

원자로 일차 냉각제 계통내 탈염공정의 양이온 교환수지상에서 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 은(Ag) 이온의 흡착 특성

양 현 수[†] · 김 영 호 · 강 덕 원* · 성 기 방*

충남대학교 정밀공업화학과, *전력연구원
(1998년 7월 6일 접수, 1998년 10월 21일 채택)

Adsorption Characteristics of Ni, Co and Ag Ions on The Cation Exchange Resin of Demineralization Process in Primary Coolant System of PWR

Hyun S. Yang[†], Young H. Kim, Duck W. Kang,* and Ki B. Sung*

Department of Fine Chemical Engineering and Chemistry, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*KEPCO Electric Power Research Institute, Taejeon 305-380, Korea

(Received July 6, 1998; accepted October 21, 1998)

요 약: 원자로 정지시 냉각제 계통내 탈염 공정의 최적운영에 도움을 줄 목적으로 Amberlite IRN 77 양이온 교환수지상에서 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온의 흡착특성을 연구하였다. 양이온 교환수지상에서 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온 각각의 흡착 메카니즘은 Langmuir isotherm에 잘 일치하였다. 양이온교환수지의 형태에 따른 영향으로서 H⁺-형의 수지의 흡착 및 처리 용량은 Li⁺-형의 수지보다 우수하였다. 다성분계의 용액을 위한 연속식 이온교환 공정에서 양이온교환수지의 흡착선택성은 Ni(II)≈Co(II)>Ag(I)였으며, 유속의 증가는 수지의 처리용량 뿐만 아니라 파괴곡선의 기울기를 감소시켰다.

Abstract: Adsorption characteristics of Ni(II), Co(II) and Ag(I) ions on the Amberlite IRN 77 cation exchange resin have been studied to suggest the guide-line for the optimum operation of demineralization process in primary coolant system during the shut-down period of pressurized water reactor(PWR). The adsorption mechanism of each metal ion, Ni(II), Co(II) or Ag(I) ion, on a cation exchange resin was well coincided with Langmuir isotherm. The adsorption and treatment capacities of H⁺-form resin were higher than those of Li⁺-form resin. In the continuous ion exchange process for the solution of multi-component system, the selectivity of the resin was in increasing order of Ni(II)≈Co(II)>Ag(I). In addition, the increase of the flow rate decreased the treatment capacity of the resin as well as the slope of the breakthrough curve.

Key words: Amberlite, Amberlite IRN 77, Cation Exchange Resin, Demineralization

1. 서 론

최근 공업의 발달과 함께 에너지 수요가 급증하게 되면서 이의 수요에 대처하기 위하여 관심을 끌고 있는 에너지는 원자력에너지이다. 원자력에너지는 단위 연료당 최대에너지를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 다른 에너지원과 비교하여 비교적 청정하다는 장점을 가지고 있기 때문에 그 사용량이 계속적으로 증가하고 있다. 그러나 원자력 발전시 발생하는 핵폐기물 및 냉각계통으로부터 누출되는 방사선 등은 환경 및 인체에 치명적인 영향을 미치기 때문에 이들을 취급하는 데에는 큰 주의가 요구된다. 한편, 작업종사자가 방사선 피폭을 받게 되는 주원인 중의 하나는 원전의 장기간 보수나 핵연료 교체 작업을 수행하기 위하여 계획예방정지를 실시할 때 냉각계통에 잔류하는 방사성 부식생성물들에 기인한 것이다[1]. 또한 원자로 정지시 냉각계통내 정화능력의 부족으로 인해 오랫동안 방사성 원소의 준위가 감소하지 않고 지속되면 그만큼 작업공기도 지연되게 된다. 그러므로 원자로 정지 초기에 피폭기여가 큰 방사

능 핵종 등을 효과적으로 제어하는 방법이 요구되고 있다[2].

문제가 되고 있는 방사능 핵종으로는 크게 ⁵⁸Co와 ⁶⁰Co로서 이들은 노심 부분에 침적된 부식생성물들의 방사화 반응에 생성되는 것으로 알려져 있다[3]. 즉, 일차 냉각제 계통에서 매우 낮은 농도로 오랜기간동안 존재하는 ⁶⁰Co 방사능 핵종은 (1)식과 같이 안정한 ⁵⁹Co로부터 중성자 포획에 의해 형성된다. 그리고 상당한 농도로 존재하는 ⁵⁸Co는 (2)식과 같이 Ni가 풍부한 부식생성물의 방사화반응으로부터 생성된다. 이때 Ni가 풍부한 부식생성물들은 Ni_xFe_{3-x}O₄ 혹은 Co_{1-x}Ni_xFe_{3-x}O₄의 조성을 가진 Nickel ferrite들의 형태로서 주로 계통 재질인 스테인레스강-304와 인코넬-600의 산화에 의해 생성되는 것으로 알려져 있다[4-6]. 따라서 방사능 핵종의 준위를 감소시키기 위해서는 궁극적으로 계통내 존재하는 부식생성물들의 제거가 필수적이었다.



원자로 정지시 부식생성물들을 효과적으로 제거하기 위하여 국내외 원전에서 사용하고 있는 기본방식을 살펴보면, 냉각제의 pH

[†] 주 저자 (e-mail: hsyang@hanbat.chungnam.ac.kr)

및 산화·환원 준위를 변화시킴으로써 Ni 및 Co를 이온의 형태로 용출시킨 다음 혼상탈염기 (양이온교환수지와 음이온교환수지가 혼합하여 충전된 수지탑)에서 제거하는 방법을 사용하고 있다[7,8]. 혼상탈염기에서 사용되고 있는 양이온교환수지는 용출성 불순물이 적고 입자크기가 보다 균일하며 이온 형태의 전환율이 높은 것으로 알려진 Amberlite IRN77 수지를 사용하고 있다[9]. 이때 수지는 원자로 정상운전시 냉각제내 pH 조절을 위하여 사용되고 있는 Li의 농도에 영향을 미치지 않도록 하기 위하여 Li⁻형으로 치환된 형태로 사용되고 있다.

한편, 원자로 냉각제 계통 탈염기의 최적운전을 위한 그동안의 연구는 대부분 정상운전이 이루어지고 있는 상태를 시점으로 하였으며 이로 인해 처리 대상 금속물질로는 주로 Co(II) 등에 초점이 맞춰졌다. 또한 사용 후 핵연료 저장을 위한 정화장치의 개발을 목적으로 Amberlite IRN77 수지상에서 Cs(I)와 Co(II)의 흡착에 관한 연구도 일부 이루어졌다. 그러나 이 결과들은 원자로 정지시 냉각제 계통내 존재하는 주요 중금속 이온과는 차이가 있고 정화장치의 설계를 주 목적으로 하였기 때문에 원자로 정지시 탈염기의 운전전에 직접적으로 적용하는 것은 어려웠다[10].

따라서 본 연구에서는 먼저 원자로 정지시 냉각제 계통내 잔류하는 주 핵종 처리대상 중금속 물질로서 Ni(II) 및 Co(II), 그리고 울진 발전소에서 원자로 정지시 유출 경험이 있었던 Ag(I) 이온을 처리대상 물질로 하였다. 그리고 원자로 정지동안 탈염기의 최적운전에 도움을 줄 목적으로 먼저 H⁻형과 Li⁻형의 두종류로 치환된 Amberlite IRN 77 양이온 교환수지를 사용하여 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I)의 기초 흡착특성에 미치는 양이온교환수지의 형태에 따른 효과를 관찰하였다. 이 결과들을 기초로 하고 원자로 정지시 냉각제중의 금속 이온 비율과 유사한 비율로 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I)가 혼합된 모의 냉각제를 제조한 다음 실험실적 연속식 이온교환 공정에서 각 금속이온들의 흡착특성, 유속에 따른 영향 및 양이온교환수지의 형태에 따른 영향을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 양이온교환수지의 치환

먼저 실험에 사용된 Amberlite IRN77 강산성 양이온 교환수지의 물성은 Table 1과 같다. 양이온 수지는 사용전에 충분히 오랫동안 증류수에 침지시켜 완전히 세척하고 팽윤(swelling)시킨 다음 20~30 mesh 범위의 입자크기를 갖는 수지만을 선별한 다음 진공 여과하였다.

이 수지는 본래 H⁻형의 수지로 존재하지만 보다 정확히 H⁻형으로 만들어 주기 위하여 수지 100 mL를 6 M 농도의 HCl 용액 3 L에 넣고 상온에서 12시간 동안 교반한 다음 여과하는 방법을 3회 반복하면서 완전히 H⁻형으로 치환하였다. 마지막 여과시 여과액이 중성이 될 때 까지 초순수로 여러번 세척한 다음 건조하여 H⁻형의 수지를 제조하였다.

한편, Li⁻형의 수지로 만들어 주기 위하여 본래의 건조 수지 100 mL를 3 M 농도 LiOH 용액 3 L에 넣고 상온에서 12시간 동안 교반한 다음 여과하는 방법을 3회 반복하면서 완전한 Li⁻형의 수지로 전환하고자 하였다. 그리고 마지막 여과시 여과액이 중성이 될 때까지 초순수로 여러번 세척한 다음 건조하여 Li⁻형의 수지를 제조하였다.

이 수지들은 흡착능 실험에 사용하기 전에 모두 오랫동안 증류수에 침지시켜 다시 팽윤시킨 다음 약 1시간 동안 감압여과시켜 wet 수지로 사용하였다.

Table 1. Properties of Amberlite IRN-77 Resin*

Matrix	Polystyrene DVB gel
Functional groups	Sulphonic acid
Ionic form	H ⁻
Total exchange capacity	≥ 1.9 meq/mL
Moisture holding capacity	49~55%
Ionic conversion to H ⁻	≥ 99%
Physical form	Uniform particle size spherical beads
Shipping weight	800 g/L
Particle size	14~48 mesh
Harmonic mean size	650 ± 50 μm
Uniformity coefficient	≤ 1.2

* Cited from Amberlite catalog number PDS 0546 A.

2.2. 회분식 흡착공정 실험

금속 이온이 함유된 용액을 제조하기 위한 시약으로서 모두 Aldrich사 순도 99.99%이상의 Ni(NO₃)₂·6H₂O와 Co(NO₃)₂·6H₂O 및 AgNO₃를 사용하였으며, 이때 사용된 증류수는 모두 비저항 18.3 MΩ·cm 이상의 초순수를 사용하였다.

각 금속 이온에 대한 회분식 이온교환 등온실험은 초기농도를 다르게 하여 제조된 용액 300 mL에 H⁻형 또는 Li⁻형의 wet 수지 0.3 g을 정확히 넣어 주고 25 °C의 일정한 온도하에서 48시간 동안 교반시키는 방법에 의해 수행하였다. 교반이 끝나면 일정량의 상등액을 취하여 JY 38 PLUS ICP-AES를 이용하여 금속이온의 평형농도를 측정하였다.

이때 흡착량의 측정은 흡착 전후의 농도차에 의해 다음 (3)식으로부터 계산하였다.

$$Q_e = \frac{V(C_i - C_e)}{W} \quad (3)$$

여기에서 Q_e: 평형 흡착량 (mmol/g_{resin}),

C_i: 초기 용액에서 금속 이온의 물농도 (mmol/L),

C_e: 흡착후 상등 용액에서 금속이온의 물농도 (mmol/L),

V: 흡착에 사용된 용액의 부피 (L),

W: 수지의 무게 (g)이다.

2.3. 연속식 이온교환공정 실험

금속 이온의 제거를 위한 실험실 규모 연속공정 장치의 개략도를 Figure 1에 나타냈다. 실험을 위하여 먼저 증류수를 직경 10 mm의 연속식 이온교환칼럼내에 적당히 채운 다음 충분히 팽윤시킨 32 mL의 이온교환수지를 탈내 기포의 생성을 방지하면서 서서히 주입하는 방법에 의해 균일하게 충전되도록 하였다. 또한 액체 정량펌프를 이용하여 원하는 유속의 모의 냉각제 용액이 칼럼을 통과할 수 있도록 조절하였다. 칼럼은 이중관 형태로 제작되었는데 외부에는 항온조와 연결하여 항상 일정한 온도의 물이 순환할 수 있도록 하였다. 그리고 본 실험에서는 원자로 정지시 도달되는 온도와 유사한 36.5°C의 온도가 항상 유지될 수 있도록 조절하였다. 시료는 1시간 간격으로 이온교환칼럼으로부터의 유출수 200 mL를 채취하였으며 ICP-AES를 이용하여 처리수에 함유된 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I)의 농도를 분석하였다. 여기서 모의 냉각제 용액은 현장과 유사한 금속 이온 농도비와 사용된 ICP-AES의 신뢰도를 고려한 상태에서 비교적 낮은 금속 이온 농도로 하여 제조하고자 하였다. 즉, 모의 냉각제 용액내 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 금속 이온의 농도는 각각 250 ppm:5 ppm:50 ppm이 되도록 제조하였다.

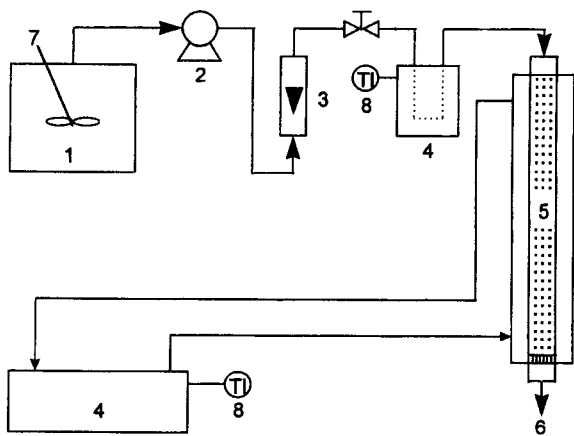


Figure 1. Schematic flow diagram for continuous ion exchange apparatus. 1: feed solution tank, 2: peristaltic pump, 3: rotameter, 4: thermostat, 5: ion exchange column, 6: sampling, 7: mechanical stirrer, 8: temperature indicator.

Table 2. The Adsorbed Amount of Various Metal Ions on a H⁺-form Resin

Run	Ni(II)		Co(II)		Ag(I)	
	Ce (mmol/ℓ)	Qe (mmol/g)	Ce (mmol/ℓ)	Qe (mmol/g)	Ce (mmol/ℓ)	Qe (mmol/g)
1	0.10	0.24	0.10	0.25	0.05	0.34
2	0.21	0.46	0.24	0.45	0.08	0.49
3	0.45	0.59	0.42	0.66	0.12	0.62
4	0.72	0.75	0.69	0.70	0.17	0.81
5	0.98	0.77	0.91	0.79	0.55	1.38
6	2.25	0.90	2.45	0.87	2.03	1.67
7	3.98	0.92	4.23	0.99	3.95	1.82
8	5.93	0.99	5.59	0.99	5.62	1.85
9	7.68	1.01	7.39	1.02		

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온교환등온식

회분식 흡착공정 실험을 통하여 얻어진 H⁺-형 또는 Li⁺-형의 양이온 교환수지위에서 각 금속 이온의 평형 흡착량을 각각 Table 2 과 3에 나타냈다. 전체적으로 흡착량은 평형 이온 농도가 증가함에 따라 증가하는 결과를 나타내고 있으며 그 형태가 Langmuir 형의 흡착 등온선과 유사한 것으로 판단되었다. Langmuir 형의 흡착등온식은 다음의 (4)식을 기본식으로 하고 있으며 단일층으로 최대 흡착될 수 있는 용량인 Q_m과 흡착 평형 상수 b의 값을 구하기 위하여 (4)식을 선형화하면 (5)식을 얻을 수 있다[11].

$$Q_e = Q_m \cdot \frac{b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m} \quad (5)$$

(5)식을 이용하기 위하여 H⁺-형의 수지와 Li⁺-형의 수지에 대하여 얻어진 실험결과들을 Figure 2와 3에 점으로 나타내고 얻어진 각

Table 3. The Adsorbed Amount of Various Metal Ions on a Li⁺-form Resin

Run	Ni(II)		Co(II)		Ag(I)	
	Ce (mmol/ℓ)	Qe (mmol/g)	Ce (mmol/ℓ)	Qe (mmol/g)	Ce (mmol/ℓ)	Qe (mmol/g)
1	0.11	0.22	0.13	0.21	0.05	0.23
2	0.31	0.45	0.34	0.39	0.09	0.40
3	0.43	0.54	0.49	0.58	0.17	0.60
4	0.68	0.67	0.73	0.61	0.23	0.79
5	1.05	0.69	1.15	0.70	0.67	1.17
6	2.31	0.82	2.56	0.89	2.16	1.55
7	4.26	0.93	4.17	0.88	3.84	1.62
8	5.59	0.93	5.92	0.94	5.61	1.73
9	7.21	0.96	7.39	0.95		

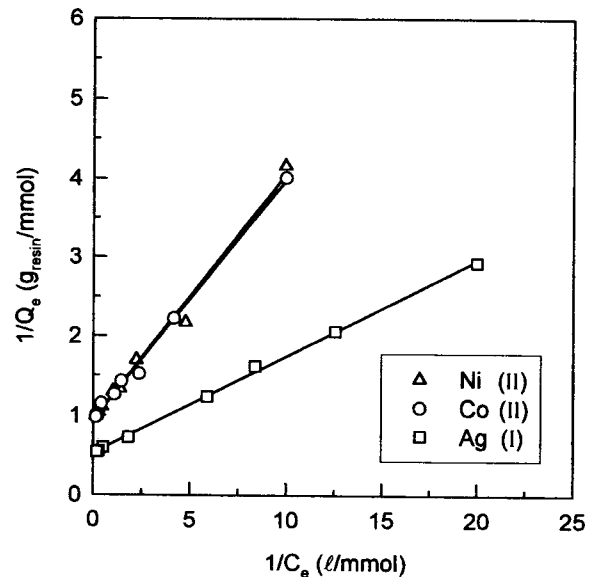


Figure 2. Langmuir plots of various metal ions on a H⁺-form ion exchange resin.

점들로부터 최소자승법을 이용하여 계산된 기울기와 절편값을 대입하여 직선으로 도시하였다. 그 결과 수지의 형태에 관계없이 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온의 경우 모두 우수한 선형성을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 이때 계산된 Q_m 및 b의 값은 Table 4에 나타냈다.

Table 4로부터 H⁺-형의 수지를 사용했을 때가 Li⁺-형의 수지를 사용했을 때보다 Q_m 및 b의 값에 있어서 약간 더 큰 값을 나타내고 있다. 그러므로 H⁺-형의 수지가 Li⁺-형의 수지보다 약간 더 높은 금속이온의 흡착속도와 흡착용량을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 한편, 금속 이온의 종류에 따라서는 Ni(II) 이온과 Co(II) 이온의 Q_m 및 b의 값이 유사하게 나타나는 반면, 같은 당량비율로 환산했을 때 Ag(I) 이온은 비교적 낮은 Q_m 및 b의 값을 나타내고 있다. 이 결과는 이온교환수지의 선택성 또는 교환정도가 일반적으로 이온의 원자가에 비례한다는 일반적인 흡착특성과도 잘 일치하는 결과로 생각된다[12,13].

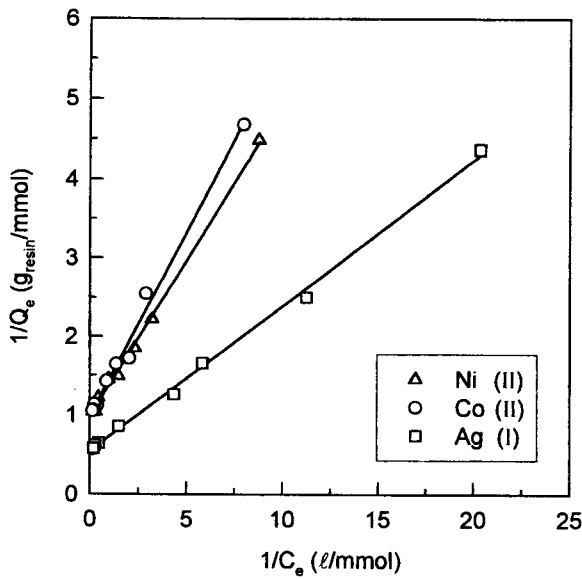


Figure 3. Langmuir plots of various metal ions on a Li⁺-form ion exchange resin.

Table 4. Q_m and b Values Calculated by Langmuir Isotherm

Resin	Metal ion	Q _m (mmol/g _{resin})	b
H ⁺ -form	Co (II)	1.0595	3.0989
	Ni (II)	1.0568	3.0328
	Ag (I)	1.8890	4.3541
Li ⁺ -form	Co (II)	1.0104	2.1225
	Ni (II)	1.0099	2.5077
	Ag (I)	1.8504	2.9241

3.2. 연속식 공정에서 다성분계 이온의 흡착 특성

연속식 공정에서 다성분계 이온의 흡착특성을 관찰하기 위하여 각기 다른 농도의 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온이 함유된 모의 냉각제를 8.3 mL/min의 유속으로 H⁻형 양이온교환수지탑을 통과시켰다. 그리고 이 결과를 금속이온들의 선택성 관계와 연속식 공정에서 파과곡선(breakthrough curve)에 미치는 영향을 명확히 알아보기 위하여 유출수의 부피에 따라 측정된 농도를 초기농도로 나누어 Figure 4에 나타냈다. Figure 4에 의하면 C/C₀=0.1의 점을 파과점으로 할 때, Ag(I) 이온의 파과점의 용량은 약 7.1 L인 것으로 관찰되며 Ni(II) 및 Co(II) 이온의 파과점의 용량은 보다 낮게 약 7.5 L인 것으로 관찰되었다. 또한 Ag(I) 이온의 경우 파과점을 지나 모의 시료용액의 농도 (C/C₀=1)보다 약 3.5배 정도까지 급격하게 증가한 다음 다시 감소하여 모의시료 용액의 농도로 접근하는 것을 관찰할 수 있었다. 한편, Ni(II) 및 Co(II)는 각기 다른 농도를 사용했음에도 불구하고 C/C₀의 값으로 비교했을 때 거의 유사한 파과곡선을 나타내고 있으며 파과점을 지나 Ag(I) 이온과 비교하여 보다 완만하게 모의시료 용액의 농도로 접근하는 것을 관찰할 수 있다.

이것은 Cs(I) 및 Co(II) 이성분계 용액을 연구한 이 등[10]의 결과와 같이 먼저 선택성이 큰 Ni(II)나 Co(II) 이온이 점진적으로 흡착됨으로써 선택성이 낮은 Ag(I) 이온이 재용리되기 때문에

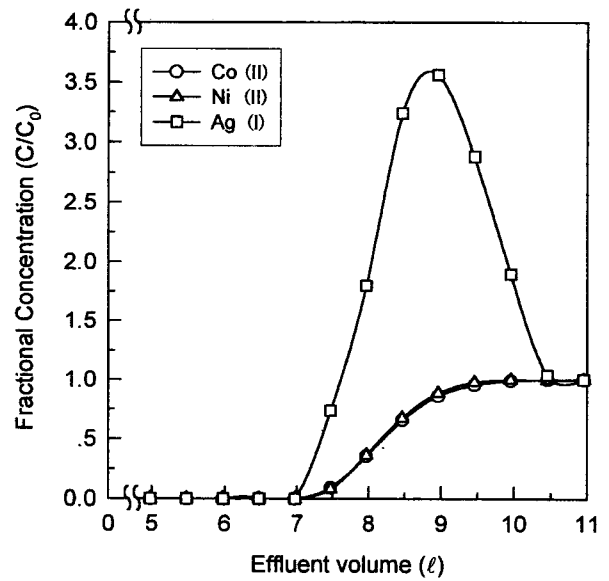


Figure 4. Breakthrough curves of various metal ions in the adsorption of the multi-component system using a H⁺-form ion exchange resin with a flow rate of 8.3 mL/min.

나타나는 현상이다. 즉, 용리된 Ag(I) 이온은 탑의 하부로 점점 모이게 되고 이들은 수지의 흡착용량이 한계에 도달했을 때 모의 냉각제에 이미 존재하는 Ag(I) 이온과 함께 유출된다. 이로 인해 유출액내 Ag(I) 이온의 농도는 본래 모의 냉각제내 Ag(I) 이온의 농도보다 크게 증가한다는 것을 알 수 있다. 이 결과로부터 이온교환수지에 대한 다성분계 용액내 금속이온의 선택성은 회분식 흡착 등은 실험의 결과에서와 유사하게 더 높은 원자의 Ni(II)와 Co(II) 이온이 낮은 원자의 Ag(I) 이온 보다 크게 우세하다는 것을 알 수 있다. 한편, 원자가가 동일한 Ni(II)와 Co(II) 이온의 경우에도 모의 냉각제내 각 이온들의 농도가 크게 다름에도 불구하고 유사한 파과곡선을 나타내고 있다. 이것으로부터 원자가가 금속이온의 선택성에 매우 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 따라서 탈염공정 운전시 냉각제내 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온 뿐만아니라 다른 2가 및 1가의 이온들이 함께 공존하고 있을 경우에도 비교적 선택성이 낮은 1가의 이온들이 먼저 유출될 가능성이 있으므로 이러한 이온들의 존재유무를 고려하여 적절한 운전을 실시하여야 할 것으로 판단된다.

3.3. 연속식 공정에서 유속에 따른 영향

원자로 정지 기간에 영향을 미치는 가장 중요한 요인중의 하나는 원자로 정지후 25 cc(STP)/kg 정도로 유지되고 있는 냉각제 계통의 수소농도를 기계적 탈기(degassing)에 의해 얼마나 빨리 5 cc(STP)/kg에 도달되도록 할 수 있는가에 달려 있다. 여기서 기계적 탈기는 냉각제 계통의 체적제어탱크에서 기체상의 수소를 질소로 치환하는 방법에 의해 이루어지는데, 탈기를 적정수준으로 진행 완료하도록 하는데 있어 가장 중요한 것은 체적제어탱크의 상부로부터 공급되는 냉각제의 유량으로 알려져 있다. 즉, 냉각제의 유속이 증가할수록 탈기공정은 짧은 시간내에 완료될 수 있는 것으로 알려져 있다[7,8]. 이때 냉각제의 유속 증가가 같은 냉각제 계통에 있는 탈염공정에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 H⁻형 양이온 교환수지를 사용하고 8.3~14.3 mL/min (원자력 발전소에서 1 m³의 수지가 채워진 탈염계통을 순환하는 냉각제의 유속 70 gal/min~120 gal/min와 동일한 체류시간에서의 유속)사이에서 유속의 영향

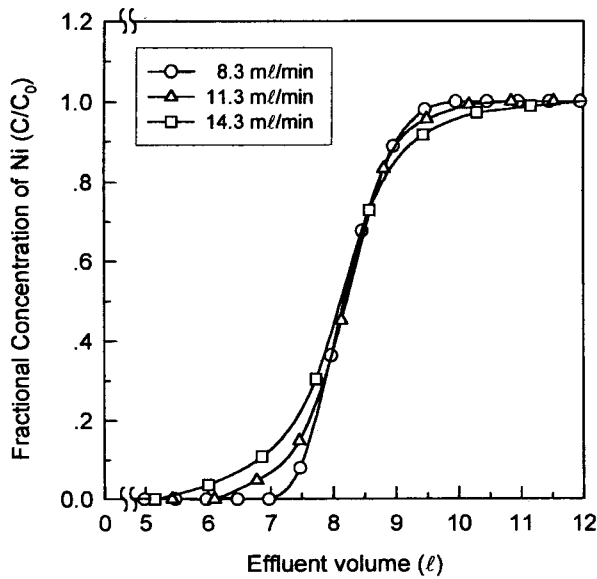


Figure 5. Effect of the flow rate on the breakthrough curve of a Ni(II) ion in the adsorption of the multi-component system using a H⁻-form ion exchange resin.

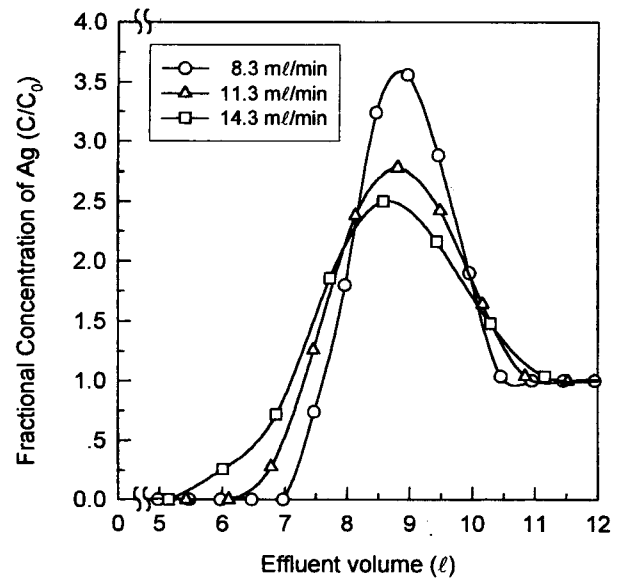


Figure 7. Effect of the flow rate on the breakthrough curve of a Ag(I) ion in the adsorption of the multi-component system using a H⁻-form ion exchange resin.

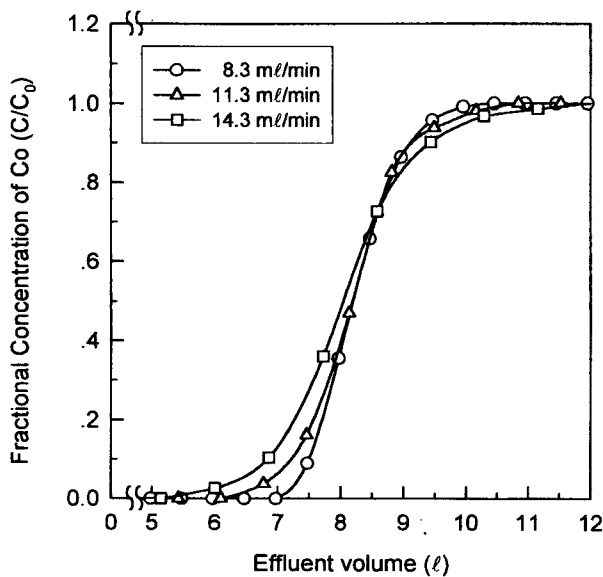


Figure 6. Effect of the flow rate on the breakthrough curve of a Co(II) ion in the adsorption of the multi-component system using a H⁻-form ion exchange resin.

을 관찰하였다.

Figure 5, 6, 및 7은 다성분계 용액내에서 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 각각의 이온에 대한 파과곡선을 나타낸 것이다. Figure 5와 6에서의 Ni(II)와 Co(II) 이온의 경우 유속의 증가에 따른 영향도 또한 유사한 것으로 관찰되었으며 유속의 증가는 처리용량을 점점 감소시키는 결과를 나타내고 있다. 즉, 파과점 ($C/C_0 = 0.1$)에서의 처리용량을 살펴보면 유속이 8.3 mL/min, 11.3 mL/min, 그리고 14.3 mL/min로 증가할 때 처리용량은 각각 약 7.5 L, 약 7.2 L 및 약 6.8 L로 감소한다는 것을 알 수 있다. 한편, Figure 7의 Ag(I)

이온의 경우에는 유속의 증가에 따라 파과곡선 초기의 유출수내 이온출현 시간이 Ni(II)나 Co(II) 이온의 경우보다 더 빨리 나타나고 있다. 또한 유속의 증가에 따라 파과곡선은 보다 완만한 증가와 감소를 나타내며 보다 낮은 최고값에 도달한다는 것을 관찰할 수 있다. 이 결과들은 고정층 이온교환의 경우에 나타나는 전형적인 현상으로서 이온교환수지탑내에서 모든 이온들의 포화 흡착시간은 주입유속에 반비례한다. 즉, 주입유속이 증가할수록 수지탑의 축방향 역혼합계수가 증가하기 때문인 것으로 알려져 있다[10,14]. 따라서 파과곡선의 기울기는 점점 감소하고 이로 인해 파과곡선 초기에 나타나는 유출수내 이온출현 시간이 빠르게 되며 파과곡선 말기에서의 유출수내 이온농도가 $C/C_0 = 1$ 에 접근하는 시간이 점점 지연된다는 것을 확인할 수 있었다.

본래 원자로 냉각제 계통에 존재하는 금속이온의 농도들은 본 실험에서 연구된 금속 이온들의 농도보다 매우 작기 때문에 운전 유속의 범위내에서 유속의 영향에 의해 처리 용량이 크게 감소되지는 않을 것으로 생각된다. 그러나 상기 결과로부터 유속의 영향을 전혀 배제할 수는 없다. 따라서 기계적 탈기를 원활히 수행하기 위하여 유속을 증가시키는 경우에는 유속증가에 따른 파과시간의 감소를 예측하여 탈염계통의 운전을 실시하여야 할 것으로 사료된다.

3.4. 연속식 공정에서 양이온 교환수지의 형태에 따른 영향

원자로 일차냉각제 계통의 탈염공정에서는 방사성핵종과 염소, 불소 등의 용해염류를 제거하기 위하여 양이온 교환수지와 음이온 교환수지가 혼합된 혼상탈염기의 형태로 사용되고 있다. 이때 방사성 핵종의 제거와 관계가 있는 양이온 교환수지의 형태로는 H⁻-형과 Li⁻-형의 수지가 사용될 수 있는데 어떤 형태의 수지를 사용하는 것이 유리한가를 결정하기 위하여 유속을 8.3 mL/min로 동일하게 하고 각각 H⁻-형과 Li⁻-형의 수지가 채워진 흡착탑에서 다성분계 용액의 흡착특성을 비교 관찰하였다.

Figure 8, 9 및 10은 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온 각각에 대하여 파과곡선을 도시한 것이다. 모든 경우에 물질전달 영역 즉, 파과곡선 초기 유출수내 이온출현 시간으로부터 파과곡선 말기에서의 유출수내 이온농도 $C/C_0 = 1$ 에 접근하는 시간사이의 거리에는

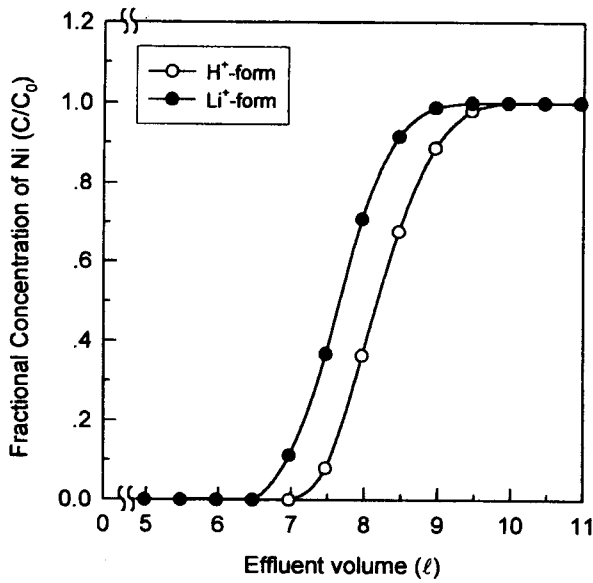


Figure 8. Effect of the resin type on the breakthrough curve of a Ni(II) ion in the adsorption of the multi-component system using a flow rate of 8.3 mL/min.

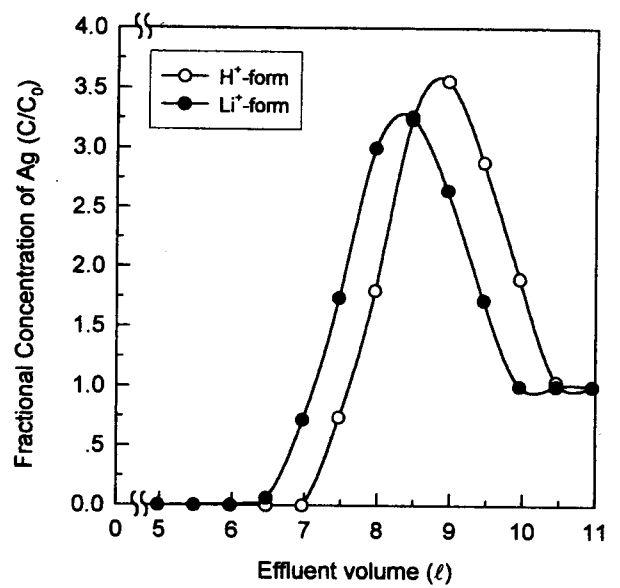


Figure 10. Effect of the resin type on the breakthrough curve of a Ag(I) ion in the adsorption of the multi-component system using a flow rate of 8.3 mL/min.

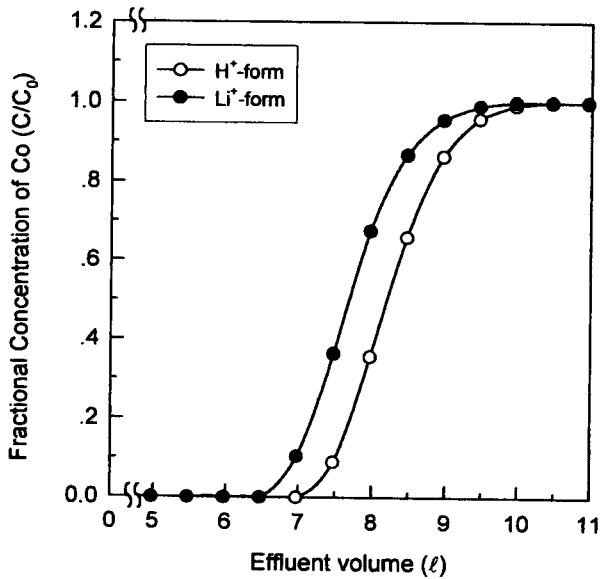


Figure 9. Effect of the resin type on the breakthrough curve of a Co(II) ion in the adsorption of the multi-component system using a flow rate of 8.3 mL/min.

큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 처리용량은 Li⁺-형의 수지를 사용했을때가 H⁺-형의 수지를 사용했을 때 보다 더 낮은 것으로 나타났다.

그러므로 이 결과와 Table 3에서 관찰된 회분식 흡착공정에서의 결과를 종합하면 Li⁺-형의 수지가 H⁺-형의 수지보다 흡착용량이 비교적 작다는 것을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 현재 원자로 정상운전시 Li⁺-형의 수지가 사용되고 있으며 이로 인해 원자로 정지시에도 단순히 Li⁺-형의 수지가 주로 사용되고 있다. 따라서 원자로 정지시에는 Li⁺-형의 수지보다 H⁺-형의 수지가 채워진 혼상탈염기로 교체 운전하는 편이 냉각제내 방사능 핵종의 처리 용

량을 증가시키는데 유리할 것으로 판단된다.

4. 결 론

원자로 정지시 냉각제 계통내 탈염 공정의 최적운전에 도움을 줄 목적으로 회분식 및 연속식 공정을 사용하여 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 이온의 흡착특성에 미치는 Amberlite IRN 77 양이온 교환수지의 형태에 따른 영향을 관찰 하였으며 연속식 공정을 사용하여 다성분계 용액내 각 금속이온들의 흡착 특성 및 유속에 따른 영향들을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Amberlite IRN 77 수지에 대한 Ni(II), Co(II) 및 Ag(I) 각 금속이온의 이온교환평형 실험결과는 양이온 교환수지의 형태에 관계없이 Langmuir 흡착등온식과 잘 부합되었다.

2) 회분식 및 연속식 공정에서 양이온교환수지의 형태에 따른 흡착 및 처리용량은 H⁺-형의 수지가 Li⁺-형의 수지보다 우수한 것으로 나타났다.

3) 다성분계 용액을 처리하기 위한 연속식 공정에서 이온교환수지에 대한 선택성은 원자가가 낮은 Ag 이온이 Co나 Ni 이온보다 낮은 것으로 나타났으며, 원자가가 동일한 Co와 Ni 이온은 거의 유사한 것으로 나타났다.

4) 유속에 따른 영향을 관찰한 결과 유속의 증가는 파과곡선의 기울기 및 파과점까지의 처리 용량을 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. Westing House, "Chemistry Criteria and Specification for Westing House Pressurized Water Reactor", WCAP-7452 (1973).
10. 이재설 외, "사용후 핵연료 저장 공정 장치 개발에 관한 연구", KAERI II/RR-3/90(1990).
11. R. H. Perry and D. W. Green, "Perry's Chemical Engineers' Handbook," McGraw-Hill Co., New York, 1984.
12. L. D. Benefield, J. F. Judkins and B. L. Weand, "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment", Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1982.
13. F. Helfferich, "Ion Exchange", McGraw-Hill Co., New York, 1962.
14. K. Dorfner, "Ion Exchangers," Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1991.