

표면활성유리에의 결정석출을 이용한 용액 중 황산염 이온 제거

남명식 · 김철영

인하대학교 무기재료공학과
(1998년 8월 26일 접수)

SO_4^{2-} ion Removal from Solution by Crystal Precipitation on Surface Active Glasses

Myeong-Sik Nam and Cheol Young Kim

Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received August 26, 1998)

요 약

폐수 중에 존재하는 황산염 이온은 여러 금속 이온과의 반응으로 폐수 운송관 내에서 스케일 현상을 일으켜 문제점을 발생시킬 수 있다. 본 실험에서는 여러 조성의 표면활성유리를 이용하여 산성 용액 중에 있는 황산염 이온을 제거하려 하였다. pH 1~4까지의 황산염 이온이 함유된 산성 용액과 $SiO_2-Na_2O-B_2O_3-RO$ (R=Mg, Ca, Sr, Ba)계 조성의 표면활성유리를 여러 시간 반응시킨 후 표면을 XRD, SEM으로 관찰하였고 용액내에 존재하는 모든 이온을 정량 분석하였다. 용액 중의 황산염 이온은 유리에서 공급한 2가 양이온과 결합하여 유리 표면에 황산염 결정으로 석출되면서 용액으로부터 제거되었다. 이들 황산염 이온 제거 능력은 유리표면에 석출되는 황산염 결정의 용해도 곱 상수와 큰 연관을 갖고 있었으며, MgO가 포함된 유리에서는 황산염 결정 석출이 크지 않은 반면 SrO, BaO를 함유한 유리조성에서는 황산염 결정 석출이 쉬워서 황산염 이온 제거 효율이 매우 높게 나타났다.

ABSTRACT

SO_4^{2-} ions present in industrial waste water, if combined with other metal ions in the water, can cause serious scale problem in a transporting pipe. In this study, therefore, SO_4^{2-} ions in an acidic solution have been removed by using surface active glasses. Glasses with various compositions of $SiO_2-Na_2O-B_2O_3-RO$ (R=Mg, Ca, Sr, Ba) system were reacted in a SO_4^{2-} ion-containing solution with various pHs ranging from 1 to 4 for various time. The reacted glass surfaces were analyzed by XRD and SEM, and all ions in the reacted solution were also measured. SO_4^{2-} ions in the solution were combined with divalent ions leached out of glass, and precipitated on the glass surface as sulfate crystals. In this way the sulfate ion could be removed from the acidic solution. The sulfate ion removal capacity is closely related to the solubility product constants of the newly formed sulfate crystals. Almost no sulfate crystal was formed on the MgO-containing glass, while sulfate crystals were easily formed on the glass containing either SrO or BaO. This indicates that those glasses have strong removal efficiency of SO_4^{2-} ions from the solution.

Key words : Surface active glass, SO_4^{2-} ions, Waste water, Sulfate crystal, Solubility product constant

1. 서 론

산업 폐수를 정화하는 방법에는 보통 물리적, 화학적, 생물학적 방법 등이 있는데 이 중에서 비교적 효율성이 높은 화학적 처리 방법을 택할 경우 폐수에 각종 화공 약품을 첨가하여 부유물을 침전시키게 되는데 이러한 공정 중 첨가된 약품이나 다른 방법으로 처리되지 못한 SO_4^{2-} 이온이 폐수 운송관 내에서 황산염 결정으로 침전

하면서 스케일 현상을 일으켜 공장 폐수를 처리하는데 큰 걸림돌이 되고 있다. 또한 바다 밑의 천연 가스를 생산하는 과정에서도 이러한 스케일 문제가 발생하고 있으며 해수 정화 과정에서 폐수 중 존재하는 SO_4^{2-} 이온이 다른 금속 이온과의 결합으로 운송관 내에서 황산염 및 탄산염 결정의 침전이 생기므로 이를 제거하기 위한 다양한 노력이 이루어지고 있다.^{1,2)}

한편 $Na_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$ 계 표면활성 생체 유리를

용액과 반응시킬 경우 유리로부터 여러 금속 이온들의 용출이 일어나는데, 이때 망목 수식체인 Na^+ , Ca^{2+} 이온들은 비가고 산소와의 결합력이 약하기 때문에 용출이 빠르게 일어나게 되어 유리표면에서는 불안정한 SiO_2 를 주성분으로 하는 고농도 실리카 겔 층이 형성된다. 이때 용액 중의 일부 이온은 유리에서 용출되어 나온 이온과 결합하여 실리카 겔 층 위에 결정으로 석출될 수 있는데 이러한 유리 표면에서의 결정 석출 현상을 이용하여 인체에 이식이 가능한 생체유리를 제조할 수 있다.^{3,4)} 그리고 수산화아파타이트가 비화확양분성 결정을 잘 만드는 성질을 이용하여 수산화아파타이트 결정내의 Ca^{2+} 이온과 폐수 중에 존재하는 Pb^{2+} , Cd^{2+} 이온과 같은 중금속 이온을 치환시켜 Pb, Cd-아파타이트를 석출시킴으로써 이들 중금속 이온을 제거하기도 한다.⁵⁾

이러한 표면활성유리의 특성을 이용하여 용액 중에 존재하는 황산염 이온을 황산염 결정으로 유리 표면에 석출시킴으로써 제거할 수도 있다. 즉 황산염 결정을 형성하는 2가 양이온을 유리에서 이온 용출을 통해 용액 중으로 공급함으로써 이를 수행할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-RO}$ ($\text{R}=\text{Mg, Ca, Sr, Ba}$)계 표면활성유리를 SO_4^{2-} 이온이 포함된 산성용액과 반응시켜 유리 표면에 황산염 결정을 석출시킴으로써 산성 용액 중에 존재하는 황산염 이온을 제거하려 하였으며, 이들 유리 중 황산염 이온 제거 효율이 우수한 유리 조성을 선정하는데 목적을 두고 있다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 용융 및 시편제작

본 연구에서 사용된 유리의 조성은 용액 내에서의 표면 활성도를 극대화하기 위하여 Table 1에서와 같이 실리카의 함량을 50% 이하로 하고 화학 반응성을 향상시키기 위해 B_2O_3 를 다량 첨가하였으며 유리구조 내에서 수식체(glass modifier) 역할을 하며 SO_4^{2-} 이온과 결정을 형성하는 알카리토금속 산화물로는 MgO , CaO , SrO , BaO 를 25 mol% 첨가한 MgO 유리, CaO 유리, SrO 유리, BaO 유리를 만들었다.

이들 유리를 제조하기 위한 원료로는 일급시약인 SiO_2 , Na_2CO_3 , H_3BO_3 , MgO , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 를

사용하였다. Table 1의 조성을 각각 유리 기준 100 g으로 칭량하여 30분간 잘 혼합하고 백금도가니에 넣어 각 유리의 용융 온도에서 2시간 동안 용융한 후 스테인레스 강관에 부어 급냉한 후 파쇄하여 유리분말을 얻었다. 균질한 유리를 얻기 위하여 이들 유리분말을 다시 백금도가니에 넣고 1차 용융 때와 같은 용융조건으로 2차 용융을 실시하였다. 2차 용융이 끝난 유리를 흑연 몰드에 부어 유리 봉으로 성형한 후 각각의 유리조성에 적합한 온도에서 서냉하여 내부응력을 제거하였다. 이 유리 봉은 다이아몬드 절단기를 이용하여 $12 \times 12 \times 27 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하고 표면을 잘 연마한 후 반응시편으로 준비하였다.

2.2. 반응용액의 제조와 용액반응실험

약 20,000 ppm의 황산염 이온을 포함하며 여러 pH를 갖는 다양한 산성용액을 제조하였다. 즉 14.7 g의 Na_2SO_4 를 500 ml 증류수에 용해한 후 염산을 약간씩 첨가하여 용액의 pH를 1~4 사이에서 조절하였다.

다양한 pH를 갖는 반응 용액을 폴리에틸렌 용기에 넣고 이들 용액에 위에서 준비된 유리시편을 매달아 반응시켰다. 이때 시편 표면적과 반응 용액의 부피의 비가 0.1 cm^{-1} 이 되도록 하였으며 온도가 37°C 로 유지된 항온조에서 반응시켰다. 일정시간 반응시킨 시편은 아세톤으로 세척한 후 각종 분석을 수행하였다.

2.3. 유리의 표면 분석

황산염 이온이 함유된 산성용액과 반응한 유리 시편 표면에서의 황산염 결정 생성을 분석하기 위하여 박막 X-선 회절분석기를 이용하였다. 박막 X-선 회절분석기는 Philips사의 PW3719를 사용하였으며 가속전압 40 kV, 입사 비입각(incident beam angle) 1.5° , Cu target, scan speed: 0.08/sec, 2θ : $10\sim 50^\circ$ 의 조건에서 측정하였다.

또한 황산염 이온이 포함된 산성 용액과 반응한 시편 표면의 미세구조 변화를 분석하기 위하여 주사 전자 현미경으로 표면을 관찰하였다. 시편의 표면을 Au로 5분간 코팅하였으며, Hitachi사의 X-4200을 사용하여 25 kV의 가속전압으로 관찰하였다.

2.4. 반응 용액 내의 이온 농도 측정

황산염 이온은 직접 정량 분석이 어려워 간접 정량법으로 정량 분석하였다. 먼저 반응 후 용액 중에 남아 있던 2가 양이온이 pH를 조절하는 정량 분석 과정에서 용액 중에 남아 있던 SO_4^{2-} 이온에 영향을 미칠 것이 우려되어 이를 제거하였다. 즉 pH 10 이상인 강염기 영역에서 NaOH나 옥살산을 가하여 2가 금속 이온이 결합

Table 1. Glass Composition (mol.%)

Composition Name	SiO_2	Na_2O	Ba_2O_3	RO
RO-glass	45	14	16	25

RO=MgO, CaO, SrO, BaO.

된 수화물 혹은 옥살산 염으로 침전시킨 후 여과하여 용액중에 남아있던 2가 양이온을 먼저 제거하였다. 이렇게 2가 금속 이온이 존재하지 않고 황산염 이온이 존재하는 맑은 용액을 80°C 오븐에 3~4분 가량 넣어둔 다음 꺼내어 여기에 염산을 가해 pH 1로 맞춘 다음 과량의 BaCl₂를 가했으며, 침전물을 빨리 가라앉히기 위해 3,000 rpm의 속도로 10분간 BaSO₄ 침전물을 원심분리하였다. 그리고 맑은 상등액을 취한 후 남아 있던 Ba²⁺ 이온의 양을 원자 방출 분광기(Atomic Emission Spectroscopy)를 이용하여 정량 분석하였다. 이렇게 구한 Ba²⁺의 양을 이용하여 아래 식으로부터 용액 중에 존재하는 황산염 이온의 양을 구하였다.⁶⁾

$$\begin{aligned} \text{황산염 이온의 양} &= (\text{초기 가한 Ba}^{2+}\text{양} - \text{남은 Ba}^{2+}\text{양}) \\ &\times (\text{BaSO}_4\text{에서 } \frac{\text{SO}_4}{\text{Ba}} \text{의 무게비}) \end{aligned}$$

한편 반응 용액 내에 존재하는 2가 양이온의 양은 따로 정량 분석하였다. 즉 Mg²⁺, Ca²⁺ 이온의 농도는 0.01 M EDTA 용액을 제조한 후 반응 용액에 적가하여 종말점을 찾는 적정법으로 분석하였고 Sr²⁺, Ba²⁺ 이온농도는 원자 방출 분광기(Atomic Emission Spectroscopy)로 정량 분석하였다. 또한 반응 용액 내의 Si⁴⁺ 이온의 양은 반응 용액에 암모늄-몰리브덴산염을 시료에 가하여 실리코-몰리브덴산염 착물을 만들고 여기에 옥살산과 황산, ascorbic acid를 가하여 발색시킨 후 자외선-가시광선 분광기(Shimadzu, UV-2401PC)로 파장 810 nm에서의 흡광도를 이용하여 농도를 구하였다.⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 표면활성유리와 SO₄²⁻ 이온이 포함된 산성용액과의 반응

2가 금속산화물의 종류를 달리하여 얻은 각각의 유리를 SO₄²⁻ 이온을 약 20,000 ppm 포함하면서 pH를 1~4까지 변화시킨 용액과 1분간 반응시킨 후 반응 용액으로부터 꺼내어 즉시 아세톤으로 씻은 후에 건조시켰다. 이로써 용액 반응을 1분에서 멈출 수 있다. 이렇게 얻은 시편 표면에 대한 박막 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 실었다.

MgO가 포함된 유리에서는 pH=1~4의 용액 모두에서 결정상이 나타나지 않고 X-선 언덕만 보였다. 이로써 용출된 Mg²⁺ 이온이 용액 중의 SO₄²⁻ 이온과 결정 생성을 제대로 못하는 것으로 생각된다. 그러나 CaO가 포함된 유리의 경우 pH=2~4의 용액에서는 별 다른 표면 변화없이 유리의 특징적 성격인 X-선 언덕 모양만 보였으나, 반응용액의 pH를 1로 강산을 만들었을 때는 약하

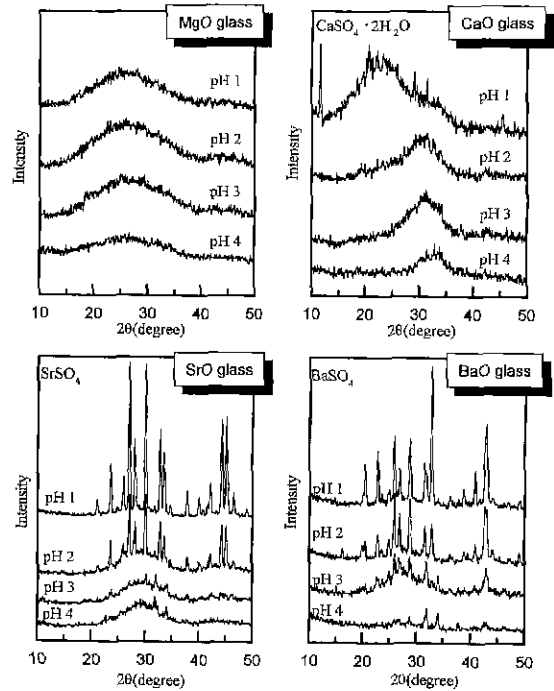


Fig. 1. XRD patterns of MgO, CaO, SrO and BaO glass surfaces reacted in a SO₄²⁻-containing solution with various pHs for 1 min.

게나마 결정 피크가 나타났는데 이는 CaSO₄·2H₂O 결정상으로 확인되었다.⁸⁾ 즉 CaO 유리를 강산과 반응하면 유리에서 나온 Ca²⁺ 이온과 용액 중의 SO₄²⁻ 이온이 결합하여 유리 표면에 CaSO₄·2H₂O 결정이 석출됨을 알 수 있다. 용액의 pH가 2 이상일 때는 1분 반응으로는 유리로부터 용출되어 나온 Ca²⁺ 양이 충분하지 못하여 CaSO₄·2H₂O 결정을 형성하지 못하는 것으로 생각된다. SrO, BaO가 함유된 유리를 위의 용액과 1분간 반응시켰을 때 pH=4에서도 유리표면에 결정이 생성되었으며 이들 결정은 각각 SrSO₄, BaSO₄로 확인되었다.^{9,10)} 그리고 두 유리에서 모두 반응 용액의 산성도가 증가할수록 결정 생성이 잘 일어났다. 이 경우에도 CaO 유리의 경우와 같이 유리로부터 용출된 Sr, Ba 이온이 용액 중의 SO₄²⁻ 이온과 결합하여 황산염 결정을 유리 표면에 석출하게 된다.

유리 내에서 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 이온들은 전부 망목 수축제 역할을 하며 Mg-O, Ca-O의 결합력이 Sr-O, Ba-O보다 훨씬 강하여¹¹⁾ Sr²⁺, Ba²⁺ 이온의 용출이 Mg²⁺, Ca²⁺ 이온의 용출보다 용이하게 되고 따라서 SrSO₄, BaSO₄ 결정이 MgSO₄, CaSO₄·2H₂O 결정보다 쉽게 이루어진다. 이들 유리를 산성용액과 반응시킬 때는 Na⁺ 이온, 2가 금속이온이 용출하여 유리 표면에는 실리카

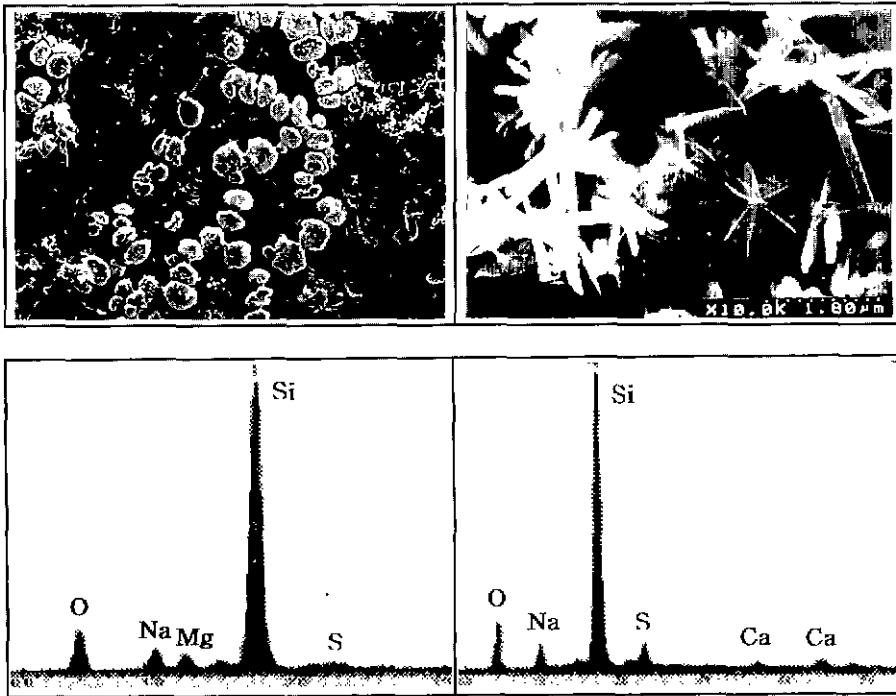


Fig. 2. SEM micrographs and EDS analyses of MgO and CaO glass surfaces reacted in a SO_4^{2-} ion-containing solution with pH 1 for 1 min.

농도가 높은 실리카 겔 층이 형성되게 되는데 이 겔층이 용액 중의 일부 이온을 선택적으로 끌어들여 결정을 석출하게 한다.³⁾

이렇게 얻은 유리표면의 결정상 형성 및 결정상을 확인하기 위하여 SEM 및 EDS 분석을 수행하고 그 결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

MgO를 포함한 유리를 pH=1인 용액과 반응시켰을 때 유리표면에서 비정질 응집물이 관찰되었고 EDS 면분석에서 미약하지만 S원소 피이크를 관찰할 수 있다. 이로서 적지만 S원소를 포함한 비정질 응집물이 유리표면에 형성되어 용액 중의 황산염 이온을 제거하고 있음을 알 수 있다. CaO가 포함된 유리를 pH=1인 용액과 1분간 반응시켰을 때 유리시편 표면에 부분적으로 주상의 결정상이 형성된 것을 볼 수 있다. 그리고 EDS의 면분석에서는 유리 표면에서 얻어진 많은 양의 Si와 낮은 피이크의 S와 Ca를 관찰할 수 있다. 앞서 X-선 회절분석에서도 이 반응 조건에서 약간의 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 만이 얻어진 것을 관찰할 수 있었다.

그러나 SrO, BaO가 포함된 유리에서는 1분의 짧은 반응 시간에서도 X-선 회절 분석 결과에서 보여준 것처럼 SrSO_4 , BaSO_4 가 잘 형성되어 이들 결정상이 유리 표면을 완전히 덮어주고 있다. EDS의 면 분석에서도 Si

피이크가 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 유리 표면에 두꺼운 황산염 결정층이 얻어진 것으로 여겨진다.

이들 황산염 결정 형성 경향을 Table 2에 나타난 각 황산염의 용해도곱 상수(solubility product constant)로 설명할 수 있다. 즉 SrO, BaO가 포함된 유리를 용액과 반응시킬 때 생성되는 SrSO_4 , BaSO_4 결정의 용해도곱 상수가 10^{-7} , 10^{-10} 정도로서 MgSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정의 용해도곱 상수보다 상대적으로 적어서 유리에서 용출된 2가 양이온과 용액 중에 존재하는 황산염 이온과 결합하여 황산염 결정 형성이 잘 되게 된 것으로 생각된다. 용해도 곱 상수가 크다는 것은 그 결정상이 용액에 잘 녹아 결정 생성이 힘들다는 것을 의미한다.¹²⁾

이상과 같이 화학적 내구성이 가장 약한 Sr, Ba 유리에서 고농도 실리카 겔 층이 잘 생기고 또한 용해도 곱 상수가 적은 황산염 결정 생성으로 인해 Sr, Ba유리의 결정 석출이 잘 됨을 알 수 있다.

3.2. 반응 후 용액 중에 존재하는 이온의 양

pH 1~4인 용액과 모든 조성의 유리를 반응 시간을 늘려 1~48시간 동안 반응시키고, 반응한 후에 용액 내에 남은 SO_4^{2-} 이온과 2가 양이온의 양을 정량분석 하였다. SO_4^{2-} 이온은 실험방법 2.3.에서 기술한 것과 같이

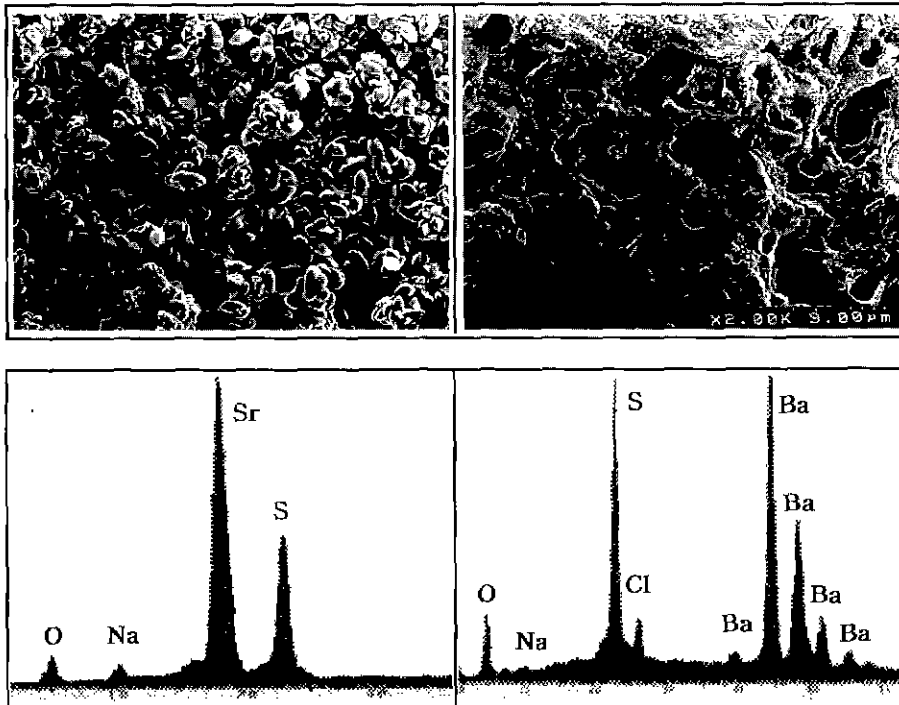


Fig. 3. SEM micrographs and EDS analyses of SrO and BaO glass surfaces reacted in a SO_4^{2-} ion-containing solution with pH 1 for 1 min.

Table 2. Solubility Product Constant

Sulfate crystal	MgSO_4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	SrSO_4	BaSO_4
Solubility product constant	Soluble	1.9×10^{-4}	3.8×10^{-7}	1.0×10^{-10}

간접법을 이용하였고 2가 금속 이온은 원자 방출 분광기 (Atomic Emission Spectroscopy)나 EDTA 적정법으로 측정하였다. 그리고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

MgO 유리를 반응시켰을 때는 앞의 실험 결과에서 보듯이 Mg-황산염 결정이 형성되지 않기 때문에 용액으로부터 SO_4^{2-} 이온이 제거되지 않고 그대로 남아 있었으며 용액 내의 Mg^{2+} 이온이 반응 시간이 길어질수록 증가하였다. 이는 유리로부터 용출된 Mg^{2+} 이온이 SO_4^{2-} 이온과 결합을 하지 못하고 계속 용액 내에 남아 있음을 보여주고 있다. 그러나 CaO 유리의 경우 Ca^{2+} 이온의 용출이 Mg^{2+} 이온보다 훨씬 쉽고 SO_4^{2-} 이온과도 쉽게 결합하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 형성하여 주므로 SO_4^{2-} 이온이 효과적으로 제거되었다. 그러나 용액 중에 상당량의 Ca^{2+} 이온이 남아 있는 것으로 보아 Ca^{2+} 이온의 용출 속도가 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정 형성 속도보다 빠른 것으로

나타났으며 이 유리를 SO_4^{2-} 이온 제거용으로 사용할 경우 용액 중에 다량의 Ca^{2+} 이온이 남게 되어 다른 문제 점을 야기시킬 수 있다.

SrO, BaO가 포함된 유리를 pH=1 용액에 반응시켰을 때 SrSO_4 , BaSO_4 결정을 형성하면서 용액으로부터 SO_4^{2-} 이온이 줄어들었다. BaO 유리의 경우 48시간 반응시켰을 때 용액 중에는 SO_4^{2-} 이온이 거의 남아있지 않았다. 한편 이러한 반응 중 반응 용액 내에는 Sr^{2+} , Ba^{2+} 이온은 거의 존재하지 않아 CaO 유리와는 다른 양상을 보였다. 뒤에서도 다시 설명하겠지만 이러한 현상은 유리표면에 형성된 황산염 결정이 유리로부터 이온 용출을 차단하는 정도 차이에서 온다고 생각된다. 즉 CaO 유리에서 용출된 Ca^{2+} 이온들의 일부는 SO_4^{2-} 이온과 결합하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정을 얻고 그 나머지는 용액 내에 그대로 존재하는데 Fig. 4에서와 같이 상당량의 Ca^{2+} 이온이 용액 중에 존재하는 것으로 보아 CaO 유리 표면에 석출된 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정은 Ca^{2+} 이온의 용출을 효과적으로 차단하지 못함을 알 수 있다. 또한 유리로부터의 이온 용출이 SrO, BaO 유리와 비교하여 효과적으로 차단되지 않기 때문에 용액 중에는 상당량의 Ca^{2+} 이온이 존재하게 되고 이들 이온들이 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정형성에 참여하여 반응초기에 급격히 SO_4^{2-} 이온을 제거하

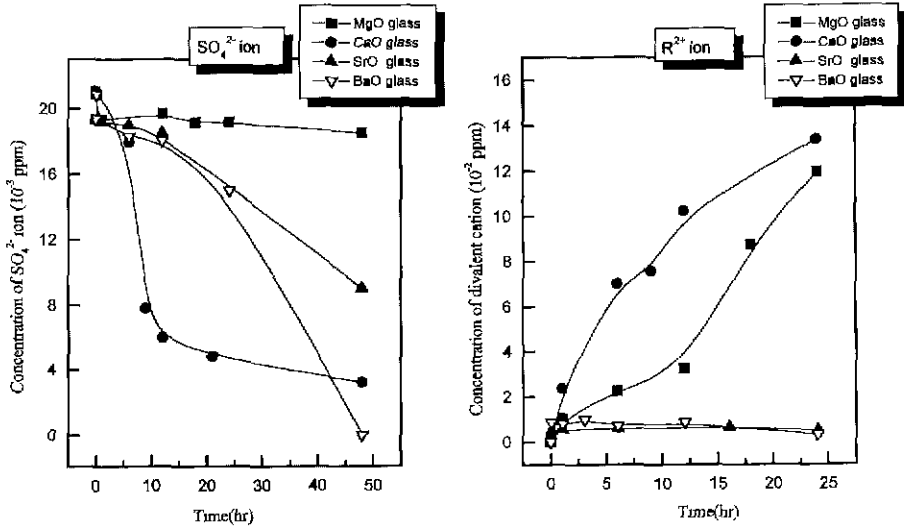


Fig. 4. Concentrations of SO_4^{2-} ions and divalent ions remained in a SO_4^{2-} ion-containing solution with pH 1.

였다. 그러나 SrO, BaO 유리에서는 유리 표면에 형성된 $SrSO_4$, $BaSO_4$ 가 Sr^{2+} , Ba^{2+} 이온의 용출을 차단하여 이온 용출이 힘들고, 용출된 이들 2가 금속 이온들은 용액 중의 SO_4^{2-} 이온과 결합하여 황산염 결정을 석출하므로 용액 중에 남아있는 Sr^{2+} , Ba^{2+} 이온의 양이 50 ppm 이하로 나타났다.

pH 2에서는 pH 1에서와 마찬가지로 경향을 나타내었지만 용액의 pH를 3, 4로 올리면 다른 양상이 나타나게 되는데 그중 pH 4인 경우를 Fig. 5에 실었다. MgO, CaO 유리의 경우 용액 중에 존재하는 SO_4^{2-} 이온의 제거도 잘 이루어지지 않았고 용액 중에 존재하는 Mg^{2+} , Ca^{2+}

이온의 양도 상당히 적게 나타났다. 그러나 SrO, 특히 BaO 유리의 경우 황산염 결정을 유리 표면에 잘 석출시켜 용액 중에 존재하는 SO_4^{2-} 이온을 잘 제거하였다. Sr^{2+} , Ba^{2+} 이온은 용액 중에 Ca^{2+} , Mg^{2+} 이온보다는 상대적으로 많은 양이 존재하였지만 pH=1 용액에 반응시켰을 때와 비교하면 50 ppm 정도로 비슷한 양인 것을 알 수 있다.

Fig. 5에서 용액 중에 존재하는 2가 양이온의 양을 보면 2가 금속이온의 종류에 따른 전형적인 유리의 화학적 내구성능을 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉 2족 원소에서 원자 번호가 증가할수록 반응성이 증가하는데

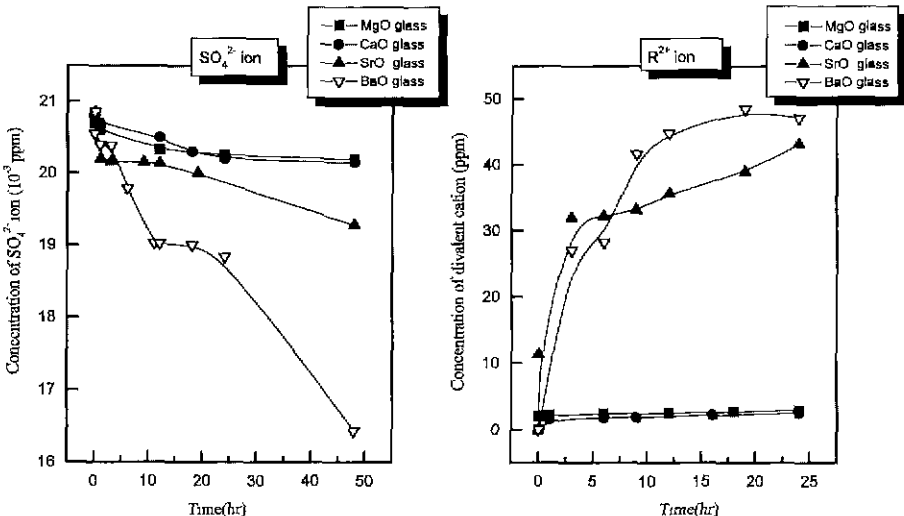


Fig. 5. Concentrations of SO_4^{2-} ions and divalent ions remained in a SO_4^{2-} ion-containing solution with pH 4.

SrO, BaO 유리의 반응성이 상대적으로 커서 이온 용출량이 가장 많고 그로 인해 유리표면에 실리카 겔 층이 쉽게 생기지만 MgO, CaO 유리의 경우 반응성이 상대적으로 미약하여 용출된 2가 양이온의 양이 적을 것이고 유리 표면에서의 실리카 겔 층의 생성이 다른 유리 조성에 비해 어려울 것으로 생각된다. 하지만 낮은 pH 영역에서는 다른 경향을 띠고 있었다. 뒤에 설명할 Si 이온 용출량으로부터 이를 알아볼 수가 있는데 이는 2가 양이온의 용출이 유리 표면에 석출된 황산염 결정층들로 인해 제한을 받을 수 있다는 것을 나타내는 것이다. 특히 SrSO_4 , BaSO_4 결정의 용해도곱 상수가 적은 것파 이들 결정의 치밀도와의 관련이 있는 것으로 여겨진다.

3.3. 이온 용출 통로의 제한

위의 실험 결과에서 보듯이 CaO 유리의 경우 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정이 매우 빨리 형성되는데도 불구하고 용액 중에 Ca^{2+} 이온이 다량 검출된 반면 SrO, BaO 유리의 경우 SrSO_4 , BaSO_4 형성 속도는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 보다 느리면서 용액 중 Sr^{2+} , Ba^{2+} 는 Ca^{2+} 이온에 비해 매우 적은 양이 검출되었다. 이러한 현상은 유리 표면에 생긴 결정상들이 유리내의 이온 용출을 방해하고 있으며 그 방해하는 정도는 유리 표면에 석출된 결정의 종류에 따라 달라짐을 의미한다. 이 현상을 확인하기 위하여 얻어진 모든 유리를 pH=2인 황산염 용액에 1~24시간 반응시킨 후 유리 표면에 생성된 황산염 결정상에 참여하지 않는 Si^{4+} 이온의 농도를 측정하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

MgO가 포함된 유리에서는 24시간 반응 후에 45 ppm 정도의 Si^{4+} 이온 용출이 일어났는데 CaO 유리에서 같은 반응시간 동안에 용출된 Si^{4+} 이온의 농도가 145 ppm 정도인 것을 보면 MgO 유리에서 비교적 적은 양의 Si^{4+} 이온 용출이 된 것을 알 수 있다. 이는 일반적으로 MgO를 포함한 유리의 화학적 내구성이 CaO 유리 조성에 비해 상대적으로 커서 MgO 유리에서 적은 양의 Si^{4+} 이온이 검출된 것으로 생각된다.

일반적으로 결정 형성에 참여하지 않는 Si^{4+} 이온의 양은 유리의 일반적인 화학적 내구성을 고려할 때 $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO} > \text{MgO}$ 유리 순으로 되어야 한다. 하지만 CaO 유리에 비해 SrO 유리에서는 75 ppm, BaO 유리에서는 60 ppm 정도로 비교적 적은 양의 Si^{4+} 이온 용출되었다. 이는 이들 유리표면에 형성된 결정상이 Si^{4+} 이온의 용출 효과와 연관이 있다고 해석할 수 있다.

즉, CaO를 포함한 유리에서는 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정이 Si^{4+} 이온의 용출을 효과적으로 차단하지 못한 반면 SrO 유리에서 형성되는 SrSO_4 나 특히 BaO 유리에서 형성되는 BaSO_4 결정은 Si^{4+} 이온 용출을 비교적 잘 막아 주는 것으로 나타나고 있다. 그러나 이 SrO나 BaO를 합

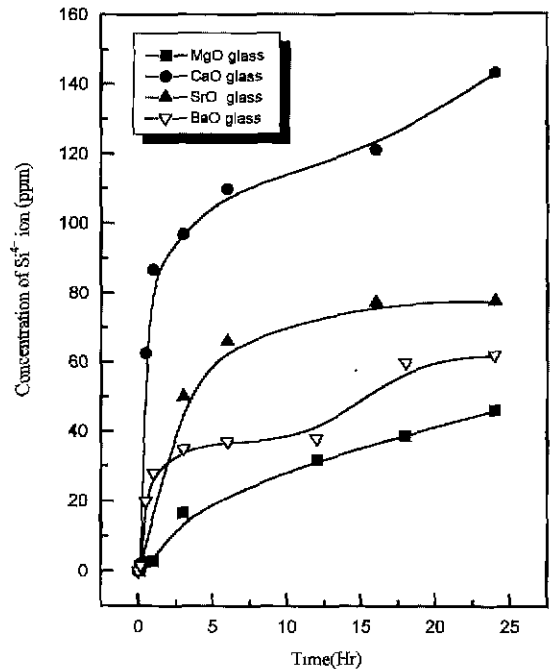


Fig. 6. Concentration of Si^{4+} ion leached out of glass after reacted in a SO_4^{2-} ion-containing solution with pH 2.

유한 유리에서 생성된 SrSO_4 나 BaSO_4 결정이 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 결정보다 이온 용출을 효과적으로 차단하는 이유에 대하여 알 수 없으나 결정상의 치밀도나 결정상의 두께와 관련이 있는 듯하다. 이러한 현상은 핵폐기물을 고화 저장하는 핵폐기물 유리에서 매우 중요한 역할을 하리라 예상한다.

4. 결 론

다양한 2가 금속 산화물을 포함하는 SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 -RO (R=Mg, Ca, Sr, Ba)계 표면활성유리를 황산염이 포함된 용액과 반응시켰을 때 유리 표면에 형성되는 결정상에 대한 연구를 수행하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MgO를 포함한 유리를 제외한 모든 유리 표면에 황산염 결정이 생성되었으며 이에 따라 용액 중 SO_4^{2-} 이온이 제거되었다. 그리고 SO_4^{2-} 이온의 제거능은 MgO를 제외한 모든 유리에서 우수하게 나타났다.

2. 황산염 결정의 석출은 유리표면에 형성된 실리카 겔 층과 황산염 결정의 용해도곱 상수와 관련있다. 즉 실리카 겔 층이 잘 형성되는 유리 조성에서 그리고 용해도곱 상수가 적을수록 황산염 결정의 생성은 잘 이루어져 용액 중에 존재하는 황산염 이온을 잘 제거하였다.

3. 유리 표면에 생성된 결정상은 이온 용출을 방해하고 있으며 그 효과는 $BaSO_4 > SrSO_4 > CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 순으로 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호: 971-0801-003-2) 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Lee N. Morgenthaler and Zara I. Khatib, "Chemical Simulator for Scale Problems in Oil and Gas Production," *Environment Treatment & Control*, 37-42 (1991).
2. I. Gavrieli, A. Starinsky, B. Spiro, Z. Aizenshtat and H. Nielsen, "Mechanisms of Sulfate Removal from Subsurface Calcium Chloride Brines: Heletz-Kokhav Oilfields, Israel," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**(17), 3525-3533 (1995).
3. C. Y. Kim, A. E. Clark and L. L. Hench, "Early Stages of Calcium Phosphate Layer Formation in Bioglasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, 195-202 (1989).
4. L. L. Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(7), 1487-1510 (1991).
5. S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama and M. Takahashi, "Cation-Exchange Characteristics of Sintered Hydroxyapatite in the Strongly Acidic Region," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(6), 1638-1640 (1993).
6. 이길상, 무기 정량 분석 화학의 이론과 응용, 동명사, pp. 406-407, 1982.
7. T. R. Parsons, Y. Maita and C. M. Lalli, A Manual of Chemical and Biological Methods for Seawater Analysis, pp. 22-28, Pergamon Press, 1984.
8. Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Card No. 33-0311, Copyright JCPDS-ICDD, 1990.
9. Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Card No. 5-0593, Copyright JCPDS-ICDD, 1990.
10. Joint Committee on Powder Diffraction Standards; Card No. 24-1035, Copyright JCPDS-ICDD, 1990.
11. Milo. B. Volf, Chemical Approach to Glass, pp 118-119, Elsevier Science Publishing Compony, New York, 1984.
12. D. Barnes and F. Wilson, Chemistry and Unit Operations in Water Treatment, 19-21, Applied Science Publishers, 1983.