

전기 화학적 이온 교환 기술

E.W.Hooper

AEA TECHNOLOGY, UK.

AEA TECHNOLOGY는 보다 진보된 방사성 폐액 처리 기술을 개발하기 위해 여러 가지 폐액 처리 복합 공정에 대해 연구하고 있다.

복합 공정으로 여과막, 자외선, 전기 화학 및 자기 분리와 같은 여러 가지 공정을 무기 이온 흡착제와 병행하여 사용하고 있으나, 본 논문에서는 최근 수행중인 전기 화학적 이온 교환 공정에 대해 논의하였다.

서론

전기 화학적 이온 교환(EIX : Electrochemical Ion Exchange) 기술은 전류의 방향에 따라 흡착 및 재생 반응을 촉진시키는 전기적 구동력(electrical driving force)을 이용하는 진보된 이온 교환 기술로, 전기 분해와 종래의 이온 교환법이 결합된 분리 공정이다.

EIX는 재생용 화학 약품을 사용하지 않기 때문에 폐기물 처리시 종래

의 이온 교환 방법에 비해 더 큰 감용비를 얻을 수 있다.

또한 전기적 구동력은 이온 교환 용량을 크게 할 수 있는 장점도 가지고 있다.

AEA TECHNOLOGY는 초기에는 이 공정을 주로 방사성 액체 폐기물을 처리하는 데 적용하여 왔으나, 최근에는 독성 물질 또는 귀금속 이온의 회수, 질산염 제거 등 비원자력 분야의 폐기물 처리 등으로 활용 분야를 확대하고 있다.

초기의 EIX 전극은 탄성 중합체 바인더를 이용하여 만든 전극망(mesh electrode) 위에 이온 교환 수지층을 두껍게 코팅하여 만들었다.

이온 교환기는 유기성 또는 무기성이 있으나, 원자력 분야에서는 내방사선이 더 큰 무기 이온 교환기를 많이 이용하고 있다.

제거하고자 하는 이온에 따라 양이온 또는 음이온 교환기를 선택적으로 사용하고 있으며, 경우에 따라서는 양이온과 음이온 EIX 전극을 결합한 시스템도 성공적으로 운전되고 있다.

EIX의 기본 메커니즘은 아주 단순하다.

<그림 1>에 양이온 EIX 시스템에

대한 반응 체계를 제시하였다(음이온 흡착 반응도 이와 유사한 메커니즘을 갖고 있다).

전압의 극성(voltage polarity)을 바꾸면 반대의 전극 반응이 일어나, 흡착되었던 양이온이 음극으로 코팅된 교환기에서 생성되는 수소 이온에 의해 용액 속으로 용리된다.

반대쪽의 전극에서는 흡착 과정에서 일어나는 반응의 결과로, 수소 이온이 교환기에 의해 흡착된 양이온을 대체함으로써, pH가 감소하게 된다.

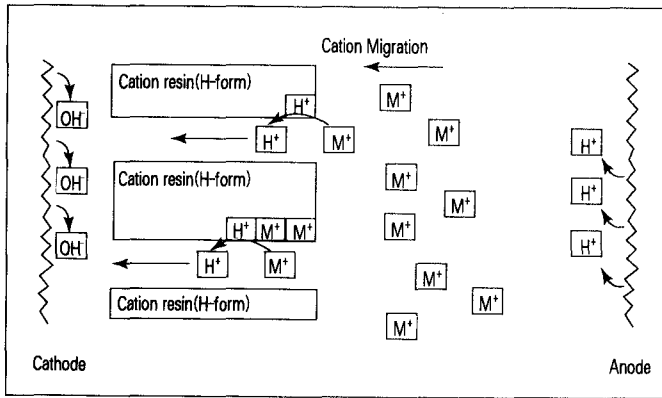
재생 반응 동안에는 이전에 흡착되었던 양이온의 수산화물을 함유한 용액이 생성된다.

따라서 pH를 측정하여 이온 교환 공정을 모니터링할 수 있다.

또한 전기 화학적 재생 과정에서 금속 수산화물(metal hydroxide)의 침전을 방지하기 위해 농축액측의 pH를 조절해야 하기 때문에 이러한 pH모니터링이 필요하다.

이 시스템은 전극 후면의 농축액을 연속적으로 추출할 수 있도록 개발되었다

즉 농축액측의 pH를 조절함으로써 용해성 원소는 연속적으로 추출할 수 있고, 극히 일부분의 비용해성 원



(그림 1) 전기 화학적 이온 교환

소만 전극에 남겨둘 수 있게 하였다.
 이는 농축액층의 사용 기간을 길게 하여, 극성을 전환시켜 줄 필요가 없게 되는 장점이 있다.

운전 경험

CEC가 공동으로 수행하고 있는 파일럿 규모 실증 프로그램의 일환으로, 본 시스템을 두 가지 유형의 폐기물-벨기에의 Doel PWR 원전의 일차 냉각제 처리와 Harwell에 있는 UKAEA 원전의 액체 폐기물-을 처리하는 데 적용하였다.

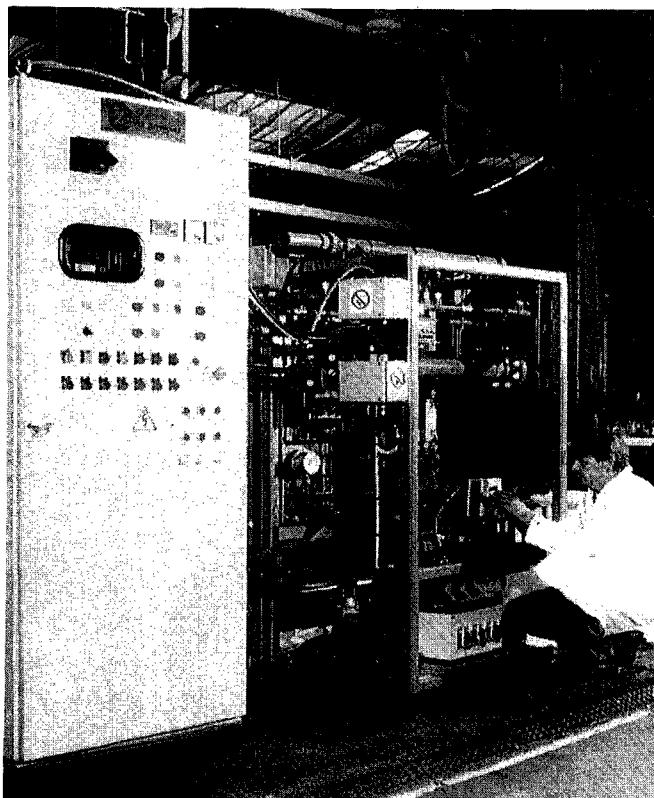
1. PWR 폐기물 처리

Doel PWR 원전의 실증 연구 목표는 방출 방사능량(주로 Co-60)을 1 Bq/ml 이하로 감소시키고, 붕소(B)의 방출량을 50ppm 이하로 낮추는 것이었다.

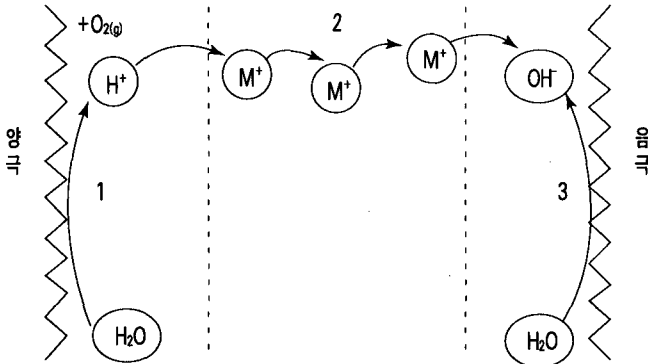
또 다른 목적으로는 포화 농도 7,000ppm 이하에서 1ppm Cl/SO₄ 이하의 순도로 붕산염을 회수함으로써 ILW 폐기물 부피를 최소화하는 것이다.

실증 연구 결과, 3단계 공정으로 이러한 목표를 달성할 수 있었다.

첫번째 단계인 양이온 EIX(CEIX)에서 활성 양이온들(active cations)을 제거하고 붕산염 이온이 비이온성으로 되도록 PH를 충분히 산성으로 조절 한 다음, 두 번째 단계의 음이온 EIX와 양이온 EIX를 병행 운전하는



벨기에의 Doel 원전에 설치된 파일럿 플랜트



1. 양극에서 물의 전기 분해 수소 이온 생성 반응: $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \xrightarrow{\text{oxidation}} 4\text{H}^+ + \text{O}_2(\text{g})$
2. 흡착된 금속과 수소 이온 치환 반응: $\text{R-M} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{elution}} \text{R-H} + \text{M}^+$ 양이온의 음극 이동
3. 음극에서 물의 전기 분해 수산 이온 생성 반응: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{reduction}} 2\text{OH}^- + \text{H}_2(\text{g})$

〈그림 2〉 전기 화학적 이온 교환 반응

CAEIX 결합 공정에서 잔여 양이온/음이온 오염 물질과 부식성 음이온을 제거한다.

마지막 세 번째 단계인 음이온 EIX(AEIX)공정에서는 pH를 염기성으로 조절하여 붕산염을 농축 붕산으로 회수한다.

〈사진〉은 Doel 원전에 설치된 파일럿 플랜트이며 이에 대한 사양은 다음과 같다.

- ① CEIX와 CAEIX이 연속 공정으로 방사능을 5.2Bq/ml에서 0.7Bq/ml 이하로 감소시킴.
- ② CAEIX 단계에서 Cl과 SO4의 농도를 36ppm에서 0.5ppm이하로 감소시킴.
- ③ AEIX공정에 의해 붕소 농도를 860~1800ppm에서 23ppm이하로

낮춤.

- ④ 붕산을 6500~9000ppm(B)으로 농축.
- ⑤ 방사능 제거를 위한 전력 소모량: 14kWh/m³
- ⑥ 74% 전류 효율(current efficiency)로 붕소 회수(증류 공정시 필요한 에너지량의 1/17).
- ⑦ ILW 부피 감용비 1600 이상.
- ⑧ 2년간 플랜트 운전.

이후 이 통합시스템은 Harwell의 full scale 실증 플랜트에서 비방사성 모의 폐액을 이용하여 실증되었다.

또한 후속 연구에서는 방사성 핵종의 선택성을 향상시키기 위해 전극 구조를 flow-through 3-D structure로 변경시켰다.

이로 인해 방사성 핵종에 대한 선

택성이 상당히 증가되어 10⁴이상의 제염 계수를 얻을 수 있었고 플랜트 크기와 에너지 비용을 14배 감소시킬 수 있었다.

2. Harwell 원전의 폐기물 처리

시간당 350리터의 폐기물 처리 용량으로 15개월 동안 운전하였으며, Cs와 Co 방사능을 0.25Bq/ml이하로 감소시키고자 하는 목표를 초과 달성할 수 있었다.

Doel 원전의 처리 시설과 마찬가지로 EIX공정의 life cycle에 실증 실험을 성공적으로 완수하고 해체되었다.

3. 3-D EIX

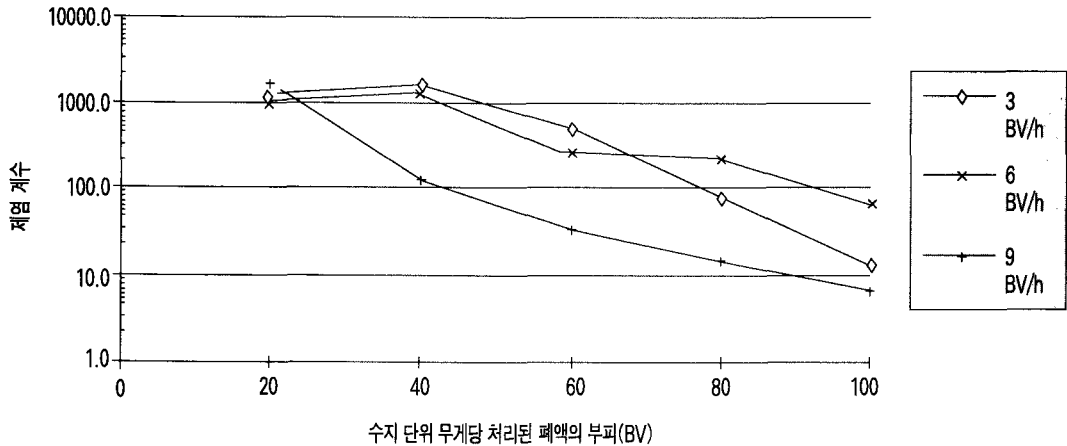
3-D EIX는 Hanford Tank Waste로부터 세슘(Cs)을 제거하는 것과 같이 농축액으로부터 극미량의 오염 물질을 제거하는 데 적용할 수 있다.

전기 화학적 재생 과정에서는 양극에서 산(acid)을, 음극에서 염기(base)를 만들기 위해 전기 분해를 이용한다.

산 또는 염기는 이온 교환 수지에 흡착되고, 양극에서 생성된 양자(proton)와 함께 재생된다.

이러한 재생 과정을 〈그림 2〉에 제시하였다.

음극에서의 수산화 이온의 생성은 환원 전극액(Catholyte)이 pH를 증가시킨다.



〈그림 3〉 BV 및 유량에 따른 Cs제거 제염 계수의 변화

Hanford Tank Waste AN107의 폐액을 모사한 모의 폐액 처리시 얻은 흡착 결과를 〈그림 3〉에 제시하였다.

이 실험에서 세습 이온의 농도는 나트륨 이온의 농도보다 10,000배 정도 낮았으며, 후속 전기화학적 공정에 의해 이온 교환 매트릭스로부터 98% 이상의 세습을 회수할 수 있었다.

EIX 기술의 혁신성

전기 화학적 이온 교환 기술은 종래의 이온 교환해 비해 다음과 같은 장점과 기술의 정보를 가져왔다.

- ① 수지의 반복 사용 및 높은 이용률(시스템의 성능 저하 없이 2000번 이상의 흡착/재생 반응)
- ② 폐기물 처리시 수지의 연속적인 재생 가능

- ③ 단순한 자동 원격 조절
- ④ 재생약품 사용량 최소화—대부분의 음이온과 일부의 양이온 처리 과정에서 재생 약품 불필요
- ⑤ 높은 폐기물 감용비로 폐기물 처분 비용 감소
- ⑥ 전기적 구동력으로 이온을 이동(migration)시켜, 단순한 화학적 확산시 발생할 수 있는 파울링(fouling) 효과 감소

기술 현황 및 전망

이 기술은 원래 원전 폐기물 처리를 위해 개발되었으나, 다양한 폐기물—PWR drain channel, 일차 계통 순환수 및 저장조 수처리, AGR drain channel 및 저장조 수처리, Magnox 이차 냉각재 및 저장조 수처리, 제염수 처리, Harwell 부지

LLW 처리 및 플루토늄 재처리 수처리 등—에 대한 실험실 규모 실증 연구를 수행하였다.

PWR 및 Harwell 부지에 대해서는 단위 모듈 파일럿 시설을 이용하여 액체 폐기물을 처리하였을 뿐만 아니라, 다중 모듈(multi-module) 시스템에 대해서도 성공적으로 실증되었다.

본 연구를 통해, 전극 면적에 비례하여 EIX 공정의 처리량을 1000배 이상 scale up 하는 연구를 실증하여 시설을 단순화할 수 있었다.

본 시스템은 98년부터 상업화할 수 있을 것으로 예상된다.

또한 중금속(Pb, Hg, Cd, Cr, Cu, As, Se, Sb 등) 및 귀금속(Rh, Pt, Au, Tr 등)을 제거/회수하거나 음용수 내의 질산염 제거 등 비원자력 분야에도 이 기술을 적용하기 위해 실험실 규모의 연구를 계속 수행하고 있다.