

## 무기산화물 및 이온교환수지에 의한 중금속 이온 분리특성 연구

단철호\*, 김정호\*†, 양현수\*\*

\*수원대학교 화학공학과

\*\*충남대학교 정밀공업화학과

(접수일자 : 2006. 2. 6 / 채택일자 : 2006. 3. 8)

## The study on the separation characteristics of heavy metal ion by inorganic oxides and ion exchange resin

Cheol Ho Dan\*, Jeong Ho Kim\*†, Hyun Soo Yang\*\*

\*Department of Chemical Engineering, University of Suwon, Kyunggido, Korea

\*\*Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Daejeon, Korea

### 요 약

산화 무기화합물 및 탄소흡착제와 음이온교환수지를 이용하여 폐수 중의 중금속이온을 분리, 제거하는 특성에 대해 연구하였다. 이를 위하여 DT사에서 제조된 산화 무기화합물인 DT-30, 음이온 교환수지인 DT-60, 탄소화합물로서 DT-80, DT-90을 이용하여 코발트(Cobalt)이온, 세슘(Cesium)이온 및 요오드(Iodide)이온의 평형 분리특성 및 이온교환 탑에서 연속 실험 시 분리특성에 대하여 연구하였다.

그 결과 DT-30은 세슘, DT-80, DT-90은 코발트, DT-60은 요오드에 대해서 우수한 분리특성을 나타내었다. 평형 실험에서 DT-30은 세슘에 대해 온도 증가에 따라 흡착량의 미세한 증가를 보였고, pH변화에 따라 흡착량이 크게 변화되었다. DT-80도 코발트에 대해 pH에 따라 평형 흡착량이 변화하였으나 온도의 변화에는 거의 영향을 받지 않았다. DT-60의 요오드 이온에 대한 평형 흡착량은 pH 또는 온도 변화에 영향을 거의 받지 않았다.

이온교환 탑을 이용하여 연속적으로 중금속 함유 용액을 통과시키면서 실험한 결과에서도 DT-30의 세슘, DT-90의 코발트, DT-60의 요오드에 대한 분리 특성이 좋은 것이 관찰되었다. 이 경우 DT-30의 세슘에 대한 분리특성 및 DT-60의 요오드에 대한 분리특성이 DT-90의 코발트에 대한 분리특성보다 우수한 것으로 나타났다. 이온분리특성에 미치는 불순물의 영향에 대한 조사에서 DT-90은 계면활성제나 오일 등의 불순물에 의해 큰 영향을 받지 않았으나 DT-30은 계면활성제, 오일 등의 존재에 의해 이온분리성능이 크게 저하되었고 DT-60도 계면활성제의 영향을 크게 받는 것으로 관찰되어서 불순물을 전처리 공정에서 제거하는 것이 매우 중요한 것으로 나타났다.

Abstract: The effectiveness of inorganic oxides (DT-30), anionic exchange resin (DT-60) and carbon absorbent (DT-80, DT-90) on the equilibrium and continuous separation characteristics and removal of cobalt, cesium and iodide ion in the waste water was investigated. As a result, DT-30, DT-80 or DT-90, and DT-60 showed excellent separation properties on the cesium, cobalt and iodide respectively. In the equilibrium experiment, the adsorption amount of cesium for DT-30 increased with temperature, but increased largely with pH. In case of DT-80, adsorption of cobalt was depended on pH but was not influenced by temperature. In the continuous system by passing a heavy metal ion solution through the ion exchange tower, DT-30, DT-90 and DT-60 showed good separation characteristic for cesium, cobalt and iodide respectively. In this case, separation characterization of DT-30 on the cesium and of DT-60 on the iodide were better than that of DT-90 on the cobalt. From the experiment on the effect of impurities on the ion exchange characteristics, impurities such as surfactant and oil did not influence the efficiency of DT-90. In the mean while, ion separation capacity of DT-30 were decreased largely by impurities such as surfactant and oil. Also, surfactant had a strong influence on the effectiveness of DT-60. Accordingly, it turned out to be very important thing that impurities should be removed in the preprocessing stage.

**Key words** : separation characteristics, heavy metal ion, inorganic oxides, anionic exchange resin

## 1. 서 론

폐수 속에 포함되어 있는 중금속이온을 분리, 제거하기 위해서 여러 가지 방법이 사용되고 있는데 일반적으로는 흡착법, 이온교환법, 막분리법 등이 많이 사용되고 있다. 특히 원자력 발전소에서 발생하는 액체 폐기물은 방사성 물질과 비방사성 물질을 불순물로 포함하고 있는데 이들의 처리는 증발법 또는 이온교환수지를 사용함으로써 가능하게 된다[1,2]. 이들 불순물 중에서 방사성 물질만을 선별적으로 제거할 수 있는 이온교환수지 또는 흡착제의 개발이 매우 활발하게 전개되고 있는데 흡착제로는 제올라이트, 활성탄 등이 사용가능하여 이에 대한 연구가 널리 진행되고 있다[3-8]. 일반적으로 폐수의 pH, 온도, 흡착제의 표면적 등의 특성이 이온 제거에 영향을 주는 것으로 알려져 있는데[9-15] 본 연구에서는 이와 같은 이온 교환 및 흡착 성능을 가지는 DT 수지에 대해 그 분리특성을 조사하였다.

이온교환수지는 원자력 분야에서 핵연료 저장조에서의 수질관리, 원자로 일차냉각계의 수질관리, 원전에서 발생하는 방사성 액체 폐기물의 처리 등에 이용되고 있는데 이들은 그 전기적 작용에 따라 양이온 교환수지, 음이온 교환수지, ampholyte 이온교환수지 및 multifunctional 이온교환수지로 나누어진다.

양이온 및 음이온 교환수지는 각각 양이온과 음이온을 교환 할 수 있으나 ampholyte 수지는 사용조건에 따라 양이온이나 음이온을 교환할 수 있고 multifunctional 수지는 양이온과 음이온을 모두 교환할 수 있다. 또한 이들은 이온교환기의 이온화 상수에 따라 강산성 또는 약산성, 강염기성 또는 약염기성 수지로 분류되며 또한 수지의 제조방법에 따라 입자상, 막상 등 다양한 형태와 수지내의 기공의 크기를 조절할 수 있다.

흡착이란, 고액, 고기 및 기액, 액액계면에서 기체 혹은 액체 중의 특정성분이 농축되는 현상이다. 이것을 이용해서 다공질에서 내부표면적이 큰 고체 입자를 사용해서 기체 혹은 액체 혼합물의 분리, 정제, 불필요한 성분의 제거, 유용성분의 회수 등을 사용하는 조작을 흡착조작이라 한다. 이 경우 상기의 고체입자를 흡착제, 흡착된 특성의 성분을 흡착질이라 한다. 흡착평형은 흡착제와 그 상태를 결정하는 온도, 압력의 함수로서 주어지며, 일반적으로 흡착제에 따라 크게 차이가 난다. 흡착조작의 설계에서는 흡착조작법의 결정, 주어진 조건하에서 최적의 장치 형식(일반적으로 고정층)과 흡착제의 충전량, 조작시간, 흡착평형, 물질이동속도, 흡착제의 사용에 따르는 성능변화 등의 지식이 최적설계를 위해서 중요하다.

본 연구에서는 무기산화물인 DT-30, 강염기성 음

이온교환수지인 DT-60, 탄소화합물인 DT-80과 DT-90에 대해서 평형 흡착 특성을 조사하였고 이온교환탑에서의 연속실험 시 분리특성과 이때 폐액 중의 불순물이 분리특성에 주는 영향에 대해 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 실험재료

중금속이온 분리제는 Diversified Technology(DT)사의 제품인 DT-30, DT-60, DT-80, DT-90 등이 사용되었다. EDS(Energy Dispersive X-ray System) 분석 결과 DT-30의 경우는 주로 SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOH로 구성된 조성이 얻어졌고 DT-60은 styrene base의 유기이온교환수지로 Cl이 포함된 음이온 교환수지로 관찰 되었으며 DT-80 및 DT-90은 carbon에 Si, Al, K, Sb 등이 처리된 것으로 나타났다.

### 2.2 흡착 평형 실험 장치 및 방법

DT흡착제를 각각 0.5g, 1.0g, 1.5g, 2.5g을 평량하여 코발트, 세슘 및 요오드 표준용액과 함께 삼각플라스크에 넣은 다음 일정온도(25 °C, 40 °C, 55 °C)를 유지하면서 48시간동안 shaking water bath로 흔들어 주었다. 이때 pH는 0.1N HCl과 0.1N NaOH를 사용하여 2, 4, 7로 조절하였으며, 평형상태에서 의 용액농도(mol/l)를 측정하고 이를 이용하여 흡착제 단위 질량당 흡착질의 흡착량 (mol/g)을 구하였다.

표준용액은 시약용 Cesium chloride (CsCl), Cobalt(II) nitrate hexahydrate (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), Sodium iodide (NaI)를 사용하여 제조하였고 이온교환 실험에서는 CsCl은 1000 mg/l, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O는 100 mg/l를 조제하여 각각을 증류수로 희석하여 사용했다. 각 용액 중에 함유된 금속이온의 농도는 원자 흡광도계 (GBC, AA-903)을 이용하여 분석하였으며, 음이온의 농도는 Ion meter (Hanna HI 9318)를 사용하였다.

### 2.3 연속식 분리특성 실험 장치 및 방법

본 연구에서 사용된 연속 실험 장치는 Fig. 1에 나

타내었다. 탑은 내경 30 mm, 높이 300 mm 유리관을 사용했고, 유리관 외부에는 내경 40 mm의 아크릴관으로 열교환기를 설치 실험온도를 유지 하였으며, 탑하부에 유입액의 분산을 충분히 하기 위해 높이 150 mm의 공간을 두었다. 수지의 지지망은 유리망을 사용했고 상부에는 수지의 유출을 막기 위해 100 mesh stainless steel망을 설치하였다. 흡착 실험은 이온 교환탑에 수지 15 ml 를 충전 시키고, 일정 농도의 용액을 일정 유량으로 정량 펌프로 공급하면서 유출액을 10 분 간격으로 채취하여 농도를 분석 하였다. 각 이온에 대한 실험은 흡착탑 투입액의 초기 농도 (mg/l) 및 투입유량 (Bed Volume/hr : BV/hr)를 변경시키며 수행하였는데 실험에 사용된 실험조작 조건은 Table 1에 나타내었다.

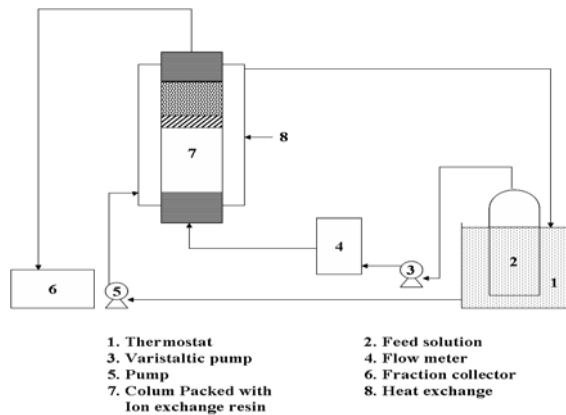


Fig. 1. Continuous separation experiment apparatus.

Table 1. Condition of experimental processing

Ion type	Cs	Co
Kinds of resin	DT-30	DT-90
Initial concentration	1000, 500, 250 mg/l	100, 50, 25 mg/l
Velocity	30, 60, 100 BV/hr	30, 60, 100 BV/hr

## 3. 흡착평형실험 결과

### 3.1 Cobalt (Co) 이온분리 실험

DT-30과 DT-80에 대하여 Co이온의 흡착특성을

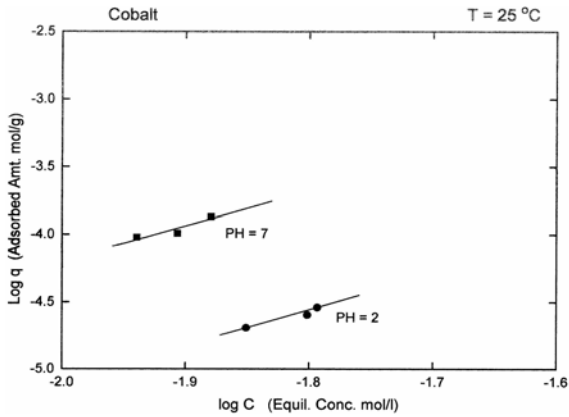


Fig. 2. Plots of adsorbed amount of Cs ion vs. equilibrium concentration in different pH at 25 °C using DT-30.

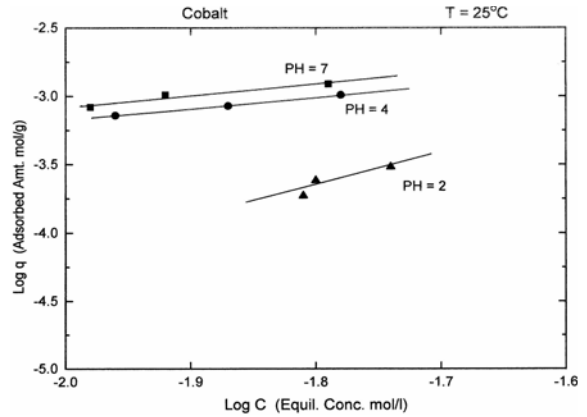


Fig. 5. Plots of adsorbed amount of Cs ion vs. equilibrium concentration depending on different pH conditions at 25 °C using DT-80.

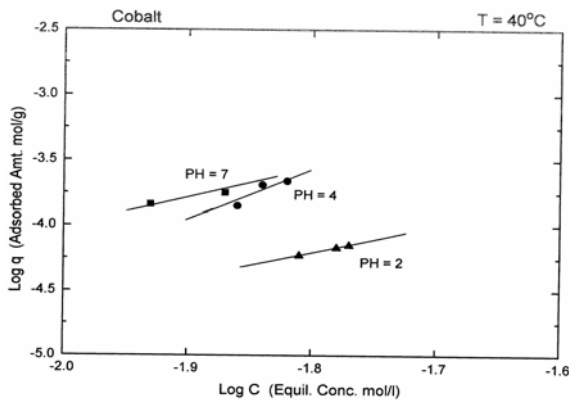


Fig. 3. Plots of adsorbed amount of Cs ion vs. equilibrium concentration in different pH at 40 °C using DT-30.

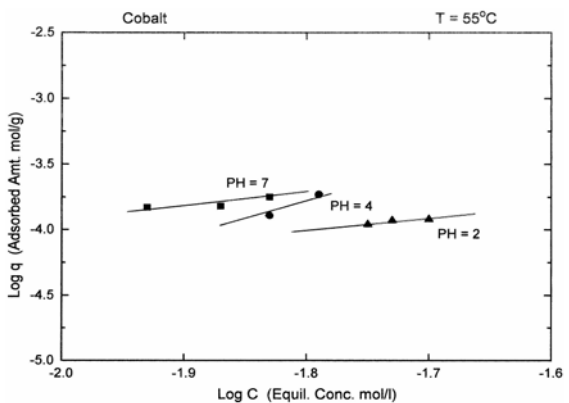


Fig. 4. Plots of adsorbed amount of Cs ion vs. equilibrium concentration in different pH at 55 °C using DT-30.

실험하였는데 DT-80의 분리특성이 DT-30보다 매우 우수한 것으로 관찰되었다. DT-30의 경우는 Fig. 2에서 Fig. 4에 보인 바와 같이 pH변화에 대한 흡착량은 pH가 증가할수록 흡착량도 증가하였다. 온도 변화에 대한 흡착량의 변화는 크지 않았으나 pH 2의 경우는 온도 증가에 따라 흡착량의 미세한 증가가 관찰되었다. Fig. 5에 나타난 DT-80의 경우도 pH 증가에 따라 흡착량이 증가하는 것으로 나타났다. 특히 pH가 2에서 4로 증가할 경우 흡착량이 많이 증가하였고 pH 4와 7사이에는 큰 차이가 보이지 않았다. 결론적으로 Co이온은 DT-80이 분리특성에 있어서 DT-30보다 우수함을 보여 주었다.

### 3.2 Cesium (Cs) 이온분리 실험

Cs 이온에 대해서는 DT-30이 DT-80보다 우수한 것으로 관찰되었고 DT-30에 대해서 pH 및 온도가 변화되었을 때의 평형 흡착 특성에 관해 실험하였다. pH가 7에서 4 또는 2로 변화되었을 때의 평형흡착량은 약간 감소하였으나 그 폭은 크지 않았으며 온도가 25 °C에서 40 °C 또는 55 °C로 증가되어도 흡착량은 거의 변하지 않았다. 이러한 결과로 볼 때 DT-30은 Cs에 대해서 매우 효과적인 흡착제로 보인다. 다만 Cs의 농도가 0.01M 정도에서 0.001M로 떨어질 때 흡착량이 현저하게 감소하였으나 절대량으로 보면 DT-80의 Co 흡착량보다 작지 않았다.

DT-80과 유사한 DT-90에 대해서도 Cs 분리특성을 실험하였는데 흡착량은 DT-80과 마찬가지로 매우 적어서 Cs에는 적합하지 않은 것으로 나타났다.

### 3.3 Iodide (I-) 이온분리 실험

음이온교환 수지인 DT-60은 I 이온의 분리특성이 매우 우수한 것으로 나타났다. pH가 7에서 4 또는 2로 감소하였을 때 평형흡착은 증가 하였으며, 온도가 증가되어도 흡착량은 거의 변하지 않았다. 흡착량을 비교해 보면 DT-30의 Cs 흡착량, DT-80의 Co 흡착량보다 높은 것으로 나타났다.

## 4. 연속식 이온분리 특성 실험 결과

### 4.1 코발트 (Co) 이온의 흡착탑 실험

Co 이온의 이온교환탑 실험은 DT-80과 성분이 유사하나 표면적이 큰 DT-90을 이용해 실험하였다.

Fig. 6과 Fig. 7에서 보느냐와 같이 Co의 초기 농도가 25 mg/l, 유속 30 BV/hr일 경우 약 30분 이후부터 유출액에서 Co가 검출되기 시작하였고, 파괴 곡선의 기울기도 50분정도부터 급격히 상승하였다. Co의 초기농도가 100 mg/l, 유속 30 BV/hr일 경우는 10분 이후부터 유출액에서 Co가 검출되기 시작하여 130 분에 포화되었다. 초기 농도를 25 mg/l로 하고 유속이 100 BV/hr가 되었을 때는 처음부터 Co가 유출액에서 검출되어 100 BV/hr는 사용할 수 없었다.

### 4.2 세슘 (Cs) 이온의 이온 교환탑 실험

Cs에 효과적인 DT-30을 이용해 유속 100 BV/hr, 초기 농도가 각각 250 mg/l, 500 mg/l, 1000 mg/l 일 때와, 초기 농도가 500 mg/l이고 유속이 각각 30 BV/hr, 60 BV/hr, 100 BV/hr로 변화 될 때의 이온 교환탑에서 연속식 이온분리 실험을 하였다. Fig. 8에 보인바와 같이 유속이 100 BV/hr에서는 초기농도가 1000 mg/l일 경우 300분에서 포화되기 시작하였고, 초기 농도가 250 mg/l와 500 mg/l일 경우는 300분에서도 포화되지 않았고 유출액의 농도가 상당

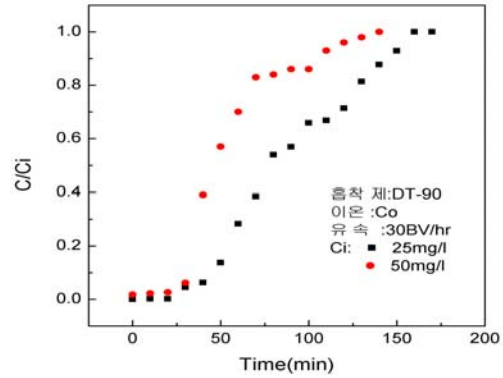


Fig. 6. Plots of effluent concentration of Co ion vs time at 30 BV/hr depending on different initial inlet concentration using DT-90.

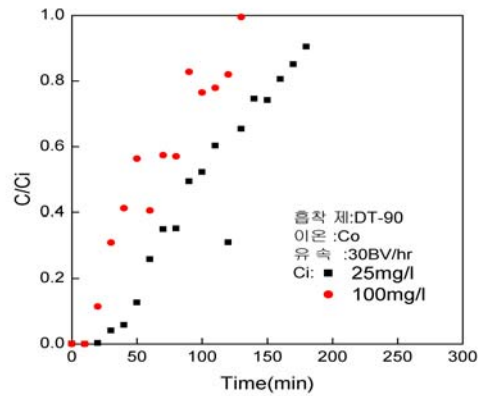


Fig. 7. Plots of effluent concentration of Co ion vs time at 30 BV/hr depending on different initial inlet concentration using DT-90.

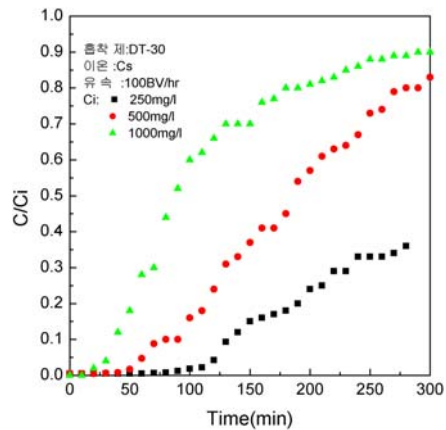


Fig. 8. Plots of effluent concentration of Co ion vs time at 100 BV/hr depending on different initial inlet concentration using DT-30.

히 완만하게 증가 하였다. 초기 농도를 500 mg/l로 고정 시키고 유속을 30, 60, 100 BV/hr로 변경 시켰을 때의 결과를 Fig. 9에 나타내었는데 역시 유속이 증가할수록 유출액중 Cs 검출 시간이 단축되었다. DT-30에 대한 Cs 이온분리 실험은 DT-90에 의한 Co 이온 분리 실험 보다 약 10배 정도의 초기농도로 진행되어 DT-30의 Cs 분리 효과가 매우 월등한 것으로 나타났다.

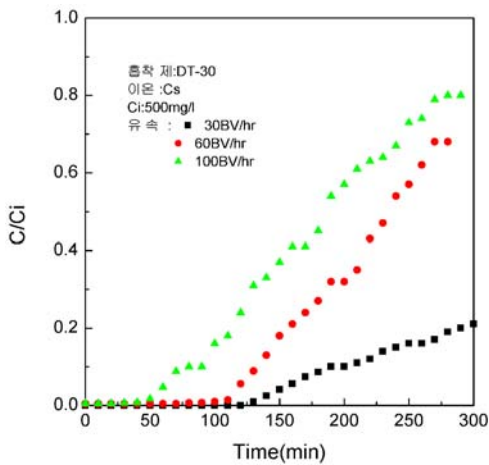


Fig. 9. Plots of effluent concentration of Cs ion vs time at fixed initial concentration depending on different BV/hr using DT-30.

#### 4.3 요오드 (I-) 이온의 이온 교환탑 실험

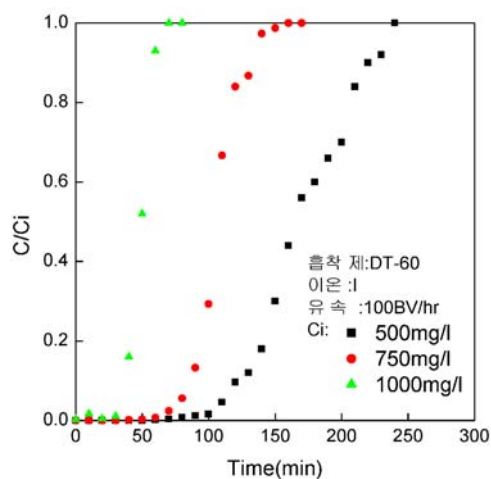


Fig. 10. Plots of effluent concentration of I ion vs time at 100 BV/hr depending on different initial inlet concentration using DT-60.

요오드 이온은 DT-60을 이용하여 이온 교환탑에서 이온을 분리하였는데 유속을 100 BV/hr로 하고 요오드의 초기 농도를 500, 750, 1000 mg/l로 변화 시키면서 실험하였다. 결과는 Fig. 10에 보인바와 같이 500 mg/l 때는 약 80분후부터 요오드가 유출액에서 검출되기 시작하였고 1000 mg/l 때는 약 40분 후에 검출되기 시작하였다. 초기 농도를 500 mg/l로 고정 시키고 유속을 변화시켰을 경우, 100 BV/hr 때가 80분, 200 BV/hr 때가 40분 정도 후부터 요오드 이온이 검출되는 것으로 관찰 되었다.

## 5. 불순물에 의한 분리 특성의 변화 실험

### 5.1 코발트 이온

중금속이온 이외의 불순물이 폐액 중에 혼합되어 있을 경우의 각 흡착제에 의한 분리특성을 실험하여 불순물이 이온제거에 주는 영향에 대해 연구하였다.

코발트 이온 분리를 위한 DT-90의 분리 특성에 있어서 계면활성제인 SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)가 첨가 되었을 때의 파괴 곡선을 Fig. 11에 나타내었다. 여기에 기름 (Oil)이 SDS와 동시에 첨가된 경우, SDS만 들어간 경우, 불순물이 들어가지 않은 경우를 비교한 것을 Fig. 12에 나타내었다. DT-90의 경우 원 폐액에 계면활성제 또는 기름이 불순물로 포함되었을 경우에도 원 코발트 이온의 분리 특성에서는 거의 영향을 주지 않았다.

### 5.2 세슘이온

세슘이온을 DT-30으로 처리할 때 계면활성제 (SDS)를 불순물로 첨가하였을 때의 영향을 Fig. 13에 나타내었고 여기에 기름을 첨가 하였을 때를 Fig. 14에 나타내었다. 이들을 불순물이 첨가되지 않은 경우와 비교한 것을 Fig. 15에 보였는데 여기에서 알 수 있듯이 DT-30의 경우에는 계면활성제 또는 기름이 큰 영향을 주는 것을 알 수 있다. 따라서 DT-30의 경우에는 계면활성제 또는 기름이 전처리 공정에서 충분히 제거 되어야 할 필요성이 큰 것으로 나타났다.

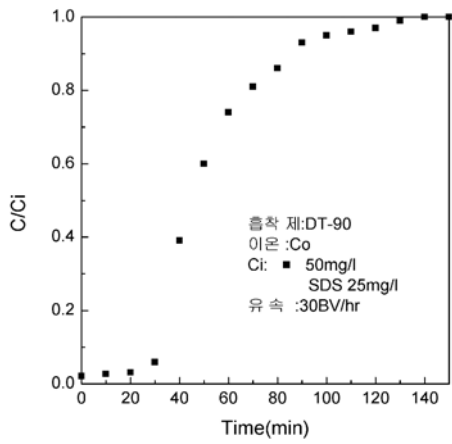


Fig. 11. Effect of SDS impurities on Co separation characteristics of DT-90.

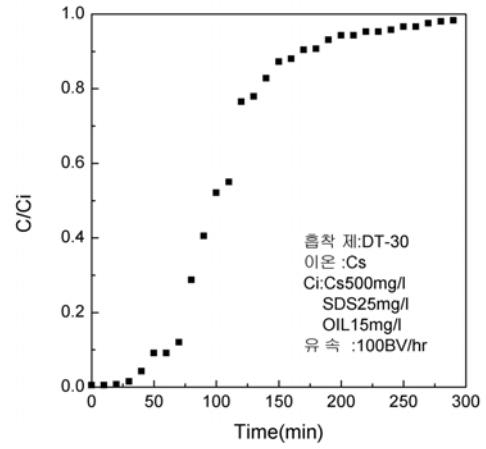


Fig. 14. Effect of SDS and oil impurities on Cs separation characteristics of DT-30.

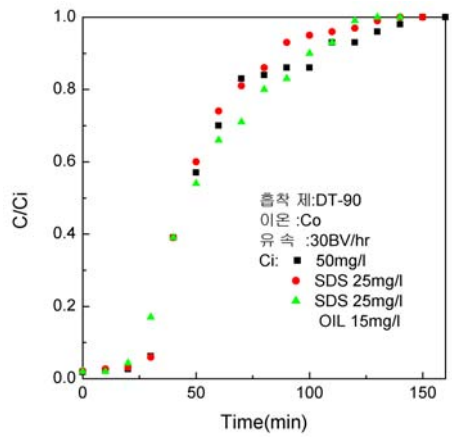


Fig. 12. Effect of SDS and oil impurities on Co separation characteristics of DT-90.

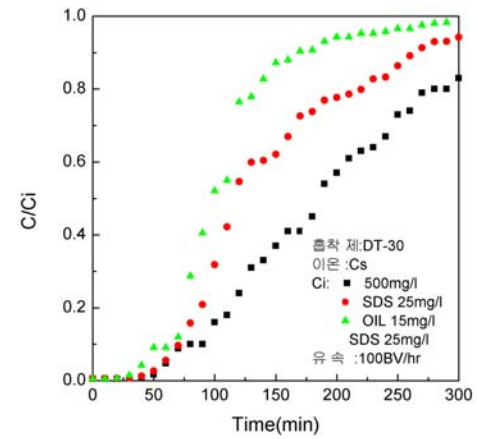


Fig. 15. Comparison of effect of various impurities on Cs separation characteristics of DT-30.

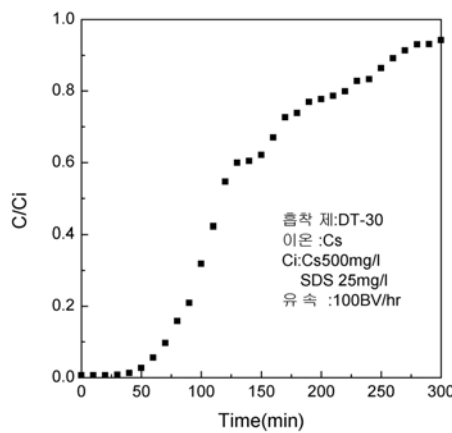


Fig. 13. Effect of SDS impurities on Cs separation characteristics of DT-30.

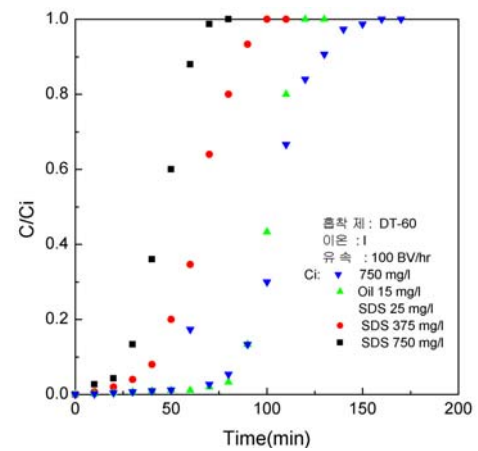


Fig. 16. Comparison of effect of various impurities on I separation characteristics of DT-60.

### 5.3 요오드 이온

요오드 이온을 DT-60을 이용하여 분리할 때 불순물로 계면활성제 SDS 및 기름이 들어간 경우에 대한 파괴곡선을 Fig. 16에 나타내었다. 결과와 같이 기름은 큰 영향을 주지 않았으나 계면활성제가 불순물로 첨가됨에 따라 DT-60의 이온 분리 특성이 크게 저하되었다. 따라서 DT-60의 경우도 역시 전처리 공정에서 계면활성제가 충분히 제거 되어야 할 중요성이 관찰되었다.

## 6. 결론

본 연구에서는 DT-30, DT-60, DT-80, DT-90 수지의 특성을 분석하였고 이들을 이용하여 코발트, 세슘 및 요오드에 대해 평형 분리특성 및 이온교환탑에서 연속식 실험을 행하였다.

DT-30은 세슘에 대해서 DT-80, DT-90은 코발트에 대해서 DT-60은 요오드에 대해서 우수한 분리특성을 나타내었다. 평형 실험에서 DT-30은 세슘에 대해 온도 증가에 따라 흡착량의 미세한 증가를 보였고 pH변화에 따라 흡착량이 크게 변화되었다. DT-80도 코발트에 대해 pH에 따라 평형 흡착량이 변화하였으나 온도의 변화에는 거의 영향을 받지 않았다. DT-60의 요오드 이온에 대한 평형 흡착량은 pH 또는 온도의 변화의 영향을 거의 받지 않았다.

이온교환 탑을 이용하여 연속적으로 중금속 함유 용액을 통과시키면서 실험한 결과에서도 DT-30의 세슘, DT-90의 코발트, DT-60의 요오드에 대한 분리특성이 좋은 것이 관찰되었다. 이 경우 DT-30의 세슘에 대한 분리특성 및 DT-60의 요오드에 대한 분리특성이 DT-90의 코발트에 대한 분리특성보다 우수한 것으로 나타났다.

이상의 특성 실험결과는 중금속 이온만이 용해되어 있을 때의 분리 특성이고 고체 불용물질 등의 입자성 불순물, 오일 등의 용액성 불순물, 계면활성제 등이 함유되어 있는 경우 이들이 DT의 분리 특성에 어떠한 영향을 주는가 하는 것도 연구되었는데

DT-90을 이용한 코발트 이온분리의 경우에는 계면활성제, 기름 등의 불순물이 분리 특성에 별로 영향을 주지 않았다. 세슘 분리를 위한 DT-30의 경우에는 이들 불순물이 큰 영향을 주어 불순물에 의한 분리 성능의 감소가 현저하게 나타났다. 또한 DT-60에 의한 요오드의 분리 경우에는 계면활성제가 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 따라서 이러한 불순물들은 DT수지탑 이전의 전처리공정에서 충분히 제거 되어야 하며 특히 DT-30을 이용한 코발트 이온 제거 경우 및 DT-60을 이용한 요오드 이온의 제거 경우에 중요한 것으로 나타났다.

## 참고 문헌

- [1] 이금용: 전력 기술 통권. 3, 12 (1990)
- [2] "원전봉소열 재생계통 운전의 최적화 연구" 한국 전력 기술연구원 (1992)
- [3] 김용욱: J. KSWPRC. 12, 15 (1989)
- [4] 임경: J, KSWPRC. 12, 19 (1990)
- [5] 강운석: "활성탄에 의한 중금속 이온의 흡착에 관한 연구", 한양대 석사학위 논문 (1987)
- [6] 박희우: "알루미늄의 흡착 성질", 성신여대 석사학위 논문 (1989)
- [7] 윤유영: "활성탄과 활성탄의 표면처리를 이용한 저농도 Cr(VI)의 제거에 관한 실험적 연구", 아주대 석사학위 논문 (1987)
- [8] 고광백외: "폐수처리 공학", 동화기술 (1992)
- [9] 박원학: 한국 폐기물 학회지. 11, 30 (1994)
- [10] Patterson, J. W.: "Industrial Wastewater Treatment Technology", Butterworths Pub., Boston (1985)
- [11] Sorg, T.: Water Wastes Eng.. 26 (1980)
- [12] Patterson, J. W., et al: J. WPCF. 49, 2397 (1977)
- [13] Alzenter, H. A.: J. AWWA. 55, 742 (1963)
- [14] David, W. S., et al: J. AWWA. 78, 98 (1986)
- [15] Richard, D., et al: J. AWWA, 78, 83 (1986)