

PD9) 이온교환에 의한 Silica 제거능 연구

윤태경*, 이강춘, 노병일¹

동의대학교 환경공학과, ¹동서대학교 신소재공학과

1. 서 론

Silica(SiO_2)는 지질평균조성의 약 50~60%를 점유하고 있는 성분으로 대부분의 지표수 및 지하수에 존재한다. 물에 대한 silica의 용해도는 100 mg/L (25°C, pH7)로 매우 낮아 자연수에 녹아있는 silica의 양은 극히 적다.

Silica는 보일러 급수 중의 칼슘, 알루미늄 등과 결합하여 성분과 결합하여 기계표면에 scale을 형성하는 여러 가지 형태의 합성물을 만들어 보일러의 설계수명을 약 10년 정도 단축시키고 있는 실정이다.

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 다양한 온도에서 음이온단일수지와 양이온/음이온 혼합수지에서 silica 제거성능을 비교하고, 결과를 분석하였다. 또한 gel-type과 macroporous-type 이온교환수지에서 제거성능을 비교하고, 평형실험을 통하여 각 수지에 대한 선택도계수가 실험적으로 측정되었다.

2. 재료 및 실험방법

- 이온교환수지

이온교환수지는 삼양사의 macroporous-type PK228, PA312와 Dowex사의 gel-type Monosphere 650C, 550A가 사용되었다.

- 회분식 실험

System은 회분식반응기, circulator, 교반기와 가열기 및 pH와 온도를 측정하기 위한 간단한 장치로 이루어졌다. 반응기에서는 교반기의 회전속도를 충분히 주어 충분한 혼합을 유지하였다. 용액의 silica원은 sodium metasilicate nonahydrate($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)이고, 농도는 10^{-4} M(as SiO_2)로 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

- 음이온단일수지에서 silica의 거동

음이온교환수지인 삼양사의 PA 312와 Dowex사의 Monosphere 550A를 사용하여 음이온

단일수지에서 평형농도를 구하는 실험이 수행되었다.

반응초기 급격한 감소의 경향을 보이는 silica의 농도는 평형에 도달되지 않고 약 600분 이후부터 급격히 증가하여 C/C_0 가 점차 1에 가까워지거나 초과하였다. 이는 용액의 pH변화와 이에 따른 수중에서 CO_2 의 상태로 설명되어 진다.

운전 중 용액의 pH변화폭은 약 9.5~8.5로써 pH가 감소할수록 수중의 CO_2 는 HCO_3^- 와 CO_3^{2-} 의 농도가 계속 증가하게 된다. 이러한 이온들은 silica보다 높은 선택도에 의해서 기존의 수지에 결합된 silica와 재 이온교환이 일어나게 되어, 용액의 초기 silica농도와 거의 같게 된다.

- 양이온/음이온 혼합수지에서의 silica의 거동

PK228/PA312 혼합수지와 Monosphere 650C/550A의 혼합수지가 사용되었고, 20, 25, 30°C에서 제거능이 실험되었다. 반응기 내 pH는 silica에 비해 높은 선택도와 농도로 인해 양이온교환수지에서 Na^+ 와 빠르게 교환되어진 H^+ 에 의하여 평형 pH는 6 이하를 나타냈다. $Na^+ - H^+$ 의 양이온교환은 두 혼합수지에서 약 400분대에 종료됨을 알 수 있으며, 이 시간대에서 silica는 평형에 도달했다. 또한 온도가 높을수록 이온교환반응 속도가 빨랐다.

400분대까지는 급격히 감소가 되며, 약 200분대부터 pH는 8이하로 감소되었다. 이러한 pH영역에서 용존된 CO_2 는 이온화되지 않고 분자상태로 존재한다. 따라서 공급 용액 중에는 silica이온이 주로 음이온수지에 흡착되어 약 400분대이후부터 평형을 유지하였다.

수지의 OH에 대한 silica의 선택도계수는 PA312의 경우 20, 25, 30°C에서 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 측정되었다.

4. 요약

본 연구에서는 수중 silica 제거에 이온교환수지의 성능이 실험되었다. 음이온 단일수지에 비해 양이온/음이온 혼합수지가 silica제거에 효과적이었고, 혼합수지에서 온도가 높을수록 교환반응속도는 빨랐다. 음이온과 양이온교환능은 용액의 pH를 변화를 측정하여 해석할 수 있었다. 용액에 공존하는 양이온인 Na^+ 는 혼합수지에서 pH변화에 영향을 주는 물질이었고, 이러한 pH의 변화는 silica의 제거능에 영향을 주었다. 각 온도에서 도달된 평형농도로부터 각 수지에 대한 silica의 선택도계수가 측정되었다.

참 고 문 헌

한국지하수토양환경학회, 2001, 토양환경공학, 향문사, 22.

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

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

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