

이온교환수지를 이용한 수중이온 검출성능 향상에 관한 연구

백점인, 이태원
한국전력공사 전력연구원

Study on the Improvement of Ion Detectability by Ion Exchange Resins

Jeom-In Baek, Tae-Won Lee

Korea Electric Power Research Institute, Korea Electric Power Corporation

서론

발전소에서는 증기를 얻기 위하여 고순도의 물을 사용하고 있으며 물순환계통에서 계통수의 수질을 고순도로 일정하게 유지하는 것은 발전소의 안정적인 운영에 필수적인 요소이다. 불순물이 계통수에 유입될 경우 설비의 부식을 유발하고 주요기계에 치명적인 손상을 가져올 수 있기 때문이다. 발전소계통수에 불순물이 유입되는 경로는 여러 가지가 있을 수 있겠지만 특히 복수기와 같은 열교환기는 두께가 얇은 전열관 외벽사이로 부식성이 큰 이온들을 함유한 냉각수가 흐르고 있어 부식 또는 침식으로 인한 구멍으로 다량의 불순물이 계통에 유입되기 쉬운 부분이다. 따라서 발전소에서는 복수기와 같은 열교환기 주변에 여러 가지 계측기를 설치하여 불순물의 유입을 상시 감시하고 있다. 이러한 계측기 중 전기전도도계는 가격과 운영유지의 편리성으로 인해 가장 많이 사용되고 있다.

발전소에서는 계통의 부식 및 스케일을 억제하기 위하여 계통수의 pH를 조절하고 있으며 이를 위해 암모니아수나 가성소다 등의 약품을 사용하고 있으므로 전기전도도 측정에 의한 불순물 유입 감시방법에서는 이러한 약품의 영향을 배제하고 검출감도를 높이기 위해 계통수의 일부를 주로 양이온 교환수지 칼럼을 통과시켜 전도도를 측정하는 양이온 전기전도도 측정방법을 사용하고 있다. 하지만 이 방법은 해수와 같이 염소이온(Cl⁻)이나 황산이온(SO₄²⁻)이 다량으로 포함된 냉각수를 사용하는 발전소에서는 미량의 냉각수가 계통수에 유입되어도 쉽게 감지할 수 있으나 염소이온이나 황산이온은 적게 포함되어 있는 반면 상대적으로 중탄산이온(HCO₃⁻)이 많이 포함되어 있는 담수를 냉각수로 사용하는 발전소에서는 불순물 유입의 검출이 쉽지 않다. 본 연구에서는 음이온교환수지 칼럼과 양이온 교환수지 칼럼의 조합을 통하여 담수에서도 불순물 유입에 대해 높은 검출감도를 얻는 방법을 제시하였다.

이론

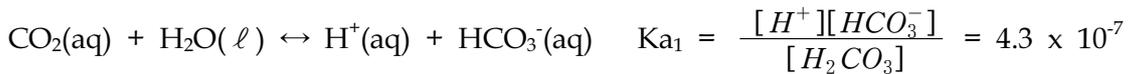
전해질 용액의 전기 도전성은 용액 중에 존재하는 이온의 종류와 농도에 따라 달라진다. 표 1에 본 실험에서 사용된 이온들에 대한 무한희석시의 당량 이온전도도를 나타내었다. 표 1에서 보는 바와 같이 Na⁺나 K⁺보다는 H⁺가, HCO₃⁻나 HSO₄⁻보다는 Cl⁻가 당량 전기전도도가 더 높다. 따라서 계통에 유입된 양이온 불순물은 수소형 양이온교환수지를

표 1. 무한 희석시의 당량 이온전도도($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$)

이온	당량이온전도도	이온	당량이온전도도
H ⁺	349.8	OH ⁻	198.3
K ⁺	73.5	Cl ⁻	76.35
Na ⁺	50.1	NO ₃ ⁻	71.46
SO ₄ ²⁻	80.2	HSO ₄ ⁻	57
CO ₃ ²⁻	69.3	HCO ₃ ⁻	44.5

이용하여 H^+ 로, 음이온불순물은 염소형 음이온교환수지를 사용하여 Cl^- 로 치환시킴으로써 검출감도를 향상시킬 수 있다.

화합물이 그 성분의 원자나 원자단 또는 보다 작은 분자로 가역적인 분해가 일어나는 현상을 해리라 한다. 해리가 일어나는 대부분의 물질은 용매와의 화학결합으로 이온을 형성하며 이온화 정도를 해리상수로 표현한다. 탄산과 황산과 같은 다양성자산은 아래 식의 해리상수(K_a)에서도 알 수 있듯이 1차해리상수가 2차해리상수보다 훨씬 높아 수용액 중에서 주로 HCO_3^- 나 HSO_4^- 의 형태로 존재한다. 중탄산 이온의 경우 수용액의 pH가 높을수록 해리도가 높으며 pH가 낮을수록 CO_2 분자상태로 존재한다. 따라서 용액의 pH를 높여 유지할수록 중탄산이온의 해리율이 높아 염소형 음이온수지를 이용하여 염소이온으로 치환할 경우 더 높은 전기전도도를 얻을 수 있다.



하천수, 호소수, 해수 등에는 여러 가지 이온 성분이 포함되어 있으며 일반적으로 나트륨(Na^+), 칼슘(Ca^{2+}), 마그네슘(Mg^{2+})과 같은 양이온과 염소이온(Cl^-), 황산이온(SO_4^{2-}), 탄산이온(CO_3^{2-})과 같은 음이온이 많이 들어 있다. 각 이온의 농도는 물의 종류에 따라 크게 차이가 난다. 해수중에는 음이온이 $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$ 순으로 많이 들어 있으며, 담수중에는 $HCO_3^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ 순으로 들어 있다. 양이온 전기전도도법에서 시료수는 수소형 양이온칼럼을 통과하게 되므로 염소이온과 황산이온은 해리도가 높은 염산과 황산으로 되기 때문에 거의 대부분이 해리되어 전기전도도를 높이는데 기여하게 되나 중탄산이온은 해리도가 감소하여 오히려 전기전도도가 낮아지게 된다. 중탄산이온에 의한 영향은 해수와 같이 염소이온 또는 황산이온의 농도가 중탄산이온 농도에 비하여 극히 높은 경우에는 무시될 수도 있으나, 담수와 같이 염소이온이나 황산이온이 중탄산이온보다 적은 경우에는 불순물이 계통에 유입되어도 감도가 낮아 검출이 어려우므로 중탄산이온의 해리도를 높이고 전기전도도가 더 큰 다른 이온으로 전환할 필요가 있다.

실험

그림 1에 실험장치의 개략도를 나타내었다. 시료수는 50ml/min의 유속으로 흐르도록 한 후 최종 출구수의 전기전도도와 pH를 측정하여 전기전도도가 더 이상 변하지 않고 일정하게 되면 pH와 전기전도도를 측정하고 각 칼럼 출구수의 시료를 채취하여 이온분석 시료로 사용하였다. 실험에 사용된 양이온교환수지는 Diaion SK 1B이고 강산성 양이온교환수지이며, 음이온교환수지는 Diaion SA 10AP로 강염기성 음이온교환수지이다. 칼럼당 사용된 수지량은 각각 816ml 정도이고 양이온교환수지는 Na형으로 시판되기 때문에 수소형으로 바꾸기 위하여 재생제로 염산을 사용하여 재생하였고, 음이온교환수지는 염소형으로 시판되나 불순물을 제거하기 위하여 양이온칼럼과 음이온칼럼을 직렬로 연결하여 양이온칼럼을 통과한 재생제가 음이온칼럼을 통과하도록 하였다. 실험에 사용되는 순수는 탄산가스를 포함하지 않아야 한다. 본 실험에서는 발전소 복수정화장치(CPP)의 출구수를 사용하였다. 발전소 복수계통에서는 수중의 탄산가스를 비롯한 용해가스를 연속적으로 추출하기 때문에 용해가스가 거의 없고 양이온교환수지와 음이온교환수지가 혼

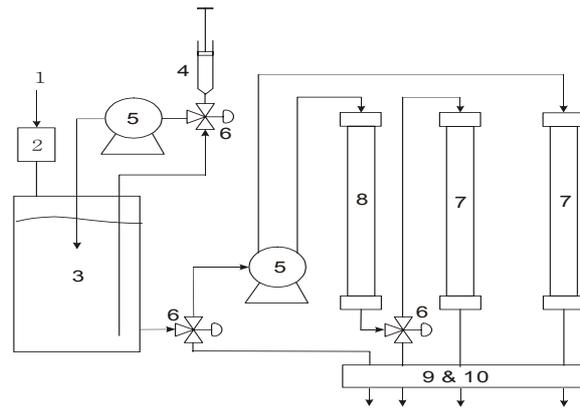


그림 1. 실험장치의 구성

1. Air 2. CO₂ Trap 3. 실험용액 저장조 4. 시약주입 주사기 5. 펌프 6. Three-way 밸브 7. 음이온교환수지 8. 양이온교환수지 9. 전기전도도 측정장치 10. pH 측정장치

합된 혼상수지탑에서 처리되기 때문에 탄산가스는 물론 그 밖의 불순물이 극히 적은 초순수이다(전기전도도 0.7-0.8 uS/cm). 실험에 사용된 약품은 일반적으로 수중에 존재하는 음이온을 고려하여 NaHCO₃, Na₂SO₄ 및 NaNO₃와, OH⁻에 의한 영향을 검토하기 위한 KOH를 사용하였다. KOH를 사용한 이유는 K⁺는 Na⁺에 비하여 일반 수중에 비교적 적게 존재하기 때문에 K⁺의 농도를 분석하여 OH⁻의 농도를 간접적으로 구하기 위해서이다. 전기전도도 측정장치는 자동 온도보정이 되는 Orion사의 model 162A를 사용하였다.

결과 및 토론

본 실험에서는 양이온교환수지를 단독으로 사용하였을 때와 음이온칼럼을 전단에 양이온 칼럼을 후단에 배치한 조합형을 사용하였을 때의 전기전도도 변화를 관찰하였다. 음이온 칼럼을 양이온 칼럼 전단에 배치한 이유는 다음과 같다. 양이온칼럼을 전단에 음이온칼럼을 후단에 설치하는 구성의 경우 양이온칼럼을 통과하면 수중의 모든 양이온이 수소이온으로 치환되어 산이 생성되므로 pH가 낮아진다. 낮은 pH에서 탄산은 극히 일부분만 해리되기 때문에 후단에 염소형 음이온칼럼을 설치하여도 염소이온으로 전환되는 율이 작아지게 되어 전기전도도 증가는 크지 않게 된다. 그러나 pH 조절을 위하여 주입되는 약품(암모니아수 또는 가성소다)에 의한 영향을 배제할 수 있다는 장점이 있다. 음이온칼럼을 전단에 양이온칼럼을 후단에 배치하는 경우 시료수가 음이온칼럼을 통과하면 시료수중의 음이온은 산이 아닌 염의 이온 상태에서 염소이온과 치환되므로 양이온칼럼-음이온칼럼 배치에 비하여 검출감도 향상측면에서 유리하다. 즉 수소이온 이외의 양이온이 공존하는 경우 탄산이온 또는 중탄산이온은 해리상수가 크기 때문에 이온상태로 존재하는 율이 높으므로 염소이온으로 치환되는 비율이 증가하게 된다. 한편, 수산이온(OH⁻)이 존재하는 경우에는 수산이온이 흡착되고 염소이온이 유리되므로 이에 의한 전기전도도 변화감지에 방해받을 수 있다. 그러나 다른 이온(황산이온, 질산이온, 중탄산이온)에 비하여 전기전도도에 대한 기여가 크지 않고 발전소의 경우 계통수의 pH는 거의 일정하게 유지되기 때문에 OH⁻이온에 의한 영향은 무시될 수 있다. 그러나 OH⁻이온이 많이 존재하면(pH가 높으면) 이온교환수지의 부하가 늘어나게 되므로 칼럼의 재생주기가 짧아지게 되는 단점이 있다.

그림 2~5에 본 실험결과를 도시하였다.

KOH를 사용한 음이온교환수지의 OH⁻이온에 대한 전환특성에서 OH⁻이온에 비하여 OH⁻이온이 치환되어 전환된 Cl⁻ 이온의 농도가 높게(112~117%) 나타났다. 이의 원인은 분석오차, 수지중의 불순물, 순수 중에 처음부터 존재하고 있던 OH⁻의 영향 등으로 사료

된다. 양이온 칼럼만을 사용한 경우 전기전도도가 오히려 감소하는데 이는 K^+ 와 치환된 H^+ 이온이 OH^- 이온과 반응 중화되기 때문이다.

$NaHCO_3$ 를 사용한 실험에서 수중 중탄산이온의 전환율은 95~101%로 나타났고 농도가 낮을수록 전환율이 높았다. 칼럼통과 후의 전기전도도는 통과전에 비하여 350~380% 증가하였다. 또한, 양이온칼럼 단독 사용시에 비하여 음이온칼럼-양이온칼럼 조합의 경우 전기전도도가 325~1170%까지 증가된다. 이 결과는 중탄산이온을 많이 포함하고 있는 불순물이 계통에 유입시 검출감도를 획기적으로 높일 수 있음을 나타내고 있으며 중탄산이온이 많이 포함되어 있는 담수를 냉각수로 사용하고 있는 계통에서 냉각수가 계통에 유입되는 것을 감시하는데 유용하게 사용될 수 있다.

Na_2SO_4 를 이용한 실험에서는 다음과 같은 실험결과를 얻을 수 있었다. 일반적으로 수중에 많이 포함되어 있는 황산이온(SO_4^{2-})의 전환율은 87% 정도로 나타났다. 칼럼통과 후의 전기전도도는 통과전에 비하여 240% 정도 증가하고 있으며, 음이온칼럼-양이온칼럼 조합의 경우 전기전도도가 양이온칼럼 단독 사용시에 비하여 4~6% 정도 높게 나타났다. 음이온전환시 전기전도도의 증가 원인은 양이온칼럼을 통과하면서 생성된 황산은 해리시 대부분 $H_2SO_4 \rightarrow H^+ + HSO_4^-$ 로 되지만 음이온칼럼-양이온칼럼 조합의 경우 음이온칼럼을 통과하면서 황산이온이 염소이온으로 치환되면 전부 $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ 로 해리되기 때문이라고 생각된다.

$NaNO_3$ 실험에서 질산이온의 전환율을 황산이온과 비슷한 88% 정도로 나타났다. 칼럼통과 후의 전기전도도는 통과 전에 비하여 250% 정도로 높게 나타났다. 음이온칼럼-양이온칼럼 조합의 경우 양이온칼럼 단독 사용시에 비해 5-8% 전기전도도가 증가하였다. 이는 염소이온과 질산이온의 당량 전기전도도 차이에 의한 것으로 생각된다.

본 실험 결과로 염소형 음이온교환수지를 이용하여 중탄산이온을 염소이온으로 치환함으로써 물의 전기전도도를 획기적으로 높일 수 있음을 알 수 있었다. 이 결과는 담수를 냉각수로 사용하는 설비에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

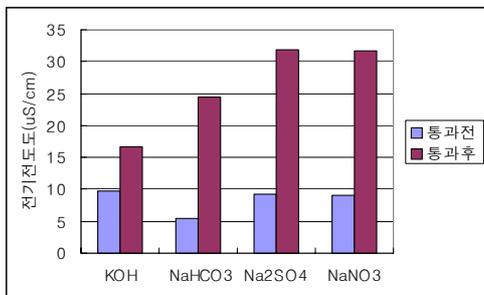


그림 2. 음이온칼럼-양이온칼럼 배열에서 칼럼통과 전후의 전기전도도 변화

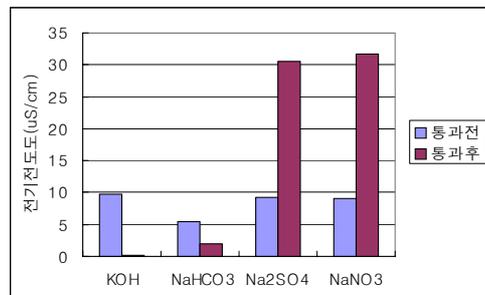


그림 3. 양이온칼럼 단독 사용시 칼럼통과 전후의 전기전도도 변화

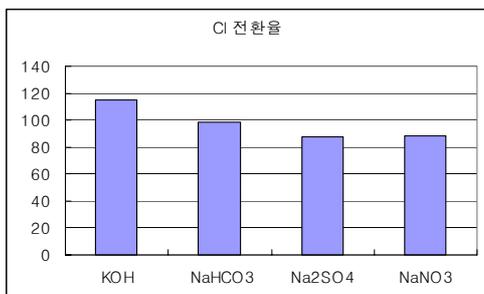


그림 4. 음이온칼럼-양이온칼럼 배열에서 염소이온 전환율

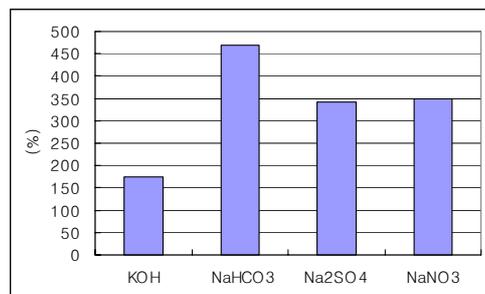


그림 5. 음이온칼럼-양이온칼럼 배열에서 칼럼통과 전후의 전기전도도 변화율