

폐순환냉각수계통 방식제에 따른 이온교환특성 평가

이정진, 이영채, 이지훈

한국수력원자력(주) 원자력발전기술원, 대전광역시 유성구 장동 25-1

lij2426@khnp.co.kr

1. 서론

국내 원전의 액체방사성폐기물처리계통(LRS)은 LRS 유입 폐액 성분중 전처리설비에서 완전 제거되지 않은 화학성분이 후단의 이온교환설비(LRDPS)의 효율을 저하시키고 있다.

LRDPS로 고전도도 폐액의 유입은 폐액내 화학성분으로 인해 이온교환 탈염기 후단의 전도도 상승 및 pH 하강을 유발시킨다. 이온교환수지의 교환기 H^+ 혹은 OH^- 는 이온선택도가 높은 이온(Na^+ , Ca^{2+} 혹은 NO_3^- , SO_4^{2-} 등)과 교환되고, 탈염기 후단으로 방출되어 전도도와 pH를 변화시키는 원인이 된다.

특히, 폐순환냉각계통의 방식제로 사용중인 아질산나트륨($NaNO_2$)은 고농도(700~1,000ppm)의 화학물질로, O/H 기간중 폐순환냉각계통의 점검 및 관련기기 보수작업을 위한 계통수 배수시 LRS에 유입되어 이온교환수지를 단기간에 포화시킴으로써 고체방사성폐기물 발생 및 이온교환수지 교체작업으로 인한 작업자 피폭의 주원인이 되고 있다. 따라서 폐순환냉각계통 방식제를 이온교환수지에의 영향이 적으며, 저농도로도 방식효과를 가지는 대체약품으로의 개선이 필요하다.

본 연구에서는 방식제로 국내외에서 널리 사용되고 있는 아질산나트륨과 하이드라진 방식제를 대상으로 실제 국내 원전에서 사용되고 있는 양이온교환수지와 음이온교환수지에 미치는 영향을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

이온교환 평형 실험을 위해서 현재 원자력발전소에 사용하고 있는 강산성 양이온교환수지와 강염기성 음이온교환수지를 선정하였다. 적용 방식제로서는 현재 국내 원전에서 사용되고 있는 방식제인 아질산나트륨과 하이드라진을 비교 평가하였다. 실험순서는 먼저, 이온교환수지 무게를 잰 후 삼각플라스틱 넣고 제조된 농도의 용액을 40mL씩 주입한다. 주입 후 항온 교반조에서 $25 \pm 1^\circ C$ 를 유지하며 일정한 교반속도를 유지하면서 충분히 평형에 도달하도록 약 48시간 이상을 반응시켰다. 그리고 채취한 시료는 0.2 μm syringe filter(ADANCMFS, INC., Cellulose Acetate Membrane Filter)를 이용하여 여과하였다.

분석방법은 대상 방식제 아질산나트륨일 경우 나트륨 이온은 이온 분석기(ORION 940model)로 분석하였으며, 아질산 이온(NO_2^-)은 비색법을 이용한 Colorimeter(C-MAC Co., LTD.)로 분석하였다. 그리고 대상방식제 하이드라진일 경우는 모두 Iodine 적정법으로 하이드라진을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 방식제별 양이온 교환수지의 이온교환능 평가

양이온 교환수지에 대한 아질산나트륨과 하이드라진의 등은 흡착한 실험결과에 흡착모델인 Langmuir 모델과 Freundlich 모델을 적용하여 곡선맞춤(curve-fitting)하였다. 그 결과는 Fig. 1에 각각 나타냈으며, 각 모델 변수들은 Table 1에 나타내었다. Langmuir 모델과 Freundlich 모델은 다음과 같다.

Freundlich 모델 :

$$qe = KCe^N \quad (1)$$

qe 는 흡착 평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착물질의 양(mmole/g), Ce 는 수용액상 용질의 평형농도(mmole/L)이며 $K((mmole/g)/(mmole/L)^N)$ 와 N 은 Freundlich 등온선 상수이다.

Langmuir 모델:

$$qe = \frac{Q^0 b Ce}{1 + b Ce} \quad (2)$$

qe 와 Ce 는 각각 흡착 평형 상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착물질의 양(mmole/g), 수용액상 용질의 평형농도(mmole/L)이며, Q^0 (mmole/g)는 최대 흡착용량이고 b (L/mmole)는 흡착에너지와 관계된 Langmuir 상수이다.

최대흡착량(Q^0)은 이온교환수지 평형실험을 통하여 1~100mM의 아질산나트륨과 하이드라진 방식제의 각각의 농도당 이온교환수지에 흡착된 양인 qe 값과 용액속에 잔류되어 있는 방식제 양인 Ce 값을 구한 후 Langmuir model식에 각각의 농도값을 대입하여 구하였다.

그 결과 아질산나트륨 방식제의 최대흡착량(Q^0)은 4.0136(mmole Na^+ /g)으로 아질산나트륨으로 환산하면 276.94(mg $NaNO_2$ /g)이다. 그리고 하이드라진 방식제의 최대 흡착량(Q^0)은 2.7008(mmole N_2H_4 /g)으로 단위환산을 하면 86.43(mg N_2H_4 /g)이고, 양이온 교환수지에 대해 나트륨 이온이 하이드라진보다 약 1.5배가 흡착되는 것으로 나타났다.

Table 1에 보인 모델 곡선 맞춤 결과 이론값과 실험값 간의 편차를 통계적으로 나타낸 상관계수(r^2)이 0.9이상으로 모델이 잘 성립되었다. 특히 두 가지 방식제 모두 Freundlich 모델의 r^2 값이 높게 나타났다.

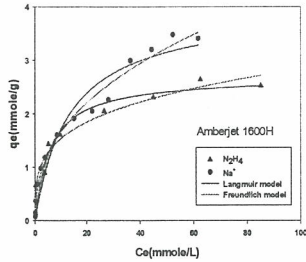


Fig. 1. Isotherm of Na⁺ and hydrazine on cation exchange resin
(q_e : ion amounts exchanged with 1g ion exchange resin,
C_e : aqueous-phase equilibrium concentration in solution)

Table 1. Adsorption Model Parameter of Sodium Ion and Hydrazine on cation exchange resin

	Langmuir			Freundlich		
	r ²	Q ⁰	b	r ²	K	N
Na ⁺	0.9703	4.0136	0.0730	0.9855	0.6257	0.4194
N ₂ H ₄	0.9187	2.7008	0.1650	0.9554	0.8244	0.2684

3.2. 음이온 교환수지의 이온교환능 평가

음이온 교환수지에 대한 아질산나트륨과 하이드라진의 등온 흡착과 흡착모델로 곡선맞춤(curve-fitting)한 결과를 Fig. 2에 각각 나타냈으며, 각 모델 변수들은 Table 2에 나타내었다.

등온흡착 실험 결과 아질산나트륨 방식제의 아질산 이온 최대흡착량(Q⁰)은 1.2866(mmole NO₂⁻/g)으로 아질산나트륨으로 환산하면 59.18(mg NaNO₂/g)이다. 그리고 하이드라진 방식제의 최대 흡착량(Q⁰)은 0.1587(mmole/g)으로 단위환산하면 5.0784(mg N₂H₄/g)이다. 음이온 교환수지에 대한 아질산염의 제거능이 높다는 것을 알 수 있다. 그 원인은 아질산나트륨 방식제가 하이드라진에 비해 이온화 경향이 높아 이온교환수지와 높은 반응율을 보이기 때문이다. 이러한 영향은 방사성 폐액처리시설의 이온교환수지탑을 조기에 포화시켜 폐이온교환수지의 증가 및 처리하는 작업자에게 피폭을 주는 역효과가 있다.

r²값은 0.8이상으로 대상방식제별 모든 모델에 적합하다고 판단되며 양이온교환수지와는 달리 Langmuir 모델의 r²값이 더 높게 나타났다.

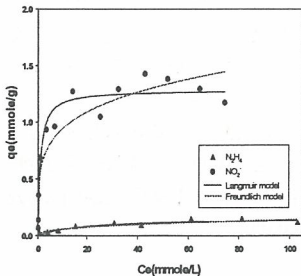


Fig. 2. Isotherm of NO₂⁻ and hydrazine on anion exchange resin
(q_e : ion amounts exchanged with 1g ion exchange resin,
C_e : aqueous-phase equilibrium concentration in solution)

Table 2. Adsorption Model Parameter of Nitrite Ion and Hydrazine on anion exchange resin

	Langmuir			Freundlich		
	r ²	Q ⁰	b	r ²	K	N
NO ₂ ⁻	0.9461	1.2866	1.0066	0.8540	0.5762	0.2138
N ₂ H ₄	0.8842	0.1587	0.0558	0.8431	0.0244	0.3831

4. 결론

아질산나트륨과 하이드라진 방식제를 대상으로 실제 국내 원전에서 사용되고 있는 양이온교환수지와 음이온교환수지에 미치는 영향을 비교 평가하였다. 양이온교환수지의 이온교환능을 평가한 결과 아질산나트륨 방식제의 나트륨 이온 최대흡착량(Q⁰)은 4.0136(mmole Na⁺/g)으로 하이드라진의 최대흡착량(Q⁰)인 2.7008(mmole N₂H₄/g)보다 약 1.5배가 흡착되는 것으로 나타났다. 음이온교환수지의 이온교환능을 평가한 결과 아질산나트륨 방식제의 아질산 이온 최대흡착량(Q⁰)은 1.2866(mmole NO₂⁻/g)에 비하여 하이드라진의 최대 흡착량(Q⁰)은 0.1587(mmole/g)로서 음이온교환수지에 대한 흡착능이 매우 감소한 것을 알 수 있다. 따라서 폐수환 냉각수계통 내 하이드라진 방식제를 적용할 경우 아질산나트륨 방식제를 사용할 때에 비하여 방사성폐액처리 시설에서의 이온교환설비에 미치는 영향을 줄일 수 있음을 확인하였다.

5. 참고문헌

[1] Sang-woon Shin, Hoyeon Yang, "Application of Silica-based Inorganic Ion Exchange Resin and its immobilization for the Treatment of Radioactive Liquid Waste", TR00NC04,C2002.7 in KHNP Report, 2002.
 [2] Warren L. McCabe, Julian C. Smith, Peter Harriott, "Unit Operations of Chemical Engineering", 6th Edition, McGraw-Hill Korea, pp1090, 2003.
 [3] W. Conard Fernelius et al., "Ion exchange", McGraw-Hill Book company, pp624, 1962.