

이온교환 특성 연구; 용액의 성분 및 농도의 영향
 안현경, 이인형*, 정현준
 순천향대학교 환경공학과
 (ihrhee@sch.ac.kr*)

A Study on Ion Exchange Characteristics; The Influence of Composition and Concentration of Solution

Hyun Kyoung Ahn, In Hyoung Rhee*, Hyun Jun Jeong
 Department of Environmental Engineering, Soonchunhyang University
 (ihrhee@sch.ac.kr*)

서론

원자력 발전소에서 운전 중 순도가 낮아진 저등급 중수가 발생하면 중수 회수계통을 이용해 중수순도가 99.9 wt% 이상인 고순도 중수로 재생하고 있다. 원자력발전소 중수 회수계통은 중수 증기 회수, 액화 중수 세정 및 승급 설비로 구분할 수 있으며, 중수 습분을 흡착하는 제올라이트 충전탑, 고온 공기를 생산하는 히터, 회수된 중수를 저장하는 탱크, 부유물질을 제거하는 활성탄탑, 용존 이온을 제거하는 이온교환 수지탑, 물을 가온하는 증발기, 끓는점 차이를 이용해 중수와 경수를 분리하는 승급기 등으로 구성되어 있다. 중수 세정계통은 혼상-혼상-음이온 수지탑 순으로 구성 및 배열되어 있고, 총 양이온과 음이온 수지의 비율은 1:1(당량비)이다. 음이온 수지탑이 후단에 배치된 이유는 수지탑 후단의 pH를 염기성으로 유지하여 중수 승급기의 충전재의 주성분인 구리 부식을 막기 위한 것이다. 중수세정계통의 이온교환 수지탑은 회수된 중수에 존재하는 이온성 물질을 제거하기 위해 사용하며, 사용 후 방사성폐기물로 처리하기 때문에 교체 빈도가 높으면, 작업자의 방사선 피폭량 증가, 여과기 및 이온교환수지 구입비 증가, 방사성폐기물 발생량 및 처리비 증가를 초래한다.

따라서 본 연구에서는 이온교환 수지탑의 효율 증대를 위해 유입되는 전해질 농도가 이온교환에 미치는 영향을 조사하였다.

실험방법

전해질 농도 변화 시 이온교환에 미치는 영향을 알아보기 위하여 NaCl, CaCl₂, HCl, H₂SO₄, MgSO₄, NaSiO₃, AlCl₃, Na₂CO₃, CuCl₂, NaF, KCl, FeCl₃, NiCl₂, Al(NO₃)₃ 등을 혼합하여 원자력발전소와 유사한 전해질 용액을 제조하여 사용하였다. 원전의 경우 발전소 조건에 따라 Na⁺와 Cl⁻ 농도는 변화가 심하나 다른 성분의 농도는 비슷하게 유지되므로, 다른 성분의 농도는 동일하나 Na⁺와 Cl⁻ 농도가 각각 50 및 165 ppm, 125 및 315 ppm, 250 및 610 ppm인 세 가지 농도 조건에서 실험을 수행하였으며, 이온교환 수지탑 조건은 발전소와 같이, 혼상-혼상-음이온 수지탑 배열과 1:2 양·음이온교환 수지의 조성비를 유지하였다.

전해질 농도 및 제조는 표 1과 같으며, 이온교환 수지는 ROHM&HAAS IR120 양이온교환 수지와 ROHM&HAAS IRA402 음이온교환 수지를 사용하였다. 그림 1과 같이 실험 장치를 구성하고 각 이온교환 수지탑에 연결된 pH미터와 전도도계를 안정화시키기 위하여 증류수를 계속 흘려주었다. 이온교환 수지탑에 공극이 생기지 않도록 유의하여 이온교환 수지를 각 수지탑에 충전하고, 제조한 전해질 용액을 펌프를 이용해 유속 500ml/min으로 수지탑에 통과하도록 조절하였다. 유속은 실험의 정확성을 위해 실험 시작 후 10분 간격으로 확인 하였고, 온라인을 이용하여 pH 및 전도도를 측정하였으며 일정시간 간격으로 각 이온교환 수지탑 후단에서 시료를 채취하여 원자 흡광 광도(Atomic Absorption Spectrometer), 이온크로마토그래피(Ion Chromatography)를 이용하여 수질을 분석하였다.

표 1 전해질 용액의 이온 조성 및 농도

전해질	수질(M)				pH	4.68	4.54	3.21	4.72
	Cl ⁻ =165 (ppm)	Cl ⁻ =315 (ppm)	Cl ⁻ =610 (ppm)						
용액제조 (g)									
NaCl	0.3528	4.8024	4.662	10.494	전도도($\mu\text{s}/\text{cm}$)	447	935	924	1847
CaCl ₂	0.036	0.036	0.108	0.036	H ⁺	2.09×10^{-5}	2.88×10^{-5}	6.17×10^{-4}	1.91×10^{-5}
H ₂ SO ₄	-	-	0.4119	-	Na ⁺	2.17×10^{-3}	5.44×10^{-3}	5.44×10^{-3}	1.09×10^{-2}
MgSO ₄	0.036	0.036	-	0.036	Mg ²⁺	1.66×10^{-5}	1.66×10^{-5}	-	1.66×10^{-5}
Na ₂ SiO ₃	0.117	0.117	0.324	0.117	Ca ²⁺	1.80×10^{-5}	1.80×10^{-5}	5.41×10^{-5}	1.80×10^{-5}
AlCl ₃	2.7	2.7	2.556	5.0724	Al ³⁺	1.60×10^{-3}	1.60×10^{-3}	1.35×10^{-3}	2.59×10^{-3}
HCl	-	-	0.1855	-	Cu ²⁺	1.51×10^{-4}	1.51×10^{-4}	1.56×10^{-4}	1.51×10^{-4}
Na ₂ CO ₃	1.629	0.711	-	0.738	Ni ²⁺	6.56×10^{-5}	6.56×10^{-5}	1.16×10^{-4}	6.56×10^{-5}
CuCl ₂	0.3654	0.3654	0.378	0.3654	Fe ³⁺	1.48×10^{-4}	1.48×10^{-4}	8.01×10^{-5}	1.48×10^{-4}
NaF	0.018	0.018	0.54	0.018	Total Cations(N)	7.94×10^{-3}	1.12×10^{-2}	1.10×10^{-2}	1.96×10^{-2}
KCl	0.018	0.018	0.09	0.018	OH ⁻	4.79×10^{-10}	3.47×10^{-10}	1.62×10^{-11}	5.25×10^{-10}
FeCl ₃	0.432	0.432	0.234	0.432	Cl ⁻	4.64×10^{-3}	8.87×10^{-3}	8.87×10^{-3}	1.72×10^{-2}
NiCl ₂	0.153	0.153	0.27	0.153	F ⁻	2.38×10^{-5}	2.38×10^{-5}	7.14×10^{-4}	2.38×10^{-5}
Al(NO ₃) ₃	1.8144	1.8144	1.08	1.8144	NO ₃ ⁻	1.42×10^{-3}	1.42×10^{-3}	8.45×10^{-4}	1.42×10^{-3}
					SO ₄ ²⁻	1.66×10^{-5}	1.66×10^{-5}	2.33×10^{-4}	1.66×10^{-5}
					CO ₃ ²⁻	8.54×10^{-4}	3.73×10^{-4}	-	3.87×10^{-4}
					SiO ₃	1.08×10^{-4}	1.08×10^{-4}	2.99×10^{-4}	1.08×10^{-4}
					Total Anions(N)	7.93×10^{-3}	1.12×10^{-2}	1.12×10^{-2}	1.96×10^{-2}

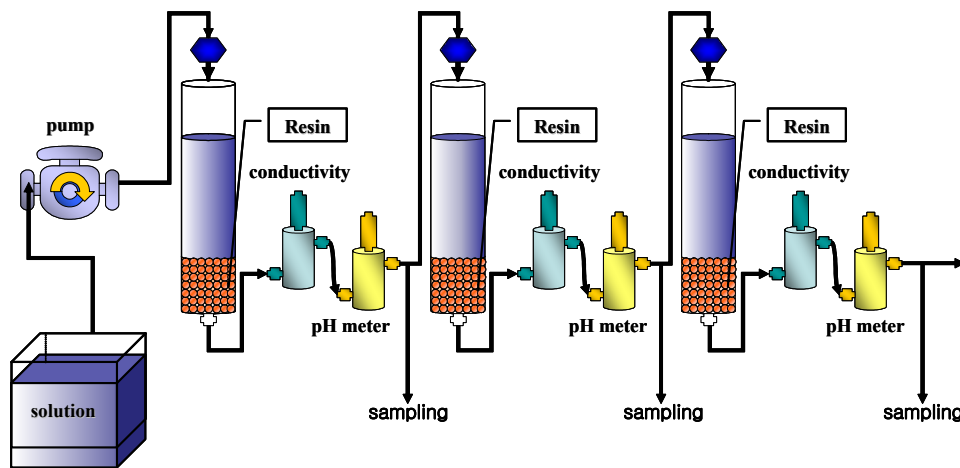


그림 1 칼럼흡착 장치 흐름도

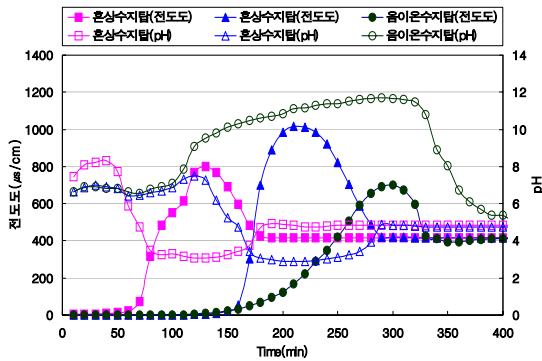
결 과

그림 2는 파과시점 전후에 세 가지 수지탑 후단에서 시간 경과에 따른 pH 및 전도도의 변화를 보여주고 있다. 이온교환 수지는 용액에 존재하는 이온들을 제거하므로 유출수의 pH는 파과시점 이전에 중성을 나타내며 파과시점 이후에는 수지탑 유입수의 pH와 같아지고, 유출수의 전도도는 파과시점 이전에 낮으며 파과시점 이후에는 유입수의 전도도와 같아진다. 전도도는 파과시점 전후에 예리하게 변화하고 파과시점은 이온교환 수지탑 배열 순으로 전해질 Cl⁻ 농도가 165ppm일 때 55/148/160(min), 315ppm일 때 31/75/81(min), 610ppm일 때 15/42/50(min)으로 전해질 농도가 높을수록 이온교환 수지탑의 파과시간은 30~50% 단축 되었다.

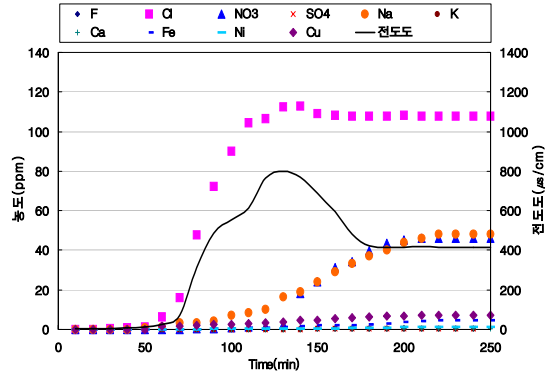
그림 2 (b),(c)의 첫 번째 이온교환 수지탑의 초기 pH를 보면 중성상태가 아닌 염기성을 띠고 있다. 초기 유입수의 Cl⁻이온 농도가 Na⁺이온보다 높아 그만큼 OH⁻이온이 누출되므로 pH가 높아지게 되며 전해질의 농도가 증가할수록 첫 번째 수지탑의 초기 pH가 높아진다. 혼상 수지탑의 경우 시간이 경과함에 따라 음이온 교환수지의 교환능력이 저하되면서 Cl⁻가 관류되고 HCl이 생성되어 pH는 급격히 낮아지고 전도도는 상승하게 된다. 또한 양이온 교환수지의 교환능력이 저하되기 시작하면 Na⁺이온이 관류되기 시작하고 NaCl이

생성되어 본래의 pH와 전도도 값 을 나타낸다. 세 번째 음이온 교환수지탑의 경우 음이온 만을 교환하므로 Na^+ 이온이 관류되고 NaOH 를 생성하게 되어 pH와 전도도는 상승하게 된다. 시간이 경과하면 NaCl 을 생성하여 본래의 pH와 전도도 값을 보인다.

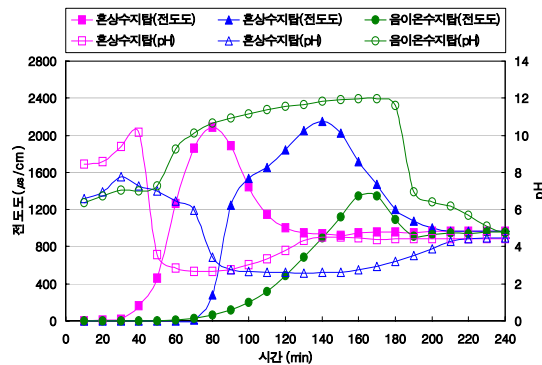
그림 3은 시간 경과에 따른 세 가지 수지탑 후단에서 이온들의 농도가 파과시점 전후에 서 변화하는 것을 보여 주고 있다. Cl^- 가 Na^+ 이온보다 수지탑에서 먼저 유출되었으며 음 이온의 누출 순서는 $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^-$, 양이온의 누출 순서는 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$ 이었으며 Cl^- 농도는 전도도(실선)변화와 비슷한 양상을 나타내었다. Cl^- 파과시점은 전도도 변화와 마찬가지로 수지탑 순서에 따라 늦춰지며 전해질 농도가 증가할수록 단축되었다.



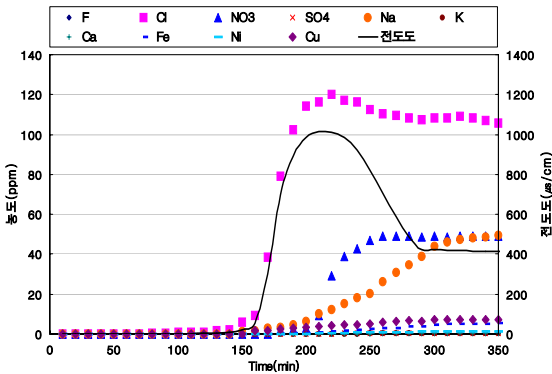
(a) 전해질 농도가 Na^+ 50ppm, Cl^- 165ppm일 때



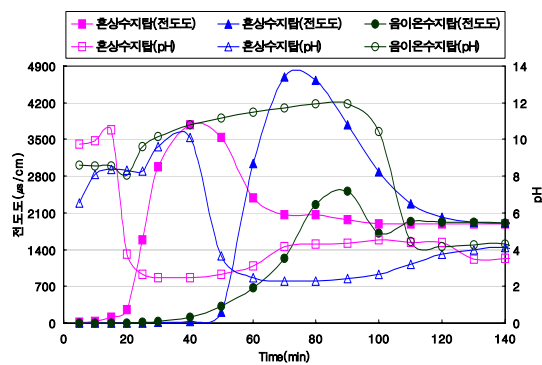
(a) 첫 번째 수지탑 (혼상 수지탑)



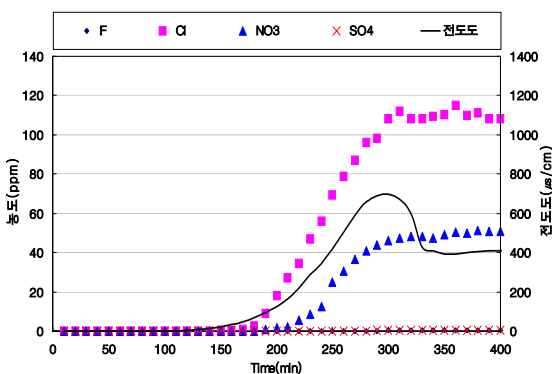
(b) 전해질 농도가 Na^+ 125ppm, Cl^- 315ppm일 때



(b) 두 번째 수지탑 (혼상 수지탑)



(c) 전해질 농도가 Na^+ 250ppm, Cl^- 610ppm일 때



(c) 세 번째 수지탑 (음이온 수지탑)

그림 2 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 pH 및 전도도(Na^+ =50, 125, 250ppm, Cl^- =165, 315, 610ppm)

그림 3 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 이온 농도 (Na^+ =50ppm, Cl^- =165ppm)

결론

전해질 농도가 이온교환 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전해질 농도는 Na^+ 50ppm, 125ppm, 250ppm, Cl^- 165ppm, 315ppm, 610ppm, 입자성 물질의 유입 농도 0ppm, 유속은 500ml/min, 이온교환 수지는 ROHM&HAAS IR 120 양이온 수지와 ROHM&HAAS IRA 402 음이온 수지를 사용하였고, 수지탑 배열은 혼상-혼상-음이온 수지탑 순으로, 이온교환 수지탑의 양·음이온교환 수지의 조성 비율은 1:2 로 실험한 결과 이온교환 수지탑 성능은 유입 전해질 성분 및 농도, 이온교환 수지의 조성비, 수지탑 배열에 영향을 받는 것으로 나타났다. 이온교환 수지탑 배열 순서에 따라 파과시점이 연장되며, 파과순서는 음이온의 경우 $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^-$, 양이온의 경우 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$ 순이었으며, 전해질의 농도가 증가할수록 파과시간이 단축되었다.

참고문헌

- [1] In H. Rhee, Binary and Ternary Cation Exchanges: The Effect of Electrolyte Anions on Selectivity and Adsorption Capacity, J. of KSEE, 4(3), 195~206 (1999)
- [2] Dorfner, K. Ion Exchangers, Properties and Applications 3rd ed. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science Publishers. 1971.
- [3] Dow Chemical Co. Ion Exchange. Midland, Mich: Dow Chemical Co. 1964.
- [4] Kitchener, J.A. Ion Exchange. Resins. London: Methuen & Co, and New York: Wiley 1961.
- [5] Kunin, R. Elements of Ion Exchange, New York: Reinhold, 1960.