

Adsorption Characteristics of Co(II), Ni(II), Cr(III) and Fe(III) Ions onto Cation Exchange Resin - Application to the Demineralizing Process in a Primary Coolant System of PWR

So-Young Kang · Byung-Tae Lee · Jong-Un Lee ·
Seung-Hyeon Moon · Kyoung-Woong Kim
Kwangju Institute of Science and Technology

양이온교환수지에 대한 Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) 이온의 흡착 특성 - 원자로 일차 냉각재 계통내 탈염공정에의 적용

강소영 · 이병태 · 이종운 · 문승현 · 김경웅
광주과학기술원 환경공학과

(2001년 12월 20일 접수, 2002년 2월 21일 채택)

Abstract-Characteristics of Amberlite IRN-77, a cation exchange resin, and the mechanisms of its adsorption equilibria with Co(II), Ni(II), Cr(III) and Fe(III) ions were investigated for the application of the demineralizing process in the primary coolant system of a pressurized water reactor (PWR). The optimum dosage of the resin for removal of the dissolved metal ions at 200 mgL^{-1} was 0.6 g for 100 mL solution. Most of each metal ion was adsorbed onto the resin in an hour from the start of the reaction. Each metal adsorption onto the resin could be well represented by Langmuir isotherms. However, in the case of Fe(III) adsorption, continuous formation of Fe-oxide or -hydroxide and its subsequent precipitation inhibited the completion of the equilibrium between the metal and the adsorbent. Cobalt(II) and Ni(II), which have an equivalent electrovalence, were adsorbed to the resin with a similar adsorption amount when they coexisted in the solution. However, Cr(III) added to the solution competitively replaced Co(II) and Ni(II) which were already adsorbed onto the resin, resulting in desorption of these metals into the solution. The result was likely due to a higher adsorption affinity of Cr(III) than Co(II) and Ni(II). This implies that the interactively competitive adsorption of multi-cations onto the resin should be fully considered for an efficient operation of the demineralizing ion exchange process in the primary coolant system.

Key words: Amberlite IRN-77, ion exchange resin, Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Langmuir adsorption isotherm, primary coolant system, PWR

요약-가압경수로 일차냉각수내 탈염공정의 효과적 운용을 위하여 Amberlite IRN-77 양이온 교환수지의 특성 및 Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) 이온의 흡착거동을 연구하였다. 용존 금속이온 농도가 약 200 mgL^{-1} 인 용액 100 mL에 대하여 이온교환수지 투입량은 약 0.6 g이 가장 적절하였으며, 이온교환 반응 속도 측정 결과 대부분의 흡착은 반응 1 시간 이내에 신속히 발생하였다. 수지에서의 양이온 교환은 Langmuir 흡착등온선을 잘 따르는 것으로 나타났으나, Fe(III)의 경우, 다른

금속과는 달리 쉽게 평형에 이르지 못하였으며 이는 공기와 오래 접촉한 결과 철산화물 또는 수산화물을 형성하며 용액 중으로부터 침전되기 때문인 것으로 관찰되었다. 전자가가 동일한 Co(II)와 Ni(II)가 동시에 포함된 모의 조제용액에 대하여 흡착실험을 한 결과, 각 이온은 거의 동일한 흡착 거동을 보였다. 그러나 전자가가 큰 Cr(III)이 첨가된 경우, 이들은 기존에 수지에 흡착되어 있던 전자가가 낮은 금속들을 탈착시키고 대신 흡착하는 경향을 보였다. 따라서 이온교환수지를 이용한 효과적인 탈염 공정을 위해서는 용존 금속 상호간의 경쟁적 흡착관계의 규명이 필요한 것으로 여겨진다.

중심어: Amberlite IRN-77, 이온교환수지, Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III), Langmuir 흡착등온식, 일차 냉각수, 기압경수로

서론

원자력은 급속한 산업 발달에 따라 증가하는 에너지 수요를 충족시킬 수 있는 에너지원으로서 각광을 받고 있다. 여타 에너지원과 비교하였을 때 원자력은 단위 연료당 최대 에너지를 얻을 수 있으며 특히 대량의 대기오염 물질을 배출하는 화석에너지원과 비교하여 매우 청정하다는 장점을 가지고 있다. 원전 가동시 불의의 사고를 당했을 경우 누출된 방사능은 생물권에 심각한 위협을 미치지만 안전하고 저렴한 에너지원의 개발이 요원한 현재 상황에서는 원자력발전 이외의 적절한 대안이 없는 형편이다.

이에 따라 보다 안전한 원전 운영의 중요성이 대두되고 있다. 특히 원자력발전시 발생하는 방사성 폐기물의 안정적 처분 및 계획정비 기간 중 원자로 냉각재 중의 방사능 누출로 인한 작업자의 피폭 방지 등은 환경보전 및 보건위생의 측면에서 반드시 해결되어야 하는 문제들이다.

대부분의 국내 원자력 발전소에서 가동하고 있는 방식인 가압경수로 (PWR: pressurized water reactor)에서 사용하는 일차 냉각수는 원자로와 증기 발생기 사이를 순환하므로 이상적인 조건에서는 일단 일차 냉각계에 주입되면 영구적으로 사용될 수 있다. 그러나 장기간의 운전 결과 일차 냉각수는 핵연료로부터 이탈된 핵분열 생성물 및 원자로 재질로부터 비롯된 방사화물 또는 부식 생성물 등의 방사성 물질을 포함하게 된다. 원전 작업종사자의 방사능 피폭의 주원인은 발전소 계획예방정비 기간 중 이러한 방사성 부식 생성물에 주로 기인한다. 또한 이러한 부식 생성물들은 피폭관의 부식속도를 증가시키거나 노심 내의 표면 온도를 과열시키는 등 원자로의 효율적 운전에도 심각한 장애를 미치게 된다. 따라서 원자로 정지시 일차측 화학처리 공정을 통하여 Co, Sb 등의 핵종 및 기타 부식 생성된 금속이온 등을

효과적으로 제어하는 방법을 개발할 필요성이 절실히 요구되고 있다 [1].

국내의 원전에서 일차 냉각수 내의 부식 생성물들을 제거하는 방법을 살펴보면, 정상 운전 시에는 pH를 조절함으로써 금속 이온의 용출 및 침전을 제어하고 정지 시에는 pH 조절과 함께 냉각재의 산화환원준위를 변화시켜 부식 생성물을 용출 시킨 후 화학제적 제어계통의 혼상 탈염기 (양이온교환수지와 음이온교환수지를 혼합하여 충전한 수지탑)와 필터에 의해 제거한다 [2-4]. 특히 원전 일차계통 냉각수 정화시 이용되는 이온교환방법은 제어효과가 우수하고 공정이 단순하며 조작이 간편하기 때문에 광범위하게 활용되고 있다. 이 때 혼상 탈염기에서 사용되고 있는 양이온교환수지는 용출성 불순물이 적고 입자크기가 보다 균일하며 이온 형태로의 전환률이 높은 것으로 알려진 Amberlite IRN-77을 주로 이용한다.

최근 이온교환수지를 비롯하여 여러 광물 등의 표면 매질과 금속 이온간의 이온교환에 관한 연구는 매우 활발히 수행되어 오고 있다. 합성된 이온교환수지에 대하여 pH, 이온세기 및 온도 등에 따른 이온교환 용량에 관한 연구가 있었으며 [5-7], 이온세기 및 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 등의 리간드 변화에 따른 단일 금속의 석영 및 깁사이트 (gibbsite)에 대한 흡착특성 연구도 이루어진 바 있다 [8]. 이외에 서로 다른 전자가를 가지는 금속을 혼합한 용액에 대하여 수지의 선택성 (selectivity)과 가역성에 대한 연구도 수행되었다 [9]. 국내의 경우, 원자로 일차 냉각재 계통내 이온교환수지와 금속 이온간의 흡착 특성에 관한 연구가 수행되었고 [2, 10, 11], 사용 후 핵연료 저장을 위한 정화 장치의 개발을 목적으로 Amberlite IRN-77 수지 상에서 Cs(I)와 Co(II)의 흡착에 관한 연구도 일부 이루어진 바 있다 [12]. 그러나 일반적으로 이들은 단일금속의 흡착 특성에 관한 연구가 대부분으로서 두 종류 이상의 금

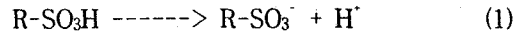
속이온이 포함된 다성분계에서의 이온교환수지 표면에 대한 흡착기구에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 양이온교환수지의 표면에 분포하는 치환기는 자연계에 분포하는 다른 복잡한 리간드에 비하여 균일하므로, 종류가 다른 금속 이온들은 이들에 대하여 상호 경쟁적으로 (competitively) 흡착될 것으로 예상된다 [13]. 따라서 다성분계에 대한 연구를 통해 일차 냉각수 내에 용출되어 나온 각 금속이온들이 이온교환수지의 흡착점에 어떠한 형태와 정도로써 경쟁적으로 흡착되는지의 여부를 알 수 있을 것이다. 이 연구에서는 Amberlite IRN-77 양이온교환수지에 대하여 Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) 이온이 단독적으로 존재할 때의 흡착 특성 및 이들이 용액 내에 공존하고 있을 때 발생하는 다성분계 금속이온의 흡착 특성을 각각 살펴보고자 하였다.

실험재료 및 방법

실험재료

이온교환수지를 통한 용존이온의 흡착은 수지에 도입된 치환기에 존재하는 이온과 용존이온 간의 상호 교환반응에 의하여 이루어진다. 이 실험에서 사용한 Amberlite IRN-77 이온교환수지는 망상구조의 기초 고분자 모체에 교환기로서 술폰산기 (-SO₃H)로 치환된 H⁻형 강산성 양이온교환수지로서, 수소이온에 대한 흡착력보다 Fe(III), Cr(III), Ni(II), Co(II), Ca(II), Na(I) 등 다른 양이온에 대한 흡착력이 강한 특성을 지니고

있다. 또한 강한 산성을 띠는 특성으로 인해 알칼리성은 물론 산성용액 중에서도 해리하여 이온교환을 할 수 있다. 이온교환수지의 기초 고분자 모체부분을 R로 표시하면 Amberlite IRN-77은 R·SO₃H로 표시할 수 있으며, 이 수지를 물에 침투시키면 교환기 부분은 식(1)에서 보듯이 무기산과 같이 해리한다.



Amberlite IRN-77의 일반적인 특징은 Table 1과 같다.

실험을 위해 수지는 증류수에 충분히 침지시켜 세척하여 불순물을 제거한 후 24 시간 동안 팽윤시켜 진공 여과하였다. Amberlite IRN-77은 일반적으로 H⁻형의 수지로 존재하지만 보다 완벽한 H⁻형 수지를 제조하기 위하여 수지 100 mL를 6 M HCl 1 L에 넣어 12 시간 교반하여 여과하는 방법을 3회 반복하면서 H⁻형으로 치환하였다. 이를 여과액의 pH가 중성을 나타낼 때까지 초순수로 수회 반복 세척한 후 감압 여과하여 함수(wet) 상태의 수지로 사용하였다.

Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III)를 함유한 모의 시료용액을 제조하기 위하여 각각 ACS 등급의 Co(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O (Aldrich Chemical, U.S.A.) 시약을 18MΩ 비전도도의 초순수에 용해시켜 사용하였다.

Table 1. Properties of Amberlite IRN-77 cation exchange resin.

Physical form	Uniform particle sized spherical beads
Shipping weight	800 g/L
Harmonic mean size	650 ± 50 μm
Uniformity coefficient	≤ 1.2
Particle size	< 0.300 mm: 0.2% max. > 1.180 mm: 2.0% max.
Matrix	Polystyrene DVB gel
Functional groups	Sulphonic acid
Ionic form as shipped	H ⁺
Total exchange capacity	≥ 1.9 eq/L (H ⁺ form)
Ionic conversion	99% min. H ⁺

단일 금속이온의 흡착평형 연구

이온교환수지에 대한 각 이온의 단일 흡착 특성을 알아보기 위한 기초연구로서 이온교환수지의 최적투입량 결정을 위한 회분식 실험을 실시하였다. 일반적으로 원자로 정지시 계통 냉각재 내에 용존하고 있는 Co, Ni, Fe, Ag, Sb 등의 금속이온 농도는 각각 약 0.1 mgL^{-1} , 5 mgL^{-1} , 0.3 mgL^{-1} , 1 mgL^{-1} , 1 mgL^{-1} 이하로 매우 낮은 것으로 알려져 있다 [2]. 그러나 이온교환수지의 이온교환 특성을 보다 명확히 알기 위하여 이보다 고농도 (각각 200 mgL^{-1})의 모의용액을 제조하였다. 250 mL 플라스크에 수소이온으로 치환된 Amberlite IRN-77을 최대 1.4 g까지 그 양을 달리하여 투입한 후 제조한 모의용액 100 mL을 넣은 다음 25°C 조건하에서 24 시간 교반하였다. 24 시간 경과 후, 5 mL의 상등액을 채취하여 ICP-AES (Thermo Jarrell Ash, U.S.A.)를 사용하여 각 용존금속의 함량을 분석하였다.

한편, 시간에 대한 이온교환반응의 진행을 알아보기 위하여, 이온교환수지 1 g을 250 mL 플라스크에 넣고 각 금속이온을 50 mgL^{-1} 함유하는 용액 100 mL을 넣은 후 25°C 조건에서 24 시간 동안 교반하면서 적당한 시간 간격을 두고 상등액을 채취하였다. ICP-AES를 이용하여 각 용존이온의 함량을 분석하였으며, 별도로 동일 채취시기에 용액의 pH를 측정하였다.

이러한 기초 실험의 결과를 바탕으로 이온교환수지에 대한 각 이온별 흡착용량의 측정을 위한 반연속식 실험을 실시하였다. 이온교환수지 0.6 g을 250 mL 플라스크에 넣고 여기에 각 이온의 농도가 200 mgL^{-1} 인 용액 50 mL을 넣은 다음 1 시간 교반한 후 상등액을 채취하고 남아있는 용액을 새 용액으로 교환한 후 다시 1 시간 교반하였다. 각각의 단일 금속에 대하여 용액 내 이온의 농도가 변하지 않을 때까지 위 과정을 반복 실험하였으며 채취된 용액은 ICP-AES로 분석하였다. 한편 Fe(III)의 흡착평형에 관한 연구를 위하여 다음과 같이 두 가지의 추가 실험을 수행하였다. 고농도 (400 mgL^{-1})의 Fe(III) 용액을 추가 제조하여 앞에서 기술한 바와 같이 용액을 1 시간마다 교환하면서 상등액을 취해 분석하였다. 한편, 200 mgL^{-1} 의 Fe(III)를 함유한 모의용액을 이용하여 동일한 방법으로 실험을 하였는데 이 때 대기 중 산소에 의한 Fe의 산화 및 침전물 형성을 고려하여 Fe(III) 용액을 새로운 것으로 교체하기 전과 시간별로 채취한 분석 전의 시료를 각각 $0.45 \mu\text{m}$ 의 pore size를 갖는 필터 (Whatman no.

42)를 통과시킴으로써 시료 중의 철 침전물을 제거하였다.

다성분계 금속이온의 흡착평형 연구

단일 금속이온의 흡착 특성에 관한 실험결과를 바탕으로 다성분계 금속이온의 흡착 특성에 대한 실험을 실시하였다. 우선 같은 전자가를 가지는 금속이온이 동시에 용액 내에 존재할 경우의 흡착 특성을 알아보기 위하여 Co(II) 100 mg과 Ni(II) 100 mg을 1 L 초순수에 넣어 이성분계 모의용액을 조제한 다음 위에서 기술한 흡착용량 실험과 같은 방법으로 반연속식 실험을 수행하였다. 한편, Co(II) - Ni(II) 혼합 조제용액에 다른 전자가를 가지는 Cr(III)을 추가한 후 그 흡착 특성을 관찰하였다. 이 때 앞에서 밝혀진 Cr(III)의 총 흡착용량을 고려하여 Cr(III)의 초기 함량은 50 mgL^{-1} 로 하였다. 이 실험에서는 혼합 조제용액에 Fe(III)를 첨가하지 않았으며, 그 이유는 Fe의 경우 용액의 pH를 낮게 유지하더라도 대기와 접해 있는 조건에서 쉽게 산화물 또는 수산화물을 형성하여 침전하기 때문으로 이 때 다른 용존 금속들이 Amberlite IRN-77 수지 외에 이들 철 침전물에 흡착하여 공침전할 것으로 예상하였기 때문이다.

결과 및 고찰

이온교환수지의 최적량 결정

다양한 이온교환수지의 투입량에 대한 이온별 제거율을 Fig. 1에 나타내었다. 각 금속이온의 함량이 200 mgL^{-1} 인 용액 100 mL에 대하여 이온교환수지의 투입량이 0.6 g인 경우, Co(II), Ni(II), Cr(III), Fe(III) 공히 그 제거율이 99 % 이상인 것으로 나타났으며 그 이상의 수지 투입량에 대한 제거율의 변화는 거의 나타나지 않았다. 따라

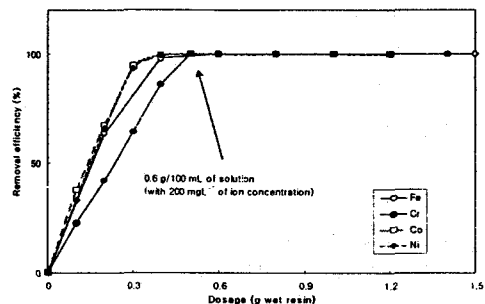


Fig. 1. Determination of optimal input amount of ion exchange resin for effective adsorption of dissolved metal ions.

서 용존이온 제거에 대한 최적의 이온교환수지의 투입량은 이온농도가 200 mgL⁻¹인 용액 100 mL에 대하여 0.6 g임을 알 수 있었으며 이후의 모든 실험은 이온교환수지 0.6 g을 투입하는 것을 기준으로 하였다.

시간에 따른 이온교환반응

시간에 대한 흡착 곡선을 살펴보면 (Fig. 2(a)), 실험 시작 후 짧은 시간 내에 급속히 이온의 흡착량이 증가하다가 약 1 시간 경과 후 평형에 도달함을 알 수 있었다. 또한 1 시간 이후 최대 24 시간까지 흡착량에 큰 변화가 관찰되지 않았으며 이러한 흡착 특성은 이온교환수지의 표면에 금속이온이 단층으로 흡착되고 있음을 의미한다.

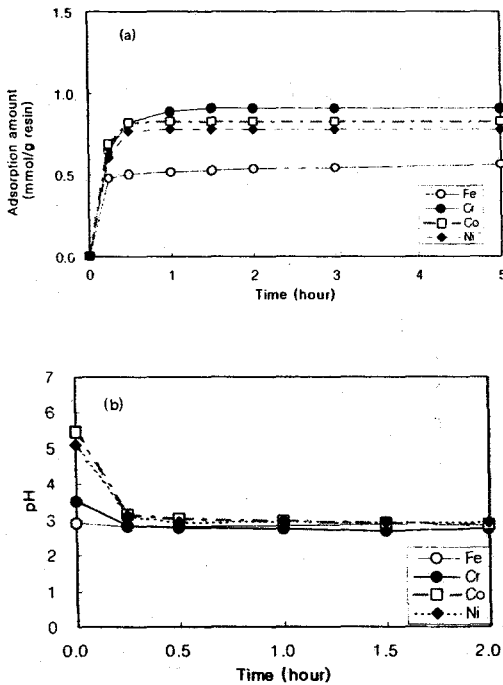


Fig. 2. (a) Adsorption amount of dissolved metal ions and (b) solution pH variation over a period of reaction between ions and resin.

각 금속이온을 함유한 용액은 초기에 약 2.9 - 5.4의 다양한 범위의 pH를 나타내고 있으나 흡착반응이 진행됨에 따라 pH 2.6 - 2.9의 값으로 모두 낮아짐을 관찰할 수 있었다 (Fig. 2(b)). 이는 이온교환이 진행되며 식(1)에 의해 치환기로 작용하는 술폰산기 (-SO₃H)에 각 금속이온이 수소이

온을 치환하며 결합하기 때문이다.

단성분계 금속이온의 흡착평형

흡착 평형은 Langmuir 또는 Freundlich 흡착등온선으로 설명될 수 있다. 일반적으로 이온교환수지는 흡착점이 한정되어 있고 표면에 분포하는 흡착 리간드가 균일하며 이온교환반응이 가역적인 점에 비추어 볼 때 용존 금속이온들의 흡착특성은 Langmuir 흡착등온선을 따를 것으로 예측되었다.

Langmuir 흡착등온식은 흡착제의 일정한 표면에 단일층으로 이온이 흡착되는 경우 적용될 수 있으며 기본식은 다음과 같다 [14].

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{K_{\text{ads}}[A]}{1 + K_{\text{ads}}[A]} \quad (2)$$

- 이 때, Γ : 단위 흡착제에 대한 금속이온의 흡착량 (mmolg⁻¹)
- $[A]$: 평형상태에서 용액 중 금속이온의 농도 (mmolL⁻¹)
- Γ_{\max} : 단위 흡착제에 대한 금속이온의 최대 흡착량 (mmolg⁻¹)
- K_{ads} : 흡착 평형상수

흡착실험 결과, Amberlite IRN-77 수지에 대한 각 금속이온의 흡착은 예상대로 Langmuir 흡착등온선을 적용할 수 있는 것으로 나타났으며 (Fig. 3), 이 때 실험적으로 구하여진 흡착등온식의 각 상수는 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 구하여진 각 상수는 식(2)의 각 항의 역수를 취하므로써 나타나는 다음의 일차식을 통하여 구할 수 있다.

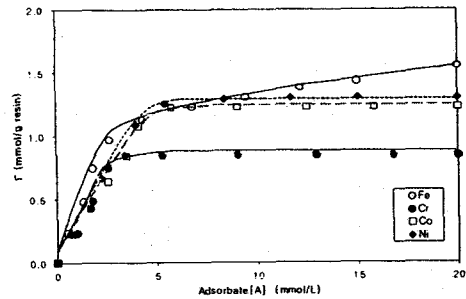


Fig. 3. Langmuir isotherm curves for each metal ion from semi-continuous adsorption experiments.

Table 2. Experimentally obtained equilibrium constants of each metal ion for Langmuir isotherm equation.

Metal ion	Γ_{max} (mmol/g)	K_{ads}	Correlation coefficient (R^2)
Co(II)	1.444	0.3693	0.9574
Ni(II)	2.443	0.1448	0.9838
Cr(III)	1.193	0.2920	0.8886
Fe(III)	4.476	0.0716	0.8683

$$\Gamma^{-1} = \Gamma_{max}^{-1} + K_{ads}^{-1} \Gamma_{max}^{-1} [A]^{-1} \quad (3)$$

Table 2를 통하여 볼 때, Fe(III)의 이온교환수지에 대한 최대 흡착용량(Γ_{max})은 다른 금속이온에 비하여 훨씬 큰 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 3에서 나타나듯이 다른 금속이온들은 용존함량이 증가함에 따라 일정한 Γ 값에 도달하는 반면에 Fe(III)의 흡착곡선은 변곡점을 일단 지난 후에도 계속 미세하게 증가하는 경향을 보임으로써 이에 대한 추가적인 연구가 필요하였다.

Fe(III)의 흡착특성

Fe(III)의 흡착곡선이 변곡점을 지난 후에도 완전한 평형상태에 도달하지 않고 용액 내 Fe(III) 함량의 증가에 따라 미세하게 증가하는 경향을 보이고 있는 것은 실험시 반응 시간의 부족으로 흡착평형에 도달하지 못하였거나 또는 공기 중 노출에 따른 Fe(III) 산화에 의한 철산화물 또는 수산화물의 형성 및 침전에 의한 것으로 생각되어졌다. 침전이 발생할 경우, 이것이 후속적인 이차광물 형성을 위한 핵으로 작용함으로써 Fe(III)의 흡착 및 침전이 가속화될 것으로 예상된다. 따라서 수지 표면의 흡착점에 포화흡착할 수 있는 양을 초과한 추가의 Fe가 용액 중으로부터 제거되는 현상이 발생할 것이고 이것이 마치 수지에 흡착된 것처럼 나타났을 가능성이 있다.

첫 번째 가능성을 살펴보기 위하여 용존 Fe(III)의

농도를 400 mgL^{-1} 로 증가시켜 흡착실험을 수행하였다. 앞서 언급한 바와 같이 이온교환수지는 금속이온에 대해 흡착점이 한정되어 분포하므로 용존이온의 농도를 증가시키면 보다 신속히 흡착평형에 도달할 것으로 예상되었다. 실험 결과, 용존 Fe 이온 함량의 역수 ($[A]^{-1}$)와 흡착된 Fe 이온 함량의 역수 (Γ^{-1}) 간의 상관관계수 (R^2) 값은

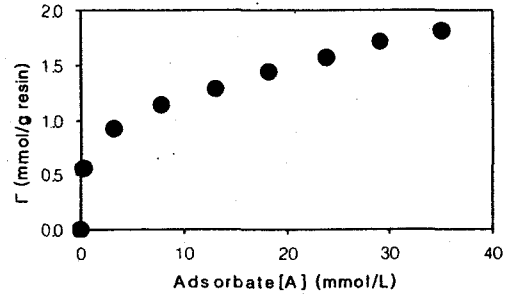


Fig. 4. Langmuir isotherm curves for Fe(III) from semi-continuous experiments at high concentration (400 mgL^{-1}).

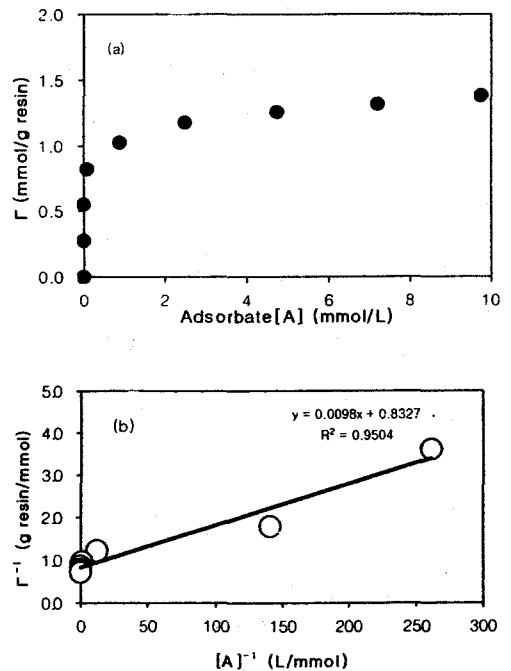


Fig. 5. (a) Langmuir isotherm curves for Fe(III) and (b) determination of equilibrium constants for Langmuir isotherm equation after $0.45 \mu\text{m}$ -filtering from semi-continuous adsorption experiments.

200 mgL⁻¹ Fe(III)의 0.8683에서 400 mgL⁻¹ Fe(III)의 0.8793으로 다소 증가하는 것으로 나타났다. 여전히 평형상태에 도달하지 못하고 용존 Fe(III) 함량 증가에 따라 계속해서 흡착량이 증가하고 있음을 관찰할 수 있었다 (Fig. 4).

이러한 결과는 Fe(III) 용액을 보관 및 반응시키는 기간 동안 공기 중에 장시간 노출됨으로 인하여 용액 중에서 철산화물 또는 수산화물이 형성, 침전된 것에 기인하는 것으로 판단되었다. Namasivayam and Rangnathan (1995)도 Fe(OH)₃의 존재 시 금속이온의 흡착량이 증가한다고 보고한 바 있다 [15]. Fe(III)의 산화물 형성 및 침전이 이온교환수지에 흡착되는 양에 미치는 영향을 알아보기 위하여 용액을 교체하기 전 0.45 μm를 이용하여 일차 여과함으로써 철 침전물을 용액 중으로부터 제거하였다. 실험 결과, Fig. 4에 비해 Fe(III)의 흡착곡선이 한층 우수한 선형성을 나타내었으며 (R²: 0.8683 → 0.9504), 이온교환수지에 대한 흡착량도 최대 약 1.3 mmolg⁻¹ of wet resin에서 평형에 도달하였음을 알 수 있었다 (Fig. 5). 이러한 결과는 산소와의 접촉으로 인해 용액 중의 Fe(III)가 산화물 또는 수산화물을 형성, 침전됨으로써 흡착등식의 상수 결정에 영향을 미친다는 것을 나타내며 따라서 여과를 통해 Fe(III) 침전이 흡착특성에 미치는 영향을 감소시킬 수 있다는 것을 의미한다.

이성분계 금속이온의 흡착평형

원자로 냉각재 계통 탈염기의 최적 운전을 위한 그 동안의 연구는 대부분 단일금속을 대상으로 하였기 때문에 다성분계 금속의 흡착 시 상호 미칠 수 있는 잠재적 영향에 대한 고려가 전혀 이루어지지 않은 것이다. 따라서 이 실험에서는 원자로 냉각재 계통 내 냉각수의 중금속 성분을 고려하여 Co(II), Ni(II) 및 Cr(III)이 혼합된 모의 용액을 제조한 후 혼합 금속이온들의 흡착 특성을 규명하고자 하였다. 이를 통하여 각 금속이온들이 수지 상에 흡착될 때의 상호 경쟁적인 거동 양상을 확인할 수 있었다.

일차적으로 같은 전자가를 가지는 금속이온의 흡착 특성을 알아보기 위하여 Co(II) 및 Ni(II)를 대상으로 혼합 용액을 제조하여 흡착실험을 실시하였다.

실험 결과, 두 금속이온은 모두 비슷한 흡착 경향을 나타내었다 (Fig. 6). 앞의 실험에서 관찰된 바와 같이 Amberlite IRN-77 수지는 최대 흡착량이 각각의 이온에 따라 다르게 나타나나 모두

+2가의 전하를 띠는 Co와 Ni의 경우에는 그 흡착량이 서로 비슷하게 나타난 바 있다 (Fig. 3). 이는 일반적으로 금속이온의 전자가가 같은 경우 이온교환수지에 대한 흡착력은 유사하게 나타난다는 보고와 일치한다 [16]. 결과적으로 Co(II)와

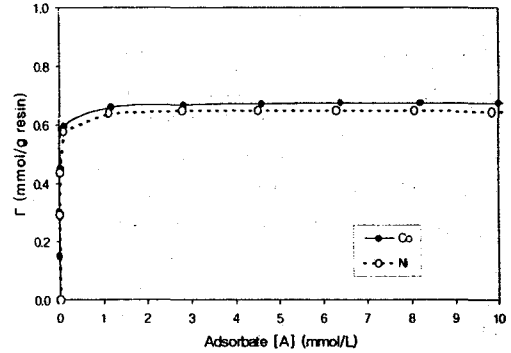


Fig. 6. Adsorption curves for each metal ion in synthesized Co(II)-Ni(II) solution.

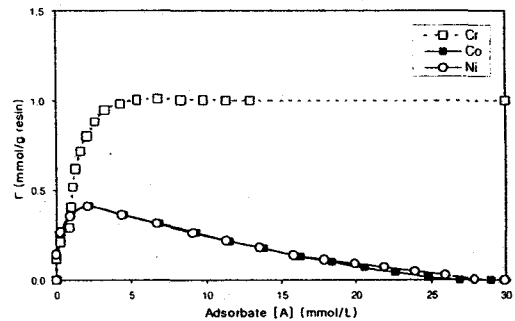


Fig. 7. Adsorption curves for each metal ion in synthesized Co(II)-Ni(II)-Cr(III) solution.

Ni(II)가 함께 존재할 경우, 단일 성분으로 존재할 때에 비하여 Co(II)의 흡착량은 약 56%, Ni(II)의 흡착량은 약 50% 감소하는 것으로 나타났다 (Fig. 6). 이러한 사실은 원자로 냉각재 내의 용존 금속 중 Co(II)와 Ni(II)의 경우처럼 그 전자가 (및 이온크기)가 비슷한 경우 수지흡착 거동에 있어 마치 단일 금속과 같은 특성을 보인다는 것을 의미한다.

다성분계 금속이온의 흡착평형

Co(II)와 Ni(II) 외에 +3가의 전자가를 가지고 있는 Cr(III)을 함께 용해시킨 후 이온교환수지에 반응시켜 그 결과를 살펴보았다. 용액 내에 남아 있는 금속이온의 함량이 낮을 경우 (약 3 mmolL⁻¹

이하), 각각의 금속이온이 동일한 경향으로 이온교환수지에 흡착하는 것이 관찰되나, 용존함량이 점차 증가함에 따라 +3가의 양전하를 띠고 있는 Cr(III)이 압도적으로 수지에 흡착되는 반면, +2가의 양전하를 띠고 있는 Co(II) 및 Ni(II)의 경우에는 수지에 흡착되어 있던 이온들이 용액 중으로 재투입되는 경향을 관찰할 수 있었다 (Fig. 7). 아직 이에 대한 명확한 기구는 파악되지 않았으나 수지에 대하여 흡착도 (adsorption affinity)가 좋은 Cr(III)의 용존 함량이 증가하면서 기존에 흡착되어 있던 Co(II) 및 Ni(II)를 흡착점으로부터 치환하며 탈착시키는 때문인 것으로 생각된다. 이는 Cr(III)이 다른 금속들에 비해 상대적으로 높은 흡착력을 갖고 있기 때문인 것으로 설명할 수 있으며 [17], 이는 이온교환반응에서 이온교환수지의 선택성 또는 이온교환의 정도는 각 이온의 전자가에 비례함을 나타낸다.

이러한 결과가 의미하는 바는, 다양한 전자가를 갖는 금속이온들이 원자로 냉각재에 존재할 경우, 높은 전자가를 가지며 수지에 대한 흡착도가 큰 금속이 기왕에 흡착되어 있던 다른 금속이온들을 용액 중으로 재용탈시킬 수도 있다는 것이다. 특히 방사성 Co같은 핵종이 이온교환수지에 포집되어 있다가 다시 냉각재 내로 용탈되는 것은 심각한 문제를 야기할수 있다. 이는 단일금속에 대한 흡착거동의 결과만을 종합하여 원자로 냉각재 내의 용존이온 거동을 추론하는 것은 매우 현실성이 떨어지는 것임을 의미한다. 비록 본 연구에서 다루고 있는 금속이온의 농도는 실용범위에 비하여 매우 높은 값이므로 극미량의 이온농도를 보이는 실제 원자로 내에서의 거동과는 큰 차이가 있을 것으로 예상되나, 흡착에 의한 효율적인 탈염 공정 운영을 위해서는 용존이온들의 상호반응적인 물리·화학적 특성을 보다 심도있게 고려하는 것이 필요하다.

결 론

양이온교환수지 (Amberlite IRN-77)를 이용하여 일차 냉각수 내의 금속이온종에 대한 흡착특성을 알아보는 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용존 양이온의 제거를 위한 이온교환수지의 최적 투입량은 이온 농도가 200 mgL⁻¹인 용액 100 mL에 대하여 약 0.6 g이다.
- 2) 각 금속이온은 흡착 반응시작 1 시간 이내에 이온교환수지에 빠르게 흡착되어 거의 평형상태

에 도달하였으며, 이온교환반응이 진행됨에 따라 치환기로부터 해리된 수소이온에 의해 용액의 pH는 감소하였다.

3) 양이온교환수지에 대한 금속이온의 흡착은 Langmuir 흡착등온선을 적용할 수 있었다. Fe(III)의 흡착곡선이 완전한 평형에 도달하지 못한 이유는 산소와의 접촉으로 인해 용액 중의 Fe가 산화물 또는 수산화물을 형성, 침전되기 때문이다.

4) +2가의 전하를 띠는 Co(II)와 Ni(II)를 동시에 이온교환수지와 반응시켰을 경우, 그 흡착량이 서로 비슷하게 나타났으며 이는 그 전자가가 비슷한 경우 수지흡착 거동에 있어 단일 금속처럼 상호 거동한다는 것을 의미한다.

5) Cr(III)을 첨가한 다성분계 실험의 경우, 그 용존 함량이 증가하면서 Cr(III)이 기존에 흡착되어 있던 Co(II) 및 Ni(II)를 흡착점으로부터 치환하며 탈착시키는 특징을 보였다. 즉 원자로 냉각수 내에 금속이온이 단성분으로 존재할 때와 다성분으로 존재할 경우 그 흡착량이 각 전자가에 따라 다르게 나타났으며, 따라서 이온교환수지를 이용한 효과적인 탈염기공정 운영을 위해서는 용존 금속 상호간의 경쟁적 흡착관계를 규명하여야 할 것이다.

감사의 글

이 연구는 한국과학기술평가원의 원자력기초연구사업 (원자로 일차 냉각계통 오염 최소화 방안 연구)의 지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 문승현, 원자로 일차냉각계통 오염 최소화 방안 연구 (1단계 연구보고서), 한국과학기술평가원(2001).
2. 양현수, 원자로 정지시 일차측 화학처리 공정 개발, 전력연구원, TR.95ZJ17.97.81 (1997).
3. C.J. Wood, PWR primary shutdown and startup chemistry guidelines, Electric Power Research Institute, TR-101884s(1993).
4. C.J. Wood, PWR primary water chemistry guidelines: revision 3: executive summary, Electric Power Research Institute, TR-105714(1995).

5. R.S. Juang and M.L. Chen, "Comparative equilibrium studies on the sorption of metal ions with macroporous resins containing a liquid ion-exchanger," *Sep. Sci. Tech.*, 32, 1017-1035(1997).
6. B.L. Rivas, H.A. Maturana, S. Villegas and E. Pereira, "Highly Pb(II)-selective resin based on crosslinked poly(acrylamido glycolic acid) copolymer," *Polymer Bull.*, 40, 721-728(1998).
7. A.A. Zagorodni, D.N. Muiraviev and M. Muhammed, "The separation of Zn and Cu using chelating ion exchangers and temperature variations," *Sep. Sci. Technol.*, 32, 413-429(1997).
8. D. Sarkar, M.E. Essington and K.C. Misra, "Adsorption of mercury(II) by variable charge surfaces of quartz and gibbsite," *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63, 1626-1636(1999).
9. C. Jerome, L. Martinot, D. Strivay, G. Weber and R. Jerome, "Controlled exchange of metallic cations by polypyrrole-based resins," *Synthetic Metals*, 118, 45-55(2001).
10. 양현수, 김영호, 강덕원, 성기방, "원자로 일차 냉각계 계통내 탈염공정의 양이온 교환 수지 상에서 니켈, 코발트 및 은 이온의 흡착 특성," *한국공업화학회지*, 10, 51-57 (1999).
11. 황성태, 양영석, 정경락, "원자로 냉각계통 부식 생성물의 화학 제거에 관한 이온교환특성," *한국화학공학회 학술발표회 논문집*, pp. 202-203(1989).
12. 이재설, 사용 후 핵연료 저장 공정 장치 개발에 관한 연구, *한국원자력연구소, KAERI II/RR-3/90(1990)*.
13. J.G. Hering and F.M.M. Morel, "Humic acid complexation of calcium and copper," *Environ. Sci. Technol.*, 22, 1234-1237(1988).
14. W. Stumm and J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. pp. 516-613, Wiley Interscience, New York(1996).
15. C. Namasivayam and K. Rangnathan, "Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on waste Fe(III)/Cr(III) hydroxide," *Wat. Res.*, 29, 1737-1744(1995).
16. F. Helfferich, *Ion Exchange*, pp. 95-249, McGraw-Hill, New York(1962).
17. C.A. Christophi and L. Axe, "Competition of Cd, Cu and Pb adsorption on goethite," *J. Environ. Eng.*, 126, 66-74 (2000).