

**양이온교환 수지층에서 V(III)-Fe(II)-Picolinate 착화물 함유
제염폐액의 재생연구(III); 재생거동에 대한 공정변수의 영향**

심준보^o, 박상윤, 문제권, 오원진
한국원자력연구소
김종득
한국과학기술원

요 약

수지층전식 전해재생조내에서 바나듐-철-Picolinate 착화물이 함유된 모의 LOMI 제염 폐액의 재생거동에 대한 공정변수의 영향을 조사하였다. 전기투석에 의해 양이온종이 제염 폐액으로 부터 제거되는 재생 분리효율에 대한 전류밀도, 제염폐액 공급유량 및 재생조내 수지층두께 등 공정변수의 영향은 바나듐이온이 가장 크게 받는다. 공정변수의 영향을 총괄 파라미터인 공정변수비, α 로 정의하여 나타낼 때 재생 분리효율 95%이상을 얻기 위해서는 α 가 0.2 이하로 유지되어야 한다. LOMI 제염폐액의 재생시 전기투석 flux는 공정변수비, α 값이 증가함에 따라 철이온이 바나듐이온에 비해 더욱 커지는 경향을 보였다. 재생종료 후 발생하는 음극폐액내 철 및 코발트 등 방사성이온종은 음극액의 초기 수소이온 농도를 조절하면 침전제의 첨가 없이 음극반응에 의해 음극액의 pH를 산성에서 알칼리성으로 바꿀 수 있어, 수산화물 형태의 침전물 입자로 만들어 쉽게 제거할 수 있다. 재생시 바나듐이온은 대부분 $V^{III}(Pic)_2^+$ 착화물형태로 전기투석된다. 음극액으로 formate용액을 사용하면 철 및 코발트 등 방사성이온종을 제거한 음극액은 농축된 LOMI제염제로 회수하여 필요시 산화제를 조정하면 후 재생된 착화제와 혼합하여 제염제로 재사용할 수 있어, 더욱 효과적으로 제염폐액을 재생하는 향상된 재생방법이다.

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]. 그러나, 화학제염에 의해 발생하는 다량의 방사성폐기물은 제염의 경제성을 크게 저하시키는 요인이 되고 있다. 제염폐액은 주로 이온교환 방법에 의해 탈염시켜 처리되어 왔으며 이로인해 나오는 폐 이온교환수지는 고정 화매질로 고화시킨 뒤 처분하게 된다[4, 5]. 저농도 화학제염기술은 대부분 제염제의 주성분으로 picolinate나 EDTA 등과 같은 착화제(Chelate)를 사용하는데, 폐 수지내 포집된 착화제는 방사성폐기물 처분시설에서 핵종이동을 유발하여 처분안전성을 저해할 소지가 있어 규제 대상이 된다[6].

재생성 LOMI 제염기술은 제염폐액으로 부터 방사성핵종 및 금속이온을 제거시키고 착화제를 재생시켜 다시 제염에 반복 사용함으로써 제염폐기물 발생량을 줄일 수 있는 새로운

방법이다[7, 8]. 제염폐액내 방사성핵종 및 금속이온은 이온선택성막을 투과하여 음극실로 이동되어 음극표면에 전착된다. 따라서 방사성폐기물은 대부분이 유기물이 거의 없는 금속 입자상태로 되어 처분안전성이 향상되며 폐기물 부피도 매우 작아지게 된다. 또한 착화제를 재생시켜 반복 사용함으로써 처분될 착화제양 및 폐수지용적이 크게 감축되므로 제염의 경제성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 양이온교환수지가 충전된 전해재생조를 사용하여 바나듐-철-Picolinate 착화물이 함유된 모의 LOMI 제염폐액을 재생시키는 실험을 하였다. 제염폐액내 함유되어 있는 양이온종이 이온교환막을 투과하여 음극실로 제거되는 전기투석 거동에 대한 전류밀도, 공급액 유량 및 충전 수지층두께 등 공정변수의 영향을 조사하였다. 실험결과로 부터 재생 분리효율, 조건압 거동 및 전류효율 등을 평가하고 적정 조업조건을 도출하였다. 또한 음극 전해질의 수소이온 농도변화에 대한 실험결과로 부터 바나듐이온의 전기투석 특성을 밝혔으며, 기존의 재생방법보다 더욱 효과적으로 제염폐액을 재생시켜 재활용할 수 있는 향상된 재생방법을 제시하였다.

2. 이론적 배경

2-1. 전해재생조내에서 물질전달

전해질 용액내에서 이온종, j 의 물질전달은 다음과 같은 Nernst-Planck 식에 의해 나타낼 수 있다[9~11].

$$J_j = -D_j \nabla C_j - \frac{z_j F}{RT} D_j C_j \nabla \phi + C_j v \quad (1)$$

일반적으로 이온성 용액내에서 미소부피에 대한 각 이온종의 물질수지는 다음과 같은 미분식으로 나타낸다[9].

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + \nabla J_j = R_j \quad (2)$$

전기화학계에서 반응은 종종 전극표면에 국한되기 때문에 용액내에서의 반응항, R_j 은 0이 된다. 수지층전식 전해재생조내에서 LOMI 제염폐액의 재생시 물질수지는 음극실로 전기투석되는 양이온 j 에 대해 아래와 같이 쓸 수 있다.

$$V \frac{dC_j}{dt} = i_{tot} A \eta_j / z_j F \quad (3)$$

제염폐액의 전해재생에 대한 물질수지식으로 부터 양이온 j 의 전기투석 전류효율은 아래 식에 의해 계산할 수 있다.

$$\eta_j = \frac{i_j}{i_{tot}} = (C_{Fj} - C_{Ej}) Q z_j F / i_{tot} A \quad (4)$$

2-2. 전해재생조의 공정변수비

LOMI 제염폐액을 재생시 양이온종의 제거에 영향을 주는 전류밀도, 제염폐액 공급 유량 및 수지층두께 등 공정변수를 상관시켜 주는 총괄적인 인자(parameter)를 일정농도의 제염폐액을 전해재생조내 충전수지층으로 공급하는 속도 대한 전기투석 속도의 비율(ratio)로 놓아 공정변수비, α 라 정의하고 다음과 같이 쓸 수 있다[12]. α 값은 전류밀도 및 수지

충두께가 감소함에 따라, 공급유량이 증가함에 따라 증가한다.

$$\alpha = \frac{\text{폐액 공급속도 공정변수}}{\text{전기투석속도 공정변수}} = \frac{C_{F,t} (V_v / \tau)}{A i_{tot} / F} \quad (5)$$

3. 실험

실험에 사용한 모의 LOMI 제염폐액은 V(III) 6mM, Fe(II) 4.8mM이고 바나듐 : picolinate : formate의 몰농도비가 1:3:10으로 제조하고, pH는 NaOH를 첨가하여 4.5로 조절하였다. 수지층전식 전해재생조는 양이온종만이 선택적으로 투과하는 Nafion-117, 양이온교환막을 사용하여 3개의 실로 구분한 3-compartment cell 구조이며, 두 장의 양이온교환막 사이에 IRN-77, 양이온교환수지가 충전되어 있다. 양극재료는 백금(Pt)판을 음극재료는 스테인레스(S.S.304)판을 사용하였다. 양이온종이 투과되는 양이온교환막 및 전극의 유효면적은 20cm² (W, 1cm×L, 20cm)이다. 양극액 및 음극액은 각 전극실을 70 ml/min 유량으로 순환되도록 하였고, 200ml pyrex 삼각플라스크에 넣은 전극액은 충분한 교반이 이루어지도록 하였다. 모의 LOMI 제염폐액은 일정유량으로 전해재생조 충전수지층을 상향류로 일회통과(once-through)되도록 하였다. 전해재생조의 두 전극단자를 직류전원 공급기에 연결하여 일정전류 조건에서 재생실험을 하였으며, 재생조의 조건압을 계속 감시하였다. 이 때 전해재생조를 통과해 나오는 여액 및 음극액의 pH를 연속적으로 측정, 기록하였다. 재생중 일정시간간격으로 시료를 채취하여 나트륨이온의 양은 원자흡광분석기(Perkin Elmer사 제품, 모델 1100B)로, 바나듐 및 철이온의 양은 Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, ICP(Jobin Yvon사 제품, 모델 JY 50P)로 분석하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. LOMI 제염폐액의 전기화학적 재생거동

1) 전류밀도의 영향

제염폐액의 재생에 대한 전류밀도의 영향을 조사하는 실험은 제염폐액의 공급유량을 2 ml/min로 고정시켜 일정하게 공급하고 전류밀도를 10~80 mA/cm² 범위에서 변화시켜 조사하였다. Fig. 1은 각 전류밀도에서 정상상태하에 측정한 재생 분리효율을 전류밀도에 대해 나타낸 것이다. 철과 나트륨이온은 전류밀도, $i=20 \text{ mA/cm}^2$ 이상에서는 재생 분리효율이 매우 큰 값을 유지하고 있는데 잔류농도가 공급되는 제염폐액의 5% 이하로 나타났다. 그러나 바나듐 이온(V³⁺)의 재생 분리효율은 전류밀도에 크게 의존되며, 재생후 바나듐 이온의 잔류농도를 5% 이하로 유지시키려면 전류밀도, $i=80 \text{ mA/cm}^2$ 이상으로 전류를 공급해 주어야 한다. 양이온종의 전기투석 총괄 전류효율은 전류밀도, 10 mA/cm²에서 100 %이었는데, 전류밀도가 증가함에 따라 지수함수적으로 급격하게 낮아져 전류밀도, 80mA/cm² 에서 약 19 % 정도로 나타났다.

2) 제염폐액 공급유량의 영향

전류밀도를 80mA/cm² 로 고정시키고 제염폐액 공급유량을 1~8ml/min의 범위로 변화시켜 정상상태에서 측정한 재생 분리효율과 제염폐액 공급유량과의 관계를 Fig. 2에 나타

내었다. 철과 나트륨이온의 경우 제염폐액 공급유량이 4ml/min 이하의 범위에서는 재생 분리효율이 큰 값을 유지하여 여액내 양이온의 잔류농도가 공급되는 제염폐액의 5% 이하로 나타났다. 그러나 바나듐이온(V^{3+})의 재생 분리효율은 제염폐액 공급유량에 크게 의존되는데, 전해재생조를 통과해 나오는 여액내 바나듐이온의 잔류농도를 5%이하로 유지시키기 위해서는 제염폐액 공급유량을 2ml/min 이하 즉 수지층에서의 체류시간, 약 2.35분 이상 유지되는 조건으로 제염폐액을 공급해 주어야 한다.

3) 수지층두께의 영향

제염폐액의 공급유량 8ml/min, 전류밀도를 $80\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 고정하고 전해재생조내 양이온교환막 사이에 충전된 수지층두께를 2, 4, 8, 12mm로 증가시켜 재생거동을 조사하였다. Fig. 3은 양이온종의 재생 분리효율에 대한 수지층두께의 영향을 나타낸 그림이다. 철과 바나듐이온은 수지층두께가 증가함에 따라 재생 분리효율이 증가함을 보였다. 한편, 전기투석 flux(Fig. 4)를 비교하였을 때 전해재생조의 수지층으로 공급되는 제염폐액내 철이온의 농도가 바나듐이온의 농도보다 작은데도 불구하고 바나듐이온보다 철이온의 전기투석 flux가 본 실험범위내에서는 수지층두께와 무관하게 항상 큰 것으로 나타났는데 전기투석되는 양이온의 이온교환선택도가 철이온이 바나듐이온에 비해 크기 때문인 것으로 판단된다. 제염폐액의 pH 1.7이 되는 조건에서 철이온은 착화물을 이루지 않은 이온상태로, 바나듐이온은 대부분 $V^{III}(\text{Pic})_2^+$ 의 착화물상태로 음극실로 전기투석되는데, 이 때 $V^{III}(\text{Pic})_2^+$ 착화물보다 Fe^{2+} 이 전하수가 크고 이온반경이 작아 이온교환선택도가 크므로 철이온이 바나듐이온에 비해 선택적으로 수지층에 흡착되어 음극실로 이동하는 것으로 생각된다.

4-2. 전해재생조의 공정변수비 해석

전류밀도 및 제염폐액 공급유량에 대해 공정변수비, α 를 계산하여 구하고, 실험에서 측정된 각 양이온종의 재생 분리효율과 α 와의 관계를 볼 때 재생 분리효율을 크게 하는 즉, 양이온종의 제거율(C/Co)을 5% 이하로 낮추기 위해서는 공정변수비, α 값을 0.2 이하로 유지시켜야 한다. 그리고 전기투석 flux는 공정변수비, α 값이 증가함에 따라 철이온이 바나듐이온에 비해 더욱 커지는 경향을 보였다.

4-3. LOMI 제염폐액내 바나듐의 전기투석 특성

Fig. 5는 음극액으로 0.1N- H_2SO_4 를 사용하고 전류밀도 $80\text{mA}/\text{cm}^2$, 공급액 유량 2ml/min인 조건에서 모의 LOMI 제염폐액의 전해재생이 진행되는 동안 음극액의 pH변화를 연속적으로 측정하여 나타낸 것이다. 음극액의 pH가 12까지 변화되는 원인은 전해질용액이 중성이거나 염기성일 경우에 음극반응은 물이 전기분해되어 수산화이온(OH^-)이 생성되기 때문이다. 또한 음극액의 pH변화에 동반되는 색깔변화를 관찰할 수 있다. 음극액의 pH 약 2정도에서 용액은 옅은 노란색을 나타내다가 pH 3.0 이상에서는 짙은 갈색으로 변하여 그 후 pH 7 까지는 공급액인 모의 LOMI 제염폐액의 색깔과 같은 흑갈색을 나타내었다. 음극액의 pH 값이 7 이후 급격히 증가하여 pH 12 이후부터는 음극액의 색깔이 회색빛을 띠면서 고형물 입자가 형성된 현탁액 상태로 바뀌었다. 이 결과로 부터 음극액 내에는 착화제인 picolinate가 존재함을 알 수 있다. Fig. 6은 음극액시료를 일정시간 간격으로 채취하여 여과

후 양이온종을 정량분석한 결과이다. pH 12가 된 이후에도 바나듐이온이 용액중에 존재하는 것은 picolinate와 착화물을 이루고 있기 때문이며, 철이온(Fe^{2+})이 용액중에 존재하지 않는 이유는 알카리분위기 용액내에서 $Fe(OH)_2$ 형태의 침전물을 형성하였기 때문이다.

한편, 개미산용액을 음극액으로 사용한 재생실험 결과 재생거동은 황산용액의 경우와 별 차이가 없었다. 따라서 위와같은 연구결과를 근거로 하여 음극액으로 황산용액 대신 개미산(formic acid)을 사용하면 재생처리 후 나오는 2차 폐기물인 음극액을 농축된 LOMI 제염제로 회수하여 재사용할 수 있다. 즉, formate가 함유된 음극액내로 재생시 $V^{III}(Pic)_2^+$ 착화물이 전기투석되고, 재생처리 종료시점에서 전기투석된 철이나 코발트 등의 방사성이온종은 알카리분위기에서 용이하게 수산화물 형태의 침전물입자를 형성하기 때문에 필요시 침전물을 분리하고 바나듐의 산화가를 조정하면 음극액은 LOMI 제염제로 재생될 수 있다.

5. 결 론

수지층전식 전해재생조를 사용하여 모의 LOMI 제염폐액의 재생시 양이온종의 전기투석거동에 대한 전류밀도, 제염폐액 공급유량, 재생조내 수지층두께 및 음극액의 농도 등 공정변수의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 수지층전식 전기투석에 의해 양이온종이 제염폐액으로 부터 제거되는 재생 분리효율에 대한 공정변수의 영향은 바나듐이온이 가장 크게 받는다. 여러가지 공정변수의 영향을 총괄 파라미터인 공정변수비, α 로 정의하여 나타낼 수 있었으며, 재생 분리효율 95%이상을 얻기 위해서는 α 값이 0.2 이하로 유지되어야 한다.

2) 모의 LOMI 제염폐액의 재생시 전기투석 flux는 공정변수비, α 값이 증가함에 따라 철이온이 바나듐이온에 비해 더욱 커지는 경향을 보였으며 그 원인은 Fe^{2+} 이온이 $V^{III}(Pic)_2^+$ 보다 이온교환선택도가 크기 때문인 것으로 판단된다.

3) 재생종료 후 발생하는 음극폐액내 전기투석된 철 및 코발트 등 방사성 이온종은 음극액의 초기 수소이온 농도를 조절하면 침전제의 첨가 없이 물이 전기분해되는 음극반응에 의해 음극액의 pH를 산성에서 알카리성으로 바꿀 수 있어, 수산화물 형태의 침전물입자로 만들어 쉽게 제거할 수 있다. 따라서 방사성폐기물의 감용효율이 크고 취급이 용이한 재생폐액 처리방법을 개발하였다.

4) 제염폐액 재생시 바나듐이온은 대부분 $V^{III}(Pic)_2^+$ 착화물형태로 전기투석된다. 음극액으로 formate용액을 사용하고 철 및 코발트 등 방사성이온종을 침전물입자로 만들어 제거하면 음극액은 농축된 LOMI제염제로 회수하여 필요시 산화가를 조정한 후 재생된 착화제와 혼합하여 제염제로 재사용할 수 있어, 더욱 효과적으로 제염폐액을 재생하는 향상된 재생방법이다.

참고문헌

1. D. Bradbury, M.G. Segal, R.M. Sellers, T. Swan and C.J. Wood, 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. R. Soto, EPRI NP-4240 (1985).
5. T. Swan, M.G. Segal, W.J. Williams and M.E. Pick, EPRI NP-5522M (1987).
6. M.S. Davis, NUREG/CR-3444, Vol. 2 (1985).
7. D. Bradbury and G.R. Elder, EPRI NP-7277, (1991).
8. P.M. Tucker, Nuclear Engineering International, Vol. 38(463), p18 (1993).
9. J.S. Newman, "Electrochemical Systems", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1991).
10. D.J. Pickett, "Electrochemical Reactor Design", Elsevier, Amsterdam (1977).
11. M.I. Ismail Ed., "Electrochemical Reactors; Their Science and Technology, Part A", Elsevier, p65 (1989).
12. R.M. Wallace, Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop., 6, 423 (1967).

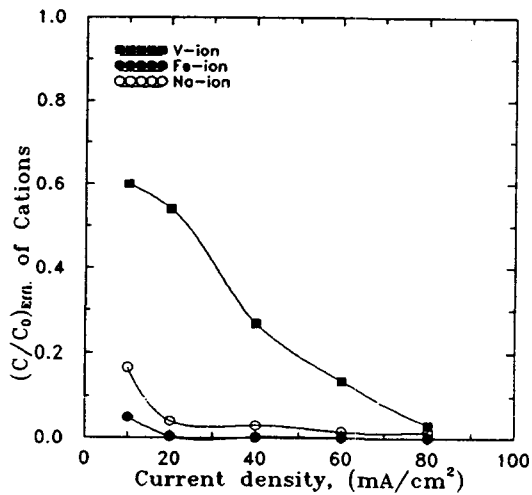


Fig. 1. Effect of Current Density on Removal of Cations during the Once-Through Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution (V=6mM, 1:0.8:3:10); Q=2ml/min.

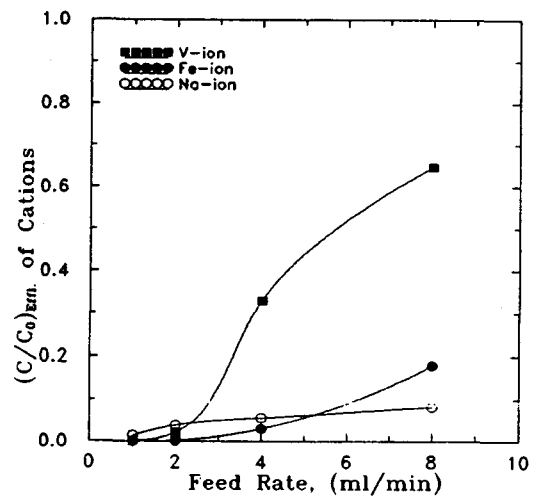


Fig. 2. Effect of Feedrate on Removal of Cations during the Once-Through Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution (V=6mM, 1:0.8:3:10); i=80mA/cm².

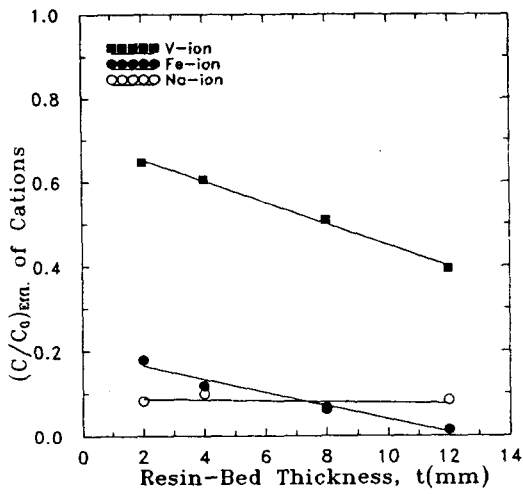


Fig. 3. Effect of Resin-Bed Thickness on Removal of Cations during the Once-Through Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:3:10$); $i=80\text{mA/cm}^2$, $Q=8\text{ml/min}$.

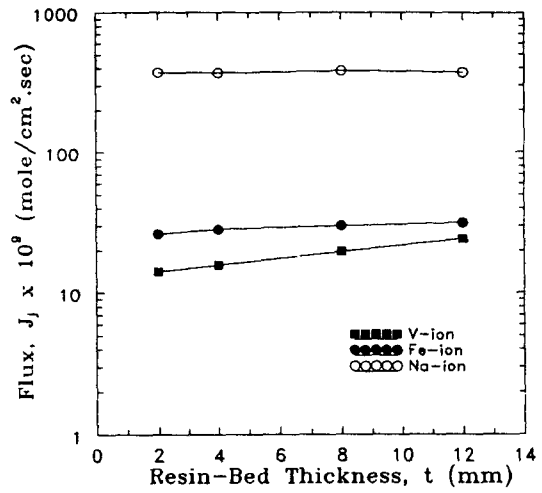


Fig. 4. The Relation between Resin-Bed Thickness and the Flux of Cations for the Once-Through Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:3:10$); $i=80\text{mA/cm}^2$, $Q=8\text{ml/min}$.

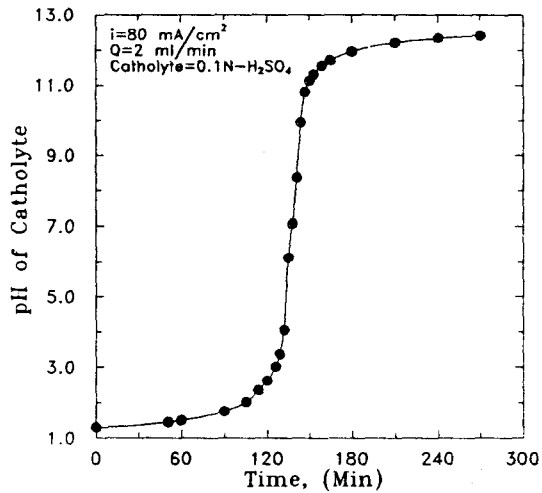


Fig. 5. Monitoring of Catholyte pH during the Once-Through Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:3:10$); $i=80\text{mA/cm}^2$, $Q=2\text{ml/min}$.

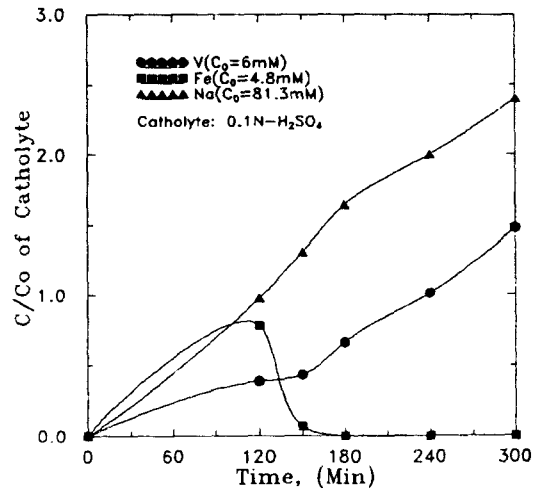


Fig. 6. Electrotransport of Cations into the Catholyte during the Once-Through Regeneration of the Simulated LOMI Decontamination Solution ($V=6\text{mM}$, $1:0.8:3:10$); $i=80\text{mA/cm}^2$, $Q=2\text{ml/min}$.