

원자력발전소 유기산 제염폐액의 이온교환 특성평가
Influence of Organic Acids on the Sorption of Metal Ion by Ion
Exchanger

강덕원*, 정근호, 정년호, 홍승열
한국전력공사
전력연구원

요 약

원자력발전소의 주요기기 및 펌프등의 제염시 발생하는 제염용액 내 유기산들은 용액 내 금속이온과 착화합물을 형성하여 이온교환수지에 대한 친화도를 감소시키기 때문에 이러한 관점에서 착물 형성이 이온교환공정에 미치는 영향의 해석을 위해 코발트와 철 이온을 대상으로 양이온수지와 음이온수지의 이온교환실험을 수행하였다. 실험결과, Oxalic Acid와 Citric Acid가 금속 착물을 형성하여 코발트 이온의 수지에 대한 이온교환용량을 감소시키는 영향은 관측되지 않았으나 상대적으로 많은 양이 존재하는 철이온의 경우는 다소 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract

The Co(II) and Fe(II) exchange capacities by ion exchanger were observed using the decontamination solution possessing the organic acids such as oxalic and citric acids. The organic acids may form complexes with metal ions and influence on the affinity of the ion exchange resin. The Fe(II)-organic acid complexes were observed to decrease the affinity of the ion exchanger. However, any influence was not showed by the Co(II)-organic acid complexes.

I. 서론

원자력발전소의 운전이력이 증가함에 따라 계통내에 누적된 방사능 물질로 인해 작업자의 방사선 피폭량은 증가 추세에 있으며 특히, 방사선 준위가 높은 증기발생기와 냉각재 펌프의 유지보수시에 작업자들이 받는 방사선 피폭량이 심각한 수준에 이르렀다. 국내에서 가장 오래된 고리 1호기의 경우, 정상 운전중에 작업자들이 받는 방사선 피폭은 약 20%정도이고, 나머지 80%가 정기적으로 수행하는 계획예방정비 작업시 피폭된다. 계획예방정비시 작업자의 방사선 피폭량은 증기발생기와 냉각재 펌프 유지·보수와 관련된 작업시에 약 50%정도를 차지하고 있다[1]. 최근에 들어와 국제 방사선 방호위원회(ICRP60)에서는 원전 작업종사자의 연간 허용피폭량을 5rem에서 보다 낮게 설정토록 권고하고 있으며, 이러한 엄격해지는 방사선 관리규정에 능동적으로 대처할 수 있는 새로운 방호차원에서 관련 계통 및 기기들의 방사선량을 낮출 수 있는 기술 개발이 절실한 실정이다. 국내 최초로 "D"원전에서는 일본의 미쓰비시사에서 개발한 희박액 제염공정인 dilute-MHI제염공정을 모델로 한 한국형 제염

공정(일명 KKD공정이라 함)을 원자로 냉각재펌프 내장품의 제염시 적용할 계획이다. 지난해엔 미국 웨스팅하우스사에서 개발한 농축도가 1%이상인 중농도의 약품을 사용한 Alkaline Permanganate (AP) 공정을 약간 개선하여 동일 원전의 원자로냉각재 펌프 화학제염시 적용해본 결과, 공기단축 및 기술자립의 가능성을 보여주었으나 제염 후 필연적으로 발생하는 폐액의 여과 및 수 처리기술 미흡 등으로 예상보다 많은 방사성 폐기물이 발생하였고, 이로 인해 계통배관오염 등 많은 문제점이 나타났다. 본 실험에서는 이러한 문제점을 사전에 파악, 해결하기 위해 다양한 조건하에서 실험을 수행하였다. 원자로 냉각계의 방사성 오염물질(크러드)을 제거하기 위한 제염공정에서 유기산에 용해된 금속이온들은 이온교환수지를 통과하면서 제거된다. 그러나, 제염용액 내 유기산들은 용액 내 금속이온과 착화합물을 형성하여 이온교환수지에 대한 친화도를 감소시키기 때문에 이러한 관점에서 착물 형성이 이온교환공정에 미치는 영향의 해석을 위해 코발트와 철 이온을 대상으로 양이온수지와 음이온수지의 이온교환실험을 수행하였다. 실험결과, Oxalic Acid와 Citric Acid가 금속 착물을 형성하여 코발트 이온의 수지에 대한 이온교환용량을 감소시키는 영향은 관측되지 않았으나 상대적으로 많은 양이 존재하는 철이온의 경우는 다소 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있었다.

II. 실험

1. 수지의 전처리

본 실험에서 사용한 이온교환수지는 Diaion SK-1BH(양이온)와 SA-12A(음이온)으로 원자력산업에서 널리 사용되는 Amberlite IRN-77 양이온교환수지와 IRN-78 음이온교환수지의 물성과 화학적 특성이 거의 동일하며 국내 원전의 순수생산설비에서 이미 사용하고 있다. 이 수지에 대한 물리화학적 특성은 표1과 같으며 Amberlite IRN-77의 특성도 함께 비교하여 나타내었다. 수지는 사용 전 탈염수로 충분히 세척하여 사용하였다.

표 1. 실험에 사용된 이온교환수지의 특성

항목 \ 수지종류	Amberlite IRN-77(cation)	SK1BH(cation)	SA12A(anion)
Functional Group	Sulphon group	Sulphon group	Quaternary amino group
Ionic Form	H ⁺	H ⁺	OH ⁻
Total Exchange Capacity	1.9eq/ml	1.9eq/ml	1.2eq/ml
Particle Size	15~45(mesh)	1190~297 μ	1190~297 μ
Density		800~840g/l	615g/l
Moisture Content	55%	43~55%	43~55%
Maximum Temperature		120°C(248°F)	100°C

2. 모의폐액의 제조

철과 코발트 금속이온이 녹아 있는 모의 제염폐액은 KKD제염공정에 사용될 화학약품에 마그네타이트(Fe_3O_4)와 산화코발트(Co_3O_4)를 5:1정도(D원전의 원자로냉각재 펌프 제염후 발생된 폐액 분석결과를 근거로 함)의 비율로 혼합하여 과량 첨가한 후 동일 제염반응조건을 모사한 후 반응하지 않은 금속산화물 성분은 여과하여 제조하였다.

표 2. KKD 제염공정의 각 단계별 투입 약품량 및 농도

	산화처리		분해처리		환원처리		
	HNO_3	$KMnO_4$	HNO_3	$H_2C_2O_4$	$H_2C_2O_4$	Citric Acid	LiOH
제염제 첨가량 ($2m^3$ 기준)	630g	1200g	1440g	1880g	1200g	3130g	604g
% 농도	0.0315	0.06	0.072	0.0925	0.06	0.157	0.030
M 농도	0.00500	0.00379	0.0114	0.0103	0.00666	0.00815	0.0126

3. 탈염 모사실험 방법 및 분석

KKD공정에서 제염제로 사용되는 유기산혼합물(oxalic acid+citric acid)이 이온교환에 대한 폐액중 금속이온(Li, K, Mn, Fe, Co)의 이온교환반응에 미치는 영향을 알아보고 탈염 단계별 수질변화 확인을 위해 아래에서 나타낸 바와 같은 일련의 실험을 수행하였다.

- 가. 현장적용규모 수준으로 각 단계별 수지사용량을 적용.
- 나. 각 단계별 수지사용량을 1번 실험의 4배로 적용
- 다. 수지사용량은 1번과 동일하나 모의폐액 제조시 pH조절을 위해 적용되는 LiOH를 제외시킴

나머지 적용조건은 KKD공정에서와 같이 1~3번 모두 동일하게 적용하였다.
 각 탈염단계별 이온교환수지의 사용량은 다음 표3에서와 같다.

표 3. KKD 제염공정시에 적용될 이온교환수지 사용량(2,000L 제염폐액 기준)

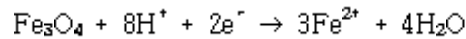
KKD의 탈염처리	양이온수지 사용량(L)	음이온수지 사용량(L)
1 양이온수지탑	40	
2 혼상수지탑	50	30
3 음이온수지탑		150
4 혼상수지탑	110	40

위 실험모두 각 단계의 탈염과정이 끝날 때 마다 잔존 금속원소 분석과 전도도 및 pH를 측정하였으며 금속이온의 분석은 Shimadzu사의 ICP-AES를 사용하였다.

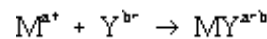
III 결과 및 고찰

1. 이온교환반응에 대한 유기산의 영향

대부분의 제염공정에서 사용되는 유기산은 EDTA, Oxalic Acid, Citric Acid이며, 제염용액 내 유기산들의 기능은 크게 두 가지로 나누어지는데 첫째는 반응식과 같이 금속산화물을 용해시키는 것이고



둘째는 음전기를 띤 유기산이 킬레이트제로 작용하여 용해된 금속들과 착물을 형성하여 이들이 모체에 재침전하지 못하도록 용액 내에 고정시키는 것이다. 이 같은 착물 형성과정은 다음과 같이 반응식으로 표시할 수 있다.



여기서, M^{a+} : 금속이온

Y^{b-} : 킬레이트 음이온

유기산 존재하에서 금속이온들에 대한 이온교환특성에 관한 보고에 의하면, 대표적 유기산 킬레이트제인 EDTA의 경우 철 이온에 대한 영향은 적으나 코발트에 대한 이온교환능력은 현저하게 감소되며 앞에서 주어진 안정화상수표에서도 알 수 있듯이 그 정도는 동일농도 조건하에서 약 100배 정도의 차이를 나타낸다. 그러나 Oxalic acid나 Citric acid의 착물형성에 의한 영향은 상대적으로 아주 미비하며 철 이온과 코발트이온의 착물 형성정도의 차이도 EDTA보다는 크지 않다. 그러나, 실 제염용액중에 포함된 철 이온의 농도는 코발트이온의 농도에 비해 상당히 높은 것으로 예측되기 때문에 이러한 영향이 철 이온의 이온교환수지 교환과정에서 관측될 확률은 높아지게 된다.

표 3. 제염과 관련된 킬레이트제의 안정상수

킬레이트제	pKa	log K			
		Fe ²⁺	Fe ³⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺
oxalic acid HOOC COOH	pKa ₁ =1.23 pKa ₂ =4.19	9.8	4.5	3.3	5.2
citric acid HOOC C(OH)(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ =2.87 pKa ₂ =4.35 pKa ₃ =5.68	11.9	3.1	4.8	5.1
EDTA (HOOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N-(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ =2.0 pKa ₂ =6.11 pKa ₃ =2.68 pKa ₄ =10.17	25.0	14.2	16.3	18.5
HEDTA HOCH ₂ CH ₂ HOOC CH ₂ >NCH ₂ CH ₂ N-(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ =2.39 pKa ₂ =5.37 pKa ₃ =9.93	19.8	12.2	14.5	17.1
NTA N(CH ₂ COOH) ₃	pKa ₁ =1.65 pKa ₂ =2.95 pKa ₃ =10.28	15.9	8.3	10.4	11.5
DTPA (HOOCCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) -CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ COOH) ₂	pKa ₁ =1.80 pKa ₄ =8.60 pKa ₂ =2.5 pKa ₃ =5.6 pKa ₅ =10.58 pKa ₆ =4.33	28.0	16.4	19.2	20.2

2. 이온교환 능력 및 제거경향 평가

한국형 제염공정의 모의 제염폐액(Fe:239ppm,Co:10.5ppm포함)을 이용하여 양이온→혼상1→음이온→혼상2수지를 통과시켜 일련의 탈염 정화실험을 수행한 결과, 최종 정화수의 수질은 매우 만족스러운 것으로 평가되었다.

최종 정화수 수질은 3가지 실험결과 모두 전도도는 $1\ \mu\text{S}/\text{cm}$ 이하, pH는 6~7 그리고 ICP로 검출한 잔존 금속이온 농도는 현장적용조건과 동일한 이온교환수지량을 사용한 경우 Li와 K가 각각 0.736ppm 0.678ppm씩 존재하며 Mn, Co, Fe은 모두 바탕수준으로 제거되었다. 나머지 두 가지 실험에서도 다소의 차이가 있으나 비슷한 제거결과를 보여주고 있다. 금속이온의 제거경향은 2가 금속이온인 Mn, Co가 첫 번째 양이온수지 통과시 대부분(99%이상) 제거되는 것으로 나타났으나 Fe(II)의 경우에는 76% 정도만이 제거되었다. 이는 앞에서 언급하였던 일부 Fe이온의 경우 제염액속에 존재하는 유기산약품과 착물($\text{Fe}_2\text{C}_2\text{O}_4$)을 형성하여 양이온 수지만으로는 완전한 제거가 불가능한 것으로 보여진다. 그러나 혼상수지를 이용하여 탈염처리 함으로써 이러한 금속착물의 완전한(100%) 제거가 가능하였다. 1가 금속이온의 경우에는 유기산에 의한 착물형성 가능성은 없으나 수지에 대한 전기친화도 2가 금속에 비해 떨어져 양이온→혼상1 후에도 Li이온의 경우 98.6%, K이온의 경우 99.5%만이 제거되었다. 이러한 문제는 적용하는 양이온교환수지량을 증가시킴으로써 해결될 수 있으나 발생하는 폐수지의 양이 증가한다는 단점이 있다.

3. 실험 공정별 이온제거경향 분석

앞의 실험방법에서도 언급했듯이 KKD 공정에서와 동일한 조건에서 수지의 용량을 변화시키거나 pH 조절을 위해 사용된 화학약품(LiOH)을 제외하여 각기 다른 3가지 실험을 수행하였으며, 그 결과로부터 각 탈염 단계별로 정화수질과 이온의 제거 경향성에 다소의 차이가 있음을 관찰하였으며 그림1~7에 그 차이를 비교해 나타내었다.

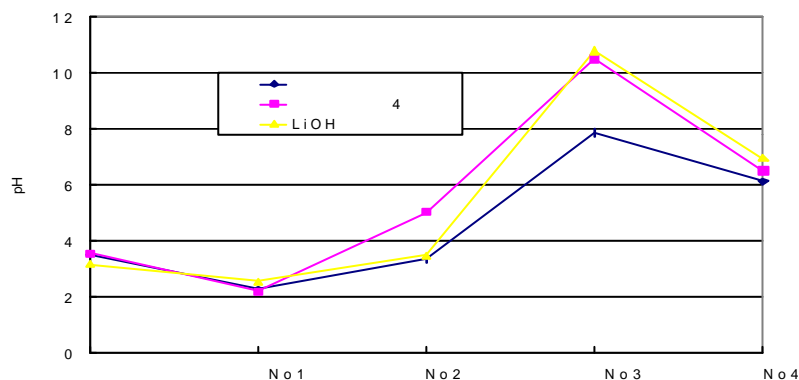


그림 1. 탈염단계별 pH 변화

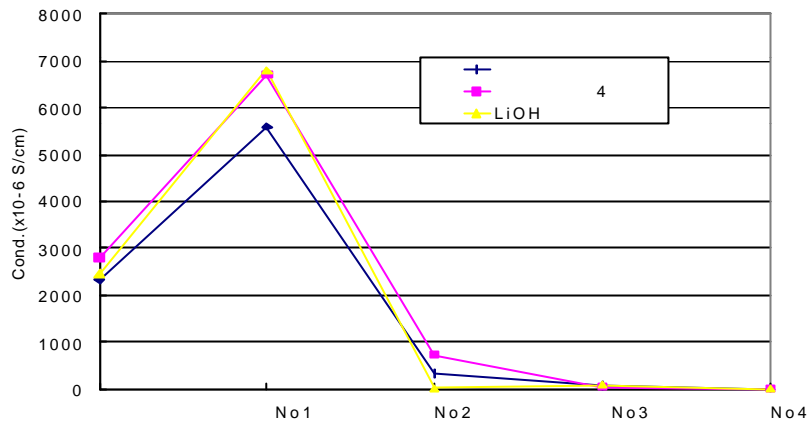


그림 2. 탈염 단계별 전도도 변화

먼저 pH의 경우 현장적용조건에서 가장 완만한 변화가 관찰되었으며 LiOH를 사용하지 않으면 그 변화가 급격해지는 것을 관찰 할 수 있었으나 최종 pH수치는 모두 동일하였다(pH6~7). 전기전도도는 비슷하게 나타났으며 최종 정화수의 전기전도도 값은 3가지 경우에서 모두 $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ 이하 이었다. 폐액이 최초 양이온수지를 통과한 후 전도도 값이 급격히 상승하는 것은 용액중의 금속원소가 이온교환 반응에 의해 수소이온으로 해리되기 때문이다.(모든 원소중 수소이온의 당량전도도가 가장 큼) 금속이온의 제거경향을 살펴보면 1가 금속이온인 Li^+ 와 K^+ 는 이온교환수지용량을 4배로 늘린 경우 제거효율이 크게 증가되어 첫 번째 양이온수지탑 만으로도 95% 이상 제거됨을 확인하였다.

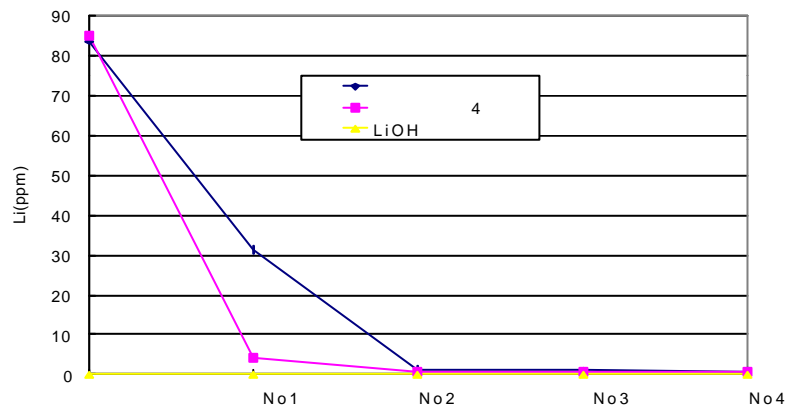


그림 3. 탈염과정중 Li(I)이온의 제거경향

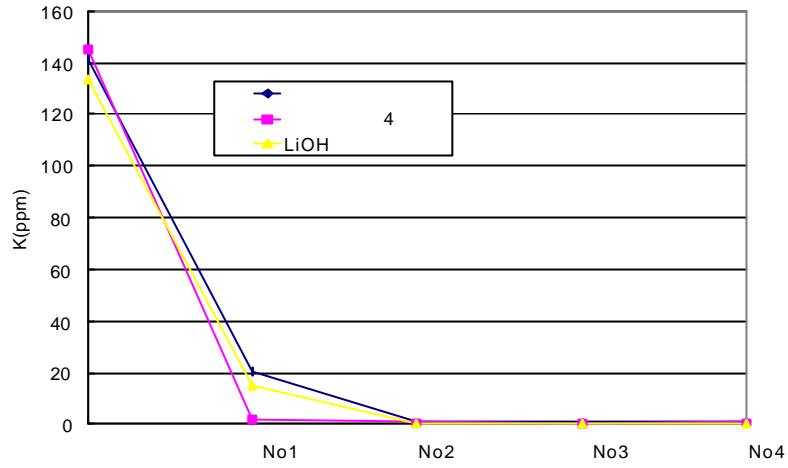


그림 4. 탈염 과정 중 K(I)이온의 제거경향

나머지 2가 금속이온(Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+})은 그림5~7에서 보여주듯이 세 가지 경우 모두 비슷한 수치와 경향성을 보여주고 있다.

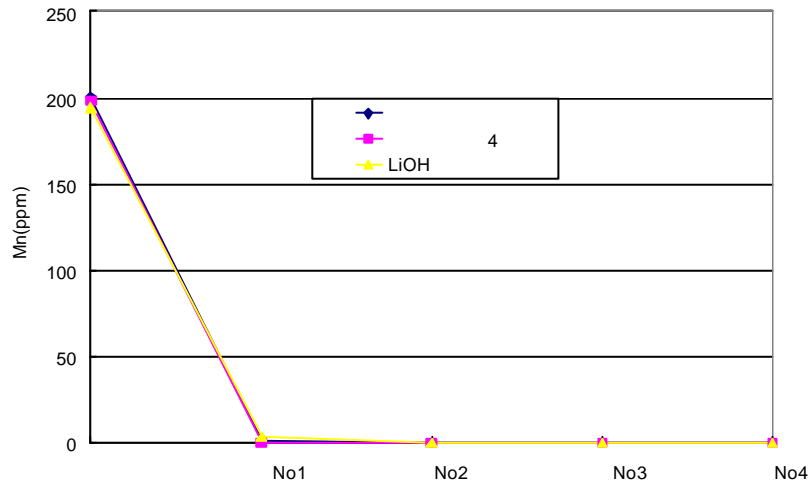


그림 5. 탈염과정중 Mn(II)이온의 제거경향

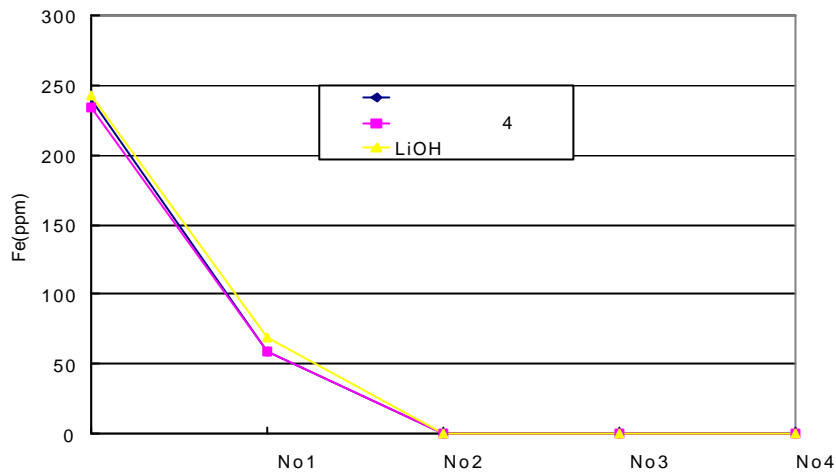


그림 6. 탈염 과정 중 Fe(II)이온의 제거경향

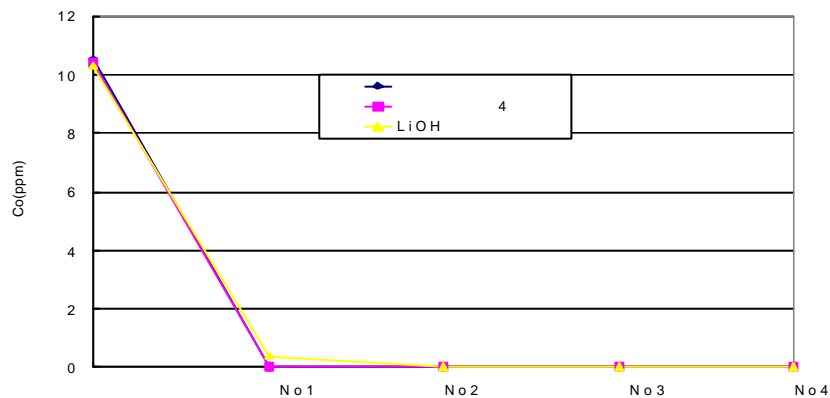


그림 7. 탈염 과정 중 Co(II)이온의 제거경향

IV 결론

- 제염 후 발생하는 수질조건을 검토한 결과, 앞에서 제시한 이온교환수지 배열을 이용한 폐액 정화 처리 공정이 적합한 것으로 판단됨.
- 원전에 실 적용할 경우, 혼상 이온교환수지의 배합비중 음이온수지 적용량을 늘릴 경우, 좀더 균형적인 이온교환처리가 가능할 것으로 판단되며 폐기물 생성 저감화에도 기여할 것으로 여겨짐.
- 1가 금속이온의 경우, 수지에 의한 정화가 비교적 어렵기 때문에 정화차원에서만 고려한다면 LiOH와 같은 1가 금속이온을 포함하는 약품의 사용을 가능한 억제하는 것이 유리할 것으로 여겨짐.

결론적으로, KKD 제염공정에서 이용한 제염폐액의 탈염처리 기술은 공정변수(pH조정 및 처리유속, 등)에 대한 최적조건을 설정하고 시스템 설계 등에 각별한 주의를 기울인다면 매우 뛰어난 제염 폐액 제염기술로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. RCP 및 SG 제염공정 개발을 위한 타당성 조사연구, 강덕원 외3명 TR,97NS09,S1999,58, KEPRI (1999)
2. YS Yang, YH Kang, and GR Jheong, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry* Vol4, No.1, March 1993, 171-177
3. K. Eguchi, N. Yamazone, and T. Seiyama, *J. Chem. Soc. Japan*, 3, 336 (1981)
4. 기본분석화학, 박기재 著 1983