Polymer(Korea), Vol. 41, No. 4, pp. 709-718 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.4.709
ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

막 결합형 축전식 탈염공정을 이용한 수용액 중 방사성 이온의 제거 연구

윤원섭 · 임지원†
한남대학교 화공신소재공학과
(2017년 2월 1일 접수, 2017년 2월 21일 수정, 2017년 2월 27일 채택)

Studies on the Removal of Radioactive Ions in Water Using Membrane Capacitive Deionization Process

Won Seob Yun and Ji Won Rhim†
Department of Advanced Materials and Chemical Engineering, Hannam University, 1646 Yuseongdae-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34054, Korea
(Received February 1, 2017; Revised February 21, 2017; Accepted February 27, 2017)

초록: 본 연구에서는 이온교환막의 소재로서 술폰기가 함유된 폴리이서이서케톤(SPEEK)과 아민기가 함유된 폴리설폰(APSf)을 합성하였다. 합성한 이온교환고분자는 탄소전극에 코팅하여 복합 탄소전극을 제조하였으며 방사성 이온이 포함된 $CsNO_3$과 $Sr(NO_3)_2$ 수용액에 대하여 축전식 탈염 기술에서의 적용성을 평가하고자 하였다. 운전조건으로는 흡착 시간 및 전압, 탈착 전압, 공급액의 농도 및 유속에 대하여 제염 효율을 평가하였다. 15 mL/min의 유속에서 1가 이온이 포함된 $CsNO_3$ 20 mg/L을 공급액으로 하며 1.5 V로 3분간 흡착시키고, -0.1 V로 1분 탈착시켰을 때 98.5%의 제염 효율을 보였다. 동일한 조건에서 2가 이온이 포함된 $Sr(NO_3)_2$ 20 mg/L 공급액의 경우 94%의 제염 효율을 나타내었다.

Abstract: In this study, sulfonated poly(ether ether ketone) and aminated polysulfone as ion exchange materials were synthesized. The composite carbon electrodes coated with ion exchange polymers onto carbon electrodes were prepared and then the applicability of the membrane capacitive deionization (MCDI) was evaluated for the solution containing $CsNO_3$ and $Sr(NO_3)_2$ of radioactive ions in water. The absorption time and voltages, desorption time and voltages, feed concentration and flow rate as the operating conditions were investigated in terms of the decontamination efficiency. The decontamination efficiency, 98.5%, was obtained for the feed concentration, $CsNO_3$ 20 mg/L containing monovalent ion at 1.5 V and 3 min for adsorption voltage and time, and -0.1 V and 1 min for desorption voltage and time. At the same operating conditions, the decontamination efficiency, 94.8%, was achieved for $Sr(NO_3)_2$ 20 mg/L solution as the bivalent ion.

Keywords: membrane capacitive deionization (MCDI), radioactive ion, decontamination efficiency, cesium, strontium.

서 론

원자력발전은 화력, 수력 등 다른 발전 방식에 비하여 연료비가 적게 들기 때문에 발전 비용이 가장 적게 든다. 또한 화석연료를 태울 때 발생하는 유해물질이 방출되지 않기 때문에 환경보존 측면에서도 효과적인 발전 방식으로 평가된다. 그러나 원자력 발전 과정에서 발생되는 방사선 및 방사성 폐수는 환경과 인체에 막대한 영향을 끼친다. 그렇기 때문에 이를 해결하고자 하는 방법이 필요하며, 이와 관련한 연구가 주목받고 있다. 특히 방사성폐수 처리에 대한 문제는 인간이 해결해야 할 과제 중 하나로 꼽힌다. 자연상에 존재하는 대부분의 원소는 원자핵이 안정하여 방사선을 방출하지 않는다.[1] 핵반응이 일어나 방사선을 방출하는 원소를 방사성 원소라고 하며 방사선에 노출된 동식물들은 돌연변이를 발생시키게 된다. 방사선이 인체의 몸속에 조사되면 방사선 에너지를 흡수하여 인체의 대부분을 구성하고 있는 물 분자 일부가 분해되면서 -OH기의 자유라디칼을 형성하는데 형성된 자유라디칼은 염색체 DNA의 변형이 일어나 불완전 염색체를 형성하여 돌연변이를 발생시킨다.[2]

원전사고의 대표적인 사례로는 1957년 11월 29일 구 소련에서 발생한 키시팀사고와 1986년 4월 26일 우크라이나에서의 체르노빌 원자력발전사고, 2011년 3월 11일에 발생한 일본 후쿠시마 원자력발전사고가 있다. 후쿠시마 원자력발전사고는 세계에서 2번째로 큰 원전사고로서 사고 이후 방사능의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jwrhim@gmail.com

대기 유출과 토양, 바다, 지하수에 방사성 물질이 누출되었고 이러한 누출로 인한 다른 국가들에게도 영향이 끼치면서 막대한 피해를 주고 있다. 이로 인해 우리나라도 안전지대라고 할 수 없으며, 국내에 있는 원자력 발전소의 사고 가능성을 배제하지 못한다. 따라서 더 큰 문제가 발생하기 전에 방사성 처리 기술에 대하여 많이 연구가 이루어져야 한다.[3-6]

방사성 물질을 처리하는 기술은 여러 가지 방법이 연구되었다. 여러 기술 중 막분리 공정이 주를 이루고 있으며 이온교환 공정이나 역삼투막 공정으로 많이 이용되고 있다. 이온교환수지를 이용하여 이온을 제거하는 이온교환법은 유기이온교환수지보다 무기이온교환수지가 단위 수지 부피당 폐액 처리 부피가 5~10배 정도 큰 것으로 나타났고 방사능 이온 제거에 효과가 있는 것으로 보인다.[7,8] 역삼투법은 방사능 폐액을 처리하는 공정 중 이미 검증이 된 공정으로써, 성공적으로 운영되고 있다. 이온교환법이나 역삼투막 방법이 높은 제거율을 보이고 상용화되어 있지만 이온교환법이나 역삼투막 방법보다 에너지 저감 효과가 뛰어나고 추가 오염물질을 발생시키지 않는 친환경적인 기술인 축전식 탈염 기술(capacitive deionization; CDI)은 차세대 기술로 주목받고 있다.[9]

축전식 탈염 기술은 탄소전극에 전위를 인가하였을 때 전극에서의 정전기전 인력으로 이온을 흡착하는 원리를 이용한 탈염 기술이다.[10-12] 축전식 탈염 기술은 1960년대 후반에 처음으로 소개되었지만 오랫동안 연구가 되지 않고 있다가 2000년대 들어서야 다양한 탄소소재 개발과 이온교환막들이 개발되면서 막이 결합된 형태인 막 결합형 축전식 탈염 기술(membrane capacitive deionization; MCDI) 연구가 본격적으로 시작되었다.

막 결합형 축전식 탈염 기술은 다공성 탄소 전극에 분리막(membrane)을 결합한 기술로서, 축전식 탈염 기술의 단점인 전기이중층의 발생으로 인한 염 제거효율 감소를 보완하기 위하여 개발된 기술이다. 이 때 전기이중층(electrical double layer)이란 전하끼리 서로 끄는 인력과 척력이 복합적으로 작용하여 물질표면에 표면 전하와 인력이 작용하는 이온과 그 이온과의 인력이 작용하여 생긴 층을 말한다.[13-15] 전기이중층은 이온의 흡착 시 흡착되었던 이온들이 완전히 탈착되지 않아 다음 흡착 시 충분한 흡착이 이루어지지 않기 때문에 효율의 감소를 야기한다. 이 문제를 해결하기 위하여 전극에 이온선택성을 가지는 이온교환막을 결합하는 방식을 도입하여 전기이중층의 발생으로 인한 제거효율 저하를 해결하는 연구가 발표된 바 있다.[12,16-20] 뿐만 아니라 막 결합형 축전식 탈염 기술은 질산성질소 뿐만 아니라 하수 성상에서도 선택적으로 이온을 제거하는 연구가 진행되고 있으며 이에 응용 범위가 폭 넓은 기술로 평가받는다. 하지만, 방사성 이온에 대한 연구 실적은 미비하다. 과거에 방사성 이온인 세슘을 전기화학적 분리에 의해 이온교환막을 사용한 사례가[8] 발표된 바 있으나 막 결합형 축전식 탈염기술을 이용하여 방사성 이온을 분리한 사례는 전 세계적으로 보고된 바 없다.

본 연구에서는 막 결합형 축전식 탈염 기술을 이용하여 방사성 이온의 제거 가능성의 여부를 알아보고자 하였다. 이에 아민기와 술폰기가 도입된 이온교환고분자를 직접 합성하였으며 양이온 교환막으로는 sulfonated poly(ether ether ketone)(SPEEK)를, 음이온 교환막으로는 aminated polysulfone(APSf)를 사용하였다. 방사성 원소가 포함된 공급액은 질산세슘과 질산스트론튬 수용액에 대하여 수행하였으며 공급액의 유속 및 농도, 흡착 전압 및 시간, 탈착 전압 등을 달리하여 제염 효율을 비교하였다.

실 험

실험재료. 본 연구에서 음이온교환고분자를 합성하기 위하여 polysulfone(PSf, Udel®, P-3500, Mw. 66,100, Belgium)을 이용하였으며, 아민화 반응은 trimethylamine(TMA, 30% mass in water, Junsei, Japan)를 사용하였다. 클로로 메틸화 반응에서 Tin(II) chloride ($SnCl_2$, Junsei, Japan)는 촉매로 사용되었으며 메틸화제로는 chloro-methyl ethyl ether(CMEE, 96%, TCI, Japan)를 사용하였다. 양이온교환고분자 합성에는 poly(ether ether ketone)(PEEK, Victrex®, 450PF, UK)을 이용하였고, sulfonic acid로 술폰기를 도입하여 술폰화 반응을 진행하였다. 그 외에 1,2-dichloroethane(DCE, 99.5%, Junsei, Japan), *N*,*N*-dimethylacetamide(DMAc, 99%, Junsei, Japan), *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP, 99% Junsei, Japan)를 용매로 사용하였다. 실험에 사용된 다공성 탄소 전극은 국내 충청남도 청원 소재의 Purechem, Co.의 것을 사용하였다. 또한 방사성이온이 포함된 공급액을 제조하기 위한 시약으로는 질산세슘과 질산스트론튬을 사용하였으며 순도 98% 이상의 것을 사용하였다.

음이온교환고분자 합성. 음이온교환고분자는 PSf를 아민화하여 제조하였다. PSf 20 g을 용매인 DCE에 8 wt%로 녹이고 40 °C의 조건에서 중탕시켜 주며 촉매인 $SnCl_2$를 고분자 대비 10%로 넣어 교반시킨다. 교반되는 용액에 CMEE를 2:1 몰비로 칭량하여 뷰렛으로 한 방울씩 적가하며 4시간 동안 교반시켜 준다. 그 후에 용액을 메탄올로 수차례 세척한 뒤 고화된 PSf를 70 °C 오븐에서 12시간 건조시킨 후 건조된 고분자를 DMAc에 8 wt% 농도로 용해시킨다. 완전히 용해된 PSf 용액은 TMA를 CMEE와 같은 몰 비로 뷰렛을 이용하여 넣어준 뒤 12시간 이상 충분히 교반시켜 불순물을 제거한다. Figure 1(a)에 음이온교환고분자의 합성방법을 나타내었다.

양이온교환고분자 합성. 양이온교환고분자는 PEEK를 술폰화하여 제조하였다. PEEK는 24시간 정도 완전히 건조시킨 후에 20 g을 황산에 넣고 덩어리지지 않을 정도로 빠르게 40시간 교반시킨다. 반응시킨 PEEK를 얼음이 담긴 증류수에

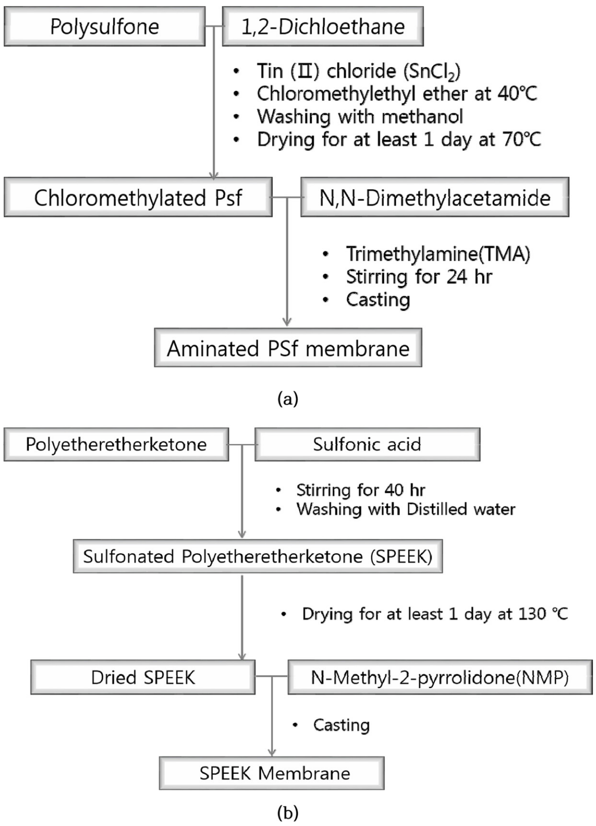


Figure 1. Preparation of (a) APSf; (b) SPEEK membranes.

넣어 반응을 종결시킨다. 고화된 SPEEK를 세척수의 pH가 6이 될 때까지 수차례 증류수로 세척한다. 세척 후 물기를 제거하고 130°C 오븐에서 24시간 건조시킨다. 건조한 SPEEK를 NMP에 11 wt%가 되도록 녹인 후에 불순물을 제거한다. Figure 1(b)에 양이온교환고분자의 합성방법을 나타내었다.

이온전도도(Ion Conductivity). 이온전도도를 측정하기 위해 증류수에 막을 충분히 침적시킨 후에 다음을 진행하였다. 다음 1 M H_2SO_4 측정용액에 충분히 침적시킨 후에 준비된 막을 셀 중앙부분에 위치시킨 후 양쪽 방에 1 M H_2SO_4 용액을 채우고 항온수조에서 온도를 평형에 도달하게 하였다. 실험에 사용된 전극은 Pt(1×1 cm^2)으로 직접 제작하여 사용하였으며 주파수 1000 Hz, 전압 1 V에서 LCR hitester(reactance capacitor resistor tester, Hioko Model 3522)로 전기 저항을 측정하였다(R_1). 다음은 막을 꺼낸 후 1 M H_2SO_4 수용액의 저항을 측정하였다(R_2). 막의 전기저항 R은 R_2-R_1으로부터 구하였다. 이를 이용하여 식 (1)로 이온전도도 K 값을 구하였다.

$$K = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot S} \tag{1}$$

이온교환용량(Ion Exchange Capacity, IEC). 양이온교환막의 이온교환용량을 측정하기 위해 측정하고자 하는 이온교환막을 HCl 용액에 하루 이상 충분히 침적시킨다. 평형상태에 이른 이온교환막을 증류수로 충분히 씻어 막 표면에 남아있는 산 용액을 제거한다. 다시 NaCl 염 용액에 담가 H+ 이온을 치환하도록 한다. NaOH 용액으로 적정하여 식(2)에 의하여 이온교환용량을 계산한다.

$$X = \frac{V_{\rm NaOH} C_{\rm NaOH}}{m_{\rm dry}} \left[\frac{meq}{g_{\rm dry}}\right] \tag{2}$$

음이온교환막의 이온교환용량을 확인하기 위하여 1 M NaCl 용액에 충분히 담가 두어 Cl^-기로 모두 치환시키고 평형상태에 이른 이온교환막을 증류수로 충분히 씻어 막 표면에 남아있는 NaCl을 제거한다. 0.5 M Na_2CO_3에 담가 두어 CO_3^{2-}과 치환되도록 한다. $AgNO_3$ 용액으로 적정하여 식 (3)을 이용하여 이온교환용량을 계산한다.

$$X = \frac{V_{\rm AgNO_3} C_{\rm AgNO_3}}{m_{\rm dry}} \left[\frac{meq}{g_{\rm dry}}\right] \tag{3}$$

이 때, $m_{\rm dry}$는 건조된 막의 무게, V는 소모된 적정용액의 부피, C는 적정에 사용된 용액의 농도를 나타낸다.

술폰화도(Degree of Sulfonation).[21] 술폰화도는 물질에 함유된 술폰산 그룹의 수를 나타내며 고분자 내의 술폰화된 술폰산 단위로 정의된다. 술폰기의 결합이 많을수록 높은 술폰화도를 나타내며, 술폰화도는 IEC와의 서로 호환성의 개념을 지니고 있어 IEC를 이용하여 술폰화도를 측정하였다. 적정법을 이용하여 IEC를 찾고 술폰화 정도를 계산하였으며. 식 (4)를 이용하여 계산하였다.

$$DS = \frac{110 \times M_{\rm NaOH} \times V_{\rm NaOH} \times 10^{-3}}{W - (81 \times M_{\rm NaOH} \times V_{\rm NaOH}) \times 10^{-3}} \tag{4}$$

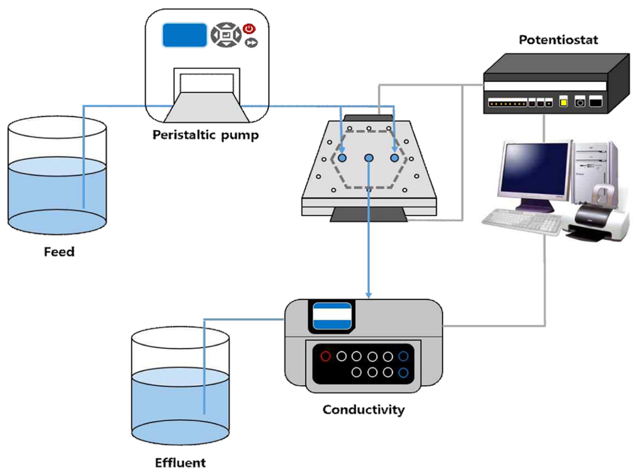
함수율(Water Content). 이온교환막의 함수율을 구하기 위해 이온교환막을 적당한 크기로 절단한 후에 증류수에 담가 하루 이상 충분히 침적시켰다. 그 다음 막을 꺼내어 막 표면의 수분을 제거하고 밀폐 용기에 넣어 무게를 측정하였다. 다음에 진공오븐에서 건조시켜 수분을 모두 제거한 후에 무게를 측정하였다. 함수율은 막의 건조 전후의 질량 변화를 기초하여 계산하며 식 (5)를 이용해 함수율을 구하였다.

$$\text{함수율}(\%) = \frac{W_{\rm wet} - W_{\rm dry}}{W_{\rm dry}} \times 100 \tag{5}$$

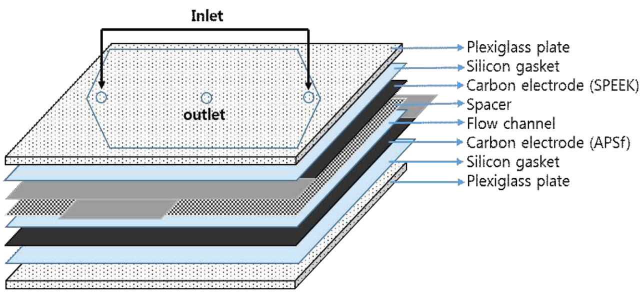
Scanning Electron Microscope(SEM). 이온교환고분자 용액의 코팅 유무를 파악하기 위하여 SEM 사진을 통해 관찰하였다. FE-S-4800(Hitachi, Japan)을 사용하였으며, 분석 전 전극은 진공오븐에서 완전 건조시킨 뒤, 단면구조를 살펴보기 위해 액체질소를 이용하였다. 또한 시료는 고진공 상태에서 측정되기 때문에 시료를 완전 건조시켜 시료표면에 전

도성을 주고 표면을 보호하기 위해 백금으로 코팅을 진행하였으며, 시료를 금속판에 고정을 시킨 뒤 SEM 분석을 진행하였다.

막 결합형 축전식 탈염 시험. 복합탄소전극 제조를 위해 다공성 탄소전극에 casting knife를 이용하여 직접 코팅 후 80 ℃ 오븐에서 건조하였다. 건조된 복합탄소전극을 증류수에 담가 보관 후에 실험에 사용되었으며, 유효면적 100 cm^2을 가지는 육각형 형태의 셀을 사용하였다. 두 개의 탄소전극 사이에 나일론 소재의 스페이서를 삽입하여 전극과 전극의 닿음을 방지해 주었다. 실험에 사용된 장치의 구성도는 Figure 2(a)와 같다. 공급수는 두 곳으로 흐르게 하였으며 연동펌프 (Masterflex Co., P/S 1400-1120, Germany)를 이용하여 일정한 유속으로 공급해주었다. 유입된 공급수는 셀 중앙의 부분에서 한 곳으로 모아 유출되게 구성하였다. 또한 셀에 전류 또는 전압을 가해주기 위하여 전위가변기(potentiostat, WonAtech Co., WPG 100e, Korea)를 이용하여 흡-탈착 시험을 수행하였다. 전위 가변기로 전류 또는 전압을 가해준 후 셀 중앙부로 유출된 유출수는 TDS 전도도 장치(TDS conductivity, istek, EC-470L, Korea)를 이용하여 2초 간격으로 컴퓨터와 연결된 소프트웨어를 사용하여 측정되도록 하였다. Figure 2(b)는 이온교환고분자를 코팅한 육각형 형태의 셀 및 이의 배열을 나타낸 것이며, 제염 효율은 식 (6)으로 계산하였다.



(a)



(b)

Figure 2. Schematic diagram of (a) experimental apparatus; (b) MCDI cell figuration.

$$\eta_d(\%) = \left(1 - \frac{C_{\mathrm{eff}}}{C_0}\right) \times 100 \tag{6}$$

이때, C_{eff}는 배출수의 평균 농도를 나타내며 C_o는 공급액의 초기농도를 나타낸다.[22]

결과 및 토론

흡착 성능은 전극을 형성하는 물질에 따라 영향을 끼치게 된다. 이온교환고분자가 결합된 막 결합형 축전식 탈염 기술의 경우 이온교환고분자의 물성 및 특성에 의존하게 되며 제염 효율에 영향을 주게 된다. 이온교환중합체인 친수성 작용기 중 양이온 교환막에서의 작용기는 $-SO^{3-}$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$가 있으며, 음이온 교환막에서의 작용기에는 $-NH_3^+$, $-NR_2H^+$, $-NR_3^+$, $-PR_3^+$가 있다. 이러한 작용기들이 제염 기술에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 이온교환고분자의 기본 물성치는 효율을 결정하는 중요한 인자이며 함수율, 이온교환용량, 이온전도도, 술폰화도 등의 기본 특성을 Table 1에 나타내었다.

Scanning Electron Microscope(SEM). Figure 3은 음/양 이온교환고분자를 다공성 탄소 전극에 캐스팅법으로 코팅 한 후 복합탄소전극의 코팅층 여부를 알아보고자 SEM 분석을 실시하였다. Figure 3(a)는 다공성 탄소전극의 표면과 단면, Figure 3(b)는 음이온교환고분자인 APSf가 코팅된 복합탄소전극의 표면과 단면, Figure 3(c)는 SPEEK가 코팅된 복합탄소전극의 표면과 단면을 나타낸 것이다. 다공성 탄소 전극의 경우 불규칙한 활성탄 입자로 인하여 거친 표면 및 단면과 다공성 형태를 나타낸다. 하지만, 이온교환고분자를 코팅하였을 경우 거친 표면의 경우 매끄럽게 코팅이 된 것을 알 수 있었으며 코팅층으로 인하여 다공성 구조는 관찰되지 않았다. APSf로 코팅된 복합탄소전극의 경우 14.5 μm의 두께로 코팅이 되었으며 SPEEK로 코팅된 복합탄소전극의 경우에도 14.5 μm로서 두 경우 모두 동일한 두께로 코팅층이 형성된 것을 알 수 있었다. 이로써 이온교환고분자가 다공성 탄소전극 표면에 알맞게 코팅이 된 것을 확인할 수 있었다.

탈착 전압에 따른 제염 효율 비교. 축전식 탈염공정에서

Table 1. Basic Properties of the Synthesized Ion Exchange Polymers for MCDI Application

	Swelling degree (%)	Ion exchange capacity (meq/g)	Ion conductivity (S/cm)	Degree of sulfonation (%)
APSf	13.8	2.57	0.06	-
SPEEK	13.4	3.2	0.07	0.47

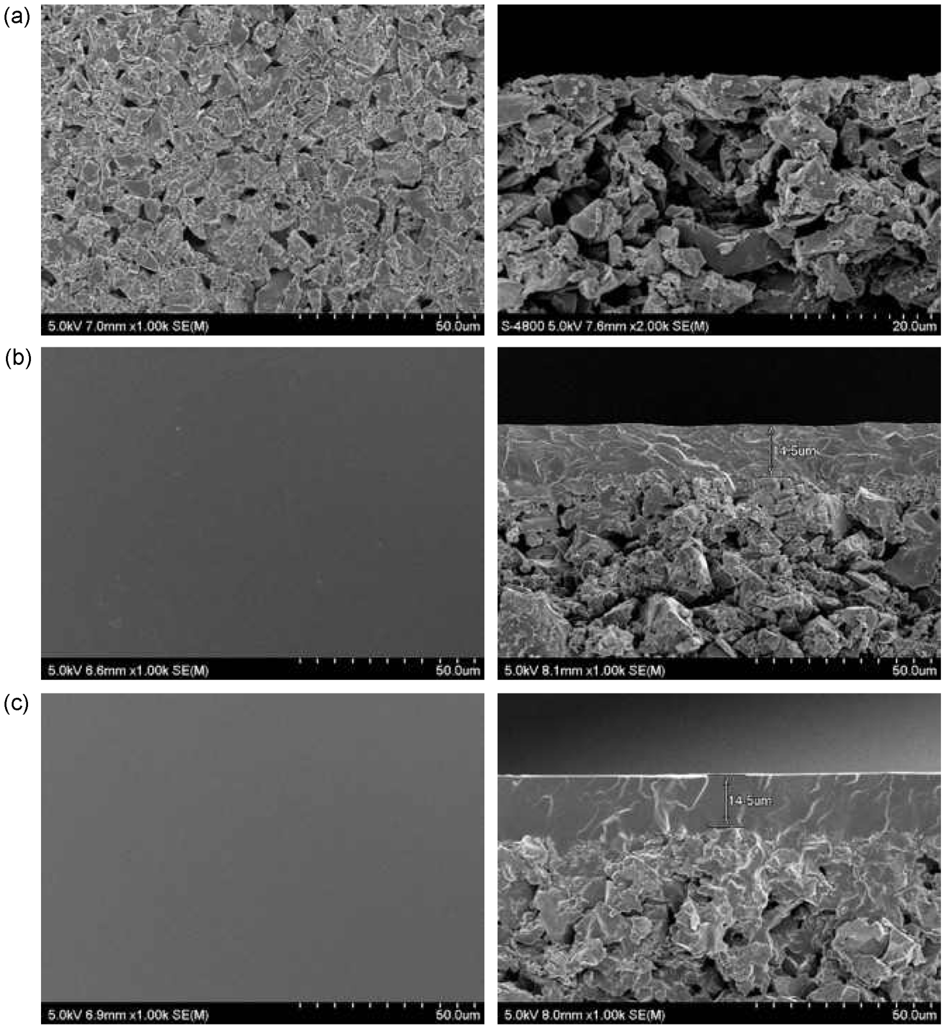


Figure 3. SEM images of surface and cross-section: (a) carbon electrode; (b) APSf coated on electrode; (c) SPEEK coated on electrode.

탈착 전압은 탈착과정이 종료된 후 다음 흡착 시 탈착된 이온들의 흡착으로 인하여 제염 효율과 관련있는 운전 조건 중 하나로 여겨진다. 따라서 탈착 전압과 제염 효율과의 상관관계를 알아보고자 하였다. Figure 4는 질산세슘, Figure 5는 질산스트론튬을 공급액으로 하였을 때 탈착 전압에 따른 제염 효율을 나타낸 그래프이다. 탈착 전압에 대한 제염 효율을 비교하고자 탈착 시 전압을 0, -0.1, -0.5, -1 V로 1분 동안 가해주었으며 흡착은 1 V의 전위로 3분 동안 실시하였다. 각각의 공급액은 15 mL/min의 유속으로 일정하게 공급해주었다. 이때 공급액의 농도는 20 mg/L로 하였다.

탈착 전압을 0, -0.1, -0.5, -1 V로 하였을 때 질산세슘을 공급액으로 하였을 경우 95, 95, 97, 92%의 제염 효율을 나타내었다. 또한 공급액을 질산스트론튬으로 하였을 때 89, 90, 90, 91%의 제염 효율을 나타내었다. 방사성이온이 포함된 두 수용액 모두 탈착 전압에 따라 제염 효율은 큰 차이를 나타내지 않았으며 탈착 전압에 따른 제염 성능은 관계가 없음을 알 수 있었다. 이는 탈착 과정 전, 흡착 조건에서 탈착 전압에 상관없이 동일한 양이 전극 표면에 흡착이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다. 또한 이에 역전위를 가해 주어 탈착시켰을 때 흡착 과정에서 동일한 양의 이온들이 흡착되었기 때문에 탈착 시에는 이온들의 탈착되는 속도만 증가하게 되고, 제염 효율은 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 결과적으로 탈착 전압은 제염 성능에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 그리하여 에너지 소비면에서 가장 효율적인 역전위인 -0.1 V로 탈착 전압을 고정하였다. 또한 두 공급액에 대하여 비교해 보면 질산세슘보다 질산스트론튬을 공급액으로 하였을 때 제염 효율이 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 1가 이온인 세슘보다 정전기적 인력이 큰 2가 이온인 스트론튬이 경쟁적으로 흡착되기 때문에 제염 효율이 상대적으로 낮은 것으로 사료된다. 또한 스트론튬이 세슘보

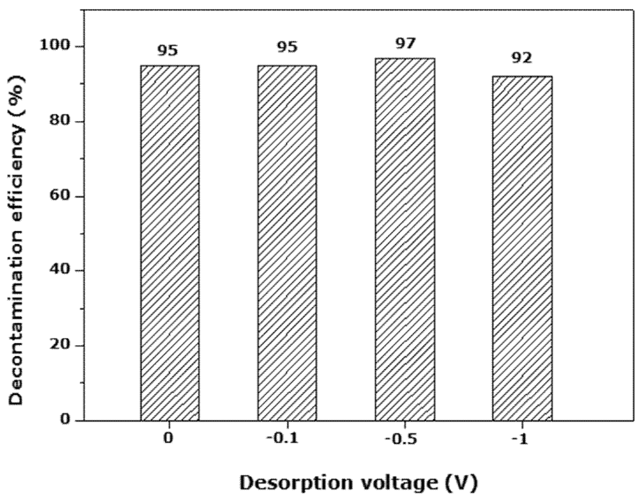


Figure 4. Decontamination efficiency in accordance with desorption voltage of $CsNO_3$.

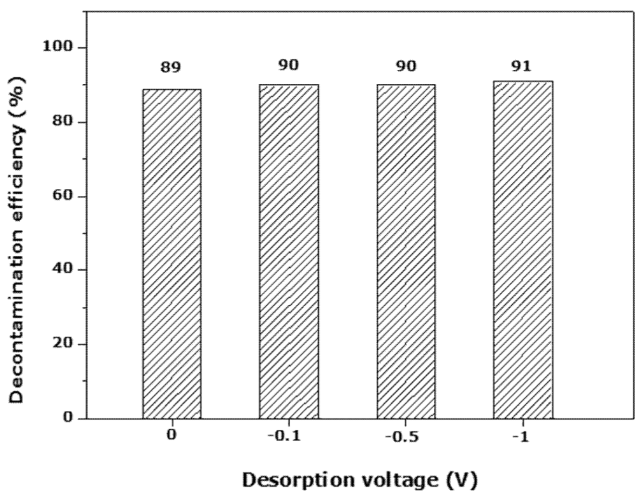


Figure 5. Decontamination efficiency in accordance with desorption voltage of $Sr(NO_3)_2$.

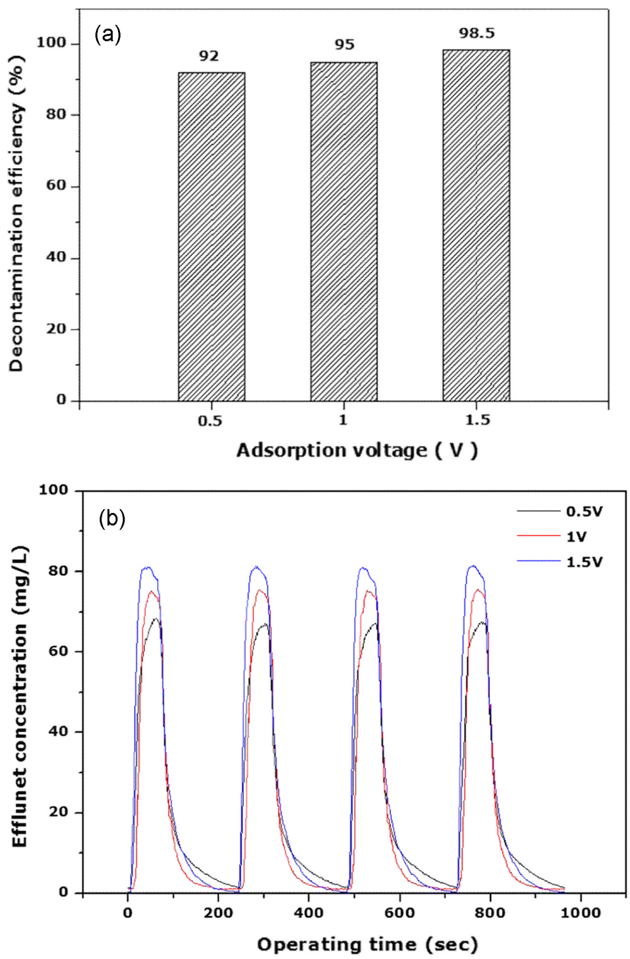


Figure 6. (a) Decontamination efficiency; (b) effluent concentration in accordance with adsorption voltage of $CsNO_3$.

다 강하게 끌어당겨지기 때문에 이온들이 해리되었을 때 벌크용액 내의 질산이온에 대한 농도는 질산스트론튬이 크게 되며 따라서 제염 효율이 질산세슘보다 낮은 것으로 사료된다.

흡착 전압에 따른 제염 효율 비교. 앞서 실험한 탈착 전압에 따른 제염 성능 비교 결과 별 차이가 없는 것을 알 수 있었다. 따라서 흡착 전위에 따른 제염 성능을 비교하고자 하였다. 흡착 전위는 제염 성능과 밀접한 관계가 있다. 이는 MCDI 공정에서 가장 상관관계가 깊은 운전 조건 중 하나이며 흡착 전압에 따른 배출수 농도에 대하여 알아보고자 하였다. Figure 6은 질산세슘, Figure 7은 질산스트론튬에 대하여 흡착 전압에 따른 제염 효율 및 배출수 농도를 나타낸 결과이다. 흡착 전압은 0.5, 1, 1.5 V로 하였으며, 흡착 시간은 3분으로 동일하게 하였다. 이때 탈착은 -0.1 V의 전위로 1분동안 인가해 주었으며 공급액의 유속은 15 mL/min으로 일정하게 하였다. 또한, 공급액의 농도는 20 mg/L로 하였다.

두 공급액 모두 흡착 전압이 증가함에 따라 제염 효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 질산세슘을 공급액으로 하였을 때 0.5 V의 흡착 전압에서는 92%, 1 V의 경우 95%, 1.5 V의 경우 98.5%의 제염 효율을 나타내었다. 이때 각 각의 흡착 전압에 따른 배출수의 농도를 보면 0.5 V의 경우 68 mg/L, 1 V의 경우 75 mg/L, 1.5 V의 경우 80 mg/L의 농도를 나타내었다. 질산스트론튬을 공급액으로 하였을 때는 78.5, 90, 94%의 제염 효율을 나타내며 배출수 농도의 경우에는 58, 63, 71 mg/L의 결과를 나타내었다. 흡착 전위가 증가함에 따라 이온들의 이동에 있어서 구동력은 전위차이며 전위가 증가하게 되면 전류가 함께 증가하게 되고 따라서 제염 효율 또한 선형으로 증가하게 되는 것이다. 또한 제염 효율은 전압의 크기에 비례하며 의존성을 가지게 되기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 또한 이온교환고분자 내의 작용기로 인하여 상대

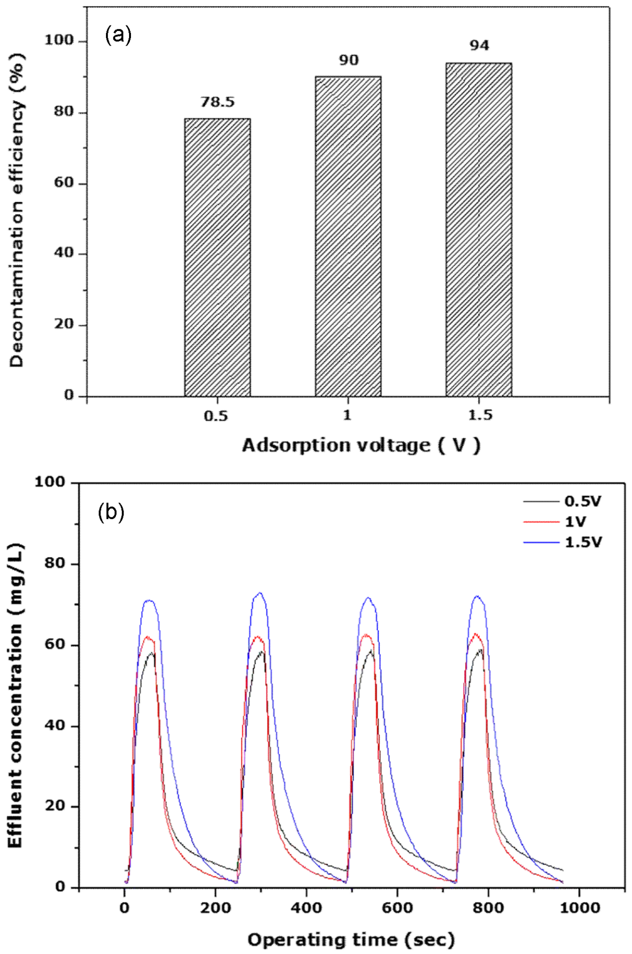


Figure 7. (a) Decontamination efficiency; (b) effluent concentration in accordance with adsorption voltage of $Sr(NO_3)_2$.

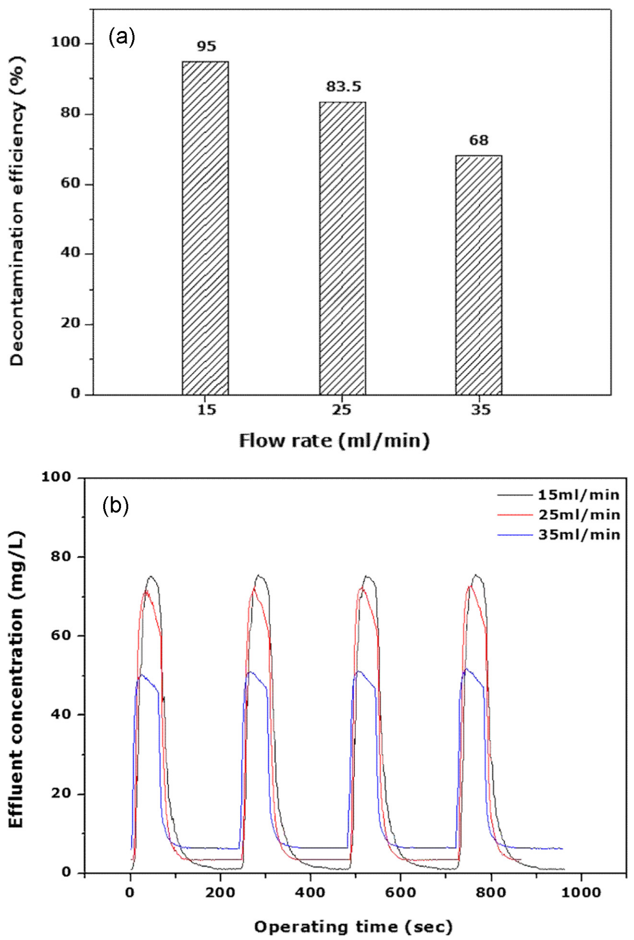


Figure 8. (a) Decontamination efficiency; (b) effluent concentration in accordance with flow rate of $CsNO_3$.

적으로 큰 흡착 전위가 가해질수록 많은 양의 이온이 흡착할 수 있게 되며 따라서 제염 효율이 선형적으로 증가하는 것으로 사료된다. 많은 양의 이온이 흡착 전압이 증가함에 따라 흡착되기 때문에 탈착 시에는 많은 이온들이 탈착되게 된다. 따라서 배출수 농도 또한 가해준 전위가 커짐에 따라 증가하게 되는 것으로 사료된다.

유속에 따른 제염 효율 비교. 공급액의 유속은 동일한 시간이 주어졌을 때 동일한 면적의 탄소 전극 내에 용액이 머무를 수 있는 시간을 의미한다. 따라서 공급액의 유속이 증가하는 것은 처리용량이 증가한다는 장점이 되는 것을 의미하며, 동일한 효율을 나타냄과 동시에 처리용량이 증가한다면 상업용으로도 적용 가능한 것을 의미한다. 이에 유속에 따른 제염 효율 및 배출수 농도를 알아보고자 하였다. 공급액은 질산세슘과 질산스트론튬을 20 mg/L로 하였으며 15, 25, 35 mL/min의 속도로 공급시켜 주면서 흡착과 탈착 시 1, -0.1 V를 전위로 3분, 1분 동안 흡/탈착 시험을 수행하였다.

Figure 8은 질산세슘에 대하여 제염 효율, 배출수 농도와의 상관관계를 나타낸 것이며 Figure 9는 질산스트론튬에 대하여 동일한 조건에서 실험한 결과이다.

두 공급액 모두 유속이 증가함에 따라 제염 효율은 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 질산세슘을 공급액으로 하고 15 mL/min의 유속의 경우 95%의 높은 제염 효율을 나타내었으며 배출수 농도 또한 76 mg/L까지 증가하는 경향을 나타내었다. 하지만, 유속이 25, 35 mL/min으로 증가함에 따라 제염 효율은 83.5, 68%를 나타내었으며 최고점의 배출수 농도 또한 72, 50 mg/L를 나타내었다. $Sr(NO_3)_2$를 공급액으로 하였을 때 15 mL/min의 유속의 경우 90%의 제염 효율을 나타내며 배출수 농도는 62 mg/L의 값을 나타내었다. 유속이 25, 35 mL/min으로 증가함에 따라 제염 효율은 80, 63.5%로 감소하였으며 배출수 농도 또한 53, 33 mg/L로 감소한 것을 알 수 있었다. 배출수 농도 그래프에서 최저점은 제염 효율을 나타낸다. 따라서 제염 효율이 높을수록 배출수 농도 그래프에서의 최저점이 낮게 되며 15 mL/min의 유속에서 최저

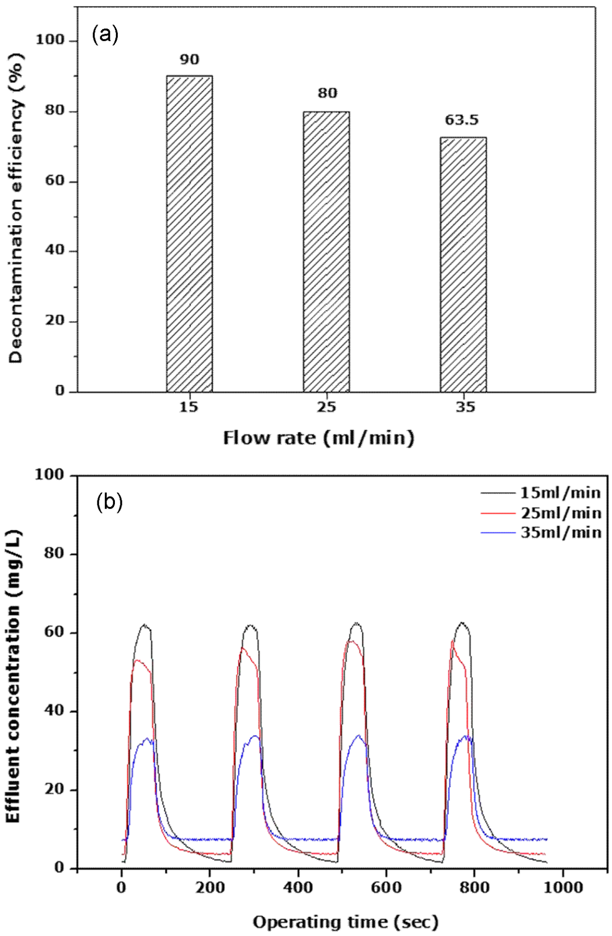


Figure 9. (a) Decontamination efficiency; (b) effluent concentration in accordance with flow rate of $Sr(NO_3)_2$.

점이 가장 낮은 것을 알 수 있었다. 따라서 두 공급액 모두 저속인 15 mL/min 조건에서 가장 높은 제염 효율을 나타내었다. 이는 유속이 증가함에 따라 제염 효율이 낮게 나오는 이유는 유속이 빠를수록 흡착 시간 동안 전극에 머물러 있는 시간이 감소하여 그만큼 충분한 양이 흡착되지 않아 유속이 증가할수록 제염 효율이 낮아지고 배출수의 농도 또한 낮아짐으로 사료된다. 또한 유속의 증가는 탈착 시 전극 표면에 흡착된 이온들이 탈착되는데 상대적으로 짧게 머무르는 것을 의미하며 이는 흡착되었던 이온들의 충분한 탈착이 이루어지지 않기 때문에 나타난 결과이며 따라서 제염 효율 또한 유속이 증가함에 따라 감소하게 되는 것으로 사료된다.

흡착 시간 및 공급액 농도에 따른 제염 효율 비교. 앞서 실험한 흡착 전위에 따른 결과에서 동일한 흡착 시간에서 흡착 전위가 증가함에 따라 제염 효율이 증가하는 것을 알 수 있었다. 이에 흡착 전위를 고정시켰을 때 흡착 시간에 따른 제염 효율과 공급액의 농도에 따른 제염 효율을 알아보고자 하였다. 0.5 V의 저전위로 1, 2, 3분으로 흡착 시간을 변경하였으며 탈착은 -0.1 V의 전위로 1분 동안 실시하였다. Figure 10은 흡착 시간 및 공급액 농도에 따른 제염 효율을 나타낸 그래프이며 흡착 시간 및 공급액 농도에 따른 배출수 농도를 나타낸 것이다. 공급액은 질산세슘으로 하였으며 10, 20, 30, 50 mg/L의 농도에 대하여 15 mL/min으로 일정하게 공급해주었다.

흡착 시간이 1분에서 2분, 3분으로 증가함에 따라 동일한 공급액 농도 조건에서 제염 효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 공급액의 농도가 10 mg/L일 때는 흡착 시간에 상관없이 100%의 제염 효율을 나타내었으며 20 mg/L의 경우에는 1분 흡착의 경우 81, 2분 흡착의 경우 90, 3분 흡착의 경우 92%의 제염 효율을 나타내었다. 30, 50 mg/L의 농도에서는 흡착 시간 1분에서 70, 69%와 같이 상대적으로 낮은 제염 효율을 나타내었다. 이로써 흡착 시간이 증가함에 따라 제염 효율은 동일한 전압에서도 증가하는 것으로 나타났다. 흡착 시간이 증가함에 따라 제염 효율이 증가하는 것은 많은 양의 이온이 흡착할 수 있는 기회가 증가하기 때문에 따라서 많은 양이 흡착이 이루어지게 되고 제염 효율 또한 증가하게 되는 것으로 사료된다. 또한 전위가 인가될 때 전극 표면에 이온이 흡착 시 충분한 시간이 필요하게 되는데 이에 시간이 증가함에 따라 많은 양이 흡착되게 되고 벌크 용액 상의 배출수 농도는 감소하게 된다. 따라서 Figure 10(b)에서 알 수 있듯이 흡착 시간이 증가함에 따라 많은 양이 흡착되게 되어 탈착 시 배출수 최대 농도가 증가하게 되는 것이다.

공급액의 농도가 증가함에 따라서 배출수 농도는 당연히 증가하게 되며 동일한 흡착 전압과 흡착 시간에서 고농도의 공급액일수록 제염 효율은 감소하는 경향을 나타내었다. 고농도의 공급액의 경우 가해준 전위의 값은 일정한데에 반해, 상대 이온을 흡착시키려고 하는 힘과 동 이온을 배척시키려고 하는 힘에 가해준 전위를 소모하게 된다. 반면에, 저농도의 공급액의 경우 가해준 전위는 상대 이온을 흡착시키는데만 사용되기 때문에 공급액의 농도가 낮으면 벌크 용액상의 이온의 농도가 낮게 되어 상대적으로 제염 효율이 우수하게 되는 것으로 사료된다.

결 론

이온교환고분자가 코팅된 복합탄소전극을 제조하여 방사성 이온이 포함된 수용액 중의 방사성 이온의 제거 가능성을 알아보고자 하였다. 제조한 복합탄소전극의 코팅 층 유무를 SEM 분석을 이용하여 알아보았으며 질산세슘, 질산스트론튬 수용액에 대하여 흡착전압 및 시간, 공급액 유속 및 농도, 탈착 전압 등에 대하여 제염 효율을 비교하였다. 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 흡착 조건에서 탈착 전위가 증가함에 따라 제염 효율은 큰 변화가 없는 것을 알 수 있었다. 이는 탈착 조건

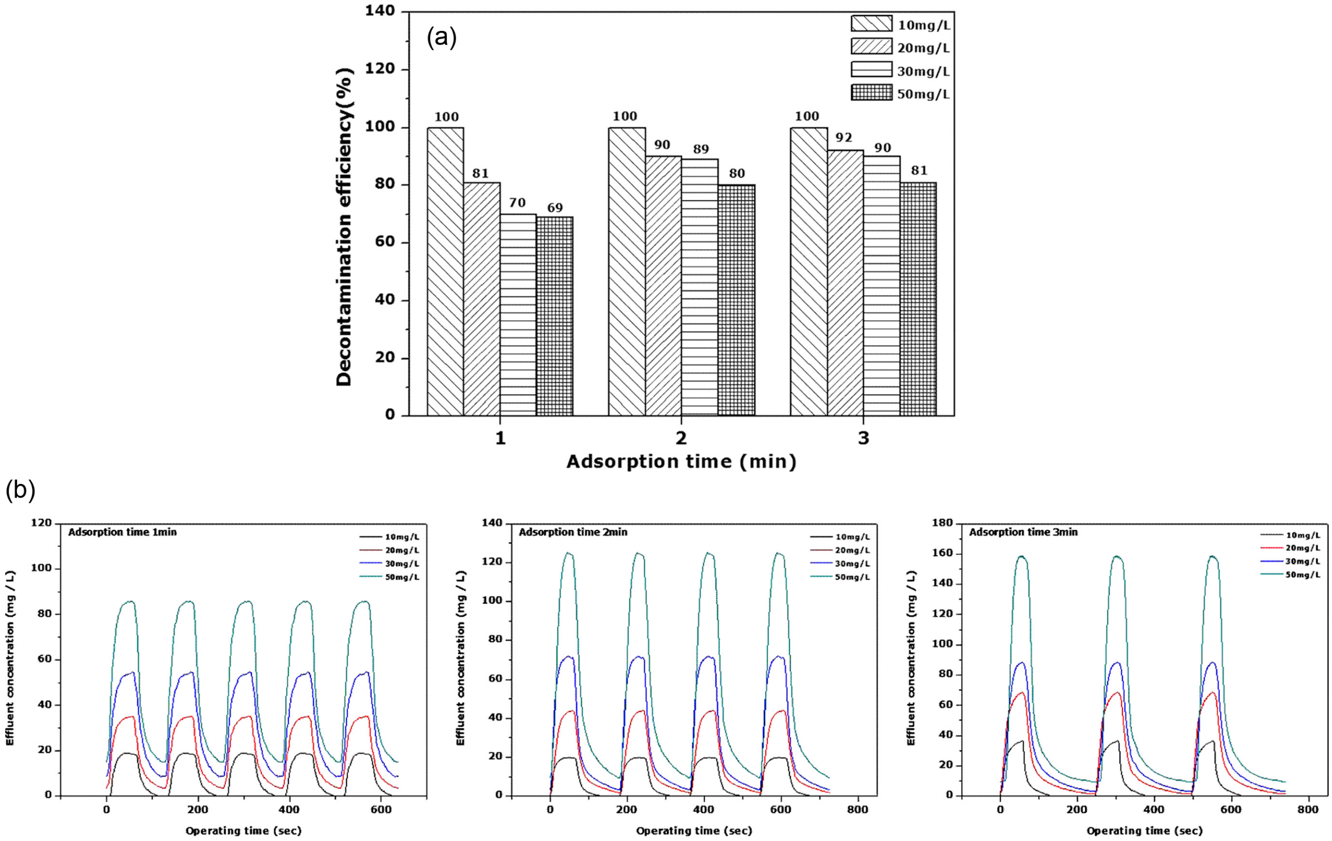


Figure 10. (a) Decontamination efficiency; (b) effluent concentration in accordance with concentration and adsorption time of $CsNO_3$.

과 상관없이 흡착 조건 시 동일한 양이 전극 표면에 흡착이 이루어지기 때문에 탈착시켰을 때 흡착된 이온만이 배출되기 때문에 탈착 전압은 제염 효율에 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

2. 흡착 전압이 증가함에 따라 제염 효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 15 mL/min의 유속으로 질산세슘 수용액과 질산스트론튬 수용액을 20 mg/L을 공급해주었으며 1.5 V의 전위로 3분 동안 흡착시키고, -0.1 V로 1분 탈착시켰을 때 우수한 제염 효율인 98.5%와 94%를 얻을 수 있었다. 이는 흡착 전압이 증가함에 따라 강한 인력이 작용하여 흡착되는 이온의 양이 증가하였기 때문으로 사료된다.

3. 유속이 증가함에 따라 제염 효율은 큰 폭으로 감소하였는데, 이는 유속이 빠를수록 흡착 시간 동안 전극에 머물러 있는 시간이 감소하여 그만큼 충분한 양이 흡착되지 않기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서 사용된 APSf와 SPEEK 복합탄소전극에 대하여 유속 15 mL/min이 가장 적합함을 알 수 있었다.

4. 흡착 시간 및 공급액 농도가 증가함에 따라 제염 효율은 증가하는 경향을 나타내었다. 10 mg/L 농도에서 흡착 시간에 상관없이 제염 효율 100%를 나타내었다. 0.5 V의 전위를 3분 동안 인가해주고 -0.1 V의 전위로 1분 탈착시켰을 때 20, 30 50 mg/L의 공급액에 대해서 81, 70, 69%의 제염 효율을 나타내었다. 이는 고농도의 공급액의 경우 가해준 전위의 값은 일정한데에 반해, 상대 이온을 흡착시키려고 하는 힘과 동이온을 배척시키려고 하는 힘에 가해준 전위를 소모하게 되며, 저농도의 공급액의 경우 가해준 전위는 상대 이온을 흡착시키는데 사용되기 제염 효율이 우수하게 나타나는 것으로 사료된다.

5. MCDI 공정을 이용하여 방사성 이온이 포함된 수용액상의 방사성 이온 제거에 적용 가능한지를 판단하기 위하여 실험을 진행한 결과, 90% 이상의 높은 제염 효율을 나타낸 것으로 보아 MCDI를 이용하여 충분히 방사성 이온 제거가 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 "글로벌탑 환경기술개발사업"으로 지원받은 과제임(과제번호: 2016002200001).

참 고 문 헌

1. B. Y. Kornilovich, G. N. Pshinko, and L. N. Spasenova, *Radiochemistry*, **42**, 92 (2000).
2. C. Mothersill and C. Seymour, *J. Environ. Radioact.*, **133**, 5 (2014).
3. A. V. Panov, R. M. Alexakhin, P. V. Prudnikov, A. A. Novikov, and A. A. Muzalevskaya, *Eurasian Soil Sci.*, **42**, 445 (2009).
4. S. Endo, S. Kimura, T. Takatsuji, K. Nanasawa, T. Imanaka, and K. Shizuma, *J. Environ. Radioact.*, **111**, 18 (2012).
5. N. Yamaguchi, S. Eguchi, H. Fujiwara, K. Hayashi, and H. Tsukada, *Sci. Total Environ.*, **425**, 128 (2012).
6. H. Katsumi, *J. Environ. Radioact.*, **111**, 13 (2012).
7. J. Wang and Z. Wan, *Prog. Nucl. Energ.*, **78**, 47 (2015).
8. D. H. Shin, J. W. Rhim, S. K. Park, C. H. Seo, and H, H. Park, *Membr. J.,* **25**, 478 (2015).
9. Y. Oren, *Desalination,* **228**, 10 (2008).
10. J. S. Kim, J. H. Jeong, and J. W. Rhim, *J. Memb. Sci.*, **25**, 60 (2015).
11. T. J. Welgemoed and C. F. Schutte, *Desalination,* **183**, 1 (2005).
12. Y. J. Kim and J. H. Choi, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 87 (2010).
13. G. S. Cho, Master's degree, Seoul University (2014).
14. Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical methods*, John Wiley & Sons, United States, 1980.
15. D. R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*, Chapman & Hall, Lodon, 1994.
16. J. H. Choi and H. S. Kang, *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 74 (2016).
17. P. M. Biesheuvel and A. van der Wal, *J. Memb. Sci.*, **346**, 256 (2010).
18. J. H. Choi and J. B. Lee, *J. Memb. Sci.*, **26**, 229 (2016).
19. S. Porada, R. Zhao, A. van der Wal, V. Presser, and P. M. Biesheuvel, *Prog. Mater. Sci.*, **58,** 1388 (2013).
20. K. Y. Kim and J. W. Rhim, *J. Memb. Sci*, **26,** 62 (2016).
21. C. M. Becker, A. B. Biagini, M. M. C. Forte, S. C. Amigo, J. C. Varagas, and D. S. Azambuja, *Polímeros*, **22**, 395 (2012)
22. Y. J. Kim and J. H. Choi, *Sep. Purif. Technol.*, **71**, 70 (2010).