초저이온농도에서 이온교환수지를 이용한 Silica의 제거

이강춘*, 윤태경, 노병일[1]
동의대학교 환경공학과, [1]동서대학교 화학공학과
(glee001@deu.ac.kr*)

Silica removal by ion exchange resin at ultra-low concentrations

Gangchoon, Lee*, Taekyung, Yoon, Byeongil, Noh[1]
Dept. of Environment Engineering, Dong-Eui University
[1]Dept. of Chemical Engineering, Dongseo University
(glee001@deu.ac.kr*)

서론

Silica(SiO_2)는 규소(Si)와 산소(O)의 화합물로써 지구상의 거의 모든 암석에 함유되어 지질평균조성의 약 50~60%를 점유하고 있는 성분으로 대부분의 지표수 및 지하수에 존재한다. 그러나 물에 대한 silica의 용해도는 100 mg/L (25℃, pH7)로 매우 낮아서 자연수에서 녹아있는 silica의 양은 극히 적다[1].

Silica는 보일러 급수 중의 칼슘성분과 결합하여 규산칼슘을 생성하고, 알루미늄 이온과 결합하여 여러 가지 형태의 합성물을 만든다. 이러한 물질들은 scale의 원인을 제공하는 물질이다. 특히 다량으로 용해된 silica가 기수공발(carry over)현상에 의해서 터빈날개에 부착되어 터빈성능을 저하시켜 전력생산효율에 악영향을 미칠 뿐만 아니라 보일러의 설계수명을 약 10년 정도 단축시키고 있는 실정이다[2].

또한 최근에는 의약품이나 반도체 등과 같이 이온불순물 및 미생물의 농도가 ppt 수준인 극 초순수를 필요로 하는 산업체에서도 silica를 Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+} 등과 함께 반드시 제거해야 할 물질로 규정하여 이를 제어하기 위한 초순수의 제조장치의 설계 및 공정에 많은 관심을 나타내고 있다.

본 연구에서는 회분식 실험을 통하여 음이온단일수지와 양이온/음이온 혼합수지에서의 silica 제거성능을 비교하고, 결과를 분석하였다. 또한 gel-type과 macroporous-type 이온교환수지에서의 제거성능을 비교하고, 평형실험을 통하여 각 수지에 대한 선택도계수가 실험적으로 측정되었다.

이론

1. 수중에서 silica의 특성

Silica가 물에 용해되는 과정은 hydration과 dehydration반응의 연속이며 이때 수산이온(OH^-)는 촉매역할을 한다.

Monosilicic acid[$Si(OH)_4$]는 약산의 용매에서는 이온화가 되지 않지만 알카리성 용매에서는 silica 이온을 형성한다. 즉, silica의 용해도는 pH에 의존하며, pH가 9이상인 용액에서는 $H_3SiO_4^-$로 존재하고 11이상의 조건에서는 $H_2SiO_3^{2-}$로 존재한다[3].

$$(SiO_2)_x + (OH)^- \rightleftharpoons (SiO_2)_{x-1} + Si(OH)_4 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Si(OH)_4 + (OH)^- \rightleftharpoons H_3SiO_4^- + H_2O \quad \cdots\cdots (2)$$

$$H_3SiO_4^- + (OH)^- \rightleftharpoons H_2SiO_3^{2-} + H_2O \quad \cdots\cdots (3)$$

2. 수중에서 silicate의 특성

Silicate는 일반적으로 규산염이라 불리며, 일반식은 $xM_2^1O \cdot ySiO_2$이다. 여기서 M은 1가 금속으로 sodium의 경우 일반적으로 SiO_2 : Na_2O의 몰비율에 따라서 수중의 silicate상태가 결정되며, 그 비율이 4 : 1이상일 경우에는 물에 용해되지 않기 때문에 효용가치의 문제로 주로 4 : 1이하인 silicate를 물에 용해시켜 제조된다. 특히 SiO_2 : Na_2O 의 비율이 1 : 1 ~ 1 : 2사이에서는 silicate는 용액 중에서 pH에 따라 $HSiO_3^-$ 또는 SiO_3^{2-}로 주로 존재하는데, pH가 9이상에서는 $HSiO_3^-$로 이온화되며, pH가 11이상일 경우에는 다시 SiO_3^{2-}로 이온화되어 존재한다[4].

$$SiO_2 + 2H_2O \rightleftharpoons Si(OH)_4 \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (4)$$

$$Si(OH)_4 + OH^- \rightleftharpoons HSiO_3^- + 2H_2O \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5)$$

$$HSiO_3^- + OH^- \rightleftharpoons SiO_3^{2-} + H_2O \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (6)$$

본 연구에 사용되는 silica제공원은 sodium metasilicate nonahydrate($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)이며, SiO_2 : Na_2O의 비는 1 : 1로써 silicate용액 중에는 대부분이 Na^+, $HSiO_3^-$로 구성되며, 물에 용해되는 과정은 다음과 같다[5].

$$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O + H_2O \leftrightarrow HSiO_3^- + 2Na^+ + OH^- + 9H_2O \quad \cdots\cdots\cdots (7)$$

실험

1. 이온교환수지

이온교환수지는 삼양사의 macroporous-type PK228(H+-type), PA312(OH^--type)와 Dowex사의 gel-type Monosphere 650C(H^+-type), Monosphere 550A(OH^--type)가 사용되었다. 각각의 수지들은 초순수로 충분히 세척 후 플라스틱 용기에 보관되었다.

2. 회분식 실험

음이온단일수지와 양이온/음이온혼합수지를 이용하여 silica에 대한 열역학적 평형특성인 선택도계수를 측정하기 위해서 batch system이 사용되었다. System은 회분식반응기, circulator, 교반기와 가열기 및 pH와 온도를 측정하기 위한 간단한 장치로 이루어졌다.

공급용액의 농도는 10^{-4} M(as SiO_2)로 설정하였다. 반응기에서는 수지와 용액과의 교반정도를 향상시키기 위해서 4개의 baffle을 설치하였으며, 교반기의 회전속도를 충분히 주어 와류를 형성하게 하였다.

플라스틱 용기에 보관된 일정부피의 수지를 공급용액과 적절히 혼합하여 반응기에 주입하며, 20, 25, 30℃의 온도에서 매시간 마다 sample을 채취하였다. 특히 sample bottle에 물을 가득 채워서 공기유입에 따른 2차오염을 최소화 하였다. sample채취시 pH도 함께 측정하였다.

3. SiO_2 함량분석

Silica가 ammonium molybdate와 반응하여 yellow silico molybdic acid착물을 형성하며 yellow silico molybdic acid는 다시 환원제에 의해 청색의 molybdeum compound를 형성한다. 15~20분간 발색 후 이것을 UV spectrophotometer로서 파장 820 nm에서 분석한다. 또한 용액에 존재하는 Na^+의 제거거동을 알아보기 위해서 ICP-MS로 일부 분석하였다.

결과 및 토론

1. 음이온단일수지에서의 silica의 거동

음이온교환수지인 삼양사의 PA 312와 Dowex사의 Monosphere 550A를 사용하여 음이온

단일수지에서 평형농도를 구하는 실험이 수행되었으며, 그 결과는 Fig. 1와 같다.

반응초기 급격한 감소의 경향을 보이는 silica의 농도는 평형에 도달되지 않고 약 600분 이후부터 급격히 증가하여 C/C_0가 점차 1에 가까워지거나 초과함을 보여준다. 이는 용액의 pH변화와 이에 따른 수중에서 CO_2의 상태로 설명되어 진다.

Fig. 2에서 공급용액의 pH변화의 폭은 약 9.5~8.5로써 pH가 감소할수록, Fig.3에서 보는 바와 같이 수중의 CO_2는 HCO_3^-, CO_3^{2-}의 상태로 농도가 계속 증가하게 된다. 따라서 이러한 이온들은 silica보다 높은 선택도에 의해서 기존의 수지에 결합된 silica와 재 이온교환이 일어나게 된다. 결국 공급용액은 초기 silica농도와 거의 같게 된다.

2. 양이온 / 음이온 혼합수지에서의 silica의 거동

PK228 / PA312 혼합수지와 Monosphere 650C / Monosphere 550A의 혼합수지로써 silica는 Fig. 4와 5에서와 같이 20, 25, 30℃에서 평형농도에 도달하였다. 이는 양이온교환수지와 Na^+와 반응하여 용액 중으로 교환되어진 H^+에 의한 pH감소가 원인으로 사료된다. Fig. 6은 Na^+- H^+의 반응 시 용액 중의 Na^+의 거동을 나타낸다. 각각의 혼합수지에서 약 400분대에 양이온교환반응은 종료됨을 알 수 있으며, 이 시간대에서 silica는 평형에 도달했다. pH는 Fig. 7와 8에서와 같이 400분대까지는 급격히 감소가 되며, 약 200분대부터 pH는 8 이하로 감소되었다. 이러한 pH영역에서 용존된 CO_2는 이온화되지 않고 분자상태로 존재한다. 따라서 공급 용액 중에는 silica이온이 대부분 음이온수지와 결합하여 약 400분대이후부터 평형을 유지하였다. 이 시간대부터 pH역시 일정한 값을 유지했다.

수지의 OH^-에 대한 silica의 선택도계수는 PA312의 경우 20, 25, 30℃에서 각각 1.32, 1.17, 1.06이며, Monosphere550A의 경우에는 각각 1.45, 1.23, 1.12로 측정되었다. 따라서 음이온교환수지의 silica 제거성능은 gel-type이 macroporous-type보다 다소 우수한 것으로 사료된다.

참고문헌

1 한국지하수토양환경학회, “토양환경공학”, 향문사, 22, 2001.

2 한국과학재단지정 환경공학연구정보센터 Homepage, “보일러용수관리”

3 Pamarthy, S., “Development of Column Model to Predict Silica Breakthrough in a Mixed-Bed Ion Exchanger,” MS Thesis, Oklahoma State. University, 1992.

4 Ralph K. Iler, "The Chemistry of Silica", A Wiley Interscience publication, New York, 22, 1979.

5 H. H. Weldes and K. R. Lane, Ind. Eng. Chem., 61, 1969.

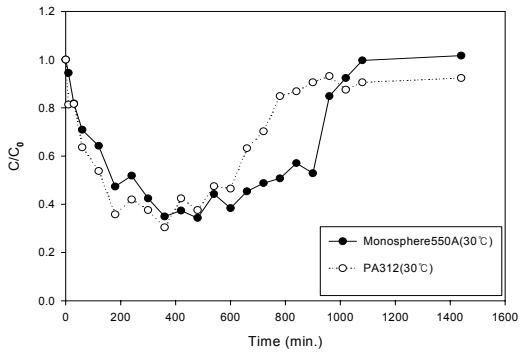

Fig. 1. Concentration profiles of silica in anion single resin systems

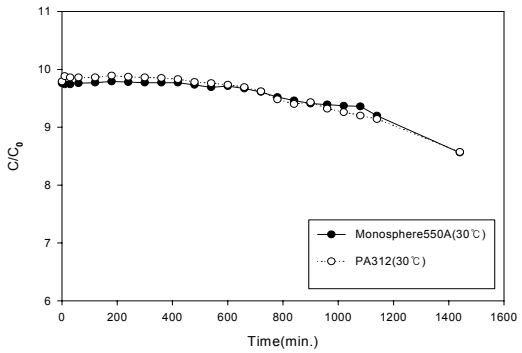

Fig. 2. pH profiles of silicate solution in anion resin systems

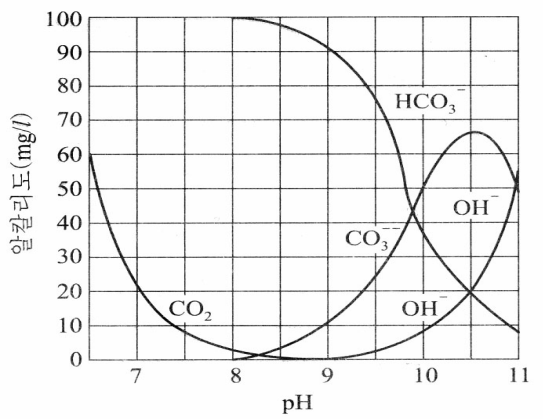

Fig. 3. Various state of diffused CO_2 by pH

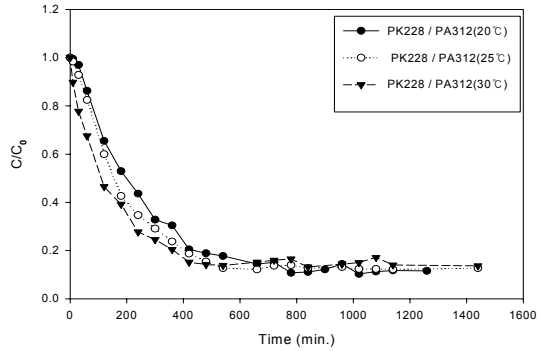

Fig. 4. Effect of temperature on silica removal in Samyang mixed resin system

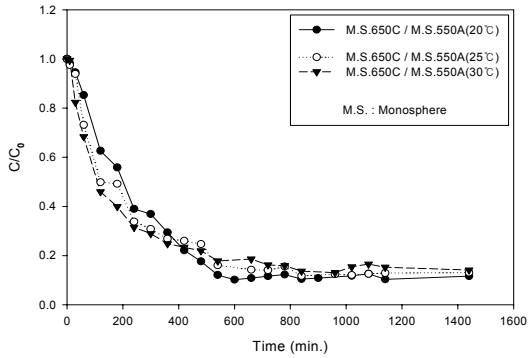

Fig. 5. Effect of temperature on silica removal in Dowex mixed resin system

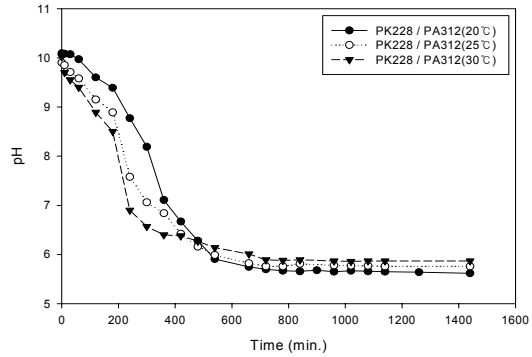

Fig. 6. pH profile of the solution in Samyang mixed resin system

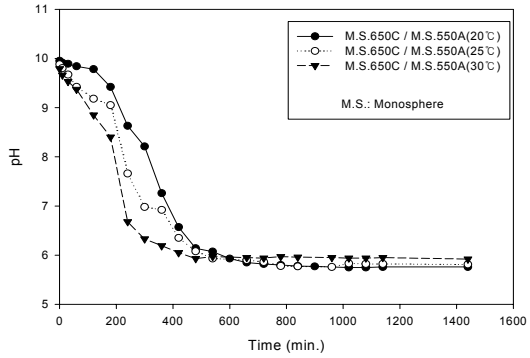

Fig. 7. pH profile of the solution in Dowex mixed resin system

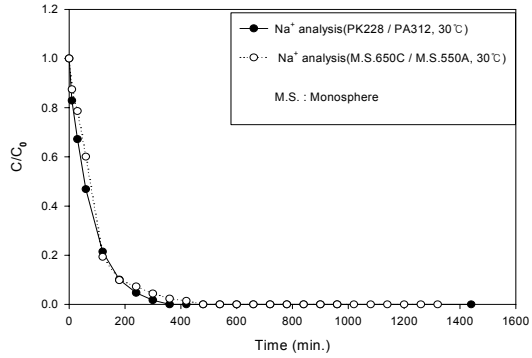

Fig. 8. Concentration profile of sodium in Samyang and Dowex mixed resin systems