

수지층전식 전기투석 재생조를 이용한 LOMI 제염폐액의 전기화학적 재생연구

심준보^o, 박상운, 문재권, 오원진
한국원자력연구소
김종득
한국과학기술원

요 약

실증규모의 수지층전식 전기투석 재생조를 사용하여 농축음극액내 바나듐의 전기화학적 환원 방법에 의한 재생거동을 조사하였다. 전기투석 분리재생 종료후 남아있는 개미산용액을 전해액으로 사용한 농축음극액내 전기투석된 철 및 코발트는 음극액의 pH를 약 4.3내외로 조절하면 전해환원에 의해 전착, 제거된다. 또한 농축음극액내 바나듐은 +2가로 전해환원되어 착화물을 이루고 있는 Vanadous picolinate 형태로 존재하기 때문에 음극액은 농축된 LOMI 제염제로 재생된다. 이 전해환원에 의한 농축음극액의 재생방법은 제염폐액의 전기투석 분리재생 후 피콜리네이트 착화제만을 재사용하는 기존의 재생개념보다 더욱 효과적으로 제염폐액을 재생시켜 재활용할 수 있는 방사성폐기물의 감용효율이 큰 향상된 제염폐액 재생공정이다.

1. 서 론

방사성물질로 오염되어 원자로계통 내부표면에 침적된 금속산화물 피막을 용해, 제거시키는 화학제염기술 가운데 LOMI 제염공정은 1985년 이후 미국을 비롯한 원자력발전소의 제염에 60회 이상 적용되어 온 제염기술이다[1~3]. 또한 이 제염공정은 사용후핵연료의 피복관 외부제염 및 수송용기의 내부제염에도 활용되고 있다. 그러나, 화학제염에 의해 발생되는 다량의 방사성폐기물은 제염의 경제성을 크게 저하시키는 요인이 되고 있다.

재생성 LOMI 제염기술은 제염폐액으로 부터 방사성핵종 및 금속이온을 제거시키고 착화제를 재생시켜 다시 제염에 반복 사용함으로써 제염폐기물 발생량을 줄일 수 있는 새로운 방법이다[4, 5]. 방사성폐기물은 대부분이 유기물이 거의 없는 금속 입자상태로 되어 처분 안전성이 향상되며 폐기물 부피도 매우 작아지게 된다. 또한 착화제를 재생시켜 반복 사용함으로써 처분될 착화제양 및 폐수지 용적이 크게 감축되므로 제염의 경제성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 그러나 기존의 제염폐액 재생방법은 LOMI 제염제의 주성분인 바나듐의 재생은 배제되어 있어 LOMI 제염공정 적용시 마다 새로 제조된 Vanadous-formate 제염제를 사용해야 하기 때문에 제염폐기물을 더욱 감용시키기 위해서는 바나듐의 재생이 요구된다.

본 연구에서는 양이온교환수지가 충전된 실증규모의 수지층전식 전기투석 재생조 1개를

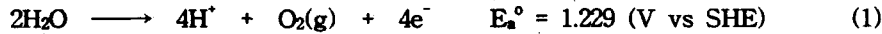
사용하여 LOMI 제염폐액내 피콜리네이트 및 바나듐을 재생시키는 실험을 하였다. 전기투석 분리재생후 나오는 농축음극액을 추가의 공정이나 장치없이 전기투석 조업중 재생조내에서 즉시(in-situ) 처리하여 음극액내 오염금속이온 및 핵종을 제거하고 폐기될 바나듐을 환원시켜 재생하고자 하였다.

2. LOMI 제염폐액의 전기화학적 재생

2-1. LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생 반응

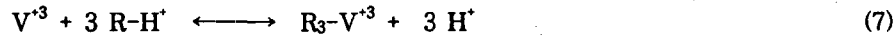
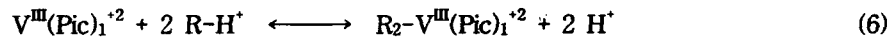
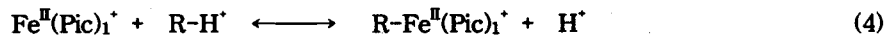
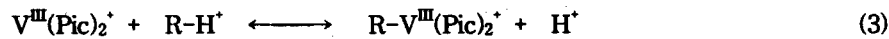
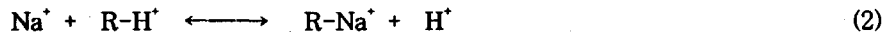
LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생이 진행될 때 3-compartment 구조를 갖는 수지가 충전된 전기투석 재생조내 양극실, 2장의 양이온교환막 사이의 중앙부 양이온교환수지층 및 음극실에서 일어나는 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

- 양극반응(산성용액):



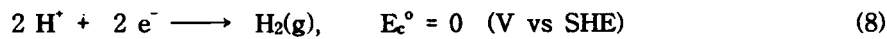
- 중앙부 수지층에서의 반응:

LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생시 재생조내 수지층에서는 아래식과 같은 양이온교환반응(→) 및 수지재생반응(←)이 계속 일어난다.



- 음극반응:

- 음극액이 산성:

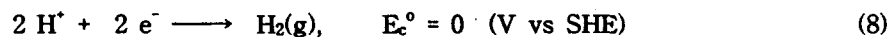


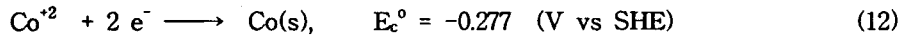
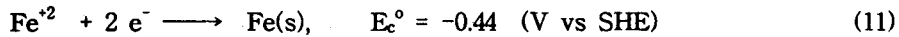
- 음극액이 중성:



2-2. 농축음극액의 전기화학적 재생 반응

LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생시 제염폐액으로 부터 제거된 바나듐, 오염금속이온 및 핵종 등은 음극실로 전기투석되어 음극액에 농축된다. 따라서 농축음극액의 전해 환원 방법에 의한 재생은 음극액의 pH를 약 4~4.5의 범위로 유지시켜 주므로써, 아래에 나타낸 여러가지 음극액내 환원반응에서 수소이온의 농도를 다른 양이온종의 농도에 비해 상대적으로 매우 작게 유지시켜 주어 음극 환원반응을 바나듐의 전해환원($\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$) 반응을 비롯하여 철 및 코발트 이온종의 전해환원에 의한 전착반응을 우세하게 유도하여 음극액으로 부터 오염금속이온 및 핵종을 분리하는 것이다.





3. 실험

재생실험 장치는 이미 보고된 것과 동일한 구조이다[6, 7]. 수지가 충전된 전기투석 재생조의 격막은 양이온교환막을 선택적으로 투과시킬 수 있는 Nafion-450 양이온교환막을 사용하였다. 양극재료는 DSA양극(티타늄판에 백금족 산화물피막이 피복된 산업용 양극)을 사용하였고 음극재료는 스테인레스강(S.S. 304)판을 사용하였다. 양이온교환막 및 전극의 유효면적은 264cm^2 (W, $11\text{cm} \times \text{L}$, 24cm)이다. 양극실, 음극실 및 중앙부의 두께는 3mm로 유지하였다. 재생실험에 사용한 모의 LOMI 제염폐액은 V(III) 6mM, Fe(II) 4.8mM이고 바나듐대 Picolinate의 비가 1:3인 low picolinate용액의 조성이며, 실험실에서 시약을 사용하여 일정농도로 제조한 것이다. 제염폐액내 바나듐대 formate의 비는 low formate 용액인 1:3 모의폐액으로 제염시 주된 핵종인 Co-60의 거동을 살펴보기 위하여 코발트 이온을 바나듐 농도의 10%인 약 0.6mM이 되도록 첨가하였다. 전기투석 전류밀도는 80 mA/cm^2 이며, 제염폐액 공급유량은 약 23ml/min 로 하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 실증용 재생조를 이용한 LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생

바나듐 농도, $V=6\text{mM}$ 인 모의 LOMI 제염폐액($V^{3+}: \text{Fe}^{2+}: \text{Pic}^{-} = 1: 0.8: 3$ 의 몰비율)의 용액평형에 대한 이온종의 분포곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 모의 LOMI 제염폐액을 전기투석 분리재생시킬 때 재생조를 통과해 나오는 여액의 pH는 약 1.6 정도로 유지된다. pH 1.7~1.8 범위에서 바나듐이온의 경우 $V^{III}(\text{Pic})_2^{+}$ 형태의 착화물이 약 70%이고 철이온은 picolinate와 결합하지 않은 Fe^{2+} 이온이 약 85%이다. 따라서 모의 LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생시 중앙부의 수지층으로부터 음극실로 전기투석되는 양이온종의 형태는 바나듐은 주로 $V^{III}(\text{Pic})_2^{+}$ 형태로, 철 및 나트륨은 Fe^{2+} 및 Na^{+} 이온의 상태인 것으로 판단된다. Fig. 2는 모의 LOMI 제염폐액의 전기투석 분리재생성을 나타낸 그림이다. 이미 보고한 공정변수비 알파(α)값을 0.2이하가 되도록[6] 조업조건(전류밀도 80mA/cm^2 , 공급유량 23ml/min)이 유지되면 전기투석 분리재생에 의해 LOMI 제염폐액내 바나듐, 철 및 코발트 이온의 95% 이상이 제거됨을 보여준다.

4-2. 농축음극액내 바나듐의 전기화학적 재생

1) 전기화학적 침전분리 방법에 의한 재생

전기화학적 침전분리 방법에 의한 음극액내 바나듐이온의 재생성을 조사하는 실험을 개미산 음극액을 사용하여 실시하였다. 초기 음극액의 pH 값을 조절하므로써 음극액의 pH를 전기화학적으로 증가시켜 산성에서 알칼리성으로 변화시켜 주어 오염금속 이온종과 핵종을 침전물로 만들어 제거시킬 수 있다[7]. 그러나 이와같은 농축음극액의 재생시에는 오염금

속이온과 핵종이 분리된 바나듐이온을 +2가 상태로 전해환원시켜 주는 추가공정이 뒤따라야 한다. Fig. 3은 침전분리 방법에 의한 재생시 음극액의 pH변화를 기록한 결과이다. Fig. 4에는 전기투석 분리재생시 음극실로 전기투석된 양이온종의 농도를 측정하여 나타내었다. 그림에서 점선은 이론적으로 예측한 전기투석된 양이다. 음극액이 10시간 경과 후에는 알카리성으로 바뀌어 철이나 코발트이온은 침전된 것으로 볼 수 있으나 바나듐의 양이 기대치보다 매우 작은 것으로 나타났다. 전기투석 시간이 충분히 경과한 후에도 농도가 증가하지 않는 까닭은 음극액내 바나듐의 농축도가 증가할 경우 비록 바나듐이 착화물 형태로 존재한다 하더라도 알카리성 용액에서는 용해도 평형관계에 의해 용액중에 존재할 수 있는 바나듐의 양이 큰 제약을 받기 때문인 것으로 판단된다.

2) 전해환원 방법에 의한 재생

음극액으로 초기에 1M-HCOOH 용액을 사용하고 전기투석 처리시간 동안에 pH 값을 약 4.0~4.3 정도로 유지시키기 위하여 음극액의 pH를 기록계를 사용하여 계속 감시하면서 주기적으로 개미산 시약을 pH 4.0 이후부터 거의 매 30분당 2ml를 (4ml/hr 첨가속도로) 음극액에 첨가하였다. 이와같은 조업조건의 선정배경은 음극액내 바나듐의 농도를 최대한 유지시키고 반면에 수소이온의 농도를 가급적 낮게 유지하기 위한 것이다.

Fig. 5는 LOMI 제염폐액을 전기투석 처리하는 동안 음극액내 pH 변화를 연속적으로 측정된 결과이다. 전기투석실험 시작 5시간 이후부터는 음극액의 pH가 약 4.3 내외로 실험 종료시 까지 조절되고 있다. Fig. 6은 음극실로 전기투석되는 양이온종의 양을 시간에 따라 분석한 결과를 나타낸 것이다. 1시간 이후부터 철 및 코발트이온의 음극액내 농도가 급격히 감소되는 까닭은 음극액의 pH가 3.2 이상(수소이온 농도 <0.6mM)이고 전기투석된 철 및 코발트이온이 농축(철농도 74mM)된 음극액 조건하에서는 이들 이온종의 농도가 수소이온의 약 120배 이상 크기 때문에 음극표면에서 전해환원 반응에 의해 이들 이온종의 전착이 일어났기 때문이다. 6시간 이후부터 음극액 pH를 4.3으로 유지시킨 결과 철이나 코발트이온의 전착반응을 지속시킬 수 있었다. 한편, 6시간 이후부터는 음극액내 바나듐이온의 농도가 철이나 코발트이온의 농도보다 훨씬 더 크기 때문에 바나듐이온의 환원반응이 더욱 일어나기 용이하다. 이때 바나듐이온의 농도는 약 100mM 정도인데 철농도는 16mM이고 수소이온 농도는 0.05mM이므로, 이들의 상대적인 농도비는 바나듐이 철이온의 6배, 수소이온의 2000배 이상으로 크기 때문에 6시간 이후부터 종료시까지 8시간 동안 바나듐이온의 환원반응($V^{III} \rightarrow V^{II}$)이 지배적으로 일어날 수 있다. 그리고 음극실내 바나듐이온은 피콜리네이트와 착화물을 이룬 상태로 전기투석되었기 때문에 바나듐-피콜리네이트 착화물형태로 존재한다. 전기투석 시작후 약 6시간 이후 종료시까지 음극액의 색깔을 관찰한 결과 전기화학적 방법에 의해 LOMI 제염제 제조시 최종적으로 얻게되는 +2가 상태의 바나듐(Vanadous) 색깔인 보라색을 나타내었다. 재생실험 종료후 실증용 재생조를 분해하여 음극실 내부를 관찰한 결과 검은색의 전착물이 음극표면에서 성장한 전착층이 스페이서와 함께 음극실 내부를 메우고 있음을 확인하였다. 이 결과로부터 음극액내 철 및 코발트이온의 대부분이 전착되었음을 알 수 있었다.

5. 결론

실증규모인 수지층전식 전기투석 재생조의 농축 음극액내 바나듐의 전기화학적 환원에 의한 재생방법을 이용하여 방사성폐기물의 감용효율이 큰 LOMI 제염폐액 재생방법을 개발하였다. 전기투석 종료후 남아있는 개미산 용액을 전해액으로 사용한 농축음극액 내에는 전기투석된 철 및 코발트가 전해환원 방법에 의해 전착 제거되고, 바나듐이 +2가로 환원되어 착화물을 이루고 있는 Vanadous picolinate 형태로 존재하기 때문에 음극액은 농축된 LOMI 제염제로 재생된다. 이 방법은 제염폐액의 전기투석 분리재생 후 착화제를 함유한 effluent 만을 재사용하는 기존의 재생개념보다 더욱 효과적으로 제염폐액을 재생시켜 재활용할 수 있는 향상된 재생방법이다.

참고문헌

1. D. Bradbury, et al., EPRI NP-3177 (1983).
2. C.J. Wood and C.N. Spalaris, EPRI NP-6433 (1989).
3. C.J. Wood, Progress in Nuclear Energy, 23(1), 35 (1990).
4. D. Bradbury and G.R. Elder, EPRI NP-7277, (1991).
5. P.M. Tucker, Nuclear Engineering International, Vol. 38(463), p18 (1993).
6. 심준보 외, 한국원자력학회 '95 춘계학술발표회 논문집, p 921, 한국원자력학회 (1995).
7. 오원진 외, KAERI-NEMAC/RR-162/95, 한국원자력연구소 부설 원자력환경관리센터 (1995).

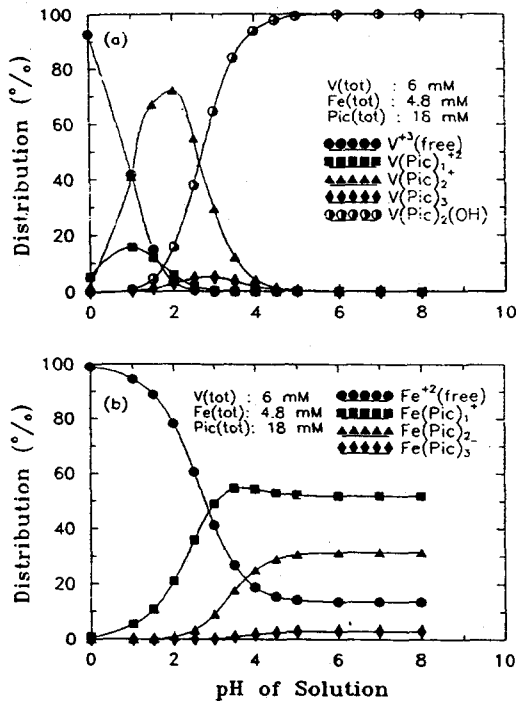


Fig. 1 Distribution Diagram of Vanadic-Picolinate(a) and Ferrous-Picolinate Complexes(b) in Spent LOMI Decontamination Solution. $V^{3+}=6\text{mM}$, $Fe^{2+}=4.8\text{mM}$, Picolinate=18mM.

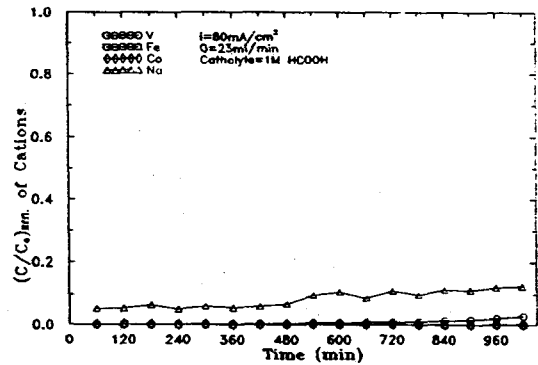


Fig. 2 Cations Remained in the Effluent during the Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution($V=6\text{mM}$, 1:0.8:0.1:3:3) by Using Demonstration Cell; $i=80\text{mA/cm}^2$, $Q=23\text{ml/min}$, Catholyte=1M HCOOH.

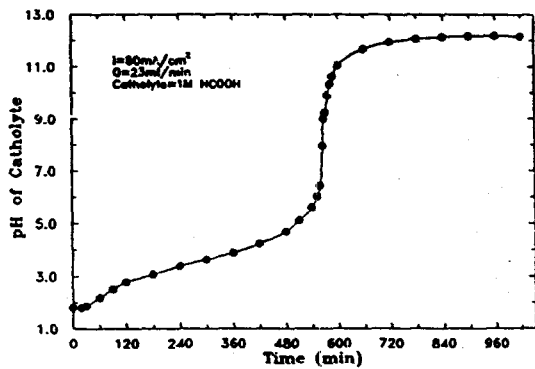


Fig. 3 Monitoring of Catholyte pH during the Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:0.1:3:3$) by Using Demonstration Cell; $i=80\text{mA}/\text{cm}^2$, $Q=23\text{ml}/\text{min}$, Catholyte= 1M HCOOH.

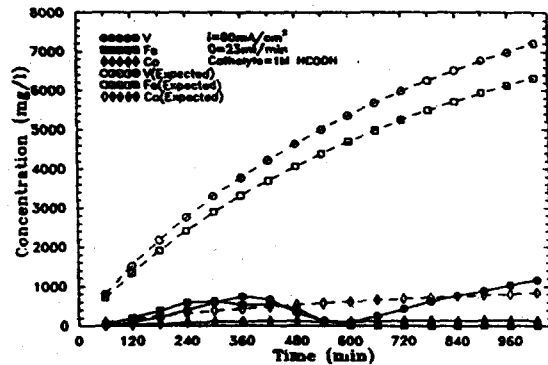


Fig. 4 Electrotransport of Cations into the Catholyte during the Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:0.1:3:3$) by Using Demonstration Cell; $i=80\text{mA}/\text{cm}^2$, $Q=23\text{ml}/\text{min}$, Catholyte= 1M HCOOH.

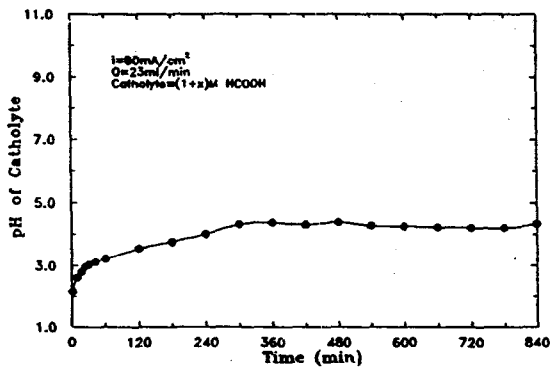


Fig. 5 Monitoring of Catholyte pH during the Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:0.1:3:3$) by Using Demonstration Cell; $i=80\text{mA}/\text{cm}^2$, $Q=23\text{ml}/\text{min}$, Catholyte= $(1+x)\text{M}$ HCOOH.

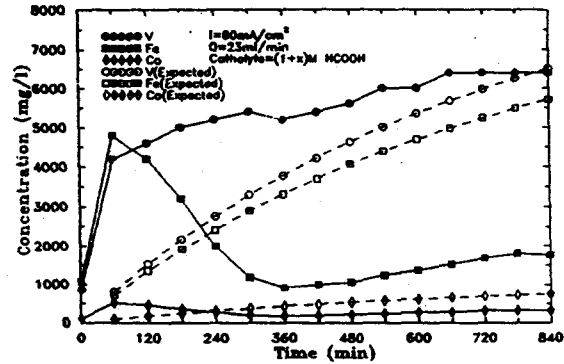


Fig. 6 Electrotransport of Cations into the Catholyte during the Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:0.1:3:3$) by Using Demonstration Cell; $i=80\text{mA}/\text{cm}^2$, $Q=23\text{ml}/\text{min}$, Catholyte= $(1+x)\text{M}$ HCOOH.