

## A Study on Electrodeionization for Purification of Primary Coolant of a Nuclear Power Plant

Kyeong-Ho Yeon, Seung-Hyeon Moon, Cheorl-Young Jeong\*,  
One-Sun Seo\*, Sung-Tai Chong\*

Department of Environmental Science and Engineering & Environmental Research Center  
\*,\*\* Korea Electric Power Corporation

### 원자력 발전소의 일차 냉각수 정화를 위한 전기탈이온법의 기초연구

연경호 · 문승현 · 정철영\* · 서원선\* · 정성태\*

광주과학기술원 환경공학과 및 에너지 환경연구센터, \* 한국전력공사  
(1999년 4월 21일 접수, 1999년 7월 23일 채택)

**Abstract** - The ion-exchange method for the purification of primary coolant has been used broadly in PWR(pressurized water reactor)-type nuclear power plants due to its high decontamination efficiency, simple system, and easy operation. However, its non-selective removal of metal and non-radionuclides shortens its life, resulting in the generation of a large amount of waste ion-exchange resin. In this study, the feasibility of electrodeionization (EDI) was investigated for the purification of primary cooling water using synthetic solutions under various experimental conditions as an alternative method for the ion exchange.

The results shows that as the feed flow-rate increased, the removal efficiency increased and the power consumption decreased. The removal rate was observed as a 1000 decontamination factor(DF) at a nearly constant level. For the synthetic solution of 3 ppm TDS (Total Dissolved Solid), the power consumption was 40.3 mWh/L at 2.0 L/min of feed flow rate. The higher removal rate of metal species and lower power consumption were obtained with greater resin volume per diluting compartment. However, the flow rate of the EDI process decreased with the elapsed time because of the hydrodynamic resistivity of resin itself and resin fouling by suspended solids. Thus, the ion-exchange resin was replaced by an ion-conducting spacer in order to overcome the drawback. The system equipped with the ion-conducting spacer resolved the problem of the decreasing flow rate but showed a lower efficiency in terms of the power consumption, the removal rate of metal species and current efficiency. In the repeated batch operation, it was found that the removal efficiency of metal species was stably maintained at DF 1000.

**Key words** : *electrodialysis, electrodeionization, primary coolant, purification*

**요약** - 현재 경수로형 원자력발전소의 일차계통 냉각수 정화를 위해 사용되는 이온교환방법은 제염효과가 우수하고 공정이 단순하며 조작이 간편하기 때문에 광범위하게 활용되고 있으나 비금속성분도 함께 제거하여 수지의 수명이 단축되고 폐이온교환수지가 발생하는 단점이 있다. 본 연구에서는 일차계통 냉각수 정화를 위해 사용되는 이온교환수지의 대체공정으로서 전기투석과 이온교환이 결합된 전기탈이온법의 사용가능성을 조사하기 위해 모의 용액을 이용하여 다양한 실험조건하에서 수행하였다.

실험결과 유입유량이 증가할수록 제거율은 증가하고 전력소모는 감소하였다. 금속성분 제거율에서 제염계수 1000으로 일정한 경향을 나타내었으며 전력소모 면에서는 TDS 3 ppm이하를 기준으로 유입유량이 2.0 l/min일 때 40.3 mWh/l이었다. 유입유속이 동일한 조건에서는 희석실에 채운 이온교환수지의 함량이 증가할수록 금속성분 제거율과 전력소모에서 효과적인 것으로 평가되었다. 이온교환수지를 채운 전기탈이온 공정은 이온교환수지 자체에 의한 수리적 저항과 현탁질에 의한 수지의 오염으로 인해 운전이 계속될수록 유량이 감소하게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해 이온교환수지 대신 이온전도성 스페이서를 설치하여 실험한 결과 유입유량 문제는 해결할 수 있었으나 전력

소모와 금속성분 제거율 및 전효율 면에서 비효율적인 것으로 평가되었다. 전기탈이온 공정의 연속운전에서도 금속성분 제거율에서 계염계수가 1000으로 안정적인 수준을 유지하였다.

주제어 : 전기투석, 전기탈이온법, 일차 냉각수, 정화

## 서 론

### 개 요

원자력발전소의 일차냉각재(Primary Coolant)는 핵연료로부터 핵분열 에너지(열)를 흡수하여 증기발생기로 전달하는 유체이며, 이 유체가 물일 때 일차냉각수라 한다. 국내 원전은 모두 일차냉각수로 탈염수(Demi-water)를 사용하나 원자로형에 따라서는 기체(이산화탄소), 액체금속(나트륨) 등도 일차냉각재로 이용된다. 국내 원자력발전소의 대부분을 차지하고 있는 가압경수로(Pressurized Light Water Reactor)의 일차냉각수는 핵연료로부터 이탈된 핵분열생성물과 원자로재료로부터 비롯된 방사화물 또는 부식생성물 등의 방사성물질들을 포함하여 방사능을 갖게 된다.

일차냉각수는 원자로와 증기발생기 사이를 순환하므로 이상적인 조건에서는 일단 일차계통에 주입되면 영구적으로 사용될 수도 있으나 원자력발전소에서는 방사성핵종을 비롯한 불순물의 농도를 제어하기 위해 일차냉각수의 일부를 일차계통에서 연속적으로 추출하여 정화하며, 또한 기기 등을 통해 계통 밖으로 나오는 소량의 일차냉각수도 수집하여 처리한다. 정화 또는 처리의 방법으로 기체 불순물의 탈기(Gas Stripping), 필터에 의한 입자의 여과, 이온교환기에 의한 이온성 불순물의 제거, 증발기에 의한 불순물의 농축 등이 이용된다. 정화효과는 제거되는 불순물의 종류 및 농도 등에 따라 차이가 있으며, 방사성핵종에 대한 계염계수(Decontamination Factor, 계염장치에서 유입수의 방사능강도 대 유출수의 방사능강도의 비)는 대체로 100~1,000 정도이다. 이러한 과정을 거쳐 정화된 물은 발전소의 용수 균형과 정화수의 수질 등에 따라 일차냉각수로 재사용되거나 배출되며 배출로 손실되는 양은 자연수를 정화하여 만든 순수로 보충된다. 국내 1000 MW급 원자로의 일차냉각재 총량은 대략 200 톤이며 하루 보충량은 0.2 톤 정도이다[1].

이온교환방법은 냉각수의 정화시 금속성분만을 제거하는 것이 아니라 비금속성분도 함께 제거하기 때문에 수지의 수명이 빨리 단축되며 따라서 많은 폐이온교환수지가 발생된다. 현재 사용된 이

온교환수지의 처리는 감용 처리 기술이 확립되어 있지 않기 때문에 대부분 원자력 발전소 내에 장기간 저장하거나 시멘트로 고화시켜 처리해 오고 있다[2]. 폐수지를 시멘트와 같은 고화제를 써서 고화하는 경우에 폐수지의 방사능이 방사선피폭과 관련하여 작업에 어려움을 줄 수 있으며, 폐수지의 방사능은 고화 자체의 기술적인 문제와 함께 고화된 폐기물의 취급과 저장공간의 확보에도 어려움이 있으며 팽윤성, 부피 감용의 한계 및 금속성분의 침출 가능성이 높다. 이와 같이 이온교환수지의 시멘트 고화방법은 문제점을 내포하고 있어 일차계통 냉각수 정화를 위해 사용되는 이온교환수지의 대체공정에 대한 연구가 시급한 실정이다[3].

전기탈이온 공정은 방사성핵종을 농축시킬 수 있으며 이온교환수지의 시멘트 고화처리에 따른 문제점이 없다. 또한 계염효율이 이온교환수지와 비슷하며 일차냉각수와 같은 낮은 전해질 농도에서 전기투석보다 전력소모가 적다. 이러한 관점에서 일차 냉각수를 처리하는데 적합한 공정으로 고려되었으며 효율적인 최적 운전조건을 도출하고자 유입유량에 대한 영향과 회석실에 채워지는 이온교환수지의 함량에 대한 영향, 그리고 연속 운전 시 모의 용액중 금속이온의 제거율에 대한 실험을 수행하였다.

### 전기투석과 전기탈이온의 원리

이온교환막을 이용하는 전기투석 공정은 화학물질을 사용하지 않고도 이온물질을 제거할 수 있어 공정 운전 중 염을 함유한 폐기물량을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다. 음용수 및 원자력 발전소에서의 일차 냉각수와 같은 낮은 전해질의 수처리에서는 이온교환막의 높은 전기저항에 따른 과도한 전력소모 때문에 현장에서의 적용이 기피되어 왔다. 그러나 최근 저저항 고효율의 막이 지속적으로 개발됨에 따라 생물공정, 산업폐수처리 및 폐수 중 유효성분의 회수에 다양하게 적용되고 있다[4]. 전기투석법의 응용공정으로서, 전기투석 장치의 회석실에 이온교환수지를 설치한 전기탈이온법은 반응속도와 전력소모에서 전기투석법보다 우수하기 때문에 낮은 전해질을 가진 수처리에 다양하

게 응용되고 있다. 주로 전자 및 반도체 회사의 초순수 생산설비에 적용되어온 전기탈이온법은 기존의 이온교환수지를 사용하는 데미시스템(Demi-System)과는 달리 전기적으로 이온을 제거하기 때문에 재생을 위하여 약품을 사용하지 않으며 이에 따른 재생폐액이 생성되지 않아 최근 급격하게 전기탈이온 시스템이 증가하고 있다. 현재 미국의 남부 캘리포니아 Edison 발전소의 여러 곳에 U. S. Filter Ion Pure에서 전기탈이온 시스템을 순수 생산설비에 적용하여 매우 좋은 결과를 얻고 있으며 1994년 Singapore의 Chartered Semiconductor Manufacturing에 대단위 전기탈이온 시스템을 운전 중에 있다[5].

전기투석[Electrodialysis(ED)]은 양이온교환막과 음이온교환막을 통한 이온의 선택적인 전기적 이동에 기초한 공정이다. 양이온교환막은 양이온을 선택적으로 투과시키고 음이온은 투과하기 어려우며 음이온교환막은 음이온을 투과시키고 양이온은 투과하기 어렵다. 일반적으로 전해질 용액, 예를 들면  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  용액 중에 전극을 설치하고 한쪽을 양극, 다른 한쪽을 음극으로 하여 그 사이에 전위구배를 주면 그림 1에 보인 것처럼  $\text{Ni}^{2+}$ 는 음극방향으로  $\text{NO}_3^-$ 는 양극방향으로 이동한다.  $\text{Ni}^{2+}$ 는 양이온교환막을 투과하여 옆의 실로 이동할 수 있지만 음이온교환막을 투과하기는 어렵다. 마찬가지로  $\text{NO}_3^-$

이온은 음이온교환막을 투과하여 옆실로 이동하지만 양이온교환막의 투과는 어렵게 된다. 따라서 그림 1에 보인 것처럼 제 2와 4 실은 점점 희석되고 제 1과 3 실에서는  $\text{Ni}^{2+}$ 와  $\text{NO}_3^-$ 가 농축된다[6]. 즉, 유입수중의 이온은 희석실에서 농축실로 이동하여 희석실은 희석되고 농축실은 농축되게 되며 유입수중의 이온성분은 제거되어 농축실에서 농축되어 폐기되거나 회수된다. 전기탈이온 공정은 일차 냉각수와 같이 낮은 전해질 농도를 갖는 용액을 전기투석 장치를 이용하여 탈염시키고자 할 때 희석실내에 농도분극현상이 발생하는 단점을 극복하기 위해 적용되었다. 전기투석 장치의 희석조에 양이온과 음이온교환수지를 혼합하여 채운 전기탈이온법[Electrodeionization(EDI)]은 이온교환수지와 이온교환막을 결합한 접합분리공정(hybrid separation process)으로 연속탈염장치[Continuous deionization(CDI)]라고도 불린다. 전기탈이온 장치는 희석조의 유입수가 탈염이 되어 전류를 운반할 이온이 부족하게 되어도 이온교환수지가 지닌 전기전도도와 이온의 교환능력 때문에 이온은 이온교환수지를 통해 희석실에서 농축실로 저항없이 이동하게 한다. 또한 농도분극현상이 발생하여 물의 해리가 일어나더라도 이온교환수지의 치환작용으로 상쇄되므로 농도분극현상을 억제할 수 있다[7].

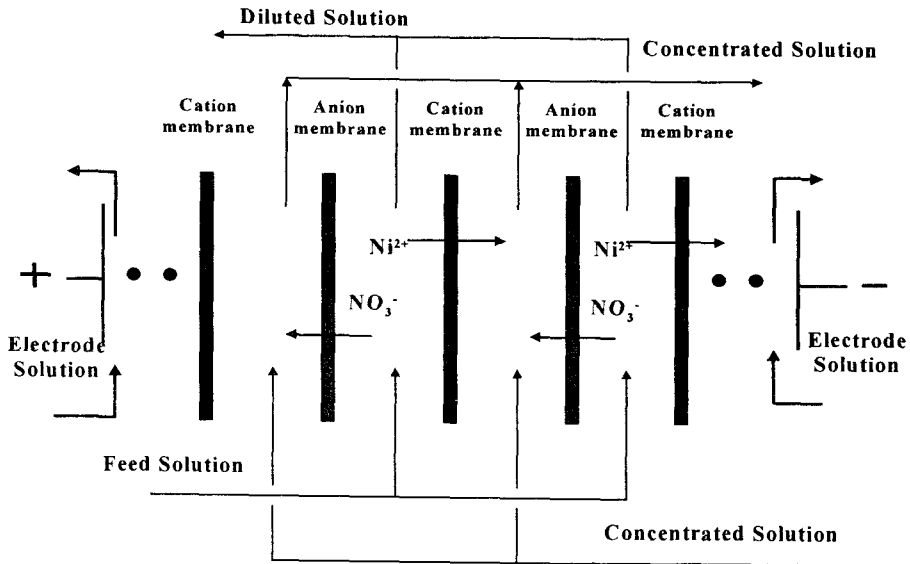


Fig. 1. Principle of electro dialysis.

그림 2는 전기탈이온법의 원리를 설명한 것으로 그림 2의 밑부분에서는 유입수의 탈염이 이온교환수지에 의해 일어난다. 유입수가 EDI 장치 내로 유입되면 이온교환수지와 접촉하여 유입수내의  $Ni^{2+}$  이온은  $H^+$  이온으로 치환되고  $NO_3^-$  이온은  $OH^-$  이온으로 치환된다. 따라서, 이온교환수지는  $H^+$  과  $OH^-$  의 재생된 상태에서  $Ni^{2+}$  과  $NO_3^-$  의 소모된 형태로 바뀌게 된다.

그림 2의 윗부분에서는 이온교환수지의 전기화학적 재생이 일어난다. 이온교환수지는 수지를 둘러싼 용액보다 전기전도도가 높기 때문에 유입수내의 이온들은 용액보다는 이온교환수지(resin

bead)를 통해 이동하게 된다. 밑부분에서 탈염이 된 유입수가 윗부분으로 이동하게 되면 이온이 부족하게 되어 전류가 흐르는데 저항이 커지게 된다. 적당한 전압을 가하게 되면 전류를 흐르게 하기 위해 물의 전리가 일어나게 되고 물의 전리로 발생된  $H^+$  과  $OH^-$  이온은 이온교환수지내의 치환 위치에 있는  $Ni^{2+}$  과  $NO_3^-$  이온과 치환하게 되어 화학약품의 첨가 없이 전기화학적으로 재생이 일어나게 된다. 전위구배 하에서 치환된  $Ni^{2+}$  과  $NO_3^-$  이온은  $Ni^{2+}$  이온은 음극을 향해서 이동하며  $NO_3^-$  이온은 양극을 향해서 이동하여 제거된다[8].

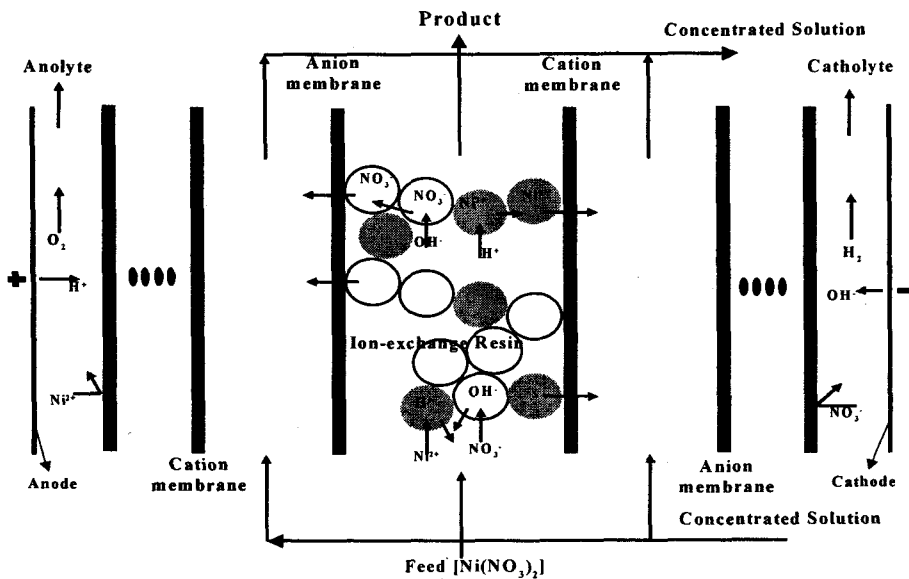


Fig. 2. Mechanism of electrodeionization.

### 실험장치 및 방법

#### 시료

표 1은 일차냉각수 처리를 위해 전기탈이온 장치에 사용된 모의 시료용액의 성분을 보여주고 있으며 여기에 사용된 농도는 1997년 12월 전력연구원 에서 발간한 원자로 정지시 일차측 화학처리 공정 개발 보고서를 참고하였다[9]. 모의 시료용액의 특성은 냉각수내의 부식생성물이다. 이러한 부식생성물들은 방사선 작업종사자의 방사선 피폭의 주

원인이 되며 노심 내에 침적되어 핵연료의 표면온도를 과열시키거나 피복관의 부식을 가속시킨다. 따라서 본 실험에서는 방사선 피폭기여가 큰 Co 핵종, Sb 핵종 등 냉각수내의 부식생성물에 기초하여 비방사성 시료를 이용하여 제거특성을 실험하였다.

이온분석은 ICP-AES (Inductivity Coupled argon Plasma - Atomic Emission Spectrometer, USA Thermo Jarrell Ash IRIS/AP)를 사용하여 분석하였다.

**Table 1.** Composition of the Synthetic Primary Cooling Water

Element	Concentration (ppm)	Reagent
Sb	10	$C_4H_4KO_7Sb$
Co	1	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Fe	3	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Ni	50	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
Ag	10	$Ag(NO_3)$

**실험장치**

실험에 사용된 전기탈이온 장치는 전기투석장치 (Tokuyama Corp., TS-2-10)에 이온교환수지의 손실을 방지하기 위해 0.95 mm silicon block을 만들어 실험하였으며 그 구성은 그림 3과 같다. 실험에 사용된 이온교환막은 유효막면적 200 cm<sup>2</sup>인 Neosepta CM-1 강산성 양이온교환막, AM-1 강염기성 음이온교환막(Tokuyama Soda Co. Ltd)이며 이온교환수지는 Rohm & Haas Co.의 AMBERLITE IRN 77 원자로급(Nuclear grade) 강산성 양이온교환수지와 AMBERLITE IRN 78 원자로급 강염기성 음이온교환수지를 사용하였다. 표 2에 AMBERLITE

IRN 77과 78의 물리화학적 특성을 나타내었다. 희석실에 충전되는 혼성이온교환수지가 동일한 이온교환능을 가지도록 양이온교환수지와 음이온교환수지를 2 대 3의 비율로 혼합하여 사용하였다. 전력공급은 HP-IB DC Power Supplies Series 6674A를 사용하였다. 최적의 이온교환막 선정을 위해 사용된 막은 Nafion[du Pont Co.(USA)], ASV[Asahi Glass Co.(Japan)], PCA [Altmeier GmbH Co.(Germany)], CM-1, CMX, CMS, CMB, CMH, AM-1, AMX, AMV, AFX, ACM, ASV [Tokuyama Soda Co.(Japan)], C31, A29[한국정수공업]이다.

**Table 2.** Physical and Chemical Characteristics of AMBERLITE IRN 77 and IRN78 \*  
【AMBERLITE IRN 77】

Physical Characteristics	
Physical form	uniform particle size spherical beads
Shipping weight	800 g/L
Effective particle size **	550 $\mu$ m
Uniformity coefficient	$\leq 1.2$
Particle size	< 0.300 mm : 0.2 % max > 1.180 mm : 2.0 % max
Chemical Characteristics	
Matrix	Polystyrene DVB gel
Functional groups	Sulphonic acid
Ionic form as shipped	$H^+$
Total exchange capacity	$\geq 1.9$ eq/L ( $H^+$ form)
Moisture holding capacity	49 to 55 % ( $H^+$ form)

【AMBERLITE IRN 78】

Physical Characteristics	
Physical form	uniform particle size spherical beads
Shipping weight	690 g/L
Effective particle size **	550 $\mu\text{m}$
Uniformity coefficient	$\leq 1.2$
Particle size	< 0.300 mm : 0.2 % max > 1.180 mm : 2.0 % max
Chemical Characteristics	
Matrix	Polystyrene DVB gel
Functional groups	Trimethylammonium
Ionic form as shipped	$\text{OH}^+$
Total exchange capacity	$\geq 1.9 \text{ eq/L}$ ( $\text{OH}^+$ form)
Moisture holding capacity	49 to 55 % ( $\text{OH}^+$ form)

\* Reference [Rohm & Haas France S. A. Co., product data sheet, 1998]

\*\* Measured in this study

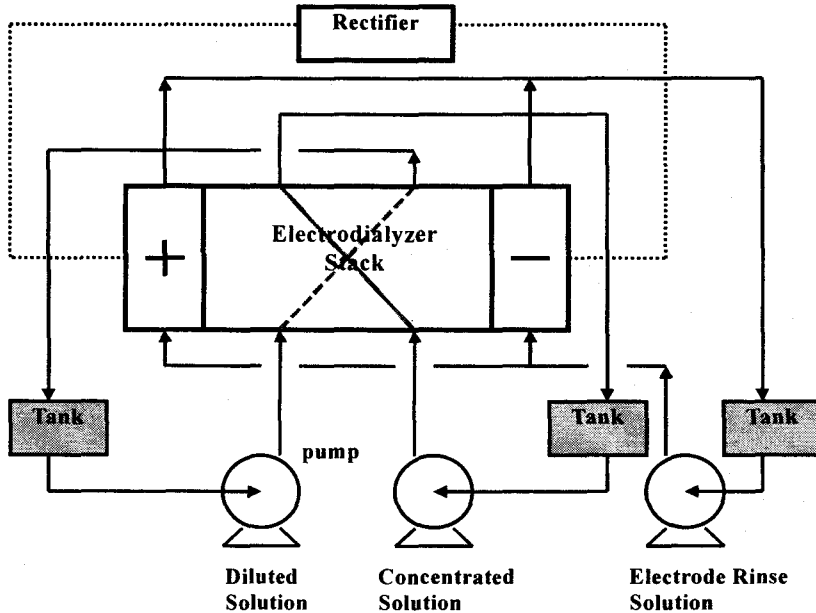


Fig. 3. Schematic draw of electrodeionizer.

이온교환막이 이온교환수지와 동일한 구조를 가진 점을 고려하여 이온교환수지대신 그림 4에서 보여주는 바와 같이 이온교환막을 실모양으로 잘라 개스킷의 스페이서 메쉬(mesh) 위에 이온전도

성 스페이서를 설치하였다. 양이온교환막 쪽에는 CM-1 양이온교환막 실조각으로, 음이온교환막과 접촉되는 면에는 AM-1 음이온교환막 실조각을 설치하였다. 일반 스페이서를 사이에 두고 양이온

교환막과 음이온교환막의 실조각을 분리하여 설치한 이유는 양이온교환막의 실조각과 음이온교환막의 실조각이 접촉하는 면에서의 농도분극현상을 억제하기 위해서이다. 또한 양이온교환막의 실조각을 양이온교환막과 접촉하는 면에 설치하고 음이온교환막의 실조각을 음이온교환막과 접촉하는 면에 설치함으로써 희석실에서 농축실로의 이온전달을 원활히 하였다. 스페이서는 막과 막 중간에 위치하여 막의 접촉을 막고 막을 기계적으로 지지하며 탈염액을 교반 혼합하는 역할을 한다. 따라서 스페이서의 메쉬는 탈염액에 대한 압력손실이 적게 하면서 혼합효과가 높으며 탈염액 중의 현탁물에 의한 유로의 폐쇄가 적게 하기 위해 가늘게 만들어야 한다. 그러나 본 실험에서는 판형(plate type)의 이온교환막을 잘라 만들었기 때문에 합성 섬유처럼 0.5 mm 이하로 만들거나 둥근 모양으로 만들 수가 없었다. 본 실험에서의 실모양은 평평한 직사각형으로 폭은 1 ~ 2 mm이며 두께는 0.13 mm이다.

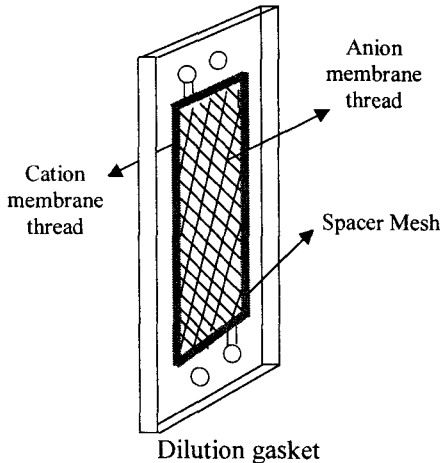


Fig. 4. Structure of the dilution gasket equipped with an ion-conducting spacer.

**실험방법**

금속성분에 대해 선택성이 있는 최적의 이온교환막을 선정하기 위해 클립셀을 이용하여 실험장치에 언급한 이온교환막들의 전기저항을 측정하였다. 이온교환막의 전기저항을 측정하기 위한 장치의 구성은 크게 이온교환막과 직접적으로 접촉하는 클립셀(clip cell)과 임피던스(impedance) 측정장치인 LCZ meter로 구성되어 있다. 저항을 측정

하기 위하여 순도 99 % 백금전극으로 만들어진 클립셀 사이에 막을 끼워 넣어 특정 주파수로 교류 전압과 전류를 동시에 흘려보내어 막에서 나타나는 임피던스(impedance) 절대값과 각(angle)을 통하여 전기저항(ohm-cm)을 구하게 된다. 클립셀을 사용하면 특정 수용액에 대한 전기 저항의 변화를 정확하면서도 많은 이온교환막을 짧은 시간 내에 측정할 수 있는 장점을 가지고 있다. 클립셀에서 막의 전기저항은 전선에 의하여 연결되어 있는 2321 LCZ meter(NF electronic instruments, Japan)에 의하여 미세한 막의 저항을 수치로 나타내게 된다. 현재 상용화되고 있는 막의 저항은 낮은 편이므로 본 연구에서 막의 전기저항을 측정하기 위한 주파수는 100 kHz로 고정하여 막의 저항 측정 실험을 실시하였다[10-13]. 본실험에서  $|θ| < 1.8$ 를 나타내었다. 따라서 Z와 R값의 차이가 0.05 % 이하를 나타내어  $|θ|$  값은 무시 가능하였다.

스택의 구조는 그림 5에서 보여주는 바와 같이 3 액실쌍(cell pairs)이며 전류밀도는 0.6 mA/cm<sup>2</sup>로 정 전류(constant current) 조건에서 전기탈이온 장치를 운전하였다. 전극용액은 6 %의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 l, 농축조 용액은 1 %의 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 l를 사용하여 실험하였다.

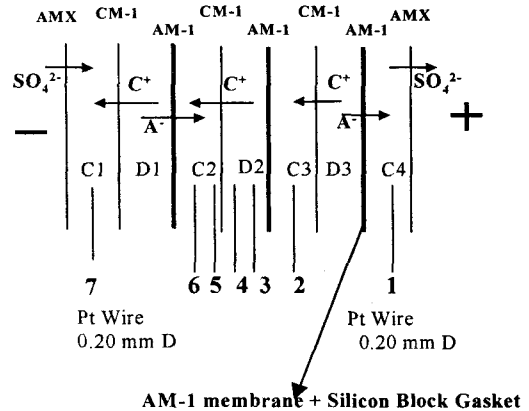


Fig. 5. Cell configuration of electrodeionization.

유입유량에 대한 영향을 알아보기 위해 농축실(concentrated compartment)의 유량은 1.0 l/min으로 고정하고 희석실로 유입되는 유입유량은 0.5 l/min ~ 2.0 l/min으로 변화시키면서 스택전압, 스택전류, 셀전압, 전기전도도, pH, 유량을 측정하였다.

이온교환수지의 함량에 대한 영향을 조사하기 위해 희석실의 액실(diluting cell)당 20 ml, 30 ml, 40 ml씩 수지의 함량을 변화시켜 실험하였으며 희석실의 유속은 0.2 l/min이고 농축실의 유속은 1.0 l/min이다. 20 ml일 때 이온교환수지의 유출을 방지하기 위한 실리콘막(silicon block)을 희석실에 한 장 설치하고 30 ml일 때 실리콘막을 2 장, 40 ml일 때는 실리콘막을 3 장 설치하였다. 20 ml의 이온교환수지의 함량에 대한 희석실의 액실당 부피는 33 ml(충진밀도 60%), 30 ml에 대한 액실당 부피는 52 ml(충진밀도 58%), 40 ml에 대한 액실당 부피는 71 ml(충진밀도 56%)이다. 이온교환막의 파열 등을 고려하여 충진밀도는 56 ~ 60%로 하였다.

이온교환수지의 수리적 저항에 따른 유입유량의 감소를 해결하기 위해 이온전도성 스페이서를 만들어 실험하였다. 희석실로 유입되는 유입유량은 0.5 l/min, 농축실의 유량은 1.0 l/min에서 실험하였다. 반복회분식 운전에서 희석실로 유입되는 유량은 2.0 l/min, 농축실의 유량은 1.0 l/min에서 실험하였다. 연속된 3번의 반복회분식 운전 후에 이온교환수지를 포화시킨 후 반복회분식 운전 동안 이온교환막의 오염을 제거하기 위한 세척(cleaning)은 행하지 않았다.

## 결과 및 고찰

클립셀을 이용한 이온교환막 선정에 대한 평가 효율적인 전기탈이온 스택의 구성을 위하여 에너지 소비의 최소화, 대상물에 대한 막의 오염정도 및 수명단축의 사전예측 등의 기본적인 막의 물성을 파악하여 적합한 막을 선정하여야 한다. 막제조회사에서 제공하는 기술자료를 통하여 기본적인 막의 성질을 알 수 있으나 그 외 다양한 수용액에 대한 막의 특성을 파악하는 것이 필요하다. 또한 제조회사가 다른 여러 가지 막은 같은 조건에서의 물성비교가 필요하다. 막의 전기저항은 막에서 이온의 이동속도를 나타내는 물성이며 전기투석 및 전기탈이온 실험에서 여러 가지 방법으로 막의 전기저항을 측정하여 공정의 에너지 소모를 예측해 왔다. 클립셀에 의한 이온교환막의 전기저항 측정은 처리하고자 하는 수용액에 대한 막의 자체 전기저항을 직접 측정하여 효과적인 이온교환막 선정의 기초자료로 이용될 수 있다. 본 연구에서는 양이온교환막[CM-1, CMX, Nafion, CMS, CMB, C31, CMH]과 음이온교환막[AM-1, AMX, PCA, AMV, AFX, ACM, ASV, A29]를 좋은 기술자료로부터 선정하여 일차 냉각수 모의시료용액에 대한 전기저항을 측정하였다.

**Table 3.** Electric Resistances of Membranes in the Synthetic Primary Coolant measured by a clip cell (100 kHz, 25 °C)

Membrane		Electric resistance (ohm-cm)
Cation membranes	CM-1	49.57
	CMX	51.15
	Nafion	61.79
	CMS	78.22
	CMB	84.53
	C31	131.08
	CMH	137.10
Anion membranes	AM-1	40.70
	AMX	49.13
	PCA(400D)	54.24
	AMV	56.10
	AFX	59.85
	ACM	61.35
	ASV	90.74
A29	210.07	



이온교환막의 저항값은 다음과 같이 계산하였다.

● LCZ meter의 측정값  $R = Z \cos \theta$  (ohm)

$Z$  : 측정된 임피던스(ohm),  $|Z| = \frac{V}{I}$

$V$  : 전압(volt),  $I$  : 전류(ampere)

$\theta$  : 측정된 임피던스각(degree),  $|\theta| < 1.8$   
이면  $Z$ 와  $R$ 값의 차이 0.05 % 이하

● 이온교환막의 저항값(ohm-cm) =  $R \times A$   
 $A$  : 백금 전극판의 면적(cm<sup>2</sup>),  $R$  : LCZ meter의 측정 저항값

클립셀을 이용하여 측정된 이온교환막의 저항을 비교한 결과 표 3에서 보여주는 바와 같이 양이온교환막으로는 CM-1, 음이온교환막으로는 AM-1이 금속성분에 대해 전기저항이 낮은 것으로 판명되었다.

전기탈이온 공정에 의한 이온의 제거는 농축과 희석으로 볼 수 있다. 이러한 이온의 농축과 희석은 이온교환막을 통한 이온의 이동에 의해 일어난다. 이온교환막의 높은 전기저항값은 막을 통과하는 이온의 이동량이 상대적으로 낮음을 나타낸다. 따라서 전기탈이온공정의 성능 및 전기에너지 소비량은 전류밀도에 비례하고 전기저항과 반비례하게 된다. 이온교환막의 선정은 전기저항과 함께 막의 강도, 오염물질에 대한 저항, 화학적 안정성 등이 동시에 고려되어야 하지만 본 연구에서는 공정의 경제성에 가장 큰 영향을 미치는 전기저항을 기준으로 CM-1 양이온교환막과 AM-1 음이온교환막을 선정하였다.

### 유입유량에 따른 금속성분의 제거효율

전기탈이온 공정은 그림 2에서 보는 바와 같이 이상적인 상태에서 유입수 중의 양이온은 양이온교환수지와 양이온교환막을 통해 이동하며 음이온도 동일한 방법으로 이동한다. 이와 같은 상태에서는 확산경계층이 형성되지 않으나 양이온교환수지들 사이에 음이온교환수지가 있어 양이온교환막까지의 이동경로가 차단된 경우(음이온의 경우도 동일) 이온교환막과 이온교환수지의 계면에 가까운 용액 중에 확산경계층이 형성된다. 확산경계층이 형성되면 전류밀도의 증가와 함께 이 경계층의 탈염도가 증가하는 농도분극현상이 발생한다. 농도분극이 심해지면 전기저항의 증가와 함께 물의 해리가 일어나 pH 변화가 생기는 경우가 있는데 과다한 에너지 소모와 막 손상의 원인이 되므로 농도분극을 일으키는 전류밀도 즉 한계전류밀도를 넘지 않도록 조작하여야 한다. 한계전류밀도는 일

반적으로 비용 면에서 본 최적전류밀도보다 상당히 낮은 값을 나타내기 때문에 경제적 비용의 절감을 위하여 바람직한 전류밀도보다 상당히 낮은 점에서 조작하여야 한다. 그러므로 탈염수의 온도, 점도 등에 관계되며 액-막 경계의 수리적 조건에 영향을 받는 한계전류밀도를 증가시키기 위하여 탈염액의 유속을 되도록 크게 함으로서 확산 경막의 두께를 작게 하고있다. 또한 확산경계층이 형성되지 않을 경우 유속의 증가는 이온교환막과 이온교환수지 표면에서 이온의 물질전달을 촉진시켜 이온의 제거속도를 증가시키게 된다. 따라서 본 연구에서는 수리적 조건의 관찰하기 위해 유속의 변화에 따른 전력소모보다 금속의 제거율을 조사하였다.

금속성분의 제거율은 다음과 같이 정의하였다.

$$\text{제거율 (\%)} = \frac{(C_o - C_t)}{C_o} \times 100$$

$C_o$  = 희석조로 유입되는 초기 모의용액농도,

$C_t$  = 임의 시간에서 희석실의 모의용액농도

그림 6은 유입유량에 따른 철의 제거율을 나타내고 있다. 유입유량이 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 나타내었다. 다른 금속성분의 제거율은 표 4에 나타내었다. 표 4에서 초기제거효율을 비교하면 Fe가 가장 높고 Ni가 가장 낮다. 초기에는 막을 통과하여 제거되는 기작보다 이온교환수지에 흡착하는 효과가 크므로 이온교환수지의 친화력이 높고 흡착용량에 대한 상대적인 농도가 낮은 성분의 제거율이 높게 된다. 따라서 본 연구에 사용된 이온교환수지의 철에 대한 친화력이 높고 철의 초기농도가 낮기 때문에 초기제거율이 높으며 상대적으로 농도가 높은 Ni은 초기제거율이 낮게 관찰되었다.

금속이온들의 최종적인 제거율은 표 4에서 보는 바와 같이 큰 차이를 나타내지 않고 제염계수 1000 정도로서 만족할만한 제거율을 나타냈다. 또한 전력소모 면에서 TDS (Total Dissolved Solid) 3 ppm이하를 기준으로 유입유량이 0.5 l/min일 때 198.0 mWh/l, 1.0 l/min일 때 85.3 mWh/l, 1.5 l/min일 때 53.0 mWh/l, 2.0 l/min일 때 40.3 mWh/l으로 유입유량이 증가할수록 전력소모가 적었다.

유입유량이 증가할수록 전기탈이온 스택 안의 선속도는 증가하게 된다. 선속도(linear velocity)의 증가는 이온교환막과 이온교환수지 표면의 물질전달 저항을 감소시켜 이온의 제거속도를 증가시키

게 된다. 또한 선속도가 증가할수록 TDS 3 ppm 을 기준으로 했을 때 처리시간이 감소되어 전력소모도 감소하게 된다. 이온의 농도가 감소할 때 이온교환수지 표면에서 전위(electric potential)에 의해 물이 수소이온과 수산화이온으로 분해되어 농도분극으로 전력소모가 증대하게 된다. 전기탈이온 공정에서는 수소이온과 수산화이온이 이온교환수지에 치환되어 이온교환수지의 전기화학적 재생이 이루어진다. 선속도의 증가는 물질전달속도를 증가시키고 전기화학적 재생을 촉진시킴으로서 이온의 이동에 필요한 전력소모를 감소시키게 된다. 그러나 선속도의 증가는 전기탈이온 장치의 압력손실을 증가시키게 되어 이온교환막의 파열과 장치의 손상 등을 초래할 수 있으므로 선속도를 증가시키는데는 한계가 있다.

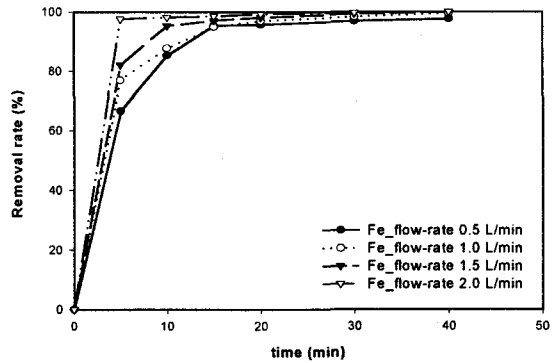


Fig. 6. Removal rates of iron with time under various flow rates.

Table 4. Removal Rates of Metal Species with Time under Various Flow-rates

Flow rate with metal species		Removal rate with time	Removal rate of Metal Species (%)			
			10 min	20 min	30 min	40 min
Ag	0.5 l/min		72.19	91.85	95.40	96.66
	1.0 l/min		77.32	93.57	87.43	98.84
	1.5 l/min		88.01	97.58	99.01	99.66
	2.0 l/min		94.40	99.10	99.89	99.94
Co	0.5 l/min		65.86	92.39	94.13	96.32
	1.0 l/min		74.53	94.15	96.62	98.75
	1.5 l/min		90.79	96.60	97.13	99.07
	2.0 l/min		93.32	98.99	99.27	99.94
Fe	0.5 l/min		85.27	95.70	96.90	97.56
	1.0 l/min		87.75	96.94	98.32	99.44
	1.5 l/min		95.31	98.11	99.36	99.84
	2.0 l/min		98.20	99.26	99.71	99.99
Ni	0.5 l/min		63.59	86.47	91.65	95.79
	1.0 l/min		68.76	92.82	95.32	98.10
	1.5 l/min		73.16	94.41	96.46	98.41
	2.0 l/min		86.01	97.58	98.41	99.92
Sb	0.5 l/min		84.63	91.22	93.23	95.99
	1.0 l/min		89.68	94.72	96.55	97.08
	1.5 l/min		91.47	96.01	97.33	99.14
	2.0 l/min		94.95	98.74	99.28	99.94

**이온교환수지의 함량에 따른 금속성분의 제거 효율**

전기탈이온 공정은 전기장하에서 일차적으로 이온교환수지의 이온교환작용에 의해 이온이 이동하여 이차적으로 이온교환막을 통해 분리하게 된다.

이처럼 전기장하에서 이온교환수지의 이온교환작용은 전기탈이온 공정의 일차적인 제거기작이며 따라서 이온교환용량이 중요한 인자가 된다.

본 실험에서 사용된 이온교환수지는 polystyrene DVB gel 형태의 모체(matrix)이며 원자로급이기

때문에 입자의 크기가 550  $\mu\text{m}$ (effective size)으로 매우 균일하면서도 작은 것이 특징이다. 따라서 이온교환수지 함량이 증가할수록 유속의 흐름에 대한 수리적 저항이 크게 된다. 수리적 저항으로 인해 이온교환수지 함량이 40 ml일 때 최대유량이 0.2 l/min이므로 이 조건에서 회석실당 수지량을 20 ml, 30 ml, 40 ml로 변화시키면서 실험하였다. 과도한 충전밀도에 따른 수압의 증가를 방지하기 위해 회석실에 대한 이온교환수지의 충전밀도는 56 ~ 60 %로 설정하였다.

표 5에서 보여주듯이 이온교환수지의 함량이 증가할수록 제거율이 증가하는 경향을 나타내었다. 5 액실쌍(cell pair)에서 전기탈이온법의 회석실당 수지량이 20 ml일 때 이온교환수지의 이온교환용량은 양이온교환수지는 38 meq/l, 음이온교환수지는 36 meq/l이며 유입수는 3 meq/l이다. 유입수가 3 meq/l이므로 회석실당 수지량이 20 ml, 30 ml, 40 ml때 모두 수지의 이온교환용량이 유입수의 이온당량을 초과한다. 그럼에도 불구하고 이온교환수지의 함량이 증가할수록 제거율이 증가하는 이유는 이온교환수지의 함량증가에 따라 이온 이동경로의 형성확률이 증가하기 때문인 것으로

판단된다. 예를 들면 니켈이온이 양이온교환수지를 통한 이동경로로 이동되다가 주위에 음이온교환수지로 둘러싸이면 이동이 차단된다. 이때 유입수중의 철이온과 다시 치환함으로써 니켈이온은 유입수중으로 환원될 수 있다. 이러한 이동경로 차단현상이 수지량 40 ml일 때는 유입수중으로 환원된 니켈이온이 다시 양이온교환수지의 이동경로에 의해 이동될 확률이 20 ml보다 많을 것으로 사료된다.

표 5에서 철의 제거율이 가장 높았기 때문에 이온교환수지의 함량에 따른 철의 제거특성을 그림 7에 나타내었다. 이온교환수지의 함량이 증가할수록 이온교환능력의 증가로 인해 셀저항이 감소함으로써 전력소비가 감소하게 된다. 그러나 이온교환수지 함량이 액실 부피의 60 %를 초과할 경우 유체의 저항이 증가하여 유속이 다시 감소하거나 유속을 유지할 경우 막이 파열하게 된다.

이온교환수지의 함량이 회석실당 20 ml일 때 전력소모를 살펴보면 TDS 10 ppm에서 500 mWh/l, 30 ml일 때 345 mWh/l, 40 ml일 때 220 mWh/l를 나타내었다.

**Table 5.** Removal Rates of Metal Species with Time under Various Resin Volume in each Diluting Compartment.

Resin volume with metal species		Removal rate with time	Removal rate of Metal Species (%)			
			10 min	20 min	30 min	40 min
Ag	20 ml/diluting cell		25.67	67.98	77.54	85.33
	30 ml/diluting cell		46.34	71.19	81.98	88.45
	40 ml/diluting cell		59.23	78.85	88.21	91.65
Co	20 ml/diluting cell		36.62	64.04	78.53	87.05
	30 ml/diluting cell		51.32	73.45	82.66	88.73
	40 ml/diluting cell		61.46	80.69	86.82	92.56
Fe	20 ml/diluting cell		60.21	79.88	88.27	93.63
	30 ml/diluting cell		63.52	82.30	89.18	95.48
	40 ml/diluting cell		72.55	88.38	92.50	96.20
Ni	20 ml/diluting cell		32.23	61.20	71.67	85.17
	30 ml/diluting cell		43.78	65.38	74.60	88.36
	40 ml/diluting cell		50.58	71.00	81.65	91.55
Sb	20 ml/diluting cell		47.67	74.90	82.02	86.41
	30 ml/diluting cell		52.86	81.23	85.83	88.46
	40 ml/diluting cell		56.88	83.23	86.53	92.40

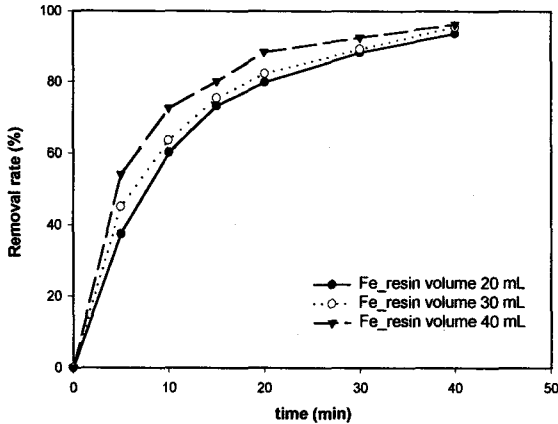


Fig. 7. Removal rate of iron with time under various resin volume in each diluting compartment.

수리적 저항으로 인해 이온교환수지 함량이 40 ml일 때 최대유량인 0.2 l/min으로 실험한 결과 0.5 l/min으로 실험했을 때보다 제거율과 전력소모에서 낮은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 이온교환함량과 유입유속의 두 인자사이에 이온교환함량보다는 유입유속의 영향이 더욱 크다는 것을 의미하고 있다.

**이온교환수지와 이온전도성 스페이서(Ion-conducting Spacer(ICS))의 비교**

이온교환수지를 사용한 전기탈이온법의 단점은 이온교환수지의 수리적 저항으로 유량이 감소함으로써 유량증가에 따른 제거효율의 향상을 기대할 수 없다. 따라서 유량증가에 대한 효과와 이온교환물질에 의한 효과를 모두 고려하기 위해 기존의 불활성스페이서를 이온전도성 스페이서로 변환하였다.

이온교환수지의 수리적 저항으로 인한 유입유량의 감소를 해결하기 위해 이온전도성 스페이서를

만들어 실험한 결과 유입유량의 감소는 없었으나 제거율과 전력소모에서 낮게 나타났다.

그림 8에서 보듯이 시간에 따른 전기전도도 감소율이 이온교환수지보다 이온전도성 스페이서가 낮다. 이러한 원인은 본 연구에 사용한 이온전도성 스페이서가 이온교환막을 절단하여 제작한 평평한 실모양으로 인해 탈염액의 분배가 불균일하고 교반과 혼합이 원활히 이루어지지 않으며, 개개의 실조각과 이온교환막의 접촉면적이 커서 전기저항이 증가하기 때문이다. 또한 사용된 이온교환막이 범용의 이온교환능력을 갖는 재질로서 금속성분에 대한 친화력이 높은 원자로급 이온교환수지에 비해 금속의 흡착능력이 낮은 것으로 생각된다. 금속이온의 제거율에서 전기저항의 증가로 표 6에서 보는 바와 같이 이온교환수지의 경우보다 낮았다. 수리적 저항의 감소와 금속의 제거율 상승효과를 동시에 얻기 위해서는 이온전도성 스페이서의 재질과 형태에 대한 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

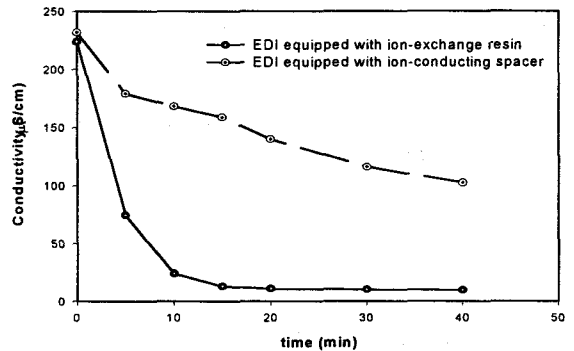


Fig. 8. Conductivity variation with time of an EDI equipped with an ion-exchange resin and EDI equipped with an ion-conducting spacer

Table 6. Comparison of Removal Efficiency with the Packing Material of EDI

Efficiency metal species	Removal Efficiency (%)	
	EDI equipped with Ion-Exchange Resin	EDI equipped with Ion-Conducting Spacer
Ag	95.6	82.8
Co	99.5	96.5
Fe	97.6	97.5
Ni	99.1	97.1
Sb	96.0	95.9

**반복회분식 전기탈이온 운전과 이온교환법의 비교**

전기탈이온법의 연속공정은 실제로 원료저장조의 용액을 주기적으로 교체하는 반복회분식으로 이루어지므로 이 운전방식을 모사하여 연속운전의 가능성을 조사하였다.

그림 9에서 보여주는 바와 같이 막의 세척 (cleaning) 없이 3 번의 반복되는 회분식 전기탈이온 공정의 운전과 3 번의 반복운전 후에 이온교환수지를 포화시킨 다음 운전한 결과, 회석실에서의 금속 성분 제거율은 일반적으로 99.99 %로 일정한 양상을 나타내어 처리에 신뢰성이 있는 것으로 판단되었다. 그림. 10에서 보듯이 반복회분실험에서 막과 수지의 오염으로 인한 pH 변화 및 압력손실의 증가, 원액중의 금속이온이 상대이온으로서 막과 수지의 고정이온과 결합하여 이온선택성의 감소와 전기저항의 증가 등으로 셀저항이 천천히 증가하지만 연속운전에서도 안정적인 운전이 가능함을 보여주고 있다. 반복된 운전으로 막의 저항이 증가하여 전력소모량이 늘어나면 산, 알칼리 용액 등 세척액을 이용하여 스택내의 오염물을 제거하게 된다.

전기탈이온법은 전기장에 의한 이온의 이동이 기본원리이며 양이온교환수지와 음이온교환수지가 혼합되어 이용되므로 동일한 실험조건에서 비교할 수는 없지만 같은 조성으로 실험한 연구보고[14]와 비교하여 표 7에 나타내었다. 운전조건과 이용된 이온교환수지는 다르지만 Ag, Co, Ni의 경우 두 가지 방법이 좋은 제거효율을 보이고 있으며 Fe와 Sb의 제거효율은 전기탈이온법이 더 우수하였다. 이것은 이온교환법의 이온교환능력 및 이온간의 친화력 경쟁성으로 흡탈착이 동시에 일어나는 반면 전기탈이온법은 계속해서 이온을 제거하여 안정적인 금속의 제거가 가능성을 보여주고 있다. 따라서 전기탈이온법은 이온교환수지의 이온

교환능력과 이온교환탑의 과과현상을 극복하면서 높은 제거효율을 유지할 수 있는 공정임을 알 수 있다.

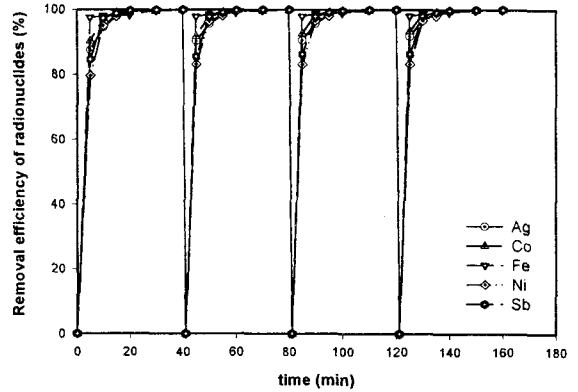


Fig. 9. Removal efficiency of metal species with time in repeated batch EDI operations.

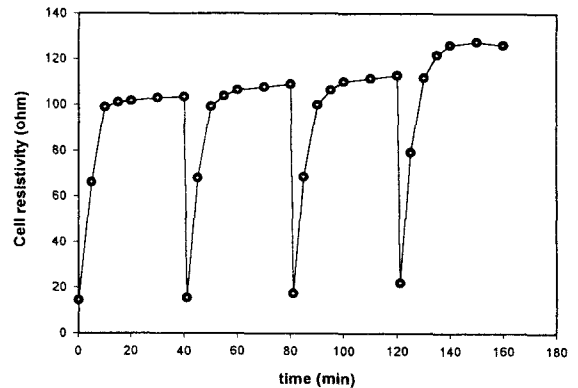


Fig. 10. Variation of cell resistivity with time in repeated batch EDI operations.

Table 7. Comparison of EDI with Ion-exchange in Metal Removal Efficiency

Metal Species	Feed concentration (ppm)	* Removal efficiency by EDI in this study (%)	** Removal efficiency by Ion-exchange in the literature [14] (%)
Ag	10	99.9	100
Co	1	99.9	100
Fe	3	99.99	93
Ni	50	99.96	100
Sb	10	99.8	33.2

\* Recirculated batch operation, 40 min

\*\* Continuous operation, before breakthrough, 10 min

## 결 론

전기탈이온 공정을 이용하여 일차 냉각수에서 금속성분을 제거하는 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 클립셀을 이용하여 일차 냉각수 중의 금속성분에 대한 최적의 이온교환막을 선정한 결과 CM-1 양이온교환막과 AM-1 음이온교환막이 금속성분에 대해 전기저항이 가장 낮은 것으로 판명되었다.

2) 전기탈이온법은 유입유량과 이온교환함량이 증가할수록 금속성분 제거율과 전력소모량에서 효과적이었다. 또한 이온교환함량과 유입유속의 두 인자사이에서 이온교환함량보다는 유입유속의 영향이 금속이온의 제거율에서 더욱 크게 나타났다.

3) 이온교환수지를 채운 전기탈이온 공정은 이온교환수지 자체에 의한 수리적 저항과 현탁질에 의한 수지의 오염으로 인해 운전이 계속될수록 유량이 감소하게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해 이온교환수지 대신 이온전도성 스페이서를 설치하여 실험한 결과 유입유량 문제는 해결할 수 있었으나 전력소모와 금속성분 제거율 그리고 전류효율 면에서 효과적이지 못한 것으로 평가되었다.

4) 전기탈이온 공정의 연속운전 결과 금속성분 제거율에서 제염계수가 1000으로 일정한 경향을 나타내어 처리에 신뢰성이 있는 것으로 판단되었다.

전기탈이온법은 이온교환법의 처리안정성과 저농도에서 전력소모를 최소화할 수 있는 전기투석의 응용공정으로 원자력발전소 일차냉각수의 처리가능성을 확인하였다. 향후 이 공정의 상용화를 위해서는 이온교환수지의 수리적 저항과 오염으로 인한 유량 감소문제를 극복하기 위한 유체역학적 연구와 이온교환수지를 대체할 수 있는 이온전도성 스페이서 개발이 필요할 것으로 사료된다. 또한 방사능물질이 이온교환막과 이온교환수지에 미치는 영향도 조사하여야 할 것이다.

## 감사의 글

본 연구는 광주과학기술원 교수기초연구비와 에너지 환경연구센터의 부분지원에 의해서 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. KINS, Internet data on nuclear safety, <http://www.kins.re.kr/scripts/qnapost.idc>
2. Jan Severa, Jaromir Bar, Handbook of Radioactive Contamination and Decontamination, Elsevier, 345-355(1991).
3. Duck-Won Kang, Ki-Bang Sung, Sung-Ho Lee, Hwan-Young Kim, Wet oxidation of ion exchange resins in fenton's reaction system by using the electrode, *J. Korea Solid Wastes Engineering Society*, Vol. 15, No. 1, 24-31(1998).
4. 문승현, 전기투석을 이용한 발효제품의 회수 기술, 한국산업미생물학회, 생물분리정제기술의 산업적 활용 및 최근동향, 143 - 162(1998).
5. 한국막학회 편, 막분리(응용), 자유아카데미, 415-422(1996).
6. Hong Joo Lee, Pretreatment and Membrane Fouling in Electrodialysis of Fermentation Waste, Master's thesis, 1-3(1996).
7. 연경호, 문승현, 전기투석과 전기탈이온법에 의한 음용수에서의 질산성 질소 제거, 대한환경공학회지, Vol. 21, No. 1, 87-99(1999).
8. Kyeong Ho Yeon, Removal of Nitrate from Drinking Water by Electrodialysis and Electrodeionization. Master's thesis, 21-28(1997).
9. KEPRI, Shutdown chemistry process development for PWR primary system, *Technical report*, 11-12(1997).
10. M. Taky, G. Pourcelly, F. Lebon, C. Gavach, Polarization phenomena at the interface between an electrolyte solution and an ion exchange membrane, Part I. Ion transfer with a cation exchange membrane, *J. of Electroanal. Chem*, 336, 171-194(1992).
11. K. Urano, Y. Masaki, M Kawabata, Electric resistances of ion exchange membranes in dilute solutions, *Desalination*, 58, 171-176(1986).
12. R. Simons, Preparation of a high performance bipolar membrane, *J. of Membrane Science*, 78, 13-23(1993).
13. A. Elmidaoui, B. Boutevin, S. Belcadi, Claude Gavach, Synthesis and characterization of an amphoteric ion-exchange membrane, *J. of polymer Science:Part B:Polymer Physics*, Vol 29, 705-713(1991).
14. 강덕원, 양현수, 이승준, 김무한, 원자로 정지시 일차측 화학처리 공정개발[최종보고서], KEPRI, Technical Report, 44-127(1997).