

'95 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

LOMI 제염제의 전기화학적 제조시 PICOLINIC ACID 첨가의 영향

박상윤, 문제권, 심준보, 최왕규, 정중현, 오원진

한국원자력연구소

요 약

LOMI 제염제의 전기화학적 제조과정 중 전하운반체의 역할 및 V^{3+} 이온의 침전현상을 방지하기 위하여 첨가되는 과량의 formic acid 는 제염제 제조시에는 중요한 역할을 하지만 제염 폐기물의 양을 증가시키는 요인이 되기도 한다. EPRI 공정에서는 formate : V 의 비율(FVR)이 10:1 인 조건에서 V^{2+} -formate 를 제조한 후 음이온 교환 수지를 이용하여 과량의 formate 를 제거하는 공정을 사용한다. 이러한 방법으로 줄일 수 있는 FVR의 한계가 약 2.5 : 1 이다. 본 연구에서는 제염제 중 formate 의 양을 더욱 줄일 수 있는 방법으로써 V^{2+} -formate 제조시 용액 중에 picolinic acid 를 미리 첨가하는 영향을 조사하였다. VO^{2+} 이온의 농도가 0.1 M 일 때 FVR 를 1.5:1 까지 줄일 수 있음을 확인하였다.

1. 서론

원자력시설 계통 내부의 화학제염기술 중에서 전세계적으로 가장 널리 이용되고 있는 기술 중의 하나가 LOMI 제염기술이다. 이 기술은 환원력이 강한 저 산화가 금속이온을 이용하는 기술로써 환원속도가 매우 빠르기 때문에 1985 년 이후 미국에서 모든 제염 중 약 90% 를 차지할 정도로 많이 적용되어 온 기술이다[1].

LOMI 제염기술은 제염속도는 빠르나 다른 화학제염기술에 비해 제염시 발생하는 폐기물의 양이 비교적 많은 단점이 있다. 그래서 EPRI 를 중심으로 LOMI 제염시 발생하는 방사성 폐기물을 최소화하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 그 첫째는 LOMI 제염제 제조시 사용되는 화학제를 최소화시키려는 연구이고, 둘째는 LOMI 제염제를 재생시켜 반복 제염시 재생 제염제를 사용함으로써 제염시 발생하는 폐기물을 감소시키려는 연구이다[3]

전형적인 LOMI 제염제의 경우 1 mole 의 Fe^{3+} 이온을 용해시키기 위해 1 mole 의 V^{2+} 이온, 6 mole 의 picolinic acid 그리고 10 mole 의 formic acid 가 필요하다. 이들 중 formic acid 는 제염제 제조를 용이하게 하기 위하여 과량이 사용된다. 즉 전기 화학적으로 VO^{2+} 이온을 V^{2+} 이온으로 환원시킬 때 전하 운반체의 역할을 용이하게 하기 위해서, 또한 중간 생성물으로써 V^{3+} 이온의 침전을 방지하기 위하여 과량의 formic acid 가 필요하다[4]. 그런데 일단 V^{2+} 이온이 제조된

후에는 이 과량의 formic acid 가 필요 없게 되며 오히려 이 과량의 formic acid 는 제염후 폐기 물을 증가시키는 요인이 되고 있다. 왜냐하면 이 과량의 formic acid 는 제염 종료 후에 사용되는 이온교환수지의 양을 다음과 같은 두 가지 면에서 증가시키기 때문이다. 첫째로 제염폐액 중에 존재하는 과량의 formate 자체를 제거하기 위하여 음이온 교환 수지가 증가되며, 둘째로 제염 용액의 pH 를 조절하는 데 이 과량의 formate 때문에 많은 양의 NaOH 첨가되고 제염 후 용액중 Na^+ 이온은 양이온 교환 수지의 처리용량을 감소시키기 때문이다. 이 문제를 개선하기 위하여 EPRI 를 중심으로 진행된 연구에 의하면 Picolinate : V 의 비율(PVR)은 3 : 1, FVR 의 비율은 2.5 : 1 까지 낮출 수 있다고 보고하고 있다[2,3].

그런데 EPRI 공정에서는 FVR 의 비율이 10 : 1 인 조건에서 V^{2+} -formate 를 제조한 후 음이온 교환 수지를 이용하여 과량의 formate 를 제거하는 공정을 사용한다. 이러한 방법으로 줄일 수 있는 FVR 의 비율의 한계가 약 2.5 : 1 이다. 이렇게 제조된 V^{2+} -formate 를 picolinic acid 와 함께 제염계통에 주입하고 NaOH 로 pH 를 조절하여 제염을 수행하게 된다. 그러므로 이러한 방법으로 제조된 제염제의 경우 최소의 FVR 의 비율은 2.5:1 이 된다.

본 연구에서는 제염제 중 formate 의 양을 더욱 줄일 수 있는 방법으로써 V^{2+} -formate 의 전기화학적 제조시 용액 중에 picolinic acid 를 미리 첨가하는 것을 cyclic voltammetry 방법으로 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

가. V^{3+} -picolinate 의 침전 특성

EPRI 보고서에 의하면 VO^{2+} 이온이 V^{2+} 이온으로 환원되는 동안 생성되는 V^{3+} 이온의 침전을 방지하기 위하여 제염제 제조용액 중에 과량의 formic acid 가 필요하다고 보고하였다[3,4]. 본 연구에서는 FVR 의 비율을 1.5:1 정도로 낮게하고 과량의 formate 대신 적당량의 picolinic acid 를 첨가하여 제조과정 중에 V^{3+} -picolinate 의 침전형성 여부를 조사하였다. 또한 본 연구를 통하여 이미 개발된 컴퓨터 코드를 이용하여 V^{3+} , $\text{V}(\text{Pic})^{2+}_1$, $\text{V}(\text{Pic})^+_2$, $\text{V}(\text{Pic})_3$ 그리고 $\text{V}(\text{Pic})_2(\text{OH})$ 등의 이온 분포 및 $\text{V}(\text{OH})_3$ 침전의 발생 가능성을 이론적으로 조사해 보았다.

나. Cyclic Voltammetry

VO^{2+} 이온을 환원시켜 V^{2+} 이온을 제조할 때 과량의 formate 대신 적당량의 picolinic acid 첨가에 의한 영향을 평가하기 위하여 주로 cyclic voltammetry 방법을 이용하였다. 실험에 사용된 potentiostat 는 EG&G PAR사의 M273을 사용하였고 working electrode는 동사 제품 M303A 의 hanging mercury drop electrode (HMDE)를, counter electrode는 Pt를, 그리고 reference electrode는 Ag/AgCl 을 사용하였다. 전극전위 및 주사속도를 제어하기 위하여 PC 및 M270 software를 이용하였다.

시약은 Aldrich사 제품 $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)를 사용하였고, 지지전해질은 Yakuri사의 GR-930-

급 formic acid를 사용하였다. 그리고 picolinic acid 는 Eastman Kodak Co. 제품 GR 급 시약을 사용하였다. 실험시 용존 산소에 의한 영향을 방지하기 위하여 N₂ 기체를 용액 중에 통과시켰다.

1.5 M formic acid 에 1 M 의 VO²⁺ 이온을 용해시켜 저장용액으로 사용하였다. 또 다른 저장용액으로써 1 M picolinic acid 를 사용하였다. 이 두 가지 저장용액을 적절한 비율로 섞어서 실험하였으며 10 M NaOH 용액으로 용액의 pH 를 맞춘 다음 N₂ 기체로 용존 산소를 제거하고 수은전극, 보조전극 및 기준전극을 설치하여 cyclic voltammogram 을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

가. V³⁺-picolinate 의 침전

Fig. 1 은 0.1 M V³⁺ 이온과 0.15 M picolinic acid 가 혼합된 계에서 pH 변화에 따른 V³⁺-picolinate 이온 종들의 분포를 컴퓨터 코드에 의해 계산하여 구한 그래프이다. 용액의 pH 가 2 ~ 4.5 영역에서 V³⁺ 이온은 전체 바나듐의 20 ~ 25 % 임을 알 수 있다. Fig. 2 는 이와 같은 방법으로 구한 V³⁺ 이온의 침전 가능성을 조사하기 위하여 [V³⁺]×[OH⁻]³ 의 값과 V(OH)₃ 의 용해도를 비교한 그래프이다. PVR 이 3 : 1 인 경우에는 침전발생 가능성이 없으며, PVR 이 2 : 1 인 경우에는 pH < 3.7 에서, PVR 이 1.5 : 1 인 경우에는 pH < 3.2 에서 그리고 PVR 이 1 : 1 인 경우에는 pH < 3.0 에서 각각 침전이 발생되지 않음을 알 수 있다. 즉 PVR 이 1 : 1 ~ 3 : 1 인 경우 용액의 pH 를 적절히 유지시켜 줌으로써 용액의 침전을 방지할 수 있다. 그러므로 제염제 제조시 V³⁺ 이온의 침전을 방지하기 위하여 FVR이 10 : 1 이 되도록 과량의 formate 를 첨가하는 대신 제염시에 첨가되는 picolinic acid 를 제염제 제조시 미리 첨가함으로써 폐기물을 줄일 수 있을 것이다.

나. Picolinic Acid 가 환원 전류에 미치는 영향

Fig. 3 은 1 M 의 formic acid(a) 및 1 M formic acid + 0.02 M picolinic acid(b) 용액 중의 수은전극(HMDE)에서 얻은 cyclic voltammogram 들이다. 이때 용액의 pH 는 모두 3.0 이다. Formic acid 만 존재하는 용액에서는 약 -1.4 V 이하에서 갑자기 전류 값이 증가하며, forward scan 과 backward scan 의 전류 값이 거의 같아 전형적인 비가역반응의 파형을 보여주고 있다. 이것은 용액 중 H⁺ 이온의 농도에 의존하여 H⁺ 이온의 환원반응에 의한 전류임을 알 수 있다. 그런데 formic acid 에 0.02 M picolinic acid 를 첨가한 경우는 약 -0.9 V 에서부터 급격히 전류가 흘러서 -1.15 V에서 피크가 발생하였고, 또한 H⁺ 이온의 환원 파형도 약 270 mV 정도 양극 쪽으로 이동하였다.

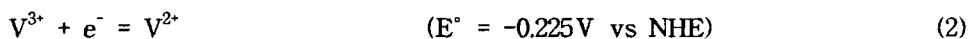
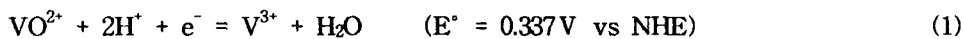
Fig. 4 는 picolinic acid 의 해리상수 값 6.17×10^{-6} 을 가지고 구한 HPic/(HPic+Pic⁻) 의 값과 피크전류의 값을 pH 변화에 따라 나타낸 그래프이다. 여기서 피크전류의 값은 용액 중 해리되지 않은 picolinic acid 의 농도와 비례함을 알 수 있으며, 또한 pH > 6.0 이상에서는 picolinate

의 영향이 거의 없는 것을 알 수 있다.

다. VO^{2+}/V^{3+} -picolinate 의 영향

Fig. 3 의 (c) 및 (d) 는 picolinate 의 영향을 알아보기 위하여 1 M formic acid + 0.02 M picolinic acid + 0.01 VO^{2+} (c) 및 1 M formic acid + 0.01 VO^{2+} (d) 계에서 각각 얻은 cyclic voltammogram 들이다. 이때 용액의 pH 는 3.0 이었다. 용액 중에 picolinic acid 가 없는 (d) 의 경우는 -1.3 V 근처에서 약 200 μA 정도의 cathodic peak 가 형성되었으며 anodic peak 는 매우 작은 비가역반응의 과형을 보여주고 있다. 그러나 이 용액에 0.02 M 의 picolinic acid 가 첨가된 (c) 의 경우는 - 0.7 V 근처에서 가역피크와 유사한 피크 쌍이 형성되었고, - 1.1 ~ -1.2 V 근처에서 형성되는 HPic 의 피크전류는 350 μA 에서 250 μA 로 감소하였다. 이것은 용액 중의 pH 가 3.0 으로 서로 같지만, VO^{2+} 이온이 존재하는 경우는 그것들이 picolinate 와 착화물을 형성함으로써 HPic 의 농도가 감소하였기 때문으로 판단된다. VO^{2+} 이온의 피크전류는 picolinate 가 없는 경우 약 200 μA 에서 picolinate 가 첨가됨으로써 약 100 μA 로 감소하였지만, 피크의 위치는 -1.3 V에서 -0.74 V 로 이동하였다.

Fig. 5 는 VO^{2+} -picolinate 와 V^{3+} -picolinate 에 대한 cyclic voltammogram 을 비교한 그림이다. 여기서 용액중의 pH 는 각각 1.5(a), 2.0(b) 그리고 3.0(c) 이다. (a) 의 경우 VO^{2+} -picolinate 의 cathodic curve에서 피크가 I, II 및 III 세 개가 나타났다. 전술한 바와 같이 피크 III 는 HPic 와 관련된 피크이고 바나듐이온 들과는 무관한 피크이다. 그런데 V^{3+} -picolinate 의 cathodic curve 에서는 HPic 와 관련된 피크 III 를 제외하고는 단일 피크 II 만 형성됨을 알 수 있다. Fig. 6 은 용액의 pH 변화에 따른 피크 I 및 II 의 위치변화를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 나타난 바와 같이 피크 II 는 pH 에 무관하고 피크 I 은 pH 가 증가할수록 음극 쪽으로 이동됨을 알 수 있다. 그런데 VO^{2+} 이온 및 V^{3+} 이온의 산화환원 방정식은 다음과 같다[5].



즉 V^{3+} 이온의 환원반응은 용액 중의 수소이온과 무관한 반응이므로 피크 II 는 (2) 식과 관련된 피크이며, 피크 I 은 (1) 식과 관련된 피크로 판단된다.

이와 같은 관점으로 Fig. 5 및 Fig. 6 을 관찰하면 VO^{2+} 이온의 환원피크가 picolinic acid 가 첨가됨으로써 0.7 V 정도 양극 쪽으로 이동되며 VO^{2+} 이온의 환원에 대한 overpotential을 감소시켜 환원반응이 용이하게 됨을 알 수 있다. 그런데 이 경우 전극전위를 피크 III 가 일어나지 않는 범위에서 조절하여야 한다. 그렇지 않으면 전극반응이 바나듐 이온의 환원과 HPic 에 의한 반응이 경쟁적으로 일어나 효율감소를 유발할 것이다.

라. Formic Acid 농도의 영향

Fig. 7 은 VO^{2+} 이온 농도를 0.1 M, picolinic acid 를 0.2 M 까지 증가시키고 formic acid

를 1 M(a) 및 0.15 M(b) 로 변화시키며 얻은 cyclic voltammogram 이다. FVR 이 10:1에서 1.5:1 로 감소한 경우에 바나듐의 피크전류가 830 μ A에서 725 μ A 로 약간 감소하였으나 HPic 의 피크전류도 감소하였으며, 이것은 제염제 제조시 오히려 유리한 점으로 작용할 것으로 판단된다.

4. 결 론

기존 LOMI 제염제 제조공정에 formic acid의 양을 줄이고 picolinic acid 를 대신 첨가하여 VO^{2+} 이온의 환원특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

가. 바나듐 이온을 첨가하지 않고 formic acid 에 picolinic acid 를 첨가한 용액에서 얻은 cyclic voltammogram 은 - 1.15 V 근처에서 피크전류가 형성되었는데 이것은 용액 중 해리되지 않은 HPic 의 농도에 비례하며, 이 피크는 pH > 6.0 인 용액에서 사라졌다. 그러므로 picolinic acid 가 포함된 용액에서 LOMI 를 제조할 때에는 이 피크가 형성되기 이전의 전극전위로 조업을 하든지 혹은 pH < 6.0 인 용액에서 제조하는 것이 효과적이었다.

나. VO^{2+} -formate 계에 picolinic acid 가 첨가됨으로써 VO^{2+} 이온의 환원피크가 0.7 V 정도 양극 쪽으로 이동하였으며 VO^{2+} 이온 환원에 대한 overpotential 이 감소함을 알 수 있었다.

다. VO^{2+} 이온 농도가 0.1 M, PVR 이 2:1 인 경우 FVR 이 1.5 : 1 인 용액의 피크전류는 10 : 1 인 용액에 비해 12 % 정도 감소한 것으로 나타났으나, 제염제 제조시 용액의 교반, 전극 표면적의 확대 등으로 충분히 보상할 수 있을 것이다.

참고문헌

1. H. Ocken and C.J.Wood, "Radiation-Field Control Manual-1991 Revision", EPRI TR-100265, Electric Power Research Institute(1992).
2. C. J. Wood, " Reformulation of the LOMI Chemical Decontamination Reagent ", EPRI NP-7276, Electric Power Research Institute(1991).
3. C.J.Wood and C.N.Spalaris, "Sourcebook for Chemical Decontamination of Nuclear Power Plants", EPRI NP-6433, Electric Power Research Institute(1989) (1992).
4. D. Bradbury, M.G. Segal, R.M. Sellers, T. Swan and C. J. Wood, " Development of LOMI Chemical Decontamination Technology", EPRI NP-3177, Electric Power Research Institute (1983).
5. A.J.Bard and R.L.Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, NY, USA(1980)

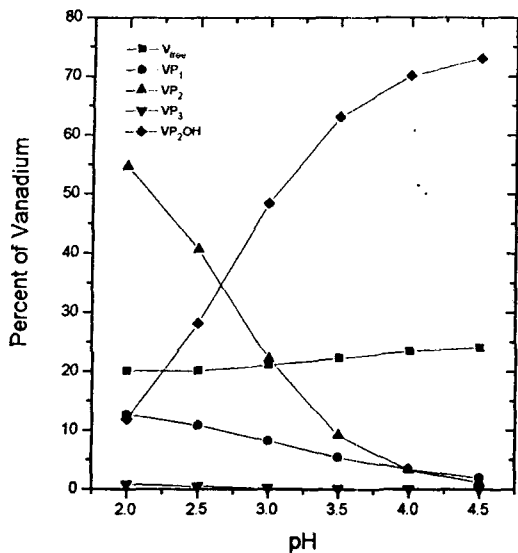


Fig. 1. Distribution of Vanadic Picolinate Species. (Total vanadium = 100 mM, PVR = 1.5:1)

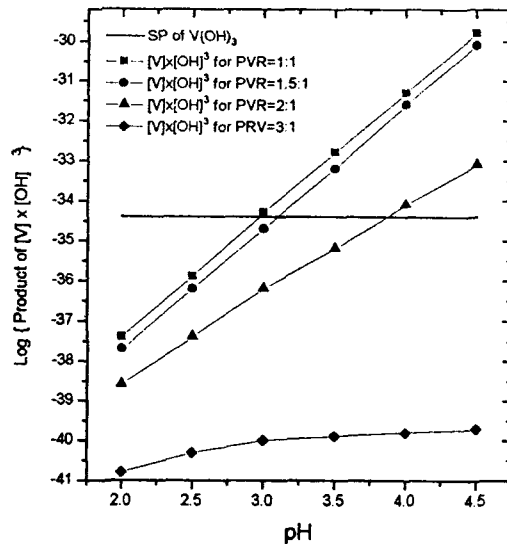


Fig. 2. Solubility Product of Vanadic Hydroxide. (Total vanadium = 100 mM)

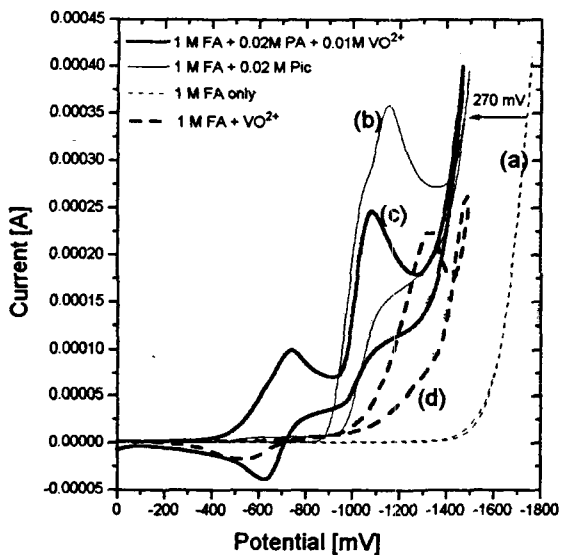


Fig. 3. Effect of Picolinic Acid on the Cyclic Voltammogram of 1 M Formic Acid and 0.01 VO₂⁺

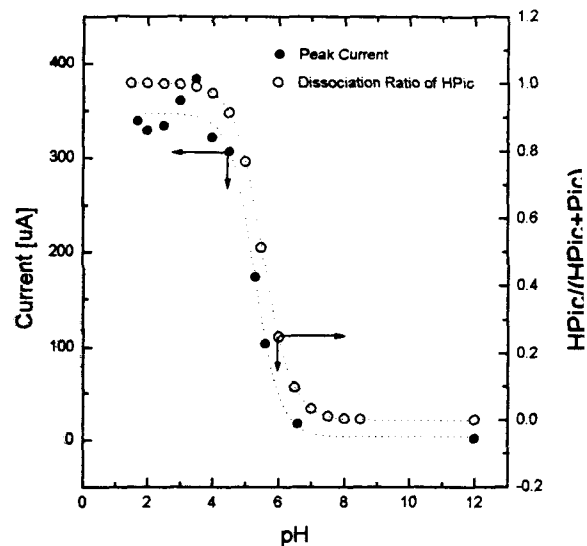


Fig. 4. Correlation between Peak Current and Dissociation Ratio of Picolinic Acid. (1 M Formic Acid + 20 mM Picolinic Acid)

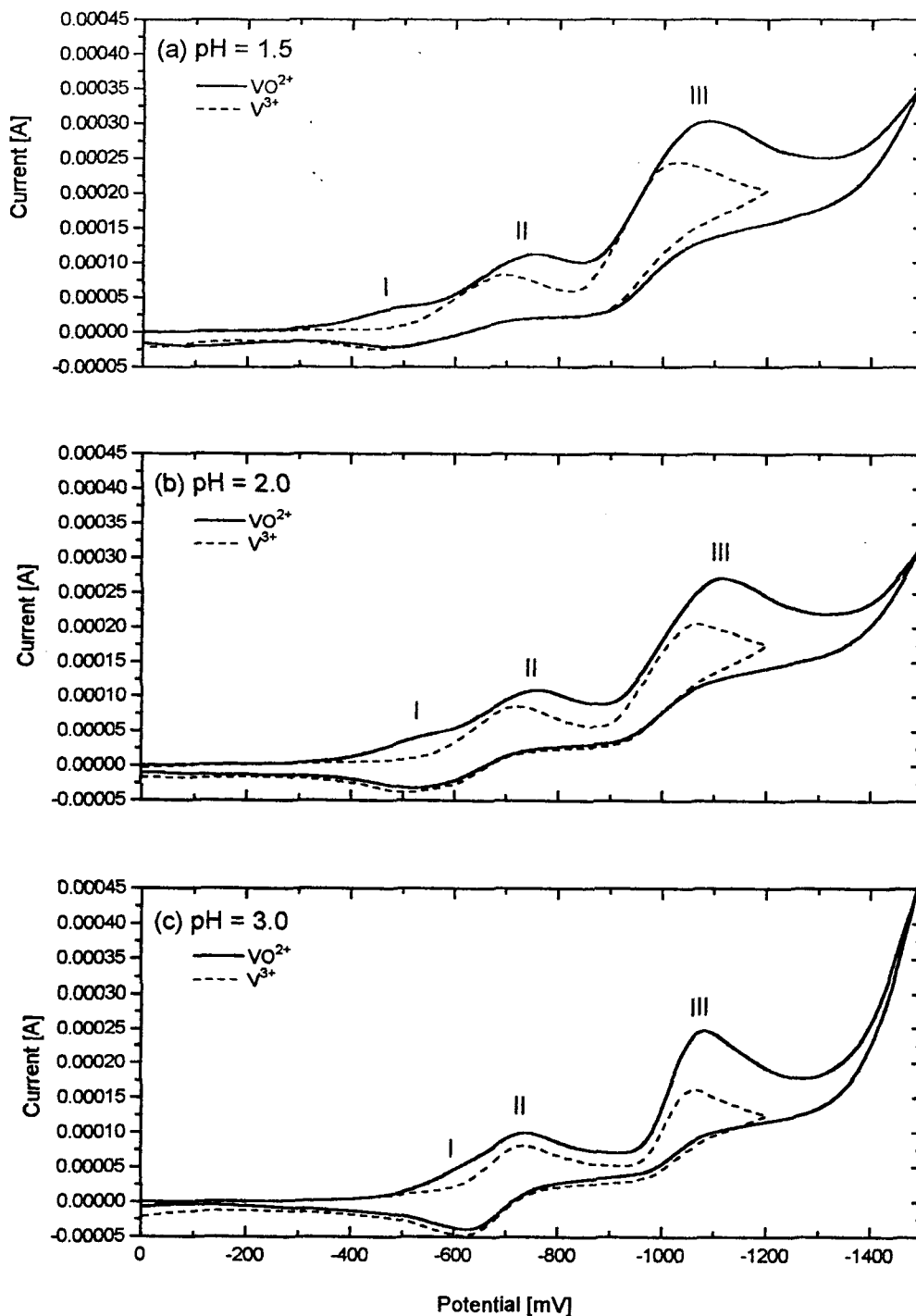


Fig.5. Effect of pH on the Cyclic Voltammogram of 0.01 M VO^{2+} and V^{3+} in the Solution of 1 M Formic Acid and 0.02 M Picolinic Acid.

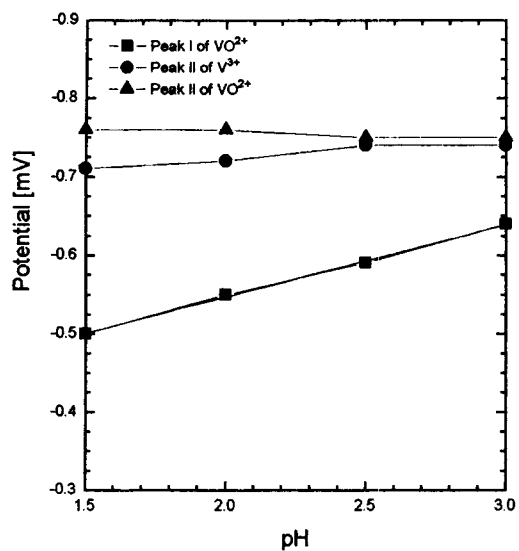


Fig.6. Effect of pH on the Reduction Peak Potential of Vanadium Ions.

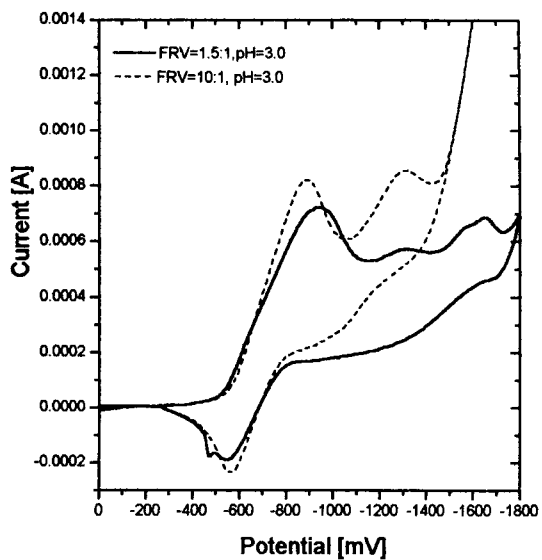


Fig.7. Comparison of Cyclic Voltammograms for High Formate(FVR=10:1) and Low Formate(FVR=1.5:1) ($VO_2^+ = 0.1$ M, Picolinic Acid = 0.2 M)