〈報文〉 HWAHAK KONGHAK Vol. 17, No. 1, February 1979, pp. 41—46
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

입자내 확산이 지배하는 경우의 이온 교환속도정수의 계산

이 철 수
한국 핵연료 개발공단
(접수 1978. 11. 1)

Prediction of Rate Constants for Particle Diffusion Controlled Ion Exchange

C. S. Lee
Korea Nuclear Fuel Development Institute, Dae Jeon 300, Korea
(Received November 1, 1978)

要 約

이온交換速度가 느리면 粒子內의 擴散이 交換速度를 決定하는데 重要한 役割을 하는 수가 많으며, 이 때의 擴散過程은 Nernst-Planck 式에서 유도된 이온濃度의 函數인 擴散係數를 갖게 된다. 그러나 擴散係數를 常數로 假定하여서도 좋은 結果를 얻은 例들이 알려져 있다. 本 報文에서는 이 問題를 檢討하여 相對이온들의 擴散係數로 부터 常數擴散係數를 計算하는 方法을 提示하였으며, 이 계수는 또한 交換程度에 따라서도 변화하므로 이 영향을 補正할 수 있는 方法을 제시하였다. 끝으로 粒子群을 이루고 있는 交換樹脂粒子의 平均半徑 計算法을 檢討하여 경험속도식의 速度定數를 計算하는 方法을 제시하였다.

Abstract

A method was developed for the calculation of constant diffusion coefficients in particle diffusion controlled ion exchange. This method were often found adequate in spite of its theoretical dependence on ionic concentration as defined by Nernst-Planck equation. The diffusion coefficient was also found a function of the degree of exchange and a corrective scheme for such an effect was provided. Finally by defining the adequate average particle size of a group of particles, the rate constant for empirical rate equations was calculated.

序 論

이온交換速度는 이온交換평형과 같이 이온交換器의 設計나 解析에 重要한 役割을 한다. 이온交換은 一般 固體—流體系의 反應에서와 같이 Film Diffusion, Particle Diffusion 또는 交換反應의 段階를 거쳐 일어나며 이 중에서 이온交換反應은 보통 充分히 빨리 일어나는 것으로 알려져 있으며, 따라서 이온交換速度는 Film Diffusion 또는 Particle Diffusion 速度에 左右되게 된다.

實際로 交換過程에서 Film Diffusion 또는 Particle Diffusion 중 어느 영향이 交換速度를 支配하는지는 粒子의 크기, 溶液의 농도, 이온들의 擴散係數等에 따라 決定되며 判定 기준이 檢討되어 있다[1]. 원칙적으로 粒子內 擴散과정은 편미분방정식으로 表示될 수 있고 이온交換기를 나타내는 物質收支式과 연립으로 장치해석에 쓰일 수 있으며, 實際로 그러한 試圖도 발표되었다[2]. 그러나 그러한 計算에 必要한 計算時間은 막대한 것이며, 經驗速度式을 使用하여 解를 구하는 것이 일반적 경향이다. 本 보문에서는 粒子內 擴散이 交換速度를 支配하는 경우에 使用되는 經驗速度式들을 根本的으로 檢討하여 制限點이나 問題點들을 밝히고 速度定數를 計算할 수 있는 方法을 찾고자 하였다. 粒子內 擴散이 交換速度를 支配하는 境遇에는 다음과 같은 物質收支式과 적절한 境界條件에 依하여 交換過程이 表示된다.

$$\frac{\partial n_B}{\partial t}=\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(D_{AB}r^2\frac{\partial n_B}{\partial r}\right) \tag{1}$$

여기에서 n_B는 粒子內에 있던 A이온과 교환된 B이온의 濃度, D_{AB}는 粒子內의 擴散係數, r은 中心에서의 거리, t는 時間을 表示한다. Vermeulen[3]은 粒子와 接하고 있는 溶液의 부피가 무한히 크고 D_{AB}가 常數인 境遇의 (1)式의 解와 比較하여 다음과 같은 經驗速度式을 提示하였으며,

$$\frac{\partial \bar{n}_B}{\partial t}=k\frac{n_B^{*2}-\bar{n}_B^2}{2\bar{n}_B} \tag{2}$$

여기에서 $\bar{n}_B$는 粒子內의 B이온의 平均濃度이고 速度定數 k는 $k=\pi^2 D_{AB}/R^2$로 주어지고 n_B^*는 界面에서의 常數濃度이고 R은 粒子半徑을 表示한다. 다른 型의 速度式도 提案된 바가 있으며, 이들 速度式들을 固定層이온교환기에 使用하는데 따르는 問題點들도 檢討된 바 있다[4].

經驗速度式의 問題點은 바로 이 式의 誘導 과정에서 생긴 가정들, 즉 無限부피의 溶液 및 常數 D_{AB}라는 가정들과 관계가 있다. 實際 문제에서 溶液의 부피가 無限인 경우는 거의 없을 것이며, 非可逆 평형을 제외하고는 n_B^*는 시간에 따르는 함수가 된다. n_B^*의 變化는 k에 보정상수를 곱하여 제한된 범위에서 고려될 수 있다[5]. D_{AB}는 吸着에 따르는 粒子크기의 변화를 무시하더라도 Nernst-Planck式에서 유도된 다음과 같은 식으로 주어지며[1], 상수가 아니다.

$$D_{AB}=\frac{D_A D_B(z_A^2 n_A+z_B^2 n_B)}{D_A z_A^2 n_A+D_B z_B^2 n_B} \tag{3}$$

여기에서 z_A와 z_B는 A이온과 B이온의 이온가를 表示하고 D_A와 D_B는 A이온과 B이온의 粒子內의 擴散係數이다. (3)式은 實驗的으로도 確認된 바 있으며[6],[7] 分明히 $D_A=D_B$일때만 D_{AB}는 常數이다. 그러나 (2)式은 實驗的으로 D_A와 D_B가 서로 다른 경우에다 근사적으로 쓰일 수 있음이 알려져 있으며, 또한 交換過程은 (3)式을 使用하거나 D_{AB}가 상수로 取扱되거나 큰 차이가 없이 表示될 수 있음도 實驗的으로 알려져 있다[8].

完全交換이 이루어지는 境遇

Helfferich와 Plesset[9],[10]는 다음의 境界條件에서 (1)식의 數値解를 求하였으며,

$$\left.\begin{aligned} &n_B=0 \text{ for } 0\le r<R \text{ at } t=0\\ &n_B=n_{B\infty}=\text{Capacity}/z_B \text{ at } r=R \text{ for } t\ge 0\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

그 結果를 $D_R=D_A/D_B$ 및 $z_R=z_A/z_B$를 媒介變數로 하여 提示하였다. Hering과 Bliss도 이 계산결과를 추가하여 발표하였다[8]. 基準이 되는 境遇로 $D_A=D_B$이면 解析解가 可能하고 다음과 같다[4].

$$\frac{\bar{n}_B}{n_{B\infty}}=1-\frac{6}{\pi^2}\sum_i^{\infty}\frac{1}{i^2}\exp\left(-\frac{D_{AB}\pi^2}{R^2}i^2t\right) \tag{5}$$

Table 1. Comparison of Constant Diffustion Coefficient Results with Nernst-Planck Model Results

z_R	D_R	$f(D_R, z_R)$	RMS Dev.
1/3	5	1.50	0.008
	10	1.97	0.009
	20	2.76	0.101
1/2	5	1.65	0.008
	10	2.25	0.007
	20	3.22	0.011
2/3	5	1.76	0.010
	10	2.48	0.011
	20	3.70	0.014
1	2	1.29	0.004
	5	1.94	0.007
	10	2.86	0.015
1	1	1.00	reference
1	1/2	0.83	0.008
	1/5	0.70	0.013
	1/10	0.65	0.016
1.5	1/5	0.64	0.015
	1/10	0.59	0.019
	1/20	0.55	0.022
2	1/5	0.60	0.016
	1/10	0.54	0.021
	1/20	0.50	0.024
3	1/5	0.54	0.018
	1/10	0.46	0.023
	1/20	0.42	0.027

D_{AB}가 常數인 때와 常數가 아닌 때의 解를 比較하기 위하여 函數 $f(D_R, z_R)$을 생각하여

$$\bar{D}_{AB}=D_A/f(D_R, z_R) \tag{6}$$

$\bar{D}_{AB}$는 A이온이 완전히 B이온과 交換되는 全過程을 通하여 一定하다고 假定한 擴散係數이며, (5)식의 D_{AB} 代身 (6)식의 $\bar{D}_{AB}$를 代入하면 常數擴散係數의 解가 된다.

한편 Helfferich와 Plesset 및 Hering과 Bliss의 解는 D_R과 z_R을 媒介變數로 하여 數表化되어 있으므로 위에서 언급한 (5)식의 解와 數値解를 比較하여 두 解가 가장 가깝게 一致하도록

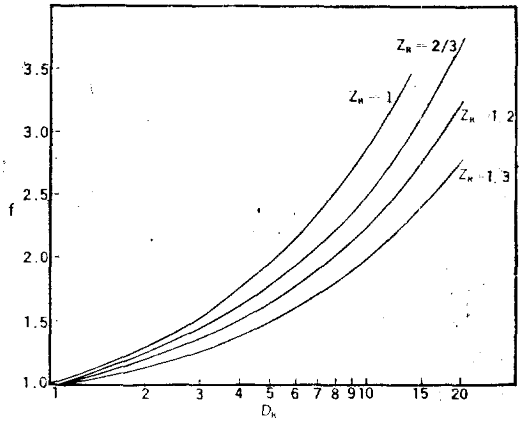

Fig. 1. Correction Factor f as a Function of D_R for $z_R \leq 1$

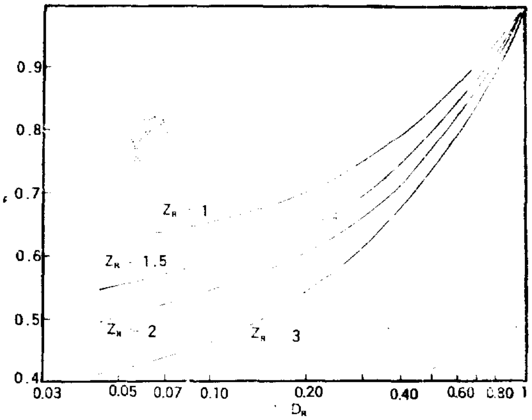

Fig. 2. Correction Factor f as a Function of D_R for $z_R \leq 1$

$f(D_R, z_R)$을 選擇한다. 이렇게 하여 求하여진 $f(D_R, z_R)$을 *Fig.* 1 및 *Fig.* 2에 提示하였다. $f(D_R, z_R)$을 求하는 데는 $\bar{n}_B/n_{B\infty}$의 범위를 0.05~0.95로 하였고 많은 경우 RMS편차는 0.01정도로 만족할 만큼 接近하였으며 計算 결과를 *Table* 1에 정리하였다. *Fig.* 1 및 *Fig.* 2를 使用하여 完全交換이 이루어지는 경우의 $\bar{D}_{AB}$를 D_A 및 D_B에서 計算할 수 있다.

不完全交換이 이루어지는 境遇

粒子內에 存在하던 이온 A가 完全히 이온 B와 交換되지 않을 때는 境界條件은 다음과 같다.

$$\left.\begin{array}{l} n_B=n_{B0} \text{ for } 0<r<R \text{ at } t=0 \\ n_B=n_{Bf} \text{ at } r=R \text{ for } t\geq 0 \end{array}\right\} \quad (7)$$

n_{B0} 는 일반적으로 0이 아닌 n_B의 초기치이고 n_{Bf} 는 일반적으로 $n_{Bf}<n_{B\infty}$인 n_B의 평형치이다. 分明히 $n_{B0}=0$이고, $n_{Bf}=n_{B\infty}$이면, (6)式으로 定義된 函數 f를 使用할 수 있다. 一般的으로 n_B' 를

$$n_B'=(n_B-n_{B0})/(n_{Bf}-n_{B0}) \quad (8)$$

라 定義하고 (1)식을 變形시켜 係數들을 比較하면(符錄 참조),

$$D_A'=D_A\frac{1+b\rho_f}{1+a\rho_f}$$

$$\frac{D_A'}{D_B'}=\frac{1+a\rho_0}{1+a\rho_f}\cdot\frac{1+b\rho_f}{1+b\rho_0} \quad (9)$$

$$\frac{z_A'}{z_B'}=\frac{1+b\rho_0}{1+b\rho_f}$$

여기에서

$$\rho_0=n_{A_0}/n_{A\infty}$$

$$\rho_f=n_{Af}/n_{A\infty}$$

$$a=D_Az_A/D_Bz_B-1$$

$$b=z_A/z_B-1$$

따라서 $D_R'=D_A'/D_B'$, $z_R'=z_A'/z_B'$라 하면, 不完全한 交換이 이루어지는 境遇의 D_{AB}값은 (6)식과 같이

$$\bar{D}_{AB}=D_A'/f(D_R', z_R') \quad (10)$$

를 써서 계산할 수 있다. 그러나 이때에는 符錄에도 보인 바와 같이 D_A가 D_A'로 變化하는데 따라 無次元時間變數도 變化하므로 (2)식과 같이 速度式에서 時間 t 대신 $t\cdot D_A/D_A'$이 使用되어야 한다. 結果的으로 速度式이 (2)式과 같이 다음 形態를 取하면,

$$\frac{\partial \bar{n}_B}{\partial t}=kF(n_B^*, \bar{n}_B)=\frac{\pi^2\bar{D}_{AB}}{R^2}F(n_B, \bar{n}_B) \quad (11)$$

여기에 (10)식 및 $t\to tD_A/D_A'$ 관계를 代入하여

$$\frac{\partial \bar{n}_B}{\partial t}=\frac{\pi^2}{R^2}\ \frac{D_A}{f(D_R, z_R')}F(n_B', \bar{n}_B) \quad (12)$$

와 같이 되므로

$$\bar{D}_{AB}=D_A/f(D_R', z_R') \quad (13)$$

이 된다.

速度定數의 計算

이제 粒子半徑만 決定되면 速度定數 k는 計算될 수 있으며 물론 R값은 單一粒子나 크기가 均一한 粒子群에 대하여서는 문제가 되지 않으나 크기가 分布되어 있는 경우에는 문제가 될 수 있다. (2)식을 積分하여 (4)식에 해당하는 경계조건을 適用하면

$$\frac{n_B}{n^*_{B\infty}}=(1-e^{-\pi^2D_{AB}t/R^2})^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

半徑 R_i인 粒子의 分率이 f_i로 주어지는 粒子群에 대하여서는

$$\frac{n_B}{n^*_{B\infty}}=\sum_i(1-e^{-\pi^2D_{AB}t/R_i^2})^{\frac{1}{2}}f_i \quad (15)$$

一般的으로 (14)식과 (15)식을 같게 하는 R은 存在하지 않으나 $t\to 0$인 경우 지수항을 전개하여 양식을 비교하면,

$$\frac{1}{R}\cong\Sigma\frac{f_i}{R_i} \quad (16)$$

$t\to\infty$인 경우에는 R과 R_i의 관계는 定義될 수 없으므로 (16)식은 이 경우에도 좋다고 볼 수 있다. 또 단순한 산술평균을 생각하여

$$R\cong\Sigma f_iR_i \quad (17)$$

라 하고 *Fig.* 3에 두 平均方法에 依한 結果를 比較하였다. 假定한 粒子分布는 *Fig.* 3에 表示되어 있으며, 一般的으로 購入할 수 있는 粒子들 즉 50∼100 mesh 또는 100∼200 mesh의 분포보다는 더 分散되어 있다고 볼 수 있다. 어떤 平均方法을 사용하던지 좋은 結果를 얻을 수 있는 것으로 판단된다.

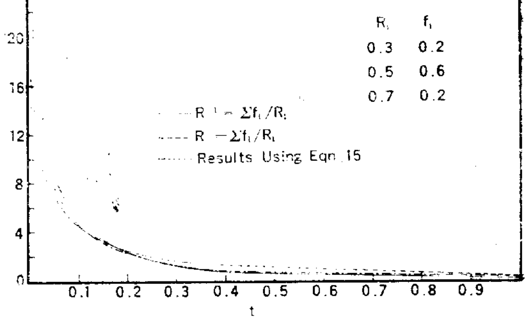

Fig. 3. Effect of Average Particle Diameter on the Rate Curve ($\pi^2D_{AB}=1$ assumed)

檢 討

計算例를 생각하자. $D_A=10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$, $D_A/D_B=0.1$, $z_A/z_B=2$이면 *Fig.* 1에서 $f=0.54$이고 $\bar{D}_{AB}=D_A/f=1.85\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$을 얻는다. 또 $R=0.1\text{mm}$이면 $k=\pi^2(1.85\times10^{-6})/(10^{-4})=1.8\times10^{-1}/\text{sec}$를 얻는다. 이 경우는 完全交換이 이루어지는 때이고, 이와 比較하기 위하여 50%交換이 이루어지는 경우를 생각해 보자. $n_{B_0}=0$, $n_{Bf}=0.5n_{B\infty}$라 하면, $\rho_0=1$이고, $\rho_f=0.5$이다. 또 $a=-0.8$이고, $b=1$이므로 (9)식에서

$$\frac{D_A'}{D_B'}=\frac{1-0.8}{1-0.8\times0.5}\cdot\frac{1+0.5}{1+1}=0.25$$

$$\frac{z_A'}{z_B'}=\frac{1+1}{1+0.5}=1.333$$

위의 값들에서 *Fig.* 1을 利用하여 $f=0.69$를 얻는다. 따라서 $\bar{D}_{AB}$는 $\bar{D}_{AB}=1.0\times10^{-6}(\text{cm}^2/\text{sec})/0.69=1.45\times10^{-6}\text{cm}^2/\text{sec}$이다. 이 값은 完全交換이 될 때의 값보다 약 20% 적은 값이다. 交換程度에 따른 速度定數의 變化는 아직까지 깊게 생각되지 않은 문제처럼 보인다.

結 論

1. 粒子內 擴散이 支配하는 경우의 교환속도 정수는 常數擴散係數 D_{AB}를 包含하고 있으나 Nernst-Planck 모델에 의하면 이 D_{AB}는 농도의 강한 영향을 받는다. 그러나 $\bar{D}_{AB}=D_A/f(D_R,z_R)$과 같이 $f(D_R,z_R)$을 使用하여 常數 $\bar{D}_{AB}$를 計算할 수 있도록 $f(D_R,z_R)$을 求하였으며, 이 方法은 $n_B/n_{B\infty}$값 0.02 이내에서 정확하다.

2. 完全交換이 이루어지지 않는 이온 交換系에 대하여서는 D_R', z_R'을 定義하는 方法을 提示하였고, 이 D_R' 및 z_R'을 使用하여 $f(D_R',z_R')$에서 $\bar{D}_{AB}$를 計算할 수 있다. 完全交換과 不完全交換이 이루어지는 같은 系에 대하여 $\bar{D}_{AB}$값은 상당히 다를 수도 있음을 例示하였다.

3. 크기가 分布되어 있는 粒子群에 대하여 평균 粒子半徑은 산술 平均 또는 조화 平均을 使用하여 좋은 結果를 얻을 수 있으며, 평균 粒子半徑과 計算된 D_{AB}값에서 速度定數를 計算할 수 있다.

附 錄

(1)式을 變形하여

$$\frac{\partial\rho}{\partial\tau}-\frac{1}{l^2}\frac{\partial}{\partial l}\left[\frac{1+b\rho}{1+a\rho}l^2\frac{\partial\rho}{\partial l}\right]=0 \tag{18}$$

여기에서

$$\tau=D_At/R^2 \qquad l=r/R$$
$$a=z_AD_A/z_BD_B-1 \qquad b=z_A/z_B-1$$
$$\rho=z_An_A/(z_An_A+z_Bn_B)=n_A/n_{A\infty}$$

이고 境界條件 (4)식은

$$\left.\begin{array}{ll}\rho(l,0)=1 \text{ for } 0\le l<1 & \text{at } \rho=0\\ \rho(l,\tau)=0 \text{ for } \tau\ge0 & \text{at } l=1\end{array}\right\} \tag{19}$$

Helfferich와 Plesset의 해[9,10]는 $\int_0^1\rho4\pi l^2dl$를 z_A/z_B와 D_A/D_B의 函數로 表示한 것이고 같은 解를 不完全交換이 이루어지는 境遇에 適用할 수 있도록 하기 위하여 다음 方法을 생각한다.

먼저 境界條件 (7)식을 같은 無次元變數로 表示하면

$$\left.\begin{array}{ll}\rho(l,0)=C_0 \text{ for } 0\le l<1 & \text{at } \tau=0\\ \rho(l,\tau)=C_f \text{ for } \tau\ge0 & \text{at } l=1\end{array}\right\} \tag{20}$$

(20)식을 (19)식과 같은 형태로 만들기 위하여 δ를 $\delta\equiv(\rho-\rho_f)/(\rho_0-\rho_f)$와 定義하면 (20)식은

$$\left.\begin{array}{ll}\delta(l,0)=1 \text{ for } 0\le l<1 & \text{at } \tau=0\\ \delta(l,\tau)=0 \text{ for } z\ge0 & \text{at } l=1\end{array}\right\} \tag{21}$$

이 되고

$$\rho=\delta(\rho_0-\rho_f)+\rho_f \tag{22}$$

이 된다. 다시 (22)식을 (18)식에 代入하면

$$\frac{\partial\delta}{\partial\tau}(\rho_0-\rho_f)-\frac{1}{l^2}\frac{\partial}{\partial l}\left[\frac{1+b\rho_f+b\delta(\rho_0-\rho_f)}{1+a\rho_f+a\delta(\rho_0-\rho_f)}l^2\frac{\partial\delta}{\partial l}(\rho_0-\rho_f)\right]=0 \tag{23}$$

이 식을 다시 정리하면

$$\frac{\partial\delta}{\partial\tau}\left(\frac{1+a\rho_f}{1+b\rho_f}\right)-\frac{1}{l^2}\frac{\partial}{\partial l}\left[\frac{1+\dfrac{b(\rho_0-\rho_f)}{1+b\rho_f}\delta}{1+\dfrac{a(\rho_0-\rho_f)}{1+a\rho_f}\delta}l^2\frac{\partial\delta}{\partial l}\right]=0 \tag{24}$$

(21)식이 (15)식과 같게 하기 위하여서는 (9)식

에 주어진 것과 같이 D_A', D_A'/D_B' 및 z_A'/z_B'를 定義하면 된다는 것은 (9)식을 (21)식에 代入해 보면, (15)식의 ρ를 δ로 치환한 것과 같게 된다는 것에서 알 수 있다.

參 考 文 獻

1. F. Helfferich, "Ion Exchange," McGraw-Hill, New York, 1962.
2. R.D. Fleck Jr., D.J. Kirwan and K.R. Hall, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **12** (1973) 95.
3. T. Vermeulen, *Ind. Eng. Chem.*, **45** (1953) 1669.
4. E. Glueckauf, *Trans. Faraday Soc.*, **51** (1955) 1540.
5. R.H. Perry, C.H. Chilton ed., "Chemical Engineers' Handbook," 5th ed. section 16, McGraw-Hill, New York, 1973.
6. J.C.R. Turner, M.R. Church, A.S.W. Johnson and C.B. Snowdon, *Chem. Eng. Sci.*, **21** (1966) 317.
7. T. Kataoka and H. Yoshida, *J. Chem. Eng. Japan.*, **8** (1975) 451.
8. B. Hering and H. Bliss, *AIChE. J.*, **9** (1963) 495.
9. F. Helfferich and M.S. Plesset, *J. Chem. Phys.*, **28** (1958) 418.
10. M.S. Plesset, F. Helfferich and J.N. Franklin, *J. Chem. Phys.*, **29** (1958) 1064.