

다양한 이온전도성 매디아를 충전한 전기탈이온법에 의한
저농도 중금속 제거에 대한 연구

연 경호, 문 승현

광주과학기술원 환경공학과

A study on removal of low-concentration heavy metal by
continuous electrodeionization with various conducting
media

Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon

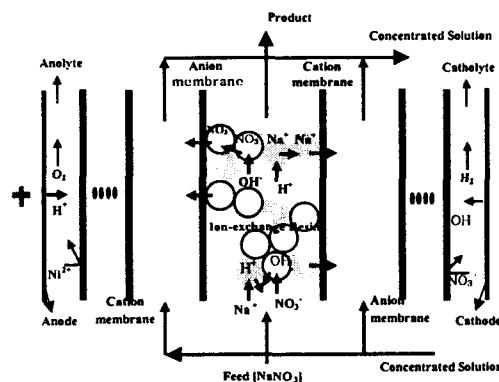
Department of Environmental Science and Engineering,
Kwangju Institute of Science and Technology

1. 서론

전기탈이온 공정을 이용한 원자로 일차냉각수 정화와 같은 저농도 중금속 제거를 위해 이온전도성 매디아(Ion conducting media)인 이온교환수지, 이온교환폴리우레탄, 이온교환섬유의 영향이 조사되었다. 이 연구의 목적은 이온전도성 매디아를 상호 비교분석함으로써 전기탈이온 시스템에 최적인 이온전도성 매디아를 선별하고 특성분석하는데 있다.

2. 이론

그림 1에서 보는 바와 같이 전기투석의 회석실에 이온교환수지와 같은



이온교환매개체를 충전한 공정이 전기탈이온 공정이다(1). 원수보다 높은 이온전도성이 있는 이온교환매개체를 충전함으로써 이온의 전달을 촉진하며 이온교환매개체는 전기장하에서 연속적으로 재생된다. 따라서 폐이온교환수지의 발생이 없으며 이온교환수지탑과 다르게 재생을 위하여 화학약품이 필요하지 않다. 그러나, 회석실에서의 500~650 μm 크기의 이온교환수지 충전과

Fig. 1. Schematic diagram of the CEDI

이를 이용한 스택조립은 용이하지 않으며 회석실에서 중력에 의해 아래로 물리거나 운전시 유입압력에 의해 이온교환수지가 유출쪽으로 쏠리는 현상이 발생된다. 이러한 현상은 유입수의 관로흐름 (channelling of flow)을 유발하고 이온교환수지의 균일하지 않은 분포로 인해 유효막면적을 감소시켜 전기저항의 증가와 더불어 전류효율을 감소시킨다. 따라서 이온교환수지의 대체물질로서 이온교환폴리우레탄과 이온교환섬유를 충전한 전기탈이온법이 연구되었다.

3. 실험

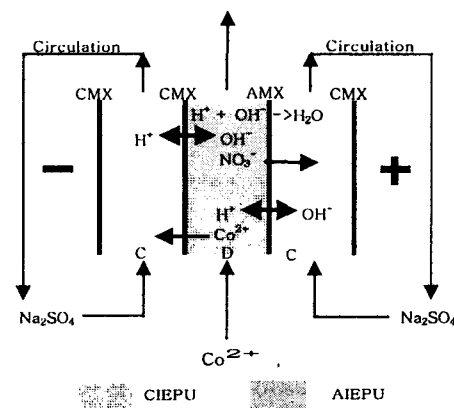


Fig. 2. Method of packing with the layered bed in a diluted compartment

이온교환폴리우레탄(IEPU)은 폴리우레탄의 알로파네이트/비렛가교에 의해 이온교환수지(IX)를 고정화시켜서 합성하였다. IEPU의 이온교환수지는 Rohm and Haas Co.의 AMBERLITE Nuclear grade IRN 77 강산성양이온교환수지(CIX) & 78 강염기성음이온교환수지(AIX)가 사용되었다. 이온교환섬유(IET)는 폴리프로필렌 부직포(전방산업)를 방사선으로 조사한 후 양이온교환섬유는 Sodium Styrene Sulfonate(SSS)를 이용하여 제조하였고, 음이온교환섬유는 vinylbenzyl trimethyl ammonium chloride (VBTAC)을 이용하여 제조하였다. 유입수는 원자력발전소에서 방사성의 90 %이상을 나타내는 0.34 mN 코발트이온($Co(NO_3)_2$)만을 사용하였으며 IEPU와 IET의 특성분석은 전기전도도, 반응속도, 흡착등온식, Porous Plug model, 전기탈이온 스택내에서의 여과속도 등 다양하게 수행되었다. 전기탈이온 공정운전은 스택내에서 침전현상을 억제하기 위해 다층식 충전방법을 사용하였다. 다층식 충전방법은 양이온을 먼저 제거하기 위해 양이온교환매디아를 충전하고, 그 다음 음이온 제거를 위해 음이온교환매디아를 그림 2와 같이 충전하는 방법이다. 이는 전기탈이온 스택내에서 발생하는 수산화이온과 유입수 중의 금속이온의 반응을 억제하기 위해 적용되었다.

4. 결과 및 토론

4.1 이온교환매디아의 특성분석

4.1.1 코발트 제거에 대한 pH, 투입량과 체류시간의 영향

Co(II) 제거에 대한 이온전도성 매디아의 pH에 대한 영향을 조사한 결과 코발트이온은 pH 8.5 이상에서 수산화이온과 침전현상을 일으키며 pH 2~8사이에서 이온전도성 매디아에 의해 99%이상 제거됨을 알 수 있었다. Co(II)제거에 대한 이온전도성 매디아의 투입량에 대한 영향에서 Co(II) 100 mg/ℓ 을 처리하는데 이온교환수지의 경우 150mg, IEPU의 경우 500mg, IET의 경우 6,000mg이 소요되었다. 이온교환수지보다 이온교환폴리우레탄이 더 소요되는 이유는 폴리우레탄이 이온교환수지를 감싸고 있기 때문에 이온의 이동을 방해하는 것으로 판단된다. 이온교환섬유의 경우 낮은 이온교환용량(IET: 1meq/g, IX: 4.5meq/g)때문인 것으로 판단되었다. Co(II)제거에 대한 체류시간에 대한 영향에서 IRN77은 4시간, IEPU는 5시간, IET은 0.1시간의 경우에 정상상태에 도달하였다. 이온교환섬유의 경우가교결합이 없기 때문에 가교결합이 있는 이온교환수지보다 더욱 빠른 반응속도를 나타내는 것으로 사료되었다.

4.1.2 등온흡착식

코발트이온의 등온흡착식을 조사한 결과 용액농도와 흡착되어진 양의 그래프로부터 Langmuir 등온흡착식이 적합한 것으로 판단되었으며 표 1에 그 결과를 나타내었다. IET의 경우 IRN77보다 흡착용량이 상대적으로 적음에도 불구하고 용질의 결합에너지와 관련된 Langmuir constant가 적기 때문에 같은 용액농도에 대해서 흡착이 일어나기 쉬움을 나타낸다. 이러한 현상은 가교결합이 없는 IET의 구조적인 특성 때문에 이온의 이동이 가교결합이 있는 IRN77보다 촉진되기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1. Adsorption capacity and energy from Langmuir adsorption isotherm

Ion-exchange media	Adsorption capacity mg/g	Adsorption energy cm ³ /mg
IX(IRN77)	366.67	12.00
IEPU	110.00	13.33
IET	23.15	3.00

코발트용액과 이온전도성 매디아 사이의 흡착반응속도를 조사하였다. Co(II) 50~150mg/ℓ 에서 총괄반응속도는 IRN77의 경우 1.23~1.46 h⁻¹, IEPU는 0.54~1.00 h⁻¹, IET는 105~147 h⁻¹이었다. IEPU의 경우 결합제로서의 폴리우레탄이 이온교환수지의 이온 이동현상을 방해하는 것으로 조사되었으며 가교결합이 없는 구조적인 특성 때문에 IET의 경우 IX보다 100배 높은 것으로 측정되었다. 전기탈이온 스택 내에서 여과실험을 수행하여 각 이온전도성 매디아의 수리적 저항을 측정하였다. IET의 경우 36,000 ℓ/m·hr·bar, IEPU의 경우 12,800 ℓ/m·hr·bar, IX의 경우 9,000 ℓ/m·

hr · bar이었다. IX의 경우 용액의 유입압력에 의해 수지가 쏠리는 현상이 발생하였으며 IEPU의 경우 수지가 쏠리는 현상을 폴리우레탄이 고정함으로서 억제하는 것을 알 수 있었다.

4.2 전기탈이온 공정운전

다층식 충전방법에 의한 전기탈이온 공정을 운전한 결과 Co(II) 제거율은 99% 이상이었으며 유출수 비저항은 1~9MΩcm이었다. 전력소모량은 이온교환용량의 함수이므로 이온교환용량이 큰 IX < IEPU < IET의 순으로 조사되었다.

4.3 결론

원자력 발전소에서 일차 냉각수 정화를 위해, 전기탈이온법을 이용한 코발트 제

거가 3 가지(이온교환수지, 이온교환폴리우레탄, 이온교환섬유) 이온전도성 매디아를 이용하여 비교분석되었다. 전기탈이온법은 희석실에서 농축실로 이온들을 이동시킴으로서 제거되어진다. 따라서 전기탈이온법의 가장 중요한 인자는 이온교환용량이 아니라 이온전도성 매디아를 통한 반응속도이다. 모든 이온전도성 매디아가 효과적으로 99%의 코발트를 제거하였을지라도 이온교환섬유는 더욱 빠른 반응속도와 높은 제거율로 인해 최적을 이온전도성 스페이서로 선정되었다. 그러나 낮은 이온교환용량으로 인한 높은 전력소모는 앞으로 더욱 연구되어야 할 것으로 판단되었으며 현재 이온교환섬유의 이온교환용량을 증가시키기 위한 연구가 진행되고 있다.

5. 사사

본 연구는 한국과학기술기획평가원에서 주관하는 원자력기초공동연구센터의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

6. 참고 문헌

1. Kyeong-Ho Yeon and Seung-Hyeon Moon, Principles and applications of continuous electrodeionization, The Membrane Society of Korea, Vol.11, No.2, June, (2001) pp61-65

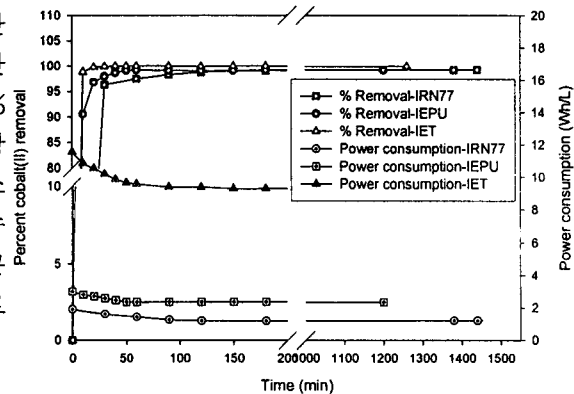


Fig. 3. Variation of Co(II) removal and power consumption over time dependent upon the media used.