

수분 회수에서 염의 효과

윤형준, 이인형, 안현경, 정현준
순천향대학교 환경공학과

Effect of salts on Moisture Recovery

Hyoung Jun Yoon, In-Hyoung Rhee, Hyun-Kyoung Ahn,
Hyun-Jun Jung
Environmental Engineering, Soonchunhyang University

요약

중수승급기 충진재의 부식원인인 염분 유입 및 열분해로 인한 산화물 형성 과정 조사를 위해 zeolite의 열분해 및 염분 유입을 조사하였다. 그리고 원자력 발전소의 dryer 모사 장치를 만들어 열분해 특성 조사 실험을 하였다. zeolite 열분해 특성 조사 결과 zeolite에 고온의 증기를 통과시키면 가수분해가 일어나 구조가 바뀌게 되며, 500~700°C에서 완전히 열분해 된다. 그리고 열분해가 일어난 zeolite에 염분이 유입되면, zeolite의 H^+ 와 염분의 Na^+ 가 자리바꿈을 하게 되고, 수중에 H^+ 와 Cl^- 가 존재하여 HCl이 형성될 것으로 조사되었고, 실험 결과 pH가 4.5, 4.53, 4.72, 4.64, 4.86, 5.03, 4.61로 낮게 측정되었다.

1. 서론

원자력 발전소에서 사용하고 있는 중수는 고가이나 전량 수입되고 있다. 발전소 운전 중 순도가 낮아진 저등급 중수가 발생하면, 이를 회수하여 세정계통을 통해 정화 처리한 후, 중수승급기를 통해 중수순도가 99.9 wt% 이상인 고순도 중수로 재생하고 있다.

원자로격납건물에서 중수 증기는 핵연료교체실, 보일러실, 감속재장비실, 접근지역 및 환기구역에서 건조기를 통해 수집하고 여과기와 탈염기를 이용하여 정화한 후 승급기에서 순도를 높여 재사용하고 있으나 오랜 동안 아민화학종이 수십 ppm 단위로 검출되고 있다. 또한 건조기 전단에서 외부 공기 유입 시 염분이 유입되어 승급기 충진재 재료인 구리가 부식되어 승급기 하부 용액에서 검출되고 있고, 건조기 내부의 제올라이트는 고온과 열풍으로 인해 열분해 되어 알루미늄과 실리카 산화물이 형성, 세정

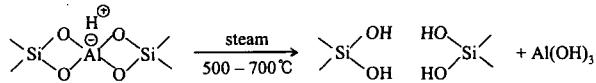
및 승급계통에 유입된다. 따라서 중수세정계통의 여과기와 이온교환 수지탑에서 입자성 및 이온성 물질 제거 시 교체 빈도가 높아져 작업자의 방사선 피폭량 증가, 여과기 및 이온교환수지 구입비가 증가, 방사성폐기물 발생량 및 처리비 증가를 초래한다.

본 연구 목적은 중수승급기 충진재 부식의 원인인 염분 유입으로 HCl이 형성되어 pH가 낮아지는 현상을 규명하는데 있다.

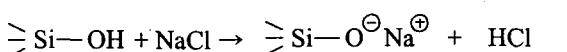
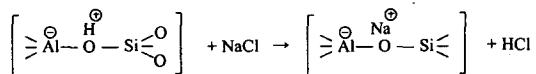
2. 이론

2.1 제올라이트의 열분해 및 염분유입

zeolite에 고온의 증기를 통과시키면 tetrahedral aluminium 구조에서 가수분해가 일어나 nonframework octahedral alumina로 바뀌게 되며, 500~700°C에서 완전히 열분해 된다. 아래의 구조는 가수분해가 일어났을 때를 나타낸 것이다.

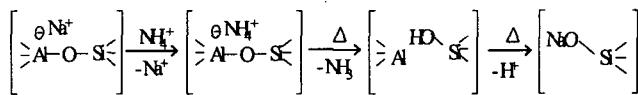


열분해가 일어난 zeolite에 염분이 유입된다. 염분 유입으로 zeolite의 H^+ 와 염분의 Na^+ 가 자리바꿈을 하게 되고, 수중에 H^+ 와 Cl^- 가 존재하여 HCl 이 형성된다.

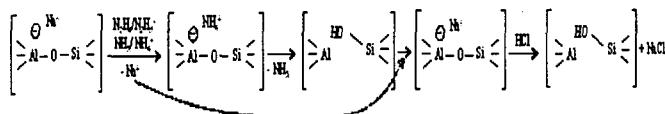


이 때 zeolite는 NH_3 를 제거하고 열분해가 일어나 zeolite의 구조가 변한다. 염분이 유입되면 HCl 이 형성되는 반복적인 과정을 아래 그림에서 나타내었다.

염분의 유입에 없고 암모니아만 흡착된 경우



암모니아와 염분이 동시에 유입되어 NH_3 와 HCl 을 형성하는 경우



3. 실험 방법

zeolite 열분해 특성을 조사하는 발전소의 dryer 모사 장치를 만들어 실험하였다. dryer의 온도는 200°C 이상이므로 열풍기를 이용하여 실제 온도로 유지하였고, 풍속조절을 위해 Compressor 전단에 유량계를 사용하였다. 염분의 유입을 조사하기 위해 0.01N NaCl 용액을 zeolite 층에 분사시켰다. 열풍을 통과 시킨 후의 증기를 리비히냉각관을 이용해 액화, 포집하여 pH, 전도도를 측정하였다.

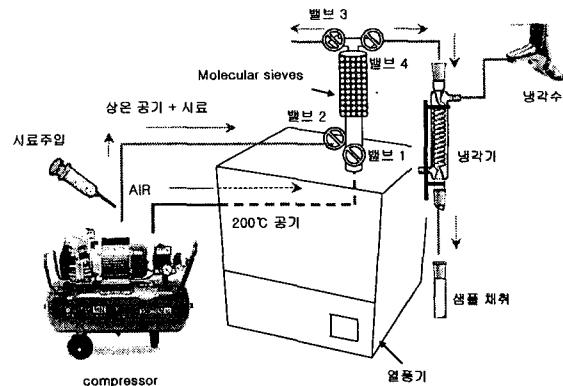


그림 3.1.1 열분해 특성 실험 장치

- 열풍기 전원을 켜고 300°C 로 setting 한다.
- 300°C 까지 온도가 올라가면 모든 밸브를 잠그고 밸브 1, 3을 open시킨 후 1시간 가량 200°C 의 열풍을 주입한다.
- 밸브 1을 닫고 밸브 2, 3을 open시킨 후 10분간 시료(NaCl)와 상온공기를 주입한다.
- 밸브 2, 3을 닫고 밸브 1, 4를 open시킨 후 열풍을 주입한다.
- 냉각기를 통과한 시료를 채취한다.
- 조건 (시료의 종류(N_2H_4 , NH_4^+ , NaCl) 및 농도)을 바꿔가며 (i)~(v) 과정을 반복한다.

4. 실험 결과

열분해 특성을 조사하기 위해 발전소의 dryer 모사 장치를 만들어 dryer의 재생온도는 200°C 이상이므로 열풍기를 이용하여 모사하였고, 풍속조절을 위해 Compressor 전단에 유속계를 설치하였다. 염분의 유입은 0.01 N NaCl 용액을 zeolite 층에 분사시켜 모사하였다. 열풍 통과 후 증기를 리비히냉각관을 이용해 액화시켜 sampling하여 pH, 전도도를 측정하였다. 실험결과 zeolite 층에 분사시킨 수용액의 pH는 중성이었으나 온풍에 의한 증발과 냉각에 의한 수용액을 특정한 결과 pH 4.5, 4.53, 4.72, 4.64, 4.86, 5.03, 4.61, 전도도($\mu\text{s}/\text{cm}$) 189, 201, 122.3, 58.82, 44.02, 17.61, 33.24 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 이었다.

5. 요약 및 결론

증수증급기 충진재의 부식원인 염분 유입 및 열분해로 인한 산화물 형성 과정 조사를 위해 zeolite

의 열분해 및 염분 유입을 조사하였고, 원자력 발소의 dryer 모사 장치를 만들어 열분해 특성조사 실험을 하였다.

zeolite 열분해 특성 조사 결과 zeolite에 고온의 증기를 통과시키면 가수분해가 일어나 구조가 바뀌게 되며, 500~700°C에서 완전히 열분해 된다. 그리고 열분해가 일어난 zeolite에 염분이 유입되면, zeolite의 H^+ 와 염분의 Na^+ 가 자리바꿈을 하게 되고, 수중에 H^+ 와 Cl^- 가 존재하여 HCl이 형성될 것으로 조사되었다. 열분해 특성 조사 실험 역시 조사 결과와 마찬가지로 zeolite의 열분해가 일어나 H와 Na가 자리바꿈을 하여 H와 Cl이 수중에 존재하기 때문에 pH가 4.5, 4.53, 4.72, 4.64, 4.86, 5.03, 4.61로 낮게 측정되었다.

참고문헌

- [1] J. Vayon and W.K.Hall, *J. phys. Chem.*, 97, 1204(1993)
- [2] L. H. Little, *Infrared Spectra and Adsorption by Zeolite*, Academic press, New York,(1966)