

# HYBRID 제염 공정에서 Hydrazine 분해 반응

원희준\*, 박상윤, 김선병, 최왕규, 문제권

한국원자력연구원 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111

\*nhjwon@kaeri.re.kr

## 1. 서론

원자력 발전소 일차 냉각계통 내부의 방사능은 저 농도 화학 제염 용액을 사용하여 제거한다. 한국원자력연구원에서는 유기산을 완전 배제한 저 농도 무 착화성 화학 제염제를 개발하였다. 이 제염제를 HYBRID (HYdrazine Base Reductive metal Ion for Decontamination)로 명명하였다. 조성은 히드라진, 금속이온 및 pH 조절용 무기산이다. 이 제염제는 전체 0.5wt% 이하 농도로 사용하는데 금속의 부식에 미치는 영향이 없으며 제염 효과도 매우 우수한 것으로 나타났다 [1, 2]. 저 농도 무 착화성 화학 제염제의 주성분인 hydrazine 의 1) 제염 중 방사선 분해, 2차 방사성폐기물 발생량 저감을 위한 2) 고온 자체 분해, 3) 과산화수소에 의한 습식 분해 특성을 살펴보았다.

## 2. 본론

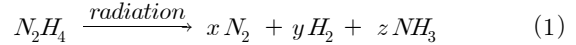
### 2.1 실험

Junsei Chemical 사 80% hydrazine monohydrate 용액을 사용하였으며 질산 용액을 사용하여 pH를 조절하였다. 수용액 중의 hydrazine 농도는 p-dimethylaminobenzaldehyde를 지시약으로 하여 455 nm에서 UV spectrophotometer (Hach Company, Model :DR 5000) 를 사용하여 측정하였다. 수용액 중의 양이온은 Metrohm Company 의 Ion chromatograph를 사용하여 분석하였다. 용출액 조성은 1.7 mM HNO<sub>3</sub> + 0.7 mM PDCA 이었다.

### 2.2 Hydrazine 분해

#### 2.2.1 방사선에 의한 분해

제염 용액 중 hydrazine의 흡수선량에 따른 농도변화를 측정하였으며 이를 Fig. 1에 나타내었다. Arkhipov 등은 hydrazine이 다음과 같이 방사화 분해 된다고 보고하였다[3].



RCP의 흡수 선량률이 약 40 Gy/hr 임을 감안할 때 제염중 제염제는 분해되지 않음을 확인할 수 있었다. CANDECON 및 CORD 의 주 제염제인 EDTA, oxalic acid 에 비해 Hydrazine은 일정 흡수 선량에서 방사화분해 안정성이 우수하다.

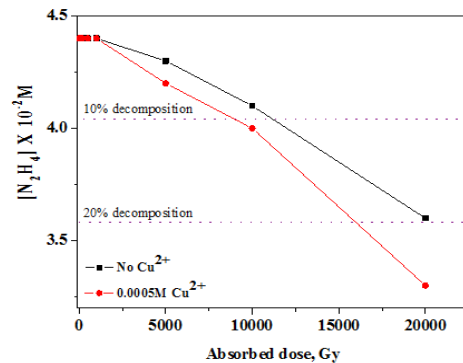
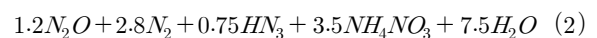


Fig. 1. Variation of [N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] against the Absorbed Dose, pH = 3.

#### 2.2.2 고온 자체 분해

120°C 이상의 온도에서 마그네타이트 용해 반응이 진행됨에 따른 hydrazine 의 농도 변화를 조사하였다. 반응 초기, hydrazine의 농도는 일정하게 유지되다가 일정 시간이 경과함에 따라 급격히 감소된다. 이 현상은 반응 중 용해된 철 이온의 농도 증가에 의해 발생함을 확인하였다. 반응 초기, 용액의 pH는 3.0 이었는데 반응 후 8.6으로 상승하였다. Karraker는 고 농도 질산 용액이 철 이온 촉매 하에서 다음과 같이 분해된다고 보고하였으며 분해반응 메카니즘을 제안하였다[4].



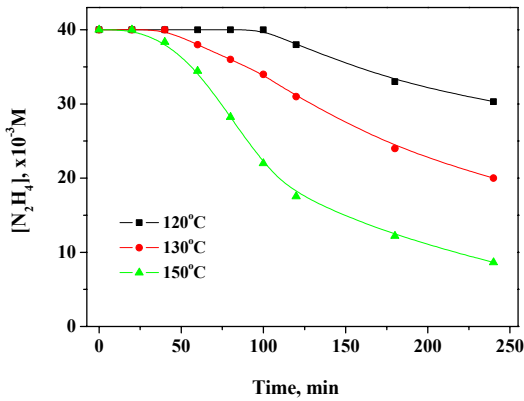
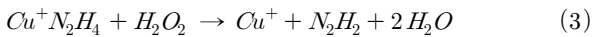


Fig. 2. Variation of  $[N_2H_4]$  against Time,  $[Cu^{+}]_0 = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 3$ .

### 2.2.3 과산화수소수에 의한 분해

80°C 이하의 온도범위와  $pH = 3$  에서,  $H_2O_2$ 를 첨가함에 따른  $[N_2H_4]$  의 변화를 측정하였으며 이를 Fig. 3에 도시하였다. Lin 등 [5]은  $N_2H_4$ 와  $H_2O_2$  사이의 반응이 두 단계로 진행되며 구리이온과 히드라진 사이의 배위화합물이 다음과 같이 반응을 개시하고 최종적으로 질소와 물이 생성됨을 보고하였다.



히드라진은 네 조건 모두에 대해 과산화수소를 소량씩 계속 첨가함에 의해 완전히 분해되는 경향을 보여준다.

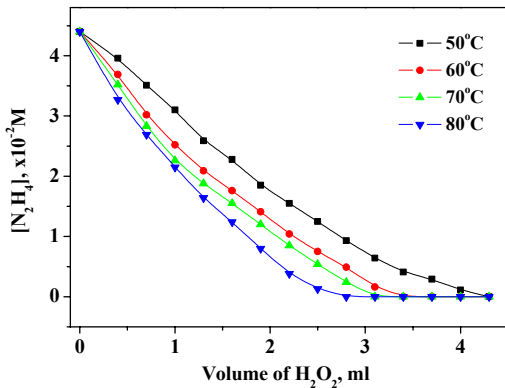


Fig. 3. Variation of  $[N_2H_4]$  against the Accumulated  $H_2O_2$  Volume under Different Temperature,  $[Cu^{+}]_0 = 5 \times 10^{-4} M$ ,  $pH = 3$ .

## 3. 결론

Hydrazine의 방사화분해 안정성은 CAN-DECON이나 CORD의 주제염제에 비하여 우수하였다. 제염이 완료된 후 주 제염제인 hydrazine을 물과 질소

로 완전 분해시킨다면 2차폐기물을 크게 저감할 수 있다. Hydrazine의 고온 자체 분해는 다양한 화합물이 생성될 뿐만 아니라 완전 분해되지 않음을 파악하였다. 그러나 hydrazine은 과산화수소에 의해 완전 분해되어 물과 질소로 변화되므로 이를 통해 2차폐기물을 획기적으로 저감할 수 있다.

## 4. 감사의 글

본 연구는 미래창조과학부의 원자력연구개발 중장기 연구사업의 일환 (계약번호: NRF-2012M2A8 A5025655) 으로 수행되었습니다.

## 5. 참고문헌

- [1] H.J. Won, W.S. Lee, C.H. Jung, S.Y. Park, W.K. Choi and J.K. Moon, "A Feasibility Study on the Decontamination of Type 304 Stainless Steel by  $N_2H_4$  Base Solution", Asian Journal of Chemistry, 26(5), 1327-1330 (2014).
- [2] J.Y. Jung, S.Y. Park, H.J. Won, S.B. Kim, W. K. Choi, J.K. Moon and S.J Park, "Corrosion Properties of Inconel-600 and 304 Stainless Steel in New Oxidative and Reductive Decontamination Reagent", Metals and Materials International, 21(4), 678-685 (2015).
- [3] O.P. Arkhipov, V.L. Bugaenko, A. Kabakchi and V.I Pashevich, "Thermal and Radiation Characteristics of Hydrazine in the Primary Loop of Nuclear Power Plants with Water - Cooled, Water Moderated Reactors", Atomic Energy, 82(2), 92-98 (1997).
- [4] D.G. Karraker, "Oxidation of Hydrazine by Nitric Acid", Inorganic Chemistry, 24, 4470-4477 (1985).
- [5] 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).