

ETA로 포화된 수지에 대한 원전 2차측 주요 이온 선택도 실험 Ion Selectivity of the Resins which were saturated with amines

박종일, 이재원, 이상학

한국수력원자력(주) 고리원자력본부 2발전소

성기방, 김성환

한국수력원자력(주) 원자력환경기술원

요 약

고리 3,4호기 주기적안전성평가(PSR)에서 폐기물 발생량 추이를 분석한 결과, 원전 2차계통 pH 조절제를 암모니아에서 ETA로 변경함으로써 S/G B/D 탈염기 이온부하가 암모니아 처리 대비 70%정도로 폐수지 발생량이 증가하였다. S/G B/D 탈염기로부터 발생하는 폐수지가 총 폐수지 폐기물의 65% 이상을 차지하였으며, 국내 다른 원전 및 외국원전 사용실태 조사 결과도 유사하였다. 이는 수지교체기준이 발전소별로 다르며, 우리발전소와 유사한 외국 발전소의 보수적인 교체 기준도 참고하여 변경운전 가능성과 이를 뒷받침할 수 있는 실험을 수행하였다. 실험결과는 이미 잘 알려진 $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < ETA^+ < Cs^+$ 의 순서가 아니라, $H < ETA < NH_3 < Na < Cs$ 로 확인되었고, 수지의 가교도가 높을수록 오염된 수지로부터 유래된 Na 누설량이 감소되었다.

Abstract

In PSR on the Kori 3,4 NPPs, the SGBD demineralizers are producing the low level spent resins because the pH control agents, amines are consumed the ion exchange resin capacity. Especially, after exchanging pH control agent to ETA from ammonia, the volume of low active resin waste has been increased about 70%. So, the experiments were performed to find the change the end point of exhausting resin. The first important result is a newly ion selectivity order that are $H < ETA < NH_3 < Na < Cs$, not $H^+ < Na^+ < NH_4^+ < ETA^+ < Cs^+$ and second result is that the Na leakage is decreased in proportion to highly cross linked resins at the outlet of ion exchangers.

1. 서 론

고리 3,4호기 주기적안전성평가(PSR)에서 폐기물 발생량 추이를 분석한 결과, 원전 2차계통 pH 조절제를 암모니아에서 ETA로 변경함으로써 S/G B/D 탈염기 이온부하가 암모니아 처리 대비 70%정도로 폐수지 발생량이 증가하였다. S/G B/D 탈염기로부터 발생하는 폐수지가 총 폐수지 폐기물의 65% 이상을 차지하였으며, 국내 다른 원전 및 외국원전 사용실태 조사 결과도 유사하였다. 이는 수지교체기준이 발전소별로 다르며, 우리발전소와 유사한 외국 발전소의 보수적인 교체기준도 참고하여 변경운전 가능성과 이를 뒷받침할 수 있는 실험을 수행하였다.

2. 이온교환수지의 교환반응 이론

이온교환수지는 3차원 망목구조를 갖는 고분자 모체에 이온교환기를 도입한 것으로 비극성 용액 중에 녹아있는 이온성 불순물을 교환 정제하여 주는 고분자 물질이다.

가. 이온교환수지의 교환반응

양이온 교환수지는 음이온으로 하전되어 있는 고정이온과 그 하전을 중화시키면서 정전기적으로 끌려있는 양이온으로 구성 되어 있으며, 이 양이온보다도 하전력이 큰 양이온을 가까이 하면 양이온 교환수지 자체의 음이온과 반응하여 처음 결합된 양이온과 교환반응을 하며, 음이온교환수지의 경우는 반대로 교환작용이 일어난다.

나. 수지의 이온 선택성

이온교환수지의 이온교환은 이온의 종류에 따라 다르다. 각 이온의 교환, 흡착이 형성되는 현상은 이온교환수지와 각 이온과의 친화성에 차이가 있으며, 일반적으로 저농도 상온에서 이온 선택, 흡착성은 이온의 원자가가 높을수록 크게 된다.



원자가가 같은 경우에는 원자번호가 클수록 선택성이 커진다.

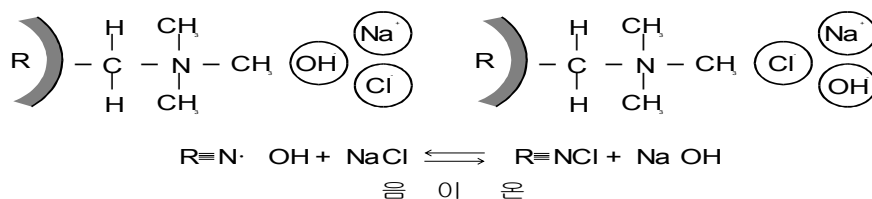
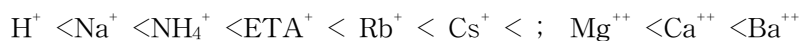


표 1. 이온교환수지의 이온의 선택도

양이온	log K	양이온	log K	음이온	log K
H ⁺	0	Cu ⁺⁺	1.73	OH ⁻	0
Li ⁺	0.2	Zn ⁺⁺	1.75	F ⁻	0.11
Na ⁺	0.3	Y ⁺⁺⁺	2.5	Cl ⁻	0.52
K ⁺	0.35	Zr ⁺⁺	1.3	Br ⁻	0.61
Rb ⁺	0.37	Ag ⁺	0.36	I ⁻	0.72
Cs ⁺	0.38	Cd ⁺⁺	1.5	NO ₃ ⁻	0.62
Mg ⁺⁺	1.5	Hg ⁺⁺	1.6	HCO ₃ ⁻	-0.2
Ca ⁺⁺	1.3	La ⁺⁺⁺	2.6	OC ₄ ⁻	-0.1
Sr ⁺⁺	1.55	Ce ⁺⁺⁺	2.7	B(OH) ₄ ⁻	-0.1
Ba ⁺⁺	1.6	Gd ⁺⁺⁺	2.8	SO ₄ ⁼⁼	2.1
Ra ⁺⁺	1.65	Th ⁺⁺⁺⁺	3.2	PO ₄ ⁼⁼	3.3
Ti ⁺⁺	1.62	Sn ⁺⁺	1.3	HCOO ⁻	0.15
Cr ⁺⁺⁺	2.3	Pb ⁺⁺	1.25	CH ₃ COO ⁻	0.12
Mn ⁺⁺	1.7	Al ⁺⁺⁺	2.3	HOCH ₂ COO ⁻	0.08
Fe ⁺⁺⁺	2.2	NH ₄ ⁺	0.361		
Co ⁺⁺	1.75	ETA ⁺	0.36		
Ni ⁺	1.72				

다. 교환용량

○ 관류교환용량

일정량의 수지를 수지통에 넣고 이온용액을 통과시키면 처음에는 이온누출이 작지만 통수를 계속하면 이온누출이 갑자기 증가하는 점까지 교환된 용량이며 실제운전에 적용된다.

○ 총 교환용량

처리수의 이온농도가 유입수의 이온농도와 같아질 때까지 교환된 용량이며, 이온교환수지가 보유한 모든 대립이온이 교환 반응한 총 교환용량에 해당된다.

○ 교환용량단위

- meq/ml-R : 1ml 수지에 몇 밀리당량을 교환 할 수 있는가를 표시
- g as CaCO₃/ml-R: 1ml의 수지에 CaCO₃로 환산한 양이 몇 g교환 할 수 있는가.

라. 이온교환 반응속도

이온교환수지 면과 용액간 계면의 확산층 중에서 이온의 확산속도와 수지내에서의 확산속도에 따라 달라지는데 보통 선택성이 낮고 수지입자가 작으며, 온도가 높으면 빠른 경향이 있다.

마. 가교도에 따른 성질

- 이온교환수지는 가교도에 따라서 여러 가지 물리적 성질이 변화하며, 가교도가 낮으면 미세공이 크고 이온확산이 용이해서 반응속도가 빠르다.
- 가교도가 낮을수록 용적변화가 크고 수지의 산화를 받기 쉬우며, 교환용량이 저하 하나, 수지 재생효율이 좋아진다.
- 음이온교환수지의 경우 가교도가 높을수록 유기물에 의해 오염되기 쉬우며, 가교도가 높을수록 재생하기가 어려우나, 최근 수지제조 기술의 발달로 제조사별 특성이 조금씩 다르다.

표 2. 수지 제조사별 수지 특성

구 분	A 사	B 사	비 고
Matrix	Polystyrene divinylbenzene copolymer	Polystyrene divinyl benzene polymer	
총교환용량	≥ 2.4 eq/L (H^+ form)	≥ 1.9 eq/L (H^+ form)	클수록 증가
균등계수	≤ 1.2	≤ 1.5	작을수록 입자가 균일함
교환기	Sulfonic acid	Sulfonic acid	

사. S/G B/D 취출수 탈염기 및 CPP 양이온 부하량

- 급수기준 ETA 2ppm 처리시 S/G B/D 취출수 탈염기 양이온 부하량은 암모니아 처리시보다 약 85% 증가 되었다.

표 3. S/G B/D 취출수 탈염기 양이온 부하량 (한주기 평균값 적용)

처리 구분	급수계통 농도	S/G B/D 취출수	이온당량	증가율
암모니아 처리시	NH ₄ : 1030	NH ₄ : 664ppb	0.66/18= 0.037	1
ETA 처리시	ETA : 2055	ETA : 3500ppb	3.5/61.08=0.057	(0.057+0.012)/0.037 =1.865
	NH ₄ : 230	NH ₄ : 220ppb	0.22/18=0.012	
* CPP 1대 운전 기준, * 암모니아에서 ETA로 교체시 S/G 탈염기 이온부하량은 약 85% 증가 되었다.				

표 4. CPP 양이온 부하량 (한주기 평균값 적용)

처리 구분	급수계통 농도	복수계통 농도	이온당량	증가율
암모니아 처리시	NH ₄ : 1000	NH ₄ : 1200ppb	1.2/18= 0.067	1
ETA 처리시	ETA : 2000	ETA : 1500ppb	1.5/61.08=0.025	(0.025+0.015)/0.067 =0.597
	NH ₄ : 100	NH ₄ : 270ppb	0.27/18=0.015	
* 암모니아에서 ETA로 교체시 이온부하량은 약 60% 감소됨				

3. 실험 방법

가. 실험방법 : KSM 0119(1993) 이온교환 수지의 성능 시험방법

나. 실험조건

1) H 형 이온교환수지에서 혼합용액의 관류교환용량 및 선택도 확인

가) 이온교환수지량: 40ml (H형 양이온수지)

나) 혼합용액 60L: ETA122.18ppm + Na46ppm + Cs265.8ppm + NH_4 34ppm

다) 유속 : 50ml/min

2) ETA 포화 이온교환수지에서 Cs의 선택성 및 교환용량 확인

가) 이온교환수지량: 30~50ml(ETA 포화 양이온교환수지)

나) 혼합용액 50L : K-3 S/G B/D 수 , Cs 2ppm

다) 유속 : 50ml/min

라) 관류용량종말점 : Cs 이온 유출점

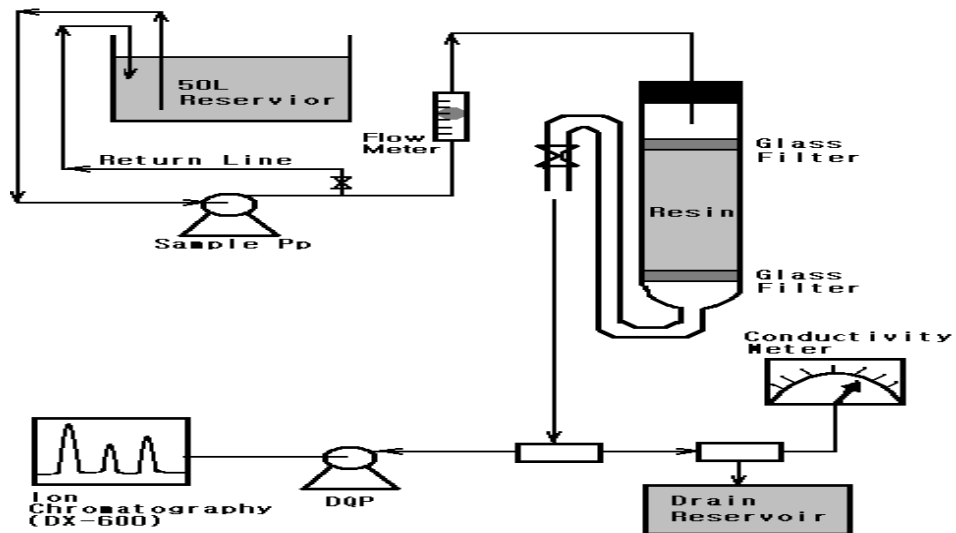


그림 1. 이온교환실험 장치도



사진 1. 실험장치 설치사진

다. 분석 장치

- 1) Conductivity Meter : TC, CC
 - 칼럼 통과 후 전도도 변화를 온라인으로 실시간 감시
- 2) Ion Chromatography(DX-600): Na, ETA, NH₄, Cs
 - Dionex사가 제작한 최신형 IC로써 DX-600을 이용하여 분석
 - 칼럼 통과 후 각 이온농도 변화를 실시간으로 분석



사진 2. IC DX-600 장치 구성도 (2003. 1.14 최초 설치)

- 3) IC DX-600 수질분석조건
 - 분석칼럼 : CS15A , 온도 32℃
 - 용리액 : 10mN H₂SO₄ + 아세트나이트릴 9%, 1.0ml/mim
 - 재생액 : CSRS(100mA), (탈염수 사용)
 - 시료량 : 10 μ l(Loop)
 - 검출장치 : 전도도계

4. 실험 방법

가. 1차 실험

S/G B/D 계통수로 양이온교환수지를 포화시킨 다음 계통수 일정량에 Cs농도가 2ppm 되도록 투입하여 ETA로 포화된 수지에서 Cs 선택도 확인하고자 다음과 같이 실험하였다.

- H 형 양이온교환수지를 40ml 취한 후 S/G B/D 계통수로 포화시킨다.
- S/G B/D 계통수를 50 l 취한 후 시약(CS₂CO₃)으로 Cs농도가 2ppm 되게한다.
- 순환펌프를 이용하여 충분히 섞은 다음 유량계를 조절하여 50ml/mim 유속으로 S/G B/D 계통수로 포화시킨 수지컬럼을 통과시키며, 칼럼 후단에서 15분 간격으로 시료를 취하여 IC X-600으로 실시간 분석한다.

나. 2차 실험

ETA, Na, NH₃, Cs를 각각 2meq/l 를 60 l 만든 후 H 형 이온교환수지 컬럼을 통과 시켜 각

이온 선택도 실험을 제조사별(A사 및 B사)로 이온선택성을 확인하고자 다음과 같이 실험하였다.

- H 형 양이온교환수지를 40ml 취한 후 칼럼에 주입한다.
- 탈염수 60ℓ 취한 후 ETA, NH₄OH, NaCl, Cs₂CO₃시약으로 각각 2meq/ℓ 으로 만들어 시료용액으로 사용하기로 하고 주입량은 다음과 같다.
 - NaCl (2meq = 46mg/ℓ) : $58.5/23 \times 46 \times 60 = 7.2 \text{ g}$
 - Cs₂CO₃ (2meq = 265.8mg/ℓ) : $325.8/265.8 \times 265.8 \times 60 = 19.548 \text{ g}$
 - ETA (2meq = 122.1mg/ℓ) : $122.1 \times 100/99.5 \times 60 = 7.362 \text{ g}$
 - NH₃ (2meq = 34mg/ℓ) : $34/17 \times 34 \times 100/28 \times 60 = 7.285 \text{ g}$
- 시료용액을 만든 후 순환펌프를 이용하여 충분히 혼합한다.
- 순환펌프를 이용하여 충분히 섞은 다음 유량계를 조절하여 50ml/mim 유속으로 H 형 양이온교환수지 컬럼을 통과시키면서 칼럼 후단에서 15분 간격으로 시료를 취한 후 I.C DX-600으로 분석 한다.

다. 3차 실험

ETA, Na, NH₃ 각 이온농도가 2meq/ℓ 인 용액으로 포화된 수지의 Cs 이온의 선택성이 H 형 이온교환수지와 동일한 특성을 갖는지 확인하고자 다음과 같이 실험하였다.

- H 형 양이온교환수지를 40ml 취한 후 칼럼에 주입한다.
- 탈염수 50ℓ 취한 다음 ETA, NH₄OH, NaCl,시약으로 각각 2meq/ℓ 만든후 H 형 양이온교환수지 칼럼으로 통과시켜 포화시킨다.
- 탈염수 60ℓ 를 다시 취한 후 ETA, NH₄OH, NaCl, Cs₂CO₃시약으로 각각 2meq/ℓ 으로 만들어 시료용액으로 사용하기로 하며 주입량은 다음과 같다.
 - NaCl (2meq = 46mg/ℓ) : $58.5/23 \times 46 \times 60 = 7.2 \text{ g}$
 - Cs₂CO₃ (2meq = 265.8mg/ℓ) : $325.8/265.8 \times 265.8 \times 60 = 19.548 \text{ g}$
 - ETA (2meq = 122.1mg/ℓ) : $122.1 \times 100/99.5 \times 60 = 7.362 \text{ g}$
 - NH₃ (2meq = 34mg/ℓ) : $34/17 \times 34 \times 100/28 \times 60 = 7.285 \text{ g}$
- 시료용액을 만든 후 순환펌프를 이용하여 충분히 혼합한다.
- 순환펌프를 이용하여 충분히 섞은 다음 유량계를 조절하여 50ml/mim 유속으로 ETA, Na, NH₃ 농도가 각각 2meq/ℓ 인 용액으로 포화시킨 양이온교환수지 컬럼을 통과시키고,
- 칼럼 후단에서 15분 간격으로 시료를 취 한 후 I.C DX-600으로 분석 한다.

5. 실험 결과

가. 계통수로 포화된 수지의 Cs 포집 실험

계통수로 포화된 수지가 Na⁺ 과 Cs⁺ 포집 능력을 확인하기 위해, 고리 3호기 2차계통수인 ETA 3,400ppb, 암모니아 230ppb, Na⁺ 0.3ppb 로 충분히 포화시킨 후, 다시 포화된 수지에 모의시료 (계통수+Cs⁺ 2ppm 추가)를 흘린 실험 결과는 다음과 같다

가) Cs⁺의 제염계수 : ∞

○준비된 용액 50리터가 모두 소모될 때까지 Cs⁺는 전혀 누설되지 않았음.

나) Na의 제염계수 : DF ≒ 0.1

○칼럼 출구 Na 농도는 ETA의 농도증가에 비례하여 서서히 증가하였음.

○시료가 24,600ml 소모 후 Na 농도가 급속히 증가되어 3 ppb 까지 증가되었는데 이것은 수지 컬럼에 기포가 형성되어 유로형성이 불규칙적으로 되어 Na⁺가 누출되는 것으로 판단됨.

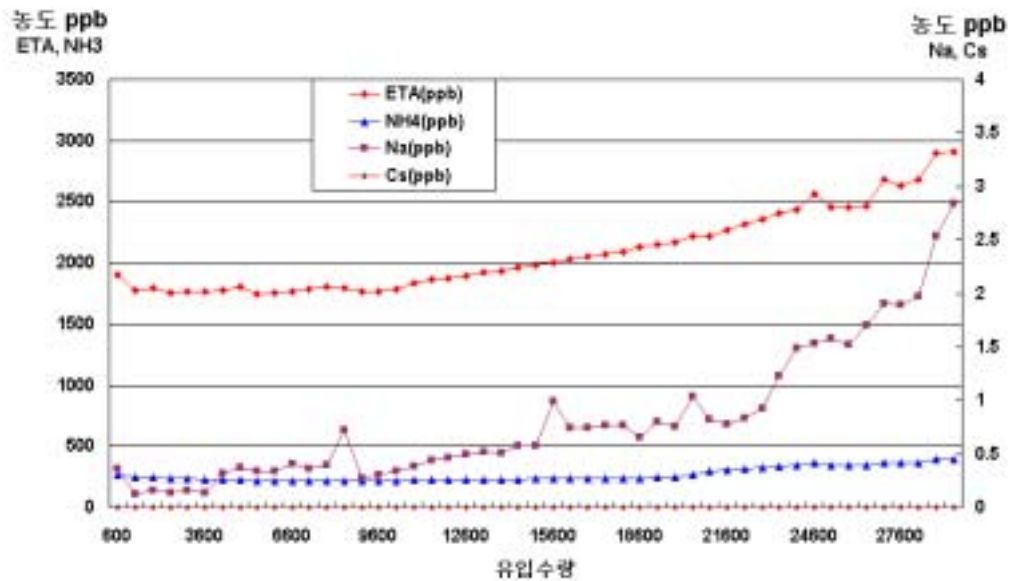


그림 2. 계통수로 포화된 이온교환수지의 Cs 선택도 실험결과

나. 고농도 모의시료 교환 실험

실험기간을 단축시키기 위해 원전 증기발생기 취출탈염기 양이온수지 충전량 2.5 m³의 약 8만분의 1에 해당하는 수지량 30ml을 칼럼에 주입한후 2차계통에 주입하는 약품농도의 약 120배 이상으로 하여 수지에 대한 파과실험을 수행하였다.

표 5. 고농도 실험시 이온농도 조건

이온명	분자량	이온농도		계통농도 (ppm)	실제농도와의 비율
		(ppm)	(meq/l)		
ETA ⁺	61.08	122.16	2	3.5	35
NH ₃ ⁺	17	34	2	0.2	170
Na ⁺	23	46	2	0.001	46000
Cs ⁺	133	266	2	0	∞
전체 합	234.08	468.16	8	3.701	

1) Cs⁺ 파과곡선

○ 선택도 : Cs⁺ > Na⁺ > ETA⁺ ≥ NH₄⁺ > H⁺

수지와 교환반응에서 가장 선택성이 좋은 Cs는 공존하는 ETA⁺, NH₄⁺, Na⁺에 영향을 받지 않는 것처럼 단일 화학종의 수지 파과곡선인 S자형을 보였다. 즉, Cs⁺는 수지의 상태가 Na⁺형이든 ETA⁺형이든 또는 H⁺ 형이든지 가장 강한 이온선택성을 갖기 때문에 자신의 농도에만 의존하는 형태를 보인다. 실험에 쓰인 Cs⁺의 농도인 2meq/l 보다 1/2인 용액 1meq/l 라면, 포화되는 기간이 2배로 증가되어 그림 3 에서 보는 바와 같이 Cs⁺의 파과는 2배 정도 연장된 이론상 위치에서

나타난다.

○ Cs^+ DF = 10 시점 : Cs^+ 포화 용량의 74%

H-형 수지의 이온교환실험에서 입구농도의 1/10인 0.2meq/l 이 나타난 시점은 시료량이 약 17,000ml 통과되었을 때이다. 그리고, 이론상 포화농도에 해당하는 입구농도의 1/2 에 해당하는 Cs^+ 농도 1meq/l의 시점은 시료량이 22,890 ml 정도에서 나타났으며, Cs^+ 의 DF값 10이 되는 시점은 포화시점의 약 74% 로 나타났다.

2) Na 파과곡선

Na^+ 는 ETA^+ 와 암모니아보다 선택성이 커서 ETA 나 암모니아보다 늦게 파과가 일어난다. 실험에서 Cs^+ 를 사용하지 않는다면 Na의 파과곡선은 Cs의 파과곡선처럼 나타났을 것이나, 방사성 물질에 대한 제염계수의 보수성을 확인하기 위해 실험용액에 주입한 Cs^+ 때문에 Na의 파과는 Cs^+ 파과보다 먼저 나타났고, Na^+ 파과는 Cs^+ 로 인해 밀려난 Na^+ 때문에 실험용액 농도 2.0meq/l 보다 높은 2.4 meq/l에서 피크를 보인 후, 입구용액농도로 회귀하였다. 또 Na^+ Peak 점의 위치는 Cs^+ 농도가 1.0 meq/l (입구농도의 50%)에서 일치하는데, 이는 Na가 Cs^+ 로 인해 밀려나고 있음을 보여준다.

이 현상은 원전 증기발생기가 파손되어 누설될 때, 탈염기를 통과한 오염된 증기발생기 계통수는 탈염기 사용기간에 의존하지 않고 H^+ 형 새수지 처럼 방사성 이온 물질을 제거할 수 있는 능력을 확보하고 있음을 보여준다. 즉, 증기발생기 취출수가 새수지인 H^+ 형, ETA^+ 형이든 Na^+ 형이든지 관계없이 방사성물질에 대해서는 탈염기 용량에 의해 결정되는 방사성물질을 포집할 수 있다는 실험결과를 얻었다.

또 파과초기의 Na^+ 농도 그래프는 위로 약간 볼록한데 이는 수지에 오염된 Na^+ 가 ETA 와 NH_4^+ 로 인해 용리(Elution) 된 양이 시료중의 Na^+ 성분과 합쳐진 결과이다.

3) ETA^+ 파과곡선

ETA 는 암모니아보다 수지선택성이 조금 강하게 나타났다. 처음에는 4 종류의 화학물질 농도를 모두 동일하게 2.0 meq/l 로 하였으나, ETA 와 암모니아의 최종 농도는 2.0 meq/l 미만으로 나타났는데, 이는 10시간 정도의 실험도중 휘발성 암모니아와 ETA 가 휘발되어 농도가 조금 감소한 것으로 판단된다. 또, 각 화학종의 파과곡선에서 입구농도의 50% 도달 시간은 $(\text{ETA}^+ + \text{NH}_4^+) : \text{Na}^+ : \text{Cs}^+ = (1+1)\text{T} : 3\text{T} : 4\text{T}$ 였다. 이 현상은 $\text{ETA}^+/\text{NH}_4^+$, Na^+ 및 Cs^+ 간의 이온선택도 값이 커서 나타나는데, Na^+ 이나 Cs^+ 이 수지칼럼에 유입될 때에는 수지의 이온교환자리에 ETA 나 암모니아처럼 선택도가 낮은 이온이 존재하면 Na는 그 자리를 차지하고, 대신에 선택도가 낮은 물질인 암모니아나 ETA 를 밀어내게 된다.

4) NH_4^+ 파과곡선

ETA 를 주입하는 원전에서 NH_4^+ 는 ETA 와 혼합된 NH_4^+ 를 주입하였거나, 산소제거를 위해 주입한 하이드라진이 분해되어 생성된다. NH_4^+ 는 ETA 보다 누출되는 시점이 약간 늦는데, 이는 ETA 보다 수지와 교환반응이 활발하기 때문에 초기에만 약간 늦게 누출된다. 그러나, 전체적인 파과곡선인 농도의 피크는 ETA 보다 NH_4^+ 가 빠르는데, 이는 ETA 가 NH_4^+ 보다 수지와 결합력이 강해서 Na^+ 나 Cs^+ 에 밀려나는 속도가 늦기 때문으로 보인다. 즉, 두 이온간의 교환반응에는 반응속도와 화학적 안정성에 의해 교환반응이 결정된다.

초기에는 모든 이온의 농도를 2.0 meq/l 로 계산하여 실험용액을 조제하였으나, 파과실험 후단의 농도는 NH_4^+ 농도가 가장 낮다. 이는 실험을 오랫동안 수행하면서 휘발도가 가장 높은 NH_4^+ 가 휘발되어 감소된 것으로 판단된다.

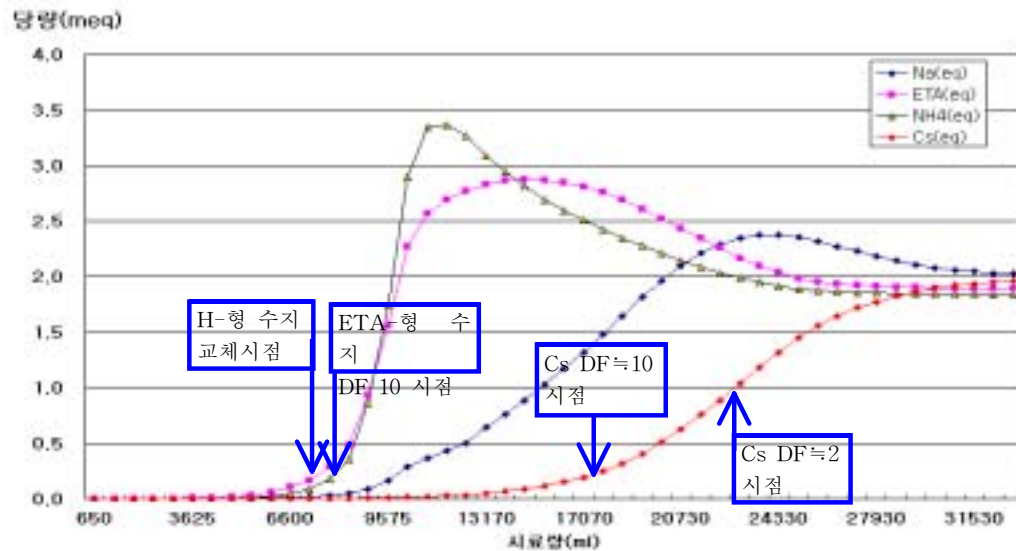


그림 3. H-형 수지의 이온별 선택특성 실험

다. ETA 포화수지의 Cs 교환반응 실험

본 실험은 ETA, NH_4^+ 및 Na^+ 로 포화된 수지의 Cs^+ 포집능력을 확인하기 위한 실험이다. 이를 위해 새수지를 미리 각각 2.0 meq/l의 ETA, NH_4^+ 및 Na^+ 용액으로 충분히 포화시킨 후, 추가로 Cs 2meq/l 를 실험용액에 용해시켜 파과곡선을 얻었다.

1) Cs 파과곡선

Cs 파과곡선은 새 수지의 교환반응처럼 S 자형이었다. 단지, H-형 수지보다 선택도가 큰 ETA, NH_4^+ , 및 Na로 인해 파과곡선이 약간 누웠지만 Cs의 제염 계수가 10 정도 되는 시점은 H-형 수지와 비슷하였다. 이는 취출수 탈염기가 Na로 포화되어 교체시점에 이르러서도 Cs를 충분히 제거할 능력을 갖고 있음을 보여준다.

2) Na 교환반응

포과곡선에서 보는 바와 같이 실험 초기에 ETA, NH_4^+ 및 Na^+ 로 충분히 포화시킨 수지를 사용하려던 의도보다는 Na^+ 가 덜 포화 된 것으로 나타났다. 그러나, 실험이 진행되면서 주입 되는 Na^+ 와 Cs^+ 로 밀려난 Na^+ 로 인해 유출 농도가 계속 증가하다가 ETA와 NH_4^+ 의 농도가 평형농도에 도달하는 시점에서 피크값을 갖는다. 이는 Cs의 농도변화가 가장 큰 위치인 Cs^+ 농도 1.0 meq/l 위치보다 먼저 나타나는데 이는 Na^+ 가 ETA/ NH_4^+ 와 밀어내는 교환반응 후 탈염기 출구에 나타나기 때문으로 판단된다.

3) 교환반응 거동

ETA와 NH_4^+ 교환반응 실험결과에서도 NH_4^+ 농도가 ETA 농도보다 높게 나타나는데, 수지와의 교환반응 선택도는 $\text{ETA} \geq \text{NH}_4^+$ 임을 보여준다. 그러나 제거대상 화학종이 Na^+ 와 Cs^+ 임을 고려할 때, ETA나 NH_4^+ 를 부하(Load)로서 취급할 필요가 없는 것으로 판단된다.

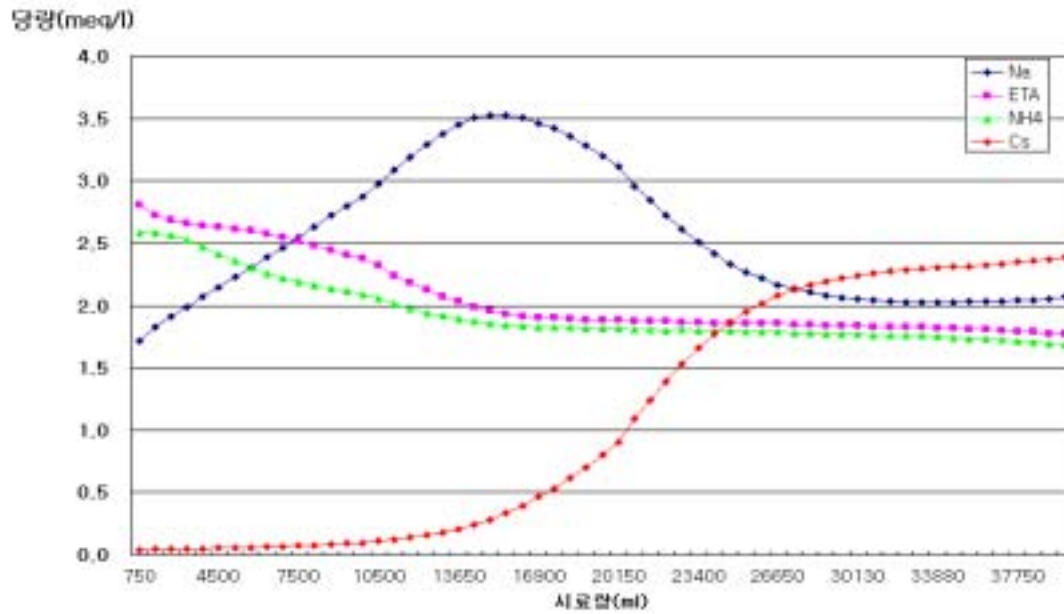


그림 4. ETA, NH_4^+ , Na 포화수지의 Cs 교환반응 실험결과

라. 고가교도 H형 수지에서 이온의 선택성 실험($2.4\text{eq}/\ell$)

1) Cs^+ 파과곡선

H형 이온교환수지의 각 이온의 선택성 실험과 비교하기 위해 이온교환용량이 $2.4\text{eq}/\ell$ 인 A사 양이온교환수지에 대해 ETA, Na, NH_3 , Cs 각이온의 선택성 실험을 동일한 조건으로 실시한 후 그림 5의 결과를 얻었다.

2) Cs, Na 이온선택 특성

- B사 제품의 경우 이론적 교환용량 $1.9\text{eq}/\ell$ 이고, A사 제품은 $2.4\text{eq}/\ell$ 임.
- 이론적 교환용량은 약 25% 증가되었으나 그림 5 결과에 따르면 ETA, 암모니아, Na, Cs의 교환용량이 약 50%~65% 증가되었음.
- 고가교도 수지를 사용 할 경우 동일용량에서 약 50% 폐수지 발생을 줄 일 수 있을 것으로 판단되며, 특히 Cs의 경우 최대 70% 까지 가능하고, 2차계통 수질에 영향을 줄 수 있는 Na의 경우 선택성이 더 양호한 것으로 나타났다.
- A사 이온교환수지를 사용 할 경우 B사 제품에 비교하여 2차계통 수질 관리 측면에서 ETA나 암모니아가 포화되더라도 탈염기 후단 Na이온 유출량이 감소되므로 수질관리에 더 유리 할 것으로 판단된다.

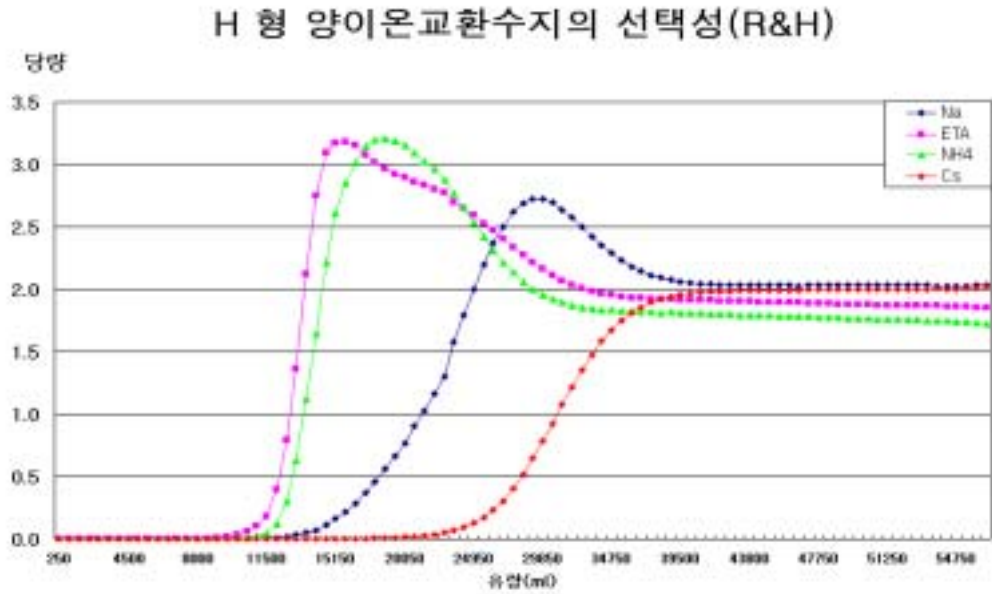


그림 5. 고가교도수지에서 ETA, Na, NH₃, Cs 이온의 선택성 실험

표 6. 이온교환수지 각 이온별 교환용량 비교

항목	B 사 (관류교환용량)	A 사 (관류교환용량)	비고 (A사/B사)	비고
Na	8,100ml	15,000ml	1.8	실험조건 양이온교환수지양 : 40ml 유량 : 50ml/min 농도 : 각 2meq/l Na,ETA,NH ₄ ,Cs 5000원/L (단 드럼생성비용)
ETA	6,000ml	11,000ml	1.8	
NH ₄	6,700ml	11,500ml	1.7	
Cs	13,000ml	24,000ml	1.8	
이온교환능력	1.9eq/l 저가교도 수지	2.4eq/l 고가교도 수지	1.26	
수지단가	2375원/l(1.90 \$)	4375원/l(3.5 \$)	1.84	
폐기물 처리비용	5000원/ℓ	2778원/ℓ	1.8	

* 폐기물 처리비용은 운전기간을 동일하게 했을 경우 처리비용을 산정한 값임.

8. 결론

- 4 성분계에서 수지의 선택도는 $ETA < NH_3 < Na < Cs$ 로 확인되었다.
- ETA에 포화된 수지의 경우라도 Cs이온에 대한 이온교환능력이 여전함을 확인하였다.
- Cs이온의 경우 이온교환곡선이 H형 수지와 ETA 포화수지에서 유사하게 나타났다.
- 암모니아 또는 ETA 처리에 의한 양이온교환수지 부하증가로 인해 탈염기 후단에서 암모니아 또는 ETA 가 Leak 되어도 Na과 Cs에 대한 교환능력이 있음을 확인하였다.
- 이온교환 수지 종류에 따른 Na, Cs 선택도 비교는 다음과 같았다.
 - 제조사에 따라 수지의 선택도와 이온별 이온교환용량이 30%~80% 차이가 발생하였다.
 - 고가교도 수지를 사용 할 경우 탈염기 후단에서 누출되는 Na농도는 감소하였다.
 - 고가교도 이온교환수지를 사용 할 경우 채수량(실운전기간)이 약 50~100% 증가하였다.