

PWR 1차 계통 부식산화물 중 크롬산화물의 pH에 따른 산화적 용해 특성

김준현*, 이현규, 오원진, 최상준
경북대학교, 대구광역시 북구 대학로 80
*zerofeeling@knu.ac.kr

1. 서론

2017년 고리 1호기의 영구정지가 확정됨으로써 원자력발전소의 제염해체를 위한 제염해체기술의 개발이 시급하다. PWR 1차 계통 표면에 형성되는 부식 산화막의 가장 안쪽 층에는 Cr₂O₃ 산화막이 형성된다. 크롬산화물의 제염방법으로는 산화제를 이용하여 3가 크롬산화물(Cr₂O₃)을 6가 크롬이온(HCrO₄⁻ 또는 CrO₄²⁻) 형태로 산화적 용해시키는 방법이 있다.

일반적으로 크롬산화물을 용해시키기 위해서 과망간산칼륨용액을 산화제로 사용한다[1]. 과망간산(MnO₄⁻)은 크롬을 산화시키면서 MnO₂로 환원되기도 하며 자발적으로 MnO₂로 분해되기도 한다. 한편, 산화제염 시 과망간산칼륨 용액을 산화제로 사용하면 칼륨 및 pH조절제가 2차폐기물이 되므로 발생폐기물의 양을 줄이기 위해 HMnO₄를 산화제(HP/CORD공정)로 사용할 수 있으며, HMnO₄는 산화제 역할뿐만 아니라 무기산을 대신한 pH조절제 역할을 한다.

본 연구에서는 산화제로 HMnO₄를 사용하여 크롬의 산화적 용해 시 pH에 따른 크롬산화물의 용해율을 비교 평가하였다. 산화적 용해실험 시 사용한 크롬산화물은 Cr₂O₃ 입자를 pellet으로 제조하여 사용하였으며, HMnO₄ 용액의 pH는 NaOH로 조절하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

Cr₂O₃ pellet은 5 μm 이하 입자크기의 Cr₂O₃분말을 35 MPa 압력으로 압축하여 직경 15 mm, 두께 2 mm의 크기로 만든 후에 1100 °C에서 4시간 동안 소결하여 제조하였다.

HMnO₄를 이용한 크롬산화물의 용해 실험은 산성, 중성, 알칼리 조건에서 진행을 하였으며, 3 mM HMnO₄용액을 제조 후 NaOH로 pH를 조절하였으며, HMnO₄용액의 초기 pH는 산성(pH 2.54), 중성

(pH 7.01), 알칼리성(pH 11.40)으로 3가지 조건으로 제조하였다. 각 초기 pH별 HMnO₄용액을 유리 반응기에 주입 후 Cr₂O₃ pellet을 넣고 95°C에서 3시간 동안 교반을 하였으며, 반응 시간에 따라 샘플링을 하였다. 이후 샘플을 냉각 시키고, 필터링하여 갈색병에 보관하였다(빛으로 인한 과망간산 분해차단). 용액 중의 수소이온의 농도는 pH meter로 측정하였고, 크롬이온과 망간의 농도는 ICP-OES로 분석하였다. HMnO₄를 이용한 Cr₂O₃ pellet 용해 시 자발적으로 환원분해 된 과망간산이온의 농도는 필터링한 샘플 중의 Mn²⁺이온농도로 확인하였다.

2.2 실험결과

Cr₂O₃ pellet을 HMnO₄용액으로 용해 시 초기 pH별 최종 반응 후 pH변화는 산성조건일 때 pH 2.54에서 pH 2.65로, 중성조건일 때 pH 7.01에서 pH 7.32로, 알칼리조건일 때 pH 11.40에서 pH 11.11로 변하였다. 시간에 따라 용해된 크롬의 농도는 산성조건에서 1.08 mM, 중성조건에서 0.51 mM, 알칼리조건에서 0.32 mM로 나타났으며, 산성조건에서 크롬이 가장 많이 용해되었다(Fig. 1)[2].

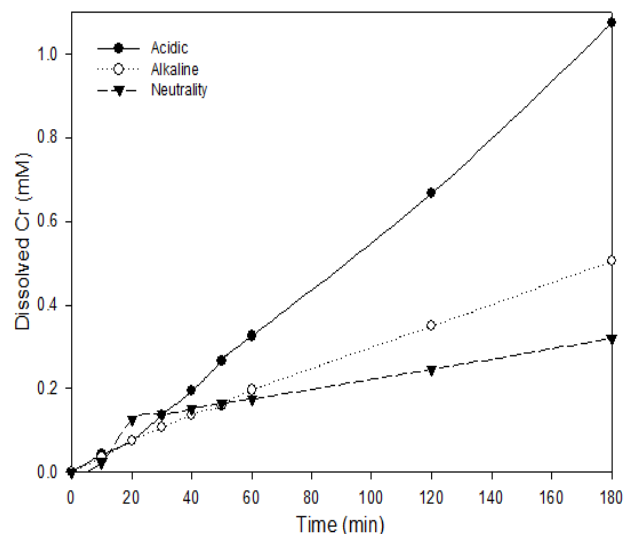


Fig. 1. Dissolved concentration of Chromium ion at different initial pH conditions.

산성조건에서 MnO_2 입자들은 Cr_2O_3 pellet 표면에 생성 및 집적되었으나, 알칼리 조건에서는 pellet 표면에 집적되지 않았다(Fig. 2). 이는 pH에 따른 MnO_2 입자와 Cr_2O_3 펠렛 표면의 전하 차이에 의한 것이다. MnO_2 입자는 알칼리조건에서는 강한 음전하를 띄고, 산성영역에서는 약한 전하를 띄게되며, Cr_2O_3 는 알칼리조건에서는 음전하를 띄고, 산성영역에서 양전하를 띄게 되어, 산성조건에서만 MnO_2 입자가 Cr_2O_3 pellet에 집적되게 된다. 이에 따라 산성조건에서는 시간이 지날수록 pellet 표면에 MnO_2 입자들이 집적되는 양이 많아지면서 크롬의 산화반응을 방해하게 된다.

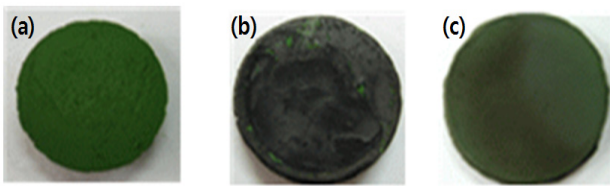


Fig. 2. Pellet (a) before reaction, (b) after acidic reaction and (c) after alkaline reaction.

Cr_2O_3 pellet 용해반응 3 시간 후 자발적으로 환원분해된 과망간산이온의 분해율은 산성, 중성, 알칼리 조건에서 각각 21.26%, 2.74%, 0%로 나타났다(Fig. 3).

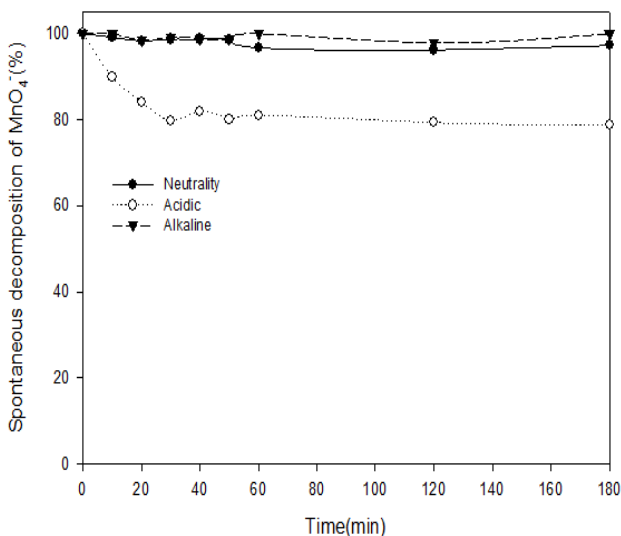


Fig. 3. Spontaneous decomposition of MnO_4^- for each pH condition.

중성 및 알칼리조건에서는 산성조건과 비교하여 크롬 용해량이 낮게 나타났으나, 자발적 환원분해 반응은 거의 일어나지 않는 것으로 확인하였다. 이는 중성조건에서는 과망간산의 자발적 환원분해 반

응의 산화환원전위는 음의 값을 가지기 때문이며, 알칼리조건에서는 과망간산이 MnO_2 로 환원되지 않기 때문이다[3].

3. 결론

본 연구에서는 PWR 1차 계통 내에 부식산화물의 성분 중 크롬산화물의 pH조건에 따른 산화적 용해 특성을 확인하였다. 산성, 중성, 알칼리조건 중 산성용액에서 크롬산화물의 용해가 가장 잘 되는 것으로 나타났으며, 3 시간 반응 후 용해농도는 알칼리조건과 비교하여 2배 이상으로 나타났다. 이에 따라 $HMnO_4$ 를 산화제로 이용한 원전 1차 계통 제염 시 크롬용해성능 뿐만 아니라 2차폐기물 발생량을 고려하였을 때, 산성조건에서 제염공정을 운영하는 것이 바람직하다고 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 산업통산자원부의 재원으로 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20141510300310).

5. 참고문헌

- [1] M.G. Segal and W.J. Williams, Oxidative Dissolution of Chromium(III) Oxide by Potassium Permanganate-Kinetics of Metal Oxide Dissolution, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*(82), 3245-3254 (1986).
- [2] J. Manjanna and G. Venkateswaran, Effect of Oxidative Pretreatment for the Dissolution of Cr-Substituted Hematites/ Magnetites, *Ind. Eng. Chem. Res.* (42), 3053-3063 (2002).
- [3] M. C. R. Symons, The Mechanism of Decomposition of Potassium Permanganate in Alkaline Solution and its Bearing on Oxidation by this Reagent, *Journal of the Chemical Society*, 3956-3961 (1953).