스테인리스강 제염공정 폐액중 Ce(III) → Ce(IV)의 오존 산화반응 특성

양한범*, 정종헌, 윤인호, 김초롱, 최만수, 최왕규
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
*nhbyang@kaeri.re.kr

1. 서론

원자력 시설의 해체 또는 대규모 보수공사에서 발생되는 금속재질의 대용량 탱크, 기기 및 대면적 설비를 기존의 화학제염 기술로 제염할 경우, 다량의 제염폐기물 이 발생되는 문제점을 해결하기 위하여 2차 폐기물 발생량을 80 ~ 90% 감소시킬 수 있는 나노 복합유체를 이용한 거품제염 기술개발 연구를 수행하고 있다. 나노복합유체 제염기술은 제염 거품중 기체 함유량이 90%, 제염제 용액은 10%를 차지하므로 제염폐액 발생량이 상당히 감소되어 제염폐액 발생량 최소화의 관점에서 장점을 가진 제염기술로 향후 원전해체 및 보수와 같은 원자력산업 분야에서 기술수요가 지속적으로 증가될 것으로 판단된다. 원자력시설에 사용되는 금속재질 중 스테인리스강이 많이 사용되고 있으며, 스테인리스강 표면오염을 제염하기 위하여 HNO_3 용액에 Ce(IV)를 첨가시키면 스테인리스강 용해속도가 상당히 증가된다. 실제적으로 Ce(IV)이 함유된 제염용액을 방사성물질로 오염된 금속표면의 제염공정에 적용하여 높은 제염효과를 얻었다 [1-5].

본 연구에서는 스테인리스강 표면오염을 제염하기 위하여 산화제 Ce(IV)을 사용한 나노복합유체 제염 기술개발 실험을 수행하고 있으며, 스테인리스강 표면제염공정에서 발생한 나노입자 복합유체 폐액에 함유되어 있는 스테인리스강 표면부식을 위해 산화제로 첨가한 Ce(IV)은 제염공정을 거치면 Ce(III)로 환원되므로 Ce(III)를 Ce(IV) 시켜 재사용하기 위한 재생특성 실험에 대해 고찰하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1 시약

$Ce(NO_3)_3.6H_2O$(Alfa Aesar), $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (Alfa Aesar), HNO_3(OCI Chemical), NaOH(Jin Chemical), NaOH(DC Chemial),Phenolphthalein (Junsei), KI (Showa chemical Co.), 0.1N Sodium thiosulfate(대정화금), Soluble starch (Showa chemical Co.), O_2 가스(99.9%)를 사용하였다.

2.2 분석기기 및 실험장치

분광광도계(HACH, Model: DR-5000), 전자저울 (Mettler, Model: Toledo), 초순수 제조기 (Millipore, Model: Direct-Q), Ozone Generator (Ozonetech, Co. Model: LAB-1)를 사용하였다.

실험장치는 유리컬럼으로 만든 기체-액체 반응기를 사용하였다. Ce(III) 용액은 $Ce(NO_3)_3.6H_2O$와 질산으로 제조하였으며, 오존은 오존발생기에 산소를 공급하여 오존을 발생시켜 사용하였다. 오존 발생기에서 생성된 기체는 기체-액체 반응기의 하단에서 공급되어 상단으로 흐르게 하였다 [Fig. 1]. 반응물의 시료는 반응시간에 따라 일정한 시간별로 채취하여 Ce(IV) 농도를 분광광도계로 측정법 [6], ORP(산화환원전위) 분석법[7]을 적용하였다.

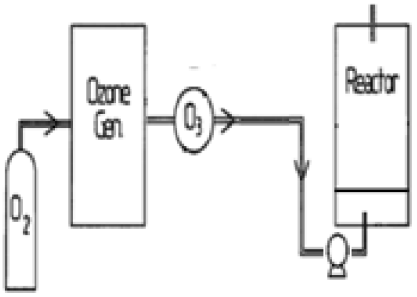

Fig. 1. Schematic diagram of cerium redox process.

3. 결과 및 논의

3.1 Ce(IV)/HNO_3에 의한 SS의 산화제염 특성

Ce은 강력한 산화제로서 Ce^{4+}는 스테인리스강 (SS: Stainless Steel) 합금성분인 Fe, Co, Ni 성분과 다음 반응식과 같이 반응하여 오염된 스텐리스강 표면막을 용해하여 제염을 용이하게 한다.

* $3Ce^{4+} + Fe \Rightarrow Fe^{3+} + 3Ce^{3+}$
* $2Ce^{4+} + Ni \Rightarrow Ni^{2+} + 2Ce^{3+}$
* $6Ce^{4+} + Cr \Rightarrow Cr^{6+} + 6Ce^{3+}$

3.2 Ce(Ⅲ) → Ce(Ⅳ)의 오존 산화반응 특성

오염된 스텐인리스강 표면의 오염된 스텐인리스강 표면제염을 용이하게 하기 위하여 사용되는

Ce(IV)는 스테인리스강 합금성분인 Fe, Co, Ni와 반응하여 Ce(III)이 생성된다. 질산 또는 황산과 같은 산성의 제염용액에 함유되어 있는 Ce(III)을 재사용하기 위하여 오존을 사용하여 Ce(III)을 Ce(IV)로 재산화 시킬 수 있으며, 반응식은 다음과 같다.

$$* \ 2Ce^{3+} + O_3 + 2H^+ \Rightarrow 2Ce^{4+} + O_2 + H_2O$$

초기 Ce(III) 농도, 실험온도 및 반응기에 공급되는 오존 공급유속이 일정한 조건에서, 오존화 반응에 의한 Ce(III)→Ce(IV) 산화반응에 대한 질산농도(2M, 4M, 8M) 영향에 대한 실험결과를 보면 질산농도가 증가할수록 반응속도는 증가하였다 [Fig. 2]. 오존화 반응에 의해 Ce(III)→Ce(IV) 변환 반응이 진행될수록 무색의 Ce(III) 용액은 붉은색의 반응생성물로 변하였으며 오존화 반응이 진행될수록 붉은색은 점점 더 진한 붉은색으로 변하였다.

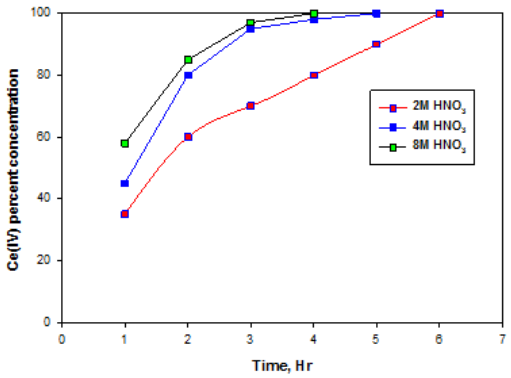

Fig. 2. Kinetic study of Ce(III)→Ce(IV) conversion by ozonisation process : Effect of acidity (HNO_3).

4. 결론

원자력시설에서 발생되는 오염된 스테인리스강 표면제염하는데 효과적인 산화제 Ce(IV), 그리고 HNO_3 용액, 나노입자, 계면활성제를 혼합하여 거품제염제를 만들어 제염대상 방사성 핵종으로 선정한 Co로 오염된 스테인리스강 표면제염을 재순환 방식으로 처리하기 위한 공정을 개발하기 위한 Ce(III)→Ce(IV)의 오존화 산화반응 특성에 대한 기초실험을 하였다. 현재 Ce(III)의 오존화 산화반응 뿐만 아니라 Ce(IV)와 계면활성제 상호반응에 대한 실험이 진행되고 있으며, 향후 방사성물질로 오염된 스테인리스강 표면제염을 위한 나노복합유체를 이용한 제염공정 실험을 통하여 최적화된 제염공정을 확립하고자 한다.

5. 참고문헌

[1] V. P. Shilov, A. V. Gogolev, A. M. Fedoseev, and V. P. Perminov, "Mechanism of Cerium(Ⅲ) oxidaton with ozone in sufulic acid solutions", Radiochemistry, 56(4), 400-403, (2014).

[2] J. G. Shah, P. S. Dhami, P. M. Gandhi, P. K. Wattal, "Decontamination of Alpha Contaminated Metallic Waste by Cerium IV Redox Process, BARC Newsletter, Issue No. 328, 56-61, Sep.-Oct., (2012).

[3] M. Manickam, S. Balaji, Sang Joon Chung, IL Sick Moon, "Oxidation of cerium(III) in nitric acid medium by ozone for destruction of organic compounds", Theories and Application of Chem. Eng., 12(2), 2229-2232, (2006).

[4] Xian Wen Ren, Yuan Zhang, "Loop cleaning with redox decontamination technique", 51-63, China.

[5] J.P. aire, S. Cullie, F. Dalard, J.M. Fulconis, H. Delagrange, "AISI 304L stainless steel decontamination by a corrosion process using cerium(IV) regenerated by ozone, Part II: Process Optimization", J. Applied Electro., 33, 709-715, (2003).

[6] H. Sanke Gowda, K. N. Thimmaiah, "Spectro- photometeric determination of cerium(IV), arsenic(III), and nitrite with promazine hydrochloride", Microchemical J., 23, 291-296 (1978).

[7] P. Trinidad, C. Ponce de Leon, F.C. Walsh, "The use of electrolyte redox potential to monitor the Ce(IV)/Ce(III) couple", J. Environment Management, 88, 1417-1425 (2008).