

## 양이온교환 및 재생을 이용한 ETA회수공정

정현준\*, 이인형, 안현경, 박병기  
 순천향대학교 에너지환경공학과  
 (jung@sch.ac.kr\*)

## Cation Exchange &amp; Regeneration Process for Recovery of ETA

Hyun-jun Jung\*, In-hyoung Rhee, Hyun-kyoung Ahn, Byung-gi Park  
 Department of Energy & environmental Engineering, Soonchunhyang university  
 (jung@sch.ac.kr\*)

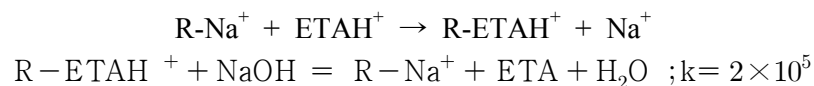
## 서론

국내외 원자력발전소(원전) 2차 계통수의 pH제어제로 사용되는 ETA(ethanolamine)는 탁월한 효과가 입증된 매우 안정한 유기화합물로 복수탈염설비(CPP)의 양이온교환 수지에 의해 제거된 후 수지재생공정을 통해 폐수처리장으로 배출된다. 이러한 ETA는 환경적 측면에서 매우 난분해성 유기물로 COD 및 T-N을 유발하며, 현재 원전 폐수처리설비로는 기술적으로 처리가 불가능한 상황이다. 따라서 ETA를 처리하기 위한 물리적, 화학적, 생물학적 연구가 필요하며, 이를 통해 새로운 처리 시스템이 도입되어야 한다.

본 연구에서는 ETA를 회수하기 위해 ETA의 양이온교환 및 재생 특성을 조사하고 이를 바탕으로 양이온교환 수지를 이용한 ETA의 회수공정을 도출하였다.

## 본론

원전 2차 계통수의 pH제어제로 사용되는 ETA는 복수탈염설비의 양이온교환수지에 의해 포획, 제거된 후 수지재생공정을 통해 폐수처리장으로 배출된다. 이러한 ETA는 난분해성 유기화합물로 원전 폐수처리장의 COD 및 T-N을 유발하는 물질이다. 따라서 근본적인 COD 및 T-N 제어방법은 수지재생공정을 개선하여 원전 폐수처리장으로 유입되는 ETA를 차단하는 것이다. 즉, 그림 1과 같이 황산 재생폐액을 추가로 설치한 양이온수지탑에 통과시켜 ETA를 포획한 후, 양이온수지를 고농도의 가성소다 용액에 침지시켜 ETA를 수지에서 탈착시키는 것이다. 이와 같은 재생방법의 경우 양이온수지에 포획된 ETA 탈착반응은 산-염기 반응이므로 빠르고, 화학평형 관점에서 비교적 완전하게 일어나며 ETA를 포함한 침지용액의 부피는 상대적으로 매우 작다.



새로운 수지 재생공정은 그림 1과 같이 물에 의해 분리된 양이온 교환수지를 황산으로 재생한 후 그 재생폐액을 기존 설비에 추가된 양이온 교환수지탑을 통과시킨다. 재생폐액은 ETA 및 NH<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 주성분이므로 ETA 및 NH<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>는 다시 R-Na형 수지에 포획되고, 가성소다를 이용하여 재생하면 물, ETA, NH<sub>3</sub>, 가성소다(NaOH)순으로 배출된다. 따라서 재생폐액 중 고순도, 고농도의 ETA는 회수하고 ETA 및 NH<sub>3</sub>, NaOH 혼재구간은 양이온

수지탑에 재순환 시킨다.

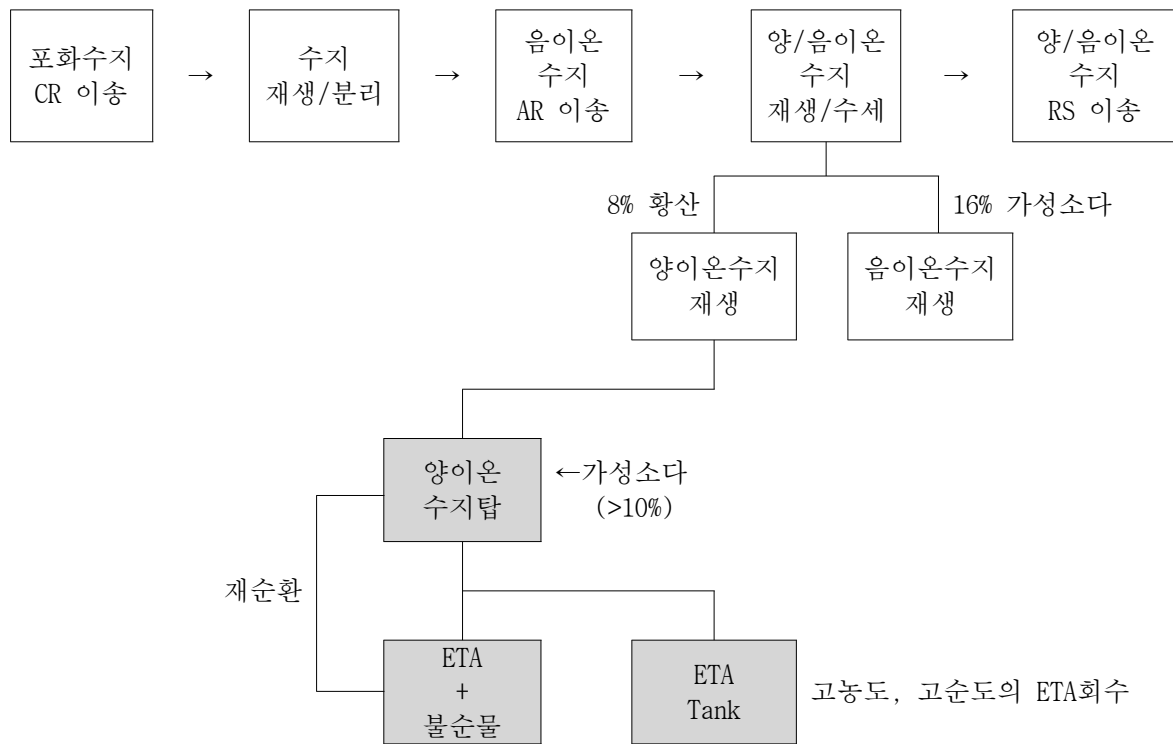


그림 1. 황산재생폐액을 양이온 수지탑에 주입한 후 가성소다를 이용하여 ETA를 용출/회수하는 공정



그림 2. 이온교환 및 재생 실험장치

양이온교환 및 수지재생은 그림 2와 같은 실험 장치를 이용하여 R-Na형 수지가 충전된 수지탑에 ETA, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 당량비가 1:0.01:2인 원전 복수탈염설비 양이온 수지재생 모사폐액을 주입하여 수지를 파과 시켰다. 이때 파과된 수지를 세척 및 역세한 후 10~20% 가성소다를 수지당량에 1.5배 주입하여 재생하였으며, 수지탑 후단에서 pH 및 전도도를 측정하고 10분마다 시료를 채취하여 ETA, NH<sub>3</sub>, Na<sup>+</sup>의 농도를 분석하였다.

그림 3은 모사폐액 주입시 수지탑 후단에서의 pH와 전도도 및 COD와 T-N이다. 양이온 교환수지는 ETA 및 NH<sub>3</sub>, H<sup>+</sup>를 제거하므로 유출수 주성분은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이다. 따라서 pH는 파과 시점 이전에 중성을 나타내며 파과시점 이후에는 수지탑 유입수의 pH와 같아지고, 유출수의 전도도는 파과시점 이전에 일정하고 파과시점 이후 유입수의 전도도와 같아진다. 또한 유출수의 주성분인 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>는 COD 및 T-N을 유발하지 않으므로 파과시점 이전에 CODcr 및 T-N은 1ppm이하로 유지되며 파과시점 이후 CODcr 및 T-N값이 급격히 증가하였다. 따라서 모사폐액을 양이온 교환수지 파과전까지 주입할 경우 발생하는 COD 및 T-N의 값은 1ppm이하로 방류수 허용기준을 만족한다.

그림 4는 가성소다 주입시 수지탑 후단에서의 pH와 전도도로 가성소다의 농도는 10, 20%로 하였다. 수지재생은 먼저 수지층을 세정하여 수지층에 잔류하는 불순물을 제거한 후 역세과정을 통해 수지층을 분리한다. 밀도차이에 의해 분리된 수지층은 수지층 상부로 부터 R-H, R-ETAH, R-NH<sub>4</sub> 순으로 분리되며, 가성소다 주입시 H<sub>2</sub>O, ETA, NH<sub>3</sub>, NaOH 순으로 유출된다. 따라서 재생초기 pH와 전도도는 순수의 값을 나타낸 후 ETA유출로 인해 pH는 염기성, 전도도는 2ms/cm이하를 나타내며, 이후 NH<sub>3</sub> 및 NaOH유출로 인해 pH 및 전도도가 급격히 증가한다. 따라서 가성소다 재생시 pH와 전도도값을 이용하여 순수한 ETA 영역과 ETA 및 NH<sub>3</sub>, 불순물 혼재영역, NaOH영역으로 구분할 수 있다.

그림 5는 수지재생 실험 후 수지재생율, 회수된 ETA 농도 및 순도로 가성소다의 농도는 10, 20%였다. 가성소다의 농도가 10%, 20%일 때 각각 회수된 ETA농도는 평균 7.5%, 18.5%이하, 순도는 99%이상이었다. 주입된 가성소다의 농도에 비해 회수된 ETA의 농도가 낮은 이유는 수지층에 존재하는 탈염순수로 인한 희석과 ETA회수 초기에 물 및 ETA 혼재 구간으로 인한 희석 때문에 발생한다. 또한 순도의 경우 재생액인 가성소다의 순도에 영향을 받기 때문에 99.9%의 순도를 나타내지 못하며 재생액의 농도가 증가할수록 회수된 ETA의 농도는 높아지지만 불순물의 함유량의 역시 증가하므로 순도는 낮아진다. 수지재생 반응은 산-염기 반응으로 매우 빠르고 완전하게 일어나므로 평균 수지재생율은 95%이상으로 높았다.

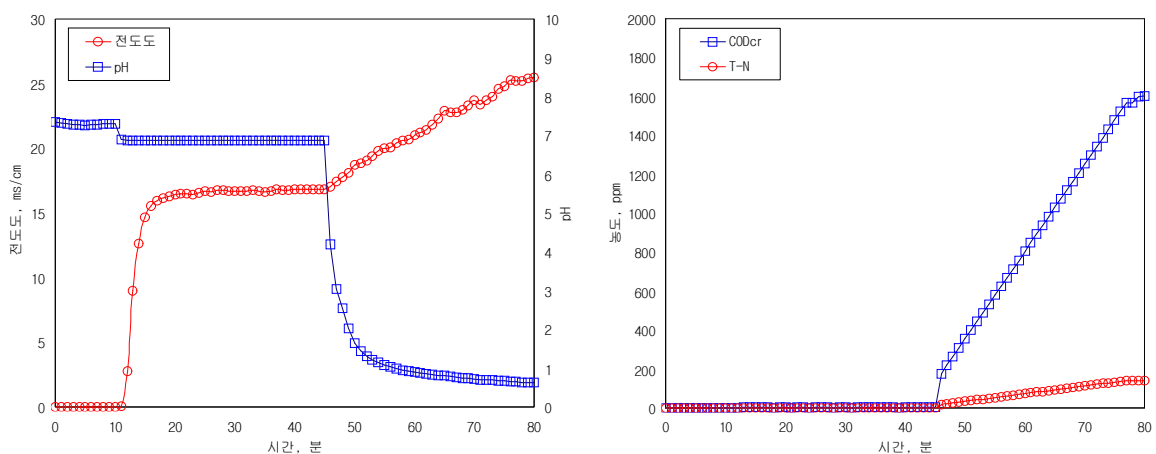


그림 3. 수지탑 후단에서의 pH와 전도도 및 COD와 T-N

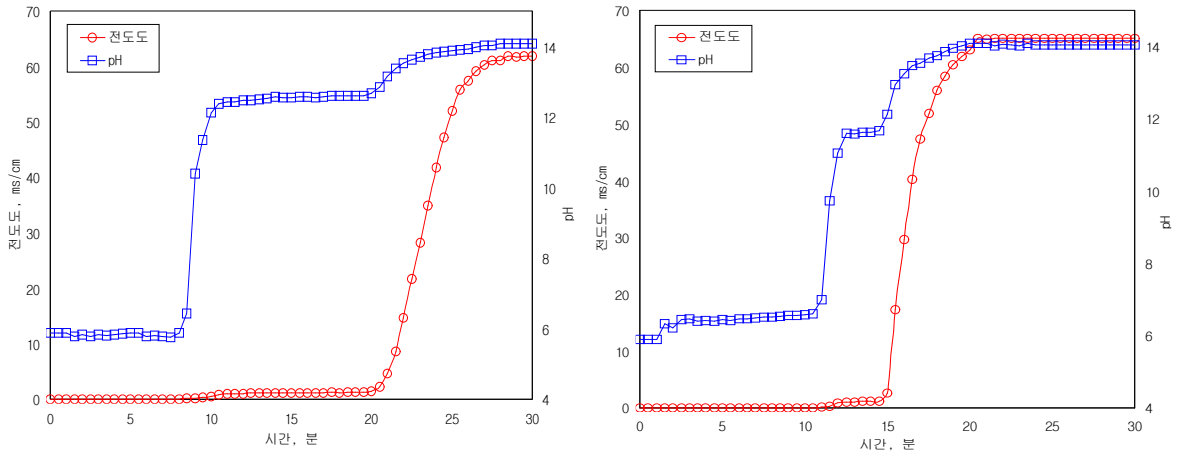


그림 4. 가성소다 주입시 수지탑 후단에서의 pH와 전도도(가성소다10%, 20%)

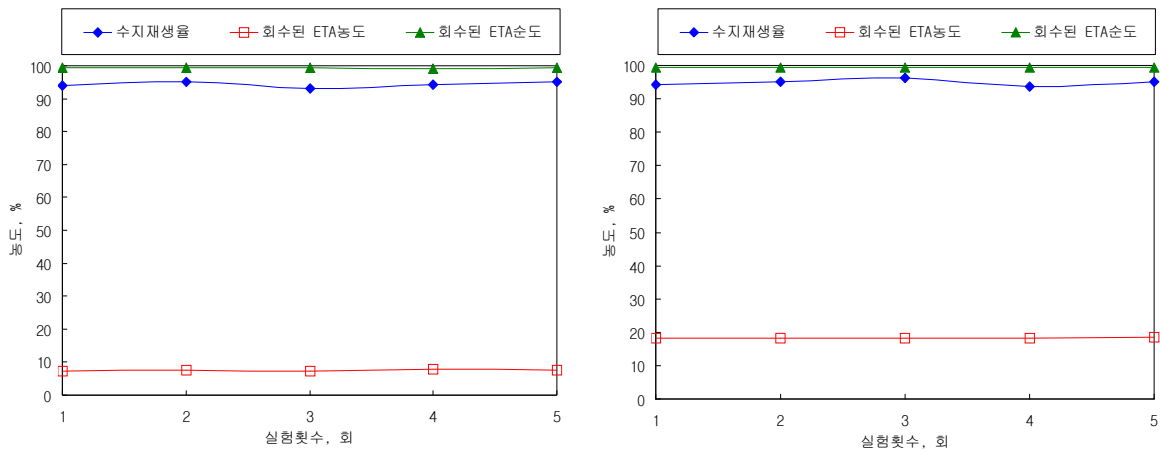


그림 5. 수지재생 후 수지재생율 및 회수된 ETA의 농도와 순도(가성소다 10%, 20%)

**결론**

양이온교환을 이용하여 ETA를 제거할 경우 방류수의 주성분은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>이므로 COD 및 T-N 유발하지 않으며, 방류수 허용기준(COD>20ppm, T-N>10ppm)을 만족한다. 재생은 역세과정 중 밀도차에 의해 수지층이 분리되며, 가성소다를 이용하여 수지를 재생할 경우 고순도, 고농도의 ETA가 회수된다. 회수된 ETA의 농도 및 순도는 가성소다의 농도 및 순도에 따라 달라진다.