붕산 및 리튬 수용액에서 이온교환 모델링

이인형*, 안현경
순천향대학교 신소재화학공학부

Ion Exchange Modeling in B and Li Aqueous Solutions

In Hyoung Rhee* , Hyun Kyoung Ahn
Department of Materials and Chemical Engineerings, Soonchunhyang University

서론

원자력 발전소의 1, 2차 계통에 존재하는 불순물은 이온교환수지를 이용하여 제거되고 있으며, 원자로냉각재계통(Reactor Coolant System) 및 사용 후 저장조정화계통(Spent Fuel Pool Purification System)에는 양·음이온 교환수지가 충진된 혼상 이온교환수지탑을 설치하여 계통수에 존재하는 방사성 핵종을 제거하고 있으며, 정화율을 나타내는 제염계수(Decontamination Factor)가 특정값 이하이면 수지를 교체하고 있다. 그러나 특정 핵종에 대한 제염계수가 수지 사용기간에 관계없이 기준값 이하로 나타나고 있고, 수지탑의 성능을 예측하고 있지 못하는 실정이다. 본 연구의 목적은 모사 냉각수 모델링을 통하여 특정 핵종에 대한 제염계수를 평가하고, 탈염기내 적정 양·음이온 교환수지의 조성비를 고려하여 최적 운전방식을 결정함으로서 탈염기의 운전기간을 연장하는데 있다.

이론

이온교환반응은 평형흡착과 칼럼흡착으로 구분하며, 전자에 대한 모델은 실험식, 질량작용 및 열역학 모델, 전기이중층 모델 등 다양하게 개발되었으나 아직도 성분이 많아지고 농도가 변화하면 모델링 정확도는 매우 낮으며, 후자에 대한 모델 개발은 제한적이고 실험적 수준을 벗어나지 못하고 있다. 수지탑의 이온교환반응을 모사하는 방법은 다양하나, 가장 기초적인 접근방법은 수지탑에서 연속적으로 수없이 일어나는 이온교환평형을 일반 화학평형으로 간주하고 질량작용법칙을 적용하는 것이다.

연속화학평형 모델은 이온교환 수지탑을 여러 방으로 구분하고, 유입된 화학종은 각 방의 액상과 고상에 존재하는 모든 화학종과 화학평형을 이루면서 수지탑 출구로 용출되는 것으로 간주하므로 출구에서 화학종의 농도는 시간에 따라 변화한다. 유입되는 이온은 유속에 의해서만 이동하고 이온교환 및 용액반응은 평형을 이루고 있다고 가정한다. 즉 유입되는 용질은 여러 개의 방으로 나누어진 칼럼에 유입되고 유속에 따라 각 방을 통과하면서 용출되며, 이온교환 및 평형이 동시에 일어나는 것으로 간주한다. 물론 유속이 빨라 이온교환 및 용액반응이 완전하지 못할 경우 모델 정확도를 제고시키기 위해 각 이온의 선택도 값을 보상해 주어야 한다. 또한 확산과 같은 물리적인 현상은 화학평형 모델에 포함할 수 없으므로 연속화학평형 칼럼이온교환 모델에선 고려하지 않는다. 따라서 화학반응속도가 느린 반응의 경우 정확도가 저하된다. 각 방에서의 평형계산 시간간격은 칼럼의 방의 수를 임의로 선정하면 칼럼의 길이와 유속으로부터 계산되고 각 방의 평형농도는

화학평형 프로그램을 이용하여 계산한다.

각 방에서의 화학평형은 유입되는 액상의 모든 화학종 농도와 바로 전 시간에 이온교환에 의해 수지에 흡착된 모든 화학종의 농도를 고려하고 이온교환을 포함한 모든 화학반응에 대한 평형상수를 알면 해당시간에 각 방에 존재하는 모든 화학종의 농도는 계산할 수 있다. 따라서 본 모델은 일반적인 화학평형모델에서 연결시켜 사용할 수 있으며, 어떠한 화학종도 화학평형 상수를 알면 본 모델에 포함할 수 있다.

실험

붕소 농도가 1400, 600, 60 ppm에서 리튬 농도를 2.88, 2.25, 0.47 ppm으로 각각 유지하여 pH가 4.52, 4.86, 6.5, 6.7, 6.8인 다섯 가지 용액에 이온들의 농도(Na 20, Cs 500, Rb 500, SO_4^{2-} 5000, Cl 3000, I 2600 ppb)를 유지한 후, 각 이온의 누출 현상을 모델링하였다. 수지탑의 수리학적 체류시간(수지 부피를 제외한 수지탑 부피를 유량으로 나눈 값)은 1.20분으로 유지하고 수지탑 입구 농도와 출구 농도의 비율(CR: concentration ratio)이 100, 50, 10, 2인 시점을 기준으로 비교하였다.

결과 및 토론

이온 농도에 따른 파과곡선은 그림 1, 수지층에서의 이온 분포비는 그림 2와 3에서 보여주고 있으며 요약한 내용은 표 1에 나타나 있다. 이러한 결과는 각 이온의 입·출구 농도비(CR)를 결정하고 타당성을 평가하는데 이용된다.

표 1 Li/B형 수지탑에서 일정한 이온성 불순물 유입시 이온 파과시간

	CR = 100			CR = 50		
화학종	B 1400ppm Li 2.88ppm	B 600ppm Li 2.25ppm	B 60ppm Li 0.47ppm	B 1400ppm Li 2.88ppm	B 600ppm Li 2.25ppm	B 60ppm Li 0.47ppm
Na	110	130	260	117	140	270
Cs	135	145	300	148	160	340
Rb	130	140	300	140	150	330
Cl	240	260	380	250	280	400
I	320	350	450	335	365	460

	CR = 10			CR = 2		
화학종	B 1400ppm Li 2.88ppm	B 600ppm Li 2.25ppm	B 60ppm Li 0.47ppm	B 1400ppm Li 2.88ppm	B 600ppm Li 2.25ppm	B 60ppm Li 0.47ppm
Na	135	160	316	165	190	360
Cs	169	210	390	230	253	460
Rb	169	170	379	220	250	442
Cl	275	300	410	300	335	430
I	355	380	470	420	442	520

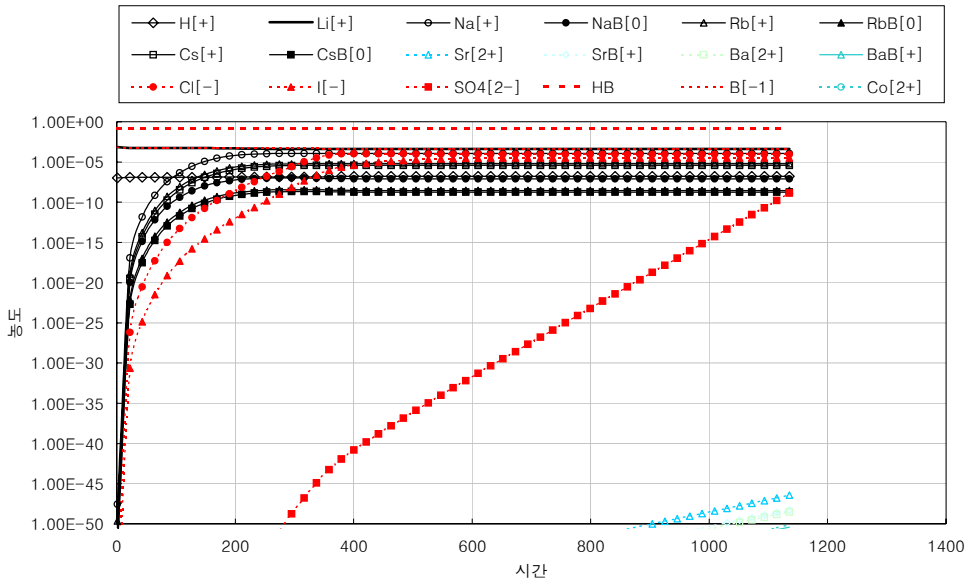

그림 1 일정한 이온농도(1400ppm B 과 2.88ppm Li)에서 Li/B형 혼상탑의 이온파과곡선

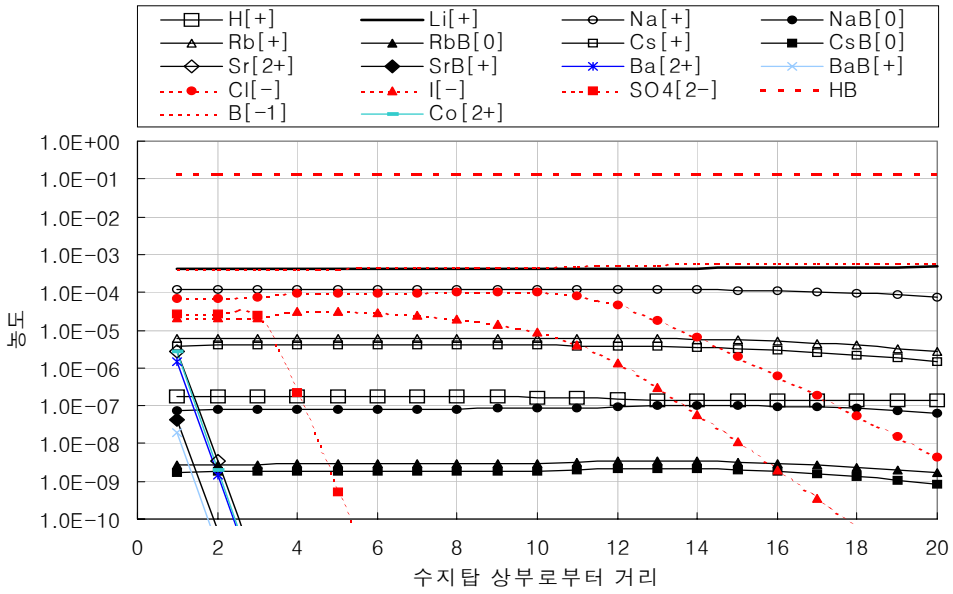

그림 2 일정한 이온농도(1400ppm B 과 2.28ppm Li(경과시간 : 204.06))에서 Li/B 혼상 수지탑 수지층 액상에서의 이온농도 분포

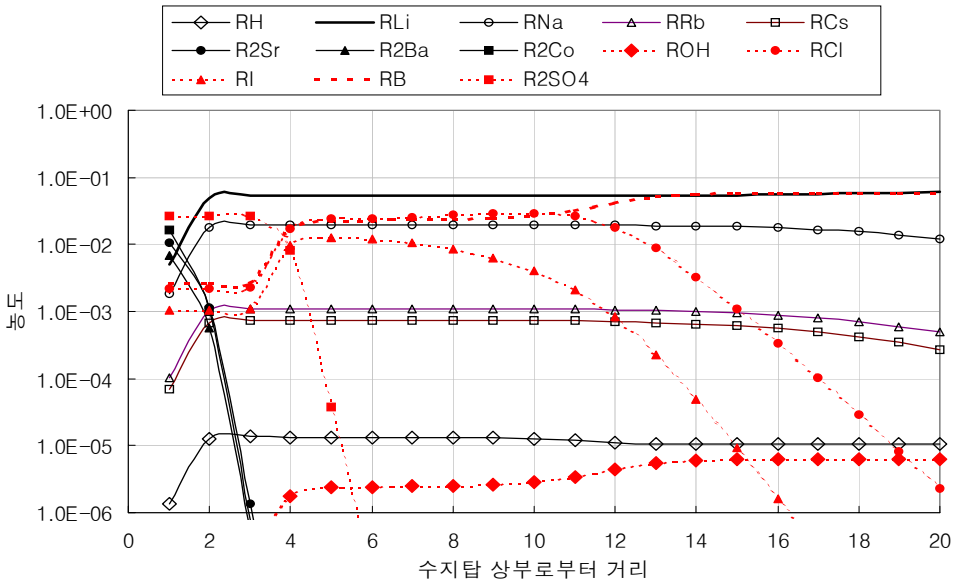

그림 3 일정한 이온농도(1400ppm B 과 2.88ppm Li (경과시간 : 204.06))에서 Li/B 혼상 수지탑 수지층 고상에서의 이온농도 분포

원자력발전소 1차 계통에는 음이온으로 붕산이온, 양이온으로 리튬이 주요 성분이며, 리튬에 비해 붕산이 훨씬 많이 존재하므로 이론적인 관점에서 음이온수지의 비율이 높아야 한다. 그러나 붕산 및 리튬 농도는 순수에 의한 희석방법에 의해 조절되므로 이온교환수지는 리튬과 붕산을 제거할 필요가 없다. 따라서 수지탑의 양, 음이온 교환수지는 리튬과 붕산으로 포화되어 있고, 이로 인하여 이온교환수지의 양, 음이온 제거율은 H/OH형 수지일 경우와 다르게 된다. 원자력발전소 1차 계통에 설치되어 불순물을 제거하는 이온교환수지탑에 대한 모델을 개발하여 적용한 결과 다음과 같은 내용을 확인하였다.

첫째, 수지탑에서 이온 용출은 수지에 대한 이온 선택도 순서와 동일하다.

둘째, 냉각재계통에는 붕산이 주성분이므로 음이온수지에서 붕산이 가장 먼저 누출된다.

셋째, 붕산으로 포화된 음이온수지의 음이온 불순물 제거능력은 저하되지 않는다.

넷째, 리튬으로 포화된 양이온수지의 양이온 불순물 제거능력은 저하된다.

원자로에서 생성된 장, 단감기 핵종은 원자로냉각재계통을 순환하면서 계속적인 방사능 붕괴가 이루어지고, 수지탑에 포획된 특정 양 또는 음이온 핵종이 다른 핵종으로 변환되면 수지에 대한 선택도가 변화하므로 수지탑에서 유출될 수 있다. 따라서 올바르게 원전 1차 계통 수지탑을 평가하기 위해 수지 특성뿐만 아니라 방사능 붕괴 평형에 대한 고려가 필요하다.

참고문헌

1. Principles and Applications of Aquatic Chemistry, F.M.M. Morel, J.G. Hering, Wiley, New York.
2. Aquatic Chemistry, W. Stumm, J.J. Morgan, Wiley, 2nd ed., New York, 1981.