

Na₂CO₃ 침전과 전기투석을 이용한 칼슘 제거의 최적 조건 연구

이승규, 박진원, 조영상*

연세대학교 화학공학과, 한국과학기술연구원 청정기술연구센터*,

Optimum Condition for Removal of the Calcium by Na₂CO₃ Sedimentation and Electrodialysis

Seung-Kyu Lee, Jin-Won Pack, Young-Sang Cho*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

Clean Technology Research Center, Korea Institute Science and Technology*

서론

일반적으로 센물(硬水, hard water)은 거품을 내는데 많은 양의 비누를 필요로 하며, 또 온수 파이프, 난방장치, 보일러와 기타 물의 온도를 크게 올리는데 사용하는 장치에 스케일을 생성하는 물을 일컫는다. 일반인에게는 경제적인 측면이나 세탁을 할 때 겪게 되는 곤란 때문에 비누사용량에 관심을 가지나, 엔지니어에게는 스케일 문제가 가장 큰 관심사이다. 합성세제의 출현으로 센물을 가정용수로 사용할 때의 곤란한 문제들은 대부분 사라졌으나 일부 세탁과 인체위생에는 비누가 더 좋으므로, 센물은 여전히 해결되어야 할 문제로 남아 있다.

비록 일반 대중으로부터의 요구는 적은 편이나 연수화(軟水化, water-softening)공정을 통해 경도(물의 세기, hardness)를 제거하여야 하는 경우는 아직도 많다. 경도가 비정상적으로 높은 곳을 제외하고는, 공설 연수화 처리장보다 개인과 산업체 자체적으로 시설을 갖추는 경향을 나타내고 있다.

경도는 2가 양이온에 의해 생긴다. 이 이온들은 비누와 반응하여 침전을 생성하여 거품을 적게 내게 하고 또한 물 속의 특정한 음이온과 결합하여 스케일을 형성할 수가 있다. 경도를 유발하는 주요 양이온들은 칼슘, 마그네슘, 스트론튬 등의 이온들이다. 이 중 칼슘과 마그네슘이 경도를 유발시키는 절대적인 이온들이다.

요즈음 경도의 연수화 공정은 많은 연구를 통해 발전해 왔다. 수중의 경도를 제거하기 위한 기본적 대부분의 방법은 이온 교환 수지법 이었다. 그러나 이 방법은 경제적인 비용이 비싼 단점을 가지고 있다.

본 연구에서는 CaSO₄용액을 인공 오염수로 사용하여 전기투석 반응과 Na₂CO₃ 침전을 통해 수중의 Ca²⁺ 이온을 제거시키는 공정을 개발하고자 하였다.

이론

이 연구의 기본 이론은 전기 투석과 Na₂CO₃ 침전에 있다. 전기 투석은 전해질 용액을 함유한 콜로이드용액을 투석할 때 격막(隔膜)을 통하여 직류전기 흘리는 방법이다. 양이온만을 선택적으로 투과시키는 양이온 교환막과 음이온만을 선택적으로 투과시키는 음이온 교환막을 교대로 나란히 배열한 뒤, 양끝에 전극을 놓고 전기를 흐르게 하면 용액 속의 양이온은 양이온 선택성 막을 통과하여 음극을 향하여 가지만, 음이온 선택성 막에 의해 차단된다. 음이온은 반대로 작용하여 하나의 공간에서 제거된 이온은 옆의 다른 공간에서 농축되어 결과적으로 염류의 농축액과 희석액이 하나씩 걸러 샌드위치 모양의 셀, 즉 막과 막 사이의 공간에 형성된다.

전기투석 장치에서 막의 두께는 0.5mm 정도이고, 약 1mm의 다공성 공간에 의해서 서로 격리되어 다공성 공간을 통하여 물이 흐르게 된다. 바닷물로부터 식염(食鹽)이나 순수(純水)의 제조, 방사성 폐액의 처리, 제철소 등의 산업폐수에서 유용한 금속의 회수 그리고

하수처리에서는 3차 처리공정으로서 폐수 중의 무기염류를 제거하는 목적에 이용된다.

본 실험에서는 양이온인 Ca^{2+} 이온을 (-)전극판으로 이동시켜 배출시킴으로써 상대적으로 (+)전극판에는 Ca^{2+} 이온 희석수가 배출되도록 반응기를 변형시켰고 Ca^{2+} 이온 제거 극대화를 위해 (+)이온 교환막만 사용하였다.

그러나 전기투석법 만으로는 고농도의 Ca^{2+} 이온을 제거하기 어려우므로 Na_2CO_3 침전법(소다회 침전법)을 병행하였다. Na_2CO_3 침전법은 경도 유발 양이온 중 Ca^{2+} 이온을 제거하는데 널리 쓰인 방법이다. 수중의 Ca^{2+} 이온이 Na_2CO_3 중 CO_3^{2-} 와 매우 잘 반응하여 CaCO_3 의 불용성 침전물을 형성하기 때문이다. 주로 Na_2CO_3 투입 후 침전시켜 고/액분리시킨 후 Ca^{2+} 이온이 제거된 상등수를 획득하고 있다.

실험

1. Na_2CO_3 침전법

인공 오염수로 CaSO_4 용액(Ca^{2+} 이온: 60ppm)을 제조한 후 각각의 용액에 Na_2CO_3 50, 100, 150, 200ppm을 투입한 후 교반 시켰다. 용액 중의 Ca^{2+} 이온과 Na_2CO_3 의 CO_3^{2-} 이온이 결합하여 CaCO_3 의 불용성 입자가 생긴 후 침강 속도를 좋게 하기 위해 응집제(alum 용액)과 응집보조제(SA407J)를 투입하였다. 이후 맑은 상등수 중 Ca^{2+} 이온 농도를 측정하였다.

2. Na_2CO_3 침전법과 전기투석 반응

인공 오염수로 CaSO_4 용액(Ca^{2+} 이온: 100ppm)을 제조한 후 이 용액을 각각 여러 조건 하에서 전기투석 반응과 Na_2CO_3 침전법을 실시하였다. 먼저 CaSO_4 용액에 Na_2CO_3 를 100, 200, 300, 500ppm을 투입한 후 교반을 실시하여 CaCO_3 의 미세 입자가 생기게 했다. alum 용액과 응집 보조제를 투여하여 급속 침강을 시킨 후 상등수를 전기투석 반응기의 유입수로 사용하였다.

본 실험에 사용된 반응기는 전극을 3개를 두고 전극 사이에 (+)이온 선택막을 배치한 후 가운데 전극을 (+)극으로 하고 양 가장 자리의 전극을 (-)극으로 하였다. (-)전극은 Ti판, (+)전극의 재질은 Pt/Ti 판을 사용하여 (+)극에서 전자의 용출을 막았다. 전기투석 실험의 방식은 정전압 하에서 시간에 따른 전류값의 변화를 체크하였고 전류값이 일정해진 후 희석수의 Ca^{2+} 이온 농도를 측정하였다. 유출구에는 희석수 유출구 1개(가운데 유출구), 농축수 유출구 2개(각 가장자리 유출구)를 두었다.

유입 유량은 50ml/min으로 하였고 희석수 유량 : 농축수 유량의 비율을 80 : 20으로 고정한 채 전압을 10, 12V로 나누어 걸어 실험을 실시하였다.

3. 고농도 조건하에 전기투석 반응과 Na_2CO_3 침전법

인공 오염수로 CaSO_4 용액(Ca^{2+} 이온 : 500ppm)을 제조한 후 50ml/min의 유량으로 유입을 시켰다. 이때에는 각각 전압을 6, 8, 10V로 하여 각각의 전압에 따른 전류값을 체크하였다. 희석수의 pH는 강산성이 되는데 NaOH를 이용하여 희석수의 농도를 증가시켜 희석수의 Na_2CO_3 침전을 용이하게 하였다. 전기 투석 반응 후 희석수를 pH 조절을 한 후 Na_2CO_3 를 투입하고 응집제 및 응집 보조제를 넣어 재빨리 침전시킨 후 Ca^{2+} 이온 농도를 측정하였다.

결과 및 토론

1. Na_2CO_3 침전법

CaSO_4 용액의 초기 60ppm의 Ca^{2+} 이온은 Na_2CO_3 침전법에 의해 대부분 30ppm이하로 제거가 되었다. 이는 저농도의 Ca^{2+} 이온은 전기투석 반응이 필요 없고 소량의 Na_2CO_3 으로도 제거가 됨을 알 수 있었다.

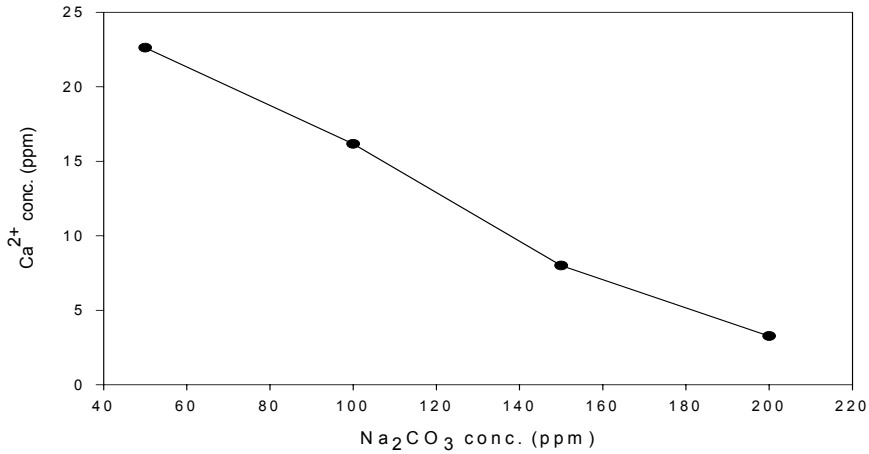


Fig. 1 Na₂CO₃ 투입 농도에 따른 상등수 중 Ca²⁺이온 농도

2. Na₂CO₃ 침전법과 전기투석 반응

초기 100ppm의 Ca²⁺이온이 들어있는 CaSO₄용액을 각각 Na₂CO₃ 100, 200, 300, 500ppm으로 침전을 시킨 결과 200, 300, 500ppm의 Na₂CO₃의 경우 상등수 중 Ca²⁺이온이 30ppm이하가 되었다. 그러나 Na₂CO₃ 100ppm을 투입하여 침전시켰을 경우 상등수 중 Ca²⁺이온은 약 60ppm으로 제거 목표 농도인 30ppm을 상당 초과함을 알 수 있었다. 사실 상 100ppm의 Ca²⁺이온은 200ppm의 Na₂CO₃으로 목표 제거 농도만큼 제거할 수 있었다. 이 상등수를 전기투석기의 유입수로 유입시켜 10, 12V의 전기장으로 흘려준 후 회석수의 Ca²⁺이온 농도를 측정하였다.

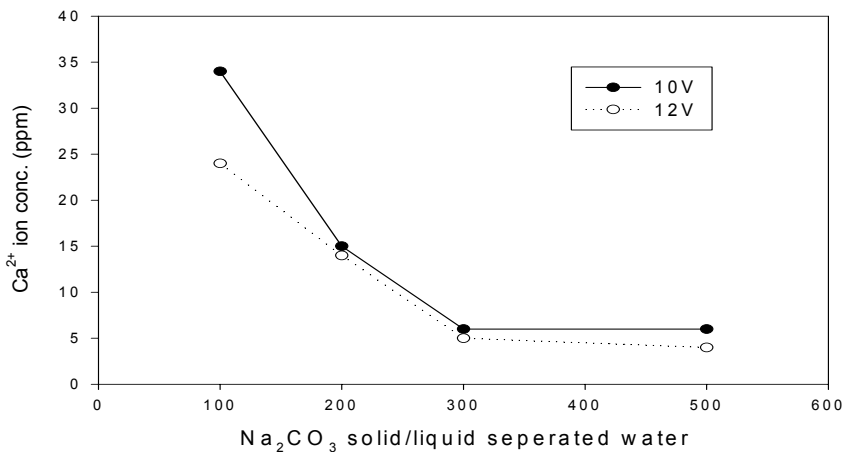


Fig. 2 Na₂CO₃ 투입 농도에 따른 회석수 중 Ca²⁺이온 농도

위의 그래프에서 알 수 있듯 전압에 관계없이 Na_2CO_3 300, 500ppm의 경우 회석수의 Ca^{2+} 이온의 농도는 거의 제거됨을 알 수 있었다. 결론적으로 10V의 전기장과 Na_2CO_3 200ppm의 수준으로 Ca^{2+} 이온을 30ppm이하로 줄일 수 있었다.

3. 고농도 조건하에 전기투석 반응과 Na_2CO_3 침전법

CaSO_4 용액 중 Ca^{2+} 이온 500ppm이 되도록 만든 후 6, 8, 10V의 전기장 하에 전기 투석 반응을 시작하였다. 전기 투석 후 회석수 중 Ca^{2+} 이온 농도는 약 160 ~ 180ppm정도를 나타내어 제거율은 60%대를 나타내었다. 이 회석수의 농도는 회석수 중 Ca^{2+} 이온은 급격히 줄어들고 SO_4^{2-} 이온 농도는 반대로 증가하기 때문에 약 pH 2.2 ~ 2.6으로 크게 낮아졌으며 NaOH를 이용하여 회석수의 농도를 약 7.2 ~ 7.4 정도로 조정하였다. Na_2CO_3 100, 300, 500ppm의 Na_2CO_3 를 각각 투입한 후 상등수의 Ca^{2+} 이온 농도는 아래와 같다.

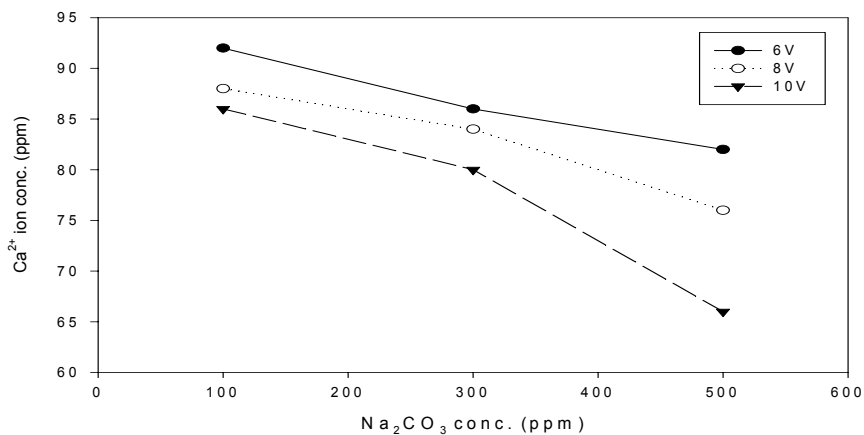


Fig. 3 Na_2CO_3 투입 농도에 따른 상등수 중 Ca^{2+} 이온 농도

참고 문헌

1. 유계상 등 : 대한환경공학회지, 21, 1141(1999)
2. J.D.Seader and Ernest J. Henley : "Separation Process Principles", John Wiley & Sons, inc., pp725 ~ 750(1998)
3. 정도원 등 : 한국화학공학회지, 39, 661(2001)
4. Mark J. Hammer : "Water and Wastewater Technology" 3rd edn., Prentice - Hall, pp222 ~ 225(1996)
5. 이경희 : 석사학위논문, 토목환경공학과, 고려대학교(1998)
6. A. Elmidaoui al : Desalination, 137, 325(2001)
7. Pilat B : Desalination, 139, 385(2001)