

## 산성-산화성 분위기에서 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 은(Ag) 이온의 연속식 이온교환 특성

김 영 호<sup>†</sup> · 양 현 수 · 김 웅 기

충남대학교 정밀공업화학과  
(1998년 8월 18일 접수, 1998년 11월 16일 채택)

### Continuous Ion Exchange Characteristics of Ni, Co and Ag Ions in Acidic-Oxidizing Conditions

Young H. Kim<sup>†</sup>, Hyun S. Yang, and Woong K. Kim

Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea  
(Received August 18, 1998; accepted November 16, 1998)

**요 약:** 원자로 정지시 혼상 탈염기의 최적 운전방법을 제안할 목적으로 산성-산화성 분위기에서 저농도의 Ni, Co 및 Ag 이온이 함유된 모의 냉각재 용액의 연속식 이온교환특성을 연구하였다. 금속 이온의 제거 용량에 미치는 양이온 교환수지 형태의 효과로서 H<sup>+</sup>형 수지의 성능은 Li<sup>+</sup>형 수지의 성능보다 약 6% 정도 높은 것으로 나타났다. 혼합층 이온교환 방법인 양이온과 음이온 수지의 혼합은 비혼합시와 비교하여 금속 이온들의 제거 용량에는 영향을 미치지 않았으나 금속 이온들의 과과곡선의 기울기를 매우 조금 증가시켰다. 냉각재의 산성-산화성 분위기와 관계된 영향으로서 붕산의 첨가는 금속 이온들의 과과곡선의 기울기를 매우 작게 감소시킨 반면, 과산화수소의 첨가는 금속이온들의 제거 용량을 약간 감소시켰다.

**Abstract:** Continuous ion exchange characteristics of the synthetic coolant contained Ni, Co and Ag ions of low concentration in acidic-oxidizing conditions have been studied to suggest the guideline for the optimum operation of mixed-bed demineralizer during the shutdown period of a pressurized water reactor (PWR). In the effect of the form of cation resins on the removal capacity of metal ions, the performance of a H<sup>+</sup>-form resin was about 6% higher than that of a Li<sup>+</sup>-form resin. Mixed-bed of cation and anion resins in comparison with nonmixed-bed of them, had no effect on the removal capacity of metal ions but very slightly increased the slope of breakthrough curves of metal ions. In the effect related to acidic-oxidizing conditions of the coolant, the addition of boric acid very slightly decreased the slope of breakthrough curves of metal ions, while the addition of hydrogen peroxide slightly decreased the removal capacity of metal ions.

**Key words:** Ion Exchange, Mixed-bed, Metal Ion, Acidic-oxidizing Condition, Breakthrough Curve

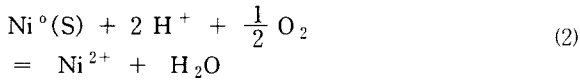
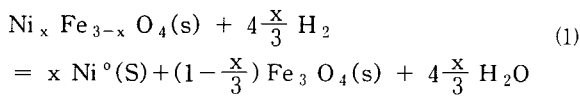
### 1. 서 론

원자력 발전소에서 작업종사자가 방사선 피폭을 받게 되는 주원인 중의 하나는 원자로의 장기간보수나 핵연료 교체작업을 수행하기 위하여 계획예방정지를 실시할 때 냉각계통에 잔류하는 방사성 부식생성물에 기인한다. 그러므로 원자로 정지 초기에 피폭기여가 큰 방사능 핵종을 효과적으로 제거하는 방법이 요구되어 왔다[1,2]. 크게 문제가 되고 있는 방사능 핵종으로는 <sup>58</sup>Co와 <sup>60</sup>Co이 있는데, 먼저 <sup>60</sup>Co는 중성자 포획에 의해 안정한 <sup>59</sup>Co로부터 생성되는 것으로서 원자로 정지시 낮은 농도로 오랜 기간 동안 존재하는 한편, <sup>58</sup>Co는 <sup>58</sup>Ni가 풍부한 부식생성물의 방사화반응에 의해 생성되는 것으로서 원자로 정지 초기에 상당한 농도로 존재하게 된다[3]. 여기서 Ni가 풍부한 부식생성물의 조성은 Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub> 혹은 Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>와 같은 nickel ferrite 형태의 화합물들이며 주로 계통 재질인 스테인레스강 -304와 인코넬 -600의 산화에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다[4-6]. 그러므로 방사능 핵종의 준위를 감소시키기 위해서는 궁극적으로 냉각 계통내 존재하는 Ni가 풍부

한 부식생성물들의 제거가 필수적으로 요구되었다.

이를 위하여 현재 국내외 원자력발전소에서 사용하고 있는 원자로 정지화학은 다음과 같은 방법에 의해 진행된다. 먼저 pH 조절 및 냉각재의 산화·환원 준위를 변화시키는 방법에 의해 부식생성물들을 용출시키고 용출된 부식생성물을 화학 및 체적 제어계통의 혼상탈염기(mixed-bed demineralizer)라 불리어지는 혼합층 이온교환탑 (양이온교환수지와 음이온교환수지가 혼합하여 충전된 수지탑)과 여과기에 의해 제거하는 방식을 사용하고 있다. 이때 냉각재의 수화학 조건 변화를 살펴보면, 정지 초기에는 고온의 알칼리성-환원성 분위기로 존재한다. 그러나 냉각재내로 부식생성물들을 최대한 용출시키기 위하여 수소 제거 및 과산화수소 등을 첨가하기 때문에 결과적으로 저온의 산성-산화성 분위기로 전환하게 된다. 냉각재 조건변화에 따른 부식생성물들의 화학적 변화를 살펴보면, 알칼리성-환원성이나 약산성-환원성 분위기에서 nickel ferrite 부식생성물들은 주로 (1)식과 같이 용존수소와 반응하여 입자 생성물들인 금속 니켈과 magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)로 분해반응이 일어난다. 그 후 냉각재 조건이 산성-산화성 분위기로 전환됨에 따라 (2)식과 같은 산화반응이 진행되어 Ni<sup>2+</sup>로 용출된다.

<sup>†</sup> 주 저자 (e-mail: yhokim@hanbat.chungnam.ac.kr)



Co<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>에서 Co의 경우에도 Ni<sup>2+</sup>의 용출과 유사한 방법으로 Co<sup>2+</sup>로 용해되며 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>는 산화성분위기에서 용해도가 매우 낮은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 산화된다. 용출된 Ni<sup>2+</sup>와 Co<sup>2+</sup> 이온은 혼상탈염기에서 제거되고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등과 같은 입자성물질들은 대부분 여과기에서 제거된다[7,8].

한편, 혼합층 이온교환기술은 H<sup>+</sup>형의 강산성 양이온 교환수지와 OH<sup>-</sup>형의 강염기성 음이온 교환수지를 혼합하여 사용하는 방법으로서 초순수를 생산하는데 주로 이용되고 있다. 여기서 염을 함유한 이온성 용액내 양이온은 양이온 수지의 H<sup>+</sup>와 교환반응을 진행하고 동시에 음이온은 음이온 수지의 OH<sup>-</sup>와 교환반응을 진행한다. 그때 이온교환된 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>는 서로 반응에 의해 순수한 물을 생성한다. 이 중화반응이 이온교환공정을 비가역적으로 만들고 교환공정을 빠르게 진행되도록 하는 것으로 알려져 있다. 결과적으로 혼합층 이온교환 기술은 양이온 교환과 음이온 교환 각각을 연속적으로 수행하는 방법보다 효과적이기 때문에 초순수를 제조하기 위한 분야 외에도 다양한 산업분야에서 수처리 등을 위하여 적용되어 오고 있다[9,10]. 그러나 혼합층 이온교환과 관련된 근본적인 이론 등은 그 기술 수준에 비해 뒤떨어져 있다. 그러므로 아직까지 각 해당분야에서의 용도에 따라 주어진 조건에서 실험을 수행하고 다양한 실험자료를 기초로 최적 운전조건을 도출하는 방법이 주로 사용되어 오고 있다.

본 연구에서 관심의 대상이 되고 있는 혼상탈염기는 냉각제 계통에 함유된 방사성 핵종과 염소, 불소 등의 용해염류 그리고 일부 입자성 부식생성물을 제거하는데 그 목적을 두고 있다. 그리고 이 혼상탈염기에는 일반적으로 Li<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>형의 혼상이온교환수지와 H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>형의 혼상이온교환수지가 설치되어 있다. 현재 Li<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup>형의 수지가 원자력 발전소의 정상 혹은 정지운전 동안 주로 사용되고 있는데, 그 이유는 냉각제의 pH 조절제로 사용되는 LiOH의 농도가 감소되는 것을 방지하기 위한 것이다. 또한 음이온 교환수지의 경우에도 불산 농도가 감소하는 것을 방지하기 위하여 정상운전에 사용하기 전에 모두 OH<sup>-</sup>형의 수지를 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>형의 수지로 치환하여 사용하고 있다. 그러나 원자로 정지운전 동안에는 반드시 Li<sup>+</sup>형의 수지를 사용해야만 할 필요성이 없으므로 H<sup>+</sup>형 수지와 Li<sup>+</sup>형 수지 사이의 성능비교를 통하여 더 나은 성능을 나타내는 수지의 형태를 사용할 필요가 있다.

따라서 본 연구는 혼상 탈염기의 최적 운전 방식을 도출할 목적으로 부식 생성물로부터 생성된 Ni와 Co, 그리고 울진발전소의 계획예방정지 기간중에 관찰되었던 Ag 이온을 주요 처리 대상으로 하고 현장에서와 유사한 농도비로 혼합된 저농도의 모의 냉각제를 제조한 다음 소규모 연속식 이온교환공정을 이용하여 양이온 교환수지의 형태에 따른 영향, 혼합층과 비혼합층 이온교환 공정의 비교, 냉각제의 산성-산화성 분위기와 관계가 있는 불산 및 과산화수소 농도에 따른 영향 등을 체계적으로 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 모의 냉각제의 제조

비방사성 시료를 이용한 모의 냉각제를 제조하기 위한 시약으로서 AgNO<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 및 LiOH·

H<sub>2</sub>O는 순도 99.99% 이상의 Aldrich사 제품을 사용하였고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>는 28% 농도의 덕산주식회사 제품을 사용하였으며 사용된 증류수는 모두 18 MΩ·cm 이상의 초순수를 사용하였다.

모의 냉각제 용액에서 비방사성 Ni:Co:Ag 이온의 비는 원자로 정지시 계통 냉각제내 용존하고 있는 방사성 <sup>58</sup>Co, <sup>60</sup>Co 및 <sup>110</sup>Ag 핵종의 평균적인 농도비를 기준으로 하여 1:0.05:0.2가 되도록 하였다. 그리고 모의 냉각제내 Ni, Co 및 Ag 이온의 농도는 분석장비인 ICP-AES의 신뢰도를 고려한 상태에서 가능한 낮은 농도로서 각각 50, 1 및 10 ppm이 되도록 제조하였다. 각 모의 냉각제 용액들의 제조과정은 먼저 초순수에 위 기준농도에 해당되는 양의 금속염을 용해시킨 다음 원하는 산성-산화성분위기를 위하여 필요한 불산, 과산화수소 및 LiOH를 첨가시키는 방법으로 진행되었다. 이때 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 농도범위는 원자력 발전소에서의 운전 범위를 고려하여 각각 0~2000 ppm과 0~10 ppm의 범위에서 변화시켰으며 pH 조절제로 사용되는 LiOH의 농도는 0.5 ppm으로 고정하였다.

### 2.2. 이온교환수지의 치환

실험에 사용된 Amberlite IRN77 강산성 양이온 교환수지와 Amberlite IRN78L/C 음이온 교환수지는 사용전에 충분한 시간동안 증류수에 침지시켜 완전히 세척하고 팽윤시킨 다음 20~30 mesh 범위의 입자크기를 갖는 수지만을 선별한 다음 감압 여과하였다.

먼저 사용된 Amberlite IRN 77 강산성 양이온 교환수지는 본래 H<sup>+</sup>형의 수지로 존재한다. 그러나 H<sup>+</sup>형의 수지로 정확히 만들기 위하여 이 수지 100 mL를 6 M 농도의 HCl 용액 3 L에 넣고 상온에서 12시간 동안 교환한 다음 여과하는 방법을 3회 반복하였다. 그리고 마지막 여과시 여과액이 중성이 될 때까지 초순수로 여러 번 세척한 다음 건조시켜 H<sup>+</sup>형의 양이온 교환수지를 제조하였다.

Li<sup>+</sup>형의 양이온 교환수지로 치환하기 위하여 본래의 건조수지 100 mL를 3 M 농도의 LiOH 용액 3 L에 넣고 상온에서 12시간 동안 교환한 다음 여과하는 방법을 3회 반복하였다. 그리고 마지막 여과시 여과액이 중성이 될 때까지 초순수로 여러 번 세척한 다음 건조하여 Li<sup>+</sup>형의 양이온 교환수지를 제조하였다.

사용된 음이온 교환수지는 Amberlite IRN78L/C로서 강염기성이며 OH<sup>-</sup>형으로 존재한다. 따라서 이 수지 50 mL를 0.6 M 농도의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 용액 3 L에 넣고 상온에서 12시간 교환한 다음 여과하는 방법을 3회 반복하였다. 그리고 마지막 여과액이 중성이 될 때까지 초순수로 여러 번 세척한 다음 건조시켜 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>형으로 치환된 음이온교환수지를 제조하였다.

이들은 모두 실험에 사용하기 전에 오랫동안 증류수에 침지시켜 다시 팽윤시킨 다음 약 1시간 동안 감압, 여과시켜 wet 수지로 사용하였다.

### 2.3. 실험장치 및 방법

부식생성물 금속 이온의 제거능 실험을 수행하기 위한 실험실 규모의 연속공정 장치의 개략도를 Figure 1에 나타냈다. 각 변수의 영향을 관찰할 목적으로 한 개의 칼럼 및 두 개의 칼럼이 실험에 적용되었으며, 각 칼럼에는 32 mL의 수지가 충전되도록 하였다. 여기서 한 개의 칼럼이 적용된 경우에는 양이온 교환수지만을 칼럼에 충전하였다. 두 개의 칼럼을 사용한 경우에는 첫 번째 칼럼에는 양이온 교환수지를 충전하고 두 번째 칼럼에는 음이온 교환수지를 충전하는 방법을 사용하거나 이와 비교할 목적으로 두 개의 각 칼럼에 혼합층 이온교환수지 (양이온수지와 음이온수지를 1:1의 부피비로 혼합한 수지)를 충전하는 방법을 사용하였다. 실험을 위하여 먼저 초순수를 직경 10 mm의 연속식 이온교환칼럼내에 채

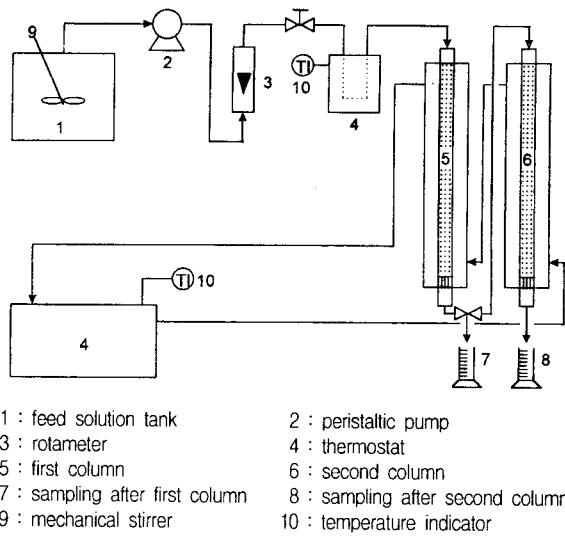


Figure 1. Schematic flow diagram for continuous ion exchange apparatus.

운 다음 충분히 팽윤시킨 이온교환수지를 칼럼내 기포의 생성을 방지하면서 서서히 주입하는 방법에 의해 균일하게 충전되도록 하였다. 그후 모의 냉각제 용액은 액체정량펌프를 이용하여 일정한 유속으로 이온교환칼럼을 통과하도록 조절하였다. 본래 원자력발전소에서는 1 m<sup>3</sup>의 수지부피당 약 70~120 gal/min의 유속이 사용되고 있다. 본 실험에서는 실험에 사용된 양이온 교환수지의 부피인 32 mL를 기준으로 하여 최저 유속인 70 gal/min와 동일한 체류시간으로 환산한 유속인 8.5 mL/min의 유속이 실험에 적용되었다. 이온교환칼럼은 이중관의 형태로 제작되었는데 외측 관에는 항온조와 연결하여 항상 일정한 온도의 물이 순환할 수 있도록 조절하였다. 그리고 본 실험에서는 원자로 정지시 도달되는 온도와 유사한 36.5 °C의 물이 순환할 수 있도록 하였다. 시료의 채취는 1시간 간격으로 200 mL의 유출수를 채취하였으며, JY 38 PLUS ICP-AES를 이용하여 유출수에 함유된 Ni, Co 및 Ag의 농도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 양이온 교환수지의 형태에 따른 영향

산성-산화성 분위기를 위하여 2000 ppm의 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 10 ppm의 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 0.5 ppm의 LiOH를 첨가시킨 모의 냉각제 조건하에서 양이온 교환수지의 형태가 다른 연속식 이온교환칼럼을 통과시키고 유출수에 함유된 금속이온들의 농도분석 결과를 시간에 따라 Figure 2~4에 나타냈다. Figure 2~4에 의하면 양이온 교환수지의 형태가 동일할 때, 단일 양이온 수지 칼럼 (H<sup>+</sup>형의 양이온 수지 칼럼은 H-1, 그리고 Li<sup>+</sup>형의 양이온 수지 칼럼은 Li-1이라 칭함)을 사용한 경우와 두 개의 칼럼을 연결한 양이온-음이온 수지 연속칼럼 (H<sup>+</sup>형의 양이온 수지와 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>형의 음이온 수지 연속칼럼은 HB-2, 그리고 Li<sup>+</sup>형의 양이온 수지와 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>형의 음이온 수지 연속칼럼은 LiB-2라 칭함)을 사용한 경우 각 금속 이온들의 파과곡선은 모두 유사한 것으로 관찰되었다. 이 결과는 Ni, Co, 및 Ag 금속 이온의 흡착이 모두 양이온 수지 칼럼에서 이루어지는 것을 나타내며, 더 나아가 주어진 산성-산화성 분위기의 모의 냉각제 조건하에서 Ni, Co 및 Ag 금속 이온이 모두 양이온의 형태로 존재한다는 것을 의미한다.

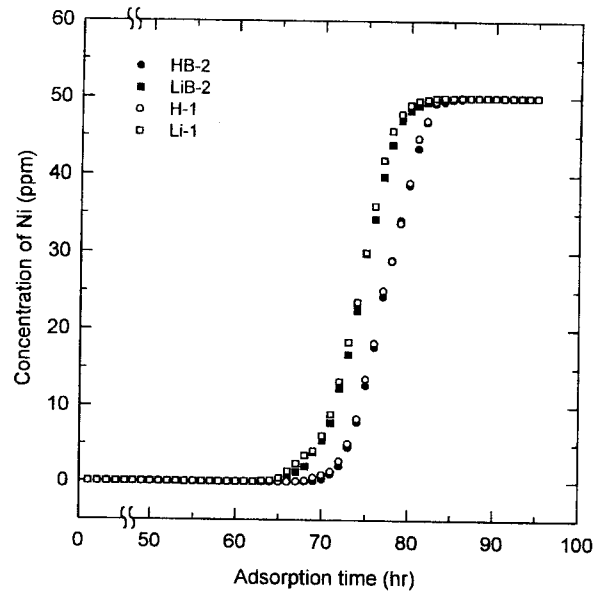


Figure 2. The effect of the form of cation resins on nickel breakthrough curve.

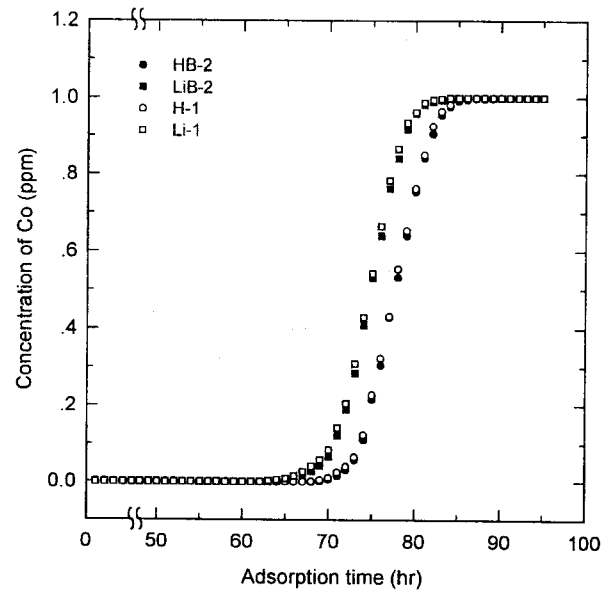


Figure 3. The effect of the form of cation resins on cobalt breakthrough curve.

한편 대표적인 것으로서 HB-2의 실험 결과를 이용하여 다성분계 금속 이온의 흡착 특성을 살펴보면, 원자가가 동일한 Ni와 Co 이온은 모의 냉각제 조건에서 큰 농도차가 있음에도 불구하고 유사하게 약 70시간 이후부터 유출수내 농도가 증가하기 시작하여 모의 냉각제 용액의 농도에 도달하는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 Ag 이온의 경우에는 Ni나 Co 이온보다 빠르게 약 65시간 이후부터 유출수에서 관찰되기 시작하였는데, 본래 모의 냉각제 용액의 농도보다 약 4배 이상으로 증가한 다음 다시 감소하여 모의 냉각제 용액의 농도로 도달하는 경향을 나타내고 있다.

일반적으로 이온교환수지의 선택성이나 교환정도는 이온교환수지의 교환기와 이온들 사이의 정전기적 인력 및 원자의 크기에 영

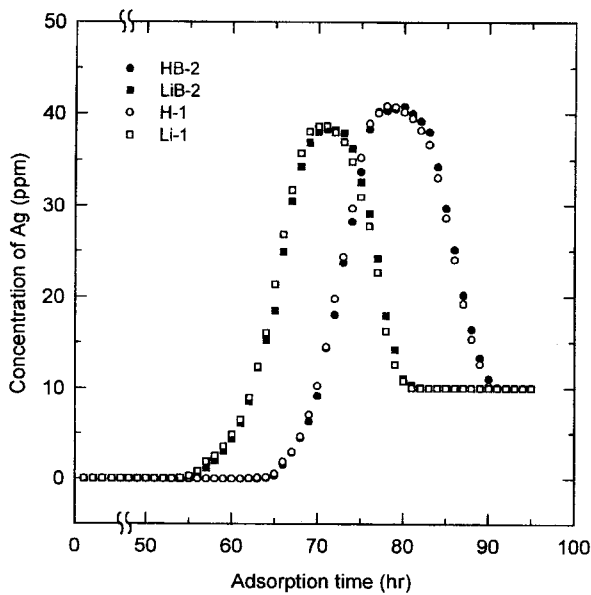


Figure 4. The effect of the form of cation resins on silver breakthrough curve.

향을 받기 때문에, 이온의 원자수가 증가함에 따라, 그리고 일정한 원자가에서 원자번호가 증가함에 따라 증가하는 것으로 알려져 있다. 본 연구의 다성분계 용액내에서도 일반적인 흡착특성에 따라 2가 이온인 Ni 및 Co가 1가 이온인 Ag보다 선택성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 그러나 원자수가 동일한 Ni 및 Co 이온은 선택성에서 거의 차이를 보이지 않고 있는데, 그 이유는 원자번호가 각각 28과 27로서 유사할 뿐만 아니라 원자 및 이온의 크기가 매우 유사하기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 그러므로 Ni와 Co 이온의 흡착이 진행됨에 따라 점차로 흡착되어 있던 Ag 이온은 대부분 재용리되어 칼럼의 상부로부터 하부로 점차 밀려나오게 된다. 이로 인해 Ag 이온은 본래 모의 냉각제 용액의 농도보다 상당히 큰 농도로 한꺼번에 유출되는 경향을 나타낸 것으로 보인다.

양이온 교환수지의 형태에 따른 영향은 Figure 2~4에서 관찰할 수 있는 바와 같이 모든 금속 이온의 경우에 파과곡선의 모양에 있어서는 큰 차이가 관찰되지 않았다. 그러나 H형의 수지를 사용했을 때보다 Li형의 수지를 사용했을 때 더 빠른 파과시간을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 양이온 교환수지의 형태에 따른 이온제거 용량을 비교할 목적으로 HB-2와 LiB-2의 실험 결과를 비교하였다. 그리고 앞에서 설명한 바와 같이 Ag 이온이 다른 Ni 및 Co 이온의 흡착이 진행됨에 따라 이온교환수지상에서 완전히 탈착된다고 가정한다면, 형태가 다른 각 양이온 교환수지의 이온제거 용량은 Ni와 Co 이온 제거량의 합으로부터 계산할 수 있다. 이때 두 실험 모두 유속은 0.51 L/h (8.5 mL/min)이었으며 공급용액내 Ni의 농도는 50 ppm이고 Co의 농도는 1 ppm이었다. HB-2 실험의 경우, Figure 2로부터 Ni 이온의 파과시간은 70~85시간 사이에서 관찰되고 있으므로 이때 Ni 이온의 제거량을 계산하면 1.7850~2.1675 g (30.41~36.93 mmol) 사이의 값을 갖는다. 그리고 Figure 3으로부터 Co 이온의 파과시간이 70~86시간 사이에서 관찰되고 있으므로 이때 Co 이온의 제거량을 계산하면 0.0357~0.0439 g (0.61~0.75 mmol) 사이의 값을 갖는다. 따라서 각 Ni와 Co 이온 제거량의 평균값을 취한 다음 합에 의해 얻어진 H형 수지의 총 이온제거 용량은 34.33 mmol이었다. LiB-2 실험의 경우에는 Ni 이온의 파과시간이 65~81시간, 그리고 Co 이온의 파과시간이 65~

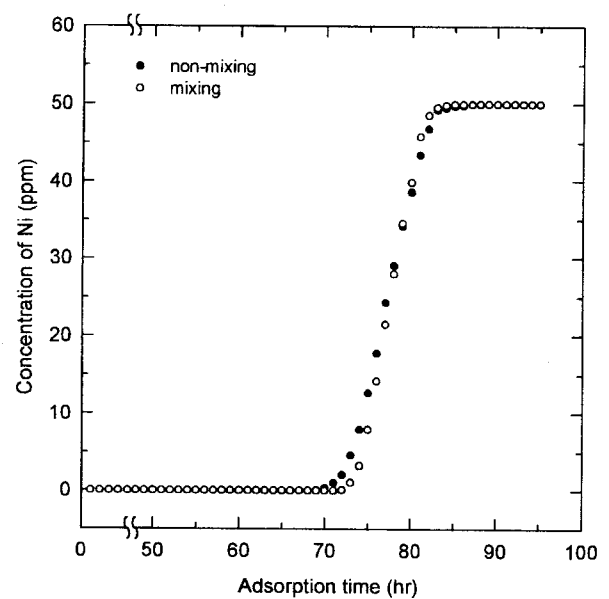


Figure 5. The effect of the mixing of cation and anion resins on nickel breakthrough curve.

82시간 사이에서 관찰되고 있다. 그러므로 Ni 이온의 제거량은 1.6575~2.0655 g (28.24~35.19 mmol), 그리고 Co 이온의 제거량은 0.0332~0.0418 g (0.56~0.71 mmol) 사이의 값을 갖는다. 따라서 Li형 수지의 총 이온제거 용량은 32.34 mmol이었다. 이상의 결과들로부터 H형 수지의 이온제거 용량은 Li형 수지의 이온제거 용량보다 약 6% 정도 높은 것으로 나타났다. 그러므로 원자로 정지시 탈염공정의 운전을 위한 양이온 수지의 형태로는 Li형 수지보다 H형 수지를 사용하는 방법이 냉각제 계통내 방사성 핵종의 처리용량을 증가시키는데 유리할 것으로 판단된다.

### 3.2. 혼합층과 비혼합층 이온교환의 비교

본래 혼합층 이온교환 기술은 앞서도 언급한 바와 같이 양이온교환과 음이온교환의 두 단계를 연속적으로 무한한 회수만큼 조작하는 것과 같으며 용액에서 염을 제거할 때 염이온의 선택도 계수 (selectivity coefficient)가 무한대가 되기 때문에 양이온교환과 음이온교환 각각의 연속적인 방법보다 더 효율적인 것으로 알려져 있다. 그러므로 본 연구에서는 양이온 수지의 형태로서 H형을 사용하고 음이온 수지의 형태로서  $BO_3^{3-}$ 형을 사용하여 원자로 냉각제 탈염계통에 이용되는 혼합층 이온교환 기술의 효과를 보다 명확히 관찰하고자 하였다. 여기서 산성-산화성 분위기를 위한 모의 냉각제 내  $H_3BO_3$ ,  $H_2O_2$  및 LiOH의 첨가량은 앞의 실험과 동일하게 하였다.

Figure 5~7에서 관찰할 수 있는 바와 같이 금속이온들의 파과곡선에 미치는 혼합층 이온 교환의 영향은 그 제거량에서 큰 차이를 나타내지는 않았으나 파과곡선의 기울기를 미시적으로 가파르게 하는 것으로 나타났다. 본 연구에서 모의 냉각제내 금속 이온을 제거하기 위하여 사용된 염들은 모두 질산염들이다. 그러므로 혼합층 이온교환시 금속 이온은 양이온 교환수지의 H'와 교환반응을 진행하고 동시에  $NO_3^-$ 은 음이온 수지의  $BO_3^{3-}$ 와 교환반응을 진행하는 것으로 생각한다. 물론 이때 모의 냉각제내 2000 ppm의  $H_3BO_3$ 가 이미 존재하는 상태이기 때문에 화학평형의 원리에 의해 음이온 수지의  $BO_3^{3-}$ 와  $NO_3^-$ 와의 교환반응이 매우 쉽게 진행되지 않을 것이다. 또한 일반적으로 금속 양이온의 물질전달 계수는 알칼리성

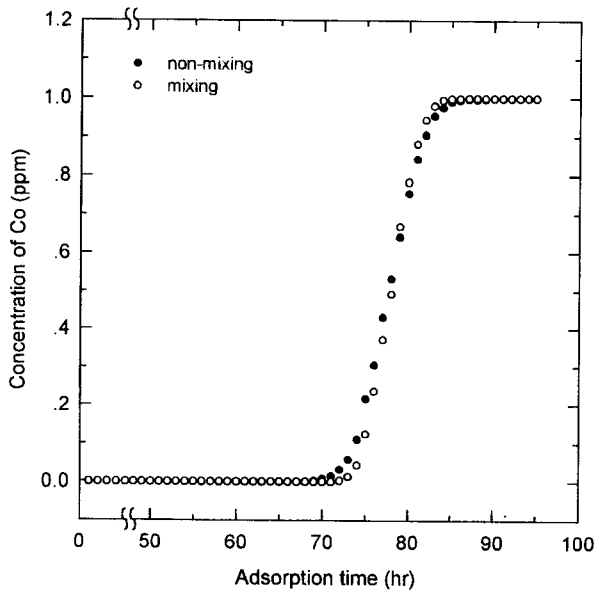


Figure 6. The effect of the mixing of cation and anion resins on cobalt breakthrough curve.

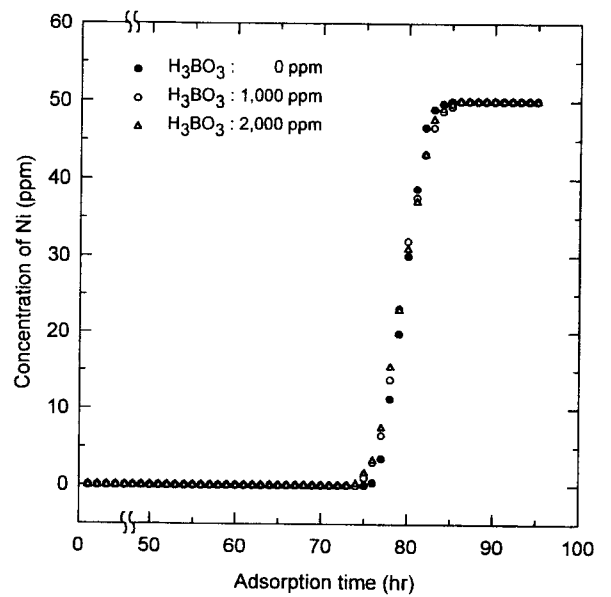


Figure 8. The effect of the concentration of boric acid in synthetic coolant on nickel breakthrough curve.

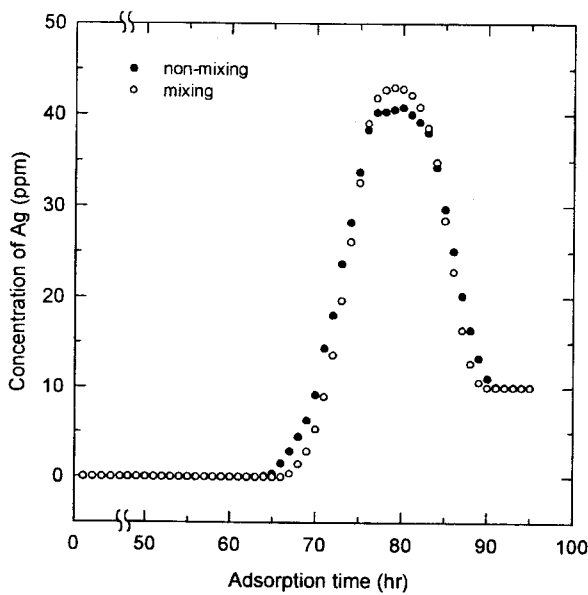


Figure 7. The effect of the mixing of cation and anion resins on silver breakthrough curve.

에서 더 높기 때문에 양이온 교환이 중성이나 산성 매체에서보다 알칼리성에서 더 우수하게 진행되는 것으로 알려져 있다[11,12]. 이때 본 연구에서 사용한 조건은 산성이므로 혼합층 이온 교환의 영향은 매우 작을 것으로 생각되었다. 그럼에도 불구하고 작은 부분이나마 이온교환 공정을 빠르게 하는데 영향을 미침으로서 혼합층 이온교환을 사용한 경우가 양이온-음이온 연속 이온교환을 사용한 경우보다 파과곡선의 기울기를 날카롭게 하고 금속이온들의 선택도 계수를 증가시키는데 작은 효과가 있었던 것으로 생각된다.

### 3.3. 붕산의 효과

가압경수로 일차 냉각제 계통에서 붕소 농도의 조절을 위하여

또한 연료 순환 계통의 끝에서 액체 폐기물의 양을 감소시키기 위하여 붕소 열재생계통 (boron thermal regeneration system; BTRS)의 효율적인 운전이 요구되어 왔다. 그리고 이를 위하여 용액상에서 붕산의 이온형태 및 원자로 탈염계통내 이온교환수지상에서 붕산의 흡착특성 등이 연구되었는데, 주로 강염기성 음이온 교환수지와 상호작용 관계를 규명하는 방향으로 진행되어 왔다[11].

이와 달리 이 부분에서는 양이온 수지와 음이온 수지를 혼합한 혼합층 이온교환시 모의 냉각제 용액내 존재하는 붕산의 농도가 금속 양이온의 제거에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다. 이를 위하여 수지로는 H<sup>+</sup>형의 양이온 수지와 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>형의 음이온 수지가 사용되었다. 모의 냉각제 용액은 먼저 원하는 농도로 금속 이온들을 용해시킨 다음 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>나 LiOH를 첨가하지 않은 상태에서 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>의 농도를 운전 범위에 해당되는 0~2000 ppm 사이에서 변화시켰다.

Figure 8~10 사이의 결과에 의하면 붕산농도의 증가는 금속 양이온들의 제거량에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 관찰되고 있다. 그러나 보다 상세히 살펴보면 붕산이 1000 ppm 혹은 2000 ppm으로 첨가된 경우 붕산이 첨가되지 않은 경우와 비교하여 파과곡선의 기울기가 약간 완만해지는 것을 관찰할 수 있다. 즉 대표적인 것으로서 Figure 8에서의 Ni의 파과곡선을 살펴보면, 붕산이 첨가되지 않은 경우에는 75~85시간 사이에서 관찰되었으며 붕산이 첨가된 경우에는 모두 약 74~86시간 사이에서 관찰되었다.

여기서 붕산이 첨가됨에 따라 파과곡선의 기울기가 약간 완만해지는 이유는 금속 양이온들의 물질전달 속도가 미시적으로 감소하기 때문에 나타난 결과로 사료된다. 물질전달 속도가 감소하는 원인은 혼합층 이온교환시 물질전달 모델식을 이용하여 중성염의 탈이온 과정을 이론적으로 해석한 Kataoka 등[13]의 결과를 기초로 설명할 수 있을 것으로 생각된다. 그 결과에 의하면, H<sup>+</sup>형 양이온 수지와 OH<sup>-</sup>형 음이온 수지를 사용한 혼합층 이온교환은 양이온 교환반응, 음이온 교환반응 및 중화반응의 세 가지 반응을 기초로 하고 있는데, 이들중 중화반응이 일어나는 위치 (양이온 수지 주위의 액체 경계막, 벌크 용액상 또는 음이온 수지 주위의 액체 경계막)가 탈이온의 속도에 매우 큰 영향을 미치고 있다. 그 이유는 중화반응이 일어나는 위치가 수지들의 경계막과 벌크 용액상에 존재하는 H<sup>+</sup> 및 OH<sup>-</sup>의 농도에 영향을 미치며, H<sup>+</sup> 및 OH<sup>-</sup>의 농도 증

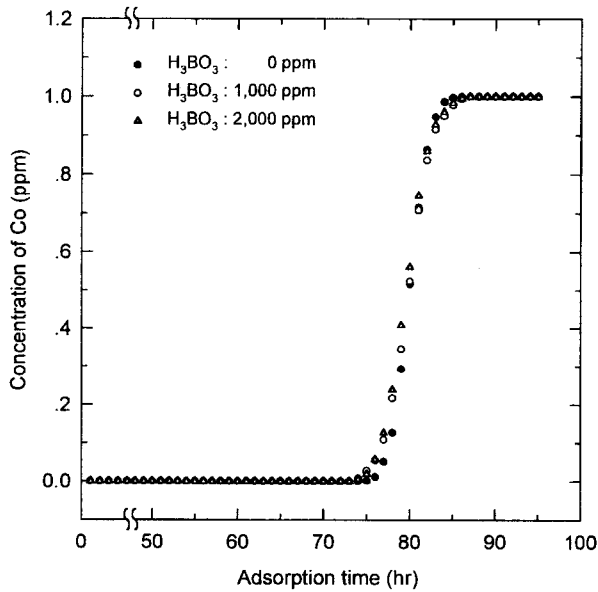


Figure 9. The effect of the concentration of boric acid in synthetic coolant on cobalt breakthrough curve.

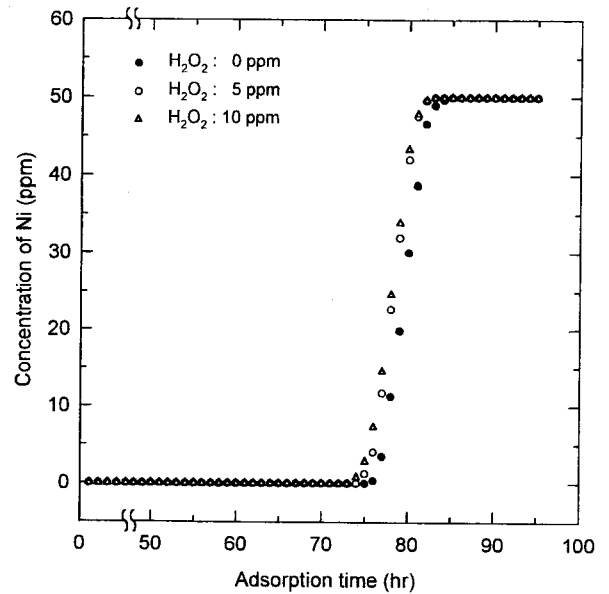


Figure 11. The effect of the concentration of hydrogen peroxide in synthetic coolant on nickel breakthrough curve.

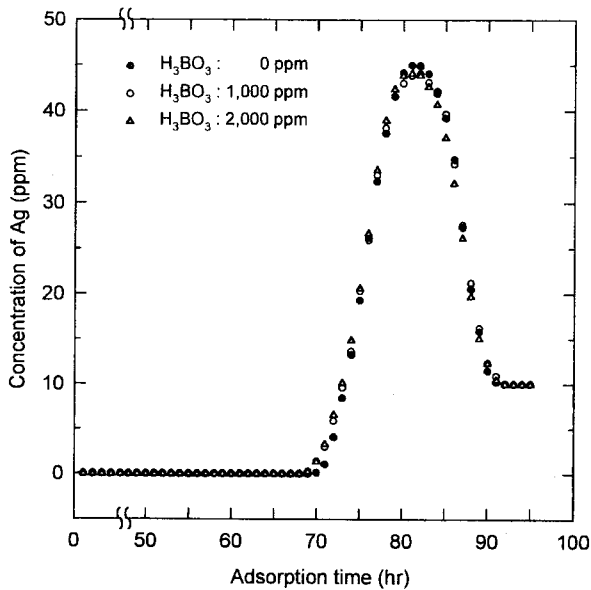


Figure 10. The effect of the concentration of boric acid in synthetic coolant on silver breakthrough curve.

가는 각각 상대 양이온 및 음이온들의 물질전달을 위한 저항으로 작용하기 때문이다. 예로서 중성 용액을 사용한 경우에는 수지상들로부터 이온교환되어 나오는 H<sup>+</sup>와 OH<sup>-</sup>가 벌크 용액상에서 중화반응에 의해 완전히 사라진다. 그러므로 양이온 수지 주위의 경계막과 벌크 용액상 사이의 경계면에 H<sup>+</sup>가 거의 존재하지 않는다. 그러나 산성 용액의 경우에는 H<sup>+</sup>가 양이온 수지 주위의 액체 경계막과 벌크 용액상을 경유하여 음이온 수지 주위의 액체 경계막까지 물질전달 및 확산이 일어나고 그곳에서 중화반응이 이루어진다. 그러므로 양이온 수지 주위의 액체 경계막과 벌크 용액상에는 H<sup>+</sup>가 존재하며, 이것이 저항으로 작용하기 때문에 상대 양이온의 물질전달 속도는 중성용액보다 산성용액에서 더 작아지는 것으로 설명하

고 있다.

그러므로 본 연구에서 붕산의 첨가는 양이온 수지의 경계막 및 벌크 용액내 H<sup>+</sup>의 농도를 미시적으로 증가시킴으로써 상대적인 금속 양이온의 물질전달 속도를 약간 감소시키고 이것에 의해 과과곡선의 기울기를 약간 감소시킨 것으로 생각된다. 또한 모의 냉각제 제조시 강산의 염을 사용하여 제조했기 때문에 이미 상당량의 H<sup>+</sup>가 존재하는 상태이다. 그러므로 약산인 붕산의 첨가가 거시적으로 모의 냉각제 중의 H<sup>+</sup> 농도에 큰 영향을 미치지 않았던 것으로 보이며 이로 인해 과과곡선에 미치는 영향도 크지 않았던 것으로 사료된다.

#### 3.4. 과산화수소의 효과

원자로 정상운전시 냉각제의 화학적 환경은 계통내 재질부식 등을 최소화할 목적으로 환원성 분위기에서 유지되고 있다. 그러나 정지시에는 원자로 개방전 과산화수소를 주입하는 방법에 의해 계통을 산화 안정화시키기도 하고 화학적 탈기방법으로서 용존하고 있는 수소를 제거하기도 한다[7,8]. 이 부분에서는 이와 같이 일차 냉각제 계통에 주입되는 과산화수소가 탈염계통의 혼합층 이온교환에 미치는 영향을 알아보려고 하는 것이다. 이를 위하여 수지의 형태로는 H<sup>-</sup>형의 양이온 수지와 BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>형의 음이온 수지가 사용되었다. 모의 냉각제 용액은 먼저 원하는 농도로 금속 이온들을 용해시킨 다음 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>나 LiOH를 첨가하지 않은 상태에서 단지 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>만을 운전 범위에 해당되는 0~10 ppm 사이의 범위에서 첨가하였다.

Figure 11~13에 의하면 과산화수소의 농도가 5 ppm, 그리고 10 ppm으로 증가함에 따라 과산화수소가 없을 때와 비교하여 점차적으로 과과시간 및 금속이온들의 제거량이 약간씩 감소하는 결과를 나타내고 있다. 또한 과과곡선의 모양은 모두 거의 유사한 형태를 나타내고 있다. 이것으로부터 과산화수소가 이온교환수지에 미치는 영향은 붕산과는 다르다는 것을 알 수 있다. 문헌상에 보고된 이온교환수지와 과산화수소 사이의 상호작용을 살펴보면, 비교적 높은 농도의 과산화수소 용액분위기에서 이온교환수지는 일부 구조가 산화되어 분해되거나 교환기가 파괴되는 것으로 알려져 있다[7,8]. 이때 과산화수소의 농도가 매우 낮은 본 연구의 결과에 직접적으로 적용하는 것은 어렵다. 그러나 과산화수소를 첨가한 혼합층 이

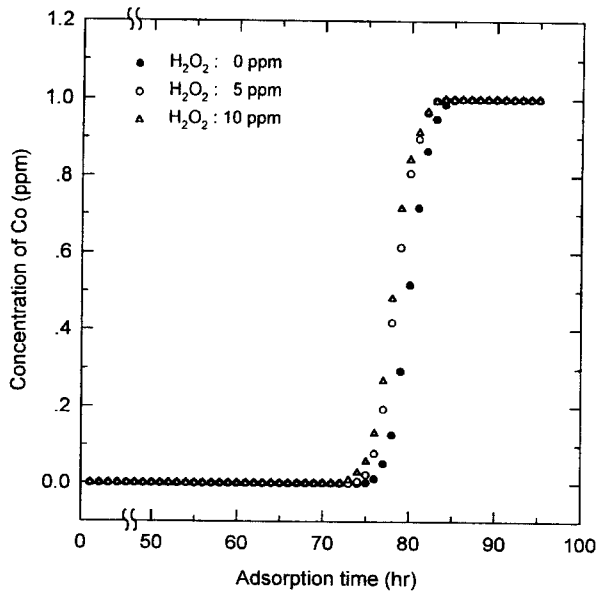


Figure 12. The effect of the concentration of hydrogen peroxide in synthetic coolant on cobalt breakthrough curve.

온교환시 금속 이온의 제거능이 미시적으로 감소한 것은 과산화수소가 이온교환수지의 구조 및 형태에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 생각된다. 결론적으로 원자로 정지시 탈염계통의 최적운전을 하고자 할 때 화학적 탈기에 사용되는 과산화수소의 첨가량은 가능한 최소화할 필요가 있는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

원자로 정지시 혼상 탈염기의 최적운전에 도움을 줄 목적으로 산성-산화성분위기에서 가능한 낮은 농도로 Ni, Co 및 Ag 이온을 함유하는 모의 냉각제를 제조한 다음 다양한 소규모 연속식 이온교환공정을 이용하여 이 금속이온들의 제거 특성에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 산성-산화성 분위기의 모의 냉각제 용액을 양이온 수지 칼럼만을 통과시킨 결과와 양이온-음이온 수지 연속칼럼을 통과시킨 결과를 비교했을 때, Ni, Co 및 Ag 이온의 파과곡선에 있어서 거의 모두 일치하는 것으로 나타났다. 이것으로부터 Ni, Ag 및 Co 이온은 모의 냉각제의 조건인 산성-산화성 분위기에서 모두 양이온의 형태로 존재한다는 것을 알 수 있었다.

2) 양이온 교환수지의 형태는 금속 이온의 제거 용량에 비교적 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, H형 수지의 이온 제거 용량은 Li형 수지의 이온 제거 용량보다 약 6% 정도 높은 것으로 나타났다.

3) 혼합층 이온교환과 비혼합층 이온교환의 비교 결과는 금속 이온들의 제거 용량과 관련하여 큰 차이는 없었다. 그러나 혼합층 이온교환을 사용한 경우에 수지와 용액내 이온사이의 이온교환 속도를 증가시킴으로서 파과곡선의 기울기가 약간 증가하는 경향을 나타냈다.

4) 모의 냉각제의 산성-산화성 분위기와 관계가 있는 붕산과 과산화수소의 영향을 살펴본 결과, 붕산 농도의 증가는 금속이온의 제거 용량에는 거의 영향을 미치지 않으나 파과곡선의 기울기를 약간 감소시키는 경향을 나타낸다. 반면, 과산화수소의 첨가는 수

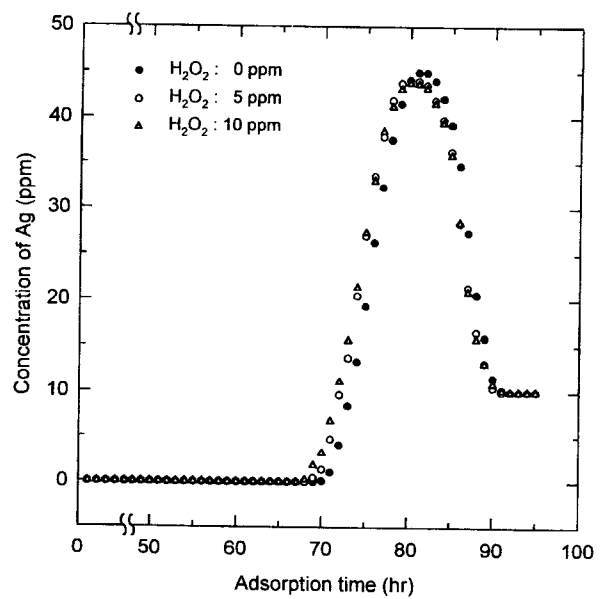


Figure 13. The effect of the concentration of hydrogen peroxide in synthetic coolant on silver breakthrough curve.

지의 성능에 영향을 미침으로서 금속 이온들의 제거 용량을 미시적으로 감소시키는 것으로 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. G. C. W. Comley, *Progress in Nuclear Energy*, 16, 41(1985).
2. R. A. Shaw, "Recent Progress in LWR Radiation Field Control", BNES-4(1985).
3. 中島宣雄, 原子力工業, 33, 27(1987).
4. C. A. Bergmann, "Evaluation of Cobalt Sources in Westinghouse Designed Three- and Four-Loop Plants," EPRI-NP-2681(1982).
5. D. H. Lister, "Corrosion Product Release in Light Water Reactors," EPRI NP-3460(1984).
6. Y. Nishino, Y. Asakura, T. Sawa and S. Uchida, *J. Nucl. Sci. Technol.*, 28, 848(1991).
7. C. J. Wood, "PWR Primary Shutdown and Startup Chemistry Guidelines," EPRI TR-101884s(1993).
8. C. J. Wood, "PWR Primary Water Chemistry Guidelines: Revision 3", EPRI TR-105714(1995).
9. Right Angle Industries, "Radwaste Desk Reference ; volume 3, Part 1 : Processing Liquid Waste", EPRI NP-7386-V3P1 (1994).
10. R. Kumin and F. X. McGarvey, *Industrial and Engineering Chemistry, Engineering and Process Development*, 43, 734 (1951).
11. P. Cohen, "Water Coolant Technology of Power Reactors", American Nuclear Society(1980).
12. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Co., New York (1962).
13. T. Kataoka, A. Muto and T. Nishiki, *J. Chem. Eng. of Japan*, 27, 375(1994).