

일차냉각계통 정화를 위한 전기탈이온 장치용 이온교환섬유의
특성분석 및 전기탈이온 시스템에서의 적용 연구

Characterization of Ion Exchange Textile and Application on CEDI (Continuous
electrodeionization) System for Purifying the Primary Coolant

조승희, 송정훈, 김중배, 연경호, 문승현*

광주과학기술원 환경공학과
광주광역시 북구 오룡동 1번지

요 약

기존의 전기탈이온시스템에 사용되어진 이온교환수지의 단점을 극복하고 높은 이온교환용량과 코발트에 대해 빠른 반응속도 상수를 갖는 양이온교환섬유를 제조하기 위해 벤조페논을 코팅한 폴리프로필렌 부직포에 UV 광원을 조사한 후 아크릴산과 스타이렌술폰산염을 그라프트 반응시켜 제조하였다. 그라프트 반응에 의해 제조 되어진 양이온 교환섬유는 이온교환용량 및 분리 계수 측정을 통해 상용 양이온 교환수지인 IRN-77과 비교하여 저농도 코발트 이온을 효과적으로 제거할 수 있음을 보였다. 또한 반응속도 상수와 Porous-plug 모델의 인자들을 계산하여 이온교환매개체로서의 가능성을 살펴본 후, 실제 전기탈이온 공정에 적용했을 때 IRN-77과 비교하여 99 %의 같은 제거효율을 보였고 전류효율이 이온교환수지보다 3배가량 높은 60 %를 나타내었다.

Abstract

In order to overcome disadvantages of the ion-exchange resin that have been widely used in electrodeionization (EDI) system, the cation-exchange textiles (CIETs) were prepared using the UV-treated polymerization of acrylic acid (AAc) and sodium styrene sulfonate (SSS) onto coated polypropylene fabric by benzophenone (BP) for the photoinitiator. Comparing commercial ion-exchange resin, IRN-77, the UV-treated CIETs were effective for removal of low concentration Co(II) in terms of ion-exchange capacity (IEC) and separation parameter. Furthermore, the current efficiency of CIETs was 3 times higher than that of IRN-77 resin under 99 % removal rate during a CEDI operation.

1. 서론

전기탈이온 시스템은 전기투석(ED)와 이온교환수지법(IX)의 혼합 분리공정이다. 전기탈이온 시스템에서의 이온교환수지는 전기저항과 분극현상을 막아주며, ionic substitution 제거기작을 이용하여 이온의 연속적인 제거를 가속화 시키게 된다. 전기탈이온 시스템은 15.0 MΩ cm의 초순수를 제조하는데 높은 효율을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그 결과 이온교환수지를 충전한 전기탈이온 시스템이 원자력 발전소 일차냉각계통의 정화 및 기타 초순수 제조공정에 응용되어 현재 사용되어지고 있다.

이온교환수지를 충전한 전기탈이온 시스템의 많은 장점에도 불구하고 운전시간의 증가에 따라, 이온교환수지의 충전의 어려움과 자유흐름의 감소, 이온교환수지의 가라앉음, 이온교환수지 표면에서의 성능 저하 등이 일어나는 것으로 알려져 있다. 또한, 이온교환수지의 희석실내에서의 움직임은 actively conducting surface area를 감소시켜, 전기탈이온 시스템에서의 제거효율을 감소시키게 된다고 알려져 있다. 따라서, 전기탈이온 시스템내에서의 이온교환수지의 충전으로 인한 성능저하를 극복하기 위한 방법들이 개발되게 되었다.

이온교환수지의 대체 물질로서 현재까지 이온교환폴리우레탄, 이온교환섬유, 이온교환네트등이 개발되었다. 이온교환네트는 기존의 전기투석의 스페이서에 이온관능기를 도입하는 것으로서 비표면적이 좁고 actively conducting pathway가 제대로 형성되지 않아서 제거효율에 많은 진전이 어렵다. 이온교환폴리우레탄은 이러한 단점을 극복하기 위해서 개발되었고 이온교환수지의 고정화를 통해 actively conducting pathway를 증가할 수 있지만, 낮은 이온교환용량과 낮은 반응비표면적으로 인해서 전력소모량이 높은 것으로 나타나 있다. 따라서, 앞에서 제안된 이온교환네트와 이온교환폴리우레탄에 대한 대체 물질의 개발이 필요하게 되었고 이를 극복하기 위한 물질로서 이온교환섬유가 제시되었다. 이온교환섬유는 여러 가지 방법을 통해서 제조될 수 있다. 현재는 부직포 기질에 높은 에너지를 가지는 조사원인 UV 나 γ -ray, plasma 조사법등을 이용하여 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 이온교환섬유는 전기탈이온 시스템에서 장착이 가능하게 되며, 제조된 이온교환섬유는 높은 제거율과 함께 높은 반응 속도 상수를 나타내는 것으로 보고 되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 UV를 이용하여 제조된 이온교환섬유를 이용하여 전기적인 특성을 분석하며, 전기탈이온 시스템에서의 영향을 살피는 것을 목표로 하고 있다. 이를 위한 방법으로서 이온전도성 매개체의 특성분석 방법과 전기탈이온 시스템에서의 적용 및 전기탈이온 시스템에서의 제거 메커니즘에 대해서 열역학적인 측면과 속도론적인 측면에서 접근하였으며, 원자로 일차냉각계통의 적용을 위한 연구가 수행되었다.

2. 실험 및 방법

2.1. 전기탈이온 장치용 이온교환섬유의 합성

이온교환섬유를 제조하기 위해서 광개시제인 벤조페논과 같은 광개시제를 메탄올에 3 중량 % 농도로 녹인 광개시제 용액을 제조하여 폴리프로필렌 부직포에 1시간 동안 흡수 시킨다. 상기의 이온교환섬유를 석영 셀에 침지시키고, 이를 질소분위기에서 232 ~ 500 nm 범위의 파장을 갖는 자외선을 400 Watt로 5분간 조사한다. 이때 자외선이 조사된 폴리프로필렌 부직포를 물에 25 중량% 농도로 포함된 소듐 스틸렌 술포네이트와 10 중량% 농도로 포함된 아크릴산의 혼합물을 80 °C의 항온조에서 흔들어 주면서 6시간 동안 반응시킨다. 음이온 교환섬유의 경우 광개시제인 벤조페논을 메탄올에 3 중량% 농도로 녹인 광개시제 용액을 제조하고, 여기에 폴리프로필렌 부직포를 침지시킨 후 232 ~ 500 nm 범위의 파장을 갖는 자외선을 400 watt로 5분간 조사한다. 조사후 메탄올과 혼합한 후 25 중량% 농도의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트와 10중량% 농도의 비닐벤질트리 메틸 암모늄 클로라이드를 첨가하여 80 °C의 항온조에서 흔들어주면서 6시간 반응시킨다 [Kim, 2004].

2.2. 이온교환섬유의 특성분석

2.2.1. FT-IR (Fourier transform infrared spectroscopy)과 FE-SEM 분석 (Field-emission scanning electron microscope)

제조된 이온교환섬유의 관능기 분석이 FT-IR/ATR (460 plus, Jasco, Japan)을 통해 수행되었다. 스펙트라는 1 cm⁻¹해상도로 기록되었고 제조된 이온교환섬유를 KBr pellet을 이용하여 4000에서 400 cm⁻¹의 영역을 측정하였다. 표면 모폴로지의 분석을 위해 FE-SEM (S-4700, Hitachi, Japan)이 8kV에서 관찰되었다.

2.2.2. 이온교환용량

이온교환섬유의 이온교환용량이 역적정법을 이용하여 결정되었다. 이온교환섬유를 초순수를 이용하여 세정한후 이온교환품을 수소폼으로 치환하기 위해서 200 ml 비이커에 0.1 M HCl에 흡수시킨다. 치환된 이온교환섬유를 다시 초순수를 이용하여 세정한후 0.05 M NaOH 용액 200 ml에 하루동안 담근후 상등액에서 50 ml를 취하여 0.05 M HCl과 함께 적정한다. 이때, 페놀프탈레인 용액을 지시약으로 사용한다. 이온교환섬유에서의 이온교환용량은 다음식을 이용하여 계산되었다.

$$IEC = \frac{\{200mL \times 0.05M(NaOH)\} - \{4 \times AmL \times 0.05M(HCl)\}}{W_d}$$

이때, IEC는 이온교환용량(meq/g)을 나타내고, A는 0.05M HCl (ml)의 부피를 나타낸다. M은 몰농도(mol/L)이며, W_d는 마른상태의 이온교환섬유의 질량(g)을 의미한다.

2.2.3. 분리계수 (Separation factor)

이온교환섬유에서의 sorption 메커니즘을 밝히기 위해서 separation factor가 결정되었다. Table 1에서 보여지는 바와 같이 2g의 마른상태의 이온교환섬유를 Na⁺ 폼으로 치환한후 준비된 500ml의 HNO₃와 Co(NO₃)₂ · 6H₂O와의 혼합용액과 평형을 이루게 한 후 하룻동안 shaking후 각각의 비커에서의 상등액을 취하여 코발트의 농도를 ICP (Model-Thermo Jarrel ash IRIS/AP, UK)를 이용하여 분석하였다. 측정된 코발트의 농도는 CIET에서의 equivalent fraction으로 변환되어 계산되었다.

표1. 분리계수를 측정하기 위한 반응조건

Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O-	HNO ₃ -	Total (N)-	Used textile-	Beaker size-
0.00N-	0.05N-	0.05-	2g-	500ml-
0.01N-	0.04N-	0.05-	2g-	500ml-
0.02N-	0.03N-	0.05-	2g-	500ml-
0.03N-	0.02N-	0.05-	2g-	500ml-
0.04N-	0.01N-	0.05-	2g-	500ml-
0.05N-	0.00N-	0.05-	2g-	500ml-

2.2.4. 전기전도도

플로우셀이 이온교환매개체의 전기전도도의 측정을 위해서 사용되었다. Flow cell내의 전극사이에 니켈이온으로 치환된 양이온 교환수지를 충전한 후 농도가 다른 Nickel nitrate 용액을 이온교환매개체의 사이에 흘려주면서 정상상태에 도달할 때까지 순환시켜 각각의 저항을 측정하였다. 다음식을 이용하여 이온교환매개체의 전기전도도를 계산하였다.

$$R = \frac{l}{k} \frac{1}{A}$$

여기서 l 은 전극간의 거리이고 A 는 전극의 면적이다. 2.2.5 Swelling 비율과 투과계수 이온교환섬유를 증류수에 넣고 이온교환섬유를 꺼낸후 표면의 물기를 화장지를 이용하여 제거한후 질량을 측정하였다. Swelling ratio는 다음식을 이용하여 측정되었다.

$$\text{Swelling ratio} = \frac{W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100$$

전기탈이온 시스템에서의 이온교환섬유에서의 투과계수를 다음과 같은 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Permeability} = \frac{J \times L}{\Delta P}$$

이때, J 는 이온교환매개체를 통한 flux를 의미하며, ΔP 는 이온교환매개체 사이의 압력 차이이다. 이때, 투과율 측정은 CEDI module에서의 수력학적 저항을 측정하기 위해서 수행되었다.

2.3. Layered bed 형태를 이용한 전기탈이온 공정운전

실험실용 전기탈이온 장치가 일차냉각수 정화를 위해서 사용되었다. 0.95 cm의 silicon block이 이온교환막 사이에 이온교환수지를 충전하기 위해서 놓였다. NEOSEPTA CMX[®] 강산성 양이온 교환막과 AMX[®] 강염기성 음이온 교환막 (Tokuyama Corp., Japan)이 실험에 사용되었다. 그림 2는 전기탈이온 시스템의 cell 구성을 보여주고 있다. 이때의 양이온 교환매개체는 시스템의 아래부분에 놓여있음으로써 코발트이온과 수산화 이온의 반응을 막을 수 있으며, 침전을 형성시키지 않는다. 양이온 교환섬유와 음이온 교환섬유의 충전비율은 이온교환용량을 통해서 결정되었다. 0.34 mN 코발트 용액이 농축실의 유입수로서 사용되었고, 이때 모든 이온교환수지의 counter ion들은 Co^{2+} 및 NO_3^- 형태로 치환되었다. 유입수의 유속은 5 ml/min, 농축실은 10 ml/min, 전극액은 20ml/min으로 결정되었다.

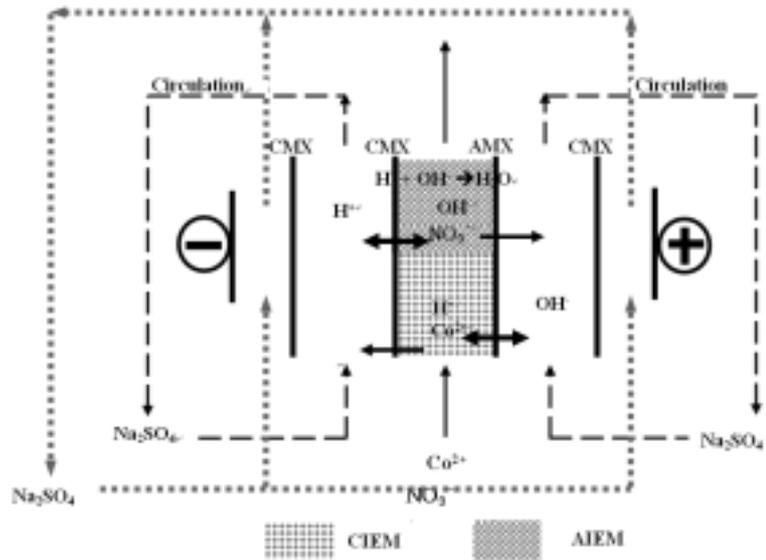


그림 2. 다층식 충전방식을 이용한 전기탈이온 공정운전 (CMX: 양이온 교환막, AMX: 음이온 교환막, C: 농축액, D: 희석액, E: 전극액, CIEM: 양이온 매개체, AIEM: 음이온 매개체)

3. 결과 및 고찰

3.1 FE-SEM analysis

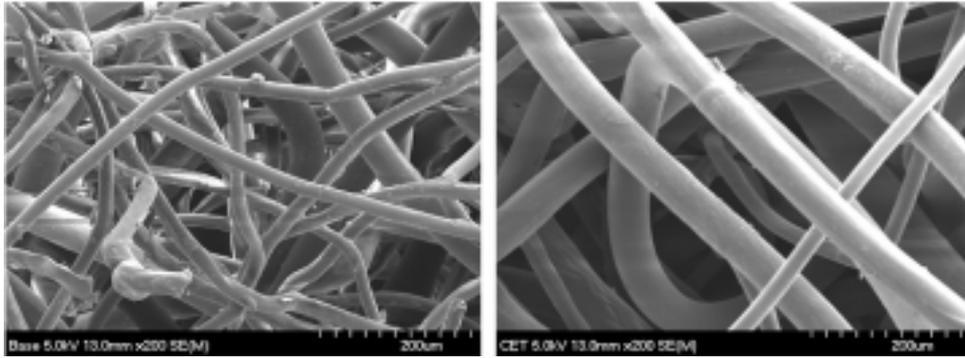


그림 3. 폴리프로필렌 부직포 기질 (좌) 및 제조된 양이온 교환섬유 (우)의 FE-SEM

제조된 이온교환섬유의 모폴로지 관찰을 위해서 FE-SEM의 분석이 시도되었다. 그림 3은 이온교환섬유를 제조하기 위해서 사용된 기질의 FE-SEM과 제조된 양이온 교환섬유(10wt. AAC-25 wt.% SSS)의 FE-SEM 사진을 보여주고 있다. 그림3으로부터 기질인 부직포에 양이온 관능기가 부착되어 실사가 두꺼워져 있음을 알 수 있고, 이로부터 양이온 교환섬유가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있다. 그림 4는 제조된 음이온 교환섬유의 모습을 보여주고 있다. 양이온 교환섬유와 마찬가지로 음이온 교환섬유의 경우도 고분자 중합반응이 성공적으로 이루어졌음을 알 수 있다.

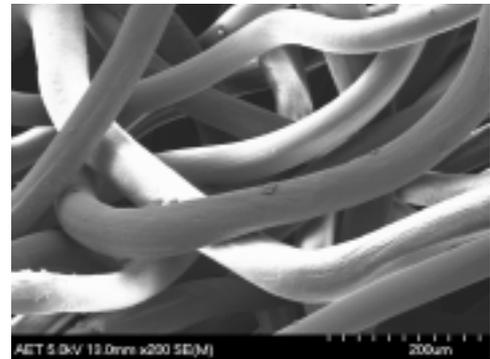


그림 4. 제조된 음이온 교환섬유의 FE-SEM

3.2. FT-IR 스펙트라

양이온 교환섬유와 음이온 교환섬유의 FT-IR (Fourier transform infrared) 스펙트라가 그림 5에 나타나 있다. 양이온 교환섬유의 경우 아크릴산으로부터 생성된 carbonyl group (C=O) 밴드가 1700 cm^{-1} 에서 나타나서, 아크릴산이 폴리프로필렌 부직포에 잘 부착되어 있음을 확인할 수 있었다. S=O 밴드와 술폰산의 밴드가 1350 cm^{-1} 와 $910\sim 895\text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되었다. 이러한 사실로서 SSS의 술폰그룹이 폴리프로필렌 부직포위에 부착되었음을 알 수 있다. 음이온 교환섬유의 경우 흡수띠가 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate)로부터 C=O 결

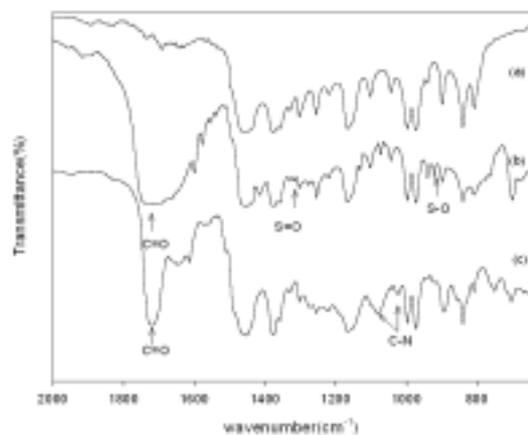


그림 5. 제조된 이온교환섬유의 FT-IR 스펙트럼 (a) 기질 (b) 양이온 교환섬유 (c) 음이온 교환섬유

합 (1700 cm⁻¹)이 생성되었음을 알 수 있으며, VBTAC로부터 C-N결합이 1090~1020 cm⁻¹에서 형성되어 있음을 알 수 있다. FT-IR 스펙트라를 통하여 폴리프로필렌 부직포가 양이온 교환기와 음이온 교환기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

3.3. 분리계수

용액중의 두종류의 counter ion들이 존재할 때, 각각의 물질에 대한 선택도를 분리계수를 통해서 나타내게 된다. 이 분리계수는 특히 실제적인 적용에 대해서 유용한데 이온교환수지법에서의 성능분석을 위해서 많이 적용된다. 분리계수(α_B^A)는 다음과 같이 정의된다.

$$\alpha_B^A = \frac{\overline{m_A m_B}}{\overline{m_B m_A}} = \frac{\overline{C_A C_B}}{\overline{C_B C_A}} = \frac{\overline{x_A x_B}}{\overline{x_B x_A}}$$

이때 m은 몰랄농도를 의미하며, C는 몰농도, x는 fraction을 나타낸다. 첨자 A,B는 A와 B의 물질을 의미한다. 각각의 기호에서의 bar는 이온교환점유에서의 특성을 나타낸다.

만약 존재하는 두물질에 대해서 A가 더 선호된다고 하면, 이때 분리계수는 1보다 더 커야 하며, B가 더 선호된다면 이때의 분리계수는 1보다 더 작다. 일반적으로 전기탈이온 시스템에서의 이온의 이동은 이온교환수지를 통해서 이루어지게 된다. 또한, 전기탈이온 시스템에서는 이온교환수지의 계면 및 바이폴라스트럭처에서는 물분해가 일어나게 된다. 이때 이온교환수지에서의 이온의 sorption 현상은 주로 코발트와 수소와의 선택도에 의존하게 되며, 만약 코발트의 sorption 현상이 높게 될 경우 제거효율은 높아지게 되며, 수소에 대한 sorption 현상이 높아지게 되면 전류효율의 감소 및 제거효율의 감소로 이루어지게 된다. 따라서, 본 코발트 및 수소에 대한 이온교환수지의 선택도를 구하였다.

그림 6는 25 wt. %의 SSS로 제조된 이온교환점유의 코발트와 수소와의 선택도를 나타내는 그림이다. 앞 식에서의 제시된 바와 같이 수소에 대한 코발트의 선택도는 그림 7와 관련하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

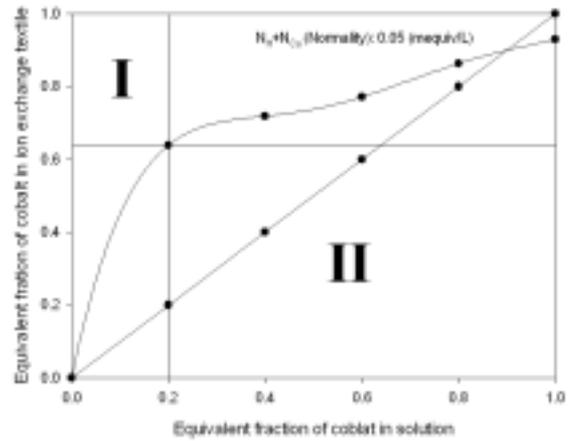


그림 6. 제조된 이온교환점유의 선택도

$$\alpha_H^{Co} = \frac{\overline{x_{Co} x_H}}{\overline{x_H x_{Co}}} = \frac{\text{Area of II in the graph}}{\text{Area of I in the graph}}$$

이때, $x_{Co} = \frac{2C_{Co}}{2C_{Co} + C_H}$, $x_H = \frac{C_H}{2C_{Co} + C_H}$ 이다.

계산된 이온교환섬유의 분리계수는 표 2에 나타나 있다. 결과로부터 분리계수가 1.7127 ($X_{Co}=0.8$)에서 7.0773 ($X_{Co}=0.2$)로 변함으로서 용액내의 코발트의 농도가 저농도로 갈수록 분리계수가 더 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 이온교환수지의 코발트에 대한 선택도가 용액중의 코발트의 농도가 낮아질수록 더 높아진다는 사실을 제시해 주고 있다. 이의 사실을 토대로 일반적인 전기탈이온 시스템이 매우 저농도의 유입수에서 운전되는 사항을 감안해 볼때 선택도의 면에서 저농도로 갈수록 전기탈이온 시스템이 더 유용해질 수 있음을 제시해 주고 있다. 즉, 메탈과 같은 다가의 이온성의 제거시 전기탈이온 시스템에서의 선택도의 증가로 인해서 더 성능이 향상될 수 있음을 간접적으로 제시해 주고 있으며, 원자력 발전소의 금속이온의 제거에도 이온교환섬유가 효과적일 수 있음을 제시해 주고 있다.

표 2. 용액에서의 다른 농도에 대한 Separation factor의 결과

Fraction of cobalt in the solution- (X_{Co})	Fraction of hydrogen in the solution- (X_H)	Fraction of cobalt in the CET- (X_{Co})	Fraction of hydrogen in the CET- (X_H)	Separation Parameter- (α)
0.0	1.0	0.0000	1.0000	0.0000
0.2	0.8	0.6389	0.3611	7.0773
0.4	0.6	0.7194	0.2806	3.7281
0.6	0.4	0.7722	0.2278	2.260
0.8	0.2	0.8629	0.1371	1.7127
1.0	0.0	0.9366	0.0634	0.0000

3.4. 코발트제거를 위한 매개체량에 대한 영향분석

그림 8은 이온교환매개체량에 따른 Co(II)의 제거율을 보여주고 있다. 200ml 비이커안의 100 ppm 코발트 이온을 제거하기 위해서 사용된 매개체의 양은 양이온교환수지의 경우 450 mg이고, 이온교환섬유의 경우 25wt % SSS의 경우 1000 mg, 15 wt. % SSS의 경우 2300mg, 5 wt. % SSS를 함유한 이온교환섬유의 경우 5200 mg 이었다. 이러한 결과는 1L의 코발트 100ppm을 제거시 이온교환섬유(25 wt. % SSS 함유)가 이온교환수지보다 약 2.2배 더 필요함을 보여주고 있다. 이것은 이온교환수지의 이온교환용량이 이온교환섬유보다 약 2배 높기 때문이다.

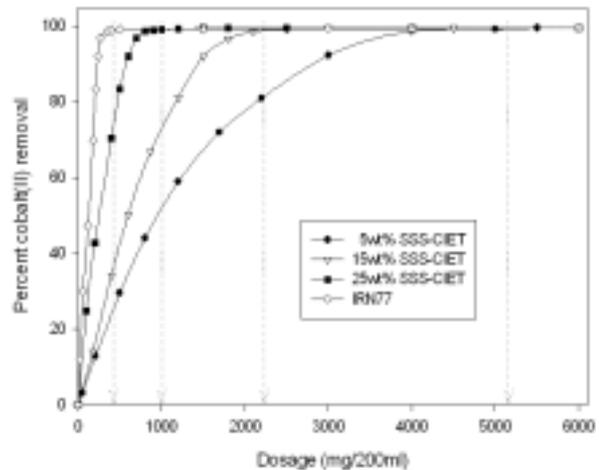


그림 8. 코발트이온의 제거를 위한 이온교환매개체량의 영향

3.5. Co(II)의 제거를 위한 접촉시간의 영향분석

그림 9는 이온교환수지와 이온교환섬유에서의 코발트이온의 제거를 위한 접촉시간의 영향을 보여주고 있다. 제거율은 시간에 따라 감소되었고 5 wt. % 이온교환섬유의 경우 약 30 min, 15 wt. % 이온교환섬유의 경우 60분, 25 wt. %의 이온교환섬유의 경우 90 min의 시간이 걸리게 됨을 알 수 있었다. 또한, 사용된 이온교환섬유의 전체 이온교환용량이 같다고 하더라도 비표면적이 넓을수록 더 정상상태에 빨리 이르게 됨을 알 수 있었다. 그림 10은 양이온 교환수지와 음이온 교환섬유를 같은량으로 했을 때 코발트 제거량을 보여주고 있다. 양이온 교환섬유 및 음이온 교환섬유가 정상상태에 도달할때까지의 순서는 IRN 77 > 25 wt.% SSS > 15 wt. % SSS > 5 wt. % SSS였다. 가장높은 이온교환용량을 가지는 IRN 77은 정상상태에 도달하는데 오랜시간이 걸렸다. 이러한 결과는 이온교환매개체 내의 가교결합도에 의해서 결정된다. 일반적으로 높은 가교결합은 더 뻥뻥한 구조를 이루게 되고 이온의 이동을 느리게 만들어준다. 따라서, 이온교환수지에서의 정상상태 도달시간이 더 짧아짐을 알 수 있다. 이러한 결과를 토대로 빠른 속도상수를 얻기 위해서는 낮은 가교결합이 필요함을 알 수 있다.

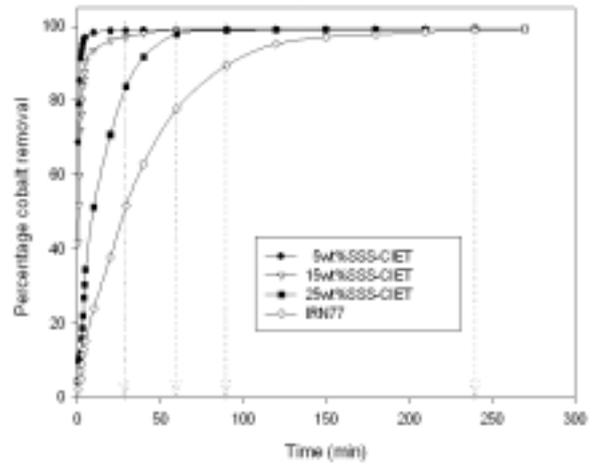


그림 9. 양이온 교환섬유 및 양이온 교환수지에서의 Co(II)의 99% 제거를 위한 접촉시간의 영향

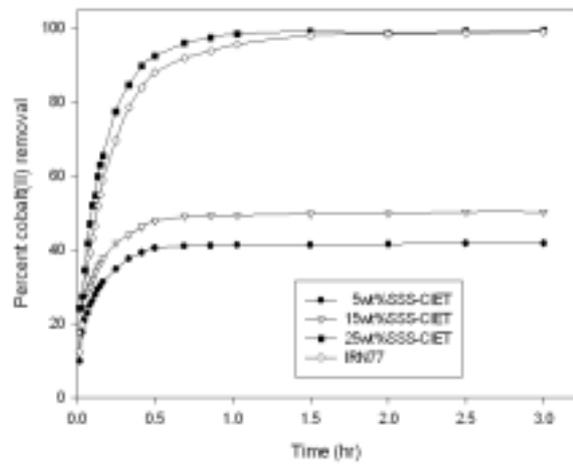
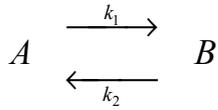


그림 10. 양이온 교환섬유 및 음이온 교환섬유의 같은 양에 대한 접촉시간의 영향

3.6. 반응속도상수의 결정

기존의 이론에 따르면 이온교환매개체에서의 반응식은 다음과 같은 일차반응식을 따른다고 되어있다.



k_1 : 정반응 속도상수, k_2 : 역반응 속도상수

$$k_C = \frac{X_e}{A - X_e} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\ln(1 - U_t) = -(k_1 + k_2)t = -kt$$

k_C 평형상수, k 전체 반응속도상수, A 코발트 초기농도

$$\frac{C_{A(0)} - C_{A(t)}}{C_{A(0)} - C_{A(e)}} = \frac{x}{X_e} = U_t$$

$C_{A(0)}$ = 코발트의 초기농도

$C_{A(t)}$ = 시간 t 에서 존재하는 코발트의 농도

$C_{A(e)}$ = 평형상태에서 존재하는 코발트의 농도

x = 시간 t 에서 액상에서 이온교환수지상으로 이동된 코발트의 농도

X_e = 평형상태에서 흡착된 코발트의 농도

이때, U_t 는 평형상태에서의 코발트의 fractional attainment이다. 이 값은 1~24시간동안 이온교환매개체에 흡착된 코발트의 양을 측정하여 계산되었다. 위에서 제시된 수식을 이용하여 전체 반응속도상수가 계산되었다. 위의 수식에서 제시된 $\ln(1 - U_t)$ 와 시간 (t)와 plotting함으로써 총괄반응속도상수 k 가 각각의 농도에 대해서 구해졌다. 그리고 이식으로 계산된 k 값과 평형농도를 이용하여 각각의 정반응, 역반응상수인 k_1 과 k_2 가 계산되었다. 그림 11은 각각의 농도인 50, 75, 100 ppm에 따른 시간에 따라 도식된 결과를 보여주는 그림이다. 각각의 이온교환섬유에 대해서 농도에 따른 경향성이 매우 유사하게 나오게 됨을 알 수 있다. 뿐만 아니라, 높은 이온교환용량과 높은 전기전도를 가지는 이온교환섬유일 수록 기울기 변화가 점점더 심해짐을 알 수 있다. 이러한 현상은 이온교환섬유의 이온교환용량이 클수록 이온 더 빠르게 이온교환매개체에 흡착되는 것으로 판단된다. 즉, 표면에서 반응사이트가 많기 때문에 우선적으로 쉽게 흡착을 일으키게 되며, 이는 시간에 따라서 급격한 기울기 변화로 이루어지는 것으로 판단된다. 또한, 이러한 현상은 이온교환매개체 및 용액에서의 케미컬 포텐셜의 차이에서도 기인하게 되는 것으로 판단된다. 일

반적으로 케미컬 포텐셜은 용액의 농도에 비례하여 변화하게 되며, 이온교환용량이 커질수록 counter ion의 케미컬 포텐셜이 커지게 되어, 흡착하기 전에 존재하고 있던 수소이온이 높은 포텐셜 구배로 인해서 쉽게 코발트 용액내로 빠져나가게 되며, 이에 대해서 반대효과인 코발트 이온이 더 쉽게 이온교환섬유 내로 유입되게 되는 것으로 판단된다.

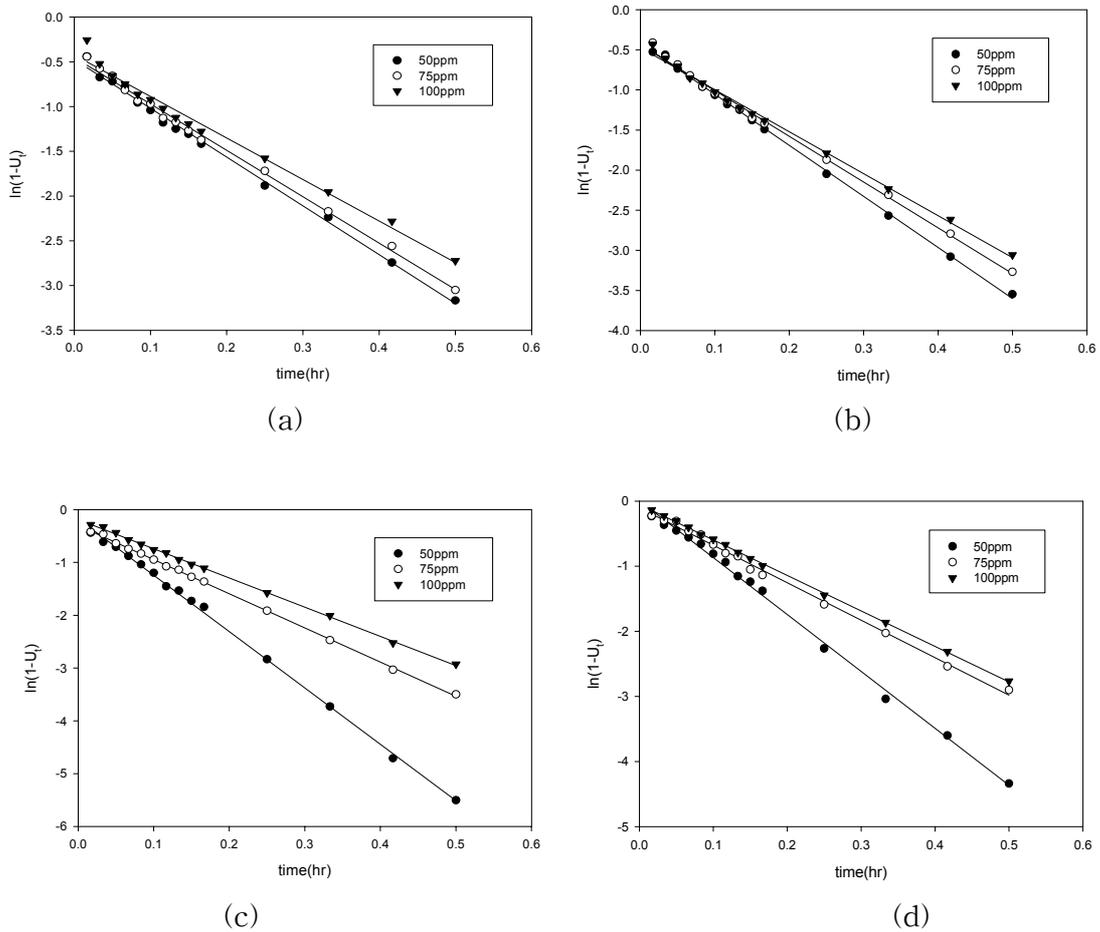


그림 11. Co(II) 농도와 이온교환매개체에 따른 속도론적인 플롯
 (a) 5 wt. % SSS-CIET (b) 15 wt. % SSS-CIET
 (c) 25 wt.% SSS-CIET (d) IRN 77

각각의 농도 및 매개체에 대한 속도상수의 결정 결과가 표 3에 나타나있다. 총괄반응속도 상수는 유입수의 농도가 낮아질 수록 높아짐을 알 수 있다. 전기탈이온 시스템의 경우 실제적으로 운전되는 유입수의 범위가 10 $\mu\text{s/cm}$ 미만으로 매우 낮은 농도에서 운전된다. 위의 속도상수 결과를 비추어 볼때 전기탈이온 시스템의 경우 유입수의 농도가 낮아질수록 반응속도가 증가하여 더 높은 효율을 제시할 수 있으며, 이온교환섬유의 경우 저농도로 운전될 경우 더 좋은 효과를 낼것으로 판단된다.

표 3. 양이온 교환섬유와 IRN 77에서의 반응속도상수

Name of the media	Cu(II) concentration (mg dm ⁻³)	Overall rate constant $k=k_1+k_2(xr^b)$	Forward rate constant $k_1 (hr^{-1})$	Backward rate constant $k_2 (hr^{-1})$
IRN77	50	3.74	3.38	0.15
	75	3.73	3.46	0.09
	100	3.45	3.31	0.13
25 wt% SSS-CIET	50	10.67	10.52	0.15
	75	6.47	6.35	0.11
	100	5.53	5.41	0.12
15 wt% SSS-CIET	50	6.37	5.34	1.02
	75	5.71	3.64	2.07
	100	5.24	2.66	2.58
5 wt% SSS-CIET	50	5.45	4.22	1.23
	75	5.19	3.81	2.18
	100	4.63	2.81	2.63

3.7. Porous plug 모델

Porous plug model을 이용하여 이온 교환매개체 및 용액에서의 전류의 이동경로를 규명하기 위해서 전기전도도가 측정되었다. 그림 13은 각각의 제조된 양이온 교환섬유 및 음이온 교환섬유에서의 유입수의 농도에 따른 전기전도도의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보여지는 바와 같이 각각의 이온교환섬유에 대해 등전도점 및 초기전도도 각각의 지점에서의 기울기를 구할수 있으며, 수식 (1)과 (2)를 통해서 모델에 적용하였다.

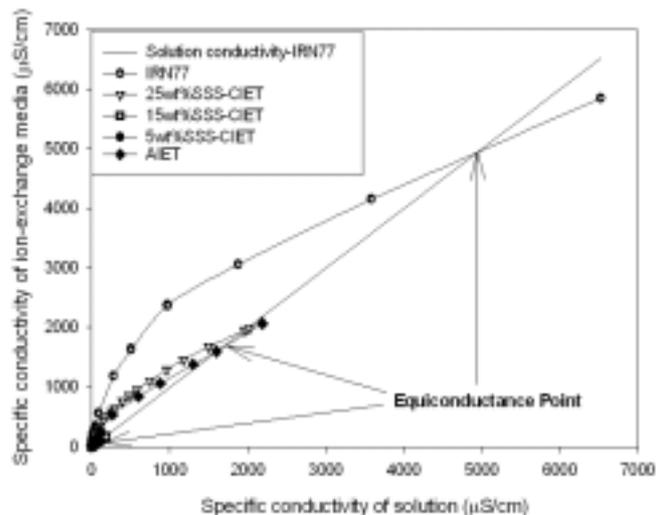


그림 13. 이온교환섬유와 이온교환수지에서의 전기전도도

그림 13으로부터 기하학적 인자인 a, b, c, d, e를 식 (1)과 (2)를 통하여 구하였다. 그림 14는 그림 13에서 결정된 각각의 이온교환 수지의 전도도 측정을 바탕으로, 이온교환 수

지 bed안에서 이온교환 수지와 용액이 차지하는 정도를 나타낸 그림이다. 이온교환수지와 비교하기위해서 대조군으로서 IRN 77의 모델 적용결과를 이용하였다.

전류 이동 경로는 이온교환 수지와 용액을 번갈아 경유하는 경우(a), 이온교환 수지만을 통과하는 경우(b), 용액만을 통과하는 경우(c)로 구분할 수 있다.[16] 그림 14에서 보는 바와 같이 이온전도성 스페이서의 전기전도도가 높기 때문에 전류의 이동경로가 대부분 회색부분인 이온전도성 스페이서를 경유하고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성은 이온전도성 스페이서의 적합성 여부를 확인할 수 있는 방법이다. 만약 전류의 이동경로가 대부분 용액을 통과한다면 이온전도성 스페이서의 전기전도도가 용액보다 낮기 때문에 전기탈이온 시스템에서 사용할 수

e(0.28)가 없다. 그러나 개발된 이온교환섬유의 경우 전류가 대부분이 이온교환섬유를 통해서 흐르는 부분 d(0.72)이 높기 때문에 용액보다 더 전도성이 크을 알 수 있고 이온교환매개체로서 적절함을 알 수 있다.

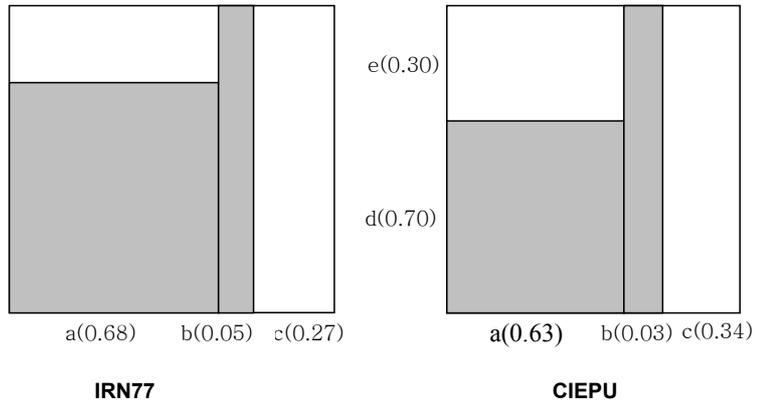


그림 14. 이온전도성 스페이서와 용액을 통한 전류이동경로 회색:이온전도성 스페이서, 흰색:용액

3.8. 투과계수의 측정

이온교환섬유를 이용한 전기탈이온 시스템에서의 투과도가 표 4에 나타나있다. 표 4에서 보여지는 바와 같이 이온교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템에서의 투과도가 이온교환수지를 충전한 시스템에서의 투과도 보다 훨씬 높음을 알 수 있으며, 압력강하를 낮춰주는 역할을 함을 알 수 있다. 따라서 제시된 이온교환섬유의 경우 수리학적으로도 안정한 성능을 갖추고 있음을 알 수 있다.

표 4. 이온교환섬유 및 이온교환수지에서의 투과계수의 비교

Sample	5 wt.% S2S-CIEP	15 wt.% S2S-CIEP	25 wt.% S2S-CIEP	IRN77
Density (g/cm ³)	0.38	0.42	0.58	0.87
Permeability (Darcy bar)	26,000	24,000	18,000	9,000

3.9. 전기탈이온 공정운전

대부분의 연구에서의 전기탈이온 공정운전은 이온교환수지를 충전하여 이루어지고 있다. 그러나, 이러한 전기탈이온 시스템은 금속이온을 포함하고 있는 유입수의 처리에는 적절하지 못하다. 만약 혼합이온교환수지를 충전한 전기탈이온 시스템이 운전되었을 경우 금속이온의 침전이 일어나게 된다. 따라서, 전기탈이온 시스템의 성능의 향상을 위해서 금속이온의 침전을 막는 것이 필요하다. 본 연구에서는 다층식충진법을 이용하여 전기탈이온 공정운전이 시도되었다. 그

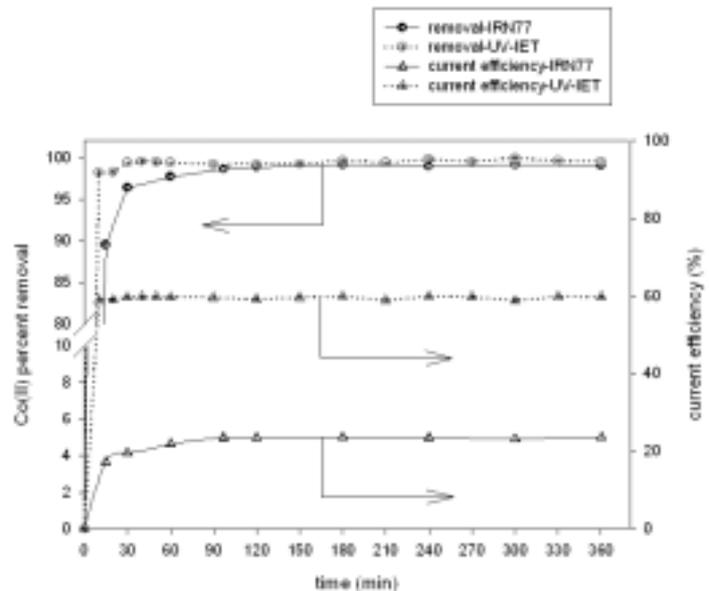


그림 15. 전기탈이온 공정운전 결과

림 15에서 보여지는 바와 같이 코발트의 제거율은 약 99%였고, 지속적으로 시간이 지날수록 증가됨을 알 수 있었다. 또한, 이온교환수지 IRN77의 경우 정상상태의 도달에 약 90 분이 걸림을 알 수 있었고, 제조된 이온교환섬유의 경우 약 10분후에 정상상태에 도달함을 알 수 있었다. 비록 이온교환섬유의 경우 낮은 이온교환용량을 가지고 있음에도 불구하고 이온교환섬유의 경우 낮은 가교결합으로 인해 총괄속도상수가 매우 높음을 알 수 있었다. 이온교환섬유의 경우 전류효율이 약 60% 이온교환수지의 경우 약 20%가 나타남을 알 수 있었고 이온교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템의 적합성을 보여주었다. 또한, 제거율에서 이온교환섬유와 이온교환수지와 차이가 거의 드러나지 않음으로서 실제적으로 이온의 이동의 메커니즘이 이온교환용량이 아닌 다른 특성에 지배됨을 알 수 있었다. 이러한 현상은 이온교환섬유에서 낮은 가교결합은 이온의 이동에 방해를 주지 않으며 이온의 이동을 쉽게 해줌으로서 제거율을 높여주는 것으로 판단되었다.

사사

본 연구는 한국과학기술기획평가원(KISTEP)에서 주관하는 원자력 기초공동연구소(BAERI)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 1) Yeon, Kyeong-Ho, Preparation and characterization of ion-conducting spacers in CEDI and their applications in a nuclear power plant, *Ph.D. Dissertation, Dept. of Env. Sci. & Eng., Kwangju Institute of Science and Technology* (2003)
- 2) K.H. Yeon, J. H. Seong, S. Rengaraj, S. H. Moon, Electrochemical characterization

of ion-exchange resin beds and removal of cobalt by EDI, *Separation Science and Technology*, 38 (2003), 439-458

3) John Jacco Krol, Monopolar and bipolar ion exchange membranes, *Ph. D, thesis in Univ. Twente*, The Netherland, 1997

4) Jianyou Wang, Shichang Wang, Manrong Jin, A study on the electrodeionization process - high-purity water production with a RO/EDI system, *Desalination*, 132 (2002), 349-352

5) F. Helfferich, Ion Exchange, Mc Graw-Hill, 1961, London

6) P.B. Spoor, L. Koene, W.R. ter Veen, L.J.J. Janssen, The removal of nickel ions from dilute solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002)