

# 전해질 성분 및 농도, 이온교환 수지 비율에 따른 이온교환 특성 연구

안현경<sup>1\*</sup>, 이인형<sup>1</sup>, 윤형준<sup>1</sup>, 정현준<sup>1</sup>

## A Study on Ion Exchange Characteristics with Composition and Concentration of Electrolyte, Ratio of Ion Exchange Resin

Hyun-Kyoung Ahn<sup>1</sup>, In-Hyoung Rhee<sup>1</sup>, Hyoung-Jun Yoon<sup>1</sup> and Hyun-Jun Jeong<sup>1</sup>

**요약** 본 연구에서는 전해질 성분 및 농도, 이온교환 수지 조성비율을 통해 이온교환 수지탑의 성능을 평가하고, 이온교환 수지에 의한 입자성 물질 제거의 능력과 입자성 물질이 이온교환 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 이온교환 수지탑 배열 순서에 따라 파과(돌파)시점이 연장되며, 파과(돌파)순서는 음이온의 경우  $Cl^- < NO_3^- < F^-$ , 양이온의 경우  $Na^+ < K^+ < Ca^{2+}$  순이었으며, 전해질의 농도가 증가할수록 파과시간이 단축되었다. 이온교환 수지의 조성비 변화에서는 양음이온교환 수지 조성비가 1:2의 경우 1:1 및 1:3의 경우보다 파과(돌파)시간이 연장되었으며 동일한 전해질 농도에서 입자 농도가 증가하면 20% 미만으로 파과(돌파)시간이 단축되었다. 양이온 교환수지 비율이 높으면 양이온의 파과(돌파)시점이 늦어져 이온교환 수지탑의 수명이 연장되고, 입자성 물질은 전해질 농도와 무관하게 이온교환 수지의 세공을 막아 이온교환 용량을 감소시켜 파과(돌파)시간을 단축시키는 것으로 조사되었다.

**Abstract** The object of this study was to investigate the influence of composition and concentration of electrolyte, ratio of cation to anion exchange resin of mixed ion exchange column in the performance of ion exchange. Also this work examined the removal capability of suspended solids by ion exchange resin and the effect of particule on the characteristics of ion exchange.

Breakthrough time was extended as the amount of ions and particles present in liquid was decreased. The case of anion, the breakthrough sequence is  $Cl^- < NO_3^- < F^-$ , but the case of cation, the breakthrough sequence is  $Na^+ < K^+ < Ca^{2+}$ . As for the ratio of cation to anion exchange resin of 1:2, the breakthrough time was prolonged compared with that of 1:1 and 1:3. For the electrolyte of equal concentration containing suspended solid, breakthrough time was contracted less than 20%. It results in the increase in the removal capacity of cation exchange resin. For the higher ratio of cation exchange resin, suspended solids are shorten the cation's breakthrough time so that the runtime of ion exchange resin tower is increased.

**Key Words** : 이온교환, 파과(돌파)시간, 파과(돌파)순서, 수지, 양이온, 음이온, 전해질

### 1. 서론

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, 물

을 가온하는 증발기, 끓는점 차이를 이용해 중수와 경수를 분리하는 승급기 등으로 구성되어 있다. 원자력 발전소에서 운전 중 순도가 낮아진 저등급 중수가 발생하면 중수 회수계통을 이용해 중수순도가 99.9 wt% 이상인 고순도 중수로 재생하고 있다. 중수 세정계통은 3가지 수지탑 즉, 혼상 수지탑, 혼상 수지탑, 음이온 수지탑 순으로 구성되어 있고, 총 양이온과 음이온 수지의 비율(젖은 무게비)은 1:2이다. 그리고 음이온 수지탑이 후단에 배치된 이유는 수지탑 후단의 pH를 염기성(pH 10 이상)으로 유지하여 중수 승급기의 충전재 부식을 막기 위한 것이다.

본 논문은 "순천향대학교"의 지원으로 수행되었음.

<sup>1</sup>순천향대학교 환경공학과

\*교신저자: 안현경(kyoung772000@sch.ac.kr)

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 구입비가 증가, 방사성폐기물 발생량 및 처리비 증가를 초래한다.

따라서 본 연구에서는 이온교환 수지탑의 효율 증대를 위해 유입되는 전해질 성분 및 농도 변화, 수지 조성비의 변화 시 이온교환에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

전해질 농도 변화 시 이온교환에 미치는 영향을 알아

보기 위하여 전해질 종류는 NaCl, CaCl<sub>2</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub>, NaSiO<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, NaF, KCl, FeCl<sub>3</sub>, NiCl<sub>2</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>을 사용하였다. 대표적인 전해질 농도는 Na 50ppm, 125ppm, 250ppm과 Cl 165ppm, 315ppm, 610ppm에서 실험하였으며, 이온교환 수지탑 배열은 혼상-혼상-음이온 수지탑 순으로, 양·음이온교환 수지의 조성비는 1:1, 1:2, 1:3으로 하였다.

전해질 농도 및 제조는 [표 1]과 같이 하였고, 이온교환 수지는 ROHM&HAAS IR120 양이온교환 수지와 ROHM&HAAS IRA402 음이온교환 수지를 사용하여 실험하였다. [그림 1]과 같이 실험 장치를 구성하고[9, 10] 각 이온교환 수지탑에 연결된 pH미터와 전도도계를 안정화시키기 위하여 증류수를 계속 흘려주었다. 이온교환 수

표 1. 전해질 용액의 이온 조성 및 농도

		Cl 315 (ppm)	Cl 315 (ppm)			Cl 315 (ppm)	Cl 315 (ppm)
s o l u t i o n (g)	NaCl	4.8024	4.662	s o l u t i o n (M)	pH	4.54	3.21
	CaCl <sub>2</sub>	0.036	0.108		Conductivity( $\mu$ s/cm)	935	924
	MgSO <sub>4</sub>	0.036	0		SS(ppm)	0	0
	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.117	0.324		H <sup>+</sup>	$2.88 \times 10^{-5}$	$6.17 \times 10^{-4}$
	AlCl <sub>3</sub>	2.7	2.556		Na <sup>+</sup>	$5.44 \times 10^{-3}$	$5.44 \times 10^{-3}$
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.711			Mg <sup>2+</sup>	$1.66 \times 10^{-5}$	0
	CuCl <sub>2</sub>	0.3654	0.378		Ca <sup>2+</sup>	$1.80 \times 10^{-5}$	$5.41 \times 10^{-5}$
	NaF	0.018	0.54		Al <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup>		
	KCl	0.018	0.09		OH <sup>-</sup>	$3.47 \times 10^{-10}$	$1.62 \times 10^{-11}$
	FeCl <sub>3</sub>	0.432	0.234		Cl <sup>-</sup>	$8.87 \times 10^{-3}$	$8.87 \times 10^{-3}$
	NiCl <sub>2</sub>	0.153	0.27		F <sup>-</sup>	$2.38 \times 10^{-5}$	$7.14 \times 10^{-4}$
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1.8144	1.08		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$1.42 \times 10^{-3}$	$8.45 \times 10^{-4}$
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0/20/60	0		SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$1.66 \times 10^{-5}$	$2.33 \times 10^{-4}$
	SiO <sub>2</sub>	0/20/60	0		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	$3.73 \times 10^{-4}$	0
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0/5/15	0		SiO <sub>2</sub>		
CuO	0/5/15	0					
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0.4119					
HCl	0	0.1855					

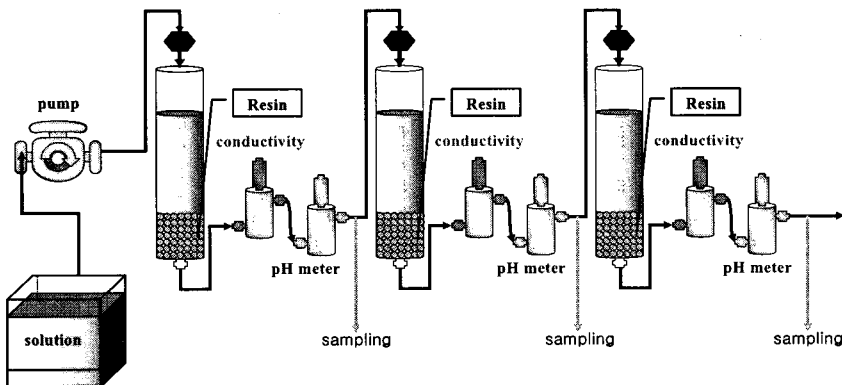


그림 1. 칼럼흡착 장치 흐름도

지탐에 공극이 생기지 않도록 유의하여 이온교환 수지를 각 수지탑에 충전하고, 제조한 전해질 용액을 유속 500ml/min(펌프사용)으로 수지탑에 통과하도록 조절하였다. 유속은 실험의 정확성을 위해 실험 시작 후 10분 간격으로 확인하였고, 온라인을 이용하여 pH 및 전도도를 측정하였으며 일정시간 간격으로 각 이온교환 수지탑 후단에서 시료를 채취하여 원자 흡광도계(Atomic Absorption Spectrometer), 이온크로마토그래피(Ion Chromatography)를 이용하여 수질을 분석하였다[1-8].

### 3. 결과

[그림 2]는 시간 경과에 따른 세 가지 수지탑 후단에서 pH 및 전도도가 파과(돌파)시점 전후에서 변화하는 것을 보여주고 있다. 이온교환 수지는 용액에 존재하는 이온들을 제거하므로 유출수의 pH는 파과(돌파)시점 이전에 중성을 나타내며 파과(돌파)시점 이후에는 수지탑 유입수의 pH와 같아지고, 유출수의 전도도는 파과(돌파)시점 이전에 낮으며 파과(돌파)시점 이후에는 유입수의 전도도

와 같아진다. 전도도는 파과(돌파)시점 전후에 예리하게 변화하고 파과(돌파)시점은 이온교환 수지탑 배열 순으로 전해질 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 파과(돌파)시간은 30~50% 단축 되었다.

[그림 2] (b),(c)의 첫 번째 이온교환 수지탑의 초기 pH를 보면 중성상태가 아닌 염기성을 띠고 있다. 초기 유입수의 Cl<sup>-</sup>이온 농도가 Na<sup>+</sup>이온보다 높아 그만큼 OH<sup>-</sup>이온이 누출되므로 pH가 높아지게 되며 전해질의 농도가 증가할수록 첫 번째 수지탑의 초기 pH가 높아진다. 혼상 수지탑의 경우 시간이 경과함에 따라 음이온교환 수지의 교환능력이 저하되면서 Cl<sup>-</sup>이 관류되고 HCl이 생성되어 pH는 급격히 낮아지고 전도도는 상승하게 된다. 또한 양이온교환 수지의 교환능력이 저하되기 시작하면 Na<sup>+</sup>이온이 관류되기 시작하고 NaCl이 생성되어 본래의 pH와 전도도 값을 나타낸다. 세 번째 음이온교환 수지탑의 경우 음이온만을 교환하므로 Na<sup>+</sup>이온이 관류되고 NaOH를 생성하게 되어 pH와 전도도는 상승하게 된다. 시간이 경과하면 NaCl을 생성하여 본래의 pH와 전도도 값을 보인다.

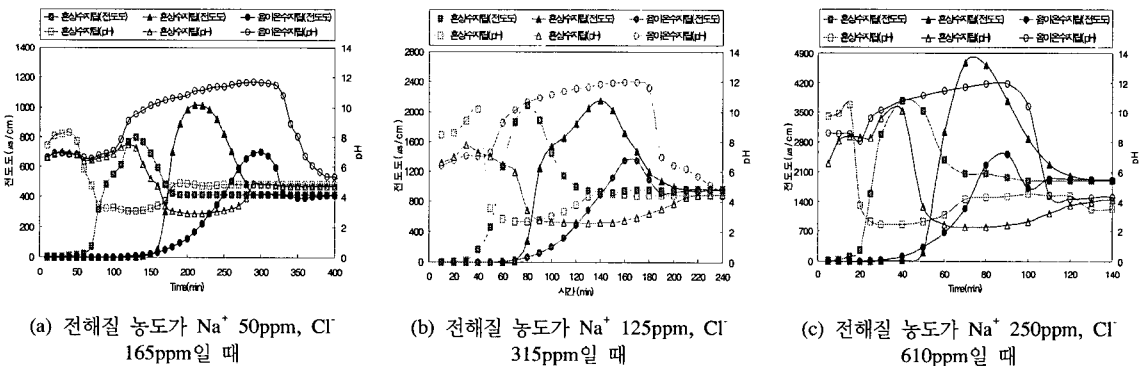


그림 2. 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 pH 및 전도도(Na<sup>+</sup>=50, 125, 250ppm, Cl<sup>-</sup>=165, 315, 610ppm)

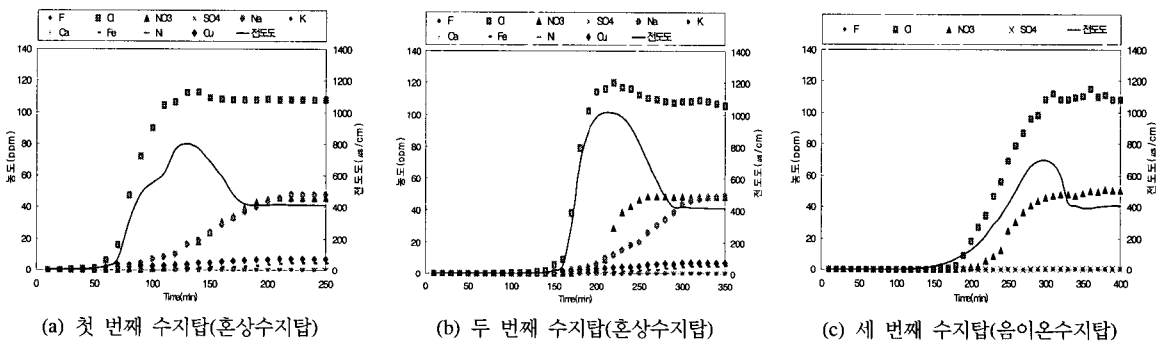
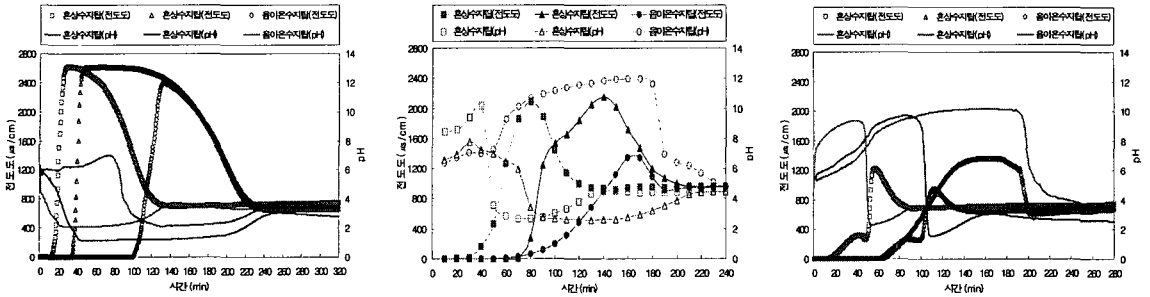
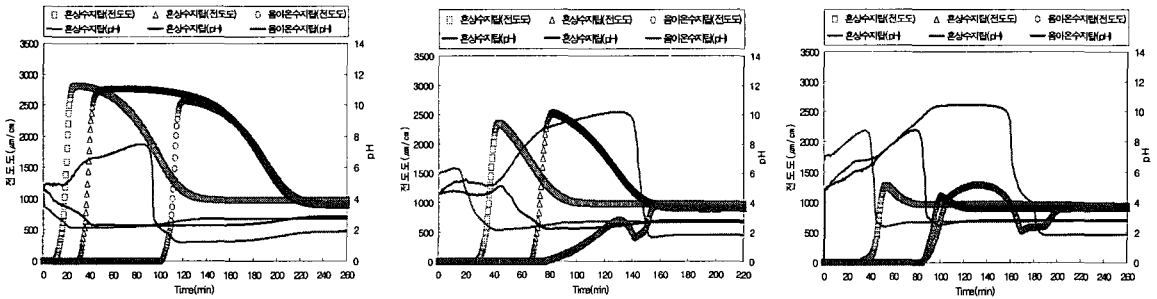


그림 3. 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 이온농도 (Na<sup>+</sup>=50ppm, Cl<sup>-</sup>=165ppm)



(a) 양음이온교환 수지의 조성 비율(1 : 1) (b) 양음이온교환 수지의 조성 비율(1 : 2) (c) 양음이온교환 수지의 조성 비율(1 : 3)  
 그림 4. 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 pH 및 전도도 ( $Na^+=125ppm$ ,  $Cl^-=315ppm$ ,  $pH=4.5$ )



(a) 양음이온교환 수지의 조성 비율(1 : 1) (b) 양음이온교환 수지의 조성 비율(1 : 2) (c) 양음이온교환 수지의 조성 비율(1 : 3)  
 그림 5. 시간 경과에 따른 수지탑 후단에서 pH 및 전도도 ( $Na^+=125ppm$ ,  $Cl^-=315ppm$ ,  $pH=3.2$ )

[그림 3]은 시간 경과에 따른 세 가지 수지탑 후단에서 이온들의 농도가 파과(돌파)시점 전후에서 변화하는 것을 보여 주고 있다.  $Cl^-$ 가  $Na^+$ 이온보다 수지탑에서 먼저 유출되었으며 음이온의 누출 순서는  $Cl^- < NO_3^- < F^-$ , 양이온의 누출 순서는  $Na^+ < K^+ < Ca^{2+}$ 이었으며  $Cl^-$ 농도는 전도도(실선)변화와 비슷한 양상을 나타내었다.  $Cl^-$ 파과(돌파)시점은 전도도 변화와 마찬가지로 수지탑 순서에 따라 늦춰지며 전해질 농도가 증가할수록 단축되었다.

[그림 4]는 수질조건이 pH 4.5, Na 125ppm, Cl 315ppm이고, 혼상-혼상-음이온수지탑 배열인 경우 수지 조성비 1:1, 1:2, 1:3일 때 시간 경과에 따라 수지탑 후단에서 파과(돌파)시점 전후로 pH 및 전도도가 변화하는 것을 보여주고 있다. 이온교환 수지는 용액에 존재하는 이온들을 제거하므로 유출수의 pH는 파과(돌파)시점 이전에 중성을 나타내며 파과(돌파)시점 이후에는 수지탑 유입수의 pH와 같아지고, 유출수의 전도도는 파과(돌파)시점 이전에 낮으며 파과(돌파)시점 이후에는 유입수의 전도도와 같아진다. 양·음이온교환 수지의 비율이 1:2일 때 첫 번째 이온교환 수지탑의 초기 pH를 보면 중성 상태가 아닌 염기성을 띠고 있다. 이는 초기 유입수의  $Cl^-$ 이온의 농도가  $Na^+$ 이온보다 높아 그만큼  $OH^-$ 이온이 누

출되므로 pH가 높아지게 된 것이다. 전도도는 파과(돌파)시점 전후에 예리하게 변화하며 파과(돌파)시점은 양·음이온교환 수지 비율이 1:1일 때 14/39.5/107.5 min, 1:2일 때 31/75/81 min, 1:3일 때 18.5/73.5/74.5 min으로 양이온교환 수지 비율이 높을수록 세 번째 음이온 수지탑의 파과(돌파)시점이 연장되었다.

[그림 5]는 수질조건이 pH 3.2, Na 125ppm, Cl 315ppm이고, 혼상-혼상-음이온수지탑 배열인 경우 수지 조성비 1:1, 1:2, 1:3일 때 시간 경과에 따라 수지탑 후단에서 pH 및 전도도가 파과(돌파)시점 전후로 변화하는 것을 보여주고 있다. pH와 전도도의 변화는 pH 4.5의 그래프와 유사하고, (a), (b)의 첫 번째, 두 번째 혼상 수지탑의 경우 양이온교환 수지의 비율이 높기 때문에  $Cl^-$ 가 먼저 관류되고 HCl 생성으로 인해 pH는 감소하고 전도도는 상승한다. 세 번째 음이온 수지탑의 경우  $OH^-$ 가 유출되면서 NaOH가 생성되어 pH와 전도도를 상승시키고, 파과(돌파)시점 후 NaCl 생성되어 pH와 전도도는 감소한다. (c)의 1:3 조성 비율에서는 음이온교환 수지의 비율이 높기 때문에  $OH^-$  생성으로 인해 pH와 전도도가 상승한다. 파과(돌파)시점은 양·음이온교환 수지 비율이 1:1일 때 10/30/101.5 min, 1:2일 때 28.5/65.5/77.5 min, 1:3일

때 32.5/83/84 min으로 양이온교환 수지 비율이 높을수록 세 번째 음이온 수지탑의 파과(돌파)시점이 연장되었다.

#### 4. 결론

전해질 농도가 이온교환 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 전해질 농도는  $\text{Na}^+$  50ppm, 125ppm, 250ppm,  $\text{Cl}^-$  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 1:1, 1:2, 1:3 로 실험한 결과 다음과 같았다.

- 이온교환 수지탑 성능은 유입 전해질 성분 및 농도, 이온교환 수지의 조성비, 입자성 물질의 농도에 영향을 받는 것으로 나타났다.
- 파과(돌파)순서는 음이온의 경우  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{F}^-$ , 양이온의 경우  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$  순 이었으며, 전해질의 농도가 증가할수록 파과(돌파)시간이 단축되었다.
- 양·음이온교환 수지 조성비 1:1의 경우 1:2, 1:3의 경우보다 파과(돌파)시간이 연장되었다. 양이온교환 수지 비율이 높을수록 세 번째 음이온 수지탑의 파과(돌파)시점이 연장되는 이유는 산성조건에서 침전물의 용해도가 증가하여 음이온교환 수지의 용량이 증가하고, 착이온을 형성하여 양이온교환 수지에 의해 포획되기 때문인 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

[1] Kunin, R. Elements of Ion Exchange, New York:Reinhold, 1960.  
 [2] Kitchener, J.A. Ion Exchange. Resins. London: Methuen & Co, and New York:Wiley 1961.  
 [3] Betz Laboratories. Betz Handbook of Industrial Water Conditioning. 6th ed. Trevese, Pa.:Betz Laboratories, Inc. 1962.  
 [4] Helfferich, F. Ion Exchange. New York:McGraw-Hill, 1962.  
 [5] Dow Chemical Co. Ion Exchange. Midland, Mich:Dow Chemical Co. 1964.  
 [6] Dorfner, K. Ion Exchangers, Properties and Applications

3rd ed. Ann Arbor, Mich.: Ann Arbor Science Publishers. 1971.

[7] Dorfner, K. Ion Exchange, Properties and Applications. 3rd Ann Arbor, Mich: Ann Arbor Science Publishers. 1971.  
 [8] Tom D. Reynolds, Unit operation and Processes in Environmental Engineering, 1982.  
 [9] 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.  
 [10] In H. Rhee, Binary and Ternary Cation Exchanges :Thermodynamic and Mass Action Modelings, J. of KSEE, 4(3), 207~222, 1999.

#### 안현경(Hyun-Kyoung Ahn)

[정회원]



- 2001년 2월 : 순천향대학교 신소재화학공학부 환경공학전공 (공학사)
- 2003년 2월 : 순천향대학교 화학공학과 (공학석사)
- 2003년 2월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학환경공학과 (공학박사과정)

<관심분야>

수질관리, 수화학, 지하수 오염, 표면화학, 부식

#### 이인형(In-Hyoung Rhee)

[정회원]



- 1982년 2월 : 고려대학교 화학과 (이학사)
- 1990년 8월 : Cornell University 토목환경공학과 (공학석사)
- 1996년 11월 : Carnegie Mellon University 토목환경공학과 (공학박사)
- 1998년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지환경공학과 부교수

<관심분야>

수질관리, 수 및 폐수 처리, 지하수 오염, 수화학(발전소, 호소, 강), 콜로이드, 표면화학, 부식, 방사성 폐기물처리

윤 형 준(Hyoung-Jun Yoon)

[준회원]



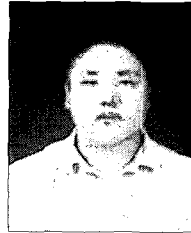
- 2004년 2월 : 순천향대학교 신소재화학공학부 환경공학전공 (공학사)
- 2006년 2월 : 순천향대학교 화학환경공학과 (공학석사)

<관심분야>

수질관리, 수 및 폐수 처리

정 현 준(Hyun-Jun Jeong)

[준회원]



- 2005년 2월 : 순천향대학교 신소재화학공학부 환경공학전공 (공학사)
- 2005년 2월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학환경공학과 (공학석사과정)

<관심분야>

수질관리, 수 및 폐수 처리