한국산학기술학회논문지
Vol. 4, No. 3, pp. 307-311, 2003

ETA 및 암모니아 수용액에서 이온교환 모델링

안현경 · 김상대 · 이인형*

Ion Exchange Modeling in ETA and NH_3 Aqueous Solutions

Hyun Kyoung Ahn, Sang Dae Kim and In Hyoung Rhee*

요 약 탈염기 혼합 이온교환 수지탑에서 양 · 음이온의 최적혼합비율을 결정하기 위해 실험을 수행하였다. 2, 3, 4, 5 성분 양 · 음이온 흡착은 많은 양이온 그리고 음이온의 선택도를 얻기 위하여 small-volume batch test로부터 실험 데이터를 얻기 위해 수행되었다. Quantitative run time은 반-실험적 질량 작용과 표면 착화 모델을 이용한 이온 교환 모델에 의해서 추정될 수 있었다. 탈염기 수지층의 음이온 교환수지에 대한 양이온 교환수지의 비율을 증가시킴으로써 더 길게 사용될 수 있다.

Abstract The test did for the determine the optimized ratio of cation to anion in mixed ion exchange demineralizers. Binary, ternary, quaternary, and quinary cation and anion adsorption was performed to develop a comprehensive experimental data set from small-volume batch tests to obtain the selectivity coefficients of many cations and anions. The quantitative run time might be estimated by such ion exchange models as semi-empirical mass action and surface complexation models. The demineralizer can be used longer by increasing the ratios of cation to anion exchange resins in the bed.

Key Words : Cation Exchange, Equilibrium, Adsorption, SG blowdown system

1. 서 론

고리 1호기는 증기발생기 교체 후 2차 계통수의 pH를 높이기 위해 수처리제를 암모니아에서 ETA로 변경함에 따라서 증기발생기취출수 탈염기의 교체 빈도가 증가하였다. 증기발생기 취출수 탈염기는 증기발생기 세관 누설시 냉각재에 존재하는 방사성 핵종을 흡착 · 제거시켜, FSAR(Final safety Analysis Report) 규정치 미만으로 방사성 물질이 환경으로 방출되어 안전성이 확보되도록 명시되어 있다. 원전 2차계통수는 약염기성이므로 암모니아 또는 에탄올아민 양이온이 염소 이온 등의 음이온에 비해 훨씬 많이 존재하므로 양, 음이온이 함께 섞여있는 이온교환수지탑은 양이온 수지의 비율을 높여야한다. 그러나 최적 수지 조성비는 용액상 이온 조성비뿐만 아니라 수지탑의 channeling, 전열관 누설에 따른 방사능 물질의 제거율 확보 등을 고려해야 한다[1~5]. 따라서, 본 연구의 목적은 탈염기의 수지 교체주기도 연장시키고 안전성도 확보할 수 있는 탈염기 내 양·음이온 이온교환수지 조성 비율을 최적화하는데 있다.

*순천향대학교 신소재화학공학부

2. 이 론

2.1 표면 착화 모델

그림 1은 Gouy-Chapman diffuse layer model의 개략도이다. 표면 전하를 갖는 표면과 접촉하는 용액은 그 표면 근처에서 전하밀도가 벌크의 전하밀도와 다르다. 이 용액층은 크게 두 지역으로 나눌 수 있으므로 이를 전기 이중층이라고 한다. 전기이중층은 흡착 이온층의 내부 지역(stern layer)과 전기적인 힘과 열운동에 의한 불규칙 운동(random motion)에 영향을 받는 확산층(diffuse layer)으로 나누어진다. 이 이중층에서의 포텐

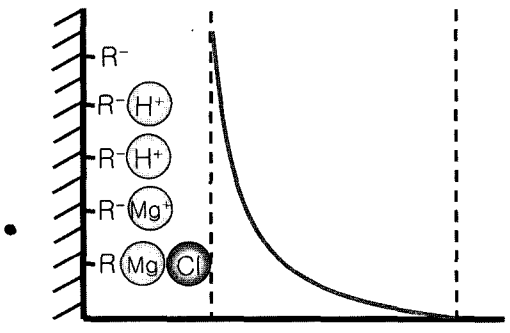


그림 1. Diffuse layer model

셜 변화는 그림 1과 같이 표면에서 멀어지면 감소하게 될 것이다[6~8].

3. 실험방법

양이온 교환수지와 음이온 교환수지는 원자력 발전소에서 널리 쓰이는 4가 아민의 작용기를 가진 IRN 77과 IRN 78 (Rohn & Haas Co.)을 사용하였고, 모사 2차 계통수는 총농도가 ETA 2 ppm, NH_3 1.3 ppm과 NaCl, $CaCl_2$, $MgSO_4$는 각각 0.1 ppm인 용액을 사용하였다. 양이온 수지와 음이온 수지의 1:1 수지조성비에서 음이온수지의 양을 계속 줄여 당량비가 1:1, 1.5:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1인 혼상수지를 만든 후, 이 혼상수지층에 모사 2차 계통수를 통과시켜 Na^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-} 등의 농도를 원자흡광광도기와 이온크로마토그래피로 분석하여 양이온과 음이온의 누출 시기를 조사하였다.

4. 결 과

4.1 에탄올아민과 암모니아의 물리화학적 성질 비교

표 1은 원전 2차 계통수의 pH 제어제인 암모니아와 에탄올아민의 물리화학적 성질을 나타낸 것이다.

표 1. 에탄올아민과 암모니아의 물리화학적 성질 비교

	ammonia	ETA
Molecular weight (g)	17.03	61.08
Density (g/ml)	0.6818 (-33.5°C)	1.0180 (20°C)
Melting point (°C)	-77.75	10.5
Boiling point (°C)	-33.35	170.8
Viscosity ($mN \cdot S \cdot m^2$)	0.254 (-33.5°C)	21.1 (25°C)
Dielectric Constant	22.4 (-33.5°C)	31.94 (20°C)
Dipole moment ($3.33561 \times 10^{-3} C \cdot m$)	1.471	2.27
Conductivity ($10^{-4} m^2 \cdot S/mol$)	73.5	47.2
Diffusivity ($10^{-5} cm^2/s$)	1.957	1.124
Surface tension (mN/m)	1453.11 (-40°C)	48.3175 (25°C)
pKa	9.244 (25°C)	9.496 (25°C)

4.2 수지탑 조성 변화시 이온의 농도

수지탑의 조성을 1:1, 1.5:1, 2:1, 3:1, 5:1, 10:1로 바꿔가며 출구에서 이온들의 농도를 분석하였다. 대표적인 결과는 그림 2~6과 같다.

그림 2는 양·음이온 이온교환수지 비율이 1:1, 그림 3는 2:1, 그림 4은 3:1, 그림 5는 5:1, 그림 6은 10:1 일 때 (a)는 ETA, (b)는 Ammonia 수용액에서의 수지탑 출구 이온 농도를 나타내었다. 수지 비율이 1:1, 2:1로 낮은 경우는 양·음이온 누출시점은 음이온이 양이온보다 빨리 나타났으며, 수지비율이 10:1인 경우 양·음이온 누출 시점은 비슷한 시간에 나타났다. 따라서 최적의 수지비율은 10:1인 것으로 판단되어진다.

4.3 최적 수지 비율

최적수지비율 10:1인 경우 그림 7은 혼상 수지탑 수지층 액상에서의 이온농도 분포, 그림 8은 혼상수지탑 수지층 고상에서의 이온농도 분포로 (a)는 ETA, (b)는 Ammonia 수용액일 때를 나타낸 것이다.

4.4 최적 수지 비율 시 방사성 입자의 제거

그림 9는 양·음이온 이온교환수지 비율이 10:1일 때 방사성 입자인 Cs를 첨가한 경우 Cs(방사성 입자)는 항상 제거되는 것을 볼 수 있었다.

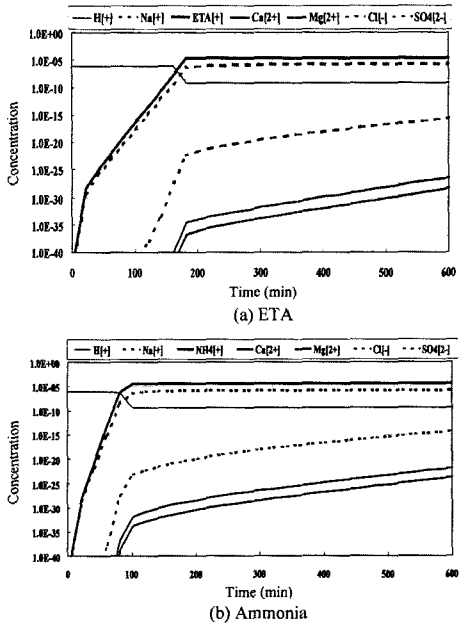
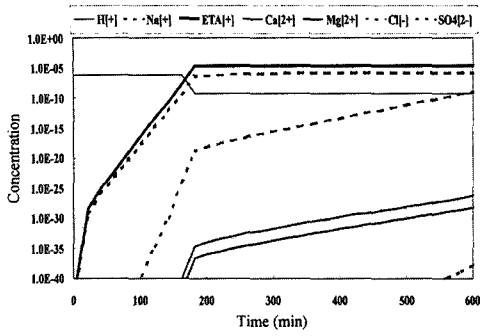
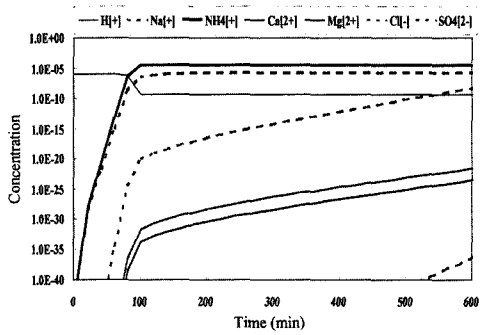


그림 2. 양·음 수지 비율이 1:1 인 경우

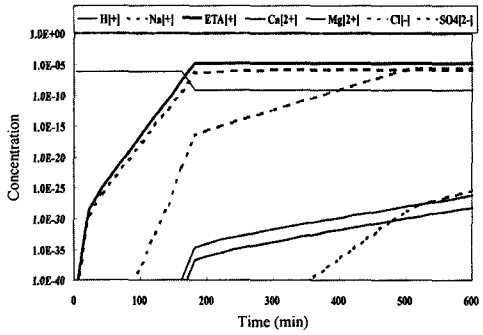


(a) ETA

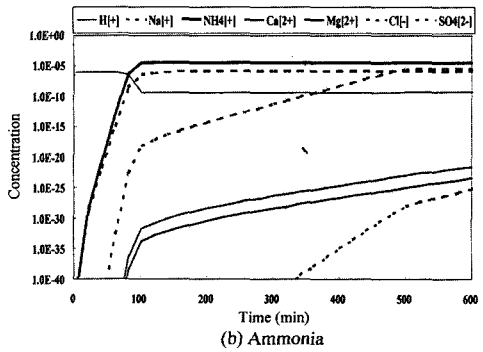


(b) Ammonia

그림 3. 양 · 음 수지 비율이 2:1 인 경우

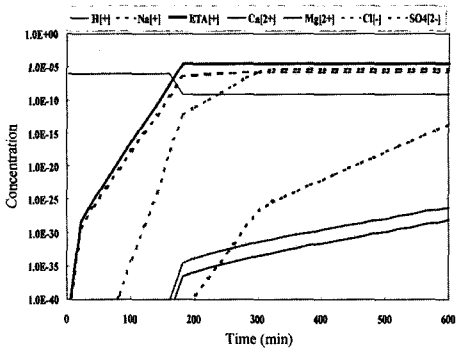


(a) ETA

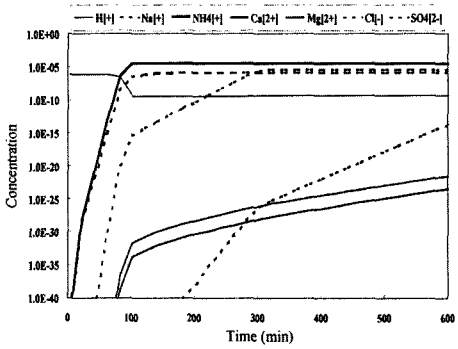


(b) Ammonia

그림 4. 양 · 음 수지 비율이 3:1 인 경우

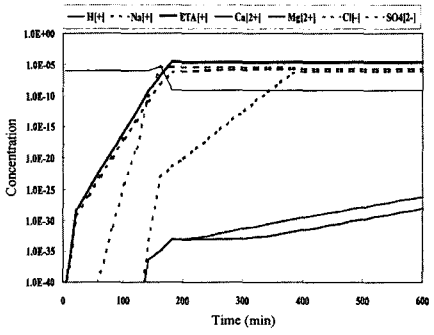


(a) ETA

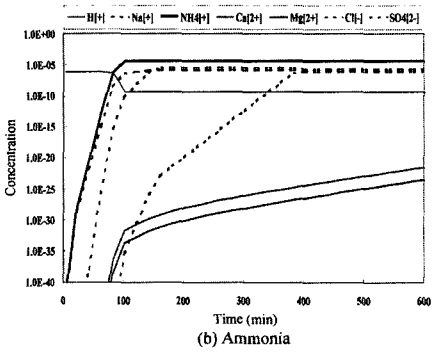


(b) Ammonia

그림 5. 양 · 음 수지 비율이 5:1 인 경우



(a) ETA



(b) Ammonia

그림 6. 양 · 음 수지 비율이 10:1 인 경우

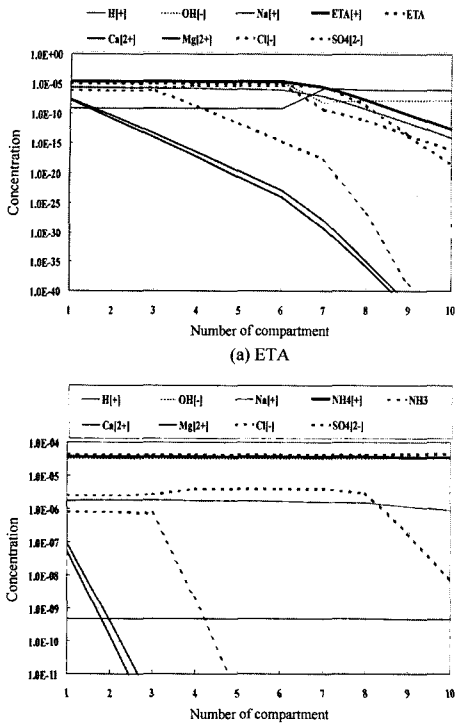


그림 7. 양 · 음 수지 비율이 10:1 인 경우 액상에서 이온농도

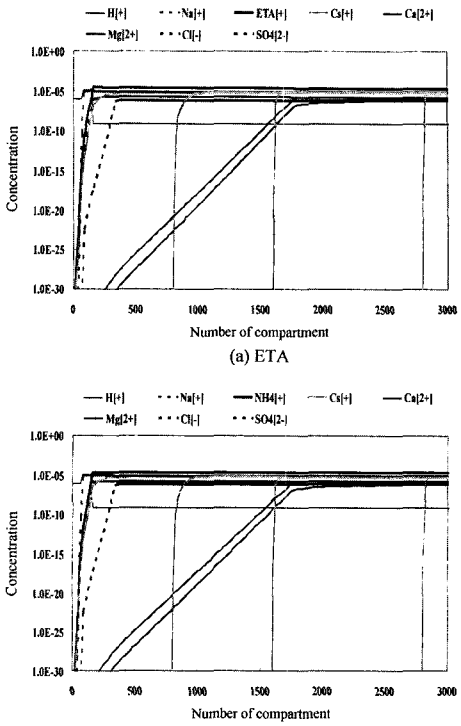


그림 9. 양 · 음 수지 비율이 10:1 일 때 Cs가 유입된 경우

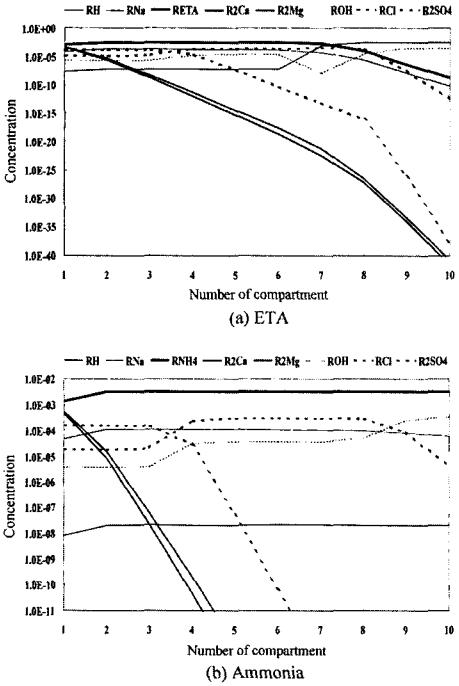


그림 8. 양 · 음 수지 비율이 10:1 인 경우 고상에서 이온농도

5. 요약 및 결론

원자력발전소 2차 계통수의 pH제어제를 암모니아에서 ETA로 변경함에 따라 증기발생기취출수계통의 탈염기 운전기간이 단축되므로 운전기간을 연장하기 위해 양이온 교환수지 비율을 증가시켜야 한다. 탈염기내 양 · 음이온 이온교환수지 최적 조성 비율을 조사하기 위해 이온교환 수지탑에 대한 연속화학평형모델을 수행하였다. 그 결과 수지탑에서 이온 용출은 수지에 대한 이온 선택도 순서와 동일하였고, 파과시점은 불순물이 양이온인 경우보다 음이온일 때, ETA일 때 보다 암모니아일 때 빨리 나타났다. 그리고 양 · 음이온 이온교환수지 최적 조성 비율은 양 · 음이온의 파과시점이 가장 비슷하게 나타나는 10:1일 때로 조사되었고, Cs와 같은 방사성 입자도 양 · 음이온 이온교환수지 최적 조성 비율일 때 항상 제거되는 것으로 조사되었다.

참고문헌

[1] I. H. Rhee, J. of KSEE, 4(3), pp. 206, 1999.
[2] I. H. Rhee, J, of KSEE, 4(3), pp. 195, 1999.

[3] I. H. Rhee and D. A. Dzombak, *Langmuir*, 14(4), pp. 935, 1998.
[4] V. S. Soldatov and V. A. Bichkova, *Reactive Polymers*, 3, pp. 207, 1985.
[5] A. D. Lucas, J. Z. Zarca, and P. Canizares, *Sepqration Science & Technology*, 27(6), pp. 823, 1992.
[6] G. Gouy, *J. Phys.* 9, pp. 457, 1910.
[7] D. L. Chapman, *Phil. Mag.* 25, pp. 475 , 1913.
[8] 김종득, 계면현상론, 4, pp. 248 , 2000.