'2000 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

중수계통 이온 교환 수지의 건조 사용

Use of Dried Ion Exchange Resin for Heavy Water System

안 국 훈, 황 승 렬, 전 병 진

한국원자력연구소
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

이온 교환 수지에 함유된 수분 때문에 하나로 중수 반사체의 중수 순도가 저하되는 것을 방지하기 위하여 수지를 건조시켜 사용하는 방법을 개발하였다. 이렇게 하였을 때 수지에 발생하는 물리적인 변화를 측정/관찰하고, 수지의 실제 사용 성능을 시험하여 문제가 없음을 확인하였다. 원래의 수지는 약 55%의 수분을 함유하고 있으나 1% 이하로 낮출 수 있었다. 이온 교환 수지를 교체할 때마다 건조된 수지를 사용할 경우 하나로 중수 반사체의 순도 저하에 미치는 영향은 20년간 0.023%로 추정되었다. 이는 현재 중수로 등에서 사용하는 수지의 중수화 방법에 비하여 훨씬 간단하고 경비도 거의 들지 않는다. 수지 중수화 장치를 이미 운영하는 곳에서도 건조시킨 수지를 사용할 경우에는 품위가 낮아지는 중수의 양을 크게 줄일 수 있을 것이다.

Abstract

In order to prevent degradation of D_2O in HANARO reflector system due to the moisture in the ion exchange resin, a method using the dried resin is developed. The physical change of dried resin was observed and measured. The performance was tested, and verified. The moisture content in the resin could be reduced to below 1% from its original content of about 55%. The integrated degradation of D_2O for 20 years is estimated as 0.23% if the dried resin is used whenever it is replaced. This is much simpler process than the deuteration method which has been used in the other facilities such as heavy water reactors, and the cost of which is almost negligible. Should the dried resin be used for an existing deuteration facility, the generation of degraded D_2O will be significantly reduced.

1. 서 론

다목적 연구용 원자로인 하나로(High Flux Advanced Neutron Application Reactor)는 반사체 영역에서 고품질의 열중성자를 얻기 위하여 중수 반사체가 있다. 이 중수 계통에서 발생하는 불순물을 제거하기 위하여 이온 교환 수지를 이용하는 정화 계통이 설치되어 있다. 중수 계통은 밀폐되어 있어 불순물의 발생이 매우 적으며, 약 2년마다 한 번씩 이온 교환 수지를 교체한다. 교체되는 새 이온 교환 수지에는 수분이 약 55% 포함되어 있어 이를 그대로 사용하면 중수의 품위 저하를 초래한다. 그러나 중수형 발전로에 비하여 아주 적은 양의 중수를 사용하는 하나로에 중수화 설비 및 중수 승급 장치를 설치하는 것은 매우 부담이 크므로 간편하면서도 효과적인 방안을 모색하였다.

중수화 설비는 이온 교환 수지의 아래 부분에 중수를 서서히 넣어 중수에 비하여 비중이 약간 작은 경수가 위로 밀려 올라가는 방법을 사용한다. 이 과정을 통하여 품위가 낮아진 중수가 발생하며, 중수 승급 장치를 이용하여 다시 품위를 높인다. 궁극적인 목표는 수지에 함유된 경수가 원자로의 중수 계통에 혼입되는 것을 막는 것이므로 수지를 건조시켜서 사용하더라도 수지의 성능 등에 문제가 없다면 훨씬 경제적이고 간편할 것이라고 생각하였다.

수지를 건조시키는 방법으로는 가열 건조, 진공 건조, 건조 공기 이용 등의 방법을 생각할 수 있다. 그런데 수지는 온도에 약하므로 가열 건조 방법은 검토 단계에서 배제하였다. 진공 건조의 경우에는 실험용의 진공 건조 장치만 있어 용량이 작으므로 진공 펌프 등을 갖춘 별도의 진공 건조 장치를 만들어야 한다. 따라서 실험용 진공 건조 장치는 건조된 수지의 특성 파악에만 이용하고 많은 양의 수지를 일시에 건조하는데는 건조 공기를 서서히 계속 불어넣는 방법을 택하였다. 하나로 시설의 보조계통인 압축 공기 계통에서 여과 및 건조 과정을 거쳐서 완전히 탈지 처리된 양질의 계기용 압축 공기를 공급하고 있으므로 이를 이용하여 쉽게 수지를 건조시킬 수 있기 때문이다.

이온 교환 수지 공급자의 의견에 따르면 수지를 건조시킨 후 다시 물에 넣더라도 예상되는 다른 변화는 없으나 건조된 수지는 잘 깨어지는 성질을 가지므로 취급에 주의하여야 한다. 이러한 사항을 확인하기 위하여 건조시킨 수지를 현미경으로 검사하고 다시 물에 넣은 뒤에도 검사하였다. 문제가 발견되지 않았으므로 건조시킨 수지의 정화 성능을 검사하였다. 또한 건조 공기로 수지가 건조되는 정도를 시간에 따라 분석하였고, 최대한 건조시킨 수지에 여전히 남아 있는 수분으로 인하여 하나로 반사체의 중수 품위에 얼마나 영향을 미칠 것인지를 분석하였다.

2. 하나로의 중수 계통 및 실험 배경

2.1 중수 계통

중수 계통의 일부를 구성하고 있는 중수 정화 계통은 중수 중의 이온상 불순물을 제거하여 중수의 방사 분해를 줄여서 중수소의 과도한 생성을 방지하며[1], 입자상의 불순물을 제거하고 산도를 유지시킴으로써 부식을 방지한다. 계통도는 그림 1과 같다. 중수 정화 계통에는 2대의 이온 교환기가 있고, 각각 6ℓ정도의 이온 교환 수지가 장입되며, 수지를 통과하는 유량은 0.25ℓ/sec이다. 통상 이 가운데 1대만 운전한다. 이온 교환기의 수지 성능이 저하되면 대기 중인 이온 교환기로 대체하며 기사용 수지는 계통에서 격리시켜 방사선 준위가 충분히 낮아지면 새 수지로 교체한

다. 이온 교환 수지는 양이온 수지와 음이온 수지가 섞인 혼합형 수지를 사용하는데 보통 새 수지에는 약 55%의 경수가 포함되어 있어 이를 그대로 사용할 경우에는 반사체 중수의 순도를 저하시키는 원인이 된다. 이와 같은 중수 순도 저하를 방지하기 위해서는 수지에 함유되어 있는 경수를 최대한 제거하여야 한다.

대량의 중수를 사용하는 중수형 원자력 발전소의 경우에는 수지에 포함되어 있는 경수를 중수로 치환하는 중수화(deuteration) 설비와 기사용 수지 속의 중수를 경수로 치환하는 탈중수화(dedeuteration) 설비를 보유하고 있으며, 이와 함께 중수화 공정 중에 순도가 저하된 중수를 upgrade하는 승급 계통도 갖고 있다[2]. 그러나 중수 사용 규모 면에서 중수형 발전소의 1/200 정도에 불과한 하나로에는 경제성을 고려하여 이와 같은 설비를 구비하지 않았다. 시설을 구비하기보다는 발전소의 시설을 이용하여 중수화시킨 수지를 가져다 쓰는 것이 더욱 효과적이기 때문이다.

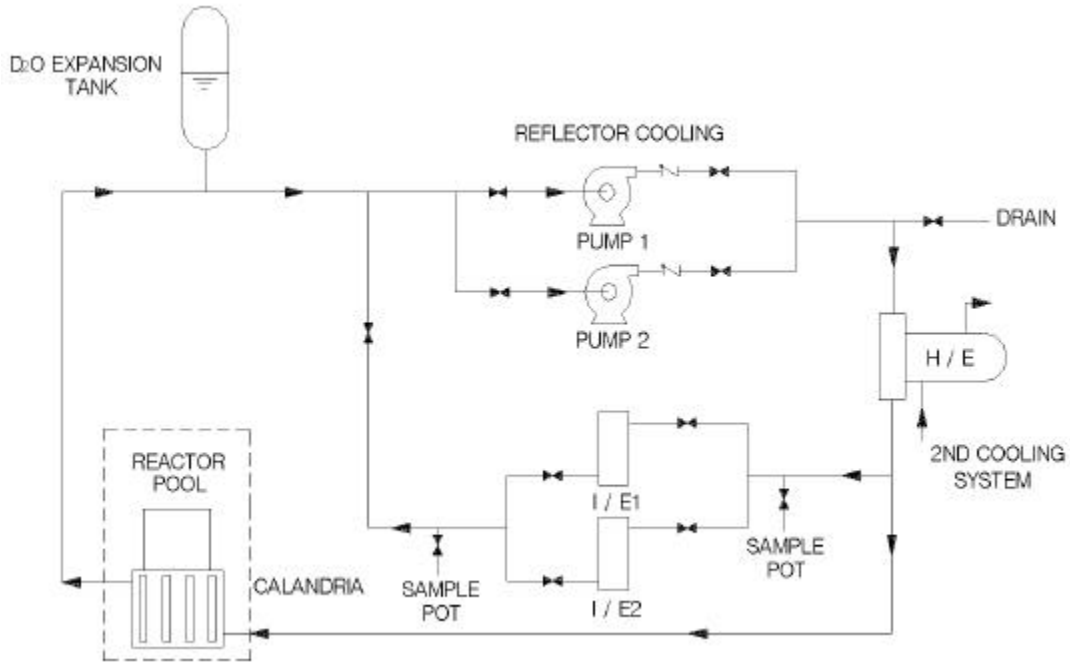


그림 1. 반사체 계통도

2.2 중수 저등급화

일반적으로 중수는 순도가 99.75 wt% 이상인 원자로급 중수와 계통 운전 중 경수의 유입에 따라 순도가 낮아져서 승급이 필요한 저등급 중수로 구분할 수 있다[2]. 계통에 들어있는 중수의 순도 저하는 경수와 접하고 있는 기기 및 배관에 결함이 있는 경우나 이온 교환 수지의 중수화 및 탈중수화 공정의 미흡으로 나타나는 경우가 많다. 하나로의 중수 계통으로 경수가 유입되어 계통에 들어있는 중수 순도를 저하시킬 수 있는 경로를 보면 다음과 같은 기기의 손상이나 일상 운전을 통해서이다.

1) 2 차 냉각수와 접촉하고 있는 열교환기의 경계 부위 손상으로 인한 경수 유입
2) 교체용 이온 교환 수지의 중수화 미흡

3) 중수소 퍼지용 압축공기가 함유하고 있는 수분의 유입

4) 보수 등으로 인한 계통 개방시 공기와의 접촉

5) 주기적인 시료 채취시 공기와의 접촉

이 중에서 열교환기의 경계 부위 손상으로 인한 경수 유입은 기기 설계시에 경계 부위의 패킹을 용접으로 처리하였기 때문에 특별한 상황이 아니면 발생하지 않는다. 나머지 사항 중 이온 교환 수지를 통해서 유입되는 경우 외에는 특별히 제어할 수 없으며, 접촉 면적과 빈도 등을 고려하면 실제 영향은 매우 미미하다. 이온 교환 수지의 평균 수분 함량은 약 55 wt%이므로 중수 계통에서 1회의 이온 교환 수지 교체로 유입될 수 있는 경수의 양은 약 6.6ℓ이며 이것은 전체 중수의 순도를 약 0.15 % 저하시킬 수 있는 양이다. 하나로의 중수 이온 교환 수지는 약 2년마다 한 번 교체하므로 10년이 지나면 0.75%가 저하된다.

3. 실험 및 결과 분석

3.1 이온 교환 수지의 특성

하나로의 중수 계통에서 사용하고 있는 수지는 Rohm & Hass의 원자력 등급 이온 교환 수지 Amberlite IRN-150이다. 이 수지는 양이온/음이온이 DVB(Di Vinyl Benzene) 겔로 혼합된 미립자 형태로, 3차원 구조의 모체에 이온 교환 반응기(function group)를 결합시켜 극성 및 비극성 용액중의 이온 물질을 가역적으로 교환할 수 있도록 한 불용성 합성 수지이다. 이 합성 수지는 다공 물질(porous material)로써 수지 사이를 통과하는 혼합 기체나 용액으로부터 이온을 흡착하는데, 마찰과 삼투압 충격으로 인한 bead의 crack에 높은 저항력을 가지고 있는 특징이 있다. Amberlite IRN 150 수지의 물리적, 화학적 특성을 표 1에 나타내었다[3].

표 1. Amberlite IRN 150 수지의 물리적, 화학적 특성

	구 분	특 성	
물리적 특성	형 태	구 모양의 일정한 입자	
	무 게	689 g/ℓ	
	입자 크기	< 0.30㎜ : 0.5% max. > 1.18㎜ : 3.0% max.	
	양이온 평균 크기	650 ± 50 ㎛	
	음이온 평균 크기	630 ± 50 ㎛	
화학적 특성	분 류	양 이온	음 이온
	모 체	Polystyrene DVB gel	Polystyren DVB gel
	구성 요소	Sulphonic acid	T.M.A*
	이온 형태	H^+	OH^-
	수분 함량	49 55 %	54 60 %

*T.M.A : Tri-methyl Ammonium

양이온 수지는 용액 중의 양이온을 취하고 자신의 다른 양이온을 방출하는 성질을 가진 이온교환수지로서 갈색 또는 흑갈색으로 불투명하며 일반적으로 가교도가 커서 색이 짙게 되는 경향이 있으며 수중에서의 비중은 1.3 정도이다. 가열하면 분해되어 교환 능력, 밀도, 수분 흡착이

저하되는데 186℃에서 24시간 가열할 경우 교환 능력이 15 40% 저하된다. 음이온 수지는 용액 중의 음이온을 교환하는 성질을 가진 이온교환수지로서 갈색 또는 담갈색이며 수중에서의 비중은 1.08 1.14이다. 음이온 수지는 제 4급 암모늄 교환기를 가진 것을 널리 사용하고 있으며, 염기형은 100℃까지 안정하나, 수산기형은 상온에서도 서서히 분해하여 아민 냄새를 발산하는 특성을 갖고 있다[4].

3.2 수지의 건조 방법에 대한 검토

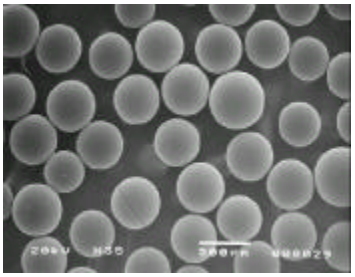
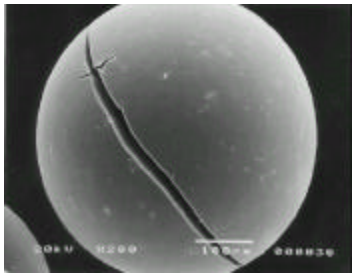
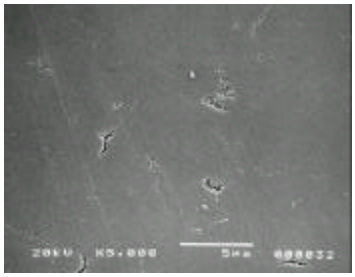
1) 진공 건조기에 의한 건조

건조된 수지의 건전성을 확인하기 위하여 작은 용량의 진공 건조기를 이용하여 2개의 시료를 건조시켰다. 먼저 입구가 크지 않은 vial에 시료를 넣고 건조를 시도하였으나 공기와의 접촉 면적이 작아 아래쪽의 시료는 잘 건조되지 않았다. 다시 입구가 넓은 페트리 접시에 수지를 1 2 ㎜ 정도 얇게 깔아 2개의 시료(#1, #2)를 만들고 20 ℃, 1 torr의 진공도에서 6시간 이상 건조하였다. 시료의 무게는 절반 정도로 줄었으며 수분 함량은 표 2와 같이 줄었다. 건조된 수지의 색깔은 짙은 흑갈색으로 변하였다. 시료 #1은 다시 수지 량의 2배 분량 되는 물에 넣어 swelling시켰다. 수지는 물을 잘 흡수하였으며 3시간 정도 지난 뒤에는 원래의 수지 색깔로 거의 환원되었다. 시료 #3은 건조되지 않은 시료로 건조된 수지와 현미경 사진 비교를 위하여 준비하였다.

표 2. Amberlite IRN 150 수지의 물리적, 화학적 특성

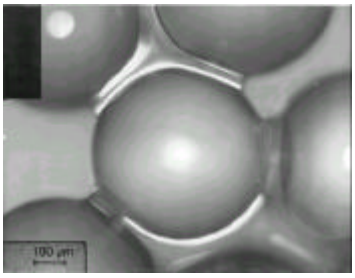
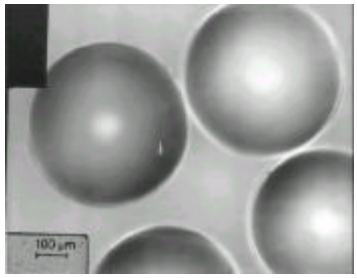
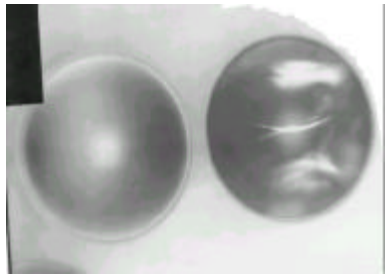
시료 번호	초기 무게(g)	건조후 무게(g)	수분 함량(wt%)
시료 #1	15.5832	7.9625	6.2
시료 #2	16.5357	8.5255	6.7
시료 #3	수분 함량 55.2 wt%의 건조되지 않은 수지		

실험 대상인 모든 시료를 SEM(Scanning Electron Microscope) 촬영을 하려고 하였으나 건조시키지 않은 시료 #3과 건조시킨 뒤 다시 물에 넣었던 시료 #1은 수분이 많이 함유되어 있어 현미경 촬영으로 대신하였고, 시료 #2에 대해서만 35배, 200배, 5000배로 촬영하여 그림 2에 나타내었다. 그리고 현미경을 이용한 100배 배율 확대 사진은 그림 3에 나타내었는데 상호 비교 목적으로 모든 시료에 대하여 촬영하였다. 그림 3에서와 같이 현미경의 100배율 확대 사진에서는 모든 시료의 수지 표면이 매우 매끈하게 보인다. 그림 2의 200배율 사진과 같은 crack은 진공 건조된 수지 중에서 무작위로 선택된 SEM 촬영 시료 88개 중에서 1개가 발견되었는데, 이 비율은 건조되지 않은 수지에서 나타나는 crack의 수가 평균적으로 200여개 중 1개임을 고려해 볼 때 크랙이 발생된 원인이 건조에 의한 것이라고 판단하기는 어렵다. 5,000배 확대한 사진에서는 표면에 미세한 흠들이 발견되었는데, 이것도 제작시에 형성된 것으로 판단된다. 건조된 수지를 다시 물에 넣어 swelling시킨 후의 표면 현미경 검사에서도 그림 3의 1) 시료에서 볼 수 있듯이 부스러짐이나 원형 변형이 거의 없는 것으로 나타났다[5].

1) 시료 #2 (35배율) 2) 시료 #2 (200배율) 3) 시료 #2 (5,000배율)

그림 2. 진공 건조기로 건조된 수지의 SEM 촬영 결과

1) 시료 #1 swelling 후 2) 시료 #2 3) 시료 #3

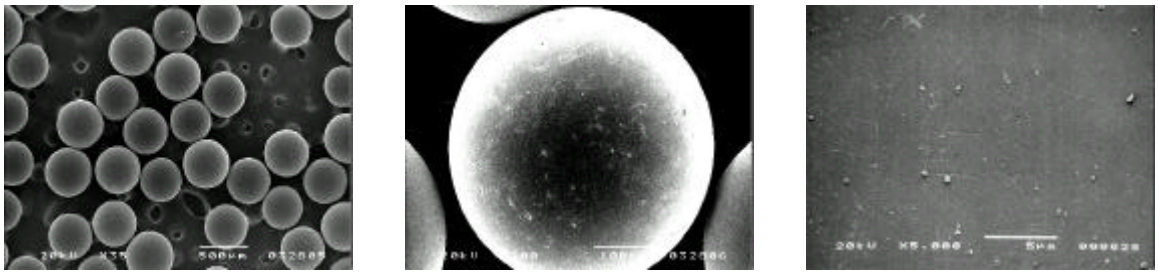
그림 3. 실험 수지의 현미경 촬영 결과 (100배율)

진공 건조기를 이용한 건조 방법을 써서 건조된 수지 시료의 건전성은 확인할 수 있었으나 일시에 많은 양을 건조할 수 없으므로, 보다 용량이 큰 진공 오븐을 이용하여 많은 양의 수지를 일시에 건조할 수 있는지를 확인하기 위한 추가 시험을 하였다. 시험에 이용된 진공 오븐은 흡착제나 일반 시료를 건조하기 위한 장치로써 내용적이 49ℓ 정도 되었으나 실제 건조할 수 있는 공간은 10ℓ 정도에 불과하다. 수지 시료 20g과 500g을 각각 1리터 용량의 비이커에 담아 진공 오븐에 넣고 건조 온도를 60℃로 설정하여 19시간 동안 건조한 결과 20g 시료는 수분 함량이 1.49 wt%까지 낮아졌으나 500g 시료는 첫 번째 실험과 동일하게 아래쪽의 시료는 잘 건조되지 않았다. 시료를 잘 건조하기 위해서는 tray와 같은 넓은 쟁반을 이용하여야 하므로 진공 오븐에서도 일시에 많은 양을 건조할 수는 없었다.

2) 압축 공기에 의한 건조

많은 양의 수지를 일시에 건조하기 위한 방식으로 하나로의 보조계통 가운데에 하나인 압축 공기 계통에서 생산되는 양질의 계기용 압축 공기를 이용하는 방식을 검토하였다. 계통에서 공급되는 압축 공기는 탈지, 여과, 건조 과정을 거쳐 수분 함량이 0.2 ppm 이하이며 공급 압력은 865 kpa이다. 실험을 위해 먼저 압축 공기 공급 배관의 연결부에 소형 건조 장치와 압력 조절 장치를 만들어 연결하고 소량의 시료를 50 kpa의 공기압 조건으로 건조를 시켰다. 3일간 건조시킨 뒤 시료를 채취하여 분석한 결과 수분 함량은 3.23 wt%를 나타내었으며 다시 2일을 추가 건조시킨 뒤에는 수분 함량이 1.48 wt%로 줄어들었다. 6일까지 건조시켰을 때는 0.85 wt%를 나타내었으며, 그 이후로는 큰 변화를 보이지 않아 포화 상태에 도달한 것으로 판단하였다. 압축 공기로 건조된

시료의 건전성을 확인하기 위하여 확대 배율을 진공 건조기에서의 시료와 동일하게 35배, 200배, 5,000배에 맞추어 다시 SEM(Scanning Electron Microscope) 촬영을 하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 그림 4의 1) 35배율 사진은 그림 2의 1) 진공 건조기의 시료 사진과 별 다른 차이점이 발견되지 않았으나 그림 4의 2) 200배율 사진에서는 약간의 흠집이 발견되었다. 그러나 그림 2의 2)와 유사한 crack은 발견되지 않았다



1) 건조 수지 (35배율) 2) 건조 수지 (200배율) 3) 건조 수지 (5,000배율)

그림 4. 압축 공기로 건조된 수지의 SEM 촬영 결과

압축 공기를 이용한 수지 건조법이 효과적인 것으로 확인됨에 따라 건조된 이온 교환 수지의 성능 시험에 필요한 많은 수지를 일시에 건조할 수 있도록 그림 5와 같은 이온 교환 수지 건조 장치를 설계, 제작하였다. 건조 장치는 차단 밸브, 압력 조절기, 1/2" S/S 배관과 보강 호스, 건조대 등의 부품들로 구성하였다.

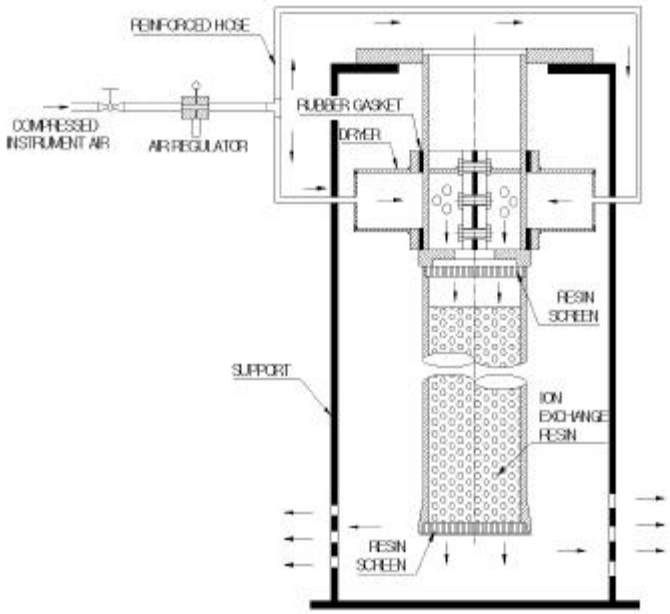


그림 5. 이온 교환 수지 건조 장치

3.3 수지 성능 시험

하나로의 원자로 수조 상부에는 방사선 준위를 감소시키기 위해 그림 6과 같이 수조 고온층 계통(Hot Water Layer System)이 설치되어 있다. 수조 고온층 계통은 순환 펌프, 이온 교환기, 전기 온수기, 그리고 Y-형 여과기 등으로 구성되어 있는데, 이 계통의 이온 교환기를 이용하여 건조된 수지의 성능 시험을 실시하였다. 두 대의 이온 교환기에 장입되는 수지의 양은 각각 70

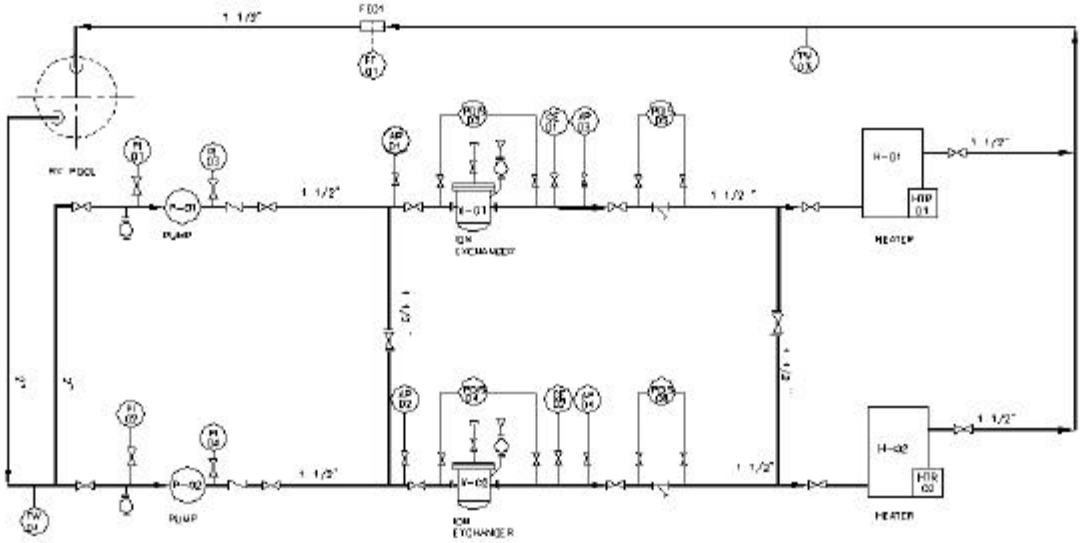
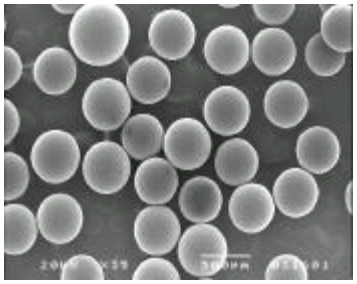


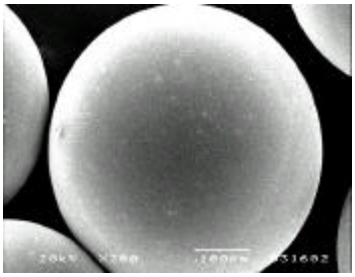
그림 6. 수조 고온층 계통도

3.3 실험 결과 및 분석

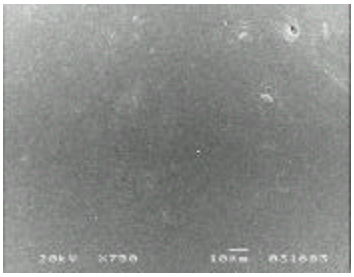
그림 7은 수조 고온층의 이온 교환기에 장입하여 약 6,800시간을 성능 시험한 후 각각의 이온 교환기에서 채취한 정상 및 건조 수지 시료의 SEM(JEOl, JSM-5200) 촬영 결과이다. 시료는 35배, 200배, 750배 배율로 각각 촬영하였는데, 그림 7의 4) 및 6) 750배율 확대 사진에서 보는 것과 같이 건조 시료 표면의 흠집이 정상 시료보다 약간 크지만 이는 시료 자체가 원래 가지고 있던 것으로 추정된다. 그 이외에는 두 시료간의 별 다른 차이점을 발견할 수 없었다. 그리고 건조 시료의 성능 시험 전 후의 상태인 그림 4와 그림 7의 4) 6) 비교 검토에서도 어떤 변화 상태를 관찰할 수 없었다. 특히 진공 건조 시료에서 발견되었던 그림 2의 2)와 같은 crack은 성능 시험 전 후의 건조 수지에서 무작위 채취된 SEM 촬영 시료에서는 발견되지 않았다. 지금까지의 실험을 통해 나온 결과를 분석해 보면 압축 공기를 이용하여 건조된 이온 교환 수지도 정상 수지와 비교하여 물리적 건전성이 차이가 나지 않는다는 것을 확인할 수 있다.



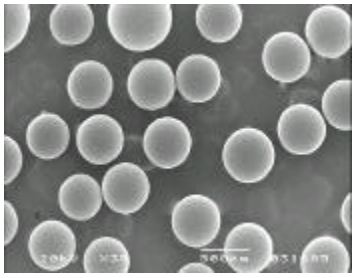
1) 정상 시료 (35배율)



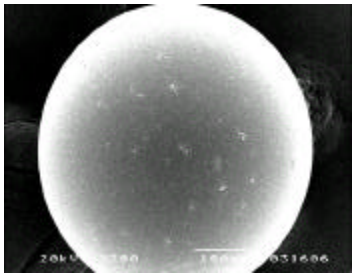
2) 정상 시료 (200배율)



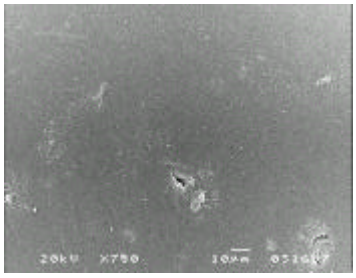
3) 정상 시료 (750배율)



4) 건조 시료 (35배율)



5) 건조 시료 (200배율)



6) 건조 시료 (750배율)

그림 7. 장기 성능 시험한 수지의 SEM 촬영 결과 비교

그림 8, 9, 10은 건조 수지의 성능 확인을 위하여, 성능 시험 기간 동안 정상 수지와 건조 수지를 두 대의 이온 교환기에 각각 장전하여 운전한 결과이다. 각 그래프는 수조 고온층의 전도도 변화, 이온 교환기와 Y-형 여과기의 차압 변화, 그리고 이온 교환기의 표면 방사선량율 변화 추이를 보여주고 있다. 세 그래프 모두 시험 기간중의 변화 추이가 일정한 경향성을 가지며 정상 수지와 건조 수지 사이의 특별한 차이를 보여주지 않는다. 이러한 사항으로 보면 건조된 수지의 성능도 정상 수지와 마찬가지로 전도도 및 방사성 물질 흡착 등의 성능에 전혀 이상이 없는 것으로 판단된다.

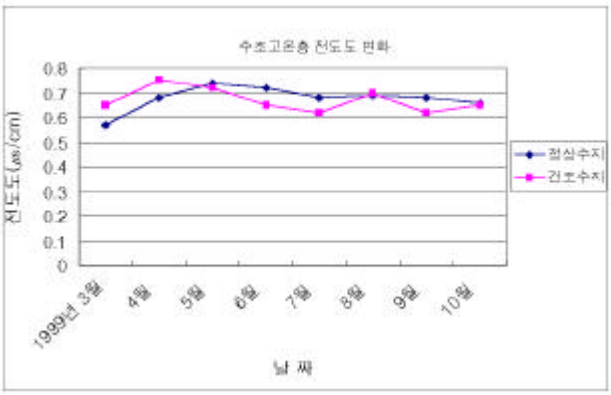


그림 8. 수조 고온층 전도도 변화

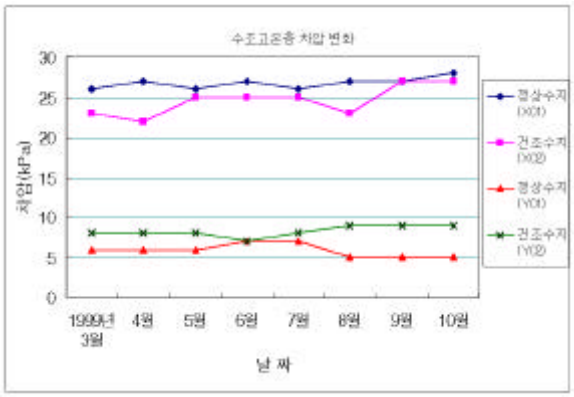


그림 9. 수조 고온층 차압 변화

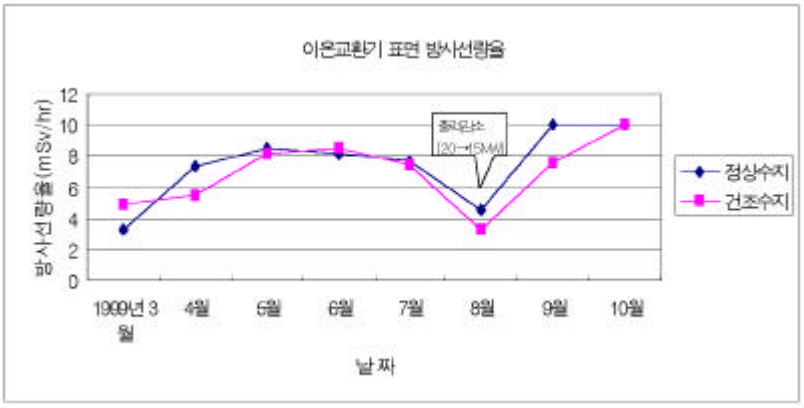


그림 10. 이온 교환기 표면 방사선량율 변화

4. 결 론

중수 승급 장치와 중수화 설비가 없는 하나로에서 중수 순도 저하를 초래할 수 있는 가장 큰 운전상의 요인은 이온 교환 수지를 통한 경수의 유입이다. 압축 공기로 이온 교환 수지를 건조하는 방식은 현재의 하나로 여건에서는 가장 효과적으로 수지의 중수화 공정을 대체할 수 있는 방법이다. 수분 함량 0.85 wt% 까지 건조된 수지를 중수 계통의 수지 교체에 사용하면 매 교체시마다 0.102 ℓ 정도의 경수가 계통으로 유입되고 이것은 중수 계통의 중수 순도를 약 0.0023 % 정도 저하시키게 된다. 정상적인 수지 교체 주기는 약 2년이므로 이온 교환 수지로 인한 20년간의 총 순도 저하는 0.023 %에 불과하다. 이 방법은 현재 중수로 등에서 사용하는 수지의 중수화 방법에 비하여 훨씬 간단하고 경비도 거의 들지 않는다. 수지 중수화 장치를 이미 운영하는 곳에서도 건조시킨 수지를 사용할 경우에는 품위가 낮아지는 중수의 양을 크게 줄일 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 정부의 출연금에 의한 한국원자력연구소의 기관 고유 사업으로 수행되었다.

참고문헌

[1] C. R. Choppin and J. Rydberg, "Nuclear Chemistry Theory and Applications", Pergamon Press, USA, 1980

[2] 김용익, “KMRR 중수 관리 및 수처리 방안 연구”, KAERI/RR-642/87, 한국원자력연구소, 1988.1.19

[3] Rohm & Hass, "AMBERLITE IRN 150", PDS 0545 A, 1998.

[4] 박용철, ‘'고온층을 이용한 수조 방사선 준위 저감 효과 연구“, 충남대학교, p.22 27, 1999.12.

[5] 김선덕, “이온교환수지 샘플 건조 실험”, HAN-RS-CR-98-052 한국원자력연구소, 1998.11.20