

PWR 1차 계통 해체제염을 위한 HMnO₄ 용액의 분해특성

이현규*, 김동연, 최정원, 이승원, 오원진, 최상준
경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80
*lhk7933@knu.ac.kr

1. 서론

노후 원전의 해체 시 발생하는 해체폐기물을 처리하는데 가장 중요한 문제 중 하나는 작업자 피폭이다. 일반적으로 가압경수로 등 원자력 시설의 가동 중 발생하는 방사능물질이 부식 산화물 내에 집적되어 작업자에게 피폭되게 된다. 작업자 피폭을 저감하기 위해 이 부식 산화물을 용해하기 위한 연구가 계속되어왔다. 가압경수로 계통내 부식산화막은 여러 형태의 금속산화물로 구성되어 있으며, 이 부식산화막의 제일 안쪽 층에는 크롬성분이 높게 나타나는 것이 특징이다. 상대적으로 치밀하게 조성된 크롬산화물의 제염방법으로는 과망간산칼륨 용액을 사용하여 산화적인 방법으로 용해시키는 NP (Nitric acid/Permanganate)방법이 가장 대표적이다[1].

한편 제염공정기술은 기술개발 초기 단계에서 고농도 제염제를 사용하였는데, 이때 폐액이 대량 발생하여 처리 부담이 매우 큰 단점을 가지고 있었다. 이에 따라 제염 후 발생하는 폐기물의 양을 줄이기 위한 연구가 진행되어 왔다. 특히 크롬산화물을 용해시키기 위해 과망간산칼륨 용액을 사용 시 크롬의 산화적 용해 반응이 일어나기 위해서는 수소이온이 필요하다. 수소이온의 공급을 위해 질산을 주로 사용하는데, 과망간산칼륨의 양이온을 수소이온으로 교환시키면(HMnO₄), 수소공급뿐만 아니라 최종적으로 처리해야 될 폐액의 양도 줄일 수 있게 되며, 이 방법을 사용하는 공정이 HP/CORD이다. 하지만 HMnO₄는 과망간산이온이 수소이온과 함께 자발적인 산화-환원 반응이 일어나 자연분해 될 수 있다. 따라서 본 연구에서는 다양한 농도의 HMnO₄ 용액의 시간에 따른 과망간산이온의 농도를 측정하여 HMnO₄의 분해특성을 확인하였다.

2. 본론

2.1 분해특성 및 안정성평가

초기농도 0.003, 0.03, 0.3 M의 HMnO₄ 용액은 pH meter로 수소이온농도를 측정하여 실제농도를

확인하였다. HMnO₄ 용액의 분해특성을 확인하기 위해 각 농도별 HMnO₄ 용액을 갈색 유리병에 넣어 실온에서 보관하였다. 보관한 샘플의 시간에 따른 농도변화는 HMnO₄ 용액 중 과망간산이온의 농도를 흡광도분석으로 측정하여 확인하였다.

2.2 실험결과

초기농도 0.003, 0.03, 0.3 M의 HMnO₄ 용액의 수소이온농도는 각각 2.47, 1.51, 0.50으로 나타났으며, 각 용액의 농도별로 이론적인 pH값은 0.52, 1.52, 2.52이므로 HMnO₄ 용액이 농도별로 잘 제조되었음을 확인하였다.

시간에 따른 과망간산이온의 농도는 HMnO₄ 용액의 초기농도가 높을수록 더 빠르게 감소하는 것으로 나타났다(Fig. 1). 한편 보관온도는 과망간산이온의 농도감소에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

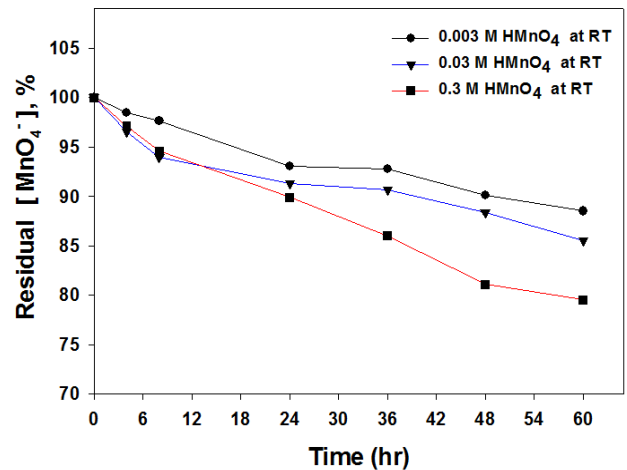


Fig. 1. Effects of concentration of HMnO₄ on the residual MnO₄⁻ at the room temperature.

과망간산이온이 Mn²⁺로 환원될 때 수소이온이 소모되며, 이론적인 반응비는 1 : 3 (MnO₄⁻ : H⁺)이다. 이에 따라 0.3 M의 HMnO₄ 용액을 실온에서 보관하였을 때 경과시간에 따른 과망간산이온과 수소이온의 농도변화는 Fig. 2와 같이 나타났다.

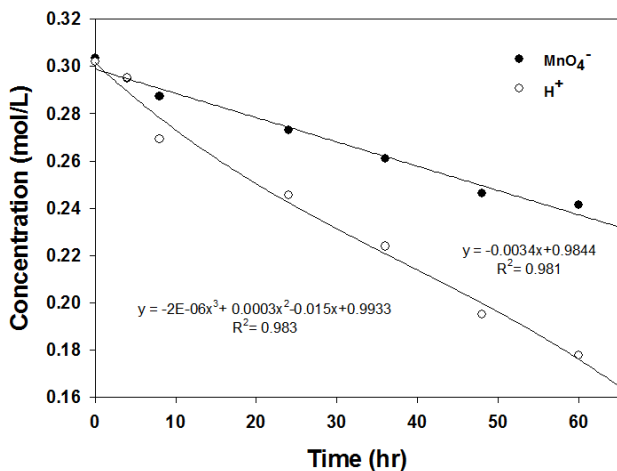
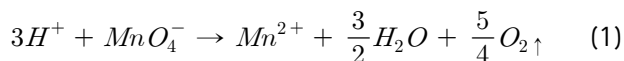


Fig. 2. The comparison of residual concentration of the MnO_4^- and H^+ .

$HMnO_4$ 용액의 분해는 과망간산이온과 수소이온 간의 산화-환원반응에 의한 것이며 전체 반응식은 아래 식과 같다.



과망간산이온과 수소이온간의 반응 시간에 따른 반응물의 농도의 함수로 속도상수 k값을 계산하였으며(Fig. 2), 이를 바탕으로 시간에 따른 과망간산이온과 수소이온의 잔류농도를 예측하였다(Table 1). 예측 결과에 따르면 0.3 M $HMnO_4$ 용액을 실온에서 50시간 동안 보관하면 과망간산이온과 수소이온 간의 자발적인 산화-환원반응에 의해 수소이온이 모두 소모되고, 과망간산이온은 80%가 잔류하는 것으로 나타났다.

Table 1. Simulated decomposition correlation of $[MnO_4^-]$ and $[H^+]$

Time (hr)	$[MnO_4^-]$	Accum $\{\Delta[MnO_4^-]\}$	$[H^+]$	Accum $\{\Delta[H^+]\}$
0	1	0	1	0
5	0.97	0.03	0.92	0.08
10	0.95	0.05	0.84	0.16
15	0.93	0.07	0.76	0.24
20	0.92	0.08	0.68	0.32
25	0.90	0.10	0.59	0.41
30	0.88	0.12	0.49	0.51
35	0.87	0.13	0.38	0.62
40	0.85	0.15	0.27	0.73
45	0.83	0.17	0.14	0.86
50	0.81	0.19	-0.01	1.01

3. 결론

본 연구에서는 가압경수로 계통내 부식산화막의 성분 중 크롬산화물을 용해시키기 위한 $HMnO_4$ 용액을 제조하고, $HMnO_4$ 용액의 농도와 시간에 따른 분해특성을 확인하였다. $HMnO_4$ 용액을 갈색 유리병에 담아 실온에서 보관 시 초기농도가 높을수록 시간에 따른 과망간산이온의 분해율이 더 높게 나타났다. 과망간산이온의 분해는 수소이온과의 자발적인 산화-환원반응에 의한 것으로, 반응속도 함수로 예측한 결과 50 시간이 지나면 수소이온이 모두 소모되고 과망간산이온은 80%가 잔류하는 것으로 나타났다. 이에 따라 크롬산화물을 용해시키는 과망간산이온의 농도가 시간이 지남에 따라 감소하므로, 제염공정에 적용 시 $HMnO_4$ 용액제조 후 바로 사용하는 것이 바람직하다고 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 2014년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.20141510300310).

5. 참고문헌

- [1] Rolf Riess et al., "Decontamination and steam generator chemical cleaning", A.N.T. International, 2009.