에서는 Rhee et al의 方法을 擴張하여 더 一般的인 경우의 分散效果를 速度式에 考慮하여 分散效果가 포함된 系의 數値解를 일차項 미분 방정식에서 求할 수 있는 可能性을 檢討하고 解析을 容易하게 할 수 있는 方法을 모색하였다.

(1)式과 (2)式을 變形하여

$$\frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial n}{\partial \tau} \quad (4)$$

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = S_t F(n^*, n) \quad (5)$$

여기에서 $Z = X/L$

$$\tau = u \cdot t / L$$

$$P_e = L \cdot u / E \text{ (Peclet Number)}$$

$$S_t = k \cdot L / u \text{ (Stanton Number)}$$

$$\nu = \rho_0 / \epsilon$$

이고 L 은 特性거리를 表示한다. (4)式과 (5)式의 解를 다음 近似式들의 解에서 求하여 붙여 고 한다.

$$-\frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial n}{\partial \tau} \quad (6)$$

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = S_t' F'(n f_n, S_t, P_e) \quad (7)$$

一般的으로 交換速度가 빠르면 相對적으로 分散效果는 增大하나 이 때의 解는 漸近解에 빨리 도달하며 交換速度가 느리면 相對적으로 分散效果는 감소한다. 평형조건이 漸近解를 許容치 않을 때는 역시 分散效果는 相對적으로 감소한다.

2. 線形速度式の 境遇

$$F(n^*, n) = n^* - n \quad (8)$$

으로 表示되는 線形速度式은 式의 간편성 때문에 많이 使用되어 왔다. (8)式은 右邊이 粒子內의 濃度로 表示되어 있으나 粒子內 擴散이 交換速度를 支配하는 때 이외에도 사용이 可能하다.

Rhee et al⁶⁾은 (7)식의 S_t' 와 F' 를 다음과 같이 놓으면 漸近解의 近似解를 求할 수 있음을 보였다.

$$S_t' = \left[\frac{1}{S_t} + \frac{1}{P_e(1-\lambda)\lambda} \right]^{-1} = S_t \frac{1}{1+x} \quad (9)$$

$$F'(n^*, n, P_e, S_t) = n^* - n \quad (10)$$

여기에서

$$\lambda^{-1} = 1 + \nu \frac{n^*(c^r) - n^*(c^l)}{c^r - c^l}$$

$$x = \frac{S_t}{P_e \lambda (1-\lambda)} \quad (11)$$

이고 c^r 및 c^l 은 $x = \infty$ 및 $-\infty$ 에서의 c 값을 표시한다.

漸近解에 到達하기 前의 解法을 檢討하기 위하여 $P_e \rightarrow \infty$ 인 경우와 $S_t \rightarrow \infty$ 인 경우를 먼저 생각하자. $P_e \rightarrow \infty$ 이면 二次項미분항은 없게 되고 近似解는 엄밀하게 된다. $S_t \rightarrow \infty$ 면 (4)식 및 (5)식은

$$\frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} = \frac{\partial c}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial n^*}{\partial \tau} \quad (12)$$

이 되고 (6)식 및 (7)식은

$$\begin{aligned} & - \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_c \left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_c \right] \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} - \frac{\partial c}{\partial z} \\ & = - \frac{\partial c}{\partial \tau} + \nu \frac{\partial n^*}{\partial \tau} \end{aligned} \quad (13)$$

이 되어 $(\partial t / \partial \tau)_c = -\lambda$ 라면 $S_t' = \lambda(1-\lambda)P_e$ 이 되어 近似解는 엄밀하게 된다. 實際로 $\left(\frac{\partial z}{\partial \tau} \right)_c$ 는 漸近解에서만 $-\lambda$ 와 같아지며 一般的으로 常數가 아니다. $S_t \rightarrow \infty$ 일 때의 近似解를 엄밀한 解와 比較하여 Fig. 1에 表示하였다.

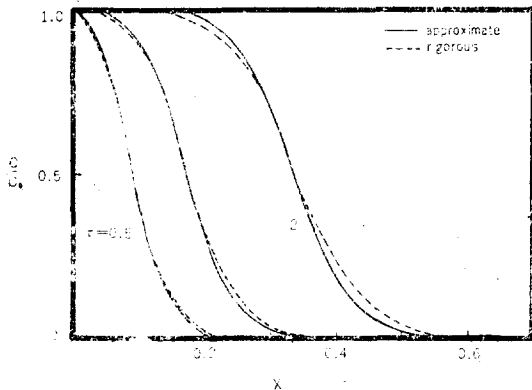


Fig. 1. Comparison of Approximate Solution with Rigorous Solution for $S_t \rightarrow \infty$ ($P_e=80$, $K=5.0$, $N=1.0$, $c_0=0.07$, $\epsilon=0.4$, $\rho_0=0.6$, $u=1.0$, $z=100$)

一般的으로 S_t 와 P_e 가 有限하고 漸近解에 到達하지 못하였을 때의 解를 Fig. 2에 例示하였다. 위에서 언급한 近似解의 極限 경우를 생각하면 $S_t \rightarrow \infty$ 인 때를 제외하고는 近似解와 充分히 近似한 것은 놀라운 일이 아니다.

要約하면 S_t 및 P_e 가 有限한 系의 近似解는 P_e 가 커질수록 또 漸近解에 가까와 질수록 엄밀한 解에 가까와지나 $S_t \rightarrow \infty$ 인 경우에도 상당히 近似함을 알 수 있다. n 값은 漸近解에서는

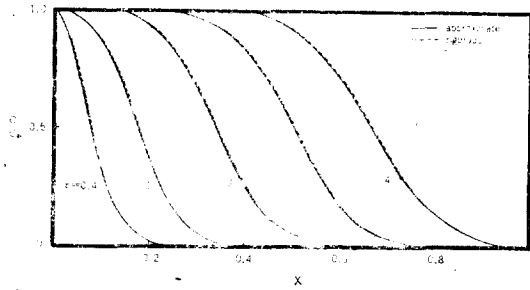


Fig. 2. Comparison of Approximate Solution with Rigorous Solution when S_t and P_e are Finite (Linear Rate Equation, $P_e=20$, $S_t=80$, $K=5.0$, $N=1.0$, $c_0=0.07$, $\epsilon=0.4$, $\rho_0=0.6$, $u=1.0$, $z=100$)

Rhee et al⁶⁾에 의하여

$$\begin{aligned} n^*(c) - n & \cong \frac{\lambda(1-\lambda)P_e/S_t}{1+\lambda(1-\lambda)P_e/S_t} \left[\frac{1-\lambda}{\lambda\nu} (c-c') \right. \\ & \left. - n^*(c) + n^*(c') \right] \end{aligned} \quad (14)$$

에 의하여 求하여지며 일반적으로는 (2)식을 積分하여

$$n = n_0 e^{-St \cdot \tau} + S_t e^{-St \cdot \tau} \int e^{St \cdot \tau} n^*(c) d\tau \quad (15)$$

와 같이 求할 수 있다.

3. 非線形速度式의 境遇

$$F(n^*, n) = \frac{n^{*2} - n^2}{2n} \quad (16)$$

으로 表示되는 經驗速度式은 Vermealen⁸⁾에 粒子內 擴散이 交換速度를 支配하는 경우를 위하여 유도하였으며 이 때에는 線形交換速度式보다 더 적합함이 알려져 있다. 實際로 交換速度가 느린 경우는 粒子內 擴散이 速度를 支配하는 경우가 많으므로 (16)식은 교환속도가 느릴 때는 사용을 시도할 가치가 있는 式이다. 線形式과 比較하기 위하여 速度식을 다음과 같이 쓰고

$$\frac{\partial n}{\partial \tau} = \left(\frac{S_t}{2} \cdot \frac{n^* + n}{n} \right) (n^* - n) \quad (17)$$

$St(n^* + n)/2n$ 을 常數와 같이 취급하면 (9)식 및 (10)식 대신 다음 式들을 얻는다.

$$S_t' = \left[\frac{1}{S_t} + \frac{2}{P_e \lambda (1-\lambda)} \right]^{-1} = S_t \cdot \frac{1}{1+2x} \quad (18)$$

$$F'(n^*, n, S_t P_e) = \frac{1}{2} \frac{n^{*2} - n^2}{x u^* / (x+2) + n} \quad (19)$$

線形速度式의 경우와 마찬가지로 $P_e \rightarrow \infty$ 이면 이 방법은 엄밀한 방법이 되며 $S_t \rightarrow \infty$ 이면 (18) 및 (19)식은 (9)식 및 (10)식의 결과와 같게 되며 前節에서 檢討한 바와 같은 결과를 얻는다. Fig. 3에는 漸近解에 도달하였을 경우의 近似解를 엄밀한 경우에 對한 數値解와 比較하여 表示하였다. 漸近解의 數値解는 쉽게 구할 수 있으며 MIMIC과 같은 Simulator를 使用할 수도 있다. 위의 比較結果로 近似解가 漸近解로서 만족할 만 하다는 결론은 $P_e \lambda(1-\lambda)/S_t$ 가 10에서 0.02에 이르는 넓은 範圍에 對하여 可能하다. 또한 線形速度式에서와 같이 P_e 가 커질수록 또 漸近解에 가까와 질수록 엄밀한 解에 가까와 지며 $S_t \rightarrow \infty$ 인 경우에도 상당히 近似한 것처럼 보인다. Fig. 4에는 P_e 와 S_t 가 有限할 때의 漸近解에 도달하기 前의 엄밀한 解를 數値解法으로 求하여 近似解와 比較하였다. 數値解法은 부록에 約술되어 있으며 近似方法과 比較하여 상당히 많은 計算시간을 所要한다. 線形速度式에서와 같이 n 은 速度式을 積分하여 求할 수 있으며

$$n = [n_0^2 e^{-S_t \cdot \tau} + S_t \cdot e^{-S_t \cdot \tau} \int e^{S_t \cdot \tau} n^2(c) d\tau]^{1/2} \quad (20)$$

近似方法의 有用性은 Fig. 4에서 判斷할 수 있다.

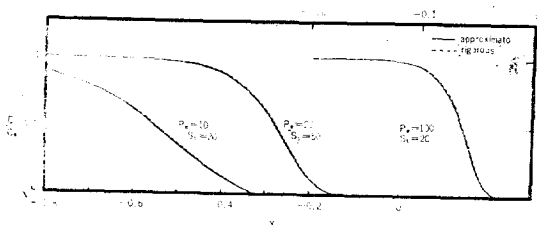


Fig. 3. Comparison of Approximate Solution with Rigorous Solution when P_e and S_t are Finite (Quadratic Rate Equation, $K=40$, $N=1.26$, $c_0=0.0624$, $\epsilon=0.3$, $\rho_b=0.666$)

4. 檢 討

實際 分散效果의 영향은 위에서 언급된 바와 같은 方法으로 計算할 수 있겠으나 計算을 하기 前에 分散效果를 과연 考慮하여야 할 것인가 하

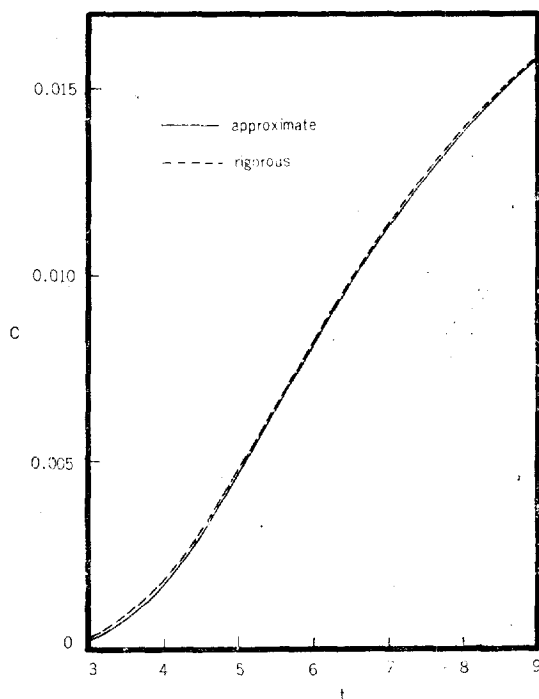


Fig. 4. Comparison of Approximate Solution with Rigorous Solution (Quadratic Rate Equation, $K=74$, $N=0.858$, $c_0=0.04$, $\epsilon=0.34$, $\rho_b=0.641$, $u=29.4$, $k=0.0113$, $E=4.0$)

는 點이 點토되어야 하며 이 決定을 돕기 위한 몇가지 點을 思考하여 보자.

많은 경우 固定層에서 액체가 흐르면 粒子기 준 P_e 값은 0.3~1 정도의 값을 취하는 것이 알려져 있으며^{9,10}, S_t 값은 보통 상당히 큰 값을 가지나 Dowex 1×4-HNO₃-Th Complex 계의 경우 $k=0.01\text{m}^{-1}$ 정도의 값을 취하므로¹¹, $u=10\text{cm/min}$ 이라면 粒子기 준 $S_t \approx 10^{-5}$ 이 된다. 또한 흡착 平衡을 Langmur 式을 쓴다면

$$n = \frac{NKC}{1+KC} \quad (21)$$

에서 K 값은 보통 적은 값을 가지지만 위에 언급된 Th 계의 경우 $70\text{ml/m} \cdot \text{mole}$ 정도의 값까지 취한다. N 값은 보통 $1\text{m} \cdot \text{mole/g} \cdot \text{resin}$ 정도의 값이다. 따라서 앞에서 언급한 $x=10 \sim 0.02$ 의 범위는 응용에 필요한 많은 경우를 포함한다. 분명히 (9)식이나 (18)식에서 x 의 값이 클 때 分散의 영향은 크게 된다. Fig. 5에는 그림에

표시된 바와 같은 條件에서 分散이 考慮된 경우와 그렇지 않은 경우를 對比하였다. 分散이 考慮된 경우는 近似方法에 依하여 計算되었다. Fig. 1과 Fig. 5에서 分散의 影響에 대한 크기를 짐작할 수 있다. Fig. 1에서는 分散이 없는 解는 수직선이며 이 수직선은 농도 曲線을 좌측과 우측의 넓이가 같도록 나눈다.

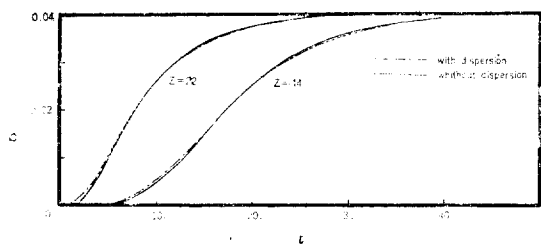


Fig. 5. Comparison of Solution with Dispersion and Without Dispersion (Quadratic Rate Equation, $K=7.0$, $N=1.26$, $c_0=0.02$, $\epsilon=0.333$, $\rho_b=0.641$, $u=22$, $k=0.3$, $E=3.0$)

5. 結 論

軸方向의 分散效果가 存在하는 境遇의 固定層이온交換器의 近似解는 分散效果를 나타내는 二次편미분방을 제거하고 速度式과 速度定數를 補正함으로써 쉽게 그리고 많은 경우에 正確히 計算할 수 있다.

線形速度式에서는

$$S_t' = S_t \frac{1}{1+x}$$

$$F'(n^*, n, P_e, S_t) = n^* - n$$

非線形二次速度式에서는

$$S_t' = S_t \frac{1}{1+2x}$$

$$F'(n^*, n, P_e, S_t) = \frac{1}{2} \frac{n^{*2} - n^2}{xn^*/(x+2) + n}$$

여기에서 $x = S_t/P_e\lambda(1-\lambda)$ 이다.

參 考 文 獻

1. Hyun-Ku Rhee, *J. KICHe*, **12** (1974), 45.
2. R.H. Perry, C.H. Chilton ed. "Chemical

Engineers Handbook," 5th ed. Section 16, McGraw-Hill, New York, 1973.

3. A. Acrivos, *Ind. Eng. Chem. Design and Process Development*, **48** (1956), 703.
4. J.S.C. Hsieh, R.M. Turian and Chi Tien, *AIChE J.*, **23** (1977), 263.
5. J.S. Dranoff and Leon Lapidus, *Ind. Eng. Chem.*, **50** (1958), 1649.
6. H. Rhee and N.R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **27** (1972), 199.
7. H. Rhee, D.F. Bodin and N.R. Amundson, *Chem. Eng. Sci.*, **26** (1971), 1571.
8. T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.*, **45** (1953), 1664.
9. E.A. Ebach and R.R. White, *AIChE J.*, **4** (1958), 161.
10. C.F. Gottschlich, *AIChE J.*, **9** (1963), 88.
11. C.S. Lee, Annual Report, Korea Atomic Energy Research Institute, (1976).

符 號

(1)식으로 표시된 편미분 方程式은 다음과 같은 階差形으로 바꾸어 쓸 수 있으며

$$E \frac{C_{m+1, n+1} - C_{m, n+1} + C_{m-1, n+1}}{\Delta x^2} - u \frac{C_{m+1, n+1} - C_{m-1, n+1}}{2\Delta x} = \frac{C_{m, n+1} - C_{m, n}}{\Delta t} + \frac{\rho_t}{\epsilon} \frac{\Delta n}{\Delta t} \quad (22)$$

$\Delta x = u\Delta t$ 라 하면 위 식은 다음과 같이 整理된다.

$$-\left(\frac{E}{u^2\Delta t} + \frac{1}{2}\right)C_{n-1, n+1} + \left(\frac{2E}{u^2\Delta t} + 1\right)C_{m, n+1} - \left(\frac{E}{u^2\Delta t} - \frac{1}{2}\right)C_{m+1, n+1} = C_{m, n} - \frac{\rho_b}{\epsilon} \Delta n \quad (23)$$

여기에서

$$\Delta n = kF(n^*(C_{m, n}), n)\Delta t \quad (24)$$

(23)식에서 좌변의 괄호안은 常數가 되고 右邊은 既知의 값을 가지게 되므로 다시 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$AC_{m-1, n+1} + BC_{m, n+1} + CC_{m+1, n+1} = D_{m, n} \quad (25)$$

固定層 이온 交換器를 $(M-1)$ 개의 구간으로 軸方向으로 나누고 다음의 境界條件을 생각한다.

$$\begin{aligned} C_{m,0} &= C_0 \text{ for } 1 < m < M \\ C_{0,n} &= C_{0,n} \text{ for all } n \\ C_{M,n} &= C_{M+1,n} \text{ for } M \rightarrow \infty \end{aligned} \quad (26)$$

위의 境界條件 중 처음 둘은 適用하는데 어려움이 없으나 셋째 條件을 適用할 수 있기 위하여 濃度變化가 있는 全區間에 대하여 계산이 실시되어야 하며 많은 計算시간이 所要된다.

部分區間에 對한 計算을 할 수 있게 하기 위하여 다음과 같은 計算方法을 생각한다. $M-1$, M , $M+1$ 세 절에 대하여 前進階差法을 쓰면

$$\begin{aligned} C_{M,n+1} &= C_{M,n} \left(1 - 2 \frac{E}{u^2 \Delta t} \right) - \frac{\rho_b}{\epsilon} \Delta n \\ &+ C_{M+1,n} \left(\frac{E}{u^2 \Delta t} - \frac{1}{2} \right) + C_{M-1,n} \left(\frac{E}{u^2 \Delta t} + \frac{1}{2} \right) \end{aligned} \quad (27)$$

初期條件에서 $C_{M-1,0}$, $C_{M,0}$, $C_{M+1,0}$ 는 알 수 있고 여기에서 $C_{M,1}$ 을 求할 수 있으며 $C_{1,1}$, $C_{M,1}$ 및 $C_{M,0}$ 의 發에서 $C_{m,1}$ ($1 < m < M$)의 값을 計算하고 $C_{m,1}$ ($1 < m < M$)에서 $C_{M+1,1}$ 을 外插하

여 計算한다. 이 方法을 되풀이 하면 계산이 가능해 진다. 實際로 (25)식은

$$\begin{aligned} B C_{1,n+1} + C C_{2,n+1} &= D_{1,n} - A C_{0,n+1} \\ A C_{m-1,n+1} + B C_{m,n+1} + C C_{m+1,n+1} \\ &= D_{m,n} \quad (2 \leq m \leq M-2) \\ A C_{M-2,n+1} + B C_{M-1,n+1} &= D_{M-1,n} - C_{M,n+1} \end{aligned} \quad (28)$$

이 되고 여기에서

$$A = - \left(\frac{E}{u^2 \Delta t} + \frac{1}{2} \right)$$

$$B = \frac{2E}{u^2 \Delta t} + 1$$

$$C = - \left(\frac{E}{u^2 \Delta t} - \frac{1}{2} \right)$$

$$D_m = C_{m,n} - \frac{\rho_b}{\epsilon} \Delta n$$

계산으로 檢討된 系는 $K=74.0$, $N=0.858$, $\rho_b=0.641$, $\epsilon=0.34$, $k=0.0113$, $u=29.4\text{cm/min}$, $E=40$ 인 값을 가지고 있으며 $\Delta t \leq 0.05$ 인 범위 안에서 計算結果는 安定하였으며 Δt 가 작아 질수록 수렴하는 것으로 판단되었다. 사용된 Column의 길이는 30이었다.