COD 및 N 제거를 위한 에탄올아민의 이온교환 및 수지 재생특성 연구

김종영*, 정은선*, 구희권*, 이인형*, 박병기*
*순천향대학교 에너지환경공학과
e-mail : humking2@sch.ac.kr

A Study on Ion Exchange and Resin Regeneration Characteristics of Ethanolamine for Removal COD and N

Jong-Young Kim*, Eun-Sun Jeong*, Hee-Kwon Ku*,
In-Hyoung Rhee*, Byung-Gi Park*
*Department of Energy & Environment Engineering, Soonchunhyang University

요 약

ETA(Ethanolamine, 에탄올아민)는 Amine의 일종으로 정밀화학 제품의 중간원료로서 화학제품 제조나 비행기 기관 및 원전 2차계통의 부식방지제, 이산화탄소와 같은 산성 성분을 흡수하는 흡수제로 각종 산업에서 다양하게 사용되고 있는 화학물질이다. 이러한 ETA는 탄소와 질소, 산소로 이루어진 매우 안정된 유기화합물로 상온에서는 휘발성을 띠지만, 산/염기 평형상수가 9 이상이므로 9 이하일 경우에는 수중에 존재하며 COD 및 T-N을 유발하므로 제거해야 한다. 따라서 본 연구에서는 수중에 존재하는 ETA를 제거하기 위해 온도와 농도에 따른 양이온교환 및 재생용액의 농도, 반응시간에 따른 양이온 교환수지 재생특성을 조사하였다.

양이온교환 수지의 이온교환능력은 ETA의 농도 및 온도에 영향을 받았으며 농도와 온도가 증가할수록 파과시간은 단축되었다. 양이온교환 수지의 재생효율은 재생액의 농도 및 반응시간에 영향을 받았으며, 재생액의 농도 및 반응시간이 증가할수록 재생효율은 증가하였다.

1. 서론

에탄올아민(Ethanolamine, ETA)는 Amine의 일종으로 정밀화학 제품의 중간원료로서 세재, 유화제, 화장품, 농약용 화학물질, 살충제, 고무제품 등과 같은 화학제품 제조나 비행기 기관 및 원전 2차계통의 부식방지제, 이산화탄소와 같은 산성 성분을 흡수하는 흡수제로 각종 산업에서 다양하게 사용되고 있는 화학물질이다.

ETA는 탄소와 질소, 산소로 이루어진 매우 안정된 유기화합물로 상온에서는 휘발성을 띄지만, 산/염기 평형상수가 9 이상이므로 9 이하일 경우에는 수중에 존재한다. 수중에 존재하는 ETA는 COD 및 T-N을 유발하므로 제거해야 한다. 하지만 기존의 폐수처리 방법으로는 난분해성 유기물인 ETA를 제거 할 수 없으므로 ETA를 제거하기 위한 물리·화학적 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 수중에 존재하는 ETA를 제거하기 위해 온도와 농도에 따른 양이온교환 및 재생액의 농도, 반응시간에 따른 수지 재생특성을 조사하였다.

2. 이론

2.1 이온교환

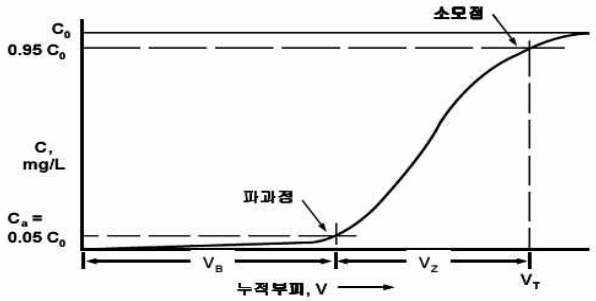
이온교환이란 서로 다른 상에 존재하는 이온이 서로 치환하는 반응으로 용액 내에 불용성 고체의 어떤 이온이 같은 부호를 가진 주위의 다른 이온과 가역적으로 교환하는 반응을 말한다.

교환하는 이온의 전하에 따라 양이온교환과 음이온교환으로 나눌 수 있으며, 양이온교환과 음이온교환은 물의 pH 변화에 따른 광물의 표면 전하 변화에 따라서 결정된다.

$$R\text{-}H^+ + ETAH^+ \rightarrow R\text{-}ETAH^+ + H^+$$

2.2 파과곡선 (Breakthrough Curve)

이온교환 수지탑의 상부로부터 일정 농도의 폐수를 유입하였을 때, 이온교환 수지탑의 하부에서 유출되는 처리수의 농도에 대한 변화를 나타낸 곡선을 파과곡선이라 하며, 이때 수지용량과 이온교환 속도는 파과곡선의 위치와 형태를 결정짓는다.



[그림 1] 파과곡선 (Breakthrough Curve)

따라서 이온교환 수지의 이온교환 용량은 파과점을 기준으로 결정되며, 이온교환 수지가 이온교환 용량에 미치는 요소는 통과유량, 실험용액의 종류와 농도, 수지의 양, 수지의 질 등이 있다.

2.3 재생

재생이란, 이온교환수지에 의해 흡착된 이온을 고농도의 식염수, 염산, 황산, 가성소다 등을 이용하여 탈착시키고 이온교환수지를 재생하여 재이용하기 위한 물리·화학적 단위조작이다.

$$R\text{-}ETAH^{+} + NaOH \rightarrow R\text{-}Na^{+} + ETA + H_2O$$

재생공정은 이온교환 과정의 역반응으로 보통 하향류로 실시하며 정량의 재생제를 투입시키는 공정이다. 이때 재생효율은 재생액의 농도 및 교반력, 재생시간 등에 의해 결정된다. 재생제의 농도는 이온교환 수지의 산성도, 염기도의 차이에 따라 재생효율에 영향을 미칠 수 있다. 일반적인 재생제의 농도는 2~10%범위 이내로 하고 소요시간은 20~60min 정도 실시한다.

3. 실험

3.1 이온교환

ETA 수용액의 농도 및 온도변화가 양이온 교환에 미치는 영향을 알아보기 위해 ETA의 농도를 각각 100ppm, 1000ppm ETA 수용액의 온도를 25℃, 50℃로 하여 실험을 수행하였다. 이때 양이온 교환수지는 ROHM & HAAS IR120 양이온 교환 수지를 사용하였다.

그림 2와 같은 실험장치를 구성하고 pH미터와 전도도계를 안정화시키기 위하여 증류수를 흘려주었다. 이후 수지탑에 공극이 생기지 않도록 주의하여 양이온 교환수지를 수지탑에 충진하고, 제조한 ETA 수용액을 펌프를 이용해 50mL/min으로 주입하였다. 이때 수지탑 후단에서 시료를 채취하여 pH와 전도도를 측정하였으며 IC(이온크로마토그래피)를 이용하여 ETA 농도를 분석하였다.

[그림 2] 이온교환 및 재생 실험장치

3.2 재생

재생액의 농도 및 반응시간 변화가 수지 재생에 미치는 영향을 알아보기 위해 재생실험을 하였으며, 재생액은 NaOH용액을 사용하였다.

구성된 양이온수지탑에 NaOH 45mL를 주입하여 일정시간 동안 수지를 재생시킨 후 재생폐액을 포집하고 수지를 세척하였으며 IC를 이용하여 재생폐액의 ETA 농도를 분석 하였다.

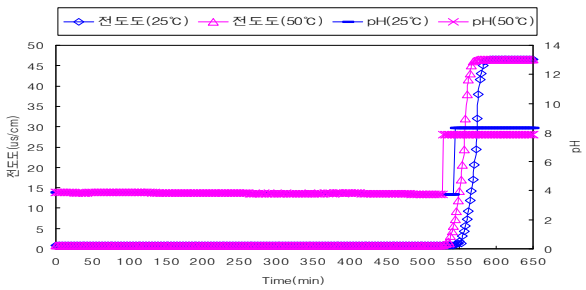
4. 결과

4.1 ETA 농도 및 온도증가에 따른 양이온 교환 특성

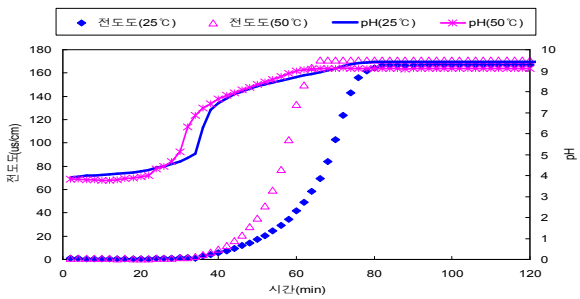
ETA 농도 및 온도가 양이온 교환 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 ETA 농도는 100ppm, 1000ppm, 유속은 50mL/min, 이온교환수지는 ROHM & HAAS IR 120을 사용하였다. 이때 ETA 수용액의 온도는 25, 50℃로 하였으며 실험에 사용된 양이온 교환수지의 양은 50g이었다.

그림 3, 그림 4, 그림 5에서는 시간 경과에 따른

수지탑 후단에서 pH와 전도도 및 ETA농도(C/C$_0$) 변화를 보여주고 있다. 양이온 교환수지는 ETA를 제거하므로 유출수의 pH는 파과시점 이전에 산성을 나타내며 파과시점 이후에는 수지탑 유입수의 pH와 같아지고, 유출수의 전도도는 파과시점 이전엔 낮고 파과시점 이후 유입수의 전도도와 같아진다. 전도도는 파과시점 후에 예리하게 변화하고 파과시점은 25℃에서 ETA 농도가 1000ppm일 때 45분, 100ppm일 때 50분으로 ETA 농도가 높을수록 파과시간은 단축하였다. 50℃에서 ETA 농도가 1000ppm일 때 36min, 100ppm일 때 538min으로 ETA 농도가 낮을수록 파과시간은 증가하였다. 온도가 증가할수록 분자간의 결합력이 약해지고 이온의 활동도가 증가하여 반응속도가 빨라지므로 파과시점은 단축된다.

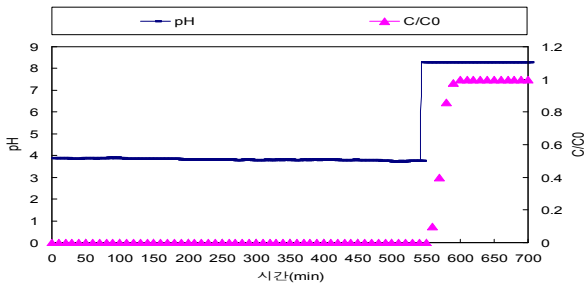


(a) ETA 100ppm

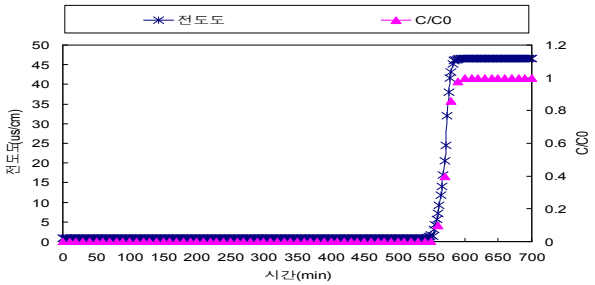


(b) ETA 1000ppm

[그림 3] ETA 수용액 농도 및 온도에 따른 수지탑 후단에서 pH, 전도도 (ETA 수용액 온도 25, 50℃)

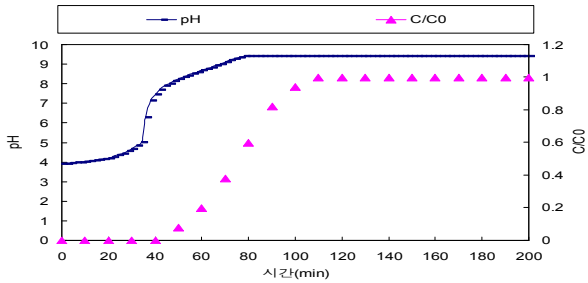


(a) 파과곡선과 pH 변화

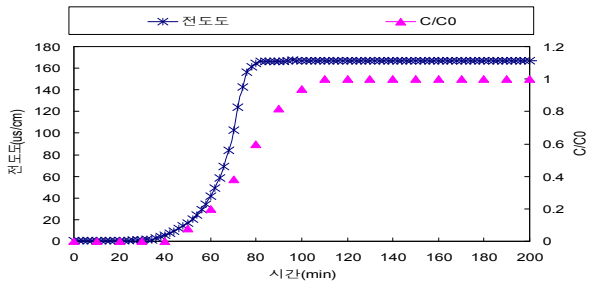


(b) 파과곡선과 전도도 변화

[그림 4] 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 pH, 전도도 및 C/C$_0$ (ETA 100ppm, 25℃)



(a) 파과곡선과 pH 변화



(b) 파과곡선과 전도도 변화

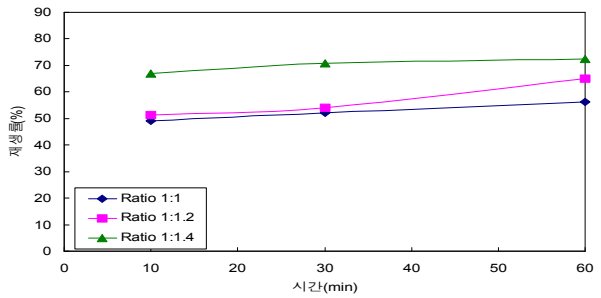
[그림 5] 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 pH, 전도도 및 C/C$_0$ (ETA 1000ppm, 25℃)

4.2 재생액의 농도 및 반응시간에 따른 양이온 교환수지 재생특성

재생액의 농도가 양이온 교환수지 재생에 미치는 영향을 조사하기 위하여 수지 당량/NaOH 비율 1:1, 1:1.2, 1:1.4, 반응시간 10, 30, 60분의 조건으로 실험하였다. 이때 사용된 이온교환수지는 ROHM & HAAS IR 120 양이온 수지 50g을 사용하였다.

그림 6에서 반응시간 10, 30, 60min의 재생효율은 수지당량/NaOH 비율이 1:1일 때 각각 49.17/ 52.08/ 56.25(%), 수지당량/NaOH 비율이 1:1.2일 때 각각 51.25/ 54.16/ 65(%), 수지당량/NaOH 비율이 1:1.4일 때 각각 67.08/ 70.83/ 72.5(%)로 수지당량/NaOH 비율이 증가할수록 재생효율은 증가하였다. 반응시간이 10, 30분

에서 NaOH 비율이 1에서 1.2로 증가하면 재생효율은 약 2% 증가하였고 NaOH 비율이 1에서 1.4로 증가하면 재생효율은 약 18% 증가하였다. 반응시간 60분에서 NaOH 비율이 1에서 1.2로 증가하면 재생효율은 약 10% 증가하였고 NaOH 비율이 1에서 1.4로 증가하면 재생효율은 약 18% 증가하였다. 반응시간이 증가할수록 NaOH와 양이온 교환수지의 접촉시간이 증가하므로 재생효율은 증가하였다.



[그림 6] 수지당량/NaOH 당량 비율에 따른 양이온 교환수지 재생효율

5. 결론

본 연구에서는 ETA 수용액의 온도 및 농도에 따른 ETA 이온교환 및 재생액의 농도 및 반응시간에 따른 수지 재생특성을 조사하였다. 양이온교환 수지의 이온교환능력은 ETA의 농도 및 온도에 영향을 받으며 농도가 증가할수록 파과시간은 92% 단축되었으며 온도가 증가할수록 파과시간은 20% 미만으로 파과시간이 단축되었다. 양이온교환 수지의 재생은 NaOH의 농도 및 반응시간에 영향을 받으며 수지당량/NaOH의 농도 비율이 1.4, 반응시간이 60min일 때 재생률은 72.5% 이상이었다.

참고문헌

[1] 수질화학, 양운진, 신광문화사, 2001
[2] 일반화학(4판), William L, Masterton·Cecle N, Hurley, 일반화학교재연구회, 2002
[3]환경유기화학, 임제빈, 정태섭, 전병영, 배준현 , 동화기술, 1997
[4]물리화학(7판), Peter Atkins · Julio de paula, 교보문고, 2004
[5] 일반화학, George M.Bondner, 범한서적, 1998
[6] 일반화학(개정판), 경북대학교 일반화학교재 편찬위원회, 1999