

연속이온교환평형 칼럼 모델 개발

이 인 형*

Development of Column Ion Exchange Modeling with Successive Ion Exchange Equilibrium

In Hyoung Rhee*

요 약 이온교환수지탑으로 유입된 이온은 연속적인 이온교환 평형을 이루면서 수지층을 통과한다는 가정하에 질량작용 법칙과 몰 균형식을 조합하여 연속이온교환평형 칼럼모델을 개발하였다. 연속이온교환평형 칼럼모델을 이용하여 원자력발전소 복수탈염설비 탈염기의 성능을 평가한 결과, Na^+ 및 Cl^- 누출 농도는 수지의 재생효율에 따라 다르며, 특정이온의 유입수 및 유출수에서 농도 비율은 용액 및 수지의 상태에 따라 달라짐을 확인하였다. 본 모델은 수지농도를 보정하여 국부 불완전 평형을 고려할 수 있고, 다성분 존재하의 경쟁적 이온교환을 묘사할 수 있는 장점을 가지고 있다.

Abstract Successive Ion Exchange Column model was developed with the combination of mass action law and mole balance equation, consuming that ions entering the ion exchange bed pass the resin layer via consecutive ion exchange equilibrium. The application of the model to condensate polishing demineralizer in nuclear power plants indicates that the leakage of Na^+ and Cl^- depends upon the degree of resin regeneration and that the ratio of specific ion concentration in influent to in effluent is subject to the characteristics of resin and solution. The model can account for the local in-equilibrium with the correction of resin concentration and also can be applicable to a competitive ion exchange.

Key Words : Ion exchange, Resin, Column model, Mole balance, Leakage

1. 서 론

원자력발전소에서 수중에 존재하는 이온성 불순물을 제거하기 위하여 여러 계통에 양이온 또는 음이온 수지, 그리고 양·음 이온교환 수지가 함께 충전된 탈염기를 설치하여 운영하고 있다. 원전에서 요구하는 수질은 계통의 부식을 억제하기 위해 첨가하는 특정 화학물질을 제외한 불순물의 농도는 ppb 단위 이하이며, 각종 이온성 화학물질은 수지에 대한 선택도에 따라 경쟁적 이온교환을 통해 수지에 흡착되어 제거된다.

이온교환물질에 대한 선택도는 수용액상의 농도와 성분, 이온교환 물질의 물리 화학적 특성에 따라 다르다. 원자력 발전소의 계통수는 운전조건에 따라 성분의 변화는 없으나 전체 농도가 변하고, 이온교환 물질로 사용되는 수지의 종류가 다양하므로 수지의 이온이 제거되는 비율은 일정하지 않을 것으로 예측된다. 또한 원전 2차 계통의 복수탈염설비의 수지는 염산 및 가성

소다를 이용해 재생하여 사용하고 있으므로 Na^+ , Cl^- 등과 같은 이온성 물질은 소량이지만 이온교환 수지탑에서 계속적으로 유출된다.

원전 이온교환 수지탑의 성능은 유입수 및 유출수에 존재하는 특정이온의 농도 비율로 판정하며, 농도비가 특정값 이하일 경우 수지를 교체하고 있으나 특정이온의 경우 그 값이 운전조건에 따라 일관성 있게 유지되고 있지 않다. 농도비가 변화하는 이유는 운전조건에 따라 수용액상 농도가 변화하고 특정이온의 경우 중성의 착이온 및 콜로이드 형태로 존재하기 때문인 것으로 예측되었으나, 이러한 현상을 이론적으로 규명할 수 있는 수단이 없었다. 따라서 본 연구에서 이온교환 수지탑에서 일어나는 화학반응을 묘사하는 모델을 수립하여 유입수와 유출수의 농도비가 변화하고 특정이온이 계속적으로 수지탑으로부터 유출되는 현상을 규명하고자 한다.

2. 이 론

이온교환은 용액상의 화학평형과 같이 용액상 이온 (H^+)과 수지상 전하자리(R^-)의 화학반응으로 다음과 같

*순천향대학교 신소재화학공학부
Tel: 041-530-1506

이 나타낼 수 있으며, 경쟁적 이온교환도 이러한 반응의 합으로 나타낼 수 있다.

- 양이온교환 : $H^+ + R^- \rightleftharpoons HR$
- 경쟁적 양이온교환 : $2HR + Mg^{2+} \rightleftharpoons MgR_2 + 2H^+$
- 음이온교환 : $Cl^- + R^- \rightleftharpoons RCl$
- 경쟁적 음이온교환 : $2RCl + SO_4^{2-} \rightleftharpoons R_2SO_4 + 2Cl^-$

용액상의 화학반응과 달리 이온교환은 액상과 고상의 반응이므로 고상의 팽창 및 수축과 같은 물리화학적 특성, 전하자리의 전기화학적 특성, 올바른 열역적 활동도 정의 등이 화학 반응식에 반영되어야 하나 지금까지 보편적으로 인정되는 이론이 없는 실정이다.

이온교환 수지탑에서는 용액상 화학종간에 화학반응을 하며 동시에 이온교환반응이 진행된다. 즉 이온은 용액상을 확산 및 유속에 따라 이동하면서 화학 반응을 하며 동시에 이온교환 수지에 있는 다른 이온과 연속적으로 자리를 바꾸면서 수지탑으로부터 유출된다. 이때 수지에 대한 선택도가 높은 화학종은 수지와 강하게 결합되어 수지탑에 오랜 기간 머물게 된다. 이러한 현상은 수지탑을 여러 방으로 나누고 각 방에서 용액 평형과 이온교환반응이 연속적으로 일어나는 것으로 가정할 수 있으며, 이 경우 용액 및 이온교환 평형이 불완전할 수 있다.

Figure 1은 연속 이온교환 평형모형을 도식화한 것으로 모델을 실행하는 방법은 먼저 수지탑 방의 수를 고

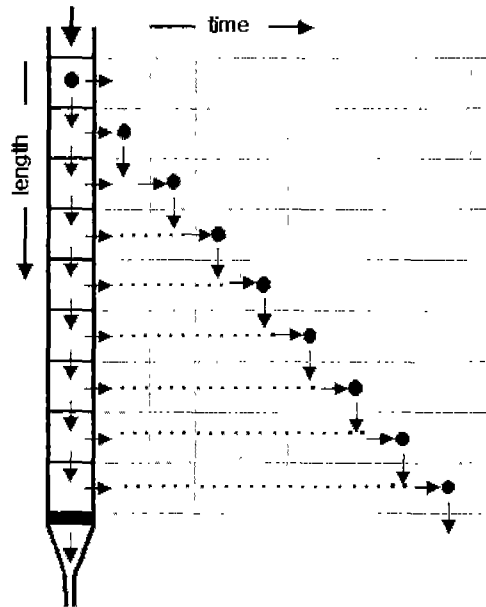


Figure 1. 연속적인 이온교환 평형 현상

Table 1. 모델 실행을 위한 성분 및 농도, 계산법

Recipes	0.01M RH, 0.0015M RNa, 0.01M ROH 0.01M NH ₃ , 0.01M ETA, 0.0001M NaCl	
Species	RH, RNa, RNH ₄ , RETAH H ⁺ , OH ⁻ , Na ⁺ , Cl ⁻ , NH ₄ ⁺ /NH ₃ , ETAH/ETA	
Component	RH, ROH, H ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , NH ₃ , ETA	
Reactions	$H^+ + OH^- = H_2O$ 10 ¹⁴ $NH_3 + H^+ = NH_4^+$ 10 ^{9.2} $ETA + H^+ = ETAH^+$ 10 ^{9.5} $RH + Na^+ = RNa + H^+$ 10 ^{0.16} $RH + NH_3 = RNH_4^+$ 10 ^{9.5} $RH + ETA = RETAH$ 10 ^{9.7} $ROH + Cl^- + H^+ = RCl + H_2O$ 10 ^{15.4}	
Electrochemical Equilibrium Equations	Mass Action : $Log C_i = Log K_i + \sum_j a_{ij} Log X_j (C^* = K^* + AX^*)$ Mole Balance: $T_j = \sum_i a_{ij} C_i (T^* = AC)$	

Table 2. 질량작용 및 몰 균형식 계수 행렬

Species (C)	Component (X)							Log K
	RH	H ⁺	NH ₃	ETA	Na ⁺	ROH	Cl ⁻	
H ⁺	0	1	0	0	0	0	0	0
OH ⁻	0	-1	0	0	0	0	0	10 ⁻¹⁴
NH ₃	0	0	1	0	0	0	0	0
NH ₄ ⁺	0	1	1	0	0	0	0	9.24
ETA	0	0	0	1	0	0	0	0
ETAH ⁺	0	1	0	1	0	0	0	9.5
Na ⁺	0	0	0	0	1	0	0	0
RH	1	0	0	0	0	0	0	0
RNa	1	-1	0	0	1	0	0	0.16
RNH ₄ ⁺	1	0	1	0	0	0	0	9.56
RETAH	1	0	0	1	0	0	0	9.7
Cl ⁻	0	0	0	0	0	0	1	0
ROH	0	0	0	0	0	1	0	0
RCl	0	1	0	0	0	1	1	15.4
	T _{RH}	T _H	T _{NH3}	T _{ETA}	T _{Na}	T _{ROH}	T _{Cl}	

정하고 유속과 수지탑 길이로부터 시간 간격을 설정하고, 직전 흐름시 수지상의 성분과 용액상의 성분을 이용해 용액 및 이온교환 평형 계산을 반복하여 최종 유

출수에서 각 이온의 농도를 계산할 수 있다. 이 경우 불완전 평형과 고체상 이온의 활동도를 적절히 보정해 주어야 한다.

원자력 발전소 2차 계통도에 적용할 수 있는 모델을 실행하는 방법을 Table 1과 2에 나타나 있다. 여기서는 계산의 단순화를 위해 농도가 실제보다 높으며 수지재 생이 불완전한 경우를 가정하였다. Table 1은 모델 수립시 필요한 성분 및 반응식, 계산시 이용하는 질량 작용 및 물 균형식을 보여주고 있으며, Table 2는 질량작용 및 물 균형식의 계수를 행렬식으로 표시하였다.

3. 결 과

연속 이온교환 모델을 실행하기 위해 필요한 각 이온의 수지에 대한 선택도는 2성분 이온교환 평형(Figure 2와 4)으로부터 결정하고, 이온교환 평형에 대한 확인

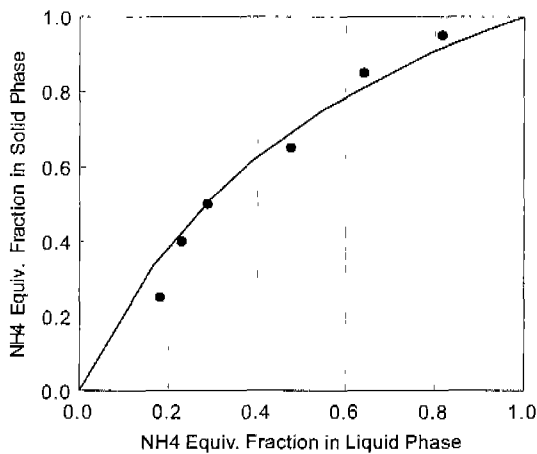


Figure 2. NH_4^+ - ETAH^+ 2성분 양이온 교환평형

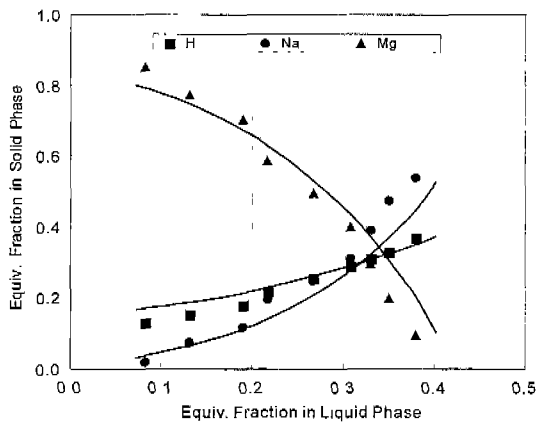


Figure 3. H^+ - Na^+ - Mg^{2+} 3성분 양이온 교환평형

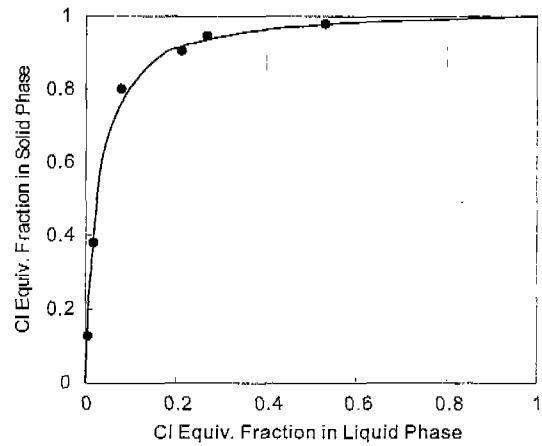


Figure 4. OH^- - Cl^- 2성분 음이온 교환평형

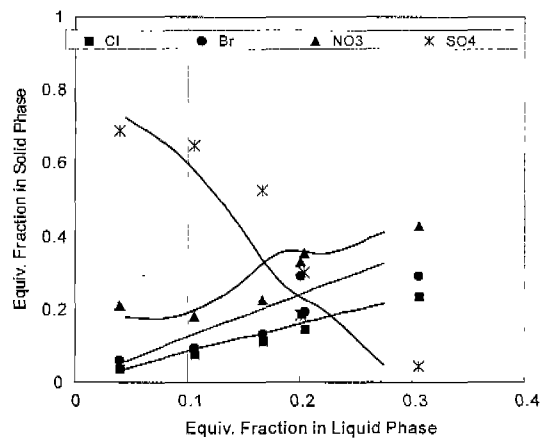


Figure 5. Cl^- - Br^- - NO_3^- - SO_4^{2-} 4성분 음이온 교환평형

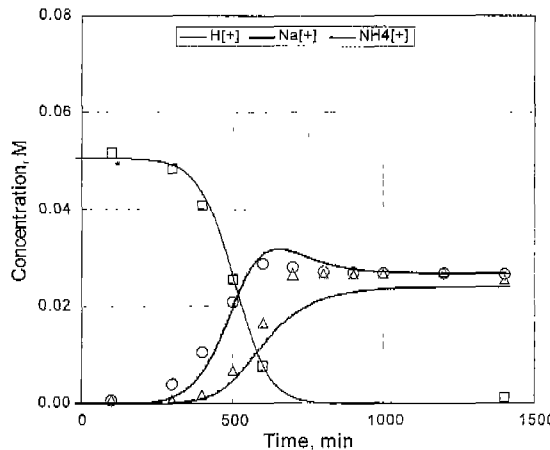


Figure 6. H^+ - Na^+ - NH_4^+ 3성분 양이온교환 질량흡착

및 검증은 3, 4, 5성분 이온교환(Figure 3과 5)에 대하여 수행했으며, 이온교환 수지탑에 대한 확인 및 검증

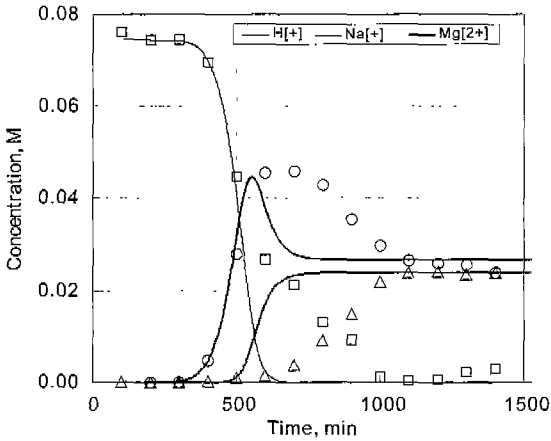


Figure 7. H⁺-Na⁺-Mg²⁺ 3성분 양이온교환 칼럼흡착

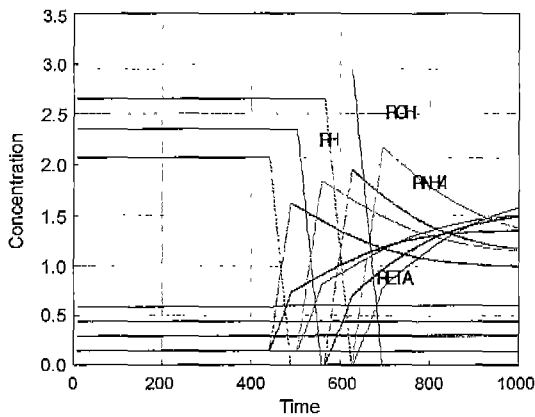


Figure 8. 원전 2차계통수 조건에서 수지탑내 이온성분 분포비

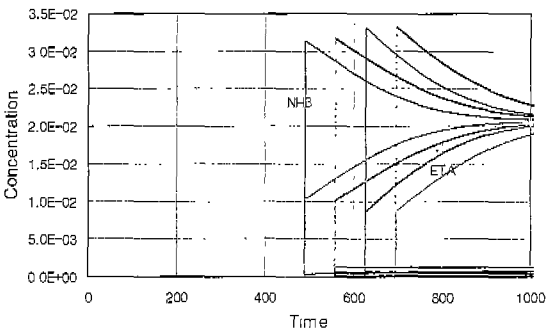


Figure 9. 원전 2차계통수 조건에서 수지탑 유출수 이온성분 분포비

은 2, 3성분 이온교환(Figure 6, 7) 및 원전 2차 계통수 조건(Figure 8, 9, 10)을 이용하여 평가하였다. Figure 8-10은 Table 1에서 정한 조건 및 Table 3과 같은 수지 성분비에서 수지탑의 마지막 방에서 수지에 흡착된 이

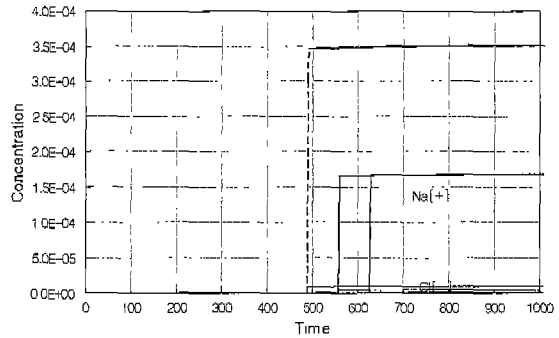


Figure 10. 원전 2차계통수 조건에서 수지탑 유출수 Na⁺, Cl⁻ 농도

Table 3. 원전 계통수 조건에서 수지 성분 비율(%)

순서	양이온 수지				음이온수지		
	HR	NaR	NHLR	ETA	ROH	RCI	R ₂ SO ₄
1	0.7	0.2	0.05	0.05	0.7	0.15	0.05
2	0.8	0.1	0.05	0.05	0.8	0.1	0.1
3	0.9	0.1	0	0	0.9	0.05	0.05
4	1.0	0	0	0	1.0	0	0

은 성분과 용액상에서의 이온성분을 보여주고 있다.

3.1 이온교환 평형

양이온의 경우 H⁺에 대한 선택도를 1, 음이온의 경우 OH⁻에 대한 선택도를 1로 고정한 후 다른 양이온 및 음이온의 상대적인 선택도 값을 2성분 이온교환평형으로부터 결정한 후 3, 4, 5성분에 대한 이온교환평형에 적용하였다. 1가 이온간의 이온교환에 대한 적용성은 양호하나, 2, 3가 양이온이 포함된 경우 적용성은 저하되었다. 이 경우 용액에서 해당 이온에 대한 착이온 형성 여부, 용액에서의 활동도 보정은 모델의 응용 능력을 제고하였다. Figure 2와 4는 NH₄⁺와 ETAH⁺, OH⁻와 Cl⁻간의 2성분 양, 음이온 교환 평형을 보여주고 있으며, NH₄⁺는 ETAH⁺ 보다 수지에 대한 선택도가 다소 높았고, Cl⁻은 OH⁻ 보다 선택도가 크게 높았다. Figure 3과 5는 2가 이온이 1가 이온 보다 선택도가 크게 높음을 보여주고 있으며, 이 경우 모델의 적용성은 양호하였다.

3.2 이온교환 칼럼 흡착

이온교환 수지층에서 완전평형이 이루어지는 것을 가정하여 수립한 칼럼모델은 2성분 이온교환인 경우 문제가 없으나, 3성분 이상이 되면 모델 적용성이 저하되는데, 그 이유는 유속이 증가함에 따라 극부적인 불완

전 이온교환 때문인 것으로 판단된다. 이온교환 평형에서와 동일하게 2가 이온이 존재하는 경우 적용성이 저하되었다. Figure 6은 1가 양이온간, Figure 7은 2가 양이온간 칼럼 흡착을 보여 주고 있으며, 모델에서 2가 양이온의 선택도가 낮아져 누출이 더 빨리 진행되는 것으로 예측하였다. 이러한 빠른 누출은 불완전한 평형으로 기인하므로 실제 이온교환 현상이 발생하는 이온수지 농도의 감소를 고려하면 해소될 것으로 판단된다.

3.3 원전 수지탑 칼럼 흡착

원전 2차계통수는 주성분이 양이온인 경우 ETA와 NH₃, 음이온인 경우 OH⁻이므로 Table 1과 같이 모델 실행을 위한 변수를 설정하고, 불완전 재생으로 인한 잔류 Na⁺ 또는 Cl⁻을 고려하기 위해 수지의 형태중 일부분이 NaR과 RCl로 존재하는 것으로 간주하고 모델을 실행하였다. Table 3과 같이 이러한 불순물이 네 가지 비율로 수지에 존재하는 경우 모델실행 결과를 Figure 8-10에서 보여주고 있다.

4. 수지농도, 이온강도, 선택도 변화가 칼럼 모델에 미치는 영향

Figure 11-13는 수지농도, 이온강도, 선택도 변화가 모델 예측값에 미치는 민감도를 보여주며, 수지 농도가 증가할수록 관류점이 연장되고 파과곡선의 기울기가 다소 무더지며, 이온세기가 증가할수록 관류점이 단축되고 파과곡선 기울기가 다소 예리해지며, 선택도 값이 커질수록 파과곡선 기울기가 예리해지는 경향을 나타낸다.

5. 요약 및 결론

원전 탈염기의 운전성능을 예측하는 모델은 수지탑 내부에서 용액반응 및 흡착이 연속적인 평형을 이룬다

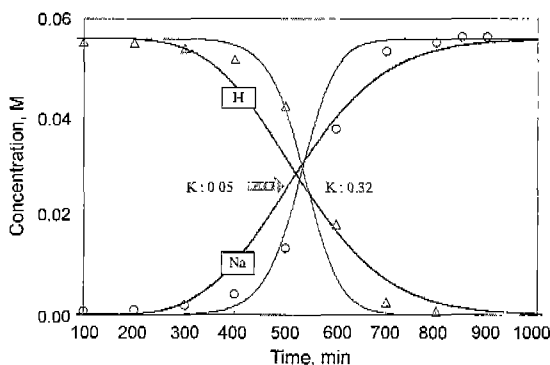


Figure 11. 이온선택도가 이온 누출에 미치는 영향

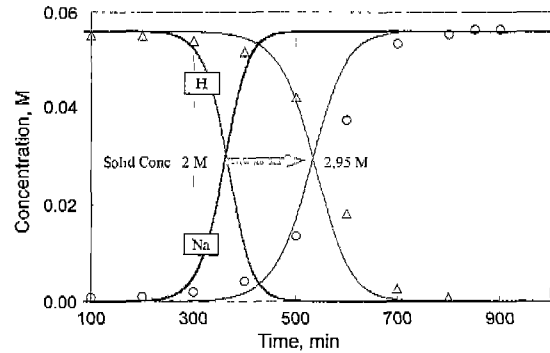


Figure 12. 수지농도가 이온 누출에 미치는 영향

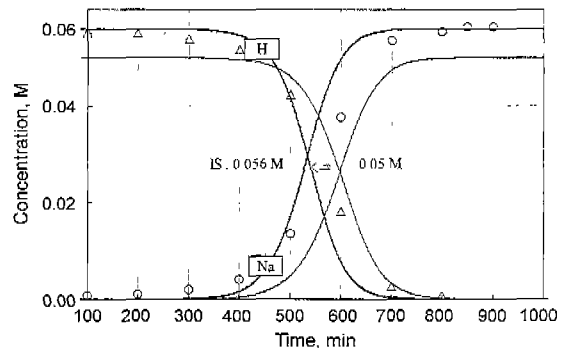


Figure 13. 이온세기가 이온 누출에 미치는 영향

고 간주하고 개발한 후 평형 및 칼럼 이온교환에 적용하였다. 연속이온교환 평형모델은 다성분 경쟁 이온교환에 적용할 수 있는 장점을 가지나 탈염기에서 발생하는 극부적인 불완전 평형을 고려할 수 없는 단점을 가진다. 그러나 극부 불완전 평형을 수지농도 및 선택도의 보정을 통해 모델에 고려할 수 있었다.

연속 이온교환 평형 모델은 용액 평형을 고려하므로 증성상태의 착염, 및 콜로이드 입자의 유출을 모사할 수 있으며, 유입수 수질 조건에 따라서 유출수중 특정 이온에 대한 제거율 변화를 예측할 수 있었다.

따라서 지금처럼 유입수 및 유출수중 농도비율에 따라 수지 성능을 평가하는 방식은 특정이온의 경우 올바른 수지탑의 성능을 알려주지 못하므로 평가 방식을 운전조건에 따라 다르게 적용해야 한다.

참고문헌

- [1] I. H. Rhee, *J. of KSEE*, 4(3), 195, 1999.
- [2] V. S. Soldatov, and V. A. Bichkova, *Reactive Polymers*, 3, 207, 1985.
- [3] A. D. Lucas, J. Z. Zarca, and P. Canizares, *Separation Science & Technology*, 27(6), 823, 1992.