

NPK 비료 생산을 위한 6구역 모사이동층의 공정모사

임영일[†] · 이아란

한경대학교 화학공학과 FACS 연구실
456-749 경기도 안성시 석정동 67
(2006년 9월 1일 접수, 2006년 11월 2일 채택)

Simulation of a Six-zone Simulated Moving Bed Chromatographic Process for NPK Fertilizer Production

Youngil Lim[†] and Aran Lee

FACS Lab., Dept. Chemical Engineering, Hankyong National University, 67 Seokjung-dong, Anseong, Gyonggi 456-749, Korea
(Received 1 September 2006; accepted 2 November 2006)

요 약

본 연구는 NPK(질소-인-칼슘) 비료 생산을 위하여 강양이온 이온교환수지를 사용하는 모사이동층(SMB; simulated moving bed) 흡착 공정의 모델링과 모사에 관하여 다룬다. 이 공정은 생산부와 재생부로 크게 나뉘며, 원하지 않는 이온을 제외시키기 위한 2개의 세척 구역을 포함하여 6개의 구역으로 구성되어있다. 따라서 전통적인 4구역 모사이동층 공정보다 좀 더 복잡한 운전 조건을 갖는다. 이러한 6구역 모사이동층 공정의 모델링과 모사를 통하여 얻은 결과는 파 일릿규모의 공정과 상용화 공정에서 얻은 실험 결과와 유사함을 보여주었다. 실험 결과로부터 확인된 이 모델식은 최적 운전 조건을 얻기 위한 최적화 문제에 적용될 수 있을 것이다.

Abstract – Using strong cation exchange simulated moving bed (SMB) chromatography, a nitrogen-phosphate-potassium (NPK) fertilizer is produced in a cost-effective manner. The SMB process operated in a non-traditional way is divided into production and regeneration sections for exclusion of undesirable ions, and composed of six zones including two wash-water zones. This paper addresses modeling and simulation studies on the ion-exchange SMB process, comparing simulation results with experimental data obtained both from a pilot plant and an industrial plant. The simulation results show a good agreement with *in situ* experimental data obtained in the two plants. The model equation validated by the experiments will be applicable for optimization problems to obtain optimum operating conditions of the process.

Key words: Chromatographic Separation, Ion-Exchange Simulated Moving Bed (SMB), NPK Fertilizer Production, Process Modeling, Process Simulation

1. 서 론

모사이동층(SMB; simulated moving bed) 크로마토그래피 공정은 연속 공정으로서 높은 생산성과 높은 분리 성능을 갖는 강력한 기술로 인식되어왔다(Mazzotti et al., 1997; Ma and Wang, 1997; Beste et al., 2000; Klatt et al., 2002; Kim et al., 2001; Lim, 2004). 모사이동층공정은 전통적으로 사용되는 회분식 크로마토그래피 공정에 비교하여 볼 때, 높은 수율, 낮은 투자 비용 그리고 적은 용매 소비 등의 잇점을 보여준다(Klatt et al., 200; Lim, 2004). 그러나, 이러한 높은 성능을 얻기 위하여 설계 변수 및 운전 변수의 최적화가 요구된다.

본 연구는 NPK(nitrogen-phosphate-potassium) 6구역 모사이동층 공정에 대하여 공정 모델식을 기반으로하는 운전 조건의 최적화를

위한 준비 단계로서 주어진 공정의 모델링과 모사에 관하여 기술한다.

NPK 비료 생산 공정은 강양이온 교환 수지가 채워진 SMB 크로마토그래피 컬럼(ID 2 m×1.8 m, 16 columns)을 사용하며, 덴마크 Kemira A/S에서 설계 및 개발되었고(Knudsen, 1974), 현재까지 경제성을 유지하며 운전되고 있다. 이 SMB 공정의 몇 가지 특성을 살펴보면, 첫째, 원료 용액은 질산과 인산을 포함하는 강한 전해질로서, 비선형 등온 흡착식을 갖는다. 둘째, 비교적 큰 흡착입자를 사용하므로 기공내 물질 전달 속도를 고려하는 비평형 흡착식이 사용되어야 한다. 셋째, Fig. 1에서 보듯이 생산부와 재생부로 나뉘지며, ion-exclusion을 위한 2개 구역이 포함된 6구역 공정이다. 넷째, 16 컬럼으로 구성된 이 공정의 한 개 컬럼 이동 시간(cycle time)은 5 분이며, 주기적 정상 상태에 도달하기 위하여 약 5시간이 필요하다.

이러한 공정 특성에 따라서 비선형 등온식과 비평형 흡착모델식이 사용되며, 모델 계산 속도를 향상시키기 위하여 CE/SE(conservation

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: email:limyi@hknu.ac.kr

element and solution element method) 편미방 수치해석법(Chang, 1995; Lim and Jorgensen, 2004; Lim et al., 2004)을 사용하였다.

다음 장에서는 공정에 대한 설명이 이어지고, 제 3장에서는 공정의 모델링에 관하여 설명한다. 4장에서는 모사 결과와 실험 결과를 비교하고, 개발된 공정 모델식의 유효성에 관하여 기술한다.

2. 공정 설명(Process description)

전통적인 NPK 비료는 KCl로부터 필요한 칼륨 성분을 도입하여 많은 양의 염소가 포함되었지만, 덴마크 Kemira A/S에서 개발된 Ca²⁺-H⁺-K⁺ 이온교환 모사이동층을 이용한 공정에서는 염소를 포함하지 않는 NPK 비료를 경제적인 방법으로 생산하고 있다 (Knudsen, 1974).

NPK 비료는 원료 물질로서 질소 성분은 질산을 통하여, 인 성분은 인산칼슘에서, 칼륨 성분은 KCl을 이용하여 생산된다. 여기에서 원하지 않는 성분은 칼슘과 염소 두 성분이며, 칼슘이온(Ca²⁺)은 K⁺와의 양이온 교환을 통하여 제거되고, 염소는 공정을 생산부와 재생부로 분리하여 세척 구역을 사용함으로써 제거된다(Fig. 1 참조). 양이온 교환 수지상에서의 흡착반응은 상대 양이온(Ca²⁺, H⁺와 K⁺) 사이에서 일어난다.

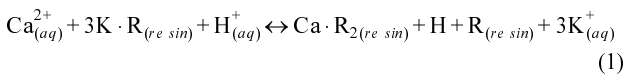


Fig. 1은 16컬럼의 배열을 보여준다. 유입 용액으로는 TS(nitrogen-phosphate solution)와 TK(KCl solution)가 있으며, 세척 유입액은 V1과 V2이고, 유출 용액으로는 FS(product solution)와 KK(regenerated solution) 그리고, 2개의 배출 용액으로서 SV와 KV가 있다. KV는 V1 탱크로 모두 재순환되며, KV 용액에는 Ca²⁺ 나 Cl⁻ 같은 이온이 함유되어 있지 않도록 운전되어야 한다. 배출되는 SV 전부는 Back washing water(BW) 로서 이용된다. Back-washing 컬럼은 충전입자내 염소 이온 및 불순물을 제거하고, 충전입자를 청소하는 역할을 한다.

주어진 순환 시간(switching time or cycle time) 동안 운전된 후, 모든 유출입 흐름들은 유체의 흐름 방향으로 한 컬럼 전진하여 같은 순서로 설정된다. 이러한 유체 흐름의 변화가 반복된 후 SMB 공정은 주기적인 정상 상태에 도달하게 된다. SMB 공정의 자세한 운전원리는 1989년에 발표된 Ruthven and Ching의 논문에서 찾아볼 수 있다.

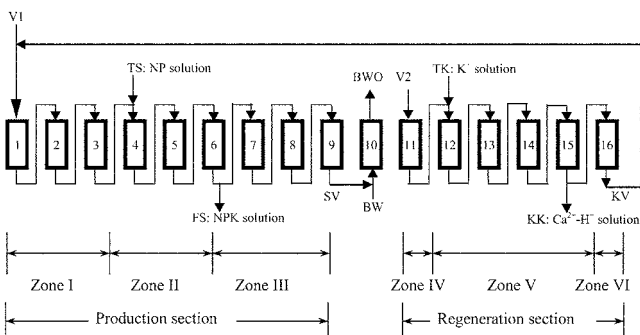


Fig. 1. 16 column configuration (3/3/3-1-1/4/1) for a NPK ion-exchange SMB process.

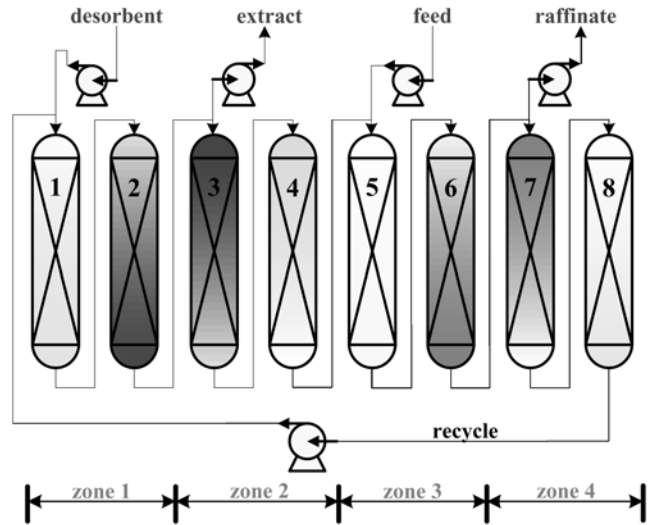


Fig. 2. Conventional 4-zone SMB process.

일반적인 SMB 공정은 Fig. 2에서 보여주듯이 4구역으로 이루어져 있으며, 4개의 흐름(desorbent, extract, feed and raffinate)이 존재한다. 2개의 혼합 성분은 흡착제와의 친화력이 적은 성분이 extract에서 그리고 친화력이 큰 성분이 raffinate에서 회수된다. 따라서 이 논문에서 소개되는 6구역 SMB 공정은 일반적인 4구역 SMB 공정에서 찾아볼 수 없는 세척 구역이 존재하며, 생산부와 재생부로 분리된 2개의 SMB 공정을 직렬로 연결시켜놓은 배열로 간주할 수 있다.

구역 I, II, 그리고 III을 포함하는 생산부(V1-TS-FS-SV)에서는 칼슘과 수소 이온(Ca²⁺, H⁺)이 이온 교환 수지로의 흡착을 통하여 원료 용액으로부터 제거되고, 칼륨이온(K⁺)은 수지로부터 탈착되어 원료 용액으로 첨가된다. 따라서 생산물(FS)은 NPK 성분을 함유하게 된다. IV-V-VI 구역을 포함한 재생부에서는 생산부와 반대적인 기능을 갖는다. KCl 용액(TK)의 투입으로 칼슘과 수소이온은 탈착되고, 이온 교환 수지는 칼륨이온으로 대체된다.

이 공정은 3성분계이지만, 첫 번째 성분으로는 Ca²⁺와 H⁺, 그리고 두 번째 성분은 K⁺로 하는 2성분계로 가정할 수 있다. 왜냐하면, 이 공정의 주된 목적은 원료 용액(TS)에 칼슘을 첨가하는 반면 칼슘과 수소를 제거하는 것이기 때문이다.

본 연구에서 Back-washing 컬럼(BW)은 모델식에 포함되어지지 않으며, 본 공정은 15개 컬럼만으로 모사된다. Fig. 1에서 보듯이 세척 영역인 구역-I은 3개의 컬럼으로 이루어져 있으며, 생산 영역인 구역-II 또한 3개의 컬럼으로 이루어져 있다. 구역-III도 3개의 컬럼으로 되어있다. 구역은 또 다른 세척 영역으로써 1개의 컬럼만이 존재한다. 구역은 4개의 컬럼으로 구성된 재생 영역이며, 구역은 1개의 컬럼으로 구성되어 있다. 이렇게 총 6구역으로 나뉘어진 컬럼 구성은 3/3/3-1-1/4/1로 표현하게 될 것이며, 이 구성은 Kemira A/S의 상용화 공정에서 일반적으로 운전되는 형태이다.

본 연구에서 사용되는 설계 변수, 모델인자값, 운전 조건 그리고 모사인자값은 Table 1과 Table 2에서 파일럿규모 공정과 상용화 공정 각각에 대하여 보여주고 있다. 파일럿규모 공정은 실제 상용화 공장에서 응용 가능하도록 설계되었으며, 같은 원료 용액과 같은 이온 교환 수지를 사용하고, 일반적으로 같은 순환시간 τ = 5 min 근처에서 운전된다. 상용화 공정의 생산 규모는 파일럿규모 공정에 비

Table 1. Operating conditions and simulation parameters for the pilot SMB plant (V1/TS/FS-V2/TK/KK = 10.7/2.1/5.6-11.3/3.8/8.8 l/cycle)

	Production section			Regeneration section		
	Zone I	Zone II	Zone III	Zone IV	Zone V	Zone VI
Q (l/min)	2.14	2.56	1.44	2.26	3.02	1.26
v_L (m/min)	0.494	0.591	0.332	0.521	0.697	0.291
D_{ax} (m ² /min)	$0.02v_L$	$0.02v_L$	$0.02v_L$	$0.02v_L$	$0.02v_L$	$0.02v_L$
k (min ⁻¹)	0.40	0.40	0.40	0.70	0.70	0.70
Pe ($L_{c,eff}v_L/D_{ax}$)	105	105	105	105	105	105
St ($L_{c,eff}k/v_L$)	1.71	1.43	2.54	2.83	2.12	5.07
Column information	Length($L_{c,eff}$, m)		ID(m)	Bed voidage($\epsilon_{b,eff}$)		Column number
	2.107*		0.1	0.5522**		15 (2/5/2-1/4/1)***
Inlet concentration (C_{in} , eqv/l)	V1 $C_{in,A} = C_{in,B} = 0$		TS $C_{in,A} = 9.93, C_{in,B} = 0.01$	V2 $C_{in,A} = C_{in,B} = 0$		TK $C_{in,A} = 0.11, C_{in,B} = 3.82$
Simulation parameters	Mesh number (N_m)		Shifting time (τ , min)	Shifting number (N_{shift})		Resin capacity (n_{Tp})
	26		5	53		3.17****

* $L_c = 1.492$ m

** $\epsilon_b = 0.37$ and $V_{dead} = 4.77$ l

***one backwashing column is not taken into account.

**** $n_{Tp}(= \frac{n_T}{1-\epsilon_b})$ has the units [eqv/l] on the basis of the particle volume, where $n_T(= 2.0 \pm 0.1)$ is on the basis of the bed volume.

Table 2. Operating conditions and simulation parameters for the industrial-scale SMB plant (V1/TS/FS-V2/TK/KK = 4.7/1.17/2.03-5.33/2.20/4.77 m³/cycle)

	Production section			Regeneration section		
	Zone I	Zone II	Zone III	Zone IV	Zone V	Zone VI
Q (m ³ /min)	0.94	1.174	0.768	1.066	1.506	0.552
v_L (m/min)	0.541	0.676	0.442	0.614	0.868	0.318
D_{ax} (m ² /min)	$0.04v_L$	$0.04v_L$	$0.04v_L$	$0.04v_L$	$0.04v_L$	$0.04v_L$
k (min ⁻¹)	0.40	0.40	0.40	0.70	0.70	0.70
Pe ($L_{c,eff}v_L/D_{ax}$)	65	65	65	65	65	65
St ($L_{c,eff}k/v_L$)	1.93	1.54	2.36	2.97	2.10	5.73
Column information	Length ($L_{c,eff}$, m)		ID (m)	Bed voidage ($\epsilon_{b,eff}$)		Column number
	2.605*		2.0	0.5527**		15 (3/3/3-1/4/1)***
Inlet concentration (C_{in} , eqv/l)	V1 $C_{in,A} = C_{in,B} = 0$		TS $C_{in,A} = 10.37, C_{in,B} = 0$	V2 $C_{in,A} = C_{in,B} = 0$		TK $C_{in,A} = 0, C_{in,B} = 3.884$
Simulation parameters	Mesh number (N_m)		Shifting time (τ , min)	Shifting number (N_{shift})		Resin capacity (n_{Tp})
	26		5	53		3.17****

* $L_c = 1.85$ m

** $\epsilon_b = 0.37$ and $V_{dead} = 2.37$ m³

***one backwashing column is not taken into account.

**** $n_{Tp}(= \frac{n_T}{1-\epsilon_b})$ has the units [eqv/l] on the basis of the particle volume, where $n_T(= 2.0 \pm 0.1)$ is on the basis of the bed volume.

하여 약 500배 이상 크다.

식 (1)의 흡착 반응은 발열 반응으로서, 흡착 컬럼은 구역-II에서 대략 $45 \leq T \leq 55$ °C의 온도 분포를 갖지만, 평균 온도는 $T = 55$ °C로 가정한다. 충전 입자 부피를 기준으로 하는 최대 흡착량($n_T = 2.0 \pm 0.1$ eqv/l)은 실험적으로 구하였다(Table 1-2참조). 다음 장에서는 본 공정에 대한 모델과 모델인자에 대하여 기술한다.

3. 공정 모델링

흡착제 입자의 직경이 커서 기공내 물질 전달 계수를 무시할 수 없을 때, 비평형 모델이 흡착 컬럼에 적용될 수 있다. 흡착 컬럼의 이동상과 고정상에서의 각 성분에 대한 물질수지식은 다음과 같은 Partial Differential Algebraic Equation(PDAE) 형태로 표현된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (v_L \cdot C)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{ax} \frac{\partial C}{\partial t} \right) - \frac{1-\epsilon_b}{\epsilon_b} k(n^* - n) \quad (2a)$$

$$\frac{dn}{dt} = k(n^* - n) \quad (2b)$$

$$0 = n^* - g(C) \quad (2c)$$

여기서, v_L 은 입자사이로 흐르는 이동상의 실제 속도(interstitial velocity)이며, D_{ax} 는 축분산계수, ϵ_b 는 컬럼의 공극률을 나타낸다. 각 성분에 대한 액상과 고상 농도는 각각 C와 n으로 표기된다. n^* 는 고상에 흡착되는 용질의 평형 농도를 나타내는데, 일반적으로 액상농도의 함수로써 식 (2c)와 같이 정의된다. 식 (2b)에서와 같이 총괄 물질 전달 계수(k)를 포함하는 Linear Driving Force(LDF) 모

델타 흡착속도식으로 사용된다. Peclet($Pe = v_L L_c / D_{ax}$) 수와 Stanton ($St = kL_c / v_L$) 수는 모델의 특성을 파악할 수 있는 무차원 수들로서, 상용화 흡착공정에서는 일반적으로 비교적 큰 Peclet 수와 작은 Stanton 수를 보여준다.

식 (2)에서 보면, 시간에 대한 2개의 미분식과 공간 방향에 대한 2차 미분식이 존재하므로, 2개의 초기 조건(IC, $t = 0$)과 2개의 경계 조건이 요구된다.

$$IC = \begin{cases} C(z, 0) = C_{initial}(t = 0, \forall z) \\ n(z, 0) = n_{initial}(t = 0, \forall z) \end{cases} \quad (3)$$

$$BC = \begin{cases} v_L(C_{z=0} - C_{in}) = D_{ax} \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0}, \forall z \\ \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=L_c} = 0, \forall z \end{cases} \quad (4)$$

여기서, C_{in} 은 컬럼으로 유입되는 농도이며, 운전 조건으로써 주어진다. SMB 공정은 식 (2)~(4)와 주기적 밸브 조작을 통한 유체 흐름량 변환에 관련된 node model로서 모델링되어진다. Fig. 3은 두 컬럼을 연결하는 중앙 부분에서의 node model을 4구역 SMB (desorbent, extract, feed and raffinate)로 구분되어지는 공정에 대하여 도식화하였다. 각 컬럼으로 들어가는 농도(C_{in})와 유입량(Q_{in})은 node에서 완전 혼합으로 가정하여 계산된 유출 농도와 유량이다.

$$\begin{cases} Q_{in} = Q_{out} = Q_{in}^{node} + \alpha Q_{feed} + \beta Q_{desorbent} - \gamma Q_{extract} - \delta Q_{raffinate} \\ C_{in} \cdot Q_{in} = C_{in}^{node} \cdot Q_{in}^{node} + \alpha C_{feed} \cdot Q_{feed} + \beta C_{desorbent} \cdot Q_{desorbent} \\ \quad - \gamma C_{in}^{node} \cdot Q_{extract} - \delta C_{in}^{node} \cdot Q_{raffinate} \end{cases} \quad (5)$$

여기서 α , β , γ , δ 는 운전 조건의 변화에 따라 유량변환 논리변수로서, 0 혹은 1을 갖는다. Fig. 3에서 보듯이, 노드모델로부터 구해지는 유량(Q_{out}^{node})은 다음 컬럼으로 유입되는 유량 혹은 유속(v_L)이며, 노드모델로부터 유출되는 농도는 다음 컬럼에 유입되는 농도(C_{in})이다. 이 노드 모델은 SMB 운전 조건을 묘사한다.

지금까지 소개된 SMB 모델은 실험적 또는 경험적 모델을 통하여 결정되는 컬럼공극률(ϵ_b), 축분산계수(D_{ax}), 물질 전달 계수(k)와 등온흡착식(n^*)과 같은 모델인자를 포함한다. 다음은 이러한 모델인자값의 측정 또는 추정에 관하여 설명한다.

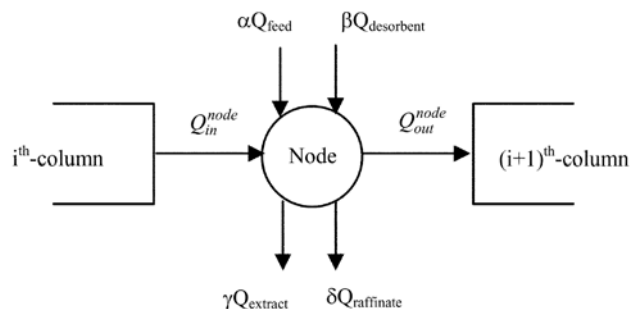


Fig. 3. Node model for SMB operation.

3-1. 공극률(ϵ_b)

공극률(bed voidage)은 컬럼내 충전 입자의 특성에 관련된 인자로서 흡착제에 대하여 비활성 물질의 체류 시간(\bar{t}_0)을 실험적으로 측정하여 얻을 수 있다.

$$\epsilon_b = \frac{\bar{t}_0 Q_{in}}{S \cdot L_c} \quad (6)$$

여기서 S 는 컬럼의 단면적이다. \bar{t}_0 는 평균 체류 시간(또는 1차 모멘트)으로서 실험값이 주어졌을 때 다음과 같이 계산된다.

$$\bar{t}_0 = \frac{\sum_i C_i t_i \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (7)$$

만일 컬럼과 컬럼을 연결하는 부분의 추가적 부피(V_{dead} ; dead volume or extra-column volume)를 계산하고자 할 때는 다음과 같이 환산된 유효컬럼길이($L_{c,eff}$)와 유효공극률($\epsilon_{b,eff}$)을 사용할 수 있다(Beste et al., 2000).

$$L_{c,eff} = \frac{V_{total}}{S} = L_c + \frac{V_{dead}}{S} \quad (8)$$

$$\epsilon_{b,eff} = \frac{V_{liquid}}{V_{total}} = \frac{\epsilon_b L_c S + V_{dead}}{L_c S + V_{dead}} \quad (9)$$

여기에서 V_{dead} 는 실험적으로 측정된다. 순수한 물을 사용하여 실험적으로 구한 공극률($\epsilon_b = 0.37$)은 용질의 흡탈착에 의한 수지의 팽창 및 수축을 무시하면서 일정하다고 가정한다. Fig. 4에서는 유효컬럼길이($L_{c,eff}$)와 유효공극률($\epsilon_{b,eff}$)을 도식화하여 보여주고 있다. 본 연구에서는 컬럼간 연결 부분의 추가적 부피를 고려하기 위하여, 식 (2)~(4)에서의 L_c 와 ϵ_b 는 모두 각각 $L_{c,eff}$ 와 $\epsilon_{b,eff}$ 로 대체되어 사용된다.

3-2. 축분산계수(D_{ax})

일반적으로 축분산계수(axial dispersion coefficient)는 단일 흡착 컬럼의 모사 결과에는 큰 영향을 주지 않는다. 하지만, 여러 컬럼의 집합체로 이루어진 모사이동층 공정에서 컬럼간 연결 부위에서의 backmixing 영향으로 인하여 SMB 축분산값은 단일 컬럼에서 예측되는 축분산값보다는 크다. 따라서, 규모가 큰 상용화 SMB 공정에 대한 축분산계수의 예측에 있어서 난류 흐름 효과를 고려할 수 있는 모델이 요구된다.

고정층을 흐르는 유체 축분산은 분자 확산, 난류 확산, 대류 확산을 고려해야 된다. Peclet 수와 Reynolds 수의 관계식으로 정의된 경험식(Chung et al., 1968)은 다음과 같다.

$$\epsilon_b Pe = 0.2 + 0.011 Re^{0.48} \quad (10)$$

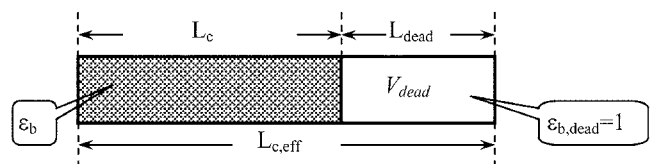


Fig. 4. Determination of effective column length($L_{c,eff}$) by accounting for the dead volume(V_{dead}).

여기서, $Pe = \frac{v_L d_p}{D_{ax}}$ 이고 $Re = \frac{\epsilon_b v_L \rho d_p}{\mu}$ 이다. 윗식으로부터 축분산 계수는 다음과 같이 정의된다.

$$D_{ax} = \frac{\epsilon_b v_L d_p}{0.2 + 0.011 Re^{0.48}} \quad (11)$$

식 (11)은 $1.0 \times 10^{-3} \leq Re \leq 10^3$ 영역에서 적용 가능하다(Chung et al., 1968).

이온 교환 흡착 공정을 이용한 NPK 비료 생산 공정에 있어서, 흡착제 평균 입자 직경($d_p = 0.67 \times 10^{-3}$ m), 공극률($\epsilon_b = 0.37$), 유동상 밀도는 생산부와 재생부에서 각각 $\rho = 1,350$, $\rho = 1,200$ kg/m³, 그리고 유동상 점도는 $\mu = 0.18$ kg/m/min(3cp)로 주어질 때, 축분산계수는 $1.0 \leq Re \leq 10.0$ 에서 다음과 같이 예측된다.

$$D_{ax} \approx 0.002 \cdot v_L \quad (12)$$

실험적으로 축분산계수는 크로마토그램 그래프에서의 1차 모멘트(\bar{t} ; 평균 체류시간)와 2차 모멘트(σ^2 ; 분산)를 사용하여 구한다(Le Van et al., 1997).

$$D_{ax} = \frac{\sigma^2}{\bar{t}^2} L_c \cdot \frac{v_L}{2} \quad (13)$$

평균 체류 시간(\bar{t})은 식 (7)과 유사하게 정의되고, 분산값은 실험값으로부터 다음과 같이 구한다.

$$\sigma^2 = \frac{\sum_i C_i (t_i - \bar{t})^2 \Delta t_i}{\sum_i C_i \Delta t_i} \quad (14)$$

Altenhoner et al.(1997)에 따르면, 식 (11)을 통한 예측값은 식 (13)의 실험값과 일치함을 볼 수 있다. 그러나 식 (11)은 단일 컬럼에 만 적용되고, 다중 컬럼으로 이루어진 SMB 공정에 대하여 수정될 필요가 있다. 본 논문에서는 다음과 같이 식 (12)를 기반으로 하여 SMB 공정의 축분산계수를 예측한다.

$$D_{ax} = 0.002 \cdot \xi \cdot v_L \quad (15a)$$

여기에서, 조정인자 ξ 는 경험적으로 다음과 같은 범위를 갖는다.

$$1 \leq \xi \leq 50 \quad (15b)$$

모사이동층을 위한 축분산계수 조정인자(ξ)는, Table 1과 Table 2에서 보듯이, 실제 상용화 공정(industrial process)에서는 $\xi = 20$ 이고, 파일릿규모 공정에서는 $\xi = 10$ 으로 정하였다. 이 값을 기초로 하여 Peclet 수($Pe = L_{c,eff} \cdot v_L / D_{ax}$)는 두 공정에서 약 $Pe = 65 \sim 105$ 의 값을 갖는다. 여기에서, Table 3의 #13#16 실험 조건에서 실험 결과와 모사 결과를 비교하면서 파일릿규모 공정에서의 ξ 는 조정되었고, Table 4에서 보여주는 실험 결과를 바탕으로 상용화 공정의 ξ 가 결정되었다. 하지만, 축분산계수는 모사 결과에 큰 영향을 주지 않았으므로, 대략적인 값을 선택하였다.

3-3. 물질 전달 계수(k)

Ca^{2+} - H^+ - K^+ 이온교환 흡착 속도는 입자가 큰 흡착제를 사용하기 때문에 액상에서의 확산 저항보다는 흡착제 기공내 확산 저항에 의하여 결정되며, 이 연구에서는 Linear Driving Force(LDF) 모델을 이용한다(see Eq. (2b)). 이성분계(Ca^{2+} - H^+ and K^+)로 가정할 때, 두 물질 전달 계수($k_{Ca^{2+}-H^+}$ and k_{K^+})는 전기적 중성(electro-neutrality)

Table 3 Experimental task matrix in the pilot plant (ref: Kemira A/S internal report)

test #	cycle time, sec	Production section				Regeneration section			
		V1 l/cycle	TS l/cycle	FS l/cycle	SV l/cycle	V2 l/cycle	TK l/cycle	KK l/cycle	KV l/cycle
P1	300	13.0	2.1	5.6	9.5	11.3	3.8	8.8	6.3
P2	300	11.4	2.1	5.6	7.9	11.3	3.8	8.8	6.3
P3	300	10.7	2.1	5.6	7.2	11.3	3.8	8.8	6.3
P4	300	10.0	2.1	5.6	6.5	11.3	3.8	8.8	6.3
P5	360	13.0	2.5	6	9.5	11.3	4.3	8.8	6.8
P6	360	11.4	2.5	6	7.9	11.3	4.3	8.8	6.8
P7	360	10.7	2.5	6	7.2	11.3	4.3	8.8	6.8
P8	360	10.0	2.5	6	6.5	11.3	4.3	8.8	6.8
P9	420	13.0	2.9	6.4	9.5	11.3	4.8	9.3	6.8
P10	420	11.4	2.9	6.4	7.9	11.3	4.8	9.3	6.8
P11	420	10.7	2.9	6.4	7.2	11.3	4.8	9.3	6.8
P12	420	10.0	2.9	6.4	6.5	11.3	4.8	9.3	6.8
P13	300	10.7	2.1	5.1	6.2	11.3	3.8	8.3	6.8
P14	300	10.7	2.1	5.6	6.7	11.3	3.8	8.3	6.8
P15	300	10.7	2.1	6.1	7.2	11.3	3.8	8.3	6.8
P16	300	10.7	2.1	6.6	7.7	11.3	3.8	8.3	6.8

Table 4. In situ experimental data and simulation results for average liquid concentrations, purity and dilution in the industrial-scale SMB plant

	Concentration in FS				Concentration in KK			
	A (eqv/l)	B (eqv/l)	Purity (%)	Dilution (%)	A (eqv/l)	B (eqv/l)	Purity (%)	Dilution (%)
Experimental data	2.23	3.74	62.7	42.2	1.59	0.20	88.8	53.9
Results from binary system with Eq. (20)	2.23	3.82	63.2	41.8	1.60	0.21	88.3	53.5

조건을 만족하기 위하여 같은 값을 가져야 한다. 하지만, 생산부와 재생부는 서로 다른 물질 전달 환경을 갖기 때문에 두 영역에서의 물질 전달 계수값은 달라야 한다. 예를 들어 생산부에서 원료 용액(TS)은 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HNO}_3$ 의 혼합용액(pH = 1-3)이며, 재생부의 TK 용액은 상대적으로 순수한 pH 6-7정도 되는 KCl 용액이다. 따라서, 생산부에서의 밀도, 점도, 산도는 재생부의 값들보다는 더 크다.

물질 전달 계수(k)가 액상층의 저항(liquid film resistance), 입자내 확산 저항(intra-particle diffusion resistance)을 포함한다고 가정하였을 때, 총저항은 아래와 같이 표현될 수 있다(Le Van et al., 1997).

$$\frac{1}{k} = \frac{d_p}{6k_f} + \frac{d_p^2}{60D_p} \quad (16)$$

여기서 d_p 는 흡착제 입자 직경, k_f 는 액상층에서의 물질 전달 계수, 그리고 D_p 는 입자내 총괄 확산 계수를 나타낸다. 액상층 물질 전달 계수(k_f)는 축분산이 고려된 상태에서 Sherwood 수에 의하여 추정할 수 있다(Wakao and Funazkri, 1978).

$$\text{Sh} = 2 + 1.1\text{Sc}^{0.33}\text{Re}^{0.6} \quad (17a)$$

여기서 $k_f = \text{Sh} \cdot D_L / d_p$ 이고, D_L 는 액상에서의 확산 계수를 의미한다. Kataoka and Yoshida(1976)에 의하면, 흡착제 수지의 교합도(cross-linkage)가 10% 일 때, 입자내 확산 계수(D_p)는 다음과 같이 대략적으로 계산할 수 있다.

$$\frac{D_{p,i}}{D_{L,i}} = 0.55e^{-1.74Z_i} \quad (17b)$$

여기서 Z_i 는 각 성분의 이온가이다. 평균 액상 확산 계수를 $D_L = 1.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{min}$ 으로 평균이온가를 $Z_i = 1.5$ 로 가정했을 때, 총괄 물질 전달 계수(k)는 식 (16)~(17)에 의해 $k \approx 0.52 \text{ min}^{-1}$ 으로 계산된다. 따라서 본 공정의 이온교환 흡착 메커니즘은 입자 기공내 확산저항 $D_p (= 4.04 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{min}) \ll D_L$ 에 의하여 좌우된다고 볼 수 있다.

상기의 경험식으로부터 얻은 물질 전달 계수(k)는 파일럿규모 공정에서 얻은 실험값과 모사값을 비교하면서 수정 및 보완된다. 물질 전달 계수는 생산부에서 $k_{prod} = 0.4 \text{ min}^{-1}$ 이고, 재생부에서는 $k_{regen} = 0.7 \text{ min}^{-1}$ 으로 설정된다. Stanton number($\text{St} = kL_{eff}/\nu_L$)는 Tables 1~2에서 주어진 값을 이용하여 구하면, 파일럿규모 공정과 실제 상용화 공정에서 $1 \leq \text{St} \leq 6$ 범위를 갖는다.

3-4. 일반화된 흡착 속도 모델

Fig. 1에서 1구역과 4구역의 두 세척 구간은 본 SMB 공정에서 생산부는 무염소, 재생부는 무질산 운전을 위하여 설계된 영역이다. 이 세척 구간은 pH가 6~7인 상태에서 액상과 고상 사이의 유사 평형 상태에 도달하는 비흡착 구역이 된다. 즉, 전기적 중성 제약 조건(electro-neutrality condition)에 의하여 액상의 이온 농도가 매우 작다면, 흡탈착이 일어나지 않는 비흡착구역으로 존재할 수 있다. 사실상 본 6구역 SMB 공정은 흡탈착이 일어나는 비평형 영역과 흡탈착이 일어나지 않는 평형영역이 섞여 있음을 확인할 수 있다(Fig. 10~11).

물질 전달 계수(k)로 인하여 실제 고상의 용질 농도(n_i)는 고상 평형농도(n_i^*)에 도달하지 못하기 때문에, LDF 모델은 본질적으로 비평형 흡착식이다. LDF 모델에서 물질 전달 계수가 매우 클 때, 이 모델은 평형흡착식에 근접한다. 본 SMB 공정에서는 비교적 작은

물질 전달 계수($k \approx 0.5 \text{ min}^{-1}$) 값을 갖게 되므로, 흡탈착이 일어나지 않는 평형 영역에서는 LDF 모델을 직접적으로 사용할 수가 없다. 그런데, 평형 영역과 비평형 영역은 시간적이며 공간적으로 이동한다. 즉, 언제, 어디서, 비흡착 영역이 흡착 영역으로 바뀌는지를 찾는 것은 매우 힘든 문제이다. 이 문제는 물질이 시간에 따라 다른 공간상의 위치로 상변환되는 열전도 문제(Mackenzie and Robertson, 2000)와 유사한 거동을 보인다. 이 문제는 다음과 같은 두 흡착 속도식으로 모델링된다.

$$\begin{aligned} r_i &\equiv \frac{dn_i}{dt} = k(n_i^* - n_i) \text{ for nonequilibrium regions} \\ r_i &\equiv \frac{dn_i}{dt} = 0 \text{ for equilibrium regions} \end{aligned} \quad (18)$$

식 (2b)의 LDF 모델이 SMB 공정의 세척 구역(또는 평형 영역)에 적용된다면, 비현실적 모사 결과값을 얻을 수 있다. 식 (18)을 평형 및 비평형 모든 영역에 적용하기 위하여, 평형 영역과 비평형 영역을 구분할 수 있는 특수 함수(kernel function)를 도입한다. 이 특수 함수를 내포하는 일반화된 흡착 속도식($r_i^{general}$) 모델은 다음과 같다.

$$\begin{cases} r_A^{general} = \phi_{sum} \cdot \phi_{product} \cdot r_A \\ r_B^{general} = -r_A^{general} \end{cases} \quad (19a)$$

여기서, 식 (2b)로부터 $r_A \equiv (dn_A)/dt = k(n_A^* - n_A)$, ϕ_{sum} 는 sum kernel (합 특수 함수), $\phi_{product}$ 는 product kernel (곱 특수 함수)이다. 이 두 특수 함수는 이성분계(A and B)에 대하여 다음과 같이 정의된다.

$$\begin{cases} \phi_{sum} = 0, \text{ if } C_A + C_B \leq 0.0 \\ \phi_{sum} = 1, \text{ elsewhere} \end{cases} \quad (19b)$$

$$\begin{cases} \phi_{product} = 0, \text{ if } C_A \cdot C_B < 0.0 \\ \phi_{product} = 1, \text{ elsewhere} \end{cases} \quad (19c)$$

이 두 특수 함수는 이동상 액상 농도의 존재 유무에 따라서 흡착 영역과 비흡착 영역으로 구분하여 식 (18)을 현실적으로 구현하도록 한다. Fig. 11에서 보면 알 수 있듯이, 이 일반화된 흡착 속도식은 전기적 중성 조건을(i.e., $\sum r_i = 0$)을 만족시킨다. 본 연구에서 사용한 편미분 해석기 Conservation Element and Solution Element(CE/SE) method(Chang, 1995; Lim and Jorgensen, 2004; Lim et al., 2004)에서는 식 (19)의 시공간에 따른 불연속 함수를 다룰 수 있다.

3-5. 등온 흡착식

평형 농도 또는 등온 흡착식(adsorption isotherms)은 분리 성능을 좌우하는 중요한 역할을 담당한다. 이온교환 NPK SMB 공정의 이동상 용액은 양이온(Ca^{2+} , H^+ and K^+)과 상대 음이온(NO_3^- , PO_4^{3-} and Cl^-)으로 구성되어 있고, 강전해질이며, 따라서 비선형 흡착이 예상된다.

Purolite 160C 이온 교환 수지를 이용하여 3.3N 원료 용액으로부터 얻은 실험값을 5차 다항식으로 추정된 등온 흡착식은 다음과 같다.

$$n_A^* = n_7 x_A (2.2321 - 7.6647x_A + 17.714x_A^2 - 18.882x_A^3 + 7.6032x_A^4) \quad (20a)$$

$$n_B^* = n_7 - n_A^* \quad (20b)$$

여기에서, 하첨자 A와 B는 Ca^{2+} - H^+ 와 K^+ 성분을 표시하고, n_7 는

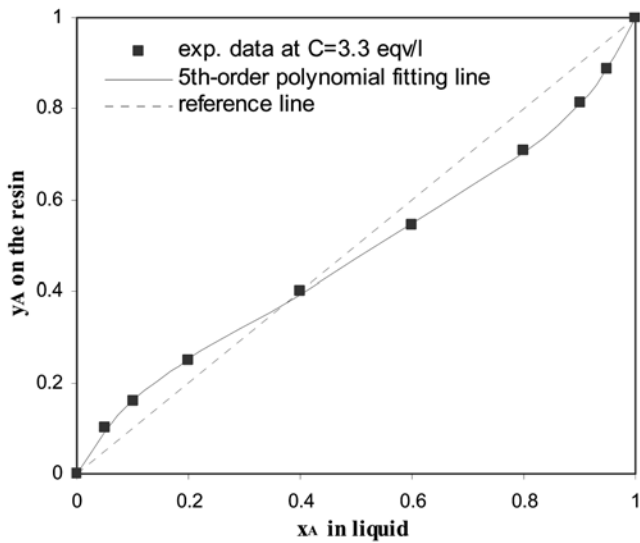


Fig. 5. Experimental points and their fitting line at $C = 3.3 \text{ eqv/l}$, where $C = C_A + C_B$ and $y_A = n_A/n_T$.

최대 흡착량, $x_A = C_A / (C_A + C_B)$ 는 성분 A의 액상 물분율을 의미한다. 식 (20b)는 평형에서의 고상의 전기적 중성 조건 ($\sum n_i^* = n_T$)을 뜻한다. 식 (20)은 본 연구에서 모든 농도 영역에 사용되었다. 여기서 농도(eq/l)는 이온가 기준의 몰농도로 정의된다. Fig. 5는 $C_{A+B} = 3.3 \text{ N}$ 에서의 실험값과 5차 다항식 모델값을 보여준다.

NPK 강전해질용액에 대한 좀 더 복잡한 모델은 3개 성분 모두에 대하여 고액상 비선형성을 고려하는 Extended Debye-Hückel 모델 (Marcussen, 1985)이다. 이 모델은 액상의 농도가 12 N까지 1~2% 오차안에서 3개 양이온 평형 농도값을 예측할 수 있다.

비록 Marcussen(1985)의 3성분 모델이 넓은 농도 영역에서 믿을 만한 평형 농도값을 예측할 수 있다고 하더라도, 이 연구에서 식 (20)을 다음 3가지의 이유로 인하여 사용하지 않는다.

첫째, Marcussen(1985)의 3성분 모델을 풀기 위해서는 비선형 반복 과정을 거쳐야 하므로 식 (20)보다 긴 계산 시간을 소요하게 된다. 둘째, 식 (20)은 주요 관심 농도 영역인 $3.0 \leq C_{A+B} \leq 8.0 \text{ eqv/l}$ 에서 큰 오차없이 평형 농도값을 예측할 수 있다. 셋째, Marcussen(1985)의 3성분 모델과 식 (20)의 2성분 모델의 두 공정 모사 결과는 큰 차이가 없다.

4. 모사 결과 및 고찰

3장에서 제시된 모델은 실험값과의 비교를 통해서 검증된다. 이 장에서는 pilot-scale 공정과 industrial-scale 공정에 대하여 실험값과 모사값을 비교할 것이다.

4-1. 실험 방법

총 16번의 실험은 [2/5/2-1-1/4/1]로 배열된 파일럿규모 공정에서 Kemira A/S의 공정 전문가에 의하여 수행되었다. 이 실험은 모두 운전 가능 영역에서 순환 시간(t)과 2개의 유량(V1과 FS)를 변화해 가면서 실시되었다. Table 3과 같이 16번의 실험은 3개 순환 시간(5분, 6분 그리고 7분), 4개 V1유량, 그리고 순환 시간 5분에서 4개 FS 유량 변화로 구성되어 있다. 이러한 16번 실험 중의 하나인 P3에서 운

전조건 및 모델링인자들이 Table 1에 나와 있다. Table 2에 보고된 것처럼, [3/3/3-1-1/4/1] 컬럼 배열을 갖는 실제 상용화 공정에서 수행된 실험 결과는 하나만 제시되었다.

TS와 TK의 유입 조성은 Table 1과 Table 2에서처럼 원료 준비 상태에 따라 약간씩 변화된다. 순환 시간 동안에 V1, V2, TS, TK는 일정한 유량으로 주입되고, 같은 시간에 FS, KK, SV는 일정하게 유출된다. KV는 재순환되어 V1흐름의 일부가 된다.

각 실험을 수행하기 전에 모든 컬럼은 물로 세척되고, 물이 채워진 상태로 놓는다. 유사 정상 상태에 도달하기 위하여 약 48번(=16 columns × 3 rounds)의 순환이 요구되며, 49번째부터 64번째까지 총 16번의 순환 시간동안 FS, SV, KK와 KV 유출 용액을 한곳에 저장하여 평균 조성을 분석한다. 또한 이러한 유사 정상 상태에서 V1 (이미 사용된 컬럼)과 BW(재생된 컬럼) 컬럼의 이온교환수지 조성이 실험실에서 분석된다. 파일럿규모 공정에서는 주어진 유량 및 순환시간 조건에서 하나의 실험 결과를 얻기 위하여 총 64번의 순환 운전(약 5시간)이 요구된다.

측정된 평균 농도(\bar{C}_A and \bar{C}_B)를 바탕으로 순도와 회석도는 다음과 같이 구해진다.

$$\text{purity} = \frac{\bar{C}_B \text{ or } A \text{ in FS or KK}}{(\bar{C}_A + \bar{C}_B)_{\text{FS or KK}}} \quad (21)$$

$$\text{dilution} = 1 - \frac{(\bar{C}_A + \bar{C}_B)_{\text{FS or KK}}}{(\bar{C}_A + \bar{C}_B)_{\text{TS or TK}}} \quad (22)$$

여기에서 성분 A는 $\text{Ca}^{2+}\text{-H}^+$ 을 의미하며, B는 K^+ 이온을 의미한다. FS 용액 안에 있는 K^+ 의 높은 순도는 생산되는 NPK 비료의 질이 높음을 뜻한다. KK 용액에의 $\text{Ca}^{2+}\text{-H}^+$ 의 높은 순도는 재생부에서 이온교환수지에 흡착되어 있었던 $\text{Ca}^{2+}\text{-H}^+$ 이온이 많이 탈착된 것을 의미한다. 따라서 KK에서의 순도가 높을수록 FS 용액의 순도가 더 높아질 가능성을 갖는다. 회석도는 이온형태의 $\text{NPK}(\text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-} \text{ and } \text{K}^+)$ 와 같은 가치 있는 성분의 손실을 나타낸다.

4-2. 모사 방법

공정모사는 하나의 BW(back-washing) 컬럼을 제외한 15개의 컬럼에 대하여 53번(or 3.5 rounds) 순환 시간동안 진행된다. 모사인자는 Table 1과 Table 2에 나와있다. 좀더 정확하고 빠르게 모델식 (2)–(5)을 풀기위하여 본 연구에서는 CE/SE기법(Lim and Jorgensen, 2004)을 이용한다.

모든 성분의 액상 농도는 모든 컬럼에 대하여 0으로 초기화하며, 이온교환수지의 조성은 모두 75% K^+ 와 25% $\text{Ca}^{2+}/\text{H}^+$ 로 채워져 있다고 가정한다.

$$C_A(0, z_{i,k}) = C_B(0, z_{i,k}) = 0, \text{ for } i = 1 \dots N_m, k = 1 \dots 15 \quad (23a)$$

$$n_A(0, z_{i,k}) = 0.25n_T, n_B(0, z_{i,k}) = 0.75n_T, \text{ for } i = 1 \dots N_m, k = 1 \dots 15 \quad (23b)$$

여기서 N_m 은 컬럼 당 나뉘어지는 격자수(mesh number)이고, n_T 는 흡착제의 최대 흡착량이다. 식 (23b)의 가정은 다소 비현실적이지만, 초기 이온교환수지 농도에 대한 정보가 부족하기 때문에 사용되었다. 비현실적인 초기 조건의 영향은 Fig. 6에서 보듯이 30회(or 2 rounds) 순환 운전 후에 무시할 수 있다.

모든 모사는 1.3 GHz PC에서 수행된다. 컬럼 당 분할되는 격자수는 모든 경우에 $N_m = 26$ 이고, 순환 시간 당 분할되는 구간수는 $N_t = 71$

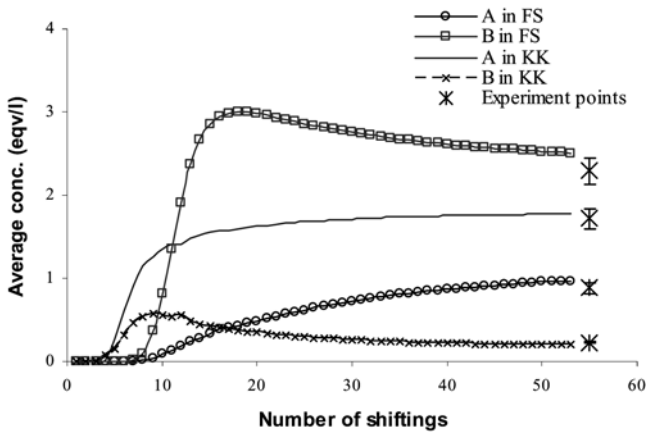


Fig. 6. Average concentration progress of A ($\text{Ca}^{2+}\text{-H}^+$) and B (K^+) in the FS and KK solutions with respect to the number of shiftings for the pilot SMB plant (the experimental values shown are average concentrations collected over the last round, i.e. the last 16 shiftings).

이다. 이 결과 CFL(courant-friedrichs-lewy) 수는 $v \equiv v_L \frac{\Delta t}{\Delta Z} \approx 0.6$ 이며, 여기서, $\Delta t = \frac{\tau}{(N_s - 1)}$ 이고, $\Delta t = \frac{L_{c,eff}}{(N_m - 1)}$ 이다. 각 모사에서 컴퓨터 사용 시간은 1분이 채 걸리지 않는다. FS와 KK 용액의 평균 액상 농도는 마지막 53번째 순환 운전에서의 평균 농도이다.

$$\bar{C}_{k,53^{th} \text{ shifting}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_s} C_{k,i} \Delta Z}{\tau}, \quad k = A \text{ or } B \quad (24)$$

공정모사에서 10번째 컬럼과 첫 번째 컬럼은 실험에서의 BW 컬럼과 V1 컬럼이며, 이들 컬럼의 이온 교환 수치 농도는 다음과 같이 산출된다.

$$\bar{n}_{k,53^{th} \text{ shifting}} = \frac{\sum_{i=1}^{N_m} n_{k,i} \Delta Z}{L_{c,eff}}, \quad k = A \text{ or } B \quad (25)$$

Table 4와 Table 5는 상용화 공정에 대한 실험과 모사로부터 얻은 평균 농도를 비교하였다. 3장에서 언급한 모델인자들은 pilot plant에서의 16회 실험 결과를 바탕으로 검증된 것이다.

4.3. 파일럿규모 공정에서의 실험 및 모사 결과

Table 1의 운전 조건에서 수행된 모사 결과를 Fig. 6-8에서 보여준다. FS와 KK 용액의 평균 농도는 순환수에 따라 변화하며, 약 50회 순환 운전 후 유사 정상 상태에 도달함을 볼 수 있다. 53번째 마지막 순환 운전에서 얻어진 평균 농도는 실험값과 약 $\pm 5\%$ 정도의 오차를 보여준다. KK 용액에 대하여 K^+ 농도는 7-8번의 순환 운전 후 최대값을 보여주는데, 이는 이온 교환 수치가 K^+ -form 75%로 비현실적으로 초기화되었고, 재생부에서 주입된 KCl 용액중 잉여의 K^+ 이온이 KK 용액으로 유출되었기 때문이다. 또한 FS 용액의 K^+ 에 관해 17번째 순환 운전에서 최대점을 나타내는 것은 주어진 초기조건에 따른 파생 효과로서 볼 수 있다.

Fig. 7은 16번 실험에 대한 FS 용액의 순도를 보여주며, 모사와 실험의 최대 오차는 약 10% 정도이다. 또한 순도 변화는 각 순환시간에 대하여 유량 변화에 따라 실험값과 모사값이 일치하는 경향을

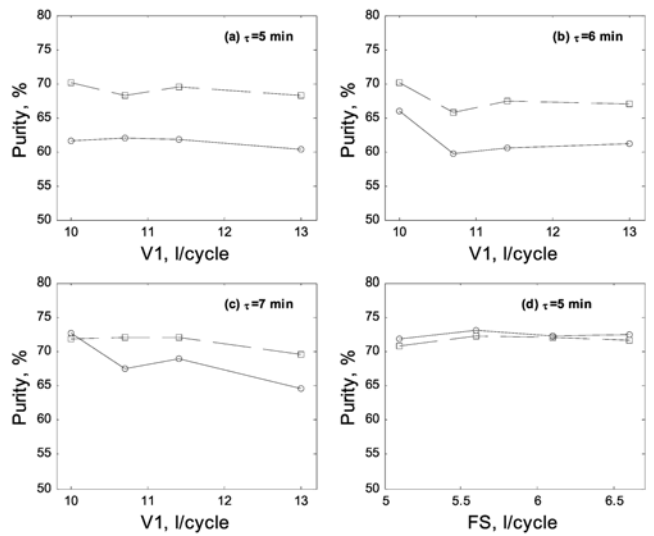


Fig. 7. Variation of purity in the FS solution with flowrates V1 or FS (circles: experimental data, squares: simulation results).

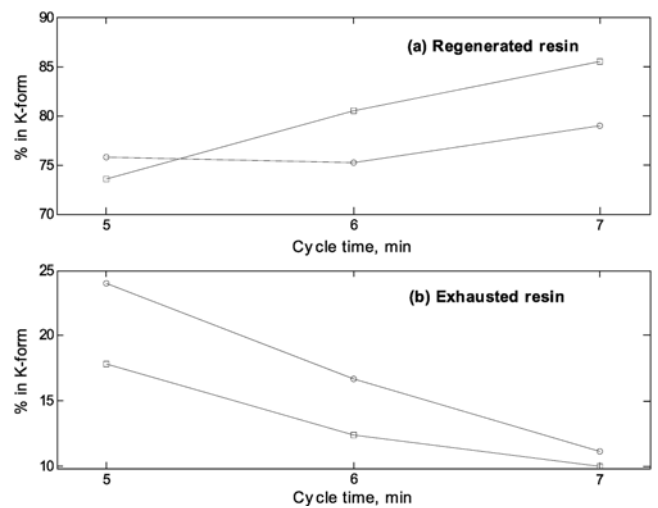


Fig. 8. Percentage of K^+ in the regenerated resin and the exhausted resin with respect to the cycle time (circles: experimental data, squares: simulation results).

보인다. Fig. 7(d)는 정해진 순환 시간과 V1 유량에서 FS 유량을 변화하면서 높은 순도를 유지할 수 있음을 보여준다. 즉, Fig. 7은 각 순환 시간에서 V1과 FS 유량 사이에 최적 결합이 존재함을 보여준다.

Fig. 8은 공정이 유사 정상 상태에 도달하였을 때, V2 컬럼(실험 상으로는 BW이며, 재생된 컬럼)과 V1 컬럼(흡착으로 소진된 컬럼)의 K^+ 농도 퍼센트를 보여준다. 모사값과 실험값은 약 7% 정도의 차이를 보인다. 순환 시간의 증가에 따라서 재생된 이온 교환 수치 내 K^+ 이온농도는 증가하고, 이에 따라 흡착으로 소진된 수치에 잔존하는 K^+ 농도는 감소한다. Fig. 7과 Fig. 8로부터 이온 교환 수치와 높은 재생물은 FS 용액의 순도를 높이는 결과를 보인다는 것을 알 수 있다. 한가지 중요한 사실은, FS에서 높은 순도를 유지할 경우 가치있는 비료 성분 NO_3^- 과 PO_4^{3-} 의 손실도 수반되므로, Fig. 7에서 보듯이 생산 용액(FS)의 순도는 60~70%로 유지된다. 즉, K^+ 이온의 순도를 높이기 위하여 FS의 양을 적게 할 경우, 이에 따른

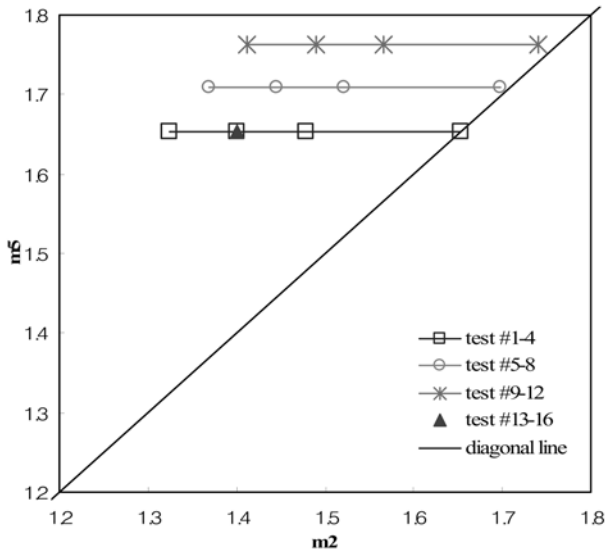


Fig. 9. Flowrate ratio analysis of II and V zones for 16 experimental tests in pilot plant.

음이온의 손실이 유발되며, 생산량이 감소하므로 순도와 생산량 사이에 상호 절충이 요구된다.

Fig. 9에서는 16번 실험 조건을 m_2 - m_5 의 공간에서 나타낸다. 여기서, m_2 는 고상의 가상적 유량(Q_s)에 따른 구역 II의 액상 유량의 비로 $m_2 = Q_2/Q_s$ 이고, m_5 는 구역 V에 대한 $m_5 = Q_5/Q_s$ 이다. Q_s 는 다음과 같이 가상적으로 구할 수 있다.

$$Q_s = \frac{V_c(1 - \epsilon_b)}{\tau} \quad (26)$$

여기에서 V_c 는 단일 컬럼의 부피($V_c = S \cdot L_c$)이다.

본 6구역 SMB 공정에서 가장 중요한 II구역과 V구역은 평형흡착 및 선형 또는 Langmuir 등온선을 기초로 한 Triangle theory (Mazzotti et al., 1997)과 유사하게 분석될 수 있다. #1-4, #5-8, #9-12 실험은 일정한 m_5 에서 m_2 의 변화에 따라 수행되며, 순도는 Fig. 9의 대각선으로부터 멀어지면서 감소한 경향을 Fig. 7(a)-(c)에서 확인할 수 있다. Triangle theory에 의하면, 순도의 증가에 따라 생산성이 감소하는 경향을 보이므로, 앞서 설명하였듯이, 가치있는 음이온의 손실을 줄이고, 생산성을 유지하기 위하여 비교적 높은 순도를 유지한다. #13-16 실험은 m_5 를 변화시키면서 m_2 와 m_5 가 일정한 가운데 진행되었다. Fig. 7(d)에서 보듯이 순도의 변화는 2% 정도로 크지 않다. Triangle theory(Mazzotti et al., 1997) 분석법이 본 공정에서도 도움이 되지만, 6구역의 비선형성이 강한 본 SMB 공정의 최적화를 위하여 직접적으로 이 방법을 응용할 수는 없다.

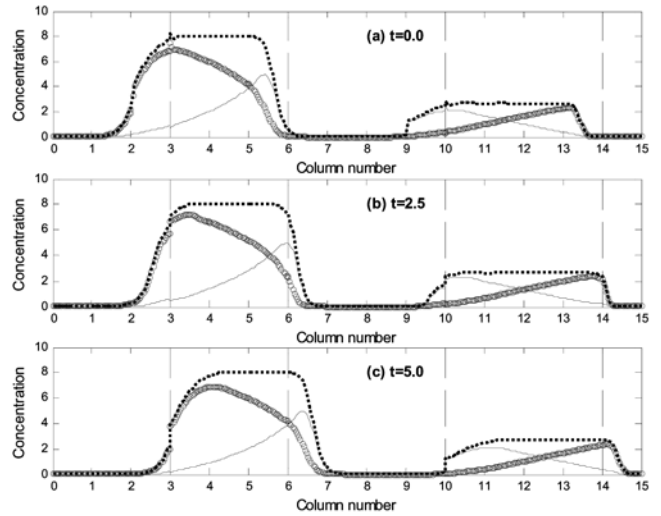


Fig. 10. Liquid concentration distribution of Ca^{2+} - H^+ ions (circles), K^+ ions (solid line) and total concentration (dotted line) over 15 columns at three different times within one cycle ($v = 0.6$, $N_m = 26$ and $N_{shift} = 53$).

4-4. 상용화 공정에서의 실험 및 모사 결과

상용화 공정에서는 단일 실험 결과만이 본 연구에서 보고된다. Table 2에서 주어진 실험 조건하에서 상용화 공정(industrial-scale process)의 실험 및 모사 결과는 Table 4와 Table 5에서 보여준다. Table 4는 마지막 순환 운전에서의 FS와 KK 평균 농도, 순도 그리고 희석도를 보여주며, Table 5는 V1 컬럼과 BW 컬럼에서의 고상 농도를 보여준다. 실험값과 모사값은 서로 잘 일치함을 볼 수 있다.

Fig. 10는 액상에서의 Ca^{2+} - H^+ 와 K^+ 의 농도 분포를 컬럼수에 대하여 순환 시간 5분 동안 세가지 시간대별로 보여준다. 굵은 점선은 총 농도를 표현한 것으로 II구역과 V구역에서 전체 농도가 비교적 일정하게 유지됨을 볼 수 있다. $z = 3$ 과 $z = 10$ 에서 보여주는 작은 overshooting의 원인은 유입되는 TS 및 TK로 인한 것이다. Fig 10(a)에서 $z = 2$ 와 $z = 9$ 일 때, 기울기가 큰 농도 변화는 바로 직전 주기의 유입점인 $z = 3$ 과 $z = 10$ 의 농도로부터 기인한다. Fig. 10(b)에서는 순환 운전의 중간 시점으로 K^+ 농도의 최고점은 $z = 6$ 에서 보여준다. Fig. 10(c)는 주기가 끝나는 시간에서 농도 분포이다. 한 주기 동안의 동적 거동은 다음 주기에서도 반복되며, 이러한 것을 주기적 정상 상태라고 표현한다.

Fig. 11은 같은 조건에서 고상의 농도 분포를 각 컬럼마다 보여주며, 이온 교환 수지내 흡착된 전체이온은 늘 일정하게 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 앞서 소개된 흡착 모델의 전기적 중성화 조건(electro-neutrality condition)을 만족시키고 있음을 보여주는 것이다. 주기적 정상 상태는 Fig. 11에서 이온 교환 수지내 흡착 농도 분포에서도 반복된다. 이온 교환 수지 농도 분포는 수지의 성능과 설계

Table 5. *In situ* experimental data and simulation results for average resin concentrations and resin utility in the industrial-scale SMB plant

	Resin of BW column			Resin of V1 column			Resin utility* (%)
	A (eqv/l)	B (eqv/l)	% in K^+ -form	A (eqv/l)	B (eqv/l)	% in K^+ -form	
Experimental data	0.67	2.46	78.6	2.79	0.37	11.7	66.9
Results from binary system with Eq. (20)	0.51	2.68	84.0	2.63	0.56	17.6	66.4

*Resin utility=(% in K^+ -form)_{BW column} - (% in K^+ -form)_{V1 column}

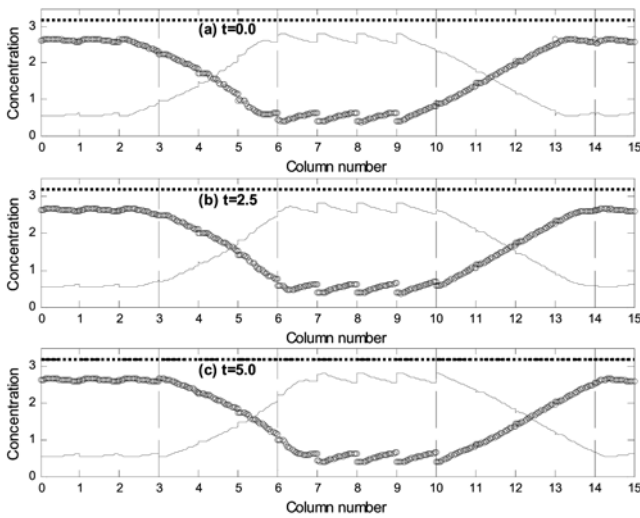


Fig. 11. Solid concentration distribution of $\text{Ca}^{2+}\text{-H}^+$ ions (circles), K^+ ions (solid line) and total concentration (dotted line) over 15 columns at three different times within one cycle ($v=0.6$, $N_m=26$ and $N_{shift} = 53$).

에 있어서 중요한 정보를 주며, Fig. 8에서처럼 공정의 성능은 수지의 활용도와 직접적인 관계가 있음을 보여준다.

Fig. 10에서 액상에 이온이 존재하지 않거나 매우 낮은 영역 ($C_A + C_B \approx 0$) 은 I, III, IV 그리고 VI 구역에서 관찰된다. 하지만, Fig. 11에서 보듯이 이 영역에서 이온 교환 수지는 흡착된 이온들로 포화되어 있다. 이러한 비흡착 영역에서 평형 흡착 등온식 (20)은 유효하지 않으며, 이 식은 농도가 ($C_A + C_B \neq 0$) 인 경우에만 사용할 수가 있다. 비흡착 영역에서는 식 (19)에서 보여주듯이 일반화된 LDF 흡착 속도식과 함께 사용되어야 한다.

5. 결 론

NPK 비료 생산을 위한 이온교환 SMB 공정은 어느 한 실험 조건에서 주기적 정상 상태에 도달하기 위하여 약 5시간 동안 운전되어야 한다. 여러 순환 시간과 유량의 변화에 따른 최적 운전 조건을 실험적으로 찾아내기 위하여 최소 몇 달 정도 걸릴 것이다.

본 공정모사 연구에서는 한 실험 조건에서 주기적인 정상 상태를 얻기 위해 1분 보다 적은 시간이 걸리며, 이는 실험 시간의 대략 1/300에 해당한다. 일반화된 LDF 흡착 속도 모델식은 6구역으로 나뉜 이온 교환 수지 SMB 흡착공정에서 전기적 중성화 조건을 만족시키기 위하여 도입되었으며, 실험값을 허용 가능한 오차 범위에서 예측할 수 있다.

본 모델링 및 모사 연구는 향후 이온교환 SMB 공정의 운전 조건 최적화 및 실험 계획을 작성하는 데 사용될 수 있을 것이다.

감 사

이 연구는 한국학술진흥원(Korea Research Foundation: KRF)의 재정적 지원을 받아 수행되었다(과제번호 KRF-2005-D00108). 본 논문에 대하여 많은 조언을 준 Technical University of Denmark의 S. B. Jørgensen와 실험데이터를 제공해준 덴마크 Kemira A/S의 innovation department 연구원들에게 감사드립니다.

사용기호

- A_c : column cross-section area, $A_c = \pi \cdot D_c^2 / 4$ [m^2]
- C : concentration in fluid phase [eqv/l on liquid volume basis]
- \bar{C} : average liquid concentration [eqv/l on liquid volume basis]
- C_{in} : inlet concentration of fluid at $z=0$ [eqv/l on liquid volume basis]
- CE/SE: conservation element/solution element
- D_{ax} : axial dispersion coefficient [m^2/min]
- D_c : column inner diameter [m]
- D_L : diffusivity in the liquid phase [m^2/min]
- d_p : particle diameter [m]
- D_p : intraparticle diffusivity [m^2/min]
- $g(C)$: adsorption isotherm function in Eq. [2c]
- IC : initial condition
- k : overall adsorption rate coefficient [1/min]
- k_f : liquid film mass transfer coefficient [m/min]
- k_{prod} : mass transfer coefficient in the production section [m/min]
- k_{regen} : mass transfer coefficient in the regeneration section [m/min]
- L_c : column length [m]
- $L_{c,eff}$: effective column length [m]
- LDF : linear driving force
- m_2 : zone II fluid to solid flowrate ratio [$m_2 = Q_2/Q_s$]
- m_5 : zone V fluid to solid flowrate ratio [$m_5 = Q_5/Q_s$]
- n : concentration in resin or solid phase [eqv/l on particle volume basis]
- n^* : equilibrium concentration in resin or solid phase [eqv/l on particle volume basis]
- \bar{n} : average solid concentration [eqv/l on particle volume basis]
- N_m : number of mesh points per column
- NPK : nitrogen-phosphate-potassium
- N_{shift} : number of shiftings
- n_T : resin capacity [eqv/l on bed volume basis]
- $n_{T,p}$: resin capacity [eqv/l on particle volume basis]
- N_t : number of time steps per cycle time
- ODE : ordinary differential equation
- PDAE: partial differential algebraic equation
- PDE : partial differential equation
- Pe : Peclet number [$= v_L L_{c,eff} / D_{ax}$ or $v_L d_p / D_L$]
- Q_2 : flowrate of zone II [m^3/min]
- Q_5 : flowrate of zone V [m^3/min]
- Q_{in} : inlet flowrate of fluid at $z = 0$ [m^3/min]
- Q_s : flowrate of solid particles, $Q_s = (1 - \varepsilon_{b,eff}) \cdot S \cdot L_{c,eff} / \tau$ [m^3/min]
- Re : Reynolds number [$= \varepsilon_b v_L \rho d_p / \mu$]
- r_i : adsorption rate [eqv / l / min]
- $r_i^{general}$: generalized adsorption rate [eqv / l / min]
- S : cross-section area of column [m^2]
- SMB : simulated moving bed
- Sc : Schmidt number [$\mu / \rho / D_L$]
- Sh : Sherwood number [$k d_p / D_L$]
- St : Stanton number [$= k L_{c,eff} / v_L$]

t : time [min]
 \bar{t} : mean residence time for adsorptive species [min]
 \bar{t}_0 : mean residence time for inert species [min]
 T : temperature [$^{\circ}\text{C}$]
 V_{dead} : dead volume [m^3]
 v_L : interstitial fluid velocity [m/min]
 V_{liquid} : liquid volume [m^3]
 V_{total} : sum of dead volume and liquid volume [m^3]
 x_A : mole fraction of $C_{Ca^{2+}-H^+}$ to total liquid concentration
 y_A : mole fraction of $n_{Ca^{2+}-H^+}^*$ to total solid concentration
 z : axial direction of column [m]
 Z_i : ion valence

그리스 문자

$\alpha, \beta, \gamma, \delta$: logical variables in the node model, Eq. [5]
 ϵ_b : interstitial bed voidage
 α_p : pore voidage
 $\alpha_{b,eff}$: effective interstitial bed voidage
 σ^2 : variance of mean residence time [min 2]
 ϕ_{sum} : sum kernel in Eq. [19]
 $\phi_{product}$: product kernel in Eq. [19]
 ρ : density [kg / m 3]
 μ : viscosity [kg / m / min]
 ν : CFL number
 τ : cycle time or shifting time
 ξ : correction factor in Eq. [15]
 Δt : uniform time step size [= min]
 Δz : uniform spatial step size [= m]

참고문헌

- Altenhoner, U. Meurer, M. Strube, J. and Schmidt-Traub, H., "Parameter Estimation for the Simulation of Liquid Chromatography," *J. Chromatogr. A*, **769**, 59-69(1997).
- Beste, Y. A. Lisso, M. Wozny, G. and Arlt, W., "Optimization of Simulated Moving Bed Plants with Low Efficient Stationary Phases: Separation of Fructose and Glucose," *J. Chromatogr. A*, **868**, 169-188(2000).
- Chang, S. C., "The Method of Space-time Conservation Element and Solution Element - A New Approach for Solving the Navier-Stokes and Euler Equations," *J. Comput. Phys.*, **119**, 295-324(1995).
- Chung, S. F. and Wen, C. Y., "Longitudinal Dispersion of Liquid Flowing Through Fixed and Fluidized Beds," *AIChE J.*, **14**(6), 857-866(1968).
- Kataoka, T. and Yoshida, H., "Estimation Equation of Resin Phase Self Diffusivity," *J. Chem. Eng. Jap.*, **9**(1), 74-75(1976).
- Kim, Y. D., Lee, J. K. and Cho, Y. S., "The Application of Simulated Moving Bed Chromatography for the Separation Between 2,6-and 2,7-Dimethylnaphthalene," *Kor. J. Che. Eng.*, **18**(6), 971-976(2001).
- Klatt, K.-U., Dunnebier, G., Hanisch, F. and Engell, S., "Optimal Operation and Control of Simulated Moving Bed Chromatography: A Model-based Approach," AIChE symposium series 326, **98**, 239-254(2002).
- Knudsen, K. C., "The Production of NPK Fertilizers by Ion-exchange," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **24**, 701-708(1974).
- Le Van, M. D., Carta, G. and Yon, C. M., Perry's chemical engineering handbook, 7th ed. Ch. 16(16-23), McGraw-Hill, New York (1997).
- Lim, Y. I., "An Optimization Strategy for Nonlinear Simulated Moving Bed Chromatography: Multi-level Optimization Procedure (MLOP)," *Kor. J. Che. Eng.*, **21**(4), 836-852(2004).
- Lim, Y. I., Chang, C. S. and Jørgensen, S. B., "A Novel Partial Differential Algebraic Equation (PDAE) Solver: Iterative Conservation Element/solution Element (CE/SE) Method," *Comp. Chem. Eng.*, **28**(8), 1309-1324(2004).
- Lim, Y. I. and Jørgensen, S. B., "A Fast and Accurate Numerical Method for Solving Simulated Moving Bed (SMB) Chromatographic Separation Problems," *Chem. Eng. Sci.*, **59**(10), 1931-1947(2004).
- Ma, Z. and Wang, N.-H. L., "Standing Wave Analysis of SMB Chromatography: Linear systems," *AIChE J.*, **40**(10), 2488-2508(1997).
- Mackenzie, J. A. and Robertson, M. L., "The Numerical Solution of One-Dimensional Phase Change Problems Using an Adaptive Moving Mesh Method," *J. Comput. Phys.*, **161**(2), 537-557(2000).
- Marcussen, L., Superfos-DTU internal report, Dept. Chem. Eng., DTU, Denmark(1985).
- Mazzotti, M., Storti, G. and Morbidelli, M., "Optimal Operation of Simulated Moving Bed Units for Nonlinear Chromatographic Separations," *J. Chromatogr. A*, **769**, 3-24(1997).
- Ruthven, D. M. and Ching, C. B., "Counter-current and Simulated Counter-current Adsorption Separation Processes," *Chem. Eng. Sci.*, **44**(5), 1011-1038(1989).
- Wakao, N. and Funazkri, T., "Effect of Fluid Dispersion Coefficients on Particle-to-fluid Mass Transfer Coefficients in Packed Beds," *Chem. Eng. Sci.*, **33**, 1375-1384(1978).