

최종연구보고서

원자로 일차냉각계통 오염 최소화 방안 연구

A Study on the Minimization of Contamination
in a Reactor Coolant System

주관연구기관 : 광주과학기술원

세부연구기관 : 한국과학기술원

위탁연구기관 : 조 선 대 학 교

과 학 기 술 부

제 출 문

과 학 기 술 부 장 관 귀 하

본 보고서를 “ 원자로 일차냉각계통 오염 최소화 방안에 관한 연구” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2003. 5 . 31 .

| | | | |
|---------|---|---------|-------|
| 주관연구기관명 | : | 광주과학기술원 | 환경공학과 |
| 주관연구책임자 | : | 문 승 현 | |
| 연구위원 | : | 김 경 응 | |
| 연구위원 | : | 조 재 원 | |
| 연구위원 | : | 연 경 호 | |
| 연구위원 | : | 송 정 훈 | |
| 연구위원 | : | 최 은 영 | |
| 연구위원 | : | 박 진 수 | |
| 연구위원 | : | 강 소 영 | |
| 연구위원 | : | 김 중 배 | |
| 연구위원 | : | 박 미 영 | |

| | | | |
|---------|---|---------|--------|
| 세부연구기관명 | : | 한국과학기술원 | 원자력공학과 |
| 세부연구책임자 | : | 이 건 재 | |
| 연구위원 | : | 김 인 섭 | |
| 연구위원 | : | 정 해 용 | |
| 연구위원 | : | 송 민 철 | |
| 연구위원 | : | 김 성 일 | |
| 연구위원 | : | 육 대 식 | |
| 연구위원 | : | 강 상 희 | |
| 연구위원 | : | 이 주 석 | |
| 연구위원 | : | 김 상 현 | |
| 연구위원 | : | 육 대 식 | |
| 연구위원 | : | 홍 대 진 | |
| 연구위원 | : | 오 승 기 | |
| 연구위원 | : | 홍 승 진 | |
| 연구위원 | : | 최 승 모 | |
| 연구위원 | : | 최 승 정 | |

| | | | |
|---------|---|-------|--------|
| 위탁연구기관명 | : | 조선대학교 | 원자력공학과 |
| 위탁연구책임자 | : | 김 승 평 | |
| 연구위원 | : | 장 우 양 | |
| 연구위원 | : | 김 진 원 | |
| 연구위원 | : | 염 유 선 | |
| 연구위원 | : | 윤 인 식 | |
| 연구위원 | : | 김 재 흥 | |

요 약 문

I. 제 목

원자로 일차냉각계통 오염 최소화 방안 연구

II. 연구개발의 목적 및 필요성

원자력발전소의 일차 냉각계통은 고온, 고압 및 고 방사선장의 가혹한 환경에 노출되어 부식 생성물이 발생된다. 부식생성물은 원자로실 내부에서 고에너지 중성자에 의해 방사화된 후, 계통 내를 흘러다니다가 계통의 재료 표면에 침착되게 된다. 아울러 핵연료로부터 발생하는 방사화물의 일부도 일차측의 냉각수로 흘러들어 가게 된다. 계통의 표면에 침착된 방사성 물질은 열전달 효율을 떨어뜨리거나, 유체 계측기기의 정확도를 저하시키며, 작업자의 방사선 피폭량을 증대시킨다. 원자력 발전소의 경우, 방사선 작업 종사자의 피폭관리 및 피폭 저감화는 매우 중요한 문제이므로 전기탈이온 시스템과 마그네틱 필터를 이용하여 원전 종사자 피폭의 상당량을 차지하는 CRUD 입자 및 이온성 물질을 제거, 분리함으로써 작업자의 피폭량을 줄일 수 있다. 국내의 경우 고리 1호기가 1978년 운전개시로부터 20년이 되어 CRUD로 인한 작업자 피폭 및 세관파손 등의 심각한 문제를 안고 있으며, 이러한 문제는 다른 후속기들도 공동으로 안고 있는 문제이다.

이를 방지하기 위해서 오염 물질의 생성을 억제하고, 오염 물질이 재료 표면에 침착되는 것을 방지하며, 냉각수 내의 오염 물질을 효과적으로 제거하는 것이 필요하다. 현재 경수로형 원자력발전소의 일차계통 냉각수 정화를 위해 사용되는 이온교환 방법은 제염효과가 우수하고 공정이 단순하며 조작성이 간편하기 때문에 광범위하게 활용되고 있으나 비금속성분도 함께 제거하여 수지의 수명이 단축되고 폐이온교환수지가 발생된다. 또한, 원자로 일차냉각수 중의 입자성 부식 생성물은 이온교환수지 공정에서의 침적 등의 문제점을 일으키며, 고온 고압 하에서 제거가 어렵다. 따라서, 본 기술은 일차냉각계통의 효과적인 이온성 방사화 생성물 제거기술로 기존의 이온교환수지 공정을 대체하는 전기탈이온법을 개발하고, 입자성 부식생성물을 제거하는 마그네틱필터를 개발하는데 있다. 본 기술을 이용하여 원자로 일차 계통 내에서 발생하는 CRUD를 효과적으로 제거하는 기술의 개발과 실용화는 원자로 보수점검 비용과 정기점검 비용절감 측면에서 중요한 과제이며 원자력 발전소 2차 폐기물 감소에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 또한, 전기탈이온 공정의 경우 발전소용 보충수 제조, 식품산업, 금속제거, 반도체 산업 등에 응용이 가능하며, 마그네틱 필터의 경우

고온·고압 공정중의 철화합 불순물을 제거하는 일반산업 시설에서도 응용이 가능하다. 따라서, 본연구에서의 전기탈이온 시스템과 마그네틱 필터 시스템의 개발은 원자로 일차냉각계통의 오염저감화 및 산업시설 전반에 미치는 파급효과가 매우 클 것으로 기대된다.

전기탈이온-마그네틱 필터링 기술을 통한 원전 작업자 피폭의 저감화는 국제 방사선 방호 위원회의 권고 60 (ICRP 60)에서 권고하는 작업자 피폭량의 하향 조정 지침에도 매우 잘 부합되는 기술이며, ALARA (As Low As Reasonably Achievable) 즉, 방사선 방호의 최적화 및 최소화의 측면에서도 이 기술의 적용은 매우 중요하다. 원자력 시설물의 건설에 주민들의 반대 (NIMBY)하고 있는 사회적 정황을 볼 때 국민 수용성은 원자력 발전의 중요한 문제라고 할 수 있으며, 본 기술을 원자력 발전소에 적용 시에는 ALARA 원칙에 의해 작업자 피폭의 감소뿐만 아니라 원자력 시설에 대한 국민 수용성을 증진시킬 수 있는 능동적 대처방안으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

[전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거]

1. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발

- 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수의 제조
- 전기탈이온 장치의 개선 및 장기안정성 연구
- 마그네틱 필터와 전기탈이온 시스템의 연계

2. 이온전도성 스페이서의 개발 및 특성 분석

- 방사선 그래프트 방법에 의한 이온교환막 합성 방법 개발
- 플라즈마 그래프트 방법에 의한 이온교환 스페이서의 합성방법 개발
- 이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석
- 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구

3. 전기탈이온 공정의 이동현상

- 약이온종인 붕산의 제거기작
- pH조절 기작
- 코발트 및 철이온의 제거기작
- 전기탈이온 저항모델의 개발
- 수화학 및 표면처리기술 연구

[마그네틱 필터에 의한 부식생성물 제거]

1. 마그네틱 필터 개발 연구

- 기초 제작된 마그네틱 필터의 예비실험
- 개선된 마그네틱 필터링 장치를 제작
- 제작된 필터링 시스템을 이용한 실험

2. 부식생성물 발생 연구

- 고온 고압용 입자성 부식생성물 발생 장치 제작
- 모사 생성된 부식생성물의 분석

IV. 연구개발결과

[전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거]

1. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발

- 원자력 발전소 보충수 공정개발을 위해 제안된 역삼투-전기탈이온 공정개발은 16.7 M Ω cm의 고순수를 생산하고 약이온종을 99 % 제거함으로써 원자력 발전소 보충수 제조 공정으로서 가능성을 확인해 주었다.

- 기존의 전기탈이온 시스템을 개선하고 장기안정성테스트를 위해 유효 막면적 1,000 cm² 이상의 다층식 충전방식을 이용한 4 compartment의 연속전기탈이온 장치가 개발되었고, 300시간 장기 운전결과 코발트를 99 %이상 제거하고 낮은 유입압력을 유지함으로써 장기안정성을 보이는 것으로 나타났다.

- 마그네틱 필터와의 연계성 확보를 위해 개발된 시간당 120 L 이상의 처리 용량을 가지는 파일럿 스케일의 전기탈이온 장치는 마그네틱 필터 시스템과 연계를 하였을 경우 입자성 물질과 이온성 물질을 동시에 99 %이상 제거함으로써 원자로 일차냉각수 정화를 위한 공정으로서 가능성을 확인시켜주었다.

2. 이온전도성 스페이서의 개발 및 특성분석

- 현재 전기탈이온 공정에서의 음이온 교환막에서의 물분해 현상을 개선하기 위해 방사선 그래프트 방법을 이용해 개발된 이온교환막은 상용막과 비교하여 운반율, 전기저항, 이온교환용량에 있어서 더 우수한 성능을 보였으며, 화학적 안정성을 보임으로서 기존의 이온교환막의 단점들을 극복하였다.

- 기존의 이온교환수지의 대체물질로서 개발된 플라즈마 그래프팅을 이용한 이온교

환성유는 기존의 이온교환수지보다 더 높은 반응속도상수와 높은 투과계수, 장착의 용이함 등이 장점으로 나타나 기존 이온교환수지의 대체가능성을 입증하였다.

- 합성된 폴리우레탄 스페이서의 특성분석을 하기 위해 새로운 특성방법들이 개발되었다. 함수율, 이온교환용량, 전기전도도, porous plug model 등이 특성분석을 위해 적용되었고, 개발된 폴리우레탄 스페이서는 전기탈이온 공정에 장착 시 제거율이 98 %로 이온교환 스페이서로서 사용가능성을 보여주었다.

- 일차냉각재 내의 이온교환수지에서 일어나는 현상을 이해하기위해 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속특성연구가 시도되었다. 그 결과 다성분계의 경우 흡착과 탈착에 의한 이온교환평형이 이루어 졌고, 온도의 경우 langmuir 흡착등온식을 따르는 것으로 나타났다.

3. 전기탈이온 공정의 이동현상

- 약이온종 봉산의 제거메커니즘을 밝히기 위해 개발된 bipolar interface inhibitory layer의 전기탈이온 시스템에 설치 결과 주로 bipolar interface에서 일어나는 봉산의 제거는 물분해 현상에 기인함이 밝혀졌으며, 고 물분해 현상이 높은 봉산의 제거율과 관련 있음이 나타났다. 전기탈이온 공정에서 봉산의 제거율은 이온교환수지 공정에서의 68%보다 훨씬 높은 이온교환수지의 경우 94 %, 이온교환섬유의 경우 약 90%를 보여주었다.

- pH 조절 메커니즘을 밝히기 위한 실험 수행결과 높은 전류밀도 하에서 전기탈이온 시스템은 높은 물분해가 일어나는 것으로 나타났고, 양이온 교환섬유의 경우 proton transfer reaction의 현상이 매우 낮은 것으로 나타나 pH 조절가능성이 매우 높음을 보여주었다. 반면 음이온 교환섬유의 경우 proton transfer reaction의 현상으로 인해 4차 아민그룹이 3차 아민그룹으로 degradation이 일어나는 것으로 밝혀졌고, 이러한 메커니즘을 차단할 수 있는 이온교환섬유의 도입시 pH 조절이 가능할 것으로 밝혀졌다.

- 코발트 및 철이온의 제거메커니즘을 밝히기 위한 포텐셜에 따른 측정 및 이동현상 규명 결과 주로 코발트 및 철이온의 제거는 전기탈이온 시스템의 아랫부분인 Enhanced transfer region에서 일어남을 밝혔다. 특히 Electroregeneration 부분에서는 물분해로 인해서 더 높은 potential이 나타남을 보였고, 높은 potential 하에서 이온의 이동이 더 촉진됨을 알 수 있었다. 이온교환섬유에서의 코발트 및 철이온의 확산계수를 구함으로서 이온교환매개체에서의 확산속도를 예측할 수 있음으로서 전기탈이온 시스템 내의 이동이 이동을 예측할 수 있게 되었다.

- 전기탈이온 시스템의 운전조건을 예측하기 위해 전기전도도 모델이 개발되었다. 전기전도도 모델식을 전기탈이온 공정에 적용시 전력소모량 및 저항을 예측할 수 있었으며, 상당부분 타당한 것으로 나타났다. 이는 전기탈이온 공정을 원자로 일차냉각수

정확을 위해 적용할 경우 운전시 비용예측 및 현상이해를 가능케 하였다.

- 전기탈이온 공정의 원자력 일차냉각수 정화공정에 효과적으로 적용하기 위한 수화학 연구를 위하여 원자로 일차냉각수의 조성을 실제로 분석되었으며, 표면처리기술의 기술의 연구가 수행되었다.

[마그네틱 필터에 의한 부식생성물 제거]

1. 기초자료 수집 및 기술 조사 연구

- Fe, Co, Ni의 합금은 강한 자성을 가진 강자성체이며 Ni-Ferrite, Co-Ferrite 및 자성산화철은 페리 자성체로써 비교적 자화성이 큰 양의 자화율을 가진다. 따라서 이들 방사성 입자 및 모핵종들은 자성을 이용한 필터로 잘 제거될 수 있는 특성이 있다.

2. 마그네틱 필터의 제작

- 분리장치는 회전하는 영구자석 어셈블리에 의해 발생하는 진행교차자장을 이용하여 부식물을 분리하는 특성을 가진 장치이다. 전체적으로는 분리기, 조립기, 탈자기 등으로 구성되어 있으며, 가장 핵심이 되는 기기는 자석어셈블리를 포함하고 있는 분리기이다. 분리기는 내측 및 외측 자석 어셈블리와 유로용기가 주요 부품이 되며, 자석어셈블리를 회전시키기 위한 구동 모터가 설치된다. 분리효율을 높이기 위하여 자석의 배치는 유로가 휘어진 방향의 반대 방향으로 배치하게 되며, 자장의 세기를 극대화하기 위하여 철을 이용한 자기회로를 구성한다.

3. 마그네틱 필터를 이용한 실험

- 4가지의 물질을 이용하여 실험을 수행한 결과 유체의 속도와는 분리기의 효율이 반비례 관계에 있으며, 자석의 회전속도에는 비례관계를 보여주었다. particle counter를 이용하여 입자크기별로 분리효율을 도출한 결과 5 μ m 이상의 입자들에 대해선 거의 모든 경우 90% 이상의 좋은 효율값이 도출되었으나, 2 μ m 미만의 작은 입자의 경우 그 분리효율이 상대적으로 작은 것으로 나타났다. 세 가지 물질(헤마타이트 제외)을 이용한 실험결과와 이론결과의 비교에서 대체로 만족할만한 결과를 도출하였다. 실제 실험 결과에서는 유체의 속도가 이론결과에서 보다 더 많은 영향을 미치는 것을 보여 주었다. 그리고 입자크기 역시 주요한 변수임을 확인하였으며, 이론 결과에서 보다는 더 작은 입자크기에서 포화되는 경향이 있다. 그리고 유로용기내에서의 유체의 유동 및 속도를 전산유체 프로그램(FLUENT 6.0.12)을 이용하여 구현하였다.

4. 고온 고압용 부식생성물 발생 장치 제작

- 제작된 고온 고압용 부식생성물 발생 장치에서 니켈 합금과 탄소강은 증기발생기

의 운전온도 범위인 270℃내외의 온도를 유지하는 부식생성물 발생장치에서 부식 반응이 일어나며, 부식 반응의 결과로 발생하는 니켈 이온과 철 이온은 고압경계로 이루어진 세관을 통하여 상대적으로 고온으로 유지되는 부식생성물 포집 장치로 이동하게 된다. 부식생성물 발생장치와 포집장치는 고온 고압경계로 이루어진 폐회로를 구성하게 되어 지속적으로 부식물 생성과 포집이 이루어지도록 고안되었다.

니켈 페라이트계 부식생성물을 마그네틱 필터를 이용한 부식생성물 분리 장치에 제공할 수 있을 정도로 충분히 생성시키기 위해서는 외부에서 anodic current를 가해주는 방법을 사용하였다. 시편과 구조재의 갈바닉 반응을 방지하고 시편에 anodic current를 가해주기 위하여 Rulon LR 재질의 시편 홀더를 제작하여 부식생성물 발생용 고압 용기내에 삽입하였다.

5. 모사 생성된 부식생성물의 분석

- 부식반응 결과로 생성되는 이온들의 종류와 용액 속에 존재하는 이온량을 분석하기 위하여 실험이 끝난 후의 용액 속에 들어있는 원소들의 함량을 조사하였다. 시편의 재질인 SA106 Gr.C 강과 Inconel 690 강에 함량이 높은 Fe, Ni, Cr의 검출량은 상당히 높은 편이었으며, 함량이 낮은 원소들의 검출량은 매우 낮은 경향을 나타내었지만, 시편에 존재하는 거의 모든 합금원소가 검출되었다. 용액내에 존재하는 성분들의 함량을 살펴보면 크롬의 함량이 매우 높고 니켈/철의 비도 0.57인등 부식생성물의 조성과는 상당히 다른 값을 가지는 것을 알 수 있다. 부식 반응의 결과로 금속으로부터 용액 속으로 방출되는 이온들 중 상당량은 부식생성물을 생성시키는데 소비되기 때문이다.

1단계의 연구 결과로 생성된 부식생성물은 작은 크기로 형성된 부식생성물들이 서로 뭉쳐있는 형상을 띄고 있었다. 이는 부식생성물이 고온 수화학 환경 하에서 실험 중에 생성되는 것이 아니라, 실험이 끝난 후에 대기 중에 실험 용액을 노출 시켜서 용액 속에 존재하던 금속 이온들이 공기 중의 산소와 반응하여 생성되었기 때문이다. 1단계에서 생성된 부식생성물과는 다르게 이번 단계에서 생성된 부식생성물 층은 전형적인 산화물의 미세조직인 침상형태 지닌 부식생성물이 시간에 따라 점진적으로 성장하여 형성된 것으로 판단된다. 이를 통해 당해 단계에서 제작된 고온 고압 부식생성물 발생장치에서 실험이 진행되는 동안 시간에 따라 연속적으로 부식생성물이 발생하는 것을 알 수 있다. 본 연구에서 생성된 부식생성물을 관찰한 결과 Fe : Ni : Cr의 비는 7.48 : 1.21 : 1.32로서 Ni/Fe의 비가 0.16이었으며 $Ni_{0.3}Cr_{0.4}Fe_{2.3}O_4$ 의 구조를 가지는 mixed ferrite인 것으로 측정되었다. 실제 발전소의 경우보다 Cr의 함량이 높게 나온 것은 발전소의 경우에는 증기발생기 전열관의 니켈 기지 합금의 표면적이 매우 크므로 니켈의 부식량이 높은 반면에, 본 연구에서 사용된 장비는 니켈 기지 합금의 부식면적은 상대적으로 작고 크롬이 합금원소로 들어있는 304 stainless steel을 장비의 구조재로 사용

하였기 때문에 니켈 원소 대비 크롬 함량이 높아진 것으로 판단된다.

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구의 1, 2 단계 기초연구에서는 전기탈이온 시스템, 그리고 마그네틱 필터의 이론적 검증과 예비실험, 공정개발 및 적용, 이동현상 규명을 통해 그 가능성을 입증하였다. 특히, 전기탈이온 마그네틱필터와의 연계성 실험결과 이온성물질과 입자성 물질을 동시에 99% 제거함으로서 제거율이 매우 우수한 것으로 판단되었다. 따라서 원자력발전소 1차 냉각수의 부식생성물을 제어를 위해 사용될 경우 효과적인 기술로 판단되었다. 1, 2단계 연구결과들을 바탕으로 3 단계의 연구를 수행할 것이며 3 단계에서는 파일럿 시스템연구와 기초연구가 동시에 심도있게 진행될 것이다. 현장적용 실험을 거친다면 원자력발전소 일차냉각수 정화에 높은 활용가능성을 가질 것으로 기대된다. 전기탈이온-마그네틱 필터 기술은 원자력발전소 냉각재내의 부식생성물을 제거하는 데 있어 적용뿐만 아니라 일반 산업시설에서도 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다. CRUD generator를 통한 실험에서 국외의 문헌조사나 자문의 형식으로는 수집이 불가능한 자료를 확보하고 이러한 기반 기술과 자료들을 활용함으로써 원자력 산업의 국제 경쟁력을 확보하게 될 것으로 기대된다. 또한 부식생성물 발생 및 통제기술 연구에 활용될 수 있으며 국제적으로 이러한 실험적 검증 체계와 기술을 확보하고 실험 자료를 생산할 수 있는 연구 기관이 극소수이므로 본 연구를 통해 이 분야의 큰 발전에 도움이 될 것으로 예상된다. 1, 2 단계 연구결과는 국내·외 심포지움과 학회를 통해 개발된 기술의 보급을 계획하고 있다.

S U M M A R Y

I. Project Title

A study on the minimization of contamination in a reactor coolant system

II. Objective and Importance of the Project

The primary coolant system of a nuclear power plant is operated under severe condition such as high temperature, high pressure, and high radiation field. In the primary coolant loop, radioactive corrosion products (CRUD) are generated and fission products are released from fuel rods. Then, corrosion products are activated by neutron flux in a reactor core, and released out of the core. The CRUD may decrease the efficiency of heat exchange and the accuracy of instrumental measurements, and possibly increase ORE (occupational radiation exposure). Thus, the reduction and management of radiation exposure to worker in the nuclear power plant become important issues and it is essential to develop the new process solving these major problems in a nuclear power plant. In Korea, nuclear power plants have been operated over 20 years since 1978 and now several problems such as radiation exposure and failure of small pipe due to the generation of CRUD are detected. Further these are considered as the potential problems for other Korean nuclear power plants. To overcome these problems, it is needed to minimize the precipitation of CRUD and to remove the impurities of coolant efficiently. However, ion-exchange method which is now broadly used for the purification of primary coolant in PWR-type nuclear power plants removes both metal and non-radionuclides in a primary coolant system. The non selective removal shorten the life time of ion exchange resin and generates a large quantity of waste ion-exchange resin. Moreover, chalk river unidentified deposit (CRUD) in a primary coolant in a nuclear power plant not only causes the fouling problems in a ion exchange process but also but also is not well removed in high pressure and high temperature conditions. Thus, the purpose of this study is to develop the electrodeionization process as an alternative process of ion exchange method to remove ionic radio nuclides and magnetic filter system to remove the chalk river unidentified deposit in a nuclear power plant.

Based on this method, development and practical use of technology for efficient removal of CRUD and ionic nuclides at the primary coolant system and the waste treatment system of nuclear power plant is an important topic in the aspect of cost saving for the technical inspection in a reactor coolant system and reduction of secondary waste in a nuclear power plant. Moreover, the new process can be applied to other industries. Electrodeionization process can be applied the production of makeup water in a power plant, food industry, removal of metals, semiconductor industry and magnetic filter system can be applied to the removal of the ferrite impurities in a high temperature and high pressure conditions in various industries. Thus, the development of electrodeionization system and magnetic filter system will contribute to the reduction of contamination of reactor coolant system as well as the separation technologies.

The reduction technology for radiation dosage of workers in a nuclear power plant using electrodeionization – magnetic filter system meets the ICRP recommendation 60 for reduction of radiation dosage. This technology may be useful in the aspect of the achievement of ALARA (As Low As Reasonably Achievable). Also considering the public's concern about nuclear facility (NIMBY), this technology would promote the public acceptance to nuclear facility by reducing the radiation exposure to the employees.

III. Scope and Contents of the Project

[Development of Technology for Removal of Corrosion Product using Electrodeionization]

1. Process design and development

- Production of makeup water using RO-CEDI hybrid process
- A study on improvement and stability performances in CEDI system
- Process development CEDI-Magnetic filter system

2. Synthesis and characterization of ion conducting spacers

- Synthesis of ion exchange membrane with radiation grafting polymerization
- Development of synthetic method of ion exchange conducting spacer using plasma grafting polymerization
- Synthesis of ion conducting spacer and its characterization for CEDI system
- A study on adsorption properties of ion exchange resin and ion conducting spacers

3. A study on transport phenomena in CEDI systems
 - A study on boron removal mechanism in CEDI systems
 - Development of pH controlling system using CEDI systems
 - A study on removal mechanism of Co^{2+} and Fe^{3+} ion in CEDI systems
 - Development of electrical resistance modeling for CEDI systems
 - Study on water chemistry and surface treatment in a primary coolant

[Development of Technology for Removal of Corrosion Product using Magnetic Filter]

1. Development of magnetic filtering system

- (1) Preliminary experiments using magnetic filter
 - Parameters affecting the separation efficiency of magnetic filter
 - Various conditions (flow rate, rotating velocity of magnet assembly)
 - Determination of the analysis method of particle concentration
- (2) Development of advanced magnetic filtering system
 - Consideration of geometric parameters of the magnetic filter
 - Design of particle size enlarger
- (3) Experiments using advanced magnetic filter
 - Performance test at various conditions
 - Various input material : magnetite, nickel ferrite, cobalt ferrite, hematite

2. CRUD generation

- (1) Manufacture of high temperature – high pressure CRUD generator
 - Method to generating nickel–ferrite corrosion product
 - Design and manufacture for high temperature – high pressure CRUD generator
- (2) Analysis of simulated corrosion products
 - SEM observation of corrosion products
 - EDX analysis

IV. Results

[Development of Technology for Removal of Corrosion Product using Electrodeionization]

1. Process design and development

- The development of RO-CEDI (Reverse Osmosis-Continuous electrodeionization) system to produce makeup water in a nuclear power plant led to feasibility of CEDI system as an alternative process of IX (ion exchange method) producing ultra pure water of 16.7M Ω cm with the removal rate of 99%.

- An electrodeionization system which has the effective membrane area 1,000 cm² with 4 compartment was developed to improve existed CEDI system. CEDI test for 300 hr shows the stability of CEDI system with the high removal rate of 99% and a low pressure drop

- A pilot scale CEDI which has the treatment capacity of 120L/hr was operated with magnetic filter system in series. The results showed the removal rate of 99% continuously for both ionic compounds and particle compounds. This result implies the application applicability of magnetic filter-CEDI hybrid system for purification of primary coolant system

2. Synthesis and characterization of ionconducting spacers

- Ion exchange membrane which was developed to improve water dissociation phenomena in an anion exchange membrane reasonably showed good performances in transport number, electrical resistance, ion exchange capacity, and chemical stability compared to commercial ion exchange membrane.

- Ion exchange conducting spacer prepared with plasma grafting polymerization and it exhibited high reaction rate constant, high permeability, and easy installation compared to used of ion exchange resin. These results enable to synthesize alternative material of ion exchange resin in CEDI systems.

- Various methods to characterize the polyurethane spacer prepared for CEDI systems were carried out. Water content, electrical conductivity, porous plug model and etc. have been examined to developed polyurethane spacer to characterize. The polyurethane spacer showed reasonable properties as alternative ion exchange material in CEDI systems showing removal rate of 98%

- Adsorption properties of ion exchange resin and ion conducting spacers was studied

to understand the transport phenomena between ion exchange resin and metal ion in a primary coolant system. The results showed the equilibrium for multi ionic system was caused by the equilibrium between competitive adsorption and desorption. The isotherm followed Langmuir type adsorption.

3. A study on transport phenomena in CEDI system

- Bipolar inhibitory layer which was developed to identify the removal mechanism of boric acid showed the removal of boric acid was mainly caused by the water dissociation phenomena in bipolar interface. The electrodeionization process showed higher removal rate than usual an ion exchange method.

- The experiment for pH controlling mechanism in a CEDI system showed high current density caused the high water dissociation. The CEDI system packed with cation exchange textile showed the possibility of pH controlling due to negligible proton transfer reaction effect. However, CEDI system packed with anion exchange textile showed degradation of quaternary amine group to tertiary amine group, causing to increase proton transfer reaction. Thus, it will be possible to control the pH in a CEDI system packed with anion exchange textile which can prevent proton transfer reaction.

- Potential measurement and transport evaluation of Fe^{3+} and Co^{2+} showed the removal process of Fe^{3+} and Co^{2+} was usually occurred in the bottom part of CEDI system. Especially, the upper part of CEDI showed the higher potential and this accelerated the transport of ion. It was evaluated the mobility in the ion exchange textile with diffusion coefficient and it became possible to predict the transport of ion in CEDI system quantitatively.

- The electrical conductivity model was developed to predict the operating conditions in the CEDI system. The model enabled to estimate the resistance and power consumption and the results showed good agreement with the experimental data. The model may provide guidelines for operating conditions.

- Study on water chemistry and surface treatment in a primary coolant in a nuclear power plant for CEDI application was studied. Chemical components in a primary coolant system was analyzed actually and study on surface treatment was carried out.

[Development of Technology for Removal of Corrosion Product using Magnetic Filter]

1. Collecting basic material and technology investigation.

The alloy of Fe, Co and Ni is a ferrite which has strong magnetic force. And Ni-Ferrite, Co-Ferrite and magnetite have great magnetization ability. So Magnetic filter can remove radiation particles which consist of these ferrites.

2. Development of magnetic filter (separator)

The system is composed of two main parts; a separator and a driving motor. The separator consists of an inner and an outer magnet assemblies, a coolant channel and a container surrounding the outer magnet assembly. The fluid channel is located between the inner and outer permanent magnet assemblies. Corrosion products (CRUD) in the fluid flow through the channel between the magnet assemblies and they move toward nearby magnets by the strong magnetic field. Then, they move with magnet assemblies toward the rotating direction of permanent magnets, which are rotated by driving motor connected to the separator. The rotation of the permanent magnet assembly and the shifted arrangement (S-N pole) of permanent magnets generate the alternating magnetic field. The CRUD, such as magnetite, nickel ferrite in the magnetic field, will then be magnetized. The CRUD that move along toward the rotating direction of magnet assemblies are separated from the coolant at the vessel boundary wall, then they are collected or deposited in the corner(near outlet of CRUD) of the fluid vessel. The effectiveness of the magnetic filter to separate the particles from a fluid stream strongly depends on the relative magnitudes of the magnetic attractive force. In general, the competing forces are those due to the hydrodynamic drag and inertial effects on the particle. To maximize the magnetic field, magnetic circuits are constructed with irons that play a role to prevent magnetic field leakage in other direction. Each magnet faces a respective opposite polar magnet. Located between the inner and the outer assembly, the fluid channel is influenced by the strong magnetic field produced by the coupled magnets.

3. The experiments for separation of CRUD

First of all, this magnetic filter has some merits. For example, permanent magnets instead electro magnets are used; a novel design to separate the easily CRUD is applied; the operation performance is good.

The efficiency of magnetic filter tends to increase as the flow rate is lower, and particle size is bigger. For magnet assembly with a constant rotating velocity, the magnet filter shows better performances than at lower flow rate condition. The rotating velocity of magnet assembly has some influence on the separation efficiency. This new magnetic filter shows good performance results in filtering magnetite, cobalt ferrite and nickel ferrite except hematite, which is a kind of anti-ferromagnetic material, from aqueous coolant simulation. At the above 5mm of particle sizes, the separation efficiencies are over than 90%.

4. Manufacture of high temperature – high pressure CRUD generator

High temperature ~ high pressure apparatus was developed for simulating nickel ferrite corrosion products. Nickel base alloy(Inconel 690) and iron base alloy(SA106 Gr.C) in the corrosion product generator were corroded at 270°C. Ni ions and Fe ions dissolved by corrosion reaction were transported to the corrosion product accumulator through high pressure balance stainless steel tube. Corrosion products were continuously produced by circulating flow between corrosion product generator and accumulator. Galvanostatic method that was applied anodic current to test specimen was used to accelerating corrosion rate of nickel base alloy.

5. Analysis of simulated corrosion products

To evaluate the property of simulated corrosion products, test solution analysis, scanning electron microscope observation, EDX analysis, and X-ray diffraction analysis was performed. Concentrations of Fe, Ni and Cr ions in test solution were higher than other elements, however amount of Cr ions in solution was much than that of corrosion products and Ni/Fe ratio of test solution was different from corrosion products. SEM observation of corrosion product showed the typical micro-structure of oxide layer and proved that the corrosion product layer continuously grew in high temperature solution. According to EDX analysis, the chemical composition of simulated corrosion product was Fe : Ni : Cr = 7.48 : 1.21 : 1.32 and micro- structure of corrosion products was mixed ferrite spinel structure ($\text{Ni}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Fe}_{2.3}\text{O}_4$).

V. Applications plan of the Project results

During the Phase 1,2 of the project, the possibility of electrodeionization, and magnetic filtration were proved with the result from theoretical approach, process development and application, study on transport phenomena. Especially, magnetic filter – CEDI system showed good removal rate for both ionic compounds and particle compounds with the removal rate of 99%. Thus, if this process applies to primary coolant system, it will have good performances in the removal of nuclide compounds.

The results from phase 1,2 will be implemented by completing further studies in Phase 3. The goals of phase 3 will be the establishment of the basic study on CEDI system – magnetic filter system at an extremely low metal condition. Especially, the application of CEDI system and magnetic filter system technology will be effective not only for removal of CRUD in primary coolant system but also for general domestic industries.

Because research institution that take the experimental verification system and technology and can generate the experimental data is very few worldwide, this study will be very helpful in the development of water purification systems.

The studies of the Phase 1,2 will be published in domestic and international journals and/or symposium for discussion and information dissemination. Also patents are to be filed to protect intellectual properties of the proprietary achievements.

CONTENTS

| | |
|---|-----|
| Chapter 1. Introduction | 1 |
| Chapter 2. Current status on the related technology | 6 |
| Chapter 3-1. Contents, methods and results | 11 |
| [Development of CEDI Technology for Removal of Corrosion Product] | |
| Section 1. Research structure | 11 |
| 1. Process design and development of electrodeionization | 11 |
| 2. Development of ion-exchange spacer and its characterization in CEDI system | 12 |
| 3. Transport phenomena in CEDI system | 14 |
| Section 2. Process design and development | 16 |
| 1. Production of makeup water using RO-CEDI hybrid process | 16 |
| 2. A study on improvement and stability performances in CEDI system | 37 |
| 3. Process development CEDI-Magnetic filter system | 42 |
| Section 3. Synthesis and characterization of ion conducting spacers | 52 |
| 1. Synthesis of ion-exchange membrane with radiation grafting polymerization | 52 |
| 2. Synthesis of ion exchange conducting spacer using plasma grafting polymerization | 64 |
| 3. Synthesis of ion conducting spacer and its characterization for CEDI system | 83 |
| 4. A study on adsorption properties of ion exchange resin and ion conducting spacers ... | 100 |
| Section 4. A study on transport phenomena in CEDI system | 112 |
| 1. A study on boron removal mechanism in CEDI system | 112 |
| 2. Development of pH controlling system using CEDI system | 121 |
| 3. A study on removal mechanism of Co^{2+} and Fe^{3+} ion in CEDI system | 132 |
| 4. Development of electrical conductivity model for CEDI system | 147 |
| 5. Study on water chemistry and surface treatment in a primary coolant | 155 |
| Section 5. Results | 177 |
| 1. Process design and development | 177 |
| 2. Synthesis and characterization of ion conducting spacers | 178 |
| 3. A study on transport phenomena in CEDI system | 181 |

| | |
|--|-----|
| Chapter 3-2. Contents, methods and results | 185 |
| [Development Magnetic filter technology for Removal of Corrosion Product] | |
| Section 1. Radioactive corrosion product | 185 |
| 1. Generation and transport of CRUD | 185 |
| 2. Characteristics of CRUD | 195 |
| 3. Methods for removal and reduction of CRUD | 198 |
| Section 2. Development of Magnetic Filter | 205 |
| 1. Theoretical approach of magnetic separation | 205 |
| 2. Manufacture of Magnetic Filter system | 217 |
| Section 3. Experiments using Magnetic Filter | 231 |
| 1. Outline of experiments | 231 |
| 2. Experimental results | 239 |
| Section 4. Manufacture of high temperature – high pressure CRUD generator | 280 |
| 1. Method to generating nickel–ferrite corrosion product | 280 |
| 2. Design for high temperature – high pressure CRUD generator | 281 |
| 3. Manufacture of high temperature – high pressure CRUD generator | 283 |
| Section 5. Analysis of simulated corrosion products | 301 |
| 1. Experimental procedures | 301 |
| 2. Analysis of test solution | 304 |
| 3. SEM observation of corrosion products | 306 |
| 4. EDX analysis | 308 |
| | |
| Chapter 4. Achievement and contribution | 330 |
| | |
| Chapter 5. Plan of utilization of the results | 335 |
| | |
| Chapter 6. References | 337 |

목 차

| | |
|---|----|
| 제 1 장 서론 | 1 |
| 제 2 장 국내·외 기술개발 현황 | 6 |
| 제 3-1 장 연구개발수행 내용 및 결과 | 11 |
| [전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거]분야 | |
| 제 1 절. 연구개요 | 11 |
| 1. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발 | 11 |
| 가. 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수의 제조 | 11 |
| 나. 전기탈이온 장치의 개선 및 장기안정성 연구 | 11 |
| 다. 마그네틱 필터와 전기탈이온 시스템의 연계 | 12 |
| 2. 이온전도성 스페이서의 개발 및 특성분석 | 12 |
| 가. 방사선 그래프트 방법에 의한 이온교환막 합성 방법 개발 | 12 |
| 나. 플라즈마 그래프트 방법에 의한 이온교환스페이서의 합성 방법개발 | 12 |
| 다.이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석 | 13 |
| 라.양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구 | 13 |
| 3. 전기탈이온 공정의 이동현상 | 14 |
| 가.약이온종인 봉산의 제거기작 | 14 |
| 나.pH 조절 기작 | 14 |
| 다.코발트 및 철이온의 제거기작 | 14 |
| 라.전기탈이온 전기저항 모델의 개발 | 15 |
| 마.일차냉각수 수화학 및 표면처리기술 개발 | 15 |
| | |
| 제 2 절. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발 | 16 |
| 1. 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수의 제조 | 16 |
| 가. 서론 및 이론 | 16 |
| 나. 실험 및 방법 | 19 |
| (1) 시약 및 재료 | 19 |
| (2) 이온교환수지 준비와 전기탈이온 공정내의 공극율 측정 | 20 |
| (3) 이온교환수지의 전기전도도 측정 | 20 |
| (4) RO-CEDI 공정의 공정운영 조건 | 21 |
| (5) 전기탈이온 공정에서 스택구성 | 22 |
| (6) 분석 | 23 |
| 다. 연구결과 및 해석 | 23 |
| (1) RO 공전의 운전 | 23 |
| (2) 역삼투공정의 후공정으로서 전기탈이온 공정의 운전 | 29 |
| (3) 전기탈이온 공정에서의 제거 메커니즘 | 32 |
| (4) 전기탈이온 공정을 이용한 보충수의 생산 | 34 |
| 2. 전기탈이온 장치의 개선 및 장기안정성 연구 | 37 |
| 가. 서론 및 이론 | 37 |
| 나. 실험 및 방법 | 38 |
| 다. 수행결과 | 39 |
| 3. 마그네틱 필터-전기탈이온 시스템의 연계 | 42 |

| | |
|---|----|
| 가. 서론 및 이론 | 42 |
| 나. 실험 및 방법 | 43 |
| (1) 전기탈이온 장치의 개발 | 43 |
| (2) 공정변수에 따른 마그네틱 필터 시스템과 전기탈이온의 분석 | 45 |
| 다. 연구수행 결과 | 45 |
| (1) 마그네틱 필터를 이용한 실험 설계 | 45 |
| (2) 전기탈이온 시스템을 이용한 실험설계 | 46 |
| (3) 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 접합공정 개발 | 48 |
| (4) 마그네틱 필터 시스템을 이용한 공정운전 결과 | 49 |
| (5) 연속식전기탈이온 공정을 이용한 운전결과 | 50 |
| | |
| 제 3 절 이온전도성 매개체의 개발 및 특성분석 | 52 |
| 1. 방사선 그래프트 방법에 의한 이온교환막의 합성 방법 개발 | 52 |
| 가. 서론 및 이론 | 52 |
| 나. 실험 및 방법 | 55 |
| (1) 방사선그래프트 반응 | 55 |
| (2) 이온교환막의 특성분석 | 56 |
| 다. 연구수행결과 | 56 |
| (1) 전기저항 | 56 |
| (2) 기계적 물성 | 59 |
| (3) 수분함량 | 59 |
| (4) FT-IR | 60 |
| (5) 이온교환용량(Ion exchange capacity) | 61 |
| (6) 운반율(Transport number)/ 선택성(Permselectivity) | 61 |
| 2. 그래프트 방법에 의한 이온교환스페이서 합성방법 개발 | 64 |
| 가. 서론 및 이론 | 64 |
| 나. 실험 및 방법 | 70 |
| (1) 플라즈마 조사 | 70 |
| (2) 그래프트 반응 | 75 |
| 다. 연구결과 및 해석 | 76 |
| (1) P-CIET의 FT-IR spectra 분석 | 76 |
| (2) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 그래프트율의 변화 | 79 |
| (3) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 이온교환용량의 변화 | 79 |
| (4) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 함수율의 변화 | 80 |
| (5) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 반응온도에 따른 전기전도도의 변화 | 81 |
| 3. 이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석 | 83 |
| 가. 서론 및 이론 | 83 |
| 나. 실험 및 방법 | 83 |
| (1) 이온교환폴리우레탄의 합성 | 83 |
| (2) 이온교환폴리우레탄의 특성분석 | 84 |
| 다. 연구수행 결과 | 85 |
| (1) 이온교환수지 함량에 따른 기계적 물성에 대한 영향 | 85 |
| (2) 이온교환수지 함량에 따른 전기전도도에 대한 영향 | 89 |
| (3) 이온교환수지 함량에 따른 수분함량의 영향 | 89 |

| | |
|--|-----|
| (4) 코발트제거에 대한 pH의 영향 | 90 |
| (5) 코발트제거에 대한 이온전도성 스페이서의 투입량에 대한 영향 | 91 |
| (6) 코발트제거에 대한 이온전도성 스페이서의 체류시간에 대한 영향 | 92 |
| (7) 흡착등온식 | 92 |
| (8) 흡착반응속도 | 94 |
| (9) Porous-plug 모델 | 97 |
| 4. 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구 | 100 |
| 가. 서론 및 이론 | 100 |
| 나. 실험 및 방법 | 100 |
| (1) IRN-77의 흡착특성 연구 | 100 |
| (2) 이온전도성 폴리우레탄 스페이서의 흡착 특성 연구 | 100 |
| 다. 연구수행 결과 | 101 |
| (1) IRN-77의 흡착특성 연구 | 101 |
| (a) 다성분계 금속이온의 흡착반응속도 | 101 |
| (b) 회분식 실험을 통한 다성분계 금속이온의 경쟁흡착을 연구 | 104 |
| (c) 온도변화에 따른 흡착량 변화 | 106 |
| (2) 이온전도성 폴리우레탄 스페이서(CIEPU)의 흡착특성 연구 | 108 |
| (a) 이온교환 속도 및 pH 변화 | 108 |
| (b) 단성분계 금속이온의 흡착특성 파악 | 108 |
| (3) 다성분계 금속이온의 흡착특성 파악 | 110 |
| 제 4 절 전기탈이온 공정의 이동현상 | 112 |
| 1. 약이온종인 붕소의 제거기작 | 112 |
| 가. 서론 및 이론 | 112 |
| 나. 실험 및 방법 | 113 |
| 다. 실험수행 결과 | 115 |
| (1) 붕소회수를 위한 separating net의 두께 효과 | 115 |
| (2) 붕소의 제거를 위한 이온교환매개체의 영향 | 117 |
| (3) 붕소의 제거에 대한 전기투석과 전기탈이온의 비교 | 118 |
| (4) 붕소의 제거를 위한 이온전도성 매체의 영향 | 120 |
| 2. pH 조절기작 | 121 |
| 가. 서론 및 이론 | 122 |
| 나. 실험 및 방법 | 125 |
| 다. 연구수행 결과 | 126 |
| (1) 양이온 교환매개체를 이용한 pH 조절 | 126 |
| (2) 음이온 교환매개체를 충전한 전기탈이온 시스템의 pH 조절 | 128 |
| 3. 코발트 및 철이온의 제거기작 | 132 |
| 가. 서론 및 이론 | 132 |
| 나. 실험 및 방법 | 136 |
| (1) 코발트의 전기탈이온 시스템의 이동도 계수 결정 | 136 |
| (2) 철이온의 이동도 계수 결정 및 전기탈이온 시스템내의 potential 변화 측정 | 137 |
| 다. 실험 수행 결과 | 137 |
| (1) 코발트의 이동현상 해석 | 137 |
| (2) 철이온의 이동현상 해석 | 143 |

| | |
|--|-----|
| 4. 전기탈이온 전기저항 모델의 개발 | 147 |
| 가. 서론 및 이론 | 147 |
| 나. 실험 및 방법 | 148 |
| 다. 연구수행 결과 | 148 |
| 5. 일차냉각수 수화학 및 표면처리기술 연구 | 155 |
| 가. 서론 | 155 |
| 나. 일차냉각재의 화학적 특성 및 일차냉각재의 분석 | 155 |
| (1) 일차냉각계통 주요 재질 | 155 |
| (2) 부식생성물 거동 및 화학적 조성 | 155 |
| (3) 일차냉각재 성분분석 | 158 |
| (4) 양이온 교환수지의 제거효율에 관한 연구 | 159 |
| 다. 전기탈이온 공정운전을 위한 일차냉각계통 오염저감 연구 | 158 |
| 라. 원자로 일차냉각수 오염 저감을 위한 전해연마장치의 운전 | 166 |
| 마. 일차냉각수 부식메커니즘 규명 | 172 |
| | |
| 제 5 절 연구수행결과 | 177 |
| 1. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발 | 177 |
| 가. 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수 제조 | 177 |
| 나. 전기탈이온 시스템 장치의 개선 및 장기안정성 연구 | 178 |
| 다. 마그네틱 필터와 전기탈이온 시스템과의 연계 | 178 |
| 2. 이온전도성 스페이서의 개발 및 특성분석 | 178 |
| 가. 방사선 그래프트 이온교환막 제조 | 178 |
| 나. 플라즈마 그래프트 방법에 의한 이온교환 스페이서의 합성방법 개발 | 179 |
| 다. 이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석 | 179 |
| 라. 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구 | 180 |
| 3. 전기탈이온 공정의 이동현상 | 181 |
| 가. 악이온종인 붕산의 제거기작 | 182 |
| 나. pH 조절기작 | 182 |
| 다. 코발트 및 철이온의 제거기작 | 183 |
| 라. 전기탈이온 전기저항 모델의 개발 | 183 |
| 마. 일차냉각수 수화학 및 표면처리 기술연구 | 183 |
| | |
| 제 3-2 장 연구개발수행 내용 및 결과 | 185 |
| [마그네틱필터에 의한 부식생성물 제거]분야 | |
| 제 1 절 방사성 부식생성물 | 185 |
| 1. 방사성 부식생성물의 발생 및 거동 | 185 |
| 가. 부식과 유출 | 186 |
| 나. 이동과 침적 | 188 |
| 다. 부식생성물의 존재 및 이동의 영향인자 | 189 |
| 라. 부식생성물의 거동 요약 및 현황 | 189 |
| 2. 방사성 부식생성물의 특성 | 195 |
| 가. 방사성 부식생성물의 물리 화학적 특성 | 195 |
| 나. 방사성 부식생성물의 자기적 특성 | 196 |
| 3. 방사성 부식생성물의 제거 및 저감화 | 198 |

| | |
|---------------------------------------|-----|
| 가. 방사성 부식생성물의 제거 | 198 |
| (1) 이온교환수지 | 198 |
| (2) 여과기 | 198 |
| (3) 신처리 기술 | 199 |
| 나. 방사성 부식생성물의 저감화 방안 | 202 |
| (1) 고 pH 운전 | 202 |
| (2) 아연주입법 | 203 |
| | |
| 제 2 절 영구자석을 이용한 마그네틱 필터의 개발 | 205 |
| 1. 마그네틱 필터의 이론적 해석 | 205 |
| 가. 마그네틱 필터의 개념 | 205 |
| (1) 전자기필터 | 205 |
| (2) 영구자석을 이용한 필터 | 206 |
| 나. 자장에 의한 분리이론 | 209 |
| (1) 입자의 운동방정식 | 209 |
| (2) 변수에 따른 제거효율 변화 | 211 |
| 2. 마그네틱 필터의 제작 | 217 |
| 가. 분리장치 개요 | 217 |
| (1) 분리기 | 217 |
| (2) 조립장치 | 217 |
| (3) 자성제거장치 | 218 |
| 나. 분리장치 제작 | 222 |
| (1) 내측 자석 어셈블리 | 222 |
| (2) 외측 자석 어셈블리 | 222 |
| (3) 유로용기 | 223 |
| (4) 각 기기의 조립 | 223 |
| | |
| 제 3 절 마그네틱 필터를 이용한 실험 | 231 |
| 1. 실험 개요 | 231 |
| 가. 실험 시료 | 231 |
| (1) 마그네타이트 | 231 |
| (2) 코발트 페라이트 | 231 |
| (3) 니켈 페라이트 | 232 |
| (4) 헤마타이트 | 232 |
| 나. 실험 절차 | 232 |
| 다. 시료 분석 | 233 |
| 2. 실험 결과 | 239 |
| 가. 입구수조내 물과 시료의 분석 | 239 |
| (1) 실험에 사용된 물 | 239 |
| (2) 입구수조내의 입자의 분포 | 239 |
| 나. 마그네타이트를 이용한 실험 | 240 |
| (1) Magnet rod를 이용한 실험 결과 | 240 |
| (2) Particle counter를 이용한 실험 결과 | 241 |
| 다. 여러 가지 시료를 이용한 실험 | 255 |

| | |
|---|-----|
| (1) 코발트 페라이트 | 255 |
| (2) 니켈 페라이트 | 255 |
| (3) 헤마타이트 | 255 |
| (4) 각 시료별 결과비교 | 256 |
| 라. 이론결과와 실험결과와의 비교 | 263 |
| 마. 분리용기내 유동 분석 | 269 |
| 바. EDI 시스템과 마그네틱 필터의 연계실험 | 275 |
| (1) 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 접합공정 개발 | 275 |
| (2) 연계실험 | 275 |
| | |
| 제 4 절 입자성 부식생성물 발생 장치 제작 | 280 |
| 1. 니켈 페라이트계 부식생성물 생성 방안 | 280 |
| 2. 고온 고압용 부식생성물 발생 계통 설계 | 281 |
| 3. 니켈 페라이트계 부식생성물 발생용 고온 고압 계통 제작 | 283 |
| | |
| 제 5 절 고온고압 장치로부터 생성된 부식생성물의 분석 | 301 |
| 1. 부식생성물 발생 실험 | 301 |
| 2. 수용액 조성 분석 | 304 |
| 3. 부식생성물의 주사전자현미경(SEM) 분석 | 306 |
| 4. 부식생성물의 성분 분석 | 308 |
| | |
| 제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도 | 330 |
| | |
| 제 5 장 연구개발결과의 활용계획 | 335 |
| | |
| 제 6 장 참고문헌 | 337 |

표 목차

[전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거]분야

| | |
|---|-----|
| 표 1. 초순수의 판단기준 | 19 |
| 표 2. 역삼투 공정에 사용된 RO막의 특징 | 20 |
| 표 3. RO-CEDI 공정에서의 RO 시스템의 공정운전조건 | 22 |
| 표 4. RO-CEDI 시스템의 CEDI 공정운전조건 | 22 |
| 표 5. CEDI 유입수와 유출수의 비교 | 35 |
| 표 6. 원자력 발전소 3,4호기와 7,8호기의 보충수의 수질기준 | 36 |
| 표 7. 개발된 전기탈이온 장치의 처리유량당 전력량 계산 | 47 |
| 표 8. 전기탈이온 공정을 이용한 이온성 물질의 제거(50ppm) | 50 |
| 표 9. 전기탈이온 공정을 이용한 이온성 물질의 제거(10ppm) | 51 |
| 표 10. Celgard 2500 Microporous film | 55 |
| 표 11. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 전기저항 비교 | 59 |
| 표 12. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 기계적 물성 비교 | 59 |
| 표 13. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 이온교환용량 비교 | 61 |
| 표 14. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 운반율 비교 | 62 |
| 표 15. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 Permselectivity비교 | 62 |
| 표 16. Langmuir 흡착등온식의 흡착용량과 에너지 | 93 |
| 표 17. 코발트제거에 대한 반응속도 상수 | 96 |
| 표 18. 이온전도성 스페이서의 확산계수 | 96 |
| 표 19. Experimentally obtained equilibrium constants of each metal ion for Langmuir isotherm equation .. | 106 |
| 표 20. Experimentally obtained equilibrium constants of each metal ion for Langmuir isotherm equation .. | 110 |
| 표 21. 전기탈이온 공정과 전기투석에서 제거율의 비교 | 119 |
| 표 22. voltage 변화에 따른 mobility의 변화 | 142 |
| 표 23. 주요방사성 핵종의 특성 | 156 |
| 표 24. 고리 1호기 일차냉각재 부유크러드의 화학성분 분석 | 157 |
| 표 25. 영광4호기 일차냉각재 화학성분 분석 | 157 |
| 표 26. Cr 도금육 | 159 |
| 표 27. 현장조업용 전해연마장치의 최적 전해연마조건 (시편: 308L) | 171 |

[마그네틱필터에 의한 부식생성물 제거]분야

| | |
|--|-----|
| 표 1. 원전 냉각재내 방사성 생성물 반응식 및 생성원 | 191 |
| 표 2. 부식생성물의 포화자기량 | 197 |
| 표 3. 실험장치 구성요소 | 225 |
| 표 4. EDI system과의 연계 실험 결과 (50ppm) | 278 |
| 표 5. EDI system과의 연계 실험 결과 (10ppm) | 278 |
| 표 6. 외국 발전소의 증기발생기 전열관, 핵연료봉 및 냉각수 방사화 부식생성물의 특성 비교 | 287 |
| 표 7. 니켈 기지 합금 Inconel 690 강과 철 기지 합금 SA106 Gr.C 강의 조성표 | 311 |
| 표 8. 실험에 사용된 증류수와 실험 후 용액의 조성 분석 | 311 |
| 표 9. 생성된 부식생성물의 EDX 조성 분석 결과 | 312 |

그림 목차

[전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거]분야

| | |
|--|----|
| 그림 1. 전기탈이온 장치의 개략적인 구성도 | 16 |
| 그림 2. 역삼투 공정의 기본 원리 | 17 |
| 그림 3. 원자력 발전소 보충수 제조를 위한 RO-CEDI 공정도 | 18 |
| 그림 4. 개발된 RO system | 19 |
| 그림 5. Flow cell의 구조 | 21 |
| 그림 6. 회석실에서의 이온교환매개체의 구성 | 23 |
| 그림 7. 온도변화에 따른 RO 공정의 변화 | 24 |
| 그림 8. 온도변화에 따른 Rejection rate와 $\ln(T_{obs}/R_{obs})$ 변화 | 26 |
| 그림 9. 온도변화에 따른 J_s , J_vC , C_m-C_p 의 관계 | 26 |
| 그림 10. 압력에 따른 RO 공정의 변화 | 27 |
| 그림 11. 유입수 전도도변화에 따른 RO 공정의 변화 | 27 |
| 그림 12. 회수율의 변화에 따른 RO 시스템의 공정변화 | 28 |
| 그림 13. 유입수 pH에 따른 RO 공정의 변화 | 29 |
| 그림 14. 온도변화에 따른 제거율과 유출수 저항도 | 29 |
| 그림 15. 유입수의 유속에 따른 유출수 저항도와 제거율 변화 | 30 |
| 그림 16. 유입수의 전기전도도에 따른 제거율과 유출수 저항도의 변화 | 31 |
| 그림 17. 전류밀도에 따른 제거율과 유출수 저항도 변화 | 32 |
| 그림 18. 시간에 따른 전기탈이온 장치의 변화 | 33 |
| 그림 19. IRN77과 IRN78의 유입수 농도에 따른 전기전도도 변화 | 34 |
| 그림 20. 전기탈이온 공정에서의 유출수의 pH 변화 및 제거율 변화 | 35 |
| 그림 21. 전기탈이온 장치내의 단위 셀 구성도 | 37 |
| 그림 22. 장기안정성 테스트를 위해 개발된 전기탈이온 장치 | 38 |
| 그림 23. 장기 안정성 실험을 위한 CEDI 시스템 | 38 |
| 그림 24. Electrode chamber | 39 |
| 그림 25. Plate & PVC chamber | 39 |
| 그림 26. Gasket & IEPU | 39 |
| 그림 27. 장기안정성 검사를 위한 전기탈이온 시스템의 스택구성도 | 39 |
| 그림 28. 이온교환수지를 충전한 전기탈이온 공정 운전 | 41 |
| 그림 29. 이온교환폴리우레탄을 충전한 전기탈이온 공정운전 | 41 |
| 그림 30. 연개실험을 위해 개발된 전기탈이온 장치의 모습 | 43 |
| 그림 31. 전기탈이온 장치의 내부 모습 | 43 |
| 그림 32. 마그네틱 필터 전기탈이온 시스템의 공정 설계도 | 44 |
| 그림 33. 유속에 따른 출구수조내의 마그네타이트 질량 및 제거효율 | 45 |
| 그림 34. 유입수내의 마그네 타이트의 크기분포 | 46 |
| 그림 35. 시간에 따른 유출수의 저항도 비교 | 47 |
| 그림 36. 시간에 따른 전류의 변화 | 48 |
| 그림 37. 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 혼합공정 | 49 |
| 그림 38. 전기탈이온 장치의 공정운전모습 | 49 |
| 그림 39. Pyridinium | 53 |

| | |
|---|----|
| 그림 40. Preparation scheme of ion-exchange membrane by radiation-induced co-grafting | 57 |
| 그림 41. 클립셀의 구조 | 58 |
| 그림 42. INTENSITY OF POSITIVE CHARGE | 58 |
| 그림 43. 양이온교환막과 음이온교환막의 수분함량 | 60 |
| 그림 44. 양이온 교환막의 FT-IR spectroscopy | 60 |
| 그림 45. 음이온 교환막의 FT-IR spectroscopy | 61 |
| 그림 46. 플라즈마 중합의 bicyclic step-growth mechanism | 65 |
| 그림 47. 플라즈마 중합의 competitive ablation and polymerization mechanism | 66 |
| 그림 48. 여러 가지 기체 유량에서 성장속도의 W/FM 의존성에 따른 플라즈마 중합의 영역 | 67 |
| 그림 49. PIGP 과정의 도식화 | 70 |
| 그림 50. PIGP 장비의 전체 구조 | 70 |
| 그림 51. Monomer degassing apparatus의 구조 | 71 |
| 그림 52. plasma reactor 장치의 구조 | 73 |
| 그림 53. Preparation of Plasma cation exchange textile | 76 |
| 그림 54. 40 °C에서 GMA반응시킨 P-CIET | 76 |
| 그림 55. 60 °C에서 2시간 GMA반응시킨 P-CIET | 77 |
| 그림 56. 60 °C에서 4시간 GMA반응시킨 P-CIET | 77 |
| 그림 57. 60 °C에서 6시간 GMA반응시킨 P-CIET | 77 |
| 그림 58. 60 °C에서 8시간 GMA반응시킨 P-CIET | 77 |
| 그림 59. 80 °C에서 2시간 GMA반응시킨 P-CIET | 77 |
| 그림 60. 80 °C에서 4시간 GMA반응시킨 P-CIET | 77 |
| 그림 61. 80 °C에서 6시간 GMA반응시킨 P-CIET | 78 |
| 그림 62. 80 °C에서 8시간 GMA반응시킨 P-CIET | 78 |
| 그림 63. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 그래프트율 | 79 |
| 그림 64. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 이온교환용량 | 79 |
| 그림 65. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 함수율 | 80 |
| 그림 66. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 equiconductance point | 81 |
| 그림 67. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 2시간 | 81 |
| 그림 68. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 4시간 | 81 |
| 그림 69. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 6시간 | 82 |
| 그림 70. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 8시간 | 82 |
| 그림 71. 이온교환폴리우레탄의 합성 | 83 |
| 그림 72. 이온전도성 스페이서 사진 | 84 |
| 그림 73. 이온교환폴리우레탄의 기계적 물성 | 86 |
| 그림 74. 이온교환함량에 따른 이온교환폴리우레탄의 전기전도도 변화 | 89 |
| 그림 75. 이온교환함량에 따른 이온교환용량과 함수율의 상관관계 | 90 |
| 그림 76. 코발트 흡착에 대한 pH의 영향 | 91 |
| 그림 77. 이온전도성 스페이서의 투입량에 대한 코발트 흡착의 변화 | 91 |
| 그림 78. 코발트 흡착에 대한 체류시간에 대한 영향 | 92 |
| 그림 79. 이온전도성 스페이서의 흡착등온곡선 | 93 |
| 그림 80. Langmuir adsorption isotherm | 94 |
| 그림 81. 이온교환수지의 kinetic fit | 95 |
| 그림 82. 이온교환폴리우레탄의 kinetic fit | 95 |
| 그림 83. The porous-plug model. | 97 |

| | |
|---|----------------------------|
| 그림 84. Specific conductivity of the ion conducting media in versus that of the solution when in equilibrium with $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ | 98 |
| 그림 85. 이온전도성 스페이서와 용액을 통한 전류이동경로 | 98 |
| 그림 86. Kinetic curves for metal adsorption onto IRN-77 resin in the synthesized | 103 |
| 그림 87. Adsorption curves for each metal in the synthesized | 105 |
| 그림 88. Langmuir adsorption isotherm curves for each metal from batch systems | 107 |
| 그림 89. The adsorption amount of dissolved metals onto IRN-77 and CIEPU, the solution pH variation over a period of reaction between metals and the resins | 108 |
| 그림 90. Langmuir adsorption isotherm curves for each metal ion onto CIEPU from batch systems .. | 109 |
| 그림 91. Langmuir adsorption isotherms for each metal ion represented by the relationship of Γ^{-1} and $[\text{A}]^{-1}$ | 109 |
| 그림 92. Adsorption curves for each metal ion in synthesized | 111 |
| 그림 93. 일차냉각수 정확도를 위한 공정도 | 113 |
| 그림 94. 회석실에서의 다층식충진방식 | 114 |
| 그림 95. Separating net을 이용한 전기탈이온 장치에서 붕소의 회수공정 | 115 |
| 그림 96. Separating net의 두께에 따른 붕소의 회수효율 | 그림 97. 전류밀도에 따른 붕소의 회수율 변화 |
| 그림 98. Separating net안에서의 확산경계층에서의 농도분극 효과 | 116 |
| 그림 99. 전기탈이온 장치에서의 two distinct operating regime | 119 |
| 그림 100. 전기탈이온 장치내에서의 붕소의 제거기작 | 120 |
| 그림 101. 붕소의 제거에 대한 이온교환매개체의 영향 | 121 |
| 그림 102. 이온교환수지와 이온교환섬유 사이의 물분해 현상 비교 | 122 |
| 그림 103. OH^- 의 농도에 대한 접촉 면적의 영향 | 122 |
| 그림 104. 바이폴라면에서의 물분해 현상 | 124 |
| 그림 105. 이온교환수지와 이온 교환 섬유에서 일어나는 물분해 현상 | 125 |
| 그림 106. 전기탈이온 공정을 이용한 pH 제어 시스템 | 126 |
| 그림 107. 양이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정에서의 전류밀도에 따른 유출수 pH 변화 | 127 |
| 그림 108. 전류밀도에 따른 유출수의 pH 변화 | 127 |
| 그림 109. 시간에 따른 제거율의 변화 | 128 |
| 그림 110. 전류밀도에 따른 전기탈이온 시스템의 pH변화 | 129 |
| 그림 111. 음이온 교환섬유와 음이온 교환막에서의 물분해 메커니즘 | 130 |
| 그림 112. 시간에 따른 셀포텐셜 변화 | 131 |
| 그림 113. 전기탈이온 공정에서 두가지 scheme | 132 |
| 그림 114. 이온의 3가지 이동경로 및 porous plug model | 133 |
| 그림 115. 이온교환섬유와 pore | 134 |
| 그림 116. 이온교환섬유의 전기전도도 | 138 |
| 그림 117. cell voltage에 따른 농축수에서의 코발트 농도 비교 | 139 |
| 그림 118. 시간에 따른 전류효율 비교 | 139 |
| 그림 119. 가해진 전하량에 따른 제거된 코발트의량 | 140 |
| 그림 120. 시간에 따른 코발트 이온의 flux 변화 | 141 |
| 그림 121. 이온교환섬유의 전기전도도 | 143 |
| 그림 122. 시간에 따른 철이온의 플럭스 변화 및 농축실의 철이온의 농도변화 | 143 |
| 그림 123. 시간에 따른 전기탈이온 장치의 전류효율 변화 | 144 |
| 그림 124. 시간에 따른 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 장치의 포텐셜 변화 | 145 |
| 그림 125. 철이온으로 충전된 전기탈이온 시스템의 전기적 재생모형 | 146 |

| | |
|--|-----|
| 그림 126. 이온교환매개체의 일반적인 전기전도도 | 147 |
| 그림 127. 이온교환막의 전기저항 | 149 |
| 그림 128. 이온전도성 스페이서의 전기전도도 | 149 |
| 그림 129. 이온교환수지의 전기저항 | 150 |
| 그림 130. 낮은 용액 농도에서의 이온교환수지의 전도도 변화 | 150 |
| 그림 131. 고농도에서의 이온교환수지의 전도도 변화 | 151 |
| 그림 132. 유입수 농도에 따른 이온교환수지의 전도도변화 | 151 |
| 그림 133. 전기전도도 모델의 모사(simulation) | 154 |
| 그림 134. 전력소모량의 모사(simulation) | 154 |
| 그림 135. 다성분계 금속이온 용액에서 이온교환수지의 제거효율 | 158 |
| 그림 136. 코팅처리시간에 따른 코팅층의 두께 변화 | 160 |
| 그림 137. 모재 및 코팅층의 미세조직 | 160 |
| 그림 138. 모재의 TGA 곡선 | 161 |
| 그림 139. 50시간 부동태 처리한 시편의 표면 분석결과 | 162 |
| 그림 140. 양극분극 곡선(부동태화 처리시간 30시간) | 162 |
| 그림 141. 양극분극 곡선(부동태화 처리시간 50시간) | 162 |
| 그림 142. 양극분극 곡선(부동태화 처리시간 100시간) | 163 |
| 그림 143. 코팅층의 밀착성 시험을 위한 인장시험편 | 163 |
| 그림 144. 코팅층의 밀착성 시험을 위한 인장시험편 | 164 |
| 그림 145. 크롬코팅 시편의 인장변형후의 주사전자현미경 사진 | 165 |
| 그림 146. 인장-변형률 곡선 | 165 |
| 그림 147. 코팅 처리시간에 따른 마이크로 비커스 경도값 변화 | 166 |
| 그림 148. 증기발생기 채널 헤드 내면의 제조공정 | 167 |
| 그림 149. 현장적용용 전해 연마기 | 167 |
| 그림 150. 전해연마시 전압과 전류와의 관계 | 168 |
| 그림 151. 308L S/S의 기계연마 표면 및 미세조직 | 169 |
| 그림 152. 전류밀도 변화에 따른 전해연마면의 미세조직 | 170 |
| 그림 153. 전해연마면의 미세조직 | 171 |
| 그림 154. 전류밀도 변화에 따른 시편의 두께 변화 | 172 |
| 그림 155. HCl 수용액에서 철의 부식에 대한 양극 음극 반응 | 173 |
| 그림 156. 양극 및 음극분극 거동 | 174 |
| 그림 157. 시간에 따른 부식율의 감소 | 176 |

[마그네틱필터에 의한 부식생성물 제거]분야

| | |
|---|-----|
| 그림 1. 부식생성물의 발생 개요도 | 192 |
| 그림 2. 방사성 부식생성물의 발동 및 이동모델 | 193 |
| 그림 3. 고리 4호기 운전 주기별 냉각재내 방사능 농도 (Co-58,60) | 194 |
| 그림 4. 전자기 필터의 개략도 | 207 |
| 그림 5. 마그네틱 필터 원리의 개요도 | 208 |
| 그림 6. 이론식에 의한 입자의 크기와 유속에 따른 제거효율의 변화 (3000 Gauss, magnetite 의 경우) | 213 |
| 그림 7. 이론식에 의한 자기장의 세기와 유속에 따른 제거효율의 변화 (5 micro, magnetite 의 경우) | 214 |

| | |
|--|-----|
| 그림 8. 이론식에 의한 입자의 크기와 입자의 종류에 따른 제거효율의 변화 (0.5 gpm, 3000 Gauss 의 경우) | 215 |
| 그림 9. 이론식에 의한 유속과 입자의 종류에 따른 제거효율의 변화 ... (5 micro, 3000 Gauss 의 경우) | 216 |
| 그림 10. 마그네틱 필터링 시스템의 개략도 | 219 |
| 그림 11. 분리기의 단면도 | 220 |
| 그림 12. 유로용기의 개념도 | 220 |
| 그림 13. 조립장치의 개념도 | 221 |
| 그림 14. 내측 자석 어셈블리의 제작 | 226 |
| 그림 15. 외측 자석 어셈블리의 제작 | 227 |
| 그림 16. 유로 용기의 제작 | 228 |
| 그림 17. 분리기의 제작과정 | 229 |
| 그림 18. 제작된 마그네틱 필터링 시스템 | 230 |
| 그림 19. 마그네타이트 입자의 SEM 사진 | 235 |
| 그림 20. 코발트페라이트 입자의 SEM 사진 | 235 |
| 그림 21. 니켈페라이트 입자의 SEM 사진 | 236 |
| 그림 22. 헤마타이트 입자의 SEM 사진 | 236 |
| 그림 23. 마그네틱 분리 시스템의 제작도 | 237 |
| 그림 24. 입도 분석 시스템 (particle counter) | 238 |
| 그림 25. 실험에 사용된 물의 불순물 분포 | 245 |
| 그림 26. 입구수조내 마그네타이트의 분포 | 246 |
| 그림 27. 농도에 따른 마그네타이트의 분포 | 246 |
| 그림 28. 유속에 따른 마그네틱 필터의 운전 효율 | 247 |
| 그림 29. 자석 어셈블리의 회전 속도에 따른 마그네틱 필터의 운전 효율 | 248 |
| 그림 30. 유속에 따른 입자별 분포 현황 (50ppm, 15rpm) | 249 |
| 그림 31. 입자 크기에 따른 제거 효율 (magnetite) | 250 |
| 그림 32. 유속에 따른 출구수조내의 마그네타이트 질량 및 제거효율(50ppm) | 251 |
| 그림 33. 입구수조 농도에 따른 분리기의 효율(50rpm) | 252 |
| 그림 34. 입구 농도별 출구수조 내 마그네타이트의 분포 | 253 |
| 그림 35. 분리전후의 입자크기별 분포 | 254 |
| 그림 36. 코발트 페라이트의 실험결과 | 257 |
| 그림 37. 니켈 페라이트의 실험결과 | 258 |
| 그림 38. 헤마타이트의 실험결과 | 259 |
| 그림 39. 입자크기에 따른 물질의 입자 분포(rate %) | 260 |
| 그림 40. 입자크기에 따른 시료의 입자제거 효율 비교 | 261 |
| 그림 41. 유속에 따른 시료의 입자제거 효율 비교 | 262 |
| 그림 42. 이론 및 실험 비교 (magnetite, 3000Gauss) | 264 |
| 그림 43. 이론 및 실험 비교 (Co-ferrite, 3000Gauss) | 265 |
| 그림 44. 이론 및 실험 비교 (Ni-ferrite, 3000Gauss) | 266 |
| 그림 45. 이론 및 실험 비교 (0.9gpm, 3000Gauss) | 267 |
| 그림 46. 이론 및 실험 비교 (5micro, 3000Gauss) | 268 |
| 그림 47. 유로용기 내의 유체의 주요 흐름 (5micro, 3000Gauss) | 271 |
| 그림 48. 유로용기 내의 유체의 흐름 (0.5gpm) | 272 |
| 그림 49. 유로용기 내의 유체의 흐름 (0.9gpm) | 273 |

| | |
|---|-----|
| 그림 50. 유로용기 내의 유체의 흐름 (1.3gpm) | 274 |
| 그림 51. EDI system과 마그네틱 필터 system의 연계 | 279 |
| 그림 52. 0.2 M 붕산이 첨가된 수용액에서 온도 변화에 따른 철과 니켈의 용해도 변화 | 288 |
| 그림 53. 주증기 배관재와 증기발생기 전열관 재질의 PWR 1차측 수화조건에서의 부식거동 | 289 |
| 그림 54. 고온고압용 부식생성물 발생계통 설계도면 | 290 |
| 그림 55. 고온 고압용 시편 홀더 설계도면 | 291 |
| 그림 56. 시편 홀더 지지판 설계도면 | 292 |
| 그림 57. 고온 고압용 니켈 페라이트계 부식생성물 발생 계통 | 293 |
| 그림 58. 부식생성물 발생용 고온 고압 장치 | 294 |
| 그림 59. 부식생성물 발생기 상부와 Conax fitting | 295 |
| 그림 60. 발생된 부식생성물 포집용 고온 고압 장치 | 296 |
| 그림 61. 부식생성물 발생장치와 포집장치 간의 유동을 조절하기 위한 마그네틱 펌프 | 297 |
| 그림 62. 압력용기간 연결 세관의 온도강하를 방지하기 위한 heating tape | 298 |
| 그림 63. 고온 고압용 불활성 Rulon LR 재질의 시편 홀더 | 299 |
| 그림 64. 니켈 합금 부식물을 증대시키기 위한 압력용기 내부 전위인가 장치 | 300 |
| 그림 65. 270℃에서의 Inconel 690의 부식거동과 EG&G 273A potentiostat의 운전 범위 | 313 |
| 그림 66. 전위와 전류의 변화에 따른 금속과 수소 전극의 반쪽전지 반응 개략도 | 314 |
| 그림 67. 실험이 끝난 후 부식생성물 발생기로부터 추출한 시편 | 315 |
| 그림 68. 실험이 끝난 후의 부식생성물 포집기 내벽 | 316 |
| 그림 69. 포집기 내벽으로부터 추출된 부식생성물 총 | 317 |
| 그림 70. 금박에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×50) | 318 |
| 그림 71. 금박에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×2,000) | 319 |
| 그림 72. 금박에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×10,000) | 320 |
| 그림 73. 1단계에서 관찰된 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×5,000) | 321 |
| 그림 74. 포집용 압력용기 내벽에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×50) | 322 |
| 그림 75. 포집용 압력용기 내벽에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×2,000) | 323 |
| 그림 76. 포집용기 내벽에 닿아있던 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×50) | 324 |
| 그림 77. 포집용기 내벽에 닿아있던 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×2,000) | 325 |
| 그림 78. 금박 표면에 침착된 부식생성물의 EDX 분석 결과 | 326 |
| 그림 79. 포집용기 내벽에서 추출한 부식생성물 총의 용액측 표면 조성 분석 결과 | 327 |
| 그림 80. 포집용기 내벽에서 추출한 부식생성물 총의 내벽 측 표면 조성 분석 결과 | 328 |
| 그림 81. 금박 표면에 침착된 부식생성물의 X-ray 회절법을 이용한 분석 결과 | 329 |

제 1 장 서 론

제 1절 연구개발의 필요성

본 연구의 목표는 원자로 일차냉각계통 오염의 최소화 방안 개발을 위해 원자로 냉각계통에서 부식생성물의 발생을 최대한 억제하는 방안을 개발하고, 기존 이온교환수지공정의 대체공정으로서 마그네틱 필터를 이용한 원자로 계통내의 부식생성물 제거장치를 개발하며 전기탈이온 설제 및 이온전도성 매개체의 자체제작에 따라 전기탈이온 기술을 국산화하고 이를 일차 냉각수의 정화시스템과 초순수 제조에 적용 및 부식 생성물이 재료에 침착되는 것을 최대한 방안을 제시하여 부품의 오염도를 줄이고 개발된 방법을 기존 원자로 및 개량형 원자로에 적용하는 방안을 제시한다. 이를 통해 ICRP-60의 작업자 피폭 제한치 및 EPRI URD에서 제시한 수준이하의 작업자 피폭 수준을 만족할 수 있도록 하는데 있다.

원자력발전소의 일차 냉각계통은 고온, 고압 및 고 방사선장의 가혹한 환경에 노출된다. 이에 따라서, 원자로 냉각계통에서는 부식 생성물이 발생되게 된다. 아울러 핵연료로부터 발생하는 방사화물의 일부도 일차측의 냉각수로 흘러들어 가게 된다. 부식 생성물은 원자로실 내부에서 고에너지 중성자에 의해 방사화된 후, 계통 내를 흘러다니다가 계통의 재료 표면에 침착되게 된다. 계통의 표면에 침착된 방사성 물질은 열전달 효율을 떨어뜨리거나, 유체 계측기기의 정확도를 저하시키며, 작업자의 방사선 피폭량을 증대시킨다. 이를 방지하기 위해서 오염 물질의 생성을 억제하고, 오염 물질이 재료 표면에 침착되는 것을 방지하며, 냉각수 내의 오염 물질을 효과적으로 제거하는 것이 필요하다. 특히 새로운 규제 환경에서는 작업자에 대한 보다 엄격한 선량 제한(년간 50 mSv에서 5년간 100mSv)을 요구하고 있고, 신형원자로나 차세대 원자로에 대한 URD에서도 현재의 발전소 작업자 피폭 수준인 600 man-rem/yr을 100 man-rem/yr로 대폭 낮추도록 요구하고 있다.

경수로형 원자력발전소의 일차계통 냉각수 정화를 위해 화학체적제어계통에서 사용되는 유기이온교환수지는 제염효과가 우수하고 공정이 단순하기 때문에 광범위하게 활용되고 있으나 이러한 이온교환수지는 냉각수의 정화시 이온성 부식생성물만을 제거하는 것이 아니라 비이온성 부식생성물도 함께 제거하기 때문에 수지의 수명이 빨리 단축되며 재생하지 않기 때문에 많은 폐이온교환수지가 발생된다. 현재 사용된 이온교환수지의 처리는 감용 처리 기술이 확립되어 있지 않기 때문에 대부분 원자력 발전소 내

에 장기간 저장하거나 시멘트로 고화시켜 처리해 오고 있다. 폐수지를 시멘트와 같은 고화재를 써서 고화하는 경우에 폐수지의 방사능이 방사선피폭과 관련하여 작업에 어려움을 줄 수 있으며, 폐수지의 방사능은 고화 자체의 기술적인 문제와 함께 고화된 폐기물의 취급과 저장공간의 확보에도 어려움이 있으며 팽윤성, 부피 감용의 한계 및 금속성분의 침출 가능성이 높다. 이와 같이 이온교환수지의 시멘트 고화방법은 문제점을 내포하고 있어 일차계통 냉각수 정화를 위해 사용되는 이온교환수지의 대체공정으로 전기탈이온 공정이 거론되고 있다. 전기탈이온 공정은 이온교환수지공정과 전기투석공정을 결합한 접합분리공정(hybrid separation process)으로서 제염효율이 이온교환수지와 비슷하며 일차냉각수와 같은 낮은 전해질 농도에서 전기투석보다 전력소모가 적다. 또한 이온교환수지 표면에서 전기적인 포텐셜에 의해 물이 수소이온과 수산화이온으로 분해되어 이온교환수지를 전기화학적으로 재생하여 연속적으로 사용할 수 있으며 이온교환수지의 시멘트 고화처리에 따른 문제점이 없다. 1987년 Milipore Co.에 의해 처음으로 상업화가 된 이래 아직까지도 US. Filter, Milipore, E-Cell, Electropure, Ionics 등 일부 회사에 의해서만 생산되고 있으며 기득권 확보를 위한 연구에 박차를 가하고 있다. 특히 US. Filter와 Milipore의 전기탈이온 장치에 대한 특허분쟁은 이를 잘 반영하고 있다. 본 연구에서 전기탈이온 시스템의 공정설계와 개발, 특성분석, 그리고 이온전도성 스페이서의 합성을 통해 전기탈이온법의 체계적인 기초연구를 수행하였다.

영구자석을 이용한 마그네틱 필터링 기술은 원자력발전소 일차계통 냉각재내 입자성 방사화 부식생성물(CRUD : Chalk River Unidentified Deposit)과 일반산업시설의 계통내 부식물을 제거를 목적으로 하는 기술이다. 본 기술은 부식생성물의 주성분인 철 화합물이 자성에 의해 영향을 받는 점에 착안하여, 강한 자기장을 형성할 수 있는 희토류 자석을 사용하여 마그네틱 필터를 개발하는데 목적이 있다. 자기장을 이용하여 필터링하는 것은 그 사용환경이 다른 필터에 비해 광범위하다는 특징이 있다. 즉, 고온 고압 환경에서도 그 적용이 용이하다는 큰 장점이 그것이다.

원자력 발전소의 경우, 방사선 작업 종사자의 피폭관리 및 피폭 저감화는 아주 중요한 문제이므로 마그네틱 필터를 이용하여 원전 종사자 피폭의 상당량을 차지하는 CRUD 입자를 분리함으로써 작업자의 피폭량을 줄일 수 있다. 국내의 경우 고리 1 호기가 1978년 운전개시로부터 20년이 되어 CRUD로 인한 작업자 피폭 및 세관파손 등의 심각한 문제를 안고 있으며, 이러한 문제는 다른 후속기들도 공동으로 안고 있는

문제이다.

현재 연구되고 있거나 고려중인 피폭 저감화 방안으로는 작업의 자동화, 원격화, 복수여과기 등의 개량에 의한 CRUD의 저감화, 수화학적 방법(주로 고 pH 운전)에 의한 CRUD 발생의 억제, 내식성 철강 소재의 사용, 금속 구조물 가공기술의 개량에 의한 용접선의 최소화 등이 있으며 각종 기술개발과 이들 기술의 작업현장에의 응용이 꾸준히 실시되었다. 이상과 같은 기술들을 80년대 초반부터 연구 및 적용중인 일본의 경우 원자력 시설에 대한 방사선 작업 종사자의 피폭은 감소 추세에 있다. 근본적으로 현재 까지 CRUD 저감화는 CRUD 발생자체를 줄이려고 시도했으며 발생한 CRUD에 대한 제거는 주로 발전소 정지기간에 이루어지고 있다. 또한 현재 고 pH운전, 미세 입자 제거용 필터 설치 등을 통하여 작업자 피폭 저감화를 시행중이나 고 pH운전은 전체운전기간 중 실시할 수 있는 운전기간이 짧으며, 미세 입자 제거용 필터는 차압으로 인하여 연속적인 사용이 불가능하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 운전기간 중 연속적으로 CRUD를 제거할 수 있는 마그네틱 필터를 이용한 CRUD 분리장치의 기술 개발이 필요하다.

본 기술을 이용하여 원자로 1차 계통 내에 발생하는 CRUD를 효과적으로 제거하는 기술의 개발과 실용화는 원자로의 보수점검 비용과 정기점검 비용 절감 측면에서 매우 중요한 과제이며 원자력 발전소의 2차 폐기물 감소에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

또한 본 기술은 원자력산업 이외에도 고온·고압의 공정중에 철화합 불순물을 제거하려는 일반 산업시설에도 응용 가능하며, 본 연구에서 개발하려는 장치는 일반적인 보일러 또는 냉각시설의 경우 배관계통이 노후되면서 발생하는 부식물들을 효과적으로 제거할 수 있으므로 산업시설 전반에 미치는 파급효과가 매우 클 것으로 예상된다.

본 기술을 이용하여 원자로 1차 계통 내에 발생하는 CRUD를 효과적으로 제거하는 기술의 개발과 실용화는 원자로의 보수점검 비용과 정기점검 비용 절감 측면에서 매우 중요한 과제이며 원자력 발전소의 2차 폐기물 감소에도 기여할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 본 기술은 원자력산업 이외에도 고온·고압의 공정 중에 철화합 불순물을 제거하려는 일반 산업시설에도 응용 가능하며, 본 연구에서 개발하려는 장치는 일반적인 보일러 또는 냉각시설의 경우 배관계통이 노후되면서 발생하는 부식물들을 효과적으로 제거할 수 있으므로 산업시설 전반에 미치는 파급효과가 매우 클 것으로 예상된다. 고온·고압에서의 마그네틱 필터링 기술을 통한 원전 작업자 피폭의 저감화는 국제 방

사선 방호 위원회의 권고 60 (ICRP 60)에서 권고하는 작업자 피폭량의 하향 조정 지침에도 매우 잘 부합되는 기술이며, ALARA(As Low As Reasonably Achievable) 즉, 방사선 방호의 최적화 및 최소화 측면에서도 이 기술의 적용은 매우 중요하다. 원자력 시설물의 건설에 주민들이 반대(NIMBY)하고 있는 사회적 상황을 볼 때 국민 수용성은 원자력 발전의 중요한 문제라고 할 수 있으며, 본 기술을 원자력 발전소에 적용 시에는 ALARA 원칙에 의해 작업자 피폭의 감소뿐만 아니라 원자력 시설에 대한 국민 수용성을 증진시킬 수 있는 능동적 대응 방안으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

제 2절 연구목표 및 범위

1. 전기탈이온 시스템의 개발 연구

전기투석과 이온교환수지 공정의 혼합공정인 전기탈이온 시스템은 원자로 일차냉각수 내의 방사능 피폭의 주요인이 되고 있는 이온성 물질의 제거를 위해 사용된 기술이다. 1단계에서는 주로 전기탈이온 공정의 개념확립 및 이온교환매개체에 대해서 연구가 중심이며, 2단계에서는 전기탈이온 공정 설계, 이동현상규명, 이온교환매개체 개발에 중점을 두고 있다. 특히, 2단계에서는 마그네틱 필터와의 연계실험으로 입자성 물질과 이온성 물질의 제거에 대한 공동 연구 수행을 목표로 하고 있다. 전체적인 전기탈이온 공정에 대한 해석과 공정설계 및 일차냉각수 정확도를 위한 기반기술 확보가 또한 주요연구 내용이다.

2. 마그네틱 필터 개발 연구

1단계 연구에서는 주로 마그네틱 필터개발을 위한 기초연구(예: 자장해석, 필터의 개념설계 등) 수행되었으며, 당해단계(2단계)에서는 그 결과를 바탕으로 하여 마그네틱 필터를 직접 제작하여 성능테스트를 수행하는데 주안점을 두고 있다. 당해단계 2년을 세분하여 연차별 주요 목표 및 연구내용을 서술하면 다음과 같다.

3차년도(당해단계 1차년도)에는 1단계에서 기초 제작된 마그네틱 필터의 예비실험을 통해 제거율에 영향을 주는 인자를 도출하며, 그 결과를 바탕으로 개선된 마그네틱 필터링 장치를 제작하는데 목적이 있다. 주요 연구 내용으로는 다양한 조건(유속, 자석의 회전 속도 등)의 변화를 통해 불순물 입자의 제거 효율을 도출하고, 부차적으로 실험

전후 입자의 농도 분석방법을 정립하는 것이다. 그리고 입자의 제거 효율을 높일 수 있는 기하학적인 인자(마그네틱 필터의 구조와 관련)를 고려하여 개선된 마그네틱 필터를 제작하는 것 또한 주요 연구 내용이다.

4차년도(당해단계 2차년도) 연구의 주요 목표는 제작된 마그네틱 필터링 장치를 이용하여 다양한 조건에서 많은 실험을 수행하여 필터의 성능을 테스트 하는데 주 목적이 있다. 이를 위해 유속이나 자석의 회전 속도뿐만 아니라 마그네타이트에 국한되었던 불순물 입자를 니켈 페라이트나 코발트 페라이트 등을 이용하여 그 제거 효율을 도출하는 것 또한 연구내용에 포함되어 있다. 그리고 입도 분석기를 이용하여 입자 크기 별로 제거 효율을 분석하는 내용과 입자의 크기를 크게 해주는 조립장치(size enlarger)의 개념설계에 대한 내용 또한 당해연도 연구내용이다.

3. 부식생성물 발생 연구

당해 단계에서는 발전소에서 생성되는 부식생성물의 대부분을 차지하고 있는 니켈 페라이트계 부식생성물을 모사 생성시킬 수 있는 고온 고압 장치를 제작하고, 제작된 장치로부터 생성된 부식생성물의 특성을 분석하는 연구를 수행하는 것이 주요 연구 내용이다. 3차년도(당해단계 1차년도)에는 전 단계에 수행했던 내용을 바탕으로 고온 고압용 입자성 부식생성물 발생 장치 제작하는 것이 연구 목표이며, 주요 연구내용은 니켈 페라이트계 부식생성물 생성 방안 도출과 고온 고압용 부식생성물 발생 계통을 설계 및 제작하는 것이다.

4차년도(당해단계 2차년도) 연구의 주요 내용은 제작된 고온 고압용 부식생성물 발생 장치를 이용하여 발생 실험을 수행하고, SEM 관찰과 EDX 분석을 통하여 발생된 부식생성물의 미세 구조 관찰 및 성분 분석 수행하는 것이다.

제 2 장 국내 · 외 기술개발 현황

[전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물의 제거] 분야

원자력 발전소의 일차냉각수 정화를 위해 전기탈이온 시스템을 적용한 사례는 전무하기 때문에 방사성 폐액 또는 그와 유사한 연구사례를 아래에 예시하였다.

1) 외국의 경우

| |
|--|
| <p>사용자: Nebraska Public Power District 위치: Cooper Nuclear Station, Nebraska 적용년도: 1997 응용: High purity water for boiler feed 유입수: Well water 유입수질: High in bacteria, high in barium & manganese, high bicarbonate, very high iron and high silica. High hardness, 750 ppm TDS 유출수질: 18 megohm-cm resistivity 처리용량: 60 gpm 적용기술: Multimedia Filtration (MF), Activated Carbon Filtration, Degasification, Ultraviolet(UV), Ultrafiltration (UF), Reverse Osmosis (RO) 기술제공: IONICS</p> |
| <p>사용자: Florida Power and Light 위치: Cutler Station, Florida 적용년도: 1997 응용: High purity water for boiler feed 유입수: Well water 유입수질: 300 ppm TDS 유출수질: 10 megohm-cm resistivity 처리용량: 50 gpm 적용기술: Reverse Osmosis (RO), Electrodeionization(EDI) 기술제공: IONICS</p> |
| <p>미국의 남부 캘리포니아 Edison 발전소의 여러 곳에 US Filter에서 CDI 시스템을 보충수처리시스템인 순수처리시스템에 적용하여 매우 좋은 결과를 얻었다고 보고</p> |
| <p>1994년 싱가포르의 Chartered Semiconductor Manufacturing에 초순수 공급을 위한 대단위 CDI 시스템을 공급하여 운전 중에 있다.</p> |

국외에서는 전기탈이온 장치의 설치방식이 이동성이 없는 현장고정에서 이동가능한 트레일러 또는 컨테이너 탑재 방식으로 전환되었다. 트레일러 탑재방식은 예비 시운전과 표준화로 비용의 합리화가 이루어졌고 또 현지에서의 공장건축량, 시운전을 포함한 설치비용 등을 고려하면 트레일러 탑재식은 경제적인 것으로 인정받았다. 따라서 트레일러 탑재식 개발에 주력하게 된 것이다. 시장에서는 이러한 비용의 합리화로 인해 반도체 산업과 원자력과 같이 기술개발이 빠른 사업의 경우 수처리 기술도 그에 대응해 장치를 교체하거나 공장의 증설개축시, 가동이 용이한 트레일러 탑재식 시설의 장점이 받아들여져 실용화가 이루어지고 있다. 현재 트레일러 탑재식으로는 총용존고형물의 변동이 큰 급수에 사용할 수 있는 UF/EDR/RO/EDI를 탑재한 방식과 UF/RO/EDI를 탑재한 두 가지 방식이 있다. 용량은 4.5 m³/hr, 11.3 m³/hr이 주를 이루고 있으나 22.7 m³/hr도 포함해 3 가지 표준형이 있다. 또 고객의 요구에 따라 이동가능한 트레일러와 함께 반설치방식이라고 할 수 있는 바퀴없는 컨테이너에도 탑재할 수 있다. 전기탈이온 트레일러 탑재식의 예로는 Florida Power & Light, Turkey Point 1, 2 화력발전소가 있다. 가스와 석유연소에 의한 80 만kW 용량의 발전소로 일 반음료수가 급수원이다. 현장에서 이온교환수지의 재생작업을 생략하기 위해 여러 가지 수처리법을 검토하던 중 폭풍피해로 인해 긴급하게 설치한 트레일러의 효과가 입증되었다. 그리고 재생용 약품저장, 취급, 폐기과정 등을 생략하기 위해 전기탈이온 장치를 포함한 45 m³/hr 용량의 트레일러 탑재식이 도입되었다. 원자력발전소에서 전기탈이온 트레일러 탑재식에 의한 용수공급의 예는 Grand Gulf 원자력발전소로 1991에 가동을 개시하였으며 용량은 11.3 m³/hr이다.

2) 국내의 경우

- 방사성폐기물 처리/기반기술 개발: 제염,해체기술 개발: 재생성 LOMI제염기술 개발
- 한국 원자력연구소 부설 원자력 환경관리센터, 1995

통상적으로 제염폐액은 이온교환방법에 의해 탈염시켜 처리되어 왔다. 이로 인해 발생하는 폐이온교환수지는 고정화시킨후 처분하게 된다. 폐수지내 포함된 착화제는 방사성폐기물 처분시설에서 핵종이동을 유발할 수 있는 잠재력을 갖기 때문에 처분안정성을 저해할 소지가 있다. 따라서 제염기술 개발 동향은 제염에 의해 발생하는 폐기물양을 더 작은 부피로 감용시키는데 초점을 맞추어 제염기술 자체를 개선하여 방사성폐기물 발생량을 줄이려는 연구가 계속 진행되고 있다. 제염폐액으로부터 방사성핵종 및 금속이온을 제거시키고 제염제를 재생시켜 다시 제염에 반복사용함으로써 제염폐기물 발생량을 현저하게 줄일수 있는 방법을 제시하고 있다.

한국원자력연구소 부설 원자력 환경관리센터에서 제염제의 재생을 위해 전기탈이온법을 사용하였다. 즉, 이온교환수지 공정은 그대로 사용하고 폐기되는 이온교환수지를 재생시켜 반복사용하는데 있다. 원자력 환경관리센터의 위와 같은 연구는 본 연구의 실현가능성을 더욱 증명하는 것이다. 본 연구가 제시하는 시스템은 전기탈이온 시스템으로 이온교환수지 공정을 대체하여 제염폐액의 정화와 동시에 재생을 실시하여 한 공정으로 두 공정의 역할을 하는데 있다.

위에서 보여지듯이 국외 기술개발은 기업체적인 면에서 기술이 개발되고 있으며, 국내의 기술은 거의 연구가 이루어져 있지 않다. 하지만, 현재 국내의 전기탈이온 기술은 원자력기초연구를 통해 이온전도성 스페이서의 합성, 전기화학적 특성 분석, 그리고 공정개발 분야에서 독자적인 기술을 광주과학기술원 청정분리연구실에서 보유하고 있으며 확보된 기존의 전기탈이온 기술을 제시하였다.

(1) 전기탈이온 시스템에서의 중금속 침전 방지를 위한 다층식 충전 방식 기술

전기탈이온 공정에서 중금속을 제거시 전기탈이온 공정에서 일어나는 물분해로 인해서 중금속 침전이 일어난다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 다층식 충전방식을 채택한 전기탈이온 장치를 개발하였으며, 해외학회 발표와 논문제출, 특허출원등을 통해 학회와 업계로부터 좋은 반응을 얻고 있다.

(2) 전기탈이온용 양이온교환 폴리우레탄 스페이서의 개발

전기탈이온 장치에 사용되는 이온교환수지의 수리적인 저항을 억제하고 제거율을 높이기 위한 기술로서 폴리우레탄 스페이서가 개발되었다. 이는 현재 특허출원중에 있으며, 전기탈이온 장치에 적용시 98%의 제거율을 보여주고 있다.

(3) 전기탈이온용 혼성고분자 스페이서의 개발

전기탈이온 장치에 사용되는 이온교환수지의 대체물질로서 혼성고분자를 이용한 스페이서를 개발하였다. 이는 현재 특허출원중이며, 전기탈이온 적용시 99%의 제거율을 보여주고 있다.

(4) 플라즈마 그래프트 이온교환스페이서의 개발

이온교환섬유에 플라즈마 조사법을 이용하여 라디칼을 형성시켜 이온교환섬유를 제조하였으며, 높은 제거율, 높은 전기적 재생율, 높은 투과율, 충전의 용이함을 가지고 있으며, 기존의 전기탈이온 장치내의 이온교환수지를 대체할 수 있는 가장 효과적인 매개체로 현재 국내에서 각광받고 있으며 현재 특허 출원중이다.

(5) RO-CEDI 공정을 이용한 초순수 제조공정개발

원자력 발전소 및 반도체 산업에 이용되는 초순수의 제조공정으로서 RO-CEDI 공정이 현재 검증이 되었으며, 제조된 초순수는 16.7M Ω cm으로서 원자력 발전소 및 일반 발전소의 보충수 기준인 10 M Ω cm보다 훨씬 높은 수질을 나타냄으로서 전기탈이온 공정의 순수제조 가능성이 입증되었다. 또한 개발된 전기탈이온 공정은 약이온종을 99% 제거하는 능력을 가지고 있음이 검증되었다.

(6) 마그네틱 필터-전기탈이온 접합공정개발

마그네틱필터의 후 공정으로 전기탈이온 공정을 개발함으로써 장기간 안정성을 확보하였으며, 이온성과 입자성을 99 % 제거하는 공정이다.

(7) 전기탈이온용 이온교환막의 개발

음이온교환막의 물분해 현상을 억제하기 위해 방사선그라프트방법을 이용하여 이온교환막이 개발되었고 기계적 강도이외에 기존의 상용막보다 높은 성능을 보임으로서 현재 기계적 강도를 높이기 위한 연구가 진행 중이다.

(8) 이온교환매개체 특성분석방법개발

현재 본연구실에서 전기탈이온의 특성분석을 위한 연구가 진행되고 있으며, 여러가지 특성분석 방법이 개발되어 개발된 이온교환매개체의 전기탈이온 적용여부를 보여주는 중요한 판단 자료가 되고 있다.

(9) 약이온종의 제거시스템 개발

현재 전기탈이온 공정 및 전기투석을 이용한 일차냉각수 내의 약이온종인 붕소의 회수 제거 시스템을 개발하여 원자력 관련 좋은 평가를 받고 있다.

(10) pH 조절 기작 개발

양이온 교환매개체를 이용한 전기탈이온 공정을 이용하여 현재 pH 조절 시스템을 개발하였고, 현재는 물분해로 인해 어려움이 생기는 음이온 교환매개체를 이용한 전기탈이온 공정에서 pH 조절시스템을 개발중이다. 음이온 교환매개체에 대해 pH 조절이 어려운 이유와 매커니즘이 밝혀졌고, 향후 곧 pH 조절이 가능할 것으로 보인다.

(11) 이온의 제거기작

현재 전기탈이온 공정에서 이온의 제거 기작이 본 연구실에서 연구되어 코발트와 철의 제거메커니즘이 밝혀졌다.

(12) 전기전도도 모델

전기전도도 모델을 개발하여 물분해가 없는 상황에서 전기탈이온 시스템의 전력소모와 저항을 예측하는 모델이 개발되어 현재 적용연구 중이다.

[마그네틱 필터에 의한 부식생성물의 제거] 분야

방사성 부식생성물 제거를 위한 연구는 캐나다의 초크 리버(chalk river) 사이트에서 처음 발견된 이후로 전세계적으로 연구가 광범위하게 진행중이다. 원자력발전소 폐기물 처리 계통에는 증발기, 이온교환수지, 여과기(filter) 등이 사용되고 있으며, 최근에는 원심분리기, 선택성 이온교환수지가 일부 사용되고 있다. 그 외에도 한외여과, 역삼투,

전기투석과 같은 신기술이 연구되고 있다. 이러한 제거방법들은 방사성 부식 생성물 이외에도 핵분열 생성물 및 다른 불순물제거에도 사용되고 있다. 입자성 부식생성물 제거를 목적으로 하는 제거방법은 거의 여과기(filter)에 의존하고 있으며, 제조 기술의 발달로 현재는 0.45 μm 의 메쉬를 가진 필터가 일부 적용중이나, 미세필터일수록 필터 양단에서 압력차이가 발생하여 유체 흐름에 방해를 줘 연속적인 사용이 어려운 단점이 있다.

방사성 부식생성물의 자기적 성질을 이용하여 제거하려는 연구는 1980년대 전자기 필터의 연구가 대표적이다. 고온 고압 환경에서 대응량으로 정확할 수 있는 장점이 있어 전 세계적으로 전자기 필터의 채택을 고려하였으나 적용단계에 있어 일부 문제점이 (역세척 문제 등) 발생되어 현재는 독일의 일부 발전소에서만 채택하고 있는 실정이다. 국내에서도 1980년대 중반 한국전력공사에서 전자기 필터와 관련된 연구를 일부 수행하였다.

전자석 대신 영구자석을 이용한 필터는 1980년대 일본에서 일부 수행이 되었다. 일본의 경우 IHI 사는 지금까지 원자력 시설의 피폭 저감화 대책기술의 개발과 이를 이용한 원자력 발전소 보수·개량공사 및 정기검사 등의 작업에의 적용을 통해 효과적이며 실제적인 기술확립에 성공해 왔으며, 1981년에 부식생성물 분리장치 개발에 착수하여 1982년부터 일본 원자력 연구소와 공동연구를 진행하였다. 또한, 1988년도에는 공동 개발한 분리장치의 고온·고압의 조건 하에서 내구성 및 건전성을 확인하기 위하여 노르웨이 HALDEN 연구소의 원자로 HBWR의 loop No.4에 설치하여 실증시험을 실시하였다. 이를 통해 마그네틱 필터를 이용한 CRUD 분리개념을 기본적으로 확립하면서 실용화 가능성을 확인하였다.

고온·고압 loop의 설치 및 활용은 기술적 및 경제적인 이유로 인하여 국내에서 그 경험이 부족하다. 최근 원자력 발전소의 수명연장과 관련하여 계통재질의 건전성 평가 연구가 일부 수행되고 있으나, 대부분 연구기관에 집중되어 있는 실정이다. 학계에서는 현재 본 과제를 수행중인 팀에서 오토 클레이브를 이용하여 고온 고압 환경하에서의 실험적 연구가 진행중이다. 이를 토대로 한 본 연구는 국내에서의 기술자립이란 측면에서 그 의의가 있으며 기존에 외국에 의존하던 수화학 실험 data를 국내에서 생산하고 그 노하우를 얻을 수 있는 의의가 있다는 점에서 기술적 중요성이 크다.

제 3-1 장 연구개발수행 내용 및 결과

[전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거] 분야

제 1 절. 연구개요

전기탈이온 시스템이 원자로발전소에 응용되기 위해서는 기존의 이론을 정립하고 새로운 기술을 적용하여야 한다. 일반적으로 전기탈이온 시스템은 크게 장치부분과 이온교환매개체 부분으로 크게 나뉘고, 이온교환 매개체 개발 및 특성분석, 공정개발 및 공정에서 이동현상 연구가 전기탈이온 공정의 주된 연구부분이다. 따라서 본 연구에서는 전기탈이온 시스템을 크게 공정설계 및 개발, 이온 전도성 스페이서의 개발 및 특성분석, 전기탈이온 공정의 이동현상 해석 및 적용으로 크게 나누어 연구하였다.

1. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발

가. 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수의 제조

원자력 발전소에서 보충수 생산을 위한 RO-IX (역삼투-이온교환수지) 공정의 대체 공정으로서 RO-CEDI (역삼투-전기탈이온) 공정실험이 수행되었다. 1.1m²의 유효 막면적을 가지는 역삼투 공정이 개발되었고, 역삼투공정에 대한 유입수로는 수돗물 (64μs/cm)을 이용하여 시행하였다. 1 cell pair 3 compartment를 가지는 전기탈이온 공정이 역삼투 공정의 후공정으로 사용되었다. 공정변수의 변화에 따라서 RO-CEDI 접합공정 성능이 분석되었으며, 전기 전도도와 물분해 현상을 이용하여 전기탈이온 공정의 현상론적인 변화들을 설명하였다. 또한 전기탈이온 장치의 약이온종 제거 성능을 실험하기 위해서 실리카와 붕소를 이용하여 실험한 결과 99.9 %의 높은 제거 성능을 보였고, 접합공정을 이용해 제조된 보충수는 16.7MΩ cm의 저항을 보임으로서 RO-IX 공정의 대체공정으로서 RO-IX공정의 성능을 입증할 수 있었다.

나. 전기탈이온 장치의 개선 및 장기안정성 연구

전기탈이온 공정을 개선하고 전기탈이온 시스템의 장기안정성을 연구하기 위해서 유효 막면적 1,000 cm²이상의 연속전기탈이온 장치를 제작하고 300 시간동안 운전하였다. 전기탈이온 장치를 4 compartment로 제작함으로써 코발트의 착화합물 형성을 억제하

고 파울링(fouling)을 억제하였다. 그 결과 코발트 제거율을 99% 제거하였으며, 유입압력을 0.2 atm으로 유지함으로써 개발된 전기탈이온 장치가 장기안정성을 보이는 것으로 나타났다.

다. 마그네틱 필터와 전기탈이온 시스템의 연계

원자력 발전소에서 방사성 부식생성물의 제거를 위한 연계실험으로서 마그네틱필터-전기탈이온 접합공정을 이용하여 부식생성물 제거실험을 수행하였다. 시간당 120 liter의 처리 용량을 가진 파일롯 스케일의 전기탈이온 장치가 개발되었다. 유입수는 원자력 발전소 일차냉각수중 입자성 물질로서 Fe_3O_4 가 선정되었고 가장 많은 방사성 물질인 니켈과 코발트이온이 이온성 물질로서 선정되었다. 이번에 개발된 공정에서 마그네틱 필터는 입자성 물질의 제거에 사용되었고 전기탈이온 장치는 마그네틱 필터의 후공정으로서 이온성 물질의 제거에 사용되었다. 전기탈이온 장치와 마그네틱 필터와의 접합공정은 파일롯 스케일에서 이온성 물질과 입자성 물질을 동시에 99% 제거함으로써 원자력 발전소에서 사용 가능성을 입증하였다.

2. 이온전도성 스페이서의 개발 및 특성분석

가. 방사선 그래프트 방법에 의한 이온교환막 합성 방법 개발

효과적인 전기탈이온 공정의 운영을 위해 전기화학적 특성이 우수한 음/양 이온교환막의 개발이 요구되어지며, 특히, 이온교환막 공정에서 일어나는 막표면의 물분해 현상을 견딜 수 있는 이온교환막의 개발은 전기화학공정을 운전하는데 무엇보다도 중요하다. 따라서, 이번연구에서는 기존의 4차 암모늄 그룹을 대체할 수 있는 음이온 교환기로서 방향족 피리디니움을 도입한 음이온 교환막 제조방법을 개발하였다. 제조된 이온교환막은 상용막과 비교하여 운반율, 전기저항과 이온교환용량에 있어서 더 우수한 결과를 보였으며, 기계적 물성에서는 다소 떨어졌지만, paste 법을 이용한 이온교환막의 제조시 물분해에 따른 높은 화학적 내성을 가진 이온교환막을 제조할 수 있는 가능성을 제시하였다.

나. 플라즈마 그래프트 방법에 의한 이온교환스페이서의 합성 방법개발

이온교환수지를 충전한 전기탈이온 장치들은 장기간 사용시 회석실 내에서 관로흐름

을 발생, 유효막 면적의 감소, 전류효율의 감소, 특히, 이온교환수지 사이의 마찰에 의한 마모현상은 전기탈이온 장치에서 제조된 물을 오염시킴으로서 많은 문제를 일으키게 된다. 따라서 이러한 문제를 극복하기 위한 방법으로 플라스마를 이용하여 이온교환매개체로서 이온교환섬유를 제조하였다. 플라스마로 제조된 이온교환섬유가 전기탈이온 공정 내에 장착되어 사용될 경우 기존 이온교환수지와 비교하여 높은 투과계수, 높은 반응속도, 높은 물분해 효과를 가지는 것으로 나타났다, 이는 제조된 이온교환섬유가 기존의 전기탈이온 장치의 한계점의 대부분을 극복할 수 있는 것으로 나타나 원자력 일차냉각수 정화에 효과적으로 사용될 수 있는 것으로 나타났다.

다. 이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석

현재 전기탈이온 공정에서 이온교환수지의 대체물질로서 개발된 이온교환 폴리우레탄을 합성하고 특성분석을 시도하였다. 이온교환폴리우레탄은 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 이용하여 제조하였으며, 함수율, 이온교환용량, 전기전도도를 측정하고 porous plug model을 이용하여 기하학적인 정보를 얻었다. 원자로 일차냉각수 정화를 위한 전기탈이온 공정에 사용되기 위해서 코발트의 제거에 대한 영향이 연구되었으며, 흡착등온식을 이용하여 반응속도 상수를 계산하였다. 그 결과 제조된 폴리우레탄 스페이서가 전기탈이온 장치에 적합한 것으로 나타났으며, 이온교환수지보다 높은 반응속도상수를 가짐으로서 전기탈이온 공정 내에서 빨리 정상상태에 도달하는 것으로 나타났다. 또한, 제거효율면에서도 기존의 전기탈이온 공정과 같이 98%의 제거율을 나타내는 것으로 나타났다.

라. 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구

실제 일차냉각수 내에서는 다양한 종류의 금속이온이 존재하고 있고, 실제 상황을 보다 잘 모사하기 위하여 단일 금속이온의 흡착량 및 흡착속도에 관한 결과를 중심으로 양이온 교환수지에 대한 다성분 금속이온의 흡착반응 속도에 대해서 살펴보았다. 그결과 다성분계 내에서 흡착도(adsorption affinity)가 좋은 물질은 흡착되어 있던 이온을 탈착시키면서 반응을 함으로서 이온교환평형이 이루어짐을 알 수 있었다. 온도의 영향을 알아보기 위해 Langmuir 흡착등온식을 적용하였고, 그 결과 온도가 증가하면 이론적 최대 흡착량이 대체적으로 감소함을 알 수 있었다.

3. 전기탈이온 공정의 이동현상 및 일차냉각수중 수화학 연구

가. 약이온종인 붕산의 제거기작

가압경수로형 원자력 발전소에서 핵연료봉의 반응도는 붕산의 높은 중성자 억제 능력 때문에 일반적으로 붕산을 사용하여 제어한다. 따라서, 이번 연구에서는 전기탈이온 장치내에서 붕산의 제거 메커니즘이 연구되었다. 그결과 이온교환수지와 이온교환섬유를 충전한 전기탈이온 장치에서 붕산의 제거 메커니즘은 주로 bipolar interface에서 일어나는 물분해 현상에 기인하였다. Bipolar-interface inhibitory layer를 전기탈이온 장치에 설치한 결과 물분해 감소효과를 보였으며, 제거율이 낮아짐을 알 수 있었다. 이러한 결과는 고 물분해 현상이 높은 붕산의 제거율과 관련있음을 알 수 있었다. 전기탈이온 장치에서 붕산의 제거율은 이온교환수지의 경우 약 94%, 이온교환섬유의 경우 약 90%를 보여주었다.

나. pH 조절 기작

원자로 일차 냉각수의 pH는 부식생성물을 제어하는 가장 중요한 화학적 변수이다. pH와 냉각재의 온도는 침적물내 구성물질의 용해도에 영향을 미치고 고체입자의 이동 과정에 영향을 주게 된다. 따라서 pH 제어는 원자로 일차계통 수질 관리상 가장 중요한 기본요소이며 최근 PWR 원전에서는 계통재질 부식의 최소화를 위하여 출력운전중 냉각재의 pH를 6.9에서 7.4범위로 하는 Modified Chemistry방법을 채택하고 있다. 따라서, 이번 연구에서는 전기탈이온 장치의 원자로 일차냉각수 내에서 pH 조절 가능성을 제시하는데 있었다. 양이온 교환섬유로 충전된 전기탈이온 장치의 pH 조절기능을 시험하였으며, 음이온 교환섬유로 충전된 전기탈이온 장치의 pH 조절 가능성을 실험하였다. 전류밀도와 유출수 pH 변화를 도식적으로 규명화 하였으며, 전기탈이온 장치가 pH 조절 기능을 가지는 것으로 나타났다.

다. 코발트 및 철이온의 제거기작

코발트 이온 및 철이온은 원자로 일차냉각수 중 방사능 피폭의 주요인 물질중의 하나이다. 따라서, 전기탈이온 내의 코발트 및 철이온의 규명은 효율적인 전기탈이온 공정의 적용을 위해서 반드시 필요하다. 현재 전기탈이온 장치는 이온교환막, 이온교환수지, 희석수와 농축수와의 상호관계로 인해서 이동현상 규명이 매우 어렵다. 따라서, 이

변 연구에서는 전기장 하에서 전기탈이온 시스템의 이온교환수지내에서 코발트 및 철 이온의 제거 기작을 밝히도록 하였다. 전기장하에서 이온교환수지 내의 이온의 이동에 관한 운동방정식을 세웠으며, Nernst-Planck식을 이용하여 겉보기 확산계수 (apparent diffusion coefficient)를 구하였다. 물분해 현상에 의한 전기탈이온 내에서의 확산계수에 대한 영향은 높은 포텐셜 하에서 많이 미치는 것으로 판단되었다.

라. 전기탈이온 전기저항 모델의 개발

전기탈이온 시스템의 운전조건에 대한 정보를 전기전도도 모델을 통해 구하였다. 이 모델의 목적은 전기탈이온 스택의 전기저항을 측정하고 이온전도성 스페이서의 유동 경로 및 유입수 경로를 관찰하여 용액 농도와 전도성 스페이서의 함량에 따른 전도도식을 유도하기 위해서 개발되었다. 이온교환수지의 전기전도도가 용액내의 염의 농도와 비례하고 이온교환수지의 제한된 흡착사이에 기인하여 Langmuir isotherm을 따르는 가정이 전제가 되었다. 전기전도도 모델식을 전기탈이온 공정에 적용했을 때, 전력소모량 및 저항을 예측 할 수 있었으며, 상당부분 타당한 것으로 나타났다. 이는 전기탈이온 공정을 원자로 일차냉각수 정화를 위해 적용할 경우 운전시 비용예측 및 현상이해를 가능케 하였다.

마. 일차냉각수 수화학 및 표면처리기술 연구

전기탈이온 공정의 원자로 일차냉각수 적용을 위해서는 입자성 부식생성물의 생성을 최대한로 억제해야 한다. 원자로 일차냉각계통은 고온, 고압 및 방사선장의 가혹한 환경에 노출된다. 따라서, 원자로 일차냉각계통의 부식생성물이 발생하고 이러한 부식생성물은 전기탈이온 공정의 운전중 전기탈이온 공정에 문제를 일으킬 수 있으며, 부식생성물의 원천적인 발생을 막는 것이 전기탈이온 공정의 효율성 증대와 원자로 일차냉각수 적용에 반드시 필요하다. 따라서, 본연구에서는 전기탈이온 공정의 적용을 위하여 일차냉각수를 분석하는 연구와 원자로 일차냉각계통의 부식생성물 억제 연구를 수행하였다. 일차냉각수를 ppb 단위로 분석하였으며, 전기탈이온 공정의 운전을 위한 수화학 연구 및 일차냉각계통의 부식저감 기술에 대해서 연구하였다.

제 2 절. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발

1. 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수의 제조

가. 서론 및 이론

현재 가압경수로형 원자력 발전소에서 RO-IX (Reverse Osmosis - Ion Exchange) 방법은 물의 정화 공정에서 가장 마지막 단계로서 적용이 되고 있으며 운전이 간편하고 공정이 간단하며 높은 제염효율을 보이기 때문에 원자력 발전소의 보충수 제조에 널리 사용되고 있다. 그러나 IX (이온교환) 공정은 이온교환용량이 초과될 경우 주기적인 화학적인 재생을 필요로 하기 때문에 강산과 강염기를 동반한 폐액이 발생하게 되고 특히 환경적인 관심이 고조되고 있는 현 시점에서 이러한 문제점은 더욱더 중요시 여겨지고 있다.

전기탈이온 공정은 전기투석과 전기탈이온 공정으로 구성된 새로운 형태의 접합공정이다. 전기탈이온 장치는 전기자체재생의 효과로 인한 화학적인 재생을 필요로 하지 않는 환경친화적인 공정으로서 그 적용분야가 급속히 늘어가고 있으며, 거의 모든 이온교환수지공정을 대체할 수 있는 가능성을 지니고 있다.

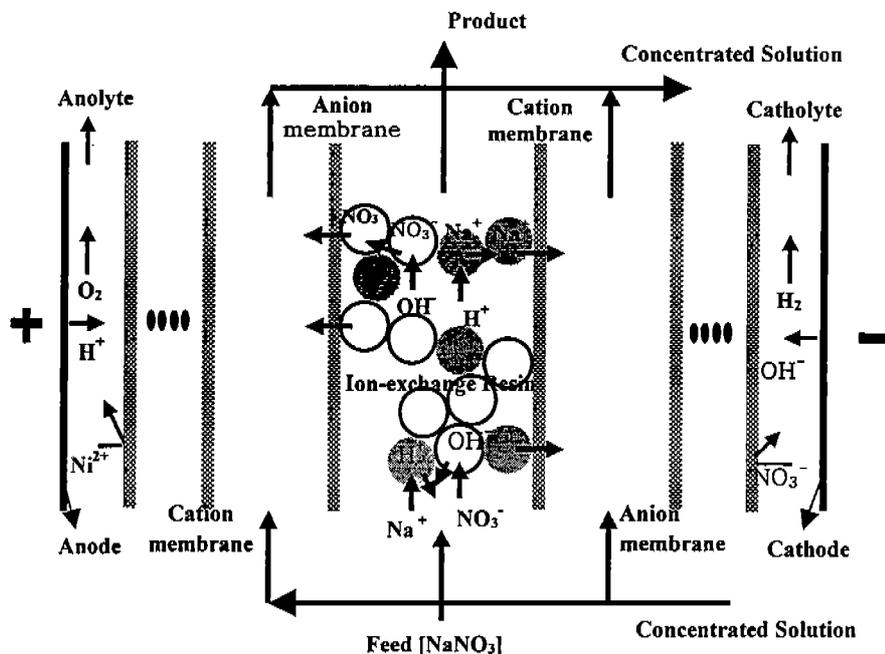


그림 1. 전기탈이온 장치의 개략적인 구성도

그림 1은 전기탈이온 장치를 나타내고 있다. 전기탈이온 장치는 전기투석과 유사한 형태를 가지고 있으며 다수의 양이온교환막과 음이온교환막이 양극과 음극사이에 병렬로 배열되어 있다. 전기탈이온 공정은 전기투석과는 달리 유입수가 유입되는 희석실(Diluting compartment)에 혼합된 이온교환수지가 충전되어 있다. 통상 이온교환수지가 충전된 부분을 희석실(Diluting compartment)이라 하고 충전되지 않은 부분을 농축실(Concentrating compartment)라 한다. 희석실 내에서는 양이온의 경우 양이온교환수지 표면을 따라 음극방향으로 이동하여 양이온교환막을 통해 농축실에서 농축이 되며, 같은 방법으로 음이온의 경우 양극방향으로 이동하여 농축이 되게 된다. 희석실의 이온교환수지는 전달 매개체로만 작용하기 때문에 소모되지 않으며, 희석실에서는 이온교환수지 표면에서 전기적인 포텐셜에 의해 일어나는 물분해 현상으로 인해 이온교환수지를 전기화학적으로 재생하게 된다. 이와 같이 전기탈이온 시스템은 재생약품 없이도 이온교환수지를 자체적으로 재생시키면서 연속적으로 탈염을 할 수 있다 [1]. 이러한 이유로, 전기탈이온 공정은 이온교환수지공정의 대체공정으로 관심을 받고 있다. 특히 전기탈이온 공정은 시스템 내에 국부적인 pH 변화를 동반하여 이온교환수지 공정에서 제거되지 않아 발전소내 보일러 시스템의 문제가 되고 있는 약이온종을 제거할 수 있기 때문에 특히 발전소용 보충수 제조공정에서 대체공정의 가능성을 더해 주고 있다.

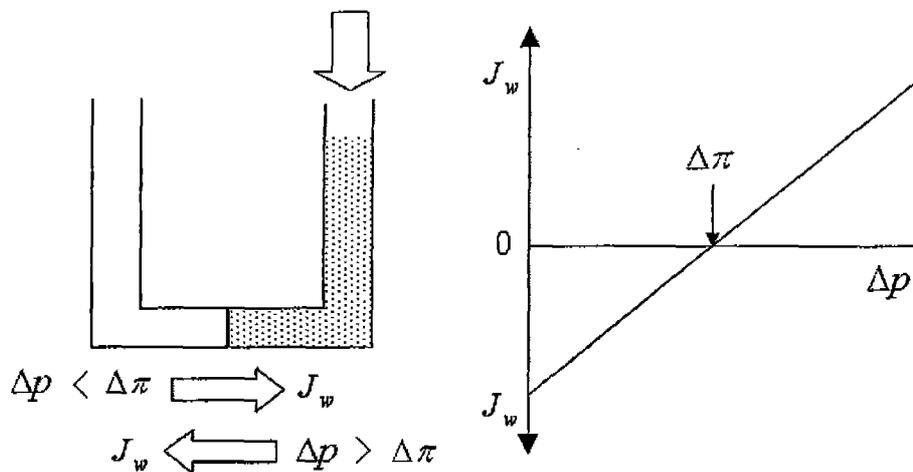


그림 2. 역삼투 공정의 기본 원리

그림 2는 역삼투 공정의 기본원리를 나타내고 있다. 역삼투막법은 반투막과 정수압을 이용하여 염용액으로부터 물과 같은 용매를 분리하는데 사용된다. 그림에서 보는 바와 같이 반투막을 사이에 두고 농도가 다른 두 용액이 존재할 때 물은 농도가 낮은

쪽에서 농도가 높은 쪽으로 이동하게 되는데 이로써 일어나는 두 용액사이의 수두차이를 삼투압이라고 한다. 하지만, 삼투압보다 더 높은 압력을 높이가 높아진 용액 쪽에 가하게 되면 물이 거꾸로 흐르는데 이를 역삼투법이라고 한다. 이러한 역삼투법을 이용하여 물질을 분리할 경우 거의 물만을 통과시키기 때문에 고순도의 물을 얻을 수 있다.

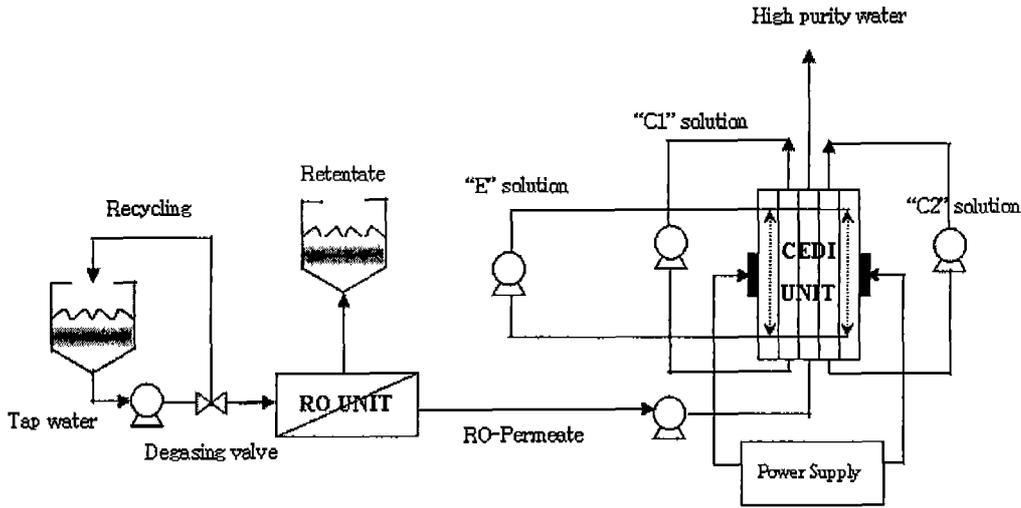


그림 3. 원자력 발전소 보충수 제조를 위한 RO-CEDI 공정도

그림 3은 이번 연구에서 원자력 발전소용 보충수의 생산을 위하여 개발된 역삼투-전기탈이온 장치를 보여주고 있다. 개발된 역삼투-전기탈이온 공정은 기존의 역삼투-이온교환수지 공정에서 생겨나는 폐액의 처리문제를 해결하고 고순수의 물을 얻는 것을 목적으로 하였다. 또한 이온교환 수지공정에서 처리할 수 없는 실리카와 같은 약이온종을 처리함으로써 효율을 높였다. 이번에 개발된 역삼투-전기탈이온 공정에서는 유기물의 제거기능은 역삼투 공정이 수행을 하며, 용존 이온의 제거기능을 전기탈이온 공정이 수행하도록 하여 일반적인 원자력 발전소의 보충수의 요구조건인 $10M\Omega\text{ cm}$ 의 고순수의 물을 제조하도록 하였다. 초순수의 측정기준은 전기전도도를 기준으로 하였는데 이는 초순수라는 개념이 1972년 Calmon은 “Ultrapure water system and Innovation” 이란 논문에서 표1 과 같이 정의되었기 때문이다. 이때 일반적인 측정기준은 저항 혹은 전기전도도이며, 미생물과 유기물에 대한 기준은 전처리 공정으로 역삼투일 경우에 초순수 분류기준에 포함되지 않는다. 따라서, 개발된 RO-CEDI의 고순수의 평가기준은 최종 흐르는 유출수를 전기전도도를 기준으로 측정하였고, 이를 저항도로 바꾸어서 표현하였다 [2].

표 1. 초순수의 판단기준

| | 비저항치(M Ω -cm) | 전기전도도(μ s/cm) | 전해질 농도(mg/l) | 비고 |
|------|----------------------|--------------------|--------------|-----|
| 순수 | 0.1 이상 | 10이하 | 2~5 | 증류수 |
| 고순수 | 1이상 | 1이하 | 0.2~0.5 | 정제수 |
| 초순수 | 10이상 | 0.1이하 | 0.01~0.02 | |
| 이론순수 | 18.25 | 0.055 | 0 | |

나. 실험 및 방법

(1) 시약 및 재료

역삼투 공정의 유입수로서 64 μ s/cm의 용수가 사용되었으며, RO 유출수가 CEDI 공정의 유입수로 사용되었다. 유입수 탱크의 용량을 100 L로 하여 유입수의 변화를 최대한 줄이도록 하였다. 농도에 따른 RO 공정의 변화를 살펴보기 위해서 유입수 농도는 1 N NaCl을 이용하여 조절하였다. RO 시스템에서의 pH 변화를 살펴보기 위해서 0.1N 염산과 수산화 나트륨을 이용하여 제조하였다. 그림 4에서 보여지듯이 개발된 RO 시스템은 (주)세한에서 제조되는 CSM 역삼투막을 사용하였고, CSM에 대한 정보가 표2에 나타나있다. 이번에 새로 개발된 전기탈이온 장치는 5 \times 10 cm²의 유효 막면적을 가지며, 회석실의 두께는 10 mm이다. 회석실 내에 Rhom and Hass 사에서 제조된 Na⁺ form의 IRN 77과 Cl⁻ form의 IRN 78의 강산성 양이온 교환수지와 강염기성 음이온 교환수지가 충전되었다. 이온교환막으로는 CMX와 AMX (Tokuyama Soda Co. Ltd)가 선정되었다.

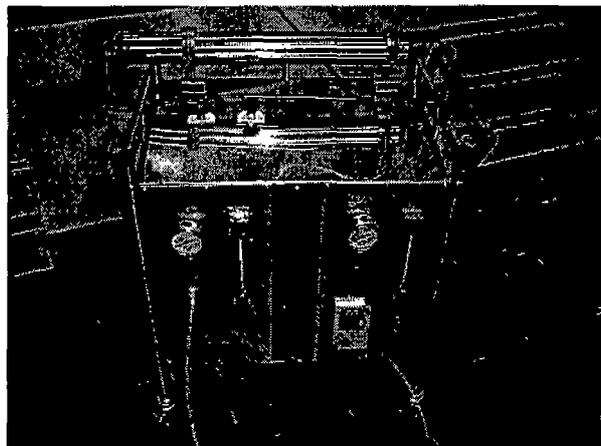


그림 4. 개발된 RO system

표 2. 역삼투 공정에 사용된 RO막의 특징

| | |
|-------------------------|-------------------|
| Effective membrane area | 1.1m ² |
| Membrane material | Polyamide (PA) |
| Surface charge | (-) |
| Form | Spiral wound |
| Diameter | 2.5 in. |
| Length | 21 in. |

(2) 이온교환수지 준비와 전기탈이온 공정내의 공극율 측정

Na⁺ form의 이온교환수지와 Cl⁻ form의 이온교환 수지를 제조하기 위해서 1M의 H₂SO₄에 2회 양이온 교환수지를 재생하였고, 다시 2 M의 NaCl에 3시간 동안 침적하여 Na⁺ form의 이온교환수지를 제조하였다. 같은 방법으로 음이온 교환수지의 경우 NaOH 1M에 2회 이온교환수지를 재생하고, 다시 2 M의 NaCl에 3시간 동안 침적하여 Cl⁻ form의 이온교환수지를 제조하였다. 이런 방법을 거친 이온 교환수지는 증류수에서 pH가 중성에 가까워 질 때까지 세척을 하였다. 회석실 내에서 이온교환수지의 공극율을 알아보기 위해서 swelling된 이온교환수지를 5×10×1cm³의 회석실 크기의 직사각형 틀에 채운후 이온교환수지의 무게를 측정하였다. 회석실 내에 이온교환수지를 선정한 후 평균값을 이용하여 직경을 구했으며, 평균무게를 구하여 밀도를 구하였다. 다음과 같은 수식을 이용하여 전기탈이온 장치 내에서 공극율을 측정하였다.

$$\varepsilon (\text{void fraction}) = \frac{V_t - V_s}{V_t} = \frac{V_t - \frac{W_m}{\rho}}{V_t}$$

이때, V_t는 회석실 내의 전체 부피이고, V_s는 이온교환수지에 의해 채워진 부피를 의미한다. W_m은 회석실내에서 이온교환수지의 무게, ρ는 이온교환수지의 전기탈이온 장치내에서 밀도이다.

(3) 이온교환수지의 전기전도도 측정

Na⁺, H⁺와 Cl⁻, OH⁻로 치환된 이온교환수지의 전기전도도의 측정을 위하여 그림 5에서 보여지는 것과 같은 Flow cell을 이용하였다. 이온교환수지를 백금전극사이의 유입실에 충전한후 이온교환수지가 정상상태에 도달할 때 까지 각기 다른 NaOH, HCl의

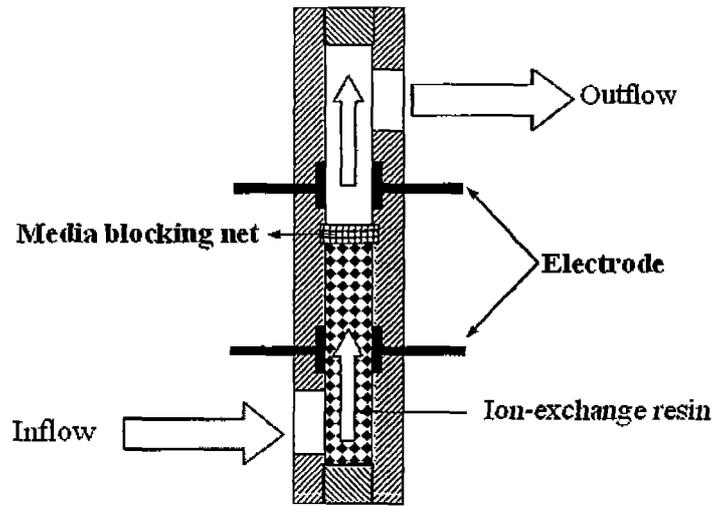


그림 5. Flow cell의 구조

유입수를 흘려주어 측정하였다. 위쪽에 있는 전극은 LCZ 미터(model 2321, NF electronics, Japan)를 이용하여 용액의 저항을 측정하였고, 아랫부분의 전극은 용액과 이온교환수지의 저항을 측정하는 데 사용하였다. 셀 상수는 다음과 같은 식을 이용하여 계산되었고, 이 값을 이용하여 각각의 농도에 따른 전기전도도를 측정하였다.

$$R = \frac{l}{k A}$$

이때, l 은 전극사이의 거리이고 A 는 전극의 면적을 나타낸다.

(4) RO-CEDI 공정의 공정운영 조건

RO 공정은 온도와 압력, 유입수 농도, pH, 회수율의 변화에 따라서 운전되었다. 각각의 운전에 대한 한가지 공정변수의 영향을 살펴보기 위해서 표3에서 보여지는 것과 같이 한종류의 공정변수만을 독립변수로 작용시켰고, 나머지 변수들은 고정시킨 상태에서 실험을 수행하였다. 예를 들어, RO 공정에서 온도의 변화를 살펴보기 위하여 온도만이 변화되었으며, 압력, 유입수농도, 회수율, pH는 10, 64, 15, 6.4로 각각 고정된 상태에서 수행하였다. 최적조건에서 결정된 유입수가 CEDI 공정의 유입수로 결정되었으며, CEDI 공정도 각각의 공정변수에 따른 영향을 살펴보기 위해서 운전되었다. RO 공정실험과 마찬가지로 CEDI 공정 또한, 표3, 표4에서와 같이 한가지의 독립변수만이

변화되었다. 예를들어, 유입유속에 따른 영향을 살펴보기 위해서, 온도, 전류밀도, 유입수 농도가 각각 25, 20, 23으로 고정된 상태에서 수행하였다.

표 3. RO-CEDI 공정에서의 RO 시스템의 공정운전조건

| Operating Conditions / Experiment | Temperature (°C) | Pressure (Kgf/cm ²) | Feed Concentration (ppm) | Recovery Rate (%) | Feed pH |
|-----------------------------------|------------------|---------------------------------|--------------------------|-------------------|---------|
| Temperature | Varied | 10 | 64 | 15 | 6.4 |
| Pressure | 15 | Varied | 64 | 15 | 6.4 |
| Concentration | 15 | 10 | Varied | 15 | 6.4 |
| Recovery | 15 | 10 | 64 | Varied | 6.4 |
| pH | 15 | 10 | - | 15 | Varied |

표 4. RO-CEDI 시스템의 CEDI 공정운전조건

| Operating Conditions / Experiment | Temperature (°C) | Flow rate (ml/min) | Current density (A/m ²) | Feed Conductivity (µs/cm) |
|-----------------------------------|------------------|--------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Temperature | Varied | 10 | 20 | 2.3 |
| Flow rate | 25 | Varied | 20 | 2.3 |
| Current density | 25 | 10 | Varied | 2.3 |
| Feed conductivity | 25 | 10 | 20 | Varied |

(5) 전기탈이온 공정에서 스택구성

CEDI 공정에서의 실험은 1 Cell pair 3 compartment에서 수행되었다. 회석실은 10mm의 두께를 가지고 운전되었고 셀구성은 그림 6에서 보이는 바와 같다. Mixed bed 형태의 이온교환수지를 충전한 전기탈이온 장치를 이용하여 실험을 수행하였으며, 이러한 형태의 구성은 CEDI공정에서 제거기작을 밝히기 위해서 제시되었다. 또한, 회석실의 윗부분과 아랫부분에 백금선 전극을 설치하여 각각에서의 저항과 전압차이를 측정하였다. 이온교환수지는 IRN 77-Na⁺ form과 IRN 78- Cl⁻ form이 각각 사용되었으며, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지의 비율은 2대 3으로 결정하였다. 이러한 이유는 이온교환 용량이 양이온 교환수지가 약 음이온 교환수지보다 1.5배 크기 때문이다. 또한, 초기 농축실에서의 전해질과 전극액은 Na₂SO₄ 500 µs/cm를 사용하였다.

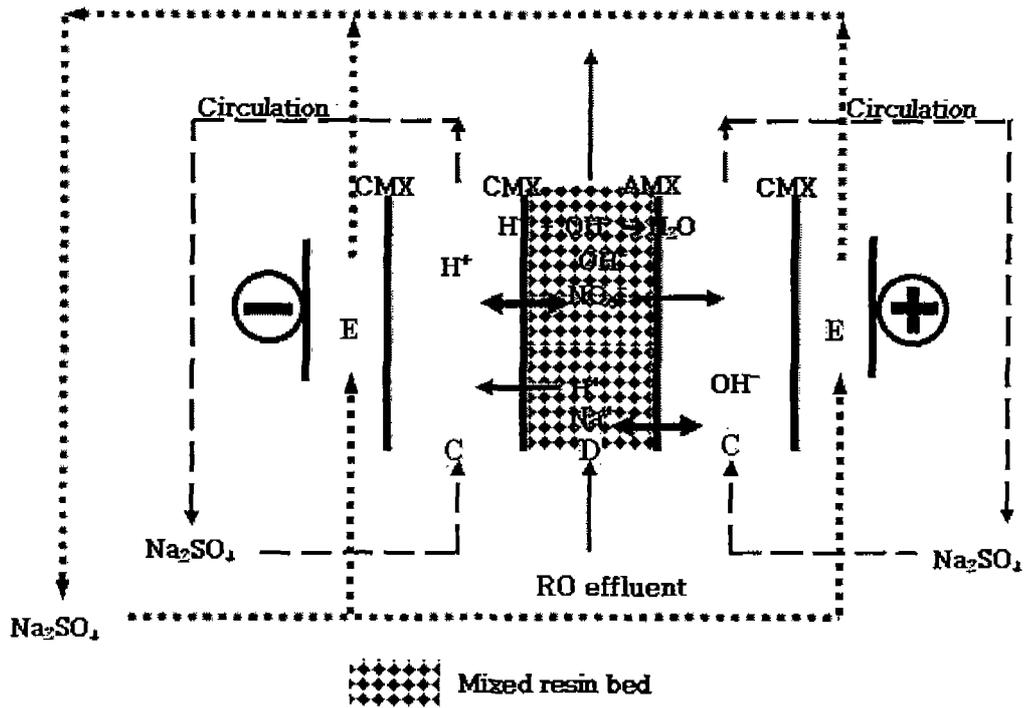


그림 6. 회석실에서의 이온교환매개체의 구성

(6) 분석

여러 가지 공정변수의 변화에 의해 변화된 RO 공정에서의 유출수와 CEDI 공정에서의 회석수는 Ion exchange chromatography (DIONEX co.)와 ICP를 이용하여 분석되었다. 또한, 초순수를 측정하는데 이산화탄소의 영향을 배제하기 위하여 전도도계가 전기탈이온 공정의 유출수 부분에 설치되었다. 또한 측정된 전도도의 값은 다음과 같은 식에 의해 저항도로 바뀌어 물의 저항도를 측정하는데 사용되었다.

$$R = \frac{1}{K}$$

이때, K는 전기 전도도이며 R은 저항도를 나타내고 있다.

다. 연구결과 및 해석

(1) RO 공정의 운전

온도와 압력, 농도, 회수율, 유입수의 pH에 따른 영향이 RO system에서 조사되었다.

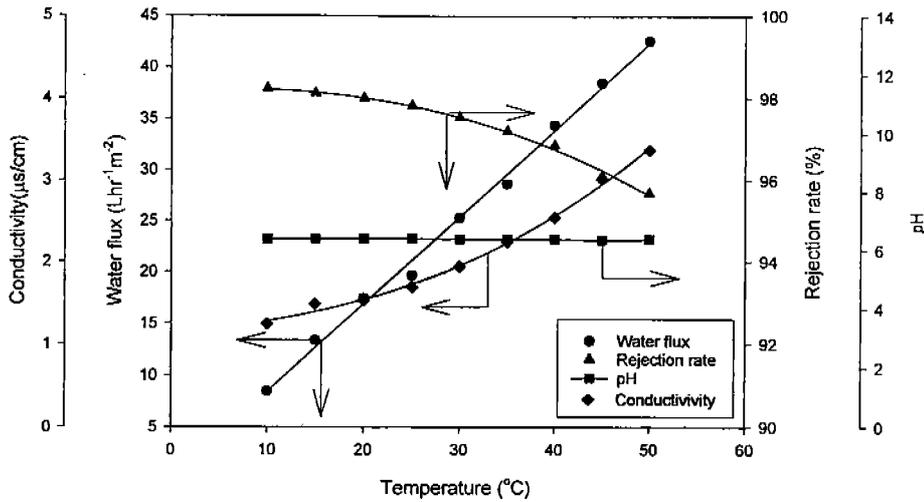


그림 7. 온도변화에 따른 RO 공정의 변화

그림 7는 온도변화에 따른 RO 공정에 대한 영향을 보여주고 있다. 이 결과로부터 물의 플럭스가 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 또한 온도가 높아질수록 RO 공정에서 제거율이 감소되는 현상을 파악할 수 있었다. 이러한 현상은 온도가 높아질수록 용질의 투과율의 증가를 의미하는 것이다. 이는 RO 공정에서 용질의 확산이나 대류 현상에 의해서 일어날 수 있다. 따라서 RO 공정에서 온도가 증가함에 따라 확산과 대류 중에서 어느 것이 주된 영향을 미치는지에 대해 비가역 열역학적 모델을 적용하여 그 메커니즘을 밝히도록 하였다. 이러한 열역학적 모델은 멤브레인 공정에서 투과메커니즘이 분명하지 않는 경우에 사용되는 모델이다. Kedem과 Katchalsky는 멤브레인 공정을 black box로 가정을 하고 비가역 열역학적 모델을 (1) 식과 같이 제시하였다.

$$J_s = C^*(1-\sigma)J_v + P_m(C_m - C_p) \quad (1)$$

이때, J_s , P_m 과 C^* 은 각각 용질의 플럭스와 용질의 투과계수, 멤브레인에서의 로그평균 농도인 배제율 계수를 의미한다 ($C^*=(C_f-C_p)/\ln(C_f/C_p)$). J_v , C_m , C_p 는 각각 용매의 플럭스와, 멤브레인에서의 농도, 투과수의 농도를 의미한다. 이때, 만약 s 가 1에 가까우면 멤브레인 공정이 확산에 의한 지배를 받는 경우를 나타낸다. 이러한 열역학적 모델을 적용하기 위해서는 멤브레인 표면에서의 농도를 알아야 한다. 멤브레인 표면에서의 농도는 (2)식과 같이 멤브레인 표면에서 농도분극 현상을 적용하여 구할 수 있다.

$$J_v = k \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (2)$$

이때, 멤브레인 표면에서의 농도를 나타내 주는 C_m 은 실제적으로 실험을 통하여 구할 수 없다. 반면 C_p (유출수의 농도) 와 C_b (bulk에서의 농도), J_v (용매의 플럭스)는 실험적으로 구할 수 있기 때문에 물질전달 계수인 k 값만 구한다면 이식에서 멤브레인 표면에서의 농도를 구할 수 있게 되고 (1)식으로부터 선택계수 σ (1에 가까울 수록 diffusion에의 한 지배가 커짐)을 구할 수 있게 된다.

멤브레인의 투과계수는 다음과 같은 (3) 식으로 정의된다.

$$R_{obs} = \frac{C_b - C_p}{C_b} = 1 - T_{obs} \quad (3)$$

하지만, 배재율은 다음과 같이 (4) 식으로 표현될 수 있으며,

$$R = \frac{C_m - C_p}{C_m} = 1 - T \quad (4)$$

식 (2), (3), (4)를 이용하여 다음과 같은 식을 유도할 수 있다.

$$\ln \left(\frac{T_{obs}}{R_{obs}} \right) = \ln \left(\frac{1 - R_{obs}}{R_{obs}} \right) = \ln \left(\frac{1 - R}{R} \right) + \frac{J_v}{k} \quad (5)$$

만약 이 식에서 $\ln(T_{obs}/R_{obs})$ 을 J_v 와 함께 도식을 하면 기울기로부터 $1/k$ 을 구할 수 있고 이것은 일반적인으로 확산계수를 이용하여 k 를 구하는 것과는 달리, 확산계수 없이 k 값이 계산될 수 있다.

농도 분극현상을 나타내는 식(2)으로부터, 그림 8에서 보여지는 것과 같이 J_v 와 $\ln(T_{obs}/R_{obs})$ 를 사이에 도식함으로써 $1/k$ 값을 구했다. 그림 8로부터 k 값이 1/964.3으

로 계산되었고, 따라서 C_m 은 식 (4)를 이용하여 $C_p/0.02$ 임을 알 수 있다. 또한, C^* 은 $C^*=(C_f-C_p)/\ln(C_f/C_p)$ 을 이용하여 계산되었고, $J_s=J_v \times C_p$ 을 이용하여 계산되었다. 그결과 P_m 과 σ 값이 그림 9로부터 결정되었으며 σ 값이 0.93으로 매우 1에 가깝기 때문에 온도에 의한 용매의 플럭스 증가는 확산에 의해 지배되는 메커니즘으로 생각 될 수 있다 [3].

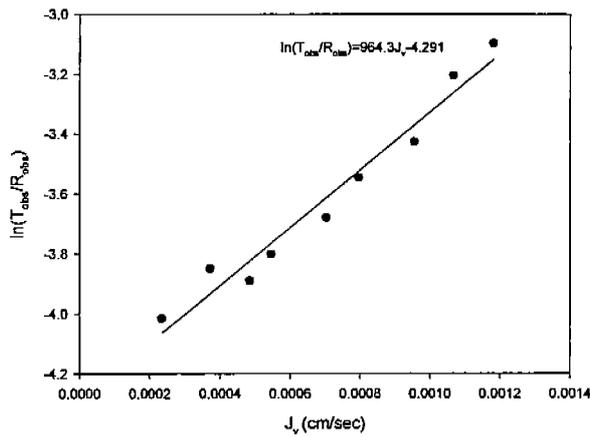


그림 8. 온도변화에 따른 Rejection rate와 $\ln(T_{obs}/R_{obs})$ 변화

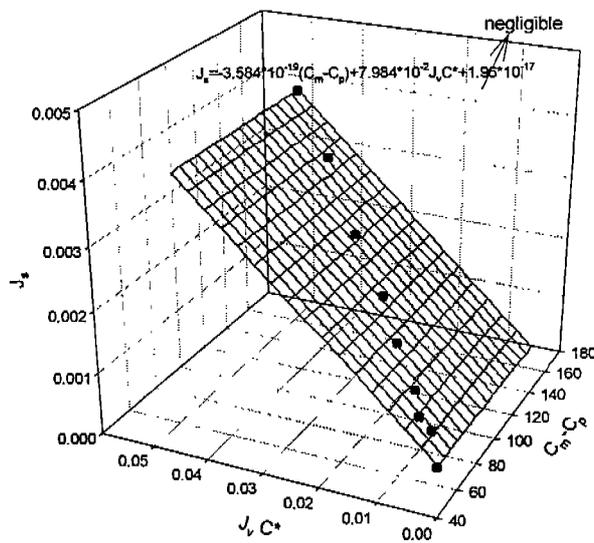


그림 9. 온도변화에 따른 J_s , $J_v C^*$, $C_m - C_p$ 의 관계

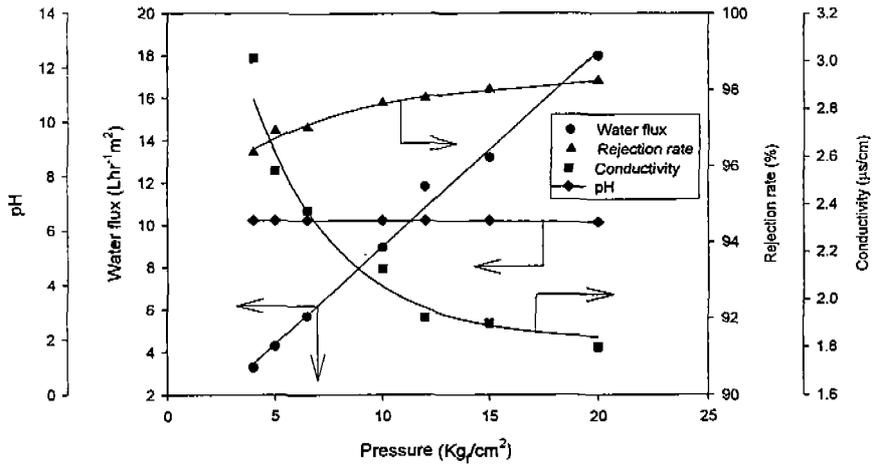


그림 10. 압력에 따른 RO 공정의 변화

그림 10은 RO 공정에서 압력의 영향을 나타내 주고 있다. 역삼투 공정에서 용질의 막 투과가 없다는 가정하에 물의 플럭스는 (6)과 같이 표현된다.

$$J_w = A(\Delta P - \Delta \pi) \quad (6)$$

압력에 따른 영향을 나타낸 (6)식을 적용하여 나타낸 결과 사용된 역삼투 막의 삼투압이 0.4Kg/cm²으로 나타났다. 압력이 증가할수록 배제율(rejection rate)도 같이 증가하는 사실을 알 수 있었고, 이는 결국 물질전달계수가 0에 가까움을 의미하는 것이며 또한 대류가 아닌 확산에 의해 지배된다는 사실을 알 수 있었다.

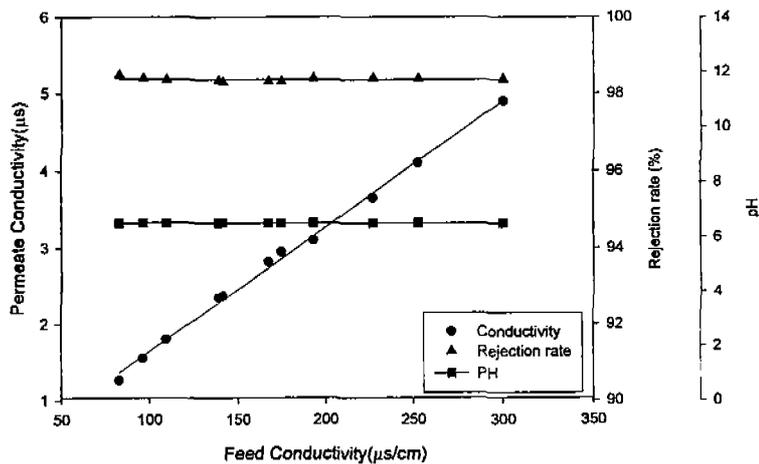


그림 11. 유입수 전도도변화에 따른 RO 공정의 변화

그림 11은 유입수의 전도도에 따른 RO 공정에서의 영향을 보여주고 있다. 그림으로부터 유입수의 농도가 증가함에도 불구하고 저농도에서의 배제율은 거의 일정함을 알

수 있다. 따라서, 다른 도식적인 접근이 시도되었으며, 유입수와 유출수와의 농도의 관계를 살펴본결과 $C_p=0.01631C_f+0.01177$ 이라는 선형적 농도 관계를 알 수 있었다. 간단한 도식으로부터 얻은 이 식으로부터 RO 공정에서의 유입수의 농도에 따른 유출수의 농도를 예측할 수 있으며, 또한 전기탈이온 공정에서는 일정한 농도 이상의 유입수로부터 초순수를 제조할 수 없기 때문에 이는 전기탈이온 공정의 유입수로서의 사용 여부를 판단할 수 있게 된다. 따라서, 이식은 RO-CEDI 공정에서 유입수의 농도에 따른 영향을 판단 할 수 있는 중요한 모니터링 자료가 될 수 있다.

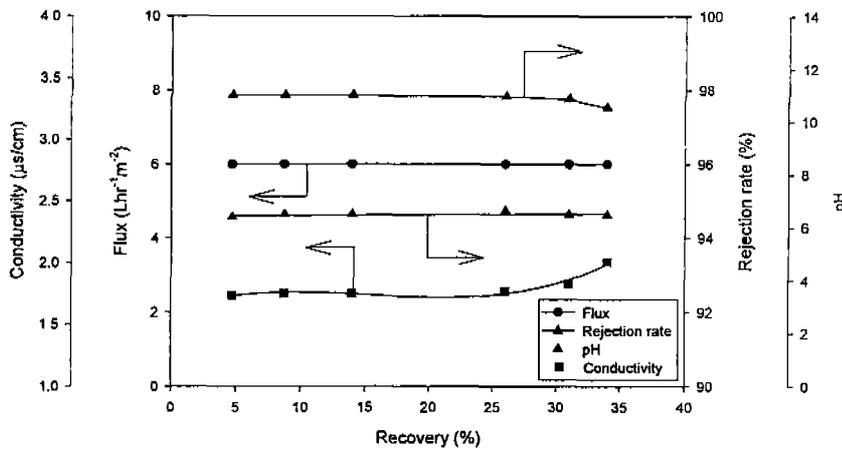


그림 12. 회수율의 변화에 따른 RO 시스템의 공정변화

그림 12는 회수율의 영향을 보여주고 있다. 그림으로부터 유출수의 플럭스와 배제율은 낮은농도에서는 회수율의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 또한 그래프로부터 회수율 증가가 배제율 감소로 이어지지 않기 때문에 확산지배 공정임을 알 수 있다. 그러나 멤브레인의 수명을 고려하여 회수율을 15%로 고정하여 이후 실험을 시도하였다.

그림 13은 RO 공정에서의 pH 영향을 보여주고 있다. pH는 2에서 12까지 변화되었으며, 그림에서 보는 바와 같이 pH의 증가가 플럭스의 증가를 가져온다는 사실을 알 수 있다. 이는 멤브레인 표면에서의 전하에 의한 영향으로 생각되어 질 수 있다.일반적으로 물속에 존재하는 유기물질은 대부분 등전점을 가지고 있다. 이러한 등전점 이상에서는 보통 유기물질들이 음전하를 띄게 되는데 이러한 현상은 멤브레인이 만약 음전하를 띄고 있을 경우 반발력을 일으켜 파울링을 감소시킴으로서 높은 플럭스를 유지하도록 한다. 또한 높은 pH는 멤브레인의 표면전하를 더욱더 극성을 띄게 하여 결국 물의 플럭스 증가를 유발하게 하는 것으로 생각된다. 또한 유입수의 pH에 따라 실험한 결과 유출수의 pH가 선형적인 관계를 맺는 것으로 판단되었다. 이는 수소와 수산화

이온이 일반적인 이온과 비교하여 이동 메커니즘이 다르고 크기가 작기 때문인 것으로 생각된다.

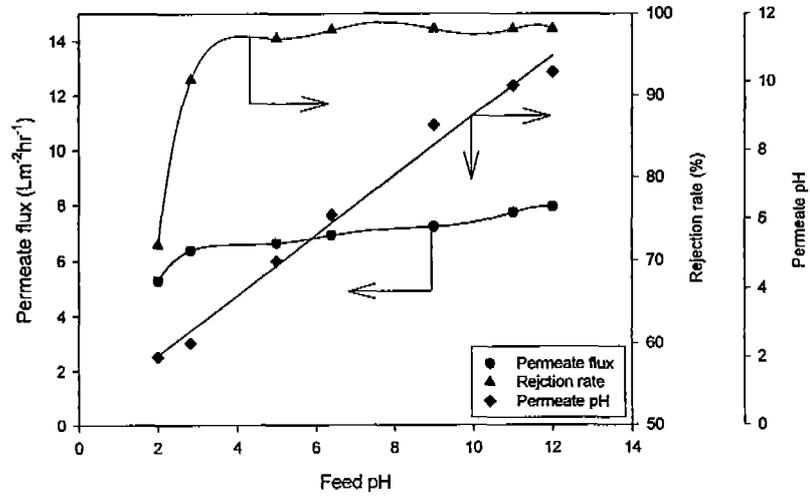


그림 13. 유입수 pH에 따른 RO 공정의 변화

지금까지 실험한 결과를 바탕으로 최적의 RO 공정 조건으로서 다음과 같이 각각의 온도와 압력, 유입수 농도, 유입수 pH를 15 °C, 10 kgf/cm², 64ppm, 6.4로 결정하였고, 이러한 조건에서 RO의 운전시 2.3 μs/cm의 고순수를 생산하여 전기탈이온 장치에서 사용되었다.

(2) 역삼투공정의 후공정으로서 전기탈이온 공정의 운전

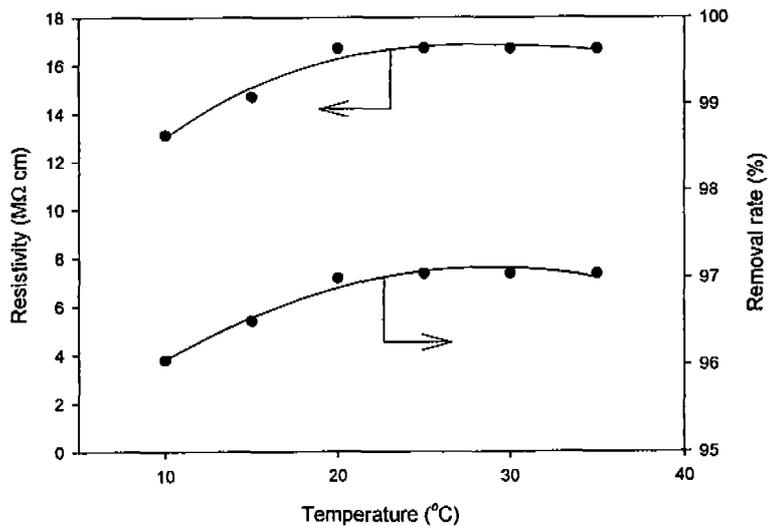


그림 14. 온도변화에 따른 제거율과 유출수 저항도

전기탈이온 공정의 온도에 대한 영향을 살펴보기 위하여 RO 유출수 (2.3 $\mu\text{s/cm}$)가 전기탈이온공정의 유입수로서 사용되었다. 전기탈이온 장치는 정전류 모드에서 운전되었고, 그림 14는 전기탈이온 공정에서 온도의 변화에 따른 유출수의 제거율과 저항도를 보여주고 있다. 그림으로부터 온도가 올라갈수록 유출수의 저항이 높아짐을 알 수 있다. 또한, 16.7 M Ω cm의 초순수가 전기탈이온 장치가 25 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 얻어졌다. 이러한 현상은 이온의 이동도에 관련되어 있는 것으로 생각된다. 즉, 온도의 증가가 전기탈이온 공정내의 이온의 이동속도를 촉진 시켜 저항이 줄어들어 결국 같은 전기장 하에서 더 많은 전류가 흐르게 됨으로서 제거율의 증가로 이어지는 것으로 판단된다.

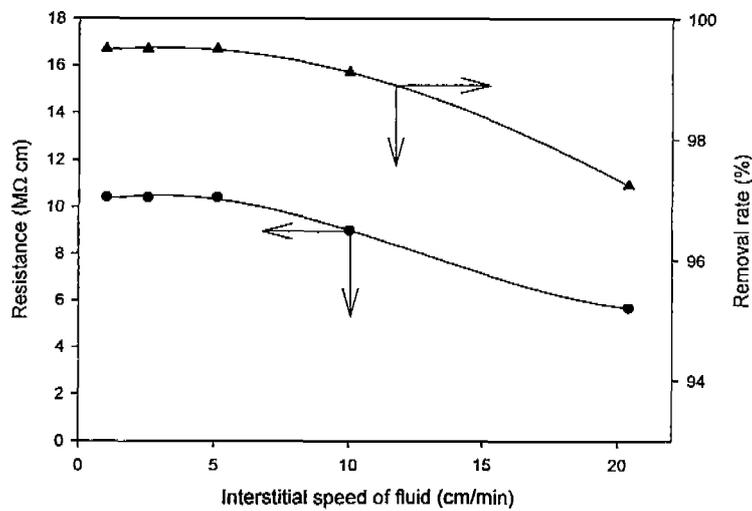


그림 15. 유입수의 유속에 따른 유출수 저항도와 제거율 변화

그림 15는 전기탈이온 공정에서 유입수의 속도에 따른 영향을 나타내고 있다. 레진과 레진 사이의 속도인 interstitial 속도를 이용하기 위해서 공극율이 계산되었다. 각각의 IRN 77과 IRN 78에 대해서 밀도가 1.27g/ml와 1.22g/ml로 결정되었으며, 희석실에 채워진 이온교환수지의 양은 IRN 77의 경우 4.18g, IRN 78의 경우 3.45g으로 측정되었다. 수식 (1)을 이용하여 공극율(ϵ)이 IRN 77의 경우 0.342로 결정되었으며, IRN 78의 경우 0.434로 결정되었다. 따라서 전기탈이온 공정의 희석실에서 충전비율을 고려한 평균 공극율은 따라서 0.392로 결정되었다.

평균 interstitial 유체 이동속도는 다음과 같이 구해졌다.

$$U_e = \frac{Q}{\epsilon_{avg} A} = \frac{U}{\epsilon_{avg}}$$

Q는 부피속도를 나타내며, A는 회석실 내의 cross sectional area, ϵ_{avg} 는 평균 공극율 (0.392), U는 유체의 superficial 속도를 나타낸다.

그림 15는 또한 전기탈이온 공정에서 유체의 흐름에 따른 유출수의 전기저항과 제거율을 보여주고 있다. 제거율은 유입유량에 따라서 역으로 비례함을 보여주고 있다. 전기탈이온 공정에서 interstitial 용액의 속도가 10 cm/min 보다 더 작을 때 16.7M Ω cm의 초순수를 얻을 수 있었으며, 10 cm/min이상의 속도에서는 저항도가 급격하게 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 유입수와 이온교환수지 사이의 접촉시간의 감소에 기인한 것으로 생각되어진다. 유입수의 속도가 증가하면 이온들의 이온교환수지와 접촉시간이 줄어들어 이온교환 속도가 감소하게 된다. 따라서, 유입속도가 증가할 경우 이온들의 접촉시간이 줄어들어 이온교환막으로 이동을 어렵게 하여 제거율과 유출수의 저항을 줄이는 결과를 낳게 된다.

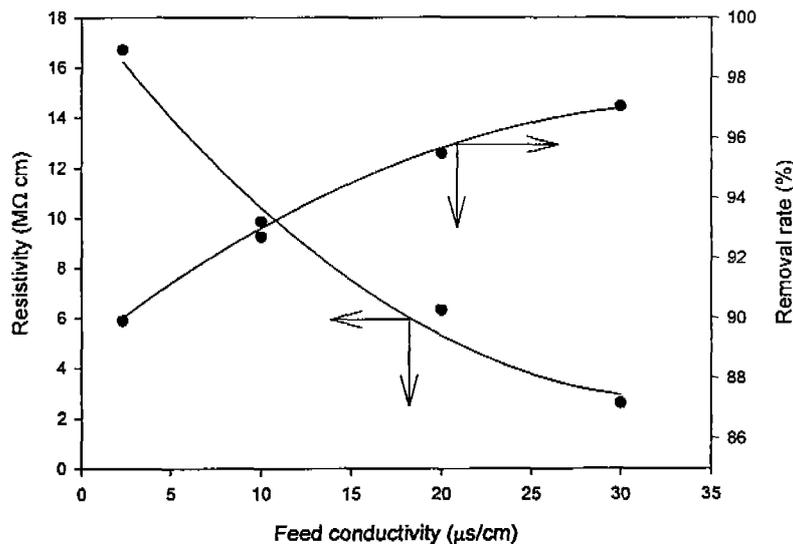


그림 16. 유입수의 전기전도도에 따른 제거율과 유출수 저항도의 변화

그림 16은 유입수의 전도도에 따른 전기탈이온 장치에서의 영향을 보여주고 있다. 유입수의 전도도는 NaCl 용액을 희석함으로써 2.3 $\mu\text{s/cm}$ 에서 30 $\mu\text{s/cm}$ 까지 변화시켰으며, 이때의 유출수의 저항이 측정되었다. 그림으로부터 유입수의 전기전도도는 유출수의 저항도에 반비례함을 알 수 있으며, rejection rate는 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상으로부터 전기탈이온 장치의 유입수와 유출수의 관계를 규명할 수 있으며, 전기탈

이온 공정을 이용하여 10MΩ cm 이상의 보충수를 제조하기 위해서는 유입수의 전도도가 10μs/cm를 넘겨서는 안된다는 사실을 알 수 있다.

그림 17은 전기탈이온 공정에서의 전류밀도에 따른 제거율과 유출수의 저항을 나타내고 있다. 그림으로부터 16.7 MΩ cm 이상의 유출수를 얻기 위해서는 전류밀도를 20 A/m² 이상으로 운전해야 함을 알 수 있고, 이 지점이 최적의 전류밀도 임을 알 수 있다.

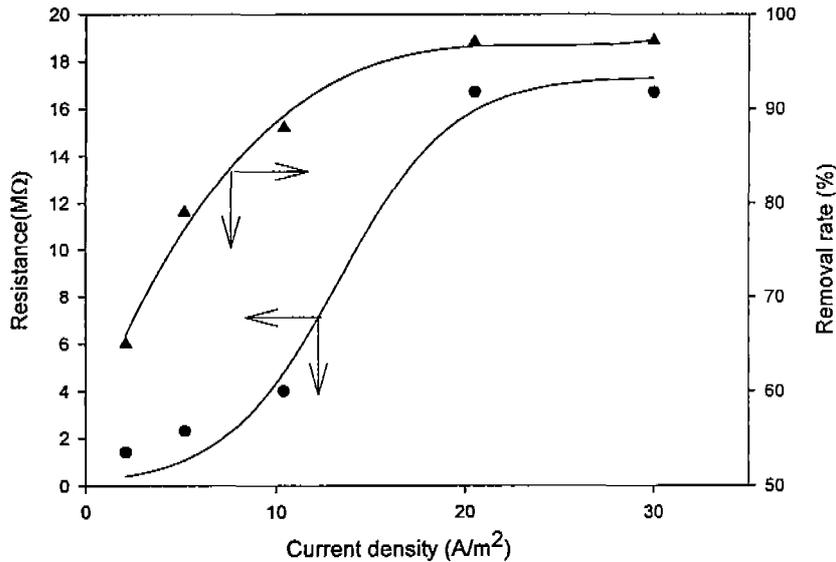


그림 17. 전류밀도에 따른 제거율과 유출수 저항도 변화

(3) 전기탈이온 공정에서의 제거 메커니즘

현재까지 알려진 전기탈이온 공정에서의 제거 메커니즘은 그림 1에서 보여주는 바와 같이 크게 enhanced transfer region과 electro-regeneration region으로 나누어 설명할 수 있다. 일반적으로 전기탈이온 공정의 윗부분은 물분해에 의한 자체적인 재생이 일어나는 electro-regeneration region이, 아랫부분은 유입수의 탈염이 일어나는 enhanced transfer region이 존재한다고 알려져 왔다. 따라서, 물분해 효과와 이온의 제거 메커니즘을 도식화하기 위해서 백금선을 전기탈이온 장치에 윗부분과 아랫부분에 설치하여 전압차이를 알아보고 희석실과 농축실에서의 pH 변화, 그리고 유출수의 pH 변화등을 살펴보았다. 그림 18은 전기탈이온 장치의 윗부분과 아랫부분에서 일어나는 셀전압의 변화를 보여주고 있다. 그림에서 보여주는 바와 같이 일반적으로 윗부분의 셀전압이 아랫부분의 셀전압 보다 더 높음을 알 수 있다. 또한, 셀전압은 시간이 흐를수록 낮아져서 어느 일정한 수준에 도달함을 알 수 있다. 이러한 현상은 전기탈이온 장치의 두

가지 현상을 제시해준다.

첫째, 전기탈이온 공정에서 일어나는 탈염과 물분해 현상이다. 전기탈이온 장치에서 아랫부분보다 윗부분에서 높은 셀전압을 보인다는 사실은 아랫부분보다 윗부분에 이온의 존재가 부족하여 정전류 모드에서 저항의 증가를 보여주고 있다. 전기탈이온 공정의 윗쪽에서 일어나는 이온의 부족현상은 전기탈이온 공정내의 반대되는 전하를 가진 매개체 끼리 만나서 존재하는 바이폴라면에서의 물분해 현상을 일으킬 수 있고, 이는 물분해에 사용되는 에너지로 인하여 정전류 모드에서 높은 전압이 필요함을 제시해 주고 있다. 따라서, 전기탈이온 공정의 윗부분에서는 물분해가 심하게 일어나고 그로 인해 접압이 높음을 알 수 있다.

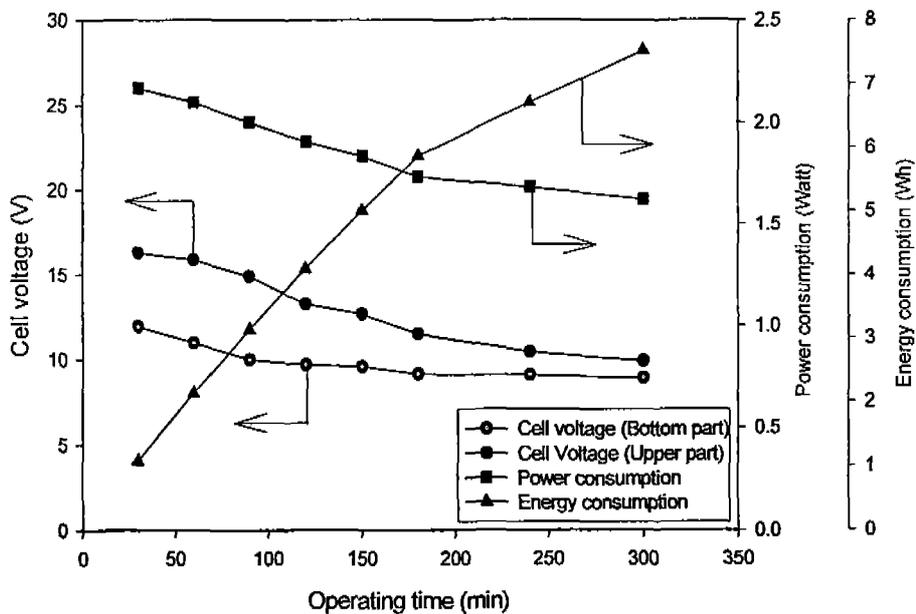


그림 18. 시간에 따른 전기탈이온 장치의 변화

둘째, 시간에 따른 전압의 감소는 electro-regeneration으로 인해 전기탈이온 공정의 이온교환매체가 수소와 수산화 이온으로 바뀌었음을 설명해 주고 있다. 수소와 수산화 이온으로 치환된 이온교환수지는 나트륨과 염소로 치환된 이온교환수지보다 더 높은 전기 전도도를 보이게 된다. 그림 19에서 보이는 바와 같이 유입수의 농도를 바꾸면서 이온교환수지의 전기 전도도를 측정하였을 때, 어떠한 유입수 조건에서도 수산화이온과 수소 이온을 치환한 이온교환수지가 염소이온과 나트륨이온 치환한 이온교환수지보다 더 높은 전기 전도도를 보임을 알 수 있다. 이는 전기탈이온 공정에서 electro-regeneration 현상이 일어나서 이온교환수지가 수소나 수산화 이온으로 치환되

어 더 높은 전기 전도도를 가지게 되고 스택내의 저항을 낮춤으로서 결국 셀저항을 낮추는 역할을 한다는 사실을 알 수 있다. 따라서, 그림18에서 보여주는 시간에 따른 저항의 감소는 electroregeneration 효과로 생각될 수 있다.

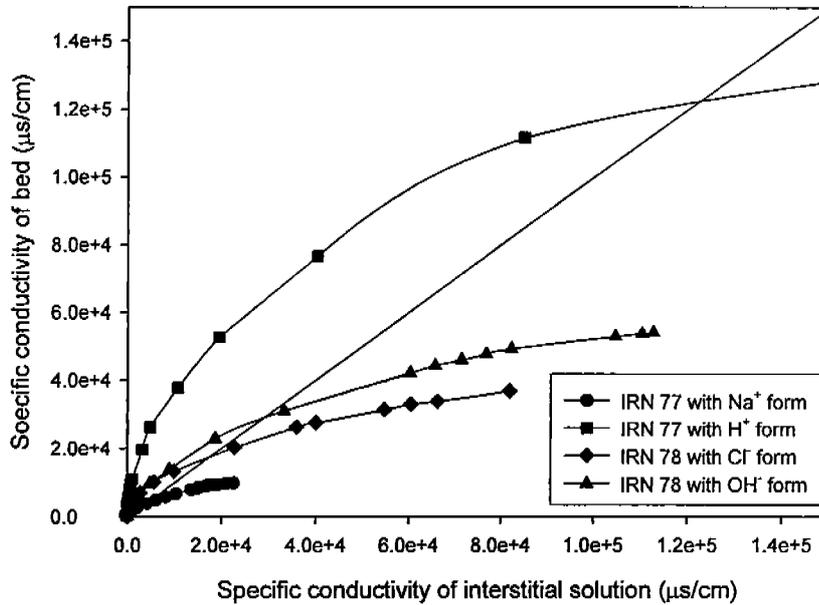


그림 19. IRN77과 IRN78의 유입수 농도에 따른 전기전도도 변화

그림 20은 또한 전력소모량과 에너지소모량을 보여주고 있다. 전력 소모량은 시간에 따라 감소하다가 어느 순간부터 일정해지는 사실을 알 수 있다. 이는 이온교환수지에서 전기적 재생과 스택내의 탈염기작이 정상상태를 이루기 때문이라고 생각되어질 수 있다. 그림 20은 또한 유출수에서의 pH 변화와 농축실1, 농축실2에서의 변화를 보여주고 있다. 그림으로부터 16.7 MΩ cm의 초순수가 얻어짐을 알 수 있고, 제조된 물의 pH는 거의 7.2에 가까움을 알 수 있다. 농축실1에서는 pH가 감소하고 농축실2에서는 pH가 증가하는 현상을 보여주는데 이는 멤브레인 표면에서 존재하는 반대되는 전하에 의한 바이폴라면에서 일어나는 물분해 현상인 것으로 생각되어진다.

(4) 전기탈이온 공정을 이용한 보충수의 생산

전기탈이온 공정을 이용하여 윗실험에서 제시된 최적 조건인 온도, 유속, 유입수의 전기전도도, 전류밀도를 25°C, 10 cm/min, 10 μs/cm, 20 mA/cm²로 고정하고 보충수를 생산하였다. 표 5는 전기탈이온 공정의 유입수와 유출수의 특징들을 보여주고 있으며,

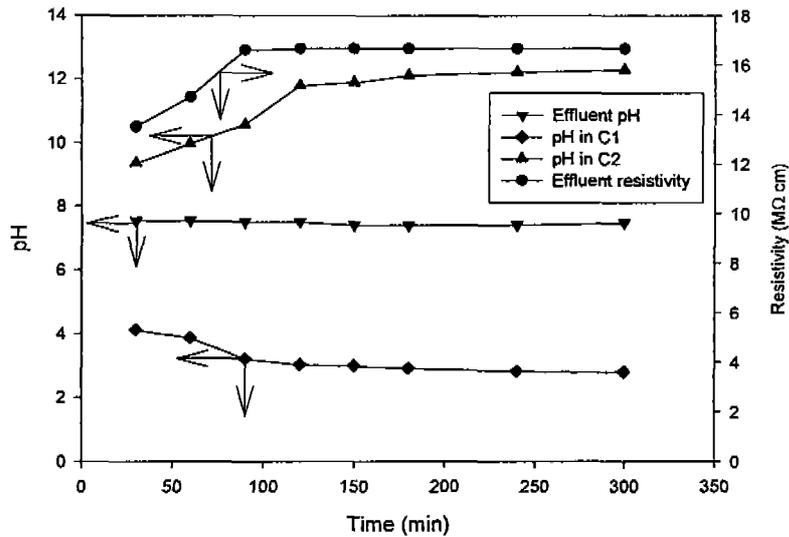


그림 20. 전기탈이온 공정에서의 유출수의 pH 변화 및 제거율 변화

전기탈이온 공정을 이용하여 고순수가 생산될 수 있음을 보여주고 있다. 제조된 보충수는 거의 초순수에 가까웠으며, 분석결과를 표 6에서와 같이 한국 원자력 발전소 3호기와 4호기, 7호기와 8호기와 비교한 결과 전기탈이온 공정에 의해 제조된 물이 실제로 보충수의 기준보다 더 좋은 것으로 판단되었다. 이는 실제 전기탈이온 공정의 이온교환수지 공정의 대체공정으로서의 가능성을 입증하였다.

표 5. CEDI 유입수와 유출수의 비교

| Parameter | EDI feed (RO permeate) | EDI effluent |
|---|---------------------------|--------------------------|
| pH | 6.4 | 7.4 |
| Conductivity($\mu\text{s}/\text{cm}$) | 2.3 | 0.06 (16.7M Ω cm) |
| Dissolved SiO ₂ (ppm) | 1.03 | - |
| Cations (ppb) | | |
| Ca ²⁺ | 250 | 18 |
| Mg ²⁺ | 60 | 6 |
| Na ²⁺ | 30 | - |
| Anions (ppb) | | |
| Cl ⁻ | 10 | 4 ppb |
| NO ₃ ⁻ | 10 | - |
| SO ₄ ²⁻ | 7 | - |

표 6. 원자력 발전소 3,4호기와 7,8호기의 보충수의 수질기준

| Parameter | Korea Nuclear Units 3&4 | Korea Nuclear Units 7&8 |
|---------------------|----------------------------|----------------------------|
| PH | >6.0 <8.0 | >6.0 <8.0 |
| Resistivity (MΩ cm) | >5 | >1 |
| Sodium, ppb | <3 | <10 |
| Magnesium, ppb | <40 | <20 |
| Calcium, ppb | <40 | <20 |
| Chloride, ppb | <5 | <5 |
| Sulfate, ppb | <5 | - |
| Silica | <10 | <100 |

2. 전기탈이온 장치의 개선 및 장기안정성 연구

가. 서론 및 이론

원자력 발전소의 일차냉각수 정화를 위해 전기탈이온 공정이 적용되기 위해서는 원자력 발전소의 운전주기에 따른 장기 성능변화를 확인하는 것이 무엇보다도 중요하다. 따라서 전기탈이온 시스템의 안정성을 검사하기 위한 방법으로 높은 막면적을 가진 전기탈이온 공정을 제작 하여 장기 안정성 검사를 실시하였다.

그림21은 현재 제작된 전기탈이온 공정의 단위 Cell pair에 대한 구성도를 나타내고 있다. 그림에서 보여지는 바와 같이 새로 제작된 전기 탈이온 공정은 농축수 내에서의 코발트이온과 수산화 이온과의 착화합물 침전현상을 방지하기 위해 4 compartment system을 제시하였고, 희석실내에서의 중금속 침전현상을 막기 위해 다층식 충전방식을 제시하였다. 이 다층식 충전방식은 양이온 교환매개체와 음이온 교환매개체, 혼합이온교환매개체를 순서대로 충전함으로써 우선적으로 중금속을 제거하여 수산화 이온과의 반응 자체를 막음으로써 침전을 막을 수 있다. 따라서, 다층식 충전방식과 4 compartment 시스템을 이용하여 개발된 전기탈이온 장치를 이용하여, 장기안정성을 실험 하였다.

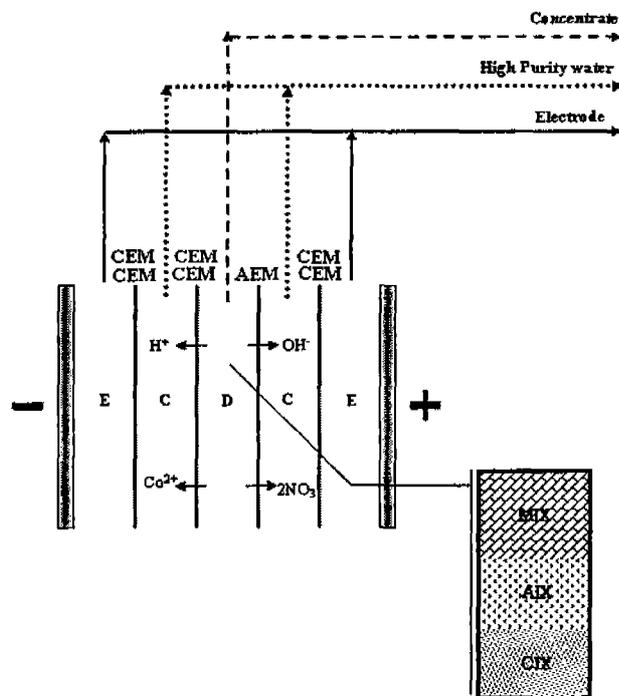


그림 21. 전기탈이온 장치내의 단위 셀 구성도

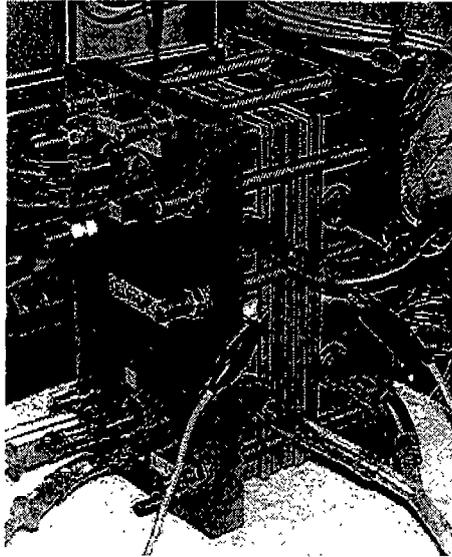


그림 22. 장기안정성 테스트를 위해 개발된 전기탈이온 장치

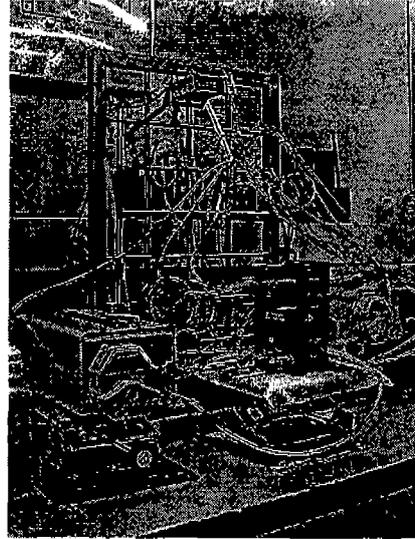


그림 23. 장기 안정성 실험을 위한 CEDI 시스템

나. 실험 및 방법

전기탈이온 시스템의 장기안정성 검사에서는 그림 22에서 보이는 바와 같이 4-compartment 전기탈이온 시스템을 제작하였고, 그림 23에서 보이는 바와 같이 시스템을 구축하였다. 희석실과 농축실에서의 압력 변화를 측정하기 위해서 압력게이지가 설치 되었다. 그림 24는 전극이 포함된 PVC chamber이며 그림 25는 전극 위의 distributor가 포함된 PVC chamber이다. 그림 26은 PVC chamber위에 이온교환폴리우레탄(IEPU)을 포함한 개스킷이다. 전기탈이온 시스템은 그림에서 보여지는 것과 같은 순서로 조립되었다. 전기탈이온 시스템의 장기안정성 검사는 막 유효면적 1,000 cm² 이상의 연속전기탈이온 시스템에서 300 시간동안 조사되었다. 전기탈이온 시스템의 스택구성은 그림 27에서 보는 바와 같이 코발트 이온(C1 compartment)과 수산화이온(C3 compartment)의 반응을 방지하기 위해 4-compartment로 구성하여 침전으로 인한 Fouling을 억제하였다. 또한 희석실(D2 compartment)은 다층식충전방법(유입수가 들어가는 방향으로 양이온교환물질을 충전하고 그 위에 음이온교환물질을 충전하고 그 위에 혼합이온교환물질을 충전하는 방법)으로 양이온인 중금속을 먼저 제거하여 음이온 교환층에서 생성되는 수산화이온과 반응하지 못하게 하였다. 전기탈이온 장치의 가장 윗부분에 혼합이온교환수지 층을 설치함으로써 미량의 이온들을 제거하는 Polishing 역할을 수행하도록 하였다.

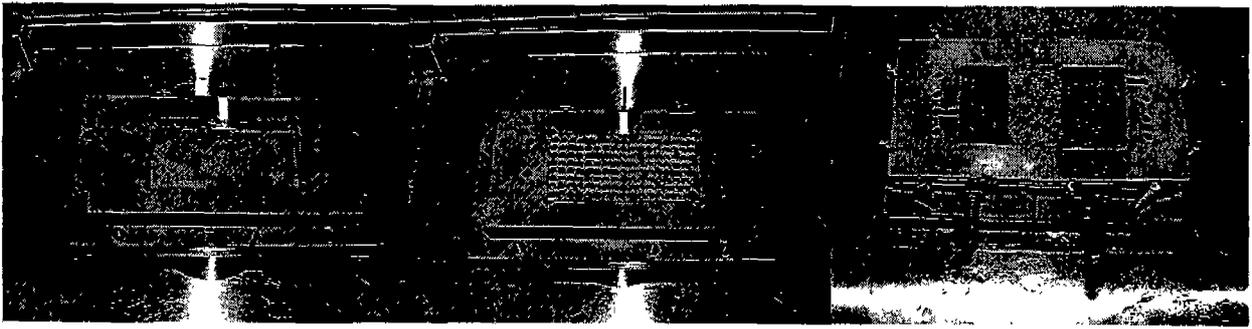


그림 24. Electrode chamber 그림 25. Plate & PVC chamber 그림 26. Gasket & IEPU chamber

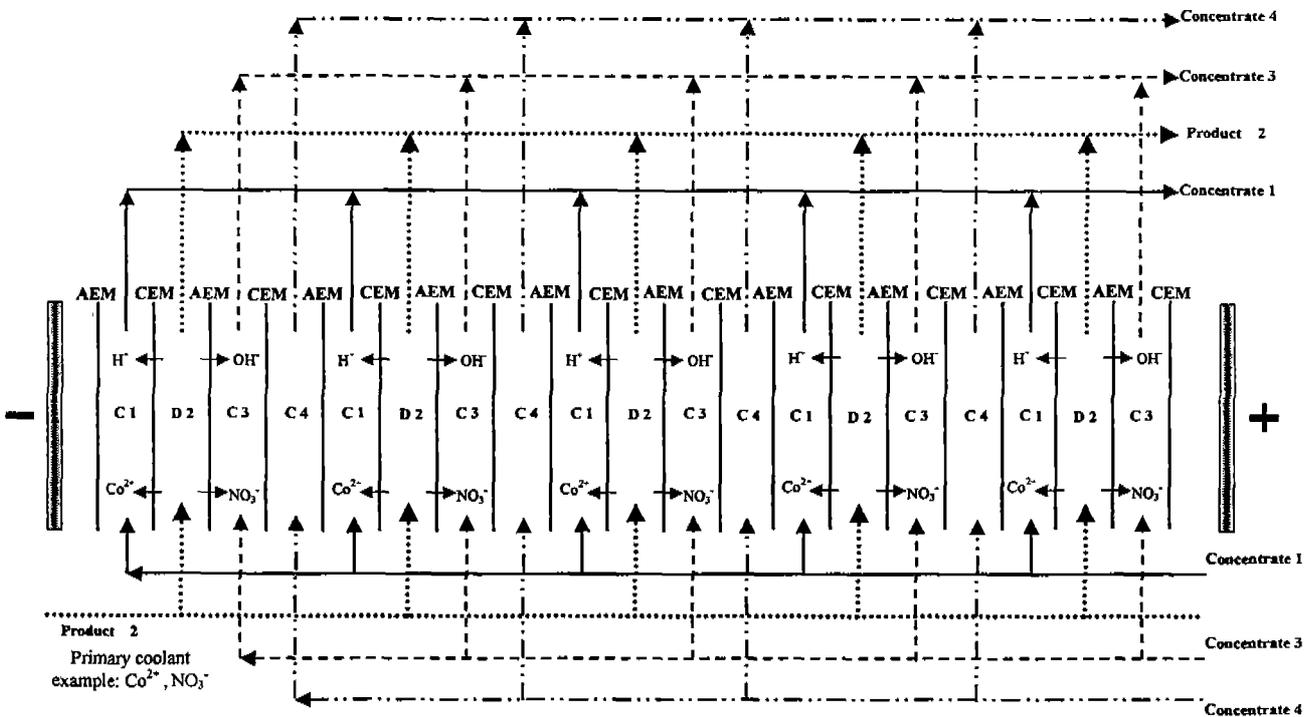


그림 27. 장기안정성 검사를 위한 전기탈이온 시스템의 스택구성도
(C: 농축액, D: 희석액, AEM: 음이온교환막, CEM: 양이온교환막)

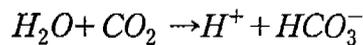
다. 수행결과

전기탈이온 시스템의 장기안정성 검사는 막 유효면적 1,000 cm^2 이상의 연속전기탈이온 시스템에서 300 시간동안 조사되었다. 전기탈이온 시스템의 스택구성은 코발트 이온과 수산화이온의 반응을 방지하기 위해 4-compartment로 구성하여 침전으로 인한 Fouling을 억제하였다. 또한 희석실(D2 compartment)은 다층식충전방법(유입수가 들어

가는 방향으로 양이온교환물질을 충전하고 그 위에 음이온교환물질을 충전하고 그 위에 혼합이온교환물질을 충전하는 방법)으로 양이온인 중금속을 먼저 제거하여 음이온교환층에서 생성되는 수산화이온과 반응을 방지하였다. 혼합이온교환층은 미량의 이온들을 제거하는 Polishing역할을 수행하게 되었다.

그림 28는 이온교환수지를 충전한 전기탈이온 시스템을 300 시간동안 운전한 결과이며 코발트 이온 제거율, 전기저항, 압력, 전력소모량, 전기전도도 항목으로 나누어 측정되었다.

코발트 제거율은 99 % 이상으로 나타났으며 비저항은 9 MΩcm에서 1 MΩcm으로 변화하였다. 이러한 원인은 아래 반응식과 같이 대기중의 CO₂가 순수(H₂O)에 녹아 들어가므로 비저항을 측정하는 동안 비 저항이 연속적으로 저하되기 때문이다.



고순수의 pH와 비저항의 변화는 측정이 매우 어렵습니다. 즉, 순수일수록 측정된 pH와 실제 측정치가 다른 경우가 많다. 이러한 이유는 대기중의 CO₂가 순수에 녹아 들어 가서 pH 측정 시간 동안 순수의 pH를 지속적으로 낮추기 때문이다. 일반적으로 전기전도도(Conductivity)가 0.1μs/cm이하인 물은 이론적으로 pH가 6.2~7.6사이에서 존재해야 하지만, 현장에서 측정치가 위에서 설명한 바와 같이 이 범위를 넘어 존재하는 경우가 많이 존재한다. 따라서, 전기전도도(Conductivity)가 0.1μs/cm이하일 경우 pH측정 불가능영역이라 칭하며, 순수의 전기전도도가 0.1μs/cm (10MΩ·cm)이하일 경우에는 일반적으로 pH의 측정이 어려워 지기 때문에 관리를 하지 않게 된다.

그림 28, 29에서 보여지는 바와 같이 장기 안정성 테스트 결과 전력소모량은 19 Wh/L이며 유입압력은 0.2 atm을 유지해 유입압력으로 인한 저항은 무시할 수 있는 것으로 판단되었다. 이러한 유입압력은 장치를 Scale-up할 때 중요한 설계인자로 작용한다. 유입압력이 증가하면 수두 손실로 인해 장치의 크기가 제한되기 때문이다.

그림 29는 이온교환폴리우레탄을 충전한 전기탈이온 시스템을 300 시간동안 운전한 결과이며 코발트 이온 제거율, 전기저항, 압력, 전력소모량, 전기전도도 항목으로 나누어 조사되었다. 코발트 제거율은 99 % 이상을 나타내었으며 비저항은 7 MΩcm에서 1 MΩcm으로 변화하였다. 전력소모량은 34 Wh/L이며 유입압력은 0.2 atm을 유지해 유입압력으로 인한 저항은 무시할 수 있는 것으로 판단되었다.

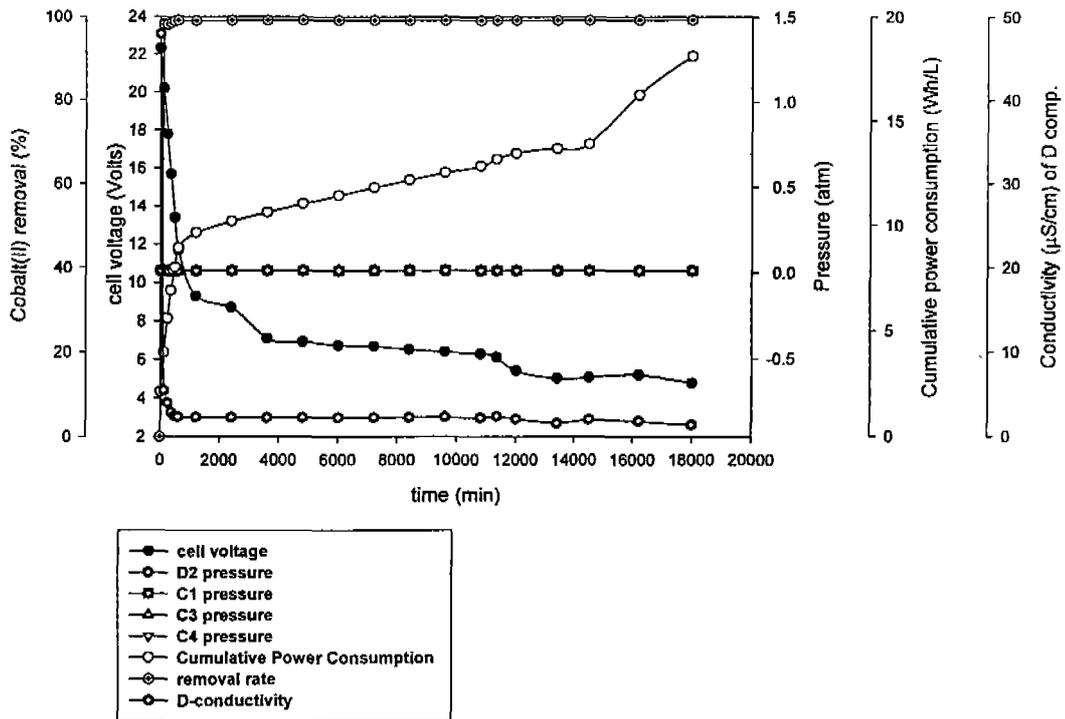


그림 28. 이온교환수지를 충전한 전기탈이온 공정 운전

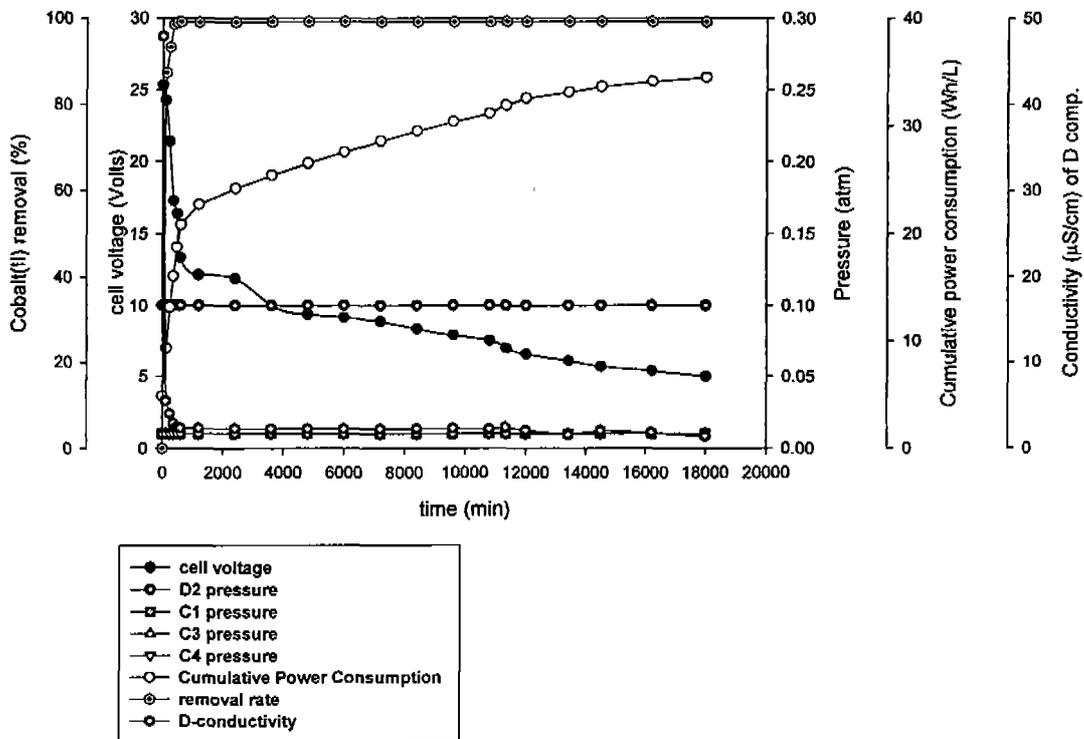
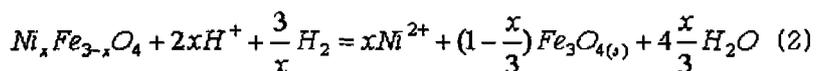
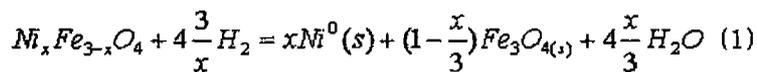


그림 29. 이온교환폴리우레탄을 충전한 전기탈이온 공정운전

3. 마그네틱 필터-전기탈이온 시스템의 연계

가. 서론 및 이론

원자력 발전소를 운영하는데 가장 큰 장애물이 바로 방사성 부식생성물이다. 방사성 부식생성물은 안정이종에서 특히 Co-60, Co-58, Zn-65, Mn-54 및 Fe-59들이 계통의 선량율을 올리는 주요 요인이며 반감기가 긴 Fe-55, Ni-63 및 Co-60들은 방사성폐기물의 취급과 처분시에도 특별한 관리가 요구되는 핵종들이다. 한 원소인 부식생성물이 냉각재와 함께 이동하다가 노심의 열전달 표면 즉 핵연료봉에서 침적된 후 중성자나 양자와 핵반응하여 생성되거나 노심재질의 금속물질이 방사화되어 생성된다. 방사성 부식생성물의 침적물들은 냉각재의 수력학적 전단력에 의해 침식과 파쇄 및 침적물의 자체 용해와 마모 등의 현상으로 노심 내에서 떨어져 나온다. 냉각재내의 방사성 부식생성물들은 용해성과 입자성으로 존재하면서 냉각재내 전계통으로 이동한다. 방사선 구역내의 기기의 유지 및 점검을 위해 작업자가 접근할 때 주요 피폭원이 부식생성물에서 나오는 γ 선 배출 핵종이며 원자력 발전소에서 주된 방사성 핵종은 Co-58, Co-60이며 이들은 Ni-Ferrite와 유사하게 자성산화철(Fe_3O_4)의 Fe^{2+} 을 치환시킴으로서 냉각재내에서 Co-Ferrite ($CoFe_2O_4$)로 존재하거나, Fe, Co, Ni의 금속형태로 존재한다. 냉각재내에서 산화분위기(원자로 정지시)에서 금속 코발트는 최대 2가의 이온으로 쉽게 산화되어 바뀌게 된다. 따라서 원자로 정지시(산화분위기) 코발트 이온의 처리는 입자성 물질의 제거와 함께 방사성 부식생성물 제거를 위해 매우 중요하다. 원자로 일차 냉각계통에서 니켈의 처리 또한 매우 중요한데, 그 이유는 니켈이 원자로 일차냉각계통의 부식생성물 중에서 가장 많은 양이 존재하기 때문이다. 원자로 정지시 일차계통 냉각재의 산성-환원분위기에서는 주로 니켈페라이트 격자내의 니켈이 반응(1)과 같이 하여 금속 니켈로 환원되고, 붕산의 농도가 높을 경우에는 반응(2)와 같이 부반응으로 인해 니켈이온으로 용해된다.



따라서, 이번 연구에서는 마그네틱 필터와 전기탈이온 장치를 이용하여 입자성 물질

과 이온성물질을 제거하는 실험을 수행하였고, 용존성 물질로서는 원자로 정지시 방사선 피폭의 주요원인인 Co이온과 부식생성물의 가장 많은 부분을 차지하고 있는 Ni이온을 선정하였고 입자성물질로는 니켈페라이트와 코발트페라이트를 생성시키는 주요 물질인 마그네타이트를 선정하였다. 입자성 물질과 이온성 물질을 동시에 주입하여 마그네틱 필터와 전기탈이온 접합공정을 이용하여 제거하는 실험을 수행하였다.

나. 실험 및 방법

(1) 전기탈이온 장치의 개발

코발트 이온과 니켈 이온을 제거하기 위하여 이번에 새롭게 전기탈이온 장치를 개발하였다. 개발된 전기탈이온 장치는 6 cell pair로 구성되어있으며, IRN 77과 IRN 78 강산성 이온교환수지와 강염기성 이온교환수지를 사용하였다. 전기탈이온 장치내의 회석실에 IRN77과 IRN78을 3:2의 비율로 충전하였다. 전극면적은 가로×세로를 125mm×365mm로 하였다. 특히, 이번 전기탈이온 공정은 실제로 스케일업을 했을 경우를 대비하여 투자비의 경제성을 고려하여 cathode와 anode를 기존의 백금 도금보다 경제적인 이리듐과 스테인레스 스틸도금을 하였고, 이온교환막으로는 heterogeneous membrane을 사용하였다. 개스킷의 구조 또한 난류를 유발하고 이온교환수지와 접촉

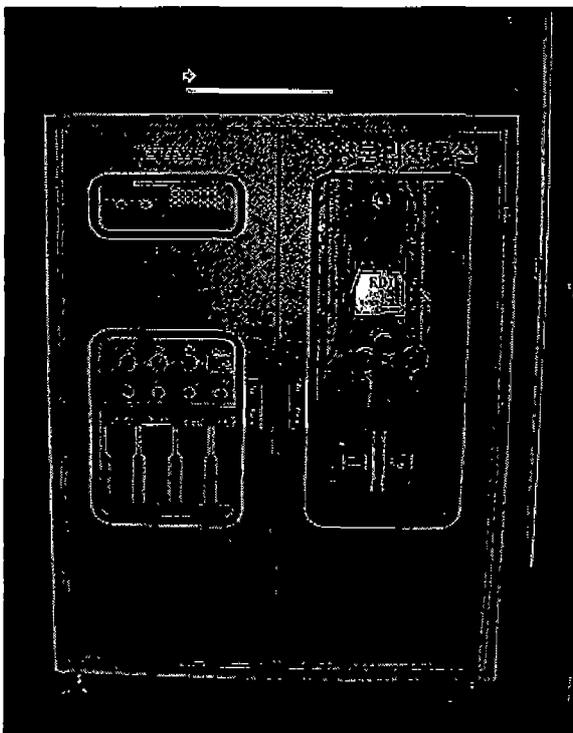


그림 30. 연개실험을 위해 개발된 전기탈이온 장치의 모습

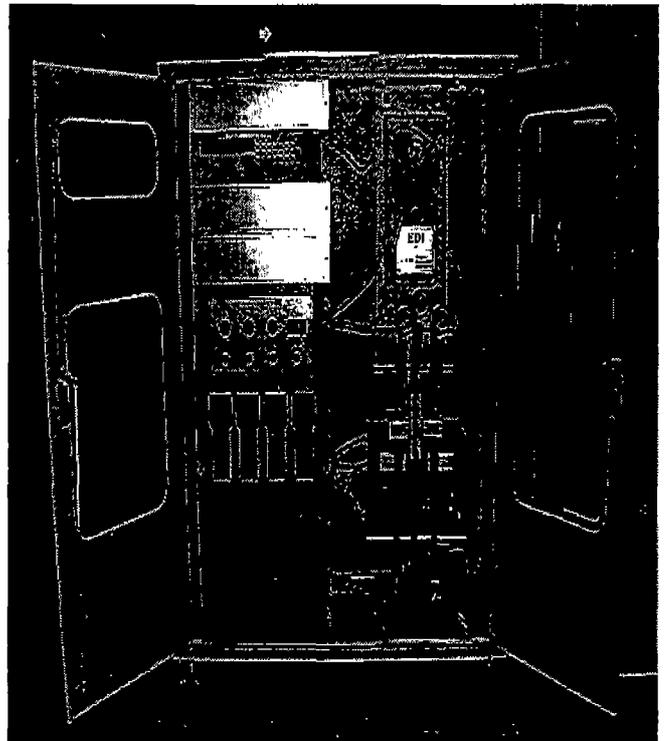


그림 31. 전기탈이온 장치의 내부 모습

면적을 최대화하기 위하여 두께를 최소화한 3mm의 희석실 개스킷을 사용하도록 하였다. 그림 30과 그림 31은 이번 실험을 위해 개발된 분당 2L 처리 능력을 보유한 전기탈이온 장치의 모습을 보여주고 있다.

이번에 개발된 전기탈이온 시스템은 전원장치와 유입수 탱크, 펌프 시스템, 측정시스템, 조절부로 나뉘어 있다. 전원장치는 120Volt와 35A까지 변화를 시킬수 있는 고성능 장비를 사용하였으며, 컨트롤러 시스템은 유량을 제어하기 위해 전류를 제어함으로써 rpm을 조절 하도록 되어있다. pH 미터와 전도도 측정장비가 각각의 농축실과 희석실, 전극실의 pH 및 전도도를 측정하도록 되어있다. 유량계는 전자식 유량계를 사용하여 정밀한 유량을 측정하도록 하였다. 압력계는 유입수와 유출수, 전극액과 농축액의 압력을 측정한다. 실제로 압력의 차이가 전극액이나 농축실의 압력이 더 높을 경우 확산현상이 거꾸로 되어 희석실 부분의 농도가 높아지는 역 현상이 일어나게 된다. 따라서, 압력계이지의 변화를 살피면서 희석실의 유속을 변화시키는 것이 중요하다. 희석실의 유속을 변화시키기 위한 펌프로는 페레스탈틱 펌프를 사용하여 전기탈이온 장비의 손상을 최소화 하였다.

그림 32에서 보여지는 바와 같이 개발된 마그네틱 필터 전기탈이온 시스템에서 마그네틱 필터는 입자성 물질의 제거를 담당하고 전기탈이온 공정은 이온성 물질의 제거를 담당하게 된다.

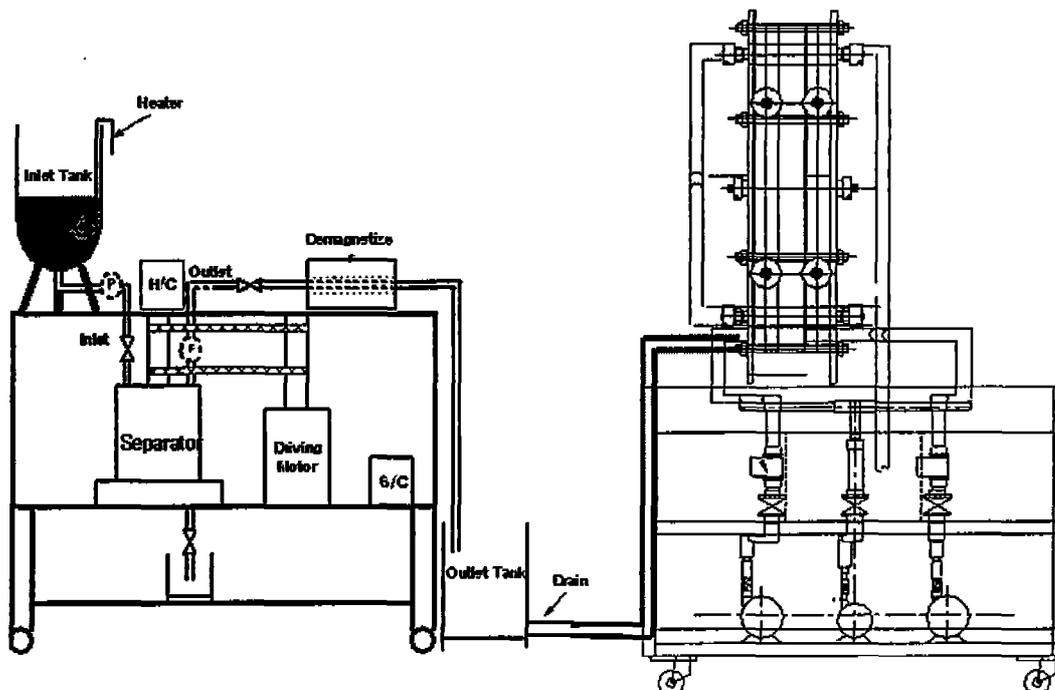


그림 32. 마그네틱 필터 전기탈이온 시스템의 공정 설계도

(2) 공정변수에 따른 마그네틱 필터 시스템과 전기탈이온의 분석

개발된 마그네틱 필터 시스템과 전기탈이온 공정시스템에서 우선적으로 마그네틱 필터의 공정변수에 따른 특성 분석을 하기 위하여 마그네틱 필터 공정에서 가장 중요한 공정변수인 유속과 마그네틱 필터 시스템의 회전수에 따른 분석을 시도하였다. 마그네타이트를 2, 50, 100ppm으로 변화시켜, 30, 50, 70 rpm으로 시스템을 운전하였다. 회전수에 따른 결과를 바탕으로, 유입수를 코발트 이온과 니켈이온 마그네타이트 각각 100 ppm에 대하여 연계실험을 우선적으로 시도하였고, 코발트 이온과 니켈이온, 마그네타이트를 각각 50 ppm으로 고정하여 두 번째 연계실험을 수행하였다. 전기탈이온 공정은 기존의 공정실험결과를 바탕으로하여 정전압 모드인 60V 하에서 수행하였으며, 각각의 실험 결과에 대하여 입자분석과 이온분석을 실시하였다.

다. 연구수행 결과

(1) 마그네틱 필터를 이용한 실험설계

마그네틱필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 연계를 위하여 우선적으로 마그네틱 필터 시스템을 분석하였다. 그림 33은 flow rate에 따른 기존 공동연구를 위한 마그네틱 필터에서의 운전효율을 보여주고 있다.

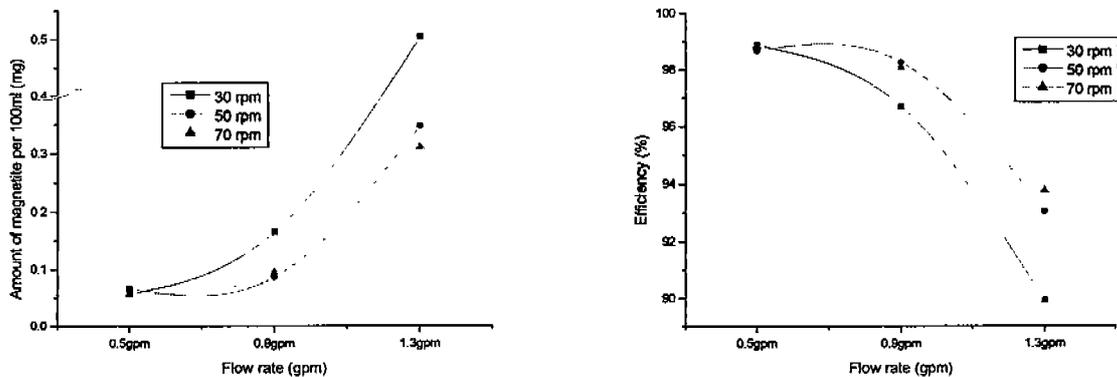


그림 33. 유속에 따른 출구수조내의 마그네타이트 질량 및 제거효율

그림 33에서 보는 바와 같이 Flow rate를 0.5gpm으로 고정하고 50rpm으로 마그네틱 필터시스템을 운전하였을 때 가장 효율적임을 알 수 있다. 따라서, 이번 연계실험에서는 flow rate를 0.5gpm으로 하고 50rpm으로 하여 실험을 수행 하였다.

그림 34는 이번에 사용될 마그네타이트의 입구수조의 농도가 10ppm일때와 50ppm일 때의 입자개수를 비교하고 있다.

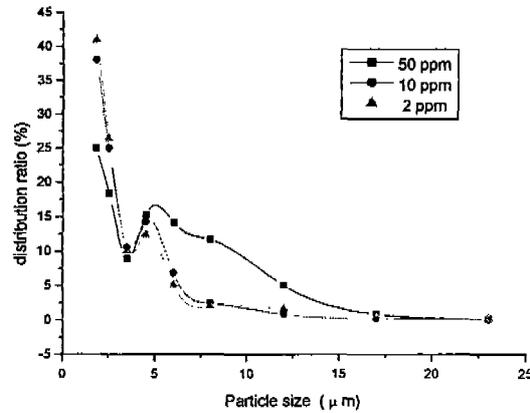


그림 34. 유입수내의 마그네 타이트의 크기분포

그림34에서 나타난 바와 같이 농도의 변화에 따라서 입자의 크기분포가 거의 비슷한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 따라서, 마그네타이트의 유입수 성질의 기준을 크기 분포가 아닌 농도분포로 나타내어 실험을 수행 하였다.

(2) 전기탈이온 시스템을 이용한 실험설계

전기탈이온 공정을 이용하여 새롭게 전기탈이온 공정을 실험하였다. 유입수로는 RO 유출수(TDS 5ppm)를 사용하였고, 정전압 모드에서 실험을 시행하였다. 그 결과를 그림 35와 그림36으로 나타내었다. 그림 6은 시간에 따른 전기탈이온 장치의 유출수의 저항도 변화이다. 10~60Volt의 포텐셜에 따른 전기탈이온 유출수의 저항도 변화를 살펴보았을 때, 60Volt의 실험의 경우 16.1MΩcm의 고순수를 얻을 수 있었다. 따라서, 60Volt가 최적의 포텐셜임을 알 수 있었다. 그림 36은 각각의 포텐셜에 따른 전류의 흐름을 나타내고 있다. 실제적으로 낮은 전압하에서 더 낮은 전류의 흐름을 얻을 수 있었고 그림 35와 그림 36을 기반으로 소비전력을 다음과 같이 계산하였다.

$$P = IV = I^2RT = \frac{V^2}{R}$$

P: power, I: current, V: voltage R: 스택의 저항

표 7은 최적의 조건인 60 volt하에서 계산된 전원장치에 의한 비용만을 의미하고 있다.

표 7. 개발된 전기탈이온 장치의 처리유량당 전력량 계산
유입수: 5 ppm (TDS)-RO permeate

| | Power | Power consumption |
|-------------------|----------|-------------------|
| DC Power | 120 watt | 120Wh/L |
| AC Power (효율 85%) | 141 watt | 141Wh/L |

현재 계산된 소비전력을 가지고 전력비가 개인용과 산업용, 그리고 사용량에 따라서 제각기 다르기 때문에 비용을 계산하기는 힘들다. 선진기업인 Ionic사에 의하면 이온교환수지공정보다 전기탈이온 공정이 더 비용적인 측면에서 나아지기 위해서는 5년이상 운전해야 된다고 알려져 있다. 일반적으로 이온교환수지와 이온교환막의 수명을 약 5년으로 본다면, 전기탈이온 공정과 이온교환수지공정은 현재까지 비용적인 면에서 비슷한 위치에 있다고 생각된다. 하지만, 폐기물의 처리비용이 증가하고 환경적인 부분이 더 부각된다면 전기탈이온 공정이 훨씬 더 높은 우위에 있는 것으로 생각된다.

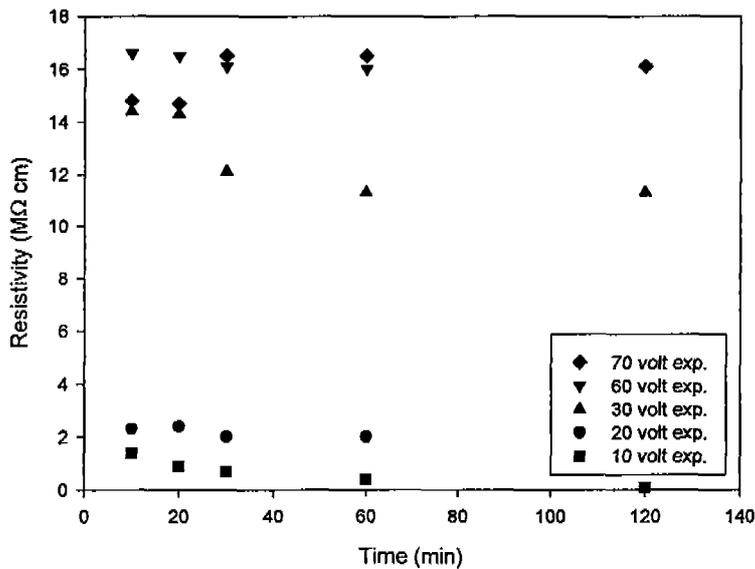


그림 35. 시간에 따른 유출수의 저항도 비교

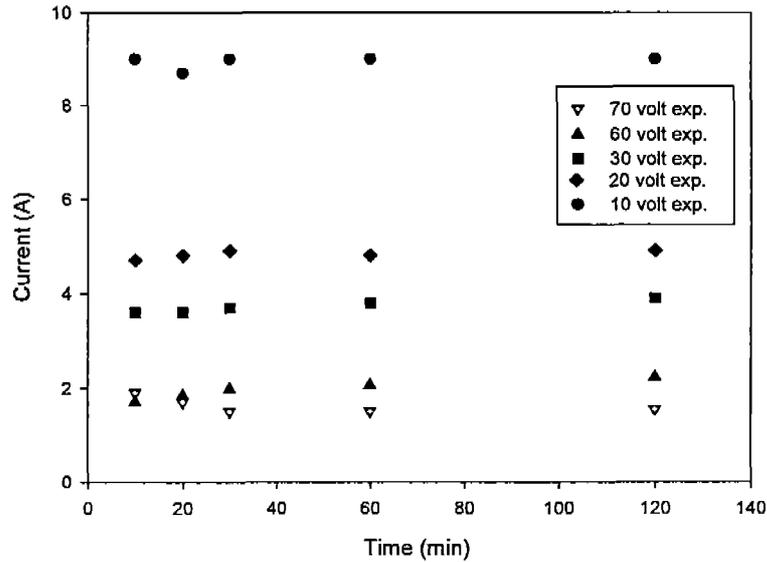


그림 36. 시간에 따른 전류의 변화

(3) 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 접합공정 개발

전처리 단계로서 마그네틱 펌프시스템이 0.5gpm과 50rpm에서 최적의 처리효율을 보임으로서 CEDI시스템을 연속식으로 0.5gpm과 50rpm에서 운전을 하였다. Fe_3O_4 , Ni^{2+} , Co^{2+} 을 각각에 대해서 100ppm과 50ppm으로 실험을 수행하였으며, 마그네틱 펌프시스템운전 전과 후, 그리고 CEDI 운전 전과후의 회석수 대하여 각각 샘플링을 수행한후 입도분석기(Particle Counter)를 이용하여 입자성물질을 분석하고, 전도도계(Conductivity meter)와 ICP(Induced Coupled Plasma Spectroscope)를 이용하여 금속이온을 분석하였다. 전기탈이온 공정은 constant voltage mode인 60volt로 공정 운전을 하였으며, 회석액은 0.2gpm으로 운전을 하였다. 또한, 역압으로 인한 제거율 감소를 최소화 하기 위해서 Concentrate solution 과 Electrode solution은 회석수의 1/10의 유량인 0.02gpm으로 선정하도록 하였다.

그림37은 이번에 제작된 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 혼합공정을 보여주고 있다. 제작된 마그네틱 필터와 CEDI 시스템을 이용하여 각각의 공정변수에 따른 운전을 하였다. 우선적으로 입자성 물질의 제거를 위해 마그네틱 펌프를 사용하여 운전하였으며, 그 후 이온성 물질의 제거를 위해 CEDI 공정을 이용하였다. 그림38은 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 공정의 운전 모습을 보여주고 있다.

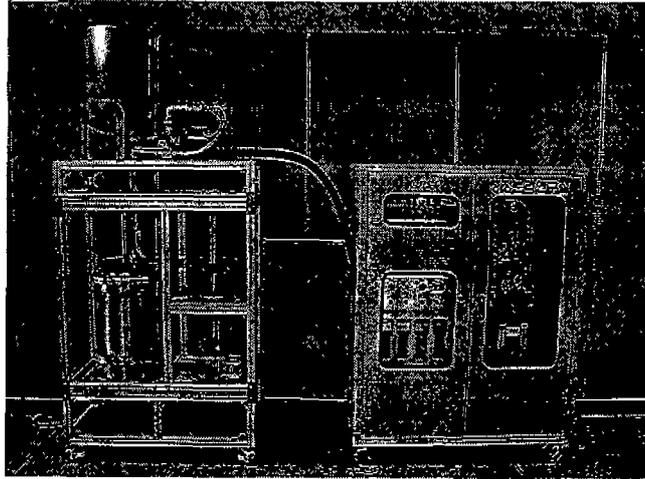


그림 37. 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 혼합공정

(4) 마그네틱 필터 시스템을 이용한 공정운전 결과

마그네틱 시스템을 이용하여 코발트와 니켈, 그리고 마그네타이트를 각각 50ppm으로 합성한 시약을 이용하여 마그네틱 필터 시스템을 이용하여 50rpm, 0.5gpm의 조건하에서 운전하였다. 실제로 입자 사이즈가 1.5~30 micron에 있는 물질들이 유용한 분석 범위에 있는 것으로 알려졌고, 마그네틱 필터를 이용한 제거 효율은 약 98.61%으로 나타났다. 이온성 물질의 경우에는 마그네틱 필터에서 전혀 제거되지 않는 성질을 나타냄을 알 수 있었다.

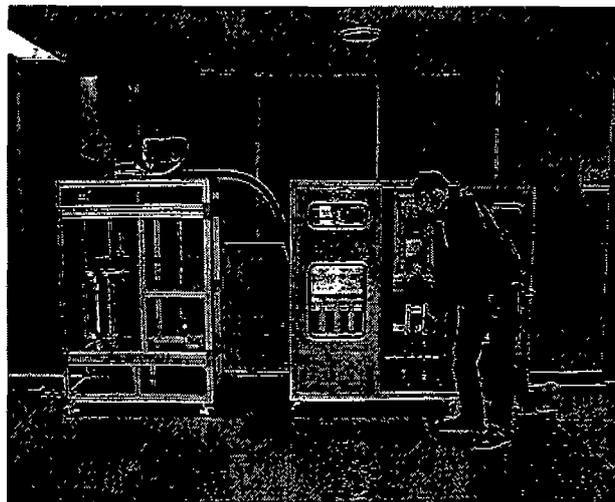


그림 38. 전기탈이온 장치의 공정운전모습

마그네틱 펌프를 이용하여 위와 같은 방법으로 코발트와 니켈, 그리고 마그네타이트를 각각 100ppm으로 변화시켜 마그네틱 필터 시스템을 이용하여 50rpm, 0.5gpm의 조

건하에서 운전하였다. 이경우에도 마찬가지로 입도분석기를 이용하여 분석을 하였으며, 마그네틱 필터로 제거한 효율이 약 98.39%인 것으로 나타났다. 마찬가지로 이온성물질의 제거는 전혀 되지 않는 것으로 나타났다.

(5) 연속전기탈이온 공정을 이용한 운전결과

마그네틱 필터의 유출수를 가지고 CEDI 유입수로 사용하였다. 마그네틱 필터를 50rpm, 0.5gpm으로 운전한 후 제조된 유출수를 가지고 운전을 할 경우 CEDI공정에서도 입자성 물질(Fe_3O_4)이 조금은 제거됨을 알 수 있었다. 마그네틱 펌프의 유입수인 각각 50ppm의 코발트, 니켈, 마그네타이트의 실험결과로 얻어진 유출수를 이용하여 전기탈이온 장치를 운전하였을 경우 이온성 물질은 전기탈이온 공정에서 약 99%의 제거율을 보였고, 입자성 물질은 약 1.34% (전체대비) 제거되었다. 따라서, 마그네틱 필터와 CEDI 혼합공정에서는 결국 입자성 물질이 99.95%가 제거됨을 알 수 있었다. 같은 조건하에서 마그네틱 필터로의 유입수가 코발트이온, 니켈이온, 마그네타이트를 각각 10 ppm인 마그네틱 필터 시스템의 유출수를 이용하여 CEDI공정으로 제거했을 때도 마찬가지로 이온성 물질은 약 99%, 입자성 물질은 약 0.4% (전체대비)가 제거됨을 알 수 있었다. 따라서, 전체적으로 약 98.79%가 제거됨을 알 수 있었고, 이는 이온교환수지가 흡착능력을 갖는다고 생각되거나 아니면, 필터의 역할을 한다고 생각되어질 수 있다. 이 부분에 대해서는 추가적인 실험이 더 필요하다고 생각되어진다. 또한 이러한 현상은 다음과 같이 생각되어질 수 있다. 입자들은 마그네틱 필터를 지남으로 약하지만 어느정도 자화가 되었을거라 예상되며 또한 CEDI system을 지날때 마그네드라이브 펌

표 8. 전기탈이온 공정을 이용한 이온성 물질의 제거 (50 ppm)
 공정운전조건 - 전압 60volt, flowrate: 0.2gpm (희석실), 0.02gpm (농축실 및 전극실)
 압력: 희석실 및 농축실 $1kg/cm^2$, 전극실 $0.5kg/cm^2$

| | CEDI 유입수 농도 (ppm) | CEDI 제거율(%) 및 제거량 (ppm) |
|-----------|-------------------|-------------------------|
| Fe_3O_4 | 0.69ppm | 1.34 % (0.67ppm) |
| Ni^{2+} | 50ppm | 99.98 % (49.91 ppm) |
| Co^{2+} | 50ppm | 99.99 % (49.99 ppm) |

프의 자장에 영향을 받았을 가능성이 크다. 따라서 입자들은 일부 서로 뭉쳐지는 현상이 있지 않았나 판단되기도 한다. 뭉쳐져 있으면 시료분석때 오차가 좀 심하고 산술적으로 보더라도 1마이크로짜리 입자 하나랑 20마이크로짜리 입자가 전체 질량에 미치는 영향은 8000배 차이가 나기 때문에 실제 20 마이크로 정도로 뭉쳐져 있을경우 1마이크로입자는 수십내지 수백개 정도에 지나지 않을것이라고 예상된다. 기본적으로 CEDI system이 입자 제거에 있어서 전기적으로던 물리적으로던 어느 정도 기여한 한다. 두 실험으로 보았을적에 CEDI system이 미량의 입자제거에 직간접적으로 영향을 준다고 사료된다. 전체 효율로 보았을적에 전기탈이온 공정에서 입자성 물질의 제거성능은 약 1% 정도의 상승효과정도로 판단된다. 마그네틱 필터-전기탈이온 공정의 전체적인 실험 결과를 표8와 표9에 요약하였다.

표 9. 전기탈이온 공정을 이용한 이온성 물질의 제거(10ppm)

운전조건- 전압 60volt, flowrate: 0.2gpm(희석실), 0.02gpm(농축실 및 전극실)

압력: 희석실 및 농축실 1kg/cm², 전극실 0.5kg/cm²

| | CEDI 유입수 농도 (ppm) | CEDI 제거율 (%) 및 제거량 (ppm) |
|--------------------------------|-------------------|--------------------------|
| Fe ₃ O ₄ | 0.161 ppm | 0.4 % (0.4 ppm) |
| Ni ²⁺ | 10 ppm | 99.85 % (9.985 ppm) |
| Co ²⁺ | 10 ppm | 99.79 % (9.979 ppm) |

* 마그네틱 필터시스템의 제거에 관한연구 및 전체 제거율에 관련된 자료는

278 page의 표 4 및 5를 참조 바람

제 3 절 이온전도성 매개체의 개발 및 특성분석

1. 방사선 그래프트 방법에 의한 이온교환막의 합성 방법 개발

가. 서론 및 이론

이온교환막은 고분자 분리막의 한 종류로서 막에 도입된 이온교환기 (ion-exchangeable group) 종에 따라 음이온 혹은 양이온을 선택적으로 분리할 수 있다. 상업용으로 사용되고 있는 양이온교환막의 경우, 이온교환기로서는 크게 강산성인 설포닉산 그룹 ($-SO_3^-$) 과 약산성인 카르복실산 그룹 ($-COO^-$)으로 대별되어지며, 음이온교환막의 경우에 있어서는 주로 강염기성인 4차 암모늄 그룹 ($-NR_3^+$)을 이온교환기로 갖게 된다. 이러한 이온교환막을 이용한 분리공정은 증류, 화학적인 처리를 이용한 분리방법에 비하여 비교적 고순도의 분리정제가 가능하고, 에너지의 소비가 적으며 장치가 간단하여 설비투자비가 적을 뿐만 아니라, 연속공정이 가능하여 시간당 처리능력이 우수하다는 점에서 각종 산업분야의 분리정제공정으로서 주목받고 있다. 현재 산업분야에 적용 되는 예로서는 탈염 및 정제를 위한 전기투석공정 (electrodialysis)과 물분해 전기투석공정 (water-splitting electrodialysis) 그리고 산세폐액에서 산을 회수하는 확산투석 (diffusion dialysis) 및 초순수생산을 위한 전기탈이온 공정 (electro-deionization) 등을 들 수가 있다 [4].

효과적인 이온교환막 공정의 운전을 위해 전기화학적 특성이 우수한 음/양이온교환막의 개발이 요구되어지며 특히 낮은 전기저항, 높은 이온선택투과도, 우수한 기계적 강도 및 화학적 내성 등이 이온교환막의 필수조건이다. 이와 더불어 막의 물분해 효과를 저감시키는 것도 중요한 목표가 되고 있다. 이온교환막 공정에서 물분해 현상은 막 표면에 스케일링을 유발시킬 우려가 있으며 또한 전류효율의 저하를 의미한다. 따라서 이온교환막의 물분해 효과는 효율적인 이온교환막 공정의 운전을 위해 반드시 고려되어야 할 인자이다. 양이온교환막의 경우 물분해 효과가 미비한 반면 음이온교환막의 경우, 한계전류밀도 (LCD, limiting current density) 이상의 높은 전류밀도 하에서 막 표면의 4차 암모늄 그룹이 3차 또는 2차 아민 그룹으로 분해 되면서 물분해 현상이 현저하게 발생함으로써 이온교환막 공정의 효율을 저하시키는 주요한 원인이 되고 있다 [5]. 이러한 현상은 강한 전기장 하에서 3차 아민 그룹과 물분자간에 일어나는 가역적인 물분해 반응으로서 설명되어지고 있다. 또한 물분해에 의한 전류효율의 감소와 더

불어 막표면의 4차 암모늄 그룹이 3차 아민 그룹화 되면서 막의 이온선택도 역시 감소하는 단점을 가지고 있다. 현재 판매되는 상용 음이온교환막의 대부분이 4차 암모늄 그룹이 도입되었으며 이온교환막 공정의 운영자들은 물분해 현상은 피할수 없는 것으로 여겨온 것이 사실이다. 낮은 전류밀도에서 운전할 경우 막요구 면적이 커지며 따라서 경제적인 손실도 야기되어 진다. 따라서 지방족 4차 암모늄 그룹을 대신할 수 있는 음이온교환기의 필요성이 대두되고 있는 현실이다 [6].

따라서, 본 연구에서는 기존의 4차 암모늄 그룹을 대체할 수 있는 음이온 교환기로서 그림 39과 같이 방향족 피리디늄 그룹을 선정하였고 피리디늄 그룹을 도입한 음이온교환막 제조방법을 개발하였다.

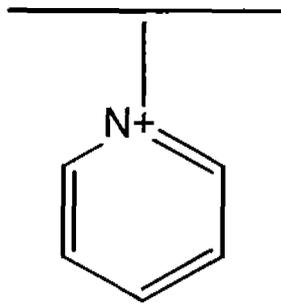


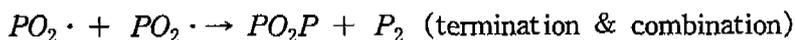
그림 39. Pyridinium

일반적으로 고분자를 조사하면 고분자 기체 내에 라디칼이 생성되는데 이들 라디칼을 기점으로 중합성의 단량체가 접촉되는 경우 새로운 중합반응이 일어나면서 가지형의 공중합체가 형성된다. 이 때 중합의 기점이 되는 라디칼 고분자를 골격고분자 (backbone polymer)라 하고 중합에 의하여 생성된 가지형의 고분자를 가지고분자 (branched polymer)라 하는데 이러한 방법으로 형성된 고분자는 반응에 참여한 두 가지 고분자의 성질을 모두 가지게 되므로 고분자 개질의 유효한 수단으로 사용되고 있다. 이종의 고분자를 공중합 시키는 경우 특정 고분자 기재를 중심으로 가지형태의 중합반응이 연속적으로 진행되는 형태를 그래프트공중합이라 한다. 일반적으로 방사선을 이용하여 공중합체를 제조하는 방법으로는 다음과 같은 네 가지 수단이 이용될 수 있다.

1. 동시조사법
2. 과산화물 생성 및 분해법
3. 라디칼 개시법

4. 이종 고분자의 상호가교법

방사선그래프트 이온교환막 제조에 이용된 방법은 라디칼 개시법(grafting initiated by trapped radical)으로 방사선 조사된 고분자에는 많은 경우 포착 라디칼(trapped radical)이 생성되는데 이들 고분자 내의 라디칼은 그래프트 중합을 개시하는데 유용하게 사용될 수 있다. 조사된 고분자를 단량체에 접촉시키면 단량체가 고분자로 확산되면서 포착된 라디칼 위치까지 이르게 되는데 그래프트 반응은 이를 기점으로 연속적으로 진행된다. 이러한 반응은 낮은 온도에서도 원활히 진행되기 때문에 열에 의한 개시 반응이나 사슬전이 등의 부반응을 억제시킴으로서 포착된 라디칼에 의한 유효반응만을 선택적으로 활성화하여 단일중합체를 주로 일으키는 저분자량 라디칼은 상온에서 거의 포착되어 있지 않고 대부분 소멸된다. 일반적으로 포착된 라디칼의 생성효율 및 수명은 조사되는 고분자의 결정구조나 조사온도 등에 크게 영향을 받는 것으로 알려졌는데 조사시 고분자가 유리상태(glassy state)에 있거나 혹은 조사온도에서 결정구조를 가지고 있을 때 더욱 높은 생성효율을 나타내며 조사온도를 낮추는 것도 그래프트율을 높이는 좋은 방법 가운데 하나이다. 라디칼 개시법을 이용하여 그래프트 반응을 진행시키는 경우에서의 그래프트 효율은 라디칼의 생성효율에 크게 의존하며 특히 산소가 존재하는 경우 라디칼의 안정성이 현저히 감소하므로 높은 그래프트율을 기대하기 어렵는데 그 원인은 라디칼 $P\cdot$ 가 과산화 라디칼 $PO_2\cdot$ 로 전환되는 과정으로부터 찾아볼 수 있다. 산소 존재 하에서 $PO_2\cdot$ 로 전환된 라디칼은 주변 고분자로부터 수소를 떼어냄으로서 고분자 사슬 내에 라디칼 전이를 유도하게 되고 그 결과 반응 활성점들이 다른 저분자량과 쉽게 만나 소멸되면서 종결반응을 일으키게 되므로 그래프트 반응이 연속적으로 진행되는 것이 어렵게 된다.



이러한 이유로 산소가 존재하지 않는 상태에서 방사선 조사가 이루어지는 경우에 더 높은 그래프트율을 기대할 수 있게 된다[7]. 생성된 라디칼의 수는 시간의 경과에 따라 현저히 감소되므로 높은 그래프트율을 얻기 위해서는 가능한 조사 후 빠른 시간 내에

표 10. Celgard 2500 Microporous film

| Properties | Unit | Typical value |
|----------------------|---|----------------------|
| Porosity | % | 55 |
| Pore size | $\mu \times \mu$ | 0.209 \times 0.054 |
| Gurley | Seconds | 9 |
| Thickness | μ | 25 |
| Shrinkage | % | 3 |
| Tensile Strength, MD | kg/cm ² | 1200 |
| Tensile Strength, TD | kg/cm ² | 115 |
| Description | A microporous polypropylene membrane | |
| Features | Thin, strong, low electrical resistivity, high porosity | |

반응을 수행하는 것이 유리하다. 반응성이 큰 자유 라디칼을 생성시키는 것이 가능한 액체 하에서 고분자 표면을 조사하게 되면 고분자 표면에 포착된 라디칼의 생성효율을 높일 수 있으므로 필름이나 섬유 등의 표면에 선택적인 그라프트 중합을 유도하는 것이 가능하다. 고분자 물질을 둘러싸고 있는 액체상에서 생성된 OH⁻, Cl⁻ 등의 활성 라디칼은 고분자 표면으로부터 수소나 다른 원자들을 떼어내는 것이 용이하므로 간접적으로 고분자 가교와 매우 유사한데 활성화 유체로서 H₂O₂ 수용액이나 물을 사용하는 그라프트 중합이 수행된 바 있다.

이온교환막을 합성하기 위해 표 10의 폴리프로필렌막(Celgard 2500 Microporous film)에 방사선을 조사한 후 라디칼 반응을 이용하여 방사선 그라프트 이온교환막을 합성하였다.

나. 실험 및 방법

(1) 방사선그라프트 반응

방사선 조사를 하기 위해서 한국원자력 연구소에 설치되어 있는 Co-60 γ -선(AECL type C-188)을 사용하여 총선량 60 kGy로 질소팩에 들어있는 10 \times 10 cm의 크기의 폴리프로필렌막을 전조사하였다. [Gy(gray): 흡수선량의 SI단위, 1 Gy = 1 J/kg = 100 rad] 조사된 시료는 곧바로 -196 $^{\circ}$ C의 액체질소통에 보관하여 조사시 생성된 라디칼이 그라

프트 반응 전까지 활성을 유지할 수 있도록 하였다.

그라프트 반응은 조사된 폴리프로필렌막을 절단하고 공기 중에서 조사하여 라디칼을 생성시킨 후 용매인 methanol/water (7:3 wt%)에 1.0 M 4-styrenesulfonic acid, sodium salt hydrate (FW 206.20, $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na} \cdot x\text{H}_2\text{O}$), 0.5 M Acrylic acid(AAc, FW 72.06, $\text{H}_2\text{O}=\text{CHCO}_2\text{H}$)의 단량체용액을 제조하여 70°C에서 침적시켜 양이온교환막을 합성하였다. 음이온교환막은 용매인 메탄올에 1.0 M glycidyl methacrylate (GMA) 또는 0.5 M 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 1.0 M vinyl benzyl trimethyl ammonium chloride (VBTAC)의 단량체 용액을 제조하여 70°C에서 침적시켜 음이온교환막을 합성하였다. Reaction scheme을 그림 40에 나타내었다.

(2) 이온교환막의 특성분석

이온교환막은 전위차를 추진력(driving force)로 하는 전기투석 및 전기탈이온 공정에서 사용되는 선택투과성 분리막이다. 이온교환막의 기본적인 성질은 이온선택적 투과성과 전도성이며 이것을 다시 세분하면 막의 이온선택 투과성, 막의 함수율, 막의 골격이 되는 이온교환의 균질성으로 나눌 수 있다. 본 연구에서는 이온교환막의 합성에 따른 특성분석을 위해 전기저항, FT-IR, 기계적 물성, 막의 함수율, 이온의 운반율(transport number), 이온의 선택투과성(permselectivity), 이온교환용량을 분석하였다.

다. 연구수행 결과

(1) 전기저항(electrical resistance)

이온교환막의 전기저항은 클립셀(cell)을 이용하여 25 °C, 100 kHz, 0.5 N NaCl에서 측정하였다(그림 41). 본 연구를 통해 합성된 양이온교환막은 ν -CEM 양이온교환막과 ν -AEM 음이온교환막으로 명명하였다. 또한 상용 이온교환막중 범용적으로 쓰이고 있는 일본 Tokuyama회사의 CMX 양이온교환막과 AMX 음이온교환막을 비교하여 표 11에 나타내었다.

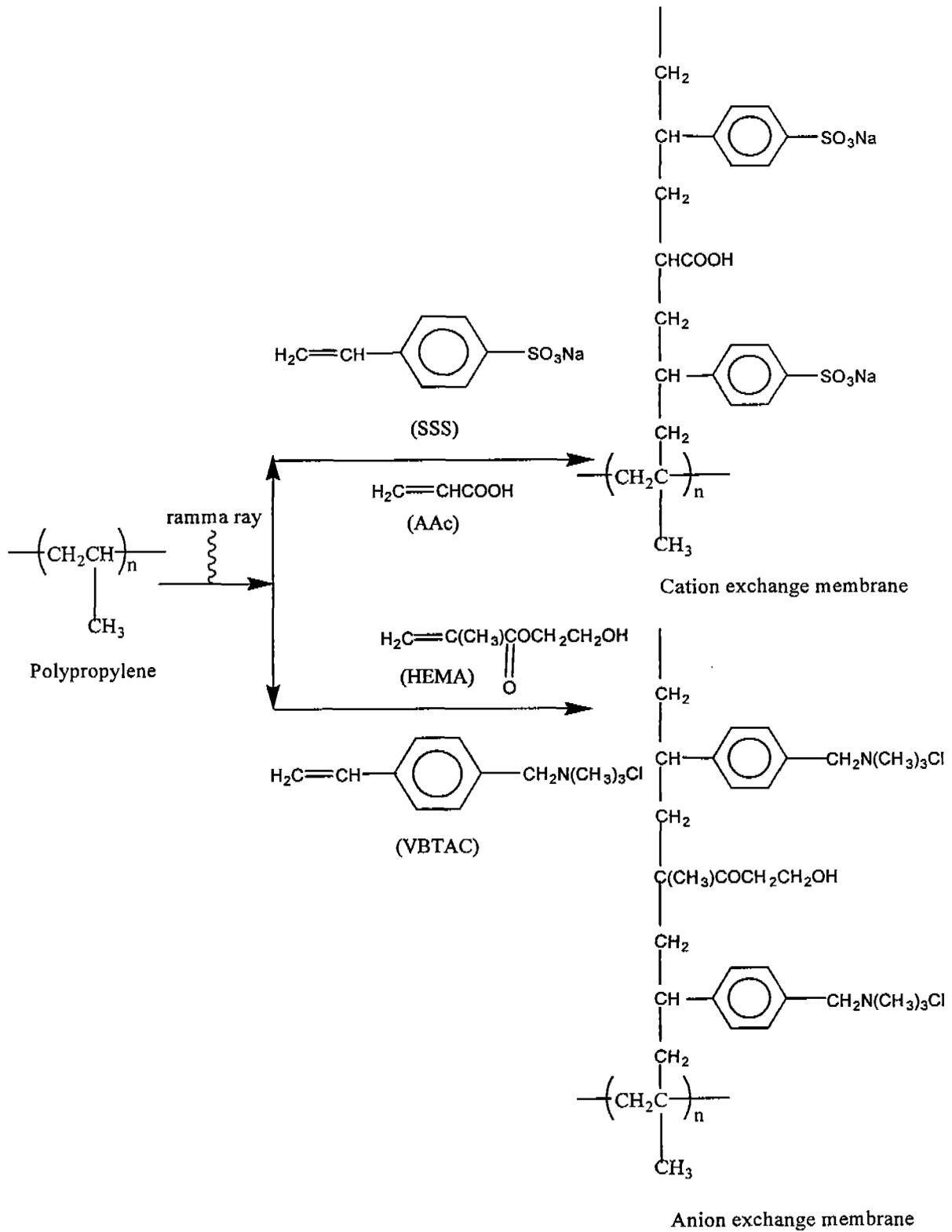


그림 40. Preparation scheme of ion-exchange membrane by radiation-induced co-grafting

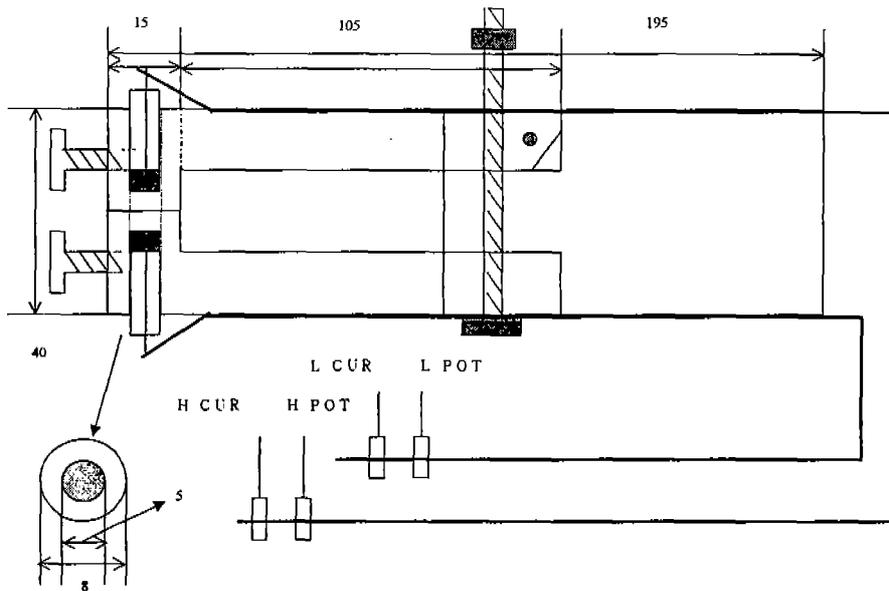


그림 41. 클립셀의 구조

이온교환막의 저항값은 다음과 같이 계산하였다[8].

● LCZ meter의 측정값 $R = Z \cos \theta$ (ohm)

Z : 측정된 임피던스(ohm), $|Z| = \frac{V}{I}$ V : 전압(volt), I : 전류(ampere)

θ : 측정된 임피던스각(degree), $|\theta| < 1.8$ 이면 Z 와 R 값의 차이 0.05 % 이하

● 이온교환막의 저항값(ohm-cm²) = $R \times A$

A : 백금 전극판의 면적(cm²) , R : LCZ meter의 측정 저항값

표 11에 나타난 바와 같이 일반적으로 양이온교환막이 음이온교환막보다 전기저항이 크다. 본 연구에서는 음이온교환막이 양이온교환막보다 전기저항이 크게 측정되었다

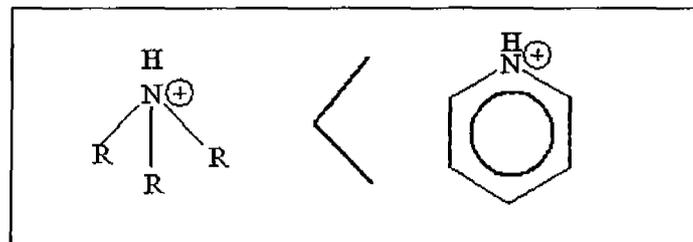


그림 42. INTENSITY OF POSITIVE CHARGE

이러한 원인은 음이온교환막의 기능기의 positive charge를 비교함으로써 알 수 있다. 피리디니움은 4차 암모늄보다 양전하가 크기 때문에 매우 낮은 전기저항을 나타내었다 (그림42). 따라서 전기탈이온 시스템에서의 전력소모량을 크게 줄일 수 있을 것으로 판단되었다.

표 11. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 전기저항 비교

| 이온교환막 | 전기저항 ($\Omega \text{ cm}^2$) |
|------------------------------------|--------------------------------|
| Blank polypropylene (Celgard 2500) | 1015.79 |
| v-AEM 음이온교환막 | 0.81 |
| v-CEM 양이온교환막 | 0.54 |
| AMX anion membrane (Tokuyama Co.) | 2.89 |
| CMX anion membrane (Tokuyama Co.) | 3.06 |

(2) 기계적 물성 (Mechanical strength)

합성된 양이온교환막은 원재료인 Celgard보다 stress는 증가하고 strain은 감소하였다. 이것은 양이온교환막에서는 합성과정을 통해 단단한 특성은 증가한 반면 신장율은 감소하였음을 의미한다. 그리고 합성된 음이온교환막에서는 반대의 경향이 나타났다. Paste법에 의한 상용 이온교환막보다 기계적 물성면에서 표 12에 나타낸 바와 같이 배 이상의 차이가 나타나는 것으로 측정되었다.

표 12. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 기계적 물성 비교

| 이온교환막 | Stree at Break (MPa) | % Strain at Break (%) | Modulus (MPa) |
|-------------------------|----------------------|-----------------------|---------------|
| Blank PP (Celgard 2500) | 105.990 | 40.341 | 378.729 |
| v-AEM | 96.145 | 43.011 | 381.386 |
| v-CEM | 106.267 | 28.278 | 570.420 |
| AMX | 211.942 | 39.664 | 4782.552 |
| CMX | 239.198 | 33.955 | 7244.484 |

(3) 수분함량(Water content)

이온교환막의 기능기(functional group)는 극성용매인 물에 의해 팽윤한다. 따라서 수

분함량이 증가할수록 기능이 많이 존재함을 나타낸다. 일반적으로 상용이온 교환막의 수분함량은 25 ~ 35 %이다. 그림 43에서 나타낸 바와 같이 합성된 양이온교환막은 77 %, 음이온교환막은 68 %로 측정되었다.

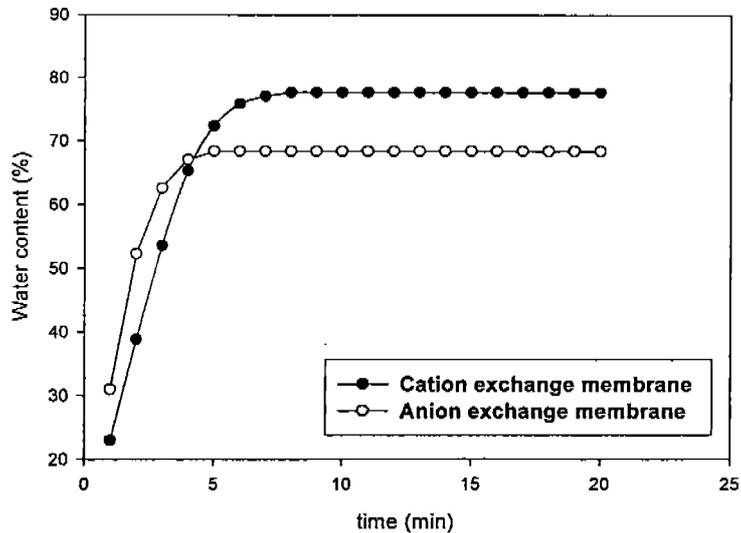


그림 43. 양이온교환막과 음이온교환막의 수분함량

(4) FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectrometer)

이온교환막의 FT-IR(460 plus, Jasco, Japan)의 측정결과를 그림 44과 45에 나타내었다. 그림 44에 나타낸 바와 같이, 양이온교환막은 술폰산기(sulfonic acid group)가

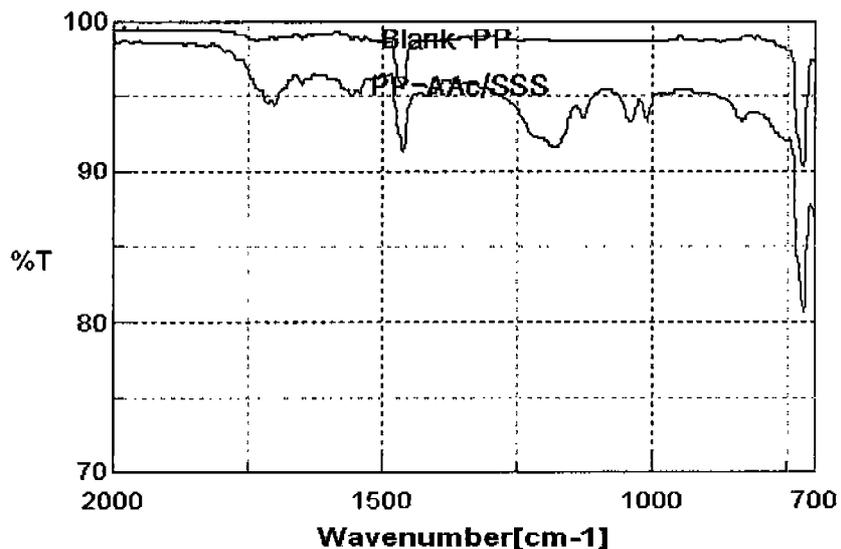


그림 44. 양이온 교환막의 FT-IR spectroscopy

1230-1120 cm^{-1} 에서 측정되어 중합반응을 통해 관능기가 이온교환막에 효과적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 음이온 교환막은 또한 그림 45에 나타난 바와 같이 방향족기(aromatic group)가 770-730 cm^{-1} 에서 측정되어 중합반응을 통해 관능기가 이온교환섬유에 효과적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

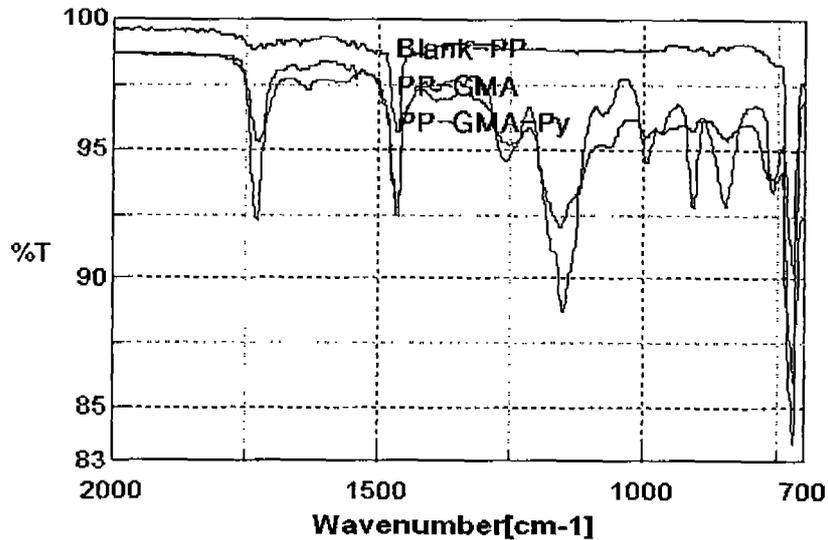


그림 45. 음이온 교환막의 FT-IR spectroscopy

(5) 이온교환용량(Ion exchange capacity)

양이온교환막과 음이온교환막의 이온교환용량을 측정하여 표 13에 나타내었다. 이온교환용량에 있어서는 상용이온교환막과 유사한 결과를 나타내어 전기탈이온 시스템에서 전기저항의 감소와 함께 전력소모를 최소화할 수 있을 것으로 판단되었다.

표 13. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 이온교환용량 비교

| 이온교환막 | Ion-exchange capacity (meq/g) |
|-------|-------------------------------|
| v-AEM | 1.5 |
| v-CEM | 2.0 |
| AMX | 1.6 |
| CMX | 1.8 |

(6) 운반율(Transport number)/선택성(Permselectivity)

상대이온(counter ion)의 transport number는 이온교환막의 선택성을 나타낸다.

$$E_m = -\frac{RT}{F}(\bar{t}_+ - \bar{t}_-)\ln\frac{(a)_1}{(a)_2}$$

where, E_m =cell potential, \bar{t}_+ = transport number of cations in membrane phase, \bar{t}_- = transport number of anions in membrane phase, $(a)_1$, $(a)_2$ = activity of ions in compartment 1 and 2, respectively.

표 14. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 운반율 비교

| 이온교환막 | Transport number |
|-------|------------------|
| v-AEM | 0.89 |
| v-CEM | 0.95 |
| AMX | 0.98 |
| CMX | 0.98 |

표 14에 나타낸 바와 같이 음이온교환막(v-AEM)의 운반율이 낮은 이유는 방사선 그래프팅이 양이온교환막(v-CEM)에 비해 균일성면에서 떨어지기 때문이다. 방사선 전조사법에 의해 그래프팅할 때 산소와의 접촉을 피해 질소분위기를 조성해야 하나 방사선 조사원이 대전과 경기도 두곳뿐이기 때문에 실험장비 구성면에서 어려움이 있는 것이 현실이다.

Permselectivity, P는 다음의 식으로 표현된다.

$$P = \frac{\left(\frac{\text{Transport Number of counterions in membrane}}{1 - (\text{Transport Number in free solution})} \right) - \left(\frac{\text{Transport Number in free solution}}{1 - t} \right)}{1 - (\text{Transport Number in free solution})} = \frac{\bar{t} - t}{1 - t}$$

표 15. 방사선그래프트이온교환막과 상용 이온교환막과의 Permselectivity 비교

| 이온교환막 | Permselectivity |
|-------|-----------------|
| v-AEM | 0.73 |
| v-CEM | 0.92 |
| AMX | 0.95 |
| CMX | 0.95 |

이온교환막은 서로 다른 부호의 이온에 대한 선택적 기능이 우수해야 한다. 양이온 선택막에서는 음이온의 선택성 및 반응을 억제해야 하며 양이온에 대해서는 높은 선택성을 나타내야 한다. 표 15는 상용 이온교환막과의 이온선택성을 나타낸 것이다.

2. 그래프트 방법에 의한 이온교환스페이서 합성방법 개발

가. 서론 및 이론

최근 들어 진공기술의 눈부신 발달은 진공을 이용한 각종 첨단기술들의 실용화에 박차를 가하고 있다. 그 중에서도 특히 플라즈마 공정은 괄목할만한 성장을 보이면서 산업전반에 걸쳐 각종 소재들의 제조 및 가공에 광범위하게 이용되어 가고 있다. 본 연구에서 소개하고자 하는 플라즈마 중합(plasma polymerization)은 이러한 플라즈마 공정의 하나로서 기체 및 유기 증기들이 저압 상태에서 플라즈마로 전환될 때 고분자 물질이 생성되면서 주위의 고체 표면에 박막의 형태로 입혀지는 현상을 이용하는 기술이다. 이 현상은 1950년대에 전기적 방전을 이용하여 플라즈마를 연구하던 중 우연히 발견되었으나 한동안 아무런 관심을 끌지 못하다가 1960년대에 이르러서야 생성된 물질이 고분자 물질임이 확인됨에 따라 고분자를 합성시킬 수 있는 새로운 방법으로서 관심을 끌기 시작하였다. 하지만 플라즈마 중합을 일반적인 고분자 합성기술로 보아서는 안된다. 중합반응이 진공에 가까운 1 torr 내외의 저압상태에서 진행되며 합성된 고분자는 주위에 있는 고체들의 표면에서 박막으로 성장한다. 따라서 플라즈마 중합은 기존의 중합들과는 달리 고분자 합성보다는 박막제조 및 고체의 표면개질에 적합한 기술이다. 그 특징으로는 (1) 기체나 증기와 같이 가장 기초적인 소재들로부터 마지막 처리 단계까지 한 과정에서 이루어진다. (2) 0.01 μm 두께의 초박막일지라도 아무런 흠이 없이 균일하게 코팅할 수 있다. (3) 단량체가 반응기들을 가지고 있지 않더라도 중합시킬 수 있으므로 선택할 수 있는 코팅 소재의 폭이 넓다. (4) 진공에서 안정한 물질이면 어떠한 물질에도 코팅할 수가 있다. (5) 코팅된 박막의 접착력이 우수하다. (6) 건식 방법이므로 용매에 의한 환경오염이 없다. (7) 코팅 소재와 에너지의 소비량이 적어 경제적이다.

플라즈마는 이온화되어 있으면서 전체적으로는 전기적 중성을 띠고 있는 기체를 가리킨다. 이 플라즈마에는 두 종류가 있는데 하나는 이온화 정도가 높고 구성요소들이 열역학적으로 평형상태에 있으며 평균온도가 수 만도에 달하는 “고온플라즈마(high temperature plasma, hot plasma)”이고 다른 하나는 이온화정도가 극히 미미하고(이온농도 $10^{-5} \sim 10^{-6}$) 구성 요소들이 열역학적으로 평형을 이루고 있지 않으며 평균온도가 상온보다 약간 높은 “저온 플라즈마(low temperature plasma, cold plasma)”이다. 플라즈마 중합에 사용되는 플라즈마는 후자의 저온 플라즈마이며 저압상태에 있는 기

체나 유기 증기들을 전기적으로 방전시키면 손쉽게 얻을 수 있다. 이 때문에 플라즈마 중합은 한 때 "glow discharge polymerization"으로 불리기도 하였다. 저온 플라즈마는 다시 기체 및 증기들의 종류에 따라 세 그룹으로 분류될 수 있다. 첫 번째는 불활성 기체들의 플라즈마로서 이 플라즈마에서는 화학반응이 거의 일어나지 않는다. 두 번째는 수소, 산소, 질소, 이산화탄소 등과 같이 아주 간단한 기체들의 플라즈마로서 이 플라즈마에서는 각종 반응기들이 생성되어 주위의 고체 표면과 화학반응들을 일으키지만 고분자 물질은 생성되지 않는다. 세 번째는 그 이외의 모든 기체 및 증기들의 플라즈마로서 화학반응과 함께 고분자 물질이 생성되는 플라즈마 중합용 플라즈마이다. 플라즈마 중합을 이용하면 메탄과 같이 특정한 반응기들을 가지고 있지 않는 비활성 기체들의 중합도 가능하다.

플라즈마 중합 반응은 한마디로 기체 및 증기들의 분자들이 플라즈마 상태에서 반복적으로 활성화-비활성화(consecutive activation-deactivation)단계를 거치면서 고분자로 성장해 가는 과정이라 볼 수 있다. 반응기에 주입된 기체나 증기의 분자들이 플라즈마 내에 존재하는 전자, 이온, 광자 등과 같이 높은 에너지를 가지고 있는 입자들과 충돌하여 에너지를 흡수하는 활성화 단계에서는 들뜬 상태의 분자들, 자유 라디칼, 이온, 이온-라디칼 등과 같은 반응기들이 생성되고 비활성화 단계에서는 이렇게 생성된 반응기들이 낮은 에너지 상태에 있는 분자들 또는 주위의 고체 표면과 충돌하여 에너지를 방출하면서 더 큰 분자로 결합해나간다. 비활성화된 분자들은 또 다시 활성화될 수 있으며 이 과정은 플라즈마 조건이 사라질 때까지 반복된다. 생성된 반응기들 중 플라즈마 중합에 가장 직접적으로 관여하는 반응기에 대해서는 한동안 논란이 되어왔으나 이

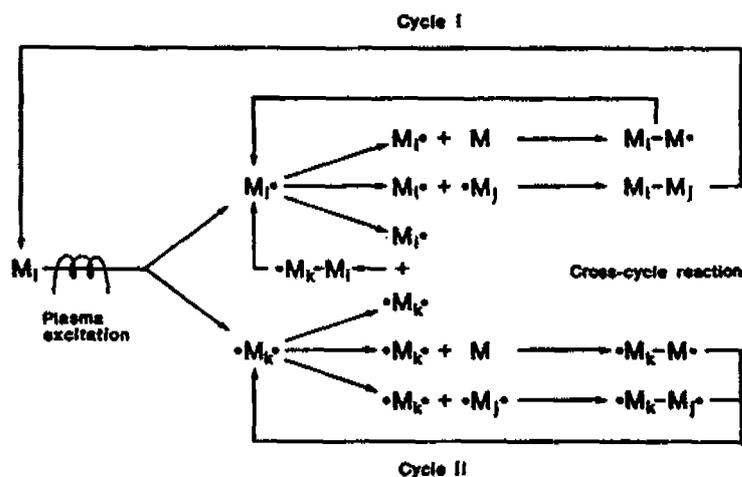


그림 46. 플라즈마 중합의 bicyclic step-growth mechanism

제는 자유라디칼로 보는 것이 가장 일반적인 견해이다. 하지만 플라즈마 중합은 기존의 라디칼 중합처럼 연쇄중합으로 진행하지는 않는다. 하나의 자유라디칼이 다른 자유라디칼 또는 분자들과 충돌하는데 상당한 시간이 걸리는 진공에서 진행되므로 단계 중합으로 진행될 수밖에 없으며 축합중합과 같은 단계 중합보다는 훨씬 빠른 속도로 진행되므로 rapid step-growth polymerization(RSGP)으로 설명되고 있다.

Yasuda는 이러한 RSGP 원리를 토대로 하여 플라즈마 중합의 전체적인 반응 메커니즘을 그림 46에 있는 도표로서 나타내었다.

도표에서 보는 바와 같이 전체적인 반응은 단일 반응기들의 반응으로 진행되는 cycle I과 다중 반응기들의 반응으로 진행되는 cycle II로 구성되어 있다. Cycle I은 반복적인 활성화-비활성화 과정을 보여주고 있으며 cycle II는 중합이 끝난 후에도 고분자 내부에 높은 농도의 자유 라디칼들이 존재할 수 있다는 사실을 보여주고 있다. 도표상에는 나타나 있지 않지만 cycle II에서도 활성화-비활성화의 반복이 가능하다. 이 도표는 플라즈마 중합의 성장 반응이 활성화 단계에서 생성된 반응기들의 결합에 의해서 뿐만 아니라 기존의 라디칼 중합처럼 연쇄 반응에 의해서도 진행(plasma-induced polymerization)될 수 있음을 시사하고 있다. 하지만, 그러한 경우는 극히 드물고 대부분 반응기들의 결합으로 진행(plasma-state polymerization)된다. 이 때, 반응기들은 원래의 분자 골격을 유지하지 못하고 원자 또는 파쇄된 분자(fragmented molecule)형태

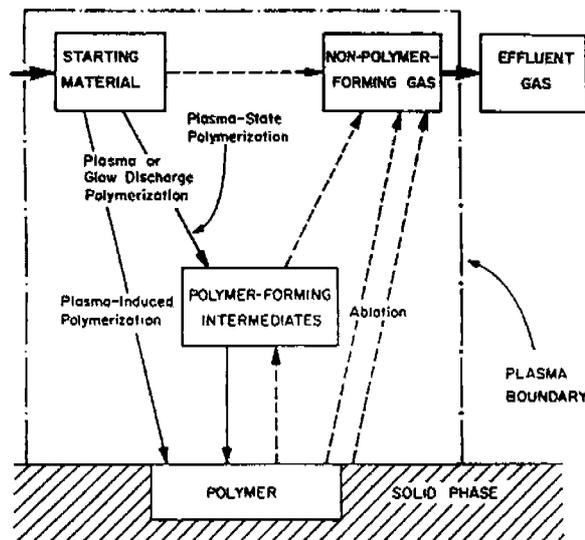


그림 47. 플라즈마 중합의 competitive ablation and polymerization mechanism

로 존재하는데, 이 때문에 플라즈마 중합을 분자들의 결합으로 진행되는 기존의 중합들과 구별하여 “atomic (non-molecular) polymerization”으로 규정하기도 한다.

플라즈마 중합반응은 기체 상태에서 진행될 수도 있지만 진공상태에서는 기체-기체 충돌에 대한 기체-고체 충돌의 비율이 높고 에너지 방출이 용이한 고체표면에서 반응기들의 비활성화가 보다 쉽게 이루어지고 주로 고체 표면에서 진행된다고 볼 수 있다. 또한 기체 상태에서 성장한 분자들도 종래에는 고체의 표면에 흡착된다. 따라서 합성된 고분자 물질들은 고체 표면 위에서 박막으로 성장하게 된다. 하지만 박막의 성장속도가 항상 고분자의 중합속도와 일치하는 것은 아니다. 플라즈마 내에서는 플라즈마 중합과 함께 여러 가지 다른 반응들이 일어날 수 있는데 이들 중 sputtering과 chemical etching 반응은 이미 박막으로 입혀진 고분자 물질들의 일부를 떼어 내거나 분해시키는 (ablation) 역할을 한다. 따라서 박막의 성장 속도는 고분자 중합 속도보다 ablation 속도만큼 느려진다. CAP(competitive ablation and polymerization) 메커니즘으로 불리는 이 현상은 그림 47에 도식적으로 설명되어 있다.

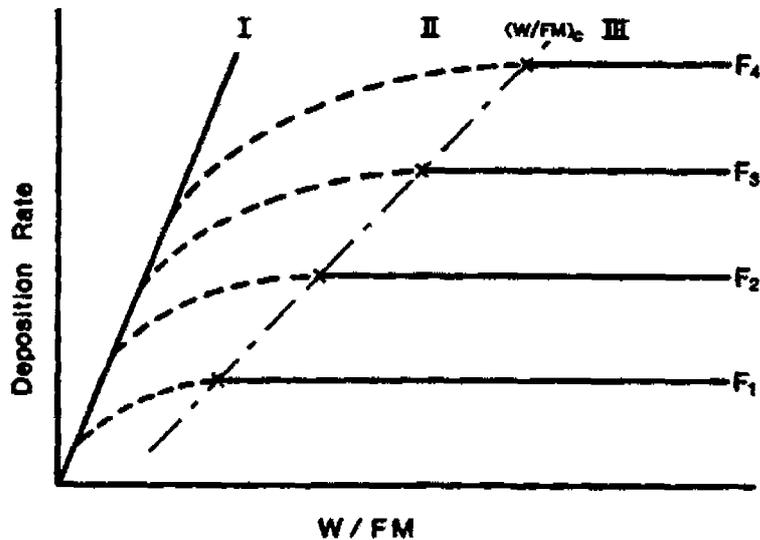


그림 48. 여러 가지 기체 유량에서 성장속도의 W/FM 의존성에 따른 플라즈마 중합의 영역

박막의 성장속도(deposition rate)는 대략 수 십에서 수 백 Å/min 정도이며 주입된 기체 또는 증기의 종류, 반응기의 종류 및 형태, 고체(substrate)의 위치 및 온도, 그리고 기체 유량(F), 기체압력(P), discharge power(W) 등과 같은 공정 변수들의 조건에

따라 달라진다.

플라즈마 중합은 그림 48에서와 같이 박막 성장속도의 전기 에너지(W/FM: 분자의 단위 무게당 공급되는 전기에너지, 여기서 M은 기체 또는 증기의 분자량)에 대한 의존성에 따라 세 영역으로 나뉜다. 영역 I은 분자들의 수에 비하여 공급되는 에너지가 낮은 영역으로서 이 영역에서는 성장속도가 W/FM이 증가함에 따라 선형적으로 증가한다. 영역 III은 이와는 반대로 이미 모든 분자들을 활성화시키기에 충분한 에너지가 공급된 영역으로서 W/FM이 증가하여도 성장속도는 더 이상 증가하지 않는다. 그림에는 나타나 있지 않지만 높은 ablation 속도 때문에 CAP 메커니즘에 따라 성장 속도가 오히려 줄어들 수가 있다.

플라즈마 중합에 의해 합성되는 “플라즈마 고분자”들은 일반 고분자들과는 상이한 화학구조를 가지고 있다. 일반 고분자들의 화학구조는 대체로 단량체들의 화학구조에 따라 결정되는 반면에 플라즈마 고분자들의 화학구조는 특별한 경우(plasma-induced polymerization의 경우)를 제외하고는 단량체들의 화학구조보다는 공정 조건에 더 큰 영향을 받는다. 그 이유는 원자 또는 파쇄된 분자들의 결합으로 진행되는 플라즈마 중합의 “atomic (nonmolecular) polymerization” 특성에서 찾아볼 수 있다. 즉, 원자 또는 파쇄된 분자들의 결합으로 진행되므로 합성된 고분자들의 화학 구조가 단량체 분자들의 화학 구조보다는 분자들의 파쇄패턴 및 파쇄도(degree of fragmentation)에 더 큰 영향을 받게 되고 이 파쇄패턴 및 파쇄도는 공정조건에 의하여 결정되기 때문이다. 공정조건에 따라 구조가 바뀌므로 똑같은 단량체로부터 전혀 다른 구조의 고분자들이 합성될 수도 있으며 이와는 반대로 다른 종류의 단량체들로부터 거의 유사한 고분자가 합성될 수도 있다. 따라서 명칭도 폴리에틸렌, 폴리스틸렌, 폴리아미드 등과 같이 단량체 또는 기능기의 명칭 앞에 “폴리”를 붙여서 부르지 않고 단량체의 명칭 뒤에 “플라즈마 중합된”을 붙여서 부른다. 에틸렌이 단량체인 경우, 에틸렌 플라즈마 고분자(plasma polymer of ethylene) 또는 플라즈마 중합된 에틸렌(plasma polymerized ethylene)으로 부른다.

플라즈마 고분자들은 대체로 높은 가교도와 함께 치밀한 조직을 가지고 있는 박막의 형태로 고체의 표면에 입혀진다. 가교의 정도는 공정조건의 여러 가지 변수들 중 전기 에너지의 공급량(W/FM)과 밀접한 관계가 있으며 전기 에너지의 공급량이 증가할수록 높아지는 경향을 보인다. 플라즈마 고분자에서의 가교는 일반 고분자에서 볼 수 있는 단순한 분자들 간의 가교가 아니고 원자단위의 가교이며 경우에 따라서는 다이아몬드

나 흑연과 유사한 구조를 가질 수도 있다. 이 때문에 플라즈마 고분자들은 어떠한 용매에도 녹지 않고 높은 온도에서도 잘 견디며 기계적 특성이 우수하다.

일반적으로 높은 가교도는 박막 코팅에 있어서 긍정적인 측면을 가지고 있지만 기능성 박막을 코팅할 때처럼 부정적으로 작용할 때도 있다. 가교도가 높아짐에 따라 박막이 함유할 수 있는 기능기들의 숫자가 줄어들기 때문이다. 일반적으로 기능성 박막을 코팅하고자 할 때에는 가능한 적은 양의 전기에너지를 공급하여야 한다. 하지만, 이 경우 유의하여야 할 점은 플라즈마 고분자가 박막의 형태가 아닌 오일의 형태로 입혀지지 않도록 조심해야 한다는 것이다.

플라즈마 고분자가 모든 조건에서 항상 박막의 형태로 입혀지는 것만은 아니다. 오일이나 분말의 형태로 입혀질 수도 있는데 이때는 낮은 가교도를 가지며 용매에도 녹을 수 있다. 오일이나 분말이 형성되는 공정조건에 대해서는 공정 변수들의 다양성과 복잡성 때문에 한마디로 정리할 수는 없지만 오일은 대체로 전기에너지의 공급량이 낮은 상태에서 고분자들의 성장이 plasma-induced polymerization에 의해 주도될 때 형성되고 분말은 전기에너지의 공급량이 높고 기체의 압력이 높은 상태에서 주로 진행될 때 형성된다고 볼 수 있다. 높은 밀도의 기능기와 함께 용매에 녹지 않고 기계적 강도를 유지할 수 있는 박막을 얻으려면 공정 조건들을 복합적으로 활용해야 할 것이다.

플라즈마 중합 반응기는 기본적으로 flow control unit, reaction chamber, vacuum unit, power supply로 이루어져 있다. Flow control unit은 기체나 증기들의 유량을 일정하게 유지시켜 주는 역할을 하며 기체들의 경우에는 control valve가 달린 flow controller를, 응축이 일어나기 쉬운 증기의 경우에는 metering valve를 사용하는 것이 효과적이라 볼 수 있다. Reaction chamber에는 전극이 설치되어 power supply와 연결되는데 chamber내부에 설치할 수도 있고 chamber 외부에 설치할 수도 있다. Power supply로는 D.C., A.C., audio frequency, radio frequency, microwave 등 광범위한 주파수의 power supply가 사용될 수 있으나 전극을 chamber의 외부에 설치하고자 할 때는 radio frequency 이상의 power supply를 사용하여야 한다. Vacuum unit으로는 플라즈마 중합이고 진공이 아닌 1 torr 내외에서 진행되므로 rotary vacuum pump를 사용하는 것이 일반적이거나 pumping 속도를 높이기 위하여 booster를 사용하거나 잔여 공기에 의한 오염을 줄이기 위하여 diffusion pump 등을 부착하여 사용하기도 한다.

본 연구에서는 PIGP(plasma-induced graft polymerization) 방법을 사용하여 이온교환스페이서를 합성하였다. PIGP는 glow discharge plasma를 고분자 물질에 가하여 표

면을 활성화(activated)시켜 vinyl monomer를 중합시키는 것을 말한다[9].

PIGP는 두 가지의 연속적인 과정으로 이루어져있다.

step 1) glow discharge treatment 에 의해 substrate의 표면에 고분자 라디칼 형성

step 2) 활성화된 표면에 vinyl monomer 중합

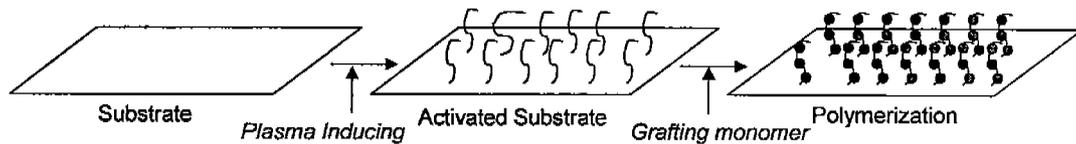


그림 49. PIGP 과정의 도식화

이온교환스페이서의 합성에 있어 가장 중요한 합성단계는 prefuctionalization step으로서 기질(substrate)과 관능기(functional group)를 연결(functionalization step)하는 역할을 하게 된다. 일반적으로 기질은 소수성을 띄기 때문에 친수성을 띄는 관능기를 포함하는 단량체가 반응하기 어렵다. 따라서 소수성인 기질과 친수성인 관능기를 연결할 중간매개체가 필요하게 된다. 본 연구단계에서는 단량체의 종류, 반응시간 그리고 반응 온도에 따라서 0.5 meq/g 이상의 이온교환용량을 갖는 이온전도성 스페이서를 제조하는데 연구의 초점을 두었다.

나. 실험 및 방법

(1) 플라즈마 조사

그라프트 조사원으로 쓰인 플라즈마 조사장치는 크게 monomer degassing apparatus (1,5,6)와 plasma reactor (2,3,4,7,8,9)의 두 부분으로 나눌 수 있다.

- 1- monomer degassing apparatus
- 2- gas controller
- 3- monomer reservoir
- 4- Irradiation room onto substrate film
- 5- diffusion pump for 1

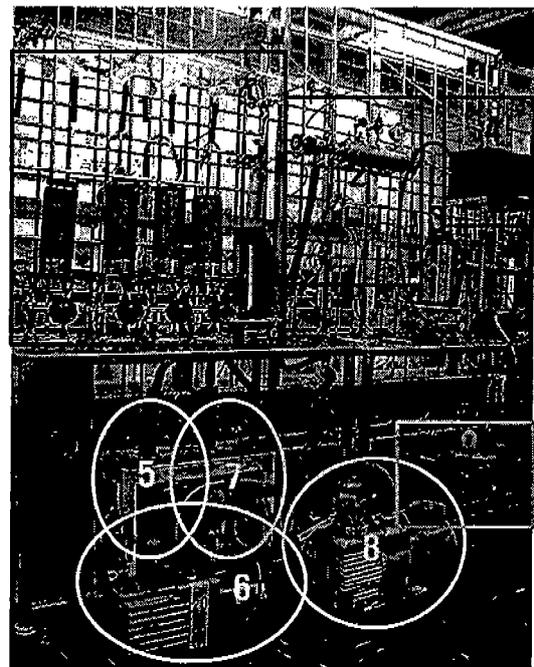


그림 50. PIGP 장비의 전체 구조

- 6- vacuum pump for 1
- 7- diffusion pump for 4
- 8- vacuum pump for 4
- 9- plasma power generator (RF)

① Monomer degassing apparatus (MDA)(1,5,6) 의 구조와 세부 기능

a) MDA의 주요기능

- MDA의 진공상태에서 monomer를 얼렸다(freezing) 녹였다(thawing)를 반복함으로써 monomer tube안에 monomer와 함께 있던 gas를 진공장비를 이용하여 완전히 제거하여 주요기능은 monomer가 substrate에 grafting될 때 방해가 되는 O₂ 및 불순 gas를 없애는 것이다.

b) MDA의 구조

- '1'전체가 monomer의 degassing을 위해 필요한 장치이며 5,6은 진공상태를 유지하기 위해 diffusion pump와 vacuum pump를 연결한 것이다.

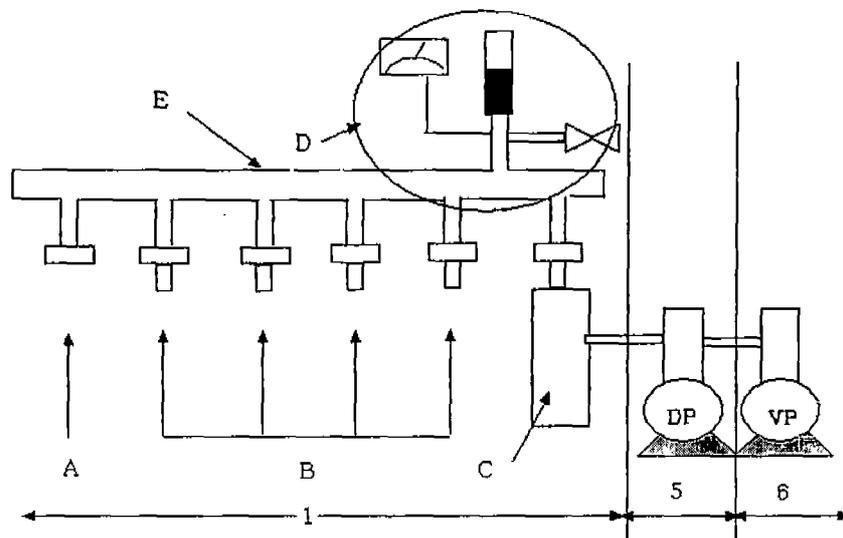


그림 51. Monomer degassing apparatus의 구조

- | | |
|------------------------|--------------------|
| 1 - MDA | 5 - Diffusion pump |
| 6 - Vacuum pump | A - Air와의 연결 통로, |
| B - Monomer tube 연결 부위 | C - Pump 오염방지 tube |
| D - 압력 gauge | E - MDA main tube |

c) MDA (1) 의 세부 기능

▣ MDA main tube (E)

- E는 Monomer degassing apparatus 장비 전체의 중심 역할을 하면서 gas가 출입하는 주요 통로 역할을 한다.

▣ Monomer tube 연결 부위 (B)

- 뒤의 실험 과정에서 자세히 기술하겠지만 B는 monomer를 담아두는 tube와 연결하는 부분이다. monomer tube를 에 연결하여 (매달아) monomer tube 안에 차있는 gas를 제거할 수 있다.

▣ Air 와의 연결 통로 (A)

- 위에서 설명한 바와 같이 degassing하는 과정에서 monomer를 얼렸다(freezing) 녹였다(thawing)를 반복하게 된다. 액체질소를 이용하여 얼렸던 monomer를 녹이려면 E에 연결되어 있던 monomer tube를 빼내야한다. degassing 하는 과정에서 진공을 걸어 주었기 때문에 힘으로 monomer tube를 빼내기는 힘들뿐만 아니라 위험하기도 하다. 따라서 진공상태였던 E에 대기압을 걸어 주어야한다. A는 외부 공기와 연결되어 있는 통로 역할을 한다.

▣ Pump 오염방지 tube (C)

- monomer tube에서 나온 gas가 mechanical pump와 vacuum pump에 의해 직접적으로 빠리면 gas에 섞어있던 불순물들이 직접 pump에 들어가 pump의 수명을 단축시키거나 고장을 초래할 수 있다. 따라서 이러한 불순물을 그 전에 걸러주어야할 필요가 있는데 C는 그러한 역할을 한다. 안이 비어있는 C를 액체질소에 담가주면(감싸주면) monomer를 degassing 하는 과정에서 나오는 불순물들이 C안에 모이게 된다.

▣ 압력 gauge (D)

- E안의 압력을 나타내는 역할을 한다.

※진공장비는 diffusion pump와 vacuum pump를 연결하여 사용한다. vacuum pump은 low vacuum을 얻는데 diffusion pump는 high vacuum을 얻는데 쓰인다. 그러나 뽑아낸 기체를 외부로 배출시키는 역할은 vacuum pump가 한다.

② plasma reactor (2,3,4,7,8,9) 의 구조와 세부 기능

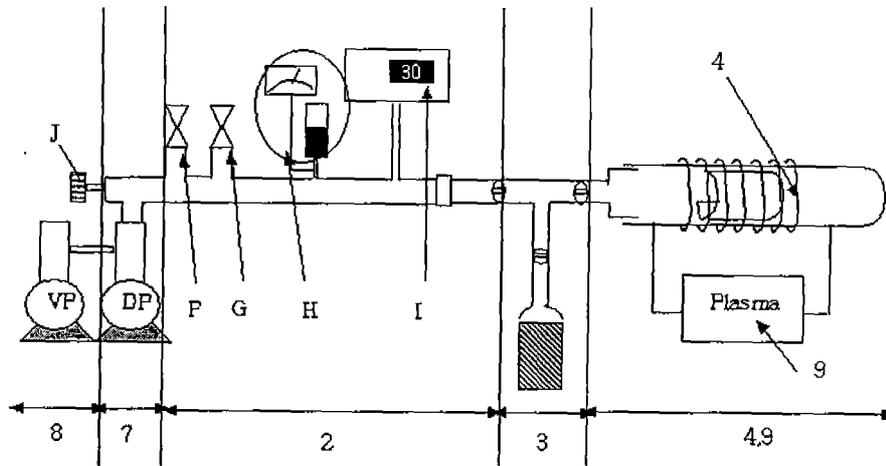


그림 52. plasma reactor 장치의 구조

- | | |
|--|--------------------------|
| 2 - Gas controller | 3 - Monomer reservoir |
| 4 - Irradiation room onto substrate film | 7 - Diffusion pump |
| 8 - Vacuum pump | 9 - RF power generator |
| F - Air valve | G - Ar valve |
| H - Vacuum gauge | I - Digital vacuum gauge |
| J - Vacuum controller | |

a) Plasma Reactor의 주요 기능

- MDA가 substrate 에 grafting 할 monomer를 정제하기 위한 준비단계에 필요한 장비였다면 Plasma Reactor는 본격적으로 substrate에 plasma를 가하여 substrate의 활성화시켜 grafting을 가능하게 하는 역할을 하기 위한 장비이다.

b) Plasma Reactor 의 구조

- substrate에 plasma를 가하여 substrate의 기본결합을 끊어서 grafting을 가능하게 하기 위해서는 substrate를 넣는 tube를 Ar으로 채운 후 진공을 유지해야한다. 따라서 Plasma Reactor 의 구조는

▣ Gas Controller

- monomer tube 넣고 빼기 위해 대기압을 걸어주는 장치 (F)
- Irradiation room의 substrate tube를 air 대신 Ar으로 치환시키기 위한 장치 (G)
- 압력을 읽기 위한 장치 (H,I)
 - ▣ Monomer reservoir (3)
 - ▣ RF power generator (9)
 - ▣ Vacuum chamber (4)
 - ▣ 진공을 걸어주는 장치 (7,8) 로 이루어져 있다.

c) Plasma Reactor 의 세부기능

▣ Gas Controller

- 일반적으로 고분자 표면에 plasma를 가하여 효과적으로 라디칼을 형성시키기 위해서는 substrate를 넣는 tube에 공기를 뽑아내고 대신 비활성 기체 (주로 Ar)로 치환을 시켜준다. 또한 degassing 과정이 끝나고 열어있는 monomer tube의 내부도 이러한 치환 과정이 필요하다. Gas Controller는 이러한 Ar 및 공기의 출입을 조절할 수 있는 기능을 한다.

* monomer tube 넣고 빼기 위해 대기압을 걸어주는 장치 (F)

- Ar치환 과정이 끝난 monomer tube를 녹이기 위해 빼낼 때와 plasma를 가한 substrate에 monomer를 접촉시키기 위해서는 위의 monomer degassing과정에서와 마찬가지로 진공장비와의 연결 부위를 막은 후 외부와의 연결부위인 'F'를 열어 대기압을 걸어준다.

* Ar으로 irradiation room의 substrate tube를 air 대신 치환시키기 위한 장치 (G)

- 위의 그림에서는 표시하지 않았으나 'G'는 Ar gas cylinder와 연결되어있다.

'G'는 Ar gas의 open, close를 조절하는 장치이다.

* 압력을 읽기 위한 장치 (H, I)

- Gas controller (2)의 압력을 표시하는 장치로 H, I모두 기능은 같으나 'I' 값으로 수치를 표시한다 (디지털 방식). 'I'에서의 단위는 'torr'와 'mtorr'를 조건에 따라 바꾸어가며 표시 한다.

▣ Monomer reservoir (3)

- Degassing 과정이 끝난 monomer tube를 열어 있는 상태를 유지시키면서 tube

안의 기체를 Ar로 치환시키고 진공을 유지하고

- Grafting을 위한 monomer를 substrate tube에 연결하기 위한 것이다. 혼동하지 말아야 할 것은 Monomer reservoir (3) 라는 장치가 따로 있는 것이 아니라 이 위치에 연결하는 monomer tube를 Monomer reservoir(3)라고 하는 것이다.

▣ RF power generator (9) - YSE-03F/06F AMN-100 (주)영신알에프

- RF power generator는 크게 RF-generator 와 matching network unit 두 가지로 이루어져 있다.

* RF-generator

- plasma를 발생시키기 위한 에너지원 역할

* Matching network unit

- RF-generator를 이용하여 plasma를 발생시키기 위해 plasma chamber내의 부하 impedance를 50 Ω의 저항성 부하로 변환 시켜주는 장치

▣ Vacuum chamber (4)

- substrate를 넣은 substrate tube를 coil 안에 넣고 plasma를 조사시키기 위한 장치

(2) 그래프트 반응

평균중량 463~549 g/m²의 폴리프로필렌 부직포를 약 2g의 크기로 절단하고 메탄올을 용매로 하여 소니피케이터를 이용하여 세척한 후 건조시킨다. 건조시킨 부직포를 데시케이터에 하루 이상 놓아둔 후 반응 전 무게를 측정한다. Prefunctionalization step의 단량체로 GMA (glycidal methacrylate), functionalization step의 단량체로 Na₂SO₃(10g), NaHSO₃(3g), IPA(10g), water(77g)을 혼합하여 사용하였다. 플라즈마 장치의 MDA를 이용하여 진공상태에서 monomer를 얼렸다(freezing) 녹였다(thawing)를 반복하여 monomer tube안에 monomer와 함께 있던 gas를 진공장비를 이용하여 완전히 제거하여 monomer가 substrate에 grafting될 때 방해가 되는 O₂ 및 불순 gas를 없앤다. 일반적으로 이러한 과정을 3회 이상 반복하여야 한다. 준비된 monomer를 RF power generator에 20W를 걸어준 후 1분 30초 동안 조사한다. 양이온교환섬유는 그림 53 에서 제시한대로 준비되었다.

다. 연구결과 및 해석

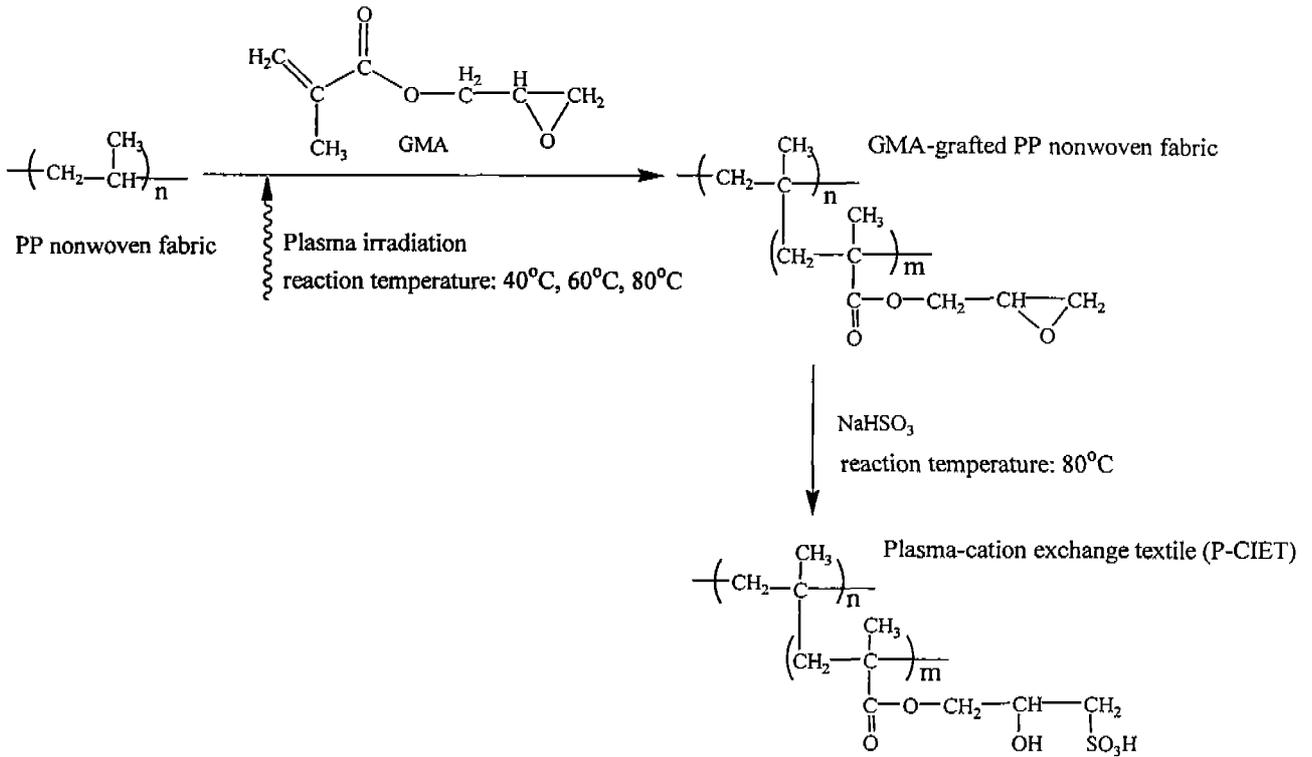


그림 53. Preparation of Plasma cation exchange textile

(1) P-CIET의 FT-IR spectra 분석

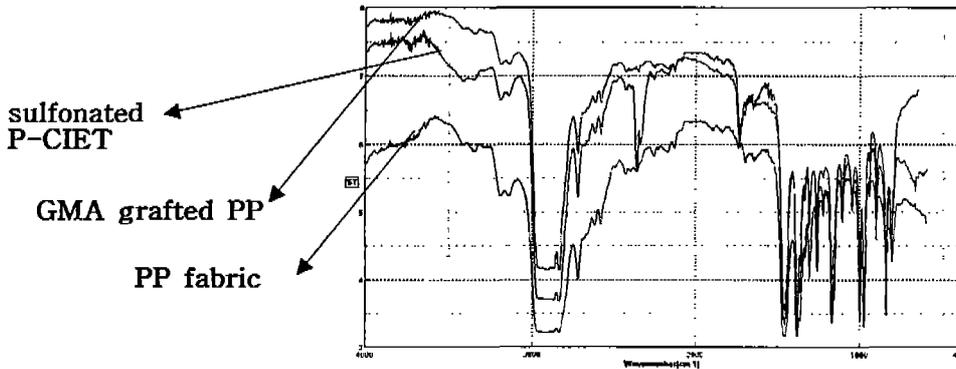


그림 54. 40 °C에서 GMA반응시킨 P-CIET

폴리프로필렌 부직포를 40°C에서 GMA 반응시킨 플라즈마 양이온교환섬유는 그림 54에서 보는 바와 같이 1740~1715 (1730) cm^{-1} 에서 GMA에 함유된 카보닐($>\text{C}=\text{O}$) 그룹 고유의 특성피크가 증가함을 알 수 있다. 또한 1230~1210 cm^{-1} 에서 sulfur가 발견되며 770~750 cm^{-1} , 1280~1230 cm^{-1} 에서 GMA의 C-O-C이 나타나는 것을 알 수 있

다.

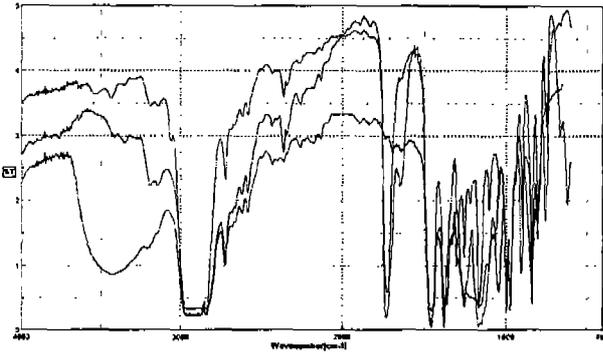


그림 55. 60 °C에서 2시간 GMA반응시킨 P-CIET

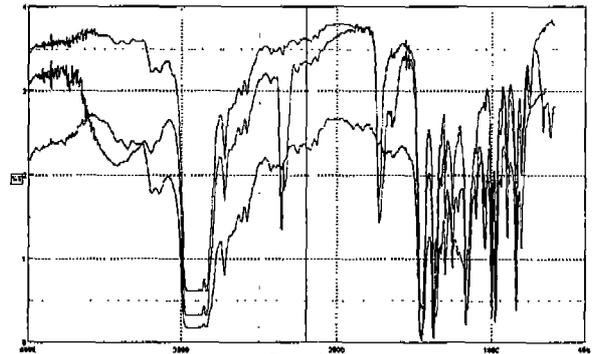


그림 56. 60 °C에서 4시간 GMA반응시킨 P-CIET

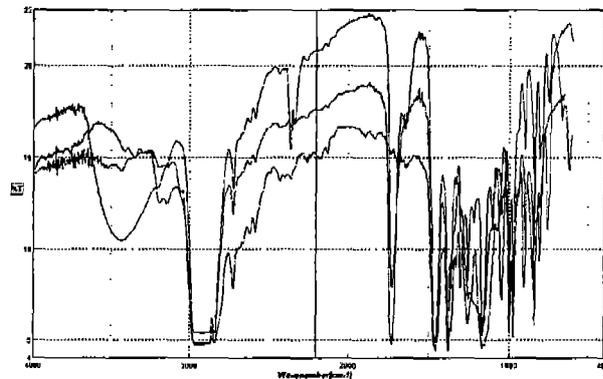


그림 57. 60 °C에서 6시간 GMA반응시킨 P-CIET

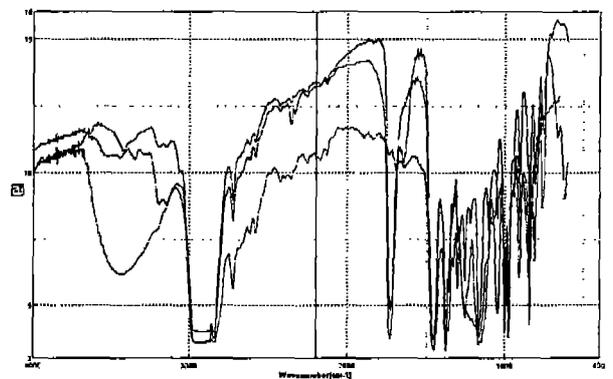


그림 58. 60 °C에서 8시간 GMA반응시킨 P-CIET

폴리프로필렌 부직포를 60°C에서 GMA 반응시킨 플라즈마 양이온교환섬유는 그림 55~58에서 보는 바와 같이 1740~1715 (1730) cm^{-1} 에서 GMA에 함유된 카보닐 ($>\text{C}=\text{O}$) 그룹 고유의 특성피크가 증가함을 알 수 있다. 또한 1230~1210 cm^{-1} 에서

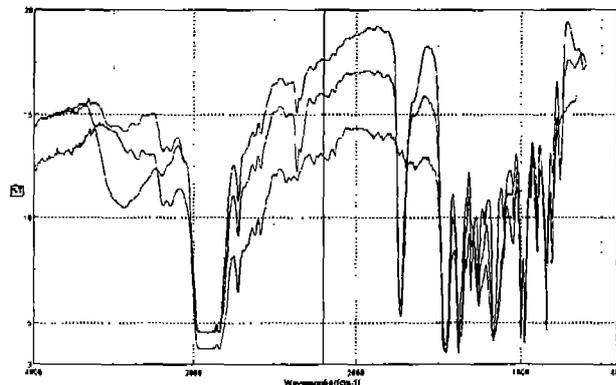


그림 59. 80 °C에서 2시간 GMA반응시킨 P-CIET

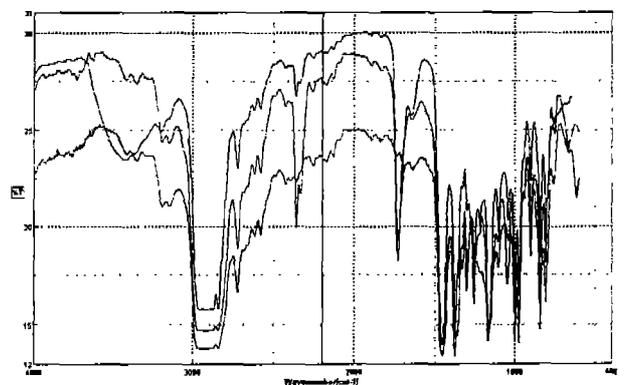


그림 60. 80 °C에서 4시간 GMA반응시킨 P-CIET

sulfur가 발견되며 $770\sim750\text{ cm}^{-1}$, $1280\sim1230\text{ cm}^{-1}$ 에서 GMA의 C-O-C이 나타나는 것을 알 수 있다. $3400\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 에서 epoxy group으로부터의 OH가 발견됨으로서 그림 54에서 보여준 바와 같이 sulfonic group이 반응하였음을 간접적으로 확인할 수 있다.

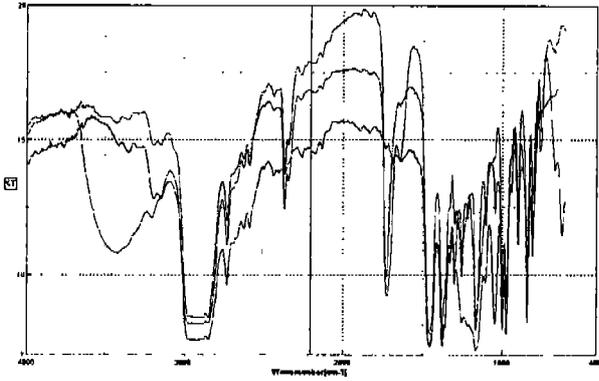


그림 61. 80 °C에서 6시간 GMA반응시킨 P-CIET

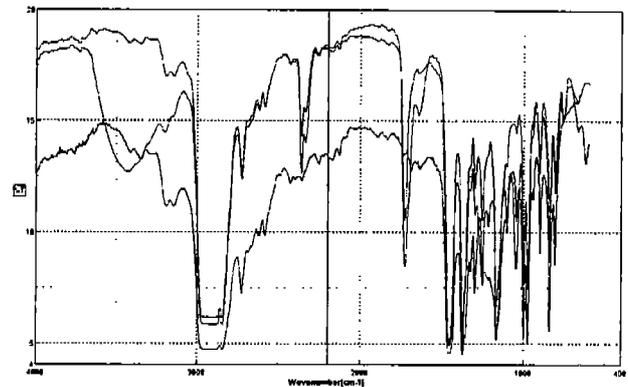


그림 62. 80 °C에서 8시간 GMA반응시킨 P-CIET

폴리프로필렌 부직포에 80°C에서 GMA 반응시킨 플라즈마 양이온교환섬유는 그림 59~62에서 보는 바와 같이 $1740\sim1715\text{ (}1730\text{)}\text{ cm}^{-1}$ 에서 GMA에 함유된 카보닐 ($>\text{C}=\text{O}$) 그룹 고유의 특성피크가 증가함을 알 수 있다. 또한 $1230\sim1210\text{ cm}^{-1}$ 에서 sulfur가 발견되며 $770\sim750\text{ cm}^{-1}$, $1280\sim1230\text{ cm}^{-1}$ 에서 GMA의 C-O-C이 나타나는 것을 알 수 있다. $3400\sim3200\text{ cm}^{-1}$ 에서 epoxy group으로부터의 OH가 발견됨으로서 그림 54에서 보여준 바와 같이 sulfonic group이 반응하였음을 간접적으로 확인할 수 있다.

FT-IR 정성분석을 통해 관능기가 40, 60, 80 °C에서 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있었다. 특히 60°C와 80°C의 경우 epoxy group으로부터 sulfonic group이 반응하였음을 OH peak로부터 확인할 수 있었다. 따라서 이온교환용량이나 전기전도도에서 40도 보다 좋은 성능을 나타낼 것이라 추측할 수 있었다.

(2) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 그래프트율의 변화

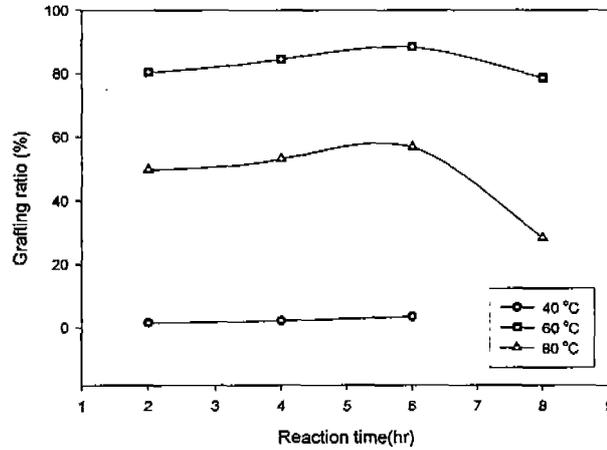


그림 63. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 그래프트율

그림 63은 prefuctionalization step의 반응온도에 따른 sulfonated PP의 최종 그래프트율을 나타낸 것이다. 40°C에서는 4 %, 60°C에서는 88 %, 80°C에서는 57 %의 그래프트율을 나타내었다. GMA 그래프트반응은 진공상태(75 mtorr)에서 PP 부직포와 반응하여야 한다. 그러나 온도가 증가할수록 반응은 격렬하게 일어나며 공기가 유입될 가능성이 증가한다. 또한 시간이 증가할수록 이러한 가능성은 커지게 된다. 진공에 가깝지만 완전한 진공이 아니기 때문에 이러한 현상이 발생하는 것으로 사료된다.

(3) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 이온교환용량의 변화

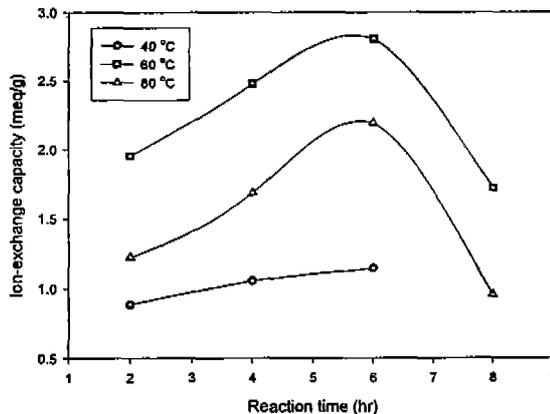


그림 64. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 이온교환용량

그림 64는 이온교환스페이서의 이온교환용량을 나타낸 것이다. 그래프트올에서와 같은 경향을 나타냄으로써 상호 비례관계가 있음을 알 수 있다. 이온교환용량은 60도 6시간에서 2.8 meq/g을 나타냄으로써 이온전도성 물질로 사용하기에 적합한 것으로 조사되었다. 이온교환용량은 전기탈이온 시스템의 전기저항을 감소시킴으로써 전력소모를 줄일 수 있는 매우 중요한 분석인자이다.

(4) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 함수율의 변화

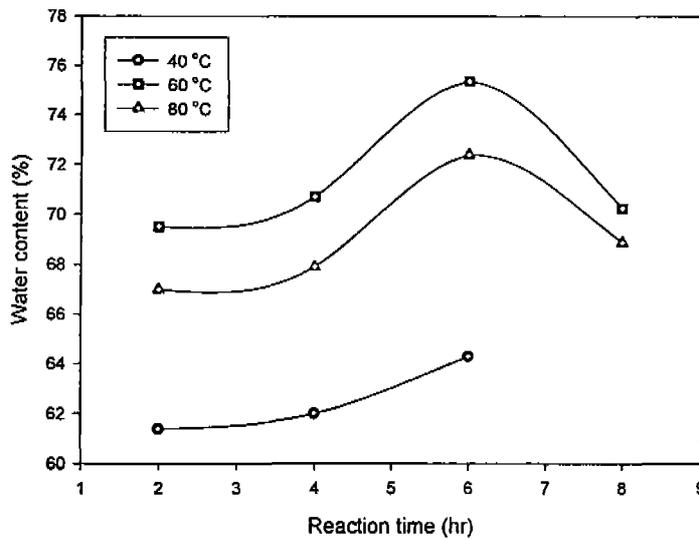


그림 65. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 함수율

그림 65는 이온교환스페이서의 함수율을 나타낸 것이다. 그림 63, 64, 그리고 65가 모두 같은 경향을 나타냄으로써 상호 비례관계가 있음을 알 수 있다. 반응하지 않은 부직포(Blank)의 함수율은 42.71 %이었으며 최대 75 %의 함수율을 나타내었다.

이온교환물질은 일반적으로 용매를 흡수하는 특성이 있으며 용매를 흡수할 때 용적이 증가하게(swelling) 된다. 이온교환물질은 평형에 도달할 때까지 용적이 증가하게 되며 이러한 특성은 관능기에 의해 나타나게 된다. 관능기가 이온 교환할 때 이온주위에 수화된 용매분자가 함수율에 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 함수율은 용매의 특성에 따라 변화되는데 비극성용매보다는 극성용매에 의해 용적이 증가하는 경향을 나타내며 가교정도가 클수록 함수율은 감소하게 된다. 또한 이온교환용량이 클수록 관능기 함량이 증가하므로 함수율은 증가하게 된다. 용액의 이온 종류와 용액의 농도

또한 함수율에 영향을 미치게 된다.

(5) GMA grafted PP의 반응온도에 따른 전기전도도의 변화

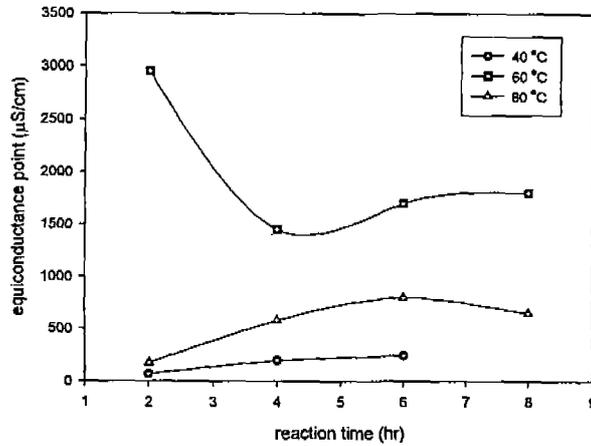


그림 66. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 equiconductance point

그림 66은 P-CIET의 equiconductance point를 나타낸 것으로서 60°C 2시간에서 가장 높은 값을 나타내었다. equiconductance point는 용액과 이온교환물질간의 전기전도도가 같은 점으로서 전기탈이온 시스템은 이 점보다 낮은 전기전도도를 갖는 용액을 처리할 수 있다. 또한 equiconductance point가 높은 이온교환물질을 충전한 전기탈이온 시스템의 경우 처리할 수 있는 원수의 농도가 높아지게 되며 전기저항 감소로 인해 전력소모가 낮아짐으로서 운전비용이 감소하게 된다.

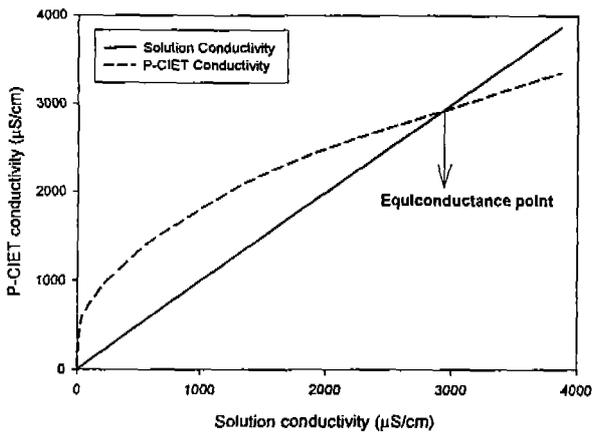


그림 67. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 2시간

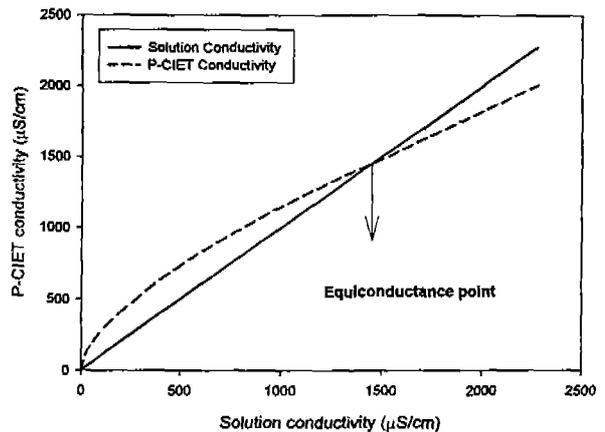


그림 68. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 4시간

Equiconductance point의 경향은 이온교환용량, 그래프트율, 함수율 등과는 다른 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 플라즈마 조사에 있어서의 균일성에 있다. 조사할 때 부직포 전면이 균일하게 하기 위해 반응기 회전을 수동으로 하고 있기 때문에 균일한 조사가 일어나기 않은 것으로 조사되었다.

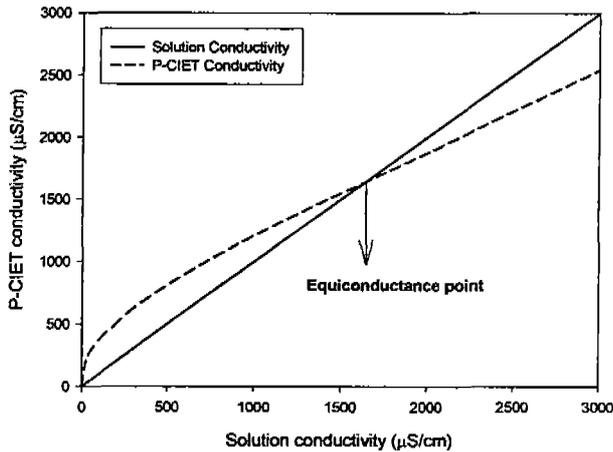


그림 69. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 6시간

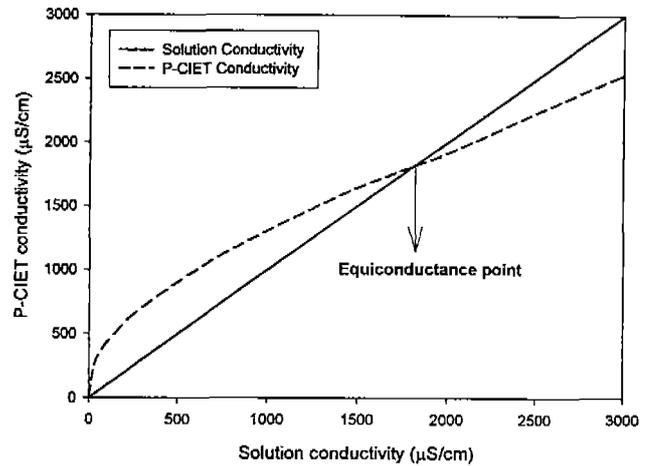


그림 70. GMA grafted PP의 반응온도에 따른 conductivity, 60°C, 8시간

그림 67~70에 60°C에서의 용액과 이온교환메디아의 전기전도도를 GMA graft PP의 반응온도에 따라 나타내었다.

3. 이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석

가. 서론 및 이론

현재까지 일반적인 전기탈이온 장치는 회석실내에 이온교환수지를 충전하여 사용되고 있다. 하지만, 약 600 μ m의 이온교환수지를 전기탈이온 장치에 충전하는 것은 매우 어려운 일이고 전기탈이온 장치를 장기간 사용시 이온교환수지간의 마찰력으로 인한 가루형 이온교환수지의 유출은 고순도의 물을 제조하는데 문제가 될 수 있다. 또한, 가루형 이온교환수지의 발생은 관로흐름을 유발시키고 높은 압력강하를 일으켜 공정의 운전에 커다란 장애가 된다. 따라서, 본 연구에서는 원자력 발전소 일차냉각수 정화를 위해 사용이 가능한 이온교환폴리우레탄을 합성하고 제조된 이온교환물질의 특성분석을 시도하였다.

나. 실험 및 방법

(1) 이온교환폴리우레탄(Ion exchange polyurethane(IEPU))의 합성

그림 71은 폴리우레탄에 이온교환수지를 고정한 이온교환폴리우레탄의 합성을 나타낸다. 이 연구에서 이온교환수지는 IRN77 강산성양이온교환수지와 IRN78 강염기성음

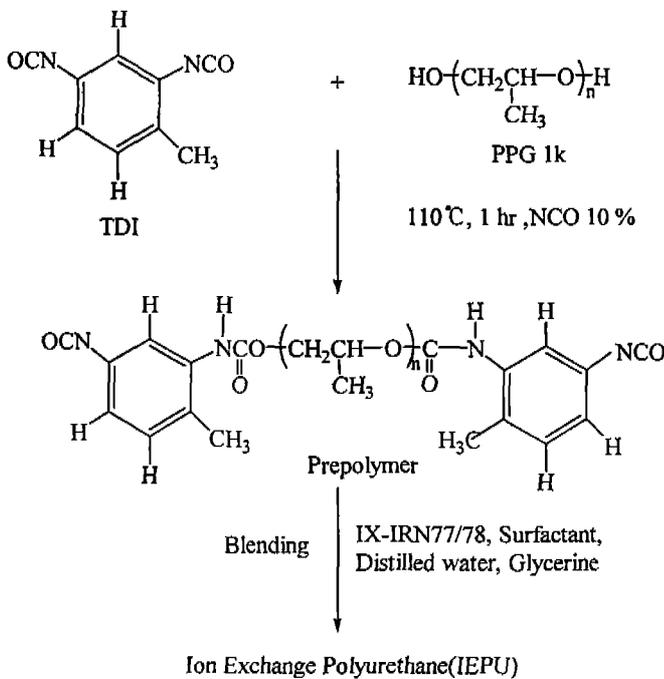


그림 71. 이온교환폴리우레탄의 합성

이온교환수지를 사용하였다. 이온교환폴리우레탄을 합성하기 위해 교반기, 냉각기, 시료주입구 등이 부착된 500 ml 사구플라스크에 질소분위기 하, 110 °C에서 Toluene diisocyanate (TDI, 2,4 = 80 %, 2,6 = 20 %)를 30분 동안 교반하였다. Polypropylene glycol (PPG, Mn=1000)을 이론적인 TDI 함량(NCO %) 10 %에 도달할 때까지 dropping panel을 이용하여 천천히 주입한 후 교반한다. 반응된 polyurethane prepolymer에 이온교환수지, 증류수, glycerol, L-5614 실리콘세제를 넣고 4000 rpm에서 10초동안 혼합한 후 준

비된 mold에 붓는다. 테이프로 mold를 봉한 후 50 °C 오븐에 24시간동안 반응시켜 그림 72와 같이 이온교환폴리우레탄을 합성하였다.[10]

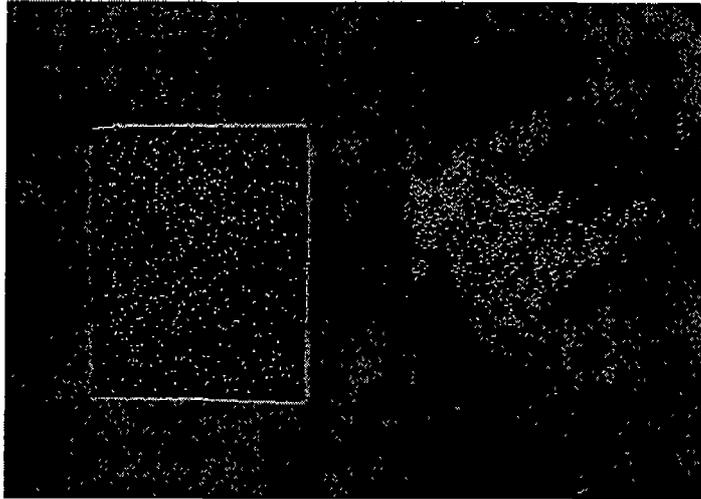


그림 72. 이온전도성 스페이서 사진
(왼쪽: 이온교환 폴리우레탄, 오른쪽: 이온교환수지)

(2) 이온교환폴리우레탄의 특성분석

이온교환폴리우레탄의 기계적 특성을 조사하기 위해 Universal Test Machine (INSTRON, USA)를 이용하여 탄성율(modulus), 신장율(strain), 인장강도(stress)를 측정하였다. 이온교환폴리우레탄을 ASTM-1822-L규격의 dogbone을 뜯은 후 Univesal Test Machine을 이용하여 각 시편에 대해 기계적 물성을 측정하였다. 이때 crosshead speed는 10 mm/min, gauge length는 13 mm, grip distance는 25 mm 로 설정하였다. 실험상의 오차를 줄이기 위해 제조된 시편에 대해 각 시편 당 5 회 이상 측정하여 평균값을 취했다.

이온교환폴리우레탄의 함수율을 분석였다. 함수율(swelling ratio)은 1 cm x 1 cm x 1 cm 크기로 시료를 잘라 건조질량을 측정한 후 증류수에 담귀두면서 시간에 따른 함수율을 측정한다. 실험상의 오차를 줄이기 위해 제조된 시편에 대해 각 시편 당 3 회 이상 측정하여 평균값을 취했다.

$$\text{함수율} = \frac{(W_s - W_d)}{W_d} \times 100$$

W_s : 수분을 흡수한 이온교환폴리우레탄의 무게

W_d : 건조된 이온교환폴리우레탄의 무게

양이온 스페이서의 교환용량을 측정하기 위해서는 우선 스페이서를 세척한 후 0.1 M HCl중에 6시간 이상 침적시킨다. 증류수로 스페이서를 충분히 세척한 후 0.1 M의 NaOH 200 ml에 6시간 이상 침적시킨다. 6 시간 이상 평형이 될 때까지 방치시켜 H와 Na를 교환시킨다. 위 용액 200 ml 중 50 ml을 채취하여 페놀프탈레인 용액을 넣고 0.1 N HCl 표준용액으로 적정한다[A ml].

$$\text{Total } \frac{\text{meq}}{\text{dry-g}} = \frac{20 \text{ N NaOH} - (4 \times A \text{ ml} \times 0.1 \text{ N HCl})}{\text{dry-g}}$$

음이온 스페이서의 교환용량을 측정하기 위해서는 우선 스페이서를 세척한 후 0.1 M NaOH 중에 6시간 이상 침적시킨다. 증류수로 스페이서를 충분히 세척한 후 0.1 M의 HCl 200 ml에 6시간 이상 침적시킨다. 6 시간 이상 평형이 될 때까지 방치시켜 OH와 Cl를 교환시킨다. 위 용액 200 ml 중 50 ml을 채취하여 메틸오렌지 용액을 넣고 0.1 N NaOH 표준용액으로 적정한다[B ml].

$$\text{Total } \frac{\text{meq}}{\text{dry-g}} = \frac{20 \text{ N HCl} - (4 \times B \text{ ml} \times 0.1 \text{ N NaOH})}{\text{dry-g}}$$

이온전도성 스페이서로서 IRN77 강산성양이온교환수지(Nuclear grade, Rohm and Haas)와 양이온교환폴리우레탄(cation-exchange polyurethane, CIEPU)이 코발트 이온의 제거효율에 대해 흡착 및 porous-plug model을 이용하여 특성분석되었다. 흡착특성은 Co(II)의 제거에 대한 pH의 영향, Co(II) 제거에 대한 이온전도성 스페이서 투입량에 대한 영향, Co(II) 제거에 대한 체류시간의 영향, 흡착 등온식, 흡착속도론 등으로 분류될 수 있다. 전기장에서의 이온의 이동특성을 분석하기 위해 Flow cell내에 이온전도성 스페이서를 충전한 후 LCZ meter의 교류전원을 이용하여 전기저항을 측정하였다. interstitial solution은 Co(NO₃)₂ 용액을 사용하였다. 얻어진 데이터를 porous plug 모델에 적용하여 이온전도성 스페이서의 전류흐름에 대한 기하학적인 정보를 얻을 수 있었다.

다. 연구수행 결과

(1) 이온교환수지 함량에 따른 기계적 물성에 대한 영향

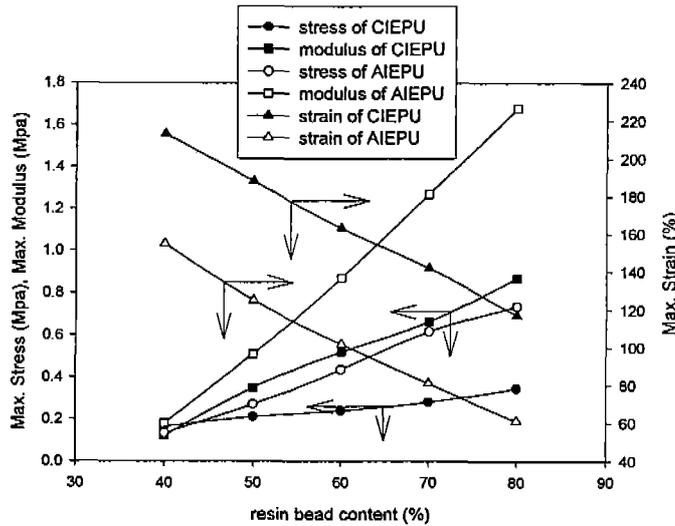
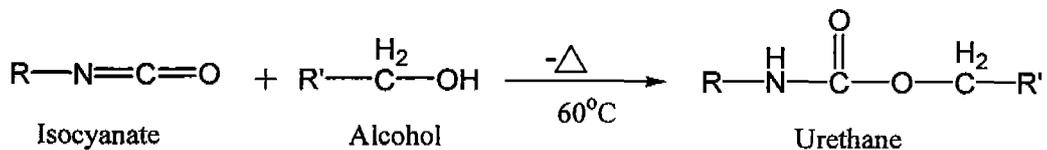


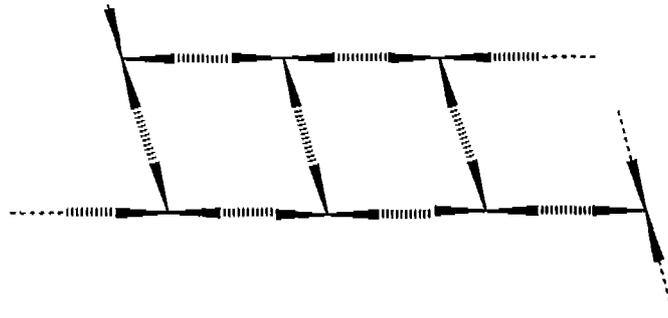
그림 73. 이온교환폴리우레탄의 기계적 물성

그림 73은 이온교환함량에 따른 양이온교환폴리우레탄(CIEPU)과 음이온교환폴리우레탄(AIEPU)의 기계적 물성에 대한 영향을 나타낸다. 이온교환폴리우레탄은 이온교환능력을 나타내는 이온교환수지 부분과 이온교환수지를 고정화하는 폴리우레탄 부분으로 분류할 수 있다. 그러므로 이온교환폴리우레탄의 기계적 물성은 이온교환수지와 폴리우레탄의 비율에 영향을 받게 된다. 이온교환폴리우레탄의 기계적 물성은 일반적으로 단단하고 탄력적이며 질긴 특성을 나타낸다. 또한 질기고 신축성있는 특성은 단단한 특성보다 더욱 뚜렷하게 나타난다. 이러한 이온교환폴리우레탄의 기계적 특성은 전기탈이온 시스템의 유입압력을 완화시키고 이온교환막과의 밀착성으로 인해 모듈 내에서의 물의 누수(water-leakage)를 방지할 수 있다.

폴리우레탄 고분자를 형성하는 반응은 이소시아네이트와 알코올과의 반응으로 형성된다.



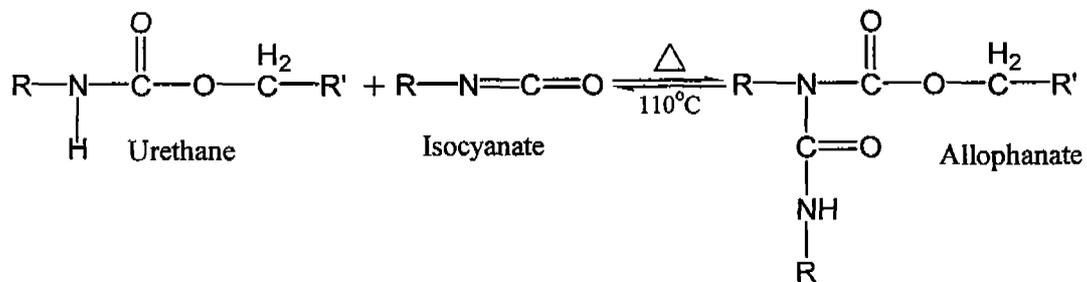
이 반응은 우레탄 한 분자 당 24 kcal/mole의 열을 방출하는 반응이다. polyfunctional reactants과 반응할 때는 다음과 같이 가교된 폴리머가 형성된다.



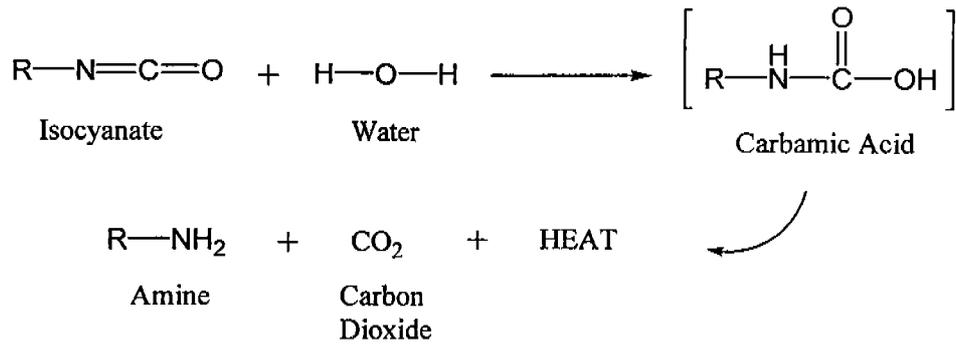
 = Glycerine initiated triol, ||||| = difunctional isocyanate

그러나 이러한 선형적인 폴리우레탄 고분자는 이온교환수지와 폴리우레탄 사이에 매우 약한 결합을 형성하기 때문에 전기탈이온 시스템의 이온전도성 스페이서로 부적합하다. 따라서 allophanate/biuret 가교결합에 의한 폴리우레탄을 합성하여 이온교환폴리우레탄을 제조하기 위한 연구가 수행되었다.

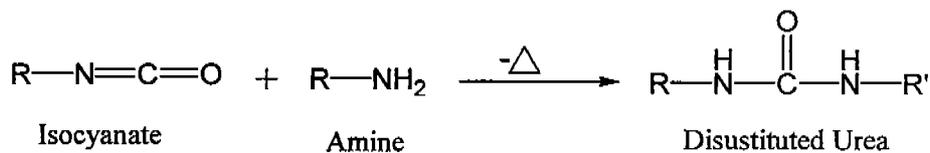
우레탄의 질소원소와 연결된 수소는 추가되는 이소시아네이트와 반응하여 알로파네이트를 형성함으로써 선형적인 폴리우레탄 고분자가 아닌 3차원적으로 가교가 형성되게 된다.



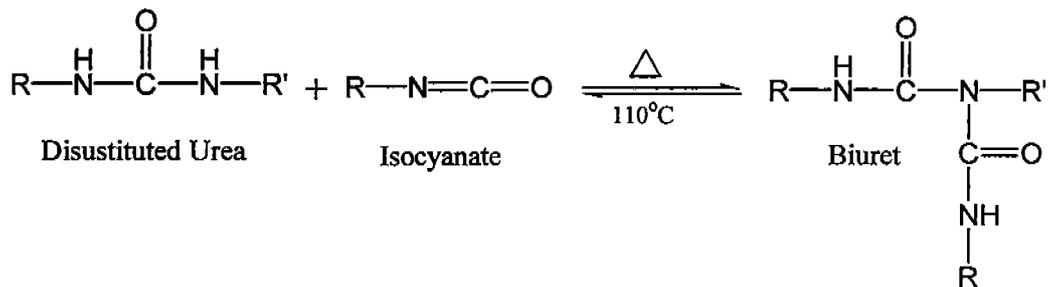
알로파네이트는 높은 온도에서 형성되며 가역반응이다. 일반적인 유동성폼에서 알로파네이트 결합은 고분자의 가교를 제공한다. 폼형성에 일반적으로 사용되는 촉매는 이 반응에서는 작용을 하지 못하며 110 °C 이상의 온도에서 알로파네이트가 형성된다. 가스생산반응품으로 만들기 위한 폴리우레탄 고분자는 기포와 가스에 의한 퍼짐과 부풀림이 있어야 한다. 일반적으로 물과 함께 이소시아네이트와 반응하여 얻어지는 이산화탄소를 가스로 한다.



이 반응의 중간체는 carbamic acid로 열적으로 매우 불안정하여 아민과 이산화탄소로 빠르게 분해된다. 이산화탄소가 기포로 확산되는 것은 폼을 형성하기 위해 중간체가 팽창하기 때문이다. 아민은 이소시아네이트와 반응하여 disubstituted urea를 형성한다.



물 한분자당 약 47kcal가 발생한다. 다시 polyfunctional reactants와 반응할 때 가교된 폴리머가 생성된다. 또 다른 생성물은 disubstituted urea의 수소가 이소시아네이트와 반응하여 형성되는 비렛결합(biuret linkage)이다.



이 반응 또한 가역적이며 알로파네이트와 함께 폴리우레탄 폼 형성에 존재하게 된다. 일반적으로 폴리우레탄에서 알로파네이트 및 비렛 가교는 hard segment와 soft segment로 상혼합을 일으켜 형태학에 영향을 주며 탄성적인 성질을 증가시키고 특히 영구 변형을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 그러므로 전기탈이온 시스템에서 사용되는 이온전도성 스페이서로 적합한 기계적 물성을 갖는 것으로 판단되었다.[11]

(2) 이온교환수지 함량에 따른 전기전도도에 대한 영향

그림 74는 이온교환함량에 따른 양이온교환폴리우레탄과 음이온교환폴리우레탄의 전기전도도 변화를 나타낸다. 이온교환폴리우레탄과 같은 이온전도성 스페이서는 전기탈이온 시스템내에서 이온종을 흡착과 탈착하는 역할을 하며 이온대체기작에 의해 연속적으로 이온의 이동을 촉진시킨다. 이러한 이온의 이동촉진 현상은 이온들이 용액보다 전기전도도가 큰 이온전도성 스페이서를 통해 대부분 이동하기 때문이다. 그림 74에서 보는 바와 같이 이온교환폴리우레탄의 전기전도도가 용액보다 크며 이온교환함량이 증가할수록 더욱 커지는 현상을 관찰할 수 있다. 앞에서 언급했듯이 이온교환폴리우레탄은 이온교환수지와 폴리우레탄으로 구성되어 있으며 폴리우레탄은 이온교환수지를 고정화시키는 접합제(binder) 역할을 한다. 따라서 이온교환폴리우레탄의 이온교환특성은 전적으로 이온교환수지에 의해 나타나게 된다.

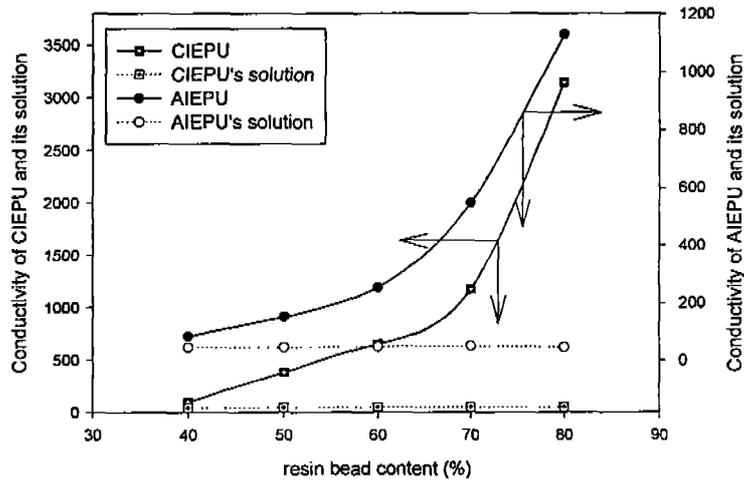


그림 74. 이온교환함량에 따른 이온교환폴리우레탄의 전기전도도 변화, 초기 NaCl농도 = 21.8 mg/l, 46.7 $\mu\text{s}/\text{cm}$; 온도 = 25 $^{\circ}\text{C}$

(3) 이온교환수지 함량에 따른 수분함량의 영향

이온교환폴리우레탄은 functional group을 포함하기 때문에 극성용매에 의해 쉽게 수화되는 특성을 나타낸다. 그림 75는 이온교환함량에 따른 이온교환용량과 함수율의 상관관계를 나타낸 것이다. 일반적으로 이온교환용량의 증가할수록 함수율 또한 증가하나 이온교환폴리우레탄의 경우는 정반대의 결과이다. 이러한 이유는 이온교환수지의 함수율은 44 ~ 54 %이나 폴리우레탄의 함수율은 90 % 이상을 나타냄으로서 이온교환폴

리우레탄의 함수율은 폴리우레탄에 의해 좌우되는 것으로 판단되었다. 그림 12에서 이온교환수지 함량이 증가할수록 폴리우레탄의 함량은 감소하기 때문에 함수율이 감소한 것으로 사료된다.

이상의 결과에서 이온교환용량과 기계적 물성을 고려하여 이온교환수지와 폴리우레탄의 비율은 7대 3으로 선정되었다. 본 연구에서는 7대 3의 비율로 이온교환폴리우레탄을 합성하여 전기장과 비전기장에서 특성을 비교분석하였다.

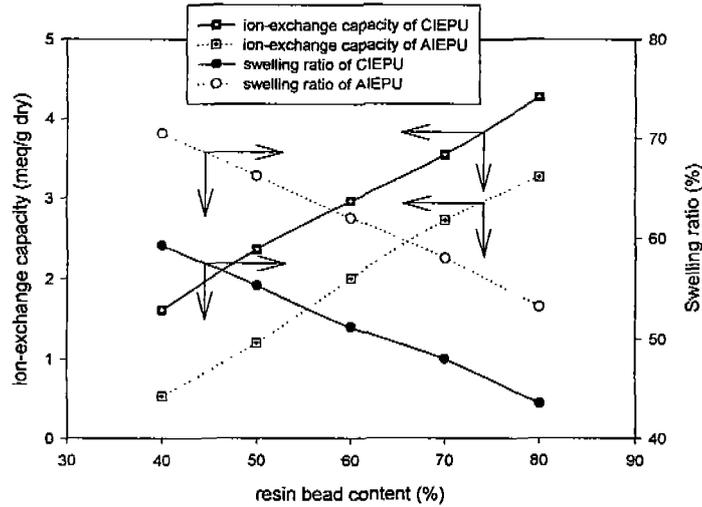


그림 75. 이온교환함량에 따른 이온교환용량과 함수율의 상관관계

(4) 코발트제거에 대한 pH의 영향

코발트 이온은 원자력발전소에서 방사선 피폭의 90 % 이상을 나타내는 핵종으로서 본 연구에서는 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄의 코발트 흡착에 대한 pH의 영향을 조사하였다. 두 이온전도성 스페이서의 경우 pH 2 ~ 8 사이에서 코발트 흡착에 유효한 것으로 조사되었다. 그림 76에서와 같이 이온전도성 스페이서의 부재하에서 pH 8.5 이상에서 코발트이온과 수산화이온의 침전현상이 발생하였다. 흡착제에 대한 금속이온의 흡착은 흡착제의 표면적과 금속이온의 종류에 따라 달라진다. 따라서 연속된 모든 실험들에서 pH 5.3에서 수행되었다.

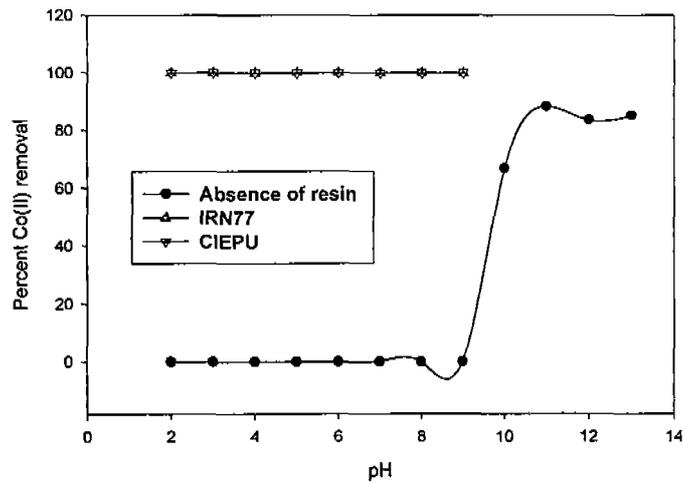


그림 76. 코발트 흡착에 대한 pH의 영향
 (Conditions: initial Co(II) concentration=10 mg^l⁻¹; equilibrium time=24 h; and media dosage=1000 mg 100 ml⁻¹)

(5) 코발트제거에 대한 이온전도성 스페이서의 투입량에 대한 영향

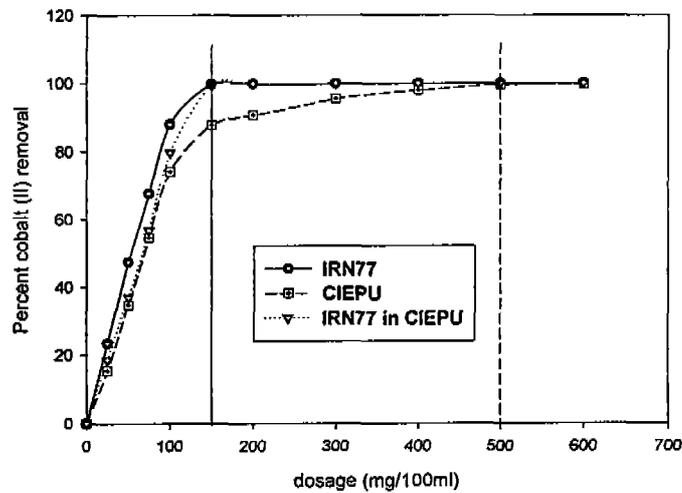


그림 77. 이온전도성 스페이서의 투입량에 대한 코발트 흡착의 변화
 (Conditions: initial Co(II) concentration=100 mg^l⁻¹; equilibrium time=24 h; pH=5.3)

그림 77은 이온전도성 스페이서의 투입량에 따른 코발트 흡착의 변화를 나타낸 것으로서 코발트 100 ppm을 처리할 경우 최소투입량은 이온교환수지의 경우 150 mg, 이온교환폴리우레탄의 경우 500 mg이 필요하였다. 이 결과는 이온교환수지 투입량에 비해

이온교환폴리우레탄이 3.3 배 더 큰 것으로 조사되었으며 이러한 원인 70 %의 이온교환수지와 30 %의 폴리우레탄으로 구성된 이온교환폴리우레탄의 구조적 특성으로 사료된다.

(6) 코발트제거에 대한 이온전도성 스페이서의 체류시간에 대한 영향

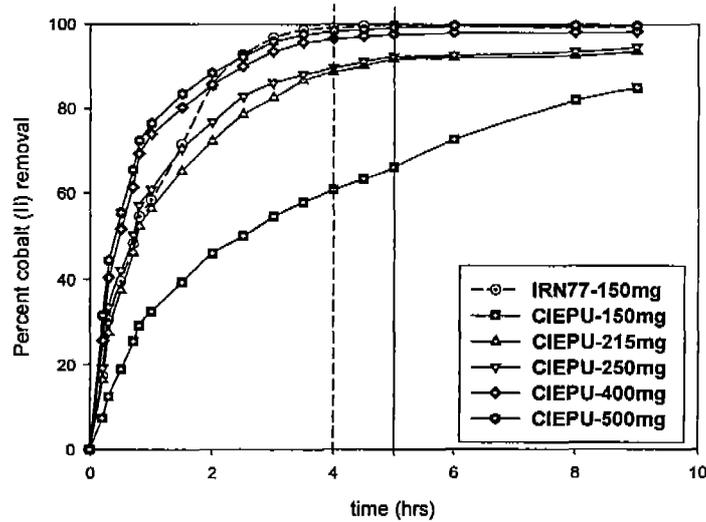


그림 78. 코발트 흡착에 대한 체류시간에 대한 영향

(Conditions: initial Co(II) concentration=100 mg^l⁻¹; IRN77/CIEPUdosage=150/500 mg100ml⁻¹, pH=5.3)

그림 78는 이온전도성 스페이서의 체류시간에 따른 코발트 흡착의 변화를 나타낸 것으로서 코발트 100 ppm에 대해 평형에 도달하는 시간은 이온교환수지의 경우 4 시간, 이온교환폴리우레탄의 경우 5 시간이었다. 따라서 전기탈이온 시스템에서 정상상태에 도달하는 시간이 이온교환수지가 더 빠른 것을 알 수 있으며 이는 이온교환수지를 감싸고 있는 폴리우레탄의 방해에 기인하는 것으로 판단된다.

(7) 흡착등온식

코발트 이온의 제거는 수학적으로 흡착등온식(adsorption isotherm)으로 표현될 수 있다. 이러한 등온식은 일반적으로 linear, Langmuir, Freundlich형태로 분류되며 Linear isotherm은 다음과 같은 식으로 표현된다.[12-14]

$$q = K \cdot y$$

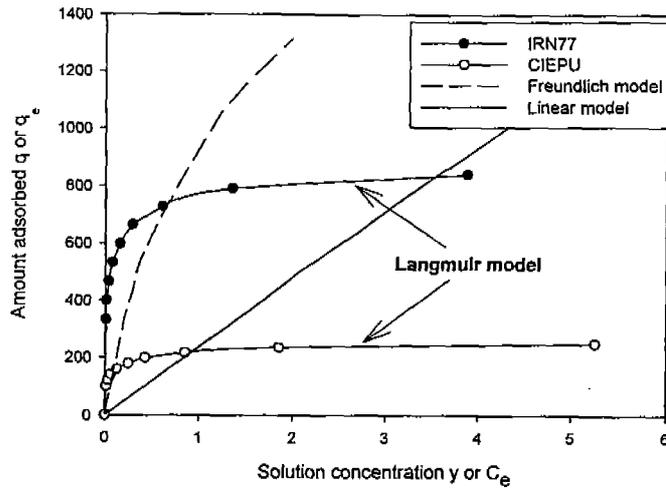


그림 79. 이온전도성 스페이서의 흡착등온곡선
 (Conditions: initial Co(II)
 concentration=0~100 mg^l⁻¹;
 IRN77/CIEPUdosage=150/500 mg100ml⁻¹,
 pH=5.3)

여기서, q 는 흡착제의 농도이며 y 는 용액의 농도이다. 다양한 물질에 대한 등온식은 그림 79에 나타내었으며 코발트 흡착에 대한 등온식은 그림에서 보는 바와 같이 Langmuir isotherm을 따르는 것으로 조사되었다.

Langmuir isotherm은 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄에 대해 흡착평형에 적용되었다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0}$$

여기서, C_e 는 평형농도, q_e 는 평형에서 흡착되어진 양, Q_0 와 b 는 흡착용량과 흡착에너

지를 나타내는 Langmuir 상수이다. 그림 80에 나타낸 바와 같이 $\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e 그래프에서 흡착이 Langmuir model을 잘 반영하고 있으며 또한 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 16. Langmuir 흡착등온식의 흡착용량과 에너지

| Ion-exchange media | Adsorption capacity mg/g | Adsorption energy cm ³ /mg |
|--------------------|-----------------------------|--|
| IRN77 | 833.33 | 12.00 |
| CIEPU | 250.00 | 13.33 |

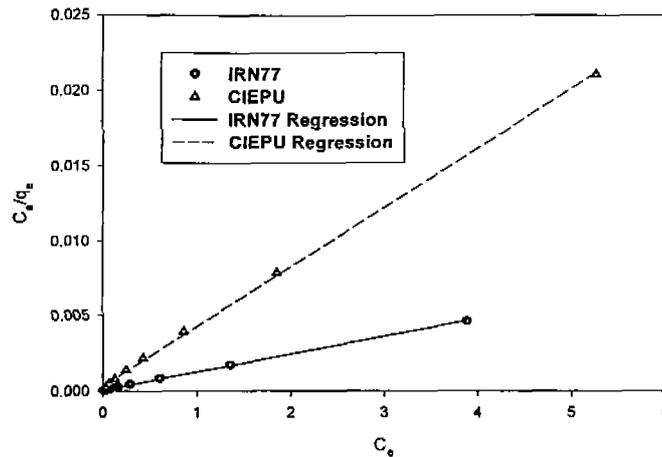


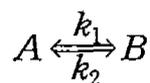
그림 80. Langmuir adsorption isotherm

표 16에서 흡착에너지는 에너지가 클수록 같은 용액 농도에 대해서 흡착이 일어나기 어려움을 의미하며 흡착용량은 흡착제 단위 g당 흡착되어진 코발트 이온의 양을 나타낸다. 따라서 이온교환수지는 이온교환폴리우레탄에 비해 3배 이상 흡착용량이 크며 흡착에너지는 작기 때문에 코발트 이온에 대해 흡착이 일어나기 쉬움을 의미한다. 이와 같은 현상은 이온교환수지를 감싸고 있는 폴리우레탄의 방해 때문인 것을 사료된다.

(8) 흡착반응속도(Adsorption Kinetics)

흡착반응속도는 흡착반응의 체류시간에 관계하는 용질의 흡착/탈착 속도를 나타낸다. 이온전도성 스페이서의 중요한 특성은 희석실에서 농축실로 이온의 이동을 촉진시키는 것이다. 따라서 이러한 흡착반응속도는 전기탈이온 시스템의 효율에 직접적인 영향을 미치는 인자이다.

용액에서 코발트 이온의 흡착은 가역일차속도를 따르는 것으로 가정되었다. 코발트 이온과 용액 사이의 heterogeneous equilibrium은 다음과 같이 표현될 수 있다.



여기서, k_1 은 정반응속도상수이며 k_2 는 역반응속도상수이다.

$$k_C = \frac{X_e}{a - X_e} = \frac{k_1}{k_2}$$

$$\ln(1 - U_t) = -(k_1 + k_2)t = -k \cdot t$$

$$\frac{C_{A(0)} - C_{A(t)}}{C_{A(0)} - C_{A(e)}} = \frac{x}{X_e} = U_t$$

여기서, k_e 는 평형상수, k 는 총괄속도상수, a 는 초기코발트농도,
 $C_{A(0)}$ 는 코발트 초기농도, $C_{A(t)}$ 는 시간 t 에서 존재하는 코발트 농도,
 $C_{A(e)}$ 는 평형에서의 코발트 농도, X_e 는 평형에서 흡착된 코발트 농도
 x 는 어느 시간 t 에서 액체상에서 고체상으로 이동한 양
 U_t 는 평형에서 코발트의 Fractional attainment

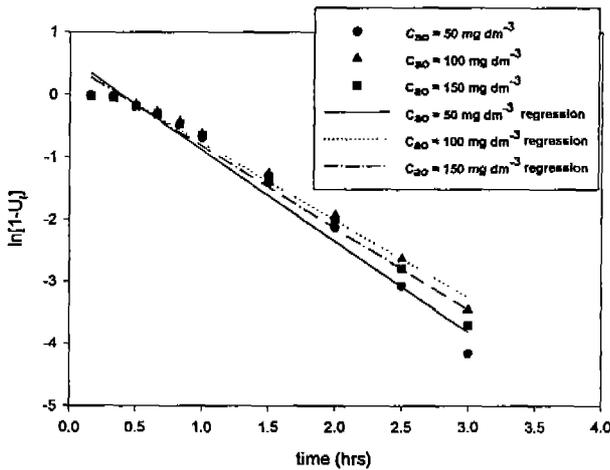


그림 81. 이온교환수지의 kinetic fit

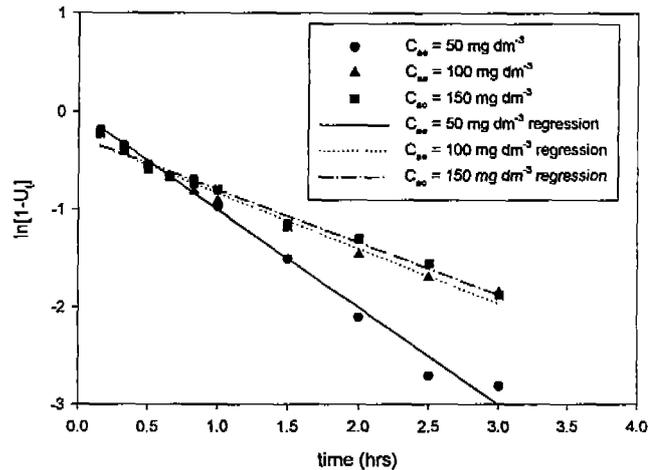


그림 82. 이온교환폴리우레탄의 kinetic fit

U_t 는 1 ~ 24 시간 동안 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄의 코발트 흡착을 측정 함으로 계산되어지며 그림 81과 82에 나타낸바와 같이 t vs. $[1 - U_t]$ 의 그래프로부터 총괄반응속도상수가 구해진다.

표 17에서 보는 바와 같이 이온교환수지의 반응속도상수는 이온교환폴리우레탄보다 약 2배 정도 높은 것으로 나타났으며 이것은 폴리우레탄에 의해 이온교환수지의 이온 교환이 방해받는 정도를 의미한다.

표 17. 코발트제거에 대한 반응속도 상수

| Sl. No | Name of the media | Co(II) concentration (mg dm ⁻³) | Overall rate constant k= k ₁ +k ₂ (h ⁻¹) | Forward rate constant k ₁ (h ⁻¹) | Backward rate constant k ₂ (h ⁻¹) |
|--------|-------------------|---|--|---|--|
| 1. | | 50 | 1.4626 | 1.4624 | 0.0002 |
| 2. | IRN77 | 100 | 1.3111 | 1.2932 | 0.0012 |
| 3. | | 150 | 1.2376 | 1.2364 | 0.0179 |
| 4. | | 50 | 1.0019 | 0.9998 | 0.0021 |
| 5. | CIEPU | 100 | 0.5670 | 0.5584 | 0.0086 |
| 6. | | 150 | 0.5388 | 0.5120 | 0.0268 |

이온전도성 스페이서의 속도결정단계가 film diffusion인지 pore diffusion인지를 조사하기 위해 확산계수를 다음식을 이용하여 계산하였다. 표 18에 그 결과를 나타내었다. 표 18의 확산계수에서 속도결정단계가 pore diffusion이 아니고 film diffusion임을 알 수 있다.

$$\text{Pore diffusion coefficient } D_p = 0.03 \times \frac{r_o^2}{t_{1/2}}$$

$$\text{Film diffusion coefficient } D_f = 0.23 \times \frac{r_o \cdot \delta}{t_{1/2}} \times \frac{\bar{c}}{c}$$

여기서, r_o 는 흡착제의 직경 (0.0325 cm), δ 는 필름두께, \bar{c} 는 흡착되어진 양, c 는 초기농도

표 18. 이온전도성 스페이서의 확산계수

| Sl. No. | Name of the resin | Co(II) Concentration (mg dm ⁻³) | Film diffusion coefficient (cm ² sec ⁻¹) | Pore diffusion coefficient (cm ² sec ⁻¹) |
|---------|-------------------|---|---|---|
| 1. | | 50 | 5.6589×10 ⁻⁶ | 1.5774×10 ⁻⁶ |
| 2. | IRN77 | 100 | 5.9950×10 ⁻⁶ | 1.3337×10 ⁻⁶ |
| 3. | | 150 | 6.6878×10 ⁻⁶ | 1.3949×10 ⁻⁶ |
| 4. | | 50 | 2.4637×10 ⁻⁶ | 1.0785×10 ⁻⁶ |
| 5. | CIET | 100 | 5.5231×10 ⁻⁶ | 2.5926×10 ⁻⁶ |
| 6. | | 150 | 6.0229×10 ⁻⁶ | 4.5812×10 ⁻⁶ |

(9) Porous-plug 모델

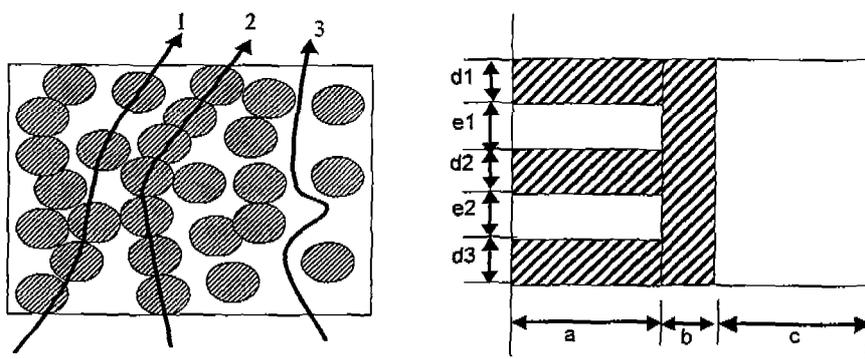


그림 83. The porous-plug model. Left: schematic representation of the three paths which the current can take. Right: the simplified model consisting of three conductance elements in parallel. The geometrical parameters d and e are given by $d_1 + d_2 + d_3 = d$, and $e_1 + e_2 = e$. From Spiegler, K. S., Yoest, R. L., and Wyllie, M. R. J.[15]

Wyllie는 그림 83에서 보여주는 바와 같이 이온교환 수지 bed 내의 전류 흐름은 세 가지 경로를 따른다고 가정하였다. 이온교환 수지와 용액을 번갈아 경유하는 경우(1번), 이온교환 수지만을 통과하는 경우(2번), 용액만을 통과하는 경우(3번)로 나뉘게 되며, 간략히 그림 83의 오른쪽으로 설명된다.

이온교환 수지 bed 의 전기 전도도는 식 (1)로 설명되며 이온교환 수지의 전도도는 일정한 것으로 보며, 식 (2)에 의하여 각각의 상수 값을 구함으로써 용액의 전도도에 대한 이온교환 수지 bed 의 전도도를 구할 수 있다.

$$k = \frac{ak\bar{k}}{dk + ek} + b\bar{k} + ck \quad \text{-----(1)}$$

k : conductivity of a solution

\bar{k} : conductivity of a resin

$$\left| \left(\frac{k_b}{k} \right) \right|_{k=0} = b \quad \left| \left(\frac{dk_b}{dk} \right) \right|_{k=0} = \frac{a}{e} + c \quad \left| \left(\frac{dk_b}{dk} \right) \right|_{k=\bar{k}} = ae + c \quad \text{-----(2)}$$

$$a + b + c = 1, \quad d + e = 1$$

각각의 이온교환 수지의 전도도 측정을 바탕으로, 이온교환 수지 bed 안에서 이온교환 수지와 용액이 차지하는 정도를 그림 83의 오른쪽 그림으로 나타낼 수 있다.

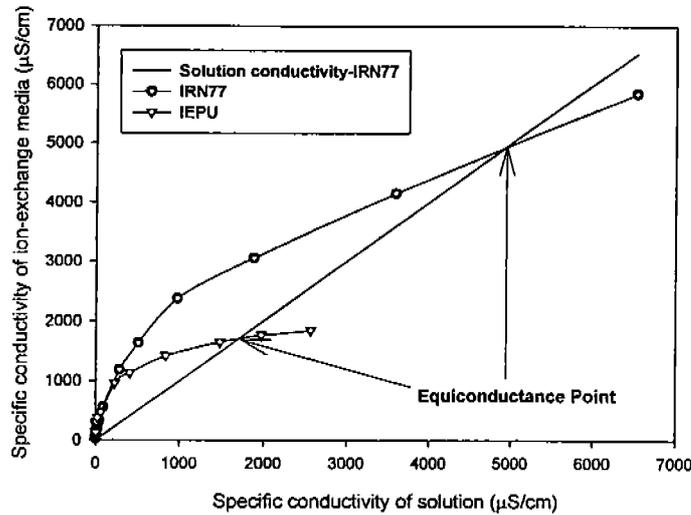


그림 84. Specific conductivity of the ion conducting media in versus that of the solution when in equilibrium with $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

그림 84로부터 기하학적 인자인 a, b, c, d, e를 식 (1)과 (2)를 통하여 구하였다.

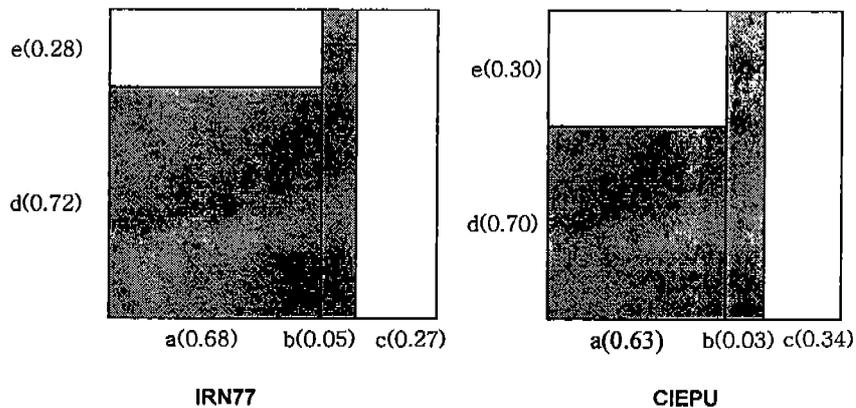


그림 85. 이온전도성 스페이서와 용액을 통한 전류이동경로 회색:이온전도성 스페이서, 흰색:용액

전류 이동 경로는 이온교환 수지와 용액을 번갈아 경유하는 경우(a), 이온교환 수지만을 통과하는 경우(b), 용액만을 통과하는 경우(c)로 구분할 수 있다.[16] 그림 85에서 보는 바와 같이 이온전도성 스페이서의 전기전도도가 높기 때문에 전류의 이동경로가

대부분 회색부분인 이온전도성 스페이서를 경유하고 있음을 알 수 있다. 이러한 특성은 이온전도성 스페이서의 적합성 여부를 확인할 수 있는 방법이다. 만약 전류의 이동 경로가 대부분 용액을 통과한다면 이온전도성 스페이서의 전기전도도가 용액보다 낮기 때문에 전기탈이온 시스템에서 사용할 수가 없다.

4. 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구

가. 서론 및 이론

전기탈이온 공정에 사용되는 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄의 흡착특성은 전기탈이온 공정을 원자로 일차냉각수 정화에 사용할 경우 매우 중요한 특성중의 하나이다. 이번연구에서는 원자로 일차냉각계통에서 가장 널리 존재하는 니켈과 코발트, 크롬을 이용하여 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄의 흡착특성연구를 시도하였다. 흡착특성연구는 전기탈이온 공정의 원자력 발전소의 적용에 매우 중요한 정보를 줄 수 있다.

나. 실험 및 방법

(1) IRN-77의 흡착특성 연구

금속이온과 IRN-77 간의 흡착반응속도 연구를 위하여 100 mg/L의 금속이온 용액 100 mL을 조제한 후, 이에 0.6 g 함수상태의 IRN-77을 투입하여 25 °C, 200 rpm의 조건으로 교반하였다. 이때 경쟁적 흡착관계를 알아보기 위하여 Co(II)-Ni(II), Co(II)-Cr(III), Ni(II)-Cr(III), Co(II)-Ni(II)-Cr(III)의 혼합금속을 각각 투입하였다. 적당한 시간 간격을 두고 상등액을 취한 후 ICP-AES로 금속이온 농도를 분석하여 시간에 따른 흡착평형을 파악하였다.

2가 금속이온 (Co, Ni)끼리의 이성분계 회분식 실험에서는 Co(II)의 농도를 500 mg/L로 고정시킨 후, 10 - 500 mg/L 범위 농도의 Ni(II)를 투입하였다. 한편 Cr(III)이 포함된 이성분계 혹은 삼성분계 회분식 실험에서는 2가 금속이온 (Co, Ni)의 농도를 500 mg/L로 고정시킨 후, 1000 mg/L Cr(III) stock solution을 이용, Cr(III) 10 - 500 mg/L의 최종농도가 되도록 혼합 용액을 조제하였다. 여기에 0.6 g의 IRN-77을 넣고 25 °C, 200 rpm 조건하에서 5 시간 동안 교반하였다. 또한 온도 변화에 따른 흡착량 변화를 파악하고자 각 금속이온에 대하여 위와 같은 조건으로 흡착량 측정실험을 수행하였는데, 단 교반조건 중 온도를 25 °C에서 각각 40 °C 및 60 °C로 변화시켰다. 5 시간 교반 후에 상등액을 취하여 ICP-AES로 각 금속의 농도를 분석하였다.[17]

(2) 이온전도성 폴리우레탄 스페이서의 흡착 특성 연구

이온전도성 폴리우레탄 스페이서 (CIEPU)의 금속이온 흡착반응속도를 알아보기 위하여, 상온에서 24 시간 동안 증류수에 침적한 CIEPU를 약 1cm ×1cm ×1cm 크기로

질라 함수 질량을 측정된 후, 100 mg/L의 Cr(III) 용액에 넣었다. 운전조건 25 °C, 200 rpm 하에서 교반하며 일정 시간 간격에 따라 상등액을 취하여 금속이온농도와 pH를 각각 측정하였다.

CIEPU에 대한 각 금속이온의 흡착용량을 알아보기 위하여 다양한 농도로 제조된 금속이온 용액 100 mL에 CIEPU를 넣어 25 °C, 200 rpm 조건에서 24 시간 교반한 뒤 상등액을 취하여 농도를 분석하였다.

다성분계 금속이온의 흡착 실험에서는 IRN-77과 동일한 방법으로 2가 금속이온의 농도를 500 mg/L로 고정시킨 후 1000 mg/L Cr(III) stock solution으로 Cr(III) 10 - 500 mg/L의 최종농도가 되도록 혼합용액을 조제하였다. 여기에 무게를 측정된 함수상태의 CIEPU를 넣고 25 °C, 200 rpm에서 24 시간동안 교반한 후 상등액을 취하여 농도를 분석하였다.

다. 연구수행 결과

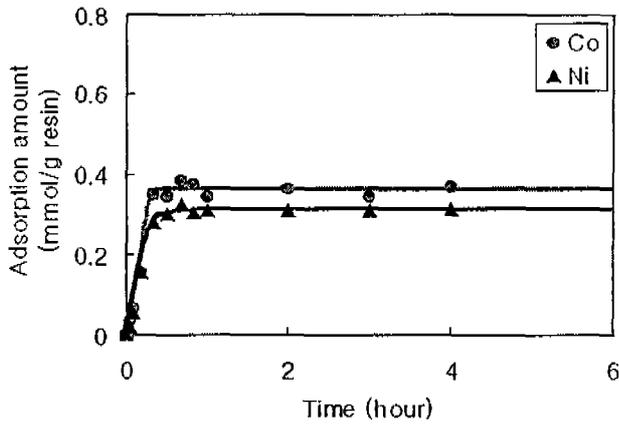
(1) IRN-77의 흡착특성 연구

(a) 다성분계 금속이온의 흡착반응속도

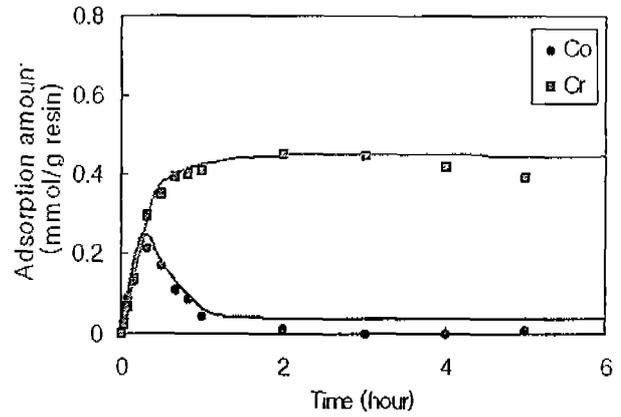
실제 일차 냉각재 내에는 다양한 종류의 금속이온이 존재하고 있다. 따라서 실제적 상황을 보다 잘 모사하기 위하여 단일 금속이온의 흡착량 및 흡착속도에 관한 이전 결과를 바탕으로 하여 양이온교환수지에 대한 다성분 금속이온의 흡착반응속도에 대하여 살펴보았다.

실험 결과, 2가 금속이온이 동시에 존재할 경우 흡착은 1 시간 이내의 빠른 시간에 진행되었으며, Co(II)와 Ni(II)의 흡착량은 모두 약 0.3 mmol/g wet resin을 나타내어 상호 유사하였다 (그림 86(a)). 한편, 각 2가 금속이온 (Co, Ni)과 3가의 Cr(III)을 동시에 투입한 경우, 초기에는 두 가지의 금속이온 (Co-Cr, Ni-Cr)이 동일한 경향으로 이온교환수지에 흡착하는 것이 관찰되나 30분 정도의 시간이 경과한 후에는 Cr(III)은 단일로 존재할 때의 흡착거동과 유사한 경향을 나타낸 반면, 2가의 양전하를 띠고 있는 Co(II) 및 Ni(II)의 경우에는 수지에 흡착되어 있던 이온들이 용액 중으로 재투입되는 경향을 관찰할 수 있었다 (그림 86(b),(c)). 이러한 현상은 이온교환수지에 대하여 흡착도 (adsorption affinity)가 좋은 Cr(III)이 반응이 진행되면서 기존에 흡착되어 있던 Co(II) 및 Ni(II)를 흡착점으로부터 치환하며 탈착시키기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 삼성분계에서의 흡착반응 (Co-Ni-Cr)도 이성분계와 마찬가지로, 반응이 진행됨에 따라

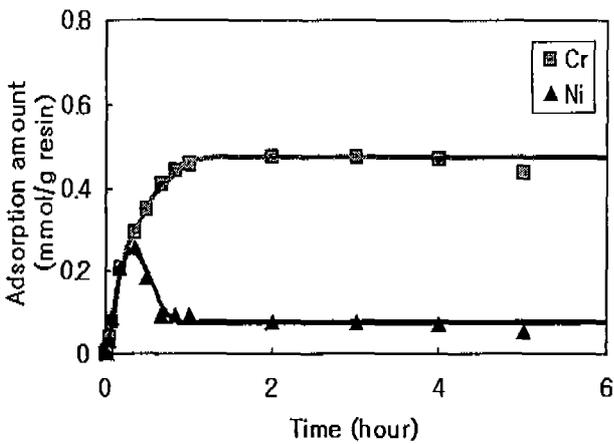
Co(II) 및 Ni(II)의 재용탈이 나타나면서 Cr(III)의 흡착량이 증가하는 것을 볼 수 있었다 (그림 86(d)). 이러한 결과는 전년도 연구결과에 나타낸 바와 같이 반연속식 실험 결과에서도 유사한 경향이 관찰된 바 있으며, 당해연도의 연구결과를 통하여 이러한 반응이 시간에 따라 진행되어 가고 있음을 알 수 있었다.



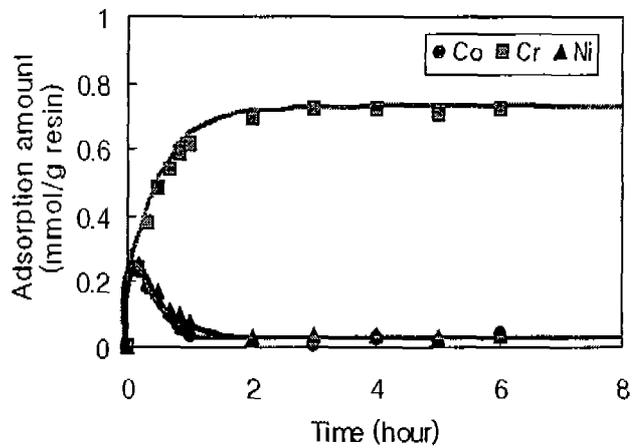
(a)



(b)



(c)



(d)

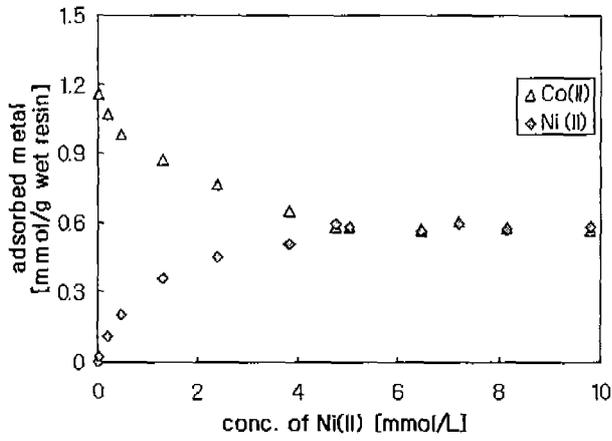
그림 86. Kinetic curves for metal adsorption onto IRN-77 resin in the synthesized (a) Co(II)-Ni(II), (b) Co(II)-Cr(III), (c) Ni(II)-Cr(III), and (d) Co(II)-Ni(II)-Cr(III) solution.

(b) 회분식 실험을 통한 다성분계 금속이온의 경쟁흡착을 연구

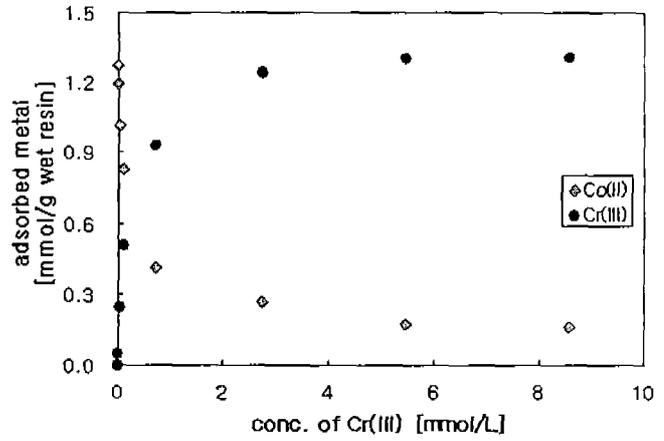
이번 연구에서는 다성분계에서의 IRN-77에 대한 회분식 흡착 특성을 살펴보았다. 이 성분계에서는 한 금속이온의 농도를 고정한 후 다른 금속이온의 농도를 변화시키면서 각 금속이온들이 이온교환수지에 흡착될 때 독립적인 흡착거동을 보이는지 또는 상호 경쟁적인 거동을 보이는지의 여부를 확인하였다.

이성분계 실험 결과, 2가 양이온 혼합 금속의 경우에는 Ni(II)의 투입농도가 증가함에 따라 Co(II)의 흡착량이 단일이온으로 존재할 때보다 감소함을 볼 수 있었다 (그림 87(a)). 또한 시간에 따라 이들 2가 금속의 흡착량은 두 금속 모두 약 0.6 mmol/g으로 비슷하게 나타났는데 이는 2가 금속이온간에 경쟁적으로 흡착이 일어나지만 그 흡착도 (adsorption affinity)가 유사하기 때문으로 여겨진다. 한편, Co(II) 또는 Ni(II)에 Cr(III) 이온을 농도별로 투입하였을 경우 Cr(III)의 투입농도와 비례하여 Co(II)와 Ni(II)의 흡착량은 크게 감소하여 최종적으로 0.6 mmol/g에 훨씬 못 미치는 값을 보였는데 (그림 87(b),(c)), 이는 3가 양전하를 띠는 Cr(III)의 흡착도가 Co(II)와 Ni(II)보다 크기 때문으로 판단된다. 앞에서 기술하였던 흡착반응속도 실험결과와 연관지어 생각해 볼 때, 투입된 Cr(III)에 의해 Co(II) 또는 Ni(II)의 흡착이 방해받거나 또는 탈착되는 것으로 여겨진다 [18].

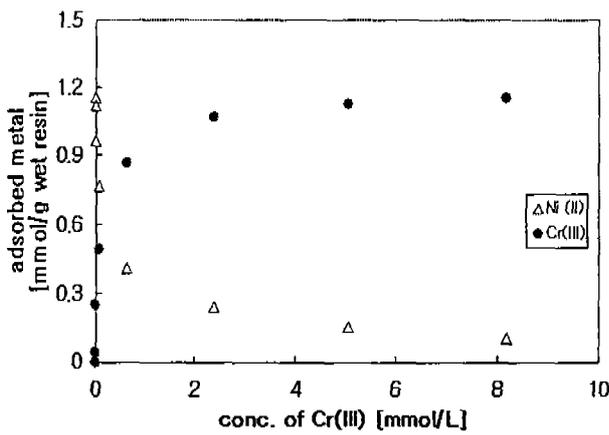
삼성분계 실험에서는 2가 양이온의 농도를 고정시킨 후 Cr(III)을 투입하여 각 금속이온의 흡착량을 살펴보았다. 그 결과, 이성분계 실험에서 나타난 것처럼 2가 금속이온의 흡착량이 Cr(III)의 농도에 의해 크게 감소함을 볼 수 있었다 (그림 87(d)). 이러한 사실은 이온교환반응에서 이온교환수지의 선택성 또는 이온교환 정도는 이온의 전자가에 비례함을 나타낸다. Co(II)와 Ni(II)의 흡착량은 최종적으로 0.1 mmol/g wet resin으로 유지되었다.



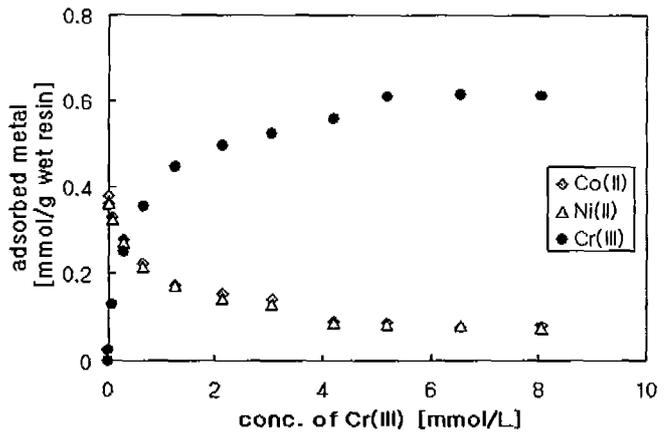
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 87. Adsorption curves for each metal in the synthesized (a) Co(II)-Ni(II), (b) Co(II)-Cr(III), (c) Ni(II)-Cr(III), and (d) Co(II)-Ni(II)-Cr(III) solutions from batch systems with IRN-77.

(c) 온도변화에 따른 흡착량 변화

일반적으로 흡착반응은 pH 또는 온도 등의 여러 가지 조건에 의해 영향을 받으므로 본 실험에서는 온도 변화에 따라 금속이온의 IRN-77 양이온교환수지에 대한 흡착량이 어떻게 변화하는지 알아보려고 하였다. 그림 88에서 보는 바와 같이 40 °C 및 60 °C 온도조건하에서 실제적인 최대 평형흡착량은 모두 약 1.3 mmol Co(II)/g wet resin, 1.2 mmol/ Ni(II)/g wet resin, 0.8 mmol Cr(III)/g wet resin을 보임으로써 25 °C에서 관찰된 최대 흡착량과 매우 유사함을 알 수 있었다. 그러나 다음식으로 표현되는 Langmuir 흡착등온선에 의한 흡착상수를 산출한 결과, 온도가 증가함에 따라 이론적 최대흡착량은 대체적으로 감소하는 경향이 있음을 볼 수 있었다 (표 19).

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

이 때, Γ : 단위 흡착제에 대한 금속이온의 흡착량 (mmol g^{-1})

$[A]$: 평형상태에서 용액 중 금속이온의 농도 (mmol L^{-1})

Γ_{\max} : 단위 흡착제에 대한 금속이온의 최대 흡착량 (mmol g^{-1})

K_{ads} : 흡착 평형상수

표 19. Experimentally obtained equilibrium constants of each metal ion for Langmuir isotherm equation at 25 °C, 40 °C, and 60 °C.

| Metal ion | Γ_{\max} (mmol/g) | | | K_{ads} | | |
|-----------|--------------------------|-------|-------|------------------|--------|--------|
| | 25 °C | 40 °C | 60 °C | 25 °C | 40 °C | 60 °C |
| Co(II) | 7.000 | 2.165 | 1.340 | 7.215 | 8.132 | 69.745 |
| Ni(II) | 1.066 | 2.137 | 1.156 | 83.016 | 8.698 | 75.882 |
| Cr(III) | 1.775 | 0.806 | 0.864 | 25.492 | 47.719 | 18.789 |

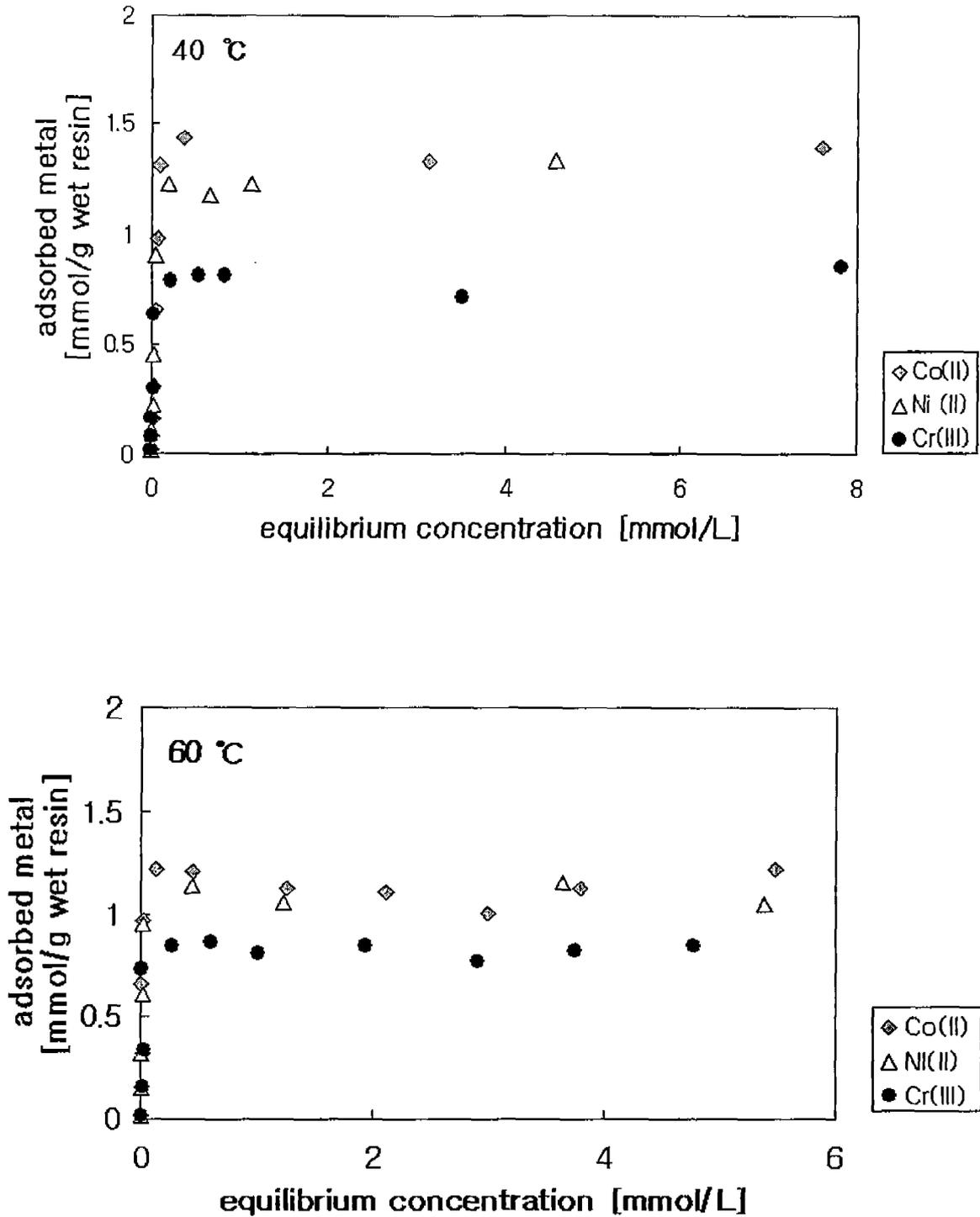


그림 88. Langmuir adsorption isotherm curves for each metal from batch systems at 40 °C and 60 °C.

(2) 이온전도성 폴리우레탄 스페이서 (CIEPU)의 흡착특성 연구

(a) 이온교환 속도 및 pH 변화

이온전도성 스페이서의 흡착 속도를 살펴보기 위하여 Cr(III)을 이용하여 반응속도 실험을 실시하였다. 그림89(a)에서 보듯이 IRN-77의 경우 흡착 평형이 1 시간 이내에 신속히 도달하였으나, CIEPU의 경우에는 20 시간 이후에 평형에 도달함을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 이온교환수지 고정을 위해 사용된 폴리우레탄에 의하여 단위 부피당 흡착점이 희석된 결과로서, CIEPU에 금속이온이 접근할 수 있는 흡착 공간이 감소하였기 때문으로 생각된다. 따라서 이후에 실시된 모든 회분식 실험에서 CIEPU와 금속이온을 24 시간 동안 반응시켰다. 한편, Cr(III) 초기 용액의 pH는 3.34이었으나, 흡착이 진행되는 동안 pH는 2.75로 감소하였다 (그림 89(b)). 이러한 현상은 이온교환반응이 진행됨에 따라 이온전도성 스페이서의 구성물질인 IRN-77의 치환기로 작용하는 술폰산기 (-SO₃H)로부터 수소이온이 치환되었기 때문으로 판단된다 [19].

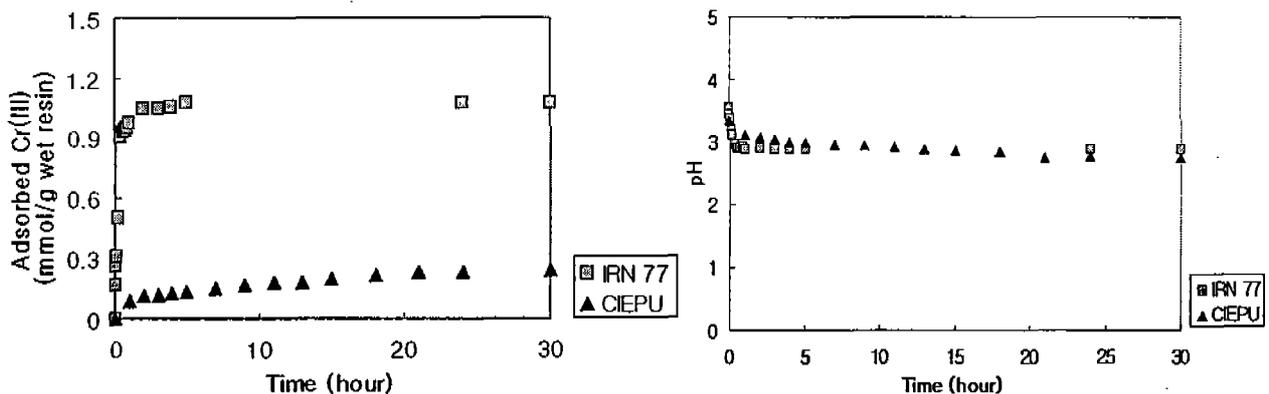


그림 89. (a) The adsorption amount of dissolved metals onto IRN-77 and CIEPU and (b) the solution pH variation over a period of reaction between metals and the resins.

(b) 단성분계 금속이온의 흡착특성 파악

합성된 이온전도성 스페이서의 경우, 약 70%가 IRN-77로 구성되어 있기 때문에 IRN-77과 그 흡착 기구가 유사할 것으로 예상되었다. 실험 결과, CIEPU에 대한 각각의 금속이온의 흡착은 IRN-77처럼 흡착점이 일정한 Langmuir 흡착등온곡선으로 설명할 수 있었다 (그림 90,91). 측정 결과로부터 얻어진 흡착 상수는 표20에 나타내었다.

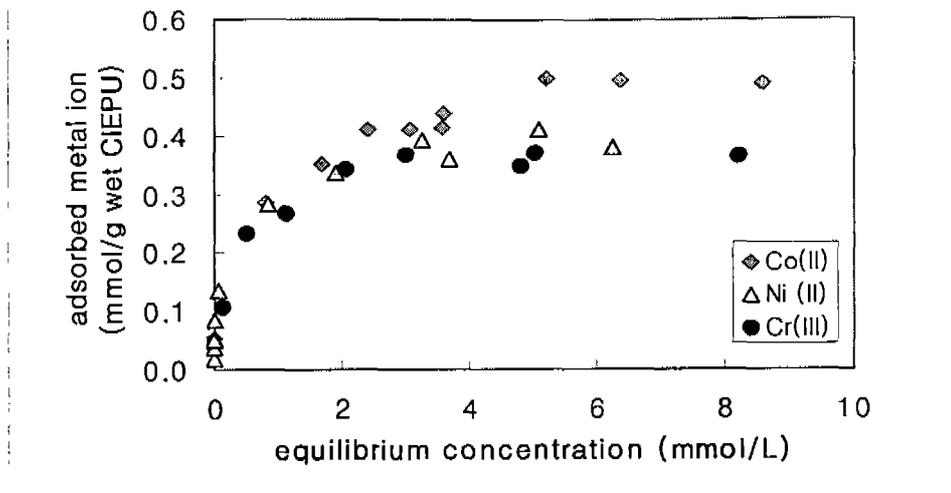


그림 90. Langmuir adsorption isotherm curves for each metal ion onto CIEPU from batch systems.

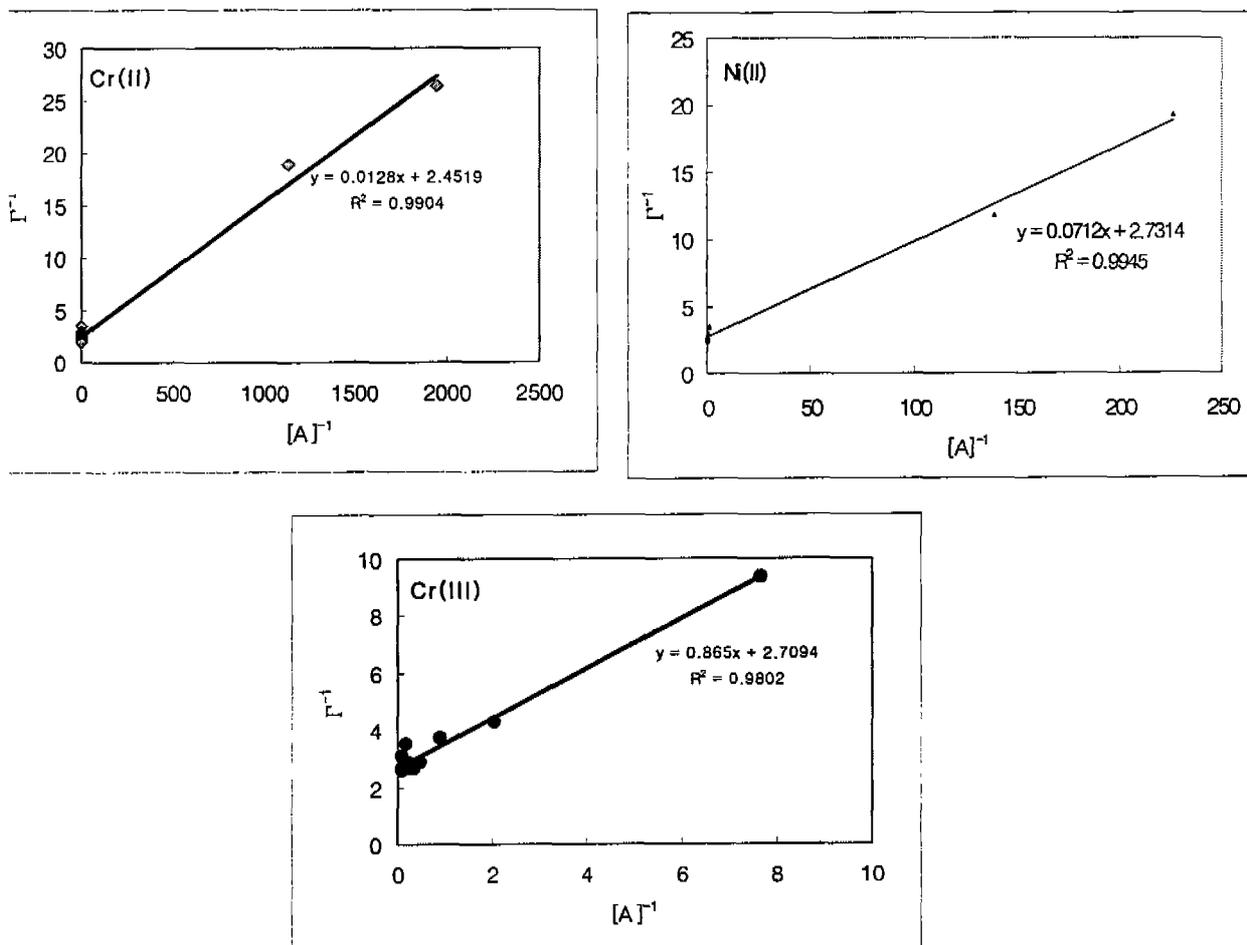


그림 91. Langmuir adsorption isotherms for each metal ion represented by the relationship of Γ^{-1} and $[A]^{-1}$.

표 20. Experimentally obtained equilibrium constants of each metal ion for Langmuir isotherm equation.

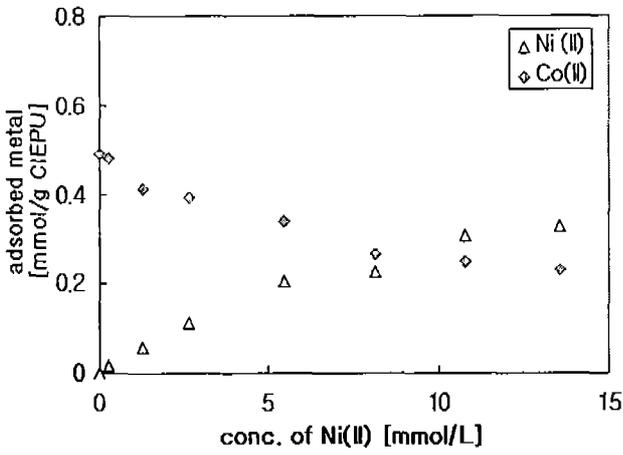
| Metal ion | Γ_{\max} (mmol/g) | K_{ads} | Correlation coefficient (R^2) |
|-----------|-----------------------------|-----------|--------------------------------------|
| Co(II) | 0.4078 | 191.6 | 0.99 |
| Ni(II) | 0.3661 | 38.7 | 0.99 |
| Cr(III) | 0.3691 | 3.1 | 0.98 |

CIEPU에 대한 각 금속 이온의 이론적인 최대흡착량은 0.37 - 0.41 mmol/g으로 금속 간 매우 유사한 값을 나타내었으나 흡착평형상수는 Co(II) >> Ni(II) > Cr(III)의 순서로 나타났으며, Langmuir 흡착등온선에 대하여 우수한 선형성 ($R^2 = 0.98-0.99$)을 보여 주었다.

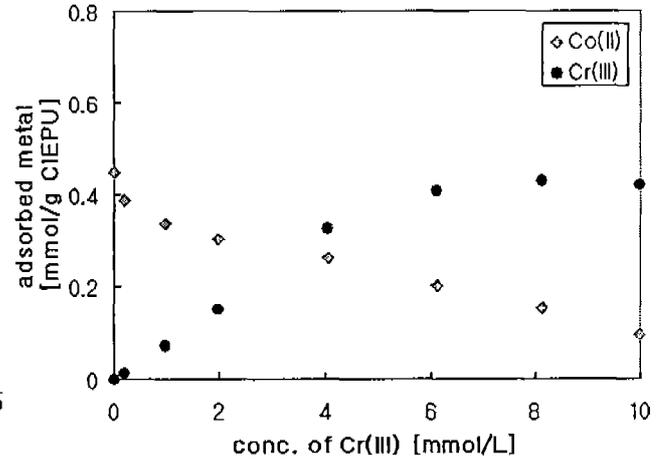
(3) 다성분계 금속이온의 흡착특성 파악

IRN-77 양이온교환수지를 이용한 실험에서와 마찬가지로 다성분계 금속의 흡착특성 파악을 위해 2가 금속의 농도를 고정 한 후에 3가 금속인 Cr(III)의 투입농도를 증가시키면서 흡착 거동을 살펴보았다. 그림92에서 처럼 흡착량 및 흡착거동은 저농도에서 IRN-77과 유사한 형태로 이루어졌다. 2가 금속의 경우에는 Ni(II)의 투입농도가 증가함에 따라 Co(II)의 흡착량이 단일로 존재할 때보다 감소하였으나, 흡착량은 약 0.3 mmol/g CIEPU로 비슷하게 나타났으며 (그림92(a)), 3가 양이온인 Cr(III)을 투입한 경우에는 2가 금속이온들의 흡착량이 Cr(III)의 농도 증가에 의해 감소함을 볼 수 있었다 (그림92(b),(c)). 이러한 사실은 삼성분계에서도 잘 나타나고 있다 (그림92(d)). 이러한 결과를 통해 볼 때, CIEPU에서도 이온교환수지의 선택성 또는 이온교환 정도는 Cr(III)의 경우가 다른 2가 금속이온들보다 큼을 알 수 있었다. 특히 흥미로운 점은 IRN-77의 경우와 마찬가지로 높은 농도의 Cr(III)이 투입되어도 2가 금속이온의 흡착량은 최종적으로 0.1 mmol/g resin을 유지하고 있다는 점이다. 방사성 Co같은 핵종의 경우, Cr(III) 등 이온과의 경쟁흡착을 통해 이온교환수지에 대한 흡착량이 감소된다는 것은 심각한 문제를 야기할 수 있다. 그러나 Cr(III)에 비해 흡착도가 작은 Co(II)가 다성분계 상태에서도 여전히 일정한 양이 CIEPU에 흡착된다는 사실은 CIEPU의 유용성

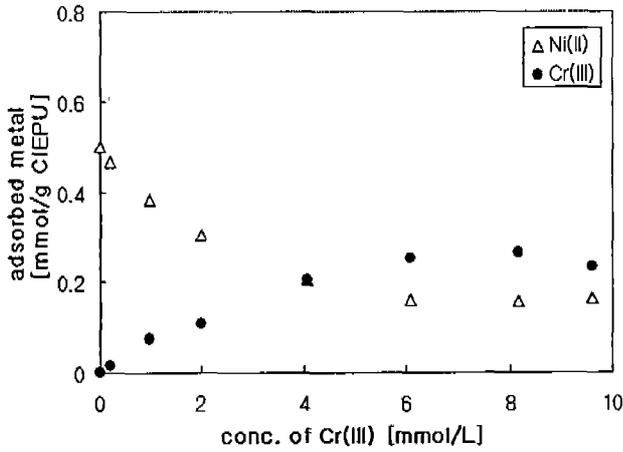
을 나타내는 것으로서, CIEPU가 전기탈이온 공정에서 효과적으로 적용될 수 있을 것으로 사료된다.



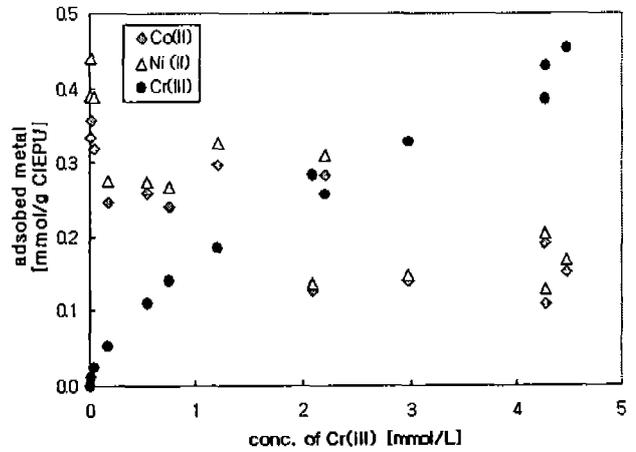
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 92. Adsorption curves for each metal ion in synthesized (a) Co(II)-Ni(II), (b) Co(II)-Cr(III), (c) Ni(II)-Cr(III), and (d) Co(II)-Ni(II)-Cr(III) solutions with CIEPU.

제 4 절 전기탈이온 공정의 이동현상 및 운전중 수화학 연구

1. 약이온종인 붕산의 제거기작

가. 서론 및 이론

일차냉각수는 원자력 발전소에서 열을 조절하는데 사용되는 유체며 현재 가장 널리 사용되는 일차냉각수는 고순수이다. 원자력 발전소의 공정 운전 동안에는 일차냉각시스템의 유로에서는 부식생성물이 생성되어 일차냉각계통으로 유입되게 되며, 이러한 부식생성물은 핵연료봉과 일차냉각계통의 표면에서 활성화 되어 시스템의 오염을 가져오며 원자력 발전소안에서의 정지 운전기간 동안에 방사능을 유출 할 수 있다. 따라서, 시스템의 decontamination은 원자력 발전소에서 방사능 준위를 줄이는 중요한 인자가 된다.

핵반응기에서의 반응도는 높은 중성자 억제능력을 가지고 있는 붕산을 사용하여 제어 된다. 일반적인 연료사이클 동안, 붕산의 농도는 약 50 mg dm^{-3} 에서 1200 mg dm^{-3} 이상까지 변화하게 되고, 효과적인 중성자 흡수체는 일반적인 붕소의 약 20%를 차지하고 있는 ^{10}B 이다. 그러나, 붕소는 잘 이온화 되지 않기 때문에 이온교환수지 공정으로 잘 제거가 되지 않으며, 이러한 현상은 연료봉을 지나온 고준위의 붕소가 이온교환수지 공정에서 제거되지 않고 일차냉각계통으로 들어가도록 하는 이유중의 하나이다. 이번 연구에서는 이온교환 수지공정에서 낮은 제거율을 보이는 붕소의 제거를 위한 전기탈이온 공정에서의 붕소의 제거기작에 대해서 살펴보도록 하였다.

그림 93은 개발된 전기탈이온 장치를 이용한 일차냉각수 정화공정을 나타내고 있다. 이 공정은 두가지의 일반적인 기능을 가지고 있다. 우선 첫 번째로 코발트와 같은 일차냉각수 내의 금속성분의 정화이고 두 번째로는 핵반응 조절을 위한 붕소의 제거이다. 노심초기에는 붕소가 중성자 억제의 능력을 가지고 있기 때문에 원자로 일차냉각계통에서 순환시켜 사용하기 위하여, 전기탈이온 시스템으로 이온성 금속성분만을 제거하고 붕산의 제거를 최소화 한다. 붕산의 제거를 최소화 하고 금속성분의 제거를 최대화 하기 위해서는 BIIL(bipolar-interface inhibitory layer)를 설치한 전기탈이온 공정이 운전 된다 [20]. 이 공정의 유출수는 다시 체적제어탱크(Volume control tank)로 유입되며, 그 후 다시 일차냉각계통을 순환하게 된다. 노심말기에는 붕소의 존재는 화력을 감소시키는 주된 역할을 하기 때문에 붕소를 제거하면서 이온성 물질을 함께 제거

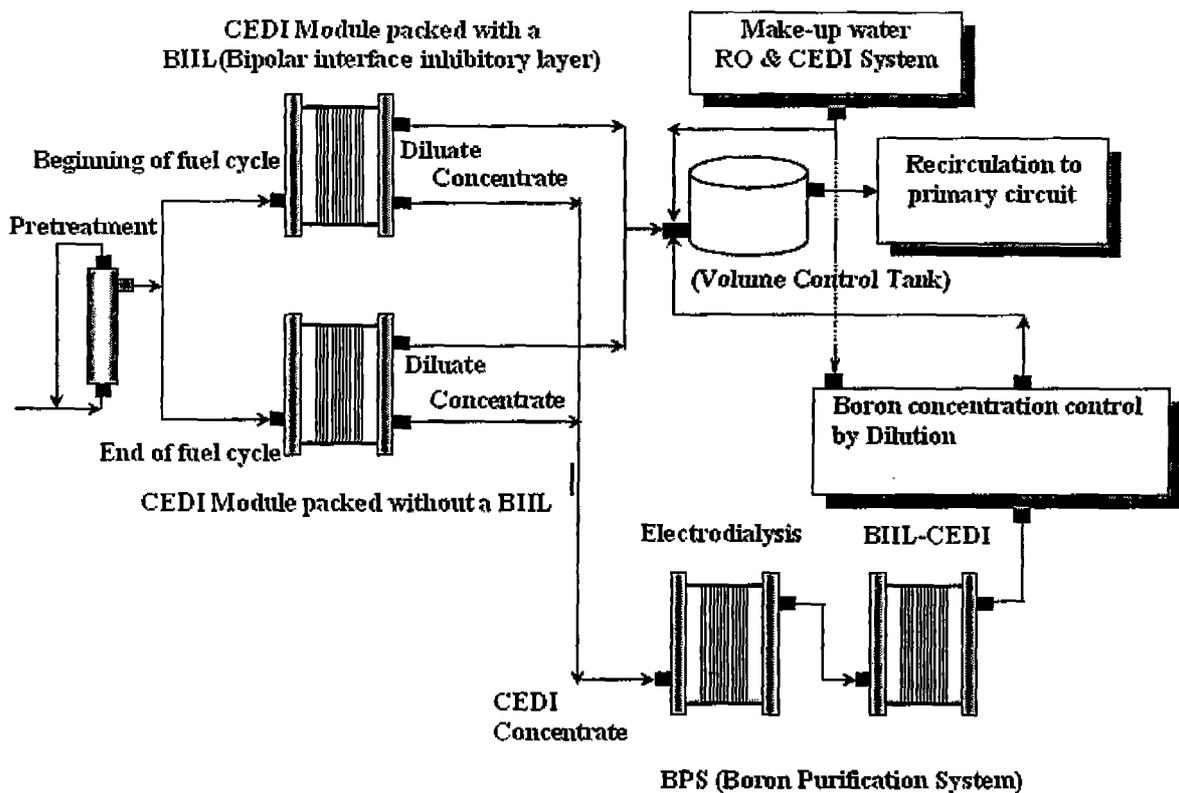


그림 93. 일차냉각수 정화를 위한 공정도

해야한다. 따라서 전기탈이온 공정은 노심말기에 이온성 물질과 더불어 붕소와 같은 약이온종을 제거하기 위하여 BIIL이 없는 상태에서 운전이 된다. 제거된 붕소를 다시 회수하기 위하여 전기탈이온 공정의 농축수는 전기투석과 BIIL로 이루어진 BPS (boron purification system) 안으로 흘러들어가게 되며, 이 전기투석장치 (ED)와 전기탈이온 장치에서 다시 붕소가 회수되어 일차냉각수 냉의 체적제어탱크로 들어가게 된다. 이 때 회수된 붕소는 다시 원자로 일차냉각수와 함께 순환되어 사용되며 붕소의 사용효율성을 증진시킨다. 이번에 개발된 전기탈이온 공정은 원자력 발전소에서 붕소의 소비를 줄임으로서 경제성을 높일 수 있다. 이번 연구에서는 매우 낮은 농도에서 전기탈이온 공정에서 다양한 이온교환매개체의 충진에 따른 붕소의 제거기작을 연구하였다.

나. 실험 및 방법

1 cell pair 전기탈이온 장치가 이번 연구에 사용되었다. 지름 0.5 dm의 실리콘개스킷이 이온교환막과 이온교환수지 또는 이온교환섬유 사이에 놓여졌다. 그림94는 3

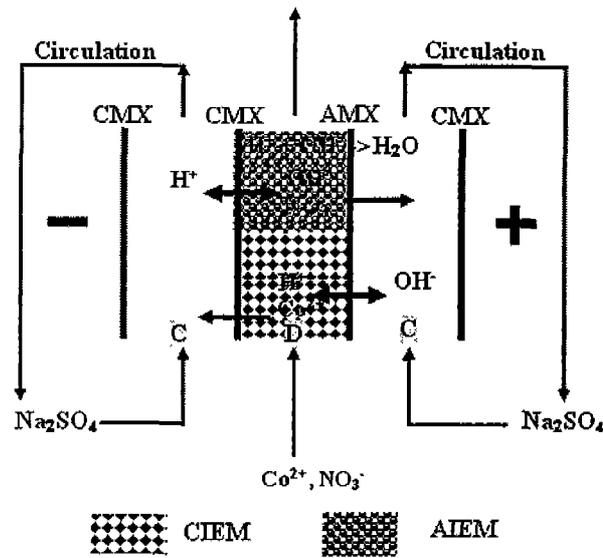


그림 94. 희석실에서 다층식층진방식
 (CMX: 양이온 교환막, AMX: 음이온 교환막,
 C: 농축실, D: 희석실, CIEM: 양이온 교환매
 개체, AIEM: 음이온 교환매개체)

compartment의 전기탈이온 공정의 셀구성을 보여주고 있다. 다층식 층진 방식을 이용하여 셀당 10, 20, 50, 100 dm²의 유효막면적을 가진 전기탈이온 장치가 조립되었다. 다층식 층진방식에서 코발트이온과 수산화이온의 침전반응을 막기위해서 양이온 교환매개체는 아랫부분에 놓여있다. 따라서, 양이온은 음이온 교환매개체와 접촉하기 전에 미리 제거된다. DC 전원공급장치 (HP-IB series 6674A, USA)가 전기탈이온 장치의 공정운전을 위해 사용되었다. 음이온 교환수지와 양이온 교환수지와 의 비율에 따라 pH가 변한다는 사실을 관측할 수 있었다. 유입수는 5×10⁻³ dm³의 속도로 희석실에 유입되며, 농축수는 15×10⁻³ dm³ min⁻¹의 속도로 순환되었고 전극액은 30×10⁻³ dm³ min⁻¹의 속도로 순환되었다. 유입수와 유출수, 농축수에서의 pH와 전도도가 측정되었다. Single pass system으로 희석실에서 용액이 연속적으로 유입되었다. Sodium sulfate용액이 농축부와 전극액으로 사용되었다. 전기탈이온 장치의 공정운전 이전에 이온교환수지 자체가 전기장 없이도 자체적으로 이온교환을 할 수 있기 때문에 양이온 교환수지는 코발트 이온으로 치환되었고 음이온 교환수지는 borate ion으로 치환되었다. 전류를 걸어주지 않은 상태에서 이온교환막은 운전농도에서 유입수와 평형을 이루도록 하였고 25℃에서 운전을 하였다.

전기탈이온 장치에 사용된 이온교환막은 NEOSEPTA CMX 양이온 교환막과 AMX

일반적인 전기탈이온 장치에는 멤브레인과 이온교환매체 사이에 물분해를 형성시키기 위해서 separating net을 사용하지 않는다. 따라서, 전기탈이온 공정내의 국부적인 pH 변화는 붕소를 이온화하여 제거한다. 붕소의 회수를 위해서 이번 연구에서는 Bipolar interface separating net을 사용하였다. 이 net은 이온교환물질 사이에 바이폴라 면을 제거하고 막표면에서 일어나는 물분해 현상을 제한한다. 이러한 물분해의 제한은 전기탈이온 공정내에서의 국부적인 pH 변화를 유발하지 않으며 붕소의 제거가 최소화 된다. 따라서, 다른 이온들은 직류 전기장하에서 빨리 제거되는 반면, 붕소는 전기탈이온 장치 내에 존재하게 된다 [21].

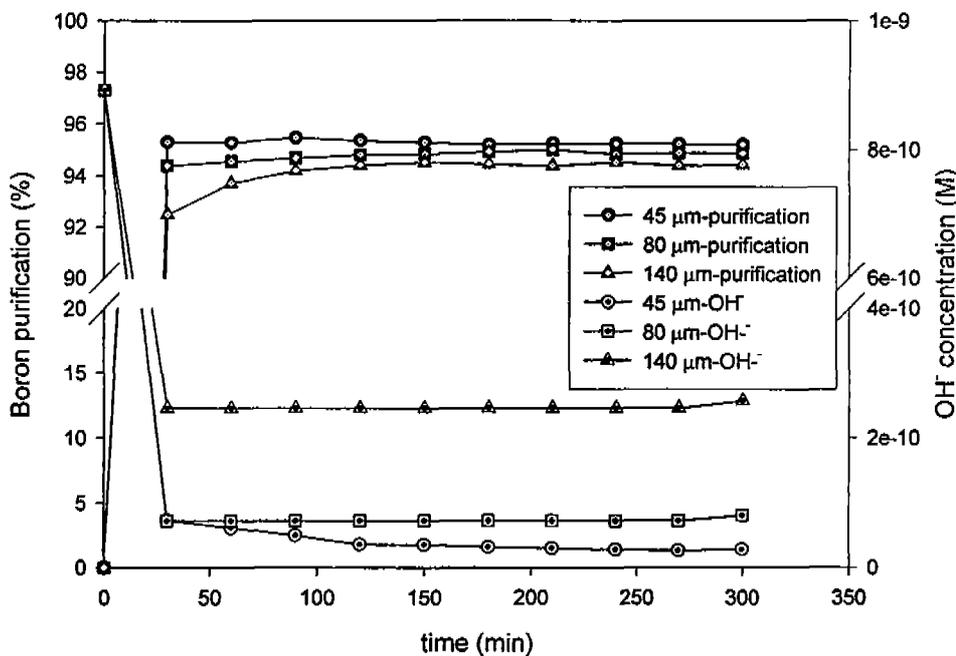


그림 96. Separating net의 두께에 따른 붕소의 회수효율

붕소의 회수에 대한 두께에 대한 영향을 살펴보기 위하여 두께가 다른 bipolar inhibitory layer를 이용하여 실험을 수행하였다. 그림 96은 separating net의 두께가 45~140 μm로 변할 때 붕소의 정제에 대한 net의 두께의 영향을 보여주고 있다. 이 결과 물분해 효과가 확산 경계층 내에서 매우 낮은 것으로 나타났고, 이러한 차이는 전기탈이온 공정에서 separating net의 두께에 따라 전기저항이 달라지기 때문인 것으로 사료된다. Krol은 한계전류밀도보다 10배 큰 전류를 걸었을때에도 hydroxide의 transport number는 0.03보다 작게 유지된다고 보고했고 Cooke는 수산화 이온의 transport number가 0.57보다 작다고 보고 된바 있다. Oda와 Yawataya에 의한 이전의

연구에서 최대 수산화 이온의 운반률은 0.11로 알려져 있고 Taky이외의 연구에 의하면 0.30으로 알려져 있다. 이러한 연구결과는 물분해에 의한 이온의 생성이 전류의 이동에 아주 최소한의 영향을 준다는 것을 의미한다. 따라서, 다양한 separating net을 이용할 때 물분해 효과는 붕소의 제거에 대한 영향이 아니라고 생각되어 진다 [22].

(2) 붕소의 제거를 위한 이온교환매개체의 영향

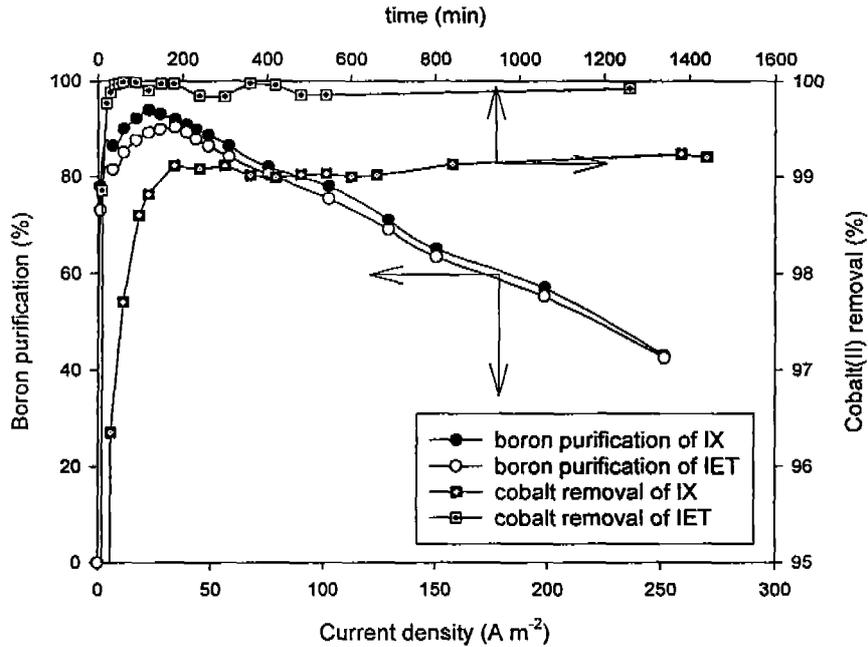


그림 97. 전류밀도에 따른 붕소의 회수율 변화

그림 97은 최대 붕소의 제거율이 이온교환수지에 대해서 $23 A m^{-2}$ 에서 약 6 %임을 보여주고 있다. 또한 이온교환 섬유에 대해서는 제거효율이 약 99 %로 $34 A m^{-2}$ 에서 약 10 %임을 보여주고 있다. 만약 높은 전류밀도가 가해지면 더 많은 양의 붕소가 이온교환막 표면의 확산경계층에서 일어나는 물분해 현상에 의해 더 많이 제거될 것이다.

전기투석에서 한계전류밀도는 막과 표면에서 이온들이 완전히 제거되기 때문에 일어나는 현상이다. 하지만, 전기탈이온 공정에서는 한계전류밀도가 존재하지 않는데 그 이유는 이온들이 이온교환 수지로 부터 직접적으로 막으로 이동하기 때문이다. 전기투석에서 한계전류밀도의 일반적인 개념은 전기탈이온 공정에 적용할 수 없다. 전기탈이온 공정에서 한계전류밀도는 그림 98에서 보여주는 바와 같이 bipolar separating net에 기인하고 이온들은 이온교환수지로부터 막으로 용액을 통하여 이동된다. 일반적으로

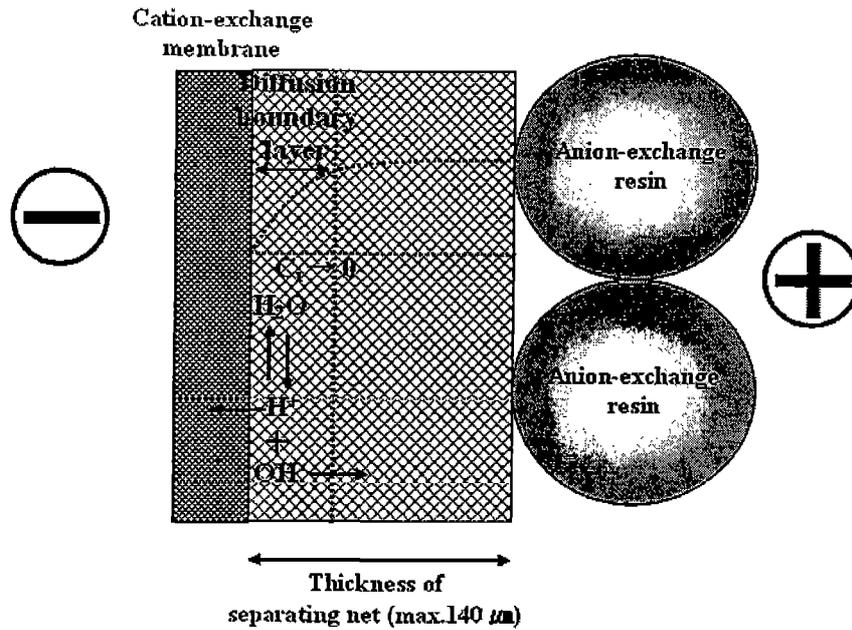


그림 98. Separating net안에서의 확산경계층에서의 농도분극 효과 (C_i = 막과 용액 경계 사이에서의 염의 농도)

전기탈이온 공정에서 확산경계층은 0~50 μm 의 범위이기 때문에 확산경계층은 separating net보다 더 얇다. Interfacial solution의 농도인 C_i 가 0에 도달함에 따라서 확산경계층에서 물분해가 일어나게 된다 [23]. 이온교환수지와 섬유에 대한 붕소의 회수효율을 비교해본 결과 이온 교환수지의 이온교환용량이 이온교환섬유의 이온교환용량보다 훨씬 큼에도 불구하고 어떤 차이도 보이지 않았다. 반면에 제거효율은 그림 97에서 보여지는 것과 같이 이온교환섬유의 경우 99.7%보여 주었고 이온교환수지의 경우 99.0%를 보여주었다. 이러한 현상은 가교결합의 부재로 인한 이온교환섬유의 흡착과 탈착속도가 이온교환수지보다 훨씬 크기 때문이다. 따라서, 이온교환섬유를 충전하여 운전된 전기탈이온 공정이 이온교환수지를 충전한 전기탈이온 공정보다 더 높은 제거율을 보여주었다.

(3) 붕소의 제거에 대한 전기투석과 전기탈이온의 비교

표 21은 약이온종인 붕소가 전기투석으로 잘 제거되지 않는다는 것을 보여주고 있지만, 전기탈이온공정은 98%이상을 제거하였다. 일반적인 전기탈이온 공정은 농도분극에 의해 일어나는 물분해로 인한 붕소의 제거를 알아보기 위해서 LCD (한계전류밀도)에서 운전된다. 한계전류밀도는 높은 전기적 저항 혹은 낮은 전류효율과 같은 반대효과 없이 멤브레인에서 통과할수 있는 최대 전류이다. 만약 전류가 LCD를 넘게되면,

표 21. 전기탈이온 공정과 전기투석에서 제거율의 비교

| Time (min) | % Removal based on Boron concentration | |
|------------|--|---------------------------------------|
| | ED (Electrodialysis) | CEDI (Continuous Electrodeionization) |
| 0 | 0 | 0 |
| 5 | 1.8 | 98.9 |
| 10 | 1.8 | 99.1 |
| 20 | 3.1 | 99.1 |
| 30 | 5.9 | 98.9 |
| 40 | 9.0 | 98.6 |
| 50 | 12.5 | 98.9 |
| 60 | 15.1 | 98.8 |

pH 변화와 공정상의 문제를 수반하는 물분해를 일으키고, 용액의 전기저항을 증가 시키기 때문에 탈염효율이 엄청나게 줄어든다. 반면에 가해진 전류밀도가 한계전류밀도 보다 낮으면 붕소가 이온화 되지 않기 때문에 붕소는 제거되지 않을 것이다. 따라서, 이번 실험에서는 전기투석공정에서 붕소의 제거를 알아보기 위해서, 붕소가 이온화 되는 LCD가 가해졌다. 높은 전류밀도에서는 농도분극현상이 일어나고 전류를 통과시키

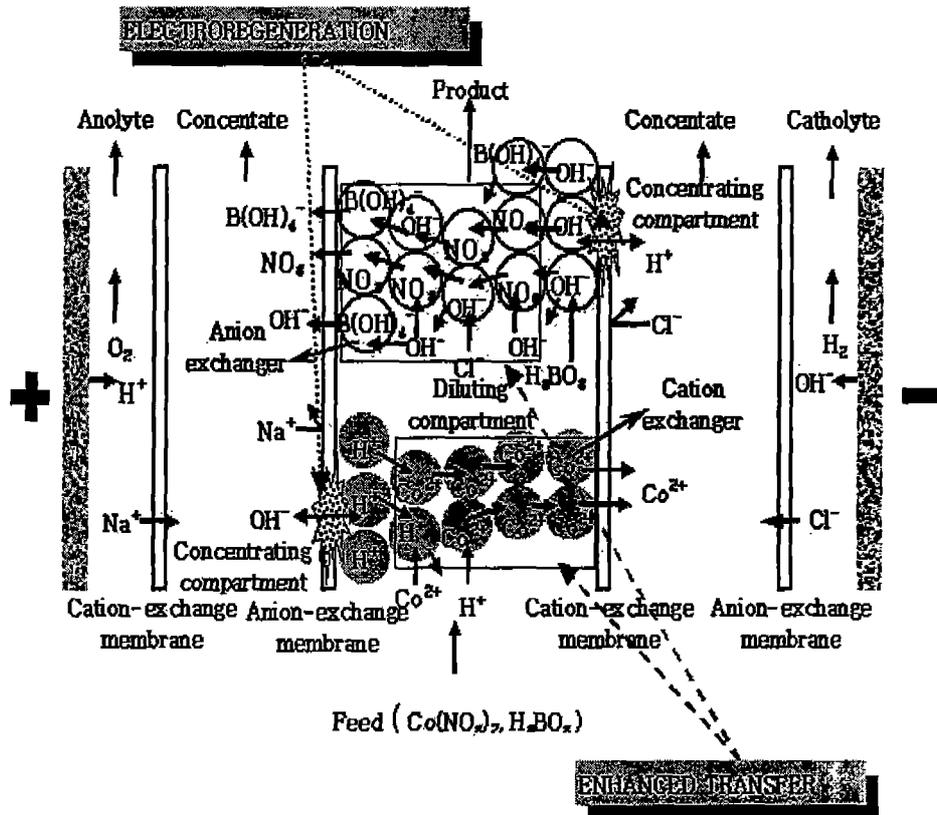


그림 99. 전기탈이온 장치에서의 two distinct operating regime

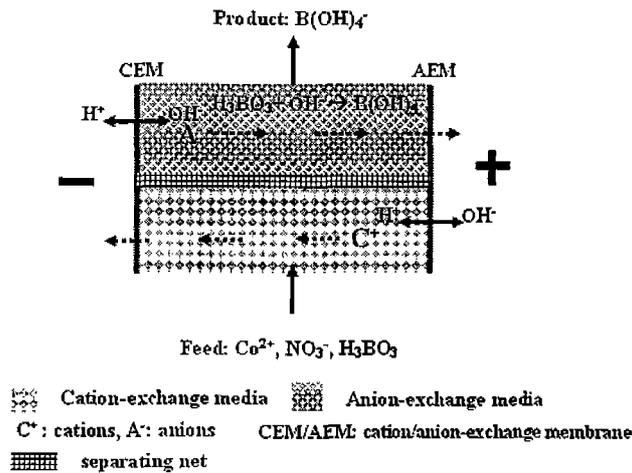


그림 100. 전기탈이온 장치내에서의 붕소의 제거기작

기 위해서 물분해가 일어나게 되며 이 물분해 효과는 붕소를 이온화 하여 제거시키는 역할을 한다 [24].

전기탈이온 장치는 이산화탄소나 붕소, 암모니아와 같은 약이온종을 연속적으로 제거할 수 있다. 이것은 전기탈이온 공정의 중요한 부분이며 일반적인 이온제거 공정과 다른 독특한 특징이다. 그림 99에서 보이는 바와 같이 다층식 충전방식에서 이온화된 물질들은 회석실에서 이온교환수지의 존재로 인해서 제거율이 증가되고 일반적인 전기투석공정과 같이 제거 된다. 이온교환수지는 물분해 현상으로 인해서 약이온종의 물질 전달을 쉽게 만들어준다. 회석실내에서 직류전류가 이온교환수지의 표면에서 물을 분해하고, 그 결과로 생성된 수소와 수산화 이온은 이온교환수지를 재생시킨다. 결국, 완전히 다시 재생된 수지들은 약이온종을 이온화 할 수 있다. 일단 이온화 되면, 이러한 물질들은 직류전류의 영향 하에서 빨리 제거된다.

코발트와 같이 초기부터 이온인 물질은 유입구 부분인 enhanced transfer 영역에서 제거되고 약이온 종은 electroregeneration region에서 제거된다. Enhanced transfer 영역은 film diffusion에 의해서 속도가 결정되며 이곳은 이온교환수지를 이용하여 이온들이 제거되는 영역이다. Electroregeneration region하에서는 반대되는 전하의 이온교환수지와 이온교환막 사이의 접촉부분에서 수소이온들이 생성된다. 붕소와 같은 약이온 종을 제거하기 위해서 상대적으로 많은 부부의 이온교환수지가 재생된다. 그림 100은 다층식 충전방식의 전기탈이온 공정의 회석실을 통해 물이 이동함에 따라 얼마나 다른 이온들이 제거되는지를 보여주고 있다. 이온화된 양이온들은 아랫부분 (cation

exchanger)에서 제거되고 음이온들은 윗부분 (anion exchanger)에서 제거된다. 또한, 붕소와 같은 약이온종은 반대되는 전하에 의한 이온교환수지와 이온교환막 사이에서 제거된다. 코발트와 같은 이온성 물질은 전기탈이온 공정에서 99 %이상의 제거율을 보였으며, 약이온 종은 약 98 %이상의 제거율을 보였다.

(4) 붕소의 제거를 위한 이온전도성 매체의 영향

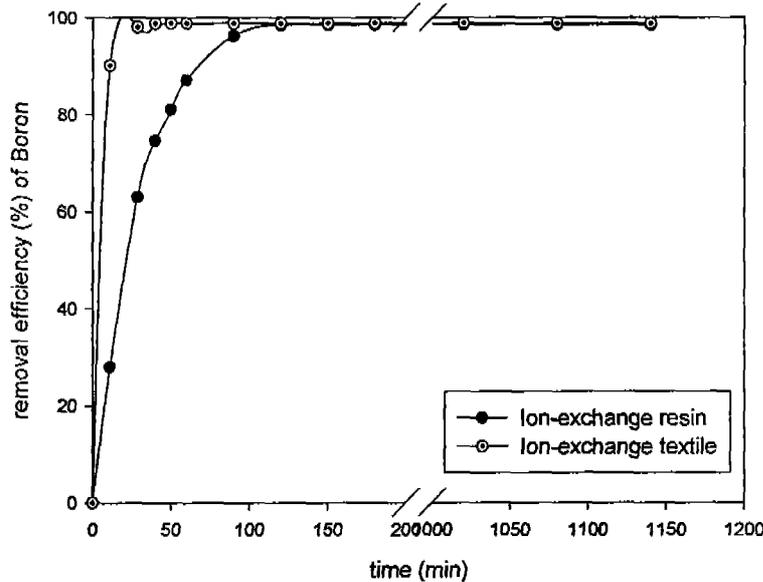


그림 101. 붕소의 제거에 대한 이온교환매개체의 영향

그림 101은 붕소의 제거에 대한 이온전도성 매개체, 이온교환수지와 이온교환섬유의 비교를 나타내고 있다. 전기탈이온 장치에서 이온교환섬유(IET)는 더 빠른 반응속도를 보여주고 이온교환수지(IX) 보다 더 높은 제거율을 가졌다. 이 제거율은 시간에 따라 증가되었고 이온교환섬유의 경우 초기 100 mg dm^{-3} 의 붕소에 대해 약 40분 안에 정상상태에 도달했지만, 이온교환수지의 경우 정상상태에 도달하는데 약 2시간이 소모되었다. 전기탈이온 공정에서 IET와 IX와 같은 이온교환스페이스에서는 물분해 현상을 이용하여 약이온종의 물질전달을 촉진시킨다. 이러한 물분해 현상은 반대되는 전하로 만나는 양이온 교환수지와 음이온 교환막, 음이온 교환막과 양이온 교환막 사이에서 일어나게 된다. 그림 102는 bipolar 면에서의 현상을 보여주고 있으며, 반대되는 전하가 만나는 면이 많은 이온교환섬유의 경우 이온교환수지 보다 더 많은 물분해를 일으킬 수 있다. 전기탈이온 장치가 음이온 교환수지만을 채웠을 때, 그림 103에서 보이는 바와

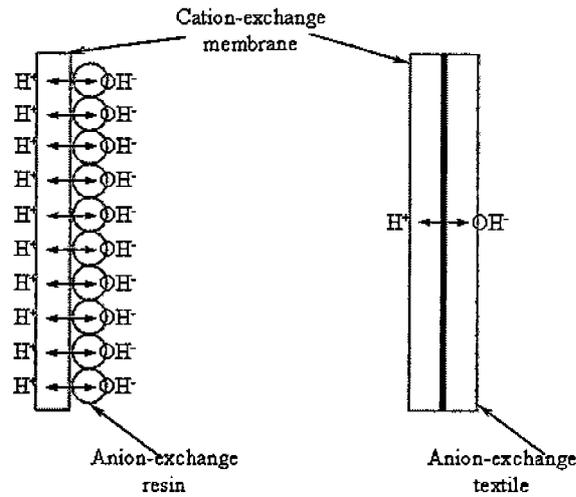


그림 102. 이온교환수지와 이온교환섬유 사이의 물분해 현상 비교

같이 bipolar 면에서의 수산화기의 농도는 접촉면적이 증가할수록 증가되었고, 이온교환수지의 경우 3.162×10^{-6} 에서 $0.016 \text{ mol dm}^{-3}$ 으로, 이온교환섬유의 경우 1.995×10^{-5} 에서 $0.079 \text{ mol dm}^{-3}$ 으로 변화되었다. 접촉면적은 이온교환막과 이온교환매개체 사이의 접촉면적을 의미하고, 매개체 부피를 멤브레인 spacing으로 나눔으로써 계산되었다. 그 결과 전기탈이온 공정에서 붕소의 제거는 반대되는 전하가 만나는 접촉면적에 기인한다.

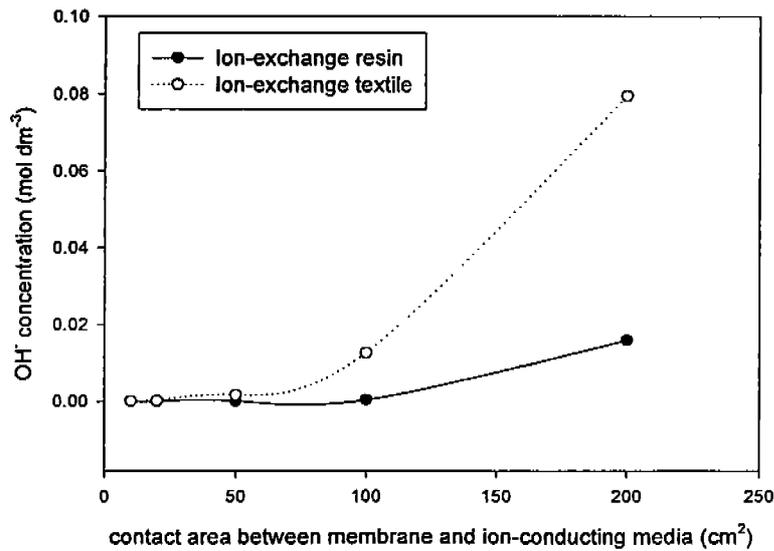


그림 103. OH⁻의 농도에 대한 접촉 면적의 영향

2. pH 조절기작

가. 서론 및 이론

원자로 냉각재의 pH는 부식생성물을 제어하는 가장 중요한 화학적 변수이다. pH와 냉각재의 온도는 침적물내 구성물질의 용해도에 영향을 미친다. 주요 부식생성물중의 하나인 마그네타이트(Fe_3O_4)의 용해도를 보면 pH가 높을 때 (>6.8) 고온영역(노심내)에서 부식생성물의 용해도에 영향을 미치며 저온영역에서는 부식생성물의 침적에 영향을 미친다. 낮은 pH고온영역에서 부식생성물 침적에 영향을 미치며 저온영역(노심외)에서 부식생성물 용해도에 기여한다고 알려져 있다. 또한 pH는 고체입자의 표면전하에 관련되므로 결과적으로 입자의 이동과정에 영향을 준다. 따라서 pH제어는 수질관리상 가장 중요한 기본요소이며 금속구조물의 부식을 방지하고 부식생성물의 전열면 침적물을 감소시키는 것이 주 목적으로서 PWR 에서 원자로 냉각재의 pH가 노심의 반응도에도 영향을 미친다고 알려졌다. 대부분의 PWR에서는 핵연료피복재로 지르카로이를, 반응도 제어제로 붕산을, 냉각재의 pH제어제로서 강알카리인 수산화 리튬을 사용한다. 최근 PWR원전에서는 계통재질 부식의 최소화를 위하여 출력운전중 냉각재의 pH를 6.9~7.4 범위로 하는 Modified Chemistry 방법을 채택하고 있다 [25].

CEDI는 탈염과 물분해를 이용해 이온을 제거하고 자체적으로 이온교환섬유를 재생할 수 있다. 양이온 교환섬유를 채운 CEDI 공정을 이용해 양이온을 제거할 경우 양이온 교환섬유와 음이온교환막 사이에 물분해가 일어나게 되며, 이는 전기탈이온 공정내의 이온교환섬유를 자체적으로 재생하도록 해준다. 반면에 음이온 교환섬유를 채운 전기탈이온 공정의 운전은 음이온 교환섬유와 양이온 교환막 사이에서 일어나는 물분해로 인해서 이온교환섬유를 자체적으로 재생하게 된다. 또한, 스택내의 전기적 중성을 맞추어 주기 위해서 양이온 교환섬유를 채운 전기탈이온 공정은 수소가 제거된 양이온 대신에 존재하게 되고 이는 스택내의 pH를 낮추어 주게 해주며, 음이온을 채운 전기탈이온 공정을 이용하여 이온을 제거할 경우 음이온의 제거와 함께 전기적인 중성을 유지하기 위해서 스택내의 수산화 이온이 증가하게 되며, 스택내의 pH를 높여주게 된다. 따라서, 양이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정을 이용할 경우 유출수의 pH는 산성조건이 되며, 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정을 이용할 경우 pH는 염기성 조건이 되게 된다.

전기탈이온 공정에서 pH를 제어하는 가장 커다란 변수는 물분해이다. 양이온 교환섬

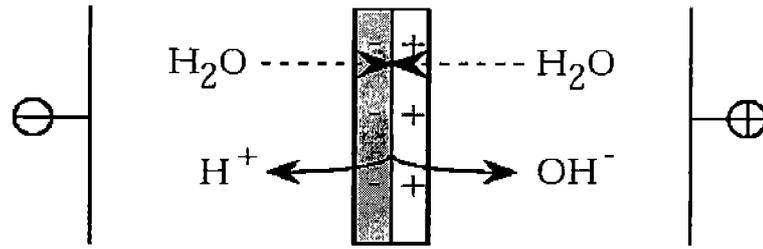


그림 104. 바이폴라면에서의 물분해 현상

유를 충전한 전기탈이온 공정에서 물분해가 많이 일어날 경우에는 유출수의 pH는 급격하게 떨어질 것이고, 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정의 경우 물분해 효과가 증가할 경우 유출수의 pH는 증가할 것이다. 일반적으로 전기탈이온 시스템에서 물분해는 바이폴라막에서 일어나는 물분해 현상으로 생각될 수 있다. 그림 104는 일반적인 바이폴라 멤브레인에서의 물분해 현상을 나타내 주고 있다. 바이폴라막은 양이온 교환막과 음이온교환막이 0.1마이크론 미만으로 계면을 형성하고 있다. 전기적인 포텐셜과 전류가 바이폴라막에 가해졌을 경우 바이폴라막 내의 전이영역에서는 초기에는 이온들이 제거가 되며 이온들이 제거가 완전히 되었을 경우 전류를 이동시키기 위해서 물분해가 일어나게 된다. 그림105는 전기탈이온 공정에서 일어나는 물분해 현상을 도식적으로 나타내주고 있는 그림이다. 이온교환수지와 이온교환섬유 사이에서의 물분해 현상은 바이폴라막에서의 물분해 현상과 같은 이론으로 설명될 수 있다. 전기탈이온 공정에서 이온들은 대부분 아랫부분에서 제거가 되기 때문에 전기탈이온 시스템의 윗 부분에서는 전류를 옮길 수 있는 이온들이 부족하게 된다. 이는 결국 이온교환섬유와 이온교환막 사이의 바이폴라면에서 물분해를 촉진시키게 됨으로서 이온교환 매개체의 전기적 재생이 자체적으로 일어나게 된다. 바이폴라막에서와 같이 물분해의 증가는 결국 높은 전류와 높은 전압하에서 많이 일어날 수 있으며, 아랫부분에서 탈염이 많이 일어날 경우 전기탈이온 공정에서 물분해 효과는 가속화된다고 생각될 수 있다. 따라서, 전기탈이온 공정에서 가장 중요한 물분해량의 조절 인자는 전압과 전류이다. 전압과 전류의 관계는 일반적으로 옴의 법칙을 따르지만, 전기탈이온 공정에서 희석실 내의 저항은 항상 변화하기 때문에 이에 대한 실험적인 증거가 필요하다. 이번 연구에서는 전류밀도에 따른 전기탈이온 공정에서의 pH 변화를 살펴보았다. 이는 가해진 전류에 따른 물분해 효과를 도식화 함으로서 원자로 일차냉각수 내의 전기탈이온 공정의 적용시 pH 조절의 가능성을 제시하고 pH 조절기작을 밝히는 데 이 연구의 목적이 있

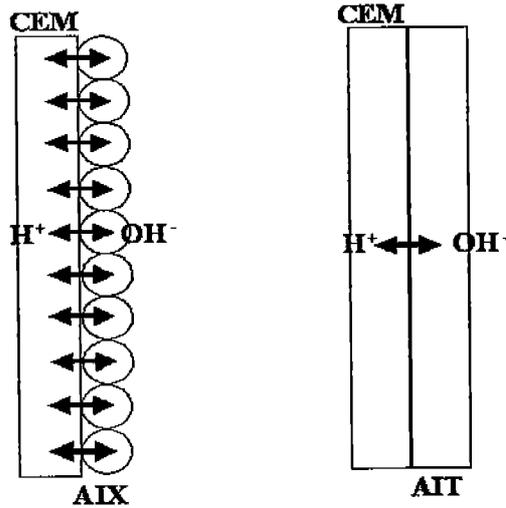


그림 105. 이온교환수지와 이온 교환
 섬유에서 일어나는 물분해 현상

다. 하지만, 일반적으로 원자력 일차냉각수내의 코발트 핵종은 수산화이온과 만나서 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 의 침적을 일으킬 수 있기 때문에 EDI를 이용한 pH제어 조절의 현상과악이 어려워 지므로, 양이온과 음이온의 transport number가 거의 비슷해 거의 같은 비율로 전류를 이동시켜주는 KCl을 이용하여 실험을 설계하였다. 양이온 교환섬유를 채운 전기탈이온공정과 음이온 교환섬유를 채운 전기탈이온 공정을 사용하기 위해서 $5 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 전기탈이온 스택을 새롭게 개발하였다.

나. 실험 및 방법

그림 106에서 보여지는 바와 같이 전기탈이온 공정에서 pH제어를 위하여 $5 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 전기탈이온 공정에 양이온 교환섬유와 음이온 교환섬유를 충전하였다. 희석실의 두께는 6mm로 유지하였으며, 이온교환섬유의 이온교환용량을 측정하였다. 양이온교환매개체의 경우 2.31meq/g의 이온교환용량을 가진 UV grafting polymerization에 의해 합성된 이온교환섬유를 사용하였다. 전기탈이온 장치의 실험은 2-compartment 시스템을 이용하였다. 유입수로서는 $50 \mu\text{s/cm}$ 의 KCl solution을 사용하였다. 전류밀도를 0.026, 0.07, 0.125, 0.25, 0.5, 1 mA/cm^2 로 바꾸어 사용하였다. 유속은 희석실의 경우 10 ml/min, 전극액의 경우 20 ml/min, 농축실의 경우 5 ml/min으로 고정하였다. 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온도 같은 방법으로 운전되었다. 마찬가지로 UV grafting polymerization을 이용해 제조된 음이온교환섬유를 전기탈이온 공정에 충전하였고, 2compartment 시스템을 이용하였다. 유입수도 양이온 교환섬유에서의 실험과 마

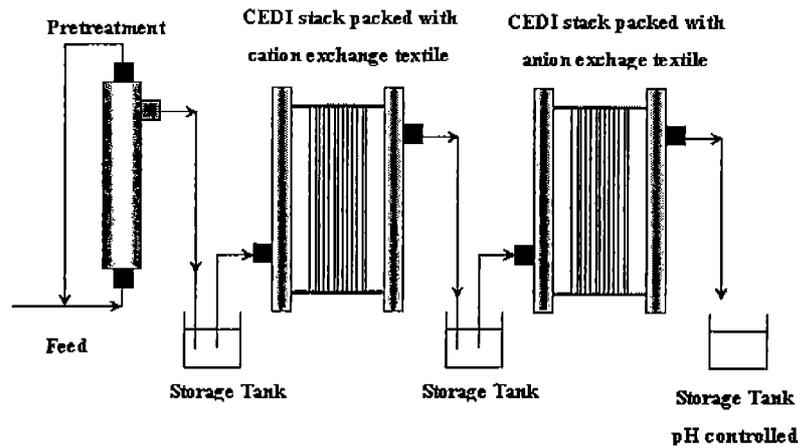


그림 106. 전기탈이온 공정을 이용한 pH 제어 시스템

참가지로 50 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 의 KCl solution을 사용하였다. 전류밀도를 0.026, 0.07, 0.125, 0.25, 0.5, 1 mA/cm^2 로 바꾸어 사용하였다

유입수와 유출수의 pH와 전기전도도, 농도가 각각 pH 미터와 전도도계, 그리고 이온크로마토 그래피를 이용하여 분석되었다.

다. 연구수행 결과

(1) 양이온 교환매개체를 이용한 pH조절

그림 107은 양이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정에서의 전류밀도에 따른 유출수의 pH 변화를 보여주고 있다. 각각의 전류밀도에 따른 pH 변화를 살펴본 결과 약 2시간 정도후에 정상상태에 도달함을 보여주고 있다. 일반적으로 이온교환섬유의 정상상태 도달시간이 2시간으로 이온교환수지의 정상상태 도달시간인 4시간 보다 훨씬 빠름을 알 수 있다. 이러한 이유는 이온교환섬유가 더 낮은 가교결합을 가짐으로서 이온이 가교결합사이를 쉽게 이동할 수 있기 때문에 일어나는 현상으로 생각된다. 그림 107에서는 높은 current density하에서 상대적으로 낮은 pH에 도달함을 보여주고 있다. 이는 결국 물분해가 많이 일어남으로 인해서 유출수의 pH가 낮아짐을 알 수 있다.

그림 107은 전류밀도에 따른 유출수의 pH 변화를 나타내고 있다. 이는 시간이 지남에 따라서 그림 107에서 보이는 바와 같이 일정해진 pH를 전류밀도에 따라 도식한 그래프이다. 그림 108은 높은 current density에서 pH가 낮아지는 것이 아니라 pH가 높아짐을 알 수 있다. 이는 전류와 전압의 상호작용에 의해 일어나는 것으로 생각되어진다. 즉, 일반적으로 저항이 일정하다고 생각할 경우 전류의 증가는 전압강하의 증가를

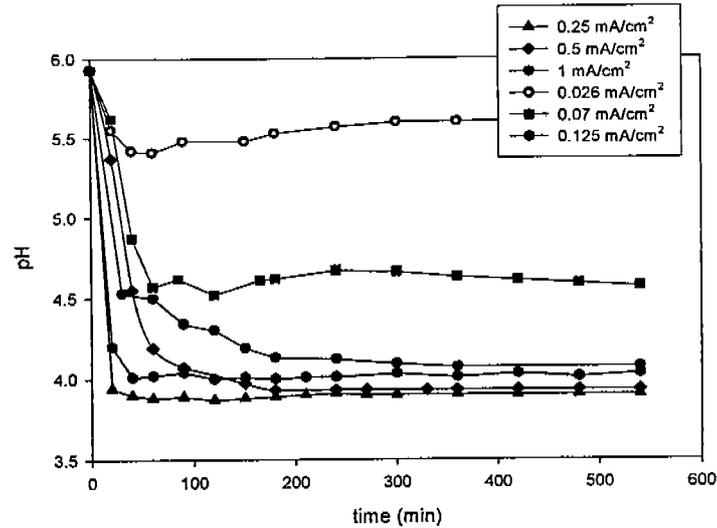


그림 107. 양이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정에서의 전류밀도에 따른 유출수 pH 변화

의미하고 선형적인 관계를 보여주어야 한다. 하지만, 전기탈이온 공정에서의 전류의 증가는 결국 이온의 제거를 가져오고 윗부분에서는 높은 전압강하를 가져오게 된다. 즉, 전체적으로 전류의 증가는 선형적인 전압강하가 아닌 곡선적인 전압강하를 가져오게

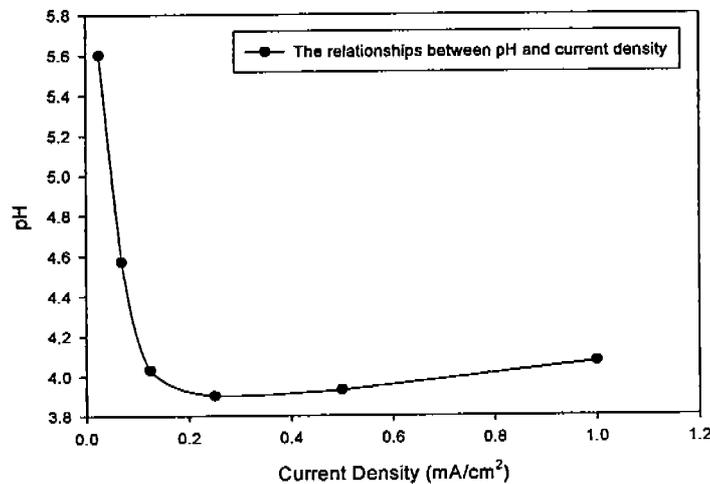


그림 108. 전류밀도에 따른 유출수의 pH 변화

된다. 따라서, 전기탈이온 공정이 일반적인 전기화학공정과 같이 Nernst-Plank식 (1)이 적용 된다고 가정하면 결국 높은 전압강하는 높은 이온의 flux를 유발하게 되며, 이는 결국 제거율의 증가로 이어지게 된다. 비록 전류의 증가가 물분해를 선형적으로 증가 시키더라도 제거율이 곡선적으로 증가하기 때문에 수소이온과 다른 양이온들의 제거율

을 높이며, 결국 pH가 올라가는 현상을 보여주게 된다.

$$N_i = -\bar{D}_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} - z_i \bar{C}_i \bar{u}_i \text{grad}\phi + v\bar{C}_i \quad (1)$$

즉, 일반적으로 전기탈이온 공정시스템이 homogeneous 하다면, 전압강하는 결국 전류밀도에 비례하게 된다. 하지만, 공정시스템이 nonhomogeneous하기 때문에 결국 전류밀도의 증가는 potential의 곡선적인 증가를 가져오며, 높은 이온들의 flux를 가져오고 높은 제거율을 보인다. 시간에 따른 제거율이 그림 109에 나타나 있다. 그림에서 보여지듯이 높은 전류밀도를 갖는 경우 높은 제거율을 가짐을 알 수 있다 [26].

(2) 음이온교환 매개체를 충전한 전기탈이온 시스템의 pH조절

그림 110은 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정실험 결과를 보여주고 있다. 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정을 다음과 같이 나타내었다. 그림에서 보여지듯이 낮은 current density하에서는 일정한 pH를 얻을 수 있었으나, 2.9A/m² 이상에서는 pH가 시간이 감에 따라 점차적으로 증가함을 알 수 있었다. 낮은 전류밀도 2.9A/m²에서는 유출수의 pH가 일정한 이유는 물분해의 효과가 거의 없기 때문이라고 생각되어진다. 즉, 유입수의 pH가 약 5.9이며, 유출수의 pH가 약 6.04정도로 일정하기 때문에 실제로 전기탈이온 시스템에서의 물분해는 거의 일어나지 않았다고 생각되어질 수 있다. 이는 전기탈이온 시스템에서의 단지 정상상태에 의한 pH가 일정한 값에 수렴했음을 의미하고 있다. 반면에, 높은 current density인 2.9A/m²에서는 pH가 급격하게 높아짐을 보아 실제로 물분해가 일어났음을 알 수 있다. 하지만, 양이온 교환

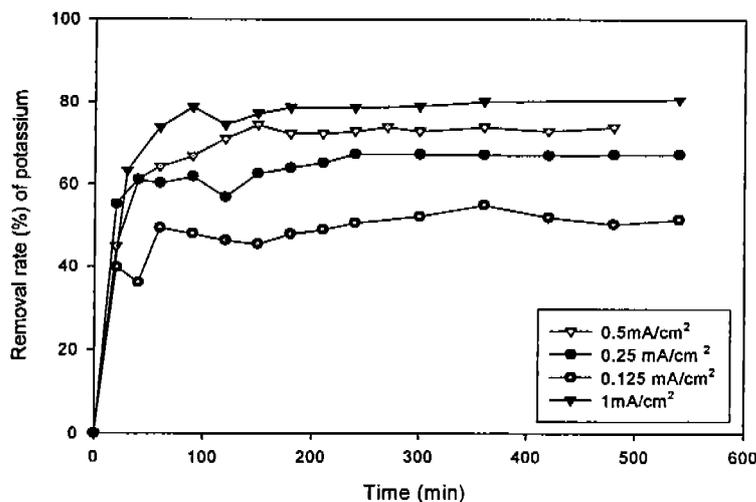


그림 109. 시간에 따른 제거율의 변화

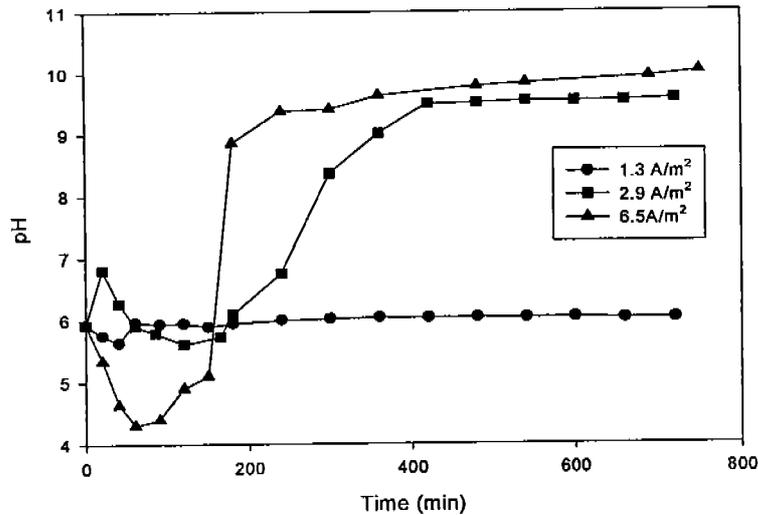
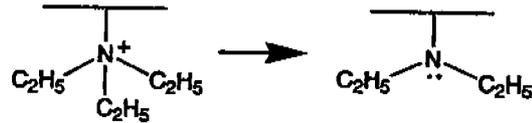


그림 110. 전류밀도에 따른 전기탈이온 시스템의 pH변화

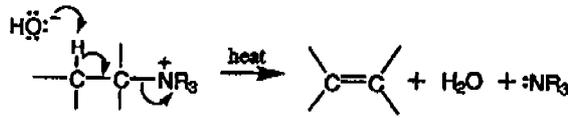
섬유를 충전한 전기탈이온 시스템과 상당히 다른 변화양상을 보여줌을 알 수 있다. 즉, 양이온 교환섬유의 경우 전기탈이온 시스템이 정상상태에 도달할때까지 최대 약 2시간 이내의 시간이 걸림을 알 수 있었지만, 음이온 교환섬유의 경우에는 어느정도 일정한 상태에 도달하는데 최소 2시간 이상이 걸림을 알 수 있다. 특히, 가해진 전류밀도가 커질 경우 유출수의 pH 변화가 적어짐을 알 수 있었지만, 특이한 상황은 일반적으로 높은 전류밀도하에서 pH가 시간에 따라 높아진다는 사실이다. 이러한 현상은 양이온 교환섬유를 충전한 이온교환섬유에서는 찾아볼 수 없는 현상이었다. 즉, 양이온 교환섬유의 경우 시간에 따른 pH 변화가 일반적으로 일정한 값에 수렴을 하였지만, 음이온 교환섬유의 경우에는 일정한 값에 수렴하지 않고 변화가 조금씩 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 다음과 같은 이론으로 설명될 수 있을 것이다. 이온교환막에 대한 현재까지의 물분해 현상은 여러 가지 이론으로 설명되고 있지만, 음이온 교환막에 대한 이론은 proton transfer reaction가 가장 타당하게 적용될 수 있는 이론이다. 그림 111에서 보여지는 것과 같이 일반적으로 이온교환막은 4차아민 그룹으로 되어있고, 한계전류밀도 이상에서는 4차 아민그룹이 3차 아민그룹으로 바뀌어 degradation이 일어나게 되면서 형성된 3차 아민그룹은 protonation과 deprotonation을 일으키면서 물분해 현상을 야기시킨다. 이러한 개념을 식(1)~(3)에 나타내었다.

식(1)은 일반적인 물의 해리 현상을 나타낸 식이다. 식(2)는 degradation이 일어난 음이온 교환막과 물과의 반응으로 protonation이 일어남으로서 물분해가 일어남을 보여주고 있고, 식(3)은 protonation이 일어난 이온교환섬유나 이온교환막에서 다시

deprotonation이 됨으로서 일어나는 물분해 현상을 나타내주고 있다. 이러한 이론을 기반으로 해서 음이온 교환매개체에서 일어나는 물분해를 생각해보면 시간이 지남에 따라서 이온교환막과 이온교환섬유가 3차 아민그룹으로 되어감에 따라서 물분해 현상은 가속화 되며, 결국에 이온교환섬유와 이온교환막에서의 저항의 증가와 함께 물분해 현상으로 인하여 전기탈이온 시스템은 정상상태에 도달 할 수 없다는 결론을 보여주고 있다. 결국 이온교환매개체에서 일어나는 물분해 현상은 4차 아민그룹이 3차 아민그룹



(a) 4차 아민그룹의 degradation



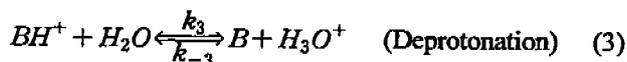
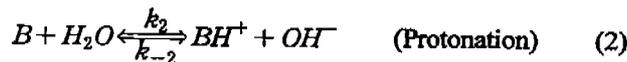
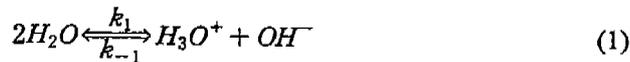
(b) 호프만 반응



(c) 물분해 메커니즘: 3차 아민그룹의 protonation

그림 111. 음이온 교환섬유와 음이온 교환막에서의 물분해 메커니즘

으로 바뀌어 감에 따라서 물분해 현상이 더 일어나게 되고 결국 pH가 계속적으로 높아지게 된다. 이는 실제적인 공정에서 4차 아민그룹을 포함한 이온교환막과 이온교환매개체를 쓸 경우 pH가 어떤 일정한 값에 수렴할 수 없다는 사실을 나타내주고 있다. 그림 112는 시간에 따른 음이온 교환매개체를 충전한 전기탈이온 시스템의 포텐셜 변화를 나타내 주고 있다. 이 그림에서 보여지듯이 시간에 따라서 전기탈이온 공정의 저항이 지속적으로 증가함을 알 수 있다. 이는 일반적인 전기탈이온 시스템과는 다른 현



상으로 이온교환매개체와 이온교환막의 저항이 증가함으로서 일어나는 현상으로 생각

된다. 즉, 4차 아민그룹이 3차 아민그룹으로 바뀜으로서 저항이 증가하고 이는 더 높은 전압강하를 가져오는 것으로 생각된다. 또한, 3차 아민으로 바뀜으로서 일어나는 물분해 현상으로 인해서 소모되는 포텐셜 에너지는 결국 전압강하로 이어지는 것으로 생각된다. 이러한 현상은 높은 전류밀도에서 이온교환막에서의 물분해 현상이 proton transfer reaction에 의해서 가속화 됨을 보여주고 있다. 이상에서 보듯이 음이온 교환 섬유를 충전한 전기탈이온 시스템은 실제적으로 어떤 일정한 pH에 수렴하는 시간이 상당히 걸림을 알 수 있고, 또한, pH 및 포텐셜 변화가 상당히 많이 일어남으로 인해서 pH의 조절에 어려움을 알 수 있다. 따라서, 이러한 pH 조절을 하기 위해서는 다음과 같은 방법을 생각해야 한다. 음이온교환막의 물분해 현상이 양성자 전달 반응으로 설명되기 때문에 양성자 전달반응을 막을 수 있는 이온교환막과 이온교환 매개체를 개발하여 pH 조절 해야한다는 것이다. 양이온 교환막의 경우에 양성자 전이반응에 의해서 일어나는 물분해 현상이 있지만, 그 양은 거의 무시할만하다고 알려져 있다. 양이온 교환막에서 일어나는 물분해 현상은 전류를 이동시키기 위해서 일어나는 물분해 현상만이 주를 이루고 있다고 알려져 있다. 이러한 설명들은 지금까지의 연구결과 잘 설명이 될 수 있다. 결론적으로 현재까지 개발된 이온교환매개체를 이용할 경우 양이온 교환 섬유를 충전한 전기탈이온 시스템은 pH 조절이 가능하며, 음이온 교환매개체의 경우에는 proton transfer reaction을 막는 이온교환매개체의 개발이 될 경우 pH 조절이 가

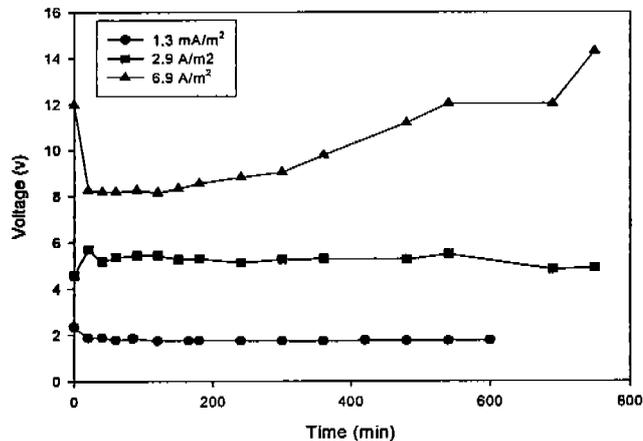


그림 112. 시간에 따른 셀포텐셜 변화

능하다고 생각되어 진다. 이러한 물분해 현상을 줄이기 위해서는 degradation이 일어나지 않도록 하는 안정한 관능기인 피리딘을 도입한 이온교환매개체를 개발할 경우 어느 정도 가능할 것으로 생각되어진다.

3. 코발트 및 철이온의 제거기작

가. 서론 및 이론

코발트 및 철이온은 원자로 일차냉각수 중 방사능 피폭의 주요한 요인중의 하나이다. 따라서, 철이온과 코발트 이온의 이동현상 규명은 효율적인 전기탈이온 공정의 운전에 매우 필수적이다. 현재 전기탈이온 장치는 이온교환막, 이온교환수지, 희석수와 농축수와의 상호 관계로 인해서 이동현상 규명은 매우 어렵다. 따라서 이번 연구에서는 원자력 발전소에서 철과 코발트 이온의 제거기작을 규명하기 위해서 이온교환수지 내의 이동현상에 관한 연구를 시도하였다. 전기탈이온장치 내에서 이온의 이동현상을 밝히는 것은 이온들의 제거기작을 밝히는 기초연구로서 향후 전기탈이온 공정의 개발에 매우 중요하다.

일반적으로 전기탈이온 공정은 그림113에서와 같이 크게 2가지의 scheme, 즉, 탈염부와 전기적 재생부분으로 나뉜다[27, 28]. 일반적으로 탈염부는 Enhanced transfer regime으로 설명이 되며, 이 부분에서는 film diffusion이 반응속도 결정단계가 되며 이온의 제거현상이 일어나게 된다. 전기적 재생부분에서는 일반적으로 전기탈이온 공정의 윗부분은 전기적 재생부분으로 설명이 되며 이 곳에서는 제거된 이온들로 인해서 저항이 높아지게 되고 포텐셜 drop이 높게 되며 결국 물분해 효과로 인하여 이온교환 매개체의 재생이 일어나게 된다. 그러나, 이온교환수지내에서 일어나는 전기화학적 현상론들은 현재까지 전혀 설명이 되어있지 않으며, 아직까지 실험적으로 규명이 되어

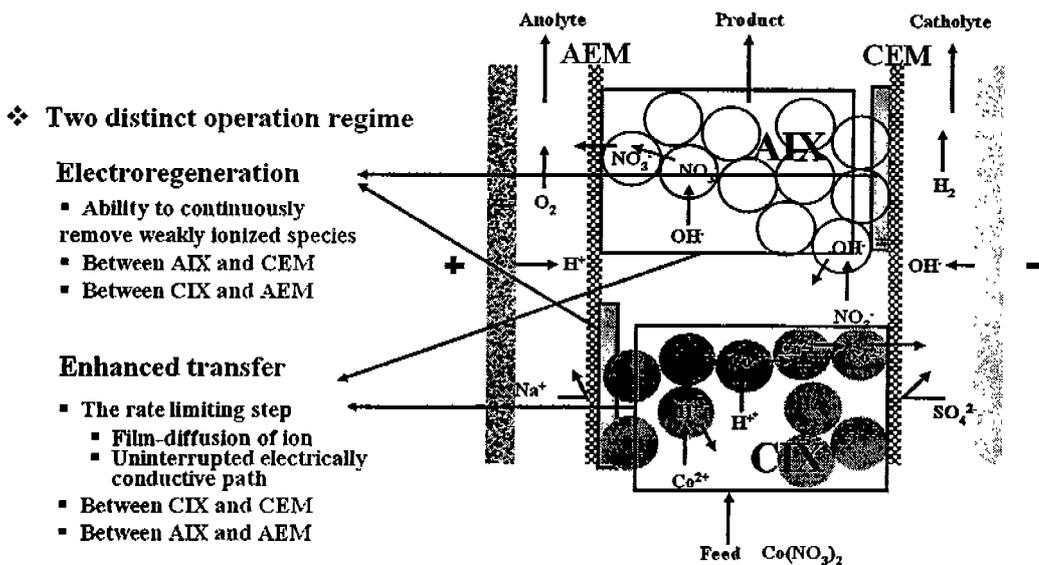


그림 113. 전기탈이온 공정에서 두가지 scheme

있지 않다. 이번 연구에서 이온교환수지에서의 이동현상을 규명하기 위한 방법으로는 유입수가 매우 저 농도일 경우에 전류가 이온교환매개체를 통해서 흐른다는 이론을 중심으로 전개하도록 하였다.

일반적으로 이온교환수지를 통하는 이온의 이동경로는 3가지(그림 114)로 나뉜다. 일반적으로 전류는 용액을 따라 이동하거나, 이온교환수지만을 따라 이동하거나, 이온교환수지와 용액을 번갈아 가면서 이동하게 된다. 하지만, 용액의 전도도가 매우 낮아 저항이 커질 경우 전류는 이온교환수지만을 따라서 이동하게 된다.

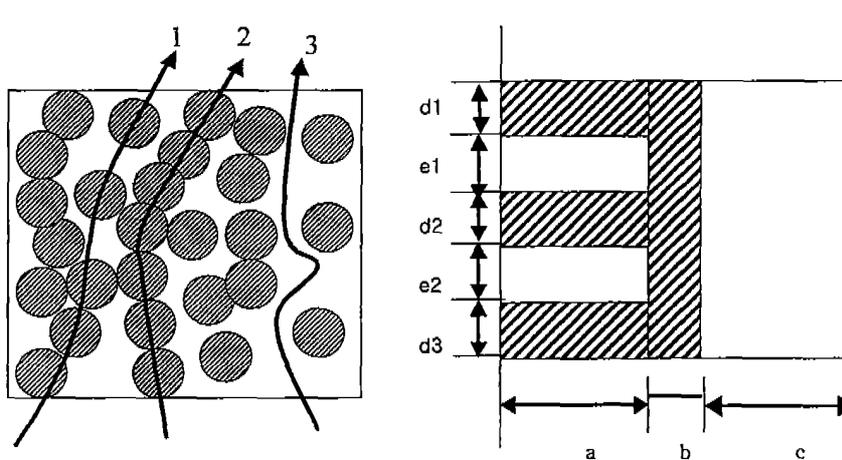


그림 114. 이온의 3가지 이동경로 및 porous plug model

1. Alternating through the interstitial solution and the resin particles
2. Solely through the resin particles
3. Solely through the interstitial solution

이번 실험에서는 이온교환수지의 전기탈이온 장치에 대한 영향을 살펴보기 위하여 전류가 이온교환수지만을 따라서 흐르는 경우에 대한 연구를 시도하였다. 전류가 이온교환수지만을 따라서 이동하게 되는 경우는 첫 번째 경우로서 용액의 저항이 매우 큰 경우, 즉 초순수가 이온교환수지 사이를 흐를 경우에 해당한다. 즉, 전기장 하의 전기탈이온공정에서 초순수를 흘려줄 경우 전류는 이온교환수지만을 통해서 흐르게 된다. 우선적으로 전류가 이온교환수지만을 통해서 흐르게 될 경우의 이동현상의 규명은 전기탈이온 공정에서 이온교환수지의 영향을 규명하는 것이다. 그림 115와 같은 pore를 가지고 있는 양이온 교환섬유에 일반적인 멤브레인에서와 같이 pore가 실린더 형으로 되

어있다고 가정하고 Hagen-poiseuille식을 대입해서 전기장하에서의 운동방정식을 세우면,

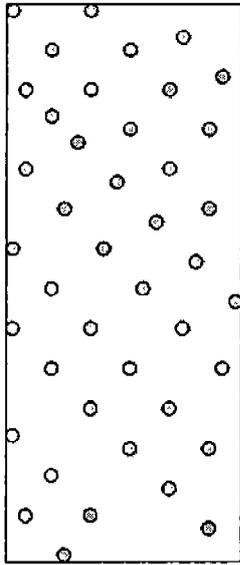


그림 115.
이온교환섬유와
pore

$$8\pi\eta v \Delta l = \pi r_p^2 \frac{wFX}{\epsilon_{pore}} \Delta u \quad (1)$$

(w=-1 for cation exchange resin)

$$v = \frac{r_{pore}^2}{8\eta} \frac{wFX}{\epsilon_{pore}} \frac{\Delta u}{\Delta l} \quad (2)$$

이때, v는 대류속도, r_{pore} 는 이온교환 섬유의 pore size를 의미하고, η 는 pore에서의 점도, F는 Faraday상수, u는 electrical potential, l은 pore의 길이, X는 fixed charge의 농도이며, w는 fixed charge로서 양이온교환섬유의 경우 -1, 음이온 교환섬유의 경우 +1이다.

주어진 운동방정식 (1)에서 유체의 이동에 의한 대류는 $r_{pore}^2/8\eta$ 에 비례하게 되며, 이를 $1/\rho$ (ρ :단위부피당 흐름에 대한 저항)으로 바꿀 수 있기 때문에 준식은 (3)와 같이 바꿀 수 있다.

$$\frac{1}{\rho} \frac{wFX}{\epsilon_{pore}} \frac{\Delta u}{\Delta l} \quad (3)$$

단위부피의 pore liquid에 대한 공급된 전기의 양이 $-wFX/\epsilon_{pore}$ 이므로, 대류속도는 다음과 같이 (4)으로 바꿀 수 있다.

$$w\bar{u}_0 \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (4)$$

이때, \bar{u}_0 는 일반적인 mobility와 같은 차원을 갖기 때문에 이온교환섬유 내에서의

대류 현상에 의해 일어나는 mobility로 생각될 수 있다. 주어진 운동방정식으로 얻어진 결과를 이용하여 전기장하에서 이온들의 이온교환섬유내의 대류에 의한 이동속도를 구할 수 있다.

전기장하에서 이온의 이동현상은 Nernst-Plank식을 이용할 수 있다. Nernst-Plank 식은 크게 대류에 의한 이동, 확산에 의한 이동, 전기장하에 의한 이동으로 크게 나눌 수 있고, 전기탈이온 공정에서 유입수로 초순수가 들어갈 경우 그림 114에서 제시된 것과 같이 이온교환섬유내의 2번째 경로로만 이온들이 이동하기 때문에 이때의 전류의 이동은 이온교환수지만을 통해서 이동하게 된다. 따라서, 이때의 이온교환수지내의 이온의 이동현상을 다음과 같이 (5)식을 적용할 수 있다.

$$N_i = -\bar{D}_i \frac{d\bar{C}_i}{dx} - z_i \bar{C}_i \bar{u}_i \text{grad}\phi + v \bar{C}_i \quad (5)$$

C_i 는 i 의 이온교환수지내의 농도이고 D_i 는 이온교환 수지내의 확산계수, z 는 i 의 valence이며, u_i 는 i 의 mobility, ϕ 는 이온교환섬유의 Potential gradient, v 는 이온교환수지 내의 i 의 속도이다. 확산에 의한 항은 초기 이온교환매개체의 counter ion을 모두 같은 이온으로 대체할 경우 이온교환수지내의 농도변화가 없으므로 Diffusion에 의한 영향은 0으로 간주할 수 있다. 따라서, (5)식의 속도식에 (4)식을 대입하고 확산에 의한 항을 무시하면,

$$N_i = z_i \bar{C}_i \left(\bar{u}_i + \frac{\bar{u}_0}{z_i} \right) \text{grad}\phi \quad (6)$$

을 얻을 수 있으며, 이식은 전기장 하에서의 이온의 mobility와 유체의 흐름에 의해 생기는 pore liquid의 이동으로 인한 mobility의 두가지 항을 포함하고 있다. 실제적으로 이온교환수지내에서 두가지의 mobility를 측정하는 것은 불가능하므로 두 개의 식의 합을 우리는 새로운 mobility인 u_i 로 정의할 수 있다.

$$N_i = z_i \bar{C}_i u_i \text{grad}\phi \quad (7)$$

$$u_i = \bar{u}_i + \frac{u_0}{z}$$

u_i 를 고려해 보면, 우리는 다음과 같은 사실을 알 수 있다. 새롭게 정의된 mobility는 전기장 하에서의 이온교환섬유에서의 이동도를 고려한 인자이며, charge에 의한 효과와 pore liquid의 흐름에 의한 효과를 모두 고려한 mobility로서 이식을 전기탈이온 공정에 적용할 경우 전기탈이온 공정에서의 이온교환섬유에 의한 이동현상을 밝혀줄 수 있다. 일반적으로 이온교환섬유내에서의 이온의 이동은 전기장하에서의 이동도의 효과뿐만 아니라 열역학적인 면을 고려해 주어야 한다. 즉, 수화, swelling, 삼투압 등의 영향이 고려되어야 한다. 하지만, 전기장 하에서 이온교환 매개체에 관한 수식을 이용할 경우 거시적인 이온의 이동을 생각할 수 있고, 다음과 같이 전기장하에서 이온의 확산 계수를 구할 수 있으므로, 전기탈이온 공정에서 이온의 이동을 쉽게 비교할 수 있다.

$$\bar{u}_i = \frac{\bar{D}_i F}{RT} \quad (8)$$

코발트와 철의 이동현상을 밝히기 위한 실험으로서 철과 코발트의 apparent diffusion coefficient를 구하는 것을 목적으로 하였다. 이번 연구는 현재까지 거의 알려져 있지 않는 이온교환수지에서의 이동현상을 밝히는 것이 목적이며, 따라서, 이온교환수지에서 일어날 수 있는 물분해 효과에 의한 apparent diffusion coefficient와 물분해 효과가 없는 경우의 apparent diffusion coefficient를 구하여 상호 실제적인 영향을 평가하도록 하였다.

나. 실험 및 방법

(1) 코발트의 전기탈이온 시스템 내에서의 이동도 계수 결정

코발트이온의 전기탈이온 공정에서의 이동도 계수를 결정하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다. $2 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 유효 막면적을 가지고 있는 전기탈이온 스택을 제작하고 희석실로는 1cm 두께의 스페이서를 사용하였다. 이온교환섬유를 2N 코발트이온에 이틀동안 침적하여 코발트 폼의 이온교환섬유를 준비하였다. 이 이온교환섬유를 희석실에 충전한 후 초순수를 전기탈이온 공정의 희석실에 2ml/min의 속도로 흘려주었으며, 농축실과 전극액은 5ml/min의 유속으로 흘려주었다. 희석실의 스택전압을 10V,

20V, 30V, 60V로 변화시켜 가면서 농축실과 전극액에서 유출되어 나오는 코발트의 양을 ICP를 이용하여 측정하였다. 전기전도도 실험을 위하여 flow cell을 이용하여 이온교환섬유를 코발트 형으로 치환한 후 유입수 농도에 따라서 측정하였다.

(2) 철이온의 이동도 계수 결정 및 전기탈이온 시스템의 potential 변화 측정

철이온의 이동도 계수를 결정하기 위해서 코발트에서와 같은 스택으로 같은 실험방법을 이용하여 수행하였고, 특히 10V의 전압변화를 이용하였다. 이번실험에서는 또한 이온교환매개체의 전기적 재생효과를 살펴보기 위하여 스택의 윗부분과 아랫부분에 백금선을 설치하여 멀티미터를 이용하여 스택내의 포텐셜 변화를 살펴보았다. 이온교환섬유의 전기전도도는 플로우 셀을 이용하여 측정하였다.

다. 실험 수행 결과

(1) 코발트의 이동현상 해석

그림 116은 이번 코발트의 이동현상 규명에 사용된 이온교환섬유의 전기전도도를 보여주고 있다. 유입수로서는 코발트를 사용하였고, 유입수에 따른 이온교환섬유의 전도도를 보여주고 있다. 이온교환섬유는 1170 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 에서 equiconductance point를 보였다. 이온교환섬유가 전기탈이온 장치에 충전될 경우의 전기전도도를 알아보기 위해서 regression을 한 결과 $Y=121+11.6266X^{0.6490}$ ($R^2=99.8$)의 regression curve를 가졌다. 멤브레인의 전도도는 다음과 같은 식을 이용하여 계산되었다.

$$x_m = \frac{1}{R_m} \frac{l_m}{A_m}$$

이때, R_m 은 멤브레인의 면적당 저항, A_m 은 사용된 멤브레인의 면적, l_m 은 멤브레인의 두께이다.

사용된 멤브레인의 두께는 양이온 교환막의 경우 167 μm 의 두께를 가졌으며, 음이온 교환막의 경우 124 μm 의 두께를 지니고 있었다. 측정을 위한 클립셀의 전극면적은 0.196 cm^2 였고, 전도도의 측정결과 양이온 교환막의 경우 6680 $\mu\text{s cm}^{-1}$, 음이온 교환막의 경우 3874 $\mu\text{s cm}^{-1}$ 를 보여주었다. 전기탈이온 시스템의 회석실에서의 저항이 계산되었다. 전기탈이온 시스템의 회석실의 저항은 이온교환섬유(Ω_t), 양이온 교환막 (Ω_c), 그리고 음이온 교환막(Ω_a) 3가지로 생각 되어질 수 있다. 하지만, 이온교환막의 전도도

가 이온교환섬유보다 훨씬 높으며, 막두께 또한 매우 얇기 때문에 이온교환막에 의한 저항은 전기탈이온 시스템에서의 이온교환섬유에 비해 무시될 수 있다. 따라서, 일정전류 모드하의 스택 전류와 저항을 이용하면 전기탈이온 시스템 내의 희석실의 전압강하를 다음과 같이 계산 할 수 있다.

$$\Delta E_{\text{cell}} = I_{\text{stack}} \Omega_{\text{cell}} = I_{\text{stack}} (\Omega_a + \Omega_c + \Omega_t) = I_{\text{stack}} \Omega_t$$

유입수 농도가 매우 낮아질 경우 이온교환섬유의 전기전도도는 $X=0$ 일 때이므로 $121.24 \mu\text{s/cm}$ 임을 알 수 있다. 이는 이온교환섬유가 전기탈이온 장치의 희석실에 1cm 로 충전될 경우 약 $121.24\mu\text{s}$, 즉, $8.3 \times 10^3 \Omega$ 을 가짐을 알 수 있다. 만약 10 volt 의 전압을 걸어주었을 경우 흐르는 전압공급장치에 표시되는 전류가 0.0006A 이기 때문에 셀전압은 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$0.0006\text{A} \times 8.3 \times 10^3 \Omega = 4.98 \text{ volt}$$

전기탈이온 공정에 백금선을 부착하고 운전 실험을 했을 경우, 시간에 따른 전류가 조금씩 바뀌어가는 것을 알 수 있다. 이는 전극액과 농축수, 탈염부 중의 어느부분에서 일어나는 것인지는 판단이 불가능 하지만, 이러한 변화들은 거의 무시할만한 변화들이었기 때문에 초기전압과 전류를 기준으로 해석을 수행하였다.

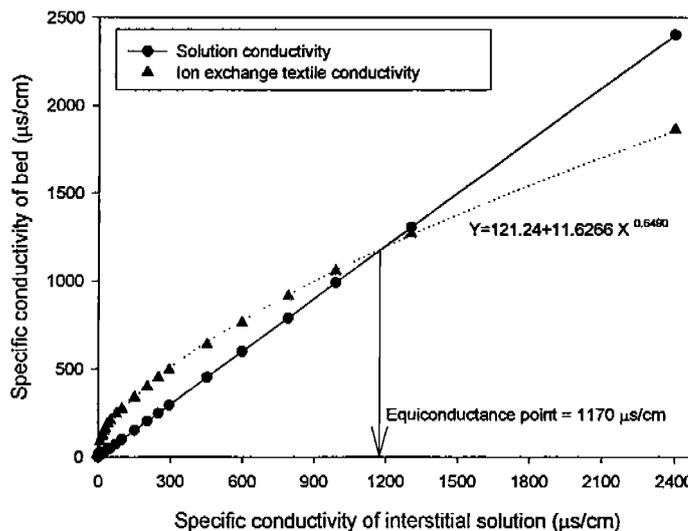


그림 116. 이온교환섬유의 전기전도도

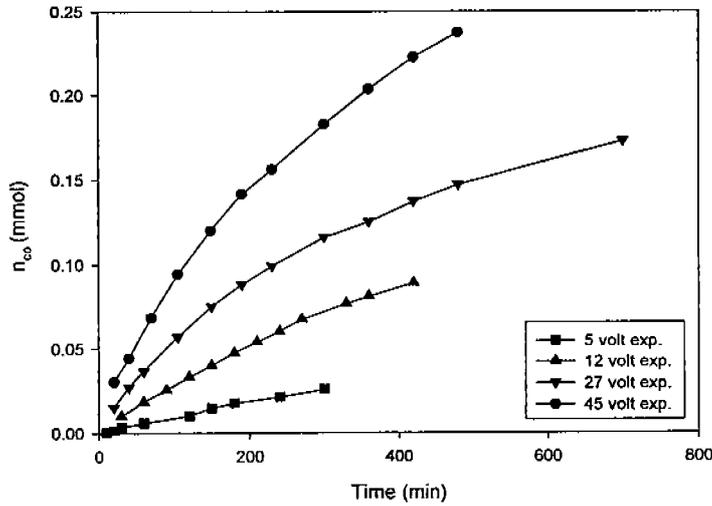


그림 117. cell voltage에 따른 농축수에서의 코발트 농도 비교

그림 117은 각각의 cell voltage를 기준으로한 코발트의 flux를 보여주고 있다. 그림 117에서 보여지는 바와 같이 코발트의 mole수가 실제적으로 cell voltage가 커질수록 커짐을 알 수 있었다. 그림에서 보여지는 것과 같이 초기에는 코발트의 농축실에서의 농도가 선형적으로 증가하지만, 시간이 지남에 따라 선형적인 증가가 더 이상 이루어 지지 않음을 알 수 있었다. 이러한 이유는 초기에는 코발트 이온만이 이온교환막을 통해 농축실로 유입이 되지만, 시간이 지남에 따라 희석실로 유입됐던 수소이온들이 코발트와 함께 농축실로 이동하기 때문으로 생각된다.

그림 118은 시간에 따른 다른 포텐셜 하에서의 전류효율을 나타내고 있다. 초기농도에서는 전류효율이 0.7~0.8로서 매우 높음을 알 수 있다. 이러한 현상은 실제적으로 사용된 전류들이 대부분 코발트 이온을 옮기는데 사용되었음을 알 수 있다. 하지만, 전류효율이 급격하게 감소하게 되는데 이러한 이유는 수소이온들이 희석실의 이온교환섬유 내로 유입되고 이러한 수소들이 농축실로 이동하기 때문에 일어나는 현상으로 생각되어진다. 전류는 이온의 이동으로 표시될 수 있다. 초기에 이온교환섬유내의 카운터 아 이온들이 모두 코발트로 치환되어있기 때문에 실제적으로 초기에 사용된 전류는 거의 대부분 코발트이온들을 이동시키는데 사용되어야 할것으로 판단되어 졌다. 정량적으로

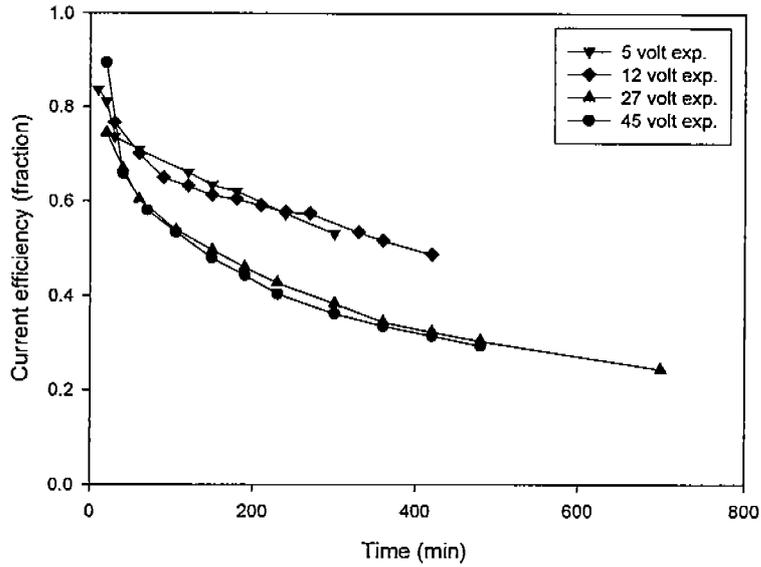


그림 118. 시간에 따른 전류효율 비교

어느 정도의 전류가 이온의 이동에 사용되었는지 알아보기 위해서 가해진 전하량에 대해 제거된 코발트 이온들의 양을 그래프로 나타내었다.

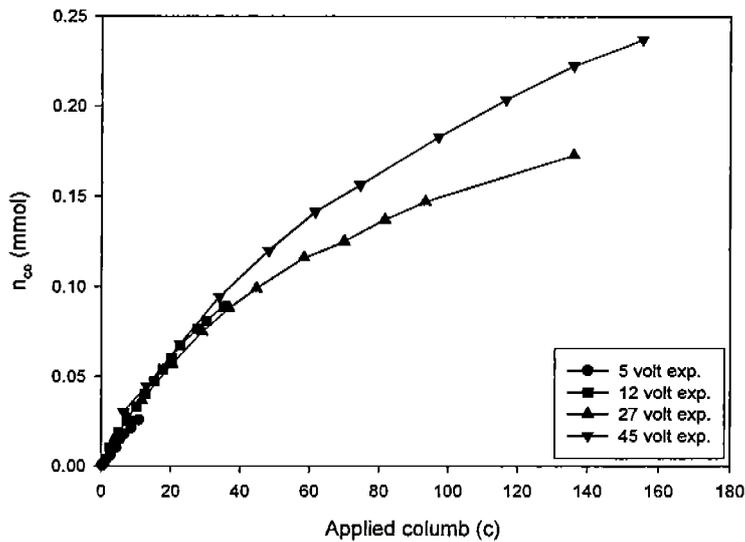


그림 119. 가해진 전하량에 따른 제거된 코발트의 양

그림 119는 가해진 전류에 대하여 초기에 농축실로 이동된 코발트의 양을 나타내고 있다. 초기에는 가해진 전하량과 코발트의 제거된 양이 거의 일치함을 알 수 있다. 이는 초기에 코발트 이온으로 멤브레인과의 이온교환수지가 치환되었기 때문에 가해진 전류에

대해서 거의 대부분의 전류가 코발트의 이동에 사용되었다고 생각되어진다. 하지만, 초기와 달리 높은 전하량, 즉 운전시간이 지났을 경우에는 상당히 벗어남을 알 수 있고, 선형적으로 증가하지 않음을 알 수 있다. 이는 수소가 철이온 대신 농축실로 이동하기 때문에 일어나는 현상으로 생각될 수 있다.

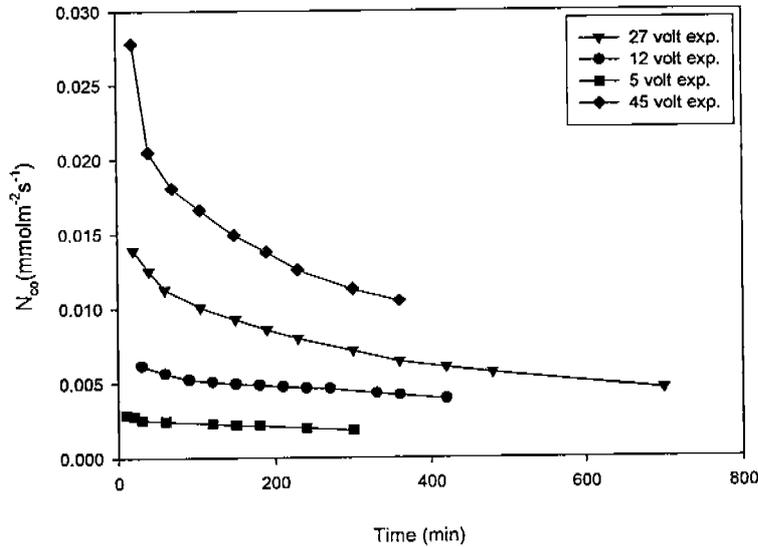


그림 120. 시간에 따른 코발트 이온의 flux 변화

그림120은 시간에 따른 각각의 voltage에 따른 flux 변화를 나타내고 있다. 실제적으로 flux가 voltage에 비례하고 시간이 지날수록 코발트의 flux가 줄어듦을 알 수 있다. 이러한 플럭스의 감소 현상도 수소의 농축실로의 이동 때문으로 생각되어질 수 있다. 이론적으로 모든 전류가 코발트의 이동을 위해 사용되었다면, 시간에 따른 코발트의 농축실로의 flux는 일정해야한다. 하지만, 전류가 수소를 이동시키는데 사용되었기 때문에 시간에 따른 flux가 시간에 따라 감소함을 알 수 있고, 높은 voltage에서는 이온 교환섬유에 있던 코발트 이온들이 초기부터 빠르게 제거되기 때문에 시간에 따라 코발트의 flux가 시간에 따라 급격히 감소함을 알 수 있다.

코발트 이온의 초기 flux는 이론적으로 전류효율이 1인지점을 의미하고 있다. 전류효율이 1인 지점에서는 코발트에 대해서 이론적인 nernst plank equation을 적용할 수 있다. 일반적으로 nernst plank식의 가정은 이동하는 이온의 조성이 일정해야 된다는 것이다. 위의 포텐셜에 따른 전기탈이온 공정의 운전시 초기에 전류효율을 1이라고 가정한다면, 전류밀도를 이온의 플럭스로 바꾸어 쓸 수 있다. 식(7)을 전류밀도에 대한 식으로 생각한다면,

$$J_i = J_+ - J_- = \frac{\text{current density}}{z_i F} = z_i \bar{C}_i u_i \text{grad} \phi$$

$$\text{Current density} = z_i^2 F \bar{C}_i u_i \frac{\Delta \phi}{\Delta x}$$

(전류효율이 1일 경우, 즉 수송수가 1일 경우)

표 22. voltage 변화에 따른 mobility의 변화

| | 5 V | 12 V | 27 V | 45 V |
|--------------------------------|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Apparent diffusion coefficient | 4.2106×10^{-11} | 4.095×10^{-11} | 4.212×10^{-11} | 4.019×10^{-11} |

따라서, 윗식을 다음과 같이 쓸 수 있으며,

$$u_i = \frac{\text{Current density} \Delta x}{z_i^2 F \bar{C}_i \Delta \phi}$$

즉, 윗식에서 회석실의 두께, 즉 이온교환섬유가 있는 곳의 두께가 1cm 이고, 코발트 이온의 charge가 +2이며, 전류밀도와 전압강하는 실험자료로부터 알 수 있다. 또한, 충전한 이온교환섬유를 전해질 용액이라고 가정하고 부피당 농도로 환산하면, 다음과 같이 각각의 voltage에 대해서 mobility를 구할 수 있다.

표22에서 보여주는 값은 실제적으로 이온교환섬유가 코발트로만 치환되어 있고 이온 수송수가 1일 경우에 대해서 보여주는 거의 이론적인 값에 가깝다고 볼 수 있다. 하지만, 실제공정에서의 전기탈이온 공정은 코발트 이온들이 수소이온으로 치환됨으로서 회석실의 전기전도도가 증가하고 정전압 모드에서 전류가 증가하게 된다. 또한, 이온교환수지내에 수소와 코발트가 같이 있을 경우에도 코발트 이온의 이동도가 삼투압 현상으로 인해서 더 빨라질 수 있다. 이러한 경우는 실제적으로 Nernst plank식의 적용이 어렵다. 하지만, 이번 실험을 제시함으로써 현재까지 거의 연구가 되어있지 않은 이온교환물질의 이동현상을 거시적으로 밝힐 수 있었다.

(2) 철이온의 이동현상 해석

이온교환섬유의 전기전도도 측정결과가 그림121에 나타나 있다. 이를 통해서 이온교환섬유에서의 전기전도도를 알 수 있었다. 그림에서 보여지는 바와 같이 코발트의 전기전도도와 거의 비슷함을 알 수 있었지만, 이온교환섬유가 철이온 폼으로 되어있을 경우 더 높은 전기전도도를 보임을 알 수 있었다.

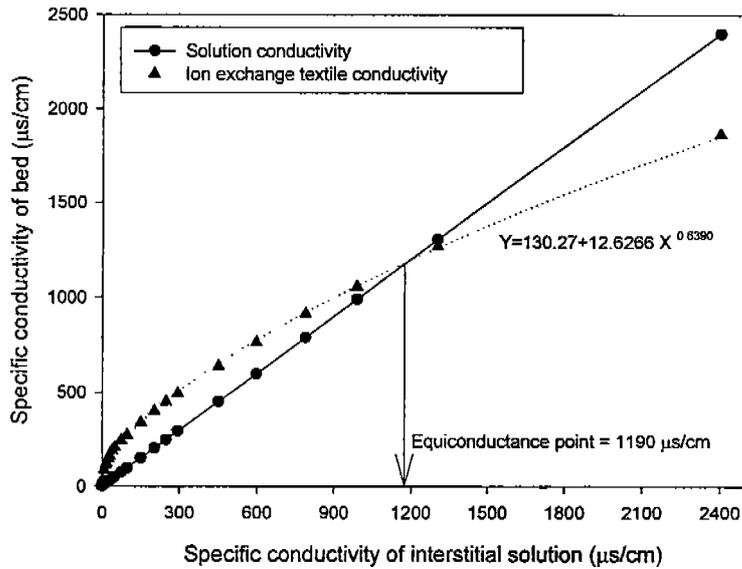


그림 121. 이온교환섬유의 전기전도도

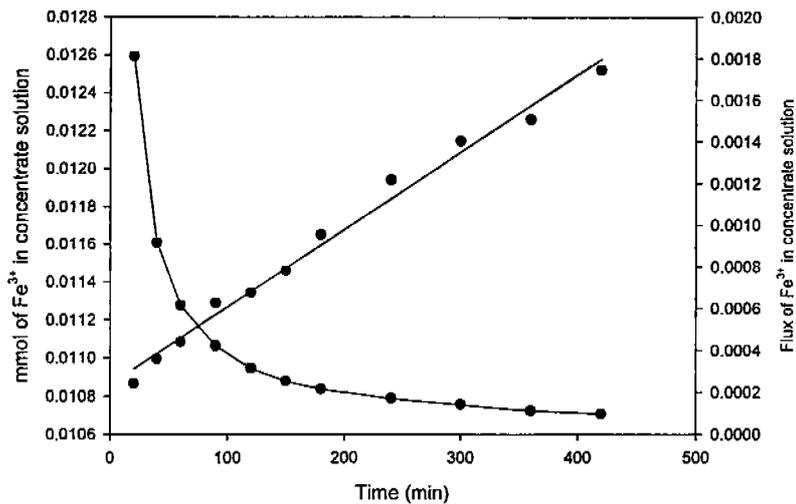


그림 122. 시간에 따른 철이온의 플럭스 변화 및 농축실의 철이온의 농도변화

그림 122는 10V 하에서의 철이온의 전기탈이온 시스템내의 농축실에서의 mmole증가 및 플럭스 변화를 나타내고 있다. 그림에서 보여지는 바와 같이 시간에 따라서 철이온의 플럭스가 감소함을 알 수 있다. 이는 코발트 이온의 제거효율의 감소를 의미하고 코발트의 포텐셜에 대한 실험에서와 마찬가지로 전기적인 재생으로 인해서 수소와 철이온이 동시에 제거됨을 나타내고 있다.

그림 123는 시간에 따른 코발트이온의 전류효율을 나타내어 주고 있다.

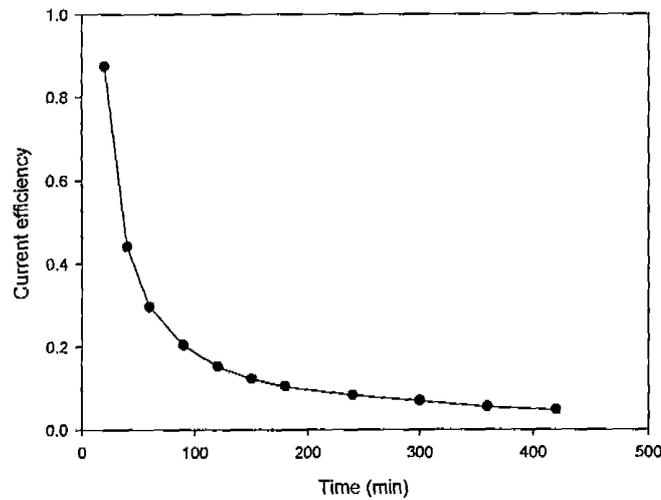


그림 123. 시간에 따른 전기탈이온 장치의 전류효율 변화

전류효율 그래프로부터 시간에 따라 전류효율이 1로부터 급격하게 감소함을 알 수 있고, 이는 전류가 철이온뿐만 아니라 수소이온도 이동시킴으로서 생기는 효과로 생각되어질 수 있다. 코발트에서와 같이 current efficiency가 1일 경우에 철이온의 이온교환수지 내에서의 이동도를 구할 수 있으며, 이동도는 코발트에서와 같이 식을 이용하여 구하였다. 그 결과 이동도는 1.786×10^{-11} 으로 나타났다. 그림124는 10V의 스택 포텐셜 하에서의 전기탈이온 공정을 운전했을 경우의 셀포텐셜 변화를 나타내어 주고 있다.

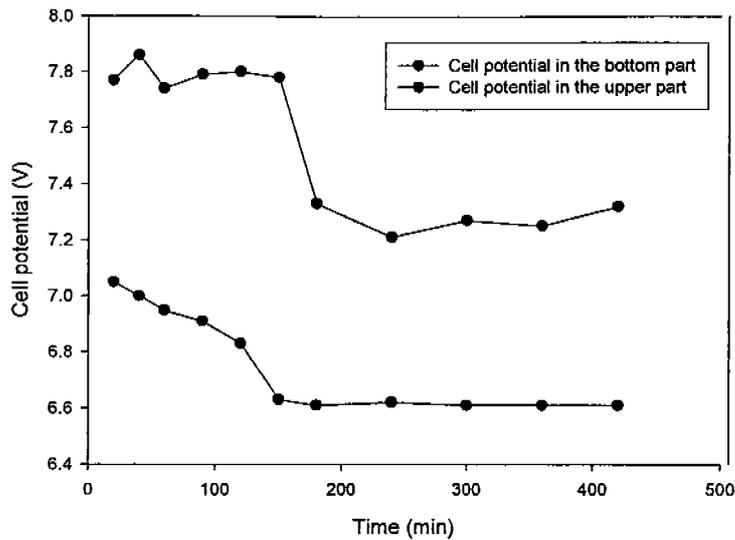


그림 124. 시간에 따른 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 장치의 포텐셜 변화

그림 124에서 보여지는 바와 같이 셀포텐셜이 점차적으로 감소하다가 일정시간후에는 일정해 짐을 알 수 있다. 이는 다음과 같이 설명될 수 있다. 일반적으로 전기탈이온 공정에서 이온교환수지내의 이온의 이동도는 결국 이온교환수지의 전기전도도와 많은 관계가 있다. 이동도가 높을 수록 이온의 전기전도도는 높아지게 되며 이동도가 느릴 수록 전기전도도가 낮아지게 된다. 그림에서 보여지는 바는 결국 윗부분의 전기전도도가 더 낮음을 의미하고 결국 저항이 더 높아진다는 사실을 의미해주고 있다. 이는 일반적으로 전류가 전극면을 통해서 이동하는 경우 전류의 분포가 아래에 많음을 의미하고 결국에 이온의 이동이 아랫부분에서 더 많이 일어남을 보여주고 있다. 이러한 현상은 전기탈이온 시스템에서 농축액이 이동하면서 아랫부분에서 일어나는 확산투석 효과로 전기탈이온 공정의 아랫부분에서의 수소의 농도가 매우 높기 때문에 일어나는 효과로 생각될 수 있다. 개념적인 그림을 그림125에 나타내었다.

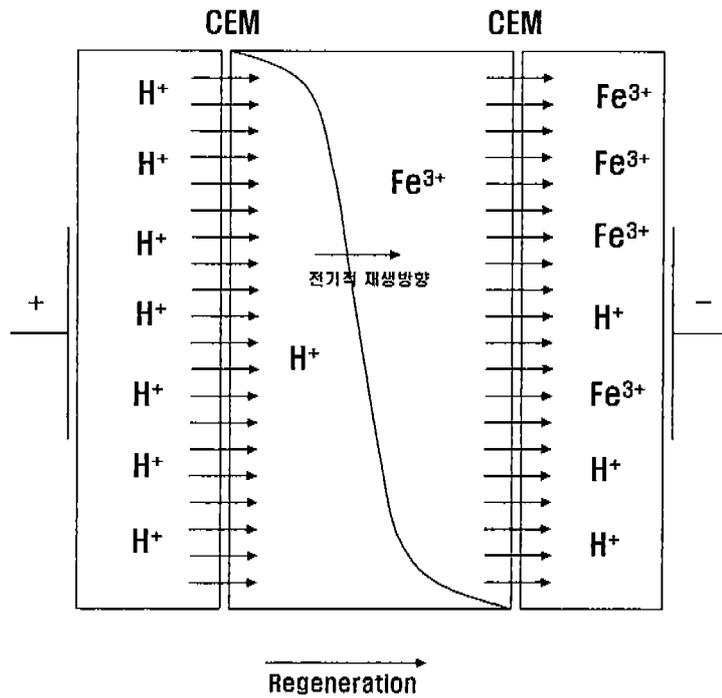


그림 125. 철이온으로 충전된 전기탈이온 시스템의 전기적 재생모형

그림125에서 보여지는 바와 같이 전기탈이온 장치가 아래쪽에서 우선적으로 전기적 재생이 일어날 경우 아랫부분의 포텐셜 강하가 크게 되며, 그 결과는 전기탈이온 공정에서의 실험결과를 충족시켜줄 수 있다. 즉, 이러한 현상을 생각해 볼 때 이온의 제거현상은 같은 시스템이라고 하더라도 아랫부분에서 더 잘 이루어질 수 있음을 알 수 있다.

4. 전기탈이온 전기저항 모델의 개발

가. 서론 및 이론

전기탈이온 공정을 원자로 일차냉각수 정화를 위해 적용하기 위해서는 전기탈이온 시스템의 유입수의 조건에 따른 시스템 변화 및 전기저항을 예측하는 것은 결국 소비 전력을 예측하는 것을 의미하고, 유출수의 수질을 예측하는 것을 의미한다. 따라서, 이번 연구에서는 전기탈이온 공정의 전기저항을 예측하기 위하여 전기탈이온 시스템의 운전조건에 대한 정보를 전기전도도(전기저항) 모델을 통해 구하였다. 전기탈이온 스택의 전기저항을 측정하고 이온전도성 스페이서의 유동경로 및 유입수 경로(flow pattern)를 관찰하며 용액농도와 전도성 스페이서의 함량에 따른 전기전도도식을 유도하기 위해 개발되었다. 일반적으로 이온교환수지가 있을 경우 Flow cell 실험 결과는 그림 126과 같은 결과를 보인다. 이온전도성 스페이서로 사용되는 이온교환물질의 전기전도도는 일정한 것이 아니라 상대이온(counter ion)의 특성과 이온교환물질과 평형

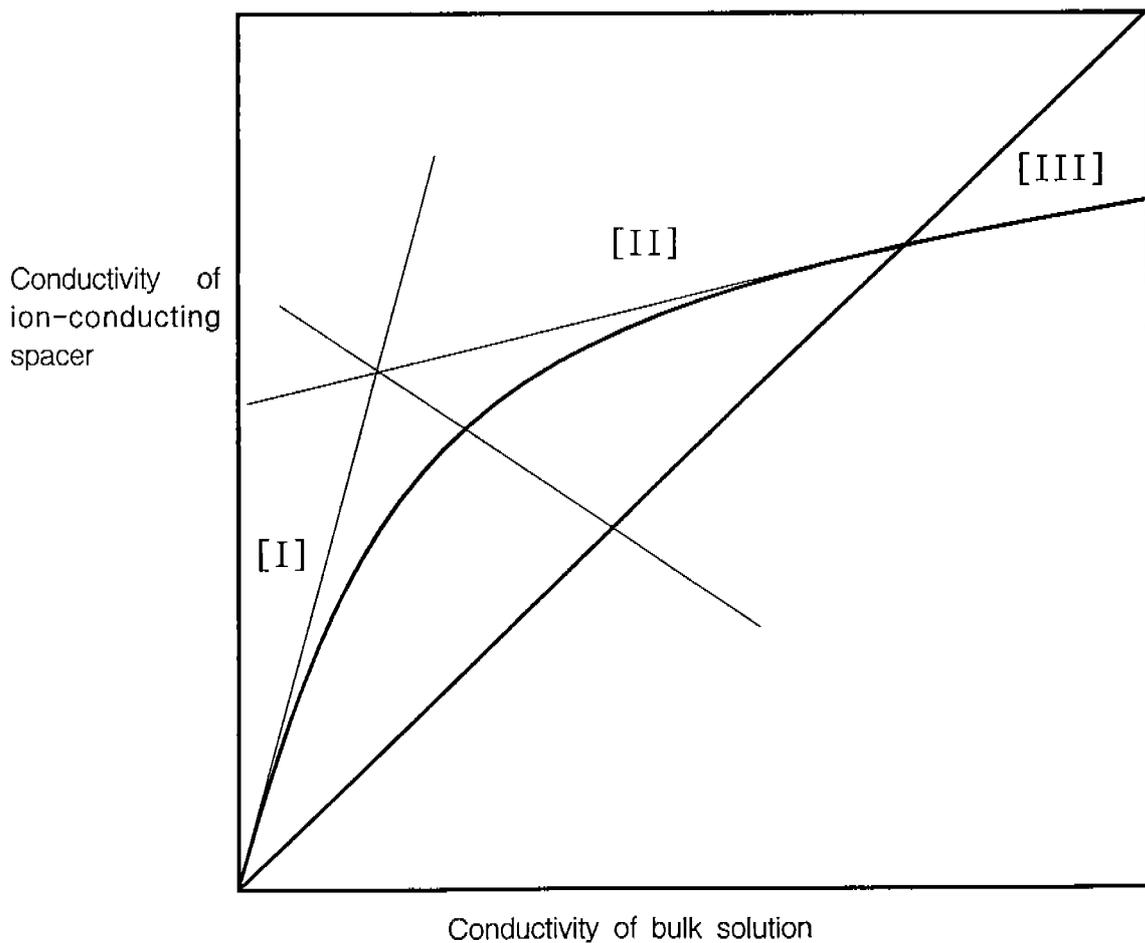


그림 126. 이온교환매개체의 일반적인 전기전도도

을 이룬 용액 농도의 함수이다. 그림 1에서 보여주듯이 【I】 지역에서는 매우 낮은 이온농도로 인해 물의 해리 현상이 급격하게 발생한다. 따라서 전기탈이온 운전에 부적합한 유입수이며 【II】 지역은 물의 해리 현상이 발생해도 이온전도성 스페이서의 충분한 이온교환용량으로 억제할 수 있으며 스페이서가 이온의 이동속도를 촉진시켜 처리효율과 속도 면에서 적합한 유입수이다. 【III】 지역은 유입수의 전기전도도보다 스페이서의 전기전도도가 낮으므로 이온의 이동현상을 촉진시킬 수 없으므로 전기투석 공정이 적합한 유입수이다.

나. 실험 및 방법

이온교환수지의 전기전도도 모델을 이용하기 위하여 이온교환매개체로서는 이온교환 폴리 우레탄을 사용하였다. NaCl solution의 농도를 바꾸어 가면서 이온교환 폴리 우레탄이 평형을 이룰때까지 전기전도도를 flow cell을 이용하여 LCZ meter로 측정하였다. 셀상수는 다음과 같은 식을 이용하여 계산되었으며, 이 값을 이용하여 각각의 농도에 따른 전기전도도를 측정하였다.

$$R = \frac{1}{k} \frac{l}{A}$$

이때, l 은 전극사이의 거리이고 A 는 전극의 면적을 나타낸다.

이온교환막의 전기저항은 전기투석 실험을 통해 유입수 이온농도가 0 일 때 즉 이온교환막 자체 저항을 측정하였다. 전기탈이온 공정실험은 유입수로서 NaCl의 농도를 0~0.002N 까지 변화시켰으며, C,E 용액으로는 Na_2SO_4 500 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 를 사용하였다.

다. 연구수행 결과

이온교환막의 전기 저항을 측정한 결과가 그림 127에 나타나 있다. 용액의 농도가 증가할수록 전기투석내의 저항이 감소하고, 농도가 0인지점의 저항을 내삽을 하여 구할 수 있었다.

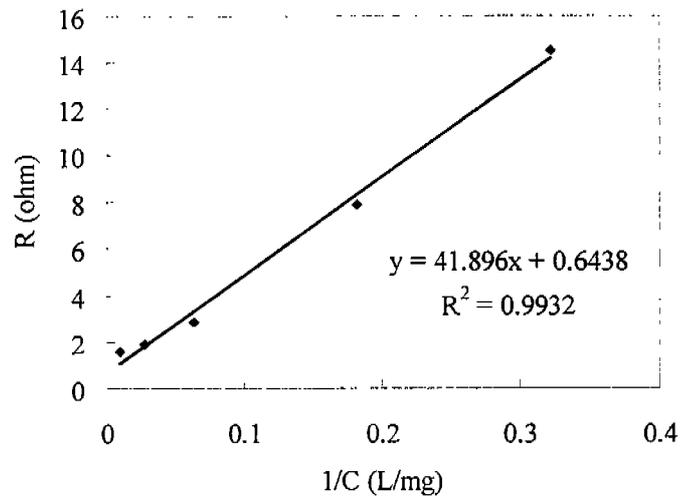


그림 127. 이온교환막의 전기저항

플로우셀(Flow cell)을 이용하여 이온전도성 스페이서(이온교환폴리우레탄)의 전기전도도를 측정하였다. 그림 128은 이온교환 폴리우레탄이 Na^+ form과 Cl^- form을 가지고 있을 때의 전기전도도를 나타내고 있다. 이때의 측정자료는 농도에 따라 이온교환수지의 전도도가 변화함을 알 수 있으며, 이는 그림 1에서의 일반적인 전도도의 그래프와 경향성이 일치함을 알 수 있다.

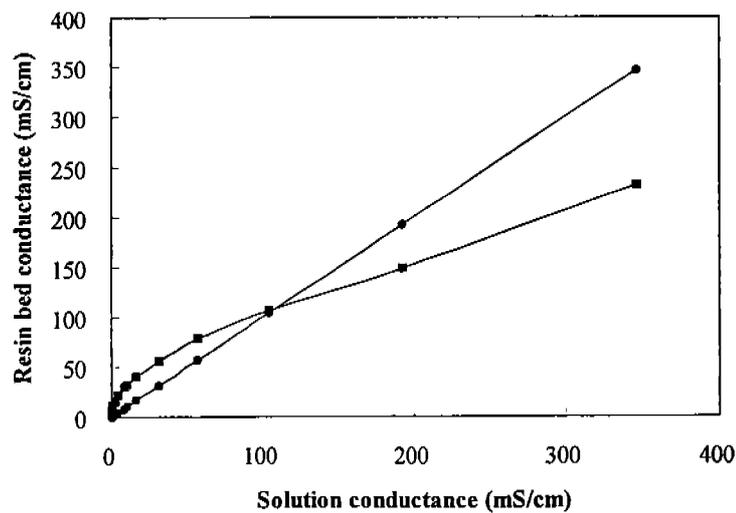


그림 128. 이온전도성 스페이서의 전기전도도

이온교환수지의 전기전도도가 용액내의 염의 농도와 비례한다는 것과 이온교환수지의 제한된 흡착사이에 기인하여 Langmuir isotherm을 따른다는 가정이 전제로, 이온교환수지의 전기저항을 제시하였다. 그림129에서 보이는 바와같이 전체전기저항은 이온교환수지의 저항과 void fraction에 있는 유체의 저항의 합으로 표시할 수 있다. 이것을 회로도틀 이용하여 표시하면, 병렬저항으로 생각할 수 있다. 전기탈이온 공정에서의 전도도 모델을 제시하기 위하여 낮은 농도의 전해질과 높은 농도의 전해질의 두가지 경우에 대해서 모델식을 제시하였다.

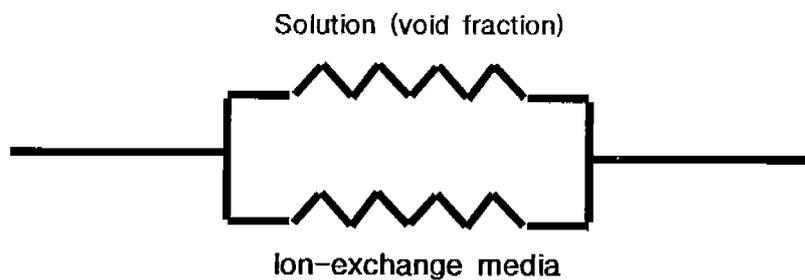


그림 129. 이온교환수지의 전기저항

[1] at low concentrations

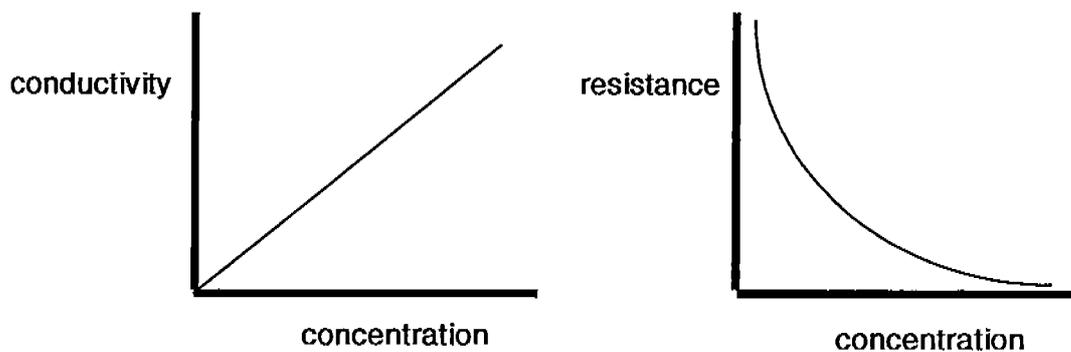


그림 130. 낮은 용액 농도에서의 이온교환수지의 전도도 변화

낮은 전해질 물질이 존재할 경우 전기전도도는 이온교환수지 자체의 전도도와 solution의 전도도의 합으로 표시될 수 있으며, 그림130과 같이 표시될 수 있다.

또한, 높은 이온의 농도에서는 이온은 이온교환수지와 void fraction 둘 다를 통해서 이동하게 되며, 따라서, 다음과 같이 표시할 수 있다. 또한, 추세선을 그을 경우 전도도

의 차이는 물분해에 기인하거나 void fraction 내의 이온의 전도도에 기인한다고 볼 수 있다. 결국 고농도에서의 농도에 따른 전도도 변화는 그림 131와 같이 표시할 수 있다.

[2] at high concentrations

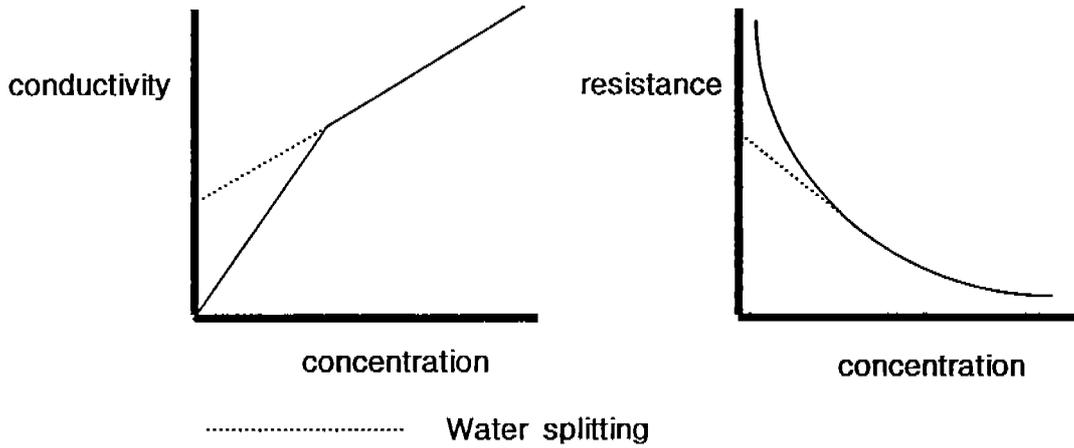


그림 131. 고농도에서의 이온교환수지의 전도도 변화

그림 130,131을 이용하여 새로운 그림7과 같은 새로운 식을 유도할 수 있다.

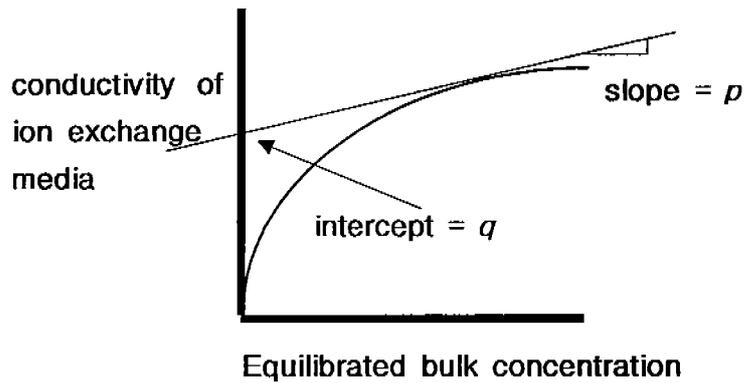


그림 132. 유입수 농도에 따른 이온교환수지의 전도도변화

이때, 그림 132에서 보이는 바와 같이 전체 전기전도도는 다음과 같이 표시될 수 있다.

$$\sigma = pC + \frac{qC}{C+r}$$

pC = 용액의 전기전도도, $\frac{qC}{C+r}$ = 이온전도성 스페이서의 전기전도도

만약, 용액의 전기전도도가 매우 커지면 ($C \rightarrow \text{Large number}$),

$$\sigma = pC + q$$

p : equivalent conductivity of solution(void fraction)

q : conductivity of ion-exchange material at a saturated condition

로 전도도를 표시할 수 있으며, 만약 용액의 전기전도도가 매우 작아지면, ($C \rightarrow 0$)

$$\sigma = (p + \frac{q}{r})C \quad (p + \frac{q}{r}) : \text{slope at } C=0$$

r : 전기전도도로부터 r 이 결정됨

으로 표시할 수 있다. 이러한 값들은 이온교환수지와 용액사이의 전기전도도를 측정함으로써 구할 수 있다.

전기탈이온 시스템에서 셀쌍의 전기저항은 이온교환막의 전기저항과 이온전도성 스페이서의 전기저항의 합으로 표현할 수 있다. 여기서 농축실의 전기저항은 매우 작기 때문에 무시할 수 있다. 그 식은 다음과 같이 표현된다.

$$R_{cp} = R_m + \frac{1}{\sigma} = m + \frac{C+r}{pC^2 + (pr + q)C}$$

▶ R_{cp} [셀쌍의 전기저항, Ω]

▶ σ [이온교환물질과 용액의 전기전도도, ms/cm]

- ▶ C [용액농도, N]
- ▶ p [Solution equipconductance, ms/cm². eq]
- ▶ q [이온교환물질의 전기전도도, ms/cm]
- ▶ r [이온교환물질의 농도, N]

위의 식을 더욱 세분화하면 이온교환막의 전기저항은 양이온교환막과 음이온교환막의 전기저항으로 표현되며

$$R_{cp} = R_{\text{Anion membrane}} + R_{\text{Cation membrane}} + R_{\text{ion-conducting spacer}} + R_{\text{Solution}} = R_M + R_{I+S}$$

$$= m + \frac{C+r}{pC^2 + (pr+q)C}$$

- ▶ $R_{\text{Anion membrane}}$ [Resistance of anion membrane, ohm]
- ▶ $R_{\text{Cation membrane}}$ [Resistance of cation membrane, ohm]
- ▶ $R_{\text{Ion-conducting spacer}}$ [Resistance of ion-conducting spacer, ohm]
- ▶ R_{Solution} [Resistance of feed solution, ohm]
- ▶ R_M, m [Resistance of ion-exchange membrane, ohm]
- ▶ $R_{I+S}, \frac{C+r}{pC^2 + (pr+q)C}$ [Resistance of ion conducting spacer and feed solution, ohm]

전기탈이온 시스템의 전기전도도 또는 전기저항 모델은 이온교환막 표면에서의 물의 전리로 인한 이온의 전기저항은 고려되지 않았다. 하지만, 모델에 의한 전기저항 예측은 전기탈이온 시스템에서 전력소모량의 예측을 가능하게 해주기 때문에 매우 중요한 인자이다.

따라서, 위의 모델을 이온교환폴리우레탄 스페이서에 적용하였고, 그 결과 이온교환폴리우레탄의 경우에는 $p=514.5$, $q=64.5$, $r=7.7 \times 10^{-3}$ 으로 조사되었다. 이러한 결과를 바탕으로 전기탈이온 공정에 적용을 하였다. 그림 133는 전기전도도 모델의 모사를 나타낸 것으로 모델을 통한 전기저항이 실험값과 일치하는 것을 알 수 있다. 또한 그림

134에서 전력소모량을 예측하기 위해 실험값과 모델값을 비교한 결과 280시간부터 약간의 차이를 나타내는 것으로 조사되었으며 이는 전기탈이온 스택안에서 발생하는 물의 해리로 인해 전기저항이 낮아져 실제 전력소모량이 감소한 것으로 판단되어진다.

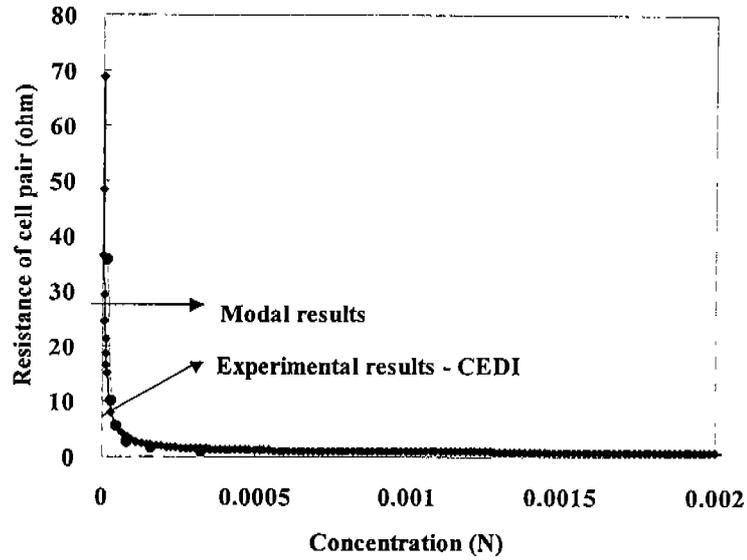


그림 133. 전기전도도 모델의 모사(simulation)

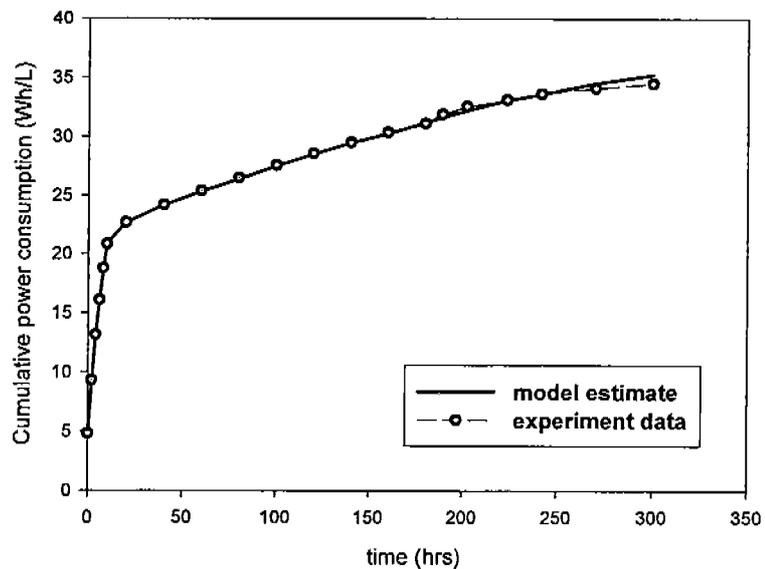


그림 134. 전력소모량의 모사(simulation)

5. 일차냉각수 수화학 및 표면처리 기술연구

가. 서론

전기탈이온 공정이 일차냉각수 정화공정으로 적용되기 위해서 전기탈이온 공정에서의 오염을 일으킬 수 있는 부식생성물을 최소화하는 수화학 연구가 선행되어야 한다. 특히, 원자력 발전소의 일차냉각계통은 고온, 고압 및 고 방사선장의 가혹한 환경에 노출되어 부식생성물이 발생한다. 이러한 부식생성물은 전기탈이온 공정에 유입시 제거가 되는 동시에 오염을 일으키는 물질이 될 수 있고 일차냉각계통 내의 오염물질을 효과적으로 제거하는 것은 무엇보다도 필요하다. 이번연구에서는 원자로 일차냉각수의 성분조성을 영광원전 3,4호기를 기준으로 분석하였으며, 원자로 일차냉각계통을 처리하기 위한 표면처리 기술을 연구하였다.

나. 일차냉각재의 화학적특성 및 일차냉각재의 분석

원전 일차계통내에 존재하는 방사화 부식 생성물 (crud)은 방사선장의 주요 선원으로써 원전 작업 종사자의 방사선 피폭에 가장 큰 영향을 미친다. 따라서 크러드 발생 원인 규명과 이동 모델 해석을 위해서는 크러드 성분과 핵종 분포에 대한 특성이 파악되어야 한다. 영광 3,4호기의 화학적 특성을 중심으로 냉각재 부식 생성물의 조성 및 특성을 살펴보았다.

(1) 일차계통 주요 재질

원전 일차계통 재질 부식에 대한 효율적인 부식 제어가 없으면 부식 생성물은 원자로 가동년수에 따라 계통내에 누적되므로 부식제어는 원전 주요 재질의 특성과 부식 생성물의 성분 및 조성에 의존한다. 냉각재와 상대적으로 많이 접촉하고 있는 주된 성분은 니켈과 지르코늄 및 철로서, 이들 금속이온이 출력 운전시 또는 정지시 냉각재 화학 변화에 따른 부식 생성물의 생성 및 거동에 우선적으로 관여하는 대상 물질이 된다.

(2) 부식생성물의 거동 및 화학적 조성

금속재질들은 일차계통 냉각재에 노출되는데, 이들의 내부식성은 운전환경에서 생성되는 화학적으로 안정한 금속 산화물이 보호 피막에 연관된다. 금속 산화물들의 일부

는 물로 이탈되거나 물 속에 용해되고, 계통 전체로 이동된다. 용출된 산화생성물들이 냉각재계통내에서 이동하는 과정들은 상호 작용하는 화학적 기구들 및 물리적 요소들의 복잡한 조합으로서 계속 연구되고 있으나, 생성 제거 기작은 이미 규명되어 있다.

일차계통 노심 내 및 노심 외의 표면에 존재하는 부식 생성 침적물의 화학적 조성은 매우 다양하지만, 주성분은 비 화학 양론적 니켈페라이트와 니켈-크롬 페라이트로서, 그 일반식은 $Ni_xFe_{3-x}O_4$, $Ni_xCr_yFe_{3-x-y}O_4$ 로 주어진다. 화학 양론적으로는 극히 소량이지만 관리상 매우 중요한 코발트를 고려한 일반식은 $Co_yNi_xFe_{3-x-y}O_4$ 로 주어지며, 여기에서 $x+y \leq 1$ 이고, $y \ll x$ 이다. 노심 표면에서는 니켈페라이트의 화학양론이 $x > 1$ 로 바뀌면서, NiO와 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 모두로 존재할 수 있다. 주요 방사핵종은 ^{58}Co , ^{60}Co , ^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{124}Sb , 및 ^{59}Fe 등이 있으며, ^{60}Co 반감기가 가장 길어 5년 이상의 연료를 취급할 때 거의 전체방사능 값을 나타낸다. 핵연료 크러드 성분은 철, 니켈, 크롬 및 코발트 등이고 주 핵종은 ^{58}Co 과 ^{60}Co 이며 핵종 모 원소의 단위무게 당 방사능은 ^{60}Co 이 ^{58}Co 에 비해 수십 배 큼을 알 수 있다. 주요 방사성 핵종 특성 및 핵 반응식은 다음과 표 23과 같다.

표 23. 주요 방사성 핵종의 특성

| Nuclide | Half-Life | Reaction | Main Source |
|------------|-----------|------------------------------|---------------------------------------|
| 3H | 12.26 Y | $^{10}B(n,2\alpha)^3H$ | Boron in Coolant |
| | | $^6Li(n,\alpha)^3H$ | Lithium in Coolant |
| ^{16}N | 7.1 S | $^{16}O(n,p)^{16}N$ | Water |
| ^{17}N | 4.14 S | $^{17}O(n,p)^{17}N$ | Water |
| ^{18}F | 110 min. | $^{18}O(p,n)^{18}F$ | Water |
| ^{13}N | 9.96 min. | $^{16}O(p,\alpha)^{13}N$ | Water |
| ^{24}Na | 15 H | $^{23}Na(n,\gamma)^{24}Na$ | Impurity in Water |
| ^{41}Ar | 1.83 H | $^{40}Ar(n,\gamma)^{41}Ar$ | Air in Water |
| ^{51}Cr | 27.8 D | $^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$ | Steel and Alloy 600 |
| ^{54}Mn | 312 D | $^{54}Fe(n,p)^{54}Mn$ | Steel and Alloy 600 |
| ^{59}Fe | 45 D | $^{58}Fe(n,\gamma)^{59}Fe$ | Steel and Alloy 600 |
| ^{58}Co | 71 D | $^{58}Ni(n,p)^{58}Co$ | Nickel Alloys |
| ^{60}Co | 5.24 Y | $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ | Stellite and a trace in Nickel Alloys |
| ^{64}Cu | 12.9 H | $^{63}Cu(n,\gamma)^{64}Cu$ | 17-4 PH Steel |
| ^{95}Zr | 65 D | $^{94}Zr(n,\gamma)^{95}Zr$ | Zircaloy |
| ^{122}Sb | 2.7 D | $^{121}Sb(n,\gamma)^{122}Sb$ | Pump Seals and Bearings |
| ^{124}Sb | 60.2 D | $^{123}Sb(n,\gamma)^{124}Sb$ | Pump Seals and Bearings |
| ^{181}W | 130 D | $^{180}W(n,\gamma)^{181}W$ | Steel Carbides |
| ^{187}W | 24 H | $^{186}W(n,\gamma)^{187}W$ | Steel Carbides |

(3) 일차냉각재내 화학적 성분 분석

냉각재내 부식 생성물의 화학적 조성은 원자로의 형태에 따라 다르며, 같은 원자로에서도 각 원자로 마다 다르다. 또한 한 원자로내에서도 연료 집합체와 주변 기기에 따라 다르고 같은 집합체에서도 원주방향과 길이 방향에 따라 일정하지가 않다[29,30]. 따라서 일차냉각재의 화학 성분 분석은 다양한 운용조건에서의 방사선장의 주요 피폭 원에 관한 특성 파악에 유용하다.

고리 1호기의 냉각재 내의 부유 크러드 물질에 대한 자료 분석 결과(표 24), 원자로의 가동 초기에 냉각재에서 철이 많이 방출되었으나, 추후, 정상상태에 도달하면서 철의 양이 감소하고 니켈이 급격하게 방출되었다. 이는 주기 증가에 따른 배관재(스테인레스 스틸)의 부식속도가 감소하기 때문이다[29]. 이러한 결과를 바탕으로, 영광 원자력 발전소 제 4호기 원자로 1차 냉각재를 ICP-MS로 분석하여 비교하여 보았다. 주요 금속 핵종에 따른 농도 분석 결과는 표 25와 같다. 그 결과, 실험에 사용된 시료는 원자로 재장전 기간의 냉각수로서 철이 급격히 방출된 반면, 방사선 피폭에 직접적으로 관여하는 코발트 이온은 0.08 ppb 이하로 매우 낮은 농도로 존재하고 있음을 볼 수 있었다.

표 24. 고리 1호기 일차 냉각재 부유 크러드의 화학성분

| 채집시기 | No. | 화 학 성 분 (wt.%) | | | |
|---------------------|-----|-----------------|------|-------|-----|
| | | Fe | Ni | Cr | Co |
| 10 주기 재장전 기간 | 1 | 68.2 | 23.4 | 8.0 | 0.1 |
| | 2 | 59.4 | 24.6 | 15.2 | 0.2 |
| | 3 | 71.4 | 19.7 | 8.4 | - |
| | 평균 | 66.3 | 22.5 | 10.53 | |
| 12 주기 정상운전 기간 | 1 | 63.5 | 29.5 | 6.6 | 0.1 |
| | 2 | 58.7 | 30.4 | 9.5 | 0.2 |
| | 3 | 58.8 | 31.3 | 9.2 | 0.2 |
| | 평균 | 60.3 | 30.4 | 8.4 | |

표 25. 영광 4 호기 일차 냉각재의 화학 성분 분석

| metal | Fe | Zn | Cr | Ni | Co |
|---------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 농도: ppb | 8.56 | 1.00 | 0.79 | 0.45 | 0.08 |
| (wt. %) | (78.7) | (9.2) | (7.3) | (4.1) | (0.7) |

(4) 양이온교환수지의 제거 효율에 관한 연구

앞선 연구로부터 실제 일차 냉각재 내에는 다양한 종류의 금속이온이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다 (표 24, 표 25).. 따라서 실제적 상황을 보다 잘 모사하기 위하여 다성분계 금속이온의 경쟁 흡착 및 코발트 이온의 재용탈에 관한 이전 결과를 바탕으로 저농도에서 양이온교환수지의 금속 제거능 및 흡착 거동에 대하여 살펴보았다.

저농도에서 양이온교환수지 Amberlite IRN 77의 금속제거능을 알아 보기 위해 혼합 모의 금속이온 용액을 제조하여 흡착 실험을 실시하였다. 우선 0.6 g 함수상태의 IRN-77을 금속 이온 혼합 용액 1 L에 투입하여 25 °C, 200 rpm의 조건으로 교반하였다. 이 때 혼합 용액은 Co(II)-Ni(II), Co(II)-Cr(III), Ni(II)-Cr(III), Co(II)-Ni(II)-Cr(III) 상태로 각각의 금속이온 농도를 10 mg/L로 제조 사용하였다. 일정 시간 간격으로 용액의 상등액을 취하여 ICP-AES로 농도를 측정함으로써 시간에 따른 금속이온의 흡착량을 계산할 수 있었다.

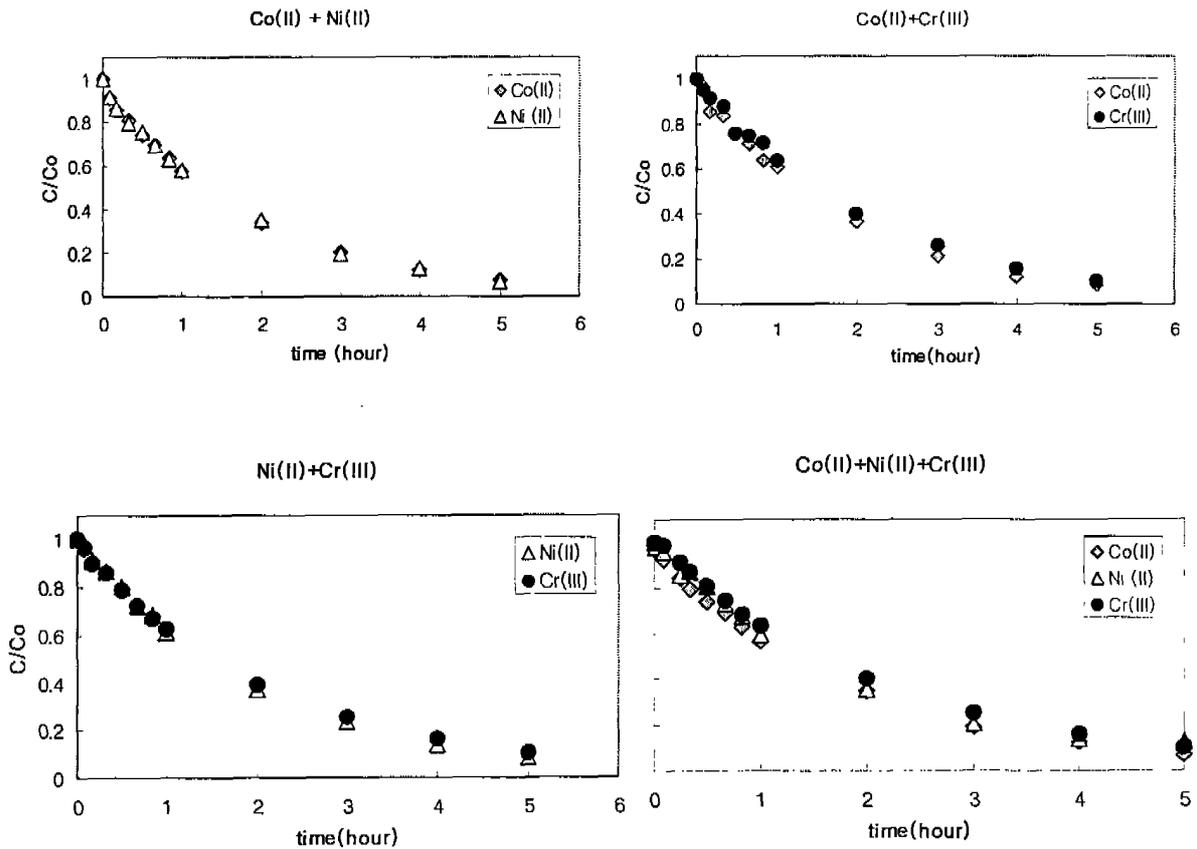


그림 135. 다성분계 금속이온 용액에서 이온교환 수지의 제거효율

실험 결과, 이성분계 또는 다성분계 금속이온 용액의 경우 거의 모든 금속이 이온교환수지에 의해 제거되는 것을 볼 수 있다 (그림 135). 이는 고농도의 다성분계 금속이온의 경우 흡착 친화력이 강한 3가 크롬이온이 기존에 흡착되어 있던 다른 2가 양이온을 탈착시키는 현상과는 상이한 결과를 나타낸다. 이온교환 수지의 높은 흡착용량 (0.4078 mmol Co/g, 0.3661 mmol Ni/g, 0.3691 mmol Cr/g)에 의해 저농도에서는 흡착점에 대한 경쟁 흡착 현상은 일어나지 않고 모두 제거될 수 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 저농도로 존재하고 있는 실제 냉각계통 내에서의 이온교환수지탑이 부식생성물 제거에 효과적으로 기여하고 있음을 시사한다.

다. 전기탈이온 공정운전을 위한 일차냉각계통 오염저감 연구

(1) 일차냉각계통 오염저감을 위한 코팅처리재의 건전성 평가

원전 1차 냉각계통의 오염물질 침착을 방지하기 위한 코팅후보재료로서 Ti, Ta, Cr, Nb, W, Pd, Zr 등이 거론되고 있으나 외국 원전의 사례연구에 의하면 Cr 및 Pd 코팅의 경우가 오염물질의 침착을 방지하는데 유용한 것으로 보고 되고 있다. 그러나 Pd의 경우 코팅방법 또는 코팅층이 불완전하여 코팅층이 조잡하게 형성되어 Au-109, Cd-109, Sb-125 및 Sn-113 등과 같은 방사성 원소가 축적되는 것으로 보고되고 있다. 한편 Cr코팅의 경우 코팅처리후 안정화처리를 실시하면 방사성 저감율이 10배이하로 감소하는 것으로 알려져 있다.

그러나 이러한 크롬 코팅의 방사선 저감효과는 코팅층의 두께 및 코팅피막의 건전성과 밀접한 관련이 있다. 크롬 코팅 및 안정화처리에 따른 크롬 코팅층의 건전성을 평가하기 위하여 3차년도에 확립된 크롬 코팅 제조 공정(코팅온도; 50℃, 전류밀도; 25A/dm²)에서 크롬 코팅 및 안정화처리를 실시하였다.

모재 시편은 304 판재로서 아세톤으로 세척하여 알콜로 건조한 후 표26 와 같은 도금액에서 시간을 달리하여 코팅하였다. 시편을 음극으로 하고 양극재료로 Pb-7%Sb합금을 사용하였다. 전류를 인가하지 않은 상태에서 2~3분간 Soaking한 후 12A/dm²의 전류를 인가하여 90초 동안 양극용해한 후 0~120초 동안 코팅처리 하였다. 코팅처리 후 시편을 도금조에서 꺼내 세척 후 건조하였다.

표 26. Cr 도금액

| 무수크롬산 | 황 산 | 비 중 | 온 도 | 전류밀도 | 양 극 |
|--------|------------|-------|-----|---------------------|------------------------------------|
| 250g/l | 1.3~2.5g/l | 22Be' | 50℃ | 25A/dm ² | Pb-7%Sb (10×10cm ²) |

그림 136 및 그림 137은 코팅시간에 따른 크롬 코팅층의 두께변화 및 단면의 주사전자현미경 조직을 각각 나타낸다. 코팅온도 및 전류밀도는 각각 50℃ 및 25A/dm²로 일정하게 하였을 때 코팅두께는 시간에 비례하여 증가하였다.

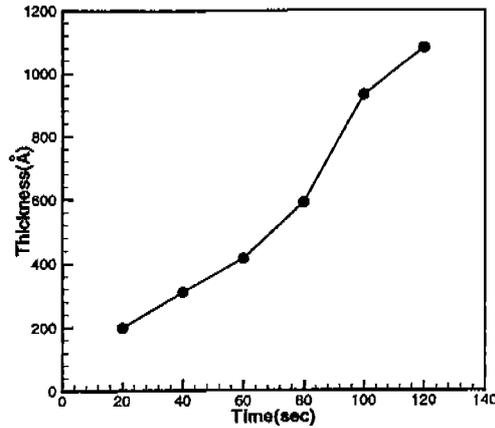


그림 136. 코팅 처리시간에 따른 코팅층의 두께 변화.

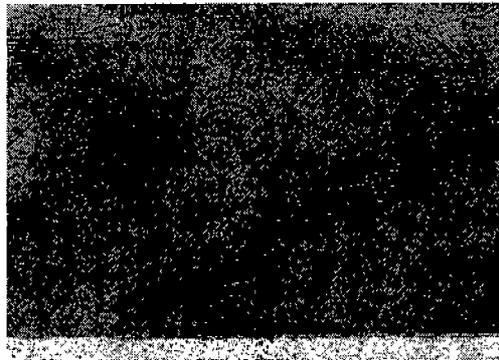


그림 137. 모재 및 코팅층의 미세조직.

즉 약 20초후 코팅 두께는 200Å이었으나 코팅시간이 증가하여 120초 후에는 약 1000Å정도의 코팅 두께를 얻을 수 있었다. 한편 크롬 코팅후 안정한 부동태 피막을 형성시키기 위하여 안정화 처리를 하였다. 크롬 코팅재의 안정화 처리 온도를 결정하기 위하여 크롬을 대기중에서 가열하여 온도에 따른 산화거동을 조사하였다. 그림 138은 금속 크롬에 대한 TGA곡선으로서 약 300℃에서부터 금속 크롬 표면에 크롬 산화물 층이 형성되는 것으로 판단된다. 안정화 처리는 300℃로 유지된 증기 분위기의

관상로에서 50~100시간 동안 유지하였다. 안정화된 산화피막을 얻기 위하여 시편의 가열 및 냉각을 50°C/hr로 일정하게 하였으며 냉각시 시편의 온도가 120°C에 이르면 증기의 공급을 멈추고 상온까지 냉각하였다. 그림 139는 50시간 부동태 처리한 시편의 표면 분석결과를 나타낸다.

안정화처리에 의해 표면에 Fe산화물 층이 형성되어 있으며 시료 표면에서 부터 안쪽으로 Cr산화물 및 Ni산화물 층이 생성되어 있다. Fe 산화물은 최표면으로부터 안쪽으로 비교적 넓은 범위에 산화물 층이 형성되어 있으나 생성층이 불균질한 것으로 판단된다.

한편 그림 140 ~ 그림 142는 안정화처리 시간이 각각 30, 50, 및 100시간인 시편을 양극분극 시험한 결과를 나타낸다. 양극분극 시험편은 시료표면을 1cm²만 남기고 나머지 표면을 에폭시 수지로 피복하였으며 시편을 작업전극으로, 포화 카로멜은 기준전극으로, 고밀도 탄소전극은 보조전극으로 사용하였다. 전해질 용액은 37±0.1°C의 1% H₂SO₄을 사용하였다. 30시간 부동태 처리한 경우에는 부동태 구역에서 부식 전류밀도가 일정한 값을 보이지 않는 것으로 미루어 산화피막의 형성이 불완전한 것으로 보인다. 그러나 부동태화 처리시간이 증가함에 따라 안정한 부동태화 피막이 생성됨을 알 수 있다. 또한 처리시간이 증가함에 따라 양극 부동태화 전류밀도(I_{crit}) 및 부동태 구역의 전류밀도 (I_{Lo})가 낮아지고 있어 안정한 부동태 피막이 생성됨을 알 수 있다. 크롬 코팅후 크롬 코팅층의 밀착성을 조사하기 위하여 그림 143과 같은 치수의 소형 인장 시험편을 준비하여 A(기계연마), B(전해연마 + Cr코팅) 및 C(전해연마 + Cr코팅 + 부동태화 처리)를 한 세 종류의 시험편을 준비하였다.

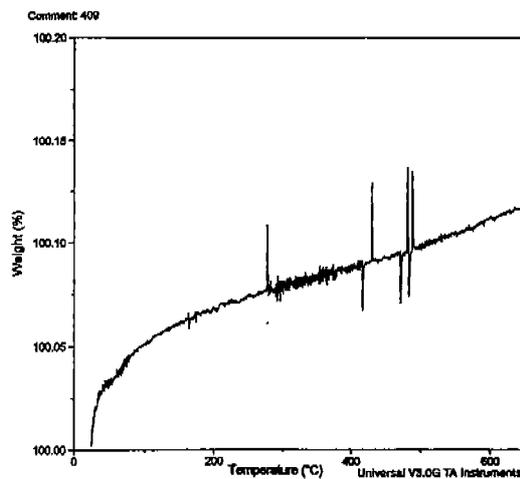


그림 138. 모재의 TGA 곡선

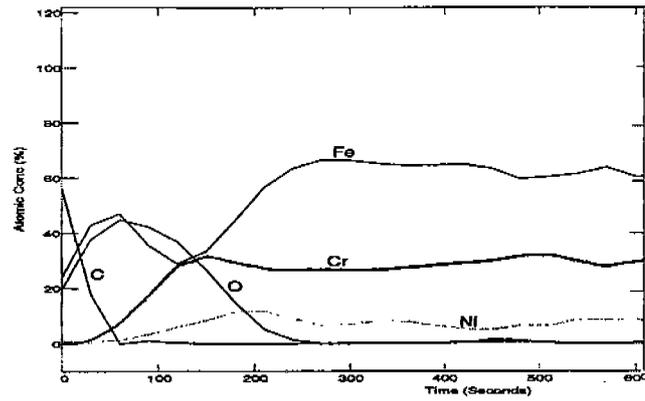


그림 139. 50시간 부동태 처리한 시편의 표면 분석결과

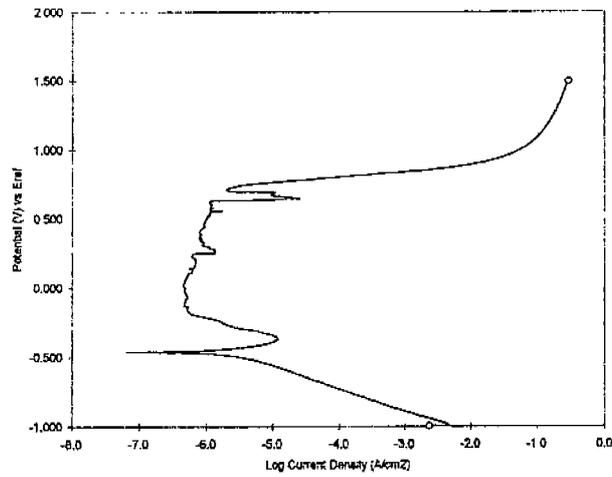


그림 140. 양극분극 곡선(부동태화 처리시간 30시간)

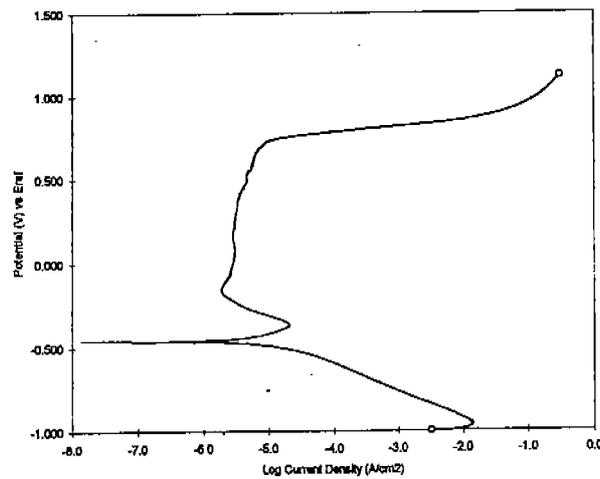


그림 141. 양극분극 곡선(부동태화 처리시간 50시간).

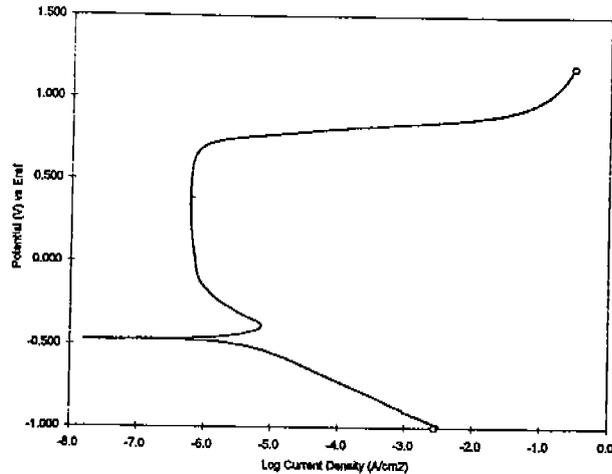


그림 142. 양극분극 곡선(부동태화 처리시간 100시간).

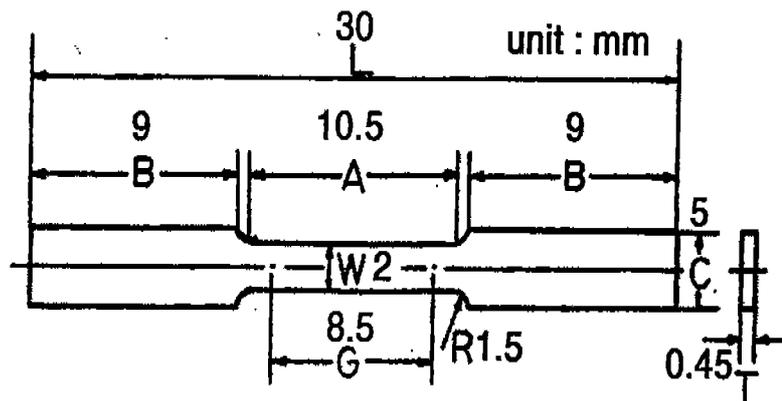


그림 143. 코팅층의 밀착성 시험을 위한 인장시험편.

그림 144는 시편 A, B 및 C의 외관을 나타낸다. 시편 A, B 및 C를 인장 시험기에서 1 mm/sec로 파단할 때까지 인장 변형한 후 표점거리 부분의 시편을 채취하여 수지에 마운팅 한 후 변형부의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하였으며 그 결과는 그림 145 과 같다. 그림 145에서 모재의 결정립은 인장방향으로 심하게 연신되어 있으나 모재/코팅층 계면에서 박리현상은 발견되지 않았으며 코팅층에서 균열 역시 관찰되지는 않았다. 금속 크롬을 비교적 경한 금속으로 알려져 있으나 그림 145와 같이 코팅층에서 미세균열이 관찰되지 않는 이유는 크롬 코팅층의 두께가 500~1000Å으로 비교적 얇기 때문에 모재에 비해 상대적으로 변형량이 작기 때문인 것으로 판단된다. 한편 그림

146은 시편 A, B 및 C의 응력-변형률곡선을 나타낸다. 기계 연마후 인장변형한 시편A의 경우 항복응력을 160MPa, 연신율 28%로 나타났다. 한편 전해연마 +코팅처리한 B 또는 전해연마 + 코팅 + 부동태처리한 C의 경우 두 시편에서 항복응력 및 연신율은 크게 차이가 나지 않았으며 항복응력을 235MPa, 연신율 31%로 나타났다. 그림 146에서 시편 A의 경우가 시편 B 및 C의 경우보다 항복응력 및 연신율이 낮게 나타나는 이유는 기계가공에 의해 도입된 표면의 결함(Scrach) 때문이다.

코팅 층에서 발생하는 결함들로서는 밀착력 부족, 코팅 층의 두께 불균일 또는 유공성 즉 코팅층 내에 존재하는 미세 기공들을 들 수 있다. 특히 코팅층에 존재하는 미세 기공을 내식성에 현저한 영향을 미치게 된다. 유공성을 비교하기 위하여 처리시간이 다른 코팅재에 대하여 마이크로 비커어스 경도 시험을 하여 경도 산포도를 비교하였다. 시험 중 코팅 층의 두께 및 모재의 영향을 가급적 배제하기 위하여 하중을 100gr 압입시간을 5초로 하였으며 시편당 20번 이상을 측정하여 경도 산포도를 조사하였으며 그 결과는 그림 147과 같다. 처리시간이 짧을 경우 경도값은 대략 VHN=195 내외로서 경도 산포도 역시 크게 나타났다. 이는 코팅의 두께가 얇아 모재의 영향을 배제할 수 없고 코팅초기 미세 기공이 생성됨을 의미한다. 처리시간이 증가하여 60~80초에서는 VHN=200으로서 경도 산포도 역시 작은 값을 나타냈다. 그러나 처리시간 120초에서는 VHN=205로서 크게 변하지 않으나 경도 산포도는 약간 증가하는 경향을 나타냈으며 이는 처리시간이 길어짐에 따라 시편의 온도 상승으로 인하여 코팅층에 미세 기공들이 발생하는 것으로 판단된다.



(a) (b) (c)

그림 144. 코팅층의 밀착성 시험을 위한 인장시험편; (a) 기계가공, (b) 크롬코팅 및 (c) 크롬 코팅+부동태화 처리.

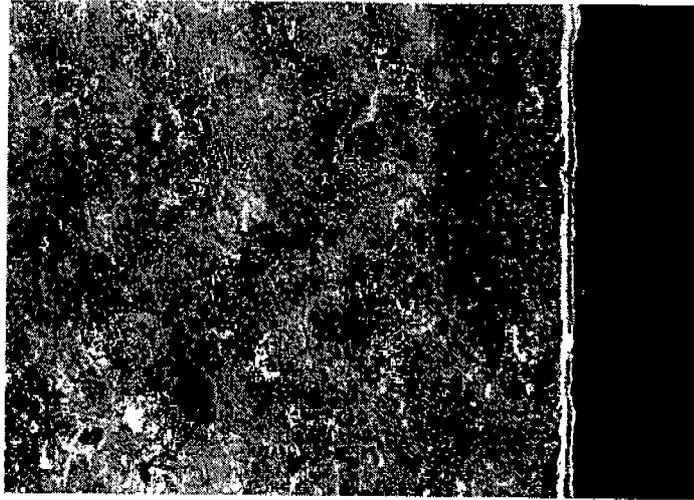


그림 145. 크롬코팅 시편의 인장변형후의 주사전자현미경 사진

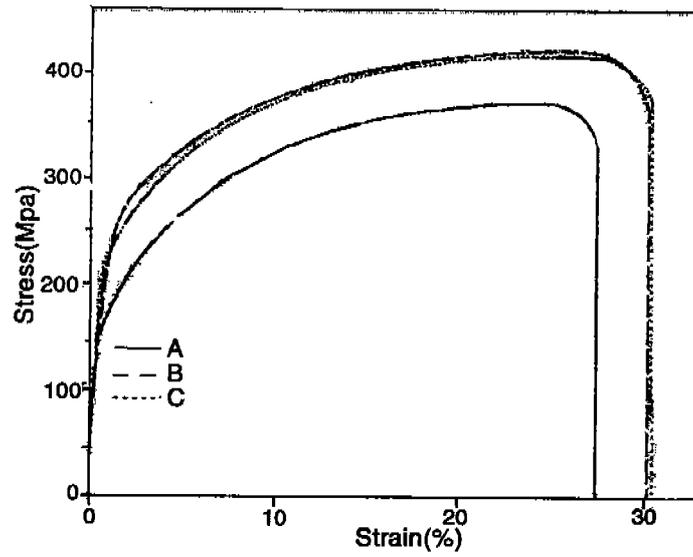


그림 146. 인장-변형률 곡선; (a) 기계가공, (b) 크롬코팅 및 (c) 크롬 코팅 + 부동태화.

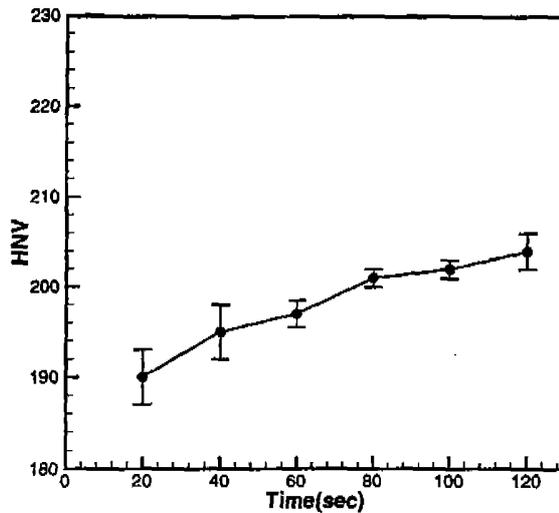


그림 147. 코팅 처리시간에 따른 마이크로 비커스 경도값 변화.

라. 원자로 일차냉각수 오염 저감을 위한 전해연마장치의 운전조건

증기 발생기 내부에는 많은 양의 방사성 오염물질이 축적되며 이는 분배판 또는 S·S/연강 clad재인 헤드 내면에서 57%, 튜브 쉬트의 연결부에서 23% 그리고 기타 증기 발생기의 세관에서 20%정도가 축적되는 것으로 보고 되고 있다. 따라서 실제 현장에서 튜브 쉬트의 연결부 및 세관 내의 오염물질의 축적을 저하시키고자 하는 노력뿐만 아니라 오염물질의 많은 양이 축적되는 분배판 또는 헤드 내면에서의 오염물질의 축적을 줄이고자 하는 노력이 진행되고 있다. 특히 그림 148과 같이 S·S/연강 클래드 재가 사용되는 채널 헤드 내면은 연강외피에 304 S/S을 용접에 의해 cladding 하여 용접후 표면을 기계 가공하여 사용하기 때문에 채널 헤드 내면을 요철이 크고 debris가 남아 있으며 또한 기계 가공시 도입된 잔유용력이 남아 있기 때문에 방사성 오염물질의 축적을 방지하기 위해서는 내면을 전해 연마하여 이러한 결함들을 감소시켜야 한다. 그러나 채널 헤드 내면이 곡면이고 또한 대형구조물로서 연마할 면적이 넓기 때문에 이를 현장에 적용하기 위해서는 적절한 전해연마 장치와 조업조건이 확립되어야 한다. 당해년도에서는 3차년도에 수행한 연구 결과를 근거로 현장조업에 적용할 수 있는 조업조건을 확립하였다.

그림 149는 현장 적용용 전해 연마기의 개략도 및 각 구성품을 각각 나타낸다. 현장 조업의 경우 부품이 대형이거나 정지되어 있기 때문에 음극이 자유롭게 이동할 수 있는 구조이어야 한다. S/S계의 음극을 정량 펌프에 의해 전해액을 분출할 수 있어야

하며 음극판의 면적을 20×20 (mm^2)로 하였다.

일반적으로 전해액 중에서 양극(시편), 음극(S/S)에 전압을 인가하면 그림 150과 같이 전압의 증가에 따라 전류 밀도는 상승하게 된다. 그러나 어느 특정 전압 이상이 되면 시편에 부동태 피막이 형성되면서 전류밀도는 거의 일정한 값을 유지하게 되면 이런 상태에서 금속이온이 전리되어 표면을 균일하게 한다. 그러나 이와 같은 적절한 전해 연마 조건을 전해액의 종류 및 조성, 전해액의 온도 및 음극과 양극간의 거리 등과 같은 전해조건 뿐만아니라 시편의 종류 또는 표면 상태에 영향을 받게 된다.

특히 그림 148에서 용접금속은 308L 또는 309L로서 상온에서 δ -ferrite가 존재하며

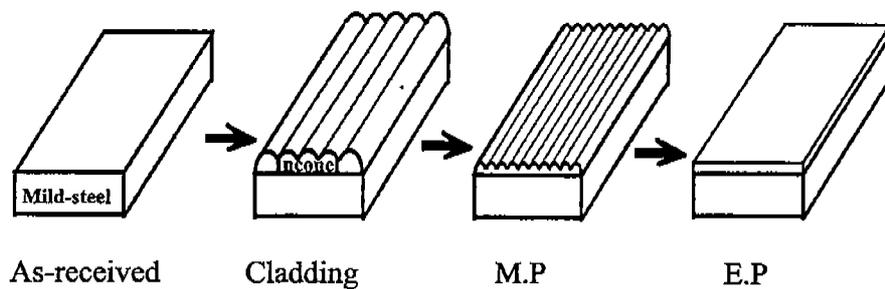


그림148. 증기발생기 채널 헤드 내면의 제조 공정.

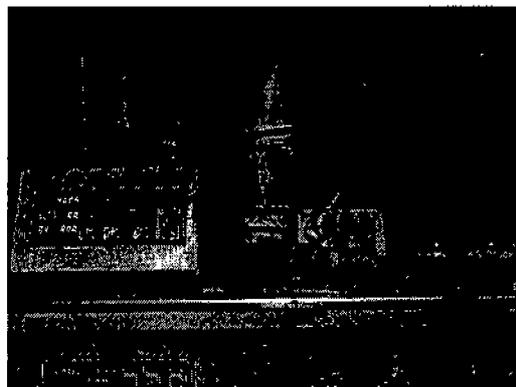


그림 149. 현장 적용용 전해 연마기

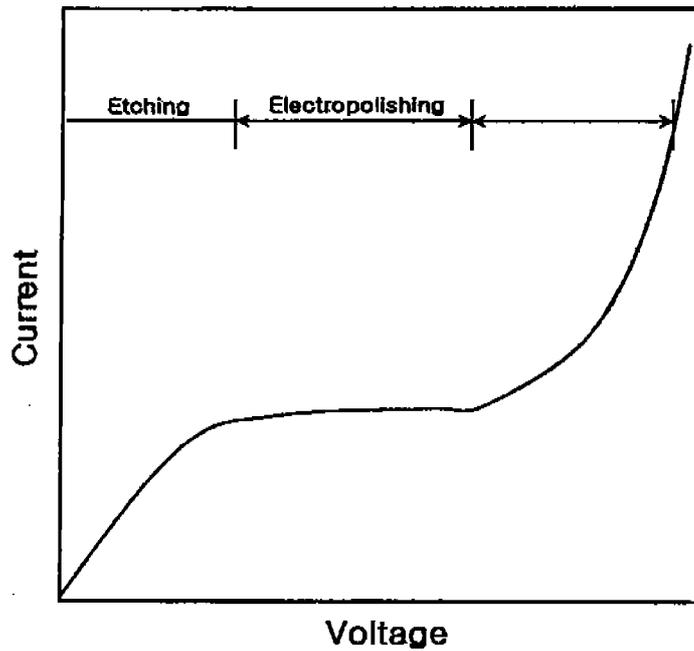
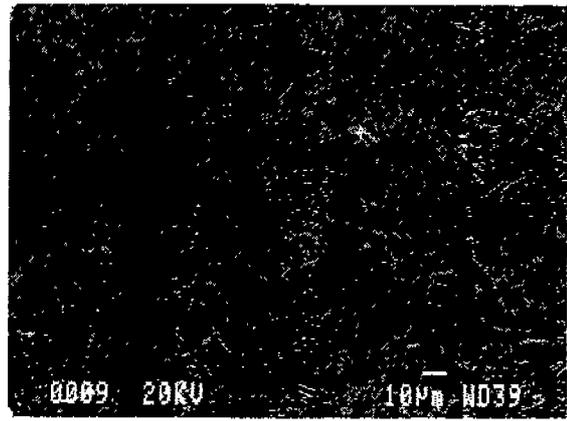
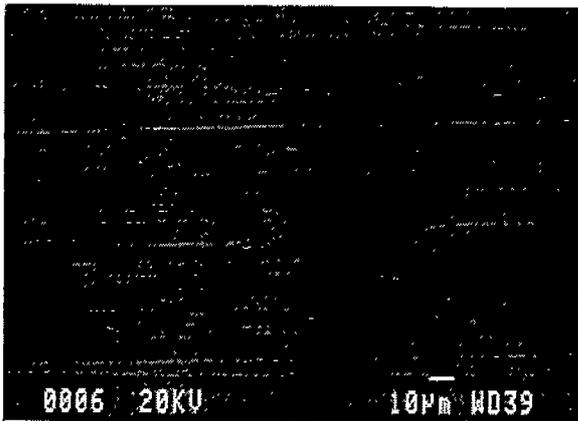


그림 150. 전해연마시 전압과 전류와의 관계.

이는 같은 조업조건에서도 기지의 austenite보다 쉽게 전해연마되는 경향이 나타나기 때문에 적절한 전해연마 조건을 찾아야 한다.

그림 151은 용접금속인 308L을 밀링후 #1000 사포로 기계연마 하였을 때의 표면과 미세조직을 나타낸다. 표면에는 가공방향으로 가공 흔적이 남아 있으며 약간의 debris 들도 관찰 되었다. 또한 308의 미세조직을 보면 austenite내에서 δ -ferrite들이 관찰된다. 그림 152와 같은 적절한 전해 연마조건을 찾기 위하여 phosphoric acid(4%) +sulfuric acid(1%) 혼합용액에서 전해액의 온도는 20℃로 일정하게 하고 전류밀도 및 시간등을 변수로 하여 전해연마 하였다.

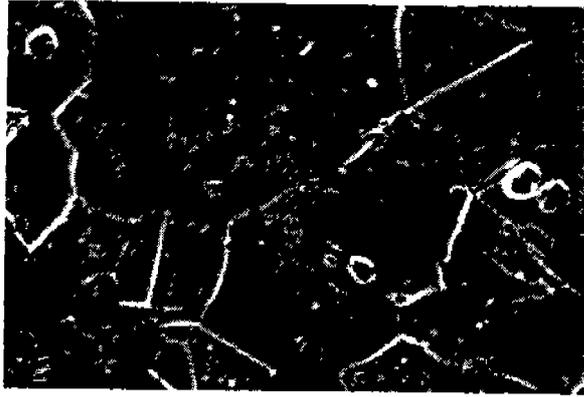


(a)

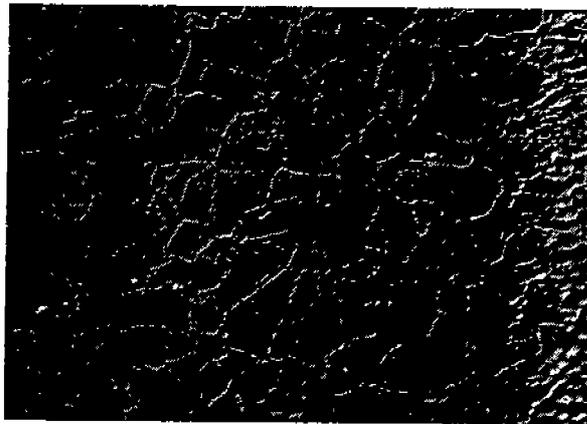
(b)

그림 151. 308L S/S의 (a)기계연마 표면 및 (b) 미세조직.

그림 152는 전류밀도 변화에 따른 전해연마면의 미세조직을 나타낸다. 전류밀도가 비교적 낮은 그림 152의 (a)의 경우 결정립계가 부식(etching)되어 있었으며 결정립 내에서 쌍정 밴드로 보이는 미세조직을 관찰할 수 있었다. 그러나 같은 조건에서 전류밀도를 $0.85\text{A}/\text{dm}^2$ 로 증가한 그림 152의 (b)를 보면 표면이 적절히 연마되어 평활한 면을 관찰할 수 있었다. 또한 전류밀도가 $1.1\text{A}/\text{dm}^2$ 로 증가한 그림 152의 (c)의 경우에는 시료표면 특히 결정립계에서 과도한 연마가 되어 매끄러운 표면이 얻어지지 않았으며 결정립계에서 과도하게 연마 되어 매끄러운 표면이 얻어지지 않았으며 결정립 내에서 핏트들이 관찰되었다. 한편 전해액의 온도를 30°C 로 하고 동일한 시간 유지한 경우에는 전류밀도가 급격히 상승하였으며 시편표면에서는 그림 153과 같이 시편 표면에서 이물질이 관찰되었다. 이는 전해연마중에 시편표면에 생성된 부동태 피막이 전류밀도 상승에 따라 시편의 온도가 급격히 상승하여 전해액 중에 용해되지 못하고 시편 표면에 부착된 것으로 판단된다. 그림 153은 20°C 에서 전해연마시간을 3분으로 유지하였을 때의 미세조직을 나타낸 것으로서 결정립계를 따라서 시편 표면이 과도하게 부식되어 있으며 핏트의 크기 및 양이 증가함을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 152. 전류밀도 변화에 따른 전해연마면의 미세조직(온도 20°C)
(a)0.4A/dm²,(b)0.85A/dm² 및 (c)1.2/dm²

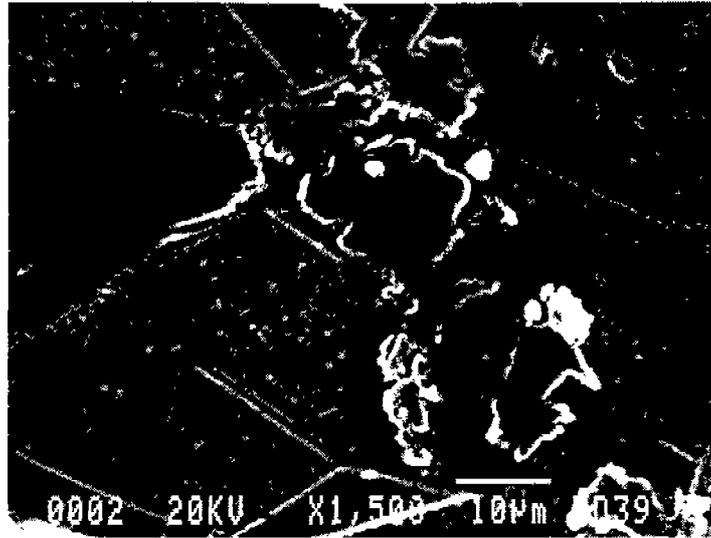


그림 153. 전해연마면의 미세조직; 온도 20°C, 0.85A/dm²

표 27은 그림 149와 같은 전해연마장치를 이용하여 전해연마하였을 때 최적 조업조건을 나타낸다. 한편 그림 154는 표 25와 같은 조건에서 전류밀도를 변화시켰을 때 시편의 두께 변화($T_0 - T_p$)를 나타낸다.

표 27. 현장조업용 전해연마장치의 최적 전해연마조건 (시편 : 308L)

| 전해액 | 전압(V) | 전류밀도 (A/mm ²) | 온도 (°C) | 시간 (min) | 극간거리(mm) |
|--|-------|------------------------------|------------|-------------|----------|
| phosphoric acid(14%) +sulfuric acid(1%) | 15 | 0.9 | 20 | 12 | 15 |

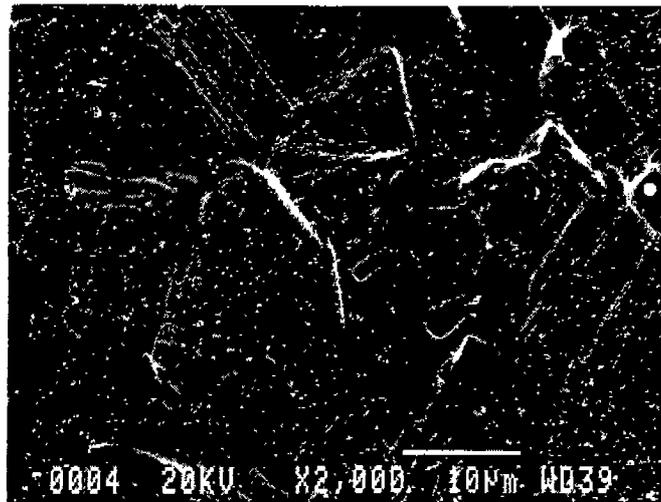
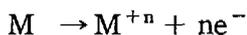


그림 154. 전류밀도 변화에 따른 시편의 두께 변화.

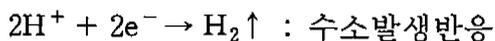
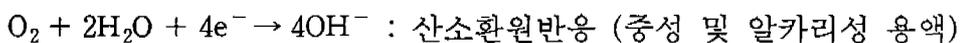
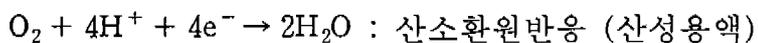
마. 일차냉각수내의 부식메커니즘 규명

부식은 기본적으로 열역학적으로 에너지가 낮아져 보다 안정화되기 위한 자연현상으로서 산화(양극)와 환원(음극)반응이 일어나는 이온화 과정을 통하여 전자의 교류가 일어나는 과정이다. 그림 155와 같이 전자가 이동할 수 있는 금속순환계와 이온이 이동할 수 있는 전해질이 있는 환경에서 전기를 형성하여 진행된다.

양극(금속표면)에서 일어나는 반응은 전자를 금속순환계로 분리시키고 전해질 속으로 이온화되는 산화반응 과정으로 다음 식과 같다.



음극에서 일어나는 반응은 산소환원반응, 수소발생반응, 금속이온 환원반응, 금속침전 반응 등이 있다



부식반응의 구동력(driving force)은 어떤 요소의 비평형 상태로 말미암은 전위차에서 비롯되며, 전위차로 인해 형성되는 대표적 부식전지에는 갈바닉 전지, 산소 농도차 전지 및 금속이온 농도차 전지 등이 있다.

부식반응이 진행됨에 따라 양극 및 음극반응 생성물로 인해 반응이 지연되는 현상이 발생하는데 이를 분극(polarization)이라 부르며 음극분극, 활성분극 및 농도분극이 있다.

양극금속과 음극금속의 면적비가 부식속도에 영향을 미치며, 넓은 음극과 좁은 양극의 경우에는 양극금속 표면의 좁은 부분에 큰 전류량을 집중시키므로 양극의 부식속도가 매우 높아지며, 좁은 음극과 넓은 양극의 경우에는 양극금속의 넓은 표면에 낮은 전류량이 퍼지므로 양극의 부식속도가 낮아진다.

그러나 열역학적인 면에서 빨리 부식될 것으로 예상되는 환경에서 그림 156과 같이 오히려 부식속도가 낮은 경우를 부동태라 하며 Cr, Fe, Ni, Ti 및 그 합금 등에서 나타난다.

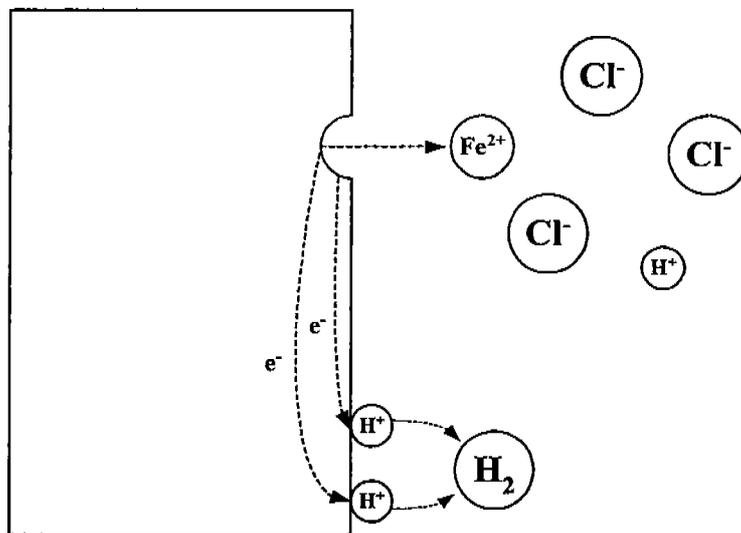


그림 155. HCl 수용액에서 철의 부식에 대한 양극 음극 반응.

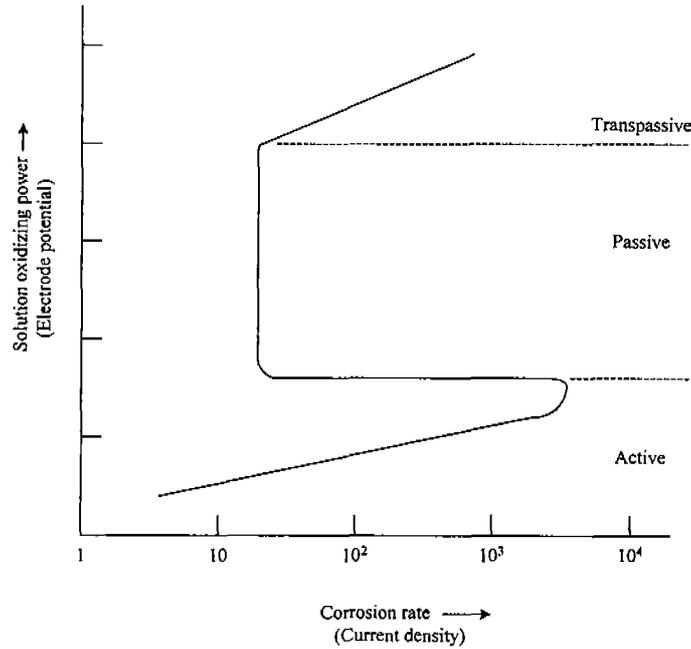


그림 156. 양극 및 음극 분극 거동.

분극거동을 살펴보면 활성 영역, 부동태(passive) 영역 및 과부동태(trans-passive)영역이 있으며 용액의 산화력이 증가하면 부식속도가 빨리 증가한다. 부동태란 재료표면을 특정 원소(예를 들어, 리튬, 아연, 산화제)와 미리 결합시켜서 재료표면을 화학적으로 안정화 시킴으로써 부품재료 표면에 오염물질이 부착되는 것을 억제하는 표면처리 기술이다. 안정된 부식생성물의 피막이 치밀하게 상당한 두께로 생성된 경우와 스테인레스 강과 같이 눈으로 구별할 수 없을 정도의 화합물 층으로 생성된 경우도 있다. 대부분 편의상 부동태막 성질은 객관적으로 설명하기가 어려운 화학 및 전기화학적 측정을 통하여 이루어진다.

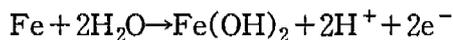
부동태의 산화막 이론은 공기나 크롬산염에 노출된 부동태 철의 표면으로부터 산화막을 만들어낸 Evans의 작업에서 비롯되며 둘은 구조와 구성에서 공통점이 있으나 실제로 생성된 크롬산염 필름은 격리과정동안 부동태막의 분해에 의해 만들어졌을 것으로 추정된다. Uhlig와 동료연구자들은 부동태를 만드는데 있어서 산소흡착의 중요성을 강조 하였다. 흡착된 막은 양극분해에 대한 장벽이 아니라 분해작용에 있어서 전류밀도(i_0)의 변화를 줄이는 역학적인 제한으로 작용하는 것으로 추정된다. 산소의 흡착은 금속변화에서 철에서 쌍을 이루지 못한 d-electron의 존재에 의해 영향을 받으며, Fe-Cr합금에서 크롬은 철에서 쌍을 이루지 못한 d-electron의 acceptor로 작용한다.

합금된 크롬이 12%이하일 때 크롬에서 쌍을 이루지 못한 d-electron의 정공은 잉여

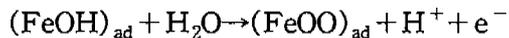
전자(철)로 채워지고, 합금은 마치 합금되지 않은 철처럼 작용한다. 12%이상의 크롬이 섞인 합금은 쌍을 이루지 못한 d-electron을 흡착증가에 이용함으로써 이와 같은 용액 내에서 부동태일 것으로 추정된다.

부동태막이 두꺼워지는 동안 금속의 양이온들은 용액의 양성자(H^+ 이온)처럼 밑에 놓인 금속으로부터 막 속으로 이동하며, H^+ 나 OH^- 도 부동태막 형성에서 더 직접적인 역할을 수행한다.

종합적인 양극반응은 어떤 안정된 상으로 가정하여 근사할 수 있다.



Lorenz 등은 흡착된 합성물을 포함하는 양극반응들을 다음과 같이 가정한다.



흡착은 막 생성과 성장의 초기단계인 것처럼 보여지며 부동태 포텐셜영역 내의 부식 방지율이 산화벽필름 때문인지 아니면 흡착에 의한 역학적 제한 때문인지는 현재로서는 불명확하다. 일단 최초 부동태 전위차인 E_{pp} 보다 높은 안정적인 부동태 전위영역으로 들어서면 정전위(potentiostatic)에서 부동태 전류밀도인 i_{pass} 의 감소에 의해 증명되는 것처럼 부동태 필름은 두꺼워지기 시작한다. 부동태 필름이 두꺼워지는 것은 그림 157에서 시간에 따라 감소하는 i_{pass} 에 의해 증명된다. 그림 157과 같이 i_{pass} 정상상태값에 접근하는 것처럼 보이나 부동태 전류밀도는 여전히 시간에 따라 감소하며 정상상태는 얻어질 수 없다. 더 오랜 시간에 대한 log-log 그래프를 그리면 시간에 대한 부식율은 기울기가 -1인 직선으로 나타난다.

$$i_{pass} = \frac{k}{t} \quad (k \text{는 비례상수})$$

부동적 전류밀도 i_{pass} 는 부동태 필름 생성율에 비례하고 필름의 두께증가율에 비례한다.

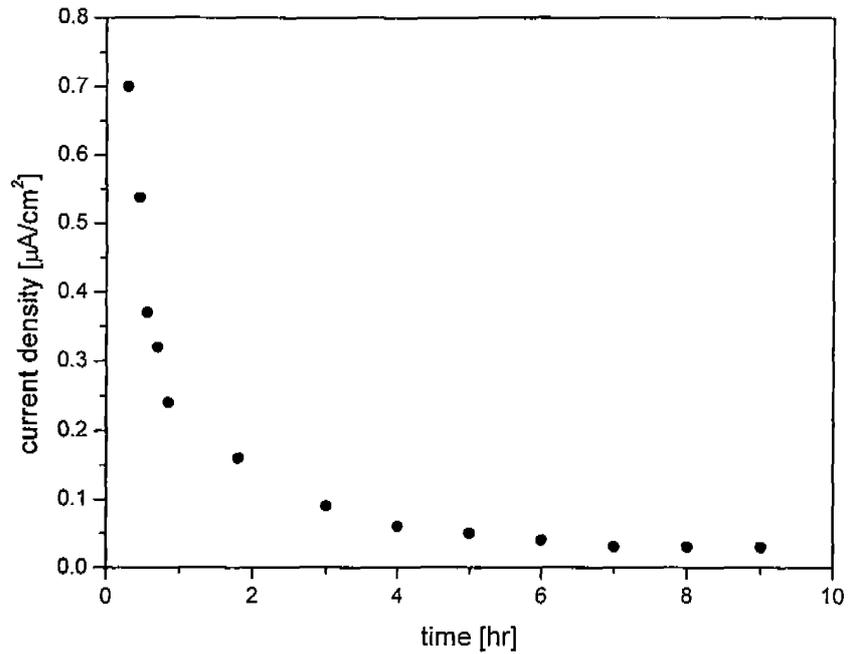


그림 157. 시간에 따른 부식율의 감소.

$$i_{\text{pass}} = k' \frac{dx}{dt} \quad (k' \text{은 비례상수})$$

이것을 적분하면 필름 증가가 로그함수 형태로 나타난다.

$$x = A + B \log t \quad (x \text{는 필름두께, } A \text{와 } B \text{는 상수})$$

부동태 필름내의 제한된 이온의 이동은 낮은 양극 부식율이나 전류밀도 i_{pass} 에 의한 다 할지라도, 전자 전도성은 상대적으로 높다. 쉬운 전자이동은 부동태 필름이 안정된 상태에서 표면 전위차를 제어하기 위한 half-cell 반응을 허용하며, 전도작용은 부동태 필름의 반도체 물성을 가정하여 설명된다. half-cell 반응의 동역학은 부동태 필름을 통과하는 전자이동을 결정하는데 사용되어왔으며 전자가 양극방향보다 음극방향으로 쉽게 이동하는 비대칭은 많은 부동태 전극에서 일반적이며 이것은 n-type 반도체의 특성을 갖는다[31-40].

제 5 절. 연구수행결과

1. 전기탈이온 시스템의 공정설계 및 개발

가. 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수의 제조

원자력 발전소용 보충수 생산을 위해 RO-CEDI 접합공정이 개발되었고, 이와 관련된 연구가 수행되었다. RO 공정은 CEDI 전처리 단계로서 특성분석이 이루어졌으며, 여러 가지 공정변수에 따른 영향이 조사되었다. 온도에 의한 플럭스증가는 열역학적 모델을 적용한 결과 확산에 의해 크게 지배를 받는다는 결론을 얻을 수 있었다. 유입수 농도에 대한 RO system의 변화는 RO system의 유출수 농도가 유입수의 농도에 선형적으로 변함으로서 후공정인 CEDI 공정에 중요한 요소로 작용할 수 있음을 보여주었다. 또한 유입수와 유출수의 농도에 대한 식의 계산결과 유입수의 적절농도를 구함으로서 전기탈이온 공정의 유입수로 사용가능성을 판단하는 중요자료로 사용될 수 있음이 판단되었다. 최적의 운전 조건하에서 RO 공정의 운전결과 유출수는 $2.3 \mu\text{s/cm}$ 으로 나타났다. 원자력 발전소용 보충수 생산을 위한 후처리 공정으로서 전기탈이온 공정을 이용하여 공정변수에 따른 분석을 시도하였다. 그 결과 온도의 영향에 의해서 전기탈이온 공정은 더 높은 성능을 보임을 알 수 있었고, 이는 온도의 증가가 결국 이온의 이동도를 증가시키고 전체적으로 전도도를 증가시킴으로서 저항의 감소로 이어짐으로 판단되었다. 따라서, 저항의 감소는 결국 같은 포텐셜 하에서 전류의 증가를 가져오고 더 많은 이온 플럭스가 결국 제거율의 증가와 전기탈이온 공정의 성능 향상으로 나타난다고 판단되었다. 유입수의 유속 증가는 유입수의 전기탈이온 시스템내의 체류시간의 감소로 인한 이온교환수지와 접촉시간이 줄어들므로써 결국 유출수의 수질의 악화로 나타남을 알 수 있었다. 전기탈이온 공정에서의 메커니즘 분석을 위한 실험 결과는 전기탈이온 공정이 이온교환수지에서 이온교환품의 형태에 의해서 영향을 받는 사실을 보여주었고, 전기탈이온 공정의 윗부분과 아랫부분에서 일어나는 현상이 아랫부분에서는 주로 탈염이 윗부분의 물분해 현상으로인한 전기적 재생이 일어남을 보여주었다. 또한, 초순수 제조를 위한 최적조건에서의 전기탈이온 공정운전은 유입수 이온의 99%를 제거하고 유출수가 약 $16.7\text{M}\Omega \text{ cm}$ 를 보여줌으로서 원자력 발전소용 보충수로서 사용가능성을 확인시켜 주었다. 한국형 원자력 발전소 3,4호기와 7,8호기의 수질기준을 비교했을 때 모든 이온의 수질기준을 전기탈이온 공정이 만족시킴을 알 수 있

었다.

나. 전기탈이온 시스템 장치의 개선 및 장기안정성 연구

전기탈이온 시스템의 처리의 신뢰성을 확인하기 위해 300 시간동안 막 유효면적 1000 cm²에서 장기 안정성 검사가 수행되었다. 비저항이 1 MΩcm 이상을 나타냄으로서 안정된 제거효율을 나타내었으며 유입압력 또한 0.2 atm으로 무시할 수 있는 수준이었기 때문에 장치를 Scale-up할 때 수두손실로 인한 제약이 없음이 확인되었다. 따라서 300 시간동안 전기탈이온 시스템의 장기 안정성 검사에서는 처리의 신뢰성이 입증되었다.

다. 마그네틱 필터와 전기탈이온 시스템과의 연계

원자력 발전소에서의 방사성 부식생성물의 제거를 위한 이온성 물질과 입자성 물질의 제거를 위해 마그네틱필터-전기탈이온 연계실험이 수행되었다. 유속과 회전수에 따라서 최적의 마그네틱필터 시스템의 공정조건이 도출 되었고, 전류밀도 및 포텐셜 변화에 따른 전기탈이온 공정의 운전조건이 도출 되었다. 연계실험을 이용하여 이온성 물질과 입자성 물질의 제거시 동시에 99%의 제거효율을 가지는 것으로 판명되었고, 원자력 일차냉각수 정화에 효과적인 공정이 될 수 있음을 입증하였다. 마그네틱 필터 시스템과의 연계성을 위해 개발된 분당 2L의 처리 용량을 가지는 전기탈이온 공정은 pilot 시스템의 크기로 개발된 전기탈이온 장치의 제거효율은 99%이었으며, RO의 유출수를 이용할 경우 초순수를 제조할 수 있음으로서 전기탈이온 스케일업의 기술력을 확보할 수 있었고, 대용량 전기탈이온 장치의 개발의 가능성을 높여주었다.

2. 이온전도성 스페이서의 개발 및 특성분석

가. 방사선 그래프트 이온교환막 제조

방사선그래프트 이온교환막은 상용이온교환막과 비교하여 성능이 다소 떨어지나 상용 이온교환막과 유사한 운반율, 기계적 물성, 이온선택성을 나타내는 것으로 측정되었으며 전기저항과 이온교환용량에 있어서는 상용 이온교환막보다 우수한 결과를 나타내는 것으로 조사되었다. 그러나 전기탈이온 시스템을 사용하기 위해서는 무엇보다 기계적 물성이 우수해야 한다. 전기탈이온 시스템은 매우 낮은 유입수로 인해 높은 전기저

항이 이온교환막에 걸리며 유체의 난류형성으로 인해 수리적 저항 또한 매우 높다. 현재 이러한 원인 때문에 상용이온교환막은 PASTE법에 의해 합성되고 있다. 따라서 PASTE법에 의한 이온교환막 합성이 방사선 그래프트 방법과 병행해야 할 것으로 사료된다.

나. 플라즈마 그래프트 방법에 의한 이온교환 스페이서의 합성방법 개발

그래프트 방법에 의한 이온교환스페이서 합성방법 개발은 플라즈마 조사를 이용한 폴리프로필렌 부직포에 관능기를 도입하여 수행하였다. FT-IR 특성분석 결과 성공적으로 sulfonic group이 도입된 것으로 판명되었으며 그래프트율 최대 88 %, 이온교환용량 최대 2.8 meq/g, 함수율 75 %, equiconductance point 2950 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 로 조사되었다. 플라즈마를 이용한 이온교환스페이서의 합성방법은 기존 상업용 이온교환섬유가 1.0 meq/g을 나타내는 것과 비교하여 매우 효과적인 방법으로 판명되었다. 차기년도 연구 개발에서 플라즈마 조사 장치의 보완설비만 이루어지면 괄목할만한 성과가 기대된다.

다. 이온전도성 스페이서의 합성 및 특성분석

본 연구의 목적은 전기탈이온 장치의 이온전도성 스페이서로 사용되어진 이온교환수지와 이온교환섬유의 장점을 취해 높은 이온교환용량과 취급의 용이성을 높인 새로운 이온전도성 스페이서를 개발하는 데 있다.

알로파네이트/비렛 가교에 의한 폴리우레탄은 hard segment와 soft segment로 상혼합을 일으켜 형태학에 영향을 주며 탄성적인 성질을 증가시키고 특히 영구변형을 감소시키기 때문에 이온전도성 스페이서로 적합한 기계적 물성을 갖는 것으로 조사되었다. 이온교환함량에 따른 전기전도도와 수분함량 그리고 이온교환용량의 변화를 측정한 결과 이온교환수지와 폴리우레탄의 비율은 70 대 30의 비율이 적합한 것으로 측정되었다.

원자력 발전소에서 방사선 피폭의 주요한 원인이 되는 코발트 이온의 pH에 대한 영향을 조사한 결과 코발트 이온은 pH 8.5 이상에서 수산화이온과 침전을 나타내는 것으로 조사되었으며 이온교환폴리우레탄의 흡착능에 의해 pH 2 ~ 8 사이에서 99 % 이상 제거되는 것으로 조사되었다. 이온교환폴리우레탄은 이온교환수지를 폴리우레탄으로 고정화한 전도성 물질로서 이온교환수지를 감싸고 있기 때문에 이온교환수지의 이온교환작용을 방해하는 것으로 조사되었다. 따라서 코발트 100 ppm을 처리할 경우 이

온교환수지는 150 mg, 이온교환폴리우레탄은 500 mg이 소요되는 것으로 측정되었다. 코발트 100 ppm을 99 % 제거하는데 소요되는 시간은 이온교환수지의 경우 4 시간, 이온교환폴리우레탄은 5 시간으로 조사되었다. 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄의 흡착등온식은 Langmuir isotherm을 따르는 것으로 판단되었으며 두 이온의 흡착용량과 흡착에너지가 비교분석되었다. 흡착반응속도를 조사한 결과 이온교환폴리우레탄이 폴리우레탄의 방해로 기인하여 2배정도의 차이가 발생하는 것으로 조사되었으며 이러한 반응속도의 율속단계는 film diffusion으로 분석되었다. 위와 같은 특성분석은 비전기장 하에서 이온전도성 스페이서의 특성분석을 위한 방법이다.

전기장하에서 이온의 이동경로를 파악하기 위해 porous-plug 모델을 이용하여 조사되었다. 전기탈이온 시스템의 이온교환폴리우레탄을 통한 이온의 이동경로는 이온교환폴리우레탄만을 경유하는 경우, 이온교환폴리우레탄과 용액을 경유하는 경우, 용액만을 경유하는 경우로 분류할 수 있다. 이온전도성 스페이서로 사용되기 위해서는 이온이 대부분 이온전도성 스페이서로 경유하여 전기장하에서 이동속도를 촉진시켜야 한다. 그러기 위해서는 이온전도성 스페이서의 전기전도도가 용액의 전기전도도보다 커야 하며 대부분의 전류는 이온전도성 스페이서를 경유하게 됨으로서 전기탈이온 시스템의 전기저항을 최소화할 수 있다. 전기탈이온 시스템의 전력소모를 예측할 수 있는 전기전도도 또는 전기저항 모델을 개발하였다. 전기전도도 모델은 전력소모량을 예측할 수 있게 함으로서 전기탈이온 시스템의 운전비용 예측에 중요한 정보를 줄 수 있는 모델이다.

라. 양이온 교환수지 및 이온전도성 스페이서의 금속흡착 특성연구

본 연구의 목적은 전기탈이온 장치의 이온전도성 스페이서로 사용되어진 이온교환수지와 이온교환섬유의 장점을 취해 높은 이온교환용량과 취급의 용이성을 높인 새로운 이온전도성 스페이서를 개발하는 데 있다.

알로파네이트/비렛 가교에 의한 폴리우레탄은 hard segment와 soft segment로 상혼합을 일으켜 형태학에 영향을 주며 탄성적인 성질을 증가시키고 특히 영구변형을 감소시키기 때문에 이온전도성 스페이서로 적합한 기계적 물성을 갖는 것으로 조사되었다. 이온교환함량에 따른 전기전도도와 수분함량 그리고 이온교환용량의 변화를 측정한 결과 이온교환수지와 폴리우레탄의 비율은 70 대 30의 비율이 적합한 것으로 측정되었다.

원자력 발전소에서 방사선 피폭의 주요한 원인이 되는 코발트 이온의 pH에 대한 영향을 조사한 결과 코발트 이온은 pH 8.5 이상에서 수산화이온과 침전을 나타내는 것으로 조사되었으며 이온교환폴리우레탄의 흡착능에 의해 pH 2 ~ 8 사이에서 99 % 이상 제거되는 것으로 조사되었다. 이온교환폴리우레탄은 이온교환수지를 폴리우레탄으로 고정화한 전도성 물질로서 이온교환수지를 감싸고 있기 때문에 이온교환수지의 이온교환작용을 방해하는 것으로 조사되었다. 따라서 코발트 100 ppm을 처리할 경우 이온교환수지는 150 mg, 이온교환폴리우레탄은 500 mg이 소요되는 것으로 측정되었다. 코발트 100 ppm을 99 % 제거하는데 소요되는 시간은 이온교환수지의 경우 4 시간, 이온교환폴리우레탄은 5 시간으로 조사되었다. 이온교환수지와 이온교환폴리우레탄의 흡착등온식은 Langmuir isotherm을 따르는 것으로 판단되었으며 두 이온의 흡착용량과 흡착에너지가 비교분석되었다. 흡착반응속도를 조사한 결과 이온교환폴리우레탄이 폴리우레탄의 방해로 기인하여 2배정도의 차이가 발생하는 것으로 조사되었으며 이러한 반응속도의 율속단계는 film diffusion으로 분석되었다. 위와 같은 특성분석은 비전기장 하에서 이온전도성 스페이서의 특성분석을 위한 방법이다.

전기장하에서 이온의 이동경로를 파악하기 위해 porous-plug 모델을 이용하여 조사되었다. 전기탈이온 시스템의 이온교환폴리우레탄을 통한 이온의 이동경로는 이온교환폴리우레탄만을 경유하는 경우, 이온교환폴리우레탄과 용액을 경유하는 경우, 용액만을 경유하는 경우로 분류할 수 있다. 이온전도성 스페이서로 사용되기 위해서는 이온이 대부분 이온전도성 스페이서로 경유하여 전기장하에서 이동속도를 촉진시켜야 한다. 그러기 위해서는 이온전도성 스페이서의 전기전도도가 용액의 전기전도도보다 커야 하며 대부분의 전류는 이온전도성 스페이서를 경유하게 됨으로서 전기탈이온 시스템의 전기저항을 최소화할 수 있다.

3. 전기탈이온 공정의 이동현상

가. 약이온종인 붕산의 제거기작

이온교환수지와 이온교환섬유를 충전한 전기탈이온 공정을 이용하여 붕산의 제거가 연구되었다. 매우효과적인 결과를 얻을 수 있었으며 전기탈이온 공정의 적용가능성을 보여주었다. 이온전도성 스페이서인 이온교환수지와 이온교환섬유는 물분해 현상을 이용하여 약이온종의 물질전달을 촉진시킨다. 바이폴라면(bipolar interface)에서의 물분해

현상은 반대되는 전하의 이온교환매체가 만나는 접촉부위에서 일어난다. 이산화탄소나 실리카, 붕소와 같은 약이온 종은 전기탈이온 공정에서 일어나는 물분해 현상으로 인해 쉽게 이온화 된다. 결과적으로 물분해 현상의 제어는 전기탈이온 공정에서 약이온 종의 제거에 대한 척도이다. 고순수의 생산에서 붕소의 제거가 지난 몇 년동안 각광을 받았다. 비록 역삼투 공정이 이온과 실리카 제거에 매우 좋은 성능을 보이지만, 붕소의 제거에는 효과적이지 않았다. 뿐만 아니라, 붕소는 이온화가 잘 되지 않기 때문에 이온교환법을 이용하여 잘 제거되지 않고 이온교환수지에서 낮은 선택도를 가지고 있기 때문에 break through가 일어나게 된다. 본 연구에서, 전기탈이온 공정이 성공적으로 원자로 일차냉각수내의 붕소의 제거에 우수한 것을 증명하였다. 추후연구는 매개체 파울링과 장기안정성 테스트가 필요하다고 생각된다.

나. pH 조절기작

원자로 일차냉각수의 pH 조절을 위한 전기탈이온법이 연구되었다. 그 결과 전기탈이온 공정에서의 물분해 현상은 주로 반대되는 전하가 만나서 생기는 바이폴라면에서 주로 일어남을 알 수 있었고, 이러한 물분해 현상은 전류밀도가 높을 경우 더욱더 많이 일어남을 증명할 수 있었다. 이러한 연구를 기반으로 해서 양이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템을 개발하고 전류밀도에 따른 실험이 수행되었다. 양이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템은 물분해 현상이 전류밀도에 따라서 유출수의 pH가 일정하게 함으로서 제어가 가능함을 보여주었다. 하지만, 음이온교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템은 pH가 시간에 따라 증가함을 보여주었다. 이러한 현상은 현재까지 사용되고 있는 이온교환매개체가 일반적으로 사차 아민그룹이기 때문에 생기는 것으로 밝혀졌다. 즉, 4차 아민그룹이 전기장하에서 degradation이 일어나고 3차 아민그룹으로 바뀌며, 결국 3차 아민그룹이 물과의 proton transfer reaction을 일으켜 물분해를 촉진시키는 것으로 나타났다. 음이온 교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템은 시간이 감에 따라서 3차 아민 그룹이 증가하게 되고 그로 인해 물분해가 가속화되어 pH 조절이 되지 않는 것으로 생각되어진다. 결국 음이온 교환수지를 proton transfer reaction을 일으키지 않은 새로운 매개체로 개발이 되었다면 원자로 일차냉각수 계통의 pH 조절의 가능성을 확인 할 수 있음을 보여주었다. 또한, 지난년도에 수행된 피리디움을 이용한 저물분해 이온교환막의 개발법을 전기탈이온 시스템의 이온교환매개체에 적용한다면 저물분해로 인해서 pH 조절이 가능하다고 생각된다. 이번 연도의 중요목표 였던 pH 조

절기작이 밝혀졌으며, pH 조절법이 새롭게 제시되었다.

다. 코발트 및 철이온의 제거기작

코발트와 철이온은 일차냉각수내의 방사성 피폭의 주요물질중의 하나이다. 이러한 코발트와 철이온의 제거기작을 밝히는 것은 전기탈이온 공정의 원자로 일차 냉각계통의 적용에 매우 중요하다. 코발트와 철이온의 제거기작을 밝히기 위해서 이론적인 접근이 시도되었다. 운동방정식과 Nernst-Plank 식이 적용이 되었으며, 그 결과 전기탈이온 공정의 아랫부분에서 이온이 주로 제거되며 윗부분에서 물분해로 인한 potential의 증가가 결국 이온의 이동을 촉진시키는 것으로 나타났다. 또한, 이온의 이동속도의 기준이 되는 이동도(mobility)를 전기탈이온 시스템 내에서 구함으로서 상대적인 이온의 이동속도를 예측할 수 있었으며, 이는 차후 전기탈이온 공정개발시 포텐셜의 변화에 따라서 이온의 전기탈이온 공정에서 제거량을 예측할 수 있는 좋은 자료가 될 수 있다. 이번에 연구된 철과 코발트 이온은 이온교환매개체가 완전히 치환이 되어 있을 경우 이론적인 Nernst-Plank 식을 따름을 보여주었다.

라. 전기탈이온 전기저항 모델의 개발

전기탈이온 시스템의 운전조건에 대한 정보를 알기위해 전기전도도 모델이 개발되었다. 이온교환수지가 Lanmuir 흡착동온식을 따른다고 가정이 되었으며, 전기전도도 모델식을 물분해가 일어나지 않는 상황하에서 전기탈이온 공정에 적용시 전력소모량을 예측 할 수 있었으며, 상당부분 타당하였다. 이는 전기탈이온 공정의 원자로 일차냉각계통의 적용시 비용예측 및 현상이해를 가능하게 하였다.

마. 일차냉각수 수화학 및 표면처리기술 개발

전기탈이온 운전의 최적화를 위한 수화학연구가 진행되었다. 전기탈이온 공정의 실제 원자로 일차냉각수 정화에 적용하기 위하여 영광원전 3,4호기를 중심으로 원자로 일차냉각수가 실제로 분석되었다. 이는 원자로 일차냉각수의 특성을 파악하고 향후 저농도 조건에서 전기탈이온 공정을 운전할 수 있는 기초 자료를 제공하였다. 또한, 전기탈이온 공정의 원자로 일차냉각수 정화공정에 적용시 전기탈이온 공정의 최적인전을 위하여 원자로 일차냉각계통재질의 부식생성물 저감연구가 일차냉각계통의 표면처리 기법과 함께 수행되었다. 연구수행결과 수화학적 요인의 변화 (pH의 변화 및 아염주

입법과 같은 용존불순물의 첨가)로 인하여 변하는 방사성 부식생성물의 성질을 통하여 고온부식연구와 표면반응현상의 이해에 대한 자료를 제공하였고, 일차냉각계통의 부식 메커니즘의 조사가 수행되었다. 이러한 연구는 전기탈이온 공정운전에 대한 최적조건을 제시하였으며, 원자로 일차냉각계통의 오염기작과 최소화 방안에 이해를 증진시켰다.

제 3-2 장 연구개발수행 내용 및 결과

[마그네틱 필터를 이용한 부식생성물 제거] 분야

제 1 절 방사성 부식생성물

원자력 발전소 일차냉각재 계통에는 핵연료를 연속적으로 연소시키기 위해 중성자속이 일정하게 유지되는 원자로가 있다. 냉각재 계통내 부식생성물이 원자로내에서 중성자와 반응하여 강한 방사능을 방출하는 부식생성물인 크러드(CRUD)를 생성하는데 운전이력에 따라 방사능 및 침적물의 두께가 증가하는 경향을 보인다. 최근에 개선된 수질관리 기법(고 pH 운전, 저 Co재질 사용, 정지화학처리시 부식생성물 제거 등)을 적용하면서 발전소 계통내의 방사능 준위를 낮추는 노력을 해오고 있지만 여전히 작업자피폭의 주요 원인 중 하나는 크러드이다. 그림 1에 가압경수형 원자력 발전소 일차계통내에서 방사성 부식생성물이 발생하는 일반적인 메커니즘을 나타내었다.

1. 방사성 부식생성물의 발생 및 거동

원자력발전소를 운영하는데 가장 큰 장애물중의 하나가 바로 방사성 부식생성물이다. 방사성 부식생성물은 안정한 원소인 부식생성물이 냉각재와 함께 이동하다가 노심의 열전달 표면 즉 핵연료봉에서 침적된 후 중성자나 양자와 핵반응하여 생성되거나 노심 재질의 금속물질이 방사화되어 생성된다. 생성된 CRUD는 물질의 평형법칙에 따라 냉각재 전 영역으로 확산된다. 이러한 방사성 부식생성물의 생성을 피할 순 없지만 보충수 순도유지, 절제된 수질관리 및 방사화되기 전에 부식물질을 정화하는 방법으로 핵연료 표면에 침적되는 부식물량을 줄임으로서 결국 방사성 부식생성물의 생성율을 낮출 수 있다. 가압경수로 원전에서 생성되는 주요 방사성 부식 생성물들을 표 1에 나타내었다. 진하게 표시된 다섯 개의 핵종이 거의 대부분을 차지하고 있으며, 가장 주요한 핵종들이라 할 수 있다.

방사성 부식생성물의 침적물들은 냉각재의 수력학적 전단력에 의해 침식과 파쇄 및 침적물의 자체 용해와 마모 등의 현상으로 노심 내에서 떨어져

나온다. 냉각재내의 방사성 부식생성물은 용해성과 입자성으로 존재하면서 냉각재내 전체통으로 이동된다. 방사선 구역내 기기의 유지 및 점검을 위해 작업자가 접근할 때 주요 피폭원이 부식생성물에서 나오는 α 선 방출 핵종이며 이중에서 특히 Co-60, Co-58, Zn-65, Mn-54 및 Fe-59들이 계통 선량을 올리는 주요 요인이며 반감기가 긴 Fe-55, Ni-63 및 Co-60들은 방사성폐기물의 취급과 처분시에도 특별한 관리가 요구되는 핵종들이다.

가. 부식과 유출[2][3]

원차계통의 재질금속들은 정상운전중 수소기체의 주입으로 환원조건(Reducing Condition)을 유지하고 있음에도 불구하고 열역학적으로 불안정하여 보다 안정한 산화물의 형태로 변형되려고 하는 경향이 있다. 재질금속이 처음 냉각재와 접촉하게 되면 매우 빠르게 부식이 진행된다(Active Corrosion). 그러나 부식이 진행됨에 따라 금속표면에 산화막이 형성되고 냉각재와 금속재질의 직접적인 접촉이 방해를 받아 부식율이 점차 낮아지며 결국 부식생성물의 유출과 부식이 평형상태에 도달하게 된다(Passive Corrosion). 금속재질이 부식되는 동안 일부의 부식생성물들은 침식(Erosion)이나 용출(Dissolution)에 의하여 냉각재내로 유출되는데 이렇게 유출된 부식생성물들이 노심에서 방사화되어 발전소 방사선준위의 증가에 직접적 원인이 된다.

원자력발전소는 운전초기의 짧은 기간을 제외하고 안정한 산화막의 존재하에 운전된다. 그러므로, 산화보호막이 형성된 후 평형상태에서의 부식과 유출이 발전소 방사선준위에 중요한 인자가 된다. 가압경수로에서 형성된 산화막은 겹층(Double Layer)으로 이루어져 있다. 겹층의 산화막이 형성되는 과정에 대해서는 여러 의견이 있지만 일반적으로 금속원소가 산화됨에 따라 형성된 Fe, Ni, Cr의 용해성 이온들이 산화막과 금속재질의 경계면에서 결정을 이루어 내층을 형성하거나, 산화막의 세공을 통하여 냉각재와 산화막의 경계로 확산되어 나온 후 침전되어 외층을 이루는 것으로 알려져 있다.

이와 같은 과정은 처음 Potter와 Mann의 고온알칼리용액에서 탄소강으로 실시한 실험에서 관측되었지만, Lister에 의해 스테인레스강의 경우에도 유사한 과정에 의하여 Cr농도가 높은 스피넬 구조의 내층과 Ni-Ferrite의 외층으로 산화막이 형성됨이 발견되었다. 또한, 인코넬-600경우도 유사한 것으로 알려져 있다. 부식진행중 산화막의 세공을 통하여 냉각재 표면으로 확산된 용해성 이

온들은 전부 그 위치에 그대로 침전되는 것이 아니라 유체 흐름의 형태에 따라 일부 냉각재내로 유출된다. 부식생성물의 유출은 이외에도 산화막으로부터 직접 용출되거나 유체의 전단력에 의한 침식으로 인하여 발생된다. 일반적으로 유출율은 부식율에 비례하기 때문에 부식에 영향을 주는 인자들은 마찬가지로 유출율에도 같은 영향을 미치게 된다.

금속의 부식에 영향을 주는 주요 인자는 냉각재의 수소이온농도(pH), 온도 및 용존 산소의 양이다. 이 중에서 수소이온농도는 중요한 인자로서 pH가 증가함에 따라 부식율과 유출율은 감소한다. pH 10-12에서 부식율이 최소가 되며, 이때 생성된 부식막은 매우 안정되어 있어 유출율도 극히 작은 것으로 알려져 있다.

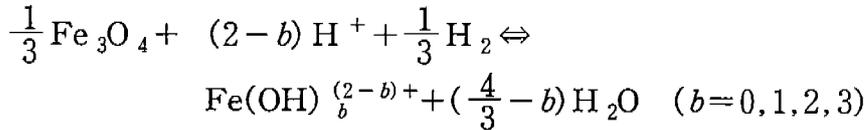
발전소의 정상 출력운전시 반응도 조절용으로 첨가되는 H_3BO_3 는 냉각재를 산성화시키는데 이를 방지하기 위하여 LiOH나 KOH가 사용된다. pH 조절용으로 LiOH나 KOH가 NH_3 보다 더 효과적인 것으로 알려져 있다. 현재 대부분의 가압경수로의 경우 LiOH를 사용하고 있다. Fletcher는 H_3BO_3 가 1,500ppm 일 경우 LiOH로 산성도 조절을 한 경우와 안한 경우 부식율 차이를 표4에서 보여준다.

Cohen과 Meek에 의하면 온도 265°C에서 LiOH첨가에 의한 pH가 6.68이상 일 때 핵연료 피복재 표면에 침적된 부식생성물의 증가가 중지되고 일정하게 유지됨이 발견되었다. 온도가 증가함에 따라 탄소강을 제외한 대부분의 금속에 있어서 부식율은 감소한다. 그러나, 스테인레스강 304의 경우 250~350°C 사이에서는 거의 온도에 무관한 것으로 알려져 있다.

용존 산소의 농도가 증가함에 따라 탄소강을 제외한 대부분의 금속에 대한 부식율과 유출율은 증가한다. 탄소강의 경우에는 온도에 따라 일정 산소농도 범위에서 산소가 부식 및 유출을 억제시키는 작용을 하는 것으로 알려져 있다.

자성산화철은 일정한 KOH농도에서 온도에 따라 용해도가 감소 또는 증가한다. 이러한 현상은 LiOH에서도 마찬가지이다. 용액의 pH가 증가하면 용해도가 최소가 되는 온도는 점점 낮아진다. 용해도가 최소가 되는 온도(Zero Temperature Coefficient of Solubility)가 냉각재 입구관 온도가 되도록 pH를 조절하면 노심에서 침전에 의한 침적은 거의 발생하지 않게 된다. 용해도가 최소가 되는 온도와 냉각재 입구관 온도가 동일하게 되는 보론과 리튬농도는

Sweeton과 Base의 자성산화철에 대한 용출침전 반응식을 이용하여 다음과 같이 계산된다.



나. 이동과 침적[3][4][5]

용출 및 침식에 의하여 유출된 부식생성물은 이온 또는 부유 입자의 형태로 냉각재 내에 실려 계통을 순환하게 된다. 냉각재 내는 계통을 순환하면서 온도가 국지적으로 바뀌게 되는데 이에 따라 용해도도 주기적으로 변하게 된다. 이러한 용해도의 변화는 부식생성물의 침적에 중요한 역할을 한다. 즉, 용해도가 감소하게 되면 금속이온들은 침전되어 부유입자로 바뀌거나 산화막 표면에서 결정을 이루고 반대로 용해도가 증가하게 되면 역현상이 발생한다. 냉각재내의 부유입자들은 수 μm 이하의 크기가 대부분으로 이들은 다음과 같은 반응에 의하여 전하를 띄게 되어 콜로이드처럼 행동한다.



이 반응은 용액이 알칼리성일때는 오른쪽으로, 산성일때는 왼쪽으로 진행된다. 전하가 중성이 되는 pH를 PZC(Point of Zero Charge)라 하는데 이는 부식생성물 입자의 종류와 냉각재 온도에 따라 달라진다. 계통표면의 산화막도 마찬가지로 전하를 띄게 되는데 부유입자의 전하의 극성과 전위차에 따라 침적이 결정된다. 이와 같이 냉각재에 실려 이동되는 부식생성물들이 핵연료 표면에 침적되면 중성자조사를 받아 방사성 핵종으로 바뀌어 발전소의 방사선준위를 높이게 된다. 현재 대부분의 가압경수로에서 적용하고 있는 수질관리 방법은 부식생성물의 노심내 침적을 억제하는데 주안점을 두고 있다.

다. 부식생성물 존재 및 이동의 영향인자[6]

핵연료 피복관에 침적된 침적물과 원자로 냉각재의 부식생성입자들은 부식 생성 핵종등의 거동에 대한 구체적인 증거들로서 그 동안 많은 연구의 대상이 되어왔으나 계통에서 일어나는 침적과 누출과정에 대한 정량적 취급은 만족할 만하지 못하다. 원자로 냉각재내의 콜로이드와 그 보다 큰 입자들의 거동을 이해하기 위한 연구에서는 산화금속이 수용액속에 존재 시에 요구하는 전하에 의한 영향들을 반드시 고려하여야 한다. 전하에 의해 받는 영향으로는 고체표면에 입자들을 침적시키거나 서로 모이도록 하는 경향이 있다. 산화금속 표면에 존재하는 전하는 pH의 영향을 심하게 받는다.

용해성 부식생성물들은 냉각재에 의해 이동되며 용해도의 차이에 의해 침적되거나 용해된다. 니켈페라이트의 용해도는 온도, pH와 산화/환원(Redox) 포텐셜등 계통내의 위치에 따라 변화하는 인자들의 영향을 받는다. pH의 경우 위치와 시간에 따라 원자로 운전과 관련된 붕산의 양에 따라 변화하며 산화/환원 포텐셜의 경우도 용존 수소의 농도에 따라 변화한다. 이러한 변화에 따라 용해성 부식생성물의 농도 및 용해도 한계에 따라 침적의 증가와 감소를 가져오게 된다.

라. 부식생성물의 거동 요약 및 현황

크러드가 발생되고 이동하는 메커니즘은 다음과 같이 요약할 수 있다.

- 기저금속의 손실은 가용성 부식생성물의 냉각재내로의 유출을 야기하고 부식산화막의 내층을 형성한다.
- 일차계통에서의 부식생성물의 이동현상은 포화농도와 그 위치에서의 농도 구배에 의해 지배된다.
- 농도가 포화농도보다 작을 때는 기저금속의 유출과 내층의 용출이 함께 일어난다.
- 용액농도가 과포화 상태일 때는 가용성 부식생성물이 부식피막 표면에서의 석출과 용액에서 가용성 부식생성물이 입자성 부식생성물로의 확산이 함께 일어난다.
- 부식생성물의 냉각재와의 반응은 여러 가지 경로를 통해 가용성 부식생성물, 입자성 부식생성물 모두를 통해 반응하며, 가용성 부식생성물과 입자성 부식생성물의 상호반응은 가용성 부식생성물이 입자성 부식생성물로의 확

산과 입자성 부식생성물의 용해 및 냉각재로의 석출 등으로 고려한다.

- 용액내의 입자성 부식생성물은 이동하거나 외층에 누적되며, 외층에 누적된 부식생성물은 침식에 의해서 표면에서 제거된다.
- 입자성 부식생성물, 가용성 부식생성물들은 연속적으로 화학 및 체적 제어 계통을 통해 정화된다.
- 방사화는 가용성 부식생성물, 입자성 부식생성물들이 노심을 통과할 때 일어나며, 특히 부식생성물이 연료봉 표면에 축적될 때 일어난다.[1,2,3]

그림 2에는 위 요약된 내용을 바탕으로 한 방사성 부식생성물의 발생 및 이동 모델링을 도식화하여 나타내었다.

최근 본 연구실에서 입수한 자료(고리 4호기 운전자료)에 의하면 냉각재 내에 포함된 크러드의 주요핵종인 코발트 핵종의 경우 입자상으로 존재하는 양이 거의 반정도 됨을 알 수 있었고, 이를 제거하기 위해 원전에서는 미세필터를 이용하여 제거함으로써 방사능량의 일부를 저감하는 효과를 가져오고 있다. 그림 3은 운전주기별 냉각재내 코발트 핵종의 방사능 농도를 보여주고 있다. 8주기 이후 10 μ m mesh를 가진 미세필터를 적용 후 방사능량이 줄어드는 경향을 볼 수 있다.

표 1. 원전 냉각재내 방사성 생성물 반응식 및 생성원[1]

| 핵종 | 반감기 | 생성식 | 생성원 |
|-------|--------|---|---------------------|
| 3H | 12.26y | $10\text{B}(n,2\alpha)3\text{H}$ $6\text{Li}(n,\alpha)3\text{H}$ | 냉각재내 붕소 냉각재내 리튬 |
| 16N | 7.1s | $16\text{O}(n,p)16\text{N}$ | 냉각재 |
| 17N | 4.14s | $17\text{O}(n,p)17\text{N}$ | 냉각재 |
| 18F | 110m | $18\text{O}(p,n)18\text{F}$ | 냉각재 |
| 13N | 9.96m | $16\text{O}(p,\alpha)13\text{N}$ | 냉각재 |
| 24Na | 15h | $23\text{Na}(n,\gamma)24\text{Na}$ | 불순이온 |
| 41Ar | 1.83h | $40\text{Ar}(n,\gamma)41\text{Ar}$ | 냉각재로 공기유입 |
| 51Cr | 27.8d | $50\text{Cr}(n,\gamma)51\text{Cr}$ | 계통재질 성분 |
| 54Mn | 312d | $54\text{Fe}(n,p)54\text{Mn}$ | 계통재질 성분 |
| 59Fe | 45d | $58\text{Fe}(n,\gamma)59\text{Fe}$ | 계통재질 성분 |
| 58Co | 71d | $58\text{Fe}(n,\gamma)58\text{Co}$ | 증기발생기 세관 |
| 60Co | 5.24y | $59\text{Co}(n,\gamma)60\text{Co}$ | Stellite 와 니켈합금 |
| 64Cu | 12.9h | $63\text{Cu}(n,\gamma)64\text{Cu}$ | 17-4 pH Steel |
| 65Zn | 243.8d | $64\text{Zn}(n,\gamma)65\text{Zn}$ | 계통재질 성분 |
| 95Zr | 65d | $94\text{Zr}(n,\gamma)95\text{Zr}$ | 핵연료 피복재 |
| 110Ag | 249.8d | $109\text{Ag}(n,\gamma)110\text{Ag}$ | 제어봉 마모 |
| 181W | 130d | $180\text{W}(n,\gamma)181\text{W}$ | Steel, Carbides |
| 187W | 24h | $186\text{W}(n,\gamma)187\text{W}$ | Steel, Carbides |
| 122Sb | 2.7d | $121\text{Sb}(n,\gamma)122\text{Sb}$ | Pump Seals,Bearings |
| 124Sb | 60.2d | $123\text{Sb}(n,\gamma)124\text{Sb}$ | Pump Seals,Bearings |

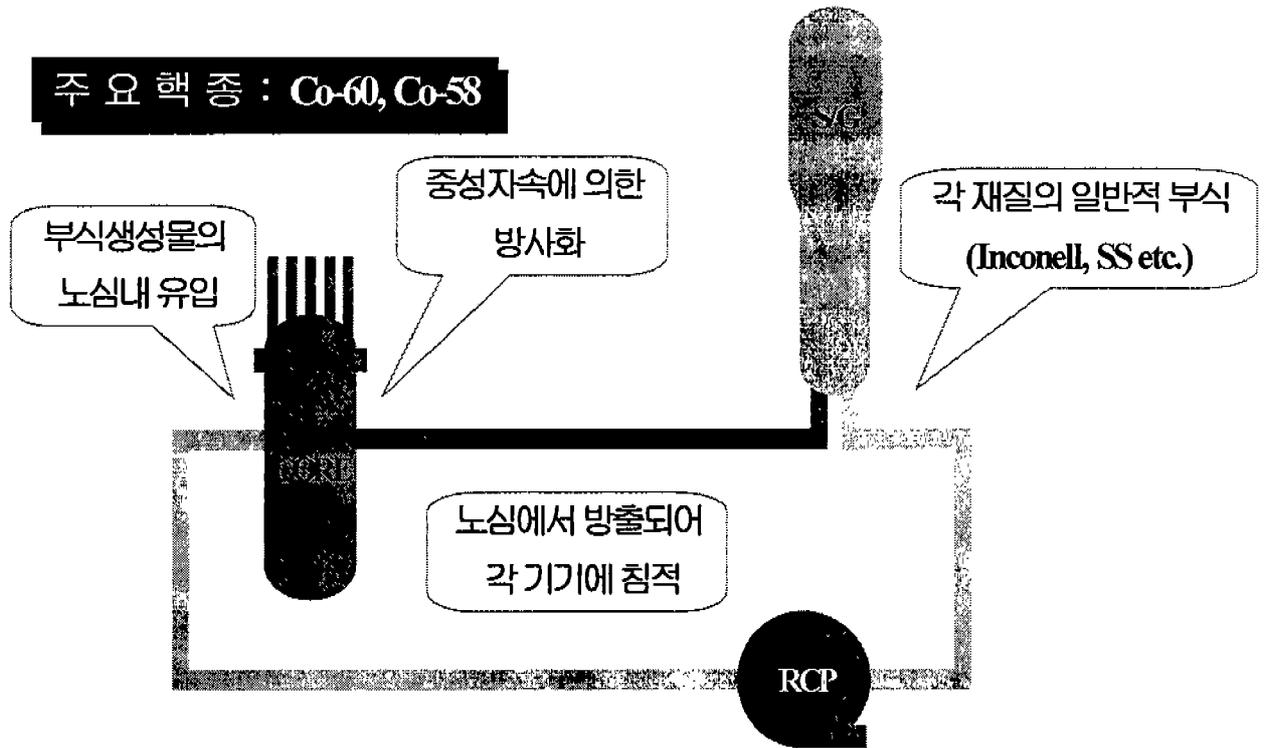


그림 1. 부식생성물의 발생 개요도

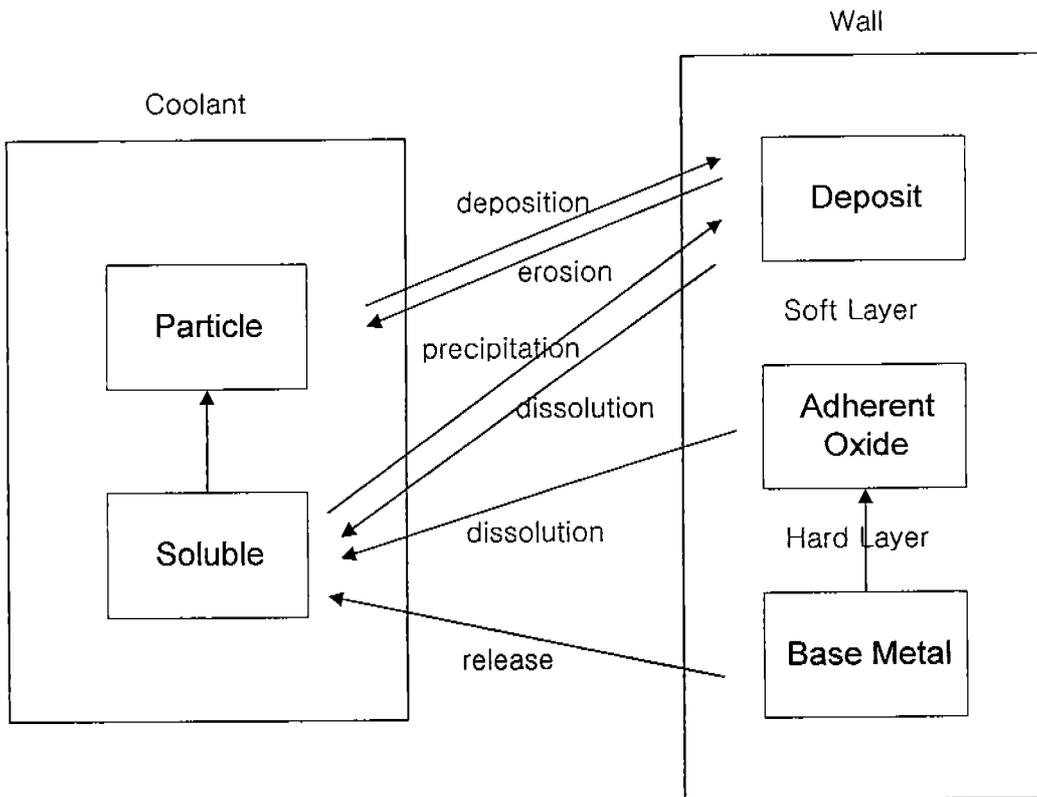


그림 2. 방사성 부식생성물의 발동 및 이동모델

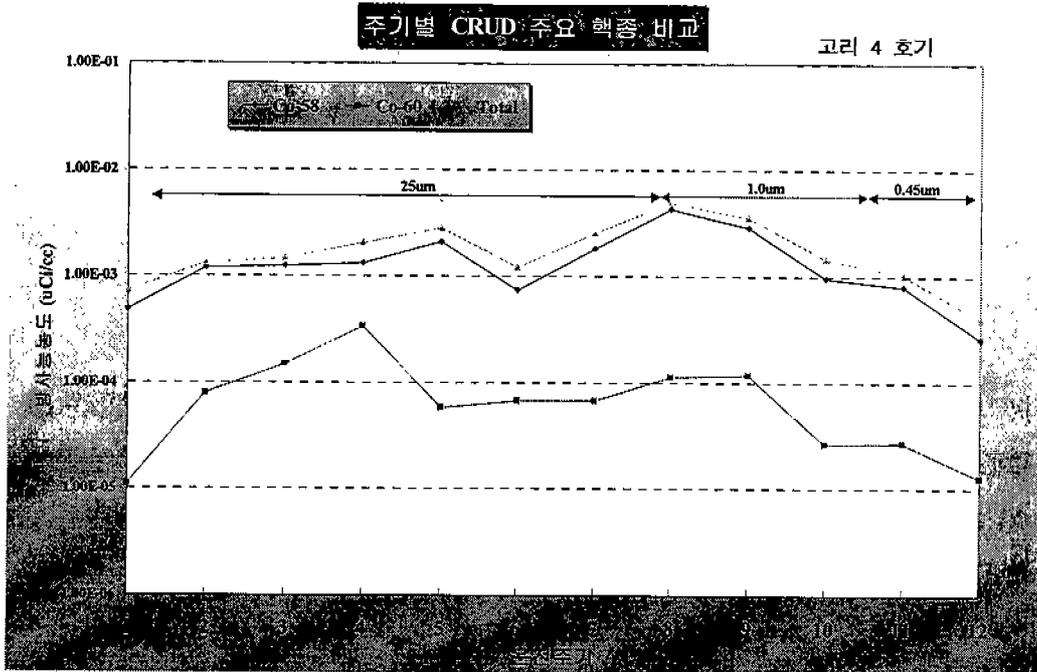


그림 3. 고리 4호기 운전 주기별 냉각재내 방사능 농도 (Co-58,60)

2. 방사성 부식생성물의 특성

가. 방사성 부식생성물의 물리화학적 특성[7,8]

원자로 냉각계통(RCS:Reactor Coolant System)의 냉각재에 노출된 금속들은 운전환경에서 형성된 화학적으로 안정된 금속 산화막으로 인해 부식에 대한 저항성을 갖게 된다. 인코넬 합금과 Stainless Steel은 부식율이 상대적으로 낮아 배관 재질로 사용되고 있으나 부식은 발생한다. 일부의 금속산화물이 냉각재로 떨어져 나오거나 용해되어 전 계통으로 이동되어 진다.

RCS내에서 누출된 산화물들의 이동현상은 물리·화학적으로 매우 복잡한 경로를 통하여 이루어지며 지금도 이 부분에 대해선 계속적으로 연구가 진행되고 있다. 누출된 물질들은 핵연료피복관에 침적되어 오랫동안 방사화 되어지고 이 방사화생성물 중 일부가 원자로 외부로 이동되며 원자로 냉각수 정화계통을 통해서 매우 적은 양의 방사화 생성물들이 제거된다. 원자로 계통내부에 침적되는 부식생성물의 화학조성은 상당히 변동적이지만 주된 조성은 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 형태의 비화학양론적 니켈페라이트이다. 농도는 낮지만 계통내에 코발트가 존재한다면 일반적인 조성은 $Co_yNi_xFe_{3-x-y}(x+y \leq 1, y \ll x)$ 가 된다 원자로 내에 비등이 일어나는 표면에서는 니켈페라이트의 화학양론수 x 가 1이상에서 변화하게 되고 이것은 NiO 와 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ 가 공존하는 것을 나타낸다. 원자로 내부에서 발생하는 환원반응에는 3가 Fe가 금속 Fe가 아닌 2가 Fe로 환원될 수 있다. 2가 Ni은 쉽게 금속 Ni로 환원될 수 있으나 열역학적 관점에서 보면 2가 Co가 금속 Co로 환원하기 위해서는 정상적인 RCS 수화학의 농도보다 매우 높은 용존수소의 농도가 필요하다.

산화반응에서는 2가 Fe는 3가 Fe로 산화될 수 있지만 2가 Ni이나 2가 Co는 더 이상 산화되지 않는다. 그러나 금속 Ni이나 금속 Co가 존재한다면 이들은 쉽게 2가로 산화될 수 있다. 실제로 기저금속(base metal)과 산화방지막 상부에는 두 개의 침적층이 존재한다. 그 중 안쪽의 영구침적층은 원자로 정지시 수화학 변동에 따른 영향이 극히 미비한 영역이며 그 바깥에 있는 침적층은 수화학 조건 변동에 따른 영향을 매우 많이 받는 부분이다. 이들 두 부분의 화학 조성은 경우에 따라 다르게 나타나며 온도의 영향을 받는다. 증기발생기 튜브의 안쪽 층이 Ni-Cr-Fe 스피넬 부식막인 것에 반하여 핵연료피복관은 주로 Ni

켈페라이트로 이루어져 있다. 바깥층은 대개 모든 부분에서 니켈페라이트로 이루어진다[2].

냉각재내 방사성 핵종의 농도는 계통 재질과 정화 계통 운전에 크게 의존한다. Co-58과 Co-60의 농도는 계통재질에서 누출되지만 대부분의 핵종들은 핵연료 표면에서 방사화된 후 누출된다. 일반적으로 냉각재중의 방사능은 3가지 성분 즉, 입자성, 양이온성 및 음이온성으로 분리할 수 있다. 입자 및 이온별 분리실험 결과에 의하면 정상운전중인 원자력발전소의 냉각재 방사성 부식생성물중에서 Fe-55, Fe-59는 입자성으로만 존재(철산화물; α -Fe₂O₃의 용해도가 280℃에서 1ppb이하)하고 Cr-51은 용해성 음이온상태로 분리되는데 Cr의 존재가 HCrO⁴⁻ 또는 CrO⁴⁻로 존재하기 때문이다. Cu-64, Zn-65는 대부분 양이온성으로 존재하고 일부만이 입자성으로 존재한다. Co-58, Co-60, Mn-54 및 Mn-56은 입자성과 양이온성으로 공존한다.

Co-58과 Co-60은 화학적 특성이 같지 않은데 이는 모원소가 각각 Ni-58과 Co-59로 다르기 때문이다. 대부분의 방사능핵종은 입자성에 많이 존재하고 이온성에서는 방사성핵종의 원소 용해도보다 낮은 농도로 존재(예 : CoO의 용해도는 10-20ppb이나 실제 존재농도는 0.1ppb)하는데 이는 많은 전이금속들이 불용성 철산화물 α -Fe₂O₃에 쉽게 흡착된 후 안정한 혼합산화물을 형성(NiFe₂O₄ 또는 CoFe₂O₄) 하기 때문이다.

나. 방사성 부식생성물의 자기적 특성

원자력발전소의 주된 방사성 핵종은 Co-58, Co-60이며 이들은 Ni-Ferrite와 유사하게 자성산화철(Fe₃O₄)의 Ferrous 이온 (Fe²⁺)을 치환시킴으로써 냉각재내에서 Co-Ferrite (CoFe₂O₄)로 존재하거나 Fe, Co, Ni의 금속형태로 존재한다. Ni-58은 주로 증기발생기의 수성 재질로부터 방출되는데 증기발생기의 표면적은 노심을 제외한 전 원자로 냉각재계통 표면적의 약 90% 이상을 차지한다. Co-59는 Co-60의 모핵종으로 인코넬의 불순물 또는 스테라이트의 기본 성분으로 존재하게 된다. Fe, Co, Ni의 합금은 강한 자성을 가진 강자성체이며 Ni-Ferrite, Co-Ferrite 및 자성산화철은 페리 자성체로써 비교적 자화성이 큰 양의 자화율을 가진다.[4,5] 따라서 이들 방사성 입자 및 모핵종들은 자성을 이용한 필터로 잘 제거될 수 있는 특성이 있다. 이에 착안

하며 1980년대에는 전자기 필터를 이용한 방사성 부식 생성물 제거 연구가 많이 실시되었다. 표 2는 가압경수로의 주요 부식생성물의 포화자기량 (Saturated Magnetization)을 보여준다. 자성산화철의 경우 전자기 필터에 의해 거의 100% 여과가 가능한 것으로 판명되었는 바 Co-Ferrite는 자성산화철과 거의 같은 포화자기량을 가지며 Ni-Ferrite도 상당히 큰 자기량을 가지고 있다.

이러한 크리드는 일반적으로 콜로이드 상태의 미세한 입자로 존재하게 되는데 철, 니켈, 코발트 등의 산화 화합물 형태로 존재하기 때문에 앞에서 설명한 것처럼 크리드의 상당량이 자기력에 의해 분리될 수 있다는 점이 본 연구의 주안점이 되었다. 그 원리는 유체가 흐르는 용기 내측과 외측에 자석 어셈블리를 배치하여 자장을 형성하게 하며 이를 회전시키는 것이다. 냉각재 내에 포함된 방사성 부식생성물 입자는 영구자석의 교차 배열에 의해 형성된 자기장에 포집되게 되고 교차하는 자장이 구동모터에 의해 회전을 하면서 부식물 입자를 분리 용기 아래 방향으로 이동시키면서 냉각재를 정화하게 된다.

표 2. 부식생성물의 포화자기량[3][9]

| 부식생성물 | 포화자기량(emu/gm) |
|-------------------------------|---------------|
| Magnetite(Fe_3O_4) | 92 |
| Nickel Ferrite($NiFe_2O_4$) | 50 |
| Cobalt Ferrite($CoFeO_4$) | 80 |

3. 방사성 부식생성물의 제거 및 저감화

가. 방사성 부식생성물의 제거[10]

일반적으로 원자력 발전소 일차계통내에는 방사성 부식생성물 뿐만 아니라 핵분열 생성물 또한 존재한다. 이를 제거하는 공정으로 흔히 쓰이는 기술로는 이온교환수지와 여과기(filter)를 이용한 것이다. 최근 그 이외의 신기술들이 많이 연구 및 개발되고 있으며, 그 중 일부를 여기서 간략히 소개하고자 한다.

(1) 이온교환수지

액체 폐기물속에는 방사성 이온이 존재하는데 이의 제거를 위해 일반 수처리 및 정화산업체에서 오래전부터 사용되어온 이온교환수지를 원자력발전소에서 사용하고 있으며, 일반적으로 낮은 전도도를 가진 액체폐기물 처리에 사용된다. 이온교환수지는 수지내의 기능에 따라 강(약)산성 양이온 교환수지와 강(약)염기성 음이온 교환수지로 분류되며, 양이온 교환수지와 음이온 교환수지를 따로 사용하거나, 한 칼럼내에 혼합하여 사용한다. 수지는 입자 형태와 분말 형태가 있으며 가압경수로에서는 일반적으로 입자형 수지가 더 많이 사용되는데 그 크기는 0.25-1.18mm 정도이다. 크기가 작으면 주어진 칼럼내에서의 이온교환능은 증가되나 압력손실이 커지게 되는 문제점이 있다. 처리대상 폐액의 화학적 순도가 높을수록 이온교환 효율 및 수지의 수명이 증가되나 그렇지 않을 경우는 적절한 전처리로 콜로이드, 폐유, 고형물 등을 제거하여 처리효율을 증가시킬 수 있다. 국내원전에서는 증발기의 보조로 (영광 5,6호기 제외) 이온교환공정을 채택하고 있으며 Amberlite IRN(혼상탈염수지)을 주로 사용하고 있다. 국내원전에서 사용하고 있는 일반 유기 이온교환수지는 방사성 이온뿐만 아니라 발전소 폐액내에 존재하는 비방사성 이온도 제거하는데 비방사성 물질의 농도가 상대적으로 매우 높아 수지의 수명이 매우 짧은 편이다.

(2) 여과기(filter)

일차계통내에 존재하는 입자들은 방사성 부식생성물이 주를 이루고 있

다. 이런 입자를 세공 또는 박막을 사용하여 제거하는 공정을 여과라 한다. 국내원전의 방사성폐액 처리시 사용하는 필터는 카트리지 형이며 입자제거 방법이 간단하고 편리하나 μm 이하의 입자제거 및 원격교체가 용이하지 않고 필터교체시 방사선 피폭이 수반될 수 있다. 필터의 매질로는 면을 입힌 종이, 유리섬유, cellulose fiber, epoxy-impregnated cellulose, polypropylene 등이 있으며, 세공의 크기는 μm - 수백 μm 정도이다.

액체 폐기물 처리시 필터는 방사성 물질을 실제로 제거는 하나 폐액내 입자크기 분포에 따른 변화폭이 크고 신뢰성이 부족하여 NUREG 0017에는 제염 효과가 없는 것으로 규정하였다. 과거에는 필터의 제작기술이 부족하고 규석 설정이 부정확하여 재현성이 부족하였으나 기술의 발전과 더불어 제작 사별로 주관적이던 필터규격도 Absolute Filter Rating이 정립됨에 따라 향후에는 실전 운전 경험 등을 토대로 제염계수가 정해질 수 있을 것이다. 그러나 액체폐기물 처리계통에서 필터는 방사능 물질보다 양적으로 매우 많이 존재하는 비방사성 입자, 부유물 등을 제거하므로써 이온교환수지 등의 처리 효율 증대를 위한 전처리 또는 보조공정의 목적으로도 많이 사용되고 있으며 폐액의 특성에 따른 세공의 크기 선정이 필터 사용의 성패를 좌우한다고 볼 수 있다.

(3) 신처리 기술

현재 국내외적으로 실용화 또는 연구단계에 있는 액체 방사성폐기물 처리 기술은 분리 원리 및 특성에 따라 분류할 수 있다. 그 중 몇 가지를 본 장에서 간단히 소개한다.

(가) 무기 이온교환수지

기존의 유기 이온교환수지는 열에 약하여 80°C 이상에서는 작용기(functional group)가 파괴되어 이온교환기능을 잃게 되는 단점이 있다. 그러므로 실제 발전소에서는 폐액의 온도를 60°C 이하로 냉각한후 처리하고 있는 실정이다. 이 때문에 고온에서도 이온교환 기능을 잃지 않고 선택적으로 방사성 물질을 분리할 수 있는 무기 이온교환수지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 일반적으로 무기 이온교환수지는 분말형태의 점토질이

거나 용액속에서 현탁액의 상태를 나타내기 때문에 컬럼형의 탈염기로 사용하기 위해서는 적당한 형태와 기계적인 강도를 갖도록 성형하는 기술의 개발이 선행되어야 한다.

(나) 역삼투 (RO)

삼투압 보다 높은 압력을 진한 용액쪽에 걸어주게 되면 용매가 진한 용액으로부터 묽은 용액쪽으로 이동하는 현상, 즉 역삼투(Reverse osmosis)가 일어나게 된다. 이러한 역삼투 현상을 이용한 액체폐기물의 처리는 고압하에서 폐액을 반투성 막 사이로 통과시킴으로써 이루어진다. 여기서 사용되는 반투성막은 물을 통과시키고 폐액 내의 용질은 선택적으로 통과시키지 않는 특성을 가지고 있다. 역삼투 공정에서 가해주는 압력은 대개 2-10 Mpa 정도인 것으로 알려져 있다. 최근에는 플라스틱 필름제조 기술의 발달과 더불어 다양한 역삼투막이 제조되고 있으며, 역삼투 현상의 메커니즘 규명에 관한 연구도 활발히 진행되고 있다. 비교적 최근에 개발된 역삼투막은 이온성 물질의 막 통과시 발생하는 확산계수의 차이에 기초하여 폐액으로부터 방사성 물질을 분리하는 기능을 가지고 있다. 역삼투 공정은 기존 원전에서 적용되고 있는 여과 공정의 대체, 타 공정의 전처리 공정으로서의 도입 등이 기대된다. 그러나 막분리 공정의 효율을 결정하는 것은 세부 공정 및 분리막의 제조 기술이므로, 역삼투 공정의 개발 및 적용은 분리막 제조 기술의 발달에 크게 좌우될 것이다.

(다) 한외여과

한외여과(ultra-filtration)는 역삼투나 활성탄 흡착과 유사한 기능을 가진 막분리 공정의 일종으로 증발기에 의한 방사성폐기물의 처리시 매우 유효한 전처리 공정으로서 사용될 수 있다. 그러나 두 공정의 근본적인 차이는 분리 기작이 다르다는 것이다. 즉, 역삼투법에서는 확산과정이 중요한 분리 기작이지만 한외여과에서는 거름(sieving)과정에 의해서 분리가 진행된다. 또한 한외여과에서는 주로 유기물 등의 거대분자, 콜로이드 및 부유입자 만이 제거되며, 이온성 물질은 제거되지 않는다. 한외여과 공정에서의 제거효율은 용질의 크기 및 형태와 막의 미소공(pore) 사이의 관계에 의해서 결정되는

것으로 알려져 있다. 한외여과용 분리막의 제조공정은 역삼투압 분리막의 제조공정보다 간단하며, 한외여과 공정은 매우 극한 상황하에서도 운전이 가능한 장점이 있다.

(라) 전기투석

전기투석(electro-dialysis)은 전위차를 가한 상태에서 이온성 물질이 포함된 폐액을 반투막에 통과시킴으로써 특정한 이온성 물질을 분리, 제거하는 공정이다. 실제로는 양이온만을 선택적으로 통과시키는 반투막과 음이온만을 선택적으로 통과시키는 반투막을 폐액이 통과할 수 있을만큼의 간격으로 번갈아 스택(stack)내에 설치함으로써 공정을 구성한다. 상업적으로 사용되는 장치에서는 1개의 스택내에 수 백개의 분리막을 설치하며, 양쪽 말단에 설치된 전극을 통해 직류 전압을 가하도록 되어있다. 이온성 물질은 하나의 분리단위를 통과한 후, 계속해서 다른 분리단위로 유입됨으로써 결국 이온성 물질의 성분이 계속 증가하는 용액과 감소하는 용액의 2가지 부분으로 분획되어 처리된다. 전기투석은 기존의 증발기를 사용한 공정이나 역삼투 공정 등 유사한 기능을 가진 기타 처리공정에 비해 상대적으로 비효율적인 공정이다. 그러므로 방사성 폐액의 처리에 상업적 규모로 적용될 가능성은 당분간 희박할 것으로 예상된다.

(마) 원심분리

원심분리법은 여과(filtration)법과 마찬가지로 액체 방사성 폐기물로부터 부유고형물을 제거하는 단위공정의 일종이다. 원심분리기는 기계적으로 구동되는 회전장치로서 원심력을 이용한 액체로부터 고체를 분리한다. 일반적으로 사용되는 원심분리기는 튜브형, 디스크형, 바스켓형 및 여과 원심분리기로 분류된다. 튜브형과 디스크형 원심분리기는 원심력을 이용하여 고형물을 용기의 벽쪽으로 이동시켜 수집하고 정화된 액체는 용기의 벽을 넘어가도록 함으로써 고-액상의 분리를 달성하게 된다. 한편 바스켓형 및 여과 원심분리기는 고형물을 포함한 폐액을 회전하는 체(screen) 사이로 통과시킴으로써 체에 고정된 여과보조제에 고형물이 수집되도록 하는 원리로 구동된다.

나. 방사성 부식생성물의 저감화 방안

원자력발전소에서는 부식생성물의 제거방법뿐만 아니라 부식생성물의 발생을 억제하기 위한 방법 또한 적용 및 연구중이다. 그 방법 중 대표적인 고 pH 운전과 아연주입에 대한 설명을 소개하고자 한다. 그 이외에 내마모성이 강한 재질의 사용, 코발트를 함유하지 않은 금속 사용 등의 방법도 저감화 방안의 일환이다.

(1) 고 pH 운전

고 pH 운전은 부식생성물의 온도 및 pH에 따른 용해도 차이를 이용한 제어방법으로 가압경수형 원자로에는 대부분 적용하고 있는 기술이다. pH 조절은 chemical shim의 역할을 하는 붕산과 미량의 수산화리튬에 의해 이루어진다. 80년대 까지 원자력발전소 일차계통의 pH는 주로 pH 6.9를 유지하면서 운전이 되었다. 그러나 많은 연구결과 방사성 부식생성물의 주요 성분이 니켈 페라이트 계열이라는 것이 알려지면서, 부식생성물이 노심에 침적되는 것을 최소화 할 수 있는 pH 값은 7.4로 알려져 있다. 그러나 pH를 7.4로 올리기 위해서는 염기성 물질인 수산화리튬의 주입량을 늘려야 하지만, 3.5ppm 이상의 리튬농도는 핵연료 피복재에 심각한 손상을 줄 수 있다는 연구결과로 인해 보통의 발전소에서는 2.5ppm 이상의 리튬을 주입하지 않는다. 따라서 붕산농도가 낮아지는 운전주기 후반기에 들어서야 겨우 pH 7.4에 도달할 수 있다. 현재 EPRI에 권고하고 있는 일차계통 화학체계는 modified chemistry regime로서 운전주기 초반에는 pH 6.9를 유지하다가 붕산의 농도가 떨어짐에 따라 pH가 서서히 증가하는데 pH 7.4에 도달할 때 까지 리튬의 농도를 일정하게 유지하다가 그 이후로 pH 7.4를 유지하면서 붕산의 농도에 따라 리튬의 농도를 감소시키는 화학적 방법이다. 고 pH운전은 방사성 부식생성물 억제에 비교적 좋은 효과를 거두고 있는 것으로 알려져 있다.

최근 경제성을 이유로 원자력발전소의 운영이 점차 장주기 운전추세로 바뀌고 있다. 국내 가압경수형 원전도 대부분 18개월 주기 운전을 적용하고 있다. 그러나 장주기 운전을 위해서는 높은 번업(burnup)의 핵연료가 필요하며, 이에 따라 주입되는 붕산의 양이 증가하게 된다. 증가된 붕산으로 인하여 pH 조절이 여의치 않아 장주기 운전에서는 고 pH 운전이 어렵게 되는

단점이 있다. 장주기 운전에서도 고 pH운전을 하기 위해서, 최근 일차계통에 주입되는 붕산을 B-10으로 농축하여 사용하는 것이 제안되고 있다.

(2) 아연주입법

아연주입법은 고 pH 운전과 함께 매우 주목받고 있는 기술이며, 부식물의 용해도 차를 이용하여 부식물이 방사화 되는 비율을 감소시키는 고 pH 운전과는 달리 부식 자체를 억제하는 능동적인 방법이다. 이 방법은 현재 전세계적으로 관심이 고조되고 있는 기술이며 국내에서도 아연주입 기술의 적용에 대한 연구가 필요한 실정이다. 아연주입 기술에서는 수십 ppb이하의 아연을 일차계통 내에 주입함으로써 일차계통 재질의 표면에 있는 산화막을 더욱 치밀하게 형성시킨다. 이로 인해 재질의 내부식성이 향상되며, 작업자 피폭의 주원인인 방사성 부식생성물(CRUD)의 발생이 억제된다. 그로 인해 피폭저감에 상당한 기여를 할 수 있게 된다. 방사성 부식생성물은 일차계통의 일반적인 부식물이 노심에 축적되어 중성자속에 의해 방사화가 되어 다시 방출되는 메커니즘을 가진 것으로, 이들 중 코발트 핵종은 작업자 피폭에 지대한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

지금까지 연구 결과에 따르면 아연주입 기술은 원전 1차 냉각재내에 수십 ppb이하 미량의 아연을 첨가함으로써 계통내 주요재질의 건전성 향상과 방사선량의 저하효과를 동시에 얻을 수 있다. 약 10여년전 냉각재내에 5-15 ppb의 아연을 함유한 냉각수를 사용하는 비등수형 원자로(BWR)의 배관표면 방사선량률이 아연을 함유하지 않는 발전소에 비해 낮은 이유를 조사한 결과, 냉각재내의 아연이 계통내 스테인레스강의 부식을 억제시키는 효과에 기인되는 것으로 밝혀졌다. 따라서 지난 수년간 일부 BWR 냉각재에 아연주입기술을 적용한 결과, 계통내 재질 건전성향상 효과와 더불어 계통내 용해성 부식생성물의 방출이 억제되어 방사선량의 제어가 효과적으로 이루어지는 것이 확인되므로써 BWR에서는 아연주입기술이 범용화되고 있으며 1996년 말 현재 16개 원전(미국 15개, 스위스 1개)에 적용되고 있다.[11]

이와 같이 보다 원천적이며 능동적인 방사선량 저감화 기술이라 할 수 있는 아연주입 기술을 PWR에 적용하기 위한 연구개발이 원전 선진국들에

의해 활발히 진행되고 있다. 초기에는 이 기술이 계통내 방사선량 저감을 위한 신기술 개발이라는 측면에서 출발하였으나, 1차 냉각재내에 주입되는 미량의 아연이 증기발생기 전열관 재료인 Alloy 600과 계통내 스테인레스강 등 주요재질의 부식과 응력부식균열을 억제시키는 효과가 크게 부각됨으로써 재질의 건전성 향상효과에 대한 평가와 배관표면에서의 아연에 의한 방식메커니즘 규명 등에 관련된 연구개발도 수행해 오고 있다.

제 2 절 영구자석을 이용한 마그네틱 필터의 개발

1. 마그네틱 필터의 이론적 해석

가. 마그네틱 필터의 개념

앞 장에서 언급한 것과 같이 원자력발전소 일차계통내에서는 방사성 부식생성물이 발생하는데, 이 부식생성물 특성 중 주요한 것이 자장에 의해서 영향을 받는 강자성물체라는 것이다. 이러한 성질을 이용하여 1980년대에는 전자기장을 이용한 필터에 대한 연구가 집중적으로 수행되었다. 먼저 이에 대해 간략히 언급한 뒤 영구자석을 이용한 필터에 대해서 서술하고자 한다.

(1) 전자기 필터[3]

전자기 필터는 입자의 자성을 이용한 여과기로 $1\mu\text{m}$ 이하의 입자여과가 가능하다. 필터 매트릭스가 개방구조를 가지고 있어 일단 외부의 자장이 제거되면 여과기 압력강하가 적어 온라인 역세척이 용이하며, 폐기물량도 상대적으로 적다.

전자기 필터의 일반적인 구성은 여과 핵심인 필터 매트릭스(Filter matrix)와 이를 포함, 유지하는 탱크인 캐니스터, 캐니스터 주위를 감고 있는 솔레노이드 코일로 구성된다. 그림 4는 전자기 필터의 개략도이다.

전자기 필터의 핵심인 매트릭스 요소는(Matrix Element) 자화성이 큰 강자성체로 이루어져 있어 외부의 자장을 받으면 꼭 자화되어 자기장 내에 큰 자기장 구배를 형성함으로써 자성을 가진 부유성 입자의 근접시 이를 포획한다. 따라서 매트릭스의 모양은 자기장 구배(Magnetic field gradient)를 최대화시키기 위해 매트릭스 면적대 부피비가 크도록 설계되어 있다. 캐니스터 외부의 솔레노이드 코일은 내부의 매트릭스에 의한 자기장 구배가 크도록 일정하고 강한 자기장을 형성시키며 자기장은 캐니스터 내부를 균일하게 통과한다.

이 전자기 필터는 독일의 주요 원자력발전소에 적용되어 상업운전이 되고 있으나, 그 이외의 국가에서는 대부분 검토단계나 실증시험 단계에서 취소하는 사례가 증가하였다. 이러한 결과가 초래된 원인으로는 꾸준한 전기소

로 및 부피가 상대적으로 크다는 점뿐만 아니라 고온 고압상태에서 역세척(backflushing)에 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.

(2) 영구자석을 이용한 필터

1980년대 후반 영구자석의 제조기술이 희토류(네오디움, Nd)자석을 중심으로 급격히 발달하였다. 강한 자장을 형성할 수 있게 하며, 경제적인 측면에서도 매우 저렴하게 공급이 되고 있다. 이와 관련하여 본 연구실에서는 기존의 전자기 필터와는 구조적으로 매우 다른 개념의 마그네틱 필터를 제안, 개발하고자 한다. 제안하는 마그네틱 필터는 1980년대에 일본에서 일부 연구가 진행되다가 중단된 마그네틱 필터와 그 원리는 매우 유사하다. 그러나, 영구자석의 제조기술이 더욱 진전된 이유로 강한 자장을 형성이 가능하여, 충분히 유체내의 부식생성물 제거에 유용하게 사용될 수 있을 것으로 예상된다.

본 연구에서 제안하는 마그네틱 필터는 유체가 흘러가는 통로 주위에 영구자석을 적절히 배치하여, 강자성체의 불순물을 특수한 모양의 유체가 흐르는 통로 아래부분 구석에 포집되게 하는 것이다. 그림 5에 유로 용기 위에서 본 개략도를 나타내었다. 두 개의 그림 중 위에 있는 그림은 유로용기내에 존재하는 강자성체 입자가 S극이나 N극 쪽에 이동하여 자석의 이동 방향으로 이동할 것이다.

마그네틱 필터의 구성기기에 대한 자세한 설명은 다음절(마그네틱 필터의 제작)에 이어진다.

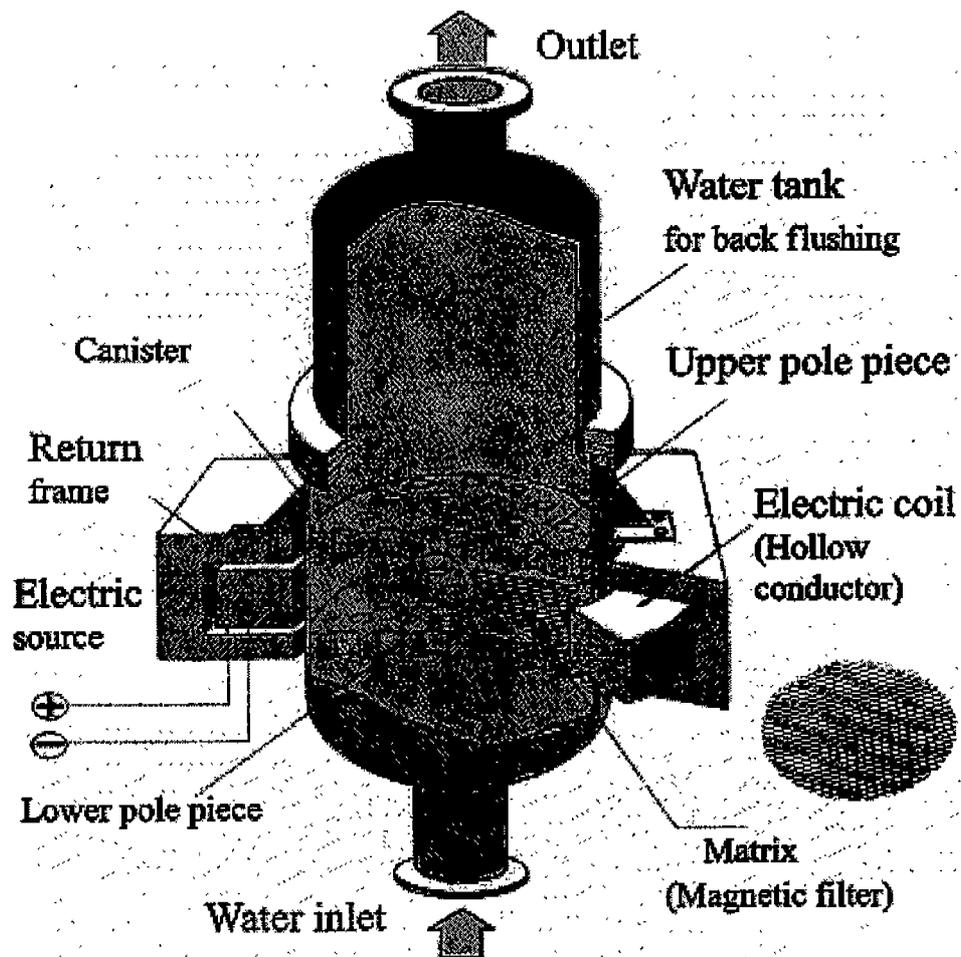


그림 4. 전자기 필터의 개략도

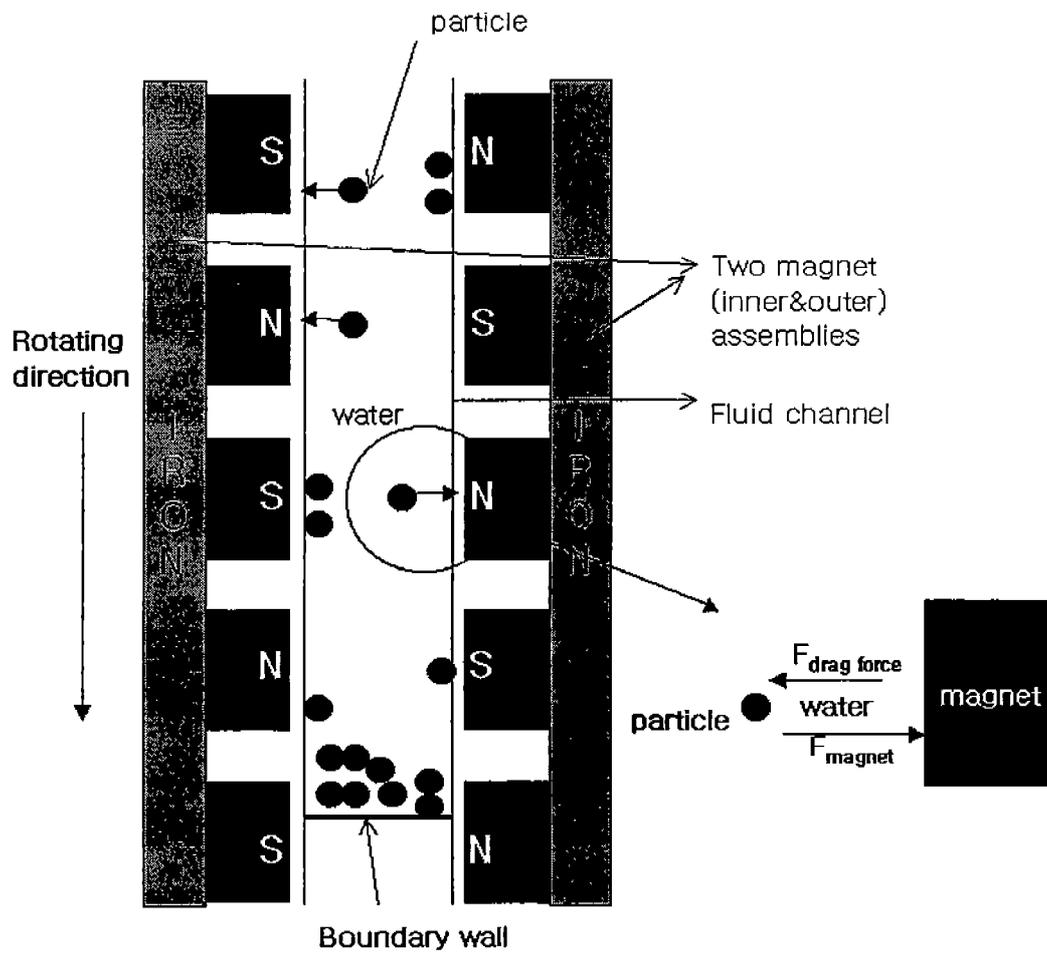


그림 5. 마그네틱 필터 원리의 개요도

나. 자장에 의한 분리 이론

(1) 입자의 운동방정식

일정속도로 흐르는 물 속의 자화된 입자는 진행교차자계(moving alternating magnetic field: 자석의 S-N극 교차배열)의 영향을 받아 이동하게 된다. 이러한 진행교차자계는 S-N극이 교대로 배열된 자석의 상호작용에 의해 형성된다. 자기장안에서 입자는 다음과 같은 힘을 받아 움직이게 된다.[12,13,14]

$$F_m = V_0 \mu_0 \chi H \frac{dH}{dx} \quad (1)$$

F_m : 자기력 (N)

V_0 : 입자의 부피 (m^3),

μ_0 : 투자력 ($T \cdot m/A$)

χ : 자화율 ,

H : 자선밀도, 자장세기 (A/m)

진행하는 교차자기장의 강도 H 는 다음과 같이 진행하는 파의 형태로 주어진다.

$$H = H_0 \sin(kx - \omega t), \quad (2)$$

ω : 각속도 (sec^{-1})

k : 진행교차자계의 진동수 (m^{-1})

t : 시간 (sec).

입자가 받는 유체의 점성에 의한 저항력은,

$$F_D = \frac{\rho V^2 A_p C_D}{2} \quad (3)$$

$$C_D = \left(\frac{24}{Re} \right) (1 + 0.15 Re^{0.687}), \quad Re = \frac{2 a \rho V}{\mu}$$

| | |
|----------------------|-------------------------------------|
| F_D : 유체의 저항력(N) | ρ : 입자의 밀도(kg/m ³) |
| V : 입자의 속도 (m/sec) | A_p : 입자의 단면적(m ²), |
| C_D : 저항상수 | Re : 레이놀즈 수 |
| a : 입자의 반지름 (m) | μ : 유체의 점성 (kg · m/sec) |

따라서 입자가 받는 힘은 아래식으로 표현될 수 있다.

$$m \frac{dV}{dt} = -F_D + F_m \quad (4)$$

m : 입자의 질량 (kg).

식(1), (3)을 식 (4)에 대입하게 되면, 아래 식(5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{dV}{dt} + \frac{9\mu}{2a^2\rho_p} V = \frac{\mu_0\chi k H_0^2}{2\rho_p} \sin 2(kx - wt) \quad (5)$$

ρ_p : 입자의 밀도 (kg/m³).

위 식에서 입자의 운동속도가 일정하다고 가정하면, 입자의 속도는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$V_{CRUD} = \frac{ka^2\mu_0\chi H_0^2 \sin 2(kx - wt)}{9\mu} \quad (6)$$

자석의 세기가 일정할 경우 입자의 속도는 입자의 크기, 물질의 자화율과 유체의 점성에 의한 저항력에 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

분리계수는 입자가 분리벽까지 이동하는 속도와 유체 속도의 비로 표현될 수 있으며, 유체의 속도는 다음과 같다.[15]

$$V_{flow} = \frac{Q}{A} \quad (7)$$

Q : 유량 (m^3/sec) A : 유로의 단면적 (m^2),

따라서, 최종적으로 분리계수 식(6)과 (7)을 이용하여 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\eta \propto \frac{V_{CRUD}}{V_{flow}} = \frac{Aka^2 \mu_0 \chi H_0^2 \sin 2(kx - wt)}{9\mu Q} \quad (8)$$

즉, 분리효율은 유량에 반비례하며, 입자의 크기 및 물질의 자화율에 비례하는 경향을 보일 것으로 예상된다. 그리고 수식상에서는 S-N 극과 교차하는 횡수가 효율에 영향을 줄 수 있을것으로 예상되지만, 수식에서 고려한 유로 단면적은 실제 분리용기 내에서 유체가 흐르는 경로와 상이할 것으로 판단되어 이는 실험적 결과를 이용하여 분석하고자 한다.

(2) 변수에 따른 제거효율 변화

각 변수에 따른 제거효율의 변화를 그래프로 도시하기 위하여, 식(8)을 다음과 같이 간략화 하였다.

$$\eta = 1 - Exp(-\varepsilon K) \quad (9)$$

이때 K 는 보정계수를 의미한다.

이론적으로 도출된 식을 이용하여 각 변수에 따른 그래프를 그림 6, 7, 8, 9에 나타내었다. 고려한 변수는 유체의 속도, 불순물 입자의 크기, 유로에 미치는 자장의 강도 그리고 불순물의 자화강도이다. 그림 6은 마그네타이트의 입자 크기와 유속에 따른 제거효율의 변화를 나타낸 그림이다. 이때 유체에 미치는 자장의 강도는 3000Gauss라 가정하였다.(제작된 실험장치의 자장 강도가 3000Gauss) 입자의 크기가 5 μm 이상일 때는 각 경우에 대해서 입자 제거 효율이 80%를 상회하는 결과를 보여주고 있다. 이는 입자의 크기가 매우 중요한 변수임을 의미한다.

그림 7의 경우 마그네타이트의 입자의 크기를 $5\mu\text{m}$ 라 가정하였을 때 유속과 자장의 세기에 따른 제거효율의 변화를 나타내고 있다. 유속에 따른 제거효율의 변화는 그림 6과 유사한 경향을 보여주고 있다. 그림 8은 마그네타이트, 코발트 페라이트 그리고 니켈 페라이트의 자화강도와 입자크기에 따른 불순물의 제거효율을 보여주는 그래프이다. 자장의 강도는 3000Gauss이고 유속은 0.5gpm으로 가정하였다. 자화강도의 값이 비슷한 마그네타이트와 코발트 페라이트는 거의 유사한 결과를 보여주고 있으며, 상대적으로 자화강도 값이 낮은 니켈 페라이트의 경우 제거효율이 약간 떨어지는 것으로 나타났다. 이 세 가지의 물질의 입자가 동일할 때($5\mu\text{m}$) 유속과의 상관관계를 보여주는 그래프를 그림 9에 나타내었다.

이론식에서 나타난 것처럼 유체내에 포함된 입자성 불순물의 제거효율은 입자의 크기, 자화강도, 자장의 세기에 비례하며, 유속에 반비례하는 경향을 보여주고 있다.

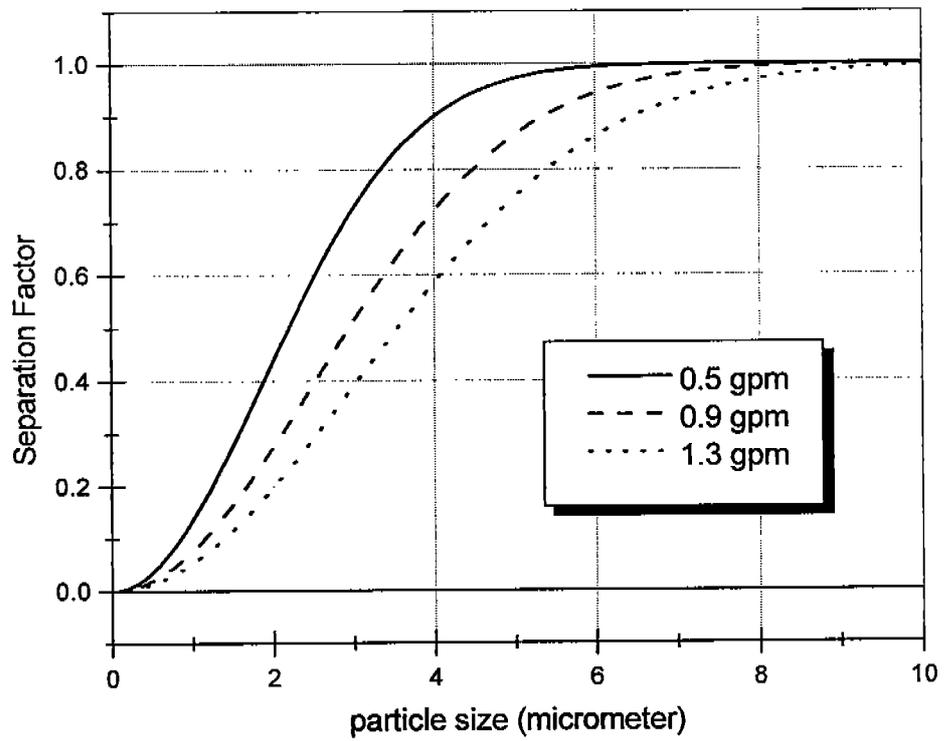


그림 6. 이론식에 의한 입자의 크기와 유속에 따른 제거효율의 변화
(3000 Gauss, magnetite 의 경우)

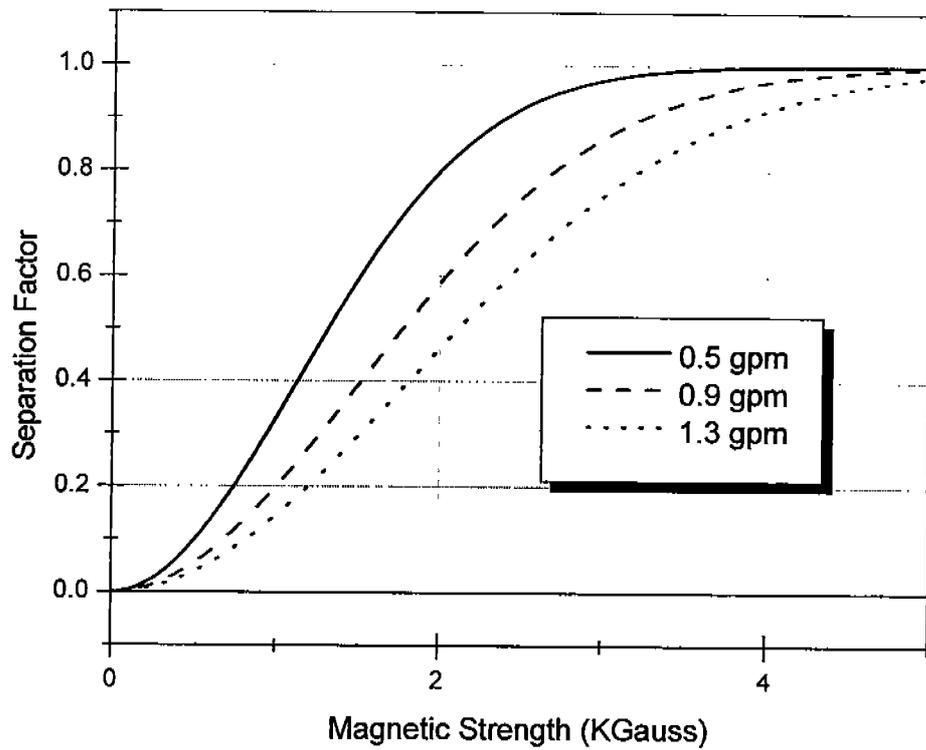


그림 7. 이론식에 의한 자기장의 세기와 유속에 따른 제거효율의 변화
(5 micro, magnetite 의 경우)

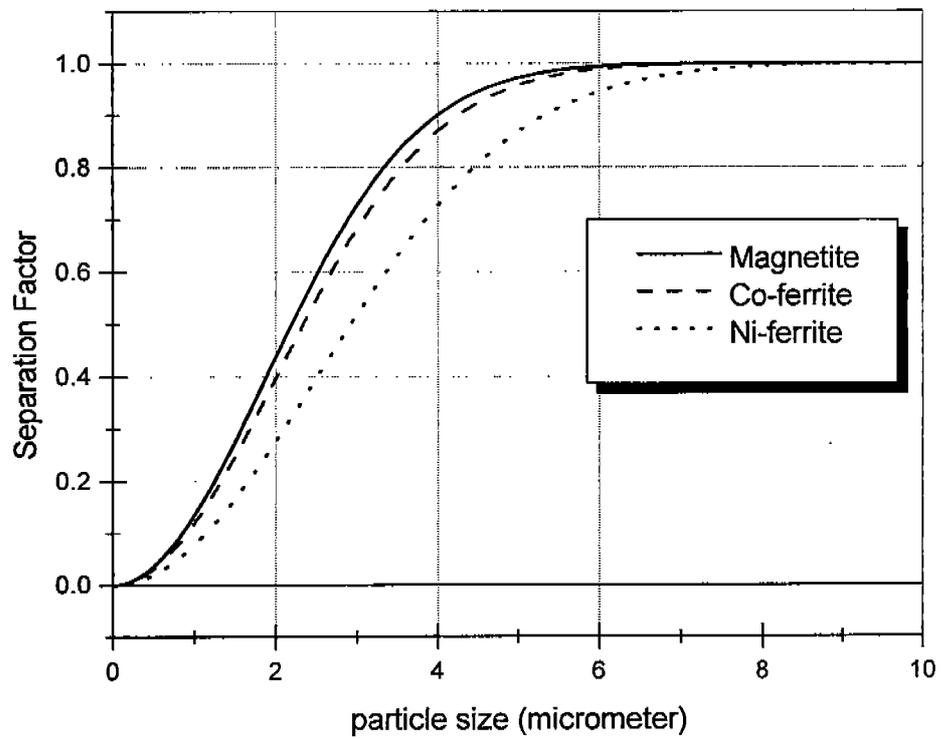


그림 8. 이론식에 의한 입자의 크기와 입자의 종류에 따른 제거효율의 변화 (0.5 gpm, 3000 Gauss 의 경우)

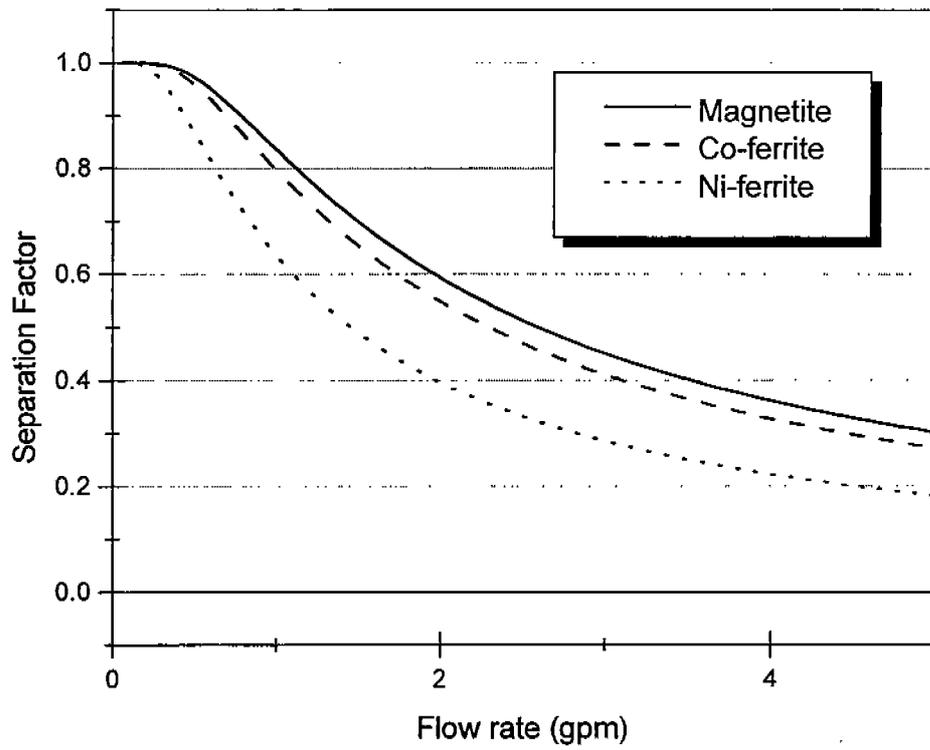


그림 9. 이론식에 의한 유속과 입자의 종류에 따른 제거효율의 변화
(5 micro, 3000 Gauss 의 경우)

2. 마그네틱 필터의 제작

가. 분리장치 개요

분리장치는 회전하는 영구자석 어셈블리에 의해 발생하는 진행교차자장을 이용하여 부식물을 분리하는 특성을 가진 장치이다. 전체적으로는 분리기, 조립기, 탈자기 등으로 구성되어 있으며, 가장 핵심이 되는 기기는 자석어셈블리를 포함하고 있는 분리기이다. 그림 10은 영구자석을 이용한 마그네틱 필터링 시스템을 개략적으로 나타낸 그림이다. 본 단계 연구에서는 분리기에 중점을 두고 연구하였다.

(1) 분리기

분리기는 내측 및 외측 자석 어셈블리와 유로용기가 주요 부품이 되며, 자석 어셈블리를 회전시키기 위한 구동 모터가 설치된다. 분리효율을 높이기 위하여 자석의 배치는 유로가 휘어진 방향의 반대 방향으로 배치하게 되며, 자장의 세기를 극대화하기 위하여 철을 이용한 자기회로를 구성한다. 내측 자석 어셈블리와 외측 자석 어셈블리는 유로를 사이에 두고 서로 반대극을 띄면서 마주보고 있다. 그 사이를 통과하는 유체에 섞인 불순물(부식물)이 그 자기장내에 포집되며, 이것은 분리기에 연결된 구동모터의 회전에 의해 용기 아랫부분으로 이동하게 된다. 자석 어셈블리가 구동모터에 의해 회전함으로써 인하여 회전 방향으로 자장이 이동하며 자석을 번갈아 설치함으로써 전체 유로내에는 교류자장이 흐르는 것과 같은 효과를 가져온다. 즉 진행교차자장(moving alternative magnetic field)을 형성하는 것이다. 결국 이러한 자기장의 영향을 받아 이동하는 부식물 입자는 유로용기에 설치된 분리벽에 도달하게 되고, 이는 분리용기 아래쪽으로 모이는 효과를 가져온다. 그림 11, 12는 각각 분리기를 위에서 본 모습과 자석 어셈블리 사이에 위치한 유로용기를 나타낸 그림이다. (위에 설명된 분리장치는 본 연구실에서 2001년 9월 11일자로 출원된 특허의 일부이다. 출원번호 : 제 1-2001-0055925)

(2) 조립장치(CRUD size enlarger)

부식생성물의 입자 크기는 분리효율에 상당한 영향을 주기 때문에, 이 장

치는 입자의 분리효율을 높이기 위하여 입자의 크기를 크게 해주는 장치이다. 분리기 전단에 설치되며, 유체의 체류시간을 길게하기 위해 일정 용량이상을 필요로 한다. 조립장치에 들어온 유체내의 입자는 용기 외부에 설치된 전자석에 의한 자기장의 영향으로 서로 뭉치게 되는 효과를 가져올 수 있다. 조립장치를 통과한 CRUD의 입자는 0.3 - 3 μm 이던 크기가 5-10 μm 정도의 크기로 커지게 되는 효과를 기대하고 있다. 당해단계 연구에서는 이 조립장치의 개념적인 원리를 제공하며, 차기단계 연구에서 제작이 이루어질 예정이다. 그림 13은 전체 시스템에서의 조립장치 개념도를 나타낸 것이다.

(3) 자성제거장치(demagnetizer)

상당량의 불순물 입자는 분리기에서 제거되리라 예상하지만, 일부는 분리기에서 제거되지 않고 유체 출구로 방출되게 된다. 따라서 자성을 가진 입자들이 다른 기기에 영향을 주지 않게 하려면 이 자성을 제거해야 한다. 자성 제거 장치는 분리용기 출구 쪽에 설치되며, 교류 고주파(high frequency oscillator)를 이용하여 자성을 제거하는 원리이다. 3000Hz 이상의 고주파가 필요하며 재질 선택시 주의가 요구된다.

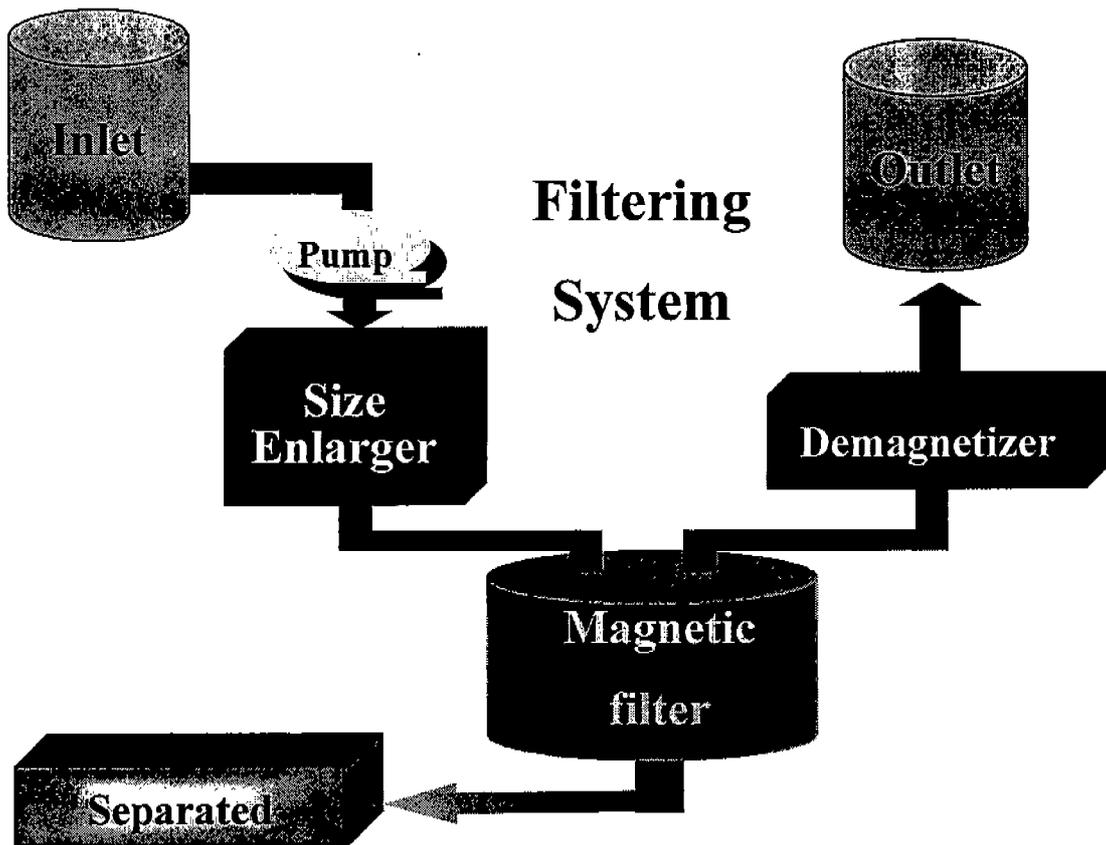


그림 10. 마그네틱 필터링 시스템의 개략도

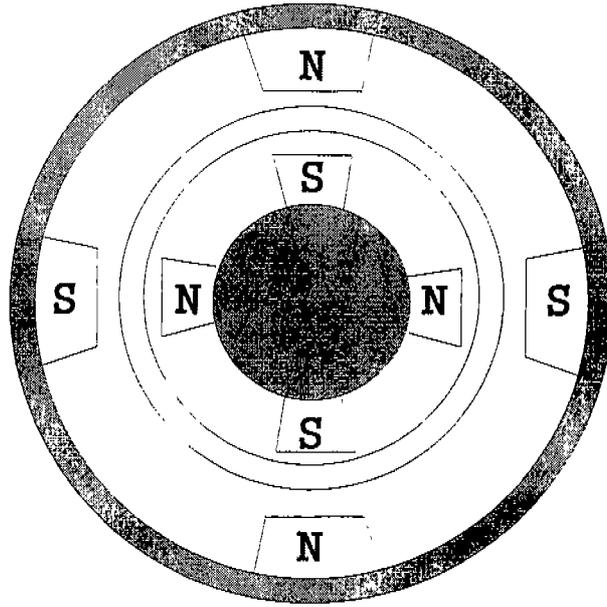


그림 11. 분리기의 단면도

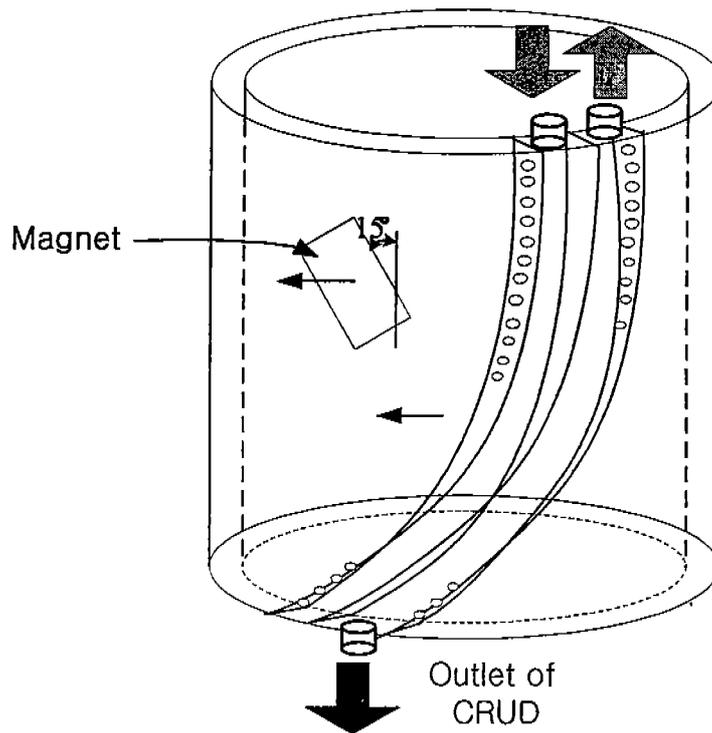


그림 12. 유로용기의 개념도

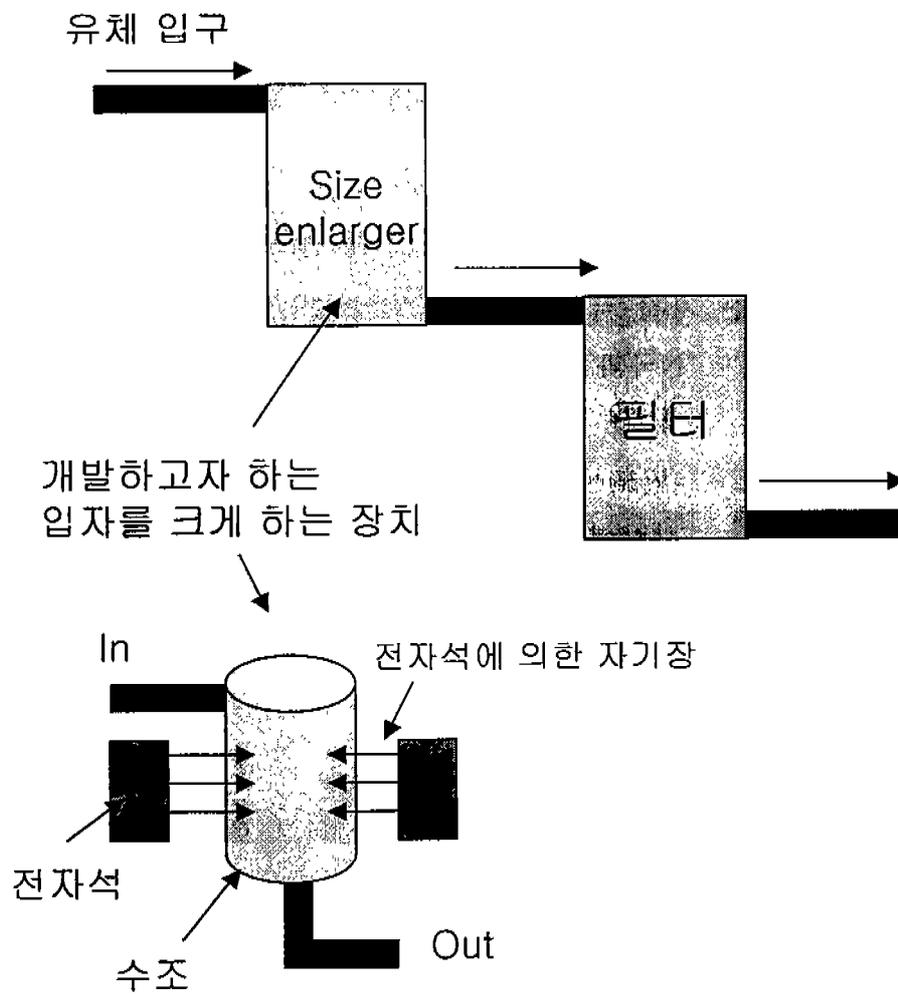


그림 13. 조립장치의 개념도

나. 분리장치 제작

본 연구의 1단계에서 영구자석을 이용하여 마그네틱 필터(분리기)를 제작하였으나 예비 실험 및 성능테스트 결과 실험후 세척문제 등 몇 가지 문제점이 도출되어 일부 설계변수들을 수정하여 개선된 마그네틱 필터를 당해연도에 제작하였다. 각 기기들에 대한 설명은 아래와 같다.

(1) 내측 자석 어셈블리

그림 14는 내측 자석 어셈블리를 나타낸 것으로 희토류자석(Nd)을 철봉에 배열한 것이다. 각 줄에는 10개의 자석이 배치되어 있으며, 같은 줄내의 자석표면은 모두 한 가지 극성을 띄게 배치하였고, 좌우 옆줄의 자석들은 다른극으로만 배치하여 N극과 S극이 번갈아 위치하도록 설계되었다. 총 6줄로 60개의 자석토막이 사용되었고, 각 줄은 비스듬히 약 15°정도로 배열을 하여 분리가 더욱 잘 될수 있도록 제작되었다. 위쪽에 위치한 사진은 내측 자석 어셈블리를 유로용기 사이에 삽입된 형태이다. 실제 운전시 외측 자석 어셈블리와 마주보게 위치하며, 이를 구동모터를 이용하여 회전시키게 되는 것이다. 구동모터로 회전시키기 위하여 왼쪽 사진의 상부에서 보는 것처럼 내측 자석 어셈블리의 중심축 윗부분은 SUS 306으로 제작되어 있어 이 중심축에 기어와 체인이 구동모터와 연결되어 내측 자석 어셈블리가 회전하도록 제작하였다. 자석표면의 자석세기는 약 6000Gauss 정도로 측정되었다.

(2) 외측 자석 어셈블리

그림 15는 외측 자석 어셈블리의 내부와 외부를 나타낸 것으로 내측 자석 어셈블리와 마찬가지로 15°정도 경사지게 배열되어 있으며 자석은 철에 부착되어 자석 표면의 자장세기를 증가시키는 자기회로로 구성되어 있다. 또한 내측 자석 어셈블리와 정면으로 마주보도록 설치되며, 각 라인은 같은 극으로, 좌우라인은 다른 극으로 배치되어 있다. 내측 자석 어셈블리와 마주보게 설치할 경우 반대극으로 마주보도록 위치하게 된다. 아래쪽 사진의 위쪽에 위치한 황동은 자장의 영향을 받지 않으면서 강한 경도를 가지고 있어 외측 자석 어셈블리를 회전시키기 위한 매개부품으로 사용된다. 사용된 자석은 내측 어셈블리와 마찬가지로 60개이며, 표면 자장은 약 4600Gauss 이다.

자석의 위치 고정은 내측 및 외측 어셈블리 모두 사진에 나와있듯이 볼트를 이용하여 그 위치에 고정시키게 된다.

(3) 유로용기

그림 16에는 내측 자석 어셈블리와 외측 자석 어셈블리 사이에 위치한 유로용기를 나타낸 것이다. 부식물을 함유한 유체가 지나가는 통로로써 재질이 자석의 영향을 받지 않아야 하므로 SUS 316으로 제작되었다. 위쪽 왼쪽 사진에 있는 것은 분리벽을 설치하기전의 유로용기 내부의 모습이며, 위쪽 오른쪽 사진은 보조벽과 경계벽을 유로용기 벽면에 용접하여 접합한 것으로 가운데 있는 경계벽을 중심으로 유로용기 상부에 유체의 입구와 출구가 설치되어 있다. 아래쪽 사진은 유로용기의 위쪽에 입출구를 설치하고 용기를 SUS 316재질로 밀폐한 후 그 사이에 내측 자석 어셈블리를 삽입한 상태이다. 이를 외측 자석 어셈블리에 삽입을 하게되면 기본적인 분리기의 형태를 갖추게 된다. 내측 자석 어셈블리와 외측 자석 어셈블리 사이의 간격은 약 3cm로 유로 용기 중심부에서는 3000Gauss 이상의 자장이 형성되어 유체에 포함된 부식물들은 이 자장의 영향으로 인해 그 움직임이 지배된다. 유로용기 아래부분에는 포집된 부식물들이 배출될 수 있도록 출구가 설치되어 있으며, 필요시 밸브를 열어 포집된 부식물들은 분리할 수 있다. 제작된 유로용기 내부의 유체 용량은 약 1리터 정도 상대적으로 작은편이나 유로용기 두께를 줄이는 등 설계개선을 통하여 그 용량을 증가시킬 수 있을 것으로 기대되며, 그렇게 될 경우 유로용기내의 유속은 감소하므로 분리 효율의 증대효과를 가져올 수 있을 것으로 예상된다.

(4) 각 기기의 조립

그림 17은 앞서서도 언급했듯이 내측 자석 어셈블리, 유로용기, 외측 자석 어셈블리, 분리기지지 용기 순으로 조립하는 과정을 나타낸 것이다. 자석 어셈블리들이 중심축을 기준으로 회전을 하게 되므로 자석 어셈블리의 위치 제어는 매우 중요하다. 알루미늄으로 분리기 지지용기를 제작하여 그 중심에 내측 자석 어셈블리 중심축을 고정시키는 홀(hole)이 있으며, 외측 자석 어셈블리의 외부를 둘러싼 부분은 어셈블리의 흔들림을 방지하기 위한 것이다.

제작된 마그네틱 분리기를 그림 18에 나타난 것과 같이 설치하고, 분리기를 중심으로 구동 모터, 유량계, 펌프, 밸브, 수조 등의 부대장치가 설치된다. 기초연구인 관계로 실험장치는 루프(loop)가 아닌 풀(pool) 형태로 구성하였으며, 입구 및 출구 수조는 약 40리터의 용량으로 제작하였다. 입구수조에 있는 유체는 펌프에 의해 분리기로 보내지고, 분리기에서는 부식물은 분리기 아래쪽으로 정화된 물은 다시 분리기 위쪽 출구를 통해 나가게 되며, 여기에 유량계를 설치하여 유속을 측정한 후 출구 수조로 배출되게 된다. 각 구성 기기의 spec.을 표 3에 기술하였다.

표 3. 실험장치 구성요소

| | | No. | Material | size(mm), capacity | comments |
|-------------------|---------|-------|----------|---------------------------|--------------------------------|
| 영구자석 (magnet) | 내측 어셈블리 | 60 EA | Nd | 56×30×20, ~ 4000 Gauss | rare earth magnet |
| | 외측 어셈블리 | 60 EA | Nd | 25×30×20 ~ 4000 Gauss | " |
| 프레임(frame) | | | Al | 1040×1530×600 | |
| 유량계(flow meter) | | 1 EA | | ~ 2.5 gpm | rotameter |
| 밸브(valve) | | 4 EA | SUS 316 | ball type | |
| 히터 및 제어기(heater) | | 1 set | | 대기압조건 | control of temp. |
| 모터 및 제어기(motor) | | 1 set | | | control of rotational speed |
| 수조(reservoir) | | 2 EA | SUS 304 | 40 liter | |
| 펌프(pump) | | 1 EA | | 15 liter/min | |
| 파이프(pipe) | | | SUS 304 | | |
| 분리용기(vessel) | | 1 set | Al | | |
| 이송장치(바퀴) | | 4 EA | | ~ 1 ton | |
| 분리기 내 유로(channel) | | 1 set | SUS 316 | | |

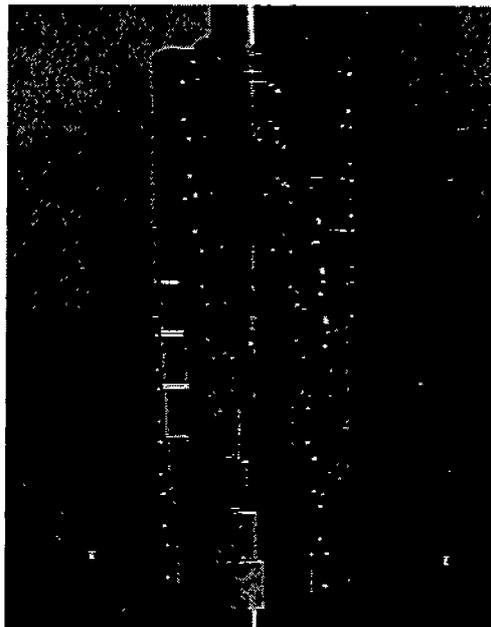
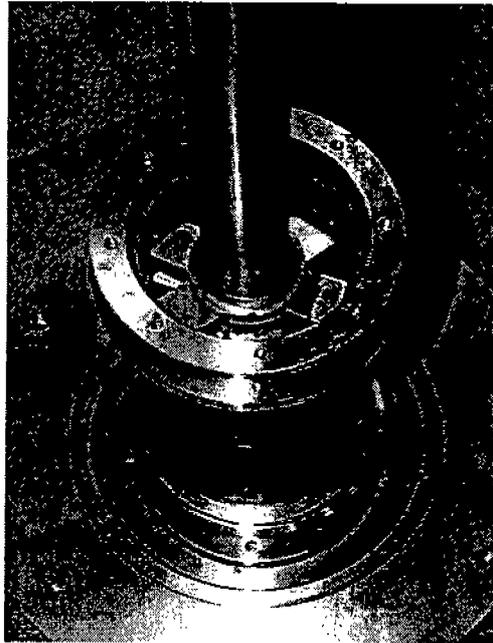


그림 14. 내측 자석 어셈블리의 제작



그림 15. 외측 자석 어셈블리의 제작

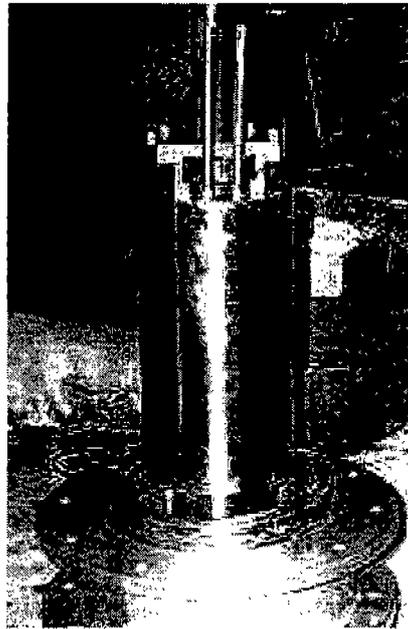


그림 16. 유로 용기의 제작

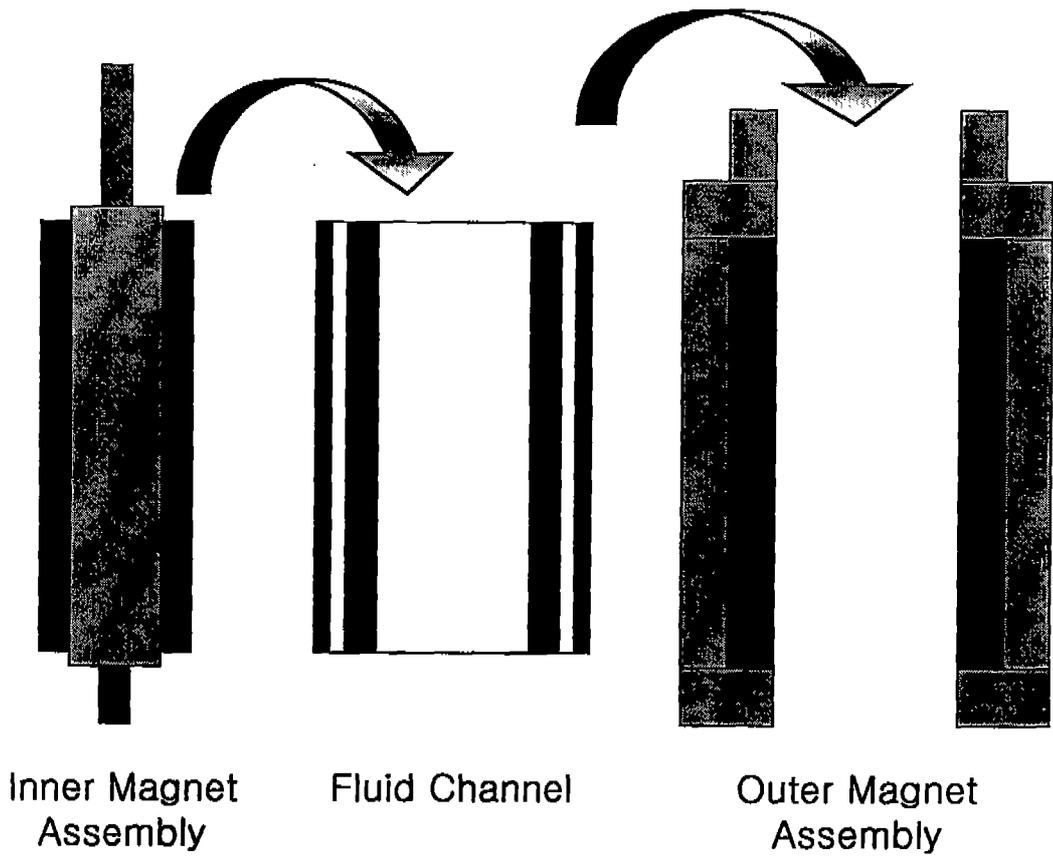


그림 17. 분리기의 제작과정

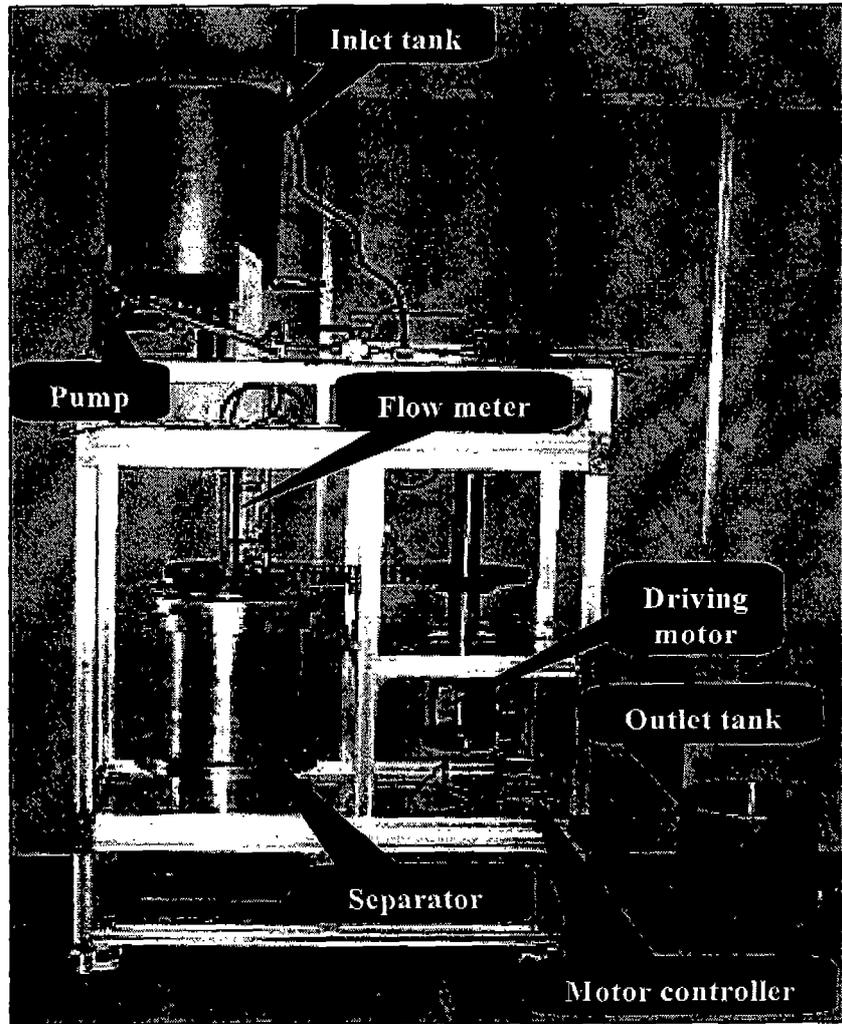


그림 18. 제작된 마그네틱 필터링 시스템

제 3 절 마그네틱 필터를 이용한 실험

1. 실험 개요

실험에 앞서 실험에 사용된 시료와 실험 절차 그리고 시료 분석에 사용된 장비의 특징에 대해 간략히 설명하고자 한다.

가. 실험 시료

보통 크러드는 크기가 작은 입자 형태인 콜로이드 상태로 존재하기 때문에 본 연구의 목적에 부합되게 하기 위해서는 자기장에 의해 영향을 받으면서 분말(powder)형태인 것을 선택해야 한다. 따라서 그 성질에 가장 부합되는 시료로 선택한 것이 파우더 형태의 마그네타이트(Fe_3O_4), 니켈 페라이트(NiFe_2O_4), 코발트 페라이트(CoFe_2O_4) 이다. 그리고 비교자료로 활용하기 위해 헤마타이트(Fe_2O_3) 또한 실험 시료로 이용하였다. 마그네타이트를 이용한 실험은 본 연구의 2단계 1차년도에 중점적으로 수행되었으며, 그 결과를 바탕으로 2단계 2차년도 연구에서는 시료의 다양화 측면에서 니켈 페라이트, 코발트 페라이트, 헤마타이트를 이용하여 실험을 수행하였다.

(1) 마그네타이트 (Fe_3O_4)

Aldrich 사에서 나온 이 마그네타이트는 평균 입자크기는 약 $5\mu\text{m}$ 정도로 실제 크러드 입자보다는 조금 큰 형태이다. 마그네타이트의 자기적 성질은 페리자성체로써 비교적 자화성이 큰 자화율을 가져 크러드의 그것과 유사하며, 비중은 $5.16\text{g}/\text{cm}^3$ 이며 물에는 녹지 않는 특성을 가지고 있어 콜로이드 용액을 제조하는데 용이하다. 마그네타이트 입자의 SEM 사진을 그림 19에 나타내었으며, 실제 평균 크기가 $5\mu\text{m}$ 정도임을 확인할 수 있었다.

(2) 코발트 페라이트 (CoFe_2O_4)

코발트 페라이트 파우더는 일본 고순도 화학 연구소의 제품으로 그 입자의 크기는 마그네타이트 입자보다 비슷하거나 조금 작은 편이다. 자화강도(표 1 참조) 및 비중은 마그네타이트와 거의 유사하며 자기장내에서 입자가 많은 영향을 받을 것으로 예상된다. 시료로 사용된 파우더의 SEM 사진이

그림 20이며, 평균 입자 크기는 2-3 μm 정도임이 관측되었다.

(3) 니켈 페라이트 (NiFe_2O_4)

실험에 사용된 니켈 페라이트 입자는 코발트 페라이트와 마찬가지로 일본의 고순도 화학 연구소 제품을 사용하였으며, SEM 사진(그림 21)으로 관측된 평균 입도 크기는 3-4 μm 정도이다. 니켈 페라이트의 자화강도는 마그네타이트나 코발트 페라이트의 60% 정도이며, 비중은 5.37 이다.

(4) 헤마타이트 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

일반적으로 적철광(삼산화철)은 두 종류로 나뉘는데, 헤마타이트($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)와 마그헤마이트($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)가 그것이다. 마그헤마이트는 이름에서 알 수 있듯이 자화강도가 상당히 큰 물질이며, 헤마타이트(비중은 5.24)는 이에 비해 상당히 떨어지는 자화강도를 가지고 있다. 마그헤마이트는 마그네타이트나 코발트 페라이트와 유사한 조건을 가지고 있어 실험시 결과가 비슷하게 나올 것으로 예측되기 때문에, 헤마타이트를 이용하여 실험을 수행하고자 했다. 그림 22에 나타난 헤마타이트의 SEM 사진은 입자가 매우 작은 것으로 (1 μm 미만) 관측이 되어 마그네틱 필터를 이용한 제거실험에 적지 않은 영향을 줄 것으로 예상된다.

나. 실험 절차

그림 23에는 실험을 위해 제작된 마그네틱 필터링 시스템의 제작도이다. 제 3 장에서 제작과 관련된 상세한 설명이 언급되었는데, 입구수조내에 물과 파우더 시료를 섞은 유체는 펌프를 통해 이동이 되며, 분리용기와 유량계를 거쳐 출구수조로 나가게 된다. 분리용기내에 포집된 불순물(파우더)은 실험 후 따로 빼내어 제거하게 된다. 실험 절차를 간단히 요약하면 다음과 같다.

- 입구수조에 물과 마그네타이트를 넣는다.
- 분리기의 회전수를 실험조건에 맞게 조정한다.
 - 분리기 모터를 회전시킨 후 입구 수조 밸브를 열고 펌프를 가동하여 유속을 조절한다.

- 입구수조의 물이 빠져나갈 때까지 가동시킨 후 펌프와 분리기 모터를 정지시킨다.
- 유체가 흘러가는 동안 시료가 가라앉지 않도록 계속 제어준다.
- 출구수조에 배출된 유체 측정을 위한 샘플을 취한다.
- 다음 실험을 위해 입구 및 출구수조를 cleaning 한다.
 - 위와 같은 방법으로 농도, 유속 및 모터의 회전수를 바꾸어가며 반복 실험한다.

다. 시료분석

본 연구의 1단계 연구에서 분리기의 예비운전 테스트를 수행할 당시 시료분석은 채취된 시료를 질산으로 처리하여 AAS로 분석을 수행하였으나, 추가 연구 결과 산화물 형태의 시료(특히 본 실험에서 사용된 마그네타이트)는 질산에서도 잘 용해가 되지 않는다는 결론에 도달하여 여러 가지 방법으로 전처리(마그네타이트를 용매에 용해시키는 것)를 시도하였으나 합당한 방법을 취하는데 어려움이 있었다. 각종 문헌에 의하면 철의 산화물의 경우 불소화합물을 이용하여 용매에 녹이는 방법이 있음을 확인하였으나 폭발성이 있는 물질이라 실험실 scale에서의 처리가 어려운 실정이며, 이 또한 70-80% 정도만이 용해되는 것으로 알려져 있어 AAS가 아닌 다른 시료 분석방법을 모색하게 되었다.

당해단계 실험에서는 시료분석 방법으로 두 가지를 사용하였는데, 하나는 출구수조내에 존재하는 마그네타이트 입자들을 강한 magnet rod(2000Gauss 이상)를 이용하여 분리한 뒤 이를 건조하여 질량을 측정하는 방법이며, 또 한가지 방법으로는 출구수조에서 약 200ml 정도의 샘플을 채취하여 이를 particle counter에서 입자 개수를 측정하여 질량을 계산하는 방법이다. particle counter는 Halogen lamp를 사용하여 cell중에 낙하하는 sample 입자에 광원을 조사해 입자크기에 상당하는 그림자가 photo-diode면에 투영되어 입자크기와 전압변화량의 상관관계를 PC 처리하여 입도분포를 얻는 것으로 입세입자 크기 분포 또는 미생물의 크기분포 파악에 이용된다. 그림 24는 particle counter system를 나타낸 것으로 위쪽 사진은 전체 장치를 보여주고 있으며, 아래쪽 사진은 시료가 들어가서 분석이 되는 chamber 이다. 시료 분

석에 사용된 particle counter의 기종은 PAMAS-2120 이며, 이는 16개의 채널로 나뉘어져 1-280 μ m까지 측정할 수 있는 장치이다. 1회 분석 최대치는 200ml이다. 측정 하한치가 1 μ m 인 관계로 1 μ m 근처 또는 그 보다 작은 입자들의 분석에는 어느 정도의 실험 오차가 발생하리라 예상된다.

* magnet rod 이용하여 시료분석을 하는 절차는 다음과 같다.

- 출구수조에 존재하는 마그네타이트 입자를 강한 magnet rod를 이용하여 분리한다.
- 거의 나오지 않을때까지 수차례 반복한다.
- magnetite에 붙은 마그네타이트를 분리한다.
 - 분리된 마그네타이트를 oven에 넣어 70 $^{\circ}$ C 이상의 온도에서 30분간 건조시킨다.
- 건조된 마그네타이트의 질량을 측정한다.

이 방법은 실험에 사용된 전체 물을 대상으로 한다는 특징이 있으나 건조 상태에 따른 질량측정의 불확실성 및 출구 수조내 모든 입자의 분리가 어렵다는 단점이 있으며 수 ppm 이내의 저농도에 대해서는 오차가 상당할 것으로 판단되어 고농도 조건으로 실험을 수행해야 하는 제약이 있다.

* particle counter를 이용하여 분석하는 절차는

- 실험후 출구수조에 나온 물을 균일하게 섞어 200ml씩 2 샘플을 채취한다.
- 각 샘플을 particle counter 내의 시료 측정 room에 넣는다.
- 마그네타이트가 가라앉지 않도록 stirrer를 작동시킨다.
 - 1회 분석시 20ml의 입자를 측정하여, 분석결과는 100ml에 대해서 출력한다.
- 각 시료에 대해 2회 분석을 실시한다.

이 방법은 비교적 정확한 측정이 이루어지는 장점이 있으나 전체 실험에 사용된 물의 일부를 채취하기 때문에 그 대표성에 문제가 생길 수 있어, 가능한 많은 샘플의 채취 및 분석이 필요하다.



그림 19. 마그네타이트 입자의 SEM 사진

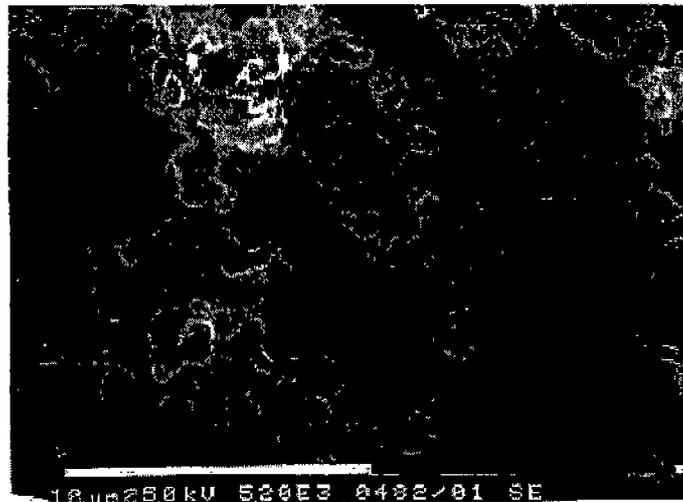


그림 20. 코발트페라이트 입자의 SEM 사진

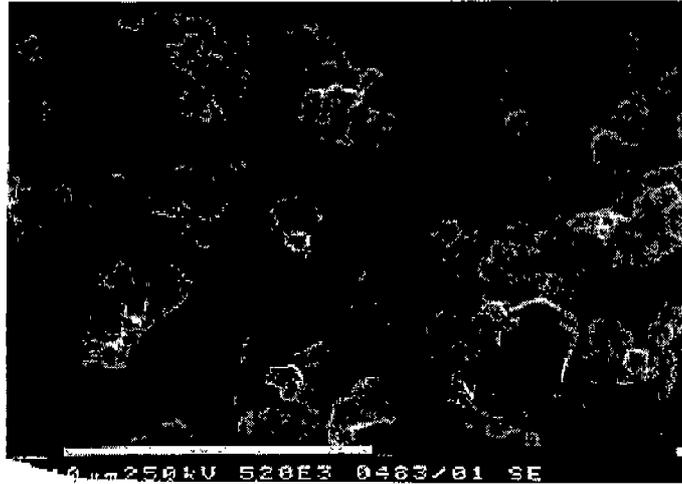


그림 21. 니켈페라이트 입자의 SEM 사진

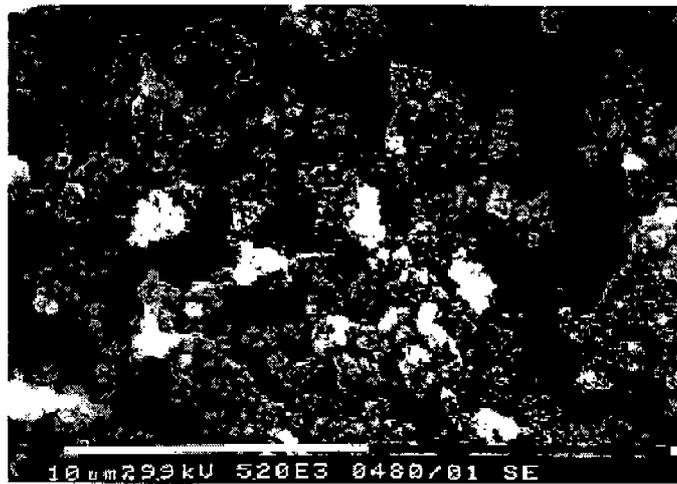


그림 22. 헤마타이트 입자의 SEM 사진

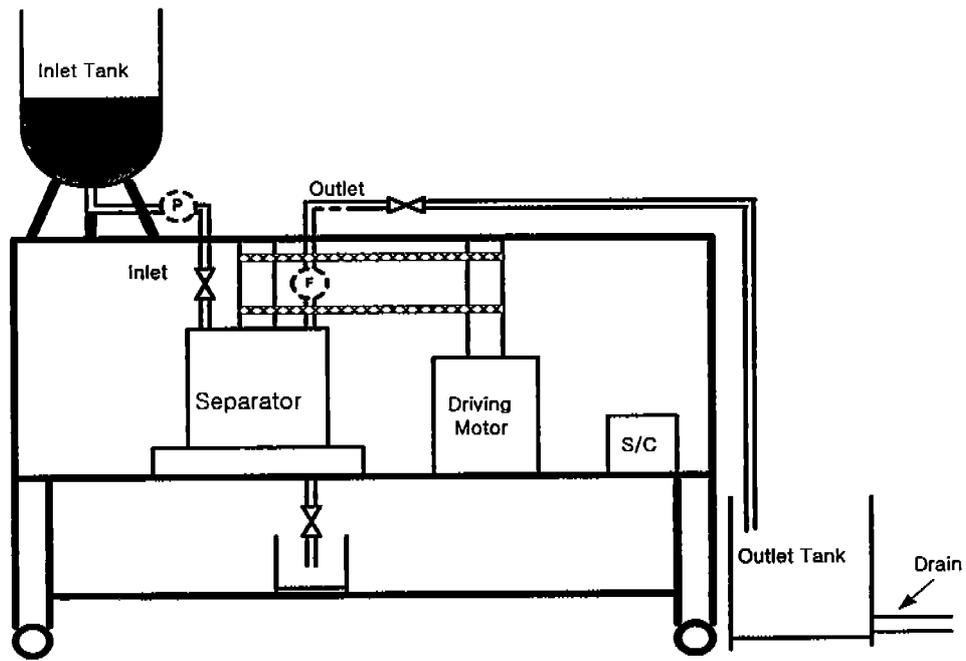


그림 23. 마그네틱 분리 시스템의 제작도

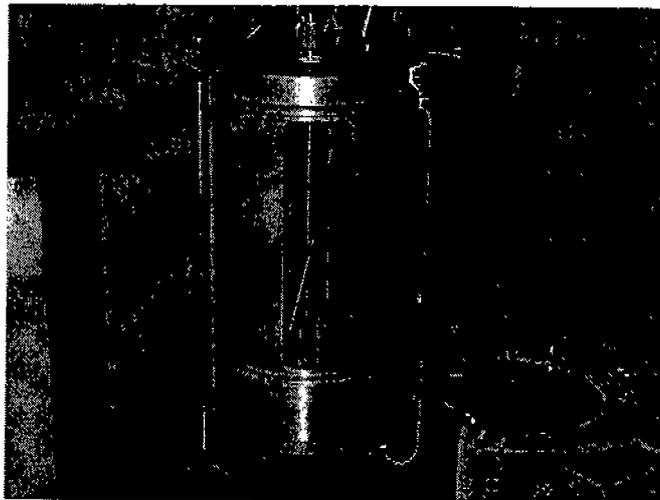
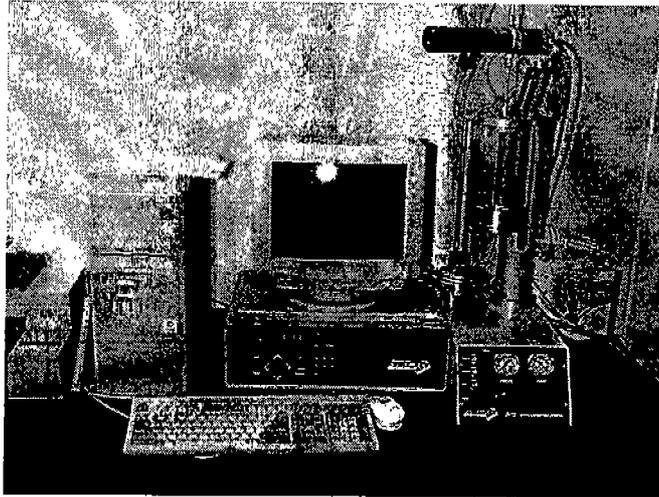


그림 24. 입도 분석 시스템 (particle counter)

2. 실험 결과

마그네틱 필터링 장치의 실험은 여러 가지 변수를 고려하여 다양한 조건에서 수행되었다. 기본적인 기초실험은 주로 마그네타이트를 이용하였으며, 앞절에서 언급된 두 가지 분석방법을 모두 사용하였다. 그 결과 입도 분석기 (particle counter)를 이용한 방법이 합리적이라 판단되어 다른 시료(코발트 페라이트, 니켈 페라이트, 헤마타이트)의 분석에 있어서는 입도 분석기를 이용한 방법을 선택하였다.

가. 입구수조내 물과 시료의 분석

(1) 실험에 사용된 물

실제 원자력발전소의 일차계통내의 수질은 붕산과 수산화리튬등 몇몇 화학 물질이 포함되어 있으나 전체적으로는 초순수 형태의 물을 사용하고 있다. 본 실험에서도 증류수를 이용하여 실험을 해야하지만 1회 실험시 사용하는 물의 양이 많고, 그 헹수도 수 십 차례이므로 일반 수도물을 사용하여 실험하였다. 이에 따른 오차가 발생할 가능성이 있으므로 마그네타이트를 섞지 않은 수도물 상태의 물을 particle counter를 이용하여 분석을 하였다. 마그네타이트 10ppm의 농도를 가진 입구수조의 물과 수도물 각 20ml를 분석한 결과를 그림 25에 나타내었다. y축은 particle counter에서 나오는 각 채널별 신호가 나오는 횟수를 로그 스케일로 나타낸 것이며, x축은 입자의 크기이다. 그림에서 보는 것처럼 수도물에 포함된 입자의 개수는 10ppm 농도일 때보다 10^2 - 10^3 정도 적게 포함되어 있다. 이는 증류수를 분석한 것과 비교해도 크게 차이가 나지 않은 결과이며, 작은 입자크기에서 많은 count가 나타난 것은 particle counter 가 인정하는 오차(기기오차)가 존재하기 때문에 나온 결과라 판단된다.

(2) 입구수조내 입자의 분포

먼저 입구수조에 포함된 마그네타이트의 분포를 particle counter를 이용하여 분석하였다. 그림 26에서 보는바와 같이 실험에 사용된 시료인 마그네

타이트 분말은 5 μm 근처에서 가장 많이 분포하고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 이를 부피비로 보면 약 10 μm 정도 크기의 입자가 많은 비율을 보이고 있다. 이는 마그네타이트를 구(sphere)라고 가정하여 계산한 결과이며 실제 마그네타이트 입자는 길쭉한 형태의 바늘 모양 또는 판형으로 존재하므로 실제 부피비는 아래의 그래프에 나와있는 것보다는 전체적으로 왼쪽으로 이동할 것으로 예상된다. 그리고 2 μm 미만의 입자들의 경우에는 본 연구에서 사용된 particle counter의 측정범위가 1.5 μm 이상이기 때문에 어느 정도의 오차를 나타낼 것이라고 생각되며, 실제 count 수에 비하여 차지하는 부피는 극히 미미하기 때문에 실험 결과에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 그리고 그림 27은 입구수조의 농도가 10ppm일 때와 50ppm일 때의 입자 개수를 비교한 것이다. 거의 비슷한 경향을 보임을 알 수 있고 50ppm 일 때 입자의 수가 7 μm 근처에서 피크가 나타나는데 이는 진한 농도로 인해 입구수조 내에서 입자들이 완전히 섞이지 않고 일부 뭉쳐져 있음으로 인해서 나오는 결과라 예상된다. 이러한 분포 차이가 출구수조내의 마그네타이트 양을 분석함에 있어 큰 차이를 나타내지는 않는다.

나. 마그네타이트를 이용한 실험 결과

(1) Magnet rod를 이용한 실험 결과

실험 후 출구수조에 포함된 마그네타이트를 magnet rod를 이용하여 분리한 다음 건조시켜 그 질량을 측정한 방법으로 분석을 실시한 결과부터 살펴본다. 입구수조의 마그네타이트 농도는 약 75ppm(물 40리터에 마그네타이트 3g)이다. 실험 조건으로 유속은 0.4-1.3gpm (gallon/min), 자석 어셈블리의 회전속도는 20-60rpm(실제로는 자석 어셈블리가 3쌍 존재하므로 60 - 180rpm)에서 실험을 수행하였다. 유속의 변화에 대한 결과는 그림 28에 나타내었다. 기존의 (전)자기력을 이용한 필터와 마찬가지로 유속이 빨라짐에 따라 그 효율이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 유속이 1gpm 이하일 경우 모든 경우 제거율이 90% 이상의 좋은 효율을 보이고 있지만 1.3gpm에서의 경우 효율이 감소하는 경향을 보이고 있다. 유속의 영향으로 인한 결과로 판단되지만 분리된 마그네타이트의 양이 많아 건조 후 측정과정에서 오차가 생

길 가능성이 내재되어 있다.

그림 29는 자석 어셈블리의 회전 속도에 따른 분리효율을 나타낸 것이다. 상대적으로 유속이 느릴 때 보다 빠를 때 자석 어셈블리의 회전 속도의 영향을 받는 것으로 결과가 도출되었다. 유속이 0.5gpm 이하일 때는 그 차이가 없거나 미미해 위 그래프에서는 생략하였으며, 유속이 빠를 때 자석의 회전 속도를 증가시켜 효율을 증가시킬 수 있는 결과를 얻은 것은 유속 이외의 다른 외부 변수에 의해 그 효율이 변화할 수 있다는 고무적인 결과라 판단된다. 그러나, magnetic rod를 이용한 방법은 불순물의 농도가 매우 높을 때만 사용이 가능하고, 그 오차 또한 상당한 것으로 판단된다.

(2) Particle counter를 이용한 실험 결과

(가) 유속 및 자석의 회전속도에 따른 제거효율

Particle counter로 시료를 분석할 경우 magnet rod로 분석할 경우보다 훨씬 정확한 값을 얻을 수 있고, 입구수조내의 마그네타이트 농도가 저농도일 경우에도 분석이 용이하다. 1회 분석시 분석할 수 있는 시료의 양이 제한되어 있으므로 여러 번 분석을 해야하는 단점이 있다. 이 방법은 저농도의 시료분석이 가능하므로 입구수조내의 마그네타이트 농도를 50ppm, 10ppm, 2ppm으로 나누어 실험을 수행하였으며 자석어셈블리의 회전수는 30, 50, 70 rpm 그리고 유속은 0.5, 0.9, 1.3gpm으로 나누어 실험하였다. 그림 30은 입구 농도 50ppm에서 자석어셈블리 회전수 30rpm일 때의 출구수조의 마그네타이트를 분석한 결과 particle counter에서 나온 입자 크기별 신호 개수이다. 아래쪽의 그래프는 왼쪽 그래프를 로그 스케일로 다시 나타낸 것이다.

이는 일정한 조건(입구수조 농도:50ppm, 회전속도:50rpm)에서 유속만 변화시킨 후 출구수조내의 마그네타이트 입자의 크기 분포를 잘 보여주는 그래프로써 상대적으로 작은 사이즈의 입자에 비해 큰 사이즈의 입자가 잘 제거될 수 있음을 보여주며 magnet rod를 이용한 분석 결과에서도 나타났듯이 유속이 증가함에 따라 출구수조내의 마그네타이트의 크기별 입자의 개수가 증가함을 보여주고 있다. 이 결과를 이용하여 각 입자 크기별 제거효율을 나타낸 그래프가 그림 31이다. 각 유속별로 그 결과를 보여주고 있으며, 대체

로 그 경향은 유사하게 나타나고 있다. 5 μ m 이상 되는 입자들에 대한 제거효율은 거의 95%으로 그 효율이 뛰어나지만 3 μ m 이하의 작은 입자들은 상대적으로 그 제거 효율이 떨어진다. 그리고 분석에 사용되는 particle counter의 측정 하한치가 1 μ m 이므로 그 경계값은 3 μ m 이하의 값들은 분석결과에 편차가 다른 값들에 비해 심한 경향을 보이기도 하였다. 자장에 의한 크러드의 분리 이론을 언급한 식(8)에 나와있듯이 분리효율은 입자크기의 제곱에 비례하는 것으로 되어 있어, 이러한 경향이 도출되는 것은 올바른 결과라 판단된다. 또한 크기가 작은 입자들이 잘 분리될 수 있도록 그 입자크기를 크게 만드는 장치 등 추가 연구의 필요성이 제기된다.

그림 32는 particle counter의 신호수를 이용하여 입자별 질량으로 계산한 후 이것을 합산하여 그래프에 나타낸 것이다. 입구수조내 마그네타이트 농도를 50ppm으로 해서 유속과 자석 어셈블리의 회전 속도를 변화를 주었다. 각 경우에 대해서 200ml 샘플을 두 개씩 채취하여, 각 샘플당 2회 측정하여 이 4개의 값을 평균하여 나타낸 값이다. 대체적으로 magnet rod를 이용한 시료 분석 방법과 유사한 경향을 보이고 있으며, 고 유량에서는 효율이 상승하는 결과를 보여준다. 0.9 gpm에서 회전수에 비례하지 않는 결과가 일부 존재하지만 그 차이는 상당히 미미한 것으로 판단되며, 전체적으로는 분리기의 효율이 유체 속도에 반비례하고 자석 어셈블리의 회전속도에는 비례하는 결과가 도출되었다고 판단된다.

(나) 농도에 따른 제거효율

입구수조 농도가 50ppm 이상의 고농도일 경우 좋은 제거 효율을 보여주고 있지만, 실제 원자력 발전소의 경우 그 농도가 이보다는 현저하게 낮다. 정지화학처리 시에는 수 ppm까지 농도가 증가하지만, 정상 운전상태일 경우 크러드 입자의 농도는 수백 ppb 정도로 저농도로 존재하게 된다. 본 연구에서는 ppb order에서는 실험의 어려움(loop 내 불순물의 영향 등)뿐만 아니라 분석방법상 그 측정오차가 매우 클 것으로 판단되어, 10ppm과 2ppm에서 추가 실험을 수행하였다. 그러나 시스템이 영구자석의 자기장을 이용한 것이기 때문에 실험후 세척과정에서 100% 세척되지 않을 가능성이 존재하는 관계로 실험 후 입구수조에 마그네타이트가 없는 깨끗한 물로 실험을 수행한 결과

출구 수조에 약 100~200ppb 정도의 마그네타이트가 측정되었다. 따라서 2ppm의 농도로 실험할 경우 그 오차가 클 것으로 예상되며 실험에서 도출되는 결과값은 실제 효율보다 5~15% 정도 낮게 평가될 것으로 예측된다. 그림 33에는 50rpm의 일정한 자석 어셈블리의 회전 상태에서 입구수조 농도를 50ppm, 10ppm, 5ppm에 대한 분리기의 효율을 나타내었다. 입구수조 농도가 10ppm 이상일 경우 그 효율은 거의 차이가 없이 결과가 나왔으나 2ppm의 저농도일 경우 앞에서 언급하였듯이 여러 가지 실험의 한계 조건으로 인하여 그 효율이 감소하는 경향이 보인다.

그림 34는 입구수조 농도에 따른 출구수조 내 마그네타이트의 입자분포를 보여주는 그래프이다. 절대적인 크기에 차이가 있지만 그 존재 비율 및 분포형태는 거의 유사하게 나타난다. 여기서 특이할만한 점은 10ppm 이하의 저농도에서는 $3\mu\text{m}$ 이하의 작은 입자들의 존재비율이 매우 높다는 것을 알 수 있다. 특히 2ppm에서는 $2\mu\text{m}$ 이하 입자(질량에 주는 영향이 미비함)의 존재비율이 40% 이상이 되는데 이는 시료 100ml내에 존재하는 입자의 질량으로 분리기의 효율을 측정하는 관계로 인해 실험 장치내 이상의 불순물에 의해 영향을 많이 받을 수 있다는 의미이기도 하다.

(다) 불순물 제거 전후의 입자 분포

그림 35는 각 단계별 마그네타이트의 크기별 분포 비율을 보여주는 것으로 입구수조, 출구수조 그리고 실험후 분리된(유로용기 아래쪽에 포집된 마그네타이트) 입자의 크기 분포를 나타낸 것이다. 입구수조에는 각 크기별 입자가 약 $12\mu\text{m}$ 정도까지는 고르게 분포하고 있음을 보이며, 출구수조에는 $3\mu\text{m}$ 이하의 입자 비율이 상당히 높게 나타나있다. 이는 입자크기가 큰 입자들은 잘 분리가 되고 있음을 의미하는 것이고 분리된 마그네타이트들의 분포에서 $5\mu\text{m}$ 이상의 입자들이 많은 비율을 차지하고 있음은 이를 뒷받침하는 것이기도 하다. 또한 분리된 입자들은 자기장의 영향으로 일부 자화되어 있을 것으로 판단되며 이로 인하여 입자들이 서로 뭉쳐져 크기가 큰 입자들의 비율이 높게 나오는 것도 예상할 수 있다.

(라) 실험결과의 토의

실험 결과에서 보는 것과 같이 여러 가지 조건하에서 많은 실험을 수행하였다. 자장을 이용한 분리이론에서(식 (8)) 나타난 것처럼 유체 속도와 자석 어셈블리의 회전속도에 의해 그 효율이 변하고 있음을 보여주고 있다. 또한 particle counter를 이용하여 시료를 분석함으로써 입자크기별 분포 및 크기에 따른 분리 효율을 도출할 수 있었다. 두 가지의 시료분석 방법을 이용하여 시료를 분석한 결과 두 경우 모두 유체의 속도와는 분리기의 효율이 반비례 관계에 있으며, 자석의 회전속도에는 비례관계를 보여주었다. 실험장치의 조건에 따라 일부 오차가 발생할 여지는 있으나, 도출한 결과의 경향은 크게 무리가 없을 것으로 판단된다. 사용된 시료는 여러 가지 입자크기가 섞여있는 파우더 형태로 되어 있었지만 particle counter를 이용하여 입자크기별로 분리효율을 도출한 결과 5 μ m 이상의 입자들에 대해선 거의 모든 경우 90% 이상의 좋은 효율값이 도출되었으나, 2 μ m 미만의 작은 입자의 경우 그 분리효율이 상대적으로 작다는 것을 보여주었다. 그러나 시료 분석에 사용된 particle counter의 분석한계가 1 μ m이므로 그 경계에 있는 1~2채널(3 μ m 이하)의 count 횟수는 그 편차가 심한 경향을 보여 더 작은 크기의 입자를 분석할 수 있는 particle counter의 필요성이 제기되었다.

실험오차가 발생될 수 있는 원인을 살펴보면 그 첫 번째가 일정 조건에서의 실험 후 다른 조건으로 변환할 때 수행하는 분리장치 세척과정에 있을 것으로 예상된다. 분리기 내에 영구자석이 존재하는 상태이기 때문에 자석 어셈블리를 고속으로 회전하면서 포집되어 있는 마그네타이트를 분리기 밖으로 배출시키지만 일부 마그네타이트가 배출되지 않고 분리기의 유로용기 내에 존재할 경우 그 이후 실험에 영향을 주게 된다. 그리고 또 다른 실험 오차 원인으로 예상되는 것은 채취하는 시료의 편차에 의한 것과 입구수조 내의 마그네타이트를 균일하게 섞는 과정에서 불순물이 입구수조에 들어갈 가능성 또한 있을 것이다. 분석에 사용하는 particle counter의 경우 목표 물질인 마그네타이트뿐만 아니라 물속에 존재하는 모든 입자형태의 것들을 count 하는 맹점 또한 실험 오차의 원인으로 예상하고 있다.

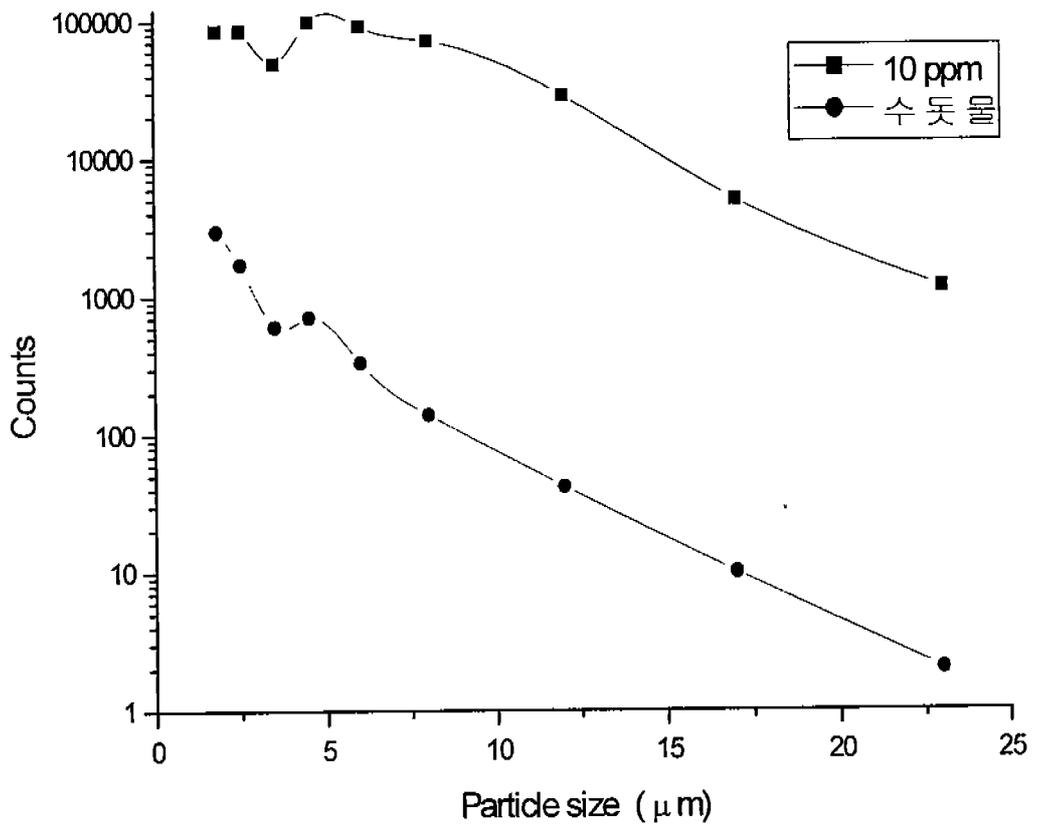


그림 25. 실험에 사용된 물의 불순물 분포

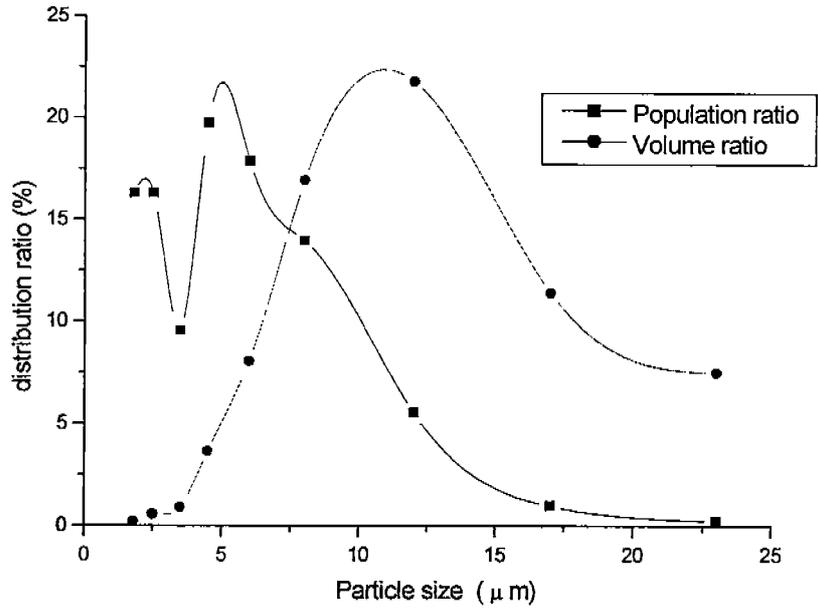


그림 26. 입구수조내 마그네타이트의 분포

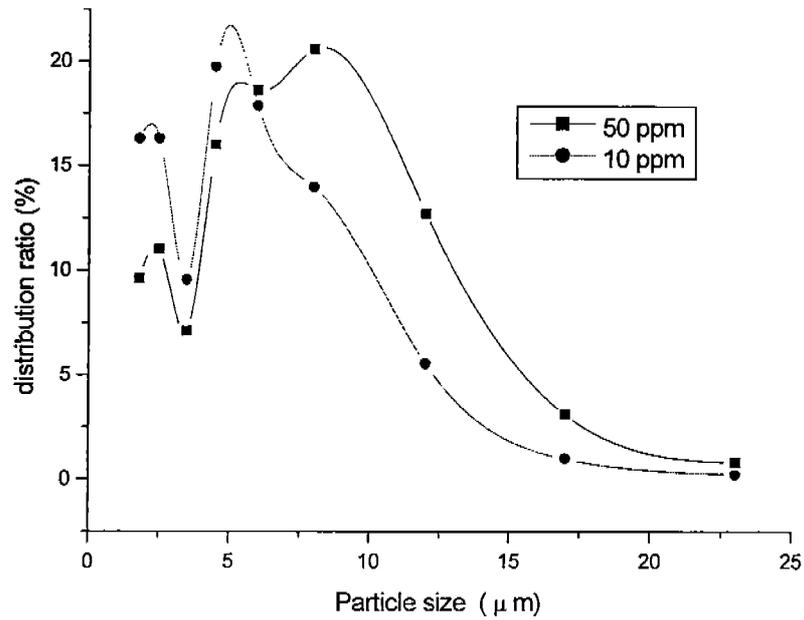


그림 27. 농도에 따른 마그네타이트의 분포

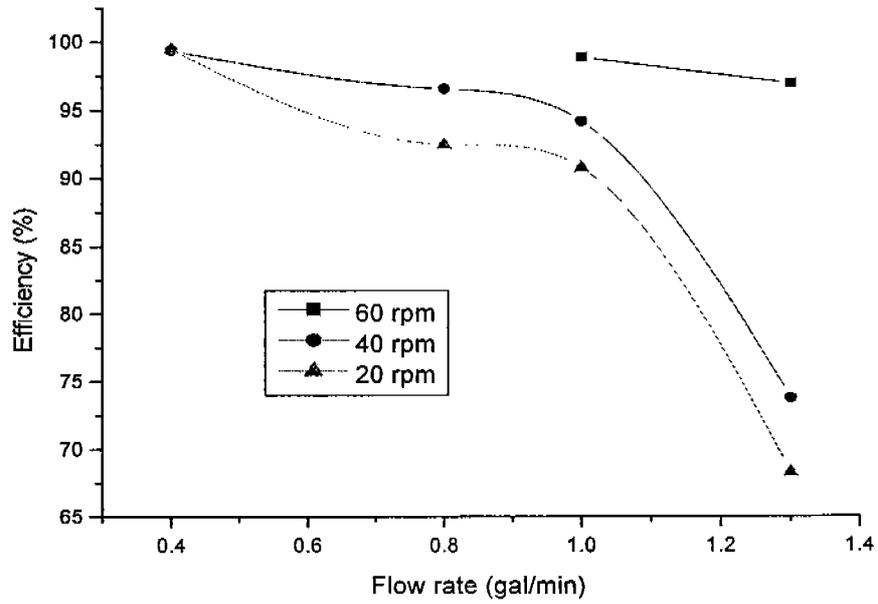
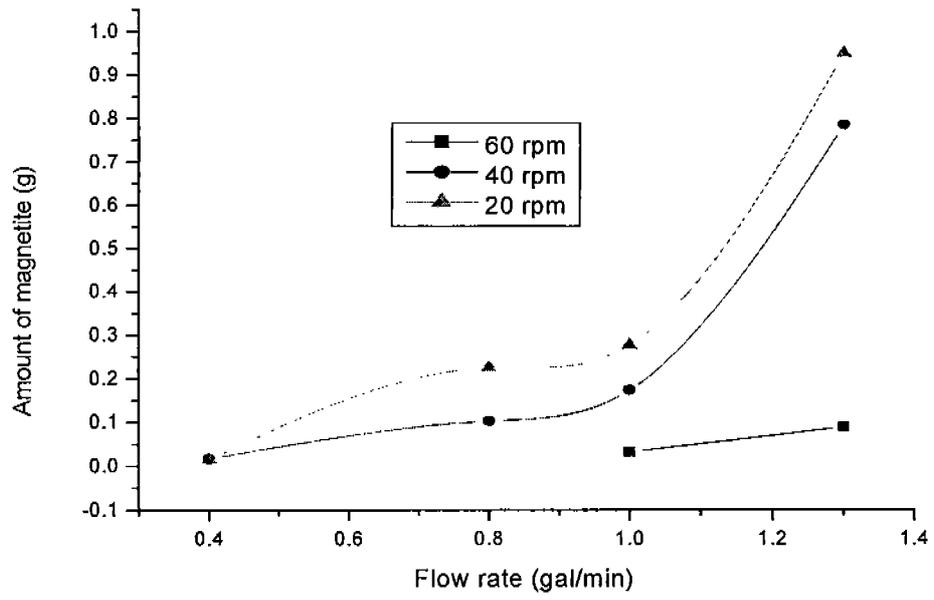


그림 28. 유속에 따른 마그네틱 필터의 운전 효율

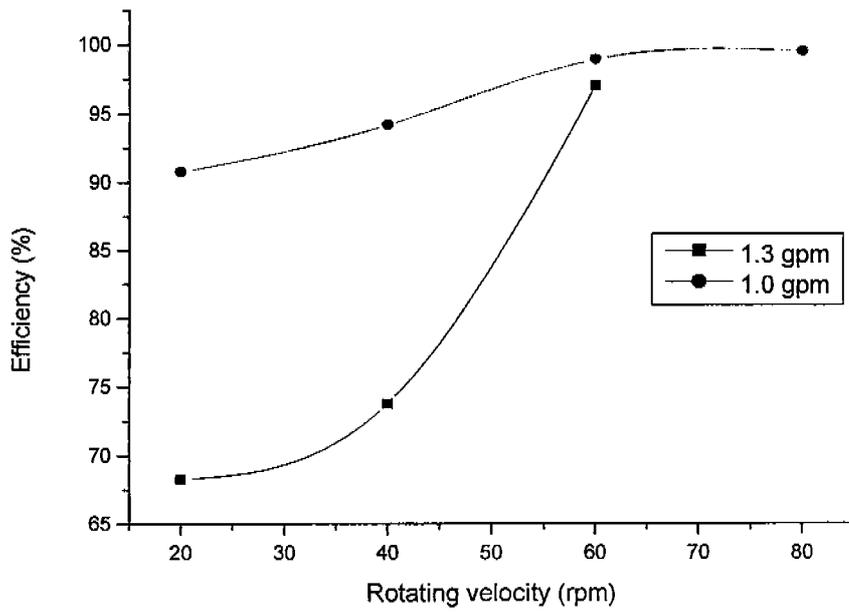
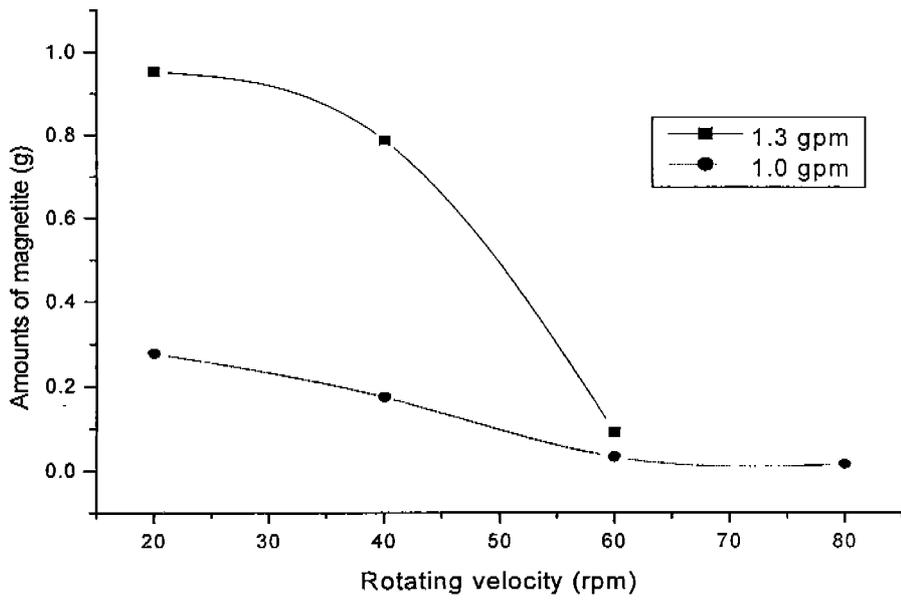


그림 29. 자석 어셈블리의 회전 속도에 따른 마그네틱 필터의 운전 효율

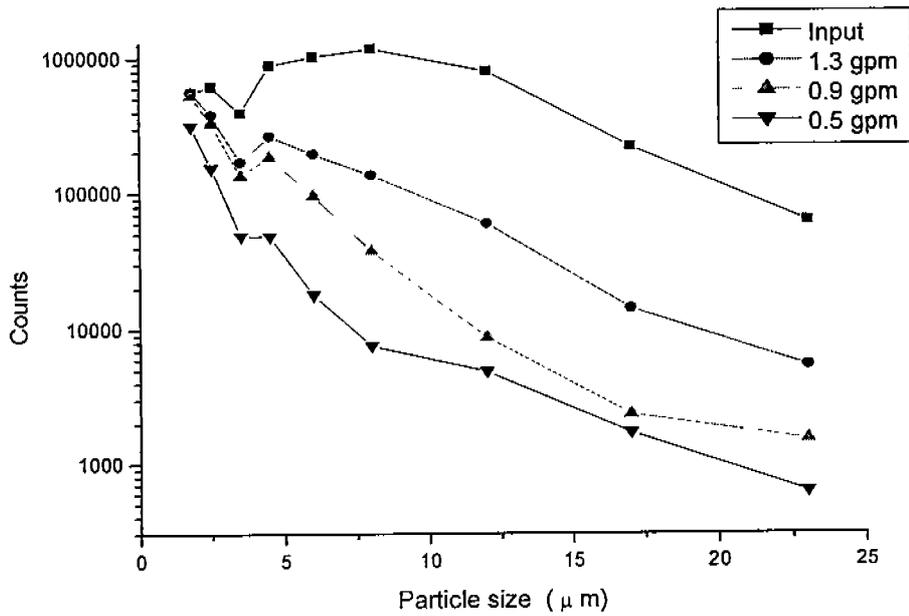
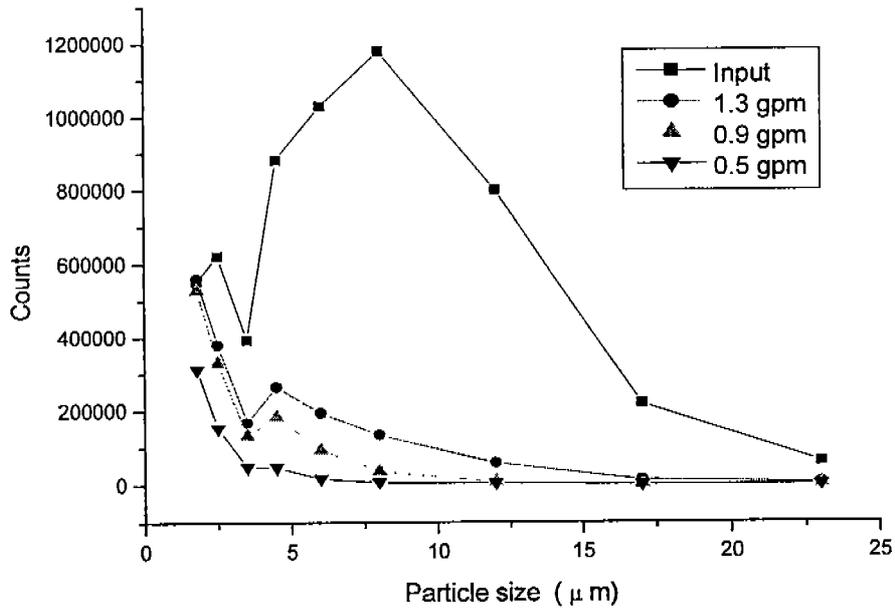


그림 30. 유속에 따른 입자별 분포 현황 (50ppm, 15rpm)

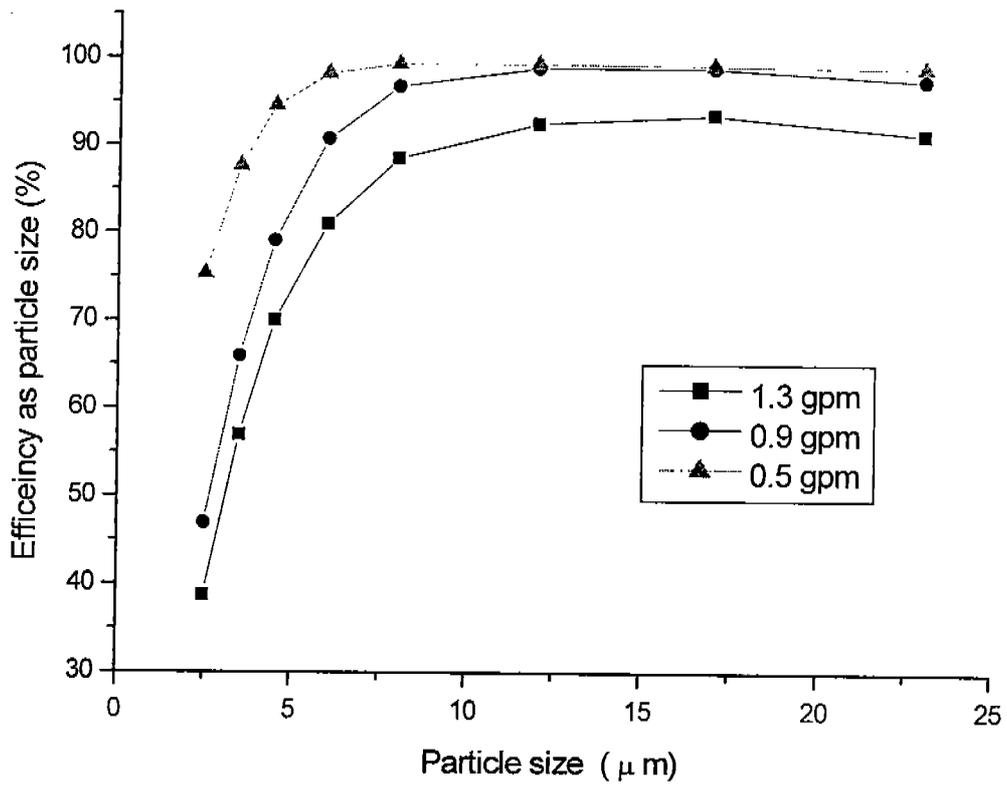


그림 31. 입자 크기에 따른 제거 효율 (magnetite)

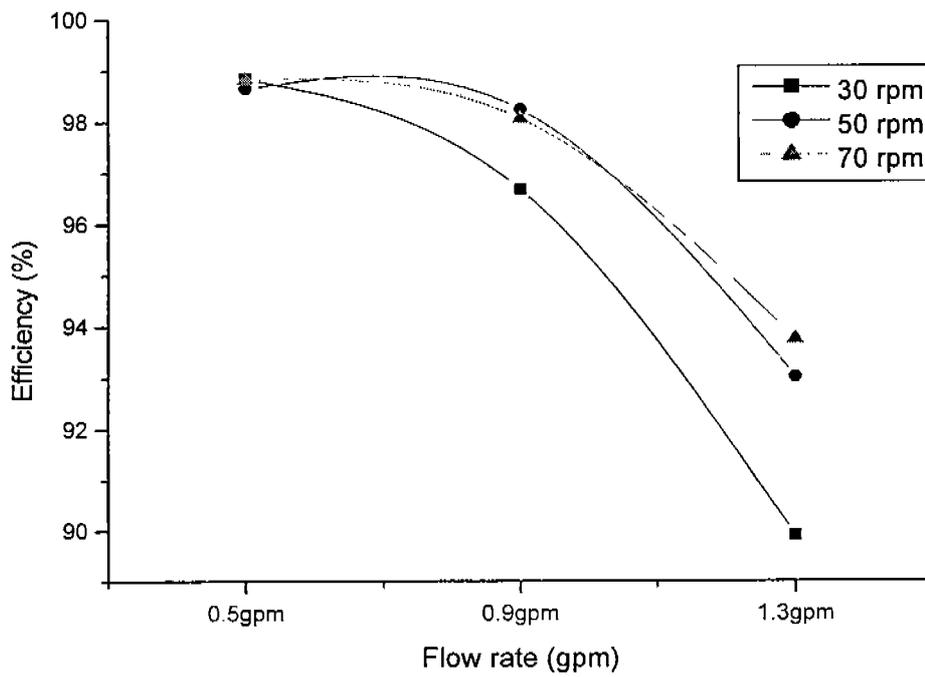
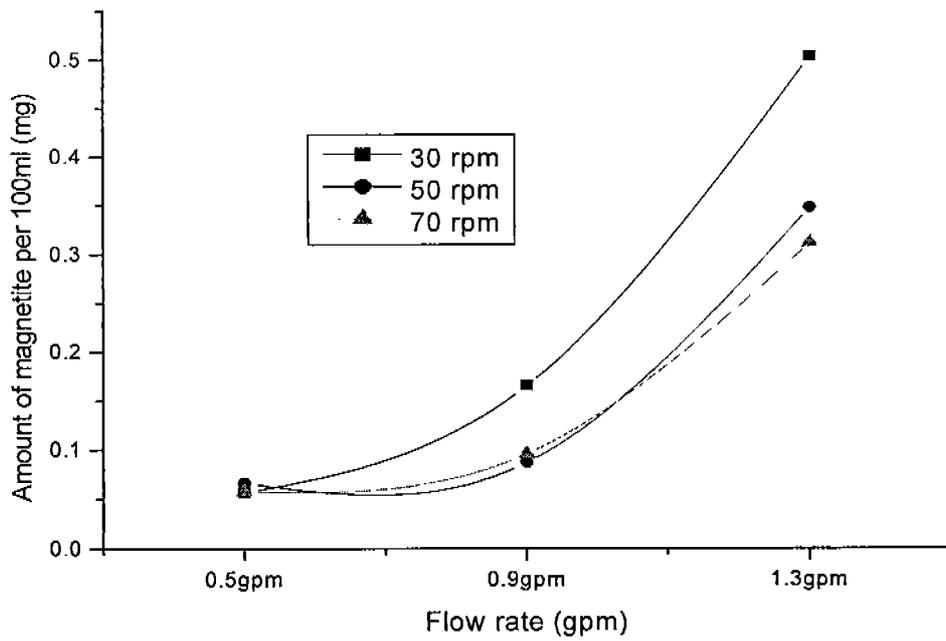


그림 32. 유속에 따른 출구수조내의 마그네타이트 질량 및 제거효율(50ppm)

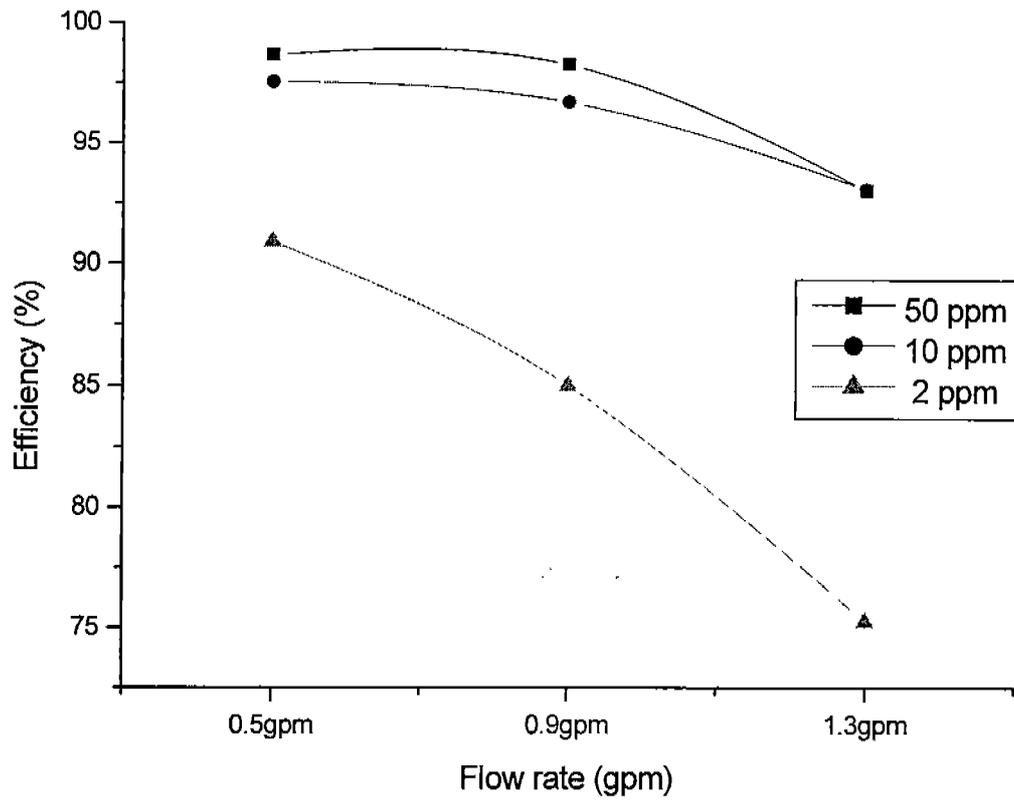


그림 33. 입구수조 농도에 따른 분리기의 효율(50rpm)

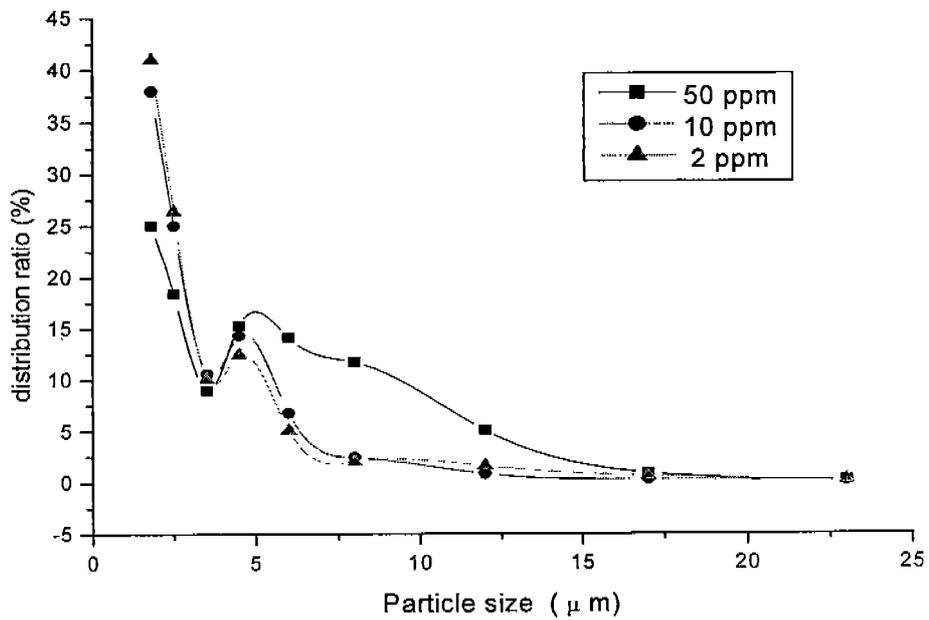
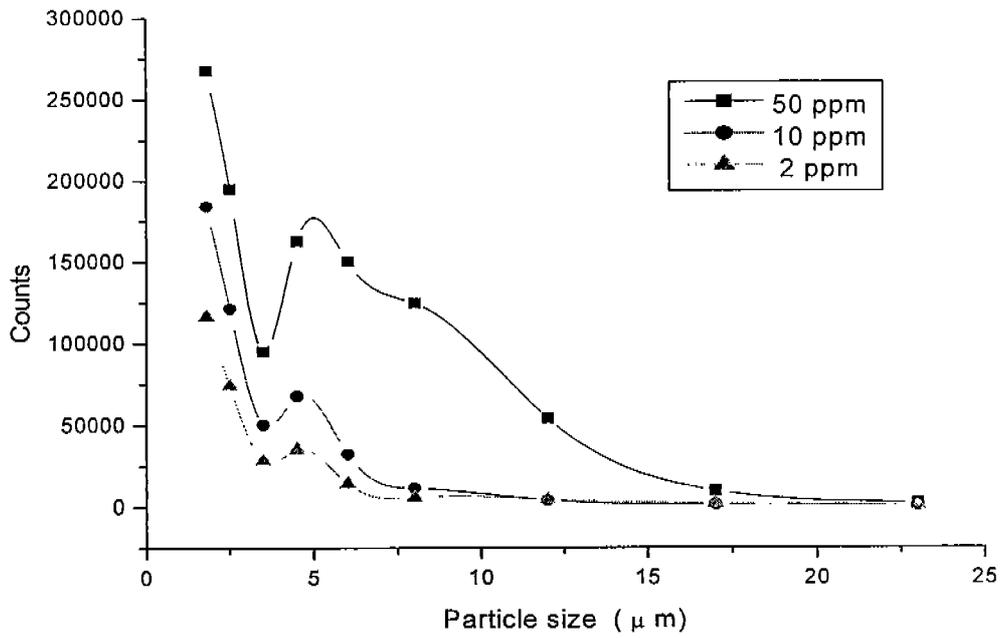


그림 34. 입구 농도별 출구수조 내 마그네타이트의 분포

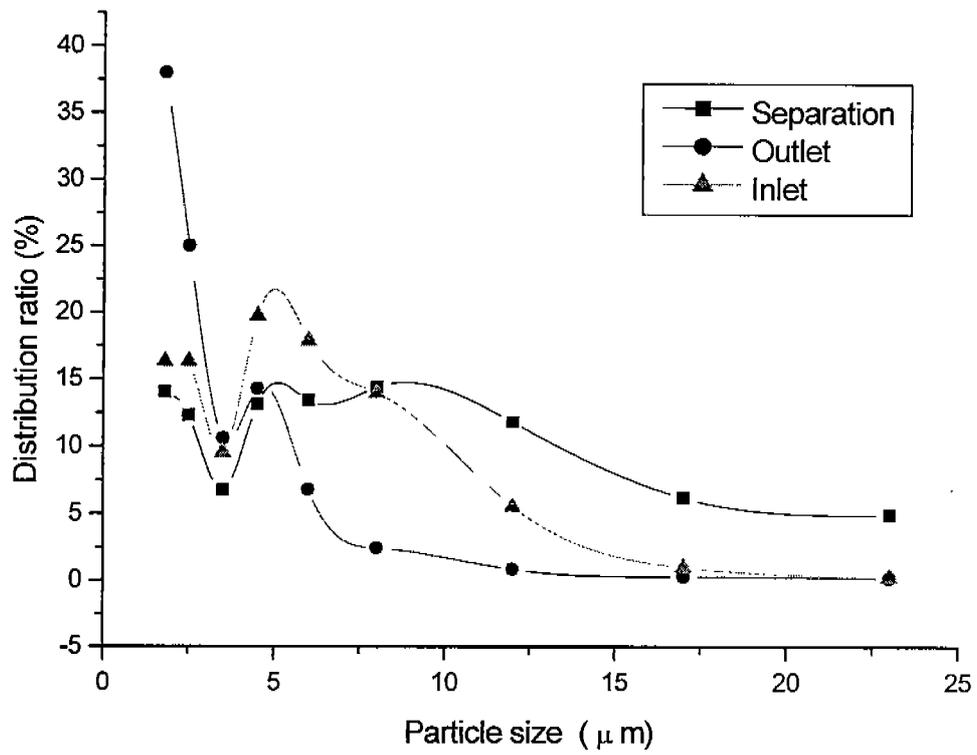


그림 35. 분리전후의 입자크기별 분포

다. 여러 가지 시료를 이용한 실험

지금까지 마그네타이트를 이용한 실험이 주된 내용이었고, 그 수행방법을 바탕으로 하여 코발트 페라이트, 니켈 페라이트 그리고 헤마타이트에 대한 실험을 추가로 수행하였다. 실험 절차는 마그네타이트의 경우와 동일하며, 분석방법은 입도분석기(particle counter)를 이용하였다. 모든 실험결과에서 자석의 회전속도에 대한 영향은 특별한 경향을 보여주고 있지는 않지만, 일부 변화를 보여주고 있는데 이에 대한 영향의 분석은 전산유체 프로그램인 FLUENT 코드의 결과를 이용하여 분석하고자 한다. 이에 대한 내용은 다음 장에 기술되어 있다.

(1) 코발트 페라이트

코발트 페라이트의 경우 유속이 낮을 때, 입자의 제거효율은 매우 좋은 것으로 나타났으며(97% 내외) 유속이 증가할수록 입자의 제거효율이 감소하지만 1.3gpm의 유속일때 제거효율이 80%을 상회하는 하는 것으로 분석되었다. 대체적으로 높은 제거 효율을 가진다고 판단된다. 그림 36은 유속과 자석의 회전속도에 따른 제거효율(위쪽)과 입자를 제거하기 전과 제거한 후의 입도분석기의 카운터 횟수(아래쪽)를 나타낸 것이다. 유속에 비해 자석의 회전속도에 의한 제거 효율의 변화는 상대적으로 미약한 것으로 판단된다.

(2) 니켈 페라이트

니켈 페라이트의 경우 같은 조건의 코발트 페라이트보다 전반적으로 입자의 제거효율이 3-4% 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 자화강도의 차이일 것으로 판단되며, 전체적인 경향은 두 물질 모두 비슷한 결과를 나타내었다. 그림 37은 니켈 페라이트를 이용한 실험결과를 보여주고 있다.

(3) 헤마타이트

헤마타이트는 앞에서 언급한 것처럼 사용시료의 입자가 다른 시료에 비해 매우 작은 것이 실험 결과에 많은 영향을 준 것으로 판단된다. 또한 자화강도 역시 다른 시료에 비해 많이 낮은 것 또한 주요한 한 원인으로 예상된다. 그리고 실험상에서 입도분석기의 측정하한치가 1 μ m 이기 때문에 이 보

다 작은 크기의 입자의 분석이 매우 부정확한 관계로 실험오차가 다른 시료에 비해 많다. 입자의 제거효율 측면에서에서 50% 이상의 효율을 보여주지 못한 것으로 분석되었으며, 유속에 따른 효율의 변화는 다른 시료의 결과와 유사한 경향을 보여준다. 실험 결과는 그림 38에 나타내었다.

(4) 각 시료별 결과 비교

본 실험 수행에 사용된 4가지 시료를 동일 조건하에서 실험하여 각각의 제거 효율을 비교해 보았다. 먼저 입구 수조에 존재하는 각 시료의 입자별 분포를 그림 39에 나타내었다. 헤마타이트의 경우 입자가 작은 영역에서 많이 카운터가 되었지만, 나머지 세 가지 물질은 유사한 분포를 보이고 있다. 입자 분포가 정확하게 일치하지는 않기 때문에 각 입자 크기별로 분석한 것을 그림 40에 나타내었다. 그리고 그림 41에는 특정조건(입구 농도 10ppm, 자석 회전속도 50rpm)에서의 입자별 제거효율을 도시하였다.

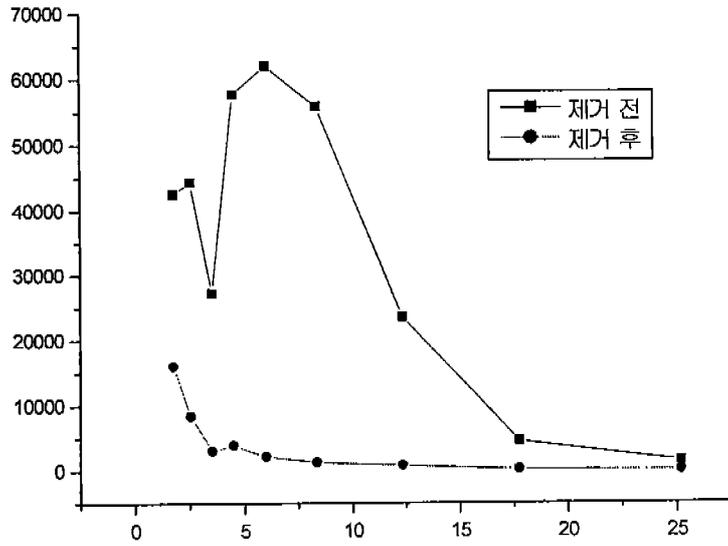
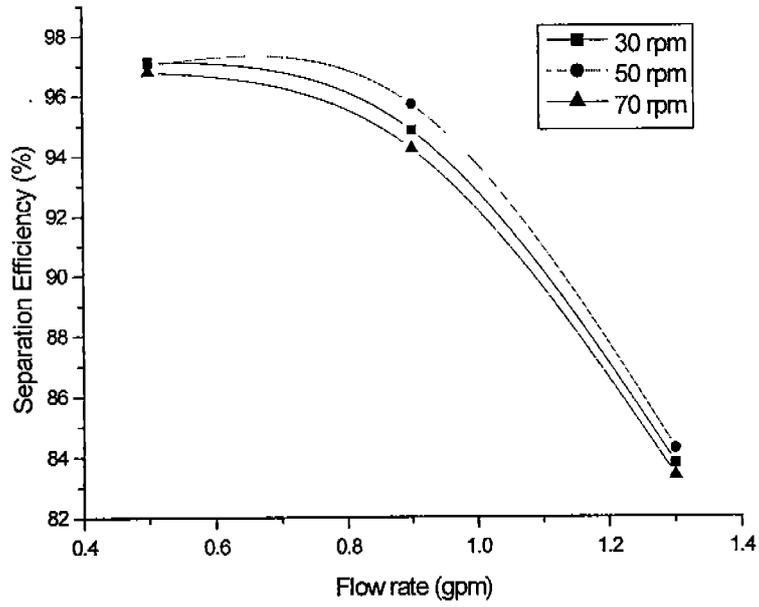


그림 36. 코발트 페라이트의 실험결과

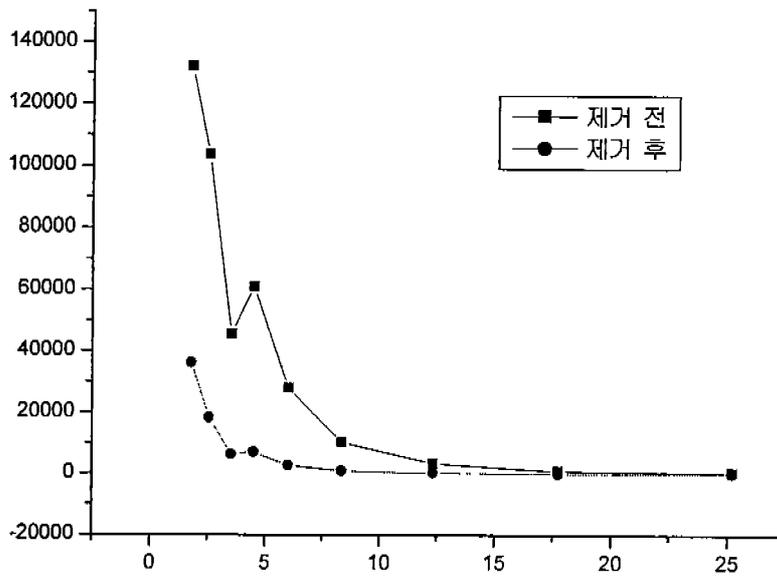
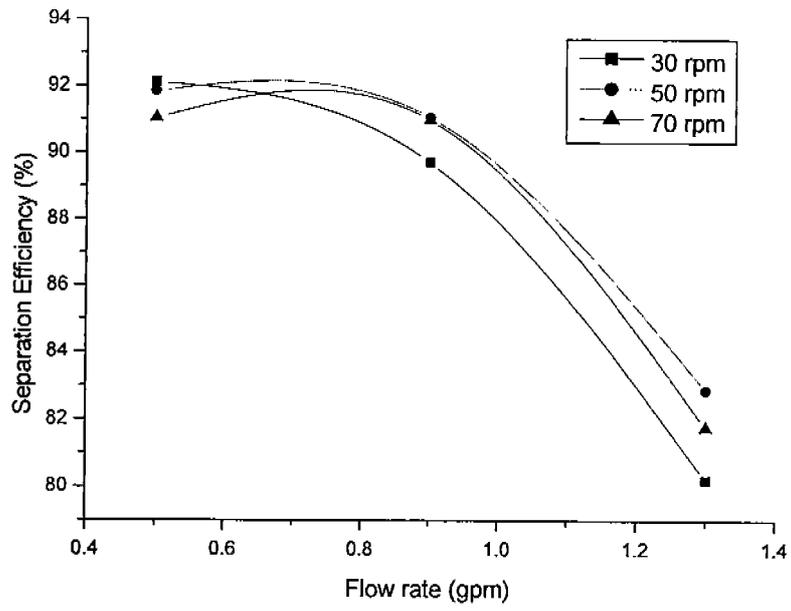


그림 37. 니켈 페라이트의 실험결과

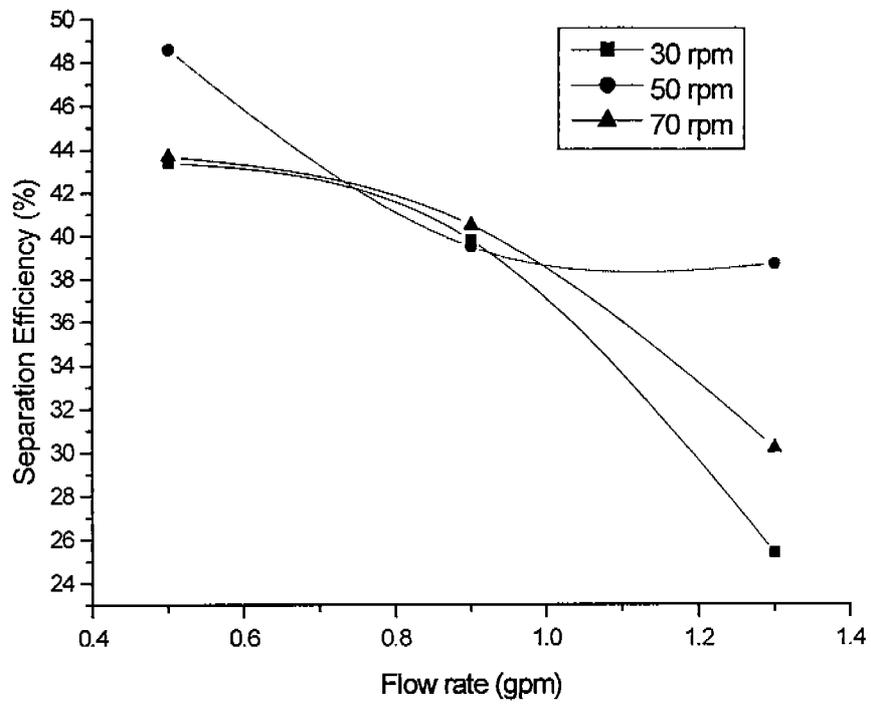


그림 38. 헤마타이트의 실험결과

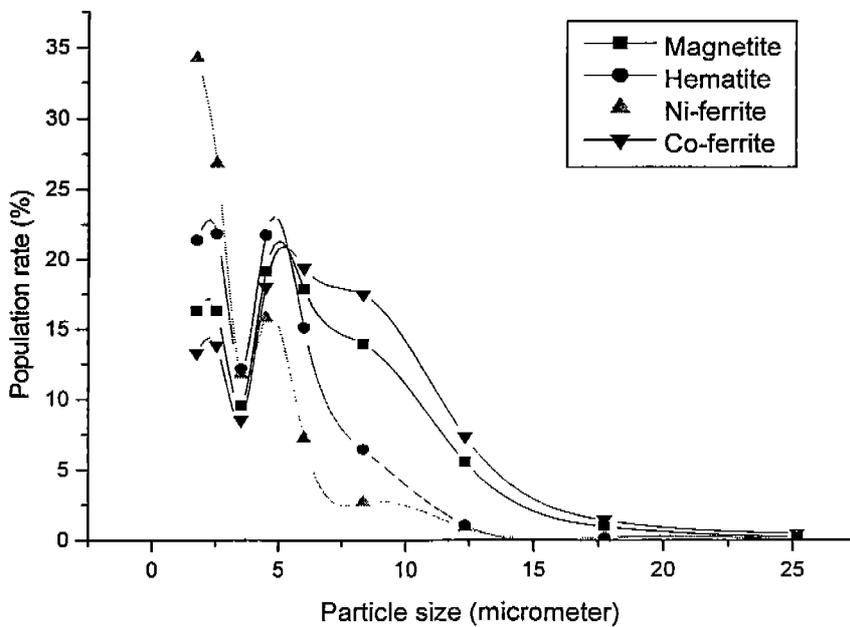
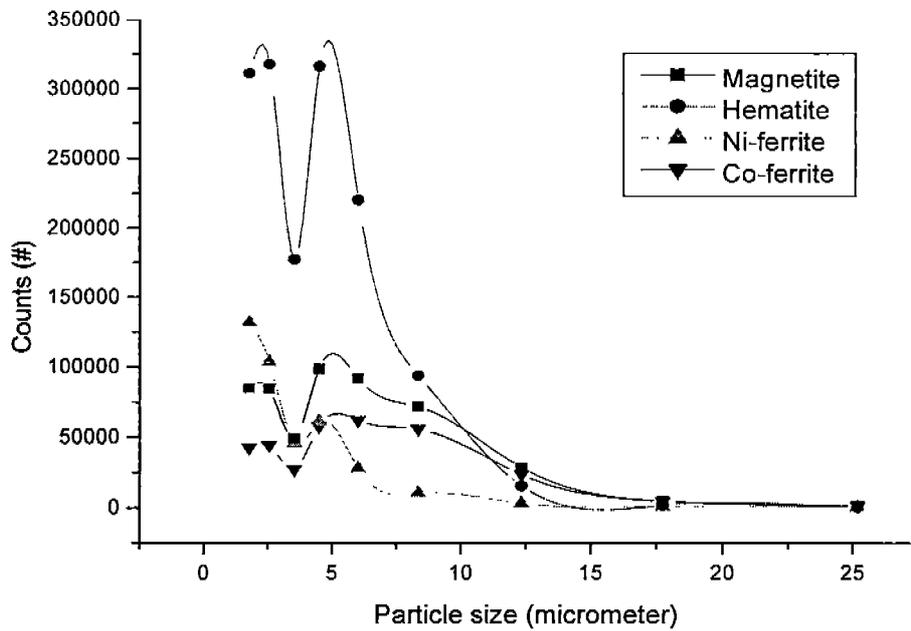


그림 39. 입자크기에 따른 물질의 입자 분포(rate %)

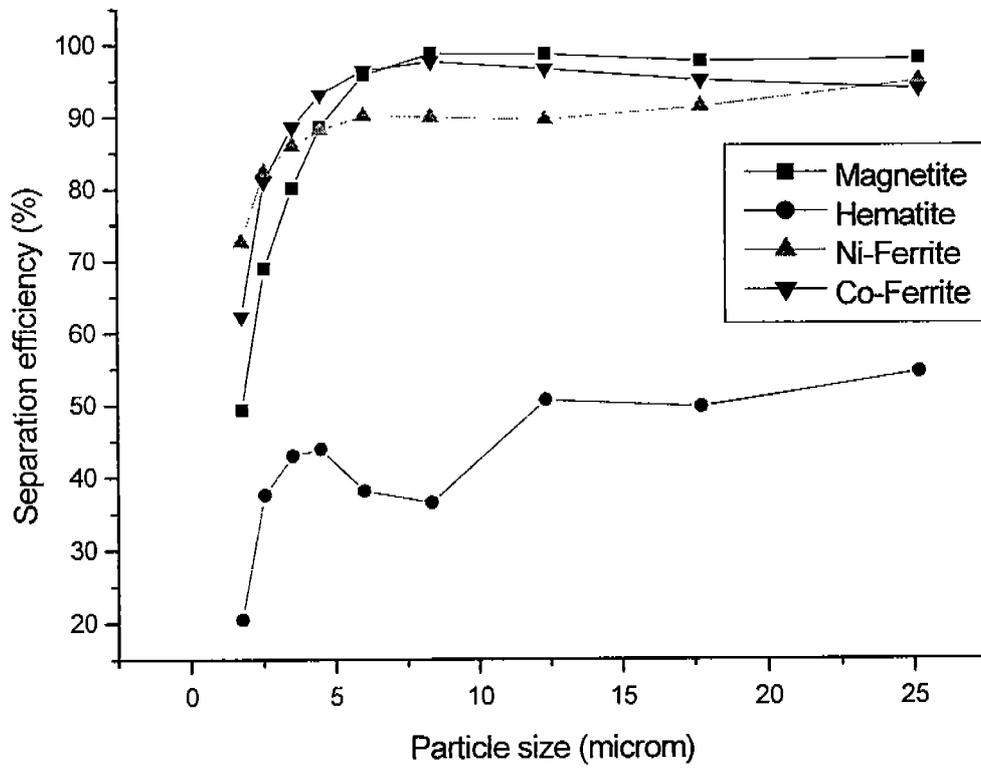


그림 40. 입자크기에 따른 시료의 입자제거 효율 비교

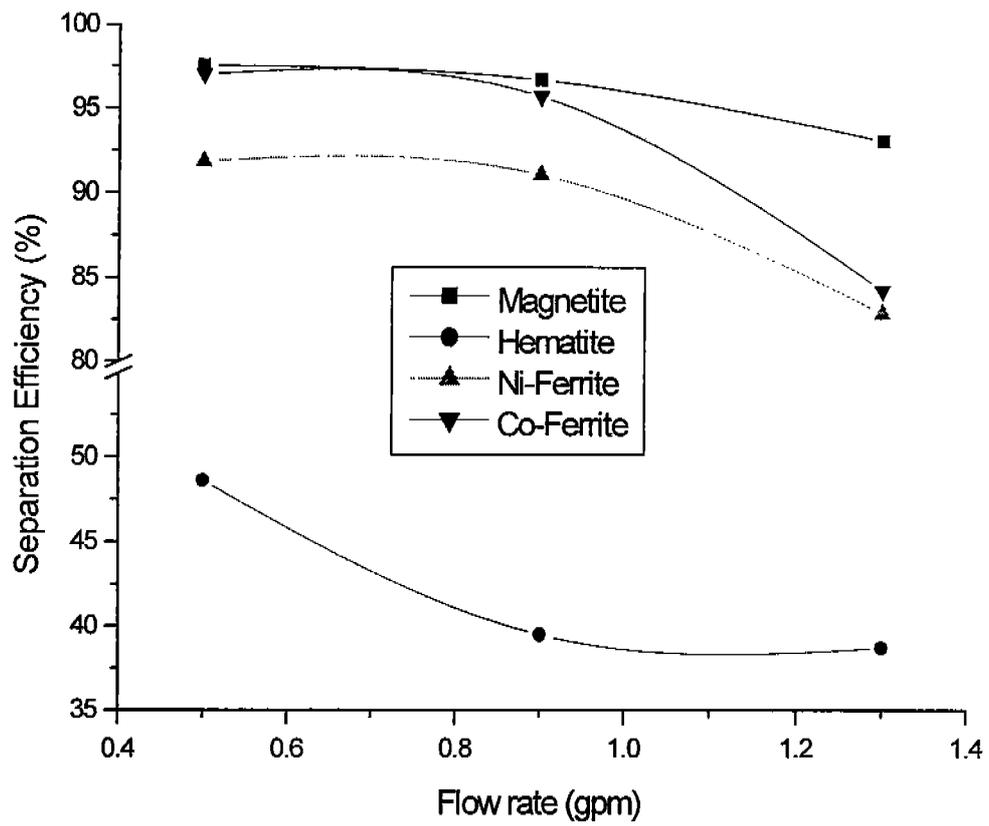


그림 41. 유속에 따른 시료의 입자제거 효율 비교

라. 이론결과와 실험결과의 비교

그림 42는 이론으로 도출된 결과와 마그네타이트를 이용한 실험결과와의 비교를 위해 입자의 크기와 유체의 속도를 변수로 하여 입자의 제거효율을 나타낸 것이다. 이론값과 실제 실험값이 상당히 유사하게 나옴을 알 수 있다. 그림 43과 44는 그림 42와 같은 조건에서 코발트 페라이트와 니켈 페라이트를 이용한 실험결과 및 이론결과이다. 비교결과가 다소 차이가 발생하지만 전체적인 경향은 유사하게 나타났다. 세 가지 물질을 이용한 실험결과와 이론결과의 비교에서 대체로 만족할만한 결과를 도출하였다. 실제 실험결과에서는 유체의 속도가 이론결과에서 보다 더 많은 영향을 미치는 것을 보여주었다. 그리고 입자크기 역시 주요한 변수임을 확인하였으며, 이론 결과에서 보다는 더 작은 입자크기에서 포화되는 경향이 있다.

그림 45는 불순물의 종류와 입자크기에 따른 제거효율의 변화를 비교한 그래프이다. (이때 유속은 0.9gpm) 입자크기가 작은 영역에서는 실험결과가 이론 결과보다 높은 제거 효율을 보여주는데 이는 제거효율이 0에서부터 시작하는 수학적 제약조건의 영향을 예상된다. 5 μ m 이상의 입자에서는 비교적 유사한 결과를 보여 주고 있다. 그림 46은 불순물의 종류와 유체속도에 따른 제거효율의 변화이다. 일부차이가 존재하지만 전체적으로 비슷한 경향을 보이고 있다. 그 차이는 여러 실험적인 error에(예: 분석 및 측정, 세척) 기인한 것으로 판단된다.

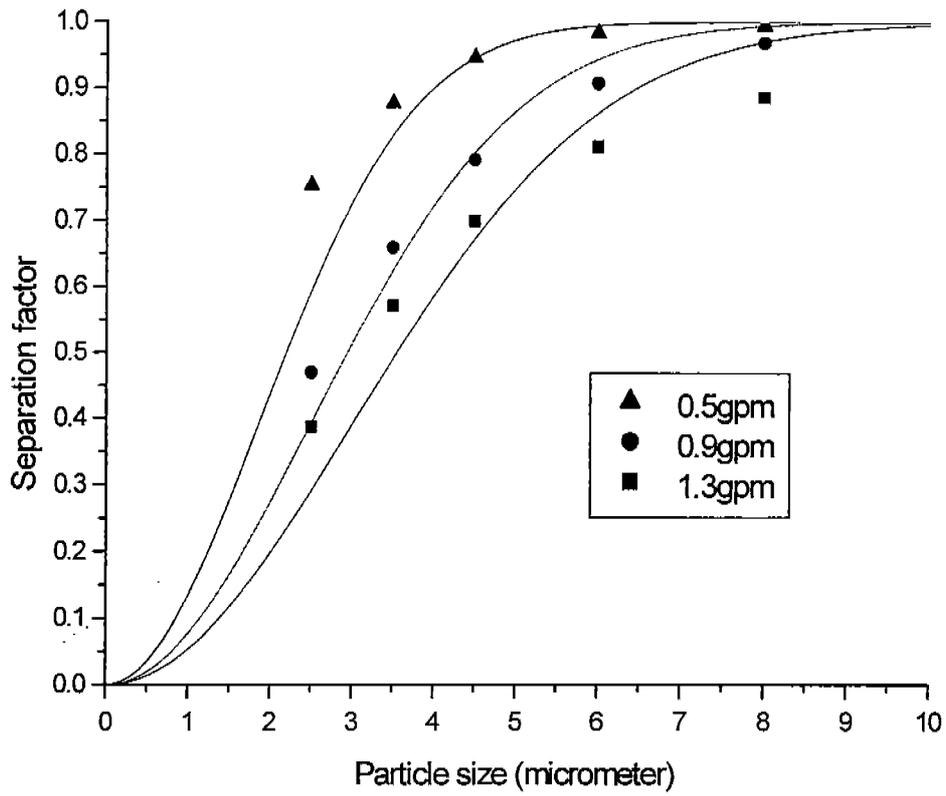


그림 42. 이론 및 실험 비교 (magnetite, 3000Gauss)

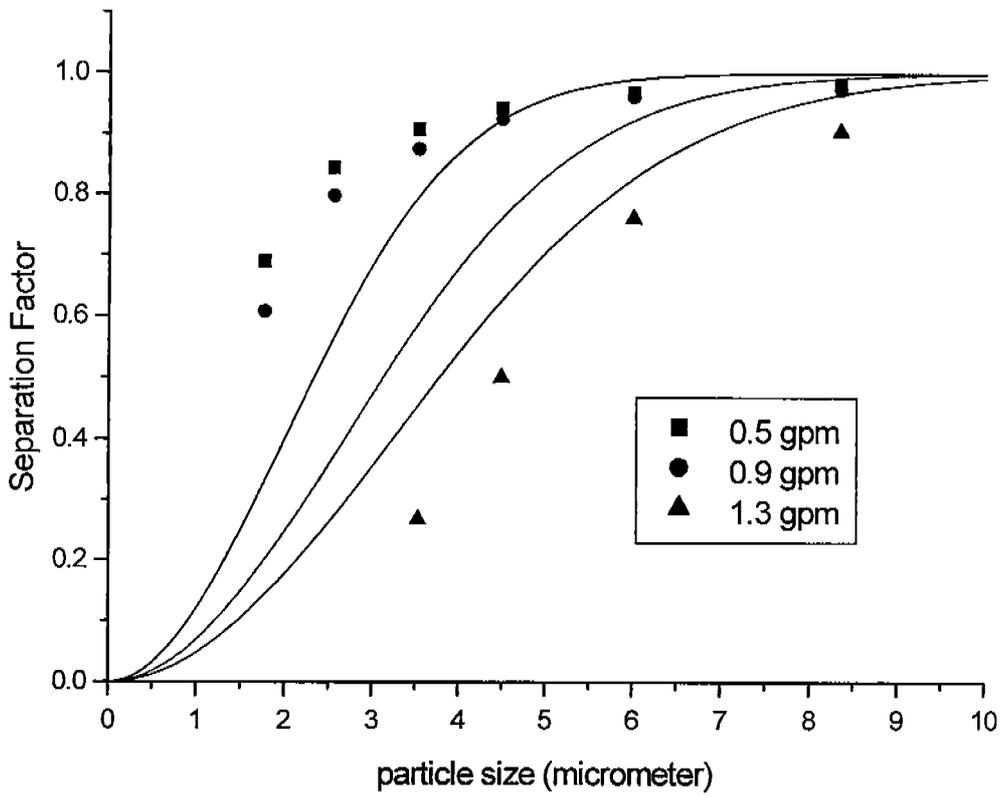


그림 43. 이론 및 실험 비교 (Co-ferrite, 3000Gauss)

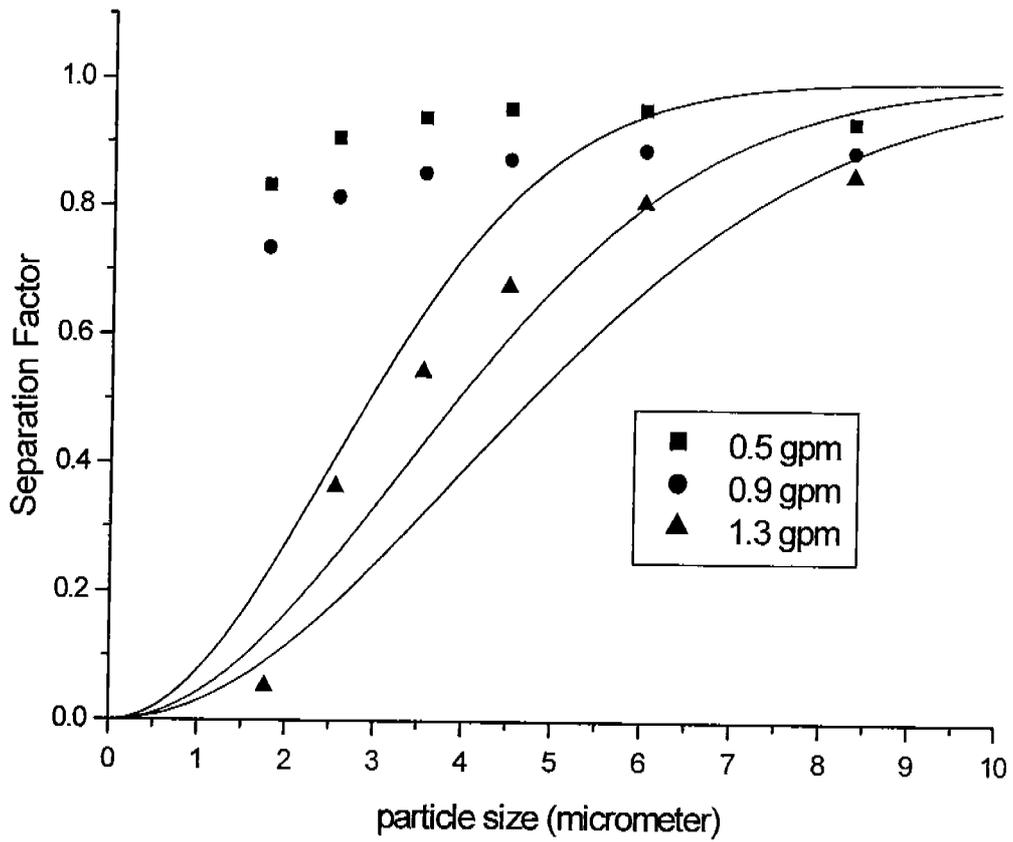


그림 44. 이론 및 실험 비교 (Ni-ferrite, 3000Gauss)

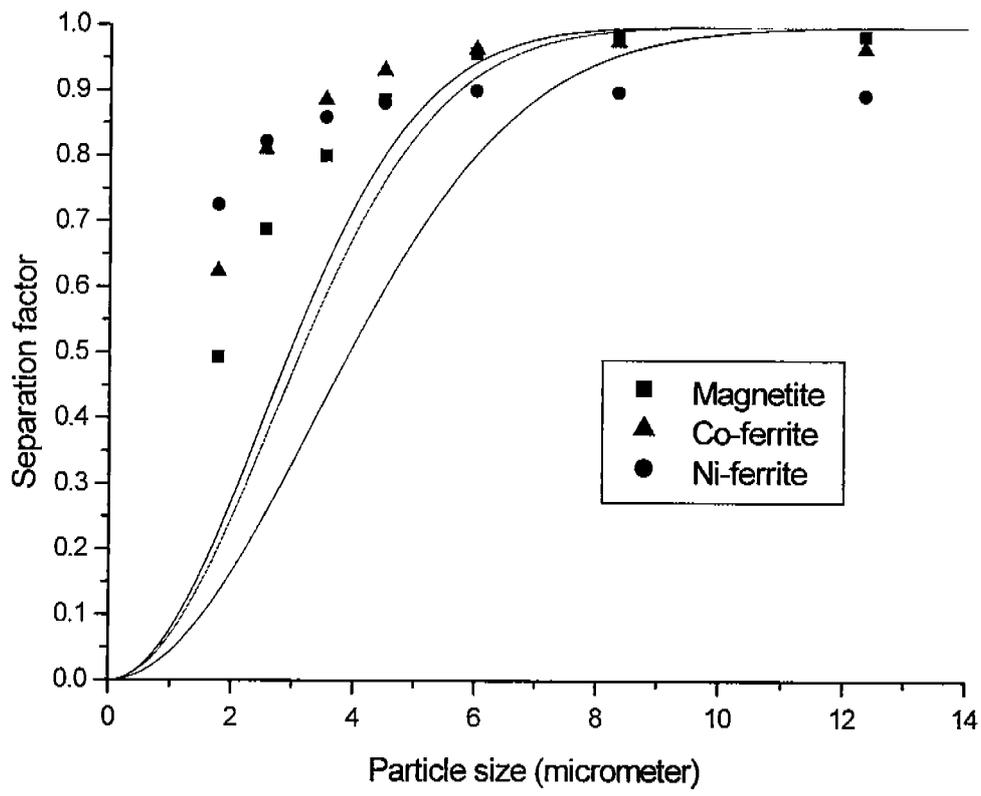


그림 45. 이론 및 실험 비교 (0.9gpm, 3000Gauss)

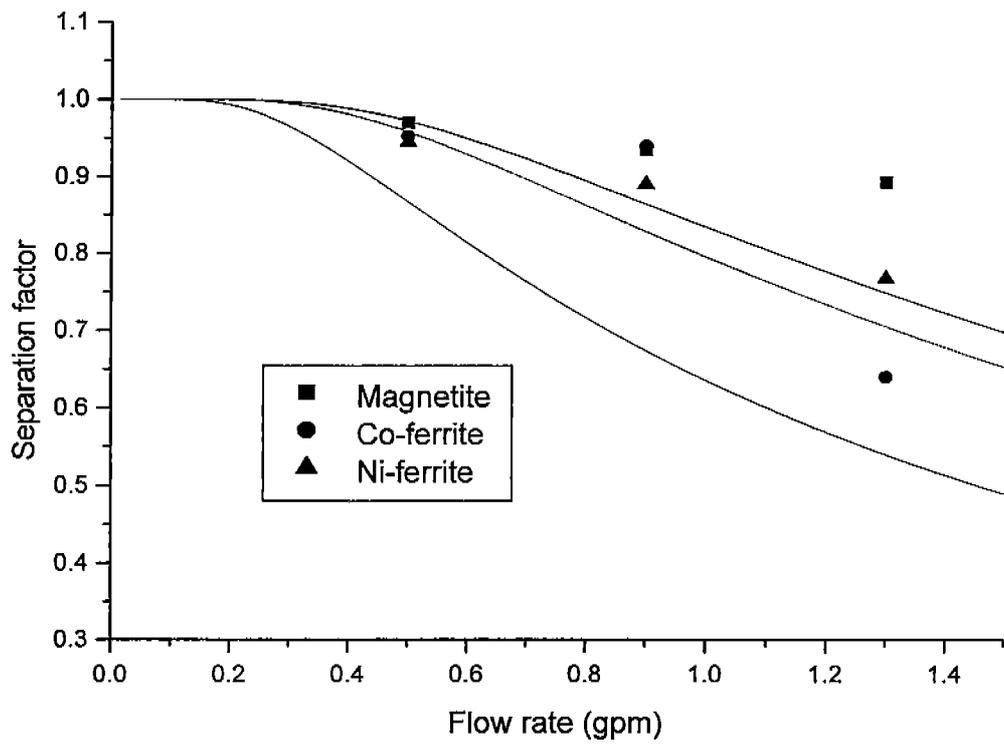


그림 46. 이론 및 실험 비교 (5micro, 3000Gauss)

마. 분리용기내 유동 분석

수직상으로 고려한 유체의 저항력은 입자가 자석쪽으로 이동하는 수직방향만을 고려하였다. 그러나 실제 입자의 이동은 유체의 흐름에 의해 수직방향 보다는 비스듬하게 자석쪽으로 이동할 것으로 예측된다. 따라서 이론적으로 최적화된 자석의 회전 속도는 유체 저항력이 수직방향으로만 존재 할 때, 즉 유체의 이동 속도와 자석의 회전 속도가 같을 때 유체의 저항력을 최소화 할 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 유로용기내 유체의 속도를 전산유체 프로그램(FLUENT 6.0.12)을 이용하여 구현하였다. 유로용기내에서 유체의 주요흐름은 아래 그림과 같이 입구로 들어간 유체가 경사면을 타고 아래로 이동하여 출구쪽 아랫방향으로 이용하여 출구쪽으로 배출되며, 그 중 일부는 회전유동(circulation flow)를 형성함을 알 수 있다. 화살표의 색깔은 속도 크기를 나타내고 있다. 시뮬레이션 결과는 그림 47에 나타내었다.

그림 48, 49, 50은 유속이 각각 0.5gpm, 0.9gpm, 1.3gpm일 때, 유로용기내에서의 유동을 나타낸 것이다. 위에 있는 그림은 각 위치에서의 속도벡터를 보여주는 것이며(단위: m/sec), 아래 그림은 유로용기내의 주요 흐름(main stream)을 나타낸 것이다.(단위: 초(sec)) 각 경우에 대한 자세한 설명은 아래와 같다.

그림 48은 유속이 0.5gpm일때 유로용기 내에서의 유체의 흐름을 모사한 결과이다. 주요 유동이라 할 수 있는 용기 아랫부분에서 유체의 속도는 초당 9-14cm 정도이다. 화살표의 길이는 그 길이가 길수록 속도가 크다는 것을 의미한다. 위 결과에 의하면 유속이 0.5gpm 일때 자석의 회전속도는 초속 12cm (선속도) 내외가 적당하며, 이를 회전수로 계산을 하면 약 16rpm 정도가 된다. 그러나 이 경우 전체적으로 유체속도가 느리기 때문에 rpm 변화에 의한 제거효율 차이는 실험 결과와 비교하였을 때 크게 다르지는 않았다. 차이가 있다 하더라도 유체내 입자 분석시 고려하는 오차범위 내에 있을 뿐만 아니라, 저 유량에서의 제거효율이 전반적으로 상당히 높게 나와 그 차이가 상대적으로 미미하였다.

그리고 그림 49는 유속이 0.9gpm일때 유로용기 내에서의 유체의 흐름을 모사한 결과이다. 주요 유동이라 할 수 있는 용기 아랫부분에서 유체의 속도는 초당 30~38cm 정도이다. 이를 회전수로 계산하면 약 40~50rpm 정도가 된

다. 실험결과와 비교를 하게 되면 0.9gpm의 유량에서 마그네타이트, 니켈페 라이트, 코발트 페라이트의 경우 그 차이가 미미하지만 50rpm에서의 효율이 다른 회전수에 비해 높음을 알 수 있다. 헤마타이트의 경우 다른 물질과 달리 사용시료의 입도가 너무 작아 측정 오차가 상대적으로 큰 관계로 자석의 회전수에 의한 제거 효율의 변화 비교가 어려울 것으로 예상된다.

그림 50은 유속이 1.3gpm일때 유로용기 내에서의 유체의 흐름을 모사한 결과이다. 주요 유동이라 할 수 있는 용기 아랫부분에서 유체의 속도는 초당 48-56cm 정도이다. 자석 어셈블리의 회전수로 환산을 하면 약 65~75rpm 이 된다. 마그네타이트의 실험결과를 제외하면 그 경향이 완전히 일치하지는 않지만 상대적으로 낮은 30rpm의 회전수 경우보다는 전반적으로 제거효율이 증가하였음을 알 수 있다. 전체적으로 자석 어셈블리의 회전수의 변화는 다른 변수(유량, 입자크기 등)에 비해 그 영향이 작다고 판단되나, 전반적인 경향을 고려하면 유체의 이동속도와 자석의 회전속도가 비슷할수록 효율이 일부 증가함을 알 수 있다. 유로용기내의 유체 흐름을 수학적으로 표현하기 어려운 이유로 전산 프로그램을 이용하여 유체의 흐름을 모사한 방법은 적절 하였다고 판단된다. 그리고 유로용기의 아랫부분에서의 주요 흐름(main stream)만을 고려하였기 때문에 실제 유체 흐름에 있어서는 차이가 일부 있을 것으로 예상된다. 그리고 유동모사 결과에 의하면 유로용기 출구 아래쪽 모서리 부분의 유동은 아주 미약한 것으로 나타났다. 이는 모서리에 포집되어 있는 불순물(금속 입자)이 출구쪽으로 빠져나갈 가능성이 상당히 작다는 것을 의미하기도 하는 것이다.

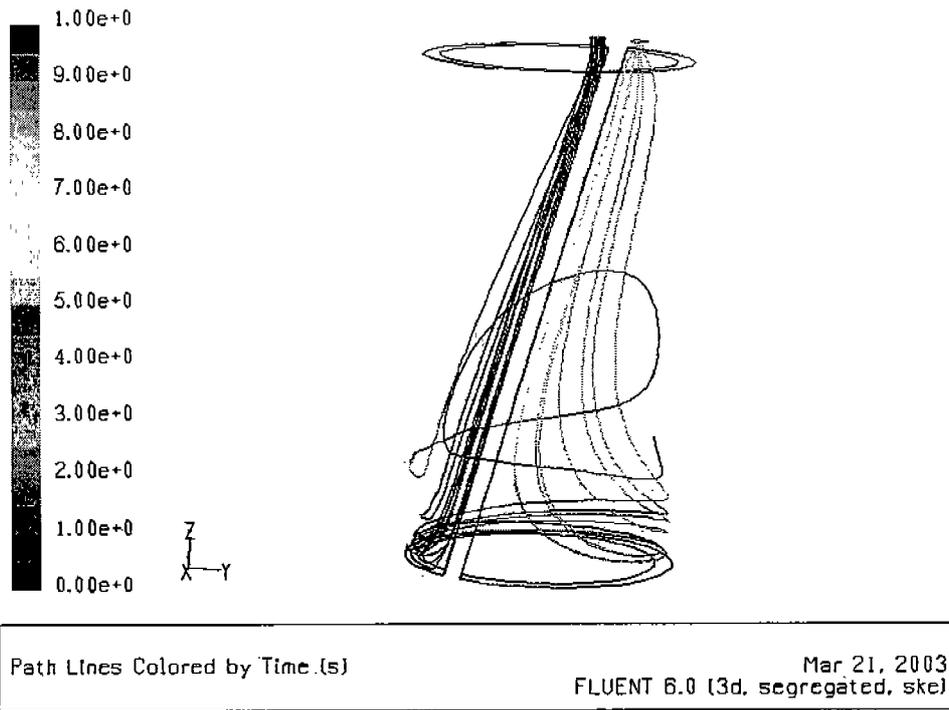
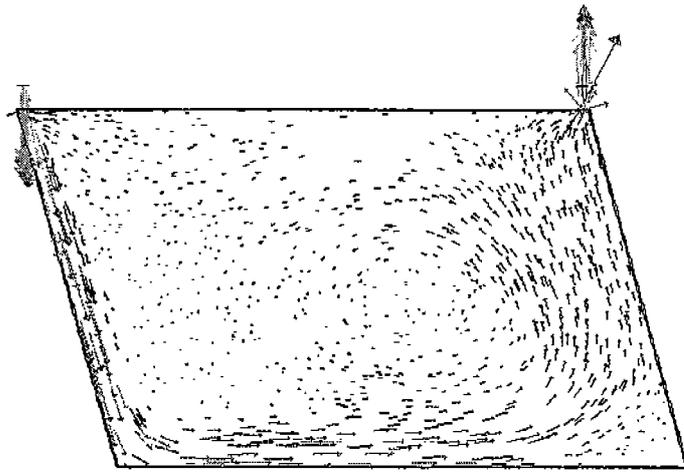
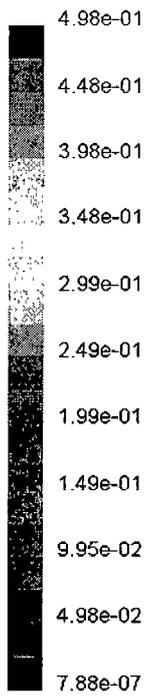
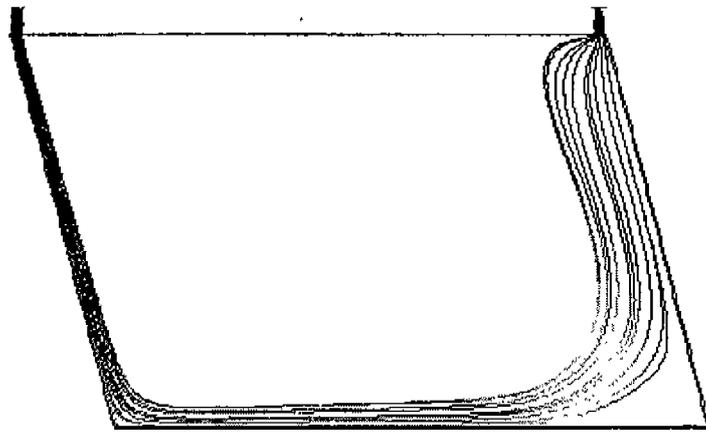
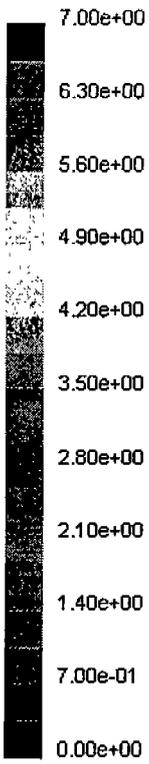


그림 47. 유로용기 내의 유체의 주요 흐름 (5micro, 3000Gauss)



Y
Z—X



Y
Z—X

그림 48. 유로용기 내의 유체의 흐름 (0.5gpm)

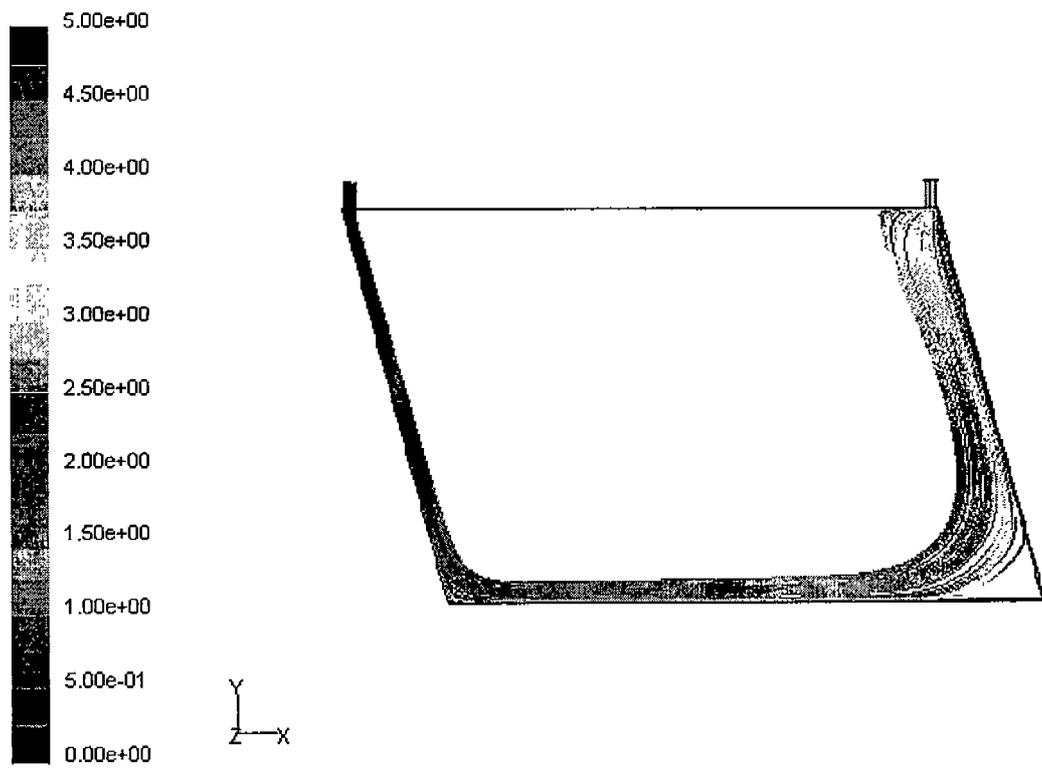
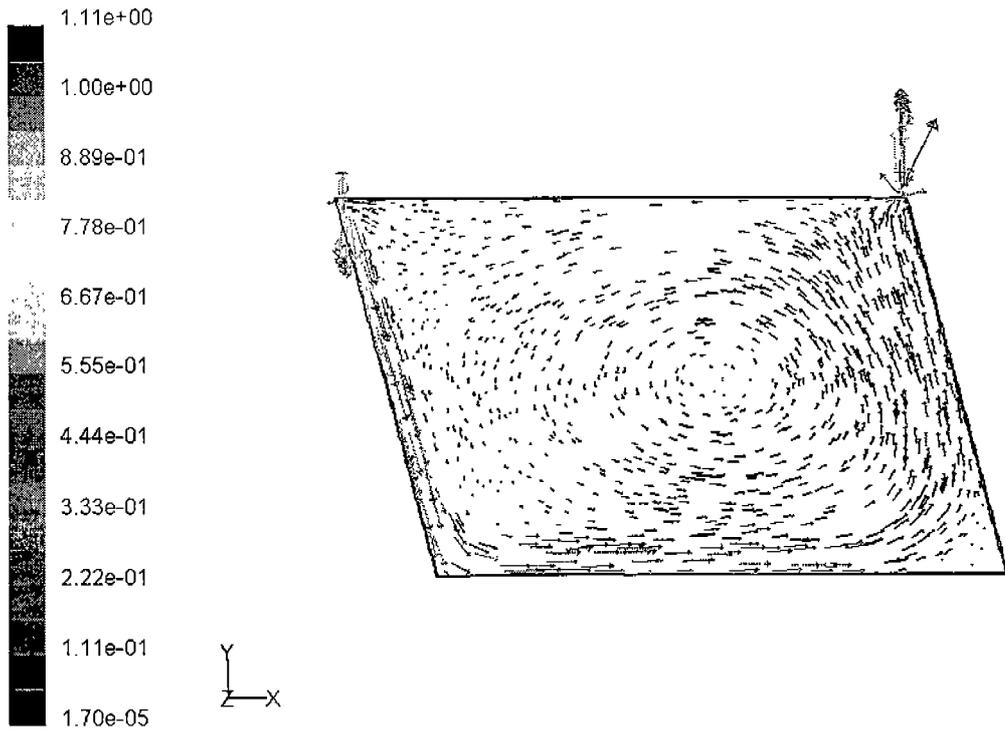


그림 49. 유로용기 내의 유체의 흐름 (0.9gpm)

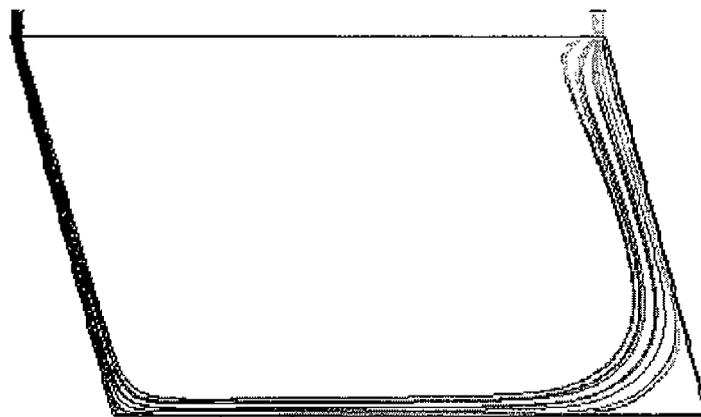
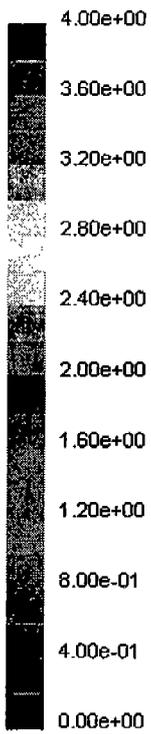
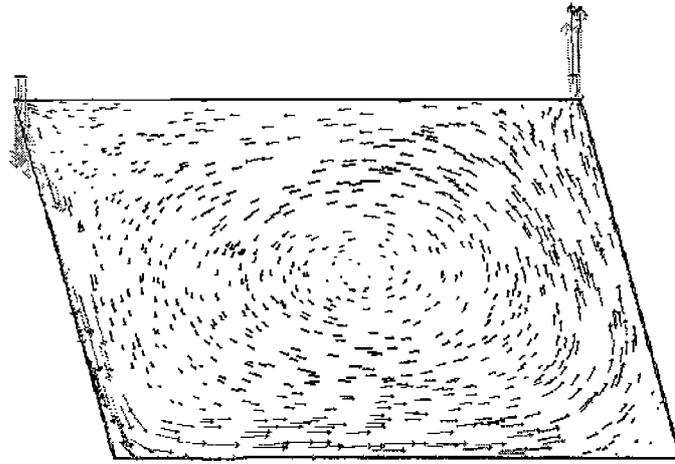
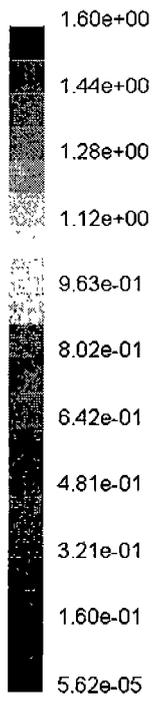


그림 50. 유로용기 내의 유체의 흐름 (1.3gpm)

바. EDI system과 마그네틱 필터의 연계실험

이번 연구에서는 원자로 정지시 용존성 물질(이온성)과 입자성물질을 마그네틱필터와 전기탈이온 시스템을 연계하여 제거하는 실험을 수행하도록 하였다. 유입수로서 입자성 물질의 제거를 위해 니켈페라이트와 코발트페라이트를 생성시키는 주요 물질인 마그네타이트를 입자성 물질로 선정하였고, 이온성물질로는 방사선피폭의 주요인인 Co이온과 크러드물질의 대부분을 차지하고 있는 Ni이온을 선정하도록 하였다.

(1) 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 접합공정 개발

전처리 단계로서 마그네틱 펌프시스템이 0.5gpm과 50rpm에서 최적의 처리효율을 보임으로서 CEDI시스템을 연속식으로 0.5gpm과 50rpm에서 운전을 하였다. Fe_3O_4 , Ni^{2+} , Co^{2+} 을 각각 100ppm, 50ppm으로 각각 실험을 수행하였으며, 마그네틱 펌프시스템을 들어가기전과 후, 그리고 CEDI 공정에 들어가기 전과후의 유입수에 대하여 각각 샘플링을 수행한후 입도분석기 (Particle Counter)를 이용하여 입자성물질을 분석하고, 전도도계 (Conductivity meter)와 ICP(Induced Coupled Plasma Spectroscope)를 이용하여 금속이온을 분석하였다. 전기탈이온 공정은 Constant current 2A로 공정운전을 하였으며, 희석액은 0.25gpm으로 운전을 하였다. 또한, 역압으로 인한 제거율 감소를 최소화 하기 위해서 Concentrate solution 과 Electrode solution은 희석수의 1/10의 유량인 0.025gpm으로 선정하도록 하였다. 그림 51은 이번에 제작된 마그네틱 필터와 연속식 전기탈이온 시스템의 혼합공정을 보여주고 있다.

(2) 연계실험

아래와 같은 조건에서 입구수조 속의 불순물(입자 및 이온) 농도를 50ppm 과 10ppm으로 설정하고 각각을 실험하였다.

- 마그네틱 펌프 회전수: 50rpm, 유속: 0.5gpm
- 전기탈이온 시스템: 일정전압모드로 운전

- 전압: 20V, 전류: 2.0575로 거의 일정함
- 유속: D: 860ml/min, C, E: 100ml/min
- 압력: D, C: 1kgf/cm², E: 0.5kgf/cm²

자세한 분석결과는 표 4-1과 표 4-2에 나타내었다.

(가) 마그네틱 필터 시스템을 이용한 공정운전 결과

입구수조 농도가 50ppm일 때는 마그네틱 필터 시스템을 이용하여 50rpm, 0.5gpm의 조건하에서 운전하였다. 입도분석기를 이용하여 분석을 하였으며 이는 입자 사이즈가 1.5~30 micron에 있는 물질들이 유용한 분석 범위에 있는 것으로 알려졌고, 마그네틱 필터를 이용한 제거 효율은 약 98.61%로 나타났다. 이온성 물질의 경우에는 마그네틱 필터에서 전혀 제거되지 않는 성질을 나타냄을 알 수 있었다.

입구수조 농도가 10ppm일 때는 입자의 제거효율이 약 97.95%인 것으로 나타났다.(50rpm, 0.5gpm의 조건하에서 운전) 마찬가지로 이온성물질의 제거는 전혀 되지 않는 것으로 나타났다.

(나) 연속전기탈이온 공정을 이용한 운전결과

마그네틱 필터에서 제조된 물을 가지고 EDI 유입수로 사용하였다. 마그네틱 필터를 50rpm, 0.5gpm으로 운전한 후 제조된 물을 가지고 운전을 할 경우 CEDI공정에서도 입자성 물질(Fe_3O_4)이 조금은 제거됨을 알 수 있었다. 결과적으로 CEDI 공정에서 약 1.34% (전체대비)가 추가로 더 제거되었고, 마그네틱 필터와 EDI 혼합공정에서는 결국 입자성 물질이 99.95 %가 제거됨을 알 수 있었다. 같은 조건하에서 10ppm의 유입수를 사용한 마그네틱 필터로 제조된물을 이용하여 CEDI공정으로 제거했을 때도 마찬가지로 약 0.4% (전체대비)가 제거됨을 알 수 있었다. 따라서, 전체적으로 약 98.79%가 제거됨을 알 수 있었고, 이는 이온교환수지가 흡착능력을 갖는다고 생각되거나 아니면, 필터의 역할을 한다고 예상할 수 있다. 이 부분에 대해서는 추가적인 실험이 더 필요하다고 판단된다. 그리고, 또한 이러한 현상은 다음과 같이 생각되어질 수 있다. 입자들은 마그네틱 필터를 지남으로 약하지만 어느

정도 자화가 되었을거라 예상되며 또한 EDI system을 지날때 마그네드라이브 펌프의 자장에 영향을 받았을 가능성이 크다. 따라서 입자들은 일부 서로 뭉쳐지는 현상이 있지 않았나 판단되기도 한다. 뭉쳐져 있으면 시료분석때 오차가 좀 심하고 산술적으로 보더라도 1마이크로짜리 입자 하나랑 20마이크로짜리 입자가 전체 질량에 미치는 영향은 8000배 차이가 나기 때문에 실제 20 마이크로 정도로 뭉쳐져 있을경우 1마이크로입자는 수십내지 수백개 정도에 지나지 않을것이라고 예상된다. 기본적으로 EDI system이 입자 제거에 있어서 전기적으로던 물리적으로던 어느 정도 기여한 한다고 보는것이 타당할듯 하다. 두 실험으로 보았을적에 EDI system이 미량의 입자제거에 직간접적으로 영향을 준 것이라 판단된다. 전체 효율로 보았을적에 약 1% 정도의 상승효과정도로 판단된다.

표 4. EDI system과의 연계 실험 결과 (50ppm)

| | 유입수 농도 | Magnetic pump 제거율 (제거량) | CEDI 제거율 (제거량) | Total 제거율 (제거량) |
|--------------------------------|--------|----------------------------|---------------------|--------------------|
| Fe ₃ O ₄ | 50ppm | 98.61% (49.31 ppm) | 1.34 % (0.67ppm) | 99.95% (49.97 ppm) |
| Ni ²⁺ | 50ppm | 0.00% (0 ppm) | 99.98 % (49.91 ppm) | 99.98% (49.91 ppm) |
| Co ²⁺ | 50ppm | 0.00% (0 ppm) | 99.99 % (49.99 ppm) | 99.99% (49.99 ppm) |

표 5. EDI system과의 연계 실험 결과 (10ppm)

| | 유입수 농도 | Magnetic pump 제거율 (제거량) | CEDI 제거율 (제거량) | Total 제거율 (제거량) |
|--------------------------------|--------|----------------------------|----------------------|----------------------|
| Fe ₃ O ₄ | 10ppm | 98.39 % (9.839 ppm) | 0.4 % (0.04 ppm) | 98.79 % (0.9879 ppm) |
| Ni ²⁺ | 10ppm | 0.00% (0 ppm) | 99.85%(0.9985 ppm) | 99.85%(0.9985 ppm) |
| Co ²⁺ | 10ppm | 0.00% (0 ppm) | 99.79 % (0.9979 ppm) | 99.79% (0.9979 ppm) |

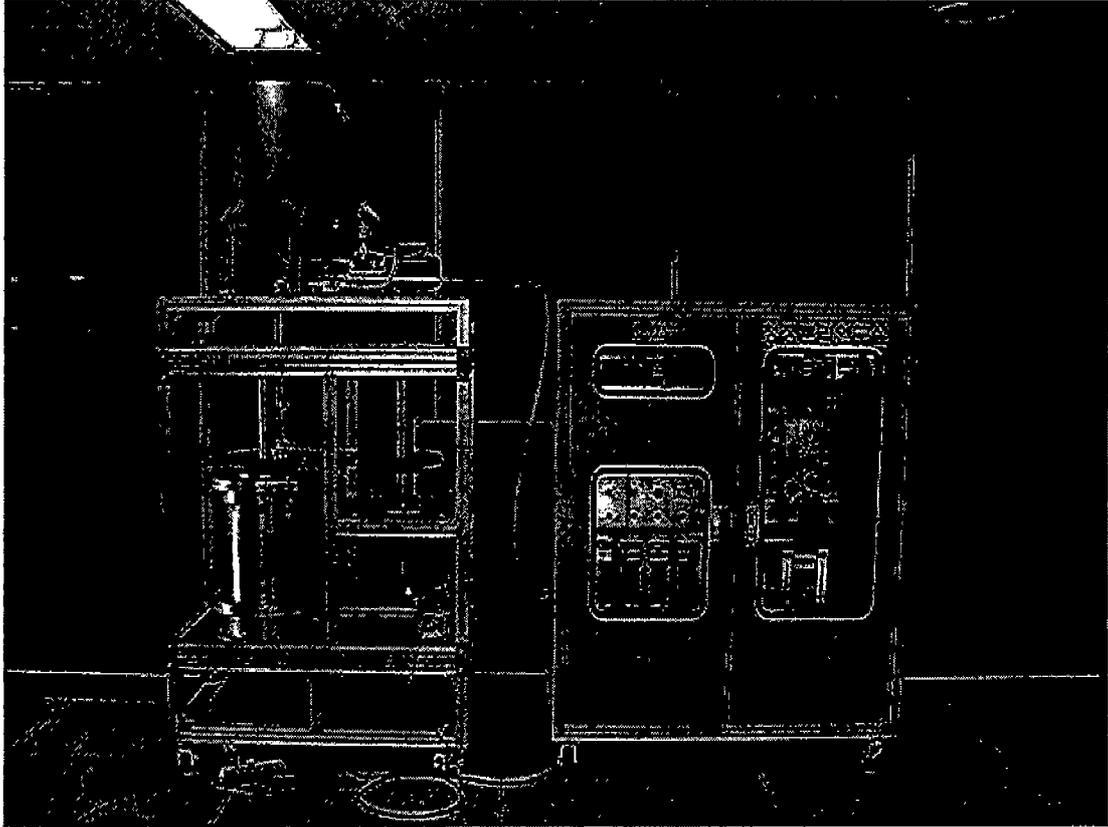


그림 51. EDI sysem과 마그네틱 필터 system의 연계

제 4 절 입자성 부식생성물 발생 장치 제작

1. 니켈 페라이트계 부식생성물 생성 방안

가압경수로에서 발생하는 방사화 부식생성물, 즉 방사화 부식생성물은 주로 발전소의 1차측인 증기발생기에서 생성된 부식생성물이 핵연료 표면에 침착되어 노심 내의 중성자에 의해 피폭되어 방사화 된 후 다시 노심 밖으로 유출되어 구조재 표면에 부식피막 형태로 쌓이게 되어 그 부위의 방사선량을 높이게 된다. 방사화 부식생성물은 발전소내 작업 종사자들의 피폭량의 큰 비중을 차지하고 있으므로 이러한 방사화 부식생성물의 발생을 억제하거나 줄이는 방안을 연구하는 것이 본 연구의 최종 목표이다. 방사화 부식생성물은 니켈 기지 합금인 Inconel이나 스테인리스강이 부식되면서 발생하는 부식생성물이 대부분으로서 그 조성은 주로 비화학양론적인 니켈 페라이트($Ni_xFe_{3-x}O_4$)가 주를 이룬다. 표 6에 가압경수로의 위치별 방사화 부식생성물의 특성을 실었다[16]. 비화학양론적인 니켈 페라이트의 조성은 니켈과 철의 원자 비에 따라 결정되며 Ni/Fe 비가 1인 경우에는 $x=1$ 로서 $NiFe_2O_4$ 가 되며 Ni/Fe 비가 0.5 미만인 경우에는 $x<1$ 이 되지만 Ni/Fe 비가 0.5 초과인 경우에는 니켈 페라이트가 아닌 NiO와 같은 다른 니켈 화합물질이 된다. 따라서 표 6에 나타난 것처럼 발전소 내에서도 그 위치에 따라 Ni/Fe의 비에 따라서 다른 성분의 방사화 부식생성물이 나타나며 이에 따라 방사화 부식생성물의 발생 억제를 위해서는 발전소 계통내 부위별로 각기 다른 대응책이 요구 된다.

가압경수로의 1차측 수화학조건은 첨가되는 붕산과 수산화 리튬에 의해 약산성으로 유지되며, 1차측의 가동 온도 범위는 230~330℃이다. 이러한 조건에서의 니켈과 철의 용해도는 그림 52에서 보이는 것처럼 온도가 증가함에 따라 감소하는 것으로 알려져 있다[17][18]. 원자력발전소 1차측 내에서의 방사화 부식생성물 발생 과정을 살펴보면, 상대적으로 온도가 낮은 증기발생기계통이나 배관재의 cladding 부위에서 니켈 이온과 철 이온이 부식반응에 의하여 냉각수로 용해되고 이러한 이온들은 핵연료 표면에서 온도가 증가함에 따른 용해도 감소로 인하여 산화물의 형태를 가지고 석출되게 된다. 따

라서 실제 발전소에서 발생하는 방사화 부식생성물과 유사한 부식생성물을 얻기 위해서는 발전소 1차측 환경과 비슷한 온도구배를 줄 수 있는 장치의 제작이 필요하다.

본 연구에서 개발 중인 입자성 부식생성물 제거 장치 성능 평가의 수행에 필요한 정도의 니켈 페라이트계 부식생성물이 발생되기 위해서는 니켈 기지 합금의 부식반응이 상당량 일어나야 한다. 또한 니켈 페라이트계 부식생성물의 발생량을 증가시키기 위해서는 니켈 기지 합금의 부식과 함께 저합금 탄소강의 부식반응도 동시에 일어날 필요성이 있다. 이러한 금속들의 부식반응을 증가시키는 가속화 실험을 수행하기 위해서는 우선적으로 각 금속의 부식특성에 대한 연구가 선행되어야 한다. 본 과제의 1단계 연구에서 이러한 연구가 수행되었으며, 그 결과를 그림 53에 실었다. 실험은 가압경수로에서 주증기 배관재로 사용되는 저합금강인 SA106 Gr.C 강과 증기발생기 전열관의 재료로 쓰이는 Inconel 600의 부식 경향을 조사하기 위해 재료를 가압경수로 수화학 조건인 수용액(7500ppm의 붕산과 LiOH 적정으로 pH 6.98) 상에서 음극에서 양극으로 동전위 분극방법을 사용하여 실험을 수행하였다. Tafel 외삽법에 의해 anodic half-cell current 그래프와 cathodic half-cell current 그래프가 일치하는 점을 정상상태의 부식전류로 정의 할 때, 주증기 배관재의 부식속도는 1.65×10^{-5} A/cm²인 반면, 니켈 합금의 부식속도는 3.53×10^{-7} A/cm²로 약 46배 낮은 값을 보였다. 따라서 가압경수로의 수화학 환경에 니켈 기지 합금과 탄소강을 동시에 방치하였을 경우에는 니켈 기지 합금이 탄소강에 비해 46배 적게 부식된다는 의미이다. 이러한 결과로 미루어 보아 니켈 페라이트계 부식생성물을 마그네틱 필터를 이용한 부식생성물 분리 장치에 제공할 수 있을 정도로 충분히 생성시키기 위해서는 외부에서 전위를 가해주는 등의 추가적인 부식을 가속화 실험 방법이 필요하다.

2. 고온 고압용 부식생성물 발생 계통 설계

본 연구에서는 발전소에서 발생하는 방사화 부식생성물과 유사한 조성과 발생 기구를 가지는 부식생성물을 발생시켜 그 특성을 분석하는데 그 목적이 있으므로, 발전소 분위기와 비슷한 온도 구배를 가질 수 있도록 부식생성

물 발생장치를 설계 및 제작하였다. 니켈 합금과 탄소강은 증기발생기의 운전 온도 범위인 270℃내외의 온도를 유지하는 부식생성물 발생장치에서 부식 반응이 일어나며, 부식 반응의 결과로 발생하는 니켈 이온과 철 이온은 고압 경계로 이루어진 세관을 통하여 상대적으로 고온으로 유지되는 부식생성물 포집 장치로 이동하게 된다. 부식생성물 발생장치와 포집장치는 고온 고압 경계로 이루어진 폐회로를 구성하게 되어 지속적으로 부식물 생성과 포집이 이루어지도록 고안되었다.

이러한 설계요건을 기준으로 제작된 부식생성물 발생계통의 설계도를 그림 54에 나타냈다. 설계도면상에서 왼편의 압력용기는 1단계에서 제작된 부식생성물 발생장치의 압력용기를 기본으로 하여 부식생성물을 발생시킬 수 있도록 하는 장치를 추가로 제작하여 설치한 부식생성물 발생용 장치를 나타내며, 오른편은 발생용 장치로부터 발생된 니켈 이온과 철 이온들이 용해도 차이로 인하여 니켈 페라이트계 부식생성물로 석출될 수 있도록 고안된 부식생성물 포집 장치를 나타낸다.

사용되는 시험편의 재질이 니켈 합금이므로 상온대기 중에서 형성된 기존의 산화막에 의하여 고온 수화학 조건하에서도 자연적으로는 거의 부식이 발생하지 않을 것으로 판단된다. 본 연구의 목적이 니켈 페라이트계 부식생성물의 특성분석을 수행하는 것과 함께 마그네틱 필터를 이용한 부식생성물 제거 장치의 효율 평가를 위하여 발생된 부식생성물을 제공하는데 있으므로, 부식생성물 제거 장치의 효율 평가를 수행할 수 있을 정도의 부식생성물을 공급하기 위해서는 부식생성물의 발생률을 증대시킬 필요가 있다. 따라서 외부로부터 인위적으로 시험편이 anodic polarization이 되도록 전위를 인가하는 방법이 제시되었다. 이를 위해서는 시험편과 외부의 전압장치를 전기적으로 연결시켜주는 장치가 필요하며, 이 장치는 시험편과 압력용기간의 갈바닉 부식을 방지하는 기능도 가져야 한다. 니켈 기지 합금과 고온 고압 장비의 구조재로 사용되는 304 stainless steel이 수화학 환경하에서 전기적으로 연결되어있을 경우에는 갈바닉 반응에 의하여 니켈 기지 합금은 cathodic protection이 되어 방식되고 304 stainless steel은 anodic activation되어 부식률이 증가하는 현상이 발생할 수 있기 때문이다. 그림 55에 시험편 holder의

설계도와 그림 56에 시편 holder를 지지하는 지지판의 설계도를 실었다.

3. 니켈 페라이트계 부식생성물 발생용 고온 고압 계통 제작

당해연도의 연구목적은 발전소내 방사화 부식생성물 (방사화 부식생성물)을 모사하기 위한 고온 고압용 부식생성물 발생계통의 개량 및 제작이다. 연구 수행의 결과로 제작된 고온 고압용 니켈 페라이트계 부식생성물 발생 계통의 사진을 그림 57에 나타내었다. 사진에서 오른쪽은 1단계의 연구 수행시에 제작된 부식생성물 발생장치를 당해단계 이후의 연구 수행에 적합하도록 개량한 고온 고압장비이며, 왼쪽에 있는 장치는 실험 기간동안 지속적인 부식생성물 석출이 가능하도록 신규 제작된 부식생성물 포집장치이다.

고온 고압용 부식생성물 발생 계통은 일반적으로 다음과 같은 설계요건을 만족시켜야 한다. 부식생성물 발생용 압력용기와 부식생성물 포집용 압력용기(Autoclave)는 최대 실험 온도 및 압력(300°C, 3,000 psi)을 지탱할 수 있어야 한다. 시험편의 부식 및 부식생성물의 포집은 압력용기 내에서 이루어져야 하며, 용기 내부 및 외부는 용기내부의 유체가 누설되지 않아야 한다. 압력용기의 본체와 상부의 연결부에 삽입되는 누설방지 부분(Sealing)의 재질 및 구조는 100일(2,400 시간)동안 연속 작동 시에도 누설 흔적이 없어야 한다. 실험수의 유동을 모사 할 수 있도록 설치되는 구동장치는 압력용기의 외부에 설치하며, 구동장치와 회전부(impeller)의 연결은 구동력의 손실이 없이 같은 회전수를 가져야 한다. 장시간을 요하는 본 연구의 특성상 압력용기 내부의 온도가 연속 100시간 이상 일정하게 유지되어야 한다. 압력용기는 고온에서의 기계적 성질을 고려하여 용접부를 최소화 해야 하며, 불가피한 상황에 의해 용접을 하는 경우 용접부에서의 누설이 없어야 한다. 과열시 안전과 실험 수행시의 효율을 위하여 압력용기 내부의 온도 및 압력을 빠르게 제거할 수 있는 방안이 마련되어야 한다. 실험 종료 후 압력용기내의 액체를 빠르게 배출할 수 있어야 한다.

그림 58에 첨부한 부식생성물 발생장치에 사용된 압력용기의 용량은 2

gallon이며 용기 내부 온도 및 압력 측정이 가능하도록 제작되었다. 본 연구에서 사용되는 시험편의 재질이 니켈 합금인 관계로 부식생성물을 발생시키기 위해서는 외부에서 전압을 인가하는 방법이 필요하다. 또한 니켈합금의 부식특성상 압력용기의 재질인 304 stainless steel보다 cathodic 하므로 만약 두 금속이 전기적으로 접합되어있는 경우에는 갈바닉 부식에 의한 압력용기의 손실이 예상된다. 이러한 이유로 인하여 시험편을 전기적으로 압력용기와 절연시키며 외부의 전위를 인가할 수 있는 장치의 제작 및 설치가 요구되었다. 따라서 시험편에 전기적인 연결이 필요하므로 1단계에서 사용되었던 회전 시험편을 제거하고 대신 impeller를 장착하여 유체의 흐름을 모사하는 방법을 채택하였으며, 실험 시의 높은 온도로부터 마그네틱 모터를 보호하기 위하여 모터내부로 냉각수를 주입할 수 있도록 제작되었다. 시험편은 압력용기 내부에 시험편 고정대를 통해 고정되어 부식반응이 일어날 수 있도록 설계하였다. 외부의 전위인가 장치와 시험편을 전기적으로 연결시키기 위하여 부식생성물 발생용 압력용기의 뚜껑에 그림 59에 보이는 것처럼 Conax fitting을 설치하여 백금선을 압력경계를 통과하여 전기적으로 연결되도록 설계하였다.

그림 60에 나타낸 당해연도에서 새롭게 제작된 부식생성물 포집용기의 내부용량은 1 liter이며, 부식생성물 발생장치와 유사하게 용기 내부 온도 및 압력이 측정 가능하도록 제작되었다. 압력용기의 제작요건은 다음과 같다. 부식생성물의 포집률을 높이기 위하여 불활성 재질인 백금판이나 은박을 설치할 수 있는 port를 내부에 가공하였다. 또한 실험의 편의성을 위하여 압력용기 상부의 장착 및 분해가 용이하도록 하였으며, 실험 시작 전후의 편이를 위하여 압력용기가 고정된 시험대의 뒤편에 분리된 상판을 놓을 수 있는 공간을 만들었다. 압력용기는 고온 실험시의 산화 및 부식을 고려하여, 내산화성 및 내부식성이 우수한 재질인 304 stainless steel을 사용하여 제작하였다. 압력용기 외부를 감싸고 있는 히터의 열이 압력용기 내부로 잘 전달될 수 있도록 압력용기와 히터의 접촉을 최대한 증가시켜야하며 특정온도를 100일 이상 지속시킬 수 있어야 하므로 별도의 컨트롤러를 이용하여 온도 조절이 가능하도록 한 밴드히터를 장착하였다.

발생된 부식생성물이 지속적으로 포집장치에서 석출될 수 있도록 부식생

성물 발생장치와 포집장치는 실험 용액의 누수와 큰 온도변화 없이 고압경계를 유지하면서 연결되도록 제작되었다. 두 압력용기 간에 압력 차가 없으므로 유체의 흐름을 발생시킬 수 있는 구동력을 제공하기 위하여 그림 61에 보이는 것과 같이 약식의 마그네틱 펌프를 제작하여 loop에 설치하였다. 실험의 정확도를 위해서는 실험 조건하에서의 실제 유량 측정이 요구되지만 본 연구의 실험 조건이 고온 고압인 관계로 고가의 고온 고압용 유량계를 장비에 설치하는 것은 불가능했다. 따라서 불가피한 선택으로 마그네틱 펌프의 성능평가를 위한 예비 실험으로서 상온에서의 펌프유량을 측정한 결과 대략 10cc/분으로 관찰되었다. 마그네틱 펌프의 설치 목적이 부식생성물 발생장치와 포집장치 간의 유동 확보에 있으며, 실험 용액이 포집장치에 머무르는 시간이 길어질수록 부식생성물의 발생율이 증가할 것이므로 본 연구의 목적인 부식생성물 발생량을 증가를 위해서는 이 정도의 유량은 적절한 것으로 판단된다. 포집률을 증대시키기 위하여 유량을 최소화할 예정이므로 loop을 통과하는 동안 용액의 온도강하가 예상된다. 이러한 온도강하를 최소화하기 위하여 loop의 모든 pipe에는 그림 62와 같이 heating tape을 장착하여 일정온도 이상으로 유지할 수 있도록 제작하였다.

그림 63과 그림 64에는 니켈 합금용 부식발생 장치에 들어가는 시편 홀더와 시편 홀더 지지판의 사진을 첨부하였다. 시편 홀더는 설계 요건인 고온에서 사용 가능하며 전기적으로 절연 물질인 불활성수지의 일종인 Rulon LR 재질로 제작되었으며 판상 형태의 시편을 내부에 삽입하여 고정하는 형태이다. 니켈 합금을 부식시키기 위한 방법으로 외부 장치로부터 백금선을 통하여 시편에 인위적인 anodic 전위를 가하는 방법을 사용하기 위하여 시편 홀더 안쪽으로 홈을 내었다. 용액 내에서의 절연을 위하여 열수축 테플론을 이용하여 피복된 백금선은 홀더 안쪽의 홈을 통하여 시편의 아래쪽에서 전기적으로 접합된다. 그림 64는 시편 홀더를 홀더 지지판과 체결한 사진을 나타내고 있다. 실험에는 시편 4개가 사용되며 2개는 증기발생기 전열판의 재료로 사용되는 니켈 기지 합금인 Inconel 690 강이며 다른 2개는 부식생성물 증가를 위하여 주증기 배관재로 사용되는 SA106 Gr.C 강을 사용하였다. 시편 홀더 지지대는 압력용기와 같은 재질인 304 stainless steel을 사용하여

제작되었으며 용기 내에서 지지대에 있는 중간의 홈을 baffle에 끼워 넣는 방식으로 고정된다.

표 6. 외국 발전소의 증기발생기 전열관, 핵연료봉 및 냉각수 방사화 부식생성물의 특성 비교

| | S/G Tube | Core | Coolant |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| Elements (%) | | | |
| Fe | 14-22 | 39-47 | 52-71 |
| Ni | 20-30 | 19-24 | 4.8-16 |
| Cr | 20-38 | 0.8-2.5 | - |
| Co | 0.24 | 0.11 | 0.1 |
| Ni/Fe ratio | 1.0 | 0.5 | 0.06-0.3 |
| Major radionuclide | Co ⁵⁸ , Co ⁶⁰ | Co ⁵⁸ , Co ⁶⁰ | Co ⁵⁸ , Co ⁶⁰ |
| Crystal structure | | | |
| Ni _x Fe _{3-x} O ₄ (Ni-ferrite) | x | o(0.4<x<0.9) | - |
| Mixed Fe, Cr spinel | o | x | - |
| NiO | x | o | - |
| Ni | o | o | - |
| Concentration | 11-60mg/dm ² | 10-350mg/dm ² | 4x10 ³ p/dm ³ |
| Density | ~4g/cm ³ | 1.2g/cm ³ | |

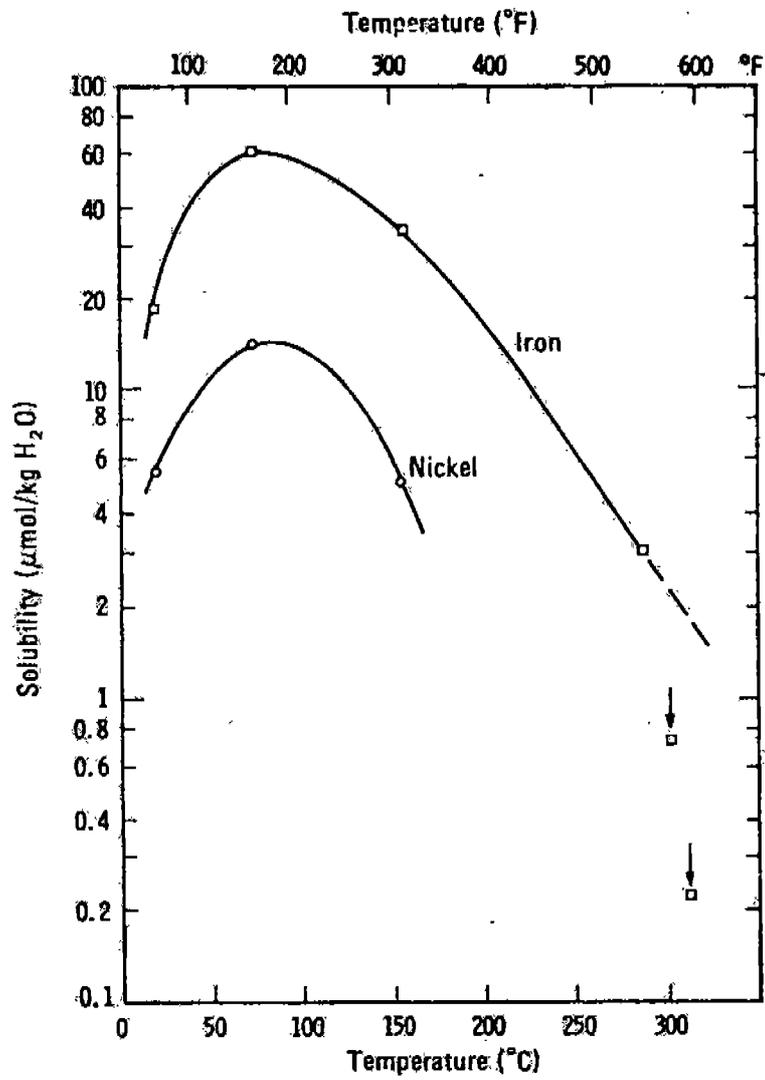


그림 52. 0.2 M 붕산이 첨가된 수용액에서 온도 변화에 따른 철과 니켈의 용해도 변화

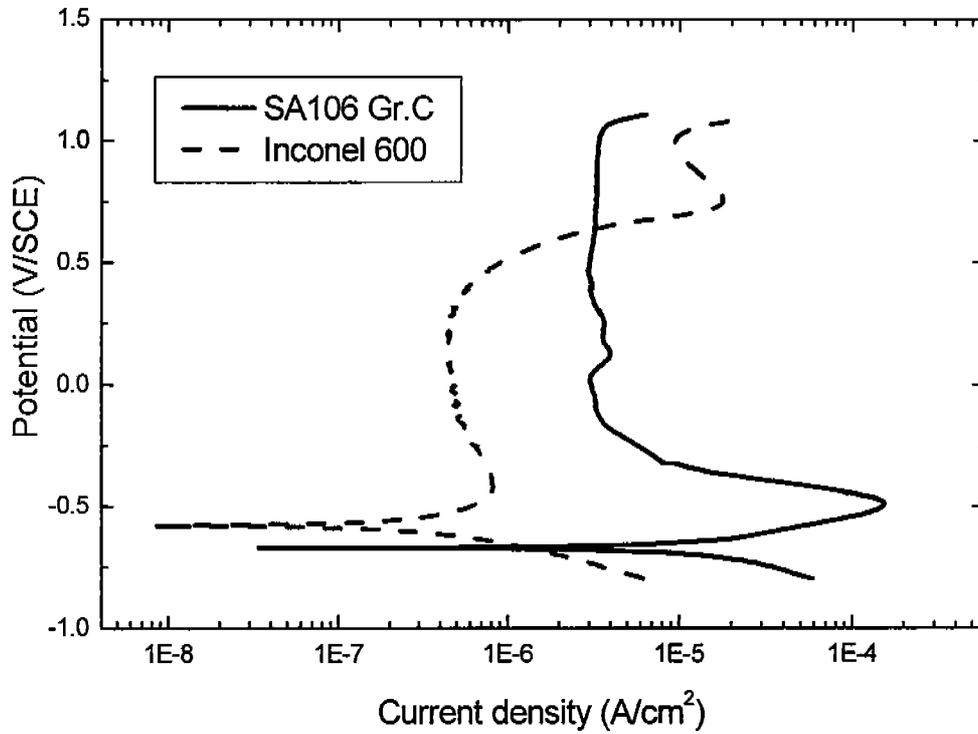


그림 53. 주증기 배관재와 증기발생기 전열관 재료의 PWR 1차측 수화학조건에서의 부식거동

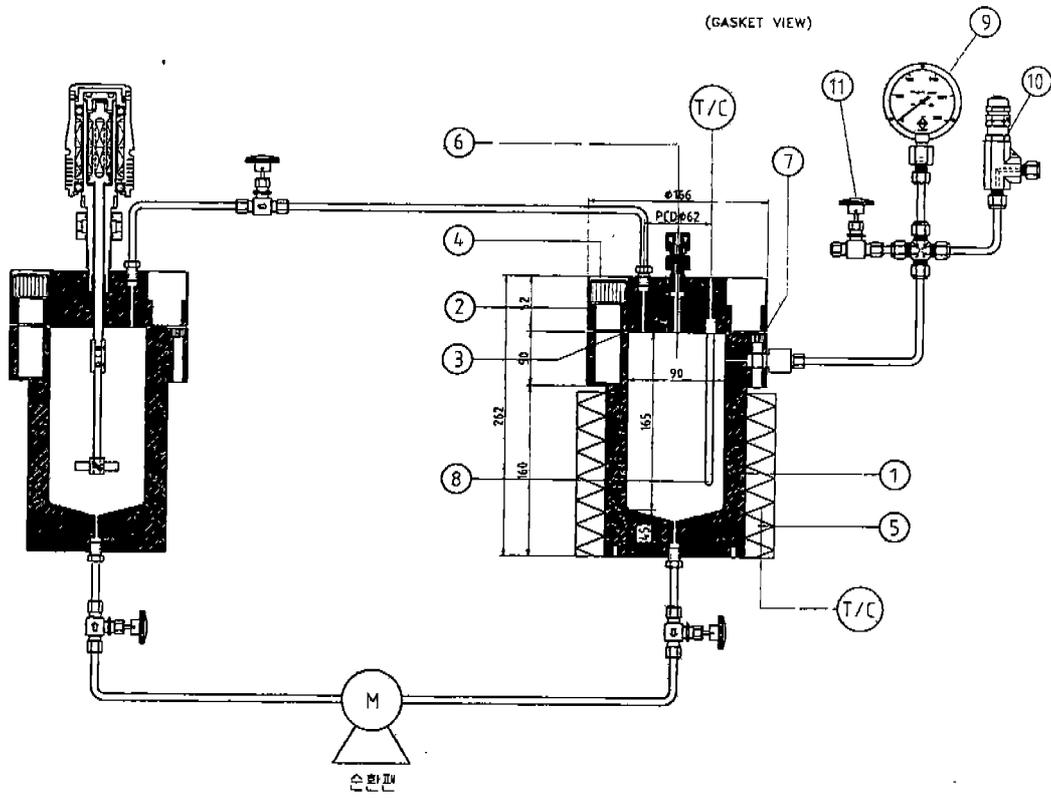


그림 54. 고온고압용 부식생성물 발생계통 설계도면

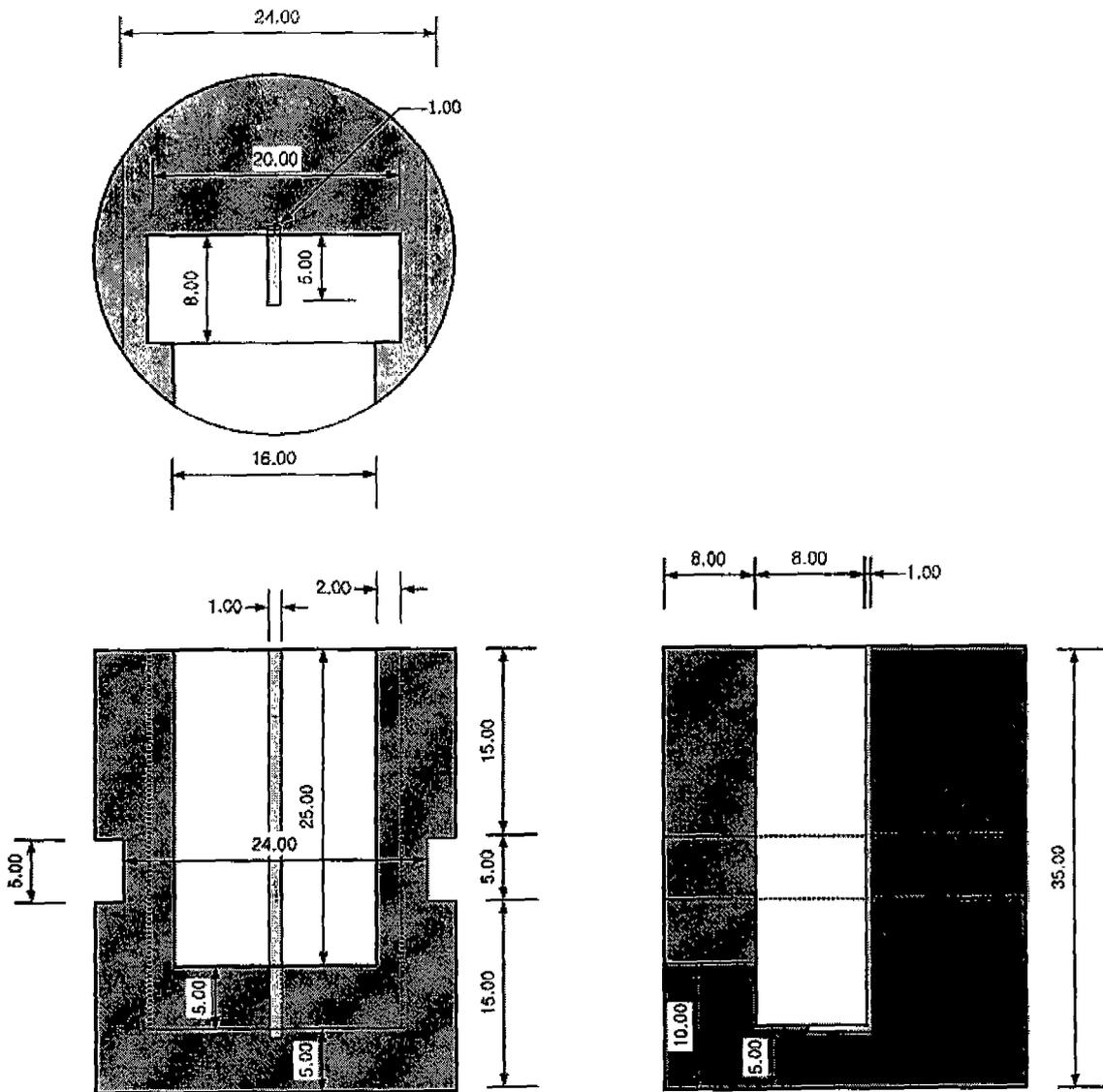


그림 55. 고온 고압용 시편 홀더 설계도면

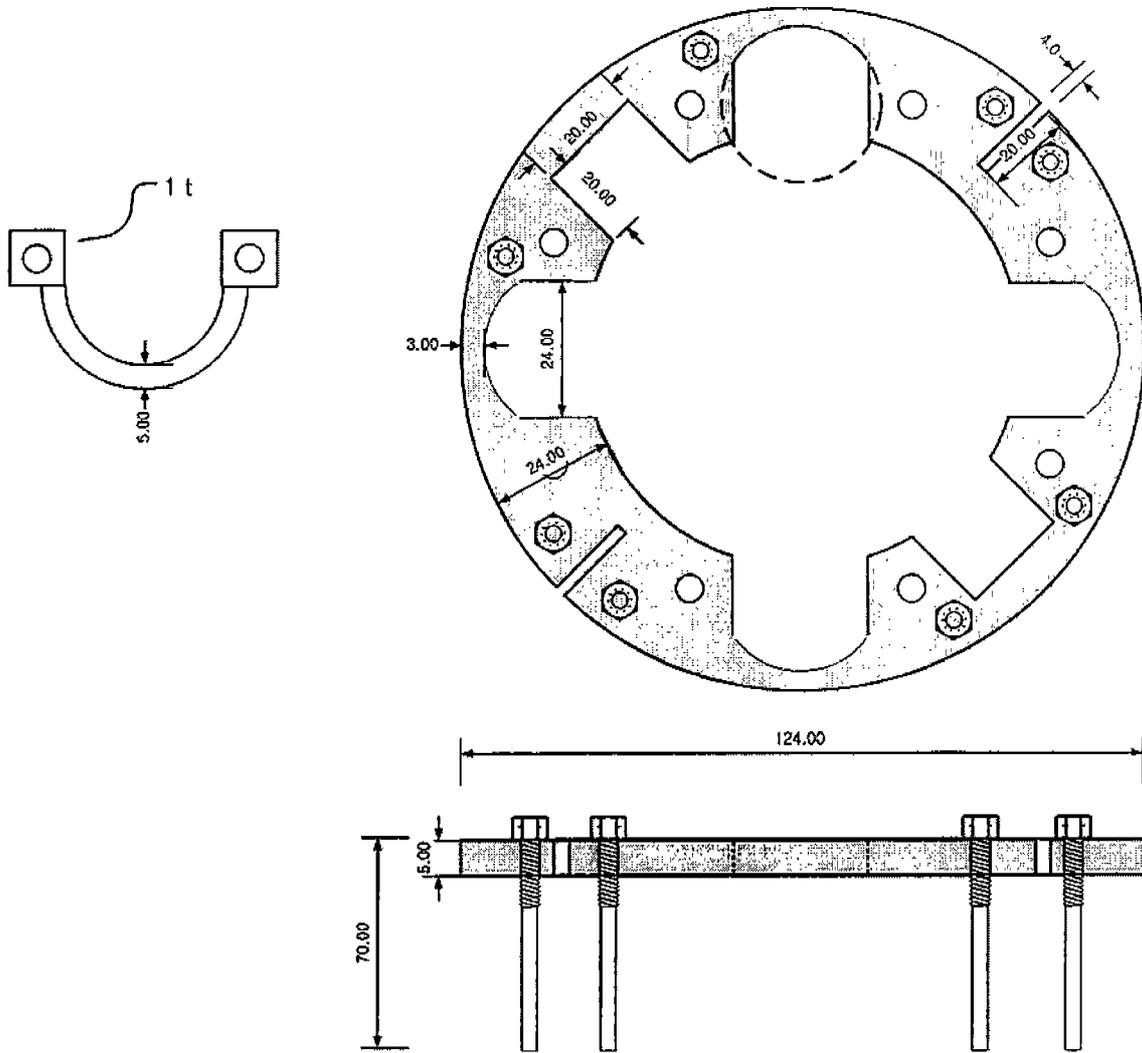


그림 56. 시편 홀더 지지판 설계도면



그림 57. 고온 고압용 니켈 페라이트계 부식생성물 발생 계통

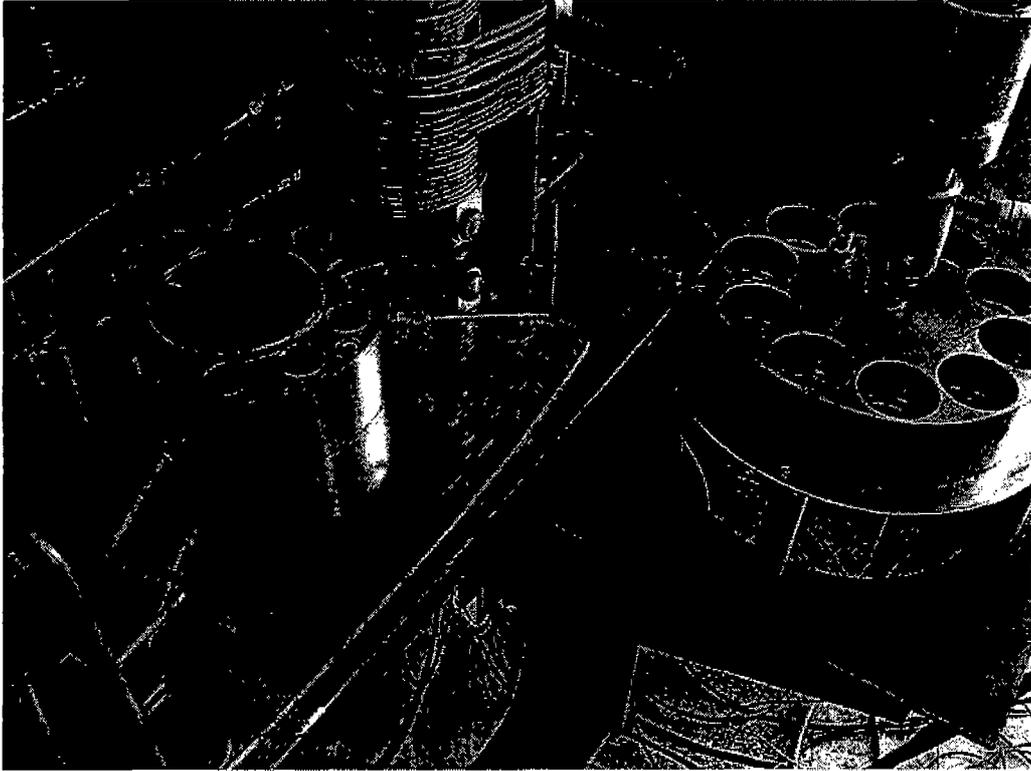


그림 58. 부식생성물 발생용 고온 고압 장치

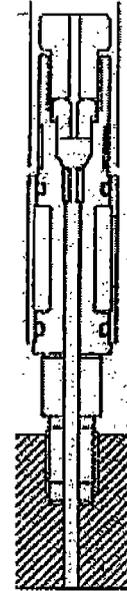
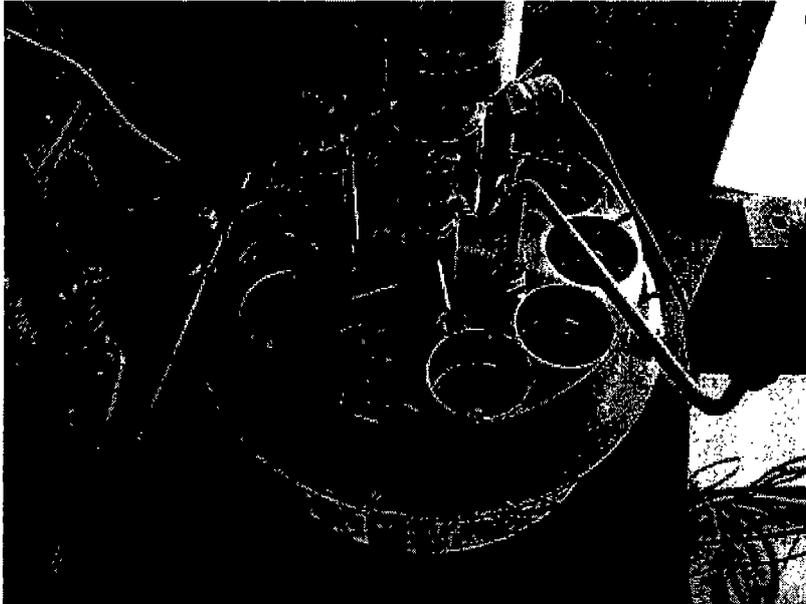


그림 59. 부식생성물 발생기 상부와 Conax fitting

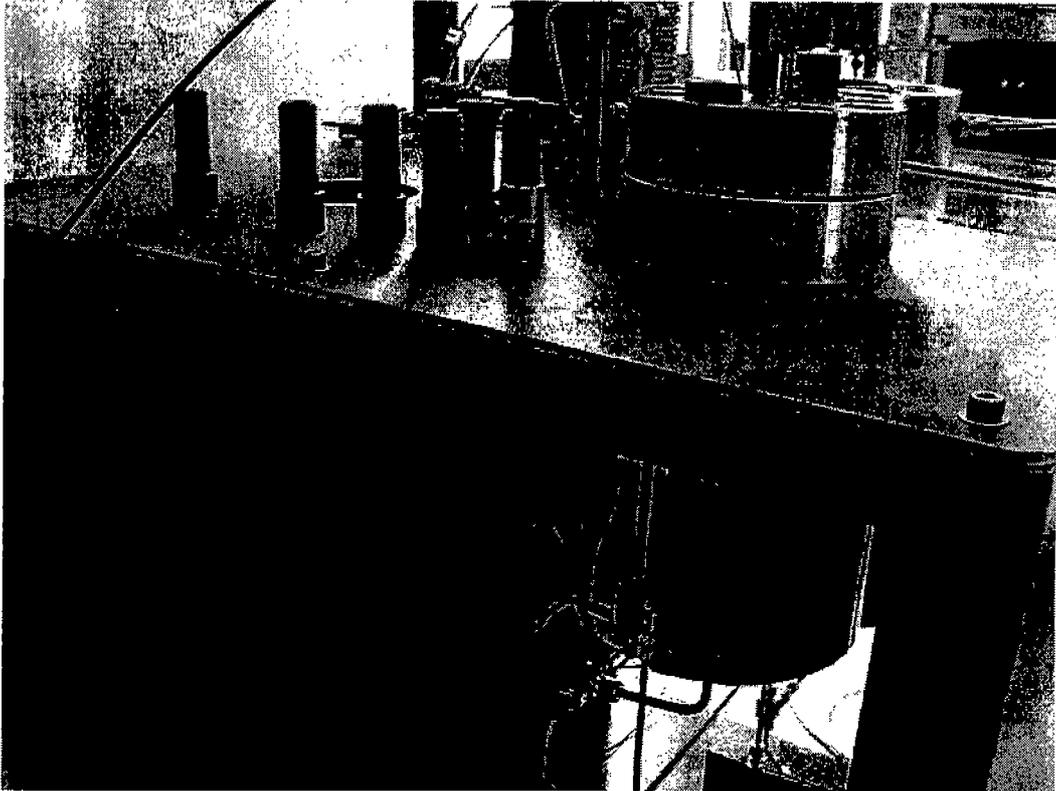


그림 60. 발생된 부식생성물 포집용 고온 고압 장치

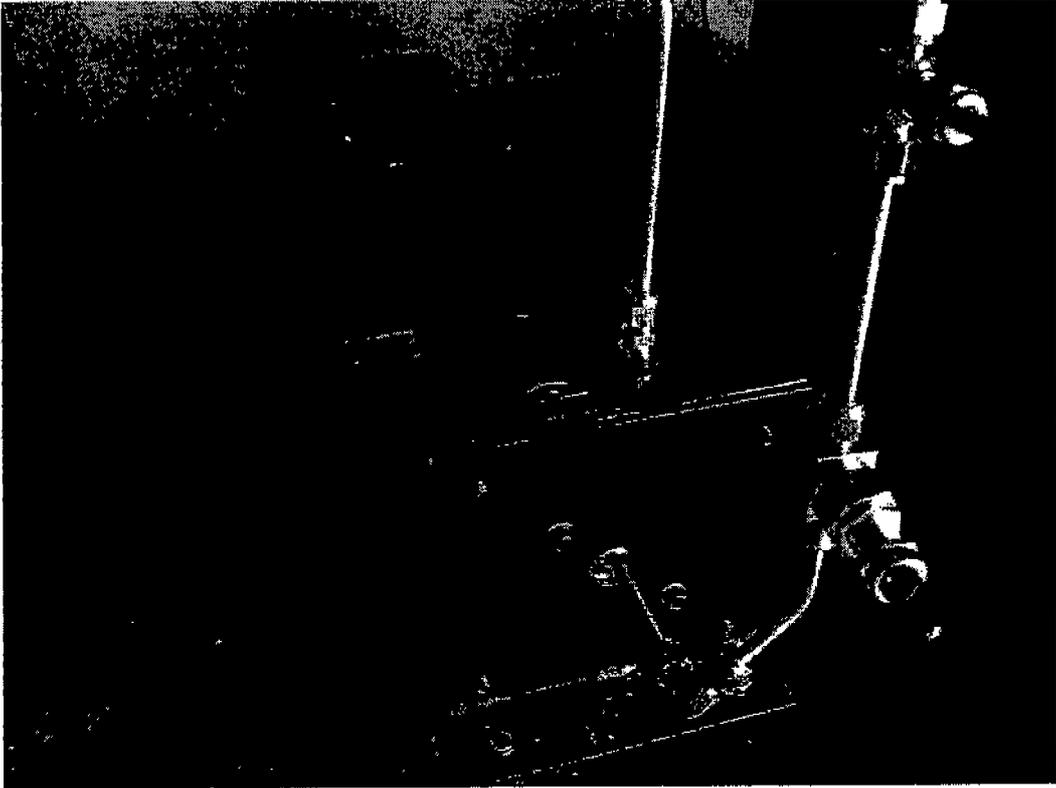


그림 61. 부식생성물 발생장치와 포집장치 간의 유동을 조절하기 위한
마그네틱 펌프



그림 62. 압력용기간 연결 세관의 온도강하를 방지하기 위한 heating tape

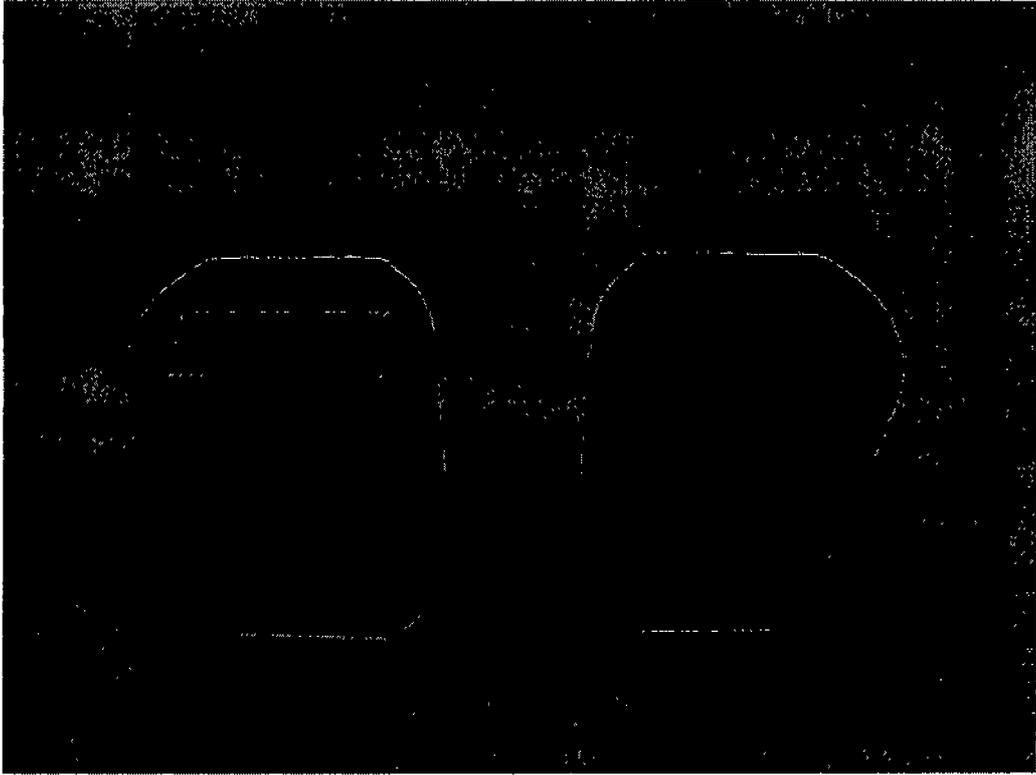


그림 63. 고온 고압용 불활성 Rulon LR 재질의 시편 홀더

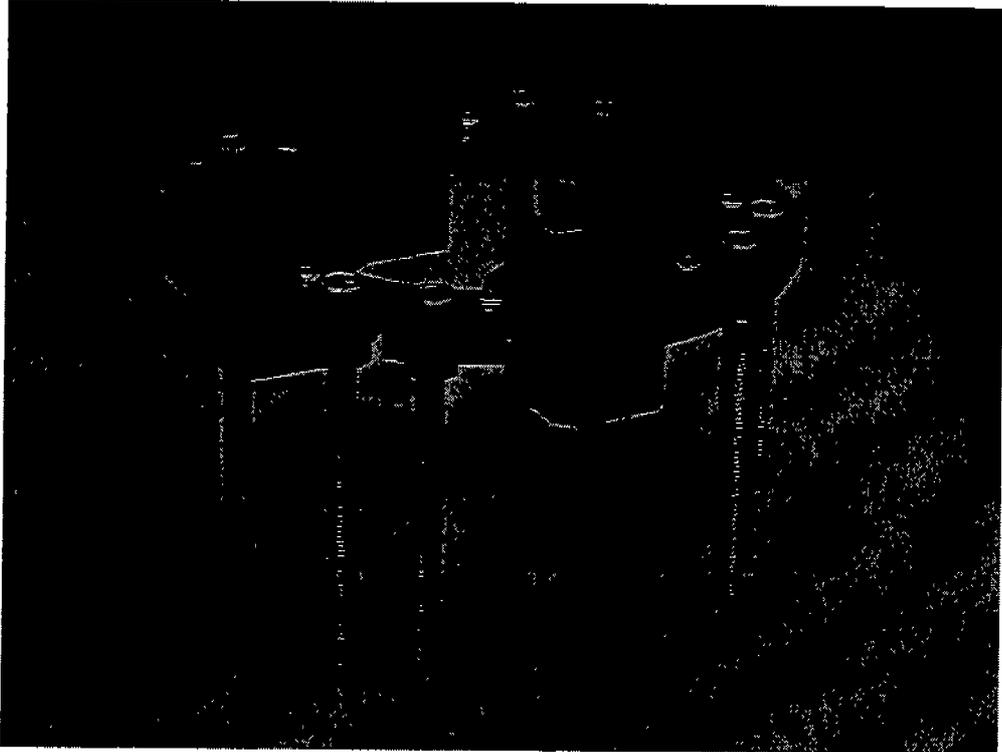


그림 64. 니켈 합금 부식율을 증대시키기 위한 압력용기 내부 전위인가 장치

제 5 절 고온고압 장치로부터 생성된 부식생성물의 분석

1. 부식생성물 발생 실험

본과제의 목표는 발전소의 고온 고압 환경을 모사한 수화학 환경하에서 발생하는 부식생성물의 발생 거동과 특성을 분석하는 것뿐만 아니라 모사 생성된 부식생성물을 제작중인 입자성 물질 제거용 마그네틱 필터에 공급하여 필터의 성능을 평가하는 것에도 있기 때문에, 부식생성물의 발생량을 증대시킬 필요성이 제기되었다. 일반적으로 니켈 기지 합금인 Inconel 690 강은 상온 대기 중에서 형성된 산화피막이 매우 안정적이고 내부식성이 우수한 성질을 지니기 때문에 고온 수화학 환경하에서도 부식율이 높지 않다. 따라서 니켈 기지 합금에 외부로부터 인위적인 전위를 인가하여 부식률을 높이는 방법을 사용하였는데, 전위인가용 장치로 사용된 장비인 EG&G 273A potentiostat의 운전범위가 전류는 1A부터 1nA까지이며, 전위는 -10V부터 +10V까지로 한정되므로 위의 범위 안에서 실험이 수행되어야만 한다. 따라서 실험시 니켈 기지 합금에 가해질 anodic potential이나 anodic current를 결정하기 위해서는 제작된 고온 고압용 부식생성물 발생장치를 이용하여 Inconel 690의 고온 부식 거동을 측정할 필요성이 있었다. 그림 65에 제작된 고온 고압용 부식생성물 발생장치를 이용하여 측정한 270°C에서의 Inconel 690의 부식거동과 EG&G 273A potentiostat의 운전 범위를 나타내었다. 빗금 무늬 사각형이 potentiostat의 운전 허용 범위를 나타낸다. 측정조건은 pH 7 인 증류수에 질소 장입을 통하여 용존산소를 제거하고 부식생성물 발생기측 실험 온도인 270°C까지 온도를 증가 시킨 후 동전위 분극법을 이용하여 측정하였다. 기준전극과 대전극으로는 백금선을 사용하였으며 일전극으로는 제작된 고온용 시편홀더에 니켈 기지 합금을 삽입하고 반응기 상부에 설치된 Conax fitting을 통하여 삽입된 백금선과 시편을 용접하여 반응기 내부에 삽입하였다.

그림 66에 실은 전위와 전류의 변화에 따른 금속과 수소 전극의 반쪽전지 반응 개략도에서 보이는 바와 같이, 부식생성물의 생성원으로 사용되는

니켈 기지 합금의 부식량을 증대시키기 위해서는 시편의 전위를 인위적으로 일정량 높여주는 방법인 potentiostatic 방법과 시편에 특정한 값의 anodic current를 흐르게 하는 방법인 galvanostatic 방법이 있다[19]. 그림 65에 나타난 것처럼 Inconel 690의 고온 부식 실험결과에 따르면 실험시 문제가 되는 EG&G 273A potentiostat 장비의 운전범위는 전위측 값인 것으로 측정되었다. 따라서 부식생성물 발생 실험에는 일정한 전류가 흐르도록 하는 galvanostatic 방법을 적용시켜야 되는 것으로 판단되었으며, 부식생성물 발생 실험에서 허용 가능한 최대 인가 전류는 1.5mA 인 것으로 나타났다. 외부에서 인가한 전류는 anodic half-cell current와 cathodic half-cell current의 차가 되는데, 측정 결과를 분석해보면 anodic half-cell current와 cathodic half-cell current의 차가 크게 나므로 외부에서 인가한 전류 대부분이 anodic half-cell current라고 가정해도 크게 차이가 없는 것으로 판단하였다. 따라서 시편에 1.5 mA의 전류가 일정하게 흐르도록 하였을 때 부식반응에 참여하는 전자 중 50%의 전자가 니켈 기지 합금으로부터 공급된다고 가정하면, 니켈의 부식량은 다음과 같이 계산된다.

$$\begin{aligned}
 & 1.5 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2 \quad (\ominus 1\text{A} = 1\text{C/s} = 6.25 \times 10^{18} \#-e/\text{s}) \\
 & = 9.375 \times 10^{15} \#-e/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \\
 & = 2.344 \times 10^{15} \#-\text{Ni}/\text{cm}^2 \cdot \text{s} \quad (\ominus \text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}) \\
 & = 2.28 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \\
 & = 1.97 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day}
 \end{aligned}$$

면적이 5.94cm²인 시편이 2개가 반응기 내부로 삽입되므로 실험 장치로부터 발생하는 니켈의 부식량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
 & 1.97 \times 10^{-2} \text{ g/cm}^2 \cdot \text{day} \times 5.94 \text{ cm}^2 \times 2 \\
 & = 0.234 \text{ g/day}
 \end{aligned}$$

따라서 1.5 mA 정전류 인가시 Inconel의 부식률은 0.234 g/day가 된다.

만일 부식반응에 의하여 니켈 합금으로부터 니켈 이온만이 생성되고, 발생된 니켈 이온이 모두 니켈 페라이트(NiFe_2O_4)가 된다고 가정하면, 제작된 고온 고압 부식생성물 발생 장치로부터 생성되는 니켈 페라이트의 총 발생량은 0.871 g/day가 된다.

부식생성물 발생 실험은 다음과 같은 조건을 가지고 수행되었다. 2.5 liter의 증류수를 고온 고압 부식생성물 발생 장치에 채우고 제작된 고온용 시편 홀더에 니켈 기지 합금인 Inconel 690 시편과 철 기지 합금인 SA 106 Gr.C 강을 직사각형 형태로 가공하여 부식생성물 발생기 내부에 시편 홀더 지지대에 부착시켜 삽입하였으며, 니켈 기지 합금인 Inconel 690 강과 철 기지 합금인 SA 106 Gr.C 강의 조성표는 표 7에 실은 것과 같다. 실험에 사용된 수용액은 실험실에 구비되어있는 증류수 생성기를 이용하여 자체 생산한 증류수를 이용하였으며, 용액 내의 용존 산소를 제거하기 위하여 부식생성물 발생 장치의 온도를 올리기 전에 magnetic pump를 이용하여 loop내의 용액을 순환시키며 질소 장입을 수행하였다. 반응기 두개의 온도차에 따른 니켈과 철 이온의 용해도 차를 이용하여 입자성 부식생성물을 발생시키기 위하여, 부식생성물 발생기의 온도는 270℃, 부식생성물 포집기의 온도는 300℃로 설정하여 실험을 수행하였다. 발전소 배관재내의 유동을 모사하기 위하여 시편 표면에 유동을 발생시키기 위하여 설치한 impeller는 시편과 potentiostat과의 전기적 연결을 위하여 삽입된 백금선에 영향을 줄 가능성이 존재하고 시편의 부식반응에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되어 사용하지 않았다. 두 반응기 사이의 유체 이동은 loop에 설치된 magnetic pump를 이용하여 확보하였으며, 유량은 약 10cc/min이었다. 니켈 기지 합금의 부식량을 증대시키기 위하여 potentiostat을 이용하여 정전류를 시편에 가해주면서 실험을 수행하였는데, 실험을 수행하는 시간이 지남에 따라 일정한 전류값을 유지하는데 전위가 상승하는 현상을 나타냈다. 실험에 사용된 potentiostat의 운전 허용 범위에 따라 전위값이 최대값을 넘지 않도록 인가 전류값을 변화시켜 주었으며, 초기의 인가 전류값은 1.5mA 이었으나 최종 인가 전류값은 0.758mA 이었다. 부식생성물 발생 실험은 97일간 수행되었으며 실험이 끝난 후 용액은 ICPMS를 사용하여 성분 분석을 수행하였다. 발

생된 입자성 부식생성물을 포집하기 위하여 부식생성물 포집기용 고온 고압 용기에 삽입한 금박에 석출된 부식생성물과 포집기 내벽에 침착된 부식생성물은 주사전자 현미경과 EDX, X-ray 회절법을 이용하여 미세구조 관찰과 성분 분석을 수행하였다.

그림 67에 실험이 끝난 후에 부식생성물 발생기로부터 추출한 고온용 시편홀더에 삽입되어 있는 시편의 사진을 실었다. 철 기지 합금인 SA106 Gr.C 강은 외부에서 전위나 전류인가가 없었던 반면에 니켈 기지 합금은 외부로부터 인위적인 anodic current를 가해주었기 때문에, 사진에서 보이는 바와 같이 고온에서의 자체 부식률이 훨씬 낮은 니켈 기지 합금이 오히려 탄소강보다 부식정도가 심한 것을 알 수 있다. 운전 온도가 부식생성물 발생기보다 상대적으로 높았던 부식생성물 포집기의 실험이 끝난 후의 내벽을 그림 68에 나타냈다. 반응기의 내벽에 부식반응의 결과로 생성된 부식생성물 층이 침착되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 반면에, 포집기에 비해 상대적으로 온도가 낮았던 부식생성물 발생기의 내벽에서는 이러한 부식생성물 침착층을 발견할 수 없었다. 이러한 현상으로 미루어보아 두 반응기 사이의 온도차에 의해 부식생성물의 용해도 차가 부식생성물 발생 장치를 가동하는 중에 존재했던 것으로 판단된다. 그림 69에는 부식생성물 포집기 내벽에 침착되어있던 부식생성물 층을 포집기로부터 추출한 사진을 보여주고 있다. 검은색으로 보이는 부식생성물은 포집기 내부에서 용액과 닿아있던 면을 나타내며, 흰색에 가깝게 보이는 것은 포집기 내벽과 닿아있던 부식생성물 층이다. 양측 표면의 자세한 분석 내용은 다음의 주사전자현미경을 이용한 미세구조 관찰과 EDX의 성분분석 내용에 기술되어있다.

2. 수용액 조성 분석

부식반응 결과로 생성되는 이온들의 종류와 용액 속에 존재하는 이온량을 분석하기 위하여 실험이 끝난 후의 용액 속에 들어있는 원소들의 함량을 조사하였다. 시료의 채취는 실험이 끝난 후 밀폐된 부식생성물 발생 장치의 내부온도를 상온까지 냉각시킨 후 깨끗이 세척된 유리병에 담은 방법을 사

용하였다. 조성 분석에 필요한 시료는 일차적으로 입자성 물질을 거른 후에 준비되었으나, 채집단계와 분석에 필요한 과정에서 대기중의 산소와 반응하여 용해되어있던 이온중의 일부는 산화물로 변하게 된다. 따라서 가능한 실험이 끝난 후 빠른 시간 내에 조성 분석을 수행 할 수 있도록 하였다. 또한 일부 이온이 산화가 되는 것으로 판단되었으나 원소분석에 사용된 장비가 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer(HP 4500)로서 plasma를 이온원으로 사용하여 혼합된 성분들을 효과적으로 이온화할 수 있는 장비로서 원소들의 간섭현상을 최소화하면서 중금속을 초미량까지 분석할 수 있는 장비이므로 산화에 따른 시료 속 원소들의 함량변화는 없었다고 판단된다. 표 8에 실험에 사용된 증류수와 각각의 실험별 시료에 대한 조성 분석결과를 나타내었다.

조성 분석은 일차적으로 시료 분석에 사용된 장비가 측정 가능한 모든 원소에 대하여 분석을 수행하였고, 그것을 바탕으로 측정하고자하는 특정원소들에 대하여 정확한 분석을 다시 수행하였다. 각 원소에 대한 실험 결과치는 증류수에 포함되어있는 양을 제외한 값으로서 실험의 결과로 발생한 양만을 나타내고 있다. 시료에 대한 측정 결과를 보면, 실험용액에서 검출되는 모든 원소들이 증류수에 포함되어있긴 하나 실험 후 용액에 포함되어 있는 값에 비해 매우 작은 것으로 미루어보아 실험 결과에 포함되어있는 원소들의 대부분은 시편이나 부식생성물 발생 장치로부터 나온 것을 알 수 있다. 시편의 재질인 SA106 Gr.C 강과 Inconel 690 강에 함량이 높은 Fe, Ni, Cr의 검출량은 상당히 높은 편이었으며, 함량이 낮은 원소들의 검출량은 매우 낮은 경향을 나타내었지만, 시편에 존재하는 거의 모든 합금원소가 검출되었다. 이러한 결과에 따르면 고온고압 조건에서 시편의 특정 원소뿐만 아니라, 시편에 포함되어있는 모든 원소들이 용해되어 나오는 것을 알 수 있다. 용액 내에 존재하는 성분들의 함량을 살펴보면 크롬의 함량이 매우 높고 니켈/철의 비도 0.57인등 부식생성물의 조성과는 상당히 다른 값을 가지는 것을 알 수 있다. 그러나 ICPMS를 통한 분석으로 검출된 원소들의 함량은 원소들의 성분 중에서도 이온 상태로 용액 속에 존재하는 성분들의 양이므로 성분별 부식정도를 직접적으로 판단할 수는 없다. 부식 반응의 결과로 금속으로부터

용액 속으로 방출되는 이온들 중 상당량은 부식생성물을 생성시키는데 소비되기 때문이다.

3. 부식생성물의 주사전자현미경(SEM) 분석

고온 고압 부식생성물 발생 장치로부터 생성된 부식생성물 중 부식생성물 포집기에 삽입한 금박에 침착된 부식생성물을 채취하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 그 결과를 그림 70과 그림 71, 그림 72에 나타내었다. 실험이 끝난 후에 부식생성물 포집기 내부에 삽입되어있던 금박을 꺼내어 공기 중에서 물기를 제거하였다. 금박 위에 침착되어있던 부식생성물 층을 물기가 제거된 후에 SEM 관찰용 시편 홀더위에 카본 테이프를 이용하여 부착시킨 다음에 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 본 연구의 목적은 발전소의 고온 고압 수화학 환경을 모사하여 이러한 환경하에서 발생하는 부식생성물을 생성시킨 후에 개발 중인 입자성 부식생성물 제거 필터에 공급하는데 있으므로, 고온 고압 환경하에서 부식생성물을 발생시킬 수 있는지가 연구 목표 달성도 평가의 한 척도가 된다. 1단계의 연구 결과로 생성된 부식생성물은 그림 73에서 알 수 있듯이 작은 크기로 형성된 부식생성물들이 서로 뭉쳐있는 형상을 띄고 있었다. 이는 부식생성물이 고온 수화학 환경 하에서 실험 중에 생성되는 것이 아니라, 실험이 끝난 후에 대기 중에 실험 용액을 노출 시켜서 용액 속에 존재하던 금속 이온들이 공기 중의 산소와 반응하여 생성되었기 때문이다. 실제 발전소에서 발생하는 부유성 부식생성물이나 배관재 혹은 구조물의 표면에 침적되는 부식생성물이 발생되기 위해서는 금속이온이 수용액 속에 포화용해도 이상 녹아있거나 금속 이온과 반응도가 높은 산소가 용액 속에 존재해야 하지만, 1단계에서 제작되고 실험에 사용된 장비는 용존산소를 제거했을 뿐만 아니라 부식률이 낮았던 관계로 실험 중에 입자성 부식생성물은 발생되지 않고 부식반응에 의한 금속 이온들만 용액 속에 용해되어 있었기 때문이다. 1단계에서 생성된 부식생성물과는 다르게 이번 단계에서 생성된 부식생성물 층은 그림 72에서도 알 수 있듯이 전형적인 산화물의 미세조직인 침상형태 지닌 부식생성물이 시간에 따라 점진적으로 성장하여 형성된 것으로 판단된다. 이를 통해 당해

단계에서 제작된 고온 고압 부식생성물 발생 장치에서 실험이 진행되는 동안 시간에 따라 연속적으로 부식생성물이 발생하는 것을 알 수 있다.

부식생성물 포집용 압력용기의 내벽에도 실험 기간 중에 발생한 부식생성물이 층을 이루며 침착되어 있었다. 이러한 부식생성물 층을 채취하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 사진을 그림 74와 그림 75에 실었다. 금박에서 채취한 부식생성물과는 다르게 좀더 균일한 형태를 가지고 부식생성물이 성장해있는 것을 알 수 있으나 이는 취급과 시료 제작 과정에서의 차이가 큰 것으로 판단된다. 금박 표면에서 채취한 부식생성물은 금박의 표면이 균일하지도 않을 뿐만 아니라 층의 두께도 상대적으로 얇아서 부스러지기 쉬운 관계로 취급에 어려움이 있었다. 따라서 SEM 관찰 시료를 만드는데 작은 부식생성물 조각들을 이용한 반면에 포집기 내벽에서 채취한 부식생성물은 취급이 상대적으로 용이하여 큰 조각의 부식생성물을 시료로 사용하여 손상되지 않은 부분을 선택적으로 관찰할 수 있었기 때문이다. 그러나 부식생성물을 확대하여 관찰한 결과, 금박에서 채취한 시료와 포집기에서 채취한 시료 사이의 차이점은 발견할 수 없었다.

포집용 압력용기 내벽에 침착된 부식생성물 층을 채취하여 육안으로 관찰한 결과, 그림 69에서도 알 수 있듯이 수용액이 있는 측의 부식생성물 층과 내벽과 닿아 있는 쪽의 부식생성물 층과는 차이점을 발견할 수 있었다. 수용액과 닿아있는 쪽의 부식생성물은 검은 빛을 띠고 있었으며 부식생성물이 결을 이루며 쌓여있는 것으로 관찰 되었으나, 용기 내벽과 닿아있던 부분은 흰색의 매끈한 층을 이루고 있는 것으로 관찰되었다. 용기 내벽과 닿아있던 부식생성물 층을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 사진을 그림 76과 그림 77에 나타내었다. 포집기 내벽에 침착된 부식생성물 층에서 용액과 닿아있던 표면을 관찰한 사진인 그림 74와 그림 75를 비교해 보면, 포집기 내벽측에 닿아있던 부분은 훨씬 더 매끈한 표면을 가지고 있으며 산화물이 더 조밀한 구조를 가지고 있는 것을 알 수 있다. 양측 표면 모두 산화물의 전형적인 미세구조인 침상형태를 보이고 있으나, 서로 다른 성분을 가지는 산화물 층인 것으로 판단되어 성분 분석을 수행하였으며 그 결과는 다음의 부식

생성물의 성분 분석에 기재하였다.

4. 부식생성물의 성분 분석

생성된 부식생성물의 성분을 분석하기 위하여 주사전자현미경 관찰과 동시에 EDX를 이용하여 성분분석을 수행하였다. 그림 78은 포집기 내부에 설치한 금박 표면에 침착된 부식생성물의 성분분석 결과이다. 포집기 내부에 삽입했던 금박 표면에 침착된 부식생성물은 실험이 끝난 후에 대기 중에서 물기를 제거하는 동안에 금박으로부터 박리되는 현상이 일어났으며, 부식생성물의 관찰과 분석을 위하여 금박으로부터 부식생성물을 채취하는 동안에 쉽게 부스러져 취급에 어려움이 있었다. 작은 조각으로 나누어진 부식생성물 시료를 SEM 관찰용 시편 홀더에 carbon tape을 이용하여 부착시킨 후에 SEM과 EDX를 이용하여 분석을 수행하였기 때문에 조성분석 결과에 탄소 성분이 측정된 것으로 판단된다. 실제 발전소에서 발견되는 방사화 부식생성물의 대표적인 조성은 Fe : Ni : Cr의 비가 78 : 20 : 2로서 $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ 로 표시할 수 있으며, Ni/Fe 비가 0.5 일 때 $NiFe_3O_4$ 의 형태로 존재하고 Ni/Fe 비가 0.5 미만인 경우에는 $Ni_xFe_{3-x}O_4$ ($x < 1$), Ni/Fe 비가 0.5 초과인 경우에는 NiO 등의 다른 니켈 화합물로 존재한다고 알려져 있다[20]. 본 연구에서 생성된 부식생성물을 관찰한 결과 Fe : Ni : Cr의 비는 7.48 : 1.21 : 1.32로서 Ni/Fe의 비가 0.16이었으며 $Ni_{0.3}Cr_{0.4}Fe_{2.3}O_4$ 의 구조를 가지는 mixed ferrite인 것으로 측정되었다. 실제 발전소의 경우보다 Cr의 함량이 높게 나온 것은 발전소의 경우에는 증기발생기 전열관의 니켈 기지 합금의 표면적이 매우 크므로 니켈의 부식량이 높은 반면에, 본 연구에서 사용된 장비는 니켈 기지 합금의 부식면적은 상대적으로 작고 크롬이 합금원소로 들어있는 304 stainless steel을 장비의 구조재로 사용하였기 때문에 니켈 원소 대비 크롬 함량이 높아진 것으로 판단된다.

실험이 끝난 후에 부식생성물 포집기 내벽을 관찰한 결과, 금박에 침착된 부식생성물 층보다 두꺼운 부식생성물 층이 내벽에 침착되어있는 것을 발견하고 부식생성물 층을 채취하여 분석을 수행하였다. 포집기 내벽에서 채취한

부식생성물의 표면 중에서 수용액과 닿는 쪽의 표면을 EDX를 이용하여 분석한 결과를 그림 79에 실었다. 포집기 내벽 측에서 채취한 시료는 금박에서 채취한 시료에 비해 상대적으로 두껍고 단단하여 취금이 용이한 편이어서 큰 부식생성물 조각을 분석에 사용할 수 있었다. 따라서 금박에서 채취한 시료의 결과와는 다르게 탄소 성분은 검출되지 않았으며, 다른 성분은 Si를 제외하고 거의 유사한 값을 나타냈다. 부식생성물에 포함되어있는 Fe : Ni : Cr의 비는 7.38 : 0.64 : 1.65였으며 이를 통하여 부식생성물의 조성을 계산한 결과 $Ni_{0.2}Cr_{0.5}Fe_{2.3}O_4$ 의 구조를 가지는 mixed ferrite인 것으로 판단되었다. 금박에 침착되었던 부식생성물에 비하여 크롬의 함량이 상대적으로 높은 이유는 포집기의 내벽을 구성하고 있는 304 stainless steel이 고온에서 부식반응을 일으켜 크롬 이온이 용해되고 이러한 크롬 이온이 부식생성물을 이루는데 기여해서 발생된 것으로 보인다.

부식생성물 포집기 내벽에서 부식생성물 층을 채취하여 관찰한 결과, 부식생성물의 표면 중에서 용액과 닿아있던 부분과 포집기 내벽과 닿아 있던 부분의 색과 구조가 서로 다른 것을 관찰하였다. 그림 80에 나타난 분석결과는 포집기 내벽에서 채취한 부식생성물 층의 내벽과 닿아있던 표면을 EDX를 이용하여 조성 분석한 결과이다. 흰색의 매끄러운 표면을 가지고 있는 부식생성물의 표면은 대부분이 SiO_2 인 것으로 분석되었다. 금박에서 추출한 부식생성물이나 내벽에서 추출한 부식생성물의 용액측 표면을 분석한 결과에서도 Si 성분은 비교적 높은 함량을 보였으나 mixed ferrite의 성분이 관측된 반면에, 포집기 내벽에서 추출한 부식생성물의 내벽측 표면은 Fe나 Ni, Cr 성분이 전혀 검출되지 않았다. 이러한 현상은 실험에 사용된 증류수나 기타 부품에 함유되어있던 Si 원소가 실험이 시작되고 나서 짧은 기간 내에 이미 포집기의 내벽에 침착되었고, 이러한 SiO_2 층 위로 부식생성물이 침적된 것으로 판단되나 명확한 원인과 현상은 추후 연구가 필요할 것으로 판단된다. 비교 분석의 용이함을 위하여 EDX를 이용한 채취 부위별 각 부식생성물의 조성 분석 결과를 표 9에 실었다.

EDX를 이용한 부식생성물의 조성 분석 결과를 부가적으로 확인하기 위

하여 X-ray 회절법을 이용하여 부식생성물의 성분 분석을 수행하였다. EDX는 매우 좁은 범위의 성분을 분석하는 반면에 X-ray 회절법은 1cm×1cm의 면적내의 성분을 평균적으로 분석하기 때문에 각각의 장단점이 존재한다. 그림 81에 나타난 것처럼 X-ray 회절법을 이용하여 분석한 결과도 EDX를 이용한 분석결과와 거의 동일한 결과를 나타내었으나, 오히려 많은 noise를 내포하고 있어서 정확한 성분분석은 EDX를 이용한 편이 우수한 것으로 판단된다.

표 7. 니켈 기지 합금 Inconel 690강과 철 기지 합금 SA106 Gr.C 강의 조성표

| | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ti | Al | Cu | Co | Ni | Fe |
|----------------|------|------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|
| SA106 Gr.C | 0.19 | 1.22 | 0.009 | 0.007 | 0.27 | 0.05 | - | 0.029 | 0.013 | 0.003 | 0.11 | Bal. |
| Inconel 690 | 0.02 | 0.26 | 0.004 | 0.001 | 0.33 | 29.5 | 0.32 | - | - | 0.012 | Bal. | 10.4 |

표 8. 실험에 사용된 증류수와 실험 후 용액의 조성 분석

| Element | Mass | Distilled Water | Test Solution |
|---------|------|-----------------|---------------|
| Cr | 53 | 0.1080 ppb | 105.10 ppb |
| Mn | 55 | 0.0807 ppb | 5.68 ppb |
| Fe | 57 | 0.3026 ppb | 70.84 ppb |
| Ni | 60 | 0.0844 ppb | 40.80 ppb |
| Cu | 63 | 0.0374 ppb | 16.02 ppb |
| Zn | 66 | 0.0478 ppb | 56.82 ppb |

표 9. 생성된 부식생성물의 EDX 조성 분석 결과

| Elements | #1(Wt%) | #1(At%) | #2(Wt%) | #2(At%) | #3(Wt%) | #3(At%) |
|----------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| C | 16.50 | 29.10 | | | | |
| O | 33.98 | 44.97 | 42.30 | 61.99 | 47.86 | 62.71 |
| Al | 3.08 | 2.41 | 6.41 | 5.57 | 3.98 | 3.09 |
| Si | 12.73 | 9.60 | 24.53 | 20.48 | 40.31 | 30.09 |
| Ca | 7.37 | 3.89 | 3.91 | 2.29 | 7.85 | 4.10 |
| Cr | 3.25 | 1.32 | 3.66 | 1.65 | | |
| Fe | 19.73 | 7.48 | 17.59 | 7.38 | | |
| Ni | 3.36 | 1.21 | 1.60 | 0.64 | | |

#1 : 금박에서 추출한 부식생성물

#2 : 부식생성물 포집기 내벽에 침착된 부식생성물의 용액측 표면

#3 : 부식생성물 포집기 내벽에 침착된 부식생성물의 내벽측 표면

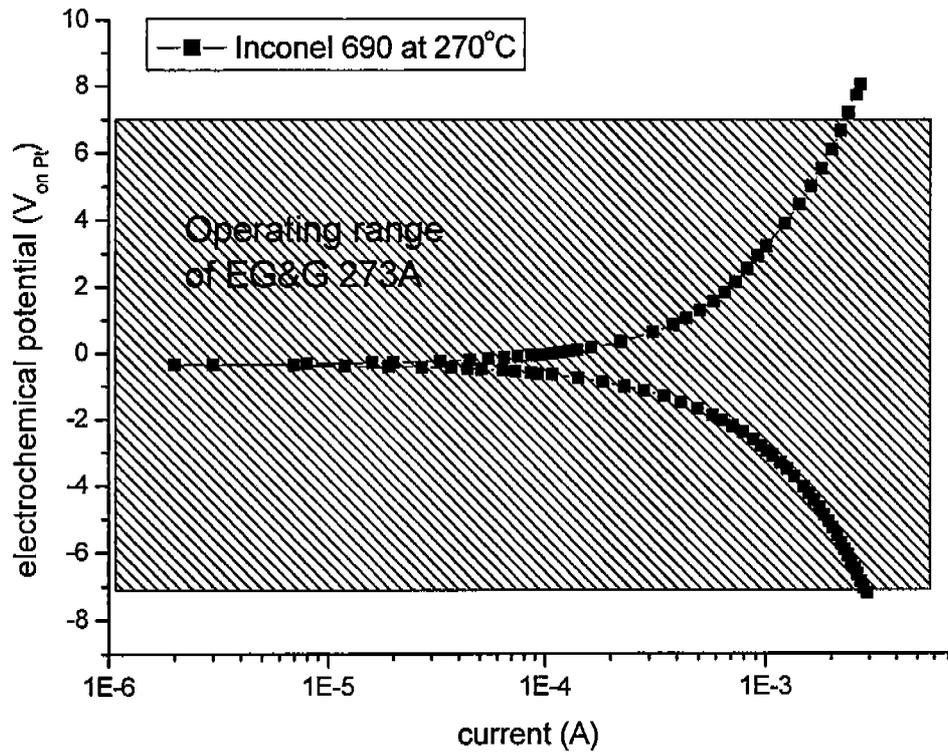


그림 65. 270°C에서의 Inconel 690의 부식거동과 EG&G 273A potentiostat의 운전 범위

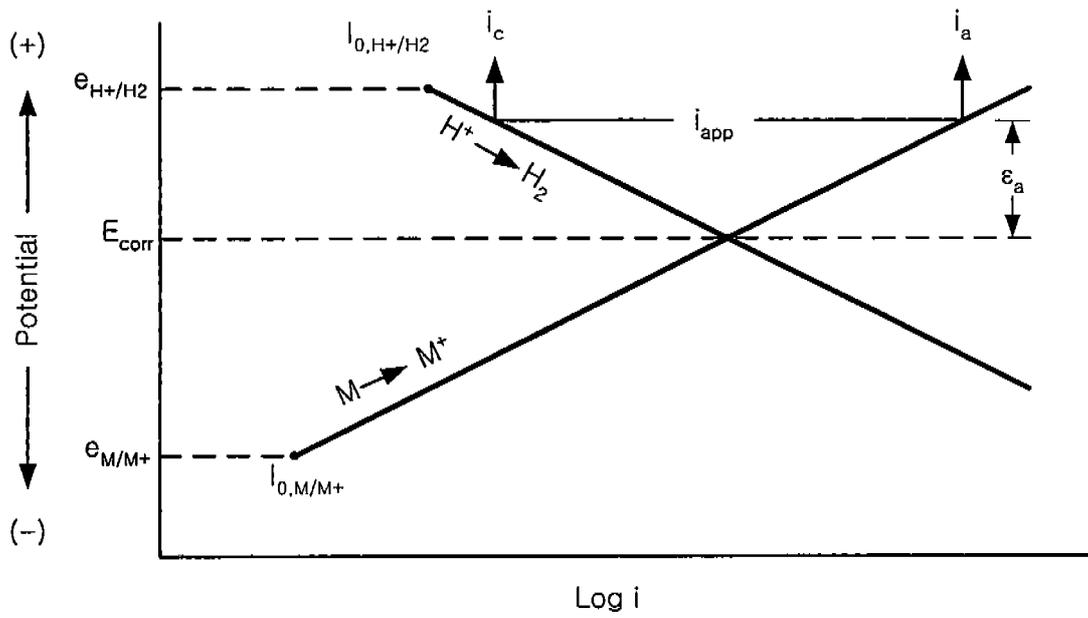


그림 66. 전위와 전류의 변화에 따른 금속과 수소 전극의 반쪽전지 반응 개략도



그림 67. 실험이 끝난 후 부식생성물 발생기로부터 추출한 시편

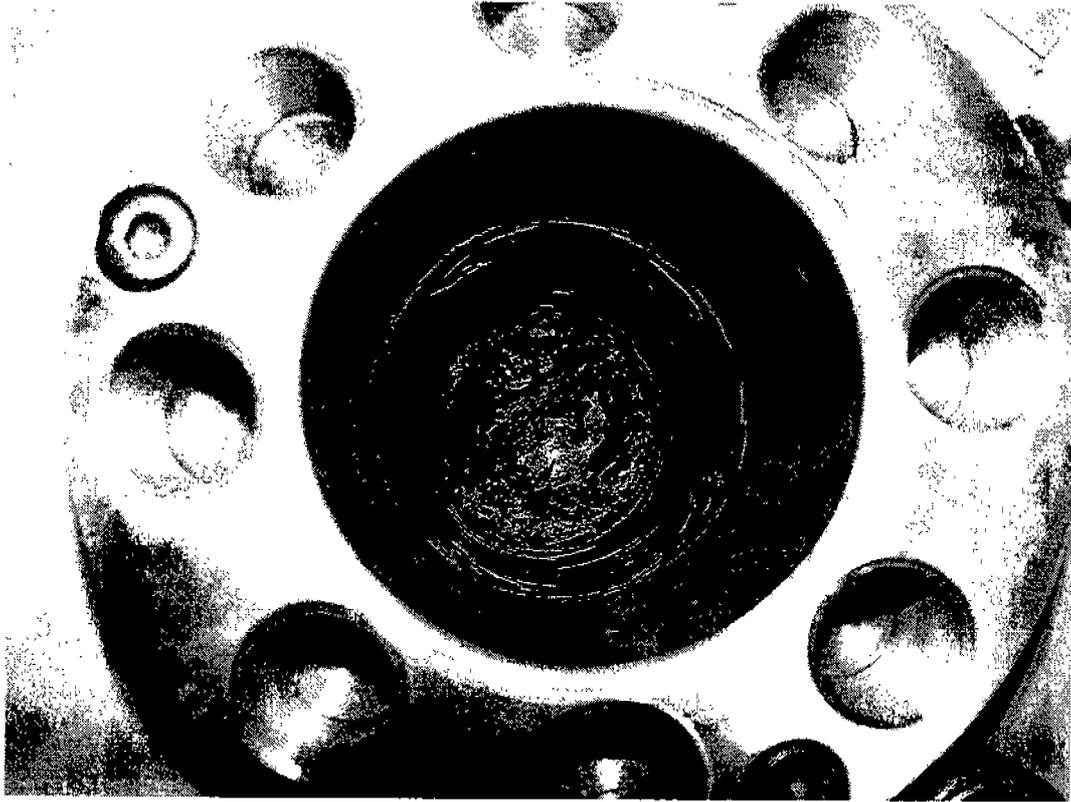


그림 68. 실험이 끝난 후의 부식생성물 포집기 내벽



그림 69. 포집기 내벽으로부터 추출된 부식생성물 층

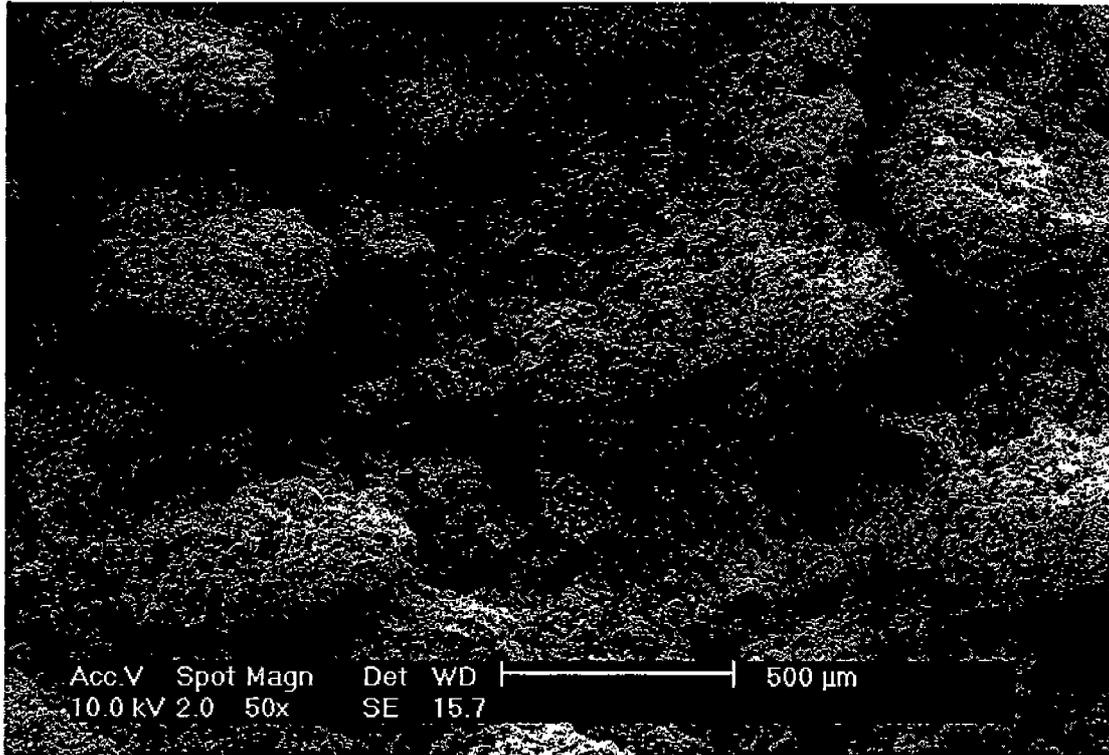


그림 70. 금박에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×50)

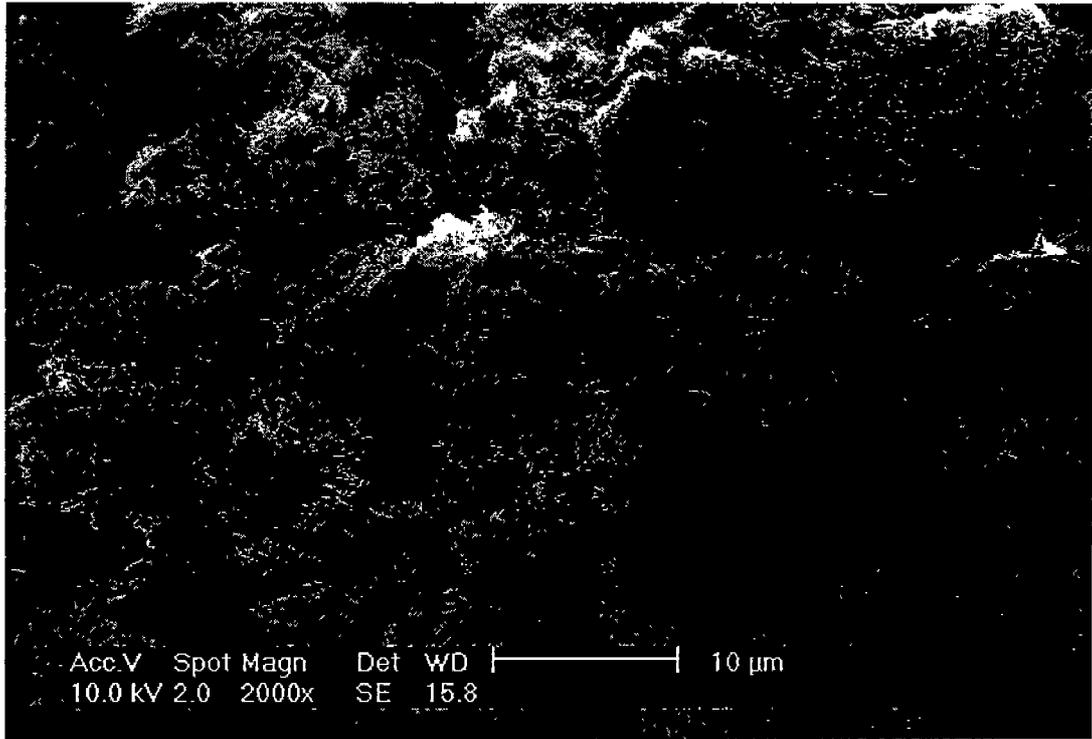


그림 71. 금박에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 ($\times 2,000$)

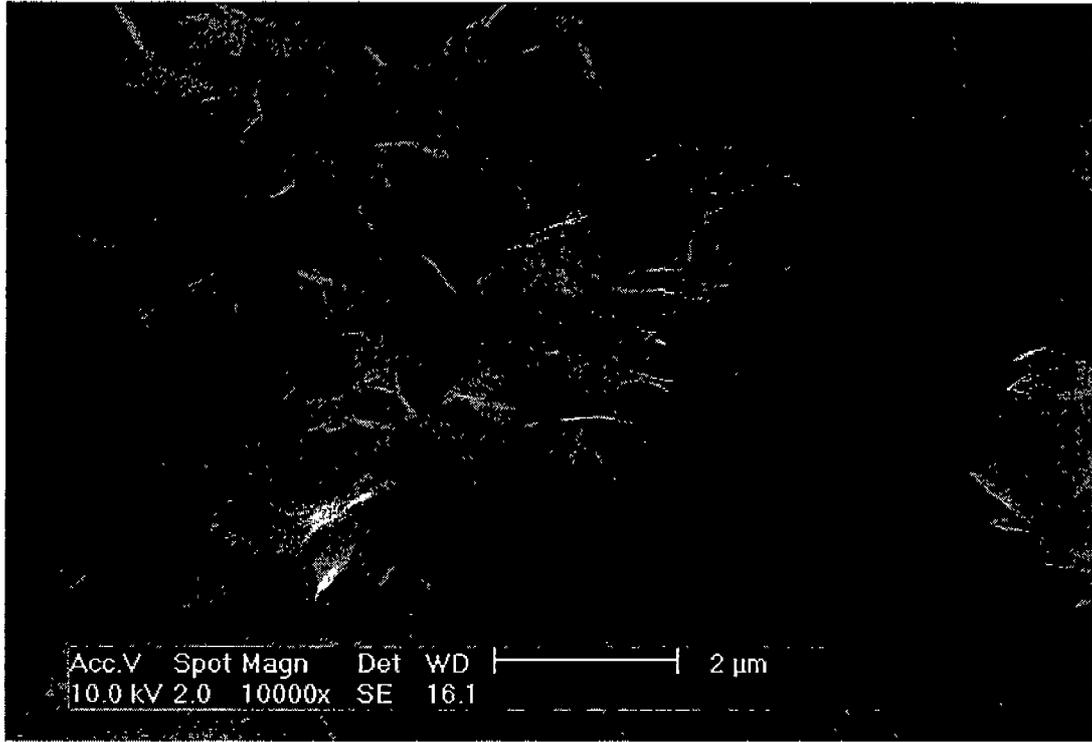


그림 72. 금박에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 ($\times 10,000$)

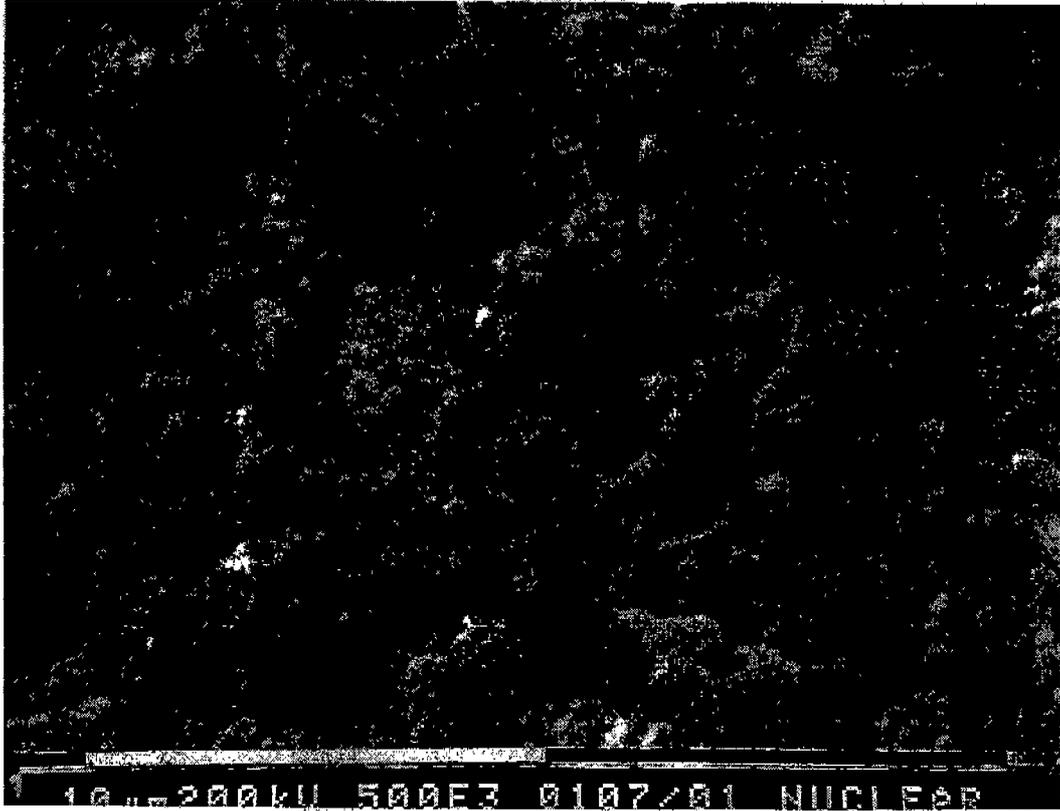


그림 73. 1단계에서 관찰된 부식생성물의 주사전자현미경 사진 ($\times 5,000$)

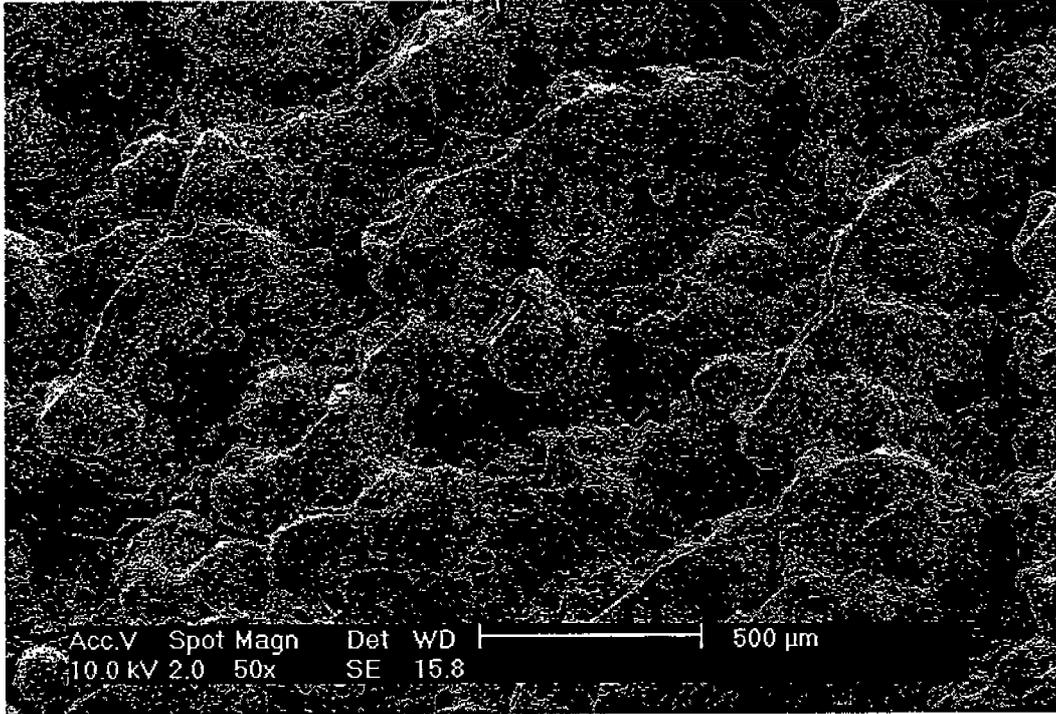


그림 74. 포집용 압력용기 내벽에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×50)

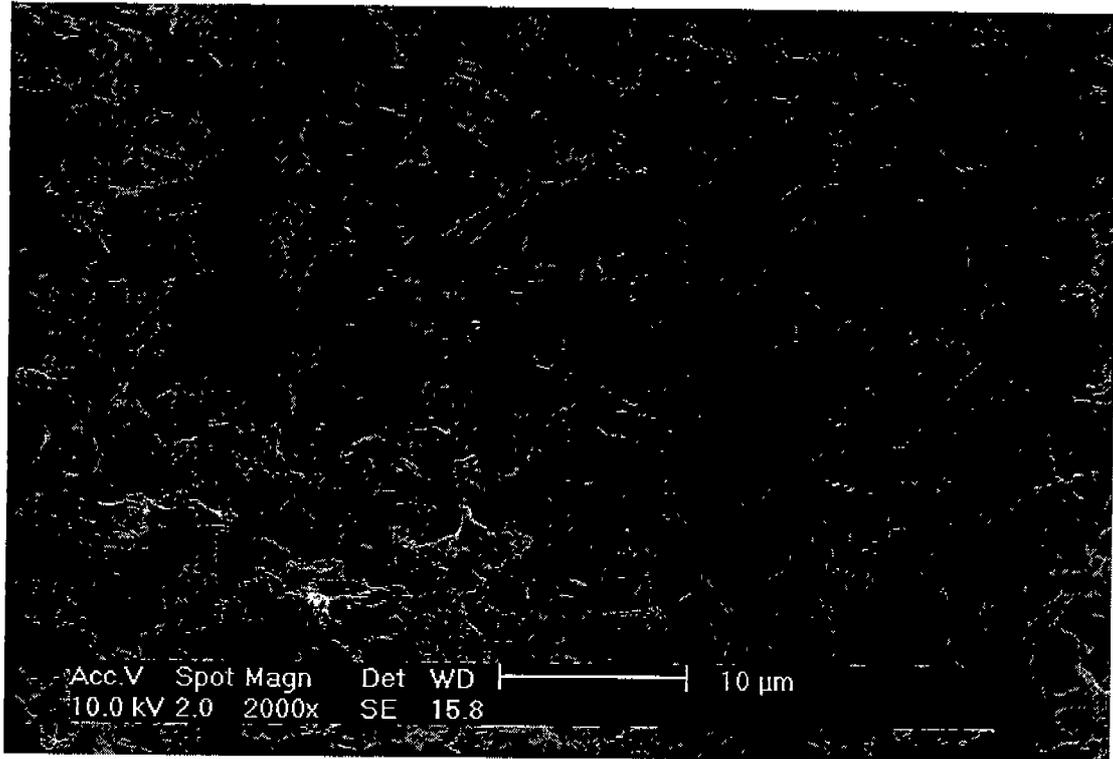


그림 75. 포집용 압력용기 내벽에서 추출한 부식생성물의 주사전자현미경 사진 (×2,000)

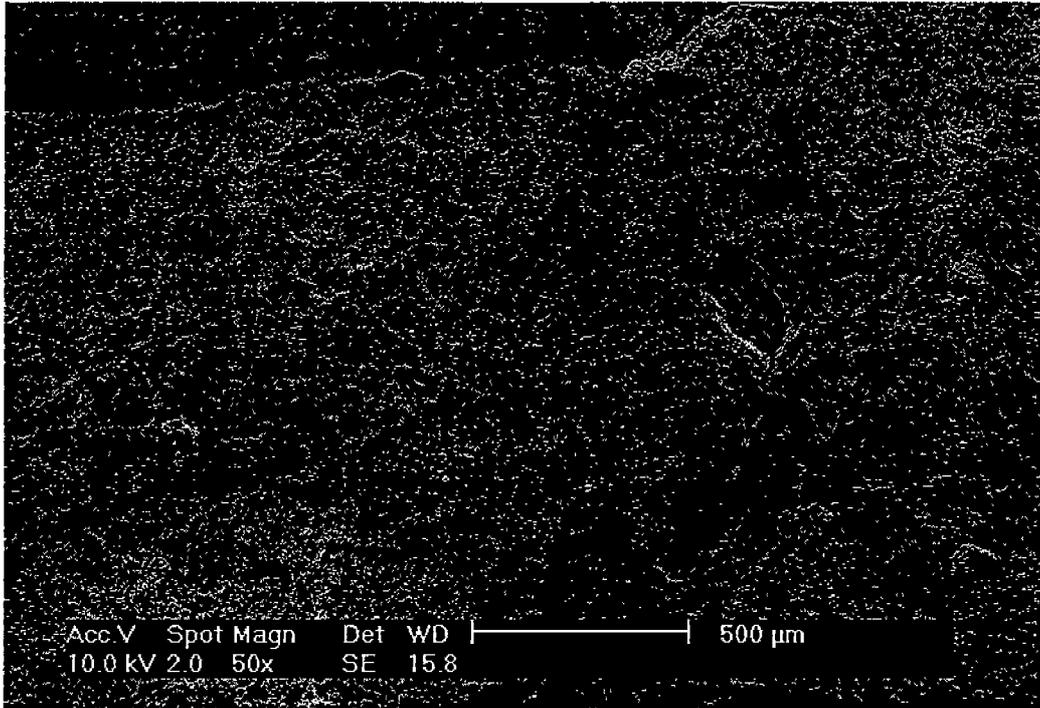


그림 76. 포집용기 내벽에 닿아있던 부식생성물의 주사전자현미경 사진
(×50)

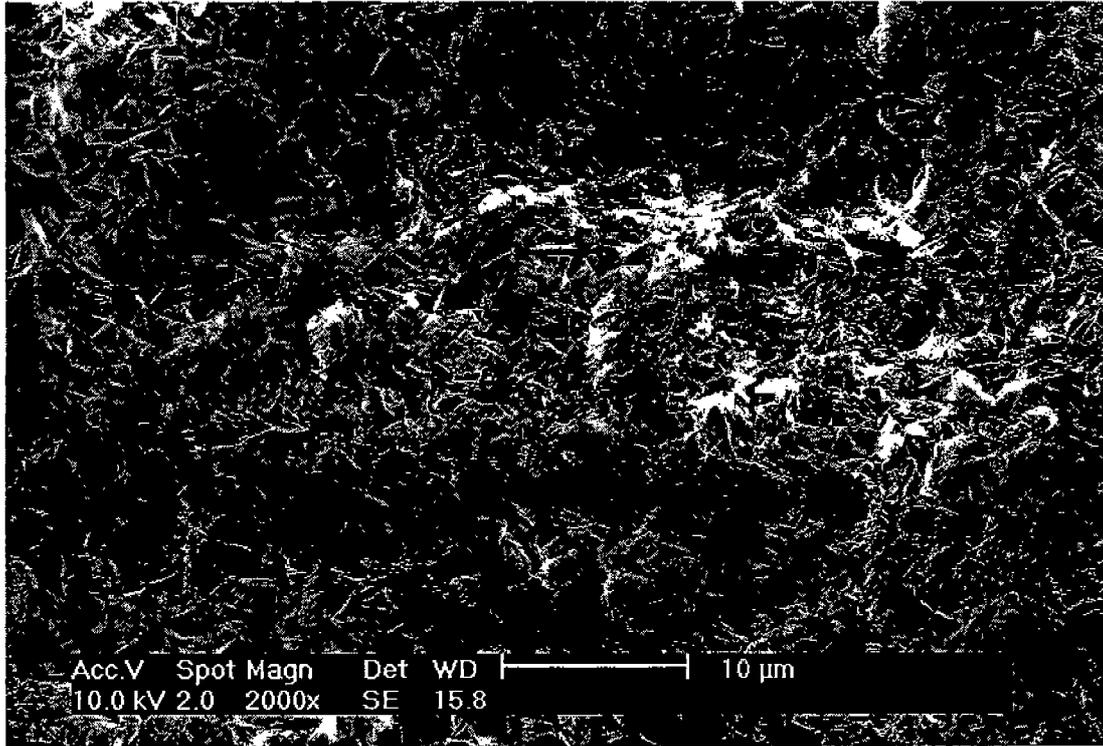


그림 77. 포집용기 내벽에 닿아있던 부식생성물의 주사전자현미경 사진
(×2,000)

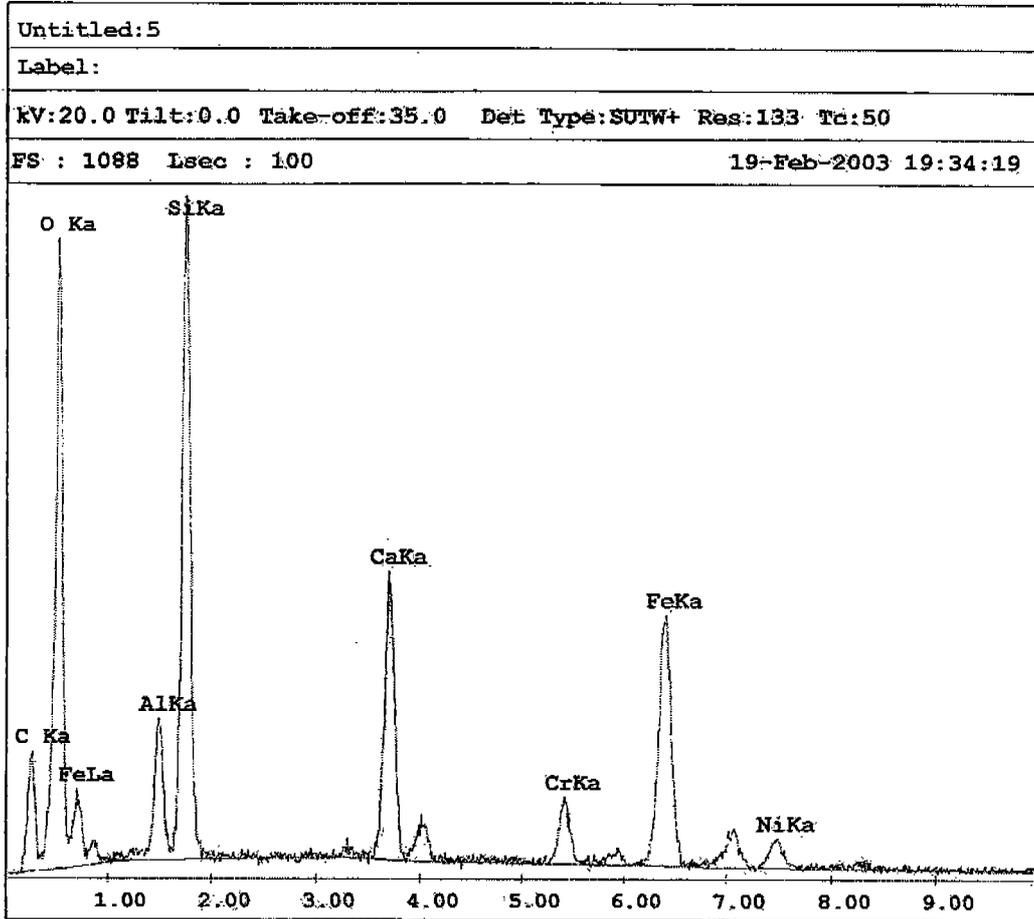


그림 78. 금박 표면에 침착된 부식생성물의 EDX 분석 결과

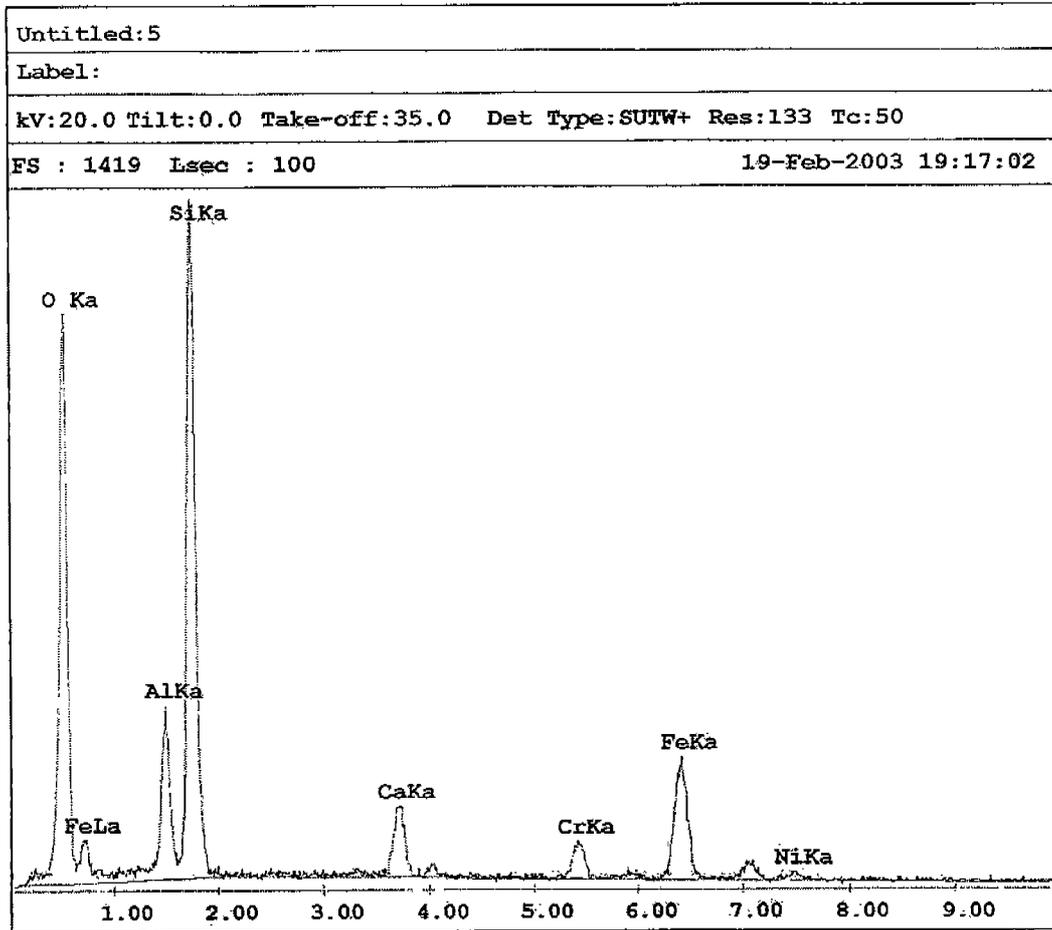


그림 79. 포집용기 내벽에서 추출한 부식생성물 층의 용액층 표면 조성 분석 결과

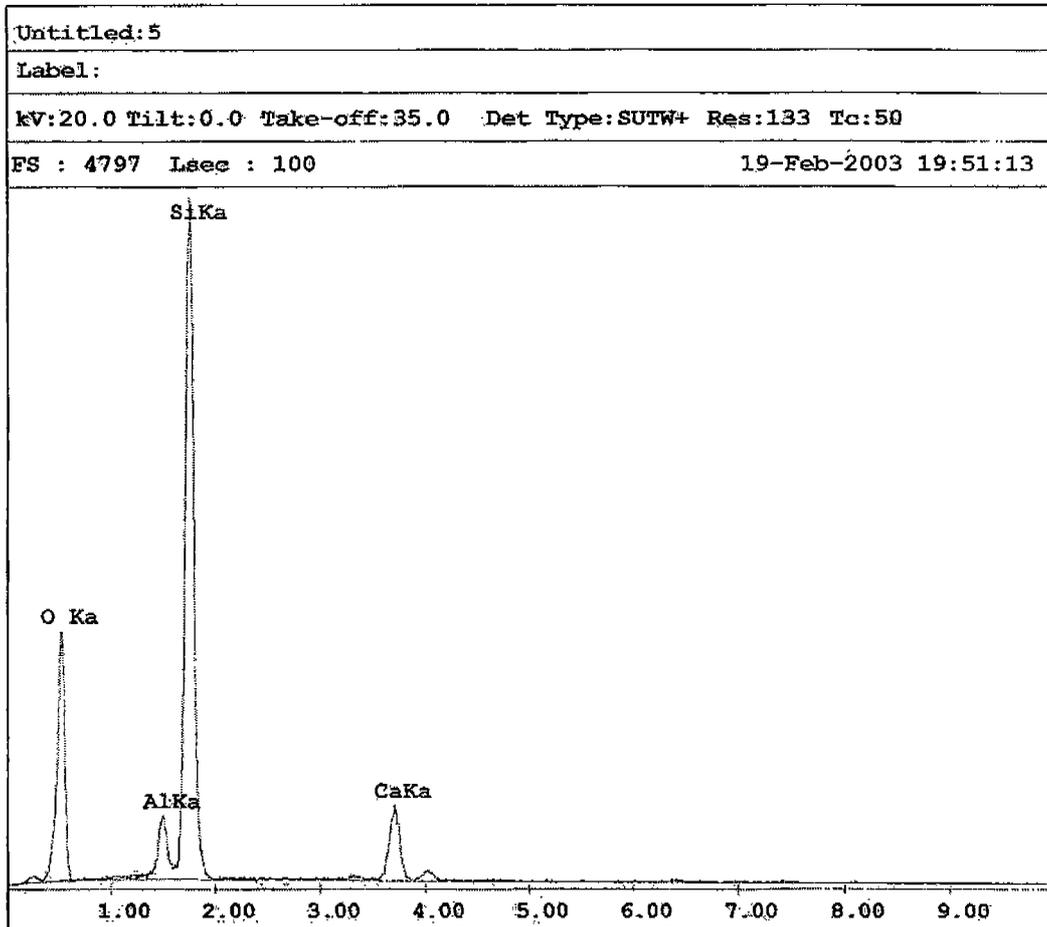


그림 80. 포집용기 내벽에서 추출한 부식생성물 층의 내벽 측 표면 조성 분석 결과

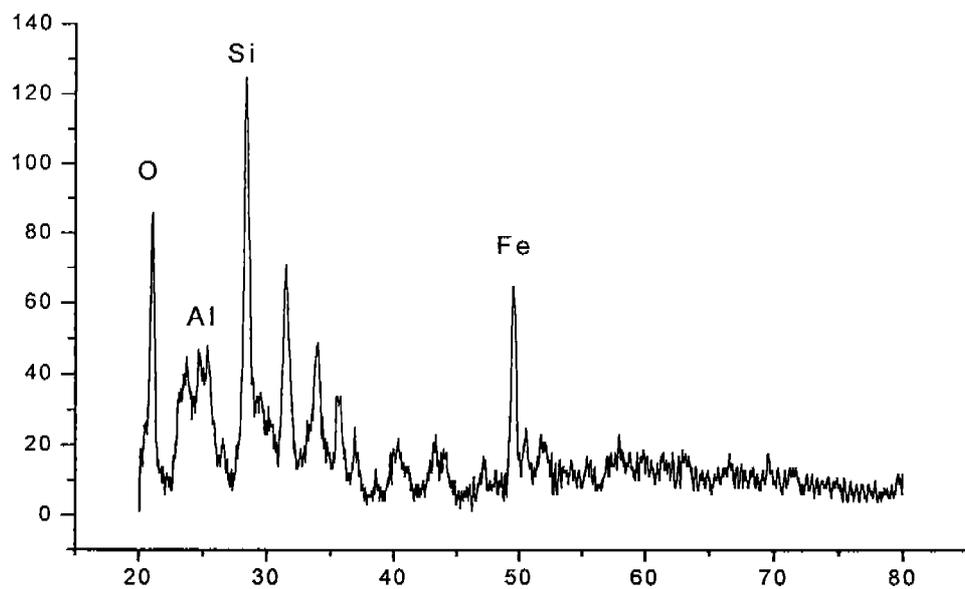


그림 81. 금박 표면에 침착된 부식생성물의 X-ray 회절법을 이용한 분석 결과

제 4 장 연구개발 목표 달성도 및 대외 기여도

[전기탈이온 시스템을 이용한 부식생성물 제거] 분야

가. 연구목표 및 달성 내용

전기탈이온 시스템을 이용한 부식생성물 제거기술 개발은 일차냉각수 계통에서 발생하는 부식생성물을 처리하여 방사선 작업자의 피폭을 저감화할 수 있는 기술 개발과 동시에 이온교환수지공정의 대체공정으로서 전기탈이온 공정을 적용하여 환경친화적인 시스템으로 전환하는 것을 최종목표로 하였다. 따라서 1단계에서는 전기탈이온 공정의 기초연구를 수행하였고, 2단계에서는 기초연구를 응용한 공정설계 및 이온전도성 물질 개발 및 전기화학적 특성분석, 이동현상 규명으로 분류하여 연구를 수행하였다.

1단계 연구결과를 기반으로 수행된 2단계 연구에서는 이온교환막 공정기술의 핵심분야인 이온교환막 및 이온전도성 스페이서의 합성, 공정설계와 모듈 설계 및 제작, 전기화학적 특성분석을 체계적으로 수행하였으며 연계 실험의 중요성을 인식하여 마그네틱필터-전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거실험을 수행하게 되었다.

방사선 그래프트 방법에 의한 이온교환막 합성을 통해 이온교환용량 1 meq/g을 갖는 이온교환막을 합성하였으며 한계전류밀도 이상에서 음이온교환막의 물분해 현상을 억제하기 위해 분해되기 어려운 아로마틱 4차 피리디늄 그룹을 관능기로 선정함으로써 전기장 효과에 의한 상업용 음이온교환막의 관능기 분해현상을 억제할 수 있는 연구를 수행하였다. 또한 플라즈마 조사를 이용한 이온교환 스페이서를 합성하여 초기연구 단계임에도 불구하고 2.5 meq/g 이상(상업용 이온교환섬유 1.0 meq/g)의 높은 이온교환용량을 지닌 플라즈마 그래프팅 이온교환섬유를 개발하였다.

이온전도성 스페이서의 전기화학적 특성분석에서는 전기장 하에서의 이동현상 규명 및 porous plug 모델과 비전기장 하에서의 흡착특성분석을 통해 용액과 이온교환물질 사이의 전기전도도 관계, 확산계수와 모듈 내에서 이온의 이동도 등 다양한 실험인자를 도출하였다.

다양한 전기탈이온 시스템을 제작하고 장기운전을 통해 처리의 신뢰성을 확인하였으며 마그네틱 필터와의 연계실험을 수행함으로써 입자성 및 이온성 부식생성물 제거에 있어 효과적인 시스템임을 검증할 수 있었다. 특히 원자로 일차냉각수에 필요한 보충수를 공급하기 위해 역삼투-전기탈이온 시스템을 구상하여 시간당 120 L의 초순수를 생산할 수 있는 시스템을 추가적으로 개발하였다.

다음 표에 이번단계 목표 및 달성내용을 요약하였다.

| 번호 | 2단계 세부연구목표 | 달성내용 |
|----|--|---|
| 1 | 전기탈이온 시스템의 장비 제작 및 기존기술과의 결과 비교분석 | 막유효면적 1,000 cm ² 이상의 4-compartment 연속 전기탈이온 시스템 제작 및 300 시간 이상의 연속 운전으로 인한 처리의 신뢰성 확인 |
| 2 | 이온의 전기적 이동현상을 이해하기 위한 이온전도성 스페이서의 전기저항 모델 | 모델결과와 실험결과와의 일치 |
| 3 | 이온전도성 스페이서의 특성분석 Adsorption isotherm method Porous-plug model method | 이온전도성 스페이서의 특성분석방법 개발 전기장에서의 이온전도성 스페이서의 전기적 이동 현상 규명(Porous-plug model)과 비전기장하에서의 이온흡착특성(adsorption isotherm, adsorption kinetics) 규명 |
| 4 | 방사선그래프트 방법에 의한 이온교환막 합성방법 개발 | 방사선그래프트 방법에 의한 1 meq/g 이상의 이온 교환용량을 갖는 이온교환막 제조 |
| 5 | 다양한 조건하에서 IRN-77 이온교환수지의 금속흡착 특성 연구 | 다성분계 금속이온에 대한 IRN-77의 흡착특성 규명 및 온도변화에 따른 흡착용량 측정 |
| | 이온전도성 스페이서 (CIEPU)의 금속흡착 특성 비교연구 | 이온전도성 스페이서의 흡착용량 측정 및 경쟁적 흡착 거동 규명 |
| 6 | 표면처리 기법의 신기술 개발 | 연마의 최적조합조건 Portable electro polisher 설계 및 제작 Cr, Pd/ base metal 도금공정 확립 Hot lab 실험 |
| 7 | - 전기탈이온법에 의한 일차계통 부식 생성물의 제거기작 1) 이온전도성 스페이서의 구성에 따른 pH 조절 2) 코발트 및 약이온종인 붕산의 제거 3) 철이온의 제거기작 | 전기탈이온법에 의한 부식생성물의 제거기작 - pH 조절기작 규명 - 약이온종인 붕산과 방사선 피폭의 주요인인 코발트이온의 제거기작 규명 - 주요한 일차계통 부식생성물인 철이온의 제거기작 규명 |
| 8 | - 역삼투-전기탈이온 시스템에 의한 보충수(make-up water)제조 | 원자력 발전소 일차냉각수에 적합한 10MΩcm 이상의 초순수 제조 |
| 9 | - 전기탈이온 시스템의 개선/적용 연구 - 그래프트 방법에 의한 이온교환스페이서(ion exchange spacer) 합성방법 개발 - 마그네틱 필터와 전기탈이온 시스템의 연계 | - 전기탈이온 장치의 개선여부 (3차년도 대비) - 0.5 meq/g 이상의 이온교환용량을 갖는 이온전도성 스페이서의 제조 - 전기탈이온 시스템과 마그네틱 필터시스템 사이의 상호 연관성 확보 |
| 10 | - 1차 계통의 화학적 성분조사 - 부식 Mechanism 조사 ·부식성분의 조성에 따른 zeta potential 측정 ·부식생성물의 화학적 거동 - portable EP의 현장 적용실험 및 autoclave 실험에 의한 표면처리제의 특성평가 | - 부식생성물의 화학적 분석방법 및 성분조사 - 부식 Mechanism 규명 - portable EP의 현장 적용성 확인 - 산화물 종류 및 두께에 따른 영향 평가 |

나. 대외 기여도

전기탈이온 공정은 화학원료 사용감소와 동시에 환경오염의 저감효과를 얻을 수 있는 청정기술로서 세계적인 주목을 받고 있으며 더욱이 해양투기 금지법의 부각으로 인해 이온교환수지 공정의 대체공정으로 개발의 필요성이 절실한 상황이다. 현재 선진국에서는 전기탈이온 시스템 개발이 활발히 이루어지고 있으며 최근 고성능 이온전도성 스페이서가 개발됨에 따라 그 응용범위는 확대되고 있다. 전기탈이온 공정을 이용한 분리기술의 중요성에 대한 인식은 미국의 DOE (Department of Energy)에서 발표한 'Vision 2020'에 포함된 연구개발 목표에서도 잘 나타나 있다. DOE에서 2020년을 목표로 설정한 22개 연구과제 중 이온교환막을 이용한 전기탈염기술이 포함되어 있으며 이처럼 미국과 일본, 유럽 등을 중심으로 전기투석과 전기탈염 공정은 해수의 담수화, 질산성질소 제거, 도금폐수에서의 중금속 제거, 초순수 제조, 방사성 폐기물 처리 등과 같은 환경산업에서 뿐만 아니라 화학공업, 식품공업 등에서도 점차 활용의 폭을 넓혀가고 있다. 더구나 국제무역에서도 그린라운드를 통해 환경오염에 대한 규제를 강화하고 있는 상황에서 청정기술의 요구는 급속히 증가할 전망이다. 이러한 요구에 부합하여 원자력 기초 연구를 통한 전기탈이온 기술개발에서 이온전도성 스페이서의 제조기술, 공정 설계 및 운전기술, 모듈 설계 및 제조기술을 보유하게 됨으로서 일부 보유기술에서는 선진국과 비교하여 뒤지지 않는 수준까지 이르게 되었다.

전기탈이온 공정기술 개발은 원자력 발전소 내의 제염기술 확보 방안 외에도 제약회사, 반도체생산설비, 정수업체, 연구소 등 순수 및 초순수 소요업체들과 식품회사와 같은 정제업체 등에서 수요가 기하급수적으로 증가하고 있다. 그러나 전기탈이온 공정기술의 해외의존도가 100%인 상황에서 본 연구의 체계적인 기술개발 자료는 환경개발업체 연구의 초석이 될 것이다.

[마그네틱 필터 시스템을 이용한 부식생성물의 제거]분야

마그네틱 필터를 이용한 부식생성물 제거 기술 개발은 원자력발전소에서 종사하는 작업자들의 주된 피폭의 원인이 되고 있는 입자성 방사화 물질을 제거하는데 그 목적이 있다. 이를 위해 당해단계에는 마그네틱 필터의 기초 실험과 이를 바탕으로 개선된 필터를 제작하고 실험을 통한 성능테스트를 주목적으로 설정하였다. 문헌을 통하여 자장에 따른 부식생성물의 거동을 조사함으로써 CRUD는 강자성을 띤다는 것을 알 수 있었으며 이를 바탕으로 마그네틱 필터를 이용하여 제거가 가능함을 검증할 수 있었다.

전단계 연구 및 기초제작된 마그네틱 필터를 이용한 실험을 기반으로 개선점들을 찾을 수 있었으며 이를 고려하여 개선된 또는 효율이 더 좋은 분리기를 제작하였다. 유체의 속도와 자석 어셈블리의 회전속도, 그리고 입자 크기를 변수로 실험을 하였으며, 전단계에서는 마그네타이트에 국한되었던 시료를 코발트 페라이트, 니켈 페라이트, 헤마타이트를 이용한 실험 또한 수행하여 다양한 실험결과를 도출하였다. 이는 당해단계 연구개발 목표에 부합되는 것이기도 하다.

개발하는 마그네틱 필터는 원전에서의 직접적인 활용 방안 외에도 고 방사선 환경하의 원자력 관련 시설에 적용될 수 있을 것으로 예상된다. 그 예로서 Hot Cell 내의 Glove-box에 장착하여 PuO_2 입자를 분리하는 공기 정화장치로 활용할 수 있을 것이며, HEPA Filter의 전단에 장착하여 고가의 HEPA 필터의 수명을 연장하는 방안으로도 활용될 수 있을 것이다. 또한, 화력발전소나 제철 및 정련 시설과 같은 고온·고압 환경 하에 있는 일반 산업시설에서 반영구적이며 경제적인 불순 입자 제거 장치로 활용될 수 있을 것이다.

또한 고온 고압 환경하에서 니켈 베이스 합금의 부식 측정실험과 CRUD 발생기를 제작 실험을 함으로써 마그네틱 필터의 개발과정 중에 마그네틱 필터 및 부식 계통 관련 기반기술이 부가적으로 확보된다. 원자력 산업계에서 이러한 기반 기술과 실험자료들은 국외의 문헌조사나 자문의 형식으로는 수집이 불가능한 자료들이며 이러한 기반 기술과 자료들을 활용함으로써 원자력 산업의 국제 경쟁력을 확보하게 될 것으로 기대된다. 부식 계통과 관련된 기반 기술을 활용하면, 현재 국제적으로 관심 사항이 되고 있는 노후 원

전에서의 수화학 체계에 관한 실험 자료를 생산할 수 있으며, 기존에 개발되어 있는 방사화 부식 생성물의 거동 예측 코드를 검증할 수 있게 된다. 또한 부식생성물 발생 및 통제기술 연구에 활용될 수 있다. 국제적으로 이러한 실험적 검증 체계와 기술을 확보하고 실험 자료를 생산할 수 있는 연구 기관이 극소수이므로 본 연구를 통해 이 분야의 발전에 많은 도움이 될 수 있을 것으로 예상된다.

부식생성물 분석을 위한 분석연구에서는 방사성 부식생성물의 생성원인 및 성상 분석을 통해 증가하고 있는 원자력 발전소 내의 안전도를 보장하고 본 연구의 개발성과에 따라 기존 원자력 발전소 내의 금속 구조물의 부식 제어 및 방사성 부식생성물의 분석 기술은 범용화 될 수 있을 것이며, 이와 병행하여 방사성 부식생성물을 저감하는데 초석이 될 것이다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

[전기탈이온 시스템을 이용한 부식생성물 제거]분야

현재 전기탈이온 공정기술의 효과적인 처리능력에 비해 산업체 활용이 저조한 이유 중의 하나는 과도한 설치비에 기인하고 있으며 이온교환막과 이온전도성 스페이서 및 전극 비용이 상당부분을 차지하고 있다. 따라서 고가의 제품을 생산하는 식품, 반도체, 제약업체, 발전소 등에서 주로 활용되고 있다.

연구개발 결과는 이온교환섬유를 충전한 전기탈이온 시스템 제작으로 생산단가를 낮출 수 있을 것으로 사료되며 표준화된 모듈설계와 부품제작이 이루어지면 위에서 언급한 산업체에 활용할 계획이다. 특히 여기에 사용되는 이온교환섬유는 기존 공기정화 매디아로 사용되던 활성탄보다 성능 면에서 4배 이상 우수한 것으로 최근 연구결과에서 보고 되고 있다. 이러한 점에 착안하여 공기정화 매디아로도 적극 활용할 계획이다.

또한 새로운 이온교환섬유의 개발로 인하여 현재까지 별개의 장치로 사용되어 오던 전기투석 장치와 전기탈이온 장치를 전기투석장치에 개발된 이온교환 섬유를 설치하면 전기탈이온 장치로의 손쉬운 전환이 가능하게 되었다. 하나의 장치로 이온농도에 맞게 장치전환을 할 수 있을 경우 설비비용에서 경제적인 것은 물론 장치가 단순화되어 현장근로자들에 의한 취급의 용이성을 증대시킬 수 있다. 또한 이러한 용이성은 장치의 오염(fouling)으로 전기탈이온 장치를 분해/조립해야 할 경우 작업 중단시간을 줄일 수 있다. 따라서 경제·산업적 측면에서 운영경비 절감 및 보수비용 절감, 그리고 작업자의 편리성 등으로 인해 경쟁력 확보에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

[마그네틱 필터 시스템을 이용한 부식생성물의 제거] 분야

본 연구에 의해 개발되는 마그네틱 필터는 원자력발전소 1차계통 냉각수에서 나오는 방사성 부식생성물의 제거를 위한 연구에 기반을 마련했으며, 이를 토대로 효율이 더 좋은 마그네틱 필터를 개발할 수 있게 되었으며, 계

속적인 연구가 필요하겠다고 할 수 있겠다. 마그네틱 필터의 응용범위는 원자력발전소에서 나오는 모든 액체폐기물 처리계통에 활용 할 수 있으며 화력발전소등 기타 산업에도 얼마든지 응용 가능성이 있으므로 그 가치가 더 크다고 할 수 있겠다.

당해단계의 연구 결과로 발전소에서 발생하는 부식생성물과 비슷한 조성 과 특성을 보이는 부식생성물의 모사가 가능한 것으로 판명되었으므로, 당해 단계에서 제작된 장비를 이용하여 약간의 개량 및 보완 작업을 수행하면 여러 가지 수화학 조건이나 재료의 변화에 따른 부식생성물의 발생 거동과 그 특성에 대한 심도있는 연구의 수행이 가능할 것으로 판단된다. 이러한 연구를 통하여 고온 고압 환경하에서의 금속 재료들의 부식특성을 규명하고 최종적으로는 발전소에서 심각한 문제가 되고 있는 방사화 부식생성물의 발생 억제책을 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

본 연구에서 수행된 연구결과는 다음과 같은 분야에 활용될 수 있다.

- 국내 원전 방사선장 및 작업자 피폭 저감화
- 방사성 부식생성물 제거의 극대화
- 증기발생기 수실내 방사선량을 감소
- 원자력발전소 수화학 공정개발
- 부식생성물의 거동 및 발생 규명
- 사용후핵연료 저장조의 수질 개선
- 2차 계통 냉각수의 정화
- 효율을 극대화한 마그네틱 필터 설계

제 6 장 참고문헌

[전기탈이온 시스템을 이용한 부식생성물의 제거]분야

- [1] 광주과학기술원, 문승현, 이온교환막의 제조와 응용기술, 해외 첨단기술 동향 조사, (2002)
- [2] Winston, W. S., Sirkar, K. K., Reverse Osmosis, In Membrane handbook, pp263-389 (1992)
- [3] Song, J. H., Yeon, K. H., Cho, J. W., Moon, S. H., A Study on Production of High Purity Water for a Nuclear Power Plant Using an RO-CEDI Hybrid Proces, Preparation for Desalination (2003)
- [4] 문승현, 연경호, “전기탈이온 시스템에 의한 부식생성물 제거, 원자로 일차냉각 계통 오염 최소화 방안 연구”, 한국과학기술평가원 원자력기초연구과제 1단계 보고서 (2001)
- [5] R. Simons, Nature, Vol. 280(30), pp824-826, 1979
- [6] Kang, M. S., Choi, Y. J., Moon, S. H., Preparation and application of anion-exchange membrane having low water-splitting capability, Membrane Journal, Vol.13, No.1, pp54-63 (2003)
- [7] 한국원자력연구소, 방사선의 공업적이용기술 개발, KAERI/RR-2001/99 (2001)
- [8] 연경호, 문승현, 정철영, 서원선, 정성태, 원자력발전소의 일차 냉각수 정화를 위한 전기탈이온법의 기초연구, 대한방사선방어학회지, 제 24권 제 2호, 73-86 (1999)
- [9] Yasuda, H., Plasma Polymerization, Academic press, INC. (1985)
- [10] K.-H. Yeon and S.-H. Moon, A study on removal of cobalt from a primary coolant by continuous electrodeionization with various conducting spacers, Separation Science and Technology, Vol. 38, No. 10, pp. 2347-2371, 2003.
- [11] Herrington, R., Nafziger, L., Hock, K., Moore, R., Basic chemistry. In Flexible Polyurethane foams Herrington. R, Hock. K.; The Dow Chemical

Company: the United States of America, 1991; 2.1-2.43.

- [12] S. Rengaraj, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, Removal of Chromium from Water and Wastewater by Ion Exchange Resins, *Journal of Hazardous Materials*, 2723 (2001) 1-15
- [13] S. Rengaraj, K.-H. Yeon, S.-H. Moon, Removal of Nickel from water and synthetic nuclear power plant coolant water by ion exchange resins, *Journal of Analytical and Nuclear Chemistry*, Vol. 253, No. 2, 241-245 (2002)
- [14] S. Rengaraj, Kyeong-Ho Yeon, So-Young Kang, Jong-Un Lee, Kyung-Woong Kim, Seung-Hyeon Moon, Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation exchange resin, *Journal of Hazardous Materials*, 2831, 1-14 (2002)
- [15] Helfferich, F., Kinetics, Electrochemical Properties, In *Ion Exchange*, McGraw-Hill Book Company, the United States of America: 1962; 489-496.
- [16] K. H. Yeon, J. H. Seong, S. Rengaraj, S.H. Moon, Electrochemical characterization of ion-exchange resin beds and removal of cobalt by EDI, *Separation Science and Technology*, Vol. 38, No.2, pp439-458, 2003
- [17] Netzer A, and Hughes D.E. Adsorption of copper, lead and cobalt by activated carbon. *Water Research*. 1984, 18, 927-933.
- [18] Rengaraj, S. Moon, S. H. Kinetics of adsorption of Co(II) removal from water and wastewater by ion exchange resins. *Water Research*. 2002, 36(7), 1783-1793.
- [19] Kyeong-Ho Yeon, Jin-Woo Lee, Jae-Suk Lee, Seung-Hyeon Moon, Preparation and Characterization of Cation Exchange Media based on Flexible Polyurethane Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, No. 7, pp.1773-1781, 2003.
- [20] Thate, S.; Specogna, N.; Eigenberger, G. A comparison of different EDI concepts used for the production of high-purity water. *Ultrapure Water*, 1999, OCTOBER, 42-56.

- [21] Goffin, C. and Calay, J. C. Use of continuous electrodeionization to reduce ammonia concentration in steam generators blow-down of PWR nuclear power plants, *Desalination*. 2000, 132, 249-253.
- [22] Ganzi, G. C. Electrodeionization for high purity water production. *AIChE SYMP. SERIES* (Sirkar, K. and Lloyd, D. ED.,NY), 1988, 84 (261), 73-83.
- [23] Ganzi, G. C.; Wood, J. H.; Griffin, C. S. Water purification and recycling using the CDI process. *Environmental Progress*, 1992, 11 (1), 49-53.
- [24] Ganzi, G. C.; Egozy, Y.; Giuffrida, A. J. High purity water by Electrodeionization performance of the ionpure continuous deionization system. *Ultrapure water*. 1987, APRIL, 43-50.
- [25] Severa, J.; Bar, J. Fundamentals of radioactive contamination and general principles of decontamination. In *Handbook of Radioactive Contamination and Decontamination*; Elsevier: Amsterdam- Oxford-New York-Tokyo, 1991; *Studies in Environmental Science Vol. 47*, 21-26.
- [26] Mulder, M., Transport in membranes, In *Basic principles of membrane technology*; Kluwer Academic Publishers: Netherlands, 1996; 210-271
- [27] Winston Ho. W. S. Sirkar. K. K. Dead-end microfiltration: application, design, and cost. In *Membrane Handbook* Goel. V. Accomazzo. M. A. DiLeo. A. J. Meier. P. Pitt. A. Pluskal. M. Kaiser. R.,Eds.;Van Nostrand Reinhold: New York, 1992; 506-570.
- [28] Walters, W.R.;Weiser, D.W.; Marek, L.J. Concentration of Radioactive Aqueous Wastes. *Industrial and Engineering Chemistry*. 1955, 47 (1): 61-67.
- [29] 전력연구원, 원자로 정지시 일차측 화학처리 공정 개발. KEPRI Tech. Rep. TR.95ZJ17.97.81, (1997).
- [30] ABB Combustion Engineering, Chemistry Manual GENPD-280, Younggwang Units 3 and 4, Nuclear steam supply system, Revision No. 1, section 3. Primary water (1994).
- [31] EPRI, Chromium Coatings to Reduce Radiation Buildup,

EPRI-TR-100853(1992)

- [32] EPRI, An Assessment of Chromium Coatings to Reduce Radiation Buildup, EPRI TR-107224 (1996).
- [33] R.H. Assay, et al., Effect of Surface Treatments on Radiation Buildup in Steam Generators, Volume 1: Manway Seal Plate Tests in the Chinon B1 PWR, EPRI TR-100059, EPRI (Electric Power Research Institute) (1991).
- [34] EPRI, Identifying Prospective Antifouling Coatings for Venturis, EPRI TR-101256 (1992).
- [35] EPRI, Chromium Coatings to Reduce Radiation Buildup, EPRI TR-105813 (1995).
- [36] P. A. Jacqnet, Met Review 1 (1956) 156.
- [37] V. Voort, Metallography; Principles and Practice, McGraw-Hill, New York (1986) 119.
- [38] Denny A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall, 1992.
- [39] NACE, *Corrosion Basics*, McGraw-Hill, 1984.
- [40] J. R. Schully, Corrosion, 13 (1987) 212.

[마그네틱 필터 시스템을 이용한 부식생성물의 제거]분야

- [1] 성기방외, "원자로 정지시 일차측 화학처리 공정개발", 전력연구원,1997
- [2] Han, Byung-Sub,"Analysis of corrosion product transport in PWR primary system under non-convective condition",KAIST,1992
- [3] "원자력발전소 표준화설계를 위한 조사용역 제16권", 한국전력공사,1998.
- [4] J. Robertson, "Modeling of Corrosion and Corrosion Release in PWR Primary Circuit", Proceedings of Int. Conference on Water Chemistry of Nuclear Power System5, BNES, London, 1989
- [5] 송민철, "장주기 운전을 고려한 가압경수로 방사화부식생성물 평가연구", KAIST, 1999
- [6] 이건재, 송민철, "원전일차냉각계통내 방사화부식생성물 평가 기술자문보고서", KOPEC, 1998
- [7] 송명재외, "원전1차계통 방사선량 감소기술 개발", KRC-90N-J04, 한국전력공사, 1993
- [8] EPRI, "PWR Primary Water Chemistry Guidelines:Revision3", EPRI TR-105714, 1995
- [9] 김광윤외,"자성재료학",반도출판사, 1993
- [10] 이건재 외, "폐기물 처리건물 최적화 및 동선분석", 한국전력공사, 1999.2
- [11] C. J. Wood, "Zinc injection to control radiation buildup at BWRs : Plant demonstrations," EPRI NP-6168, Jan., (1989)
- [12] Robert W. Fox, "Introduction to fluid mechanics", John Wiley & Sons, INC.,1994
- [13] Urs Hafeli, "Scientific and Clinical Applications of Magnetic Carriers", Plenum Press, 1997
- [14] John R. Reitz, "Foundations of Electromagnetic Theory", Addison-Wesley, 1993

- [15] "CRUD separator performance test", JAERI-M 88-269, 1988
- [16] KEPRI, 원전 1차계통 방사선량 감소기술 개발, KRC-90N-J04, 1993
- [17] Y.L. SANDLER and R.H.KUNIG, Nucl. Sci. Eng., 64, 866 (1977)
- [18] Y.L. SANDLER and R.H.KUNIG, Nucl. Sci. Eng., 77, 211 (1981)
- [19] D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Prentice-Hall, 1996
- [20] A.K. Strasser, J. Santucci, "Corrosion Product Buildup on LWR Fuel Rods", EPRI NP-3789, 1985