한국환경과학회지 제16권(제8호), 907~912, 2007
Journal of the Environmental Sciences

초저이온농도에서 이온교환수지에 의한 실리카제거 평형특성

윤 태 경 · 이 강 춘 · 노 병 일*
동의대학교 환경공학과/산업기술개발연구소, *동서대학교 응용생명공학부 신소재공학전공
(2007년 3월 5일 접수; 2007년 7월 10일 채택)

Equilibrium Property of Ion Exchange Resin for Silica Removal at Ultralow Concentration

Taekyung Yoon, Gangchoon Lee and Byeongil Noh*
Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
**Department of Advanced Material Engineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea*
(Manuscript received 5 March, 2007; accepted 10 July, 2007)

Ion exchange resin was used to remove silica ion at ultralow concentration. The effects of temperature, type of ion exchange resin and single/mixed-resin systems on removal efficiency were estimated. As temperature increased, the slope of concentration profile became stiff, and the equilibrium concentration was higher. In the single resin system, the removal of silica was continued up to 400 min, but the silica concentration was recovered to initial concentration after 400 min due to the effect of dissolved CO_2. In the mixed-resin system it took about 600 min to reach equilibrium. Because of faster cation exchange reaction than anion exchange reaction, the effect of CO_2 could be removed. Based on the experimental results carried out in the mixed-resin system, the selectivity coefficients of silica ion for each ion exchange resin were calculated at some specific temperatures. The temperature dependency of the selectivity coefficient was expressed by the equation of Kraus-Raridon type.

Key Words : Ion exchange resin, Mixed-bed ion exchange, Silica removal, Selectivity coefficient, Equilibrium property

1. 서 론

Silica(SiO_2)는 규소(Si)와 산소(O)의 화합물로서 단독 또는 규산염광물로 여러 가지 암석을 구성하고 있다. 천연의 대표적인 6대 조암광물인 석영, 장석, 운모석, 각섬석, 휘석, 감람석에 silica가 공통적으로 다량 함유되어 지질 평균조성의 약 50~60%를 차지하고 있으므로 거의 모든 지표수 및 지하수 등에 존재하지만, 물에 대한 silica의 용해도는 25℃, pH 7에서 100 mg/L로서 매우 낮기 때문에 자연수에 존재하는 silica의 양은 극히 적다[1].

Silica가 함유된 물이 발전소 보일러의 용수로 사용될 경우, 보일러나 터빈의 내부표면에 부식이나 scale의 원인을 제공한다. Silica는 보일러 급수 중의 칼슘성분과 결합하여 규산칼슘을 생성하며, 또한 알루미늄 이온과 결합하여 여러 가지 형태의 합성물을 만든다. 이러한 물질은 scale의 원인을 제공하며, 경우에 따라서는 silica 단독으로 석출되기도 한다. 특히 저압보일러의 경우에는 알칼리도를 높게 유지시켜 scale화를 방지 시킬 수 있으나, 고압보일러의 경우에는 법적으로 알칼리도의 제한치가 엄격하므로 다량으로 용해된 silica가 터빈 날개 등에 부착되어 터빈성능을 저하시키고 착물을 형성함으로써 전력생산효율에 악영향을 미칠 뿐만 아니라 보일러의 설계수명을 약 10년 정도 단축시키고 있는 실정이다. 또한 silicon wafer의 가공 중 microchip의 표면에 흡착하여 불량률을 높이고, 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 제

Corresponding Author : Taekyung Yoon, Department of Environmental Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea
Phone: +82-51-890-1697/2400
E-mail: tkyoon@deu.ac.kr

제해야 할 물질로 규정하여 이를 제거하기 위한 초순수 제조장치의 설계 및 공정에 많은 관심을 나타내고 있다.

초순수는 일반적으로 역삼투압, 전기투석과 같은 막분리공정을 전처리 공정으로 거친 다음 이온교환에 의해 제조된다. 이온교환에 의한 불순물의 제거방법은 우선 용수를 양이온 교환장치와 음이온 교환장치에 연속적으로 통과시킨 다음 마지막 단계에서 H^+ 형태의 양이온 수지와 OH^- 형태의 음이온 수지를 한 칼럼 내에서 혼합한 이온교환(Mixed-Bed Ion Exchange, MBIE) 칼럼을 통과시켜 이루어진다. MBIE기술은 현재 고용량의 이온교환 수지가 개발됨에 따라 그 응용도가 점차 증가되고 있다. 하지만 ppm수준의 비교적 높은 농도를 취급하는 이온교환현상에 대해서는 연구가 현재까지 활발히 진행되어 져 왔으나 ppb 및 ppt수준의 초저이온 농도에서의 이온교환 현상에 대한 이론적이고 체계적인 연구는 현재의 기술 수준에 비해 다소 미진한 실정이다. 이로 인해 실제 MBIE기술을 이용하여 초순수를 제조하는 산업 현장에서는 장치의 설계와 가동 조건에 변화가 발생하였을 시 이에 대한 대응을 합리적인 판단에 의하지 않고 경험에 근거한 시행착오에 많이 의존하고 있는 실정이다. 이러한 장치의 비합리적인 설계와 가동으로 인해 상당한 경제적 손실을 보고 있으며 이에 따라 정확한 이온교환 현상에 대한 이해와 수학적 모델의 필요성이 절실히 요구되고 있다. 이러한 초저이온농도에서 MBIE 칼럼의 거동을 예측할 수 있는 수학적 모델은 개발, 보완 및 개선되고 있다[2~4]. 하지만 특정 이온물질이 존재하는 시스템에 대한 정교한 MBIE 칼럼의 수학적 모델 개발은 해당 이온과 이온교환수지에 대한 물리적 및 화학적 물성뿐만 아니라 특정 이온과 이온교환수지 간의 열역학적 물성값을 필요로 한다.

본 연구에서는 이온교환수지를 사용하여 수중 silica이온을 제거하는 공정에 대하여 이온교환수지에 대한 silica이온의 흡착특성을 실험적으로 조사하였다. 이를 토대로 silica이온의 열역학적 평형을 의미하고 MBIE 설계 시 silica에 대한 공정변수로 사용될 선택도계수를 계산하였고, 온도, 수지의 종류, 그리고 단일수지/혼합수지 등이 이온교환 평형특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 이온교환수지

본 실험에서 사용된 양이온 및 음이온교환수지는 각각 (주)삼양사의 PA312와 PK228과 미국 Dowex사의 Monosphere 550A(이하 M550A)와 Monosphere 650C(이하 M650C)로 2개 회사의 제품을 사용하였다. PK228과 M650C는 porous type의 강산성 양이온교환수지이며, PA312와 M550A는 porous type의 강염기성 음이온교환수지이다.

일반적으로 styrene계 porous type의 강산성 양이온교환수지는 $-SO_3H$를 교환기로 가지고 있는 sulfonic polystyrene-DVB(divinylbenzene) 공중합체이다. 유기용매, 강산, 강알칼리, 환원제 등에 안정하며, macropore가 존재하여 gel type에 비해 반응속도가 빠르고 탈색성이 우수하다. 또한 급격한 부피변화에 대한 강도가 뛰어나며, 특히 DVB의 함량(%)이 증가할수록 열에 대한 안정성이 좋아진다. Styrene계 porous type 강염기성 음이온 교환수지는 화학적으로 안정하며 특히 silica를 매우 낮은 농도로 제거할 수 있으므로 고순도의 처리수를 얻을 수 있다. 실험에 사용된 수지의 종류 및 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 분석

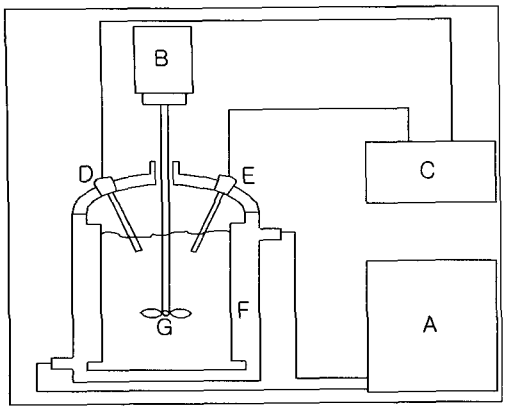
용액 중 양이온인 Na^+의 농도는 미국 Dionex사의 Ion Chromatography model DX-300을 사용하여 분석하였다. Silica이온을 ammonium molybdate와 반응시켜 yellow silico molybdic acid착물을 생성하며, yellow silico molybdate는 다시 환원제에 의해 청색의 silico molybdenum compound를 형성시킨다. 이것을 Varian사 UV Cary 50 Spectrophotometer로 파장 820 nm에서 분석하여 silica의 농도를 측정하였다. 용액의 pH는 온도보상이 가능한 Orion사의 pH meter model 420A를 사용하여 얻었다.

2.3. 실험 방법

선택도계수를 측정하기 위한 실험은 Fig. 1과 같이 회분식 시스템에서 수행하였다. 시스템은 반응기, 항온수조 순환기, 교반기, 가열기 및 pH와 온도를 측정하기위한 간단한 장치들로 이루어졌다. 반응

Table 1. Characteristics of ion exchange resins

Parameter	Cation		Anion	
	PK 228	M650C	PA 312	M550A
Ion type	H^+		OH^-	
Capacity(meq/mL)	2.05	1.90	1.2	1.10
Water retention capacity(%)	37~43	46~51	49~55	44~50
Density(g/L)	805	801	670	641
Diameter(mm)	0.3~1.2	0.65	0.3~1.2	0.59
Appearance	hard, brown, spherical beads		hard, white, spherical beads	



A: water circulator B: stirring motor
C: thermometer D: temperature sensor
E: pH sensor F: reactor with baffles G: agitator

Fig. 1. Schematic diagram of batch system.

기는 2 L 용량의 회분식반응기로서 내부 상태를 확인하기 위하여 Pyrex glass로 제작하였다. 항온유지를 위하여 이중 자켓으로 제작되었으며, 교반 중 용액과 이온교환수지의 원활한 접촉을 위하여 4개의 baffle을 설치하였고, 교반기의 회전속도를 충분히 주어 와류를 형성하였다. 일정한 반응온도는 항온수조 순환기를 사용하여 재킷에 일정온도의 순환류를 계속 공급하여 유지하였다.

본 실험에서는 sodium metasilicate ($Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$)를 silica의 제공원으로 사용하였고, 용액의 silica농도는 10^{-4} M(as SiO_2)이었다. 이온교환수지는 실험 전 초순수로 충분히 세척하여 제조 시 함유될 수 있는 오염물질을 제거한 후 플라스틱 용기에 초순수로 채워 보관하였다. 분석을 위한 시료는 일정시간 간격으로 피펫을 사용하여 채취하였고, 시료채취에 따른 용액의 부피감소를 농도계산에 반영하였다. 실험조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Experimental condition

Parameters	Values	
Feed concentration	1×10^{-4} M (as SiO_2)	
Silica source	$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$	
Resin volume	Samyang	PK228:1mL PA312:1mL
	Dowex	M650C:1mL M550A:1mL
Temperature(℃)	20, 25, 30	
Feed volume	2000 mL	
Stirring speed	800 rpm	
pH	5.5~10.1	
Sampling volume	5 mL	

3. 결과 및 고찰

3.1. Silica chemistry

Sodium metasilicate가 물에 용해되면 용액의 pH가 9이상인 경우에는 식 (1)과 같이 $HSiO_3^-$로 이온화되며, pH가 11이상일 경우에는 식 (2)와 같이 SiO_3^{2-}로 이온화되어 존재한다[5]. 식(1)과 같이 생성된 양이온과 음이온은 식(3)과 (4)의 이온교환반응에 의해 수지에 흡착 제거된다.

$$Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O + H_2O \rightleftarrows HSiO_3^- + 2Na^+ + OH^- + 9H_2O \quad (1)$$

$$HSiO_3^- + OH^- \rightleftarrows SiO_3^{2-} + H_2O \quad (2)$$

$$R\text{-}H + Na^+ \rightleftarrows R\text{-}Na + H^+ \quad \text{(cation exchange)} \quad (3)$$

$$R\text{-}OH + HSiO_3^- \rightleftarrows R\text{-}HSiO_3 + OH^- \quad \text{(anion exchange)} \quad (4)$$

3.2. 음이온 단일수지에서 silica의 거동

음이온교환수지인 PA312와 M550A를 사용하여 각각의 단일수지 하에서 반응평형농도를 구하는 실험을 수행하였으며, 그 결과는 Fig. 2와 같다. 실험은 30℃에서 수행하였으며, 수지의 부피는 각각 1 mL로 동일한 양을 사용하였다.

Silica의 농도는 반응초기에 급격히 감소하여 400분경에 평형에 도달하는 듯 보였으나, 약 500분에서 용액상의 silica 농도는 점차 증가하고 600분 이후부터는 silica의 농도가 급격히 증가하여 C/C_0(유입수 대비 유출수의 농도)가 점차 1.0에 가까워졌다.

이는 반응시간이 지속됨에 따라 공기 중에 노출된 용액의 표면으로 공기 중에 존재하는 CO_2의 용존량이 증가하여 HCO_3^-와 CO_3^{2-}로 이온화되기 때문으로 생각된다. 반응초기에는 용존되는 CO_2의 양이

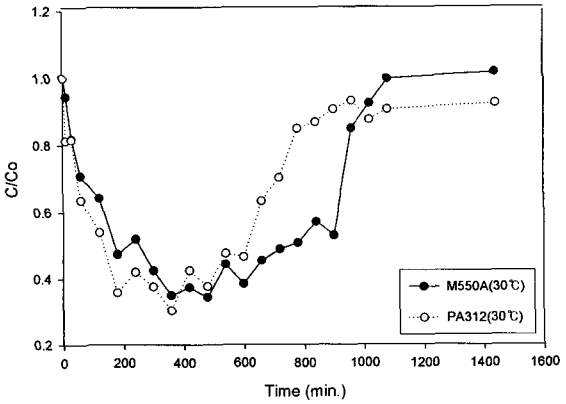


Fig. 2. Concentration profiles of silica by anion single resins.

적기 때문에 수지의 OH^-와 용액 중 $HSiO_3^-$의 이온교환이 다른 외부이온의 방해 없이 일어나서 $HSiO_3^-$의 농도는 급격히 감소하게 된다. 그러나 시간이 지날수록 용존되는 CO_2의 양은 많아져, 그에 대응하여 CO_3^{2-}와 HCO_3^-의 농도는 증가한다. 이들 이온은 $HSiO_3^-$이온 보다 수지에 대한 선택도가 우수하므로, 점차 수지에 결합되어 있는 $HSiO_3^-$를 탈착시켜 용액 중의 $HSiO_3^-$의 농도가 증가한다. 이렇게 증가한 $HSiO_3^-$의 농도가 1000분 이상에서는 거의 1.0에 가까운 일정한 값을 나타내며, 용액중의 $HSiO_3^-$와 CO_3^{2-}, HCO_3^-는 평형에 도달한다. 그리고 삼양사 수지의 이온교환용량이 약간 크기 때문에 silica의 농도가 빨리 감소하였으며, Dowex사의 수지가 삼양사의 수지보다 다소 높은 농도에서 평형에 도달하였다.

Fig. 3은 시간에 따른 용액의 pH변화를 나타낸다. 반응개시 후, 약 400분까지는 pH가 9.9~9.7로써 거의 일정한 pH를 보인다. Fig. 4에서 보듯이 이러한 pH범위에서는 용존된 CO_2가 유사한 양의 HCO_3^-와 CO_3^{2-}로 존재하게 되며, 이들 이온들과 $HSiO_3^-$는 음이온교환수지에 대해서 경쟁적으로 이온교환을 하게 된다. 상대적으로 낮은 선택도계수에 의해서 $HSiO_3^-$는 CO_3^{2-}, HCO_3^-보다 다소 수지에 대한 제거능이 떨어지나, 반응초기에는 수지의 이온교환용량이 충분하고 $HSiO_3^-$의 농도가 상대적으로 높아 $HSiO_3^-$의 급격한 제거가 이루어진다. 400분 이후에는 CO_2의 지속적인 용존에 의한 수소이온의 증가로 pH가 지속적으로 저하되었다.

3.3. 양이온/음이온 혼합수지에서 silica의 거동

PK228와 PA312 혼합수지와 M650C와 M550A 혼합수지를 사용하여 양이온/음이온 혼합수지에서 silica의 제거특성을 다양한 온도에서 실험하였다.

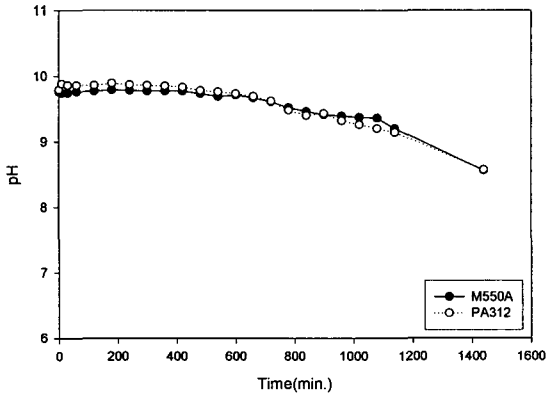


Fig. 3. pH profiles of silicate solution by anion single resins at 30℃.

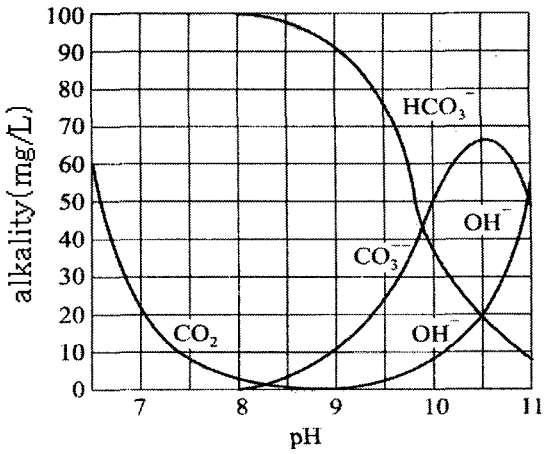


Fig. 4. The various state of diffused CO_2 by pH[6].

Fig. 5와 6은 각각 삼양사와 Dowex사의 수지에 대한 실험결과를 보여준다. 음이온 단일수지에서와 같이 $HSiO_3^-$ 농도는 모든 온도에서 반응초기에는 급격히 감소한 후 약 600분경에 평형에 도달하였다.

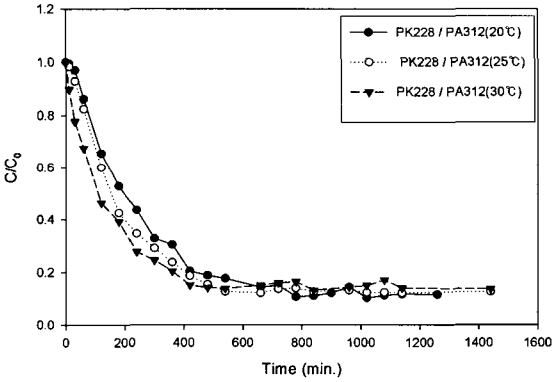


Fig. 5. Temperature effect on silica concentration in Samyang mixed resin system.

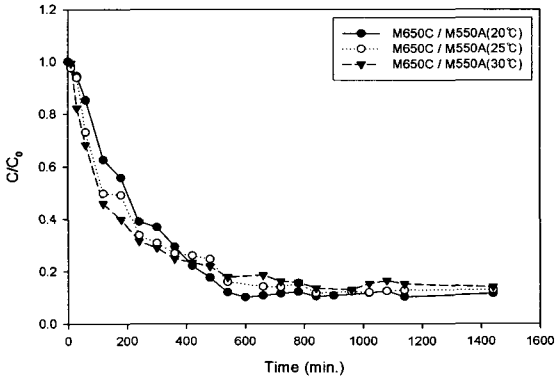


Fig. 6. Temperature effect on silica concentration in Dowex mixed-resin system.

그리고 온도가 높은 경우 기울기가 더욱 급격한 것을 알 수 있다. 이는 Haub 등[3]의 결과와 일치한다.

음이온 단일수지에서와 달리 혼합수지에서는 Na^+의 영향으로 양이온교환반응이 촉진되어 pH에 대한 온도의 영향을 나타내는 Fig. 7과 8에서와 같이 반응 초기에 pH가 급격히 저하되고 약 500분 이후에 평형에 도달한다. 또한 온도가 증가하면 H^+와 Na^+의 이온교환속도가 빨라져 pH 곡선의 기울기는 더욱 급격해짐을 보여준다. Fig. 4에서 반응시간이 지속됨에 따라 용존되는 CO_2는 용액에 다량으로 존재하는 H^+의 영향으로 이온화되지 않고 분자로 존재하게 된다. 특히 평형조건에서 6 이하의 pH를 보여 용존된 CO_2는 모두 분자형태로 존재하게 된다. 따라서 음이온 단일수지에서와 같이 용존되는 CO_2에 의한 영향은 무시할 수 있고, 평형농도에 도달하게 된다.

Fig. 9는 혼합수지에서 시간에 따른 Na^+의 농도변화를 보여준다. Na^+은 $HSiO_3^-$에 비해 높은 선택

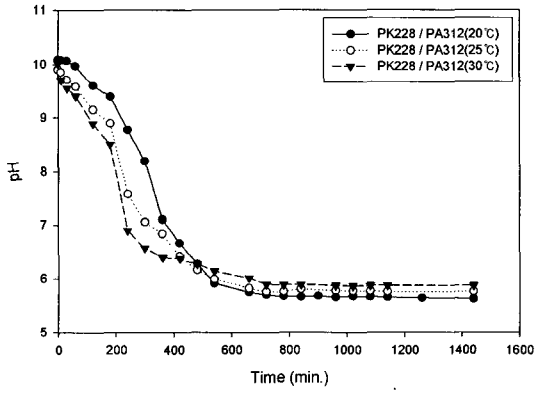


Fig. 7. Temperature effect on pH profile in Samyang mixed-resin system.

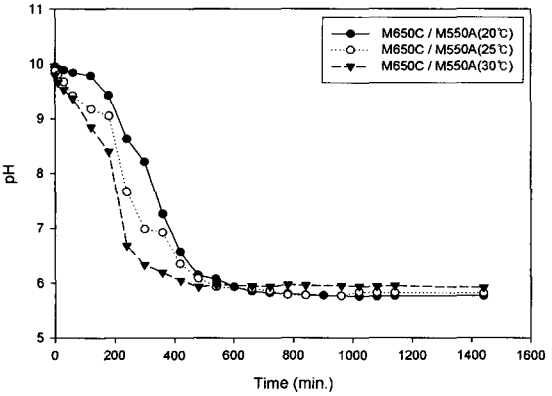


Fig. 8. Temperature effect on pH profile in Dowex mixed-resin system.

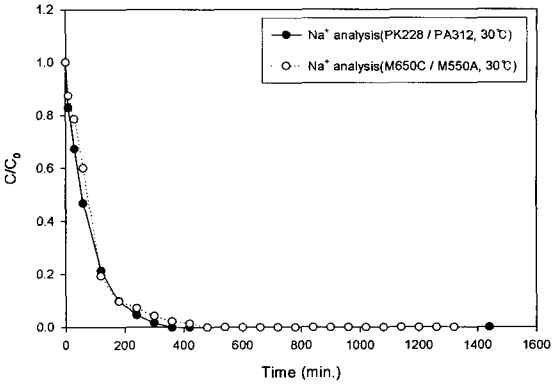


Fig. 9. Concentration profile of sodium by Samyang and Dowex mixed-resin systems.

도계수를 가지며, 식(1)과 같이 2배의 농도로 존재한다. 또한 Table 1에서 양이온교환수지의 교환용량이 음이온교환수지에 비해 약 70% 높다. 따라서 식(3)의 이온교환반응속도는 식(2)에 비해 상대적으로 빠르게 된다. 두 종류의 혼합수지계에서 약 400분경에 용액에 존재하는 Na^+가 모두 제거되었다. Na^+-H^+의 교환반응이 끝나는 400분대 이후에는 Fig. 7과 8에서와 같이 pH가 일정하게 유지되었다. 이러한 현상은 Fig. 5와 6에서 평형농도에 도달하는 시간 및 농도변화 경향과 일치한다.

이온교환반응은 발열반응으로, 온도가 증가하면 평형농도는 증가하게 된다. 온도가 증가할수록 초기 농도곡선의 기울기는 더욱 급격해지며, 평형상태의 농도는 더 높아지는 경향을 보이며, 이러한 현상은 온도가 증가할수록 이온의 활동도가 커져서, 이온교환속도는 증가하나 평형상태까지 제거된 $HSiO_3^-$이온의 양이 감소함을 의미한다.

3.4. 선택도계수(K)

수지의 선택도계수는 평형상태에서 식(4)와 같이 수지와 용액에서의 $HSiO_3^-$와 OH^-의 농도를 측정하고 식(5)를 활용하여 계산하였다. 수지상의 $HSiO_3^-$의 양이 감소하게 되면 수지의 선택도계수는 감소한다. 이온교환과정은 일반적으로 발열반응이므로 선택도계수는 온도와 반비례의 관계에 있다. 이는 Fig. 5와 6에서 온도가 증가함에 따라 평형농도의 증가로 감소하는 선택도계수에서 확인할 수 있다.

$$K = \frac{[R-HSiO_3][OH^-]}{[R-OH][HSiO_3^-]} \quad (5)$$

여기서, R은 이온교환 수지내의 고정기를 의미한다.

Table 3은 혼합수지계의 실험결과인 Fig. 5와 6에서 각 음이온교환수지에 대하여 온도별로 계산된 선택도계수를 보여준다. Dowex사의 M550A가 삼양

Table 3. Selectivity coefficients of two different resins for silica over OH^-

Resin	Temp.(℃)	selectivity coefficient(K)
PA312	20	1.32
	25	1.17
	30	1.06
M550A	20	1.45
	25	1.23
	30	1.12

사의 PA312보다 silica에 대한 선택도가 다소 우수한 것으로 나타났다. 이렇게 구한 선택도계수로부터 Kraus-Raridon식[7]을 이용하여 선택도계수를 온도의 함수로 나타내었으며, 이는 식(6)과 (7)과 같다.

PA312의 경우에는

$$\log K_{OH^-}^{HSiO_3^-} = 0.069 - 0.6206\log(\frac{T}{25}) + 0.0330(\frac{25}{T}) \quad (6)$$

M550A의 경우에는

$$\log K_{OH^-}^{HSiO_3^-} = 0.096 - 0.1422\log(\frac{T}{25}) + 0.2079(\frac{25}{T}) \quad (7)$$

이다.

4. 결 론

이온교환수지에 의한 silica이온의 제거공정이 회분식 반응시스템을 사용하여 연구되었다. 온도, 이온교환수지의 종류, 그리고 단일 및 혼합수지가 초저이온농도 영역에서 silica이온의 흡착특성과 평형특성에 미치는 영향이 평가되었고, 이를 토대로 각 이온교환수지에 대한 silica이온의 선택도계수가 계산되었다. 다음과 같이 정리한다.

1) 온도가 증가함에 따라 이온교환속도가 빨라져 농도곡선의 기울기가 급격해지지만, 평형농도는 높아졌다.

2) 음이온 단일수지를 사용하여 실험한 경우 초반 400분 까지는 지속적인 제거특성을 보이다가, 이 후 공기로부터 용존된 CO_2의 영향으로 용액 중 silica이온의 농도는 계속 증가하여 초기농도에 도달하였다. 그러나 혼합수지에서는 silica이온의 농도는 계속 감소하여 약 600분경에 평형에 도달하였다. 음이온교환에 비해 빠른 양이온교환반응으로 인하여 단일수지에서와 같은 CO_2의 영향은 배제할 수 있었다.

3) 혼합수지에서 실험된 평형결과를 사용하여 각 온도와 이온교환수지에 대한 silica이온의 선택도계수가 계산되었고, Kraus-Raridon식 형태로 온도의 존도를 표현하였다. Silica 이온에 대한 선택도계수는 초순수제조를 위한 MBIE의 설계 시 silica 이온에 대한 입력 매개변수로 활용될 것이다.

감사의 글

본 연구는 동의대학교 학술연구조성비 과제번호 2005AA175에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) 한국지하수토양환경학회, 2001, 토양환경공학, 향문사, 22pp.

2) Haub C. E., Foutch G. L., 1986, Mixed-bed ion exchange at concentration approaching the dissociation of water. 1. Model development, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 25(3), 373-380.

3) Haub C. E., Foutch G. L., 1986, Mixed-bed ion exchange at concentration approaching the dissociation of water. 2. Column model applications, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 25(3), 381-385.

4) Yoon T. K., Noh B. I., Moon B. H., 2000, Parametric studies on the performance of cation exchange for the ammonium removal, Korean Journal of Chemical Engineering, 17(6), 652-658.

5) Iler R. K., 1979, The Chemistry of Silica, A Wiley Interscience Publication, NY, 22pp.

6) Sawyer C. N., McCarty P. L., Parkin G. F., 1994, Chemistry for environmental engineering, 4th Ed., McGraw-Hill Inc., 480pp.

7) Kraus K. A., Raridon R. J., 1959, Temperature dependence of some cation exchange equilibria in the range 0 to 200℃, Journal of Physical Chemistry, 63, 1901.