

수중의 에탄올아민 제거를 위한 새로운 형태의 흡착제 제조

Preparation of novel adsorbents for ethanolamine removal in water

Jong Kyu Kim, Jinhyeuk Gong, Hyung Jun Kim, Min Hee Lee

김종규*, 공진혁**, 김형준***, 이민희****, 주진철*****

Jong Kyu Kim, Jinhyeuk Gong, Hyunjun Kim, Min Hee Lee, Jin Chul Joo

요 지

최근 국내 대부분의 원자력 발전소 2차 계통 중 복수 탈염설비의 운전 시 pH를 제어하기 위해 에탄올아민(Ethanolamine, ETA)를 사용하고 있으나 ETA를 적용한 후 발생하는 폐수에 의한 방류수의 화학적 산소요구량(COD) 및 총 질소(TN)의 증가는 심각한 환경적인 문제를 발생 시킨다. ETA가 강이나 하천과 같은 수계로 유입되면 자연적으로 생분해되기 힘들고, 분해부산물도 증가되어 수질을 악화시킬 수도 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 폐경석, 제강슬래그, 저회를 혼합하여 제올라이트화(zeolitization)과정을 통해 새로운 형태의 저비용, 고효율의 ETA 처리용 복합흡착제를 제조하였다. 최적의 흡착 및 이온교환능력을 갖는 복합흡착제는 폐경석, 제강슬래그 및 저회의 혼합조성비를 Mixture Analysis 통계법을 통해 도출하였다.

핵심용어 : 원전 2차 계통수, 에탄올아민, 제올라이트화, 흡착제, Mixture Anlysis

1. 서론

원자력 발전소 2차 계통 중 복수 탈염설비의 운전 시 전 공정을 통해 pH가 낮은 폐수가 발생하는데, pH를 제어하기 위해 70년대 인산염 처리에서 암모니아를 사용하는 전회발 처리법으로 전환된 후, 80년대 후반부터 다양한 아민 처리법이 적용되고 있으며 최근 국내 대부분의 경수로 원전은 에탄올아민(Ethanolamine, ETA)를 사용하여 폐수의 pH를 조절하고 있다 (Rhee *et al.*, 2010). 그러나 ETA를 적용한 후 발생하는 폐수에 의한 방류수의 화학적 산소요구량(COD) 및 총 질소(TN)의 증가는 심각한 환경적인 문제를 야기하며, ETA가 강이나 하천과 같은 수계로 유입되면 자연적으로 생분해되기 힘들고, 분해부산물도 증가되어 수질을 악화시킬 수도 있다(Kim *et al.*, 2012). 따라서 ETA가 포함된 폐수를 효과적으로 처리하여 수계에 도달하지 전에 반드시 처리되어야만 한다. 고농도의 ETA이 함유된 폐수를 효과적으로 처리하기 위해서는 높은 비표면적과 활성영역 및 이온교환기능을 갖고 있는 표면개질 활성탄이나 합성 제올라이트가 효과적이다. 특히 pH가 9.4 이하에서는 양이온 형태로 존재하는 ETA을 처리하기 위해서는 높은 양이온교환능력(Cation Exchange Capacity, CEC)을 가지고 있는 합성 제올라이트가 아주 효과적이다. 기존의 실리카를 주된 원료로 제조된 합성 제올라이트는 효과가 우수하고 다양한 흡착특성과 분자체특성이 뛰어나기는 하지만, 생산원가가 고가이므로 대량의 ETA폐수를 처리하기 위해서는 경제적인 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기

* 정회원 · 경남대학교 토목공학과 교수 · E-mail : jongkim@kyungnam.ac.kr

** 학생회원 · 경남대학교 토목공학과 · E-mail : jinhyeuk128@gmail.com

*** 정회원 · 계명대학교 토목공학과 박사수료 · E-mail : bnbknk@kmu.ac.kr

**** 정회원 · 인천대학교 도시환경공학부 박사수료 · E-mail : mhlee@sbene.co.kr

***** 정회원 · 한밭대학교 건설환경공학과 교수 · E-mail : jincjoo@hanbat.ac.kr

위해 본 연구에서는 폐경석, 제강슬래그, 저회를 혼합하여 제올라이트화(zeolitization)과정을 통해 새로운 형태의 복합흡착제를 제조하고자 한다(Jamshid *et al*, 2016).

2. 실험 및 실험재료

2.1 복합흡착제 제조 및 ETA 제거

수중의 ETA를 효과적으로 처리하기 위한 복합흡착제는 폐경석, 제강슬래그 및 저회를 유효성분으로 일정비율 혼합한 혼합물로 이루어진다. 모든 복합흡착제의 원료를 균일한 입자크기로 만들기 위해 롤밀(Roll mill)을 이용하여 직경 1~4mm크기를 갖도록 파쇄한다. 파쇄된 각각의 분말가루가 함유하고 있는 중금속과 유해성분을 정제하기 위해 증류수에 주입하여 80℃로 가열한 후, 염산을 wise-drop으로 주입하여 pH를 4이하로 조정하고, 180℃로 더 가열하여 산 정제를 실시한다. 산 정제된 분말가루들은 증류수로 세척 후 40℃의 온도 12시간동안 건조된다. 완전히 건조된 폐경석, 저회 및 제강슬래그는 중량비(weight ratio)를 기준으로 하여 최적의 ETA 제거율을 갖는 혼합조성비로 혼합된다. 혼합비율 산정은 Mixture Analysis 통계법을 적용하였다. 최종적으로 혼합된 혼합물은 알칼리성-수열반응법(alkaline-hydrothermal treatment method)을 사용하여 제올라이트화(zeolitization) 시킨다(Jamshid *et al*, 2016). 1M의 NaOH 알칼리 용액(NaOH 8g과 증류수 200ml을 혼합)을 30g의 혼합물(폐경석+고로슬래그+저회)에 주입한 후 Teflon-metal gasket Vessel이 포함된 Rotatory evaluation oven에 넣는다. 120℃의 온도에서 5시간동안 반응 후 최종적으로 제올라이트화된 복합흡착제가 제조된다. 그림 1은 복합흡착제를 제조하기 위한 간략하게 도식화된 그림이다.



그림 1. 복합흡착제 제조과정 흐름도

각기 다른 혼합비에 의해 제조된 복합흡착제의 ETA 제거 효과를 평가하기 위한 실험은 총 용적 1000ml을 가진 컬럼 형태의 반응기를 사용하였다. 반응기 하부에는 복합흡착제의 유출을 방지하기 위해서 5~10mm 크기를 가진 자갈을 사용하였으며, 18ml/min의 유속으로 연속식 실험을 실시하였다. 본 실험에 사용된 ETA ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) 모의폐수는 ETA를 초순수에 녹여 제조하였으며, COD는 분광광도계(DR2800 spectrophotometer, HACH)를 사용하여 측정하였다.

2.2 Mixture Analysis 분석

Mixture analysis는 공정의 구성인자 또는 화합물의 구성성분이 반응변수에 유의한 영향을 미치며, 반응변수를 만족시키는 최적의 혼합비율을 통계적으로 해석하는 방법이다(EreTech, 2005). 수중의 ETA를 제거하는 최적의 효율을 갖는 복합흡착제의 Mixture analysis의 구성인자(factor)는 폐경석, 고로슬래그, 저회의 조성비로 설정하였으며, 각각 다른 혼합비로 제조된 복합흡착제에 대하여 ETA를 제거하도록 하였다. 본 연구의 혼합물 분석 실험설계는 Simple central design을 사용하였으며 경험적 실험결과의 통계적 해석을 위해 Minitab 16 software(Minitab Inc, USA)를 사용하였다. 주입 인자에 따른 실험설계(Design of Experiment, DOE)와 DOE에 의해 설정된 조합에 따라 제조된 복합흡착제를 적용하여 ETA제거 실험 결과를 표 1에 나타내었다. 독립변수로 적용된 인자는 각각 x_1 (폐경석), x_2 (고로슬래그), x_3 (저회)의 조성비이다.

3. 결론

최적의 ETA 제거 효율을 갖는 복합흡착제를 제조하기 위해 mixture analysis를 이용하여 최적 조성비를 산출하였다. Design of experiment (DOE)에 의해 설정된 조합에 따라 제조된 복합흡착제를 적용하여 실시한 수중의 ETA를 제거하는 실험을 실시하였으며, COD 제거효율을 표 1에 나타내었다. 컬럼 반응기를 이용한 흡착 실험을 통해 도출된 결과와 동일하게 높은 COD 제거효율을 얻기 위해서는 알루미늄, 규산염, 산화칼륨, 산화마그네슘 및 산화칼슘 등의 성분이 함유되어 있는 폐경석(CW)의 주입량이 높았다(run order 6, 8, 9, and 10).

표 1. Mixtures analysis를 적용한 ETA 제거용 복합흡착제 혼합조성비 산출 결과

Run Order	Mixture composition by coded factor			Response variables	
	x_1 (폐경석, CW)	x_2 (고로슬래그, BFS)	x_3 (저회, BA)	Experimental RE ¹⁾ of COD ²⁾	Predicted RE of COD
1	0	1	0	18.5	16.1
2	0	0.5	0.5	28.1	32.2
3	0	0	1	6.2	4.2
4	1	0	0	60.9	62.5
5	0.167	0.667	0.167	46.1	48.9
6	0.5	0	0.5	59.1	63.6
7	0.167	0.167	0.667	40.5	42.9
8	0.667	0.167	0.167	85.6	74.8
9	0.5	0.5	0	72.4	70.5
10	0.333	0.333	0.333	68.7	64.7

¹⁾ RE, Removal efficiency ²⁾ COD, Chemical oxygen demand

그림 2는 서로 다른 혼합조성비에 따른 COD 제거효율의 관계를 시각화하여 등고선도(contour plot) 및 3D 도형도를 나타내고 있으며, 모든 결과는 mixture analysis를 통해 얻은 결과를 바탕으로 도식화 하였다. 최대의 COD 제거효율을 얻기 위해서는 CW(x_1)의 영향이 주도적으로 나타나며, 따라서 전반적으로 등고선도의 방향이 좌측 상부방향으로 치우쳐져 있다. 즉, 복합흡착제의 구성성분 중 CW의 함유량이 높을 때 COD의 제거효율도 높다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 앞서 설명한 바와 같이 CW는 복합흡착제 구성성분으로 반드시 혼합되어야 하며, 혼합된 양도 BFS나 BA의 양보다 높아야 된다는 결과와 같다.

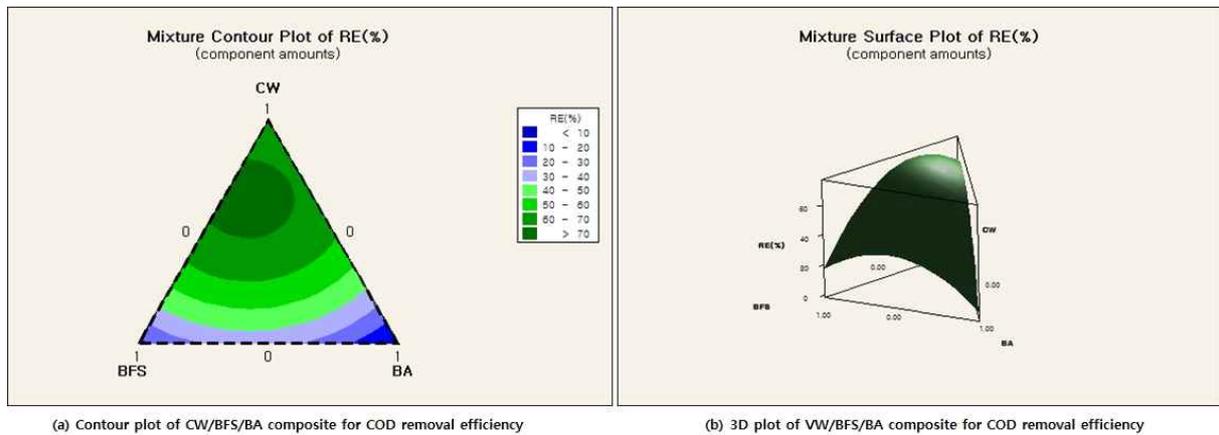


그림 2. 등고선도와 3D를 이용한 혼합조성비에 따른 COD 제거효율 관계

Response optimization을 사용하여 최적의 값을 도출한 결과는 그림 3에 나타내었으며, 실험을 통해 도출된 최적 혼합조성비는 코드화 단위로 CW:BFS:BA = 0.6556:0.2525:0.0919 로 나타났다. 즉 전체 100 wt%의 복합흡착제에서 CW는 65.56wt%, BFS는 25.25wt% 그리고 BA는 9.19wt%를 혼합조성비로 하여 복합흡착제를 제조하면 가장 높은 COD 제거효율을 가질 수 있다.

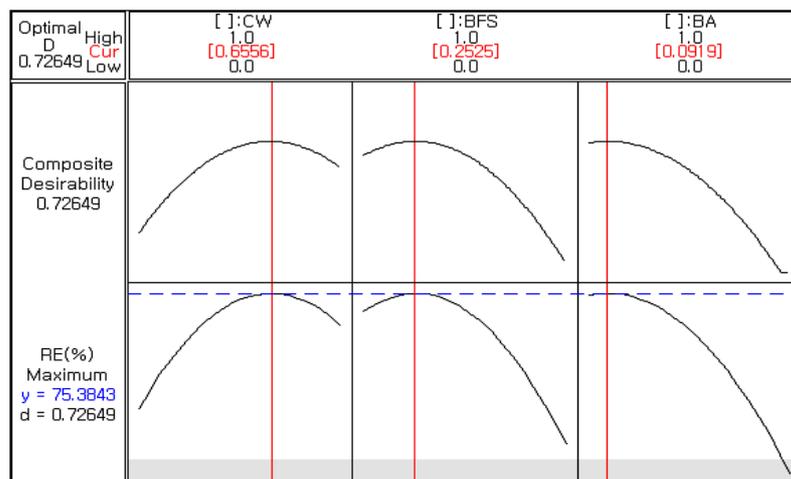


그림 3. 복합흡착제 최적의 혼합조성비를 산출한 Optimizaion Curve

참 고 문 헌

1. Rhee, I. H., Ahn, H. K., Park, B. G., Gwon, H. J., Song, C. H. (2010). A study on characteristics of pH control with amines in the secondary side of nuclear power plants. Journal of academia-industrial technology, 11(8), pp. 3112-3118.
2. Kim, Y., Jeong, J., Kim, H., Park, J. (2012). Removal of ETA wastewater using zero valent iron bipolar packed bed electrolytic cell. Korean Society of Civil Engineering. Conference Preceeding paper. pp. 2803-2806.
3. Jamshid, B., Syed, S. B., Hossein K., Sohrab, R. (2016). Developing a zero liquid discharge process for zeolitization of coal fly ash to synthetic NaP zeolite. Fuel. 171, pp. 195-202.
4. EreTech, Practic completion for New Minitab (MINITAB Release 14 Korean version), 2005