

무 착화성 화학제염 폐기물 저감화기술 개발

원희준*, 정준영, 박상윤, 김선병, 최왕규, 문제권
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
 *nhjwon@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력 발전소 일차 냉각계통 내부의 방사능은 화학 제염 용액을 사용하여 제거한다. 계통 제염을 위해 유기산 착화제를 사용하며 이들은 분해 혹은 이온교환법에 의해 제거된다. Oxalic acid를 제외한 유기산 착화제는 완전 분해되지 않는다. Oxalic acid 자체도 계통 재질에 부식 문제를 야기하기 때문에 해체 전 제염을 제외하고는 가압 경수로 형 원전의 계통 제염에 적용시킨 적이 없다. 한국원자력연구원에서는 유기산을 완전 배제한 저 농도 무 착화성 화학제염제를 개발하였다. 제염제의 조성은 히드라진, 금속이온 및 pH 조절용 무기산이고 전체 1wt% 이하 농도로 사용하며 금속 재질의 부식에 미치는 악 영향이 거의 없다는 특징이 있다. 제염에 의해 발생하는 2차 폐기물을 줄이기 위하여, 무착화성 화학제염제의 주 성분인 히드라진과 무기산 제거방법의 타당성 연구를 수행하였다.

2. 본론

2.1 Hydrazine 분해

Hydrazine 분해를 위해 30% H₂O₂ 용액을 사용하였다. 0.044 M N₂H₄ 용액 100 ml 용액 내 Cu⁺ 이온 농도를 각각 0 및 5 × 10⁻⁴ M 첨가한 상태에서 분해실험을 수행하였다. 분해 반응 온도는 50 ~ 80°C 범위, 수용액 pH는 2 ~ 5 범위에서 조절하였다. 반응 개시 초기에 H₂O₂ 용액 0.4 ml 를 첨가하였으며 이후 H₂O₂ 용액 0.3 ml 를 매 10 분 간격으로 첨가하였다. Hydrazine 농도는 p-dimethyl benzaldehyde를 지시약으로 UV spectrometer (Hach DR 5000)에 의해 455 nm 에서 측정하였다.

H₂O₂를 첨가함에 따른 누적 부피에 대해 [N₂H₄]의 변화를 pH=3 에서 측정하였으며 이를 Fig. 1에 도시하였다. N₂H₄ 분해 효율은 온도 상승에 따라 증가함을 보여 준다. Cu⁺ 이온이 존재하지 않는 조건에서 N₂H₄와 H₂O₂ 사이의 반응을 Graham은 다음 식과같이 두 단계로 진행한다고 보고하였다 [1].

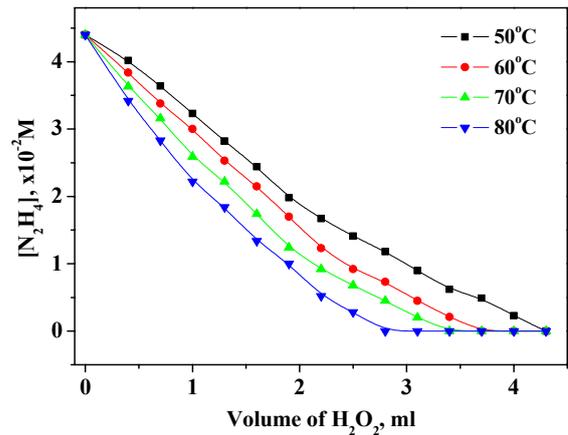
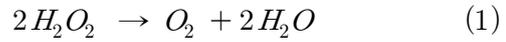


Fig. 1. Variation of [N₂H₄] against the Accumulated H₂O₂ Volume under Different Temperature, No Cu⁺, pH = 3.0.

H₂O₂를 첨가에 따른 [N₂H₄]의 변화를 60°C 에서 측정하였으며 이를 Fig. 2에 도시하였다.

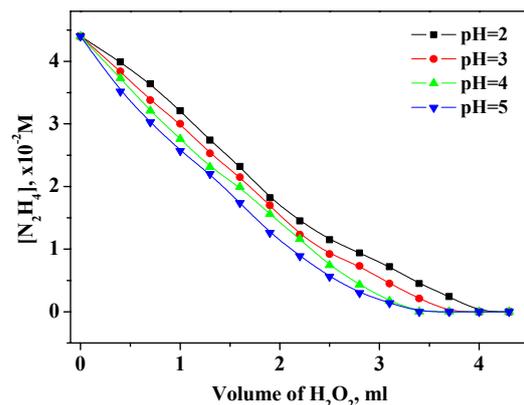


Fig. 2. Variation of [N₂H₄] against the Accumulated H₂O₂ Volume under Different pH, No Cu⁺, 60°C.

히드라진의 분해에 미치는 과산화수소의 영향은 용액의 pH가 높아짐에 따라 높아졌다. 히드라진의 표준 산화전위는 1.17 V 이며 이 산화전위는 용액의 pH 상승에 따라 높아진다고 보고되었다 [2]. H₂O₂를 첨가함에 따른 [N₂H₄]의 변화를 pH = 3

에서 측정하였으며 이를 Fig. 3에 도시하였다. Lin 등 [3]은 N_2H_4 와 H_2O_2 사이의 반응이 두 단계로 진행되는데 구리이온과 히드라진 사이의 배위화합물이 다음과 같이 반응을 개시한다고 보고하였다.

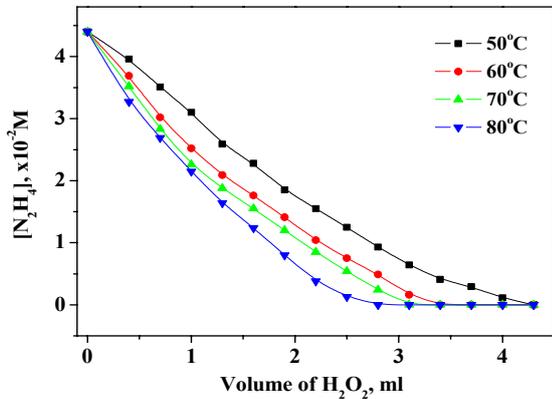
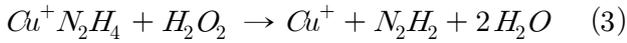
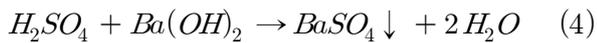


Fig. 3. Variation of $[N_2H_4]$ against the Accumulated H_2O_2 Volume under different Temperature, $[Cu^+] = 5 \times 10^{-4} M$, $pH = 3$.

세 조건 모두에 대해, 히드라진은 과산화수소를 소량씩 계속 첨가함에 의해 완전히 분해된다.

2.2 Sulfate 이온 침전

황산이온은 Ba^{2+} 이온과 반응하여 다음 식과 같이 침전되어 진다.



$BaSO_4$ 의 시간 경과에 따른 입자분포를 표 1에 수록하였다. 입자가 커짐에 따라 침강속도도 증가하였으며 3시간 내에 $BaSO_4$ 침전물은 완전 침강되었다. UV 분석결과 황산이온은 Ba^{2+} 이온과 반응하여 수용액 내에 존재하지 않음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Size Distribution of $BaSO_4$

Time (min)	Size (μm)
5	2.55
35	2.71
65	2.90

3. 결론

무착화성 제염제인 $N_2H_4-Cu^+-H_2SO_4$ 계의 2차 방사성 폐기물 저감을 위한 타당성 평가 연구를 수행

하였다. 제염 용액 중 화학제의 총 함량을 1wt% 미만으로 사용하기 때문에 제염제 자체의 2차 폐기물 양이 타 제염제에 비해 적게 발생한다. 그리고 제염제의 주요 성분인 hydrazine을 과산화수소와 소량씩 계속 반응시킴에 의해 비 독성 물질인 물과 질소로 분해시켜 완전 제거가 가능함을 알 수 있었다. 수산화바륨을 첨가하여 pH 조절제인 황산이온을 완전 침전시킬 수 있었다. 침전물은 여과계를 사용함에 의해 수용액으로부터 완전 분리되는 양호한 결과를 얻었다. 제염 폐액 중에 존재하는 금속이온에 대한 제거 연구를 수행 중에 있다.

4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발 중 장기 연구사업의 일환 (계약번호: NRF-2012M2A8A5025655) 으로 수행되었습니다.

5. 참고문헌

- [1] D. P. Graham, "Promoter in Reactions of Oxidation Concomitant with Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide 1. The Oxidation of Hydrazine", J. Amer. Chem. Soci., 52 (4), 3035-3045 (1930).
- [2] J. P. Chen, L. L. Lim. "Key Factors on Chemical Reduction by Hydrazine for Recovery of Precious Metals". Chemosphere, 49, 363-370 (2002).
- [3] X. Lin, O. P. Garry, L. Rempel, "Cupric Ion Catalyzed Diimide Production from the Reaction between Hydrazine and Hydrogen Peroxide", Applied Catalysis A: General, 263(1), 27-32(2004).